

酸化物陰極のスパーク現象について

On the Sparking of the Oxide Coated Cathode

嶋原 文七* 福島 宏**

内 容 梗 概

近年酸化物陰極が苛酷な条件下で使用されるに及びスパーク現象は重大な問題となつてきた。この現象を解明するために、受信機用整流管に発生するスパークについて電気的特性およびガス放出特性を調査測定した。放出ガスを質量分析計によつて分析した結果、一回のスパークで $10^{-5} \sim 10^{-6}$ cc の一酸化炭素が放出され、放出量は酸化物の活性度と密接な関連があることが分つた。種々の条件下で発生したスパークの測定からスパークは、酸化物の一部がジュール熱によつて局部的に熱せられ酸化物と残存炭素とが反応して一酸化炭素を生じついに放電するにいたる現象であると思われる。

〔I〕 緒 言

数年来酸化物陰極が苛酷な条件下で使用されるにつれて、スパーク現象は重大問題となつてきた。スパークにはマグネトロンのようにパルス的に大電流を取るときに発生するものと⁽¹⁾⁽²⁾、通常の整流回路の整流管に発生するものがある。整流回路では、陽極電圧とヒータ電圧を同時にスイッチ・インしたとき、出力電流が一定になる付近で発生するものが多い。本報告ではかゝるスパーク現象の原因を究明するために、主として整流管のスパークについてなされた二三の実験結果を報告する。整流管には一つの陰極を二つの陽極が共有している型のものと一つの陰極に一つの陽極のものがある。前者の型の方がスパークしやすいので、この種の真空管 6X4 について調査測定した。

なおこの報告の前半では D.C. エミッション時のスパークについて記述し、つぎにパルスのスパークを論ずる。

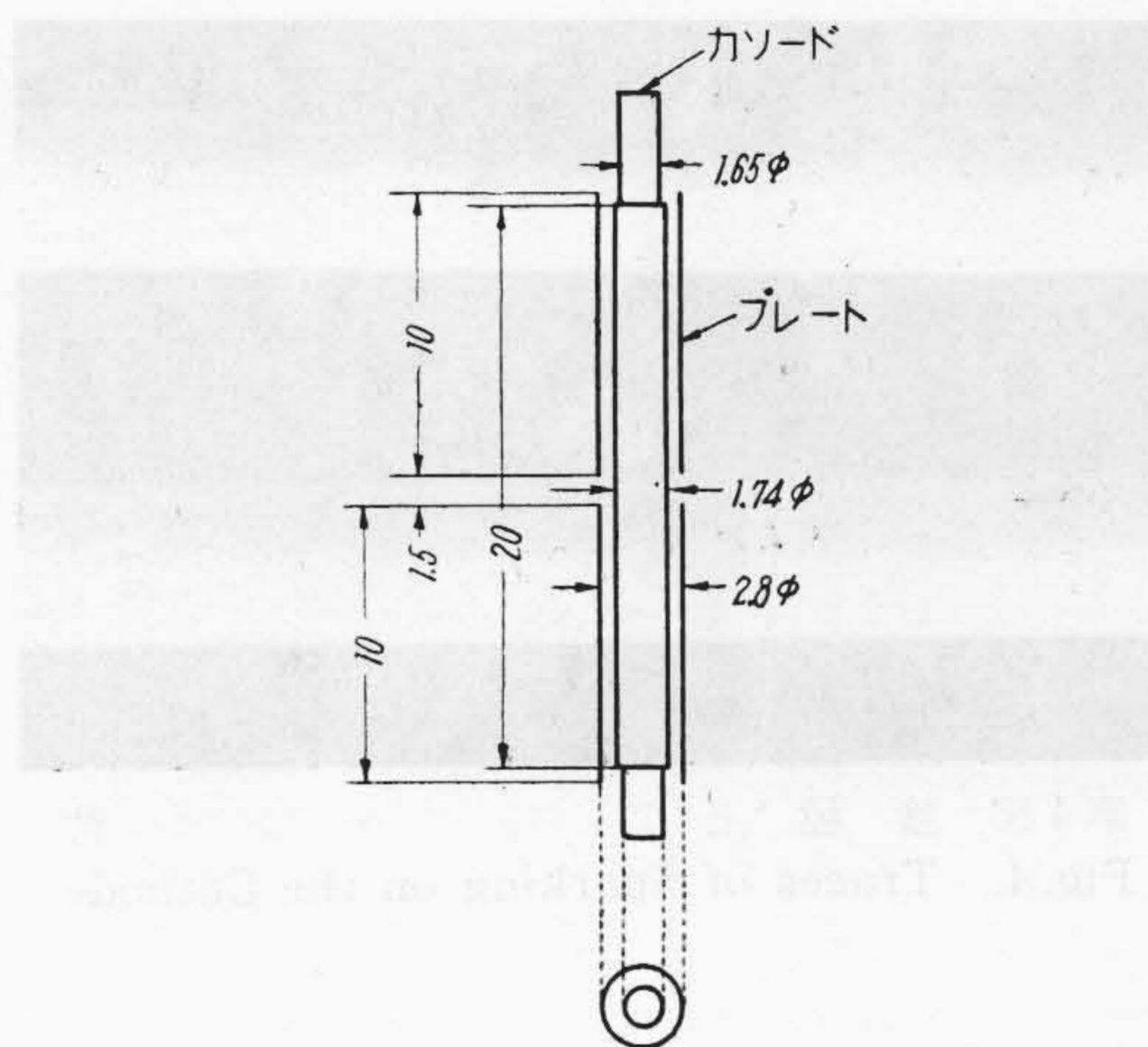
〔II〕 D.C. エミッション時のスパーク現象

(1) スパーク現象

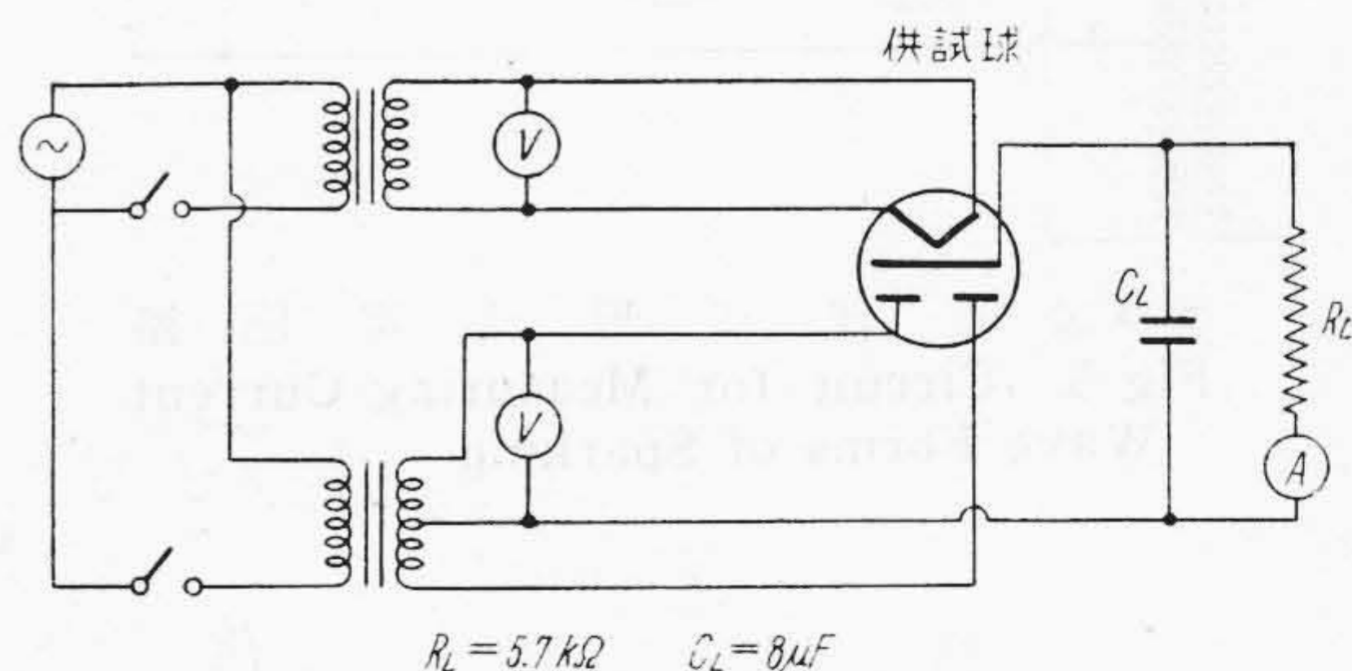
供試球 6X4 の電極は第 1 図のごとき構造をもっている。カソードはニッケル製スリーブに三元炭酸塩を吹付け分解させたもので塗布量は $1.5 \sim 2.2 \text{ mg/cm}^2$ である。これを第 2 図のごとき整流回路に入れ、プレート電圧とヒータ電圧を同時にスイッチ・インするとプレート電圧は直ちに印加されるが、カソードの温度が上るのに時間がかゝるので、出力電流はスイッチ・インから 15 秒程後から流れ始める。出力電流が一定になり始める頃が、最もスパークが発生しやすい。スパークの発生率の時間分布を第 3 図(次頁参照)に示した。スパークした球のカソードの表面を調べると、スパークの跡と思われるもの

