

## 酸化物陰極真空管の寿命 (第2報)

— 寿命に対する動作電流及び電極材料の影響に就いて —

北 川 賢 司\*

## The Life of Vacuum Tubes with Oxide-Coated Cathode (Part 2)

— The Influence of the Operating Current Density and  
the Electrode Material on the Life of Tubes —

By Kenji Kitagawa

Mobara Works, Hitachi, Ltd.

## Abstract

First, in order to study an influence of the interface-layer on the life of tubes, the writer compared the time variations of the characteristics during life test of two batches of CZ-501 D Tubes manufactured under varied treatments; They were grouped to two, one being heated at the part of cathode without taking emission current, and the other group supplied with emission current. As a result, the latter proved, quite contrary to expectation, to have considerably shorter life than the former. And investigations into the cause of this apparent disagreement disclosed that the life of tubes is limited by the increase in the coating-resistance than by the growth of the interface-resistance between the cathode core and the oxide-coating. It seems that this tendency of increasing of the coating-resistance depends on the poisoning reaction of the gases which are given off during operation from electrodes of the tube or which remain in the bulb when it is sealed off. The increase in coating-resistance causes a corresponding decrease in emission or mutual conductance.

Next, the writer studied also the effect of the component parts of the electrode such as plate and grid, and their treatment on the life of tubes. As a result, it was ascertained that the short life of the tubes is ascribed to the use of insufficiently degassed or cleaned electrodes. This is especially so when the tubes employ iron anode, due to gas given out by the iron anode.

It is concluded from the above and the report published in the previous issue that the time variations of the cathode activity are roughly expressed by a first order reaction velocity equation and for the study on the mechanism of the life of tubes, poisoning reactions at the oxide coating-vacuum boundary during use afford an important clue. And, further, it follows that the evolution of gas from electrodes or residual gases in the bulb make a decisive factor in determining the life of tubes.

\* 日立製作所茂原工場



〔I〕 緒 言

最近の報告<sup>(1)(2)</sup>によれば酸化陰極真空管の寿命は寿命試験時の動作電流の大小によつて強く影響されるといわれている。例えば高速度電気計算機 ENIAC に用いた真空管では陽極電流の通つている状態と、陽極電流を通さない状態とで非常に寿命が異なり、エミッションのみに就いていえば前者の方が後者より 50% 以上も寿命が長くなるといわれている。このような現象は酸化陰極真空管の寿命を支配する一大要因たる中間層抵抗の成長の問題と関連があるといわれており、寿命の機構を推測する一つの手掛りになつている。筆者も寿命の機構を解析する一助として陰極材料や陽極材料或はその処理法を変えた酸化陰極真空管を色々作り、それ等の寿命特性が寿命試験時の動作電流の大小によつて如何に影響されるかを実験したので報告する。

寿命を支配する今一つの重要な要素は真空管内の残留ガスや電極よりの放出ガス等による陰極の劣化である。この問題を研究するために陽極や格子等の電極材料、或はそれ等の処理程度が寿命特性に如何なる影響を与えるかを調査した。更に前述の動作電流の影響の実験と相まつて酸化陰極真空管の寿命の機構の解析を行なつたので併せて報告する。

〔II〕 実験方法及び実験結果

(1) 動作電流の影響に関する実験

実験用真空管としては第 1 報<sup>(3)</sup>で述べたような有線通

信管 CZ-501D を使用した。陽極材料としてはニッケル、純鉄、スリーブ材料としてはニッケル、白金メッキをしたニッケル及び白金を使用した。その分光分析の結果を示すと第 1 表及び第 2 表のようになる。これ等各種の真空管は何れもヒータ電流  $I_f=1.1A$  (定格は 1.0A) で寿命試験を行なつた。そして各ロットの約半数は、陽極や格子に定格電圧を印加して、寿命試験中電流を流すようにしたが、残りの約半数は電極に電圧を印加しないで、即ち電流を流さない状態で寿命試験を行なつた。実験結果を示すと第 1 図～第 8 図の如くなる。第 1 図は普通のニッケル陽極真空管(#1)と電極の処理の悪いニッケル陽極真空管(#2)に就いて寿命試験中電流をとつた場合と、とらない場合の相互コンダクタンス  $g_m$  の時間的変化の様相を比較して示したものである。第 2 図は白金メッキスリーブ真空管(陽極はニッケル)と純鉄陽極真空管(スリーブはニッケル)の同様な特性を示したものである。Pt スリーブに就いても同様な結果が得られた。これ等の結果から何れの真空管に於ても寿命試験中電流をとつた方がとらない場合より  $g_m$  の劣化速度が大きいことが判る(統計的にも両者間に 5% 以下の危険率で有意差があるといえる)。第 3 図及び第 4 図は  $\Delta g_m/g_m^2$  ( $\Delta g_m$  は  $I_f$  を  $\pm 0.025A$  変化させた場合の  $g_m$  の変化量を表わす)、第 5 図及び第 6 図(第 70 頁参照)はエミッション  $I_s$  に就いての同様な特性を示すが、矢張り寿命試験中電流をとつた方がとらない場合より特性の劣化速度が大で短寿命である。第 7 図及び第 8 図(第 70 頁参照)は制御格子電流  $I_g$  の時間的経過を比較したものである。

第 1 表 各種スリーブの分光分析

Table 1. Spectro-Analys's of Different Cathode Sleeves

成 分		Ni	Pt	Al	Mg	Si	C	W	Ca	Mn	Fe	Co	Cu
ロ ッ ト 名													
Ni 陽 極 (#1)	主成分			++	++	++	trace		+	+	+		+
鉄 陽 極	主成分			++	+++	++			+	+++	++	+	+
Pt メッキスリーブ	主成分		+	+++	++	+	+	trace	+	++	+		
Pt ス リ ー ブ	+		主成分		+	trace	trace		+	++	+		+

(註) 成分濃度 +++>++>+>trace

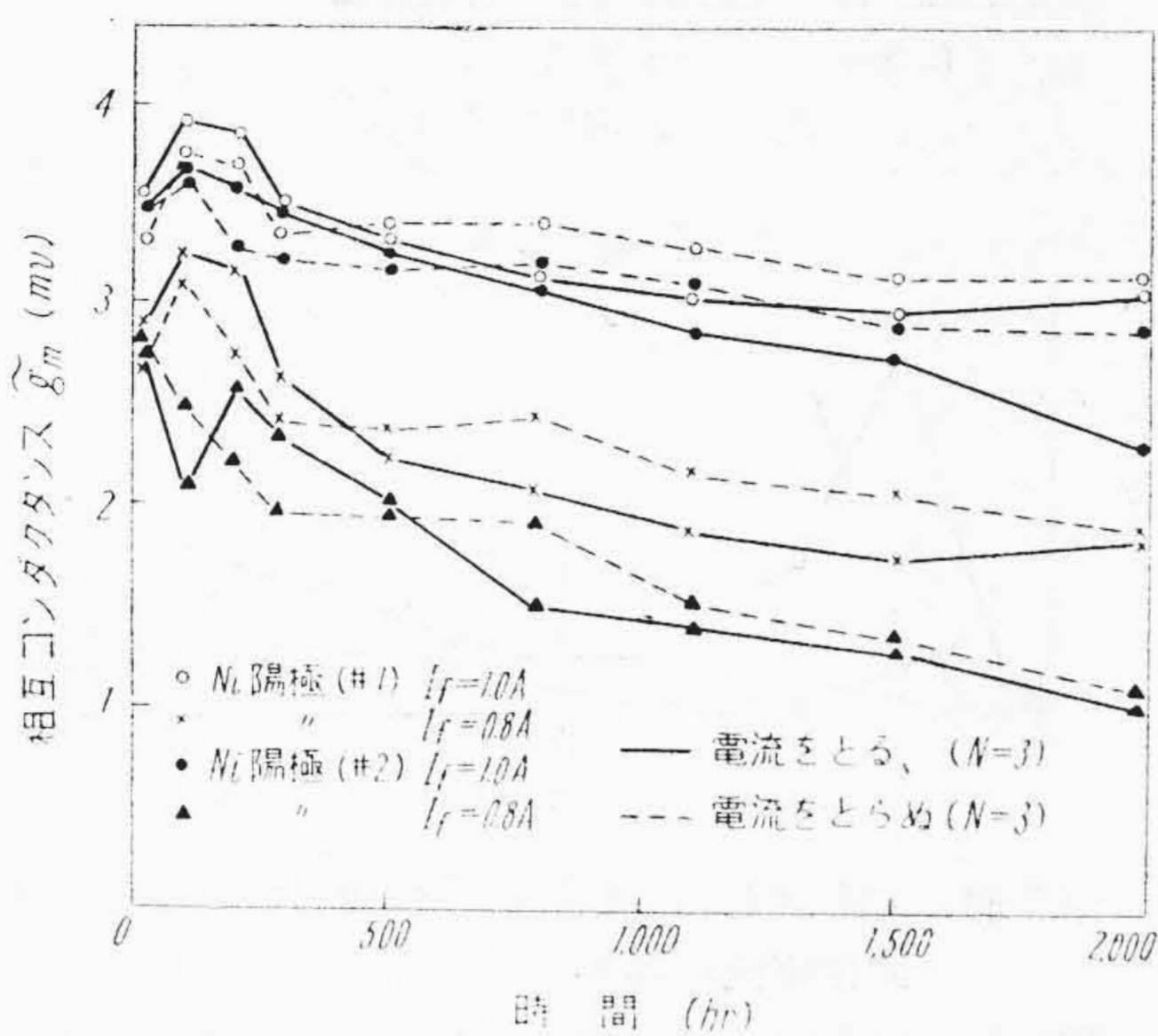
第 2 表 陽極の分光分析

Table 2. Spectro-Analysis of Anode Material

成 分		Ni	Fe	Al	Mg	Si	C	Ca	Mn	Co	Cu
ロ ッ ト 名											
Ni 陽 極 (#1)	主成分		+	trace	+++	++	+	trace	++	+	+
Ni 陽 極 (#2)	主成分		+	trace	+++	++	trace	+		+	+
鉄 陽 極	主成分			+	+	+	+	+	+		++

