

酸化物陰極のエミッション特性に及ぼすマイカ塗布物の影響

Influence of Coated Mica upon the Emission Characteristics of Oxide-Coated Cathode

北川 賢 司*
Kenji Kitagawa

内 容 梗 概

真空管の電極保持や絶縁劣化防止のために用いられるマイカ部品の酸化物陰極に与える影響、特にマイカ塗布物の酸化物陰極のエミッション特性や寿命特性に与える影響を明らかにした。マイカ塗布物として通常用いられるのはMgOおよびAl₂O₃粉末であるが、いずれもエミッションに悪影響を与える。これらの悪影響はマイカ塗布物の吸着水分によるものと、はく落した塗布粉末の陰極表面付着によるものとに分けられるが、MgOでは前者の影響が大きく、Al₂O₃では後者の影響が大きい。このような結果はマイカ部品のガス放出特性試験や酸化物陰極表面の電子顕微鏡観察によってさらに具体的に実証された。

1. 結 言

従来つゆ時や夏季になると酸化物陰極真空管のエミッション不良や短寿命事故がふえるといわれており、その原因も二、三あげられているが、実証的報告はほとんど見当らなく憶測の域をでないことが多いようである。われわれは数年来電極保持用マイカ塗布物の研究を行なっているが、その間において雨季におけるエミッション不良の原因の一半がマイカ塗布物の吸着水分にあることを明らかにすることができた⁽¹⁾。マイカ塗布物として現在実用されているのはマグネシア(MgO)およびアルミナ(Al₂O₃)であるが、以下にそのガス放出特性、吸湿性およびこれらの性質が実際の球のエミッション特性や寿命特性に与える影響、あるいは陰極表面の酸化物結晶の性状に与える影響(電子顕微鏡による陰極表面の観察結果)について述べ、雨期におけるエミッション不良とマイカ塗布物の関係を考察するとともにマイカ塗布物の陰極に与える影響を明らかにしたいと思う。

2. マグネシアおよびアルミナ塗布マイカのガス放出特性

2.1 実験用試料

本研究に使用したマグネシアおよびアルミナ粉末は通常の真空管に用いるマイカ塗布用のものである。その粒度は顕微鏡観察によると前者が約1μ、後者が約5μである。純度は分光分析の結果によればSi、Cu、Caがこん跡として認められる程度であり、粉末中の不純物の影響は通常は考えなくてよい。

これらの粉末に水、あるいはケイ酸ソーダを加えて作ったペーストを吹き付け塗布したマイカを使ってガス放出特性などを測ったが、特にことわらないかぎりマグネシアには水、アルミナにはケイ酸ソーダを使用した。このようなマグネシアおよびアルミナ粉末の塗布量はマイカ1枚当たりそれぞれ約15mgおよび45mgである。使用したマイカは6AX4-GT用のものであるが、その厚さは約0.2mm、重量は約0.23gである。

2.2 マイカ塗布物のガス放出特性に与える熱処理後の放置時間の影響

マグネシアおよびアルミナ粉末を塗布したマイカを600℃で10分間真空処理したのち空气中(温度21~26℃、湿度50~60%)に放置し、ガス放出特性の時間的变化を調べた。第1表がその結果であるが、ガス放出量は流量法、ガスの組成はマス・スペクトル法で調べた。この結果からわかるように生マイカの場合は処理後の空气中放置の影響は認められないが、マグネシアやアルミナを塗布したマイカでは放置時間とともにガス放出量が増加する。その増加の割合は放置

第1表 生マイカ、マグネシア塗布マイカおよびアルミナ塗布マイカのガス放出特性の比較

試 料	(1) 真空処理後の 放置時間	(2) ガス放出量 (cc/100枚)	(3) 放出ガスの組成 (%)			
			H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂
生 マ イ カ	3 分	1.3				
	1 時間	1.3	3.6	80.0	13.5	2.1
	24 時間	1.3	0.7	97.0	0.7	1.6
マグネシア塗布マイカ	3 分	8.1				
	1 時間	10.6	0.5	34.8	6.8	58.0
	24 時間	12.1	0.6	41.9	6.0	59.8
アルミナ塗布マイカ	3 分	3.3				
	1 時間	6.6	1.0	37.6	6.9	54.5
	24 時間	10.8	0.5	34.1	7.2	58.2

注：(1) 600℃、10分真空処理後空气中放置(温度21~26℃、湿度50~60%)
(2) 流量法で測定、測定条件600℃、20分、表中の数字は3回の測定の平均値を示す。
(3) マス・スペクトル装置で測定。

第2表 高温、高湿のふん囲気中に放置したマグネシア塗布マイカのガス放出特性

(1) 放 置 条 件		(2) ガス放出量 (cc/100枚)	(3) 放 出 ガ ス の 組 成 (%)			
温度(℃)	湿度(%)		H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂
26	52	1.5	0.6	40.0	6.5	52.9
40	85	3.8	0.6	40.7	6.4	52.3
60	100	34	0.9	40.7	6.3	51.9

注：(1) 室中放置、放置時間24時間
(2) 蓄積法で測定、測定条件500℃、10分

第3表 各種マイカのガス放出量に及ぼす放置条件および加熱処理条件の影響

処 理 条 件	(1) ガ ス 放 出 量 (cc/100 枚)		
	マグネシア 塗布マイカ	アルミナ 塗布マイカ	生マイカ
温度25℃、湿度55%の条件で24時間放置	37	10.5	0.17
同上後600℃、10分水素処理	11	2.1	0.15
温度40℃、湿度100%の条件で21時間放置	56	6.0	0.28
同上後150℃、10分空气中乾燥	52	6.0	0.27
同上後250℃、10分空气中乾燥	51	2.5	
同上後350℃、10分空气中乾燥	23	2.2	
同上後450℃、10分空气中乾燥	8		

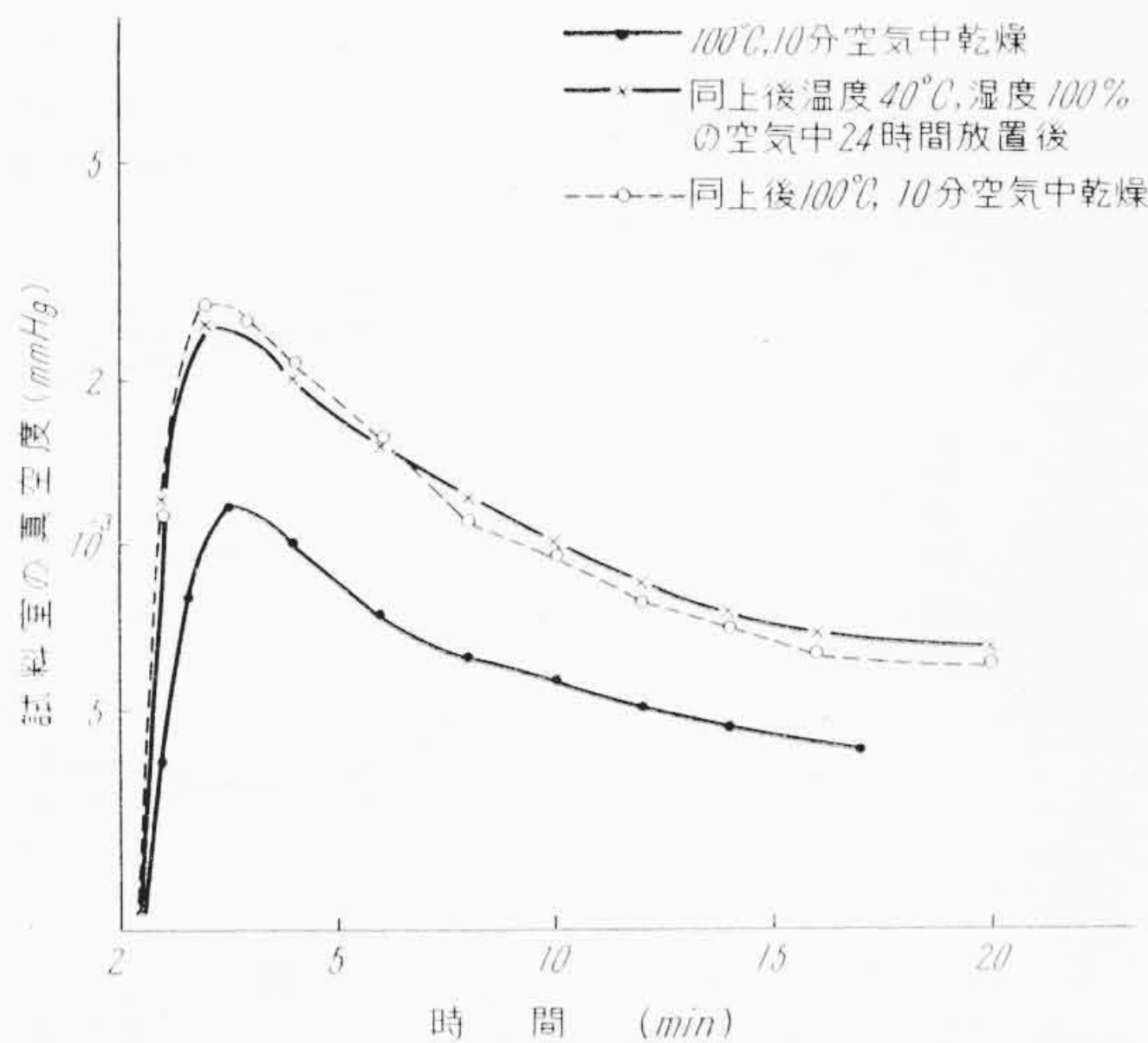
注：(1) 流量法で測定、加熱条件500℃、20分、各2回の測定の平均値を示す。

初期において急激であるが、以後時間の経過とともに漸減する。ガスの主成分は生マイカではH₂O、塗布マイカではH₂OおよびCO₂であるが、生マイカやマグネシア塗布マイカでは放置とともにH₂Oの割合がふえる。なお塗布量を考慮するとアルミナ塗布マイカの放出ガス量はマグネシア塗布マイカのそれに比べて数分の一である。