* 日立製作所中央研究所

** 日立製作所茂原工場



第 1 図 供試管の電極構造
Fig. 1. Electrode Structure of the Test Tube

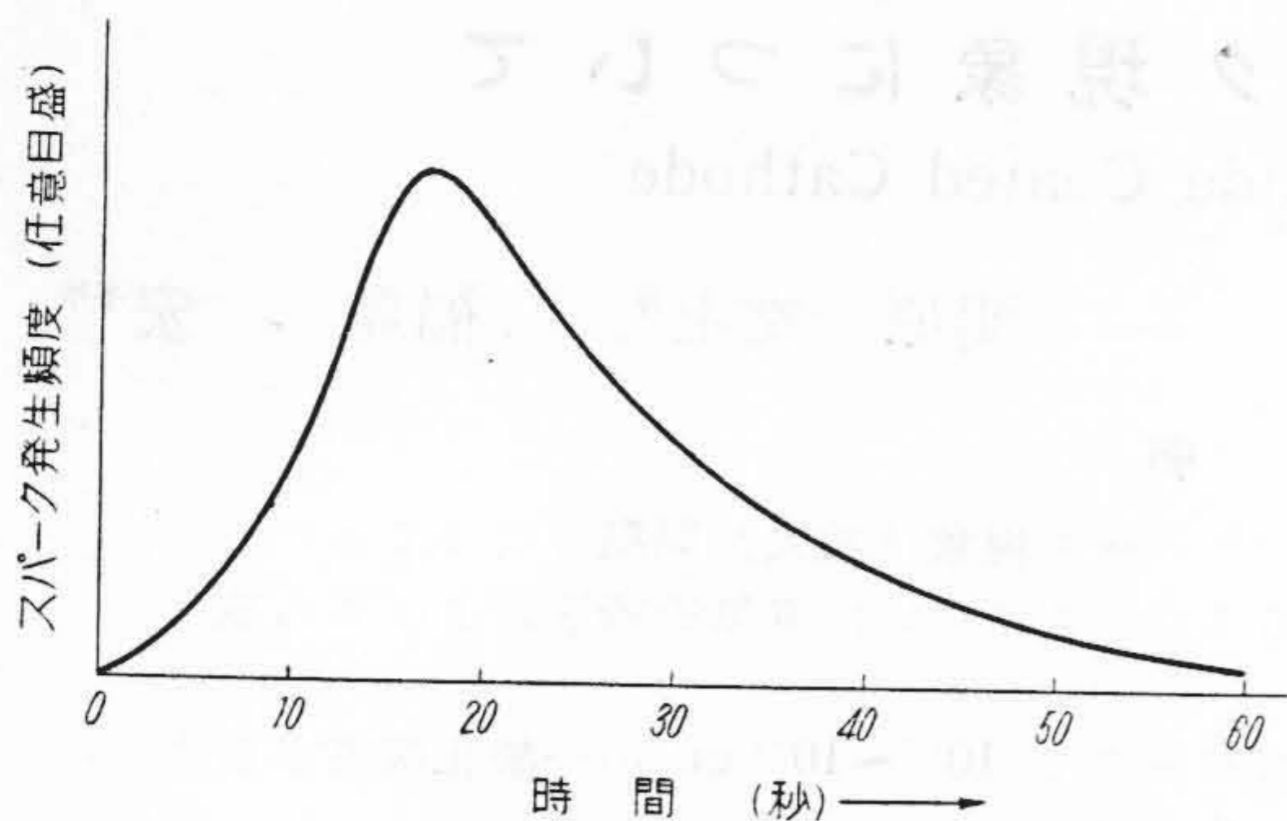


第 2 図 スパーク試験回路
Fig. 2. Circuit for Test of Sparking

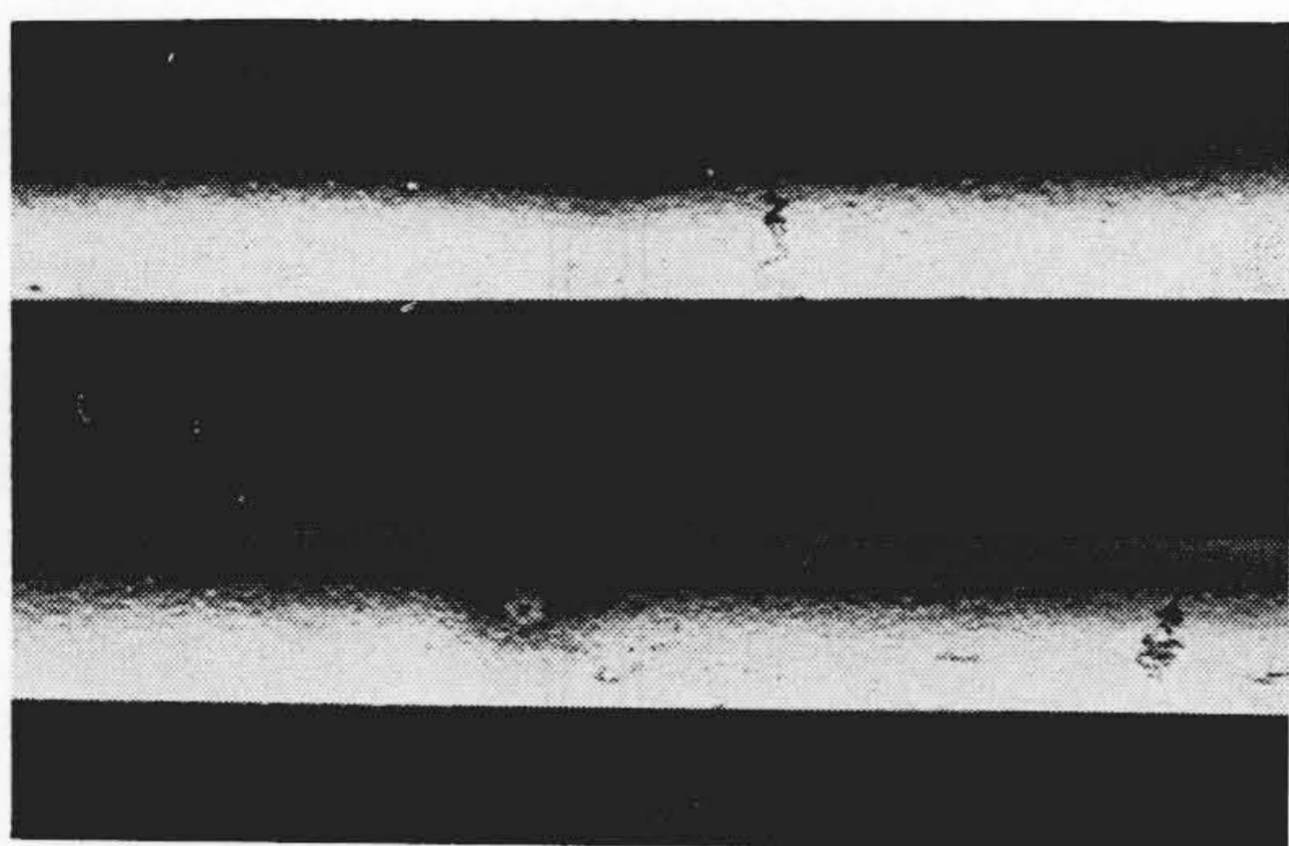
が残っているときがある。(第 4 図(次頁参照)参照)

(2) スパーク時の電流波形

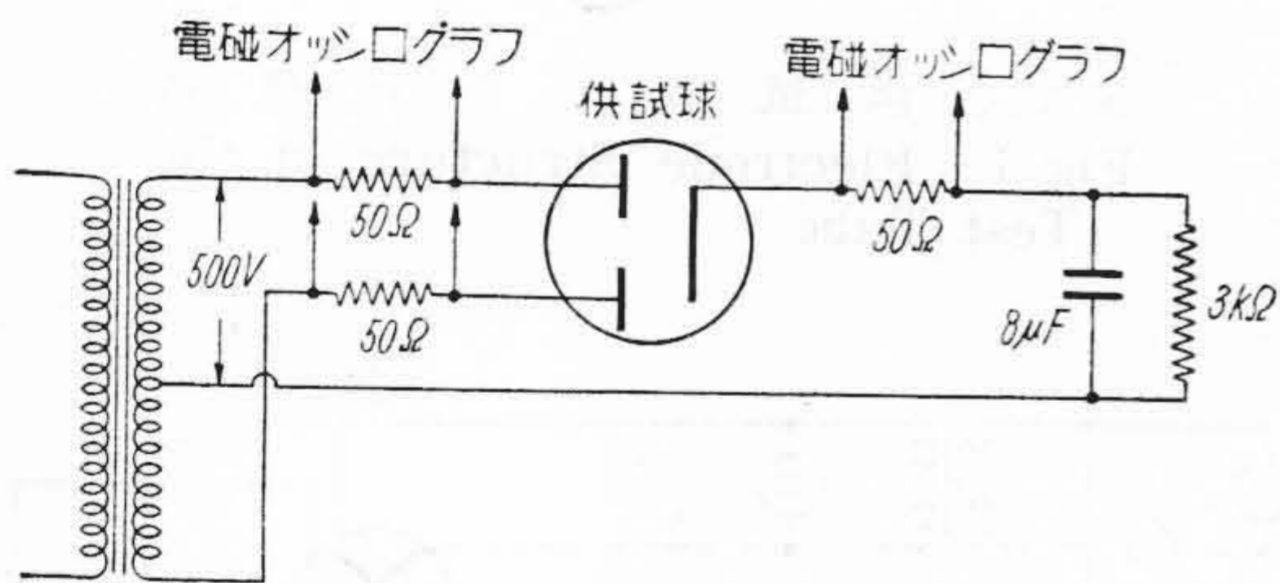
負荷抵抗を減らし、プレート電圧を増して出力電流を大きく取り、スパークが発生しやすい状態で、スパークの電流波形を電磁オシログラフによつて測定した。第 5 図(次頁参照)に測定回路を示す。



