



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102046549 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 28

(21) 申请号 200980119282. 4

A47J 41/02(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 06. 02

审查员 赵华英

(30) 优先权数据

2008-202978 2008. 08. 06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 11. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2009/060080 2009. 06. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/016318 JA 2010. 02. 11

(73) 专利权人 日本电气硝子株式会社

地址 日本滋贺县

(72) 发明人 菊谷武民 三浦育男

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 汪惠民

(51) Int. Cl.

C03C 8/08(2006. 01)

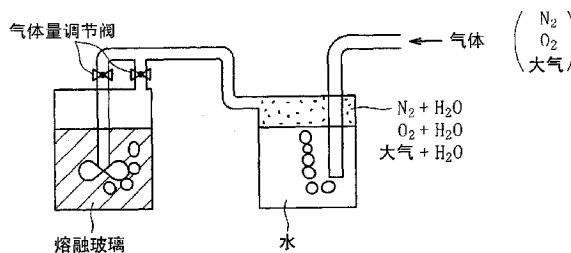
权利要求书1页 说明书19页 附图4页

(54) 发明名称

密封玻璃

(57) 摘要

本发明的密封玻璃是用于将金属制真空双重壁容器中设置的排气口真空密封的密封玻璃,其特征在在于:用于在真空密封工序中将密封玻璃载置于排气口的竖直上方以外的位置的结构的金属制真空双重壁容器中,而且基本上不含Pb成分,在真空状态下从30℃到700℃以15℃/分钟升温时产生的气体总量为900~7000μL/cm³。



1. 一种密封玻璃, 是用于将金属制真空双重壁容器中设置的排气口真空密封的密封玻璃, 其特征在于,

用于在真空密封工序中将密封玻璃载置于排气口的竖直上方以外的位置的结构的金属制真空双重壁容器中, 而且基本上不含 Pb 成分, 在真空状态下从 30℃ 到 700℃ 以 15℃ / 分钟升温时产生的气体总量为 900 ~ 7000 $\mu\text{L}/\text{cm}^3$,

作为玻璃组成, 以摩尔%表示, 含有 SnO₃₀ ~ 70%、P₂O₅15 ~ 40%、ZnO ~ 20%、MgO ~ 20%、Al₂O₃ ~ 10%、SiO₂ ~ 15%、B₂O₃ ~ 30%、WO₃ ~ 20%、Li₂O+Na₂O+K₂O+Cs₂O ~ 20%,

所述密封玻璃在惰性气氛中熔融。

2. 如权利要求 1 所述的密封玻璃, 其特征在于,

在真空状态下从 30℃ 到 700℃ 以 15℃ / 分钟升温时产生的气体总量为 1500 ~ 5000 $\mu\text{L}/\text{cm}^3$ 。

3. 如权利要求 1 所述的密封玻璃, 其特征在于,

升温前使用真空泵减压到 $1.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ Pa 的压力后, 维持真空泵的工作条件, 升温到 700℃ 时, 所产生的气体总量为 900 ~ 7000 $\mu\text{L}/\text{cm}^3$ 。

4. 如权利要求 1 所述的密封玻璃, 其特征在于,

升温前使用真空泵减压到 $1.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ Pa 的压力后, 维持真空泵的工作条件, 升温到 700℃ 时, 所产生的气体总量为 1500 ~ 5000 $\mu\text{L}/\text{cm}^3$ 。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的密封玻璃, 其特征在于,

所述密封玻璃采用滴下成形法成形而成。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的密封玻璃, 其特征在于,

通过将熔融玻璃浇注到成形模具中制作而成。

7. 一种金属制真空双重壁容器的密封方法, 是将金属制真空双重壁容器中设置的排气口真空密封的金属制真空双重壁容器的密封方法, 其特征在于,

使用基本上不含 Pb 成分且在惰性气氛下熔融的密封玻璃,

并且在将所述密封玻璃载置于排气口的竖直上方以外的位置后,

在真空密封工序中, 使从所述密封玻璃产生气体, 同时使所述密封玻璃到达排气口, 将排气口真空密封,

所述密封玻璃作为玻璃组成, 以摩尔%表示含有 SnO₃₀ ~ 70%、P₂O₅15 ~ 40%、ZnO ~ 20%、MgO ~ 20%、Al₂O₃ ~ 10%、SiO₂ ~ 15%、B₂O₃ ~ 30%、WO₃ ~ 20%、Li₂O+Na₂O+K₂O+Cs₂O ~ 20%。

密封玻璃

技术领域

[0001] 本发明涉及用于对携带用保温瓶、罐、缸等金属制真空双重壁容器的排气口进行真空密封的密封玻璃。

背景技术

[0002] 金属制真空双重壁容器按照外容器和内容器重叠的方式配置,具有将外容器和内容器用密封玻璃密封的结构。此外,金属制真空双重壁容器在外容器和内容器之间形成有中空部,将中空部保持为真空状态。

[0003] 此外,作为制作金属制真空双重壁容器的方法,提出了在外容器和内容器的任一个设置排气口,用密封玻璃将该排气口真空密封的方法。例如,专利文献 1 中记载了“在排气孔的竖直上方的位置与排气孔保持间隙而配置固体状的密封熔剂”。即,专利文献 1 中,记载了在金属制真空双重壁容器的排气口的竖直上方的位置,保持距离而载置密封玻璃,接着在保持其状态的情况下投入真空烧成炉,使密封玻璃软化变形,将排气口真空密封的方法。

[0004] 近年来,为了以低价格制作可靠性高的金属制真空双重壁容器,提出了在排气口的竖直上方以外的位置设置有载置密封玻璃的部分(凹部、坑、槽等)的金属制真空双重壁容器。例如,专利文献 2 中记载了“金属制真空保温容器,其特征在于:在外容器底部的规定位置形成嵌合该固形封孔材料的固形封孔材料嵌合槽,在该固形封孔材料嵌合槽的规定底面位置设置了通过熔融流下的封孔材料的停留而密封的排气口”。即,专利文献 2 中记载的金属制真空双重壁容器,在外容器的底部的规定位置形成嵌合密封玻璃的密封玻璃嵌合槽,同时在该密封玻璃嵌合槽的底面的规定位置设置有排气口。而且,密封玻璃载置于排气口的竖直上方以外的位置后,在真空密封工序中沿着密封玻璃嵌合槽,软化流动,覆盖排气口。如果这样在排气口的竖直上方以外的位置载置密封玻璃,使排气口的上方开放直至密封玻璃到达排气口,因此排气效率提高,而且如果密封玻璃软化流动,能够用密封玻璃将排气口塞住。

[0005] 以往,作为用于将金属制真空双重壁容器的排气口真空密封的密封玻璃,使用了 $PbO-B_2O_3$ 系玻璃。但是,近年来,Pb 成分作为环境负荷物质已成为了限制对象,从这样的实际情况出发,要开发基本上不含 Pb 成分的密封玻璃(以下称为无铅密封玻璃)(参照专利文献 3、4)。

[0006] 专利文献 1 :特开平 6-141989 号公报

[0007] 专利文献 2 :特开平 7-289449 号公报

[0008] 专利文献 3 :特开 2005-319150 号公报

[0009] 专利文献 4 :特开 2005-350314 号公报

发明内容

[0010] 无铅密封玻璃与使用了 $PbO-B_2O_3$ 系玻璃的密封玻璃相比,具有与金属的润湿性差

/ 在真空密封工序中难以流动的性质。

[0011] 在载置于排气口的竖直上方的位置的情况下,无铅密封玻璃如果软化变形,会向竖直下方落下,能够将排气口塞住。这种情况下,无铅密封玻璃由于不要求流动性,因此能够良好地将排气口密封。

[0012] 但是,在载置于排气口的竖直上方以外的位置的情况下,无铅密封玻璃必须在真空密封工序中流动,将排气口塞住。这种情况下,无铅密封玻璃由于润湿性差,因此难以确保所需的流动性,难以将排气口密封。

[0013] 因此,本发明的技术课题在于,制作即使在载置于排气口的竖直上方以外的位置的情况下,也会良好地流动、能够将排气口密封的无铅密封玻璃,获得可靠性高的金属制真空双重壁容器。

[0014] 本发明人等进行了各种实验,反复研究的结果发现,在金属制真空双重壁容器中,密封玻璃在真空密封工序中在排气口的竖直上方以外的位置相隔规定的距离载置的情况下,如果使密封玻璃中溶存规定量的气体,在真空密封工序中密封玻璃发生软化时,密封玻璃发泡,从而促进密封玻璃的流动性,容易将排气口密封,作为本发明而提出。即,本发明的密封玻璃,是用于将金属制真空双重壁容器中设置的排气口真空密封的密封玻璃,其特征在于:用于在真空密封工序中将密封玻璃载置于排气口的竖直上方以外的位置的结构金属制真空双重壁容器中,而且基本上不含 Pb 成分,在真空状态下从 30℃ 到 700℃ 以 15℃ / 分钟升温时产生的气体总量为 900 ~ 7000 $\mu\text{L}/\text{cm}^3$ 。其中,所谓“基本上不含 Pb 成分”,是指玻璃组成中 Pb 成分的含量为 1000ppm(质量)以下的情形。此外,“产生的气体总量”可用真空气体抽出装置(四重极型质量分析装置)测定。再有,本发明的密封玻璃由于排除了玻璃的密度的影响,因此对于密封玻璃的单位体积,规定了产生的气体总量。

