

トリウム-タンゲステン繊維の炭化に関する研究 (第1報) 炭化条件とその影響について

川 上 睦 水** 小笠原直幸***

M. Kawakami and N. Ogasawara : Study of Carburization of Th-W Filaments (1st Report) Carburizing Conditions and Their Effects. The effects of the various factors in carburizing conditions on the carburization of Th-W filament were investigated by the method of "Hydrogen Carburization" heated in hydrogen gas flow mixed with carburizing gas such as benzene. To know the degree of carburization, the measurements of the cold electric resistance and the microscopic investigations were carried out. The amount of carbon diffusing into W in hydrogen atmosphere increases parabolically with elapse of time at constant temperature, but generally, the degree of carburization obtained by the microscopic study is at variance with the one obtained by measuring cold electric resistance. Under the influence of the convection in the carburizing atmosphere, the thickness of the carbide layer on the filament is not uniform. The effect of the concentration of benzene is smaller than the one of the speed of hydrogen gas flow. From the results above mentioned, the filaments with the uniform thickness of carbide layer were obtained by us.

(Received December 10, 1949)

I. 緒 言

炭化したタンゲステンに就ては Andrews⁽¹⁾以来 1935~36 年迄に金屬學的に種々研究され Becker⁽²⁾に到り略々完成された観がある。さて中型送信管に用ひられる Th-W 繊維は残留ガスに對する抵抗力、Th の蒸發の抑制及び活性化の促進等の効果を賦與するために、一般にその表面にある厚さの炭化層を作つて使用されている。この炭化した繊維の性質は Becker に到るまでの諸家の發表したデータに基き導き出される筈であり、事實温度-線径-電流-抵抗等を算出する圖表も一、二發表されている。然しこの圖表に依り算出された結果が實測値と一致しないことが少くないのである。特に温度を基礎として豫測す可き放射電流、壽命等の豫測は非常に困難となる。この實測値と理論値が一致しないのは理論値の基礎となる實驗結果の評価特に實驗條件の比較考察に缺ける所があるために他ならない。従つて現在取扱われている繊維が果して既に發表されたデータのどれに相當するか今少し詳細な考察が必要である。最近 Horsting⁽³⁾は可成詳しくこの缺陷を補つたのであるが、彼は實驗條件を説明し、特に炭化鐘内の現象及

び結晶學的考察をしているが、これを温度-線径-電流-抵抗-計算圖表、更に進んで電子放射の問題に應用することを避けて居る。我々は先づ炭化鐘内の現象を考え、一つの條件を種々變化させて繊維を炭化し、断面寫眞、抵抗、電壓、電流、温度更に電子放射性等を比較考察し實用上問題になる二、三の現象を解明し得た。先づ吾々は炭化條件と炭化鐘内に起る現象との關聯性に就て考察する。

II. 實驗方法

Th-W 繊維の炭化には水素 ガスに炭化氣體を混合し、

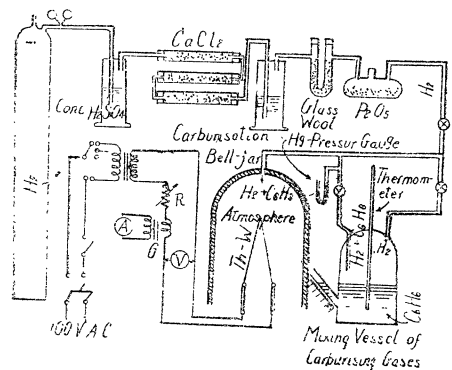


Fig. 1 Apparatus for Carburization of Th-W Filaments.

この中でフィラメントを點火して炭化層を作る所謂“水素着炭法”を用ひた。その装置は Fig. 1 の如くである。水素

** 東光電氣株式會社研究室

*** 東京都立大學工學部

* 昭和24年11月本會名古屋大會に發表

(1) M. Andrews, J. Phys. Chem., **27** (1923), 270.

