U.D.C. 621.314.65.032.213:621.3.032.1

# 熱陰極水銀整流管のゲッタに関する二、三の実験

Some Experiments on the Getter of Mercury Rectifier Tube

司\* 北 賢 Kenji Kitagawa

#### 内 容 梗 概

熱陰極水銀整流管のバリウムおよびマグネシウムゲッタの機能およびそれら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。

水銀中のバリウムやマグネシウムゲッタのガス吸着能は真空中のそれに比べると格段に小さいが、特に水素 の吸着能が小さい。このためゲッタフラッシュ時に放出された水素ガスやゲッタ蒸着膜のアマルガム化に伴っ て放出される水素ガスがそのまま水銀管内に残り、水銀管のエミッション特性に悪影響を与えやすい。したが ってゲッタ蒸着膜の水素ガス放出特性が水銀管の寿命に関係してくるが、通常マグネシウムゲッタでは放物線 則がバリウムゲッタでは直線則が成立する。しかし実際には水銀管の陰極蒸発物のゲッタ作用がかなり大きい ので寿命特性を考える場合その影響を無視することができない。

----- 52 -----

1. 緒 言

Mg や Mg-Ba 合金が熱陰極水銀整流管のゲッタとして広く使用 されているが、これらはアマルガムを作りやすいのでガス放出源に なりやすく、水銀管の電子放出特性や寿命特性に悪影響を与える。 このため水銀管ではゲッタの取り扱いが非常に重要であるが、これ らに関する系統的研究は見あたらないようである。わずかに Zr や Ti ゲッタの定性的研究<sup>(1)~(3)</sup>が散見するだけである。筆者はさきに Mg および Ba ゲッタの水銀蒸気中におけるガス吸収作用、アマルガ ム生成に伴うガス放出特性、あるいはこれらが実際の水銀管の管内 真空度、電子放出特性および寿命特性に及ぼす影響に関する研究結 果の二、三を報告<sup>(4)(5)</sup>したが、ここにその後の結果をまとめて報告 し、水銀管におけるゲッタの役割を明らかにしたいと思う。

第1表 各種ゲッタの予備加熱中の放出ガスの量および組成

h- n	加熱条件		ガス放出量 (cc)		放出ガスの組成 (%)			
1 9 7	温 (℃)	時間 (分)	1個当り	単位重量 (g)当り	H2	H2O	CO	CO2
Ba	800	20	0.0047	3.1	98.7	0.5	0.7	0.1
Mg	400	20	0.0034	0.26	62.7	0.6	15.0	21.7
Mg	450	30	0.0040	0.30				
Ti	800	20		0.11	93.3	4.9	1.7	0.4

#### 2. 実 験 方 法

第1図のような装置を用いて実験を行なった。真空度の変化は特 に断わらないかぎりピラニ真空計を用いて測定した。ゲッタとして は Mg リボン, Ba-Al 合金(以下 Ba ゲッタと呼ぶ)および Ti リボ ンを用いた。これらをG T管のステムにマウントしてバルブに封じ こみ、バルブ頭部を下にして排気台に取り付けた。Mg および Ba ゲ ッタは高周波炉で、Tiリボンは直接電流を流して加熱したが、この 際ゲッタはバルブ頭部へ飛ぶようにした。ゲッタフラッシュは室温 で行なったが、フラッシュ後のゲッタ膜の加熱は温浴器、または小 形管状炉を用いて行なった。この際ゲッタバルブから水銀蒸気が消 失するのを防ぐためゲッタバルブの排気管の回りをドライアイスで 冷した。

#### 3. 実験結果

(1) ゲッタ予備加熱の効果

ゲッタは通常フラッシュ前に大量のガスを吸蔵している。第1 表がその結果であるが、本実験に用いたゲッタの一個当たりの放 出ガス量は大差がなく、いずれもその主成分はH2である。このよ うなゲッタを水銀とともにバルブに封入してマニホールドに取り