[0015] 本发明的密封玻璃用于在真空密封工序中载置于排气口的竖直上方以外的位置的结构金属制真空双重壁容器。如果是这样的结构,软化流动前的密封玻璃难以成为真空排气的阻碍,能够提高中空部的真空度。

[0016] 本发明的密封玻璃基本上不含 Pb 成分。如此能够满足近年的环境要求。

[0017] 本发明的密封玻璃,将真空状态下从 30℃ 到 700℃ 以 15℃ / 分钟升温时产生的气体总量规定为 900 $\mu\text{L}/\text{cm}^3$ 以上。如果这样,在真空密封工序中密封玻璃发泡,能够促进密封玻璃的流动性,其结果,即使在真空密封工序中在排气口的竖直上方以外的位置相隔规定的距离载置的情况下,密封玻璃也容易到达排气口,容易将排气口密封。另一方面,本发明的密封玻璃,将真空状态下从 30℃ 到 700℃ 以 15℃ / 分钟升温时产生的气体总量规定为 7000 $\mu\text{L}/\text{cm}^3$ 以下。如果这样,容易防止在真空密封工序后,从密封玻璃中残存的气泡部分产生泄漏,金属制真空双重壁容器的气密性受损的事态。

[0018] 图 1 是表示真空密封工序中本发明的密封玻璃的行为的照片。图 1(a) 是软化变形前的密封玻璃的照片。图 1(b) 是表示软化变形中的密封玻璃的状态的照片,可知在产生气体的同时密封玻璃流动。图 1(c) 是真空密封工序后的密封玻璃的照片,可知密封玻璃良好地流动,在密封玻璃中没有残存气泡。

[0019] 第二,本发明的密封玻璃,其特征在于:在真空状态下从 30℃ 到 700℃ 以 15℃ / 分钟升温时产生的气体总量为 1500 ~ 5000 $\mu\text{L}/\text{cm}^3$ 。

[0020] 第三,本发明的密封玻璃,其特征在于:升温前使用真空泵减压到 1.0×10^{-5} ~

3.0×10^{-5} Pa 的压力后,在维持真空泵的工作条件的情况下,升温到 700°C 时产生的气体总量为 $900 \sim 7000 \mu\text{L}/\text{cm}^3$ 。

[0021] 第四,本发明的密封玻璃,其特征在于:升温前使用真空泵减压到 $1.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ Pa 的压力后,在维持真空泵的工作条件的情况下,升温到 700°C 时产生的气体总量为 $1500 \sim 5000 \mu\text{L}/\text{cm}^3$ 。

[0022] 第五,本发明的密封玻璃,其特征在于:采用滴下成形法成形。滴下成形法是将规定体积的熔融玻璃滴到成形模具中将密封玻璃成形的方法。如果使用该方法,能够将切割等机械加工省略或者简化,因此能够低价地制作密封玻璃。此外,如果在玻璃的熔融后接着进行滴下成形,能够维持在玻璃中气体大量溶存的状态。再有,如果熔融玻璃的滴下后,采用成形模具等将熔融玻璃加压,能够将密封玻璃的高度等调节到所需的范围。

[0023] 第六,本发明的密封玻璃,其特征在于:通过将熔融玻璃浇铸到成形模具中而制作。如果这样,在密封玻璃的制作时,能够将后工序简化。

[0024] 第七,本发明的密封玻璃,其特征在于:作为玻璃组成,以摩尔%表示,含有 SnO $30 \sim 70\%$ 、 P_2O_5 $15 \sim 40\%$ 、 ZnO $0 \sim 20\%$ 、 MgO $0 \sim 20\%$ 、 Al_2O_3 $0 \sim 10\%$ 、 SiO_2 $0 \sim 15\%$ 、 B_2O_3 $0 \sim 30\%$ 、 WO_3 $0 \sim 20\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Cs}_2\text{O}$ (Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O 的总量) $0 \sim 20\%$ 。如果如上所述规定玻璃组成范围,能够在 600°C 以下的温度下进行密封,同时难以使金属制真空双重壁容器的金属变质,并且在真空密封工序后,不会出现表面失透或者变质,结果能够长期确保金属制真空双重壁容器的气密性。

[0025] 第八,本发明的密封玻璃,其特征在于:作为玻璃组成,以摩尔%表示,含有 Bi_2O_3 $20 \sim 55\%$ 、 B_2O_3 $10 \sim 40\%$ 、 ZnO $0 \sim 30\%$ 、 $\text{BaO}+\text{SrO}$ (BaO 、 SrO 的总量) $0 \sim 15\%$ 、 CuO $0 \sim 20\%$ 、 Al_2O_3 $0 \sim 10\%$ 。如果如上所述规定玻璃组成范围,能够在 600°C 以下的温度下进行密封,同时难以使金属制真空双重壁容器的金属变质,并且在真空密封工序后,不会出现表面失透或者变质,结果能够长期确保金属制真空双重壁容器的气密性。

[0026] 第九,本发明的密封玻璃,其特征在于:作为玻璃组成,以摩尔%表示,含有 V_2O_5 $20 \sim 60\%$ 、 P_2O_5 $10 \sim 40\%$ 、 Bi_2O_3 $0 \sim 30\%$ 、 TeO_2 $0 \sim 40\%$ 、 Sb_2O_3 $0 \sim 25\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Cs}_2\text{O}$ $0 \sim 20\%$ 、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ (MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 的总量) $0 \sim 30\%$ 。如果如上所述规定玻璃组成范围,能够在 600°C 以下的温度下进行密封,同时难以使金属制真空双重壁容器的金属变质,并且真空密封工序后不会出现表面失透或者变质,结果能够长期确保金属制真空双重壁容器的气密性。

[0027] 第十,本发明的金属制真空双重壁容器的密封方法,是将金属制真空双重壁容器中设置的排气口真空密封的金属制真空双重壁容器的密封方法,其特征在于:使用基本上不含 Pb 成分的密封玻璃,并且将密封玻璃载置于排气口的竖直上方以外的位置后,在真空密封工序中,使气体从密封玻璃产生的同时,使密封玻璃到达排气口,将排气口真空密封。如果这样,即使是与金属的润湿性差的无铅密封玻璃,也能够促进流动性,因此容易将排气口密封。

附图说明

[0028] 图 1 是真空密封工序中本发明的密封玻璃的行为的照片。

[0029] 图 2 是真空密封工序中本发明的密封玻璃的气体产生行为的数据。

- [0030] 图 3 是表示熔融玻璃中使含有大量 H₂O 的气体冒泡的方法的示意图。
- [0031] 图 4 是表示金属制真空双重壁容器的结构的说明图。
- [0032] 图 5 是表示真空密封工序中密封玻璃流动前的状态的简图。
- [0033] 图 6 是表示真空密封工序中密封玻璃流动前的状态的截面简图。
- [0034] 图 7 是表示真空密封工序中密封玻璃流动后的状态的截面简图。
- [0035] 图 8 是表示密封玻璃中产生的突出部的简图。

具体实施方式

[0036] 本发明的密封玻璃中,在真空状态(优选在升温前使用真空泵减压到 $1.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ Pa 的压力后,维持真空泵的工作条件的状态)下从 30℃ 到 700℃ 以 15℃ / 分钟升温时产生的气体总量为 900 ~ 7000 μ L/cm³, 优选为 1200 ~ 6000 μ L/cm³, 如果综合考虑流动性和真空密封工序后的气体的残存,为 1500 ~ 5500 μ L/cm³, 特别为 2500 ~ 5000 μ L/cm³。如果产生的气体总量过少,密封玻璃难以流动到排气口,难以确保金属制真空双重壁容器的气密性。此外,如果产生的气体总量过少,在真空密封工序中难以使密封玻璃中溶存的气体成泡而浮上除去,结果真空密封工序后在密封玻璃中有气泡残存,从密封玻璃的气泡部分产生泄漏,难以维持金属制真空双重壁容器的气密性。另一方面,如果产生的气体总量过多,在真空密封工序中密封玻璃过度发泡,真空密封工序后在密封玻璃中气泡残存,从密封玻璃的气泡部分产生泄漏,难以维持金属制真空双重壁容器的气密性。再有, $1.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ Pa 的压力与实际的金属制真空双重壁容器的真空密封工序相比是减压状态。但是,如果升温前使用真空泵减压到 $1.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ Pa 的压力,能够将真空烧成炉内的吸附气体排除,同时能够使密封玻璃中的大部分溶存气体放出,结果能够获得可靠性和再现性良好的测定值。

[0037] 真空密封工序中,从密封玻璃产生气体的温度范围,依赖于密封玻璃的热物性,为密封玻璃的屈服点附近以上,具体地为 200 ~ 600℃,特别为 350 ~ 600℃。此外,为了防止真空密封工序中用于金属制真空双重壁容器的金属(例如不锈钢)的变质,必须将密封温度的上限限定为 600℃ 以下。如果考虑上述内容,残存于密封玻璃的气体在上述温度范围中,其大部分被放出。

