Experiments on the sealing range of glass-to-metal seals

Hiroaki OKAMOTO

TOSHIBA MATSUDA Res. Lab.

By using contact angle measurements, we have observed the sealing range of glass-to-metal seals. Sealing is preferable at contact angles between 25° and 70° .

Over-oxidation of metals generally inhibits the wettability of glasses.

Some components of glasses probably decompose at high temperature and react to the oxide of metals.

ガラスと金属との封着温度

岡 本 宏 章 (Hiroaki OKAMOTO)

東京芝浦電気K.K. マ ッ グ 研 究 所

§ 緒 言

金属とガラスとの封着が充分の気密性を保持するためには、

(1) ガラスと金属とがよく濡れることが必要であり、これにはガラスの高温に於ける表面張力と金属の分極性が問題となる。

(2) 次によく濡れたガラスと金属酸化物との反応が必要であつて、エナメル焼付はこの反応が弱く、セラミック封着はこの反応が強いものであつて、ガラス封着はこの中間に位する。

(3) 次にガラスと金属との熱膨張係数の差であつて、これは焼鈍温度から常温まで、並に使用温度附近の平均熱膨張係数が出来るだけ接近することが希ましい。

以上3つの条件がよく満されるとき金属とガラスの封着は気密性永く保証せられる。ここに報告しようとするのはこの条件の第一項に属している。

§ 実 験 方 法

ガラスと金属とは一般に高温加工されて封着作業が行われるのであるが、よく濡れているかどうかはガラスと金属との接触角を測定すれば分る。

今金属とガラスの界面エネルギーを γ_{SL} 、ガラスと空気の界面エネルギーを γ_{LA} 、金属と空気の界面エネルギーを γ_{SA} 、とすれば、封着力 WSL は

$$WSL = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} - \gamma_{SA} \quad (1)$$

となり、一般にガラスと金属との間には或る角 θ で封着するから、

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos \theta \quad (2)$$

の関係があつて、封着力 WSL は

$$WSL = \gamma_{LA} (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

となる。従つてこの接触角 θ を測定すればガラスと金属との濡れを目安を与えることになり必要な封着温度を決定することが出来る。以下に報告するのは Leitz 製の高温顕微鏡を用い（雰囲気を変化することが出来るような装置になつてゐる）金属片の上にガラス片をのせ、これを $3 \sim 5^\circ \text{C/min}$ の加熱速度で温度を上昇せしめつつ、透過光をあててそのシルエットを 15 倍に拡大して 35mm カメラに記録する。実験終了後フィルムを現象して必要に応じて引伸しをしながら接触角を測定した。実験誤差は約 $\pm 3^\circ$ の範囲で再現性があつた。

§ 実験結果

図一は金属クロームと鉛ガラスとの高温顕微鏡を用いての温度と共に変る接触角の変化を示したものであつて、クロームは耐熱性がすぐれているために、高温に於ける酸化物スチールのはがれやガラスとの反応生成物を現してはいないが、鉄などを用いるともつと高温反応がいろいろしく観察することが出来る。金属の種類並にガラスの成分を変えたものを次に示せば、図二図～図五図のようになる。

§ 検 討

実験は特殊の場合を除いて空気中で電気炉加熱で測定されたが、これは一般にガスバーナー等による作業条件よりはきびしいものと思われぬ。なぜなら急速な加熱よりは除熱の場合の方が金属表面の変化は少いからである。又接触角の円滑に変化しないものにはガラスと金属間か、或は金属それ自身にもとづくかは一般的に言えないことであるがガス放出のためであつて、特にニッケルの場合にいちじるしい。

この接触角の変化がどの程度の場合にガラス細工が容易であるかは経験にもとづく必要があり、或る種のガラスに於て気密保持のためには粘性が $10^{4.9}$ ポアズをとつて良いと思われた。従つて封着温度の下限をそこにとり、上限を鉛ガラスの作業温度 10^4 ポアズにとると、鉛ガラスと白金とのその温度に相当する接触角を測れば一般的に接触角にもとづいて各種ガラスと金属との封着温度を決定することが出来る。 $10^{4.9}$ ポアズに相当する接触角は 70° 、 10^4 ポアズに相当する接触角は 25° であり、従つてその接触角を占める温度を（それをそれぞれ T_{25} 、 $T_{70}^\circ \text{C}$ とする）封着温度と定義することが許されよう。又 $T_{25} - T_{70}$ が広範囲のものほどその金属とガラスの封着温度はやり易いといえる。

第一図 金属フロームと鉛ガラスとの
接触角(°)(空气中)の温度変化

六六図に各種ガラスと金属との封着温度を列記した。これを一覧して金属とガラスとの間には一般則が見つけることが出来なかつたが、これは恐らく金属酸化物のガラス中への熔解によるガラスの粘性の変化にもとづいているものと思われる。従つてガラス自身よりも封着温度の上昇したものもあり又下るものもあつて複雑であり簡単に現象を鮮明することが困難であつた。又空气中で金属の酸化があり、ガラス自身も一部分解（多分アルカリ成分の分解）の現象があるようであつて厳密に接触角も定めることが困難な場合もあつた。

六六図 接触角に定められた各種金属とガラスとの封着温度

Sealing Temp. from contact angle.

