

真空管用材料のガス放出測定について

岩 柳 秀 夫*

Measurement of Gas Evolution from Materials Used in Vacuum Tubes

By Hideo Iwayanagi
Mobara Works, Htiachi, Ltd.

Abstract

In the first step of his study on the gas evolution from materials used in vacuum tubes, the writer took up three methods of measuring in common use, namely, the gas accumulation, the gas flow (differential Pirani gauge) method and the flowmeter method. The writer, while reviewing the principles of these methods, discusses their sensitivities in relation to various gases and mentions difficulties in experimenting with low pressure gases, especially the outgas from glass wall and other parts of a vacuum system as well as the reaction between sample material and gases evolved from it. On the basis of the experiment results, the writer has developed a gas evolution gauge on the gas flow method, which records the measurement automatically. Some examples of the actual measurement of outgas characteristic of metal plates are given in the end of the text.

〔I〕 緒 言

真空管用材料を加熱する際に放出されるガスに関する研究はすでに多数見られるが⁽¹⁾⁽²⁾, 金属あるいは非金属の熱処理に関連する複雑な問題と定量的な測定の困難さのために, これらの研究を互に関係づけ, 材料と放出ガスに関する一つの体系をうち立てるまでに至っていない。しかしながら真空管工業においては材料の放出ガスに関する知識は欠くことのできないものであり, 真空管の品質を管理するためのガス放出測定も重要な試験の一つである。したがって金属のガス放出機構の研究のような基礎的研究が必要であると同時に, 日常確実かつ簡単に行えるガス放出試験法の確立, あるいは材料の適否を判断する基礎資料の集積もまた研究の大きな目的となる。

真空管工業で取扱われるガス放出の問題は二つに大別される。その一つは真空管を作る場合すなわち電極組立が終わった後排気するときのガス放出をしらべ, 最適の排気法を決定するというような問題であり⁽³⁾⁽⁴⁾, いま一つは箇々の真空管材料のガス放出の性質の研究である。こゝに述べようとするものは後者に属するもので, ガス放出測定法に関する研究ならびに自記記録測定装置とこれによる金属のガス放出の研究の一端を述べる。

* 日立製作所茂原工場

〔II〕 ガス放出測定の方法

金属などを真空中で加熱するとガスを放出する。この測定は後で述べる低圧流量計(フローメータ)によるほかはほとんど放出ガスによる容器内の圧力変化を測定することに帰着する。ガス放出測定で我々が取扱う圧力範囲は比較的低いところであつて普通マクレオードゲージまたはピラニゲージが圧力測定に用いられる。前者は非凝縮性の気体に対してはその種類(分子量の違いなど)に影響されない正確な測定ができる反面, 連続測定のできないという大きな欠点を持つている。ガス放出量の刻々の変化を知ることが重要なことであつて, 幾分欠点を持つてはいるが主としてピラニゲージによる測定が現在では用いられている。

最近において普通使用される測定法は上述のピラニゲージ(または適当な真空計)を用い圧力測定の手段によつて異なる二つの方法すなわち蓄積法と流量法(差動ピラニ法)およびガス流量を直接測定するフローメータ法の三つがある。

(1) 蓄 積 法

試料から放出されたガスを一定容積内に蓄積し, その圧力から直接放出ガス量を知るものである。ガス放出量は次式から計算される。

$$Q = PV \dots\dots\dots (1)$$

ここに Q : ガス放出量 ($l-\mu$)
 P : 容器内圧力の増加 (μHg)
 V : 容器の体積 (l)

また各時間のガス放出速度は (1) 式の微分であつて

$$S = V \frac{dp}{dt} \dots \dots \dots (2)$$

ここに S : ガス放出速度 ($l-\mu/\text{sec}$)

(2) 流量法

流体が管の中を流れると管の抵抗によつて流れの方向に圧力差が生ずることは周知のことである。たゞ低圧かつ微量のガス流を測定するため毛細管の圧力差を測定するのに差動ピラニゲージを用いることが普通なガス流量计と違う点である。蓄積法によるものとともに測定装置の略図を第1図に示す。差動ピラニゲージについては後に説明するのでこゝではふれない。

第2図の説明図において P_1 および P_2 は毛細管両端の圧力 (μHg), G は気体に対する毛細管のコンダクタンス (l/sec), V は試料室の容積 (l), S は試料からのガス放出速度 ($l-\mu/\text{sec}$), また Se は毛細管を通して流出する流量 ($l-\mu/\text{sec}$) である。分子流に対するコンダクタンスは

$$G = \frac{1}{6} \frac{D^3}{LV} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \times 10^{-3} \dots \dots \dots (3)$$

ここに D : 管の直径 (cm)
 L : 管の長さ (cm)
 R : 気体定数
 M : 気体の分子量
 T : 気体の絶対温度 ($^{\circ}\text{K}$)

となり圧力に関係しない。

分子流となる条件は円管においては空気に対して

$$\frac{P_1 + P_2}{2} \cdot D \leq 15$$

となる。細管を流れる流量はつぎの式で与えられる。

$$Se = G(P_1 - P_2) \dots \dots \dots (4)$$

一方時刻 t における圧力 P_1 は

$$P_1 = \frac{1}{V} \int_0^t (S - Se) dt \dots \dots \dots (5)$$

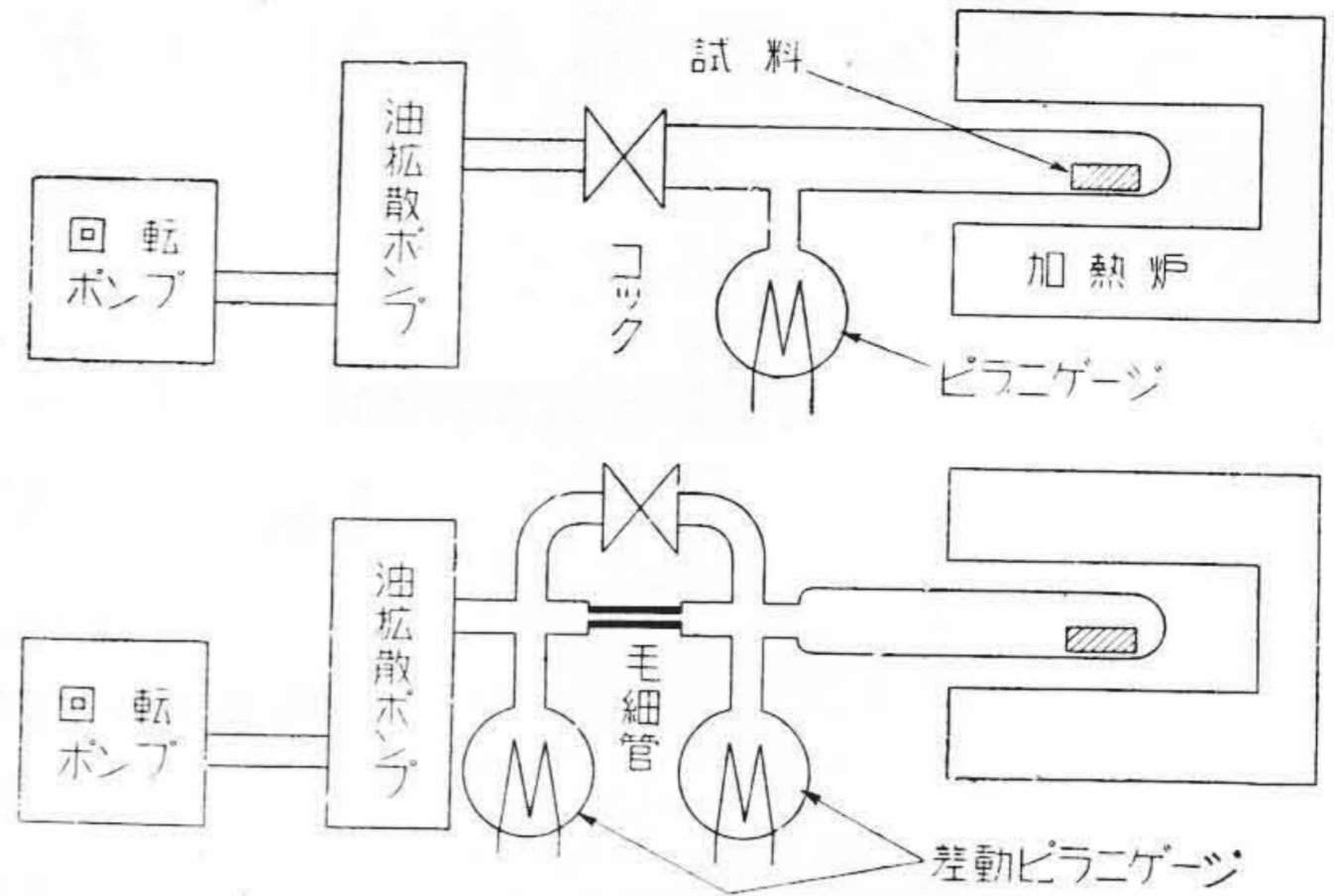
となり、ガス放出量は S の積分であるから (4) 式を用いて G を定数として (5) 式から計算すると

