

QMA を用いた TDS 測定装置における水素の定量分析

古谷 吉男・吉田慎太郎[†]・里 慎也^{††}
高崎 明人^{**}・古賀 雅夫^{*}

長崎大学教育学部技術教育講座

^{*}長崎大学教育学部物理学教室

^{**}芝浦工業大学工学部機械工学第二学科

(平成10年10月30日受理)

Quantitative Analysis of Hydrogen in QMA-TDS System

Yoshio FURUYA, Shintaro YOSHIDA, Shinya SATO
Akito TAKASAKI^{**} and Masao KOGA^{*}

Department of Technology, Faculty of Education

^{*}Department of Physics, Faculty of Education

Nagasaki University, Nagasaki 852-8521, Japan

^{**}Department of Mechanical Engineering II, Faculty of Engineering

Sibaura Institute of Technology, Omiya, Saitama 330-0003, Japan

(Received Oct. 30, 1998)

Abstract

Thermal desorption spectroscopy (TDS) attached with a quadrupole mass analyzer (QMA) is one of available analyzing systems for investigating the thermal behavior of hydrogen interacting with materials.

In the present work, a QMA-TDS analyzing system has been set up so as to measure the hydrogen desorbed from specimen under the ultra-high vacuum condition. The sensitivity in quantitative analyses with this system was examined by using two hydrogen sources, hydrogen gas and titanium hydride (TiH₂) powder, which were known in quantity.

As the result, the characterizing values between hydrogen molecules and H₂⁺ ion current detected by QMA in this system are $7.18 \times 10^{20} \text{H}_2 / (\text{A} \cdot \text{sec})$ for hydrogen gas and $9.91 \times 10^{20} \text{H}_2 / (\text{A} \cdot \text{sec})$ for TiH₂ powder, respectively. The proportionality of H₂⁺ ion current to hydrogen partial pressure was also verified under some different conditions of the hydrogen-leakage or desorption rate.

[†]大学院教育学研究科院生 ^{††}大学院教育学研究科院生 (長崎県立大村工業高等学校教諭)

1. ま え が き

近年、科学技術の高度な進展に伴い、素材に対する高品質化への要求がますます高まっている。チタン中の酸素の例に見られるように、高純度化を含めた高品質化を図る上で、さらには、新機能を有する素材を開発する上で材料と窒素、酸素および水素などの侵入型元素との相互作用を調べることは重要である^{1,2)}。中でも水素は多くの金属に対して強い活性を示し、重要視されている元素の一つである³⁾。

金属と水素の相互作用については、その代表的な例として、鋼に対する水素脆性が古くから知られており、既に多くの研究がなされてきているが、いまだに十分には解明されてはいない。さらに最近では、耐熱軽合金における水素脆性も問題視されてきている^{2,4)}。また、一方で、水素の作用を積極的に活用する立場からは、結晶組織の微細化に関する研究や水素吸蔵合金の開発研究などに関わり、金属中での水素の熱的挙動に関する知見を得ることもますます必要となってきた。

材料と水素などのガス状元素との相互作用を調べる方法の一つに TDS (熱脱離スペクトル, Thermal Desorption Spectroscopy) 法⁵⁾がある。この手法は、材料中に含まれる物質を真空中で加熱脱離させ、温度に対するその物質の熱脱離率や量を測定することにより、その物質の材料中における固溶量や固溶状態、あるいは、拡散や表面反応に関する情報を得ようとするものである。熱脱離スペクトルの測定には、リアルタイム測定が可能な質量分析計が一般に用いられる。このような TDS 測定において詳細な議論を可能にするためには、できる限り感度よくスペクトル測定がなされる (バックグラウンド分圧が小さい) ことと、その測定されたスペクトルに対する定量性が確立されていることが最も大切となる。

そこで、金属と水素の相互作用に関する研究の一環として QMA (四重極質量分析計, Quadrupole Mass Analyzer) を用い、しかも、超高真空条件に近い分圧下で測定が可能な TDS 測定装置を試作し、本装置の水素分析に対する定量性 (水素に対する装置定数) について調べた。本論文では以上の結果について報告する。

2. TDS 測定装置の構成と概要

試作した TDS 測定装置は、主排気部、ガス分析部、試料加熱部およびガス導入部の 4 つの機能を持つ各部より構成されている。各部の仕様と諸元を表 1 に示す。図 1 は、それらの系統を示す概要図である。TDS 測定対象の試料の装填は、装置本体に UCF フランジにより取り付けてある試料加熱部の透明石英管の脱着により行う構成になっている。分析の精度と感度を高めるためには可能な限りバックグラウンドとなる残留ガス分圧を下げるのが要求されるが、そのためにガス分析部と主排気部は測定時以外は超高真空バルブにより常時 10^{-9} Torr 台に保持し得るような構成にした。なお、ガス導入部はサンプリングガスの分析や、次節で述べる定量測定のために装架されたものである。ここには導入ガスを減圧するために容積の異なる 2 つの真空容器が備えられており、本体とは導入速度の調整 (手動) が可能なバリアブルリークバルブを介して接続されている。

