

電子顕微鏡による酸化物陰極表面の観察 (第2報)

—酸化物陰極の活性化に対する基体金属中の還元性不純物の影響—

Study of the Oxide Coated Cathode Surface with the Electron Microscope (Part 2)

—Influence of Reducing Impurities in the Cathode Base Metal upon Activation

Characteristics of the Oxide Coated Cathode—

北 川 賢 司*
Kenji Kitagawa

内 容 梗 概

代表的基体金属数種をとりあげ、炭酸塩分解速度、分解温度および活性化温度をかえてエミッション特性の測定および陰極表面の電顕観察を行い、これらの相互関係を調べた。これによって炭酸塩分解条件と基体金属中の還元性不純物が相互に関係しあって酸化物結晶の粗大化や熔融、あるいは活性化速度などに影響することが明らかとなり、ニッケル基体中の Mg, Si, Al, C などの役割をかなり具体的に示すことができた。一般に Si を多量に含む基体金属は炭酸塩分解温度が低い場合は分解速度も遅く活性化されにくい、のみならず炭酸塩分解条件の影響を強く受けて酸化物結晶のシンターや熔融を起しやすく、排気操作温度範囲や活性化温度範囲も狭い。しかしこれに Mg, Al, C のような活性化能力の大きい還元性不純物を含ませると上記の諸欠陥が著しく改善され、良好なエミッション特性が得られる。

1. 結 言

酸化物陰極のエミッション特性や寿命特性に対する基体金属の役割については古来多くの研究があり、多くの人達によって特長ある基体金属材料が種々開発されてきたが、真空管の高性能化および製作技術の進歩にともなって従来とかく軽視されがちであった電子放射特性以外の電気的、機械的または物理化学的諸特性の改善が次第に強く要求されるようになってきた。このため基体金属材料の開発も多角度から総合的に検討されるようになってきたが、實際上問題となる多くの要求を基体金属材料の改良のみで解決することは困難であり、一般には酸化物被覆をはじめとする真空管電極材料の改良や排気操作の改善、あるいは動作陰極温度の適正化などによって真空管の高性能化がはかられている。たとえば整流管などの陰極に好んで使われるニッケルコバルト合金は機械的強度がすぐれており、直熱管のフィラメントとして断線事故防止に役立っているが、活性化能力が劣るため排気やエージング作業の操作範囲が狭く、長寿命化も楽ではない。このため通常ニッケルコバルト合金陰極では活性化度を高くするために排気やエージング操作においてフィラメント温度をあげたりするが、一寸温度をあげすぎるとオキサイドがシンターし、灰色の外観を呈するようになる。一つの実験結果によれば 1,050°C くらいで、すでに肉眼でシンタリングの徴候が認められる。これに対して通常の受信管に広く使われているマグネシウム入りニッケルフィラメントでは 1,150°C の高温でも肉眼的にはシンタリング現象は認められない。のみならず低温でも十分よい活性度が得られる。しかしながらマグネシウム入りニッケルフィラメントは機械的強度が劣るため変形や断線事故を起しやすい。また活性物質の蒸発が激しいのでスパークなどの事故も起しやすい。このように基体金属材料にはいずれも長所、短所があり、球種や用途によって適当に使われているが、一般には上述のようにエミッション特性とほかの諸特性を基体金属材料の改良のみで同時に満足させることは困難であり、真空管製作技術全般の協力が必要である。このような観点から各種基体金属材料を各種条件下で使用した場合の酸化物陰極のエミッション特性や寿命特性を調べた。さらにこれらの陰極の表面を電子顕微鏡で観察し、基体金属中の還元性不純物の役割や各種基体金属材料の適正な使用方法を比較検討した。ここにこれら

* 日立製作所茂原工場

第1表 各種基体金属材料の主要成分

基 体 金 属	主 要 成 分 (%)					
	Ni	Co	Mg	Si	W	Al
Mg 入り Ni	主成分	0.06	0.07	0.05	—	—
W-Si 入り Ni	主成分	0.5~1.0	—	0.10	4	—
Si 入り Ni-Co 合金(#1)	主成分	20	—	0.09	—	—
Si 入り Ni-Co 合金(#2)	主成分	40	—	0.18	—	—
W-Al-Mg 入り Ni-Co 合金	主成分	40	0.03	0.06	2	1.0

の結果を報告する。

2. 実 験 方 法

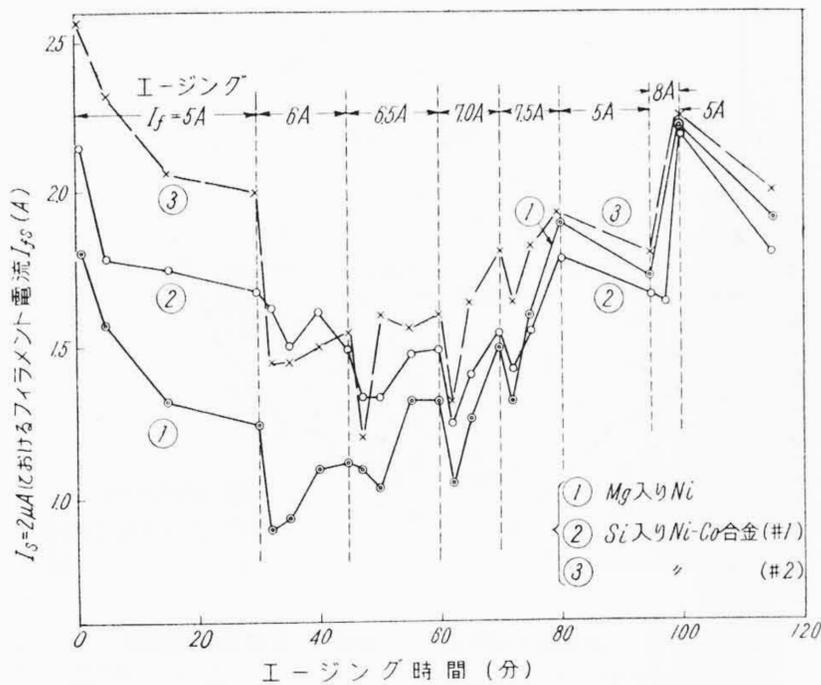
2.1 実験用真空管

排気台におけるエミッション実験は前報告⁽¹⁾で述べた 2K12 形試作管を用いて行った。その構造は陽極が内側の半片のみであるという点を除けば通常の直熱形整流管と全く同じである。陽極を半片にしたのは陰極温度を測定するためである。陰極に使用した基体金属は Mg 入り Ni, Si 入り Ni, W-Si 入り Ni, Si 入り Ni-Co 合金および W-Al-Mg 入り Ni-Co 合金であるが、その主要成分を示すと第1表のようになる。使用炭酸塩は炭酸ソーダで沈殿させた針状の三元炭酸塩である。このような球をベンチ排気台につなぎ、所定のフィラメント点火スケジュールに従って排気およびエージング操作を行い、その間におけるエミッション特性の変化を測定したが、フィラメント点火前の陽極脱ガス条件はいずれも同じであり、高周波炉で 600°C, 5分加熱した。

