



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルミニウム合金の表面特性とガス放出特性 (II) : 2017アルミニウム合金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, 159, 19-29
Issue Date	1992-05-27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42311
Type	departmental bulletin paper
File Information	159_19-30.pdf



アルミニウム合金の表面特性とガス放出特性 (II)
— 2017 アルミニウム合金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 12 月 6 日受理)

Surface Characterization and Gas Desorption Measurements (II)
— Effects of Surface Treatment for Outgassing Behavior of Type 2017 Aluminium Alloy —

Yuko HIROHATA, Masao HASHIBA, Tomoaki HINO and Toshiro YAMASHINA

(Received December 6, 1991)

Abstract

The surface characterization and outgassing behavior of a type 2017 aluminum alloy were performed to examine their potentials for the use in vacuum devices from a view point of vacuum engineering. Four different samples treated with milling (Sample A), discharging (Sample B), chemical etching (Sample C) and mechanical polishing (Sample D) were examined in terms of their surface morphology by surface profilometry, scanning electron microscopy, and xenon adsorption. The surface roughness factor was obtained as 5.9, 42.8, 9.0 and 4.5 for sample A, B, C and D, respectively. The thickness of oxide layer were measured by the sputter-AES method as 4nm, 8nm, 7nm and 6.5nm for sample A, B, C and D, respectively. Outgassing characteristics of these samples were measured by a thermal desorption method heating up to 300 °C. H₂O, CO and CO₂ were main outgassing components and maximum desorption temperature was observed in the range between 110 °C and 160 °C. The amount of all of desorbed species was large with increasing surface roughness and with decreasing chemical etching time. But the desorption spectra from the surface after these samples were annealed and exposed to the air can be characterized mainly by the effective surface area obtained from the SRF value and geometrical surface area. The surface roughness factor and thickness of surface oxide layer were found to be important factors for outgassing characteristics.

1. ま え が き

真空用部品および真空容器の材料には、表面不動態膜のため酸化しづらくかつ高温強度が高いという利点によって一般的にステンレス鋼が用いられている。しかし、粒子加速器が大型になるにつれて以下のような問題が生じてきた。特に高エネルギーの電子ビームを蓄積するストレージリングにおいては、シンクロトロン放射による熱および放射光負荷のため容器表面および表面層

に存在する吸着気体などを放出させ（光励起脱離¹⁾）、そのために電子のエネルギーが損失してしまうこと、また、容器そのものが放射化し減衰しないなどという問題が生じている。そこで現在ではステンレス鋼にかわって、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優れた特性を持つアルミニウム合金が使用されている。²⁾⁻⁵⁾ さらに、アルミニウム合金から放出する気体がステンレス鋼に比べて少ないことから、 10^{-10} pa 台の極高真空を作成するための真空容器材料としても注目されてきている。⁶⁾⁻⁷⁾ 真空容器材料の候補としては、押し出し加工技術が容易であるため 6063Al 合金が広く用いられている。しかし、この材料は機械的強度が低く、フランジなど機械的強度を保持しなければならないような部分での使用には課題を残している。また、真空ポンプとして広く使用されているターボ分子ポンプでは、翼の材料に Al 合金が用いられているが、そこでも軽量だけではなく機械的強度が大きいアルミニウム合金材料が要求されている。そこで引張強度や硬度などの点で 304 ステンレス鋼に匹敵する機械的性質を有する 200 番台の Al 合金材の使用が考えられている。

本研究では、6063 アルミニウム合金の旋盤加工面におけるガス放出の結果をもとに、⁸⁾ 表面処理を行った 2017 アルミニウム合金材のガス放出について調べ、表面処理とガス放出の関係および一度脱ガスした後の再吸着特性について調べ、表面処理状態とガス放出の関係を検討した。

2. 実験方法

試料は 2017 T 4 アルミニウム合金材料を用いた。ここで T 4 は合金を焼き入れ処理後常温時効が終了した材質のことをいう。¹²⁾ 試料の含有成分、物理的性質および機械的強度を表 1、2 および 3 に示す。物理的性質については、2017 材のデータがないため一部 2014 T 6 材のものを示した。¹²⁾⁻¹³⁾ また、押し出し加工材の 6063 T 6 と 304 ステンレス鋼も比較のため表に示した。2017 材は Al-Cu-Mg 系合金であり、旧来の呼称にしたがえばジュラルミンである。Al-Mg-Si 系合金である 6063 Al 合金に比べると Cu が多量に含まれており、その分比重が大きくなるが、機械的強度は 304 ステンレス鋼に匹敵しているのが分かる。

表 1 アルミニウム合金の含有成分(wt%)¹²⁾

Al合金	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
2017	<0.8	<0.7	3.5~ 4.5	0.4~ 1.0	0.2~ 0.8	<0.1	<0.25	
6063	0.2~ 0.6	<0.35	<0.1	<0.1	0.45~ 0.9	<0.1	<0.1	<0.1

