

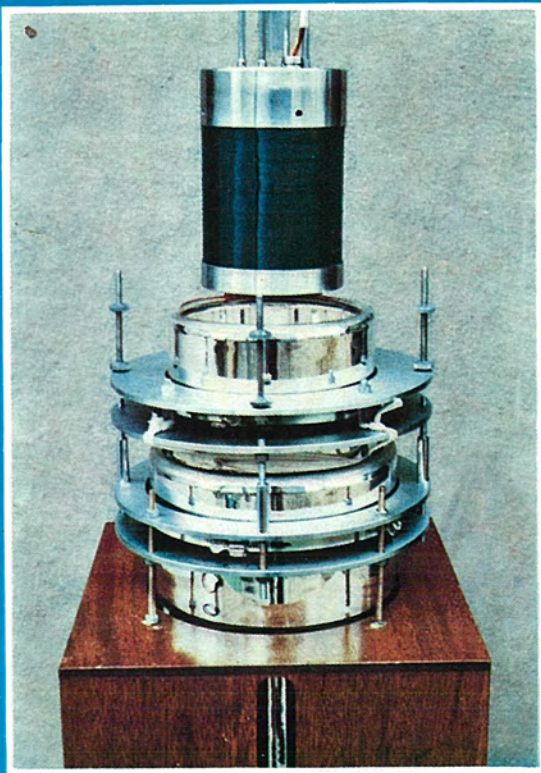
MITSUBISHI DENKI GIHO 三菱電機技報

Vol.41 June 1967

材料特集

6

純国産第一号 60kG 26mm ϕ 120mmL 三菱超電導マグネット





材 料 特 集

目 次

《特集論文》

Ti-Nb-Ta 系新超電導合金線の研究	小俣虎之助・石原克己・橋本康男	745
フレキシブルドリルワニスの性質	西崎俊一郎・江藤昌平	751
Cu-Be 合金における Be 含有量ならびに Mg 添加の影響	実 博司・我妻 隆・橋爪公男	756
高電導板バネ材としての低ベリリウム銅合金 (Cu-BeCo) の熱処理	中島陽三・今泉三之・藤原二三夫	761
鉄鋼の表面硬化処理	今泉喜平・田中利夫	768
ホトクロミックガラス	林 次郎・平野昌彦	777
マッシュ形陰極の諸特性	秦 卓也・甲斐潤二郎・小坂橋正康・佐野金治郎	781
難燃性絶縁材料	伊藤公男・坂上義和	788
テレビ受像管用高輝度フィルミングラッカ	太田基義・矢田俊雄・橋本雄二郎・岩田 浩	794
電車電動機用合成樹脂製絶縁スピンドル	相川一男・小林澄夫	801
塗膜の黄変	西山真次・島本幸三	804
潤滑グリースの劣化とその測定法	今村 孝・榎本順三・島本幸三	810

《普通論文》

全シリコン固体化 DC-DC コンバータレス 400 Mc/FM, 1 W 車載無線機	奥村 徹・桂川 弘・久我晃二	817
電気化学用定電流制御盤	佐野善之助・竹内三郎	822
照射線量計“メリッグ”	田中 修・堀江和夫・池田 洋	829
シリコンエピタキシャル超階段接合(1)可変容量ダイオードとその応用	近藤明博・岩田泰昌・中島当記・中村邦宏・笹田雅昭・岡本正弘	834
三菱真空スイッチ	岡田武夫・青木伸一・松山 清・大倉敏幹	841

《新製品紹介》

FD-420 形三菱レール探傷器 (Raiscope) の完成・IC を全面的に採用した同期式多重電信端局 (Cable Mux) 完成・三菱ダイアック ス放電加工機用トランジスタ電源 DE-90 T 形	848
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

《ニュースフラッシュ》

関西電力姫路第2 P/S 納めの 510 MVA 変圧器完成・アンカウインチ用 200 kW 全閉外扇形直流電動機完成・ビレットヒータ受注相つぐ 6-VKG-15 形真空しゃ断器・VM 形真空コンタクター	851
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

《特許と新案》

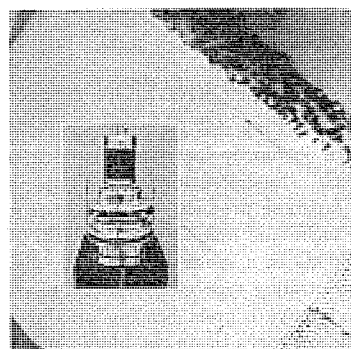
イオン発生装置・同軸共振器・電解加工装置	815
----------------------------	-----

《表紙》

純国産第1号 60 kG, 26φ×120 L(mm) 三菱超電導マグネット。

従来の銅鉄マグネットでは60 kG 程度の高磁場を発生させることはきわめて困難である。写真の超電導マグネットは純国産第1号として昭和41年に電気試験所に納入されたもので素線の製作、コイル構成および冷却法について当社の独自の技術が使用されており、26 mmφ, 120 mmL の空間に安定に60 kG を発生できる画期的なものである。

背後の写真は当社 Ni-Nb-Ta 線の透過電子顕微鏡写真 (×60,000) で、α-Ti 析出相および転位網がみられる。これらが超電導特性に重大な関係をもつ。素線作成に当って、析出、転位の調節に多大の研究と検討が加えられた結果、安定にして特性のよい超電導線とマグネットを製作する技術が開発された。





SPECIAL COLLECTION OF MATERIALS

CONTENTS

SPECIALLY COLLECTED PAPERS

Experimental Studies of New Superconducting Ti-Nb-Ta Alloy Wires	745
Toranosuke Komata • Katsumi Ishihara • Yasuo Hashimoto	
Properties of Flexible Doryl Varnish	751
Shunichiro Nishizaki • Shōhei Etō	
Effect of Beryllium Content and Magnesium Addition on Cu-Be Alloys	756
Hiroshi Jitsu • Takashi Agatsuma • Kimio Hashizume	
Heat Treatment of the Low Beryllium-Copper Alloys (Cu-BeCo) for Spring Materials of High Electric Conductivity	761
Yozo Nakajima • Mitsuyuki Imaizumi • Fumio Fujiwara	
Case Hardening of Steel	768
Kihei Imaizumi • Toshio Tanaka	
Photochromic Glass	777
Jiro Hayashi • Masahiko Hirano	
Properties of Mush Cathode	781
Takuya Hata • Junjirō Kai • Masayasu Koitabashi • Kinjirō Sono	
Fire Retardant Electrical Insulating Materials	788
Kimio Ito • Yoshikazu Sakane	
New Filming Lacquer for High Brightness Picture Tubes	794
Motoyoshi Ota • Toshio Yada • Yuziro Hashimoto • Hiroshi Iwata	
Plastics Insulation Spindles for Traction Motors	801
Kazuo Aikawa • Shumio Kobayashi	
Yellowing of Paint Films	804
Shinji Nishiyama • Kōzō Shimamoto	
Deterioration of Lubricating Grease, and its Measurement	810
Takashi Imamura • Junzo Enomoto • Kōzō Shimamoto	

TECHNICAL PAPERS

All Silicon Solid-state DC-DC Converter-less 400 Mc/FM, 1 W Mobile Radio Telephone Equipment	817
Tōru Okumura • Hiroshi Katsuragawa • Koji Kuga	
Constant Current Control Panel for Electrochemical Service	822
Zennosuke Sano • Saburō Takeuchi	
Exposure Meter "MERIC"	829
Osamu Tanaka • Kazuo Horie • Hiroshi Ikeda	
Hyper-Abrupt Capacitance Diode by Silicon Epitaxial Growth	834
Akihiko Kondo • Yasumasa Iwata • Masaki Nakajima • Kunihiro Nakamura • Masaaki Sasada Masahiro Okamoto	
Mitsubishi Vacuum Switches	841
Takeo Okada • Shinichi Aoki • Kiyoshi Matsuyama • Toshimoto Ōkura	

NEW PRODUCTS	848
--------------------	-----

NEWS FLASH	851
------------------	-----

PATENT AND UTILITY MODEL	815
--------------------------------	-----

COVER EXPLANATION

The First All Japanese 60 kG Mitsubishi Super-Conductive Magnet 26 mm Diameter and 120 mm in Length.
It is hardly feasible to build a steel magnet in the old design producing strong magnetic field to the extent of 60 kG. Illustrated herein is a super-conductive magnet delivered to the Electric Testing Laboratory in 1966 as the first all Japanese product. Manufacture of the strand, composition of the coils as well as the cooling method are based on the technique unique to Mitsubishi. The magnet is an epochal unit capable of producing steadily the magnetic field of 60 kG in a space of 26 mm in diameter and 120 mm in length. In the back of the unit is a photograph taken with a penetrating type electronic microscope of Ti-MoTa wire, illustrating α -Ti precipitation phase and transition networks, which have a great bearing on the super-conductive characteristics. In producing the strand, much study has been made on the adjustment of the precipitation, and transition. As a result technique of manufacturing super-conductive wires and magnets of steady and good characteristics has been developed.

UDC 537.312.62

Ti-Nb-Ta系新超電導合金線の研究

小俣虎之助・石原克巳・橋本康男

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 745～750

超電導マグネットは、MHDをはじめ高磁場を必要とする研究にはなくてはならない存在である。われわれは数年前から超電導材料ならびにマグネットの研究を進めてきたが、最新超電導合金であるTi-Nb-Ta線の開発に成功した。Ti-Nb-Ta合金は、現在知られている合金系超電導材料の中では最も HC_2 が高く約125kGである。TcもTi-Nb合金より高く約10°Kである。この超電導線は析出硬化形の合金で、熱処理によって著しくIcが増加し、50kGで 1.3×10^6 A/cm²の電流密度を示した。またコイルデグラデーションが比較的少なく、内径30mm、長さ120mmのコイルで60kGの安定な磁場を発生することに成功した。

UDC 547.63:678.6

フレキシブルドリルワニスの性質

西崎俊一郎・江藤昌平

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 751～755

新しい耐熱絶縁ワニス、フレキシブルドリルワニスV-510が開発された。これはジフェニルオキシドを骨格にもったドリル樹脂V-505の可トウ（撓）性を改良して使いやすくしたワニスである。このフレキシブルドリルワニスV-510の絶縁ワニスとしての性質、すなわち、一般的性状・硬化・熱安定性・機械的性質・電気的性質などについてしらべたことを述べる。フレキシブルドリルワニスはV-505にくらべて可トウ性ですぐれているばかりでなく、耐溶剤性・耐薬品性・接着強度・電気的性質・低温硬化性などですぐれているが、耐熱性はV-505よりわずかに低下することがみとめられた。

UDC 669.35:725:541:669.018:620.17/18

Cu-Be合金におけるBe含有量ならびにMg添加の影響

実 博司・我妻 隆・橋爪公男

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 756～760

2%Be-0.3%Co-Cu合金を対象とした前号（40巻7号）につづいて、1.7～2.4Wt.%の範囲で、Be含有量の種々ことなる合金における微量Mg添加の影響をしらべた。Mgを含まない合金の粒界反応発生量は、Be量の増加とともにふえて2.15%Beで最大値をとるが、これらにMgを添加することによって粒界反応がほぼ完全に抑制される結果、合金の時効硬化特性が改善され、最高到達硬度が上昇するとともに、過時効軟化が起こりにくくなった。また上記Be量のすべての範囲で、Mgを含む時効材の強度的性質とくにバネ限界値が著しく向上した。疲労強度はBe量が2.15%を越えて、 β 相が出現するのに対応して低下したが、Mg添加の影響はみられなかった。

UDC 669.35:541:669.018:620.17/18:539.3:669.04

高電導板バネ材としての低ベリリウム銅合金(Cu-BeCo)の熱処理

中島陽三・今泉三之・藤原二三夫

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 761～767

Be-Co-Cu系低ベリリウム銅合金を高電導バネ材料として使用するために、この合金系の組成・熱処理・加工率等の処理条件が時効後の特性にあたる影響を検討した。本合金系はBeCo1.5%以上で顕著な時効硬化を示す。またBeCo1.5～2.2%以上は固溶限以上の値であり、溶体化後においてもつねにBeCo化合物が残留するが、この粒子は高温溶体化処理中の結晶粒の成長をおさえることにより合金の延性をまし、さらに加工材の時効硬化性を改良する。この合金系のバネ材料特性としてはBeryllco 10 alloy相当の組成の合金の場合、バネ限界値90kg/mm²・引張り強さ103 kg/mm²・伸び7%・導電率42%を得ることができる。

UDC 621.785

鉄鋼の表面硬化処理

今泉喜平・田中利夫

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 768～776

金属表面処理技術の基礎は表面物理学および化学にある。これらの理論を応用した技術は、現代工業を進展させる原動力であると信ずる。

たとえば、車両・工業機械・光学器械・電気機械等の伝達機構を有する製品は、摩擦や面圧を受けるような金属部品を数多く内蔵している。これらの材料に耐摩耗性や耐疲労性を与える方法の一つに表面硬化法がある。

この論文では、初めに、表面硬化法についてわかりやすく述べ、次に、表面硬化法の一分野としての浸炭および窒化法に関する実験結果の一部を示している。

UDC 666.266:771.53

ホトクロミックガラス

林 次郎・平野昌彦

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 777～780

ハロゲン化銀微結晶含有ホトクロミックガラスは、他のホトクロミック物質に比較して、応答速度がおそいという欠点がある。この欠点をできるだけ小さくするために、スクリーニング理論にもとづき大きな元素を導入し、ハロゲン化銀が充分解したり再結合したりする際の電子の移動をはやくして応答速度をあげることの可能性を検討し、さらにホトクロミズムにあたる影響因子をしらべた。その結果、ホトクロミズムに対してSiO₂、Al₂O₃、B₂O₃はほとんど影響せず、ハロゲン・Ag・熱処理条件が大きな影響をもち、ZrO₂、ThO₂が応答速度をはやくする効果をもっていることがわかった。

UDC 621.385.62.032

マッシュ形陰極の諸特性

秦 卓也・甲斐潤二郎・小坂橋正康・佐野金治郎

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 781～787

大電力パルスクライストロン用として好成績をおさめているマッシュ形陰極の諸特性を研究した。ガス被毒やイオン衝撃による破壊作用に対してマッシュ形陰極は酸化物陰極よりも強いことを明らかにした。マッシュ形陰極に対する被毒の強さは、酸素、二酸化炭素、一酸化炭素の順であり、酸素は10⁻⁶mmHgでも強烈に毒したが、一酸化炭素は10⁻⁶mmHgまでほとんど陰極の動作に影響をあたえなかった。マッシュ形陰極の蒸発速度は酸化物陰極の約1/6であり、蒸発物はおもに金属バリウムからなっていた。また、電圧印加時のエミッション減少も測定したが、減少はパルスデューティだけに依存し、陽極のよごと関係していた。

UDC 621.315.61:678

難燃性絶縁材料

伊藤公男・坂上義和

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 788～793

電気機器に使われている合成樹脂系絶縁物には可燃性のものが多いので火災の危険がある。そこで難燃化の要求ができるが、同じ材料でも使用される条件たとえば板の厚さ・大きさ・点火源の強さなどでかなり変化する。ここでは燃えひろがる限界・早さなど実際の使用条件と材料としての試験方法の関連について検討した。そして難燃化とするために添加する難燃化剤の効果と、これを加えることによるほかの性質の変化について試験し、一般の方法では耐アーク性、耐トラッキング性に問題があり、ハロゲン単独では使えないことがわかった。なのでこれらの解決法をみい出した。最後にこれらの材料の使用情況について触れた。

UDC 543.82:621.385.832:667.633.263.3

テレビ受像管用高輝度フィルミングラッカ

太田基義・矢田俊雄・橋本雄二郎・岩田 浩

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 794~800

テレビ受像管の明るさと、寿命に影響する製造上の要因中で重要なものの一つとしてフィルミングラッカの良否がある。このたび、いままで困難であった明るさと寿命を両立させるフィルミングラッカの開発を行ない、長期にわたる実用試験も満足な結果が得られ、従来品より約15%以上明るい新種ラッカが得られた。ラッカ用樹脂として硝化綿、メタアクリル酸エステル系樹脂などの熱分解を行ない、残サが少なく、ケイ光体に悪影響をおよぼす鉄、銅などの含有量の少ない高分子がラッカに適することを見出した。またラッカ膜の弾性率の測定を行ない高弾性率のラッカ膜が明るさに寄与することも見出した。

UDC 621.391.61/62:621.376.93

全シリコン固体化DC-DCコンバータレス400Mc/FM, 1W車載無線機

奥村 徹・桂川 弘・久我晃二

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 817~821

車載無線機を全シリコン固体化するとともにDC-DCコンバータをなくし装置の小形・軽量・高性能・低消費電力化を図ることは久しくのぞまれるところであったが、このたびその一つとして400Mc/FM, 1W無線機を完成した。

ここでは、無線機半導体化の過程とシリコン素子の特長をのべ、ついで無線機の構造、構成、各部性能について説明するとともに量産データを示した。

本無線機の寸法は55(厚さ)×155(幅)×195(奥行)mm, 重量は2.5kgである。

UDC 621.333-232:678.674

電車電動機用合成樹脂製絶縁スピンドル

相川一男・小林澄夫

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 801~803

電車電動機用ブラシ保持器絶縁スピンドル用材料として、無機質材料であるマイカレックスと合成樹脂(ジアリルフタレート樹脂)の強度を試験し、ジアリルフタレート樹脂の優秀性を述べ、ジアリルフタレート樹脂を使用した合成樹脂製絶縁スピンドルの電氣的、機械的、熱的な特性をマイカレックス製絶縁スピンドルと比較した。結果、合成樹脂製スピンドルの優秀性を述べている。また他の利点としてすぐれた成形性による複雑な形状にできる等、数々の利点を述べている。

UDC 621.316.721:621.35

電気化学用定電流制御盤

佐野善之助・竹内三郎

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 822~828

電気化学とくに電解工業の大電流低電圧直流電源としてシリコン整流器が使用されているが、生産管理上あるいは電解の特性上から定電流制御が必要とされる。シリコン整流器は、整流作用はあるが制御作用がないため、負荷時電圧調整器・誘導電圧調整器・可飽和リアクトルなどの制御機器を用いて定電流制御を行なっている。

定電流制御盤も技術的進歩をかきねてきたが、最近、半導体素子を用いてソリッド化され数々の特長をもつ定電流制御盤が完成し順調に運転している。

ここに、当社の電流制御方式・製作上の問題点・制御部品・制御回路について概略を述べる。

UDC 667.61

塗膜の黄変

西山真次・島本幸三

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 804~809

現在ほとんどの電気器具には美装・防食の目的で各種の合成樹脂塗料が塗られている。しかしこれらは一般に日時の経過にしたがい黄変などの性能低下を主ずる。ここでは黄変問題に対処するため、各種合成樹脂塗料のクリアについて一連の促進試験を行ない、表面状態および分子構造変化を追求して塗料の成分・環境などと劣化機構との関連性を調べ、非黄変性塗料の構成を求める目的で研究を進めた。比較的良好な性能を示したのはNYウレタン(polyester-polyol: hexamethylene-diisocyanate 3量体=4:1)についてCAB(cellulose acetate butyrate)系クリアである。

UDC 537.531

照射線量計“メリック”

田中 修・堀江 和夫・池田 洋

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 829~833

X線およびガンマ線の照射線量率1,000 r/minまでのプローブは、すでに開発済である(「三菱電機技報」39, No11, P1,388)が、さらに大きい照射線量率(10,000 r/min~100,000 r/min)が測れるプローブを開発した。照射線量計に「メリック」というニックネームをつけた。電子ライナック、ペークトロンから発生するパルス状大強度X線に対し、従来のこの種の測定器は照射線量率指示の直線性がなかったが、メリックは指示の直線性がよく、測定精度が向上した。これは電離箱とその入力回路に基本的な改良を加えたためである。メリックの用途は食品照射による発芽防止・殺菌、放射線治療、衛生材料の殺菌・消毒などの照射線量のモニタとして有望である。

UDC 621.892:54.08

潤滑グリースの劣化とその測定法

今村 孝・榎本順三・島本幸三

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 810~814

最近、潤滑グリースの給油作業縮小のため、その使用期間を延長したいという声がよく聞かれるので、それと密接な関係のあるグリースの劣化の原因とその測定法について検討した。劣化の原因が多くの要素からなることから、劣化程度を測定するには、赤外吸収スペクトル、電子顕微鏡写真など色々な方法を組み合わせることが最善であるが、増粘剤(稠)剤の溶剤中での沈降度を利用すると高価な装置を使わず、簡便に劣化程度を知ることができ、しかも劣化機構における増粘剤の切断、離油度、基油の毛管力などとの関係があるので、劣化程度を知る、かなり有力な手段の一つとなる。

UDC 621.382.2:621.319.43

シリコンエピタキシャル超階段接合(1)

可変容量ダイオードとその応用

笹田雅昭・岡本正弘・近藤明博・岩田泰昌・中島当記

三菱電機技報 Vol. 41・No. 6・P 834~840

エピタキシャル法により製作した超階段接合の可変容量ダイオードとしての特性ならびにその周波数変調器への応用について述べた。この方法によってつくったダイオードは大容量のものができるとともに、非常に高いシャ断周波数を持ったものが得られる特長がある。周波数変調回路に使用した応用例では、中心周波数245MHzにおいて変調感度40MHz/V微分特性偏差0.6%/±16MHz以下のものが得られた。

UDC 621.316.545

三菱真空スイッチ

岡田武夫・青木伸一・松山 清・大倉敏幹

三菱電機技報 Vol.41・No.6・P 841～847

真空スイッチは高圧電磁接触器や交流シャ断器に使用される新しい有望なスイッチ素子として、国内外各社がきそって開発製品化を進めている。

当社は各社に先がけてこれの開発を完了し、特長ある真空スイッチを生産している。本論文は真空スイッチの原理や一般的説明、当社真空スイッチの特長およびその取扱い方法などについて述べたものである。



Ti-Nb-Ta 系新超電導合金線の研究

小俣虎之助*・石原 克己**・橋本 康男**

Experimental Studies of New Superconducting Ti-Nb-Ta Alloy Wires

Central Research Laboratory Toranosuke KOMATA・Katsumi ISHIHARA・Yasuo HASHIMOTO

Superconducting magnets are indispensable for the study of MHD power generators and many other experiments requiring high magnetic fields.

Superconducting materials and magnet systems have been studied for years in the Research Laboratory and new superconducting Ti-Nb-Ta alloy wires have been successfully developed. The upper critical field of Ti-Nb-Ta alloy is about 125 kG, which is the highest of known alloy superconductors. The alloy also has higher transition temperature than Ti-Nb binary alloy, it being about 10°K. It has been found that appropriate heat-treatments lead the wire to have the highest critical current density, 1.3×10^5 A/cm² at 50 kG in short sample tests due to the precipitation or clustering processes. Tests have been conducted on a magnet 30 mm in inner diameter and 120 mm in coil length wound with the new alloy wire.

The field intensity of this magnet reaches 60 kG without instability and with relatively small current degradation.

1. ま え が き

超電導現象は Onnes の発見以来、多くの物理学者の注目を集め、実験的および理論的研究がさかんに進められたが、1957 年には B. C. S. 理論によってその基本現象がみごとに解明された。一方超電導は、電気工学的にもきわめて魅力的な現象であったが、その応用面に関しては長い間ほとんど進歩がみられなかった。

超電導が工学分野でその真価を発揮できるようになったのは、実に Matthias, Kunzler などの功績であった。彼等は 1950 年ごろより、非常に広範囲の合金および金属間化合物について超電導の研究を行ない、その結果、数百種類に及ぶ超電導物質が発見された。なかでも Nb-Zr や Nb₃Su など、現在不均質硬超電導体と呼ばれているある種の合金または化合物は、きわめて高い遷移温度と臨界磁場をもつことが明らかにされた。Matthias らは、このような物質を線にしてマグネットを作ると、数万 Gauss 以上の高磁場を発生しうるとを予言し、1961 年の国際強磁場会議において、世界最初の超電導マグネットを発表して注目された。

以来超電導マグネットの研究は世界各国でさかになり、わずか数年のうちに超電導マグネットは実用化され、今日では MHD 発電をはじめ、高磁場を必要とする多くの研究分野でなくてはならない存在となっている。

当社においても、早くからその重要性に着目し、昭和 38 年には通産省の補助金交付を受け、超電導材料、マグネットならびにヘリウム冷却系に関する研究を一環して進めてきた。その間、超電導線の製造技術やマグネットの設計工作技術を確立するとともに、Ti, Nb および Ta からなる新しい三元系超電導合金の開発に成功した。Ti-Nb-Ta 系超電導線は析出硬化形の合金で、加工性がすぐれているのみならず、遷移温度、臨界磁場および臨界電流の値がいずれも高く、マグネット材料としてすぐれた特性を有している。

この報告では、主として Ti-Nb-Ta 系超電導線に関する最近の研究成果について述べる。

2. 超電導線の製法

一般に合金系の超電導線は、化合物系の超電導線に比較すると、

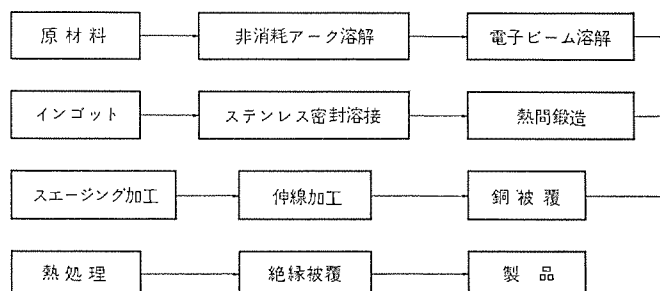


図 2.1 Ti-Nb-Ta 系超電導線の製造工程
Fig. 2.1 Manufacturing process of superconducting Ti-Nb-Ta alloy wires.

臨界磁場は低いのが細い線に加工しやすく、マグネットの巻線工作も容易である。100 kG 以上の高磁場を必要とする場合は、Nb₃-Sn などの化合物系の独壇場となるが、70 ないし 80 kG までの超電導マグネットには、Ti-Nb-Ta 系のような臨界磁場の高い合金線は十分適用できるものであり、かつ化合物系より経済的である。

合金系の超電導線は、化合物系に比べて加工性が良いとは言えるが、超電導合金の成分元素は、いずれも高融点活性金属で、その溶解加工には特殊な技術を必要とする。超電導線の製法に関する冶金学的問題については、稿を改めて述べることにし、ここでは特性上の問題を考慮するに必要な最小限の範囲にとどめておく。図 2.1 に Ti-Nb-Ta 系超電導線の製造工程の概略を示した。

2.1 溶解法

超電導合金の特性を左右する第 1 の要因が、その組成比であることは言うまでもない。超電導合金は酸化を防止するため、高真空中で電子ビーム溶解するが、高真空中で溶解すると蒸気圧の高い Ti が蒸発しやすく、インゴットの組成比が変化したり、巨視的偏析を生じやすくなる。電子ビーム溶解で比較的均一な組成のインゴットを得るには、原材料をあらかじめ合金化しておくとともに、溶解条件を一定に保つことが必要である。以上の理由で、原材料は電子ビーム溶解に先だってアルゴンふんい気中でアーク溶解した。この操作はまた、合金化によって融点が低下するので、電子ビーム溶解を楽にするという利点もある。このような方法で、われわれは偏析の少ない Ti-Nb-Ta 合金のインゴットを得ることに成功している。インゴット全体

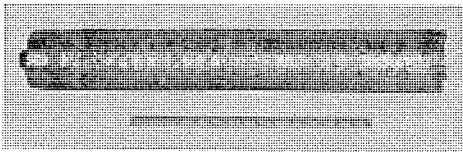


図 2.2 電子ビーム溶解した Ti-Nb-Ta 合金のインゴット

Fig. 2.2 Ingot of Ti-Nb-Ta alloy melted in an electron beam furnace.

の組成比が変化した場合ももちろんであるが、同一インゴットの中に偏析があっても、最終製品の特性がばらつく原因となるので、溶解は十分注意しなければならない。図 2.2 に電子ビーム溶解したインゴットの外観写真を示す。このインゴットの径は 4 mm である。

2.2 加工法

電子ビーム溶解したインゴットは、ステンレス容器に封入して熱間で鍛造した。Ti-Nb-Ta 合金は高温では著しく展性に富み、加工容易である。熱間加工はインゴットの鑄造組織を破壊して、後の冷間加工を容易にするとともに、微小偏析を除き組織を均一化するためにも有効である。鍛造後一度溶体化熱処理を行ない、ステンレスを皮むきしたのち、冷間でスエーピングならびに伸線加工を行なって直径 0.25 mm の線にした。伸線過程では主として潤滑剤やダイスの落とし率などが問題となる。伸線過程の中間段階で焼きなましを行なうと、多少加工しやすくなるが、Ti-Nb-Ta 線は中間焼きなましをまったく行なわないでも、99.9% 以上の伸線加工が可能である。われわれはこのような方法で、3,000 m の連続線の伸線に成功した。

3. 超電導線の特性

3.1 遷移温度および臨界磁場

超電導線の最も基本的な性質として、遷移温度 (T_c)、臨界磁場 (H_{c2}) および臨界電流 (I_c) があるが、マグネット材料としてはこれらの性質がいずれも高いことが望ましい。三つの基本的性質のうち、 T_c と H_{c2} は物質固有の性質で固溶相の組成によって定まり、熱処理や加工の影響はあまり受けない⁽¹⁾。したがって T_c および H_{c2} の高い合金を求めるには、まず合金の組成比について検討する必要がある。われわれはこのような意味で、種々の組成比の Ti-Nb-Ta 系合金を溶解しその T_c を測定した。

T_c 測定に用いた試料は、アルゴンふんい気中で十数回ボタン溶解を繰返して均一な合金にしたのち、直径 0.25 mm の細かに加工した。 T_c の測定は抵抗測定法で行なった。温度測定には炭素抵抗温度計を用いたが、炭素抵抗温度計は再現性の点で問題があるので、測定のためごとに校成した。そのためクライオスタットには、水素温度とヘリウム温度が得られるカスケード式液化クライオスタットを使用した。

図 3.1 は組成比と T_c の関係を示す測定結果の一例である。Ti はいずれも 70 at % で、Nb と Ta の組成比で 0 から 30 at % の範囲で変えたものである。各試料の 1 原子当たりの見かけの価電子数は一定で 4.3 である。図 3.1 に示すように、Nb を Ta で置換してゆくと、 T_c は急激に増加し、Ta 5 at % で最高値 9.8°K を示す。Ta が 5 at % をこえると T_c は減少し、10 at % で極小値をとる。Ta 15 at % で T_c はふたたびわずかに上昇するが、その後は Ta の増加とともに減少し、Nb を含まない Ti-30 Ta では約 7.8°K になった。Ti が 70 at % よりも少ない場合も多い場合も、組成比と T_c の間にはほぼ同様の傾向が認められ、Ta が約 5 at % の組成で T_c が最高値を示すことがわかった。

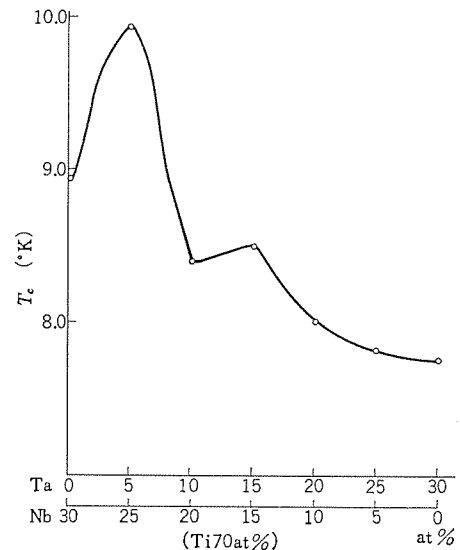


図 3.1 Ti-Nb-Ta 系超電導合金の組成比と T_c の関係

Fig. 3.1 Variation of T_c with composition of Ti-Nb-Ta alloys.

表 3.1 各種超電導合金の臨界磁場
Table 3.1 Critical fields of various kind of super-conductive alloys.

超電導合金	臨界磁場 H_{c2} (kG)	備 考
Ti-25 Nb-5 Ta	125	パルスマグネットで測定
Ti-30 Nb	112	パルスマグネットで測定
Nb-33 Zr	85	文献より引用 (2)
Nb-40 Zr-10 Ti	100	文献より引用 (3)

H_{c2} はパルスマグネットで磁場を印加し、42°K の値を抵抗測定法で求めた。したがって測定値は正確な意味では熱力学的な臨界磁場 H_{c2} ではなく、 H_{c1} (upper resistive critical field) である。使用したパルスマグネットの発生磁界は 200 kG で、パルス幅は 15 ミリ秒である。

測定した試料は Ti-25 Nb-5 Ta 線および Ti-30 Nb 線である。測定結果は表 3.1 に示したが、比較のため Nb-Zr 系合金⁽²⁾ および Nb-Zr-Ti 系合金⁽³⁾ の H_{c2} の値を文献から引用して併記した。表 3.1 に示すように、Ti-Nb-Ta 系合金の H_{c2} は約 125 kG で、現在知られている合金系超電導材料の中では最高の H_{c2} を有することが明らかにされた。

このように Ti-Nb-Ta 系合金は、遷移温度ならびに臨界磁場がいずれも高く、超電導マグネット材料に適していることがわかった。

3.2 臨界電流

T_c や H_{c2} が合金の組成によって決定されるのに対し、 I_c は金属組織に敏感で熱処理や加工によって変化する。

超電導マグネット材料である不均質硬超電導体では、外部磁場が H_{c1} までは磁束は超電導体内部に侵入せず完全反磁性を示すが、 H_{c1} から H_{c2} の間では磁束は内部に侵入しており、超電導部分と常電導部分が共存する混合状態をとる。不均質硬超電導体の混合状態では、内部に侵入した磁束は転位や析出相などの不均質点にピン止めされる。外部より侵入する磁束は、超電導体の表面近くにある不均質から順次ピン止めされてゆくの、超電導体内部に磁束のこう配が生じ、その結果、 $\text{rot } B = \frac{4\pi}{c} J_s$ で表わされる超電導電流 (J_s) が流れる。一方磁束線相互間には、電流と磁束の相互作用として、

$F_L = \frac{1}{C} J_s B$ なるローレンツ力 (F_L) が働き、磁束を超電導体内部へ侵入させようとする⁽⁴⁾。不均質点におけるピン止め力がローレンツ力よりまさっている間は超電導状態が保たれ、電流をさらに増すことができるが、電流が増すとローレンツ力も大となり、ピン止め力とローレンツ力が平衡状態に達する。このときの電流で臨界電流 I_c であり、ピン止め力が大きいほど I_c は大となる。すなわち超電導線の I_c を大きくするには、熱処理や加工によって、ピン止めに寄与する不均質部分の数を増せばよいということになる。

3. 2. 1 熱処理と $H-I_c$ 特性

Ti-Nb-Ta 系超電導線は析出硬化形の合金であり、冷間加工したままの状態では、いくら強加工を加えてもマグネット材料として実用的な I_c を得るに至らないことは、同類の Ti-Nb 二元系合金ですでに十分実証済みである⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。そこでわれわれは、 I_c の大きい Ti-Nb-Ta 線を得るため、熱処理と I_c の関係について検討した。

実験に用いた試料は電子ビーム溶解した Ti-25 Nb-5 Ta 合金で、これを直径 0.25 mm の線に伸線加工した。 I_c の測定は 4.2°K で行ない、試料の電流を増加して有限の抵抗を生じたときの電流値を求めた。外部磁場は超電導マグネットを使用して、試料に垂直方向から印加した。なお試料はヘアピン状に同時に数本セットした。

図 3. 2 は熱処理温度と $H-I_c$ 特性の関係を示す測定結果の一例である。試料の熱処理温度は 300, 400, 500 および 600°C で、加熱保持時間は 1 hr である。図 3. 2 に示すように、加工したままの試料は 99.9 % 以上の冷間加工を与えているにもかかわらず、 I_c は非常に小さい。400°C および 500°C で熱処理した試料の I_c は加工したままに比べて著しく増加しており、400°C で最高値を示している。熱処理温度は高過ぎても低過ぎても悪く、300°C では I_c はあまり増加を示さない。また 600°C では加工したままの線より I_c が下がっていることが認められる。

図 3. 3 は熱処理時間と $H-I_c$ 特性の関係を示す。熱処理温度は 400°C で時間は 1 ないし 30 hr である。図 3. 3 から明らかなように、 I_c は熱処理時間とともに増しており、30 hr 熱処理した試料は 50 kG で 65 A (1.3×10^3 A/cm²) という高い I_c を示した。

図 3. 4 は Ta を含まない Ti-34 Nb 線の熱処理温度と $H-I_c$ 特性の関係を示す。試料は直径 0.25 mm で熱処理時間は 1 hr である。

この場合も I_c は 400°C で最高になっており、熱処理温度と I_c の関係は Ti-Nb-Ta 系とほぼ同様の傾向を示している。ただ 600°C で熱処理しても I_c が Ti-Nb-Ta 系の場合ほど低下しないのが特長である。

このように Ti-Nb-Ta 系超電導線は、Ti-Nb 系と同様加工したままでは高い I_c が得られず、 I_c を大きくするには 400°C 前後の温度で熱処理しなければならないことがわかった。これはまさに析出硬化形超電導線の特長であり、逆に言えば、析出硬化形の超電導線は、 I_c を大きくするために必ずしも強加工する必要がないわけである。これは工業的にはきわめて重要な意義をもつ。すなわち、この種の超電導線では、線の断面積に比例して I_c を増加させることが可能で、任意の電流容量をもつ超電導線を作ることができる。事実われわれは、直径 0.3 mm と 0.5 mm の Ti-Nb-Ta 線について I_c を測定したが、電流密度は 0.25 mm の線の場合とほとんど変わらないことを確認している。

3. 2. 2 熱処理と析出相

Ti-Nb-Ta 系および Ti-Nb 系の超電導線は、前述のように熱処理によって I_c が著るしく向上することが明らかとなった。この原因を検討するため、まず熱処理と析出の関係電子顕微鏡的に調べた。

用いた試料は Ti-28 Nb 合金および Ti-26 Nb 合金で、直径 2 mm の線を厚さ 0.1 mm まで圧延した。試料は圧延後、熱処理中の酸化を防止するため銅メッキして、780°C で 1 hr 溶体化処理し、さらに 500°C で 1 hr および 8 hr 熱処理した。電子顕微鏡観察は透過法により、試料は化学研磨法で薄膜にした。研磨液には氷で冷却した硝酸-フッ酸溶液を使用した。

図 3. 5 は溶体化処理した Ti-28 Nb 合金の電子顕微鏡透過写真である。780°C の熱処理で完全に再結晶しており、析出相は認められない。電子線回折の結果でも b. c. c の β 固溶相以外の回折像は認められなかった。

図 3. 6 は溶体化処理後 500°C で 1 hr 熱処理した Ti-28 Nb 合金の電子顕微鏡透過写真である。 β 相の粒界に微小な析出物が認められるほか、他の粒界には転位網がみえている。

図 3. 7 は Ti 含有量が若干多い、Ti-26 Nb 合金を溶体化処理後、500°C で 8 hr 熱処理した試料の電子顕微鏡写真である。針状に成

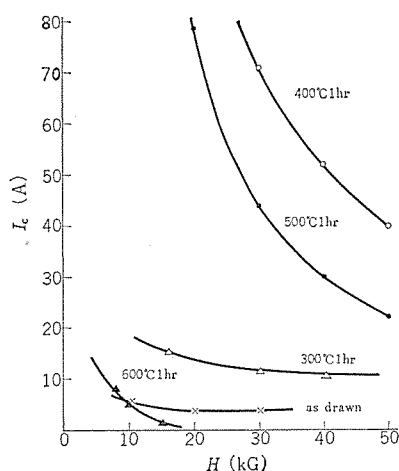


図 3. 2 Ti-25 Nb-5 Ta 線の I_c 熱処理温度の関係

Fig. 3. 2 Effects of heat-treating temperature on I_c of Ti-25 Nb-5 Ta wires.

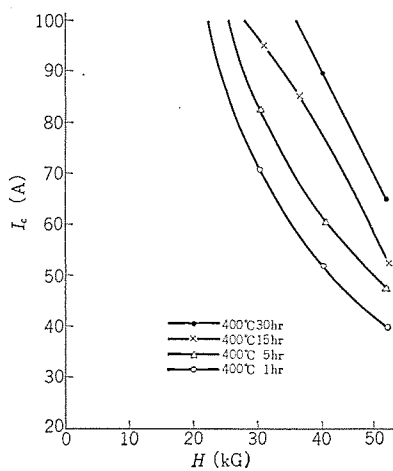


図 3. 3 Ti-25 Nb-5 Ta 線の I_c と熱処理時間の関係

Fig. 3. 3 Effects of heat-treating time on I_c of Ti-25 Nb-5 Ta wires.

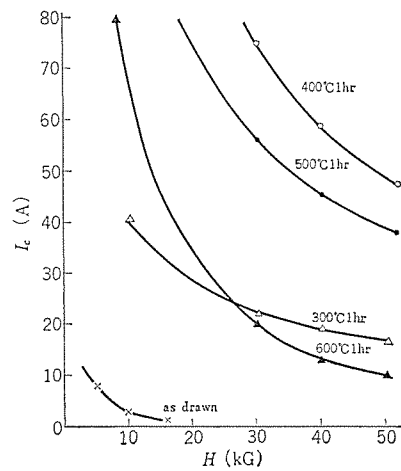


図 3. 4 Ti-34 Nb 線の I_c と熱処理温度の関係

Fig. 3. 4 Effects of heat-treating temperature on I_c of Ti-34 Nb wires.

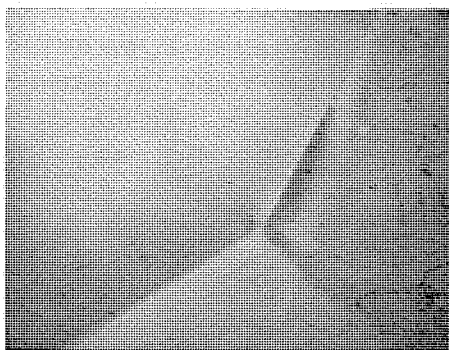


図 3.5 780°C で 1 hr 溶体化処理した Ti-28 Nb 合金の透過電子顕微鏡写真 (×93,000)

Fig. 3.5 Transmission electron-micrograph of solution heat-treated Ti-28 Nb alloy for 1 hr at 780°C.



図 3.6 780°C で溶体化処理後 500°C で 1 hr 熱処理した Ti-28 Nb 合金の透過電子顕微鏡写真 (×15,000)

Fig. 3.6 Transmission electron-micrograph of Ti-28 Nb alloy heat-treated for 1 hr. at 500°C after solution heat-treatment at 780°C.

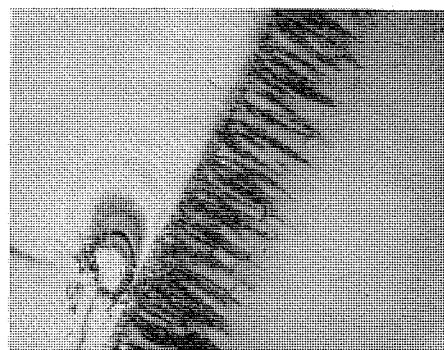


図 3.7 780°C で溶体化処理後 500°C で 8 hr 熱処理した Ti-26 Nb 合金の透過電子顕微鏡写真 (×15,000)

Fig. 3.7 Transmission electron-micrograph of Ti-26 Nb alloy heat-treated for 8 hrs at 500°C after solution heat-treatment at 780°C.

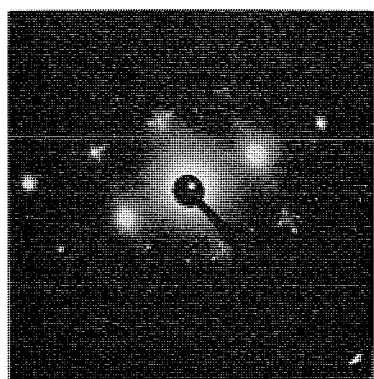


図 3.8 780°C で溶体化処理後 500°C で 8 hr 熱処理した Ti-26 Nb 合金の電子回折像

Fig. 3.8 Electron diffraction pattern of Ti-26 Nb alloy heat-treated for 8 hrs at 500°C after solution heat-treatment at 780°C.

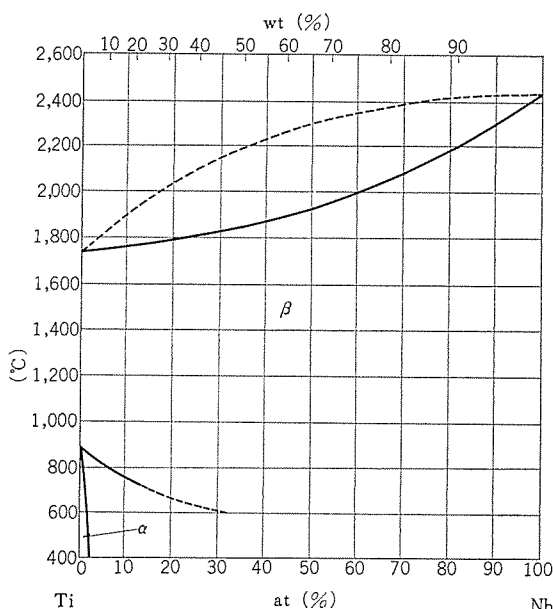


図 3.9 Ti-Nb 二元状態図
Fig. 3.9 Ti-Nb phase-diagram.

長した α -Ti 相が β 相の粒界に析出しているのが認められた。

ここに示した電子顕微鏡写真はほんの一例に過ぎないが、析出相は、図 3.8 の電子線回折像に示されているように、h. c. p. の α -Ti 相であることがほぼ確認されている。図 3.9 は Ti-Nb 二元状態図

(8)で、Nb 26 ないし 28 at % の組成では α 相と β 相が共析することが示されている。また電子顕微鏡観察の結果、 α 相は粒内にはごくわずかしき認められず、主として結晶粒界に析出していることが明らかとなった。実際の超電導線は冷間加工したままの状態から析出硬化処理をしているため、繊維組織が著しく発達しており、電子顕微鏡観察で転位と析出を明確に区別することは困難である。しかしこのような場合でも、繊維組織の粒界における微小な α -Ti の析出相または析出核が磁束のピン止めに重要な役割りを果していることは間違いのないであろう。

4. 超電導マグネットの特性

4.1 コイルデグラデーション

超電導線をコイルに巻いて通電すると、素線の I_c よりはるかに低い電流値で超電導破壊が起こる。これがコイルデグラデーションと呼ばれる現象であって、超電導マグネットにおける最も大きな障害となっている⁽⁹⁾。最近デグラデーションが、不均質硬超電導体特有の現象であるフラックスジャンプに基因することが明らかにされ、その防止対策もほぼ確立されたと言ってよい。

混合状態にある不均質硬超電導体の内部では、磁束は不均質点におけるピン止め力と、磁束を移動させようとするローレンツ力を同時に受けていることは先に述べた。ところがマグネットの励磁過程などで、ローレンツ力とピン止め力の均合いがしばしば破れることがあり、磁束はなだれのように移動し、瞬間的に微小な電圧が観測される。これがフラックスジャンプと呼ばれる現象であり、微小な電圧の発生に伴い発熱が生ずる。フラックスジャンプに伴う発熱はごく小さいので、短試料や小さいマグネットの場合は冷却が十分きいていて問題にならない。しかしマグネットが少し大きくなると、冷却効果が悪くなり、フラックスジャンプによる発熱が蓄積されて、局部的には T_c をこえた常電導部分が出現する。この部分では大量のジュール熱が発生して温度が上昇し、超電導破壊は急速にマグネット全体に波及し、 I_c よりもはるかに低い電流値で超電導が破れる。一般にフラックスジャンプは、不均質点のピン止め力が大きいほど大きくなることが予想される。すなわち、ピン止め力が大きく I_c の高い材料ほどフラックスジャンプの現象が激しくなり、したがってコイルデグラデーションも大きくなる傾向をもっている。この意味では、短素線での I_c の高い材料が必ずしもマグネット材料としてすぐれているとは言えないであろう。

デグラデーションはマグネットが大形化すればするほど問題となり、初

期のころはしばしば予期した磁場が発生できないと言う苦い経験が繰返された。その後超電導線やコイル構成等の面からいろいろ研究がなされ、超電導線の表面に銅を被覆することで、デグラデーションは実用的な意味で解決された。

超電導線に銅を被覆すると、銅は熱伝導がすぐれているため、マグネットの冷却効果を高め、フラックスジャンプによる局所的な発熱を防止するのに有効である。第2の効果は、局所的に超電導破壊が生じた際、銅が電流のバイパス回路の役割を果たすことが考えられる。第3にマグネットの励磁過程で、銅の中に渦電流が生じ、それが超電導体内部のフラックスの移動を妨げる役をしていることが考えられる⁽¹⁰⁾。事実銅を被覆した超電導線では、フラックスジャンプが減少することをわれわれは観測している。

このような理由で、銅は超電導マグネットにとって、いわば救世主的存在となったわけであるが、銅を被覆すると超電導線の径が大きくなり、マグネットのスペースファクタが悪くなる。したがって銅の厚みは、デグラデーションとのかねあいから、適用されるマグネットの大きさによって変えなければならない。一般に小形マグネットに使用されている超電導線では、銅被覆の厚みは20ミクロンから50ミクロンの間の大きさととられる。

図4.1は超電導マグネットのデグラデーションについて検討した結果の一例を示した。使用した超電導線は、400°Cで5hr熱処理したTi-25Nb-Ta線で、素線の径は0.25mm、銅の厚みは約35ミクロンである。コイルIは200mの超電導線を使用しており、内径15.5mm、外径43mm、長さ40mmの非常に小さいマグネットである。このコイルの I_c は50Aで発生磁界は40kGであった。コイルIIは約1,600mの超電導線を使用しており、内径16mm、外径75mm、長さ70mmの大きさである。コイルIIの I_c は28Aで発生磁界は51.5kGであった。コイルIIIは約8,000mの超電導線を使用しており、内径30mm、外径110mm、長さ120mmの本格的超電導マグネットである。このコイルの I_c は18Aで60kGの磁場を発生することができた。

図4.1において、コイルの I_c と素線の $H-I_c$ 特性を比較すると、両者の I_c の差はコイルが大きくなるに従って開いていることがわか

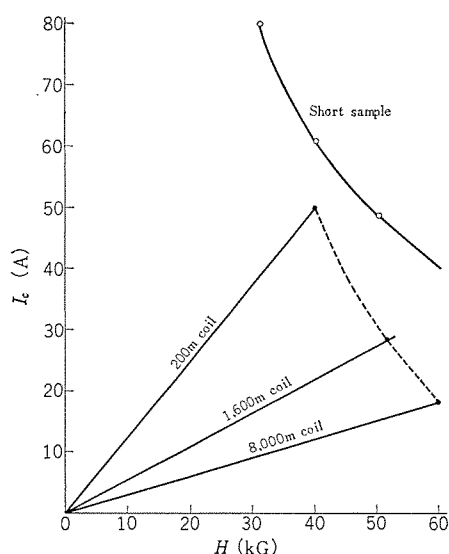


図4.1 Ti-25Nb-5Ta線の短線 $H-I_c$ 特性とコイルデグラデーション

Fig. 4.1 Coil degradations and short sample $H-I_c$ curve of Ti-25Nb-5Ta wire.

る。この原因はおそらく先に述べた銅の効果の現われでありたとえばコイルが大きくなるほどフラックスジャンプの起こる確率が増し、それに対して冷却効果が不十分であることが示されているものであろう。また、コイルI, II, IIIはその大きさが異なると同時に発生磁場の強さも異なっている。実は超電導線に銅を被覆している銅には磁場抵抗があり、4.2°Kにおける銅の抵抗は、50kGの磁場を印加すると2倍程度に増加する⁽¹¹⁾。磁場抵抗の値は銅の純度によって異なるが、99.99%の銅についてわれわれが測定した結果もほぼこの程度であった。銅の磁場抵抗は銅被覆の効果を減少させる要因となり、銅の純度や厚みなどとともに今後検討を要する問題である。またデグラデーションはその原因がフラックスジャンプにあるので、フラックスジャンプが少なくてしかもそのために I_c が低くならないような材料自体の改良が必要なことは言うまでもない。このようにデグラデーションについては、今後に残された研究課題はあるが、われわれのTi-Nb-Ta線は、現時点においてもデグラデーションの比較的少ない超電導線で、十分実用に供することができる材料である。

図4.2は、図4.1におけるコイルIIIの外観写真で、有効内径26mm、有効長さ120mmで発生磁界60kGという純国産第1号の超電導マグネットとして電気試験所に納入された製品である。

なお、デグラデーションを完全に防止する方法として、超電導線と多量の銅を併用して使用する方法がある。これがいわゆる完全安定化超電導線で、Stekly⁽¹²⁾はその安定化条件を半実験的に導いている。完全安定化超電導線を使用したマグネットでは、マグネットの電流が I_c をこえても急激な超電導破壊が起こらず、徐々に電圧がでてくるので、マグネットの運転が安全であり、MHD発電用などの大形マグネットに適している。通常このような線材は、超電線の断面積の20倍程度の銅の中に超電導線を埋込むか、または多数の銅線と超電導線をより合わせて使用されている。しかしこのように大量の銅を併用するため、銅を含む超電導ケーブル全体の電流密度は小さくなり、小形マグネットの場合は、スペースファクタの点で非常に不利となり使用されない。われわれも完全安定化超電導ケーブルに関しては、きわめてユニークな研究を進めているが、この問題については稿を改めて報告する。

4.2 コイル不安定性

超電導マグネットの特性上の問題として、デグラデーションのほかにトレニング現象や低磁場不安定性がある。トレニング現象は、超電導マグネットを励磁する際、最初は非常に低い電流値で超電導破壊が起こるが、励磁を何回も繰返すと電流値が徐々に上昇する現象であって、マグネットの運転に著るしい支障をもたらす。低磁場不安定性は、20ないし30kGの比較的低磁場で、マグネットが超電導破壊を生じやすくなり、したがってそれ以上に磁場を大きくすることが困難となる

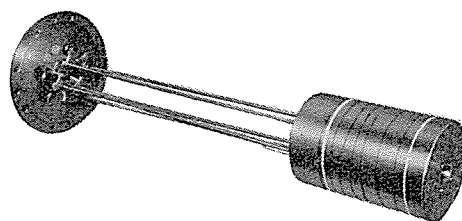


図4.2 Ti-25Nb-5Ta線を用いた三菱超電導マグネット
発生磁場：6kG
有効空間：26φ×120L

Fig. 4.2 Mitsubishi superconducting magnet wound with Ti-25Nb-5Ta wire.

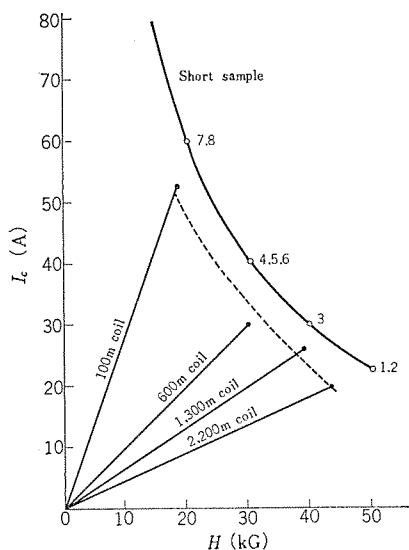


図 4.3 中間焼なました Ti-28 Nb 線の $H-I_c$ 特性と コイルデグラデーション
Fig. 4.3 Coil degradation and short sample $H-I_c$ curves in intermediate annealed Ti-28 Nb wire.

現象である。低磁場不安定性は初期の Nb-Ti 系超電導線で問題になり、Nb-Ti 系は、外側から Nb-Zr 系のマグネット でバイス磁場を加えなければ使用することができないと一般に考えられていた。

トレーニング現象や低磁界不安定性も、デグラデーションと同様、その原因はフラックスジャンプにあるので、銅被覆の適用や超電導線の改良によって、このような不安性は十分取り除くことができる。先に述べた銅を多量に使用した完全安定化線には、このような不安性がないことはもちろんのことである。

図 4.3 は、従来低磁場不安定性があるといわれていた、Nb-Ti 線を使用して、短線ならびにコイルの特性を測定した結果を示す。使用した超電導線は、Ti-28 Nb 線で、コイルの不安定性を除く試みとして、伸線の間段階で焼きなましを行ない、最後に時効処理をしたものである。このような熱処理を行なうと、 I_c はいくぶん低下するが、トレーニング現象や低磁場不安定性がなくなることが確認された。また図 4.3 に示されているように、短線の I_c は低下しているが、コイルデグラデーションの程度も非常に少なくなっていることがわかる。われわれは、このような熱処理をした Ti-Nb 線を用いて、有効内径 13 mm、有効長 60 mm のマグネットを試作し、43 kG の安定な磁場を発生することに成功した。

なお、Ti-Nb-Ta 系超電導線を使用したマグネットでは、トレーニング現象や低磁場不安定性はまったく問題にならなかった。

5. む す び

当社で新しく開発した Ti-Nb-Ta 系超電導線の製法ならびに特性について検討した結果を述べた。結論を要約するとつぎのとおりである。

(1) Ti-Nb-Ta 系超電導線は析出硬化形の合金で、加工性が非常にすぐれている。

(2) Nb 25 at % および Ta 5 at % 含む合金の T_c は、Ta を含まない Ti-30 Nb 合金の T_c より 1°K 高く、その値は 9.8°K であった。また H_{c2} の値は 120 kG 以上で、合金系超電導材料の中では最高の値を示すことが明らかにされた。

(3) I_c は熱処理によって著しく高くなり、400°C で長時間熱処理すると 50 kG で $1.3 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ の電流密度が得られた。

(4) デグラデーションが比較的少なく、有効内径 26 mm、有効長 120 mm で発生磁界 60 kG の安定な超電導マグネットの製作に成功した。

Ti-Nb-Ta 系超電導線は、非常にすぐれた新しい合金系のマグネット材料であるが、今後もさらに研究を進め、 I_c の増加とともに安定性の向上を計り、いっそう使用しやすい超電導線にしたいと考えている。終わりに、この研究に関して全面的にご協力を賜った、本社、相模製作所ならびに中央研究所の関係各位に厚く謝意を表する次第である。

(昭 42-4-4 受付)

参 考 文 献

- (1) J. D. Livingston and H. W. Schadler : Prog in Materials Science, 12, No. 3, 185 (1964)
- (2) H. T. Coffey, J. K. Hulm, W. T. Reynolds, D. K. Fox and R. E. Span : J. Appl Phys., 36, 120 (1965)
- (3) 土井, 石田, 梅沢 : 日本金属学会誌, 30, 220 (昭 41)
- (4) 小笠原, 安河内 : 応用物理, 35, 6 (昭 41)
- (5) 小俣, 石原, 田中, 平田 : 日本金属学会秋期講演会 (昭 40)
- (6) 小俣, 石原, 田中, 平田 : 日本金属学会秋期講演会 (昭 41)
- (7) F. W. Reuter, K. M. Ralls and J. Wueff : Trans. Met. Soc of AIME, 236, 1,143 (1966)
- (8) Hansen : Constitution of Binary Alloys, 1019 (1958)
- (9) T. G. Berlincourt : Brit. J. Appl. Phys., 14, 749 (1963)
- (10) 安河内 : 電気学会誌, 85, 1,793 (昭 40)
- (11) D. N. Cornish : J. Sci. Instrument, 43, 16 (1966)
- (12) Z. J. J. Stekly : IEEE Trans Nuclear Science, NS-12, 367 (1965)

フレキシブルドリルワニスの性質

西崎 俊一郎*・江 藤 昌 平*

Properties of Flexible Doryl Varnish

Central Research Laboratory Shunichirō NISHIZAKI・Shōhei ETŌ

Doryl varnish is new heat resistant varnish developed as class H electric insulating material. The name "Doryl" has been derived from the combination of Diphenyl Oxide and aromatic Aryl group. Doryl varnish V-505 has been produced and in use by the Company. However, to meet the demand for the product having higher flexibility, Flexible Doryl varnish V-510 has been newly developed as high temperature insulating material with improvements in the properties over the V-505. The new varnish is more flexible, having higher bond strength, higher resistance for chemicals and solvent attack, and excellent dielectric properties. It has been revealed that the new varnish has lower curing temperature and longer life but slightly lower thermal stability than the predecessor.

1. ま え が き

ドリル樹脂とは Westinghouse 社により H クラス電気絶縁材料として開発された、新しい耐熱性樹脂であり、その名称 "Doryl" は Diphenyl Oxide と芳香族 Aryl 基からとったもので、主鎖にジフェニルオキシド基 $\left(\text{—} \begin{array}{c} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \text{O} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \end{array} \right)$ を含む独特の化学構造をもつことから、別名ジフェニルオキシド樹脂ともいわれる。この樹脂は当社においてすでにドリルワニス V-505、ドリル積層品などとして国産化され、また多くの電気機器へ応用されている。この樹脂の特長は耐熱性のほかに、耐薬品性、とくに耐加水分解性、耐アルカリ性、耐溶剤性、高温における機械強度などの性質がすぐれていることである。しかし、ドリルワニス V-505 では、引張り強さなどの機械的強度が大ではあるが、その伸びが小さく、可とう性に乏しい性質をあらわし、一部から可とう性のあるドリルワニスの開発を望まれていた。かかる目的でフレキシブルドリルワニス V-510 として新しい耐熱ワニスが開発されたのでその性質について述べる。

2. フレキシブルドリル

一般に耐熱性高分子には、熱分解に対する安定性ととも、高温における強度の保持、次元安定性が要求される。前者は酸素の存在の有無でかなり安定性は異なるが、本質的には分子内の結合の切断、すなわち、結合エネルギー、共役系などが関与するし、後者は融点、二次転移点など分子の屈曲性、対称性などに関係する量および分子間力などに関係する量によって影響されることはよく知られている。このような考え方からすると、主鎖くりかえし単位に芳香族環をもつものは、耐熱性ポリマーとして有用で、多くの芳香族ポリマーとして、ポリイミド、ポリアミドなどが開発されている。ドリル樹脂もこれら芳香族ポリマーの一員で、前述のようにジフェニルオキシドをメチレン基で連結した化学構造をもっていて、熱安定性ととも加水分解に対する抵抗など耐薬品性においてすぐれているのは、この構造の寄与によるものと考えられる。

しかし、剛直な芳香族環を主鎖に含み、その架橋密度、縮重合の方法などによって、樹脂の伸びは小さく、可とう性に乏しい性質がドリルでは出てくるのである。コイル含浸用ワニスなどの場合に、ある程度の伸びが要求される場合については、このような芳香族ジフェニルオキシド環間に内部可塑性をもつ耐熱性有機基を導入し、可とう

性を付与するようにし、また、その結果通常のアルキッド樹脂ワニス、エポキシ樹脂ワニスなどと混合しうるようにしたものがフレキシブルドリルワニスである。

3. フレキシブルドリルワニスの特性

3. 1 ワニスの一般的性状と硬化

フレキシブルドリルワニス V-510-50 の一般的性状を表 3. 1 に示す。

V-510-50 ワニスの不揮発分と粘度の関係は図 3. 1 に示すようになり、トルエン・キシレンなどふつうの芳香族溶剤によって希釈でき、含浸用、塗装用に良好な粘度に調節でき、肉付きも適当である。ワニスは均一で、V-505 のような不均一触媒を含んでいない。ワニスの貯蔵安定性も V-505 と同様に室温で長期間安定である。

含浸処理などの作業性は上述のように良好で、硬化焼付塗膜は光沢を有して平滑な仕上がりである。硬化の条件は、処理される機器の大きさなどで変わるが、一般的には 160~180°, 10~6 時間の硬化が必要である。これら硬化条件は、標準ドリル V-505 の 200°C を必要とするのにくらべると、フレキシブルドリル V-510 は低温で硬化することができ有利である。すなわち、硬化特性としては、160, 180, 220°C で硬化したときの、硬化時間と塗膜の電気的性質（誘電体損失）の関係を図 3. 2 に示した。

また塗膜の粘弾性的性質の変化を追跡する方法として、振かん（棒）硬度測定により対数減衰率 (λ)—温度 (T) の関係を求めた。測定法は試片に周期的応力を加えた場合のエネルギー損失（内部まさつ Q^{-1} ）を測定するもので、粘弾性の温度依存性を一定時間尺度で求めたものである。銅板上に膜厚 0.15 mm の塗膜をつくり、硬化時間にかえたときの試料について対数減衰率 λ を求めた。

$$\lambda = \frac{1}{n} \log \frac{a_1}{a_2}$$

λ : 対数減衰率 n : 振幅が a_1 から a_2 に減衰するまでの振動回数

表 3. 1 フレキシブルドリルワニス V-510-50 の性質
Table 3. 1 Properties of flexible doryl varnish V-510-50.

項 目	特 性
樹 脂 固 形 分	50±2%
溶 剤	トルエン
粘 度 25°C	200~500 CP
比 重 25°C	0.97~1.00
指 触 乾 燥 時 間 135°C	10 分以内

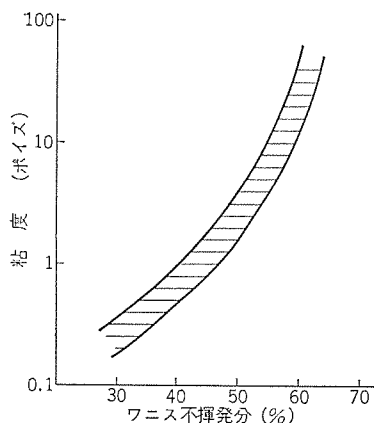


図 3.1 フレキシブルドリルワニス V-510 の不揮発分と粘度の関係
Fig. 3.1 Relation between the viscosity and the solid content in flexible doryl varnish V-510.

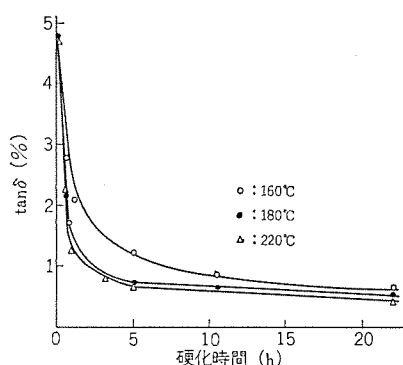


図 3.2 硬化時間による $\tan \delta$ の変化
Fig. 3.2 Change of $\tan \delta$ during the curing of V-510 at 160°C, 180°C, 220°C.

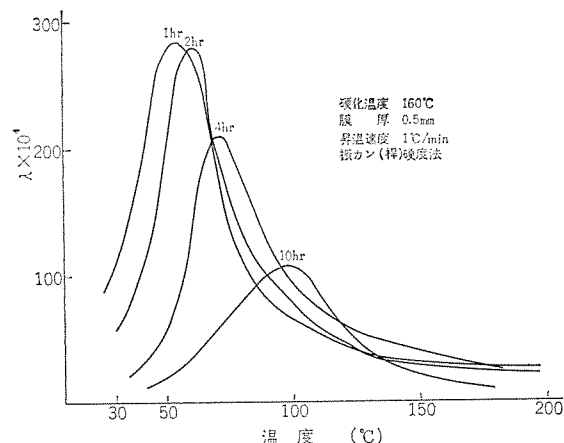


図 3.3 160°C での硬化時間によるガラス転移点の変化
Fig. 3.3 The change of glass transition temperature with the curing time of V-510 at 160°C.

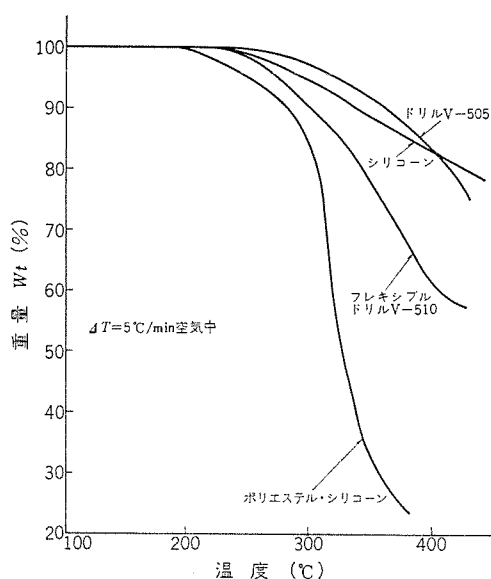


図 3.4 H クラス樹脂の熱天びん曲線 (空气中)
Fig. 3.4 Thermogravimetric analysis of class H resins (in air).

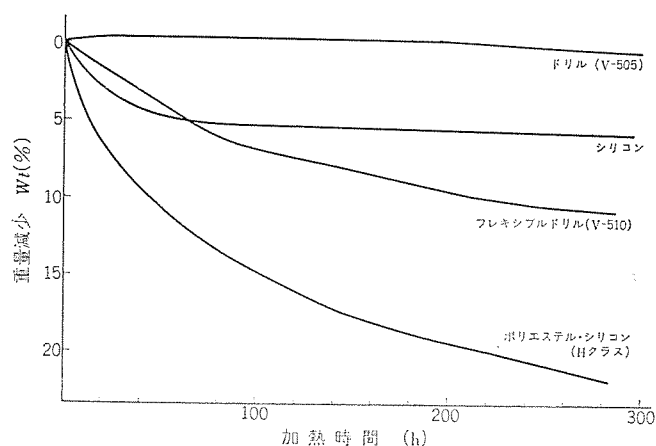


図 3.5 H クラス樹脂の加熱重量減少 (250°C 空气中)
Fig. 3.5 Weight decrease curves of class H resins.

表 3.2 フレキシブルドリルの屈曲可とう性¹⁾
Table 3.2 Bending flexibility of flexible Doryl.

アンドレル径 ドリル 加熱時間 ²⁾ h	3 mm φ	4 mm φ		5 mm φ
	フレキシブル V-510	フレキシブル V-510	標 V-505 準	標 V-505 準
2	○	○	×	○
4	○	○	⋮	○
8	○	○	⋮	○
10	○	○	⋮	×
15	○	○	⋮	⋮
30	○	○	⋮	⋮
50	○	○	⋮	⋮
80	○	○	⋮	⋮
100	○	○	⋮	⋮
150	○	○	⋮	⋮
300	○	○	⋮	⋮

1) 0.1 mm Al 板, 膜厚 0.040~0.045 mm. ○ : 合格, × : ひび割れ
2) 空气中 200°C

の順の耐熱性をあらわすことがわかる。

3.3 フレキシブルドリル樹脂の機械的性質

フレキシブルドリル塗膜の屈曲可とう性は、折り曲げ試験で比較した。試料は 0.1 mm のアルミニウム板上にワニスを塗布して、膜厚 0.040~0.045 mm のもので、160°C 10 時間硬化後 200°C で加熱して、試料

結果は図 3.3 に示すように 160°C における硬化時間が大きくなるほど、ガラス転移点 (λ の頂点位置) は高温側に移り、 λ の値は低くなり、橋かけ密度が増大して、硬化が進行していることを示す。

3.2 フレキシブルドリルの加熱減量

耐熱性の評価は、樹脂の諸性質の熱劣化後の値を比較して行なうことが当然であるが、加熱による重量減少を測定する方法は、熱安定性の目安の一つとして考えられている。

一定昇温速度のもとに、空气中で加熱して試料の重量を追跡した熱天びんの結果は図 3.4 に示した。比較のために前報でえた、シリコンやドリル V-505、ポリエステルシリコン (H クラス) のデータも併記したが、V-510 の熱安定性は明らかにドリル V-505 に劣る。しかし、芳香族ポリエステル変性シリコンよりは加熱減量が少なく、熱的に安定であることを示している。また、250°C の定温での加熱減量も図 3.5 に示した。熱天びんにおける結果とまったく同じ傾向を示している。

加熱減量の結果からみると、

ドリル V-505, シリコン > フレキシブルドリル V-510 > ポリエステルシリコン

を各径のマンドレル上で180°角度に折り曲げたときのき裂の有無をみた。結果は表3.2にまとめた。

V-510は、可とう性においてV-505よりすぐれている。また、塗膜の引張り強さ、伸び、弾性率などをくらべたものを表3.3に示した。V-510はV-505にくらべて伸びが大きい。

コイル含浸用ウニスに要求される特性は可とう性のみではなく、コイル間の接着強度にも注目すべきだという考え方もある。コイル接着強度の測定法としてはヘリカルコイル法やせん断引張り法(Tensile

表 3.3 ドリル塗膜の機械的強度¹⁾
Table 3.3 Mechanical strength of Doryl film.

項 目	フレキシブルドリル V-510	標準ドリル V-505
引張り強さ kg/mm ²	7.1	6.3
伸 び %	6.3	2.9
弾 性 率 dyne/cm ²	2.10×10 ¹⁰	2.02×10 ¹⁰

1) V-510は160°C 10 hr, V-505は250°C 10 hr 硬化
試片 0.12 mm×5.0 mm×70 mm
10 mm/min 定ひずみ速度引張り

表 3.4 フレキシブルドリル V-510 の電気的性質¹⁾
Table 3.4 Electrical properties of flexible Doryl V-510.

条 件	体積固有抵抗 $\rho(\Omega\text{-cm})$	絶縁破壊電圧 (kV/0.1mm)	誘電体損失 $\tan \delta(\%)$	誘電率 ϵ
常 態	3.4×10 ¹⁶	19.3	0.42	2.78
熱水劣化, 100°C 水中, 1 h	3.4×10 ¹⁴	8.9	0.59	2.70
浸水劣化, 25°C 水中, 24 h	3.6×10 ¹⁴	10.4	0.59	2.47
加熱劣化, 220°C, 100 h	2.6×10 ¹⁵	15.5	1.55	2.28

1) 160°C, 10 h 硬化した塗膜について測定

表 3.5 V-510³⁾, 220°C 300 h 加熱劣化後の吸水特性
Table 3.5 Water absorbing performance of V-510 after deteriorated by being heated at 200°C for 300 h.

項 目	浸 水 後 ¹⁾	熱 水 処 理 後 ²⁾
体積固有抵抗 $\rho(\Omega\text{-cm})$	4.0×10 ¹⁴	2.6×10 ¹⁴
絶縁破壊電圧 22°C(kV/0.1 mm)	10.1	10.6
絶縁破壊電圧 120°C(kV/0.1 mm)	12.5	12.4
誘電体損失 $\tan \delta(\%)$	0.84	1.41
誘電率 ϵ	2.68	3.19

1) 18°C 水中浸漬 24 h

2) 100°C 熱水中 1 h

3) 160°C, 10 h 硬化した塗膜, アルミニウム板塗布試料

表 3.6 フレキシブルドリル V-510 の $\tan \delta$, ϵ の温度、周波数特性¹⁾
Table 3.6 Temperature and frequency characteristics of $\tan \delta$ & ϵ of flexible Doryl V-510.

項 目 周波数 温度 (°C)	$\tan \delta(\%)$					ϵ				
	100 c	1 kc	10 kc	100 kc	1 Mc	100 c	1 kc	10 kc	100 kc	1 Mc
28	0.65	0.65	0.626	1.11	1.56	3.96	3.93	3.89	3.98	3.99
48	0.565	0.47	0.657	0.725	1.04	3.8	3.76	3.70	3.66	3.66
68	0.955	0.956	0.745	0.814	1.06	3.83	3.81	3.76	3.71	3.68
90	2.35	2.20	1.64	1.40	1.25	4.06	3.93	3.85	3.78	3.87
104	4.02	3.19	2.55	1.85	1.81	4.37	4.17	4.02	3.86	3.78
108	4.48	3.42	3.15	2.53	2.13	4.68	4.26	4.06	3.95	3.79
130	4.71	5.03	4.88	4.32	3.62	5.08	4.73	4.42	4.15	3.89
160	3.96	4.25	4.94	5.56	5.35	5.5	5.17	4.9	4.52	4.19

1) 160°C, 10 h 硬化, 膜厚 0.043 mm

広帯域誘電体損失測定器(安藤電気製)により測定

フレキシブルドリルウニスの性質・西崎・江藤

Shear Method)があるが、ここでは後者の方法で、ポリイミド電線(1.0 mm ϕ)を用いて行なった。

160°Cで硬化したときの、接着強度の変化を図3.6に示した。3.1節で述べたように160°Cで数時間で硬化して、一定の値に達する。また、熱劣化による接着強度の変化は図3.7に示した。220°C加熱で、最初の50~100時間までかなりの低下が見られるが、以後の低下は小さく、300時間でも15 kg 程度の強度を保持している。しかし、V-505処理のものの250°Cにおける劣化にくらべれば、V-510の熱安定性は低く、3.2節で述べた傾向と一致している。

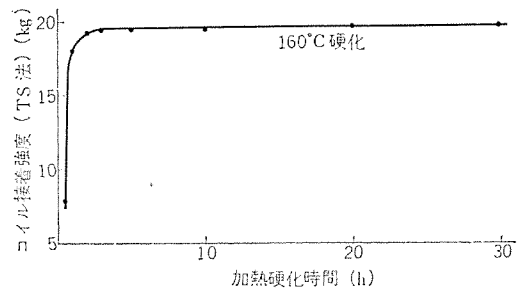


図 3.6 加熱硬化によるコイル接着強度の増加
Fig. 3.6 Increment of coil bond strength (T. S method) by curing.

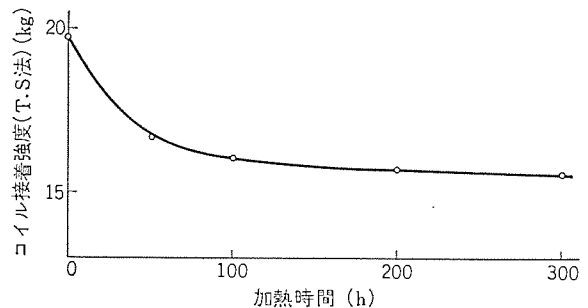


図 3.7 200°C熱劣化後のコイル接着強度
Fig. 3.7 Coil bond strength (ML wire) of V-510 after thermal aging at 200°C.

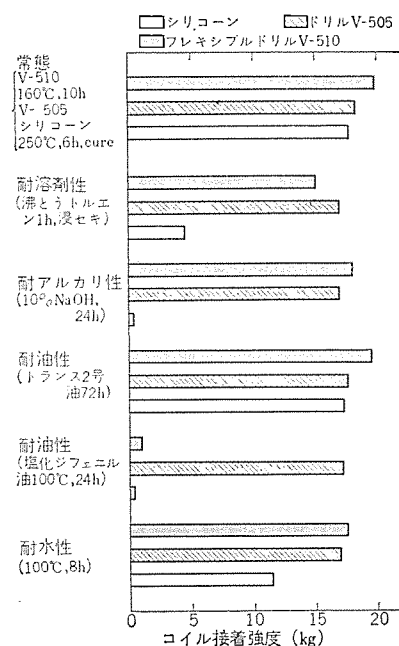


図 3.8 耐化学薬品性の比較 (ML 線接着強度)
Fig. 3.8 Comparison between chemical and solvent resistance (with bond strength of ML wire cured by doryl and silicone varnish).

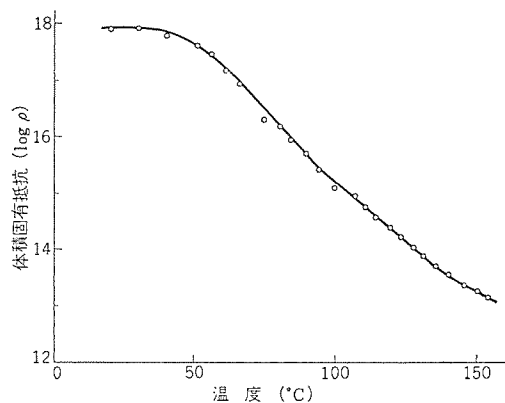


図 3.9 体積固有抵抗の温度特性
Fig. 3.9 Temperature dependency of volume resistivity.

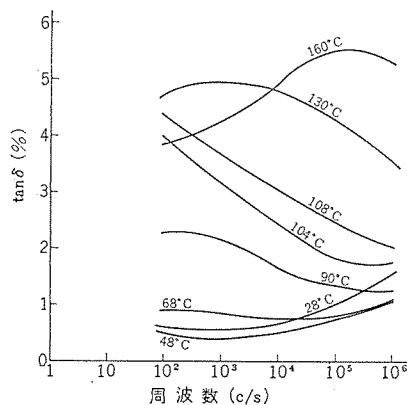


図 3.10 $\tan \delta$ の周波数特性
Fig. 3.10 Relation between $\tan \delta$ and frequency.

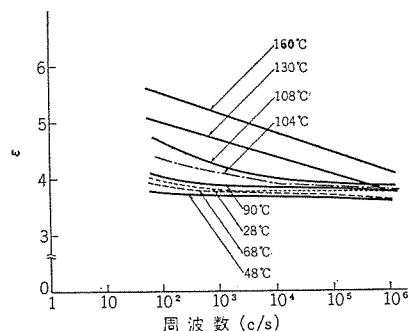


図 3.11 ϵ の周波数特性
Fig. 3.11 Relation between ϵ and frequency.

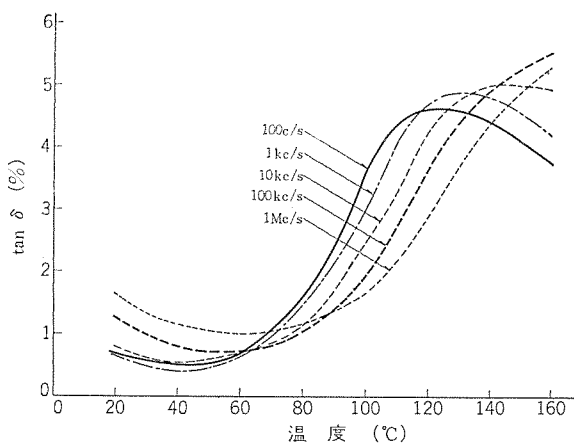


図 3.12 $\tan \delta$ の温度周波数特性
Fig. 3.12 Relation between $\tan \delta$ and temperature.

