

Al-Mg系5052合金表面のオージェ電子分光法による解析

AES-Analysis of Thin Surface Films on the 5052 Al-Mg Alloy

小池 義彦*・本間 禎一*

Yoshihiko KOIKE and Teiichi HOMMA

1. はじめに

最近、真空用構造材料として、アルミニウム合金が使われている。これらは、超高真空領域で使用されるために、放出ガス量が低くなるように表面状態を制御する目的で、加工に際して特殊な条件で処理がなされている¹⁾。

このような表面からの放出ガス量として、 10^{-10} Pa m³/m²s ($\sim 10^{-13}$ torr l/cm²s)の値が報告されている^{2,3)}。放出ガス量を、さらに低減するためには、超高真空領域における残留ガスの主成分である H₂の制御が必要であり、これと関連して、表面効果⁴⁾を制御しなければならない。 10^{-13} Pa 台の極高真空をえるためには、オーステナイト系ステンレス鋼の装置の場合には、ポンプやすべての付属部品を含む系全体を真空中、高温($\sim 450^\circ\text{C}$)で長時間(2~3日)焼き出しをするか、あるいはそれと同等の処理、操作を施す必要がある⁵⁾。しかし、アルミニウム合金材料に関しては、一般に、焼き出し温度に制限($T < 150^\circ\text{C}$)があるために、ステンレス鋼に施されるような高温の焼き出しは加えられない。低温の焼き出しで、放出ガス量が低減する表面状態をえるために、二つの方法が考えられる。一つは、TiNなどを表面に被覆して、表面を改質する⁶⁾。もう一つは、アルミニウム合金の表面そのものを、適当な処理(もし、あるならば)を施すことによって、放出ガス量が少ない表面状態に変える、ことである。

後者に関連して、種々の表面処理に対応するガス放出量の測定が行われている^{7,8)}。一方、アルミニウム合金を対象として、表面処理に伴う、表面状態の調査、研究が進められている⁹⁾。これまでの調査でえられた知見によれば、超高真空用材料として、一般に用いられている Al-Mg系および Al-Mg-Si系合金の表面は、加工処理の条件(切削か押し出しか、また、雰囲気制御をするか、しないか)の違いによって、異なる厚さの酸化層が形成し、その組成分布も変化する。しかし、酸化層の成長機構および結晶状態については、まだ不明な点が残されている。また、マグネシウムの存在状態とガス放出との関連につ

いても、ゲッター作用の可能性が示唆される¹⁰⁾など興味ある未解決の問題があることが、指摘されている。

ここでは、マグネシウムを含むアルミニウム合金を対象として、酸化層の成長機構、および結晶状態とガス放出との関連を明らかにする目的で現在、進めている調査のうち、形成酸化層中のマグネシウムの存在状態について、オージェ電子分光法を用いて、えられた結果を報告する。

2. 実験方法

薄膜酸化層の形成段階において、加熱条件によって、マグネシウムがどのような挙動をとるのかを調査する目的で、Al-Mg系の5052合金を用いた。表1に、その化学成分を示す。

Al-Mg 2元合金の熱酸化挙動が、初期表面状態の影響を受けることが報告されている¹¹⁾。初期の表面状態をそろえるためと、表面洗浄を兼ねて、あらかじめ電解研摩を施した。

加熱処理として、次の二つの温度条件を選んだ。

- (1) 焼き出し条件に相当する、真空中加熱 (150°C)
- (2) 押し出し条件に対応する、加熱酸化 (500°C)

これらの熱処理は、UHV横型炉(到達圧力 4×10^{-7} Pa)を用いて行った。試料の処理条件の詳細を表2に示す。

熱処理の後、試料表層の組成をオージェ電子分光法(AES)によって調査した。AESの測定条件および深さ方向の分析に際しての、イオンエッチング条件を表3に示す。

3. 測定結果および考察

(1) 真空中加熱 (150°C)

表1 用いた5052合金の化学成分 (wt%)

	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
5052	0.01	0.10	0.30	0.02	2.55	0.00	0.21	0.01	残部

* 東京大学生産技術研究所 第1部

研究速報

表2 試料の処理条件

1. 電解研磨: $\text{HClO}_4 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 5$, 0.25 mA 一定
2. 水洗
3. 脱水乾燥: エタノール中浸漬, 乾燥
4. 加熱処理: (i)真空中加熱 150°C, 4×10^{-7} Pa, 24 時間 (ii)加熱酸化 500°C, 酸素圧 10^{-3} Pa, 45 分

表3 表面解析の実験条件

電子ビーム径	試料電流	追従因子 fr	イオン銃電圧	イオン電流
~0.3mm	(i) 1.41 μA (ii) 1.26 μA	2.9 eV^{-1}	(i) 0.6 kV (ii) 0.8 kV	20 mA

