研究

真空用マイクロバランスの作偽特性*

～ガルブランゼン型マイクロバランスの設計と製作(第3報)～

石 村 壹**

(昭和38年4月30日受理)

Behavior of Vacuum Microbalance

— Design and Construction of Vacuum Microbalance of Gulbransen Type(Ⅲ) —

Hajime ISHIMURA

(Department of Chemistry, Faculty of Industrial Arts, Kyoto Technical University)

According to the theoretical considerations and the method of construction previously reported, some Gulbransen type microbalances of sensitivities lying between 5 and 100×10^{-4} g/rad have been constructed and tested for their performance in air at varying pressures. Inside a wooden case filled with air at 1 atm., the fluctuation of the zero point is about 2γ . The sensitivity curves are essentially linear. The inclination of the balance beam and the weight of loads affect the sensitivity in ways not predictable by the existing theory. Particularly the supporting wire at the middle point of beam is not so straight as the theory assumes, but V-shaped. The sag by 1mm can cause the decrease in sensitivity by $2 \sim 4 \times 10^{-4}$ g/rad.

Details of the vacuum system that houses the microbalance are described. The rest point is irregularly affected by the fluctuation of ambient temperature and by the convection currents or the thermo-molecular flows when the sample is heated. Buoyancy and desorption are difficultly separable in effects. Disturbance ascribable to electro-static fields was not observed when the sample and counterweight tubes were heated to 300°C . The magnetic field used for damping seems to affect the sensitivity. It is difficult but essential to control all these effects in order to make the best use of the sensitivity attained.

まえがき

これまでに、Gulbransen 型 マイクロバランス (後述 Fig. 33) の理論的考察および設計法 (第1報) [第4巻第9号 371頁(1961)]、製作法 (第2報) [第6巻第1号 22頁(1963)] について述べてきた。本稿では、製作したマイクロバランスについて感度を測定したところ、荷重や傾き角に伴う感度変化が定量的には理論値と一致せず、また支持線の張り方も著しく感度に影響することを見出したので、まず感度に関する実験結果と問題点を述べる。次に、使用した真空系を説明し、その中で使用するときのバランスの安定度や、真空中で現われる気体の

thermo-molecular flow とか気体浮力の影響、電氣的磁氣的影響、振動の問題などについて報告する。

5. マイクロバランスの感度

組み立て終ったマイクロバランスは、真空系内に納めるに先立って、バランスの荷重による感度変化を測定しておく。第2報で述べた方法に従い注意深く組み立ててあれば、目標とする感度が $10\gamma/\text{mm}^*$ までなら、予定と30%以内で一致した感度がただちに得られ、荷重による感度変化はあまり大きくない。

ここでは、まず感度の測定法とその精度を説明し、つぎに、感度に影響を及ぼす諸因子について実験結果を述べる。

* 昭和37年9月15日 真空協会関西支部研究会講演会において
要旨を講演

** 京都工芸繊維大学工芸部 (京都市左京区松ヶ崎御所海道町)

Fig. 25 Wooden case for calibration of microbalance.

Fig. 26 Mode of hanging down small weight of fine tungsten wire.

5.1 感度の測定

(i) 測定方法

マイクロバランスをガラス窓付の木箱 (21×10×高さ17cm) に納め、小さい分銅をつるしてビームに起こる静止点の変化を測定し、感度を求める。このとき、バランスの感度が高いとビームが静止するのに20~40minもかかり、振動法による測定は大きい誤差が入りやすく(後述6.5項)、都合がわるい。そこで最近、磁気ダンパーを使うために少し大きい木箱を作り、その他の細かい点にも改良を加えた。ダンパーを使うと2~4minでビームが静止し能率がよい。Fig. 25には新しい木箱を示す。しかし、高感度のバランスでは、磁石とバランスや荷重との相互作用に関して未解決の問題(6.4項)がある

* 本項 5.1 では感度を便宜上 $[\gamma/\text{mm}]$ で表す。中央支持線から100 mm離れた指針先端を1 mmふれさせるのに何 γ ($=\mu\text{g}$) を要するかを示す。本項以外では単位として $[\text{g}/\text{rad}]$ を用いており、 $1\gamma/\text{mm}$ が $1 \times 10^{-4} \text{ g}/\text{rad}$ にあたる。

ので、以下には古い木箱中で得た結果を述べる。

感度測定用小分銅としては、直径 10μ , 15μ , 19μ のタングステン線を切り、つる巻き形としたもの10個を用意した。重さは最小約100 γ に始まり順次約100 γ ずつ大きいものを用意し、島津製MDP-NR型微量化学てんびんで重さをはかった。無荷重で感度を求めるときには、Fig. 26(a)のようにこの小分銅をバランスの小かぎに直接かける。荷重状態での感度を求めるときには、約30 γ まで重さを合わせた2個のガラス棒おもり[同図(c)]を荷重(load)およびcounter weightとしてバランスにかけ、荷重下側のかぎに感度測定用小分銅をかける。このとき、小分銅は1箇所だけをかぎにかける。もし同図(b), (d)のようなかけ方をすると、測定結果のばらつきが大きいように感じられる。

測定には、副尺によって0.01mmまで読みとれる遊動顕微鏡を用いる。読みとった値がバランス支持わくと顕微鏡の相対位置の変化によって影響されないように、支持わくにつけた指針を基準にしてビーム端の小指針の位置を測ることにした。一回の感度測定には、基準指針とビーム小指針の位置を二回ずつは読まねばならないので、0.02mm前後の読取誤差が入る(Fig. 27に点線で示す)。なお、木製実験台上で測定すると台にもたれたとき誤差が入りやすい。遊動顕微鏡のあそびにも注意を要する。

(ii) ゼロ点の安定度

バランスの感度を測定すると、同一小分銅を使っても測定値のばらつく程度が読取誤差から予期されるより大きいことが多い。これはバランスのゼロ点および静止点**がばらつくためである。Fig. 27には、いろいろ感度の異なるマイクロバランスを検査したとき記録したゼロ点のばらつく程度(標準偏差 σ)を纏めて示す***。同図(a)のように σ をビーム小指針のふれ[mm]で表わすと、一般に高感度のバランスほど σ が大きい。しかし、同図(b)のように σ に感度 S をかけた値 $[\gamma]$ を縦軸にとると、感度による差異はあまりない。したがって、ゼロ点ひいては感度の値にばらつきを生ずるおもな原因は、箱の内部で起こる対流のような、ほぼ一定した標準偏差を示す外力によると推定される。

** バランスに荷重や小分銅を全然かけていないときの指針の静止位置をゼロ点、荷重とcounter weightをかけて釣合させた小分銅をかけたときの静止位置を単に静止点と呼ぶ。

*** バランス支持わくの傾きが変わると、当然ゼロ点は大きく変化する。したがって、バランスを据え直した場合には、その前後のゼロ点を別の測定値群として扱う。

Fig. 27 Distribution of zero points of several microbalances expressed by standard deviation σ or $\sigma \times S$.

Fig. 28 Measurement of deflection of balance beam by small weight.

