ステンレス鋼の吸着ガスの昇温脱離特性*

石川 雄一**・吉村 敏彦**・高橋 主人**

(昭和62年1月13日 受理)

Thermal Desorption of Adsorbed Gases from Stainless Steel

Yuichi ISHIKAWA**, Toshihiko YOSHIMURA** and Kazue TAKAHASHI**

(Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd, Tsuchiura-shi, Ibaraki)

(Received January 13, 1987)

1. はじめに

超高真空中での到達圧力を強く支配する要因の一つである材料からの放出ガス速度を決定する放出ガス源としては、材料表面に吸着しているガス、材料内部に溶け込んでいるガス、材料中の不純物の拡散により表面で形成されたガスなどが挙げられる。これら放出ガス源の重要度は材料、履歴さらに使用条件によって大きく変化する。

通常の高真空中から超高真空中を得るための排気時間では表面に吸着したガスの脱離放出が支配的になる。表面脱離による放出ガス量は吸着分子の種類や量、さらに脱離エネルギーに依存すると考えられ、またこれら吸着種、吸着量や脱離エネルギーは表面自体の性状すなわち表面の元素組成、結合状態や表面粗さなどに支配されると考えられる。特に超高真空容器材料として普及しているステンレス鋼は真空中での加熱により加熱温度、時間に応じて、表面状態が大きく変化することが知られている¹⁻⁴⁾。本報では表面状態と放出ガス速度の関係を把握し、より低い放出ガス速度を得るための最適の表面状態を見出すための予備検討として行なった空気中や真空中での加熱条件を変化させて処理したステンレス鋼の表面吸着ガスの昇温脱離特性を報告する。

2. 実験装置及び実験方法

本実験に用いた昇温脱離試験装置を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 A measuring scheme for thermal desorption spectrum.

本装置は試料加熱用石英管（内径60 mm）と計測用のステンレス鋼製容器より構成されている。ポンプの排気速度は計測容器とポンプ間に取付けたオリフィスにより30 l/s（N₂換算）に規定している。試料の加熱には赤外線加熱炉を用いた。長さ60 mm、幅20 mm、厚さ50 μmの試料をCA熱電対で石英管内に吊るし、試料のみに赤外線を集光させて、試料表面から脱離したガスを四重極質量分析計と校正したノード型B-Aゲージで計測した。昇温はPID制御により、800°Cまで10°C/sの一定速度で行なった。赤外線は石英管を透過し、中心部の試料のみを加熱するが、試料からの輻射による石英管の加熱によるガスの脱離が400°C以上では顕著になるため、スペクトルは400°Cまでとることとした。

供試試料は市販のSUS 304鋼の箔（厚さ50 μm）で

* 昭和61年11月13日 第27回真空に関する連合講演会で講演（13Aa-4）

** (株)日立製作所機械研究所（茨城県土浦市）

Table 1 Annealing conditions of type 304 stainless steel

Atmosphere	Temperature (°C)	Time (h)
Vacuum*	250	14
Vacuum	450	2
Vacuum	600	2
Vacuum	700	2
Vacuum	800	2
Air	250	2**

* At a pressure of 10^{-7} Torr prior to annealing

** Followed by 250°C vacuum annealing for 2 h

Table 1 に示す条件でアニーリング及び酸化をした。試料の中央部に0.2 mm 径の GA 熱電対を点溶接し、各線をアルミナ管で絶縁し、計測容器の電流導入端子に接続した。実験手順を **Fig. 2** に示す。

すべての試料はまず最初にアセトンで脱脂し、その後石英管内に入れ、排気し圧力が 10^{-7} Torr 台になった後、**Table 1** に示す各種処理を施した。処理後1時間大気中に放置し、再び排気し2.5時間経過してから、試料を昇温速度 10°C/s で 800°C まで加熱した。2.5時間の排気でいずれの場合も 5×10^{-7} Torr 以下の圧力が得られた。