表 2 アルミニウム合金の物理的性質¹²⁾⁻¹³⁾

材 料	融点	平均比熱 cal/g・°C	膨張係数 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	熱伝導率 cal/cm s°C	弾性係数 kg/mm ²	剛性率 kg/mm ²	固有抵抗 $\Omega/\text{mm}^2\cdot\text{m}$	密 度 g/cm ³
2017T4	513~ 641	—	23	0.29	7500 ^{*)}	—	—	2.74
6063T6	605~ 650	0.21	23	0.33	7000	2650	0.031	2.70
304SS 固容化熱処理	1400~ 1427	0.12	17.3	0.039	19700	7300	0.600	8.0

*) : 2014T 6 のデータ

表3 アルミニウム合金の機械的強度^{1,2)}

材 料	耐力 kg/mm ²	引っ張り強度 kg/mm ²	伸び [*] (%)	硬さH ₆ (10/500)
2017T4	28.1	43.6	(22)	105
6063T6	21.8	24.6	12	75
304SS 固溶化熱処理	23.0	59.0	60	145

*): 標点距離50mm、1.6mmの厚さまたは12.7mmの丸棒 [() で表示]

試料の表面処理は以下のような4種類の方法で行った。

試料A；旋盤で機械的に削った表面

試料B；旋盤加工後、油槽中でアルゴンアーク放電を施した面

絶縁性の液体（油）中で試料と電極間の微小隙間に、極めて短時間のアーク放電を繰り返し行い表面を削る方法である。この放電加工法では真空を利用する放電加工法よりもエッチング速度が大きい長所を有している。⁹⁾⁻¹⁰⁾

試料C；試料Bを2 wt%NaOH 溶液中で、5分間の化学処理を施した面

化学処理には一般的にはリン酸、硝酸等の混合液が用いられるが、NaOHのような強アルカリはアルミニウムに作用して、



の反応をし、アルミン酸ソーダーと水素となることが知られている。アルミニウム表面には酸化皮膜が存在するが、NaOHはこの皮膜をも溶解する。したがって、NaOHは表面の脱脂のみならず研磨にも用いられる。¹¹⁾本研究では、NaOH溶液中に浸す時間をそれぞれ1分、3分、5分間と変化させた試料を作成し、化学処理時間とガス放出の関係を調べた。

試料D；5分間の化学処理を行った試料Cを、Al₂O₃ パウダーで機械研磨し鏡面を得た。これを参考試料とした。

試料の形状はいずれもほぼ6×6×10 mm³の直方体で、前処理としてトリクロルエチレン、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。試料の粗さは、3つの方法で行った。①表面の凹凸は触針粗さ計で測定した。②材料表面の形態観察には走査型顕微鏡（SEM）を用いた。③試料の真の表面積（実効表面積）は、独自に開発した微小表面積測定装置により行った。液体窒素温度下におけるキセノンの単分子膜吸着量（V_m）を測定し、BET式を用いて実効表面積を求めた。¹⁴⁾さらに表面粗さ係数（SRF；Surface Roughness Factor）を実効表面積と幾何学的表面の比として求めた。表面の元素分析にはオージェ電子分光法（AES）を用い、深さ方向の組成分布はアルゴンイオンエッチング（3 keV, 8 μA/cm²）併用のAES分析により行った。この時のエッチング速度はAlで換算すると1 nm/minであった。ガス放出特性の分析は昇温脱離法（TDS；Thermal Desorption Spectroscopy）により行った。¹⁵⁾赤外線ランプで外部より試料を20°C/minで直線的に300°Cまで加熱した。放出気体の測定には四重極質量分析計（QMS）を用いた。⁸⁾

3. 結 果

3.1 表面の形態観察および表面粗さ係数

試料A, BおよびCの表面の凹凸を触針粗さ計で測定した結果を図1に示す。また、このプロフィールより求めた谷の平均値 R_a とその標準偏差 R_{st} および最大粗さ R_{max} を表4に示す。旋盤加工面(試料A)に比べると放電加工面(試料B)は表面に細かい凹凸が多数できていることが分かる。また、化学処理した試料Cでは細かい凹凸が削られて、全体として滑らかな大きな凹凸となっていることが分かる。表4より化学処理によって放電加工面を削りとっても、 R_{max} があまり変化せず、大きな凹凸はそのまま表面に残っていることが分かる。

