- (2) R.O.Williams : *ibid.*, **212**(1958), 497.
- (3) M. J. Marcinkowski, R. M. Fisher and A. Szirmai : *ibid.*, **230**(1964), 676.
- (4) P.J.Grobner : *Met. Trans.*, **4**(1973), 251.
- (5) T.De Nys and P.M.Gielen : *ibid.*, **2**(1971), 1423.
- (6) 宮崎 亨, 中垣正敏, 矢嶋悦次郎 : 日本金属学会誌, **38**(1974), 70.
- (7) 柏瀬和司 : 超微粒子, 固体物理別冊特集号, アグネ, (1975), 29.
- (8) 桑野 寿, 師岡保弘 : 日本金属学会誌, **44**(1980), 202.
- (9) 桑野 寿, 師岡保弘 : *ibid.*, **44**(1980), 1134.
- (10) R.O.Williams : *Trans. AIME*, **212**(1958), 497.
- (11) D.Chandra and L.H.Schwartz : *Met. Trans.*, **2**(1971), 511.
- (12) G.K.Shenoy, F.E.Wagner and G.M.Kalvius : *Mössbauer Isomer Shifts*, Ed. by G.K.Shenoy and F.E.Wagner, North-Holland, (1978), 101, 335.
- (13) S.Nasu and Y.Murakami : *Phys. Status Solidi (b)*, **46**(1971), 711.
- (14) R.O.Williams and H.W.Paxton : *J. Iron Steel Inst.*, **185**(1957), 358.
- (15) G.D.Preston : *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, Ed. by W.B.Pearson, International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy, Pergamon Press, Vol.4, (1958), 532.
- (16) 森田 章, 宇野良清, 山下次郎, 津屋 昇 訳 : 固体物理学入門(上), 丸善, (1968), 172.
- (17) B.Loegel : *J. Phys. F : Metal Phys.*, **5**(1975), 497.
- (18) Y.Ishikawa, S.Hoshino and Y.Endoh : *J. Phys. Soc. Japan*, **22**(1967), 1221.
- (19) H.Kuwano and K.Ôno : *J. de Phys., Colloque C2*, (1979), C2-196.
- (20) I.R.Herbert, P.E.Clark and G.V.H.Wilson : *J. Phys. Chem. Solids*, **33**(1972), 979.
- (21) 国富信彦 : 物性, (1969), 10-1.
- (22) D. B. Mcwhan and T. R. Rice : *Phys. Rev. Letters*, **19**(1967), 846.
- (23) L.R.Edwards and I.J.Fritz : *AIP Conference Proc.*, **18**(1973), 401.
- (24) C.G.Shull and M.K.Wilkinson : *Rev. Mod. Phys.*, **25**(1953), 100.
- (25) G.E.Bacon and N.Cowlam : *J. Phys. C (Solid St. Phys.)*, **2**(1969), 238.

日本金属学会誌 第 45 巻 第 5 号 (1981) 463~470

Nb-C-O合金の固相真空脱ガス*

小野 勝敏** 植田 幸富** 森山徐一郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol.45, No.5(1981), pp.463~470

Vacuum Degassing of the Nb-C-O Alloys in Solid State

Katsutoshi Ono**, Yukitomi Ueda** and Joichiro Moriyama**

Isothermal degassing of the Nb-C-O solid solutions under vacuum and low CO-pressures has been studied by measuring the carbon and oxygen contents as a function of degassing time at 2073~2473 K. Carbon is removed by degassing as CO and oxygen is eliminated as CO and volatile suboxides such as NbO and NbO₂.

The observed degassing curves were compared with the theoretical laws which had been deduced from the kinetic analysis of certain elementary steps of the degassing process. In the case of low carbon contents, the diffusion via interstitials was supposed to be rate-determining for the complete process. For relatively higher oxygen contents, the rate-determining step for elimination of oxygen was supposed to be a combination of oxygen in the adsorbed state and carbon or niobium atoms to form molecules and leave the surface.