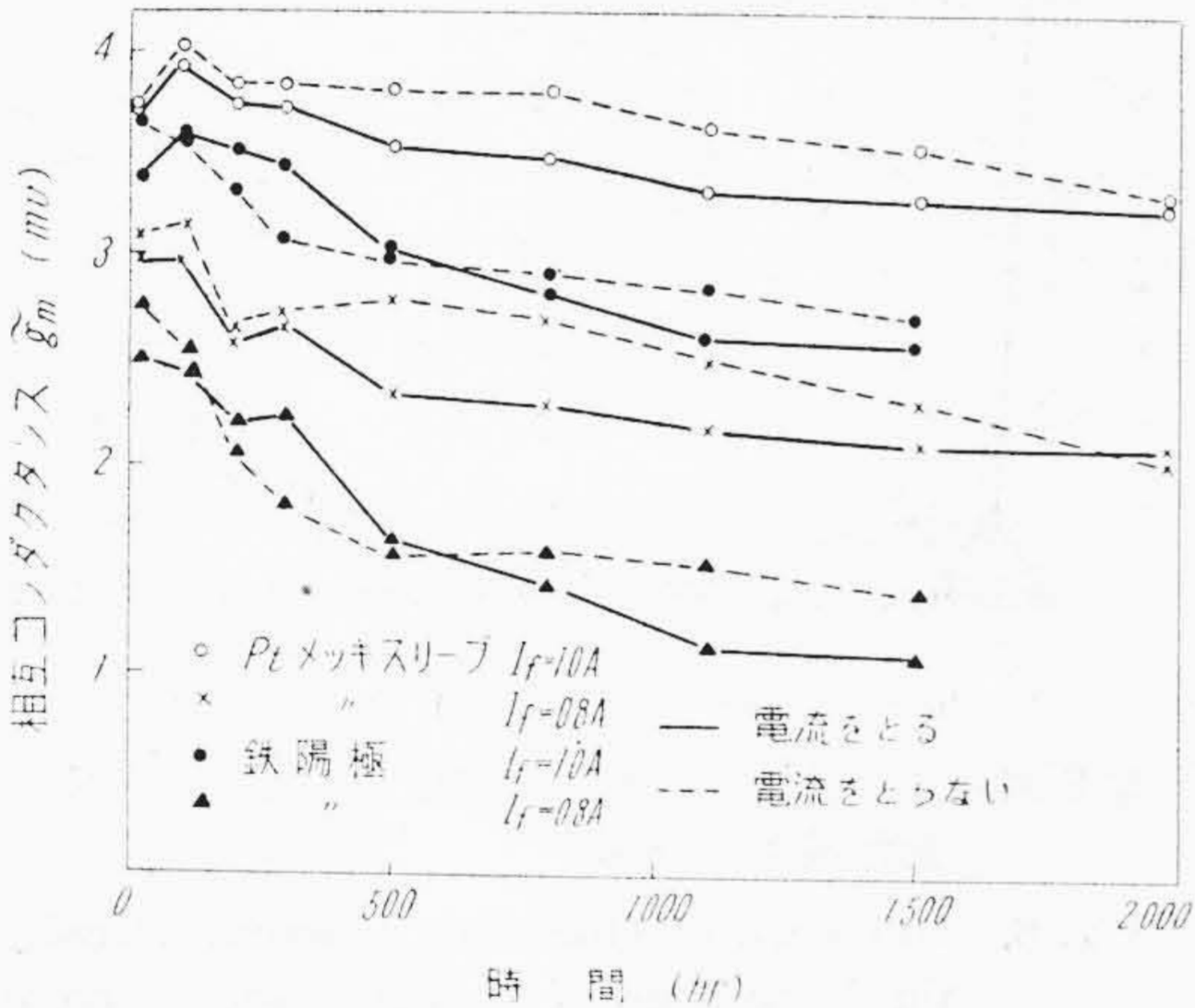
(註) 成分濃度 +++>++>+>trace





第1図 寿命試験中の相互コンダクタンスの変化に対する動作電流の影響

Fig. 1. Influence of Operating Current Density on Variations of Mutual Conductance During Life



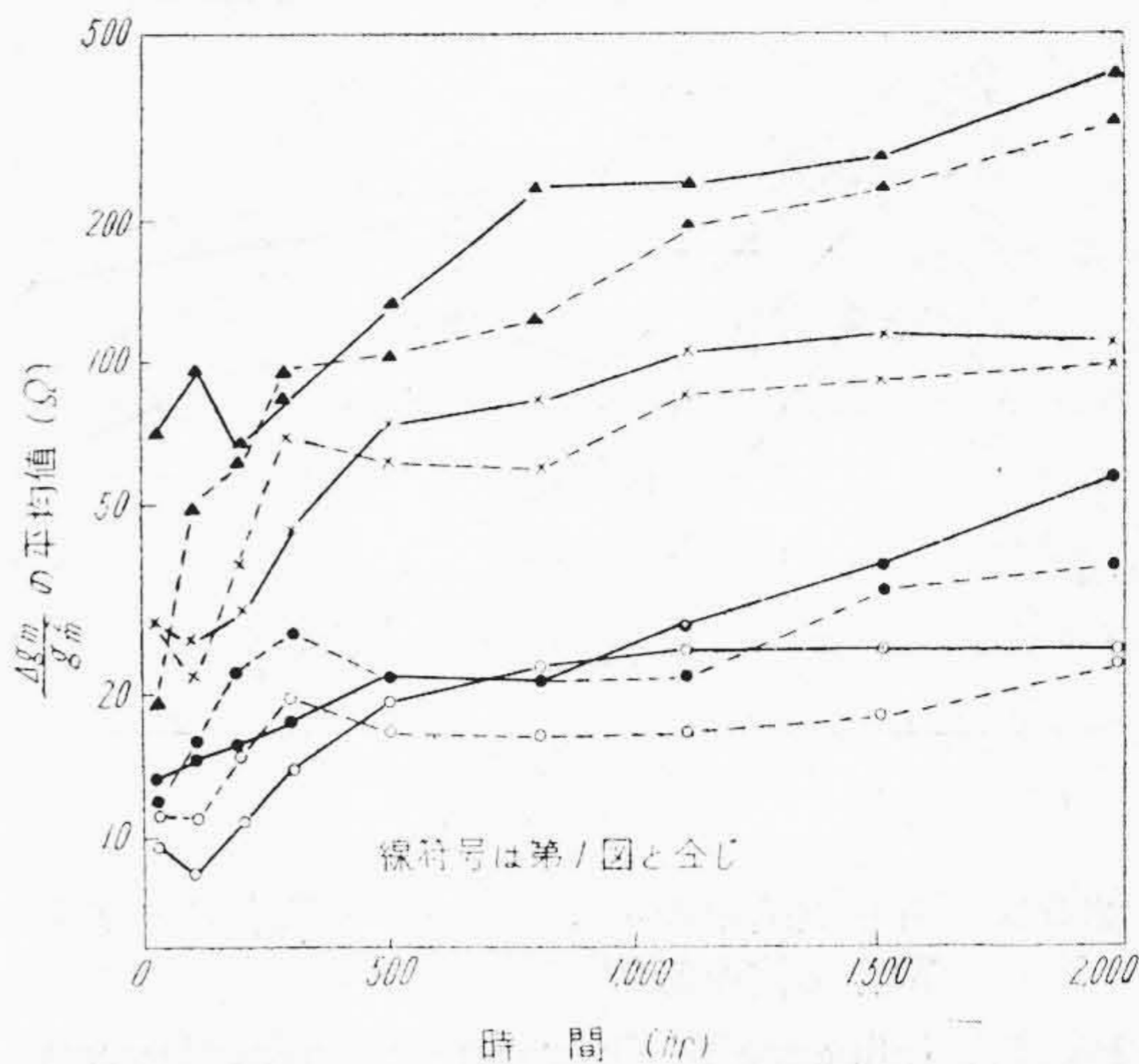
第2図 寿命試験中の相互コンダクタンスの変化に対する動作電流の影響

Fig. 2. Influence of Operating Current Density on Variations of Mutual Conductance During Life

これより判る如く一般に  $I_g$  は電流をとつた方がとらない場合に比べて遙かに少い。この制御格子電流の内容に就いては種々実験的に検討したが、殆どすべての真空管ではグリッドエミッションが主成分をなしていることが判つた。

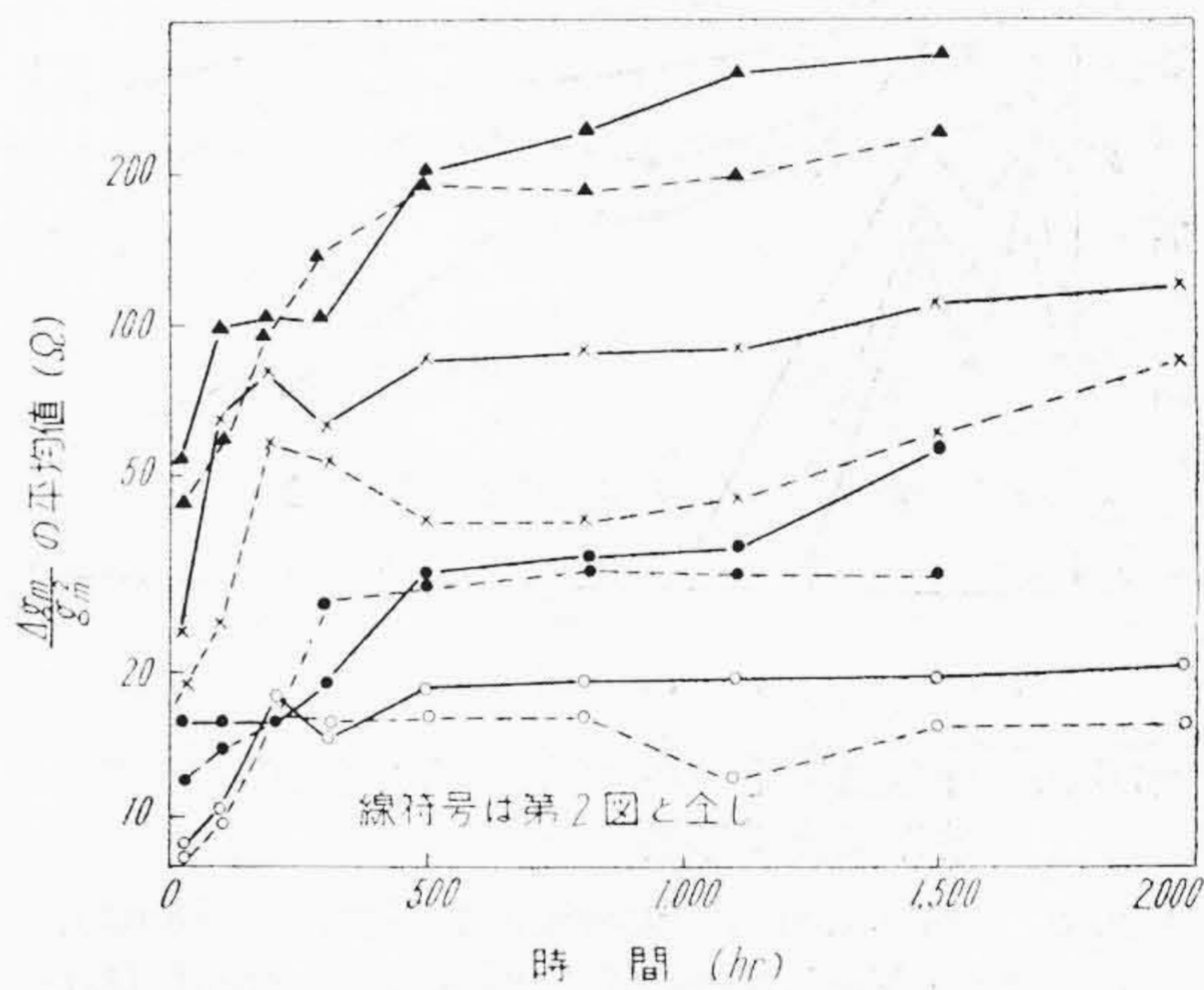
(2) 陽極材料の影響

第3表及び第4表 (次頁参照) は電極材料或はその処理方法を色々変えた各種の CZ-501D を寿命試験した場合のそれぞれの特性の劣化速度及び寿命時間を示したも



第3図 寿命試験中の  $\Delta g_m/g_m^2$  の変化に対する動作電流の影響

Fig. 3. Influence of Operating Current Density on Variations of  $\Delta g_m/g_m^2$  During Life



