1 kg 真空天びんを用いたステンレス鋼表面上の 水分子吸着量変化の測定*

水島 茂喜^{*1}・植木 正明^{*1}・根津 嘉明^{*1}・大岩 彰^{*1}

(受理2000年11月27日, 掲載決定2001年1月6日)

Measurement of Variations in Water Adsorption on Stainless Steel Surface Using a 1-kg Vacuum Balance

Shigeki MIZUSHIMA^{*1}, Masaaki UEKI^{*1}, Yoshiaki NEZU^{*1} and Akira OOIWA^{*1}

^{*1}(National Research Laboratory of Metrology, 1-1-4, Umezono, Tsukuba, 305-8563 Japan)

(Received November 27, 2000, Accepted January 6, 2001)

Variations in water adsorption on stainless steel surface were measured at the National Research Laboratory of Metrology (Japan) by weighing 1-kg weights in vacuum and in humid air. For this measurement, a vacuum balance with a maximum capacity of 1.2 kg and a resolution of $0.1 \mu\text{g}$ was used. The dependence of water adsorption on washing and relative humidity of air was investigated respectively using a weight composed of 9 disks with a total geometric surface area of 668 cm^2 . The amount of water adsorption per unit area was $0.18 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ before washing, and $0.15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ after washing at a relative humidity of 50%. The coefficient of relative humidity dependence was measured to be about $0.0075 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \%)$. The effect of coating with TiN was also investigated. The decrease in water adsorption due to TiN coating was about $0.014 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

1. はじめに

計量研究所は日本国内における質量標準を実現, 維持, 供給する役割を担っており, 高精度な質量計測に関する研究を行っている. 質量単位「キログラム」は, 国際度量衡局に保管されている白金イリジウム製の国際キログラム原器の質量として定義されていて, 国際単位系に基づくすべての分銅の質量は, 切れ目のない比較の連鎖を通じて, この国際キログラム原器の質量に関連付けられている. 計量研究所では, 国際キログラム原器によって値付けされた日本国キログラム原器 No. 6 と, それに基づいて校正した副原器, 実験原器, ステンレス鋼製分銅を管理している. このようなキログラム原器やステンレス鋼製分銅は通常, 空気中で保管されているので,

真空中に置かれた試料の質量を決定しようとする場合には, 空気中から真空中に環境を変えたときの質量変化を補正する必要がある. このような質量変化は主として試料表面上の水分子の脱離によるものと考えられ, これまでも幾つかの研究が為されてきた¹⁻⁷⁾.

また, ステンレス鋼表面への水分子の吸着現象の研究は, 真空技術の分野においても, 真空装置の設計に関わる重要な課題の一つとして, 流量法, ビルドアップ法等を用いて, これまで数多く為されている.

本報告では, 計量研究所に導入されたひょう量 1 kg の真空天びんを用いた, ステンレス鋼表面への水分子吸着量の測定について紹介する. この真空天びんの最大の特徴は, 質量 1 kg という比較的大きな試料を $0.1 \mu\text{g}$ の高分解能で自動で比較ひょう量できることにある.

2. 測定原理

天びんの表示の零点は, 温度変化等によって時間と

* 平成12年10月26日 第41回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 通商産業省工業技術院計量研究所 (〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-4)

Fig. 1 Schematic design of 1-kg vacuum balance.

1 vacuum chamber, 2 draft shield, 3 load receiver, 4 vibration absorber, 5 turbo-molecular pump, 6 weighing cell, 7 one-kg weight, 8 weight handler, 9 ferrofluidic rotary feedthrough, 10 granite table, 11 base

もにドリフトするので、被測定物の高精度な質量測定には参照分銅を用いた置換ひょう量法が用いられる。

ひょう量結果には、吸着量による質量変化と浮力の両方が含まれており、吸着量を測定するには、浮力を精密に補正する必要がある。ここでは、真空中、窒素ガス中、湿り空気中の順に環境を変えてひょう量を実行することで、体積差が不確かな2個の試料表面への吸着量差を測定する方法を示す。

