ガラスと金属の溶封に関する二三の問題点

研究部化学研究第一課　太　田　重　郎
同　上　渥　美　武

A Few Problems on Glass-to-Metal Seals

By Jūro Ōta, Takeshi Atsumi
(Chemical Research 1st Sect., Research Dep't.)

Synopsis

Now, the glass-to-metal seals are often applied to electronic and electric equipment, ie. electronic tubes, incandescent lamps and electrode seals of mercury-arc rectifier, etc., and then the characters of them are almost destined with seals. The geometry of seals is one of great divirsity. Discussion of each of the types is essentially difficult, but generally internal stresses of glass-to-metal seals are naturally different when the rate of cooling is different during sealing process, because the contraction of glass in cooling process from annealing point to room temperature is varied by magnitude of the cooling rate.

For this fact we shall explain about the above stated questions mainly and, in relation to them, state the some problems of thermal expansion and viscosity of sealing glass, and last we discuss about internal stresses in three and fivefold seal.

I. まえがき

ガラスと金属の溶封技術は広い分野にわたって応用され，溶封体の形状も多種多様であり，過去多くの人々によって研究されてきたが Poritzky[1] および Hull と Burger[2] の研究はガラスと金属の溶封体内部ひずみに関する理論的計算および定量的研究として最初に手をつけたもので最も有名である。

一般にガラスと金属の溶封には，金属とガラスの熱膨張率の差の小さいものの組み合わせにより溶封体内部の応力をできるだけ小さくする整合溶封（Matched seals）と，ガラスが圧縮力に強いという性質を利用して，金属とガラスの熱膨張率の差によって溶封体内部に圧縮応力を生じるようにするか，または塑性変形の大きい金属を用いることにより溶封可能である非整合溶封（Unmatch seals）とがある．前者は最も古くから研究されているものであるが鉄そう水銀整流器，あるいはある種の高温高圧容器の電極ガラス封入部のごとく，機械的強度が大きいことが必要であると同時に耐熱衝撃性がすぐれていなければならない溶封体では，非整合溶封によってその目的を達成しうるものである．これについては荒川[3]がすでに弾性変形による応力計算および光弾性実験により三層溶封体の内部応力を解析しているが，さらに進んで現在までに当社が行なってきた実験により得た知見および文献をもとにして，ガラスと金属の溶封技術に関する二三の問題点について記述する。

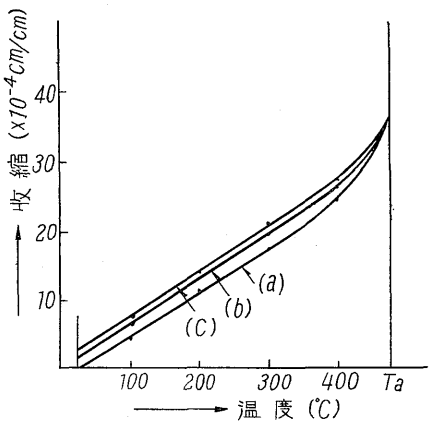
II. 溶封用ガラス

1. 熱膨張係数

ガラス溶封体内部の応力は使用ガラスと金属の熱膨張率の差によって生じ，この応力は溶封体の可否を決定するものであり，各溶封用金属に対して適合した性質を有するガラスが考案されている．そして整合溶封では低膨張性金属に対しては主として硬質ガラスが，また高膨張性金属に対しては軟質ガラスが使用されているが，当社における鉄そう水銀整流器電極ガラス封入部のごとくいわゆる非整合溶封の場合もガラスと金属の熱膨張係数の組み合わせにより生じる内部応力が非常に重要であることは明白である．そこで各種金属に対していかなる膨張係数のガラスを選択すべきかという問題は溶封体の形状および冷却法等によりおのおの異なり一概に論ずることは困難である．したがってここでは使用ガラスの熱膨張係数測定上注意すべき点について簡単に述べてみよう。

ガラスの熱膨張係数はガラスが物理的化学的平衡状態にあるときのみ真の値を示すものであり，もし不平衡状態のもとで測定を行なった場合その結果はガラスの熱的履歴によって影響を受けることになる．たとえば当社の鉄そう水銀整流器電極封入用として開発したガラスの一種について，同一熱履歴の試料を 1°C/min, 4°C/min, 6°C/min の冷却速度でガラスの徐冷点（15 分でガラスの内部ひずみが除去される温度）より室温までの収縮

