U.D.C. 669.295

チタンのガス吸収について

Gas Absorption by Titanium

岩柳秀夫*

内 容 梗 概

金属チタンのガス吸収現象を窒素,酸素,一酸化炭素および炭酸ガスについて研究した。吸収速度は酸素に対しては 500°C 以上,その他のものに対しては 600°C 前後から急激に増加する。また酸素は 300°C 附近でもなお幾分吸収される。ガス吸収速度の測定には定容積法を用いたが,時間に対する圧力変化の測定結果から比較的低圧 (50 µHg 以下)では吸収速度がほご一定であると見られる。これらの性質はチタン試料のガス吸収の前歴によつて影響され,特に一酸化炭素,酸素などではいちじるしい。これらの結果に対する考察を中心として簡単にガス吸収機構について理論的取扱いを試みた。

[I] 緒 言

近年金属チタンの精錬法の発達とともにその利用の途 がひらけてきた。Ti は周期率表第4族に属する金属で Zr, Hf および Th と多くの共通した性質を持つている が,特に Zr とともにいちじるしいガス吸収作用を持つ ことは興味があり,すでに真空ポンプ(エベイパーイ オンポンプ)⁽¹⁾ や真空管のゲッタ材などに使用され始め た。この実験は金属チタンのガス吸収の性質をしらべ, 前記のごとき利用面での参考資料とするとともに,ガス 吸収機構の研究の一つの手掛りをえようとの意図の下に



Fig. 1. Apparatus for Measuring Gas Evolution

進められた。こゝに述べようとする研究によつてガス吸 収速度,吸着能力などの資料がえられるとともに二,三 のかなり興味ある事実が明かにされ将来の研究への目標 が示された。なお,ガスの吸収に関連してチタンのガス 放出についてもしらべて見る必要があつた。これは真空 用材料の性質の重要な一項目でもありまたガス吸収測定 の予備実験の意味を持つているのでこの報告の初めに簡 単に述べることにする。次いでガス吸収速度と温度との 関係を中心にして行つた実験についてその結果の概要を 報告する。

〔II〕 チタンのガス放出について

金属チタンを最初真空中で加熱するとガスがかなり多 量に放出される。このガスは精錬の方法,加工工程の違 いによつて相当変動するものと思われるが一つの目安と して本実験に用いた板材についての結果を次に述べる。 このガス放出の測定によつて例えば実際に真空管を製造 する場合排気工程でどの程度のガスが放出されるかと か,ガス吸収の実験のときどの程度のガス抜きをする必 要があるかということがわかる。

(1) 測 定 法

ガス放出測定には差動ピラニゲージ法と称する方法を 用いた。測定装置はすでに詳しい報告⁽²⁾があるのでこゝ

* 日立製作所茂原工場



第2図 チタンのガス放出量と温度の関係(logQ~1/T) Fig. 2. Relationship between Gas Evolution from Titanium and Temperature (log Q~1/T)

---- 87 -----

1194 昭和 31 年 9 月

立 評

論

日

第38卷第9号

では要点のみを示すに止める。装置のブロックダイアグ ラムを第1図に示す。試料室内の試料を加熱するとき放 出されるガスは毛細管を通して排出されるが,そのとき この毛細管両端には流出速度に比例した圧力差が出るの でこの圧力差をピラニゲージ(真空計)によつて測定し 時間について積分することによつて全ガス放出量を算出 するものである。

(2) チタン板のガス放出量と

温度との関係

試料として厚さ 0.125 mm のチタン 板を用いた。これをいろいろな温度に 加熱した時のガス放出量を測定した。 放出量は 400℃ 附近より急激に上昇し 700℃ 以上で増加の割合は小さくな る。ガス放出量を試料 100 g 当り標準 状態のガス容積で表はしその対数を絶 対温度 (T°K)の逆数に対してプロッ トしたものを第2 図に示す。この図か ら log Q~1/T の関係は, 600°~700℃ の間に屈曲点を有する直線的な変化を 示すことがいわれる。すなはちガス放 出量を支配する機構に対しある意味での活性化エネルギ 第 1 表 チタンの放出ガスの分析 Table 1. Analysis of Gas Evolved from Titanium

