封着用 Fe-29 Ni-17 Co 合金の高温酸化および ガラス封着性におよぼす添加元素の影響

久世 孝* 幕内昭司* 松木俊治*

Takashi Kuse, Teruji Makuuchi and Toshiharu Matsuki : Effects of Ce, Al and Si Additions on High Temperature Oxidation and Sealability of Fe-29 Ni-17 Co Sealing Alloy. High temperature oxidation and sealability of Fe-29 Ni-17 Co alloy containing Ce, Al and Si, which is used for hard glass sealing, have been investigated by means of thermobalance, scanning electron micrograph and X-ray micro-analysis.

This alloy shows a good adherence between the oxide film and metal. As a result, the alloy shows good sealability. This can be attributed to the growth of the Si oxide layer between the oxide film and metal, and the internal oxidation of Al and Si.

Oxide film consists chiefly of α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ and CoO·Fe₂O₃. At the initial stage of oxidation, the network of spinel type oxide builds up on the surface, the width of this oxide increases as oxidation proceeds. The activation energy for oxidation changes at about 900°C, amounting to 61.9 kcal/mol on the high temperature side and 28.7 kcal/mol on the low temperature side. Oxidation rate is lower for this alloy in comparison with the rate of an alloy to which Ce, Al and Si were not added.

(Received February 3, 1975)

I. 緒 言

Fe-29 Ni-17 Co 合金^{(1)~(5)}はその熱膨張率が硬質ガラス・セラミックのそれとよく一致していることから、硬質ガラスおよびセラミック封着合金として広く用いられている。

Fe-29 Ni-17 Co 合金の成分と変態に関する報告^{(6)~(7)}、合金の処理およびガラスとの封着に関する報告^{(8)~(11)}は数多く見られるが、微量含有元素の影響について調べたものはほとんど見当たらない。

金属とガラスとの封着は実用的には金属を高温酸化し、酸化膜とガラスとをなじませるという工程がとられる。封着の信頼性は金属の酸化膜に支配されることが多く、酸化膜の性質が問題となる。Fe-29 Ni-17 Co 合金は通常、発泡防止のため湿潤水素中で脱炭処理⁽¹²⁾を行ない、次いで大気中で高温酸化しガラスとの封着に供されるが、酸化条件によっては酸化膜は剥離し易くなることが知られている。

封着合金では地金との密着性が良く、ガラスとのなじみの良い酸化膜が形成されることが望まれる⁽¹³⁾。酸化膜の性質は合金中の微量添加元素の影響を受けることが多い。そこで、Fe-29 Ni-17 Co 合金に Ce と内部酸化することが知られている Al, Si を添加したとき、高温酸化およびガラス封着性にどのような影響をおよぼすかについて調べた。

II. 試料および実験方法

市販の封着用 Fe-29 Ni-17 Co 合金には脱酸剤として、

通常 Mn が 0.2~0.4% 添加されている。供試試料は市販合金を基にして Ce, Al, Si を複合添加したもので、高周波真空溶解炉で溶解し、熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延を経て 0.3 mm 厚としたものである。

試料の化学組成を Table 1 に示す。試料 1 は市販合金であるが標準合金として採用した。試料 2 は Ce, Al, Si を複合添加したものである。この試料を 15×30 mm に切断し、エメリー研磨紙 #04 で仕上げ研磨し、歪とり焼鈍を兼ねた湿潤水素炉処理を加えて酸化実験、ガラス封着に供した。湿潤水素炉での処理条件は炉温 1000°C、水素露点 10°C、処理時間 30 min とした。

Table 1 Chemical composition of specimens. (wt%)

Sample	Ni	Co	Mn	Ce	Al	Si	C	Fe
1	29.2	17.1	0.24	—	0.020	0.08	0.008	Bal
2	29.2	17.0	0.23	0.08	0.175	0.26	0.008	Bal

大気中での高温酸化は 600~1200°C 間、50°C 間隔で 1~30 min 行なった。酸化膜の解析としては酸化増量の測定、酸化膜の X 線回折、化学分析、酸化膜および酸化膜と地金との界面の X 線マイクロアナライザによる解析、酸化膜表面の走査形電子顕微鏡 (SEM) による観察を行なった。