(2) K. Becker, Phys. Z., **34** (1933), 185.

(3) C. W. Horsting, J. Apl. Phys., **18** (1947), 95

ボンベより出る水素を脱水しこれを C_6H_6 溶液を入れた容器に入れて混合気體としこの還元性炭化気體を炭化鐘中に導入し炭化作業を行う。 C_6H_6 の液面は目盛に依つて常に或る範圍に一定とし温度は温度計に依つて読み、必要に應じ Fan を用いて冷却する。混合気體の流量は水銀壓力計に依つて指示した。フィラメント点火回路は單巻變壓器 T が粗調整用、抵抗器 R が微調整となつて居り、炭化温度は後述する様に比較的低いので、time switch 又は automatic switch を用ひる必要なく Stop Watch と足踏スイッチを用いて炭化時間の制御を行つた。炭化鐘としては高さ 40 cm で、直径がそれぞれ 16 cm, 13 cm, 及び 9 cm の 3 種のものを用いて比較した結果、後述する如く炭化気體の流速を大にとれば直径の大きいものを必要としないことが判つたので、實驗には専ら高さ 40 cm, 直径 9 cm のものを使用した。炭化す可き Th-W 織條は直径 0.32 mm, ThO_2 含有量 1.5% のものを 14 cm に切斷して hair pin 型に張つたものである。炭化 Th-W 織條は一部は顯微鏡に依る觀察試料とし、一部は實際に眞空管に組立て脱炭、電子放射等の測定に供し、更にこれを切斷して炭化直後の Th-W 織條の構造と長時間使用後のそれとの比較検討を行つた。

III. 炭化鐘内における現象 (炭化條件と炭化度について)

炭化鐘内に於ける炭化反應を考える場合にこれにあづかる炭化條件の諸因子として一般に次のものが擧げられる。即ち炭化温度、炭化時間、水素流速及び炭化水素濃度等である。

さてこれ等諸因子に依る炭化度を知る爲に顯微鏡寫眞と常溫電氣抵抗との二つを調査した。顯微鏡寫眞としては各織條の鐘内に於ける同一條件にある箇所から採取した試料について調査し、電氣抵抗としては炭化前後に於ける抵抗増加割合 (λ) を目安とした。即ち顯微鏡試料に依るものは織條の長さ方向に於ける炭化度の分布は考慮しないのに反し、電氣抵抗は炭化度分布をも含めての全抵抗を測定するわけであるからこの兩 data は當然豫期される不均一炭化現象を考えれば、一致しないことが起る。又電氣抵抗の測定に於て炭化前の抵抗の基準を定めるため豫備實驗を行つた。即ち加工を受けた儘の織條と加熱織條ではその常溫電氣抵抗が異なるから先づ加工状態の織條を炭化操作時に於けると同様の炭化温度に点火して、その電氣抵抗が各種試料に就て同一値を示し、且つ加工に依る影響及び附着物に依る影響が消失する條件を定めた。

Table 1 にその結果を示す。この實驗に於て第 2 回目の加熱時の電壓は第 1 回目の加熱時より上昇して來るがこれは高温に於ける織條の表面状態に依るものであらう。この data から判る様に最初の 10 sec の加熱で電氣抵抗は加工の儘の織條抵抗の平均 96.7% に減少し、次の 10 sec の加熱で平均 95.86% に迄減少し且つ織條の冷抵抗値は殆んど一致して來る。従つて吾々は炭化前抵抗として 10 sec 宛

Table 1 Variation of Cold Electric Resistance by Heating.

Sample No.	Resistance before Heating (Ohm)	Resistance after Heating (Ohm)	
		1st heating (10 sec)	2nd heating (10 sec)
1	0.114	0.112	0.112
2	0.117	0.116	0.115
3	0.118	0.115	0.114
4	0.122	0.115	0.114
5	0.121	0.117	0.116

Notes; Heating Current; 16 Ampere (measured temperature by pyrometer; 1760°K) Pressure of Hydrogen Gas 15 mm Hg, Diameter of Th-W Filament 0.32 mm ϕ .

