トリウム-タンゲステン繊維の炭化に関する研究(第3報)
炭化及び脱炭組織について*

川. 上 睦 永** 小笠原直幸***

M. Kawakami and N. Ogasawara : Study on Carburization of Th-W Filament (3rd Report) On Carburized and Decarburized Structures. The published data, heretofore, on the structure of carburized Th-W, are not sufficient for the theoretical study of the

effects of carburization on the activation. We inspected microscopically a lot of carburized filaments, including decarburized one, under dry hydrogen and in low and high vacuum. The characteristic structures are; (1) columnar one after carburization under hydrogen atmosphere, (2) laminated one having a decarburized sheath with fine grain on surface, (3) massive and laminated one after heating in high vacuum, (4) coarse-grain one without carburized sheath.

Type (1) suffers great variation of resistance at room temperature by exhaustion. We obtain type (2) only by decarburization in hydrogen. By the microscopic studies we concluded that the laminated structure is a eutectic one and has less carbon content than the massive structure with the stoichiometric composition of W_2C (3.16% C).

(Received December 29, 1949)

I. 緒 言

主題について著者等は既に前報¹⁾において炭化条件についての実験結果並びにその操作の目安について報告した。本報告は次に挙げるような排気及び寿命試験の現場において認められる諸現象に対する解明を目的とする最初の手段として顕微鏡的観察による実用上現われる各種の組織を調べたものである。

(1) 炭化 Th-W 繊維の表面が灰青色又は薄灰黒色の場合は電子衝撃による(電極排気中の)電子放射の減少度は少く、使用時間中初期の電子放射が低目となるが、表面が光沢をもつた繊維はこれとは反対の性質を示す。(2) 長時間使用した Th-W 繊維を炭化すると再び電子放射が回復する。(3) 寿命試験中炭化度が減少すると電子放射が減少する。

II. 炭化組織に関する文献

炭化組織には Geiss⁽¹⁾, Becker⁽²⁾ 及び Barnes⁽³⁾ 最近では Horsting⁽⁴⁾ によつて観察されている。Geiss 及び Becker の研究はその組織において同質のものであるが、炭化条件が不明である。Barnes は稍々脱炭されたように見える組織を持つ炭化 Th-W 繊維の電流-温度特性を炭化度をパラメーターとして実測した結果を述べている。この点は極めて有用であるが著者等が述べる組織については言及していない。一方 Horsting は以上の結果を綜合し詳細かつ系統的に報告しているが、組織の分類、炭化度及び電子放射との対応並びに真空中における脱炭等実用上重要な問題には殆んど触れていない。

III. 実験方法

(1) 水素着炭試料 既報の水素着炭装置を用いて、不均一炭化の起らない条件下で、水素と炭化水素との混合比を出来るだけ廣範囲(実用性を考慮しての)に調節し約 2000 °K で 10~30 sec 着炭した。Th-W 繊維は外径 0.318 mm, ThO_2 1.5% の規格品を沸騰飽和 NaOH 液により 10 sec 洗滌処理し、全長 14 cm 又は 40 cm に切断して各々 V 型及び W 型として硬質ガラス製ステムにマウントし、炭化操作を終えて抵抗測定又は排気作業後検鏡した。

** 東光電気株式会社研究室

*** 東京都立大学工学部

* 昭和24和11月本会名古屋大会に発表

+ 川上, 小笠原, 本誌, B-14 (1950), No. 6, p. 19.

(1) Geiss u. J. A. M. van Liempt, Z. Metall p 19. 16 (1924), 317.

(2) K. Becker, Z. Metallk., 20 (1928), 487.

(3) B. T. Barnes, J. Phys. Chem., 33 (1928), 688.

(4) C. W. Horsting, J. Appl. Phys., 18 (1947), 95.

(2) 低真空中における脱炭試料 約 10^{-1} mmHg 以下の低真空中における脱炭組織を見るため(1)と同様の処理によつて作つた炭化繊維を用いて簡単な二極管を組立て、排気中電子衝撃による陽極温度上昇率を標準よりも高くして、烈しい蛍光放電を反覆させて後に検鏡した。

(3) 水素中における脱炭試料 (1)で述べたと同様に着炭後、水素中で約 2000 °K で種々の割合に脱炭して検鏡した。

(4) 高真空中における脱炭試料 炭化繊維を用いて送信管を組立て略々定格陽極損失を興えて 500~3000 時間使用又は寿命試験後顕鏡し分類した。高真空中における上記試料の作成には排気作業の初期には 10^{-3} mmHg 程度の低真空を短時間ではあるが経過することは止むを得ない。

(5) 純 W の炭化及び脱炭試料 Th-W 繊維の炭化及び脱炭の組織と比較するため Th-W の場合と同様に pure W 繊維を種々の温度(温度は一般に Th-W の場合より高くする)で炭化し又は炭化後脱炭して検鏡し Th-W 繊維のそれらと比較した。

IV. 実験結果及び考察

(1) 水素着炭組織 水素流速を 15~35 mmHg 圧力の範囲に変化せしめ、 C_6H_6 の温度は 5° まで低下して種々の炭化条件を用いたが Photo. 1 に示す柱状 (Columnar) 組織のみしか得られなかつた。この組織はアルカリ性赤血塩溶液に対しては耐蝕性の強い W_2C 組成の特長を示す。又炭

Photo. 1 Normal Columnar Structure Carburized.

