

油膜による水蒸気の収着の研究

Study on the Sorption of Water Vapour in Oil Films.

富永五郎・辻 泰

真空装置を排気する場合に、装置の壁からのガス放出が真空度の向上をさまたげるといことは、ずっと以前から知られている。最近大型の真空装置を超高真空の領域まで排気したいという要求がでてくるにつれて、排気系の排気速度を大きくするとともに、壁からのガス放出を少なくするということが、いままでよりもずっと大切になってきた。したがって装置の壁と残留気体との相互作用の知識がいろいろと要求されてきたのであるが、実際には実用にしうる資料が全く無いような状態である。この研究は、残留気体のうちで多量に存在し、吸着しやすいものの一つである水蒸気⁽¹⁾と、真空装置の内壁を覆っていると考えられる拡散ポンプ油との相互作用についておこなった予備的な研究である。

1. 実験装置と方法

装置は第1図に示すように、油膜をつくる球 S (容積 V_2) と、三個のガラス製グリースレスコック C_1, C_2, C_3 、気体導入用の金属コック C_M 、および測定用のピラニ真空計 P.G., Bayard-Alpert 型電離真空計 I.G. とからなる硬質ガラス製のもので、排気はヒックマンポンプでおこなっている。点線でかこった部分をオープンに入れて、 $300\sim 400^\circ\text{C}$ に加熱し、 $4\sim 5$ 時間排気することによって、 $1\sim 3\times 10^{-8}$ Torr の真空度を得て実験を開始した。

試料の拡散ポンプ油は、 1×10^{-5} Torr 以下の圧力で十分に脱ガスした後、あらかじめ内径を測定しておいた毛細管に真空を破らずにつめ、空気中にとり出して適当な長さに切断した後、すみやかに S 上部の枝管に入れた。装置の排気が終わったら、ガラスで鉄心をつつんだプランジャーで押して S 中に落とすと、下の突出部に入るから、この部分だけをニクロム線ヒータで加熱して油を蒸発させれば、油分子は近似的に余弦法則にしたが

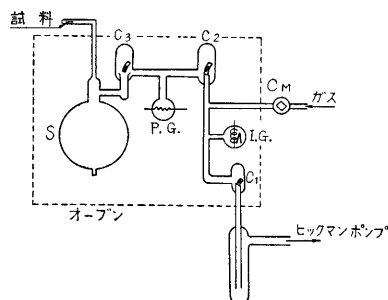
って飛び出し、S の内面にはほぼ一様な厚さの油の層となって吸着する。この油膜の厚さの平均値は、使用した毛細管の内径と長さから計算することができる。試料油としては、ライオン油脂製の拡散ポンプ油 A と宗電子研究所製の拡散ポンプ油 B を使用した。

ピラニ真空計は $25\ \mu\phi$ の白金線を $10\ \text{cm}$ の長さに張ったもので、定電流法によるブリッジの不平衡電流を記録計で記録した。その校正は、I.G. によって校正した C_M のコンダクタンスを利用して、各実験ごとにおこなった。

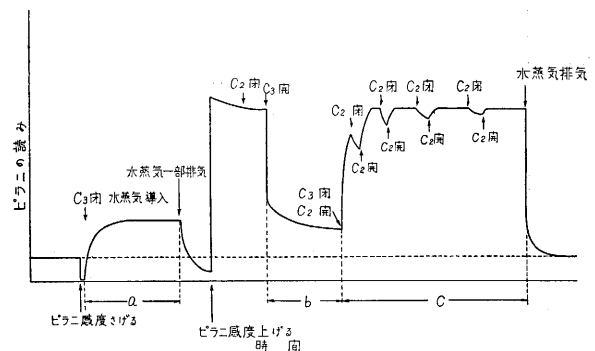
油膜への水蒸気の収着量の測定は、水蒸気を導入して C_2 を閉じれば、その後の S 中の圧力減少から求まるはずであるが、実際には真空計および C_2 と C_3 の間の装置の壁への吸着が非常に大きくて、油膜への収着を区別しにくかったので、以下にのべるような補正法によっておこなった。

第2図は測定操作中のピラニ真空計の示度の変化をしめしている。図にしめすように、まず C_3 を閉じて水蒸気を $p_H=3\times 10^{-4}$ Torr の圧力で導入する。10 分くらいそのまま放置しておくと、 C_3 よりポンプ側の部分の壁への吸着は、 p_H の圧力の水蒸気に対して飽和して行く。この期間を a とする。そこで水蒸気を 1×10^{-4} Torr くらいに排気すると、圧力は壁からの水蒸気の放出とかね合って、ゆっくりと平衡値 p_1 に近づいて行く。この過程の途中で C_2 を閉じると、壁からの放出のあるあいだは圧力の上昇が見られるが、 p_1 に近づくとともに C_2 の開閉によっては圧力が変化しないようになる。

