

酸化物陰極中間層の性状について

On the Properties of the Interface between Oxide Coating and Core Metal

北川 賢 司*
Kenji Kitagawa

内 容 梗 概

W, Si, Mg, Al などの還元性不純物を1~3種類含むNiスリーブ材を使用した, 酸化物陰極の中間層化合物の性状およびその生成に影響する因子について調べ, 中間層化合物の生成機構や陰極炭酸塩の分解加熱条件, 陰極加熱時の管内ふん囲気ガス, あるいは陰極材料などの影響を明らかにした。

1. 緒 言

スリーブ中の還元性不純物と生成中間層の関係は昔からいろいろ研究されており, かなりの知見が得られているが⁽¹⁾⁽²⁾, スリーブ材以外の因子, たとえば陰極被覆物の性状やその分解加熱条件の影響などについては, あまり深く研究されていない。しかし実際には同じ種類のスリーブ材を使ってもちがった性状の陰極中間層が生成し, 酸化物陰極真空管の電気的特性に影響を与えたと思われる場合をしばしば経験する。このような陰極中間層の性状を明らかにするため, 筆者達⁽³⁾は数年来陰極中間層の生成に対する被覆炭酸塩およびその分解加熱条件の影響を中心として, 各種スリーブ材の生成中間層の性状を調べた。以下その結果について報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 実 験 試 料

スリーブ材質, スリーブ表面処理, 炭酸塩の種類や塗布条件などを変えた各種受信管の陰極を種々の条件で分解加熱し, 所定の条件でエージングおよび寿命試験を行なった後に空気中にとり出し, その生成中間層をX線回折で調べた。この際陰極上のオキサイドは特にことわらない限り, メタノールを浸した脱脂綿でふきとった。

第1表は各種洗浄液でスリーブ上のオキサイドを除去した場合の中間層化合物の固定結果を示すが, メタノール, 水, アセトンの間には相異が認められない。しかし弱醋酸でスリーブ表面を処理すると中間層化合物の一部が溶解し去り, 中間層化合物生成量が実際より少なめに観測されることが多い。このため, 本実験では主としてメタノールを使用した。弱醋酸に対する溶解性は中間層化合物の生成状態によってちがうので, この性質を逆に利用すれば中間層化合物の固定に役立つ場合がある。

実験に使用したスリーブ材は W, Mg, Si, Al の中の1~3種の還元性不純物を適当に組み合わせて含有させた Ni 材であるが, 特にことわらない限り真空溶解法によって作ったものである。またこれらの実験に使用した炭酸塩サスペンションは特にことわらない限り, 長さ数μの針状結晶をなす Ba, Sr, Ca 3元炭酸塩からできている。その主要不純物は Na, Mg, Si, Al の化合物であり, そのほかの不純物はほとんど含まれていない。これらの陰極材料の分析結果の一例を示すと第2表および第3表のようになる。

2.2 X線回折による中間層化合物の固定法

中間層化合物はその生成量が微量であるのみならず, 組成も複雑であるので, ASTM X線回折カードや従来の文献のデータからのみでは生成物の固定が困難な場合が多い。このような場合には基体金属中の還元性不純物から推定される生成可能な化合物を合成し, 得られた回折線と比較して不明中間層化合物の固定を行なった。

使用 X 線装置は理学電機製ガイガーフレックス D-2F 形である

* 日立製作所茂原工場 工博

第1表 中間層化合物に対するスリーブ洗浄方法の影響

試験球	スリーブ	洗 浄 方 法		中 間 層 化 合 物 (括弧内は生成量の相対値を示す)
		順序	洗 浄 液	
50C5	N330 (W-Mg系)	1	メタノール	Ba ₃ WO ₆ (52)
		2	弱 醋 酸	Ba ₃ WO ₆ (22)
		1	水	Ba ₂ SrWO ₆ (35)
		2	弱 醋 酸	Ba ₂ SrWO ₆ (9)
		1	メタノール	Ba ₂ SrWO ₆ (27)
		2	アセトン	Ba ₂ SrWO ₆ (26)
		1	メタノール	Ba ₃ WO ₆ (25)+Ba ₂ SiO ₄ (9)
		2	弱 醋 酸	Ba ₃ WO ₆ (6)+Ba ₂ SiO ₄ (4)
		1	メタノール	Ba ₂ SrWO ₆ (38)+BaWO ₄ (8)+Ba ₂ SiO ₄ (5)
		2	弱 醋 酸	Ba ₂ SrWO ₆ (39)+BaWO ₄ (8)+Ba ₂ SiO ₄ (4)
		1	アセトン	Ba ₂ SrWO ₆ (8)+BaWO ₄ (23)
		2	水	Ba ₂ SrWO ₆ (8)+BaWO ₄ (23)
19MR10	N80 (Si系)	1	メタノール	Ba ₂ SiO ₄ (17)
		2	弱 醋 酸	Ba ₂ SiO ₄ (0)
	HN26 (W-Al系)	1	メタノール	BaAl ₂ O ₄ (14)
		2	弱 醋 酸	BaAl ₂ O ₄ (14)
		1	メタノール	BaAl ₂ O ₄ (4)+Ba ₂ SrWO ₆ (6)
		2	弱 醋 酸	BaAl ₂ O ₄ (5)+Ba ₂ SrWO ₆ (3)

第2表 実験用スリーブ材の主要還元性不純物の分析結果

Ni ス リ ー ブ		成 分 (%)				
ロットNo.	呼 称	Mg	Si	Al	W	C
N 99	Mg 入り	0.06	0.03	—	—	0.01
N 80	Si 入り	—	0.15	—	—	—
INCO 220	Mg 入り	0.08	0.03	—	—	—
INCO 225	Si 入り	—	0.15	—	—	—
HN 101	Mg-Si	0.04	0.04	0.004	—	0.013
HN 102	Mg-Si	0.04	0.05	0.079	—	0.025
HN 103	W-Mg-Si	0.07	0.07	0.007	2.0	0.01
HN 104	W-Mg-Si	0.07	0.07	0.077	2.0	0.025
N 330	W-Mg	0.04	0.02	—	4.0	0.01
A 32	W-Al-Mg	0.04	0.03	0.045	2.2	0.045
HN 25	W-Al	—	0.05	0.12	2.1	0.076
HN 26	W-Al	—	0.03	0.13	2.2	0.065
N 100	W-Si	—	0.10	—	4.0	—
HN 70	W-Mg-Si	0.06	0.07	0.004	3.8	0.037
HN 77	W-Mg-Si	0.04	0.06	0.03	2.0	0.01

第3表 実験用炭酸塩サスペンションの分光分析結果

ロットNo.	分 散 方 法	分 光 分 析 結 果		
		Mg	Si	Al
K 310	ボールミル 45h	+	+	+
K 150	ボールミル 15h	+	+	+
K 150 H	ホモジナイザ	+	—	≪tr
K 126	ボールミル 1h	+	≪tr	≪tr

が, 通常 Cu 対陰極, Ni フィルタを用い, 管電圧 40 kVp, 管電流 15 mA, 走査速度 1/2°/min の条件で使用し, 一定条件下における記

録紙上の回折線ピークの高さをもって中間層化合物生成量の目安とした。また、実際にしばしば問題となる中間層化合物は Ba_3WO_6 、 Ba_2SiO_4 および $BaAl_2O_4$ であるが、これらの化合物の最強回折線はいずれも $2\theta=26\sim 32^\circ$ の範囲にはいるので、これらを固定する場合にはX線ビームを $2\theta=25\sim 32^\circ$ の範囲だけ走査するようにした。

3. 陰極中間層の生長に影響する因子

陰極中間層に影響する因子としては、いろいろ考えられるが、一般的にはニッケルスリーブ中の各種還元性不純物の含有量、陰極加熱温度および加熱時間に左右される。そのほか、炭酸塩分解時の真空度、ふん囲気ガス、陰極点火スケジュールなどのいわゆる排気条件や陰極炭酸塩の性状などによっても強く影響される。以下にこれらに関する実験結果を述べる。

3.1 W系スリーブの中間層に対する加熱温度および加熱時間の影響

第4表はW-Si系N100、W-Al系HN25およびW-Al-Mg系A32スリーブ材を使用した19MR10を排気台につなぎ、 10^{-5} mmHgの真空中で排気した場合の陰極加熱温度および加熱時間と中間層生成量の関係を示す。本実験で検出された中間層は、いずれも Ba_3WO_6 または Ba_2SrWO_6 であり(以後特に両者を区別せず Ba_3WO_6 中間層が生成された場合でも Ba_2SrWO_6 中間層で代表させることにする)、 Ba_2SiO_4 や $BaAl_2O_4$ などの中間層は観測されなかった。したがって表中の数字はいずれもタングステート中間層の生成量を示すが、スリーブ材のいかににかかわらず陰極加熱温度が高いほど、また加熱時間が長いほど中間層生成量が大きい。同一加熱条件下ではW含有量の多いN100の中間層生成量がほかのスリーブ材に比べて大きい、W含有量が同じでもほかの還元性不純物によってタングステート中間層生成量がちがうようである。表の結果ではA32スリーブのほうがHN25より中間層生成量が大きい、この結果はWと同時に含まれているAlのタングステート中間層に対する還元作用を考慮すると理解できる。すなわちHN25はA32よりAlの含有量が多いので Ba_2SrWO_6 中間層の生成が抑制されやすいと考えられる。表から気がつくもう一つのことはいずれのスリーブ材も 750°C という巨視的な炭酸塩分解温度以下でタングステート中間層が生成されるということである。

次にこれらのスリーブ材を使用した球の陰極過熱寿命試験中における中間層生成状況の一例を示すと第5表のようになる。第5表はMg系N99、W-Si系N100、Si系N80、W-Al系HN25およびこれらにNiメッキを施したスリーブを使用した19MR10を 10^{-5} mmHgまたは 10^{-2} mmHgの真空中で分解加熱し、 $E_f=26\text{V}$ (定格は19V)で寿命試験した場合の結果を示すが、N100およびHN25では Ba_2SrWO_6 中間層のほかに Ba_2SiO_4 や $BaAl_2O_4$ 中間層が検出される。ことに Ba_2SiO_4 が検出されやすく、Si含有量の少ないN99やHN25でも Ba_2SiO_4 が観測されている。本表ではさらにスリーブ表面のNiメッキの影響や排気時の真空度の影響を示してあるが、一般にスリーブにNiメッキを施した場合や高真空中で陰極を分解加熱した場合のほうが中間層生成量が少ない(詳細は次節参照)。第6表および第7表はW-Si系スリーブ使用球について調べた動作陰極温度の影響を示すが、表からわかるように動作陰極温度が高くなると Ba_2SiO_4 生成量に対する Ba_2SrWO_6 生成量の割合が小さくなる。換言すれば動作陰極温度が高いほど、Siの Ba_2SrWO_6 生成に対する抑制作用が小さくなり、 Ba_2SrWO_6 が生成されやすくなる。

以上の実験結果からわかるように、一般にW系スリーブ使用陰極を 900°C 以上の高温度で動作させた場合にはW以外の共存還元性不純物の影響はあられず、 Ba_2SrWO_6 中間層のみが加熱時間の経過とともに生長する。しかし実際の球のように 900°C 以下の陰極温度

第4表 W系スリーブの中間層(Ba_2SrWO_6)生成量に対する加熱温度および時間の影響(19MR10)

加熱温度($^\circ\text{C}$)	加熱時間(分)	N100スリーブ	HN25スリーブ	A32スリーブ
750	225	4	3	2
	400	7	5	5
	625	12		9
900	16	8	6	9
	100	25	12	20
	400	30	15	21
1,000	4	30	13	15
	100	60	37	43
	400	70		50
1,050	4	49	31	40
	100	93	49	50
	400	105	52	65

第5表 各種スリーブ使用球の中間層生成に対するメッキ処理および排気時の真空度の影響(19MR10, 寿命試験 $E_f=26\text{V}$)

スリーブ	動作時間(h)	中間層化合物生成量							
		排気時真空度 10^{-5} mmHg				10^{-2} mmHg			
		Ba_2SiO_4	MgO	Ba_2SrWO_6	$BaAl_2O_4$	Ba_2SiO_4	MgO	Ba_2SrWO_6	$BaAl_2O_4$
N99	270	3				3			
	670	3				3			
	1,670	8	5			7	3		
NiメッキN99	270	0				0			
	670	3				3			
	1,670	7	0			7	3		
N100	270	4		9		4		9	
	670	4		10		5		9	
	1,670	6		9		8		12	
NiメッキN100	270	2		5		2		7	
	670	3		6		3		6	
	1,670	6		9		5		10	
N80	270	4				5			
	670	4				5			
	1,670	12				20			
NiメッキN80	270	3				3			
	670	4				5			
	1,670	11				11			
HN25	270	1		2	0	0		2	2
	670	4		0	3	4		3	3
	1,670	6		6	4	8		9	5
NiメッキHN25	270	0		0	0	0		0	0
	670	3		0	3	4		2	3
	1,670	6		6	3	6		6	4