表 1 TDS 測定装置の各部の仕様と諸元

名称	仕様および諸元等
主排気部	排気ポンプ 補助排気系 ロータリーポンプ(RP)(アルバック, GVD-200A, 240 l/min) ターボ分子ポンプ(TMP)(アルバック, UTM-150, 190 l/sec) 主排気系 チタンサブレーションポンプ(TGP)(アルバック, PGT-3F) スパッタイオンポンプ(IP)(アルバック, PST-4AM, 64 l/sec for H ₂) 到達真空度 $<3 \times 10^{-9}$ Torr
ガス分析部	四重極質量分析計 (アルバック, MSQ-400) 分析質量範囲 m/e=1~400 最小検知分圧 4×10^{-14} Torr (for N ₂) 感度 1~10 A/Torr 測定圧力範囲 1×10^{-4} Torr 以下
試料加熱部	加熱方式 赤外線ゴールドイメージ炉 (アルバック, RHL-E45P, 常用<1200 °C 最高1400 °C) 加熱幅 140 mm 試料容器 透明石英管 (30 φ×400 mm) 排気系 ターボ分子ポンプ(TMP)(アルバック, UTM-150, 190 l/sec for N ₂ 160 l/sec for H ₂) ロータリーポンプ(RP)(アルバック, GVD-200A, 240 l/min) 到達真空度 2×10^{-8} Torr(大気から排気開始後約5時間)
ガス導入部	バリアブルリークバルブ (アルバック, VLV-3D) 流量調整範囲 1×10^{-8} Torr・l/sec~ 10^{-3} Torr・l/sec 封止コンダクタンス 1×10^{-11} l/sec 開放コンダクタンス 1 l/sec ガス減圧機能容器

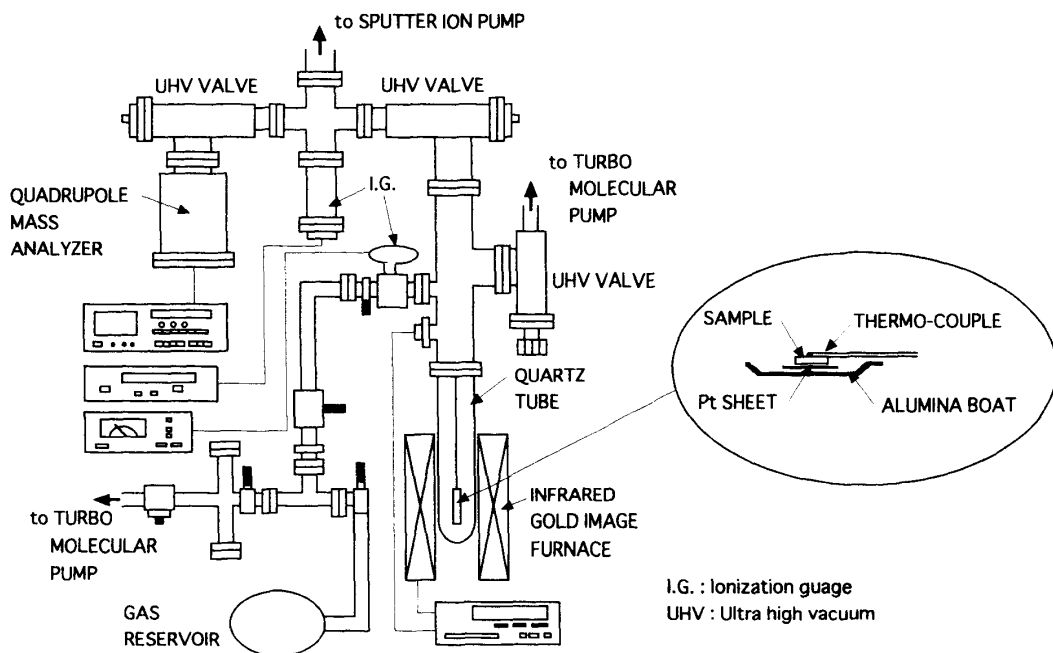


図 1 TDS 測定装置の概要図

3. 水素の定量

本装置において、試料から加熱により脱離(放出)される水素は、QMAにより H_2^+ イオン電流値の時間(温度)経過に依存する変化として測定されるが、実際に試料から真空中に放出される水素の分子数を評価するためには、本装置において、その測定された H_2^+ イオン電流値と水素分圧との関係(装置定数)を求めることが必要となる。

今、排気速度 S 、容積 V の真空系において、その系内の試料からある気体が脱離(放出)している時、その気体の分圧 P の時間変化は次式で表される⁶⁾。

$$K \cdot V \left(\frac{dP}{dt} \right) = -K \cdot S \cdot P + A \cdot q(t) \quad (1)$$