率を示差熱膨張計で測定した場合の収縮曲線は第1図に示すようである。



（a）は 1°C/min の冷却速度の時の曲線
（b）は 4°C/min の冷却速度の時の曲線
（c）は 6°C/min の冷却速度の時の曲線

第1図　G604 ガラスの熱収縮曲線

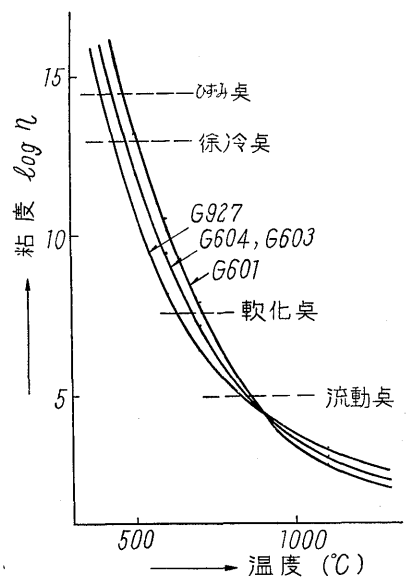
Fig. 1.　Contraction curves of G 604

第1図の収縮曲線（a）（b）（c）は 25°C～350°C の温度範囲ではほぼ同一の収縮係数であるが，350°C～475°C の範囲では収縮係数がそれぞれ異なっている．これはガラスが平衡状態に達する時間は徐冷温度範囲付近（ガラスに大きな外力を加えると，きわめて徐々であるがガラス自体が塑性変形をする温度領域）では比較的短時間であるが，徐冷温度範囲以下低温度になるにつれ非常に長時間を要するためであり，冷却速度の影響が高温度では大きく，低温度では小さくなるためである．このようにガラスは長時間一定温度に放置されると平衡状態に達するのであるが，それに要する時間は温度により著しく異なりある種の鉛ガラスでは転移点（ガラスの諸性質が急に変化する温度）より 50°C 上では 20 分を要するが，転移点より 50°C 下では 100 時間を要するというような程度である．また Hull と Burger[2] はひずみ点(16時間でガラス内の除ひずみが行なわれる温度)まで 1°C/min で均一に冷却し，15 時間ひずみ点に定温保持し，それ以後室温まで 1°C/mim で冷却した場合と 1°C/min で連続的に室温まで冷却した場合とではひずみ点より室温までの収縮差は 120×10^{-6}cm/cm 程度であると報告している。

実際にガラスの徐冷点より室温まで常に平衡状態のもとに熱膨張率を測定することは不可能でありまたその必要はないが，熱膨張率より定性的にあるいは理論的計算によって溶封体内部応力を検討するにあたっては，溶封体熱処理時の冷却速度と同一の冷却速度のもとに測定した熱膨張係数を用いる必要がある。

2.　ガラスの粘度—温度特性

各温度におけるガラスの粘性係数は溶封体熱処理時の内部ひずみの発生緩和現象を知る上に非常に大切なものであると同時にガラスと金属の溶封上種々と役立ち得るものである．ここでガラスの粘度を測定する場合，広い温度範囲にわたって同一装置により測定を行なうことは不可能であり，徐冷温度域の粘度（10^8～10^{15} ポアズ）および高温度域の粘度（10^2～10^6 ポアズ）を別々の装置で測定する必要がある．徐冷温度域の粘度測定については Lillie[4] が詳細に報告しており，高温度域の測定は回転円筒法[5]および白金球を用いたストークスの法則によるもの等[6]がある．これらの方法を応用して封入用ガラス二，三のものを測定した結果を第2図に示した。



