

極低圧における水蒸気のガラス表面への吸着

—その真空技術に及ぼす影響について—

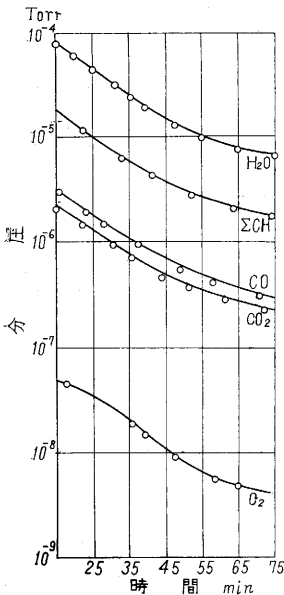
辻 泰

真空装置の排気に際して、圧力の降下が理論よりもはるかにゆっくりとしているのは、壁に吸着していた水の離脱によると考えられている。この現象を解明して排気に関する基礎資料を得る目的で、ガラスに対する水の吸着を $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr の圧力範囲でおこなった。その結果を真空装置における水の source の問題に関連して、真空技術的立場から検討した。

§ 1 真空装置の排気と水蒸気

金属製またはガラス製の真空容器（容積 V で中身はなく、十分清浄に洗ってあるもの）を、導管のコンダクタンスも含めた排気速度 G で排気するとき、容器の中の圧力 p は、最初の圧力 p_0 から $p = p_0 e^{-Gt/V}$ で減少するはずである。しかし、この関係が成り立つのは、ただかか大気圧から 10^{-2} Torr までで、 10^{-3} Torr よりも低い圧力では、理論よりもはるかにゆっくりと圧力が低下する。ところが一度 10^{-5} Torr 程度まで排気した容器に、十分乾燥した空気を入れて再排気すると、 10^{-5} Torr

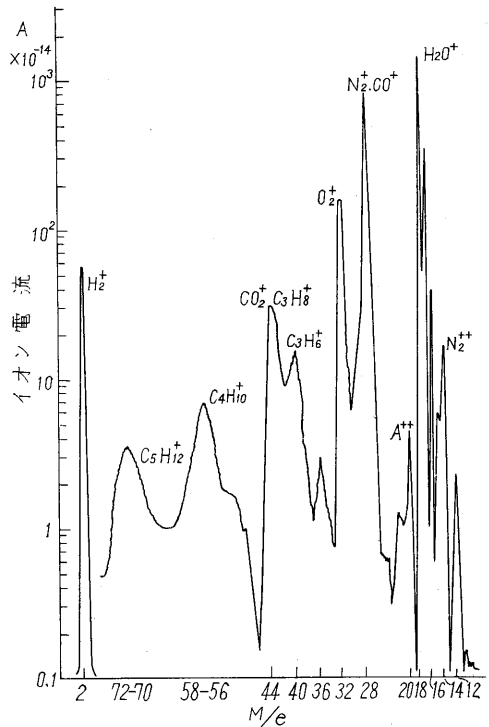
の近くまでは理論値に近い時間で圧力が低下することが知られている。このことは大気中に存在する水蒸気が、排気に大きな影響を及ぼしていることを示すもので、水蒸気に対して真空ポンプの排気速度が特に遅いとか、電離真空計の感度が高真空領域で違ってくるとかということがないならば、容器の内壁に多量の水が吸着され、それがゆっくりと放出されることを示している。これは質量分析計による残留気体成分の測定からもわかることで、たとえばステンレス製の質量分析計を油拡散ポンプで排気するときの



第1図 ステンレス鋼製の真空装置を油拡散ポンプで排気したときの分圧の変化

残留気体成分は、第1図のように変化し、主成分は水である¹⁾。このような例はいくつかあるが、蒸着装置内の残留気体を小型の 180° 型質量分析計 (Diatron-20) で分析した例では²⁾、第2図のような spectrum が得られ、残留気体の主成分は水で、その量は大気にさらした時間、大気湿度、真空にしてからの時間によって変わり、ま