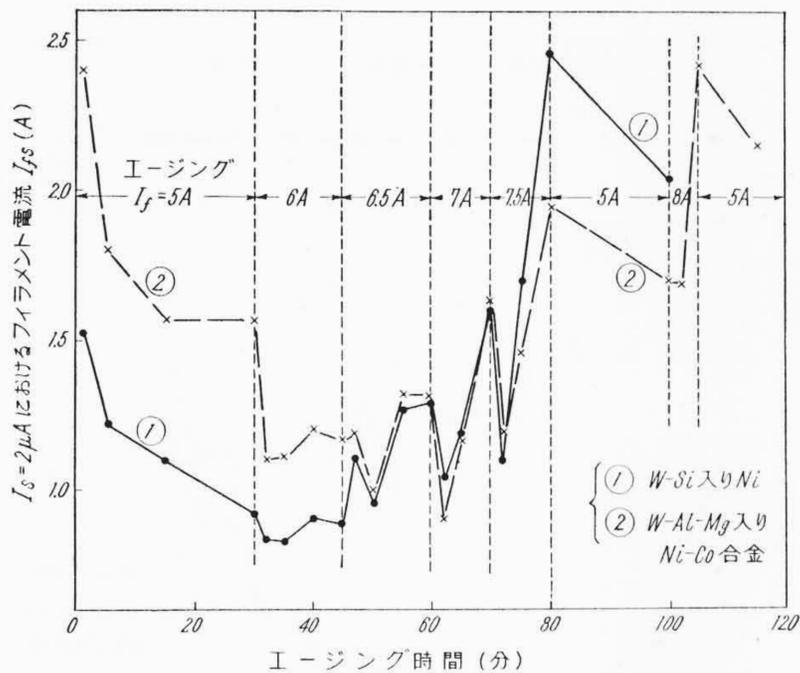
2.2 エミッションの測定

整流管では陽極、陰極間の間隔が大きく、かつ動作温度における飽和電流値も大きいので陰極温度を下げて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領域における飽和電流を測ることができない。そこで前報告⁽¹⁾で詳述した測定回路を用いフィラメント電流を流さない期間におけるエミッションを測るようにした。

本実験では便宜上陽極電圧 $E = 4.0V$ の時 $2.0\mu A$ の初速度電流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



第1図 $I_f=5A$ で炭酸塩を急激に分解した場合の Mg 入り Ni および Si 入り Ni-Co 合金フィラメント使用球の活性化特性の比較



第2図 $I_f=5A$ で炭酸塩を急激に分解した場合の W-Si 入り Ni および W-Al-Mg 入り Ni-Co 合金フィラメント使用球の活性化特性の比較

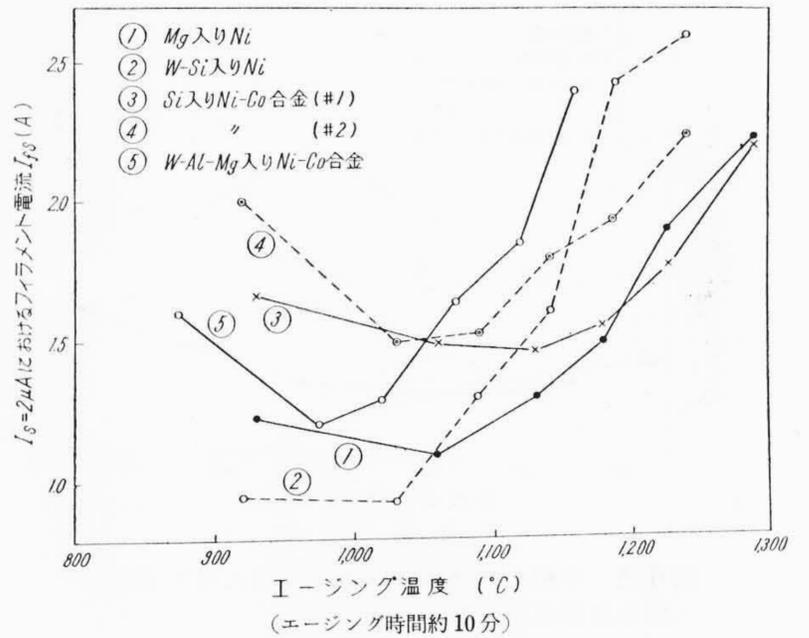
度の関係曲線から補正し、Si 入り Ni-Co 合金フィラメントの値に換算して示すようにした。

2.3 陰極表面の電子顕微鏡による観察

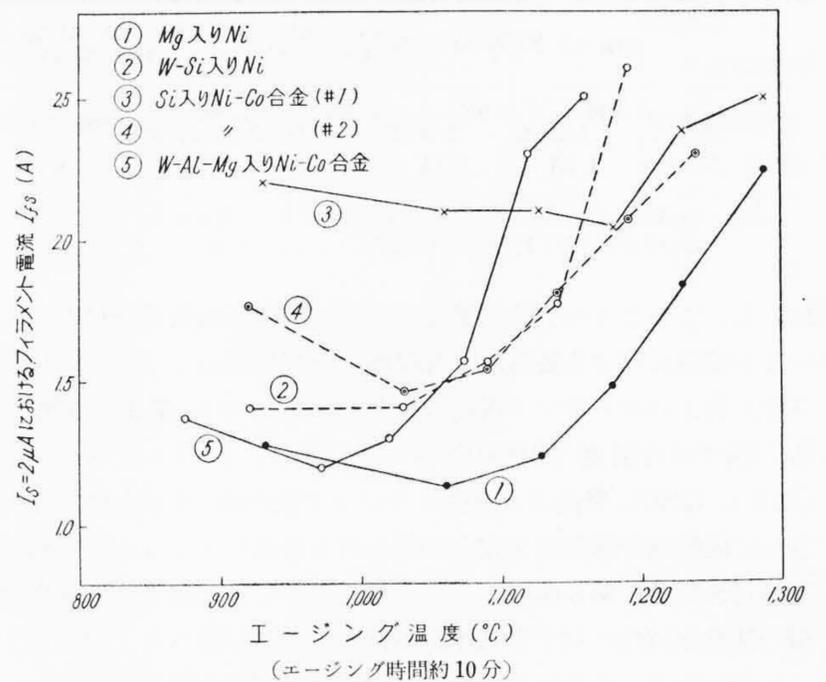
前報告⁽¹⁾で紹介したカーボン蒸着膜法を基本にしたレプリカ法で上記試料の排気中およびエージング中における陰極表面の変化を観察した。実験はすべて真空ベルジャー内で行ったが、フィラメント試料の温度分布の影響を避けるため観察はすべてフィラメント中央部について行った。

