

# 酸化物陰極真空管のエミッションおよび寿命に対する基体金属の影響

## Influence of Core Material on the Emission and Life of Tubes with Oxide-Coated Cathode

北川 賢 司\*

### 内 容 梗 概

酸化物陰極真空管のエミッションや寿命に対する基体金属の影響をみるため、Mg や Si のような還元性不純物を含む基体金属を使用した真空管の寿命特性を調査した。基体金属中の Mg や Si 量と酸化物陰極のエミッションや寿命とは密接な相関関係があり、0.10% 以上の Mg や 0.15% 以上の Si は寿命に有害である。しかしその定量的取扱いにはもつと基礎的研究が必要である。

次に分光分析法によつて基体金属中の不純物と寿命の関係を調べた。寿命試験終了後の基体金属中の Ba や Sr 量は基体金属材料や還元性不純物、あるいは動作時間に関係する。また Si, Al および Mn の偏析は基体金属から酸化物被覆えの不純物の移動と関係があるが、中間層との結びつきはうすいようである。さらに X線廻折法で中間層を調べたが、中間層化合物の同定はできなかつた。

このような結果および前報告から通常の酸化物陰極真空管の寿命は中間層抵抗の生長よりもむしろガスの毒作用によつて決定され易いと結論できる。

### 〔I〕 緒 言

基体金属とエミッションおよび寿命の関係についてはすでに二三報告<sup>(1)</sup>したが、その後さらにエミッションや寿命に対する基体金属中の不純物の影響や基体金属と酸化物被覆の境界層にできる中間層の問題などを分光分析法や X線廻折法などを利用して調べたので報告したいと思う。

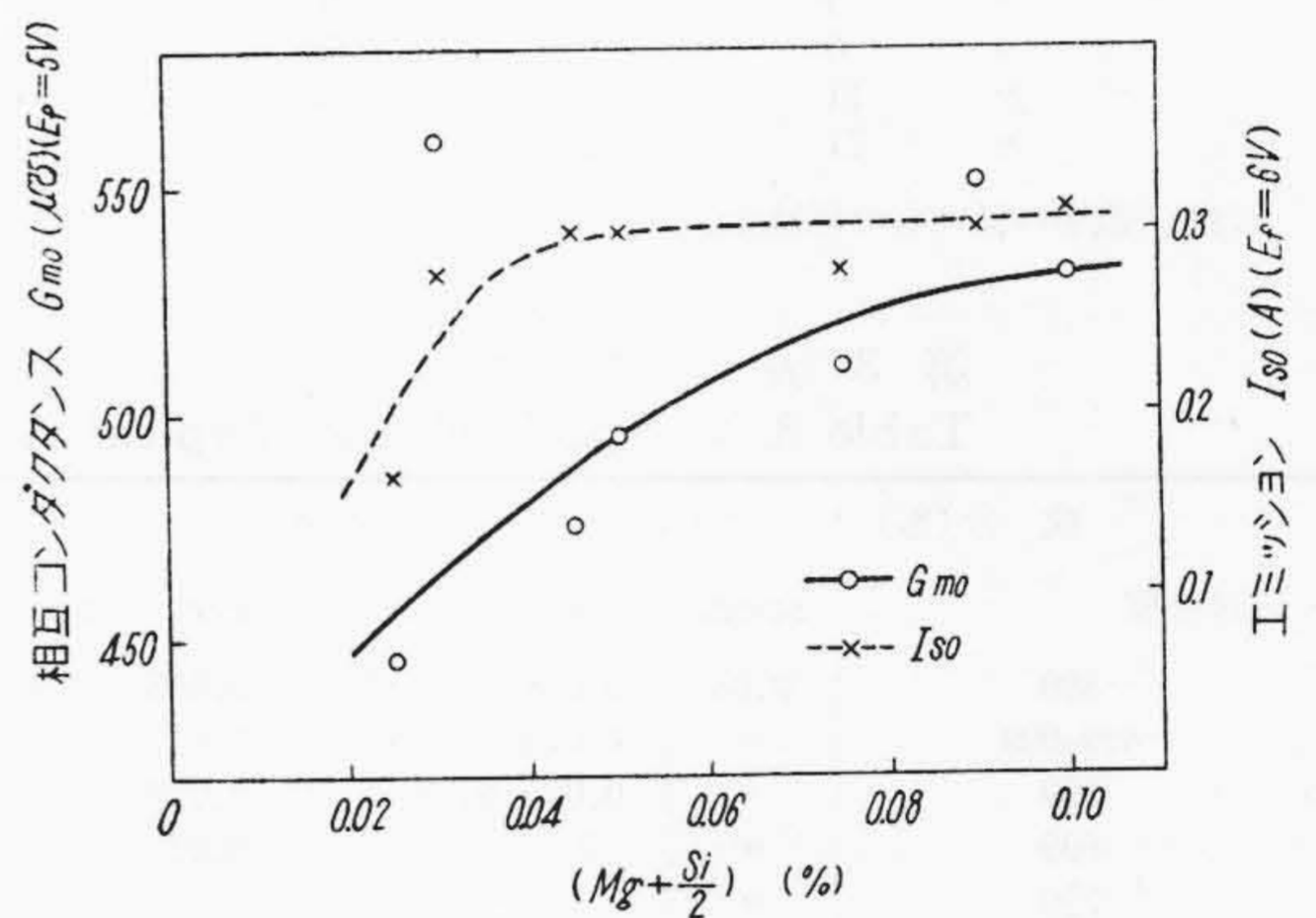
### 〔II〕 基体金属中の不純物とエミッションおよび寿命の関係

基体金属中不純物と酸化物陰極のエミッション特性や寿命特性との関係については多くの研究<sup>(2)~(5)</sup>があるが、研究者によつて結果の異なることがかなり多い。この原因は結局試験用真空管の製作条件や試験条件の差異と基体金属中の主要不純物以外の不純物の種類や量の差異にきせられると思うがその詳細は明らかでない。しかしながらこのような従来の結果からでも最大公約数的な結論がある程度得られるので以下にその結果をまとめてみた。

まずアメリカ市販の基体金属材料について考えてみよう。第1表、第2表、第3表および第4表は Briggs など<sup>(6),(7)</sup>が調べたアメリカ市販の基体金属の化学成分およびエミッション特性その他の動作特性を示すが、これらの結果から基体金属中の不純物とエミッションおよび寿命の関係について次のようなことがいえると思う(第5表および第6表参照のこと)。すなわち

(1) 還元性不純物の多い程エミッション特性が良い。ただし本資料では (Mg+Si) 量、あるいは  $(Mg + \frac{Si}{2})$  量をもつて基体金属中の還元性不純物の量の目安と

\* 日立製作所茂原工場



第1図 エミッションおよび相互コンダクタンスの初期値とスリーブ中の Mg および Si 量との関係 (試作三極管)

Fig. 1. Influence of Reducing Impurities, Such as Mg and Si in the Sleeve, upon the Initial Value of the Emission and Mutual Conductance (Test Triode)

したが、 $(Mg + \frac{Si}{2})$  量とエミッション特性の相関が特に強いようである。この結果は Mg, Si が特に酸化物陰極の活性化に有効であるという従来の結果および Mg が Si より BaO の還元能力が大きいという事実と一致している。

(2) Mg 量の多い程陰極からの蒸発物が多い。これは Mg の BaO に対する還元力が特に大きいことおよび Mg の蒸発しやすいことから容易に想像できることであり、従来諸種の結果とも矛盾しない。なお上述の諸表から Mg の最大許容量を求めると 0.10% となる。

(3) Si 量が多い程中間層抵抗が高く、gm 寿命が短い。Si 量としては 0.15% 以下が望ましい。これらの結果は従来結果ともよく一致している。

(4) 一般にエミッションに良くないといわれている

第 1 表 アメリカ市販陰極用基体金属の成分 (ASTM B239-49T)<sup>(6)</sup>  
Table 1. ASTM Specification B239-49T for Circular Cross-Section Nickel Cathode Sleeves

成分 (%)		Cu	Fe	Mn	C	Mg	Si	S	Ti
基体金属名									
Grade	1	0.20 max	0.20 max	0.20 max	0.08 max	0.01~0.10	0.12~0.20	0.008 max	0.02 max
"	2	0.04 max	0.05 max	0.05 max	"	"	"	0.005 max	0.01 max
"	3	0.20 max	0.20 max	0.20 max	"	N.S.	0.15~0.25	0.008 max	N.S.
"	4	0.04 max	0.05~0.10	0.10 max	"	0.01 max	"	0.005 max	"
"	5	"	"	"	"	0.05~0.15	0.05~0.15	"	"
"	6	"	0.05 max	0.02 max	"	0.01 max	0.15~0.25	"	"
"	11	0.20 max	0.20 max	0.20 max	"	0.01~0.10	0.01~0.05	0.008 max	"
"	21	0.04 max	0.05 max	0.02 max	0.05 max	0.01 max	0.01 max	0.005 max	"