ある試料を密度 ρ の気体中でひょう量するとき、その見かけの質量 m_W は次のように表すことができる。

$$m_W = m - \rho \cdot V + \eta \cdot A \quad (1)$$

ここで m は真空中での質量、 V は試料の体積、 η は単位面積あたりの吸着量、 A は試料の表面積である。したがって、天びんを用いた比較ひょう量によって得られる、試料1と試料2の見かけの質量差 Δm_W は、次のようになる。

$$\Delta m_W = \Delta m - \rho \cdot \Delta V + (\eta_2 \cdot A_2 - \eta_1 \cdot A_1) \quad (2)$$

ここで Δm は真空中での質量差、 ΔV は試料の体積差、 η_1, η_2 はそれぞれ試料1と試料2の単位面積あたりの吸着量、 A_1, A_2 はそれぞれ試料1と試料2の表面積である。真空中、窒素ガス中の順で比較ひょう量を行った場合、水分子の吸着による効果 $(\eta_2 \cdot A_2 - \eta_1 \cdot A_1)$ は十分に小さいと考えられるので、体積差 ΔV は次式で決定できる。

$$\Delta V = (\Delta m_{W, \text{vac}} - \Delta m_{W, \text{N}_2}) / \rho_{\text{N}_2} \quad (3)$$

ここで、 $\Delta m_{W, \text{vac}}$ は真空中でのひょう量差、 $\Delta m_{W, \text{N}_2}$ は窒素ガス中でのひょう量差、 ρ_{N_2} は圧力と温度から計算される窒素ガスの密度である。次に試料1と試料2を湿

Fig. 2 Schematic diagram of 1-kg weights used in this experiment.

(a) OIML type weight, (b) "disk weight", a weight composed of 9 disks, (c) OIML type weight coated with TiN in the upper part

った空気中に置けば、吸着量の差は、次式で計算される。

$$(\eta_2 \cdot A_2 - \eta_1 \cdot A_1) = (\Delta m_{W, \text{Air}} - \Delta m_{W, \text{vac}}) + \rho_{\text{Air}} \cdot \Delta V \quad (4)$$

ここで、 $\Delta m_{W, \text{Air}}$ は湿った空気中でのひょう量差、 ρ_{Air} は圧力、温度、湿度から計算される空気密度である。

特に、 $\eta_1 \approx \eta_2$ が成り立つ場合には、単位面積あたりの吸着量 η_1, η_2 は、次のように表される。

$$\eta_1 \approx \eta_2 \approx \{(\Delta m_{W, \text{Air}} - \Delta m_{W, \text{vac}}) + \rho_{\text{Air}} \cdot \Delta V\} / (A_2 - A_1) \quad (5)$$

3. 実験方法

3.1 天びん

使用した1 kg 真空天びんの詳細については既に報告されているので⁸⁻⁹⁾、ここでは概要を短く述べるに留めたい。Fig. 1に真空天びんの概略図を示す。天びんの最大ひょう量、分解能、電気的ひょう量範囲はそれぞれ1201.5 g, 0.1 μ g, 1.5 gとなっている。天びんは真空容器内に設置されていて、大気圧から真空までの一定圧力下での質量比較を実行することが可能である。ターボ分子ポンプを用いた48時間の排気後、真空容器内の圧力はおよそ 2×10^{-3} Paに達する。

3.2 分銅

Fig. 2に今回の実験に使用した1 kg 分銅を示す。Fig. 2(a)は質量校正によく使用されているOIML型分銅で、表面はバフ研磨されており、表面粗さは1 μ m以下である。寸法から計算される幾何学的表面積は、およそ157 cm²である。このOIML型分銅は、今回の測定では参照分銅として用いられた。Fig. 2(b)は吸着量測定用に製作したディスク分銅で、中央に穴のあいたディスク8枚とそれらを支える軸付きのディスク1枚、環状スペーサー8個からなる。これらの表面はバフ研磨またはラップ研磨されている。寸法から計算される幾何学的表面積は、およそ668 cm²である。Fig. 2(c)はOIML型分銅の上部の表面約108.7 cm²をTiNコーティングしたも

Fig. 3 Measurement of water adsorption on stainless steel surface using the "disk weight".