ここで、 $q(t)$ は気体の脱離率(t :時間)、 A は試料の表面積(試料以外からも脱離があるとすれば気体の脱離の対象とする全面積)、 K は分子数換算定数である。左辺第一項はポンプで排気される圧力減少分であり、容器内壁への吸着および脱離を無視すると、第二項は、放出される気体による分圧増加分である。(1)式の両辺を $P \cdot K \cdot V$ で割ると

$$\begin{aligned} \frac{1}{P} \left(\frac{dP}{dt} \right) &= -\frac{S}{V} + \frac{A}{P \cdot K \cdot V} q(t) \\ &= -\frac{1}{\tau} + \frac{a \cdot q(t)}{P} \end{aligned} \quad (2)$$

となる。ここで、 $a = A/(K \cdot V)$ また、 $\tau = V/S$ である。 τ は排気の時定数である。(2)式において、排気速度が脱離するガスによる圧力変化に比して十分大きい、すなわち、 $(1/P) \cdot (dP/dt) \ll 1/\tau$ の場合は(2)式の左辺は無視できるから

$$P = \frac{A}{K \cdot S} q(t) \quad (3)$$

となる。従って、分圧 P は、その気体の脱離率 $q(t)$ に比例することになる。ところで気体の脱離率の単位は、分子数/(時間・面積)で与えられるから脱離率は単位面積当りのその気体の放出速度と見なせ、 P を測定すれば放出速度が測定できることになる。また、時間 t_1 から t_2 までの全脱離量(全放出量) Q は

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} q(t) dt = \frac{K \cdot S}{A} \int_{t_1}^{t_2} P dt \quad (4)$$

で与えられる。

QMA(四重極質量分析計)においては、気体の分圧はその気体の分圧に依存したイオン電流値 $I(t)$ で与えられる。従って、既知量の水素分子数に対する $\int_{t_1}^{t_2} I(t) dt$ を測定すれば、装置の特性に関わる $K \cdot S/A$ の値が決定できる。そこで、①既知量の水素ガスをガス導入部より真空中に導入した場合と、TDS測定条件を想定して、②既知量の水素を含む試料(水素化チタン粉末)からの水素の熱分解による放出実験を行った場合の2つの測定方法により本TDS装置に対する装置定数の決定を試みた。

3-1. 減圧した既知量の水素ガスの導入による測定

図2はガス導入部にあるガス減圧機能容器部の詳細を示す模式図である。この図において、まず、1気圧の水素ガスを十分に排気された小容積部(vessel(S), 23.4 ml)に封入す

る。その後、valve3の開放によりそのガスを十分に排気されている大容積部 (vessel(L), 386.5 ml) と一体化し減圧 (1回減圧) する。この結果、圧力は1/17.52気圧に減圧される。その減圧された水素ガスを小容積部に再度封入し大容積部の水素ガスは排気する。この繰返し (n 回) により得られる小容積部のガス圧は $(1/17.52)^n$ 気圧となる。小容積部の水素分子の

算出は気体の状態方程式により求めることができる。このようにして減圧された水素ガスをバリアブルリークバルブを介して手動で測定部へ導入し、対応する水素の分圧変化を導入時間に依存する H_2^+ イオン電流値として測定した。表2には供試水素ガスと測定条件を示す。

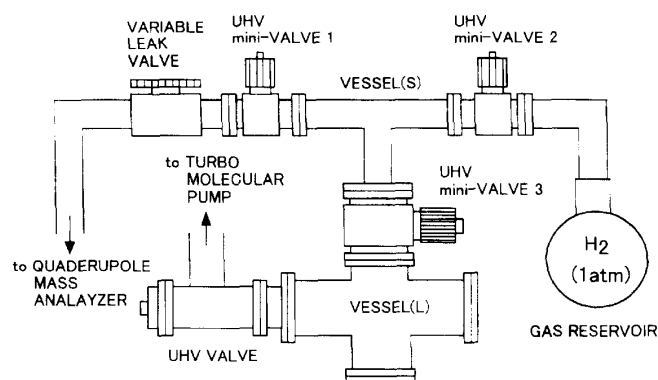


図2 ガス減圧機能部の概要図

3-2. 既知量の水素化チタン粉末からの水素の熱分解放出による測定

TDS 測定条件を想定し、水素化チタン粉末を微量量図1の石英管内のアルミナポート内に装填し、加熱速度や装填量を変えて加熱による水素の熱分解放出測定を試みた。使用した水素化チタン粉末と測定条件を表3、及び表4にそれぞれ示す。なお、水素化チタン粉末から放出される水素量は装填される質量から算出されるが、今回の測定で使用した水素化チタン粉末は、そのX線分析結果のASTMカードとの照合から $TiH_{1.924}$ であった⁷⁾。この値を用いて水素量を評価した。

