慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	La Resistance Pelliculaire, Conjuguée avec le Carbure de Titane et le Charbon.
Sub Title	
Author	森, 元吉(Mori, Motokichi) 池本, 洋一(Ikemoto, Yoichi)
Publisher	慶応義塾大学藤原記念工学部
Publication year	1961
Jtitle	Proceedings of the Fujihara Memorial Faculty of Engineering Keio University Vol.14, No.55 (1961.) ,p.121(1)- 128(8)
JaLC DOI	
Abstract	We have tried to fablicate the film resistors being made of the titanium carbide. The test pieces are deposited on the porcelain tube deduced from the organic titanium compound through the thermal dissociation. These samples have a broad range of resistivity more than those of carbon film resistors, for example, some one attained to 100MΩ in 1/4watt type size. It will be possible that the broad range of sample is obtained by means of changing such temperature of pyloritic decomposition and evaporation at the source of the organic titanium. They express the excellent characteristics on the relation between the voltage and the current than the others.
Notes	
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001004-00140055-0001

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

La Resistance Pelliculaire, Conjuguée avec le Carbure de Titane et le Charbon.

(Received September 3, 1962)

Motokichi MORI*
et Yôichi IKEMOTO**

Abstract

We have tried to fablicate the film resistors being made of the titanium carbide. The test pieces are deposited on the porcelain tube deduced from the organic titanium compound through the thermal dissociation. These samples have a broad range of resistivity more than those of carbon film resistors, for example, some one attained to 100MΩ in $\frac{1}{4}$ watt type size. It will be possible that the broad range of sample is obtained by means of changing such temperature of pyloritic decomposition and evaporation at the source of the organic titanium. They express the excellent characteristics on the relation between the voltage and the current than the others.

I. Préface

C'est bien dit que la resistance pelliculaire de charbon est meilleure que la resistance solid au point de l'erreur permis et du bruit en courant.

En comparaison de la resistance pelliculaire des métaux, elle est aussi meilleure quant à la stabilité. On l'emploie largement aujourd'hui en divers domains industriels. A fin de developper considérablement la qualité, il faut d'en examiner sous le point de vue suivant;

(1) L'amélioration de la porcelaine, à laquelle une pellicule resistable se fait.
(2) L'amélioration de la pellicule de charbon qui est l'élément de la resistance.
(3) L'amélioration de la méthode fabrication; une façon de trailler de la porcelaine, et une façon de revêtement et une specification de moulage.

Par exemple, le "Boro-Carbone" qui était inventé au laboratoire de Bell en 1950, c'est ce qui correspond au title (2). C'est bien connu que le Boro-Carbone a les supériorités suivantes;

(1) Il produit la resistivité plus haute (jusqu'à 100MΩ) que la resistance précédente.
(2) Cette resistance a un petit coefficient de temperature.

* 森　元吉 Le professeur Docteur à la Faculté de Science d'Ingénieur de Keio Université.
** 池本洋一 Le professeur adjoint à l'Université Gakugei.

II. Notre projet

Le "Boro-Carbone" est fait d'une pellicule de charbon et du bore.

Mais au lieu de combiner le bore au charbon, nous avons employé la pellicule qui est le cobiné de le carbure de titane et le charbon, parce que nous étudions la silicone et le titane.

Voici les divers particularités de cette resistance;

(1) Aprés avoir décomposé par chaleur le titane organique et le hydrocarbone, nous avons fabriqué une pellicule. Elle est une solution solide qui est le mélange de charbon et de titane.

(2) On peut varier volontairement une proportion de ces deux substances, et donc on peut varier largement la valeur de la resistivité. Il est possible d'en fabriquer en masse.

(3) En comparaison de la resistance pelliculaire de charbon, on peut obtenir une plus haute valeur de la resistivité par cette éprouvette, par exemple, jusqu'à $10^4\Omega$. (c'est la valeur avant l'incision.)