(注) N.S.=Not Specified

第 2 表 アメリカ市販陰極用基体金属 (ASTM B239-49T) の動作特性の格付け<sup>(6)</sup>  
Table 2. Tentative Rating of Cathode Alloys for Performance Characteristics

動作特性		Activation	Sublimation	D.C. Emission	Interface Impedance	Gm Life
基体金属名						
Grade	1	3	3	3	3	Si 含量の多いものが悪い。
"	2	"	"	3	"	
"	3	2	"	2	5	
"	4	4	2	4	4	
"	5	1	4	1	2	
"	6	5	2	4	4	
"	11	6	3	5	2	
"	21	7	1	6	1	

(注) 数字の低いもの程特性が良い。

第 3 表 アメリカ市販陰極用基体金属の成分<sup>(7)</sup>  
Table 3. Specified and Typical Analysis of Commercial U.S. Cathode Alloys

成分 (%)	Cu		Fe		Mn		Mg		Si		Ti		C
	spec.	ave.	spec.	ave.	spec.	ave.	spec.	ave.	spec.	ave.	spec.	ave.	spec.
399	0.04	0.018	0.05	0.055	0.02	0.020	0.01	0.010	0.15~0.25	0.190		0.004	
499-999	"	0.013	"	0.017	"	0.001	"	0.004	0.01	0.008		0.001	0.02 max
599	"	0.015	0.05~0.10	0.078	0.10	0.056	"	0.009	0.15~0.25	0.182		0.004	0.023
699	"	?	"	0.07	"	0.05	0.05~0.15	0.13	0.05~0.15	0.08		?	
799	"	"	"	"	0.05	"	0.01~0.10	"	0.12~0.20	"	0.02	"	
220	0.20	0.02	0.20	0.06	0.20	0.10	"	0.035	0.01~0.05	0.035		0.023	
225	"	"	"	0.04	"	0.15	"	0.05	0.15~0.25	0.22		0.033	

第 4 表 アメリカ市販陰極用基体金属の動作特性の格付け<sup>(7)</sup>  
Table 4. Performance Characteristics of U.S. Commercial Cathode Alloys

動作特性		Activation	Sublimation	D.C. Emission	Interface Impedance	Gm Life
基体金属						
	399	4	2	4	4	Si 含量の多いもの程短い。
	499-999	7	1	7	1	
	599	4	2	4	4	
	699	1	5	1	?	
	799	2	3	3	3	
	220	6	"	6	2	
	225	2	"	2	4	

(注) 数字の低いもの程特性が良い。

Cu, Fe, Mn などの不純物の量はある程度以下 (0.20 以下) であれば動作特性にあまり影響しない。たとえば Grade 1 と 2 は陰極の活性化作用は大差がないが, (Cu + Fe + Mn) 量はそれぞれ 0.60 max および 0.14 max であり, 非常に大きな差がある。Grade 4 と 6 や 399 と 599 についても同様なことがいえる。

このような結果から一応基体金属中の Mg および Si 量はそれぞれ 0.05~0.10% および 0.05~0.15% にした方がよいといえるようである。実際問題としては, Mg,

Si の最大許容量は Mg, Si 以外の不純物 (たとえば Al, Mn) の量や基体金属の処理履歴, あるいは真空管の特性に対する要求などに影響されるであろうが, 従来のほかの研究結果から考えて上述の限度値は割合妥当な値である。

つぎにわれわれの実験結果に上述の考え方を適用してみよう。第 7 表は試作三極管のエージング完了後の相互コンダクタンス  $g_{mo}$ , エミッション  $I_{So}$ , 寿命試験中の制御格子電流の最大値  $-I_{cm}$  (リーク電流が主成分) お

第 5 表 アメリカ市販陰極用基体金属の成分 (第 1 表参照)  
Table 5. Composition of U.S. Commercial Cathode Alloys

基体金属	成分	Cu+Fe+Mn		Mg+Si		Mg+ $\frac{Si}{2}$		Mg	Si
		%	%	順位*	%	順位*	順位**	順位**	
Grade 1	1	0.60 max	0.13~0.30	1	0.07~0.20	2	2	4	
2	2	0.14 "	"	"	"	2	"	"	
3	3	0.60 "	0.15~0.25***	"	0.08~0.13***	2?	?	5	
4	4	0.24 "	0.16~0.26	2	0.08~0.13	3	1	"	
5	5	" "	0.10~0.30	1	0.08~0.23	1	3	3	
6	6	0.11 "	0.16~0.26	2	0.09~0.13	3	1	5	
11	11	0.60 "	0.02~0.15	3	0.02~0.13	4	2	2	
21	21	0.11 "	0.02 max	4	0.02 max	5	1	1	

(注) \* %の多い順に 1~5 とした。 \*\* %の少ない順に 1~5 とした。 \*\*\* Si 量のみを示す。

第 6 表 アメリカ市販陰極用基体金属の成分 (第 3 表参照)  
Table 6. Composition of U.S. Commercial Cathode Alloys

基体金属	成分	Cu+Fe+Mn		Mg+Si		Mg+ $\frac{Si}{2}$		Mg	Si
		%	%	順位*	%	順位*	順位**	順位**	
399		0.093	0.20	2	0.10	4	2	5	
499-999		0.031	0.012	5	0.008	6	1	1	
599		0.149	0.191	3	0.10	4	2	5	
699		0.16	0.21	2	0.17	1	5	3	
799		0.165	0.21	"	0.12	3	3	4	
220		0.18	0.07	4	0.05	5	3	2	
225		0.21	0.27	1	0.16	2	4	6	

(注) \* %の多い順に番号をつけた。 \*\* %の少ない順に番号をつけた。

第 7 表 スリーブ中の還元性不純物とエミッションおよび寿命の関係 (試作三極管)  
Table 7. Relation between Initial Value of Emission Characteristics or Life and Reducing Impurities in the Nickel Sleeve (Test Triode)

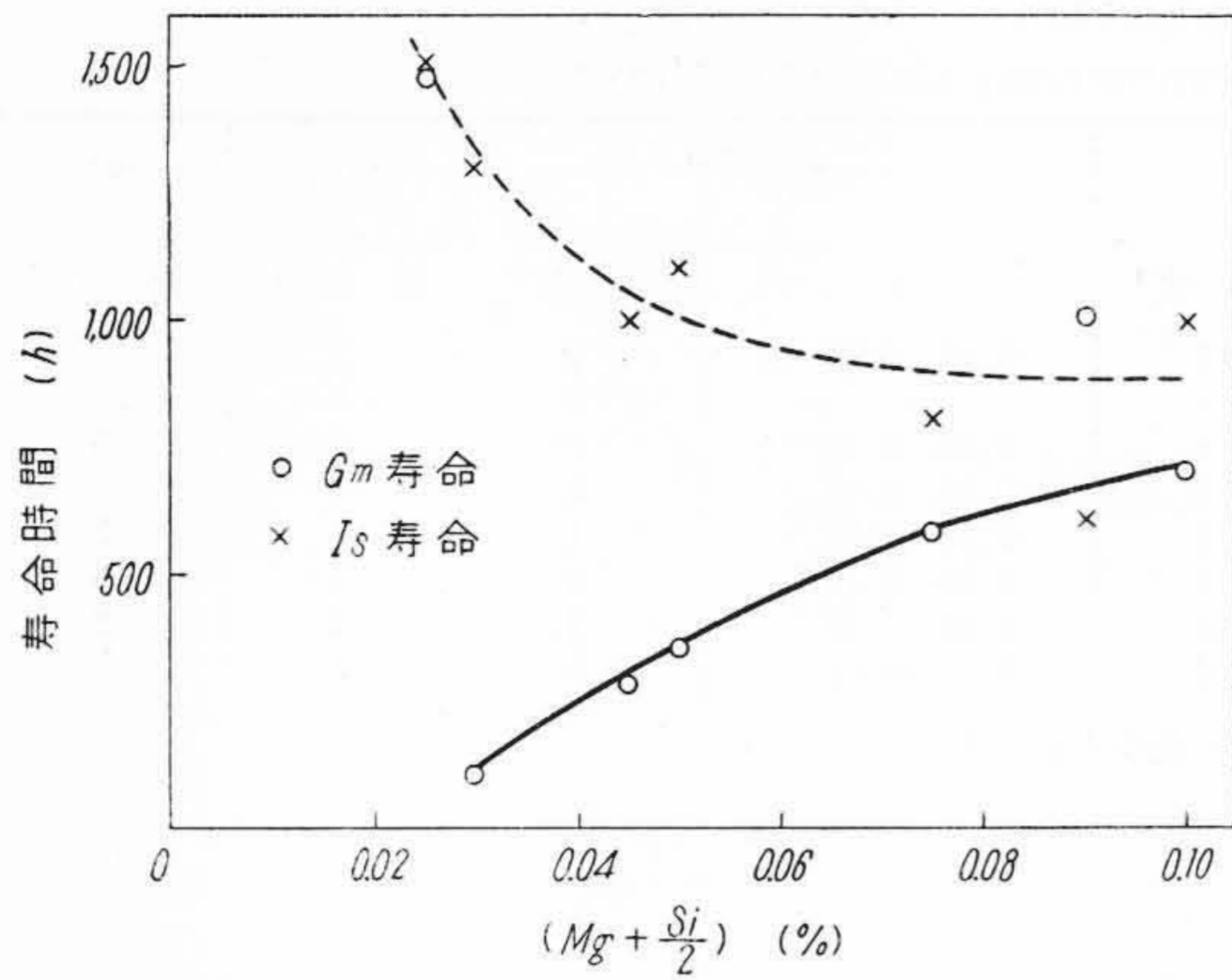
球番号	Mn+Fe	Mg+ $\frac{Si}{2}$	Mg	Si	$g_{mo}$ ( $\mu\bar{v}$ )	$I_{SO}$ (A)	$-I_{cm}$ ( $\mu A$ )	$g_m$ 寿命	$I_S$ 寿命
	(%)	(%)	(%)	(%)	$E_f=5V$	$E_f=6V$	$E_f=6V$	(h)	(h)
3-50	0.05	0.10	0.08	0.04	530	0.31	2.0	700	1,000
3-10	0.08	0.09	0.04	0.10	550	0.30	2.0	1,000	600
3-30	0.15	0.075	0.05	0.05	510	0.28	4.8	580	800
3-20	0.19	0.05	0.04	0.02	495	0.30	0.40	350	1,100
3-70	0.17	0.045	0.03	0.03	475	0.30	0.5	280	1,000
3-60	0.06	0.03	<0.01	0.04	560	0.28	0.5	100	1,300
3-40	0.04	0.025	<0.01	0.03	445	0.17	0.46	1,500	1,500