3. 酸化物陰極の活性化特性に対する基体金属材料の影響

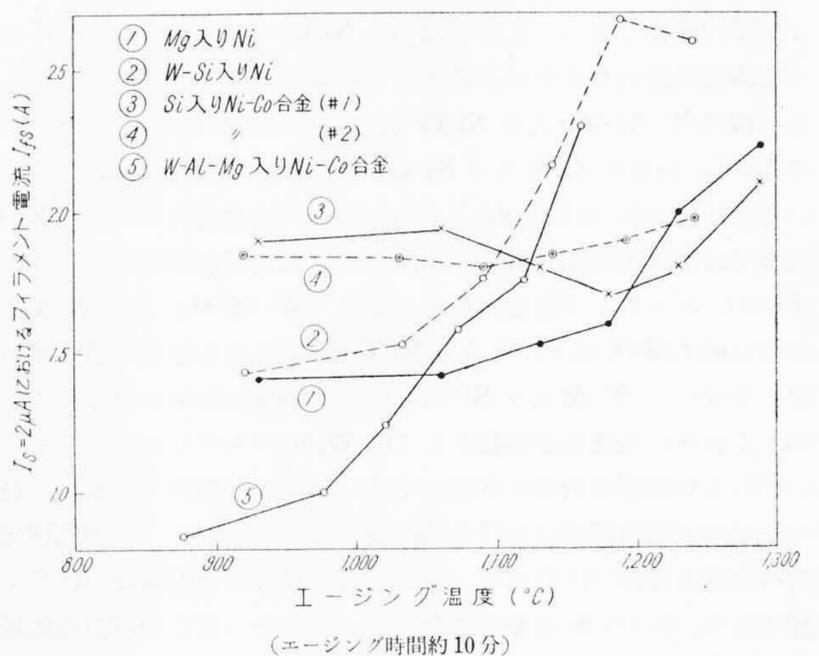
ベンチ排気台で 2K12 形試作管の炭酸塩を分解し、その後排気台上(真空度 5×10^{-5} mmHg 以下)で陰極加熱によるエージングを行いながらエミッションを測り、基体金属材料による活性化特性の相異を調べた。この場合のエミッションは前述の初速度電流領域におけるエミッションであるが、便宜上 $2 \mu A$ のエミッションを与えるフィラメント電流値 I_{fs} をエミッションの目安とした。実験結果の二、三例を示すと第1図および第2図のようになるが、本実験結果はフィラメント電流 $I_f=5.0A$ ($920^\circ C$ 前後)で炭酸塩を急激に分解



第3図 $I_f=5A$ で急激に炭酸塩を分解した場合の各種基体金属の活性化特性の比較

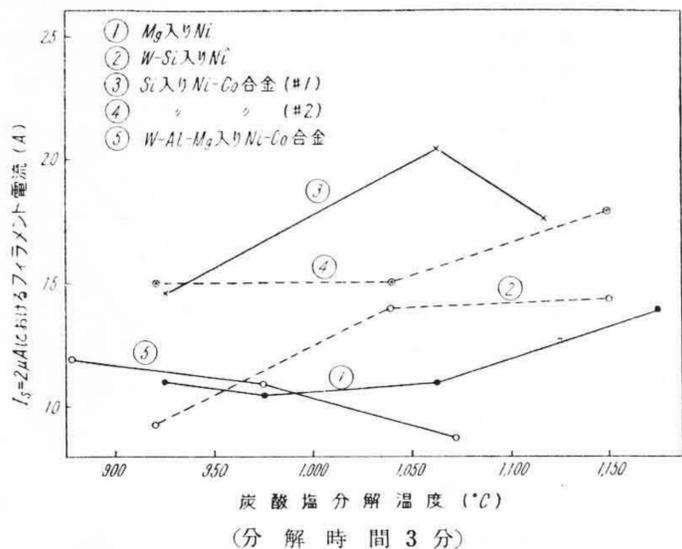


第4図 $I_f=6A$ で急激に炭酸塩を分解した場合の各種基体金属の活性化特性の比較



第5図 $I_f=7.0A$ で急激に炭酸塩を分解させた場合の各種基体金属の活性化特性の比較

した Mg 入り Ni, Si 入り Ni-Co 合金, W-Si 入り Ni および W-Al-Mg 入り Ni-Co 合金フィラメント使用球のエージング中のエミッションの変化を示す。エージングは $900 \sim 1,300^\circ C$ の陰極温度範囲で I_f を段階的に変えて行った。各ステップにおけるエージング時間は $5 \sim 30$ 分としたが、エージング温度が高いほど時間が短くなるよう



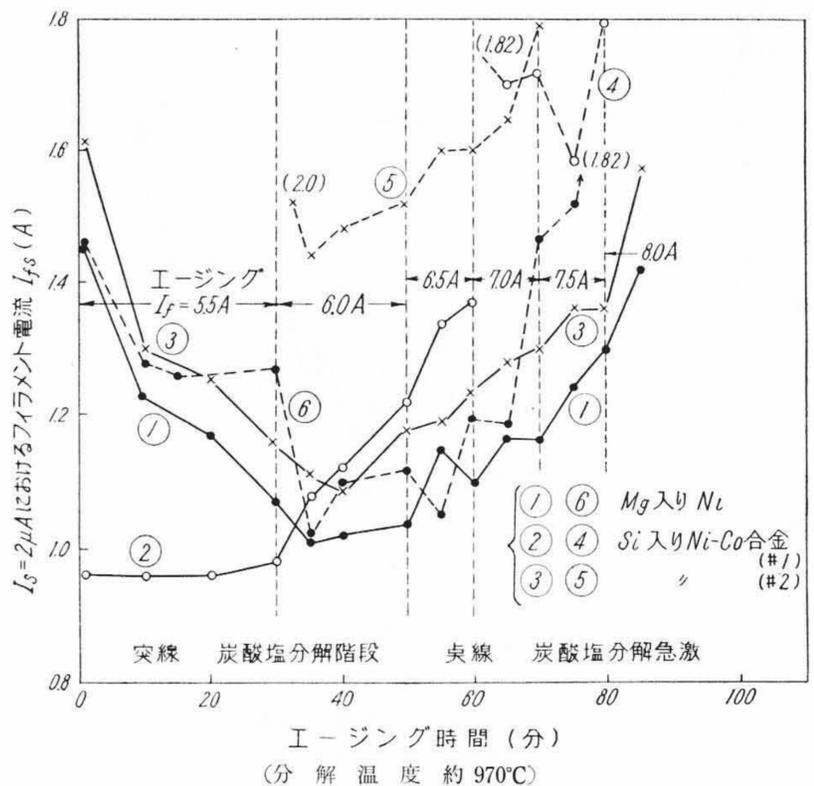
第 6 図 各種基体金属の活性化特性に対する炭酸塩分解温度の影響

第 2 表 各種基体金属の活性化特性の比較 (2K12 形試作管)

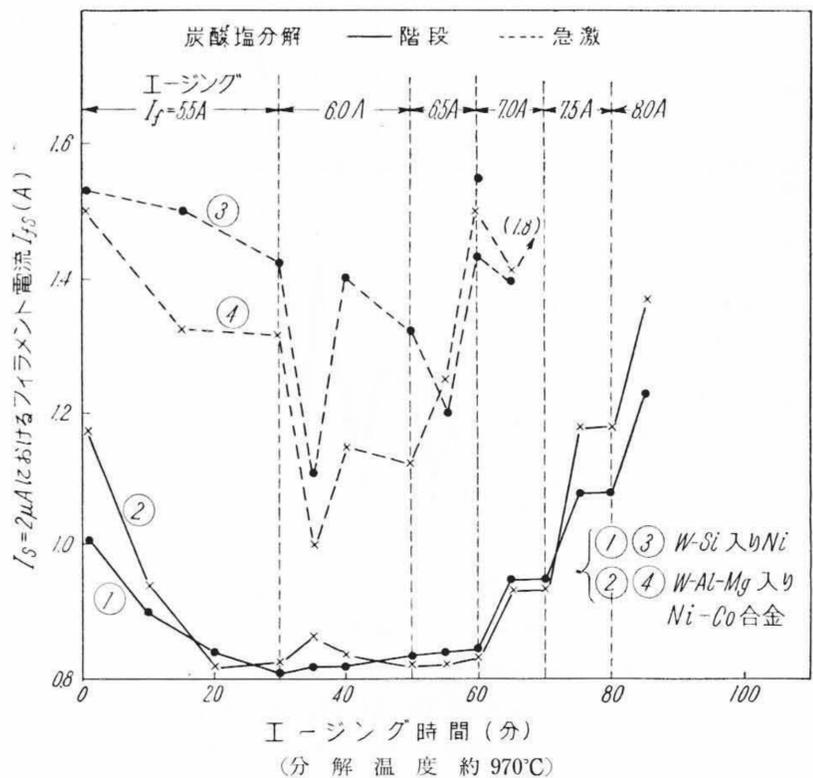
基体金属	Mg 入り Ni	W-Si 入り Ni	Si 入り Ni-Co 合金 (#1)	Si 入り Ni-Co 合金 (#2)	W-Al-Mg 入り Ni-Co 合金
活性化温度範囲	<940~1,150°C	<940~1,100°C	1,050~1,180°C	1,000~1,120°C	900~1,080°C
活性化度 I _f s (注)	1.1A	1.0A	1.5A	1.5A	0.9A