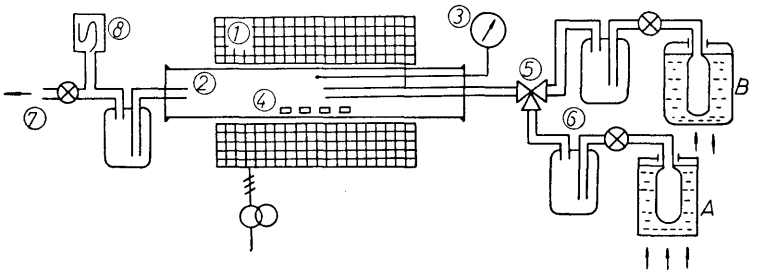
(4) Cette éprouvette a un peu plus excellent caractère dans la temperature et dans la frequence que celui de la resistance de charbon.

La relation entre la tension et le courant montre une ligne directe.

III. La méthode de la fabrication d'essai

La Fig. 1 est un diagramme schematique de l'appareil pour la fabrication d'essai. Une marque (1) montre un four électrique en mettant dans la position horizontale et il est constitué du carbure de silicium.

Une marque (2) est un tuyau en quartz, dans lequel on installe les tubes de



1. un four à resistance
2. un tuyau en quartz
3. un thermo-couple
5. l'épreuvettes
5. un robinet à trois voies
6. un récipient à bloquer
7. un pumpe à vide
8. un mano-mètre

Fig. 1. Un diagramme schematique de l'appareil pour une fabrication d'essai.

porcelaine (4) et on y observe la temperature de l'intérieure de ce tuyau par un thermocouple (3) qu'on y installait. On joint ce tuyau quartzeux (2) à deux

récipients en verre marqués *A* et *B*, en passant deux pièges de sécurité (6) et dans le lieu de bifurcation de ce tuyau on sertit un robinet à trois voies (5). Il y a du titane organique précédement distillé dans le récipient *A*, qui est chauffé du réservoir d'huile, pour que la temperature de l'intérieur de ce récipient puisse se maintenir à 90 degrés de 200 degrés. Il y a du hydrocarbure dans le récipient *B*. On le met dans un réservoir de l'eau chaude pour protéger de se geler, dans lequel la temperature se maintient à 15 degrés.

On abaisse la pression du tuyau jusqu'au 0.01mmHg. de 0.005mmHg. Par une pompe à vide (7) et on l'observe avec le manomètre (8).

Nous allons expliquer la méthode de la fabication de cettes resistances. Ayant chauffé du tuyau plus d'une heure, nous le maintenons à la temperature de 1000 degrés. D'abord, nous ouvrons le robinet (5), par lequel les gazs passent dans le tuyau, et deux gazs venus de *A* et de *B* y se mélangerent. Ensuit, nous y envoyons les gazs pendant 60-200 sec.

La chaleur y décompose ces gazs, et le titane et le charbon se deposerent bientôt sur les surfaces de porcelaines. Sans l'oxygène, nous désoxydons ces dépôts, et nous les refroidissons environs 1.5 heures.

Enfins nous nous procurons les éprouvettes.

Le titane organique que nous avons employé dans le récipient *A*, c'est le tétra normal vutyle titanate Ti $(OC_4H_9)_4$, ou l'iso-propyltitanate Ti $(OC_3H_7)_4$ de fabrication de la Compagnie Du Pont d'Amérique, ou celle de la Compagnie de Nippon Soda ou celle, de la Compagnie de Shinetsu Kagaku.

Mais nous les avons utilisés après avoir distillés une fois. L'hydrocarbure que nous avons employé dans le récipient *B*, c'est le benzène (C_8H_{18}) dans le cas de la haute resistance, ou le benzol dans le cas de la base resistance. Nous avons employé les porcelaines que nous avons fait le vieillissement par le fluor. Nous en avons dépensé seulement jusqu'à un tiers dans le récipient *A* ou *B*, pourquoi nous avons peur qu'il ne se passrait la polymérisation de condensation dans le récipient *A* ou *B*.

Enfin les objets sont accomplis en étant taillés la surface helicoidale et revêtus.

La particularité de cette méthode fabrication, c'est ce qu'on peut varier volontairement la valeur de la resistivité. Cette particularité dépend des faits suivants ;

(1) Il est possible de changer la temperature de vaporisation dans le récipient *A*.

