

金属-磁器封着体の固着温度

岸 井 貫

(東京芝浦電気株式会社 硝子技術部)

Setting Point of a Hard Soldered Ceramics-to-Metal Seal

By

Toru KISHII

(Glass Engineering Division, Tokyo Shibaura Electric Co., Kawasaki City)

Abstract

The effects of the flow of hard solder were investigated in relation to the stress in alumina-to-kovar seal used in the envelopes of electron tubes.

Melting point of the solder was 780°C. The ceramics and the metal were sealed together to form a bimetallic strip to measure the bending during heating or cooling.

When the sample was cooled from the temperature higher than the melting point of the solder bending occurred rather sharply at around that point, and the curvature of the strip was approximately proportional to the contraction difference between the ceramics and the metal. More detailed examination on the relations of temperature vs. bending during repeated cooling showed some kind of hysteresis phenomena near the melting point of the solder.

Assuming that these were caused by the flow of the solder, by which some of the

stress in the seal is released, the hysteresis phenomena could be explained quantitatively with a result that the equivalent setting point of the seal was found to be about 20°C lower than the melting point of the solder.

[Received June 14, 1962]

I. はしがき

アルミナ、ステアタイト、フォルステライト、ジルコンなどの磁器は、金属と封着して管球の外囲器に使われる。

封着は、磁器の表面をなんらかの方法で金属化した後に銀ろうなどで金属とはんだづけして行なわれる¹⁾が、両材料の熱膨張特性の間に差があると、封着体中に応力が発生すると予想される。しかしこの場合には、光弾性その他の応力測定法を適用することが難しいので、応力特性は実測されていない。

はんだづけされた磁器と金属とが冷却される時、ろうの融点を通すればろうの固化によってただちに両者が固着し応力が発生し始めるとも考えられるし、またろうは固化しても融点附近ではかなり容易に塑性変形をして封着体の応力を緩和するので、両材料の固着は実質的にはろうの融点より相当低い温度でやっと始まるとも想像される。これらの予想のうちどちらが正しいかにより、安全、確実な封着体を得るための磁器、金属、銀ろうの選択方針が著しく違ふ。この問題を明らかにするために新しい方法を考案して実験した。

II. 測定方法

高アルミナ質磁器とコバル金属とを、それぞれ $3 \times 10 \times 50$ mm の板とし、工場において日常行なわれる方法ではんだづけし、図-1 のような封着体を作った。銀ろうの融点は 780°C であり、磁器、金属の熱膨張の、石英ガラス製示差膨脹計による測定結果は図-2 のようであった。

封着体の応力は直接に測れないので、バイメタル作用による封着体のそりから間接に知ろうと試みた。その方法は次のようであった。

石英ガラスで図 3-a) のような保持器を作った。石英ガラス板 H の一面を平にすった後、一端を約 1 cm 残して他の部分をさらにすり落した。F の方の端からは腕 A を、他端からは細い針 N を伸ばした。封着体のアルミ

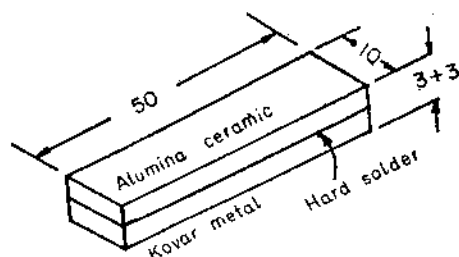


Fig. 1. Ceramic-to-metal seal used as sample for measurement.