た電離真空計の示す圧力の降下は水の分圧の降下と平行関係を保っていることがわかっている。



第2図 蒸着装置の Mass Spectrum

実験によると、油拡散ポンプでは水蒸気に対する排気速度が、空気にくらべて小さくはないことがわかっており³⁾、また電離真空計の感度も空気とほとんど同じで、高真空領域で特に高いことはない⁴⁾。実際に、直接導管内の気体分子の流れを測定する低圧流量計によっても、水蒸気の流れがあることが認められているし、理論的にも導管内では定常な流れのあることが予想されているから⁵⁾、 10^{-3} Torr 以下、 10^{-7} Torr 程度までの圧力では、装置の内壁から離脱してくる水蒸気が、真空度の向上をさまたげる最も重要な因子になっているといえよう。排気曲線から計算した離脱水蒸気量は、真空容器の内表面を数十ないし数百分子層で覆うほどの量になるのが普通である。

もちろん現在では、全体を高温に加熱して排気しうるようになっている装置を超高真空領域にまで排気することは、それほど困難なことではないし、超高真空を得た場合の残留気体中には水の量も少なくなっている⁶⁾。しかし cyclotron, space simulation chamber, 核融合実験装置などのように大型で、十分加熱して排気することが困難なものは、排気に非常に労力を要する。これらの装置や、電子管のように1秒をあらそうほどの短い時間で排気を完了したいもの、蒸着装置のようにしばしば大気にさらすもの等では、水をいかに有効に排気するかということが、排気の能率を上げるための一つの要点である。

そこで真空装置によく使われる材料であるガラス、セラミック、金属（ステンレス鋼、銅、ニッケル等）の表面への水の吸着離脱の特性を、真空技術で問題となる $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Torr の範囲で測定することは、真空装置や電子管の排気について有用な知識を提供するものと考えられる。同時にたいの真空装置では、非常によく洗ったつもりでも、内表面に油脂類が残っているのが普通であるし、ポンプからの油の拡散によって油膜が発生することも考えに入れねばならないから、油膜の存在する場合の吸着離脱についても知る必要がある。

特にガラスは、それ自身重要な真空用材料であるばかりでなく、他の材料について研究する場合の測定装置の材料にするためにも、最初に取りあげる必要があると考えられる。この報告では、筆者の行なった研究の一部を含めて、ガラスに対する水の吸着の研究と、その結果の真空技術的意義についてのべることにする。

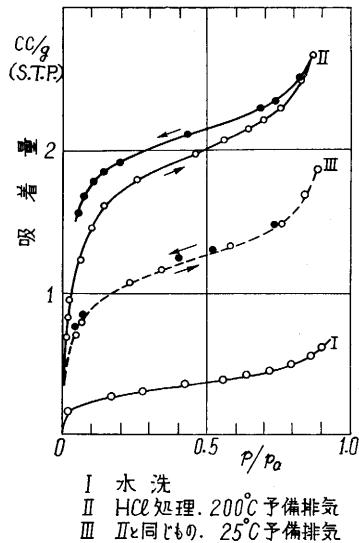
§ 2 ガラス表面への水の吸着

(1) 従来の研究

ガラス表面への水の吸着離脱については、1800年代からいろいろと研究されている^{7)~10)}。しかし古い研究では、その結果はかなりまちまちである。Langmuir^{11), 12)} や Manley¹³⁾ のように真空中への離脱量から水の吸着量を求めた研究では、数分子層から数十分子層に相当する吸着量が得られているのに、McHaffie と Lehner 等¹⁴⁾ のように水を吸着させて行なった研究や、偏光解析によってガラス表面にできた水の分子層の厚さをしらべた研究^{7), 8)} では、相対圧 p/p_0 (p_0 は飽和蒸気圧) が $0.1 \sim 0.6$ に達して、はじめて単分子層ができるという結果を得ている。これらはいずれも水蒸気の圧力の高い範囲での研究であって、圧力の低いところでの研究はたかだか 10^{-3} Torr のところまでしかない^{15), 16)}。そのようなところでは、おもに定容積内の圧力減少法によって吸着量が測定されており、相対圧が $0.002 \sim 0.005$ くらいで単分子層ができるという結果が得られている。