化繊維は炭化度が大きくなる程脆さが増す故その機械的強度の点から炭化度をむやみに大きく出来ないことは周知の事実であるが必要以上に炭化すると表面の遊離炭素層の厚

さと面積及び W_2C 結晶粒界に存在する余剰炭素量の増大を招く。このような過炭組織の一例を Photo. 2 に示すが斯様な繊維は常温においては極めて脆い性質を持ち又半径方向の膨張が大きいため表面から亀裂を生ずることが多い。一方過炭組織の一つとして炭化層が腐蝕後 2 層に分れた状態のものも見られたが、これはアルカリ性赤血塩に対

する腐蝕性から判定して外側は WC に富むものであり、内側は W_2C であると思われる。しかも柱状組織の粒界はこの両層に連続的に走っているのが一つの特色である。著者等は組織の上から普通の柱状組織を得るような最適炭化条件を一應定めてみたが平島氏の⁽²⁾水素炭化の場合の結果と良く一致することが判った。炭化層の表面色が炭化度に應じて変化することは第 1 報*

Photo. 2 Columnar Structure Over Carburized.

件を一應定めてみたが平島氏の⁽²⁾水素炭化の場合の結果と良く一致することが判った。炭化層の表面色が炭化度に應じて変化することは第 1 報*

で述べたが表面組織は Photo. 3 に示すように凹凸の多い構造となりこれは電子放射源としての有効表面積の問題と結びつく重要な事柄でもある。

(2) 低真空中の脱炭組織 Photo. 1 に示したような柱状組織の繊維を前節(2)で述べたように脱炭させると残留ガス(特に酸素)による極めて急速な脱炭

Photo. 3 Surface Structure of Carburized Filament.

Photo. 5-b Typical Structure Decarburized in Hydrogen (Laminated structure).

Photo. 5-c Decarburized Structure in Hydrogen of Filament which its Resistance after Exhaustion is Abnormally High.

Photo. 4-a Partially (4-a) or Completely (4-b) Decarburized Structure in Low Vacuum ($10^{-2} \sim 10^{-3}$ mmHg).

Photo. 4-b

が起り Photo. 4-a 及び 4-b のような組織になる。炭化層はやはり柱状であるが結晶は細くなる傾向がある。この

(5) 平島, 昭和 17 年 東芝時報。

* 著者, 本誌, B-14 (1950), No. 6, p. 19.

特長は高真空中で長時間使用後著しく電子放射量が減少したものの組織に酷似している。たゞこの場合は脱炭速度極めて急速のため Photo. 4-b の如く短時間の内に完全に脱炭されてしまう。

(3) 水素中における脱炭組織 水素中で脱炭操作をした場合の組織を Photo. 5-a, 5-b 及び 5-c に示す。Photo. 5-a は脱炭層のみの拡大写真であるが、安全に脱炭した部分の柱状組織は極めて幅の狭い構造となりかつ結晶が微細

Photo. 5-a Decarburized Sheath of Filament Decarburized in Hydrogen (Fine-grained columnar structure).

化されている。このことは Th 原子の活性化(第 4 報参照)と拡散に対する問題と関連して来る事柄でもあるが、脱炭後電子放射の異常に大きいものの表面脱炭構造が屢々かような組織であることを指摘して置く。Photo. 5-b 及び 5-c は水素脱炭による炭化層組織を示しているが、何れも柱状結晶の内部に規則正しい層状(laminated)組織を呈している。この層状組織はアルカリ性赤血塩溶液では 15 sec 位で容易に腐蝕されるが 20 sec 以上も腐蝕すると紫褐色又は青紫色に着色してしまう。

Becker はかような層状のものもやはり W_2C であつて結晶面の異方性によるといつているが、この組織が著者等の炭化条件下における炭化直後の組織では見られず(後述の高真空中の場合と併せて)脱炭したもののみに現われるか

ら、脱炭組織であることは確かである。即ち W-C 系平衡状態図において 3.16% C 量の W_2C より C 量の少い W-C 共晶組織であつて、アルカリ性赤血塩溶液に対して耐蝕性の強い W_2C と弱い W とから出来ていると考えられる。これは Horsting がこのような組織を炭化反応における

組織である。この板状組織は一つ一つの柱状晶が幾つかの W_2C の結晶に分裂したような状態であるが、炭化直後の組織から見れば僅かながら脱炭を受けていることは間違いない。たゞ真空中におけるこの組織の特徴として各結晶間の間隙が大きく、緩い結合状態が認められる。長時間高真

×381

Photo. 6-a Massive Carbide Structure of Filament Used for a Long Time in High Vacuum.

