

アルミニウム合金の超高真空特性について

昭和アルミニウム㈱ 加藤 豊, 礒山 永三

Ultrahigh Vacuum Property of Aluminum Alloy.

Showa Aluminum Corporation

Yutaka KATO, Eizo ISOYAMA

1. はじめに

超高真空用材料としてのアルミニウム合金の特性が見直されるにつれ、アルミニウム合金を利用した超高真空装置の開発が積極的に展開されるようになってきた。アルミニウム合金が注目されたのは粒子加速器用材料を対象として、

- (1) 放射化されにくく、放射化されても誘導放射能の減衰が極めて早い。
- (2) 熱伝導性が良好であるため、局所的な入熱に対しても歪が生じにくい。
- (3) 軽量でかつ加工性が良い。
- (4) 完全非磁性である。

等の材料自体のメリットを生かそうとしたことによる¹⁾

また超高真空用材料に要求される最も基本的で重要な機能は、材料表面からのガス放出速度が小さいことである。この要求に対してアルミニウムは大気中の水分等との反応性が高く、その表面にはポーラスな水和酸化皮膜が生成する為、通常のアルミニウム合金をそのまま超高真空用材料として使用することは困難であると考えられていた。

ゆえに我々は、アルミニウム合金表面からのガス放出を少なくするための表面層制御技術に関して検討を進めた。

2. アルミニウム合金の表面処理とガス放出特性

アルミニウム合金は大別して、押出にて製造される場合と、圧延にて製造される場合とがある。両者とも熱間工程を経るため、アルミニウム合金は大気中の水分あるいは油分等と急速に反応する。従ってその様な反応をいかにして制御するかが重要である。

2.1 押出材の表面層制御とガス放出特性²⁾

① 表面層制御方法

長手方向に垂直な断面形状が同じである材料は、押出にて製造される。国立高エネルギー物理学研究所のトリスタンリングに使用された押出材の断面形状を1例として図1に示す。ビーム路、イオンポンプ室、冷却水管およびヒーター溝等を有しており、複雑な断面形状となっている。この様な複雑な断面

形状でも、一体構造として押出せるのは、アルミニウム合金の加工性の良好さを示すものである。

通常の出出では、パイプの先端は開放状態となっているため、

(1) 押出時に大気中の水分との反応が進行し、ポーラスな酸化皮膜が形成される。

(2) 大気中の油分、ゴミ及び水分等が表面に吸着する。

等の現象が起こるものと推察される。押出時のアルミニウム合金の温度は500℃程度であるため、特に(1)の反応が急速に進行するものと考えられる。

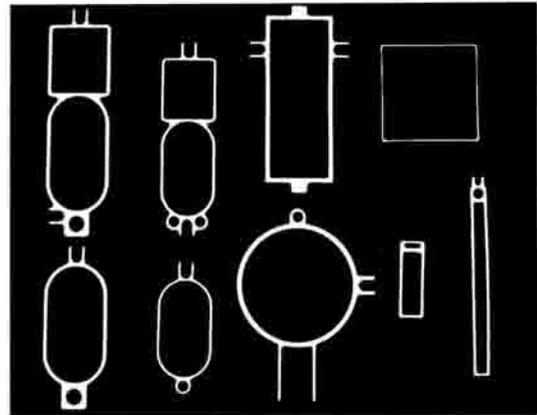


図1. トリスタンリングに使用された押出材の断面形状

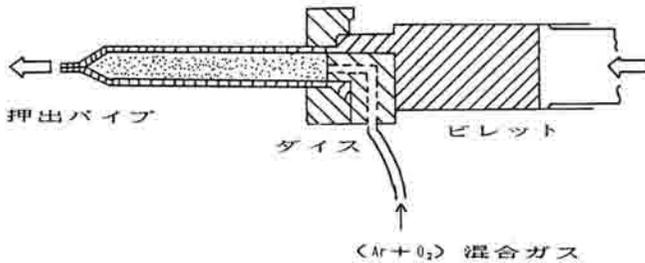


図2. 特殊押出法の概略

ゆえに我々は、押出方法の改善を試みた。その内容を図2に示す。この方法は、押出直後に大気中の水分あるいは油分等との反応を抑えるため、パイプ先端部を押しつぶし気密を保つ封止を行い、パイプ内面にAr+O₂混合ガスを導入しながら押出すものである。以下この方法で押出された材料を特殊押出材、大気中で押出