このように結果がまちまちな原因は、主として (i)

試料の真表面積の測定がむずかしいこと、(ii) 単純な吸着だけがおこっているのではないこと、(iii) 試料の表面状態がはっきりしないこと、の三つによると考えられる。これらの点に注意し、また酸処理や水洗が真表面積を増すという点に注目して（このことは古い研究でも多くの結果が一致している）Razouk と Salem は容積測定法によって研究をおこなった¹⁷⁾。この研究は圧力の高いところでのものであるが、試料の準備や測定に十分注意がはらわれているので（各点の測定にも、吸着が平衡に達するまで $15 \sim 24$ 時間をおいている）標準的なものとみなすことができる。



第 3 図 ガラス粉末への水の等温吸着曲線 (25°C)

第 3 図はガラス粉末について、かれらの得た結果の一部を示したものであるが、酸処理した試料への吸着量は、水で洗っただけのものへの吸着量よりもずっと多いことがわかる。また曲線 II と同じ試料をガス出しの温度だけを変えて実験してみると、

曲線 III のようになり、吸着離脱のときのヒステリシスも消えてしまう。すなわちガラスの表面には可逆的な物理吸着と、それよりも強い力で結合している不可逆吸着とが存在し、曲線 II と III との差が不可逆的な吸着量を示すものと考えている。かれらは第 3 図のような等温吸着曲線から、 $p/p_0 = 0.2$ 程度のところで吸着第一層が完成し、 $p/p_0 = 0.8$ のところで第二層が完成するといっている。また BET 法⁸⁾ を適用して真表面積を求め、水洗したものについては幾何学的表面積の $2 \sim 3$ 倍、酸処理したものでは約 20 倍という結果を出している。

最近では、赤外吸収を利用してのガラス（主として Vycor 等の溶融石英に近い成分をもったガラス）あるいはシリカゲルへの水の吸着の研究がさかんであって¹⁸⁾、水分子は吸着媒の排気条件や吸着時の条件によって、表面にあらわれた Si, O 原子または OH 基などを吸着中心として、化学的あるいは物理的に吸着するといわれている。

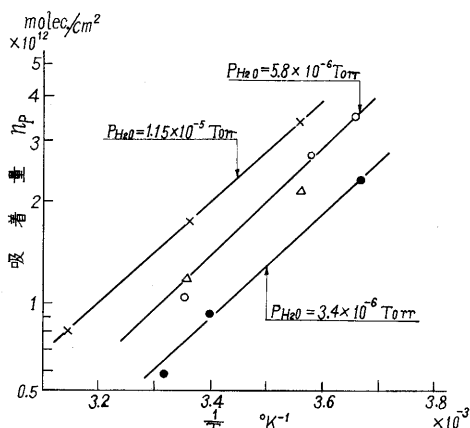
またガラスのガス放出については、Sherwood 以来の研究^{12), 19)} によって、 $100^\circ \sim 200^\circ \text{C}$ までの温度では水の放出が断然多いことがわかっている。最近 Todd²⁰⁾ や斎

藤²¹⁾は、特にガラスの表面処理と内部からのガス放出に注目して、400°~500°Cでのガス放出を研究し、内部からの水の放出の拡散係数や拡散の活性化エネルギーを求めている。放出される気体については、100°~200°Cまでの温度では100%水であることを認めている。

(2) 10⁻⁵ Torr 以下の圧力における水の可逆吸着

水蒸気の圧力が 10⁻⁵ Torr 程度のところでは、可逆的な吸着と不可逆的な吸着との区別が相当はっきりしてくる。可逆的な吸着は、排気するかまたは 150°C 程度より高い温度に加熱するとほとんど瞬間的に離脱させることができる。