図2には試料A, BおよびCの表面のSEM像を示す。A試料の表面には旋盤加工による筋が多数認められる。試料Bの表面は旋盤加工による筋は消失しているが、非常に荒れた表面となっており、様々な形状の粒がありクレーターやクラックも存在している。これより放電加工は旋盤加工による筋を削り取るほどそのエッチング速度は大きい、ミクロ的には一様に削られていないことを示している。さらに化学処理を行うとクラックはかなり減少するが、クレーター構造は残っていることが分かる。これは触針のプロファイル(図1)の傾向と同じである。図3にはキセノン吸着による実効表面積を求めた結果の一例を示す。試料は鏡面研磨を行った試料Dである。aは吸着等温線で、bはBETプロットである。試料の吸着等温線は、試料と試料管の両方に吸着した吸着等温線から試料管の吸着等温線を差し引くことによって求められる。試料のみの吸着等温線はBET式に良く従っており、次式のBET式の左辺と相対圧(P_e/P_s)をプロットし(BETプロット)、その勾配とY軸切片から単分子膜容量を求め実効表面積を計算する。¹⁶⁾

$$\frac{P_e}{V_a(P_s - P_e)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P_e}{P_s} \quad (2)$$

ここで、 P_e , P_s , V_a はそれぞれ平衡圧、液体窒素温度におけるキセノンの飽和蒸気圧、 P_e における吸着量である。Cは固体と吸着気体によって決まる値である。図よりD試料の実効表面積は 17.6 cm^2 となり、幾何学的表面積が 3.9 cm^2 であることから、表面粗さ係数SRFは4.5となった。一般に鏡面研磨面のSRFはほぼ1.5程度であることから、試料Dは放電加工および化学処理後の表面凹凸を、機械的研磨によってすべて取り除かれてはいなかったことが分かる。他の試

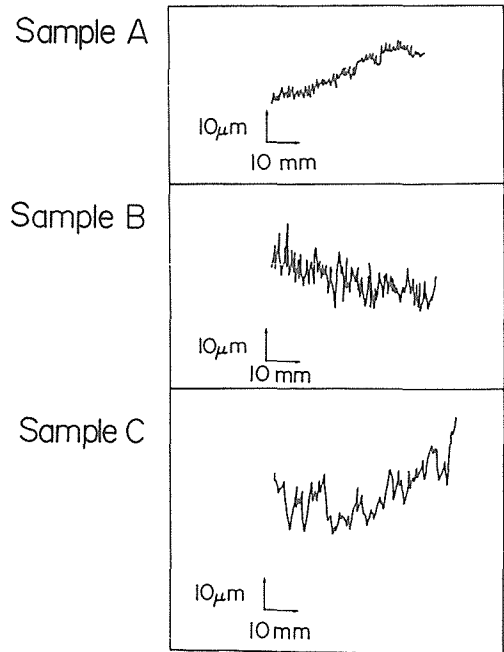


図1 表面処理を行った2017Al合金の表面凹凸

表4 触針粗さ計による表面凹凸

試料名	平均粗さ R_a (μm)	標準偏差 R_{st} (μm)	最大粗さ R_{max} (μm)
A	4.10	1.32	8.2
B	6.96	4.60	29.8
C	5.51	3.90	24.0