付け,全体を高真空に排気したのちコックK <sub>2</sub> ,K <sub>3</sub> ,K <sub>4</sub> (第1図参
照)を閉じ,ゲッタを高周波炉で加熱フラッシュさせたのちのマニ
ホールド内の真空度の時間的変化を測ると第2図のようになる。
これからわかるように水銀中においてはゲッタの予備加熱の効果
は顕著であり、予備加熱を行なわない場合にはゲッタの吸蔵ガス
がそのまま放出される。しかし予備加熱を行なった場合でもゲッ
* 日立製作所茂原工場

, 2 5 10 20 00 時 間 (min)

第2図 Ba および Mg ゲッタを水銀中でフラッシュし た場合の真空度の時間的変化に対するゲッタ予備加熱 の影響

タ作用は認められず,逆にゲッタフラッシュ後は時間の経過とと もにしだいに管内真空度が劣化してゆく傾向が認められる。この



第3図 水銀中における Ba および Mg ゲッタ蒸着膜の O<sub>2</sub>に対する接触ゲッタ作用





第5図 水銀中で加熱した Ba, Mg および Ti ゲッタの CO, CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> 吸収特性



第4図 Ba, Mg および Ti ゲッタの O<sub>2</sub> 吸収作用に 対する水銀蒸気の影響

ような実験によって得られたゲッタフラッシュ前後の真空度の変 化からゲッタ1個当たりのガス放出量を求めると予備加熱(約 800°, 20″)した Ba ゲッタの場合は 4×10<sup>-4</sup>~1.2×10<sup>-3</sup>cc,予備加 熱しない Ba および Mg ゲッタの場合にはそれぞれ 1.2×10<sup>-2</sup>~ 2.8×10<sup>-2</sup>ccおよび 9×10<sup>-3</sup>~2.4×10<sup>-2</sup>cc の値が得られる。この場 合のBa および Mg ゲッタの管壁蒸着量はゲッタ1 個当たりに換 算するとそれぞれ 0.6~1.2 mg および 6~9 mg となる。したがっ て予備加熱しない場合のゲッタの単位蒸着量当たりのガス放出量 は Ba のほうが Mg に比べてけた違いに多い。このような放出ガ スをマススペクトル装置で調べると主成分として H<sub>2</sub> が検出され る。これらの結果は水銀中で Ba や Mg ゲッタをフラッシュさせ るとゲッタの吸蔵ガスがそのまま放出されることを示している。

(2) 水銀中における各種ゲッタのガス吸収作用

-00-

水銀中でゲッタをフラッシュし,前述の放出ガスを排気してか らマニホールド内に O<sub>2</sub> を導入し(第1図の水銀コックを利用す る),ゲッタ蒸着膜のガス吸収特性を調べた。第3図がその結果 であるが,Ba および Mg ゲッタのガス吸収作用はゲッタ蒸着壁 温度よりはむしろゲッタのガス吸収履歴の影響が大きい。一般に O<sub>2</sub>の導入回数の増加とともにゲッタのガス吸収作用が小さくな ってゆくが,Ba と Mg の接触ゲッタ作用の相異は特に認められな い。もちろん水銀が存在しない場合には Mg に比べて Ba のほう が格段に O<sub>2</sub> 吸収作用が大きい。しかし Ti ゲッタの場合にはこの ような水銀の効果は認められない。第4 図がその結果である。CO 第6図 水銀中で Ba ゲッタ蒸着膜を放置した場合の ガス放出特性



#### 第7図 水銀中における Ba ゲッタ蒸着膜のガス放出 特性に対する蒸着膜加熱の影響

および CO<sub>2</sub> ガスについても O<sub>2</sub> と同様なことがいえるが, O<sub>2</sub>に比 べるとゲッタのガス吸収能力は劣る。しかし H<sub>2</sub>についてはゲッ タ作用は認められない。これらの代表的実験結果を示すと**第5**図 のようになる。