この性質を利用して、筆者は Beeck の真空熱量計を改造した装置を使い、急熱によって離脱してくる水蒸気の量をピラニ真空計で測定した(つまり一種のフラッシュ法である)²²⁾。Nonex 型の鉛硼珪酸ガラスについて、この方法で測定した水の可逆吸着の等圧吸着曲線は第4図のようになった。吸着量は単位真表面積に対するもの



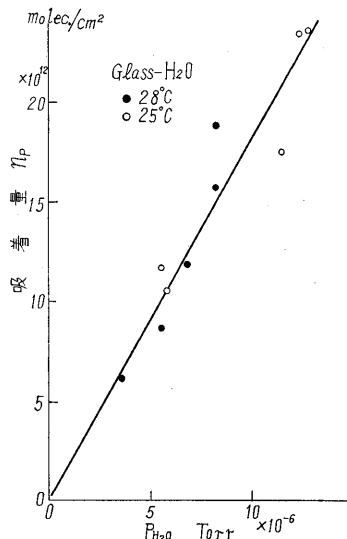
第4図 ガラスへの水の等圧吸着曲線

で、真表面積の測定はエチレンを使った BET 法で行なっている²³⁾。この吸着曲線から Clapeyron-Clausius の式によって求めた吸着熱は約 11 Kcal/mole で、水の蒸発熱(30°Cにおいて 10.4 Kcal/mole)に近い値である。吸着熱と吸着の可逆性から推定して、この方法で測定したのは水の物理吸着であると考えることができよう。また等温吸着曲線は第5図のようになって、このような低圧においては吸着量と圧力との間に直線関係が成り立っていること(Henryの法則)が明らかである。

可逆吸着では、新しく吸着した分子の吸着の life time (吸着している時間) τ は、単位表面積に単位時間に入射する分子の数を ν 、単位表面積に吸着している分子の数を n_p とすれば、平衡状態では

$$n_p = \nu \tau \quad (1)$$

の関係が成立するから、圧力と吸着量から τ を求めることができる。第4図から求めた τ は $5 \sim 10 \times 10^{-4}$ sec である。すなわち、物理吸着は 10⁻³ 秒程度で平衡に達

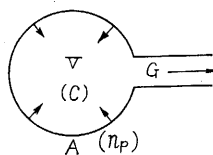


第5図 ガラスへの水の等温吸着曲線

する。 τ から求めた吸着熱は約 13 Kcal/mole であって、Clapeyron-Clausius の式を使って得た値とだいたい合っている。

一般に物理吸着は、吸着媒の影響を受けることが少ないから以上の結果は、第一近似としては、ガラス以外の物質についても適用することができると考えられる。いま第6図のように、容積 V 、内表面積 A (真表面積をとらねばならない) の真空装置を、排気速度 G で排気する場合を考える。 V の中の単位体積に存在する分子の数を c とすると、排気方程式は、