第2図　ガラスの粘度特性

Fig. 2.　Change in log viscosity, in poise, of glass

第2図のひずみ点，徐冷点等の特性温度に関しては次のように定義されている。

ひずみ点：粘度が $10^{14.6}$ ポアズで 16 時間で内部ひずみが除去され，4 時間でひずみの90%が除去される温度

徐冷点：粘度が $10^{13.4}$ ポアズで 15 分間で内部ひずみが除去される温度

軟化点：粘度が $10^{7.65}$ ポアズとなる温度

流動点：粘度が 10^5 ポアズとなる温度

上記のひずみ点および徐冷点はガラスが粘弾性的性質を示す温度範囲における応力緩和現象を検討する上に重

要なもので Hull と Burger[2] はひずみ点，徐冷点の定義より応力緩和定数 k を求めた。

$$k=k_0 e^{\log 16(T-T_0)/(T_A-T_S)}$$

ここで T_A は徐冷点，T_S はひずみ点，k_0 は温度 T_0 での k の値である．そして Maxwell 緩和の方程式より溶封体内部に生じる粘性流動の量を計算している．しかしガラスと金属の溶封体では，ガラスはひずみ点以上の温度において弾性的脆弱性を示すようになるため各溶封体についてガラス内部に粘性流動を生じないでガラスと金属の収縮差に対応するひずみが弾性的に生じる温度，すなわち見かけの固着温度を決定する必要がある．これについては F.W. Martin[7] の報告がある。

また第2図より明らかなようにガラスによりひずみ点，徐冷点が異なるので，後述するような五層溶封体のごとくガラスが内外2部分に存在する場合異種ガラスを使用するときなどには，ひずみ点，徐冷点が2種のガラスで大差があれば冷却中に一方が塑性変形を起す間に他は弾性変形をすることになって残留内部応力の様子は大きく変ってくるので一般にはこれを一致させなければならない。

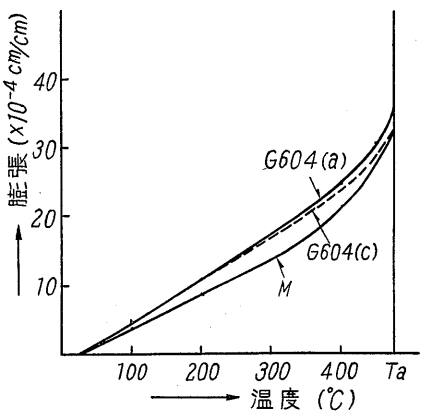
3. ガラスと金属との融着

ガラスと金属の溶封に際して，熱膨張係数と同様大切なのはガラスと金属との濡れの問題である．これについては V.F. Zackay[8] 等は熱間液滴法を用いて Cu，Ag，Pd，Pt，Ni に対する Na_2O–SiO_2 系ガラスの濡れを測定している．またある種の溶封体にあっては熱処理時の金属の過酸化を防止するため前処理として金属にエナメルをコーティングしている．そしてエナメルと金属との融着機構についてはいろいろの説が提唱されているが，ガラス溶封に際してはエナメルの密着強度の大きいことが必要であり，一般に酸化コバルト，酸化ニッケルが密着度を増強するといわれている．これについて K. Kautz[9] はエナメル融液中で $2CoO+O \rightleftarrows Co_2O_3$ の反応を生じ，酸素の捕捉放出を行ない，これにより酸素がエナメル融液中をすみやかに運ばれ金属表面の酸化が激しくなりおうとつが多数でき密着性が向上すると説明しているが，田代[10]はこれを否定している．また D.G. Moore[11] 等は電池形成侵食説としてコバルト，ニッケルの作用を説明している。

III. ガラス溶封体の内部応力

1. 溶封体の熱処理時における冷却法の差による内部応力の変化

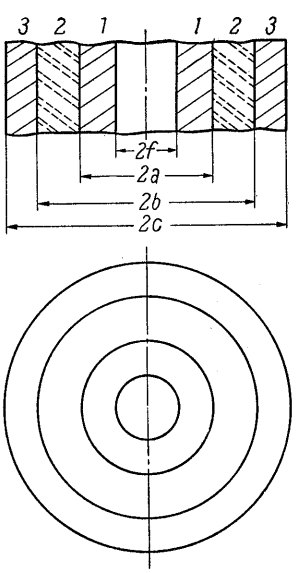
溶封体内部に生じる応力は溶封時の熱処理により異なることはII．1に述べたことより当然である．そこで一例として第3図に示すごとき熱膨張率の金属とガラスを組み合わせた場合，冷却速度により室温における内部応力がどのように変化するかを第4図のごとき三層溶封体について検討してみよう。



