

B-A 型電離真空計と水素の反応

Reaction of Hydrogen With Electrodes in B-A type Ionization Gauge

齊 藤 恒 成・辻 泰

Tsunenari SAITO・Yutaka TUZI

1. ま え が き

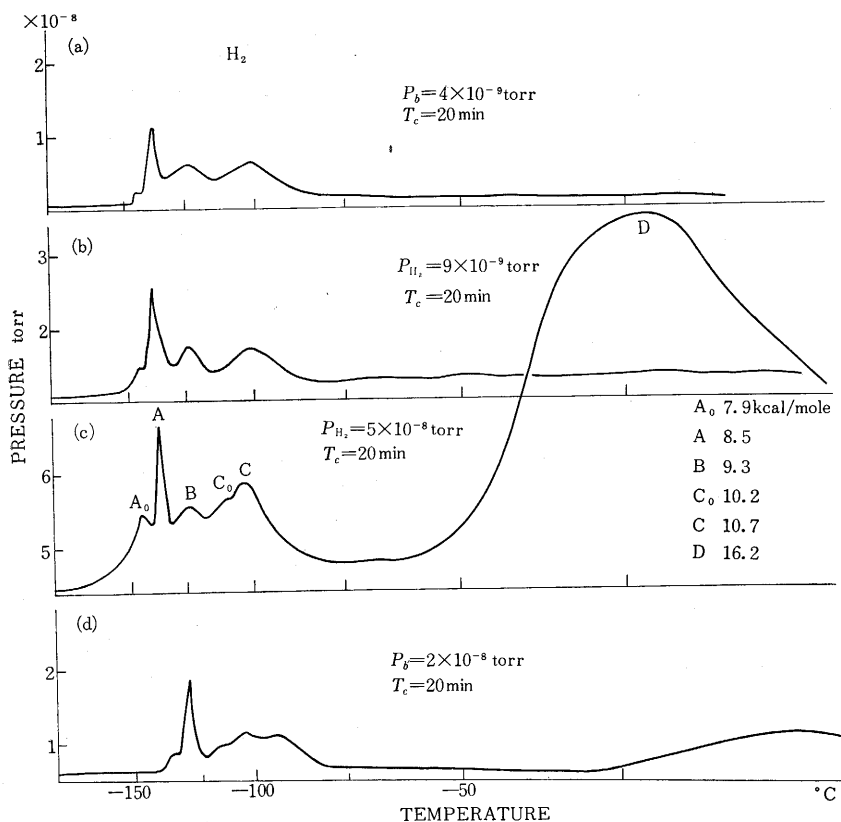
熱陰極電離真空計では、熱陰極その他の電極と気体との反応、気体のイオン化に伴う吸着現象等が、精度の高い測定を妨害する原因となっている。

水素は、真空装置内の残留気体成分のうちで主要なものの一つであるばかりでなく¹⁾、プラズマや核融合の研究に使われることが多く、しばしば、その圧力を正確に測定することが要求される。しかし、Langmuir 以来知られているように、水素は白熱タングステン線によって原子状となり²⁾、ガラス壁との相互作用によって一酸化炭素を発生したり³⁾ (この説には反論もある⁴⁾)、金属の

酸化物を還元して水を作ったりする。これら種々の要素を含んでいる水素の熱陰極電離真空計 (タングステン陰極を持つ B-A 型電離真空計) 内での挙動を、われわれは、thermal desorption 法によって調べてみた。

2. 実験結果と考察

測定装置と測定法は前報⁵⁾と同じである。thermal desorption spectrum は、液体窒素 (77°K) で冷却したガラス表面に、一定時間 (T_c で表わす) の間に吸着した気体を、その面の温度を上昇させることによって放出させ、面の温度を横軸に、気体の放出に伴う装置内の圧力変化を縦軸にとつて求めた。



図・1 Desorption spectra for hydrogen in the glass vacuum system with B-A type ionization gauge.

(a): Desorption spectrum at 4×10^{-9} torr before H_2 introduction.

(b): Desorption spectrum at 9×10^{-9} torr of H_2

(c): Desorption spectrum at 5×10^{-8} torr of H_2

(d): Desorption spectrum at 2×10^{-8} torr after H_2 evacuation.

T_c is the cooling time of test vessel (at liquid nitrogen temperature).

図・1は、水素 (パラジウム管を通して純化したもの) を導入したときのスペクトルの変化を示すもので、B-A 型電離真空計は常時作動状態にしたままのものである。図・1(a)は、水素を導入する前に求めた、圧力 4×10^{-9} torr (以下すべて窒素換算値) の装置内の残留気体によるスペクトルで、ピークは温度の低い方から、窒素、一酸化炭素、未確認気体、炭酸ガスによるものと考えられ⁵⁾、ガラス製超高真空装置内の残留気体によるスペクトルとしては、典型的なものである。同図(b)は圧力 9×10^{-9} torr に達するまで水素を導入して求めたスペクトルで、(a)とよく似ている。すなわち、77°K に保ったガラス表面には、水素はほとんど吸着しないことを示している。同図(c)は、装置内の圧力が 5×10^{-8} torr になるまで、さらに水素を流し込んだ場合のスペクトルで、 -25°C 付近に大きなピーク、D、が現われている。各ピークの位置から求めた、離脱の

