



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルミニウム合金の表面特性とガス放出特性 (I) : 6063アルミニウム合金からのガス放出に及ぼす表面処理の影響
Author(s)	広畑, 優子; Hirohata, Yuko; 橋場, 正男 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 158, 71-77
Issue Date	1992-01-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42307
Type	departmental bulletin paper
File Information	158_71-78.pdf



アルミニウム合金の表面特性とガス放出特性 (I)
—6063 アルミニウム合金からのガス放出に及ぼす表面処理の影響—

広畑 優子 橋場 正男
日野 友明 山科 俊郎

(平成3年10月28日受理)

Surface Characterization and Gas Desorption Measurements (I)
— Effects of Surface Treatment for the Gas Desorption
from Type 6063 Aluminium Alloy —

Yuko HIROHATA, Masao HASHIBA,
Tomoaki HINO and Toshiro YAMASHINA
(Received October 28, 1991)

Abstract

The surface characterization and gas desorption of a type 6063 aluminum alloy were performed from a view point of vacuum engineering. Two different samples treated with extrusion (sample A) and with milling by a diamond lath (sample B) were examined in terms of their surface morphology and surface roughness. The surface roughness factor of these sample A, B, were obtained 12.6, 4.9, respectively. The thickness of oxide layer of sample B obtained by AES measurement was 10 nm, about three times smaller than that of sample A. The species of gases desorbed from samples were mainly H_2 , H_2O and CO . The amount of all of desorbed gases from sample A was larger than that of sample B and was larger than the amount of gases calculated from surface roughness. Gas desorption behavior from samples were influenced not only by the surface roughness but also by the thickness of oxide layer and the amount of impurity.

1. ま え が き

近年、真空を応用する工学分野が広範囲に拡大しつつあり、そこで利用される真空の程度(真空度)はその目的によって様々であるが、品質の高度化、高純度化の要求に伴い、真空容器内の残留気体を減少させできるだけ低い到達真空度をつくる必要が生じてきている。そのため、高真空、超高真空さらには極高真空の作成への要求が高まってきている。真空容器内の到達真空度を下げるためには、大きな排気速度を有する真空ポンプで排気することと、真空容器を構成する材料自体からのガス放出率を低く抑えることが必要である。最近、ステンレス鋼に比べてガス放出率の低いアルミニウム合金が真空容器の材料として注目されている。アルミニウム合金はステンレス鋼に比べ、機械加工の容易さ、軽量、完全非磁性体、高熱伝導率、低残留放射能等の点で

長所を有しており、その特徴を生かして、大型電子蓄積型加速器や表面分析装置などに応用されはじめている⁸⁻⁷⁾。特に、6063 アルミニウム合金材料は、押し出し加工技術により複雑な形状も加工できることからアルミサッシなど広く利用されている材料である。また、最近では押し出し加工時点での雰囲気気体の制御によって、表面を改質することも行われている⁸⁾⁻⁹⁾。

本研究では、6063 アルミニウム合金の切り出し素材とそのダイヤモンド旋盤加工処理を加えた材料について、その表面粗さ係数、表面形態観察、表面層の深さ方向の分析を行い、加熱によるガス放出と表面加工処理の相関性について検討した。

2. 実験方法

試料は 6063 アルミニウム合金材料で、大気中での通常の押し出し加工を施された合金材料(試料 A)、およびこの試料にダイヤモンド旋盤加工処理を施した合金材料(試料 B)の 2 種類を用いた。試料の形状は $6 \times 6 \times 10 \text{ mm}^3$ および $6 \text{ mm}\phi \times 10 \text{ mm}$ の 2 種類を用いた。試料の前処理として、トリクロロエチレン、アセトン、エタノール、蒸留水の順にそれぞれ 15 分間づつ超音波洗浄を行った。表面粗さ係数(SRF; Surface Roughness Factor)は、液体窒素温度下におけるキセノンの吸着等温線より BET 法を用いて表面積を求め、幾何学的表面積との比として表わした¹⁰⁾。材料の表面形態の観察には走査型顕微鏡(SEM)および光学顕微鏡(OM)を用いた。表面の元素分析にはオージェ電子分光法(AES)を用い、深さ方向の組成はアルゴンイオンエッチング(5 keV, $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)併用の AES 分析により行った。ガス放出特性の分析には昇温脱離法(TDS)により行った。図 1 に昇温脱離装置の概略を示す。装置は試料管以外はすべてステンレス製で、液体窒素トラップおよび油拡散ポンプ(DP)と油回転式ポンプ(RP)で排気され、 150°C 、24 時間の焼き出しを行うことにより $6 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ の到達真空度を得た。試料は $1 \text{ mm}\phi$ の貫通穴をあけ、その中に熱電対を通して保持した後にガラス製の試料管に挿入した。試料表面に焦点が合うように設置された赤外線ランプで、外部から試料を直線的に加熱した。昇温速度は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で、Al の融点近傍の 600°C まで加熱した。この方法では原理的には試料のみが加熱されるが、輻射熱によって試料管の温度上昇が生じ試料管壁からのガス放出が起きる。それを防ぐために試料管を二重にし昇温中水冷を行った。放出ガスの分圧測定には四重極質量分析計(QMS)を用い、2~50 の質量数の範囲を走査し質量スペクトルを得た。