$$Q = \int_0^t S dt = G \int_0^t (P_1 - P_2) dt + VP_1 \dots \dots \dots (6)$$

の関係がえられる。全放出量 Q_{tot} を $t \rightarrow \infty, P_1 \rightarrow 0$ の値とすれば

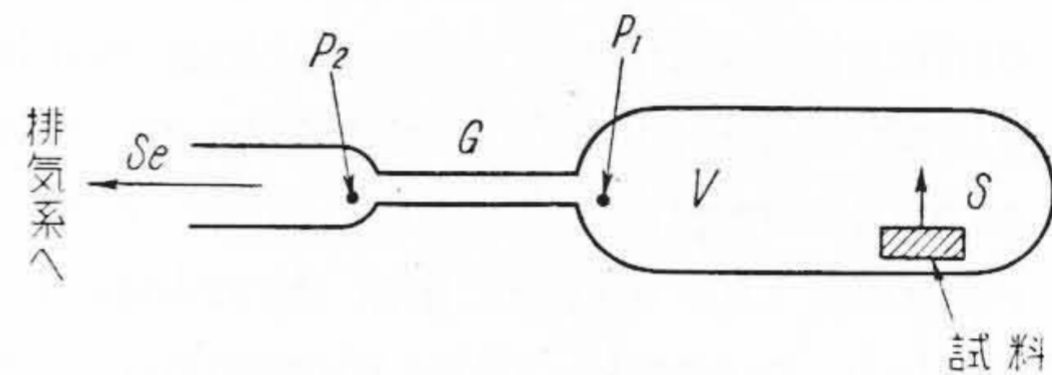
$$Q_{tot} = G \int_0^{\infty} (P_1 - P_2) dt \dots \dots \dots (7)$$

となる。またガス放出速度は (6) 式を t で微分することにより



第1図 蓄積法(上)および流量法(下)によるガス放出測定装置

Fig.1. Apparatus for the Measurement of Gas Evolution by Accumulation Method (Up) and Flow Method (Down)



第2図 流量法説明図

Fig.2. Illustrative Diagram of Flow Method

$$S = G(P_1 - P_2) + V \frac{dP_1}{dt} \dots \dots \dots (8)$$

測定される量は $\Delta P = P_1 - P_2$ であるから $P_1 \gg P_2$ の範囲で (8) 式の近似式として、計算の可能な形に直すと

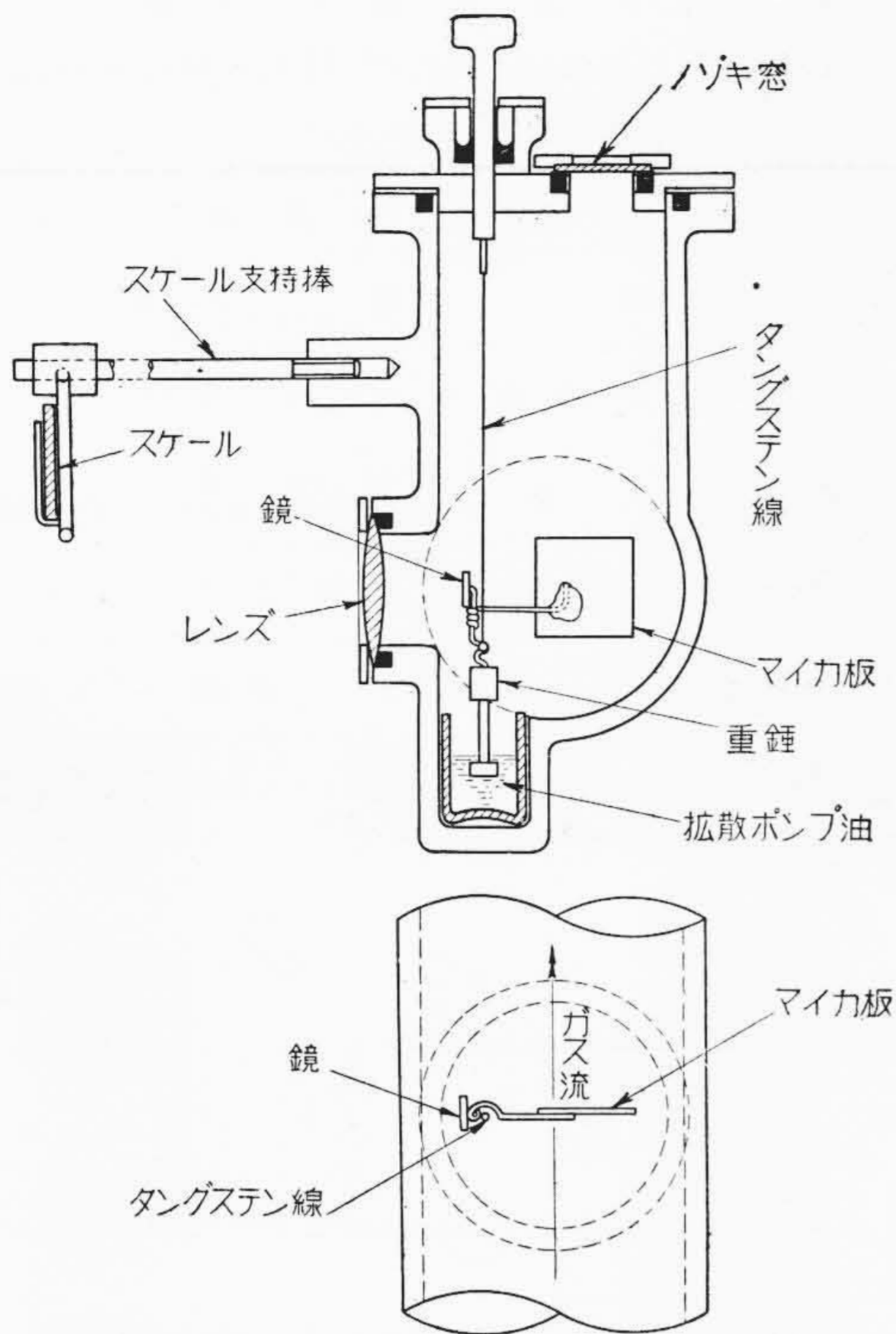
$$S \approx G \left[1 + \frac{V}{G} \frac{d}{dt} (\ln \Delta P) \right] \Delta P \dots \dots \dots (9)$$

(3) フローメータ法

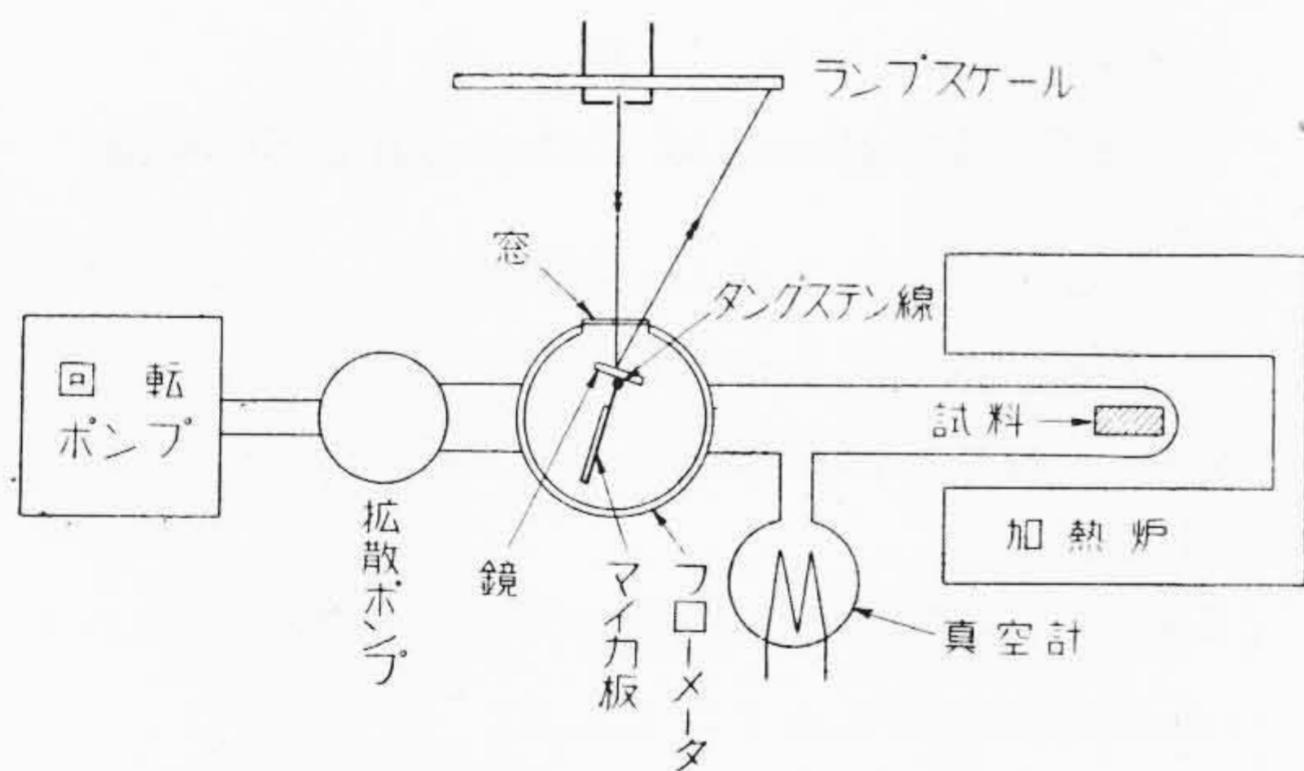
フローメータはガス流中にある翼板に受けた圧力をその回転として測定するものであつて、これについては上田教授の研究など(3)(5)(6)(7)がありまたこれを用いた真空管排気スケジュールに関する研究も報告されている(4)。フローメータにはピボット型とサスペンション型の二つが用いられている。

