酸化させたインバー材の昇温脱離法によるガス放出特性*

山根未有希*¹・妻木 伸夫*¹・平沢 重実*²・海老根隆男*²

(受理1998年12月12日, 掲載決定1998年2月7日)

Outgassing Characteristics of Oxidized Invar Samples
using Thermal Desorption SpectroscopyMiyuki YAMANE*¹, Nobuo TSUMAKI*¹,
Shigemi HIRASAWA*² and TAKAO EBINE*²*¹(Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kandatsu 502, Tsuchiura, 300 Ibaraki)*²(Electron Tube and Device Division, Hitachi Ltd., Hayano 3300, Mobara, 297 Chiba)

(Received December 12, 1997 Accepted February 7, 1998)

The outgassing characteristics of Invar samples oxidized in atmosphere at 600°C was measured by thermal desorption spectroscopy (TDS). The Outgassing rate of the oxidized Invar samples was three times larger than that of as-received Invar samples. After outgassing by heating in vacuum, no significant difference was found in the adsorption rates in atmosphere between the oxidized and as-received Invar samples. Once the samples were heated in vacuum, the length of exposure in atmosphere had little influence on the adsorption rates.

1. はじめに

インバー材はNiを約36%含んでいる鋼であり、線膨張率がFeやNiよりも約1/10と小さい。この特性を生かし、パイメタルの低膨張側など制御機器や精密機器、また真空部品に使用されている。真空部品として使用する際には、防錆効果や放射率向上のため表面に酸化膜を形成することがある。そこで、酸化膜を形成したインバー材のガス放出特性及びガス吸着特性を、昇温脱離法(TDS)により測定した。

2. 実験装置及び試料

ガス放出特性を測定するための昇温脱離装置の構成をFig. 1に示す。装置は、試料を交換するための導入室、試験容器及びポンプ室から成る。導入室及び試験容器はステンレス鋼製で、ゲートバルブ(VAT製:手動式)

Fig. 1 Experimental apparatus for the measurements of outgassing rates.

* 平成9年11月6日 第38回真空に関する連合講演会で講演

*¹ 日立製作所 機械研究所 (〒300 茨城県土浦市神立町502)

*² 日立製作所 電子デバイス事業部 (〒297 千葉県茂原市早野3300)

Fig. 2 Flow diagram of sample preparation and experimental procedures.

を介して接続されている。試験容器には、試料を加熱するための試験室（石英ガラス管：外径 $\phi 60$ mm，長さ約 530 mm）がついている。試験容器とポンプ室の圧力は B-A ゲージ（日電アネルバ製：MIG920）で測定した。又，分圧は四重極質量分析計（日電アネルバ製：AQA100MPX）で測定した。試験容器とポンプ室の間に流量測定用のコンダクタンス 10 l/s のオリフィスがある。導入室は，ターボ分子ポンプ（大阪真空製：排気速度 150 l/s）で排気される。試験容器及びポンプ室は，ターボ分子ポンプ（バルザース製：排気速度 330 l/s）で排気され，試験容器の到達圧力は 5×10^{-7} Pa である。導入室から試験室までの試料の移動は，O リングでシールされたシャフトを軸方向に上下させて行う。試験容器に取り付けられた O リングとシャフトの端面により，試験室をシールする。試料は，赤外線加熱ヒータからの輻射により，石英ガラス管外部から加熱される。試料温度は，試料にスポット溶接された $\phi 0.1$ mm のクロメル-アルメル（CA）熱電対で測定する。

この装置を用いて試料を一定の昇温速度で加熱し，試験容器及びポンプ側の圧力の差から，スループット法により，試料からのガス放出量を求める。試料は $20 \times 60 \times 0.2$ mm の長方形である。

Fig. 2 に，酸化膜からのガス放出量（図中(A)）及び大気中に放置したときの吸着量（図中(B), (C), (D)）を測定するための実験手順を示す。まず，インバー材を大気中で 600°C に加熱処理し，インバー材表面に酸化膜を形成し TDS 測定する。昇温速度は 0.17°C/s で， 600°C まで昇温する。次に，先の TDS 測定（図中(A)）終了後，1 時間及び 1 週間大気にさらして（図中(B),

Fig. 3 TD spectra of (A) the oxidized and (E) the as-received Invar samples as prepared described in Fig. 2.

(C))，酸化膜に再吸着したガス量を TDS 測定する。また，Fig. 2 には，酸化膜のガス放出特性の比較試料として作製した，インバー材の酸化膜なし試料（図中(E), (F)）及び Ni 板に金メッキした試料（図中(G)）についての実験手順を示す。

3. 実験結果

3.1 酸化膜のガス放出特性

酸化膜ありと酸化膜なしのインバー材の放出ガス速度（Fig. 2 中(A)と(E)の TDS データ）を Fig. 3 に示す。横軸は試料温度（ $^\circ\text{C}$ ），縦軸は単位面積あたりの放出ガス速度（ $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}/\text{cm}^2$ ）を示す。酸化膜なしのインバー材は， 320°C 付近に放出ガスピークが現れ，主に H_2O ， CO ， CO_2 が放出されている。また 520°C 付近からは CO が増加し始める。それに対し酸化膜ありのインバー材は，放出ガスピークは 340°C ， 480°C と 550°C 付近に現れる。 340°C 付近では H_2O ， CO_2 が， 480°C 及び 550°C 付近では主に CO_2 が放出されている。