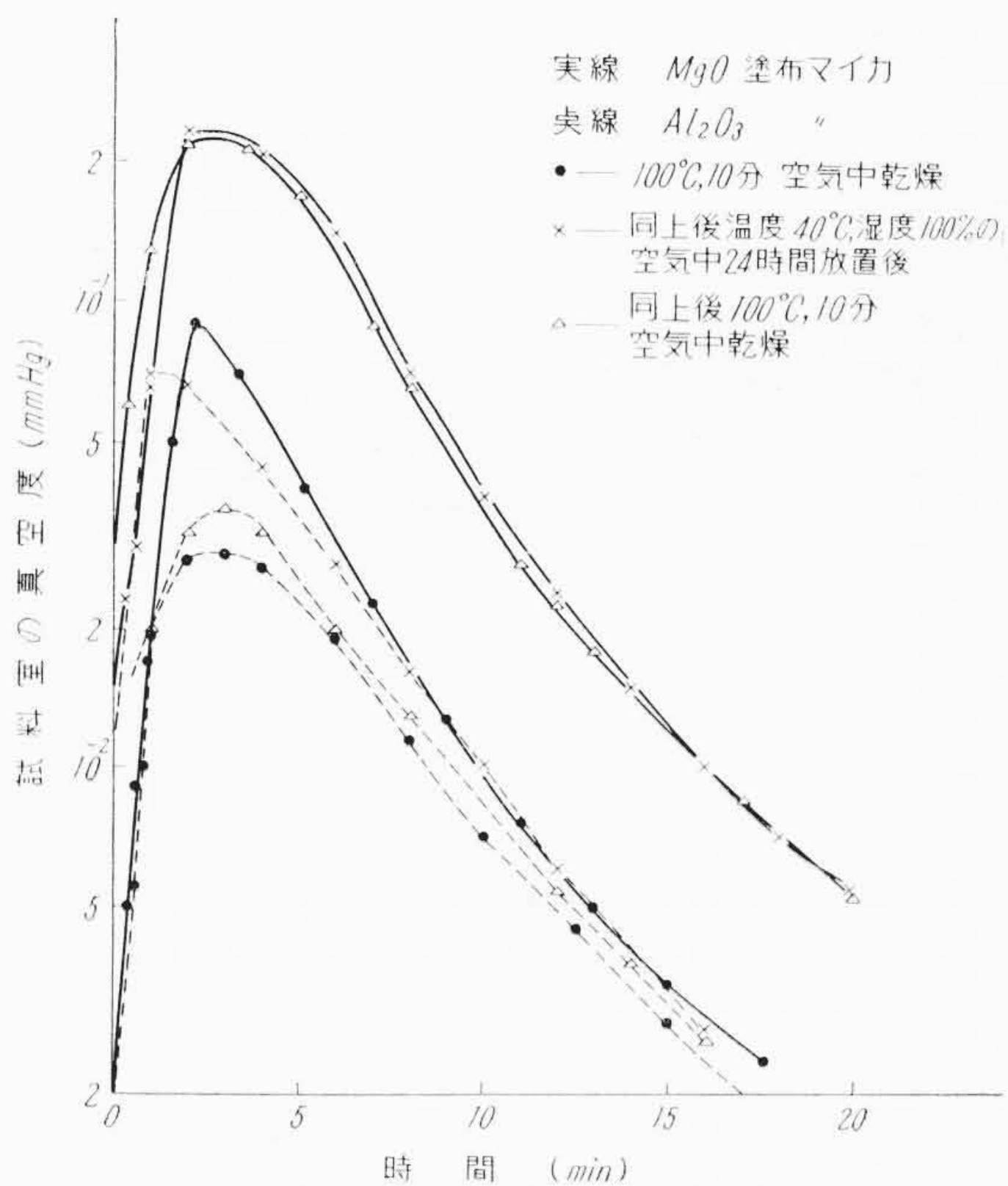
2.3 高温、高湿のふん囲気中に放置した塗布マイカのガス放出特性

上述のようにマグネシアやアルミナ粉末を塗布したマイカは処理

* 日立製作所茂原工場



第1図 生マイカのガス放出特性に与える放置の影響 (ガス放出測定温度 500°C)



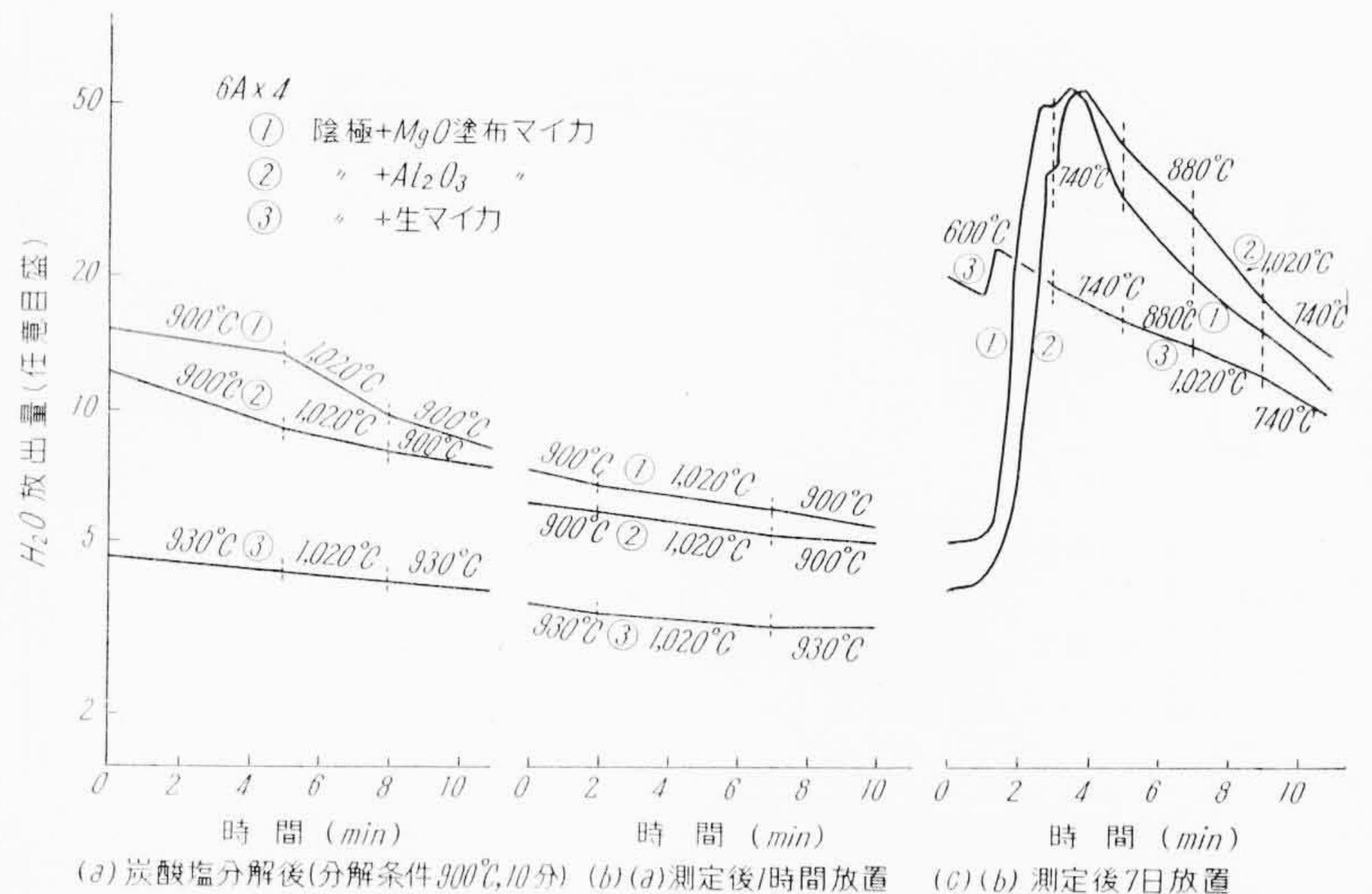
第2図 MgO および Al_2O_3 塗布マイカのガス放出特性に与える放置の影響 (ガス放出測定温度 500°C)

後空气中に放置すると、しだいにガス放出量が増加してゆく。この原因としてマイカ塗布物による空气中的湿気の吸収が考えられるが、これを確認するため高温高湿のふん囲気中に長時間放置した塗布マイカのガス放出特性を調べた。ガス放出の測定はマイカの熱はく離の影響を避けるため 500°C で行なったが、得られた結果の二、三例を示すと第2、3表および第1、2図のようになる。第2表はマグネシア塗布マイカを高温高湿のふん囲気中に放置した場合のガス放出量および放出ガスの組成を示すが、湿度が高いほどガス放出量が多い。その主成分は H_2O と CO_2 であるが、湿度が高いほど H_2O の割合が増す傾向がある。第3表、第1図および第2図はそれぞれ生マイカおよび塗布マイカを高温高湿のふん囲気中に放置した場合およびこれを空气中で加熱した場合のガス放出特性を示す。これらの結果からわかるように放置時の湿度の影響はマグネシア塗布マイカがいちばん大きい。次いでアルミナ塗布マイカの湿度の影響が大きい。生マイカではほとんど放置時の湿度の影響は認められない。また空气中加熱の効果でもこれらの間に顕著な差がみられる。すなわちアルミナ塗布マイカでは 250°C の空气中加熱で十分吸着水分を除去することができるが、マグネシア塗布マイカでは 350°C 以上に加熱しないと吸着水分の除去が困難である。

第4表 陰極加熱の際マイカから放出されるガスのマススペクトル装置による分析結果

測定年月	(1) 試料	(2) 炭酸塩分解後の放置条件	放出ガスの組成 (%)			
			H_2	H_2O	CO	CO_2
A	生マイカ	炭酸塩分解完了直後	5.8	88.2	4.2	1.7
	マグネシア塗布マイカ	炭酸塩分解完了直後	11.2	84.4	3.3	1.1
		真空中7日間放置後	1.4	96.4	2.2	—
	アルミナ塗布マイカ	炭酸塩分解完了直後	3.9	90.1	3.6	2.6
		真空中7日間放置後	4.4	94.8	0.8	—
	生マイカ	炭酸塩分解完了直後	4.7	83.8	5.3	6.2
B	マグネシア塗布マイカ	真空中1日放置後	0.9	91.3	3.3	4.6
		炭酸塩分解完了直後	22.5	74.2	2.9	0.4
	アルミナ塗布マイカ	炭酸塩分解完了直後	3.6	88.3	4.9	3.4
		真空中1日放置後	2.9	94.1	1.6	1.6
	生マイカ	炭酸塩分解完了直後	4.7	83.8	5.3	6.2
	生マイカ	真空中1日放置後	0.9	91.3	3.3	4.6