Soft Solder		Lead Soft		lime Soda		Kovar Seal		lead hard	
T ₂₅ T ₇₀		T ₂₅ T ₇₀		T ₂₅ T ₇₀		T ₂₅ T ₇₀		T ₂₅ T ₇₀	
石英	620 520	Cr	1050 910	石英	1070 860	Cr	1040 870	Ni	1030 940
Ni	580 510	Ni	970 795	Co	970 935	Co	970 850	Cu	970 830
Cr	545 525	石英	970 830	Mn	940 800	Kovar	960 850	Fe	970 850
Co	545 515	Si	920 815	Fe	935 870	Cu	950 835	Mn	950 850
Mn	545 525	Sylv oxide	920 785	Cu	920 705	Mn	940 830	Co	950 830
Cu	540 515	Co	900 785			Fe	930 835		
Sulv #4	535 500	Fe	890 740	Cr	840			W	980
Fe	510 490	Sylv bare	870 740	Ni	800	Ni	910	Cr	915
		Cu	860 820	Si	800	Si	940		
		Mn	770 740						
		pt	980 850						
各種ガラス自身 の封着温度		$\eta=10^{40} \eta=10^{49}$ 980 850		$\eta=10^{40} \eta=10^{49}$ 1000 890		$\eta=10^{40} \eta=10^{49}$ 1120 970		$\eta=10^{40} \eta=10^{49}$ 1110 980	

poises

Viscosity

Sealing range from contact angle

Strain pt

annealing range

annealing pt

deformation pt

Softening pt

Softening range

Working range

Working pt

Sealing range

Temperature $\rightarrow$

melting pt

10⁶

10⁴

10³

10²

10¹

10⁰

10⁻¹

10⁻²

10⁻³

10^{4.5}

10^{3.4}

10^{1.1}

10^{0.2}

10^{7.65}

10^{4.9}

10⁴

10⁴

25 °

70 °

10^{1.5}

10^{2.5}

10^{1.5}

10^{2.5}

ラスの封着点が溶解する現象を示した。又クングステンの場合には空気中では殆んどガラスとなじまないでアルゴン 気中でやつと濡れることが分つた、これは現業でもクングステンに先ずビード巻きを行つて後ガラスを封着しているのに対応している。

§ 結 論

以上の実験事実にもとづいて、
 (1) ガラスの粘性から導かれる加工範囲の外に、金属とガラスの封着温度があつて、この温度をガラスと金属との接触角から導いた。この場合の封着温度は同一ガラスでも金属によつて異なり、又金属が同一でもガラスの種類によつて異つており、ガラスと金属との系列も単調ではなかつた。これは金属酸化物のガラスへの溶解度によつていゝのであらうと思われるが実証することが出来なかつた、

(2) 過度の酸化は一般に接触角を悪くし封着温度を上昇せしめるようであるが、これも一般則ではなくて、特に銅と/ネツクス型ガラスの場合に顕著なる例外を示した。又高温でガラスと金属酸化物との反応もいちじるしかつた。

(3) ガラスは高温では一部分解するのではないか、そして分解成分(アルカリ成分と思われる)が先づ金属に滲れて後ガラスの主成分がそれにつづいてのびて行くように見える。

(4) 封着用金属としてクローム鉄がよく使われるが、これはガラスによくなじむというよりはクローム鉄の耐熱性による金属-金属酸化物のなじみの方が問題になるのであつて、クロームそれ自身はなじみは悪い。実際ガラス加工用の機械のガラスに接する金属にクローム鉄をよく用いるのもこのためであらう。

(5) 急熱する場合には除熱の場合よりは金属の耐熱性が強く要求される。従つてここに実験した場合よりより以上に耐熱性合金が封着用金属として用いられる必然性があり、クローム鉄がよく使われるのはこのためである。

(6) タングステンなどは耐熱性がないから予めビード巻きして用いられているが、接触角の測定からも同様のことが観察された。

(7) 接触角の測定の精度は $\pm 3^\circ$ 位であつて実験した範囲ではガラスの大きさ(重量)の影響

第9図

実用金属とガラスとの接触角及び酸化の影響

變は認められなかつた。

(8) アルゴン気中の実験は純粹のアルゴンを流しながら行つたが、この際でも金属の微かな酸化を認めることが出来た。これはガラス自身から高温で放出される水又はわずかに炉の一部から流入する空気のためであるかも知れない。

本実験はライツ製高温顕微鏡を用いることによつて出来たものであつて、本城所長以下各部課長の御指導に負う所大であつた。又本実験に協力された須藤氏に感謝する。

(31/4 /19)