(注) (1) 還元性不純物として Al および W が少量含まれているが、これらと特性との相関関係は認められなかった。  
(2) 寿命試験条件: 陰極温度 1,100°K, 陽極電圧 100V, 格子電圧 0V。

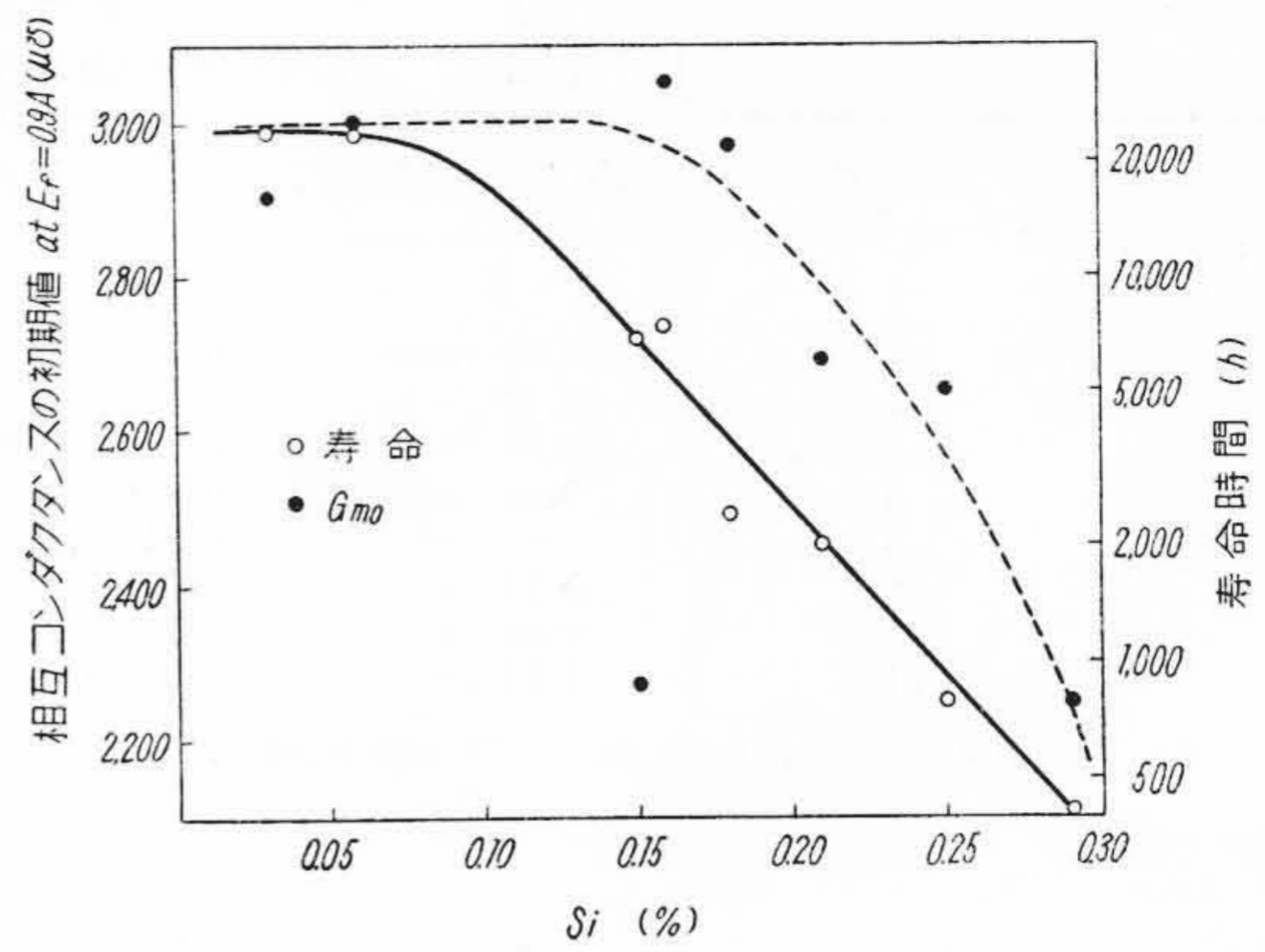
第 8 表 スリーブ中の還元性不純物とエミッションおよび寿命の関係 (CZ-501D)  
Table 8. Relation between Reducing Impurities in the Nickel Sleeve and Initial Value of Emission Characteristics or Life (CZ-501D)

ロット No.	スリーブの成分 (%)				初特性		寿命時間 (h)	制御格子電流	
	Cu+Fe+Mn	Mg	Al	Si	$I_{SO}$ (mA)	$g_m$ ( $\mu\bar{v}$ )		0 h ( $\mu A$ )	160 h ( $\mu A$ )
N-1	0.05	—	0.05	0.29	83	2,250	0	0.0	0.05
2	0.08	—	0.08	0.25	105	2,650	800	0.0	0.30
3	0.12	—	~0.1	0.21	45	2,690	2,000	0.0	0.0
4	0.07	<0.01	0.03	0.18	113	2,970	1,800	0.0	0.30
5	0.06	<0.01	0.03	0.16	100	3,050	7,400	0.0	0.03
6	0.16	<0.01	0.15	0.11	58	2,270	6,000	0.0	0.0
7	0.02	—	~0.3	0.06	140	3,000	24,000	0.0	0.0
8	0.04	0.06	0.0	0.03	42	2,900	24,000	0.0	0.03

