

© 1989 ISIJ

技術資料

# アルミニウム材料中の微量水素分析法 の現状

北 村 照 夫\*

## Trace Analysis of Hydrogen in Aluminum and Its Alloys

Teruo KITAMURA

### 1. はじめに

我が国におけるアルミニウムおよびアルミニウム合金中の水素分析法に関する総合的な技術資料、解説は1971年～1974年にかけて加藤<sup>1)~6)</sup>、今林<sup>7)</sup>、西<sup>8)</sup>らによつて詳細な報告がなされて以来十数年ほとんど行われていない。そこでアルミニウム材料中の微量水素分析技術の現状を記すに当たり、アルミニウム製品と水素の関係および当時までの分析技術とそれ以降の進展状況の概略を示す。

アルミニウム材料に含まれているガス成分の約90%以上の大部分が水素である<sup>8)~10)</sup>。一般的なアルミニウム展伸材、鋳物合金等の工業製品中の水素の存在量は、よく制御されている場合で0.05~0.5 ml/100 g程度で、他の金属材料に比べてかなり少ないにもかかわらず、鋳造凝固時に放出されるべき過飽和の水素が固溶状態または気泡となつて残り、スラブやピレット等の鋳造製品中に含まれてくる。これが鋳塊の焼鈍時の割れや、圧延材、押し出し材のフクレ、ストリンガー等の表面欠陥<sup>11)</sup>の原因になつたり、その他、製品の機械的性質、成形加工性、耐食性、アルマイト処理性等に影響を与えることは広く知られている。更に、近年では磁気ディスク材や感光ドラム材等の高機能材料の表面性状にも影響を与えるといわれている。また、つくば学園都市にある文部省高エネルギー物理学研究所のトリスタン粒子加速器の超高真空チェンバーに採用されたアルミニウム合金中の水素がチェンバーの真空特性に影響を及ぼすと考えられており<sup>12)13)</sup>、材料内部に含まれているガスの極めて少ない材料が望まれている。これらに対処するために、アルミニウム溶湯の脱ガス技術の研究が古くから行われており<sup>14)</sup>、近年になつてガスバブリングシステムを中心に脱ガス装置の開発が急速に進展した<sup>15)~17)</sup>。

以上のような高品質、高機能の製品開発と生産管理のために水素分析法の定量下限の低減化、分析値の再現性向上等の分析精度の改善や分析所要時間の短縮化への要求がますます高くなつてきている。

アルミニウムおよびアルミニウム合金中の水素分析法は1950年代のRANSLEYとTALBOT<sup>18)</sup>の真空加熱抽出法以来、急速な発展を遂げたといわれており、この方法を基準法的位置付けにおいてTable 1に示す大部分の方法が1970年頃まで研究開発されてきた。我が国においても1950年代から、大学、研究機関を中心に真空抽出法<sup>19)20)</sup>、不活性ガス気流加熱抽出法<sup>21)</sup>等の分析法が研究されてきた。アルミニウム業界においては、これらの研究成果をもとに軽金属協会分析委員会で純アルミニウム(純度99%以上のアルミニウム製品の総称)を対象とした真空加熱抽出法の共同実験が行われ、1971年に容量法、および、パラジウム管透過法が同協会の分析法規格<sup>22)</sup>として制定された。

アルミニウム溶湯を対象とした分析方法としては、当時までは、減圧凝固時に発生する気泡をもとに定性的<sup>23)</sup>または定量的<sup>24)25)</sup>に測定する方法が中心であつたが、近年になつて、我が国でもRANSLEYらが開発したTELEGAS<sup>26)</sup>法の装置改良が進み<sup>27)28)</sup>積極的に溶湯管理用に採用されてきた。

アルミニウム製品を対象とした分析法は、鉄鋼その他の金属材料と同様に<sup>29)</sup>、Table 1に示す抽出法と検出法を組み合わせた各種の方法が採用されている。これらの方法を用いた当時までの研究は、抽出ガスを一定容量の捕集部に集めた後、圧力測定等を行う、平衡状態での、いわば静的測定であつた。そのため、分析精度の改善や分析所要時間の短縮化等を計る観点からは問題点の多い方法になつていたといえる。その後の研究では試料からのガス抽出挙動<sup>30)31)</sup>の研究を通して、抽出過程を含め

昭和63年8月1日受付 (Received Aug. 1, 1988) (依頼技術資料)

\* 昭和アルミニウム(株)研究開発部 主任研究員 (Research and Development Department, Showa Aluminum Corporation, 6-224 Kaisan-cho Sakai 590)

Key words : aluminum and aluminum alloy ; molten aluminum ; trace determination of hydrogen ; instantaneous determination of hydrogen ; hydrogen evolution curve ; vacuum extraction method ; nitrogen carrier fusion method ; surface gas ; internal gas.