この結果から，酸化膜の形成により，ガス放出量は約 3 倍増加し， H_2O ， CO_2 が多く放出されることがわかった。 H_2O の放出は，酸化膜形成時に表面に形成された金属水酸化物（ FeOOH ）の分解や $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への変化¹⁾に伴うものが含まれていると考えられる。

3.2 大気中放置による酸化膜のガス吸着特性

酸化膜ありと酸化膜なしのインバー材を一度真空加熱（Fig. 2 中(A)と(E)の TDS 測定が対応）し，大気中に 1 時間放置した後の放出ガス速度（Fig. 2 中(B)と(F)の TDS データ）を Fig. 4 に示す。Fig. 4 には，比較のため Ni 板（金メッキ処理済）の真空加熱後大気中に 1 時間放置した後の放出ガス速度（Fig. 2 中(G)の TDS データ）も示す。

大気中に 1 時間放置した場合，3 つの試料の放出ガス

Fig. 4 TD spectra of (B) the oxidized Invar sample, (F) the as-received Invar sample and (G) the Au-plated Ni after outgassing heat in vacuum and exposure in atmosphere for one hour, prepared as described in Fig. 2.

速度には大きな差は見られない。

600°Cで大気中加熱したインバー材の表面を走査電子顕微鏡及びX線光電子分光法(XPS)で分析すると、表面にはポーラスな膜が形成されており、それがFe酸化物、Ni-Fe混合の酸化物であることがわかった。これらの酸化膜の形成により、表面積が増加し、表面に再吸着するガス量が多くなると考えられた。

しかしながら、上記の放出ガス速度の結果から、酸化膜の形成は、表面に再吸着するガス量に影響を及ぼさないと考えられる。

3.3 大気中放置時間と再吸着ガス量

酸化膜のあるインバー材を一度真空加熱 (Fig. 2 中 (A) の TDS 測定が対応) し大気中に1週間放置した後の放出ガス速度 (Fig. 2 中 (C) の TDS データ) を Fig. 5 に示す。比較のため、Fig. 2 中 (A) の TDS データと Fig. 2 中 (B) の TDS データ、すなわち酸化膜形成直後の放出ガス速度と、真空加熱 (Fig. 2 中 (A) の TDS 測定が対応) し大気中に1時間放置した後の放出ガス速度を Fig. 5 に示す。

酸化膜形成後真空加熱し大気中に1時間放置した後の放出ガス速度は、酸化膜形成直後に比べ桁小さい。一方、大気中に放置する時間を1週間になると、その放出ガス速度は、酸化膜形成直後の約1/3である。

酸化膜形成直後の放出ガス速度が真空加熱し大気中に放置した後のそれに比べ大きいのは、酸化膜形成直後の試料表面に汚染物が付着しており、それが脱離したためではないかと考えられた。そこでXPS分析を行ったが、酸化膜形成直後の試料表面には汚染物が付着していないことがわかった。従って、酸化膜形成直後の放出ガス速度が大きいのは、汚染物の脱離によるものではないと考

Fig. 5 TD spectra of (A) the as-oxidized Invar sample, followed by outgassing in vacuum and exposure in atmosphere for (b) one hour and (C) one week, prepared as described in Fig. 2.

Fig. 6 TD spectra of samples B and D prepared as described in Fig. 2.

えられる。

一方、酸化膜を真空加熱すると、還元されるという報告^{2,3)}があることから、本実験においても、酸化膜形成直後のTDS測定中に、酸化膜が還元されたと考えられる。一度還元された酸化膜は、大気中放置によって酸化が徐々に進行していくものと考えられる。つまり、大気中放置時間 (1時間と1週間) の違いにより放出ガス速度に差が現れたのは、大気中放置時間によって酸化の進行の度合いが異なったことによるもので、大気中1週間放置した方が酸化がより進行したため、放出ガス速度が大きかったと考えられる。なお、酸化膜形成直後の放出ガス速度はさらにこれより大きいことから、大気中に1週間放置しても酸化はまだ十分に進行していなかったと考えられる。

次に、Fig. 2 中 (D) の TDS データを Fig. 6 に示す。これは、大気中に1週間放置した後真空加熱 (Fig. 2 中 (C) に相当) し、その後大気中に1時間放置した後の放

出ガス速度である。比較のため、Fig. 2 中(B)の TDS データ，すなわち真空加熱 (Fig. 2 中(A)に相当) し大気中に 1 時間放置した後の放出ガス速度も Fig. 6 に示す。

Fig. 6 の結果から，一度真空加熱を行うと，真空加熱前の大気中放置時間に関係なく，酸化膜表面に再吸着するガス量には，ほとんど差が見られないことがわかった。これは，先にも述べたように，真空加熱により酸化膜が還元されることが起因しているものと考えられる。

4. ま と め

大気中600°Cで加熱し酸化膜を形成したインバー材のガス放出特性及び大気中における再吸着特性を昇温脱離法により測定し，以下の結果を得た。

(1) 酸化膜ありインバー材の放出ガス速度は，酸化膜なしインバー材に比べ約 3 倍大きくなる。酸化膜からは主に H_2O , CO_2 が放出される。

(2) 真空加熱後 1 時間大気中に放置した場合，酸化膜ありインバー材となしインバー材への再吸着ガス量にはほとんど差は見られない。

(3) 真空加熱後の酸化膜への再吸着ガス量は，真空加熱前の大気中放置時間に影響されない。

〔文 献〕

- 1) 目，打越：日本金属学会誌，55 (1991) 219-226.
- 2) 浅見，橋本，下平：日本金属学会誌，40 (1976) 438-444.
- 3) 奥，広川：日本金属学会誌，22 (1976) 287-292.