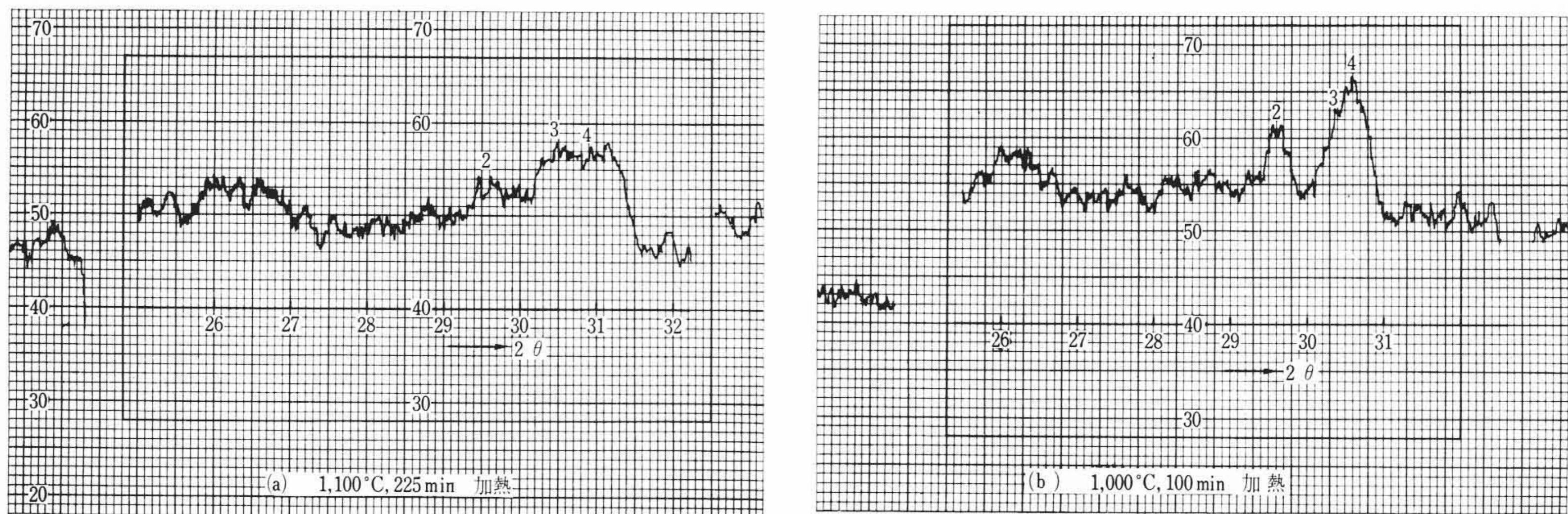
第6表 W系スリーブ(W-MgおよびW-Mg-Si)使用球を $E_f=70\text{V}$ で寿命試験した場合の生成中間層(50C5)

ロット	スリーブ	Ba_2SrWO_6 , Ba_2SiO_4 生成量 (括弧内は Ba_2SiO_4 を示す)					
		0h		$E_f=70\text{V}$, 300h		$E_f=70\text{V}$, 1,200h	
		Ba_2SrWO_6 (Ba_2SiO_4)	Ba_2SiO_4 (Ba_2SrWO_6)	Ba_2SrWO_6 (Ba_2SiO_4)	Ba_2SiO_4 (Ba_2SrWO_6)	Ba_2SrWO_6 (Ba_2SiO_4)	Ba_2SiO_4 (Ba_2SrWO_6)
7S	N330	41	0.0	94	0.0	103	0.0
7A	HN70	34(3)	0.09	50(6)	0.12	50(3)	0.06
7B	HN77	23(2)	0.09	38(5)	0.13	48(4)	0.08

第7表 W系スリーブ使用球を $E_f=60\text{V}$ で寿命試験した場合の生成中間層(50C5)

ロット	スリーブ	Ba_2SrWO_6 , Ba_2SiO_4 中間層生成量 (括弧内は Ba_2SiO_4 生成量を示す)					
		$E_f=60\text{V}$, 300h		$E_f=60\text{V}$, 1,200h		$E_f=60\text{V}$, 1,600h	
		Ba_2SrWO_6 (Ba_2SiO_4)	Ba_2SiO_4 (Ba_2SrWO_6)	Ba_2SrWO_6 (Ba_2SiO_4)	Ba_2SiO_4 (Ba_2SrWO_6)	Ba_2SrWO_6 (Ba_2SiO_4)	Ba_2SiO_4 (Ba_2SrWO_6)
7S	N330	52	0.0	65(2)	0.03	77	0.0
7A	HN70	23(8)	0.35	38(8)	0.21	32(9)	0.28
7B	HN77	13(6)	0.46	18(9)	0.50	22(10)	0.45

で動作させるとW以外の共存還元性不純物の影響があらわれやすくなり、 $BaAl_2O_4$ や Ba_2SiO_4 中間層が観測されるようになる。



第 1 図 INCO 225 スリーブ使用 19 MR 10 を 1,000℃ 以上で加熱した後の生成中間層 (Ba_2SiO_4)

3.2 Si 入りニッケルスリーブの中間層に対する加熱温度および加熱時間の影響

Si 入り Ni スリーブ使用球の中間層については第 5 表ですでに紹介したが、さらに高温で長時間加熱した場合の結果を示すと第 8 表のようになる。いずれも排気台上で陰極を加熱した後の結果を示すが、同一加熱条件下では Si 含有量の多いものほど、 Ba_2SiO_4 中間層生成量が多い。しかし Si 含有量が同じでも空气中溶解法で作られ

た INCO 系スリーブ材のほうが真空溶解法によって作られた N 99 や N80 よりも Ba_2SiO_4 中間層生成量が多い傾向にある。第 8 表から気がつくもう一つのことは N80 や INCO 225 を高温で長時間加熱しても Ba_2SiO_4 生成量が増さず、かえって減少の傾向がみられることである。第 1 図 (a) はこのような場合の X 線回折試験結果を示す。参考までに INCO 225 スリーブを 1,000℃ で 100 分間加熱した後の X 線回折試験結果を示すと第 1 図 (b) のようになる。これらの結果からわかるように Si 入り Ni スリーブを高温で長時間加熱すると第 1 図 (a) (ピーク No. 3, 4) のように回折線がくずれて高角度側にずれる。このような場合には回折線のピークの高さのみでは中間層生成量をあらわすことができない。したがって厳密に言えば第 8 表の数値のみでは正確な中間層生成量の時間的推移はわからない。しかし一般的には中間層生成量は時間とともに飽和の傾向をとると考えてよいであろう。以上のような実験結果を基にして代表的試作スリーブの生成中間層化合物を示すと第 9 表のようになる。

加熱条件		Ba ₂ SiO ₄ 中間層生成量			
温度 (℃)	時間 (min)	N 99	N 80	INCO 220	INCO 225
800	400	—	—	—	—
	100	—	6	—	—
	225	—	7	—	7
	400	—	7	—	8
900	1,000	—	9	—	4
	4	—	4	—	6
	16	—	6	—	11
	64	—	10	—	11
1,000	100	—	11	—	15
	225	—	12	2	18
	400	—	18	2	22
	1,000	3	13	5	18
1,100	4	—	6	—	12
	16	—	11	—	16
	64	—	13	—	23
	100	—	14	3	21
1,100	225	—	10	2	20
	400	—	9	—	13

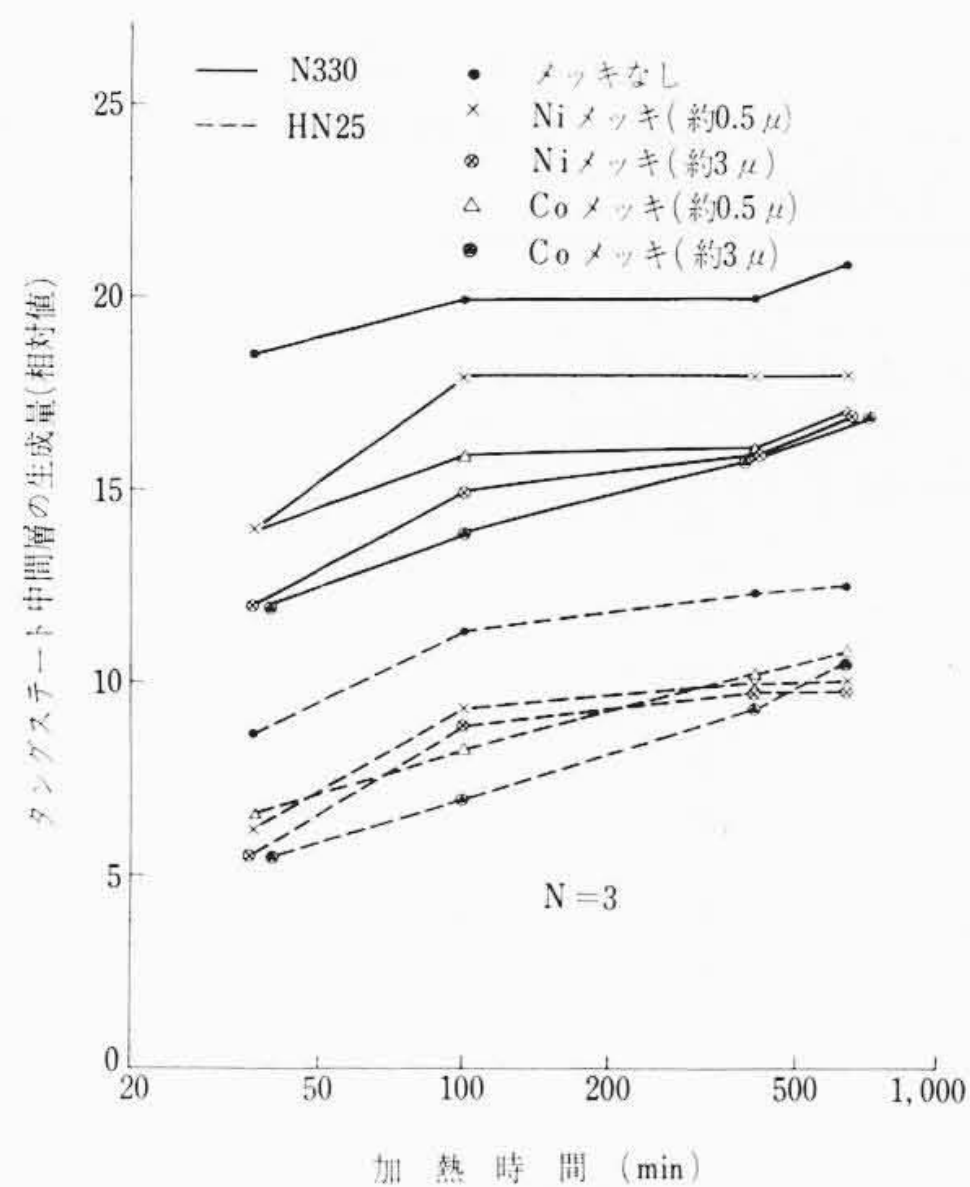
3.3 中間層生成に対するスリーブの表面処理の影響

前述の第 5 表からわかるように、スリーブ表面にメッキ層を作ると中間層の生成が抑制される。第 2 図は Ni あるいは Co メッキを施した N330 および HN25 スリーブを排気台で 900℃ で加熱した場合の Ba_2SrWO_6 中間層の生成量の時間的变化を示すが、いずれもメッキ厚さが厚いほど中間層抑制効果が大きい。このようなメッキ層による中間層抑制効果はメッキ層の種類、スリーブ材質などによってちがうが、一般にスリーブ中の主要還元性不純物がメッキ層中を拡散しがたい場合ほど、メッキ層の中間層抑制効果が大きいと考えられる。この考え方に従えば Ni メッキスリーブの場合、 Ba_2SiO_4 や

