

## 電子顕微鏡による酸化物陰極表面の観察 (第1報)

## — 酸化物陰極の空气中放置の影響 —

Study of the Oxide Coated Cathode Surface with the  
Electron Microscope (Part 1)

## Influence of the Exposure in the Atmosphere upon the Oxide Coated Cathode

北 川 賢 司\*

Kenji Kitagawa

## 内 容 梗 概

酸化物陰極を空气中に放置すると短時間で水酸化物になり、エミッションの絶対減衰を起すといわれているが、実験結果によれば室温で10分間放置した程度では空気毒作用も少なく、かなりの程度まで再活性化が可能である。この点をさらに明らかにするため電子顕微鏡による陰極表面の観察を試みた。まず多孔質で不安定な陰極表面のレプリカを真空中で作る技術を確認し、酸化物陰極を空气中に放置した場合の表面状態の変化を調べた。その結果、空气中における放置時間が短ければ空気毒作用も少なく、真空中における陰極の状態がよく温存されていることがわかった。さらに空气中放置後の酸化物陰極のX線回析試験によって生成化合物の主体が炭酸塩であることが実証され、従来の単純な水酸化物説を否定する結果が得られた。これらの結果は炭酸塩や基体金属材料のいかにかわらなかつた。

## 1. 緒 言

一般に酸化物陰極を空气中にさらすと空气中的水分と反応して短時間で水酸化物になり、エミッションの絶対減衰を起すといわれている。この考えが正しいとすれば実際の真空管の陰極を空气中にとりだしてエミッション不良や寿命不良の原因を推定したり、製造工程中の欠陥を診断したりすることは非常に困難であり、誤った結論をひき出し易いはずであるが、事実は必ずしもそうではなく、空气中にとりだした陰極を観察してもかなり有効な情報が得られることが多い。このような経験的事実から考えると活性化された酸化物陰極を空气中にさらしても直ちに水酸化物になって、エミッションの絶対減衰を起すとは考えられない。この間の事情を明らかにする一つの試みとしてまず空气中にさらした酸化物陰極のエミッション特性を調べた。次いで陰極表面を電子顕微鏡で観察し、真空中における表面状態と空气中にさらした場合の表面状態を比較検討した。陰極表面を電子顕微鏡で観察する際まず問題になるのは多孔性に富んだ陰極表面のレプリカをどうして作るかということである。次の問題は空气中で不安定な陰極表面のレプリカをどういう方法で作るかということである。しかしながらこれらの困難はカーボン蒸着膜法と抜殻法を適当に組合せた新しいレプリカ作製技術の開発によって解決され、陰極表面を忠実に電子顕微鏡で観察することが可能になってきた。ここにこれらの結果をまとめて報告し、各位のご批判を得たいと思う。

## 2. 実 験 方 法

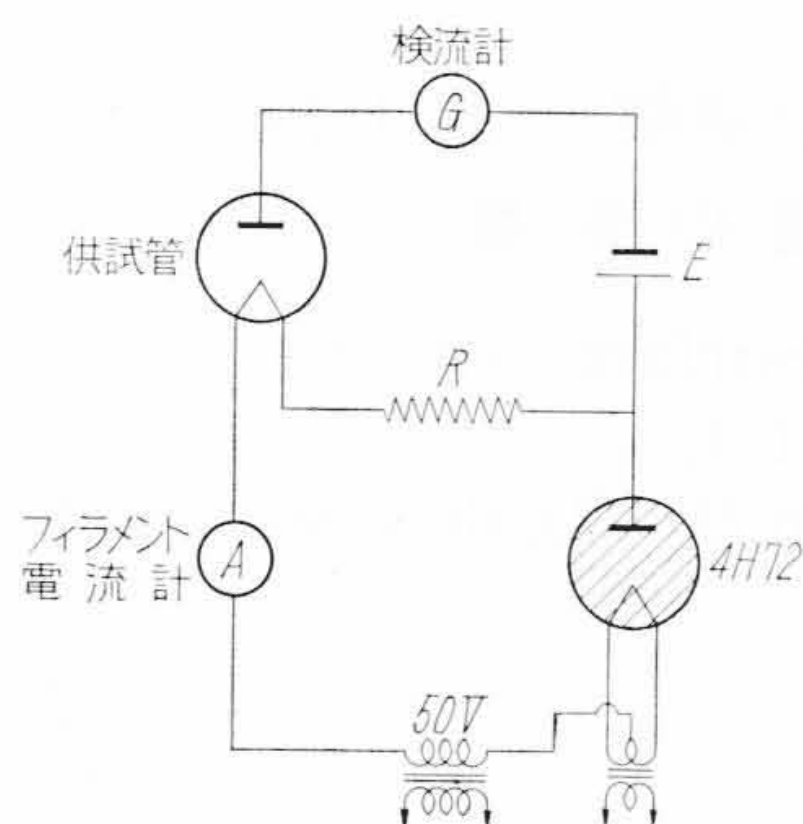
## 2.1 実験用真空管

エミッションの測定は2K12形試作管について行ったが、その構造は陽極が内側の半片のみからできている点を除けば高真空形直熱整流管2K12とまったく同一である。陽極を半片にしたのは陰極温度を測りやすくするためである。陰極は基体金属としてMg入りNi、W-Si入りNi、Si入りNi-Co合金およびMg入りNi-Co合金を、炭酸塩として炭酸ソーダおよび炭酸アンモンで沈でんさせた針状および球状結晶の炭酸塩を使用した。このような試作管をベンチ排気台につなぎ、所定のスケジュールにしたがって排気およびエージングを行い、エミッションの変化を測る。陽極はフィラメント点火前に脱ガスするが、その条件はいずれも同じであり、高周波炉で約600°Cで5分間加熱した。