Table 1. Methods for hydrogen analysis of aluminum and its alloys.

Sample	Method for analysis
Molten aluminum	(1) Visual examination of the bubbles in the solidified section (2) Reduced pressure solidification test ① Straube-Pfeiffer-Probe method ② Quantitative vacuum gas test (3) First bubble method (4) Telegas method (5) Electro-chemical method
Aluminum Products (Solid aluminum)	(1) Hot extraction method (Extraction method) ① Vacuum hot extraction ② Vacuum fusion extraction ③ Inert gas hot extraction ④ Inert gas fusion extraction (Analytical method) ① Absolute pressure reading method ② Volumetric method ③ Thermalconductivity method ④ Gas chromatography ⑤ Mass spectrometry (2) Chemical method (3) Physical method

た一連の分析操作の過程で分析試料の表面ガスと内部ガスの分離定量が試みられ、従来より一桁低い 0.00 n ml/100 g オーダーの定量下限の低減化<sup>32)33)</sup>と、分析値の再現性の向上<sup>32)34)</sup>、分析時間の大幅な短縮化<sup>35)</sup>等が計られた。

その他の方法として、化学的方法<sup>36)</sup>や電気化学的方法<sup>37)38)</sup>、物理的方法<sup>39)</sup>等が報告されているが、生産現場での実用化段階には到っていないようなので本報告では省略させていただくことにした。

ここでは、1974年頃以降のアルミニウムおよびアルミニウム合金中の水素分析法に関する報告から、主に製品を対象とした分析技術の進展状況と表面ガスの除去法の研究をベースにした微量水素分析へのアプローチ例を紹介する。

## 2. アルミニウム溶湯中の水素分析方法

アルミニウム溶湯を対象とした分析法は<sup>40)~42)</sup>、生産現場での溶湯管理を目的とするため、操作が簡便でかつ短時間に結果がでることが要求されるのはいうまでもない。現在、多くの生産現場で採用されている方法は、アルミニウム溶湯を小さな金型に採取し、その時での凝固過程や減圧下で溶湯のまま保持した時に観察される溶湯内部から表面に押し出され生成する気泡をもとに水素の溶存状態を知る方法と、溶湯内にアルゴンや窒素等の不活性ガスを吹き込み、生じた気泡内に溶湯中から拡散した水素を測定する TELEGAS 法<sup>26)</sup>とに大別できる。前者が Table 1 の気泡観察法、減圧凝固法<sup>23)</sup>、First bubble method<sup>24)25)</sup>である。これらの方法は、気泡の生成が溶湯中の介在物等の存在で影響を受けることと原理的にも水素量を直接測定できる方法ではないため、0.1~0.3 ml/100 g 以下でかつ介在物の少ない清浄度の高い溶湯中の水素量の測定においては誤差が大きくなる。しかしながら、短時間で操作も簡単に行えることと、溶湯の清浄度の判定が行えるため、多くの生産現場で行われている。

RANSLEY らによつて開発された TELEGAS 法は前者の方

法とは異なり溶湯中の水素量の絶対値を知ることができる。しかしながら、生産現場で扱うにはやや操作性に欠けた面があつたため我が国では余り普及しなかつたようであるが、近年になつて改良装置が開発され<sup>27)28)</sup>急速に採用されつつある。Fig. 1 に改良装置のブロック図<sup>27)</sup>を示す。

TELEGAS 法の原理を簡単に示す。

溶湯中で平衡状態に達している水素量 (S) と圧力 ( $P_{Hi}$ ) の間には SIEVERT の法則が成り立ち

$$S = k (P_{Hi})^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

の関係がある。

水素圧  $1.01325 \times 10^5$  Pa (760 mmHg) での溶解度  $S_0$  は合金ごとに異なるが別に求められるので

$$S = S_0 (P_{Hi}/760)^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

となる。

TELEGAS 法では (2) 式の  $P_{Hi}$  を測定することにより溶湯中の S を求める。Fig. 1 のプローブを用いて溶湯内にアルゴンガスを吹き込み、生成した気泡内に溶湯中での水素分圧に応じて拡散した水素をアルゴンガスと共に熱伝導度検出器に送り水素分圧を測定する。