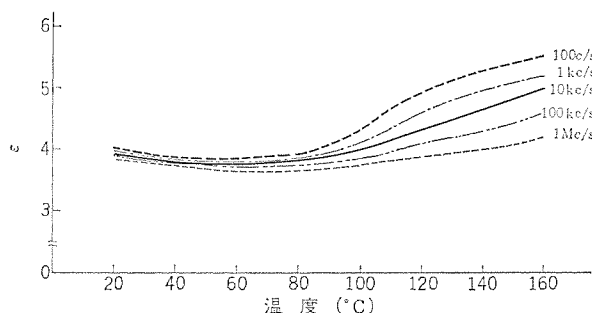


図 3.13 ϵ の温度周波数特性
Fig. 3.13 Relation between ϵ and temperature.

ドリル V-505 の特長の一つは、耐溶剤性、耐薬品性のすぐれていることである。フレキシブルドリルにおけるこれらの性質を、前報と同様に、各種 3 雰囲気条件で処理したのちのコイル接着強度（ポリイミド線、T. S. 法）の比較によって示した。図 3. 8。V-510 では、160°C 10 h、V-505、シリコンでは 250°C 10 h 硬化したものを出発試料として用いた。フレキシブルドリル V-510 はドリル 505 に耐化学薬品性がわずかに劣るが、シリコンよりは格段とすぐれていることがわかる。

3. 4 フレキシブルドリル樹脂の電気的性質

フレキシブルドリル V-510 の塗膜の電気的性質は JIS の方法で測定した。硬化条件と電気的性質の関係はすでに 3. 1 節で示したが、硬化塗膜の常態、熱水、浸水、加熱劣化（220°C 100 h）などの条件における電気的性質（体積固有抵抗 ρ 、絶縁破壊電圧、誘電体損失

$\tan \delta$ 、(60 サイクル) 誘電率 ϵ 、(60 サイクル) を表 3. 4 に示した。いずれも一般の絶縁材料として十分満足すべき範囲の値を有している。また、200°C 300 時間加熱劣化した塗膜をさらに、浸水処理あるいは熱水処理したときの電気的性質（ ρ 、B. D. V、 $\tan \delta$ 、 ϵ ）を表 3. 5 に示した。これでも熱劣化に対してすぐれた抵抗を示し、吸湿に対してよく耐えることがわかる。

絶縁抵抗の温度特性は図 3. 9 に示した。V-510 の $\tan \delta$ 、 ϵ の温度、周波数特性は表 3. 6 に、また $\tan \delta$ -周波数関係を図 3. 10 に、 ϵ -周波数関係を図 3. 11 に示し、また $\tan \delta$ の温度特性を図 3. 12 に、 ϵ の温度特性を図 3. 13 に示した。

4. フレキシブルドリルワニスの応用

上述のようにフレキシブルドリルワニス V-510 はコイル含浸用、仕上用ワニスとして用いるほかに、V-505 の場合と同様に H クラス二重ガラス

表 4. 1 フレキシブルドリル・ガラス二重巻銅線
Table 4. 1 Flexible Doryl glass covered double covered copper wire.

項 目	FD-H-DGC
仕 上 外 径 厚 サ mm	1.850~1.845
幅 mm	1.590~1.585
絶 縁 層 厚 サ mm	0.125~0.130
絶 縁 破 壊 電 圧	
直 線 部 V	1,200, 900, 830
6 倍 径 巻 付 後 水 銀 中 V	600, 580, 540
210°C 6 時間 加 熱 後 8 倍 径 巻 付 後	570, 570, 520

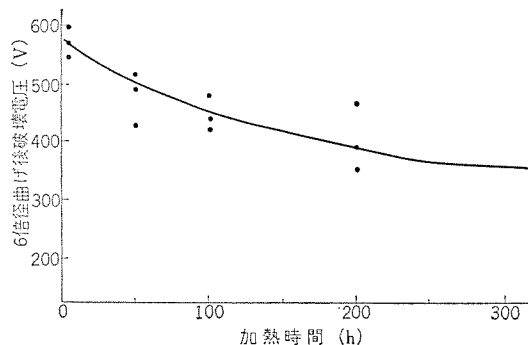


図 4. 1 フレキシブルドリル H-DGC の 250°C 加熱劣化後の絶縁破壊電圧
Fig. 4. 1 Dielectric strength of flexible doryl H-DGC after heat aging at 250°C.

巻平角線 (H-DGC) の処理用ワニスとして用いることもできる。この H-DGC の特性は表 4. 1 に示すようなものである。この H-DGC を 250°C に加熱劣化させたのち、曲げ後水銀中破壊電圧を測定したものは図 4. 1 のような結果になった。

また、マイカのボンド材料として用いると、マイカのすぐれた耐熱性、電気絶縁性と合せて H クラスとして有用な絶縁材料マイカテープ、マイクラッパーを製造することができる。

また、このワニスをガラスクロスに塗布、焼付け処理すると、可とう性があり、すぐれた電気特性をもつフレキシブルドリルワニスクロスをうるることができる。

5. む す び

新しく開発されたフレキシブルドリルワニス V-510 の耐熱絶縁材料としての特性について述べた。

これらをまとめると、フレキシブルドリルワニスは、

- (1) ドリル V-505 より可とう屈曲性がすぐれている。
- (2) 硬化が早く、V-505 よりも低温硬化性である。
- (3) 耐熱性はドリル V-505 よりやや低いが、ポリエステル シリコン

にまさる。

- (4) 耐溶剤性、耐薬品性がすぐれている。
- (5) 機械的強度、接着強度がすぐれている。
- (6) ワニスとして含浸性、安定性、安価な溶剤で有利。
- (7) 塗布仕上り面がすぐれている。
- (8) 電氣的性質は、常態はもちろん熱劣化、吸湿に対してすぐれている。
- (9) 價格的にドリル V-505 より有利である。

などの特性を有している。

このような調和のとれた性質と、使いやすさから、乾式変圧器や電動機をはじめとし、耐熱性を必要とする実用機器へ多く適用され、好結果がえられている。今後、機器の小形軽量化、電動工具モータ、油中、燃料ガソリン中で作動するモータ、きびしい条件の化学工場用機器の絶縁材料などに広く使用されることが期待される。

参 考 文 献

- (1) 西崎、江藤、小山、坂井 ドリルワニス および積層品の諸性質、三菱電機技報 40, 1091 (昭 41)

Cu-Be 合金における Be 含有量ならびに Mg 添加の影響

実 博 司*・我 妻 隆**・橋 爪 公 男**

Effect of Beryllium Content and Magnesium Addition on Cu-Be Alloys

Sagami Works Hiroshi JITSU・Takashi AGATSUMA・Kimio HASHIZUME

It has been revealed that such a small amount of Mg as 0.025 wt.-% added to 2 % Be-0.3 % Co-Cu commercial alloy suppresses its grain boundary reaction and improves the mechanical strength. Studies have been proceeded on the effect of Mg on the sensitivity of grain boundary reaction and age hardening and also on the mechanical and physical properties of the alloys containing Be ranging from 1.7 to 2.4 wt.-%. The results show that the grain boundary reaction in aged alloys without Mg increases as Be increases, culminating with 2.15 % Be. With Mg added, however, the reaction is almost suppressed in spite of the increase of Be. The Mg added alloys have higher values of the maximum hardness attainable by 20 to 80 in Vickers hardness number, being more insensitive to softening by over-aging than Mg free ones. Tensile and yield strength and particularly Kb values (spring limit) of aged alloys are improved by Mg addition. Fatigue strength decreases when Be content exceeds 2.5 % and β phase begins appear, not affected by the Mg addition.

1. ま え が き

前号⁽¹⁾では、2 % Be-0.3 % Co-Cu 合金 (いわゆる 25 合金) の粒界反応を抑制する目的で微量の Mg 添加の影響を詳細にしらべ、0.025 wt.-% の Mg の添加によってほぼ完全に粒界反応が抑制されることを明らかにし、またその結果として材料の機械的諸性質とくにパネ性が改善されることを報告した。

一方 Cu-Be 実用合金の粒界反応発生量は、Be 含有量が増すに従ってふえるためにかえって時効材のパネ性が劣化する傾向があることが報告⁽²⁾されているが、もし適当な方法——たとえば微量の Mg を添加するなど——によって粒界反応を抑制することができるならば、Be 量の増加に見合ってパネ性の向上が期待できるかもしれない。

本号ではこのような観点から、1.7~2.4 wt.-% の範囲で Be 量の種々異なる合金に微量の Mg を添加した場合について、Be 含有量と粒界反応発生量、時効硬化特性、機械的諸性質などとの関係をしらべ、Mg を添加しない場合と比較検討した結果について報告する。

2. 試料および実験方法

原料として市販の電気銅と 4 % Be-Cu 母合金、ならびに自家製の 10 % Co-Cu と 20 % Mg-Cu 母合金を用い、Be を 1.7, 2.0, 2.2, 2.5 wt.-% 添加した 4 種類の合金それぞれについて、Mg を添加しないものと 0.1 wt.-% 添加したものの計 8 種類の試料を溶製した。前号⁽¹⁾によれば、2 % の Be を含む合金の場合は、約 0.025 % の Mg 添加で十分な効果が得られることが明らかであるが、この実験では小量大気中溶解による Mg の歩留り低下と、粒界反応が発生しやすいと思われる Be 含有量の多い合金が含まれていることを考慮して、0.1 wt.-% の Mg を添加した。これらの原料を Mo 巻線抵抗炉を用いて黒鉛坩堝中で溶解し、過熱をさせて各組成の液相線上 150°C に保持したのち、温度を下げて液相線上 100°C に達したときに冷金形に鋳込んで、22 t × 80 W × 120 l mm の鋳塊を得た。表 2. 1 に試料の化学分析値を示した。

鋳塊に 750°C で 6 時間の均質化処理をほどこしたのち面削をおこない、以下冷間圧延と焼鈍・焼入れを数回くり返して、圧下率 70 %

表 2. 1 試料の化学分析値
Table 2. 1 Chemical composition of specimens.

Alloy No.	Chemical composition (wt.-%)					
	Be	Co	Fe	Si	Al	Mg
11	1.78	0.27	0.03	0.02	0.06	—
12	1.96	0.27	0.04	0.03	0.13	—
13	2.15	0.26	0.03	0.03	0.08	—
14	2.40	0.26	0.04	0.04	0.05	—
21	1.73	0.26	0.03	0.03	0.05	0.07
22	2.10	0.28	0.03	0.03	0.07	0.06
23	2.20	0.26	0.03	0.03	0.05	0.07
24	2.40	0.27	0.03	0.04	0.06	0.06

の最終圧延をほどこして板厚 0.6 mm の素材を得た。この素材の一部を用いて時効硬化特性を求め、残りは窒素ふん囲気中で 780°C で 1 時間の溶体化処理をほどこしたのち、21 % の冷間加工 (1/2 h 相当) をおこなって厚さ 0.47 mm の板材を作り、顕微鏡試料ならびに機械的特性を求めるための試料とした。この試料の平均結晶粒度はおよそ 3.3×10^{-4} mm² (18 μ) であった。またこれらの試料はすべて同一条件で加工・熱処理をおこなったため、Be 含有量の多い試料では圧延中に耳割れが著しく発生し、そのために No. 24 の試料では引張試験片の採取が困難となった。

試料の粒界反応発生量および残留 β 相の定量は、480 倍の顕微鏡と組合せた Hurlbert Counter を用いて前号⁽¹⁾と同じ手法でおこなった。引張試験は ASTM 試験片を用いて各試料ごとに 3 本ずつおこない、パネ限界値 (Kb-値) の測定は旧形 ジェームス 式 パネ試験機を用いて $l^2=3,000$ t, $\delta=0.75$ mm の関係でおこない、6 本の試片の平均値を求めた。疲労試験は電動駆動形の薄板平面曲げ疲労試験機を用いて S-N 曲線を求め、繰返し数 $N=2 \times 10^7$ 回における時間強度を決定した。

3. 実験結果および考案

3. 1 時効硬化特性

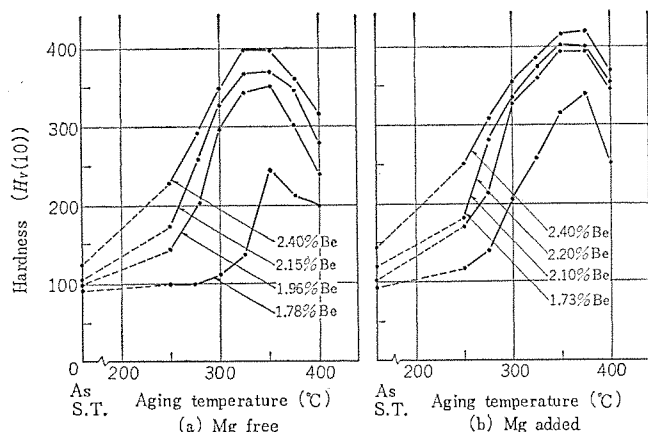


図 3.1 試料の時効硬化特性 (各温度で1時間時効)
Fig. 3.1 Effect of Be content and Mg addition on hardness of Be-0.3% Co-Cu alloys aged 1 hr after solution treated at 780°C.

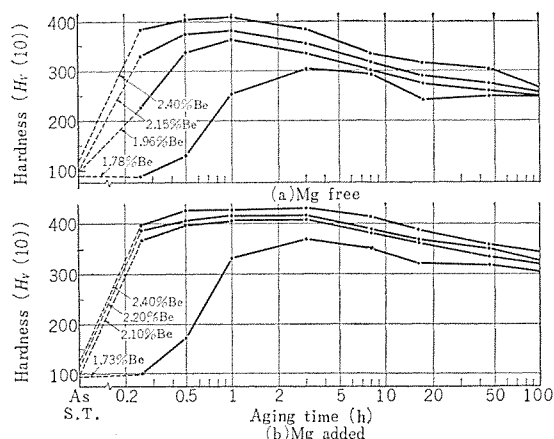
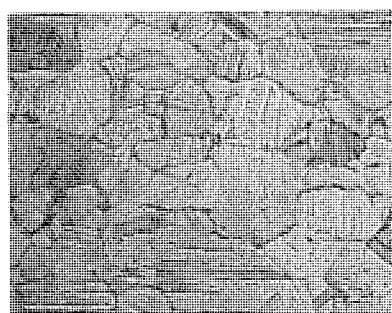
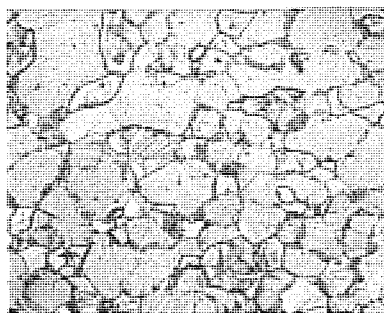


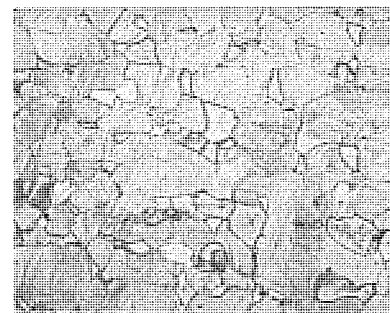
図 3.2 試料の時効硬化特性 (350°C で各時間時効)
Fig. 3.2 Effect of Be content and Mg addition on hardness of Be-0.3% Co-Cu alloys aged at 350°C after solution treated at 780°C.



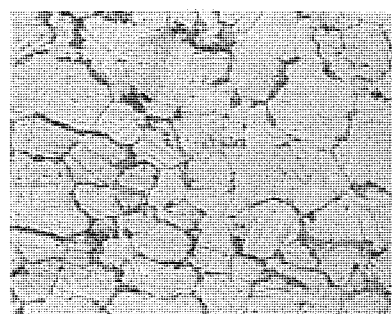
No. 11-B : 1.78% Be (Mg free)



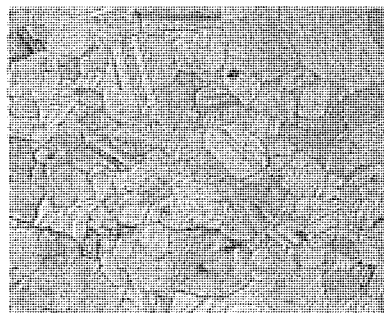
No. 14-B : 2.40% Be (Mg free)



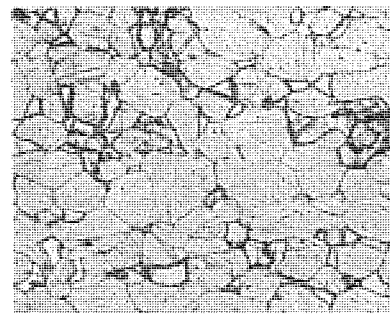
No. 23-B : 2.20% Be (Mg added)



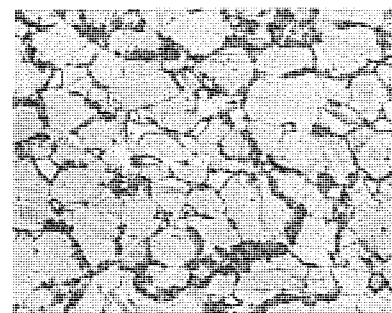
No. 12-B : 1.96% Be (Mg free)



No. 21-B : 1.73% Be (Mg added)



No. 24-B : 2.40% Be (Mg added)



No. 13-B : 2.15% Be (Mg free)



No. 22-B : 2.10% Be (Mg added)

図 3.3 試料の顕微鏡写真 (780°C×1 hr 溶体化処理→21% 冷間圧延→350°C×2 hrs 時効硬化処理×300)

Fig. 3.3 Photomicrographs of the specimen aged at 350°C for 2 hrs after solution-treated at 780°C for 1 hr and cold-rolled to 21% (×300).

図 3.1 に厚さ 0.6 mm の素材を溶体化処理後、200~400°C の各温度で1時間焼戻した場合の時効硬化特性を示した。Be 含有量のほぼ等しい試料について、それぞれの最高到達硬度を比較すると、Mg を添加した試料のほうがいずれもピッカース硬度で20~80 高い値を示している。また最高硬度を示す温度は、Mg を含まない合金群では325~350°C あるのに対して、Mg を含む群ではこれよりおよそ25°C 高温側に移行している。

図 3.2 は試料を 350°C で焼戻した場合の時効硬化曲線である。Mg を含まない群では、もっとも Be 含有量の少ない試料 (No. 11, 1.78% Be) を除いて、1時間で軟化が始まるのに対して、Mg を含んだ群では3時間まで最高硬度を維持し、軟化の量も少ない。

以上の結果から、Mg の添加によって合金の最高到達硬度が上るとともに、過時効軟化がおこりにくくなって、より安定な材料が得られることが明らかである。

3.2 試料の顕微鏡組織

図 3.3 に溶体化処理後 21 % の冷間圧延をほどこしたのち、350°C で 2 時間の時効処理をおこなった試料の顕微鏡組織を示した。粒界への不連続析出いわゆる粒界反応 (写真で黒く見える部分) は、Mg

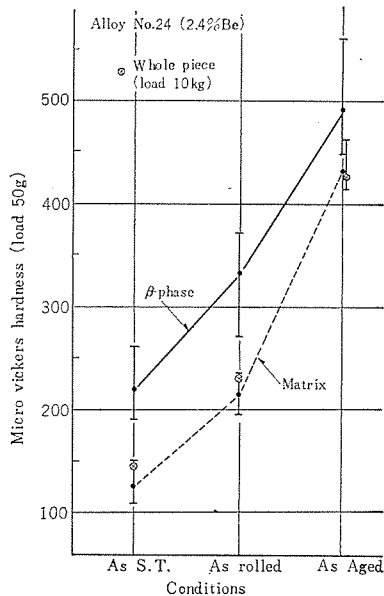


図 3.4 各処理段階における matrix と β 相の硬度変化：試料 No. 24 (2.4 % Be, Mg 添加)

Fig. 3.4 Change in microhardness of alloy No. 24 (2.4 % Be, Mg added) at various conditions.

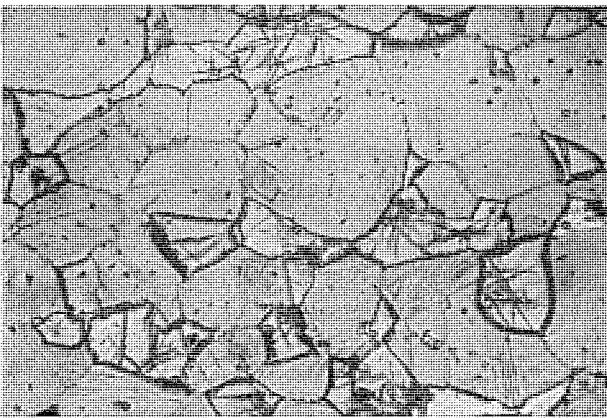
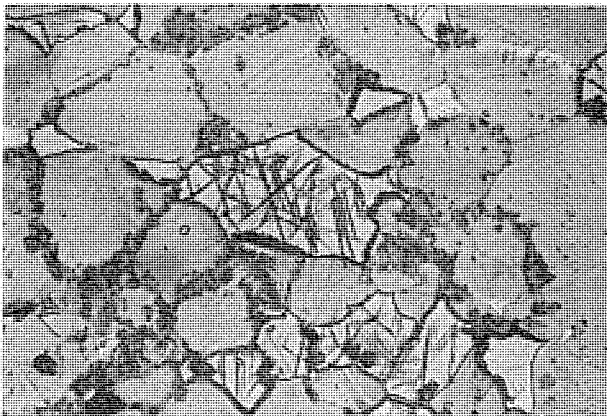


図 3.5 試料の顕微鏡写真 (780°C × 1 hr 溶体化処理 → 21 % 冷間圧延 → 350°C × 2 hrs 時効硬化処理, × 700)
Fig. 3.5 Photomicrographs of specimen aged at 350°C for 2 hrs after solution-treated at 780°C for 1 hr and cold-rolled (× 700) to 21 %.

を含まない合金 No. 11-B ~ No. 14-B では、Be 含有量の少ない試料 (1.78 % Be) を除いてすべての試料に認められる。これに対して Mg を含んだ合金 No. 21-B ~ No. 24-B では、Be 量の多い試料にもほとんど認めることができない。

2.15 % 以上の Be を含んだ試料には、写真で白っぽく見える角ばった形状の第 2 相が出現する。この相は溶体化処理の段階ですでに現われており、図 3.4 に示したように、いずれの加工・熱処理段階にあっても matrix にくらべビッカース硬度でおよそ 100 高い値を有している。この相が matrix よりもはるかに硬いこと、形状や挙動がすでに報告⁽³⁾⁽⁴⁾されている β 相に関する記述とよく一致していること、さらに X 線回折による (110) β -line の出現と対応して現われることなどから、ここでは残留 β 相として取扱う (図 3.3 の写真は時効材の組織であるから、実際には $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ に分解しているはず)。

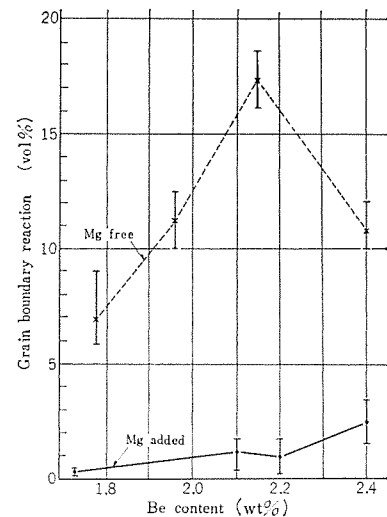


図 3.6 粒界反応発生量と Be 含有量ならびに Mg 添加の関係 (780°C × 1 hr 溶体化処理 → 21 % 冷間圧延 → 315°C × 2 hrs 時効硬化処理)

Fig. 3.6 Effect of Be Content and Mg addition on the amount of grain boundary reaction in the specimens aged at 350°C for 2 hrs after solution at 780°C for 1 hr and cold rolled to 21 %.

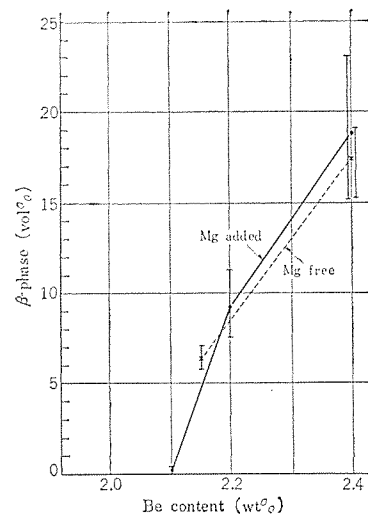


図 3.7 合金の Be 含有量と β 相出現量との関係 (780°C × 1 hr 溶体化処理 → 21 % 冷間圧延)

Fig. 3.7 Relation between Be content and the amount of β -phase in the specimens solution treated at 780°C × 1 hr and cold rolled to 21 %.

表 3.1 試料の機械的諸性質
Table 3.1 Mechanical and physical properties of specimens.

Condition	With or without Mg	Specimen Designation	Be contents (wt.-%)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Yield Strength ⁽¹⁾ (kg/mm ²)	Kb-Value (kg/mm ²)	Fatigue Limit ⁽²⁾ (kg/mm ²)	Young's Modulus ⁽³⁾ (kg/mm ²)	Elongation (%)	Vickers Hardness ⁽⁴⁾	Specific Resistance ⁽⁵⁾ (μΩ-cm)
Cold-Rolled Specimen (1/2 h)	Mg free	11-A	1.78	58.5	56.7	48.8	—	1.21 × 10 ⁴	15.1	188	9.13
		12-A	1.96	64.1	61.1	50.9	—	1.25	16.3	188	10.22
		13-A	2.15	67.8	64.4	51.3	—	1.18	11.1	210	10.62
		14-A	2.40	75.1	68.7	52.0	—	1.20	5.7	224	10.84
	Mg added	21-A	1.73	56.8	53.6	45.7	—	1.21	21.3	179	9.17
		22-A	2.10	62.5	57.9	43.6	—	1.16	20.3	207	10.38
		23-A	2.20	68.6	64.7	44.2	—	1.17	9.5	222	10.58
		24-A	2.40	74.2	64.5	42.6	—	1.18	5.0	230	11.10
Aged Specimen (350°C × 2hrs)	Mg free	11-B	1.78	116.2	106.3	95.8	39	1.29	6.7	361	5.87
		12-B	1.96	127.3	115.7	90.4	40	1.26	4.2	387	6.07
		13-B	2.15	130.5	115.0	91.8	36	1.31	4.0	390	6.17
		14-B	2.40	136.5	123.5	95.3	35	1.32	2.5	403	6.41
	Mg added	21-B	1.73	119.2	110.7	128	38	1.27	5.4	377	6.01
		22-B	2.10	135.9	125.5	140	40	1.26	2.6	400	6.29
		23-B	2.20	139.8	125.7	142	36	1.29	2.0	410	6.50
		24-B	2.40	—	—	126	35	1.31	—	420	6.85

(1) 0.2 % Offset, (2) R=-1, N=2×10⁷, (3) With bending of cantilever, (4) Load 10 kg, (5) at 24°C.

図 3.5 は No. 14 と 24 の試料をさらに高倍率で撮影したもので、内部に針状の組織を持った白く角ばって見える相が β 相である。写真から明らかなように、Mg を含まない試料 (No. 14) では粒界反応はおもに α-α 粒界で発生しており、β-β 粒界にはほとんど認められない。α-β 粒界では β 相の内部に向かって少量発生している。一方 Mg を添加した試料 (No. 24) では α-α 粒界における粒界反応はほぼ完全に抑制されているが、α-β 粒界ではまったく抑制されていない。これらの点は α-β 粒界と α-β 粒界における粒界反応発生の機構の相違、あるいは Mg 添加による粒界反応抑制の機構を考えるうえで興味深い現象である。

図 3.6, 3.7 に試料の Be 含有量と粒界反応発生量および β 相との関係をいっそう明確にするために、linear analysis をおこなった結果を示した。図 3.6 に明らかなように、Mg を含まない合金における粒界反応発生量は、Be 量の増加とともに増大して 2.15 % Be で最大値 17 % に達したのち、2.4 % Be では逆に 11 % に減少する。一方 Mg を添加した合金では、Be 量が増加するにしたがって粒界反応発生量が微増する傾向が認められるが、その量はたかだか数 % で、ほとんど完全に抑制されているといえる。Mg を含まない合金で、2.4 % の Be を含む試料の粒界反応が逆に減少する現象は、主として Be 量が多くなって β 相が現われはじめると、粒界反応のおもな発生個所である α-α 粒界の占める割合が減少するためであると考えられるが、同時に α-α 粒界で発生する粒界反応も減少している事実にも注目する必要がある。

図 3.7 は β 相の量が Be 量にほぼ比例して増大することを示している。またこの図から β 相の量は Mg 添加によって影響されることが明らかである。

3.3 機械的諸性質

表 3.1 に 780°C で 1 時間の溶体化処理をほどこしたのち、21 % の冷間加工を与えた材料の時効前、ならびに 350°C で 2 時間時効した試料の機械的諸性質を示した。また Mg 添加の影響を比較しやす

合金における Cu-Be 含有量ならびに Be 添加の Mg 影響・実・我妻・橋爪

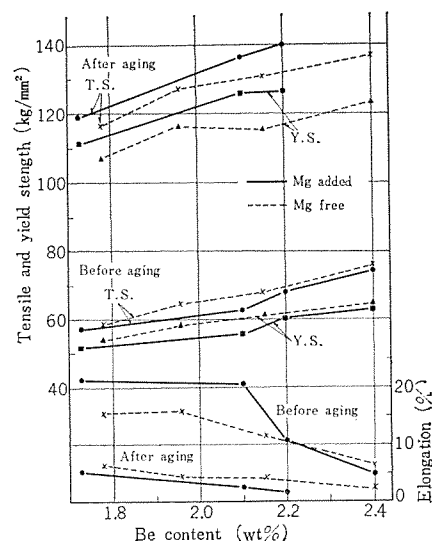


図 3.8 合金の Be 含有量と引張り強さ、耐力、伸びの関係 (780°C × 1 hr 溶体化処理 → 21 % 冷間圧延 → 350°C × 2 hrs 時効硬化処理)

Fig. 3.8 Relation between Be content and tensile strength, yield strength at 0.2 % offset and %Elongation of the specimens aged at 350°C for 2 hrs after solution treated at 780°C for 1 hr and cold rolled to 21 %.

いように、表 3.1 を Be 量を横軸にとって整理した結果を図 3.8 ~ 3.10 に示した。

Mg を含まない合金の時効後の引張り強さ・耐力は、Be 含有量の増加にほぼ比例して増大するが、これらに Mg を添加することによって上記の特性はさらに 10 % ほど向上する。

時効材のバネ限界値は、Mg を含まない合金においては Be 含有量が増えても値は変化せず、ほぼ一定値を示す。これに対して Mg を添加した合金では、Be 量の増加とともにバネ限界値も高くなるが、2.2 % Be で最高値を取ったのち 2.4 % Be では逆に減少する。

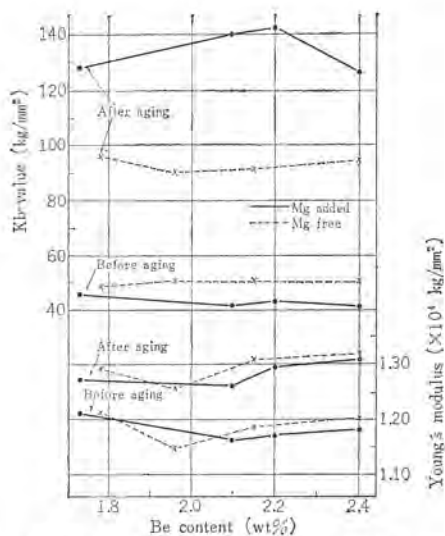


図 3.9 合金の Be 含有量とパネ限界値およびヤング率の関係 (780°C×1 hr 溶体化処理→21%冷間圧延→350°C×2 hrs 時効硬化処理)

Fig. 3.9 Relation between Be content and K_b -value and Young's modulus of the specimens aged at 350°C for 2 hrs after solution treated at 780°C for 1 hr and cold rolled to 21%.

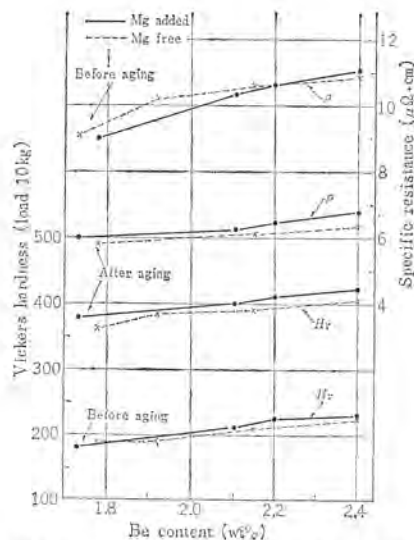


図 3.10 合金の Be 含有量とビッカース硬度および比抵抗の関係 (780°C×1 hr 溶体化処理→21%冷間圧延→385°C×2 hrs 時効硬化処理)

Fig. 3.10 Relation between Be content and Vickers hardness and specific resistance at 24°C of the specimens aged at 350°C for 2 hrs after solution treated at 780°C for 1 hr and cold rolled to 21%.

この現象は図 3.6 にみられるように、Mg 添加材の粒界反応発生量が 2.4% Be でやや増大する事実と対応している。Mg 添加の効果はパネ限界値にもっとも大きく現われ、今回実験した範囲の Be を含むすべての合金において、50%以上の改善がみられた。

時効材の疲労強度は、表 3.1 に示したように、合金の Be 量が 2.15% を越えて β 相が出始めるのに対応して約 5 kg/mm² 低下して 35~36 kg/mm² となった。Mg の添加による影響はまったくなく、この程度の粒界反応の発生は疲労強度を低下させないことが明らかになった。

以上の諸結果から、Be を 1.7~2.4% 含むすべての合金において、前に報告したような Mg 添加の効果が十分保持されていることが確認された。しかし Mg を添加した時効材のパネ限界値と疲労強度が、2.15% 以上の Be を含む合金でかえって低下する点を考慮するならば、この合金をパネ材料として用いる場合の Be 含有量の上限は一応 2.1% とするのが妥当である。

前にも述べたように、Mg を含まない合金における粒界反応発生量は Be 量の増加とともに増大するが、今回観察された程度の発生量ならば、粒界反応にもとづく特性の劣化はさほど大きく現れない。むしろ Be 量の増加によって matrix が強化される結果、機械的強度が増大する割合のほうが大きいために、全体として Be 含有量にほぼ比例して機械的性質が向上するのが観察されたものと考えられる。

4. む す び

1.7~2.4% の範囲の Be を含む Be-0.3% Co-Cu 合金について、

Be 含有量ならびに微量の Mg 添加の有無が、材料の粒界反応感受性・時効硬化特性および機械的諸性質に与える影響についてしらべた結果、以下に述べるような結論が得られた。

(1) Mg を添加したすべての合金の時効硬化特性が改善され、最高到達硬度が上るとともに過時効軟化がおこりにくくなる。

(2) Mg を含まない合金の粒界反応発生量は、Be 含有量の増加とともに増大して 2.15% Be で最大値をとる。これらの合金に Mg を添加することによって、粒界反応の発生はほぼ完全に抑制される。

(3) 時効材の抗張力・耐力・硬度は Be 含有量にほぼ比例して増大する。Mg の添加は Be 量が 1.7~2.4% の範囲の合金すべてにおいて有効で、上記の機械的強度を改善するが、パネ限界値はとくに大幅に上昇する。時効材の疲労強度は、Be 量が増えて β 相が出現するのに対応して低下するが、Mg 添加の影響は現れない。

(4) 時効材の機械的諸性質は粒界反応発生量ならびに β 相の有無と密接な関係にあると考えられる。

参 考 文 献

- (1) 実・我妻・橋爪：「三菱電機技報」40, 7, 1075~1079 (昭 41)。
- (2) 園部・石田：伸銅技術研究会誌, 1, 1, 9~16 (昭 37)。
- (3) 森永・後藤・高橋・間宮：日本金属学会誌, 29, 119~126 (昭 40)。
- (4) 村川・三島・後藤：航空研究所集報, 2, 7, 397~414 (昭 36)。

高電導板ばね材としての低ベリリウム銅合金 (Cu-BeCo) の熱処理

中島 陽三*・今泉 三之*・藤原二三夫*

Heat Treatment of the Low Beryllium-Copper Alloys (Cu-BeCo) for Spring Materials of High Electrical Conductivity

Sagami Works Yōzō NAKAJIMA・Mitsuyuki IMAIZUMI・Fumio FUJIWARA

The effect of chemical composition, heat treatment and reduction by cold rolling has been studied on low Be content Cu alloys of Beryllco 10 alloy type to be applied to the spring material of high electrical conductivity.

The alloys containing Be Co more than 1.5 % exhibit prominent age hardening and the solubility of Be Co at 1,000°C seems to be 1.5~2.2 %. But, insoluble Be Co particles are useful for refining the grain size and increase the elongation of the alloy, being also effective in improving the age-hardening characteristics of the cold-rolled alloys. In the case of alloys having the composition equivalent to that of Beryllco 10 alloy, the properties available are ; tensile strength 103 kg/mm², elongation 7 %, Kb 90 kg/mm² and electrical conductivity 42 % (IACS).

1. ま え が き

現在用いられている洋白・リン青銅・ベリリウム銅25合金(Be2%, Co0.2%)などの銅合金材では、表1.1のように十分な機械強度を有しているにもかかわらず、導電率がやや劣るという難点がある。いっぽう低ベリリウム銅合金の中でBe0.5%, Co2.5%を含む合金はBeryllco10合金とよばれ、時効処理により高い機械強度をもち、しかも高い導電率を有するいわゆる高電導高強度銅合金として、おもに抵抗溶接用電極材として使用されてきた。

この合金の特長はBe1%以下、Co3%以下の各成分がそれぞれ単独に添加された二元の合金では、時効による機械強度の増加はきわめてわずかであるが0.2~0.8%Beに加えてさらにCo・Ni・Crなどを1~3%添加すると、Be添加量が少なくても時効により顕著な機械的性質の向上がみられ、しかも従来の銅合金ばねにくらべて高い導電率(40~60%IACS)を有し、また時効後でも8~25%の適度の伸びを有し、時効後でも加工性の良いなどの点にある。

本合金系の研究はかなり古く、1930年代からおもに電極材として研究されてきたが^(1~4)、ばね材としての特性の検討はほとんどなく、また析出機構あるいは熱処理に関する詳細な研究も報告されていない。

この報告では、高い導電率と機械強度を併わせもついわゆる高電

表 1.1 銅合金ばね材の機械的性質と電気伝導度の比較
Table 1.1 Comparison between mechanical properties and electrical conductivity of copper alloy spring materials.

合金名	質 別	引張強さ kg/mm ²	伸 び %	ばね限界値 kg/mm ²	導 電 率 IACS %
洋 白 (65/18)*	1/2 硬質	55~67	記 録	40 以上	5~8
	特硬質	72~82	記 録	57 以上	
リン青銅(8% Sn)**	1/2 硬質	48~62	27 以上	25 以上	10~15
	特硬質	70~80	11 以上	47 以上	
ベリリウム銅25合金***	軟 質	105 以上	3 以上	—	15~25
	硬 質	130 以上	記 録	85 以上	

* JIS H 3702

** JIS H 3732

*** JIS H 3801

* 相模製作所

導板ばねとして使用するにあたって、この合金系の析出機構をあきらかにするため、まず時効時の析出がBeCoの金属間化合物であることをX線回折により推定し、この結果からCu-BeCo擬二元系として本合金系の固溶限度を求め、これらの合金系の組成・溶体化温度・時効温度等の熱処理および溶体化後の加工度などの諸条件が時効後の機械的性質・導電率あるいは顕微鏡組織におよぼす影響について検討し、この合金系を板ばねとして使用するときの適正な組成および処理条件をあきらかにした。

2. 実験試料および測定法

実験試料は高周波電気炉により大気中にて溶製し、熱間鍛造後焼鈍、冷間圧延を経て最終板厚0.5mmに加工した。表2.1にはこれらの試料の分析値を示し、さらにこの合金系をCu-BeCo擬二元系と考えたときのBeCo金属間化合物の組成と対比した。また比較試料として量産の10合金についてもあわせて検討した。

試料の処理あるいは実験方法についての詳細は各項でのべるが、中間工程の熱処理は窒素と水素の混合ガスふん囲気ちゅうで、また最終の熱処理は、水素ふん囲気ちゅう(0.5 l/min)の横形抵抗加熱炉で行なった。

硬度はビッカース硬度計を使用し、荷重1~5kgで測定し、引張り特性は形状が0.5×5×85mm、平行部4×25mmの試験片により、またばね特性はシーメンス新形試験器(両端支持)により、電導度は電位差計により、さらに結晶粒度はJIS規格の切断法によりそ

表 2.1 試料の分析値
Table 2.1 Analyzed values of samples.

組 織 記号	試 料 組 成			BeCo化合物の組成	
	Be	Co	Cu	Be	Co
BC 0.5	0.135	0.45	bal	0.065	0.43
BC 1.0	0.187	0.78	bal	0.133	0.87
BC 1.5	0.273	1.22	bal	0.200	1.30
BC 2.2	0.400	1.75	bal	0.292	1.91
BC 3	0.446	2.44	bal	0.399	2.60
BC 5	0.807	4.00	bal	0.665	4.34
10 合金	0.58	2.49	bal	0.399	2.60

れぞれ測定した。

3. 析出物の同定および固溶限度

Be 1%以下, Co 3%以下の元素をそれぞれ単独に添加した合金では時効による硬化はきわめてわずかであるが, 0.4~0.6% Be に 1~3%の Co を同時に添加した合金では, 顕著な硬化がみられる。このような本合金系の顕著な硬化に寄与している析出物についてX線回折により同定を行なった結果, BeCo の金属間化合物 (B. C. C 格子定数 2.610) の回折線は認められたが, Be-Cu の γ' および γ 相あるいは $\text{Be}_{21}\text{Co}_5$ の回折線はあらわれないうので, 本合金系の時効硬化にはおもに BeCo 金属間化合物の析出が寄与しているものと推定される。したがって本合金の検討には, Cu-BeCo 擬二元系として考えることが本合金の特長をしらべるにあたり 妥当な見方であると思われる。このような観点からまず本合金系の固溶限度を擬二元系として検討してみた。

BeCo 0.5~3%までの6成分の各試料についていったん 1,000°C で3時間保持し, この温度から各温度まで炉冷し, ふたたび3時間保持した後水中に焼入れた。これらの組織の顕微鏡観察の結果によると, 0.5%の組成では固溶量が少なく析出物の判定が困難であるが, 1%では, 850°C 以下の焼入温度では析出物が観察されるが, 900°C 以上ではあらわれない。また BeCo 量が 1.5%では図 3. 1 (a) にしめすように, 900°C までは析出物がみられるが, 900°C 以上では図 3. 1 (b) のように均一な固溶体の組織となる。これに対し BeCo 量が 2.2%から5%までの組成では, 1,030°C の温度においても未固溶の BeCo 化合物が残留している。

つぎに上記のような各処理温度より焼入れした試料の電気伝導度を測定し, 電気伝導度が固溶限で不連続に変化することから本合金系の固溶限度について確認した。図 3. 2 にはその結果をしめしたが, 図にみられるように 0.5% BeCo では 800°C, 1%では 850°C~900°C, 1.5%では 900~950°C に導電率の屈曲点がみられる。しか



(a) 900°C から焼入れ
(a) Quenched from 900°C to cool water.



(b) 950°C から焼入れ
(b) Quenched from 950°C to cool water.

図 3. 1 Be-Co 1.5%合金の焼入れ後の組織 ($\times 400$)
Fig. 3. 2 Microstructure of Cu-1.5% BeCo alloy after solution treatment.

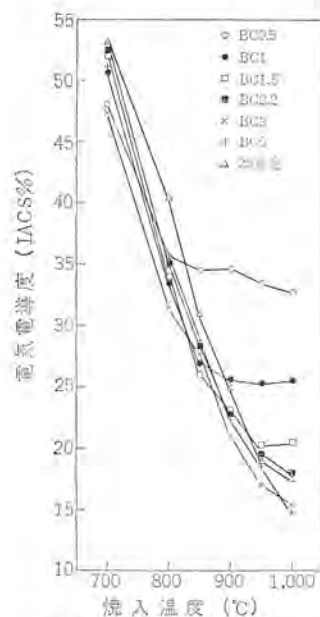


図 3. 2 焼入後の導電率
Fig. 3. 2 Electrical conductivities of quenched Cu-BeCo alloy.

し 2.2%以上の組成でははっきりした変化はなく, 溶体化温度が高いほど導電率は低下していく。このようにして導電率の変化から求めた固溶限は, 上記の組織写真の結果によく一致している。

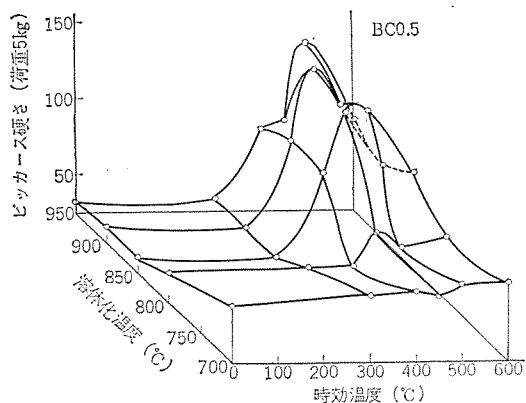
以上の結果を総合すると, 本合金系は 700°C 以下では固溶度が少なく, 950°C 付近で 1.5%の固溶度を有し, 1,000°C においては, 2.2%以上の BeCo をふくむ場合は未固溶の化合物を残した合金となることがわかる。

4. 熱処理条件の決定

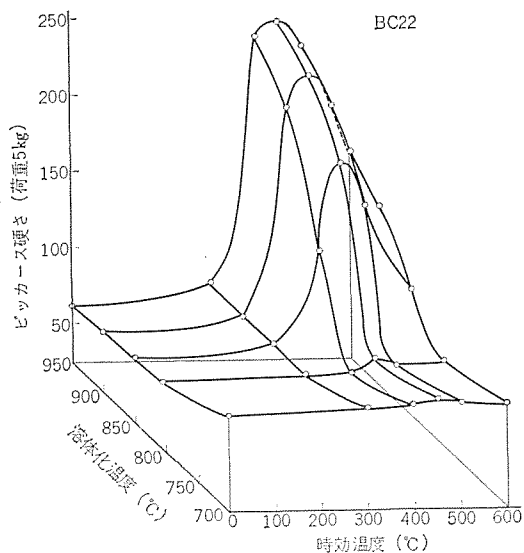
本合金系の時効特性が焼入温度に大きく影響されることは, 前項の結果から推察されるが, この系の合金の各組成についてばね材としての最も適した特性をしめる熱処理条件について検討してみた。処理温度は, 溶体化温度を 700°C~950°C, 時効温度を 300°C~600°C の範囲とし, また熱処理時間は, 製造上安定な特性をしめすと思われる処理時間として溶体化については1時間, 時効処理については2時間をそれぞれ一定として, 各処理条件に対し BeCo として 0.5~5%の各組成について, 溶体化温度と時効温度および処理後の硬度の関係を求めた。図 4. 1 (a)~(c) に, その代表的な例をしめした。

この結果, BeCo 0.5%から時効処理による硬化がみられ, 1.5%以上では顕著な硬化を示し, さらに 2.2%以上では, BeCo 量が増しても時効による最高硬さはほぼ等しい値となる。また最高の硬化をしめす処理条件はいずれの組成についても溶体化が 700~950°C の範囲では, 処理温度が高いほど硬化が著しくなる傾向をしめしており, しかも未固溶の BeCo 量が多い組成ほどこの傾向が著しい。

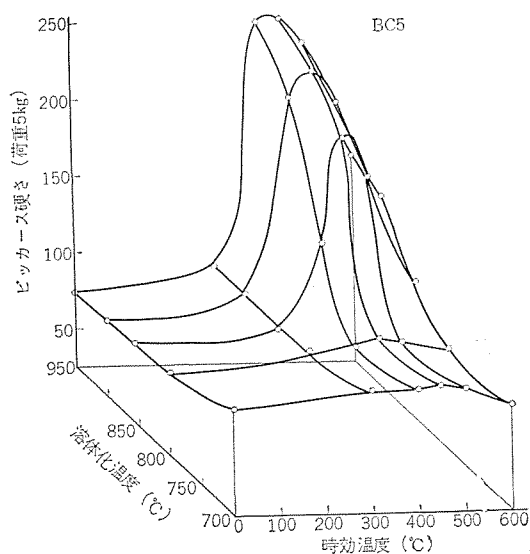
つぎにこの合金系の時効温度については, 時効処理が2時間の場合では, すべての組成の合金について 300°C 以下の温度における時効により硬化は非常に少ないが, 400°C から 500°C までの温度範囲で硬化が著しく, 500°C 以上の温度における処理では過時効により軟化する。



(a) Cu 0.5 % BeCo 合金



(b) Cu 2.2 % BeCo 合金



(c) Cu 5 % BeCo 合金

図 4.1 Cu-BeCo 系の硬度—溶体化温度—時効温度の関係 (溶体化処理 1 時間, 時効処理 2 時間)

Fig. 4.1 Hardness affected by solution temperature and aging temperature.

5. 時効特性におよぼす溶体化温度の影響

前項の結果からみて本合金系の時効後の特性については、溶体化温度が最も支配的な要因であると思われるので、この系の合金の特

高電導板ばね材としての低ベリリウム銅合金 (Cu-BeCo) の熱処理・中島・今泉・藤原

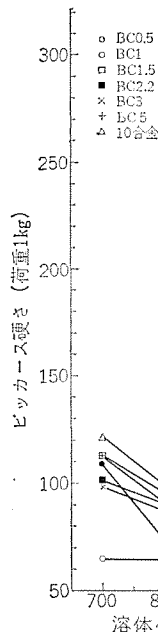


図 5.1 時効硬化におよぼす溶体化温度の影響 (溶体化各 1 時間, 時効 450°C 2 時間)

Fig. 5.1 Effects of solution annealing temperature on hardness of Cu-BeCo alloy. (annealing 1 hr aging time 2 hrs).

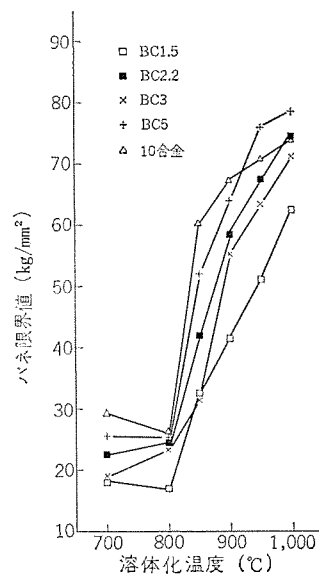


図 5.2 時効後のばね特性におよぼす溶体化温度の影響 (溶体化各 1 時間, 時効 450°C 2 時間)

Fig. 5.2 Effects of solution annealing temperature on the Kb value after age hardening treatment. (annealing time 1 hr, aging time 2 hrs).

性をあきらかにするために、まずこの合金系の時効後の機械強度におよぼす溶体化温度の影響について検討した。

5.1 時効硬化特性

図 5.1 は BeCo 量 0.5 % ~ 5 % の各組成の合金について 700°C ~ 1,000°C までの範囲で各温度について 1 時間の溶体化をおこない、つづいて 450°C で 2 時間の時効処理をほどこしたものの硬度を測定した。この結果、いずれの組成の合金でも 700 ~ 800°C までの温度で溶体化したものでは時効による硬度の増加はみられないが、850°C 以上の温度から焼入れしたものでは顕著な時効による硬化がみられる。時効硬化の傾向は、組成が 1 % 以下のものと 1.5 % 以上の合金で異なっており、BeCo 量 1 % 以下では固溶限度と思われる温度で最も高い硬さをしめし、これより高い温度で溶体化したものはやや硬度が低くなる。しかし 1.5 % 以上の合金では、1,000°C までの範囲では溶体化温度が上昇するほど時効後の硬度は増加する。

5.2 ばね特性 (Kb 値)

BeCo 量 1.5 ~ 5 % の組成の合金について、硬さの測定試料と同じ処理をおこなった合金のばね限界値をシーメンス新形ばね試験器 (両端支持) を用いて測定した結果を図 5.2 にしめた。その結果は硬さの変化と同様の傾向であり、1.5 ~ 5 % のすべての組成について 800°C 以上の溶体化温度では処理温度の上昇とともにばね限界値が増加する。また BeCo 量 2.2 % 以上の組成では 950°C 以上の温度で溶体化をおこなえば、溶体化後とくに冷間加工を行わなくてもばね限界値は 63 kg/mm² 以上の強度を有しており、この値は表 5.1 にしめたばね用洋白 (NSS-EH, 57 kg/mm² 以上) あるいはばね用りん青銅 (PBS-EH, 47 kg/mm²) の規格にくらべても本合金系が優秀な板ばねとして使用しうることをしめている。

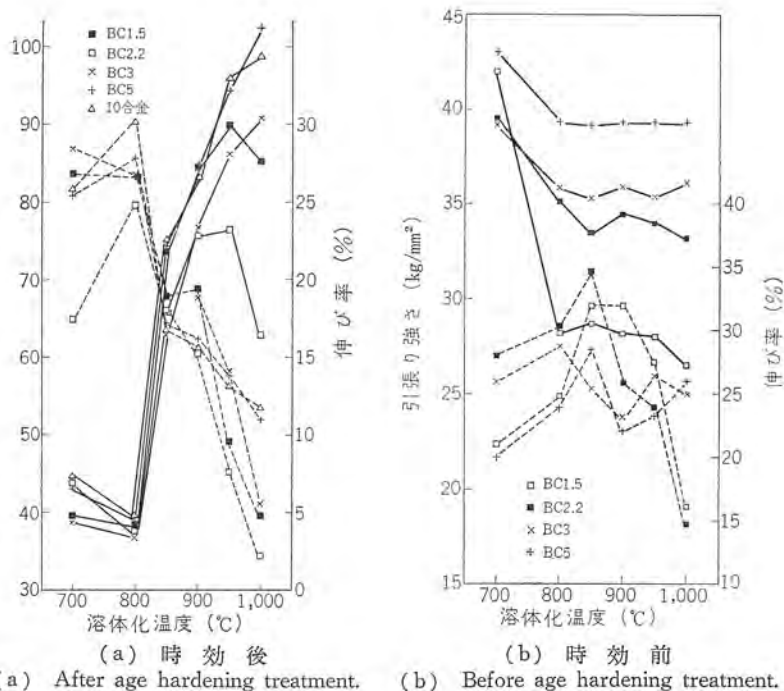


図 5.3 引張り特性におよぼす溶体温度の影響
(溶体化各1時間, 時効450°C 2時間)

Fig. 5.3 Effects of solution annealing temperature on the tensile properties. (annealing time 1 hr, aging time 2 hrs at 450°C).

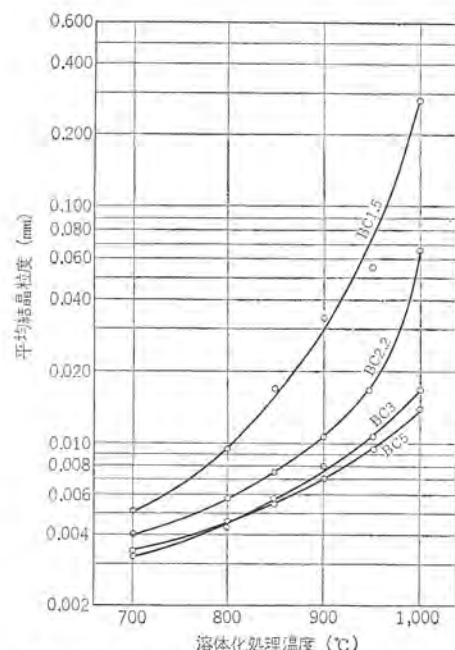


図 5.4 Cu-BeCo 系の結晶粒度と溶体化温度との関係 (溶体化各1時間, 時効 450°C 2時間)

Fig. 5.4 Effects of solution annealing temperature on the grain size of Cu-BeCo alloys. (annealing time 1 hr, aging time 2 hrs at 450°C).

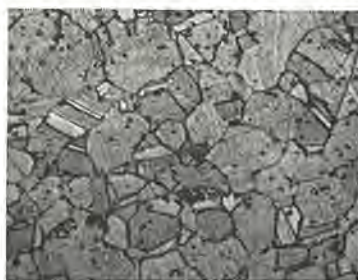


図 5.5 溶体化処理後の組織 (10 合金を 900°C から焼入れ) (×500)

Fig. 5.5 Microstructure of Beryllco 10 alloy after solution annealed at 900°C for 1hr.

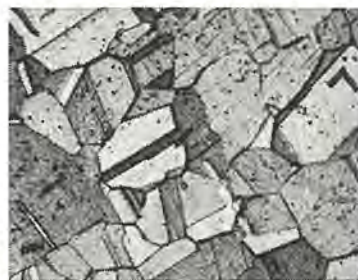
5.3 引張り特性

前項までの結果から本合金系で板ばねとして使用しうる合金は、添加量 1.5% 以上の組成の合金であると考えられるので、1.5~5% の合金について前述の処理を行ない、その引張り特性をしらべた結果を図 5.3 (a) にしめた。その結果は硬化特性あるいは K_b 値と異なり、BeCo 量が 3% 以上の合金では (10 合金も含めて)、溶体化温度とともに、強度の増加がみられ 950°C 以上の溶体化処理により 85 kg/mm² 以上の引張り強さが得られるが、BeCo 量が 1.5~2.2% の組成では、1,000°C の高温の溶体化により引張り強さが低下する。

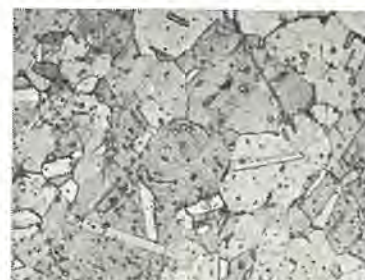
また伸びの特性は BeCo 量が多い合金ほど高い値をしめし、とくに溶体化温度が高い 950°C~1,000°C では、その傾向が著しい。これは BeCo 量が 1.5~2.2% では図 5.3 (b) にしめたように時効処理前の溶体化の状態伸びがかなり低下しているため、時効により硬化しても伸びが低いために、引張り強さが増加しないものと考えられる。

5.4 結晶粒度および顕微鏡組織

BeCo 量 1.5~5% の組成の合金について、時効後の結晶粒度にお



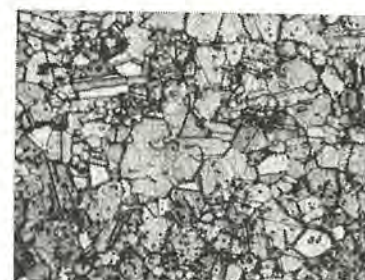
(a) BeCo 1.5%



(b) BeCo 2.2%



(c) BeCo 3%



(d) BeCo 5%

図 5.6 Cu-BeCo 系合金の時効後の組織 (900°C から焼入れ後 450°C で 2 時間時効)

Fig. 5.6 Microstructures of Cu-BeCo alloys after age hardening treatment. (annealed at 900°C for 1 h and aged at 450°C for 2 hrs).

よぼす溶体化温度の影響について検討した結果を図 5.4 にしめたが、この結果によると BeCo 量 3~5% の組成では、1,000°C における高温の溶体化処理においても結晶粒が非常に小さく 0.020 mm 以下であり、この値は 25 合金 (2% Be-Cu 合金) の結晶粒度にくらべてもかなり小さな結晶粒度をもつ合金といえる。しかし BeCo 量が 2.2% 以下の合金では、950°C 以上の溶体化温度において結晶粒の成長が著しくなり、とくに 1,000°C における溶体化では 1.5% の合金では 0.100 mm に成長する。この結晶粒の異常な成長と

図 5. 4 における引張り特性の結果が対応しており、図 5. 3 の高温溶体化における伸びおよび引張り強さの低下は結晶粒の成長によるためであると考えられる。

つぎにこれらの合金系の時効処理前後の組織の変化をしらべた。図 5. 5 に、10 合金を 900°C で 1 時間溶体化した後の組織を一例として示す。また図 5. 6 (a)～(d) には BeCo 量 1.5～5 % の合金について 900°C から焼入れした後 450°C で 2 時間時効処理をほどこした後の組織をそれぞれ示した。

これらの図を比較して観察してみると、粒界・粒内および晶出粒子などの組織は時効によりとくに変化はない。結晶粒度は図 5. 6 (a)～(d) からわかるように、BeCo 量 1.5～5 % の組成では、明らかに BeCo 量が増加するとともに小さくなる。また粒内に分散している第 2 相は溶体化温度が 900°C では、図 5. 6 (a) のように BeCo 量 1.5 % から小さな粒子がみられ、BeCo 量の増加とともにその数を増し、また形状もしだいに大きくなる。これら第 2 相の分散は、BeCo 量 3 % 以下では図 5. 6 (a)～(d) のように均一に分散しているが、3 % をこえると粒子の分布および形状が不均一となり、図 5. 6 (d) にみられるように小さな第 2 相が多量に分散し、結晶粒も小さい部分と大きな部分とが板の圧延方向にそって交互に分布し、帯状の組織となる。このような組織では、機械的性質に方向性を生ずるおそれがある。

さらに図 5. 7 には BeCo 3 % の合金について 1,000°C から焼入れした後 450°C で 2 時間時効した組織を示したが、この図のように高温から焼入れしたものでは結晶粒が成長していること、あるいは小さな第 2 相が少なくなることなどの変化がみられるが、時効による組織の変化はみられない。また図 5. 8 に示すように過時効軟化した状態でも、時効による顕著な組織変化はみられない。

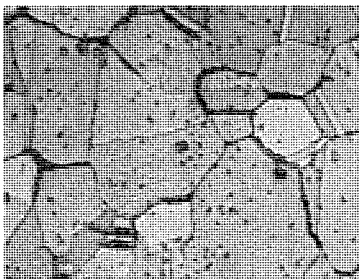


図 5. 7 高温 (1,000°C) から焼入れした BeCo 3 % 合金の時効後組織 (450°C × 2 時間時効) (×500)

Fig. 5. 7 Microstructures of Cu-1.5 % BeCo alloy after solution annealed at 1,000°C and aged at 450°C for 2 hrs.

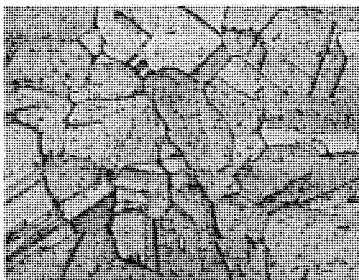


図 5. 8 過時効した組織 (BeCo 1.5% 900°C から焼入れ後 600°C で 2 時間時効) (×500)

Fig. 5. 8 Microstructure of over aged Cu-1.5 % BeCo alloy. (solution annealed at 900°C and aged at 600°C for 2 hrs).

6. 加工材の時効特性

6. 1 加工硬化特性

本合金系において BeCo 量 2.2 % 以上の合金では、固溶度以上に添加した BeCo が溶体化後も第 2 相として分散しているが、この未固溶の分散粒子に対する冷間加工の影響をしらべるために、この合金系について溶体化後 90 % までの冷間圧延をおこない加工硬化の挙動をしらべて図 6. 1 にしめた。

この結果によればすべての組成の合金について加工度が 20 % までは加工硬化が著しいが、20 % 以上 80 % までは比較的ゆるやかな加工硬化を示し、さらに 80 % から 90 % 付近でふたたび硬化が著しくなる。また加工硬化の割合はいずれの組成とも大差はなく、0～90 % までの冷間圧延による硬さの増加は Hv 90～100 程度であり、BeCo 量の影響はほとんどないので、未固溶の分散粒子は加工硬化に対しとくに影響を与えないものと考えられる。

つぎにこれらの加工硬化曲線を 25 合金 (2 % Be-Cu) と比較してみると、本合金系の加工硬化は図中の破線に示す 25 合金の加工硬化にくらべてかなりゆるやかであることがわかる。このように本合金系では加工硬化が比較的少ないために 90 % 以上の冷間圧延を行っても耳割れを生じることもなく、多量の分散粒子を含む合金であるにもかかわらず、加工が容易なことが本合金の特長の一つであることがわかる。

6. 2 加工材の時効硬化特性

図 6. 2 には溶体化後冷間加工した BeCo 量 0.5～5 % の各組成の合金について、最も良好な機械的特性を示す時効条件を検討するために、900°C から焼入れしたこの系の合金についてそれぞれ 20 %・40 %・80 % の各冷間圧延をおこなったのち、330°C～600°C までの温度で時効処理を行なった結果を示した。

これらの図からわかるように、BeCo 0.5～5 % までの各組成の合金では溶体化後加工を加えないときには図 4. 1 (a)～(c) のように 450°C～500°C に時効硬化のピークがみられたが、溶体化後冷間加工をおこなったものでは、すべての合金で加工度の増加とともに硬化のピークが 400～450°C の低温側に移動している。

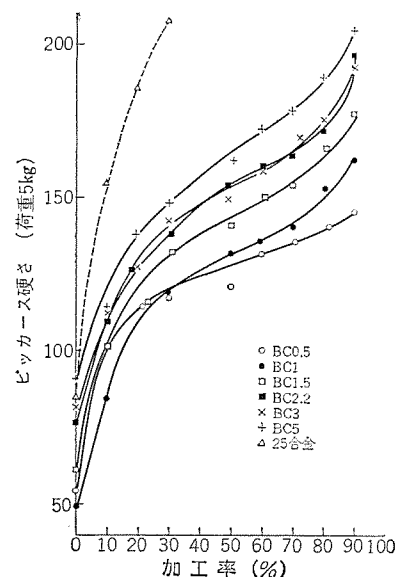


図 6. 1 Cu-BeCo 系の加工硬化曲線 (溶体化 900°C 時間)

Fig. 6. 1 Work hardening characteristics of Cu-BeCo alloys. (solution annealed at 900°C).

また時効温度が 330~450°C の範囲では加工度が高いものほど硬度も高い。しかし処理温度が高くなるにしたがって加工度の影響が少なくなり、500°C の時効温度では処理後の硬さは各組成とも加工度によらずほとんど一定の硬度をしめす。つぎに本合金系の加工材の時効硬化は 300~500°C の範囲では BeCo 量が多いものほど時効硬化も著しく、最も高い硬化は 80 % の冷間加工を行なった 10 合金あるいは BeCo 5 % の合金を 400°C で 2 時間の時効処理したときにえられ、Hv 300 程度の硬さをしめした。

6.3 加工材の引張り特性

図 6.3 には時効後の引張り特性におよぼす加工度の影響についてしらべた結果をしめした。この結果は加工材の時効硬化に類似した傾向をしめし、最も高い強度は BeCo 5 % あるいは 10 合金の 80 % 加工材を 400°C で 2 時間処理したときにえられる。また時効温度が 450~500°C の範囲では、時効後の引張り強さに対し冷間加工度の影響が少なくなり、各組成についてほぼ一定の値をとる。

時効処理後の伸びは 400~500°C のいずれの処理においても、冷間加工度が高いものほどまた時効温度が低いものほど低下し、最も高い引張り強さをしめす BeCo 5 % の 80 % 加工材の 400°C 時効後の伸びは 5~7 % 程度となる。加工度 40 % 以上の加工材では、時効処理により強度が増加すると同時に、加工状態にくらべて伸びの回

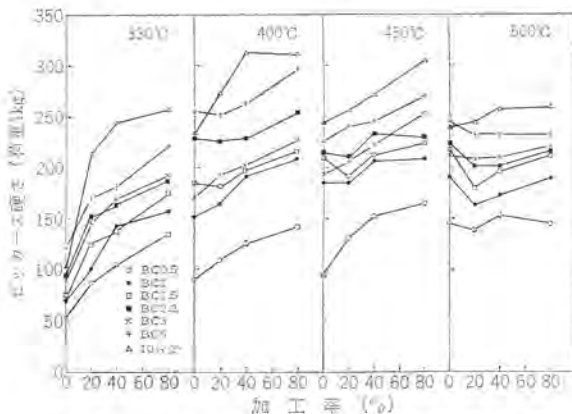


図 6.2 加工材の時効硬化特性 (溶体化 900°C 1 時間、時効各 2 時間)

Fig. 6.2 Effects of reduction rate by cold rolling on hardness of aged Cu-BeCo alloys.

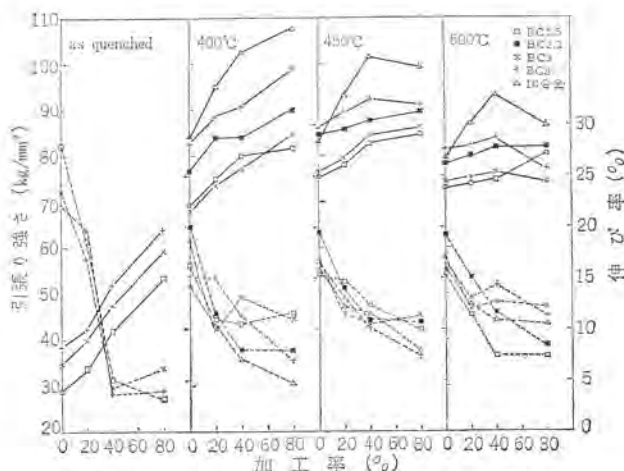


図 6.3 加工材の時効後の引張り特性 (溶体化 900°C 1 時間、時効各 2 時間)

Fig. 6.3 Effects of reduction rate by cold rolling on tensile strength properties of aged Cu-BeCo alloy.

復がみられることがこの合金の特長である。

6.4 加工材のばね特性

図 6.4 には、BeCo 1.5~5 % の合金について加工材の時効後のばね限界値を測定した結果をしめした。ばね限界値は各組成とも 40~80 % 加工後 400°C で 2 時間時効したものが最も高く、BeCo 5 % あるいは 10 合金では 90 kg/mm² の値をしめす。しかし時効温度が 450~500°C になると過時効となり、特性がしだいに低下する傾向をしめし、各組成とも 80 % 加工材をこの範囲で時効したときはばね性の低下が著しい。このような傾向は加工材の時効後の硬度や引張り特性にくらべて、ばね特性に対する加工度の影響が顕著であることをしめしており、加工材の時効後の強度のピークをしめす処理温度はあきらかに 450°C から低温側に移動している。

6.5 加工材の電気伝導度

BeCo 1.5~5 % 量の各組成の合金について時効後の電気伝導度におよぼす加工度の影響を図 6.5 に示した。各組成 400~500°C の範囲では 400°C の時効温度において、伝導度がかなり回復して、とくに 500°C では 50 % (IACS) 以上に回復してくる。また時効による伝導度の回復の傾向は、BeCo 量が 1.5~2.2 % の組成では加工度が高いものほど時効後の導電率も高くなるが、BeCo 3~5 % の組成では 20~40 % の加工度でやや低い導電率をしめし、加工度が 80 % では導電率の回復が著しい。

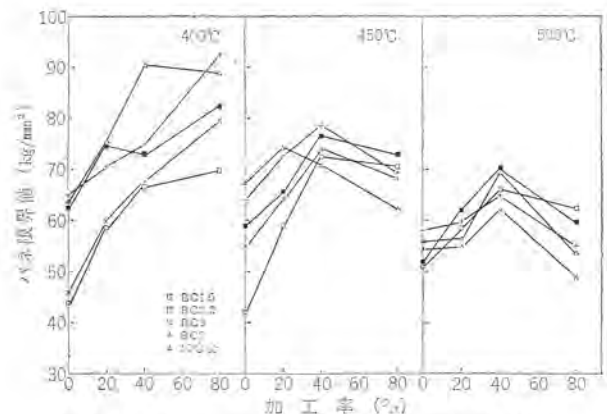


図 6.4 加工材の時効後のばね特性 (溶体化 900°C 1 時間、時効各 2 時間)

Fig. 6.4 Effects of reduction rate by cold rolling on Kb value.

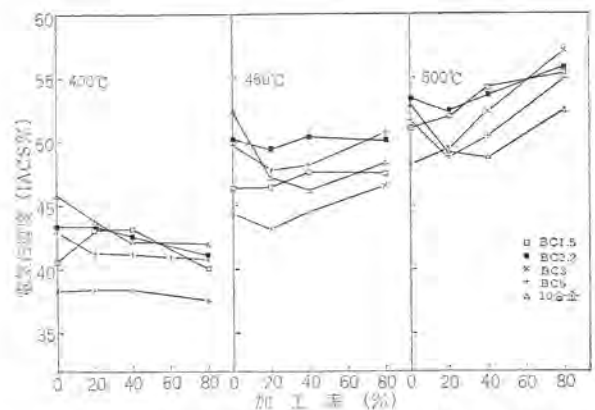


図 6.5 加工材の時効後の電気伝導度 (溶体化 900°C 1 時間、時効各 2 時間)

Fig. 6.5 Effects of reduction rate by cold rolling on electrical conductivities of Cu-BeCo alloys.

7. む す び

Be-Co-Cu 系低ベリウム銅合金を高電導板ばねとして使用するために組成・熱処理・加工などの諸条件がこの合金系の機械的性質・電気伝導度および顕微鏡組織におよぼす影響について調べた。この結果をまとめてみると

(1) X線回折の結果によれば、この合金系の時効硬化はおもに BeCo 金属間化合物の析出によるものと推察される。

(2) この合金系を Cu-BeCo 擬二元系とした固溶限度を求めると、800°C で 0.5%，900~950°C では 1.5% であり、1,030°C の温度においては 1.5%~2.2% の間にある。

(3) この合金系の時効硬化は、0.5~5% の範囲で BeCo 添加量とともに大きくなり、とくに 1.5~5% の組成で顕著な硬化がえられる。また良好な機械的性質をうるための溶体化条件は BeCo 量によってやや異なるが、BeCo 量 3~5% の合金では時効後の硬度・引張り強さ・ばね限界値などの強度はすべて 700~1,000°C の温度範囲で溶体化温度とともに急増する。

これに対し BeCo 量が 1.5~2.2% の合金では、硬度およびばね限界値は溶体化温度とともに増加するが、1,000°C の溶体化により伸びが低下し、引張り強さも低下する。いっぽう最も高い強度をしめす時効処理条件は、いずれの組成についても 450°C 付近、加工材では加工度の増加とともに低温側に移り 400~450°C の範囲にある。

(4) この合金系の時効後の電気伝導度は BeCo 量が多いほど低下する傾向があるが、それ以上に熱処理温度の影響が大きく、いずれの組成の合金でも溶体化温度の上昇とともに電気伝導度は低下する。また、400~500°C の時効処理では 400°C の時効で電気伝導度が最も低く時効温度とともに向上する。

(5) 本合金系の溶体化後の結晶粒度に関しては、溶体化後未固溶の BeCo 化合物が多い 3~5% の組成の合金では、950~1,000°C の高温で溶体化しても結晶粒の成長はなく、0.020 mm 以下の非常に小さな結晶粒をもつ合金である。しかし BeCo 量が 1.5% 以下では 900~1,000°C の溶体化温度で結晶粒が成長し、0.040~0.300 mm の大きさになる。

(6) BeCo 量 1.5~3% の合金では、溶体化処理状態で残存する BeCo 化合物が比較的小さく 1~2 μ 以下であるが、BeCo 量が 3%

表 7.1 高電導板ばねとしての代表的特性
Table 7.1 Representative characteristics as electrical conductive leaf spring.

組 成	処 理	硬度 HV	引張り強さ kg/mm ²	伸び %	ばね限界値 kg/mm ²	導 電 率 % IACS
1.5 % BeCo	950°C ST→450°C AGE	221	86	8	51	42
	900°C ST→40% CR→450°C AGE	213	84	12	73	48
5 % BeCo	1,000°C ST→450°C AGE	274	102	11	79	36
	900°C ST→80% CR→400°C AGE	297	98	7	93	41
10 alloy	950°C ST→450°C AGE	286	96	13	71	44
	900°C ST→40% CR→400°C AGE	313	103	7	90	42

ST : 溶体化 CR : 冷間加工 AGE : 時 効

をこえると粗大な BeCo もあらわれ分布も不均一となる。しかし溶体化後の加工硬化曲線によれば、いずれの組成の合金も同様の傾向をしめし、これらの BeCo がとくに加工硬化を促進することなく、むしろ加工性は良好である。また時効中の組織変化は粒界・粒内ともに光学顕微鏡ではあきらかに認められない。

終わりに本合金を板ばねとして使用するときの良好な特性を示す組成および処理条件の一例を表 7.1 にしめた。現在一般に用いられている銅合金ばね材の表 1.1 にしめた特性値と比較すると、従来のばね合金にはみられなかった高導電率のほかに、機械的には洋白・りん青銅をはるかにしのぎベリウム銅 25 合金に近い強さと同時にかなりの延性をもつという特長を示す。高価な Be が、ベリウム銅 25 合金に用いられている量の 30% 以下の添加で良いことを考えあわせると Be-Co-Cu はばね用銅合金としてさらに使用されてよい合金であると思われる。

(昭 42-4-4 受付)

参 考 文 献

- (1) 岡本正三 : 日本金属学会誌 4, 103 (1940)
- (2) Werner Hessenbruch : Zeitschrift für Metallkunde, 28, 320 (1936)
- (3) 村川, 松岡 : 東京大学航空研究所集報 2 476 (1966)
- (4) Otto Dahl : United States Patent 1,847,928 (1932)

鉄鋼の表面硬化処理

今泉 喜平*・田 中 利 夫*

Case Hardening of Steel

Nagoya Works Kihei IMAIZUMI・Toshio TANAKA

Surface physics and chemistry form the foundation of the surface engineering. Technics adapting these theories are believed to be the motive power to develop modern industries. Mechanical products having a transmission mechanism, such as rolling stock, industrial machines, optical instruments and electric apparatus involve a number of metallic parts subjected to friction and surface pressure. A process of imparting resistance against wear and fatigue to the materials used for them in the case hardening.

The article first give plain description of the case hardening process, and is followed by some of experimental results about carburizing and nitriding method as one of the field of the case hardening.

1. ま え が き

機械工業の発展に伴い、表面処理技術としての一分野である金属の表面硬化処理は、品質を左右するきわめて重要な製造工程として認識されつつある。機械的構造材料として要求される項目のうち、材料のじん(靱)性と耐摩耗性が重要因子である。このため材料内部にじん性を持たせ、表面を何らかの方法でかくして耐摩耗性を向上する種々の表面硬化処理が実施されている。多くの場合は低炭素鋼、低炭素合金鋼が、半加工、最終加工部品として実用されている。

種々の表面硬化処理法には、おのおの特長、固有の性質を有しているため部品の使用目的により、もっとも適当している処理法を選択採用することが重要な事である。また硬化処理の実施にあたっては、品質特性がよく、量産が可能で、安全操業であり、かつ経済的であるということが基本である。ここでは最も普遍的である固体浸炭法、液体浸炭法、ガス浸炭法の3種類と、最近実用進展を見ている軟窒化処理、毒性の少ないノンシアン浸炭法、あわせて5種類の特長比較、および硬化層のカサ、組織、ひずみなどについて記述する。

2. 表面硬化処理法

表面硬化処理法にはいろいろあるが、ここでは物理的表面硬化法・化学的表面硬化法・機械的表面硬化法の三つに分類してみる。

2.1 物理的表面硬化法

物理的に表面を硬化する方法で、表面を焼入れするか、または異種金属を密着することによって表皮を硬化する方法である。

- (1) 高周波焼入れ法 (induction hardening)
- (2) 電解焼入れ法 (electrolytic hardening)
- (3) 火炎焼入れ法 (flame hardening)
- (4) 放電硬化法 (electric discharge hardening)
- (5) 金属溶射法 (metallizing)
- (6) ハードフェーシング (hard facing)
- (7) その他

2.2 化学的硬化方法

化学的なふい気を使用し、材料の表面から C, N, S などを浸透させるか、異種金属を密着、拡散することにより表皮組織を変化させ硬化する方法である。

- (1) 固体浸炭法 (pack carburizing)
- (2) 流動粉粒浸炭法 (fluid bed carburizing)
- (3) 液体浸炭法 (liquid carburizing)
- (4) 液体浸炭窒化法 (liquid carbonitriding)
- (5) 軟窒化処理法 (tufftriding)
- (6) ガス浸炭法 (gas carburizing)
- (7) 液滴浸炭法 (drop feed carburizing)
- (8) ガス浸炭窒化法 (gas carbonitriding)
- (9) 窒化法 (nitriding)
- (10) 浸硫法 (sulphurizing)
- (11) 電解ボロン化法 (electrolytic boron cementation)
- (12) 金属浸透法 (cementation)
- (13) 硬質金属めっき法 (hard metal plating)

2.3 機械的表面硬化法

鋼球、砂などを使用し、金属表面に高速力で噴射させるか、あるいはロール打撃することによって金属表面を冷間加工し、硬化する方法である。

- (1) ショット・ピーニング法 (shot peening)
- (2) コールド・ローリング法 (cold rolling)

3. 5種類の硬化法および特長比較

固体浸炭法・液体浸炭法・ガス浸炭法・ノンシアン液体浸炭法・軟窒化処理の5種類についての概略および硬化処理の特長比較(表3.1)をしるす。

3.1 固体浸炭法

古来からある表面硬化処理法であり、部品が単一であったり、僅少の場合、炉があれば手軽に処理が可能であるという特長を有している。軟鋼または低炭素合金鋼を、木炭を主成分とし、これに浸炭促進剤として Na_2CO_3 などの炭酸塩を添加した固体浸炭剤ちゅうに入れ、 A_1 点以上の高温(通常 $850\sim 950^\circ\text{C}$)に加熱し、鋼材表面から炭素を浸入させる方法である。

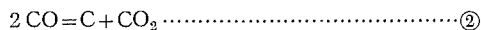
浸炭材の周囲に存在する空気が木炭と反応して、 CO と CO_2 を生じ、これらが作用して浸炭を行なうものである。 CO_2 が炭素に作用して



により CO を生じ、これが鋼の表面で分解を起として

表 3.1 硬化処理の特長比較
Table 3.1 Comparison of merits of case hardening process.