Fig. 4 Measurement of the effect of TiN coating.

のである。Fig. 3に示すように分銅(a)と(b)の質量差比較から、式(5)を用いて、ステンレス鋼表面への水分子吸着量が測定される。さらに、Fig. 4に示すように、分銅(a)と(c)の質量差比較から、TiNコーティングによる水分子吸着量の低減効果が測定される。

4. 結果と考察

4.1 ディスク分銅を用いた測定

ステンレス鋼表面上の水分子吸着量の環境による変化を測定するために、ディスク分銅 (Fig. 2(b)) と参照分銅 (Fig. 2(a)) との質量差が測定された。測定は、「真空中→乾燥窒素ガス中→湿り空气中→真空中」のような一連の環境変化を1サイクルとし、およそ1週間かけて行われた。測定結果の再現性を確かめるために、合わせて5サイクルが実行された。実行された5サイクルにおいて、「乾燥窒素ガス」の圧力、温度はそれぞれ101–102 kPa, 20.2–20.4°C, 「湿り空気」の圧力、温度、相対湿度はそれぞれ100–102 kPa, 20.1–20.4°C, 47–51%であった。「乾燥窒素ガス」、「湿り空気」の密度は、圧力、温度、湿度計測からおよそ 3×10^{-4} の相対標準不確かさで計算され、浮力補正が計算された。「真空中」での測定は、真空ポンプ稼動時と停止時についてそれぞれ行われた。これによって、真空排気過程における分銅への付加的な力の影響が調べられた。その大きさは、今回の実験では、質量に換算して2 μg 以下であった。真空ポンプ稼動時の圧力、温度はそれぞれ 3×10^{-3} – 2×10^{-2} Pa, 19.8–21.3°C, 真空ポンプ停止時の圧力、温度はそれぞれ0.5–1.9 Pa, 20.5–21.3°Cであった。

次に、実行された測定のうち、3つのサイクルの測定結果について詳しく述べる。Fig. 5(a)は7月10日から7月17日に測定された結果である。このとき、このディスク分銅は、約2年間洗浄されていなかった。22時間の

Fig. 5 Measurement results for the "disk weight".

(a) before washing, (b) just after washing, (c) 10 days after washing

真空排気中と、その後25時間の真空ポンプ停止時にそれぞれ5回ずつ比較ひょう量が実行された。それから乾燥窒素ガスが導入され、48時間維持され、10回の測定が行われた。その後、乾燥窒素ガスを排出し、分銅は相対湿度50%の空気に55時間さらされた。この間に10回の測定が行われ、およそ104 μg の質量増加が観測された。これは、単位面積あたりの吸着量にすると、0.20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、6.5分子層に相当する。その後、再び真空排気が行われ、5回の測定が行われた。そして、真空排気12時間後に94 μg の質量減少 (単位面積あたり0.18 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 5.9分子層) が観測された。

Fig. 5(b)はディスク分銅を洗浄した直後の測定結果である。洗浄にはアルカリ性洗浄剤が用いられ、55°Cで90分間、超音波洗浄された。この洗浄によって1,240 μg の質量減少 (単位面積あたり1.86 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) があった。洗浄前と同様な手順で測定が実行され、相対湿度51%の空気にさらすことによって、およそ109 μg の質量増加 (単位面積あたり0.21 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) が観測された。その後、再び真空中に戻したときの質量減少は79 μg (単位面積あたり0.15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) であった。空気にさらしたことによる約30 μg (単位面積あたり0.06 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) の非可逆的な質量の増加は、空気中の炭化水素分子等による汚染のためであると考えられる。

Fig. 6 Dependence of water adsorption on relative humidity.

