流量計（示差ピラニ法）によるガス分析

附 真空金属材料ガス放出試験法（案）

染 野 檀 *

（昭和33年12月3日受理）

Gas Microanalysis by Flowmeter (Differential Pirani) Method

Dan SOMENO

(The Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo, JAPAN)

1. 緒 言

金属を真空中で加熱すれば金属表面に吸着しているガス、および内部に溶解、包含されているガスは放出される。この際スポンジ又は粉末の場合のように表面積の大きいもの、または Zr, Ti などのように水素を多量吸収する金属を除けば放出されるガス量は僅かであり100g当り数ccにすぎない。このようなわずかのガス量と組成を分析するために種々の微量ガス分析法が発表されている。しかしこれらの方法は一般に装置が複雑でありその操作にかなりの熟練と時間を要する。金属中に含有されるガス成分の精密なる分析にはこれらの方法が適しているが、場合によっては個々の試料についてガス量と大体のガス組成を知れば充分のことが多い。たとえば真空管材料がその例である。真空管材料よりのガス放出は直に真空管の寿命、特性に影響を及ぼすので使用材料のガス放出が予め推察出来れば好都合である。しかしこれらの材料は主に薄板または細線として用いられており、種々の加工や処理をうけてくるので加工前の素材のガス特性を精密に測定してもその結果を直に使用材料に適用出来ないことが多い。そのため使用状態の板または線について簡単、迅速にガス放出量と大体のガス組成が測定出来れば極めて好都合である。このような目的には流量法（示差ピラニ法）を用いると便利である。

日本金属学会所属真空用金属研究委員会（委員長松山芳治）では真空用金属材料のガス放出試験法について多年検討を続けて来たが、この流量法を使用する試験法（案）が出来たので本誌上を借りて発表させて戴くと同時にこれについて簡単な解説を記して参考に供したいと思ひます。

* 東京工業大学

2. 流量法（示差ピラニ法）によるガス分析法

[A] 放出ガス量の測定⁽¹⁾

第1図で毛細管を通して排気した場合、 $dt(\text{sec})$ の間に流出するガス量 $dQ(l \cdot \mu\text{Hg})$ は分子流の条件ではKundsen

第 1 図

の式より次の如く表わされる。

$$dQ = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2} r}{l} \frac{a^3}{l} \sqrt{\frac{RT}{M}} (P - P') dt \times 10^{-3} \dots \dots (1)$$

$$= G (P - P') dt \dots \dots (1)$$

a : 毛細管の半径 (cm) M : 気体の分子量

l : 毛細管の長さ (cm) P_1 : 試料側の圧力 (μHg)

R : 気体恒数

P_2 : ポンプ側の圧力 (μHg)

T : 絶対温度 ($^{\circ}\text{K}$)

G : コンダクタンス

試料より放出されるガスは毛細管を通して流れるガス量 Q に等しい故次式で与えられる。

$$Q = \int_0^{\infty} G (P - P') dt \dots \dots (2)$$

従つて毛細管前後の圧力差 ($P - P'$) の変化を何等かの方法で測定すれば (2) 式より放出量が計算される。圧力差を測定する方法には種々の方法があるが示差ピラニ法によるのが便利である。ピラニゲージは $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mmHg}$ の範囲で圧力に比例するので、回路の bridge 電流と時間の関係より図式的に容易に Q が計算される。

[B] 放出ガスの種類

第1図で体積 V (cc) なる容器内に $t=0$ において $P=$

P_0 なるガスが存在し、かつ試料よりのガス発生がなければ容器内の圧力変化は

$$dP = -\frac{dQ}{V} = -\frac{G}{V} (P - P') dt$$

で示され、 $P' \approx 0$ の場合の圧力変化は

$$\log P = -\frac{G}{V} t + \text{const} \quad \dots\dots\dots(2)$$

で表わされる。(3)式で $\log p-t$ は直線関係にあり、この傾斜はガスのコンダクタンス G に比例する。 G は測定条件が一定の場合にはガスの分子量 M の平方根に逆比例する故、既知分子量のガスに対する傾斜を知れば試料ガスの分子量を求めることが出来る。金属材料より放出されるガスは H_2, CO, CO_2 が主でありこの場合平均の分子量が求められる。

〔C〕 金属内のガスの拡散係数の測定

金属より放出されるガスには表面の吸着ガスと内部に溶解したガスがある。吸着ガスは一般に加熱により容易に除去できるに反し、溶解ガスは拡散により出てくるのでその速度はおそい。この溶解ガスの放出速度はガスの拡散係数に關係し適当な境界条件を用いて Fick の拡散式を解いて求めることが出来る。普通用いられている条件は