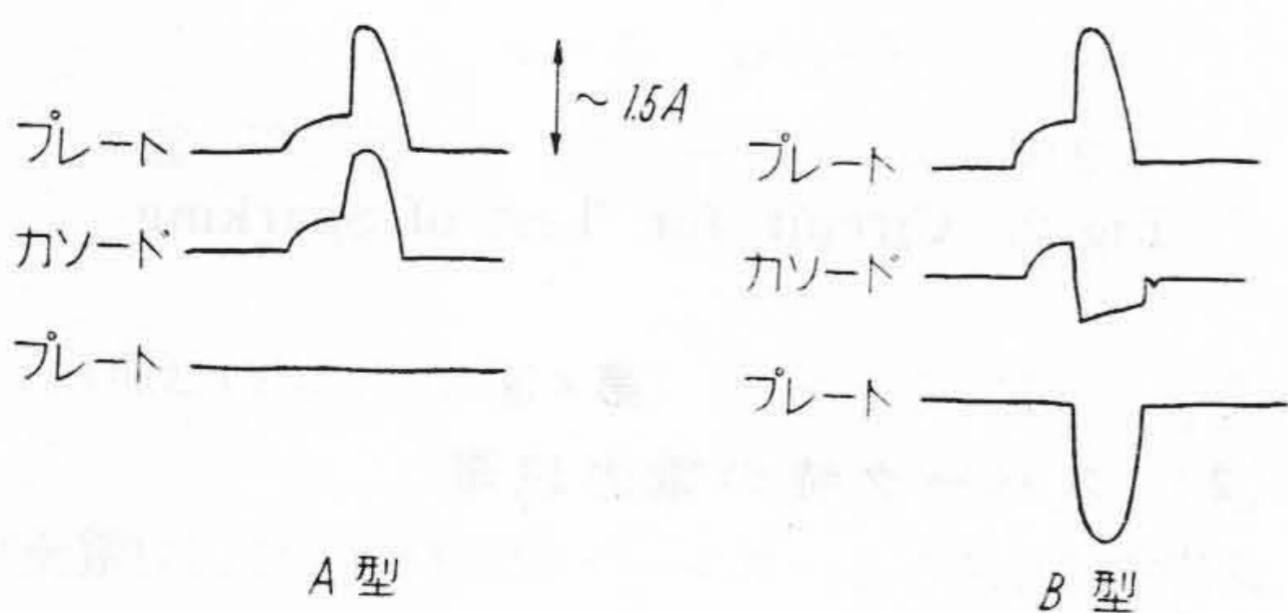
第3図 スパーク発生頻度の時間分布
Fig.3. Time Distribution of the Relative Frequency of Sparking



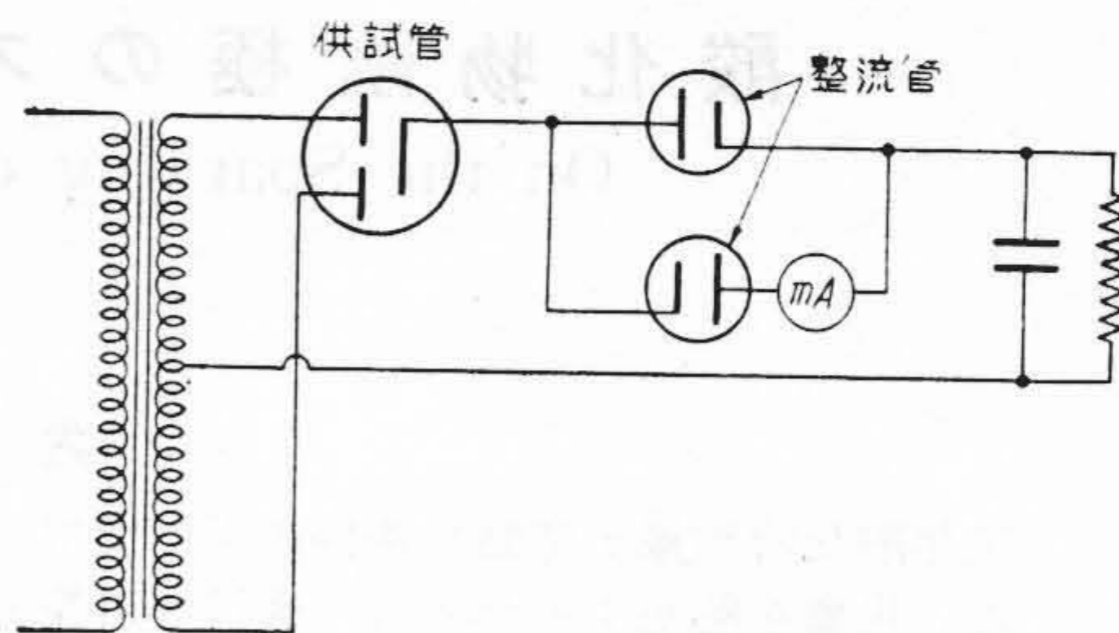
第4図 陰極上のスパークの跡
Fig.4. Traces of Sparking on the Cathode



第5図 電流波形測定回路
Fig.5. Circuit for Measuring Current Wave Forms of Sparking



第6図 スパークの電流波形
Fig.6. Current Wave Forms of Sparking



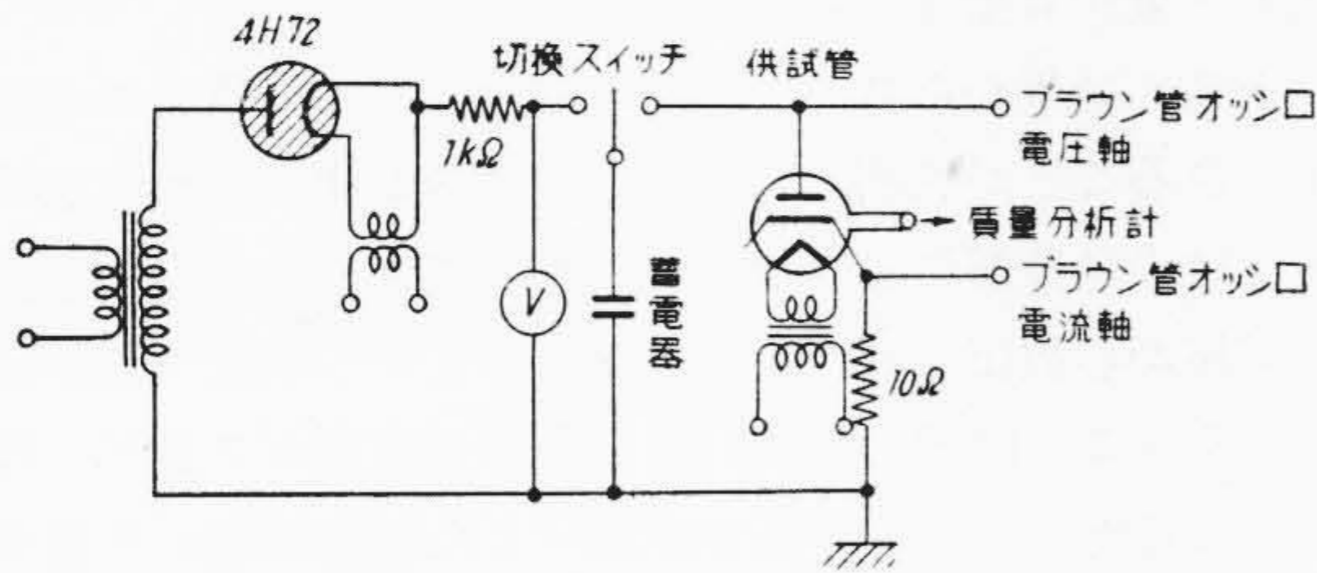
第7図 逆電流検出回路
Fig.7. Detecting Circuit for Reverse Current

波形は第6図のごとく、A、B二種類の波形がえられた。

ピーク電流の大きさ、スパーク開始の位相などに量的な変動はあるが、定性的にはこの二種類に分けられる。A型およびB型はそれぞれ単独に発生することもあるし、また数回続いて起ることもある。A型とB型の間には時間的関連性、前後関係は認められなかつた。A型とB型の著しい差はB型では陰極回路に逆電流が流れることである。正規の試験回路でプレート電圧とヒータ電圧を同時にスイッチ・インするときに発生するスパーク中のA型とB型の割合を調べるために、カソード回路に逆電流を検出する回路をつけて試験を行った。その結果は逆電流のないものは2%しかなかつた。普通の整流回路でのスパークは、ほとんどがB型であると結論してよいと思う。A型、B型ともに電流が最大になる付近で発生するものが大部分で、電流が流れていないときにはスパークは発生しなかつた。これはパルススパークでパルス幅が広い場合にはスパークがパルスの後半で発生することに対応していると考えられる。すなわちスパーク発生には、ある程度の誘導期が必要であることを示し熱の蓄積と関連する Joule 熱説の一つの傍証となりうる。

〔III〕 パルス電流時のスパーク現象

上述の D.C. エミッション時のスパークはヒータと陽極電圧を同時にスイッチンしたときに発生するものであるが陰極温度が定常状態に達した後においてもさらに過度な電子放射が瞬間的に取出される場合には、上述と同様なスパーク現象の発生が見られる。これはマグネトロンのごとく瞬間的に大電流を取出すような陰極ではしばしば問題となるものである。このようなパルス電流時のスパークは前述の D.C. エミッション時のスパークと幾分異なる発生過程をもっているが、酸化物陰極の熱的破壊現象の本質的な過程に関しては共通な原因をもつものと考えられ、さらにまた繰返し測定においても比較的よい再現性を示すので、以下の実験ではパルスエミッション時のスパークによりその電流電圧特性、ガス放出特性