また、添加元素のガラス封着におよぼす影響を知るため硼珪酸ガラスとの封着を行ない、封着界面を X 線マイクロアナライザを用いて調べ、酸化膜のガラス中への拡散状態を観察し、封着強度・封着界面の色調との関係について調べ

* 東京芝浦電気株式会社金属材料事業部 (Metal Products Division, Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd., Kawasaki)

た、封着強度は **Fig. 1** に示す形状にガラス封着した試料をアムスラー引張り圧縮試験機で圧縮破壊し、そのときの破壊強度で比較した。ガラス封着は大気中で 1050°C 、5 min の条件で行なった。使用した硼珪酸ガラス⁽¹⁴⁾の組成を **Table 2** に示す。

Fig. 1 Schematic diagram of fracture strength measurement in sealing parts.

Table 2 Composition of Boro-Silicate Glass. (wt%)

SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	BaO
64	18	8	2	4	3

III. 実験結果および考察

1. 酸化条件とガラス封着

封着体に要求される特性で最も大切なのは気密性と機械的強度である。Pask⁽⁸⁾は Fe-29 Ni-17 Co 合金の酸化増量が 0.0003 g/cm^2 以下では気密性は良いが封着強度は弱く、 0.0007 g/cm^2 以上では封着強度は強いが酸化膜を通じてのスローリークが生じ易いと述べている。よって $0.0003\sim 0.0007\text{ g/cm}^2$ が良いとしている。

酸化増量を 0.0004 g/cm^2 とした試料とガラスとの封着を行ない衝撃破壊したときの標準合金と Ce, Al, Si 添加合金の封着強度比較値を **Table 3** に示す。参考のため、前処理としての湿潤水素処理をしないで大気中酸化し封着した試料 (No. 3) の値も付記した。

封着強度は従来の市販合金 (標準合金) に比し、Ce, Al, Si 添加合金は約 2 倍の強度を持っている。湿潤水素処理を行なわないものは行なったものの約半分の強度しか持たない。

Table 3 Effect of addition elements on the fracture strength in sealing parts.

No.	Sample	Weight gain (g/cm^2)	Fracture strength (kg/cm^2)
1	Fe-29 Ni-17 Co alloy	0.00040	150
2	Fe-29 Ni-17 Co alloy containing Ce, Al and Si	0.00039	350
3	Fe-29 Ni-17 Co alloy	0.00042	80

Fe-29 Ni-17 Co 合金では $0.0006\sim 0.0011\text{ g/cm}^2$ が良いとの説⁽¹⁵⁾もある。そこで酸化増量と封着強度の関係を調べた。その結果を **Table 4** に示す。封着強度に関する限りは酸化増量の多い方が強くなるが 0.0007 g/cm^2 以上となると酸化膜をガラス中に拡散させるいわゆる焼込みが問題になる。酸化膜が厚いと焼込み不足を生じ易くなり、**Photo. 1** に示すように封着後に界面に残留する酸化膜が厚くなり、気密漏洩の可能性が大きくなってくる。

Table 4 Effect of weight gain on fracture strength measurement in sealing parts of Fe-29 Ni-17 Co alloy.

Weight gain (g/cm^2)	Fracture strength (kg/cm^2)
0.0012	150
0.0007	150
0.0004	150
0.0002	80
0.0001	20

Photo. 1 Microphotograph of the oxide layer remained at the interface between Fe-29 Ni-17 Co alloy and glass. ($\times 1000 \times \frac{3}{5}$)
oxidation : 1000°C , 5 min in air
sealing : 1050°C , 5 min in air

金属とガラスを封着し、ガラスを衝撃破壊したとき次の 4 通りの破壊の仕方がある⁽¹⁶⁾。

- (1) 金属地金と酸化膜間で剥離
- (2) 酸化膜層間で剥離
- (3) 酸化膜とガラス間で剥離
- (4) ガラス中で破壊が生じ、金属側にガラスが付着した状態を保っている

衝撃破壊強度が強いのは金属と酸化膜間で剥離することではなく、金属に酸化膜およびガラスの 1 部が付着した状態での破壊が生じたときである。

軟質ガラス封着用合金として知られる Fe-42 Ni-6 Cr 合金では湿潤水素中で Cr を選択酸化し、地金との密着性の良い酸化膜を作ること、微量添加元素の調整により衝撃破壊による封着強度を 500 kg/cm^2 とすることも可能である⁽¹³⁾。これに比し、Fe-29 Ni-17 Co 合金では封着強度は 350 kg/cm^2 にしか達しない。破壊後、ガラスが金属に付着している面積比は標準合金では 50% に達することはほとんどないが、Ce, Al, Si 添加合金では 90% に達することもある。