注: 2μA のエミッションを与えるときのフィラメント電流を I_fs とし, 活性化度の目安とする。I_fs が小さいほどエミッションが良い

にした。このような実験結果を基にして各種基体金属材料のエミッション特性に対する炭酸塩分解温度 (分解時間はいずれの場合も 3 分) およびエージング温度の影響を求めたのが第 3 ~ 5 図である。図では各温度で 10 分間エージングした後のエミッション値 (ただし 1,250°C 付近は 5 分間エージング後の値) を示してあるが, さらに炭酸塩分解温度と安定に得られる最良のエミッション値との関係を求めると第 6 図のようになる。このような結果から酸化物陰極の活性化特性に対する基体金属材料の影響を調べると次のようなことがわかる。すなわち Mg 入り Ni は炭酸塩分解温度のいかんにかかわらずエージング温度の広い範囲にわたって良好なエミッション特性 (小さい I_fs 特性) を示すが, Si 入り Ni-Co 合金のエミッション特性は良くない。しかしながら Ni-Co 合金でも Mg や Al のような活性化能力が大きい不純物を含むものはよい活性化が得られる。図の W-Al-Mg 入り Ni-Co 合金がその例であるが, Mg-Si 入り Ni-Co 合金や C-Si 入り Ni-Co 合金でも同様な結果が得られている (詳細は別に報告する)。このような活性化能力の大きい Ni-Co 合金では特に炭酸塩分解温度が高い場合に良好な活性化が得られやすいが, エージング温度が高くなると (W-Al-Mg 入り Ni-Co 合金では約 1,050°C 以上) Si 入り Ni-Co 合金よりも急激に活性化が劣化しやすい。W-Si 入り Ni についても同様な結果が得られているが, これらに共通な不純物としては W, Si があげられる。これらはいずれも中間層化合物を生成しやすい還元性不純物であるが, 高いエージング温度領域における活性化の劣化もこのような中間層化合物の生成と関係づけられるようである。炭酸塩分解温度の影響も同様であり, やはり Si を多量に含んでいるものが高い分解温度領域において悪い傾向がある。このような実験結果から活性化が良好だと思われるエージング温度範囲, すなわち活性化温度範囲を概略求めてみると第 2 表のようになる。この結果からわかるように Mg 入り Ni, W-Si 入り Ni および W-Al-Mg 入り Ni は活性化が容易であり, 950°C 以下の温度でも十分良い活性化が得られるが, Si 入り Ni-Co 合金では 1,050°C 以上に加熱しないと良い活性化が得られない。のみならずこのような高温で陰極を活性化したとしても Si 入り Ni-Co 合金で得られる最良のエミッション値は Mg 入り Ni などに



第 7 図 Mg 入り Ni および Si 入り Ni-Co 合金の活性化特性に対する炭酸塩分解速度の影響



第 8 図 W-Si 入り Ni および W-Al-Mg 入り Ni-Co 合金の活性化特性に対する炭酸塩分解速度の影響

比べてはるかに劣っている。さらに酸化物陰極では後節の電子顕微鏡観察からわかるように, 基体金属材料のいかんにかかわらず 1,100°C 以上の高温で加熱すると酸化物結晶の粗大化や熔融が起ってエミッション特性を悪くする性質があるので実際には Si 入り Ni-Co 合金フィラメントの排気や活性化の操作温度範囲は非常に狭くなる。

上述のような実験結果によって酸化物陰極の活性化特性に対する基体金属材料の影響がかなり明らかになり, 従来の経験的智識の帰納的はあくがある程度可能になってきたと思うが, これらの実験では炭酸塩の分解をかなり急激に行っており, これに対する考慮が必要である。上述の場合のように炭酸塩分解時の陰極温度の上昇速度が大きいと炭酸塩の分解ガスによって管内真空度が著しく劣化し, 陰極のエミッションを害することが懸念される。はなはだしいときは BaO · BaCO₃ のような中間化合物を生じて酸化物陰極のシッターや熔融を起すことが考えられる。この影響を調べるため陰極温度を段階的に徐々にあげた場合のエミッション特性を測定し, 上述の結果と比較検討してみた。陰極温度のあげ方としてはバインダ (ニトロセルローズ) の分解, 炭酸塩の分解および活性化をな

るべく別個に行うことをたてまえとして 800°C ($I_f=4A$), 900°C (約5 A)および 970°C (約5.5A) の3段階を選び、順次5分間加熱するスケジュールを採用した。その後同じ排気台上でエージングしながらエミッションの時間的変化を測定したが、その方法の詳細は前述の実験と同じである。このようにして得られた実験結果を示すと第7図および第8図のようになる。図の点線の曲線はいずれも約1,000°Cで炭酸塩を急激に分解した場合の結果を示すが、これからわかるように陰極温度を段階的にあげて排気したほうが格段にエミッション特性が良い。特に活性化しにくいSi入りNi-Co合金でその傾向が強くなり、段階的炭酸塩分解方法を採用すればMg入りNiと大差がないエミッション特性が得られる。またエージング温度が高い場合にも炭酸塩分解方法の影響が顕著にみられる。結果の一例を示すと第3表のようになる。このような結果からわかるように炭酸塩の分解が急激である場合には分解後1,100°C以上に加熱するとエミッション特性が急激に劣化するが、階段式分解法の場合には1,200°C以上に加熱しないとエミッション特性が急激に劣化しない。この影響は特にW-Si入りNiおよびW-Al-Mg入りNi-Co合金において顕著に認められる。

第3表 各種基体金属の活性化特性に対する炭酸塩分解方法の影響 (2K12形試作管)