詳細な点は上記報告にゆづつて、筆者が実験に用いた後者の型について簡単に説明する。構造は第3図に示すごときのものであつて、細いタングステン線で雲母薄板を吊つてある。その下部にオイルダンパとして重錘を拡散ポンプ油の中に浸してある。回転角は雲母板の回転軸に附けた小鏡とランプスケールで読む。ガス流が分子流であるような低圧の場合、回転角が小さいときは流量と回転角はほとんど比例する。

フローメータによる測定はガス放出速度の測定であり放出量を求めるにはこれを積分すればよい。フローメータを用いたガス放出測定装置を第4図に示す。



第3図 サスペンション型フローメータ
Fig. 3. Suspension Type Gas Flowmeter



第4図 フローメータ法によるガス放出測定装置
Fig. 4. Apparatus for the Measurements of Gas Evolution by Gas Flowmeter

〔III〕 各種測定法の検討

筆者はガス放出測定を行う予備実験として上に述べた
ごとき各種測定法について検討を加え、どの測定法が最
も適しているかをしらべてみた。

(1) 各種ガスに対する感度

前章で説明した三つの測定法につき、空気に対する感
度を基準にした各種ガスに対する比感度をしらべた。

(A) 蓄積法

使用される真空計のガスに対する感度だけが問題とな

第1表 ピラニゲージの比感度
Table 1. Relative Sensitivities of Pirani Gauge

ガス	空気	CO	CO ₂	H ₂	天然ガス	
比感度	計算値	1.00	0.90	1.00	1.48	1.24
	測定値	1.00	—	0.97	1.47	1.40

第2表 各種測定法の比感度
Table 2. Relative Sensitivities of Various Measuring Methods

ガス	空気	CO	CO ₂	H ₂	
比感度	蓄積法	1.00	0.90	0.97	1.47
	流量法	1.00	0.88	1.20	0.39
	フローメータ	1.00	0.98	1.23	0.26

る。筆者の使用したものは白金フィラメントのピラニゲ
ージでその構造については後述するが、空気、CO、H₂お
よび天然ガス(メタンを主成分とする混合ガス)について
感度の比を測定した。気体分子運動論より計算したもの
とともにその測定値を第1表に示す。

(B) 流量法

計算の簡単のために全放出量に対する(7)式について
考える。(3), (7)式より

$$Q = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{29}{M}} G_0 \int_0^\infty \Delta P_0 dt \dots\dots\dots (10)$$

- ここに r : 分子量 M に対する真空計比感度
- G_0 : 空気に対するコンダクタンス
- ΔP_0 : 空気に対し校正された真空計の指示圧力
空気の分子量を 29 とする

この式からこの気体に対する比感度は $r\sqrt{M/29}$ となる。

(C) フローメータ

フローメータの翼板に作用するガスの圧力 F は分子流
においては⁽⁷⁾

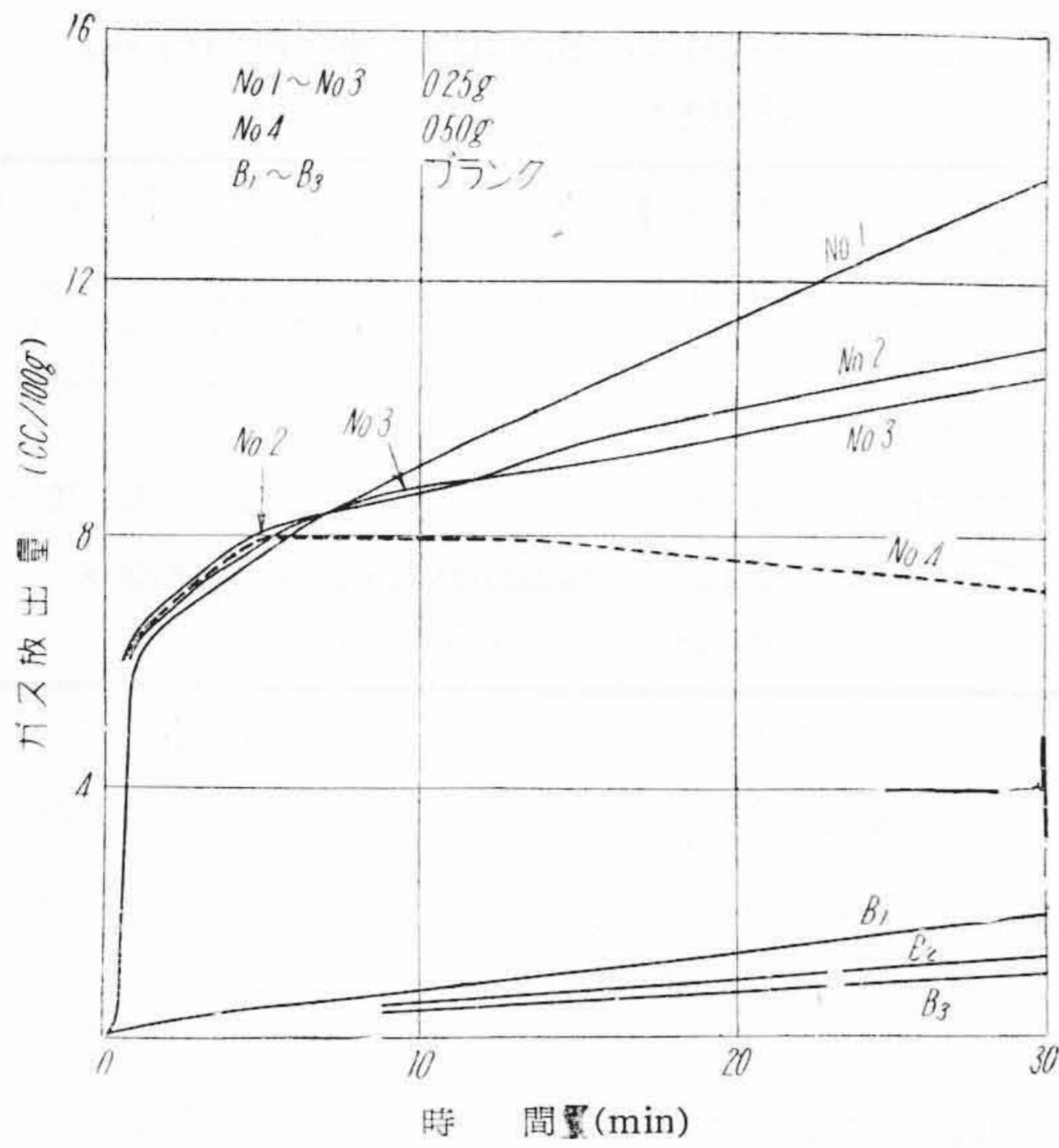
$$F \propto \sqrt{M} \cdot S \dots\dots\dots (11)$$