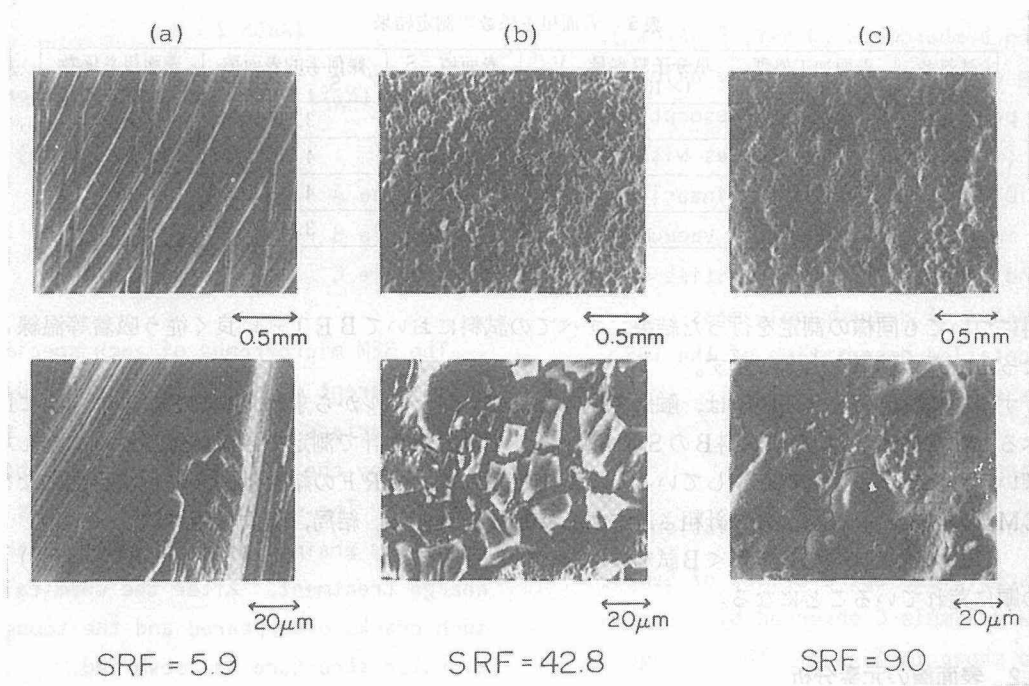


図2 表面処理を行った 2017Al 合金表面の SEM 像
 (a); 試料 A (旋盤加工面) (b); B 試料 (放電加工面在) (c); 試料 (化学処理面)

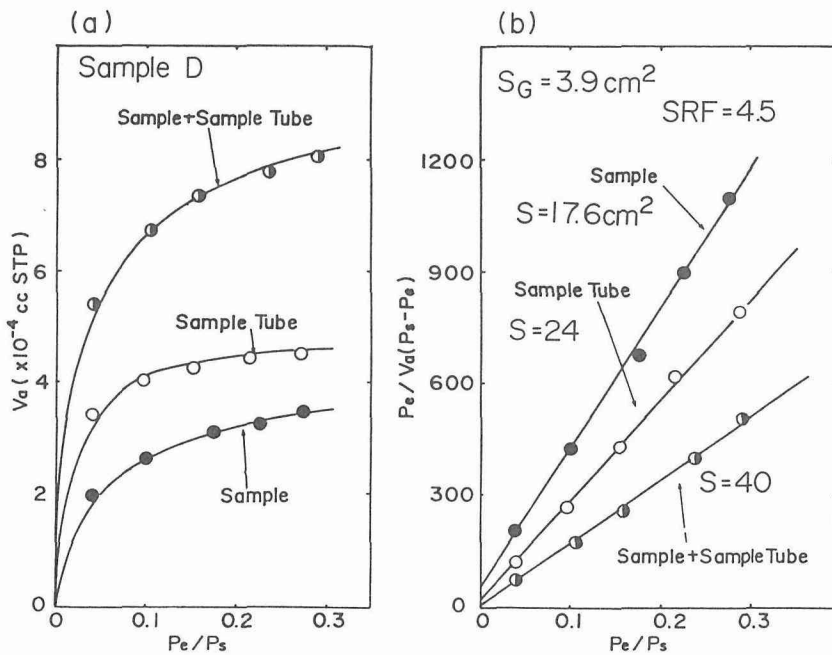


図3 キセノンの吸着等温線と BET プロットの例 (試料 D)
 (a); 吸着等温線 (b); BET プロット

表5 表面粗さ係数の測定結果

試料名	表面加工処理	単分子膜容量 V_m ($\times 10^4$ ccSTP)	表面積 S (cm^2)	幾何学的表面積 S_G (cm^2)	表面粗さ係数 SRF
A	旋盤加工	7.5	22.0	3.72	5.9
B	放電加工	31.4	182.0	4.26	42.7
C	化学処理	9.6	35.9	4.00	9.0
D	鏡面研磨	2.6	17.6	3.90	4.5

料についても同様の測定を行った結果、すべての試料においてBET式に良く従う吸着等温線となった。その結果を表5に示す。

すべての試料のSRFの値は、触針で測定したプロファイルから求めたSRF値(～2.0)に比べると非常に大きい。特に試料BのSRFは42.7で触針粗さ計で測定できないような入り組んだ深い穴および小さな穴が存在していることが推定される。SRFの結果は図2に示す定性的なSEM像の観察および図1の触針粗さ計による結果と一致する。結局、表面の粗さは、