## 2.2 エミッションの測定

直熱整流管では陽極、陰極間の間隔が大きく、かつ動作陰極温度における飽和電流値も大きいので空間電荷の影響が入りやすく、エミッションの測定に困難を感ずることが多い。そこで陰極温度を下げた空間電荷の影響をさけ、初速度電流範囲における飽和電流を測るようにした。しかし直熱形真空管ではフィラメント電流とフィラメント抵抗による電圧降下によって陰極表面の電位が不均一になるので、傍熱形真空管のような簡単な方法では初速度電流を測ることができない。そこで第1図のような測定回路を用い、フィラメント電流を流さない状態でエミッションを測るようにした。図の回路では半波整流

\* 日立製作所茂原工場



第1図 エミッション測定回路

管(4H72)に正電圧がかかり、フィラメント電流が流れている状態では抵抗 $R$ における電圧降下が大きな負電圧となって供試管の初速度電流を阻止するが、負の半波の場合にはフィラメント電流が流れず、逆電圧は $E_b$ のみとなって供試管の初速度電流を測ることができる。本実験では便宜上  $E_b=4.0V$  のとき  $2.0\mu A$  のエミッションを与えるフィラメント電流値  $I_{fs}$  をもってエミッションの大小の目安としたが、フィラメント材料による陰極温度の相異は  $I_f$  と陰極温度の関係曲線から補正し、Si入り Ni-Co 合金フィラメントの値に換算して示すようにした。

### 2.3 陰極表面の電子顕微鏡による観察

後節で詳述するカーボン蒸着膜法を基本にしたレプリカ法で陰極表面の電子顕微鏡観察を行った。電子顕微鏡は日立製作所製 HS-5形を使用した。フィラメント温度分布の影響をさけるため、観察はすべてフィラメント中央部について行った。

## 3. 空気にさらした酸化物陰極のエミッション特性

酸化物陰極は空気中では非常に不安定であり、短時間

といえども一度空気にさらすと変質し、再度排気やエージング操作を行ってもエミッションは回復しないといわれている。このような従来の考え方の妥当性をたしかめるため、各種の基体金属を使用した2K12形試作管について酸化物陰極の空気中放置の影響を調べてみた。実験はすべてベンチ排気台で行ったが、排気およびエージングが終った球を空気にさらすときには真空ポンプをとめて油回転ポンプのリークコックを開け、マニホールド上の供試管内に空気を入れ、所定時間だけ放置するようにした。このようにして得られた結果を示すと第1表のようになる。参考までに同じフィラメントロットについて得られたエミッションの最良値 ( $1,000^{\circ}C$ 前後でエージングしたときの値) と  $1,160^{\circ}C$  および  $1,210^{\circ}C$  で10分間エージングしたのちのエミッション値 ( $I_{fs}$ ) を示すと第2表のとおりになる。このような結果からわかるように、一度空気にさらした陰極でも再活性化するとかなり良いエミッション特性が得られる。その値は通常の球を排気後  $1,160^{\circ}C$  でエージングした場合のエミッション値に匹敵し、決して悪いとはいえない。しかしながら第1表のSi入り Ni-Co 合金(#1)やMg入り Ni-Co 合金の結果からわかるように、陰極を空気に長時間さらせばエミッションは悪くなり、数十分放置後には再生不能になってくる。このような結果は従来の考え方に多少の修正を与えるものであり、短時間であれば酸化物陰極を空気にさらしてもそれほどひどく毒化されないと考えても差つかえないようである。これらの点をさらに明らかにするため陰極表面の電子顕微鏡観察を試みた。次にその結果を紹介する。

## 4. 酸化物陰極表面のレプリカ作製法

電子顕微鏡による陰極表面の観察結果をのべる前に、陰極表面のレプリカ作製法について説明する。

第1表 空気にさらした酸化物陰極のエミッション

| $I_{fs}$ 測定条件                       | 基体金属材料 | Mg 入り Ni | W, Si 入り Ni | Si 入り Ni-Co 合金 (#1) | Si 入り Ni-Co 合金 (#2) | Mg入りNi-Co合金 |
|-------------------------------------|--------|----------|-------------|---------------------|---------------------|-------------|
| 排気およびエージング完了後                       |        | 1.2 A    | 1.7A        | 1.2 A               | 2.1A, 1.58A         | 1.0 A       |
| 同上後10分間空気中放置                        |        | 2.5      | 2.8         | 1.75                | 2.7, 2.3            | 2.3         |
| 同上後真空中で $1,040^{\circ}C$ , 10分エージング |        | 1.74     | 1.6         | 1.25                | 2.1, 1.8            | 1.75        |
| さらに10分間空気中放置                        |        |          |             | 1.7                 |                     | 2.4         |
| 同上後真空中で $1,040^{\circ}C$ , 10分エージング |        |          |             | 1.4                 |                     | 2.0         |

- 注 1.  $I_{fs}$ ;  $I_s=2.0\mu A$  の時の  $I_f$ , 従って  $I_{fs}$  の大きいほどエミッションが悪い。  
 2. 空気中放置直後の  $I_{fs}$  は不安定であり、測定値はあまり正確でない。  
 3. Si入り Ni-Co 合金 #1と #2はCoの含有量がちがう。#2は#1の約2倍のCoを含有している。

第2表 各種基体金属材料を使用した酸化物陰極のエミッション

| $I_{fs}$ 測定条件                          | 基体金属材料 | Mg 入り Ni   | W, Si 入り Ni | Si 入り Ni-Co 合金 (#1) | Si 入り Ni-Co 合金 (#2) | Mg入りNi-Co合金 |
|----------------------------------------|--------|------------|-------------|---------------------|---------------------|-------------|
| エージング中の $I_{fs}$ の最良値                  |        | 1.1A, 1.1A | 0.9A, 1.4A  | 1.5A, 2.1A          | 1.5A, 1.5A          | 1.1A, 1.0A  |
| $1,160^{\circ}C$ , 10分エージング後の $I_{fs}$ |        | 1.5, 1.6   | 1.8, 2.2    | 1.8, 2.1            | 1.8, 1.8            | 2.5, 2.5    |
| $1,210^{\circ}C$ , 10分エージング後の $I_{fs}$ |        | 1.9, 2.0   | 2.6, 2.7    | 1.8, 2.3            | 1.9, 2.1            | 2.5, 2.5    |