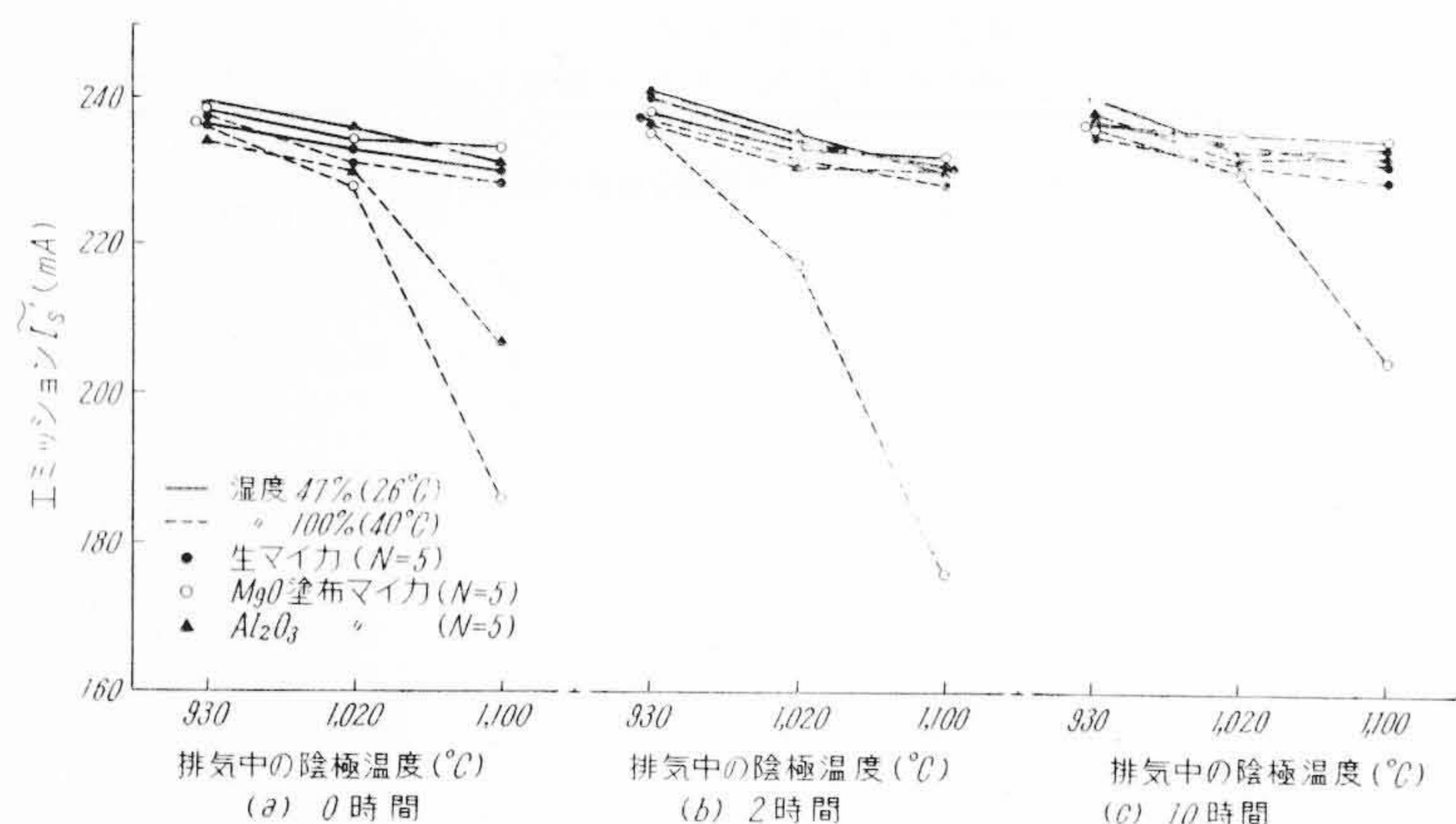
注：(1) 6AX4-GT用のマイカと陰極のみをマウントした球を使用した。
(2) 真空中放置とはマススペクトル装置の真空ポンプを止めた状態で供試管を放置したことを意味する。



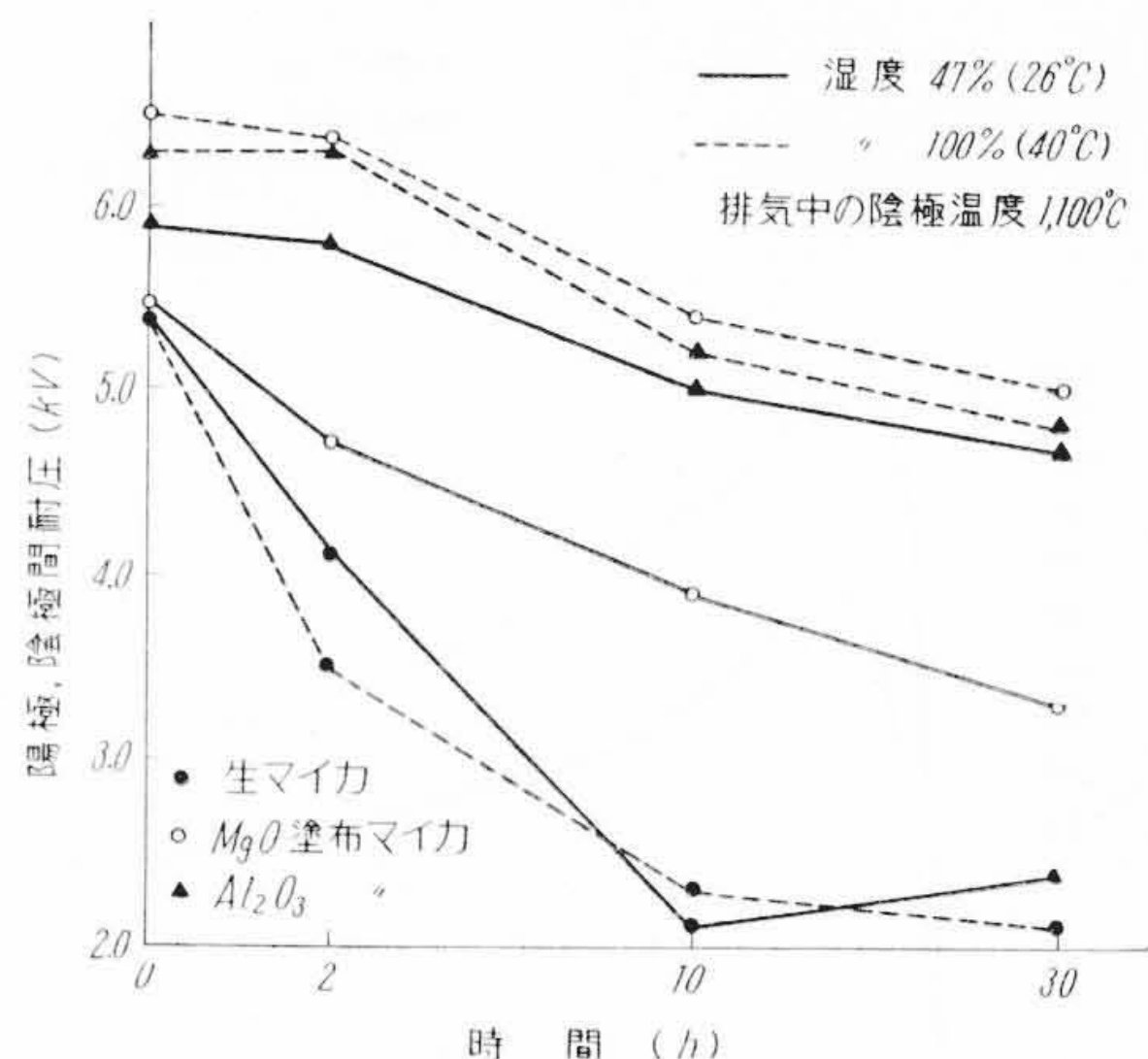
第3図 陰極とマイカを組み合わせてマウントした球の陰極を加熱した場合のガス放出特性 (マススペクトル)

3. マススペクトル装置による陰極スリーブとマイカの接触部からでるガスの測定

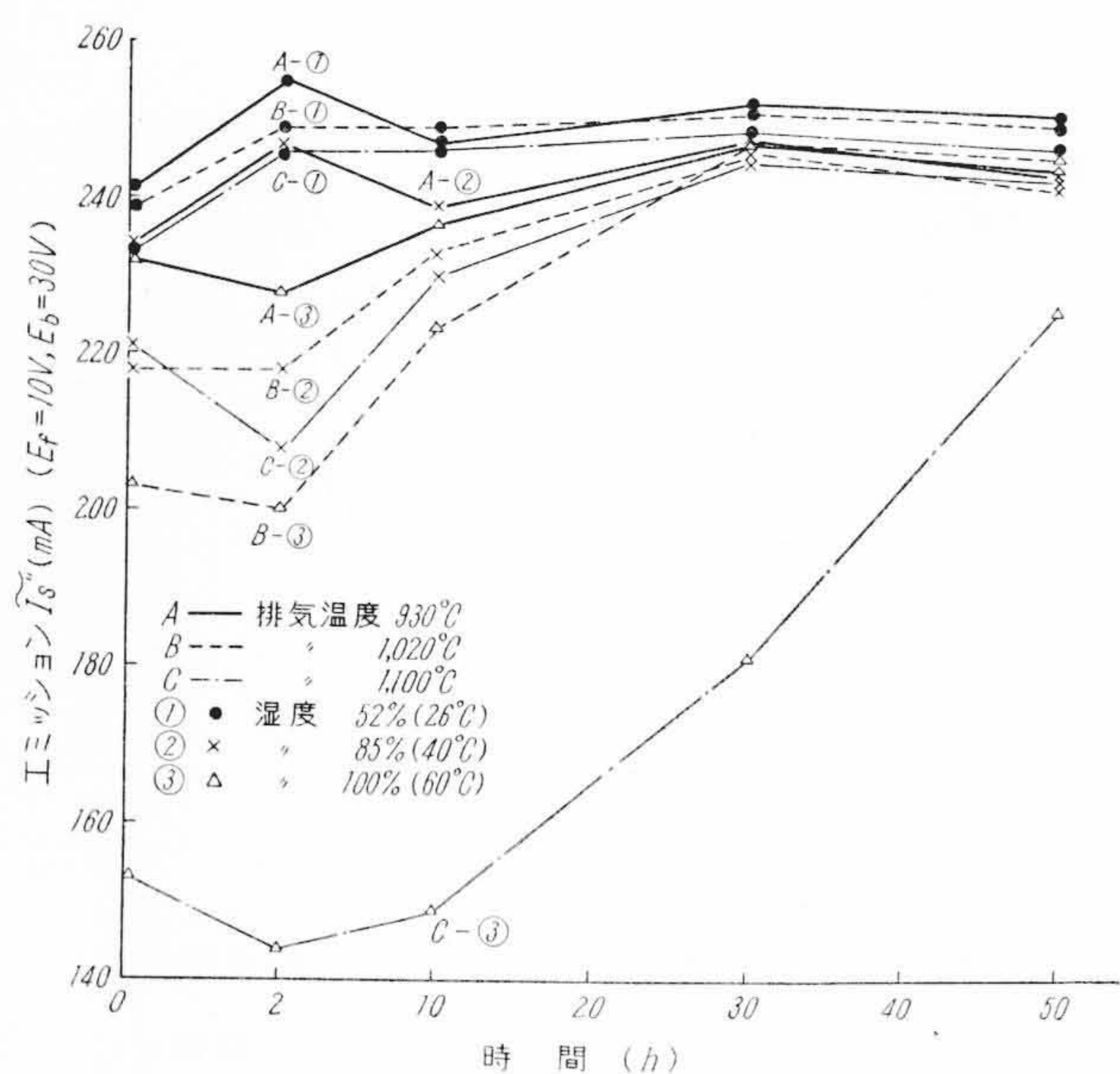
実際の球では陰極スリーブの上下端はマイカによって固定されているので動作時にマイカのスリーブ孔周辺が加熱されて H_2O や CO_2 などのガスを放出する可能性が考えられる。この影響を調べるためマイカと陰極のみをマウントした試作管を作り、マススペクトル装置を用いて陰極加熱時にマイカから放出されるガスを調べた。用いたマススペクトル装置は日立製 RMA 形であるが、供試管を分析管のイオン源の近くに取り付け、陰極加熱時の放出ガスを直接測定するようにした。第4表および第3図がその結果であるが、放出ガスの主成分はいずれも H_2O である。 H_2O の発生源としてはマイカ以外にガラスバルブが考えられるが、陰極またはスリーブのみをマウントした試作管からのガス放出がマイカを用いた球のそれに比べてけたがちに少ないことから考えて上記の H_2O の発生源はガラスバルブでなく、マイカであるといえる。第3図の結果をみると塗布マイカ使用球の放出ガスは生マイカ使用球のそれに比べて多いが、生マイカのみでも放置後は塗布マイカに匹敵する水分の吸着が認められる。この結果は放出ガスの組成が塗布物の有無によってあまり変わらず、 H_2O が主体であるという第4表の結果と軌を一にするものであり、陰極周辺のマイカ結晶の破壊がガス放出に関与していることを示している。このような結果からわかるように陰極スリーブと