項 目		固 体 浸 炭	液 体 浸 炭	ガ ス 浸 炭	ノンシアン液体浸炭	タ フ ト ラ イ ド
主 機		木炭+ $\begin{cases} \text{BaCO}_3 \\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \end{cases}$	$\text{NaCN} + \begin{cases} \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ \text{BaCl}_2 \\ \text{NaCl} \\ \text{KCl など} \end{cases}$	メタン CH_4 プロパン C_3H_8 ブタン C_4H_{10}	SiC , K_2CO_3	KCN , KCNO
設 備	建 設 費	安 い	安 い	高 価 である	安 い	安 い
	治具類のコスト	ケースが高い、その他は安い	最 も 安 い	高 価 である	安 い	安 い
	保 守 費	安 い	安 い	高 い	安 い	安 い
One cycle の時間		長い (4~7 時間)	早い (30 分~3 時間)	早い (1~2 時間)	比較的早い (1~3 時間)	早い (1~3 時間)
処 理 能 力		少 量 ケースに入れるため処理量少い	少 量 多 種 類 品 可能	多 量 量産が適当であり自動焼入が可能である	少 量 多 種 類 品 可能	少 量 多 種 類 品 可能
加 熱	温 度	850~950°C	750~900°C	850~1000°C	860~880°C	530~570°C
	加 熱 の 均 一 性	加熱が遅く不均一になりやすい	加熱が均一で早い	普 通	加熱が均一で早い	加熱が均一で早い
	後 処 理	ケースより取り出すため面倒である	塩類が付着し後洗浄が必要である	良好である 炭素濃度調整が可能である	塩類が付着し洗浄が必要である	塩類が付着し洗浄が必要である
品 質	品質のパラツキ	浸炭ムラを生じやすくパラツキが多い	1ロット内のパラツキは少ない	パラツキは少ない	1ロット内のパラツキは少ない	1ロット内のパラツキは少ない
	品質の管理	む ず かしい	比較的むずかしい	容 易 である	む ず かしい	比較的むずかしい
	ふんい気管理	単純であるが経酸が必要である炭は劣化しやすい	分析を行ない補充により調整される	ふんい気発生炉および装置の調整による	分析を行ない補充により調整される	分析を行ない補充により調整される
	作 業 管 理	単純であるがむずかしい	普通であるが訓練を必要とする	操業上比較的高度の技術を必要とする	む ず かしい	普通であるが訓練を必要とする
取 扱 環 境		ケース、木炭など使用のため散乱しやすい	青化物は毒物のため取扱い、排気、廃棄に考慮が必要である	良 好 である	毒性はないが、液が劣化しやすい	青化物は毒物のため取扱い、排気、廃棄に考慮が必要である



により炭素を析出する。この析出炭素はきわめて活性に富み、ただちに鋼材表面から内部へ固溶・拡散する。

これを焼入れすると表面は硬化するが、内部は硬化しない。このため表面はよく摩耗に耐え、内部は強じん(靱)で衝撃によく抵抗しうる材料となる。

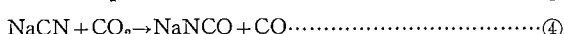
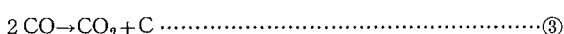
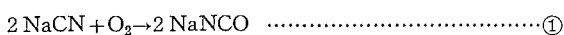
3.2 液体浸炭法

液体浸炭はシアン化ナトリウム(NaCN)を主成分とし、それに BaCl_2 , NaCl , KCl などの塩類や Na_2CO_3 などの炭酸塩を添加した塩浴ちゅうに鋼を浸せき(漬)して行なう表面硬化法である。この硬化処理法の特長は浸炭作用と同時に窒化作用が併行して行なわれ、また作業工程は短時間で済み、品質のパラツキも少なく小物部品には適当している。処理後の部品は奇麗であり、耐摩耗性が良好である。

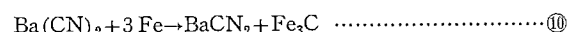
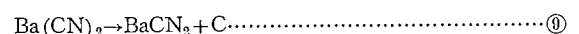
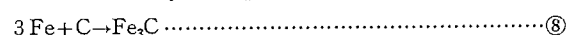
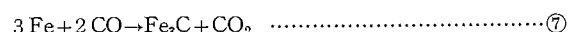
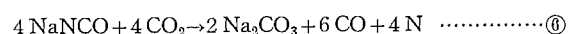
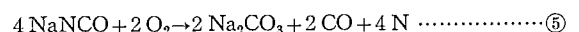
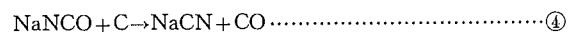
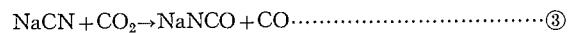
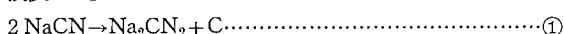
液体浸炭法では浸炭と同時に窒化が行なわれるため 850°C 以下の窒化作用を有する液体浸炭を液体浸炭窒化 liquid carbonitriding (cyaniding) といっている。硬化層が厚く比較的高温での液体浸炭を liquid carburizing といっている。

液炭浸炭の機構として Metals Hand Book では cyaniding の原理として 4 式, liquid carburizing の反応 10 式を上げ、わかりやすく説明している。

浸炭窒化 (cyaniding)



液体浸炭 (liquid carburizing)

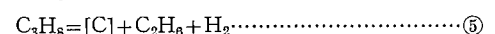
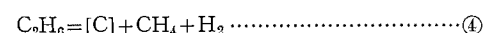
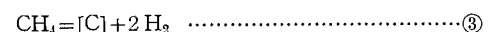
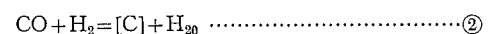
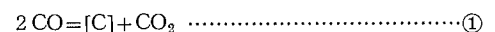


3.3 ガス浸炭法

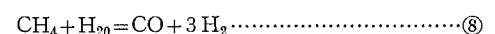
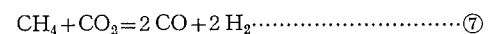
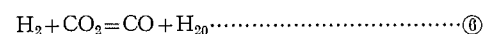
昭和 30 年ごろアメリカから導入され、ガス浸炭設備・技術は飛躍的進展をみせている。量産部品および浸炭後光輝焼入れが可能であるとともに原ガスの入手が容易であるため、中小企業にまで普及されている。原ガスには天然ガス、プロパン、ブタンなどの石油ガスが多く用いられ、これを所定の割合で空気と混合してから加熱した Ni などの触媒ちゅうを通じ、変性して carrier gas を作る。浸炭層の必要炭素濃度に応じて少量の原ガスを加え、浸炭炉ちゅうに送入する。

浸炭性ガスは、高温に加熱された鋼材に接触して分解を起こし、活性化した炭素を析出し浸炭する。

その反応は



となり、また副反応として CO を生じ浸炭に寄与する。

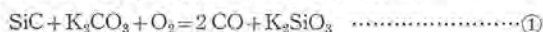


なお、浸炭性ガスにNH₃を添加すれば、浸炭窒化処理ができる。

3.4 ノンシアン液体浸炭

液体浸炭、軟窒化処理はきわめて有毒であるシアン化物を塩浴として使用するため、取扱い、保管、廃棄処理などに問題があり、近年はとくに衛生工学上、および公害として取扱いに慎重を期している。これに代わるべき液体浸炭剤として K₂CO₃、SiC 系の塩類を主成分としたものが当然考慮され、ソ連で開発されている。現在は温度管理上、塩浴の保守管理上やや難点はあるが、今後期待される液体浸炭浴として登場するものと思われる。

液相中における浸炭反応は下記のとおりである。

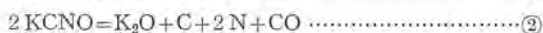
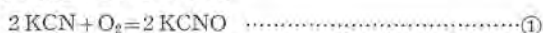


3.5 軟窒化処理 (タフトライド)

ドイツ Degussa 社において開発されたタフトライド処理法であり、処理したものはじん性があり、耐摩耗性、疲れ強さが増大し、しかも低温処理のため最終加工部品で処理が可能であり、ひずみが少ないという特長を有している。

KCN、KCNO が主成分であり、540~570°C に加熱し、空気を吹込むことにより、活性化された N、C により、Fe₃C の化合物を形成する。

反応式は下記のとおりである。



4. 各処理の硬化層、カタサおよび組織

各処理の比較の一例として、表 4.1 に示す化学成分の S15CK、SCr-21、SNC-21 および SNCM-21 の 4 鋼種について行なった二、三の実験結果を次に示す。

各試験片の寸法は、10×10×20(mm) のものを用い、次の工程をへて調製された。

焼準→機械加工→ひずみ取り焼鈍→研摩加工→硬化処理

各硬化処理のヒートサイクルおよび処理剤を、表 4.2 に示す。

4.1 固体浸炭

前記条件による各鋼の断面カタサ分布を図 4.1 に、また硬化層最表面の断面顕微鏡組織を図 4.2 に示す。表 4.3 は、硬化層のロックウェルカタサ (H_RC) およびロックウェルスーパーフィシナルカタサ (15N) を示す。

図 4.1 から、3h 浸炭の場合、残留オーステナイトによる最表面のカタサの低下が認められるが、図 4.2 の組織および表 4.3 の 15N では、顕著に表われていない。むしろ、浸炭深さの増加による H_RC の上昇が認められる。

固体浸炭の場合、有効硬化層深さ (ピッカースカタサ 513) は各鋼種によりかなり差があり、SNCM-21 が最も深く、SNC-21 が最も浅い。S15CK と SNC-21 との比較から、2.00~2.50% Ni の添加は、有効硬化層深さを減少させるようである。

4.2 液体浸炭

図 4.3 に各鋼種の断面カタサ分布を、また図 4.4 に最表面の断面顕微鏡組織を示す。表 4.4 は、硬化層のロックウェルカタサ (H_RC) およびロックウェルスーパーフィシナルカタサ (15N) である。

これらの図表から、かなりの量の残留オーステナイトが存在することがわかる。とくに合金鋼の 3h 浸炭において著しい。有効硬化層深

表 4.1 試験片の化学成分

Table 4.1 Chemical components of test pieces.

化学成分 材質	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
S15CK	0.15	0.27	0.55	0.008	0.009	0.07	0.02	0.00	0.09
SCr-21	0.15	0.30	0.75	0.010	0.006	1.00	0.02	0.00	0.06
SNC-21	0.12	0.23	0.42	0.013	0.013	0.33	2.28	0.00	0.08
SNCM-21	0.19	0.33	0.88	0.013	0.006	0.50	0.51	0.21	0.08

表 4.2 各硬化処理のヒートサイクルと処理剤

Table 4.2 Heat cycle and quenching medium of various case hardening processes.

処理名	ヒートサイクル	処理剤
固形浸炭		ドイツ デグサ KG-30
液体浸炭		NaCN 57 BaCl ₂ 19 Na ₂ CO ₃ 残
ノンシアン液体浸炭		SiC 13 K ₂ CO ₃ 77 NaCl 10
ガス浸炭		キャリアーガス (空気/純プロパン=9.0) エンリッチガス 純プロパンをキャリアー ガスに対して1.2% (浸炭) ~0.5Vol% (拡散)
軟窒化		KCN 55 KCNO 32 Na ₂ CO ₃ 残

表中 ①は1hおよび3h保持
②は15min保持
③は1h保持

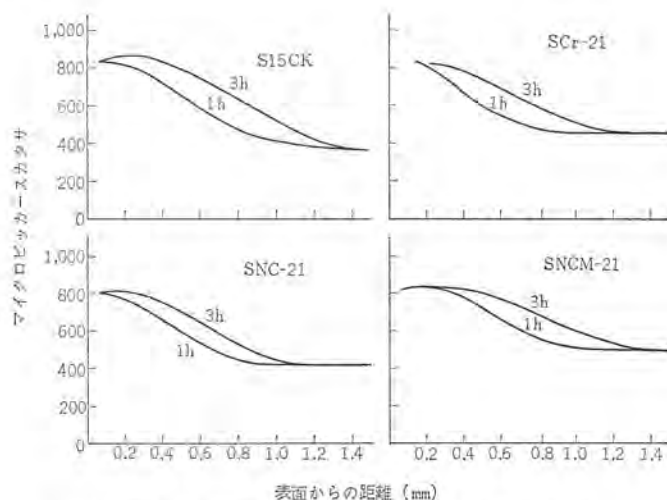


図 4.1 固体浸炭焼入れされた各種鋼のカタサ分布
Fig. 4.1 Hardness gradients for several kinds of steel pack carburized and quenched.

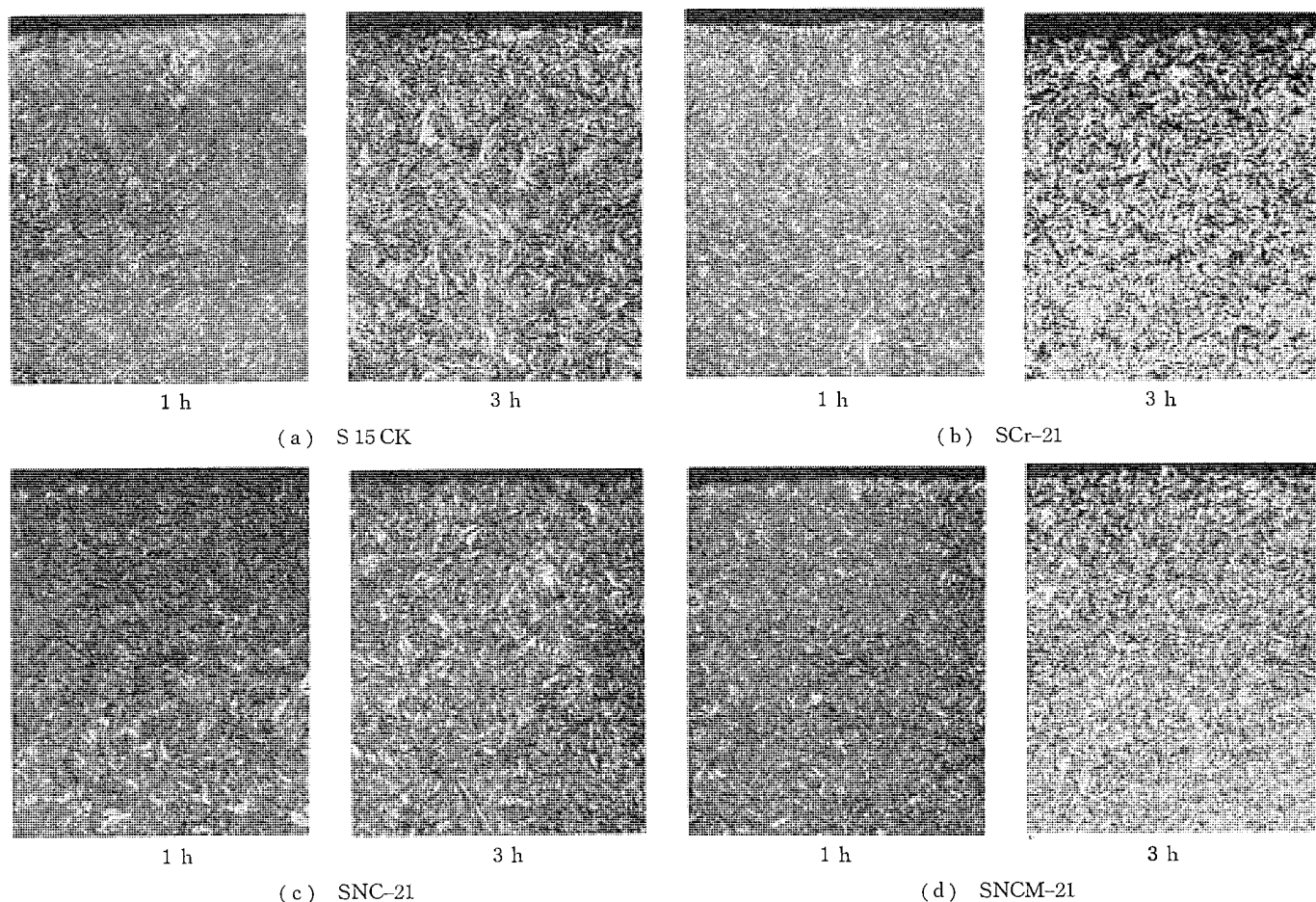


図 4.2 固体浸炭焼入れされた各種鋼の表面層の顕微鏡組織 5% Nital で腐食 (×400)
Fig. 4.2 Microstructure of case of several kinds of steel pack carburized and quenched. Etched in 5% Nital. (×400)

表 4.3 硬化層のカタサ
Table 4.3 Hardness of case.

材料 カッタスケール 浸炭時間	S 15 CK		SCr-21		SNC-21		SNCM-21	
	HRC	15 N	HRC	15 N	HRC	15 N	HRC	15 N
1 h	62.6	92.6	62.4	92.1	60.3	91.3	63.1	92.4
3 h	65.6	92.7	64.3	91.8	62.9	91.3	64.6	92.4

さ (ビッカースカタサ 513) は、各鋼種ごとで、固体浸炭ほどの差がないが、SNCM-21 が最も深く、SNC-21 が最も浅い。表 4.4 から、残留 オーステナイトの存在は、HRC よりも 15 N の測定値によく現われる。図 4.4 では、合金元素の添加による最表面硬度の顕著な増加は認められない。

4.3 ノンシアン液体浸炭

図 4.5 に各鋼種の断面 カタサ 分布を、また図 4.6 に最表面の断面顕微鏡組織を示す。表 4.5 は、硬化層の ロックウェル カタサ (HRC) および スーパーフィシャルロックウェル カタサ (15 N) を示す。

これらの図表から、ノンシアン 液体浸炭の場合には、各鋼種ともほとんどオーステナイトが残留しないことがわかる。前に述べた固体浸炭や液体浸炭あるいは後述のガス浸炭と比較すると、浸炭温度が低いこともあって硬化層深さが小さいが、各鋼種間の差はあまり大きくない。有効硬化層深さの最も大きいのは SNCM-21 であり、最も小さいのは SNC-21 である。この方法の最大の特長は、あまり毒性のないことであるが、寸法的には、処理後マイナス傾向にあり、浴が劣化しやすいこと、とくに 870°C 以上の温度で劣化速度が早いことが欠点である。

図 4.7 は SPC 1 を、870°C で 15 分、30 分、60 分、120 分および 180 分浸炭後空冷したときの断面顕微鏡組織である。いずれも遊離セメントの析出は認められない。

4.4 ガス浸炭

図 4.8 に各鋼の断面 カタサ 分布を、また図 4.9 に硬化層最表面の断面顕微鏡組織を示す。表 4.6 は、浸炭表面の ロックウェル カタサ (HRC) および ロックウェルスーパーフィシャル カタサ (15 N) を示す。

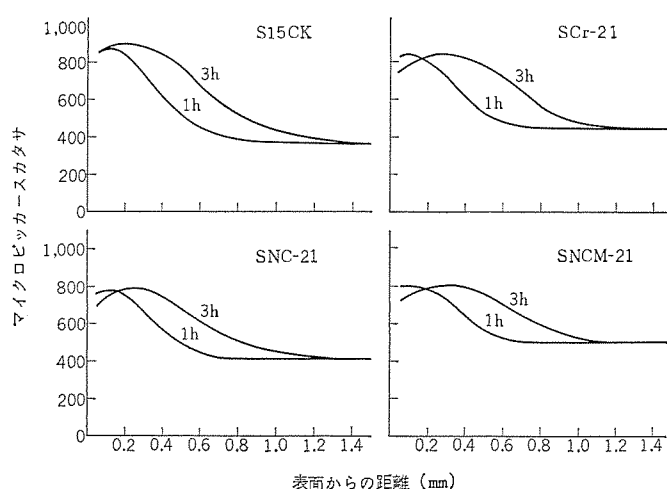


図 4.3 液体浸炭焼入れされた各種鋼のカタサ分布
Fig. 4.3 Hardness gradients for several kinds of steel liquid carburized and quenched.

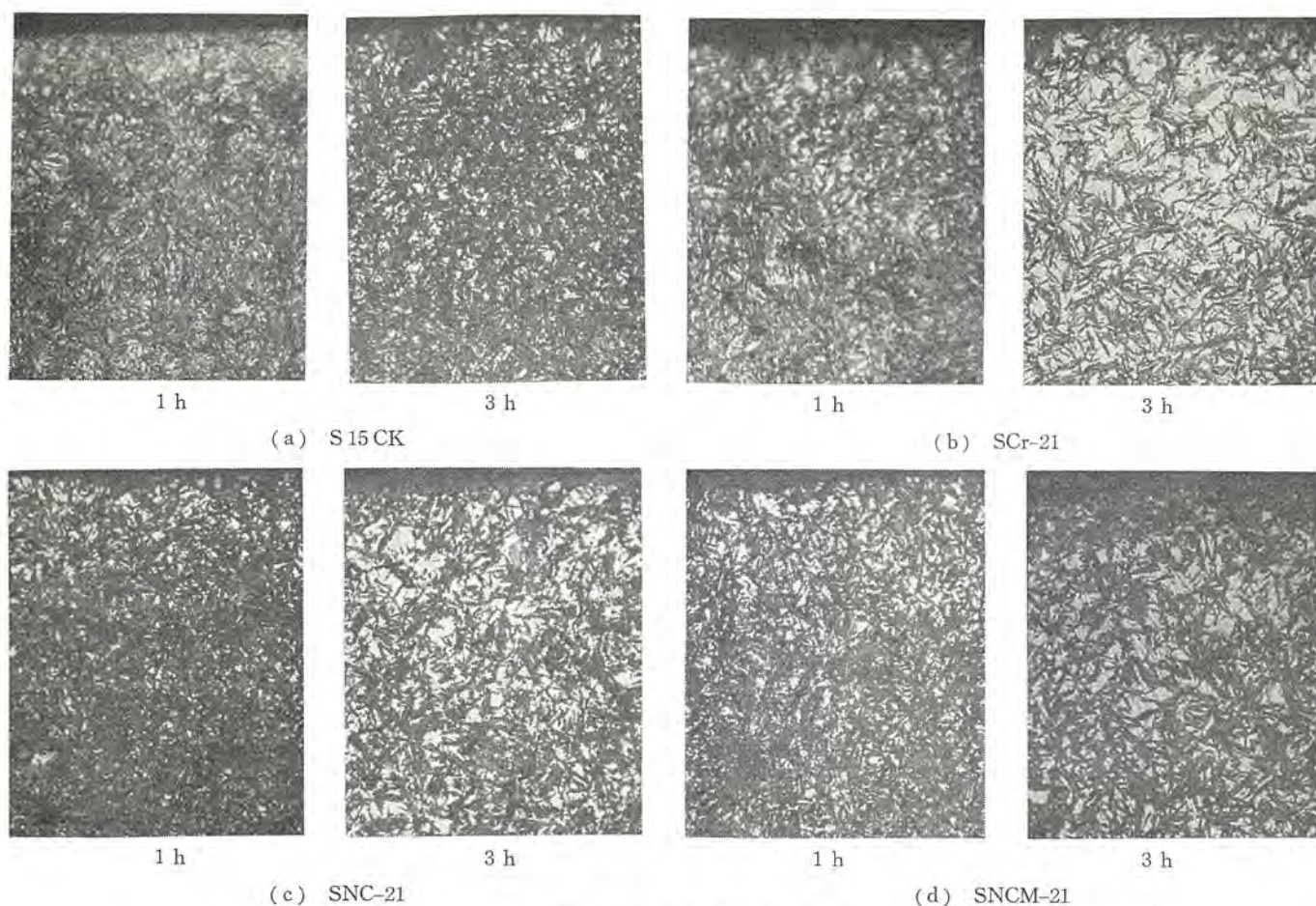


図 4.4 液体浸炭焼入れされた各種鋼の表面層の顕微鏡組織 5% Nital で腐食 (×400)
Fig. 4.4 Microstructure of case of several kinds of steel liquid carburized and quenched. Etched in 5% Nital. (×400)

表 4.4 硬化層のカタサ
Table 4.4 Hardness of case.

材料 カタサスケール	S15CK		SCr-21		SNC-21		SNCM-21	
	HRC	15 N	HRC	15 N	HRC	15 N	HRC	15 N
浸炭時間								
1 h	60.0	93.0	61.3	92.4	57.5	92.0	61.6	92.2
3 h	65.7	92.6	63.9	90.9	62.0	90.5	63.5	90.6

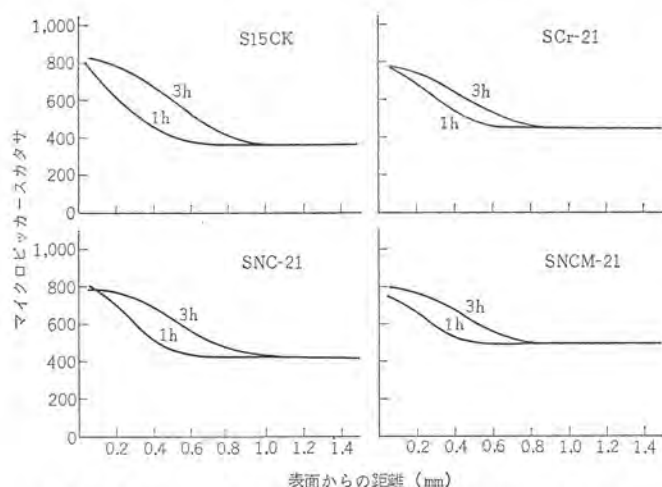


図 4.5 ノンシアン液体浸炭焼入れされた各種鋼のカタサ分布
Fig. 4.5 Hardness gradients for several kinds of steel liquid carburized in a salt bath containing no cyanide and quenched.

これらの図表から、液浸に比べてかなり残留オーステナイト量が少ないことがわかる。これはもちろん、ガス浸炭における表面炭素濃度の調整が大きく寄与している。残留オーステナイトが15%以上存在すると疲労限が低下するため、ガス浸炭ではカーボン・ポテンシャル、浸炭サイクル、焼入温度および速度、拡散サイクルさらに鋼種の選定が、重要なファクタとなる。有効硬化層深さはSNCM-21が最も大きく、SNC-21が最も小さい。残留オーステナイト量は、SNCM-21およびSCr-21の3h浸炭でやや多いが、15Nで表われるほどの量ではない。

4.5 タフトライド

図4.10に、各鋼の断面カタサ分布を、また図4.11に硬化層最表面の断面顕微鏡組織を示す。表4.7は、硬化層のロックウェルカタサ(HRC)と、ロックウェルスーパーフィシャルカタサ(15N)を示す。図4.10にみられる最表面の白色層は化合物層であり、X線回析によれば、S15CKの場合、6.7% Fe_3N および5.8% Fe_4N 、残り Fe_3C で構成され、ガス窒化の場合に存在するもの Se_2N は、存在しないといわれている。白色化合物層の厚さは、S15CKおよびSCr-21では薄い。一方S15CKおよびSNC-21の白色化合物層の下に、斜状析出物が認められるが、一般にこの層を拡散層と呼んでいる。拡散層のカタサは、化合物層の薄いSNCM-21およびSNC-21で、逆に高い。

SNC-21およびS15CKの場合、拡散層の斜状析出物は、タフトライド処理後300°Cで1h加熱することにより、顕著に現われるが、SNCM-21およびSCr-21の場合、この条件では現われにくい。しかし、3h浸炭の場合、化合物層に近いフェライトの結晶粒内に、少

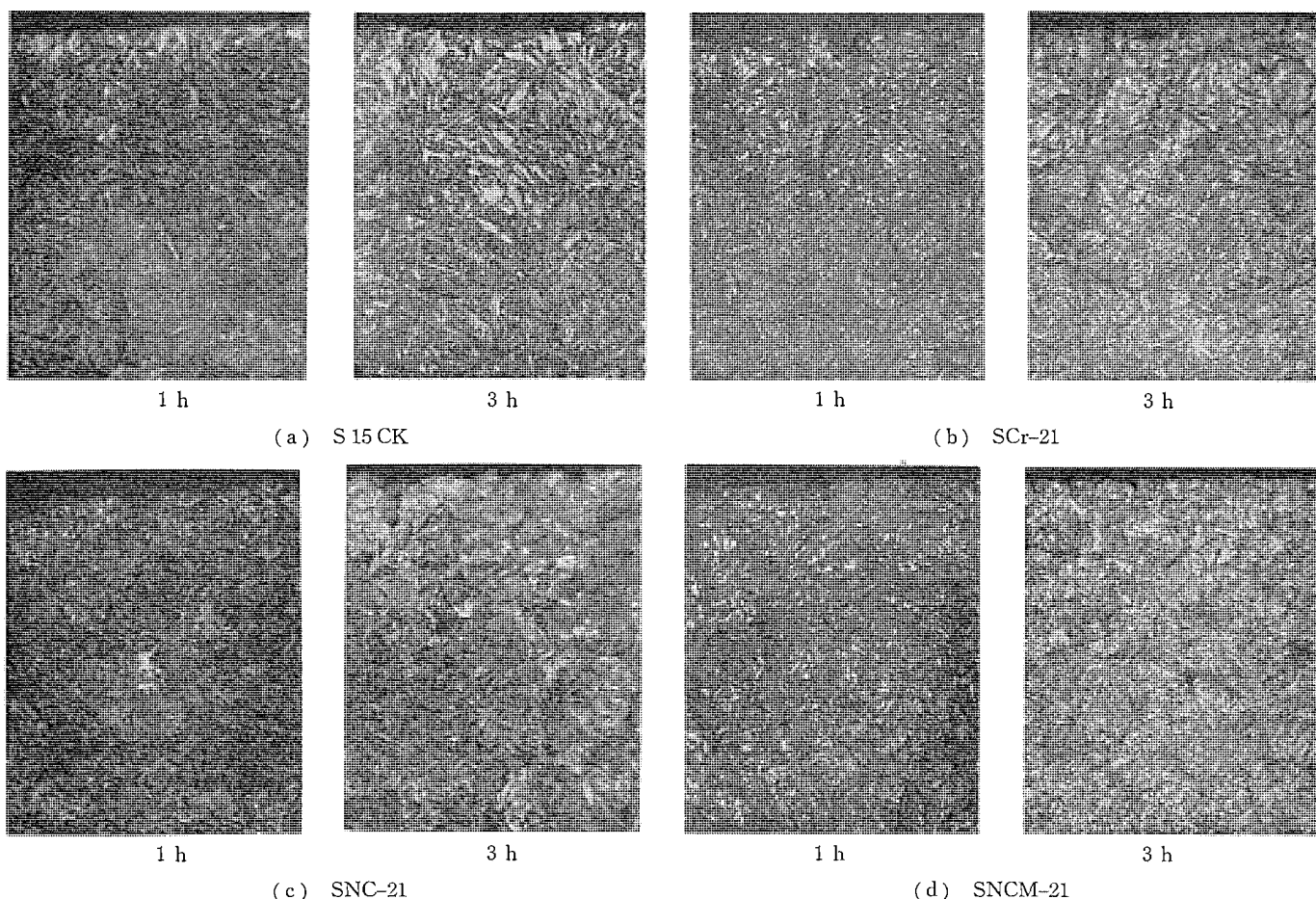


図 4.6 シアン液体浸炭焼入れされた各種鋼の表面層の顕微鏡組織 5% Nital で腐食 (×400)
Fig. 4.6 Microstructure of case of several kinds of steel liquid carburized in a salt bath containing no cyanide and quenched. Etched in 5% Nital. (×400)

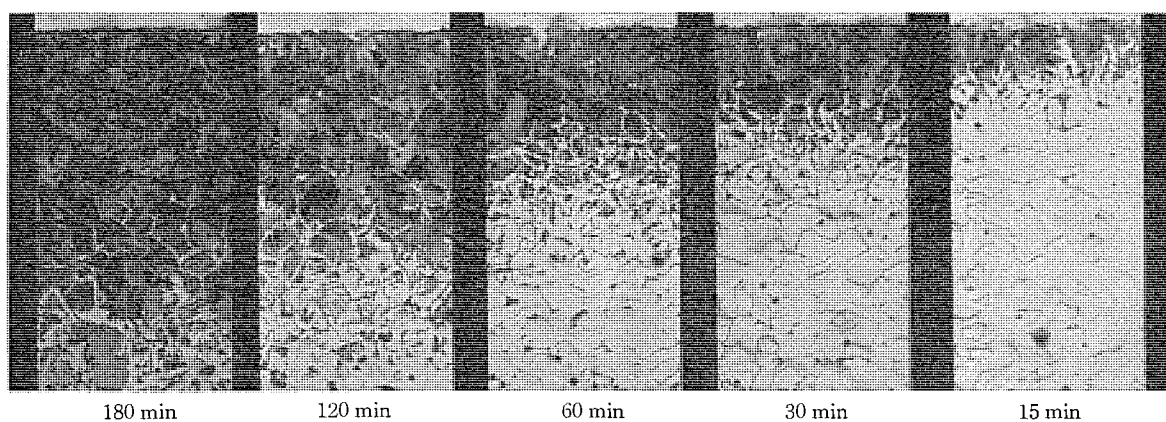


図 4.7 シアン化塩を含まない塩浴ちゅうで、液体浸炭された SPC-1 の表面層の顕微鏡組織、
浸炭時間の影響を示す。5% picral で腐食 (×100)
Fig. 4.7 Microstructure of case of SPC-1, liquid carburized in a salt bath containing no cyanide, showing effects of carburizing time. Etched in 5% picral. (×100)

表 4.5 硬化層のカタサ
Table 4.5 Hardness of case.

材料 カッタ スケール	S 15 CK		SCr-21		SNC-21		SNCM-21	
	HRC	15 N	HRC	15 N	HRC	15 N	HRC	15 N
浸炭時間								
1 h	50.2	92.1	56.0	91.8	53.3	91.7	58.5	92.0
3 h	58.9	92.3	60.7	91.8	58.3	91.8	60.8	92.0

表 4.6 硬化層のカタサ
Table 4.6 Hardness of case.

材料 カッタ スケール	S 15 CK		SCr-21		SNC-21		SNCM-21	
	HRC	15 N	HRC	15 N	HRC	15 N	HRC	15 N
浸炭時間								
1 h	57.3	92.7	57.3	92.7	54.7	92.2	59.8	92.1
3 h	63.6	92.7	64.1	92.6	62.0	92.0	64.1	92.0

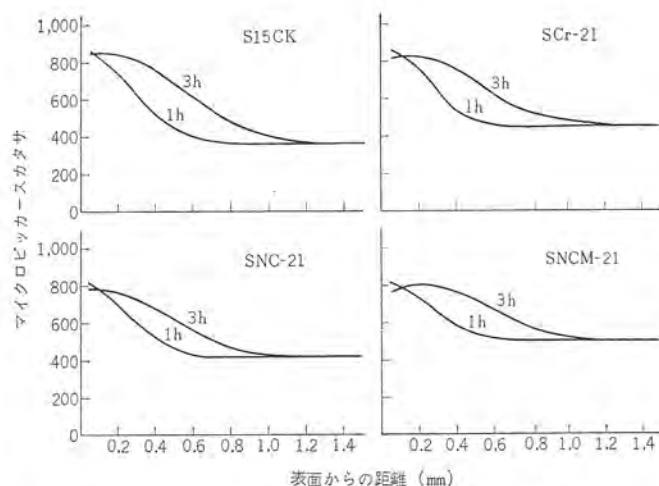


図 4.8 ガス浸炭焼入れされた各種鋼のカタサ分布
Fig. 4.8 Hardness gradients for several kinds of steel gas carburized and quenched.

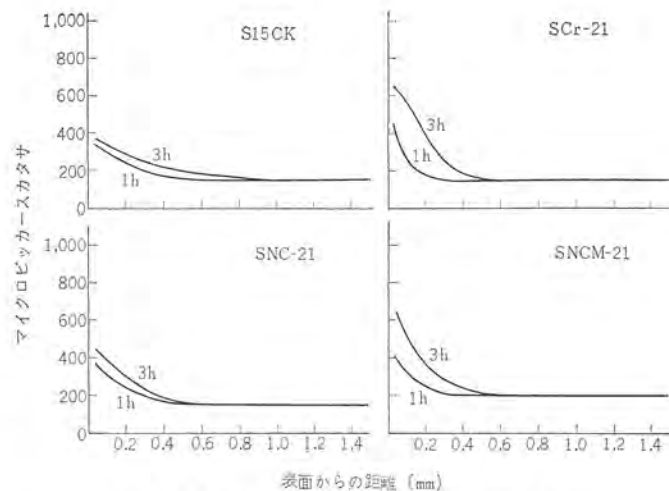


図 4.10 タフトライドされた各種鋼のカタサ分布
Fig. 4.10 Hardness gradients for tufftrid steel.

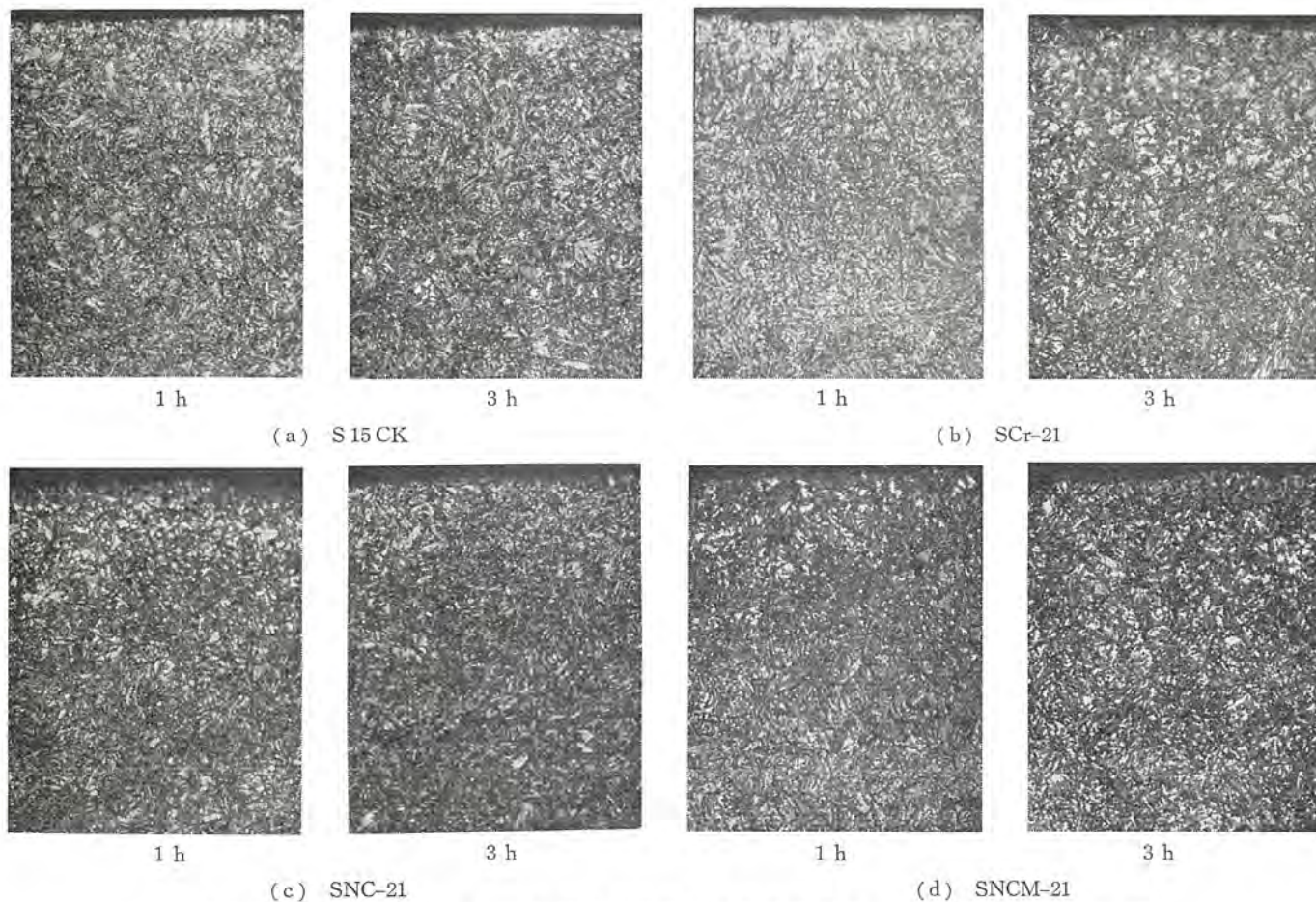


図 4.9 ガス浸炭焼入れされた各種鋼の表面層の顕微鏡組織 5% Nital で腐食 (×400)
Fig. 4.9 Microstructure of case of several kinds of steel gas carburized and quenched. Etched in 5% Nital. (×400)

表 4.7 硬化層のカタサ
Table 4.7 Hardness of case.

材料	S15CK		SCr-21		SNC-21		SNCM-21	
	HRC	15N	HRC	15N	HRC	15N	HRC	15N
1 h	2.5	73.0	1.5	68.5	4.1	72.5	8.0	73.9
3 h	17.5	76.6	8.7	86.1	12.5	79.1	17.6	84.0

注) 一応、他の処理との比較のため同一カタサスケールで測定した結果を示した。

量の針状析出物が現われている。S15CKにおける斜状析出物は、 Fe_4N であることが、X線回折により確認されている。

5. 熱処理ひずみ

5.1 棒状試験片による一例

4章で述べた各鋼種および各処理について、 $15\phi \times 100$ mm 棒の硬化処理後のひずみを測定し、図 5.1 および図 5.2 に示した。ひずみ量としては、棒状試験片のツリおよび長さの変化をもって表わした。

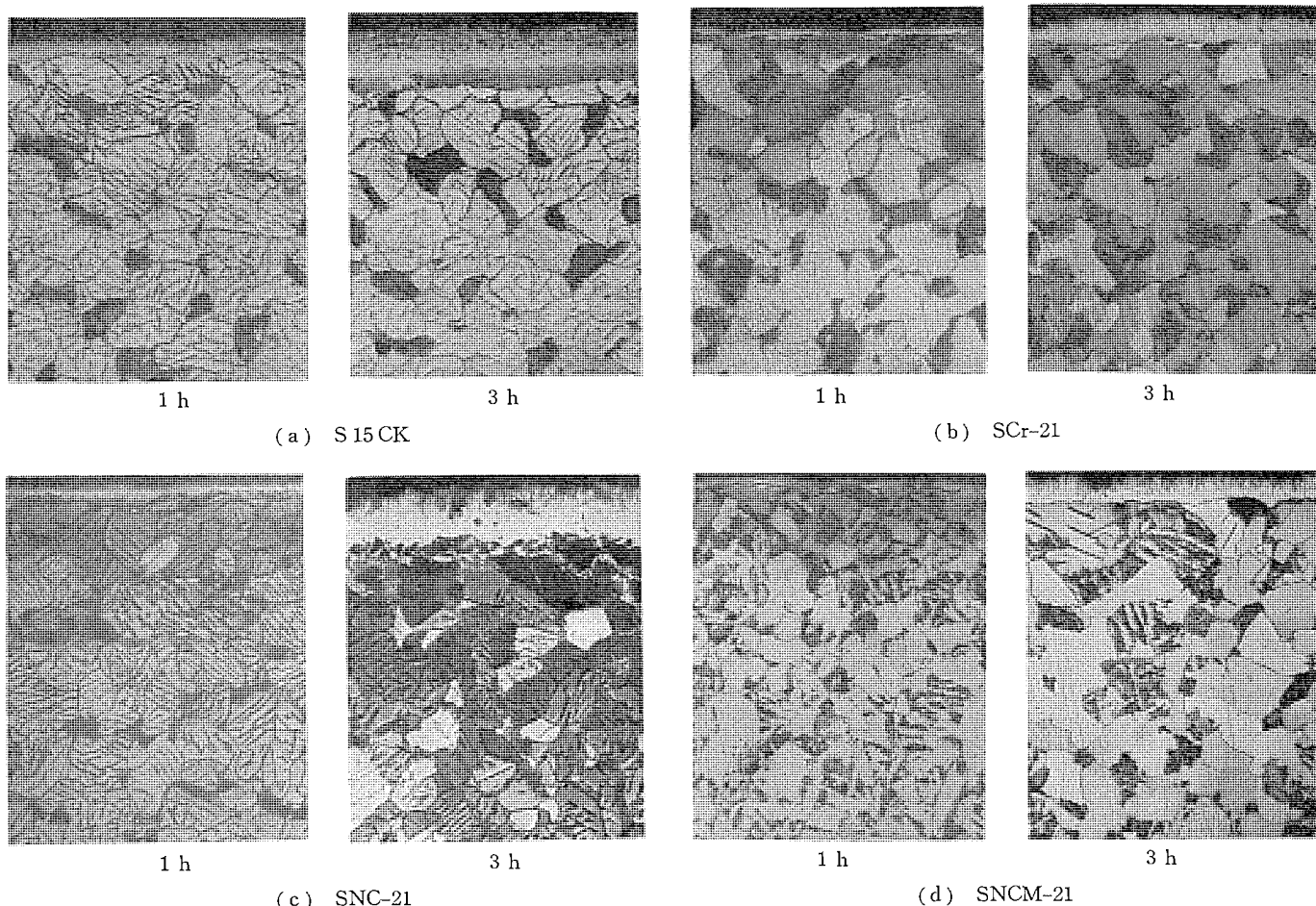


図 4.11 タフトライドされた各種鋼の表面層の顕微鏡組織 5% Nital で腐食 (×400)
Fig. 4.11 Microstructure of case of tufftrid steel. Etched in 5% Nital. (×400)

5.1.1 ソリ

鋼種、硬化処理法および処理時間ごとに、2個の試料を用い、80個のデータを解析した結果、鋼種、硬化処理時間には有意差がなく、硬化処理法にのみ有意差が認められた。したがって、図 5.1 には各硬化処理法に対するソリ量が表されている。なお、信頼限界幅が異なるのは、データを log 変換したためである。

この図から、比較的低温で処理される タフトライド 処理が、最もソリ量の少いことがわかる。

5.1.2 長さの変化

鋼種、硬化処理法および処理時間ごとに、4個の試料を用い、160個のデータを解析した結果、鋼種、硬化処理時間には有意差がなく、硬化処理法にのみ有意差が認められた。したがって、図 5.2 には、各硬化処理法に対する長さの変化が表わされている。ただし、この場合、log 変換は行なっていない。

この結果でも、やはり、タフトライド 処理が良好な結果を示す。

5.2 歯車での実例

表 5.1 に示すような形状および寸法の歯車を、4章で述べた各種の硬化処理を施し、各部の寸法変化を測定した。その結果を表 5.1 に示す。ただし、この場合材料は、SMnCr 20 を用い、各処理とも浸炭深さが 0.6 mm になるよう調製した。ただ、タフトライド 処理は、570°C 3h 処理である。いずれも、データは 45 個の平均と、95% 信頼限界である。

この表から、タフトライド 処理は、ひずみが最も少なく、ついでガス浸、液浸となる。固体浸炭は比較的小さいひずみが大きく、シアンを含まな

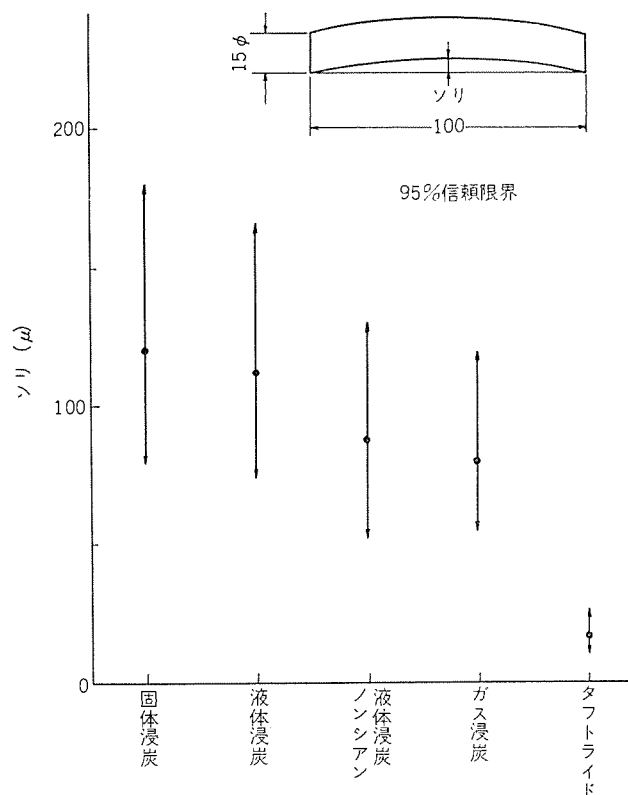


図 5.1 各種硬化処理による棒のソリ
Fig. 5.1 Distortion of bar produced by various case hardening processes.

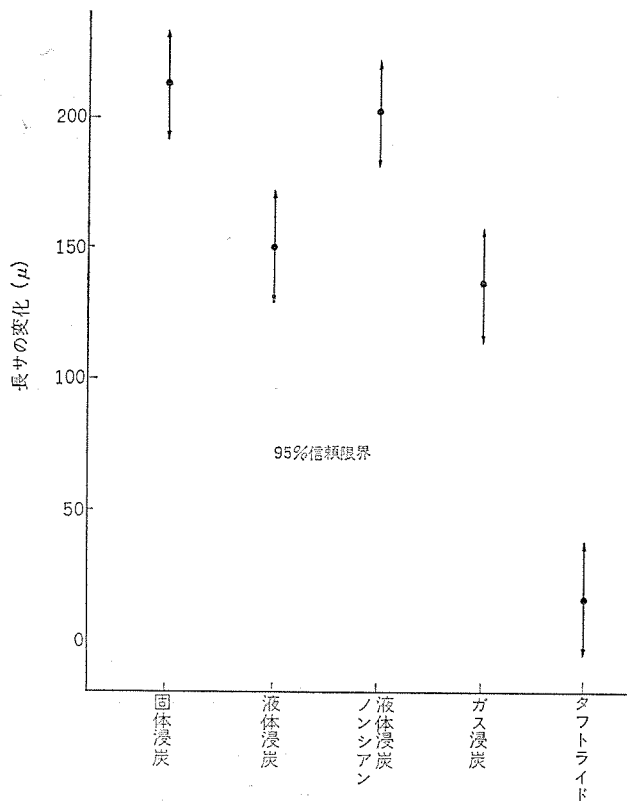


図 5.2 各種硬化処理による棒の長さの変化
Fig. 5.2 Changes in length of bar produced by various case hardening processes.

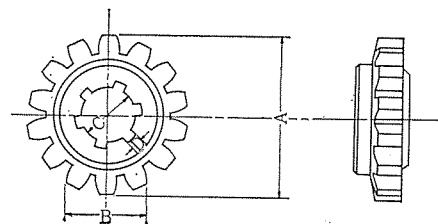
い液体浸炭では、若干、侵食を起こしていることがわかる。

6. む す び

表面を硬化処理した部品が実際使用に当たっては、一定荷重をう

表 5.1 歯車の各種硬化処理による寸法変化
Table 5.1 Changes of dimensions of toothed wheel by various case hardening processes. 単位 (μ)

呼 び 寸 法	A	B	C	D
50mm			18mm	5mm
固 体 浸 炭	7±10.3	9±3.3	-27±11.1	-9±6.7
液 体 浸 炭	9± 6.9	7±6.1	-25± 4.7	-5±6.7
ノンシアン液体浸炭	-15± 5.8	-7±4.1	-15± 4.2	-12±5.8
ガ ス 浸 炭	8± 2.1	8±4.3	-11± 2.0	- 7±3.2
タフトライド	6± 1.6	7±2.1	0± 1.4	- 3±3.6



けたり、振動あるいは作動の繰り返し、腐食環境など疲労条件下におかれる。このため処理部品の前処理、後処理など表面状況をどのようにしたら一番よいか、硬化処理を含め作業技術を確立しておかなければならない。

表面硬化処理技術の進歩は著しく、自動化・半自動化の方向に進展しつつある。これら固有技術は応用実施面と相まって生産数量・品質特性・迅速性・安全などを考慮に入れ、長所・短所・経済性をみきわめて企業に相応した処理方法、および設備を選定すべきである。われわれが実施してきた硬化処理概略の一部について記したが多少とも参考になれば幸いである。

(昭 42-4-4 受付)

ホトクロミックガラス

林 次郎*・平野 昌彦*

Photochromic Glass

Central Research Laboratory Jirō HAYASHI・Masahiko HIRANO

Glass containing dispersed crystals of colloidal silver halide has coloring or darkening ability with the irradiation of the sun light or ultraviolet rays and the color fades when the light is removed. This glass is named photochromic glass or phototropic glass. In the photochromatic glass sensitized with silver halide, the rate of color change is larger than that of other glassy photochromic materials, but the response of darkening and fading is very slow. To produce photochromic glass with better properties, the ability of glass having rapid response and better factors has been studied on a hypothesis that addition of large ions into glass may accelerate electron movements when silver halides are decomposed by the light and recombined by its removal. As a result, it has been revealed that silica, alumina and boron oxide have less effect, but amounts of halogen and silver, and conditions of heat treatment affect more on the photochromism, and that glass produced by incorporating effective amounts of zirconium or thorium have faster response.

1. ま え が き

鉄、マンガンなどの不純物イオンを含有するガラスに、日光などの近紫外線を含む光が照射されると、これらのイオンが原子価を変え、そのためガラスが着色する現象はソーラリゼーションとよばれ、古くから知られている。ソーラリゼーションによっておこった着色はかなり安定であってガラスを加熱するなどの方法をもちいなければ退色しないが、最近、日光あるいは紫外線が照射されているあいだけ暗くなり(変色)、光の照射をやめると、もとの透過率にもどる(退色)ようなガラスがみいだされ、これをホトクロミックガラス(光互変性ガラス)とよんでいる。

この種のガラスには2種類ある。一つはセリウム・ユーロピウムイオンを含んでいるもの⁽¹⁾、あるいはセリウム・マンガンイオンをふくんでいるもので⁽²⁾、これは個々の原子の原子価変換を利用したガラスであり、その種類は、ハロゲン化銀微結晶をふくむガラスである⁽³⁾。前者のセリウムなどのイオンを含むガラスは、応答速度がはやく、特定の吸収ピークを持つ。後者の微結晶形は、比較的応答速度がおそいが変色率が高いという特長をもっている。

ハロゲン化銀微結晶含有ホトクロミックガラスにおける変色退色の機構はつぎのように考えられている。すなわち、銀イオンとハロゲンイオンを含有するホウケイ酸ガラスをある適当な条件下で熱処理すると、ガラスマトリックス中にハロゲン化銀がガラスの透明度を失なわない程度の大きさ(100 Å から 50 Å)の微結晶⁽⁴⁾となって析出する。

このハロゲン化銀微結晶が光の照射をうけて光分解し、メタリックな銀コロイドが生じ、ガラスはコロイド発色のごとくニュートラルグレイに変色する。光照射がやむと銀コロイドはハロゲンとふたたび反応し、もとのハロゲン化銀微結晶になるため退色し無色のガラスにもどってしまう。この変色退色過程において写真材料に利用されている感光乳剤との大きな相違点は、光分解により生じたハロゲンがガラスのような堅固な構造物中では逸散することなく銀コロイドのそばに存在しており、銀との再結合の機会を維持していることである。

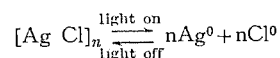
われわれは、ハロゲン化銀微結晶含有ホトクロミックガラスの試作を目標として、組成・添加物・溶融条件・熱処理条件などのホトクロミズムに与える影響を検討した。

2. 塩化銀微結晶含有ホトクロミックガラス

われわれは、セリウム・ユーロピウムなどのイオンを含有するタイプのホトクロミックガラスは応答速度が速いが、変色率が小さく、不純物イオンの影響を受けやすい、疲労現象⁽⁵⁾が観察されるなどの欠点をもつため、応答速度が比較的遅くとも変色率の大きい塩化銀微結晶含有ホトクロミックガラスをとりあげる。

2.1 変色退色機構に対する一推論

塩化銀微結晶含有ホトクロミックガラスの変色退色機構はつぎのようであると考えられている。



この反応式において変色退色の応答速度は、ガラスがおかれているふん囲気の温度・照射光のエネルギーなどの外的因子のほかに、構造的な内的因子が大きな影響をあたえている。すなわち、塩化銀の微結晶がメタリックな銀コロイドになったり、また、銀コロイドが塩化銀にもどったりするときの電子の授受の難易さが、最大の内的因子であると考えられる。このような観点から電子の授受が容易なガラス構造にすれば、変色退色の応答速度をはやくすることができると考えられる。

ガラスを電子の授受の容易な構造にするには、フッ素とかアルカリの量を多くして、ネットワークを切ったりゆるめたりする以外にガラス中の酸素イオンの変形能(polarizability)を大きくすることも、電子の授受の容易さを増加せしめる効果を期待することができる。ワイルのスクリーニング理論⁽⁶⁾によると、大きな陽イオンのまわりの酸素イオンは、小さな陽イオンのまわりの酸素イオンよりも、陽イオンの引きしめられ方が弱く、酸素イオン自体で比較的大きな変形能をもつとされている。

このようなより大きな変形能をもっている酸素イオンの近辺を電子が移動しようとする場合に、酸素イオンは変形し、そのため電子への反発力は小さくなり、電子の移動は容易になるであろう。逆に小さな陽イオンのまわりの酸素イオンはひきつけられ方が相対的に強くなっているため、変形能が小さくなりその近辺を電子が移動しようすると、電子が受ける酸素イオンからの反発力が大きくなり、

移動が困難になってくる。

このような論理は、マグネシウム含有ガラスよりもバリウム含有ガラスのほうが、ソーラレクションをおこしにくいという事実からも推察できる。さて、ホトクロミックガラスにこの推論を適用し、電子の移動速度を調整し変色退色の応答速度をはやくすることが可能だと考えられる。

3. 実験方法

通常の方法で溶融した試料ガラスを厚さ約2mmに研磨し、適当な熱処理条件をへてホトクロミックガラスを得る。熱処理直後のガラスは黄色味を帯びており、温度がさがるとともに無色透明なものになる。試料によっては、室内の散乱光を受けて薄い赤紫色に変色するものもある。

透過率の変化をみるために図3.1に示すような装置を用いた。紫外光源にはブラックライトブルーライトを使用し、その近紫外線を可視光カットのフィルタを通して試料ガラスに照射し、黄色豆球ランプの光透過率変化を光電管に受け記録した。図3.2は測定例を示す。横軸に時間(min)、立上軸に透過率をとり、紫外線照射前の透過率を100として相対的な透過率変化を示している。図3.3は約76,000ルクスの太陽光を照射する前と照射後の日光分光特性を示す。測定

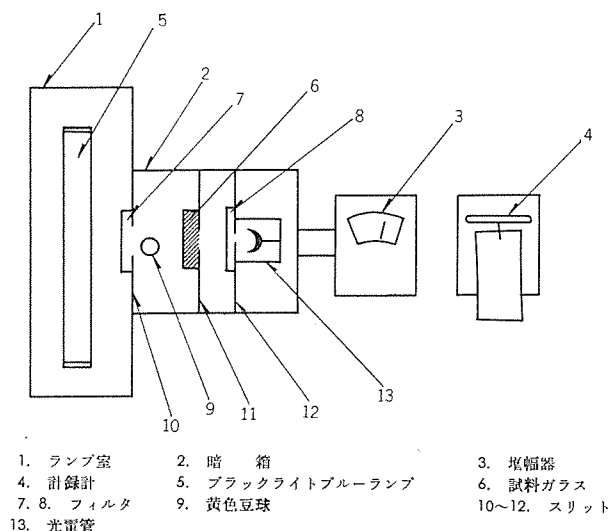


図 3.1 透過率測定装置
Fig. 3.1 Measuring apparatus of transmittance.

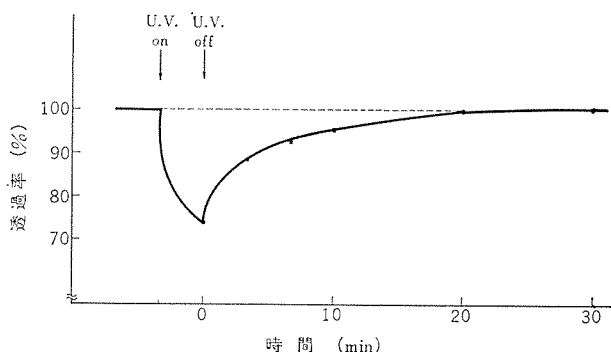


図 3.2 酸化トリウム添加ホトクロミックガラス (20°C 厚さ 1 mm) の透過率変化
(紫外線照射前の透過率を100とする相対透過率)
Fig. 3.2 Change of transmittance on photochromic glass (at 20°C thickness 1 mm) added with thorium.
(relative transmittance: the transmittance before ultra violet exposure is 100)

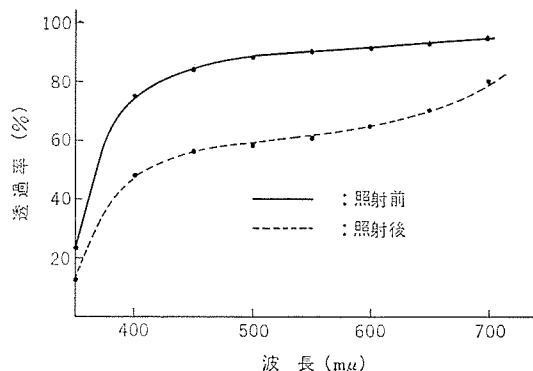


図 3.3 日光照射前後の分光特性
(ガラス厚さ: 2.4 mm
照射光: 76,000 lux 3分内)
Fig. 3.3 Spectral transmittance curves of photochromic glass before and after exposed to sunlight.
(glass thickness: 2.4 mm
sunlight: 76,000 lux for 3 mins)

時条件は、照射時間3分、試料ガラス厚さ2.4mm、記録速度約1分である。

4. ガラスの調整

4.1 内的因子 (その1)

塩化銀を含有させる母体ガラスには、表4.1に示すようなホウケイ酸塩ガラスを使用した。ホトクロミズムをもつガラスになるかならないかは、シリカ・酸化ホウ素・アルミナの量にはほとんど影響を受けないが、アルミナの量を多くするとホトクロミズムを得るための熱処理工程中に失透するおそれがある。アルカリ土類金属酸化物 ($R'O$) は、バリウム・ストロンチウム・カルシウム・マグネシウムと順にイオン半径の小さな陽イオン酸化物になるほど、多量のアルミナの場合と同様に失透傾向が大きくなる。

イオン半径の小さいものは、陰イオンをひきつける力⁽⁶⁾ (screening demand) が強く、また、塩素・フッ素などのハロゲン元素をガラス中に添加する関係上、当然失透しやすい傾向にある。アルカリ土類金属酸化物をガラス中に導入する理由としては、前記したように比較的大きなイオンの導入により電子の授受を容易にし、応答速度を速くすることをねらったものである。アルカリ金属酸化物 (R_2O) については、イオン半径が小さいにもかかわらず、溶融温度の低下、作業性向上の効果をめざす必要性のために導入する。ナトリウムとカリウムの差はほとんどホトクロミズムに影響をあたえず、リチウムはフッ素と同じように溶融時の粘性低下、清澄の助長という意味で使用することもできる。

4.2 内的因子 (その2)

塩素根の導入は、塩化バリウム・塩化ナトリウム・塩化カリウム・塩化銀などのいずれの原料によっても可能であるが、塩化バリウムの有毒性、塩化銀の揮発性を考慮して、塩化ナトリウム・塩化カリウムが適当である。導入する塩素の量はホトクロミズムに大きな影響を与える。塩素はいかなる形で導入しようともほかの元素に比較して非常に揮発しやすいため、ガラス中に残す量を正確にコントロールするには、溶融

表 4.1 母体ガラスの組成
Table 4.1 Compositions of mother glass.

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	R ₂ O	R'O
重量%	55~65	2~10	10~18	5~8	3~6

条件をできるだけ精密にしなければならない。

銀の量は多すぎるとガラスへの溶解度の関係で溶融ルツボの底に金属銀として残り、不経済である。少なすぎると熱処理して得られる塩化銀微結晶の絶対量が不足し変色の度合が少なくなる。表 4. 2 は塩素と銀の溶融中の揮発状態を示す分析結果である。これより塩素は半分近く揮発し、銀も 3 分の 1 は飛んでしまうことがわかる。塩素と銀の導入量比もホトクロミズムに大きな影響をあたえる。表 4. 3 は各種割合で溶融した結果の、ホトクロミズムの有無・ガラス状態を示している。ある程度以上の塩素量の場合、ホトクロミズムを示さなくなり、銀の量にも限度がある。

4. 3 その他の因子

溶融ふんい気温度が低すぎると、フッ素・塩素などのハロゲン元素の揮発がおさえられ、逆に残留分が多くなって作業温度範囲での失透傾向が強くなり満足なホトクロミックガラスが得られない。しかし、熱処理条件さえ適当にえらんでやれば、それ以上の失透をみることはない。白金ルツボとクレイボットでは、ツボ壁の熱伝導度の差により白金ルツボのほうが溶融ふんい気温度を低くしても良い。クレイボットでは、1,400°C 以上。白金ルツボでは、1,350°C 以上が適当である。溶融時間のほうは、原料投入がおわり化学反応が進行しガラス化がはじまるところから、ホトクロミズムをもつ試料ガラスを得ることができるので、アウ切れ、塩素の揮発量を考慮して決定される。溶融時間の短いガラスでは、変色退色の応答速度には溶融時間の長いものと大差がないが、変色の度合は大きい。

表 4. 4 に示す組成のガラスについて熱膨張係数測定からもとめた転移点は約 480°C、屈伏点は約 580°C である。

ホトクロミズムを得るための熱処理温度として、転移点以上の温度であれば、理論的には塩化銀微結晶をガラスマトリックス中に析出させることができるが、転移点から屈伏点付近までの温度範囲の熱処理では長時間を必要とし、不経済である。図 4. 1 に熱処理温度を変化させた試料の透過率変化曲線を示す。

表 4. 2 銀と塩素の分析結果例

Table 4. 2 Results of chemical analysis of silver and chlorine.

	Ag	Cl
予定量 wt %	0.44	0.85
分析結果 wt %	0.29	0.48

表 4. 3 塩化ナトリウムと硝酸銀の量とホトクロミズムの有無

Table 4. 3 Presence of photochromism according to quantities of sodium chloride and silver nitride.

NaCl の量 (部)	2	1	2	0.5	1	1.5	3	4	6	2
AgNO ₃ の量 (部)	0.3	0.5	0.5	1	1	1	1	1	1	2
熱処理のガラス	透明	透明	透明	透明	透明	透明 乳白	透明 乳白	透明 乳白	透明	透明 乳白
ホトクロミズムの有無	×	×	×	×	×	○	○	○	×	○

○：ホトクロミズム有
×：ホトクロミズム無

表 4. 4 ホトクロミックガラスの一組成

Table 4. 4 Composition of photochromic glass.

成分	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	BaO	Al ₂ O ₃ +ZrO ₂	Cl+F	Ag
重量%	57	8	17	6	9	2.5	0.45

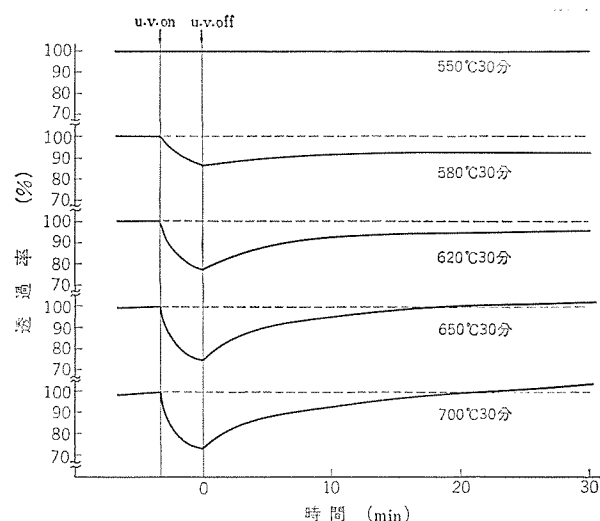


図 4. 1 各種熱処理温度における透過率変化

Fig. 4.1 Change of transmittance at various heat treating temperatures.

30 分以内に満足すべき特性を得るには屈伏点より 50 から 80°C ほど高温で熱処理するのが適当である。100°C 以上の高温になると数分間の熱処理ですむが失透のおそれがある。

4. 4 添加物の影響

ガラスの通常の成分以外の元素を添加し、前記したワイルのスクリーニング理論にあう電子の授受の容易なガラス構造にすることができかどうかを検討するため、鉛・バナジウム・カドミウム・セリウム・ヒ素・ジルコニウム・トリウム等について実験した。

4. 4. 1 鉛イオンの添加

ガラスの粘性が増大し作業温度範囲が長くなったり失透傾向が小さくなる特長はそなわってくるが、変色後の退色速度を速めることになんらの効果もあらわなかった。鉛イオンの添加量が多くなるにつれ、より低い熱処理温度、より短時間の熱処理でホトクロミズムをしめすようになる。また、添加物を導入しなくとも室内などの散乱光によりわずかに変色する試料もあるが、鉛イオンの添加は散乱光による変色の度合が大きくなる。

4. 4. 2 バナジウムイオンの添加

少量添加でも効果は全然なく、添加量が多くなるとガラスは着色し、熱処理すると銀赤と混り合った色となり、ホトクロミズムがなくなる。

4. 4. 3 亜鉛イオンの添加

少量添加は効果なく、多量添加になるとガラスは透明なままでホトクロミズムがなくなる。

4. 4. 4 カドミウムイオンの添加

少量添加でも効果はなく、多量添加では銀赤が生じホトクロミズムがなくなる。

4. 4. 5 セリウムイオンの添加

添加量のいかんにかかわらず変色退色に効果をしめさない。

4. 4. 6 ヒ素イオンの添加

亜ヒ酸の形で添加してアウ切れ、清澄効果をも同時にねらったが、少量添加でもホトクロミズムがなくなる。これは、白金ルツボ・クレイボットの種類容量の大小を問わず、ホトクロミズムがなくなる。結論として、亜ヒ酸のアウ切れ剤が使用できないため、ガラスに死ホウが残る可能性が大きく溶融には十分注意する必要がある。

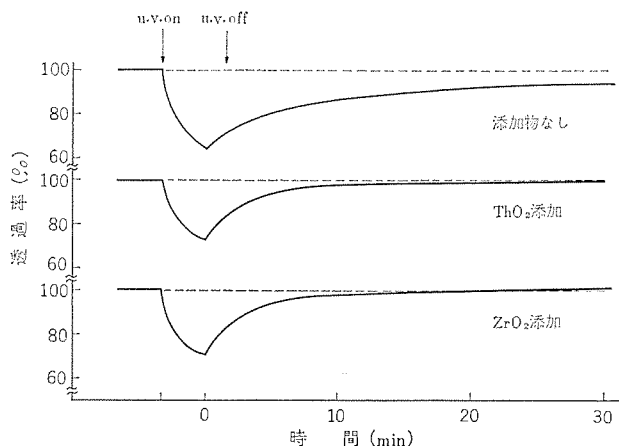


図 4.2 酸化トリウムおよび酸化ジルコニウム添加によるガラスの透過率変化
Fig. 4.2 Change of transmittance original glass and glass added with thorium oxide and zirconium oxide.

4. 4. 7 ジルコニウムイオンの添加

酸化ジルコニウムは通常、ガラス中への溶解速度が遅いということで乳濁剤として使用することもある。このジルコニウムの添加は、退色時間を速くする効果を持っている。ジルコニウムイオンのプラス4価、イオン半径0.80という値が、塩化銀の光分解・再結合時の電子移動を促進するのに適しているのであろう。

ガラス中でジルコニウムイオンと同じ挙動をすると考えられているトリウムイオンも退色時間を速くする効果がある。

図4.2は添加物なしのホトクロミックガラスとジルコニウムイオン、トリウムイオンをそれぞれ添加したガラスの透過率変化曲線を示す。

5. ホトクロミックガラスの応用

自動調光板としてのホトクロミックガラスには種々の応用がある。このガラスで窓ガラスをつくれば、ガラス自体が日光の強さに比例して変色し透過率を変化するのでカーテンのいらない窓ガラスになる。サングラスにすれば室内では無色透明であり、戸外にでて日光・紫外線などをあびると中間色に変色し目を保護する。溶接用ゴーグルにも同じような可能性がある。工業テレビカメラにホトクロミックガラスをフィルタとし

てつけると、被写体からの輝度変化をこのフィルタが調光し、カメラ受光部の特性の劣化をおさえることができる。

ホトクロミックガラスは、温度をあげたり赤外線照射したりすることにより、透過率・退色速度を任意にえらぶことができるので、温度コントロールあるいは赤外線照射装置などをそなえつけば、任意のオプティカルメモリ、レーダ受光部などの表示装置に応用できる。

6. む す び

塩化銀微結晶含有ホトクロミックガラスの変色退色機構である塩化銀結晶の光分解・再結合の電子の授受に着目した。ある種の大きな元素イオンのガラス中への導入は、酸素イオンの変形能を変化させ、付近を通過する電子の移動に影響するであろうという推論にしたがい、ホトクロミックガラスのホトクロミズム、変色退色の応答速度に対する影響因子を検討した。

シリカ・アルミナ・酸化ホウ素などはホトクロミズムに大きな影響をしめさなかったが、塩素の量・銀の量・熱処理条件などは重大な因子であった。また応答速度に対しては、ジルコニウム・トリウムが有効であり、応答速度をはやくする。しかし、その他の元素では逆に遅くする効果があらわれたり、熱処理だけで銀コロイドが析出したり、ホトクロミズムをしめさなくなったりなど、説明のつけにくい現象が生じている。これは今後の課題であろう。

最後に、特性測定については大船製作所電化学物質課に協力をお願いしたことを付記します。

(昭42-4-4受付)

参 考 文 献

- (1) Alvin J. Cohen, Herbert L. Smith : Science 137, 981 (1962)
- (2) U. S. Patent, 3,255, 026 June 7 (1966)
- (3) 特許公報, 41-11944
- (4) G. K. Megla : Applied Optics 5, 945 (1966)
- (5) S. D. Stookey : Science 144, 150 (1964)
- (6) 田代 : 窯業協会誌, 65, 27 (昭32), 66, 19 (昭33)

マッシュ形陰極の諸特性

秦 卓 也*・甲斐 潤二郎**

小坂橋 正康***・佐野 金治郎***

Properties of Mush Cathode

Central Research Laboratory Takuya HATA・Junjirō KAI

Masayasu KOITABASHI・Kinjirō SANO

Various properties of the mush cathode, which are in successful use with Mitsubishi high power pulsed klystrons, have been studied. It has been clearly shown that resistance to gas poisoning and ion bombardment on the mush cathode is much higher than that of the conventional oxide cathode. The intensity of poisoning on the mush cathode by the gases is found in the following order : oxygen, carbon dioxide and carbon monoxide. Oxygen at 10^{-8} mm Hg poisons heavily the mush cathode, while carbon monoxide scarcely affects the performance of the cathode at pressures below 10^{-6} mm Hg. The evaporation rate of the cathode is about one tenths of that of the conventional oxide ones, its evaporant consisting chiefly of metallic barium. The emission decay in applying a pulse voltage has been measured. The decay depends only on pulse duty and is mostly related to anode contamination. The results manifest that the mush cathode has many advantages over the conventional oxide cathode.

1. ま え が き

大電力パルスクライストロン用としてマッシュ形陰極を開発し、優秀なる成績をおさめたことは前報に報告した⁽¹⁾。この報告はその続編であり、前報で割愛したマッシュ形陰極の諸特性を検討し、使用条件を明確にするのがねらいである。

マッシュ形陰極は、酸化物陰極に匹敵するパルスエミッションと、その2倍以上の寿命をもつことは確認済みであるが、実用に際し、最も問題となる各種破壊作用に対する耐久性はまったく未知数である。破壊作用は、いかに良好な環境で陰極が使用されようとも必ずつきまとうものであり、通常、ガス被毒とイオン衝撃によるものが最も多い。そこで、まずこれらに対する耐久性を測定し、ついで、陰極の特性として不可欠な熱蒸発および電圧印加時のエミッションの減少を検討した。その結果、マッシュ形陰極の全容をほぼ明らかにすることができたので、ここにそれらの測定結果を報告する。

2. 供 試 陰 極

マッシュ形陰極と比較のため使用材料を同じにした酸化物陰極を今回の実験に使った。このマッシュ形陰極は前報の改良品であり、図6.1に示すように蒸発速度が非常に低下している。われわれのマッシュ形陰極はニッケル製の多孔層にアルカリ土類炭酸塩を充填させた構造をもち、多孔層が粗なこと、炭酸塩が強固にそれに固着されていることが特長である。寿命試験の結果、890°Cの陰極温度で6,000時間以上 10 A/cm^2 をこすパルスエミッションが空間電荷制限域で減少なく維持されている。この寿命時間は酸化物陰極の2倍以上の長さであり、現在もなおこの記録をのびつつある。

3. ガスによる被毒特性

電子管内の残留ガスは管種や製作条件により異なり、いちがいに表わせないが、CO、H₂O、CO₂を主成分にH₂、N₂、O₂、低級炭化水素、不活性ガスからなるのが普通である⁽²⁾。図3.1はマッシュ形陰極を含む実験球内の残留ガスを分析した一例であり、排気完了

直後のものである。COが主成分でH₂O、CO₂、CH₄、H₂からなり、O₂は存在しないことがわかる。この実験ではこれらのうちからCO₂、CO、それにO₂を取り上げマッシュ形陰極への作用を測定した。H₂Oは装置の都合上、H₂、N₂は陰極に無害であることが立証されているので、今回の測定からはずした。

3.1 測定装置および方法

図3.2に測定装置を示す。排気系は8 l/s イオンポンプおよびサブリーションポンプからなり、到達圧力は 1×10^{-10} mmHgである。測定系は被測定陰極、BA形電離真空計および小形質量分析計からなり、各測定部分における圧力差やガスの組成差をできるだけ小さくするため、すべてを同一のステンレス製の真空そうち中に設置した。質量分析計はCEC社の21-612形であり、半径1 cmのセクタ形である。分解能は20と小さいが、今回の実験では高質量をもつ成分がほとんど含まれないので、この程度の分解能でも十分である。ガス導入はパリアブルリークの開閉により行なったが、系内を $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ mmHgの範囲の任意の圧力に容易に保ち得た。

ガス源として、99.9%以上の純度のガラスアンブル入りを使った。酸化物陰極に準じた方法で陰極を排気分解し、測定温度でエミッションが安定するまでエージングしたのち、パリアブルリークにより測定系内にガスを導入、希望の圧力に保つと同時に測定を開始した。測定中はイオンポンプだけで排気を行なった。測定完了後は系内を高真空にもど

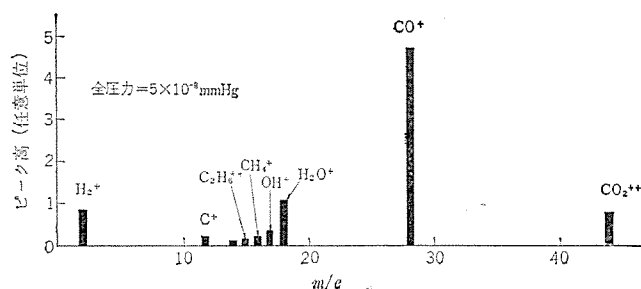


図 3.1 マッシュ形陰極を含む管球内の残留ガスの一例 (排気直後)
Fig. 3.1 An example of the composition of residual gas in the tube with the mush cathode. Just after conversion.

し、ふたたびエージングを行ない、陰極を元どおりのエミッションにし、次の測定にそなえた。以後この過程をくり返した。系内のガス圧力は低いほうから順次高いほうへ、陰極温度は低いほうから高いほうへと変えるのを原則とした。このようにすれば陰極の被害が少なくてすみ容易に本来の状態にもどせた。

なお、とくに断わらない限りエミッションは 600 V のパルス (5 μ s 100 pps) で測定した値であり、エミッション測定時だけ電圧を加えた。陰極温度は陰極表面に焦点を合わせた光高温計の読みをそのエミッション値で補正した値で示す。

3.2 酸素ガスによる被毒作用

表 3.1 は O_2 ガスで被毒中の代表的な系内のガス組成を示す。C O と O_2 が主成分で、ほかの成分はほとんど含まれていないことがわかる。図 3.1 の排気直後と比べ、 CO_2 、 H_2O 、 H_2 、炭化水素の減少が目立つ。長時間の陰極エージング、ベークアウト、イオンポンプ作動のためであろう。純粋な O_2 ガスを導入しているのであるが、結果的に CO 分圧の増大が著しい。これは測定系内のどこかで CO が製造されているためである。しかし、後述するように、CO は O_2 に比

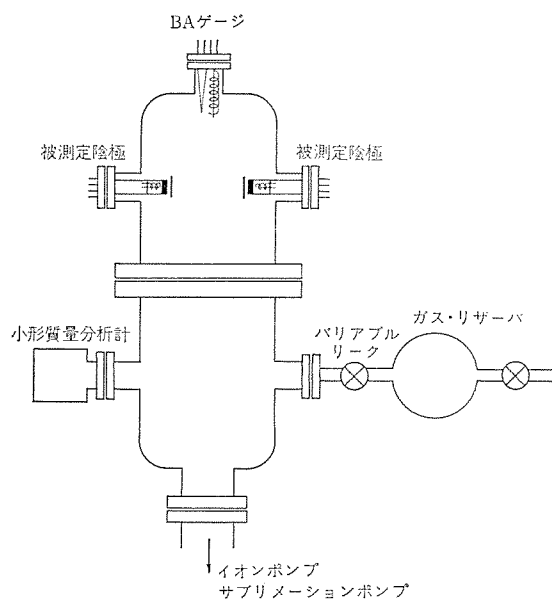


図 3.1 陰極被毒測定用装置

Fig. 3.1 Apparatus for measuring the cathode poisoning.