注: エージングはいずれもベンチ排気台で実施。

電子顕微鏡のレプリカ作製法としてはいろいろの方法が提案<sup>(1)(2)</sup>されているが、真空中でレプリカを作る必要からカーボン蒸着膜法を採用した。蒸着物質としてカーボンを選んだのは蒸着膜自身の粒状性が少ないことおよび膜がかなり厚くてもコントラストがよい点に注目したためであるが、SiO<sub>2</sub>蒸着膜などに比して膜が弱いのが欠点である。レプリカ作製に当って最も問題になったのもこの点であり、カーボン蒸着膜形成後不要の陰極酸化物を空气中で溶解する際に生ずる膜のき裂に悩まされた。このためカーボン蒸着後空气中にとりだした陰極の蒸着膜表面を合成樹脂薄膜で包むようにしたのであるが、樹脂が内部に浸入して酸化物粒子を包みこむようになる。このようになると陰極表面に忠実なレプリカの作製は不可能であり、無理に酸化物粒子を溶解させようとするともカーボン蒸着膜にき裂が入り、使用に耐えなくなる。実験開始当初は合成樹脂として醋酸繊維素と低融点パラフィンを組合せた Borden R. F. A. フィルムやコロジオンを用いたが、酸化物結晶が熔融したような場合にはレプリカの作製はすべて不成功に終わった。しかしメチルメタクリル樹脂とトルエンの組合せを採用することによって問題は解決した。そのほかカーボン蒸着膜厚や樹脂および酸化物の溶解方法が問題になったが、実験的には比較的簡単に解決した。これらを総合して現在実施しているレプリカ作製方法の操作手順の概要を示すと次のようになる。

- (1) 真空ベルジャー内に試料を装備し、あらかじめ定められたスケジュールに従って酸化物陰極を加熱し、炭酸塩の分解および活性化を行う。
- (2) ベルジャー内の真空度を  $8 \times 10^{-5}$  mmHg 以下にして陰極上にカーボンを蒸着する。
- (3) クロムをシャドウする。
- (4) ベルジャー内に空気を徐々に入れて陰極を空气中にとりだす。
- (5) 陰極上のカーボン蒸着膜をトルエンに溶解したメチルメタクリル樹脂で包み、乾燥する。
- (6) 樹脂とともに陰極上の酸化物をはがし、不要の酸化物を弱醋酸中で溶解し去る。
- (7) カーボン蒸着膜の酸化物側をパラフィンで補強する。
- (8) アセトン中で樹脂を溶解し、さらにトリクレン中でパラフィンを溶解する。

(9) アセトン中にレプリカ試料を入れ、メッシュですくって検鏡する。

## 5. 電子顕微鏡による陰極表面の観察結果

前述の実験から一度空気にさらした陰極でも放置時間が10分程度であれば真空中における状態をかなりの程度温存していることが推察できるが、これをさらに確かめるために2K12のフィラメントについて空気にさらした場合とさらさない場合の陰極表面の電子顕微鏡観察を行い、両者を比較検討した。空気の入れ方や実験試料は前節とまったく同じである。第2図ないし第6図がその実験結果であるが、フィラメントの加熱はすべて高真空中で行った。このうち第2図ないし第4図は同じ時期に試作したMg入りNi, Si入りNi-Co合金(#1)およびMg入



(a) 1,049°C, 10分 加熱(真空)  
( $\times 10,000$ )



(b) 1,040°C, 10分 加熱後空气中  
10分 放置 ( $\times 10,000$ )

(Mg入りNiフィラメント)

第2図 酸化物陰極に対する空气中放置の影響



(a) 1,050°C, 10分 加熱(真空)  
( $\times 10,000$ )



(b) 1,050°C, 10分 加熱後空气中  
10' 放置 ( $\times 10,000$ )

(Si入りNi-Co合金 #1フィラメント)

第3図 酸化物陰極に対する空气中放置の影響



(a) 1,040°C, 10分 加熱 (真空)  
( $\times 10,000$ )



(b) 1,040°C, 10分 加熱後空气中  
10分 放置 ( $\times 10,000$ )

(Mg 入り Ni-Co 合金)

第4図 酸化物陰極に対する空气中放置の影響



(a) 1,040°C, 10分 加熱 (真空)  
( $\times 10,000$ )



(b) 850°C, 5分 $\rightarrow$ 970°C, 5分 $\rightarrow$   
1,040°C, 5分 $\rightarrow$ 空气中10分 $\rightarrow$   
1,040°C, 10分 ( $\times 10,000$ )

(Mg 入り Ni フィラメント)

第5図 炭酸塩を徐々に分解した酸化物陰極に対する空气中放置の影響

り Ni-Co 合金フィラメントを用いた陰極の電子顕微鏡による観察結果を示すが、いずれも炭酸塩の分解は 1,040°C 前後で急激に行った。図の (a) はいずれも真空中での陰極表面の観察結果であり、(b) は (a) と同様な条件で加熱した陰極を空气中で 10 分間放置した場合の結果を示すが、両者の電子顕微鏡像は基体金属材料のいかんにかかわらず外観的には非常によく類似している。このような結果から考えると一度空気にさらした陰極の電子顕微鏡写真からでもかなり良く真空中における酸化物結晶の熔融やシンタリングの状態、あるいは結晶の表面状態などを推察することができるようである。第5図および第6図は別の時期に試作した Mg 入り Ni および Si 入り Ni-Co 合金 (#2) フィラメントの実験結果を示すが、図の (a)