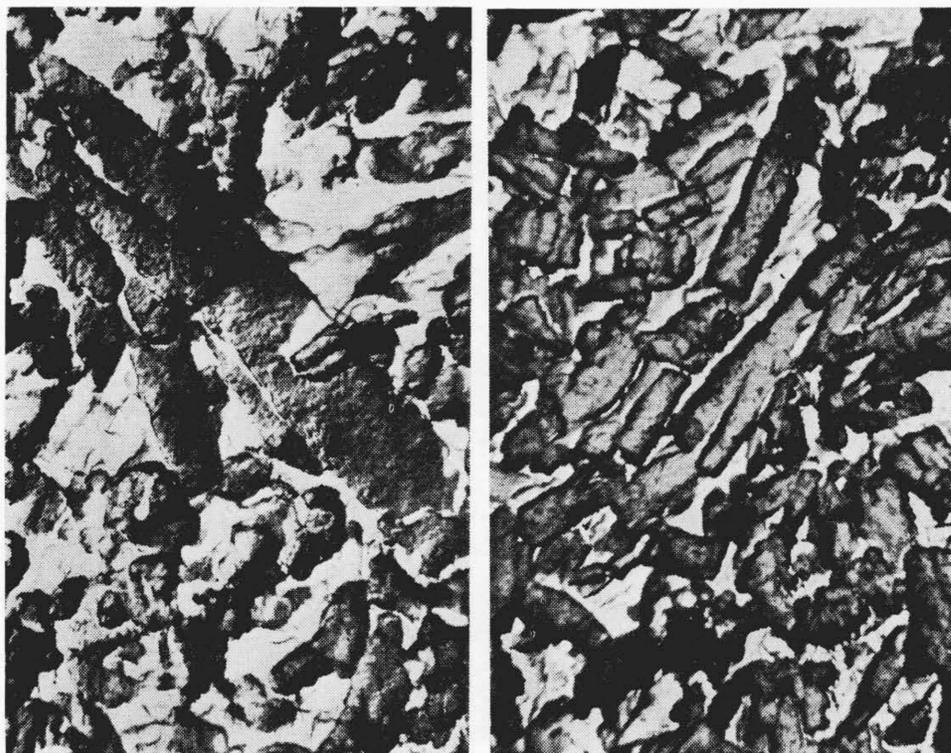
活性化特性	炭酸塩分解方法(注)	Mg入りNi		W-Si入りNi		Si入りNi-Co合金(#1)		Si入りNi-Co合金(#2)		W-Al-Mg入りNi-Co合金	
		急激	段階	急激	段階	急激	段階	急激	段階	急激	段階
活性化最良時の I_{rs} (A)	急激	1.1	1.1	1.4	0.9	1.5	2.1	1.5	1.5	1.1	1.0
	段階	1.1	1.0	1.0	0.85	1.1	0.95	1.1	1.1	0.8	0.75
$I_f=7.5A$ (1,150°C前後)で10分間エージングした後の活性化 I_{rs} (A)	急激	1.9		2.5		1.8		1.9		2.3	
	段階	1.3		1.1		1.4		1.35		1.0	

注：炭酸塩分解方法 (a) 急激 1,000°C, 3分加熱分解 (b) 段階 800°C, 5'→900°C, 5'→970°C, 5'加熱分解

4. 電子顕微鏡による陰極表面像からみた基体金属材料の影響

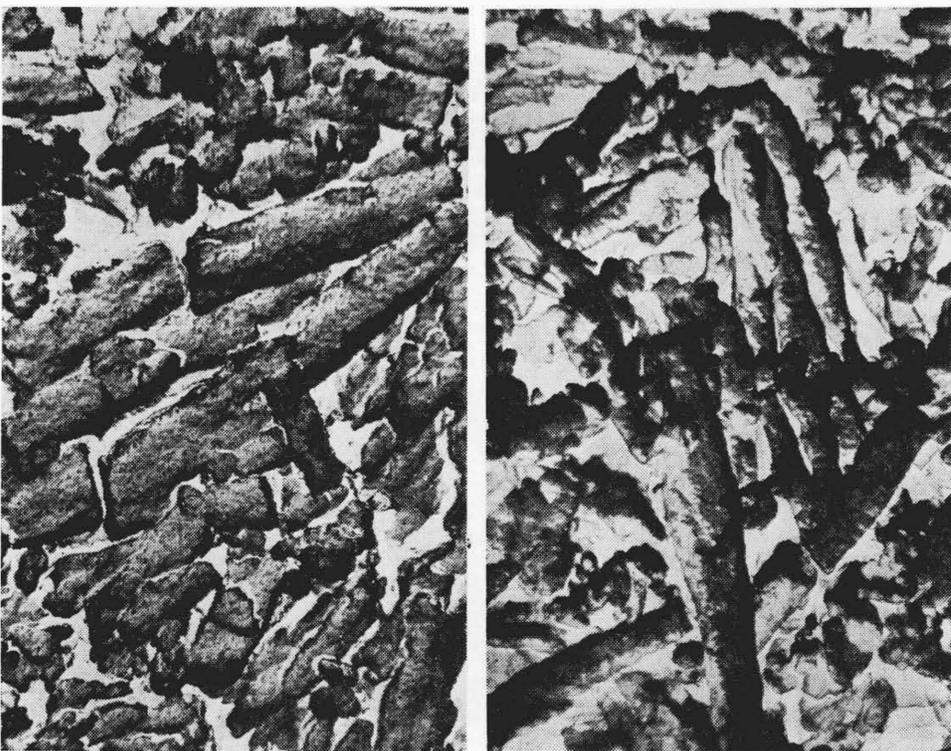
前節と同じ材料からなる直熱形酸化物陰極を電顕付属のベルジャー装置内に入れて加熱した場合の陰極表面の電顕による観察結果を述べる。まず1,000°C以下の温度で炭酸塩を急激に加熱分解させた場合の実験結果の二、三例を示すと第9図(a)~(d)のようになる。これからわかるように1,000°C位では基体金属材料のいかんにかかわらず炭酸塩結晶の原形は残っており、きれいな針状結晶が認められるが、こまかく観察すると基体金属材料によってかなり異なった外観を示す。すなわちSi入りNi-Co合金やW-Si入りNiは角ばった針状結晶を示し、その表面も比較的平滑であって、もとの炭酸塩結晶と非常によく似た外観を呈しているが、Mg入りNiやW-Al-Mg入りNi-Co合金では針状結晶の外形は丸味をおびており、その表面には全面にわたって数百オングストロームの粒状の突起が認められる。この突起は酸化物結晶の生長したものであり、エミッション特性とも密接な関係があるといわれているが、このような基体金属材料による外観の相異と前節のエミッション試験の結果とを対応させると次のようなことがいえる。すなわち分解後ももとの炭酸塩とあまり変わらない平滑な表面を有する角ばった針状結晶を示すSi入りNi-Co合金は活性化が困難であるが、Mg入りNiのように分解後容易に丸味をおびた針状結晶になり、表面に数百オングストロームの無数の酸化物結晶が生長するものは活性化が容易である。しかしながらSi入りNi-Co合金やW-Si入りNiでも炭酸塩の分解を段階的に徐々に行うとMg入りNiやW-Al-Mg入りNi-Co合金のように丸味をおび、表面がやや粗な針状結晶が認められるようになる。第10図(a), (b)がその例である。これにともなって陰極の活性化も良くなってゆくが、階段式分解法採用後も基体金属材料によって若干異なった陰極表面像を示す。たとえば第9図と第10図の比較結果からわかるように階段式分解法を採用するとW-Si入りNiはMg入りNiに似た陰極表面像を示すようになるが、Si入りNi-Co合金はW-Al-Mg入りNi-Co合金のそれに似た外観(形状および表面粗度)を示すようになる。このような現象も結局は基体金属材料の活性化の難易と関係があると思われるが、その詳細はあまり明らかでない。

次に炭酸塩分解温度が高い場合の結果を示すと第11~14図のようになる。それぞれMg入りNi, W-Si入りNi, Si入りNi-Co合金およびW-Al-Mg入りNi-Co合金フィラメントを1,030~1,280°Cで急激に加熱分解した場合の陰極表面像を示す。いずれの場合も炭酸塩分解温度が高いほど酸化物結晶の粗大化が顕著であり、各所に立方晶結晶が認められるようになるが、それとともに結晶のシンタリングや熔融が進行する。はなはだしい場合には炭酸塩結晶の原形が



(a) Mg入りNi

(b) Si入りNi-Co合金(#1)



(c) Si入りNi-Co合金(#2)

(d) W-Al-Mg入りNi-Co合金

第9図 1,000以下の陰極温度で炭酸塩を急激に分解させた場合の陰極表面像



(a) W-Si入りNi (860°C, 5'→980°C, 10')