荷重をかけているときの静止点のばらつきは、無荷重時のゼロ点のばらつきより少し大きい。

木箱に強い風があたったり、近くに高温の物体があると、ゼロ点および静止点は不安定になる。たとえば、木箱から約 20cm 離して 40W の電灯をつけたところ、約 1 min 後に 0.51mm (2.2 γ 相当) のゼロ点変化を示し、

なお不規則に移動し続けて止まらなかった。そこで、照明には蛍光灯を 30cm 以上離して使うことにした。

また、バランスの組立直後とか、大きい荷重 (0.5~1.0 g) を初めてかける前後を比べた場合とかには、感度が相当大きく違うことがある。したがってバランスを組み立てたら、一たん大きい荷重をかけて翌日まで放置し、感度を 2~3 回測って見て、安定したことを確かめてから使用する。

(イ) 感度の測定誤差

感度の誤差には、かける分銅の重さ w の誤差とビームのふれる距離 Z の誤差とが関係する。そこで、実験的に感度の測定誤差 (標準偏差 σ_s) を求めるには、ほぼ同じ重さ*の分銅を多数用意し、各分銅ごとに Z を多数回測定して、 w と Z との両方のばらつきを含む測定値群から

σ_s を求めねばならない。しかし、測定条件が変わるとにこのような方法を行なうことは事実上できない。したがってここで別別に求めた w と Z の標準偏差から σ_s を求めることにした。

ビームのふれ Z [mm] は、Fig. 28 に示したように、ゼロ点 (読みの値 X) と分銅をかけたときの静止点 (読みの値 Y) とを交互に測定し、たとえば

$$Z_n = Y_n - X_n$$

として求める。 X, Y, Z のばらつきをそれぞれ標準偏差 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ で表わすと、 σ_x と σ_y はほぼ等しいと考えられるので、 σ_z は $\sqrt{2} \sigma_x$ となる。この関係を用いれば、測定回数の少ない Z の値によって直接 σ_z を求めるかわりに、測定回数の多い X のばらつき σ_x を使うことができる。ところで、 X のばらつきは短時間中に引続いて行なった測定の間では極めて小さい。しかし測定が長時間にわたった場合とか大荷重を加除した前後では X の変化が大きく、これらの大きな X の変化をばらつきとして σ_x の計算に取り入れることは、感度のばらつきを論ずる目的には不適当である。そこで次の方法⁽¹⁰⁾を採用した。すなわち、

算術平均値 (Fig. 28 の点線) を基準にとって σ_x を求める代わりに、隣り合った 2 個の測定値 X_{i-1}, X_i の平均値 $\bar{x}_{i-1, i}$ を X_i と X_{i-1} に対する基準とし、平均値 $\bar{x}_{i-1, i}$ と実測値 X_i の偏差から σ_x を求める。この方

* 重さ w に大差があると Z も大きく違うので、ビームの傾き角の差という因子が加わる。

Fig. 29 Sensitivity curves.

法による σ_x は Fig. 27(a) に示した σ より普通10%以上小さくなる。それに伴って $(\sigma_x \times S)$ はたいてい 2.0γ 以下となり、少し注意深く測定すれば $\sigma_x \times S < 1.5\gamma$ である。

次に、小分銅の重さ $w[\gamma]$ のばらつき σ_w は、前記の微量化学てんびんの標準偏差として別に求めている。普通の実験室内で使うと、 σ_w は約 1.5γ であった。

感度 S は $w \div Z$ で定義されているから、以上の結果より感度の標準偏差 σ_s は次式で与えられる。

$$\sigma_s = S \sqrt{\left(\frac{\sigma_w}{w}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2} \sigma_x}{Z}\right)^2}$$

次項以下では、感度の誤差範囲を示すには、まずこの式から σ_s を算出し、統計的にいって S の測定数の95%が入る範囲 $2\sigma_s$ を採用した。

5.2 感度曲線

感度約 $90 \times 10^{-4} \text{ g/rad}^*$ のバランスのいわゆる感度曲線を、無荷重および荷重** 0.4g の場合について、

* 本項以下では感度の単位を $[\text{g/rad}]$ とする。前項の $[\gamma/\text{mm}]$ との関係は、p.203 脚注参照。

** この値はバランスの一方にかけた重さを示す。荷重に対して、所要精度内(次項参照)で重さの一致した counter weight がバランスの他方のアームにかけられている。以下同様。

Fig. 29(a) に示す。横軸はかけた感度測定用小分銅の重さ $w[\gamma]$ 、縦軸はその小分銅によって起こる指針先端のふれ $Z[\text{mm}]$ である。

Fig. 29(b) では、小分銅の重さ $[\gamma]$ を横軸に、感度 $S[\text{g/rad}]$ を縦軸にとる。図中の各点(算術平均値)を通して引いた垂直線分の長さは実測値がばらついた範囲を示す(この表わし方は以下でも同様)。各種の小分銅を用いて測定した感度 S の値から、%で表わした w と Z の測定精度の差異を考慮して計算した感度の加重平均値は $91.9 \times 10^{-4} \text{ g/rad}$ である。この値を基準にして、前項 5.1(イ)の方法で求めた誤差範囲 $2\sigma_s$ を図中に点線で示す。ただし、このとき σ_x は 0.021 mm 、 σ_w は 1.5γ とした。実測された感度は、実験誤差(図中の点線)の範囲内で一定とみなし得る。荷重 0.4g をかけてあると、感度の荷重平均値は $87.9 \times 10^{-4} \text{ g/rad}$ となり、測定値のばらつきは無荷重のときより大きかったが、同図(c)のとおり、無荷重時(b)と同様に実験誤差の範囲内で感度はやはり一定である。

5.3 ビームの傾きの影響

簡単な理論式(第1報 p.377(8)式)からの予想によれば、ビームの傾きが大きくなると感度は低下するはずである。実際に感度低下が著しければ、傾き角に対する検量線を求めておいて測定値を補正しなければならない。そこで予めごく小さい分銅を一方にかけてビームを傾かせておき、その傾き(角 α)の附近における感度を測定した*。結果を Fig. 30 に示す。

無荷重の場合(同図(a))は α を変えても感度の変化はほとんどなく、 $\alpha > 0.15 \text{ rad}$ という大きい傾きのときわずかに認められるにすぎない。それも前述の方法により計算した実験誤差の範囲内に入るから、 $|\alpha| \leq 0.17 \text{ rad}$ では事実上感度は一定とみなしてもよい。図中の実線は測定点 a, b を通る理論線を示し、前述(第1報)の理論式(8)よりも近似度の高い感度理論式により計算した(この式は筆者が誘導したがここには示さぬ)。点線はこの理論線を基準として実験誤差**の範囲 $2\sigma_s$ を示す。

荷重 0.4g をかけてあると(同図(b))、 $|\alpha| > 0.10$

* 86.6γ の同一小分銅を使用した。

** この値はバランス容器を改良してゼロ点のばらつきを小さくすればもつと小さくできる。今の場合(大気中)は確率誤差約 $\pm 2\%$ であるが、真空中では一層小さいはずである。

Fig. 30 Effect of inclination α of balance beam on sensitivity S .