第 4 図 高湿度のふん囲気中に放置した生マイカおよび塗布マイカ使用球のエージング中のエミッション特性の変化 (12AX4-GTA, エージング条件 $E_f=14$ V, $E_p=200$ V, $I_0=130$ mA)



第 5 図 高湿度のふん囲気中に放置した生マイカおよび塗布マイカ使用球のエージング中の陽極、陰極間耐圧特性の変化 (12AX4GTA)

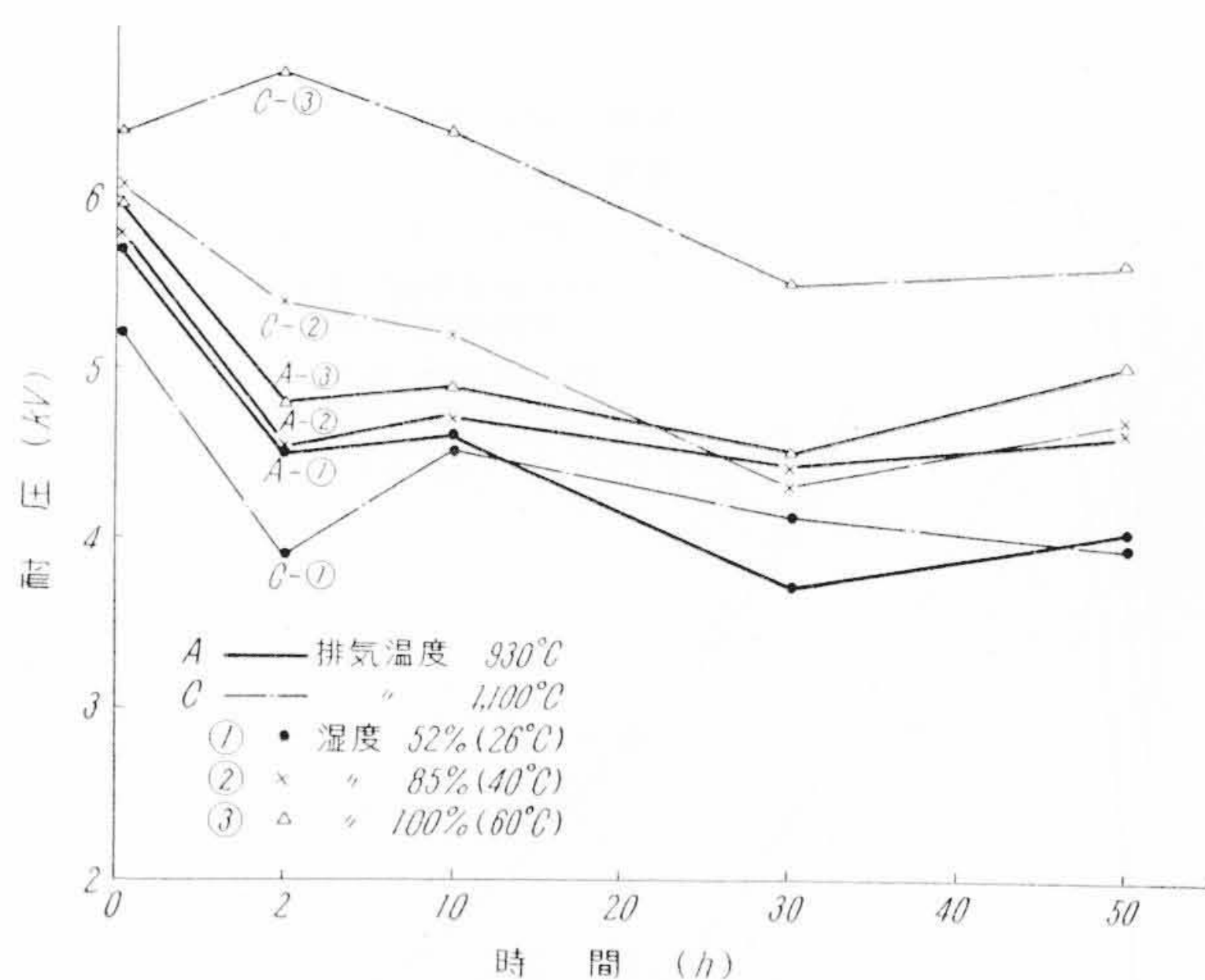


第 6 図 エミッションの時間的変化に及ぼす MgO 塗布マイカ放置時の湿度および排気時の陰極加熱温度の影響 (12AX4GTA, 寿命試験条件 $E_f=14.0$ V, $E_p=200$ V, $I_0=130$ mA)

マイカの接触面積が大きい球や動作陰極温度が高い球ではマイカ自体からの H₂O の放出を無視することができない。

4. 酸化物陰極真空管のエミッション特性に及ぼすマウント放置時の湿度の影響

前節までの実験結果から明らかなようにマイカ塗布物は非常に湿気を吸収しやすい。のみならずいったん吸った水分は250~350°C以下の温度で加熱しても除去できない。このような湿気を吸ったマイカが酸化物陰極真空管に使用されると動作中に徐々に吸着水分を放出してエミッション不良を起こすことが懸念される。これを確認するため塗布マイカ使用球（本実験ではテレビ用ダンパ管を利用した）を各種湿度のふん囲気中に放置した場合のエミッション特性および寿命特性の変化を調べた。結果の代表例を示すと第4~7図のようになる。第4図は温度26°C、湿度47%の条件および温度40°C湿度100%の条件で一晩放置した生マイカおよび塗布マイカを使用したダンパ管12AX4-GTAのエージング中のエミッション特性の時間的推移を示す。この結果からわかるように MgO 塗布マイカ使用球ではエミッションに対するマイカ放置後の湿度の悪影響は顕著であるが、Al₂O₃ 塗布マイカ使用球のそれはあまり著しくない。生マイカ使用球ではこのような湿度の悪影響はまったく認められない。図



第 7 図 陽極、陰極間耐圧特性の時間的変化に及ぼす MgO 塗布マイカ放置時の湿度および排気時の陰極加熱温度の影響 (12AX4GTA)

にはさらに排気操作中の陰極加熱温度の影響も示してあるが、一般に上述の湿度の悪影響は排気操作中の陰極加熱温度が高いほど顕著に表われる。第5図は本実験球の寿命試験中の陽極、陰極間耐圧特性の時間的変化を示す（寿命試験条件はエージング条件と同じであり、ヒータ電圧 $E_f=14$ V、陽極交流電圧 $E_p=200$ V、陽極直流電流 $I_0=130$ mAとした）。図からわかるように陽極、陰極間耐圧特性の劣化はエミッション特性とは逆に生マイカ使用球に比べて MgO 塗布マイカ使用球や Al₂O₃ 塗布マイカ使用球のほうが格段に少ない。しかも高湿度のふん囲気中に放置したマイカを使用した場合のほうが特性の劣化が少ない。これに対して生マイカ使用球では放置の影響は認められない。

第6図は湿度52% (26°C)、85% (40°C) および100% (60°C) の条件で24時間放置した MgO 塗布マイカ使用球の寿命試験中のエミッション特性の時間的変化を示すが、上述の結果と同様に高湿度のふん囲気中に放置したものほどエミッション特性の劣化が顕著である。さらに寿命試験開始後数時間でエミッション特性が急激に劣化し、以後しだいに回復してゆく点や排気操作中の陰極加熱温度が高いほどマイカ放置時の湿度の悪影響が顕著である点なども上述の結果と同じである。第7図は同様な実験球の陽極、陰極間耐圧特性の時間的劣化に対するマイカ放置時の湿度の影響を示すが、やはり湿度が高いほど、また排気時の陰極加熱温度が高いほど耐圧の劣化が少ない傾向にある。このような結果は前述のガス放出特性の結果ときわめてよく対応している。

第5表 電極部品放置実験の因子組合表

因子 ロット名	マグネシア 塗布マイカ	陰極	ニッケルアル クラッド 鉄陽極	因子 ロット名	マグネシア 塗布マイカ	陰極	ニッケルアル クラッド 鉄陽極
A	0	0	0	F	2	1	1
B	1	1	0	G	0	1	2
C	2	2	0	H	1	2	2
D	0	2	1	I	2	0	2
E	1	0	1				

注：(1) 0：水素処理後使用
1：温度約25℃、湿度約55%の室中に約250時間放置後使用
2：温度40℃、湿度100%のふん囲気中に24時間放置後使用
(2) 実験数1ロット当り5個

第6表 エミッション特性および耐圧特性の時間的変化に及ぼす電極部品放置の影響 (12AX4GT)

電極部品	放置条件 (温度, 湿度, 時間)	エミッション I_s (mA) ($E_f=10V$)			エミッション速度 I_{ew} (s)			陽極, 陰極間耐圧 (KV)		
		0h	3h	10h	0h	3h	10h	0h	3h	10h
塗布 ネイ アカ	処理後	246	244	244	17.7	18.0	17.3	5.7	4.2	4.1
	25℃, 55%, 240h	243	228*	241	17.8	19.0*	17.2	5.8	4.7	4.4
	40℃, 100%, 24h	233**	183**	181**	17.6	21.3**	20.2**	6.0	5.9**	5.3**
陰極	処理後	238	224	217	17.9	19.4	18.7	5.7	5.0	4.7
	25℃, 55%, 240h	236	220	214	17.6	19.0	18.1	5.9	4.6	4.6
	40℃, 100%, 24h	244	213	236	17.7	19.9	17.5	5.9	5.1	4.4
鉄陽 極 クラ ッド	処理後	244	220	238	17.9	19.3	17.9	5.8	4.4	4.5
	25℃, 55%, 240h	238	212	216	17.9	19.8	18.2	5.8	5.2	4.6
	40℃, 100%, 24h	240	225	213	17.3	19.2	18.5	5.9	5.1	4.7