$$D \text{ 試料} < A \text{ 試料} < C \text{ 試料} < B \text{ 試料} \quad (3)$$

の順に荒れていることになる。

3.2 表面層の元素分析

それぞれの試料について表面深さ方向の元素分析を行った結果を図4のa～dに示す。縦軸は各元素のAESのピーク高さを示している。いずれの試料においても表面にはAl oxideと酸素と炭素のみが存在しているが、数分のアルゴンエッチングでAl metalのシグナル、Cuなどが出現することが分かる。また、図には示していないが含有元素であるSi、Znがすべての試料について出現し、表面近傍約3 nmから5 nmに富化していた。また、S、Ca、PおよびClなどの不純物元素も少量ながら認められた。AとD試料ではAl oxideとOのプロファイルが非常に類似した傾向にあるが、BとC試料では両シグナルとも表面近傍に最大値を持つプロファイルとなっている。Al oxideのシグナルが消失する深さは、A、B、CおよびD試料ではそれぞれ、20 nm、40 nm、30 nm、10 nmである。また、Al metalとOの交差点の深さを表面酸化層層とすると、A、B、CおよびD試料ではそれぞれ、4 nm、8 nm、7 nmと6.5 nmとなった。ダイヤモンド旋盤加工6063Al合金試料では表面酸化層の厚さをAl oxideとAl metalの交差点で見積ったが、⁸⁾その厚さは10 nmであったことを考えると2017Al合金の酸化層が薄くなっていることが分かる。(本研究と同じ方法で酸化層を見積ると、8.3 nmとなる。)表面粗さ係数が大きいとほぼ酸化層の厚さも増加する傾向にあるが、表面粗さほどの変化は認められない。また、D試料は鏡面研磨を施した試料であるが、表面粗さも酸化層の厚さも旋盤加工面と大きな違いは認められなかった。特徴的なのは表面粗さ係数が42.7と非常に荒れた面を有する放電加工面が、その表面の凹凸に比べて酸化層が極端に厚くないことである。また、ここでは図示しないが、いずれの試料においても加熱すると表面近傍にMg、Si、P、Cuが偏析し、わずかではあるが酸化層が薄くなっている。表面の炭素はB、C試料に多くみられかつ深いところまで存在していることがわかった。

3.3 昇温脱離スペクトル

加熱にともなって2017Al合金から放出する気体の種類は、主に H_2O 、 CO 、 CO_2 である。図5のa～cには試料A、B、CおよびDから放出する H_2O 、 CO および CO_2 の昇温脱離スペクトル