(b) Si入りNi-Co合金(#1) (860°C, 5'→1,000°C, 10')

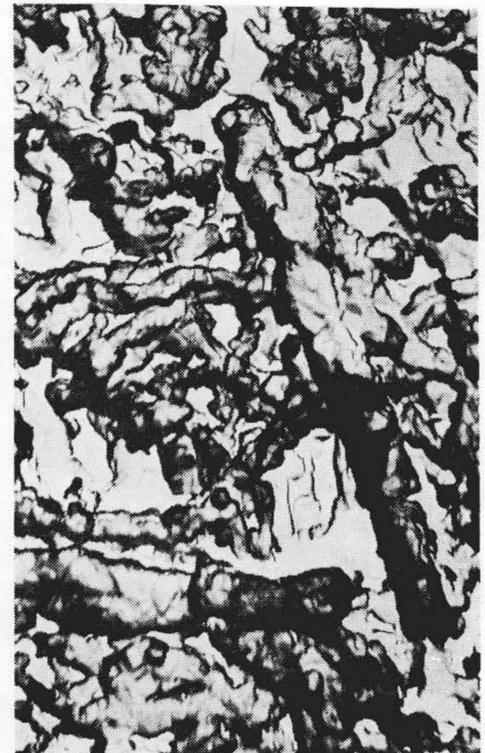
第10図 陰極温度を段階的にあげて炭酸塩を徐々に分解させた場合の陰極表面像



(a) 1,060°C, 10'



(b) 1,180°C, 5'



(c) 1,280°C, 5'

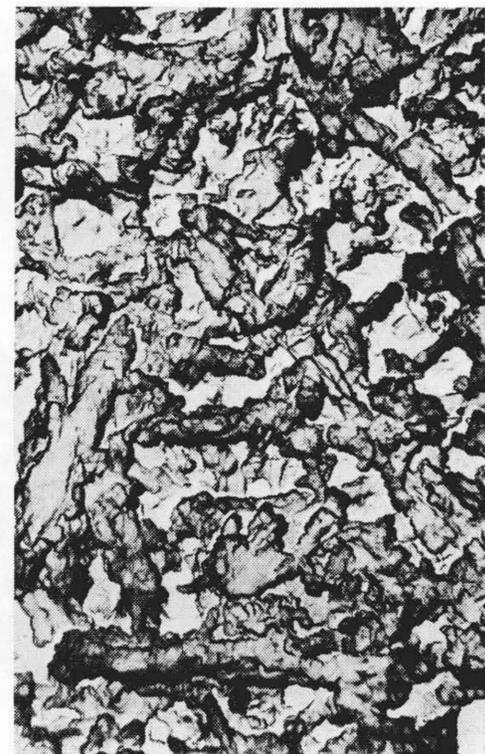
第11図 1,060°C以上の高温で炭酸塩を急激に分解させた場合の陰極表面像(Mg入りNi)



(a) 1,030°C, 10'



(b) 1,140°C, 5'



(c) 1,240°C, 5'

第12図 1,030°C以上の高温で炭酸塩を急激に分解させた場合の陰極表面像(W-Si入りNi)



(a) 1,030°C, 10'



(b) 1,140°C, 5'



(c) 1,280°C, 5'

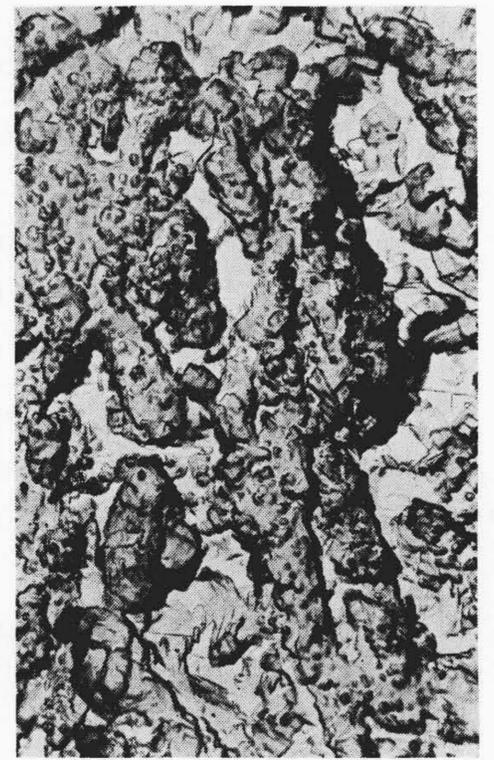
第13図 1,030°C以上の高温で炭酸塩を急激に分解させた場合の陰極表面像(Si入りNi-Co合金 #2)



(a) 1,040°C, 10'



(b) 1,160°C, 5'



(c) 1,240°C, 5'

第14図 1,040°C以上の高温で炭酸塩を急激に分解した場合の陰極表面像(W-Al-Mg入りNi-Co合金)



第15図
陰極温度を段階的にあげて炭酸塩を徐々に分解させた場合のSi入りNi-Co合金(#2)の陰極表面像
(860°C, 5'→980°C, 5'→1,030°C, 5'→1,240°C, 5')

全然認められないようになる。このような針状結晶の外観の変化は基体金属材料によって異なるが、Mg入りNiやW-Al-Mg入りNi-Co合金に比べてW-Si入りNiおよびSi入りNi-Co合金のほうが温度の影響が顕著であり、後者では1,030°C付近ですでに結晶のシンタリングの形跡が認められる。また前者では1,240°C程度に加熱してもまだもとの針状結晶の形を認めることができるが、後者では結晶の熔融が激しく、もとの形はほとんど残っていない。しかしながらこのような場合でも炭酸塩の分解が徐々に行われるように陰極温度を段階的にあげて行けばかなりよい結果が得られる。第15図がその結果であるが、これからわかるように加熱温度による針状結晶の外観の変化が激しいものほど炭酸塩分解方法の影響が顕著に現われる。すなわちMg入りNiやW-Al-Mg入りNi-Co合金よりW-Si入りNiやSi入りNi-Co合金のほうが炭酸塩の分解を徐々に行った効果が現われており、1,240°Cの高温でも結晶のシンタリングや熔融がそれほど顕著に現われない。以上の結果の概要をまとめて示すと第4~6表のようになる。これからわかるようにSiのような不純物を含んだ基体金属材料を使用すると1,050°C前