(3) 水銀管中にゲッタ蒸着膜を放置した場合の管内真空度の時 間的変化

Ba や Mg は水銀と作用してアマルガムを作りやすいので、これらのゲッタの蒸着膜を水銀管中に放置すると管内真空度が劣化

してゆく。第6~8回がその結果であるが、このようなゲッタ蒸着

— 53 —

1724 昭和37年11月

日

評

論

立

第 44 巻 第 11 号



第8図 水銀中における Mg ゲッタ蒸着膜のガス放出特性 に対する蒸着膜温度の影響





第10図 *I<sub>fs</sub>* (6 AL 5) および *etd* 特性 (1 H 16) に対する Mg ゲッタフラッシュの影響



第9図 H<sub>2</sub>および O<sub>2</sub> を作用させた場合の Ba および
Mg 蒸着膜のゲッタ作用およびガス放出特性の変化

第2表 水銀管中にゲッタ表着聴を放置した場合のガス放出量

ゲッタ		蒸着膜力	改置条件	ゲッタ1 個当りのガス放出量 (cc)		
種 類	予備加熱	温 (℃)	時 (min) 間	ゲッタフラッ シュ直後放置 実験	蒸着膜約20時 間放置後再実 験	
	有	40	30	$1.2 \times 10^{-3}$		
	無	20	30	$1.3 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-4}$	
	無	20	200	$7 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-3}$	
Ba	無	20	1,000	$1.8 \times 10^{-2}$		
	無	25	30	$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	
	無	25	100	$7 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$	
	無	25	2,500	7 ×10 <sup>-2</sup>		
	無	20	30	$6 \times 10^{-4}$	$3.9 \times 10^{-4}$	
	無	20	200	$1.2 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-4}$	
Mg	無	20	1,000	$2.6  imes 10^{-3}$		
	無	40	30	$4 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$	
	無	40	860	$1.2 \times 10^{-8}$		

膜のガス放出特性は放置履歴および加熱履歴の影響を強く受け る。Ba ゲッタのガス放出速度は実験温度範囲内(20~150°C)では 加熱温度の影響を受けないが、Mg ゲッタでは約100°C 以上に加 熱したり、約-60°C に冷却したりするとガス放出速度が急増す る。第8 図がその代表例であるが、室温付近では Mg ゲッタのガ ス放出速度は Ba のそれに比べて小さい。第9 図はゲッタ蒸着膜 に O<sub>2</sub> または H<sub>2</sub> を作用させた場合のガス放出速度の変化を示す が、特に Ba ゲッタの場合に O<sub>2</sub>によるガス放出速度の低下が著し い。しかし H<sub>2</sub> の影響は認められない。 以上の実験結果から Baおよび Mg ゲッタの1 個当たりのガス放 出量を求めると第2 表のようになる。表からわかるようにその放 出量は水銀中でゲッタをフラッシュした場合に放出されるガス量 と大差がない。しかし室温付近では Mg ゲッタのガス放出量は Ba 第11図 Mg ゲッタフラッシュ後の I<sub>fs</sub> (6 AL 5) と etd (1 H 16) の関係

のそれに比べて格段に少ない。なおこのような放出ガスをマスス ペクトル法で分析すると H<sub>2</sub> が検出される。

# 熱陰極水銀整流管のエミッション特性および 寿命特性に対するゲッタの影響

もに Mg ゲッタのフラッシュによって H<sub>2</sub> か放出されることを実証 している。このような Mg ゲッタフラッシュ後の  $I_{fs}$  と etd の関係 をプロットすると 第11 図 のようになる。図中の曲線は上記の実験 球に H<sub>2</sub>, CO および CO<sub>2</sub> ガスを導入し、その圧力を変えて求めた  $I_{fs}$ と etd の関係曲線を示すが、このような結果からも Mg ゲッタフラ ッシュ時に放出される H<sub>2</sub> の影響がわかる。Ba ゲッタをフラッシュ した場合や Ti ゲッタを高温で加熱した場合にも上と同様の結果が

----- 54 -----

熱陰極水銀整流管のゲッタに関する二,三の実験



第12図 水銀管1H16の陰極過熱過負荷寿命試験中の *I<sub>fs</sub>*(6AL5) および *etd*(1H16) 特性の時間的変化に対 する Mg ゲッタの影響