第 9 表 代表的試作スリーブの生成中間層化合物

陰極加熱条件		生成中間層化合物 ⁽³⁾				
温度 (℃)	時間 ⁽²⁾ (min)	N 99 (Mg-Si)	N 80 (Si)	N 100 (W-Si)	HN 25, 26 (W-Al)	N 330 (W-Mg)
750 ⁽¹⁾ (分解前)	64	—	—	—	—	Ba_2SrWO_6
	225	—	—	Ba_2SrWO_6	Ba_2SrWO_6	Ba_2SrWO_6
900	4	—	—	Ba_2SrWO_6	Ba_2SrWO_6	Ba_2SrWO_6
	100	—	Ba_2SiO_4	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{Ba}_2\text{SiO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaAl}_2\text{O}_4)$	Ba_2SrWO_6
950	2	—	Ba_2SiO_4	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4 + \text{Ba}_2\text{SiO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4 + \text{BaAl}_2\text{O}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$
	400	Ba_2SiO_4	Ba_2SiO_4	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4 + \text{Ba}_2\text{SiO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4 + \text{BaAl}_2\text{O}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$
1,000	2	—	Ba_2SiO_4	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$
	400	Ba_2SiO_4	Ba_2SiO_4	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$
1,050	2	—	Ba_2SiO_4	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$
	34	Ba_2SiO_4	Ba_2SiO_4	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$
1,100	34	Ba_2SiO_4	Ba_2SiO_4	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$
	—	—	—	—	—	—
700~800℃ (寿命試験)	初期	—	Ba_2SiO_4	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4 + \text{Ba}_2\text{SiO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4 + \text{BaAl}_2\text{O}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$
	後期	$\text{Ba}_2\text{SiO}_4 + (\text{MgO})$	Ba_2SiO_4	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + \text{Ba}_2\text{SiO}_4 + (\text{BaWO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + \text{BaAl}_2\text{O}_4 + (\text{BaWO}_4)$	$\text{Ba}_2\text{SrWO}_6 + (\text{BaWO}_4)$

注：(1) 炭酸塩の分解が顕著でない場合に相当する。
(2) X 線的に中間層が検出された加熱時間を示す。
(3) 括弧内の中間層化合物は一般に生成量が少いことを示す。

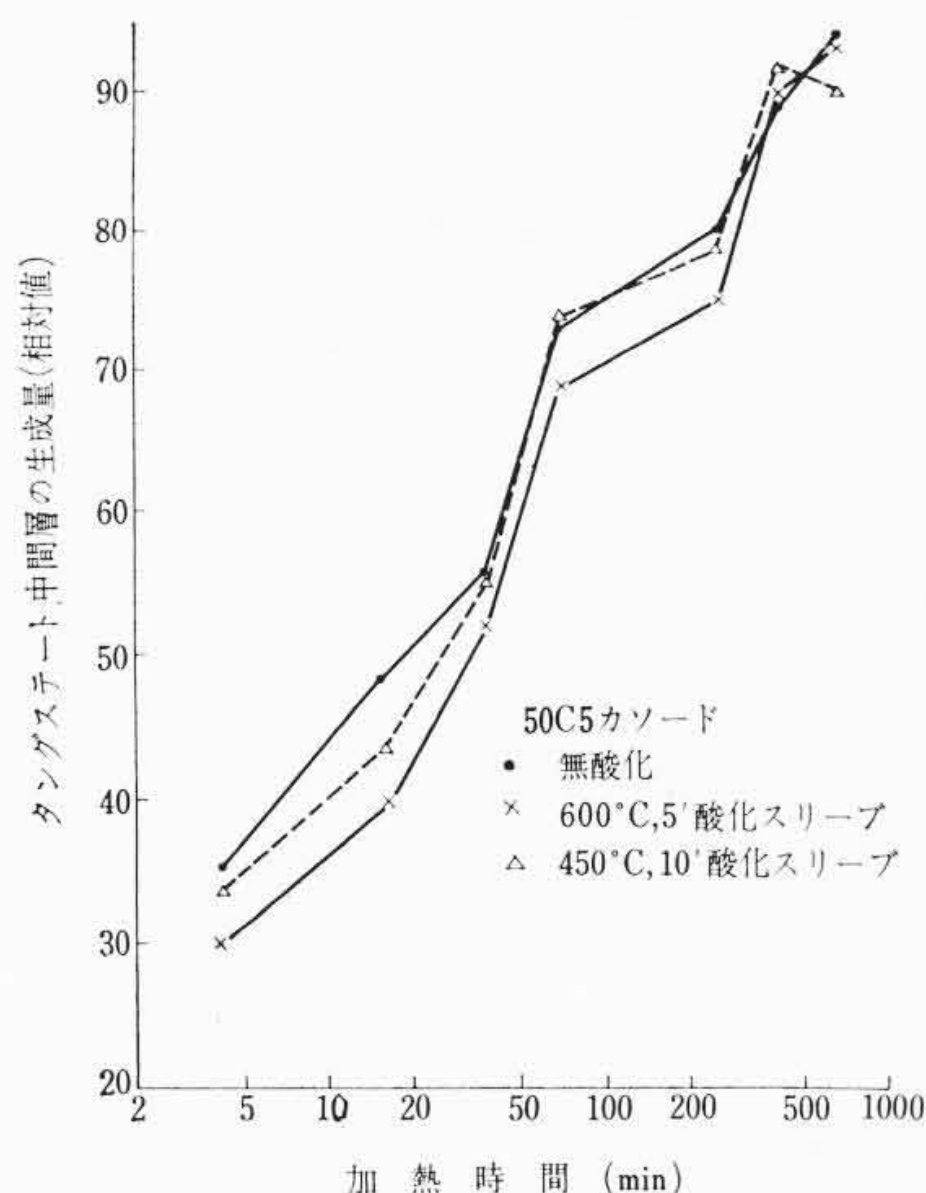


第2図 N330 およびHN25 スリーブを900°Cで加熱した場合のタングステート中間層生成量に対するスリーブメッキ処理の影響 (6J4WA, Co 対陰極使用)

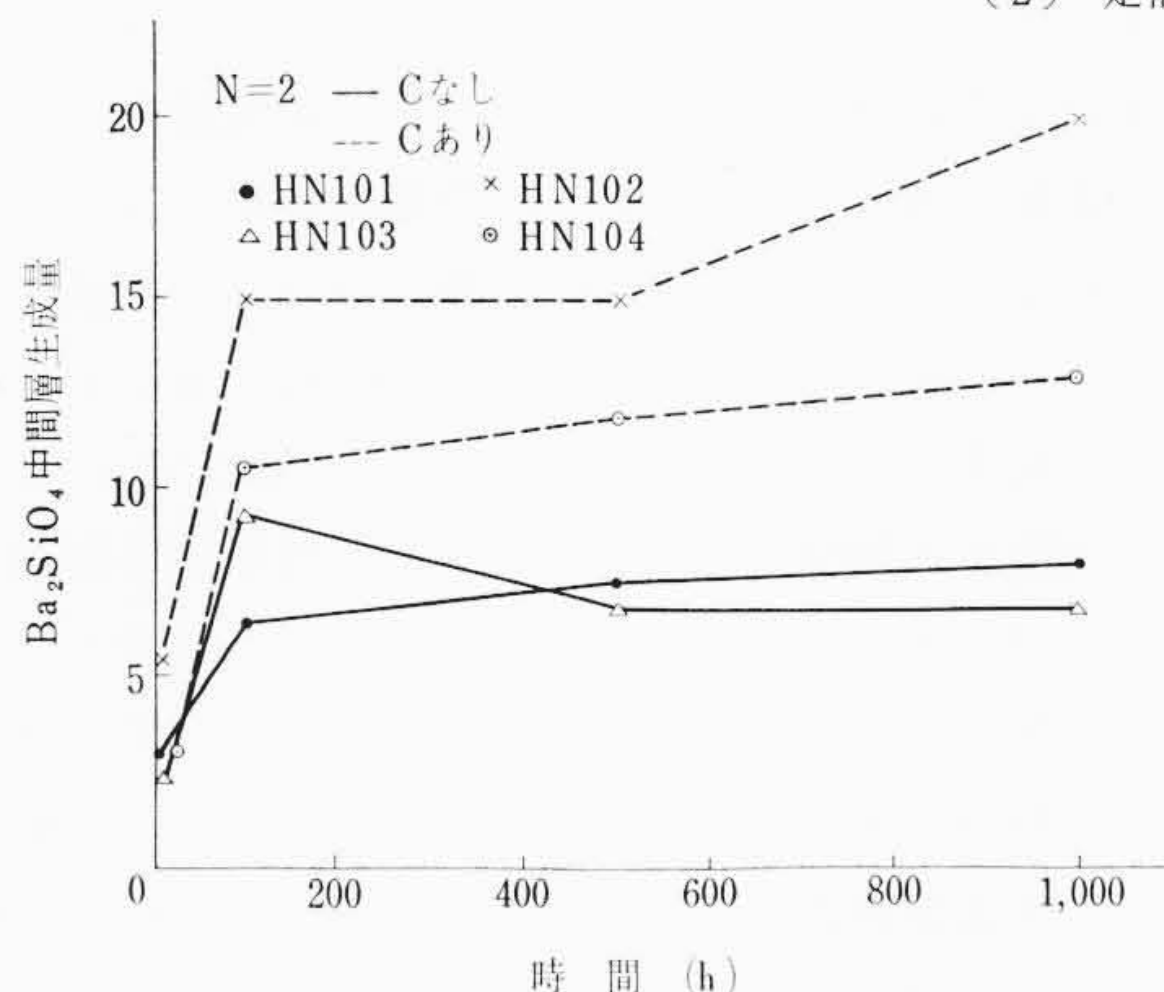
第10表 Niメッキスリーブ使用球の中間層生成に対する加熱温度の影響 (6J4WA)

スリーブ	Niメッキの厚さ(μ)	Ba ₂ SrWO ₆ 中間層生成量	
		900°C×36'	1,050°C×36'
N 330	—	19	25
	1	14	24
	3	12	22
HN 25	—	9	16
	1	6	15
	3	5	13

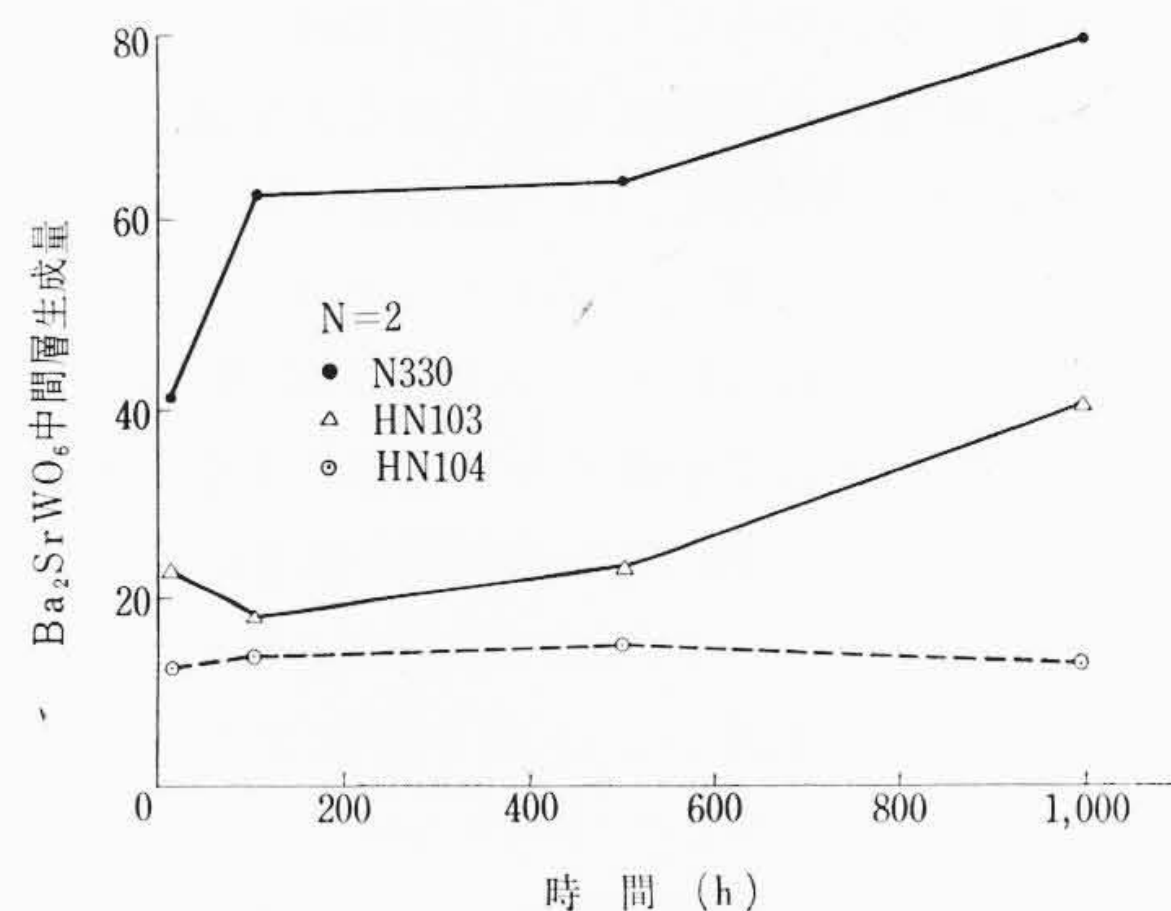
BaAl₂O₄ などより Ba₂SrWO₆ 中間層の生成が抑制されやすいはずである。しかし実際には第5表からわかるように W と Si や Al などとの二重活性化作用を考えなければならないので、メッキ層の種類やスリーブ材質の効果は判然としないことが多い。第10表はNiメッキスリーブ使用球の中間層生成に及ぼす加熱温度の影響を示すが、やはり加熱温度が高いほど Ni メッキ層による中間層抑制効果が小さい。スリーブ表面メッキ層の今一つの特長は、たとえばタングステート中間層の場合 Ba₂SrWO₆ 中間層よりはむしろ Ba₃WO₆ 中間層が生成されやすいことである。このためメッキ層が不均一な場合や陰極温度分布が不均一な場合には Ba₃WO₆ と Ba₂SrWO₆ 中間