したがって、翼板回転角が小なる範囲において近似的に
その比感度は $\sqrt{M/29}$ となる。

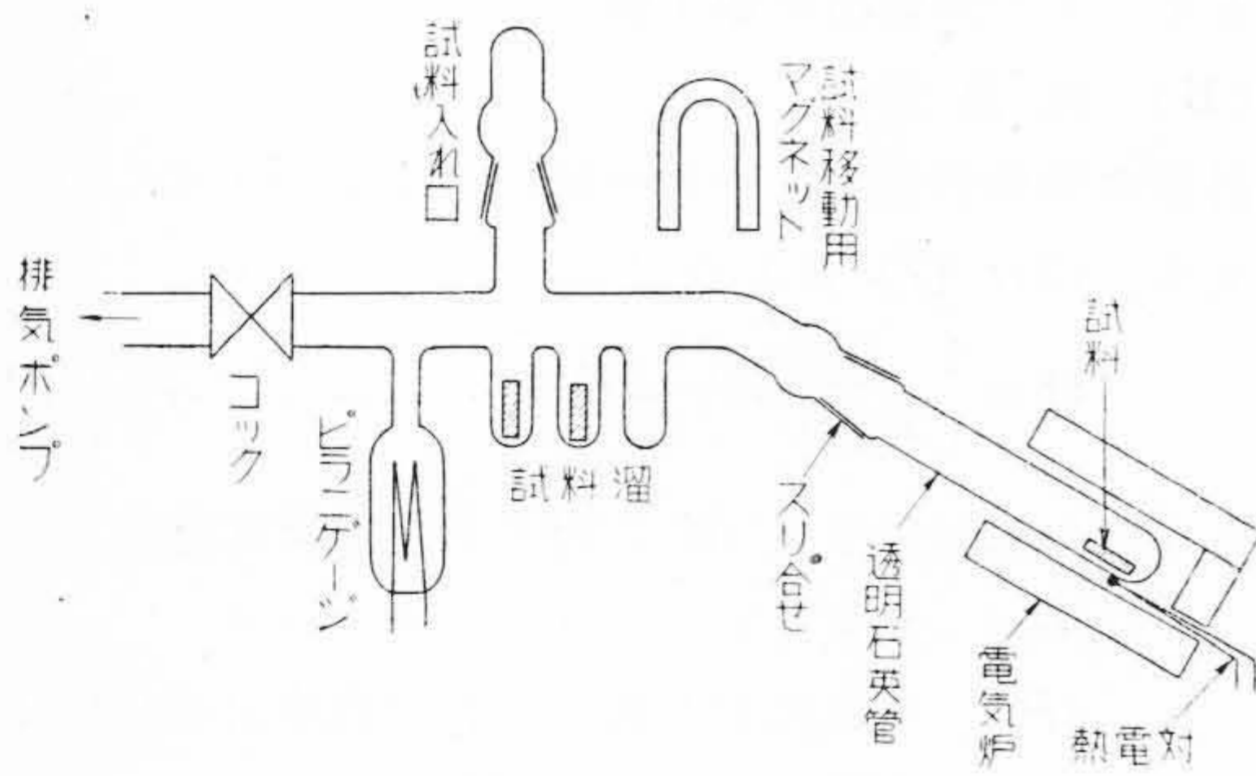
蓄積法、流量法およびフローメータ法のそれぞれの比
感度を第2表に示す。空気に対する感度を 1.00 とし
てCO、CO₂ および H₂ について計算したものである。

(2) 放出ガスと試料の反応

放出されたガス中に高温の試料が長時間置かれる場合
試料からのガス放出速度が周りの圧力に影響されること
と、試料と放出ガスとの反応が問題となる。蓄積法で測
定した純鉄板のガス放出測定の例を第5図(次頁参照)に
示す。この場合用いた測定装置は第6図(次頁参照)に示
すごときのものであつて、試料は純鉄板(厚さ 0.125 mm)



第5図 蓄積法による鉄薄板のガス放出量の測定
Fig.5. Measurement of Gas Evolution of Fe Plate by Accumulating Method



第6図 試料室
Fig.6. Sample Reservoir

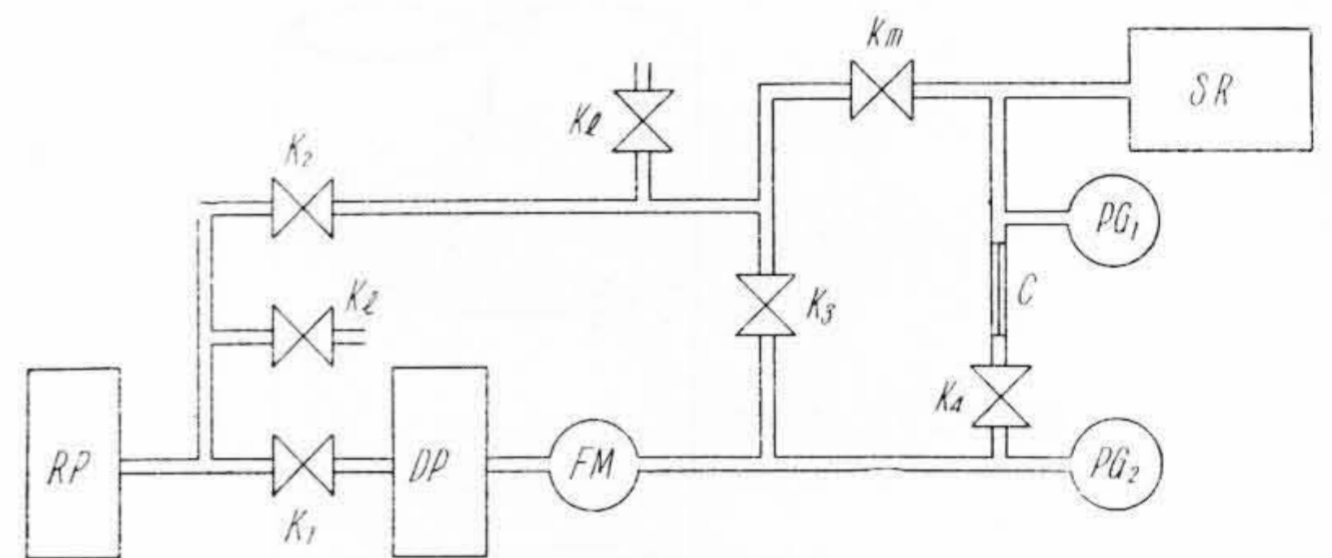
0.25 g を脱脂洗滌して試料室に5箇同時に封入し、No. 1~No. 3 は1箇ずつ、No. 4 は2箇同時 (0.5 g) に外部からマグネットで石英管中に順次投入して測定した。放出量の単位は 100 g 当り標準状態におけるガス容積で示してある。ブランクテストを No. 1~No. 3 の測定のそれぞれの直前に行つたものが第5図中の B_1 , B_2 および B_3 である。ガス放出の初期5分間程度の測定値は試料重量の違う No. 4 も含めよく一致しているが、その後の放出量の増加割合はおのおのかなり違ってくる。No. 1~No. 3 では、他の方法で測定した値よりかなり大きく、No. 4 では逆にガス吸着のごとき現象が見られる。筆者は再度実験を重ねてつぎのことを知つた。

- (a) 周りのガスの圧力による放出速度の変化はあまりない。
- (b) 後期の「見掛のガス放出速度」は装置のガス出

第3表 3測定法の比較

Table 3. Comparison of Three Measuring Methods

	蓄積法	流量法	フローメータ法
同一ガス量に対する感度	高い	高い	低い
比感度の差	比較的小	やゝ大	大
測定の記録	易	やゝ難 (自記化すれば易)	難 (自記化困難)
装置ブランク量	測定に影響大	かなり小	小
放出量の算出	簡単	やゝ複雑	やゝ複雑
放出速度特性の算	計算して出す	計算して出す (記録から推定できる)	測定値が放出速度を表わす



- RP: 回転ポンプ
- DP: 油拡散ポンプ
- FM: フロメータ
- C: 毛細管
- SR: 試料室
- PG1, PG2: 差動ピラニゲージ
- K1~K4: コック
- Km: グリースレスコック
- Kl: リークコック

第7図 排気系統図
Fig.7. Diagram of Exhausting System

しの程度によつて著しく影響され、ブランクテストを考慮に入れてもその違いは大きすぎる。

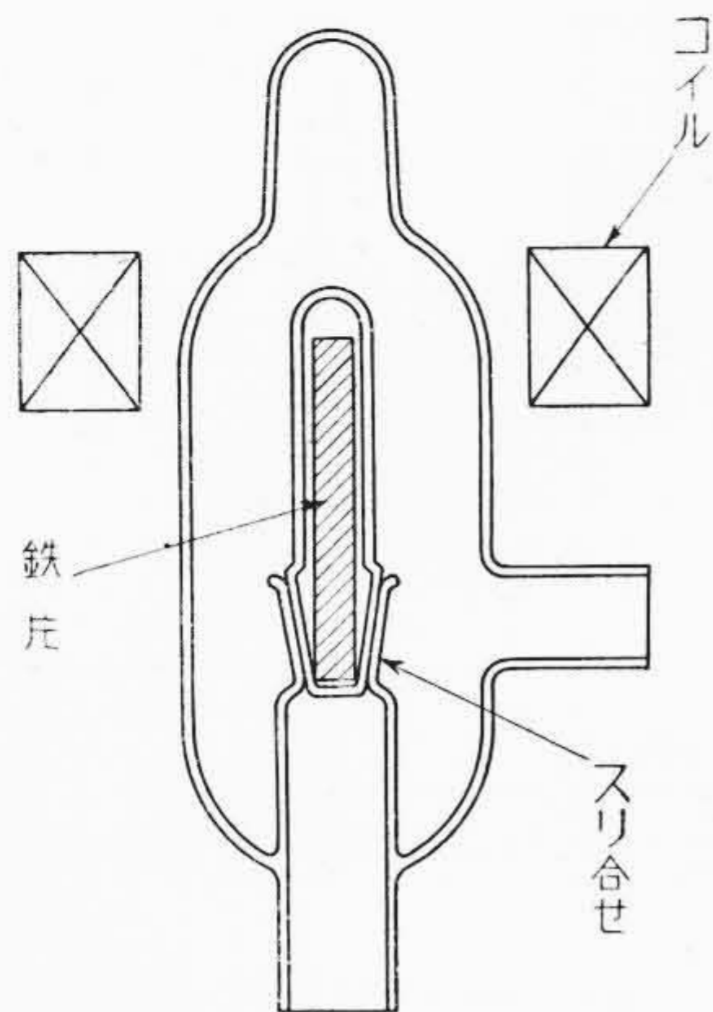
- (c) またそれは蓄積されたガス圧によつても違つて来る。
- (d) 試料を引上げて温度を下げれば蓄積されたガス圧の変化はほとんどなくなる。

