真空中、常温におけるセラミックのガス放出

Out-gases evolved from Ceramics in Vacuum at Room Temperature

山本 進一郎*・岩川 常清*・服部 浩彦*

SHINICHIRO YAMAMOTO, TSUNEKIYO IWAKAWA, HIROHIKO HATTORI

(1964年6月19日受理)

Gas evolution from ceramics in vacuum at room temperature was studied by mass-spectrometric method. As the gas evolution rates from ceramics at room temperature after the degassing at 400°C for 2 hours in vacuum were too small to measure by dynamic method, gases were stored in a glass-ampoule with side tubes, each sealed with a breakable joint. Joining a side tube to a mass-spectrometric gas analyser, and breaking the breakable joint, gases evolved from ceramics were analyzed.

It was found that (1) argon-evolution rates from various ceramics decreased in the order of, baked talc > steatite > forstelite > alumina ceramics; (2) argon-evolution rates from steatite varied from sample to sample, i.e. $1.7 \times 10^{-6} \sim 14 \times 10^{-6}$ cc. Torr / g for a storage time of about 50 days; (3) the analysis showed compositions of the out-gases from ceramics were like that of air; and (4) the time constant of argon evolution was 8.7 days to an example of steatite during the measurement of 60 days.

1. ま え が き

真空装置の絶縁支持体としてセラミックと呼ばれている各種の材料が広く使われている。真空中で支持構造物としてよく使われているセラミックの材質としてはアルミナ質、ステアタイト質、及びフォルステライト質がある。このほか熔融石英あるいはサファイアなど高級なものも質量分析計の支持体によく使われている。セラミックを加熱すると、水素、水、一酸化炭素、炭酸ガスなどが放出される¹⁾²⁾。しかし一度高温で脱ガスしておくで常温では殆どガスを放出しないと一般に考えられている。この考えがどこまで妥当であるかを確認するために各種のセラミック試料を400°Cにて数時間真空中で加熱脱ガスしたのち常温で放出されるガスを質量分析計により調査した。特にステアタイトについては他のものにくらべガス放出が多いことを認めた。

ステアタイトは滑石（主成分は $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を主原料とし、これに少量の添加物を加え約1370°Cで焼成して作られている $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ なる標準組成をもつセラミックである。ステアタイトの原料は普通天然産のものであるから組成は製造者により多少違っている。

一度400°Cで数時間加熱脱ガスすれば、セラミックの表面に吸着している水分子など放出され易いガスは放出されてしまって常温ではこれらガスは殆ど放出されない。しかるに常温で極微量ずつではあるがガス放出が観測されることはステアタイトに代表されるセラミック特有のガス放出機構を示唆している。

2. 測定方法

ガス分析には軌道半径15cm, 60°偏向のガラス製扇形磁場質量分析計を用いた。分析計の概要をTable 1に示す。Fig 1は真空系を示すものである8 l/s及び1 l/s イオンポンプにより分析管部及び試料部をそれぞれ 10^{-10} Torr 程度まで高真空にすることができる。

Table 1. Brief descriptions of the mass-Spectrometer of the Nier type used in the study on the out-gases from ceramics.

Ion-orbit radius:	15 cm
Analysing tube:	the deflecting angle is 60°, it consists of entirely glass-made envelope, inner surface of which is silver-plated.
Ion accelerating voltage:	usually 2 kV
Resolving power:	about 120
End vacuum:	10^{-9} Torr (during static operation)
Sensitivity:	3.4×10^{-11} Torr/ 10^{-15} A ion current to argon at the ionizing current of 0.2 mA.

* 日本電気、電子管工場（川崎阪下沼部1753）
Electron Tubes Division, Nippon Electric Co. LTD. (Shimonabe, Kawasaki, Japan)

Fig. 1. The schematic diagram of the vacuum system.