高エネルギー側の Al および Mg の KLL スペクトルを図1に示した。エッチング直前(時間0)における試料の最表面に、マグネシウム(1186 eV)が認められる。このマグネシウムのオージェピークはエッチングに伴い、急速に減少し、表面近傍にのみ偏在していることが、エッチングに伴う、一連の測定から確かめられた。

表面に存在するマグネシウムとアルミニウムの化学状態を判定するために、低エネルギー側の LMM スペクトルを測定した。えられた結果を図2に示す。

純アルミニウムの標準試料(99.9+% Al)を用いて測定した、低エネルギー側のオージェスペクトルから、アルミニウムの金属状態は68 eVに、酸化状態は38 eVおよび58 eVにピークが現れることがわかっている。

これらと照合することにより、図2中の、アルミニウムのピークは、表層部で酸化状態であり、この状態は、エッチングが進んで、下地の金属部に達するまで続く。

表層部に偏在しているマグネシウムの化学状態については、純マグネシウムの標準試料(99.9+% Mg)を用いて、同様に求めた、金属状態のピーク位置(47 eV)および酸化状態のピーク位置(33 eV)と、それぞれ照合した。

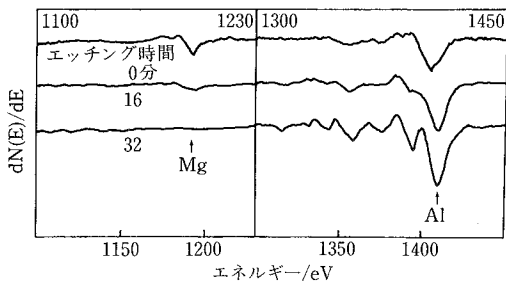


図1 150°C真空中加熱表面の高エネルギー領域オージェスペクトル

その際に、接近して現れるアルミニウムの酸化状態のピークとの分離が悪く、定性的な判別しきれなかった。高エネルギー側の KLL スペクトル(図1)から、最表面に存在することが認められたマグネシウムの状態については、表面分析に際して、一度、大気に露出したこともあって、少なくとも、エッチング時間0では、酸化状態である。低エネルギー側のスペクトル(図2)において、金属状態のマグネシウムに対応する47 eV付近に見られる、小さなピークは、酸化状態のアルミニウムに固有のスペクトルであると判定された。図3に、このことを裏づける証拠を示した。同図中、aは電解研磨のみを施した表面(5052合金)の低エネルギー側のオージェスペクトルである。酸化層で覆われており、下地の金属からのピークは認められない。エッチングを行うと、直ちに、下地からの金属のピークが現れる(同図b)。

一方、同図のCは、純マグネシウムの室温自然酸化表面からのスペクトルである。この場合、スペクトルaに見られる47 eV付近の小さいピークは酸化状態のアルミニウムの固有のスペクトルであると判定された。

(2) 加熱酸化(500°C)

熱酸化した表面の、高エネルギー側の Al と Mg の KLL スペクトルを図4に示した。エッチング時間0における試料の最表面には、主に、マグネシウムが存在している。このマグネシウムの富化は、内部まで続いており、エッチングの途中(16分)でも、明瞭に認められる。表層に