At low CO-pressures, the degassing was well expressed by straight lines indicating that the most part of the adsorption sites on the surface are occupied by the gaseous molecules.

(Received November 4, 1980)

I. 緒 言

著者らは数年来, 構造用材料としての使用を前提とする金属ニオブの製造法として, 酸化物の減圧炭素熱還元と電子ビーム溶解を組合せる方法を試み, 高純度ニオブを得る

ための条件を明らかにした⁽¹⁾. さらにこの方法を Nb-Mo 合金についても適用して, 高純度かつ均質な合金を得ている⁽²⁾.

ニオブの減圧炭素熱還元-電子ビーム溶解法の特徴とするところは, 還元末期に Nb-C-O 固溶体が生成するので,

** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

* 1977 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

これを引き続き 2200 K 近傍の温度ならびに高真空中に保持して炭素、酸素を CO およびニオブの揮発性低位酸化物 NbO, NbO₂ の形で除去する揮発脱酸, 脱炭にある。

そこでこの方法により高純度ニオブを得るための基礎的知識を蓄積する目的で, まず第 1 段階として 2073~2273 K の温度範囲における Nb-C-O 固溶体の熱力学的性質を測定したので⁽³⁾, 次には炭素, 酸素の脱ガス過程を明らかにするために Nb-C-O 固溶体の固相真空脱ガス実験を行ったのが本研究である。

真空脱ガスは金属, 合金の精製法として従来から活用されている。とくに金属中に炭素と酸素が不純物として共存している場合, 金属表面で CO 分子を形成して真空中へ脱脱する可能性が大きいので, 脱炭および脱酸の同時効果が期待できる。

高熔点金属の低位酸化物は蒸気圧が比較的高く, したがって高温, 真空中で溶解酸素が金属表面から酸化物の形で気相へ除去されるいわゆる揮発脱酸が重要な役割を果すものとみなされる。しかし IV 族の Ti, Zr, Hf はその低位酸化物の蒸気圧が金属自体の蒸気圧と接近しているために, 気相へ移行するガス成分中の金属と酸素のモル比は逆転して, 凝縮相中の酸素含有量を低下させるようには作用しない。揮発脱酸の効果は金属蒸気圧の極めて低い V, VI 族の超高熔点金属において有効に発揮されるものとみなされる。

Darling⁽⁴⁾は 1961 年初めて金属ニオブの製造法として五酸化ニオブの炭素還元を試みているが, 不純物として残存する炭素および酸素量の調整に関しては詳しく検討していない。その後, Smith⁽⁵⁾は高温, 高真空の条件が Nb の精製に効果的であることを論じ, 揮発脱酸に言及している。さらに Gebhardt⁽⁶⁾, Jupille と Michel⁽⁷⁾が Nb-O 固溶体の真空脱ガスに関する詳細な実験を行った。これらとは別に明石ら⁽⁸⁾はアークプラズマによる五酸化ニオブの還元を試みているが, この場合一挙に Nb-C-O 合金融体が生成するので, 融体からの脱ガスが問題となる。

ニオブ中の炭素は酸素が同時に存在するときのみ CO 脱ガスにより除去されるので, 炭素が単独で固溶しているときはそのまま残存してしまう。そこで炭素に対して酸素が過剰に存在する Nb-C-O 固溶体の真空脱ガスによりまず炭素が除去され, 余分の酸素は低位酸化物の揮発脱酸で低下させることができるので, ニオブの減圧炭素熱還元は高純度金属ニオブの製造の有効な手段になりうる。

本研究は Nb₂O₅ の減圧炭素熱還元によって得られる Nb-C-O 固溶体を出発試料として, 2073~2473 K の温度範囲における真空脱ガス実験を行い, 脱ガス過程における炭素, 酸素含有量の変化を測定し, ニオブ中における炭素, 酸素レベルの制御の可能性について検討したものである。