第3表 水銀中のゲッタ蒸着膜のガス放出特性

ゲッタ	試料 No.	ゲ ッ タ 予備加熱	ゲッタ 蒸着膜温度 (℃)	測定前の 導入ガス(1)	傾 斜 <sup>(2)</sup>	
	1- 6	無	$90 \sim 150$ 90 40 $\sim 150$	O2 H2O	0.97 0.0 0.98	
Ba	6-3	無	25 - 60		$\begin{array}{c} 0.6 \\ 0.1 \end{array}$	
	1-9	有	40~159		$1.0 {\sim} 1.2$	
	4-7	有	25~120		0.7~1.1	
	4-14	無	20 40	O2 H2O	0.0	
Mg	5-26	無	$20 \\ -60$		0.4 1.0	
	11-26	無	$20 \sim 40$ 90~150		$0.4{\sim}0.6$ $0.8{\sim}0.9$	

注: (1) ゲッタ蒸着膜をガスにさらし、ガス排出後測定した。

(2) 管内真空度の時間的変化を両対数方眼紙にプロットして求めた直線 の傾斜。

#### 5. 実験結果に対する検討

#### 5.1 ゲッタ蒸着膜のアマルガム化に伴うガス放出

前節までの実験結果によれば Ba や Mg ゲッタがアマルガムを作 った際放出するガスは量的にも質的にもフラッシュ前のゲッタの吸 蔵ガスと大差がない。ゲッタの吸蔵ガスは通常フラッシュ時に大部 分放出されるが、フラッシュ後も蒸着膜のアマルガム化の進行に伴 ってかなり大量のガスが長時間にわたって放出される。このガス放 出反応を律速するものとしてゲッタと水銀の反応およびすでにでき ているゲッタ表面のアマルガム層中における反応物質または放出ガ スの拡散が考えられる。前者の反応が支配的であるとすればガス放 出速度は時間に対して一定であり, 管内真空度は時間とともに直線 的に増加するはずである。しかし後者の反応が支配的であるとすれ ば近似的にはいわゆる放物線則が成立し、管内真空度は時間の平方 根に比例して増加するはずである。第3表は種々の試料について求 めた真空度の対数対時間の対数曲線の傾斜を示すが、 Ba ゲッタで は前者の反応が支配的であり, ガス放出量は時間に比例して増加す ると考えてよいようである。これに対して Mg ゲッタは室温付近で は時間の平方根に比例してガス圧が増加するが、蒸着壁を冷却また は加熱すると時間に比例してガス圧が増加するようになる。このよ うな結果から Ba ゲッタの場合にはアマルガムを作るとき反応に伴 う容積変化などが原因となって蒸着膜にき裂ができ、この空げきか ら水銀がはいりこんで新しいゲッタ面と接触するという形で反応が 進行してゆくが、Mgの場合には表面にち密なアマルガム層ができ やすいのでこの層を通る反応物質の拡散がガス放出反応を律速する と考えられる。しかし Mg 蒸着膜を加熱または冷却すると熱膨張の 差が原因となって蒸着膜にき裂がはいり, Ba の場合と同様な直線 則に従うのであろう。

第13図 水銀管の寿命末期における *I<sub>fs</sub>*(6 AL 5) および etd (1 H 16) 特性に対する管壁加熱効果

得られる。

次に同様な試験球を用い、その中の熱陰極水銀整流管1H16を強 制寿命試験した場合の etd および Iss の時間的変化を示すと第12 図 のようになる。寿命初期においてはゲッタの有無およびゲッタの予 備加熱の有無の影響が強く認められるが、時間の経過とともにこれ らの影響が認められなくなり、 $I_{fs}$ , etd ともに減少してゆく。一般 に I<sub>fs</sub> および etd の減少は管内真空度の向上によって説明できるが, 上述の寿命中における管内真空度の向上は通常のゲッタの効果では 説明できない。ゲッタ以外にガス吸収作用があるものとして酸化物 陰極および陰極蒸発物が考えられるが,前者<sup>(7)</sup>は O<sub>2</sub> 以外はほとん ど吸収しないのでH2が主役を演ずる上述の実験結果は説明できな い。しかし後者の場合は通常のゲッタのように吸蔵ガスの心配がな く,分散ゲッタ作用も有効に行なわれやすいので H2 や CO ガスを 吸着する可能性がある。実際には水銀管を動作させるとガス分子の イオン化も起こるので、より効果的にガス吸着が行なわれるであろ う。このような陰極蒸発物によるガス吸収作用は管壁への蒸着途次 における分散ゲッタ作用として行たわれるのみでなく、管壁蒸着後