放出条件	H_2	СО	その他
900°C 7分	99.5%	0.5%	
800°C ″	>99.5	<0.5	
700°C ″	78	20	約2%の CO2 その他



ーを考えることができ,その値は 600°C 以下では 1.7eV, 700°C 以上で 0.16eV となる。次に述べることから 700°C 以上での値は恐らくチタン中の水素の拡散エネルギーを 示すと思われる。

(3) 放出されるガスの種類

前項でのべたようにガス放出の様子は $600^{\circ} \sim 700^{\circ}$ C を 境としてその上下で非常に違つた性質を持つていること がわかつたが,さらにこれを確めるために質量分析計 (日立 RM-A 型) で 700° C, 800° C および 900° C での 放出ガスを分析してみた。第1表に見られるように, 700° C では CO が相当認められるが高温ではほとんど H₂ のみである。この事はガス吸収の性質と深い関連性 を持つと思われる。

〔III〕 チタンのガス吸収について

ガス吸収を前章で述べたと同じチタン板試料を用いて N₂, O₂, CO, CO₂の4種のガスについて温度をいろいろ 変えて測定した。

(1) 測定装置

測定には定容積法を用いた。すなわちチタンの試料を 入れた一定容積の容器にガスを封入しこれをチタンに吸 収させ,そのときの圧力の減少を測定することによりガ ス吸収を知る方法であり,測定装置は前に述べたガス放 出測定に用いたものを一部改造したものを用いた。その



第4図 チタンの N₂ 吸収による圧力変化 Fig. 4. Gas Pressure Variation with Time for N₂ above Titanium

概略の図を第3図に示す。真空系統の外は加熱炉,真空 度記録部など全くガス放出測定の場合と同じであるので 第1図を参照されたい。

実験は次のように行はれた。まず試料のチタン板をベ ンゾールでよく洗滌し試料室(透明石英管)に投入し, 装置(ガラス製)全体をベーキングしながら排気する。 同時に試料も電気炉によつて 1,000°C 程度で60分位ガス 抜きする。装置の真空度が 10⁻¹ µHg 以下となりガス放 出がほとんど認められないことを確めた後電気炉を所定 の温度に下げ,試料を測定しようとする温度に保つ。次

---- 88 -----









第7図 チタンの CO₂ 吸収による圧力変化 ((a),(b)は第11 図参照)

Fig. 7. Gas Pressure Variation with Time for CO_2 above Titanium ((a)(b) Refar to Fig. 11)





第6図 チタンの CO 吸収による圧力変化 Fig. 6. Gas Pressure Variation with Time for CO above Titamium

にガスをコック K₁から試料室に導入する。測定中はコ ック K₁, K₂ は閉じて置く。ガスを導入した後の圧力の 変化はピラニゲージ自記装置で記録される。

(2) 各種ガスの吸収について
 吸収測定に用いたガスは次の4種である。
 窒素ガス: ボンベガス
 酸素ガス: 水の電解ガス
 一酸化炭素: HCOOH+H₂SO₄ より発生, 脱水

一酸化灰素: hCOOn+h2504 より発生, 脱水 炭酸ガス: ドライアイスより採取 第8図 CO繰返し吸収による吸収能力の劣化:
(①,②,③ および ④ は測定順序)
Fig. 8. Decreasing Ability of CO Sorption of Titanium in Repeating Test: (①,②, ③, and ④ Showing the Order in Test)

試料チタンは表面積約 3.5 cm^2 (表面あらさによる実 効表面積の補正はしてない) 重さ約 0.1 g である。また $1 回の測定に封入するガス圧は 40 \mu$ Hg 前後試料室容積 は約 500 cc である。第4図より第7図までに,吸収に よる圧力減小曲線の数例を示す。

