排気曲線 $P(t)$ の物理的意味

水野 元*・成島勝也*・堀越源一*・今野 収**

(昭和54年5月19日受理)

The Physical Meaning of a Pumping Down Curve, $P(t)$

Hajime MIZUNO*, Katsuya NARUSHIMA*, Gen'ichi HORIKOSHI*
and Osamu KONNO*

(*National Laboratory for High Energy Physics, Oho, Tsukuba, Ibaraki)

(**Laboratory of Nuclear Science, Tohoku Univ., Tomizawa-Kanayama, Sendai)

(Received May 19, 1979)

The evacuation of a vacuum system needs very long period of time. Under the condition of equilibrium between gas phase and adsorbed phase, the evacuation time “ t ” is determined mainly by adsorption-isotherm. The evacuation curve with butyl alcohol was measured at the pressure $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torr ($1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \times 10^{-4}$ Pa). In the pressure range from 10^{-5} to 10^{-6} Torr ($1.33 \times 10^{-3} \sim 1.33 \times 10^{-4}$ Pa), Freundlich-type adsorption isotherm was derived from measured evacuation curve. This isotherm is about 10 times smaller compared to the isotherm measured by flash-filament method. This difference indicates wide spread of the adsorption energy of butyl alcohol on the surface.

1. 序 論

真空系の排気に要する時間は、気相に存在するガスを排気するのに必要な時間に比べて極めて長い。

これは一般に知られているように、真空容器の内表面に吸着しているガス分子、又は固体内部から拡散によって表面に到達したガス分子がゆっくりと真空中へ脱離して来ることが原因となっている。今内容積 V 、表面積 A の真空容器を排気速度 S のポンプで排気している真空系があり、その真空容器内面に吸着しているガス分子の量 σ は、 $\sigma = f(P)$ の吸着等温線で表されるものとする。又、時定数 $\tau = V/S$ が1秒程度の真空系では、系内に存在しているガス分子は排気されるまでに容器内面との衝突を十分多数回行うと考えて良いから、気相と表面吸着相との間には平衡が成立しているものとする。この時排気されるガス量、 $Q = P \cdot S$ は次式で表される

$$\begin{aligned} -S \cdot P &= \frac{d}{dt} (A \cdot f(P) + P \cdot V) \\ &= \frac{dP}{dt} \left(A \cdot \frac{df}{dP} + V \right) \end{aligned} \quad (1)$$

これを t について解けば、

$$t = -\frac{A}{S} \int \frac{1}{P} \frac{df}{dP} dP - \frac{V}{S} \int \frac{1}{P} dP \quad (2)$$

となる。この(2)式において右辺の第1項は容器内面に吸着したガス分子を排気するのに要する時間を表し、第2項は、排吸着性のガス分子を排気するのに要する時間を表している。又、(2)式は排気に要する時間が十分長い場合には右辺の第1項だけを考えれば良いことになる。

さて気体の吸着出象における吸着等温線 $f(P)$ に色々な型が知られているわけであるが、ここでは後に述べる理由から次の2つの吸着等温線について考えてみることにする。

1) Freundlich 型吸着等温線、 $f(P) = \alpha \cdot P^\beta$ の場合

$$\begin{aligned} t &= -\frac{A}{S} \frac{\alpha \beta}{1-\beta} P^{\beta'-1} + C_0 \\ P &= C' t^{\frac{1}{\beta-1}} \end{aligned} \quad (3)$$

2) Temkin 型吸着等温線、 $f(P) = \alpha \ln P + \alpha \ln \beta$ の場合、

$$\begin{aligned} t &= \frac{A \alpha}{S} P^{-1} + C_0 \\ P &= C' t^{-1} \end{aligned} \quad (4)$$

* 高エネルギー物理学研究所 (茨城県筑波郡大穂町上原1-1)

** 東北大学理学部附属原子核物理学研究施設 (仙台市富沢金山1)

それぞれ (3), (4) 式に従って圧力が時間と共に減少していくことになる。但し(2)式の第2項は無視している。(3)式において β は通常 0.1~0.3 程度の値を取ることが知られている。従って圧力 P の時間依存性は、吸着が Freundlich 型であれば $t^{-1.1\sim 1.4}$, 又 Temkin 型の場合では t^{-1} に比例して減少していくことになる。

通常の場合、脱脂された真空容器をオイルフリーなポンプ、例えばターボ分子ポンプなどで排気する場合は、 1×10^{-4} Torr 以下の圧力領域において P は $t^{-1.1\sim 1.3}$ に比例して減少していくようである。この事実は高真空の圧力領域において表面に Freundlich 型、あるいは Temkin 型の吸着を起こしている分子を排気することを示すものと思われる。

この排気曲線と吸着分子との関係を調べるため、アルミニウム製真空容器にブタノールを吸着させて排気テストを行った。

2. 実験装置

使用した排気系のブロックダイアグラムを Fig. 1 に示す。真空チェンバーは6063-T1 アルミニウム製でフランジ部は304ステンレス鋼製の ICF コンフラットフランジである。排気は図中の11φオリフィスを通して200 l/s ターボ分子ポンプとロータリーポンプの組合せで行い、系の排気速度はオリフィス寸法による計算値を使用した。

120°C 数時間のベーキングにより系の圧力は 1×10^{-7} Torr に到達する。図中の W-フィラメントは表面積 6.0 cm² のリボン状のもので flash-filament 法によりブタノールの全吸着量の測定を行う。マスフィルターは測定時導入されるブタノールガスの純度チェックに使用し、測定時にはメタルバルブを閉じて系より切り離し、与える影響を極力少なくする。

Fig. 1 Schematic diagram of the vacuum system. Fi: W-Filament $S=6.0$ cm², Chamber: 6063-T1 Aluminium $l=1000$ S=3000 cm², LV₁, LV₂: Variable leak valve, NV: L-type pneumatic valve, G: B-A Gauge, S: Sample gas, C: Orifice 11φ, MF: Mass Filter.