された材料を通常押出材と称し、区別する事とする。

② ガス放出率と表面酸化皮膜構造

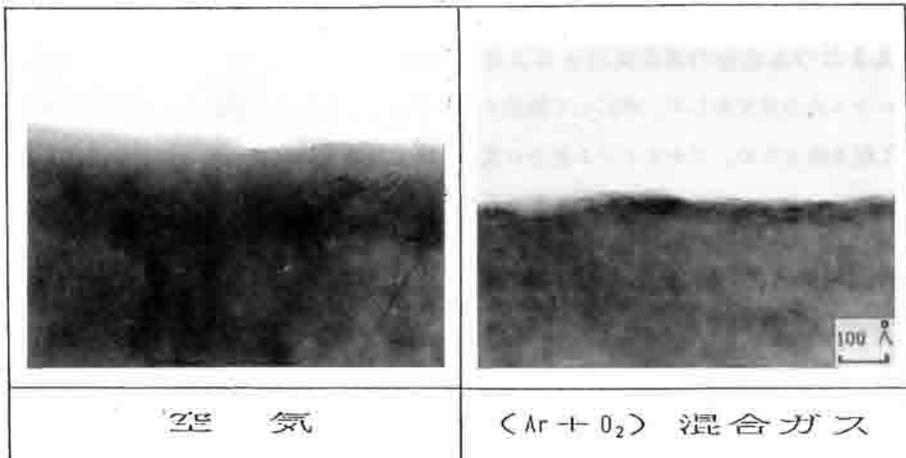


図3. 透過型電子顕微鏡 (TEM) による酸化皮膜の断面観察結果 (6063合金)

通常押出材および特殊押出材の表面酸化皮膜構造を調べるため、それらの酸化皮膜の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) にて観察した。その結果を図3に示す。通常押出材の酸化皮膜厚さが300Å程度であるのに対して、特殊押出材では50Å程度とうすくなっているのがわかる。一方電気化学的な手法 (ハンターホール法) により測定したバリアー皮膜厚さは、両者とも50Å程度であった。これらのことから、通常押出材の酸化皮膜はバリアー性の乏しいポーラスな部分が厚いといえる。

この様に酸化皮膜構造が異なる材料のガス放出率を次に示す。ガス放出率は、図4に示す配置で真空排気を行い、スルーブット法にて測定した。また四重極マスフィルタにて、放出ガス組成も分析できる様になっている。

室温排気時のガス放出率の経時変化を図5に示す。通常押出材よりも特殊押出材の方がガス放出率が低く、3時間程度の真空排気で、 10^{-10} Torr·l/s·cm³オーダーの値が得られているのがわかる。