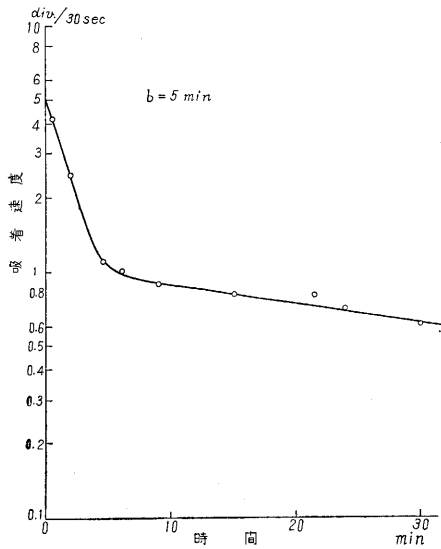
この状態になった後、 C_2 を閉じ C_3 を開けると、 C_2 と C_3 の間の空間 (容積 V_1) に存在した水蒸気は膨張



第1図 実験装置



第2図 収着量測定操作中の圧力変化



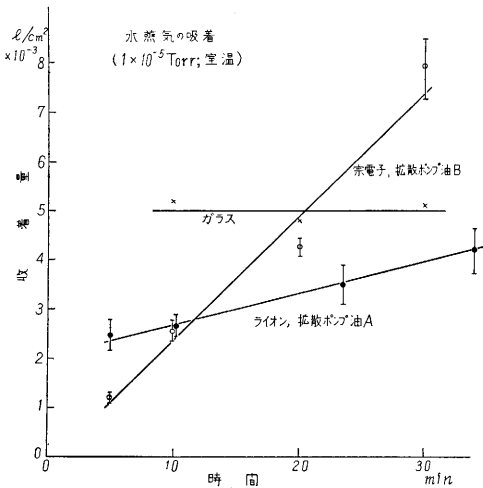
第 3 図 実験装置の壁への吸着速度の変化

し、壁に吸着していた水蒸気も新しい圧力と平衡をたもつように減少して、 V_1+V_2 中の圧力は p_2' に減少する。この期間 b のあいだに油膜への吸着がおこるので、 b を吸着時間と呼ぶことにする。

b の時間がたった後、 C_3 を閉じ C_2 を開閉すると、 V_1 の壁の部分に残った吸着層の状態に応じて、 C_2 を閉じた後の圧力減少の速度が違ってくる。この減少速度 R を時間に対して書くと、第 3 図のようになって、見かけ上 $\ln R$ が時間に対して二つの直線であらわされるようになる。そこで、油膜に対する全吸着量 Q は、(i) p_1 と p_2' から求めた吸着量 Q_1 、(ii) a のあいだに C_3 を通って V_1 に流入した量 Q_2 (ただし、 Q_2 は全部油膜に吸着されると仮定する)、(iii) V_1 の壁の吸着層から離脱したもの Q_3 、の三つの和としてあらわすことができる。

2. 実験結果

実験は、油膜の厚さ、水蒸気の圧力、温度等を変えておこなう予定であったが、予備実験の結果によると、油膜の厚さによる影響があまり顕著でなかったので、一応膜厚と水蒸気圧力を一定にたもち、時間 b をかえたときの吸着量の変化を測定してみた。比較のために清浄な(油膜が存在しないと考えられる)ガラス表面についての吸着量も測定した。その結果は第 4 図のようになって、油膜への吸着量は最初のうちはガラスに対するものよりも少ないが、時間がたつとともに、いちじるしく増大することがみとめられた。ガラスへの吸着も実際には時間とともに増加しているものと考えられるが²⁾、この



第 4 図 ガラスおよび油膜に対する水蒸気の吸着量

実験の精度では、吸着量の増加をみとめることができなかった。

単分子吸着層をつくるのに要する水分子の数を 9.52×10^{14} molecules/cm² とすると、ここで得られた結果は被覆度 θ に換算して 0.001 前後の量である。

3. 検 討

高真空の作成に役立つ基礎知識を得るには、平衡状態での吸着量を知るほかに、吸着離脱の速度を知ることが大切である。しかし、油膜と水蒸気という組合せのために、測定が非常に困難で、特に試料部分以外の壁面への吸着が多く、それを除去するために、やっかいな補正をいくつもおこなったので、かなり精度の悪い結果になってしまった。しかし水蒸気のガラスへの吸着量と比較してみると、真空中の硼珪酸鉛ガラスに対して、真表面積について 1×10^{-5} Torr の水蒸気圧力では 2.0×10^{-3} l/cm² という値がすでに報告されているから²⁾、ガラスの種類の違いと、幾何学的表面積をとっていることを考慮すれば、この実験で得た結果も相当正しい値を示していると思われることができる。

最初われわれは、油膜の存在によって吸着量がふえるのではないかと予想していたが、実際は短い時間の範囲では、かえって吸着量が少ないという結果が得られてしまった。まだ結果もわずかで、十分検討することもできないが、今後は吸着速度をもっと直接的に求めようように計画をたてている。(1960. 6. 7)

文 献

- (1) J. Blears; J. Sci. Instrm. Supp. No.1. p.36. (1951)
- (2) Y. Tuzi, H. Okamoto; J. Phys. Soc. Japan, 13 960 (1958)