第4図 N330スリーブを1,050°Cで加熱した場合のタングステート中間層生成量に対するスリーブ酸化処理の影響 (50C5)

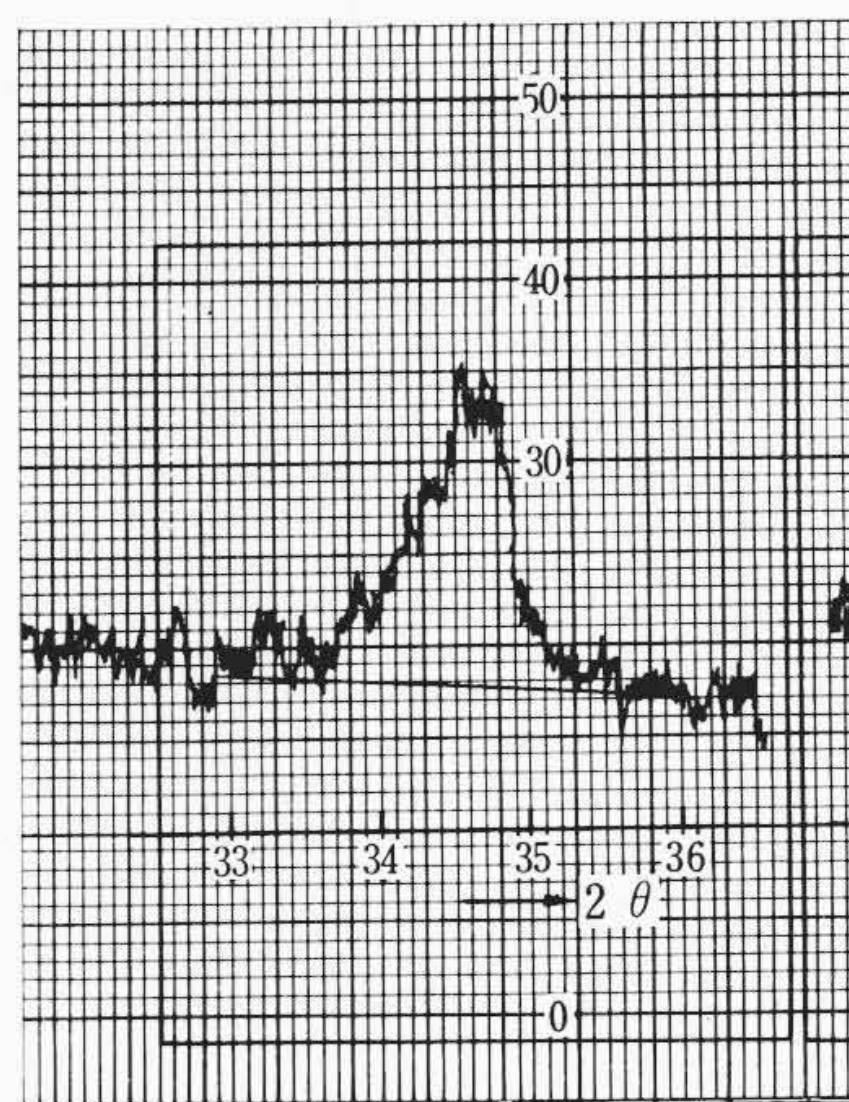


(a) Ba₂SiO₄

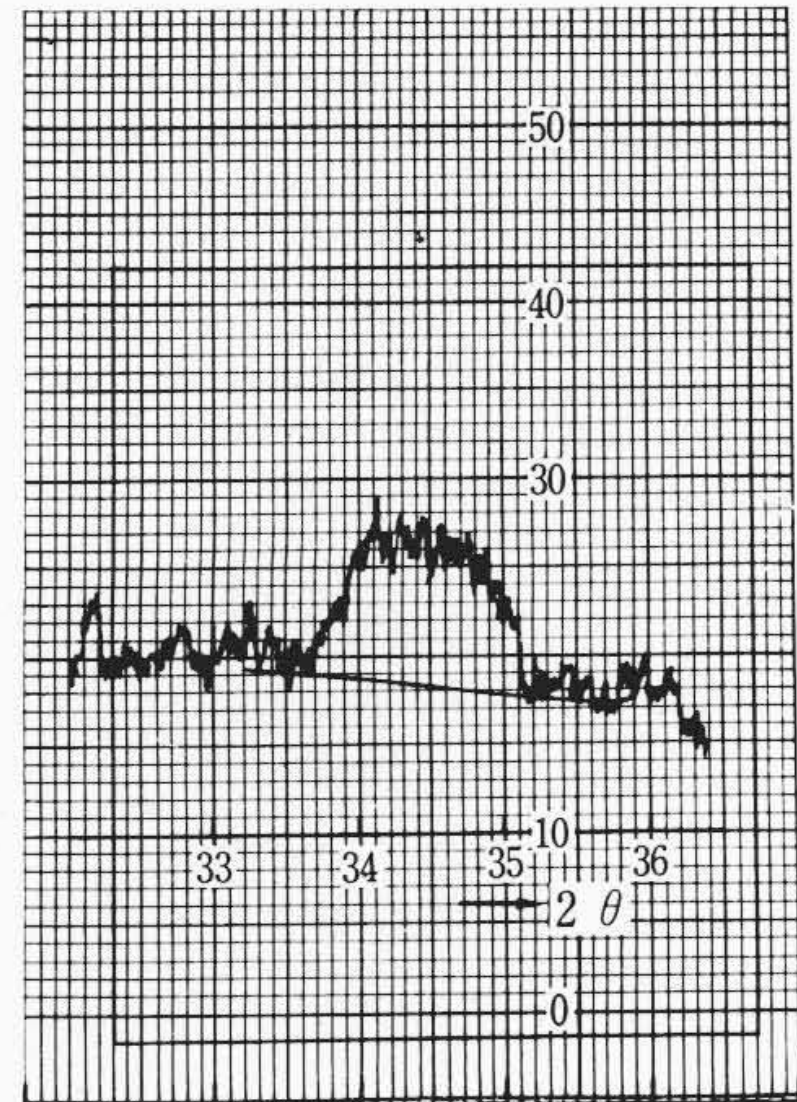


(b) Ba₂SrWO₆

第5図 試作スリーブ使用球の陰極過熱寿命試験中の中間層生成量の時間的变化 (50C5, 寿命試験 $E_f=60V$)



(a) HN25



(b) NiメッキHN25

第3図 メッキ処理HN25 スリーブ使用陰極を1,000°C, 64 min 加熱した場合の生成中間層 (6J4WA, Co 対陰極使用)

層が同時に観測されるようになり、回折線が広がりを持つようになる。第3図(a), (b)がその例である。次にスリーブ表面を酸化させた場合のNiO層の中間層抑制効果を調べた。第4図は空气中で酸化処理を施したN330スリーブ材を使用した球の中間層生成量を示すが、やはり表面酸化層によるBa₂SrWO₆ 中間層生成の抑制効果が認められる。その効果は酸化処理温度が高いほど、すなわちNiO酸化膜が厚いほど大きい。

3.4 中間層生成に対するスリーブ製作条件の影響

Mg入りスリーブのMg蒸発特性がもとのスリーブ材の溶解条件によって影響されることはすでに報告⁽⁴⁾したが、中間層においても同様なスリーブ材製作条件の影響が認められる。第11表および第5図(a), (b)はC脱酸法により真空溶解したMg-Si系およびW-Mg-Si系スリーブ材と特別な脱酸剤を添加しないで真空溶解した同様なスリーブ材の寿命試験中の中間層生成状況を示すが、主要還元性不純物の配合比が同一であるにもかかわらず、前者のスリーブ材

第11表 中間層生成に対するスリーブ材の真空溶解条件の影響 (50C5)

スリーブ No.	真空溶解条件		主要還元性不純物	中間層生成量 ⁽²⁾		蒸発Mg量 ⁽¹⁾ (%)
	るつぼ	脱酸剤		Ba ₂ SiO ₄	Ba ₂ SrWO ₆	
HN 101	Al ₂ O ₃	無	Mg, Si	11		0.017
HN 102	Al ₂ O ₃	C	Mg, Si	32		0.025
HN 103	Al ₂ O ₃	無	W, Mg, Si	19	18	0.029
HN 104	Al ₂ O ₃	C	W, Mg, Si	20	20	0.035

注：(1) スリーブを950°Cで15h 真空中で加熱した場合の蒸発Mg量を示す。
(2) 定格寿命試験2kh後の値を示す。

第 12 表 W系スリーブ N330 使用球の中間層生成に対する
排気条件および炭酸塩サスペンション⁽¹⁾の影響 (50 C 5)

排 気 条 件		動作時間 (h) ($E_f=60V$)	Ba ₂ SrWO ₆ 生成量			
分解電流 時	真 空 度		K 310	K 150	K 150 H	K 126
0.20A, 4分	10 ⁻⁵ mmHg	0	8	13	16	15
		300	22	56	73	66
	10 ⁻² mmHg	0	12	13	17	19
		300	23	61	80	74
0.22A, 2分	10 ⁻⁵ mmHg	0	15	20	21	21
		300	25	53	72	57
	10 ⁻² mmHg	0	16	23	27	32
		300	25	71	106	90
0.23A, 23秒	10 ⁻² mmHg	0	12	20	22	19
		300	42	74	116	96

注：(1) 純度については第 3 表参照

のほうが後者のそれに比べて中間層生成量が多い。しかし、C脱酸を行なったほうが行なわない場合より Mg の蒸発が著しい(第 11 表)。このような結果はスリーブ中の活性な還元性不純物の量がスリーブ材の真空溶解によって影響されることを示唆している。

3.5 中間層生成に対する炭酸塩サスペンションの影響

すでに報告⁽⁵⁾したように Si や Al などの不純物を多く含む炭酸塩サスペンションを使用すると陰極中間層が生成されにくくなる。同時に陰極酸化物結晶のシンターや溶融が起りやすくなる。換言すれば酸化物結晶のシンターや溶融が起りやすく、エミッション特性が劣化しやすい条件下では、そうでない場合に比べて中間層が生成されがたい。結果の一例を示すと 第 12 表 のようになる (本実験に使用した陰極表面の電顕試験結果については前報告⁽⁵⁾参照)。

3.6 中間層生成に対する排気条件の影響

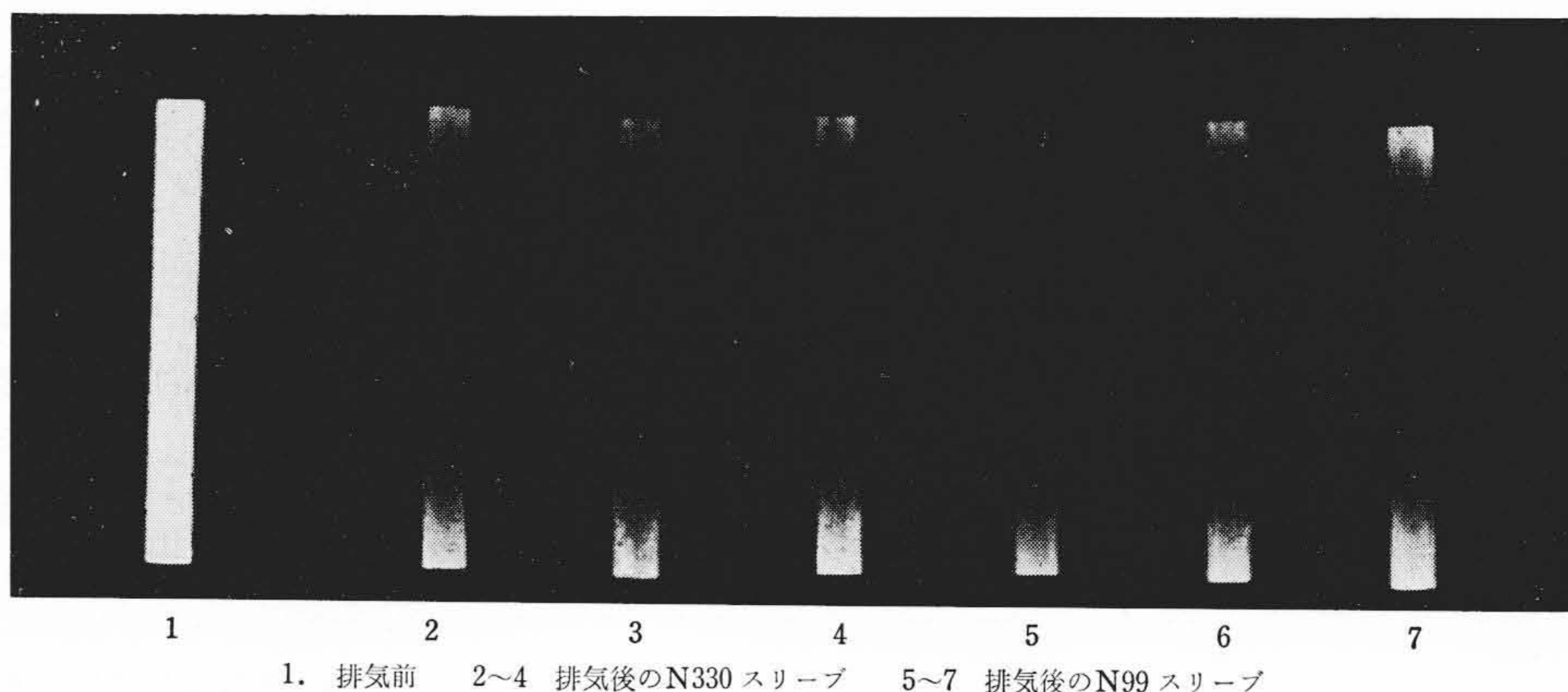
中間層生成に対して排気時の真空度、加熱温度、時間などが関係することは前述の実験結果からも推察できるが、以下に真空度の影響を中心にして詳細に調べた結果をのべる。