表2 供試水素ガスと測定条件

水素ガス	純度 99.99999% (公称) 太陽酸素㈱製	
測定条件	減圧回数	1回 (43.4 Torr), 2回 (2.5 Torr)
	測定圧力	4×10^{-8} Torr ~ 8×10^{-6} Torr (手動調整)
	測定時間	最長 7200 sec (測定間隔 5 or 8 sec)
	測定温度	室温
QMS 測定モード	マルチピークモード 選定質量数, 1, 2, 12, 14, 16, 18, 28, 32, 40, 44	

表3 供試水素化チタン粉末の諸元

水素化チタン	TiH ₂ (公称) (-325 mesh) 添川理化学㈱製							
分析値	元素名	Fe	Si	Cl	Mn	Mg	N	H
	wt%	0.015	<0.010	<0.010	0.001	<0.003	0.005	3.94

表 4 測定条件

試料充填量	0.29 mg~0.84 mg (Pt or Ni sheet 上)
加熱条件	室温~950°C 直線関数加熱 (昇温速度 3°C/min~40°C/min)
QMS測定モード	スキャンモード (質量範囲 m/e=1~50) 測定間隔 15 sec, 20 sec, 30 sec

3-3. 定量評価法

図3は、3-1で述べた既知量の水素ガスを導入した時に得られた測定結果の一例である。横軸は時間(sec)であり、縦軸は H_2^+ イオン電流値である。図中、上部の鋸歯状の電流変動はバリアブルリークバルブにより導入速度を手動調整した結果である。この図において濃く示されている面積H(A・sec)が導入した全水素分子数に対応する。従って、導入した全水素分子数が与えられれば単位面積(A・sec)当りの水素分子数が得られる。その値が装置定数としての定量の基準値となる。

このような面積を評価する方法としては均質な紙を用いた重量測定から求める方法(重量法)があるが、今回はそれに加え、面積評価がパソコン上で行えるソフトウェア「Area Measuer Win.版 Ver.1.00」(本宮明典, 1997, フリーウェア, 以下A.M.と略記)を利用した(A.M.法)。なお、このA.M.では、背景(淡い部分B)と濃い部分Hのそれぞれの面積がその領域内にあるドット数で与えられる。図3はそのA.M.によりコントラストされた状態を示している。

ここで、このA.M.法による面積評価の精度について吟味しておくことにする。表5は、A.M.の計測領域内に占める面積比率がほぼ43%の場合の各種の単一図形それぞれに対する評価結果である。表中に示す誤差は、各図形に対して計算で求めた面積と、A.M.法により求めた面積との差である。この表より、A.M.法では面積はやや小さく評価されるとともに、斜線を含む図形に対して精度が劣る傾向があることが認められる。しかし、いずれの図形に対しても1%未満の誤差内で評価が可能であることがわかる。

次に、いくつかの単一図形を合成した図に対する評価精度およびその面積比率依存を調べた。その結果を表6に示す。表5とほぼ同じ面積比率の図に対する誤差は1%程度にな

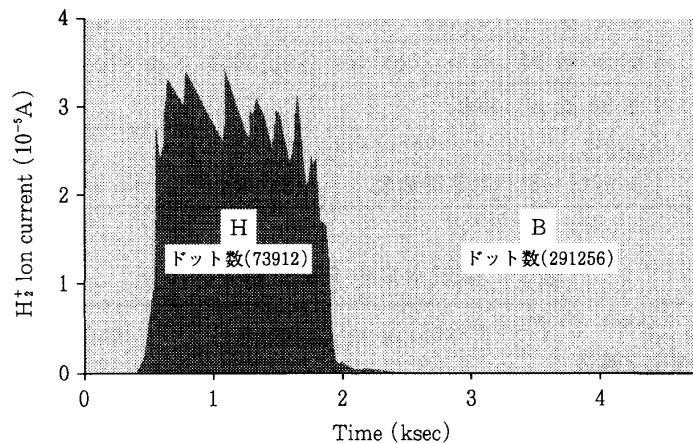
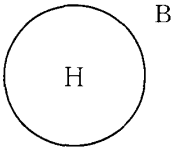
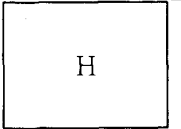
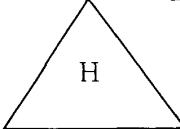
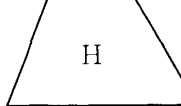