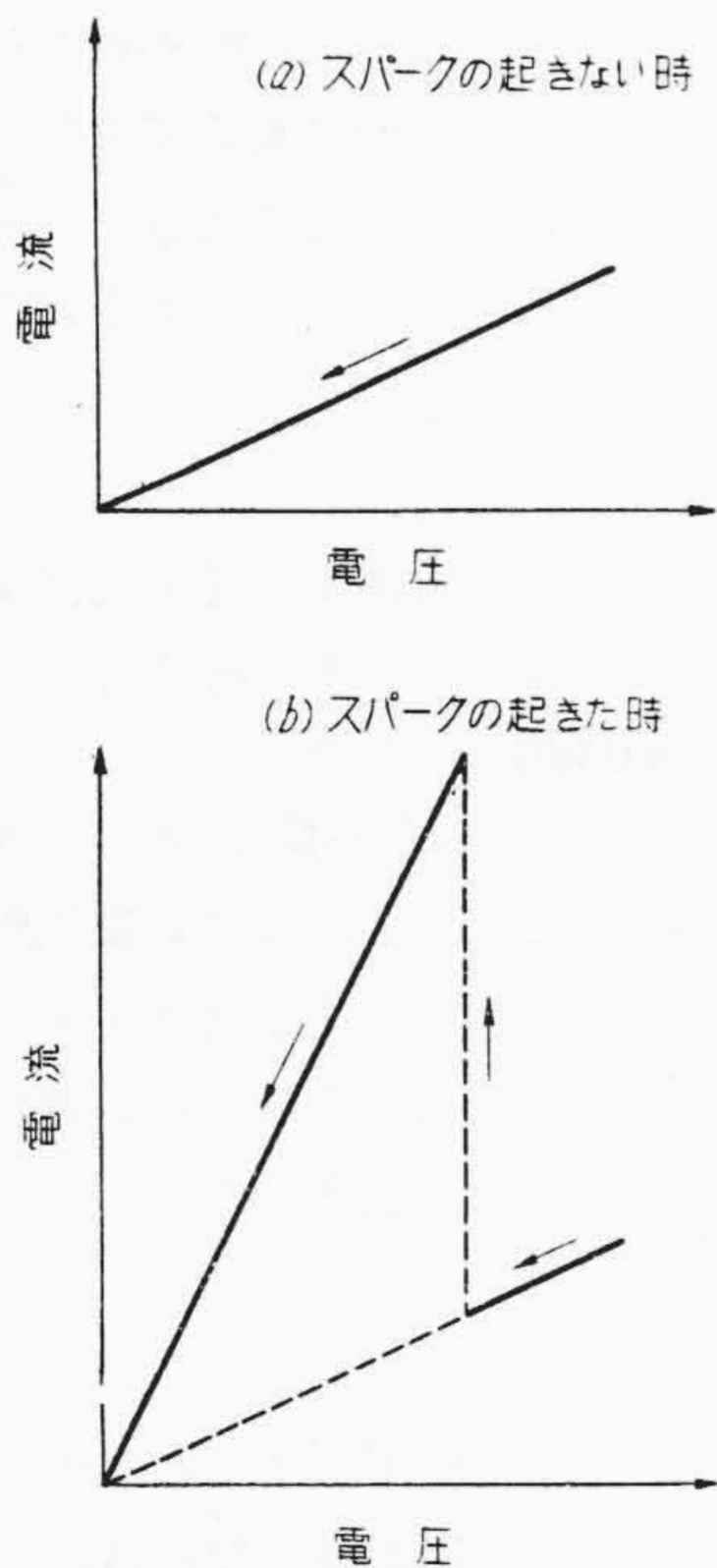


第8図 スパーク発生回路
Fig.8. Circuit of Generation of Sparking

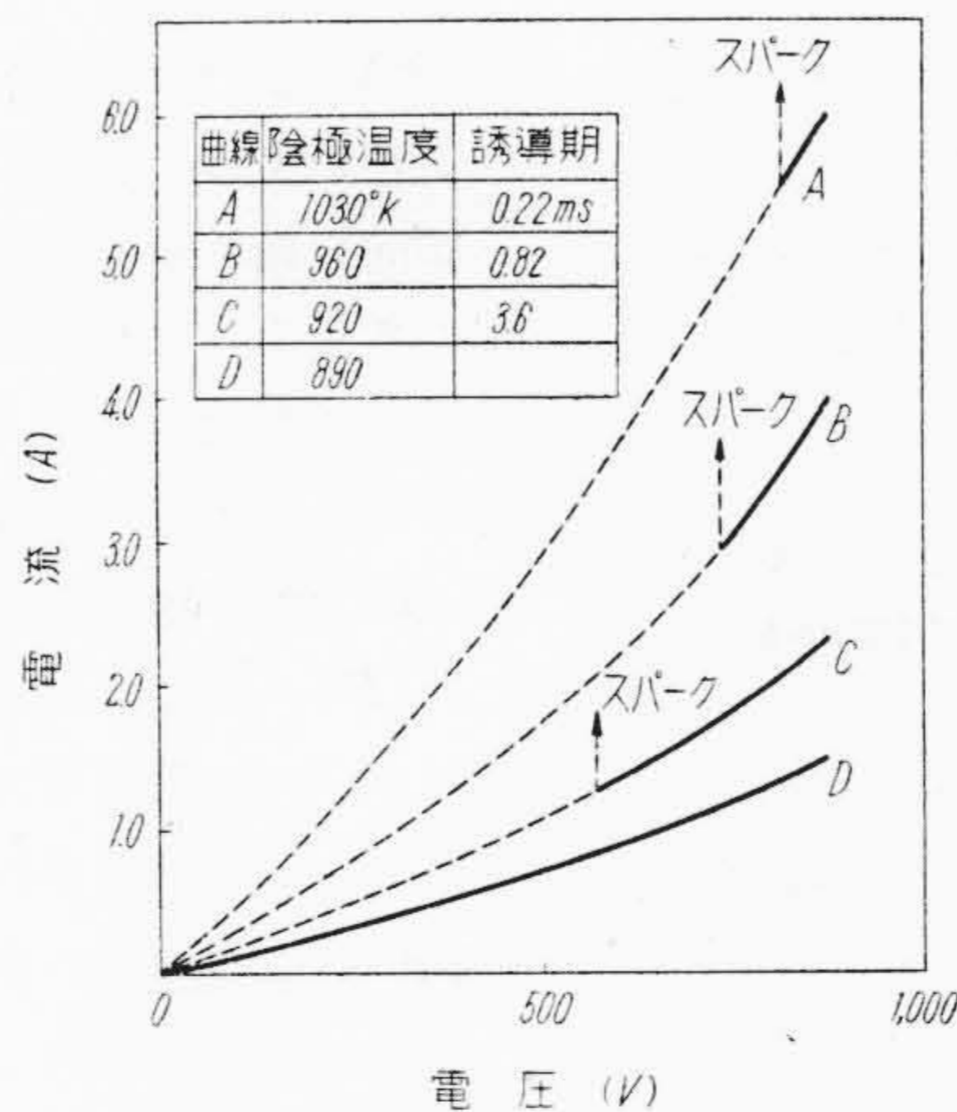
を調べてスパーク発生機構の考察を試みたい。

(1) スパーク時の電圧電流特性

瞬間電流を流してスパークを起させる回路は第8図のごとき蓄電器の放電を用いたもので、蓄電器容量は8~24 μ F、電圧は500~1,000Vの範囲で通常の整流管(6X4, 80など)に対しては十分スパークを起させることができる。蓄電器を放電させた場合供試管の電圧電流特性をブラウン管オシロに画かせるとスパークの起きないときは第9図(a)のごとき図形を示すのに対し、スパークが発生すると、第9図(b)のように初めのうちは(a)と同様の曲線にしたがつて電圧電流ともに下ってくるが、ある点に至り電流が飛躍的に増加するのが認められる。この結果からスパーク現象はある誘導期間を経た後に急激なアーク放電に移行するものと考えられる。こ



第9図 スパーク時の電圧電流特性
Fig.9. Voltage Current Characteristics at the Instant of Sparking

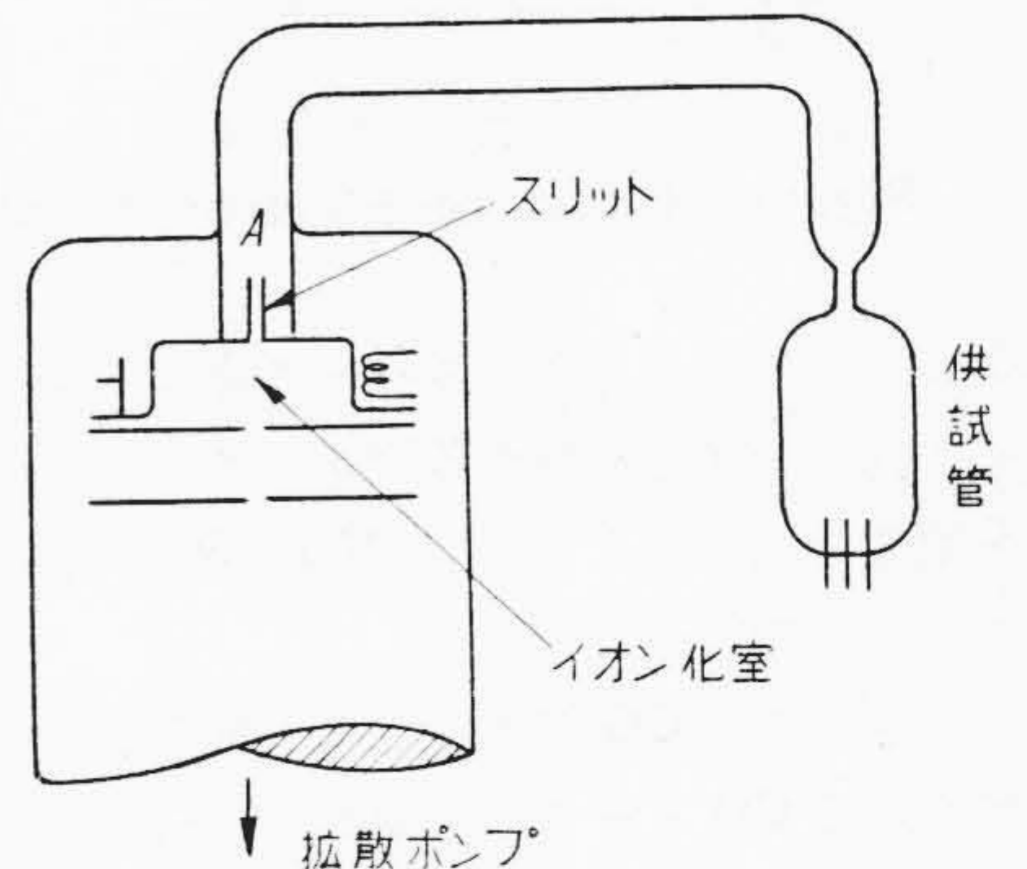


第10図 陰極温度によるスパーク誘導期の変化
Fig.10. Change of the Generating Period for Sparking Corresponding to Change of Cathode Temperature