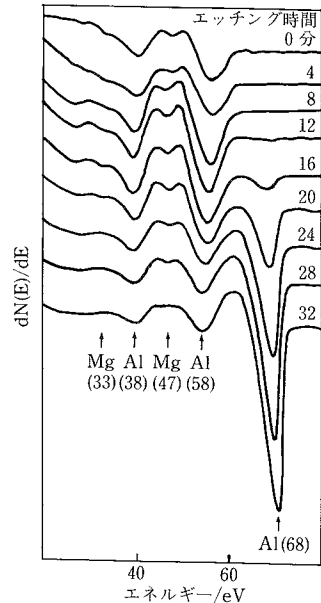


図2 150°C真空中加熱表面の低エネルギー領域オージェスペクトル

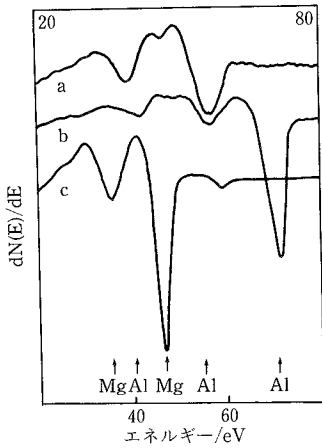


図 3 電解研磨表面 (a, b) と純マグネシウム表面のオージェスペクトル

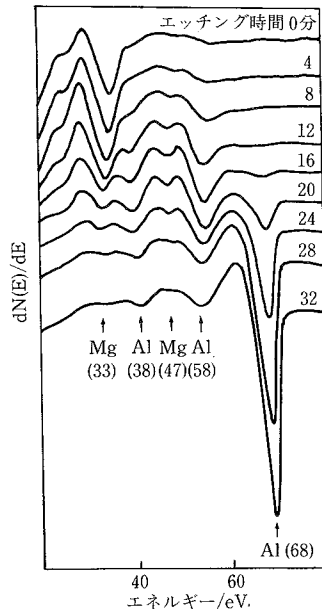


図 5 500°C熱酸化表面の低エネルギー領域オージェスペクトル

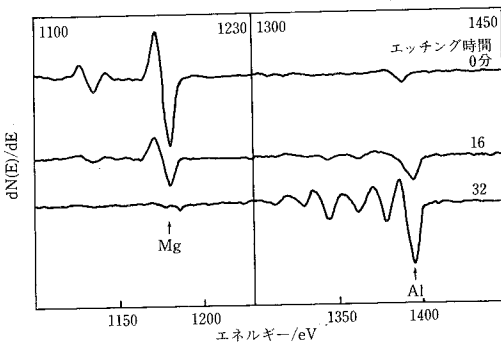


図 4 500°C熱酸化表面の高エネルギー領域オージェスペクトル

存在するマグネシウムとアルミニウムの化学状態を判定するために、低エネルギー側の LMM スペクトルを測定した。図 5 に、これを示す。

酸化状態のマグネシウムのピーク (33 eV) が認められる以外に、他のピークが見られないことから、最表面層はマグネシウム酸化物で、ほぼ全域が覆われているものと判定された。エッチングに伴って、酸化状態のアルミニウムのピーク (58 eV) が現れ、エッチングが進むにつれて、深さ方向に、そのピーク高さが増加し、対応して酸化状態のマグネシウムのピーク高さが減少する。このことから、酸化層の中で組成変化があることが唆される。

(3) 考察

合金中に含まれる微量のマグネシウムが、熱処理に伴って表層に富化することは、Al-Mg-Si 系 6063 合金でも

見いだされている¹²⁾。マグネシウムの表面富化の機構については、1 wt % Mg を含む Al-Mg 2 元合金による調査¹³⁾によれば、およそ 350°C をはきんで、低温側と高温側で異なることを見いだされている。すなわち、低温側では、初期に形成した非晶質のアルミニウム酸化層中を拡散して表面に達したマグネシウムが、次いで、表面で MgO 相を分離することによって、表面に MgO 層が形成する。

一方、高温側では、初期にアルミニウム酸化層中を、マグネシウムが拡散して、表面で MgO 相を分離するが、次いで、固相反応によって、スピネル相 $MgAl_2O_4$ が形成する。したがって、表面のマグネシウムの組成は、MgO 層のみで覆われているのか、 $MgAl_2O_4$ 層で覆われているのか、あるいは、その中間段階であるのかによって異なる。5052 合金の場合に、電解研磨をした初期表面は、マグネシウムを含まないアルミニウム酸化層で覆われており、これを 150°C に加熱することによって、マグネシウムが表面に拡散して、表面にマグネシウム酸化物相を形成したと考えられる。電解研磨表面と 150°C で加熱した表面の反射電子線回折によれば、表面の酸化層は非晶質であるが、MgO に類似した回折パターンも、加熱した試料の一部で観察され¹⁴⁾、前述の考えを支持している。

MgO の形成は、500°C における熱酸化表面の反射電子線回折パターンから確認された。Al-Mg 2 元合金の場合に、 $MgAl_2O_4$ の形成が、30~60 分で起こっている¹³⁾ が、5052 合金表面の場合には、酸化時間 45 分は、スピネル形

研究速報

表4 マグネシウムの平衡蒸気圧

温度(°C)	30	150	300	500
蒸気圧(Pa)	2×10^{-15}	7.8×10^{-8}	4.0×10^{-3}	1.0

成への前駆段階であると考えられる。

MgO が最表面に形成する前述の現象は、初期の表面状態にきわめて敏感であることが見いだされている¹¹⁾。とくに、低い酸素圧 ($P_{O_2} < 10^{-1}$ Pa) の場合に、アルミニウム酸化層が初めに存在していない表面 (たとえば、アルゴンエッチングで清浄にした表面) 上に MgO が表層偏析し難いことが見いだされている。また、350°C 以下において、非晶質のアルミニウム酸化層で覆われた表面の場合に、MgO の成長が促進される。電解研摩表面は、非晶質の水和酸化物で覆われており、加熱によって、脱水反応が起こり、欠陥を含む非晶質酸化物になるものと思われるので、Mg イオンの拡散が促進されるのであろう。