したがつてこの現象はガスと高温の試料との間のなんらかの反応あるいはその器壁吸着ガスに対する二次的作用であると考えられる。この現象は鉄、ニッケルなどが著しいようである。

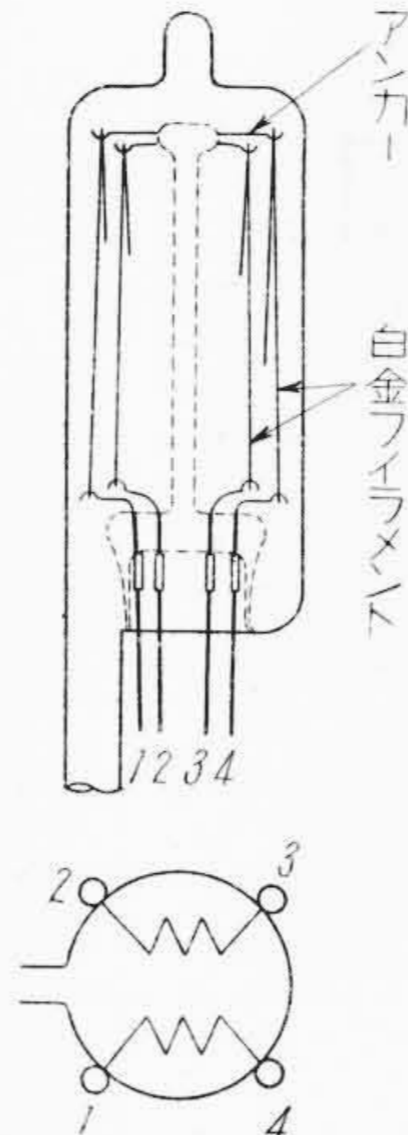
流量法についても同様なことがいえるわけであるが、容器内圧力は短時間でかなり減少するので實際上この影響は少いことが分つた。

[IV] 自記記録測定装置の製作

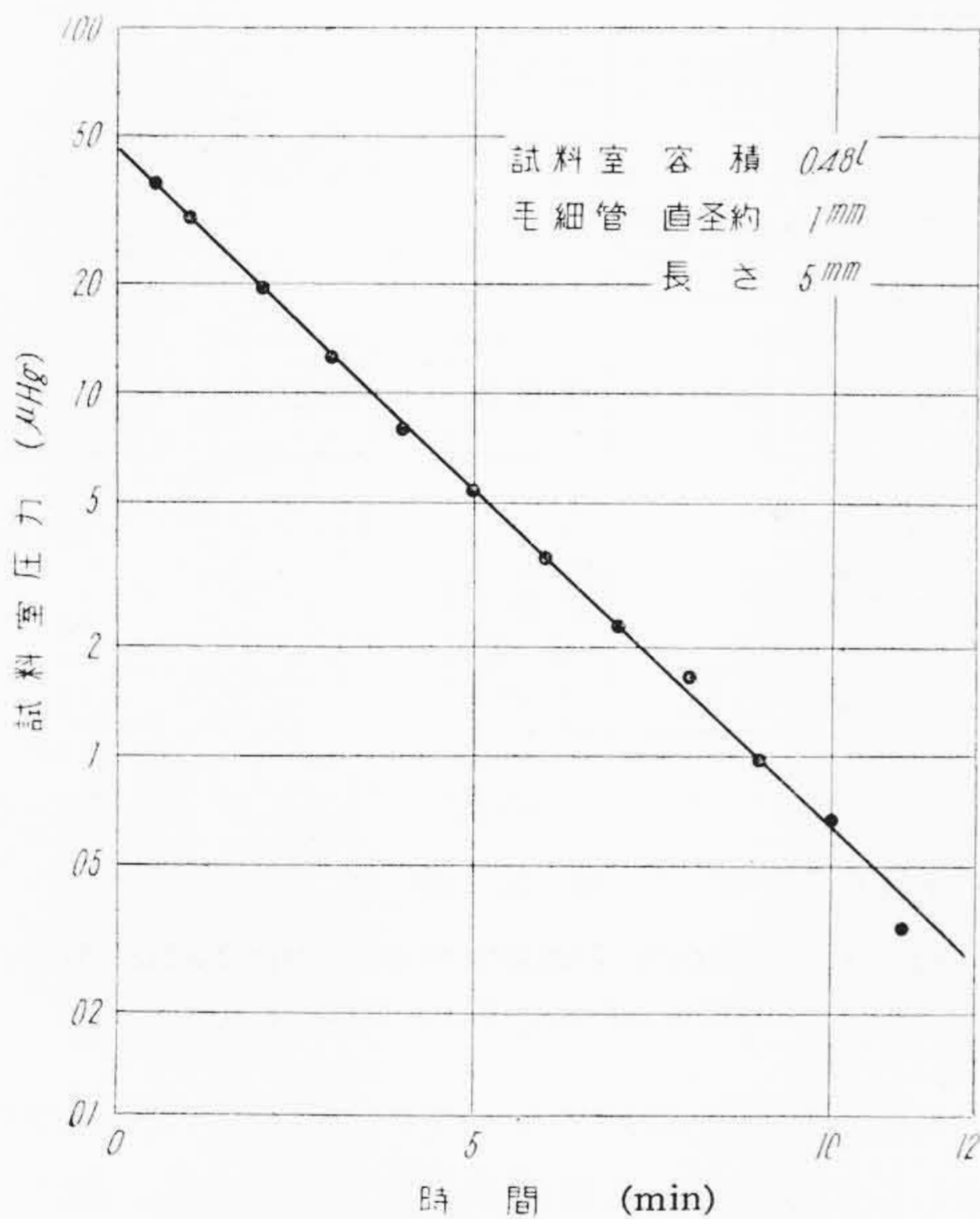
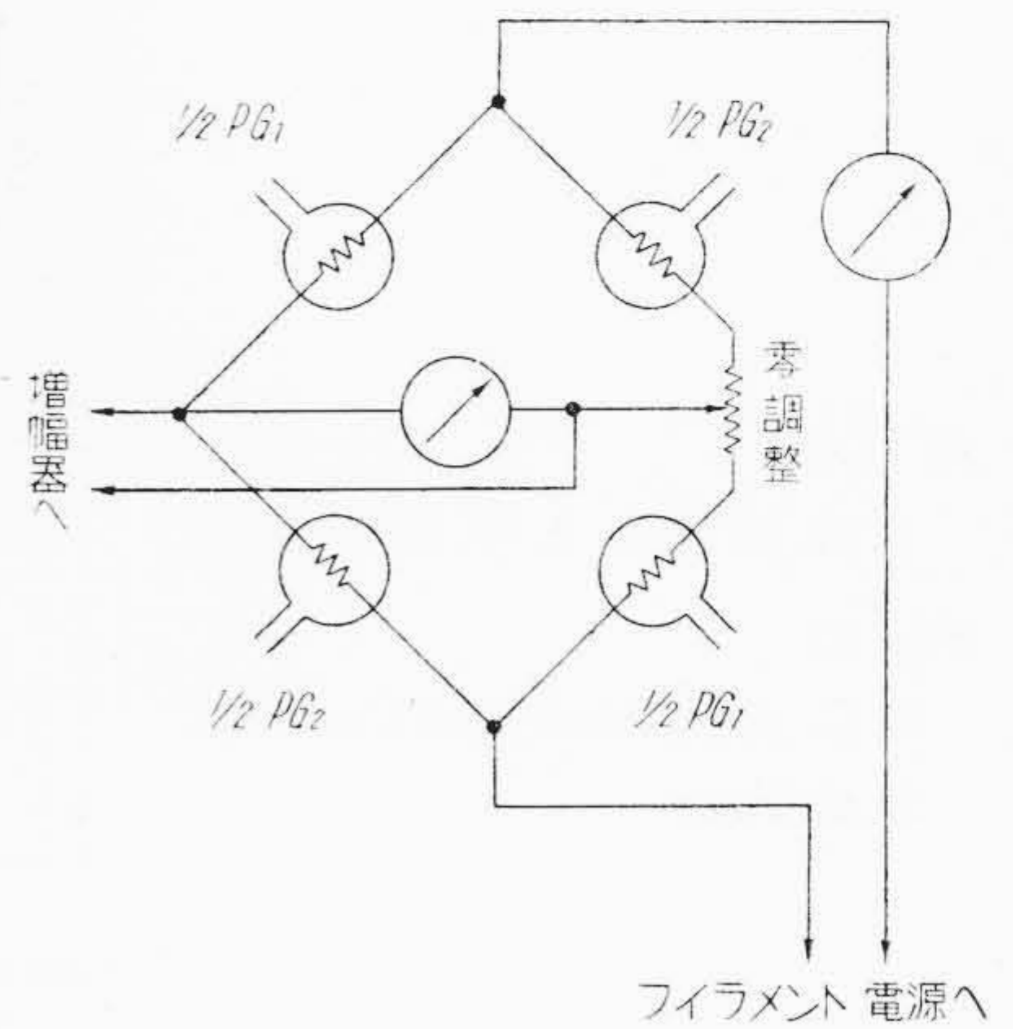
前章までに述べて来たごとく各種の測定法について基礎資料を比較検討し、放出ガスの試験装置製作の方針として流量法を採用し、測定の簡易化および正確を期するため自動化を図つた。各測定法の特長、欠点を第3表に比較して示す。なお本装置は蓄積法およびフローメータ