II. 実験方法

1. 試料の調製

五酸化ニオブに還元剤として黒鉛粉末を配合して圧縮成

形したものを連続排気の減圧下, 2273 K 近傍の温度で還元すると, 炭素および酸素が固溶した多孔質であるが強固な金属ニオブ焼結体が生成する。ニオブが 2273 K の高温下で気孔性を保持していることが脱ガス精製効果をきわめて大きくする要因となっており, 本実験に供する試料として好都合である。

試料の作製はまず 99.9% の Nb₂O₅ 粉末と 99.99% の黒鉛粉末を混合, 50 MPa で 10 mm × 10 mm × 50 mm の角柱状に成形した。Nb₂O₅ と黒鉛の配合比は C/O モル比で 0.8~1.0 の範囲内に調節した。この成形体をグラファイト加熱体高温真空炉において連続排気の下で昇温し, 2273 K に到達後, 0.015 Pa の真空中で 3.6 ks (1 h) 保持したのち炉体下部の水冷部に降下させて急冷した。このようにして得られた金属ニオブ焼結体は X 線で Nb-C-O 固溶体であることを確認するとともに, 炭素および酸素の定量を行った。

ニオブ中の酸素分析は Ströhlein 社製酸素分析装置を使用して不活性ガス融解 - 電量滴定法に基づき, また炭素は同装置を使用して酸素ガス燃焼 - 電量滴定法により定量した。分析精度は酸素, 炭素ともに 10 ppm である。

脱ガス実験用の Nb-C-O 固溶体試料としては, 減圧炭素熱還元で得られた金属ニオブ焼結体を直径約 1 mm の粒状に切断し, 1 回につき約 15 粒, 約 500 m 使用した。

2. 真空脱ガス実験

Nb-C-O 固溶体の真空脱ガスは Fig. 1 に示すようにタングステン加熱体高温真空炉を使用し, 試料をタングステン製容器に入れてタングステン線で吊し, 脱ガス終了後試料を炉体下部にある水冷銅カップ内に落下急冷した。

また本研究では Nb-C-O 固溶体の低 CO 圧下での脱ガス実験を行った。そのために清浄 CO ガスをスローリークバルブを通じて真空炉内に導入し, 油拡散ポンプによる排

Fig. 1 Apparatus for the degassing under vacuum and controlled CO pressures.

気速度とバランスさせて炉内の CO 圧を一定に保持し、CO 圧はバルブの開度を調節することによって変化させた。

固相真空脱ガスは 2073, 2273, 2473 K の温度, 0.01~0.001 Pa の真空度で, また低 CO 圧下での脱ガス実験は 1.32 Pa および 0.053 Pa で行った。

等温脱ガス過程での酸素, 炭素含有量を脱ガス時間の関数として求めるためには, 脱ガス保持時間をかえて試料を急冷し, 酸素および炭素を定量する不連続測定が適当である。Fig. 2 は 1 回の脱ガス実験の過程を模式的に図示したものである。初期質量 $m_{(i)}$, 炭素, 酸素の初期濃度 $C_c^{(i)}$, $C_o^{(i)}$ の試料を室温から昇温し, 時間 t_0 で所定の温度に到達して, その後時間 t まで温度を一定に保持したのち急冷する。急冷試料についてはその質量を測定して質量減少 Δm を求めるとともに, 炭素, 酸素濃度 C_c , C_o を定量する。所定の脱ガス温度 T に達するまでも試料には脱ガスによる質量減少 Δm_0 がある。したがって等温脱ガスの条件を満足させるためには, 時間 t_0 で急冷した試料についての質量測定ならびに炭素, 酸素分析を行い, 実験結果の解析に供した。

Fig. 2 Schematic diagram showing change in the temperature and mass of sample during degassing of Nb-C-O solid solution.

III. 実験結果

2073, 2273, 2473 K の各温度において種々の炭素, 酸素初期濃度の試料を等温脱ガスした後の炭素, 酸素濃度を時間に対してプロットしたのが Fig. 3~5 である。同時に $(\Delta m/m_{(i)}) \times 100$ で定義される質量減少率も点線で示した。

Fig. 3 Carbon and oxygen contents as a function of degassing time during vacuum degassing of the Nb-C-O solid solutions at 2073 K.