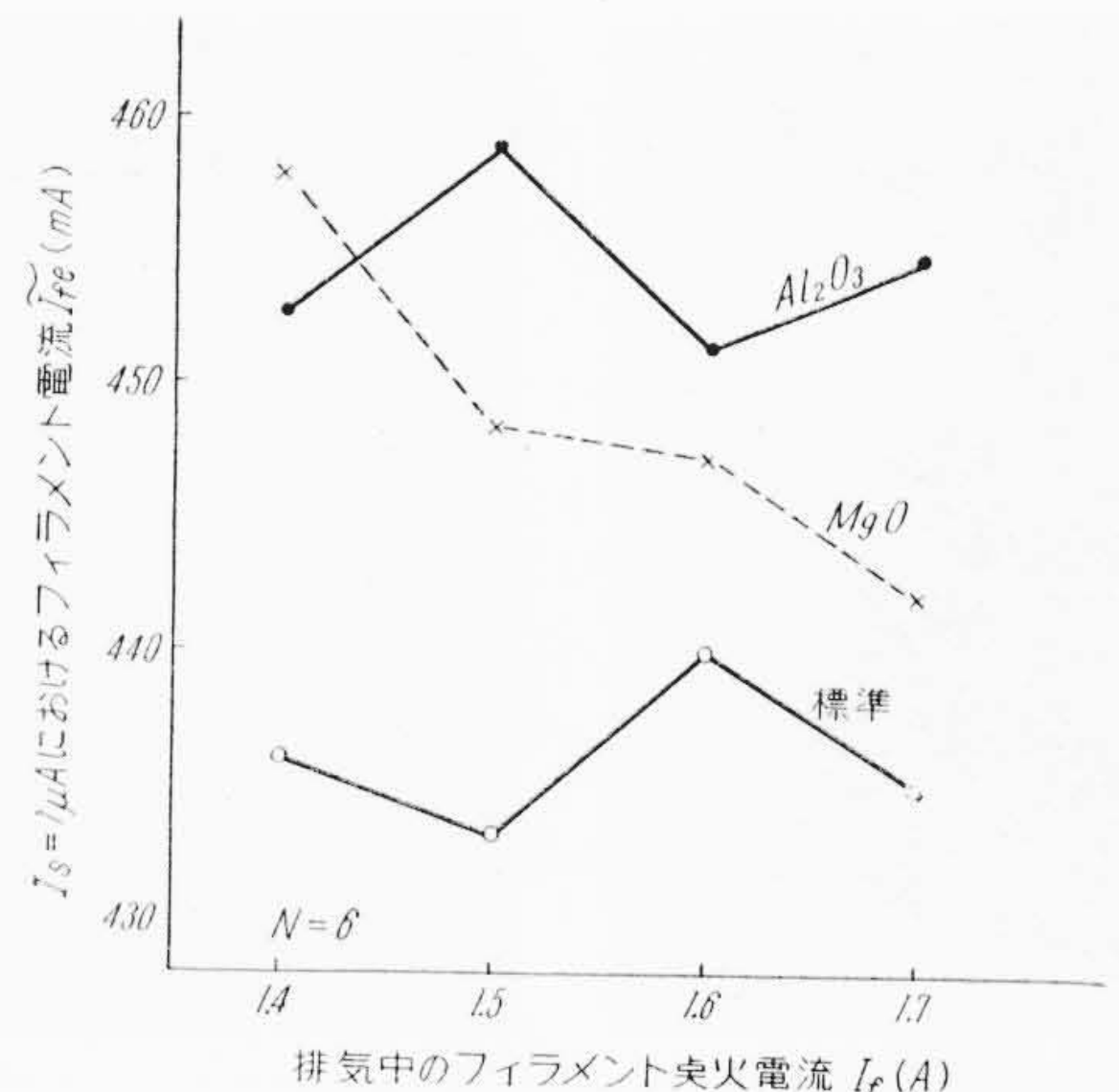
注：(1) 試験数15個、総計45個
(2) 寿命試験条件 陽極交流電圧 $E_p=200V$ 、ヒータ電圧 $E_f=12.6V$ 、整流出力電流 $I_0=130mA$
(3) *, **: 処理後の特性値とそれぞれ5%および1%以下の危険率で有意差が認められる。

5. エミッション特性に与える電極部品放置の影響

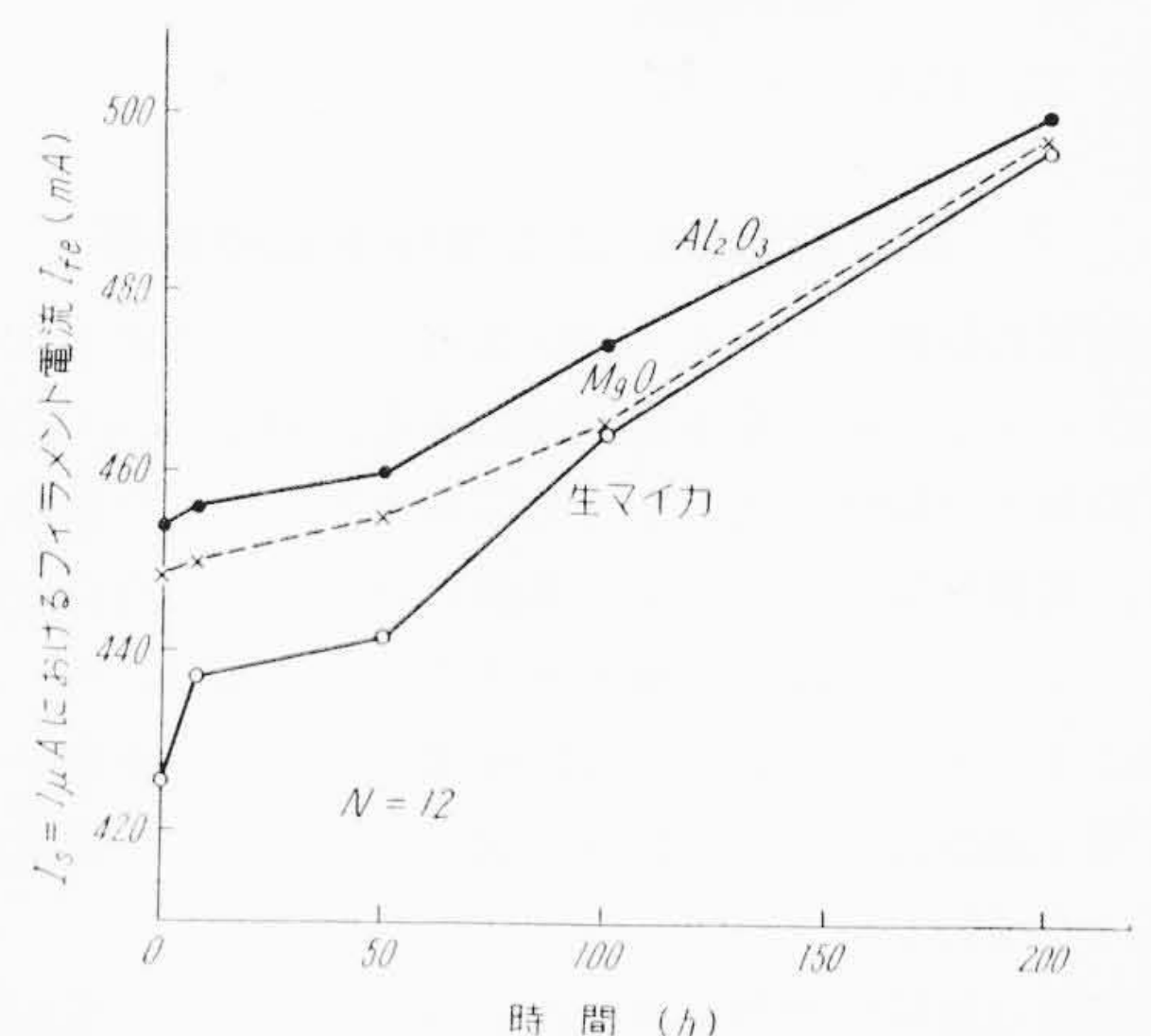
吸湿性の真空管材料として塗布マイカ以外に酸化物陰極や陽極などの電極材料およびガラスバルブがあげられるが、ガラスバルブの表面吸着水分は排気時のベーキング作業中に大部分除去されるので(マススペクトル装置で確認)、ここでは取り上げないことにする。実験に使用した球はダンパ管12AX4-GTAであるが、電極部品のうち、酸化物陰極、ニッケルアルクラッド鉄陽極およびMgO塗布マイカを取り上げ、これらを別々に高湿度のふん囲気中に放置してどの部品の影響が大きいかを調べた。実験は第5表のような直交配列組み合わせに従って行なったが、得られた結果を因子別に整理すると第6表のようになる。この結果からわかるように放置時の湿度の影響はMgO塗布マイカにおいて特に顕著である。その特性に与える影響は前節とまったく同じであり、高湿度のふん囲気中で放置した場合ほど寿命初期におけるエミッション特性は悪くなるが、陽極、陰極間耐圧特性はよくなる。これに対して陰極や陽極では放置時の湿度の影響は認められない。このような結果はMgO塗布マイカ以外の電極部品が吸収した水分は排気における陰極炭酸塩の分解工程以前に放出されてしまい、その後はほとんど放出されないと考えれば理解できる。

6. 酸化物陰極のエミッション特性に与えるマイカ塗布物付着の影響

マイカに被覆されたMgOやAl₂O₃の粉末は非常にはがれやすい。ことにAl₂O₃粉末はその傾向が強い。このような金属酸化物の粉末が酸化物陰極上に付着するとエミッションが悪くなるであろうことは容易に想像できるが、これによって前述の塗布マイカ使用球と生マイカ使用球のエミッション特性の相違がどの程度説明できるかを実験してみた。実験の便宜上MgOおよびAl₂O₃の粉末を前もって吹き付けによって表面に付着させた陰極を使用した球を作り、同一ロットの正常陰極を使用したものと比較した。MgOおよび