は前回同様、約 1,040°C で炭酸塩を急激に分解した場合の真空中における陰極表面像を示す。これに対して (b) は陰極温度を約 1,040°C まで段階的にあげ、炭酸塩の分解を比較的徐々に行った陰極を空気にさらした場合の結果を示すが、空气中で 10 分間放置後、さらに真空中で陰極温度を約 1,040°C にあげ、10 分間加熱した場合の陰極表面像を示す。したがって (a) と (b) は完全な対応を示さないが、同性質の陰極である点や最高加熱温度が同一である点などが重要なので両者を比較して示した。一般に炭酸塩を徐々に分解したほうが急激に分解した場合より酸化物結晶の熔融やシンタリングが起りにくく、エミッション特性も良いが、この点を考慮して第5図や第6図の実験結果をみると大体次のことがいえると思う。すなわち炭酸塩の分解を徐々に行った場合のように酸化物結晶の熔融やシンタリングが起りにくく、陰極の活性度が高い場合には空気の毒作用が大きく、結晶の熔融やシンタリングが促進される。しかし基体金属材料のいかんにかかわらず真空中での観察結果と空気にさらした場合の結果との間には対応がみられ、空气中放置後でも結晶の原形がかなりよく残っている。

このような結果から炭酸塩分解完了後の陰極を空气中にとりだしても、短時間であれば真空中における状態をかなり良く残していると考えてさしつかえない。第7図 (a), (b) はそれぞれ前節の実験に使用した 2K12 形試作管の陰極 (基体金属として W, Si 入り Ni および Mg 入り Ni-Co 合金を使用) を再度空气中にとりだして観察した結果を示すが、このような悪条件にもかかわらず両者の針状結晶

の外観とエミッションの大小とがよく対応している。

以上は針状結晶についての結果であるが、球状結晶についても事情はまったく同じである。球状炭酸塩の実験結果の一例を示すと第8図のようになる。図の (a) は真空中での陰極表面を、(b) は空気にさらした場合のそれを示すが、やはり両者は非常によく似た外観を示している。しかし活性化条件や空气中での放置条件によっては第9図のように真空中での原形をあまりとどめない場合もある。このような場合でも同一放置条件下で比較すれば空气中での陰極表面像から真空中における陰極表面像を比較推定することがある程度まで可能である。これらの結果は前述の針状結晶の場合と同様であり、球状結晶の場合でもやはり空气中にとりだした陰極表面の電子顕



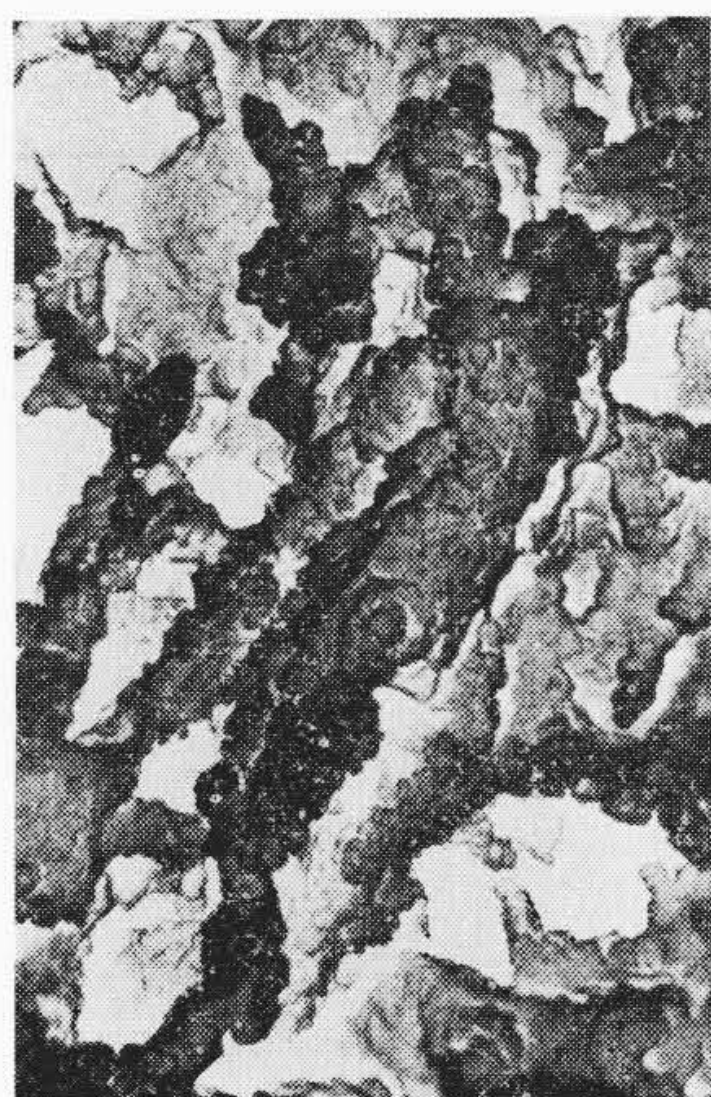
(a) 1,040°C, 10分 加熱 (真空)  
( $\times 10,000$ )