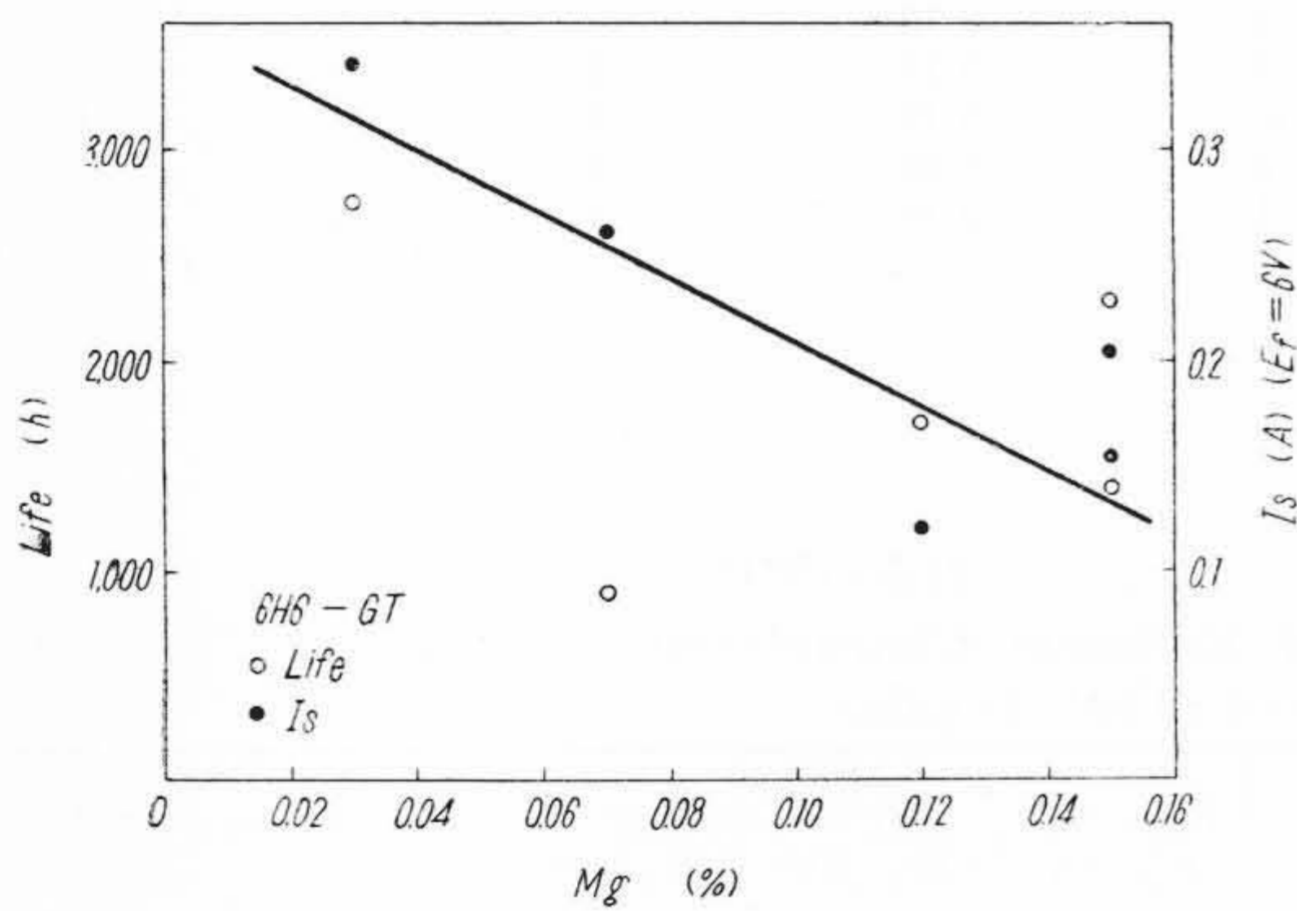
(注) (1) 寿命試験条件 陰極温度約 870°C, その他の電極電圧は定格値。  
(2) 寿命時間 AK が 1.5db に劣化する迄の時間を寿命時間と定義し定格時の陰極温度の時の値に換算した, 換算方法は文献(9)による。



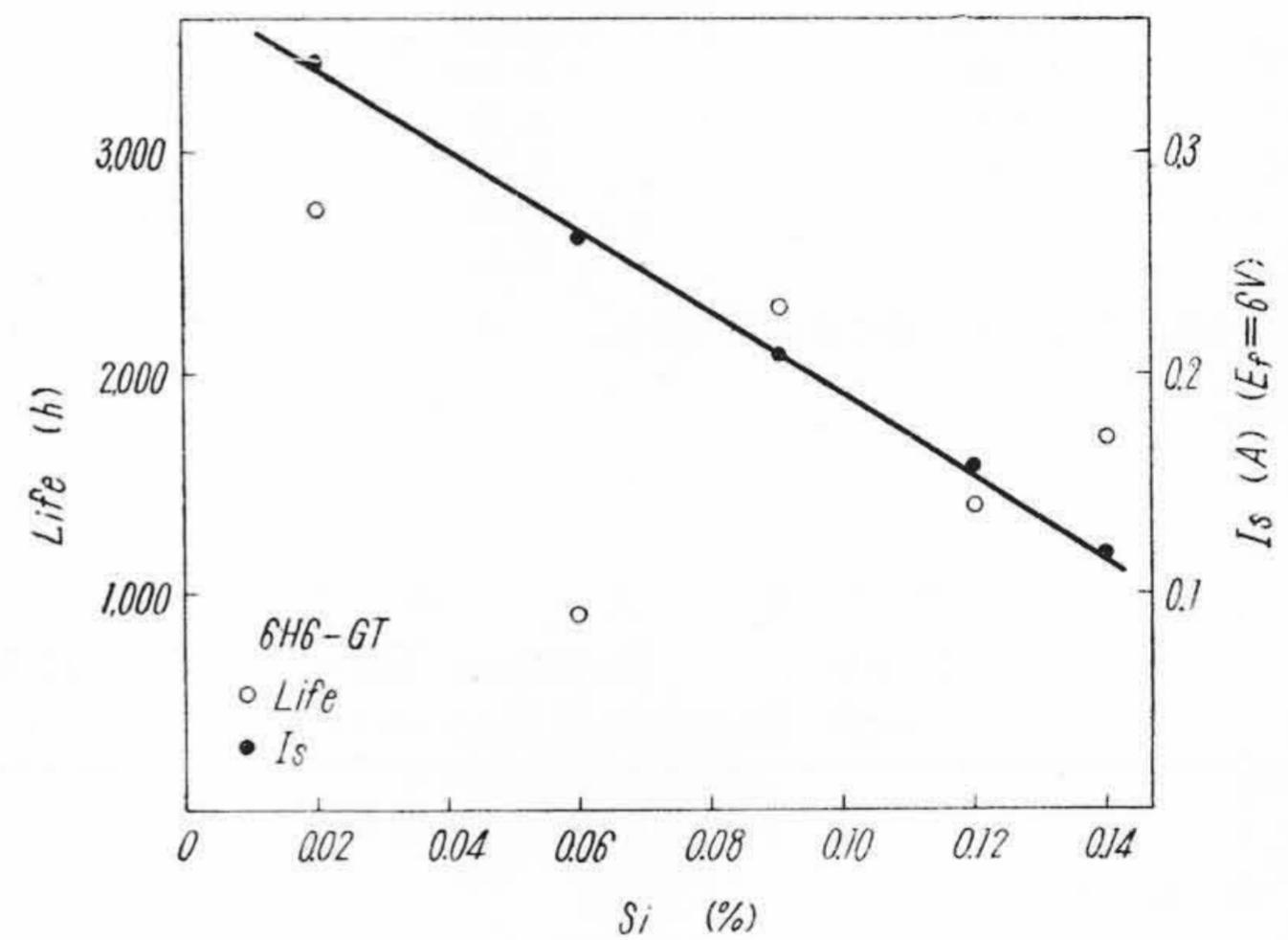
第 2 図 寿命とスリーブ中の Mg および Si 量との関係 (試作三極管)  
 Fig. 2. Influence of Reducing Impurities, such as Mg and S, in the Sleeve upon the Life (Test Triode)



第 3 図 スリーブ中の Si 量と相互コンダクタンスの初期値および寿命の関係 (CZ-501D)  
 Fig. 3. Influence of Amounts of Si in the Sleeve upon the Initial Value of Mutual Conductance and Life (CZ-501D)



第 4 図 スリーブ中の Mg 量とエミッションの初期値および寿命の関係 (6H6-GT)  
 Fig. 4. Influence of Amounts of Mg in the Sleeve upon the Initial Value of Emission and Life (6H6-GT)



第 5 図 スリーブ中の Si 量とエミッションの初期値および寿命の関係 (6H6-GT)  
 Fig. 5. Influence of Amounts of Si in the Sleeve upon the Initial Value of Emission and Life (6H6-GT)

よび寿命 (特性の測定方法や寿命試験条件などの詳細については前報告<sup>(8)</sup>参照のこと) と使用したスリーブの成分 (分光分析法で測定した) の関係を示すが, この結果では Mg あるいは  $(Mg + \frac{Si}{2})$  量の増加とともに初期のエミッション特性が長くなっている (第 1 図参照)。また Mg 量が 0.05% 以上のものはリーク電流 (陰極・制御格子間) が多い。これに対して寿命の方は前述のアメリカ市販スリーブのデータから期待される結果とはちがって Si 量との相関関係が認められない。しかしながら第 2 図からも判るようにスリーブ中の還元性不純物と寿命の相関関係は認めてよいようである。以上は Si の比較的少ない場合の例であるが, Si 量の多い場合の結果をつぎに示そう。第 8 表および第 3 図がその結果であるが, Si 量の増加と共に低陰極温度で測った相互コンダクタンス

の初期値  $g_{mo}$  は低くなり, 寿命 ( $g_m$  寿命に比例すると考えてよい) は短くなる。本実験では特に陰極温度を高くした寿命試験法を採用したため Si の効果が強くでてきたようであるが, 一応上述の結果は Si が抵抗の高い中間層 ( $Ba_2SiO_4$ ) を形成するとすればよく説明できる。これらの結果から Si の最大許容量を求めると 0.15% となり, 前述の結果と一致する。しかしながら常にこのようなスリーブ中の還元性不純物とエミッション特性や寿命特性との相関関係が認められるわけではなく, 第 9 表や第 4 図および第 5 図のように Mg や Si 量の多い程寿命が短かかったり, あるいは初期のエミッション特性との相関関係が認められなかつたりすることなどがある。また同じ成分のスリーブを使つても球の製作条件 (例えば電極材料やその処理) がちがえばちがった結果になる<sup>(10)</sup>。

第 9 表 スリーブ中の還元性不純物とエミッションおよび寿命の関係 (6H6-GT)  
Table 9. Relation between Reducing Impurities in the Nickel Sleeve and Initial Value of Emission Characteristics or Life (6H6-GT)