なお SUS304鋼の主構成元素の効果を調べるために、Fe と Ni の純金属箔（厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ ）と Cr の純金属板（厚さ 5 mm ）を用いた昇温脱離試験も行なった。いずれも 800°C で2時間のアニーリングを行なった後、昇温脱離試験に供した。また 800°C 、2時間のアニーリング後さらに 250°C で2時間の大気中酸化も行ない、酸化物に対する脱離特性も調べた。

3. 実験結果と考察

Fig. 3 に各種処理をしたステンレス鋼の昇温脱離スペクトル (TDS) を示す。

なお熱電対とアルミナ絶縁管にも赤外線が入射して脱離するガスも測定に含まれている。このため熱電対とアルミナ管のみのブランク試験を行なった結果も図中に示す。

アニーリング温度が 250°C から 600°C になるにつれて、第1脱離ピークは低温側に移るとともに脱離量も減少する。しかしさらに温度が高くなると脱離量は増加する。 800°C のアニーリングでは脱離ピークの右側に肩が現れ、二つのピークがあるように見られる。第2ピーク以後はあまりはっきりした形状のピークとはならない。なお Q マス測定では第1ピークは殆ど $m/e=18$ の水の脱離によるものであった。

(a) Vacuum annealing **(b) Air oxidation** **Fig. 2** Experimental procedures. **Fig. 3** Thermal desorption spectra of annealed stainless steels.

次にステンレス鋼の主構成元素である Fe, Cr, Ni がステンレス鋼表面でのガスの吸着、脱離反応に如何に関わるかを検討するために、純 Fe, Ni 箔及び純 Cr 板の TDS 測定も行なった。いずれの金属もステンレス鋼と同様な手順、すなわち 800°C で2時間アニーリングを施した後1時間大気放置し、2.5時間排気して TDS 測定を行なった。その結果を **Fig. 4** に示す。

比較のために 800°C で2時間アニーリングした SUS304鋼のデータも示した。三つの金属を比べると、ステンレス鋼の第一ピーク位置に脱離ピークをもつのは Fe のみである。Ni や Cr は 100°C 以下では顕著なピークを示さず、温度が上るにつれて脱離量が急増する傾向にある。なお純 Cr は Fe, Ni に比べてマスが大きいため、同一速度で昇温するのにより高い電力を必要とする。従って試料からの輻射による石英管の加熱による脱離が

Fig. 4 Thermal desorption spectra of type 304 stainless steel and its major alloying elements (Vacuum annealed at 800°C for 2 h and exposed to air for 1 h).

Fig. 5 Thermal desorption spectra of type 304 stainless steel and its major alloying elements (Vacuum annealed at 800°C for 2 h, exposed to air for 1 h, oxidized in air at 250°C for 2 h, vacuum annealed at 250°C for 2 h and followed by 1 h air exposure).

400°C以下でも顕著となるため、この急増が見られたとも考えられる。

ステンレス鋼のスペクトルはFeのスペクトルとよく類似している。特に第1脱離ピークは脱離温度も一致しており、この第1脱離ピークがステンレス鋼表面に存在するFeから脱離する水分子に起因することが推察される。

なおAES分析結果ではSUS304鋼^{1,2)}やFe⁵⁾は高温アニーリングで表面にSが偏析することが知られている。ステンレス鋼の場合、このSは表面でのガス吸着に対し抑制効果を示すが、大気開放すると酸化され、その後の吸着に対しては抑制効果がないことが示されている⁶⁾。

SUS304鋼の平均組成に基づき、Fe、Cr、Niの脱離スペクトルから予測したSUS304鋼の合成スペクトルを図中に示す。第1脱離ピーク以外あまり良い一致が見られないが、これは合成曲線がバルクの平均組成に基づくものであり、表面の組成はこれと異なっていることがAES分析や後に示すアトムプローブ分析で明らかにされており、さらに表面でのこれら元素の結合状態が酸化などをうけて異なってくるためと考えられる。