研究速報

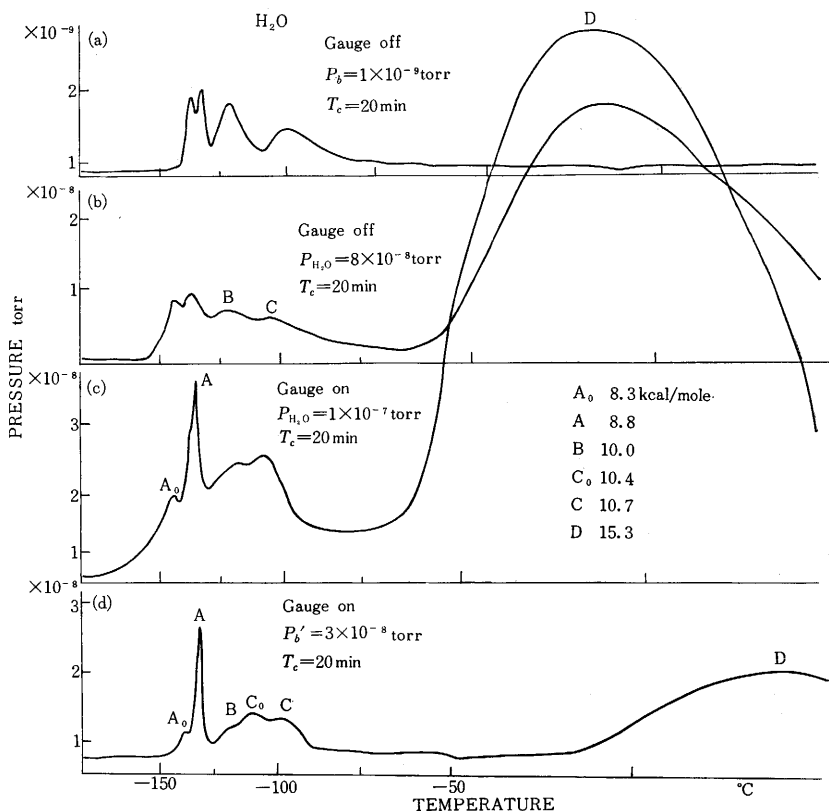
活性化エネルギーも図の中に示してある。ピーク A₀ は窒素、A は一酸化炭素、B と C₀ は未確認気体、C は炭酸ガスによるものであるが、それらの位置、大きさともに (a), (b) とほとんど同じである。同図 (d) は、導入した水素を排気して、圧力が 2×10^{-8} torr に復元したとき求めたスペクトルで、(c) 図の D に相当するピークが、まだ残っている。すなわち、D のピークを支配する気体は比較的排気しにくいことを示している。

一方、水蒸気を導入した場合のスペクトルは図・2 のようになる。この図の (a), (b) は、 T_c の間、電離真空計を消しておいたもの、(c), (d) は点灯して作動状態にしておいたものであって、一酸化炭素のピークの高さが、電離真空計の点滅に著しく影響されていることがわかる。(a) のようなスペクトルを示す残留気体の存在する中に、圧力 8×10^{-8} torr になるまで水蒸気を導入して求めたスペクトルが図・2 (b) である。この図

では、図・1 (c) のピーク D に相当するピークが表われている。さらに水蒸気を導入して、圧力を 1×10^{-7} torr に上昇させると、図・2 (c) のように、ピーク D は非常に大きくなってくる。図・2 (d) は、水蒸気を排気して、圧力が 3×10^{-8} torr になったときのスペクトルであるが、ピーク D はまだ残っていて、水蒸気を完全に排気し去ることの困難さを示している。各ピークの平均の離脱の活性化エネルギーも同図に示す。

図・1 と図・2 を比較することにより、電離真空計に水素を導入した場合、水が発生することが明白となった。この水は白熱タングステン線条で原子状となった水素が、付近の電極（この場合はおもにモリブデン製）に残っている酸化物や、ガラスの管壁に蒸着している金属の酸化物を還元して、できたものと考えられる。

一度真空計内で水が発生すると、その水と白熱タングステン線条とによって、water cycle が無限に繰り返されることとなり、いつまでたっても水は消滅しなくなる



図・2 Desorption spectra for water vapour in the glass vacuum system with B-A type ionization gauge.

- (a): Desorption spectrum at 1×10^{-8} torr before H₂O introduction. Gauge was switched-off during T_c .
 (b): Desorption spectrum at 8×10^{-8} torr of H₂O. Gauge was switched off during T_c .
 (c): Desorption spectrum at 1×10^{-7} torr of H₂O. Gauge was switched on during T_c .
 (d): Desorption spectrum at 3×10^{-8} torr after H₂O evacuation.

はずである。したがって、圧力の変動に対する真空計の応答も遅くなるであろう⁶⁾。

以上の実験から、熱陰極電離真空計を使って、水素および水素を含む、気体の圧力を測定しようとする場合には、水の発生に対して十分な注意を払わねば、正確な圧力を求めることは困難なことが予測される。なおわれわれの測定では、原子状水素の存在により、ガラス壁から一酸化炭素が出てくるという現象は、明白には認められなかった。おわりに、富永教授を初め金文沢・小林正典両氏のご援助に感謝の意を表わす。(1965年12月24日受理)

文 献

- 1) たとえば、林主税、小宮宗治：超高真空(日刊工業新聞社、1964)表 2.8.
- 2) I. Langmuir: J. Am. Chem. 34 (1912) 860.
T.W. Hickmott: J. Chem. Phys. 32 (1960) 810.
- 3) T.W. Hickmott: J. Chem. Phys. 31 (1960) 128.
- 4) R.A. Pasternak and H.U.D. Wiesendanger: J. Chem. Phys. 34 (1961) 2062.
- 5) 齊藤恒成、上満信男、富永五郎：生産研究、18(1966)54
- 6) 辻泰：生産研究 14 (1962) 368.