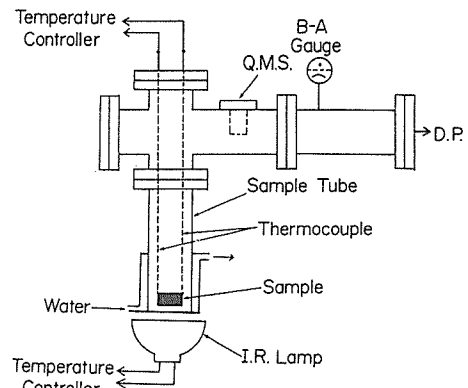


図-1 昇温脱離装置の概略

3. 結果

3. 1 表面の形態観察および表面粗さ係数

アルミニウム合金試料 A (押し出し加工面) および試料 B (ダイヤモンド旋盤加工面) の表面の OM および SEM 像を図 2 に示す。A 試料の表面は押し出し加工による筋が多数存在しており (A-1)、SEM 像による高倍率像では表面が非常に荒れていることが分かる (A-2)。一方、B 試料では同じようにダイヤモンド旋盤加工による線状の傷が入っているが、SEM (B-2) から A 試

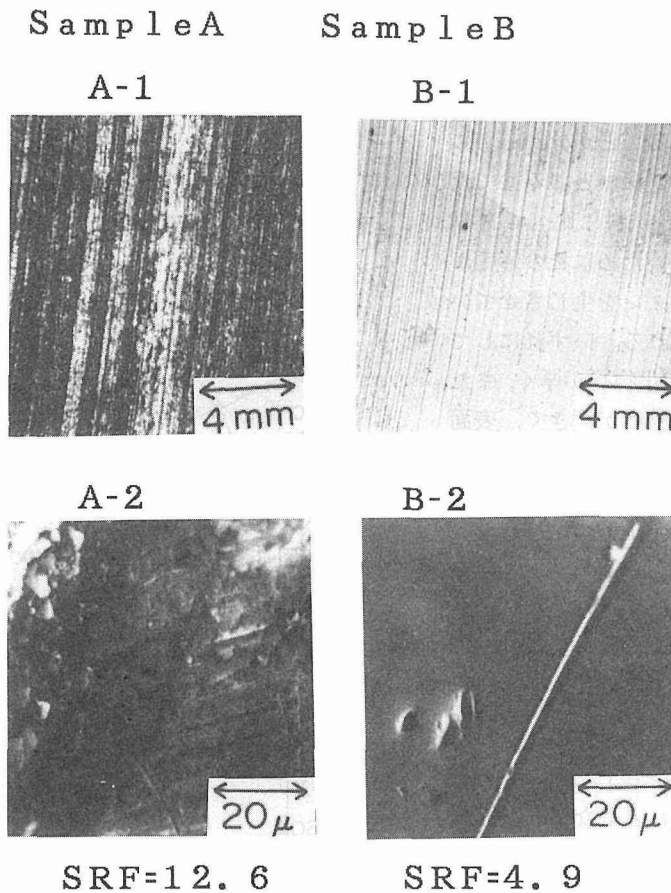


図-2 Al合金の表面形態観察と表面粗さ係数
 1; 光学顕微鏡 (OM) 像
 2; 走査型顕微鏡 (SEM) 像

料よりも凹凸がなく滑らかであることが分かる。これらの試料の表面粗さ係数は、A 試料が 12.6、B 試料が 4.9 となり、A 試料の方が 2.6 倍ほど実効表面積が大きくなっている。この結果は図 2 に示す定性的な表面形態の観察と一致するが、A 試料の表面粗さ係数から、表面は凹凸だけではなく内部まで深く荒れた表面であることがわかる。