(2) Il est possible de changer la durée de la reaction chimique.

Enlever la temperature d'évaporation de titane organique, c'est à augmenter la vitesse d'évaporation. L'augmentation de la vitesse d'évaporation apporte celle de la génération de noyau de cristal. Il en résulte que beaucoup de TiO_2 est deposé uniformément sur la porcelaine et que la valeur de la resistivité devient haute. Quant à (2), prolonger la durée de reaction, c'est à augmenter l'épaisseur de la pellicule; la valeur de la resistivité se diminue.

II. Le composant de la pellicule crée par vaporisation

Nous espérons que le charbon, le carbure de titane et l'oxyde de titane, ils viennent comme les resultats des composants, après avoir fait executer une décomposition thermique pour le titane organique et le hydrocarbon à la fois, et nous sommes donc arrivé au resultat dont on peut seulement identifier la carbure de titane du photogramme de la diffraction de rayons-*X* comme Fig. 2 et Table 1.

Fig. 2. Photogramme du diffraction de rayons-*X*.

Il y a jusqu'ici beaucoup d'étude pour la propriété physique de carbure de titane et Finlay dit que la pellicule de titane n'augment seulement que la rigidité et la resistance à l'oxydation par l'adjonction de charbon, mais elle augmente aussi la resistance électrique. Par l'exemple, la resistivité de titane pure a 42 ($\mu\Omega$cm), mais un carbure de titane contenant 1.92% de charbon a augmenté jusqu'à 72.5 ($\mu\Omega$ cm).

Table 1.

Les échantillons d'essai		Ti C*			C**		
d (Å)	I/I_1	d (Å)	I/I_1	hk*l*	d (Å)	I/I_1	hk*l*
3.24	moins de 20	—	—	—	3.37	100	002
2.62	plus de 80	2.508	80	111	—	—	—
2.17	40 ~ 20	2.179	100	200	2.132	2	100
1.77	moins de 20	—	—	—	2.036	3	101
1.66	moins de 20	—	—	—	1.682	8	004
1.52	80 ~ 60	1.535	50	220	1.541	2	103
1.33	moins de 20	1.311	30	113	1.232	—	—
1.23	moins de 20	1.255	10	222	—	2	110
1.11	40 ~ 20	1.086	5	400	—	—	—
0.986	moins de 20	0.997	5	331	—	—	—
0.947	moins de 20	0.971	30	420	—	—	—
0.875	moins de 20	0.884	30	224	—	—	—
0.822	moins de 20	0.833	30	115	—	—	—

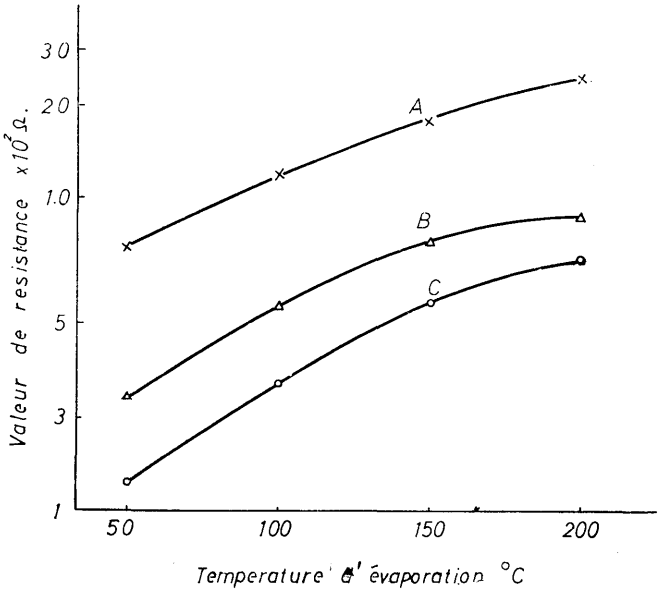
* A.S.T.M.X-ray Powder Data File card No. 6-614 ('55)

** No. 8-415 ('58)

III. Une relation entre la temperature d'évaporation et la resistivité

Nous avons préparé trois groupes où nous avons groupé cinquante éprouvettes pour un groupe. Les groupes *A*, *B*, et *C*, ils ont été fabriqués à chaque condition de différentes temperatures dans la reaction. La fig. 3, montre chacune moyenne

des valeurs de resistivités de trois groupes. (leurs erreurs sont au dessous de 5%.) Trois lignes courbes *A*, *B*, et *C*, elles sont correspondantes à trois espèces de temperatures sur les surfaces d'éprouvettes. Comme on voit dans la fig. 3, il y a les lignes avec de différences inclinaisons. Dans la fig. 3, nous avons pris la temperature d'évaporation entre 50 degrés et 200 degrés.