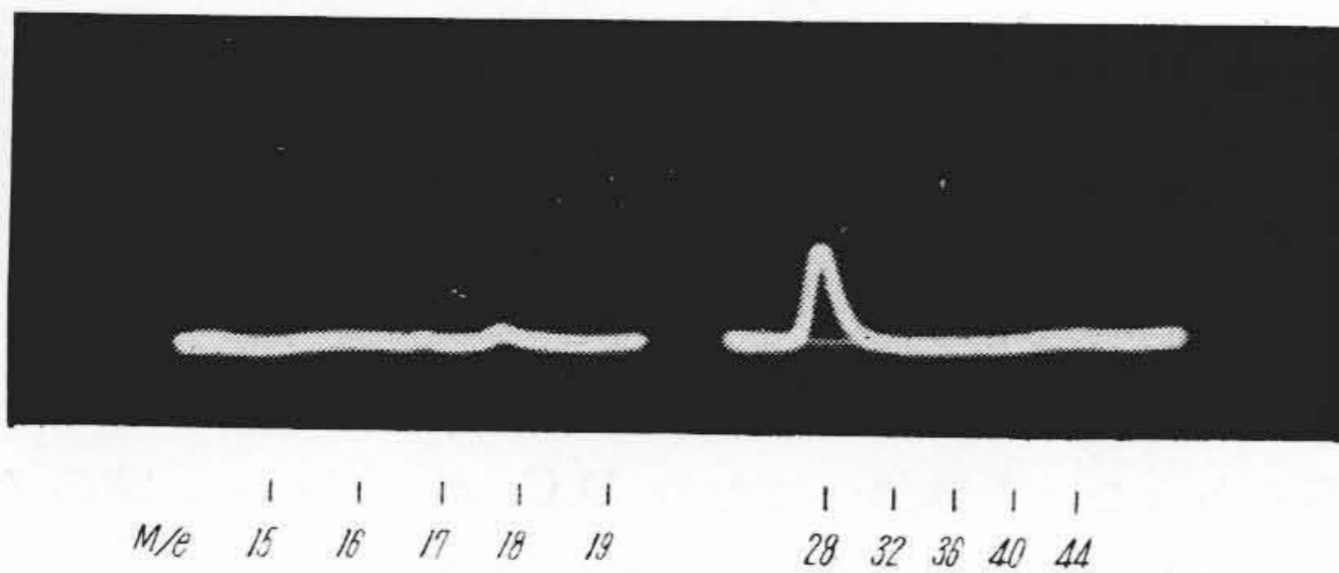
の誘導期間について陰極温度を種々変えて測定した結果を第10図に示した。この結果から陰極温度が減少し、したがってまた放射電流も減少してくると、それにつれて誘導期も次第に長くなっていくことがわかる。これはスパークを発生させるまでにはある一定の熱的な蓄積が必要であることを物語っており D.C. エミッション時のスパークが電流最大付近で生じている事実と一致するものである。

(2) スパーク時のガス放出
(ガス分析および各種条件の影響)

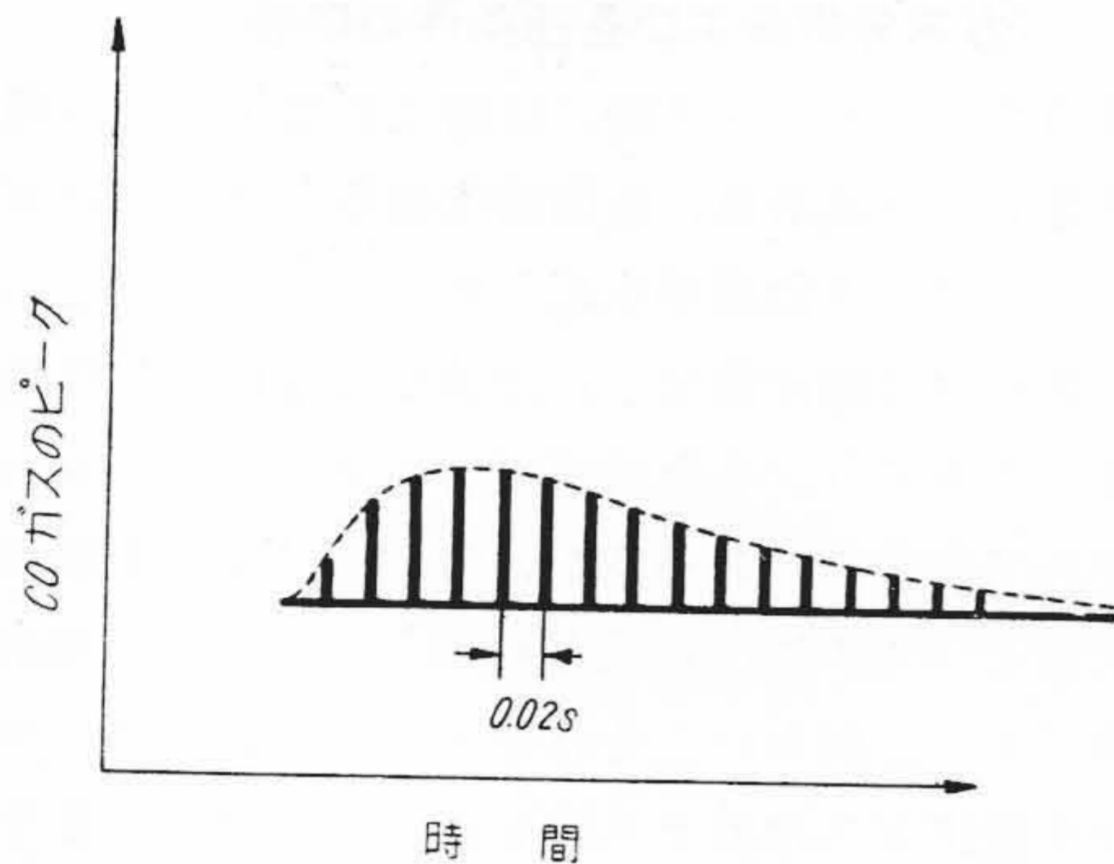
既述のごとくスパーク時には酸化物陰極の分解蒸発により発生した金属蒸気、金属酸化物蒸気あるいはガスなどによつてアーク放電が生起している。しかしこの蒸発金属(あるいは酸化物など)は速かに電極などに蒸着してしまふであろう。また放出ガスも直ちにゲッター膜に吸収されてしまふであろうが、筆者らはかゝる放出ガスの分析およびガス放出状況を観測してスパーク発生の様相を調べようと試みた。それゆゑ供試管にはゲッターを使用せず放出ガスはガラス管を通して直視型質量分析計のイオン化室に導入し瞬間的にブラウン管上に現われるマス・スペクトル写真をとつてガス分析およびガス放出量の測定を行つた。われわれの使用した直視型質量分析計の詳細は神原、川口両氏の報告(3)にゆづりガス導入部のみを第11図に示した。供試管はすべて整流管6X4を使用し通常の排気分解操作を行い、第8図の回路でスパークを起させそのときに質量分析計のブラウン管上に現われるスペクトル像の一例を第12図(次頁参照)に示した。 M/e (M : ガスの分子量, e : 単位電荷) が15以下の部分にはほとんどピークが認められずこのスペクトルを解析した結果放出ガスはほとんど大部分が一酸化炭素(CO)であることが判明した。同図で M/e が17と18のところにあるピークは残留 H_2O に



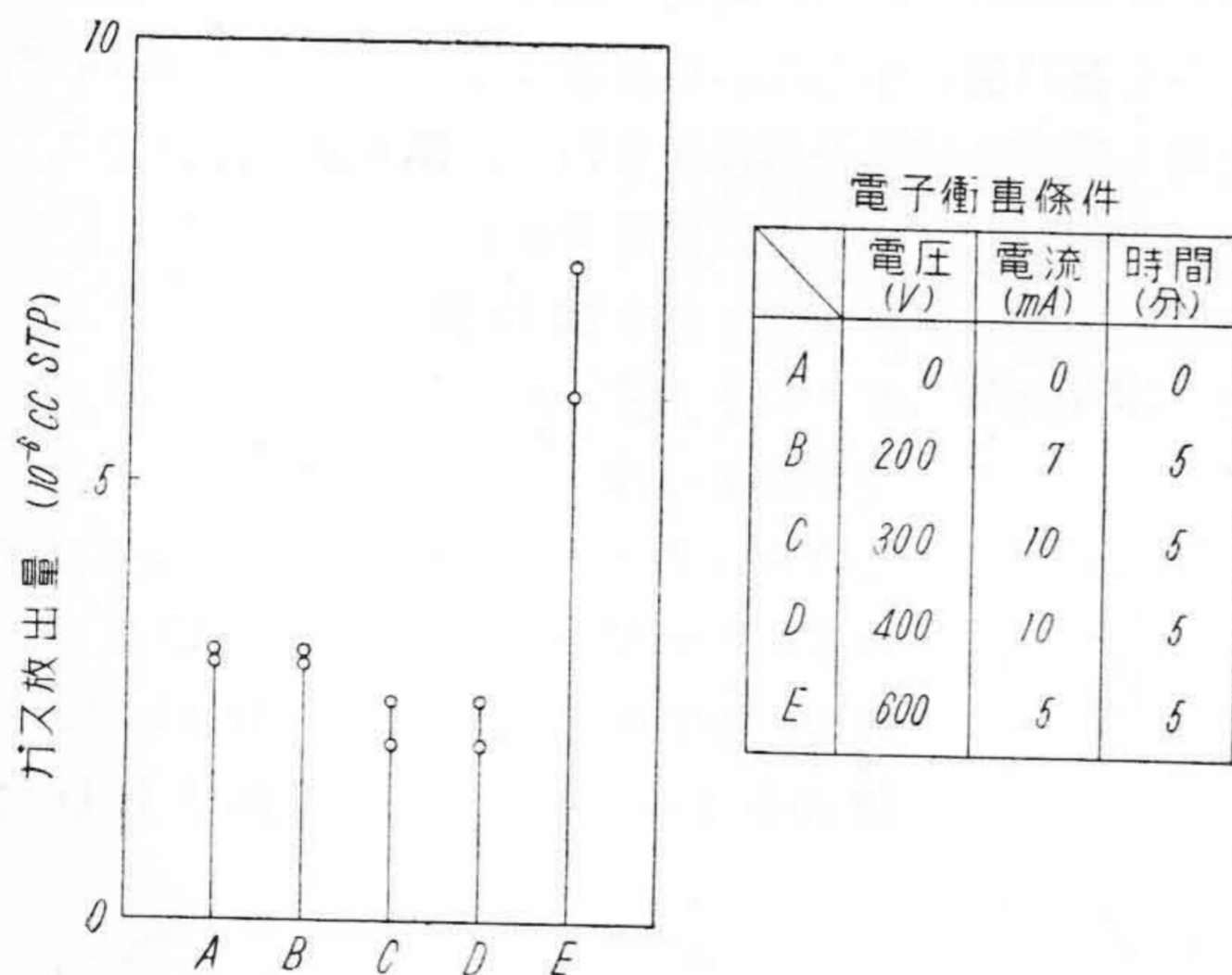
第11図 ガス導入部
Fig.11. Arrangement for Introduction of Gas