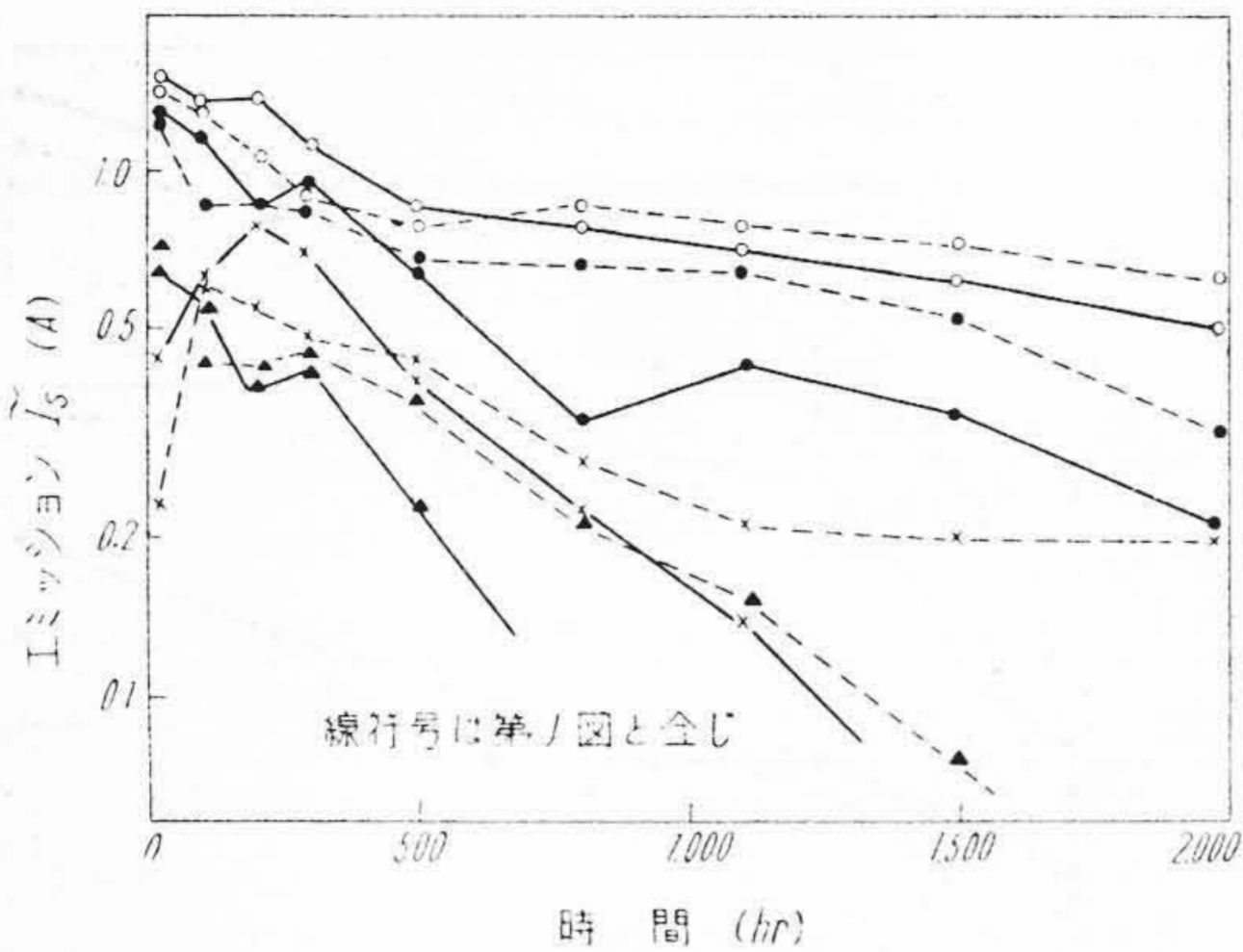
第4図 寿命試験中の  $\Delta g_m/g_m^2$  の変化に対する動作電流の影響

Fig. 4. Influence of Operating Current Density on Variations of  $\Delta g_m/g_m^2$  During Life

のである。これより判る如く一般に鉄陽極真空管はニッケル陽極真空管より特性の劣化速度が大きく、短寿命となり易い。

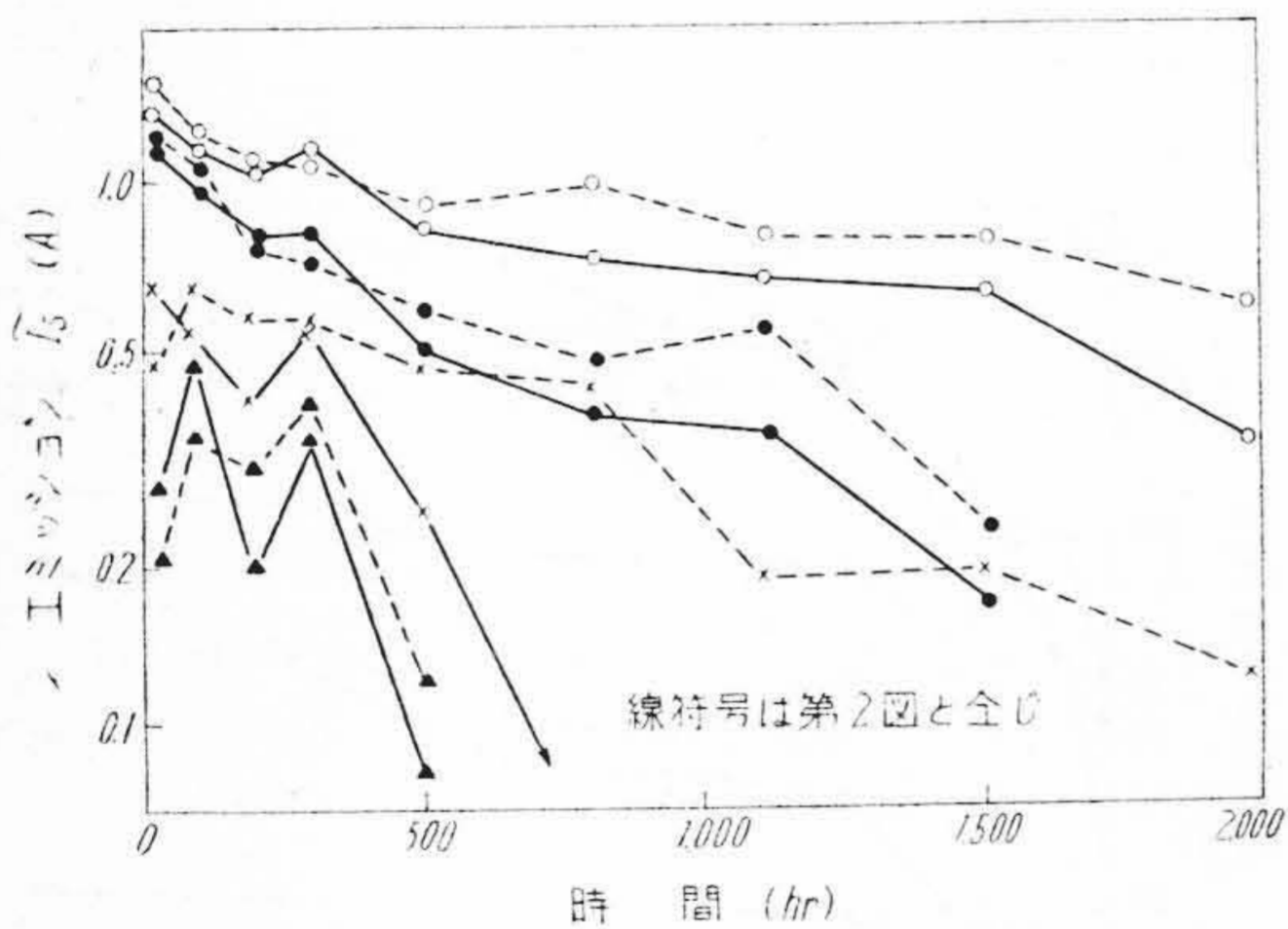
勿論ニッケル陽極と雖も処理や取扱いが悪ければ #2 ロットのように短寿命となる。これ等の差は  $\Delta g_m/g_m^2$  特性に於て殊に著しい。このような陽極材料の寿命特性に対する影響は屢々経験されることであり、既に第1報で詳細な実験結果を報告したので、こゝではこの程度にとどめておく。