第 13 表は陰極分解条件を変えて排気した N330 スリーブ使用球のタングステート中間層 (Ba₃WO₆ または Ba₂SrWO₆) の生成量を示す。本表には Ni メッキスリーブ使用球の結果も示してあるが、前述と同様、スリーブに Ni メッキをしたほうがしない場合より中間層生成量が少ない。排気時の排気台真空度の影響は陰極加熱条件によってちがうが、一般に陰極温度を急激にあげ、炭酸塩を急激に分解させた場合のほうが炭酸塩を徐々に分解させた場合に比べて中間層生成量が多いのみならず、前者のほうが排気時の真空度の影響が大きく、排気台の真空度が悪くなると急激に中間層生成量が増加する。第 13 表の 1,080°C, 10⁻²mmHg の陰極分解条件の場合がこれに相当するが、この場合は Ni メッキスリーブ使用球においても真空度の悪影響が認められる。スリーブに Ni メッキ処理を施すと真空度の悪影響が著しく小さくなるようにも思われるが、実際には排気やエージング中に Ni の自己拡散が顕著に起り、表面の Ni メッキ層が短時間でスリーブ内部に拡散するので、上述のような結果が得られやすい。第 6 図 および 第 7 図 はアイソトープ Ni⁶³ を含むメッキ液を用いてメッキした Ni メッキスリーブ使用陰極の排気前および排気後のスリーブ表面のオートラジオグラフ像を示すが、排気中の Ni メッキ層の変化がよくわかるであろう。

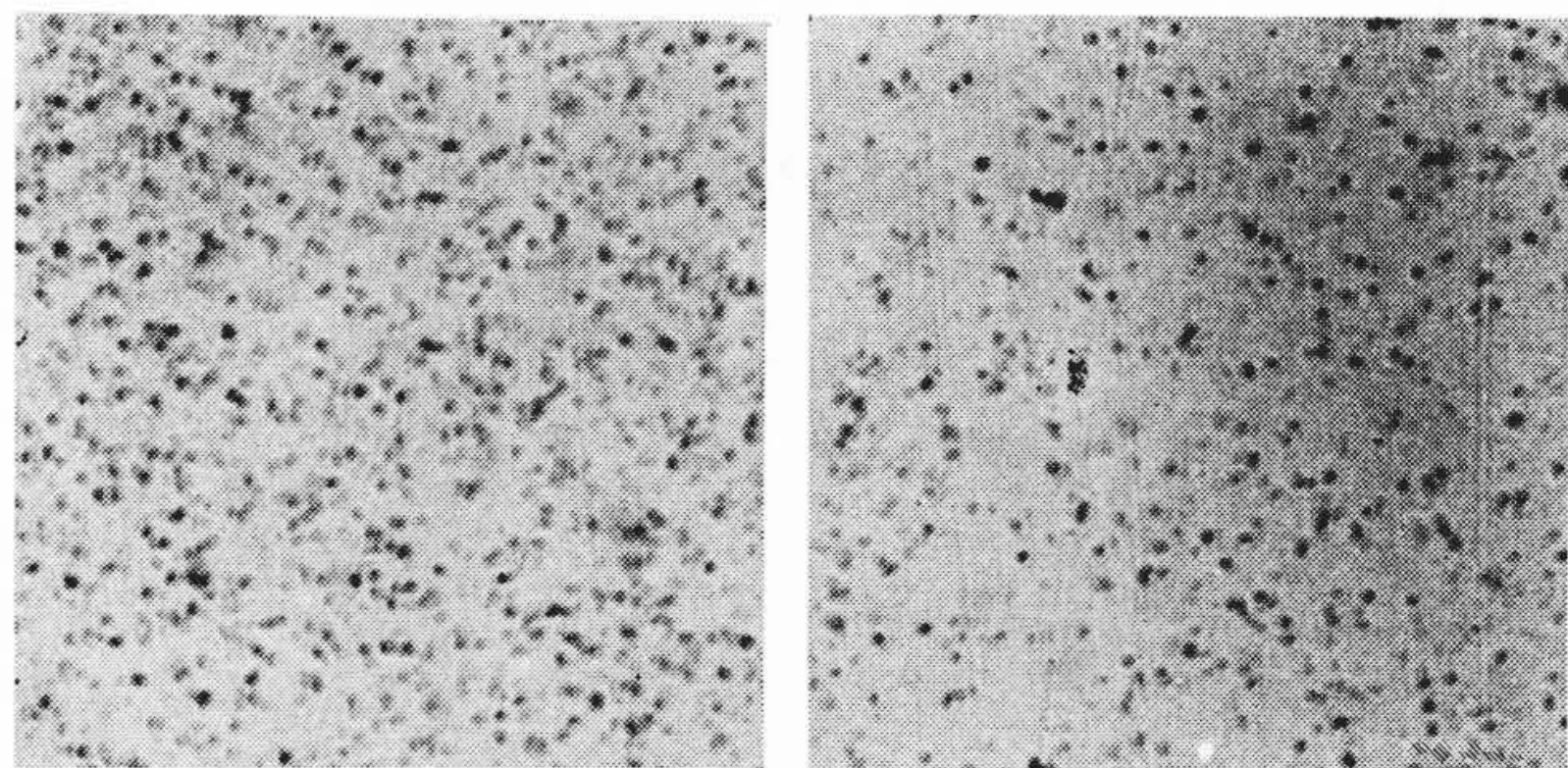
さらに中間層生成に対する真空度の影響を明らかにするために陰

第 13 表 N 330 スリーブ使用球の中間層生成に対する
スリーブの Ni メッキ処理および陰極分解条件の影響
(50 C 5, 寿命試験 $E_f=60V$)

陰 極 分 解 条 件		スリーブの Ni メッキ	タングステート中間層生成量		
陰 極 加 熱	真 空 度		0h	300h	1,000h
約 1,000°C 4分 (徐々に加熱)	10 ⁻⁵ mmHg	無有	34 4	71 25	93 52
	10 ⁻² mmHg	無有	33 2	69 26	82 59
約 1,080°C 2分 (急激に加熱)	10 ⁻⁵ mmHg	無有	40 5	64 22	83 36
	10 ⁻² mmHg	無有	45 9	75 42	105 42



第 6 図 排気前後の Ni メッキスリーブのオートラジオグラフ像の比較 (×1)



(a) 排 気 前 (b) 排 気 後
第 7 図 排気前後の Ni メッキ N99 スリーブの
オートラジオグラフ像 (×500)

極分解時のふん囲気ガスをいろいろ変えて生成中間層の性状を調べた。本実験において導入ガスとしては Ar, H₂, O₂, CO₂, CO などを用いたが、排気操作中これらのガスを連続的にマニホールド内に流し、所定のスケジュールに従ってマニホールドにつないだ陰極の分解加熱を行ない、生成中間層を調べた。まず Si 系および W 系スリーブの中間層生成に対する排気中のふん囲気ガスの影響を示すと 第 14 表 のようになる。これからわかるように、一般に酸化性ガスふん囲気下で陰極の分解加熱が行なわれると中間層生成量が増加する。しかし低真空条件下 (10⁻²mmHg) でも還元性ガスを導入しながら排気すると中間層の生成が抑制される。第 8 図 は N330(W系)スリーブおよび HN70(W-Si 系)スリーブの中間層生成に対する排気中の導入 H₂ ガス圧の影響を示すが、実験範囲内では導入 H₂ ガス圧が高いほど、Ba₂SrWO₆ 中間層に対する生成抑制効果が大きい。次に Si 系, W-Si 系および W-Al 系スリーブについて調べた同様な実験結果を示すと 第 15 表 のようになる。いずれのスリーブ材にお

いてもCO₂のような酸化性ガスふん囲気中で陰極加熱を行なったものは中間層生成量が多いが, Arのような不活性ガスを導入した場合には中間層が生成されにくい。しかしWとSiまたはAlとの2重活性化作用が顕著に認められるN100やHN26スリーブ材では寿命中しだいに導入ガスの効果が判然としなくなる。

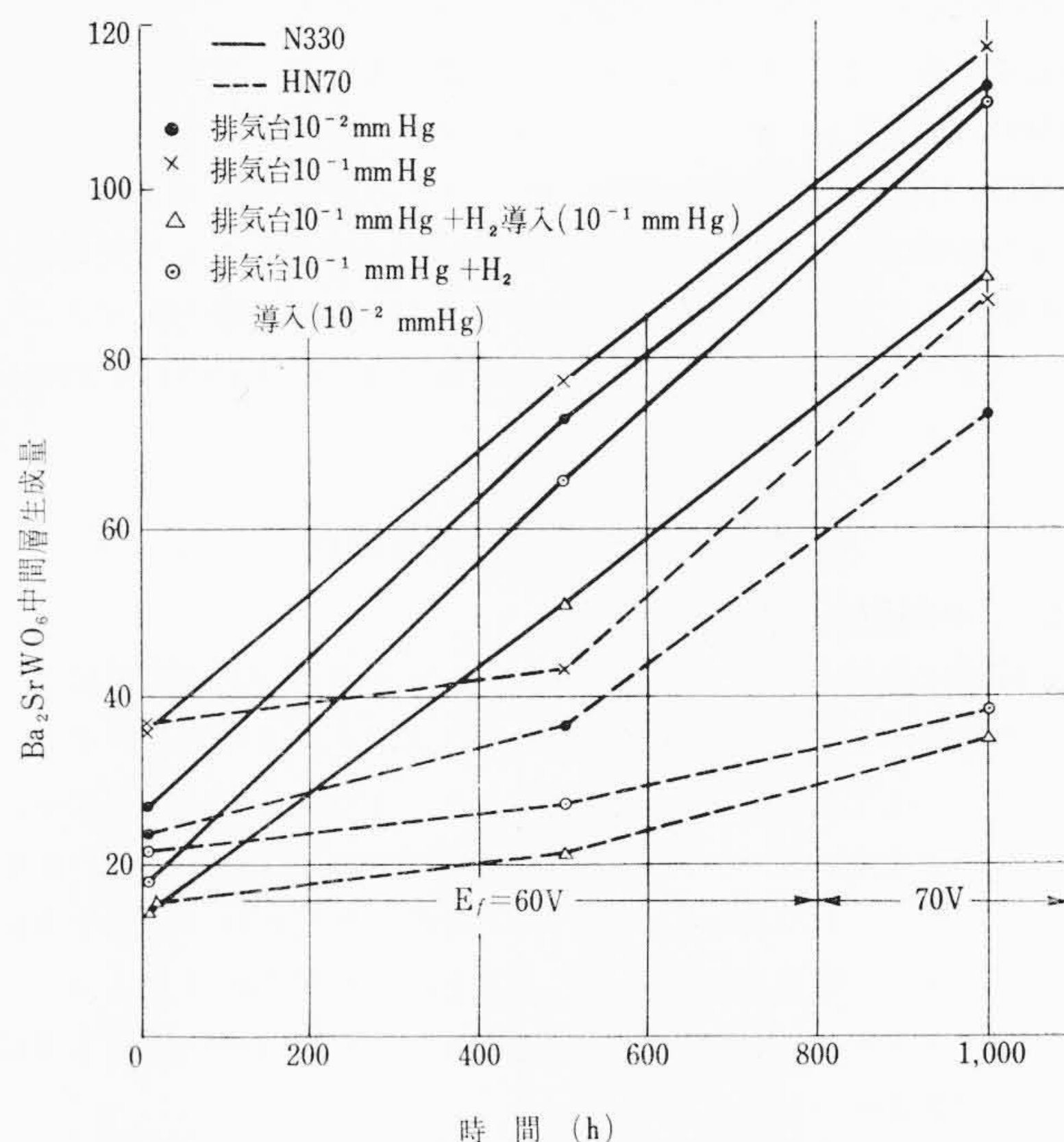
4. BaWO₄ 中間層の性状

従来の文献ではW系スリーブにおいてBaWO₄中間層はあまり検

第14表 Si系およびW系スリーブの中間層生成に対する排気中のふん囲気ガスの影響 (19MR10)