Fig. 31 Bending of beam by load.

rad で大きい感度低下が認められ、その程度は理論線（図中の実線）を中心とする実験誤差（点線）の範囲 $2\sigma_s$ よりはるかに大きい。しかし、 $|\alpha| \leq 0.10$ rad を可測範囲* とすれば、実験誤差の範囲内で感度は一定とみなし得る。

なお、正確に同じ重さの試料と counter weight をビーム両側にかけた場合に、アームの長さに差があると静止点が無荷重時のゼロ点よりずれる。アームの長さに左右でわずかな差を生ずることは避けられないので、筆者はアーム長 80.0mm に対してその差を 0.03mm 以内におさえた（第2報 p.27）。もし、アームの長さが 0.02mm 異なると、静止点のずれは試料の重さの 2.5×10^{-4} すなわち 1g の試料に対して 250r となる。この結果、感度が 25×10^{-4} g/rad より高いバランスでは、はじめ水平であったビームが可測範囲（ ± 0.10 rad）外にふれてし

まうことになる。したがって高感度のバランスを使用するときには、アームの長さの差に基づく静止点変化の大きさを予め求めておいて、試料をかけたときに希望する位置（普通は水平）の附近にビームが静止するように、必要なときには試料と counter weight との間に適当な小さい重量差をつけておく。

5.4 荷重の影響

Fig 29 の例で、同一のバランスでありながら 0.4g の荷重をかけたとき（同図(c)）に無荷重のとき（同図(b)）より感度 S が上

っている（ S の値が小さくなっている）のは、このバランスの中央支点が両側の支点を結んだ直線より低いためと考えられる。無荷重時の支点の高さの差 a_0 を計算するために、従来の感度式（第1報 p.372(1)式）に感度などの実測値を代入すると、 a_0 は -0.03 mm となる。充分に注意してバランスを組み立てても3支点間には 0.02mm 未満の非平面性を生ずることが多く（第1報 p.373）、また、荷重によるビームのたわみ（Fig.31）** もこの値を変化させるから、ある程度の感度変化はやむを得ない。実用上は荷重対感度の検量線を作って使うことになる。

Fig. 32 には、3 個のマイクロバランスについて実測

* Fig.29 では $w=0$ のとき α は約 ± 0.05 rad, $w \approx 700$ r のとき α は約 -0.04 rad である。以下の測定でも、ほとんどの場合に α を ± 0.05 rad 以内に保った。

** 脚注次頁下

Fig. 32 Effect of load W on sensitivity S .

Fig. 33 Gullbransen type microbalance and sag of its center supporting wire.

した荷重 W 対感度 S の関係を示す。○印は上例 (Fig. 29) のバランスである。×印は中央支点を両端支点を結んだ直線より高いため荷重により感度が下がる (S の値が増

**) Fig. 31 は直径 $2.00 \pm 0.01 \text{ mm}$ の石英棒から作ったビームについて実測した結果である。荷重 W によるビームのたわみ aw は、ビームを 1 本の真直な丸棒と仮定して計算した値 (第 1 報 p. 373(3) 式による、図中の実線) とかなりよく一致する。この例では石英棒が細いのでたわみがかなり大きい、筆者はたいいていの場合、荷重 1 g によるたわみの計算値が 0.02 mm 以下となるような直径の材料棒を使用してビームを作っている。なお、Wolsky 氏 (16) がビーム直径 0.76 mm のバランスを製作後、荷重によるビームのたわみを実測したところ、計算値の約半分であったという。

す) 例である。△印は a_0 がマイナスの小さい値をとり、荷重によるビームのたわみ aw がこれと相殺して $a = a_0 + aw \approx 0$ となるので感度変化がごく小さい例である。なお、図中の曲線は比較のため記入した理論線であり、図中の実測点 a, b の値を使い、荷重によるビームのたわみも考慮に入れて (1) 式 (第 1 報 p. 372) から計算した。図から明らかなように、点 a と b との間では実測された感度が理論値より低く、点 b より大きい荷重をかけた場合は実測値が理論値より高くなっている。しかも、3 例とも同じ傾向のずれを示し、その程度はかなり大きい。

5.5 支持線の張り方の影響

Gulbransen 型マイクロバランス (Fig. 33) の理論的取扱にあたっては、バランスの 3 支点にあたる支持タングステン線が一直線に張られていると仮定したけれども、実際には線の中央が少し下がり V 形に張られている。一方、Gulbransen 型バランスで最も起こりやすい故障は中央支持線の断線であるので、もし線をたるませて張っても感度に影響がないならば、ある程度たるませた方が秤量を大きくできて都合がよい。そこで、中央支持線のたるみ方の影響を調べたところ、次に述べるように、支持線のたるみ方 $U [\text{mm}]$ (Fig. 33) も感度に影響を及ぼすことが判った。

(1) 測定方法

中央支持線のたるみ方 U の影響を調べるために作った装置を Fig. 34 に示す。この装置では、固定および可動ブロック (黄銅製) の上にそれぞれ石英棒がとりつけてあり、支持タングステン線を一端ずつそれぞれ石英棒上に塩化銀で固定する。可動ブロックをねじと板ばねで動かして石英棒の

間隔を変え、支持線のたるみ方を変化させる。線のたるみ方は、支持線を塩化銀で石英棒に固定した 2 点を結んだ直線からビーム下面の支持線固定点を結んだ直線までの距離 $U [\text{mm}]$ で表わし、作業距離の長い低倍率遊動顕微鏡で測定する。 U の測定誤差は 0.05 mm 以下である。この装置全体をガラス窓付木箱 ($24 \times 16 \times$ 高さ 12 cm) に納め、 U を変えて感度変化を求める。感度の測定精度は普通の木箱 [5.1 (1)] 中で行なった測定よりやや悪いが、これは主としてゼロ点および静止点のばらつき

Table 2 Effect of amount of sag on sensitivity

$W=0$		Balance No. 7-3 (center supporting wire $15\mu\phi$)				
Experiment No.		1	2	3	4	5
Amount of sag of supporting wire [mm]		0.91	1.96	2.87	3.45	4.10
Sensitivity S [$\times 10^{-4}$ g/rad]		4.39	6.97	8.53	9.80	12.0
Distribution of S	deflection of pointer σ [mm]	0.36	0.36	0.49	0.38	—
	Sensitivity σ_s [$\times 10^{-4}$ g/rad]	0.26	0.67	1.34	1.39	—
Distribution of zero point	deflection of pointer σ [mm]	0.23	0.31	0.34	0.39	(0.24)*
	equivalent weight $\sigma \times S$ [r]	1.01	2.1	2.9	3.8	(2.8)*
$W=0.4g$ (on each side of balance beam)						
Experiment No.		6	7	8	9	10
Amount of sag of supporting wire [mm]		0.94	1.97	2.73	3.38	3.77
Sensitivity S [$\times 10^{-4}$ g/rad]		1.30	5.32	7.33	9.76	10.6

* Calculated from only 4 datas.