3. 2 表面層の元素分析

それぞれの試料について深さ方向の元素分析を行った結果を図 3 と図 4 に示す。縦軸は各元素の AES のピーク高さを示している。両試料とも表面近傍では、Al のオージェピークは金属 Al に起因する 68 eV のオージェピークが検出できず、すべて 51 eV の酸化物のピークであった。その他の元素としては酸素 (514 eV) と炭素 (270 eV) が認められた。このことから両試料の表面には Al の酸化物が形成され、さらに炭素が表面および表面層中に存在することが分かった。酸化物層の厚さが Aoxide と Almetal の交差する点 (Aoxide のピーク強度の 2 分の 1 の点) とすると、アルゴンイオンによる Al のエッチング速度から酸化物層の厚さを見積ると、A 試料では 24 nm、B 試料は 10 nm となった。B 試料の深さ方向の組成分布では Aoxide と Almetal の 2 分の 1 の点が一一致するのに対して、A 試料は Almetal の 2 分の 1 の点で計算すると酸化物層の厚さは 39

nmにもなる。また、A試料の方がAloxiideのシグナルが深いところまで出現し、酸素も炭素も同じような深さにまで分布していることが分かる。これは表面の酸化物が深いところまで及んでいるためか、B試料に比べてA試料の表面形態が粗いためにその影響が深さの分析精度にダレを生じさせているためとも考えられる。いずれにしてもA試料の方が酸化物層が厚く、また表面における炭素濃度が大きく、表面奥深くまで炭素が存在している。図5には加熱温度とB試料の表面オージェピーク強度の変化を示す。試料はAlmetalのシグナルが出現するまでアルゴンエッチングを行った後加熱を行った。加熱温度を上昇させていくと、Alのピークはmetalおよびoxideともに150°C近傍から減少する。それにもない酸素も減少していく。しかし、炭素は温度の上昇にもない、表面濃度が増加しており内部から拡散してきていることを示している。この傾向はA試料においても同様であった。Aloxiideのピークは230°C近傍から再び増加するが、これはマグネシウムの表面への偏析によるものとも考えられる。45 eVのMgと51 eVのAloxiideのピーク分離が困難なため、二つのピークの重なりで結果としてAloxiideが急激に増加してくるようになるのである。図6には307°CにおけるB試料表面のAESスペクトルを示した。高エネルギー領域の1186 eVにMgのKLLオージェ遷移のスペクトルが出現していることが分かる。このように高温領域になると、Al中のMgが表面に偏析してくるものと考えられる。

3. 3 昇温脱離スペクトル

加熱ともなって6063 Al合金から放出する気体の種類は、主に H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2 である。図7、8、9に H_2O 、 H_2 および CO の昇温脱離スペクトルを示す。加熱は室温から600°Cまで、