$$V \frac{dc}{dt} = -Gc - A \frac{dn_p}{dt} \quad (2)$$



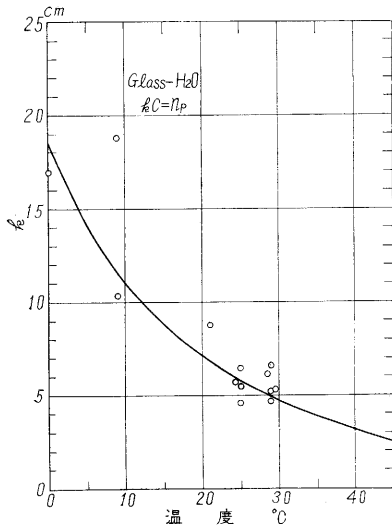
第6図 $kc = n_p \quad (3)$

となる。物理吸着した水の life time は 10⁻³ 秒であるから、空間の分子の濃度が変わるとすぐに吸着した分子の濃度も変わってよい。すなわち

$$V \frac{dc}{dt} = -Gc - Ak \frac{dc}{dt} \quad (4)$$

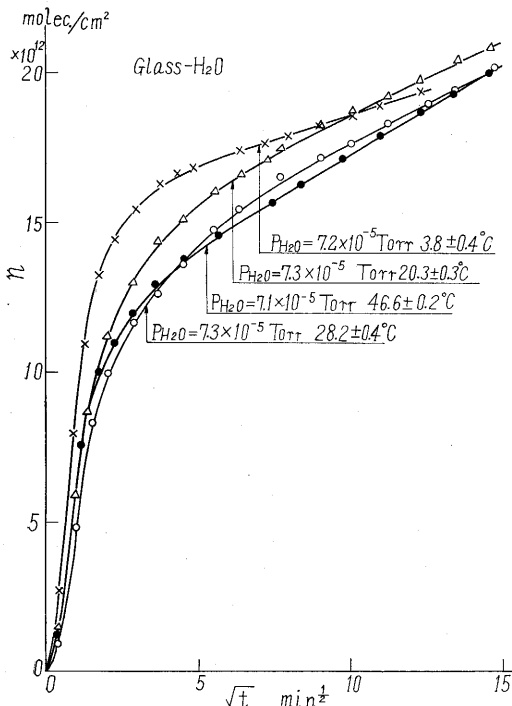
の関係が常に成立しているとみなすことができる (k を Henry の定数という)。この関係を (2) 式に入れると

となるから、みかけ上は装置の容積が $V + Ak$ に増加し、そのかわり吸着がないのと同じことになる。 k は吸着熱または吸着の life time がわかれば計算することができるが、吸着の測定から求めた実測値は第7図のようになる²⁴⁾。この図によると 10°C においては 1 cm² の表面積が 11 cm³ の容積の増加になることがわかる。すなわち一辺 10 cm の立方体の水の吸着を考慮した実効容積は 7.6 ℓ になるわけで、空間にくらべて表面が重要な



第 7 図 水の物理吸着に対する k の温度変比

役割をしめている。この現象は、物理吸着の影響をしらべる目的でおこなった、理想的な条件下での実験によって確かめられていて、吸着が真空装置の排気を邪魔している一つの要素であることを示している。しかし実際の真空装置を大気圧から排気する場合の圧力降下は、物理吸着を考慮したくらいではとうてい間に合わぬほどゆっくりしているのが普通である。



第 8 図 ガラス表面への水の吸着量の時間変化 (吸着速度の遅い吸着)

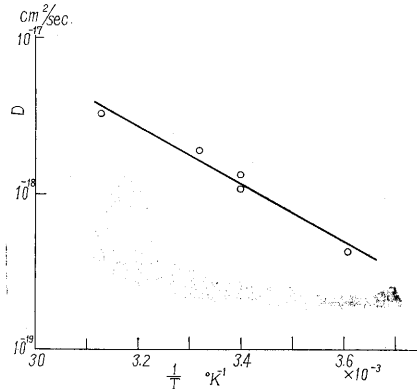
(3) 10^{-5} Torr 領域における水の不可逆的な吸着

物理吸着以外の吸着についてしらべるため、筆者は定圧法によって硼珪酸ガラス表面への水の吸着を、圧力 10^{-5} Torr の領域で測定した²⁵⁾。この方法によると物理吸着は、平衡に達するまでの時間があまり短いので測定にかからないで、吸着速度のゆっくりした吸着のみを取り出して測定することができる。温度および圧力を変えて測定した結果の一例は第 8 図のようになる。この図によると、吸着開始後時間がたつと、吸着量は (時間)^{1/2} に比例するようになることがわかる。また十分吸着させた後に温度を変えないで排気をおこない、再吸着させると、その吸着量は少なく、再吸着開始後すぐに吸着量が (時間)^{1/2} に比例するようになることもわかった。