2 回加熱した後の冷抵抗を採用した。尚又炭化度 (S) としてフィラメントの横断面に於ける全面積に對する炭化部の面積比の百分率をとつた。従つて炭化半径を R 炭化部厚さを d とすれば次式になる。

$$S = \frac{2dR - d^2}{R^2} \times 100\%$$

(1) 炭化温度及び炭化時間の影響

水素流速は 15 mm Hg, C_6H_6 濃度はベンゼン温度 12° とした。尙顯微鏡に依つて求める炭化層の厚さとして同一切斷箇所に於て炭化層の直交方向 4 箇所の平均値を採用した。この結果を Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。Fig. 2 に

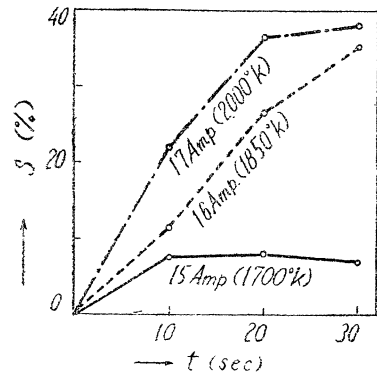


Fig. 2 Relation between Degree of Carburization Measured by Microscopic Investigation and Time of Carburization at Various Heating Currents.

於ける炭化度 S の炭化時間及び温度に依る變化は Fig. 3 に於ける抵抗増加割合 λ の場合の變化と一致しないのは炭化度の分布が織條長さ方向に於て一樣でないことを示している。しかしながら水素雰囲気中に於ける Th-W への Carbon の擴散を考える時には Fig. 2 の曲線を採用しなければならぬ。又水素中に於ける C の W 中への擴散は眞空中に於けるよりも速いことは當然考慮して置かなければならぬ。尙炭化温度に就て一言しよう。圖表には測定温度の代りに加熱電流で表わしてある。これは後に詳述する筈であるが輻射能の明白でない W_2C についての温度測定は困難であるからに外ならない。しかしながら一應温度を check してみると、水素壓 20 mm Hg で加熱

電流 16 Amp の時、實測 1766~1866°K (但しガラス壁に依る温度吸収は補正してない) である。一方電圧電流の

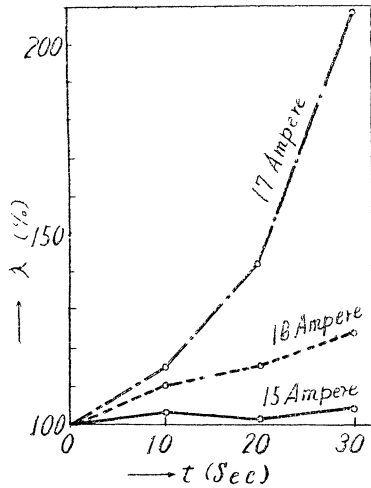


Fig.3 Relation between Ratio of Increase in Cold Electric Resistance and Time of Carburization at Various Heating Currents.

data から Langmuir の表に依つて換算すれば次の様になる (Table 2)。又炭化中に於ては一般に inputs の減少に對

Table 2 Relation between Heating Current and Temperature.

Filament Current (A)	Filament Voltage (V)	Electric Resistance (Ohm)	Temperature in Kelvins (by Langmuirs Table) °K
15	16	1.066	1700
16	19	1.187	1850
17	22	1.294	2000

し温度が刻々上昇している。炭化終了時には 100~150° の温度上昇となるのが認められる。この関係を Table 3 に示す。

Table 3

	At Beginning of Carburization	At End of Carburization
Filament Voltage (V)	20.2	20.6
Filament Current (A)	17.0	16.2
In Put Power (Watt)	343.4	333.7
Temperature (°K)	1900	2010

Notes ; Temperature was obtained from ratio of cold-to-hot electric resistance.