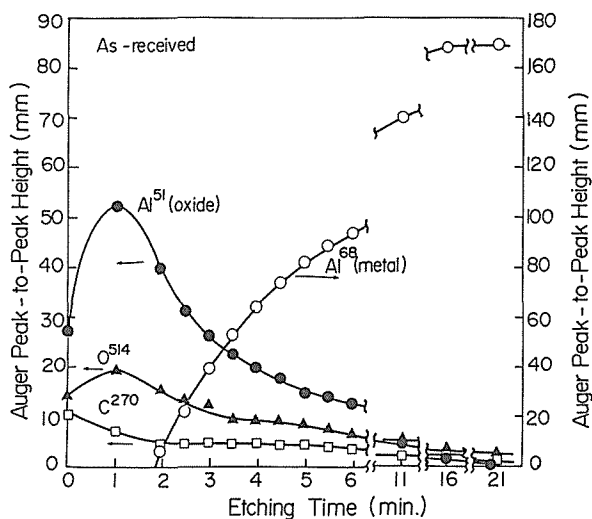


図-3 押し出し面の深さ方向の組成分布

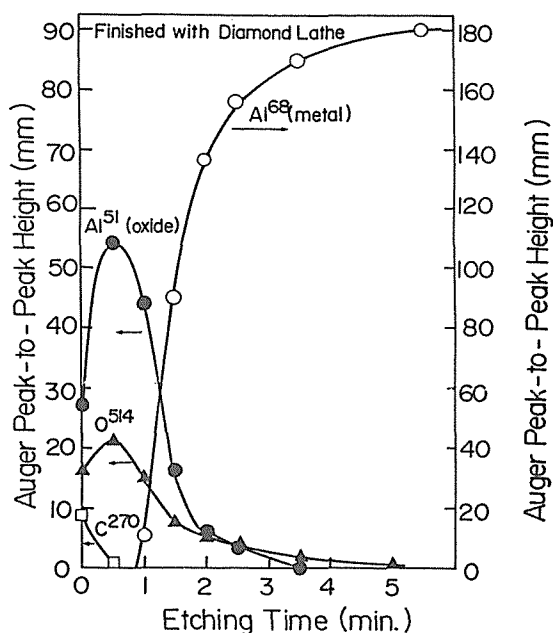


図-4 ダイヤモンド旋盤加工面の深さ方向の組成分布

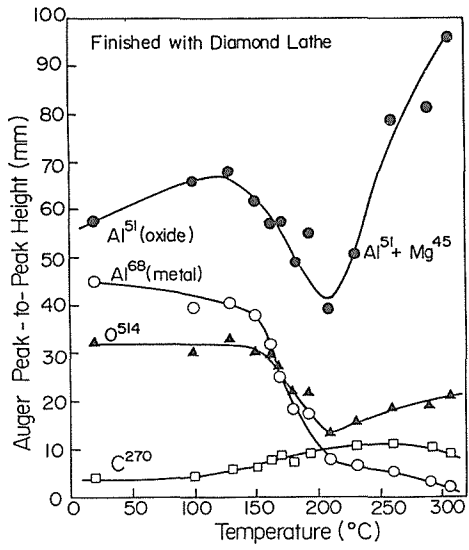


図-5 加熱による表面組成の変化
ダイヤモンド旋盤加工面

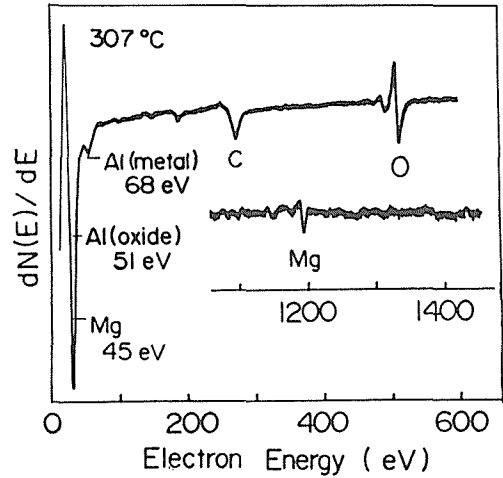


図-6 オージェスペクトルの例
307°Cダイヤモンド旋盤加工面

20°C/min の昇温速度で行った。いずれの放出気体においても A 試料が B 試料に比べて多量に放出していることが分かる。600°Cまでの積算脱離量を H₂O の昇温脱離スペクトルの面積強度として比較すると、A 試料は B 試料に比べて約 6 倍多量に放出している。また、A 試料は 130°C、470°C に脱離のピークを有するのに対して、B 試料は 230°C 近傍にブロードなピークを持つだけである。H₂O が 1 次の脱離反応によるものと仮定すると、H₂O の脱離の活性化エネルギーはそれぞれ 120 kJ/mol と 205 kJ/mol となる。高温側に脱離する H₂O は活性化エネルギーと、酸化物層の厚い A 試料のみに顕著であることから、Al 表面に水分子で吸着して水が脱離したものではなく、酸化物層中で化学吸着していた水または酸素や水酸基とバルクから拡散する水素との反応によって放出したものと考えられる。また、この脱離ピーク温度は図 7 に示すように H₂ の脱離温度と一致し

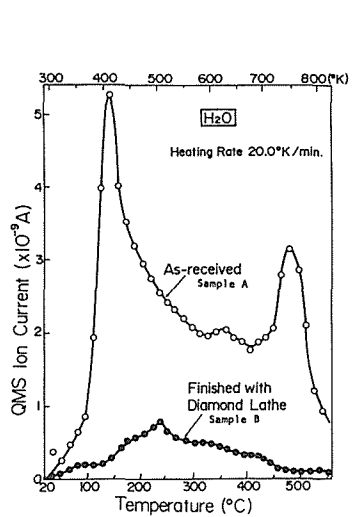


図-7 H₂O の昇温脱離スペクトル

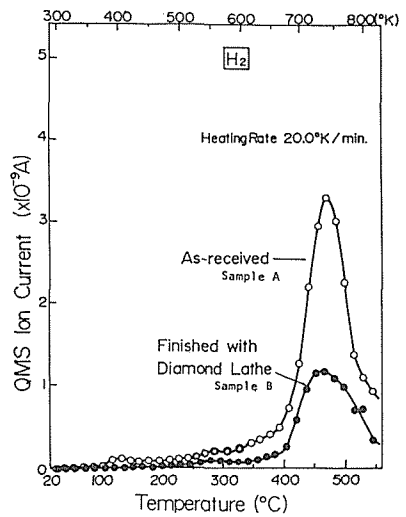


図-8 H₂ の昇温脱離スペクトル

ており、水素の脱離と関係があるものと考えられる。もう一つの可能性としては、低温側で脱離した多量の水が容器壁などへ吸着し、試料温度の上昇に伴い再放出したのとも考えられる。低温側の脱離量を比較しても、A 試料の方が B 試料よりも約 4 倍も多量に放出している。これは低温側の放出が表面に吸着している水の脱離として考えると、表面粗さ係数で考えられる表面積の差 (2.6 倍) よりも多量に放出していることになり、表面粗さ係数のみではガス放出量の差を説明することは出来ないことが分かった。