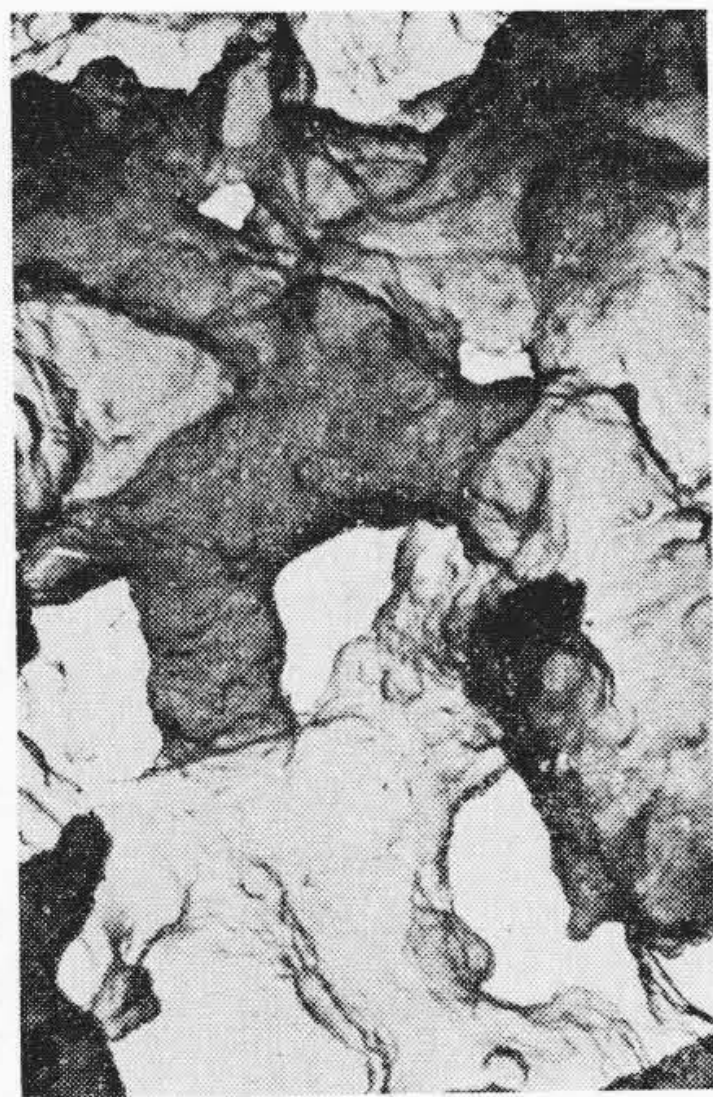
(b) 850°C, 5分 $\rightarrow$ 970°C, 5分 $\rightarrow$   
1,040°C, 5分 $\rightarrow$ 空气中, 10分 $\rightarrow$   
1,040°C, 10分 ( $\times 10,000$ )

(Si入り Ni-Co 合金 #2)

第6図 炭酸塩を徐々に分解した酸化物陰極に対する空气中放置の影響



(a) W, Si入りNi フィラメント  
( $I_{fs}=1.6A$ ) ( $\times 10,000$ )



(b) Mg入りNi-Co合金フィラメント  
( $I_{fs}=2.0A$ ) ( $\times 10,000$ )

第7図 空气中放置実験に使用した2K12形試作管の陰極  
(第1表参照)

微鏡写真から真空中における陰極の状態を推察することができると考えてもさしつかえなさそうである。

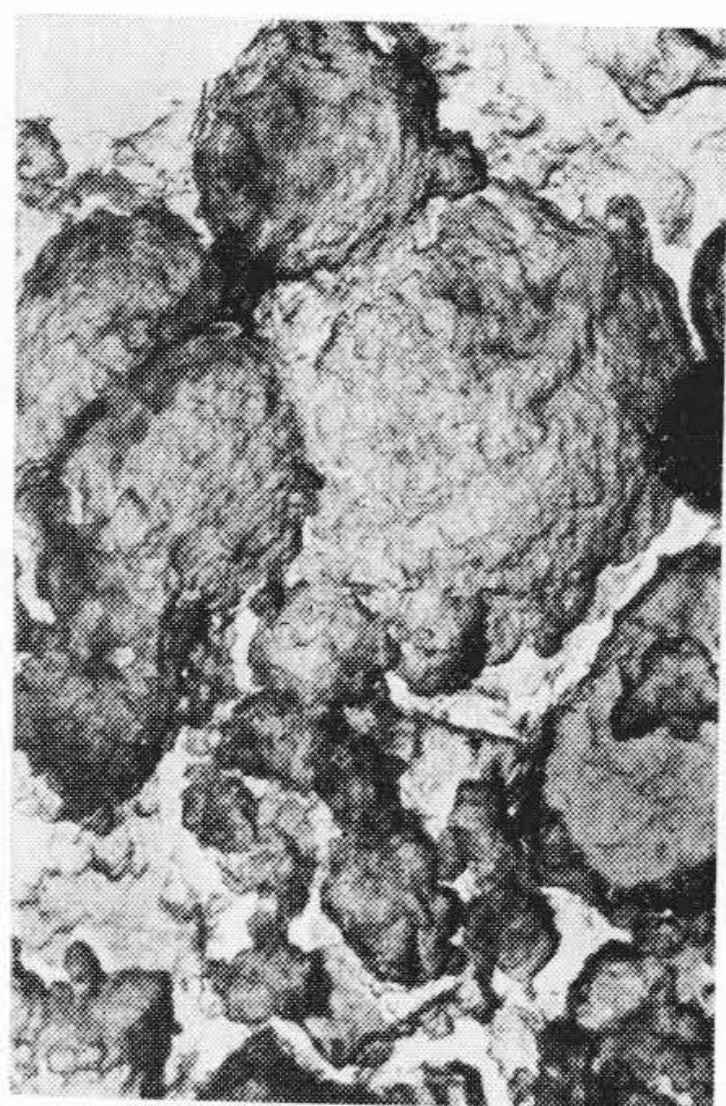
以上の実験は主として排気台上で行ったものであるが、排気台では空気を入れる時水分がガラス管壁に吸着し、試験球の酸化物陰極の毒化を軽減させることが考えられる。そこで次に2K12を例として実際の管球の陰極を一度空気中にとり出して観察した結果をのべる。第10図ないし第12図がその結果であるが、いずれもエージング完了後の陰極表面の電子顕微鏡写真を示す。第10図は基体金属材料としてMg入りNiを使用し、針状炭酸塩を塗布した陰極の表面像を示し、第11図および第12図はSi入りNi-Co合金(#1)フィラメントにそれぞれ針

状炭酸塩および球状炭酸塩を塗布した陰極のそれを示すが、これらの球の炭酸塩分解温度はいずれも約1,050°Cである。前述の2K12形試作管の場合に比べてエージング条件が大幅に相異しているにもかかわらず、フィラメント材料や炭酸塩の相異による結晶の熔融やシンタリングの相異、あるいは結晶表面状態の相異がよくあらわれており、前述の電子顕微鏡による観察結果ともよく一致している。したがって空気導入方法の影響はそれほど大きくないと考えてさしつかえないであろう。