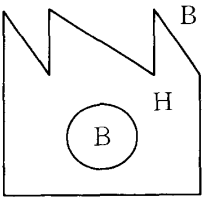
図3 既知量の水素ガス導入により得られた測定結果の一例

表 5 単一図形に対する A.M. の評価精度

図形				
H の面積 (計算値, a.u.)	201.06	203.69	202.79	203.13
全 (H + B) 面積 (計算値, a.u.)	468	468	468	468
面積比率 (%)	42.96	43.52	43.33	43.40
H のドット数	160324	162634	161127	161850
全 (H + B) ドット数	375304	375484	374805	375137
A.M. による H の面積 (a.u.)	199.93	202.71	201.19	201.92
誤差 (%)	0.565	0.485	0.787	0.596

a.u.: 任意単位

表 6 合成図形に対する評価精度とその面積比率依存

合成図	H の面積 (計算値, a.u.)	223.89	203.08	99.51	18.28
	全 (H + B) 面積 (計算値, a.u.)	468	468	468	468
	面積比率 (%)	47.84	43.39	21.26	3.91
	H のドット数	177603	160551	78457	14035
	全 (H + B) ドット数	373733	373893	374863	376159
	A.M. による H の面積 (a.u.)	222.40	200.96	97.95	17.46
	誤差 (%)	0.668	1.043	1.566	4.461

a.u.: 任意単位

り、複雑な図に対しては誤差はやや大きくなる。面積比率が大きくなれば、当然、精度は良くなるが、一方で、20%程度面積比率の場合でも1.5%程度の誤差内で評価できることがわかった。

また、A.M.の計測領域内における評価対象図のロケーションにより、0.2%未満ではあるが、評価誤差を生じる場合があることも確認した。

4. 定量測定結果及び考察

図 4 は既知量の水素ガス導入による測定で得られた H_2^+ イオン電流値の時間依存を示す測定例である。電流値の鋸歯状の変動は、前述したバリアブルリークバルブによる水素の導入速度の手動調整に起因している。図中(a)は異なる減圧回数の水素を導入した場合の比較を示すもので、その面積比は、ほぼ17:1になっていることが分かる。また、(b)は同一量の水素ガスを異なった速度で導入した場合の例である。この図において、両曲線からその面積で見積もられるそれぞれに対応する水素量は、同程度であることが認められる。

これまでに既知量の水素ガスの導入により定量測定し、装置定数を求めた結果の一覧を表 7 に示す。この表から分かるように、すべての測定において重量法による面積 (A・sec) の算出値と A.M.法によるそれらとはよい一致を示している。重量法では曲線の切り出しに個人差が生じやすい。例えば、測定番号 5 の場合、A.M.法では $6.16 \times 10^{20} H_2 / (A \cdot sec)$ と

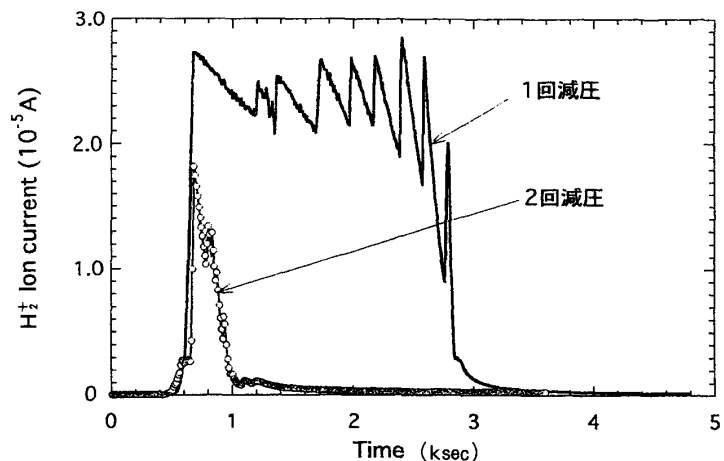
なるが、重量法では測定者により $5.90\sim 6.30\times 10^{20}\text{H}_2/(\text{A}\cdot\text{sec})$ となり、得られる値に数%程度の幅が生じた。表5および表6に示した結果と併せ考えると、A.M.法が簡便で、かつ、より確かな評価法として利用できることが確認できた。本表に示す全測定結果の算術平均を求めると、重量法では $6.66\times 10^{20}\text{H}_2/(\text{A}\cdot\text{sec})$ となる。一方、A.M.法では $6.76\times 10^{20}\text{H}_2/(\text{A}\cdot\text{sec})$ となり両者はよい一致を示した。1回減圧の場合の測定から得られる定量測定値は、表からも分かるように $4.5\sim 10\times 10^{20}\text{H}_2/(\text{A}\cdot\text{sec})$ の値を示し、その平均値は、A.M.法では $7.18\times 10^{20}\text{H}_2/(\text{A}\cdot\text{sec})$ となった。2回減圧の場合の値は $3\sim 5\times 10^{20}\text{H}_2/(\text{A}\cdot\text{sec})$ の範囲を示し、1回減圧の場合よりやや小さい値になる傾向が見られた。

表8は、水素化チタン粉末の熱分解放出により水素の定量測定をした結果である。この場合も、重量法により求められた定量測定値とA.M.法による値とはほぼよい一致を示した。すべての測定の平均値はそれぞれ $10.91\times 10^{20}\text{H}_2/(\text{A}\cdot\text{sec})$ および $9.91\times 10^{20}\text{H}_2/(\text{A}\cdot\text{sec})$ となった。