表 3.1 酸素ガス導入時の管内ガス組成

Table 3.1 Composition of gas in the tube when oxygen is led in.

陰極温度 (°C)	全圧力 (mmHg)	時間* (min)	成 分 (任意単位)				
			H_2O	CO	O_2	CO_2	その他
750	2×10^{-9}	0	0.5>	3.5			検出されず
	1×10^{-8}	3	0.5>	5.5	1.0		検出されず
	1×10^{-8}	12	0.5>	5.5	1.0		検出されず
	3×10^{-8}	3	0.5>	7.5	2.0		検出されず
	3×10^{-8}	12		7.5	2.5		検出されず
830	3×10^{-9}	0		4.0			検出されず
	1×10^{-8}	3		5.5	1.0		検出されず
	1×10^{-8}	12		6.0	1.0		検出されず
	8×10^{-8}	3	0.5	14.0	10.0	2.0	検出されず
	8×10^{-8}	12	0.5	13.0	11.0	1.0	検出されず
880	5×10^{-9}	0	0.5>	5.0			検出されず
	8×10^{-8}	3		16.0	8.0	0.5	検出されず
	8×10^{-8}	12	0.5	16.0	8.0	0.5	検出されず
	3×10^{-7}	3	2	33.0	59.0	3.0	炭化水素
	3×10^{-7}	12	2	33.0	56.0	3.0	炭化水素

* 導入開始点からの経過時間

較し被毒作用が無視できるので、 O_2 分圧だけに着目してゆく。

図 3.3 および 3.4 は O_2 分圧をパラメータに陰極温度 780°C および 880°C におけるエミッションの時間的減少を示す。たて軸は被毒前のエミッション I_0 と被毒中のエミッション I との比である。陰極温度の上昇とともに耐毒作用性は向上しているが、780°C の陰極温度では 1.2×10^{-8} mmHg の全圧力ですでにエミッション減少が認められる。このときの O_2 分圧は 2×10^{-9} mmHg であり、非常に微量な O_2 でも陰極を害することがわかる。またこれらの図には、同時測定した同温度の酸化物陰極の曲線も記した。マッシュ形陰極は酸化物と似た挙動を示すが、マッシュ形陰極の耐久性がより大きいこと、エミッション降下速度がおそいことが明らかである。両者とも酸素ガス導入初期におけるエミッション降下が大きく、時間経過とともに一定値に近づく。しかし飽和に到達するにはかなりの時間を要し、ガス圧力が高いときは 20 分ぐらいではまだ飽和に達していない。

図 3.5 は O_2 ガスの導入を中止し、系内を高真空中に排気したときの回復を示す。酸化物陰極と比較して、マッシュ形陰極は回復速度が

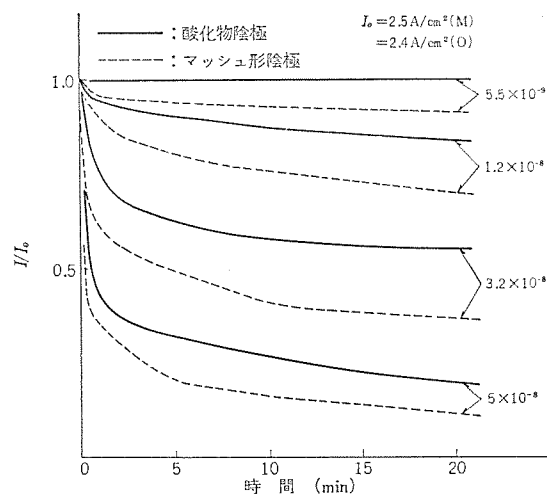


図 3.3 各種分圧の酸素ガスによる被毒中のエミッション減少 (陰極温度=780°C) 実線: マッシュ形陰極 破線: 酸化物陰極
Fig. 3.3 Decays of emission from the cathodes at 780°C during poisoning by various partial pressures of oxygen. solid line: mush cathode dashed line: oxide cathode.

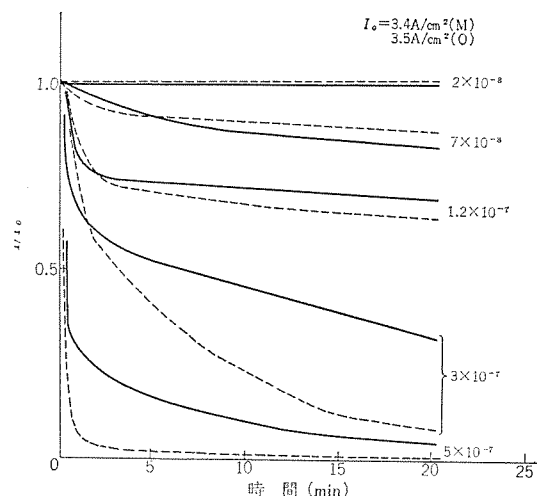


図 3.4 各種分圧の酸素ガスによる被毒中のエミッション減少 (陰極温度=880°C) 実線: マッシュ形陰極 破線: 酸化物陰極
Fig. 3.4 Decays of emission from the cathode at 880°C during poisoning by various partial pressures of oxygen. solid line: mush cathode dashed line: oxide cathode.

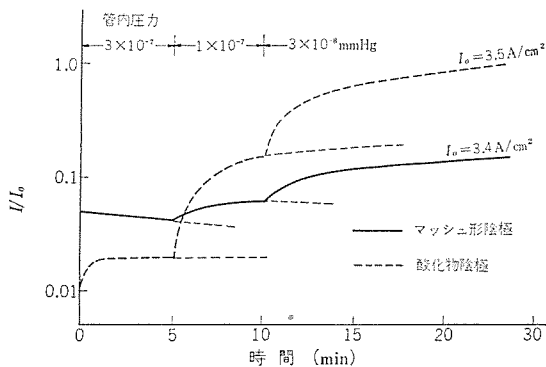


図 3.5 酸素ガス被毒後のエミッションの回復 (陰極温度=880°C)
Fig. 3.5 Recovery of emission from the cathode at 880°C after oxygen poisoning.
solid line : mush cathode dashed line : oxide cathode.

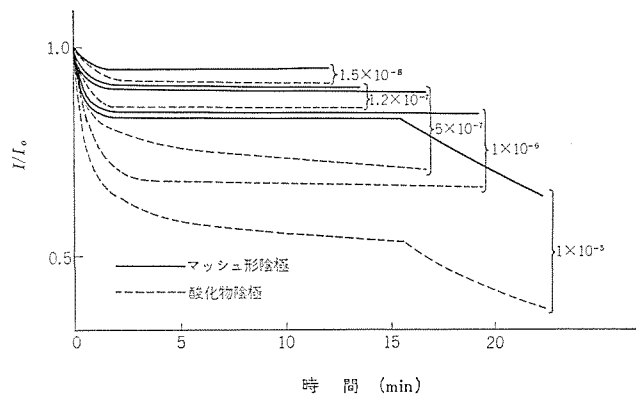


図 3.7 各種分圧の一酸化炭素ガスによる被毒中のエミッション減少 (陰極温度=780°C)
Fig. 3.7 Decays of emission from the cathodes at 780°C during poisoning by various partial pressures of carbon monoxide.

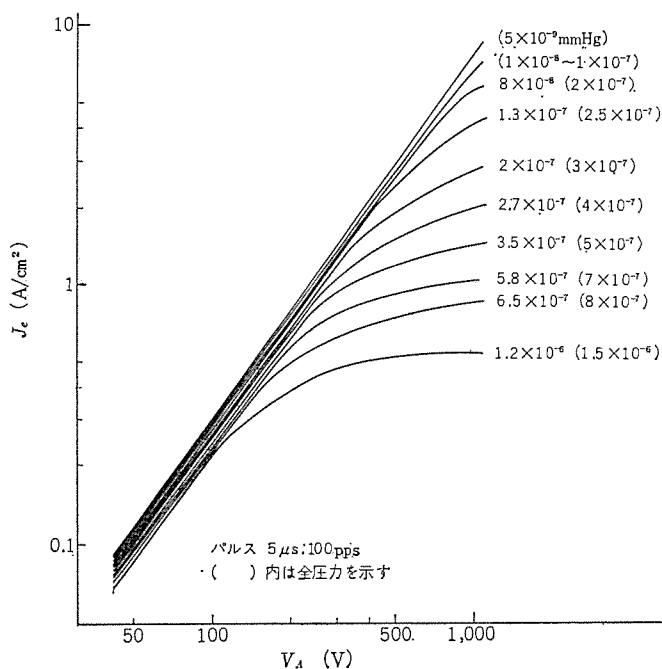


図 3.6 各酸素分圧下におけるマッシュ形陰極のV-I特性 (陰極温度=930°C)
Fig. 3.6 V-I characteristics of the mush cathode poisoned by various partial pressures of oxygen. Cathode temperature : 930°C.

はるかに小さい。すなわちマッシュ形陰極は被毒を受ける速度もおそいかわりに回復速度もおそいという特長をもつ。被毒が激しく、エミッションの低下がひどくなるほど、回復しづらくなるが、フツティングを行なわなくても時間さえかければエミッションは元に戻った。陰極温度が低いとこの回復速度は急激におそくなり、780°Cのマッシュ形陰極では $I/I_0=0.05$ まで被毒されたものは60分後でもまだ0.1に満たない。

図 3.6 はマッシュ形陰極の被毒中の電圧電流特性である。系内の O_2 分圧が高くなるにつれ、飽和エミッションは減少してゆくが、空間電荷制限エミッションは不要である。図に示す各曲線は O_2 導入20分後のものであるが、その後の減少はわずかなので、平衡値とみなしてよい。マッシュ形陰極から $1 A/cm^2$ のパルスエミッションを空間電荷制限域でとるためには、残留ガス中の O_2 分圧を 2×10^{-7} mmHg 以下におさえなければいけない。陰極温度が低下すればこの値も減少し、780°Cの陰極温度に対しては少なくとも 1×10^{-8} mmHg 以下に保たなければいけない。

このようにマッシュ形陰極の O_2 ガスによる被毒は非常に低圧力から始まる。しかし同時に測定した酸化物陰極よりは強いことは明確である。復来から陰極の被毒現象は数多く研究され、異常に高い値も発表されているが、Zykov⁽³⁾ や Jenkins⁽⁴⁾ らの酸化物陰極やニッケルマトリックス形陰極における 10^{-8} mmHg 台、Matheson ら⁽⁵⁾ の酸化物陰極における 10^{-9} mmHg 台などと比較すれば、われわれの酸化物陰極が被毒にとても弱いわけではなく、通常のもつことが理解されよう。

3.3 一酸化炭素による被毒作用

CO を導入し系内圧力を高めてゆくと、全圧力 1×10^{-7} mmHg を境に Ar , CO_2 , H_2O などの不純物が検出されるようになる。全圧力 1×10^{-5} mmHg では $Ar=6.5 \times 10^{-7}$, $CO_2=3 \times 10^{-8}$, $H_2O=1 \times 10^{-8}$ mmHg に達する。

図 3.7 は CO を導入したときのエミッション変化を示す。陰極温度は 780°C である。マッシュ形陰極が明らかにすぐれているが、 10^{-8} mmHg 台でも、微少なエミッション減が認められる。マッシュ形陰極に関しては 1×10^{-6} mmHg まではエミッション減は軽微である。しかし、分圧 1×10^{-5} mmHg の CO を導入すると、初期の減少は軽微であるが、15分を過ぎるころより減少が激しくなっている。このとき CO_2 の分圧は導入後3分の 4×10^{-9} mmHg から20分の 3×10^{-8} mmHg、さらに30分の 4×10^{-8} mmHg と増加している。一方、 H_2O はわずかながら減少している。したがって、この急激なエミッション減少は CO_2 の増加と関係がある。3.4節の CO_2 による被毒中の C O_2 分圧と比較しても当然エミッション減は起こりうる。しかし、 CO_2 がいかなる機構で発生したかは明らかでない。Backgroundに CO_2 が検出されてないことから、系内での反応で生成したことは確かである。

また、陰極温度上昇とともに O_2 の場合と同様に耐久性は増大し、880°Cでは 1×10^{-5} mmHg の CO 分圧中でも長時間エミッションの減少は認められなかった。

3.4 二酸化炭素による被毒作用

図 3.8 は CO_2 を導入したときのエミッション変化を示す。陰極温度は 780°C である。マッシュ形陰極と酸化物陰極の間には大きな差は見られず、 2×10^{-8} mmHg の CO_2 分圧で両者とも大きなエミッション減を示している。 6×10^{-8} mmHg では数分以内で半分以下のエミッションとなり、数十分後もまだ徐々に低下しつづけている。このときの系内のガス組成は次のとおりである。

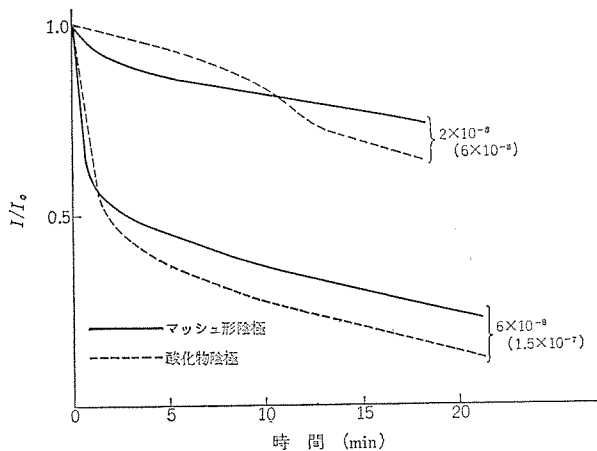


図 3.8 各種分圧の炭酸ガスによる被毒中のエミッション減少 (陰極温度=780°C)

Fig. 3.8 Decays of emission from the cathodes at 780°C during poisoning by various partial pressures of carbon dioxide.

全圧力 6×10^{-8} mmHg の場合

$\text{CO}_2 = 2 \times 10^{-8}$ mmHg

$\text{CO} = 4 \times 10^{-8}$ mmHg

$\text{H}_2\text{O} = 1 \times 10^{-9}$ mmHg 以下

全圧力 1.5×10^{-7} mmHg の場合

$\text{CO}_2 = 6 \times 10^{-8}$ mmHg

$\text{CO} = 8 \times 10^{-8}$ mmHg

$\text{H}_2\text{O} = 1.5 \times 10^{-9}$ mmHg 以下

O_2 のときと同様に CO の増加が著しい。この CO も系内で生成したことは確かである。金属状 Ba との反応あるいは炭素との反応のいずれかにより生成したと推定される。

以上の結果から、 CO_2 はマッシュ形陰極を激しく毒することは明らかであり、その動作を保証するためには CO_2 分圧を 1×10^{-8} mmHg 以下にしなければならない。

3.5 被毒作用に対する考察

マッシュ形陰極を毒する強さは $\text{O}_2 > \text{CO}_2 > \text{CO}$ の順に減少し、 CO は高い陰極温度ではほぼ無害であった。マッシュ形陰極は上記のいずれのガスに対しても酸化物陰極よりもすぐれていた。とくに CO に対してはその差が顕著であった。 CO が残留ガスの主成分をなすことが多いので、これは非常に有利なことである。図 3.9 はマッシュ形陰極に対する各種ガスの被毒特性をまとめて示したものである。陰極温度上昇とともに被毒を受けにくくなっており、900°C 以上の陰極温度では 10^{-7} mmHg の O_2 分圧にも耐えている。

被毒中に陰極で起こる変化はまだ明らかにされていないが、 Ba ドナーに O_2 のような electronegative ガスが作用する結果起こることは確実であろう。気体論によって運動しているガス分子が陰極表面付近の Ba ドナーに衝突し、その機能を阻害すると考えれば、 Ba ドナーの破損速度は次のようになる。

$$-\frac{dn}{dt} = \alpha n p - s \quad (3.1)$$

n は表面付近の Ba ドナー密度、 p はガス圧力、 α は衝突したガス分子が Ba ドナーを破損する確率、 s は Ba ドナーの補給速度である。 α 、 s は温度に対して指数関数的関係にあると考えられる。陰極をドナー準位が全部電子で満たされた半導体エミッタとみなせば $J_s \propto n^{1/2}$ なので、平衡状態では次のようになる。

C は式 (3.1) の α と s に関するもので、一定温度に対しては定数

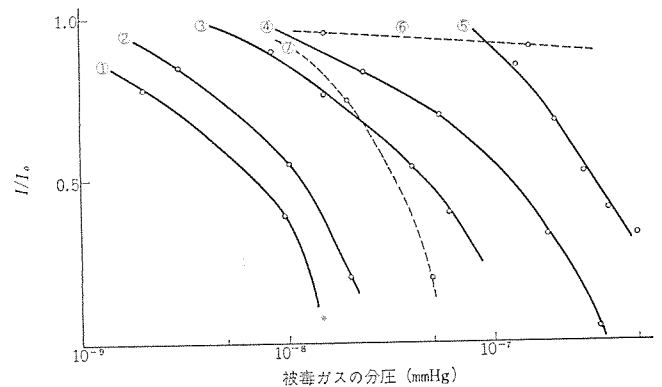


図 3.9 マッシュ形陰極の被毒

①酸素被毒(750°C) ②酸素被毒(780°C) ③酸素被毒(830°C)
④酸素被毒(880°C) ⑤酸素被毒(930°C) ⑥一酸化炭素被毒(780°C) ⑦二酸化炭素被毒(780°C)

Fig. 3.9 Poisoning of the mash cathode.

① oxygen poisoning at 750°C ② oxygen poisoning at 780°C
③ oxygen poisoning at 830°C ④ oxygen poisoning at 880°C
⑤ oxygen poisoning at 930°C ⑥ Carbon monoxide poisoning at 780°C ⑦ carbon dioxide poisoning at 780°C.

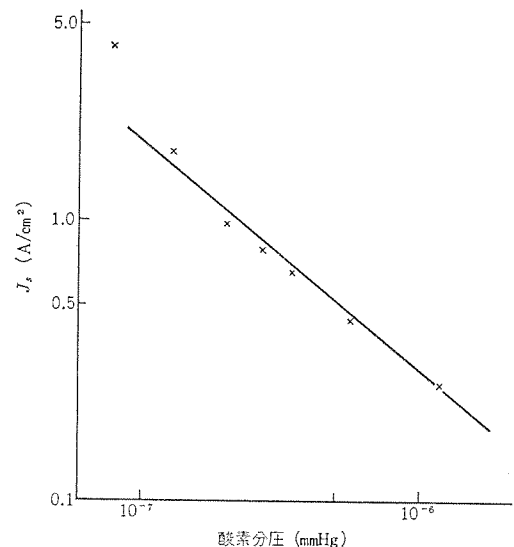


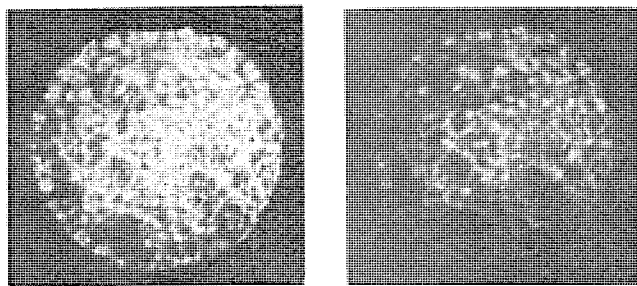
図 3.10 マッシュ形陰極の飽和エミッション対酸素分圧 (陰極温度=930°C)

Fig. 3.10 Oxygen partial pressure vs. saturated emission from the mash cathode at 930°C.

$$\log J_s = -\frac{1}{2} \log P + C \quad (3.2)$$

とみなせる。すなわち飽和エミッション (J_s) は被毒性ガスの分圧 (P) の平方根に逆比例している。図 3.10 は図 3.6 から求めた各 O_2 分圧における飽和エミッションをプロットしたものである。ほぼ直線となり、その勾配は -0.6 なので、式 (3.2) が成立することがわかる。また被毒前の飽和エミッションに対応する P を式 (3.2) から求めれば、被毒に対する限界圧力が算出され、温度上昇とともに指数関数的に限界圧力が上昇するという結果がえられる。われわれのえた測定結果もこのような傾向を示していた。

図 3.11 は O_2 による被毒中のマッシュ形陰極のエミッション像である。陰極温度 500°C、陽極電圧 2,000 V (パルス) で撮影されたもので、エミッションは飽和域にある。(a) は被毒の軽微なとき、(b) は $I/I_0 = 70\%$ に達したときを示す。エミッションがパッチ的であり、被毒の進行とともに全面的明るさが相対的に低下していることがわかる。図 3.6 での被毒中の空間電荷制限エミッションの不変から、被毒中の



(a) 軽微な被毒 (a) slight poisoning.
(b) 激しい被毒 (b) heavy poisoning.

図 3.11 酸素ガスによる被毒中のマッシュ形陰極のエミッション像
Fig. 3.11 Emission images of the mush cathode during oxygen poisoning.

表 3.2 陰極温度による管内組成の変化(酸素ガス導入)
Table 3.2 Changes of composition in the tube due to cathode temperature.

全圧力 (mmHg)	陰極温度 (°C)	BA ゲージ フィラメント	成 分 (任意, 単位)				
			H ₂ O	CO	O ₂	CO ₂	その他
1×10 ⁻⁷	室温	off	0.5	7	21		
1×10 ⁻⁷	室温	on		7	19	1	
1.5×10 ⁻⁷	930	on		30	10.5	1	
5×10 ⁻⁸	室温	on		5.5	11		
6×10 ⁻⁸	930	on		22	0.5>		

エミッション面積はほぼ一定であることがわかるので、被毒は陰極の特定の場所で優先して起こるのではなく、全体にほぼ均等に行なわれていると推定される。

次にガス組成に触れる。最近の報告によると サブリメーション-イオンポンプ系では H₂, H₂O, 不活性ガスが主成分とされているが⁽⁶⁾, われわれの場合、ベーク、陰極エージング後は CO が主成分であった。測定中、各成分の変化が不規則なこともなく、再現性もあり、イオンポンプによる排気にも特異性が見られないので、イオンポンプを使ったこと自体には問題はないと思う。

表 3.2 は O₂ 導入時の装置内の状況による CO 分圧の変化を示す。陰極の加熱によって大部分の CO が生成することがわかる。したがって陰極のいずれかで 2C + O₂ → 2CO なる反応が起こっていることは疑いない。これらの炭素は陰極排気時、硝化綿残渣として陰極中に蓄積されたもの、ヒータのアルミナ被覆中に残存していたものと思われる。また BaO 中に固溶体として残っている CO₃²⁻ イオンもあるかも知れない。ともかく炭素源としてはいろいろと考えられる。CO 分圧が長時間動作でも減少しないことから、炭素は内部に散在し拡散によって表面に到達し、酸素と反応すると推定される。以上と類似な現象は他所でも観察されている⁽⁷⁾。このように O₂ が CO に変わると、それぞれの被毒性からして陰極には有利と思われるが、Rudy によると高い炭素含有量のニッケル基体を用いた酸化物陰極がより酸素被毒を受けやすく、基体で生成された CO は陰極を毒するとしている⁽⁸⁾。したがって、O₂ 被毒の際 O₂ 分圧だけに注目するのは問題がある。だが、今回は酸化物陰極と比較しているので相対的には問題はない。

CO にも被毒作用があり、軽微ではあるがマッシュ形陰極を毒することを示した。このとき被毒作用と CO₂ の発生が対応することからして、CO₂ の生成が直接被毒に関係するものと考えられる。この生成に対し、2CO → CO₂ + C なる反応は、今回のような高真空中では熱力学的見地から起こりがたく、むしろ工程中に酸化された金属材の酸化物が CO によって還元される結果、CO₂ を放出すると考えた

ほうが妥当である。

4. イオン衝撃特性

陰極表面にある値以上のエネルギーをもったイオンが衝突すると、Ba ドナーが陰極面からたたき出され、エミッションの減少が起こる。この破壊作用は長い電子ビームや高電圧の加わる大電力クライストロンなどではひんぱんに起こりうる。今回の実験はこのような破壊作用に対するマッシュ形陰極の耐久性を調べるのが目的である。測定は実際の管球内の条件下で行なうのが現象であるが、装置的に困難なので次のような簡便法によった。

マッシュ形陰極をモリブデン円板を陽極とした距離 2 mm の二極管に組立て、図 3.1 の装置内に設置し、前記と同様な方法で排気分解する。ついで、10⁻² mmHg の Ar ガスを導入し、陰極が負になるように 50~200 V の直流電圧を加え、放電を起こさせ発生した Ar イオンで陰極を衝撃する。その間、適時エミッションを測定するという方法である。排気にはイオンポンプに換えて油拡散ポンプを使い、エミッションは Ar ガスのはいたまま、そのイオン化電圧 (15.7 V) 以下の 10 V 直流で測定した。陰極温度は内部からの Ba ドナーの補給が無視でき、10 V で飽和するように低くしたが、残留ガスによる被毒を受けやすくなるので 510°C を最低とした。

図 4.1 は放電電圧をパラメータにしたときのイオン衝撃中のエミッション変化である。いずれの場合も、5 分後ぐらいまでの減少が大きい。もちろん Ar を導入しただけで電圧を加えなければエミッションの減少は起こらない。また、電圧を切りイオン衝撃を止めると、エミッションが回復することから 510°C の陰極温度でも Ba ドナーの補給が行なわれている。それゆえ、イオン衝撃開始初期の減少の顕著な部分につき、その効果を調らべるべきであろう。ここでの方法は本質的に再現性に乏しいので、同時に酸化物陰極についても測定し比較することで確実性をきしたが、ほぼ同じ傾向がえられた。

図 4.1 からはどの陰極がイオン衝撃に強いのかわかりにくい。そのためわれわれは陰極表面付近の Ba ドナーが Ar イオンの衝突によってどのくらい破壊されるかを計算した。すなわち、衝撃開始 t 時間後の Ba ドナーの破壊されやすさ D は次のようになる。

$$D = \frac{1}{I_a} \cdot \frac{dn}{n dt}$$

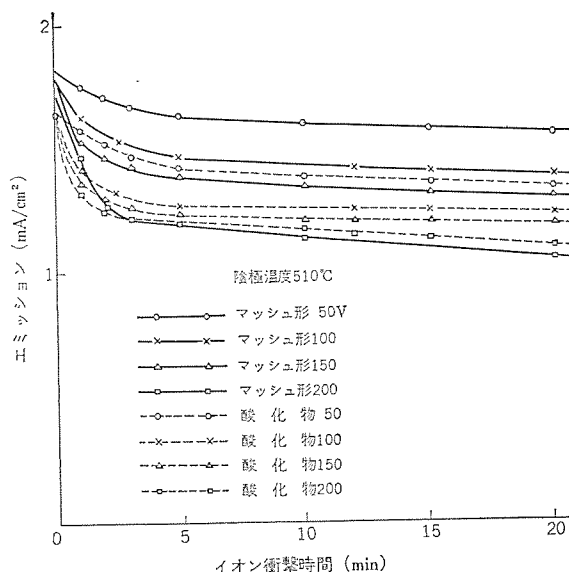


図 4.1 アルゴンイオンによる衝撃中のエミッション減少
Fig. 4.1 Emission decay under bombardment by argon ion.

表 4.1 $(\log I_0/I)/Idt$ の値
Table 4.1 Value of $(\log I_0/I)/Idt$.

陰極温度 (°C)	放電電圧 (VOLTS)	$(\log I_0/I)/Idt$ ($\text{mA}^{-1} \text{min}^{-1}$)	
		マッシュ形	酸化物形
750	50	2.1×10^{-3}	4.4×10^{-3}
600	50	2.4×10^{-3}	1.7×10^{-3}
510	50	2.0×10^{-3}	2.8×10^{-3}
510	50	1.5×10^{-3}	2.4×10^{-3}
510	100	5.6×10^{-3}	1.2×10^{-2}
510	150	1.4×10^{-2}	2.5×10^{-2}
510	200	3.1×10^{-2}	3.5×10^{-2}

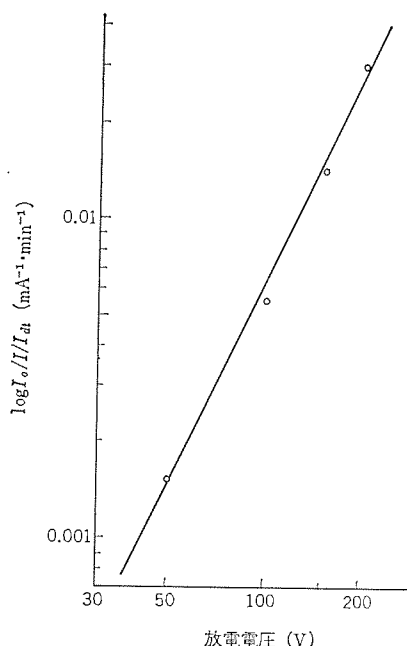


図 4.2 放電電圧と $(\log I_0/I)/Idt$ 値との関係
陰極：マッシュ形，陰極温度：510°C

Fig. 4.2 Relation between discharge voltages and values of $(\log I_0/I)/Idt$, the mush cathode at 510°C.

ここで、 I_d は放電電流、 n は Ba ドナー密度である。エミッションが n の平方根に比例するとみなし、 t をごく短時間にとれば次式がえられる。

$$D \propto (\log I_0/I)/Idt$$

ただし、 L_0 は衝撃前のエミッションである。表 4.1 は図 4.1 から $t = 1$ 分として計算した結果であり、放電電圧の増加とともに D 値も増加し、イオン衝撃による劣化を受けやすくなっている。マッシュ形陰極のほうが明らかにイオン衝撃に対して強い。表には陰極温度に対しての値も示したが、明らかな関係はない。図 4.2 は D 値と放電電圧との関係を示したもので、イオン衝撃による劣化の受けやすさは電圧の 2 乗にほぼ比例している。イオンのエネルギーは今回の場合、イオンの生成する場所で異なるが、放電電圧に比例するとすれば、従来のスパッタに関する実験とよく一致する⁽⁹⁾。したがって、その理論からイオン衝撃による劣化の受けやすさは高電圧ではエネルギーの平方根に比例すると推定される。

5. パルスエミッションとデューティ

パルス幅、くり返しが大きくなるにつれ、陰極からのパルスエミッションの減少が観察されるのが普通である。図 5.1 はマッシュ形陰極におけるエミッションとデューティとの関係を示す。エミッションは陰極温度

575°C、陽極電圧 100 V (パルス) で測定され、飽和域にある。陽極は二つの可動モリブデン円板からなり、1,100°C でガス出しができ、一方は動作中常に陰極と対面している動作陽極、他方は測定時だけ対面している清浄陽極である。図から、パルス幅、くり返しが変わってもデューティが同じならばほぼ同じ減少を示し、減少がデューティだけの関数であることがわかる。さらに動作陽極によるエミッションが常に低いことも明らかである。

これらの減少に対し、電圧印加時の Ba ドナーの移動、陰極の表面汚染による電子親和力の増大などが考えられるが、図 5.2 に示すように 100 μsec のパルス電圧印加中エミッション減少が観察されず、減少がよりおそいことから、後者によるものと考えたほうがよい。すなわち、陽極に吸着した Ba O やガス原子が測定中の電子衝撃により、被毒性ガスを放出し、陰極表面を汚染するのであろう。より汚染の激しい動作陽極で減少が大きいのもこのためである。したがって、この減少を除くには陽極やその他の部品のガス出しを徹底的に行なう必要があるが、通常の管球ではせいぜい動作陽極程度の清浄度しか期待できないので、大きなデューティでマッシュ形陰極を使う場合、エミッション減は当然考慮されなければいけない。

6. 蒸発特性

前報でマッシュ形陰極の蒸発速度は大きいことを指摘したが、その後改良を加え、それを大幅に減少させることに成功した。図 6.1 はその結果であり、前報と同じ Becker 法で測定した。今回のマッシュ

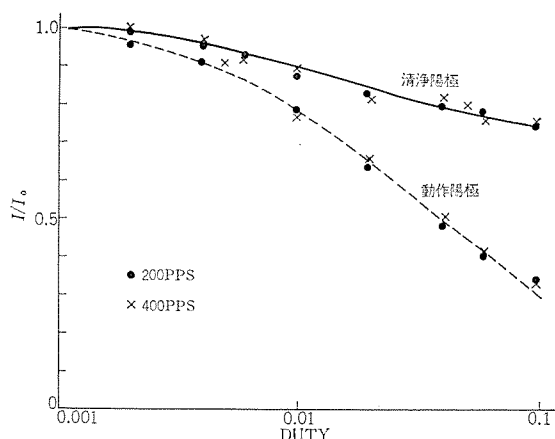


図 5.1 DUTY によるマッシュ形陰極からのエミッションの変化
Fig. 5.1 Changes of emission from the mush cathode with duty ratio.

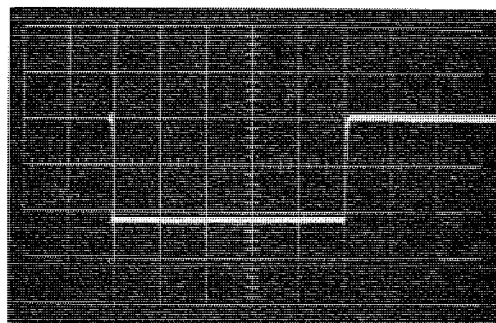


図 5.2 マッシュ形陰極のパルスエミッションの波形
パルス幅：100 μs ，パルスくり返し：100 pps，パルス電圧：100 V
パルスエミッション：42 mA/cm^2 。
Fig. 5.2 Waveform of pulsed emission from the mush cathode.
pulse width : 100 μs , pulse repetition rate : 100 pps,
pulsed voltage : 100 V, pulsed emission : 42 mA/cm^2 .

ムシ形陰極の蒸発速度は同一材料を用いた酸化物陰極の 1/10 以下であり、同一蒸発速度を示す温度は酸化物陰極よりも約 70°C 低い。これは材料中の還元性物質の制御の結果である。また、ムシ形陰極の蒸発速度が動作時間とともに増大しているのは多孔層の還元作用が活発になるためであり、製作中に受けた酸化などによる界面の不活性層が内部からの還元性物質の拡散によりしだいに活性化されるためであろう。このように蒸発速度が低下したとき心配になるのがエミッションであるが、初期エージングにやや時間を要する以外、以外のものよりも数段とすぐれていた。

Rutledge ら⁽¹⁰⁾の提案した方法により蒸発物の組成を調べると、どのムシ形陰極も金属 Ba が主成分で 80 % 以上であった。したがってムシ形陰極では金属 Ba に還元されてから蒸発するものが大部分をしめ、必要以上に強力な還元剤を加えることはやたらに蒸発速度を大きくするだけで好ましくない。

同一材料を使いながらムシ形陰極のほうが蒸発速度が小さいのは、製作法にもよるのであるが、生成した Ba を貯蔵する場所が

ムシ形陰極に多いことにもよるのであろう。多孔層用のニッケル粒子は多結晶体であり、多数の結晶粒界を含むので、これらがその場所を提供するのであろう。被毒の際、ムシ形陰極は受ける速度も回復速度もおそい、これは貯蔵作用により説明できる。

以上のように蒸発特性に関してムシ形陰極は酸化物陰極よりもはるかにすぐれている。

7. む す び

ムシ形陰極はガス被毒やイオン衝撃による破壊作用に対し酸化物陰極よりも強いことを証明した。しかし O_2 や CO_2 による被毒は動作温度付近でも 10^{-8} mmHg 台で起こっており、他の補給形陰極に比べ強いとはいえない。さらに、高いデューティでは一段と低いパルスエミッションを示すことも明らかになり、これらに関しては酸化物陰極の欠点が十分おぎなわれていない。

だが、ムシ形陰極のもつ低蒸発速度・低動作温度・高エミッションそして長寿命は他の補給形陰極では実現できないものであり、いままで酸化物陰極でやむなく代用してきた多くの管種への応用が期待される。ようするにムシ形陰極の最大の特長は豊富な酸化バリウムと多孔材料中に適量含まれた還元剤とに起因する高エミッションと長寿命に集約できよう。

(昭 42-4-4 受付)

参 考 文 献

- (1) 秦, ほか: 「三菱電機技報」 40, 1,030 (昭 41)
- (2) R. H. Collins, ほか: Vacuum, 10, 7~30 (1960)
- (3) G. A. Zykov and N. G. Nakhodkin: Radiotekhnika i elektronika, 3, 1,031 (1958)
- (4) R. O. Jenkins and W. G. Trodden: J. Electronics and control, 10, 81 (1961)
- (5) R. M. Matheson, et al.: RCA Review, 18, 385 (1957)
- (6) S. W. Newton and J. O'Neill: Vacuum, 16, 679 (1966)
- (7) T. N. Rodin and L. H. Rovner: 7th Vacuum Symposium Transactions, 228 (1961)
- (8) W. G. Rudy: Advance in Electron Tube Techniques, Proc. 5th Natl. Conf., 94 (1961)
- (9) 神山, 菅田: 薄膜工学ハンドブック, I-151 (昭 39)
- (10) W. C. Rutledge, et al.: J. Appl. Phys., 29, 834 (1958)

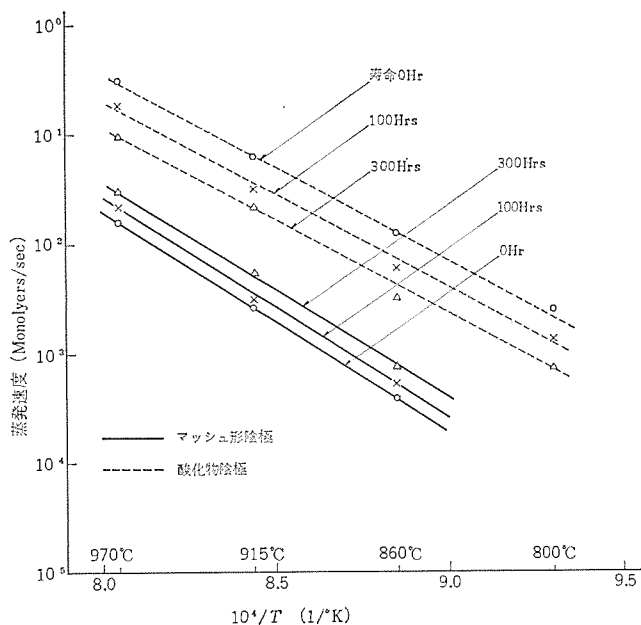


図 6.1 ムシ形陰極および酸化物陰極の各寿命時間における蒸発特性

Fig. 6.1 Evaporation characteristics of the mush cathode and the oxide cathode at each life span.

難燃性絶縁材料

伊藤 公男*・坂上 義和*

Fire Retardant Electrical Insulating Materials

Central Research Laboratory Kimio ITÔ・Yoshikazu SAKAUE

Insulating materials made from synthetic resin for use with electric apparatus are mostly flammable and involve danger of fire hazard. This brings about the need of producing burning resistant resin. However, if used in different conditions, the same materials have different behaviors, for instance, with different thickness or size of board or under different intensity of igniting points. Relationship of actual operating condition, such as the limit of spreading the flame and its speed, with materials have been studied. Experiments have been also made on the effect of flame retarding agent added to the materials and changes of the properties by this addition. It has been made known that in general practice the addition of the agent offers problems in arc resistance anti-tracking ability and single use of halogen brings no result, but the difficulties have been settled by finding solutions.

1. ま え が き

物体を燃焼させるということは、人間が考えた最大の知識であるといわれている。もちろん、その利益ははかり知れないものがあるが、燃焼によって生じる火災などの実害も非常に大きいものがある。電気機器においても例外ではない。これに使用されている多くの有機絶縁材料は、炭素・水素・酸素などを主成分とし可燃性のものが多く、機器の内部、または外部の原因から発生する万一の異状事態による高熱にさらされると、発火して燃えひろがる危険が当然考えられる。燃えるおそれのない無機材料にきり変えることも作業性・性能・価格などからむずかしく、また合成樹脂の発達や機器の合理化の機運によって、かえって合成樹脂におき換えられる傾向にある。

このようなことから可燃性の絶縁材料を完全に不燃性にするか、または少しでも燃えにくくすることが要求される。もちろんこれは絶縁材料単独でどの程度まで難燃性にするかということではなく、その電気機器全体としてどの程度まで火災の危険を少なくしておく必要があるかという機器全体の設計として考えなければならない問題である。

ここではこのような問題、さらに合成樹脂を難燃化した場合それらの特性の変化について説明する。

2. 燃焼性と試験方法

2.1 燃焼と燃焼の継続

有機物は酸素の存在下で酸化反応を行ない、その反応速度はアレニウスの式 $V = Ke^{-E/RT}$ による。そしてこれによる反応熱が反応を加速し、急速に進行して燃焼が起こってくると考えられる。この急速に進行しはじめる温度を引火点や発火点で普通表わされている。

しかし固体や液体の場合は、一般に加熱されて分離し放出される可燃ガスが酸素と混合して燃焼すると考えると、低い温度での酸化反応ではなく、少なくとも可燃ガスが発生する温度以上について考える必要がある。そして可燃ガスが炎として燃えるためには、空気中の可燃ガスの濃度が一定以上必要であるから、開放された大気中では可燃ガスが一定以上放出され続けなければならない、そのような状態に加熱された場合にのみ燃焼の継続がある。さらに加熱源を除いた場合にもガスの燃焼による反応熱の一部がふく射などにより、

可燃物の表面に与えられ、可燃ガスの放出が続き燃焼が継続する。燃焼を続けるためには式(2.1)を満足する必要がある。

$$Q > (pM + T)/k \quad (2.1)$$

ただし

$$Q = gcM \quad (2.2)$$

Q: 燃焼により発生する全熱量

k: 可燃ガスを放出している表面に吸収される割合

M: 発生した可燃ガスの量

p: 固体または液体分解して可燃ガスを発生されるに要するエネルギー

T: 吸収した熱量のうち伝導により失われるエネルギー

c: ガスの燃焼熱

g: ガスが完全燃焼する割合

そして T, k は短時間では変わらないと考え、それ以上にはいつてくる熱量はすべて発生ガスの増加に消費され、炎は加速度的に強くなる。また燃焼により表面に炭素が析出したり灰分がふえると k は小さくなり、炎はしだいに小さくなる。なお可燃ガスを放出してしまった残りの炭素や、ガス中から析出した炭素は可燃ガスから発生する熱エネルギーより、もっと高温とかつい気中の酸素が多い条件でなければ燃焼しないので⁽¹⁾、ここでは無視し、放出ガスのみ考えた。

つぎに燃えひろがる場合について検討してみると、式(2.1)は

$$Q > \{pM + T + C_a A (\theta_a - \theta_0)\}/k_a \quad (2.3)$$

C_a: 新しく燃えはじめる部分の熱容量

A: 新しく燃えはじめる部分の重さ

θ_a: その材料の発火温度θ₀: その材料の最初の温度k_a: 炎からその部分が受ける熱量の割合

となり新しく燃えはじめる部分を発火点まで加熱される熱量が必要である。もちろん k もその部分が最初に燃焼していた部分よりうえにあれば熱量を多く受けるので大きくなり、横・下方向では小さくなるので下向には燃えひろがりにくいのは当然である。

2.2 難燃化の方法

可燃物を燃えにくくするには有機ハロゲン化合物やリンを含ませることが普通考えられている。またアンチモン・ホウ酸亜鉛⁽²⁾のほかにも

ン酸塩や結晶水を多量にもった無機物なども添加される。しかしこれらの難燃化剤の作用機構について十分解明されているわけではない。Eichhorn⁽³⁾は燃焼反応の中間生成物の OH^\cdot ラジカルが、分解によりできたハイドロゲンハライドにより消費され、フリーラジカルの連鎖反応をさまたげ発熱をおさえるとしている。

また Boyer⁽⁴⁾は4価のリン化合物はこれ以上酸化されないで燃焼せず炎から樹脂をまもること、さらに分解に必要な吸熱反応は炎からの熱を吸収するとしている。これらの物質をどの程度加えれば目的を達せられるか、そして樹脂の性質をそこなわずに添加するにはどうするかということが実際上の問題として残る。

2.3 難燃化の程度

燃えやすいものと燃えにくいものの差は点火源を除いた後で炎が消えるか、燃え続けひろがるかで区別する。JIS K 6911 の燃焼性試験では 10 mm 角の試料を横にして端に点火し燃え続けて 100 mm 燃えひろがると可燃性とし、25 mm から 100 mm の間に消えると自己消火性、25 mm までに消えると不燃性としている。しかし前節でも述べたように式 (2.3) の k_d が燃えている部分からの位置で変わったりAがちがうと、同じ材料でも燃えひろがる場合とそうでないときがある。このようなことはよく経験するところで材料単体の燃焼性のほかに、電気機器の装置を含めた全体としての考えが必要である。この点を考慮すると燃焼性の程度はつぎのようにわけられる。

- (a) 機器全体にひろがり外部にまで延焼する。
 - (b) 機器内部は全焼する。
 - (c) 機器の一部が燃える。
 - (d) 燃えひろがらず、点火源の部分のみ炭化して消炎する。
- また合成樹脂材料単独で燃焼させるとつぎのような差ができる。
- (A) 燃えひろがる。(規格でいう可燃性)
 - (B) 燃えひろがるが、しだいに弱くなり途中で消える。
 - (C) 点火のとき炭化し、それ以上に燃えひろがらず消炎する。
 - (D) より強力なものととして、点火源を除くと非常に短時間で消炎し、その上部に可燃物があっても、その炎が二次的点火源とならない。
 - (E) どのように点火している際も炎を発生しない。

これらの分類法、試験方法などについては多くの考えがあるが、材料の試験結果と実際の機器との関係をつねに考慮する必要がある。

2.4 試験方法

一般に行なわれている難燃化材料の燃焼性試験の方法、および実際の使用状況との関係について検討してみる。実物に近い材料で実際の火災に近い熱源を使用する試験には建築関係に多く、JIS A 1301 “建築物木造部の防火試験”や ASTM E 108 “Fire Test of Roof Covering” などがある。また UL 規格のトンネル試験は有名である。また MIL 規格 MIL-T-27 A パワートランスや電線関係の JIS C 3004 や ASTM D 470 など実物を試料にするが、ペンバーナを点火源としているから、試料が大きいときは十分な加熱ができないことがある。

材料単独の試験では、前に記した JIS K 6911 の燃焼試験および試料の幅が 12.7 mm となっている ASTM D 635 がもっとも有名で、ペンバーナの 25 mm の炎で 30 秒点火する。図 2.1 に ASTM 法を示した。ASTM D 229 は電気絶縁材料全般について規定したものであるが、燃焼試験の Method I として ASTM D 635 とほとんど同じ試験法を規定している。ことなる点は 25 mm まで燃えなかつ

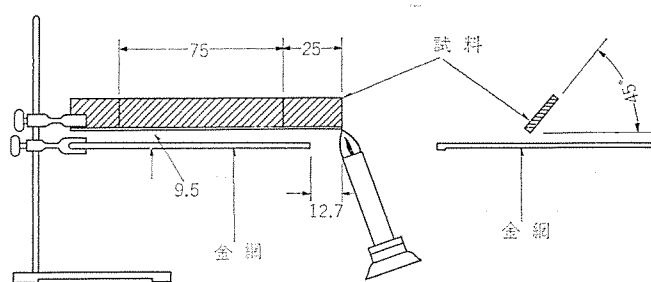


図 2.1 ASTM D 635 による燃焼試験法
Fig. 2.1 Flammability test according to ASTM D 635.

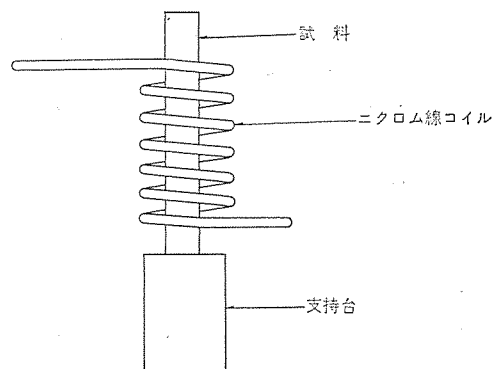


図 2.2 ASTM D 229 による耐炎試験
Fig. 2.2 Flame resistance test according to ASTM D 229 method II.

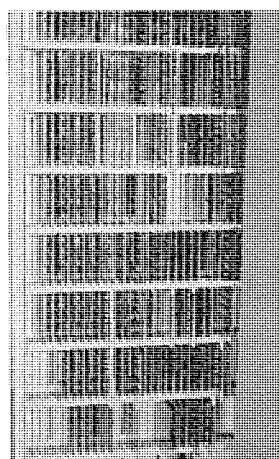


図 2.3 電子計算機内部のプリント配線板
Fig. 2.3 Printed circuits in computer interior.

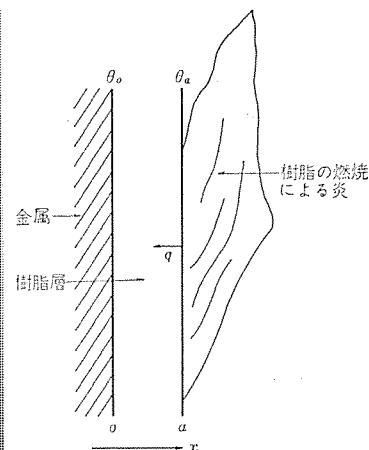


図 2.4 樹脂層の燃焼
Fig. 2.4 Combustion model of plastic resin with metal.

たものはすべて不燃性と規定したところを、バーナを除いたあと、炎が消えるまでの時間を測定しており、さらに燃えにくいものを比較できるようにしている。また点火は一度にかぎっている点が異なっている。

また ASTM D 299 の燃焼試験 Method II Flame Resistance は図 2.2 に示すように、ニクロム線のコイルの中心に試料を立て、ニクロム線に通電をはじめてから試料が発炎するまでの時間をはかり、また通電をやめたのち炎が消えるまでの時間をはかる。この試験法は Method I のバーナによる点火よりも非常に強力に加熱され、試料全体がほとんど着火温度まで上昇してしまう。

上記のような材料単独の燃焼性試験にも点火源に差があるから、これによる試験結果と実際に利用したときの差は非常に大きいものと推定されるので、この間の差を十分検討しておかなければなら

い。実際の機器に合成樹脂材料が使用されている状態はいろいろな形態がある。これを燃焼性の点から整理すると、

(1) 空気に接する面積が小さく、また点火源の加熱が全体を加熱することのない場合で、一般に絶縁とか防食・防湿のために絶縁性の樹脂を機器の間隔、表面に使用する状態、式(2.3)のT.A.も大きく非常に燃えにくいばあい。

(2) 合成樹脂材料が空気に接している表面積が大きく、また点火源の炎が全体を容易に加熱しやすい。すなわち式(2.3)のAが非常に小さい。たとえば配電盤などのように導体などを支持するための積層板とか図2.3の電子計算機内部のプリント配線板など。

絶縁層としてまず前者について少し検討してみる。樹脂の内部に熱容器が大きい金属があると非常に燃えにくい。すなわちどの程度の厚さまで燃える可能性があるかについて、図2.4のように考える。すでに点火したあと、炎が消えるか、燃え続けるかということで、これが定常状態になっていると考え、可燃性樹脂部については式(2.4)が成立つ。

$$kd\theta/dx=q \dots\dots\dots (2.4)$$

k : 熱伝導係数

q : それ自身のだす炎から単位面積、単位時間あたり受ける熱量で式(2.1)の分解エネルギー p は除いてある。

x : 距離

そして θ_0 は変化しないものとすれば、表面温度は式(2.5)のようになる。

$$\theta_a=\theta_0+qx_a/k \dots\dots\dots (2.5)$$

垂直に立てた樹脂板が燃えている場合の q を2種の樹脂について測定した値を表2.1に示す。樹脂の表面温度が、その樹脂の着火温度より低くなったら燃え続けることができないと仮定し、着火温度の実測値と熱伝導率⁽⁵⁾ 0.5×10^{-3} cal/sec °C cm を用い、計算すると板厚が2~3mmとなる。また実験として6mmの樹脂板を作り、垂直に立て裏面を一定温度にするため水で冷却し、表面をバーナで点火すると、ある程度燃えたのち、一定の樹脂層を残して消える。この厚さと計算値はよく一致している。これを表2.1に示した。

この結果樹脂層が3mm以上となるときは、なんらかの難燃化が必要なことを示している。なお強力な加熱があるときは θ_0 も上昇するので薄い場合でも危険になる。

つぎに樹脂板単体として考えてみる。実際の機器に使われている樹脂が燃焼するときに樹脂板の厚さ、燃焼の方向がどの程度影響するかを確認するため樹脂板の厚さ、点火の位置を変えて燃焼性のちがう6種(表2.2参照)の樹脂を測定した。燃焼試験はASTM D 229 Method I に準拠し試料幅は12.5mmとし、長さ25mmのバーゼンバーの炎で点火した。試料は垂直にし上端・下端に点火し、また規格とどのように横から点火した。なお25mm以上燃焼した場合はASTM D 635によって評価した結果を図2.5に示す。燃焼

表 2.1 金属表面に付着した樹脂の燃焼性
Table 2.1 Flammability of plastic resin attached on a metal surface.

樹 脂	着火温度 ¹⁾ θ_a (°C)	樹脂に取入れられる 燃焼熱 q (cal/cm ² sec)	計算値 ⁴⁾ x_a (mm)	実 測 値 (mm)
ポリエステル ¹⁾	400~450	0.98	2.04~2.3	2.1~2.2
エポキシ ²⁾	450~500	0.83	2.71~3.01	2.8~3.1

- 注 1) スチレン 50 %
2) エピコート 828, HHPA
3) マッフル炉で実測
4) $\theta_0=50^\circ\text{C}$ で計算

方向と厚さの燃焼性への影響は予想以上に大きい。すなわち規格により不燃性のものも薄ければ完全に燃えひろがり、また弱い点火では消炎するものも、強ければ燃えひろがることある。

同じ試料をASTM D 229 Method II によって測定した結果を表2.2に示した。その試料の残サをとり除いた部分を図2.6に示した。より強力な点火では試料6以外はすべて燃えつきている。このような大きな試料には式(2.3)に熱伝導の式をいれなければならないが、強力に加熱されていると θ_0 も上昇するわけで、着火温度までに必要な加熱および熱伝導による損失 T が小さくなり、炎からの熱量はあまり大きくなくても燃え続ける。このように点火源の大きさ

表 2.2 燃 焼 性 の 異 な る 樹 脂 と 耐 炎 性
Table 2.2 Synthetic resin with different flammability and burning resistance.

試料	樹 脂	難 燃 化 成 分 ¹⁾ %	ASTM D 229 Method II による燃焼性		
			発火時間 (秒)	消炎時間 (秒)	重量減少 (%)
1	ポリエステル ²⁾	—	62	130	—
2	エポキシ ³⁾	—	53	334	48
3	エポキシ	ブロム ⁴⁾ 2.5	50	488	49
4	エポキシ	ブロム 5.0	50	428	45
5	エポキシ	ブロム 10.0	61	375	35
6	エポキシ	ブロム 10, 酸化アンチモン 8	67	36	—

- 注 1) 硬化樹脂全体に対する割合
2) スチレン 50 % の不飽和ポリエステル樹脂
3) エピコート 828, HHPA による
4) DER 542 によりブロム添加

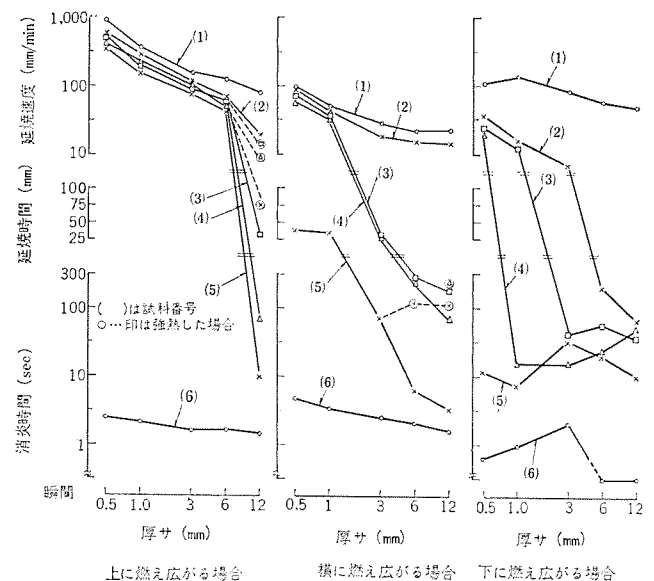


図 2.5 各種樹脂の燃焼性
Fig. 2.5 Flammability of resins as a function of various conditions.

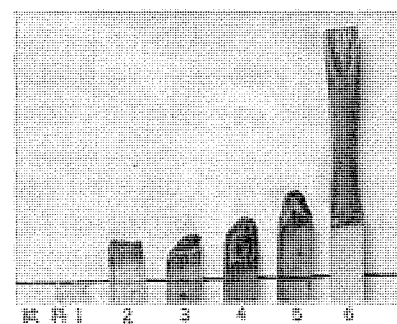


図 2.6 耐炎試験後の試料
Fig. 2.6 Test specimens after flame resistance test.

が非常に大きなファクタとなり、機器の絶縁材料を難燃化する程度を決定するうえで非常に重要である。

また試料6の程度に難燃化しておけば最悪の場合にも燃え続けることはなく2.3節の(D)および(d)の条件をみたす。

3. 合成樹脂系絶縁材料の難燃化

3.1 一般合成樹脂の燃焼性

難燃化の操作を加えていない数多くの合成樹脂中にも、炎を除くとすぐ消失するメラミン樹脂のようなものから、ニトロセルロースのような非常に可燃性のものまである。前者はこのほかに硬質塩化ビニル・塩化ビニリデン・フッ素樹脂 さらに最近使用されたしたドリル、ポリイミドなどがあり、薄いフィルムでも燃えひろがらない。また ASTM D 635 によるところの“自己消火性”の樹脂にはフェノール樹脂、尿素樹脂、シリコン、ポリカーボネート、ナイロンなどがはいる⁽⁶⁾。

最近電気機器によく使われているエポキシ樹脂の場合にも、硬化剤のちがいでいわずに ASTM D 635 の不燃性から可燃性まで変化する。表 3.1 に各種の硬化剤による硬化エポキシ樹脂の燃焼性を ASTM D 229 の Method I により測定した結果⁽⁷⁾を示したが、脂肪族アミンよりも芳香族アミンが燃えにくく、酸無水物の場合にも HHPA の可燃性から MNA の不燃性までの差が生じている。いずれも脂肪族または脂環族の硬化剤は燃えやすく、芳香族系のは燃えにくい。

また表 3.1 に硬化樹脂中の炭素原子の割合と燃焼性との間には、アミン硬化剤と酸無水物との間に若干のくいちがいがみられるが、これらの関連は大きい、Dickert⁽⁸⁾らは芳香環の凝集エネルギーと $c=c$ の結合エネルギーの大きいことを理由に上げて、芳香族成分の多いことが燃焼性をさまたげるとしている。

3.2 難燃化剤の効果

燃焼性の強い樹脂を目的に合するまで難燃化するために、最初にも示したようにハロゲン、アンチモン、リンなど添加することがよく行なわれ、ほとんどの合成樹脂はこれらの方法で難燃化にすることができる。しかし結晶性の大きいポリアセタール樹脂など現在でもまだわずかしいとされているものもある。

エポキシ樹脂に対するハロゲンの効果は、2.5 節でも少し示したが、そのほかの成分についても簡単に触れてみる。エポキシ樹脂(ビスフェノール形エポキシ当量 175~205)に硬化剤は HHPA を 80 phr、触媒に BDMA を 0.5 phr 添加したものを基本配合とし、120°C 2h + 180°C 1h の硬化をした。試験は ASTM D 229 Method I を使い測定した。

図 3.1 にブロムとアンチモンの含有量を変えた樹脂の燃焼性を示し

表 3.1 エポキシ樹脂の燃焼性⁽⁷⁾
Table 3.1 Flammability of epoxy resin.

硬 化 剤	判 定	消滅時間※、延焼距離 延焼速度	硬化樹脂の炭素含有量 計算値(%)
DTA	自己消火	15 mm	72.5
ポリアミド(低分子量)	可 燃	12 mm/min	72.3
MPD	不 燃	34 sec	73.6
DDM	不 燃	10 sec	75.5
キシレンジアミン	不 燃	14 sec	74.0
HHPA	可 燃	15 mm/min	69.1
PA	自己消火	20 mm	70.4
MNA	不 燃	60 sec	72.1

※ ASTM D 229 それ以外は全部 ASTM D 635 による

た。ブロムはテトラブロムビスフェノール A を使ったエポキシ当量 280、ブロム含有量 46% をエポキシ当量を考慮して普通のエポキシに加え、アンチモンは三酸化アンチモンを樹脂分 100 に対し加えた。この結果では、アンチモンを添加するとブロムの増加により、グラフのこう配が急になることから、ブロムとアンチモンのあいだには相乗効果があるといえる。またブロムの少ない範囲では、アンチモンの添加量の差が現われず、ブロムが多くなってはじめてアンチモンの差が表われている。これはブロムが少ないときにはアンチモンの大部分は作用していないことで、この二者のあいだには最適な配合量があることがわかる。すなわち酸化アンチモンはブロムの重量の 0.5~0.7 程度加えるのが、もっとも効果があることを示している。

リンをエポキシ樹脂と反応形として添加するよい方法はあまり一般化していない。普通塩基の可塑剤としてよく使われているリン酸トリクレジルを使用し、リンおよびリンとブロムの効果について測定した。図 3.2 にこの結果を示すが、リンの添加によりグラフのこう配が変わらず、リンの効果とブロムの効果が単に加算されるだけで相乗効果はみられない。またリンの効果はあまり大きくない。しかし Dickert⁽⁸⁾が架橋密度をあげて、いわゆるかたくすると燃えにくくなると報告しているように非反応性の添加剤として TCP を加えたために、可塑剤としての作用が燃焼性に悪影響をおよぼしたのかもしれない。

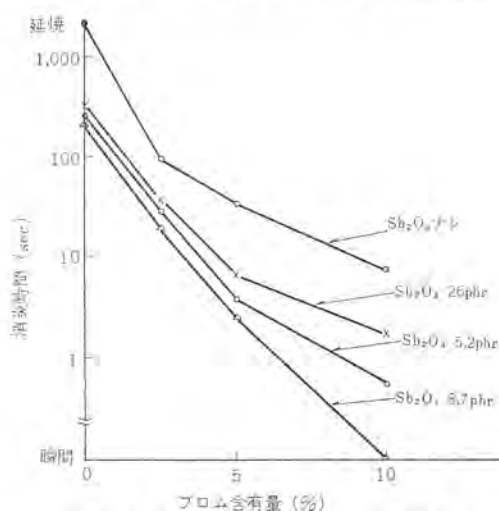


図 3.1 ブロムとアンチモンの効果
Fig. 3.1 Burning time as a function of Br and Sb_2O_3 content.

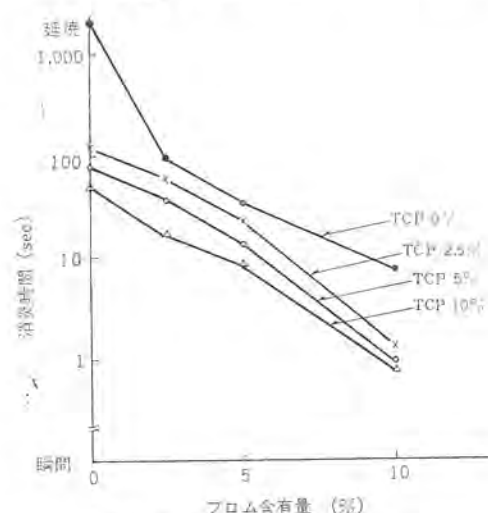


図 3.2 ブロムとリンの効果
Fig. 3.2 Burning time as a function of TCP and Br content.

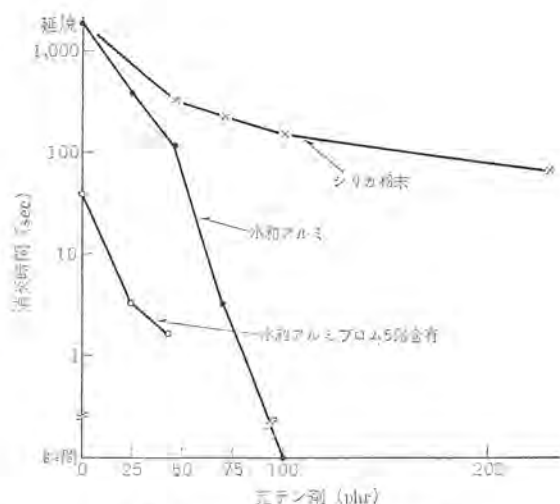


図 3.3 無機充テツ剤の効果
Fig. 3.3 Burning time as a function of hydrated alumina and silica content.

無機充テツ剤の種類は多くこれらの添加による不燃化について、たとえば水和アルミの効果を図 3.3 に示す。これによる効果は非常に大きく、単独でも完全に不燃性にすることができる。添加量が多いので注形などに使うことはむずかしいと考えられるが、成型材料方面の応用は考慮できる。代表的な無機充テツ剤として石英粉末を多量に使用してみたが、十分に不燃性にするまでにはいたらなかった。ハロゲン、リンなどと共用すれば添加剤を少なくすることができるが、単独では不活性の無機物はいくら加えても十分な効果は望めない。

3.3 難燃化による特性変化

電気機器の絶縁物としての合成樹脂を難燃化する場合には、そのほかの特性の変化、たとえば絶縁抵抗などの電気的性質、さらに電気機器が連続使用されるときに必要な耐熱性も要求される。また吸水による絶縁抵抗の劣化などの原因となる耐水性・耐薬品性など特殊な使用条件を満足する特性を失なわないことがたいせつである。非反応性の添加剤形のものに加えた場合は移行・揮発などによる難燃性の低下とか、可塑効果による樹脂の熱的性質の低下などがおこるおそれが多い。そこで硬化樹脂中で結合する、できるならば官能基を二つ以上もった主鎖にはいることができる反応性の難燃化剤が望まれる。

現在では、電気機器によく使われるほとんどの熱硬化性樹脂には、この反応性の難燃化剤が準備されており、熱的性質の劣化、長期間における難燃性の減少などの心配は少なくなった。しかし一般に非反応性のものより高価であり、すべて反応性の難燃化剤を使用するまでにはいたっていない。

反応形の添加剤の例として、前記のブロム化エポキシをエポキシ樹脂中に添加反応させた場合の硬化樹脂の性質の変化を測定し、表 3.2 に示した。この結果機械的にはわずかにかたくなっている程度であり、電気的性質も添加しないものとほとんど変化がないといえる。また図 3.4 に誘電正接の温度特性を示したが、高温の性質もほとんど差がない。このように完全に結合する難燃化剤を使えば、添加前の性質にほとんど影響なく安心して使用できる。

電気機器の絶縁物として利用する場合には上記の一般的な性質だけでなく、耐コロナ性・耐トラッキング性・耐アーク性などの特性についても十分検討しておく必要がある。とくに、3.1 節で論じたように、燃えにくいものは炭素含有量が多いとか芳香族成分が多いとい

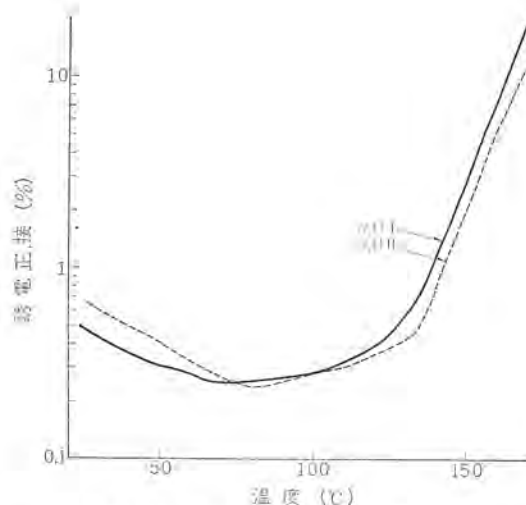


図 3.4 ブロム化エポキシの誘電正接
Fig. 3.4 Temperature effects of dissipation factor of Br epoxy.

表 3.2 ブロム化エポキシ樹脂の特性
Table 3.2 Characteristics of Br epoxy resin.

試料	I	II
配合		
エポコート 828	100	50
DER 542	—	50
DDM	25.8	19.3
機械的性質		
引張強さ kg/mm ²	7.22	7.96
硬度パーコーン	23	39
電気的性質		
体積抵抗率 Ωcm	1×10 ¹⁶	1.7×10 ¹⁶
吸水 50°C 48 hr	8×10 ⁻³	8×10 ⁻³
誘電率 60 c/s	4.70	4.76
吸水 50°C 48 hr	5.41	5.14
誘電正接 60 c/s %	.42	.34
吸水 50°C 48 hr	.63	.35

100°C 4 時間+150°C 1 時間硬化。

表 3.3 難燃化エポキシ樹脂の電気特性⁽⁹⁾
Table 3.3 Electric characteristics of non-inflammable epoxy resin.

難燃化成分 % ⁽¹⁾				消炎時間 ⁽²⁾ 耐アーク性 ⁽³⁾		耐トラッキング性 ⁽⁴⁾		耐コロナ性 ⁽⁵⁾
ブ	ロ	シ	その他 (PHR) ⁽²⁾	ASTM D 229 I	JIS K 6911 (sec)	IEC 法 ⁽³⁾ 浸食深さ (mm)	ASTM D 2302 (kV)	DIP 法 ⁽⁴⁾ 破壊までの時間
—	—	—	—	延焼	98	0.48	0.175	2.9
7	—	—	—	14	32	1.08	0.065	2.3
—	0.43	—	—	50	122	0.48	0.16	2.7
2.5	—	—	酸化アンチモン ⁽⁹⁾	20	11	0.97	0.12	1.7
5	—	—	水和アルミ 20	10	119	0.42	1.43	2.6
—	—	—	水和アルミ 67	5	197	0.12	5.8	3.3<
—	—	—	シリカ 230	58	140	0.32	8.1<	3.3<

注 1) 基本樹脂としてエポコート 828、ブロムは DER-542 から、リンは TCP から
2) リン、ブロムを含んだ樹脂分 100 に対する割合
3) いずれも CTI は 600 以上
4) トラッキングが発生した電圧
5) 試料厚さ 0.4 mm、キャップ 0.2 mm、電極ステンレス、60° の先端、0.2 R 電圧 7,500 V

うことから、耐アーク性が悪いということと結びつけられやすい。代表的な難燃化剤であるハロゲン、リン、アンチモン、水和アルミを ASTM D 229 Method I による消炎時間が 10~50 秒になるようにエポキシ樹脂に加えて、その硬化樹脂の電気的性質を測定した。この結果の一例を表 3.3⁽⁹⁾に示した。

ハロゲンを添加すると耐アーク性・耐トラッキング性はともに急速に悪化している。リンの場合はあまり影響がないようである。水和アルミ、シリカを加えるとかなりよい性質になることがわかる。ハロゲンを使用

して難燃化するときには水和 アルミナの併用が必要のようである。

耐コロナ性はアンチモン添加の効果が大きく、またハロゲン使用でもいくぶんよくなっている。これらの原因についてはさらに検討する必要がある。

4. 電気機器への応用

合成樹脂を主体にした絶縁材料のうち、燃えにくいものにはレダルト⁽¹⁰⁾、ドリル⁽¹²⁾、エポキシ、ポリエステル⁽¹¹⁾などの積層品・成型品を使用しているが、実際の製品に応用している例についてつぎに示す。

4.1 静止器関係

配電盤に使用されている絶縁物は、空気に触れている面積が大きく、また扱う電力も大きく、万一の場合の熱源も強力となるので、普通の場合よりもさらに難燃化しておく必要がある。JEM 規格 1114 の閉鎖配電盤の G 種は主母線を完全に絶縁しておくことを要求しているが、この絶縁物などは最もよい例となる。

図 4.1 はこの品種に相当する当社のメタルクラッド配電盤の定格 6,000 V の主母線の絶縁を示した。この母線の絶縁体には不燃性のレダルトの成型品を、また母線の接続部には不燃化したエポキシ樹脂を使用して、絶縁体の外部と母線の間に十分な耐電圧を保証している。これらの材料の燃焼性は ASTM D 229 Method II の消炎時間を 130 秒以内としており、かなり強力である。またアーク性・耐トラッキング性も十分に考慮されている。この配電盤の主回路以外の部分も自己消火性以上の絶縁材料を使用している。また大形変圧器に使う絶縁油として不燃性の絶縁油ダイクロルを使用した変圧器も製造している。さらに乾式の変圧器は不燃性となっており、とくに乾式の計器用変圧器・変流器のうち標準化したゴムモールド製品 EV・BW・BZ 形などは完全に不燃性になっている。

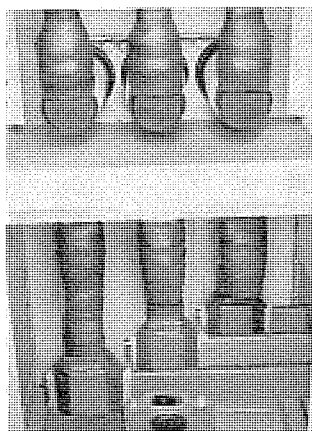


図 4.1 不燃性母線絶縁

Fig. 4.1 Non inflammable buss bar insulators.

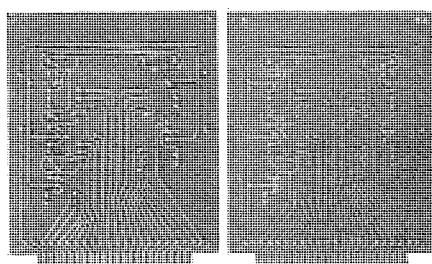


図 4.2 難燃性紙エポキシプリント基板
“プリンテラ FR3”

Fig. 4.2 Fire resistant copper-clad laminate
“Printerra FR3”.

表 4.1 難燃性のプリント配線板
Table 4.1 Fire resistant printed wiring board.

NEMA 規格	基 材	樹 脂	相 当 品
FR 2	紙	フェノール樹脂	××× PC
FR 3	紙	エポキシ樹脂	—
FR 4	ガラス布	エポキシ樹脂	G 10
FR 5	ガラス布	エポキシ樹脂	G 11 (高温用)

4.2 回転機関係

これらの機械は金属部にくらべ樹脂の量が少なく、また樹脂層も薄いので 2.5 節で検討したように危険性はあまりない。高圧用の機器の絶縁体は、マイカが主絶縁となっているので絶縁層全体としてみると不燃性となっている。発電機の絶縁層の燃焼試験を ASTM D 635 によって行なった場合、バーナをとり除いて 3 秒以内に消炎し燃えひろがることはない。

4.3 通信機関係

2.5 節で示したようにプリント配線の基板は、薄いために非常に燃えやすい。これらの点を考慮し表 4.1 に示した 4 種類の基板がある。これらの燃焼性は ASTM D 229 Method I により 15 秒以内で消炎するよう規定されており、実際の使用条件のように基板を垂直にして下から点火しても、燃え上らずにそのまま消炎する。図 4.2 に難燃性のプリント配線用の銅ハクばりの積層板“プリンテラ”を示した。これら以外にも難燃化したものが多数準備されており、MIL 規格の燃焼試験に合格する。しかし MIL 規格の MIL-T-27 A などがそうであるように、強力に加熱された場合を想定したものではない。

5. む す び

電気機器を設計するうえで絶縁材料をどの程度に難燃化しなければならないかということは、

- (1) その材料がどのような状態で使われるか。
- (2) 万一の故障による点火源の発生とその強さの確率。

(3) 火災に発展したときの損害をどこまで小さくしておくか。
などがわからねばならない。これらの点についてとくに有機系不燃性絶縁材料を主とし、少し検討を加えたが、そのほかの点については十分解明できない点も多い。しかし有機系絶縁材料を燃えなくし、かつその特性を失わないようにすることは、技術的に大部可能になっていると考える。

(昭 42-4-4 受付)

参 考 文 献

- (1) C. P. Fenimore : Modern Plastics, 44, No. 3, 141 (1966)
- (2) Modern Plastics, 44, No. 1, 102 (1966)
- (3) J. Eichhorn : Preprints, Div. of Organic Coatings and Plastics Chemistry, 23, No. 1, 37 (1963)
- (4) N. E. Boyer : Plastics Tech., 8, 33 (1962)
- (5) Modern Plastics Encyclopedia, 43, No. 1 A, 21 (1966)
- (6) J. Hauek : Material in Design Engineering, 60, No. 6, 83 (1964)
- (7) 伊藤, 坂上 : 日本化学会 19 年会講演予稿集 V P. 311 (昭 41)
- (8) D. A. Dickert : Modern Plastics, 42, No. 5, 197 (1965)
- (9) 伊藤, 坂上 : 昭 42 電四学連大論文集 (昭 42)
- (10) 小山 : 三菱電機技報 36, No. 8 (昭 37)
- (11) 太田 : 三菱電機技報 37, No. 3 (昭 38)
- (12) 西崎 : 三菱電機技報 40, No. 7 (昭 41)

テレビ受像管用高輝度フィルミングラッカ

太田 基義*・矢田 俊雄*・橋本雄二郎*・岩田 浩**

New Filming Lacquer for High Brightness Picture Tubes

Central Research Laboratory Motoyoshi OTA・Toshio YADA・Yujiro HASHIMOTO

Kyoto Works Hiroshi IWATA

The production of aluminized screens for cathode ray tubes involves the formation of a temporary organic barrier film on the phosphor coating with aluminum vacuum-deposited. The film produced must be very smooth and have moderate strength for the pure aluminum coating, having no gas-producing residues which would impair the cathode emission and shorten the tube life. Both characteristics of thermal degradation and modulus of elasticity of the resin have been studied for producing excellent filming lacquer with resin made from cellulose nitrate, polymethacrylic esters, polyacrylic esters, polystyrenes or these mixtures.

As a result, filming lacquer thus selected possesses the minimum gas-producing residues and the highest elasticity. The new filming lacquer used for the television tubes have 15 % higher light output and longer tube life than conventional ones.

1. ま え が き

テレビ受像管の明るさに影響する製造上の要因の中で、フィルミングラッカによるものがもっとも支配的である。すなわち、けい光膜製造工程におけるラッカフィルミングによってつくられるメタルバック中間膜が、その裏面に蒸着するアルミニウム膜の反射効率を決定するからである。

したがって、この中間膜がおうとつやピンホールのない膜にすることができれば、テレビ受像管のけい光面は明るくなる。このため V. J. Schaefer⁽¹⁾ はけい光体を塗布したブラウン管バルブの内面に水を入れて凍らせ、その上にポリビニルホルマールの二塩化エタン溶液を流しこんで膜をつくり、氷を溶出させて膜を乾燥することによりラッカフィルミングを行なった。その後、E. R. Ewald⁽²⁾ らによってバルブ内面に水を入れ、この上に有機質のラッカをおとし、うすく広げられるいわゆる浮遊法が開発され、工業化が容易に行なわれるようになった。その後、R. C. A. などでも単にけい光膜を湿らせるだけで余分の水を滴下し、この水面にラッカを吹付けることによりフィルミングを行なう現在の方法が考案され、広く一般に行なわれるようになった。この方法の機構は、けい光体粒子のあらいうつ面を水の毛管現象を利用して平滑化しておき、この平滑面にラッカを吹付けて水とラッカの界面張力によりラッカ膜は平滑に、しかも薄く引伸ばされ優秀なメタルバック中間膜が得られるのである。

中間膜の性質は、上記のようなフィルミング方法によって左右されるだけでなく、ラッカ自体の材質によっても大きな影響を受けることは当然予測されることである。フィルミング方法に大きな変化がないとすれば、テレビ受像管の明るさを決定するのはラッカの材質であるといっても過言ではない。

このメタルバック中間膜はアルミニウム蒸着後は不要となるので、焼付炉で熱分解により除去する。この焼付温度は高いほうが分解がよく除去されやすいが、テレビ受像管ガラスの軟化点により制約を受け、400~450°Cより高温にすることができない。したがって、ラッカ用物質としてはこの温度以下で容易に解重合が起こり熱分解残りの少ないメタクリル酸エステル樹脂⁽³⁾、硝化綿⁽⁴⁾、硝化ポリビニルアルコールなどのビニル系高分子化合物がよく使用されるようである。

当社においても、メタクリル酸エステル樹脂を主成分とするラッカを

使用してきたが、テレビ受像管の明るさの向上、および寿命の延長の目的で、よりいっそうの研究を行なってきた。この結果熱分解残りが少なく、しかも明るさのすぐれた長寿命のテレビ受像管の製造に必要なフィルミングラッカの開発に成功した。このラッカはダイヤモンドラッカと称して実用に供してよい結果が得られ、所期の目的を達成することができたので報告する。

2. ビニル系高分子の熱分解特性

一般に高分子化合物は加熱により熱分解を起こすことが知られており、Madorsky⁽⁵⁾ その他によって詳細に検討されている。しかしフィルミングラッカの使用目的から考えて、あまり高温での熱分解性を測定しても意味がなく、テレビ受像管用ガラスの軟化点より低い400~450°Cまでの熱分解性がよいことが重要であり、とくに熱分解残りが寿命に影響するので、この点に注意をはらって実験を行なった。

2. 1 熱分解装置

自動温度調整のできる電気管状炉を主体とした再現性のよい熱分解装置の概略を図2.1に示す。

2. 2 熱分解実験

(1) 試料の調製

表2.1に述べる解重合しやすいビニル系高分子数種と硝化綿をビーカーに適量採取し、2.1節の装置で、つぎの(2)項の条件で熱分解して残りの少ない高分子をラッカ用高分子とすることとした。

ビニル系高分子はおもにトルエンに溶解して清浄なスズメッキ鉄板上に塗って乾燥させてはがし、さらに純水で洗淨して自然乾燥したフィルムを熱分解試料とした。試料は強く接着してはがしにくいので、次の二つの方法を用いた。(この方法の詳細は4.1節で再びしるす)。

(a) 界面活性剤の温水溶液に浸せきしてはがす。

(b) スズ面に水銀を作用させてアマルガムを作り、はく離する。

(2) 熱分解

図2.1に示す電気管状炉(長さ45cm、電力5kW)の不透明石英製炉管(12cmφ、長さ85cm)の片側のふたをとおしてガス送入口・熱電対を入れ、他方のふたをはずして開放する。熱電対先端は炉管の中央部の炉壁に接触させて固定する。試料はあらかじめ恒量に

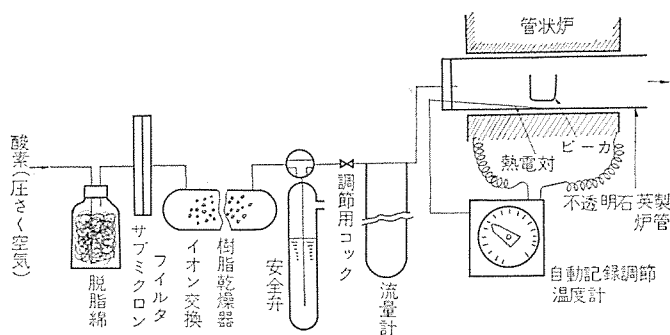


図 2.1 熱分解装置

Fig. 2.1 Schematic diagram of thermal degradation apparatus.