 N_2 の吸収では圧力 (P) ~時間(t) の曲線は P の対数 を縦軸にとるとかなりきれいな直線となる。しかしこの 実験に用いた N_2 には空気中に存在するアルゴン等の稀 有ガスがそのまゝ残つているので,これが N_2 吸収後に

--- 89 ----



- 第9図 O₂の繰返し吸収における真空処理の影響 (①,②,………は測定順序; 測定①の前にもす でに相当量吸収)
- Fig. 9. Effect of Heat Treatment in Vacuum on O₂ Sorption Rate in Repeating Test (1, 2,Showing the Order in Test:
 - Sample Having Absorbed a Certain Amount of O_2 before Run (1)

残留するが、 N_2 のような Ti に対しては活性なガスは 10⁻⁴ μ Hg 以下まで吸収されうることがいわれている⁽³⁾。 O_2 の場合は log P~t 曲線はやゝ複雑になるがやはり いくつかの直線部分の集りのように思われる。このよう な log P~t 曲線の折れ曲りは CO₂ に最も明瞭に見ら れた。すなわち第7図 (CO₂ 吸収) の 700°C において、



真空中加熱 (0 cc/g)





N₂ 吸 収 (2 cc/g)





CO 吸 収 (3 cc/g)





第10図 ガス吸収後のチタンの表面 (スケールは 0.2 mm 括弧内は吸収量) Fig. 10. Surfaces of Titanium after Gas Absorption (Scale: 0.2mm, Total Volume Absorbed Are Shown in Parentheses)

---- 90 -----

チタンのガス吸収について

圧力が下つて行く途中で急激に吸収速度が増加する。こ れは恐らく吸収の進んで行く途中の段階でその機構が変 るためであろうと思われる。

ガス吸収を同一試料で繰返した場合にその前歴が吸収 速度に大きく影響するものとそうでないものがある。こ の実験で用いた4種のガスについていえば CO, CO₂, O₂, N₂ の順に影響が小さくなる。第8図に CO について前 にのべたような吸収を数回繰返した例を示した。

また一度吸収されたガスは高温に加熱しても, H_2 を 除いて,よういに放出されえないといわれており,この ことは筆者によつても確かめられた。しかし一度低下し た吸収能力は高温加熱(真空処理)することによつて幾 分回復するようである。第9図は O_2 について行つた実 験である。 600° C 2回 500° C 2回の吸収を行つて相当吸 収能力が低下した後, 900° C 真空処理を行つてふたゝび 500° C で吸収をさせてみると最初の数分間の吸収速度は いちじるしく増加する。このことは表面の O が加熱に より内部に拡散して濃度が下るためと考えられる。しか し内部の濃度はほとんど減少しないので表面が O_2 吸着 により汚れてくると急速に吸収速度は低下してしまうで あろう。この図の 340° C の吸収の例も同じことがいえる が処理後の初期の吸収速度は温度によつてあまり違つて





第 2 表 チタンのガス吸収速度 D(1/cm²·sec)

いないようである。

ガス吸収をしたチタンは組織が変化して非常にもろく なる。第10図に真空中でたゞ加熱しただけの場合とガス を吸収した後とのチタン試料の表面の写真を掲げて置 く。この分野にも面白い課題がありそうである。

(3) ガス吸収速度

ガス吸収による圧力変化の測定結果からガス吸収速度 が求められる。吸収現象の機構の違いによつて $P \sim t$ の 関係はいろいろの型が考えられるが,筆者の実験におい てはほゞ指数関数で圧力が減少するような場合が多かつ た。特に N_2 では log $P \sim t$ 曲線はほとんど完全に直線 と見なされる。

このような場合には

たゞし P: ガス圧力 (µHg)

Po:時間原点での圧力(µHg)

t: 時間 (sec)

a: 定数 (log P~t の傾斜)

これから吸収速度一定であることが導き出される。 すなわち

たゞし D: 吸収速度 (l/sec·cm²)

V: 測定器の容積(1)

 $A: T_i$ 試料表面積 (cm²)

Table 2. Gas Absorption Rate of Titanium D (l/cm²·sec)