## 6. 空气中に放置した酸化物陰極のX線回折による試験結果

前節までのエミッション試験結果および電子顕微鏡による観察結果からわかるように活性化された酸化物陰極を空气中に放置しても短時間であればかなりの程度まで再活性化が可能であり、酸化物結晶の変化も案外少ない。このような結果から考えると酸化物陰極を空気にさらした場合酸化物が空気中の水分と反応して水酸化物になるとするより、むしろ炭酸塩に変わりやすいと考えた方が適当なようである。経験的にも空気中にとりだした直後の酸化物被覆は水に溶けやすいが、長時間放置した後の酸化物はなかなか水に溶解しないことが知られている。このような事実も一応上述の考え方で説明できる。この間の事情を明らかにするため空气中に放置した酸化物陰極のX線回折試験を試みた。試料として分解前の炭酸塩(通常Ba, Sr, Ca三元炭酸塩)および分解後空气中に放置した陰極をえらび、約10分、20時間および50時間空气中に放置した場合について反応生成物の同定を試みた。試験装置としてガイガーカウンタに

よる自動記録方式を採用したが、得られた結果を示すと第3表のようになる。これらの結果は非常に複雑であり、その解析は容易でないが、ASTM X線回折カードなどを参考にして検討すると分解後空气中に放置した場合にできる化合物は水酸化物ではなく、炭酸塩が主体であると考えてさしつかえないと思う。厳密に言えば得られた化合物の面間隔はもとの炭酸塩より若干大きくなっているが、これも空気中においては $SrCO_3$ より $BaCO_3$ のほうがより多くできやすいということで一応説明できる。ただし長時間空气中に放置しても生成物の面間隔はほとんど変わらず、ただ強度が放置時間とともに増加してゆく。このような結果からも従来の単純な水酸化物説は



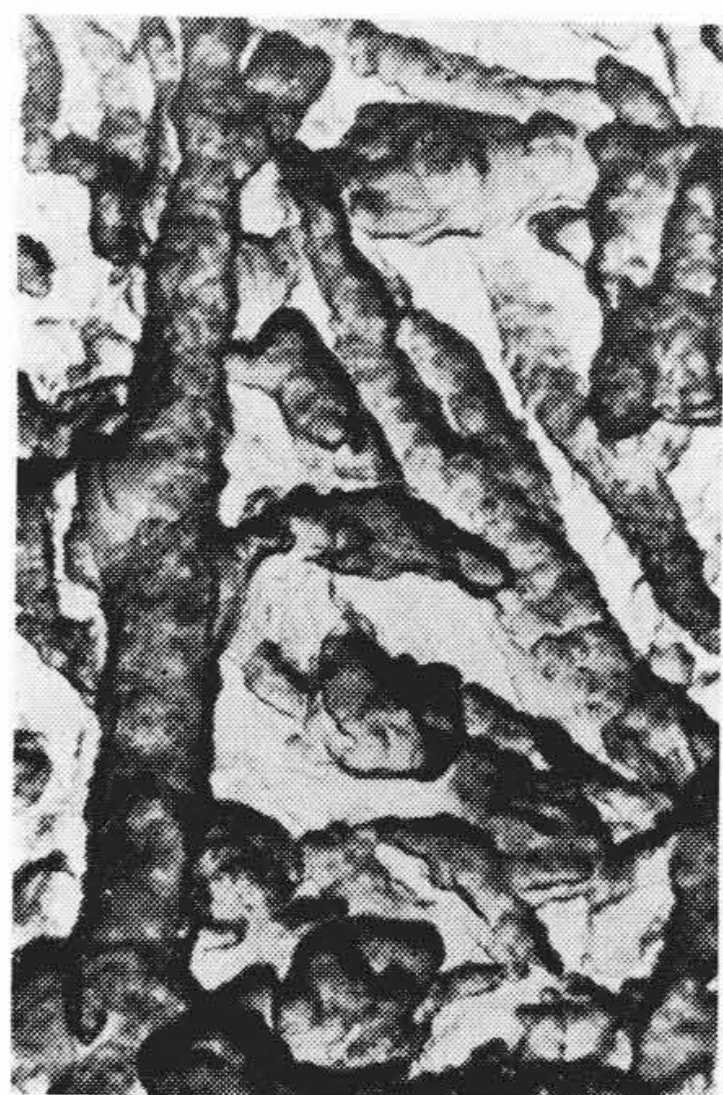
(a) 1,050°C, 10分 加熱 (真空)  
( $\times 10,000$ )



(b) 1,050°C, 4分 加熱後空气中  
10' 放置 ( $\times 10,000$ )

(Si入り Ni-Co 合金 #1 フィラメント)

第8図 球状炭酸塩を使用した陰極に対する空气中放置の影響



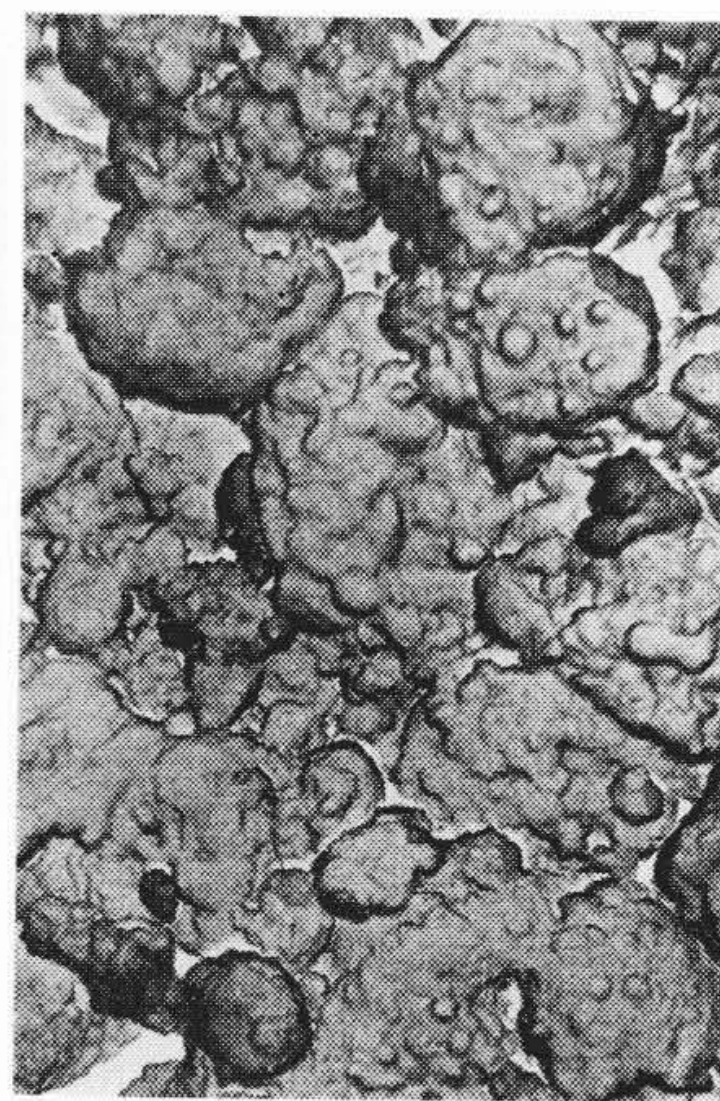
( $\times 10,000$ )  
(Mg入り Ni フィラメント)