イオンポンプのみによると、不活性気体を排気した場合いつまでも残留するので不活性気体を多量に排気するときには拡散ポンプ系を使うようになっている。試料の取り換えを円滑に行うため、インジウムコックにより試料系と分析管系を遮断して試料系に1気圧の空気を導入できるようになっている。グリスレスコック C_1 , C_2 , C_4 , C_m , C_{11} , 及び C_{12} を閉じて静作動分析を行う。

Fig. 2 は試料を入れたガラスアンプルを示したものである。分析計とは別の排気台で 400°C にて2時間のガス出しを施して排気し充分室温に冷却したのち封止した状態を示してある。この状態で室温にて長期間放置したのち、ブレカブルジョイントがついている枝管をFig. 1 の試料部に接続し排気したのちニッケル製のおもりによりブレカブルジョイントを破壊してアンプル内に蓄積されているガスを分析管に取り出すようになっている。

試料を入れたアンプルと同時に空のアンプル（ブランク）を排気し、飼料と同様に放置したものを用意し排気のときの残留ガス及び放置期間中アンプル自体から放出されるガスの確認を行った。排気するとき 400°C で2時間加熱されたのちは、ガス分析測定中を含めて試料は一度も室温以上に加熱されてない。分析管及び試料系を充分高真空にしてからイオンゲージ G_1 及び G_2 を消しインジウムコック及びグリスレスコック

C_s , C_L , C_B , を開き C_1 , C_2 , C_4 , C_m , C_{11} 及び C_{12} を閉じると静作動の状態になる。この状態にして試料のブレカブルジョイントを破壊する前後の分析値を比較しながらセラミックからのガス放出を調べた。

試料系と分析管系とは細長いガラス管で連通しているので試料アンプルから放出されるガスが静作動の状態で一様にゆきわたるまでには約5分かかる。ブレカブルジョイントを破ってから約5分間経過したのち質量数 $M=12$ から44まで分析するに必要な時間は約7分である。静作動状態における容積はアンプルを除いて 3450cc , アンプルの容積は約 120cc である。

3. 結 果

3.1 各種試料から放出されたアルゴンの量

Table 2 は室温、真空中に放置されているあいだに各種試料から放出されたアルゴンの量を示すものである。ステアタイト I, II, III はそれぞれ別々の製造工程により作られたものである。アルミナ I とアルミナ II もそれぞれ別々に作られたものである。Table 2 は手当たり次第に集めた多くの試料についての調査のうちの代表例を示すもので、各試料の形状及び経歴がまちまちであるため重量当りのアルゴン放出量の比較が直ちに意味あるものではない。多くの試料について測定したことからアルゴン放出量を定性的に比較すると、焼成滑石>ステアタイト>フォルステライト>アル

Table 2. Quantities of argon evolved from various ceramic samples at room temperature.

samples	quantities of argon per a gram of the sample $\times 10^{-6}$ cc. Torr/g	storage time days	figures of the sample
steatite I	1.7	53	10mm ϕ $\times$ 2mm cylinder
steatite II	14	56	
steatite III	3.1	56	
alumina ceramic I	0.2	67	10mm ϕ $\times$ 10mm cylinder
alumina ceramic II	<0.1	67	
forstelite	0.4	67	
baked talc*	15	63	

* A natural talc plate of 4mm thickness was baked at 1100°C in air for an hour and was crushed into fragments in order to pass through the neck of the ampoule.

Table 3. Mass-spectra of gases evolved from the steatite II and of air measured by the static operation.

mass numbers	steatite II		dry air	
	mass-spectrum	main species	mass-spectrum	main species
14	4.2%	N ⁺	6%	N ⁺
20	0.28	A ⁺⁺	0.32	A ⁺⁺
28	100	N ₂ ⁺	100	N ₂ ⁺
32	0.00		0.00	
40	1.8	A ⁺	1.7	A ⁺
others	0.62	{CH ₄ }, {H ₂ O} {CO ₂ }	1.9	{H ₂ O}