温 度	N_2	O_2	CO	CO_2
	×10-3	$\times 10^{-3}$	×10-3	×10-3
300°C	-	0.023		
400		0.039	- 1	
500	1 <u>202000</u>	0.057	~0	-
600	~0	$\left\{ \begin{array}{c} 1.72 \\ 1.57 \end{array} \right.$	0.047	0.006
650	0.1			
700	-	(17.7 (18.3	{ 0.47 0.52	(a)0.42 (b)7.9*
750	0.57			-
800	1.6	(25) (19	7.3	9.9
850	2.9		-	
900	12	(26 (34	10	9.1
1000		34	-	-

* (a),(b) は第7図 700°C における log P~t の (a),(b) 部分に 相当する値

また表面積 A の試料による単位時間のガス吸収量 Q $(\mu \cdot l/sec)$ は上記の D を用いて表わすと

Q=ADP.....(3) 前にのべたような測定結果から吸収速度を計算すると第 2表がえられる。たゞし O_2 のごとく複雑な場合は原則 的には比較的初期における値をとつた。吸収速度は温度 によつていちじるしく変り、 O_2 では 500°C 前後、その 他のものではほゞ 600°C あたりから急激に増加する。

1190	昭和31年9月	Н	X	評	論
第3表	チタンのガス吸収における活性 Activation Energy of Con	化エネル:	ギー		$n_d = k_d N_0$

by Titanium

1100

177 74 01

ガ	ス	温	度	範	囲	Е
N_2	8		600°C	C~ 900	0°C	1.8 eV
	(300	~ 500)	0.17
O_2	Į		500	~ 700)	1.7
			700	~1000)	0.22
CC)		600	~ 800)	2.0
CC	2		600	~ 800)	2.5

log D を絶対温度 T(°K) の逆数に対してプロットすると第11図のようにほど直線関係がえられる。 N₂ はやはりこの内最もきれいな直線となる。 O₂ は3つの直線部分に分れているが高温部分で log D~1/T の傾斜が小さくなるのは吸収速度が早すぎるための測定誤差であろうと考えている。吸収速度が

 $D = D_0 e^{-E/kT}$(4) たゞし k: ボルッマン定数

の関係にあると見れば E は吸収の活性化エネルギーと 見られ各ガスについてこの値を求めると第3表のように なる。 $n_d = k_d N_0 \theta \dots (6)$

- たゞし N₀: 吸着点の数(箇/cm²)
 - θ: 気体原子吸着により能力を失つた吸着
 点の割合

第38卷第9号

- ka: 吸着点に衝突した気体原子が捕捉される確率
- **k**a: 吸着された原子が単位時間に吸着点を 離れて内部に移行する確率 (/sec)
- n: 表面に単位時間に衝突する気体原子の
 数(箇/sec・cm²)

表面の吸着能力を失つた(気体吸着をしている)吸着点の数 $(N_0 \theta)$ の時間的変化を考えると次の関係がある。

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{N_0} (n_a - n_d)$$
$$= k_a (1 - \theta) \frac{n}{N_0} - k_A \theta \dots (7)$$

これに境界条件 t=0 で $\theta=0$

$$t = \infty \ \mathcal{C} \frac{d \theta}{dt} = 0$$

を考慮して θ を求めると

$$\theta = \frac{k_{x} n}{k_{x} n + k_{d} N_{0}} [1 - e^{-(k_{a} n/N_{0} + k_{d})t}] \dots (8)$$

一方気体分子運動論より

〔IV〕 ガス吸収の機構

ガス吸収の機構は非常に複雑であつて加うるに測定資 料も比較的少いのでまだその理論は推測の域を脱しない が,前章でのべた吸収速度の資料を中心として簡単に検 討して見たいと思う。

(1) 簡単な場合の吸収速度の理論式

*D*₀, *E*: 定数

簡単な仮定を用いた吸収速度または圧力変化と時間の 関係式がすでにいくつか提案されている^{(3),(4),(5)}がこ いでは最も簡単な単原子分子について次のようなモデル によつて考えてみる。