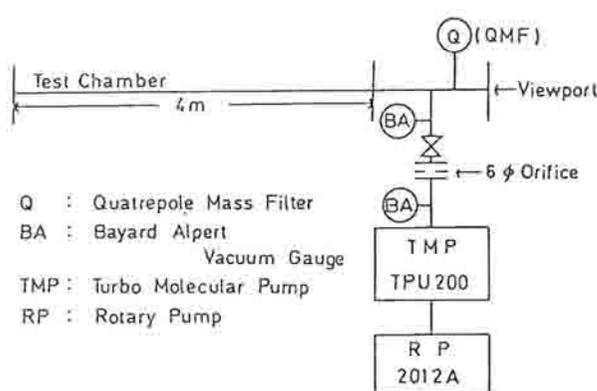


図4. 真空テスト方法

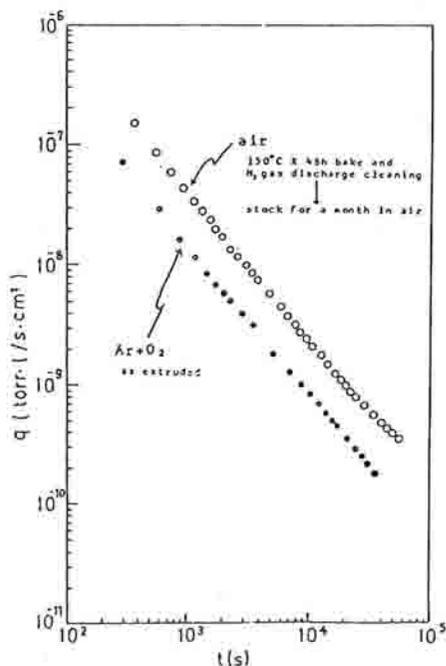


図5. 室温排気時のガス放出率の変化 (6063合金)

通常押出材を加熱脱ガス処理した時のガス放出率の変化を図6に示す。150°C×20hの加熱脱ガス処理後のガス放出率は、 5×10^{-12} Torr·l/s·cm³であった。次に特殊押出材を加熱脱ガス処理した時のガス放出率の変化を図7に示す。145°C×17hの加熱脱ガス処理後には、 2×10^{-13} Torr·l/s·cm³のガス放出率が得られており、通常押出材の1/10以下であった。

また材料表面に吸着しているガス組成も調べた。真空排気時に放出されるガスのマススペクトルを図8に示す。通常押出材ではマスナンバー18の水が支配的であるのに対して、特殊押出材ではマスナンバ

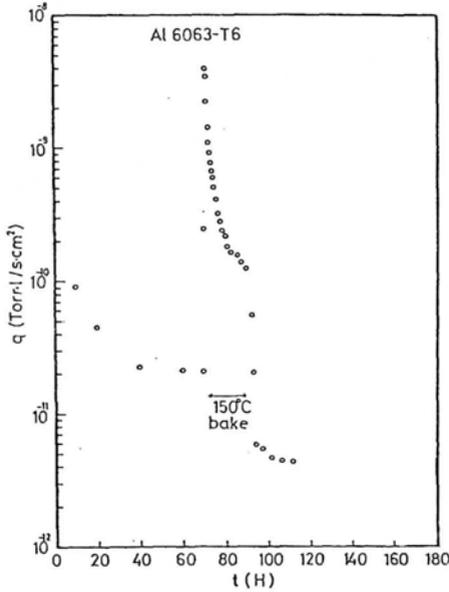


図6. 加熱脱ガス処理時のガス放出率の変化 (6063 通常押出材)

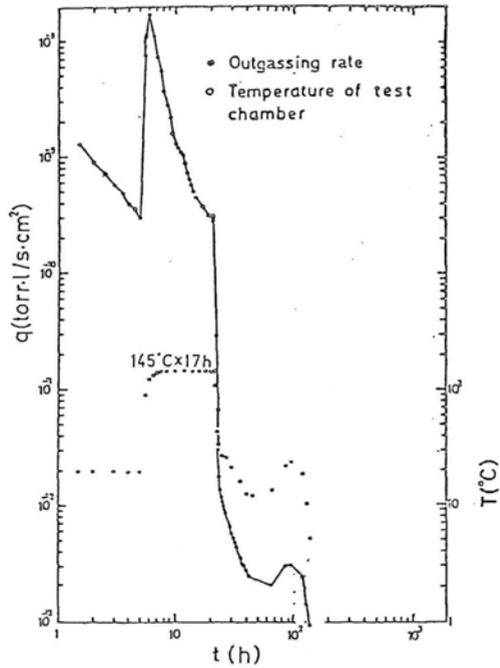
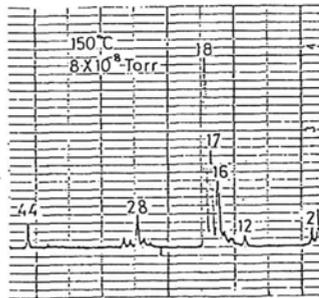