ミナ磁器，なる順に小さくなっている。アルミナ磁器では殆ど測定限界に近い量しか放出されなかった。（測定限界は約 0.2×10^{-6} cc. Torrである。）

3・2 放出ガスの組成

Table 3 は Table 2 におけるステアタイト II についてのガス分析質量スペクトルを示すものある。絶縁石の場合と同様に，一定量の乾燥空気を静作動法で，分析した結果をも併せ示す。測定の都合上質量数掃引の速度が増巾器のレスポンスより早過ぎるのでパターン係数には10%程度の誤差が含まれていることを考えると，ステアタイト II から室温にて放出されたガスの主成分は空気であると推定される。CH₄，H₂O，CO₂はブランクにも同程度見られるのでステアタイト II から放出されたとは認め難い。われわれの静作動分析法ではセラミックの放出ガス及び空気の分析において酸素

を検知することはできなかった。これは静作動の状態では酸素が急激に消失してしまうためであると考えられる。

3・3 アルゴン放出の時間変化

Fig. 2. The ampoule containing Samples

Fig. 2 に示したアンブルに更にプレカブルジョイントを数本取りつけて排気したのち何日間か放置してアンブル内に蓄積されているアルゴンの量を3回測定した。1回測定するごとにそれまでに蓄積されたアルゴン完全に除去した。ステアタイトについてアルゴン放出の時間特性を測定した結果を Table 4 に示す。

Table 4. Quantities of argon (%) accumulated during successive periods of storage at room temperature.

periods, days		quantities of argon
first	20	90%
second	23	9
third	17	<2

Table 4 はステアタイトについての一例に過ぎない。一般的なことは現在では何もわかっていない。Table 4 の例では初期（はじめの40日間ぐらい）の放出時定数が約 8.7 日になる。しかしこの時定数がどこまで有効であるかはわかっていない。

4. 考 察

^{40}K の崩解により ^{40}A が生成しそれが鉱物中に蓄積されていることは広く知られているがわれわれがセラミックについて調べたアルゴンは恐らくかような原因に基づくものではないと考えられる。その理由は(1)アルゴンとともに多量の窒素が放出され窒素とアルゴンとの比率が空気中の比率に似ていること、(2)セラミックは粉末原料から高温にて焼成されて製造されていること、による。われわれの測定ではアルゴンの同位元素 ^{40}A , ^{38}A 及び ^{36}A の比率を充分精度をもって測定できるほど感度がないので ^{40}K による ^{40}A がいくら含まれているかはわからない。

アルゴンとともに窒素が室温にて空気と同じような比率で放出されることはこれらガスとセラミックとの結合が吸着あるいは化学結合のごとき分子間力によるものではなく、セラミックの中に閉じ込められた空気が細孔を通じて拡散して出て来るような機構を示唆している。従って細孔の分布が不規則になっていること

を考えると、ガス放出の時定数も分布しているので測定期間が長くなれば時定数も大きくなるように予想される。そしてまたかような細孔中の拡散によるガス放出機構が支配的であるならガス放出速度に対する温度の影響が比較的軽微であることが予想されるので一般に金属に適用されるような、高温加熱による短時間のガスを取り除くことが困難になると推定される。

5. 結 論

ブレカブルジョイントを取りつけたガラスアンプルにセラミック試料を入れ排気しながら 400°C で 2 時間の加熱ガス出しを施して封止したのち室温にて放置しその期間アンプル中に蓄積されたガスを質量分析で静作動法により分析した。

各種セラミック試料から放出されたアルゴンの量を比較すると、

焼成滑石>ステアタイト>フォルステライト>アルミナ磁器、

の順に小さくなっている約50日間の放置によりステアタイトから多いもので $14 \times 10^{-6} \text{cc} \cdot \text{Torr/g}$ 、少ないもので $1.7 \times 10^{-6} \text{cc} \cdot \text{Torr/g}$ のアルゴンが放出された。

室温にて放出されるガスの主成分は主として窒素とアルゴンとして検出されその比率は空気の比率と似ている。静作動法では酸素を検出することはできない。

ステアタイトの一例についてアルゴンの放出の時間変化を約60日間にわたって調べたところこの期間の放出時定数として約 8.7 日を得た。

文 献

- 1) R. W. Griessel: ASTM Speciel Technical Publication No. 246, p. 83 (1958).
- 2) R.H. Collins, J.C. Turnbull: *Vacuum* **10**, 119, (1960).