G604（a）は 1°C/min で冷却したとき
G604（c）は 6°C/min で冷却したとき
Mは金属の膨張曲線

第3図 ガラスと金属の熱膨張曲線

Fig. 3. Thermal expansion curves of glass and metal



1，3：金属　　2：ガラス

第4図 三 層 溶 封 体

Fig. 4. Threefold seal

三層溶封体の応力計算式は弾性変形による式を用い，ガラスの徐冷点において応力は零とし，徐冷点以下ではガラスと金属の収縮差に対応するひずみが弾性的に生じるとして計算を行なう．なお三層溶封体の応力計算式は下記のごとくである。

$$P_r=\frac{(r^2w+v)(\delta_3-\delta_2)-(r^2s+t)(\delta_2-\delta_1)}{r^2(tw-sv)}$$

$$P_\theta=\frac{(r^2w-v)(\delta_3-\delta_2)-(r^2s-t)(\delta_2-\delta_1)}{r^2(tw-sv)}$$

$$P_Z=\left(\frac{2\sigma w}{tw-sv}+\frac{l}{j}\right)(\delta_3-\delta_2)-\left(\frac{2\sigma s}{tw-sv}+\frac{k}{j}\right)\cdot(\delta_2-\delta_1)$$

ただし

$$v(1+\sigma)=\frac{1}{E_1}\left\{\frac{a^2+f^2}{a^2-f^2}-2\sigma^2\left(\frac{a^2}{a^2-f^2}-\frac{E_1}{E_2}\right)-\sigma\right\}-\frac{1}{E_2}\cdot(1-\sigma)$$

$$w(1+\sigma)=\frac{1}{E_1}\left\{\frac{-(a^2+f^2)}{a^2(a^2-f^2)}+\frac{2\sigma^2}{a^2-f^2}+\frac{\sigma}{a^2}\right\}-\frac{1}{E_2}\cdot\frac{1+\sigma}{a^2}$$

$$t=\frac{(1-2\sigma)}{E_2}+\frac{c^2+(1-2\sigma)b^2}{E_3(c^2-b^2)}$$

$$s=\frac{1}{b^2}\left\{\frac{1}{E_2}-\frac{c^2+(1-2\sigma)b^2}{E_3(c^2-b^2)}\right\}$$

$$j=E_1(a^2-f^2)+E_2(b^2-a^2)+E_3(c^2-b^2)$$

$$k=E_1E_2(a^2-f^2)$$

$$l=E_2E_3(c^2-b^2)$$

P_r：半径方向の応力

P_θ：円周方向の応力

P_z：Z 軸方向の応力

σ：ポアソン比（ガラスと金属は同一とする）

E：ヤング率

δ：徐冷点 T_a から温度 T になった時の長さの熱的変化量の T_a における長さに対する割合で $\delta=\alpha(T-T_a)$ となり α は平均熱膨張係数

Suffix 1, 2, 3, はそれぞれ内部金属，ガラス，外部金属に関する量を表わす。

上記の計算式より三層溶封体を 1°C/min および 6°C/min で冷却した場合に生じる常温における応力 P_r, P_θ, P_z, を下記の値を代入して計算すれば第5図のようになる．なおこの場合溶封体熱処理時の温度分布は均一なものとする。

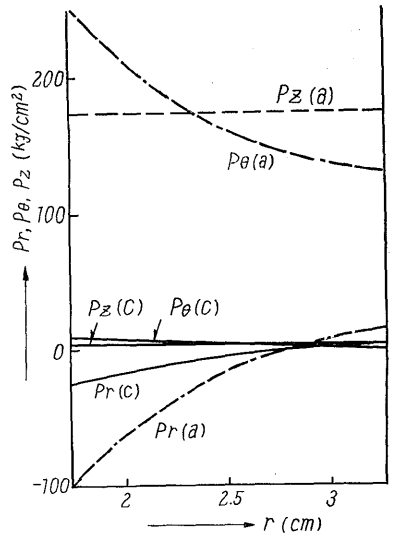
E_1, $E_3=2.0\times10^6$ kg/cm²

E_2 $=0.6\times10^6$ kg/cm²

1°C/min で冷却した場合 $\begin{cases}\delta_2-\delta_1=-4.1\times10^{-4}\\ \delta_3-\delta_2=4.1\times10^{-4}\end{cases}$