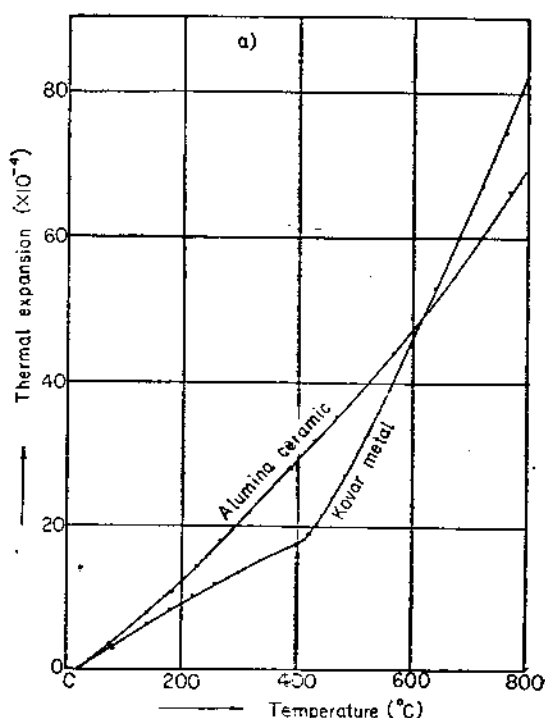


Fig. 2-a. Thermal expansion of the ceramic and the metal.

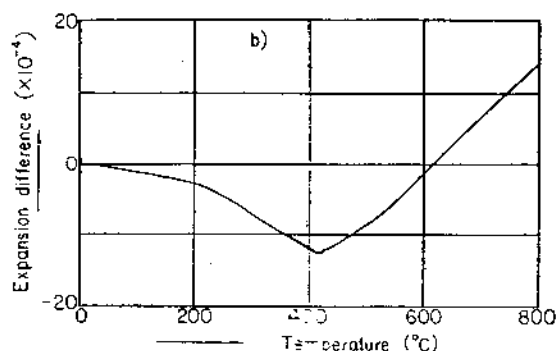


Fig. 2-b. Expansion difference between these materials.

ナ表面の一端を F に向かい合わせて、A の弾力で面に押しつけ、封着体の他端を N と対向させた。封着体は結局図 3-b) のように保持器に抱きつかれた形になり、これ全体が横形管状電気炉に入れられた。炉の一端は石英ガラス窓で、他端は石綿の栓で封じられた。石綿の栓を貫ぬいて熱電対用石英ガラス保護管と水素導管とが挿入され、コバルとろうの酸化を防ぐため炉室内は水素雰囲気中に保たれた。温度変化によって磁器—金属間の膨脹差または収縮差が変わると封着体中の応力も変り、封着体のそりが変化し自由端が移動する。この移動は針 N との距離の変化として、炉外から接目測微計 ($\times 10$) つきの望遠鏡で検知された。望遠鏡の対物レンズの焦点距離は 10 cm で、距離変化 1 mm が測微計の 80 目盛に相当し

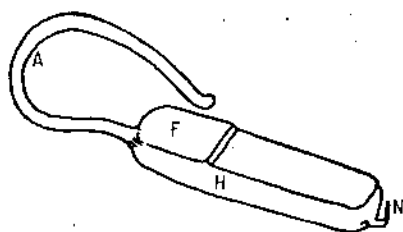


Fig. 3-a. Sample holder H: fused silica bar, F: surface which was ground flat, A: arm to clamp sample by elastic force, N: needle which served as reference point for deflection measurement of sample.

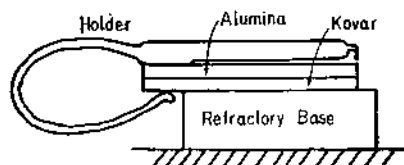


Fig. 3-b. Assembly for measuring deflection of sample by bi-metallic action during heating or cooling.

た。測定精度は ± 1.5 目盛であった。

III. 測定結果

III. 1 封着体を常温から 800°C まで加熱し、ついで常温まで冷却した。 350°C 以上における加熱または冷却速度は $5^{\circ}\sim 7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。測定結果を図-4 に示す。ろうの融点附近では、加熱時にはかなり突然にそりが消え、冷却時にはそりが発生した。これはガラスと金属との封着体の場合と違う点だと言える。

封着体の自由端のふれ D は、特に低温域では磁器と金属との膨脹差と直線関係を持ち

$$D = K\delta + \text{const.}, \quad K = 20 \text{ cm} \dots \dots \dots (1)$$

という実験式で表わされた。 500°C 以上の温度域では、恐らくろうの非弾性的な変形によるのであろうが、いくつかの履歴現象を示した。

III. 2 上記のろうの変形の影響を調べるため、次のようにして封着体のそりを測った：a. 封着体を予め 810°C まで加熱してから 720°C まで冷やす（第1回）、b. ついで 810°C まで加熱する（第2回）、c. つぎに 585°C