2. 添加元素の酸化速度, 酸化膜組成に及ぼす影響

Fe-29 Ni-17 Co 合金を大気中で高温酸化すると 2 乗則に従って進行することが報告されている⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾. Fig. 2 に湿潤水素炉処理を行なった標準合金の酸化条件と酸化増量の関係を示すが, この場合にも 2 乗則に従うことがわかる. Ce, Al, Si 添加合金の酸化も 2 乗則に従って進行する.

Fig. 2 の内, ×印でプロットしたのは高温酸化後の冷却過程で酸化膜が剥離したものである. これに対し, Ce, Al, Si 添加合金では全域にわたって酸化膜の剥離は皆無であった.

Fig. 3 に酸化速度定数と $1/T$ との関係を示す. 活性化エ

Fig. 2 Oxidation of Fe-29 Ni-17 Co alloy in air after treatment in wet hydrogen.

Fig. 3 Temperature dependence of oxidation rate in air after treatment in wet hydrogen.

ネルギーは標準合金では約 900°C を境として変わり, 高温側では 53.7 kcal/mol, 低温側では 31.0 kcal/mol であるのに比し, Ce, Al, Si 添加合金では約 850°C を境として変わり, 高温側では 61.9 kcal/mol, 低温側では 28.7 kcal/mol となっている. Fig. 3 に Abendroth⁽¹⁵⁾ の求めた値をも併せて示したが 700~800°C 間は 57.6 kcal/mol, 800~900°C 間は 30.9 kcal/mol としている. Abendroth の値とは全く逆の傾向を示しているが, これは前処理の違いの影響によるものか, 試料の組成の違いによるものかはわからない.

Ce, Al, Si 添加合金の酸化膜の X 線回折結果を Fig. 4 に示す. 酸化膜の組成は α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, CoO·Fe₂O₃ を主成分とするものであるが, 酸化初期では Fe₃O₄, CoO·Fe₂O₃ のスピネル型酸化物の占める割合が多く, 酸化が進むにつれて α -Fe₂O₃ の占める割合が多くなって来る. このことは標準合金においても同じであるが, Ce, Al, Si 添加合金に比し, 全体的に α -Fe₂O₃ の占める割合が多い. このことは低温ではより顕著である.

標準合金と Ce, Al, Si 添加合金をそれぞれ湿潤水素炉処理し, 大気中で 900°C 5 min 間加熱し, 生成した酸化膜の化学分析結果を Table 5 に示す. それぞれ Fe₂O₃, CoO, NiO, MnO, Al₂O₃, SiO₂ の形で組成比を求めた. Fe₂O₃ は全体の 85% 以上を占めており主成分となっている. 次いで CoO, NiO の順となっており, MnO, SiO₂, Al₂O₃ の微量添加元素の酸化物の占める割合は少ない. Ce は酸化膜中からは検出できなかった. Ce, Al, Si 添加合金の酸化膜は標準合金に比し, CoO の占める割合はわずかに多い. CoO

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of oxide film on Fe-29 Ni-17 Co alloy containing Ce, Al and Si oxidized in air. (*: $I/I_0=100$)

Table 5 Composition of the oxide formed on Fe-29 Ni-17 Co alloys. (wt%)

Sample	NiO	CoO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Fe-29 Ni-17 Co alloy	2.63	7.8	0.32	Trace	0.02	Bal
Fe-29 Ni-17 Co alloy containing Ce, Al and Si	3.22	10.0	0.30	0.52	0.20	Bal

はX線回折の結果 $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の形で存在することが明らかであり, Ce, Al, Si 添加合金の方がスピネル型酸化物に富んでいることも一致している。

3. X線マイクロアナライザによる酸化膜断面の検討

標準合金を大気中で 900°C , 5 min の酸化をした試料断面をX線マイクロアナライザで走査した結果を Fig.5 に示す。酸化膜の主成分は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ であることはX線回折, 化学分析で確認したが, Fig.5(a)でも酸化膜の大部分はFeの酸化物であることがわかる。Al, Si は酸化膜中ではかえって減少している。Fig.5(b)よりCo,