表 2.1 熱分解試験を行なった高分子
Table 2.1 Utilizing polymer for barrier film.

樹 脂 の 分 類	試 料
アクリル酸エステル樹脂およびメタアクリル酸エステル樹脂	A B C D E F G H I J K
スチロール樹脂	PS-A PS-B PS-C
硝 化 綿	RS タイプ
メタアクリル酸エステル樹脂+硝化綿	フィルミングラッカ F-A
メタアクリル酸エステル樹脂 ラッカ	フィルミングラッカ F-B

表 2.2 熱分解の条件
Table 2.2 Condition of thermal degradation.

試 料 量	0.5, 1, 2, 3 g	空 気 流 速	3 l/分
容 器	透明石英製ビーカ (容量 200 ml)	取り出し温度	400°C
熱分解温度	410°C	熱 電 対	CA(0°~1,200°C 用)
保 持 時 間	30 分間	電 気 管 状 炉	5 kW, 850°C
昇 温 速 度	13°C/分 (20°~410°C)	炉 管	不透明白石英製
ふ ん い 気	酸化状態 (空気流中)	イオン交換樹脂	ダイイオン SK-1A (スルホン基型力 (チオン交換樹脂))

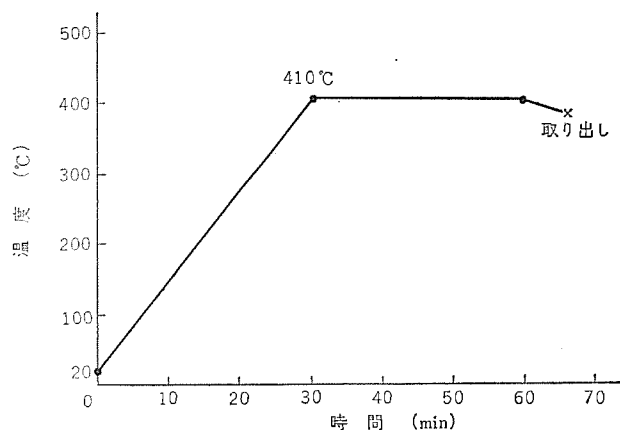


図 2.2 熱分解温度曲線

Fig. 2.2 Curve of thermal degradation temperature.

表 2.3 ビニール系高分子の熱分解残サ (I)
Table 2.3 Thermal degradation residue (I). Vinyl polymers.

試料量 g	熱 分 解 残 サ (%)							
	アクリル酸エステル樹脂およびメタアクリル酸エステル樹脂							
	A	B	C	D	E	F	G	H
0.5	0.28	5.38	0.08	1.04	3.40	0.91	9.66	0.02
1	0.29	1.29	0.03	0.68	1.38	2.83	10.09	0.0
2	—	—	0.05	1.82	—	—	—	0.06
3	0.09	8.11	0.38	0.20	3.19	1.28	3.62	0.03

表 2.4 ビニール系高分子の熱分解残サ (II)
Table 2.4 Thermal degradation residue (II). Other vinyl polymers.

試料量 g	熱 分 解 残 サ (%)							
	アクリル酸エステル樹脂およびメタアクリル酸エステル樹脂			スチロール樹脂			硝 化 綿	フィルミングラッカ
	I	J	K	PS-A	PS-B	PS-C	F-A	F-B
0.5	0.14	1.05	0.20	3.12	2.98	1.54	0.21	0.40
1	0.09	0.40	0.20	1.82	1.35	1.60	—	0.52
2	0.09	—	—	—	—	—	—	0.67
3	1.47	1.65	0.76	0.92	2.55	5.70	—	0.61

した透明石英製ビーカに 0.1 mg まで精ヒョウ(秤)して、開放された側からつばさみではさんで入れ、熱電対先端が中央に位置するように置く。

酸素を供給する圧さく空気は脱脂綿、サブミクロンフィルタでゴミ・油などを除去し、イオン交換樹脂で乾燥し⁽⁶⁾、安全弁を介して流量計で流量を 3 l/分に調節しながら全操作中送入した。熱分解の終わった試料は 400°C になってからつばさみではさんで取り出し、デシケータに入れ放冷し、恒量になるまで放冷、ヒョウ(秤)量を繰り返した。熱分解の条件を表 2.2 にまとめて示す。熱分解残サ(%)は次式により求める。

$$\text{熱分解残サ}(\%) = \frac{\text{熱分解後ビーカ重量} - \text{ビーカ重量}}{\text{試料量}} \times 100$$

試料の熱分解温度の計画昇温曲線は、図 2.2 に示すようにテレビ受像管用ガラスの軟化点以下に決定した。

2.3 熱分解結果

2.2 節(1)項の試料を 2.2 節(2)項の熱分解条件で熱分解した結果を表 2.3, 2.4 に示す。試料量と熱分解残サの関係を図 2.3 に示す。試料量 0.5 g における繰り返し数 2 以上のいわゆるラッカ用高分子間の差を検定するため、一元配置(母数模型、繰り返し数の異なる)の分散分析を行なった。その分散分析表を表 2.5 に示す。各ラッカ用高分子間に高度な有意差が認められるので、母平均の区間推定により信頼限界を求めプロットしたのが図 2.4 である。

3. 高輝度フィルミングラッカ

3.1 配合

2.3 節の熱分解結果から、A, C, および H の 3 種が熱分解しやすいことが判明したので、表 3.1 のような配合比をもつ新規フィルミングラッカを調合し、新たな熱分解に供した。

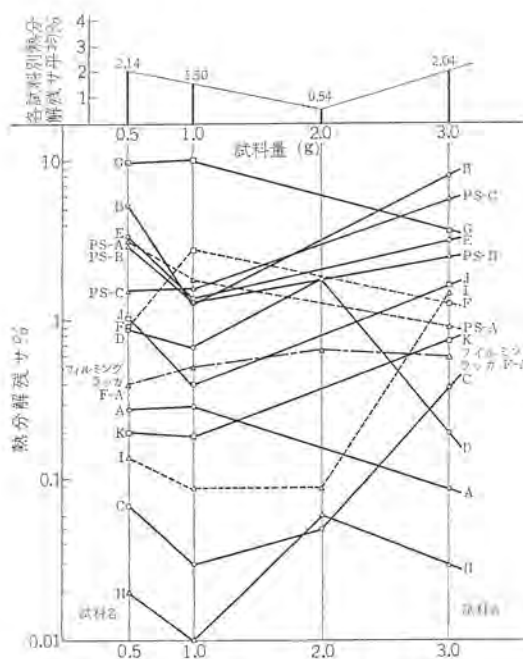


図 2.3 試料量と熱分解残サの関係

Fig. 2.3 Functional curve of thermal degradation residue vs. resin quantity.

3.2 熱分解残サ

3.1 節の配合比をもつ新規フィルミングラッカを清浄なスズメツ鉄板上に塗布して乾燥し、2.2 節(1)項のようにはがして洗浄し自然乾燥する。デシケータへ入れて恒量にしたフィルムをあらかじめ恒量にした透明石英製ピーカに 0.1 mg まで精ヒョウしてとり、2.2 節(2)項の条件と同じように熱分解した。その結果を表 3.2、3.3 に示す。

表 3.2 と表 3.3 の熱分解残サ間の検定を繰り返し数の異なる一元配置(母数模型)で処理し、その分散分析表を表 3.4 に示す。5%水準でも有意差が認められないが、母平均の区間推定による信頼限界を図 2.4 に示す。

3.3 フィルミングラッカ用樹脂中の鉄と銅の定量

(1) 試料の調製

フィルミングラッカ用樹脂の約 10 g を透明石英製ピーカに 0.1 mg まで精ヒョウして、2.2 節(2)項の条件および図 3.1 の灰化温度曲線にしたがって試料を灰化する。試料の量が多いため、今回の熱分解装置では 410°C で完全に灰化されにくいので、また構造中に酸素が少ない試料のために清浄な酸素(空気)を送りながら 600°C で灰化した⁽⁷⁾⁽⁸⁾。また常温からいちじに 600°C へ昇温すると、熱分解がはげしく起こり、強い上昇気流のため灰分が逸散するので、あらかじめ 350°C で 30 分間保持して穏やかに熱分解したあと、600°C で灰化した。灰化を終わったピーカはるつばさみでゆっくり取り出しデシケータの中で室温まで放冷してから、(1+4) 塩酸 4 ml をメスシリンダで加え、石綿付き金網上でガスバーナにより加温煮沸して灰分を溶解する。鉄および銅をほとんど含まない超純水でピーカ壁を洗って全量を約 150 ml になるまで加え、加熱しながら 10 分間放置してピーカ壁の灰分を溶解する。室温まで冷却してから 200 ml メスフラスコに移し超純水で標線まで希釈する。この水溶液を定量のための試料とする。

(2) 鉄の定量

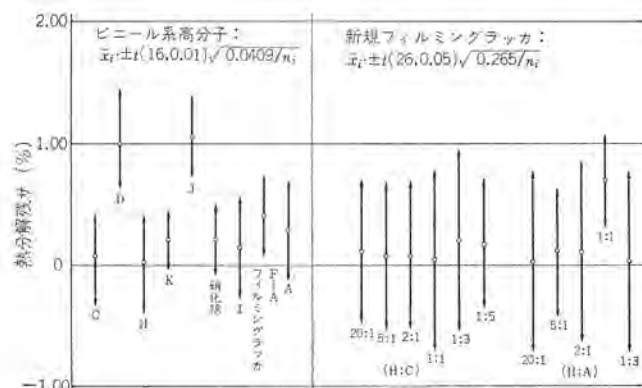


図 2.4 母平均の区間推定によるラッカ用高分子および新規フィルミングラッカの信頼限界

Fig. 2.4 Statistical treatment of thermal degradation residues.

表 2.5 ビニール系高分子の分散分析

Table 2.5 Analysis of variance of residue (I). Vinyl polymers.

要因	s. s.	d. f.	m. s.	F ₀	E (m. s.)
ラッカ間	3.1117	9	0.3457	8.45 ⁹⁹	$\sigma^2 + \sum H_i a_i^2 / 15$
繰り返し間	0.6551	16	0.0409	—	σ^2
計	3.7668	25	—	—	—

3.3 節(1)項で調製した試料に、0~0.1 ppm の濃度範囲で精度よく定量できるパフフェナントロリンを加えて pH 3~6 で、鉄-パフフェナントロリンの赤色キレートを作り、さらに溶媒で抽出し、12 mm セルへ入れて 535 mμ で Bausch & Lomb 社製 Spectronic 20 分光光度計により定量した。定量の操作手順を図 3.2 に示し、検量線を図 3.3 に示す。

検量線の方程式：濃度 (ppm) = 吸光度 / 4.960

求める濃度 (ppm) = $\frac{\text{検量線濃度 (ppm)}}{\text{試料採取量 (g)}} \times 200 \times f^*$

*f は液量の補正で、同一試料で鉄および銅の定量をシリーズに行なったので、定量順序のあとの定量値へ次の f (液量補正係数) をかける必要がある。

鉄→銅 1.16 銅→鉄 1.13

(3) 銅の定量⁽⁹⁾

3.3 節(1)項で調製した試料に、銅に鋭敏な呈色試薬として知られる、2,9-ジメチル 1,10-フェナントロリンを加えて、pH 3~8 でだいたい色のキレートを作り、溶媒で抽出し、100 mm セルを使用して 460 mμ の波長で島津自記紫外分光光度計 SV-50 A により定量した。定量操作のダイヤグラムを図 3.4 に示し、検量線を図 3.5 に示す。

検量線の方程式：濃度 (ppm) = 吸光度 / 3.541

求める濃度 (ppm) = $\frac{\text{検量線濃度 (ppm)}}{\text{試料採取量 (g)}} \times 200 \times f$

(4) 鉄および銅の定量結果

新規フィルミングラッカ用高分子中に不純物として含まれる鉄と銅の定量結果を表 3.5 に示す。

4. フィルミングラッカ膜の弾性率

フィルミングラッカ膜の性質を把握するにあたってまず第一に考えられることは、熱分解したときの残サの少ないものがよいが、その低

表 3.1 新規 フィルミングラッカ の配
合比

Table 3.1 Compounding ratio for
new filming lacquer.

樹脂の種類	C : H	C : A
配合比	1 : 5	—
重量 %	1 : 3	1 : 3
	1 : 1	1 : 1
	2 : 1	2 : 1
	5 : 1	5 : 1
	20 : 1	20 : 1

表 3.2 混合樹脂による新規 フィルミングラッカ の熱
分解残サ

Table 3.2 Thermal degradation residue of new
filming lacquer. Blending effect (I).

樹脂の種類 配合比	C : H					
	1 : 5	1 : 3	1 : 1	2 : 1	5 : 1	20 : 1
熱分解残サ %	0.17	0.2	0.04	0.07	0.07	0.11

表 3.3 混合樹脂による新規 フィルミングラッカ の熱
分解残サ

Table 3.3 Thermal degradation residue of new
filming lacquer. Blending effect (II).

樹脂の種類 配合比	C : A				
	1 : 3	1 : 1	2 : 1	5 : 1	20 : 1
熱分解残サ	0.02	0.69	0.1	0.11	0.02

表 3.4 新規 フィルミングラッカ の分散分析

Table 3.4 Analysis of variance of residue (II). New filming
lacquers.

要 因	s. s.	d. f.	m. s.	F ₀	E (m. s.)
ラ ッ カ 間	2.2193	12	0.185	0.698	$\sigma^2 + \sum m_i d_i^2 / 12$
繰り返し間	6.8928	26	0.265	—	σ^2
計	9.1121	38	—	—	—

表 3.5 鉄 および 銅 の定量結果

Table 3.5 Iron and copper measurements in polymers, where
H* is similar polymer of H, which is foreign product.

試 料	試 料 量 g	不 純 物 ppm	
		鉄	銅
A	10.6187	1.5	0.02
C	10.0299	0.88	0.65
H	9.6601	0.14	0.12
H*	10.0268	1.7	0.07
I	16.0170	0.60	0.30

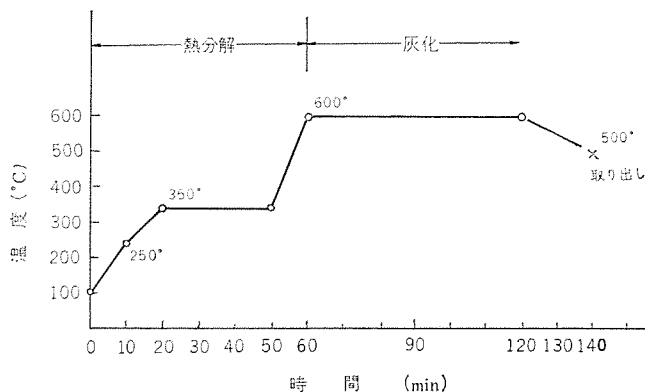


図 3.1 灰化温度曲線

Fig. 3.1 Curve of ashing temperature rate.

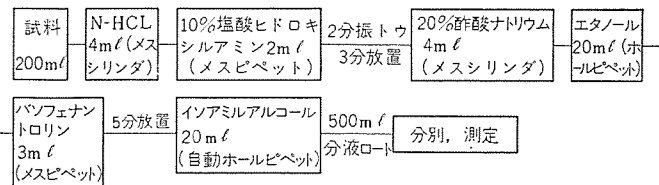


図 3.2 鉄の定量操作手順

Fig. 3.2 Quantitative analysis of all iron in polymers.

かの性質としては、アルミパックするときの膜の平面性と強度が要求される。膜の強度は、平面なアルミニウム膜を作るためけい光体のおうとつの上に平らな膜を張るための強さ、およびアルミニウムを蒸着する際、真空中に引いたときに膜がはがれてしまわない弾力性が必要である。測定は弾力性を弾性率で、膜の平面性は肉眼で観察した。平面性および弾力性の測定は熱分解試験をパスした残サの少ない高分子についてのみ行なった。

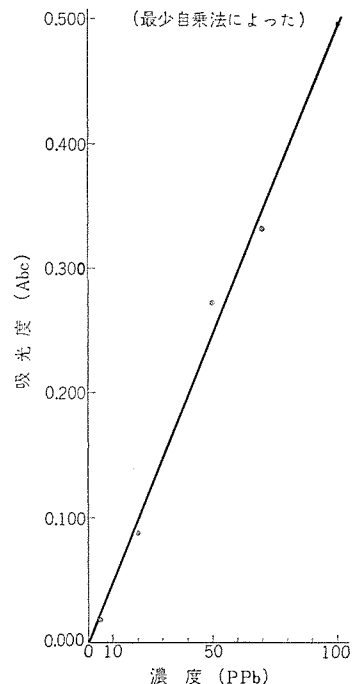


図 3.3 微量の鉄の検量線

Fig. 3.3 Micro-quantitative analytical curve of ferrous iron.

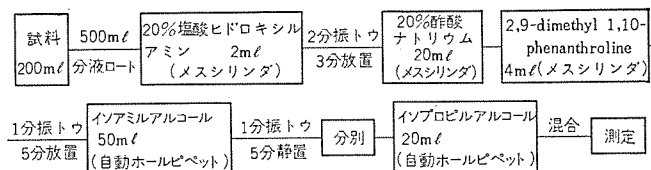


図 3.4 銅の定量操作手順

Fig. 3.4 Quantitative analysis of copper in polymers.

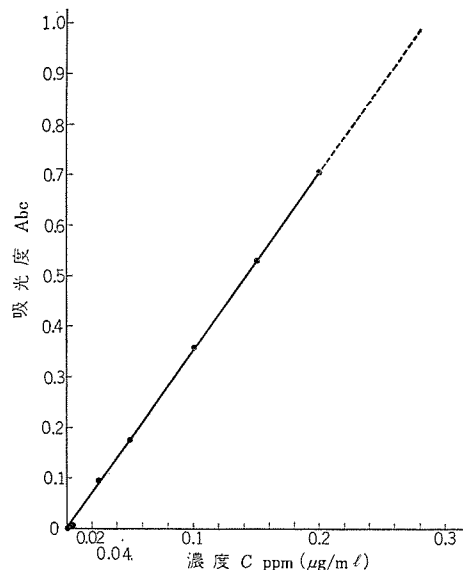


図 3.5 微量の銅の検量線

Fig. 3.5 Micro-quantitative analytical curve of copper.

4. 1 膜の作り方

熱分解試験をパスした各種の高分子をトルエンに溶解し約10%の濃度の溶液を作った。各溶液単独あるいは混合溶液をスズメッキ鉄板に塗布して膜を作成した。均一な厚さの膜を作るために写真用バットに水銀を入れ、水銀の自由表面上に乾板用のガラス板を置き、その上にスズメッキ鉄板を置いて平らな面を作った。スズメッキ鉄板の大きさは約100×180mmの長方形のもので、流し込んだ高分子溶液は約10%濃度のもので10~12mlである。流し込んだ高分子溶液は7時間以上静置したあと、溶剤が揮発して高分子面を指でさわっても指紋がつかないようにしてから、約120°Cのオーブンに30分以上入れてトルエンをよく蒸発させ30μ~60μの厚さの膜を得た。スズメッキ鉄板から膜をはがすにはスズ面と高分子膜の間に水銀を流し込み、スズの amalgam を作りはく離した。膜の作り方を図4.1に示す。

4. 2 膜の弾性率

4.1節で得られた膜の周辺部は、表面張力のため厚くなっている。周辺から約2cmだけ切りすてて中央部の膜を幅10mm長さ140mm(有効長さ100mm)に切断して、各試料数片を引張試験機にかけて弾性率を求めた。引張試験機は新興通信工業製 TOM/5000 型である。フィルムグラッカ F-A を基準として各高分子の比弾性率を求めて比較した。結果は表4.1に示すが、まず膜の平面性から見ると、混合比の近い高分子溶液はいずれも膜面におうとつや不均一が生じてあまりよくない。一方、樹脂Hの比を増すと比弾性率もフィルムグラッカ F-A の値に近くなり、さらに膜の曲げに対する弾力性が強くなる。

5. 高輝度フィルミングラッカの実用試験

熱分解残りの少ないこと、および高弾性率のラッカ膜が得られるものとして、樹脂A, C, およびHを配合したものが高輝度を得る可能性を示唆している。これらのことから次の2種類のラッカを配合し、なるべく高輝度を得られる組成、使用条件を究明する実験を行なった。

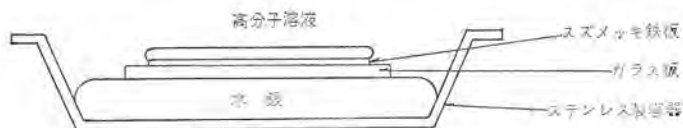


図4.1 膜の作り方
Fig. 4.1 Polymer film preparing method.

表4.1 比弾性率

Table 4.1 Specific modulus of elasticity of polymers and lacquer films.

高分子の種類	比弾性率	肉眼による観察・曲げの強さ
フィルムグラッカ F-A	1.000	均一な平面、非常にしろい
A	1.375	均一な平面、弾力性が強い
C	0.761	均一な平面、もろさは中くらい
H	0.839	均一な平面、やや弾力性がある
K	1.504	均一な平面、弾力性がある
H : A 1 : 1	1.008	膜面は平面であるが、高分子の混合が完全ではない 均一な平面、弾力性が強い
5 : 1	0.923	
20 : 1	1.059	
H : C 1 : 1	0.890	おうとつな膜面
2 : 1	0.923	おうとつな膜面
5 : 1	0.978	小さいおうとつができる
20 : 1	1.058	均一な平面、弾力性がある

5. 1 樹脂C+H系ラッカ

実験には樹脂C, Hおよび次の溶媒を使用し、配合比、樹脂の固形分などを約30種類に変化させて実験を行なった。これをフィルムグラッカ F-C とする。

溶媒：トルエン (JIS K 8680 の特級)

酢酸エチル (JIS K 8361 の特級)

フィルムグラッカ F-C を使用したブラウン管 400 CB 4 を $E_0=12$ kV, $E_{02}=400$ V, $E_f=6.3$ V, $I_0=150$ μA で輝度を測定すると、フィルムグラッカ F-B を基準 (100%) に対して 113.7% であり、同時に実施したフィルムグラッカ F-A の輝度は 116% である。

このフィルムグラッカ F-C と基準であるフィルムグラッカ F-B を使用したブラウン管 400 CB 4 を作り (ゲッタは飛ばさない)、使用時のように走査し、管内のガス放出特性を求めた。結果を図5.1に示す。

5. 2 樹脂A+H系ラッカ

実験には樹脂A, Hを使用し、配合比を約20種類に変化させて実験した。ただし固形分は7%とし、溶媒はトルエンと酢酸エチルを使用した。

樹脂A+H系ラッカ (以下F-Dとする) を使用したブラウン管 400 CB 4 を $E_0=12$ kV, $E_{02}=400$ V, $E_f=6.3$ V, $I_0=150$ μA で輝度を測定すると、基準フィルムグラッカ F-B に対して、116.4% であり、フィルムグラッカ F-A と同程度である。なおラッカリングの条件はフィルムグラッカ F-B とほぼ同様である。このブラウン管の走査時のガス比を測定した結果を図5.2に示す。図中にガス放出の多いフィルムグラッカ F-A の一例を示した。

ガス比は図5.1とどのようにフィルムグラッカ F-B が最低で、フィルムグラッカ F-A は初期値は小さいが、10~15分経過すると最高になり、しかも増加の傾向を示している。この増加傾向はかなり長く続き、200時間後でフィルムグラッカ F-B または F-D の約100倍に達する。これに反してフィルムグラッカ F-D は初期値は大きい、吸着されたガスが脱着したあとは減少する傾向があるので飽和現象が考えられる。このことを確認するため、フィルムグラッカ F-B と F-D を使用した上記ブラウン管を走査しながらガス比を測定した。結果を図5.3に示す。

フィルムグラッカ F-D を使用したブラウン管は、ガス放出の初期特性がフィルムグラッカ F-B を使用したブラウン管より高いが、長期の場合はむしろ早期に減少傾向にあり、50時間後では、フィルムグラッカ F-B よりやや高いところで安定している。しかもフィルムグラッカ F-D 使用の場合は、10時間目よりむしろ減少方向に向かっている。

5. 3 ダイヤモンドラッカ

この明るさと寿命を両立させた高輝度フィルムグラッカをダイヤモンドラッカと称し、このダイヤモンドラッカを使用した当社ブラウン管を、他社製品と比較した結果、図5.4に示すように、業界のトップに立っている。寿命試験は、ヒータ電圧を10%高くして通常の使用条件よりも加速し、試験時には、正規電圧で電源を入れてから映像が安定するまでに要する時間を測定して、劣化状況を判定した。管内ガスによるカソードエミッションもどのような低下を示した。映像安定時間が120秒以上になれば寿命と考えられる。

明るさの点で19形管の場合に、ダイヤモンドラッカ使用のものを100としたときA社80, B社90, C社85程度である。

6. 結果の考察

ブラウン管用フィルムグラッカとして、いままではメタアクリル酸樹脂、

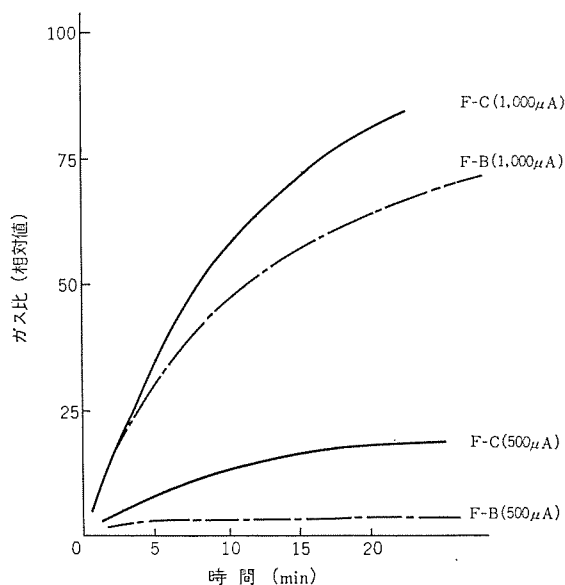


図 5.1 フィルミングラッカ F-C 使用 ブラウン 管のガス比
Fig. 5.1 Gas-producing ratio of TV tubes using our new filming lacquer F-C.

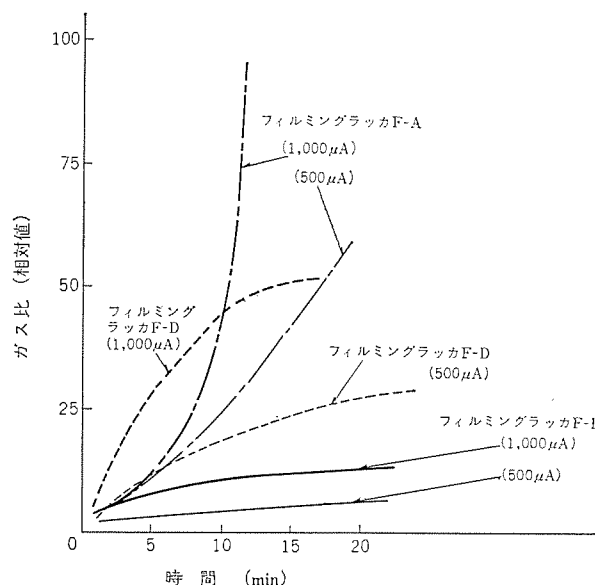


図 5.2 フィルミングラッカ F-D 使用 ブラウン 管のガス比
Fig. 5.2 Gas-producing ratio of TV tubes using our new filming lacquer F-D.

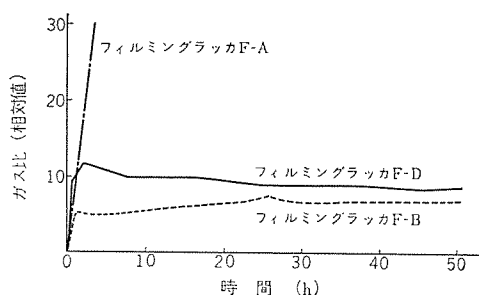


図 5.3 フィルミングラッカ F-B, F-D 使用 ブラウン 管のガス放出特性
Fig. 5.3 Gas-producing ratio of TV tubes using our new filming lacquer F-D in comparison with conventional lacquer.

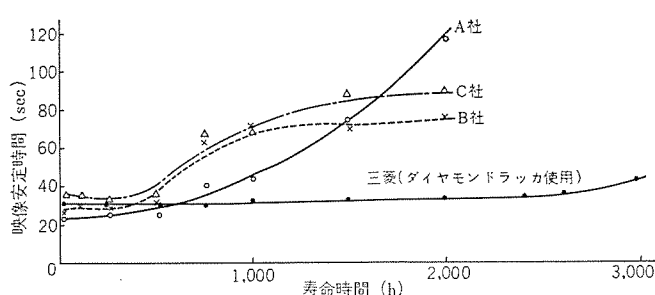


図 5.4 ダイヤモンドラッカ 使用 ブラウン 管の寿命と映像安定時間
Fig. 5.4 Comparative scheme of life between Mitsubishi TV tube using Diamond lacquers and those of other companies.

硝化綿などが使用されてきたが、前者は熱分解特性はすぐれているがブラウン管けい光面の明るさは低く、後者は明るさの点ではすぐれているが、熱分解特性が不良で管内ガス発生量が多く寿命上難点があった。われわれはこれらを両立させるフィルミングラッカを研究した結果、つぎのことがらが考察できる。

(1) ラッカ用高分子の熱分解残サの測定の結果、多くのデータで示したように、メタクリル酸エステル樹脂が最小で、スチロール樹脂および一部のアクリル酸樹脂が最高となり、その他の樹脂はその中間値を示した。このことはブラウン管の製造工程と類似した条件で熱分解させた場合についていえることであって、もっと高温あるいはふんい気が相違すれば、べつの結果を示すこともある。しかし、ブラウン管のガス放出は電子衝撃による有機物の分解に基因することが大きいことを考えれば、ラッカ用高分子の熱分解残サが少ないことは重要である。

(2) ラッカ用高分子中の鉄・銅はけい光面の品質に重大な影響を与える。銅は 10^{-6} モル程度でも青色けい光体 (ZnS : Ag) の発光色を緑色に変化させるし、鉄は 10^{-5} モル程度でもけい光体の発光能率 (輝度) を低下させる⁽¹⁰⁾。したがって、ラッカ中に含有する鉄・銅はより少ないことが要求される。最近の高分子合成工業は装置の精密化と粗原料の高純度化と生成品の精製工程の改善により、重金属

不純物は少なくなっている⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽¹¹⁾。このことは、このたびの測定結果にもあらわれており、ラッカが重金属により汚染される機会は、ラッカの製造時および使用時のほうが多いこともあるので注意する必要がある。

(3) ラッカ膜面の状態により、真空蒸着したアルミニウムの反射効率 (輝度) が相当に変化することはいくらか判明していたが、このたび弾性率を測定することにより反射効率と相関があることが見い出され、高弾性率のラッカ膜により高輝度が得られ、高輝度ラッカ開発の指標になると考えられる。

(4) ラッカ膜熱分解残サがブラウン管内ガス放出特性 (真空度) に寄与することは前述したが、ブラウン管の走査時のガス比の時間的变化を測定することにより真空度を判定すると、熱分解残サの最小のフィルミングラッカ F-B が真空度では最良である。フィルミングラッカ F-A は走査の初期 (5 分以内) にはフィルミングラッカ F-B より真空度が高いようであるが、10~15 分後よりガス放出が増加する傾向を示す。これは、硝化綿の分解残サが黒褐色の炭化物であるので、走査前にはガスを吸着しているため真空度は高いが、走査時間の経過とともに電子衝撃により吸着ガスが脱着するだけでなく、炭化物残サも、電子衝撃で徐々に低分子化合物に分解されてガス放出が起るため、真空度の低下が進行するものと考えられる。この点で、高輝度フィル

ミングラッカ F-D は走査初期の真空度はフィルミングラッカ F-B より高いが、熱分解残サが少ないので真空度の低下がほとんどない。しかも約 10 時間後には真空度の低下が停止し、250 時間後には、フィルミングラッカ F-B と同程度の真空度となることから上述の推定が誤っていないと考察する。

7. む す び

当社においては従来から各種の高分子不純物の分析研究を行ってきたが、それらの知見を基礎として、けい光体の発光能率を低下させるような鉄族元素・銅その他の重金属含有量の少ない高分子の中から、熱分解特性がすぐれ、残サの少ない高分子を選定した。また、これらの高分子を溶媒に溶解したラッカをけい光面に塗布したとき、ラッカ膜の平滑度の高いものが得られるような組成・配合を見いだすことができた。それらによって従来より使用されているフィルミングラッカより輝度が約 15 % 高く、走査時の真空度低下が少ない、長寿命が期待できるラッカを開発した。

(1) ラッカ用高分子の熱分解残サを測定し、メタアクリル酸エステル樹脂系の高分子がラッカに適することを究明した。また、けい光体に悪影響をおよぼす鉄・銅などの定量分析を行ない、まったく影響しないコン跡量しか存在しないことを確めた。

(2) ラッカ膜の弾性率を測定し、高張性率のラッカ膜が高輝度をうる要因となることを見出した。

(3) 管内ガス放出の点で従来品のフィルミングラッカと同程度のものが得られた。

(4) 高輝度ラッカの今後の改良には、熱分解残サの少ないことはもちろんであるが、ラッカ膜弾性率そのほかの測定が指標になるものと思われる。

(昭 42-4-4 受付)

参 考 文 献

- (1) V. J. Schaefer : U. S. Pat. 2,374,311 (April 24, 1945)
- (2) E. R. Ewald : Electronics, 2, 76 (1950)
- (3) 入江 : 日立評論 39, 1,417 (昭 32)
- (4) 東出 : 東芝レビュー 15, 1,371 (昭 35)
- (5) S. L. Madorsky, and S. Straus : J. Res. Natl. Bur. Stand., 40, 417 (1948)
- (6) C. E. Wymore : I & EC. Product Research and Development, 1, 173 (1962)
- (7) 藤原, 楠崎 : 機器による高分子分析, I, 80 (昭 36)
- (8) 石黒, 太田, 橋本 : 機器による高分子分析, III, 1 (昭 38)
- (9) 日本工業規格, JIS B 8224-61
- (10) 小寺 : けい光体とその応用, p. 1~26, p. 67~76 (昭 36)
- (11) 石橋 : 機器による高分子分析, (III), 54 (昭 40)

電車電動機用合成樹脂製絶縁スピンドル

相川 一男*・小林 澄夫*

Plastics Insulation Spindles for Traction Motors

Itami Works Kazuo AIKAWA・Sumio KOBAYASHI

Micalex made from natural mica and glass of low melting points is commonly used for constructing insulating spindles for brush holders of traction motors. However, insulation performance required for the spindles is either that of class B or class F materials, and it is not necessary to use micalex of class C insulation there. Then materials good for replacing the micalex have been looked for and it has resulted in finding of diallylphthalate resin made by condensation of allyl alcohol and phthalic anhydride and reinforced with glass chops. This material is favorably comparable to the micalex when used for constructing the insulating spindles. At present insulation spindles using the new material are applied to type KM traction motors and well commented.

1. ま え が き

電車電動機のブラシ保持器ささえ絶縁スピンドルは、原料として無機材料の天然マイカと低融点ガラスを使用したマイカレックスで製造していた。電車電動機のブラシ保持器ささえ絶縁スピンドルに要求される絶縁性能としては、B種絶縁あるいはF種絶縁であり、C種絶縁のマイカレックスを使用する必要はなく、マイカレックスに代わるべき材料としてアリルアルコールと無水フタル酸の縮合によってできるジアリルフタレート樹脂を使用、ガラスチョップを補強材とした材料で製作し、マイカレックス製絶縁スピンドルに比較して見おとりしない結果が得られた。現在、電車電動機、KM形直流電動機のブラシ保持器絶縁スピンドルとして使用されている。

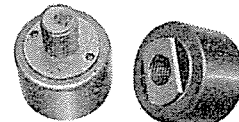


図 3.1 絶縁スピンドル
Fig. 3.1 Insulation spindle.

粉・カーボン粉等が絶縁スピンドルの表面に容赦なくかかり、また電車電動機の整流子がフラッシュオーバーした場合はアークを浴びることになり、これらの過酷な条件にも耐える必要がある。

これらの現車の条件を考慮して次のような試験を行なった。

3.1 汚損試験

図 3.1 に示すような絶縁スピンドルの表面を種々な条件で汚損させて耐圧試験を行なった。

表 2.1 ジアリルフタレート樹脂成型品の一般特性
Table 2.1 General performances of mold goods made from diallylphthalate resin.

試験項目	単位	合 成 樹 脂		マイカレックス
		ジアリルフタレート樹脂成型品	MIL要求値	
比 吸 水 率	—	1.95~2.0		3.67
膨 張 係 数	%	0.08~0.09	<1.5	0.07
	—	$2.0 \sim 3.0 \times 10^{-5}$		$8.7 \sim 13.7 \times 10^{-6}$
引 張 り 強 さ	kg/mm ²	5.2~5.6	>2.45	6.5
圧 縮 強 さ	kg/mm ²	15.0~18.4	>12.6	22.5
曲 げ 強 さ	kg/mm ²	13.0~17.0	>8.4	12.3
衝撃強さ(シャルピー)	kg/mm ²	>25.3		5.4
硬 さ (ブリネル)	HB ^{10/500}	32.0~38.1		
絶 縁 抵 抗 A	MΩ	$>2.0 \times 10^7$		$>2.0 \times 10^7$
D-24/30	MΩ	$>2.0 \times 10^7$		
D-2/100	MΩ	$0.5 \sim 1.0 \times 10^6$		
体 積 低 抗 率 A	MΩ-cm	$5.0 \sim 8.4 \times 10^7$		$>2.85 \times 10^7$
D-24/30	MΩ-cm	$3.5 \sim 5.4 \times 10^7$		
表 面 抵 抗 率 A	MΩ	$>2.0 \times 10^8$		2.45×10^4
D-24/30	MΩ	$1.35 \sim 5.64 \times 10^6$		
絶 縁 耐 力	kV/mm	18.6~21.2	>6.0	28.5
誘 電 率 A	—	3.8~4.2	<5.7	8.06
誘 電 体 損 失 A	%	1.1~1.4	<3.0	0.01
耐 アーク性	s	184~186	>130	>420
耐トラッキング性	V	>600		
耐 熱 性	°C	155		250
熱 変 形 温 度	°C	>240	>200	

(注) 試験方法は JIS K 6911 による (耐トラッキング性 IEC 法による)

A ……常態にて測定

D-24/30…30°C 水中にて 24 時間浸せき(漬)後測定

D-2/100…100°C の沸騰水中にて 2 時間浸せき後測定

2. ジアリルフタレート樹脂成型品の一般特性

ジアリルフタレート樹脂成型品の電氣的、機械的な一般特性は表 2.1 に示す。(表中 MIL 要求値とは米軍規格 MIL-M-14 E, Type MA 1-60 の規格値である。)

3. 合成樹脂製絶縁スピンドルの電気特性

絶縁スピンドルに要求される電氣的な特性としては、絶縁抵抗・耐電圧・耐アーク性・耐トラッキング特性等がある。これらの電氣的諸特性についてはジアリルフタレート樹脂成型材料の一般特性表(表 2.1)に示すようにすぐれた特性を持っている。しかし絶縁スピンドルが電車電動機に取付けられて実際に運転された場合、雨水・ほこり・鉄

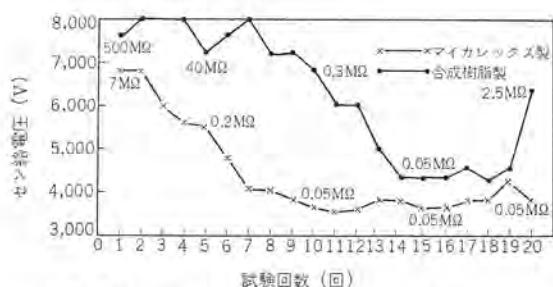


図 3.2 耐トラッキング性試験法(a)による試験結果
Fig. 3.2 Results of tracking-resistance test (a).

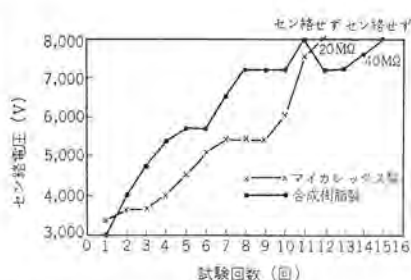


図 3.3 耐トラッキング性試験法(b)による試験結果
Fig. 3.3 Results of tracking-resistance test (b).

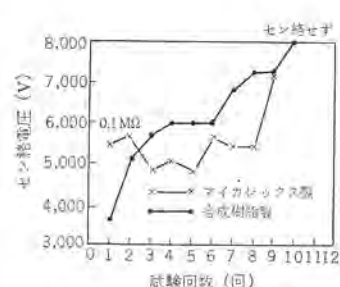


図 3.4 耐トラッキング性試験法(c)による試験結果
Fig. 3.4 Results of tracking-resistance test (c).

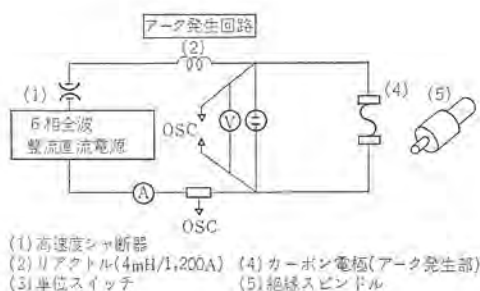


図 3.5 アーク発生装置
Fig. 3.5 Arc test arrangements.

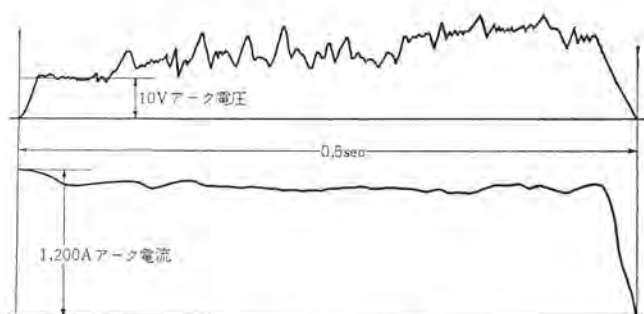


図 3.6 耐アーク試験オシロ
Fig. 3.6 Oscillograms of arc test.

(a) 絶縁スピンドルの絶縁部表面に汚損液(カーボン粉 10g+食塩 10g+トコ 40g を水 1l 中に混合したもの)をスプレーで均等に吹付け、なまかわきの状態で電圧上昇法によりせん絡するまで AC 60 サイクルの交流電圧を印加し、せん絡電圧を測定し、その後スピンドルの表面をきれいにふきとり、ふたたび汚損状態にて繰返し試験を行なった。(図 3.2)

(b) 汚損液を吹付け、なまかわきの状態で電圧上昇法によってせん絡するまで電圧を上昇させ、せん絡後表面はそのままの状態であつた電圧を上昇させ、繰返しせん絡電圧を求めた。(図 3.3)

(c) 汚損液を吹付けた後、カーボン粉を一様にふりかけ、付着したもの以外は取除いて(b)と同じ条件によってせん絡電圧を求めた。(図 3.4)

図 3.2~3.4 に示す試験結果のように合成樹脂製絶縁スピンドルは、過酷な汚損状態にても十分その性能を発揮しており、耐トラッキ

ング特性は十分であるといえる。

3.2 耐アーク試験

電動機がフラッシュオーバーしたときに絶縁スピンドルがアークを浴びることを想定した耐アーク性試験を行なった。

すなわち、絶縁スピンドルの表面に図 3.5 に示すようなアーク発生装置を用いてアークを浴びせた後、超絶縁計により絶縁抵抗を測定し、そのままの状態でも繰返しアークを浴びせて絶縁抵抗の低下を測定した。

アークの仕様は電源電圧 750 V、回路電流 1200 A、アーク発生時間 0.5 秒としており、オシロを図 3.6 に示す。この結果、合成樹脂製絶縁スピンドルはアークを浴びせた前後において絶縁抵抗の低下は、アーク吹付け回数 3 回まではみとめられず、このような過酷なアークにさらされても十分耐えることが実証された。

4. 合成樹脂製絶縁スピンドルの機械特性

絶縁スピンドルに要求される機械特性としては、組立時に必要なねじり・引張り・衝撃強度とか、運転時に必要な曲げ強度、振動に対する強度等があり、これ等の強度を満足させるためには、埋め金と埋め金との接合に使用する絶縁材料の強度が大であると共に、埋め金内部の形状によっても大きく左右される。使用材料のジアルフタレート樹脂成型品の強度は表 2.1 に示すように従来のマイカレックスよりもすぐれた特性を持ち、とくに衝撃強度ではマイカレックスの数倍もの強度を有している。このようにすぐれた強度を持つ材料を使用した合成樹脂製スピンドルとマイカレックス製スピンドルの機械強度を試験した結果を表 4.1 に示す。

表 4.1 の振動試験の試験方法としては図 4.1 に示す装置と実用の数倍の試験条件で試験後外観のチェック、ならびに耐電圧試験をしたものであり、このような過酷な条件下においてもなんら異状を認められていない。また衝撃試験では図 4.2 に示す装置を用いて、

表 4.1 絶縁スピンドルの機械特性
Table 4.1 Mechanical performances of insulating spindle.

試験項目		単位	合成樹脂製 スピンドル	マイカレックス製 スピンドル
ネジリ	強さ	kg-m	35	40 以上
	引張り	kg	3,710	3,610
	曲げ	kg	4,340	—
振動試験	外観	—	異常なし	異常なし
	耐電圧	AC 7,500 V/1 分間	異常なし	異常なし
衝撃試験	外観	—	異常なし	—
	耐電圧	AC 15,000 V/1 分間	異常なし	—
	衝撃加速度	(O-P) × g	max 7,200	—

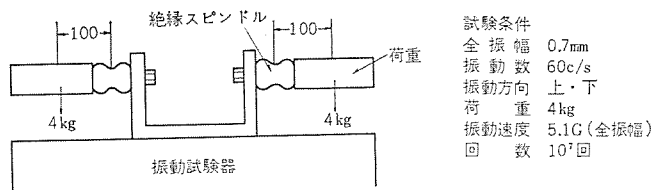


図 4.1 振動試験装置と試験条件
Fig. 4.1 Vibration test apparatus and test condition.

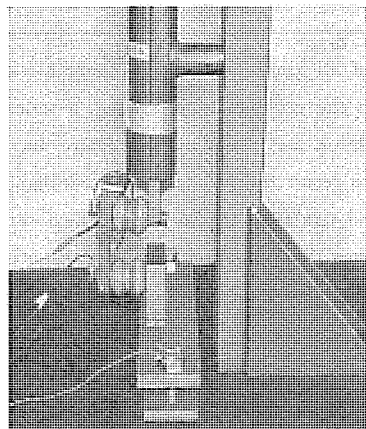


図 4.2 衝撃強度試験装置
Fig. 4.2 Impact test apparatus.

重さ 5 kg のハンマーを自然落下させ、絶縁スピンドルに曲げ衝撃を加え、そのときの衝撃加速度を測定し、試験後外観のチェック、耐電圧試験を行なった。その結果、落下高さ 1 m まで行なったが異常がないので、さらに 1 m で 2 回繰返したが異常なかった。このときの衝撃加速度は最大 7200 g を記録しており、組立時にハンマー等でかける衝撃値に対し 4～5 倍の値を示しており、合成樹脂製絶縁スピンドルは衝撃に対しても非常に良い性能を有している。

5. 冷熱サイクル試験と低温衝撃強度

電車電動機に取付けられた絶縁スピンドルは、電車の運転時には 100～120℃ まで温度が上昇し、また電車の停止した場合等は、停止場所の気温まで下がる。北海道やその他極寒地向けの電動機としては、零下 30～40℃ になる可能性も十分ある。このような高温⇄低温の温度変化に合成樹脂製絶縁スピンドルがどの程度耐え得るか、また金属でもそうであるように非常に低い温度になった場合のキ（脆）性破壊を合成樹脂製スピンドルが起こさないかどうかを試験した。

高温⇄低温の冷熱サイクル試験は絶縁スピンドルを図 5.1 に示す冷却→加熱こう配で熱ショックを与え、各サイクル完了後の耐電圧外観チェック、ネジリ、引張り強さを測定した。これを表 5.1 に示す。

また低温時の合成樹脂製絶縁スピンドルの衝撃強度試験は、あらかじめ -65℃ で 6 時間程度保持した絶縁スピンドルの一方の埋め金を固定し、他方の埋め金に単振子と同じ考えで作成した試験装置を用い、打撃したときの荷重と振子の振上げ角を測定、吸収エネルギーを求め、常温 (20℃) のものと比較したものを表 5.2 に示す。表 5.1,

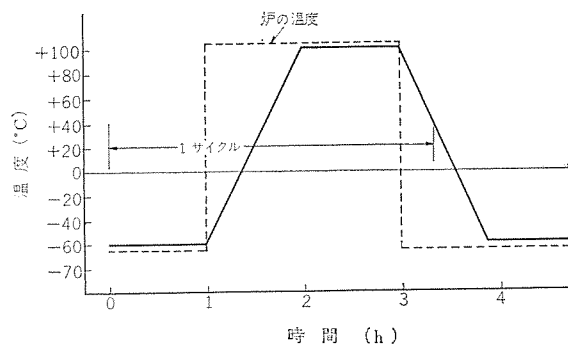


図 5.1 冷熱サイクル温度こう配
Fig. 5.1 Time-temperature curve.

表 5.1 冷熱サイクル試験結果
Table 5.1 Heat cycle test results.

サイ クル	試 験 単 位	合成樹脂製絶縁スピンドル			マイカレックス製絶縁スピンドル		
		耐電圧	ネジリ強さ	引張り強さ	耐電圧	ネジリ強さ	引張り強さ
		AC 7,500 V/1 分間	kg-m	kg	AC 7,500 V/1 分間	kg-m	kg
0		異常なし	40 以上	4,060	異常なし	40 以上	4,160
5		異常なし	40 以上	4,050	異常なし	40 以上	4,175
10		異常なし	40 以上	4,070	異常なし	40 以上	3,730
30		異常なし	40 以上	3,975	異常なし	40 以上	2,530
50		異常なし	40 以上	4,200	異常なし	40 以上	3,000

表 5.2 低温時における衝撃破壊強度
Table 5.2 Impact breaking strength at low temperature.

試験温度	試料	合成樹脂製スピンドル kg	マイカレックス製スピンドル kg
常 温 (21.5℃)		2,300	2,920
		2,550	3,020
		2,450	2,660
低 温 (-65℃)		22,60	3,540
		2,390	3,590
		2,180	3,910

表 5.2 に示すように合成樹脂製絶縁スピンドルは極低温においても機械的特性の低下はみとめられない。

6. む す び

各章で述べてきたように、合成樹脂製絶縁スピンドルは、電氣的・機械的・熱的にも電車電動機用ブラシ保持器絶縁スピンドルとして十分な機能を持ち、その他の特長としては、

- (1) 優秀な寸法安定性
- (2) 耐水性が良い
- (3) 良好なハツ（撥）水性等があり、とくにマイカレックスではできなかった複雑な形状も容易に成形できる利点を持っており、今後ますますその発展が期待される。

塗膜の黄変

西山 真次*・島本 幸三**

Yellowing of Paint Films

Head Office Shinji NISHIYAMA

Consumer Product Research Laboratory Kōzō SHIMAMOTO

Nowadays various kinds of paint is used for beautifying and anti-corrosive finish of all kinds of electric apparatus. The paint, however, deteriorates with the lapse of time and sometimes turning yellow. To cope with the problem of yellowing, a series of promotive tests have been made on various kinds of paint clear, and changes on the surface condition and molecular structure have been looked into so as to find relationship of deterioration with the components of the paint. As a result the following is revealed. (1) When nitrocellulose is contained ultraviolet ray radiation or heat promotes the deterioration and oxidation of the paint, which causes the yellowing. (2) With plasticizer containing phosphate group, ultraviolet ray radiation expedites the yellowing. (3) Existence of unsaturated group in the paint component leads to the yellowing, and (4) Non-yellowing urethane, cellulose acetate butyrate and acryl series paint clear are hard to turn yellow.

1. ま え が き

塗膜の劣化現象は変色・退色・汚染など美観の減退と、ひびわれ・はがれなど機械的強度の低下として現われる。それぞれの劣化機構は複雑であるが、その原因は本質的には同一であることが多い。

塗膜成分のうち顔料自体が変色する場合もあるが、ここではクリヤの変色を取上げ、これをまとめて黄変として取扱うこととした。塗膜の黄変原因としては光・熱・放射線などのエネルギーによる劣化作用⁽¹⁾⁽²⁾、ガス・油その他異物の付着および微生物による塗膜の退化などが考えられる。

塗膜のビヒクルを構成する分子は、たとえば光を照射するとそのエネルギーを吸収し、波長に応じて解離し、遊離基や原子に分解する。この遊離基と原子が反応したり、遊離基自体が解重合を起こし、これが変色のみならずひびわれ・はくりなどの原因となる。また光エネルギーを吸収した物質は酸素の存在によって酸化されやすくなる⁽³⁾。異物が付着した場合はビヒクル成分との間に吸着・浸透・溶解・反応などを起こすほか、異物自身が光や熱により劣化・変色して塗膜を変色させることが多い。また外装用塗料のビヒクルはバクテリアに侵されて塗膜が退化することが報告されている⁽⁴⁾。

このように塗膜の劣化機構はビヒクルを構成する分子の構造や原子の相違、外的エネルギーの強度差、塗膜の置かれている環境などによって異なる。このため耐候試験として一般に行なわれている屋外暴露とウェザーメーターその他の促進劣化試験との間に促進倍率だけでは解決できない差を生ずる。また着色塗膜にあっては顔料の影響が考えられ、劣化機構もそれだけ複雑化する。ここでは各種クリヤについて光・熱エネルギーの影響および異物の付着による主として黄変について、塗膜の外観と分子構造の変化の両面から検討しながら耐黄変性塗料の構成を求めてみた。

2. 塗 料

2.1 塗料の組成

この試験に使用したクリヤはすべて常温乾燥形のもので、クリヤとして使用ひん度の高いものを選んだ。その種類および組成を表 2. 1

に示す。以下文中の No. はすべて表 2. 1 の試料番号を、また図中の○内数字も同じ試料番号を示している。

2.2 試験板および単離膜の作成

試験板はブリキ板にあらかじめ白色ウレタン塗装したものを基板とし、この上へ各クリヤを膜厚約 40 μ に塗布し、室温で 72 時間乾燥した。単離膜はフッ素樹脂板に各クリヤを塗布し、乾燥後はく離して適当な寸法に切断した。

表 2.1 塗料の種類と組成
Table 2.1 Classification and composition of paints.

名 称	試料 No.	組 成
ニ ト ロ セ ル ロ ー ス ヤ	1	NC(1/2 秒) : DOP=5 : 1
	2	NC(1/2 秒) : TCP=5 : 1
	3	NC(1/2 秒) : 油変性アルキッド : DOP = 4 : 1 : 1
	4	NC(1/2 秒) : 油変性アルキッド : DOP = 3 : 1.5 : 1
	5	NC(1/2 秒) : 油変性アルキッド : DOP = 2.5 : 2.5 : 1
	6	NC(1/2 秒) : 油変性アルキッド : TCP = 2.5 : 2.5 : 1
	7	NC(1/4 秒) : DOP=5 : 1
	8	NC(1/4 秒) : DOP=1 : 1
ハインソリッド フッソクリヤ	9	NC(1/2 秒) : メラミン : 油変性アルキッド : DOP = 3 : 0.5 : 5.5 : 1
NY ウレタン クリヤ	10	主剤 : 助剤=4 : 1
ア ク リ ル フ ッ ソ ク リ ヤ	11	MMA : DOP=4 : 1
	12	MMA : NC(1/2 秒) : DOP = 3.2 : 0.8 : 1
	13	MMA : NC(1/2 秒) : DOP = 2.4 : 1.6 : 1
CAB クリヤ	14	CAB : DOP=4 : 1

注) NC=nitrocellulose. MMA=methyl methacrylate.
DOP=可塑剤 dioctyl phthalate. CAB=cellulose acetate butyrate.
TCP=可塑剤 tricresyl phosphate. NY=non-yellowing.

3. 紫外線劣化

紫外線劣化試験には殺菌灯照射装置やウェザーメーターなどの促進耐候試験機を用いた。これらと太陽光との比較をする目的で屋外暴露試験も同時に行なった。

3.1 殺菌灯による照射試験

試験方法は 15 W 三菱殺菌灯に対し約 15 cm の距離を保ちながら、試験板を 6 rpm の速度で光源の周囲を回転させ、100 時間照射した。光線のおもな波長は 253.7 mμ である。

各試験板について照射時間ごとに試験前との色差 (NBS 単位) をプロットすると図 3.1, 3.2 のようになる。これより黄変性を調べると比較的変色しにくいのは No. 14, 10, 11 である。中でも No. 14 の CAB クリヤは紫外線に対して優秀な性能をもっている。ニトロセルロースやアルキッド樹脂を配合したものはすべて黄変が著しい。ニトロセルロース系クリヤは図 3.3 に示すようにニトロセルロース含有量が増すと黄変も比例して多くなる。

殺菌灯照射による分子構造的な変化を赤外線吸収スペクトル (IR) でみると黄変のとくに著しい試料 No. 2 は図 3.4 のように 3,400 cm⁻¹ (-OH 基)・1,730 cm⁻¹ (>CO 基)・1,660 cm⁻¹・1,280 cm⁻¹・830 cm⁻¹ (-NO₂ 基) の吸収帯に大きな変化がみられる。それぞれの吸収帯についてつぎの Beer の法則が成立すると仮定すれば、結合基の変化を量的に求めることができる⁽⁵⁾。

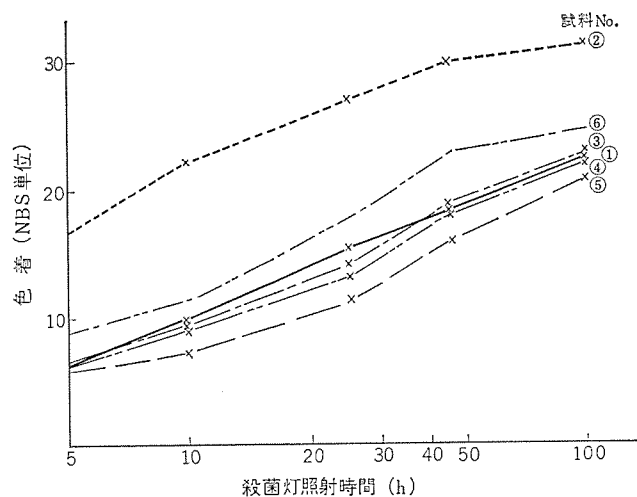


図 3.1 殺菌灯照射時間と黄変
Fig. 3.1 Sterilelamp radiation time and yellowing.

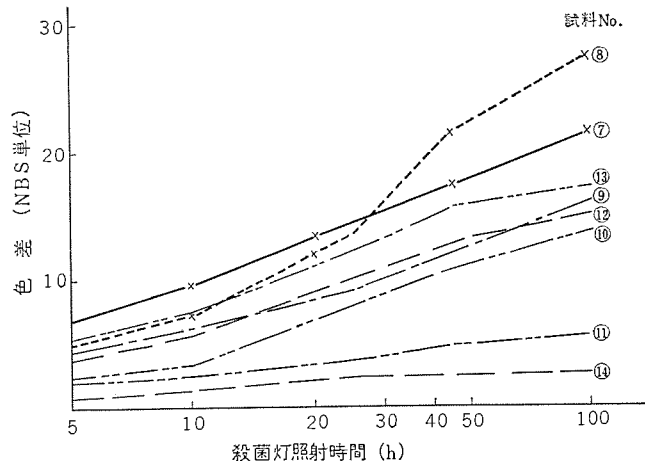


図 3.2 殺菌灯照射時間と黄変
Fig. 3.2 Sterilelamp radiation time and yellowing.

$$I = I_0 e^{-kct} \dots\dots\dots (3.1)$$

$$\therefore D = \ln(I_0/I) = kct \dots\dots\dots (3.2)$$

ただし、 D : 吸光度 k : 吸光係数
 I_0 : 入射光の強さ c : 濃度
 I : 透過光の強さ t : 厚さ

-OH 基・-CH₃ 基および -NO₂ 基の吸光度をそれぞれ D_{OH} ・ D_{CH} ・ D_{NO} として、 D_{OH}/D_{CH} ・ D_{NO}/D_{CH} を求めれば、それぞれの分子基の変化を量的に表わせる。ニトロセルロース系クリヤについて図 3.5 に照射時間に対するこれら吸光度変化を示した。この図からも黄変の著しい No. 2 の構造変化が大きいことがわかる。以上の -OH 基の増大は酸化反応によるパーオキシドや有機酸の生成を表わし、-NO₂ 基の減少はニトロセルロースの脱硝反応を表わしている。

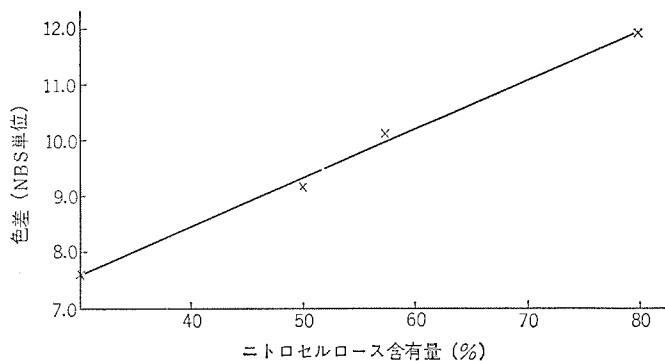


図 3.3 ラッカ中のニトロセルロース量の黄変への影響
Fig. 3.3 Effect of nitrocellulose in lacquer on yellowing.

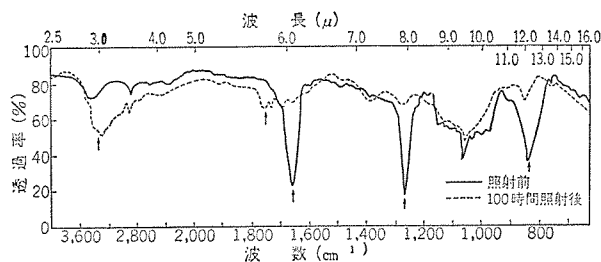


図 3.4 試料 No. 2 の IR (殺菌灯照射前後)
Fig. 3.4 IR of specimen No. 2 (before and after sterilelamp radiation).

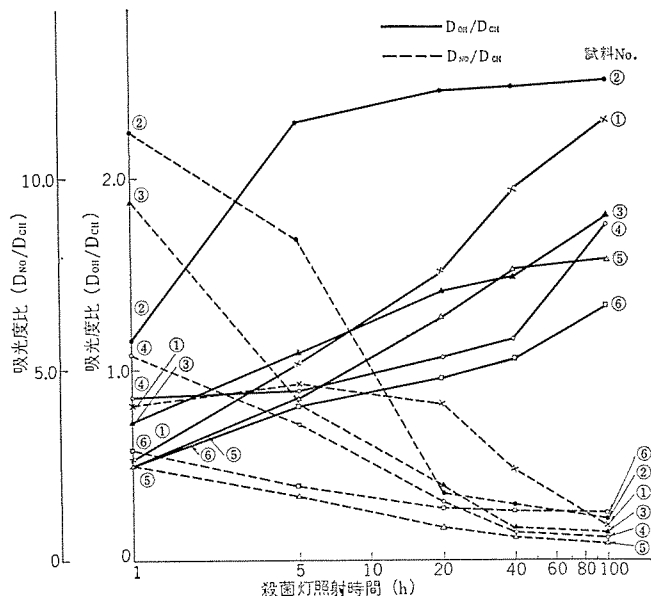


図 3.5 殺菌灯照射による吸光度の変化
Fig. 3.5 Variation of optical density by sterilelamp radiation.

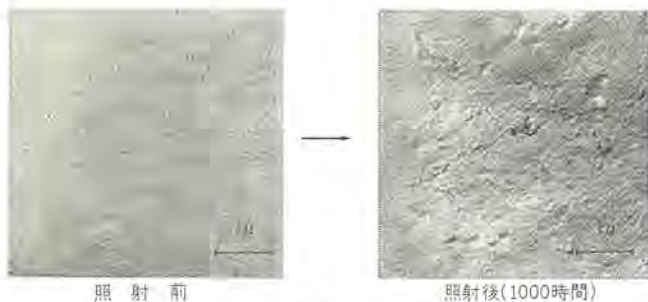


図 3.6 試料 No. 2 の表面状態 (殺菌灯照射前後)
Fig. 3.6 Electron microphotographs of specimen No. 2 (before and after sterilization lamp radiation).

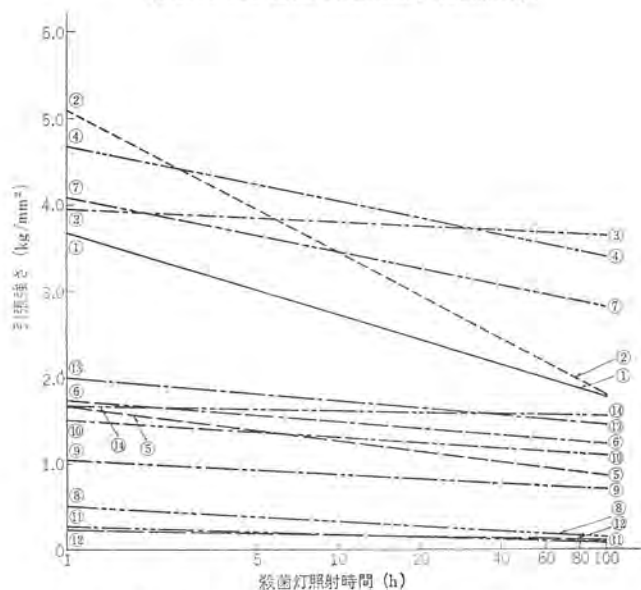


図 3.7 殺菌灯照射時間と単離膜の引張強さ
Fig. 3.7 Sterilization lamp radiation time and tensile strength of paint films.

つぎに試料 No. 2 の表面を図 3.6 の電子顕微鏡写真でみると、100 時間照射後は少しおとつが見られ、表面が荒くなっている。これはビニルの塑性流動による収縮に関係があり、この収縮は紫外線による解重合・揮発分の飛散および橋かけ反応によるものと考えられる。

塗膜の色および内部構造の変化と塗膜の強度変化の関係を調べるため、単離膜について試験板と同じ条件で紫外線を照射して機械的な強度変化を測った。図 3.7、3.8 の引張強さおよび伸びをみると、アクリル系クリヤは照射試験前から非常にもろく、塗膜として満足できる性能をもっていなかった。ニトロセルロース系クリヤはアルキッド樹脂の量が増すにしたがって機械的強度は向上した。NY ウレタン・CAB クリヤは殺菌灯照射による強度低下が 100 時間程度ではほとんど認められず、図 3.2 の場合と同じように優秀な性能を示した。

3.2 ウェザーメーターによる照射試験

試験は 2 灯式 カーボンアーク (主波長 390 mμ 付近) ウェザーメーターを用い、1 時間の照射中に 12 分間水を噴霧させるようにした。55°C の温度条件で 800 時間続けた。

本試験では殺菌灯に比べ変色しないものが多く、800 時間照射しても図 3.9 のように No. 2、6 以外は黄変が少なかった。No. 8、11 は可塑剤の相溶性が悪く、ブリードによるよごれが目だった。黄変の著しかった図 3.10 に示す No. 2 の赤外線吸収スペクトルを見ると、酸化生成物である パーオキシド や有機酸の吸収帯 3,400 cm⁻¹ (-OH 基)・1,720 cm⁻¹ (C=O 基) が増大している。しかし 1,660 cm⁻¹・

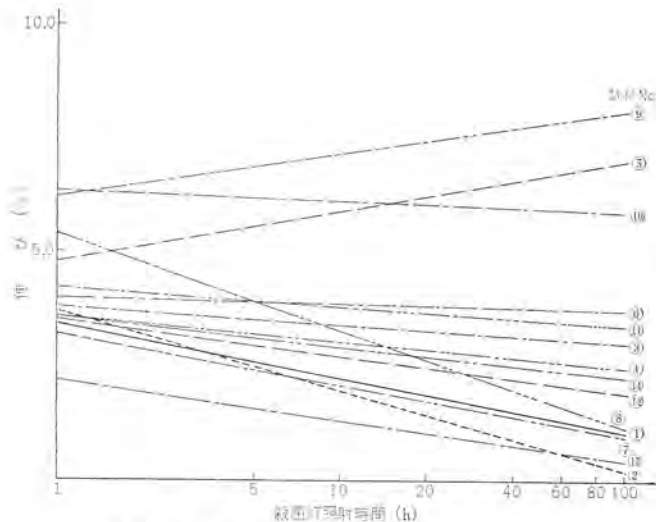


図 3.8 殺菌灯照射時間と単離膜の伸び
Fig. 3.8 Sterilization lamp radiation time and elongation of paint films.

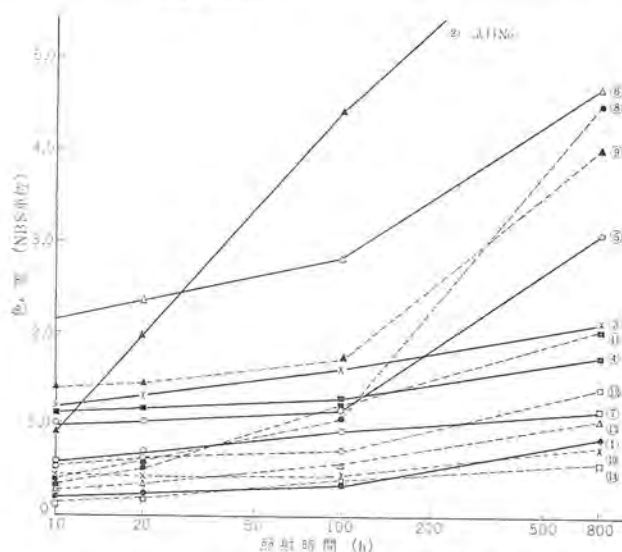


図 3.9 ウェザーメーター照射時間と黄変
Fig. 3.9 Weather-ometer radiation time and yellowing.

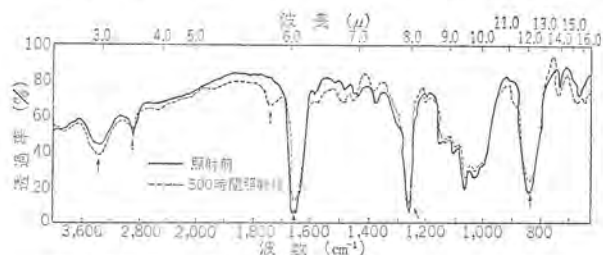


図 3.10 試料 No. 2 の IR (ウェザーメーター照射前後)
Fig. 3.10 IR of specimen No. 2 (before and after weather-ometer radiation)

1,280 cm⁻¹・830 cm⁻¹ の -NO₂ 基は前述した殺菌灯照射のような顕著な減少を起こさなかった。

単離膜の強度低下は光エネルギーによるよりも水と熱による影響が大で、短期間に非常にもろくなるものが多く、とくにニトロセルロース系クリヤはこの傾向がみられた。NY ウレタン・CAB クリヤは水や熱の影響が少なく良好な性能を示した。

3.3 屋外暴露試験

実際屋外用製品にクリヤを塗布する場合は少ないと考えられるが、前記促進試験との関係を調べる目的でこの試験を行なった。図

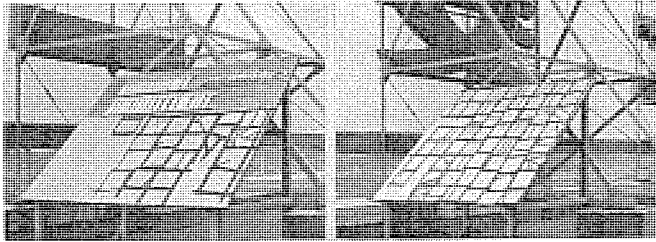


図 3.11 商品研究所屋外暴露状況
Fig. 3.11 View of outdoor exposure in Consumer Product Research Laboratory.

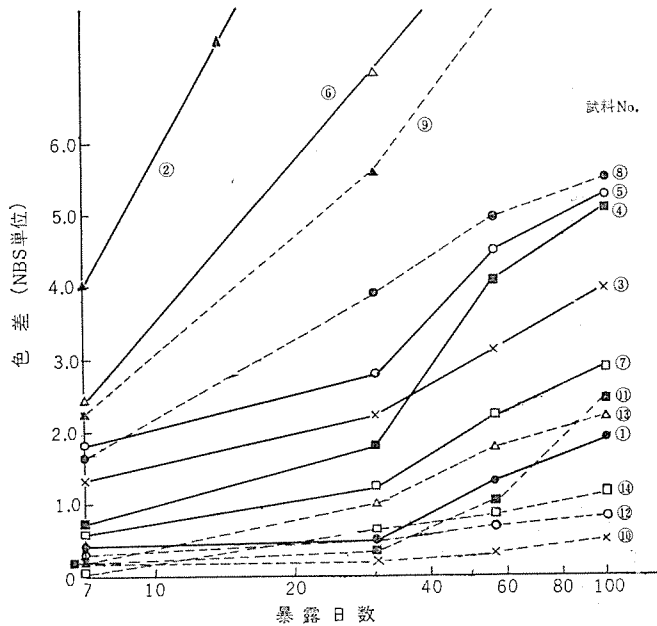


図 3.12 屋外暴露時間と黄変
Fig. 3.12 Outdoor exposure and yellowing.

3.11 に示すように 45 度の斜面を持つ暴露台を設置し、当社商品研究所（鎌倉市大船）屋上に南から西へ 30° の方向に向け、その上に試験板をならべて 7 か月間暴露した。

比較的耐黄変性能を持っていたものは NY ウレタン・CAB クリヤであり、中でも前者は 7 か月後も暴露前とほとんど変化が見られなかった。ニトロセルロース系の No. 2, 7 は 3 か月後に紫外線・水・熱その他の影響で変色、ひびわれ・はがれを生じた。図 3.12 に黄変度、図 3.13 に光沢率の変化を示した。No. 8, 14 は可塑剤との相溶性がよくないので、ブリードによるよごれが著しく光沢率の減少が大きい。これは可塑剤の種類・配合量やほかの添加物の配合などにより改善できるものと考えられる。

黄変の著しいのは前記の促進試験結果と同じく No. 2 である。またアルキッド樹脂を使用した塗料は量が増すと黄変も大きくなる。図 3.14 に No. 2 の屋外暴露前後の赤外線吸収スペクトルを示したが、やはり促進試験と同様酸化反応・脱硝反応が起きていることが吸収帯の変化から求められる。しかし脱硝反応は殺菌灯照射の場合ほど顕著ではない。

3.4 紫外線劣化に対する考察

本試験では NY ウレタン・CAB・アクリル系クリヤが比較的耐黄変性に関しては良好である。中でも CAB クリヤは紫外線に対してほとんど黄変しなかった。

殺菌灯やウェザーメーターによる照射・屋外暴露の各試験結果はほぼ塗膜の黄変・西山・島本

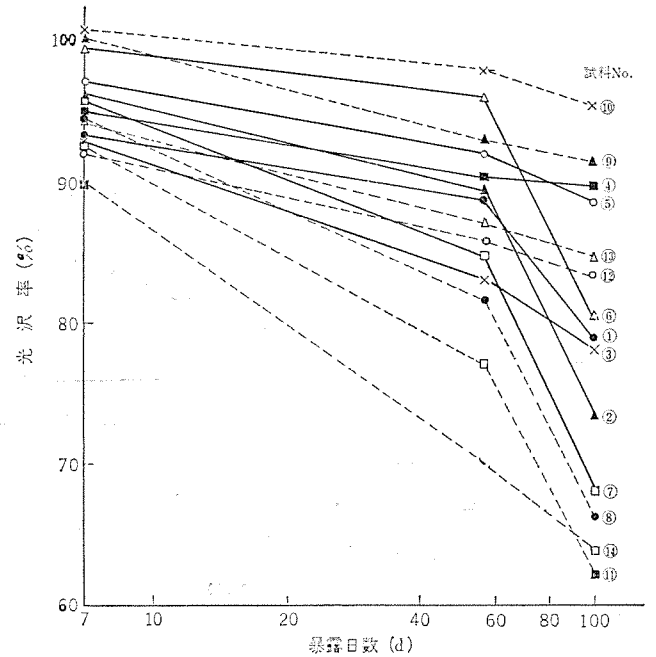


図 3.13 屋外暴露による光沢変化
Fig. 3.13 Variation of gloss by outdoor exposure.

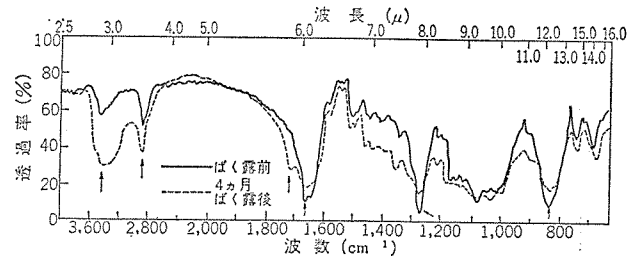


図 3.14 試料 No. 2 の IR (屋外暴露前後)
Fig. 3.14 IR of specimen No. 2 (before and after outdoor exposure)

同じ傾向を示したが、殺菌灯のエネルギー分布が大部分 300 mμ 以下の高エネルギーであるので分子の解重合を起しやすく、ニトロセルロース系クリヤでは脱硝反応が他の試験に比べて顕著に現われ、黄変の主原因となっている。ウェザーメーターによる照射や屋外暴露試験では脱硝反応は少ないが、光エネルギーと大気中の酸素がともに作用して酸化反応が進み、塗膜の劣化を促している。不飽和基を持つアルキッド樹脂を使用した塗料の黄変原因はこのためと考えられる。また光エネルギーに対する可塑剤の影響を調べると、この 3 試験とも TCP を使用した塗料のほうが DOP よりもとくに黄変が進んだ。このことから TCP 分子中のリン酸基が紫外線によって分解したり、ニトロセルロースの脱硝反応を促進したり、あるいは酸化反応を促進するものと考えられる。

4. 環境による劣化

塗膜の環境劣化としては被塗物の種類によって多くの条件が考えられる。本試験では熱劣化や人間の皮膚や毛髪に接触する機会の多いもの、あるいはグリスなど油の付着しやすい条件下にある被塗物を対象として汗・ボマードおよびグリスの付着による変色試験を行った。

4.1 耐熱試験

各種試験板を 80°C の恒温そうに入れ、350 時間放置して変色・性能の低下を調べた。この試験では図 4.1, 4.2 に示すようにハ

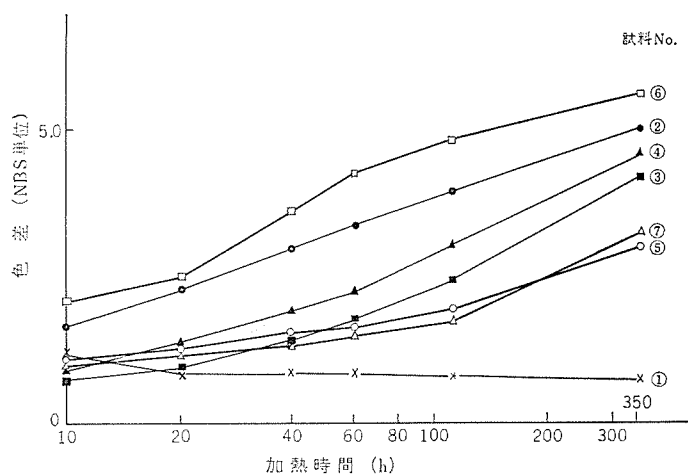


図 4.1 加熱時間と黄変
Fig. 4.1 Heat aging time and yellowing (at 80°C)

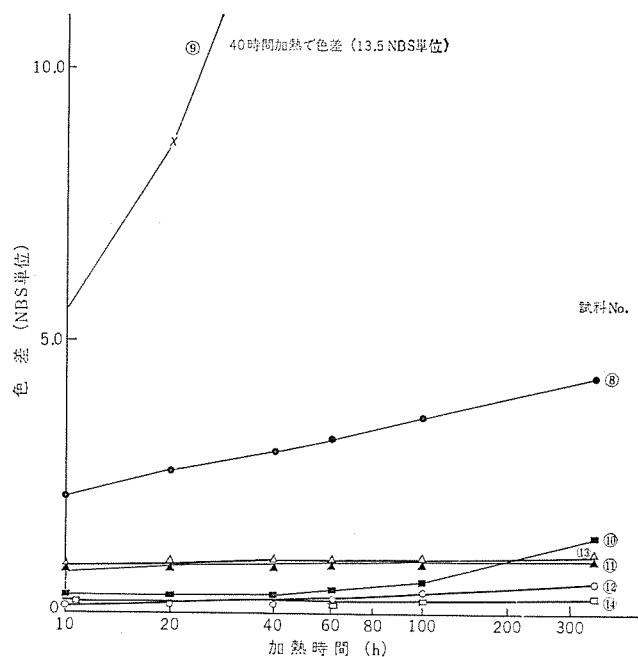


図 4.2 加熱時間と黄変 (80°C)
Fig. 4.2 Heat aging time and yellowing (at 80°C)

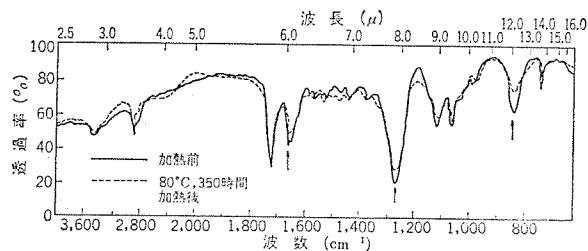


図 4.3 試料 No. 9 の IR (加熱前後)
Fig. 4.3 IR of specimen No. 9 (before and after heat aging)

イソリッドラック以外は変色も少なく、紫外線吸収スペクトルによる分子構造的な変化もほとんど見られなかった。1,660 cm⁻¹, 1,280 cm⁻¹, 830 cm⁻¹ の -NO₂ 基の吸収がわずかに減少しているところから、脱硝反応が少し起こっているようである。樹脂分の多いハイソリッドラックとニトロセルロース系クリヤを比較した場合、ハイソリッドラックの方が黄変しやすい。松永氏⁽⁶⁾の行った研究でも同じ結果を得ている。

また図 4.4, 4.5 の単離膜強度の熱による変化をみると、アルキッド樹脂を使用した No. 3, 4, 5, 6 は他の試料に比べ強度・伸びの低

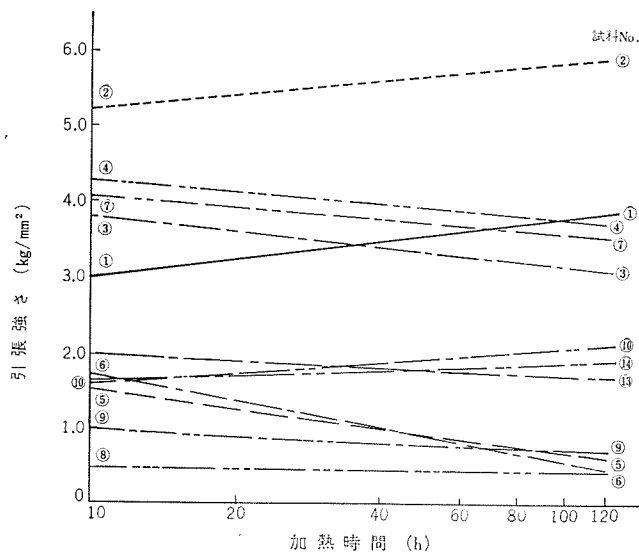


図 4.4 加熱 (80°C) による単離膜の引張強さの変化
Fig. 4.4 Variation of tensile strength of paint films during heat aging.