第4表 炭酸塩を急激に分解させた場合の電子顕微鏡による陰極表面像に対する基体金属材料および分解温度の影響

基体金属	炭酸塩分解条件		陰極表面像の外観				活性度 I _{fs} (A) (注)
	温度 (°C)	時間 (分)	結晶外形	シンターや 熔融の有無	表面状態	酸化物結晶 の大きさ (Å)	
Mg入りNi	1,000	10	丸味をおびた針状	無	粗	600(粒状)	(1.2)
	1,060	10	丸味をおびた針状	無	粗	600(粒状)	1.1
	1,180	5	丸味をおびた針状	若干有	粗	2,000 (立方形)	1.6
	1,280	1	丸味をおびた針状	顕著	粗	2,000 (立方形)	
	1,280	5	丸味をおびた針状	顕著	非常に粗	2,000 (立方形)	
W-Si入りNi	980	10	角ばった針状	無	やや粗	800(粒状)	(1.0)
	1,030	10	丸味をおびた針状	有	非常に粗	1,000(粒状)	1.4
	1,140	5	丸味をおびた針状	有	非常に粗	1,200(粒状, 立方形)	2.2
	1,240	1	不明	非常に顕著	非常に粗	1,200 (立方形)	
	1,240	5	不明	非常に顕著	非常に粗	1,200 (立方形)	
Si入りNi-Co合金 (#1)	1,000	10	角ばった針状	無	やや粗	400(粒状)	(1.7)
	1,060	10	丸味をおびた針状	無	粗	600(粒状)	2.0
	1,180	5	丸味をおびた針状	有	粗	1,000 (立方形)	1.7
	1,280	1	丸味をおびた針状	非常に顕著	非常に粗	1,000 (立方形)	
	1,280	5	不明	非常に顕著	非常に粗	1,000 (立方形)	
Si入りNi-Co合金 (#2)	980	10	角ばった針状	無	やや粗	200(粒状)	(2.0)
	1,030	10	丸味をおびた針状	若干有	粗	600(粒状)	1.5
	1,140	5	丸味をおびた針状	顕著	非常に粗	1,500 (立方形)	1.9
	1,240	1	不明	非常に顕著	非常に粗	1,500 (立方形)	
	1,240	5	不明	非常に顕著	非常に粗	1,500 (立方形)	
W-Al-Mg入りNi-Co合金	990	10	やや丸味をおびた針状	無	やや粗	500(粒状)	1.2
	1,040	10	角ばった針状	無	やや粗	500(粒状)	(1.2)
	1,160	5	丸味をおびた針状	若干有	非常に粗	1,000(粒状, 立方形)	(2.3)
	1,240	1	丸味をおびた針状	顕著	粗	1,000(粒状, 立方形)	
	1,240	5	丸味をおびた針状	顕著	非常に粗	1,500 (立方形)	

注: 括弧内の値は推定値を示す

後の比較的低い温度で酸化物結晶の粗大化や熔融がおり、良いエミッション特性が得られにくい。

5. 実験結果に対する検討

一般に炭酸塩分解温度が低い場合には酸化物結晶の大きさは500 Å前後であり、加熱温度の上昇とともに次第に大きくなって行くが、炭酸塩分解時の真空度が特に悪くない限り1,000°C以下では大きな変化が認められない。酸化物結晶の異常な生長は通常1,000°C以上で認められるが、異常生長の起りは始める温度は基体金属材料によって違う。前節の結果によればMg入りNiやW-Al-Mg入りNi-Co合金を使用した陰極の異常生長開始温度は約1,100°Cであるが、W-Si入りNiやSi入りNi-Co合金のそれは1,050°C前後であって非常に低い。陰極をさらに高温で加熱するとシンターや熔融がはじまるが、その温度も基体金属材料によってかなり違い、やはりMg入りNiやW-Al-Mg入りNi-Co合金に比べてW-Si入りNiおよびSi入りNi-Co合金が格段に低い。したがってW-Si入りNiおよびSi入りNi-Co合金を使用した真空管では排気作業における炭酸塩分解温度をなるべく低くすることが必要であるが、実際には活性化の難易以外に種々の制約があって必ずしも低い温度で排気することができない場合がある。たとえば自動排気機使用の

第5表 酸化物結晶の粗大化および熔融開始温度に対する基体金属材料の影響

基体金属材料	酸化物結晶の異常生長 開始温度 (1)	酸化物結晶のシンターお よび熔融開始温度 (2)
Mg入りNi	1,100 °C	1,180 °C
W-Si入りNi	1,000 °C	1,030 °C
Si入りNi-Co合金 (#1)	1,100 °C	1,120 °C
Si入りNi-Co合金 (#2)	1,060 °C	1,060 °C
W-Al-Mg入りNi-Co合金	1,100 °C	1,160 °C

注: 1. 約800Åになる温度(概略値)
2. 概略値

第6表 炭酸塩を徐々に分解させた場合の電子顕微鏡による陰極表面像に対する基体金属材料および分解温度の影響

基体金属材料	炭酸塩分解スケジュール	陰極表面像の外観			
		結晶外形	シンターや 熔融の有無	表面状態	酸化物結晶 の大きさ (Å)
Mg入りNi	860°C, 5'→1,000°C, 10'	丸味をおびた針状	無	粗	600(粒状)
	860°C, 5'→1,000°C, 5'→1,060°C, 5'→1,280°C, 5'	丸味をおびた針状	有	粗	1,500 (立方形)
W-Si入りNi	860°C, 5'→980°C, 10'	丸味をおびた針状	無	粗	600(粒状, 立方形)
	860°C, 5'→980°C, 5'→1,030°C, 5'→1,240°C, 5'	丸味をおびた針状	顕著	非常に粗	1,200(粒状, 立方形)
Si入りNi-Co合金 (#1)	860°C, 5'→1,000°C, 10'	やや丸味をおびた針状	無	やや粗	800(粒状)
	860°C, 5'→1,000°C, 5'→1,060°C, 5'→1,280°C, 5'	丸味をおびた針状	顕著	非常に粗	1,500 (立方形)
Si入りNi-Co合金 (#2)	860°C, 5'→980°C, 10'	やや丸味をおびた針状	無	やや粗	500(粒状)
	860°C, 5'→980°C, 5'→1,030°C, 5'→1,240°C, 5'	丸味をおびた針状	有	粗	800(粒状)
W-Al-Mg入りNi-Co合金	860°C, 5'→990°C, 10'	丸味をおびた針状	無	やや粗	200(粒状)
	860°C, 5'→990°C, 5'→1,040°C, 5'→1,240°C, 5'	丸味をおびた針状	顕著	非常に粗	1,000 (立方形)

場合のように排気時間に制限があったり、低温では活性化されにくい陰極材料を使用したりした場合、あるいは陰極温度分布が悪い球などでは往々にして排気中の陰極温度を高くしなければならぬことがある。このような場合でも陰極温度を段階的にあげて炭酸塩の分解が徐々に進むようにすれば排気中の陰極温度が高くても酸化物結晶の粗大化や熔融がかなり抑制される。このような電顕観察の結果はエミッション特性の測定結果ともよく一致しており、エミッションに対して酸化物結晶の粗大化や熔融が重要な役割を演じていることを示している。ここで問題になるのは基体金属の影響がどうして陰極表面にまで現われるかということであるが、エミッションが表面の現象であるということおよび基体金属中の還元性不純物の影響を強く受けるという事実を考えれば別に不思議な現象ではない。実験的にはMg, Al, Cのような還元力の大きい不純物を含んだ基体金属材料を使用すると酸化物結晶の粗大化や熔融が抑制されて良いエミッション特性が得られるが、還元力が小さくて好ましくない中間層を作りやすいSiやWのような不純物を含んだ基体金属材料を使用すると1,050°C前後の低い温度で酸化物結晶の粗大化や熔融が起り、良いエミッション特性が得られない。このことはさらにSi-C入りNi-Co合金およびSi-Mg入りNi-Co合金の実験によって確認されたが、その詳細は次報で述べる。

次の問題は炭酸塩分解方法の影響であるが、前節までの実験結果から明らかなように活性化能力が低くて電気抵抗の大きい中間層を作りやすいSi入りの基体金属材料でも陰極温度を段階的にあげて炭酸塩分解を徐々に進めるようにすれば酸化物結晶の粗大化や熔融が抑制できる。炭酸塩分解方法の相異としてまず考えられるのは管内真空度の相異である。通常炭酸塩を高温で急激に分解すればするほど管内真空度の劣化が顕著になると考えて差つかえないが、炭酸塩分解時の管内真空度が悪いと分解過程にBaO・BaCO₃のような中