陰極分解中のガス導入条件		分解後の陰極加熱条件		生成中間層		備 考
導入ガス (10 ⁻² mmHg)	ガス導入前の真空度 (mmHg)	導入ガス	真空度 (mmHg)	N 80 Ba ₂ SiO ₄	N 330 Ba ₂ SrWO ₆	
—	10 ⁻²	—	—	5	22	陰極分解後チップオフし、E _f =23Vで10hエージングした後の生成中間層を示す
—	10 ⁻¹	—	—	6	25	
O ₂	10 ⁻²	—	10 ⁻⁵	9	33	
CO ₂	10 ⁻²	—	10 ⁻⁵	5	20	
H ₂	10 ⁻²	—	10 ⁻⁵	5	20	
CO	10 ⁻²	—	10 ⁻⁵	3	—	
Ar	10 ⁻²	—	10 ⁻⁵	3	—	
—	10 ⁻⁵	—	10 ⁻⁵	7	25	陰極分解後1,000°C, 40秒加熱しチップオフする。その後は上と同じ
		O ₂	10 ⁻²	13	32	
		CO ₂	10 ⁻²	7	—	
		H ₂	10 ⁻²	4	22	
		CO	10 ⁻²	5	—	
		Ar	10 ⁻²	5	21	

出されていないが, われわれの実験ではBa₂SrWO₆またはBa₃WO₆中間層とともにしばしば観測される。時にはBaWO₄中間層しか検出されないことがあるが, 以下にその性状をまとめてみる。



第8図 W系スリーブ使用球の陰極温熱寿命試験中の中間層生成に対する排気時の真空度および導入H₂ガス圧の影響

第15表 各種スリーブの中間層生成に対する排気条件の影響 (19MR10)

排気条件 ⁽¹⁾			中間層化合物生成量 (寿命試験 E _f =23V)		
ス リ ー ブ	ガス導入条件	導 入 ガ ス	20h	500h	3,500h
N 80 (Si)	10 ⁻² mmHg	—	Ba ₂ SiO ₄ (8)	Ba ₂ SiO ₄ (12)	Ba ₂ SiO ₄ (35)
	分 解 中	Ar	Ba ₂ SiO ₄ (6)	Ba ₂ SiO ₄ (9)	Ba ₂ SiO ₄ (20)
	分 解 後	Ar	Ba ₂ SiO ₄ (6)	Ba ₂ SiO ₄ (9)	Ba ₂ SiO ₄ (18)
	分 解 後	CO ₂	Ba ₂ SiO ₄ (6)	Ba ₂ SiO ₄ (12)	Ba ₂ SiO ₄ (26)
N 100 (W-Si)	10 ⁻² mmHg	—	Ba ₂ SrWO ₆ (24)	Ba ₂ SrWO ₆ (27)+Ba ₂ SiO ₄ (2)	Ba ₂ SrWO ₆ (14)+Ba ₂ SiO ₄ (7)
	分 解 中	Ar	Ba ₂ SrWO ₆ (24)	Ba ₂ SrWO ₆ (24)+Ba ₂ SiO ₄ (2)	Ba ₂ SrWO ₆ (17)+Ba ₂ SiO ₄ (7)
	分 解 後	Ar	Ba ₂ SrWO ₆ (14)	Ba ₂ SrWO ₆ (19)+Ba ₂ SiO ₄ (4)	Ba ₂ SrWO ₆ (13)+Ba ₂ SiO ₄ (6)
	分 解 後	CO ₂	Ba ₂ SrWO ₆ (24)	Ba ₂ SrWO ₆ (30)+Ba ₂ SiO ₄ (3)	Ba ₂ SrWO ₆ (20)+Ba ₂ SiO ₄ (5)
HN 26 (W-Al)	10 ⁻² mmHg	—	Ba ₂ SrWO ₆ (18)	Ba ₂ SrWO ₆ (12)+BaAl ₂ O ₄ (3)	Ba ₂ SrWO ₆ (9)+BaAl ₂ O ₄ (6)
	分 解 中	Ar	Ba ₂ SrWO ₆ (15)	Ba ₂ SrWO ₆ (12)	Ba ₂ SrWO ₆ (9)+BaAl ₂ O ₄ (5)
	分 解 後	Ar	Ba ₂ SrWO ₆ (9)	Ba ₂ SrWO ₆ (12)	Ba ₂ SrWO ₆ (5)+BaAl ₂ O ₄ (5)
	分 解 後	CO ₂	Ba ₂ SrWO ₆ (13)	Ba ₂ SrWO ₆ (12)	Ba ₂ SrWO ₆ (8)+BaAl ₂ O ₄ (5)

第16表 BaWO₄ 中間層生成に対するスリーブおよび陰極加熱条件の影響 (6J4WA)

陰極加熱条件		BaWO ₄ 中間層生成量 (括弧内は Ba ₂ SrWO ₆ 中間層を示す)					
温度 (°C)	時間 (min)	N 330	Niメッキ N 330	Coメッキ N 330	HN25	Niメッキ HN25	Coメッキ HN25
1,050	4	4 (23)	2 (18)	6 (17)	3 (11)	4 (11)	4 (10)
	100	4 (26)	6 (23)	4 (23)	2 (16)	2 (14)	0 (14)
1,000	4	0 (20)	3 (19)	3 (20)	0 (9)	0 (7)	0 (8)
	100	3 (23)	3 (20)	3 (21)	0 (13)	0 (13)	0 (12)
900	36	0 (18)	0 (12)	0 (12)	0 (8)	0 (6)	0 (6)
	400	0 (21)	0 (17)	0 (17)	0 (12)	0 (10)	0 (11)
750	100	0 (2)	0 (0)	0 (2)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
	625	0 (8)	0 (7)	0 (6)	0 (0)	0 (0)	0 (0)

第17表 BaWO₄ 中間層生成に対するスリーブ材および排気条件の影響 (50C5)

排気条件		BaWO ₄ 中間層生成量 ⁽¹⁾	
分解温度, 時間	真 空 度	N 330	N 100
約1,080°C, 2 min	10 ⁻⁵ mmHg	3 (30)	3 (19)
	10 ⁻² mmHg	4 (36)	5 (19)
	10 ⁻¹ mmHg	4 (42)	0 (40)
約1,000°C, 4 min	10 ⁻⁵ mmHg	3 (22)	4 (16)
	10 ⁻² mmHg	3 (28)	4 (18)
	10 ⁻¹ mmHg	0 (38)	0 (37)

注: (1) 括弧内は Ba₂SrWO₆ 中間層生成量を示す。

第18表 BaWO₄ 中間層生成に対する排気中のふん囲気ガスの影響 (19MR10)

排気条件		中 間 層 生 成 量 (エージング 800°C, 25h)							
導入ガス (10 ⁻² mmHg)	真 空 度 (mmHg)	N 100		Niメッキ N 100		HN 26		Niメッキ HN 26	
		BaWO ₄ (Ba ₂ SrWO ₆)	Ba ₂ SiO ₄	BaWO ₄ (Ba ₂ SrWO ₆)	Ba ₂ SiO ₄	BaWO ₄ (Ba ₂ SrWO ₆)	BaAl ₂ O ₄	BaWO ₄ (Ba ₂ SrWO ₆)	BaAl ₂ O ₄
—	10 ⁻⁵	4 (22)	—	8 (20)	—	5 (12)	—	2 (11)	2
—	10 ⁻²	4 (34)	—	7 (25)	—	3 (16)	—	2 (13)	1
Ar	10 ⁻²	8 (27)	—	7 (19)	—	8 (12)	2	4 (12)	2
H ₂	10 ⁻²	7 (20)	—	8 (16)	—	5 (12)	1	4 (11)	1
O ₂	10 ⁻²	7 (33)	8	3 (26)	6	0 (30)	—	1 (27)	—

まず BaWO_4 中間層生成に対するスリーブ材質および排気条件の影響を示すと第16表および第17表のようになる。表では同時に生成された Ba_2SrWO_6 中間層の生成量も示してあるが、 BaWO_4 と Ba_2SrWO_6 の生成量の間に相関関係は認められない。一般に陰極加熱温度が高いほど BaWO_4 中間層生成量も多いが、 900°C 以下では BaWO_4 は観測されない。また、排気時の真空度が悪い場合には BaWO_4 中間層は生成されがたいが、スリーブ材質やスリーブ表面処理の影響は少ないようである。第18表は排気時のふん囲気ガスの影響を示すが、 Ba_2SrWO_6 中間層の場合と逆に、酸化性ガスふん囲気中よりはむしろ還元性ガスふん囲気のほうが BaWO_4 中間層が生成しやすいようである。

5. 実験結果に対する検討

5.1 中間層の生成機構

中間層は基体金属中の還元性不純物とオキサイドとの反応によって生ずるが、その反応を支配する因子は次のとおりである。すなわち、その1は反応物質の反応速度であり、その2は反応物質の中間層中の拡散速度であり、その3は基体金属中の還元性不純物の拡散速度である。これらの中のいずれが支配的であるかは中間層生成量の時間的変化や温度依存性を調べることにより明らかになるはずであるが、まずそれぞれが反応を律速とした場合の中間層生成量の時間的変化について考察する。

5.1.1 中間層生成が反応物質の反応速度によって律速される場合

この場合の反応速度は一般に次式であらわされる⁽⁶⁾。すなわち

$$V = \frac{kT}{h} C^* \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \dots\dots\dots (1)$$

ここに C^* はオキサイドおよび還元性不純物と平衡にある“activated complex”の濃度、 E_1 は反応の活性化エネルギー、 T は温度、 h はプランクの常数、 k はボルツマンの常数をあらわす。

仮定によりオキサイドや表面における還元性不純物の濃度は時間的に一定とみなしてよいので C^* も時間的に一定と考えることができる。したがって上式より中間層生成量 l は近似的に次式であらわすことができる。

$$l = At \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \dots\dots\dots (2)$$

すなわち、中間層生成量は温度とともに指数関数的に増加し、時間に比例する。

5.1.2 中間層生成が中間層中の反応物質の拡散によって律速される場合

中間層がある程度の厚さになると中間層によって隔てられたオキサイドとスリーブ中の還元性不純物の中のいずれか一方が中間層中を拡散する速度で中間層生成反応が律速されることが考えられる。この場合はいずれが拡散してもいわゆる抛物線則がなり立ち、中間層生成量は時間の平方根に比例する。すなわち