第8図 グリースレスコック
Fig. 8. Greaseless Cock



第10図 VPH-62 および差動ピラニゲージ
Fig. 10. VPH-62 and Differential Pirani Gauge



第9図 毛细管コンダクタンスの測定
($P-t$ 曲線)
Fig. 9. Measurement of Conductance of Capillary ($P-t$ Curve)

法にも使用できようになっている。

(1) 試料室および排気系統

試料室は第6図と同じものを用いた。加熱部は約 30° の傾斜を持った透明石英管 (16mm I.D.×400mm) ですり合せで試料溜め部に接続される。試料出入れ口はすり合せで開閉できる。排気系は第7図に示すごときのものである。メインコックは測定直前に動かすのでグリースの使用をさげ第8図のようなグリースレスコックを用いて好結果をえた。毛细管は内径 1mmφ、長さ約 50mm である。排気系はすべて硬質ガラスで作った。

毛细管のコンダクタンスはつぎのようにして求められる。(5) 式において $S=0$ と置き、これと (4) 式から G を解けば

$$\ln \frac{\Delta P}{\Delta P_0} = -\frac{G}{V}t \dots\dots\dots (12)$$

ここに ΔP_0 : $t=0$ における差圧 ΔP

$$\Delta P = P_1 \quad (P_1 \gg P_2)$$

$\Delta P-t$ 曲線の測定結果を第9図に示す。これから求めた空気に対するコンダクタンスは $3.5 \times 10^{-3} l/sec$ となる。ただし試料室容積は実測による $481 \pm 3 cc$ を用いた。

(2) 真空計

(A) 測定球

差動ピラニゲージの測定球には日立 VPH-62 用のものを使用した。第10図にブリッジの接続とともにその略図を示す。これは1箇のバルブ内に2組の白金フィラメントが張つてあり、合計4組のフィラメントで図のごときブリッジを構成するようにした。フィラメント電流はおのおの 100 mA である。

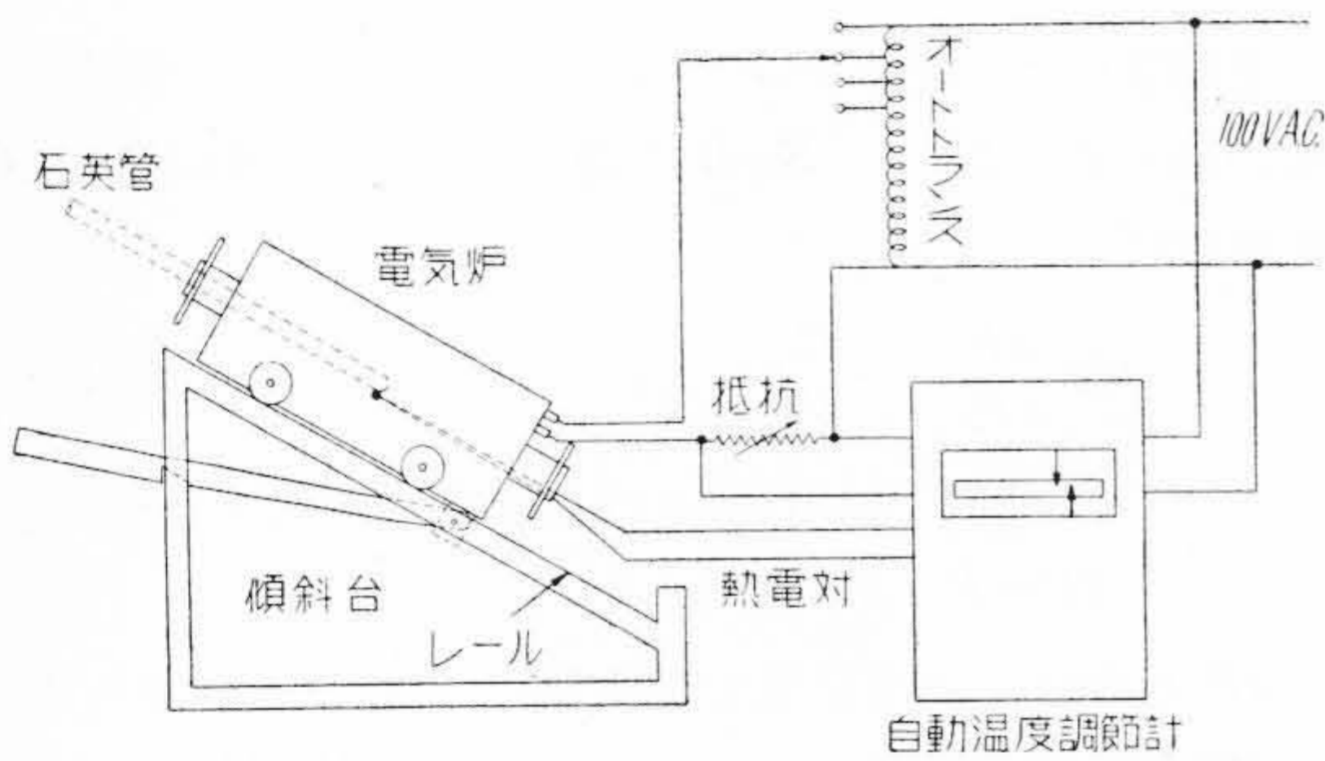
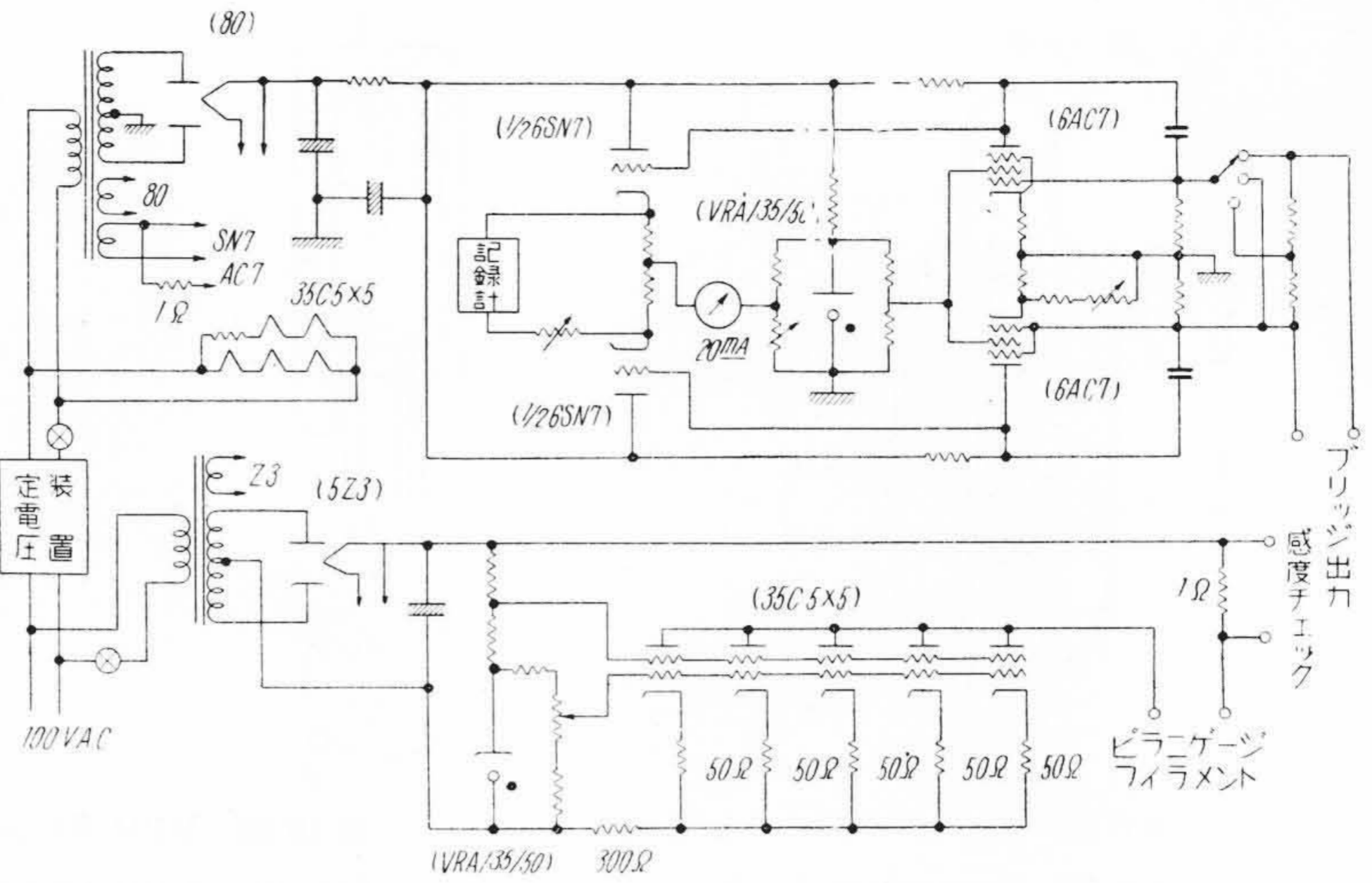
(B) 増幅器