Fig. 34 Apparatus for varying amount of sag of center supporting wire.

Fig. 35 Sensitivity S vs. amount of sag U of center supporting wire. (in case of very high sensitivity microbalance)

が大きいためである。しかも、ゼロ点のばらつきは U の値とともに増大し、 $\sigma=0.9 \sim 3.5\gamma^*$ に相当する (Table 2)。荷重 $0.4g$ を予めバランスにかけてあるときは、静止点のばらつきが無荷重時のゼロ点のばらつきより大きい。

(2) 線のたるみに伴う感度低下

測定結果を Fig. 35~37 に示す。Fig. 35 および Table 2 は、感度 S が約 5×10^{-4} g/rad という高感度のバランスを用いて得た結果である。図中の各点は、同一分銅 (重さ 26.4γ) を用い引き続いて測った 2~4 回の測定の平均値であり、図中の直線は U と S の間に直線関係を仮定し最小自乗法により求めた。直線の勾配から判かるように、 U が 1mm 増すと感度の低下は無荷重のとき 2.1×10^{-4} g/rad、荷重 $0.4g$ のとき 3.7×10^{-4} g/rad である。バランス

を作るときには $U=0.5\text{mm}$ を予定しているが (第 2 報 p. 28)、完成後に実測すると U は $0.5 \sim 1.0\text{mm}$ である。線を張りかえるとき注意しないと、 U の変化は 0.3mm くらいもあり、高感度のバランスでは、これだけで感度が 10% 以上も変わることになる。

このように、感度 S に対する U の変化の影響が意外に大きかったので、低感度 ($S \div 90 \times 10^{-4}$ g/rad) のマイクロバランスを用い、 86.6γ および 248γ の小分銅を使って同様な測定を行なったところ、Fig. 36 の結果を得た。感度は大層低いのに感度低下度 $\Delta S / \Delta U$ は上例の値とほぼ一致する (Table 3)。

Table 3 $\Delta S / \Delta U$ of some microbalances.

Balance No.		7-3	11-1	11-2
Sensitivity** S [$\times 10^{-4}$ g/rad]	no load	3.8	87.3	81.2
	load 0.4g	1.1	87.4	86.4
$\Delta S / \Delta U$ [$\times 10^{-4}$ g/rad/mm]	no load	2.1	2.8	3.8
	load 0.4g	3.7	3.7	5.6
diameter [mm] of supporting wire	beam center	0.015	0.015	0.019
	beam ends	0.010	0.010	0.010

* この場合も、ばらつきを指針のふれ [mm] で示すと、感度が全く違う 2 つのバランスでは大きい差異が見られるが、相当する重さ [r] で示すと、感度が異なってもほぼ同じばらつきが見られる。しかし、 U の測定を行なうと、 U の増加に基因すると思われるばらつきの増加が認められた。

** in case of $U=0.5\text{mm}$

Fig. 36 Sensitivity S vs. amount of sag U of center supporting wire. (in case of low-sensitivity microbalance)

Fig. 37 Sensitivity S vs. amount of sag U of center supporting wire. (in case of wire of larger diameter)

(イ) 支持線の直径の影響

上2例はいずれも $15\mu\phi$ のタングステン線を使用している。次に、線の直径の影響を調べるために、Fig. 36と同じビームに $19\mu\phi$ の線を張って同様な測定を行なった。結果を Fig. 37 と Table 3 に示す。線が太いと明らかに感度の下がり方が大きい。

(ロ) その他

上の諸図から明らかなように、3例とも荷重 $0.4g$ のときの方が無荷重のときより大きい感度低下を示す。

また、このように感度が U の値によって相当変わるといふ事実は、真空系内にバランスを納めてベークアウト

するときにも注意しなければいけない。バランスを納めた真空容器のガス出し温度はいつも約 250°C にしているが、一度 350°C に2hr 余り熱したところ、はじめに $S=14.7\times 10^{-4}\text{ g/rad}$ であったバランスの感度が、ガス出し後は約20%低下して $17.8\times 10^{-4}\text{ g/rad}$ になっていた。このときの U の増大は約 0.7 mm であった。この事実は、接着剤として使う塩化銀が約 300°C で塑性変形を起こすのでベークアウト温度は 250°C に制限されるという Wolsky 氏⁽⁴⁾の意見を裏付けている。

なお、以上では中央支持線だけを調べてきた。ビーム両端の Y に張ったタングステン線にも問題があるが、実験が困難である。計算によって線のねじりモーメントの影響を求めてみると、ビーム両端の線の影響が加わり合うので* $10\mu\phi$ の線が一直線に張られていると仮定した場合に、全体で $1.5\times 10^{-4}\text{ g/rad}$ の感度低下をひきおこすことになる。

Gulbransen はそのマイクロバランスで、真直に張ってある(と仮定した)タングステン線のねじりモーメントが、感度に対して計算上10%以下の影響しかないように細い線を使い、温度変化に基づく剛性率の変化が無視できると考えている⁽²⁾。また、タングステン線の履歴について特に検討した様子はない。ところが、上の結果によると、中央支持線を約 1 mm たるませるとねじりモーメント項の2倍以上にのぼる感度低下が現われる。また、上述のように、ビームの傾きや荷重による感度変化が従来の理論式では説明できない。これらの事実は、高感度マイクロバランスでは無視できない影響を感度に与える。そこで、支持細線が水平に直線状に張られていると仮定した点に問題があるのではないかと考えて、現在研究をすすめている。

6. 真空系内における使用

製作したマイクロバランスの荷重による感度変化を求め終ったならば、真空系内に納めて使用する。そこで、まず現在使っているバランス用真空容器および真空系の構成を説明し、次に、真空系内で使うときに問題となるバランスの諸特性について述べる。

* Gulbransen の記述⁽²⁾には、ねじりの影響が左右で打消し合うと考えているかのような点がある。

Fig. 38 Vacuum case for microbalance housing.

Fig. 40 View of main vacuum system.

下壁内面に凹み、(b)、(c)がつけてあり、バランス支持わくの3脚のうち2本をそこにはめ、残りの1本を器壁に載せてバランスを安置する（詳細は第2報p. 25, Fig. 16）。(d)部はバランスの出し入れ口で、都市ガス・酸素炎で溶封したり開いたりするので、管を長くしてある。(e)は厚さ5 mm弱、直径50mmの平面ガラス円板を直接溶封⁽¹¹⁾した観測用窓である。この窓の周辺約3 mmは多少平面性がわるくなっているが、ビームの傾き角約 ± 0.01 rad の範囲で測定が行なえる。なお、容器の

形が対称であるほど、対流などの環境による影響がバランスの左右で打消し合うので、(d)、(e)部以外は対称に作り、真空系への接続口(f)はバランス中央の真横に設けた。また、図中の(p)は防振台上のわく組みに取り付けた支持棒であって、厚壁(k)およびその上の脚(n)を介してバランス容器をささえている。

バランスをこの容器に納めるには、きれいな紙にバランスを載せ、(d)部を開いて静かに挿入する。紙が凹み(b)の縁まで達したならば、細長いガラス棒のフークでバランス支持わくを持ち上げ、前方の脚を静かに凹み(b)に入れる。それから紙を引戻してゆき、紙の縁が後方の脚(図の左側)に近付いたならば、またガラス棒のフークで支持わく後部を持ち上げ、紙を引抜いて脚を凹み(c)の中にはめる。その後、ガラス製円筒形バケツ(I)を底を先にして挿入し、(d)部を溶封する。このとき(I)の把手に付けたガラス棒(m)は(d)部に溶接される。このように(I)を固定しないと、ガスの出入に伴って動き、バ

Fig. 39 Vacuum system.