球番号	Cu	Fe	Mn	Mg	Si	Mg+ $\frac{Si}{2}$		$I_{So}$ (A)	$I_{po}$ (mA)	寿命	初特性	寿命	陽極材料
	%	%	%	%	%	%	順位	$E_f=6V$	$E_f=5V$	(hr)	(順位)	(順位)	
H-1	0.01	0.09	0.11	0.15	0.09	0.195	2	0.21	10.4	2,340	2	2	Ni
2	"	0.06	0.13	"	0.12	0.21	1	0.16	9.0	1,450	3	4	Mo
3	"	0.11	0.03	0.03	0.02	0.04	4	0.34	17.0	2,750	1	1	Fe
4	"	0.07	0.01	0.07	0.06	0.10	3	0.26	14.9	910	2	5	Ni クラッド Fe
5	"	0.05	0.12	0.12	0.14	0.19	2	0.12	13.7	1,700	3	3	Ni メッキ Fe

(注) (1) 還元性不純物として Al が約 0.01% 含まれている。(2) 寿命試験条件  $E_f=8.0V$ ,  $E_b=10V$

第 10 表 寿命試験終了後のスリーブ中の不純物と寿命特性の関係 (CZ-501D)  
Table 10. Relation between Impurities in the Sleeve after Life Test and Life Characteristics (CZ-501D)

球番号	スリーブ	寿命試験終了後のスリーブ中の主要不純物							$-I_{CI}^{**}$ ( $\mu A$ )	$g_m$ 寿命 (h)	$I_S$ 寿命 (h)	動作時間 (h)
		Ba	Sr	Ca	Si*	Al*	Mg	Mn				
41	Ni	++	+++++	+++++	+++	++	+++++	tr (++)	15.1	1,430	2,600	3,000
46	"	tr	+++++	+	++	+	+++++	tr (+++++)	9.9	1,640	2,500	2,500
64	"	<tr	+++++	+	+	+	+++++	+	0.7	200	340	1,500
47	"	+++	+++	++	++	++	+++	+	10.6	2,240	2,500	2,500
34	Pt メッキ Ni	++++	+++	+	++	+++	++	++	5.8	2,230	1,670	"
86	Pt	+++	+++	+	tr (+)	—	+	tr (++)	0.27	100	200	200
88	"	++++	++++	++	tr (+)	—	+	+++++	0.28	0	40	"

(注) (1) 寿命試験条件:  $I_f=1.1A$ , その他の電極には電圧を印加しない。  
(2) \* 括弧内の分析値はスリーブ端部の値を示す。その他はスリーブ中央部の値を示す。  
\*\* 寿命試験中の最大値を示す。 $(-I_{CI})$ の主成分はグリッドエミッション。  
(3) Pt スリーブ球: 処理の悪い制御格子を使用したため短寿命になったようである。

このようにスリーブ中の還元性不純物とエミッション特性や寿命特性との関係は簡単でなく、陰極の外圍条件によつて全く逆の結果になることもあるが、一般に相関関係のあることだけは認めてよいようである。実際スリーブ中の還元性不純物がスリーブの予備処理中、あるいは排気やエージング中に酸化したり、消費されてしまつたりすることやスリーブと酸化物被覆の界面における化学反応の複雑さを考えると色々考慮すべき問題がでてくるが、これらは今後の研究課題である。

### [III] 基本金属の分光分析的研究

酸化物陰極は排気時、あるいは動作時に高温状態になるので酸化物被覆中の Ba, Sr あるいは Ca が基本金属中に拡散したり、あるいは酸化物被覆と基本金属中の不純物が反応していわゆる中間層化合物を生成する可能性が大きい。このような場合には動作後の基本金属を分光分析法で調べると Ba, Sr あるいは Ca が検出される可能性がある。このような考えのもとに分光分析法(炭素電極使用の断続弧光法を採用した)を用いて基本金属中の Ba, Sr などの検出を試み、寿命やエミッションなどとの関係を調べたので以下にその結果を報告しよう。

### (1) 実験方法

試験用真空管の構造や試験方法等は今迄の報告<sup>(8),(10)</sup>をみれば判るのでこゝでは省略する。基体金属上のオキサイドは水洗(水に浸したガーゼでオキサイドをよく剥し、煮沸した蒸溜水中で洗う方法を数回繰返した)、または5倍にうすめた氷醋酸を利用して剥したが、分光分析的には両法の間には差を認め得なかつたので本節では特に区別しないことにする。

### (2) 実験結果

まずスリーブ材料を色々かえた場合の実験結果についてのべよう。純鉄および無酸素銅で作つたスリーブとニッケルで作つたスリーブとの比較実験については前報告<sup>(1)</sup>で詳述したが、陰極温度約770°Cで2,000時間動作させた後のスリーブから検出される Ba, Sr の量は Ni, Fe, Cu の順に少なかつた。この結果は一応 Ni, Fe, Cu の順に中間層を生成し難いという事実と矛盾しない。もちろんスリーブ中への Ba, Sr の拡散の効果も考えられるが、Ni, Fe, Cu 材料に関するグリッドエミッションの<sup>(11)</sup>研究結果や格子定数などから考えて、これらの材料中への Ba, Sr の拡散効果の差異では説明困難であり、中間層と結びつけた方がより妥当なようである。X線廻折試験の結果も不

完全ながらこれに対する傍証を与えてくれる。すなわち Ni では中間層化合物らしきものを認め得たが(次節で詳述するように中間層化合物の同定はできなかつた), Fe や Cu では全然中間層化合物らしきものを認め得なかつた。つぎに Ni, Pt 鍍金 Ni および Pt スリーブについ

て同様な実験を行つた。第10表がその結果であるが, 寿命試験後に検出されるスリーブ中の Ba, Sr 量は動作時間の長い程, また Ni より Pt の方が多い。スリーブ中に Si や Al の多い程 Ba や Sr も多いようであるがあまりはつきりしたことはいえない。(第 10 表の結果では

第 11 表 寿命試験終了後のスリーブ中の不純物と三元炭酸塩の配合比の関係 (試作三極管)  
Table 11. Relation between Impurities in the Sleeve after Life Test and Composition of Ba-Sr-Ca Carbonates (Test Triode)

球番号	炭酸塩の配合比 (モル)			スリーブ成分 (%)								g <sub>m</sub> 寿命 (h)	I <sub>S</sub> 寿命 (h)	動作時間 (h)	
	Ba	Sr	Ca	Ba	Sr	Ca	Si		Al		Mn				
				中央	中央	中央	中央	端	中央	端	中央				端
3-20	40	35	25	+	tr	<+	0.02	0.07	~1.0	~0.4	0.09	0.09	350	1,100	1,100
30	35	30	35	+	<+	+	0.05	0.07	~1.0	~0.3	0.03	0.09	580	800	700
40	31	27	42	+++	+	+	0.03	0.11	~0.4	0.13	0.0	0.03	1,500	1,500	1,500
50	28	26	46	++	+	+	0.04	0.07	0.03	0.05	"	"	700	1,000	1,100
60	26	23	51	+++	+	+	0.04	0.08	~0.5	~0.3	"	0.02	100	1,300	1,500
70	24	21	55	+	tr	<+	0.03	0.08	>1.0*	>1.0*	0.05	0.06	280	1,000	1,100

(注) (1) 寿命試験条件 陰極温度約 1,100°K, 陽極電圧 100V, 格子電圧 0V。  
(2) \* ヒータのアルミナが附着していたため異常に大きな値が得られたのであろう。

第 12 表 寿命試験終了後のスリーブ中の不純物と Ba, Sr 二元炭酸塩の配合比の関係 (試作三極管)  
Table 12. Relation between Impurities in the Sleeve after Life Test and Composition of Ba-Sr Carbonates (Test Triode)

球番号	配合比*		Ba	Sr	Mg	Si	Al	Mn	動作時間 (h)	g <sub>m</sub> 寿命 (h)
	Ba	Sr								
38-3	100	0	>++	tr	+++	(++)	+	tr (+)	2,500	740
16-1	60	40	+	+	+++	++	++ (+)	++ (+)	1,100	>1,100
19-8	30	70	++	++	+++	++	+	++ (+++)	2,300	80
37-1	0	100	—	tr	+++	++ (+++)	+	++ (+)	550	0

(注) (1) \* 使用した BaCO<sub>3</sub> 中に含まれている SrCO<sub>3</sub> は 1.8%, SrCO<sub>3</sub> 中の BaCO<sub>3</sub> は 1% である。  
(2) 寿命試験条件 陰極温度約 1,100°K, 陽極及び格子には電圧を印加しない。  
(3) 括弧内の分析値はスリーブの端の値を示す, その他はスリーブ中央の分析値を示す。

第 13 表 寿命試験終了後のスリーブ, オキサイドおよび陽極の分光分析結果 (CZ-501D)  
Table 13. Spectro-Analysis of Sleeve, Oxide Coating and Anode Material after Life Test (CZ-501D)