[0038] 密封玻璃在真空密封工序中从 350℃ 附近开始放出溶存气体而流动,如果将密封玻璃与排气口隔开距离而配置,由于在该温度范围无法立刻到达排气口,因此中空部通过排气口,成为充分的真空状态。然后,密封玻璃完全流动,将排气口塞住,而后将其冷却到室温。在密封玻璃流动的过程中,维持中空部的真空状态。而且金属制真空双重壁容器的中空部的真空度越高,保温性越优异,但如果将密封玻璃与排气口隔开间隙配置,排气效率提高,因此有利。本发明的密封玻璃,由于流动性优异,因此可适用于本结构。

[0039] 产生的气体,主要是 H₂O、O₂、N₂、CO₂、N₂、CO,特别是 H₂O。图 2 是真空密封工序中本发明的密封玻璃的气体产生行为的数据,表示从室温到 700℃ 以 15℃ / 分钟升温时产生的气体的产生速度。由图 2(a) 可知,产生的气体的主成分是 H₂O, H₂O 在 350℃ 附近到 700℃ 的温度范围产生。图 2(b) 是为了明确 H₂O 以外的气体的产生而改变了图 2(a) 的纵轴的标度得到的图。由图 2(b) 可知, H₂O 以外的气体也从 350℃ 附近开始产生,但其产生量少。

[0040] 本发明的密封玻璃优选采用滴下成形法成形。如果采用滴下成形法将熔融玻璃直

接成形,与再拉伸(リドロー)法(将熔融玻璃拉伸为棒状后,进行退火处理,切割加工成规定尺寸的方法)相比,能够使大量的气体在密封玻璃中残存,同时能够减少热经历,在玻璃中难以产生失透。此外,采用滴下成形法成形时,优选直接由玻璃配合料制作熔融玻璃。如果这样,密封玻璃中溶存的气体总量难以降低。

[0041] 在滴下成形法的情况下,如果调节喷嘴外径与熔融玻璃的粘度,能够控制密封玻璃的体积。密封玻璃的体积优选为在金属制真空双重壁容器的排气口的周边形成的凹部的体积的同等以下。如果密封玻璃的体积与凹部的体积相比过大,由于密封玻璃与金属(例如 SUS304 系)的膨胀差,密封玻璃部分容易产生龟裂,难以维持中空部的气密性。此外,如果密封玻璃的体积是到达排气口的最小限度的体积,有时不能确实地将排气口密封。因此,密封玻璃的体积优选在排气口的周边形成的凹部的体积的 50 ~ 120%。

[0042] 本发明的密封玻璃,能够通过将熔融玻璃浇铸到成形模具中而制作。如果采用该方法制作密封玻璃,密封玻璃中溶存的气体总量难以降低,而且在玻璃的失透性高、滴下成形困难的情况下有效。

[0043] 在密封玻璃中导入气体的方法,有(1)从玻璃原料导入气体的方法、(2)熔融时导入气体的方法、(3)成形时导入气体的方法。作为(1)的方法,可以举出使用水分含有率高的原料例如氢氧化物原料,在真空密封工序中使 H₂O 的放出增多的方法;或者使用碳酸化合物原料,在真空密封工序中使 CO₂ 的放出增多的方法。作为(2)的方法,可以举出极力使熔融温度低温化的方法,具体地使熔融温度为 1000℃ 以下的方法;或者缩短熔融时间的方法,具体地将玻璃配合料投入熔融炉后,使玻璃配合料的熔解所需的时间为 5 小时以下的方法;在熔融气氛或熔融玻璃中导入含有大量 H₂O 的气体的方法。特别地,在熔融玻璃中,使含有大量 H₂O 的气体直接冒泡的方法(例如如图 3 所示,使大气、N₂、O₂ 等气体在水中冒泡,使气体中含有大量 H₂O 后,使该气体在熔融玻璃中直接冒泡的方法),与在熔融气氛中导入含有大量 H₂O 的气体的方法相比,能够在密封玻璃中大量导入气体。作为(3)的方法,可以举出不将熔融玻璃浇铸到成形模具中,而是采用滴下成形法,将熔融玻璃液成形为液滴状的方法。

[0044] 其次,在 SnO-P₂O₅ 系玻璃的情况下,对于将气体导入密封玻璃中的方法进行说明。

[0045] 为了在真空密封工序中使大量 H₂O 放出,作为 P₂O₅ 的导入原料,优选不使用磷酸化合物原料,而使用正磷酸(85%),作为 ZnO 的导入原料,优选不使用偏磷酸锌,而使用氧化锌。此外,为了在真空密封工序中使大量 CO₂ 放出,作为玻璃原料,优选使用碳酸化合物原料。

[0046] 此外,作为熔融方法,为了将气体导入玻璃中,优选极力使熔融温度低温化具体使其为 900℃ 以下,或者使熔融时间为 5 时间以下,为了防止锡的价数从 2 价变化为 4 价,更优选在氮、氩、氦等惰性气氛中熔融。为了使玻璃中的锡的价数稳定,也可设想在熔融玻璃中使惰性气体冒泡的方法,在这种情况下,为了使密封玻璃中残存大量气体,优选使用不冒泡、或者含有大量水分的惰性气体。此外,为了防止熔融玻璃中溶存的气体总量的减少,优选不在减压环境下将玻璃配合料熔融。

[0047] 作为该玻璃系的熔融炉(熔融坩埚)材质,可以使用铂及其合金、锆及其合金、石英玻璃、氧化铝、氧化锆等耐火物。在将密封玻璃滴下成形的情况下,滴下用的喷嘴成为必需,必须将熔融炉和喷嘴焊接。如果考虑熔融炉与喷嘴的焊接性,作为熔融炉材质,铂及其

合金、锆及其合金是适合的。

[0048] 其次,在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃的情况下,对将气体导入密封玻璃中的方法进行说明。

[0049] 为了在真空密封工序中使大量 H_2O 放出,优选使用水合物原料,例如使用氢氧化铝,为了在真空密封工序中使大量 CO_2 放出,优选使用碳酸化合物原料。

[0050] 此外,作为熔融方法,为了将气体导入玻璃中,优选极力将熔融温度低温化,具体使其为 1000°C 以下,优选使其为 950°C 以下。就 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃而言,为了降低熔融成本,优选在大气中熔融。

[0051] 作为该玻璃系的熔融炉(熔融坩埚)材质,可以使用铂及其合金、氧化铝、氧化锆等耐火物。在将密封玻璃滴下成形的情况下,滴下用的喷嘴成为必需,必须将熔融炉和喷嘴焊接。如果考虑熔融炉与喷嘴的焊接性,作为熔融炉材质,铂及其合金是适合的。

[0052] 其次,在 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系玻璃的情况下,对将气体导入密封玻璃中的方法进行说明。

[0053] 为了在真空密封工序中使大量 H_2O 放出,作为 P_2O_5 的导入原料,优选不使用磷酸化合物原料,而使用正磷酸(85%),作为 ZnO 的导入原料,优选不使用偏磷酸锌,而使用氧化锌。此外,为了在真空密封工序中使大量 CO_2 放出,作为玻璃原料,优选使用碳酸化合物原料。

[0054] 此外,作为熔融方法,为了在玻璃中导入气体,优选极力使熔融温度低温化,具体使其为 1000°C 以下,优选使其为 950°C 以下。 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系玻璃,为了降低熔融成本,优选在大气中熔融。

[0055] 作为该玻璃系的熔融炉(熔融坩埚)材质,可以使用铂及其合金、氧化铝、氧化锆等耐火物。在将密封玻璃进行滴下成形时,滴下用的喷嘴成为必要,必须将熔融炉与喷嘴焊接。如果考虑熔融炉与喷嘴的焊接性,作为熔融炉材质,铂及其合金是适合的。

[0056] 以下说明如上所述限定 $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ 系玻璃的玻璃组成范围的理由。

[0057] SnO 是降低玻璃熔点的成分。如果 SnO 的含量比 30% 少,玻璃的粘性增高,密封温度容易升高,如果比 70% 多,难以玻璃化。特别地,如果使 SnO 的含量为 65% 以下,容易防止密封时玻璃的失透,如果为 40% 以上,能够提高玻璃的流动性,能够提高气密可靠性。

[0058] P_2O_5 是玻璃形成氧化物。如果 P_2O_5 的含量比 15% 少,难以获得热稳定的玻璃。 P_2O_5 的含量为 15 ~ 40% 的范围时,能够获得热稳定的玻璃,如果 P_2O_5 的含量比 40% 多,耐湿性容易降低。另一方面,如果 P_2O_5 的含量为 20% 以上,玻璃的热稳定性改善,如果比 35% 多,显现密封玻璃的耐气候性略有降低的倾向。因此, P_2O_5 的含量为 15 ~ 40%,优选为 20 ~ 35%。

[0059] ZnO 为中间氧化物,不是必需成分,是少量添加就使玻璃稳定化的效果大的成分,希望使其含量为 0.5% 以上。但是,如果 ZnO 的含量比 20% 多,密封时在玻璃的表面容易产生失透结晶。因此, ZnO 的含量为 0 ~ 20%,优选为 0.5 ~ 15%。