×380

Photo. 6-b Laminated Carbide Structure of Filament Used for a Long Time in High Vacuum.

水素中の炭化水素量を適当に調節することによつて得られるとし(但し観察は排気後のものについてなしているが) laminated structure 又は normal structure と称し、C

×300

Photo. 6-c Partially Decarburized Structure of Filament Used for a Long Time in High Vacuum.

量を 2.45% であることを化学分析で確めていることと一致する。2.41% という C 量は W_2C 中の W の固溶限界に一致している。水素中の脱炭は真空中の場合と異り極めて急速に起る結果表面から順次完全に脱炭した層が現われる。

脱炭の意義については後報にゆづるとして、こゝでは脱炭層の結晶微細化、炭化度の調節及び層状組織生成による組織の均一化という三つの事項を考えて水素脱炭の実用上有利であることを強調するに止める。なお Photo. 5-c は排気後異常に電気抵抗が高くなつたものを水素中で脱炭したものであるが層状が極めて鋭いことが特色である。

(4) 高真空中における組織 極端な場合として 3000 hr 以上使用した場合炭化層が完全に消失することが往々ある (Photo. 6-c)。その組織は Photo. 4-b に酷似しているが脱炭部が高温に長時間保持された結果結晶が多少とも粗大で表面から亀裂の入る傾向が多い。高真空中においては一般に二つの組織が見られる。即ち一つは Photo 6-a に見られるように、柱状構造の一種ではあるが炭化直後の組織とは違い柱状結晶の中にこの粒界と略々直角な幾つかの平行な粒界(亀裂状)が現われる。更にその新粒界に直角に小粒界が生じたようなものもある。いわゆる板状(massive)

層状組織は柱状のものを脱炭して層状になつたものゝ高真空中における組織である。高真空中においては板状が層状に変化するという事は考えられない。高真空中における層状組織も腐蝕液に対する耐蝕性からやはり W-C 共晶組成であると考えられる。

(5) 純 W 繊維の炭化組織との比較 Th-W 繊維の炭化の場合の温度 1900~2000°K において行つたが pure W 繊維を炭化した(他の炭化条件は同一の場合)炭化層は見られなかつた。これは炭素の W 中への拡散速度が結晶粒の大きさに左右される一つの証左と考えられる。従つて温度を 2400°K に上げて 20 sec 炭化し、抵抗増加率で 127% の炭化度のものを得た。この写真を Photo 7 に示す。炭化層は同じく柱状構造であるが、断面における pure W の

Photo. 7 Carburized Structure of Pure Tungsten in Hydrogen at High Temperature 2400°K.

結晶の粗大化が見られる。次にこのものを水素中で脱炭すると、表面近くの脱炭部分は微細な結晶となることが判つた。このことは水素脱炭の一つの特色と考えられるが一方実用上重要な意義をもつものである。以上の pure W 繊維に関する炭化及び脱炭組織においては Th-W 繊維の場合と本質的な差異は全くなく、たゞ炭化速度において格段の相違を示すのみである。従つて組織という面だけから考察すれば Th-W-C 系を W-C 系として考えても差支えない

ようである。

(6) 脱炭操作中における冷抵抗の増加 真空中又は水素中脱炭操作の初期において却つて冷抵抗の増加を來たすことがある。この事實は次のように解釈出来る。X 線的にも確められているように炭化直後炭化部分には W, W_2C (時には WC も) 及び遊離炭素が混在するが、この場合は W_2C のみの場合に比し電気抵抗が低い。これが脱炭操作により熱力学的に W_2C 成分が増大し組織が均一化する。なおその他に表面遊離炭素の内部への拡散と炭化部の脱炭が相続きあるいは重疊して起り、全体として W_2C 量が増加した時、冷抵抗が増える。詳細は後述に譲るが炭化度40%のとき約10%の抵抗増加を來した例がある。なお一般に炭化度の大きいほど抵抗増加度が大きく、水素又は真空中で脱炭

したもの及び炭化度20%以下のものにはこの現象が殆んど見られないことは上述の考察から考えると妥当なものである。

VI. 結 論

以上の結果を総括すると次のようになる。

(i) 水素着炭では柱狀組織のみが得られる。(ii) 層狀組織は脱炭によつてのみ得られる。(iii) 柱狀組織を高真空中で加熱すれば板狀組織になる。(iv) 脱炭組織は高真空中低真空中及び水素氣中で差異があるから抵抗比のみで炭化度を規定するのは不充分である。(v) 水素脱炭により層狀組織にするのは実用上有利である。(vi) Th-W と pure W 両組織條の炭化組織には本質的差異は何もない。