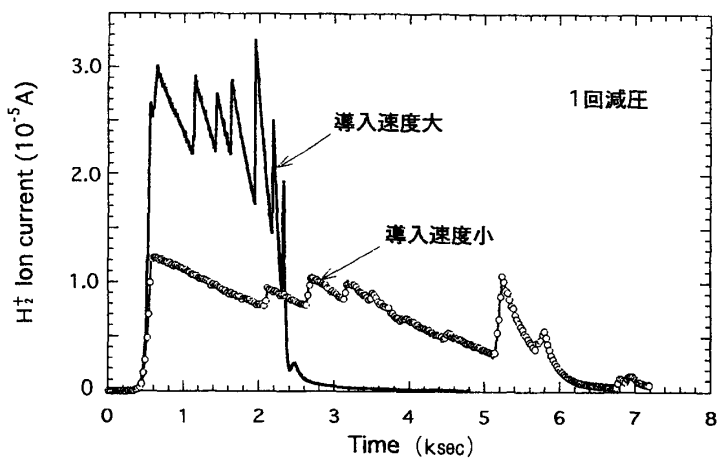
実際のTDS測定においては試料を加熱昇温し放出ガスの測定を行うが、その際、加熱条件(加熱速度、試料量あるいは試料容器などの加熱環境)を変えることがある。そこで、その試料加熱条件の差異が水素定量値へ及ぼす影響についても検討した。

図5は、それぞれ異なる加熱条件の下で得られた水素化チタン粉末からの水素の熱分解放出曲線の例である。図5(a)は、ほぼ同一の試料量に対して加熱速度を変えた場合に得られた放出曲線を比較したものである。表8中の測定番号13, 14および17にそれぞれ対応する。図の横軸は温度表示されているが、それぞれの昇温速度から時間に換算され得る。昇温速度が小さくなると放出のピークを示す温度(ピーク温度)は一般に低温度側に移行する⁸⁾。しかし、各々の曲線で与えられる面積から求められる放出量は表8に示すように、それぞれ7.84, 7.96および $7.34\times 10^{20}\text{H}_2/(\text{A}\cdot\text{sec})$ の値となり、いずれもほぼ同程度の値である。

次に、同一加熱速度で試料



(a) 1回減圧と2回減圧の比較



(b) 水素導入速度の異なる場合の比較

図4 既知量の水素ガス導入による測定例

表 7 既知量の水素ガス導入による水素定量値の一覧

測定 番号	室温 (°C)	減圧 回数	導入 H ₂ 数 (×10 ²⁰ 個)	測定値(×10 ⁻² A・sec)		測定値(×10 ²⁰ H ₂ A ⁻¹ ・sec ⁻¹)		備 考 ファイル名 (測定日)
				重量法	A.M.法	重量法	A.M.法	
1	27.0	2	5.726	0.47	0.47	4.00	3.98	H-QUANT2 (94.07.20)
2	28.0	1	5.707	5.13	5.03	6.35	6.48	H-QUANT3 (94.07.20)
3	24.5	1	5.774	4.87	4.83	6.77	6.83	H-QUANT4 (94.10.15)
4	24.5	1	5.774	4.35	4.37	7.58	7.54	H-QUANT5 (94.10.16)
5	16.0	1	5.944	5.71	5.51	5.95	6.16	H-QUANT6 (94.12.17)
6	19.0	1	5.883	5.75	5.63	5.84	5.97	H-QUANT7 (95.01.19)
7	17.0	2	5.923	0.42	0.42	4.65	4.59	H-QUANT8 (95.01.20)
8	20.0	1	5.863	4.54	4.42	7.38	7.57	H-QUANT9 (95.01.23)
9	19.0	2	5.883	0.41	0.39	4.73	4.95	H-QNT11 (95.02.08)
10	19.0	2	5.883	0.51	0.61	3.77	3.12	H-QNT12 (95.02.09)
11	27.0	1	5.726	5.01	4.93	6.52	6.63	H-QNT13 (95.07.28)
12	26.0	1	5.745	4.32	4.32	7.60	7.59	H-QNT14 (95.07.29)
13	27.5	1	5.716	6.79	6.74	4.81	4.84	H-QNT15 (95.08.11)
14	27.0	1	5.726	7.13	7.10	4.58	4.60	H-QNT16 (95.08.12)
15	26.0	1	5.745	3.75	3.64	8.75	9.02	H-QNT17 (95.08.28)
16	22.0	1	5.823	3.95	3.82	8.43	8.69	H-QNT18 (95.09.04)
17	23.5	1	5.793	5.86	5.87	5.65	5.63	H-QNT19 (95.09.05)
18	24.0	1	5.784	3.21	3.12	10.30	10.57	H-QNT20 (95.09.07)
19	22.5	1	5.813	4.57	4.54	7.26	7.31	H-QNT21 (95.09.11)
20	22.5	1	5.813	3.39	3.35	9.78	9.92	H-QNT22 (95.10.17)
21	23.0	1	5.803	7.65	7.44	4.33	4.45	H-QNT23 (96.12.05)
22	21.0	1	5.843	4.46	4.32	7.49	7.72	H-QNT24 (96.12.16)
23	18.0	1	5.903	5.39	5.26	6.25	6.40	H-QNT25 (97.01.21)
24	18.5	1	5.893	5.79	5.65	5.81	5.95	H-QNT26 (97.01.22)
25	17.5	1	5.913	5.38	5.27	6.28	6.41	H-QNT27 (97.01.23)
26	18.0	1	5.903	5.34	5.20	6.31	6.48	H-QNT28 (97.01.24)
27	22.0	1	5.823	3.84	3.85	8.65	8.64	H-QNT29 (97.10.29)
28	22.0	1	5.823	3.64	3.50	9.12	9.51	H-QNT30 (97.10.30)
29	22.0	1	5.823	4.04	3.92	8.23	8.49	H-QNT31 (97.10.31)
						AV. 6.66	AV. 6.76, 7.18 (1回減圧)	