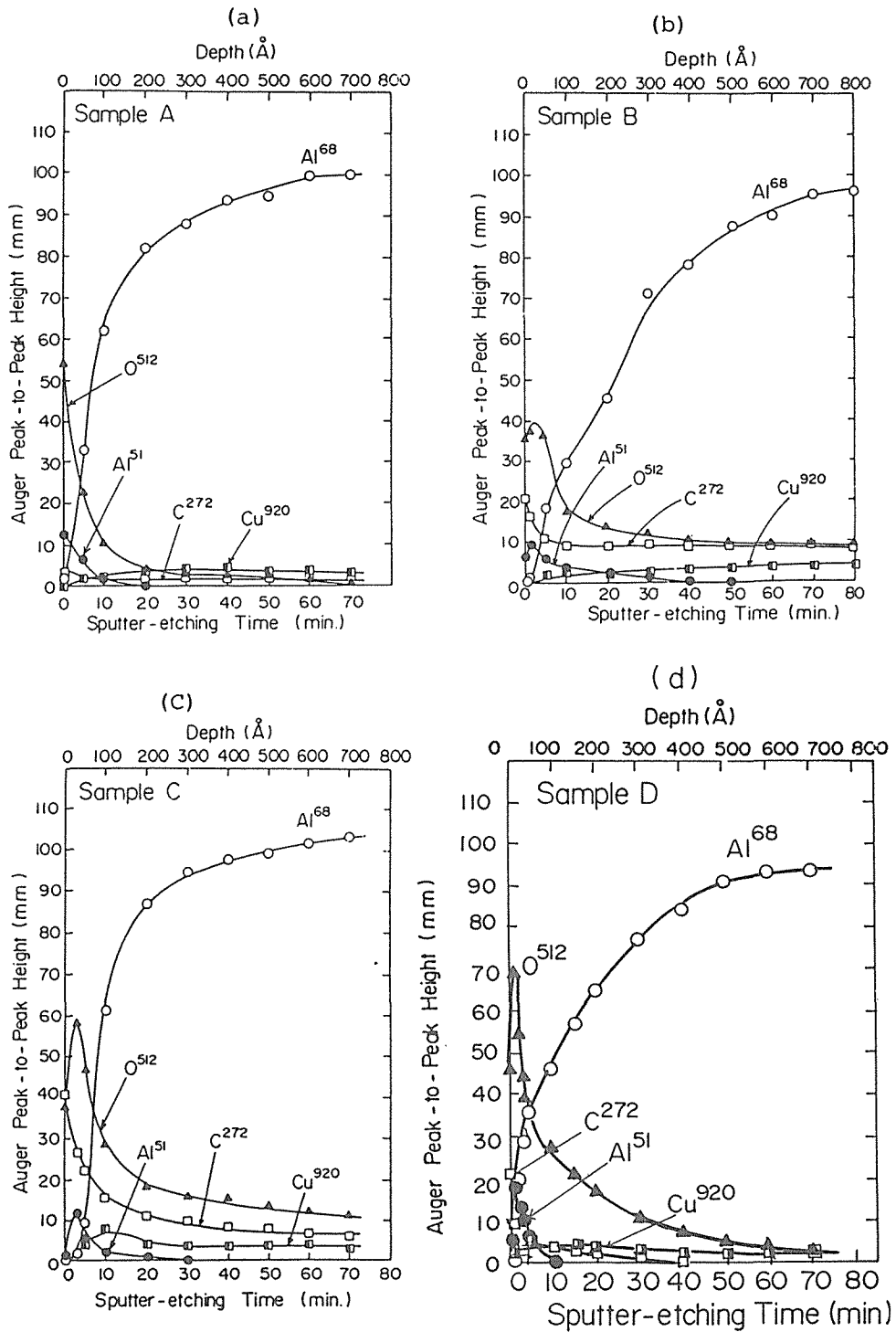


図4 表面処理した 2017Al 合金の深さ方向の元素分布
 A ; 旋盤加工面 B ; 放電加工面 C ; 化学処理面 D ; 鏡面研磨面

を示す。縦軸はQMSのシグナル強度を任意単位で表わしている。加熱は室温から200°Cまで、20°C/minの昇温速度で直線的に加熱した。いずれの気体種においても100°Cから160°Cに脱離のピークを有している。また、全温度領域でB試料の脱離率が最も大きく、C、A、Dの順になっている。これは(3)式の表面粗さの傾向に一致している。また、H₂Oのシグナル強度は他の気体に比べて1桁も大きく、QMSの感度係数やポンプの排気速度を考慮しても、他の気体に比べて多量に放出しているのが分かる。H₂Oの脱離のピーク温度はA、B、D試料ともほぼ110~120°C近傍にあるが、C試料はブロードなピークとなっており高温側にシフトしている。(~140°C) また、A試料は200°C近傍にショルダーの形で脱離ピークが存在しているように見える。低温領域で放出するH₂Oが1次の脱離反応によるものと仮定すると、脱離の活性化エネルギーはRedheadのピーク温度(T_p)と活性化エネルギー(E_d)の関係式を変形した次式より求めることができる。¹⁵⁾

$$E_d = RT_p \left\{ \ln \frac{\nu_1 T_p}{\beta} + \ln \frac{1}{\ln \frac{\nu_1 T_p}{2\beta}} \right\} \quad (4)$$

ここで、 R は気体定数、 β は昇温速度である。 ν_1 は一次の反応定数で、 $1 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$ とくとH₂Oの脱離の活性化エネルギーはほぼ106~109 kJ/molとなり、C試料でも115 kJ/molとなり、6063Al合金材の120 kJ/molとほぼ一致した。COは低温領域で(<150°C)一つのピークを持ち、高温になると次第に強度が増加する。この傾向はCO₂にも見られた。COおよびCO₂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。よって表面近傍に炭素、酸素が多量に存在する試料ほど多量に放出する。炭素は図4の深さ方向の元素分布でも分かるように、表面に多量に存在するのは大気中に試料を放置していた段階で付着したものであり、内部まで存在するものは表面処理の過程で、表面層に侵入したものと考えられる。表面層における炭素濃度はD、A、C、Bの順に多くなっており、COおよびCO₂のガス放出量も同じ傾向になっており、表面粗さだけではなく表面不純物量や酸化物層などの表面状態にも影響されるものと考えられる。