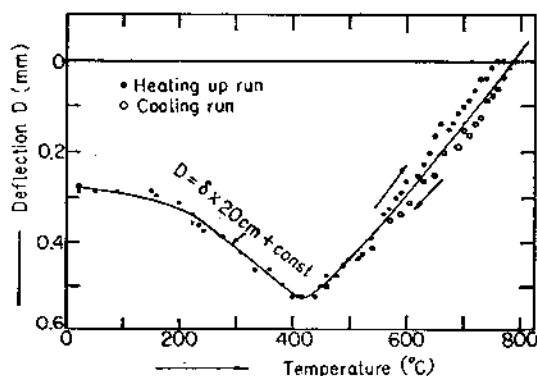


Fig. 4. Temperature vs. deflection curves of a seal during heating and successive cooling.

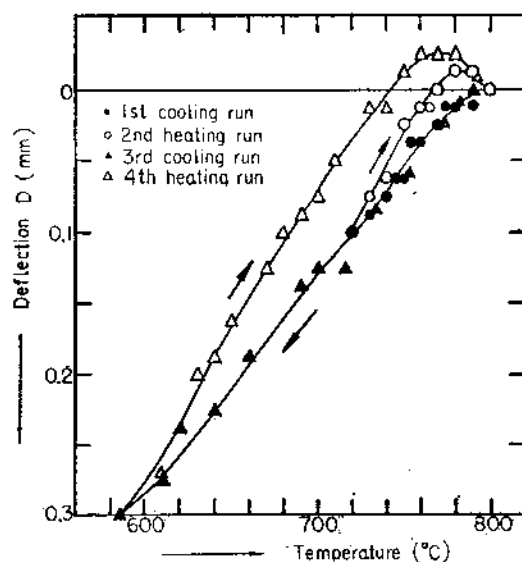


Fig. 5. Temperature vs. deflection relation during repeated cooling and heating runs. (I)

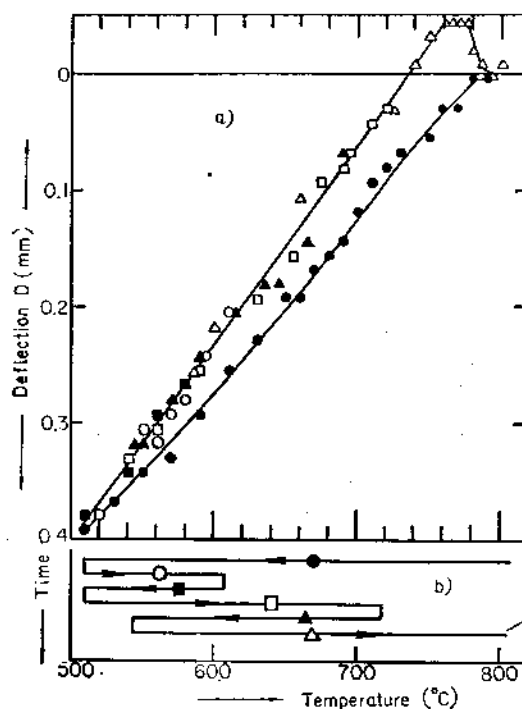


Fig. 6 a) Temperature vs. deflection relation during repeated heating and cooling runs. (II).
b) Schedule of cooling and heating during measurement.