の装填量が異なる場合に得られた放出曲線(表8の測定番号3, 4および5)を比較して示した図が, 図5(b)である。この図から試料量に依存して放出量が増加していることが分かる。定量測定値は, それぞれの試料量に対して $12.00 \times 10^{20} \text{H}_2 / (\text{A} \cdot \text{sec})$ (0.29 mg), $12.60 \times 10^{20} \text{H}_2 / (\text{A} \cdot \text{sec})$ (0.52 mg) および $11.96 \times 10^{20} \text{H}_2 / (\text{A} \cdot \text{sec})$ (0.70 mg) となり, よい一致を示した。これらのことは, 本装置を用いた水素の定量分析に対する直線性の存在を意味している。

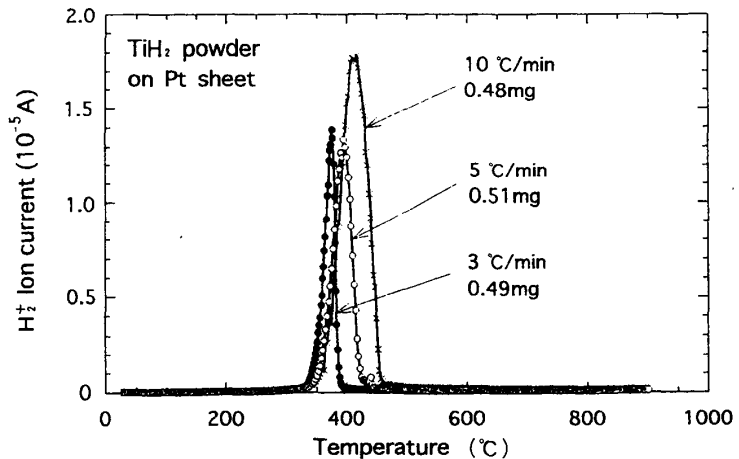
ところで, 図5(a)および(b)において, 両図から読み取れる放出曲線のピーク温度の値には100°C程度の差がある。図5(b)に示される放出曲線はいずれもニッケル箔で覆われた状態にあり, 試料は間接的な加熱条件のもとにあるとみなせる。なお, 温度制御と試料温度の測定を兼ねた熱電対はいずれにおいても同一の条件の下に設置されているので, 水素化チタン粉末に対する加熱環境の違いがピーク温度の差として現われたことになる。これらの