[0060] MgO 是网眼修饰氧化物,不是必需成分,但具有使玻璃稳定的效果,因此可在玻璃组成中添加至多 20%。如果 MgO 的含量比 20% 多,密封时在玻璃表面容易产生失透结晶。

[0061] Al_2O_3 是中间氧化物,不是必需成分,具有使玻璃稳定的效果,而且还具有使热膨胀系数降低的效果,因此在玻璃组成中添加至多 10%。但是,如果 Al_2O_3 的含量比 10% 多,存在软化温度上升,密封温度升高的倾向。因此, Al_2O_3 的含量为 0 ~ 10%,如果考虑稳定性、热膨胀系数和流动性等,优选 0.5 ~ 5%。

[0062] SiO_2 是玻璃形成氧化物,不是必需成分,具有抑制失透的效果,因此在玻璃组成中可添加至多 15%。但是,如果 SiO_2 的含量比 10% 多,软化温度上升,密封温度容易升高。因此, SiO_2 的含量为 0 ~ 15%,优选为 0 ~ 10%。

[0063] B_2O_3 是玻璃形成氧化物,不是必需成分,是少量添加就能使玻璃稳定的成分。但是,如果 B_2O_3 的含量比 30% 多,则玻璃的粘性过度升高,在真空密封工序中密封玻璃的流动性显著降低,有可能损害金属制真空双重壁容器的气密性。 B_2O_3 的含量为 0 ~ 30%,在必须改善流动性的情况下,优选将 B_2O_3 的含量限制为 25% 以下,特别优选限制为 0.5 ~ 25%。

[0064] WO_3 不是必需成分,是改善对于不锈钢等金属的润湿性的成分,利用其效果,密封玻璃的流动性提高,因此优选在玻璃组成中积极地添加。此外, WO_3 还具有降低热膨胀系数的效果。但是,如果 WO_3 的含量比 20% 多,存在密封温度升高的倾向。因此, WO_3 的含量为 0 ~ 20%,如果考虑流动性,则为 3 ~ 10%。

[0065] $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Cs}_2\text{O}$ 不是必需成分,但在碱金属氧化物中,如果将至少 1 种添加到玻璃组成中,能够提高对于不锈钢等金属的粘合力。但是,如果 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Cs}_2\text{O}$ 的含量比 20% 多,密封时玻璃容易失透。再有,考虑表面失透性和流动性时, $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Cs}_2\text{O}$ 的含量希望为 10% 以下。

[0066] 本发明涉及的 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系玻璃,除了上述成分以外,还可含有至多 40% 的其他成分。

[0067] 镧系元素氧化物不是必需成分,是如果在玻璃组成中添加 0.1% 以上则能够改善耐气候性的成分。另一方面,如果镧系元素氧化物的含量比 25% 多,密封温度容易升高。镧系元素氧化物的含量优选 0 ~ 15%,特别优选 0.1 ~ 15%。作为镧系元素氧化物,可使用 La_2O_3 、 CeO_2 、 Nd_2O_3 等。

[0068] 除了镧系元素氧化物以外,如果添加稀土类氧化物,例如添加 Y_2O_3 ,能够进一步提高耐气候性。稀土类氧化物的含量优选 0 ~ 5%。

[0069] 此外,以总量计,可含有至多 35% 的 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CuO 、 MnO 、 In_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等稳定化成分。这些稳定化成分的含量以总量计如果比 35% 多,玻璃组成的成分平衡受损,相反玻璃变得热不稳定,难以将玻璃成形。

[0070] MoO_3 的含量优选 0 ~ 20%,特别优选 0 ~ 10%。如果 MoO_3 的含量比 20% 多,玻璃的粘性容易升高。

[0071] Nb_2O_5 的含量优选 0 ~ 15%,特别优选 0 ~ 10%。如果 Nb_2O_5 的含量比 15% 多,玻璃容易变得热不稳定。 TiO_2 的含量优选 0 ~ 15%,特别优选 0 ~ 10%。如果 TiO_2 的含量比 15% 多,玻璃容易变得热不稳定。 ZrO_2 的含量优选 0 ~ 15%,特别优选 0 ~ 10%。如果 ZrO_2 的含量比 15% 多,玻璃容易变得热不稳定。

[0072] CuO 的含量优选 0 ~ 10%,特别优选 0 ~ 5%。如果 CuO 的含量比 10% 多,玻璃容易变得热不稳定。 MnO 的含量优选 0 ~ 10%,特别优选 0 ~ 5%。如果 MnO 的含量比 10% 多,玻璃容易变得热不稳定。

[0073] In_2O_3 是显著提高耐气候性的成分,其含量优选 0 ~ 5%。如果 In_2O_3 的含量比 5% 多,配合料成本激增。

[0074] $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 的含量优选 0 ~ 15%,特别优选 0 ~ 5%。如果 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 的含量比 15% 多,玻璃容易变得热不稳定。

[0075] 上述的 $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ 系玻璃, 玻璃化转变温度为约 $270 \sim 350^\circ\text{C}$, 屈服点为约 $320 \sim 380^\circ\text{C}$, 热膨胀系数在 $30 \sim 250^\circ\text{C}$ 的温度范围内为约 $100 \sim 130 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, 在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 的温度范围内显示良好的流动性。

[0076] 以下说明如上所述限定 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃的玻璃组成范围的理由。

[0077] Bi_2O_3 是用于降低软化点的主要成分, 其含量为 $20 \sim 55\%$, 优选为 $25 \sim 50\%$ 。如果 Bi_2O_3 的含量比 20% 少, 存在软化点过度升高、难以在真空中 600°C 以下流动倾向, 如果比 55% 多, 存在难以获得热稳定的玻璃倾向。

[0078] B_2O_3 是作为玻璃形成成分必需的成分, 其含量为 $10 \sim 40\%$, 优选为 $18 \sim 40\%$ 。如果 B_2O_3 的含量比 10% 少, 玻璃变得不稳定, 容易失透。此外, 如果 B_2O_3 的含量比 10% 少, 即使在熔融时在玻璃中没有产生失透结晶的情况下, 在真空密封工序中结晶的析出速度变得极大, 难以确保所需的流动性。另一方面, 如果 B_2O_3 的含量比 40% 多, 玻璃的粘性过度升高, 难以在真空中 600°C 以下流动。

[0079] ZnO 是有助于玻璃的稳定化的成分, 其含量为 $0 \sim 30\%$, 优选为 $15 \sim 25\%$ 。如果 ZnO 的含量比 30% 多, 存在玻璃容易失透、流动性降低倾向。

[0080] BaO+SrO 是抑制熔融时的失透的成分, 其含量为 $0 \sim 15\%$ 。如果 BaO+SrO 的含量比 15% 多, 则玻璃组成的成分平衡受损, 存在玻璃容易失透、流动性降低倾向。

[0081] CuO 是有助于玻璃的稳定化的成分, 其含量为 $0 \sim 20\%$, 优选为 $0.1 \sim 15\%$ 。如果 CuO 的含量比 20% 多, 存在玻璃容易失透、流动性降低倾向。

[0082] Al_2O_3 是进一步使玻璃稳定化的成分, 其含量为 10% 以下, 优选为 5% 以下。如果 Al_2O_3 的含量比 10% 多, 玻璃的粘性过度升高, 难以在真空中 600°C 以下流动。

[0083] 本发明涉及的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃, 除了上述成分以外, 可含有至多 30% 的其他成分。

[0084] Fe_2O_3 是有助于玻璃的稳定化的成分, 其含量为 $0 \sim 5\%$, 优选为 $0 \sim 2\%$ 。如果 Fe_2O_3 的含量比 5% 多, 玻璃组成的成分平衡受损, 相反存在玻璃变得热不稳定的倾向。

[0085] SiO_2 是提高耐气候性的成分, 可以添加至多 3% (优选 1%)。如果 SiO_2 的含量比 1% 多, 软化点过度升高, 难以在真空中 600°C 以下流动。

[0086] 本发明涉及的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃, 为了稳定化, 可以在玻璃组成中分别含有至多 5% 的 WO_3 、 Sb_2O_3 、 In_2O_5 。

[0087] 本发明涉及的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃, 除了上述成分以外, 为了调节玻璃的粘性、热膨胀系数, 可分别含有至多 5% 的 MgO 、 La_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_5 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 TeO_2 、 Ag_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 。

[0088] 上述的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃, 玻璃化转变温度为约 $300 \sim 380^\circ\text{C}$, 屈服点为约 $330 \sim 390^\circ\text{C}$, 热膨胀系数在 $30 \sim 250^\circ\text{C}$ 的温度范围内为约 $100 \sim 130 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, 在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 的温度范围内显示良好的流动性。

[0089] 以下对如上所述限定 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系玻璃的玻璃组成范围的理由进行说明。

[0090] V_2O_5 是网眼形成氧化物, 同时是用于降低软化点的主要成分, 其含量为 $20 \sim 60\%$, 优选为 $35 \sim 55\%$ 。如果 V_2O_5 的含量比 20% 少, 存在软化点过度升高、在真空中 600°C 以下难以流动的倾向, 如果比 60% 多, 存在难以得到热稳定的玻璃倾向。