3. 測定結果

測定は次に述べる手順で行った。ベーキングの後、系の圧力が 1×10^{-7} Torr (1.33×10^{-5} Pa) に達した状態で LV₂ を通してブタノールを導入し、ブタノール圧、 1×10^{-3} Torr (1.33×10^{-1} Pa) に数分間保持する。

その後、 $t=0$ においてニューマチックバルブを閉じ、ブタノールの導入を止めた後の圧力の時間変化を測定した。その結果を Fig. 2 に示しておく。Fig. 2 において 1×10^{-5} Torr $\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr の圧力領域における排気曲線は同図中に表された直線と良い一致を示している。

$$t = f(P) = 3.88 \times 10^{-3} P^{-0.810} \quad (5)$$

この関係式(5)と(3)式から対応する吸着等温線を求める。と次式となる。但し $P=0$ で $f(P)=0$ あるとする。

$$\begin{aligned} f(P) &= -\frac{S}{A} \int P \frac{df}{dP} dP \\ &= 1.34 \times 10^{15} P^{1.897 \times 10^{-1}} \text{ molec/cm}^2 \end{aligned} \quad (6)$$

(6)式より $f(P)$ を表す Fig. 3 とに示した直線(実線)となる。又 Fig. 3 の上部に示した各測定点は、W-フィラメントの flash-filament 法によるブタノールの吸着量である。両者を比較すると(6)式に相当する σ (吸着量)すなわち排気曲線より求めた吸着量は flash filament 法で求めた値の1/10程度でしかない。このちがいの原因は吸着媒のちがい(W-フィラメントとアルミニウム)にあ

Fig. 2 Pumping down curve of butyl alcohol. $T=297^\circ\text{K}$.

Fig. 3 Line: adsorption isotherm derived from pumping down curve. Dots: amount of adsorption measured by flash-filament method.

ると思われぬ。両方の結果は共に不均一表面への吸着現象を表していると思像される。吸着エネルギーに分布(拡がり)があれば今回の測定に要した300秒程度の時間では吸着エネルギーの大きい部分は脱離して来ないと考えられる。一方 flash-filament 法の場合には850°Cまで加熱するので、ブタノールはほぼすべて脱離すると考えられる。

Fig. 4 に示したのは、大気からしたアルミニウム真空容器の排気曲線の測定例である。この結果は本実験とは別の測定である。図中に示した如く $t = 2 \times 10^3 \sim 9 \times 10^5$ s 間において

$$t = 3.4 \times 10^{-2} P^{-0.927} \quad (7)$$

の関係が極めて良い一致で成立している。上式より吸着等温線を求めると次の Freundlich 型吸着等温線を得る。

$$f(P) = 1.00 \times 10^{16} P^{0.073}$$

この場合の残留ガスは大部分が水である。 $P = 1 \times 10^{-5}$ Torr (1.33×10^{-3} Pa) での吸着量は 4.32×10^{15} molec./cm² となり W-filament 上への水の吸着量¹⁾と同程度の値を示している。

4. 結 論

アルミニウム表面に吸着したブタノールの排気における排気曲線は、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr ($1.33 \times 10^{-3} \sim 1.33 \times 10^{-4}$ Pa) の間では Freundlich 型吸着等温線を導出できることを示している。又 flash-filament 法で測定したブタノールの吸着量は、排気曲線から求めた吸着量と比較すると約10倍大きい値を示した。この事実、今回の実験で測定された排気曲線よりも低い圧力領域、すな

Fig. 4 Pumping down curve of Al-chamber. $T = 298^\circ\text{K} \sim 300^\circ\text{K}$. Pumping speed $S = 11.8$ l/s, Surface area 17800 cm².

わち更に長時間の排気に伴う圧力減少を測定すれば、排気曲線が(7)式に従わない部分が表れて来ることを示すと想像される。言い換れば flash-filament 法では脱離するが、常温での 10^3 s 程度の排気では脱離するに至らない吸着層が存在していると思われる。今回測定された排気曲線を決定しているのは、吸着エネルギーの比較的小さい部分であると想像される。以上のように考えれば、(2)式と真空系内の平衡の成立という前提条件の仮定が、系の排気を考える上で有効性を持つことがわかる。

又 Fig. 4 に示した、大気からのアルミニウム真空容器の排気曲線から求めた結果も、序論での考えに矛盾はないことを示している。

最後に、この実験の遂行に当り有益な助言をして下さった東京大学工学部富永五郎教授と高エネルギー研究所の小林正典助教授に感謝します。

1) 真空誌へ投稿中