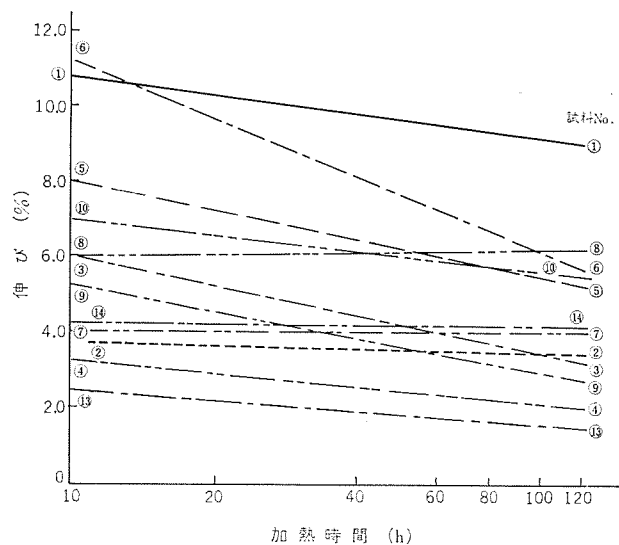


図 4.5 加熱 (80°C) による単離膜の伸びの変化
Fig. 4.5 Variation of elongation of paint films during heat aging at 80°C.

表 4.1 人工汗の配合
Table 4.1 Constituent of artificial sweat.

組	成	配 合 量
食 尿 乳	水	1000 ml
	塩	7 g
	素	1 g
	酸	5 g

下が著しい。これは熱によるアルキッド樹脂の硬化・橋かけ・解離による低下と酸化解重合による低下の両方が相乗的に原因しているものと考えられる。アクリル系クリヤの No. 11, 12 は樹脂分と可塑剤の配合比が悪いため塗膜として満足のできる単離膜が得られないので、アクリル塗料と可塑剤の適確な配合比を決めることが必要である。

4.2 異物の付着による汚染

ここで行った試験はボマード、グリースなど比較的塗膜に付着する機会の多い植物油・鉱油類を各種塗膜面に付着させ、ボマードについては 80 日間、グリースについては 150 時間放置した。また表 4.1 のような人工汗を作り、これを約 5 秒に 1 滴の割合で 70 日間滴下して塗膜への影響を調べた。

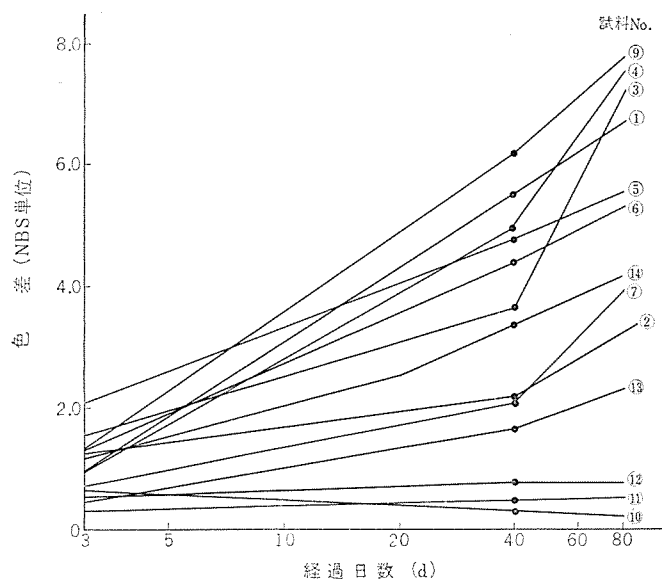


図 4.6 ポマードの付着による変色
Fig. 4.6 Discoloration by adhesion of pomade.

試験結果を見るとグリース、ポマード、人工汗の付着による汚染性は各塗料とも図 4.6 のポマードによる変色と同じ傾向を示した。とくにアルキッド樹脂および可塑剤 DOP を含むものは汚染が著しい。可塑剤として使用した DOP と TCP の塗料を比較してみると DOP のほうが汚染しやすい。この試験でも良好な性能を示したのは NY ウレタンで塗面の緻密なこと、ビヒクル成分の表面へのブリードが皆無であることによるものと考えられる。

4.3 環境劣化に対する考察

本試験では NY ウレタンクリヤはとくにすぐれた性能を示した。ほかに可塑剤 TCP を使用したクリヤが比較的良好であった。アルキッド樹脂を含むものは、紫外線の場合と同じように熱と大気中の酸素の作用を受けて不飽和基に酸化反応が起こることと、熱によって重合・橋かけ・解離が起こって黄変および強度低下が大きくなるようである。

異物の付着による汚染試験では、前述のようにアルキッド樹脂および可塑剤 DOP を配合したものはとくに汚染を受け、これらを含めぬ No. 2, 10 は汚染が少ない。汚染の原因は異物の吸着・ビヒクル

中への吸収および溶解である。アルキッド樹脂と可塑剤 DOP の中には両者ともフタル酸エステル基があり、これが油類との相溶性を高めているものと考えられ、フタル酸エステル類を使用した塗膜の汚染性が悪くなる。

5. む す び

以上述べた結果本試験に用いたクリヤ中、各項目に平均して良好な性能を持っていたのは NY ウレタンと CAB クリヤである。アクリル系は可塑剤との相溶性の問題から適確な配合比を求める必要があり、配合比をあやまると塗膜として満足なものが得られないおそれがある。

一連の試験から劣化および汚染による黄変に関して次のことがいえる。

(1) 殺菌灯など短波長の紫外線によりニトロセルロースを含む塗料は脱硝反応が起こり、遊離した硝酸ガスの影響で黄変を促進する。

(2) TCP のような分子中にリン酸基をもつ可塑剤は紫外線エネルギーの作用を受け、ビヒクルの酸化あるいは分解などの解媒作用をして黄変を促進する。

(3) アルキッド樹脂を含む塗料は光・熱エネルギーと大気中の酸素の相乗作用により不飽和基が酸化され、解重合や橋かけ反応が起こって黄変および塗膜の硬化を促進する。

(4) フタル酸エステル基をもつアルキッド樹脂や可塑剤を使用した塗料は、油類など異物の付着による汚染が著しい。

(5) 塗膜の黄変促進試験としては光エネルギーのみに頼らず、熱エネルギー・水分の影響や油類・各種ガスなど異物の付着試験も並行させるのが良法である。

参 考 文 献

- (1) D. A. Hilliard : Official Digest, 33, 1132 (1961)
- (2) L. J. Nowacki : Official Digest, 37, 1371 (1965)
- (3) 電気学会有機材料劣化専門委員会編：高分子材料の劣化，5 (昭 36)
- (4) 服部：塗装技術，5，4，61 (昭 41)
- (5) 田所：高分子実験学講座，2，174 (昭 36)
- (6) 松永，佐藤：色材，34，235 (昭 36)

潤滑グリースの劣化とその測定法

今村 孝*・榎本 順三*・島本 幸三**

Deterioration of Lubricating Grease, and its Measurement

Central Research Laboratory

Takashi IMAMURA・Junzō ENOMOTO

Ware Research Laboratory

Kōzō SHIMAMOTO

There has been popular desire of late to extend the effective life span of grease to reduce the trouble of replenishment work. Studies have been made about the deterioration of lubricating grease and the measurement of its grade which has a great bearing to the fulfilment of the desire.

It is the best to combine all methods such as I. R.-spectra and electronic microphotograph to carry out the measurement, because the mechanism of deterioration involves many factors. Measurement by sinking thickening agent in the solvent without resorting to very costly apparatus is considered very handy. This method has relation with the cutting of the thickening agent, oil separation and capillary force and can be claimed as one of effective means to observe the deterioration of grease.

1. ま え が き

グリースは潤滑油に石けん繊維などの増ちょう(稠)剤を混ぜ、半固形状にしたもので、その構造はX線回折、電子顕微鏡、その他機器分析装置の発達によってかなり明らかにされ、金属石けんを増ちょう剤に使ったグリースでは、基油中において石けん繊維が結合力によって、最初数十～数百程度の細長い集合した石けんミセルを形成し、次に適当な冷却とミリングによりこの石けんミセルが成長し、重なり合って石けん繊維を形成していく。このようにしてできた細長い石けん繊維は基油中で互いにかみ合い、網目状の骨格をつくり、基油中の一部は吸着力によって石けん繊維をとりまき、大部分は毛管力により網目状骨格内に保持されている⁽¹⁾。このようなグリースに劣化がおこると、グリース中に有機酸など酸化物が生成し、基油から分離したり、セー断により石けん繊維の切断がおこり、網目構造が破れ最終的には潤滑機能の低下をおこさせる。しかしこのような劣化や潤滑機能の低下は使用条件(温度・取付状態・振動・回転速度・ふんい気など)や各種種の軸受形式 大きさにより劣化程度は異なり、それにしたがって寿命も変わってくる。だからグリースの寿命を評価するには実際に使用する機種を使ってフルスケール試験を行なうのがもっとも好ましいが、これをすべて行なうことは経費その他で不可能である。しかし増ちょう度・滴点・色素・灰分・水分などの性状を調べたり、赤外吸収スペクトル・発光スペクトル・電子顕微鏡などを使って酸化程度・増ちょう剤の変化・基油の変質・消耗など潤滑性能の低下の原因となるグリースの構造変化を調べて、劣化の程度を知り、それを比較することによっておおよその寿命を推定することができる。そこでわれわれは劣化の原因を追求する目的で種々の方法でグリースを劣化させるとともに簡単な方法で劣化程度を知ろうとして、溶剤中に増ちょう剤を分散させ、その沈降度を見ることによって劣化程度を判定し、従来の赤外吸収スペクトルや電子顕微鏡写真などと比較検討した。

2. グリースの劣化

2.1 熱および酸素による劣化

Li石けんグリースA, Na石けんグリースB, 非石けんグリースCの3

種のグリースについて、ポンペ酸素試験(ASTM D-942-50)の装置を用いて、酸素圧力の低下と時間との関係の曲線を求めるとともに劣化前後のグリースについて赤外吸収スペクトル・電子顕微鏡写真・増ちょう度を測定し、ポンペ中に生成されると思われる炭酸ガスをガスクロマトグラフィーのピーク面積比から、その存在量比として求めた。

これによると石けんグリースであるA, Bは図2.1, 2.2からかなり遅い速度で酸素圧の降下、すなわち酸化され、それにつれて増ちょう度は大きくなり、グリースの流動性が増していくのが見られ、図2.4, 2.5の顕微鏡写真から増ちょう剤である石けん繊維が切断細分化されていく様子がわかる。また非石けんグリースCについては図2.6の顕微鏡写真からは劣化の様子はうかがえないが、非常に早い速度で酸化され、しかもそれと同じような傾向で炭酸ガスが生成されていくのが図2.2からわかる。

以上の結果からグリースはその種類や成分比で程度は違いますが、熱と空気中の酸素によって酸化され、基油の消耗・変質をきたし、増ちょう剤もまた切断、細分化し、グリース自身に流動性の変動をおこさせることが証明された。

2.2 機械セー断による劣化

7種のLi石けんグリースを使って、外径50mm、幅8mmの二つのリングをころがり接触させ、その接触部にグリースをつけて約17kgの荷重をかけて2時間運転し、運転前後のグリースについて、赤外吸収スペクトル・電子顕微鏡を使って観察したが、7種とも赤外吸収スペクトルには変化は見られなかったが、顕微鏡写真からはグリースによって差こそあれ、いずれのグリースにも石けん繊維の切断、細分化が見られた。

表 2.1 各試料と経過時間
Table 2.1 Every samples and length of time.

試料 Li石けん グリース	時 間 h	試料 Na石けん グリース	時 間 h	試料 非石けん グリース	時 間 h
A-1	0	B-1	0	C-1	0
A-2	200	B-2	50	C-2	50
A-3	300	B-3	100	C-3	100
A-4	400	B-4	250	C-4	200
A-5	600	B-5	400	C-5	300

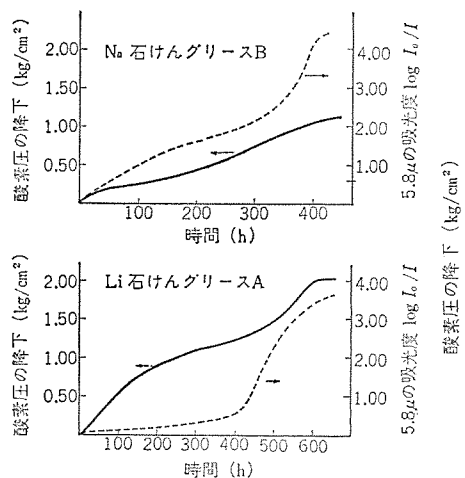


図 2.1 酸素圧降下と IR スペクトルの
5.8 μ の吸収度

Fig. 2.1 Descent of oxygen pressure and
rate of absorption of IR spectra
5.8 μ.

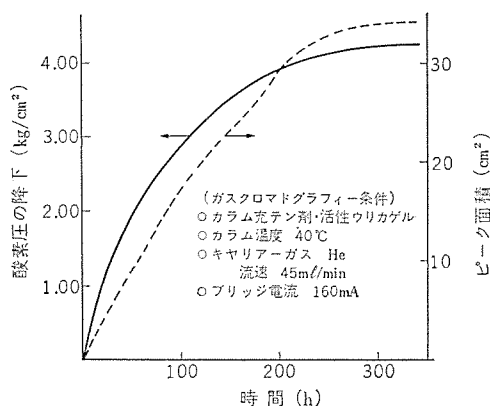


図 2.2 非石けんグリースの酸素圧降下と
炭酸ガス量

Fig. 2.2 Descent of oxygen pressure and
comparison of CO₂ volume in
bomb, none soap grease.

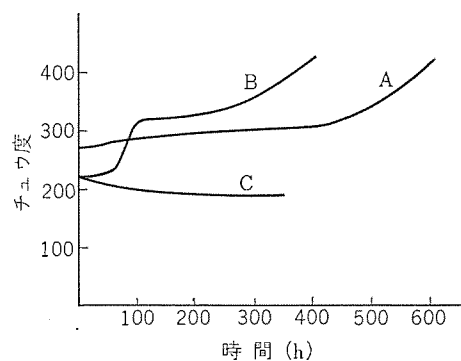
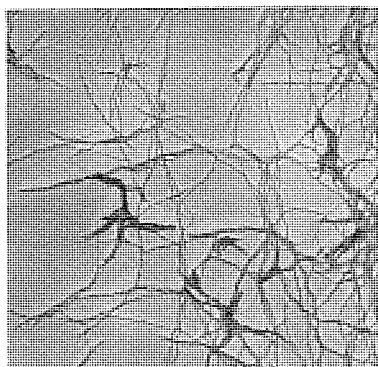
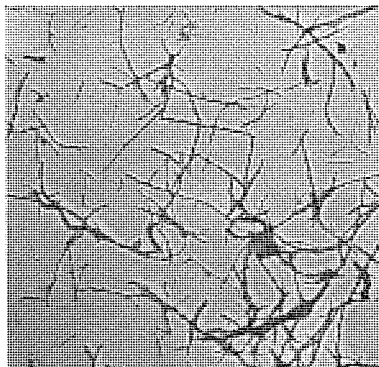


図 2.3 劣化とチュウ度
(ASTM D 1403-62)

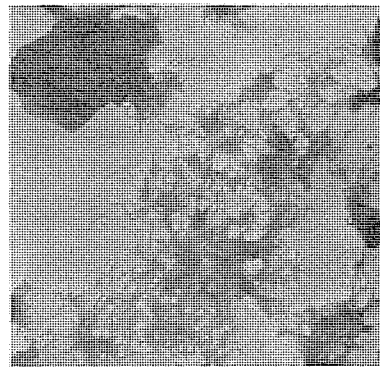
Fig. 2.3 Aging and penetration
(ASTM D 1403-62).



A-1

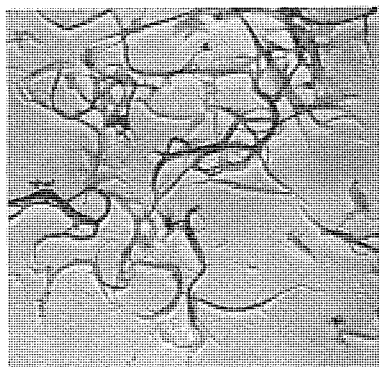


A-3

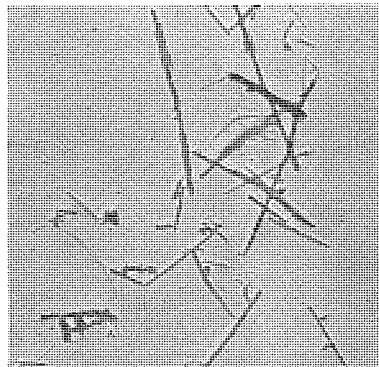


A-5

図 2.4 Li石けんグリースの電子顕微鏡写真 (5,000 倍)
Fig. 2.4 Microphotograph of Li-soap grease (5,000 magnification).



B-1



B-3



B-5

図 2.5 Na石けんグリースの電子顕微鏡写真 (5,000 倍)
Fig. 2.5 Microphotograph of Na-soap grease (5,000 magnification).

この石けん繊維の切断は回転速度・回転時間・荷重の大きさによ
って大きく左右されることはいうまでもないことである。

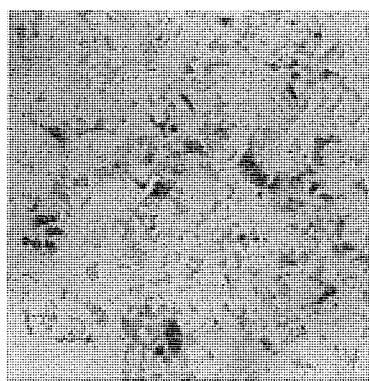
2.3 水分による劣化

図 2.8 のような装置を使って、Li 石けんグリースと Na 石けんグ
リースについて約 2 カ月間劣化を続け、劣化後のグリースの状態や赤
外吸収スペクトルをみると、Na 石けんグリースは Li 石けんグリース
に比べ酸化もひどく、また水を著しく吸収し、チュウ度にも変化が見
られるので、Na 石けんグリースは水による影響は大きいと考えられ、
使用の際には水分に注意をしなければならない。

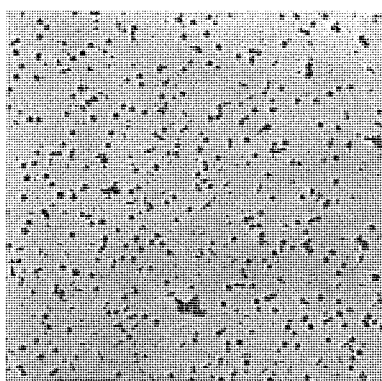
潤滑グリースの劣化とその測定法・今村・榎本・島本

その他金属、あるいは金属イオンは酸化に著しい触媒作用を及ぼ
すことが知られている⁽²⁾ので、グリース使用運転中、外部から浸入す
る金属、あるいはグリースと接触する機種の軸受などの金属の摩耗粉
による劣化が考えられる。

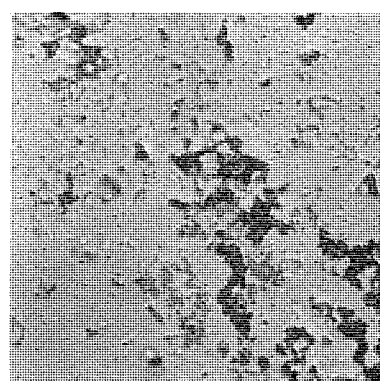
また外部から浸入するもののうち、土砂・じんあい・金属など固
形混じり物の中で、油膜の厚みより大きなものがあると直接グリース
の構造に変化をきたさなくとも、潤滑面に損傷を与え、早期摩耗の
原因となると思われるので気をつけなければならない。



C-1

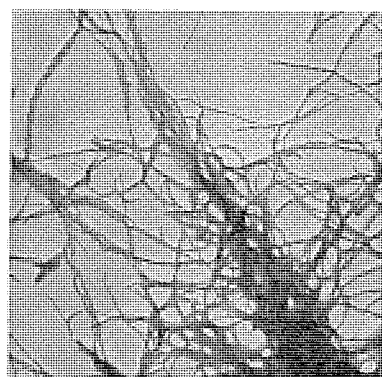


C-3

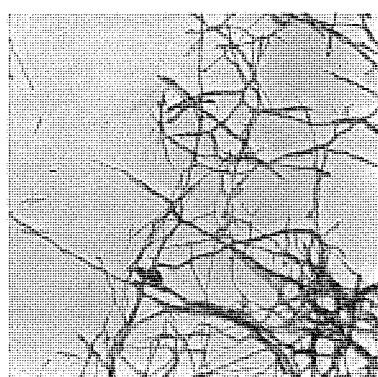


C-5

図 2.6 非石けんグリースの電子顕微鏡写真 (5,000 倍)
Fig. 2.6 Microphotograph of non-soap grease (5,000 magnification).



(劣化前)



(劣化後)

図 2.7 機械セッ断によって劣化したグリースの電子顕微鏡写真 (5,000 倍)
Fig. 2.7 Microphotograph of aging grease by mechanical working (5,000 magnification).

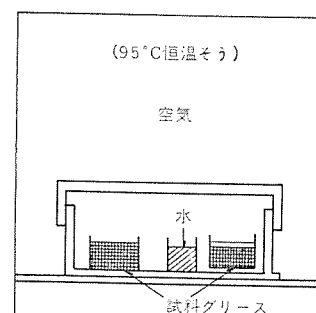


図 2.8 グリース劣化装置
Fig. 2.8 Aging apparatus of greases.

3. グリースの劣化測定法

前章の結果から劣化によって、次のような成分変化が見られる。

- (a) 機械セッ断による石けん繊維の切断
- (b) 有機酸をはじめ種々の酸化物の生成
- (c) 基油の分離による増稠剤の変化
- (d) 水分・金属など外部からの浸入

このような成分変化によって、稠度・滴点・粘度・色相など物理的变化をきたし、グリースの潤滑機能に影響を与えるものと考えられるので、この成分変化の程度を測定することによって、潤滑機能の低下を知ることができる。

(d)の水分はカルフィシャー法、そして金属など外部から浸入する無機物は灰分量および発光スペクトルで定性・定量が可能である。こ

こでは劣化の主となる(a), (b), (c)の程度を測定する赤外吸収スペクトル・酸価そして電子顕微鏡写真について行なった。

3.1 赤外吸収スペクトル

図 3.1 は 2.1 節の実験で使った Li 石けん グリース と、その劣化した グリース A-4 の赤外吸収スペクトルである。このおもな吸収ピークの解析を行なうと次のようである。

3.4μ (2941 cm^{-1}), 3.5μ (2857 cm^{-1})

CH_2 , CH_3 の逆対称, 対称の伸縮振動

6.8μ (1470 cm^{-1}) ~ 6.9μ (1449 cm^{-1}), 7.25μ (1379 cm^{-1})

CH_2 , CH_3 の変角振動

13.9μ (720 cm^{-1}) (CH_2)_n による ズグザク振動

以上の吸収ピークから、高級炭化水素の存在を知る。

6.3μ (1587 cm^{-1}) カルボキシレート COO^- の伸縮振動

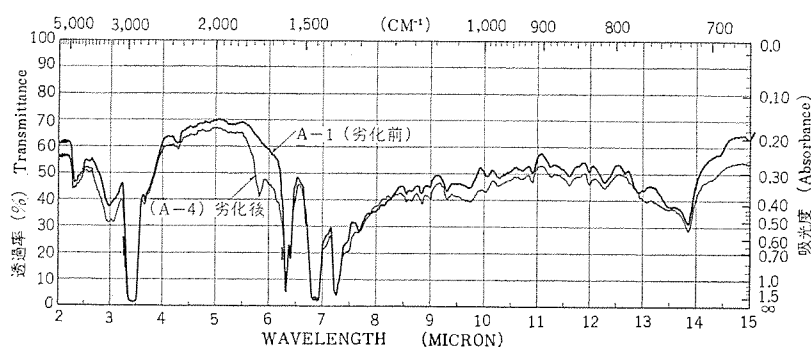


図 3.1 Li 石けん グリース の劣化前後の赤外吸収 スペクトル
Fig. 3.1 IR-spectra of aging and no-aging Li-soap greases.

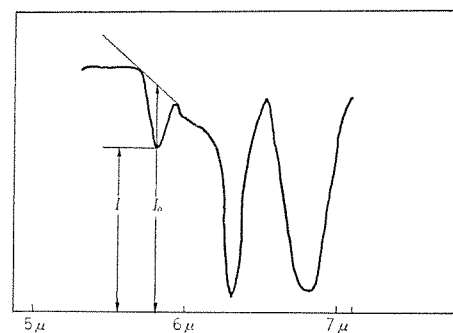


図 3.2 吸光度 $\log I_0/I$ の測定
Fig. 3.2 Measurement of rate of absorption $\log I_0/I$.

この吸収ピークから、金属石けんの存在を知る。

3 μ の幅広い吸収はアルコール、またはフェノールのOHの吸収であるが、ここではおそらくフェノール性の酸化防止剤が使われているので、表われるものと考えられる。

劣化をうけたグリースは5.8 μ (1724 cm^{-1})に新しい吸収ピークがあらわれている。このピークは有機酸、ケトン、アルデヒドなどのカルボニル基C=Oの伸縮振動であって、グリースは熱および酸素によってこのような酸化物が生成されるものと考えられる。

またピークの強度とそのピークをもつ化合物の濃度には、次のような関係がある。

$$I/I_0 = 10^{-ecd}$$

I_0, I : 図3.2のようにして測定

ϵ : 分子吸光係数, c : 化合物の濃度, d : 厚さ

この式から吸光度 $\log I_0/I = \epsilon cd$ となり、測定の際、試料の厚さを一定とし、 ϵ を一定と仮定(同じ波長位置のピークにおいても化合物によって異なる場合がある)すると濃度 c は吸光度 $\log I_0/I$ に比例する。しかし厚さを一定にするのが困難な場合には吸収強度の比を求めている。図2.1に示めたように、酸素圧の降下と大体同じ傾向で5.8 μ の吸光度は増加していく。またチュー度の変化ともある程度関係を有している。このことから赤外吸収スペクトルは微量の試料でよいから、酸化劣化を測定する有力な手段と考えられる。

3.2 酸 価

赤外吸収スペクトルにおいては有機酸、アルデヒド、ケトンなどの混合物量としてあらわれるが、酸価はグリース中に存在し、金属を腐食するといわれる有機酸のみを定量するもので、一般に試料グリース1gを中和するに要する水酸化カリウム(KOH)のmg数であらわされる。

表3.1は、種類の違う五つのグリースを図3.3のような装置で6ヵ月間劣化させたものの赤外吸収スペクトルの3.4 μ の吸光度に対す

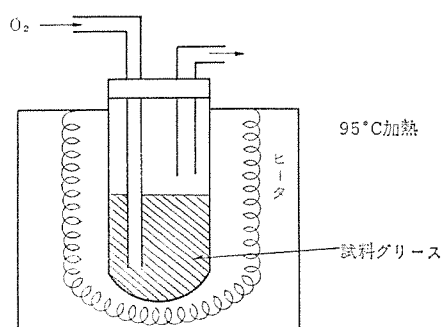


図 3.3 グリース劣化装置
Fig. 3.3 Aging apparatus of greases.

表 3.1 劣化前後、各種グリースの赤外吸収スペクトルと酸価
Table 3.1 Relation between IR-spectra and acid value of aging and no-aging samples.

試料グリース	赤外吸収スペクトル吸光度比 D 5.8 μ /3.4 μ		酸 価 KOH mg 試料	
	劣化前	劣化後	劣化前	劣化後
Li 石けん+鉱油 酸化防止剤	0.00	0.72	0.96	317.0
特殊粘土+鉱油 酸化防止剤	0.00	0.03	0.03	4.52
Na 石けん+鉱油 酸化防止剤	0.00	0.12	0.07	13.46
Li 石けん+合成油	0.00	0.68	1.80	391.50
Li 石けん+鉱油 二酸化モリブデン	0.00	0.10	2.00	32.83

る5.8 μ の吸光度の値 $D_{5.8\mu}$ と酸価を測定したものであるが、両者は厳密には相関関係をもたないが、増減の傾向は近いものを示めている。

3.3 電子顕微鏡写真

図2.4~2.7のように、増チュー剤の種類やその劣化による変化を見ることができる。

石けんグリースについてはよく石けん繊維の長さや幅の比からチュー度との関係を求めようとされている⁽¹⁾が、われわれの実験からは一義的な相関関係はつかめなかった。

また図2.6から非石けんグリースの増チュー剤は熱による構造変化が少ないことがわかる。

以上のように肉眼でグリースの状態を見ることが出来る点や、試料が微量でよいことなどから劣化を知るもっとも有力な手段であると考えられる。

4. 沈降度による劣化度の測定

グリースを石油エーテルなど炭化水素系溶剤といっしょに試験管に入れ、浸透すると基油は溶剤に溶け、石けん繊維など増チュー剤のみが分散し、これを一定時間、垂直に立てて放置しておくと、図4.1のように増チュー剤が沈降していき、増チュー剤の高さ h は小さくなり、やがて一定となるのが見られる。これを利用して、劣化度を測定しようとするものである。

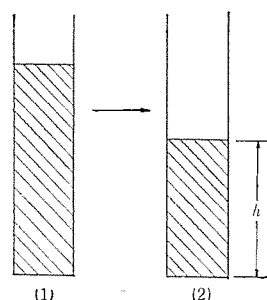


図 4.1 沈降度による劣化測定図
Fig. 4.1 An illustration of aging measurement by sedimentation grade.

4.1 溶 剤

エーテル、エチルアルコール、メチルアルコール、アセトンなどは基油が不溶のため分散しない。クロホルム・四塩化炭素は分散したあと比重が大なるため沈降せず浮上した。

うまく分散し、沈降するのは石油エーテル、 n -ヘキサン、トルエンなど炭化水素系溶剤であった。石油エーテル、 n -ヘキサン、トルエンはともに沈降状態において同じような傾向を示めすので、ここでは石油エーテルを溶剤として使った。

4.2 溶剤量と沈降度の関係

図4.2に示すように、一定量のグリースに対して溶剤を増加していくと、ある量から増チュー剤の高さ h は一定となる。

このことから、次のような条件で測定をおこなった。

試料グリース 1g
シリンダの径 18 mm
石油エーテル量 30 ml

4.3 時間経過と沈降度の関係

図4.3に示めすように、増チュー剤の高さ h は、一番おそいもので、2時間で一定となるので、ここではすべての試料について2時間後の高さ h を測定した。

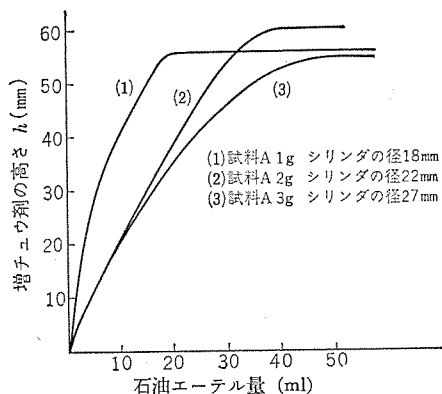


図 4.2 溶媒量と沈降度の関係

Fig. 4.2 Relation between solvent volume and sedimentation grade.

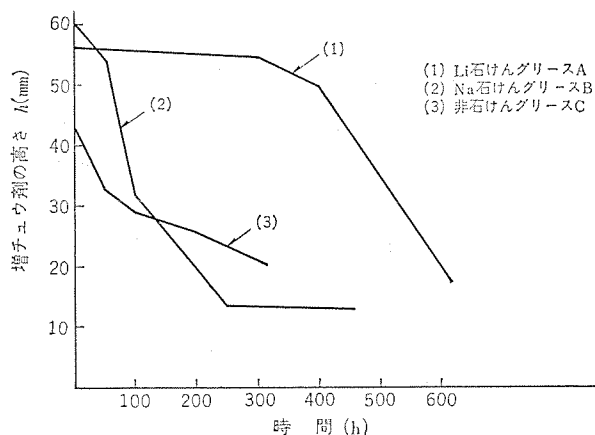


図 4.4 各種劣化グリスの沈降度

Fig. 4.4 Sedimentation grade of aging greases of every kind.

4.4 劣化グリスと沈降度の関係

表 2.1 に示した グリス 15 個について沈降度の測定を試み、図 4.4 のような結果を得た。

これによると石けんグリスにおいては、劣化されるにしたがい沈降度すなわち増チュウ剤の高さ h は減少し、顕微鏡写真における石けん繊維の変化と関係を有している。またチュウ度のグラフ(図 2.3)ともかなり似た傾向を示めている。

このことは、石けん繊維が網目状骨格構造をきっちりと構成しているときは、重力以上の互いの凝集力と溶剤による毛管力の働きで大きな空間を保持し、高さ h は大きい。網目構造が破れるにしたがい凝集力・毛管力が重力に負け、空間を小さくし、高さ h も小さくなるものと考えられる。また劣化が非常に進み A-5 のようになると、網目構造が完全に破れ、それに酸化物など不溶のものが付着し、塊状になるので高さ h は極端に落ちているのが見られる。なお非石けんグリスにおいても、劣化が進むにつれて高さ h が小さく

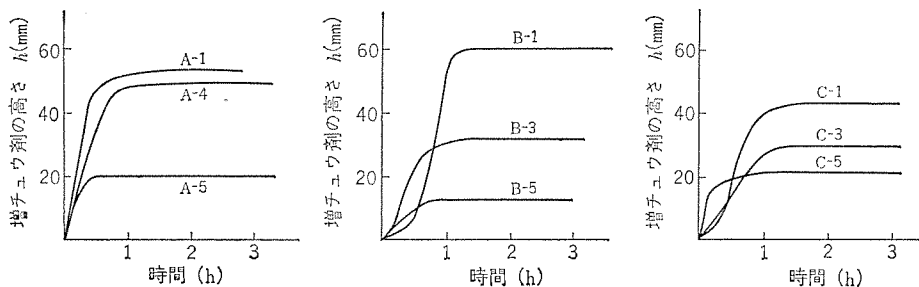


図 4.3 沈降時間と沈降度の関係

Fig. 4.3 Relation between sedimentation hours and sedimentation grade.

なるのうかがえるが、顕微鏡写真からは、はっきり劣化の様子は見られないため、その理由ははっきり説明しにくい。おそらく基油の分解によって、その分解物が増チュウ剤に付着し重量を増すことと、基油の分離に凝集力の低下のためと思われる。

このように、沈降度を利用して劣化の程度を知る方法は、石けん繊維の長さや幅、凝集力、基油の毛管力などと関係があり、また簡単に現場などで行なえるという点から、今後さらに多くのグリスについて検討することによって、劣化の程度を知る有力な手段の一つになると考えられる。

5. む す び

以上の実験結果からグリスの劣化は熱によるものと機械せん断によるものが主であり、他に水分や外部から浸入する異物、それに摩耗粉にも影響されることがわかる。

またこのような劣化を測定する場合、グリスの潤滑性能を考える必要がある。一つの方法で十分であるというものはなく、赤外吸収スペクトル・電子顕微鏡写真など多くの方法を組み合わせるのが望ましいと考えられる。

次に沈降度による劣化の測定は、石けん繊維の凝集力、切断状態、基油の毛管力など多くの要素を加味しているのが有効な手段であるが、すべてのグリスについて可能かどうかは、今後実際の機器に使用したグリスから多くのデータを得ることによって、いっそう明らかになるものと思われる。

なおグリスの取換期間を延長できるかどうかは取換時のグリス、および取換期間以上使用したグリスの劣化程度、各種特性を測定して検討を行えばよいと考えられる。

最後にもこの実験にご協力いただいた三菱電機伊丹製作所土居係長はじめ関係各位に厚く感謝の意を表する次第であります。

参 考 文 献

- (1) 工藤：潤滑 8, 283 (昭 38)
- (2) 杉浦：日石レビュー 8, 28 (昭 41)



特許と新案

イオン発生装置

発明者 平林 庄司・山口 南海夫

この発明は効率よくイオンを発生するイオン発生装置に関するものである。いま、図1(イ)の電極1に負の高圧パルスが印加されると、コロナ放電を生じ図2(イ)に示すように電極1の近傍に正および負のイオンが形成される。放電が終了するとただちに図2(ロ)に示す

ように正イオンは負の電極1に吸着されて消滅し、負イオンは正の電極2に向って進行する。このとき電極1、2の印加電圧がゼロとなれば負イオンの進行は中止され、これを図2(ハ)に示すように送風機4で空間に放出させる。

また、イオンの濃度は電極1、2に印加されるパルス電圧の繰返し周波数で調整できるため、図1(ロ)に示すようにパルス周波数制御器5を設ければ、発生するイオンの濃度を調整することができる。

(特許第481433号) (岡上記)

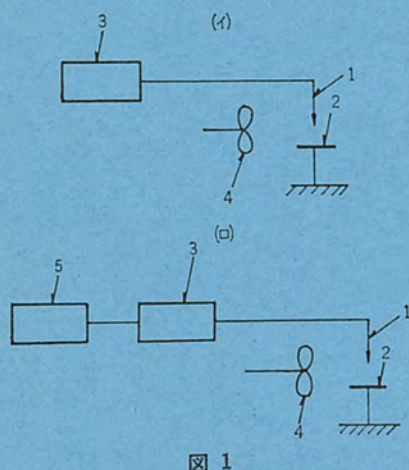


図1

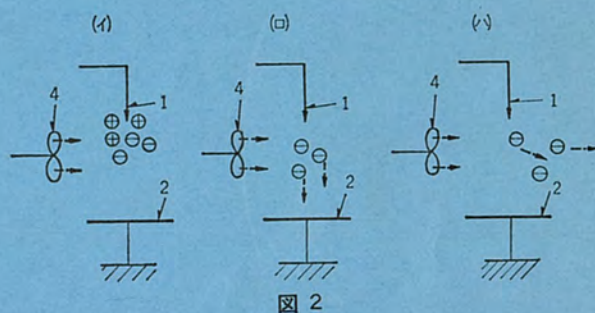


図2

同軸共振器

考案者 柳 川 滋

図1は従来の同軸共振器を示す。このような構成の同軸共振器の共振周波数は、

$$\frac{1}{\omega C_2} = -z_0 \frac{1 - z_0 \tan \frac{2\pi l}{\lambda}}{\omega C_1} \\ z_0 + \frac{1}{\omega C_2} \tan \frac{2\pi l}{\lambda}$$

ただし、 C_1 ：発振器または増幅器の等価容量

C_2 ：バリコンなどの可変容量

l ：同軸線路長

z_0 ：線路の特性インピーダンス

λ ：波長

で表わされ、図2に示すような周波数 f に対する可変容量 C_2 の特性曲線となる。なお図の特性曲線A、B、Cは等価容量 C_1 を変えたもので、等価容量 C_1 の値は $A < B < C$ である。

図2より明らかなように、従来の同軸共振器では可変容量 C_2 の変化しうる範囲に限度があり、広範囲の周波数 f の制御はできなかった。この考察は等価容量 C_1 をも可変として広範囲の周波数 f の

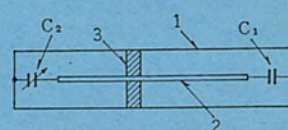


図1

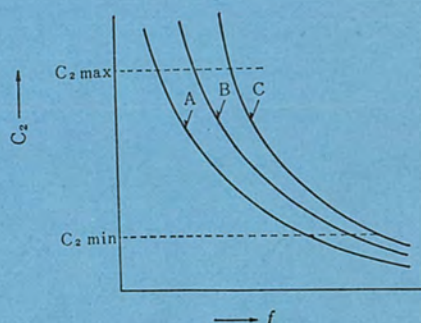


図2

制御ができるようにしたものである。

図3はこの考察にかかわる同軸共振器を示し、等価容量 C_1 を円筒状可変容量(9)およびトランジスタ(10)で構成し、可変容量 C_2 を空気バリコン(4)で構成している。いま、シャフト(5)を回転させると空気バリコン(4)の容量が変化し、空気バリコン(4)に連動されている偏心カム(6)が回転してピストン式駆動軸(7)を駆動し、この駆動軸(7)の黒い部分が可変容量(9)の円筒内に入り出すため、可変容量(9)の容量が空気バリコン(4)の容量と同時に変化する。

図4は図3の等価回路を示し、その特性曲線は図5のDに示すように、広範囲に変化する。

(実用新案第807532号) (岡上記)

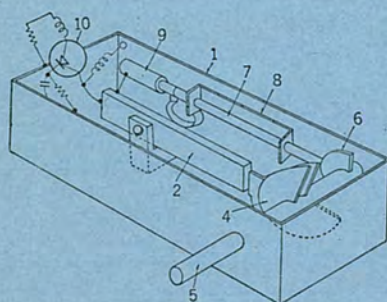


図3

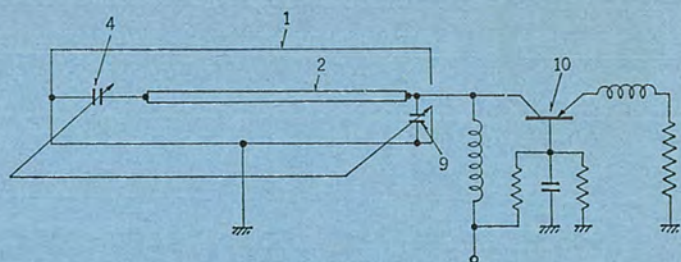


図4

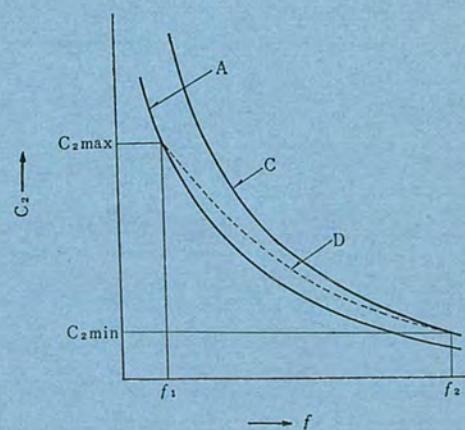


図5

電 解 加 工 装 置

発 明 者 前 田 祐 雄・斎 藤 最 男

この発明は電解加工装置に関するものである。図1は従来の電解加工装置を示す。この従来の装置では電極5と被加工体2との短絡が生じたり、また被加工体2の電解液噴出口6に対する部分には常に電極5がないような状態であるため、被加工体2のその部分の電解加工が遅れへそ3が生じたり、電解液噴出口6から噴出する電解液の一定方向の流れにより、被加工体2の表面に放射探コン(痕)が生じる。この発明はこれらの欠点を改良したものである。

図2はこの発明の装置の平面図、図3は図2の線I-Iにおける横断面図である。この発明の装置において、電解液はそう(挿)入口13よりそう入され噴出口14から被加工体2に向って噴出される。

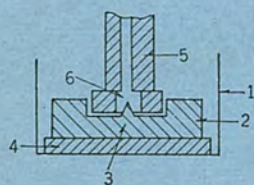


図1

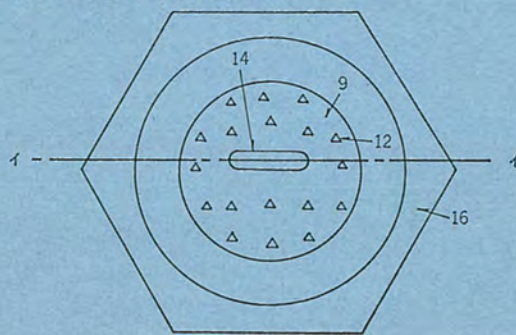


図2

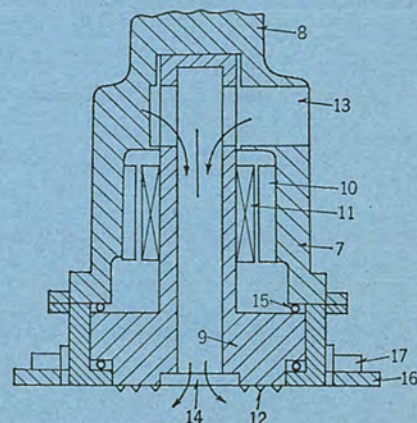


図3

この場合、回転電極9は回転しているため回転電極9の表面に中心部より偏心して設けられた長孔の電解液噴出口14も回転し、被加工体2の全面に電極があたるためへそ3は生じない。また回転電極9の表面に設けられた絶縁てい(砥)粒12が回転電極9とともに回転するため、電解液の回転が効果的に行なわれ被加工体2の表面に放射探コンが生じず、絶縁てい粒12によって被加工体2と回転電極9との短絡も防止できる。

(特許第480947号) (岡上記)

全シリコン固体化 DC-DC コンバータレス 400 Mc/FM, 1 W 車載無線機

奥村 徹*・桂川 弘*・久我 晃二*

All Silicon Solid-State DC-DC Converterless 400 Mc/FM, 1 W Mobile Radio Telephone Equipment

Communication Equipment Works Tōru OKUMURA・Hiroshi KATSURAGAWA・Kōji KUGA

Mitsubishi has been producing in quantities various kinds of all transistorized radio telephone equipment. The Company now has developed all silicon solid state DC-DC converterless units, type FM-103 D, 1 W with output ranging from 335.4 to 470 Mc. Improvement of temperature characteristics and elevation of reliability are notable features of new products. As the DC-DC converter is dispensed with, a power supply section is simplified markedly and the volume of the set is reduced to almost to a half, i. e., 55 mm high, 155 mm wide and 195 mm deep. Decrease of component parts also contributes to the dependability. This paper describes the advantages of silicon semiconductor and other details of type FM-103 D units, which are now in the course of being produced in quantities.

1. ま え が き

当社ではすでに各種の全トランジスタ式無線機の量産を行ってきたが、このたび全シリコン化 DC-DC コンバータレスの車載無線機を開発したので報告する。

この FM-103 D 形無線機は周波数 335.4~470 Mc 出力 1 W のもので、使用半導体はすべてシリコン製のものをを用い、温度特性の向上と信頼性の向上を期しているとともに、DC-DC コンバータを使用していないので、電源部を著しく簡略化でき無線機容積の半減と部品点数の減少による信頼性の向上を得ている。

ここでは、シリコン製半導体の特長と DC-DC コンバータの有無による容積の減少・信頼性の向上等を考察しつつ、量産を開始した FM-103 D 形無線機の概要について報告する。

2. 車載無線機の方 向

1948 年のトランジスタの発明は、小形化の点で飛躍的次元に目標を高めることを可能にしたが、初期においてはしゃ断周波数、出力、温湿度の影響、信頼性、価格等の点でトランジスタは真空管に比べて必ずしも満足すべきものではなかった。

しかし、ひとたびその発達、高周波化・高信頼度化・コスト低下に向けられるや、それまで実現し得なかった各種の電子機器分野へとその用途を開いた。

移動無線機の方 向で、いかにその半導体化が進められたかをみると、初期にはトランジスタの性能面の制約から半導体化は音声周波数を扱った部分つまり受信 AF 段・送信 AF 段に限られていた。しかし、しゃ断周波数の向上とともに、受信初段の周波数の高い部分をものぞいた全受信部の半導体化、および低周波数小出力の送信前段部の半導体化がつぎに行なわれ、やがて送信後段の出力段のみに真空管を残したセミトランジスタ化無線機の出現をみるに至った。送信後段部のトランジスタ化の遅れたのは、扱う周波数が高くかつ出力が大きいため、トランジスタの製造技術がたち遅れ真空管への依存を残したためにほかならない。

しかし、絶やまざる素子の開発と回路技術の進歩は送信後段部の

半導体化をも可能にし、ついに待望久しかった全トランジスタ化無線機の出現をみるに至ったのである。

だが全トランジスタ化無線機もこまかくわけてみると、その発展には次のような技術の段階があるといえる。すなわち使用半導体についていえば、

- (1) すべてがゲルマニウム半導体のもの
- (2) 一部シリコン化したもの（おもに送信後段シリコン化）
- (3) 一部ゲルマニウムを残したもの（おもに受信トッパにゲルマニウムを使用）

- (4) そしてすべてをシリコン化したもの
- の四つの段階があり、電源部についていえば、

- (1) 使用トランジスタが低圧で動作しにくい、DC-DC コンバータを使い電圧を上げて使っているもの

- (2) 車両電源そのままトランジスタを駆動しているいわゆる DC-DC コンバータレス

の 2 種類がある。

そして車載無線機の望ましい姿と言えるものは、信頼性の点で一段とすぐれたシリコン半導体に使用半導体をすべて置き換えることであり、また電源部に DC-DC コンバータを使用せず、直接車両電源で駆動し目的の送信出力を得ることであった。

図 2.1 に車載無線機の発達段階を示す。

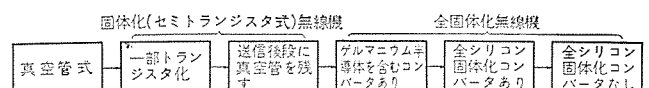


図 2.1 車載無線機の発達段階
Fig. 2.1 Steps of progress with mobile radio telephone equipment.

3. シリコン素子の特長

シリコン素子が、ゲルマニウム素子より耐圧・温度依存性・信頼性の面ですぐれているのはなぜかという、その根本は両元素に固有に与えられた、Band 理論でいうところの禁止帯域の幅、つまり Energy Gap がシリコンは 1.1 eV、ゲルマニウムは 0.75 eV であり、シリコンのほ

うが大きいということに起因している。

耐圧についていえば、P-N 接合を逆方向にバイアスしたときの電圧破壊は、高電界中を通過する少数キャリアの格子との衝突によるキャリア増倍、いわゆる Carrier Multiplication 現象によるわけであるが、格子にとらえられた電子、または正孔を自由にするためには、少なくとも Energy Gap に相当する Energy を衝突するキャリアは持っていないてはならない。

したがって、ゲルマニウムより Energy Gap の大きいシリコンのほうが、一般に電圧破壊を起こすためにはより強電界を必要とすることになり、耐圧という点からみるとシリコンのほうがより高いものが得られることになる。

温度依存性についてみても、やはり Energy Gap は大きな役割をはたしている。

温度変化による特性のゆらぎは、その材料であるシリコンおよびゲルマニウムの少数キャリア、または真性キャリアの温度変化によって決まり、その値はほぼ $e^{-\frac{E_g}{kT}}$ に比例しており、Energy Gap の大きいシリコンのほうがはるかに安定となる。

以上は表面の効果を考えずに述べたが、実際には表面の効果が無視できぬ場合もある。

さらにシリコンがゲルマニウムより信頼性が高いことを決定的にしているのは、表面安定化法である。シリコンの場合には SiO_2 なる非常に安定な酸化膜で表面をおおうことができるが、ゲルマニウムにはそれに対応するほどの表面不活性法がない。

以上のような理由により、素子としての信頼性は、シリコンのほうがゲルマニウムに比べて約10倍高いといわれている⁽¹⁾。

本質的に耐圧・温度依存性がすぐれていながら、素材としてのシリコンの使用が遅れたのは、初期技術で満足な素子を作ることが困難で、かつ高価だったためであるが、半導体中の電子物理現象の解明からはじまり、材料・加工・処理・制御にいたる各部門の研究努力が積極的になされた結果、シリコン半導体による素子製造は驚異的進歩を示し、こんにちでは図3.1⁽²⁾にみるごとく進んできており、近い将来には500 Mcにおいて出力50 Wの素子の実現が可能⁽³⁾とさえ言われている。

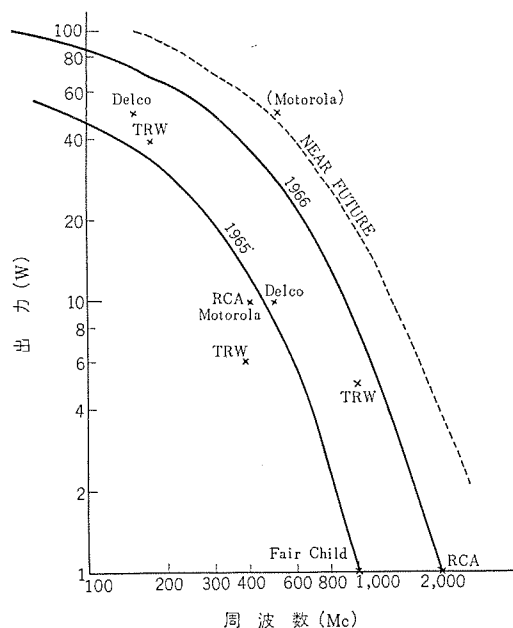


図 3.1 トランジスタの性能進歩
Fig. 3.1 Equipment capabilities for CW power.

表 3.1 FM-17 D 形無線機における電源部
Table 3.1 Electric power source of type FM-17 D radio communication equipment.

容 積		コンバータおよび AVR のしめる量	無線機全体に対する比率
重 量		1,150 cm ³	25 %
		1.67 kg	33.4 %
部品数	ト ラ ン ジ ス タ	8	約 20 %
	ダ イ オード	13	
	ツェナーダイオード	3	
	コ ン デ ン サ	13	
	抵 抗	21	
	可 変 抵 抗	2	
	ト ラ ン ス	1	
	低 周 波 チョーク	4	

DC-DC コンバータについていえば、それはあくまでトランジスタの性能を補うために電圧を上げる装置であり、車両電圧で目的の出力が得られる素子があるのなら、あえて電源効率を悪くしたり、部品点数を増加させて信頼性を下げたり、また容積重量を増して小形軽量化に逆行すべきではない。

表 3.1 に当社の FM-17 D 形 400 Mc/FM, 4 W 無線機において、DC-DC コンバータと AVR のしめる容積・重量・部品点数を示しあわせて全体に対する比率を示すが、通常この部分は、容積において 25~45 %, 重量において 30~50 % をしめているので、コンパタレスとなった場合、当然容積・重量について大幅な低減ができるとともに、部品についても全体の約 20 % は削減でき、それだけの信頼性の向上が期待できる。

4. 設 計 概 要

前章においてシリコン製半導体、および DC-DC コンパタレスの特長をのべたが、これ等の特長をとりいれた小形無線機を開発するため、つぎの基本方針に基づき設計を行なった。

(1) 使用半導体

すべてシリコン化し、温度・耐圧・信頼性に十分な余裕をもたせる。

(2) 電源関係

小形軽量化をはかり、部品を減らし信頼性を上げるため DC-DC コンバータは使用しない。

また車両電源電圧は昼間走行・夜間停車で大幅のひらきのあることを考慮し、安定に動作させるために AVR を用い 10.8~15.6 V を使用可能な範囲とさせる。

(3) 小形化と価格

小形車がヒータ、クーラを装着した状態でもダッシュボードに簡単に取り付けられる寸法とし、小形軽量化をはかるが、小形化と価格の点では、価格低減を重視する。

(4) 狭帯域化

受信フィルタの交換と調整により簡単に移行可能とする。規格面できくに周波数安定を要求される際には、ユニット発振器への交換も可能とする。送信スプラッタフィルタは広帯域用にもそう入しておく。

(5) 構 造

(a) 実動率を上げるために保守・点検および故障回復の迅速さを最優先に考える構造とする。

(b) 内部は送信部・受信部およびスピーカー付制御部の分割単位を考え、送信部・受信部は背面積層構造とし Space Factor を十分考慮する。

また各分割単位間の接続はコネクタによるものとし、リード線によ

(c) 送信部・受信部のプリント基板は、プリント面を表にし、各部電圧のチェックを容易にするとともに、点検端子・調整個所もすべて表に出し、ふたをはずしただけですべての点検・調整が行なえる構造とする。

(6) 電気性能

(b) 送信出力には十分余裕をもたせ、アンテナのミスマッチング時にも送信後段に無理のかからぬようにする。

(c) 回路の単純化・標準化から送信変調器は広角度位相変調器を採用し、てい倍数の低減とスプリアス除去フィルタの小形簡易化をはかる。

(d) 規格を考慮し、また回路小形化の意図から、受信方式は二重スーパーヘテロダイン方式とする。フィルタは小形のセラミックフィルタを用いる。

(e) 受信の雑音・周波数特性・出力にはとくに留意し、スピーカは装置の許すかぎり大形のものを用いる。

(f) 消費電力は極力少なくなるよう回路設計を行なう。

(g) 電源誤配線によるトランジスタの破損防止のため逆接続防止回路を設ける。

図 5. 1 に無線機外観図を示す。外形寸法 55(高)×155(幅)×195(奥行)mm, 容積 1,663 cm³, 重量 2.5 kg と小形軽量にまとめている。

(1) 本体は、上ぶた・下ぶた・スピーカー 付制御部・送信部・受信部の各部より構成され、一体構造となっている。

(2) 送信部のスピーカー付制御部へのはめ合いは、スピーカー付制御部のH形フレームに送受信部をそのガイドレールに沿いプラグインすることにより行なう。このため制御部の機械的強度に対しては十分考慮を払い、軽量にしてしかも最大の強度を得ている。

(3) 保守・点検・調整は上ぶた・下ぶたの各1本の止めねじを

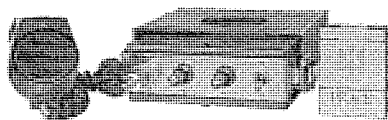


圖 5.1 FM-103 D 形
車載無線機外觀
Fig. 5.1 Exterior view
of type FM-103 D
mobile radio tele-
phone equipment.

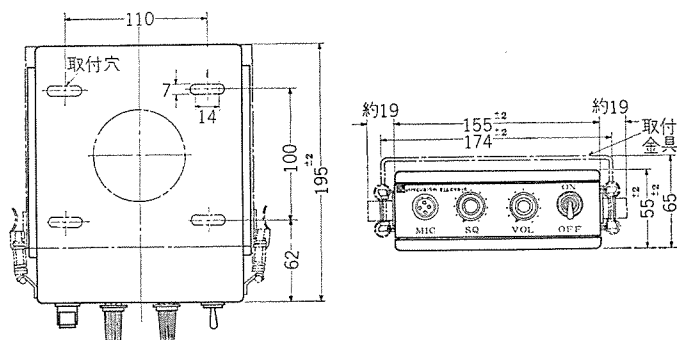


圖 5.2 FM-103 D 形無線機外形寸法
Fig. 5.2 Outline dimensions of type FM-103 D radio telephone.

ゆるめることにより上下のふたをはずして行なう。この状態ではすべての点検端子と調整個所が外面に現われるので、これ以上の分解は必要ではない。

(4) 部品交換は制御部にプラインされている送信部・受信部をはずして行なう。この操作は工具をまったく使わないで行なえる。

このように構造・構成は単純で保守・点検・調整および部品交換は2本のねじをゆるめるだけで迅速に行なえる画期的な特長をもっている。

図 5.2 に外形寸法を示す。

6.1 スピーカー付制御部

送受信部へ電源を供給する AVR、大型のタ円スピーカー (8×12)cm および各種制御器類からなっている。スイッチ、ボリューム、リレー等の可動部品は過激な使用にも耐えるようにとくに大形・安定なものを使用した。

6.2 送信部

(1) 送信部設計概要

送信部を小形にするにあたり問題になるのは、出力後段の熱放散をいかにするかにあるが、本無線機ではトランジスタ、バリキャップを放熱片に埋め込み、それをキョウ(筐)体後壁とし、熱を直接キョウ体に逃がすことにより処理した。また 150 Mc ドライブ 段以後は シールドケースに収め、スプリアス特性を良くし動作の安定をはかっている。

(2) 變調段

従来 400 Mc 帯無線機においては 36 とい倍が普通であった。そのため近傍のスプリアス特性が問題となり、また回路の小形化・単純化という意味からもてい倍数の低減が望まれていた。ここでは広角度位相変調器⁽⁴⁾を用いてい倍数を 18 にした。この変調器はパリティップに変調信号を与え、通過搬送波の位相偏移量を変化させる方式で、伝送特性をほぼ遅延平たんを選ぶと、位相偏移量が一段の場合の 2.5~3 倍得られるという特長をもっている。図 6. 1 に変調回路を、図 6. 2 にこの変調器の位相偏移対ひずみ特性を、従来のパリティップ変調器（パリティップ 1 個）と比較して示す。

(3) 高周波電力 トランジスタ および バリキャップ

この無線機に使用しているトランジスタはとくに低電圧において、高効率に動作するよう製作したものをを用いている。ドライブトランジスタ 2SC730 は、NPN エピタキシャルプレーナ形で耐圧・利得が高く小電力の VHF 帯電力増幅に適している。終段トランジスタ 2SC702 は、同じく NPN エピタキシャルプレーナ形で耐圧・利得およびコレクタ損失 ($P_c = 10W$) が高く、エミッタ端子が両側にあってリードインダクタンスの少ないモールド形のものである。バリキャップ MVB6116 は、シリコン合金接合形で損失・ Q ・逆方向電圧が高く、VHF・UHF 帯の高電力で10倍に適している。

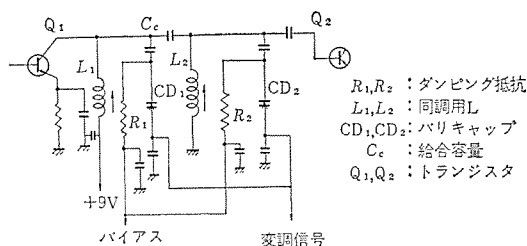


図 6.1 変調回路
Fig. 6.1 Modulation circuits.

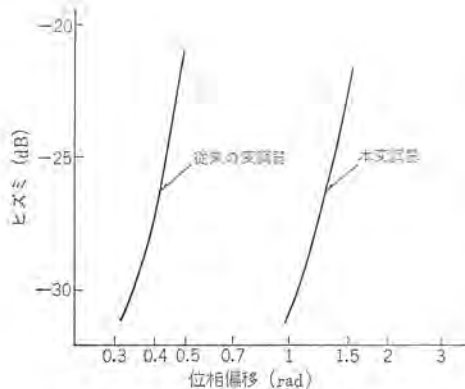


図 6.2 変調器のひずみ特性
Fig. 6.2 Modulator distortion characteristics.



図 6.3 シリコントランジスタとバリキャップ
Fig. 6.3 Silicon transistor and varicap.

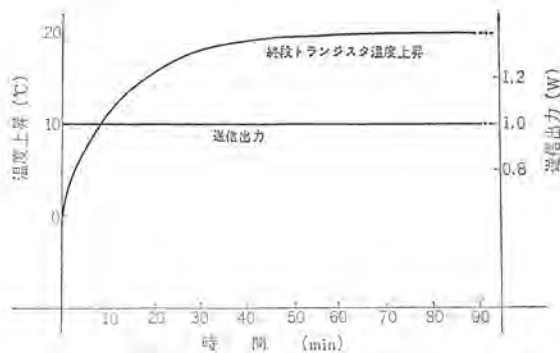


図 6.4 連続送信試験
Fig. 6.4 Continuous transmission test on type FM-103 D.

一般に送信終段においては、負荷条件の変動（アンテナ開放やミスマッチング）に対し十分余裕ある設計をする必要があるが、実測によれば本送信機は、アンテナオープンにても連続送信に耐えるというデータが出ている。図 6.3 にこの無線機に使用しているトランジスタ、バリキャップの外観を、また表 6.1 にこれ等の特性を示す。

(4) 総合性能

この送信機は、送信のてい倍数を 18 てい倍にしてあるから搬送波と、隣接スプリアスとの間が約 24 Mc くらい離れており、スプリアス除去フィルタとして簡単な同調回路でも、スプリアス特性を良好にすることができる。スプリアス特性は約 -50 dB 以下を得ている。

送信機には前述のように大容量のトランジスタを用い、余裕ある送信出力を保っているが、連続送信した場合の送信出力変動および送信終段トランジスタの温度上昇を図 6.4 に示す。

6.3 受信部

(1) 設計概要

受信機においてはその特性の大半は、受信前段の高周波増幅・混合・局発の各部において決定される。また寸法は、局発を含めた高周波段の同調回路を、その精密機能を失なわないでいかに小形にまとめあげるかに大きくかかっている。

この無線機においては、各高周波タンクをピストンリマとヘリカルコイ

表 6.1 トランジスタバリキャップ特性
Table 6.1 Characteristics of transistor varicap.

記号	最大定格						電気特性				記号	C (pF)	Q	V _{max} (W)
	V _{CB0} (V)	V _{CE0} (V)	V _{EB0} (V)	I _C (A)	I _{CB0} (mA)	P _C (W)	h _{FE}	C _{0p} (pF)	P ₀ (W)	η ₀ (%)				
トランジスタ条件	I _C =1mA	I _C =50mA	I _E =1mA		V _{CB} =15V	T _a =25°C	15V	f=1Mc	150Mc	13.5V	条件	V _B =-4V	V _B =-4V	I _B =10μA
2SC702	>40	>25	>3	0.75	<100	10	>15 50mA	<10	>2.5 0.25	>55	MVB6116	22	>100	>100
2SC730	>40		>3	0.4	<10	1.2	>10 10mA	<8	>1.0 0.1	>50				

ルを用いた同調素子で、独立の同調ブロックを構成させ、小形化を図るとともに、その Q を極力上げ、RF 段においては所要の選択度を得、局発段においてはスプリアス周波数を減少させている。その結果そのシールド効果とあいまって、迷結合・アース不完全等による製品の不安定さを大幅に除去している。

受信方式は、送信出力 1 W 未満のものを対象としていることを考慮し、性能面と小形化と原価面とのバランスを考え、二重スーパーヘテロダイン方式とし、フィルタとしては、小形のセラミックフィルタを用いた。それにつづく第 2 中間周波増幅は CR 結合形増幅器とし無調整回路とした。

(2) 高周波部

高周波段は低雑音指数のトランジスタにより一段増幅し、必要な利得を得るとともに、第 1 混合との間にイメージ周波数に減衰極のある複同調回路を使用し、イメージに対し約 60 dB の減衰を得ている。また過入力によるトランジスタの破壊を防止するために、RF トランジスタのエミッタベース間に入力制限用のダイオードを組み込んである。

(3) 第 1 局発

約 50 Mc の発振はプリント基板上で行なっている。それにつづいて倍段以後は、前述の High Q 高周波同調ブロックに移し、てい倍率を上げかつ混合器の非直線部分に加わる局発の S/N を良くし感度を上げている。

(4) 第 1 混合

変換利得・雑音指数特性のうえからトランジスタ混合器とし、高周波信号をベースから、局発信号をエミッタから注入して変換利得をかせいだ。高周波ブロックからの出力信号は 10.7 Mc の IF 信号として取り出している。

(5) 第 1 中間周波増幅部

第 1 中間周波増幅器以後の信号処理は、すべてプリント基板上で行なっている。

この段では、10.7 Mc の信号を一段増幅し、そのあと帯域幅のゆるすかぎり選択度を上げ、かつイメージ周波数に対して十分な減衰を得るため、三重同調回路を置いた。

イメージ周波数に対する減衰量は約 60 dB を得ている。

(6) 第 2 中間周波増幅部

第 2 中間周波増幅部で通過帯域幅および選択度がほとんど決定されるが、この装置では高選択度フィルタとして 455 kc のセラミックフィルタを採用し、第 2 中間増幅器は CR 結合形増幅器を採用した。

(7) 低周波回路

前段は通常の低周波増幅回路で終段スピーカアンプは O. T. L.-P. P. 回路を使用し、ひずみ率のよい増幅器とした。

スケルチ回路は雑音スケルチで、とくに対温度安定化に重点をおき、

表 6.2 FM-103 D 形無線機標準仕様
Table 6.2 Standard specification of type FM-103 D radio communication equipment.

項 目		三 菱 標 準 仕 様
一 般	周 波 数	335.4~470 Mc
	通 信 方 式	プレストーク方式
	電 源 電 圧	12.0 V $\pm 30\%$ -10%
	接 地 極 性	マイナス接地
環 境	消 費 電 力	送 信 0.7 A 受 信 0.3 A 待 受 0.15 A
	使 用 定 格	送信 1 分 受信 1 分で連続
	温 度	-10°C~+50°C
	湿 度	-20°C~+60°C で使用可能 相対湿度 +35°C で 95 %
送 信 部	振 動	3 mm 0~500 cps 1 mm 500~1,800 cps
	衝 撃	各方向 30 分 5 cm の高さより落下 3 回
	空 中 線 電 力	1 W
	変 調 方 式	可変リアクタンス位相変調方式
受 信 部	最大周波数偏移	WIDE ± 12 kc
	周波数許容偏差	WIDE $\pm 0.001\%$
	S/N	1 kc 70 % 変調にて 40 dB 以上
	受 信 方 式	水晶制御ダブルスーパー ヘテロダイン方式
中 間 周 波 数	周波数許容偏差	10.7 Mc, 455 kc WIDE $\pm 0.001\%$
	感 度	20 dB QS +6dB(μ V) 以下
	S/N	1 kc 70 % 変調 15 dB(μ V) 入力 35 dB 以上 30 dB(μ V) 入力 40 dB 以上
	通 過 帯 域 幅	6 dB で 20 kc 以上
外 形	選 択 度	70 dB 減衰 50 kc 以上
	低 周 波 出 力	1 W 以上
寸 法	寸 法	55(高)×155(幅)×195(奥行)mm
	重 量	2.5 kg

利得の制御はトランジスタのベースに与える DC 電圧を変え、エミッタ電流を変換することにより行なっている。

6.4 標準仕様

本無線機の標準仕様を表 6.2 に示す。

また本機は郵政省型式検定に合格している。

名 称	FM-103 D 01 形 UHF 無線電話装置
型 式	FFM 2 MB335.4/470-1-1-1
合格年月日	41-1-31
合格番号	F 67005

7. 実測特性例

FM-103 D 形 400 Mc/FM, 1 W 無線機の実測特性例を図 7.1~7.4 に示す。

8. む す び

以上でこのたび発売を開始した全シリコン 固体化 DC-DC コンバータレス, FM-103 D 形 400 Mc/FM, 1 W 車載無線機の概要紹介を終わるが、今後いっそう、生産合理化と品質向上につとめ、ご使用いただくかたの満足のゆく無線機にしていきたい。

さいごに本機開発にあたり、種々ご指導ならびにご協力いただいた関係各位に対し厚く謝意を表する。

参 考 文 献

- (1) E. B. Hakim : U. S. Army Advancement in Transistor

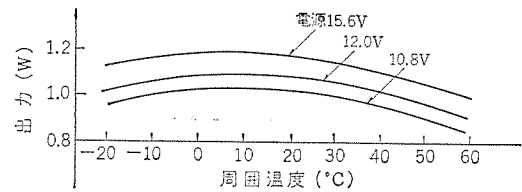


図 7.1 出力特性
Fig. 7.1 Power-output characteristics.

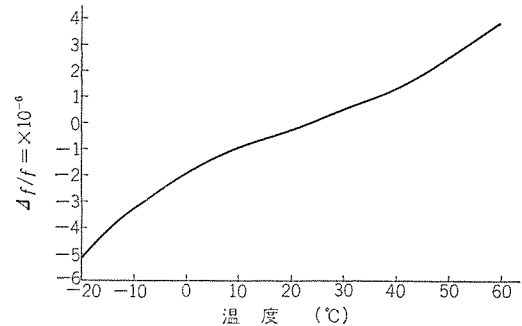


図 7.2 送信水晶発振器安定度
Fig. 7.2 Transmitter frequency stability.

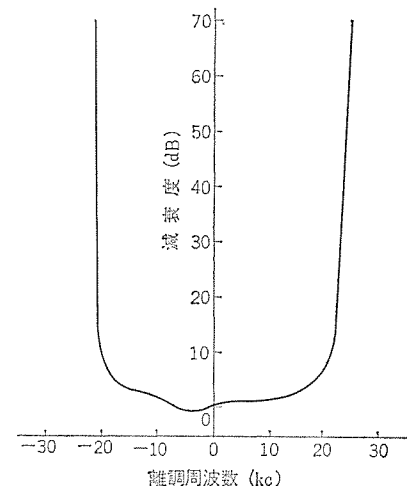


図 7.3 選択度特性
Fig. 7.3 Selectivity characteristic.

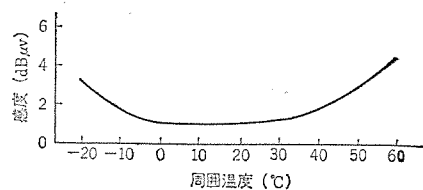


図 7.4 感度特性 (20 dBQS)
Fig. 7.4 Sensitivity characteristic.

Reliability Through Manufacturing Process Improvements, IEEE Trans. on Reliability, P. 94~99 OCT. (1965)

- (2) The Changing World of Semiconductors, International Electronics, P. 18~23 NOV. (1965)
- (3) RF Power Transistors, International Electronics, P. 24~28 SEP. (1966)
- (4) 奥村, 川上, 中村: リアクタンス可変形位相変調器, 電通全大, No. 485 (昭 39)

電気化学用定電流制御盤

佐野善之助*・竹内 三郎*

Constant Current Control Panels for Electrochemical Service

Itami Works Zennosuke SANO・Saburō TAKEUCHI

Silicon rectifiers are now in use for a high current low voltage DC power supply in electro-chemistry especially in electrolytic industry. But from the standpoint of production control or of characteristics of electrolysis constant current control is deemed necessary. Silicon rectifiers have rectifying ability but not controlling one. This makes it necessary to use regulating devices such as on-load tap changers, induction voltage regulators or saturable reactors for the accomplishment of constant current control.

Constant current control panels have made technical progress. Recently provided with semiconductor elements so as to be solid state have been completed with many features and operating successfully. The article gives brief description on Mitsubishi current control system, problems in manufacture, components for control and control circuits.

1. ま え が き

電気化学工業、とくに電解工業における大電流直流電源としてシリコン整流器が使用されるようになって以来、シリコン整流装置も幾多の技術的変遷を経て、今日の電解用直流電源の玉座を占めるほどになった一体化構造整流装置レクチフォームにいたっている。

電解用直流電源では、定電流制御が要求されるが、シリコン整流素子は整流作用はあるが、水銀整流器や時代の花形サイリスタ素子のように素子自体に制御能力を有していない。したがって制御能力をもった機器、たとえば負荷時電圧調整器・誘導電圧調整器・可飽和リアクトルなどを使用して定電流制御を行なっている。

主回路機器の技術的進歩とともに、制御装置も幾多の技術的変遷を経ているが、ここに当社の電解用直流電源の電流制御方式を述べるとともに、最近開発されすでに好調な運転を続けている半導体素子によるソリッド化定電流制御盤の概要を紹介してご参考にご供したいと考える。

2. 電流制御方式

2.1 制御方式の種類

電解は、電気化学の基本法則すなわちファラデーの法則の上になり立っているものであり、その生産量は電気量すなわち電流の関数として表わされるから、生産量、製造原価などを算出し決定する上で電流値は重要な要素となっている。

電解においては、次の電圧平衡式を得る。すなわち電解電圧（電圧電圧） E_t は、式 (2.1) のようになる。

$$E_t = E_e + IR + E_{ir} \dots\dots\dots (2.1)$$

ただし、 E_e ：分解電圧（電極の単極電位に基づくもので温度が一定であれば一定である。）

IR ：電解液の電気抵抗による電圧降下

E_{ir} ：電極における成極作用などの不可逆作用に打ち勝つための過電圧（電流・温度・電極の種類などによって変わる。）

一方、電流変動の要因としては電源電圧変動・電圧の温度などによる電解電圧変動があげられるが、一般に電解電圧 E_t に対する分解電圧の比が大きいため電流変動は、電源電圧変動などの要因の

影響を非常に受けやすい。

また、電解効率・電圧（槽）の調子なども電流によって大きく影響される。このような理由から生産管理上あるいは電解の特性上、定電流制御が必要とされる。シリコン整流素子には制御能力がないため、整流器以外に負荷時電圧調整器・誘導電圧調整器・可飽和リアクトル・自己飽和形磁気増幅器などを回路にそう入して電流制御を行なっている。

表 2.1 は、各種の電圧調整方式の比較を行なったものである。電圧調整方式の決定にあたっては、受電電圧の条件・容量・負荷条件・運転保守点検の難易・要求される制御特性・価格などを総合的に検討を行ない、最も合理的な方式を決定すべきである。

2.2 当社における電流制御方式

当社においては、半導体素子を使用した電解用直流電源の製作をはじめすでに 10 年近くになる。表 2.1 に示した各種の方式を採用し、多数製作してきたが、メッキ電源のような小容量のものは別として、中・大容量機器においては一般に負荷時電圧調整器と連続調整機器との組合せ方式が採用されてきた。

現在、当社の標準方式としては、図 2.1 のように負荷時電圧調

表 2.1 電圧調整方式比較表
Table 2.1 Comparison list of voltage regulating system.

	調 整 状 態	応 答	許 容 作 動 度	電 圧 調 整 範 囲	力 率	容 量	制 御 精 度	精 度
負 荷 時 電 圧 調 整 器	階段状	遅 い	小	大	良	大	小	悪
誘 導 電 圧 調 整 器	連 続	や や い	小	大	良	中	小	やや良
可 飽 和 リ ア ク ト ル	連 続	速 い	大	小	悪	小	大	良
自 己 飽 和 形 磁 気 増 幅 器	連 続	速 い	大	小	悪	小	小	良
負 荷 時 電 圧 調 整 器 と 誘 導 電 圧 調 整 器	連 続	や や い	小	大	良	大	小	やや良
負 荷 時 電 圧 調 整 器 と 可 飽 和 リ ア ク ト ル	連 続	や や い	やや大	大	悪	大	大	良
負 荷 時 電 圧 調 整 器 と 磁 気 増 幅 器	連 続	や や い	やや大	大	悪	大	小	良

たもので、これも昭和38年より実施しているものである。とびら部分などのパッキンとしてスポンジパッキンを使用している。パッキンの材質、パッキンの取付法などの改良を進めてきたが今回さらに改良を加え、密閉性・固さ・塗装面との接着性など満足すべき結果はでているが、特性のよいスポンジパッキンの出現がのぞまれる。冷却は、盤面からの自然熱放散のみであるが、制御盤内の発生損失が少ないため、盤内の温度上昇も数度である。完全密閉構造により盤内への腐食性ガスの侵入を防ぎ、腐食性ガスによる絶縁劣化・接触不良の発生を防止した。

(3) 半導体素子を用い、ソリッド化する。

昭和38年より一部ソリッド化を実施していたが、今回すべてにわたって半導体素子により、ソリッド化を実施した。もちろんやむを得ないところは除いた。回路構成において、調整・点検のための測定は電流でなく、電圧で行なえるように配慮した。接触不良を起こしやすい可変抵抗器の使用は極力少なくするようにした。ちなみに、従来は負荷時電圧調整器制御回路に磁気増幅器を使用していたのですべて電流の測定であった。また可変抵抗器も15個使用していたものが、半導体素子によるソリッド化により、4個に減らすことができた。

(4) 性能のよいトランジスタ式演算増幅器を使用する。

定電流制御を精度よく安定して行なえ、しかも簡単な調整のみでよいトランジスタ式演算増幅器を使用した。各種の用途に対しても制御特性上の調整が簡単にでき、いかなる用途に対しても適用できる。この増幅器は、サイリスタレオナード装置に多数使用してきたものであり、定電流制御盤では昭和38年より一部で採用してきた。また信号レベルが小さくできるので電流検出CT・基準電源が小さくすむ。

(5) 主回路からのサージは、等AT形可飽和リアクトルに比べ磁気増幅器は制御巻線の巻数が少ないため、ほとんどなく異常電圧の保護も簡単になる。

主回路からの影響が少ないため、半導体素子によるソリッド化も可能になったわけである。3.5節でも述べるが、ノイズに対しても、回路構成・制御部品など十分な考慮をはらっている。実際昭和38年からの運転実績をみてもノイズによる誤動作はない。

(6) 機能ブロックごとに分割して、組立・製作を容易にし、検査もブロックごとに行なえるようにした。重量の大きいものは、ソリッド化によりほとんどなくなった。

(7) 塗装・メッキなど表面処理は暴露試験を行ない、十分検討して処理材料・処理方法を決定し、実施している。

3.3 化学工場の設置場所に対する問題点

定電流制御盤は密閉構造を採用しているので、腐食性ガスに対して安全であるが、一般に電気室には、定電流制御盤以外に整流装置を運転するのに必要な配電盤などが設置される。この配電盤には、継電器・電磁接触器など有接点の制御器具が多数取り付けられているが、密閉構造の配電盤はほとんど製作されていない。したがって電解ソウに近接して設置される電気室において、出入口のとびらを2段階えとするだけでも、電気機器の腐食に対して相当の効果があることが確かめられている。電気室のレイアウトにあたって電解ソウとの位置関係について、あるいは最近めだって多くなった臨海工場地帯のように塩風にさらされる場合もあり、電気室内の空気の流れに対して、十分配慮する必要があると思われる。

3.4 半導体素子の適用

半導体素子を使用する場合、ジャンクション温度・サージ電圧・ノイズ

表 3.1 2SC307の絶対最大定格 ($T_a=25^{\circ}\text{C}$)
Table 3.1 Absolute maximum rating of 2SC307 ($T_a=25^{\circ}\text{C}$).