$^{\circ}\text{C}$ まで冷却する（第3回）、d. さらにもう一度加熱する（第4回）。結果を図-5 に示す。履歴現象がよく認められた。

履歴曲線のうち、加熱時に対応する分枝上で温度を上下した場合の特性を知るため、図-6 下方に示した順序で加熱、冷却をくりかえして測った。すなわち高温から 510°C まで冷却した後に加熱して、加熱時に対応する曲線分枝上に乗せ、 $510^{\circ}\rightarrow 610^{\circ}\rightarrow 510^{\circ}\rightarrow 720^{\circ}\rightarrow 545^{\circ}\rightarrow 810^{\circ}\text{C}$ と温度を上下させて見た。結果は図-6 のようで、加熱時の分枝上では履歴現象が実験的に認められなかったと言える。

IV. 討 論

IV. 1 一端を固定された長さ L の棒が曲って、曲率半径 ρ の円弧状になったとすると、他端のふれ D は近似的に

$$D \div L^2/2\rho$$

で表わされる。Timoshenko²⁾ の理論によれば、バイメタルを構成する2種の材料間に膨脹差 δ が発生すると、バイメタルの曲率は、両者の厚さ a が等しい場合、

$$\frac{1}{\rho} = \frac{12\delta}{a(14+n+1/n)}, \quad \rho: \text{曲率半径} \dots\dots(2)$$

である。 n は両者のヤング率の比である。 $a=0.3\text{ cm}$, $L=5\text{ cm}$, $n=2$ (アルミナ磁器のヤング率を約 $40,000\text{ kg/mm}^2$ ³⁾, コパールでは約 $20,000\text{ kg/mm}^2$ と仮定する) とすると、 $D \div K\delta$, $K=32\text{ cm}$ と計算される。また他の理論では、

$$\frac{1}{\rho} = \frac{12\delta}{a(18+n+1/n)} \dots\dots(3)$$

であって⁴⁾, $K=25\text{ cm}$ となる。図-4 から実験的に求めた K は、前記のとおり 20 cm で理論値とそれ程違わない。式(2)は、バイメタルの幅方向への材料の伸縮を考慮にいれていないためか、実測との一致が式(3)より悪い。 n の値が2と多少違ったとしても上記の議論にはそれ程影響しない。

図-4 の実線は式(1)による計算値である。これが特に低温度域では実測値とよく合い、 D と δ とが直線的関係にあるから、磁器はもちろん、金属も塑性変形をしていないと考えられる。高温度域では履歴現象があるが、これは金属の塑性のためでなく、むしろ以下に論ずるように銀ろうの非弾性的変形によると見る方が合理的と思われる。

IV. 2 図-5 からつぎのことがわかる：

a. 冷却時(第1回と第3回)の曲線は、それぞれ一つの母曲線の一部をなしていると見られる。

b. 冷却後に加熱された時の曲線は冷却時の曲線と一致せず、履歴現象を示す。低い温度まで冷却された時ほど、履歴が顕著である。

また図-6によれば、

c. 高温度から温度 T まで冷却された後に加熱された封着体は、 T よりも低くなくかつ T より著しく高くはない温度範囲で加熱、冷却をくりかえしても、ほぼ可逆的に変形するのみである。

上記の履歴現象を、封着体中の温度不均一、熱電対と封着体試料との温度差等で説明しようとする、かなり大きい温度不均一や温度差を仮定する必要があるし、履歴の顕著さに差があり(前記 b. 項)、または可逆変化が観測されること(c. 項)を説明できない。また金属の熱膨脹の非可逆性によるとすれば、かなり複雑な膨脹特性を仮定する必要がある。それ故、これらの要因が履歴現象の一原因になる可能性を無視するのは正しくない。