第10図 約1,050°Cで炭酸塩を分解した球の陰極表面像

一応否定できる。

## 7. 結 言

酸化物陰極真空管の陰極表面がどのようなになっているかを直接調べようという試みは昔からあったが、電子顕微鏡を応用することによってその精度は飛躍的に向上した。もちろん従来のレプリカ法では多孔質で化学的に不安定な陰極表面の電子顕微鏡観察は困難であるが、カーボン蒸着膜法と抜殻法を組合せた新しいレプリカ作製技術の開発によって可能になった。このレプリカ作製法を用いて酸化物陰極に対する空气中放置の影響を明らかにすることができた。すなわち従来活性化された酸化物陰極を空気にさらすと短時間のうちに水酸化物に変わり、もとの面影がなくなってしまうというふうに考えられてい



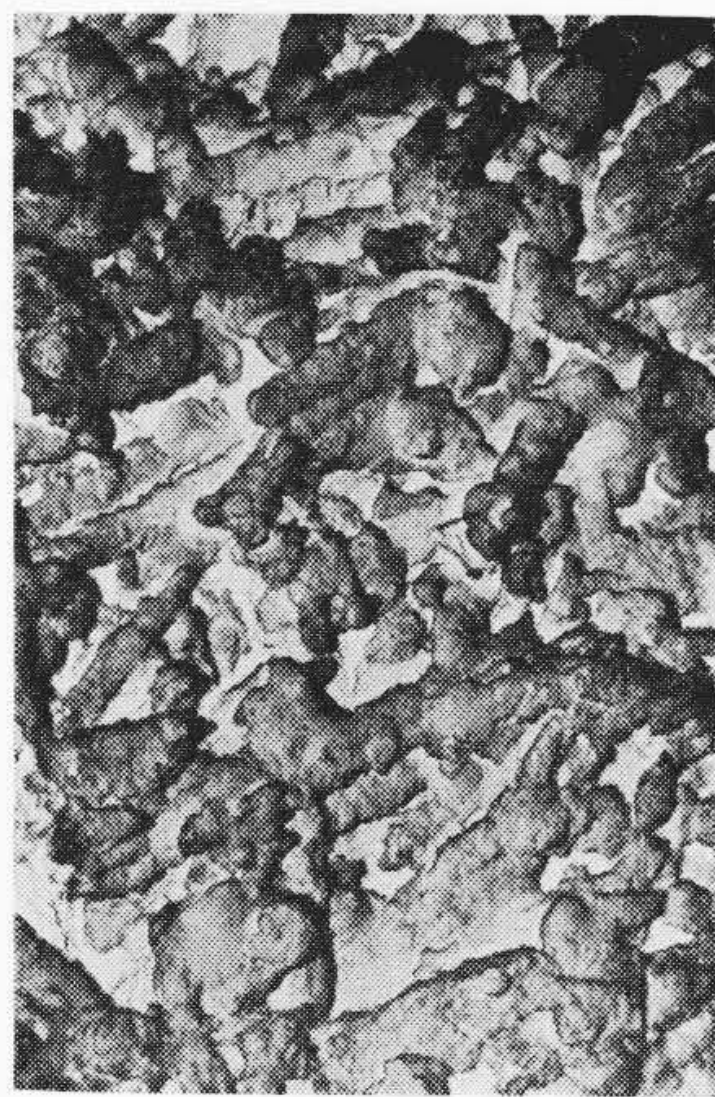
( $\times 10,000$ )  
(Si入り Ni-Co 合金 #1 フィラメント)