Fig. 5は800°Cで2時間アニーリングをした試料を250°Cで2時間、大気中で酸化し、その後250°Cで2時間真空排気し、さらに1時間大気開放してから、2.5時

間排気の後、TDS測定を行なった結果である。

Feの酸化物の第1脱離ピークは30°C程高温側に移り、Fig. 4のSUS304鋼の第1脱離ピークの肩の位置に一致している。FeはFeOに比べてOHの吸着量が大きく、脱離のための活性化エネルギーも低いことが知られており⁷⁾、SUS304鋼の100°C付近での脱離ピークは表面に存在するFeとFeOに吸着した水分子に起因するものと考えられる。また酸化により、Cr、Niでは脱離量が減少しているが、一方Feでは低温のピークは減少するものの、高温で急増する結果が得られている。これはSUS304鋼の酸化の結果と良く一致している。酸化したSUS304鋼が未酸化のものに比べて、高温側での脱離量が増加しているが、これは水分子の脱離でなく、主に $m/e=28$ 、COの脱離によるものであった。これはFe-Cr系合金の酸化で知られているように⁸⁾、表面におけるFe酸化物の割合が増加したためと考えられる。

AES分析の結果では¹⁾、Crの表面濃縮率は25~40%であり、Niはおおよそ10%前後で、アニーリング温度では余り大きく変化しない。オージェ電子の脱出深さから考えると、この表面濃度は数原子層にわたる値の平均値であり、ガス分子との相互作用にあずかる真の最表面層の濃度を必ずしも表していない。そこで最外表面層の情

Fig. 6 Surface Fe concentration variation in stainless steel due to annealing (determined by atom probe).

報が得られるアトムプローブを用いて、450°, 600°, 800°における最表面組成を測定した。測定手段については他誌⁹⁾に詳述する。その結果を Fig. 6 と Fig. 7 に示す。

450°Cに比べて、600, 800°CではCrの最表面濃縮が顕著で50%以上の濃度に達している。一方Fe濃度は600°Cで最小値を示している。この結果はFig. 3で600°Cアニーリングのものの第1脱離ピークも小さかったことと一致し、このピークがFeからの水分子の脱離によることを裏付けるものである。AES分析ではSUS304鋼ではSの他にもPやNが偏析し、表面における濃度は10~20%に達する。そしてこれらの元素とガス分子との相互作用が高温側のピークに寄与するものと考えられるが、現在のところその効果がどれほどであるかは推定できない。

4. ま と め

真空中でのアニーリング温度を変化させたステンレス鋼の昇温脱離スペクトルを測定した結果、アニーリング温度に応じて脱離スペクトルの形状、すなわちピークの

Fig. 7 Surface Cr concentration variation in stainless steel due to annealing (determined by atom probe).

大きさやピーク温度が変化する。これはアニーリングによる表面での主構成元素や非金属元素の濃度の変化に関係するものと考えられる。100°C以下の脱離ピークはFeに関連し、また100°C付近のピークはFeOに関連することが明らかとなった。また600°Cのアニーリングでこのピークが最小となるのは最外表面のFe濃度が減少するためであることが明らかとなった。

〔文 献〕

- 1) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 46 (1982) 494.
- 2) C. L. Briant and R. A. Mulford: Met. Trans., 13A (1982) 745.
- 3) G. Hulquist and C. Leygraf: J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 85.
- 4) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira: Corros. Sci. 18 (1978) 125.
- 5) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 43 (1979) 414.
- 6) 田中彰博, 藤田大介, 本間慎一: 真空, 28 (1985) 296.
- 7) N. C. Debnath and A. B. Anderson: Surf. Sci. 128 (1983) 61.
- 8) G. Hulquist and C. Leygraf: Mat. Sci. & Engng. 42 (1980) 199.
- 9) K. Takahashi, Y. Ishikawa, T. Yoshimura and O. Nishikawa: Presented at the 33rd International Field Emission Symposium, July, 1986.