6°C/min で冷却した場合 $\begin{cases}\delta_2-\delta_1=-0.1\times10^{-4}\\ \delta_3-\delta_2=0.1\times10^{-4}\end{cases}$

$\begin{cases}2f=2.2\text{ cm}\\ 2a=3.5\text{ cm}\\ 2b=6.5\text{ cm}\\ 2c=6.7\text{ cm}\end{cases}$



Pr (a) Pθ(a), Pz(a) : 1°C/min で冷却した場合
Pr (c) Pθ(c), z(c) : 6°C/min で冷却した場合
第5図　三層溶封体内部応力の分布曲線

Fig. 5. Distribution curves of internal stresses in threefold seal

第5図に示すように計算上では同一ガラスを使用した場合でも溶封体内部に生じる応力は冷却速度により大きな差が見られ，1°C/min で冷却した場合は P_θ, P_z は張力となりガラス内部に亀裂を生じ易くなるが冷却速度を大きくすることにより P_θ, P_z の値は小さくなり 6°C/min で冷却すれば P_θ, P_z は零に近づけることができる．したがって最大せん断応力$\left(\tau_{max}=\frac{P\theta-Pr}{2}\right)$は，1°C/min で冷却した場合，内部金属に接触したガラス内部では 170 kg/cm² となるが，6°C/min の冷却速度では 15 kg/cm² となり，この場合のガラスと金属の組み合わせでは冷却速度を大きくした方が安全であることを示している．これは三層溶封体でガラス G604 と外部，内部金属に同一の金属 M を使用した一例にすぎないが，第4図に示す外部金属の膨張係数を大きくして Pr, P_θ, P_z, をすべて圧縮応力とする非整合溶封の場合も同様に冷却速度により内部応力が変化することは当然である。

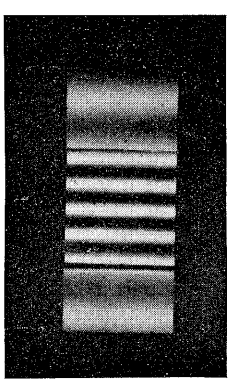
したがってガラス溶封を行なうにあたって上述した点より膨張係数の組み合わせも重要な問題であるが，溶封体熱処理時の冷却についても充分検討をする必要がある．実際問題としては溶封部全体を均一な速度で急速冷却することは困難で特別な方法を考えるかまたはガラスの膨張係数を変える必要がある。[12] [13] [14] [15]

2. 光弾性法による応力の測定

Ⅲ・1 に示した応力計算式は溶封体の内部応力を知る

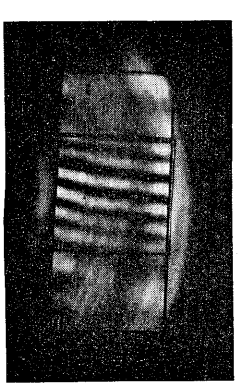
上に充分役立ち得るものであるが，内部応力の実際の正確な値を知るには光弾性法による応力の測定を行なう必要がある．一般に光弾性感度の高い材料に対しては単色フリンジ法が使用されているが，ガラスは感度が低いためフリンジ法では応力の解析は不可能であり，Babinetの補整器を用いて光路差を測定し最大せん断応力を求める．この実験法については多くの報文および書籍があるので省略することにする．そこでⅢ・1で計算によって検討したのと同一の三層溶封体の内部応力をBabinetの補整器を用いて測定を行なった結果について述べることにする．ただしこのとき溶封体熱処理時の冷却速度は1°C/minの実例である．まず第6図に光弾性装置のレンズ系にBabinetの補整器をそう入したときのしま写真を示す．そしてさらに三層溶封体試料をそう入したときのBabinetの補整器のしまの移動を第7図に示す．また第8図は三層溶封体の等色線写真である。