Mn は選択酸化し, 両元素とも酸化膜の表面層に多く集まっているのが認められる。Ni の酸化はほとんど認められない。これは化学分析の結果ともよく一致している。

Ce, Al, Si 添加合金を標準合金と同一条件で酸化した試料断面をX線マイクロアナライザで走査した結果を Fig.6 に示す。Fig.6(a)にFe, Al, Si を走査した結果を示す。Fe の濃度分布は標準合金とはほぼ同じであるが, Si は酸化膜と合金地金との間に多く集まり, 選択酸化層を作っており, 内部酸化も見られる。また, Al は内部酸化と酸化膜表面層にいくらか集まっているのが見られる。Fig.6(b)にCo, Ni, Mn の走査結果を示すが傾向は標準合金の結果とはほぼ同じである。Co の酸化物はわずかではあるが標準合金に比し多く見られる。

酸化膜と地金との界面のX線マイクロアナライザによる走査で, 標準合金とCe, Al, Si 添加合金の最も大きな違いはAl, Si の挙動である。即ち, 標準合金にも微量のAl, Si は含まれてはいるが, 酸化にはほとんど関係していないのに比し, Ce, Al, Si を複合で添加した合金ではAl, Si は内部酸化し, 地金と酸化膜の界面でSiの選択酸化層が見ら

Fig.5 Distributions of each element, scanning from the metal to the oxide film, on Fe-29 Ni-17 Co alloy oxidized in air (900°C , 5 min).

Fig.6 Distributions of each element, scanning from the metal to the oxide film, on Fe-29 Ni-17 Co alloy containing Ce, Al and Si oxidized in air (900°C , 5 min).

れること、酸化膜表面層に Al の集積が認められることである。この Al, Si の挙動が合金の過酸化を防止し、酸化膜と地金との密着性を良くし、高温酸化後冷却しても酸化膜が地金から剥離することがなくなるものと考えられる。

ステンレス鋼に Ce を添加すると酸化膜と地金との密着性は良くなる⁽¹⁷⁾が、Fe-29 Ni-17 Co 合金においても Ce, Al, Si を複合添加すると同じ効果があるものと考えられる。

4. ガラスとの封着界面

酸化膜と地金との密着性が要求されるのは、ガラスとの封着強度は酸化膜と地金との付着強度と相関関係があるからである。ガラスとの封着作業は酸化膜をガラス中に適度に拡散させる(焼込む)ことによって完了する⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。このとき、金属とガラスとの界面がどのような構造になっているかを知ることは大切である。

標準合金とガラスとの封着界面を X 線マイクロアナライザで走査した結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7(a)に Fe, Al, Si を走査した結果を示すが、Fe はガラス中によく拡散し、Fe の拡散層ではガラス中の Al, Si はその分減少している

のが認められる。Fig. 7(b)に Co, Ni, Mn を走査した結果を示すが、Co はガラス中によく拡散し、酸化膜表面層にあった Co の酸化物層は完全に消失し、Mn もよく拡散しているのが認められる。

Ce, Al, Si 添加合金とガラスとの封着界面を X 線マイクロアナライザで走査した結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8(a)に Fe, Al, Si を走査した結果を示すが、Fe は標準合金の場合と同じくガラス中によく拡散している。ガラス中の Al, Si は合金地金に近づくに従って濃度が減少しているのは標準合金と同じであるが、合金との界面で内部酸化層も含めた Al, Si の選択酸化層に繋がっている。Fig. 8(b)に Co, Ni, Mn を走査した結果を示すが、Co はガラス中によく拡散し、Co の酸化物層が消失している点、Mn もガラス中によく拡散している点等、標準合金の場合と同じである。

従来より、金属とガラスとの封着の良し悪しは封着界面の色調⁽²⁰⁾で判断されることが多い。Fe-29 Ni-17 Co 合金とガラスとの封着界面の色は灰色が最も適当とされている。界面に残るわずかな酸化膜により灰色を呈するわけであるが、Ce, Al, Si 添加合金ではこの灰色を呈する作業範