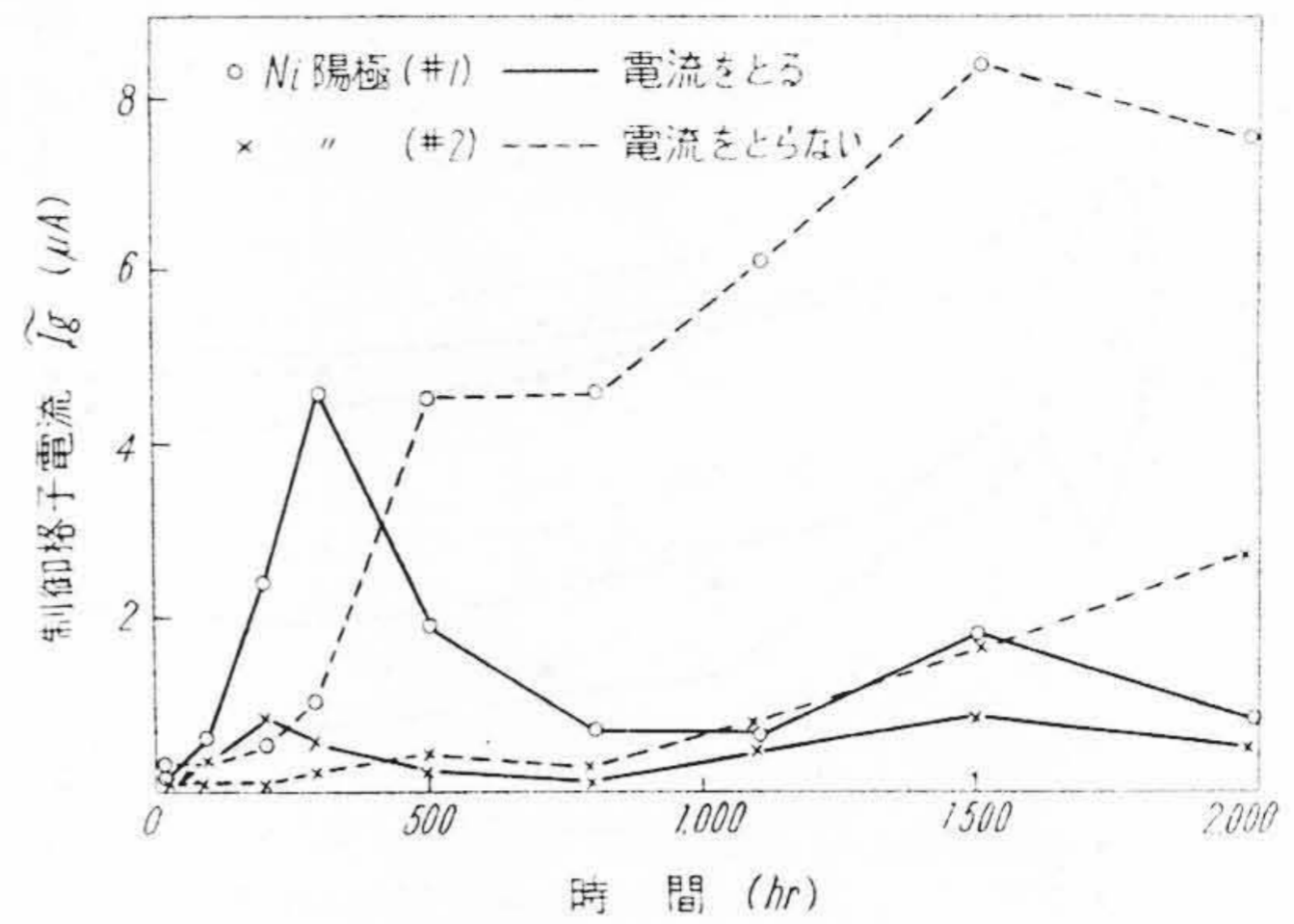
第 5 図 寿命試験中のエミツションの変化に対する動作電流の影響

Fig. 5. Influence of Operating Current Density on Variations of Emission Current During Life



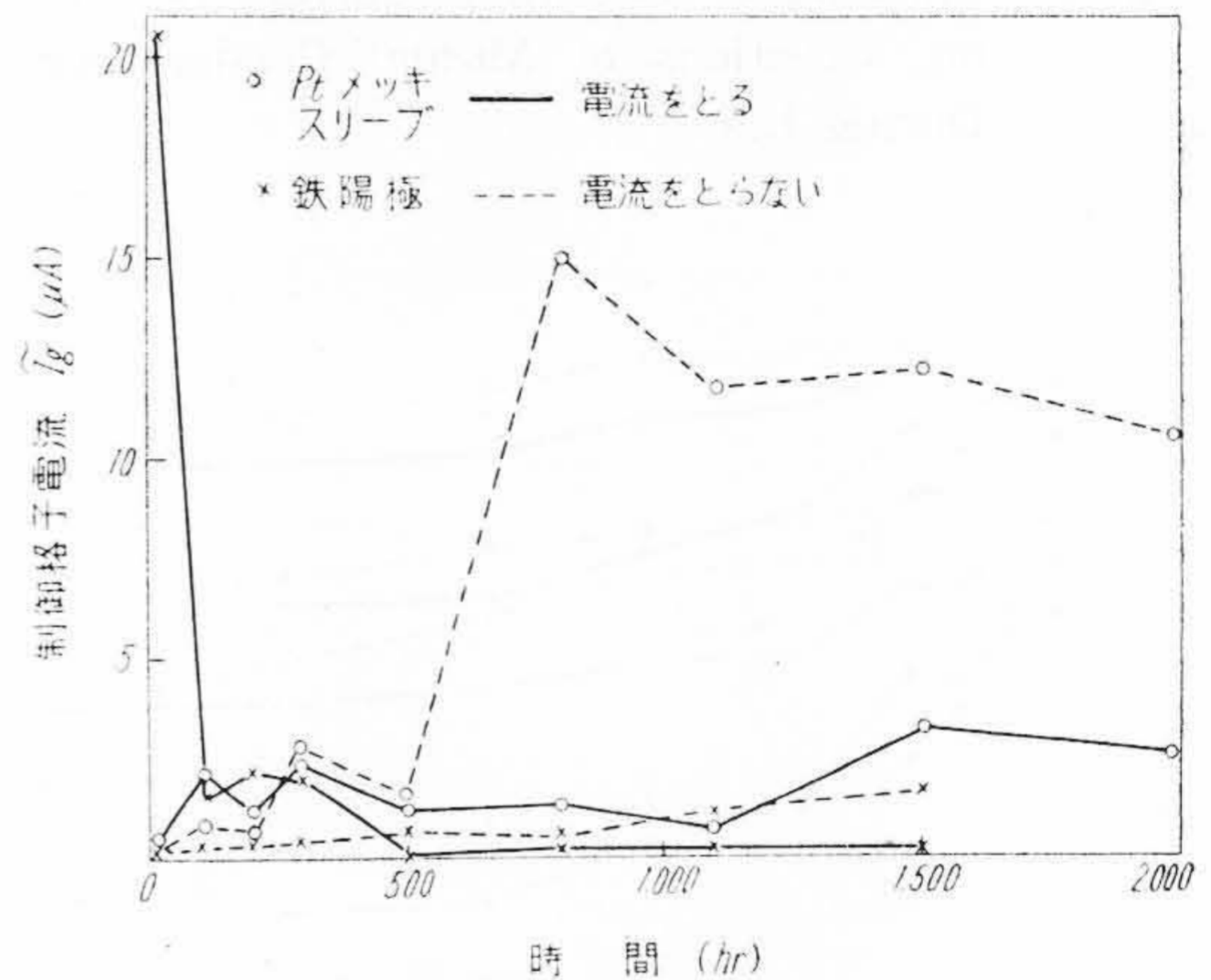
第 6 図 寿命試験中のエミツションの変化に対する動作電流の影響

Fig. 6. Influence of Operating Current Density on Variations of Emission Current During Life



第 7 図 寿命試験中の制御格子電流の変化に対する動作電流の影響

Fig. 7. Influence of Operating Current Density on Variations of Control Grid Current During Life



第 8 図 寿命試験中の制御格子電流の変化に対する動作電流の影響

Fig. 8. Influence of Operating Current Density on Variations of Control Grid Current During Life

第 3 表 電極材料及び処理を変えた真空管の特性の劣化速度の比較

Table 3. Comparison of Deteriorating Rate of Characteristics of Tubes Having Various Electrode Materials and their Treatments

特 性	ロット					
	単 位	Ni 陽極 (#1)	Ni 陽極 (#2)	Pt メ ッ キ ス リ ー ブ	Pt ス リ ー ブ	純 鉄 陽 極
$g_m$	$\mu v/hr$	0.35	†0.55	0.35	0.40	0.68
$\Delta g_m/g_m^{2*}$	$\Omega/1,000\ hr$	16.6	†35.0	10.7	20.0	†59.0
$I_s$	mA/hr	0.41	0.35	0.41	0.45	0.57
AK	db/1,000 hr	0.40	†1.05	0.40	0.40	†1.00
	N	5	5	5	4	5

(註) \*  $I_f=0.9A$  に於ける劣化速度 (\* 印以外は  $I_f=1.0A$ )

† 5% 以下の危険率で Ni 陽極 (#1) と有意差がある

‡ 1% 以下の危険率で Ni 陽極 (#1) と有意差がある



第4表 電極材料及び処理を変えた真空管の寿命の比較  
Table 4. Comparison of Life of Tubes Having Various Electrode Materials and Their Treatments

特 性		ニッケル陽極 (#1)	ニッケル陽極 (#2)	Ptメッキ	Ptスリーブ	純鉄陽極
$g_m$ 寿命 (hr)	$\bar{x}$	1,844	†988	2,242	1,292	†412
	$\sigma$	616	350	204	1,210	217
N		5	5	5	4	5