気体原子は金属表面に吸着され次いで内部に拡散して 行く。表面の「吸着点」は1個の気体原子を吸着するこ とによつてその能力を失うが,吸着原子が内部に拡散し てしまうと吸着力を回復する。気体原子は同時に同一吸 着点に衝突しないものとし,表面に吸着される数は吸着 能力を有する表面の割合に比例し,内部に拡散する速度 は金属内の濃度勾配によつてきまるが近似的に表面濃度 に比例すると考える。また定容積法のように圧力の時間 変化をともなう場合は計算がいちじるしく困難となるの で定圧における場合(例えば流量法)を考える。このよ うな仮定により,単位表面積当り単位時間に n_a 箇吸着 され n_a 箇が内部に拡散するとすれば

 $n_a = k_a (1-\theta) n \dots (5)$

たゞし P: 圧力 (dyne/cm²)

m: 気体原子1箇の質量 (g)

および $n_a = q/kT$ (10)

たゞし q: 単位表面積の単位時間当りのガス吸収量

(dyne/cm·sec: c.g.s. 系) であるから吸収速度 D は (5), (8), (9) および (10) を用いて



たゞし $k_a' = \frac{k_a}{N_0 \sqrt{2\pi} \ m \ kT}$

がえられる。

(2) 表面にガス分子が充分補給される場合

ガスの圧力が高い場合や吸着ガスの内部拡散が遅い場合, すなわち $k_a'P \gg k_a$ では, 現象が準静的 ((11)式の 指数項で $(k_a'P+k_i)t \gg 1$) に行はれると仮定して定容積 法に置き換えると (11) 式から吸収量 q が一定であると ゆう結果が導かれる。 すなわち q を ($\mu l/cm^2 \cdot sec$) の 単位を用いて表わすと

 $q=7.5\times10^{-4} kT N_0 k_a$ (12) したがつて圧力は時間に対して直線的に減少する。

第 4 表 吸着ガス原子がチタン表面に止まる 平均寿命 (1/Rd)

Table 4. Mean Life Time of Gas Atoms Staying at Titanium Surface $(1/k_d)$

温 度	N	0	С
700°C	8 sec	0.3 sec	44 sec
800	4	0.03	4
900	2	_	2
1000	1		0.6
1100	2.5	-	0.2

(註) Stout & Gibbons⁽³⁾のデータより計算

V. L. Stout と M. D. Gibbons⁽³⁾の比較的圧力の高い (数 100 µ Hg) の範囲での実験はこのような場合に相当 すると思われる結果を与えており、(12)式の No を表面 の格子点の数と考えると, 表面に吸着されてから内部に 拡散するまでの平均の寿命(1/ka)は第4表に示すよう に比較的短いと推定される。(原子に解離して吸着する として計算)

筆者の実験ではこれと全く違つた結果となり,次にの べるような場合に相当すると考えられる。

(3) 表面にガス分子が充分補給されない場合



吸収速度(D),吸収量(q)と圧力(P)の関係 第12 図 Fig. 12. Relationship between D, q and P for Reduced Quantities

(4) 中間的な場合

最後に、(11)式について、やはり準静的取扱いによつ て,一般的な場合を簡単に検討して見よう。すなわち $e^{-(k_a'P+k_a)t}$ の項が、圧力の変化速度にくらべて充分早 く減少する場合(第4表によればほどこの条件は満足さ れると思われる)には表面はその圧力での飽和被覆度 $k_a'P$ を保ちながら現象が進行する。吸収速度 および単位時間の吸収ガス量は圧力によつて第12図のよ うな変化を示す。実際の場合にはさらに圧力によつて ka が変るであろうし、また金属内部の気体原子の濃度

1199

前項でのべたと逆な場合すなわち ka'P≪ka について やはり準静的過程として取扱つてみる。(11)式の[]内 の第2項は無視できて結局吸収速度 D が一定となる。 Dを (l/cm²·sec) で表わすと