図7. 加熱脱ガス処理時のガス放出率の変化 (6063 特殊押出材)

6063
(Air)



6063
(Ar + O₂)

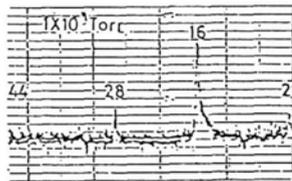


図8. 残留ガスのマススペクトル

— 16 (CH₄ + O) が支配的となっており、水はほとんど認められない。

以上の様に押出雰囲気の違いによりガス放出特性が大きく異なるのは、材料表面に吸着している微量の水が原因であると考えられる。従ってガス放出特性を改善するためには、大気中で生成する水和酸化皮膜の生成を抑制し、水分吸着の少ない緻密で安定な酸化皮膜を形成させることが重要である。

表1. ガス放出率測定結果

Alloy	atmosphere in extrusion	Outgassing rate (Torr·l/s·cm ²)
6063 <small>(noted)</small>	Ar+O ₂	2×10 ⁻¹³
1060		7×10 ⁻¹⁴

③ 複合押出
6063合金、および1060合金について、ガス放出率を比較した結果を表1に示す。ガス放出率は1060合金の方が一番優れており、加熱脱ガス処理後、 10^{-14} Torr·l/s·cm²オーダーの値が得られている。しかし純アルミニウムでは構造材として強度不足である。そこで特に超高真空を必要とする場合には、内皮が純アルミニウム、外皮が6063合金である

様な複合管として利用することが考えられる。この様な複合管を特殊押出法で製造する方法についても検討を進めている。

現在超大型の加速リング(周長83km)を持つSSC(Supper Conducting Super Collider)計画がアメリカを中心として進められており、その加速リングへ複合管を応用することについて、国立高エネルギー物理学研究所とともに検討を進めている。SSC計画の加速リングでは、ビームに伴う高周波壁電流をスムーズに流すため、電気抵抗の低い材料が望まれている。そこで内皮が99.99%高純度アルミニウム、外皮が6063合金である様な複合管を特殊押出法にて試作した。内皮の高純度アルミニウム層と外皮の6063合金とは冶金学的に接合されており、境界面には酸化物等の欠陥は存在していないことを確認している。

なおSSC計画に使用が予定されている複合管の断面形状は真円であるが、SSC計画以外の今後建設が予定されている加速リングの断面形状は真円ではなく、非円形である場合が多い。そこで、非円形管の複合化についても検討を進めている。

2.2 圧延材等の表面処理とガス放出特性³⁾

特殊押出材は良好なガス放出特性を有するものの、押出材であるがために製品形状および大きさが限定されるという欠点があり、特に民生用真空装置においては圧延材を使用しなければならない場合が生じてくる。また真空部分は種々の加工を施した後使用されることが多い。これらの圧延材および加工された部分の表面には、圧延時および加工時の油分および水分等が付着しており放出ガスの原因となるため、そのままの状態では超高真空用材料として利用できない。従って、圧延材および加工された部品等に対しては、その表面に存在する汚染層を除去するための洗浄工程が必要であり、かつ特殊押出法により得られたと同様な密で安定な酸化皮膜をいかにして制御し、形成させるかが重要である。

① 表面処理方法

表面処理として、まず材料表面の汚染物を除去するため、アルカリ洗浄を採用した。その後材料表面

に吸着した水分を蒸発させるため、真空中にて乾燥した。次に Ar+O₂ 混合ガス雰囲気中、180°C×6h の条件で加熱処理を行った。以下この方法により得られた材料を表面処理材と呼び、アルカリ洗浄を施しただけの材料をアルカリ洗浄材と呼ぶこととする。

② ガス放出率と表面酸化皮膜構造

ガス放出率の測定は、図4に示したと同様の方法で行なった。表面処理材、アルカリ洗浄材および特殊押出材のガス放出率を測定した結果を表2に示す。常温排気時および加熱脱ガス処理後とも、表面処