Fig. 7 Distributions of each element, scanning from the metal to the glass, on Fe-29 Ni-17 Co alloy. (oxidation 900°C, 5 min in air sealing 1950°C, 5 min in air)

Fig. 8 Distributions of each element, scanning from the metal to the glass, on Fe-29 Ni-17 Co alloy containing Ce, Al and Si. (oxidation 900°C, 5 min in air sealing 1050°C, 5 min in air)

囲(封着時の加熱温度幅, 加熱時間幅)は標準合金に比し, はるかに広い。標準合金と Ce, Al, Si 添加合金との違いは, X線マイクロアナライザによる走査結果で, 合金内部および界面に存在する Al および Si の酸化物層にあることがわかる。Al および Si の酸化物が酸化膜と地金との付着強度を強くすること, Fe, Co, Mn の酸化物が完全にガラス中に拡散してもこの Al, Si の酸化物は金属とガラスとの界面に最後まで残りガラスと金属地金間の中間層の役割を果し, 結びつきを強め, 封着強度を強くするものと考えられる。

Al, Si の酸化物層の影響は接触角によっても裏付けられる。封着界面にわずかに酸化物層が残っている状態での標準合金と珪酸ガラスとの接触角は 43° であるが Ce, Al, Si 添加合金では 28° と小さくなっている。高温酸化しない金属純鉄とガラスとの接触角は 55° で⁽²¹⁾, セラミックとガラスとのなじみは非常に良く接触角は 0° である⁽²²⁾。いずれの合金も接触角が 55° 以下なのは金属とガラスとの界面に存在する酸化物の影響であろう。標準合金では主として Fe の酸化物が残留し, Ce, Al, Si 添加合金では Fe の酸化物以外に Al, Si の酸化物も存在する。Fe の酸化物に関しては同一条件下にあり, Ce, Al, Si 添加合金の接触角の小

さいのは界面に存在する Al, Si の酸化物の影響と考えられる。

5. 酸化膜の表面状態

標準合金の酸化膜の成長過程を SEM で観察した結果を Photo.2 に示す。酸化初期では酸化物が網目状に盛り上っているのが認められる。スピネル型酸化物が増えるにつれて盛り上がった部分も増えていることから, この盛り上がった部分はスピネル型酸化物に富んだ酸化物が主成分をなしているものと考えられる。低温で酸化するほど網目は細かく, 高温になると網目は粗くなり, 盛り上がった部分の幅は広くなり, 網目およびマトリックスを形成する酸化物の結晶は大きくなっていく。900°C の酸化では網目をなしているが 1050°C の酸化では全面がブロック状の酸化物の結晶に覆われ, 網目は明瞭には認められなくなる。

酸化に供した試料は湿潤水素中で 1000°C, 30 min の焼鈍を行なったものであり, 地金の結晶粒の大きさは直径 100~200 μ である。Photo.2(a) では網目の大きさは数 μ ~20 μ くらいであり, (b) では 15~50 μ くらいである。(a) と (b) の違いは酸化温度, 時間であるが, (b) で 900°C であり, 酸化処理での地金の結晶粒の成長はほとんど認められ

Photo.2 Scanning electron micrographs of the surface of Fe-29 Ni-17 Co alloy oxidized in air. ($\times 5000 \times \frac{3}{8}$)
(a) 700°C, 3 min, (b) 900°C, 10 min

Photo.3 Scanning electron micrographs of surface of Fe-29 Ni-17 Co alloy containing Ce, Al and Si oxidized in air. ($\times 5000 \times \frac{3}{8}$)
(a) 700°C, 3 min, (b) 950°C, 5 min

ない。このことから酸化物の盛り上りは地金の粒界酸化のみによるものとは考え難い。

Ce, Al, Si 添加合金の酸化膜の成長過程の観察結果を **Photo.3** に示す。低温で酸化すると網目状に酸化物が盛り上がるのが見られる点、高温になるとブロック状の酸化物で覆われる点とも標準合金の場合と同じである。低温での酸化でマトリックス部に無数の小さな半球状の酸化物の盛り上がりが見られるがこれは標準合金では見られない。

酸化膜の盛り上がった部分とマトリックス部分とは膜厚は異なる。酸化物の組成によりガラス中への拡散速度は当然異なるが、このような酸化膜の部分的な厚さの違い、組成の違いはガラスとの封着後の酸化膜の残留の仕方にも影響してくるものと考えられる。