[0091] P_2O_5 是玻璃形成氧化物。在 P_2O_5 的含量小于 10% 的区域, 玻璃的稳定性变得不足,

将玻璃低熔点化的效果也缺乏。如果 P_2O_5 的含量为 10 ~ 40% 的范围,能够获得高热稳定性,但如果超过 40%,则耐湿性降低。此外,如果 P_2O_5 的含量为 20% 以上,玻璃热稳定,如果比 35% 多,存在耐气候性有若干降低的倾向。因此, P_2O_5 的含量优选 20 ~ 35%。

[0092] Bi_2O_3 是中间氧化物,是降低软化点的成分。在 $V_2O_5-P_2O_5$ 系玻璃中, Bi_2O_3 未必是必要的成分,但如果在 $V_2O_5-P_2O_5$ 系玻璃中含有 1% 以上的 Bi_2O_3 ,能够提高耐气候性,如果含有 3% 以上,能够进一步提高耐气候性。另一方面,在 $V_2O_5-P_2O_5$ 系玻璃中,如果 Bi_2O_3 的含量比 30% 多,有时软化点过度升高,流动性受损。因此,如果考虑耐气候性和流动性的平衡, Bi_2O_3 的含量优选 0 ~ 30%。

[0093] TeO_2 是中间氧化物,是使玻璃低温化的成分。但是,如果 TeO_2 的含量比 40% 多,有时热膨胀系数过度升高。此外, TeO_2 是价格高的原料,因此如果在玻璃组成中含有大量 TeO_2 ,则密封玻璃的成本激增,不现实。考虑这些, TeO_2 的含量优选 0 ~ 40%。特别地,如果 TeO_2 的含量为 0 ~ 25%,在不阻碍低熔点化的效果的情况下,能够享受热稳定化的效果。

[0094] Sb_2O_3 是网眼形成氧化物,在 $V_2O_5-P_2O_5$ 系玻璃中,是实现钒的价数变化的平衡、使玻璃稳定的成分。如果 Sb_2O_3 的含量比 25% 多,玻璃容易高熔点化。因此, Sb_2O_3 的含量为 0 ~ 25%。再有, Sb_2O_3 在《毒物和剧毒物取缔法》中指定为医药用外剧毒物。因此,如果考虑环境负荷,优选基本上不含 Sb_2O_3 。其中,所谓“基本上不含 Sb_2O_3 ”,是指玻璃组成中的 Sb_2O_3 的含量为 1000ppm(质量)以下的情形。

[0095] $Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$ 不是必需成分,如果将碱金属氧化物中的至少 1 种添加到玻璃组成中,能够提高与被封接物的粘合力。但是,如果 $Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$ 的含量比 20% 多,烧成时玻璃容易失透。再有,考虑失透性、流动性时, $Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$ 的含量希望为 15% 以下。此外,碱金属氧化物中, Li_2O 和 Na_2O 由于改善与玻璃基板的粘合力的效果高,因此希望尽可能使用。不过,碱金属氧化物如果各自单独地含有 15% 以上,则玻璃容易失透。因此,使碱金属氧化物的含量为 15% 以上时,优选将多种碱金属氧化物并用。

[0096] $MgO+CaO+SrO+BaO$ 是网眼修饰氧化物,是使玻璃稳定的成分,其含量为 0 ~ 30%。再有,如果 $MgO+CaO+SrO+BaO$ 的含量比 30% 多,玻璃组成的成分平衡受损,相反玻璃变得热不稳定,成形时玻璃容易失透。为了得到热稳定的玻璃, $MgO+CaO+SrO+BaO$ 的含量优选 25% 以下。特别地,在碱土类金属氧化物中, BaO 是热稳定化效果最高的成分, MgO 也是热稳定化效果高的成分。

[0097] 除了上述成分以外,为了使玻璃稳定,在玻璃组成中可以添加至多 35% 的 ZnO 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 MoO_3 等。

[0098] 上述的 $V_2O_5-P_2O_5$ 系玻璃,玻璃化转变温度为约 300 ~ 330 $^{\circ}C$,屈服点为约 330 ~ 350 $^{\circ}C$,热膨胀系数在 30 ~ 250 $^{\circ}C$ 的温度范围内为约 90 ~ 110 $\times 10^{-7}/^{\circ}C$,在 400 ~ 600 $^{\circ}C$ 的温度范围内显示良好的流动性。

[0099] 本发明的密封玻璃,只要能够稳定地载置于金属制真空双重壁容器,其形状无特别限定。可设想例如长方体、圆柱、球、半球、椭圆球、卵型或与前述类似的形状。

[0100] 本发明的密封玻璃,优选基本上不含耐火性填料粉末。如果这样,能够使密封玻璃的制造成本低廉化。

[0101] 本发明的密封玻璃中,用于金属制真空双重壁容器的金属优选不锈钢,更优选不锈钢 SUS304。这些金属具有在热处理中难以氧化的性质,其结果,如果使用这些金属,金属

制真空双重壁容器难以劣化,容易维持中空部的真空状态。

[0102] 本发明的密封玻璃,优选与排气口相隔密封玻璃的半径以上、排气口的直径的6倍以下的距离而载置。如果这样,能够提高排气效率,同时高效率地将排气口密封。

[0103] 本发明的金属制真空双重壁容器的密封方法,是将金属制真空双重壁容器中设置的排气口真空密封的金属制真空双重壁容器的密封方法,其特征在于:使用基本上不含Pb成分的密封玻璃,而且在将密封玻璃载置于排气口的竖直上方以外的位置后,在真空密封工序中,使气体从密封玻璃产生,同时使密封玻璃到达排气口,将排气口真空密封。再有,本发明的金属制真空双重壁容器的密封方法,其技术特征(优选的方案、优选的数值范围等)记载于本发明的密封玻璃的说明的栏中,因此这里为了方便起见而省略其记载。

[0104] 对本发明的金属制真空双重壁容器的密封方法进行说明。图4是表示金属制真空双重壁容器10的结构说明图,在金属制真空双重壁容器10的外容器1与内容器3之间形成了中空部2。图5是表示真空密封工序中密封玻璃5流动前的外容器1的底面的说明图。图6是表示真空密封工序中密封玻璃5流动前的排气口6附近的状态的截面简图。图7是表示真空密封工序中密封玻璃5流动后的排气口6附近的状态的截面简图。在这里,为了使金属制真空双重壁容器10的中空部2为真空状态,在外容器1的底面形成了排气口6。此外,在外容器1的底面,为了在排气口6的水平方向上载置密封玻璃5,形成了凹部4。

[0105] 金属制真空双重壁容器10,在真空密封工序中,按照图1的金属制真空双重壁容器10的排气口6为下方,也就是说图5中图示的底面为上方的方式进行配置。而且,密封玻璃5沿排气口6的水平方向载置。

[0106] 具体说明本发明的金属制真空双重壁容器的密封方法。首先,金属制真空双重壁容器10,在图1的金属制真空双重壁容器10的排气口6为下方,也就是说图5中图示的底面为上方的状态下,投入真空烧成炉中,在真空状态下加热到密封玻璃5的屈服点以下的温度。此时中空部2成为真空状态。其次,金属制真空双重壁容器10,在维持中空部2的真空状态的情况下,被加热到密封玻璃5的屈服点以上的温度,在该过程中密封玻璃5在发泡的同时沿水平方向软化流动,最终到达排气口,将排气口塞住,成为图7所示的状态。

[0107] 实施例1

[0108] 以下基于实施例对本发明进行说明。表1~6示出本发明的实施例(试料a~l)和比较例(试料m~v)。

[0109] [表1]

[0110]

		实施例				
		a	b	c	d	e
玻璃组成 (mol%)	SnO	59	62.5	56	52	57
	P ₂ O ₅	24.5	19	23.4	26.5	30
	ZnO	3.1	3.5	8.2	9.8	7.5
	MgO	—	—	0.5	—	—
	Al ₂ O ₃	1.4	0.5	1.8	1.5	2
	SiO ₂	—	—	5.5	1.5	—
	B ₂ O ₃	—	6	—	4.5	—
	WO ₃	9	5	1.5	—	—
	Li ₂ O	1.2	0.5	—	1.2	—
	Na ₂ O	—	0.4	1.3	—	3
	K ₂ O	1.8	2.1	1.8	1.5	0.5
	BaO	—	0.5	—	—	—
CeO ₂	—	—	—	1.5	—	
熔融气氛	N ₂ 气氛	Ar 气氛	N ₂ 气氛	Ar 气氛	N ₂ 气氛 (水蒸气)	
熔融时的压力	大气压	大气压	大气压	大气压	大气压	
冒泡	无	无	无	无	有	
成形方法	滴下	滴下	滴下	滴下	滴下	
玻璃化转变温度 (°C)	314	330	309	345	298	
屈服点 (°C)	338	355	335	364	321	
热膨胀系数 (× 10 ⁻⁷ /°C)	118	110	120	104	123	
产生气体总量 (μL/cm ³)	2781	3554	1989	3874	6156	
流动性	○	○	○	○	○	
残存泡	○	○	○	○	○	
突出状的扩展	有	有	有	有	有	