(註) † 5% 以下の危険率で Ni 陽極 (#1) と有意差がある  
‡ 1% 以下の危険率で Ni 陽極 (#1) と有意差がある

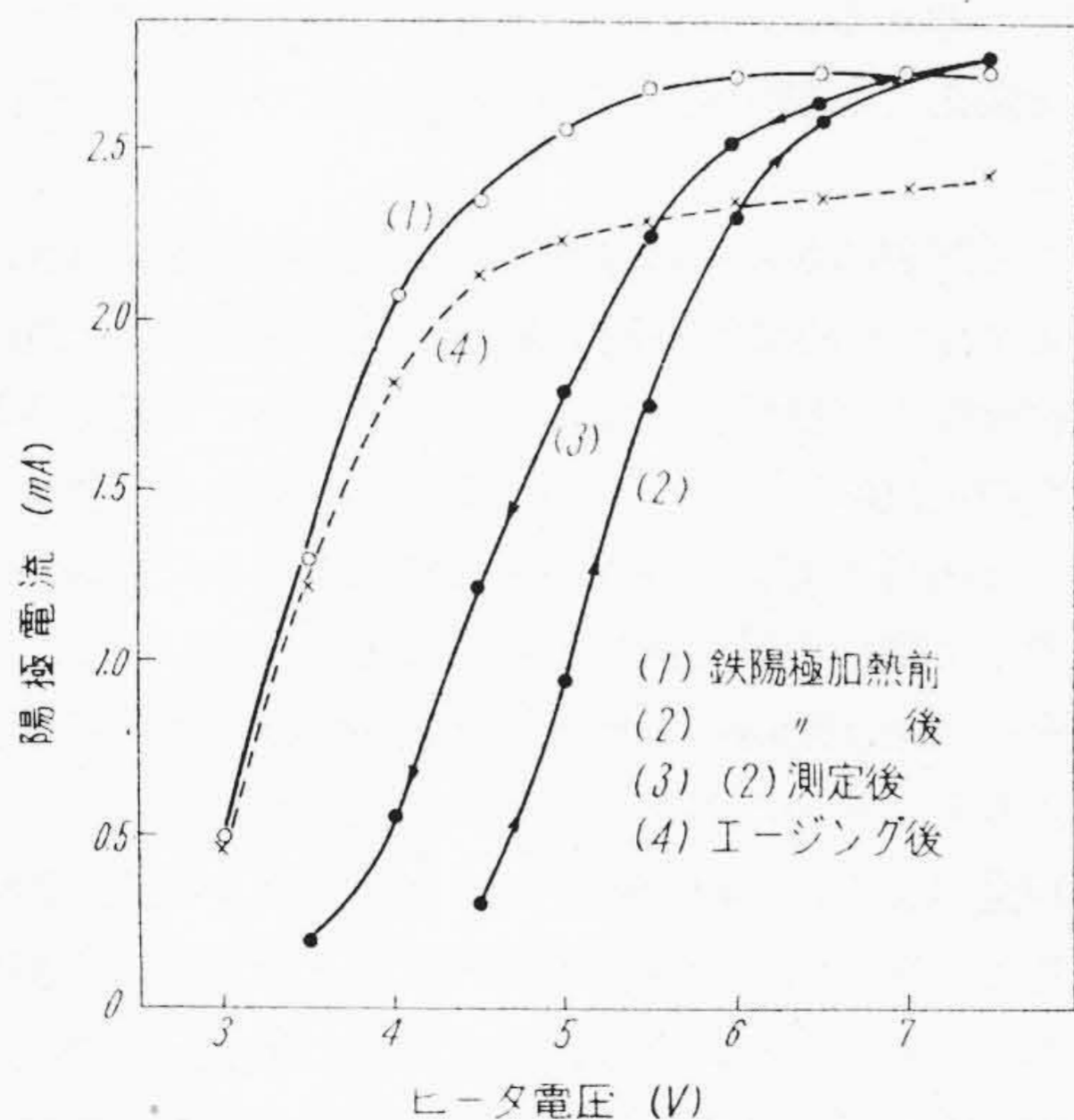
(3) 鉄の酸化物陰極に与える影響

前述の諸結果から判る如く鉄電極は一般に酸化物陰極に悪影響を与えることが多い。その原因として鉄電極からのガス放出及び鉄は鉄電極中の不純物の蒸着或はスパッタ等による酸化物陰極の毒作用が考えられる。これ等の影響に就いて若干補足的な実験を行なったので以下に述べよう。

先ず上下可動の鉄陽極 (普通の構造では排気やエージングの時に陰極が鉄陽極の影響を受け易いので、これを防ぐため陽極を可動にして陰極から陽極を隔離できるような構造にした) をもつた二極管 (陰極は UY-76 の陰極を使用) を試作し、鉄陽極を高周波で加熱した場合の陰極のエミッションの変化を調べた。実験結果は第9図の如くであるが、図に於て曲線(1)は鉄陽極を加熱する前

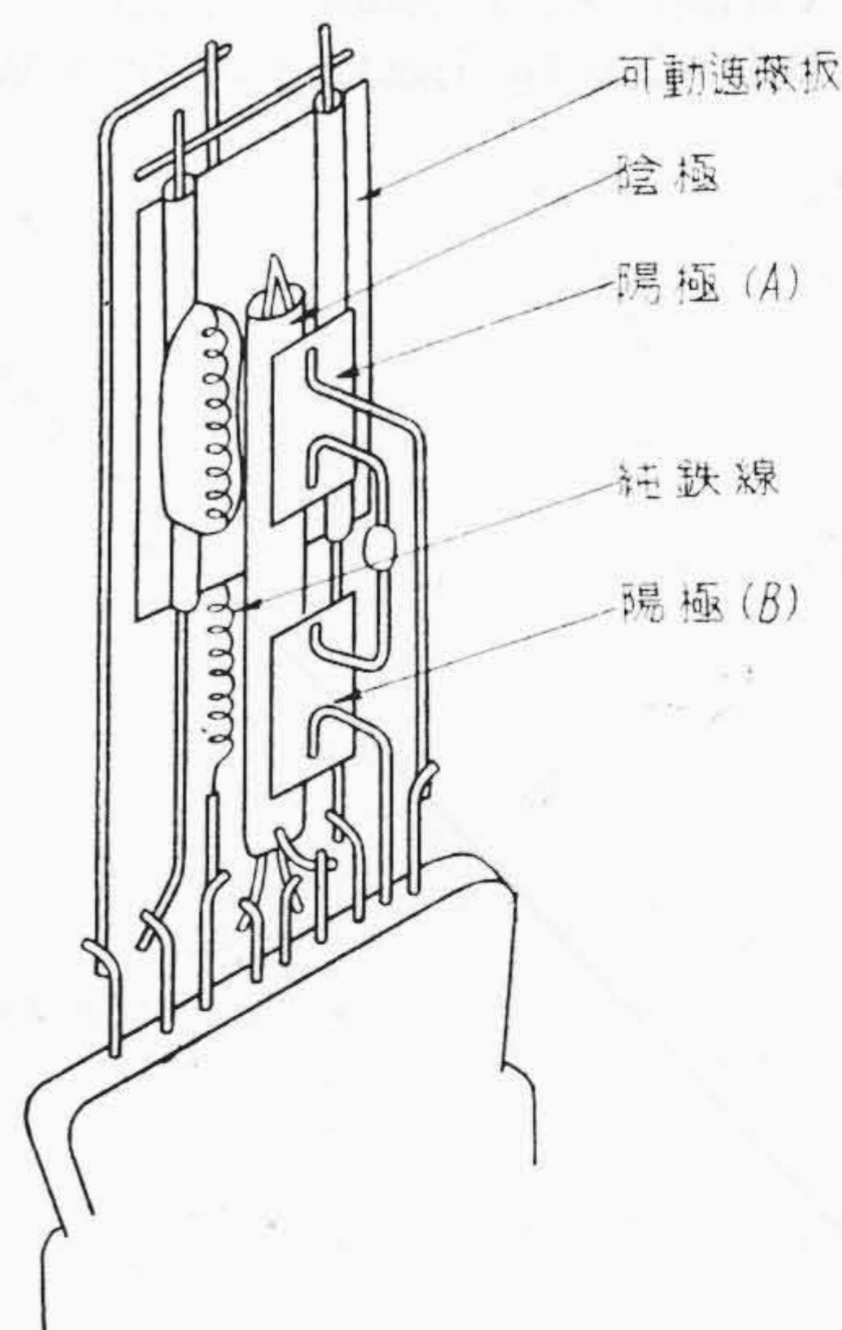
の陽極電流対ヒータ電圧特性を示す。曲線(2)は鉄陽極を約 800°C で 3min 加熱した場合の同様な特性を示すが、陽極加熱後ヒータ電圧を低い値から上げて行なつた場合の陽極電流の変化をプロットしたものである。曲線(2)の測定後、こんどはその点から逆にヒータ電圧を下げた場合の陽極電流の変化を示すと(2)の曲線は少しずれて(3)の如くなる。こうした実験を数回くり返すと結局曲線は(1)に殆ど一致するか、少くとも一例を他に示すと曲線(4)の如くなる。この事より鉄陽極の加熱によつて仮令エミッションが低下しても、それは簡単に回復することが判る。

次に第10図の如き試作管を作つて実験した。即ち可動遮蔽板を上に移動させてから鉄線を電流で直接加熱し、陽極Bに対向する陰極下部に鉄或はその酸化物等を蒸着



第9図 鉄陽極を加熱した場合の陽極電流対ヒータ電圧特性の変化

Fig. 9. Variations of Anode Current Versus Heater Voltage Characteristic after Poisoning by Heating of Iron Anode



第10図 鉄陽極のエミッションに与える影響を調べるための実験球

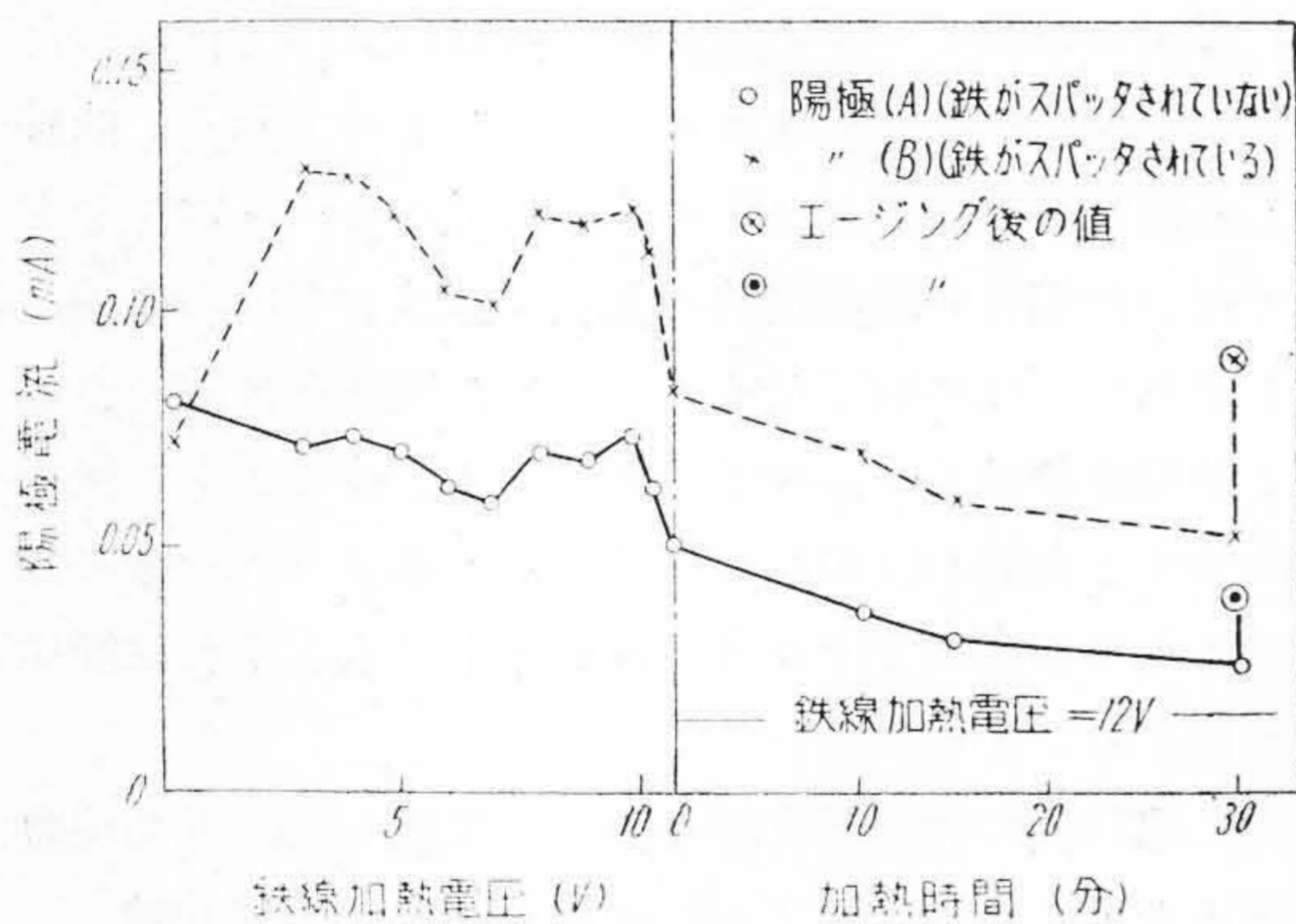
Fig. 10. Experimental Tube for Studying Effect of Iron Anode on Emission Current