H₂の脱離特性をみると、両試料とも 200℃～300℃近傍の少量の脱離と、470℃にシャープ

な大きな脱離のピークが認められた。高温領域で放出する水素は、合金内部から拡散して放出されたものと考えられる。また、この高温側の脱離ピーク温度が、水の高温側の脱離ピークと一致している。H₂の積算放出量は A 試料の方が B 試料に比べて約 2.5 倍ほど多量に放出している。放出量の差はバルク中の水素濃度の差というよりも、¹¹⁾むしろ A 試料の表面酸化物層中になんらかの形で (水酸化物など) 水素の放出源を多量に含んでいるためと考えられる。

CO の放出は A 試料では 120℃にシャープなピークと 350℃にブロードなピークがあるのに対して、B 試料は明瞭な脱離ピークが存在せず脱離量も少ない。CO の放出のメカニズムとしては、表面あるいは内部に存在する炭素が、加熱にともない表面に拡散し酸素と結合して放出するものと考えられる。図 3 と 4 の表面近傍の炭素濃度を比較すると A 試料の方が多く、これが CO の放出量の差となっているものと考えられる。

4. 結 論

アルミニウム 6063 合金の押し出し面とダイヤモンド旋盤加工面について、その気体放出特性と表面粗さ係数、表面組成および酸化物層の分布を検討した結果、以下のことが分かった。

- (1) 脱離する気体は主に水と水素と CO であり、いずれの気体種とも脱離量は押し出し面の方が大きい。
- (2) 表面粗さ係数は押し出し面の方がダイヤモンド旋盤加工面よりも大きく、約 2.6 倍の実効表面積を有したが、水の脱離量の差は表面粗さ係数の差のみでは説明できない。
- (3) 酸化物層の厚さは押し出し面の方が厚く、ダイヤモンド旋盤処理面の約 2.5 倍程厚い。
- (4) 深さ方向の組成分析では酸化物層の厚さに対応して、炭素が内部まで存在していた。これら表面酸化物層および表面不純物が気体放出特性に大きな影響を与えているものと考えられる。

以上の結論から真空容器の材料として 6063 Al 合金を用いる場合、低い到達真空度を得るためには、第一に、表面積を小さくするために表面を滑らかにすること、第二に、表面酸化物層を旋盤加工などの処理により、極力薄くする必要があること、第三に、水の脱離特性から、130℃程度の焼き出しが必要であることが分かった。

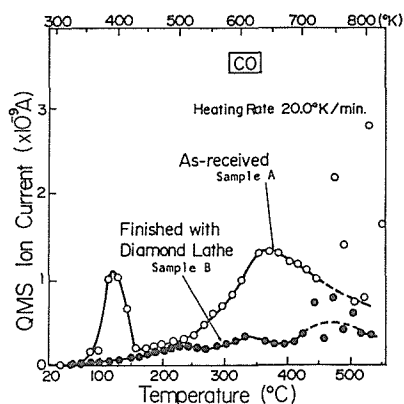


図-9 CO の昇温脱離スペクトル

謝 辞

この研究は財団法人軽金属協会の助成によって行われたものである。ここに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) H. J. Halama; J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 717
- 2) 成島勝也, 石丸 肇; 真空 27 (1984) 457
- 3) J. R. Young; J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 398
- 4) 上田新次郎, 石川雄一, 蒲原秀明; 真空 31 (1988) 863
- 5) R. L. Samuel; Vacuum 20 (1970) 295
- 6) A. G. Mathewson, J. -P. Bacher, K. Booth, R. S. Calder, G. Dominichini, A. Grillo; J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1989) 77
- 7) H. Ishimaru, K. Narushima, K. Kanazawa and Y. Suetsugu; J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 1293
- 8) 加藤 豊, 塚本健次, 礒山永三, 内山利光; 真空 28 (1985) 785
- 9) 成島勝也, 石丸 肇; 真空 29 (1986) 280
- 10) 渡辺国昭, 山科俊郎; 表面 8 (1969) 495
- 11) 今林 守; 軽金属 23 (1973) 38