IV. 結 論

硬質ガラス封着用合金として用いられている Fe-29 Ni-17 Co 合金の高温酸化、ガラスとの封着性におよぼす Ce, Al, Si の添加効果について調べた。この結果、Ce, Al, Si 添加合金では無添加の合金に比しかなりの封着強度の向上が見られた。この原因究明のため、合金の酸化機構について調べ次の結論を得た。

(1) Ce, Al, Si 添加合金は無添加の合金に比し、金属地金と酸化膜との付着強度ははるかに強い。無添加の合金で見られる高温酸化後の冷却過程での地金と酸化膜との剥離は生じない。

(2) Ce, Al, Si 添加合金では酸化膜と地金との間に Si の選択酸化層が、合金の表面層近くに Al, Si の内部酸化層が見られる。この Si の選択酸化層、Al, Si の内部酸化層が地金と酸化膜の付着強度向上に寄与しているものと考えられる。

(3) Ce, Al, Si 添加合金、無添加の合金とも酸化膜の主成分は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ である。酸化の初期ではスピネル型酸化物は網目状に盛り上がり、成長するにつれ幅を広げていく。高温ではブロック状の酸化物が成長する。

(4) ガラス封着したとき、Fe, Co の酸化物はガラス中によく拡散する。Ce, Al, Si 添加合金ではガラスとの封着時に加熱処理をオーバーに行なっても Si の酸化層、Al, Si

の内部酸化層は界面に残り、封着強度の向上に役立っている。

(5) 酸化の活性化エネルギーは Ce, Al, Si 添加合金では約 850°C で変化し、高温側では 61.9 kcal/mol, 低温側では 28.7 kcal/mol である。無添加の合金の活性化エネルギーは約 900°C で変化するが値は類似している。酸化速度は 1100°C 以下では Ce, Al, Si 添加合金の方が遅い。

終りに本研究を行なうに当たり、有益な御助言を賜った東京大学工学部 久松敏弘教授、増子 昇助教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) H.Scott, E.Pittsburgh : Trans. AIME, (1930), 506.
- (2) H.Scott : JFI, **218**(1935), 733.
- (3) L.L.Wyman : Trans. AIME, **135**(1939), 542.
- (4) W.H.Kohl : *Materials Technology for Electron Tubes*, Reinhold, (1950), 82.
- (5) J.H.Partridge : *Glass to Metal Seals*, Society of Glass Technology, (1967), 18.
- (6) 三戸 暁 : 金属学会誌, **20**(1956), 566.
- (7) 三戸 暁 : 金属学会誌, **24**(1960), 790.
- (8) J.A.Pask : Proc.IRE, **36**(1948), 286.
- (9) 小野貞正 : 応用物理, **25**(1956), 500.
- (10) A.W.Hull, E.E.Burger and L.Nauias : J.Appl. Phys., **12**(1941), 698.
- (11) 池田 豊 : 窯業協会誌, **72**(1964), 29.
- (12) M.R.Natis : J.Amer.Ceram.Soc., **45**(1962), 412.
- (13) 久世 孝, 岩井直次, 幕内昭司 : 金属学会誌, **37**(1973), 272.
- (14) 森谷太郎, 成瀬 省編 : ガラス工学ハンドブック, 朝倉書店, (1963), 537.
- (15) R.P.Abendroth : M.R.S., **5**(1965), 459.
- (16) J.H.Partridge : *Glass to Metal Seals*, Society of Glass Technology, (1967), 216.
- (17) 中山忠行 : 高温酸化および高温腐食シンポジウム予稿集, 金属学会, (1971), 20.
- (18) 久世 孝, 奥田健二, 岩井直次 : 日本電子材料技術協会会報, **5**(1972), 18.
- (19) W.H.Kohl : *Materials Technology for Electron Tubes*, Reinhold, (1953), 63.
- (20) J.H.Partridge : *Glass to Metals Seals*, Society of Glass Technology, (1967), 200.
- (21) R.E.Cline, R.M.Fulrath and J.A.Pask : J.Amer., Ceram.Soc., **44**(1961), 423.
- (22) 永井彰一郎編 : 新しい工業材料の科学, 金原出版, (1973), 82.