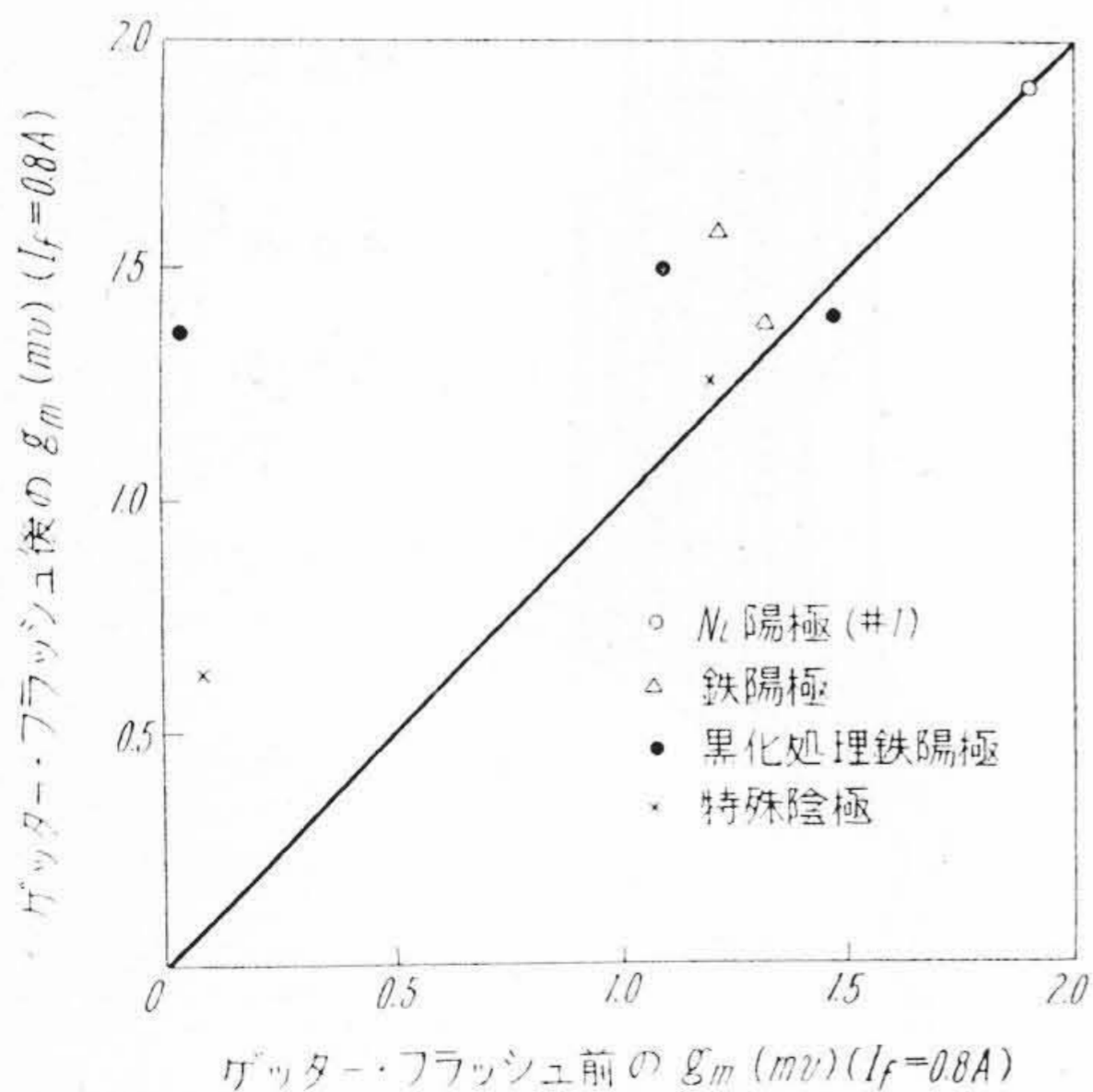
させ、鉄電極の蒸着の影響の少ない陰極上部とのエミッション特性を比較した。その結果鉄線加熱後のエミッションは陰極の上下部ともに低下するが、エージングすれば共に回復することが判った。第11図はその実験結果であるが、横軸は鉄線の加熱電圧 (12V で約 1,300°C) 及び 12V に於ける加熱時間、縦軸は鉄線加熱電圧 12V までは鉄線を約 3min 加熱した後の陰極上下部の陽極電流を示す。鉄の蒸発が激しくなるとエミッションの低下は大きくなるが、エージングにより元の値に回復することが判る。又鉄線の加熱によつて陰極上下部のエミッション特性が略々比例的に変るように思われる。

(4) ゲッターの効果に関する実験

前記の CZ-501D に就いて所謂寿命がきた後の球のゲ



第 11 図 鉄線を加熱した場合の陽極電流の変化  
Fig. 11. Variations of Anode Current During Poisoning by Heating of Iron Wire



第 12 図 ゲッター・フラッシュ前後の  $g_m$  の比較  
Fig. 12. Comparison of  $g_m$  between Before and After Getter Flashing

ッターの効果を確認するために、寿命試験完了後ゲッターを再度高周波炉でフラッシュさせて特性の変化の様を観察した。第12図はゲッター・フラッシュ前後の相互コンダクタンスの値を比較した実験結果であるが、図より判る如く一般に寿命のきた真空管でもゲッターの再フラッシュにより特性がよくなることが多い。実験結果ではゲッター・フラッシュ前の特性の悪いもの程 (本実験では鉄陽極真空管が多い) ゲッター再フラッシュの効果は大きい、殊に低い陰極温度に於ける特性が改善された。

〔III〕 考 察

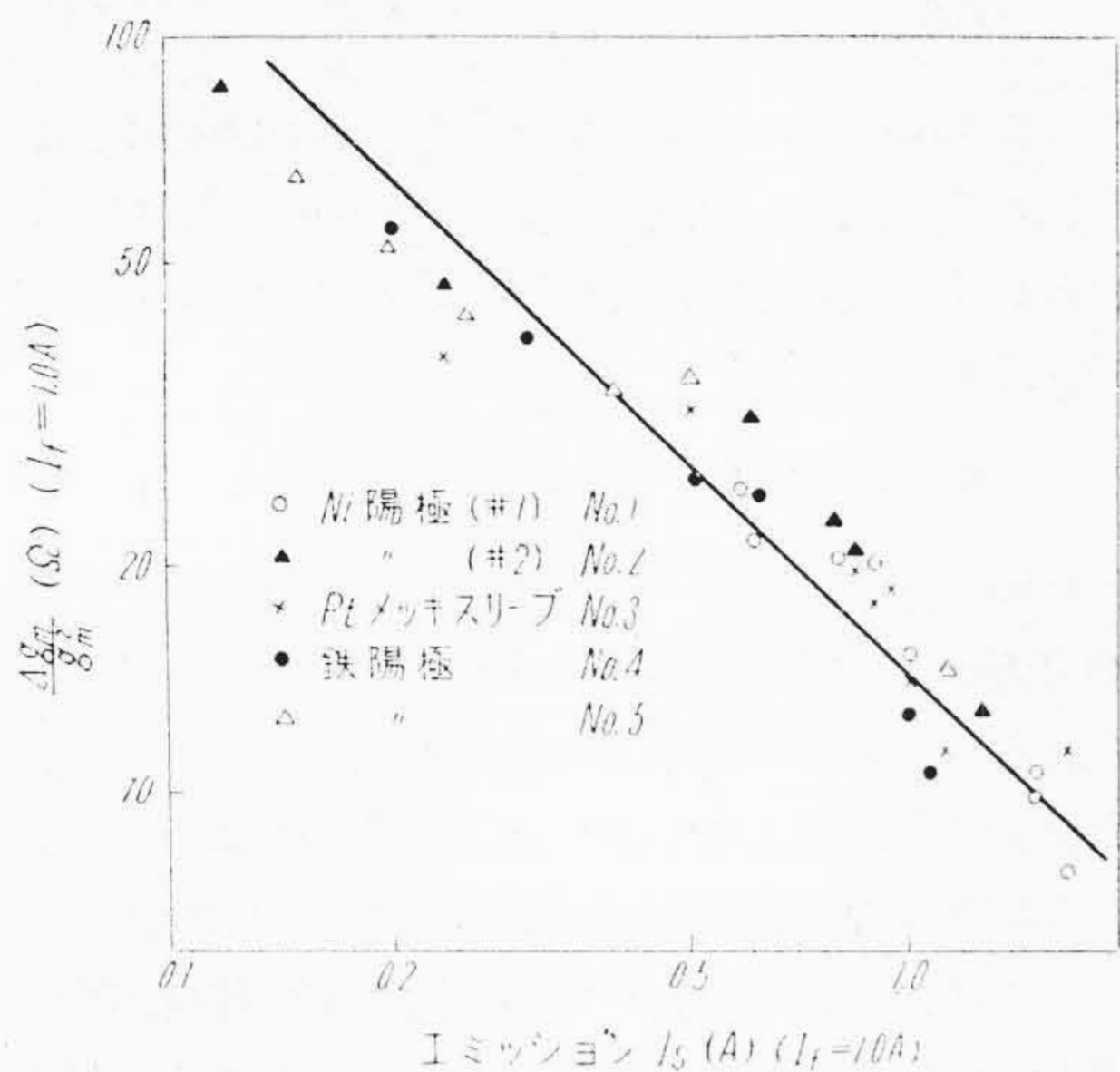
(1) 動作電流の影響

前節の実験結果から判る如く一般に酸化陰極真空管では寿命試験中電流をとつた方がとらない場合より  $g_m$ ,  $4g_m/g_m^2$ , エミッション等の特性の劣化速度が大で短寿命になり易い。この原因に就いて先ず考えよう。