Al-Mg 2 元合金の加熱 ($T > 450^\circ\text{C}$) に際して、マグネシウムの蒸発が観察されている。その蒸気圧を、熱化学数値¹⁵⁾を用いて、次式により計算した値を表4に示す。

$$\log p \text{ (Pa)} = 133 (-7550 \cdot T^{-1} - 0.855 \log T + 11.41) \quad (1)$$

500°C の熱酸化に際して、UHV 横型炉の内部の低温側に、マグネシウムの蒸着が見いだされた。蒸発は MgO 形成で阻止される¹¹⁾ので、加熱の初期に起こったものと思われる。昇温脱離実験でも蒸着が見いだされ、活性な蒸着表面への気体の選択吸着が別に見いだされた¹⁶⁾。

蒸発するマグネシウムの量 W (g/m^2) は、蒸発速度 Γ_m ($\text{g}/\text{m}^2\text{s}$) と時間 t の積として、次式で求められる。

$$W = \Gamma_m \cdot t = 4.4 \times 10^{-4} p (M/T)^{1/2} \cdot t \quad (2)$$

ここに、 p は平衡蒸気圧 (Pa)、 M は分子量、 T は絶対温度、MgO の密度を $3.7 \times 10^6 \text{ g}/\text{m}^3$ として、150°C の蒸発量から MgO の表層形成量を求めると 2 nm 以下となる。

4. 結 論

- 1) 電解研摩を施した、Al-Mg 系 5052 合金の表面は、焼き出し温度に相当する 150°C の真空中で、長時間 (24 h) 加熱に伴い、アルミニウム酸化層の最外層が酸化マグネシウムを含む組成に変化する。
- 2) 同合金表面は、熱間押し出しに相当する加熱 (500°C、酸素圧 10^{-3} Pa、45 分間) によって、マグネシウム富化酸化物が表層に形成する。この酸化層の組成は、内層に向かって連続的にアルミニウムが増加

する。

- 3) 500°C の高温加熱に際して、初期に、マグネシウムの蒸発が起こる。
- 4) 500°C までの温度範囲で、加熱処理を施すとき、5052 合金表面における酸化挙動およびマグネシウムの蒸発挙動は、ほぼ同量のマグネシウムを含む Al-Mg 2 元合金の各挙動と対応している。

謝 辞

本研究を進めるにあたり下記の諸氏から多大の御援助を頂きました。

田中彰博氏 (現アルバック・ファイ (株))、藤田大介氏、岡島義昭氏 ((株) 日立製作所・日立研究所)、小林保夫氏 (三菱アルミニウム (株))

紙面を借りて深く感謝の意を表します。

(1986年3月10日受理)

参 考 文 献

- 1) 加藤豊, 塚本建次, 磯山永三, 内山利光, 真空, **28**(1985) 785
- 2) 宮本正夫, 伊藤隆夫, 小牧昭二郎, 成島勝也, 石丸肇, 真空, **28** (1985) 87
- 3) J.R.Chen, K.Narushima and H.Ishimaru, J. Vac. Sci. Technol., **A3** (6) (1985) 2188
- 4) B.C. Moore, J. Vac. Sci. Technol., **17** (4) (1980) 836
- 5) 村上義夫, 真空, **15** (1972) 177
- 6) J.R.Chen, K.Narusawa, M.Miyamoto and H. Ishimaru, J. Vac. Sci. Technol., **3** (3) (1985) 1703
- 7) Y. Strausser (山本進一郎訳), 真空, **12** (1969) 389
- 8) 富永五郎 (代表), 超高真空用材料の材質と表面処理に関する研究, 文部省科学研究費総合研究 (A) 研究成果報告, 昭和 54 年度課題番号 335002
- 9) 高エネルギー物理学研究所の石丸肇教授が中心となって、「アルミニウム合金表面研究会」がこの問題を取り上げ、すでにその研究成果が 3 報まで表面処理研究 (アイオニクス株式会社刊) として出されている。
- 10) 成島勝也, 表面処理研究, 昭和 58 年第 1 巻 6 号, 14
- 11) B.Goldstein and J.Dresner Surface Sci., **71** (1978) 15
- 12) 成島勝也, 石丸肇, 真空, **27** (1984) 457
- 13) I.M.Ritchie, J.V.Sanders and P.L.Weickhardt, Oxid. Metals, **3** (1971) 91
- 14) 本間禎一, 藤田大介, 山下和秀, 金山孝範, 小池義彦, 後藤克己, 日本金属学会春期講演大会講演概要, (1986-4) 396
- 15) O.Kubaschewski and C.B.Alcock, Metallurgical Thermochemistry, 5th. ed. (Pergamon Press, 1979), 366
- 16) 藤田大介, 本間禎一, 発表準備中