つまり速度のおそい吸着は細かく見ると、少なくとも二つの異なった機構の現象が重なっているというように考えることができる。そのうち吸着開始後はじめにおこる吸着は、一種の化学吸着と考えられるが、その性質を適切に説明しうるような機構を見出すことは現在までできていない。これに対して吸着量が (時間)^{1/2} に比例する吸着は、ガラス内部への拡散と考えることができる。その理由は、一般に分子密度 C_0 の気相 (または液相) を $x < 0$ とし、そこから $x = 0$ の境界面を通過して、 $x > 0$ の半無限固体中へ入る拡散では、時間 0 で吸蔵分子 0 という初期条件のもとでは、吸蔵分子の数 n が

$$n = \frac{1}{2} C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (5)$$

となって、(時間)^{1/2} に比例するからである²⁶⁾。 D は固体内での吸蔵分子の拡散係数である。



第 9 図 ガラス表面層への水の拡散係数

この式を使って、第 8 図の結果から求めた D は第 9 図のようになる。 D の温度変化から拡散の活性化エネルギーを求めると $7 \sim 11$ Kcal/mole の値を得ることができた。また圧力と吸収速度との比較から、拡散は物理吸着から直接にはなく、最初のおそい吸着によって表面に吸着した分子からおこっていることが推定された。

このような過程によって吸着された水分子の一部は、

温度を上げないで排気をすると、二次反応の形で離脱してくることがみとめられた。

ガラス表面に油の被膜が存在するときの水の吸着離脱も、同様の方法で測定することができた。油としては、ライオン油脂 K.K 製の拡散ポンプ油 A, Octoil S, Apiezon C および Myvane を使用し、 $1\sim 5\times 10^{-6}\text{g/cm}^2$ 程度の油膜をつくって実験した。このような油では $1\times 10^{-6}\text{g/cm}^2$ が約 15 分子層に相当する。その結果は吸着離脱ともに、ガラス表面にくらべて桁違いに多くなったり少なくなったりすることはなく、むしろ油膜の存在の影響は大したことがないといえる程度であった。

ガラス内部からの水の放出については、拡散の活性化エネルギーが Pyrex ガラスで 41 Kcal/mole²⁰⁾, Nonex ガラスで 38 Kcal/mole²⁰⁾, Terex ガラスで 57.5 Kcal/mole²¹⁾ といった程度の大きさである。また拡散係数は、Todd²⁰⁾ や斎藤²¹⁾ の得た結果を室温に外挿すると、Corning の 0080 ガラスで $10^{-35}\text{cm}^2/\text{sec}$, 東芝の CP ガラスで $10^{-31}\text{cm}^2/\text{sec}$, Terex ガラスで $10^{-35}\text{cm}^2/\text{sec}$ 程度であって、他のガラスも Todd の結果から考えると、ほとんど $10^{-25}\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下であると推定される。ガラスの表面には内部と性質の違った、シリカあるいはシリカゲル状の表面層があることが、chemical durability の研究や光学ガラスの研究によって、化学的あるいは光学的に知られている^{9), 10)}, 圧力の高い範囲での水の吸着の研究でも、吸着量の増加をシリカゲル状の表面層の存在を仮定して説明しているものもある^{8), 9)}。したがって、ここで得られた大きな拡散係数と小さな活性化エネルギーという結果は、吸湿表面層ともいべきものの存在を示していると考えられる。そして、そのような表面層の厚さは、 10^{-5} Torr で数時間の範囲では半無限固体とみなし得るくらいであって、水分子はその中へ比較的容易に(室温でも)拡散し得るといえる。筆者は以前に Nonex 型の鉛硼珪酸ガラスの表面では、一度吸着した水が離脱する場合の活性化エネルギーが、温度範囲によって 13 Kcal/mole のものから 40 Kcal/mole のものまでがあることを報告したが²²⁾, この現象も吸湿表面層の存在を示しているであろう。