Fig. 4 Carbon and oxygen contents as a function of degassing time during vacuum degassing of the Nb-C-O solid solutions at 2273 K.

Fig.5 Carbon and oxygen contents as a function of degassing time during vacuum degassing of the Nb-C-O solid solutions at 2473 K.

Fig.6 Lowering of the carbon content during the isothermal degassing of the Nb-C-O solid solutions.

ここで $m_{(i)}$ は試料の初期質量である。図の各曲線はそれぞれ同一組成の試料について脱ガス時間を変えたときの測定点を結んだものである。2, 3 の曲線においては炭素がほぼ除去され尽したのちに、酸素は引き続き低下していくことが認められる。すなわち、酸素の低下には必ずしも炭

Fig.7 Lowering of the oxygen content during the isothermal degassing of the Nb-C-O solid solutions.

Fig.8 Variation of carbon and oxygen contents during isothermal degassing of the Nb-C-O solid solutions.

素の存在が不可欠ではないことを示している。また、ニオブ中の炭素、酸素をともに 100 ppm のオーダーまで除去精製することが可能であることがわかる。

等温脱ガスの保持時間が 0 のときの炭素、酸素濃度 C_c^0 , C_o^0 に対する各脱ガス時間でのそれぞれの濃度の比の対数を脱ガス時間に対してプロットしたのが Fig.6 および Fig.7 である。炭素と酸素とで濃度低下の挙動は明らかに

異っている。初期濃度は酸素の方が炭素よりも大きいので、この初期濃度の違いにも関係があるものと推察されるが、それぞれの脱ガス機構の相違も検討する必要がある。

Fig. 8 は等温脱ガス過程における炭素と酸素濃度の関係を示したものである。図から明らかなように、いずれの出発組成点からも原点へ向ってほぼ直線的に移動している。

Fig. 9, Fig. 10 はそれぞれ 1.32 Pa および 5.26×10^{-2} Pa の低 CO 圧下での Nb-C-O 合金の固相脱ガスにおける炭素と酸素の濃度の変化を示したものである。図から明らかなように、炭素、酸素ともにほぼ直線的に低下しており、連続排気による真空中での脱ガス曲線と明らかに異っている。また、Fig. 9 と Fig. 10 の実験で使用した試料はいずれも炭素に対して酸素の含有量の高い試料であるが、酸素は炭素濃度が十分低下したのちにも引き続き減少してゆく傾向が認められる。

Fig. 9 Carbon and oxygen contents as a function of degassing time during the degassing of the Nb-C-O solid solution under CO pressure of 1.32 Pa.

Fig. 10 Carbon and oxygen contents as a function of degassing time during the degassing of the Nb-C-O solid solution under CO pressure of 5.26×10^{-2} Pa.

IV. 考 察

Nb-C-O 合金の固相真空脱ガス過程を論じるに先だち、その平衡状態における熱力学的性質を検討しておく必要がある。Fig. 11 は 2273 K における Nb-C-O 固溶体領域と、それと平衡する気相中の CO, NbO, NbO₂ 圧を図示したものである。Nb-O, Nb-C 2 元合金中の酸素、炭素飽和溶解度は Fromm⁽⁹⁾ による測定結果を用い、Nb-C-O 合金の CO 溶解度としては Fromm and Späth⁽¹⁰⁾ による測定値を用いて Fig. 11 の破線を引き Nb-C-O 固溶体の安定限界とした。また本実験において脱ガス実験に使用した試料の組成はこの固溶体領域内に存在することを確認している。Nb-C-O 固溶体上の平衡蒸気種としては、CO と揮発性の低位酸化物 NbO, NbO₂ であることが知られており⁽³⁾⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、それぞれの平衡蒸気圧も測定されているので Fig. 11 に等圧線として示した。平衡蒸気圧としては CO 圧が優位であり、Nb-C-O 固溶体中の炭素は酸素を伴って CO 分子として脱ガス除去されることは確実であろう。一方、酸素はこれ以外に NbO, NbO₂ 分子の形で揮発脱酸される可能性があるため炭素の存在は必ずしも必要ではないが、炭素は酸素が存在しなければそのまま固溶体中に残存してしまうことが予測される。