酸化陰極真空管の寿命を支配する因子は数多いが、中間層抵抗の成長が非常に重要な役割を演じているといわれている。若し寿命が中間層抵抗の成長によつてきまるとすれば、従来の海外の報告<sup>(1)(2)</sup>のように電流をとつた方がとらない場合より長寿命になる筈である。何故ならば酸化陰極から電流をとりだすと、電流と陰極の抵抗による電界によつて陰極表面の Ba イオンが基体金属側へ移動し、この Ba イオンが中間層を活性化して中間層抵抗の増大を抑制するからである。然し吾々の実験結果では逆に電流をとつた方がとらない場合より短寿命である。従つてこの場合は中間層抵抗の成長を寿命決定の主因子と考えることは困難である。このことはスリーブ材料を変えても動作電流の効果に差がない点からも首肯される。

そこで問題になるのは酸化陰極の等価抵抗に比例する  $4g_m/g_m^2$  の時間的経過である。先に報告<sup>(4)</sup>した如く酸化陰極の等価抵抗は陰極の活性度が均一な時のみ陰極の真の抵抗に等しくなるのであるが、陰極の活性度が不均一な場合でも陰極の等価抵抗は次のような実験結果から考えて陰極の真の抵抗の目安と考えてよいであろう。その理由は陰極の等価抵抗は陰極温度と共に指数函数的に変り、その傾斜が 1.0eV 前後であること<sup>(4)</sup>、或は第13図のように  $4g_m/g_m^2$  とエミッションが逆比例して変ること等の特性は陰極の真の抵抗と非常によく似ているからである。このように考えると  $4g_m/g_m^2$  の大小は陰極の真の抵抗の大小の目安になる訳である。次にその性質を考えてみよう。陰極の抵抗は一般に酸化層の抵抗と中間層の抵抗とよりなるが、従来の文献<sup>(5)</sup>によれば中間層抵抗は酸化層抵抗と同様半導体の性質を示し、その大きさは酸化層抵抗と同程度、若しくはそれ





第13図 エミッションと  $\Delta g_m/g_m^2$  の関係  
Fig. 13. Relation between Emission Current and  $\Delta g_m/g_m^2$

を凌ぐこともあるといわれている。然し吾々の実験では寿命試験中電流をとつた方がとらない場合より  $\Delta g_m/g_m^2$  特性の劣化が激しいので陰極の抵抗の主内容をなすものは酸化物層抵抗と考えられる。このことは第1報で述べたように  $g_m$  寿命、抵抗寿命、エミッション寿命、陰極効率寿命相互間に密接な相関関係が認められる点からも首肯される。何となれば中間層抵抗が寿命決定の主役を演じているとすれば、例えば  $g_m$  寿命や抵抗寿命とエミッション寿命間に相関関係が認められない筈である(6)(7)からである。

このような酸化物層の抵抗が電流をとると何故激しく増大するかを考えれば寿命に対する動作電流の影響は明らかになるであろう。酸化物層抵抗増大の原因は結局酸化物陰極真空管の寿命の機構に関係するが、後述の実験結果等から考えて残留ガス、電極からの放出ガスの作用によるものと思う。グリッドエミッションが電流をとつた時の方がとらない場合より少いこと、或は電極の処理の悪いニッケル陽極真空管や鉄陽極真空管からのグリッドエミッションが電極の処理の良いニッケル陽極真空管より少いことは上述の考え方を支持する。又寿命のきた球のゲッターを再フラッシュさせると特性が改善されること、殊に低い陰極温度に於ける特性が改善されること、換言すれば  $\Delta g_m/g_m^2$  が小さくなることも上述の考え方を支持する。このように考えれば寿命試験中電流をとつた方がとらない場合より電極からのガス放出が促進され、又残留ガスのイオン化による陰極の劣化が激しいので中間層抵抗抑制の効果は酸化物層抵抗増大の効果によつてマスクされ、短寿命になるのであろう。

(2) 鉄陽極の影響

前述の実験結果或は第1報で報告した実験結果から判るように鉄陽極真空管は初特性が悪く、而もその劣化速度が大で短寿命になり易い。鉄陽極が何故悪いかを次に考えよう。鉄がエミッションに有害な原因は陰極上への鉄或は鉄の酸化物の蒸着と、鉄からのガス放出とに大別される。橋本氏の報告(8)によれば純鉄を  $1,100\sim 1,200^\circ\text{C}$  以上に加熱して酸化物陰極上に蒸着させると陰極のエミッションが低下する。酸化鉄の場合には  $900\sim 950^\circ\text{C}$  以上に加熱すると陰極のエミッションが害されるという。このような結果から従来鉄或は鉄の酸化物のスパッタ或は蒸着が陰極のエミッションを害するのであり、鉄陽極真空管の短寿命の原因もここにあるのであろうといわれていた。然し筆者の実験によれば鉄或は鉄の酸化物を酸化物陰極上に蒸着させてもエミッションの絶対減衰が起らず、簡単なエージング操作により容易に元の値に回復する。又第11図の結果から判るように鉄の影響は鉄に対向した陰極部に現われるのみでなく、鉄に対向しない陰極部にも現われる。而も両陰極部に同等に現われる。このような実験結果から鉄の蒸着よりも寧ろ鉄からのガス放出がエミッションや寿命特性を悪くすると考えた方がよいと思う。鉄陽極真空管のグリッドエミッションがニッケル陽極真空管より少いこと、鉄陽極真空管排気時の陽極処理温度を下げても寿命特性が改善されないこと等も鉄のガス放出説を支持するであろう。然し鉄スリーブの実験(9)で述べたように鉄が BaO を還元して大量の酸素ガスを発生することも考えられるので、現象的にはガス放出の影響が現われても鉄のスパッターや蒸着が原因である可能性もあるが、少なくとも単純な鉄の蒸着説では鉄の悪影響は説明できないと思う。

(3) 寿命を決定する因子

陰極の寿命を決定する因子は色々あるが、吾々が現在問題にしているのは陰極の活性度の劣化による寿命である。半導体の理論によれば活性度は酸化物中の遊離バリウム数の大小によつて左右される。第1報で述べたように低い陰極温度で測つたエミッションや等価抵抗はエージング完了後は時間と共に略々指数函数的に変る。従つて近似的に次式が成立する。即ち

$$-\frac{dn}{dt} = Kn \dots\dots\dots(1)$$

即ち  $n = n_0 \exp(-Kt) \dots\dots\dots(2)$

$$I_s = I_{s0} \exp\left(-\frac{K}{2}t\right) \dots\dots\dots(2a)$$

$$R = R_0 \exp\left(\frac{K}{2}t\right) \dots\dots\dots(2b)$$

茲に  $n, I_s, R, t, K$  はそれぞれ遊離バリウムの数、エミッション、等価抵抗、時間及び比例定数を表わす。



$n_0, I_{S0}, R_0$  はそれぞれ  $t=0$  に於ける  $n, I_S, R$  の値即ち初期値を表わす。勿論上述の諸式は何れもエージング完了時を  $t=0$  にとつている。

(2b) 式の成立することは第13図の如く  $I_S$  と  $R$  に比例する  $\Delta g_m/g_m^2$  とが逆比例することからも明らかである。

今  $R$  が一定の値  $R_L$  になる迄の時間を  $L$  とし、これを寿命時間 (第1報では抵抗寿命と称している) と考えれば (2b) 式から次式が求まる。即ち

$$L = \frac{2}{K} \log \left( \frac{R_L}{R_0} \right) \dots \dots \dots (3)$$

これより等価抵抗の初期値と寿命が指数函数的関係にあるといえる。この関係が実験的にも成りたつことは第1報の諸結果から明らかである。

また比例定数  $K$  が次の如く表わされるとすれば、これより寿命と陰極温度の関係が求まる。即ち

$$K = K_0 \exp \left( - \frac{E}{kT} \right) \dots \dots \dots (4)$$

故に  $\log L = a + \frac{E}{kT} \dots \dots \dots (5)$

(5) 式の成立することは従来の結果<sup>(10)</sup>から明らかである。従つて寿命の機構の如何に拘わらず現状では近似的に上述の諸式は成立すると考えてよいであろう。上式では寿命  $L$  は所謂抵抗寿命であるが、第1報で述べたように抵抗寿命と  $g_m$  寿命、エミッション寿命、陰極効率寿命等の間に密接な相互関係があるので、活性度に基因する寿命を取扱う限り上述の諸式は寿命の定義の如何に拘わらず成りたつと考えると差支えないであろう。次に上述の諸式を基にして寿命の機構を考察してみよう。

寿命を決定する因子として先ず考えられるのは遊離 Ba 或は BaO の蒸発である。もし蒸発を寿命の主因と考えれば (5) 式の  $E$  は約  $2.9eV$ <sup>(11)</sup> となる筈であるが、実験結果<sup>(10)</sup>より求めた  $E$  の値は約  $4eV$  であるので単純な蒸発では寿命の機構を説明できない。蒸発現象に関しては古来多くの研究<sup>(12)(13)</sup>があるが、これを参考にして蒸発による寿命を計算してみても実際より遙かに大きい値が得られる。この点からも蒸発現象のみで真空管の寿命を検討することの困難さが判るであろう。