第 12 図 放出ガスのマススペクトル写真
Fig. 12. Mass Spectrogram of Evolved Gas



第 13 図 CO ピークの時間的变化
Fig. 13. Variation of the Peak for CO Gas with Time



第 14 図 電子衝撃の影響
Fig. 14. Effect of Electron Bombardment

よるものである。なおスパーク時には Ba, Sr あるいはその他の金属化合物が蒸発する筈であるが、本実験では分解能の関係上主として $M/e=50$ 以下のガスについてのみ測定を行っている。

つぎにこの CO ガスの全放出量を求めるために第 12 図における CO ピークの時間的变化を測定すると、第 13 図のごとき結果がえられる。ここで各ピークの間隔は 0.02 s である。この曲線を積分しイオン化室の高真空側に対するコンダクタンス (35 l/s) を掛けることによつて全放

出ガスを算出することができる。

上述の結果からスパーク時には主として CO ガスの放出されることが判明したが、このガスが果して酸化物陰極自体の熱分解により発生したものであるかまたその他の電極から放出されたものであるかという疑問が残されている。この問題を確認、さらにまた放出ガス量がどのような特性をもっているかを調べるため陰陽極の各種条件を変えて測定を行った。

(a) 陽極ガス抜、陽極スーチングの影響

供試管 6X4 は通常ニッケル陽極上にスーチングを施して表面に炭素の被覆をもっている。この炭素の影響を除くためにスーチングを行わない供試管で試験を行ったが放出されるガスはやはり CO ガスのみであった。さらに陽極自体の吸蔵ガスによる影響を調べるために高周波加熱でガス抜を行ったものと、行わないものについて比較したが両者に顕著な差は認められなかった。

(b) 陽極電子衝撃の影響

陽極からのガス放出は純熱的加熱によるだけでなく、陽極蒸着物の電子衝撃による分解で生ずる場合がある。このような電子衝撃による影響を試験した結果を第 14 図に示した。陽極電圧を 200V, 300V, 400V にして各 5 分の電子衝撃を行ったが、スパーク時のガス放出量にはほとんど顕著な変化は見られなかった。むしろその後 600V 5 分の電子衝撃を行つたら逆にガス放出量は増加する傾向を示している。この場合陰極の活性度が幾分低下していたことを考え合わせると、スパーク時のガス放出は陽極の電子衝撃よりはむしろ陰極活性度に大きく左右されることがわかる。すなわち陽極電子衝撃によるガス放出はほとんど無視しうるものである。

(c) 陰極活性度の影響

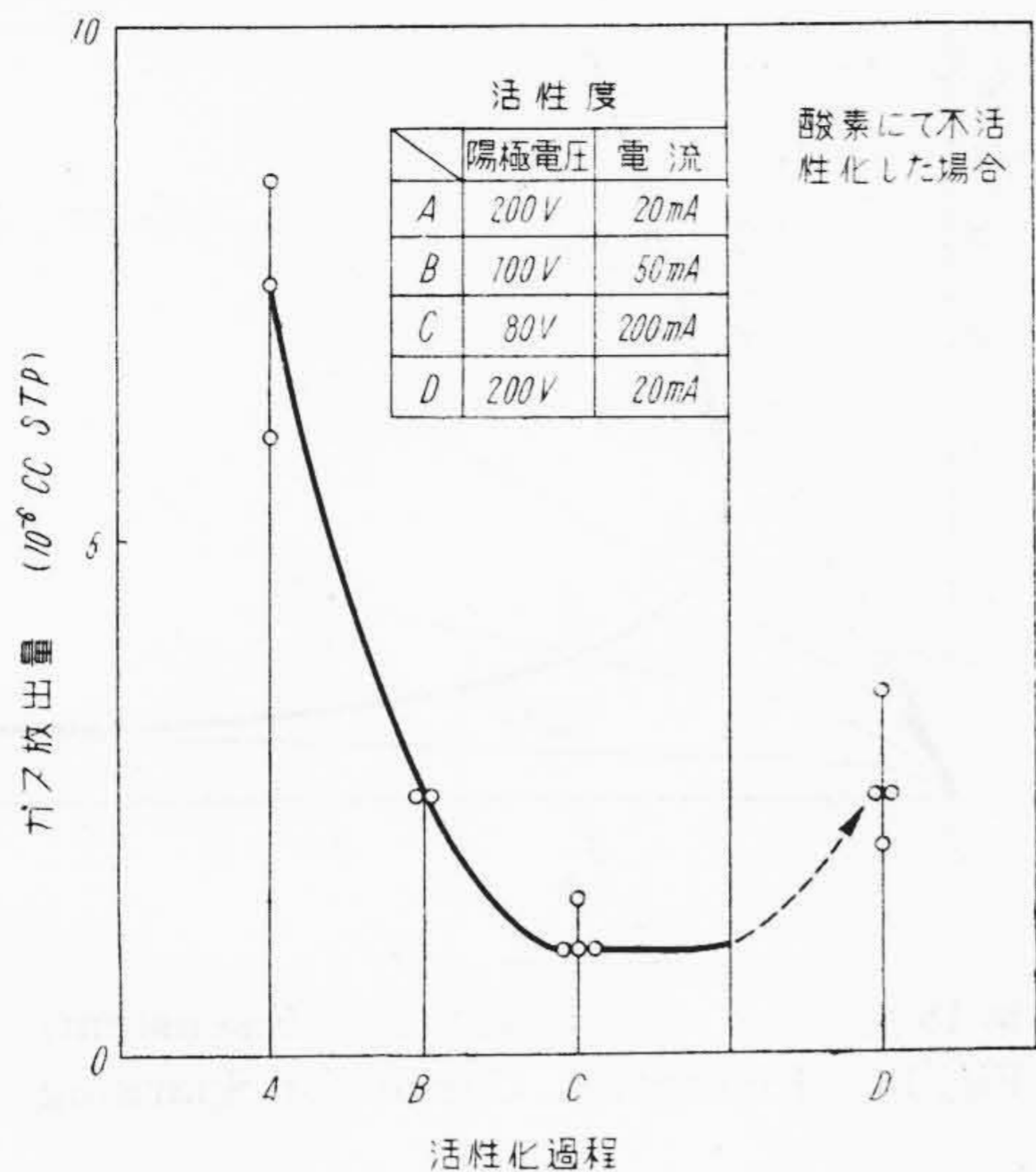
上述のように陰極の活性度により放出ガス量が増加する傾向を確認するために活性過程におけるスパーク時の放出ガス量の変化を測定して第 15 図に示した。

活性度が増加するにつれて (A → B → C), スパーク時のガス放出量は次第に減少してゆくが最後に微量の酸素 (10^{-4} mmHg) を導入して酸化物陰極を不活性化すると、(D), ふたたびガス放出量が増大してゆくのが認められスパーク時のガス放出量は陰極活性度に大きく左右されることが確認された。

(d) 陰極温度の影響

酸化物陰極のスパークは陰極温度が下つてくるとすでに第 10 図に示したように次第に誘導期が長くなりスパークを起しにくくなるが、一方 CO ガス放出量を測定すると、第 16 図に示したように陰極温度の低下とともに次第に放出量も減少するのが認められる。

(e) 陽極電圧の影響



第15図 活性度と放出ガス量
Fig. 15. Relation between Cathode Activity and Evolved Gas

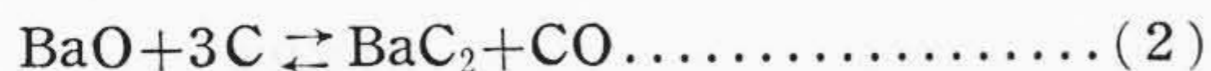
つぎに陰極温度を一定にし、陽極印加電圧を変化させた場合スパーク時のガス放出量の変化を第17図に示した。陽極電圧を減少させると、それにつれてスパークのとき放出ガス量もほぼ直線的に減少してゆく傾向をもっている。