V_{CE0} (V)	80
V_{CE0} (V)	40
V_{EB0} (V)	5
I_C (mA)	500
P_C (mW)	800
T_j ($^{\circ}\text{C}$)	200
θ ($^{\circ}\text{C}/\text{mW}$)	0.22

および腐食性ガスに対して十分考慮する必要がある。腐食性ガスに対しては制御盤全体を完全密閉構造にし、さらに盤内に密閉箱を設けその内にトランジスタなど小形半導体素子、接触不良を起こしやすい可変抵抗を含む回路をすべて収納するようにした。

温度に対しては、周囲温度は屋内機器では 40°C が標準であるが、盤内温度は 10°C 程度の温度上昇があるとし(実測では数 $^{\circ}\text{C}$ であった)、さらに 10°C の余裕をとって最高周囲温度 60°C として設計を進めた。半導体素子はすべてシリコン素子を使用し、最高周囲温度 60°C に対し素子の許容損失は十分余裕をとっている。トランジスタ2SC307の場合について示す定格は表3.1のとおりである。

なお10%余裕をとり 180°C として計算すると

$$P_{C(60^{\circ}\text{C})} = \frac{180-60}{0.22} = 545(\text{mW})$$

となり、いかなる場合でもこの値を越えないようにしているが、トランジスタはON-OFFのスイッチングに使用しているから実質的にかなりの余裕がある。サージ電圧・ノイズに対してそれぞれ考慮がはらわれている。

3.5 構成

定電流制御盤の外観は図2.2、3.1に示す。外形寸法は図3.2に示す。正面・裏面はとびらとして保守点検が簡単にできる構造にし、パッキンで密閉機能をもたしている。現在満足すべき結果はでているが、さらに性能のよいパッキンの出現が望まれる。側面・天井・

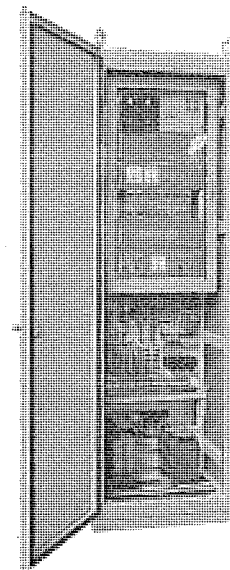


図 3.1 定電流制御盤 (内部)
Fig. 3.1 Interior view of constant current control panel.

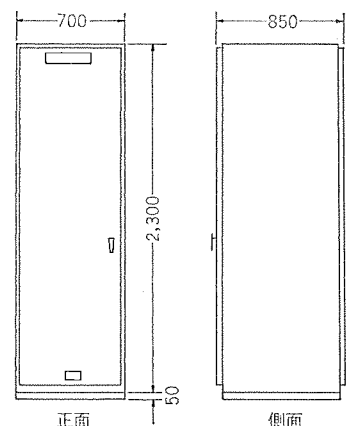


図 3.2 定電流制御盤外形
Fig. 3.2 Outline of constant current control panel.

底部はすべて銅板カバーとなっているが、製作を容易にするためネジ止めしているが、ここには特殊密封材を用いている。

内蔵機器はすべて正面側に集中させ、裏面側は外部接続用端子ブロックのみとし、裏面の一部は特殊仕様により内蔵品がふえた場合簡単に収納できる構造とし、そのためのスペースにしている。完全密閉形になっているので休憩時などに盤内に露が発生する場合も考えスペースヒータを内蔵している。

正面側は次のブロックで構成されている。安定化増幅器電源盤・ゲート電源盤・電流検出盤・増幅器調整盤・トランジスタ式演算増幅器・ゲート回路・タップ切換器制御盤は盤内の密閉箱に収納し、二重の保護にしている。この前面は透明アクリル樹脂板を用い内部が監視できるようにしている。補助CT・サイリスタ整流回路・自動手動切換用直流電磁接触器を一つのブロックにまとめている。さらに電源変圧器・直流リアクトルは底部に配置している。

この盤は主回路機器と混在していないのと、盤面はすべて銅板を使用しシールド効果をもたせ、さらにゲート回路には半サイクル積分形のノイズに強いものを使用し、回路構成などにも十分注意をはらいノイズに強い制御盤となっている。実際、昭和38年以来実績があるがノイズによるトラブルは絶無である。

電流検出盤・増幅器調整盤・タップ切換器制御盤などの前面には調整あるいは点検のための計器・電圧測定端子を設けている。電圧測定端子であるので、電流測定に比べ測定が容易であり、測定端子部で接触不良を起こしても動作に影響がない。

4. 制御部品

4.1 トランジスタ式演算増幅器

制御系に演算増幅器形の増幅器を用いることにより、制御性能を向上させることが文献などによって紹介され、当社ではすでに昭和33年から使用し、その信頼性にも制御性にも十分の自信を有している。演算増幅器の増幅器自体は、Differential amplifier 形の高利得の直流増幅器である。演算増幅器は非常に安定であり、入力および帰還インピーダンスとの組み合わせにより、加算・減算・積分・微分などの演算が正確に行なえ、任意の特性をもたせることができる。

(1) 演算回路の基本式

図4.1において入力電圧をそれぞれ $E_{i1} \sim E_{in}$ 、出力電圧を E_o とすると、演算回路の基本式は式(4.1)となる。

$$-E_o = Z_f \left(\frac{E_{i1}}{Z_{i1}} + \frac{E_{i2}}{Z_{i2}} + \dots + \frac{E_{in}}{Z_{in}} \right) \quad (4.1)$$

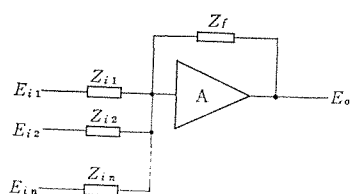


図 4.1 演算回路
Fig. 4.1 Operational circuit.

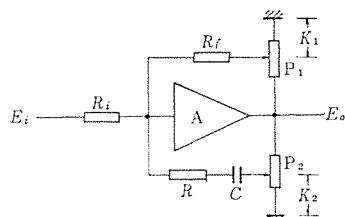


図 4.2 特性補償回路
Fig. 4.2 Amplifier and stabilizer.

(2) 特性補償回路

この演算回路を用いて制御系の特性を任意に設定することができる。図4.2にその一例を示す。

ここで $Z_i = R_i$

$$Z_f = \frac{R_f \cdot \frac{1+RCS}{K_1 + \frac{K_2 R_f}{K_1} CS}}{R_f + \frac{1+RCS}{K_1 + \frac{K_2 R_f}{K_1} CS}} = \frac{R_f(1+RCS)}{K_1 \left\{ 1 + C \left(R + \frac{K_2 R_f}{K_1} \right) S \right\}} \quad (4.2)$$

すなわち、この回路の伝達関数は式(4.3)で表わされる。

$$-E_o = \frac{R_f}{R_i K_1} \cdot \frac{(1+RCS)}{\left\{ 1 + C \left(R + \frac{K_2 R_f}{K_1} \right) S \right\}} E_i \quad (4.3)$$

制御系の精度は通常低周波利得に関係し、式(4.3)で $S=0$ とおくと式(4.4)を得る。

$$-E_o = \frac{R_f}{R_i K_1} E_i \quad (4.4)$$

制御系の安定性と応答速度は高周波利得に関係し、式(4.3)で $S=\infty$ とおき、通常 $R_f \gg R$ に選ばれるためこの条件を入れると式(4.5)を得る。

$$-E_o = \frac{R}{R_i K_2} E_i \quad (4.5)$$

ここで注意すべきことは、式(4.4)に K_2 を含まず、式(4.5)に K_1 を含んでいないことである。すなわち、ポテンショメータのつまみを回し分圧比を変えるだけで精度と安定性を独立に調整できる。

(3) リミッタ回路

図4.3は増幅回路にリミッタ回路を付加した例である。A側で出力電圧 E_o の-側、B側で出力電圧の+側のリミット電圧が調整できる。A側で説明するとポテンショメータによる分圧が R_1 , R_2 になっているとすると

$$-E_o = \frac{R_2}{R_1} E \quad (4.6)$$

の値で出力電圧にリミットがかかり図4.4のような飽和特性が得られる。

以上のように演算増幅器を用いた回路は、従来の磁気増幅器回路などに比べ特性が簡単に計算式で表わすことができ、制御系の特性が完全につかむことができ、調整も容易である。

図 4.3 リミッタ
Fig. 4.3 Limiter.

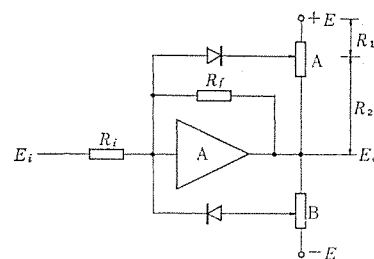
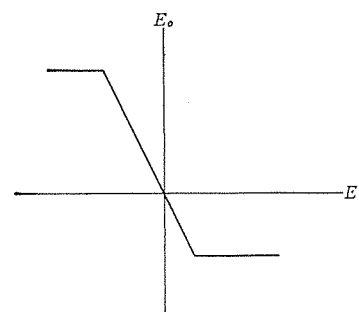


図 4.4 リミッタによる飽和特性
Fig. 4.4 Saturating characteristics by limiter.



また種々な演算インピーダンスの組み合わせにより任意の回路が組め、非線形特性も容易に得られる。入力各信号に相互干渉がなく一度に多くの信号が加わっても確実に制御でき、増幅器自体に帰還が施されているため、利得の変動がなくドリフトも小さく安定な制御を行なうことができる。

4.2 ゲート回路

ゲート回路は増幅器からの出力電圧をその値に比例して位相制御されたパルス電圧に変換し、サイリスタのゲートに信号を加える回路である。ゲート回路は種々な方式のものが発表され実用化されているが、電解用の定電流制御においては、とくに速応性がずばぬけて良いゲート回路を使用する必要もないので、この盤ではノイズに対して強い半サイクル応答の電圧リセット形磁気増幅器 (Ramey type magnetic amplifier) とトランジスタを組み合わせたゲート回路を使用しているが、これは半サイクル応答の速応性と高い利得と負帰還による高度の安定性を有している。

このゲート回路についてはすでに文献などに発表されているので、ここでは特長のみ述べる。

- (1) 立ち上がりが急しゅんな一定電圧・一定幅の信号を 180° の広範囲にわたって位相制御できる。
- (2) 応答速度は $1/2$ サイクルで速い。
- (3) 入力信号を半サイクルの間積分するため、入力信号に加わるノイズに対して、あまり影響を受けず安定に動作する。
- (4) 位相制御がきわめて直線性に富んでいる。
- (5) 温度によるドリフトがほとんどない。
- (6) 任意の位相角において、ゲート回路自身の特性として、サイリスタの交流側電圧の変動が直流側に現われないようにすることができる。
- (7) 入力信号は 10 V 、 0.1 mA で 0° から 180° まで位相制御できる。

4.3 トランジスタスイッチング回路 (論理回路)

トランジスタスイッチング回路は、トランジスタの電流増幅率を利用してリレ

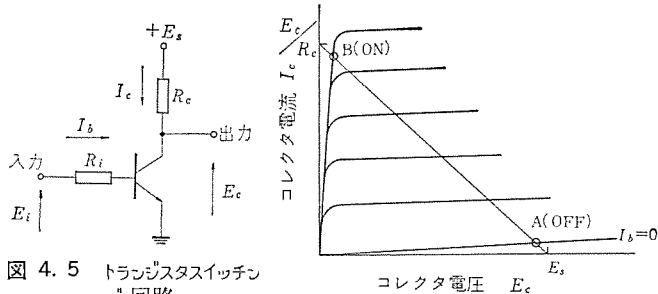


図 4.5 トランジスタスイッチング回路
Fig. 4.5 Transistor switching circuit.

図 4.6 コレクタ電圧、電流特性
Fig. 4.6 Collector voltage vs. current characteristics.

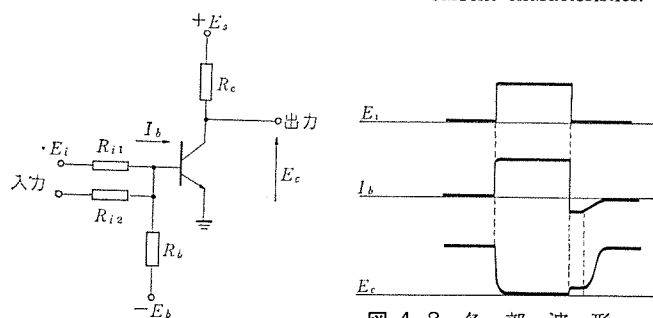


図 4.7 NOR 回路
Fig. 4.7 NOR circuit.

図 4.8 各部波形
Fig. 4.8 Wave form of NOR circuit.

ー作用を行なわせるもので、図 4.5 に基本回路を示す。トランジスタのコレクタ電圧電流特性は図 4.6 に示すとおりであり、コレクタに抵抗 R_c が接続されているのでコレクタ電圧特性は破線で示すようになる。

ベース電流 $I_b=0$ にすればコレクタ電圧は電源電圧 E_c の近くになり、動作点は A である。一方、 I_b を $E_c/(R_c \cdot \beta)$ 以上の電流にすればコレクタ電圧はほとんど 0 V となり動作点は B となる。A 点は OFF の状態であり、B 点は ON の状態である。すなわち、規定値以上の入力があるとき出力は 0 となり、入力が 0 となると出力が出る。この動作は論理要素の NOT の作用である。

図 4.7 は入力を二つにした場合を示す。このときには、すべての入力が 0 であれば出力は出るが、いずれかの入力がいれば出力は 0 となる。この動作は論理要素の NOR の作用である。図 4.8 に各部の波形を示す。トランジスタを使用するうえで、とくに留意しなければならないものの一つに温度特性がある。そのうちでもコレクタシャ断電流 I_{co} は温度に対する影響が大きいのでベースを抵抗 R_b を通じて一電源 E_b にバイアスしている。

4.4 ユニジャンクショントランジスタによる時限回路

ユニジャンクショントランジスタ (UJT) はベース 1・ベース 2、エミッタの 3 端子をもつ半導体素子で、負性抵抗領域をもつ特性を示す。図 4.9 のように電圧を加えると図 4.10 の特性曲線に示すようにピーク点・谷点があり、この間で負性抵抗特性を示す。UJT が変調を起こすピーク点のエミッタ電圧は次式で表わされる。

$$V_p = \eta V_{BB} + V_d \quad \dots\dots\dots (4.7)$$

ただし、 η : スタンドオフ比 ($0.47 \sim 0.75$)

V_{BB} : B_1 - B_2 間電圧

V_d : エミッタ接合部の順方向電圧降下

図 4.11 の時限回路は電源電圧・温度のいずれの変化に対しても

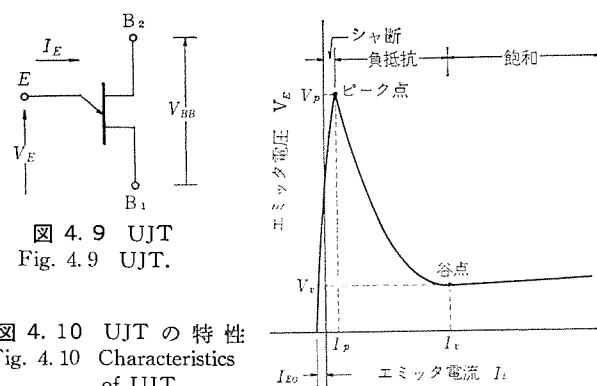


図 4.10 UJT の特性
Fig. 4.10 Characteristics of UJT.

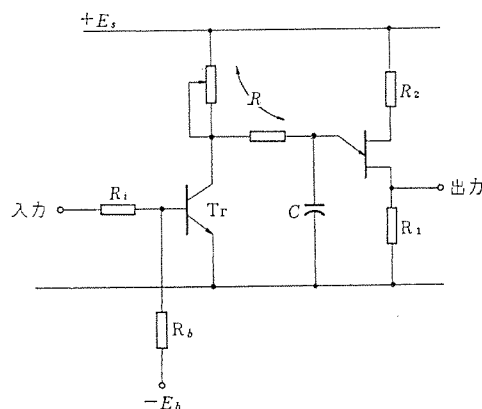


図 4.11 UJT 時限回路
Fig. 4.11 UJT timing circuit.

も補償することができる。式 (4.7) において V_d は 25°C で 0.7V であり、 V_d は V_p にほとんど影響しないから電源電圧 E_S が変わっても充電電圧 V_C がこれに比例して変化するため時限は変わらない。温度変化に対しては、 V_d が $-3\text{mV}/^{\circ}\text{C}$ の温度係数で変化するため R_2 の抵抗を適当に選ぶことにより補償することができる。

R_1 は出力をとりだすためのもので、低抵抗である。このとき UJT が変調を起こすエミッタ電圧は式 (4.8) のようになる。

$$V_p = \eta \cdot E_S \quad \dots\dots\dots (4.8)$$

一方、コンデンサの充電電圧は式 (4.9) で表わされる。

$$V_C = E_S(1 - e^{-t/RC}) \quad \dots\dots\dots (4.9)$$

トランジスタの入力信号があるときは、コンデンサは充電されないが、入力信号が 0 となると同時にコンデンサは式 (4.9) で表わされる特性で充電され、式 (4.8) で表わされる値になると C の電荷は UJT のエミッタから R_1 に流れこみ出力パルスを出す。

遅延時間は下式のようになる

$$T = RC \log e \frac{E_S}{E_S - V_p} = RC \log e \frac{1}{1 - \eta} \quad \dots\dots\dots (4.10)$$

この制御盤では 2~30 秒の調整範囲をもたしている。

5. 回路と動作

5.1 自己飽和形磁気増幅器（電圧調整リアクトル）制御回路

図 5.1 は制御回路を示す。電流検出は直流電流計測と共用されることが多く、DCCT・シャントによる直流側検出あるいは ACCT による交流側検出などが実用されているが、DCCT の大電流計測は外部磁界・現地更生の問題など、シャントも大電流では検討すべき要素もあり、精度がよくすぐれた特性を有し、かつコストも低い ACCT による検出が一般に採用されている。

制御系は直流電流を変流器で検出し、直流電圧に変換後、基準電圧と比較しその誤差信号を増幅して自己飽和形磁気増幅器の直流制御電流を制御する閉ループで構成した 0 次形制御系となっている。

すなわち、ACCT の検出電流は補助変流器 CT-1 で変流され、三相全波整流のち、検出抵抗に流れ直流電圧変換される。一方 VR-21、VR-22 は電流設定の基準電圧を与えるもので、検出電圧と基準電圧の比較を行ない、その差電圧が増幅回路の誤差信号とな

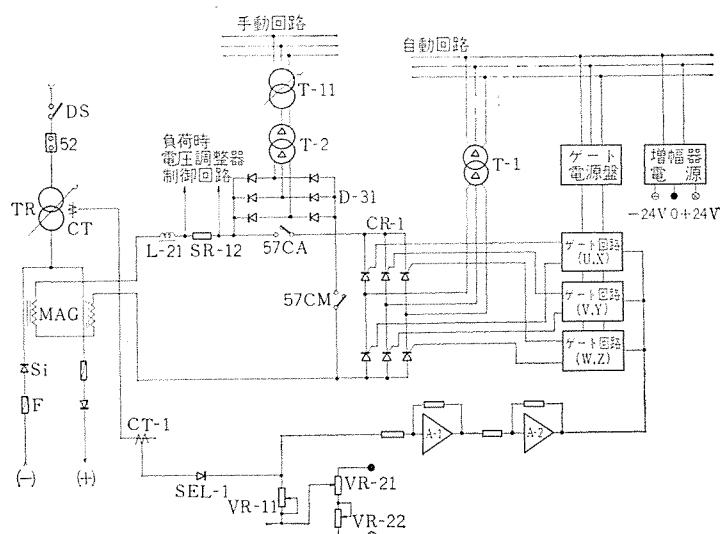


図 5.1 電圧調整用磁気増幅器制御回路
Fig. 5.1 Control circuit of magnetic amplifier for voltage control.

る。

信号増幅器として高性能のトランジスタ式演算増幅器を使用しているため、基準電圧・検出電圧のレベルが小さくてよく基準電圧を与える安定化電源の容量・電流検出 CT の定格負担 VA が小さくてよい。被制御物の周波数特性をつかんでおくことと制御ループの周波数特性が簡単に計算でき、理論計算どおりの定常偏差ならびに過渡特性に調整が簡単にでき、磁気増幅器などを用いた制御系に比べ格段の制御性能の向上をはかることができた。さらに制御系の安定補償は一番簡単な直列補償で行ない、系の利得とともにそれぞれ別のポテンシオメータで自由に調整できるので、客先のいかなる要求にも対応できる。

電力増幅器としてサイリスタを使用しているため、ゲート回路を必要とする。演算増幅器 A-2 の出力電圧に応じて位相制御されたパルスに変換しサイリスタの位相制御を行ない、自己飽和形磁気増幅器の制御電流を制御する。

サイリスタ回路は 6 アームサイリスタの三相全波結線であるから、ゲート回路で制御角 α を制御するのみで、正電圧の整流器領域 ($0 < \alpha < \pi/2$) より負電圧のインバータ領域 ($\pi/2 < \alpha < \pi$) まで広範囲な電圧制御ができるので、従来不可能であった電圧調整用磁気増幅器のアンペアターン増減方向の時定数を等しくすることができ、また電圧フォワードをかけることにより見かけ上の時定数を小さくでき制御性能は一段と向上した。

ゲート回路の特性は図 5.2 に、ゲート回路入力対制御電流の特性は図 5.3 に、電圧調整用磁気増幅器の特性は図 5.4 に示す。

5.2 負荷時電圧調整器制御回路

電圧調整用磁気増幅器の調整範囲は、通常タップ間電圧の 2~3 タップぐらいであるから、この調整範囲を越すような大きな電源電圧

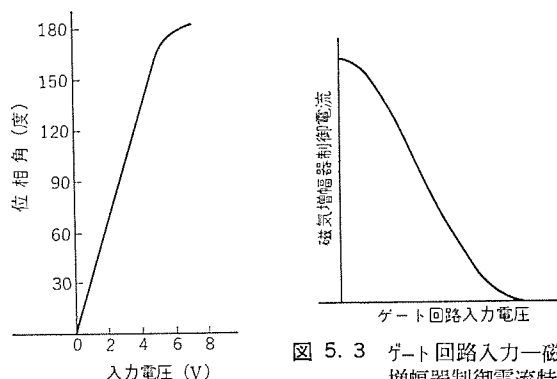


図 5.2 ゲート回路位相特性
Fig. 5.2 Phase shifting characteristics of gate circuit.

図 5.3 ゲート回路入力-磁気増幅器制御電流特性
Fig. 5.3 Output current vs. input voltage characteristics on thyristor circuit.

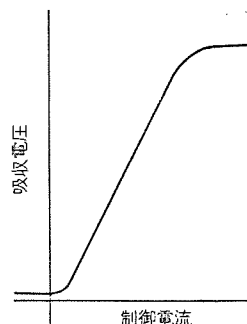


図 5.4 電圧調整用磁気増幅器特性
Fig. 5.4 Characteristics of magnetic amplifier for voltage control.

照射線量計“メリック”

田中 修*・堀江 和夫**・池田 洋**

Exposure Meter “MERIC”

Central Research Laboratory

Osamu TANAKA・Kazuo HORIE・Hiroshi IKEDA

An exposure meter “MERIC” employing ionization chambers and having the exposure rate ranging from 1,000 R/min. to 100,000 R/min. of X-ray and gamma-ray has been developed.

For the measurement of the exposure rate of high-intensity pulsed radiation generated by the electron linac and the betatron, the indications of conventional chambers do not give linear behavior, while MERIC provides better linearity for it. This has resulted from fundamental improvements on the ionization chamber and the input circuit.

MERIC is available as a radiation monitor in the fields of such a variety as prevention of germination and sterilization of grain or other foods ; medical treatment, sterilization of medical appliances and production of chemicals.

1. ま え が き

大強度のX線、ガンマ線、電子線などが放射線治療、医療器具の殺菌・消毒などの医療用、高分子の重合・架橋などの放射線化学工業用および食品照射による穀類の発芽防止・長期保存などの農業用として使用されるが、そのさい照射線量率と照射線量の測定が必要である。この用途に応じるため、従来開発した照射線量計⁽¹⁾は照射線量率が1,000 R/min までであった。新しく開発したプローブは照射線量率 10,000 R/min, 30,000 R/min, 100,000 R/min まで測ることができる。

従来の測定器⁽²⁾では、電子ライナック、ベータトロンなどから発生する大強度パルス状X線に対しては指示の直線性がよくないため、かなり問題となっていた、しかしメリックでは電離箱およびその入力回路に基本的な改良を加え、指示の直線性をよくした。

ここでは、大強度⁶⁰Co線源による測定、パルス状X線に対するメリックの特性、電離箱として測れる照射線量率およびせん(尖)頭照射線量率の限度などを調べた。

メリック本体は、照射線量を測定する積算部分が従来と原理的に異なった方式を採用したため、全体としてほとんどトランジスタ化され、小形・軽量になった。

2. 構 成

照射線量計メリックの特長は、照射線量回路が従来のサーボモータ・直流発電機などを使用した機械的機構と異なり⁽¹⁾、図2.1に示すようにトランジスタを使用した電子回路になったことで、全体として

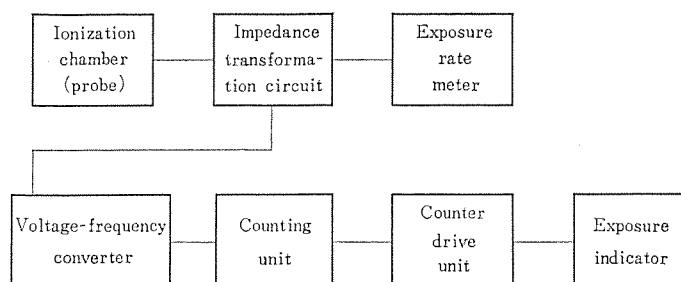


図 2.1 照射線量計メリックの回路構成のブロック線図
Fig. 2.1 Block diagram of the circuit for the exposure meter “MERIC”.

本体が軽量・小形化されたことである。その照射線量指示の直線性はテストの結果、全範囲にわたって±5%以内の精度である。

図2.2にメリックND-5701の本体外観を、図2.3にメリックND-5702(ラックに組みこむパネル形)の照射線量率指示計および照射線量指示計を示す。照射線量指示が投影式表示管になっているため、見やすく使用しやすい点が長所である。照射線量率指示メータが二つになっているのは、プローブが2層になっている場合のもので、指示の安全率を高めるため2系統になっている。

照射線量率が1,000 R/min 以上測定できる大強度用プローブ群の外観を図2.4に示す。左端のパンケーキ形をしているND-9010プローブは、コリメートされた放射線全部をうけ、その平均照射線量率を測定するためのもので、30,000 R/min まで測れる。残りの3本は左から、ND-9005 (1,000 R/min), ND-9006 (10,000 R/min), および ND-9007 (100,000 R/min) プローブで、モニタ、標準器として使用できる。

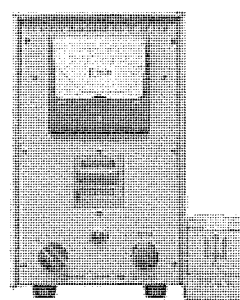


図 2.2 照射線量計メリックND-5701

Fig. 2.2 Exposure meter MERIC ND-5701.

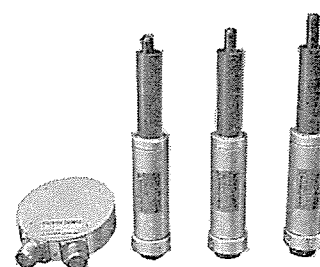


図 2.4 大強度用プローブ群
Fig. 2.4 Probe assemblies for high intensity radiation.

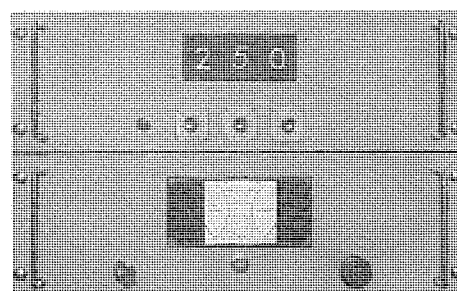


図 2.3 照射線量計メリックND-5702
Fig. 2.3 Exposure meter MERIC ND-5702.

3. パルス状放射線に対する電離箱の応答

3.1 考察

ペータロン・電子ライナックなどの加速器から発生する X 線はパルス状で、ターゲットから 1 m の位置で照射線量率は $10^2 \sim 10^4 \text{ R/min}$ 程度ある。パルスのくり返し、幅によって異なるが、せん頭照射線量率は $10^1 \sim 10^5 \text{ R/min}$ にもなる。最近、従来の電離箱が加速器などから発生する大強度パルス状放射線に対し、指示の直線性がよくないことがわかってきた⁽²⁾。 ^{60}Co 線源など一定強度の放射線に対しては上のような指示の飽和性はみられない。この原因を主として、イオンと電子の再結合によるものとして考察してみた。

図 3.1 は電離箱の入力回路図を示す。ここでは校正抵抗 R_c に並列にコンデンサ C_c がはいっている。

図 3.2 (a) は加速器などから発生する大強度パルス状 X 線出力波形を理想化したものである。このような X 線に対して電離箱の中で生じる電離電流は、図 3.1 の入力回路が短絡していれば、図 3.2 (b) に示す波形になると考えられる。はやい成分の波形は電子流によるものであり、おそい成分の波形は大部分イオン電流によるものである。というのは電子の移動度はイオンのそれより約 1,000 倍大きいからである。しかし図 3.1 に示す回路で流れる実際の電離電流は図 3.2 (c) に示すような波形になると考えられる。ここで実線は入力回路にコンデンサ C_c を含んだ場合であり、点線はコン

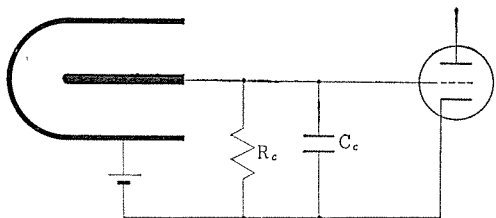


図 3.1 入力抵抗に並列にコンデンサがはいっている電離箱の入力回路の概略

Fig. 3.1 Schematic diagram showing the input circuit for an ionization chamber with a capacitor parallel with an input resistor.

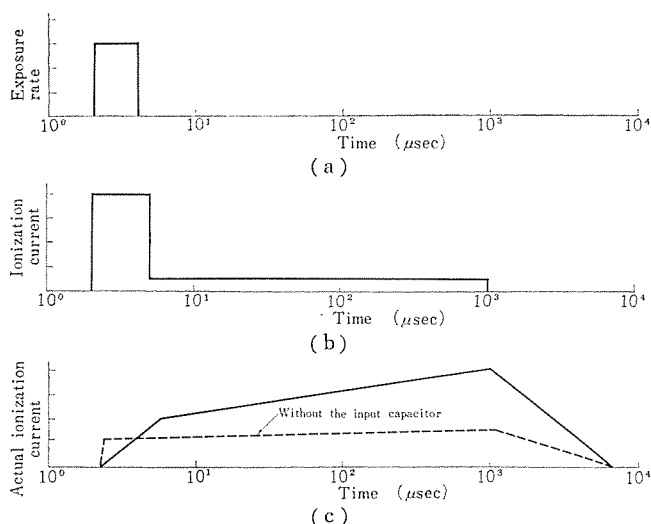


図 3.2 (a) 加速器から発生するパルス状 X 線出力波形の理想化したもの。(b) パルス状 X 線によって発生する電離箱の電離電流のはやい成分およびおそい成分の理想波形。(c) 図 3.1 に示す回路で流れる電流波形

Fig. 3.2 (a) Idealized X-ray output pulse generated from an accelerator. (b) Idealized fast and slow components of ionization current produced by the pulsed X-ray. (c) The actual ionization current in case of the input circuits as shown in Fig. 2. 1.

ンサを含まない場合を示す。この図が示すようにコンデンサがはいっている場合のほうが電離電流の多い理由について考えを進めていく。

電離箱の内部抵抗 R_i を導入すると、 R_i は放射線の強度に応じて変化する。一定強度の放射線のもとで、一般に校正 (入力) 抵抗 R_c は、その電離箱で測れる最大強度の放射線下で生じる内部抵抗 R_i の約 10 % になるよう設計されている。ところがパルス状の放射線のもとでは、1 個のパルスによるせん頭電離電流は平均電離電流に比べてきわめて大きい。電離箱の内部抵抗は図 3.2 (b) に示すように、電離電流のはやい成分の範囲では校正抵抗 R_c と同等またはそれより小さくなることがあると考えられる。

したがって入力回路にコンデンサがない場合電離箱の電極間電圧はその瞬間、設計値より下がり、そのため陽イオンと電子の再結合過程が支配的になり、電離電流が減る。しかし入力回路にコンデンサを入れると、入力抵抗はパルス状の電離電流の瞬間、コンデンサと校正抵抗の合成インピーダンスになる。したがって R_i が小さくなくても、それに応じて入力インピーダンスも下がるような容量のコンデンサにしておけば、電極間電圧はあまり下がらず、再結合損失が少なくなり、電離電流はあまり減らない。

電離電流の立上り時間は時定数を τ として、

$$\tau = RC \dots\dots\dots (3.1)$$

$$\text{ここで } R = R_i R_c / (R_i + R_c)$$

$$C = C_i + C_c$$

C_i : 電離箱の迷容量で $C_i \ll C_c$

で決められる。同様に、減衰時間は $R_i = \infty$ となるから、時定数を τ' として、

$$\tau' = R_c C \dots\dots\dots (3.2)$$

で決められる。

平均電離電流は同じでも、パルス幅、くり返しによりせん頭電離電流は変わってくるから、パルス状 X 線といっても条件がゆるい場合ときびしい場合が考えられる。1 個のパルス状 X 線による電離電流の収集時間が問題にならない程度のくり返し以内であれば、くり返しが多いほどせん頭電離電流は少なくなるから電離箱に対する条件はよくなる。

コンデンサの効果は容量が大きいほど大きいと考えられるが、式 (3.1) および式 (3.2) の時定数からくるタイムレスポンスのためにその容量には上限がある。

3.2 実験

大阪府立放射線中央研究所の電子ライナック (以下は大放研ライナックと略称) を使用して、まず入力回路にコンデンサのはいっていない従来の電離箱 ND-9005 とビクトリーン社製ラドン・プローブ 607 について実験してみた。図 3.3 はその一例で、ライナックのエネルギー 8 MeV、せん頭電流 400 mA、くり返し 30 pps で、横軸はライナックの加速電子の平均電流であるが、変化させたのはパルス幅である。電離箱の再結合損失に対する条件としては割合ゆるいものであるが、両プローブとも、フルスケールの 60~70 % から飽和しはじめ、照射線量率指示の直線性がない。横軸の平均電流に対する X 線強度が比例していることは、ターゲットよりある程度距離を離れた位置にあるモニタで確認している。

この飽和現象は ^{60}Co 線源のような一定強度の放射線に対しては現われない。

パンケーキ形電離箱について、入力コンデンサを入れた場合と入れぬ場合の比較実験の一例を図 3.4 に示す。これは三菱重工業株式会

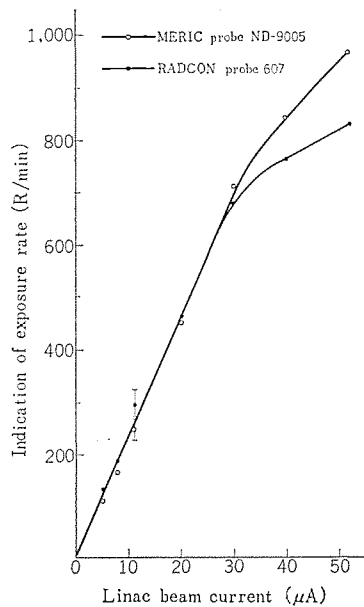


図 3.3 大放研 ライナックの パルス幅を変え、従来の電離箱（入力回路にコンデンサを入れない）メリックプローブND-9005とラドコンプローブ607の照射線量率指示の直線性を比較、ライナックエネルギー8 MeV、くり返し30 pps

Fig. 3.3 Comparison between the indications of MERIC probe ND-9005 (without the input capacitor) and RADCON probe 607 versus pulse length of the ORC linac. Energy 8 MeV, repetition rate 30 pps.

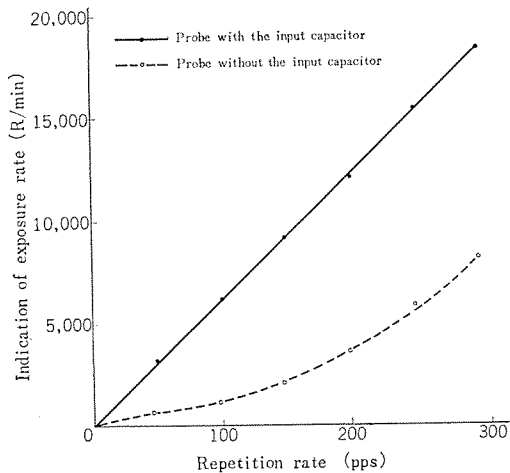


図 3.4 三菱重工 LAS-M ライナックを使用してメリックパンケーキ形プローブND-9010の入力コンデンサがある場合とない場合についてくり返しを変えた場合の照射線量率指示の直線性の比較

Fig. 3.4 Comparison between indications of MERIC pancake chamber ND-9010 with the input capacitor and that without the input capacitor versus the repetition rate of the LAS-M linac. Energy 5 MeV, pulse length 1.7 μ sec.

社 名古屋航空機製作所製医療用 LAS-M ライナックで実験したものであり、エネルギー5 MeV、パルス幅1.7 μ secで、くり返しを変えて、X線出力を制御している。ターゲットから発生するX線を鉛などでビーム直径を56 mmにコリメートしたあとに電離箱を置いたもので、最高30,000 R/min程度のX線出力である。

図3.4の点線は電離箱の入力回路にコンデンサを入れていないもので、照射線量率の指示が非常に少なく、直線性もない。それに対し、実線はコンデンサを入れた電離箱で同様の実験をしたもので、指示も他のモニタとの比較からほぼ正しい値を示しており、指示の直

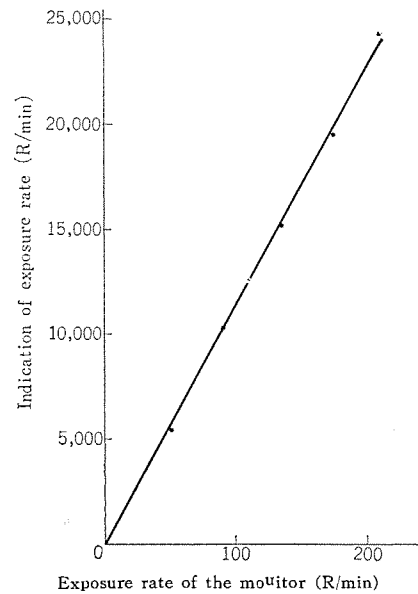


図 3.5 コンデンサのはいった ND-9010 プローブの指示の直線性をくり返し、パルス幅を一定にしてせん頭電流を変えて調べた。横軸は線源よりある距離に位置したモニタの照射線量率を示し、これはせん頭電流に比例している。ライナックエネルギー5 MeV、くり返し250 pps、パルス幅1.7 μ sec.

Fig. 3.5 Indication of MERIC ND-9010 probe versus peak current of the linac. Abscissa : exposure rate of the monitor which is proportional to the peak current energy 5 MeV, repetition rate 250 pps pulse length 1.7 μ sec.

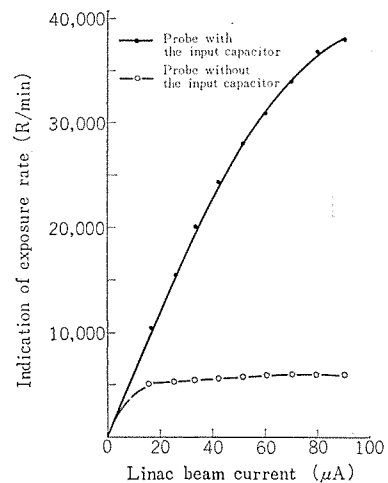


図 3.6 大放研 ライナックの パルス幅を変え、入力コンデンサのある場合とない場合のメリックND-9007プローブの指示の直線性の比較、エネルギー8 MeV、くり返し30 pps

Fig. 3.6 Comparison between indications of MERIC ND-9007 probe with the input capacitor and that without the input capacitor versus the beam current which is proportional to the pulse length of the ORC linac. Energy 8 MeV, repetition rate 38 pps.

線性もよい。このND-9010プローブ（これは2層形電離箱で、同時に2チャンネルの指示が現われ、安全率が高い）はコリメートされたX線全部をうける平均照射線量率を測るためのものなので、照射される面積が大きく、電離箱の容量が他の大強度用モニタプローブに比べてけた違いに大きい。したがって平均電離電流は大きく、入力コンデンサの効力はきわめて大である。

つぎにコンデンサのはいった同じND-9010プローブを使用し、くり返しを250 PPSと一定にしておき、パルス幅1.7 μ secで、せん頭電

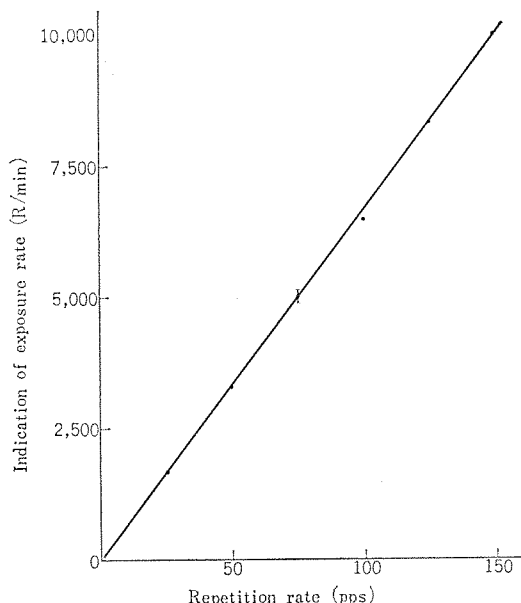


図 3.7 LAS-M ライナックのくり返しを変えた場合、メリックプロ-うND-9006の照射線量率指示の直線性、エネルギー 5 MeV、パルス幅 1.7 μ sec

Fig. 3.7 Linearity of indication of MERIC probe ND-9006 for the variation of repetition rate of the LAS-M linac. Energy 5 MeV, pulse length 1.7 μ sec.

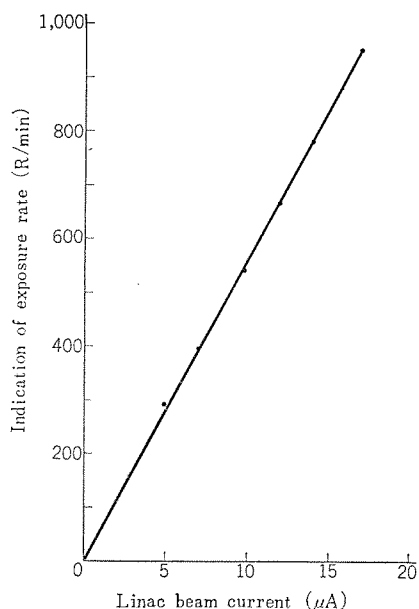


図 3.8 大放研ライナックを利用して、この加速器で可能なもっともきびしい条件、くり返し 13 pps でパルス幅の変化に対するメリックプロ-うND-9005の照射線量率指示の直線性、エネルギー 8 MeV

Fig. 3.8 Linearity of indication of MERIC probe ND-9005 versus the beam current which is proportional to the pulse length of the ORC linac under most severe condition ; repetition rate 13 pps which is possible for the accelerator. Energy 8 MeV.

流を変えて指示の直線性を調べた。その結果を図 3.5 に示す。横軸は線源から離れて適当な位置にあるモニタの照射線量率を示し、せん頭電流に比例している。

しかし入力コンデンサの効果は十分認めるものの、万能であるわけではない。加速器のパルスのくり返し、せん頭電流の大きさなど条件によっては指示の直線性は得られない場合がある。図 3.6 は大放研ライナックで実験した一例であるが、エネルギー 8 MeV、くり返し 38 pps で、パルス幅を変えて、ND-9007 プロ-うの照射線量率指示の

直線性を、入力コンデンサがない場合とある場合で比較した。

入力コンデンサがない場合は明らかに飽和して、全然実用にならない。コンデンサのある場合も、指示の直線性はなく、精度はよくない。これはコンデンサの容量不足もあるが、条件によっては指示の直線性は得られないことを示している。この場合のせん頭照射線量率は約 6.6×10^8 R/min で、再結合損失の理論値は 100 % 以上になり、電離箱の限界をかなり越えているものと考えられる。実際には入力コンデンサがはいり、理想的なパルス状電離電流ではないから再結合損失は理論値よりかなり少なくなるであろう。他のいくつかの実験から、ND-9007 プロ-うのせん頭照射線量率は約 2×10^8 R/min が限界であることが確かめられた。

図 3.7 は、LAS-M ライナックを使用し、ND-9006 プロ-うについて実験した一例である。エネルギー 5 MeV、パルス幅 1.7 μ sec で、くり返しを変えて照射線量率指示の直線性をみたものである。せん頭照射線量率はほぼ、 5×10^7 R/min になる。

大放研ライナックで可能な、もっとも少ないくり返しである 13 pps で、パルス幅の変化に対するプロ-うND-9005 の指示の直線性を調べた。その結果を図 3.8 に示す。これは幸いにして直線性が得られたが、この場合のせん頭照射線量率は約 2×10^7 R/min になる。理論からも ND-9005 プロ-うでは、せん頭照射線量率 2×10^7 R/min がほぼ限界であることを裏付けしている。

4. 校正

4.1 標準電離箱による校正

照射線量率 1,000 R/min までは工業技術院電気試験所で校正をしていただいた⁽⁴⁾。現在校正したプロ-うを標準標準器として、 ^{60}Co 線源、加速器などを利用して比較校正を行なっている。精度にバラツキがでてくるおもな原因は校正抵抗の誤差で、この抵抗の誤差の少ないものを選んでいる。

4.2 半導体損傷による校正

シリコンダイオードなどに大強度の X 線をあてると格子欠陥などの放射線損傷が現われる。それが再結合中心になって電子、ホールなどのキャリアが再結合しやすくなり、したがってキャリアのライフタイムが短くなる。シリコンダイオードの照射線量が 10^6 R \sim 10^8 R の範囲ではキャリアのライフタイムの関数と照射線量とに比例関係がある⁽⁵⁾。これに注目して照射線量率 1,000 R/min 以上の校正を行なってみた。

大強度 (~ 10 kCi 以上) の ^{60}Co 線源を利用して、照射線量率 1,000 R/min 近くの位置をまず校正された ND-9005 プロ-うで測定し、その位置に前もってキャリアのライフタイムを測ったシリコンダイオードを数本置き、20 時間以上照射して、キャリアのライフタイムを測り、ライフタイムの関数と照射線量の間で 1 点の校正をする。つぎにその位置および 1,000 R/min 以上の異なった照射線量率の位置を数箇所選び、校正すべきプロ-う、たとえば ND-9006、ND-9007 で測定する。そしてその位置に試料を置き、照射し、それぞれのキャリアのライフタイムを測定し、はじめに得られた 1 点校正から照射線量が換算される。そして照射時間で除して照射線量率を求めることができる。この場合『照射線量率が $10^3 \sim 10^6$ R/min の範囲ではシリコンダイオードの放射線損傷は照射線量率によらない』ことを仮定している。この方法により、メリック ND-9007 プロ-うについて大放研 ^{60}Co (8.6 kCi) 線源で照射し、照射線量率 950 R/min から 12,000 R/min の範囲を校正した。

さらに日本原子力研究所高崎研究所 ^{60}Co (90 kCi) 線源で、照射線量率 2,800 R/min から 45,000 R/min の範囲の校正を行なった。それ

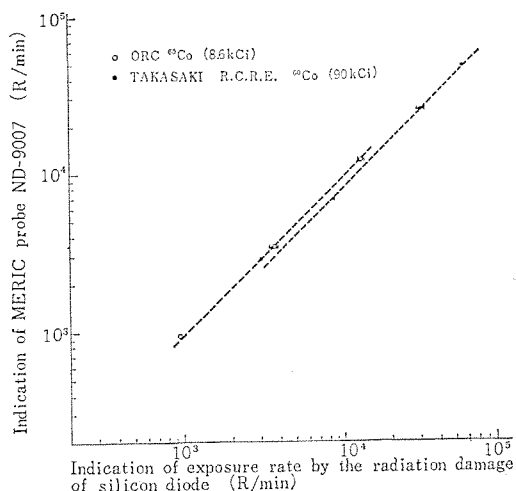


図 4.1 シリコンダイオードの放射線損傷を利用したメリックプローブ ND-9007 の照射線量率の校正

Fig. 4.1 Calibration of exposure rate of MERIC probe ND-9007 by the measurement of the radiation damage of silicon diode.

らの結果を図 4.1 に示す。

白丸が大阪府立放射線中央研究所、黒丸が高崎研究所でのデータで、横軸はシリコンダイオードの放射線損傷によるキャリアのライフタイムの減少時間を測定し、1,000 R/min 近傍で1点校正した結果から照射線量率に換算したものである。シリコンダイオードの放射線損傷が照射線量率によらないと考えれば、照射線量率が1,000 R/min から50,000 R/min の範囲ではメリック ND-9007 プローブは指示の直線性があることがわかる。

ただ2箇所で校正した結果が約15%くらい違っている原因としては、シリコンダイオードの照射条件の違い、特性のパラッキ、測定誤差、測定条件の違いなどが考えられる。たとえば測定条件の違いとして、高崎研究所の ^{60}Co (90 kCi)線源は板状で、大きさが $30 \times 1,200 \times 15$ mm であり、大阪府立放射線中央研究所の ^{60}Co (8.6 kCi)線源は棒状で、 $25 \phi \times 250$ である。したがってある位置における放射線強度がほぼ等しくても、このような大強度の放射線下ではプローブ全体が照射される条件(ステム効果⁽⁶⁾、放射線の方向性など)は異なってくるから、照射線量率指示は違ってくると考えられる。

4.3 異なった種類のプローブ相互間の比較校正

異なった種類のプローブ間で相互比較をする方法で、大強度の ^{60}Co 線源を利用し、たとえば基準になる ND-9005 プローブと校正しようとする ND-9006 プローブを照射線量率 1,000 R/min 以下で比較校正し、校正係数をだす。つぎに ND-9006 プローブを基準として、ND-9007 プローブを照射線量率 10,000 R/min 以下で比較校正する。したがってプローブのフルスケールの10%しか校正できない欠点があり、その校正係数をそのまま上に拡張するわけであるから測定精度としてはあまり期待できない。

5. む す び

メリック本体はほとんどトランジスタ化され、性能も向上し、小形軽量になった。

プローブの種類がふえ、照射線量率が100,000 R/min まで測れるようになった。加速器などから発生するパルス状 X 線に対して照射線量率指示の直線性がいちじるしく改善された。しかしプローブの種類

表 5.1 メリックプローブの種類、感度範囲、エネルギー範囲および精度

Table 5.1 Type of probes, ranges of sensitivity and energy and accuracy of MERIC.

PROBE TYPE	SENSITIVITY RANGES R/min			ENERGY RANGES keV	ACCURACY %
ND-9011	1	3	10 R/hr	40-400	5
9012	0.1	0.3	1	40-400	5
9013	1	3	10	40-400	5
9014	10	30	100	40-400	5
9015	100	300	1,000	40-400	5
ND-9001	1	3	10 R/hr	400-1,300	5
9002	0.1	0.3	1	400-1,300	5
9003	1	3	10	400-1,300	5
9004	10	30	100	400-1,300	5
9005	100	300	1,000	400-1,300	5
9006	1,000	3,000	10,000	400-1,300	10
9007	10,000	30,000	100,000	400-1,300	15
9009*	3,000	9,000	30,000	400-1,300	10
9010**	3,000	9,000	30,000	400-1,300	10

* Pancake type, single chamber

** Pancake type, double chamber

にもよるがせん頭照射線量率、 $2 \times 10^7 \text{ R/min} \sim 2 \times 10^8 \text{ R/min}$ が電離箱としての限界であることが理論・実験から結論できる。したがっていかなる条件のパルス状放射線に対しても指示の直線性が得られるわけでない。

照射線量率 1,000 R/min 以上の校正について、シリコンダイオードの放射線損傷を利用した方法を用いたが、測定精度をあげるため、シリコンダイオードの精製法を改善し、今後もこの測定法を確立する予定である。電子線電離箱についてはなにもふれなかったが、平行板形および透過形電離箱(パンケーキ形)を開発研究中で、近いうちに実用化されるであろう。

表 5.1 に開発されたメリックプローブの種類・感度範囲、エネルギー範囲および精度を示す。(前回の開発品⁽¹⁾と名称は異なっている。)実績としては、メリック ND-5701 形本体およびプローブ数種はすでに数台製作され、東北大学などに納入されている。メリック ND-5702 形本体および ND-9010 プローブ(パンケーキ形)は、三菱重工株式会社・名古屋航空機製作所製医療用ライナック LAS-M に3台装備され、その威力を発揮している。

ND-9010 プローブ(パンケーキ形)の研究開発にあたっては三菱重工株式会社・名古屋航空機製作所電子技術課・菊田政直氏、西野拓史郎氏、照射線量率 1,000 R/min 以下のプローブの絶対校正にあたって、電気試験所放射線研究室森内和之氏、照射線量率 1,000 R/min 以上の校正にさいしては日本原子力研究所高崎研究所重松友道氏ほか関係各位に、大阪府立放射線中央研究所のライナックおよび ^{60}Co 照射室使用にあたっては、放射線源課および放射線応用課の方々に、当社北伊丹製作所半導体研究部の方々には、シリコンダイオードの測定その他に協力していただいた。これらの方々に厚く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) 田中・池田：「三菱電機技報」39, No. 11, 1388 (昭40)
- (2) J. Furuta, E. Hiraoka and S. Okamoto : Annual Report of the Radiation Center of Osaka Prefecture, 4, 73 (1963)
- (3) O. Tanaka and H. Ikeda : Mitsubishi Denki Laboratory Reports, 7, No. 3, 4, 233 (1966)
- (4) 森内、武部：「電気試験所彙報」29, No. 3, 325 (昭40)
- (5) 森内：「応用物理」35, No. 2, 95 (昭40)

シリコンエピタキシャル超階段接合 (1)

——可変容量ダイオードとその応用——

近藤 明博*・岩田 泰昌*・中島 当記*・中村 邦宏*・笹田 雅昭**・岡本 正弘**

Hyper-Abrupt Capacitance Diode by Silicon Epitaxial Growths (1)

Kitaitami Works Akihiro KONDŌ・Yasumasa IWATA・Masaki NAKAJIMA・Kunihiro NAKAMURA
Communication Equipment Works Masaaki SASADA・Masahiro OKAMOTO

Hyper abrupt capacitance diodes made by the epitaxial growth technique are now in the limelight with their characteristics of large capacitance and high voltage sensitivity. It is also noticeable that those with high cut-off frequency can be produced by this technique, using the hyper abrupt capacitance diodes. Simplifying electronic circuits and turning them to high performance or developing circuits with new functions are expected.

The article describes the design theory and test results of the hyper abrupt capacitance diodes thus made available.

1. ま え が き

可変容量ダイオードは、電子技術の発達とともに非常に多く使用されるようになってきた。すなわち、自動周波数制御・周波数変調・周波数倍・パラメトリック増幅などの用途がある。いままではこれらはおもに合金形あるいは拡散形で作られたものであって、その接合容量は印加電圧のそれぞれ $-1/2$ 乗、 $-1/3$ 乗に比例して変化するものであった。しかし超階段接合が製作されるにおよんで、その容量変化が非常に大きくとれるようになり、小さな電圧変化で大きな容量範囲をカバーでき、注目されてきている。とくに変調回路ではすぐれた特性を示す。また最近別な面から Read diode として、そのマイクロ波発振特性が注目されている。

シリコン超階段接合ダイオードは、合金拡散法・二重拡散法およびエピタキシャル法によって作られ、国内においていずれも製品化されている。ここでは超階段接合ダイオードの原理について概説し、われわれが採用しているエピタキシャル法による超階段接合の構成と、その可変容量ダイオードとしての特性ならびに応用面について述べる。マイクロ波発振素子としての特性は、現在急速に改善されつつあり、これに関しては別に稿をあらためて述べることにしたい。

このエピタキシャル法によるものは、生産性の面でも非常にすぐれているので、今後、従来の回路の簡略化および高性能化、また新しい機能を有する回路の開発に貢献するものと期待される。この意味から現在得られている可変容量ダイオードの特性に重点をおいて述べる。

2. 超階段接合の容量特性^{(1),(2)}

超階段形可変容量ダイオードの接合近傍における不純物分布は、図 2.1 に示すようになっている。ここで接合の一方の側のアクセラ濃度 N_a は、他方のドナー濃度 N_{d0} に比べ非常に大きく、この接合に逆方向電圧を加えた場合の空乏層は、ほとんど N 領域の側に広がる。この N 領域側の不純物分布 $N_d(x)$ は接合より遠ざかるにつれて減少していきように作られている。このため、この領域では一定の逆方向電圧の増加の割合に対して、空乏層の広がる割合がだんだん大きくなる。すなわち接合容量の減少する割合が大きくなる。

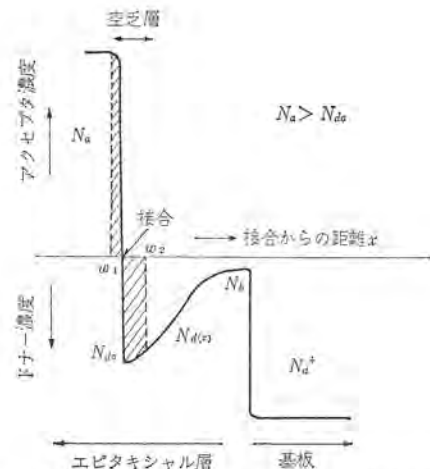


図 2.1 超階段接合の不純物分布
Fig. 2.1 Impurity profile of hyper-abrupt junction.

十分逆方向電圧が大きくなり、不純物濃度一定の N_b 領域に空乏層端が広がると、それ以上の電圧では通常の変容量ダイオードと同じく、容量は印加電圧の $-1/3$ 乗に比例して変化するようになる。不純物濃度の高い領域 N_{d+} は、ダイオードの逆耐圧に応じた空乏層幅に等しい距離以上は、直列抵抗が大きくなり好ましくないで高濃度にしてある。

いま超階段接合の不純物密度が次式で近似されるものとする。

$$N_d(x) = N_{d0} e^{-\frac{x}{L}} + N_b \quad (x > 0) \quad (2.1)$$

$$N_d(x) = N_a \quad (x < 0) \quad (2.2)$$

$$N_a \gg N_{d0} \quad (2.3)$$

ここで L : 不純物密度が $1/e$ に減少する距離

$$N_d(x) : \text{ドナー濃度} \quad (x > 0)$$

$$N_a(x) : \text{アクセラ濃度} \quad (x < 0)$$

$N_a \gg N_{d0}$ なる条件があるため空乏層はほとんど N 領域のみに広がり、また空乏層中にはキャリアはないものとした一次元のモデルを考える。

$w_1 < x < w_2$ の空乏層領域に関するポアソン方程式を解くと、印加電圧 V_a と、空乏層の厚さとの関係は $w_1 \ll w_2$ であるから

$$V_a + \phi(w_2) = \frac{qN_{d0}L^2}{\varepsilon} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{w_2}{L} \right) e^{-\frac{w_2}{L}} + \frac{1}{2} \frac{N_b}{N_{d0}} \left(\frac{w_2}{L} \right)^2 \right\} + w_2 E(w_2) \dots (2.4)$$

となる。ここで

$$\phi(x) = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_a N_{d0}}{n_i^2} \left(e^{-\frac{x}{L}} + \frac{N_b}{N_{d0}} \right)$$

$$E(w_2) = \left| \frac{d\phi(x)}{dx} \right|_{x=w_2}$$

q : 電子の電荷
 ε : シリコンの誘電率
 n_i : 真性電子濃度
 k : ボルツマン定数
 T : 絶対温度

である。

単位面積あたりの接合容量 C は

$$C = \frac{\varepsilon}{w_2} \dots (2.5)$$

で表わされる。これを式 (2.4) に代入して電圧 V_a と容量 C の関係を求める。これを式 (2.4) に代入して電圧 V_a と容量 C の関係

$$V_a + \phi_0 = \frac{qN_{d0}L^2}{\varepsilon} \left\{ 1 - \left(1 + \frac{\varepsilon}{CL} \right) e^{-\frac{\varepsilon}{CL}} + \frac{1}{2} \frac{N_b}{N_{d0}} \left(\frac{\varepsilon}{CL} \right)^2 \right\} \dots (2.6)$$

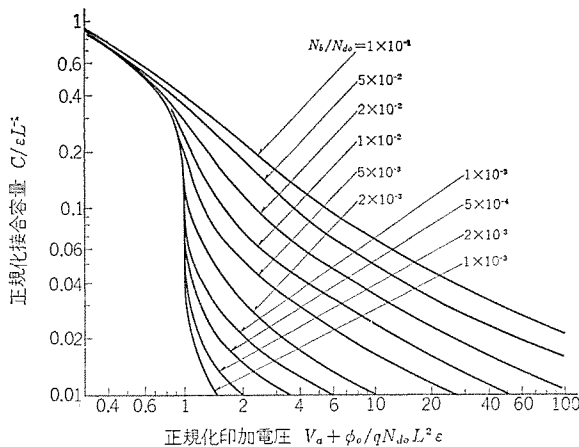


図 2.2 正規化した電圧-容量特性
 Fig. 2.2 Theoretical capacitance-voltage characteristics of the hyper-abrupt junction.

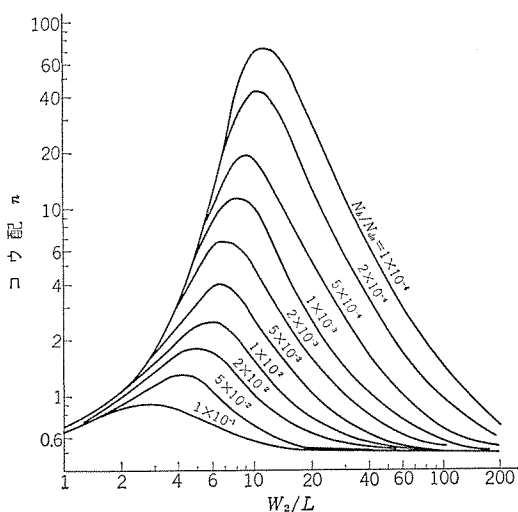


図 2.3 不純物濃度比と容量変化率
 Fig. 2.3 Ratio of impurity concentration vs. voltage sensitivity of capacitance.

ここで ϕ_0 は

$$\phi_0 = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_{d0}N_a}{n_i^2}$$

で示される拡散電位である。式 (2.6) の電圧 $V_a + \phi_0$ と容量 C の関係を示したのが図 2.2 である。図 2.3 はそのこう配 $n = d(\ln C)/d\{\ln(V_a + \phi_0)\}$ を示したもので、その最大値は N_b と N_{d0} の濃度比で決まることがわかる。

3. エピタキシャル法による超階段接合の形成^{(3),(4)}

超階段接合は、低抵抗のシリコン基板上にエピタキシャル層を、その厚さおよび不純物濃度を変化させて作る。これに用いた装置は Theuerer 形の縦形反応炉で、図 3.1 はその構成を示したものである。同図の左方に示した種々のガスが、反応管に導入され、この中に設けられた加熱台が高周波加熱される。この加熱台の上に置かれたシリコン基板上に、不純物がドーピングされたシリコン結晶が成長する。P 形のドーピングガスとしてはディボラン (B_2H_6)、N 形のドーピングガスとしては、フォスフィン (PH_3) または アルシン (AsH_3) を用いる。エピタキシャル層の厚さと濃度の制御は、ドーピングガスの導入量と成長温度、シリコン (SiH_4) または トリクロロシリラン ($SiHCl_3$) と水素のモル比および水素の流速等の反応条件を変化させて行なう。

超階段接合を形成するには、 $0.01 \Omega\text{-cm}$ 以下の低抵抗の N 形シリコン基板を用い、この上に濃度の低い N 形領域 N_b を成長させる。次にだんだん濃度を増して行って N_{d0} とする。この上に P 形不純物濃度 N_a の領域を設ける。成長時の濃度こう配の制御において考慮すべき問題に、オートドーピング効果と成長時の加熱による不純物の拡散現象がある。

オートドーピング効果によるものは、成長温度を低く選ぶことによって影響を小さくすることが可能である。また超階段接合を形成する場合不純物濃度の選定によってほとんど影響がないことが実験により判明している⁽⁴⁾。

拡散による不純物分布は、成長層と基板単結晶が同じ拡散係数をもつとして図 3.2 に示すように

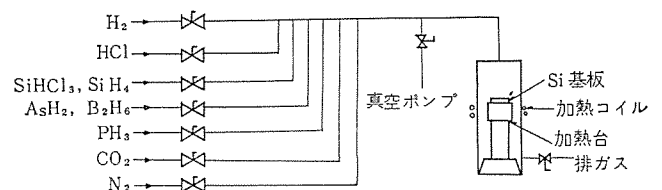


図 3.1 反応装置の構成
 Fig. 3.1 Apparatus for Si epitaxial growth.

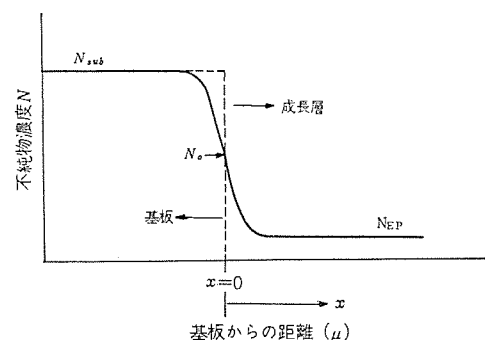


図 3.2 拡散による不純物分布
 Fig. 3.2 Typical impurity distribution by diffusion effect.

$$x=0, 0 \leq t < \infty \quad N(x=0) = N_0 = \frac{1}{2} (N_{sub} + N_{EP})$$

$$t=0, 0 < x \quad N(x) = N_{EP}$$

なる境界条件のもとで拡散方程式をとくと

$$N_D(x) = (N_0 - N_{EP}) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + N_{EP} \dots \dots \dots (3.1)$$

となる。ここで N_{sub} は基板の不純物濃度、 N_{EP} は基板と同じ種類の不純物の成長層における濃度、 D は拡散係数、 t は加熱処理時間である。ここでは基板と成長層の境界は拡散中に変動しないものとしたが、実際にはエピタキシャル成長による境界の移動が考えられる。しかし超階段接合の特性には、加熱処理時間が短いためこの効果を含めた不純物濃度分布としてもその影響は無視しうる。

図 3. 3 はエピタキシャル成長を行なった P+P 層における不純物分布の制御例で、不純物分布を実線のように階段状に変えて制御したときに生ずる分布のずれを示している。このずれは加熱処理時の拡散効果によるものである。これを考慮して分布にこう配をつけ成長させたものが図 3. 4 に示してある。この分布はいずれもその容量特性から求めたものである。ドーピングガスの種類によってその影響の度合いは異なっているが、拡散効果によってきまるところ配以上の範囲では任意のこう配をもった不純物分布が実現できる。

濃度に関しては前節で述べたように、不純物濃度比 N_b/N_{a0} によって最大容量変化率が異なってくるので、この制御が重要となつて



図 3. 3 エピタキシャル層の不純物濃度こう配の制御
Fig. 3.3 Impurity profile control of epitaxial layer.

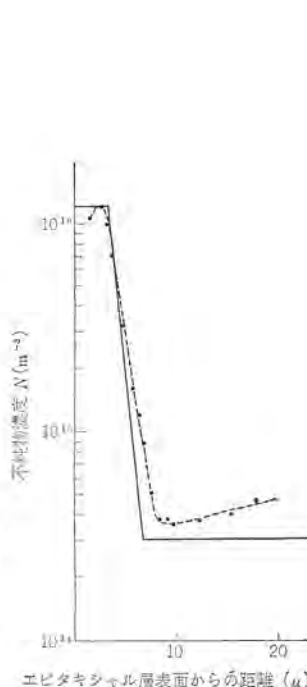


図 3. 4 エピタキシャル層の不純物濃度こう配の制御
Fig. 3.4 Impurity profile control of epitaxial layer.

表 3. 1 エピタキシャル超階段接合の最大容量変化率と不純物濃度の関係

Table 3.1 Maximum voltage sensitivity of a vapor grown hyper abrupt diode.

試料 No.	不純物濃度 (cm⁻³)		濃度比 N_b/N_{a0}	理論値 n_{max}	実験値 n_{max}
	N_{a0}	N_b			
252	2.6×10^{16}	1×10^{14}	≈ 0.004	~ 5	$4 \sim 5$
253	1.9×10^{16}	2×10^{14}	≈ 0.01	~ 2.5	$2 \sim 3$
260	5.5×10^{16}	1×10^{15}	≈ 0.018	~ 1.8	~ 1.3
261	5.5×10^{16}	1×10^{16}	≈ 0.018	~ 1.8	~ 1.6

くる。表 3. 1 はエピタキシャル法では製作した超階段接合の最大容量変化率と不純物濃度比の関係を示したものである⁽⁶⁾。この実験結果は理論から求まる値とよい一致を示しており、各部の濃度がよく制御できていることがわかる。

ここでエピタキシャル法の特長について説明すると、まず N 形基板が選べることである。このことはダイオードの選択度 $Q \propto \sqrt{\mu/p}$ なる関係からみて、移動度 μ の大きい N 形を使用すれば Q が高くとれるので有利となる。なお p はシリコンの固有抵抗である。また不要な直列抵抗を除く意味から、低濃度領域 N_b の幅をその濃度に応じた耐圧に相当する空乏層幅に等しくすることが望まれるが、これはエピタキシャル法によれば容易に制御できる。このことから非常に高い Q をもったものが得られる。このほか、接合の一方の側の濃度 N_{a0} なる領域の幅の制御も可能であるため、容量変化率が大きくなる電圧の値を自由に選べる。

4. 超階段形可変容量ダイオードの特性

エピタキシャル法によりつくられた超階段接合は、1 枚のウエハ全面に接合が形成されるので、必要とする容量値にしたがって所定の大

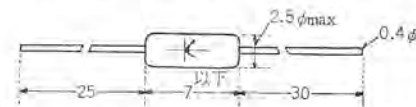


図 4. 1 外形 DO-7 ガラス封じ
Fig. 4.1 Package style.

表 4. 1 超階段形可変容量ダイオードの標準品種と定格
Table 4.1 Characteristics of hyper abrupt capacitance diode.

形名	逆電圧 V_B (-10 μA)	逆方向電流 I_r (-10 V)	許容損失 W_t (25°C)	中心容量値 C_n (1 Mc)
MV 9051	30 V 以上	0.5 μA 以下	100 mW	5~10 pF
MV 9151	30 V 以上	0.5 μA 以下	150	11~20
MV 9251	30 V 以上	0.5 μA 以下	200	21~30
MV 9351	30 V 以上	0.5 μA 以下	200	31~40
MV 9052	30 V 以上	0.5 μA 以下	100	5~10
MV 9152	30 V 以上	0.5 μA 以下	150	11~20
MV 9252	30 V 以上	0.5 μA 以下	200	21~30
MV 9352	30 V 以上	0.5 μA 以下	200	31~40
MV 9053	30 V 以上	0.5 μA 以下	100	5~10
MV 9153	30 V 以上	0.5 μA 以下	150	11~20
MV 9253	30 V 以上	0.5 μA 以下	200	21~30
MV 9353	30 V 以上	0.5 μA 以下	200	31~40
MV 9054	30 V 以上	0.5 μA 以下	100	5~10
MV 9154	30 V 以上	0.5 μA 以下	150	11~20
MV 9254	30 V 以上	0.5 μA 以下	200	21~30
MV 9354	30 V 以上	0.5 μA 以下	200	31~40

形名	中心電圧 V_n	最大容量変化率 n_{max} log e/log V	Q_n (50 Mc)	使用温度 T_a (°C)	保管温度 T_s (°C)
MV 9051	1.0~3.0 V	1~2	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9151	1.0~3.0 V	1~2	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9251	1.0~3.0 V	1~2	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9351	1.0~3.0 V	1~2	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9052	2.0~5.0 V	2~3	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9152	2.0~5.0 V	2~3	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9252	2.0~5.0 V	2~3	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9352	2.0~5.0 V	2~3	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9053	3.5~6.5 V	3~4	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9153	3.5~6.5 V	3~4	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9253	3.5~6.5 V	3~4	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9353	3.5~6.5 V	3~4	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9054	5.5~8.5 V	4~5	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9154	5.5~8.5 V	4~5	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9254	5.5~8.5 V	4~5	40 以上	-20~+120	-65~175
MV 9354	5.5~8.5 V	4~5	40 以上	-20~+120	-65~175

注) MV 9 は超階段接合を示し次の数字 2 けたは中心容量値、最後の数字は最大容量変化率を示す。

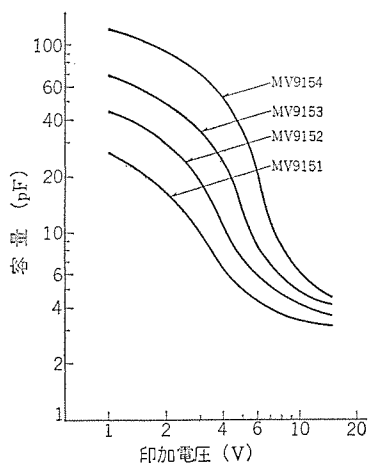


図 4.2 電圧-容量特性例
Fig. 4.2 Voltage vs. capacitance characteristics.

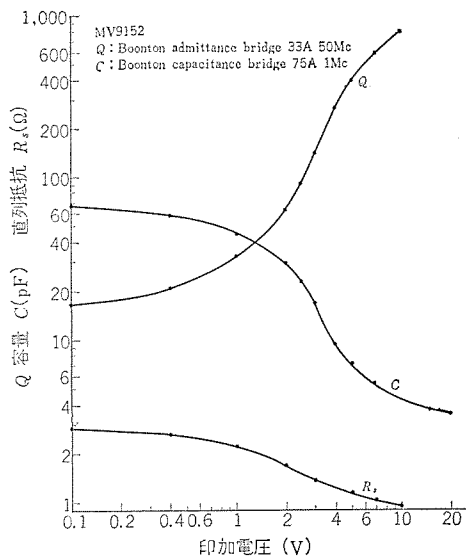


図 4.3 電圧-Q 容量直列抵抗特性
Fig. 4.3 Typical characteristics of MV9152.

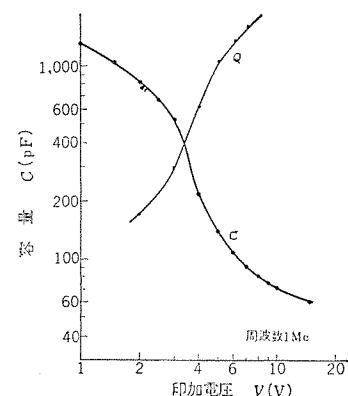


図 4.4 MV9203 の電圧-容量、
Q 特性
Fig. 4.4 Characteristics of MV9203 diode.

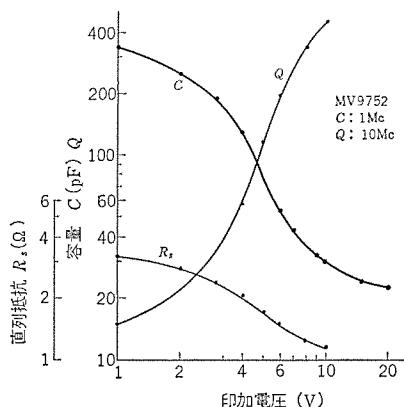


図 4.5 MV9752 の特性
Fig. 4.5 Characteristics of MV9752 diode.

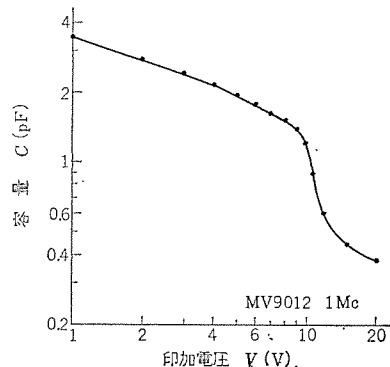


図 4.6 High Q 超階段可変容量
ダイオードの電圧-容量特性
Fig. 4.6 Characteristics of a high Q hyper-abrupt diode.

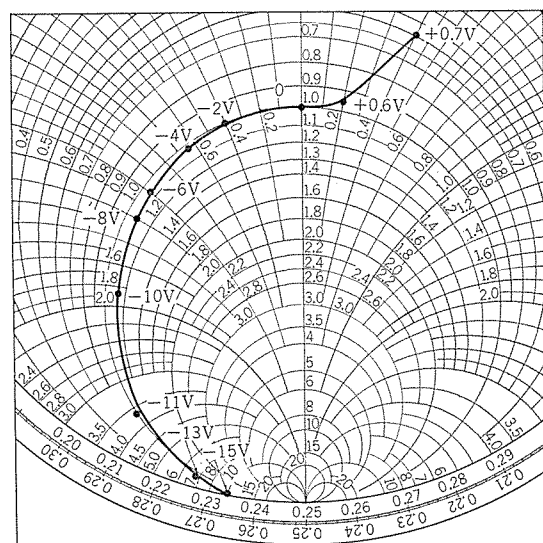


図 4.7 High Q 超階段可変容量ダイオード
のマイクロ波特性
Fig. 4.7 Microwave characteristics of a high Q hyper-abrupt diode.

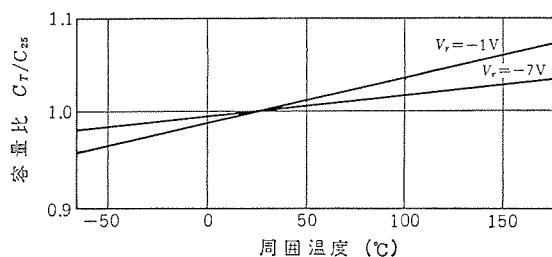


図 4.8 可変容量ダイオードの容量の温度特性
Fig. 4.8 Temperature characteristic of capacitance.

きさに切断して、接合面の保護を行ない、ガラス封じを施す。図 4.1 はこの外装の大きさを示したものである。また表 4.1 にガラス封じした標準品種とその諸特性を掲げた。図 4.2 はこれらのもののうち代表的な容量-電圧特性を示したものである。図 4.3 は標準品種 MV9152 についてその電圧-容量特性ならびに Q 特性を示したもので、エピタキシャル法の特長として高い Q をもつものが得られている。

エピタキシャル法によれば非常に大面積のものが容易に得られるので、大容量のものを製作するにも適している。図 4.4 はこの例を示したもので、1V バイアス時の容量は 1,000~2,000 pF にもなる。また図 4.5 に B、C 帯ラジオの同調用に用いられる MV9752 の電圧容

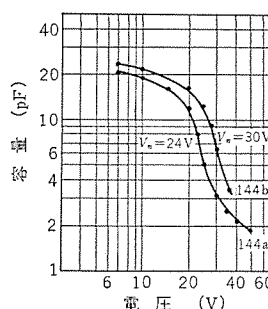


図 4.9 超階段接合の容量
特性例
Fig. 4.9 Example of voltage-capacitance curve.

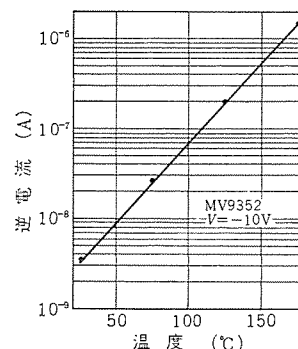


図 4.10 逆電流の温度特性
Fig. 4.10 Temperature characteristics of reverse current.