もっと徹視的な立場に立って考えると、この節で説明した二種の吸着は、赤外吸収で見出されたような異なった吸着中心への吸着に対応するという可能性もある。しかし、真空技術的観点から見た場合には、ガラスの表面には吸湿表面層が存在して、水の吸着の一部はこの表面層への拡散であると考えてよいであろう。筆者は、この性質を持った吸着が真空技術にとって大切な役割をはたしていると考えている。

§ 3 真空容器としてのガラスから放出される 水の source について

Razouk と Salem の研究¹⁷⁾ によると、ガラス表面に

物理吸着よりも強く吸着している水の量は約 1 分子層といわれており、また斎藤²¹⁾ によっても、重クロム酸カリ、硫酸混液で 1 時間加熱処理したガラスでは、1.1 分子層といわれている。これらは真空装置で経験する多量の水蒸気の放出とは矛盾する結果である。しかし Razouk と Salem の研究では、真表面積を水の等温吸着曲線を使用した BET 法によって求めているので、真表面積を大きく見積りすぎているのではないかという不安が感じられる。また斎藤の研究によると、弱い処理のものでは、数分子層に相当する水の放出もみとめられている。また長く大気中に放置した光学ガラスの表面には、アルカリ金属の炭酸塩が存在することもあるといわれているから^{7), 9), 10)}, Bowden 等²⁷⁾ が白金への水の吸着で経験したように、この塩類が数十分子層にも相当する量の水と反応して、排気時における水の source になっているのかも知れない。このように考えると、水の吸着の飽和値というものは、まだはっきりとはきめがたい。またこの分野は純粋な表面をあつかうのでないから、不純物に影響されることが多く、なかなか結果がつかみにくい。しかし筆者の実験でみとめた吸湿表面層は、ガラス製真空装置(グリース等を使っていない場合)の真空度の向上と維持とをさまたげる重要な水蒸気の source の一つであると考えられる。またこのような吸湿表面層を仮定することによって、電子管内へのガラス壁からの水の放出に、ガラスの種類によっては、温度によって二つの拡散係数があるという報告²⁸⁾ や、真空装置を“枯らす”という経験的事実、Langmuir の電球排気に関する特許¹²⁾ (G-702 P ガラスで作った電球の平均寿命が、450°C で排気したもの 575 時間、550°C で排気したもの 300 時間なのに対して、550°C と 400°C の二段階で排気したのは 900 時間であったという)等を理解することができる。

一般にガラス内部からの水の拡散は 100°C 以下では非常に少なくなるから、室温付近でガラス製真空装置を使用する場合には、特に超高真空を目的とするのでなければ、真空度を維持するために取り去るべき気体の重要な部分は、吸湿表面層に存在する水であるといえよう。

Hagstrum²⁹⁾ が清浄金属表面からのイオンによる二次電子放出を研究する目的で、複雑なガラス製真空装置を室温で排気するため、二週間の連続排気によって超高真空を作ることができ(内蔵金属電極と真空計は電子衝撃によって加熱している)、さらに数週間の連続排気で 4×10^{-9} Torr を得たのも、表面層に存在する水の除去に成功したためだと考えられる。

金属製真空装置の内面には、酸化物層が存在するのが普通であるが、 Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2 等に対する水の吸着には物理吸着と化学吸着とが認められており、また同じ測定装置で、 $10^{-5}\sim 10^{-6}$ Torr

の範囲で、ガラスやアルミナセラミックと、わずかに酸化している銅およびニッケルの表面への水の吸着を比較した筆者の研究³⁰⁾によっても、同じような吸着特性を持っていることがわかっている。それで、§ 2 (3) でのべた研究の結果は、定性的には、金属製真空装置内での水の吸着離脱の現象にあてはまるのではないかと考えている。このような表面層の存在は最近 Dayton³¹⁾によっても予測されている。