炭化時間の経過に依る繊維の切斷面の顯微鏡寫眞の一例を Photo. 1 及び Photo. 2 に示す。水素着炭法に於ては真空着炭と異り炭化時間は秒単位で測定される程速い。

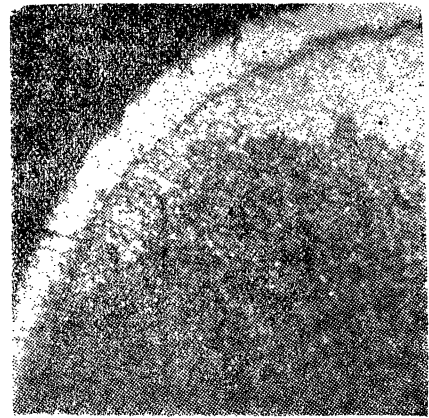


Photo. 1 Microstructure after Heating 10 sec at 1800°K.

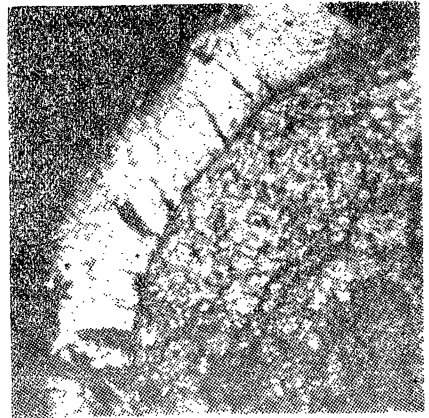


Photo. 2 Microstructure after Heating 30 sec at 1800°K.

(2) 水素流速及び炭化水素濃度の影響

炭化温度及び炭化水素濃度を一定にして行つた實驗結果

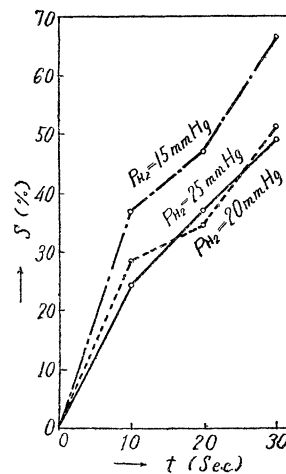


Fig.4 Relation between Degree of Carburization Measured by Microscopic Investigation and Time of Carburization under Various Pressures of Hydrogen Gas (P_{H_2}).

を Fig.4 及び Fig. 5 に示す。水素流速の大きい時 (水素氣壓 20 mm Hg 乃至 25mm Hg) には水素流速の微小變化に依つて炭化度は餘り影響されないが、水素流速の小さい時には流速變化が炭化度に及ぼす効果は大きい。吾々は流速が壓力の平方根に比例することから以上のことが首肯出来る。又炭化水素の濃度が増せば當然炭素の滲透度の増大するのは他の金屬に對するガス擴散の場合と同様であるが、水

素雰囲気中に於ける炭化反応は、炭化度に及ぼす炭化水素(C₆H₆)の濃度変化の影響が水素流速の影響に比較して極

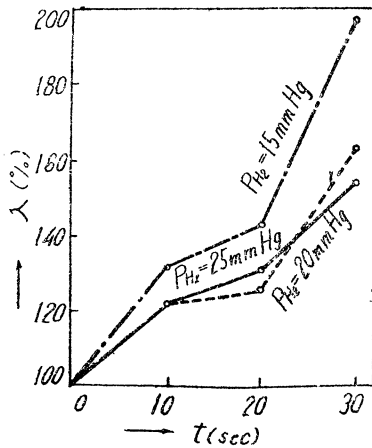


Fig. 5 Relation between Ratio of Increase in Cold Electric Resistance and Time of Carburization under Various Pressures of Hydrogen Gas (P_{H₂}).

めて少いという点で真空内着炭とその趣を異にしている。C₆H₆の水素に対する混合割合の変化に依る炭化度の變化(電気抵抗で測定)を Table 4 に示す。吾々は直接的に

Table 4. Effect of Concentration of C₆H₆ on Carburization.