- a. 拡散係数 D は金属内のガス濃度 $[C]$ に無関係である。
- b. $t=0$ において金属内のガス濃度は到る所一定である。 $[C]_{t=0} = C_0$
- c. 試料表面において常に $[C]_{\text{表面}} = 0$ である。

(4)

であり、板状試料の場合の圧力と時間の關係は次式で与えられ、これより拡散係数 D が $\log P-t$ の傾斜より求められる⁽²⁾。

$$\log P \div A - D \pi^2 / l^2 t \dots\dots\dots(5)$$

D : 拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{ sec}$)

l : 試料の厚さ (cm)

A : 常数

〔D〕 測定上の注意

流量法を用いてガス放出量を測定する場合の注意すべき事項をあげる。

(i) 關係式(1)の成立條件。 關係式(1)は毛細管を通してのガスの流れが分子流であることを假定している。分子流になる条件は円管では空氣に対して

$$(P+P') a \leq 15 \quad (6)$$

となる。使用される毛細管は上式の条件を満足するよう選べはよいが、半径 $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ のものが便利である。ガス放出量が多く容器内圧力が余り大きくなると上式の關係は満足されなくなるので採取試料を適当に選ぶ必要

がある。また(1)式は正確には $l/a > 100$ に対して適用され $l/a < 100$ に対しては補正の要があるが空氣に対するコンダクタンスを実験的に求めればそのまま適用出来る。これらの事を考慮して本法では $a=0.05$, $l=5.0 \text{ cm}$ を採用している。

(ii) ピラニゲージの感度。ピラニゲージの感度はガスの種類により異なる。空氣 CO, CO_2, HO_2 , 天然ガスについて空氣を基準にした比感度を第1表に示す⁽³⁾。この

第1表 ピラニゲージの比感度

ガ	ス	空 気	iCO	CO_2	H_2	天 然 ガ ス
比感度	計算値	1.00	0.90	1.00	1.48	1.24
	測定値	1.00	—	0.97	1.47	1.40

ようにガスにより比感度は異なる故正確にガス量を測定するにはガス組成を知る必要がある。またピラニゲージはその構造にもよるが、 10^{-2} mmHg 程度以上で直線關係よりづれてくるのでガス圧一直流の補正曲線を使用すべきである。金属材料より放出されるガスには CO, CO_2 が比較的多いので分子量がこれに近い乾燥空氣に対して補正すれば大過ない。そのほか経年変化などで感度が変化することがあるので時々補正を行う必要がある。

(iii) 吸着ガス 放出ガスの原因をなすガス源として考えられるものは次の如きがある。

- a. 金属内に吸収溶解しているガス
- b. 試料表面の吸着ガス
- c. 試料表面の無機物、有機物による汚染
- d. 装置より発生するガス

この中試験したいものは a のみであり、b 以下は出来る限り小に保つ必要がある。真空管材料よりの放出ガス量は少いのでこれを如何に容易に小さく保つかが問題となる。

(i) 試料清浄方法。試料に発錆があると放出ガス量に影響するので発錆のないものをえらひ、かつペーパーで充分研磨の後、四塩化炭素などの溶剤で充分脱脂する。水素処理した試料は必ずピソセットで取扱う。

(ii) 装置内壁に吸着しているガスは長時間真空に保持しても容易に除去出来ないで試料部および試料出し入れ口を除いて全装置を加熱ガス出しを行う。

(iii) 試料特に水素処理を施したものを余り長時間真空中に保持する時は放出ガス量が減少する傾向にあるので注意を要する。

3. 測定結果の例

〔A〕 真空用金属材料よりのガス放出量と組成

第2表は種々の組成の真空用純鉄板 (0.125 mm) よりの全ガス放出量とガス組成を示す。ニッケルは鉄に比較し

第2表 鉄板よりのガス放出 (850°, 30分) ⁽⁴⁾

No	全放出ガス (cc/100g)	ガス組成 (%)			化 学 組 成 (%)							備 考
		CO ₂	CO	H ₂	C	Si	Mn	P	S	A ¹	O ₂	
A	10.6	5.6	75.5	18.9	0.01	0.22	tr	0.037	0.045	—	—	
B	7.48	10.8	67.7	21.5	0.03	0.09	tr	0.030	0.027	0.22	0.012	Al 脱 酸
C	6.07	17.1	67.0	15.9	0.02	0.03	tr	0.009	0.015	0.36	0.025	Ca—Si Al 脱 酸
D	20.34	8.9	70.1	21.0	0.04	0.01	tr	0.003	0.023	—	—	