また油膜の存在する場合の水の吸着離脱は、ガラス表面と非常によく似ているから、真空装置を溶剤（アセトン、ベンゾール等）でよく洗浄した後に残ったわずかの油膜や、ポンプから拡散してきた油によってできた薄い油膜は、それ自身の蒸気は排気に悪影響を及ぼすけれども、水の source としては特に重要な役割をはたしているとは思えない。
(1962年9月5日受理)

文 献

1) J. Blears: J. Sci. Instrum., Supp. No. 1 (1951) 36
 2) H.L. Caswell: I.B.M. Journal, Apr. (1960) 130
 3) 柴田英夫, 熊谷寛夫: 日本物理学会誌 5 (1950) 190
 小林一夫, 富永五郎: 生産研究 1 (1949) 59
 4) 小林一夫, 富永五郎: 生産研究 1 (1949) 58
 5) 林主税: 応用物理 24 (1955) 215
 6) たとえば H.W. Drawin and C. Brunnée: Vakuum-technik 9 (1960) 65

E.V. Kornelsen: 19th Physical Electronics Conference (1959)
 7) 木下是雄: 応用物理 24 (1955) 215
 8) S. Brunauer: The Adsorption of Gases and Vapors (1945, Princeton Univ. Press)
 9) 土橋昌二: ガラスの表面化学 (1956, 南江堂)
 10) J.E. Stanworth: Physical Properties of Glass (1950, Oxford Press)
 11) I. Langmuir: J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2221
 12) S. Dushman and J.M. Lafferty: Scientific Foundation of Vacuum Technique (1962, John Wiley) Chap. 8
 13) J.J. Manley: Proc. Roy. Soc. London 36 (1924) 288
 14) I.R. McHaffie and S. Lehner: J. Chem. Soc. 127 (1925) 1559
 15) H.S. Frank: J. Phys. Chem. 33 (1929) 970
 16) E.P. Barrett and A.W. Gauger: J. Phys. Chem. 37 (1933) 47
 17) R.I. Razonk and A.S. Salem: J. Phys. Colloid Chem. 52 (1948) 1208
 18) R.P. Eischens and W.A. Pliskin: Advances in Catalysis 10 (1958) 2
 A.N. Sidrov: Optics and Spectroscopy 8 (1960) 424
 19) R.G. Sherwood: J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1945
 20) B.J. Todd: J. Appl. Phys. 26 (1955) 1238
 21) 斎藤昇, 本山華久樹: 東芝レビュー 12 (1957) 1386
 22) Y. Tuzi and H. Okamoto: J. Phys. Soc. Japan 13 (1958) 960
 23) 岡本宏章, 辻泰: 真空技術 7 (1956) 216
 24) 辻泰: 真空 4 (1961) 380
 25) 辻泰: 真空 4 (1961) 198
 26) J. Crank: The Mathematics of Diffusion (1956, Oxford Press)
 27) F.P. Bowden and W.R. Throssell: Nature 167 (1951) 601
 28) S. Garbe, A. Klopfer and W. Schmidt: Vacuum 10 (1960) 81
 29) H.D. Hagstrum: Rev. Sci. Instrum. 24 (1953) 1122
 30) H. Okamoto and Y. Tuzi: J. Phys. Soc. Japan 13 (1958) 649
 31) B.B. Dayton: Second International Conference on Vacuum Science and Technology (1961) での講演予稿。

次 号 予 告 (12月号)

研究解説

交流ポーラログラフィーに現われる還元波	白井ひで子
映画フィルムに字幕を挿入する方法	高橋武雄
アナコンによる巻取り張力系の解析	菊池真一
アスファルトエマルジョンの研究	吉永忠司
(第2報 レッテル氏論説)	沢井善三
	稲葉博郎
	川瀬太郎
	野崎弘介
	田中啓介

研究速報

一部分が接水するロープの張力	田宮真
----------------------	-----

総索引

ニュース