れども、主原因は銀ろうの非弾性的挙動であると考えられ、以下ではこの考えに従って議論を進める。

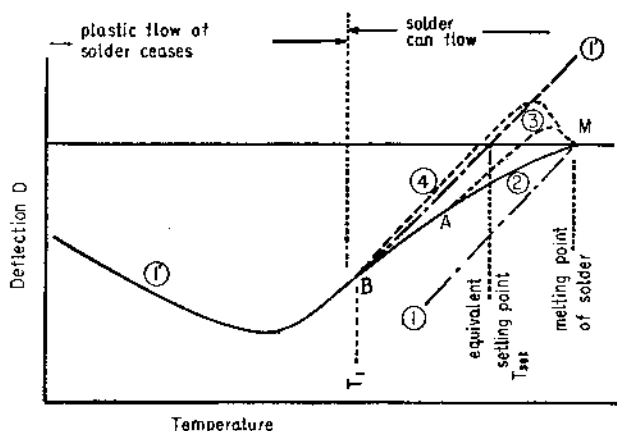
IV. 3 金属と磁器とが無限小の厚さの銀ろうによって封着されているとすれば、たとえ銀ろうが塑性変形をしても、金属、磁器が弾性体である限り封着体も弾性変形をすると予想され、図-4 ないし6に見られるような履歴現象を理解することは難かしい。しかし実際の封着体では、つぎのような理由で銀ろうの塑性変形の影響が現われる可能性がある。a. ろうの厚さは有限であるから、ろうが塑性変形をすれば封着体の変形が弾性的でなくなる。b. ろうの膨脹係数が磁器、金属のいずれよりも大きいから、ろうは両材料との膨脹差による大きな外力の影響下で塑性変形を行ないながら固化または融解し、塑性論から期待される効果以外の二次的な効果を生ずる。c. 銀ろうの固化または融解時には、温度による弾性限界の変化、ろうの塑性流動、結晶生長、加工硬化、焼鈍、構造変化(格子欠陥の生成、消滅)等の多くの複雑な現象がたかいに干渉し、b. で述べたと同じ効果を生ずる。

このようにいろいろの原因が考えられるけれども、いずれにしてもこれらの効果が、もしも封着体に影響するならば、常に封着体 応力と弾性変形とを軽減するように作用するという事は、かなりありそうなことだと思われる。

IV. 4 ろうの塑性変形またはそれに伴う二次的効果が、封着体の応力を軽減する方向に作用すると仮定すると、実験で認められた履歴現象を次のように説明することができる。

固化した銀ろうが全然塑性変形をしないという仮定的な場合には試料のふれ D は

$$D = K\delta + C_1 \dots\dots(4)$$



Curves 1 and 1': Deflection by elastic deformation. 2: Deflection during cooling from temperature higher than melting point of solder. 3 and 4: Deflection during heating after cooling to temperature corresponding to point A and B respectively.

Fig. 7. Schematic representation of temperature-deflection characteristics of a seal.

で表わされる。 K は弾性論から求められる係数であり、
 常数 C_1 は銀ろうの融点 M で $D=0$ になるように選
 ばれる。式(4)に従う D は図-7の曲線1で示され
 る。しかし実際の封着体では、銀ろうの塑性の効果によ
 って D が常に温度軸の方へそれようとする傾向があり、
 これは融点に近いほど著しい。従って、封着体を融点
 M 以上の温度から冷却した時の D は、曲線2のよう
 になる。

低温度、たとえば T_1 以下の温度では、銀ろうの塑性
 の効果が小さくなるかまたは銀ろうが弾性体になるかの
 理由で、封着体は弾性的に変形し、 D は $K\delta + C_2$ に
 従って変化する(曲線1')。1'は曲線1を $C_1 - C_2$ に相
 当するだけ D 軸に平行に移したものになる。曲線1'を
 $K\delta + C_2$ の式によって高温域へ外挿し、温度軸との交点
 S を求めると、 S に相当する温度 T_{set} は封着体の見
 かけの固着温度であり、図からわかるように、ろうの
 融点 M より低温である。

封着体を曲線2に沿って A 点まで冷却し、ここから
 加熱した場合を考える。温度を上げることは、金属、磁
 器および銀ろう中の応力を減らす働きがあるから、少
 なくとも A 点附近ではこれら三者とも弾性的に変形し、
 D は $K\delta + C_2$ に従って変わる(曲線3)。この変化はろ
 うの融点に近づくまで続くので、曲線3は温度軸を横切
 り、 D は逆符号にまでなりうる。しかし融点 M に近づく
 とろうの弾性限界が急速に低下し、 D は急激に0に
 近づき、 M 点では $D=0$ になる。

より低い温度(B 点)まで冷却してから加熱した場合
 も同様で、曲線4で表わされる。曲線2が4とともに示
 す履歴現象は、曲線2と3との間のそれよりも小さい。
 これらの曲線群は図-5に見られる実験結果に対応する
 と考えられる。