第7表 W入りNiスリーブを750°Cで加熱した場合の生成中間層化合物

炭酸塩加熱条件 基体金属材料	加熱温度 750°C				中間層化合物
	加熱時間 64'	100'	400'	625'	
W-Mg入り Ni (W≒4.0%)	4	6	10	12	Ba ₃ WO ₆
W-Si入り Ni (W≒4.0%)	0	4	7	12	Ba ₃ WO ₆
W-Al入り Ni (W≒2.0%)	0	4	4	—	Ba ₃ WO ₆
W-Al-Mg入り Ni (W≒2.0%)	0	4	5	9	Ba ₃ WO ₆

注：表中の数字はX線回折法による中間層生成量の相対値を示す

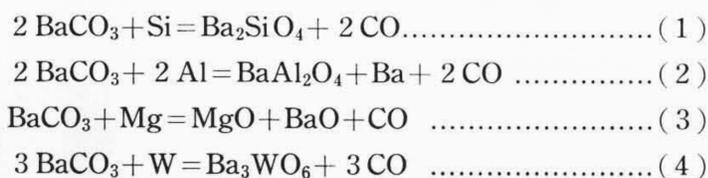
第8表 中間層化合物の生成に対するスリーブ表面蒸着物および炭酸塩分解条件の影響

炭酸塩分解条件 スリーブ表面の蒸着物(1)	max 950°C, 4'		生成中間層
	10 ⁻⁵ mmHg	10 ⁻² mmHg	
なし (Si入り Ni)	0	2	Ba ₂ SiO ₄
Si	1	3	Ba ₂ SiO ₄
Mg	4	5	MgO
Al	2	3	BaAl ₂ O ₄
W	6	7	Ba ₃ WO ₆

注：(1) スリーブはいずれも Si入り Niを使用した
(2) 表中の数字はX線回折による中間層の生成量の相対値を示す

間化合物を生成しやすいといわれている。ところが BaO・BaCO₃ の融点は約 800°C であり炭酸塩分解開始温度と大差がないので炭酸塩分解中に容易に熔融する。これが契機となって酸化物結晶の粗大化や熔融が促進されると考えられるが、このような酸化物結晶の粗大化や熔融などに対していかなる形で基体金属中の還元性不純物が関係しているかはまだ明らかでない。しかしながら中間層の研究がこれに対して多くの示唆を与えてくれる。その詳細は別に報告するが、ここに直接関係あると思われる二、三の実験結果を紹介してご参考に供したい。Cayless⁽²⁾などによると基体金属中に還元性不純物が存在すると 800°C 以下でも炭酸塩の分解が起り、中間層が生成されるが、これに対して次のような反応が考えられている。

すなわち



これらの反応が 800°C 以下の低温度でどの程度進行するかについてはあまり明らかではないが、各種 W入り Ni スリーブX線の線回折による実験結果の一例を示すと第7表のようになる。この結果では W 以外の還元性不純物の効果はあまりはっきりしないが、750°C 程度でも Wによる中間層が生成され、炭酸塩の分解がはじまることは明らかである。このような事実を考慮すると基体金属中の還元性不純物が炭酸塩の分解速度や活性化速度、あるいはエミッション特性に影響することが理解でき、たとえば活性化されにくい Si入り Ni-Co合金を 1,000°C 付近で加熱するとともに炭酸塩とあまり変らない角張った外形を有する表面平滑な針状結晶が得られやすいという前述の電顕観察結果も首肯できる。次に表面に還元性金属(W, Al, Si, Mg)を蒸着させたスリーブを使用した酸化物陰極および還元性金属を混入した炭酸塩を使用した酸化物陰極を各種条件で加熱分解させた場合の生成中間層および酸化物被覆中の生成化合物の X線回折法による測定結果を示すと第8表および第9表のようになる。この結果からわかるようにいずれの場合も還元性金属の種類に相応

第9表 還元性金属粉末混入オキไซด์を各種条件で加熱分解したあとの生成化合物の種類および量の比較

炭酸塩分解条件 金属粉末混入 オキไซด์(4)	1,000°C, 5' (急激)		max 1,000°C, 4' (徐々) (1)	生成化合物
	10 ⁻⁵ mmHg (2)	10 ⁻² mmHg (2)		
Si入りオキไซด์	20	26	22	Ba ₂ SiO ₄
Mg入りオキไซด์	26	25	24	MgO
W, Mg入りオキไซด์	28	32	26	MgO
	3	8	15	Ba ₂ SrWO ₆
W, Al入りオキไซด์	5	7	7	BaAl ₂ O ₄
	11	32	23	Ba ₂ SrWO ₆

注：(1) 分解スケジュール 750°C, 30'→850°C, 60'→1,000°C, 4'
(2) 分解時のマニホールドの真空度を示す
(3) 表中の数字はX線回折による化合物生成量の相対値を示すが、いずれも排気後 900°Cで 24h エージングしたのちの値を示す
(4) スリーブはいずれも INCO-220 相当の Mg入り Niを使用した

した化合物が生成されるが、その生成量は炭酸塩の分解が急激であるほど、また低真空条件下で分解した場合ほど大きい。一般に中間層の生成量が大きいとその後の陰極の活性化は困難になりやすいが、電気抵抗が大きくてち密な中間層を生じやすい Siにおいてその傾向が強い。しかしながら上述の Mg入り Niでは通常X線回折的には中間層が観察されない。前述の実験結果において分解速度の影響が特に Si入り Ni-Co合金および W-Si入り Niに現われやすかったのもこのような中間層との関係において理解できるが、還元性不純物が BaO・BaCO₃のような中間化合物の生成や酸化物結晶の粗大化および熔融に影響を与えることは興味深い。

6. 結 言

代表的基体金属数種をとりあげ炭酸塩分解速度、分解温度および活性化温度をいろいろ変えてエミッション特性の測定および陰極表面の電顕観察を行ったが、これらによってニッケル基体中の Mg, Si, Al, C, W および Co の役割をかなり明らかにすることができた。一般に Siを多量に含む基体金属材料は炭酸塩の分解速度も遅く活性化されにくい。のみならず比較的低温でも酸化物結晶のシンターや熔融が起りやすいので排気操作温度範囲や活性化温度範囲が狭くなり、エミッション特性が劣化しやすい。しかしながら Al, Mg および Cのような活性化能力の大きい還元性不純物が共存すると炭酸塩分解温度が低くても容易に活性化されるようになる。また炭酸塩分解温度が高い場合でも酸化物結晶の粗大化や熔融を抑制し、エミッション特性の劣化を防ぐ効果がある。一般に炭酸塩の分解を段階的に徐々に行うと酸化物結晶の粗大化や熔融が抑制され、排気操作温度範囲や活性化温度範囲も広がるが、この傾向は特に Si入り基体金属において強い。このように炭酸塩の分解速度や真空度、あるいは分解温度と基体金属中の還元性不純物とが相互に関係しあって酸化物結晶の粗大化や熔融、あるいはエミッションや寿命に影響することが明らかになったが、これらはまた中間層化合物の生成とも密接な関係がある。ただしその機構の詳細についてはまだ臆測の域を出ないので、今後の十分な検討が必要である。

本研究実施に際しては日立製作所中央研究所伊地山主任研究員および茂原工場部長のご指導をかたじけなくした。ここに深甚の謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) 北川：日立評論 41, 1631 (昭34-12)
- (2) M. A. Cayless and B. N. Watts: Brit. J. App. Phys, 7, 351 (1956)