B. V. : Balance case	ML : McLeod gauge	T : Cold trap
C : Vacuum cock	ODP : 3 stage oil diffusion pump	(T ₁ : liq. N ₂
Others : dry ice
G : Geisler tube	Ph. G. : Philips gauge	UM : U manometer
GL : Greaseless cock	R : Gas reservoir	(measurable up to 1 atm)
G. P. : Gas pipet	R. P. : Oil rotary pump	
Hg DP : Mercury diffusion pump	S : Graded seal	

6.1 装置

(i) バランス容器（真空用）

テレックス類似の超硬質ガラス製バランス容器を Fig. 38に示す。この容器には、直径40mmの水平な管(a)の

Table 4 Method for bake out of vacuum system.

Parts* which are baked out	Furnace for heating			Baking temperature	
	Type	Heating element	Applied voltage		
a	electric resistor	300 W	50~80V	490°C	After about 1 hr. baking, trap is cooled by dry ice or liq. N ₂ .
b	tape heaters	100 W	60~105V	390°C	—
c **	electric resistor	500 W	80~100V	250°C (450°C)	Balance has never exceeded 300°C in temperature.
d ***	electric resistor	300W+500W	50~100V	550°C	550°C is attainable by 500W heater only.
e	gas fired	—	—	340°C	For degassing of Philips gauge tube.

* See Fig. 39

** Size (59×30×h 45cm). Wall thickness 5cm. To heat up to 250°C, thick furnace wall is replaced by cover made of thin asbestos plates (as seen in Fig. 40), and voltage of 100V is applied.

*** Size (35×25×h 49cm). Wall thickness 5 cm. 500W heater is used for supporting approximate temperature (somewhat low), and 300W heater for fine regulation.

Table 5 Effect of heating in high pressure region.

(i) P (N ₂) = 234 Torr. Temperature of furnace ca. 540°C Bucket (I) * is used.			
heating side*	h	h'	h+h' (both sides)
equivalent weight for deflection of balance beam [γ]**	-3.5	+6.0	-2.0
(ii) P (N ₂) = 355 Torr Temperature of furnace ca. 490°C Bucket (I) * is not used.			
heating side*	h	h'	h+h' (both sides)
equivalent weight for deflection of balance beam [γ]**	-3.7	+7.0	***

* See Fig. 38.

** Signs are taken as positive when beam of side h' deflects upwards.

*** If bucket is not used, random oscillation of beam equivalent for 0.6~2.3 γ is accompanied. Period varies 20~40 sec.

ランスを破壊することがある。(I)を入れておくと、下方の管(h, h')を加熱したとき起こることがあるバランスの不規則な動揺が半減する。(詳細は次項 6.2)。

なお、本節 6 では、バランスビームのふれの測定はランプスケール法による。そのために、容器の窓に焦点距離 1m の凸レンズ(8)を取り付け、市販のランプスケール用光源から投射した光がビーム上の鏡により反射されて作る像を、手製の長いスケール上に受けて読みとる。スケールと凸レンズとの距離は 100cm である。

(四) 真空系

バランス容器は、順次 2 個のグリースレスコック GL, 2 個のトラップ T₂, T₃, ダルマコック C、トラップ T₁ を経て 3 段式油拡散ポンプにつながっている (Fig. 39)。

この部分はいわゆる硬質ガラス製で、25mm ϕ 管を使い、バランス容器とは段つきによって溶接してある。なお、R は気体溜め、ML はマクラウド計、UM は大型 U マノメーター (1 atm まで測定可能) である。以上の装置全体 (Fig. 39 中の一・一線内) を防振台上に組み立てた。主要部分の写真を Fig. 40 に示す。予備排気系の水銀拡散ポンプおよび油廻転ポンプなどは防振台外にあり、主排気系から長さ約 50cm の真空ゴム管でつながっている。防振台は実験化学講座⁽⁶⁾に述べたもので、その上に取り付けた鉄材のわく組みともで重さは約 400kg あり、防

振ゴム 4 個で支持されている。

(イ) 装置のベークアウト

バランスを納めて容器を封じたあと、真空系の主要部分(a)~(e) (Fig. 39 の点線内) を約 3 hr ベークアウト (条件は後述) すると、バランス容器につけた電離真空計(i) (Fig. 38) による真空度は、ポンプでひきながら測った場合 10⁻⁷ Torr の領域に入る。4~6 hr ベークアウトした後、グリースレスコックを閉じて一夜放置しても、約 1×10⁻⁶ Torr に保たれていた。ベークアウトするとき用いた加熱方法および温度を Table 4 に示す。電気炉はすべて手製で、一人で楽に扱える程度に軽くてしかも熱効率がよいように設計した。Fig. 39 (c) 部は、バランスが入っていない場合は約 500°C に加熱するが、

Fig. 41 Effect of heating sample tube(s) on rest points of balance beam.

バランスを納めてあるとき 300°C 以上に熱するとバランスに悪影響がある（前述 5.5）。したがって、写真に見える簡単な覆い（トタン板にアスベストをはったもの）をかぶせ、500W 用ヒーターで約 250°C に加熱する。この覆いの正面には小窓があり、ベークアウト後もかぶせたままにしておくと、バランス容器に風があたりにくく都合がよい。

6.2 温度変化によるゼロ点の変動

マイクロバランスを木箱内に置いたとき（前述 5.1）と同様に、真空中でも温度変化がバランスのゼロ点に影響することは予期できる。ことに、バランス容器の試料部分（Fig. 38(h, h'））を炉で数百度に加熱すれば、かなりの影響が現われるであろう。そこで、このような周囲の温度変化および試料部加熱に伴うバランスのゼロ点変化を調べてみた。

(4) 周囲の温度変化の影響

バランスを真空用容器に納め、挿入口 (d) (Fig. 38) を溶封すると、内部器壁に炎からの水滴が附着し、同時にバランスは挿入口側が下がる。そのふれは 50γ 以上に相当し、ふり切れてしまうこともある。しかし、一たん装置を前項 [6.1(4)] の方法で数時間ベークアウトすると、バランスの位置はほぼ復元し安定になる。光源ランプによる照明や、乾燥空気や精製窒素* の出し入れ、

10⁻³ Torr で一週間の放置（この間の温度差は約 5°）によるゼロ点変化はいずれも 1γ 以下であった。また、空気圧約 1 Torr で数日おきにゼロ点を測りながら 2 箇月放置したとき最大のゼロ点変化は 2γ であった。