λ (%)	Temperature of C ₆ H ₆ (°C)
103.34	17
108.13	15
104.10	12
105.30	9

C₆H₆の混合比を求めることが困難であるから C₆H₆の温度に依つて間接的に水素中の C₆H₆混合比を推定した。

即ち温度計と傾斜壓力計式細管との組合せに依つて C₆H₆の蒸發量が得られる。例えば C₆H₆温度 18.5°C 水素氣壓 20 mm/Hg の時細管の Scale から蒸發量として 0.22 cc/sec と云ふ値が得られた。

(3) 炭化條件の相乘効果(不均一炭化の問題)

以上(1)及び(2)に述べた各炭化條件因子の炭化度に及ぼす影響は夫々獨立に研究することは當を得ない。このことは水素着炭の場合には特に重要な事柄であるが今日までこれら炭化條件因子の相乘効果として生ずる不均一炭化の問題は殆んど注意せられていないのは残念である。吾々は特にこの不均一炭化の問題を中心として均一なる炭化織條を得る水素着炭法を研究した。既に述べた各炭化條件因子のうち炭化時間以外の因子は炭化鐘内に於て常に相乘作用をなしているのである。先づ水素流速を種々變化した場合 Th-W 織條の長さ方向に於ける炭化状態を調べてみると Fig. 6 の様な炭化度の不均一分布を示して居る。又 C₆H₆の濃度の變化に依つて炭化度の分布は Fig. 7 の様になつて居る。この事實は炭化温度の不均一を考慮して次の様に

説明出来る。炭化水素の平衡條件として

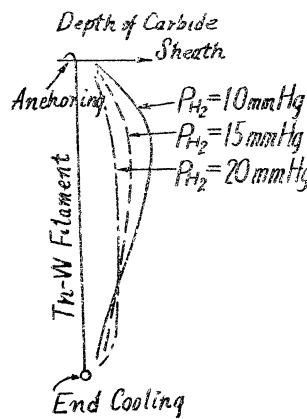
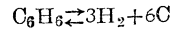


Fig. 6 Distribution of Thickness of W₂C Layer on Th-W Filament at Various Speeds of Hydrogen Gas.



従つて Th-W 織條表面に於ける Carbon の分壓 P_cは

$$P_c = K P_{C_6H_6}^{1/6} P_{H_2}^{-1/2}$$

として表わされる。

水素流速の大きい時は P_cは一般に小で炭化度は低く、又織條の上部は冷却せられ、炭化鐘の下部の方に於て C₆H₆濃度が比重差の爲増大する。同一水素流速では C₆H₆の濃度はやはり下部の方で大きいから織條の冷却端

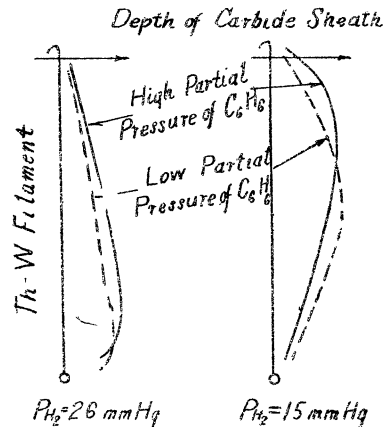


Fig. 7 Distribution of Thickness of W₂C Layer on Th-W Filament under Various Pressures of Benzene Gas. に向つて P_cが大きい。更に炭化鐘内に於ける水素の進入方向と速度並びに温度分布のため氣流の對流現象が起つている。これを Fig. 8 に圖解的に示してある。即ち炭化

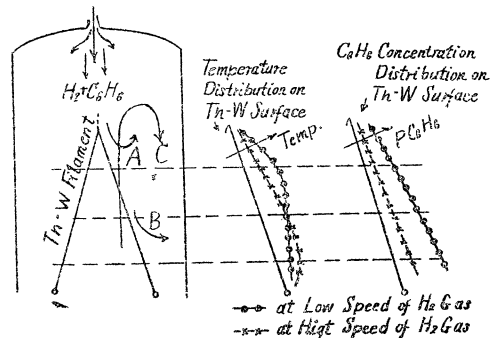


Fig. 8 Convection of Gas in Carburizing Bell-jar; And Distribution of Temperature and Partial Pressure of C₆H₆ on Surface of Th-W Filament.