第9図 球状炭酸塩を使用した陰極を真空中で1,050°C, 10分加熱後、空气中に10分放置した場合の陰極表面像

第3表 分解後空气中に放置した酸化物陰極のX線回折による試験結果

| 分解前の陰極<br>(BaSrCa)CO <sub>3</sub> |    | 分解後の陰極<br>空气中放置直後 |    | 分解後の陰極20時<br>間空气中放置後 |    | 分後解の陰極50時<br>間空气中放置後 |    |
|-----------------------------------|----|-------------------|----|----------------------|----|----------------------|----|
| 面間隔 (Å)                           | 強度 | 面間隔 (Å)           | 強度 | 面間隔 (Å)              | 強度 | 面間隔 (Å)              | 強度 |
| 4.44                              | W  | 6.28              | MW | 6.28                 | M  | 4.48                 | MW |
|                                   |    | 4.62              | M  | 4.62                 | M  |                      |    |
| 3.60                              | S  | 3.77              | MW | 3.77                 | MW | 3.65                 | S  |
|                                   |    | 3.66              | M  | 3.67                 | MS |                      |    |
|                                   |    | 3.427             | M  | 3.427                | MW |                      |    |
|                                   |    | 3.23              | MW | 3.23                 | W  |                      |    |
| 3.12                              | MW | 3.18              | MW | 3.18                 | MW | 3.13                 | W  |
| 2.94                              | W  | 2.93              | MW | 2.92                 | MW | 2.585                | M  |
|                                   |    | 2.86              | M  | 2.86                 | M  |                      |    |
| 2.54                              | W  | 2.76              | VW | 2.76                 | W  | 2.564                | M  |
|                                   |    | 2.607             | MW | 2.607                | MW |                      |    |
|                                   |    | 2.535             | M  | 2.535                | MW | 2.564                | M  |
|                                   |    | 2.495             | W  | 2.495                | VW |                      |    |
|                                   |    | 2.417             | W  |                      |    | 2.35                 | W  |
|                                   |    | 2.35              | M  | 2.353                | MW |                      |    |
|                                   |    | 2.276             | M  | 2.276                | MW |                      |    |
|                                   |    | 2.243             | W  | 2.238                | MW |                      |    |
|                                   |    | 2.15              | VW | 2.146                | W  | 2.227                | VW |
|                                   |    | 2.12              | W  | 2.122                | MW |                      |    |
| 2.09                              | MW |                   |    |                      |    |                      |    |
| 2.075                             | MW |                   |    |                      |    | 2.11                 | M  |
| 2.036                             | MW |                   |    |                      |    | 2.094                | M  |
|                                   |    |                   |    | 2.034                | MW | 2.036                | MW |
|                                   |    | 2.006             | W  |                      |    | 2.006                | MW |
| 1.97                              | MW |                   |    |                      |    | 1.99                 | MW |
| 1.96                              | MW |                   |    |                      |    | 1.97                 | MW |
|                                   |    |                   |    | 1.925                | W  | 1.91                 | MW |
| 1.88                              | MW |                   |    |                      |    | 1.90                 | MW |
|                                   |    | 1.837             | W  |                      |    |                      |    |
| 1.65                              | VW | 1.66              | W  |                      |    | 1.63                 | W  |
| 1.60                              | W  |                   |    |                      |    | 1.61                 | VW |

たが、室温で10分間放置した程度では酸化物結晶の熔融やシンタリングもあまり進まず、真空中における表面状



( $\times 10,000$ )  
(Si入りNi-Co合金 #1 フィラメント)

第11図 約1,050°Cで金状炭酸塩を分解した球の陰極表面像



( $\times 10,000$ )  
(Si入りNi-Co合金 #1 フィラメント)

第12図 約1,050°Cで球状炭酸塩を分解した球の陰極表面像

立する。もちろん活性度が高い場合には短時間でも空気の毒作用の影響が顕著にあらわれるが、このような悪条件下でも電子顕微鏡観察によって炭酸塩や基体金属の相異を相対的に比較することはある程度まで可能である。さらに空气中放置後の酸化物陰極のX線回折試験によって生成化合物の主体が炭酸塩であることが実証され、従来の単純な水酸化物説を否定する結果が得られた。

本研究実施に当っては日立製作所中央研究所星合所長(当時東京大学教授)、只野部長、茂原工場縣部長および伊地山課長のご指導、ご教示をかたじけなくした。また実験遂行に際しては日立製作所茂原工場研究課相沢氏の絶大なる協力を得た。ここにこれらのかたがたに深甚の謝意を表する次第である。

#### 参考文献

- (1) 矢沢, 矢向, 笠原: 東芝レビュー 13, 1231 (1958-12)
- (2) 広田, 今井, 野明: 通研成果報告 No. 1050 (1957-9)

態がかなり良く温存されていることが明らかになり、再活性化もある程度まで可能であることが判った。これらの結果は炭酸塩や基体金属材料のいかににかかわらず成

## 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6)

(第66頁より続く)

| 区 別  | 登録番号   | 名 称                         | 工 場 別   | 氏 名                    | 登録年月日     |
|------|--------|-----------------------------|---------|------------------------|-----------|
| 実用新案 | 496740 | ブ レ ー キ 付 電 動 機             | 亀 戸 工 場 | 益 田 貞 三<br>清 蓮 永 公 以 紀 | 34. 7. 6  |
| "    | 496741 | ブ レ ー キ 付 電 動 機             | 亀 戸 工 場 | 益 田 貞 永 以 紀            | "         |
| "    | 496742 | ブ レ ー キ 付 電 動 機             | 亀 戸 工 場 | 益 田 貞 永 以 紀            | "         |
| "    | 496747 | 回 転 子 鉄 心 固 定 装 置           | 亀 戸 工 場 | 橋 本 勲 福 一 男            | "         |
| "    | 496748 | 地 中 埋 設 形 変 圧 器             | 亀 戸 工 場 | 大 西 真 史                | "         |
| "    | 497929 | 電 流 継 電 機                   | 亀 戸 工 場 | 大 井 田 浩 雄              | 34. 7. 28 |
| "    | 496754 | 回 転 管 接 手                   | 亀 戸 工 場 | 宮 沢 石 雄                | 34. 7. 6  |
| "    | 496759 | 炊 飯 釜                       | 亀 戸 工 場 | 梅 山 克 巳                | "         |
| "    | 497927 | モ ー ト ル ロ ー ラ ー             | 亀 戸 工 場 | 伊 藤 虎 男                | 34. 7. 28 |
| "    | 497931 | 電 磁 石                       | 亀 戸 工 場 | 千 原 錦 吾                | "         |
| "    | 497933 | 電 磁 ブ レ ー キ の 手 動 ゆ る め 装 置 | 亀 戸 工 場 | 松 田 幸 次 郎<br>浜 田 佳 夫   | "         |
| "    | 497945 | 表 示 灯 付 押 ボ タ ン 開 閉 器       | 亀 戸 工 場 | 鈴 木 浩                  | "         |
| "    | 497952 | 電 動 機 短 絡 環 の 防 錆 装 置       | 亀 戸 工 場 | 橋 本 勲 正 義              | "         |
| 実用新案 | 497953 | 遠 心 力 開 閉 器                 | 亀 戸 工 場 | 園 山 井 哲 裕 夫            | "         |

(第108頁へ続く)