次に考えられる可能性は酸化物結晶の粗大化である。然し BaO や SrO の多い時のように結晶の粗大化が起り易い場合は別として、普通の配合比の時は例えば次のようなことから判るように寿命を直接結晶の粗大化と結びつけることは困難である。即ちもし結晶の成長が寿命を決定するとすれば次式より判る如く寿命と陰極温度は逆比例する筈であるが、実際は寿命と陰極温度は (5) 式の如く指数函数的関係にあるので矛盾した結果になる。

$$KL = (\epsilon_L - \epsilon_0) \times \frac{1}{kT} \dots \dots \dots (6)$$

こゝに  $\epsilon$  は格子エネルギーで結晶粒子の大きさの函数と考えられる。 $\epsilon_L, \epsilon_0$  はそれぞれ  $t=L, 0$  に於ける  $\epsilon$  の値を表わす。(6) 式は次式の如き  $n$  と  $\epsilon$  の関係式<sup>(14)</sup> と (2) 式より求まる。

$$n = C_1 \exp \left( - \frac{\epsilon}{kT} \right) \dots \dots \dots (7)$$

また別の機会<sup>(15)</sup>で報告したように結晶が成長し易い BaO 単独陰極でも普通の (BaSr)O と大差のない寿命が得られる。これ等の結果から寿命の問題は単純な結晶の粗大化説では取扱えないといえよう。然し第1報で述べたように陰極の仕事函数が寿命の終末期で増加すること、等価抵抗や  $\Delta g_m/g_m^2$  等の特性の劣化速度が時間の経過と共に緩慢になり、遂には殆ど飽和してそれ以上長時間動作させても特性が余り劣化しないこと等の性質を考慮すれば、少くとも寿命の終末期では二次的現象として結晶粗大化が起ると考えてもよいように思う。実際酸化物陰極は活性度のよい初期の状態ではその外観はサラサラした印象を与えるが、寿命の終末期では所謂シタリングが進んでコチコチした印象を与えることが多い。

次に寿命に影響する因子として考えられるのは管内ガス圧の増加である。管内ガスのうちエミッションに最も関係するのは酸素であろう。一般に気相の酸素と酸化物中の遊離バリウムが熱平衡にあると考えると次式<sup>(14)</sup>が成立する (酸素以外のガスに就いても以下の諸式と同形式の関係式になりたつと考えるとよい)。即ち酸素の分圧を  $p$  とすれば

$$n = C_2 \frac{1}{\sqrt{p}} \dots \dots \dots (8)$$

これと上述の諸式から次式が得られる。

$$p = p_0 \exp (2Kt) \dots \dots \dots (9)$$

$$\log \left( \frac{R}{R_0} \right) = \frac{1}{4} \log \left( \frac{p}{p_0} \right) \dots \dots \dots (10)$$

こゝに  $p_0$  は  $t=0$  に於ける  $p$  の値を表わす。

前述の諸考察から明らかなように吾々が問題にしている酸化物陰極真空管の寿命は電極からの放出ガス、或は管内残留ガスの影響を強くうけている。従つて (9) 式或は (10) 式の機構が最も可能性をもつてくる。上述の機構による遊離バリウムの生成エネルギーが約  $4eV$  であり、実験で得られた  $E$  の値と大差ないことも上述の機構を支持する。勿論ガスの影響は上述のように単純ではなく、例えば酸素、一酸化炭素、塩素、水蒸気等の各種ガスの毒作用の重疊効果や各種ガスイオンの衝撃による陰極の破壊現象等色々複雑な効果が考えられる。更にゲッタのガス吸着効果等を考慮すれば問題は益々複雑になるが、活性度の時間的変化が近似的に一次反応形式の反応速度



式で表わされること、或は寿命のきた球でもゲッタを再フラッシュさせると特性の改善されることが多いこと等から考えて(9), (10)式のような案外単純な管内ガス圧と酸化物中の遊離バリウムの平衡を基にした考え方がなりたつのではないかと思われる。エミッションや等価抵抗或は  $4g_m/gm^2$  特性等の劣化速度即ち反応速度恒数  $K$  が電極材料やその処理程度によつて異なることがこのような寿命に対するガスの影響を考察する一つの手掛りになるであろう。

その他の寿命決定因子として中間層抵抗の成長が考えられるが、前述の諸考察から明らかなように中間層抵抗の影響は吾々が問題にしている酸化物陰極真空管では電極からの放出ガスに基づく酸化物層抵抗の増大効果によつてマスクされることが多い。その詳細はスリーブの問題と関連して第3報で述べる。

#### 〔IV〕 結 言

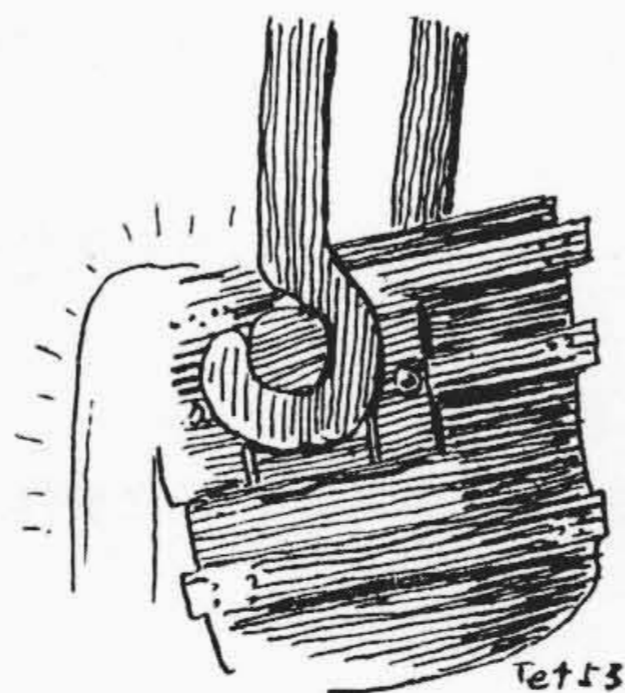
前節の諸考察から判るように酸化物陰極真空管の寿命は電極材料や処理法の如何によつて強く左右される。一般に鉄陽極真空管はニッケル陽極真空管より短寿命であることが多いが、この原因は現象的には鉄のガス放出説で説明できる。また寿命試験中電流をとつた方がとらない場合より短寿命であつた。このような実験結果から吾々が問題にしている酸化物陰極真空管の寿命は単純な活性中心の蒸発や酸化物結晶の粗大化或は中間層抵抗の成長によつて支配されるのではなく、寧ろ電極からの放出ガス或は残留ガスに基因する酸化物層抵抗の増大によつて決定されることが多いといえると思う。緒言でも述べたように海外では種々な実験結果に基づいて中間層抵抗の生長を寿命決定の主因と考えているが、これは上述の如きガスの影響が抑制された場合に考えられる事であ

る。従つて長寿命真空管の製作には先ず電極材料の取扱いの適正をはかることが必要であり、それに続く問題として中間層抵抗の問題、即ちスリーブの問題を考えた方がよいと思う。今後の問題としては酸化物中の遊離バリウムと管内気相の反応速度論的研究が必要であり、管内真空度の精密測定、種々のガスのエミッションに対する影響、ゲッタのガス吸着等に関する研究に期待する所が大きい。

最後に本研究の遂行にあたり終始御指導、御鞭撻下さつた日立製作所荏原工場久保博士、宮城博士、橋本博士、中央研究所沢田主任に対し深甚の謝意を表す。尙実験に際し種々有益な助言を賜つた渡辺課長及び試料の分析にあたり多大の便宜を与えられた中央研究所山崎係長並びに実験の一部に協力された生方氏に深く感謝する次第である。

#### 参 考 文 献

- (1) S. Wagener: Nature 164 357 (1949-8)
- (2) H.W. Spence: E.E. 70 605 (1951-7)
- (3) 北川: 日立評論 35 1201 (昭 28-8)
- (4) 北川: 信学誌 34 75 (昭 26-2)
- (5) M.R. Child: P.O.E.E. 44 176 (1952-4)
- (6) C.C. Eaglesfield: Elect. Comm. 28 95 (1951-6)
- (7) G.H. Metson 他: P.I.E.E. 99 III 69 (1952-3)
- (8) 橋本: 電気三学会東京支部連大 11 10 (昭 26-11)
- (9) 北川: 電子放射研究会 No. 271 (昭 28-7)
- (10) 中村: 通研月報 4 31 (昭 26-8)
- (11) 川村、他: 電子放射と半導体 244 (昭 25)
- (12) J.P. Blewett: J. App. Phys. 10 668 (1939-10)
- (13) 岡本: 電学論文集 4 279 (昭 27-9)
- (14) 川村、他: 電子放射と半導体 248 (昭 25)
- (15) 北川: 電学誌 73 13 (昭 28-1)







我国の豊富な水力を原動力としての水力発電は益々国策上からも重要な使命を帯びてきております。日立製作所に於ては戦前より卓越せる技術を以つて水力発電機器の製作に当つて参りましたが、戦後は更に各種の記録的な製品を完成し、斯界のエポックメーカーとして注目されております。本誌はさきに Vol. 32 No. 12 に「電源開発特集号」を発行、水力発電に関する劃期的なルポルタージュとしましたが、今回はその後の日立技術の成果を収録して「日立評論」別冊 No. 5「水力発電機器特集号」として来る 11 月中旬発行することになりました。

内容は下記の通り本文約 160 頁、写真図版約 400 枚を収録した集大成で、別冊 No. 4「火力発電機器特集号」の姉妹篇であります。何卒本誌同様御愛読願ひ上げます。

## ◆ 内 容 ◆

- ◎ 巻頭言「機器の効率に就いて」.....関西電力株式会社・副社長 森 寿五郎
- ◎ 水力発電所建設に就いて.....電源開発株式会社 {新原武雄進  
桑原
- ◎ 最近の水力発電機器概観.....日立製作所・日立工場 {小森谷亨正  
高木
- ◎ ペルトン水車.....日立製作所・日立工場 {田中重三夫  
鮎沢秀
- ◎ カプラン水車.....日立製作所・日立工場 {深山俊一爾  
山崎卓
- ◎ フランシス水車.....日立製作所・日立工場 深 栖 俊 一
- ◎ 最近の水車発電機.....日立製作所・日立工場 菊地弥十郎
- ◎ 発電機保護用高速度継電器.....日立製作所・多賀工場 辻田正一
- ◎ 最近の電力用変圧器.....日立製作所・日立工場 首藤 清
- ◎ 最近の遮断器及び保安器.....日立製作所・日立国分分工場 桑山正俊
- ◎ 最近の制御装置及び配電盤に就いて.....日立製作所・日立国分分工場 森山一夫
- ◎ 最近の発電所用計器に就いて.....日立製作所・多賀工場 辻田正一
- ◎ 搬送保護継電装置.....日立製作所 {日立国分分工場 川井晴雄夫  
戸塚工場 中谷信
- ◎ 水力発電所の遠方監視制御.....日立製作所・日立国分分工場 三田勝茂
- ◎ 最近の水力発電所用起重機.....日立製作所 {亀有工場 {横沢源郎雄  
日立工場 {吉田附正吉  
西 一 修  
西岡富士
- ◎ 最近の水力発電所用建設機械.....日立製作所 {亀有工場 {阿部哲義進夫  
川崎工場 {赤木