球番号	成分	Ba	Sr	Ca	Al	Si	Mg	Mn	Fe	Cu	Pb	C	Co	Pt	Ni	動作時間 (h)
51	スリーブ (Ni)	+++ (+)	++++ (+)	++ (+)	+++ (+)	++	+++	+	+	tr			++		主成分	1,500
	オキサイド	主成分	主成分	+++	tr	+	++	tr	tr	tr						
	陽極 (Fe)	++	tr	tr	+	+	+	+	主成分	++		++				
72	スリーブ (Ni)	+++ (tr)	++++ (tr)	+++ (tr)	+++ (+)	++ (+)	+++	+	+++	tr			++		主成分	"
	オキサイド	主成分	主成分	+++	tr	++	++	tr	tr	tr						
	陽極 (Fe)*	++	tr	++++	++	+	+	+	主成分	++		++			tr	
46	スリーブ (Ni)	tr (-)	++++ (tr)	+	+	++	++++	tr	++	tr			tr		主成分	2,500
	オキサイド	主成分	主成分	++		tr	++	tr	tr	tr						
	陽極 (Ni)	+++	+	tr	tr	++	+++	++	++	+		+	+		主成分	
88**	スリーブ (Pt)	++++ (-)	++++ (tr)	++ (tr)		tr (+)	+	++++ (++++)	+++	++++					主成分	200
	オキサイド	主成分	主成分	+++		+	+++	tr	+	tr						
原料炭酸塩		"	"	+			tr		<<tr		<<tr					

(注) (1) 括弧内の分析濃度はスリーブ周辺の値, 他はスリーブ中央の値を示す。  
(2) 動作条件 I<sub>f</sub>=1.1A (定格は 1.0A), 他の電極電圧は定格。  
(3) \* 特殊化学処理鉄 (Ca 濃度が高い)。  
(4) \*\* 陽極は No. 46 と同一ロットの Ni を使用した。

第 14 表 CZ-501D のエミッション特性および寿命特性 (第 13 表参照)  
Table 14. Initial Value of Emission Characteristics and Life of CZ-501D Tubes for Studying Migration Effect of Impurities in the Sleeve

球 番 号	$g_{m0}$ (mC)	$I_{S0}$ (A)	$-I_{CI}$ ( $\mu$ A)	$g_m$ 寿命 (h)	$I_S$ 寿命 (h)	寿命試験条件
51	3.24	0.9	6.0	380	560	$I_f=1.1A$ , その他は定格電圧
72	3.08	0.8	0.4	160	300	
46	3.67	1.4	9.9	1,640	2,500	
88	3.15	0.8	0.28	0	40	

第 15 表 寿命試験終了後のスリーブ表面の電子廻折試験結果 (CZ-501D)  
Table 15. Electron-Diffraction Analysis of Sleeve Surface after Life Test (CZ-501D)

No. 38		No. 41		No. 46		No. 64		No. 88		No. 89	
面 間 隔 ( $\text{\AA}$ )	強 度	面 間 隔 ( $\text{\AA}$ )	強 度	面 間 隔 ( $\text{\AA}$ )	強 度	面 間 隔 ( $\text{\AA}$ )	強 度	面 間 隔 ( $\text{\AA}$ )	強 度	面 間 隔 ( $\text{\AA}$ )	強 度
3.70	m			3.86	f	3.86	f	3.77	f	3.79	m
2.57	SS	2.70	S	2.58	S	2.65	S	2.59	S	2.61	S
2.16	f	2.14	f	2.12	f	2.14	f	2.12	f	2.15	f
1.92	ff	1.92	f			1.93	f			2.04	ff
				1.88	f			1.90	f	1.91	f
1.67	f	1.71	f	1.65	ff	1.68	ff	1.63	f	1.70	f
1.46	f	1.52	f	1.49	ff	1.51	ff	1.48	f	1.50	f
1.35	S(B)	1.36	ff	1.32	S	1.31	S	1.33	S	1.33	S
1.24	f	1.23	ff	1.22	ff	1.24	ff				
1.18	ff							1.22	ff	1.22	ff
										1.15	ff
1.09	ff	1.11	ff					1.09	ff	1.09	ff
		1.04	ff								
1.00	ff							1.01	ff	0.98	ff

Pt スリーブ球が特に短寿命になつてゐるが、これは処理の悪い制御格子を使用したためであろう。詳細は前報告<sup>(1)</sup>参照)。X線廻折試験の結果では Ni の場合も Pt の場合もよく似た構造をもつ中間層化合物らしきものが認められたが、Pt の方が廻折線の数も多く、強度も大きい(次節参照)。この結果は Pt の方が Ni より中間層を作り難いという Liebold<sup>(12)</sup> の考え方と矛盾し、むしろ Pt および Ni 中への Ba の拡散効果の差異で説明した方が合理的であるようにも思われるが、Liebold の考え方は必ずしも実験事実と合致していないので(純 Ni では中間層<sup>(2)</sup>は検出されないが、Pt では中間層が検出されている)拡散説にも問題がある。

つぎにスリーブ上に塗布する Ba, Sr, Ca 炭酸塩の配合比の影響についてのべよう。第11表および第12表はそれぞれ Ba, Sr, Ca 三元炭酸塩および Ba, Sr 二元炭酸塩を使用した陰極の寿命試験完了後の Ni スリーブの分光分析結果を示す。これらの結果ではスリーブ中に検出される Ba, Sr の量はもとの炭酸塩の配合比とあまり関係がない。炭酸塩の配合比とエミッション特性および寿命特性の間には密接な相関関係<sup>(8)</sup>があるので、上述の諸結果からスリーブ中の Ba, Sr 量とエミッション特性および寿命特性との結びつきはうすいように思う。

上述の諸表から気がつく今一つの点はスリーブの中央と端(炭酸塩を塗布しなかつた箇所)とで Al, Si および Mn の濃度に差があることである。このような元素の偏

析は程度の差こそあれどスリーブにも認められるが、一般に Al の濃度は中央が高く、Si および Mn の濃度は端が高い。元素の偏析とスリーブ中の Ba, Sr 量や寿命特性との相互関係は余りはずりしないが、第11表などの結果ではスリーブの端と中央の Si 濃度の差が大きい程  $g_m$  寿命が短く、 $I_S$  寿命が長い傾向にある。これらの結果は中間層生成の効果と結びつけて考えることもできるが、現状では即断は危険であり、もつと Si 量の多いスリーブについての確認が必要である。所でこのような元素の偏析はスリーブからオキサイド中への不純物の移動とも関係づけた方が判りやすいので、つぎにその結果を示そう。第13表は寿命試験完了後のスリーブ、オキサイド、陽極および原料炭酸塩の分光分析結果を、第14表はこれらの実験球のエミッション特性および寿命特性を示すが、これらの結果からオキサイド中に Si, Mn などの不純物が相当量移動していることに気が付くであろう。この Si, Mn は前述のスリーブ中の元素の偏析の問題や量的な面から考えて陽極よりもむしろスリーブから移動してきたと考えた方が妥当であろう。なおスリーブ中から酸化物中への Mg の移動もみられるが、これと制御格子電流との関係はよく判らなかつた。

以上色々分光分析法によつて検出されたスリーブ中の Ba, Sr などの由来を論じてきたが、これをさらに実証するためにはスリーブの X線廻折、あるいは電子廻折による研究が必要である。次節でその結果を報告しよう。

第 16 表 電子廻折試験に使用した CZ-501D のスリーブの分光分析結果  
Table 16. Spectro-Analysis of CZ-501D Tube's Sleeve for Studying Interface by Electron-Diffraction Method

球番号	成分	主成分	Ba	Sr	Ca	Al	Si	Mg	W	Mn	Fe	Cu	Ni	Co
38		Ni	+++	+++	++	++	++	++	tr	+	+	+	主成分	
41		"	++	+++++	+++++	++	+++	+++++	++	tr	+++		"	tr
46		"	tr	+++++	+	+	++	+++++		tr	++	tr	"	"
64		"	<tr	+++++	+	+	+	+++++		+	++		"	"
88		Pt	+++++	+++++	++		tr	+		+++++	+++	+++++	tr	
89		"	+++++	+++	+		tr	+		tr	+	+	+	

第 17 表 電子廻折試験に使用した CZ-501D のエミッションおよび寿命  
Table 17. Emission and Life of CZ-501D Tubes for Studying Interface by Electron-Diffraction Method

球番号	スリーブ	$g_{mo}$ (m $\bar{\sigma}$ )	$I_{S0}$ (A)	$-I_{CI}$ ( $\mu$ A)	$g_m$ 寿命 (h)	$I_g$ 寿命 (h)	動作時間 (1) (h)	備考 (2)
38*	Ni	3.76	0.8	2.6	200	>800	1,100	特殊陰極
41	"	3.90	0.9	15.1	1,430	2,600	3,000	"
46	"	3.67	1.4	9.9	1,640	2,500	2,500	化学処理鉄陽極
64	"	3.10	0.5	0.7	200	340	1,500	
88	Pt	3.15	0.8	0.28	0	40	200	
89	"	3.95	0.7	1.9	>2,000	620	2,000	