第7図ではBabinetの補整器のしまの移動が内部金属に近づくにつれ大きくなっていることより，最大せん断応力は内側ほど大きいことを示している．また第8図は比較的均一な外圧を受けた等色線写真で，全般的に暗いことから応力は比較的小さいものであることがわかる．そして第7図のようにBabinetの補整器のしまの移動により測定した主応力差（$P_\theta - Pr$）の実測値を第9図に示す。



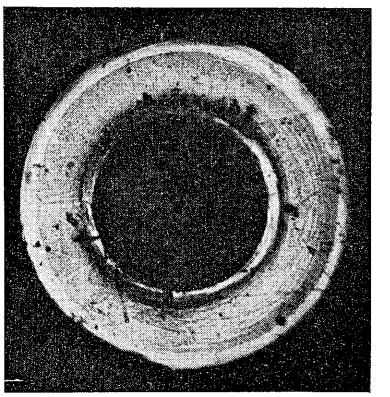
第6図　直交偏光子を通して見られるBabinetの補整器の写真

Fig. 6.　Photograph of Babinet's compensator viewed through crossed polarizer and analyzer



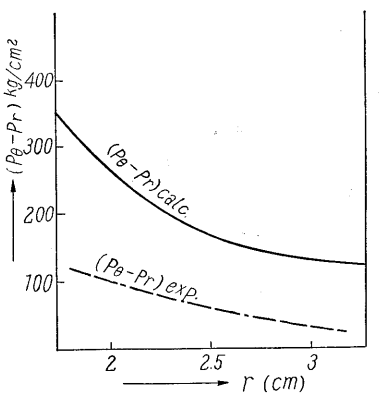
第7図　Babinetの補整器による三層溶封体のひずみ

Fig. 7.　Appearance of threefold seal in the Babinet's compensator



第8図　三層溶封体の単色しま写真

Fig. 8.　Stress pattern of threefold seal



第9図　三層溶封体の主応力差の分布曲線

Fig. 9.　Distribution curve of principal stress difference in threefold seal

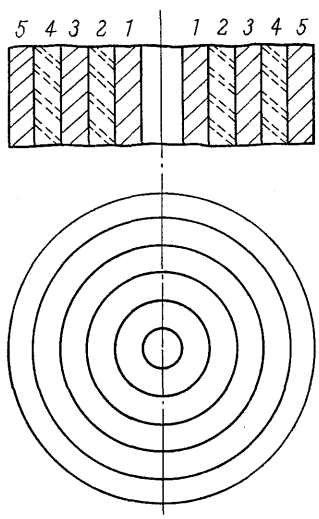
第9図から金属MとガラスG604の組み合わせによる三層溶封体ではBabinetの補整器のしまの移動は小さく主応力差は破線で示すような値であり，最大せん断応力は50 kg/cm²以内である．この実測値とⅢ・1に記した弾性変形による計算値（第9図の実線）との完全な一致は見られず，実測値は計算値より一般に小さい値を示す．これは弾性変形による応力計算式を導くにあたってガラスの粘性流動による応力緩和を無視していることおよびZ軸方向の無限長条件が仮定されているにもかかわらずこの試料が光弾性実験のために特に薄形のものとしてあるので，その効果が大きくあらわれたものであろう．また溶封体の熱処理時の冷却速度の変化による光弾性実測値は，冷却速度が大きい場合は第9図の破線のごとき滑かな応力分布曲線を示さず，部分的に偏奇した曲線となり冷却速度が小さくなるにつれ偏奇は小さくなる傾向があるが図には示さなかった．これは比較的大きな溶封体では冷却速度が大きいと温度分布が不均一になることに原因するものと思われる。

以上は三層溶封体についての実例であるが，他の溶封

体についても同様のことがいえるであろう．なおまた，いかなる場合も計算値と実測値との一致を得るためには温度分布に充分注意を払う必要があるが，温度差冷却等によって本来の目的を達成しようとする場合は立場を異にすることは当然である．この項では主として三層溶封体の例を引用してきたのであるが，この種の形状の溶封体は外部金属の膨張係数を大きくすることにより内部応力をすべて圧縮力とすると同時に最大せん断応力を小さくすることにより，気密性，機械的強度および耐熱衝撃性のすぐれた溶封体を製作することは比較的容易であるが，三層溶封体をさらに発展させた多層封入体を必要とするとき，たとえば五層溶封体の製作などは一層の困難を伴なうものである．以下これについて簡単に触れてみよう。