次に Nb-C-O 固溶体中の酸素は CO 分子および NbO と NbO₂ 混合ガス NbO_x ($1 \leq x \leq 2$) として脱ガスするとして、いずれの形で除去され易いかを検討してみる。NbO_x の形で除去された酸素のモル数に対する CO の形で除去された酸素のモル数の比を $r_{O(NbO_x/CO)}$ で表わすと次式が成立する。

$$r_{O(NbO_x/CO)} = \left(\frac{3}{4} \right) \left(\frac{m_i C_O^{(i)} - m C_O}{m_i C_C^{(i)} - m C_C} \right) - 1 \quad (1)$$

ここで、 m_i : 脱ガス前の試料質量、 m : 脱ガス後の試料質量、 $C_O^{(i)}$, C_O : 脱ガス前および脱ガス後の酸素の質量百分率、 $C_C^{(i)}$, C_C : 脱ガス前および脱ガス後の炭素の質量百分率。また脱ガス前の試料中の酸素のモル数に対する炭素のモル数の比を $r_{O(O/C)}$ で表わすならば $r_{O(NbO_x/CO)}$ と $r_{O(O/C)}$ の関係は測定結果から求めて図示すると Fig. 12 のようになる。図から明らかなように初期の酸素と炭素濃度を脱ガス分子種 NbO_x と CO の比とはは相関関係が認められる。また Fig. 12 には $r_{O(NbO_x/CO)}/r_{O(O/C)} = 1$ の関係を破線で示しているが、測定点は平均としてこの直線に近い傾向を示している。この傾向の意味するところは Nb-C-O 合金中における炭素に対する酸素の存在量が増加するにしたがって、CO 脱ガスに対する NbO_x 脱ガスの割合が増加するということである。平衡論的には CO 圧が NbO_x 圧に対して圧倒的に大きいにもかかわらず、真空脱ガスにおいては酸素原子は Nb 原子に取り囲まれており、C と O が会合する確率よりも Nb と O が会合する確率が大きいので、NbO_x の揮発脱酸が重要な役割を果たしていると判断される。

Fig.12 Relationship between the ratio of deoxidation via NbO_x to deoxidation via CO and the ratio of oxygen to carbon contents in the Nb-C-O alloys before degassing.

Fig.11 Solubility limit of carbon and oxygen in Nb and equilibrium vapor pressures of CO, NbO and NbO_2 over the Nb-C-O solid solution at 2273 K.

ニオブ低位酸化物の揮発脱酸において NbO と NbO_2 との比, すなわち酸化物ガス中の O/Nb モル比は金属ニオブの蒸気を無視すれば式(2)で表わされる。

$$\text{O/Nb} = \frac{5.81(m_1\text{C}_\text{O}^{(1)} - m\text{C}_\text{O}) - 7.74(m_1\text{C}_\text{C}^{(1)} - m\text{C}_\text{C})}{m_1(100 - \text{C}_\text{C}^{(1)} - \text{C}_\text{O}^{(1)}) - m(100 - \text{C}_\text{C} - \text{C}_\text{O})} \quad (2)$$

そこで実験結果を用い式(2)から O/Nb モル比を計算して, Nb-C-O 固溶体中の酸素濃度に対してプロットしたのが Fig.13 である。O/Nb 比は 1.0 を中心に大きくばらついているが, 酸素濃度の増加とともに増加することが僅かに認められ, NbO_2 分子による脱酸が起り易くなる傾向にあるものと推察される。

次に, 固相真空脱ガスの過程を素過程に分解し, それぞれの素過程が律速する場合において溶質原子の濃度を時間の関数として導いた理論式と, 実際の脱ガス曲線とを比較検討することは本実験結果を解釈する上で重要であると考えられる。Hörz⁽¹²⁾, Gebhardt ら⁽¹³⁾は固相真空脱ガスを次の素過程に分離している。

Fig.13 The O/Nb mole ratios in the evaporated oxide gas during the vacuum degassing of the Nb-C-O alloy.