#### 5.2 水銀管の寿命試験中の真空度の変化

水銀管の管内真空度はゲッタに基因する放出ガスと動作中陽極な どから放出されるガスによって大きく左右されるが,これらの中の 一つが支配的である場合の管内真空度の時間的変化が次式のように 表わされるとする。

の接触ゲッタ作用も期待できる。第13図は上記試験球を $E_f=3V$ ,	$p = p_0 \exp(-Kt)$ (1)
$I_0=0.6\mathrm{A}$ の条件で2,500時間寿命試験を行ない、陰極周辺の管壁が	ここに p および po はそれぞれ時間 t および初期に おける管内真
蒸着物で黒くなったあと,蒸着壁を100℃で加熱して Ifs および etd	空度を、Kは陰極蒸発物質のゲッタ作用などに関係した比例定数を
の変化を求めた結果を示すが、蒸着壁加熱によって Ifs, etd ともに	表わす。しかるに p は前述のように熱陰極水銀整流管に取り付けた
改善され、管内真空度が良くなることがわかるであろう。これらの	真空度測定用 2 極管の $I_{fs}$ (1 $\mu$ A のエミッションを与えるフィラメ
結果は前述の通常のゲッタ蒸着膜の結果と著しく相違しており、陰	ント電流)と密接な関係 <sup>(6)</sup> があり, 10 <sup>-3</sup> mmHg の真空度以下では
極蒸発物に接触ゲッタ作用があることを示している。	$\log p = a/I_{fs}  \dots  (2)$

---- 55 -----

論

17.

日



第14図 水銀管の Mg ゲッタフラッシュ前後の *I<sub>fs</sub>*(6 AL 5) 特性の時間的変化

となる。*a*はガスの種類によって異なるが, H<sub>2</sub>やCOではだいたい 同じ値をとる。したがって(1)式は

### 6. 結 言

水銀管における Mg や Ba ゲッタのガス吸着能力はガスの種類, 蒸着条件,蒸着膜温度あるいはガス吸収履歴によって左右される が,真空中のそれに比べるとけた違いに小さい。のみならずゲッタ のアマルガム化に伴って吸蔵ガスが放出される。その反応形式は Ba と Mg で違い,前者では直線則が,後者では放物線則が成立す る。しかし Mg の場合には蒸着膜を加熱したり,冷却したりすると 放物線則が破れて Ba の場合と同様な直線則が成立するようにな る。ゲッタに基因する放出ガスの主成分は H<sub>2</sub> であるが,H<sub>2</sub> 放出量 が多くなると熱陰極水銀整流管の管内電圧降下特性が劣化しやす い。しかし実際の水銀管では陰極蒸発物質がゲッタとして有効に働 くので,これをうまく利用すれば通常のゲッタがなくても十分よい 寿命特性が得られる。

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, 茂原 工場橋本工場長および県部長のご指導を賜わった。ここに深く感謝 の意を表する次第である,

#### 参考文献

- (1) C. F. Ehrke and C. M. Slack: J. App. Phys, 11, 129(1940-2)
- (2) W. Espe, M. Knoll and M. P. Wilder: Electronics, 80 (1950–10)
- (3) 深川, 平岡, 足立: 信学誌, 35, 357 (1952-8)