	Temperature de reaction	Temps duré dans sa reaction
A	850°C	5 min
B	900°C	5 min
C	900°C	10 min

Fig. 3. Relation entre le valeur de resisistance et la temperature d'évaporation dans un récipient.

Les resistivité d'éprouvette s'augmente avec la temperature d'évaporation. Les courbes de *A*, *B*, et *C*, se tracent à mesure qu'on a changé la temerature de la reaction. Plus on prolonge le temps de reaction et plus la temperature de décomposition devient haute, plus la resitivité se diminue.

IV. La relation entre le temps de la reaction et la resistivité.

Si l'on prolonge le temps de la reaction en fixant la temperature d'évaporation dans le récipient, l'épaisseur de la pellicule s'agrandit, mais la valeur de la resistivité se diminue comme on voit dans la fig. 4.

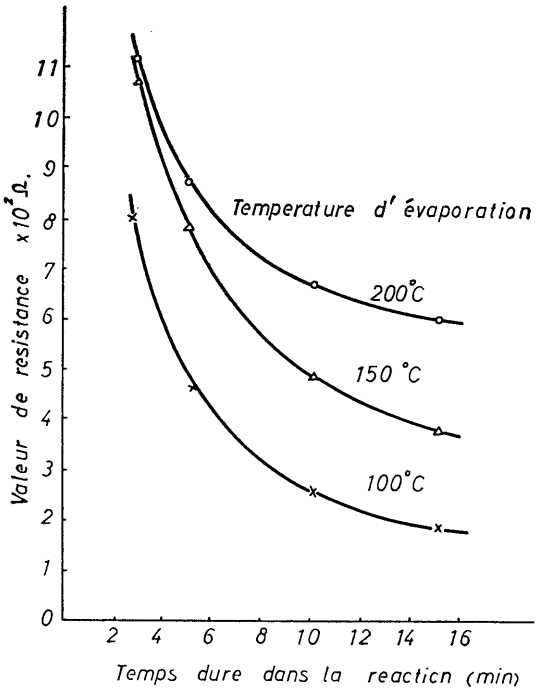


Fig. 4. Relation entre le temps duré dans la reaction et le valeur de resistance.

V. Le caractère d'éprouvette destiné à la temperature environnante

Le caractère de cette resistivité destiné à la temperature environnante montre le même caractére négatif que celui de la resistance pelliculaire de charbon, et son coefficient de temperature se diminue d'autant plus que la resistivité est haute comme la fig. 5. Ce coefficient de temperature est générallement plus petit que

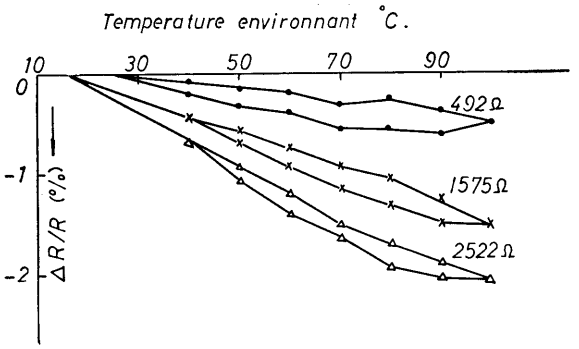


Fig. 5. Changement de resistance rapportée avec la temperature environnant.

celui de la pellicule de charbon. C'est parce que le titane métallique a un positif coefficient; TiC ou TiO_2 diminue un caractère négatif que le charbon possait originalement.

