チ タ ンの ガ ス 吸 収

森 田 吾 夫 *

(昭和33年11月14日受理)

Gas Absorption of Titanium

Itsuo MORITA

(Kobe Kogyo Corp., Hyogo-Ku, Kobe.)

The gas evolution and absorption of titanium metal were studied. When titanium had been once fired in vacuum at a elevated temperature higher than 800°C, any additional gas evolution was not observed during cooling or reheating cycle. Oxygen, nitrogen, carbon-deoxide and air were readily absorbed by titanium at the temperature above 700°C. It is concluded that titanium metal will be very suitable as getter, anode grid and other electrode material for vacuum tubes.

1. ま え が き

チタンはその優れた性質のために最近各工業方面で注目を浴びてきた金属である⁽¹⁾。チタンは又真空管用材料としても極めて興味のある有用な金属であり、既に此の方面での用途もかなり開発されつつある。即ちチタンはジルコニウムに似たゲッター作用があるためにゲッターとして、或は高融点(1730°C)、耐蝕性等を有するために陽極材料、格子材料その他真空管用材料として非常に有望な金属である。

数年前、金属学会の真空用金属研究委員会に於て真空管用材料としてのチタンの検討を行つたが、⁽²⁾⁽³⁾ 其の際著者もその一部を担当し主としてチタンのガス放出並に吸収についての簡単な実験を行つた。本報告はその時の結果について述べると共に、真空管用材料としてのチタンの利用例の一部を簡単に紹介する。

さて真空管用ゲッター或は電極材料としては次のような点、即ち (1) ガス抜きの難易 (2) 吸収ガスの種類 (3) ガスの吸収量 (4) ガスの吸収速度と温度との関係 (5) 一度吸収したガスを再放出するか否か等を問題として明らかにしなければならない。

2. 実 験 方 法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。本図に於て P: ピラニゲージ、S: 試料バルブ、K₁……K₄: 真空コック、G: ガス供給源である。試料は 0.125mm のチタン薄板

をリボン状となしてバルブに封じ、試料に直接電流を流

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

P: pirani g e., S: sample bulb.

K₁……K₄: vacuum stop cocks. G: gas source.

して加熱した。温度測定は主として光高温計を用い、試料中央部の最高温度を以て一応試料温度とした。

測定に先立ち先づコック K₁, K₂ を開き、装置全体を充分排気しながら K₁ の左方全体をガスバーナーで加熱、特に試料球は電気炉で、450~500°C 30分位加熱し、ガス抜きを行う。次いでガス放出測定には K₁ を閉じ試料に電流を流して一定温度となし、真空度の変化をピラニゲージで読みとる所謂蓄積法によつた。ガス吸収特性測定には装置全体を充分に加熱ガス抜きを行い、試料も 1200°C 前後で脱ガスを行つた後 K₂ を閉じる。次いで K₃, K₄ の操作で適当量のガスを導入した後 K₁ を閉じ、試料に電流を通じ一定温度となしガス圧の変化を測定する等の要領によつた。

* 神戸工業株式会社

3. 測定結果

3. 1. チタンのガス抜き

チタンを真空中で加熱した際放出するガスは、その製造工程或は処理方法により非常に大きな差異が生れる。或チタンの試料では単に脱脂処理のみで放出ガスは極めて少ないという結果が得られたが、一般に脱脂処理のみでは相当量のガスを放出する。試料球を 450°C 前後で加熱ガス抜きを行つた関係上、500°C 迄は殆んどガス放出が認められず、600°C 以上から放出を始めた。然し試料をバルブ封入前に 800°C 前後で真空処理を施したものは格段にガス放出が少なくなる。又、加熱開始後比較的短時間にガス放出の大半が完了する事も特色の一つである。放出ガスの成分は非常に単純で、500°C 以上では殆んど水素である。

ガス放出の点からチタンを真空管材料として考えた場合、極めてガス抜きが容易である。又一旦、真空処理等によつてガス抜きを行つておけばそれ以後は、ガス放出の点では余り心配がいらぬ等の点から非常に有望な材料である事が考えられる。ジルコニウム等と放出ガスの成分を比較してもチタンの放出ガス成分は単純で、ガス抜きが容易である。⁽⁴⁾

3. 2. チタンのガス吸収

チタンの各種ガスに対する吸収の温度特性を Fig. 2 に示す。此の測定はチタンを予め 1200°C 以上で十分にガス抜きを行つた後に、装置内に一定圧のガスを導き、次いで試料の温度を順次上げて行つた場合のガス圧の変化を示したものである。

酸素について言えば 300°C 前後より徐々に吸収を始め、600°C 以上になると非常に活潑な吸収を示す。窒素、炭酸ガス、空気等のガスについても大同小異の特性を示すが、一般に 700°C 以上で此等のガスについて顕

Fig. 2 Gas absorption characteristics of titanium metals with temperature.