表2. ガス放出率測定結果 (6063合金)

(unit: Torr.l/s.cm²)

Sample	10h after room temperature pumping down	after baking (100°C X 24h)	
		10h	50h
Alkali etching	4.2×10^{-9}	1.0×10^{-12}	8.0×10^{-13}
Vacuum drying	1.6×10^{-9}	9.4×10^{-13}	5.0×10^{-13}
Surface treatment	3.2×10^{-10}	3.9×10^{-13}	2.4×10^{-13}
Special extrusion	3.8×10^{-10}	4.4×10^{-13}	2.5×10^{-13}

理材は特殊押出材とほぼ同等のガス放出率が得られているのがわかる。これに対してアルカリ洗浄材は常温排気時で約10倍、加熱脱ガス処理後で約3倍高いガス放出率を示しているのがわかる。

この様にアルカリ洗浄材と表面処理材とで、ガス放出率に大きな差が生じた原因を調べるため、ハン

ターホール法によるバリアー皮膜厚さおよびESCAによる酸化皮膜厚さを測定した。その結果を表3に示す。ESCAによる酸化皮膜厚さは、Al 2p電子の結合エネルギーに注目して次式により求めた。

表3. アルミニウム表面の酸化皮膜厚さ (単位: Å)

Sample	barrier film ¹⁾	oxide film ²⁾
Alkali etching	18	44
Surface treatment	35	42

1) by Hunter Fowle method

2) by ESCA

$$\frac{I(\text{oxide})}{I(\text{metal})} = \frac{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)}{\exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)}$$

ここで、 $I(\text{oxide})$ ：酸化物による積分強度、 $I(\text{metal})$ ：金属による積分強度、 d ：酸化皮膜厚さ、 λ ：酸化皮膜中の電子の平均自由行程である。 λ は 23.4\AA として計算した。バリアー皮膜厚さは、アルカリ洗浄材より表面処理材の方が厚かった。一方、ESCAによる酸化皮膜厚さは、アルカリ洗浄材と表面処理材とではほぼ同等であった。このことから、表面処理材に比べ、アルカリ洗浄材の表面には、バリアー性のない酸化皮膜が厚く生成しているものと考えられる。そしてバリアー性のない酸化皮膜の成長を制御することにより、特殊押出法と同等のガス放出率を有する表面処理法が開発できた。今後は本表面処理法を多種多様な形状の製品および加工された部品等に応用できるものと考えている。

3. アルミニウム合金の内部ガス

トリスタンリングの様な大型の電子加速器では、ビームが入射蓄積されるとガス放出が極端に大きくなる。これはビームから発生するシンクロトロン放射光が真空チャンバ内壁面に入射する際、多量のガスを叩き出すためである。トリスタンリングにおけるシンクロトロン放射光の臨界エネルギーは、140 KeV (25 GeV 運転) となり、光子の侵入深さは真空チャンバの厚みをこえるため^{注)}、ガス放出源は表面層だけでなく、材料の内部にまでおよぶものと考えられている。従って大型の電子加速器の場合、ガス放出特性が良好な材料を得るためには、特殊押出材の様にし密で安定な酸化皮膜を形成させるだけでなく、材料内部のガスを減少させる必要があるものと考えられる。以下に内部ガス分析法および内部ガスの低減法について記す。

注) 光子が外部にもれるのを防止するため真空チャンバのまわりに鉛がまきつけてある。

3.1 内部ガス分析法⁴⁾

アルミニウム中のガスはそのほとんどが水素であり、水素定量法に関しては、種々の特徴ある方法や装置が開発されている。しかし水素の定量下限は、 $0.05\text{cc}/100\text{g Al}$ であり、超高真空用材料として要求される極微量の水素を評価するという意味では、満足な定量下限であるとはいえない。定量下限を左右している主な理由として、試料の表面ガスの分離が不十分であることがあげられる。そこで内部水素の定量下限を改善するためには、試料の表面ガスを効果的に除去することが必要であると考え、イオンビームエッチングに関する検討を行った。イオンビームエッチング前後のアルミニウム表面をオージェ分析した結果を図9に示す。イオンビームエッチング前では酸化物としてのアルミニウム、炭素および酸素のピークが検出され、アルミニウム表面には、酸化皮膜および炭素化合物が存在しているものと考えられる。イオンビームエッチングを施すことにより、炭素および酸素のピークが消失し、金属としてのアルミニウムのピークが出現したことから、イオンビームエッチングを施せば、アルミニウム表面の