VI. Le caractère de relation entre la tension et le courant

Quand, par le réglement de J. I. S., on augmente la tension de cette éprouvette jusqu'à deux fois plus haute que l'éstimation normale, la relation entre la tension et le courant trace une ligne directe ohmique comme on voit dans la fig. 6.

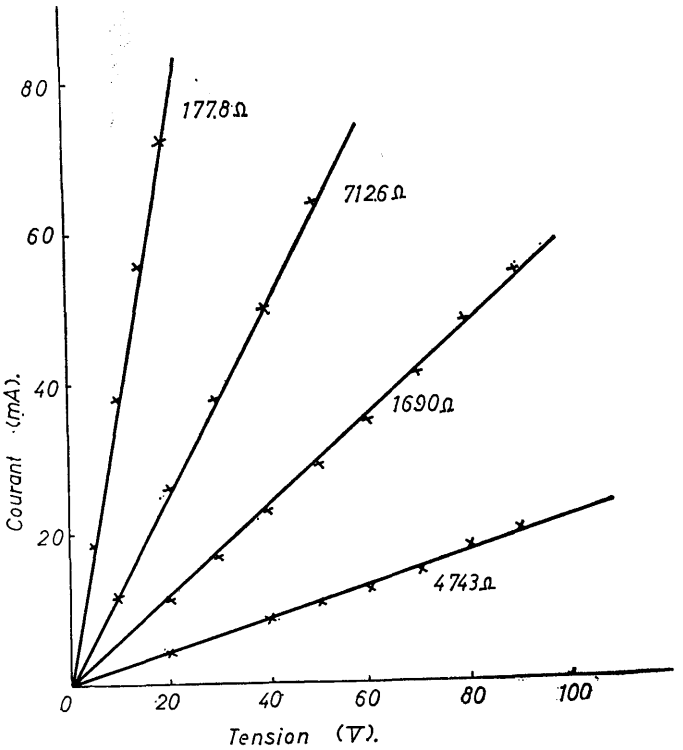


Fig. 6. Caractéristique de la tension pour le courant.

VII. Le caractère de la frequence

Le caractère de la frequence est meilleur que celle de la pellicule de charbon comme on voit dans la fig. 7. Nous en concluons que cette éprouvette a un si haute taux diélectrique que la capacité égarée fonctionne de compenser l'inductivité.

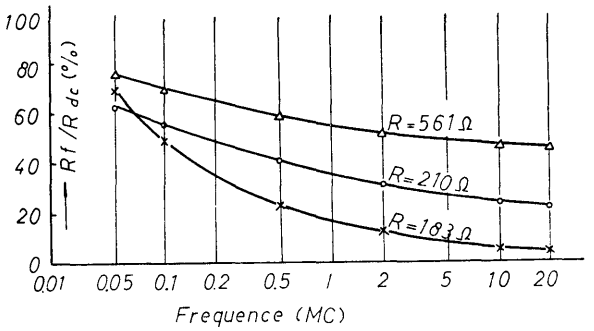


Fig. 7. Caractère de resistance pour la frequence.

VIII. La conclusion

(1) En utilisant du titane organique, nous avons fabriqué la resistance pelliculaire qui est le combiné de le carbure de titane et le charbon.

(2) Variant la temperature du titane organique qui s'évapore, nous pouvons varier volontairement la valeur de la resitivité. D'ailleurs, nous pouvons obtenir une plus haute resistance dans cette façon.

(3) Quant à la temperature et à la frequence, cette resistance est un peu plus excellente que la resistance pelliculaire de charbon. La relation entre la tension et le courant est de la ligne directe ressemblée au loi d'Ohm.

L'analyse de rayons X, ce avait lieu à le recherche central de la compagnie Hitachi, nous remercions beaucoup pour cet effort combiné de la compagnie.

Les reférences ;

(1) R. O. Grisdale et al : Bell Syst. tech. J. 4, 312. (1951).

(2) Du Pont Catalogue "Titanium Organics". E. I. Du Pont De Nemourse & Co.

(3) W. L. Finlay & M. B. Vordahl : Met. Progr., Feb., 73 (1952).

(4) A. S. T. M. X-Ray Powder Data File, Card No. 8-415 ('58), 6-614 ('55).