Fig. 5(c)は洗浄から10日後に開始された測定結果である。相対湿度51%の空気さらすことによって、およそ90 μg (単位面積あたり0.18 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)の質量増加が観測された。再び真空中に戻したときの質量減少は80 μg で、非可逆的な質量増加は10 μg 以下であった。このことは、空気中の炭化水素分子等による汚染が、洗浄直後ほど急速に起きなかったことを示している。

Fig. 6は相対湿度と単位面積あたりの水分子吸着量の関係を示している。ここで言う水分子吸着量は、絶対的な吸着量ではなく、真空中での吸着量を基準とした、湿り空気中での吸着量の増加分を意味する。超音波洗浄後の4サイクルの測定結果から、相対湿度が1%増加すると、単位面積あたりの水分子吸着量はおよそ0.0075 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (0.24分子層)だけ増加することが明らかとなった。また、超音波洗浄後の水分子吸着量は洗浄前に比べて、およそ0.033 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (1.1分子層)少ない。

4.2 TiN コーティングされた分銅を用いた測定

ガス吸着量は、真の表面積、つまり、寸法から計算される幾何学的表面積と粗さ係数の積に比例すると考えられている。そこで、平滑化の効果があると考えられているTiN コーティングをステンレス鋼表面に施し、粗さ係数を小さくすることで、水分子吸着量がどの程度減少するかを調べることにした。今回の実験では、表面粗さ1 μm 以下のステンレス鋼表面上の幾何学的表面積108.7 cm^2 に膜厚1.2 μm のTiN コーティングが施された(Fig. 2(c))。

Fig. 7に前節のディスク分銅の測定と同様にして実行された質量差測定結果の一例を示す。参照分銅には、何もコーティングが施されていない分銅(Fig. 2(a))が用いられ、質量差が測定された。測定結果を見てわかるように、湿り空気中で質量差が減少しているように見える。これはコーティングされた分銅の水分子吸着による質量増加が、何もコーティングされていない参照分銅に比べて小さいためである。質量差の減少量は、およそ1.5 μg で、これは単位面積あたり0.014 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (0.4分子

Fig. 7 Measurement results for TiN-coating weight.

層)に相当する。この値は、前節で示されたディスク分銅を用いて得られたステンレス鋼の吸着量の約10分の1に相当する。単純な仮定に基づけば、これは、粗さ係数がわずかに10%ほど減少したことを意味しており、当初予想していたほどの大きな効果をTiN コーティングによって得ることはできなかった。

5. ま と め

1 kg 真空天びんを用いて、ステンレス鋼表面上の水分子吸着量を測定した。今回の測定結果をまとめると次のようになる。

- (1) 真空中での吸着量を基準とした、湿り空気中(相対湿度約50%)での水分子吸着量の増加は、洗浄前0.18 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、洗浄後、0.15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ という結果が得られた。
- (2) 洗浄直後、空気中の炭化水素分子等による汚染によって、単位面積あたり少なくとも0.06 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の非可逆的な質量増加が確認された。
- (3) 水分子吸着量の湿度による増加係数は、洗浄後、相対湿度50%付近において、およそ0.0075 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \%)$ となった。
- (4) TiN コーティングによる水分子吸着量の低減効果はおよそ0.014 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ となった。

〔文 献〕

- 1) 小林好夫：計量研究所報告，30 (1981) 107.
- 2) 小林好夫，根津嘉明，内川恵三郎，池田 進，矢野宏：計量研究所報告，33 (1984) 127.
- 3) M. Gläser, R. Schwartz and M. Meche: Metrologia, 28 (1991) 45.
- 4) R. Schwartz: Metrologia, 31 (1994) 129.
- 5) S. Davidson: Proc. 15th IMEKO TC3 Conference, Madrid, 1996, 155.
- 6) J. Y. Do, J. W. Chung and K. H. Chang: Proc. 14th IMEKO World Congress, Tampere, 1997, 3, 31.
- 7) J. Y. Do, J. W. Chung and K. H. Chang: Proc. 15th IMEKO World Congress, Osaka, 1999, 3, 93.
- 8) 水島茂喜，植木正明，根津嘉明，大岩 彰：真空，43 (2000) 181.
- 9) S. Mizushima, M. Ueki, Y. Nezu and A. Ooiwa: Proc. 16th IMEKO World Congress, Wien, 2000, 3, 205.