放出気体のうち水が試料表面に吸着したものであれば、他の気体よりも最も表面粗さの影響を

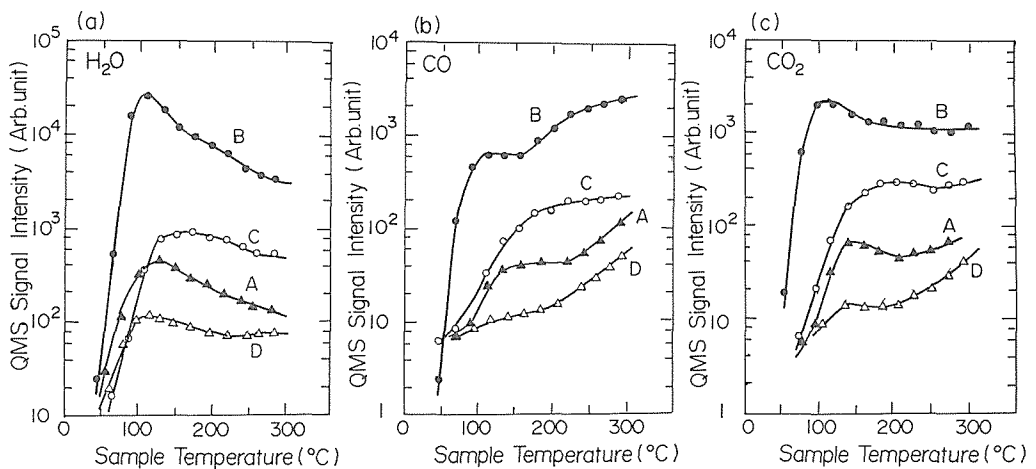


図5 2017Al合金から放出する気体の昇温脱離スペクトル
(a); H₂O (b); CO (c); CO₂

A; 旋盤加工面 B; 放電加工面 C; 化学処理面 D; 鏡面研磨面

受けるものと考えられる。そこで、表面積と脱離率の関係を調べるために図5のaのH₂O脱離スペクトルを、各試料の実効表面積で割って整理しその結果を図6に示した。B試料が他の試料に比べて脱離率が大きく、この傾向は図5の結果と一致するが試料間の差は減少した。これより表面処理を行ったままの試料では、表面粗さだけではガス放出特性は評価できないことが分かった。この差は表面処理による酸化物層の厚さや不純物など試料の表面状態によるものと考えられる。図7には一度300°Cまで加熱脱ガスした後、1000 Paの大気中に1時間曝した後に測定した昇温脱離スペクトルを示した。(a図)すべての試料でガス放出率が減少していることが分かる。また、表面積の大きいB試料が最も多量に水を放出していることが分かる。再吸着した脱離スペクトルを実効表面積で整理すると、b図のようになった。低温側ではむしろ旋盤加工面のA試料の方が多く、高温側ではほとんど3試料ともに大きな差がなくなり、ガス放出特性が表面粗さで評価できることが分かった。このことから、一度脱ガスした後短時間の大気暴露による吸着であれば、試料の表面状態によらないことが分かる。また、この結果は同時にキセノン吸着法による表面粗さの評価の妥当性を裏付けているものと思われる。