(注) (1) \*...寿命試験条件  $I_f=1.1A$ , その他は定格電圧を印加する。\*印のないものは  $I_f=1.1A$  で寿命試験を行つた。  
(2) 記載のないものは Ni 陽極および Ba, Sr の等モル配合の二元炭酸塩を使用している。  
特殊陰極...Ba と Sr の配合比が 85 対 15 であるが, スリーブ面に近い程 Ba の濃度が高くなるように炭酸塩を被覆した。

第 18 表 寿命試験終了後の試作三極管のスリーブを再使用した二極管のエミッション特性  
Table 18. Emission Characteristics of Diode Having Sleeve of Test Triode after Life Test

スリーブの処理	陽極電流 (mA)	$I_b$ ( $F_f=6.5V$ )		$I_b'$ ( $E_f=4.5V$ )		$\Delta I_b \left( \frac{I_b - I_b'}{2} \right)$	
		$\bar{X}$	R	$\bar{X}$	R	$\bar{X}$	R
標準*		49.7	4.0	40.2	10.0	4.75	3.5
電解研磨後水素処理		45.2	1.0	34.7	5.0	5.25	2.0
水洗処理		47.0	3.0	32.8	29.0	7.0	13.5

(注) 二極管の寸法は標準二極管に同じ, 文献 (8) 参照。  
\* 試作三極管に使用したスリーブと同一ロットの未使用品を使用した。スリーブ中の不純物は大体次のようになる。  
Mg 0.04%, Si 0.07~0.11%, Al 0.1%, Mn 0.05%, Fe 0.005%。

#### [IV] 基体金属の X 線廻折的研究

##### (1) 実験方法

寿命試験終了後のスリーブ (オキサイドの剥し方は前節と同じ) の表面をはがして粉末にし, これを約 0.2 $\phi$  のガラス棒に時計油で附着させ, 毎分一廻転させて X 線写真撮影を行つた (粉末法)。写真撮影は Cu K $\alpha$  線で 57.3 mm 直径のカメラを用い, 電圧 50kV, 電流 20mA, 露出時間 20 分の条件で行つた。

##### (2) 実験結果

前節でのべたように Ni や Pt スリーブでは中間層化合物と思われる廻折線が常に検出されたが, Fe や Cu スリーブでは何も検出できなかった。この不明廻折線は強

度が微弱なので物質の同定はできなかつたが, スリーブのいかんにかゝらず面間隔がほぼ同じであるので同種の物質によるものと考えて差支えないようである。また廻折線の数は球の動作時間の長いもの程多いが, スリーブ中の Si や Al 量, あるいは寿命との関係は判らなかつた。

つぎに電子廻折試験を行つたが, この場合は第 15 表に示すごとく廻折線が割合よくでた。この結果を ASTM の X-Ray Diffraction Data Card で調べてみたが, 適合した物質を見出すことができなかった (しいていえば Barium Nickel Oxide に近い)。参考迄に実験球のスリーブの分光分析結果および寿命特性などを第 16 表および第 17 表に示す。これらの結果を参照すると廻折線の数は



スリーブ中の Ba 量の多い程、換言すれば動作時間の長い程、あるいは Ni スリーブより Pt スリーブの方が多量である。これに対してエミッションや寿命、あるいはスリーブ中の還元性不純物などとの直接の結びつきはうすいようである。エミッションや寿命はむしろ電極材料やその処理の影響を強く受けている（前報告<sup>(10)</sup>参照）。これらの結果は前述の X 線廻折の結果や分光分析の結果ともよく一致している。

終りに中間層が相当成長したと思われる寿命試験完了後のスリーブ（陰極温度 1,100°K で約 1,500 時間動作させた試作三極管のスリーブ）を水洗したり、あるいは電解研磨したりして再使用した場合の結果についてのべておこう。第18表がそれであるが、初期のエミッションはいずれも新しいスリーブを使用した標準球と有意差が認められない。一般に中間層は電解研磨するとなくなるが、水洗するだけではなくならないようなので（少くとも Barium Silicate や Barium Nickel Oxide では正しい）上述の実験結果からスリーブ中の Si 量が特に多くない（0.15% 以下）通常の真空管では中間層が存在するとしてもその影響は小さいと考えてよいと思う。

### 〔V〕 結 言

上述の諸研究から酸化物陰極真空管の寿命に対してスリーブ中の還元性不純物が重要な役割を演じていることは判つたが、その効果は従来いわれているような中間層と簡単に結びつかないようである。むしろスリーブ中の還元性不純物の役割は酸化物陰極の活性中心をなす遊離バリウムが電極からの放出ガス等によつて消滅してゆくのを補つてゆく点にあると考えた方が妥当である。したがつて酸化物陰極の外圍条件の相異によつてスリーブの効果が左右されやすい。このことは寿命試験条件として

陰極から電流をとりだした方が電流をとりださない場合より中間層抵抗の増加が少いにもかかわらず短寿命であるという結果<sup>(10)</sup>やスリーブの成分がちがつても陰極温度の逆数対寿命の対数曲線の傾斜が変らないという結果<sup>(9)</sup>、あるいは電極材料やその処理法によつて寿命が左右されやすいという結果<sup>(10)</sup>などからも結論づけることができる。なお本研究では分光分析とか X 線廻折などの機能を十分發揮して中間層の性質を究めるところまでゆかなかつたが、今後さらに寿命との関連において考察したいと考えている。

本研究実施に当り御指導を賜つた茂原工場橋本博士、中央研究所沢田博士に厚く御礼申し上げます。本実験の分析には中央研究所試験室の方々の御尽力を忝くした。ここにこれらの方々に深く謝意を表します。

### 参 考 文 献

- (1) 北川：日立評論 35 1609 (昭 28-11), 電気三学会東京支部連大 481 (昭 28-10), 電子放射研究会 No. 271 (昭 28-7)
- (2) D. A. Wright: Proc. Phys. Soc. 62B 188 (1949)
- (3) M. Benjamin: Phil Mag. 20 1 (1935)
- (4) M.R. Child: P.O.E.E. 44 176 (1952-4)
- (5) G.H. Metson, 他: I.E.E. III 99 69 (1952-3)
- (6) A.M. Bounds and T.H. Briggs: I.R.E. 39 788 (1951-7)
- (7) Walten H. Kohe: Materials Technology for Electron Tubes pp. 247~250 (1951)
- (8) 北川：日立評論 37 1213 (昭 30-8)
- (9) 中村, 色摩: 通研月報 7 430 (昭 29-8)
- (10) 北川：日立評論 35 1417 (昭 28-10), 35 1610 (昭 28-11)
- (11) 北川：日立評論 35 969 (昭 28-6)
- (12) G. Herrmann and S. Wagener: The Oxide Coated Cathode II 277 (1951)

### 「日立評論」 綴込みカバー

(送料共) 特価 1 組 ¥ 100

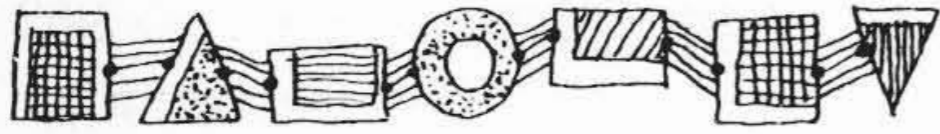
「日立評論」の綴込み用として美しい綴込みカバーを発売致しております。

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





実用新案 第434060号

和田正脩・小林長平  
安藤文蔵

時 限 継 電 装 置

蓄電器の充電電圧が一定値に達したときその蓄積電荷を定電圧放電管を通じて放電させその放電電流により継電器を動作させる装置は一般に電気量の積算値に応じて各種自動制御を行う目的に広く利用されている。

第1図はその一般的回路を示すもので、1は蓄電器、2は定電圧放電管、3は継電器、4は蓄電器充電用スイッチである。

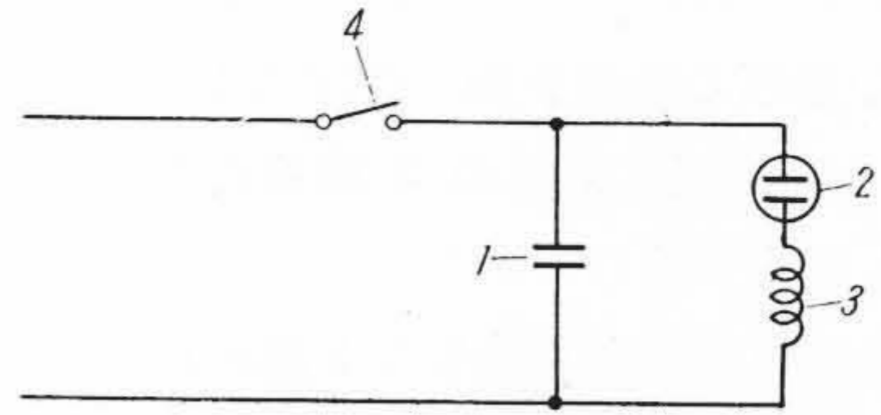
この種装置で蓄電器1の放電時に継電器3の作動に利用されるエネルギーは、蓄電器の容量をCとし、放電管2の放電開始電圧と放電持続電圧の差をeとすると、 $\frac{1}{2}Ce^2$  で表わされるので、Cの値が大きいときは良いが、光電流のような微弱電流で短時間に蓄電器を充電しようとするときにはCの値を大きくとり得ないため、その放電エネルギーで直接継電器を動作させることが困難である。