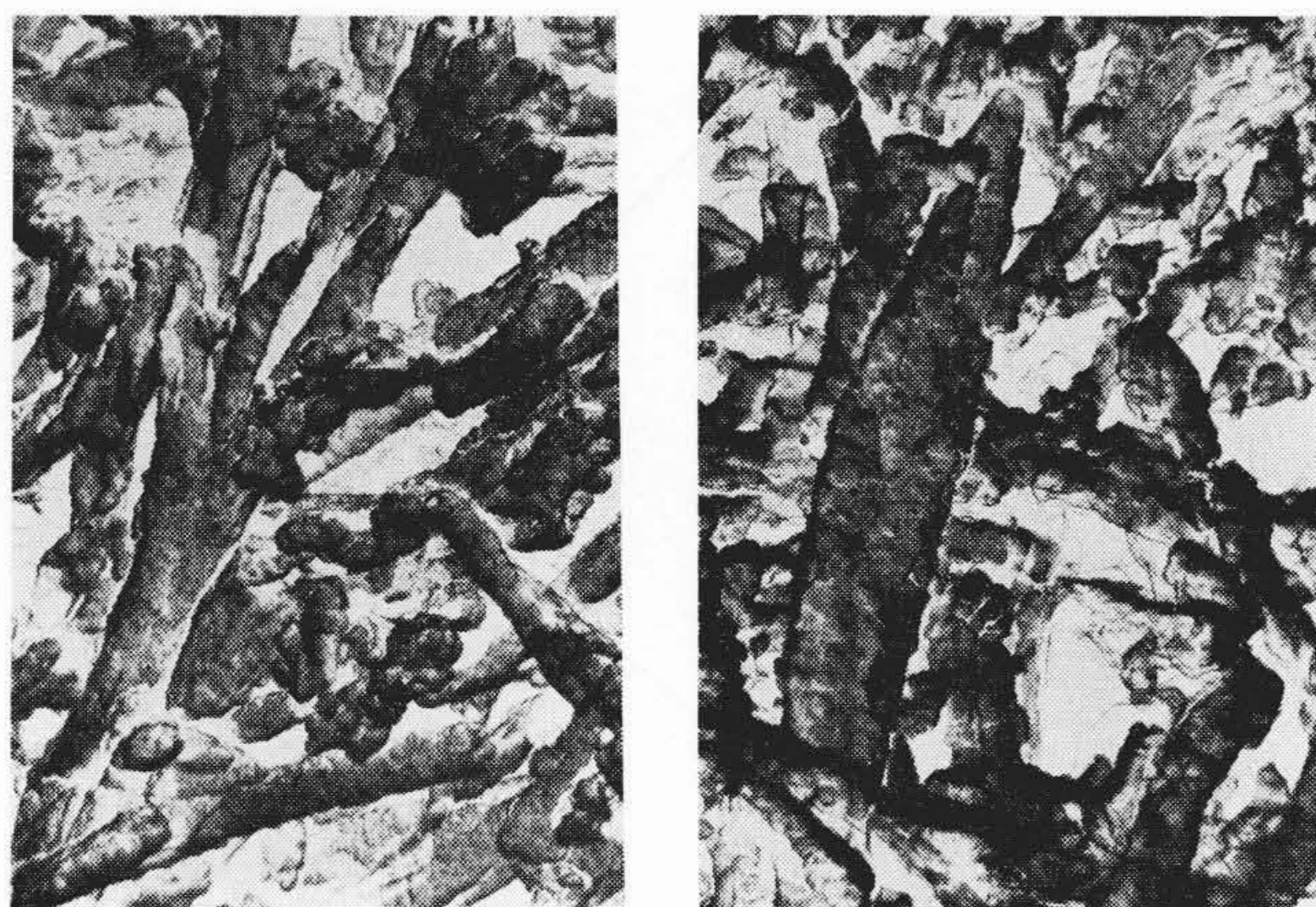
第8図 MgO および Al₂O₃ 粉末が表面に付着した酸化物陰極のエミッション特性に与える排気中のフィラメント点火電流の影響 (6AX4-GT)



第9図 MgO および Al₂O₃ 粉末を表面に付着させた酸化物陰極のエミッション特性の時間的変化 (6AX4-GT)

Al₂O₃の陰極付着量の正確な値はわかっていないが、寿命試験完了後の陰極について化学分析法で調べたところ、陰極酸化物中のMgおよびAlの量としていずれも約0.01%の値が得られた。参考までに同時に試験した標準球(生マイカ使用)の陰極酸化物中のAlを調べたところ0.001%以下の値が得られた。

このようなMgOおよびAl₂O₃粉末被覆陰極を用いてダンパ管6AX4-GT(いずれも生マイカ使用)を作り、陰極温度を変えて排気した場合のエミッション特性を調べた。第8図および第9図がその結果である。ここでエミッション測定の際、陽極汚染の効果がはいるのを防ぐため、陽極電圧 $E_b=4.0V$ としたとき1.0 μA のエミッションを与えるフィラメント電流値を測り、エミッションの目安とした。第8図は初期エミッションと排気時の陰極温度の関係を示すが、通常の排気時の陰極温度範囲内ではAl₂O₃粉末被覆陰極のエミッション特性が悪く、次いでMgO粉末被覆陰極が悪い。MgO粉末被覆陰極では排気時の陰極温度が高いほど初期のエミッション特性が良い傾向にあるが、Al₂O₃粉末被覆陰極や標準陰極ではあまりはっきりした傾向は認められない。これらの球を寿命試験(ヒータ電圧 $E_f=6.3V$ 、陽極交流電圧 $E_{pp}=400V$ 、負荷抵抗 $R_L=2,750\Omega$ 、負荷容量 $C_L=20\mu F$ 、整流出力電流 $I_0=140mA$)した結果を示すと第9図のようになる。第9図はエミッション特性に与えるMgOおよびAl₂O₃粉末付着の影響を示すが、やはりAl₂O₃粉末、MgO粉末の順にエミッション特性が悪くなっている。これらの球の寿命試験中のスパーク発生率についても同様なことがいえ、やはりAl₂O₃粉末付着陰極、MgO粉末付着陰極、標準陰極の順にスパーク発生率



(a) 陰極端部 (1,020°C) (b) 陰極中央部 (1,080°C)

第 10 図 高真空中において $I_f=1.8A$ で 5 分間加熱した場合の陰極表面像 (6AX4 形試作管マウント直後, $\times 6,500$)

が高い。一例として 200 時間後におけるスパーク発生率を示すとそれぞれ 50, 33, 16% の値が得られる (試験数 12 個)。

7. 電子顕微鏡による陰極表面の観察

上述の酸化陰極に与える MgO 塗布マイカの吸着水分の影響をより明らかにするために電子顕微鏡による陰極表面の観察を試みた。まず陰極と MgO 塗布マイカのみをマウントした 6AX4 形試作管を作り、電顕付属のベルジャー装置に取り付けて高真空中にし、所定のスケジュールで陰極を分解加熱する方法を採用した。その後、陰極表面にカーボン蒸着させて陰極端部および中央部のレプリカを作り、電子顕微鏡で表面の状態を調べた。レプリカ作製法は前報告⁽²⁾とまったく同じである。

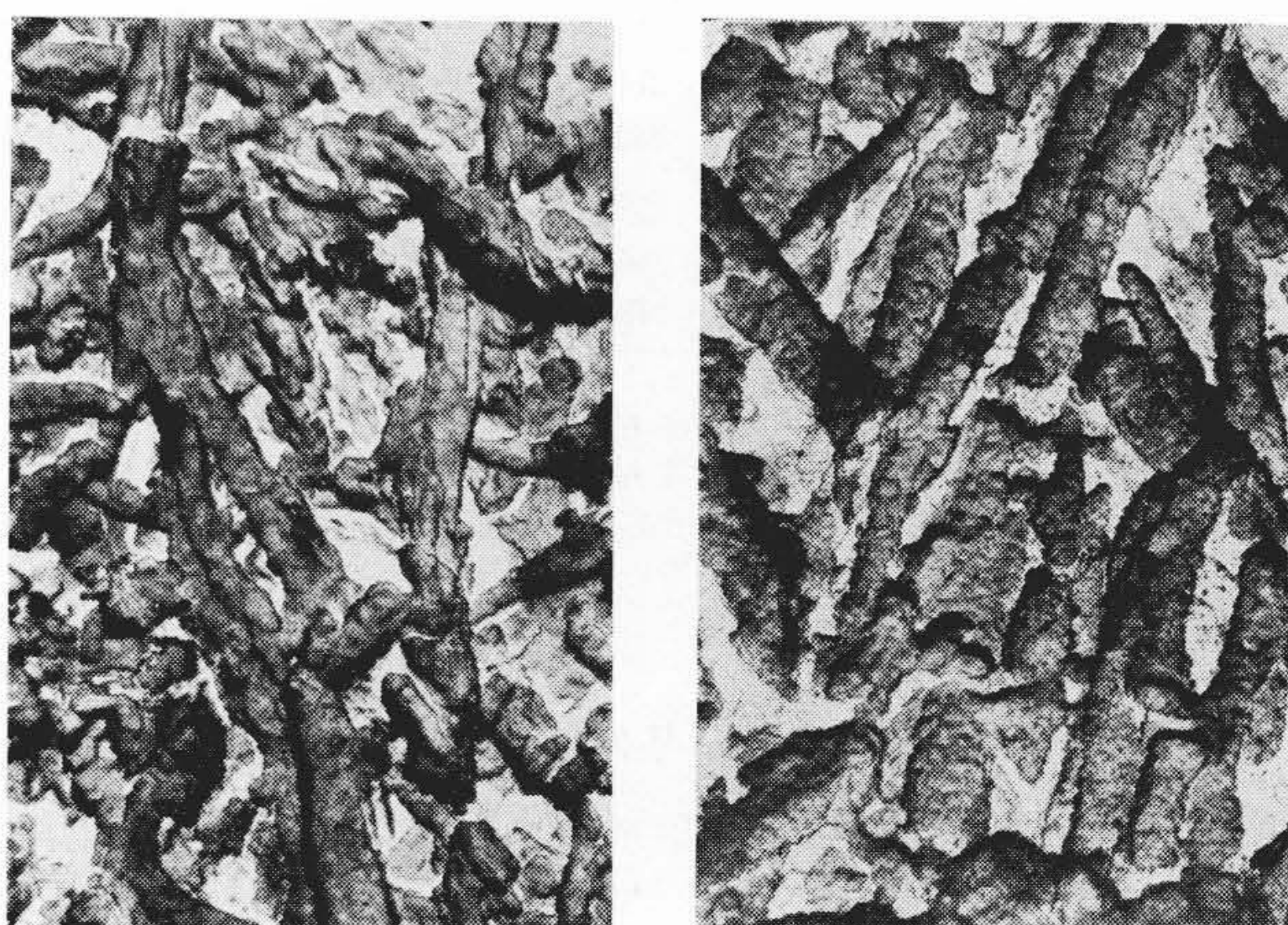
一般に陰極分解時の加熱温度が高いほど、また真空度が悪いほど酸化物結晶の粗大化やシンター、あるいは溶融が顕著である。第 10 図 (a), (b) は 1,020°C 以上の高温で陰極を分解加熱した場合の陰極表面像の一例を示すが、温度が高い陰極中央部 (約 1,080°C) では 2,000 Å 前後の粗大化した酸化物結晶が認められる。しかし温度が低い陰極端部では酸化物結晶の粗大化は著しくない。このようなマウントを高湿度のふん囲気中に放置すると低温で陰極を分解加熱しても針状結晶のシンターや溶融が起こりやすくなる。第 11 図は温度 40°C, 湿度 100% の条件で 15 時間空気中に放置したマウントを前述の第 10 図と同様な条件で分解加熱した場合の陰極表面像を示すが、陰極中央部はもちろん、陰極温度が低い端部でも針状結晶のシンターや溶融が認められる。このようなマウント放置時の湿度の悪影響は放置時の湿度が高いほど、また排気時の陰極温度が高いほど激しいが、陰極温度が低い場合には酸化物結晶の粗大化という形で現われる。たとえば温度 40°C, 湿度 100% の条件で 15 時間空気中に放置したマウントを 1,000°C 以下で分解加熱した場合、900°C 前後の陰極端部に 1,000 Å 以上に生長した酸化物結晶が認められる (通常は数百 Å 以下)。次にマウントを室中 (温度約 20°C, 湿度約 55%) に 10 日間放置した場合について同様な実験を行なった。排気時の陰極温度が低い場合にはマウント放置の影響は認められないが、陰極温度が高い場合にはやはり針状結晶のシンターや溶融が促進される。第 12 図がその結果である。