(3) 考 察

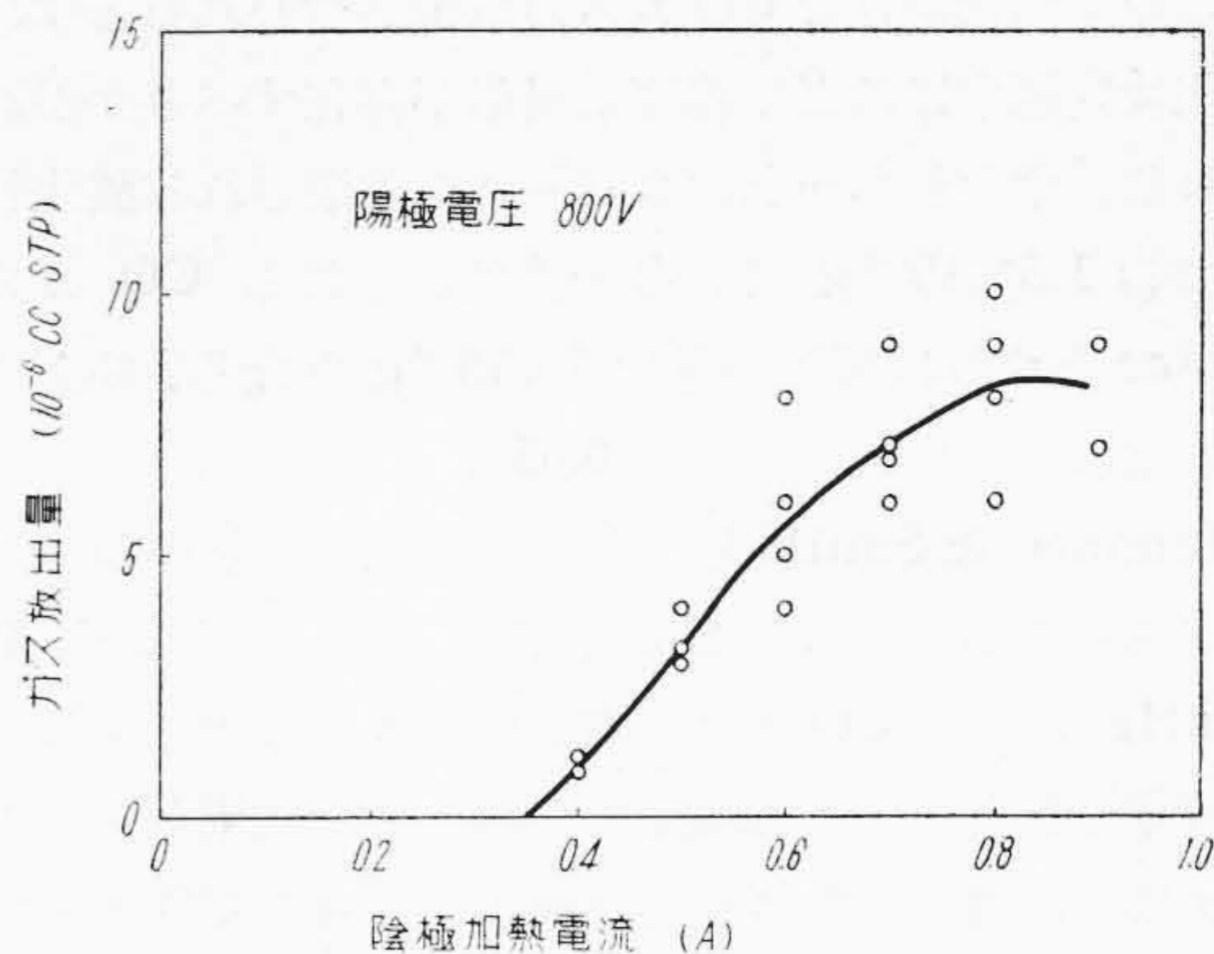
(a) スパーク時のガス放出機構

上述の諸測定の結果によると、スパーク時に放出されるガスは主としてCOガスのみでO₂, CO₂のごときガスは全然認められない。しかもこの放出ガスは陰極の活性度に大きく左右され、陰極活性度の大きなる程すなわち陰極内抵抗の小なる程放出ガス量が少いということから、陰極はジュール熱により温度上昇しCOガスの放出が促進されついにアークによる熱的破壊にまで至るという機構が考えられる。(もつともアーク放電の媒体としてはCOガスのほかに同時に蒸発しているBaなども関係しているであろう。)

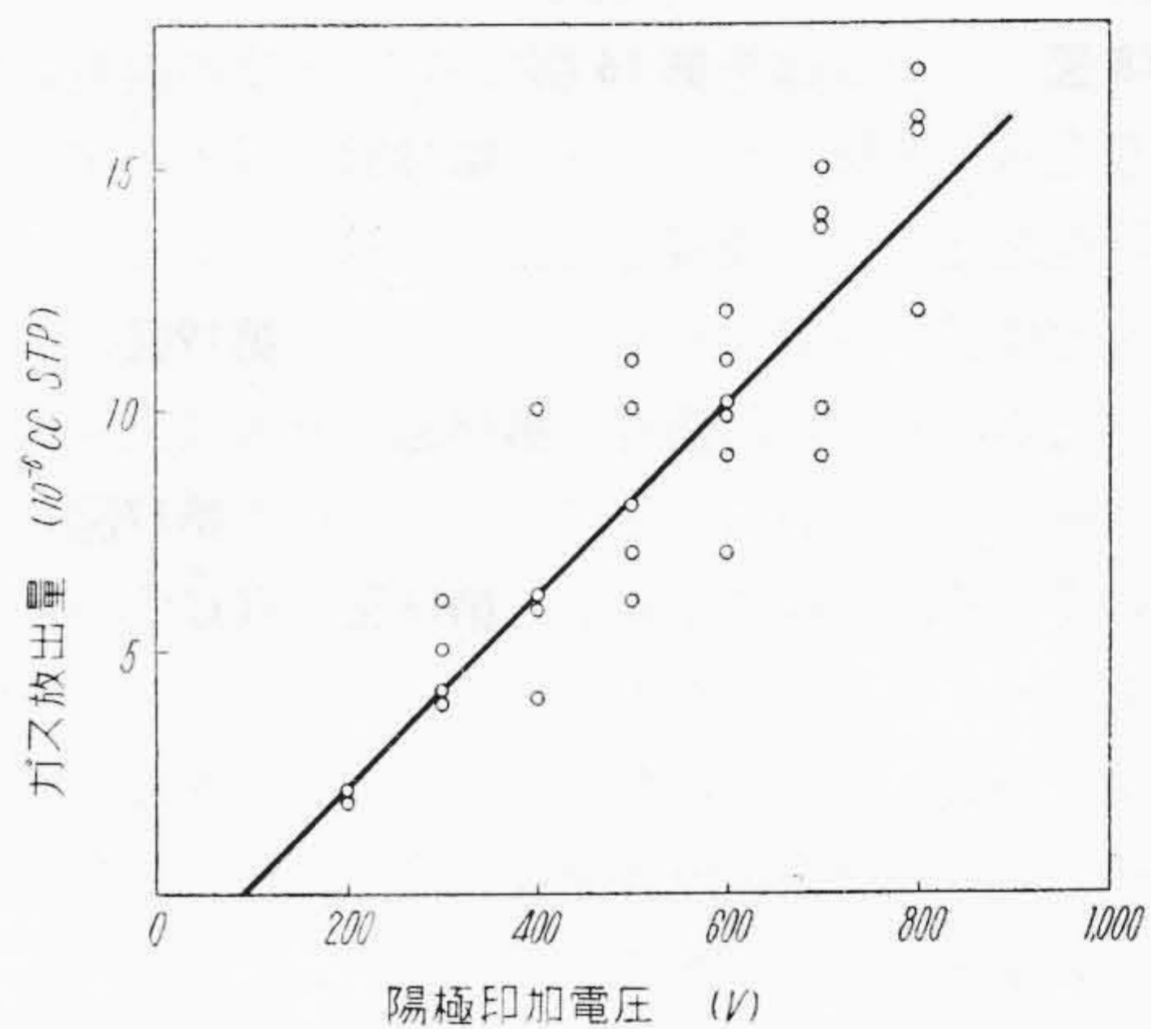
つぎにこのようなCOガス発生の可能性について考えてみたい。一般に酸化物陰極内には炭酸塩からの分解時にCO₂およびCOの反応平衡(2CO₂ ⇌ CO₂ + C)から生成された炭素が微量ながら残存しているという可能性が考えられる。これはバインダを用いない炭酸塩を分解するときでも陰極表面が一時黒化するという事実からも十分考えられるものである。かゝる微量の炭素が酸化物と反応すると次式のごとき平衡式が成立する。



(2) 式の反応はBrown⁽⁴⁾によつてあまり可能性のない



第16図 陰極温度とガス放出量
Fig. 16. Relation between Cathode Temperature and Evolved Gas



第17図 陽極電圧とガス放出量
Fig. 17. Relation between Plate Voltage and Evolved Gas

第1表 CO の 平 衡 圧
Table 1. Equilibrium Pressure of CO Gas
(BaO + C ⇌ Ba + CO)

温 度 (°K)	平 衡 圧 (mmHg)
1,000	1.3 × 10 ⁻⁶
1,500	2.5 × 10 ⁻¹
2,000	5.4 × 10

ことが報告されているが、(1) 式の反応は十分起りうるものである⁽⁵⁾。すなわち White 氏⁽⁶⁾ の資料を用い (1) 式の自由エネルギー変化からCOガスの平衡圧を求めると第1表のごとくなり 1,000°K では平衡圧 1.3 × 10⁻⁶ mmHg でほとんど真空管真空度と同程度になるゆえ反応は進まずCOガスの放出は行われぬが、スパーク時のジュール熱で陰極が 1,500°K 以上に加熱されれば平衡圧は 2.5 × 10⁻¹ mmHg 以上になり非常に速かなCOガスの放出が行われるであろう。

このような過程で CO ガスの放出が行われるとすれば酸化陰極中にはどの程度の炭素が存在すべきかが計算される。すなわち一回のスパークで破壊される酸化物の量は約 $1.5 \times 10^{-5} \text{ g}$ であり一方放出される CO ガスを 10^{-5} cc とすれば炭素の量は $7 \times 10^{-9} \text{ g}$ となる。ゆえに酸化陰極中の炭素含有率は 0.05% となる。

Plumlee & Smith 氏⁽⁷⁾によれば酸化陰極のガス放出は通常の温度では決して完了するものでなく 10^{-7} mmHg 以上の CO ガスが寿命中徐々に放出されることを質量分析計により観測している。この結果からもスパーク時に高温に加熱されれば速かに多量の CO ガス放出が行われることが肯けるものである。