上記のブリッジ不平衡電流を記録計で自記させるため直流増幅器を用いた。電流記録計は横河 KR-1 (2 mA) である。増幅器の増幅度は約 35 db で、6 AC7 平衡増幅1段で出力は 6 SN7 カソードフォロワーを用いている。感度調整基準電圧を自蔵し、感度は定測球と組合せて約 $0.04 mA/\mu Hg$ およびその $\times 1/5$ の2段にかえられる。第11図(次頁参照)につぎに述べるフィラメント電源とともに回路図を示す。

(C) 定電流装置

ピラニゲージの動作原理からあきらかなように圧力が変化するとフィラメント温度の変化によってこれが構成するブリッジの入力抵抗が変化する。自記記録のために

第11図
直流増幅器と定電流電源
Fig. 11.
D.C. Amplifier and Current
Stabilizer



第12図 加熱炉および制御系統図
Fig. 12. Furnace and Schematic Diagram of
Control System

はこのフィラメント電流の安定化が必要となる。第11図に示すとき簡単な定電流電源を試作して好結果をえた。測定中の最大圧力変化に対しての変動は1%以内におさえることができる。

(3) 加熱炉

電気炉は傾斜台上を上下するような構造である。日立DT自動温度調節計を用い測定中 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ に保たれる。最高使用温度は $1,000^{\circ}\text{C}$ である。第12図に略図を示す。

(4) 測定の操作

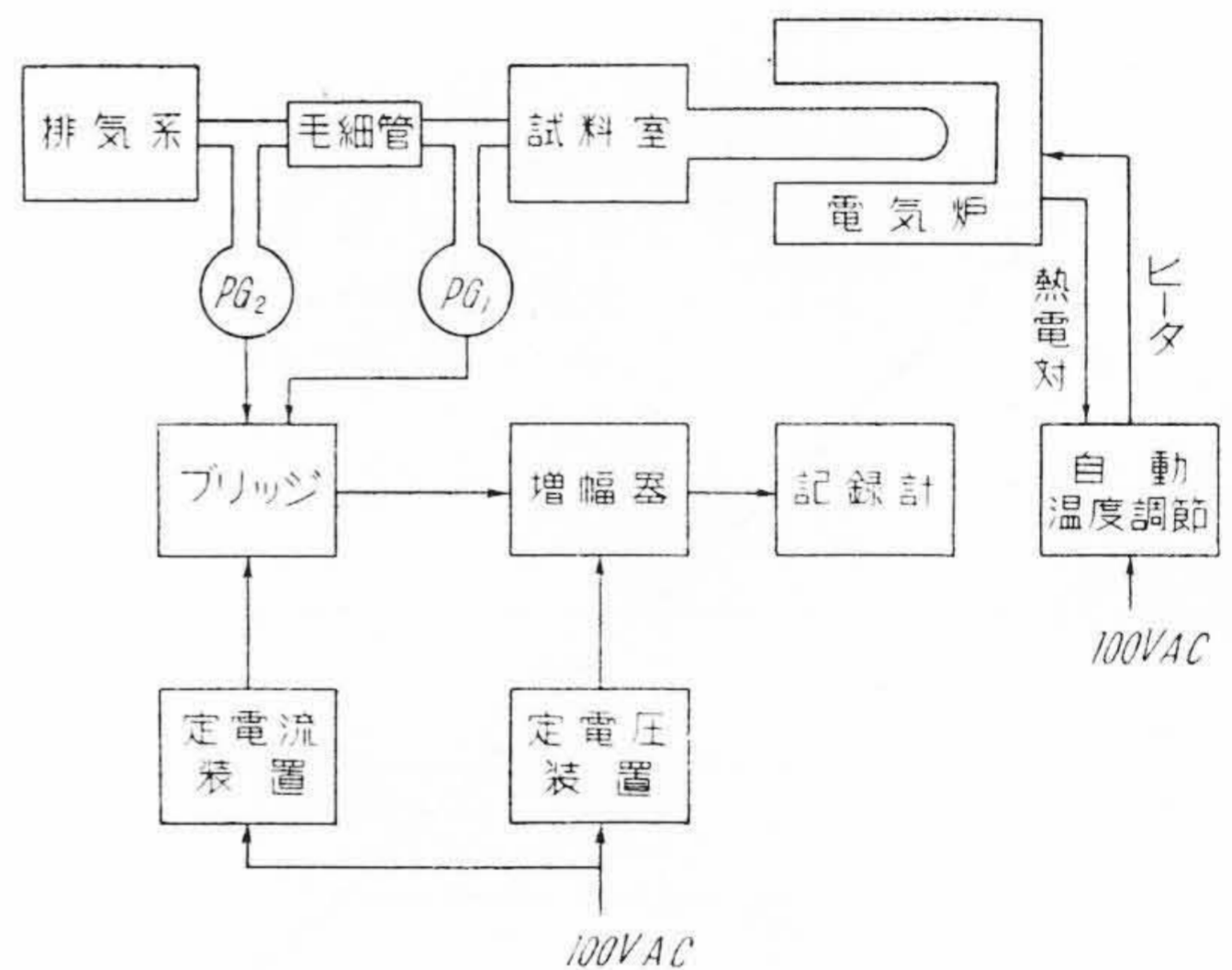
以上述べた測定系の各要素を組合せてガス放出測定装置ができています。総合ブロックダイアグラムを第13図に示した。

(A) 試料の調製

試料は放出ガス量の多少により適当量を用いるが、金属では $0.1\sim 2\text{g}$ が普通である。試験の目的により、脱脂洗滌、水素処理、真空処理などの前処理を行う。処理後の試料は汚れないようピンセットなどで取扱わねばならぬ。

(B) 予備排気

磁性材料のときは数箇(普通3箇程度)の試料を試料溜



第13図 ガス放出測定器系統図
Fig. 13. Block Diagram of Apparatus for
Measuring Gas Evolution

めに入れ、装置を排気する。ガスの焰などで十分加熱ガス出しして後30分~1時間高真空に排気する。測定の前に必要に応じて試料測定と同一手順でブランクテストを行う。

なお非磁性材料のときはマグネットが用いられないので1箇ずつ試料を石英管に入れて測定する。

(C) 測定

真空計指示を零に調整し記録計を動かしメインコック (K_m) を閉じる。毛細管コック (K_4) は開けておく。ついで試料を加熱すれば記録計に毛細管両端の差圧が記録される。

(D) 放出量の計算

測定記録から (7) または (8) 式にしたがつてそれぞれ放出量または放出速度が計算される。これらの式の係数はすべて空気に対する値を用いてあり、放出量は空気換算量として求められる。

[V] 真空管材料からの放出ガス

前章に述べたごとき装置によつて現在各種の真空管用材料の測定が行われており、その品質の監視あるいは真空管製作上の事故原因の追及などに役立つ。以下そのいくつかの測定例について述べて見る。