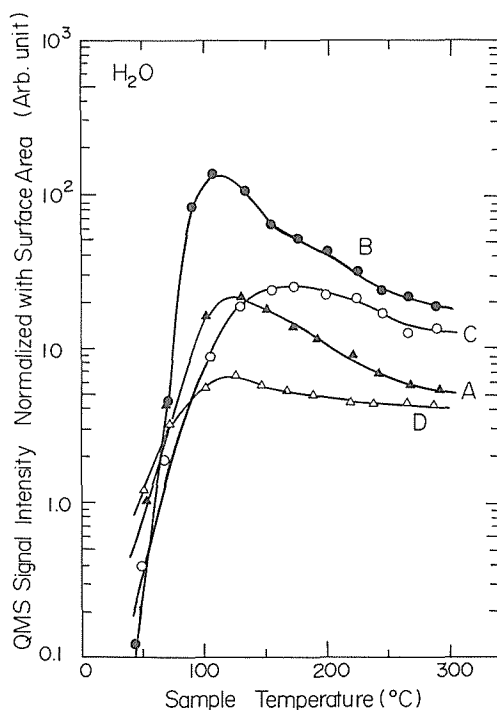


図6 実効表面積にたいする H₂O の脱離率

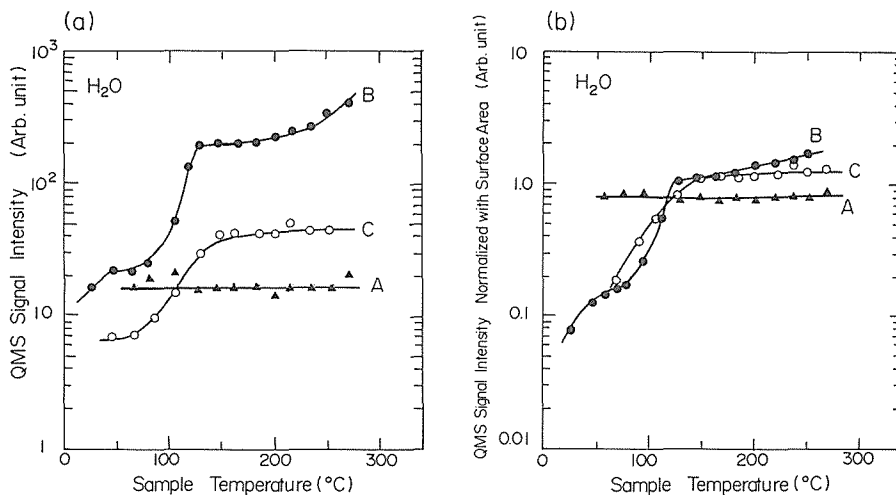


図7 再吸着後の H₂O の脱離率

(a) ; 再呼着後の脱離率 (b) ; 実効表面積にたいする脱離率

A ; 旋盤加工面 B ; 放電加工面 C ; 化学処理面

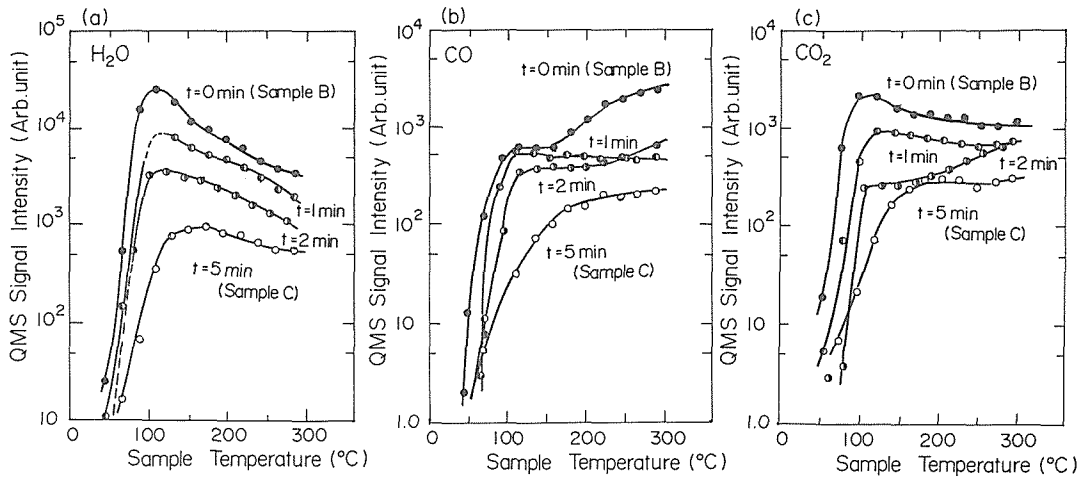


図8 化学処理時間とガス放出特性の関係
(a); H₂O (b); CO (c); CO₂

図8には化学処理時間と各気体の脱離特性を表わしたものである。試料は放電加工面(B試料)をNaOH水溶液中に浸す時間を変化させたものである。浸さない試料($t=0$)はB試料であり、5分間浸した試料はC試料となる。いずれも化学処理時間が長いほどガス放出量が少なくなっている。特に、H₂Oの場合は化学処理時間に対して脱離率が顕著に減少していくのが分かる。これは化学処理によって表面粗さが減少していくためと考えられる。COやCO₂は表面の存在する炭素および酸素の量およびその拡散速度に依存するので、表面粗さ以外の要素も脱離特性に影響を与えているものと考えられる。いずれにしても、放電加工処理後に化学処理を行うと、表面が平滑になりかつガス放出量も減少する。

4. 結 論

4種類の表面処理を行ったアルミニウム2017合金について、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COとCO₂であり、いずれの気体種とも脱離率は放電加工面が全温度領域で最も大きい。
- (2) 表面凹凸および表面形態から計算される表面粗さ係数よりも、実効表面積から求めた値の方が大きい。
- (3) 放電加工面には内部まで入り組んだ穴やマクロな分析法では認められないような小さな穴が多数存在しているものと考えらる。
- (4) 表面処理を行った試料のガス放出特性は、表面粗さのみでは評価できず、表面酸化物層および表面不純物などの表面状態も気体放出特性に大きな影響を与えている。
- (5) 一度脱ガスした後再吸着させると、放出気体量も少なくなり、また、表面粗さによってガス放出量が決まることが分かった。
- (6) 表面の粗さを評価する上で、SEMや触針粗さ計などのマクロあるいは一部分の観察では評価できない微少な凹凸を、キセノン吸着法によって有効に評価できることがわかった。
- (6) 放電加工によりAl合金表面を削り取った後、NaOH溶液で化学処理すると、浸す時間が

長いほどガス放出率が減少する。

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) 小林正典; 真空 27 (1984) 255
- 2) IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-26 (1979), NS-26 (1979)
- 3) H. J. Halama; J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 717
- 3) 成島勝也, 石丸 肇; 真空 27 (1984) 457
- 5) J. F. van den Brand and A. P. Kaan; Vacuum 30 (1980) 249
- 6) J. R. Young; J. Vac. Sci. Technol. 6 (1969) 398
- 7) H. Ishimaru, K. Narushima, K. Kanazawa and Y. Suetsugu; J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 1293
- 8) 広畑優子, 橋場正男, 日野友明, 山科俊郎; 北大工学部研究報告 158 (1992) 71
- 9) 機械工学便覧編集委員会編; 『新機械工学便覧』 理工学社 (1971)
- 10) R. P. Govier and G. M. McCracken; J. Vac. Sci. Technol. 7 (1970) 552
- 11) 小久保定次郎; 『アルミニウムの表面処理』 内田老鶴圃新社 (1968)
- 12) 日本金属協会編; 金属データブック (1974)
- 13) 高木祥示; 真空 31 (1988) 644
- 14) 渡辺国昭, 山科俊郎; 表面 8 (1969) 495
- 15) P. A. Redhead; Vacuum 12 (1962) 203
- 16) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller; J. Ame. Chem. Soc. 60 (1938) 308