もし、バーナーの炎であぶる程度の不完全なベークアウトをすると、バランスは安定になったように見えるが、同一条件においてもゼロ点変化は上記の値の数倍に達する。

(ロ) 試料部分加熱の影響（バランスに試料をつるしていない場合）

容器内に精製窒素を入れ、容器下部(h, h') を約 500°C に加熱すると、荷重やつり線をかけていないバランスだけを容器内に納めたときでも、100 Torr 以上になると対流の影響が現われ始める（Table 5）。管 h または h' の一方のみを小型の炉で熱すると加熱側のビームが上がるが、その影響は管 h' の方が大きい。h, h' 両方を同時に熱するとビームの h' 側が上がるが、それはこの差のためと考えられる。なお、このとき (I) (Fig. 38) がないと、Table 5(ii) のとおり、加熱の影響が大きければかりでなく 20~40 sec を周期とするビームの不規則な振動を伴ない、その振幅はときには 3γ 以上に達する。このような振動は圧力および温度が高いほど激しい。たとえば 500°C では約 400 Torr 以上になると (I) を置いても振動がとまらず、1 atm では平均のふれ約 9γ に対し最大振幅が約 20γ の振動が見られた。また、バランス容器

* ボンベ入りの市販窒素を、順次、活性化銅充てん管（約 170°C）シリカゲル充てん管、ドライアイス冷却活性炭トラップを通した。

下部に厚壁(k)(Fig. 38)がないと、炉から上がってくる高温の空気が容器にあたり、バランスが安定しない。しかし、壁(k)があれば、バランス容器上半が風にさらされていても、ゼロ点変化が 1γ 以上に達することは極めて少ない。写真 (Fig. 40) に見える覆いを付けると、測定精度 0.5γ くらいまでは恒温槽がなくてもすむ。

圧力が 100Torr 以下になると、管 h または h' を一方だけ約 450°C に加熱しても、加熱の影響は認められなかった (Fig. 41 に Δ 印で記入)。

(イ) 試料部分加熱の影響 (バランスから試料をつるした場合)

バランスから試料などをつるしておいて管 h, h' を加熱すると、つるさない場合と異なり、後述するような一層大きい別の影響が現われる。試験中に変化しないような試料および counter weight として、寸法 $18.0 \times 18.0 \times 0.24\text{mm}$ 、重さ 0.195g のガラス薄板 (小かぎ付) を 2 個用意した。このガラス板をバランスの両側に $0.03\text{mm}\phi$ の白金線 (長さ約 50cm) でつり、 1×10^{-6} Torr の真空中で数時間ベークアウトして用いる。装置内にいろいろな圧力の乾燥空気を入れ、それぞれの場合に試料部を約 350°C に熱して生じたバランスビームのふれを、相当する重さに換算して Fig. 41 に示す。炉は予め所定の加熱温度にしてから取り付ける。一方の管 h' のみを加熱するときは 500W 小型電気炉を、両方の管 (h, h') を同時に加熱するには大型炉 ([Table 4] 300W+500W 用ヒーター使用) を用いた。

一方の管 h' を加熱した場合は、100Torr 以上では、試料をつるさないときと逆向きに加熱側のビームが下がる。この原因は気体の対流であろう。すなわち、管壁が熱せられるので管の中心軸に沿って下向きの気流を生じ、その力がつり線および試料に作用するためと考えられる。

5~50 Torr では、バランスのふれはほとんど起こらない。

次に、圧力を数 Torr 以下にすると、加熱側のビームが上向きにふれるようになる。このふれは 0.1 Torr 附近で最も大きく、 $4 \times 10^{-4}\text{ Torr}$ 以下では認められない。ふれの起こる場合には、予熱した炉を取り付けると 1 min 以内にビームが動きはじめ、3~6 min で極大のふれ位置に達し、その後すこし減少して約 10 min たつと安定した位置に落ちつく。Fig. 41 の点線はこのふれの極大値を、実線は安定位置の値を示す。現在の装置では管 h' を熱したときの方が影響が大きく、両方の管 h, h' を同時に熱したときも h' 側のビームが上がり、 $10^{-1} \sim 10^{-3}\text{ Torr}$ 間でバランスに 10γ 前後のふれを生ずる (Fig. 41 ○印)。しかもこの場合には、圧力とふれ

の関係が極めて不規則であった。この不規則さは主として炉内の温度分布が不均一なためであろう。Katz ら⁽¹²⁾ が同形の Ni—Cr 合金板をバランスの両側につるし水素中で行なった実験によれば、約 360°C で h, h' 間に 8° の温度差があると、圧力 3 Torr で約 20γ 、0.5 Torr で約 80γ に相当するふれが起こり、高温では一層ふれが大きくなるという。また、現在の装置では温度調節方法の不備により測定結果が多少ばらついた。そこで、試料をつるしたときの加熱による影響をもっと正確に知るために、温度分布が均一となるように炉に改造を加え、温度調節方法も改良し、現在さらに検討をすすめている。

このような試料部分加熱の影響については、Katz ら⁽¹²⁾、Czanderna⁽¹³⁾ および Wolsky⁽¹⁴⁾ の報告があり、 $10^{-3} \sim 10\text{ Torr}$ におけるふれの原因は、炉の温度勾配にもとづく thermo-molecular flow であるとしている。ふれの大きさは、Czanderna が指摘しているように、温度や圧力ばかりでなく、試料やつり線の形・寸法、炉の温度分布、ガスの種類にも影響されると考えられ、高感度マイクロバランスを低圧下で使用するときには、ぜひとも検討しておかねばならない。

なお、Gulbransen 型のように左右対称なバランスでは、加熱の影響がなり左右で打消し合うが、他の型では普通は影響が打消されずに全部あらわれる。その結果ある報告の例⁽¹⁵⁾ では、感量 0.05mg の低感度スプリングバランスでもこの現象に悩まされ、試料より炉を貫いて下方に長くつり線をたらすようにして、この線に作用する下向きの力で試料より上のつり線に働く力を補償させ、やっと安定に作働させることができたという。

6.3 気体の浮力および吸着の影響

低圧で高感度のマイクロバランスを使用するとき、気体の吸着・脱離や浮力による影響は、バランスの取扱いをかなり困難にする。この点でも、Gulbransen 型のように左右対称なものでは影響が左右で打消し合うので、他の型 (スプリングバランスなど) のようなことはない⁽⁵⁾。浮力補正については、秤量対感量の比が 10^5 までの測定ならば比重による普通の補正計算で充分であるが、この比が 10^6 以上の場合や真比重がはっきりしない微粉体試料などを扱う場合には問題が多い。

(イ) バランスビーム

バランスのビームは熔融石英製であり、ビームを仕上げてのち中央の小溝をかみそりの刃で支えて釣合を確かめてある (第 2 報 p. 25)。また、その後に接着用塩化銀、鏡の支持具および鏡を付けるごとに釣合を確認している。さらにあとで加わる両端の支持タングステン線には数 γ 以下の差しかなく、2 個の石英製小かぎおよび小かぎを支持線に固定する塩化銀は差を 10γ 程度におさえ