[0111] [表 2]

[0112]

		实施例			
		f	g	h	i
玻璃组成 (mol%)	Bi ₂ O ₃	43.8	45.9	44.5	44
	B ₂ O ₃	23.5	20	20.6	21.3
	ZnO	21.5	31.8	23.5	25
	BaO	4.9	—	5.1	4.5
	SrO	—	—	0.2	1
	CuO	5.1	0.3	5.1	1.5
	Al ₂ O ₃	0.4	1.7	0.3	1.2
	MgO	—	—	0.2	—
	SiO ₂	0.1	—	—	—
	Fe ₂ O ₃	0.5	—	0.5	1.5
	CeO ₂	0.2	0.3	—	—
熔融气氛		大气气氛	大气气氛	大气气氛	大气气氛
熔融时的压力		大气压	大气压	大气压	大气压
冒泡		无	无	无	有 (水蒸气)
成形方法		滴下	滴下	滴下	滴下
玻璃化转变温度 (°C)		340	344	341	340
屈服点 (°C)		357	361	359	357
热膨胀系数 (×10 ⁻⁷ /°C)		109	104	108	110
产生气体总量 (μL/cm ³)		2567	1758	2633	5789
流动性		○	○	○	○
残存泡		○	○	○	○
突出状的扩展		有	有	有	有

[0113] [表 3]

[0114]

		实施例		
		j	k	l
玻璃组成 (mol%)	V ₂ O ₅	28	29	47
	P ₂ O ₅	25	24	32
	Bi ₂ O ₃	3	5	6
	TeO ₂	2	—	—
	Sb ₂ O ₃	—	—	9
	Li ₂ O	1.5	2	—
	Na ₂ O	4.5	4	4.5
	MgO	—	1.5	—
	BaO	5	4.5	—
	ZnO	22	22	—
	SiO ₂	—	—	0.5
	B ₂ O ₃	3	2.5	—
	CuO	—	2.5	—
	Fe ₂ O ₃	3	3	—
WO ₃	3	—	1	
熔融气氛		大气气氛	大气气氛	大气气氛
熔融时的压力		大气压	大气压	大气压
冒泡		无	无	有 (水蒸气)
成形方法		滴下	滴下	滴下
玻璃化转变温度 (°C)		326	316	313
屈服点 (°C)		345	338	335
热膨胀系数 (× 10 ⁻⁷ /°C)		101	106	104
产生气体总量 (μL/cm ³)		5888	4899	6732
流动性		○	○	○
残存泡		○	○	○
突出状的扩展		有	有	有

[0115] [表 4]

[0116]

		比较例			
		m	n	o	p
玻璃组成 (mol%)	SnO	64	49	51.8	58
	P ₂ O ₅	20	30.5	25	28
	ZnO	3	8.5	11	6
	MgO	—	0.5	—	—
	Al ₂ O ₃	1	1	0.5	1.5
	SiO ₂	—	5.5	1.5	—
	B ₂ O ₃	8	—	4.5	3.5
	WO ₃	1	—	2.5	—
	Li ₂ O	—	3	1.2	0.5
	Na ₂ O	—	—	—	2.5
	K ₂ O	3	—	2	—
	BaO	—	0.5	—	—
CeO ₂	—	1.5	—	—	
熔融气氛	Ar 气氛	N ₂ 气氛	N ₂ 气氛	N ₂ 气氛	
熔融时的压力	大气压	大气压	减压 1 小时	大气压	
冒泡	有 (干燥)	有 (干燥)	无	有 (水蒸气)	
成形方法	滴下	滴下	退火切割	滴下	
玻璃化转变温度 (°C)	335	325	344	281	
屈服点 (°C)	359	348	366	305	
热膨胀系数 (× 10 ⁻⁷ /°C)	114	123	108	124	
产生气体总量 (μL/cm ³)	652	445	331	8111	
流动性	×	×	×	○	
残存泡	×	×	×	×	
突出状的扩展	无	无	无	有	

[0117] [表 5]

[0118]

		比较例		
		q	r	s
玻璃组成 (mol%)	Bi ₂ O ₃	41.5	45	49
	B ₂ O ₃	24.4	21.8	21
	ZnO	22.5	22.3	19.5
	BaO	6	4.6	5
	SrO	—	0.3	0.3
	CuO	5.3	5	4.5
	Al ₂ O ₃	0.2	—	—
	MgO	—	0.2	—
	Fe ₂ O ₃	0.1	0.5	0.5
	CeO ₂	—	0.3	0.2
熔融时的条件		大气气氛	大气气氛	大气气氛
熔融时的压力		大气压	大气压 (再熔融时减压)	大气压
冒泡		无	无	有 (水蒸气)
成形方法		退火切割	滴下	滴下
玻璃化转变温度 (°C)		345	340	325
屈服点 (°C)		361	357	351
热膨胀系数 (× 10 ⁻⁷ /°C)		106	110	120
产生气体总量 (μL/cm ³)		754	552	7899
流动性		×	×	○
残存泡		×	×	×
突出状的扩展		无	无	有

[0119] [表 6]

[0120]

		比较例		
		t	u	v
玻璃组成 (mol%)	V ₂ O ₅	28	58	55
	P ₂ O ₅	26	31	28
	Bi ₂ O ₃	4	1.5	1.5
	Sb ₂ O ₃	—	6	8
	Li ₂ O	2	—	—
	Na ₂ O	4.5	—	—
	MgO	0.5	—	—
	CaO	0.5	—	—
	BaO	5	—	—
	ZnO	19.5	1	5
	SiO ₂	—	0.5	1.5
	B ₂ O ₃	3.5	—	—
	Al ₂ O ₃	—	2	1
	Fe ₂ O ₃	4	—	—
	MoO ₃	2.5	—	—
熔融气氛		大气气氛	大气气氛	大气气氛
熔融时的压力		大气压	大气压	大气压
冒泡		无	无	有 (水蒸气)
成形方法		滴下	滴下	滴下
玻璃化转变温度 (°C)		330	309	294
屈服点 (°C)		355	331	317
热膨胀系数 (×10 ⁻⁷ /°C)		99	107	115
产生气体总量 (μL/cm ³)		569	876	8122
流动性		×	×	○
残存泡		×	×	×
突出状的扩展		无	无	有

[0121] 如下所述制作表 1 ~ 6 中记载的各试料。

[0122] 试料 a ~ e 按如下所述来制作。为了成为表中记载的玻璃组成,使用一氧化锡、正磷酸 (85% 磷酸)、氧化锌等,制作玻璃配合料,将其放入锆制坩埚,在表中的气氛、表中的压力下在 900°C 下熔融 1 小时。此外,试料 e 是在水中使 N₂ 冒泡,使 N₂ 中充分含有水分后,将该气体导入熔融气氛中。再有,玻璃配合料完全熔融后,进行滴下成形,滴下后立即用模

压机成型为圆柱形状。

[0123] 试料 f ~ i 按如下所述来制作。为了成为表中记载的玻璃组成,使用氧化铋、水分含有率高的氧化硼、氢氧化铝等,制作玻璃配合料,将其放入铂-铑合金制坩埚,在表中的气氛、表中的压力下在 1000℃ 下熔融 1 小时。此外,试料 i 是在水中使 O₂ 冒泡,使 O₂ 中充分含有水分后,将该气体在熔融玻璃中冒泡。再有,玻璃配合料完全熔融后,进行滴下成形,滴下后立即用模压机成型为圆柱形状。

[0124] 试料 j ~ l 按如下所述来制作。为了成为表中记载的玻璃组成,使用五氧化钒、正磷酸(85%磷酸)、氧化锌、水分含有率高的氧化硼、氢氧化铝等,制作玻璃配合料,将其放入铂-铑合金制坩埚,在表中的气氛、表中的压力下在 1000℃ 下熔融 1 小时。此外,试料 l 是在水中使大气冒泡,使大气中充分含有水分后,将该气体在熔融玻璃中冒泡。再有,玻璃配合料完全熔融后,进行滴下成形,滴下后立即用模压机成型为圆柱形状。

[0125] 试料 m 按如下所述来制作。为了成为表中记载的玻璃组成,将调和的玻璃配合料装入石英坩埚,将熔融炉内进行 Ar 置换后,边用干燥后的 N₂ 进行冒泡,边在表中的气氛、表中的压力下在 950℃ 下熔融 1 小时。其次,将熔融玻璃滴下成形后,立即用模压机成型为圆柱形状。

[0126] 试料 n 按如下所述来制作。为了成为表中记载的玻璃组成,将调和的玻璃配合料放入石英坩埚,将熔融炉内进行 N₂ 置换后,边用干燥的 N₂ 进行冒泡,边在表中的气氛、表中的压力下在 950℃ 下熔融 1 小时。其次,将熔融玻璃滴下成形后,立即用模压机成型为圆柱形状。

[0127] 试料 o 按如下所述来制作。为了成为表中记载的玻璃组成,将调和的玻璃配合料放入石英坩埚,将熔融炉内进行氮置换后,使其成为 500Torr 的减压状态,在表中的气氛、表中的压力下在 900℃ 下熔融 2 小时。其次,将熔融玻璃浇铸成为板状,进行退火处理后,切割成规定体积。