ガスの主成分は $H_2$ , フラッシュ前のそれは $CO^{(6)}$ と考えられるので, 上述の結果から $H_2$ のほうがCOよりも陰極蒸発物(主として Ba) のガス clean up 作用が小さいといえる。このような結果はBa ゲッ タに関する従来の実験結果<sup>(7)(8)</sup>とも一致しており、今までの考え方 の妥当性を示唆している。

- (4) 北川: 電気学会東京支部大会予稿集, 82 (昭35-11)
- (5) K. Hashimoto and K. Kitagawa : Vacuum, 10, 156(1960)
- (6) 北川: 通信学会全国大会予稿集, 261 (昭 34-11)
- (7) G. H. Metson ほか: I. E. E. 99, III, 69 (1952-3)
- (8) S. Wagener: Brit. J. App. Phys, 2, 132 (1951)

# many how how 特許の紹介 who any how how how how

## 最近登録された日立製作所の特許

特許番号	名称	氏 名	特許年月日	特許番号	名称	氏 名	特許年月日
286696	蒸気発生形原子炉	平 井 滋 郎 飯 島 祥 悟	36.11. 8	287869 287870	近似非線形最適制御方式非対称両方向増幅器	三卷 達 夫 徳 永 油 去	36. 11. 25
286697	緩起動装置を有するパンコンベヤ	<b>亀</b> 井茂樹	//	201010	NA NA TA NA NA PA NA HI	越 信 禎	
286698	電気車制御方式	因	"	287871	電話の不正行為防止方法	江 森 五 郎 中 村 隆	"
286699	トランジスタ直交変換器の励振用長方形波	子 兼 座 虐 猪 瀬 文 之	"	287872	フライアッシュ回収装置	橋本清隆 大野長太郎	
	発生回路			287873	制 動 裝 置	若森俊郎	"
286700	放 射 線 絞 り 装 置	小林長半馬場勝彦	"			渡部富治高原健	
286701	他制自励式インバータ再閉合装置	金沢信二	"	287874	半 導 体 裝 置	竹内久祐	"
286702		白 并 英 雄	"	287875	空圧ステムフォーマ	想 田 豊太郎	"
286703	禄 形 電 于 加 速 装 直 二 舌 答 子 送 出 答	前 川 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	11	287876	成長拡散接合を有する半導体単結晶の製造	田内省二	"
286705	一 里 B 八 匹 仄 B 雷 子 加 速 管	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	"	007077	法	伴野正美	10 II
286706	原子炉制御装置	青木直司	11	28/8/7	山 円 日 動 位 相 器	木 村 運 冶 岩 田 幸 二	
286707	原子 炉の核燃料入換方法	中 村 省一郎	11	287878	磁気消弧形直列ギャップ構体	益田淳一	"
286708	塗 装 装 置	安 斎 太 郎 梅 原 幸 雄 小谷野 清	"	287879	避雷器用直列ギャップ構体	益 田 淳 一 木 沢 董 喜 高 砂 常 義	11
286709	原子炉制御安全装置	安島賢亮	11	287880	固体潤滑転動軸受	萩原平一	"
286710	原子炉用燃料要素	安島賢亮	"	287881	送電損失率算出方式	河竹好一	"
286711 286712	電 気 集 じ ん 装 置 反 発 起 動 形 誘 導 電 動 機	橋本清隆	<i>""</i>			竹 兄 C   新 井 健   山 名 昭	
286713	電 磁 開 閉 器	運 他 公 紀 大井田 浩	11			狩野精士	
286714	電子あるいはイオン衝撃利用機器の駆動装 置	前川明嗣	"	287882	密封形変圧器に付属するケーブル接続箱へ の油充てん方法	大西真史	"
287866	軸 封 装 置	芹 野 英 雄	36. 11. 25	287883	サーミスタ素子の製法	二木久夫	"
287867	負性インピーダンス変換器を用いた回線の 減点補償支ま	田 島 厳	//	287884	支 点 装 置	菊池松人	"
287868		居脑恒雄	11	287885	高電圧整流器	油井重樹	
201000	HI 256 1141 1511 151	大井田浩	100	287886	オイルシール室油圧調整装置	武居一人	"

— 56 —

(90 頁へ続く)