$$l = (l_0^2 + ADt)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (3)$$

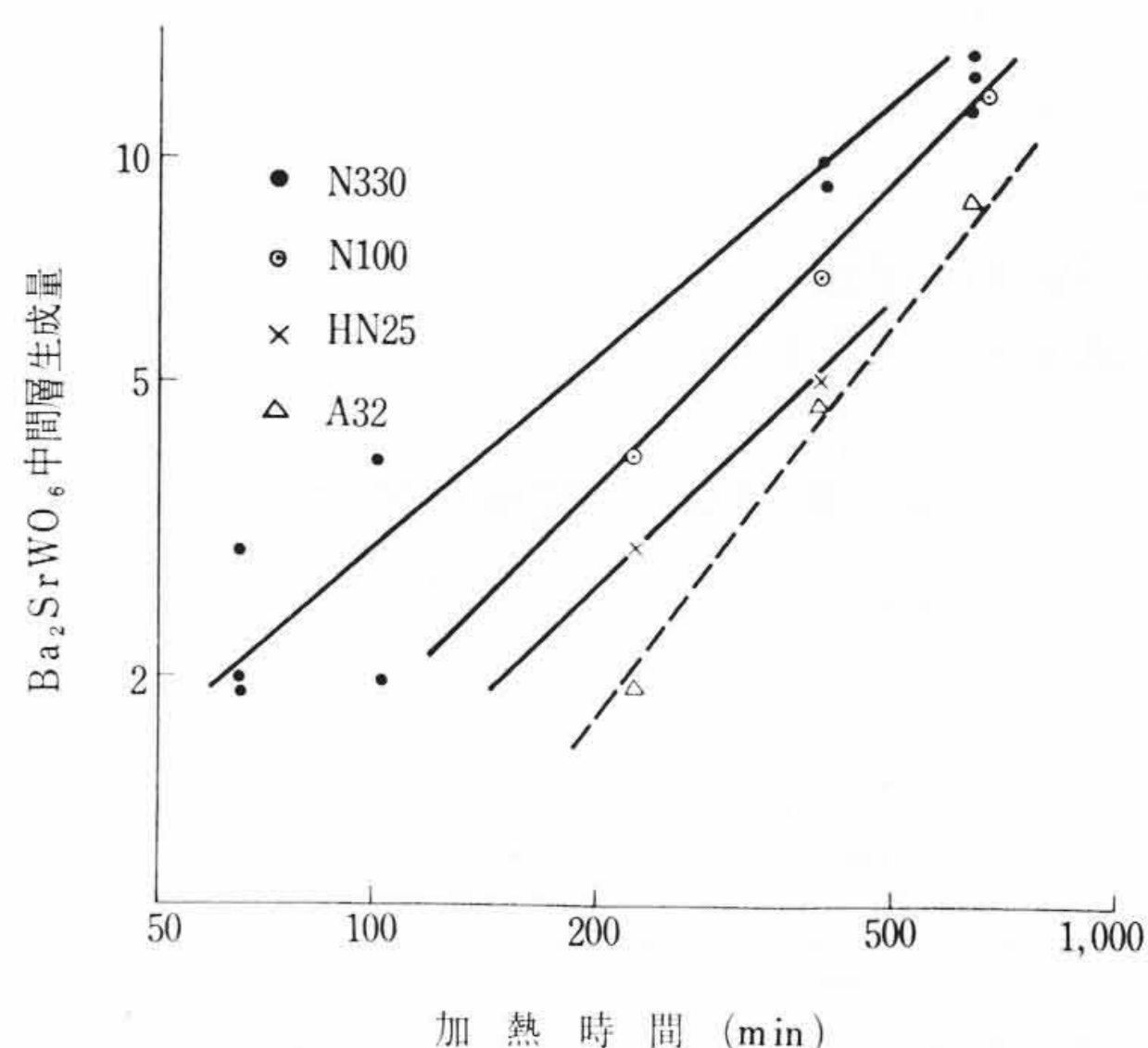
ここに l_0 は $t=0$ における中間層生成量、 D は拡散係数、 A は比例常数をあらわす。なお $l \gg l_0$ の場合には

$$l \doteq \sqrt{ADt} = \sqrt{AD_0t} \exp\left(-\frac{E_2}{2kT}\right) \dots\dots\dots (4)$$

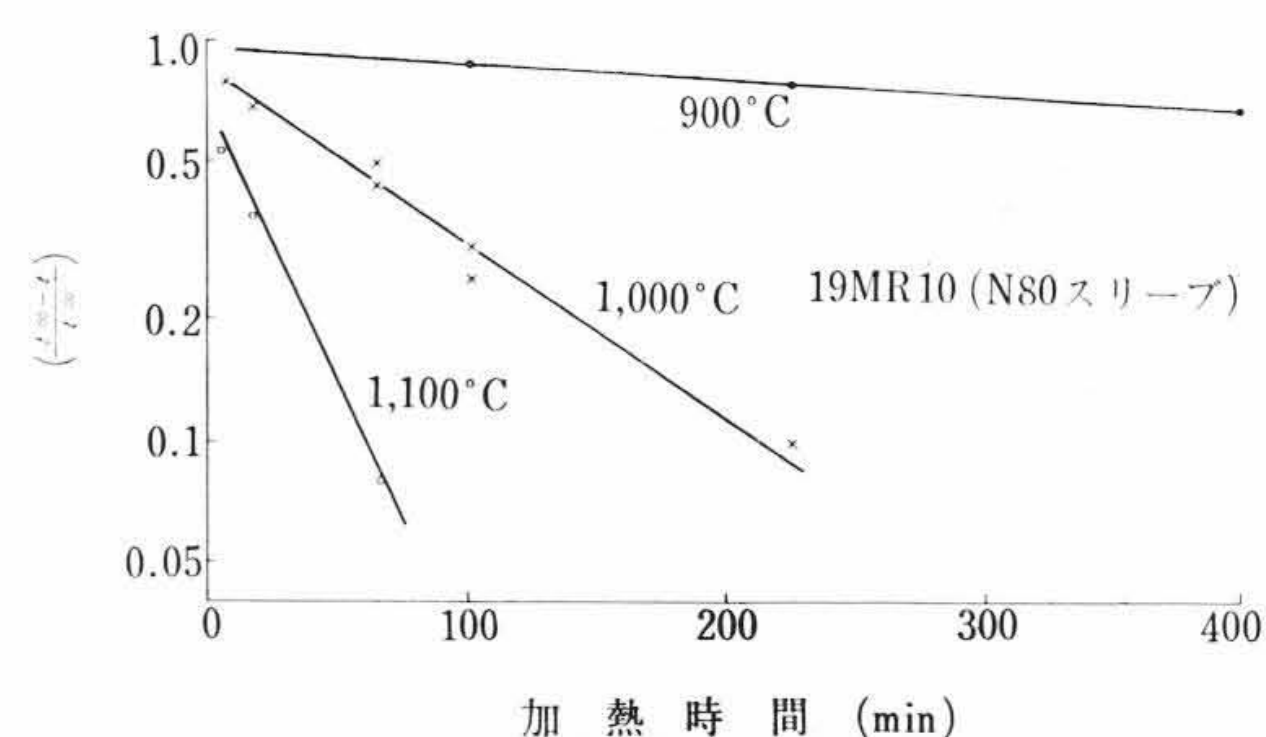
となる。ここに E_2 は拡散の活性化エネルギーをあらわす。

5.1.3 中間層生成が基体金属中の還元性不純物の拡散速度によって律速される場合

陰極温度が高い場合や陰極の寿命終末期などにおいて考えられる反応であるが、この場合の中間層生成量は Rittner⁽⁷⁾ の式から誘導できる。すなわち、スリーブの厚さを d 、還元性不純物の初



第9図 W系スリーブ使用陰極を 750°C で加熱した場合の Ba_2SrWO_6 中間層生成量の時間的変化



第10図 N80 スリーブ使用陰極の Ba_2SiO_4 中間層生成量の時間的変化

期濃度を C_0 、拡散係数を D とすれば中間層生成量 l は

$$l \doteq l_\infty \left[1 - \left(1 - \frac{l_0}{l_\infty} \right) \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \dots\dots\dots (4)$$

ここに

$$\tau = \frac{d^2}{\pi^2 D} \dots\dots\dots (4a)$$

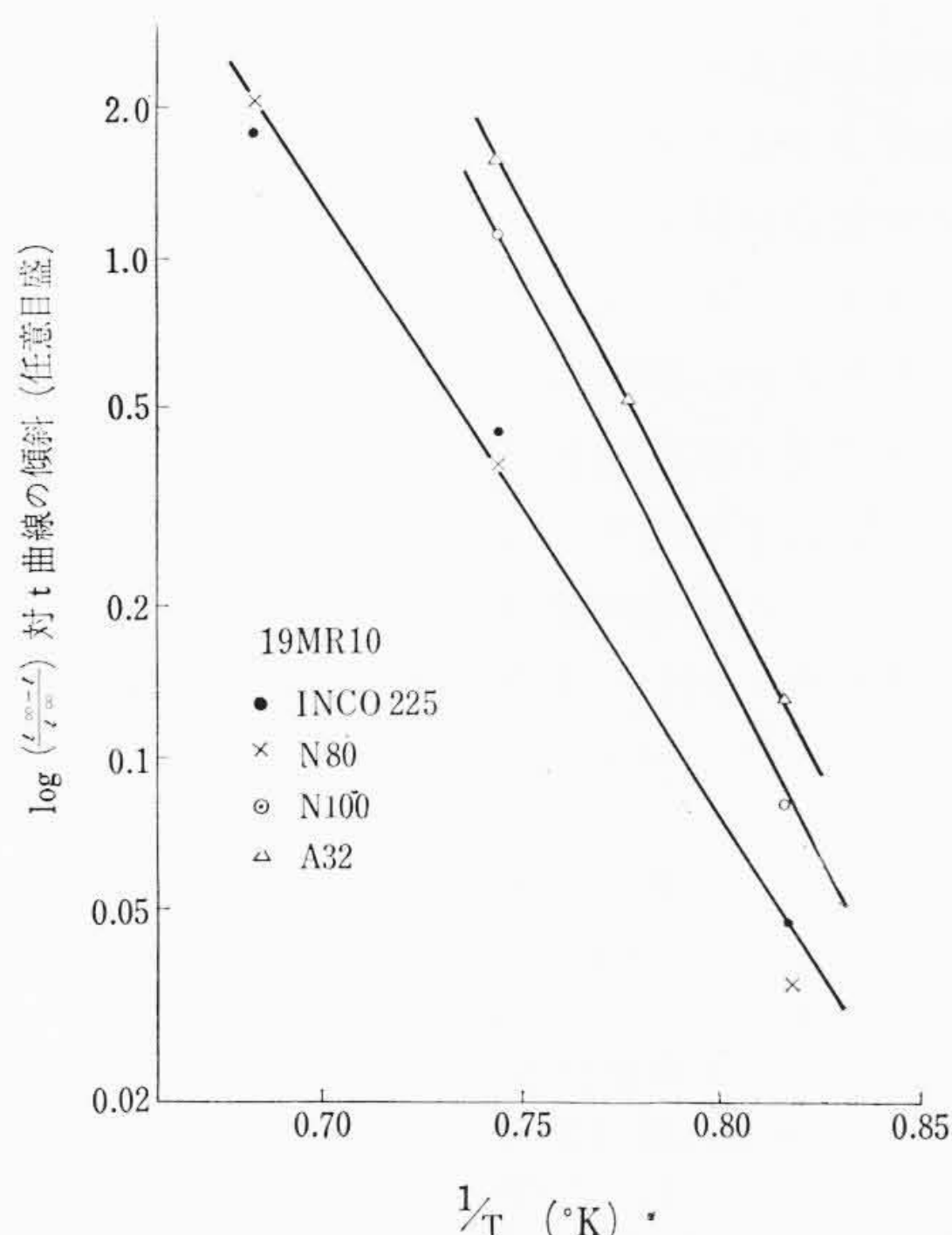
$$l_0 = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{ad}{2} C_0 \dots\dots\dots (4b)$$

$$l_\infty = l_0 + \frac{4adC_0}{\pi^2} \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \dots\dots\dots (4c)$$

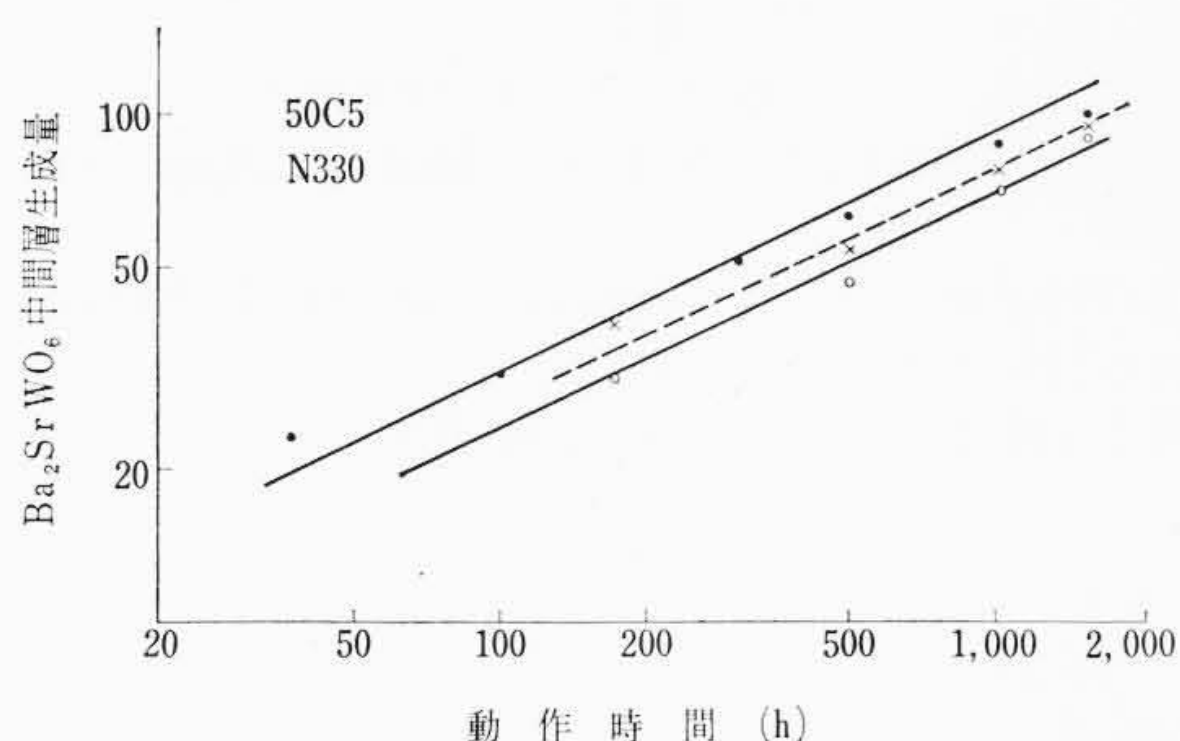
であり、 l_0 および l_∞ はそれぞれ $t=\tau/2$ および ∞ の時の l 値をあらわす。(4)式を変形すれば

$$\log\left(\frac{l_\infty - l}{l_\infty}\right) = \text{const} - \frac{t}{\tau} \dots\dots\dots (5)$$