普通このような場合には増幅装置として3極放電管を用い間接に継電器を動作させる方法がとられているが、本案は3極放電管の代わりに2極放電管を用いた簡単確実な装置により同様の目的を達したものである。

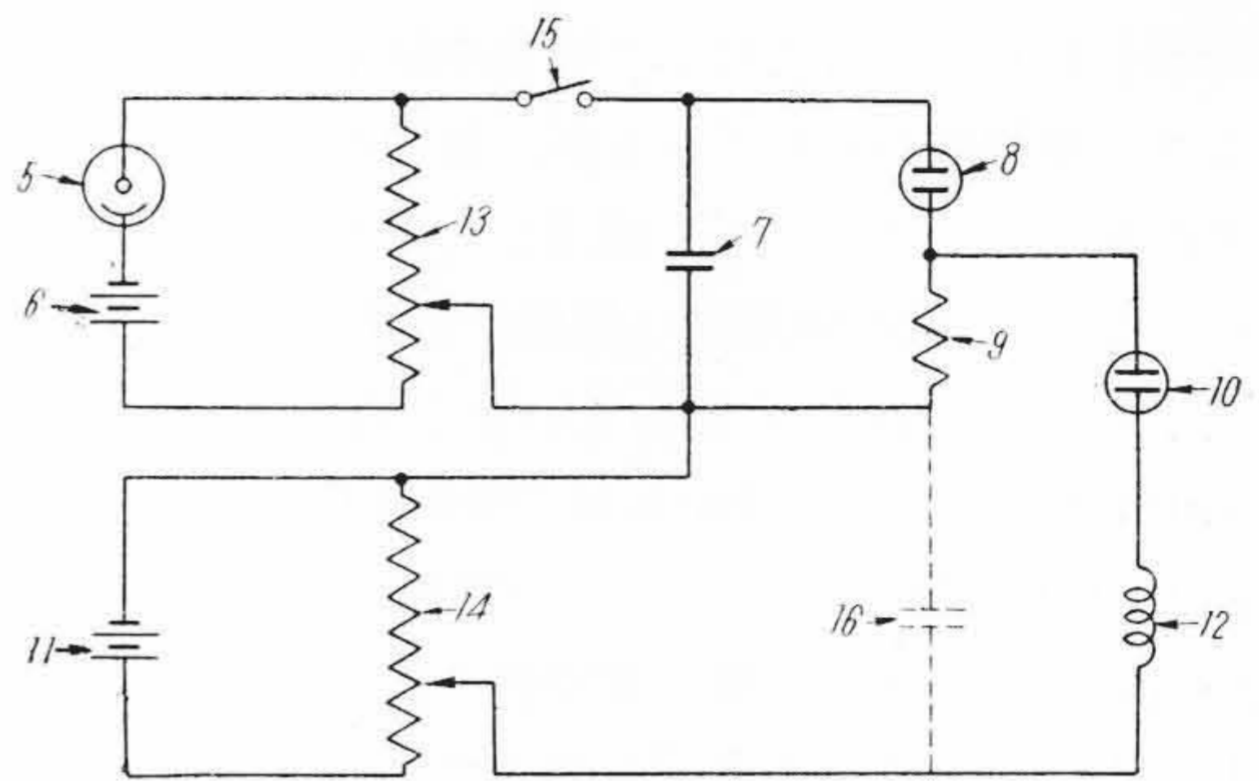
第2図において、7は光電管5の光電流により充電される蓄電器で、その放電回路に定電圧放電管8と抵抗9を直列に接続し、この抵抗9と定電圧放電管10、継電器12を含む回路に別の直流電源11から予め放電管10の放電開始電圧より僅かに低い電圧を加えておく。

蓄電器7の充電電圧が一定値に達すると、まず放電管8が放電し、その放電電流により抵抗9の両端間に生ずる電圧が電源11の電圧に加わって放電管10を放電させ、これによつて継電器12が動作する。

放電管10の放電開始後は電源11の電圧によりその放電が持続されるもので、即ちこの場合放電管8の放電は第2の放電管10の放電を開始させるための点火役をするに



第1図

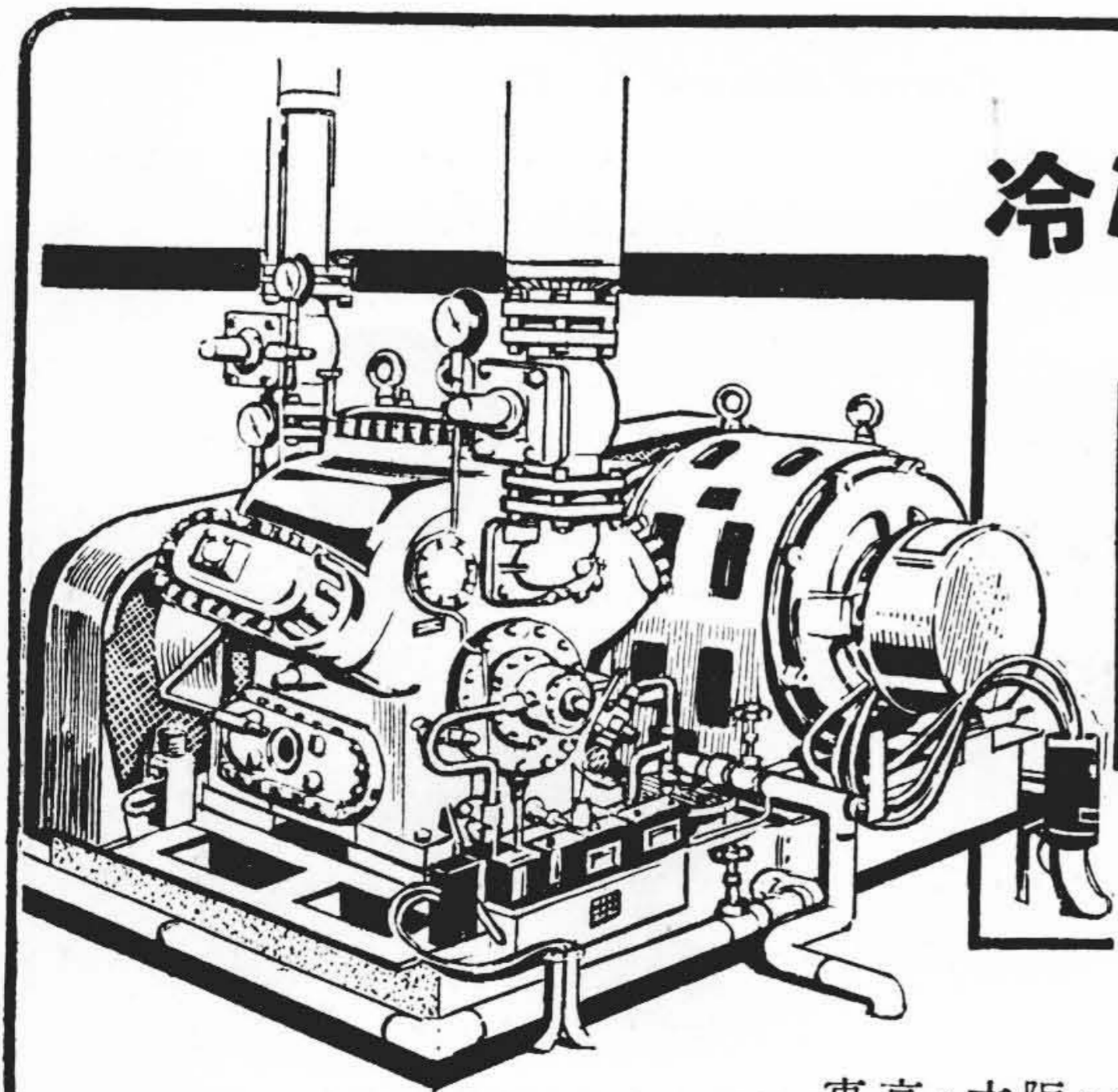


第2図

過ぎないから、蓄電器7は小容量のもので足りる。

図中6は光電管用直流電源、13、14は調整抵抗、15は充電用スイッチで、なお図示のように9、10、12の回路と並列に適当な容量の蓄電器16を接続しておけば、放電時抵抗14による電圧降下を防ぎ一層動作確実になる。

本案は以上のような構造であるから、従来の3極放電管を用いたものに比べて電源電圧や周囲温度の影響を受けることが少く、X線装置用フォトタイマ等を実施して正確な動作を期待することができる。(坂本)



冷凍・冷房・製氷に



日立 高速多気筒型  
冷凍機

アンモニア冷凍機

東京・大阪・名古屋・福岡・仙台・札幌 日立製作所