ている。したがって、刃で支えた小溝の底に中央支持線が張られておれば、大気圧下と真空中とで浮力によるゼロ点の変化は事実上ないといってもよい。しかし、両端の支持線を張った後に中央支持線を張るので、実際には0.1mm(以下)のずれを生ずることがある。このようなときには、バランスを仕上げてのち、ビーム端にごく少量(3mg以下)の塩化銀をつけて釣合わせる。そうすると、石英と塩化銀の比重*が異なるので浮力の影響が現われ、計算**によれば1atmの空気の有無によって約1 γ 相当の差を生ずる。筆者の経験では、バランスに何もかけずに大気中と真空中とでゼロ点を測ると、ずれが普通0.5 γ 以下であった。

気体の吸着、脱離に伴うゼロ点の変化は、ビームが左右対称に作られているので、無視できると考えられる。

(ロ) 試料と counter weight

低温吸着の測定にあたって、Rhodin⁽³⁾は同種の結晶面で囲まれた同じ物質を試料および counter weight とし、表面積(同時に外形も)を変えて浮力の影響を避けた。化学反応の測定でも、適当な考慮をはらえばこのような方法がとれるであろう。もし、反応気体中で試料だけを必要な温度に加熱または冷却すると、前記[6.2 γ]の対流や thermo-molecular flowによる影響が大きく、その上、気体の密度に差ができて、反応に伴う気体密度の変化とともに、測定値の補正が困難になる。したがって、counter weight は、なるべく試料と同じ比重をもちかつ化学変化を起こさない物質を使い、なるべく試料と同じ形に作ることが望ましい。その代わり、このようにすると吸着の影響は避けられないであろう。比重を一致させる程度は使用するバランスの感度によって違うが、Gulbransen は両者の比重が0.2%以内で一致するようにしている⁽²⁾。

なお、試料と counter weight の重さは、バランスのアームに長さのわずかな差があること(前述5.3)を考慮に入れて、ビームが測定を始めるのに適当な傾き方をするように細かく調節する。試料などをつり下げたのち小分銅を加減する方法も考えられるが、バランスの小かぎに小分銅をかけておいたら、実験中にちょっとした衝撃で落ちてしまって困った経験がある。このバランスではライダーを使っていないので、試料の重さを正確に調節しなければならぬ。そこで、試料表面を清浄にしたのち秤量し、普通はさらに重さの微細調節を行なう。そ

のとき表面をよぐすと再び清浄にするとき重さが変わってしまうので、注意しなければいけない。大気中で化学変化を起こしやすい試料では重さの微細調節は困難である。化学処理に使った液体や洗液の層が表面に残っていると、蒸発または脱着によって試料の重さが減少する。このようにいろいろな因子が関係するので、バランスの感度が高いと、試料をつるして真空中で釣合わせるまでにかなり手間がかかる。筆者の経験でも、アームの長さの差や比重差による浮力の影響を計算した結果さしつかえないと思われたので、試料をつるして真空にしたところ、脱着の影響が加わったためにバランスが振りきれてしまったことがある。Wolskyら⁽⁴⁾のように、真空中でイオン衝撃をして表面をきれいにする方法をとると、試料の重さも同時に調節できて便利であろう。

初の試料処理の問題以外に、実験中に反応速度が早すぎても困るので、高感度のバランスを deflection 法によって使う場合には、低感度のバランスによる予備実験が必要である。

6.4 電氣的・磁氣的影響

高感度のバランスでは静電氣的影響も当然考えられるので、多くの使用例では、その影響を除く手段を構じてある。しかし、筆者は今までのところ、300°C 附近の実験を若干行なったにすぎないためか、はっきり電荷が蓄積したためと認められる現象に気付いたことはない。

Gulbransen⁽¹⁾⁽²⁾が試料をつるす線にアース線に触れさせ得るようにしているのは、金属試料を水素中で高周波加熱して清浄表面を作るときの蓄積電荷を除くことが目的である。Wolskyら⁽⁴⁾⁽⁸⁾がバランスに白金または金を蒸着し、ガラス製真空容器の内壁にも酸化錫導電膜を作っているのは、試料表面の浄化にイオン衝撃を使うためと考えられる。しかし、Rhodin⁽³⁾も低温吸着研究用バランスを白金メッキしているので、一般的に言って、バランスおよびその真空容器に導電膜をつけておくにこしたことはないであろう。

磁氣的影響は一般に静電氣的影響より小さいと考えられる。しかし、バランスビームの振動をとめる目的で(次項)約350 gauss の小型永久磁石2個をそれぞれビーム両端のYより約3cm下方に置いたところ、バランスの感度が変化した。変化の程度は、ビームと磁石の相対位置が変わると異なるようである。たとえば、バランスに何もつるしていないとき磁石があると 0.2×10^{-4} g/rad 前後感度が上がり、バランスにガラス製おもり0.4g (Fig. 26)をつるしそのおもりが磁極間を上下しているとき $(1.0 \sim 2.5) \times 10^{-4}$ g/rad 感度が下がった。アルミニウム箔のダンパーをつるすと、アルミニウムの材質によっては 1×10^{-4} g/rad に近い感度低下がみられ

* 化学便覧(1958)によると、比重は“無定形 SiO₂” 2.20, 塩化銀 5.58 である

** 塩化銀の使用量 3mg, ビームの全重量 2.5g, 中央支持線からビーム端までの距離 85mm として計算した。

た。したがって、高感度のバランスの近くに永久磁石を置くことは問題がある。

6.5 ビームの振動

外部から伝わる微振動は前記〔6.1(c)〕の防振台で防ぐことができる。なお、もし防振台を働かせないと、微振動がかなり測定妨げとなるだけでなく、一たんビームが振れはじめたときその減衰が不規則となり静止もしにくくなる。

ビームに振動 oscillation が起こると、実験はかなり困難になる。筆者のバランスは無荷重での振動周期が 15~25sec であり、大気中でさえ 40 倍遊動顕微鏡の視野中でビームが静止して見えるようになるまでに 15~20 min かかる。荷重 0.4 g をかけると静止までに 25~40 min もかかる。試料をつるして 10^{-2} ~ 100 Torr で試料部分を加熱すると、振動の減衰は加熱しないときより極めて速い。これは弱い対流や thermo-molecular flow の作用であろう。 10^{-2} Torr 以上の高真空中では事実上振動がとまらない。

振幅が小さいときには、化学てんびんの振動法にならってビームの静止点が求められるし、Gulbransen⁽²⁾も述べているように、 10^{-5} Torr 前後の高真空中では、ダンパーを使わない限りこの方法によるほかはない。しかし、気体を試料部に出し入れしたり、防振台上で真空コックを開閉しただけでも、注意しないと振幅の大きい振動をひき起こすことがある。振幅が大きいとビームが支持わくに衝突することがある上に、もし衝突するほどでなくとも、振動法によって測定を試みたところ誤差が極めて大きかった。実験上のこのような不便を除くために磁気ダンパーを作ったが、前項(4)のような問題があり、今までの段階では低感度のバランスにしか使えない。