以上の考察結果を基にし、実際の中間層生成反応が上記のいずれに該当するかを次に考える。第9図は炭酸塩の分解が顕著でない 800°C 以下の低温でW系スリーブ使用陰極を加熱した場合の Ba_2SrWO_6 中間層生成量の時間的変化を示すが、中間層生成量はほぼ加熱時間に比例して増加する。したがって上の諸式よりこの場合の中間層生成反応は反応物質の反応速度によって律速されていると考えることができる。第10図はSi系スリーブ材を 900°C 以上の高温で加熱した場合の結果を示すが、この場合は(5)式がよく成立する。W系スリーブについても同様な結果が得られる。ところでこのような曲線の傾斜はスリーブ中の還元性不純物の拡散係数に比例し、これと温度の逆数との関係は指数関係的であるはずである。第11図はその結果であるが、この直線の傾斜から拡散の活性化エネルギーを求めるとSi系スリーブでは 2.5eV 、W系スリーブでは 3.0eV の値が得られる。これらはそれぞれ Ba_2SiO_4 お



第 11 図 $\log\left(\frac{l_{\infty}-l}{l_{\infty}}\right)$ 対時間曲線の傾斜の温度依存性



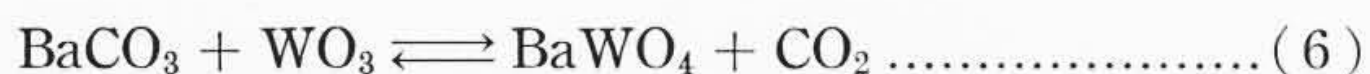
第 12 図 N 330 スリーブ使用球の陰極加熱寿命試験中の Ba_2SrWO_6 中間層生成量の時間的变化 (50 C 5, $E_f=60$ V)

および Ba_2SrWO_6 中間層に対応するものであるが、それぞれ Ni スリーブ中の Si および W の拡散の活性化エネルギーによく一致している⁽⁸⁾⁽⁹⁾。このようなことから、高温における中間層の生成はスリーブ中の還元性不純物の拡散で律速されと考えられる。これらの結果に対して 700~800℃ の通常の真空管の陰極動作温度では中間層生成量の時間的变化は拋物線則に従う。第 12 図がその結果である。しかし W-Si 系や W-Al 系スリーブのように動作温度で 2 重活性化作用⁽¹⁰⁾が行なわれるものでは拋物線則のような単純な関係が成立しなくなる。

5.2 BaWO_4 中間層の生成

W 系スリーブの中間層化合物として実験的に知られているのは Ba_3WO_6 (または Ba_2SrWO_6) であるが、われわれの実験では Ba_3WO_6 中間層と同時に BaWO_4 中間層がしばしば観測された。時には Ba_3WO_6 中間層が観測されないで BaWO_4 中間層のみが検出されたことがある。その性状については前節で詳述したが、 Ba_3WO_6 の性状とはかなりちがう。このような BaWO_4 中間層生成の原因を以下に考察してみる。

Hughes ら⁽¹¹⁾は W 粉末入りオキไซด์を加熱した場合、300~600℃ で次のような反応が起り、 BaWO_4 が生成されると報告している。すなわち



しかしそれ以上の高温では Ba_3WO_6 中間層の生成が支配的になってくると述べている。このような考えはわれわれの実験結果と全く相異している。彼等はさらに Ba_3WO_6 中間層は空气中放置時に空气中の水分と反応して BaWO_4 になってゆくと考えている。すなわち

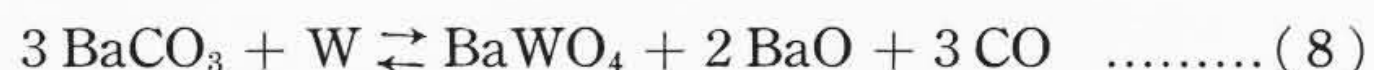
第 19 表 タングステート中間層に対する空气中放置および水中放置の影響

球 種	ス リ ー ブ	生成中間層	中 間 層 生 成 量			
			球分解直後	放置後 (放置日数)	水中5分間 浸漬後	水中30h 浸漬後
19MR10	N 100 (W-Si)	Ba_2SrWO_6 BaWO_4	20 0	16 (40日) 0		
	HN 26 (W-Al)	Ba_2SrWO_6 BaWO_4	11 0	9 (40日) 0		
	HN 70 (W-Si-Mg)	Ba_2SrWO_6 BaWO_4	47 0	39 (40日) 0		
50C5		Ba_2SrWO_6 BaWO_4	25 0	26 (40日) 0		
		Ba_2SrWO_6 BaWO_4	66 0	68 (25日) 0	22 11	15 13
		Ba_2SrWO_6 BaWO_4	21 0	16 (180日) 0	11 0	13 0
	Ni メッキ N 330	Ba_2SrWO_6 BaWO_4	16 0	19 (180日) 3	19 3	13 0
		Ba_2SrWO_6 BaWO_4	37 0	43 (180日) 2	29 9	24 10
	HN 70 (W-Si-Mg)	Ba_2SrWO_6 BaWO_4	26 0	27 (25日) 0	7 8	6 0



この考えが正しいとすれば、X 線回折試験時までの試料の放置履歴、スリーブの材質や表面処理条件などが問題になってくるが、 BaWO_4 中間層の性状と Ba_3WO_6 中間層の性状の間に相関関係が認められないという事実やスリーブ上のオキไซด์を水を利用してとり去ってもアセトンを利用してとり去っても大差がないという実験結果 (第 1 表) などからわれわれが観測した BaWO_4 は必ずしも上記反応に基づくものでないことを示している。第 19 表はタングステート中間層に対する空气中放置および水分の影響を示すが、試料を 1 个月以上空气中に放置した場合や水に数分以上浸した場合には Ba_3WO_6 中間層が減少して BaWO_4 中間層が生成されるようである。しかし 1 週間位空气中に放置しても BaWO_4 は観測されないのみならず、30 時間位水に浸しても BaWO_4 が生成されない場合がある。このような結果や BaWO_4 中間層が陰極加熱条件に対して特長ある性状を示すという事実から、陰極を空气中に取り出した直後に観測した前節の実験値を上記反応と結びつけることは困難であるといえよう。

BaWO_4 中間層生成に対するいま一つの考え方は、次の反応である。すなわち



Rittner らのデータ⁽⁷⁾⁽¹²⁾を用いて上記反応の自由エネルギーの変化量を求めてみると (8) 式の場合には 1,050°K および 1,223°K において、それぞれ -16.6 kcal/mol および -22.4 kcal/mol の値が得られる。これに対して (9) 式の場合には同様な温度において、それぞれ 38.4 kcal/mol および 31.7 kcal/mol の値が得られる。しかるに



なる反応の同様な自由エネルギー変化量は 40.3 kcal/mol および 36.2 kcal/mol となる。このような結果から上式の反応によって Ba_3WO_6 と同時に BaWO_4 が生成することが一応理解できるが、必ずしも十分ではない。今後の一つの研究課題である。

6. 結 言

以上の実験結果ならびに考察から次のようなことがいえると思

- う。
- (1) W系スリーブ使用陰極を 950°C 以上で加熱するとタングステート中間層 Ba₂SrWO₆ が生成されるが、他の共存不純物 (Al, Si など) に起因する中間層化合物は観測されない。しかし 950°C 以下の場合には加熱温度が低くなるに従って W 以外の共存還元性不純物の影響が強くなり、いわゆる 2 重活性化作用によって Ba₂SiO₄ や BaAl₂O₄ 中間層が生成される。また陰極炭酸塩の分解がほとんどはじまらないような低温 (750°C) でも W 系スリーブの場合、Ba₂SrWO₆ 中間層が観測される。
- (2) W 系スリーブの生成中間層は主として Ba₂SrWO₆ であるが、950°C 以上で陰極を加熱分解した場合には、そのほかに BaWO₄ 中間層が観測される。BaWO₄ 中間層は酸化性ふん囲気中よりは還元性ふん囲気中で分解加熱した方が生成されやすいが、スリーブ材質や炭酸塩サスペンションなどの影響は少ない。また BaWO₄ は Ba₂SrWO₆ 中間層に水を作用させるとできやすくなるが、単なる空气中放置では容易にできない。
- (3) 中間層はスリーブ材のならず炭酸塩サスペンションの影響も受ける。一般に Al₂O₃, SiO₂ などの不純物が多く、酸化物結晶のシンターや熔融を起しやすい炭酸塩サスペンションは中間層化合物が生成しにくい。
- (4) スリーブ表面にメッキ処理や酸化処理を施すと中間層の生成が抑制され、その性状も影響されるが、表面処理の効果は表面処理条件、排気条件、陰極加熱条件などによって影響される。
- (5) 一般に酸化性ふん囲気や低真空条件下で陰極を分解加熱す

- ると中間層の生成が助長されるが、還元性ふん囲気中ではたとえ低真空条件下でも中間層の生成が抑制される。
- (6) 炭酸塩分解開始時のような低温においては中間層の生成は炭酸塩とスリーブ中の還元性不純物の反応速度によって律速されることが考えられるが、炭酸塩分解後 900°C 以上で加熱した場合にはスリーブ中の還元性不純物の拡散速度で反応が律速されるようになる。900°C 以下の通常の陰極動作条件下では中間層の生成は中間層中の還元性不純物の拡散で反応が律速される。
- 終わりに本研究に対しご指導を賜った日立製作所茂原工場県副工場長に謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- (1) 今井, 新関: 通研研究実用化報告, 7, 937 (1958-12)
- (2) H. P. Rookby: Nature, 199, 609 (1947)
- (3) 北川: 23 回応物講演会 (37 年 10 月)
- (4) 北川: 応物誌 32 (38 年 2 月)
- (5) 北川: 応物誌 31, 1009 (37 年 12 月)
- (6) G. Glastone, K. J. Laidler and H. Eyring: Theory of Rate Processes, 181 (1941)
- (7) E. S. Rittner: Philips Res. Rep., 8, 184 (1953)
- (8) R. W. Peterson, D. E. Anderson and W. G. Shepherd: J. App. Phys., 28, 22 (1957-1)
- (9) 水野, 増田: 応用物理 27, 78 (1958-2)
- (10) M. G. Harwood and N. Fry: Brit. J. App. Phys., 6, 62 (1955)
- (11) R. C. Hughes, P. P. Coppela and H. T. Evans: J. App. Phys., 23, 635 (1952-6)
- (12) 嶋原: 電気四学会連大 (昭 34-10)

Vol. 46

日 立 評 論

No. 3

目 次

- ・日立直立投入形断路器
- ・超高圧圧力容器の設計
- ・中部電力(株)畑薙 P S 納可逆ポンプ水車・発電機
- ・車輛用静止形インバータ
- ・住友金属(株)和歌山製鉄所納 6,000 Nm³/h TO-H 形空気分離装置
- ・主噴出管内流動様式と燃料噴出様式の関係
- ・家庭用換気扇の振動および騒音の低減
- ・日立自動ダイヤル装置
- ・AAF-1 分散中継式交換機
- ・時分割多重化数値制御装置
- ・シリコンエピタキシャル層の汚染現象について
- ・冷間ダイス鋼における炭化物と諸性質について

- ・自己消炎性紙基材エポキシ樹脂
- ・ハロ燐酸カルシウム中における Mn イオンのエネルギー準位の測定
- ・アルミ被銅線の瞬時電流容量
- シリコン制御整流器応用特集
- ・シリコン制御整流器の現状
- ・電動力応用へのシリコン制御整流器の応用
- ・SCR アンプとその応用
- ・汎用小形直流電動機のシリコン制御整流器による速度制御
- ・自動周波数調整器におけるシリコン制御整流器の応用
- ・定電圧定周波電源装置
- ・シリコン制御整流器による高周波電源装置

発行所 日立評論社

東京都千代田区丸の内1丁目4番地

振替口座東京 71824 番

取次店 株式会社 オーム社書店

東京都千代田区神田錦町3丁目1番地

振替口座東京 20018 番