- (1) 溶質原子が格子間位置を拡散して金属表面に到達する過程。
- (2) 金属表面で金属格子から抜け出て表面での吸着状態, いわゆる活性点におさまる過程。
- (3) 吸着状態の溶質原子が他の溶質原子あるいは金属原

子と結合して分子を形成し、表面から真空中へ離脱する過程。それぞれの素過程について溶質濃度と脱ガス時間の関係を求めると Table 1 のようになる⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

素過程(1),(2)の脱ガス式によれば、溶質濃度の対数は時間 t の 1 次式となる。Fig.6 における炭素の除去挙動はこの関係に近い。この場合、素過程(1),(2)のいずれの過程に相当するかを判定することは不可能であるが、低い炭素濃度を考慮するならば拡散過程律速である可能性は否定しきれない。

一方、酸素に関しては、Fig.7 が示すように $\log(C_0/C_0^{(t)})$ と t は直線関係とはならず、脱ガスの初期では素過程(3)の $\theta \ll 1$ である場合に対する次式によく一致する。

$$\frac{C_0}{C_0^{(t)}} = \frac{1}{K \cdot C^{(t)} \cdot t + 1} \quad (3)$$

Table 1 Kinetics of vacuum degassing in solid state.

Elementary steps of degassing	Mechanisms	Degassing laws	Symbols
(1) Diffusion via interstitials	$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$	$\frac{C}{C^{(t)}} = k' \exp(-kt)$	C : Solute concentration $C^{(t)}$: Initial solute concentration t : Duration of degassing k, k' : Constants G_{diss} : Solute atom in an interstitial site Z G_{ads} : Atom in adsorbed state A v_+, v_- : Reaction rate k_+, k_- : Constants θ : Degree of coverage K : Constant G_2 : Gaseous molecule
(2) Transition from the dissolved to the chemisorbed state	$G_{\text{diss}} + A \xrightleftharpoons[v_-]{v_+} G_{\text{ads}} + Z$ $v_+ = k_+ C(1-\theta)$ $v_- = k_- \theta$ $\frac{\partial C}{\partial t} = -kC$	$\frac{C}{C^{(t)}} = \exp(-kt)$	
(3) Recombination and evaporation from the surface	$2G_{\text{ads}} \xrightleftharpoons[v_-]{v_+} 2A + (G_2)$ $v = k_+ \theta^2 - k_- (1-\theta)^2$ $\theta = \frac{KC}{1+KC}$ $\frac{\partial C}{\partial t} = -K \left(\frac{KC}{1+KC} \right)^2$ i) $\theta \approx 1$, i.e. $KC \gg 1$ ii) $\theta \ll 1$, i.e. $KC \ll 1$	$\frac{C}{C^{(t)}} = 1 - \frac{k}{C^{(t)}} t$ $C = \frac{C^{(t)}}{kC^{(t)}t + 1}$	

Table 2 Elimination of non-metallic elements from the Va group metals.

System	Element	Liberated compound	Applicable law of degassing	Activation energy (kJ/mol element)	Temperature of validity (K)	Authors
Nb-N	N	N ₂	$C = \frac{C^{(t)}}{kC^{(t)}t + 1}$ Recombination-transport in the gas space	260	1903~2243	Hörz <i>et al.</i> ⁽¹⁴⁾
Ta-N	N	N ₂	//	281	1943~2443	Hörz <i>et al.</i> ⁽¹⁵⁾
Nb-O	O	NbO _x	//	273	1973~2323	Gebhardt <i>et al.</i> ⁽⁶⁾
Nb-C-O	O	NbO _x , CO	//	265	2073~2473	This study
Ta-O	O	$\frac{1}{2}$ TaO _x	//	281	1973~2473	Gebhardt <i>et al.</i> ⁽⁶⁾
V-O	O	VO	//	290	1723~1883	Hörz ⁽¹⁶⁾