第3表 ニッケルのガス放出 (850°) ⁽⁶⁾

	Ni+Co	Cu	Fe	Pb	Mn	Mg	C	S	Si
化学成分 (%)	99.71	0.008	0.02	0.019	0.005	0.028	0.03	0.010	0.034
全放出ガス量 (cc/100g)	ガス組成Vol%			10分後の放出速度 (cc/sec/100g) × 10 ⁻⁴					
	H ₂	CO	CO ₂ その他	H ₂	CO	CO ₂ その他			
2.5	52.3	44.6	3.1	1.70	1.95	0.16			

第4表 純銅のガス放出 (800°) ⁽⁶⁾

銅 板	放 出 ガ ス 量 (cc/100g)		酸素量 (%)
	電解研磨	800° 30分 水素処理	
工業用純銅	0.22	3.0	0.045
真空熔解銅	0.11	0.15	0.007
脱 酸 銅	0.24	0.28	0.008

第 5 表

parts	materials	weight (g)	vol. of gas (NTP)	Composition of Gas (vol%)			
				H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O + others
Heater	W-M ₀ +Al ₂ O ₃	0.07	1500° 9.6×10 ⁻³	4	40.5	47.5	8
Heater + Cathode	W-M ₀ +Al ₂ O ₃ , Ni, BaSr(CO ₃) ₂	0.16	2.6		3.3	88.5	8.2
grid	Ni, Fe, Mo	0.65	4.8×10 ⁻²	11.4	4.4	36	8.6
anode	Fe	1.0	1.45×10 ⁻¹	2.4	16.8	72	8.8
getter	Ni, Ba Al	0.21	1.3×10 ⁻¹	71	19.5	8.4	1.1
Ni Sleeve of Cothode	Ni	0.081	14.6×10 ⁻³	—	—	—	—

て不純物少く放出ガスも比較的一致した結果が得られるが第3表はその一例である。銅は鉄、ニッケルに比較しガス放出量が少いが軟いためペーパー研磨の際研磨剤に起因するガス放出がある場合があり、また酸素量の多いものでは水素処理で多量のガス放出を示す故注意を要する。第4表はその一例を示す。第5表は排気工程中に各種真空管部品より放出されるガスを調べたものである。

[B] 金属内ガスの拡散係数の測定

水素処理したニッケルよりの放出ガスが主として水素であるので各温度における放出速度より(4)式の仮定の下に水素の拡散係数が求められており第2図にその結果を示す⁽⁸⁾。拡散の活性化エネルギーとして有住、清水は13.8はKcal/g-atom, Euingerは16.8Kcalを得ている。鉄ニッケルよりの放出ガスが主にCO, CO₂であることより同様の方法を用いて炭素の拡散係数が求められている。然しこれらの場合(4)式の仮定は常に成立するとは限ら

ず、特に(C)の試料表面でガス濃度が零に保たれる仮定は問題である。例えば Ti, Zr は水素を多量吸収する。これを真空中に保つ場合水素の拡散係数は低温でも非常に大きいにかかわらず 600° 以下では水素は放出されない。

第6表⁽⁹⁾にZr 中の水素の拡散係数 (D_{α}) とガス放出より求めた値(D_g) を示してあるが、ガス放出より求めた値は非常に小さい。Ti, Zr は特殊な場合かも知れないが(4)式の仮定そのものは常に成立つとは限らず特に試料表面濃度は何等かの条件をつけねばならぬことが判る。その例として染野⁽⁹⁾は鉄よりのガス放出の場合について、表面酸素量が多い場合に炭素と酸素の反応速度を考慮し

第 6 表

温 度	300°	400°	500°	600°	635°	700°	780
10 ⁶ × D_{α} (cm ² /sec)	1.5	3.6	7.1	12	—	—	—
10 ⁶ × D_g (cm ² /sec)	—	—	—	—	2.9	8.0	21

第2図 ニッケル内係数水素の拡散

て拡散方程式の境界条件を求めこれより炭素の拡散係数とガス放出速度との関係を論じ、また大槻⁽¹⁰⁾はNiより

のCoガス放出速度を調べそのエネルギーを活性化よりガス放出速度は炭素の拡散よりむしろ酸素の拡散により律速されると報告している。

〔参考文献〕

- (1) 西堀、太田：マツダ研究時報 **16**, No. 3
- (2) 染野：日本金属学会誌 **B-16**, No 1, 38 (1952)
- (3) 岩柳：日立評論 **37**, No 8, 1341.
- (4) 真空用金属研究委員会報告 **1**, 16.
- (5) 大槻：同 上 **5**, 71.
- (6) 染野：日本金属学会誌 **17** No 78359 (1953)
- (7) 斎藤、大槻、宮田：真空用金属研究委員会報告 **1** 20.
- (8) 有住、清水：同上 **1**, 36.
- (9) M, W Mallett, W, M Albrecht · J, Electrochem Soc **104**, 142 (1957).
- (10) 大槻：日本金属学会誌. **21**, No 9, 525(1957).