IV. 五層溶封体について

気密性，耐熱衝撃性および機械的強度のすぐれた第10図のごとき五層溶封体を作ることは容易ではないが，金属とガラスの膨張係数の組み合わせ，および溶封体熱処理時の冷却法の最も適したものを選ぶことにより上記の性質を満足する溶封体を作ることが可能である．この溶封は内部応力をすべて圧縮力とする必要から非整合溶封を行ない外部金属の膨張係数を最も大きくしなければならない。



1．3．5：金　属　　2．4 ガラス

第10図　五　層　溶　封　体

Fig. 10.　Fivefold seal

今 α を熱膨張係数とし Suffix 1, 2, 3, 4, 5, をそれぞれ内部金属，内部ガラス，中間金属，外部ガラス，外部金属に関するものとし金属の膨張係数を $\alpha_5>\alpha_3=\alpha_1$ という条件のもとに常に一定とすれば，ガラスおよび金属の組み合わせは次の種類が考えられる。

1．$\alpha_5>\alpha_4>\alpha_3<\alpha_2>\alpha_1$ の場合

（イ）　$\alpha_4>\alpha_2$

（ロ）　$\alpha_4<\alpha_2$

2．$\alpha_5>\alpha_4<\alpha_3>\alpha_2<\alpha_1$ の場合

（イ）　$\alpha_4>\alpha_2$

（ロ）　$\alpha_4<\alpha_2$

3．$\alpha_5>\alpha_4>\alpha_3>\alpha_2<\alpha_1$

4．$\alpha_5>\alpha_4<\alpha_3<\alpha_2>\alpha_1$

このおのおのの組み合わせを満足するような適当なガラスを選択して三層溶封体の弾性変形による応力計算式を発展させた五層溶封体の応力計算式によって常温における内部応力を計算し主応力の大小を比較すれば次のようになる．なお詳細の計算は省略した。

1．（イ）の場合，$P_{r2}>P_{\theta 2}$，$P_{r4}>P_{\theta 4}$

1．（ロ）の場合，$P_{r2}>P_{\theta 2}$，$P_{r4}<P_{\theta 4}$

2．（イ）の場合，$P_{r2}<P_{\theta 2}$，$P_{r4}>P_{\theta 4}$

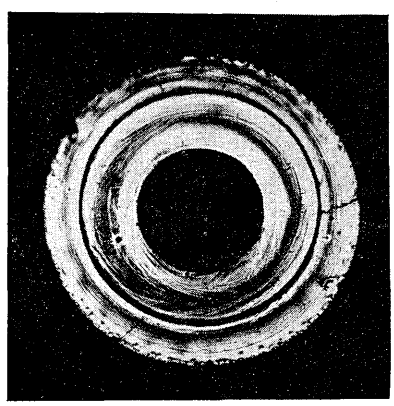
2．（ロ）の場合，$P_{r2}<P_{\theta 2}$，$P_{r4}<P_{\theta 4}$

3．の場合，$P_{r2}<P_{\theta 2}$，$P_{r4}>P_{\theta 4}$

4．の場合，$P_{r2}>P_{\theta 2}$，$P_{r4}<P_{\theta 4}$

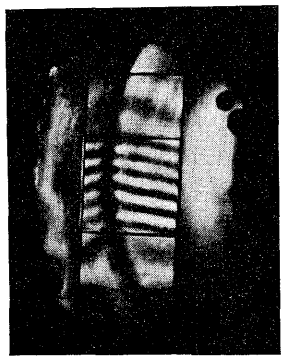
ただし Suffix 2, 4, は内部ガラス，外部ガラスに関するものである。

以上6種類のガラスおよび金属の組み合わせでは常温における内部応力はすべて圧縮力となっているが（α_5 が最も大きいと仮定して）1.(ロ),2.(イ), 3, 4, の組み合わせでは最大せん断応力が内部ガラスおよび外部ガラスで全く逆の応力分布曲線を示す．このことが溶封体の可否に影響するかどうかは明らかでないが，内部ガラス，外部ガラスの中間金属接触面で最大せん断応力が大きな不連続性を示すことは耐熱衝撃性の点より好ましくないと考えられるので最大せん断応力はできるだけ小さくするようにガラスの膨張係数を選択することが必要である．