(1) 各種金属材料のガス放出量

同じような金属材料であつてもその製造工程によつてガス放出量は区々である。排気工程の自動化が行われ高速度で真空管が量産される現在においては、電極材料のガス放出特性は製品の特性、寿命などに大きな影響を持っている。各種金属板についてガス放出量を測定した例を第4表に示す。試料の厚さはすべて 0.12~0.13 mm で、脱脂洗滌したものと、水素処理 (800°C, 10 分) 後 24 時間放置したものの2種について 850°C, 30 分の測

第4表 各種金属板*のガス放出量
Table 4. Volume of Gas Evolved from Various Metal Plates*

試料記号	材 質	ガス放出量† (cc/100g)		備 考
		洗 滌	水素処理‡	
A	ニ ツ ケ ル	5.96	2.68	国内品
B	ニ ツ ケ ル	4.06	2.42	国内品
C	純 鉄	8.46	0.15	国内品
D	ニツケルメツキ鉄	9.91	0.96	国内品
E	ニツケルメツキ鉄	16.3	6.6	輸入品
F	黒化ニツケル	3.8	0.83	国内品
G	特殊黒化鉄	44.5	3.3	国内品
H	特殊黒化鉄	—	29.7	国内品
I	特殊黒化鉄	—	13.2	国内品
J	特殊黒化鉄	—	14.3	国内品
K	特殊黒化鉄	330	33.3	輸入品

(註) *: 厚さ 0.12~0.13 mm †: 850°C 30 分の値
‡: 800°C 10 分処理

定を行つたものである。

(2) 水素処理温度とガス放出量の関係

厚さ 0.125 mm のニッケル板およびニッケルメッキ鉄板について水素処理の影響をしらべた。各試料につき洗滌, 600°C, 800°C および 1,000°C, 各 10 分の処理をそれぞれ行つたものの測定の記録を第14図に示す。また第5表にこれから計算したガス放分量を示す。こゝではその理論的考察にはふれないが、ニッケルと鉄のガス拡散係数の違いがはつきり表れている。

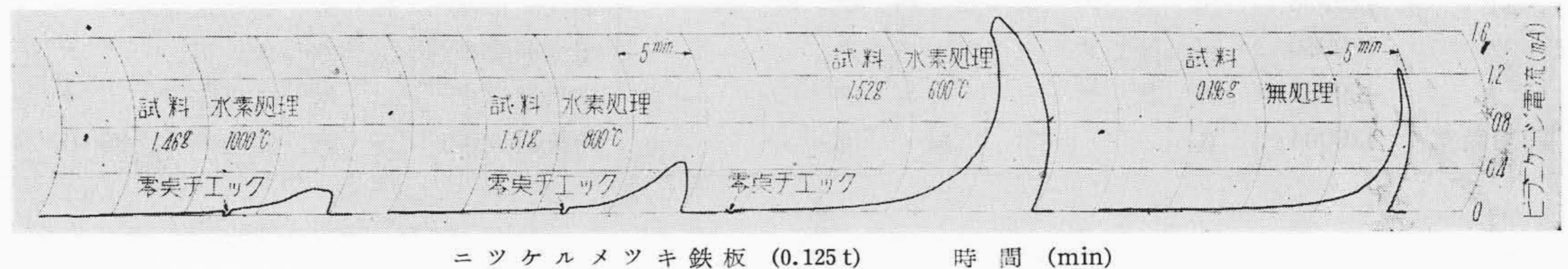
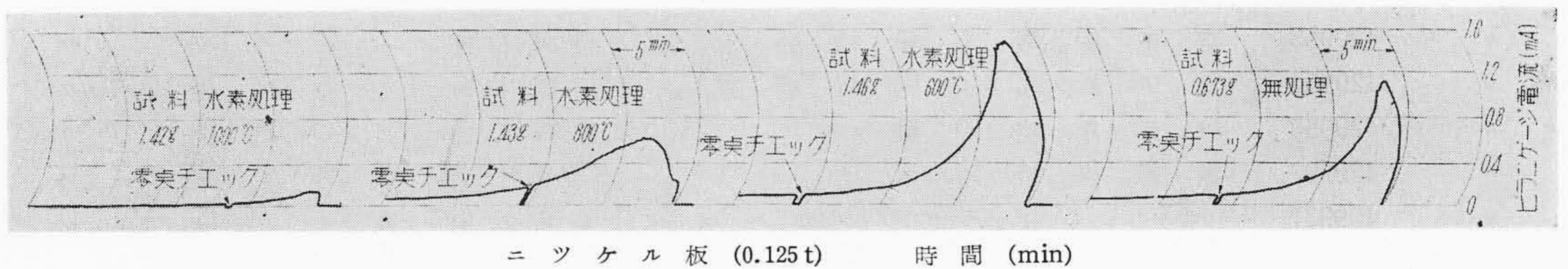
[VI] 結 言

ガス放出の測定法および測定装置について説明し、これによる測定の数例について述べた。測定法としては流量法を採用し、測定の自動化を図つて能率的な測定を行うことができるようになった。流量法がかならずしも最適のものであるとはいえないが、われわれの目的には大体適つていると思う。こゝに述べられた装置によりすでに多くのガス放出に関する資料がえられつゝあり、真空管工業における種々の問題の解決に役立つ。

第5表 水素処理温度とガス放出量
Table 5. Gas Evolution at Various Temperatures of Heat Treatment in Hydrogen Gas Flow

処 理 温 度		(洗 滌)	600°C	800°C	1,000°C
ニツケル	放出量* (cc/100g)	6.14	4.54	2.94	0.46
	比	1.00	0.74	0.48	0.075
ニツケル メツキ鉄	放出量 (cc/100g)	10.2	4.18	0.92	0.64
	比	1.00	0.41	0.090	0.063

* 850°C 20 分の値



第14図 ガス放出特性に対する水素処理温度の影響
Fig. 14. Effect of Temperatures of Heat Treatment in Hydrogen Gas Flow on Gas Evolution Characteristics

本装置の製作に至るまでの予備的研究に際し金属学会真空用金属研究委員会において資料の交換、討議がなされた。同委員会の松山委員長始め、委員各位ならびに、ガス放出に対する注意を喚起し御指導、御鞭撻を戴いた日立製作所茂原工場幹部各位に、厚く感謝の意を表する次第である。なお流量法が上記委員会によつて JIS によるガス放出試験法案として採り上げられたことを附記する。

終りに実験に当つて多くの労をわずらわせた日立製作所茂原工場研究課吉野齊氏にあわせて謝意を表する。

参考文献

- (1) 金属学会, 真空用金属研究委員会報告(昭25~29)
- (2) 有住, 前川: Jour. Phys. Soc. Japan 8 87 (1953)
- (3) 山本: 日立評論 35 1343 (昭 28-9)
- (4) 山本: 日立評論 35 1759 (昭 28-12)
- (5) 上田: 応用物理 17 136 (昭 23-5)
- (6) 上田, 加藤: 応用物理 17 370 (昭 23-11)
- (7) 上田, 杉浦: Jour. Phys. Soc. Japan 8 99 (1953)



特許と新案



最近登録された日立製作所の特許および実用新案

(その4)

(第58頁から続く)

区 別	登録番号	名 称	工 場 別	氏 名	登録年月日
実用新案	429942	X線放射距離測定装置	亀戸工場	和田正脩	30. 6. 24
"	429945	電圧調整装置	亀戸工場	大西真史	"
"	429947	蛍光灯器具取付装置	亀戸工場	西岡博	"
"	429967	方向接触子付切換開閉器	亀戸工場	山崎栄次郎 山鈴木幸治	"
"	429968	ローラ型接触子	亀戸工場	山崎栄次郎 山田中敬二	"
"	429969	ローラ型接触子	亀戸工場	山崎栄次郎 山田中敬二	"
"	429970	ローラ型接触子	亀戸工場	山崎栄次郎 山田中敬二	"
"	429977	ローラ型接触子	亀戸工場	山崎栄次郎 山鈴木幸治	"
"	429983	電動機用冷却扇	亀戸工場	益田貞三	"
"	429999	口出線接続装置	亀戸工場	鬼頭国忠	"
"	429943	管体の接合装置	戸塚工場	古谷勝美 古高橋政次郎	"
"	429953	空中線素子保持装置	戸塚工場	古谷勝美	"
"	429954	空中線素子保持装置	戸塚工場	古谷勝美	"
"	429958	移動用空中線	戸塚工場	古谷勝美	"
"	429997	電線接続用スリーブ	日立電線工場	大竹政純	"
"	429937	ソケット用マガジンホッパー	桑名工場	渡辺弘寛 伊藤定	"
"	429998	円筒内面塗料吹附器	若松工場	勝野定	"
"	429980	平型サームスタ	中央研究所	二木久夫	"
"	429981	線状サームスタ	中央研究所	二木久夫	"
実用新案	430004	真空封緘部	中央研究所	近藤彌太郎	30. 6. 24