酸化皮膜および炭素化合物が除去できることがわかった。表面水素は、炭化水素、水酸化アルミニウム等の状態で、アルミニウム表面の酸化皮膜中に吸蔵されているものと考えられる。従ってアルミニウムの内部水素分析における表面浄化法として、イオンビームエッチングは、有効な方法であるといえる。真空溶解 (10^{-5} torrオーダー) により得られた、試料の全表面をイオンビームエッチングした後、ガス分析するという方法を採用することにより、現状では0.0055cc/100g Alの水素が定量できる様になってきた。

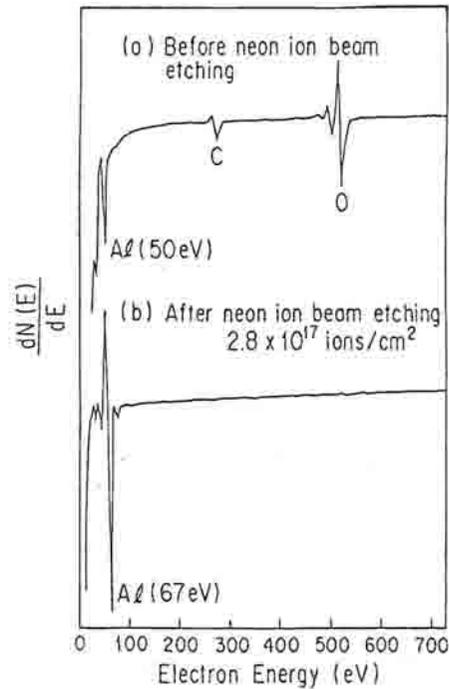


図9. イオンビームエッチング前後のアルミニウム表面のオージェ分析結果

3.2 内部ガスの低減法

内部ガス（内部水素）を低減させ、かつ非金属介在物を除去することを目的として、溶湯処理が行われている。従来の溶湯処理はパイプを通して塩素を吹込み、フィルターを通過させることによって行っていたが、この方法では十分な脱ガスを行うまでに長時間を必要とし、塩素による公害が問題であった。そこでGBF⁵⁾ (Gas Bubbling Filtration) という呼称で非常に優れた方法を開発した。この方法はアルゴンを微細な気孔として溶湯中に吹込むため、脱ガス効果が良く、塩素を使わないので無公害である等の特徴を有している。またこの方法によれば、わずか3分間の処理で0.50cc/100g Alの内部水素が0.10cc/100g Alまで減少し、かつ非金属介在物も除去されることを確認している。今後はシンクロトロン放射光照射時にもガス放出の少ない材料開発が必要である。

4. おわりに

アルミニウム合金の超高真空特性について、主に表面層制御の立場から述べた。今後は、ガス放出特性に関するさらに詳細な検討が必要であると同時に、ガス放出特性以外の特性、例えば耐食性等種々の目的に応じた機能材料の開発も必要になるものと考えられる。

またアルミニウム合金を利用した新しい真空装置の開発には未知の分野も多く、素材メーカー、装置

メーカーおよびユーザーの3者の相互協力が是非共必要であると考えている。

最後に本研究は、国立高エネルギー物理学研究所の石丸教授の御指導を得たものであり、ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 石丸：軽金属，33(1983) 103
- 2) 加藤他：軽金属，35(1985) 228
- 3) 加藤他：軽金属，38(1988) 462
- 4) 加藤他：真空，31(1988) 489
- 5) 大塚他：アルトピア(1986) 18