[0128] 试料 p 按如下所述来制作。为了成为表中记载的玻璃组成,将调和的玻璃配合料放入石英坩埚,将熔融炉内进行 N₂ 置换后,使 N₂ 在水中冒泡,使 N₂ 中过量地含有水分后,边用该气体冒泡,边在表中的气氛、表中的压力下在 950℃ 下熔融 1 小时。其次,将熔融玻璃滴下成形后立即用模压机成型为圆柱形状。

[0129] 试料 q 按如下所述来制作。为了成为表中记载的玻璃组成,使用水分含有率低的玻璃原料,制作玻璃配合料,将其放入铂坩埚,在表中的气氛、表中的压力下在 1000℃ 下熔融 2 小时。其次,将熔融玻璃浇铸成为板状,进行了退火处理后,切割为规定体积。

[0130] 试料 q、r 按如下所述来制作。为了成为表中记载的玻璃组成,使用水分含有率低的玻璃原料,制作玻璃配合料,将其放入铂坩埚,在表中的气氛、表中的压力下在 1000℃ 下熔融 2 小时。其次,将熔融玻璃浇铸到碳模具中后,得到玻璃块料。再有,成型后没有进行退火处理。进而,在减压环境下将得到的玻璃块料再熔融后,进行滴下成形。

[0131] 试料 s 按如下所述来制作。为了成为表中记载的玻璃组成,使用水分含有率高的玻璃原料,制作玻璃配合料,将其放入铂坩埚,在水中使 O₂ 冒泡,使 O₂ 充分地含有过量的水分后,边用该气体进行冒泡,边在表中的气氛、表中的压力下在 1000℃ 下熔融 2 小时。其次,将熔融玻璃浇铸成为板状,进行退火处理后,切割成规定体积。

[0132] 试料 t、u 按如下所述来制作。为了成为表中记载的玻璃组成,将用水分含有率低

的玻璃原料调和成的玻璃配合料放入氧化铝坩埚,在表中的气氛、表中的压力下在 950℃下熔融 1 小时。其次,将熔融玻璃滴下成形后,立即用模压机成型为圆柱形状。

[0133] 试料 v 按如下所述来制作。为了成为表中记载的玻璃组成,使用水分含有率高的玻璃原料,制作玻璃配合料,将其放入铂坩埚,在水中使大气冒泡,使大气中充分地含有过量的水分后,边用该气体冒泡,边在表中的气氛、表中的压力下在 950℃下熔融 2 小时。其次,将熔融玻璃滴下成形后,立即用模压机成型为圆柱形状。

[0134] 对于得到的各试料,评价玻璃化转变温度、屈服点、热膨胀系数、产生气体总量、流动性、残存泡、突出上的扩展。

[0135] 玻璃化转变温度、屈服点和热膨胀系数是采用推杆式热膨胀计(理学公司制 TMA)测定的值。测定试料的尺寸为 20×5 mmφ。再有,热膨胀系数是在 30~250℃的温度范围测定的值。

[0136] 如下所述评价产生气体总量。将各试料破碎以不成为粉末状,成为体积 35mm³的碎片,作为测定试料。将测定试料投入测定装置内后,用旋转泵(rotary pump)将测定装置内的大气排气后,切换为升温脱附分析用回路,用涡轮分子泵进行真空排气。继续真空排气直至达到体系内的压力为稳定的 1.0×10⁻⁵Pa~3.0×10⁻⁵Pa 的压力下。在到达该范围的压力的时刻,在维持泵的工作条件的情况下,将测定试料以每分钟 15℃从室温加热到 700℃。加热时,将产生的气体导入质量分析计,测定气体总量。再有,对由质量分析得到的质谱进行解析,能够算出气体总量。

[0137] 如下所述,评价流动性、残存泡、突出上的扩展。采用上述方法,将各试料成形(成型)为外径 5.3 mmφ、高 3.0mm 的圆柱状,将其载置到□40mm×0.5mm 厚的 SUS304 制不锈钢基板上,在真空烧成炉中烧成。烧成条件为如下条件:以 20℃/分钟从室温升温到 400℃,在 400℃下保持 20 分钟后,以 20℃/分钟从 400℃升温到 500℃,在 500℃下保持 20 分钟后,以 20℃/分钟降温到室温。再有,金属制真空双重壁容器的实际生产一般是配合料移动式(在分别控制温度的真空烧成炉间移动的方法),因此将升温速度设定为 20℃/分钟。真空条件是如下条件:将旋转泵和涡轮分子泵并用,升温前减压到 1×10⁻²Pa~1×10⁻³Pa 的压力后,维持泵的工作条件直至降温到 300℃。最后对烧成后的各试料的外径的 4 点进行测定,如果其平均值为 9mm 以上,记为“○”,如果小于 9mm,记为“×”,评价流动性。此外,观察烧成后的各试料的截面,将没有残存 1mm 以上的泡的情形记为“○”,将残存了 1mm 以上的泡的情形记为“×”,评价残存泡。此外,对于烧成后的各试料,确认有无因泡的破裂而产生的突出状的扩展(参照图 8)。

[0138] 由表 1~6 可知,试料 a~1 由于产生气体总量在规定范围内,因此流动性、残存泡的评价良好,能够确认突出状的扩展。另一方面,试料 m~v 由于产生气体总量为规定范围外,因此流动性和/或残存泡的评价不良。而且试料 m~o、q、r、t、u 不能确认突出状的扩展。

[0139] 附图标记的说明

[0140] 1 外容器

[0141] 2 中空部

[0142] 3 内容器

[0143] 4 凹部(坑)