(b) 陰極温度対ガス放出曲線

Eisenstein 氏⁽¹⁾は矩形波パルスを用いて二極管の電流電圧特性を求めスパーク発生限界曲線を求めている。

(第 18 図) この曲線を第 16 図に示した陰極温度対放出ガス量曲線と比較してみよう。第 18 図で電圧一定の線 A と各陰極温度一定の曲線を延長した線が交るまでの距離 BC を陰極温度に対する関係に書直すと第 19 図のごとき曲線がえられる。この曲線は第 16 図のガス放出曲線と同一の傾向をもっていることがわかる。一方第 17 図の陽極電圧対ガス放出曲線の傾向も、第 18 図で BC 間の距離が電圧を上げてゆくにつれてほぼ直線的に増加してゆく傾向とよく一致している。このようにスパーク時のガス放出特性はスパーク発生限界曲線と同一特性を示していることは興味あることである。

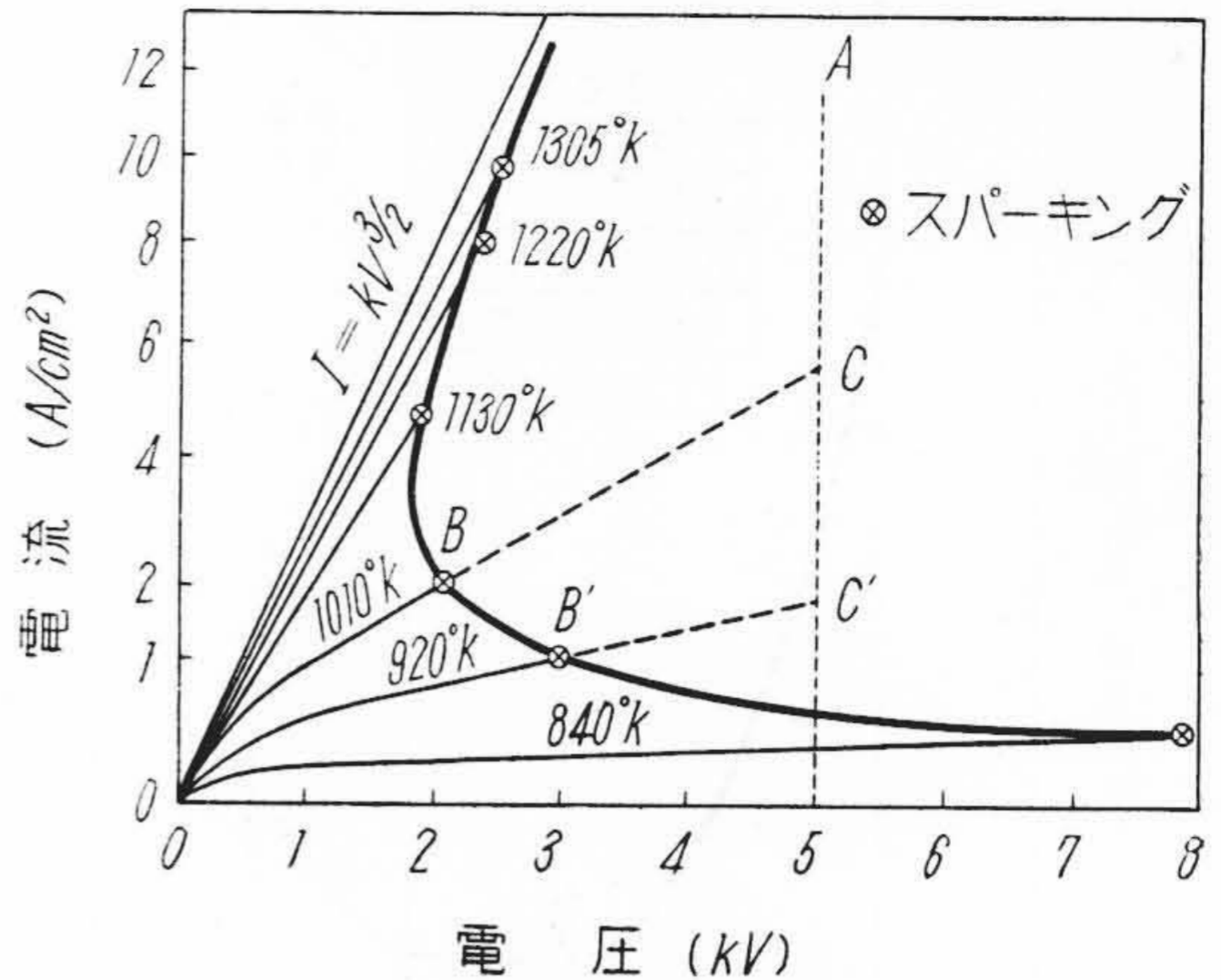
[IV] 結 言

以上酸化陰極のスパーク現象を解明するためにスパーク発生時の各種電気的特性およびそのときのガス放出特性について測定した実験結果を報告しスパーク発生機構に対する二三の考察と見解をのべたが、スパーク現象は瞬時的に発生し、しかも変動の大きい統計的現象であるためその品質の管理が難しい。今後さらに数多くのデータの集積により現象を究明したいと考えている。

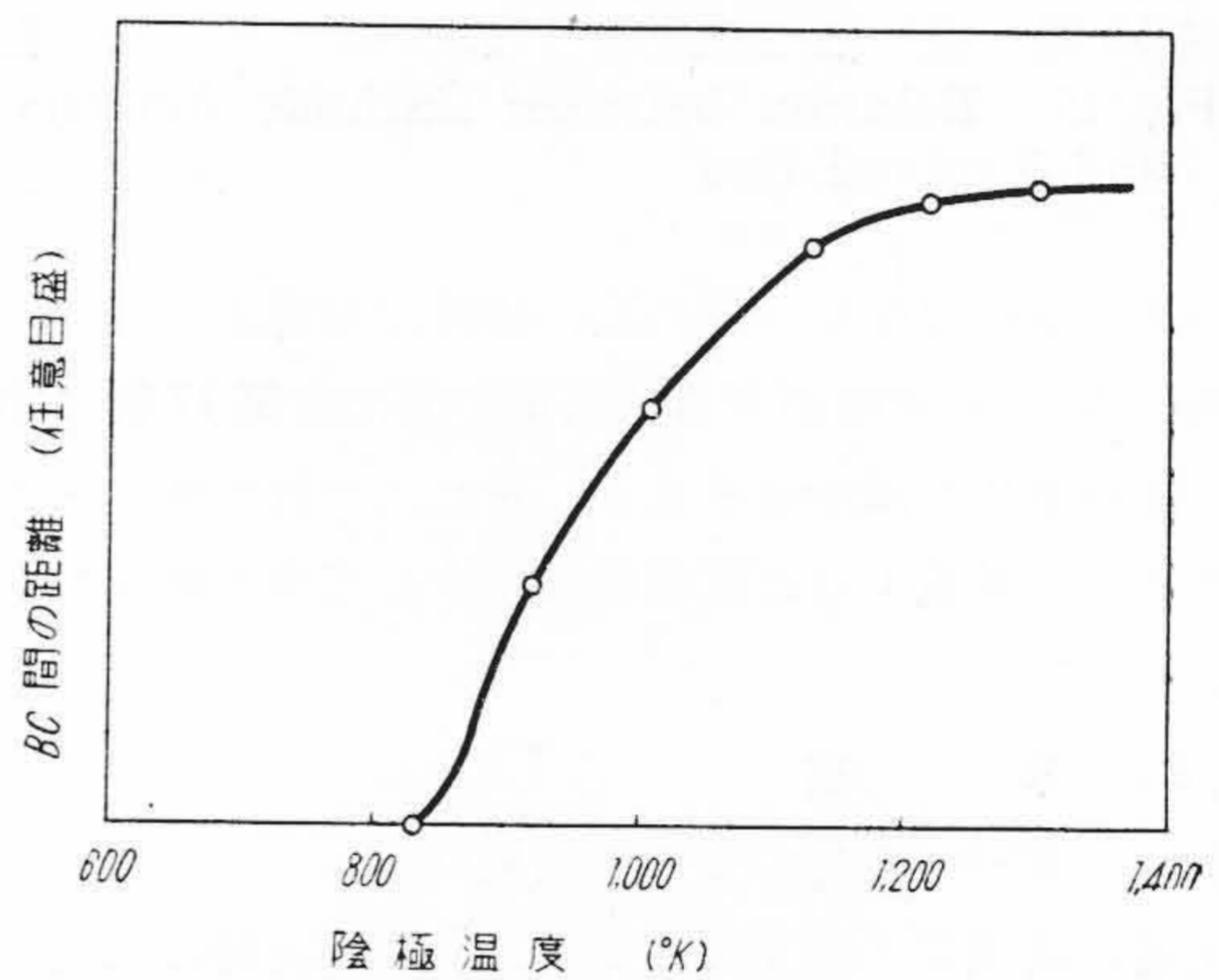
終りに本研究を行うにあたり絶えず御指導御鞭撻を戴いた日立製作所茂原工場久保副工場長、宮城部長、橋本副部長、日立製作所中央研究所浜田主任研究員、沢田主任研究員に深甚の謝意を表し、また、質量分析計の使用にあたり種々御指導を戴いた神原主任研究員、川口研究員に厚く感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) Eisenstein: J. App. Phys. 20 (1949)
- (2) Coomes: J. App. Phys. 17, 647 (1946)
- (3) 神原, 川口: 日立評論 34, No. 12 (1952)
- (4) Braun: J. Chem. Phys. 18, 1311 (1950)
- (5) Moore Allesion: J. Chem. Phys. 22, 726



第 18 図 スパーク発生限界曲線(Eisenstein)
Fig.18. Limitation Curve for Sparking



第 19 図 陰極温度とスパーク
Fig.19. Relation between Cathode Temperature and Sparking Phenomena

(1954)

(6) White: J. App. Phys. 20, 856 (1949)

(7) Plumlee, Smith: J. App. Phys. 21, 811 (1950)

「日立評論」綴込みカバー

特価 1 組 ¥ 100 (郵送料共)

「日立評論」の綴込み用として美しい綴込みカバーを発売致しております。

御希望の方には実費でお頒ち致しておりますから下記に御申込み下さい。

日立評論社

東京都千代田区丸の内 1 の 4 (新丸ビル 7 階)

振替口座 東京 71824