このような場合には圧力は〔III〕(3)における(1)式 のような変化を示し筆者の実験結果と一致する。また前 にのべた Stout などの H₂ に関する結果もこのような 場合に入ると思われる。これは H2 が吸収, 放出が可逆 的に進行しうる唯一のガスといわれ,したがつて拡散速 度(kaに相当)も非常に大きいと推定されることから もうなずける。

拡散速度が(4)式のごとく 1/T の指数関数になつて いることは、(13) 式の √T の項の変化がゆるやかであ るとして無視すれば、 k_a が $e^{-E/kT}$ の項を持つことを 示す。N,O,C などは TiN, TiO および TiC などの 化合物を作るといわれるがガス分子がどのような機構に よつて解離して Ti と結合するか明かでないので前に求 めたエネルギ Е がどのような意味を持つかはこうでは 論じない。特に CO₂ では 第7図のごとく $\log P \sim t$ に 屈曲が見られることやガス吸収過程において CO が発生 するといわれていることなど興味ある問題であるがこれ らは今後の研究にまたねばならない。

が吸収の進むにつれ増加し金属組成も変化することなど 複雑な現象を考慮に入れなければならない。

言 [V] 結

チタンは最近各方面より注目されてきた金属であるが そのガス吸収の性質について二,三の実験を行つた。主 として種々なガス (N2, O2, CO, CO2) に対するチタン の吸収能力の測定から,温度による吸収速度の違いや吸 収能力の劣化の問題などをしらべ興味ある結果がえら れた。チタンのガス吸収速度は O2においては 500℃ 前 後, そのほかのものではほゞ 600°~700°C から急激に増 加する。また吸収の機構を考察することによつて比較的 低い圧力では多くの場合吸収速度は圧力によらずほど一 定でありこれを支配するものは恐らく表面のガス分子に 対する吸着の速度であつて内部拡散の速度ではないと推 定される。しかし多原子分子吸着の際の表面における解 離の機構や, Ti原子との結合の仕方などまだ明かにす るには至らず。なお多くの事実が今後の研究によつて解 明されねばならない。

終りにのぞみ, 種々御指導, 御鞭撻を載いた日立製作 所茂原工場伊地山博士, ならびに実験に当つて多くの労 をわずらはせた同工場研究課吉野斉氏に感謝する次第で なる。なお本研究に対しては文部省科学試験研究費が与 えられた。併せて感謝の意を表する。



図において MC は主幹制御器, CD はカム軸制御器, R は制動抵抗, L は断流器, CR は限流継電器, TR は 限時継電器, VR は電圧継電器, NR は制動ノッチ進め 継電器である。電気制動により電気車の減速停止を行う 電気制動自動制御装置において,限流継電器と限時継電 器とを併用してノッチ進め継電器を制御し, 制動ノッチ の過進転を防止する方式はすでに提案された。この考案 は限流継電器 CR と、限時継電器 TR と電圧継電器 VR とを併用して制動ノッチ進めをもつとも効果的に行わん とするもので、図面に示すように、制動ノッチ進め継電 器 NR の回路に限流継電器 CR の接点 13 と限時継電 器 TR の接点 15 とを直列に接続し,かつ限時継電器 TR の動作線輪回路に電圧継電器 VR の 接点 18 を挿 入してなるものである。この構造によれば主電動機の発 生電圧が一定値以上の場合は接点 18 が閉合して限時継 電器TRの動作線輪回路が準備され,限時継電器TRの 限時特性を限流継電器 CR の限流特性に協力せしめて制 動ノッチを進めるも, 主電動機の発生電圧が一定値以下 の場合は, 接点 18 は開かれているから限時継電器 TR の接点 15 は常閉となり、ノッチ進め継電器 NRの制御 を電流継電器 CR の単独動作により行うことができる。 このように限時継電器 TR の限時特性を主電動機発生電



圧が一定値以上の場合にのみ有効に限流継電器 CR の限 流特性に協動させることにより,過電圧,過電流の発生 を防止しつゝ,電気制動の自動制御を安全確実に行うこ とができる。 (滑川)