なお、振動周期を小さくしてビームが静止しやすくなるためには、ビームを軽くし、中央支点からビームの重心までの距離を大きくすればよい。ビームの回転半径*を小さくすることも効果がある。しかし、バランスの感度を一定に保ったままで振動周期を小さくすることには限界がある。Gulbransen⁽²⁾⁽⁷⁾のように感度 73×10^{-4} g/rad のバランスでさえ、振動周期を約 8 sec にするには石英ビームの直径を 1.85mm にせねばならなかった。このようにビームを細くすると、たわみは直径の 4 乗に逆比例して大きくなる(第 1 報 p. 373.3) 式) から、大きな荷重をかけたとき望む高感度をもつマイクロバランスを作ることは、かなり困難であろう。最近 Wolsky⁽¹⁶⁾

が 0.76mmφ の石英棒を使って高感度バランス用の軽いビームを試作した結果によると、荷重 0.1g あたりの感度低下が $0.36 \gamma/\text{div}^{**}$ に達した。しかも、荷重 0.57g 以下では釣合がとれず、必要な感度と測定した感度曲線から使い得る試料の重さを定めねばならなかった。

7. 結 論

すでに述べた設計法(第 1 報)に従い注意深く製作すれば、簡単なジグを使うだけで、感度 10×10^{-4} g/rad までならば目標値と 30% 以内で合致した感度のマイクロバランスを作ることができる(第 2 報)。秤量は約 1g である。可測範囲をビームの傾き角 ± 0.10 rad 以内とすれば、少なくとも $\pm 2\%$ 以内で感度は一定である。無荷重時と荷重 1g をかけたときとの感度の差は 25×10^{-4} g/rad を越えず、設計・製作に注意すればこの差は半分以下にできる。また、支持線の張り方によって、感度が 1×10^{-4} g/rad 前後変化する。

一層高感度のバランスでも、接着用塩化銀の使用量を加減し重心の高さを調整して作ることができる。しかし、 10×10^{-4} g/rad という感度は、ビーム端の小指針の動きを 0.01mm まで読みとれば、 1×10^{-7} g という感量に相当するから、たいていの目的には充分である。また、ビームの傾き角や荷重、支持線の張り方の感度に対する影響に関して得られた実験結果は、従来の理論では説明できない。したがって、これらの点が明らかにされない限り、既述(第 2 報)のような設計・製作方法で超高感度を得ようとすることは意味がない。

次に、このバランスは 250°C でのベークアウトに耐える〔5.5(c)〕。バランスを納めた真空系は数時間のベークアウトで真空度 10^{-6} Torr 以上になった。

真空用容器内で得られたおもな結果を次に示す。バランスに対する大気浮力の影響、実験用照明の影響、 10^{-3} Torr で約 5° の温度変化を伴う一週間放置の影響を調べたところ、いずれの場合にもゼロ点の変化は 1γ 以下であった。しかし、試料部(一方だけ)を加熱すると対流の影響が空気 100 Torr 以上で見られる。これに基づくゼロ点変化は、無荷重、1 atm、500°C で平均約 9γ であるが、平均の位置の両側に 10γ 以内の不規則な振動をしている。試料をつるすところの影響は一層大きくなる。5~50 Torr では、500°C に試料部だけを熱しても影響がなかった。 10^{-3} ~5 Torr では、つり線および試料に対して加熱による thermo-molecular flow の影響がある。その程度は約 0.1 Torr で最も大きく、350°C で 200γ

* radius of gyration. 回転慣性半径とも呼ぶ。ある直線に関する慣性能率を I , 全質量を M とすると、 $\sqrt{I/M}$ で与えられる。

** アームの長さを 80mm とすれば、この感度低下は荷重 1g あたり約 1.4×10^{-2} g/rad に相当し、筆者のバランスの 10 倍以上である。

以上に相当した。試料とともに counter weight を同じ温度に加熱すれば、これらの影響を極めて小さくできるけれども、試料の浮力や吸着の影響、電氣的磁氣的影響も γ 程度あるいはそれ以上に相当することがあるので、このような周囲の条件から起こる影響を 1γ 以下におさえることは、かなり困難である。

したがって、Gulbransen 型も含まれるが、特に他の型のマイクロバランスの場合には、感度だけを高めるよりも、むしろ使用環境の規定を厳密にする必要がある。そして、得られた測定結果には、かならずこのような影響の程度を明示しなければならない。

おわりに、終始御懇切な御指導を賜わった京都大学名誉教授佐々木申二先生、最近の研究に関して御指導と御激励くださった京都大学理学部小寺熊三郎教授、京都工芸繊維大学工芸学部浜村卓也教授に厚く御礼申し上げます。

〔文 献〕

- (1) Gulbransen, E. A. : *Rev. Sci. Instr.* 15 201 (1944) .
- (2) Gulbransen, E. A. : *Advances in Catalysis* V 131 (1953).
- (3) Rhodin. T.N. : *ibid* V 40 (1953) .
- (4) Wolsky, S.P. : *Phys. Rev.* 108 1131(1957) .
Wolsky, S.P., and E. J. Zdanuk : 1959 *Vac. Symp. Trans.* p.6 ; *Vacuum* 10 13(1960) .
- (5) 石村 壹 : 真空 4 135 (1961) .
- (6) 佐々木申二・石村 壹 : 実験化学講座 1 (下) 199 (1957)
- (7) Gulbransen, E. A. , and K. F. Andrew : *Vacuum Microbalance Techniques*, 1 1 (1961) .
- (8) Wolsky, S.P., and E. J. Zdanuk : *ibid* 1 35 (1961) .
- (9) Walker, R. F. , : *ibid* 1 87 (1961) .
- (10) 三井哲夫 : 化学の領域、増刊 9 42 (1955) .
- (11) 工作法について
恩地勝、富永公道、佐々木申二 : 真空 2 120(1959)
- (12) Katz, O. M. , and E. A. Gulbransen : *Vacuum Microbalance Techniques*, 1 111(1961),
- (13) Czanderna, A. W. : *ibid* 1 129(1961) .
- (14) Wolsky, S. P. : *ibid* 1 143 (1961) .
- (15) Per Kofstad, and Per B. Anderson : *J. Phys. Chem. Solids* 21 280 (1961).
- (16) Wolsky S. P. , and E. J. Zdanuk : *Vacuum Microbalance Techniques*, 2 37 (1962)

第 1 報・第 2 報 正誤表

(第 1 報)	誤	正
371頁 左側下より10行目	めて製作され…………	初めて製作され…………
11行目	初に対して…………	に対して…………
373頁 右側上より 4行目	$a_0 = a + a_w$	$a = a_0 + a_w$
377頁 (8)式分母	$l(1 - \alpha\theta) + a(\alpha - \theta)$	$l(1 + \alpha\theta) - a(\alpha - \theta)$
(第 2 報)		
30頁 Fig. 24	(i) $S_0 = 1.9 \times 10^{-3} \text{ g/rad}$	(i) $S_0 = 7.3 \times 10^{-3} \text{ g/rad}$ (筆者の計算)