被覆度 θ は金属表面の全吸着点に対する原子で占められている吸着点の割合を表わし、いまの場合高真空下での脱ガスであり、かつ酸素濃度は小さいので、式(3)すなわち金属表面での分子形成および真空中への離脱が律速過程であると判断して妥当であると考えられる。酸素濃度がさらに小さくなれば当然拡散律速になるものと予測され、事実脱ガス時間の経過とともに式(3)からはずれ酸素含有量の低下速度が鈍ってくる。以上の知見は Nb-O 2 元系合金についての他の研究報告⁽⁶⁾⁽⁷⁾においてすでに指摘されている。次に、Fig.7 の測定結果を用いて式(3)の K を 2073, 2273, 2473 K の各温度について求め、Arrhenius プロットで活性化エネルギーを求めた。同様な活性化エネルギーを Va 族高熔点金属中における非金属元素の固相真空脱ガ

スに関する過去の報告から収集し、比較のためにまとめて Table 2 に示した。

CO 圧下での脱ガスでは、Fig.9, Fig.10 に見られるように酸素に関しても、その濃度は時間とともに直線的に変化している。この場合は金属表面が CO 分子で覆れているので、Table 1 における素過程 (3) で被覆度 $\theta \approx 1$ の場合における速度式

$$\frac{C}{C(i)} = 1 - \left(\frac{K}{C(i)} \right) t \quad (4)$$

にしたがっているものと推察される。

V. 結 言

Nb-C-O 固溶体を 2073~2473 K の温度範囲にわたり、真空ならびに低 CO 圧下で脱ガスさせ、炭素および酸素含有量の脱ガス時間による変化を測定して以下の知見を得た。

(1) Nb 中の炭素は CO 分子として、酸素は CO 分子以外に揮発性低位酸化物 NbO, NbO₂ の形で除去される。

(2) 炭素の除去は過剰の酸素が存在するときのみ可能であるが、酸素は炭素の存在いかんにかかわらず除去できる。

(3) 溶質原子としての炭素、酸素の濃度が小さいとき、固溶体内の拡散が脱ガス速度を律する。

(4) 酸素に関しては、初期濃度が十分大きいとき、金属表面での分子の形成と真空中への分子の離脱過程が脱ガスの律速段階である。

(5) 固溶体が CO ガスで覆れているときも、上記と同様の過程が律速するが、濃度は時間とともに直線的に低下してゆく。

文 献

- (1) 小野勝敏, 植田幸富, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **43**(1979), 715.
- (2) 植田幸富, 小野勝敏, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **43**(1979), 978.
- (3) 植田幸富, 小野勝敏, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **44**(1980), 1069.
- (4) A.S.Darling: Metallurgia, **64**(1961), 7; **64**(1961), 74.
- (5) H.R.Smith, C.A.Hunt and C.W.Hanks: J. Metals, **11**(1959), 112.
- (6) E.Gebhardt, E.Fromm and D.Jacob: Z. Metallk., **55**(1964), 432.
- (7) J.Jupille and J.M.Michel: J.Less-Common Metals, **39**(1975), 17.
- (8) 明石和夫, 石塚隆一, 江上一郎: 日本鉱業会誌, **88**(1972), 885.
- (9) E.Fromm: J.Less-Common Metals, **14**(1968), 113.
- (10) E.Fromm and G.Späth: Z.Metallk., **59**(1968), 65.
- (11) 植田幸富, 小野勝敏, 森山徐一郎: 日本金属学会講演概要, (1980・10月), p.281.
- (12) G.Hörz: Z.Metallk., **57**(1966), 703.
- (13) E.Gebhardt, W.Dürschnabel and G.Hörz: J. Nucl. Mater., **18**(1966), 149.
- (14) G.Hörz and E.Gebhardt: Z.Metallk., **57**(1966), 812.
- (15) G.Hörz and E.Gebhardt: Z.Metallk., **57**(1966), 737.
- (16) G.Hörz: Z.Metallk., **60**(1969), 50.