表 8 既知量の TiH₂ の熱分解放出測定による水素定量値の一覧

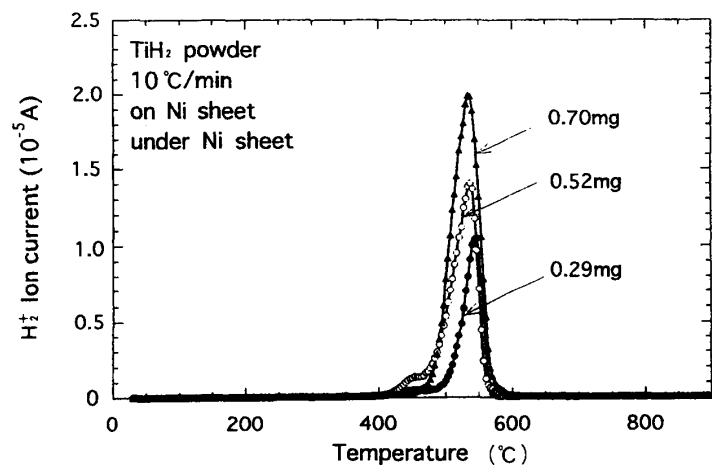
測定 番号	昇温速度 (°C/min)	試料量 (mg)	TiH ₂ 分子数 (×10 ¹⁸ 個)	測定値(×10 ⁻³ A・sec)		測定値(×10 ²⁰ H ₂ A ⁻¹ ・sec ⁻¹)		備 考 ファイル名(測定日)
				重量法	A.M.法	重量法	A.M.法	
1	20	0.50	6.036	4.81	5.00	12.10	11.62	TIH2-PK8 (95.01.13)
2	20	0.84	10.140	9.60	9.33	10.16	10.45	TIH2-PK9 (95.01.13)
3	10	0.29	3.501	2.40	2.81	14.03	12.00	TIH2-P10 (95.01.14)
4	10	0.52	6.277	4.20	4.79	14.38	12.60	TIH2-P11 (95.01.15)
5	10	0.70	8.450	6.10	6.79	13.33	11.96	TIH2-P12 (95.01.15)
6	20	0.50	6.036	4.55	5.04	12.77	11.52	TIH2-P13 (97.11.05)
7	10	0.55	6.639	5.68	6.21	11.24	10.29	TIH2-P15 (97.11.06)
8	40	0.41	4.949	4.02	4.27	11.85	11.15	TIH2-P16 (97.11.07)
9	5	0.55	6.639	6.20	7.43	10.31	8.59	TIH2-P17 (97.11.11)
10	10	0.56	6.760	6.31	7.08	10.30	9.19	TIH2-P18 (97.11.13)
11	20	0.47	5.673	5.77	5.97	9.45	9.15	TIH2-P19 (97.11.17)
12	20	0.50	6.036	5.31	6.05	10.94	9.59	TIH2-P20 (97.11.18)
13	5	0.51	6.156	6.89	7.55	8.60	7.84	TIH2-P21 (97.11.19)
14	10	0.48	5.794	6.52	7.00	8.55	7.96	TIH2-P22 (97.11.20)
15	30	0.43	5.191	5.07	5.52	9.85	9.05	TIH2-P23 (97.11.25)
16	10	0.52	6.277	6.62	7.45	9.12	8.11	TIH2-P24 (97.12.03)
17	3	0.49	5.915	6.64	7.76	8.57	7.34	TIH2-P25 (97.12.04)
				A.V. 10.91		A.V. 9.91		

ことは、加熱環境の差異はピーク温度には影響を及ぼすが定量測定値には大きく影響を及ぼさないことを示唆している。

以上示した測定結果から、試作した本 TDS 測定装置は今回試みた定量測定条件においては(3)式が成り立つ排気条件を十分満たしていることが明らかになった。また、使用している QMA の 2 次電子増倍管の信号増幅率は一般に作動時間の累積値に依存して徐々に減衰するが、その減衰は現時点では定量値へ影響を及ぼす程顕著には認められてはいない。すでに500時間を超える測定を行っているが、未だ安定した増幅率を保持した動作状態にあるものと思われる。



(a) 加熱速度の異なる場合



(b) 試料量が異なる場合

図 5 異なる加熱条件下での放出曲線の例

5. あ と が き

金属と水素の相互作用を調べる目的で、試料の加熱による水素の放出過程を感度よく測定するための TDS 測定装置を試作した。そして、その装置の水素に対する定量分析性を 2 種類の水素源（水素ガスおよび水素化チタン）を用いて検証するとともに、装置定数の決定を試みた。その結果以下のことが明らかになった。

- 1) 放出スペクトルにおける放出量（面積）の評価に対してパソコン用ソフトウェアである「Area Measure」の有用性が確認できた。
- 2) 既知量の水素ガス導入による定量測定の結果、1 回減圧の水素ガスに対する装置定数の平均値として $7.18 \times 10^{20} \text{H}_2 / (\text{A} \cdot \text{sec})$ を得た。また、TDS 測定時を想定した既知量の水素化チタンの熱分解放出による定量測定の結果からはその平均値として $9.91 \times 10^{20} \text{H}_2 / (\text{A} \cdot \text{sec})$ を得た。
- 3) 異なった水素ガス導入条件や水素化チタンの熱分解放出条件の下での定量測定結果より水素に対するかなり良好な定量分析性が確認された。

謝 辞

本報告の中で使用したデータの一部は小山祐司氏が卒業研究（平成 6 年度）として測定したものである。また、データの重量法による再評価に際しては、本学部現 4 年次生の嬉野孝英氏の協力があつた。ここに記して謝意をあらわす。

なお、本装置の一部（主排気部およびガス分析部）は 1991 年度学内一般設備費により購入、設置したものである。

参 考 文 献

- 1) 大内千秋：まてりあ, **37** (1998), 22.
- 2) 日本金属学会：金属と水素（セミナーテキスト）, (1974).
- 3) Y. Fukai : The Metal-Hydrogen System (Springer-Verlag), (1993).
- 4) A. Takasaki, Y. Furuya et al : Scripta Metall. Mater., **32** (1995) 1759.
- 5) 山科俊郎・広畑優子：真空工学（共立出版）, (1991).
- 6) 広畑優子：真空, **33** (1990), 488.
- 7) 古谷吉男・高崎明人：未発表データ.
- 8) P.A. Readhead : Vacuum, **12** (1962) 203.