第11図　五層溶封体の単色しま写真

Fig. 11.　Stress pattern of fivefold seal



第12図　Babinet の補整器による五層溶封体のひずみ
Fig. 12.　Appearance of fivefold seal in the Babinet's compensator

この五層溶封体に関する光弾性実験の実例を第 11 図，第 12 図に示す．第 11 図は等色線写真であり，第 12 図は Babinet の補整器のしまの移動を示している。

五層溶封体の場合も実測値と計算値とは一致せず，計算値は実測値より大きな値を示すのは他と同様である．なおこの光弾性法による応力測定は現在一部実験途上のものがあり明確なる説明を行なうことはできないが，後記した高温での応力解析とともに再び機会を得たいと思う．以上の説明はすべて常温における内部応力に関したものであるが溶封体の可否を決定するためには，高温度についても同様の検討を行なう必要がある．というのはガラスは転移点をもっているため急に膨張係数の変化する点があり，このため常温冷却後圧縮力を示す内部応力が常温に至る冷却期間のある温度範囲では張力を示すことがあり，この温度範囲ですでにガラス内部に亀裂を生じる結果となるので高温状態における光弾性実験は種々困難な点もあるが，現在鋭意研究中であり近い将来に後報したいと考えている。

V. ガラス溶封部の絶縁抵抗

もともと電極導入線の絶縁封入が目的であるので，導入線と容器との絶縁性は当然重要であり充分の検討を必要とする．これについては紙面の都合で記述を省略したが，ガラスの種類，処理法などを選択，採用することによって必要に応じて向上させることができる．しかし高温，高圧水蒸気を含む容器などに対する溶封部については色々と困難な問題があり，順次解決され実用化されつつあることを付記するに止めたい。

VI. む　す　び

ガラスと金属の溶封技術に関して多くの文献を引用させていただくと同時に鉄そう水銀整流器電極封入部，その他に関する実験より得た知見をもとにして，きわめて一般的に問題点と考えられる事柄について記述したが，なお不充分な点も多く，また詳細を省略したりして掲題の趣旨を満すことができなかったことをお詫びし，今回は筆をおくことにする。

最後にこれら一連の研究を行なうに当り種々ご討議，ご援助頂いた設計部整流器課芦田氏，川崎工場第二製造課製流器係国保氏に心からお礼を申し上げる。

参考文献

(1) Hillel Poritzky, : Physics 5, 406, (1934)
(2) Albert W. Hull and E.E. Burger : Physics 5, 384, (1934)
(3) 荒　川　　泓：富士電機材料研究所報 Q R2038 応用物理 24, 237 (1955)
(4) H.R. Lillie : J. Am. Ceram. Soc. 16, 619 (1933)
ibid., 37, 3, (1954)
(5) H.R. Lillie　J. Am. Ceram. Soc. 12, 505, (1929)
(6) K. Endell, A. Tielsch　Glastech. Ber. 12, 84, (1934)
(7) F.W. Martin : J. Am. Ceram. Soc. 33, 224, (1950)
(8) V.F. Zackay, D.W. Mitchell, S.P. Mittoff and J.A. Pask; J. Am. Ceram. Soc. 36, 84 (1953)
(9) K. Kautz : J. Am. Ceram. Soc. 21, 311 (1938)
(10) 田　代　　仁：窯業協会誌 57, 70 (1949)
(11) D.G. Moore : J. Am. Ceram. Soc. 37, 1 (1954)
(12) 荒　川　　泓：富士電機材料研究所報 Q R2037
(13) 辻二郎，河田幸三：光弾性実験法
(14) 応力測定技術研究会編：応力測定法
(15) Max Mark Frocht : Photoelasticity vol. 1, vol. 2

＊本誌に記載されている会社名および製品名は，それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。