著なゲッター作用を示す。又、此等のガスについては一旦吸収してしまえば、更に温度を上げても殆んど再放出はしない様である。但し水素については比較的低温で

ら吸収を始めるが、大体 6~700°C 以上になると再放出を始め更に温度を上げると吸収した水素ガスの殆んどを放出しつくし逆に温度を下げると再び吸収してしまう。

次に個々のガスについて各温度に於けるガス圧の時間的变化、即ち、ガス吸収速度を Fig. 3~6 に示す。窒素、炭酸ガス及び酸素については吸収量の少ない場合は大体直線関係を示す。窒素、炭酸ガスについては相当量のガスを吸収しても此の関係は失われない様であるが、

Fig. 3. Pressure variation due to absorption of oxygen gas with time at various temperatures.

Fig. 4. Pressure variations for nitrogen with time at various temperatures.

酸素については吸収量が多くなると、拋物線法測に従う様である。空気については最初割合早い吸収を示すが、次いで長く尾を引く様な傾向になる。此れは空気中の酸素が速やかに吸収され、次いで窒素が吸収されるためである。

4. チタンの真空管の応用

4. 1. ゲッターとしての利用

以上述べた如くチタンは優れたガス吸収特性を有するので、従来のジルコニウム等にかなり広範囲にとつて代

Fig. 5. Pressure variations for carbon dioxide with time at various temperatures.

Fig. 6. Pressure variations for air with time at various temperatures.

る事ができると予想される。又、チタンを高温で蒸着すると極めて活発なゲッター作用があるので、ゲッターポンプとして、⁽⁵⁾⁽⁸⁾ 超高真空の実現に重要な役割をも果している。又、還元作用も大きいので従来のバタラムゲッターのタンタルの代りにチタンを用いた所謂バチタンゲッターとしても既に一部実用化されている。

4. 2. 真空管用陽極としての利用

チタンを真空管用電極、特に送信管等の陽極に、例えばモリブデンの代りに用いた場合予想される利点を挙げてみると、(1)価格の点で将来廉くなる事が期待される。(2)熔接が容易で、又、プレス加工も可能であるから加工工程を単純化できる。(3)ゲッター作用を有する為に従来の様にジルコニウム粉末塗布の様な手間を省略できる。(4)電極の処理工程が簡単である。(5)ガス抜きが容易であるから排気時間の短縮が考えられる。

以上の様な予想の下に、実際に二、三の管球に試用してみたが、ほぼ期待通りの結果が得られた。然し或種の球ではチタンの熱伝導の悪い為に局部的な過熱を越したり、その為変形する等の欠点も見られた。チタンを全面的に使用する事は危険であるが、チタンの特性に適合し

た設計、使用法を採用するならば非常に有望である。特に、チタンは真空管用陽極として使用した場合有害なガス放出がないのみならずゲッター作用を有するためにエミッション減衰が少ないという結果も出ている。

4. 3. 格子材料としての利用

真空管を作るのに最も悩まされるものの一つにグリッドエミッション防止の問題がある。グリッドエミッションの原因としては通常の熱電子放射、或は二次電子放射等が考えられ、特に陰極活性化物質等がグリッド表面に蒸着する事により此等の作用が促進される。チタンは仕事函数が比較的高い上に還元作用を持つている為、例えば酸化陰極等に於て Ba、BaO 等が蒸着しても比較的低温から直ちに還元再放出して、此等物質により表面を汚される事が少なくグリッドエミッションが非常に少ない。トリタン陰極等に対しても大体同様な事がいえる。

4. 4. セラミック真空管その他

最近高温、高出力に耐える真空管として注目を浴びて来たセラミック真空管でもチタンは重要な役割を果している。⁽⁷⁾ 即ち、セラミック真空管の外圍器として、或はセラミックと金属部分との接着用溶剤として用いられている。その他 L-陰極、含浸型陰極等⁽⁸⁾の活性化剤としても広く用いられている。

5. 結 語

以上甚だ大ざっぱであるが、チタンのガス放出並にガス吸収特性を中心として真空管への応用の一部について述べた。チタンは未だ新しい金属の部類に属し、これの応用は現在次々と開発されつつあり、特に真空管への応用についてはその試みは始められたばかりと云える。チタンは曾てのアルミニウムの如く世紀の金属になると予想されてもいる如く、将来各方面に於て広く利用されるに至る事が予想される。勿論、真空管関係に於てもまだまだ広くその用途が見出される事であろう。

参 考 文 献

- (1) 飯高、長谷川、¹ 金属チタン、日刊工業新聞社
- (2) 真空用金属材料研究報告 第 6 号 (1955)
- (3) ² 第 7 号 (1956)
- (4) V. L. Stout and M. D. Gibbons, : J. App. Phys., **26**, 1488—1482, Der. (1955)
- (5) 石部：真空技術 **6**, No. 2, Sept. (1955)
- (6) L. D. Hall: R. S. I. **29**, 367~370, No. 5, (1958) etc.
- (7) J. E. Peggs: IRE Transactions-electron Devices **93**~96, April. (1956)
- (8) 橋本太吉：通研研究実用化報告 **5** 379~420, No. 4 (1956)