高温から冷却された後に加熱されている封着体では、
 前に説明したように、少なくとも温度変化の範囲が小さい
 間は3種の材料が弾性的に変形すると推測されるから
 温度の昇降による封着体の変形も弾性的であり、図-6
 に示されるように加熱分枝上での履歴現象が認められ
 ないのである。

T_1 以下の温度範囲では、先に述べたように封着体は
 見かけ上弾性的に変形するから、 D は曲線1'に沿って
 移るだけで履歴現象を示さない。封着体をこの温度域ま
 で冷却してから加熱しても、履歴が見られるのは T_1 附
 近(たとえば B 点)からである。曲線1'の T_1 以下に
 相当する部分と、曲線2, 4を合わせたものが図-4の
 実験結果と対応していると考えられる。

IV. 5 以上の説明が正しいものとして、図-4, 5,
 6を図-7と対照すると、封着体の見かけの固着温度は
 銀ろうの融点よりも低い、これらの間の差は 20°C 位
 に過ぎないと評価される。この結論は、封着用材料を選

ぶ場合の参考になろう。

しかしながらこの温度差は、封着体の形、銀ろう層の
 厚さ、ろうの塑性的性質、材料の熱的および弾性的性
 質、加熱または冷却の速度等によって変ると考えられ、
 またこれを理論的に計算することも難かしいので、さら
 に詳しい実験が必要である。

IV. 6 以上の議論では、銀ろうの塑性または塑性
 変形の二次的な効果というものを概括的に取り扱った。
 しかし塑性と言ってもその内容としては、弾性限界、時
 間—伸び曲線の荷重による変化およびこれらの温度特性
 を含み、非常に複雑な概念である。従って、銀ろうのこ
 れらの特性を解明しなければ実験が完結したとは言えな
 い。

この実験で使った方法は、光弾性に比べれば精度がよ
 くないから、実験から知りうる情報にも限界がある。た
 とえば封着体を銀ろうの融点より僅か低温に保った時の
 応力の時間的変化等は興味があるが、十分精密に観測で
 きなかった(550°C に保持した場合には、 D の時間的
 変化がないと認められた。この現象の意味はもっと調べ
 る必要があろう)。このように、不十分な点はあるけれ
 ども、この方法やその結果は管球製造に有用なものにな
 りうと考え、報告した次第である。

V. ま と め

アルミナ磁器とコバルト金属とを銀ろうではんだづけ
 した封着体において、ろうの塑性が封着応力に及ぼす影
 響を知るために実験した。磁器と金属とをバイメタル形
 にろうづけし、これを加熱または冷却した時に両者間に
 生ずる膨脹差によるそりを測った。すなわち、試料の一
 端を石英ガラス製の保持器にくわえさせ、他端の動き
 を、保持器の一部として形成した目標針を標準として測
 定した。試料を銀ろうの融点より高い温度から冷却する
 と、融点附近で急激にそりが始まり、その大きさはほぼ
 磁器と金属との間の膨脹差に比例した。しかし融点附近
 で冷却、加熱をくりかえして温度とそりとの関係を詳しく
 調べると、いくらかの履歴現象が認められた。これは
 銀ろうが磁器、金属との間での膨脹係数の差により外力
 を受けて行なう塑性変形、または塑性変形にともなう二
 次的な効果によるものと推定された。これらの効果が、
 常に封着体の応力を減少させる方向に働くと仮定し
 て、実験結果を説明することができた。前記の効果のため、
 封着体の見かけの固着温度は銀ろうの融点より 20°C
 位低いと評価された。

本論文をまとめるに当たって助言して下さい、東京大学理学
 部 平田森三教授に謝意を表します。

引用文献

- 1) たとえば耕山菊郎. 窯協. 67, C107 (1959)
- 2) S. Timoshenko. *J. Opt. Soc. Amer.*, 11, 233 (1925)
- 3) F.P. Knudsen. *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 94 (1962)
- 4) たとえば不二門章. 東芝レビュー, 16, 1577 (1961)
- 5) F.W. Martin. *J. Am. Ceram. Soc.*, 33, 224 (1950)

(6/14/62 受付)