以上はすべて高真空状態 (10^{-5} mmHg) において陰極を分解加熱した場合の結果を示したのであるが、実際の真空管では 10^{-2} mmHg 以下の低真空で排気作業が行なわれることが多い。このような実際作業の条件を考慮し、次に 10^{-2} mmHg の真空度で陰極を分解加熱した場合のマウント放置の影響を調べた。第 13 図および第 14 図がその結果であり、いずれも室中に 10 日間放置したマウントを 1,000°C



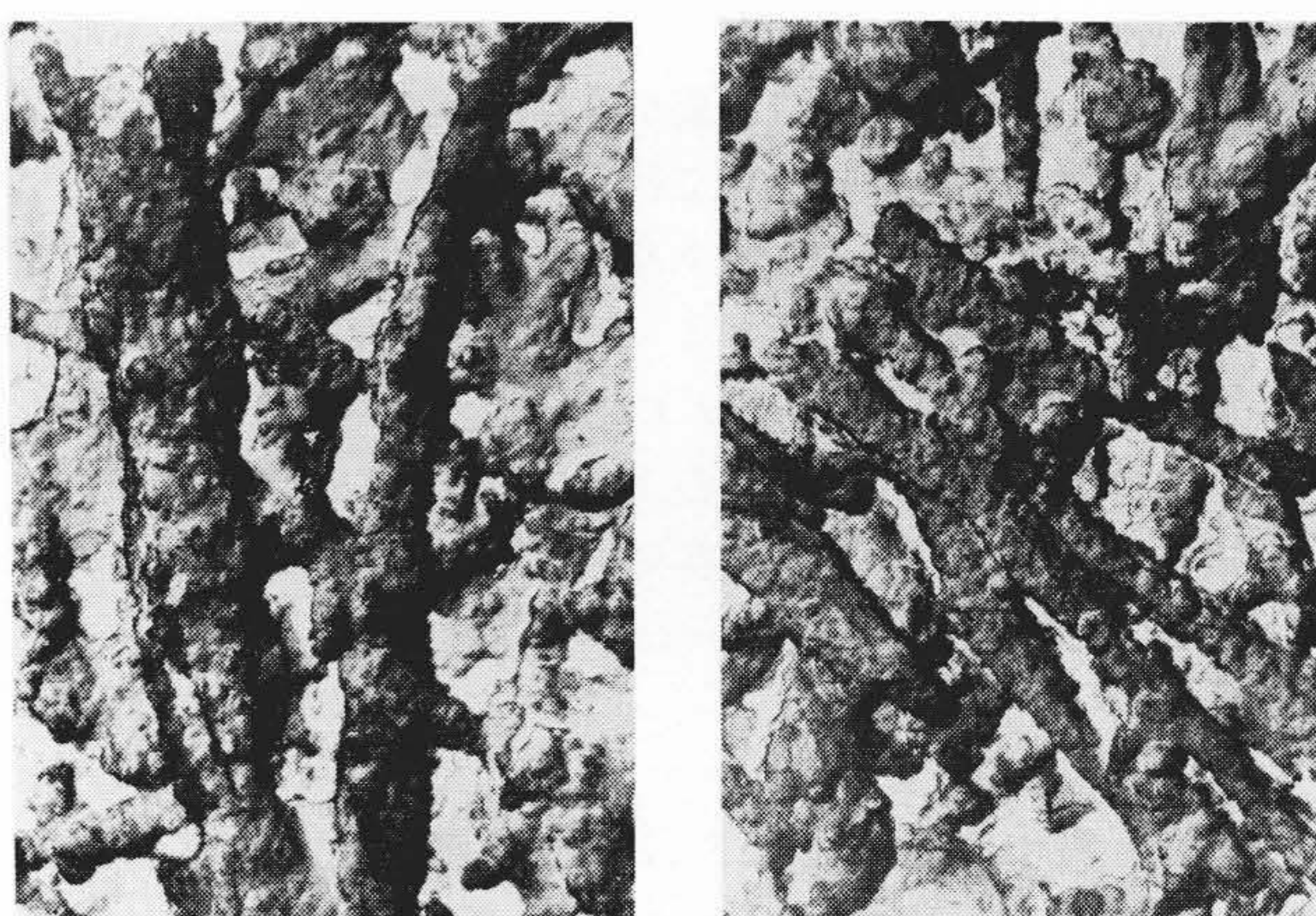
(a) 陰極端部 (1,020°C) (b) 陰極中央部 (1,080°C)

第 11 図 温度 40°C, 湿度 100% の条件で 15 時間放置した MgO 塗布マイカ使用マウントを $I_f=1.8A$ で 5 分間加熱した場合の陰極表面像 (真空度 10^{-5} mmHg) ($\times 6,500$)



第 12 図 10 日間室中 (温度約 20°C, 湿度約 55%) に放置した MgO 塗布マイカ使用マウントを高真空中で $I_f=1.8A$, 5 分間加熱した場合の陰極中央部 (1,080°C) の電顕像 ($\times 6,500$)

第 13 図 10 日間室中に放置した MgO 塗布マイカ使用マウントを 10^{-2} mmHg の低真空下で $I_f=1.6A$, 5 分間加熱した場合の陰極端部 (930°C) の電顕像 ($\times 6,500$)



(a) 陰極端部 (1,020°C) (b) 陰極中央部 (1,080°C)

第 14 図 10 日間室中に放置した MgO 塗布マイカ使用マウントを 10^{-2} mmHg の低真空下で $I_f=1.8A$, 5 分間加熱した場合の陰極表面像 ($\times 6,500$)

前後の陰極温度で分解加熱した場合の陰極表面像を示す。このような結果からわかるように排気中の真空度が悪い場合には低温でも酸化物結晶の生長が顕著であり、シンターや溶融も起こりやすい。このような放置時の湿度の悪影響は前と同様、塗布マイカに近い陰極端部において顕著である。このマウントをさらに高湿度のふん囲気



第15図 温度40°C, 湿度100%の条件で15時間放置したMgO塗布マイカ使用マウントを 10^{-2} mmHgの低真空下で $I_f=1.6$ A, 5分間加熱した場合の陰極端部(930°C)の電顕像(×6,500)



第16図 温度40°C, 湿度100%の条件で15時間放置したMgO塗布マイカ使用マウントを 10^{-2} mmHgの低真空下で $I_f=1.8$ A, 5分間加熱した場合の陰極端部(1,020°C)の電顕像(×6,500)



第17図 温度40°C, 湿度85%の条件で24時間放置したMgO塗布マイカ使用マウントの陰極を約930°Cで分解加熱した球の寿命試験完了後の陰極端部の電顕像(12AX4-GTA)(×6,500)



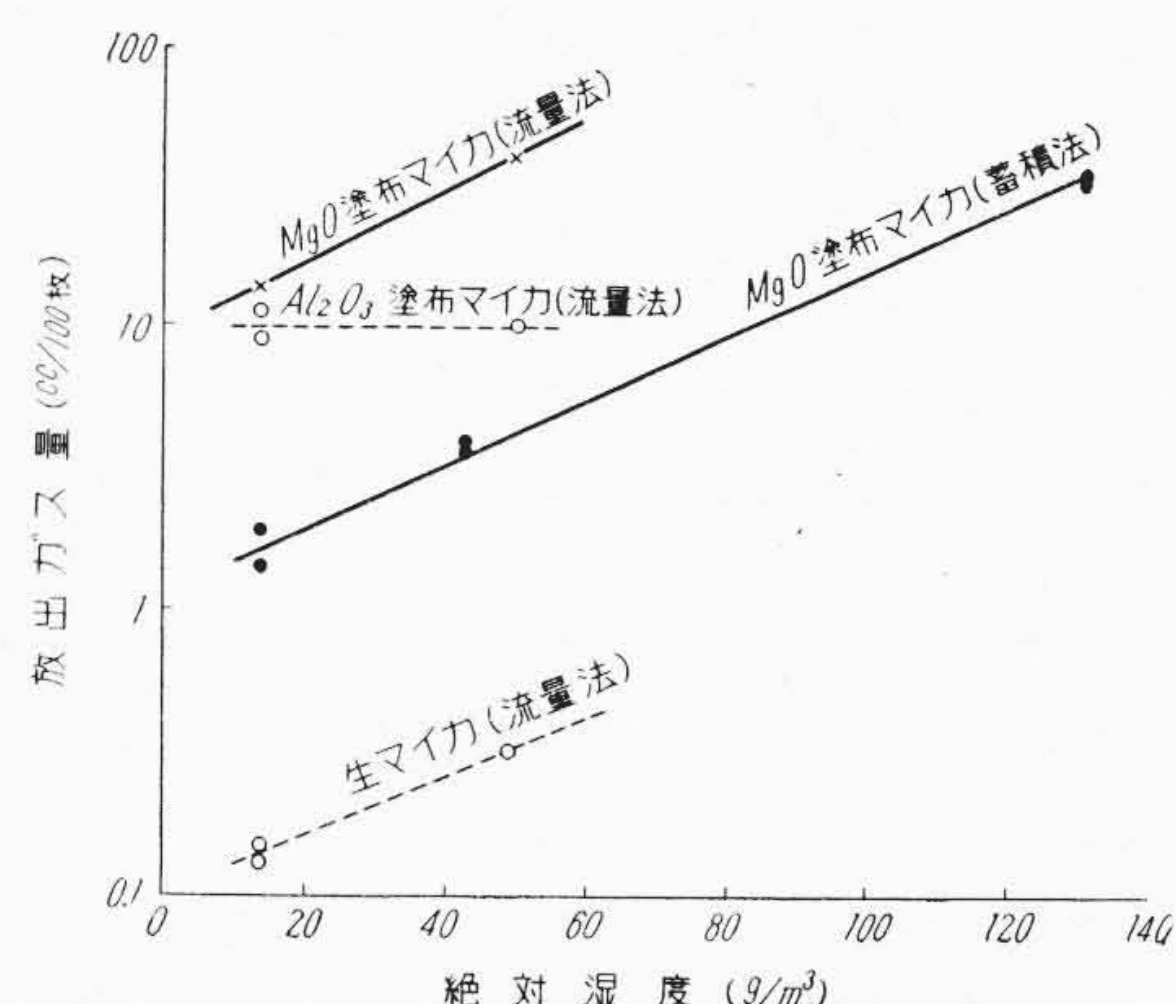
第18図 温度40°C, 湿度85%の条件で24時間放置したMgO塗布マイカ使用マウントの陰極を約1,100°Cで分解加熱した球の寿命試験完了後の陰極端部の電顕像(12AX4-GTA)(×6,500)