附. 真空用金属材料ガス放出試験法 (案)

第1条 適用範囲

本試験法は真空用金属材料としての適否を判定するために必要な場合ガス分析を行うときに適用する方法である。

第2条 試験要旨

金属試片を真空中にて加熱し放出されるガスを測定する方法である。

第3条 試験装置

装置は第1図、第2図および第3図に示す。

第4条 試料

a 試片形状と採取量

試片は薄板又は線として用いる。試片の量はガス放出量に応じて次表に示した標準に従い採取する。

試料標準採取量

850°、30分間における試片 100g当りのガス量(cc)	試料採取量 (g)
1 以下	2
1 以上	1

b 試片の採取箇所と箇所

試片は同一試料からなるべく一箇所に偏らぬ様に各部から採り、箇所数は箇所採取する。

c 試片の清浄法

次の2種類の清浄法により試片を作成する。

- (1) 試片(発錆のある場合は細いエメリーペーパー、パフ、電解研磨などで除去する)は化学用の四塩化炭素に浸した清浄な布、又は紙片にてその面を丁寧に拭つて脱脂した後ピンセットを用いエチルアルコール、蒸留水、エチルアルコールにて順次洗滌した後約100°Cで速やかに乾燥する。

- (2)は(1)の処理をした試片を更に800°C、10分間の水素処理を行い、デシケーター中に24時間以上放置する。×

DP: 拡散ポンプ(速度10 l/sec以上、到達 1×10^{-4} mmHg以上)
 RP: 回転ポンプ(50l/min以上、到達 5×10^{-2} mmHg以上)
 T: 変圧器、 $K_1 \sim K_4$, K_7 : 真空コック、 K_5 , K_6 : 磁石開閉コック
 E: 電気炉、 G_1 , G_2 : ピラニバルブ、A: 透明石英管、
 PG: ピラニゲージ、F: 熱電対、C: 試料入れ口、D: 試料入れ
 B: 硝子・石英継部、
 図の単位はmm

附一 第2図(A)

G_1, G_2 : ピラニ真空計バルブ, M : 直流1mA 内部抵抗200 Ω 以内の電流計, V : 直流5V程度の電圧計, R_1 : 5k Ω 2W通信機用抵抗, R_2, R_3 : 60 Ω 2Wのよく揃った通信機用固定抵抗, R_4 : 5 Ω 2W通信機用可変抵抗, R_5 : 10 Ω 2W通信機用可変抵抗, B : 直流電源(6V), S_1 : 切換スイッチ, ab 間は4Vとする

(B)

A : アンカー1.0mm ϕ ニッケル線
W : 100V, 40W 電球用タンダス
テンコイル, G : 硬質ガラス

Δ の1箇を石英管内に投入すると同時に真空計の読みの記録を開始する。

e ガス放出量の計算
真空計の読み⁽²⁾ (mA)と時間との曲線を描き、この囲む面積 S (mA, sec)を求め次式より100g当りのガス放出量を求める。

$$V = k \cdot S \cdot 100/M$$

$$(\text{cc}/100\text{g}) \dots \dots \dots (1)$$

但し、 M は試片重量(g)
 k は装置により定まる比例常数である。

(備考)

- (1) この際試片を加熱してはならない。
- (2) この真空計は通常 1×10^{-2} mmHg 以上の圧力では読みと圧力が比例し※

×第5条 分析方法

a 装置は試料封入前
予めポンプを作動せしめ試片加熱用石英管Aも測定温度に保ちつつ長時間排気する。然る後、 K_5, K_6 のコックを閉ち、ピラニ真空計の読みからリーク、又は管壁からのガス放出のないことを検する。

b 試片の封入及び予備排気試片をCから装置内に入れ、磁石を用いてDに1箇づつ納める。

c 装置の吸着ガス除去

装置内壁に吸着するガスを除去するために装置は試片封入後ガラス装置を充分加熱してガス出しを行い高真空にする⁽¹⁾。この時石英管部は電気炉Eで850 $^{\circ}$ に加熱しておく。分析は真空中に封入後8時間以内に完了するものとする。

d 測定

コック K_6 を閉ち K_5 を開けて後、磁石を用いて試片 Δ

※ ないから予め補正曲線を求めておかねばならない。

(3) この k の求め方は次による。

第4図の V_1 ccの容器に 1×10^{-2} mm Hg 程度の圧力 P なる乾燥室気を入れる。これを分板装置に接続し、細管Lより排気し

第4図

adに副い直線acを引く。このac線の値を第5図(b)にとり面積 $a'oc' = S_0$ (me. sec)を求める。比例常数 k は次式より求める。

$$k = \frac{P V_1}{760} \cdot \frac{1}{S_0} \dots \dots \dots (2)$$

第5図