鐘内には全體としてCの如き對流の存在する外に水素流速に依りA又はBの如き小さい對流が注じている。CとA又はCとBと云つた對流の組合せの結果温度分布及び P_c 分布の差異が生ずる。吾々は更に、このことを確める爲炭化鐘を大きくして外套部を水冷してみると同一炭化條件に對して炭化度の分布が全然逆になつた。これは水冷の爲、鐘内の對流状態が完全に變化した證據である。吾々の装置の一つに於ては C_6H_6 温度 18°, 水素壓 20 mm/Hg の時に均一な炭化のものを得ることが出來た。理論的には炭化試料を炭化鐘の大きさに比して出来るだけ小さくすれば良いと云ふ結果になる。

又比較的均一と見られる様な試料に就ての不均一炭化状態の實測例を圖解して Fig. 9 に示す。均一炭化の問題は

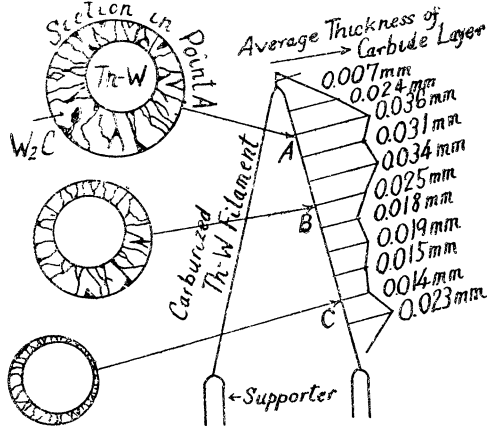


Fig. 9 Explanatory Diagram of Irregularity in Thickness of Carburized Layer.

温度、 P_c 等の條件の外に炭化鐘の構造、形状、及び内容等に依るものであることも忘れてはならない。炭化繊維に於

ては殆んど不均一炭化が行はれてゐるのか事實であるから、この點を明確にしないで、唯理論的に冷抵抗の増加から繊維の設計を論じても無意味なのである。

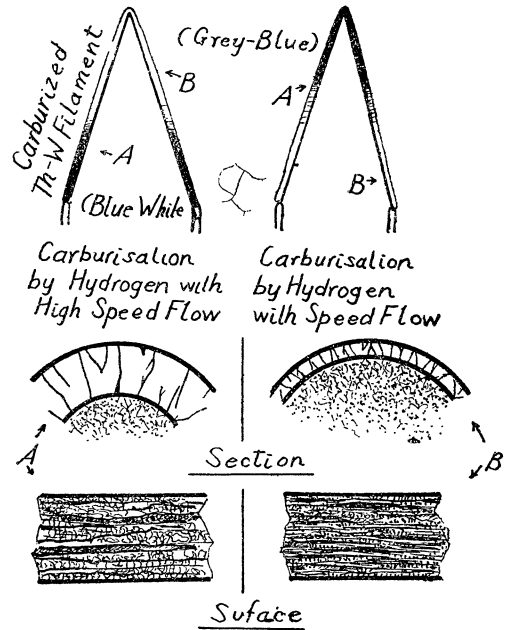


Fig. 10 Surface and Section after Carburization.

又既述した不均一炭化繊維の表面は肉眼的に見分けられる場合が多い。いわゆる青白色で光澤を有する部分と灰青色で光澤のない部分とが出來ている。その部分の顯微鏡的觀察に依つて前者は炭化度が大きで後者は小であることも確められた (Fig. 10)。