第19図 温度40°C, 湿度85%の条件で24時間放置した生マイカ使用マウントの陰極を約1,100°Cで分解加熱した球の寿命試験完了後の陰極端部の電顕像(12AX4-GTA)(×6,500)

中に放置した場合の結果を示すと第15図および第16図のようになる。いずれも陰極端部を示すが、排気時の真空度が悪いほど、また放置時の湿度が高いほどマウント放置の悪影響が顕著に現われやすいことがよくわかるであろう。

さらに前節までの実験に用いた球の寿命試験完了後の陰極表面像を示すと第17～19図のようになる。いずれも一度空気中に取り出した陰極の端部における電顕像を示す。このような結果からわかる



第20図 各種粉末塗布マイカの放置時の湿度と放出ガス量の関係

第7表 Al₂O₃塗布マイカのガス放出特性に及ぼすケイ酸ソーダの影響

試料 ⁽¹⁾	ケイ酸ソーダ	放出ガス成分(%)				ガス放出量 ⁽²⁾ (cc/100枚)
		H₂	H₂O	CO	CO₂	
Al₂O₃塗布	有	1.4	29.4	8.7	60.6	9.0
Al₂O₃塗布	無	5.6	49.4	9.3	35.6	1.0
生マイカ	無	11.5	22.1	17.7	48.5	0.4

注: (1) いずれも温度60°C, 湿度100%のふん囲気中に24時間放置
(2) 測定条件 500°C, 10分間

ようにMgO塗布マイカ使用球は生マイカ使用球に比べて放置時の湿度の影響を受けやすく、低陰極温度で排気しても針状結晶のシンターや溶解を起こしやすい。これらの結果は上述のベルジャー内における実験結果とまったく同じである。

8. 実験結果に対する考察

8.1 マイカ塗布物のガス放出特性

MgO塗布マイカはAl₂O₃塗布マイカに比べて吸湿性が大きい。前述の結果をもとにして各種マイカの放置時における絶対湿度とガス放出量の関係を求めると第20図のようになる。すなわちいずれの場合も絶対湿度とガス放出量の対数との間に比例関係が成立する。ところでMgO塗布マイカではいったん湿気を吸うと350°C以上に加熱しないと吸着水分が除去できない。このような結果はMgOが水と反応してMg(OH)₂を作りやすいことおよびMg(OH)₂の分解温度が約350°Cであること⁽³⁾を考慮するとよく説明できるが、このような考えは水に溶解しないAl₂O₃には適用できない。Al₂O₃の場合には粉末自体よりはむしろ粉末を塗布するときにバインダとして使うケイ酸ソーダ(水ガラス)の影響を考えるべきであろう。第7表はケイ酸ソーダを加えたAl₂O₃ペーストを塗布したマイカとケイ酸ソーダの代わりに水を加えて塗布したマイカを高湿度のふん囲気中に放置したのちのガス放出特性を比較した結果を示すが、明らかにケイ酸ソーダの吸湿性が認められる。のみならずケイ酸ソーダ入りAl₂O₃粉末塗布マイカの吸湿性はAl₂O₃粉末よりはむしろケイ酸ソーダの吸湿性に左右されられると考えられる。このように考えるとAl₂O₃塗布マイカの吸湿性がMgO塗布マイカより小さいことやMgO塗布マイカに比べてはるかに低温で吸着水分を除去できることなどが理解できる。

8.2 エミッション特性に与えるマウント放置時の湿度の影響

高湿度のふん囲気マウントを放置するとエミッション特性や寿命特性が劣化しやすいが、雨期における酸化物陰極真空管のエミッション不良事故と本実験結果との類似点をあげると次のようになる。すなわちいずれの場合も

(1) 寿命試験開始後数時間ないし十数時間で顕著なエミッショ

ン減衰を起こす。以後、動作時間の経過とともにしだいにエミッション特性が回復してゆく。

(2) 排気時の陰極分解温度が高いとエミッション特性の劣化が顕著になる。

(3) このようなエミッション特性の劣化は MgO 塗布マイカ使用球において特に顕著であるが、生マイカ使用球では認められない。

このような結果から雨期における酸化物陰極真空管のエミッション不良の原因の一つはマイカ塗布物の吸湿性にあると考えてさしつかえないであろう。

次にエミッション不良が粉末塗布マイカの吸着水分とどのような形で結びついてゆくかを考えてみる。第 5 節の実験結果によれば陰極炭酸塩やガラスバルブ、あるいは陽極などの吸着水分はエミッション特性に悪影響を与えない。このような結果はマイカ塗布物以外の電極部品の吸着水分は排気における陰極炭酸塩の分解工程以前に放出されてしまい、その後はほとんど放出されないとすれば理解できる。実際にも炭酸塩分解前にガラスバルブや陽極などの脱ガスを行なうのが普通である。また通常の陰極点火スケジュールによって炭酸塩の吸着水分を分解前に除去することは容易である。これらに対してマイカ塗布物は排気中直接加熱することができない。このため炭酸塩分解前はもちろん分解後においても排気作業によってマイカ塗布物の吸着水分を除去することは困難である。したがってエージング中や寿命試験中にもマイカ塗布物の吸着水分が放出され、活性状態にある陰極に毒作用を与えるのであろう。このような考え方は排気中の陰極加熱温度を高くするとマウント放置時の湿度の影響が顕著になるという実験結果や、MgO 粉末塗布マイカ使用球において特にエミッション不良が起りやすいという実験結果などからも首肯できる。またマウント放置時の湿度が高いと 2 極管の陽極、陰極間耐圧特性が良くなるという結果もやはりマイカ塗布物からの放出水分が陰極のシンターや熔融を促進させ、活性物質の蒸発を抑制すると考えることによって説明できる。

このようにマイカ塗布物から放出された水分が活性状態にある陰極に作用するためエミッション減衰が起こるとすれば、マイカに近い陰極端部においてマウント放置の影響が強く現われるはずである。前節の電顕観察の結果はこれを裏書きしている。すなわち、陰極端部は中央部に比べて数十度温度が低いにもかかわらず、高湿度のふん囲気中に放置した粉末塗布マイカと組み合わせると中央部と大差のない劣化した陰極表面像が得られる。一般にマイカ塗布物の吸着水分の影響は排気中の陰極温度が低い場合には酸化物結晶の粗大化という形で現われ、陰極温度が高い場合には針状結晶のシンターや熔融という形で現われる。このようなマウント放置の影響は排気中の真空度が悪いほど顕著であるが、これは真空度が悪い場合にはマイカ塗布物の吸着水分の放出が遅れ、陰極が十分活性化されたのちに大量に放出されやすいためであろう。したがってマイカ塗布物の吸着水分の影響を軽減するためにはよい真空度で陰極温度を低くして排気することが必要である。すなわちできるだけよい真空度で、できるだけ徐々に陰極炭酸塩の分解を行ない（低陰極温度で加熱分解）、分解完了後陰極温度をあげて活性化する排気方法がよいと思われる。このような排気方法を採用すれば真空度の急激な劣化を避けることができるのみならず、マイカ塗布物からの水分の放出がかなり減少した排気終末期において陰極の活性化を行なうことになるので、エミッションの劣化が抑制できるであろう。このような考え方に基づいて 10 日間室中に放置した MgO 塗布マイカ使用球を用い、高真空中で陰極の加熱を段階的に徐々に行なってみた。第 21 図(a), (b)がその結果であるが、前節の結果に比べて酸化物結晶の粗大化やシンター、あるいは熔融が著しく軽減されていることが



(a) 陰極端部



(b) 陰極中央部

第 21 図 10 日間室中に放置した MgO 塗布マイカ使用マウントを高真空中で $I_f=1.2A$, 5 分→ $1.6A$, 5 分→ $1.8A$, 5 分の条件で段階的に加熱した場合の陰極表面像 ($\times 6,500$)

わかるであろう。

(3) Al_2O_3 粉末飛散の影響

マイカに塗布する Al_2O_3 粉末や MgO 粉末が陰極に飛散するとエミッション特性が悪くなりやすいが、特に Al_2O_3 粉末はエミッションに有害である。これは MgO は陰極と反応しないが⁽⁴⁾、 Al_2O_3 は BaO と反応して $BaAl_2O_4$ のような化合物を容易に作るためであると考えられる。マイカ塗布用粉末を故意に陰極に飛散させた前述の実験球の電子廻折試験結果もこのことを実証している。実際問題としてマイカ塗布 Al_2O_3 粉末は MgO 粉末よりはるかに落しやすいため、これが原因となってエミッション不良を起こす可能性は十分考えられる。

9. 結 言

以上の実験結果から酸化物陰極真空管のエミッション特性や寿命特性に及ぼすマイカ塗布物の役割がほぼ明らかになったと思う。すなわち MgO 塗布マイカでは吸湿性が問題であり、空気中に長く放置したものを使用するとエミッション特性が悪くなりやすい。このようなマイカ塗布物の悪影響は放置時の湿度が高いほど、また排気時の陰極加熱温度が高いほど著しいが、特に寿命初期において顕著なエミッション減衰を示すのが特長である。陰極表面の電顕観察結果によればマイカ塗布物の吸着水分の影響は排気時の陰極温度が低い場合には酸化物結晶の粗大化という形で現われ、陰極温度が高い場合にはシンターや熔融という形で現われやすいが、その影響は特に陰極端部において顕著である。このような MgO 塗布マイカの吸着水分の影響を避けるためには陰極温度を低くして炭酸塩の分解を徐々に行ない、分解後陰極温度を高くする排気方法を採用すればよいことも電顕観察の結果から明らかになった。これらに対して Al_2O_3 塗布マイカ使用球ではマウント放置の影響よりはむしろ陰極上への Al_2O_3 粉末の飛散が問題であり、これがエミッション不良の主原因となりやすい。これらの結果は粉末塗布マイカのガス放出特性ともよく対応する。

本研究実施にあたっては日立製作所中央研究所伊地山部長および茂原工場県部長のご指導、ご助言を賜った。ここに深く謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) 北川：電気四学会連大 988 (昭 37-4)
- (2) 北川：日立評論 41, 67 (昭 34-12)
- (3) たとえば化学便覧 p. 128 (昭 33)
- (4) G. Herrmann and S. Wagener: The Oxide-Coated Cathode 2, 222 (1951)