量ならびに Q 特性を示した。

N_b 層を薄くすることにより非常に Q を高くしたダイオードの容量電圧特性を図 4.6 に示した。図 4.7 にこのダイオードの 10 GHz 帯のインピーダンス直視装置による測定結果を示した。この種のものはマイクロ波帯で使用でき、外装は小形ピル形ケースでその熱抵抗は約 55

°C/W である。図 4. 8 は濃度 N_{d0} の領域の幅を広くし大きい容量変化率を示す電圧値を変化させたもので、容量変化率最大の点の電圧値 V_n が 24 V, 30 V の例を示した。

図 4. 9 は容量の温度特性を示したもので、その温度係数はバイアス 1 V のところで約 0.05%/°C であり、この値は逆バイアスが大きくなるほど小さくなる。これは拡散電位の温度による変化のためで、バイアス電圧が大きいほど容量変化の温度係数は小さい。図 4. 10 は逆方向電流の温度特性の一例である。

5. 超階段形可変容量ダイオードの応用例

5. 1 広帯域周波数変調器

シリコン超階段形可変容量ダイオードは、以上のように逆方向漏れ電流、および温度に対する特性変化が少なく、安定であるとともに、高い Q と大きな容量変化率を有しており種々の応用面が考えられる。

可変容量ダイオードの容量変化率の大きいことを利用した顕著な例に FM 変調器がある。これは発振器の同調回路のコンデンサとして超階段形可変容量ダイオードを用いたもので、広帯域にわたり非常に直線性のよい変調特性をうるができる。次に変調器として用いる場合の設計方法、および実験結果を示す。

周波数変調器に用いる発振器としては、一般に図 5. 1 に示すようなベース接地のハートレー形がすぐれており、その発振周波数 $F(V)$ は次のようになる。ただし可変容量ダイオードの電圧対容量特性 $C_j(V)$ は図 5. 2 および式 (5. 3) に示す。

$$F(V) = \frac{1}{2\pi\sqrt{L}} \times \sqrt{\frac{1}{C_h(V) + C_s}} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L}} \cdot K(V) \quad (5. 1)$$

$$\text{ただし、} C_h(V) = C_1 \times C_j(V) / (C_1 + C_j(V)) \quad (5. 2)$$

$$C_j(V) = C_0(\phi + V)^{-n} \equiv C_0 V^{-n} \quad (5. 3)$$

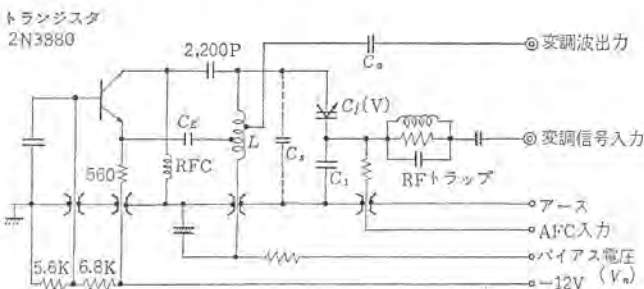


図 5. 1 変調回路

Fig. 5. 1 Deviator circuit using a hyper-abrupt diode.

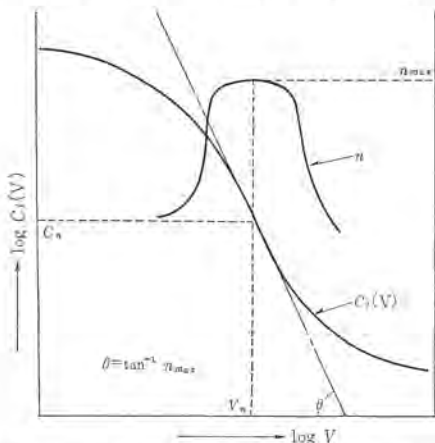


図 5. 2 可変容量ダイオード接合容量特性

Fig. 5. 2 Junction capacitance variation of a hyper-abrupt diode.

ここでダイオードの印加電圧を $V = V_n + \Delta V$ とすると、 ΔV による発振周波数偏移 ΔF は式 (5. 1) を $V = V_n$ で T - Δ 展開することにより次のようになる。

$$\Delta F(V) = \frac{1}{2\pi\sqrt{L}} (a_1 \Delta V + a_2 \Delta V^2 + a_3 \Delta V^3 + \dots) \quad (5. 4)$$

$$\text{ただし、} a_1 = [dK(V)/dV]_{V=V_n} \quad (5. 5)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} [d^2K(V)/dV^2]_{V=V_n} \quad (5. 6)$$

$$a_3 = \frac{1}{6} [d^3K(V)/dV^3]_{V=V_n} \quad (5. 7)$$

したがって 2 次、3 次の微分ひずみはそれぞれ a_2/a_1 , a_3/a_1 となり、2 次の微分ひずみがゼロとなるダイオードの容量変化率 n_0 は

$$n_0 = \frac{A+1}{\frac{3}{2} \times \frac{A}{1+B(1+A)} - A+1} \quad (5. 8)$$

$$\text{ただし} A \equiv C_1/C_n, B \equiv C_s/C_1 \quad (5. 9)$$

となり、 n_0 を用いることにより 2 次ひずみがゼロの場合の変調感度 K_m および周波数偏移を $\pm \Delta F$ とした場合の 3 次の微分特性偏差 D_3 はそれぞれ次のようになる。

$$K_m = \frac{1}{4\pi\sqrt{LC_n}} \cdot \sqrt{\frac{A}{(1+A)[1+B(1+A)]}} \times \frac{n_0}{1+B(1+A)} \times \frac{1}{V_n} \quad (5. 10)$$

$$D_3 = 3 \left(\frac{a_3}{a_1} \right) \times \Delta V^2 \times 100 = 3 \left(\frac{a_3}{a_1} \right) \left(\frac{\Delta E}{K_m} \right)^2 \times 100 (\%) \quad (5. 11)$$

ここで

$$\frac{a_3}{a_1} = \frac{1}{6V_n^2} \left[-\frac{15A^2}{4(1+A)^2} \left(\frac{n_0}{1+B(1+A)} \right)^2 + \frac{3A}{2(1+A)} \times \frac{n_0(n_0-1)}{1+B(1+A)} - \frac{1}{(1+A)^2} \{ n_0^3(-1+4A-A^2) + n_0(7+4A-3A^2) + 2(1-A^2) \} \right] \quad (5. 12)$$

微分特性偏差を考える場合、3 次以上の高次の微分ひずみはほとんど問題にならない値であるが、ほかにダイオードの容量変化率 n が印加電圧に対して一定でないことにより生ずる微分特性偏差を考慮する必要がある。変調感度 K_m は前記のように n に比例しているため n が $N\%$ 変化すれば微分特性偏差 D_1 も $N\%$ となる。

今、印加電圧 V_n における n の値を n_{max} とし、 $V_n \pm \Delta V (\equiv V_n \pm \Delta F/K_m)$ における n の値を nd とすれば微分特性偏差 D_1 は

$$D_1 = (n_d - n_{max})/n_{max} \quad (5. 13)$$

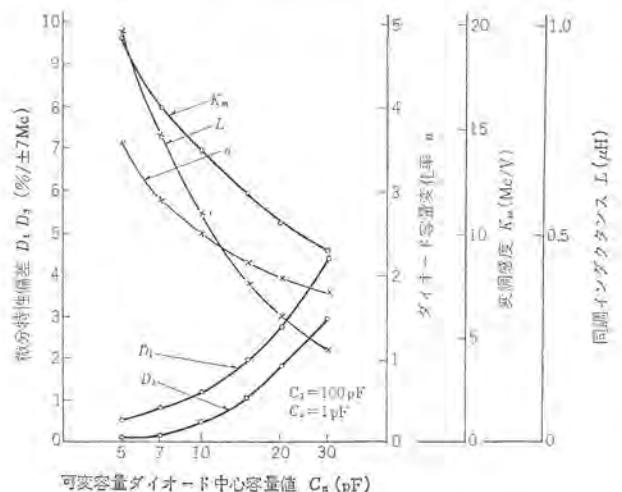


図 5. 3 70 Mc 帯変調器設計

Fig. 5. 3 Calculated design chart of a deviator (70 Mc).

となる。

以上の解析結果を用いて、電話 960 チャンネル 伝送特性を有する変調器（中心周波数 70 Mc）、電話 2700 チャンネル 伝送特性を有する変調器（中心周波数 245 Mc）の設計例および実験結果を次に示す。

(1) 電話 960 チャンネル 伝送特性を有する変調器

a. 設計図表——図 5. 3

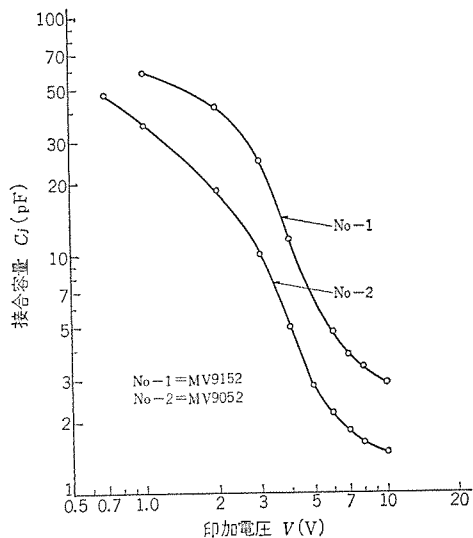


図 5.4 可変容量ダイオード特性
Fig. 5.4 Capacitance-voltage characteristics of hyper-abrupt diode.

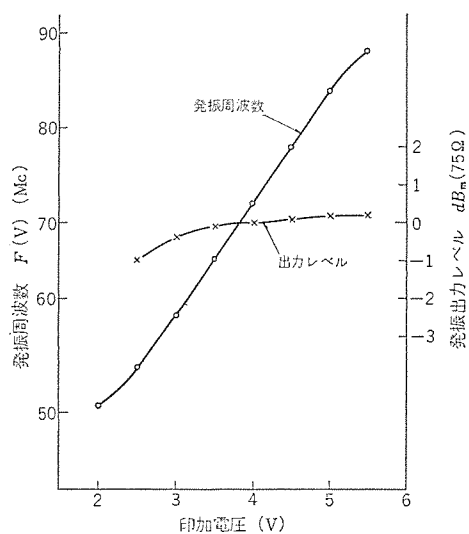


図 5.5 発振周波数出力レベル特性
Fig. 5.5 Characteristics of oscillation frequency and output power level.

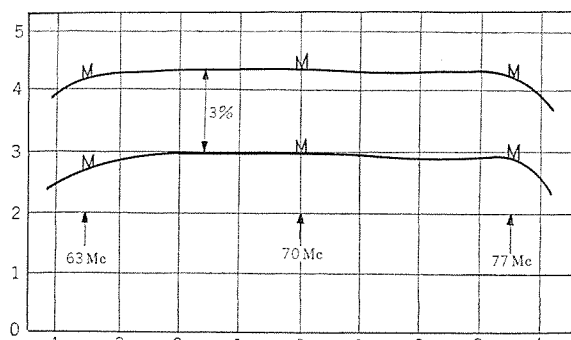


図 5.6 70 Mc 帯変調器微分特性偏差
Fig. 5.6 Non-linear distortion of a V. C. O (70 Mc).

b. 回路定数

トランジスタ=2N 2857, $C_1=100$ pF, $L=0.45$ μ H

c. ダイオード特性

- $C_n=12$ pF
- $V_n=3.5\sim 4$ V
- $n=2.4\sim 2.5$
- 電圧に対する n の変化—— $V_n\pm 1$ V に対し n の変化 10% 以内

d. 実験結果

- 可変容量ダイオード特性 (MV 9152)——図 5. 4
- 発振周波数, 出力レベル特性——図 5. 5
変調感度 $K_m=12$ Mc/V
出力レベル 偏差=0.5 dB/±7 Mc 以内
- 微分特性偏差=0.5%/±7 Mc 以内——図 5. 6
- ペースバンド 周波数応答特性——7 Mc まで偏差 1 dB 以内

(2) 電話 2700 チャンネル 伝送特性を有する変調器

a. 設計図表——図 5. 7

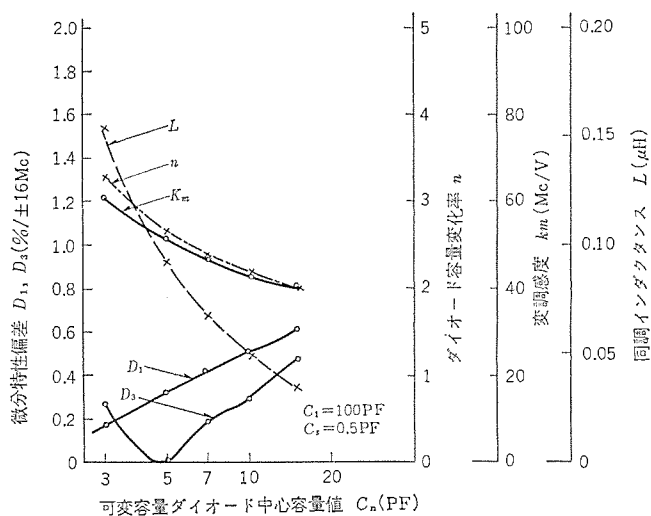


図 5.7 245 Mc 帯変調器設計
Fig. 5.7 Calculated design chart of a deviator (245 MHz).

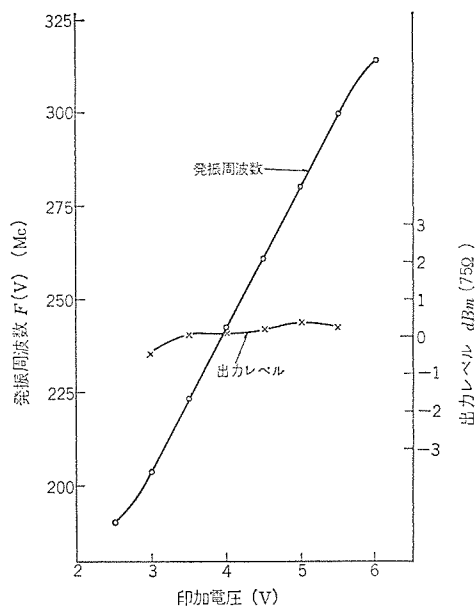


図 5.8 発振周波数出力レベル特性
Fig. 5.8 Characteristics of oscillation frequency and output power level.

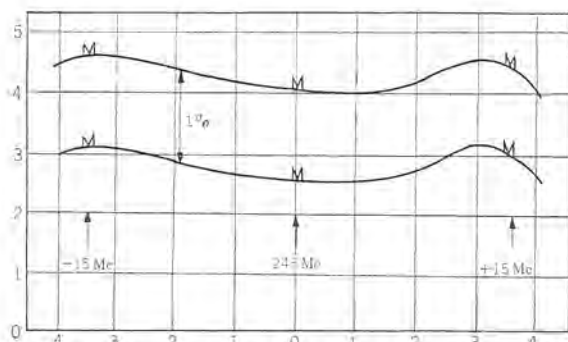


図 5.9 245 Mc 帯変調器微分特性偏差
Fig. 5.9 Non linear distortion of a V. C. O. (245 Mc).

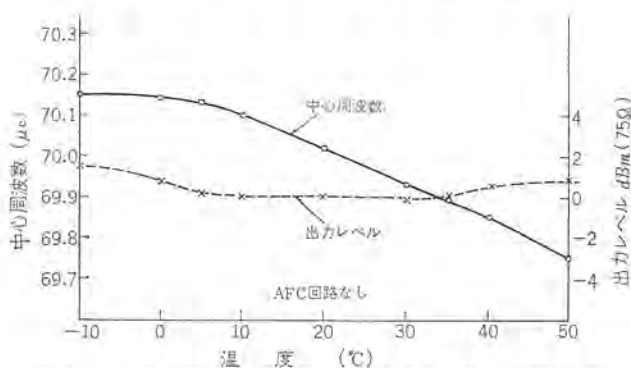


図 5.10 中心周波数および中間周波出力レベルの温度特性
Fig. 5.10 Frequency and output carrier level stability of 245 MHz V. C. O. vs ambient temperature.

b. 回路定数

トランジスタ=2N3880, $C_1=100$ pF, $L=0.09$ μ H

c. ダイオード特性

- $C_n=5$ pF
- $V_n=3.5\sim 4$ V
- $n=2.6\sim 2.7$
- 電圧に対する n の変化率…… ± 1 V に対し n の変化 10% 以内

d. 実験結果

- 可変容量ダイオード特性 (MV 9052)……図 5.4

c. の条件満足

- 発振周波数, 出力レベル特性……図 5.8

変調感度 $K_m=40$ Mc/V

出力レベル偏差=0.5 dB/ ± 16 Mc 以内

- 微分特性偏差=0.5%/ ± 16 Mc 以内……図 5.9
- ペースバンド周波数応答特性……13 Mc まで偏差 1 dB 以内
- 中心周波数および中間周波出力レベルの温度特性……

図 5.10

以上に超階段形可変容量ダイオードの応用例として, 超多重伝送特性を有する周波数変調器が, 簡単な回路で比較的容易に実現できることを示した。

6. む す び

超階段接合可変容量ダイオードの原理, ならびにシリコンのエピタキシャル法による接合構成を述べ, 可変容量ダイオードの特性および変調器への応用について記した。エピタキシャル法を用いれば可変容量ダイオードの特性として, 大容量で広範囲の容量変化を持ち, そのうえ高いシャ断周波数のものが容易に製作できるという利点がある。このエピタキシャル超階段接合可変ダイオード容量は, 今後その広範囲な応用が期待されるとともに, Read Diode として新しい固体化マイクロ波素子という面から注目されつつある。

このダイオードの開発にあたり種々ご指導ならびにご教示を賜った東北大学西沢教授, 製作面および応用面で協力いただいた関係各位に深謝いたします。

参 考 文 献

- (1) Shimizu, Nishizawa : Alloy-Diffused Variable Capacitance Diode with Large Figure-of-Merit, IRE Tran. ED-8, 5, (1961)
- (2) Sukegawa, Fujikawa, Nishizawa : Silicon Alloy Diffused Variable Capacitance Diode, Solid-State Elec., 6, 1, (1963)
- (3) 伊藤ほか : エピタキシャル・シリコン超階段形可変容量ダイオード, 電気関係関西支部連大, 8-6, (昭 40-11 月)
- (4) 伊藤ほか : シリコンのエピタキシャルグロス, 三菱電機技報 39, 10 (昭 40)
- (5) Kondo, et al : Voltage Sensitivity Control of Hyper Abrupt Capacitance Diode by Vapor Growth Process, J. J. A. P. 5, 338 (1966)

三菱真空スイッチ

岡田 武夫*・青木 伸一**・松山 清**

大倉 敏幹***

Mitsubishi Vacuum Switches

Communication Equipment Works
Central Research LaboratoryTakeo OKADA・Shin-ich AOKI・Kiyoshi MATSUYAMA
Toshimoto ŌKURA

The concept of opening and closing electrodes in vacuum was originated some forty years ago. But it took a considerable time to materialize the idea. Success in manufacturing vacuum switches owes greatly to the progress of technique in building large power tubes and in producing semi-conductors, which accompanies the establishment of metal refinement of high purity and the development of highly sensitive leak detectors.

Now vacuum switches are regarded as new and hopeful switching elements for use with high voltage contactors and power circuit breakers. They are developed and produced by leading manufactures in the world. Mitsubishi has taken lead in the production, placing on the market the devices of distinguished quality. The article describes the principle, outlines and features of the Company's vacuum switches and their operation.

1. ま え が き

1927年にGE社のSorensenが真空中で電極を開閉することによりスイッチを構成するという着想を提案した。これは非常にすぐれた着想であったが、当時はまだこの着想を実現させるために必要な種々の技術的水準が未熟なため、製品化することはできなかった。その後大電力管製造技術の発展や、半導体製造技術の進歩に伴う高純度金属精製方法の確立、高感度リークデテクタの開発などにより真空スイッチの製品化が再検討され、その見通しがたったのは1960年になってからである。

GE社ではCobine, Reeらは真空スイッチの性質から見て、従来のしゃ断器は将来全部真空スイッチに置き換えるという意気込みで開発に着手し、まず定格電圧15kVおよび35kVでしゃ断電流20kA級の真空スイッチの製品化を計画したが、高電圧化の困難により最近では15kV級で各種しゃ断電流のものの製品化を企画している。

その他アメリカではTennings社, McGrow-Edison社, Allis-Chalmers社なども真空スイッチの販売を行なっているが、最近ではWestinghouse社もその製品化の発表を行なった。イギリスではAEI社が特長ある真空スイッチの製品を発表したが、ヨーロッパではまだ開発の段階である。国内では当社がいち早く真空スイッチの製品化を発表し、定格電圧6kV、しゃ断容量150MVA以下の交流しゃ断器や高圧電磁接触器は急速に真空スイッチに置き換えられようとしている。

本文では、真空スイッチの一般的説明および当社製品の状況について報告したものである。なお当社ではさらに大容量化を目指した真空スイッチの開発が続けられている。

2. 真空スイッチの原理および性能

2.1 原理

真空スイッチの原理的な構造を図2.1に示す。真空容器内に固定極と可動極とがあり、可動極はベローズの伸縮により外部より駆動し得て、これにより電極の開閉を行なう。真空空間は電極表面さえ安定しておれば理想的な絶縁媒体であるから、わずかな開極距離でも

高い絶縁耐力を有する。電流のしゃ断に際しては電極から発生する金属蒸気により、半サイクルは低いアーク電圧で電流を流し、電流が零点通過以後は金属蒸気のすみやかな消失により耐電圧が回復する。この簡単な構造から保守点検不要・強い耐腐性・火災の心配がない・速いしゃ断性能・静かな動作・長寿命・高い開閉ひん度・小形化などの多くの長所が生まれる。

2.2 性能

真空スイッチの具備している性能を次にあげる。

(1) 常時高真空の維持

電極は動作中消耗していくから、極端に吸蔵ガスが少なく精製された金属を使用する必要がある。また管内封入物は長期間にわたってガス放出のないように、完全に脱ガスされた材料を使用し、かつ外囲器は長期間にわたって真空もれがなく、腐食性ガスふん囲気で使用してもおかされることがないような材料を使用しなくてはならない。真空スイッチ内部は一般に圧力が 10^{-8} Torr以下の高真空中に維持されるが、電流しゃ断に際して蒸発した電極材料が管壁に付着して、その蒸着膜のガス吸着作用により、真空度はよくなる傾向にある。

(2) 定格電流容量

定格電流容量を規定するものは温度上昇であるが、電極は真空容

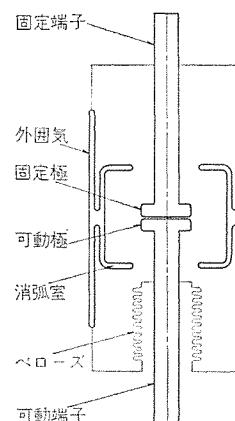


図2.1 真空スイッチの構造

Fig. 2.1 Schematic construction of vacuum switch.

器内にあるから温度上昇に対して支障はなく、大気中に露出している接続部分の温度上昇が開閉装置一般の規格値に納まっていればよい。

(3) 短時間電流容量

電極は真空内に封入され、その表面は常に清浄であるから本質的に溶着しやすい欠点がある。短時間電流を増大するためには適当な電極材料の選定・電極接触力・引外力の増加が必要である。

(4) 電極間耐電圧

真空スイッチの電極間耐電圧は真空放電により上昇するが、大電流しゃ断後に低下する場合がある。これは大電流しゃ断による電極表面の荒れに起因するもので、そのため開極距離を実際に必要な値より大きくとってこの傾向を緩和させている。

(5) しゃ断電流容量

2.1 節で述べたように真空スイッチはアーク電流自続中は電極から供給される金属蒸気により、数十ボルトの低いアーク電圧に維持され、電流零点においてはすみやかに金属蒸気が消失するためにアークも消失し、常に1サイクルしゃ断が可能である。

(6) さい断電流

前述のようにアーク電流は電極から供給される金属蒸気により維持されるから、電流値が小さくなるとアークが自続されにくくなり、電流零点をまたずに電流が急にさい断される現象が生じ、異常電圧を発生させやすい。普通さい断電流が3A以下であれば異常電圧発生心配はない。

(7) 投入電流容量

投入電流を規定するものは、電極が接触する直前の pre-arc および接触後の電極のおどりである。このため耐電圧の高い電極材料を使用すると同時に、操作機構を調節して極力おどり期間を短くする必要がある。

(8) 電極の損耗

電流のしゃ断に際して電極材料は蒸発するから、電極はそのたびに消耗するがその量は一般に少ない。電極消耗量を測定して真空スイッチの寿命判定の目安としている。

(9) 絶縁器壁の耐電圧

真空スイッチの耐電圧は電極間で維持される必要があると同時に、ガラス・セラミックなどの絶縁器壁でも維持されねばならない。絶縁器壁は蒸発した電極材料の付着により劣化させられるので、適当なシヤハイ物を設けた内部構造をとって電極材料の付着を防止する。また外部大気側のよごれによる絶縁劣化はゴムなどの絶縁キャップを用いて防止する場合がある。

3. 当社の真空スイッチの特長

当社においては昭和36年より真空スイッチの基礎研究を開始し、昭和40年5月全国に先がけて定格電流300A、しゃ断容量50MVAのVS-103を製品化し、ついで定格電流200A、しゃ断容量50MV AのVS-102を製品化した。

電極材料としては独自の構想により研究を進め、吸蔵ガスが少なく、大電流のしゃ断性能にすぐれ、かつ耐溶着性のすぐれたものを開発した。とくにさい断電流が2A以下で少なく、かつ電極消耗量が定格電流で25万回のしゃ断に際してわずか1mm程度と少ない点に特長がある。

昭和41年に金属製の真空スイッチを開発し、しゃ断容量25MVAのVS-22および150MVAのVS-26を製品化した。この種の真空

スイッチは当社の得意とし、かつ多年の実績を有するイグナイトロンの製造技術に応用したものである。

特長としては、

(1) 消弧室と外囲器とを一体にし、かつ同軸形絶縁構成で構造が非常に簡単になり、したがって真空スイッチ自身を小形にしよう。

(2) 必要最小の絶縁部以外はすべて金属で構成され、機械的に堅牢で信頼性が高く、かつ外部衝撃に対してもじょうぶである。

(3) 量産に適し、特性が均一化しようとともに低価格になる。

(4) アークシールドは、耐電圧や電極材料の付着傾向などを考慮して配置され、したがって長寿命である。

(5) 金属構成であるから耐熱性も強く、高温排気が可能で脱ガスを十分行ないうから、容量の割合にしゃ断容量が大きい。

(6) さい断電流が小さく、実際の回路に使用した場合、異常電圧発生が定格電圧波高値の2倍以下である。

(7) 外囲器の堅牢なこと、電極材料の付着処理の適当なことなどで非常に長寿命であり、交流電磁接触器用では25万回の寿命試験後でも特性の変化はない。

などの数々の特長があげられる。

当社の真空スイッチの管種一覧表を表3.1に、これらの写真を図3.1に示す。

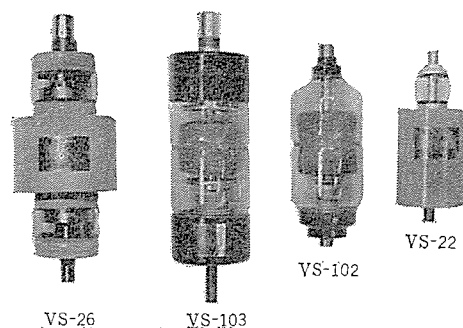


図 3.1 三菱真空スイッチの外観
Fig. 3.1 Mitsubishi vacuum switches.

4. 当社の真空スイッチの特性

4.1 しゃ断特性

真空スイッチのしゃ断現状については、交流電流アークの電流零点の経過と同時にアークが消滅すると、アーク空間の近傍に存在していた金属蒸気も急速に周囲に拡散し、器壁に付着するので、電極間げきはすみやかに純粋の真空間げきに復帰し、しゃ断が完了する。この場合アーク空間から純粋の真空間への復帰はマイクロ秒のオーダーで、きわめて短い時間に行なわれる。したがって真空しゃ断器の耐電圧は回路の固有周波数に対してきわめて強く、実際の電力回路で出現する再起電圧上昇率の範囲では、しゃ断性能は再起電圧に無関係であることを実験的に確かめている。しかしアーク電流が大きくなると、発生する金属蒸気の量が増加し、スイッチの構造によって定まる限界値に達し、しゃ断は不能となる。すなわち真空しゃ断器のしゃ断特性は、大電流波高値と回復電圧波高値とで規定されることになる。

図4.1はしゃ断電流と回復電圧とで示したしゃ断特性である。しゃ断直後の耐電圧で規定される限界回復電圧と、耐電圧とは無関係のしゃ断電流で規定される限界しゃ断電流とが存在する。たとえばVS-26では19kA(rms)が限界しゃ断電流で、3.6kV-18kA、7.2kV-15kAのしゃ断性能を有する。

表 3.1(a) 三菱真空スイッチ しゃ断器用定格
Table 3.1(a) Interruption ratings of Mitsubishi vacuum switches.

交流しゃ断器 (JEC-145 (1959)) に用いる場合

項目	管種	VS-102	VS-103	VS-26	単位
電氣的定格および特性	定格周波数	50/60	50/60	50/60	c/s
	定格電圧	3.6 7.2	3.6 7.2	3.6 7.2	kV
	絶縁階級	3 6 B	3 6 B	3 6	号
	開極時の耐電圧 AC 1 分間	16	22	16	22
	開極時の耐電圧 (1×40 μS) インパルス	45	45	45	60
	定格電流	200	300	600	A
	接続端子温度上昇	40	40	40	°C 以下
	定格しゃ断容量 3 相	25	50	100	150
	定格しゃ断電流; 対称実効値	4	4	16	12
	アーク時間	1	1	1	cycle 以下
操作数	定格投入電流 セン頭値	11	11	43.7	32.8
	定格短時間電流 2 秒	4	4(秒)	16	12
	開極距離	6	8	12	mm
	開極時のオーバトラベル	2	2	2	mm 以下
	開極平均速度	0.7	0.7	1.3	m/s
	電極引外力	30	25	50	kg
	電極接触力	30	55	70	kg
	外部加圧力	25	40	65	kg
	ベローズによる加圧力	5	15	5	kg
	閉極平均速度	0.7	0.7	0.7	m/s
機械的特性	重可動部重量	1.17	2.5	3.8	kg
	取付方向	任意	任意	任意	
	周囲温度	-20~+40	-20~+40	-20~+40	°C
	冷却方式	自然空冷	自然空冷	自然空冷	
寿命特性	電氣的寿命 (1) 定格電流	50,000	50,000	10,000	回
	(2) 定格しゃ断電流	2,000	2,000	50	回
	機械的寿命	50,000	50,000	10,000	回

表 3.1(b) 三菱真空スイッチコンタクト用定格
Table 3.1(b) Ratings of Mitsubishi vacuum switch for use with contactors.

高圧交流電磁接触 (JEM-1167) 器に用いる場合

項目	管種	VS-22	VS-102	VS-103	単位
電氣的定格および特性	定格周波数	50/60	50/60	50/60	c/s
	定格電圧	3.3	3.3 6.6	3.3 6.6	kV
	開極時の絶縁抵抗	5	5	5	MΩ 以上
	開極時の耐電圧 AC 1 分間	10	10	10	17
	定格電流	200	200	300	A
	接続端子温度上昇	50	50	50	°C 以下
	定格しゃ断容量 3 相	25	25	25	50
	定格しゃ断電流	4.37	4.37	4.37	4.37
	アーク時間	1	1	1	cycle 以下
	短時間電流 2 秒	4.37	4.37	4.37 (1 秒)	kA
操作数	開閉容量による差別	A	A	A	級
	開閉電流	4.37	4.37	4.37	kA
	閉路電流	4.37	4.37	4.37	kA
	開閉ひん度による差別	1	1	1	号
	開閉ひん度	1200	1200	1200	回/時
	開極距離	6	4	6	5
	開極時のオーバトラベル	2	1.5	2	2
	開極平均速度	0.7	0.4	0.7	0.4
	電極引外力	20	30	25	kg
	電極接触力	20	30	55	kg
機械的特性	外部加圧力	15	25	40	kg
	ベローズによる加圧力: 大気圧	5	5	15	kg
	開極平均速度	0.7	0.6	0.7	0.7
	閉極時の電極おどり期間	2	2	2	ms 以下
	電極消耗寸法	1	1	1	mm 以下
	重可動部重量	1.1	1.17	2.5	kg
	取付方向	任意	任意	任意	
	周囲温度	-20~+40	-20~+40	-20~+40	°C
	冷却方式	自然空冷	自然空冷	自然空冷	
	電氣的寿命 (1) 定格電流にて	250,000	250,000	250,000	回
寿命	(2) 定格しゃ断電流	7,000	7,000	7,000	回
	機械的寿命	250,000	250,000	250,000	回

図 4.2 は VS-26 を使用した 7.2 kV, 600 A, 150 MVA の真空しゃ断器で短絡しゃ断試験を行なったオシログラムの一例である。図 4.3 にこの真空しゃ断器の外観写真を示す。なお本しゃ断器は G 級メタラ配電盤に最大 3 段階で収納できる。また図 4.4 は VS-102 を使用した 6.6 kV, 200 A, 50 MVA の真空コンタクトの外観写真で、きわめて小形軽量である。

4.2 耐電圧特性

真空スイッチではその内部の圧力は 10^{-6} Torr 以下であるから、電子の平均自由行程は電極間隔よりもはるかに大きく、電圧を印加しても残留ガスの電離による放電は起こり得ない。

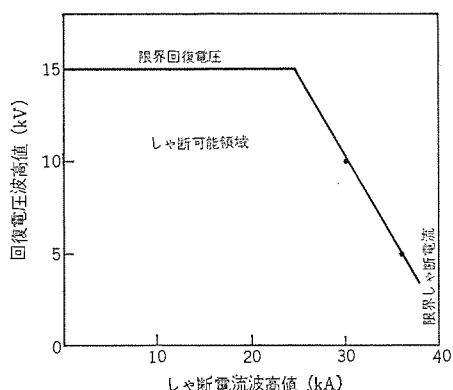


図 4.1 しゃ断電流対回復電圧特性

Fig. 4.1 Characteristics of interrupting current vs. recovery voltage.

したがってこうした高真空中での絶縁破壊電圧は、大気中のそれよりもはるかに高く破壊発生機構も異なる。すなわち電極表面の局部電界がある値以上になると Field Emission による電流が流れはじめ、これによって正極性か、あるいは負極性の電極の局部的な蒸発が起こり、つづいて絶縁破壊へと進むと考えられている。

Field Emission による電流は電極の表面状態によって大きく左右されるから、耐電圧値も表面状態によって相当変化する。電極の

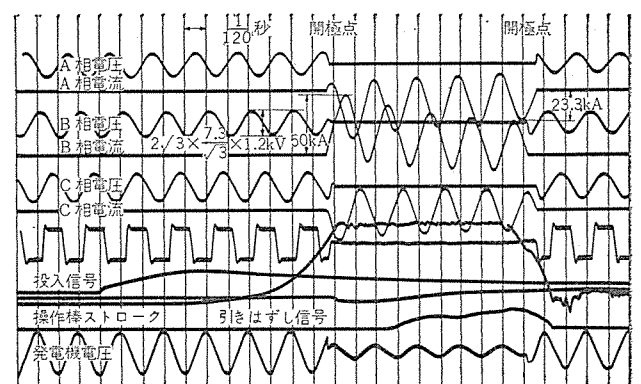


図 4.2 三菱 6-VKG-15 形真空しゃ断器投入しゃ断試験 オシログラム
線間電圧 8.65 kV 投入電流 50 kA しゃ断電流 15.5 kA rms
しゃ断容量 220 MVA.

Fig. 4.2 Oscillogram of interrupting test of 8.65 kV 15.5 kArms (220 MVA) for type 6-VKG-15 vacuum interrupter breaker.

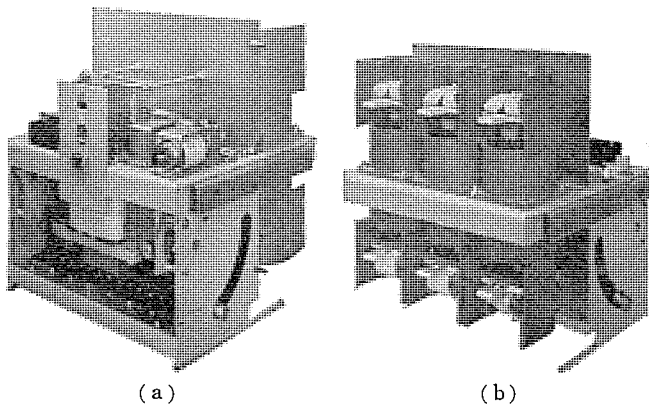


図 4.3 三菱 6-VKG-15 形真空しゃ断器の外観
Fig. 4.3 Mitsubishi vacuum interrupter breaker.

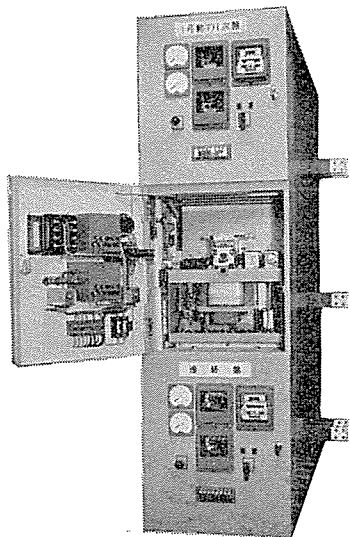


図 4.3(c) 真空しゃ断器を収納した WV 形 メタクラ 配電盤
Fig. 4.3(c) Type WV metal-clad switchgear with vacuum interrupter breakers.

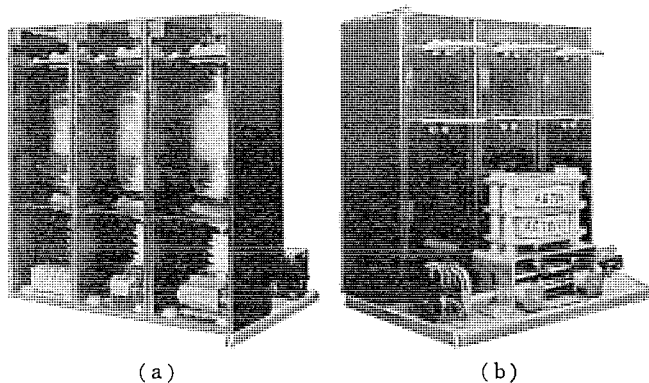


図 4.4 三菱真空コンタクタの外観写真
Fig. 4.4 Mitsubishi vacuum contactor.

表面は滑らかなほどよく、一般に絶縁破壊をくり返すことによって Field Emission 電流は減少し、それに伴ない絶縁破壊電圧は上昇する。図 4.5 は当社真空スイッチに使用している電極のこのような状態で絶縁破壊電圧を示す。実際の使用にあたってはこうした状態を常に保つことは不可能であるため、いかなる状態でも規定値を満足するよう電極間隔を十分大きく設定してある。

また絶縁破壊は電極間の状態によって決まるばかりでなく、電極以外の要素、つまり真空外囲器、あるいは電極の蒸発物が外囲器へ付着するのを防止するためのアークシールドなどの形状も影響する。したがって、スイッチ内部の電界分布を計算することによってこのよう

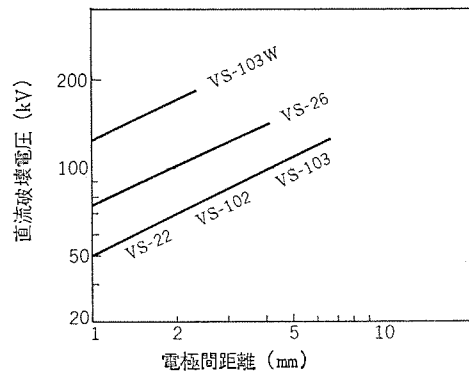


図 4.5 耐電圧特性 (1)
Fig. 4.5 Characteristics of the breakdown voltage (1).

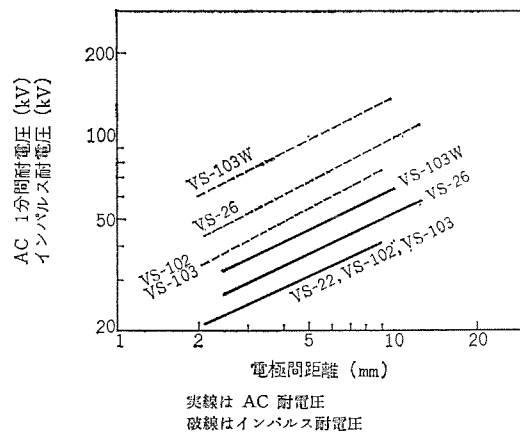


図 4.6 耐電圧特性 (2)
Fig. 4.6 Characteristics of the breakdown voltage (2).

な電極以外の部分の影響を最も少なくするような慎重な設計がなされている。

真空外囲器の絶縁はガラスによって保たれているが、一般に長時間の使用によって外側（大気側）はほこりや汚せんによって、また内側（真空側）は電極の蒸発物の付着により沿面の耐電圧は劣化する。当社の真空スイッチでは外側の耐電圧劣化に対しては、ガラスを十分余裕のある長さにするか、あるいは絶縁劣化の非常に少ない、ひだつきのゴムキャップをガラス外側に接着するかして防止している。一方、内側の耐電圧劣下に対しては、電極の蒸発物がガラス表面へ付着するのを防止するために、金属製あるいはガラス製のアークシールドを設けている。これらによって定格寿命、定格動作後においても電極間以外の耐電圧は電極間耐電圧以下に低下することはない、したがってこれらの耐電圧はまったく問題ではない。図 4.6 に各管種の出荷時の耐電圧特性を示す。

4.3 電氣的寿命

4.3.1 寿命特性

電流しゃ断回数に対する電気特性の変化を図 4.7 に示す。電極の接触抵抗は $100 \mu\Omega$ から $300 \mu\Omega$ 程度である。動作初期の電極間耐電圧は若干低下するが、それ以後はほぼ安定している。動作寿命後期にはガラスグローブの内面がやや曇ってくるが、電極間絶縁抵抗や耐電圧には影響しない。寿命終止点近くなると、アークシールド内面に蒸着された電極スパッタ膜が機械的に離れてくるようになる。寿命終止点は、このスパッタ膜のはがれて電極間耐電圧が低下することによって決まる場合が多い。寿命終止までのしゃ断寿命回数は、操作機構が適切で取付けが正しければ、定格電流しゃ断の場合は 25 万回以上である。なお真空度は、寿命試験中は常に 10^{-7} Torr オーダに

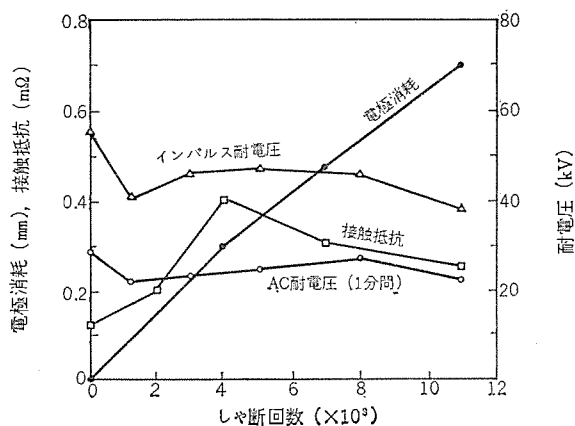


図 4.7 寿命試験における諸特性の変化, VS-103 形, 短絡電流 11 kA, シャ断電流 4 kA
Fig. 4.7 Variations of the breakdown voltages, contact erosion, and contact resistance with interrupting times.

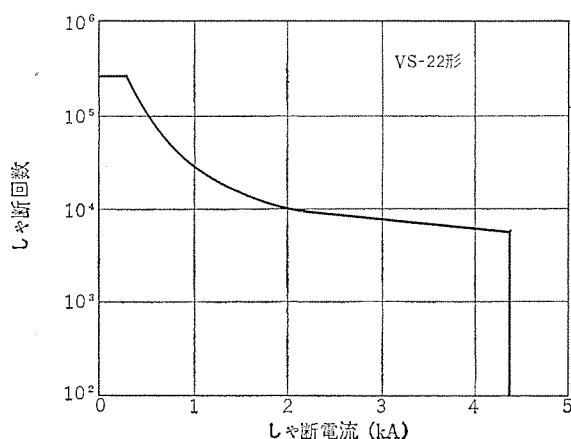


図 4.8 寿命試験曲線
Fig. 4.8 Dependence on interrupting current with the interrupting times in life test.

保たれている。

4.3.2 シャ断電流と寿命回数との関係

シャ断電流を定格電流から定格最大シャ断電流まで変えた場合のシャ断寿命曲線を図 4.8 に示す。寿命曲線の傾斜部分はシールドのスパッタ膜のはく(剥)離または電極の限界消耗量で決まる。定格電流以下の領域は、機械的な開閉回数限界で寿命が決まる。定格最大シャ断電流以上の領域は、シャ断時のアーク時間が 1 サイクルを越えることで曲線の限界が定まる。比較的大電流シャ断においてもシャ断寿命回数の大きいことは当社真空スイッチの大きな特長である。

4.3.3 電極消耗量

シャ断寿命における当社真空スイッチの大きな特長は、電極消耗量がきわめてわずかなので操作機構の調整がまったくいらぬことである。VS-22, VS-102, および VS-103 では寿命終了点までの電極消耗量は両電極を合わせて 0.5~1 mm である。VS-26 のそれは約 3 mm である。

4.4 真空度

当社の真空スイッチは、高真空度を長年月にわたって維持するため真空材料技術や真空管製造技術また超高真空技術が結集されている。

図 4.9 は真空度の経年変化を調べたものである。初期真空度は 10^{-8} Torr オーダに保たれているが、真空度 p は経過時間 t に対してほぼ $p \propto t^{0.5}$ の関係式に従って増大する。このグラフの曲線を外そう

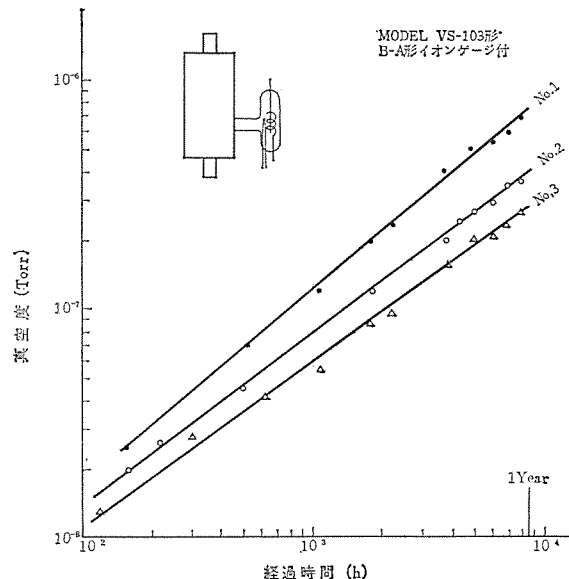
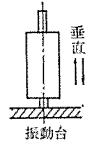
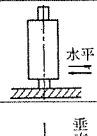
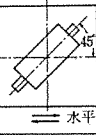



図 4.9 真空スイッチの放置真空度の変化
Fig. 4.9 Variation of gas pressure of vacuum switches on the shelf.

表 4.1 真空スイッチ単体の振動試験結果
振動試験機：伊藤精機製 Model UBC-8.

Table 4.1 Results of vibration tests on vacuum switch unit.

取付および振動方向	振動数 cpm	全振幅 mm	加速度 g	試験時間 min	管種別試験結果(注)			
					VS-22	VS-102	VS-103	VS-26
	1,000	2	1.1	30	○	○	○	○
		3	1.7	10	○	○	○	○
	1,500	2	2.4	10	○	○	○	○
		3	3.6	10	○	○	○	○
	2,000	2	4.4	10	○	○	○	○
		2.5	5.5	10	○	○	○	○
	1,000	1	0.6	10	○	○	○	○
		1.5	0.8	10	○	○	○	○
	1,500	1	1.2	5	○	○	○	○
	2,000	1	2.2	10	○	○	○	○
	1,000	2	1.1	10	○	○	○	○
		3	1.7	10	○	○	○	○
	1,200	2	1.6	20	○	○	○	○
	2,000	2	2.2	10	○	○	○	○
	700 ~ 2,500 up,down	3	10.3	1	—	—	△	—
		3	0.8 ~ 10.3 (5 回往復)	10	—	—	○	—

(注) ○印：異常なし、
一印：試験せず
△印：試験中に取付ネジがゆるんでくる

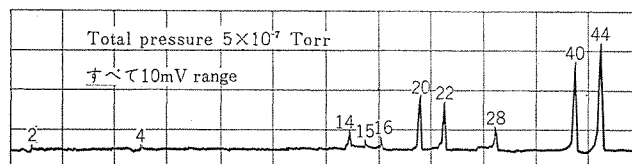


図 4.10 オメガトロンによるガス分析 VS-103 形, 45 kArms
シャ断試験直後

Fig. 4.10 Chart of gas analysis in vacuum switch with omegatron mass spectrometer.

して真空スイッチの真空耐用年数を推定することができる。いま真空度限界を 1×10^{-4} Torr と見積ると、その真空度に達するまでの期間は数 10 年を要し、このような長期間保存に対してもまったく

心配のないことを示す。

図 4. 10 のチャートは電流しゃ断直後の電極からの放出ガスをオメガトロンで調べたものである。しゃ断によって放出されるガスはきわめて微量である。放出されたガスは新しい清浄な金属膜のゲッタ作用によって吸着されるので、しゃ断後、ただちに真空度は 10^{-7} ~ 10^{-8} Torr に回復する。したがって大電流のしゃ断を繰返しても真空度が低下していく心配はない。前述の電氣的寿命試験の場合にも常に高真空度が維持されている。

4. 5 機械的強度

当社の金属ろう形真空スイッチ VS-22 や VS-26 は、ガラス部分が最小になるように設計されており、電力用機器とまったく変わらない強度を有している。一方、ガラス製真空スイッチについては、ガラスの強度に対して合理的に十分な考慮が払われている。たとえ落下破損した場合でも、ガラス破片が広く飛散することはない。

真空スイッチのスイッチ耐振性・輸送性を調べる目的で振動試験を行なった結果を表 4. 1 に示す。この試験条件は、衝撃時の加速度は 1g から 5g の範囲であって、JIS, NDS, MIL などに定められている各種機器の振動試験規格よりも厳しいものであるが、真空スイッチにはまったく異常は起こらなかった。

真空スイッチのペローズは特殊な薄い金属で作られているが、 5 kg/cm^2 の圧力に耐え、ペローズ単体としての伸縮寿命回数は 90 万回以上のものが使用されている。

4. 6 化学的強度

当社の真空スイッチの外囲器には十分耐食性の高い材料が使用されている。ペローズについては、使用状態で 500 時間の塩水噴霧試験ではまったく安全であり、各種の有害腐蝕ガスふんい気に対しても安全性が確められている。塩害のひどい臨海工業地域や腐食ガス濃度の高い化学工場はもとより、人体に有害な場所には真空スイッチを使用するのが最も適当である。

5. 使用上の注意

5. 1 真空スイッチの定格

真空スイッチの定格は、一般の高圧電磁接触器または交流しゃ断器の規格に準じて定められている。当社の真空スイッチの定格一覧表は表 3. 1 に示した。電氣的定格としては、定格周波数・定格電圧・定格電流・定格三相しゃ断容量・短時間通電電流・絶縁階級（交流耐電圧、インパルス耐電圧）・定格投入電流・アーク時間などが規定されている。

これらの電氣的定格のうち、真空スイッチ特有の性質としてアーク時間は 1 サイクル 以下であり、他の電磁接触器や交流しゃ断器に比べて非常に短い。アーク時の管内電圧降下は数 10 V 以下であり、とくに当社の真空スイッチはその値が 20 V 程度の低い値である。また電極接触時の接触抵抗は $100 \mu\Omega$ から $300 \mu\Omega$ 程度である。

機械的規格としては、電極閉極速度・接触力・引外力・開極速度・開極距離が規定されている。電極閉極速度は速すぎると操作機構の設計が困難になり、また接触時の bouncing を押えにくくなるが、一方、おそすぎると電極接触直前の pre-arc により電極面は荒れやすくなるので規定値を守る必要がある。接触力は最大短時間通電電流でも接触抵抗を低く保ち、電極面の荒れを防ぐとともに、大電流による電磁力の作用により電極が離れることのないために必要な力である。引はずし力はペローズ自身の加圧力に反抗し、多少の溶着があっても電極を引離すために必要な力である。開極速度は、約半サ

イクル以内に規定の開極距離まで電極を開くに要する速度である。開極距離は投入しゃ断の際に生じる電極表面の荒れを考慮して、普通の状態での耐電圧から定められる距離よりも十分余裕をもった値であるが、それでも他の高圧電磁接触器や交流しゃ断器の場合に比べると非常に短い開極距離である。

真空スイッチの性能を十分発揮させるためには、操作機構の設計は必ずこれらの電氣的機械的定格に合わせて使用する必要がある。

5. 2 取付方法

真空スイッチの操作機構への標準的取付方法を図 5. 1 に示す。取付けは固定端子部で行なうが、電極閉極時の bouncing を軽減するために適当なダンパを設ける必要がある。また、固定部取付けの際、真空スイッチ本体の固定側端面とダンパとの間げき(図 5. 1 の h 部寸法)を設けることにより、固定側端面に衝撃力が直接加わらぬように取付けることが必要である。

真空スイッチの取付方向は任意であるが、一般には可動端子を下方垂直に取付ける。通常、真空スイッチ本体の可動側端面または、側面は弾性体を介して軽く保持される。可動端子への電氣的・機械的接続に際して、ペローズには円周方向の回転力が加わらぬよう注意を要する。円周方向の回転角度は最大でも 3 度以下に押える必要がある。

5. 3 操作方法

真空スイッチの特性や寿命は操作機構部の動作と密接に関連するものである。真空スイッチの動作上、図 5. 1 に示した可動部スプリングは重要な役割を果している。電極接触時にスプリング内部に蓄積されたエネルギーは wiping として電極への外部加圧力を与える。この wiping による外部加圧力とペローズ自身の大気圧力の和が、電極への全接触力を与えることになる。

wiping が大なる場合は接触力が適当に大きくなり、電極接触時の接触圧力の立上りがスムーズになるので、おどり期間を短縮することができる。おどり期間が長すぎると電極面に荒れが生じるので、接触後適切な時間以内に全接触力が加えられるように設計する。また、使用中の電極が消耗した場合でも規定の接触力がえられるように wiping の値を選定する。さらに、wiping が大きいと開極瞬時の開極速度も速くできるので、wiping の値は許される範囲で大なるほど有利である。

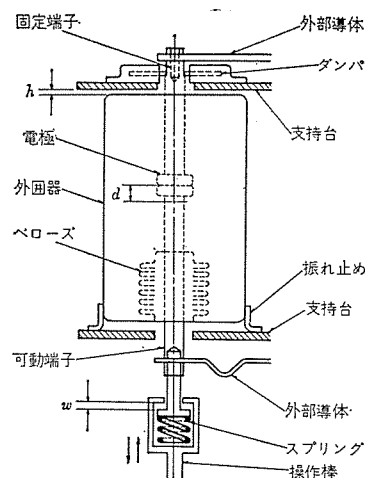


図 5. 1 真空スイッチの取付方法

Fig. 5.1 Mounting of the vacuum switch.
d=contact stroke, h=distance between envelope of vac. switch and frame, w=wiping distance.

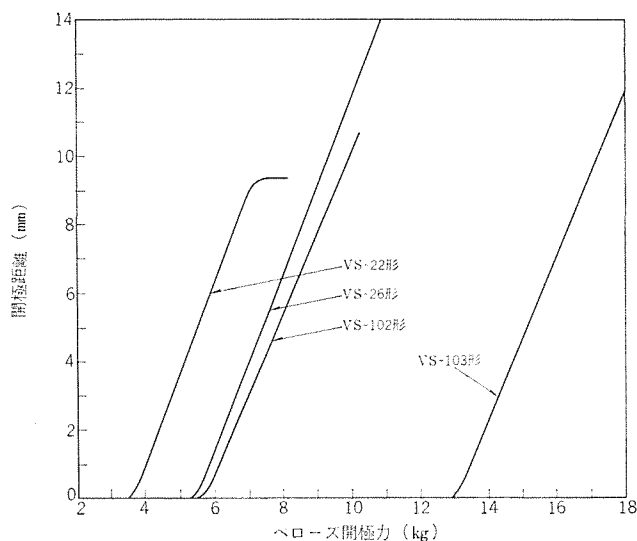


図 5.2 ベローズの開極力特性（測定条件は可動端子を垂直下方の場合を示す）

Fig. 5.2 Opening force vs. opening stroke of bellows in vacuum switches.

開極時のオーパトラベルが過大であると、ベローズの機械寿命を短縮することになる。オーパトラベルを適当な値以下におさえるためにも、可動部スプリングを設ける必要がある。

次に、ベローズの大気加圧力およびベローズの開極力特性を図 5.2 に示す。電極接触時にはベローズ圧力は電極接触力に寄与するが、一方、開極時には開極力に対する反抗力として作用する。したがって、すみやかな開極速度をうるためには可動部スプリングによる外部加圧力はずし、同時に所定のベローズ開極力といくぶんかの溶着力とに打勝つための電極引外力を与えるように設計する。

最後に、可動端子の偏心角度が過大であるとベローズの機械寿命を損ない、電極の片当り接触が生じるので、偏心角度はできるだけ小さくして使用していただきたい。

5.4 寿命判定方法

当社の真空スイッチは長寿命であることを特長の一つとしているが、寿命を定める要素としては真空度による寿命と機械的寿命と電気的寿命とがある。真空度は 10^{-3} Torr より悪くなると使用不能になり、機械的寿命はベローズの疲労により限定される。また、電気的寿命は電極の消耗量と電極から飛散して消弧室内面に付着した蒸着膜のはく離により限定される。

5.4.1 真空度の判定

当社真空スイッチの真空寿命はきわめて安定しているので、使用中とくに真空度をチェックする必要はないが、しかし、過激な機械的・熱的衝撃が加えられた後や、または定期点検法としては次の方法がとられる。

(1) 耐電圧の測定

規定の開極距離において、電極間に AC 10 kV 程度の電圧を印加してグロー放電が認められる場合には真空度が劣化していることを示す。

(2) ゲッタ膜の変化

ゲッタの取付けられている真空スイッチでは、ガラス内面に蒸着されているゲッタ膜は、高真空中では金属光沢を呈しているが、相当な真空劣化が生じた場合はゲッタ膜は乳白色に変色する。

5.4.2 機械的寿命

電磁接触器のように開閉ひん度が多い場合でも、取付方法・操作方法が正常であれば 25 万回の寿命がある。開閉度数は開閉度数計によって表示される。

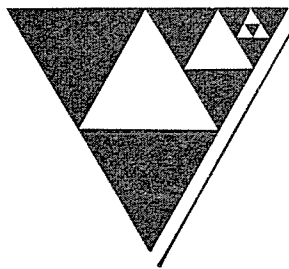
5.4.3 電気的寿命

寿命終了までの電極消耗量は VS-22 形、VS-102 形、VS-103 形ではいずれも 0.5~1 mm であり、VS-26 形については 2~3 mm である。したがって、電気的寿命の判定は電極消耗量（両電極消耗の和）が 1 mm または VS-26 形の場合は 3 mm を越えると寿命終了と判定する。この量は可動端子に目印をつけたり駆動装置の適当なところにゲージをそう入して判定する。

消弧室内面の膜厚が一定値以上になると膜はがれを生じる。膜はがれが生じてもシャ断性能はあまり低下しないが、規定の耐電圧を保てなくなり寿命終了となる。膜はがれの生じるまでの開閉回数は、シャ断電流に関係し、また真空スイッチの取付方法や操作方法によっても異なる。カタログに示されている寿命曲線例は膜はがれによる寿命限界を示している。

6. む す び

以上、当社で現在生産している真空スイッチを中心として、その原理、性能、取扱方法などについてのべた。真空スイッチはまだ世に出て新しい製品であるから、今後種々な方面に利用され、それとともに深く検討されねばならない点多々生じることと思われる。今後真空スイッチの性能をいっそう向上させることにより、さらに広い分野にわたって使用されることが期待される。



新製品紹介

FD-420 形 三菱レール探傷器「Railscope」の完成

——名称“Railscope”は登録商標出願中——

三菱電機では日本国有鉄道 鉄道技術研究所のご指導のもとに長らく研究を重ねてきたが、今度画期的な FD-420 形 レール 探傷器「Railscope」の開発を行ない、1号機を日本国有鉄道に納入した。

■ 特 長

- (1) ポータブル形
全トランジスタ式のため、軽量で運搬が容易。
- (2) 適確な探傷が可能
3組の探触子が同時、単独に使用でき、レール 頭部・中央・底部の探傷が適確に行なえる。
- (3) 取扱いがきわめて容易
人間工学的な見地にたち、各部の構造配置に留意しているので取り扱いが容易で疲労が少ない。
- (4) 欠陥の大小と形状のはあくが可能
斜角探触子と垂直探触子を併用すると欠陥の形状が判断できる。またパルス式を採用しているので欠陥の大小が推定できる。
- (5) 各種レール 溶接部の探傷が可能
台車車輪は一般のレールに使用できる。またパルス式のため溶接部探傷も可能である。

■ 構 成

探傷器本体 FD-110 形	1 台
台車 (2 個の車輪を有する)	1 台
蓄電池	2 組
水タンク (5 リットル 用)	3 個
付属品、予備品	1 式

■ 主要性能

測定範囲	鋼材 50~1,000 mm
検査周波数	2 Mc
ブラウン管	75 mm 倍率 2 倍のレンズ付
表示方式	A スコープ DC 表示
探傷方式	2 探法 (垂直と斜角)

使用電源	内蔵 12 V 蓄電池 (充電可能)
連続使用時間	4 時間以上
近距離分解能	鋼材 20 mm のところ直径 2 mm の平底穴の検出可能
遠距離分解能	鋼材 91 mm と 100 mm とからなる段の反射波の判別可能
受信部の直線性	鋼材 150 mm のところの直径 5.6 mm の平底穴の反射波の飽和値までの直線性の偏差 1.5 dB 以内
周囲温度	-5~45°C
外形寸法	約 400 mm (幅) × 820 mm (高さ) × 750 mm (長さ)
探触子	垂直 1 組 斜角 2 組 (37° × 2 個 70° × 1 個)

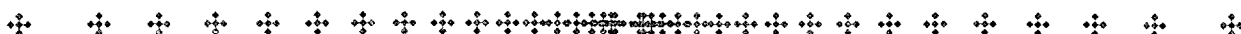


FD-420 形 レール 探傷器「Railscope」

IC を全面的に採用した同期式多重電信端局 (CABLE MUX) 完成

最近の通信機器は、トラヒック量の増大に伴う設備の膨張、保守運用員の不足、複雑化する機能などに対処するため、装置の小形化・高信頼化がとくに望まれている。三菱電機では、従来から国際電信

電話株式会社 (KDD) のご指導のもとに、海底ケーブルによる国際電信回線に使用される時分割多重電信端局 (CABLE MUX) を製作しているが、このような要望を完全に満足するものとして、こ



849

三菱電機技報・Vol. 41・No. 6・1967

NEWS FLASH

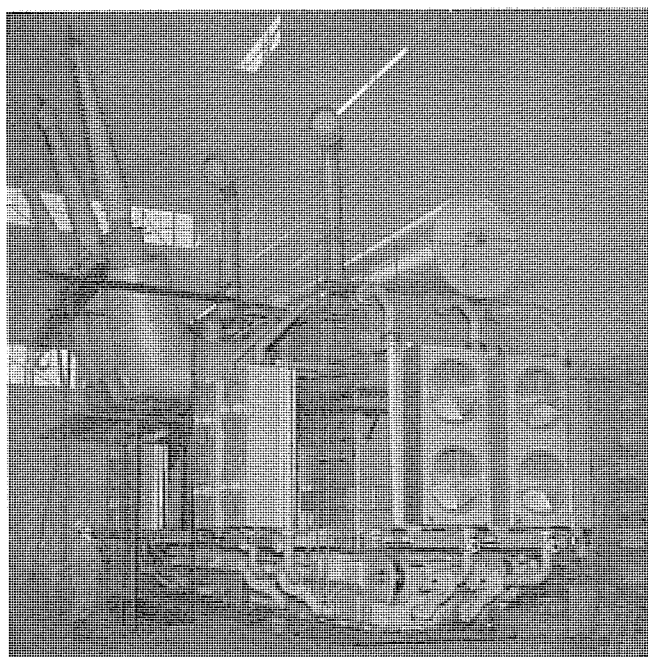
■ 関西電力姫路第2 P/S 納め 510 MVA 変圧器完成

かねてより鋭意製作中であった関西電力姫路第2 P/S 納め 510 MVA 変圧器が伊丹製作所で完成し、現地据付を完了した。

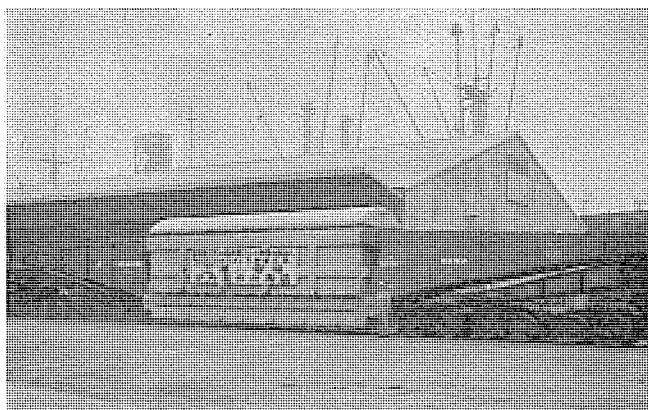
この変圧器は同発電所の4号 450 MW 発電プラントに直結されるもので、わが国での記録的大容量器である。

この変圧器は外鉄形 フォームフィット 構造で製作されたが、巻線には大容量器であるため、とくに8群構成を採用し、漂遊損失の減少と電磁機械力の軽減をはかっている。

高圧側 ブッシング はエレファント 式で 275 kV OF ケーブル に接続され、



関西電力姫路第2 P/S 納め 510 MVA 275/19 kV
三相変圧器



510 MVA 変圧器貨車輸送荷姿

低圧側は離相母線で発電機に接続されるが、とくに低圧側はきわめて大電流となるため、特殊大電流用二重導体式 18,000 A 定格の ブッシングを使用している。なお従来火力発電所用大容量器では、別置き 負荷時電圧調整器が用いられてきたが、この変圧器は負荷時タップ 切換器じか付けとなっているのが特長で、西ドイツ MR 社製 MRF 形タップ 切換器が使用されており負荷時タップ 切換変圧器としても記録器である。

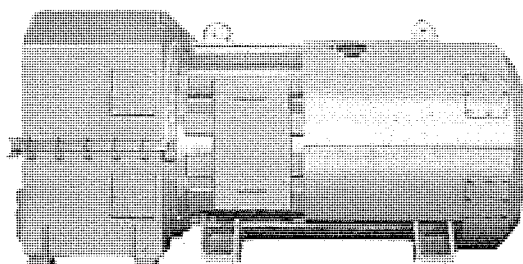
なお冷却器には、総アルミ製 コルゲートフィン 式 SM-2 形高性能冷却器が使用されているほか、各所に最新の技術が採用されている。写真は工場試験時およびシキ- 400、240 トン 積みの貨車で輸送中の 510 MVA 変圧器を示す。

なお姫路発電所にはすでに、1号 250 MW、2～3号 325 MW 器がすでに運転中であるが、今回の4号 450 MW はわが国初めての超臨界圧を使用した発電プラントで、タービンおよび発電機はウェスチングハウス社製で、4号機の完成により、同発電所の出力は1,350 MW となる。

■ アンカウインチ用 200 kW 全閉外扇形 直流電動機完成

三菱重工經由 SEDNETH 向け アンカウインチ 用全閉外扇形直流電動機がこのほど完成した。このウインチは、海底油田採掘装置をとう(搭) 載した海上ステーションを海上に停泊させるために使用されるものである。

一般に 100 kW 以上の全閉外扇形、連続定格の電動機は、開放形または管通風形の電動機に比較して外形寸法・重量が大きくなり、高価になるため製作例は少ない。大容量でどうしても全閉形を必要とするようなふん囲気のばあいは、冷却機付の全閉内冷形などが使用されるが、設置場所・使用状態からこの形式も不具合で、200 kW



という記録品にもかかわらず全閉外扇形とし、次に述べるような方法で小形・軽量化を行なうことができた。

(1) F 種絶縁の採用

(2) ヨークの外部に電動機内部の風が循環することができるダクトを設け、外扇によってこのダクトを冷却するという熱交換形冷却法の採用

おもな仕様は次のとおり

出力	200 kW
電圧	220 V
回転数	700 rpm
時間定格	連続
励磁	複巻
極数	4
外被形式	防水形
冷却形式	外扇形
絶縁	F
付属品	DW 70 ME 形 シューブレーキ
重量	7,300 kg (ブレーキ、ブレーキカバーを含む)
台数	4

■ ビレットヒータ受注相つづ

製品の品質向上と自動化など総合的な熱加工の合理化をはかるため、誘導加熱は近年とみにその利用度の進展が注目されているが、最近ますます好況のアルミ建材業界・自動車業界の拡大計画にのり、当社は誘導加熱装置 (Induction Billet Heater) をあいついで受注した。その内には鍛造用の大容量加熱機があり、これは 2,100 kVA の 60 c/s 電源と 1,500 kVA の 1 kc 電源との二重周波数を併用した高能率の加熱機で、アメリカ International Harvester 社設備に匹敵するものである。その他整合機器を内蔵し、寸法の縮小化を計ったピンチローラの鍛造用加熱機を 4 台受注した。またアルミ押出しプレスの大型のものに対処して、加熱機の大容量化に努めてきたが、このたびは 200 φアルミビレット 455°C 2,500 kg/h の能力を有する 680 kW アルミビレットヒータなど画期的開発製品も含まれている。

昭和 42 年に納入予定の加熱装置の総容量は、3 月現在低周波関係 4,390 kW、高周波関係 6,050 kW で、そのうちビレットヒータは 16 台 9,540 kW に及んでいる。その他誘導加熱を利用した高周波焼入装置も、主として自動車関係業界から、多数注文を受け活況を呈している。

■ 6-VKG-15 形真空しゃ断器

6-VKG-15 形、7.2 kV、600 A、150 MVA 真空しゃ断器に対し、さきに広範な設計試験と著しく過酷に設定した形式試験を行ない、その性能が確実で十分余裕があることをは握したが、さらに WV 形 G 級メタクラに収納した状態で、厳密に短絡試験などを実施し、そのすぐれた性能をあらためて確認した。現在多数台数受注し、製作中である。

■ 特長

- (1) 幅 660 mm の WV 形 G 級メタクラに 3 段積みで収納でき最も小形である。
- (2) 鋼板と円筒形の粘り強い材質の絶縁物モールドで構成する基礎構造に、非磁性鋼管を主体容器とする真空パルプを適切な弾性体を介して装着しているので、がん強である。
- (3) 短絡電流・励磁電流・コンデンサ電流を含むあらゆるしゃ断条件で、全しゃ断時間は 3 サイクル以下である。
- (4) 清潔・無騒音・無保守・長寿命である。
- (5) 投入操作制御リレーを含むあらゆる付属装置を内蔵できる。

■ 定格

準拠規格	JEC-145	
定格電圧 (kV)	7.2	3.6
定格電流 (A)	600	
定格しゃ断容量 (MVA)	150	100
定格短時間電流 (kA)	12	16
定格投入電流 (kA)	32.8	43.7
定格開極時間 (s)	0.035	
定格しゃ断時間 (c/s)	3	
絶縁階級	6 号	
無負荷投入時間 (s)	0.1	
重量 (kg)	145	
投入操作方式	電気	手動
引きはずし操作方式	電気	手動





■ VM 形真空コンタクタ

さきに引出形で EV 形キュービクルに収納する真空スイッチを各方面に多数納入し好評を得ているが、新たに単独据付ができる VM 形真空コンタクタの発売準備を整えた。多数納入しつつある。

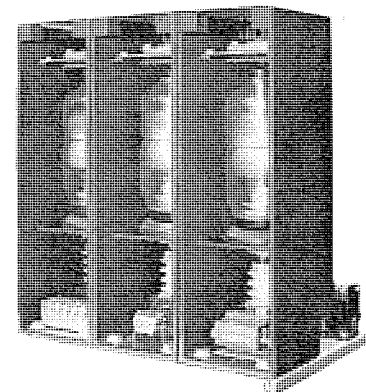
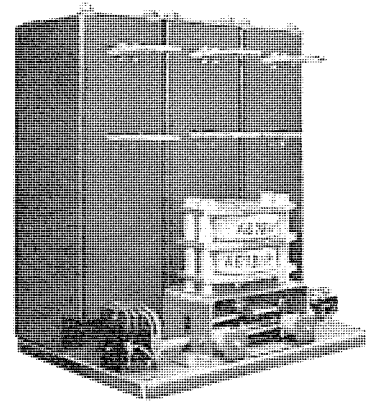
形 名	6-VM-5	3-VM-2
定格電圧 (kV)	6.6	3.3
定格電流 (A)	200	200
定格しゃ断容量 (MVA)	50	25
開閉容量	A 級 (定格電流の 10 倍)	
開閉ひん度	2 号 (600 回/h)	
電氣的寿命	25 万回	
機械的寿命	25 万回	
絶縁強度	6 号 B	3 号 B
重 量 (kg)	36	35

■ 特 長

- (1) 高ひん度・高速度・開閉に適し、高圧電動機・電気炉・コンデンサの自動運転を含む開閉用に最適である。投入時間・全しゃ断時間とも 2 サイクル 以下である。
- (2) 電流さい断値の最も小さい特殊接点材料を真空スイッチの主接点に使用しているので変圧器の開閉用に適している。
- (3) 腐食性ガスやじんあいの影響をうけるところに使用できる。
- (4) 画期的に小形であり、幅 400 mm、高さ 460 mm、上下主端子を含む奥行は 320 mm である。しゃ断時にアークやガスをまったく逸出しないし、絶縁物モールドにより主回路充電部を適切に囲んでいるので、従来のコンタクタに比べ実質的にさらに小形であるといえ

る。

- (5) CLS 形および CL 形限流ヒューズと協調する短時間電流性能をもっている。



次号予定

三菱電機技報 Vol. 41 No. 7

荷役運搬機械用電機品特集・ビル用輸送機特集

特集論文

- クレーン制御の基本的事項と最近の傾向
- クレーン用電動機の選定と最近の傾向
- クレーンにおける交流電動機の制御と最近の実例
- クレーンにおける直流電動機の制御と最近の実例
- ユークス炉用作業機械の最近の制御
- クレーン用制御器具
- 電気ホイス
- クレーン用電気機器の保守点検
- 三菱新 ASP-A 方式 シンクログライド 高速度 エレベータ
- エレベータの進歩
- 油圧エレベータの最近の進歩
- 三菱トラペータ
- シミュレーション手法によるエレベータ設備の計画

三菱電機技報編集委員会

委員長	小倉弘毅
副委員長	片岡高示
常任委員	明石精
〃	石川理一
〃	宇佐見重夫
〃	大野寛孝
〃	神崎通
〃	北川和人
〃	小堀富次雄
〃	鈴木正村
〃	祖父江晴秋
〃	馬場文夫
〃	山田栄一
〃	横山茂
委員	尾畑喜行
〃	片山仁八郎
〃	黒田忠光
〃	南日達郎
〃	林昇寿
〃	松元雄蔵

(以上50音順)

昭和42年5月22日印刷 昭和42年5月25日発行

「禁無断転載」定価1部 金100円(送料別)

編集兼発行人

東京都千代田区丸の内2丁目12番地 小倉弘毅

印刷所

東京都新宿区市谷加賀町1丁目 大日本印刷株式会社

印刷者

東京都新宿区市谷加賀町1丁目 高橋武夫

発行所

三菱電機株式会社内 「三菱電機技報社」
東京都千代田区丸の内2丁目12番地(三菱電機ビル内)

発売元

東京都千代田区神田錦町3の1 株式会社オーム社書店
電話(291)0912 振替東京 20018

本社・営業所・研究所・製作所・工場 所在地

本 社	東京都千代田区丸の内2丁目12番地 (三菱電機ビル内) (電) 東京 (212) 大代表 6111
大阪営業所	大阪市北区梅田町8・西阪神ビル (電) 大阪 (312) 大代表 1231
名古屋営業所	名古屋市中村区広井町3の88・大名古屋ビル (電) 名古屋 (561) 大代表 5311
福岡営業所	福岡市天神2丁目12番地1号・天神ビル5階 (電) 福岡 (75) 代表 6231
札幌営業所	札幌市北二条西4の1・北海道ビル (電) 札幌 (26) 大代表 9111
仙台営業所	仙台市大町4の175・新仙台ビル (電) 仙台 (21) 代表 1211
富山営業所	富山市桜木町1番29号・明治生命館 (電) 富山 (31) 代表 3151
広島営業所	広島市中町7番32号・日本生命ビル (電) 広島 (47) 大代表 5111
高松営業所	高松市鶴屋町5番地の1 (電) 高松 (51) 代表 0001
東京商品営業所	東京都千代田区丸の内2の12・三菱電機ビル (電) 東京 (212) 大代表 6111
大阪商品営業所	大阪市北区堂島北町8の1 (電) 大阪 (344) 大代表 1231
名古屋商品営業所	名古屋市中村区広井町3の88・大名古屋ビル (電) 名古屋 (561) 大代表 5311
福岡商品営業所	福岡市天神2丁目12番地1号・天神ビル5階 (電) 福岡 (75) 代表 6231
札幌商品営業所	札幌市北二条西4の1・北海道ビル (電) 札幌 (26) 大代表 9111
仙台商品営業所	仙台市大町4の175・新仙台ビル (電) 仙台 (21) 代表 1211
富山商品営業所	富山市桜木町1番29号・明治生命館 (電) 富山 (31) 代表 3151
広島商品営業所	広島市中町7番32号・日本生命ビル (電) 広島 (47) 大代表 5111
高松商品営業所	高松市鶴屋町5番地の1 (電) 高松 (51) 代表 0001
新潟営業所	新潟市東大通1丁目12番地 (電) 新潟 (45) 代表 2151
長崎出張所	長崎市大黒町3番1号・長崎交通産業ビル (電) 長崎 (23) 代表 6101
横浜出張所	横浜市中区富士見町2の12 (電) 横浜 (65) 2691~3
長野出張所	松本市白坂212番地 (電) 松本 (3) 1453
京都出張所	京都市中京区壬生坊城町5・古橋ビル (電) 京都 (82) 1245
神戸出張所	神戸市生田区西町36・三菱信託ビル (電) 神戸 (33) 0606~7
静岡出張所	静岡市七間町9の10・池田ビル (電) 静岡 (53) 代表 9186
岡山出張所	岡山市西長瀬字村北122の1 (電) 岡山 (24) 代表 0331
中央研究所	尼崎市南清水字中野80番地 (電) 大阪 (481) 大代表 8021
商品研究所	鎌倉市大船782番地 (電) 鎌倉 (6) 代表 6111
神戸製作所	神戸市兵庫区和田崎町3丁目 (電) 神戸 (67) 大代表 5041
伊丹製作所	尼崎市南清水字中野80番地 (電) 大阪 (481) 大代表 8021
長崎製作所	長崎市丸尾町6番14号 (電) 長崎 (23) 大代表 6211
稲沢製作所	稲沢市井之口町1100番地 (電) 稲沢 (32) 代表 4121
和歌山製作所	和歌山市岡町91番地 (電) 和歌山 (23) 代表 7231
鎌倉製作所	鎌倉市上町屋325番地 (電) 鎌倉 (6) 大代表 1111
通信機製作所	尼崎市南清水字中野80番地 (電) 大阪 (481) 大代表 8021
北伊丹製作所	伊丹市大鹿字主ヶ池1番地 (電) 伊丹 (72) 大代表 5131
名古屋製作所	名古屋市中区矢田町18丁目1番地 (電) 名古屋 (721) 大代表 2111
福岡製作所	福岡市今宿青木690番地 (電) 福岡 (88) 代表 0431
福山製作所	福山市緑町1番8号 (電) 福山 (2) 代表 2800
姫路製作所	姫路市千代田町840番地 (電) 姫路 (23) 大代表 1251
相模製作所	相模原市小山字久保224 (電) 相模原 (72) 大代表 5131
静岡製作所	静岡市小島110番地 (電) 静岡 (85) 大代表 1111
中津川製作所	中津川市駒場町1番3号 (電) 中津川 (5) 大代表 2121
大船製作所	鎌倉市大船5丁目1番1号 (電) 鎌倉 (6) 代表 6111
郡山製作所	郡山市栄町2番25号 (電) 郡山 (2) 1220~3
群馬製作所	群馬県新田郡尾島町大字岩松800番地 (電) 太田 代表 4311
京都製作所	京都府乙訓郡長岡町大字馬場小字園所1 (電) 京都 西山 (92) 大代表 4171
京都製作所	尼崎市南清水字中野80番地 (電) 大阪 (481) 大代表 8021
ラジオ工場	三田市三輪町字父々部85番地 (電) 三田 (4) 371~5
伊丹製作所	三田市三輪町字父々部85番地 (電) 三田 (4) 371~5
三田工場	三田市三輪町字父々部85番地 (電) 三田 (4) 371~5
相模製作所	東京都世田谷区池尻町3丁目1番15号 (電) 東京 (414) 代表 8111
札幌営業所	札幌市北二条東12丁目98番地 (電) 札幌 (22) 3976
札幌工場	札幌市北二条東12丁目98番地 (電) 札幌 (22) 3976