-
- [0144] 5 密封玻璃
 - [0145] 6 排气口
 - [0146] 10 金属制真空双重壁容器

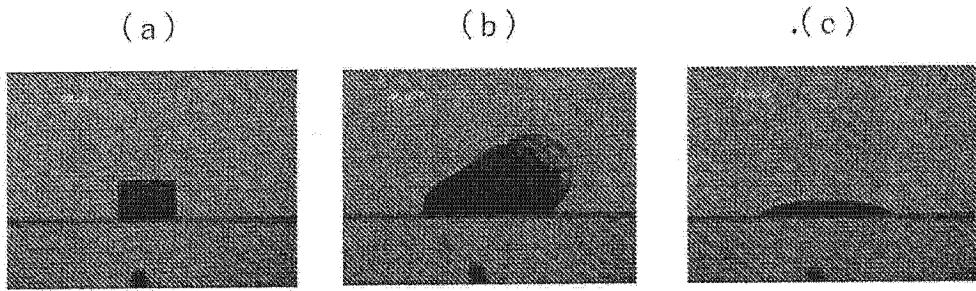


图 1

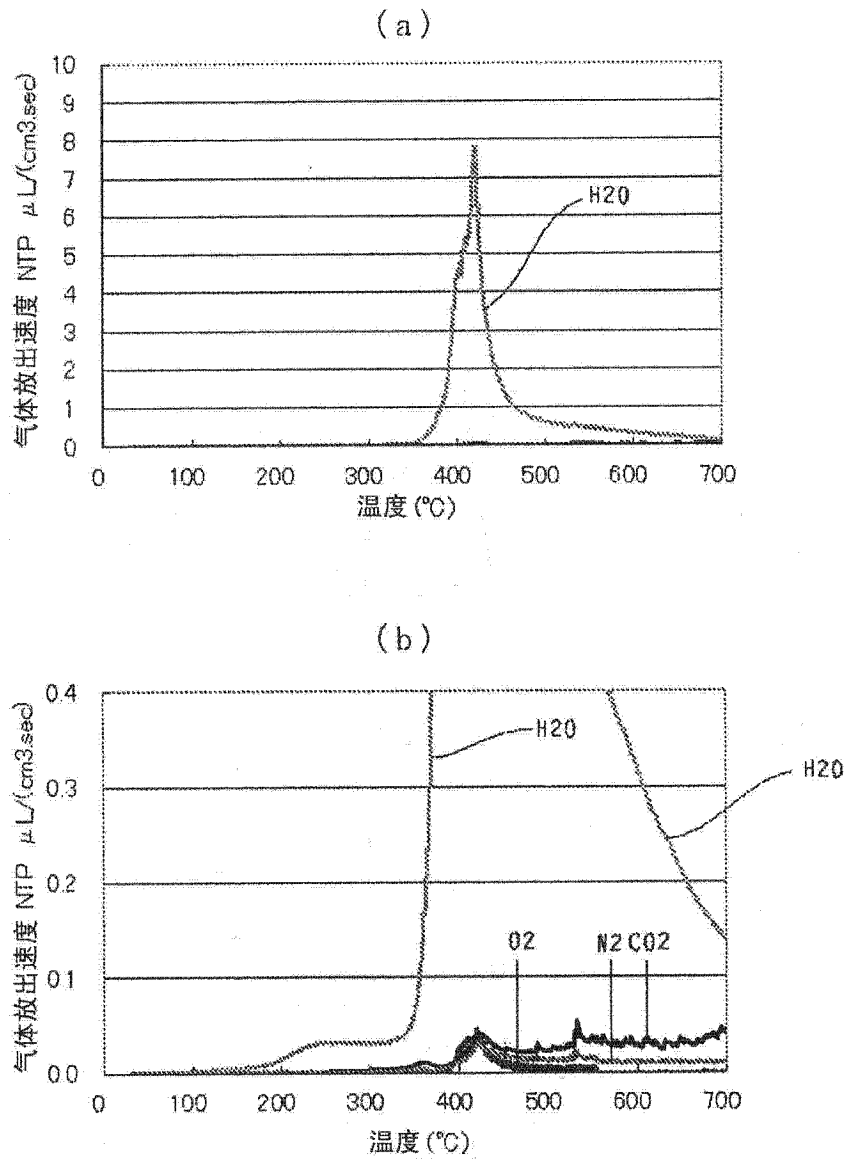


图 2

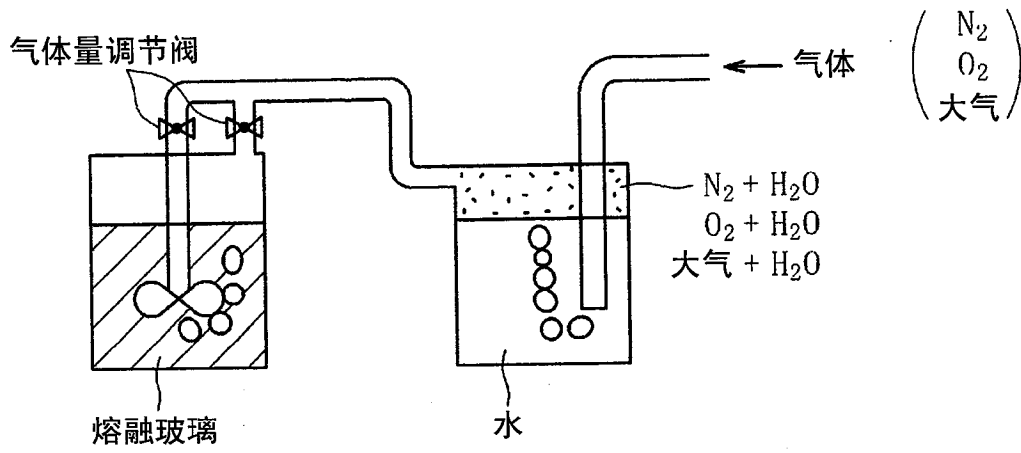


图 3

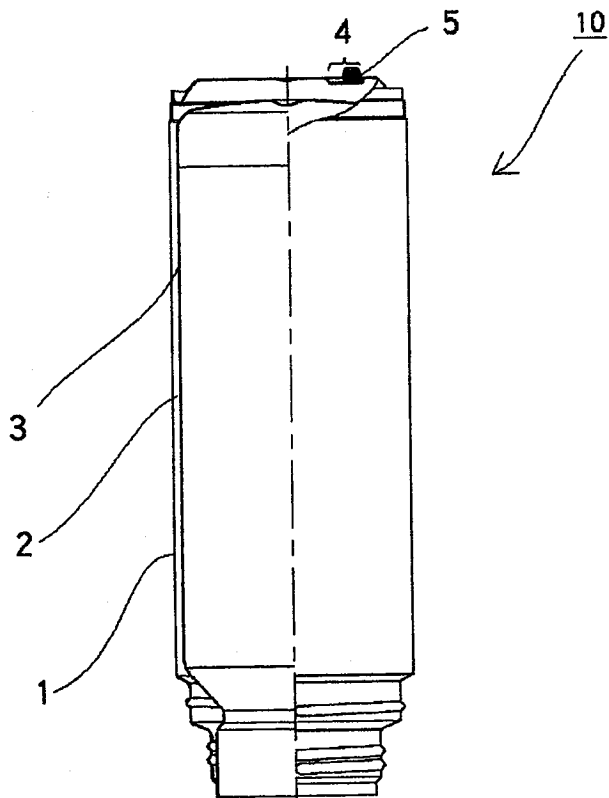


图 4

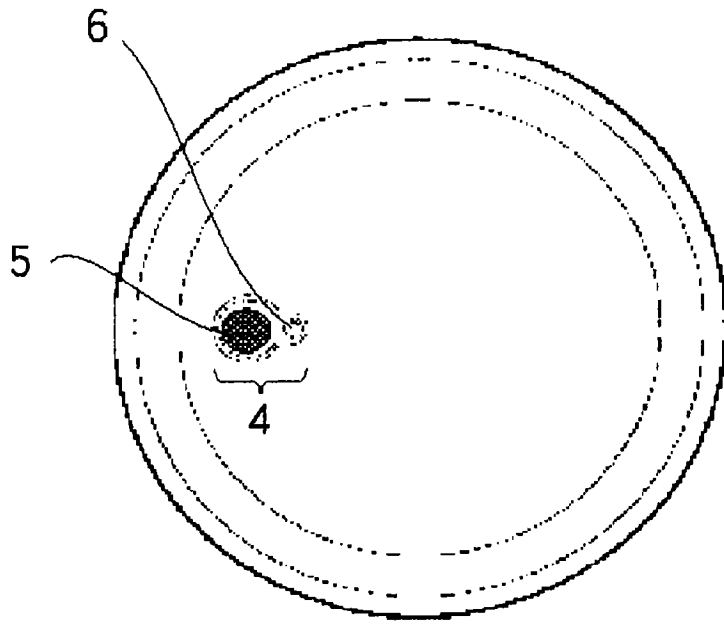


图 5

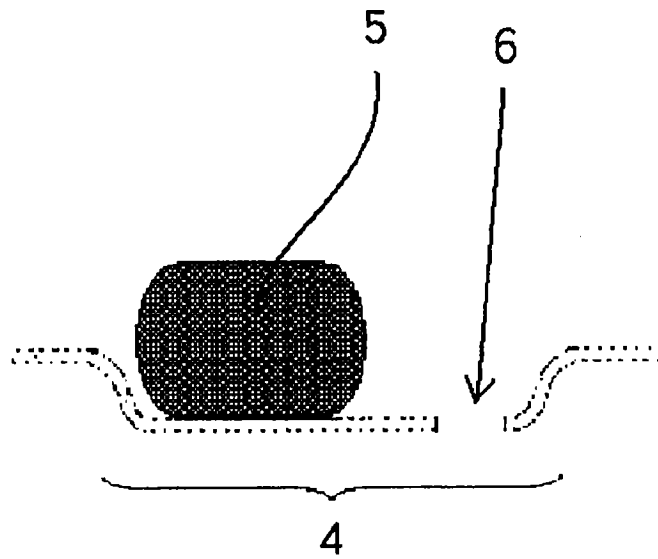


图 6

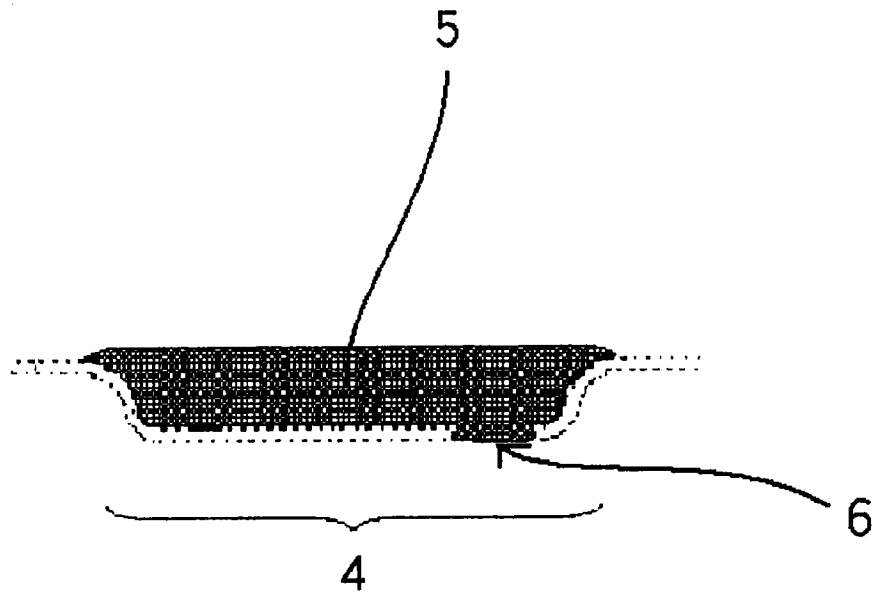


图 7

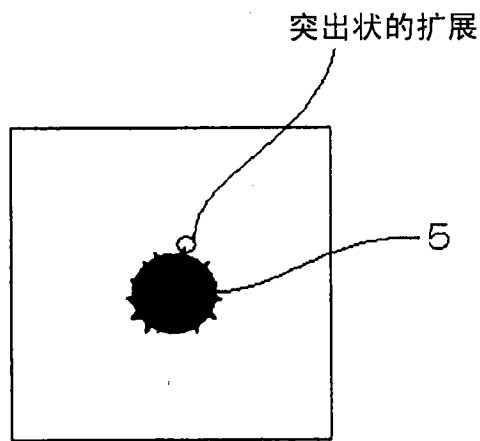


图 8