アルミニウム溶湯中の水素は溶湯の温度や溶湯表面に接する気相中の水蒸気濃度によつて Fig. 2<sup>28)</sup> のように大きく影響を受けるので、溶解炉や保持炉の溶湯を直接測定できない場合、TELEGAS 法では溶湯の一部を汲み出して別の小型電気炉等に移して測定できるが、このような場合、溶湯温度、および、水蒸気濃度等の測定環境を同一にする必要がある<sup>27)</sup>。

改良装置は検出器が安定で、初期検出値が長期にわたつて安定で、かつマイコンでデータ処理が制御されて、長時間の連続的計測が可能であるため、鑄造過程での水素量の変化を追うこともできるとされている<sup>27)</sup>。

はじめに述べたように近年になつてアルミニウム溶湯の脱ガス技術が進み、溶湯の清浄度も一段と向上してきているため、TELEGAS 法のような絶対値が精度よく測定できる方法が今後ますます必要になつてくると思われる。

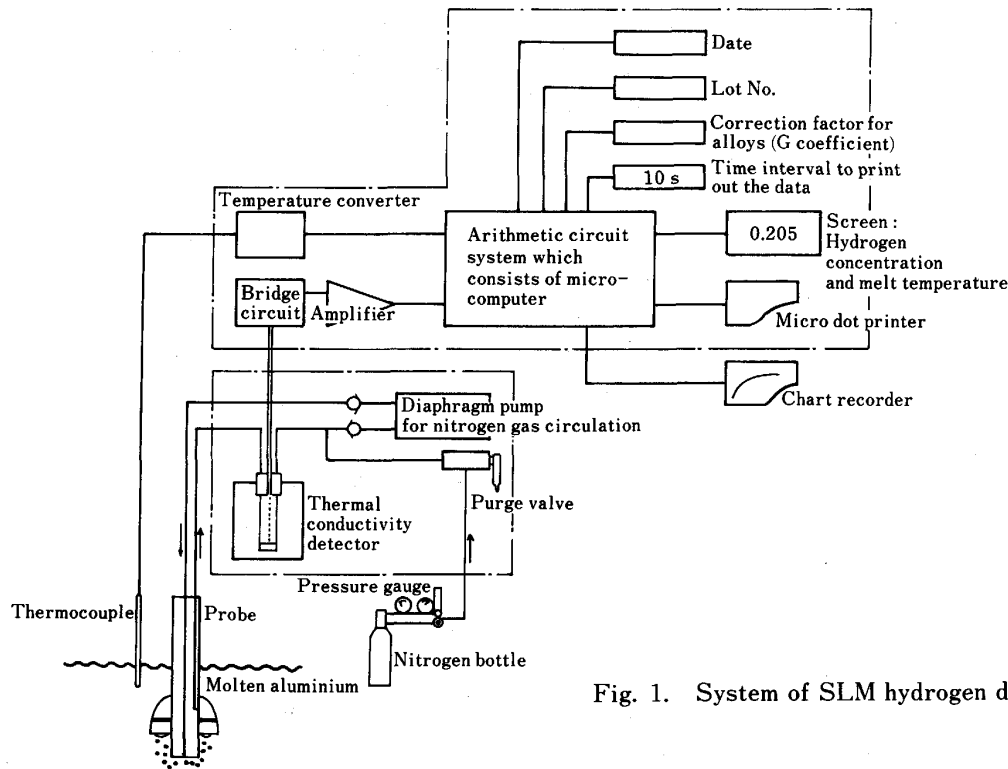


Fig. 1. System of SLM hydrogen determinator<sup>27)</sup>.

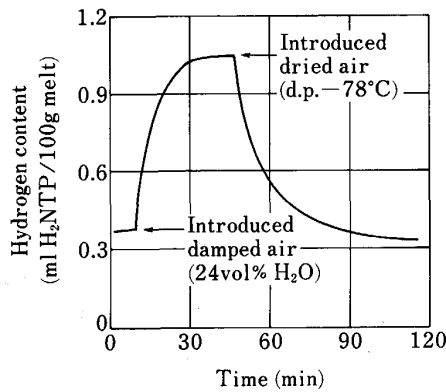


Fig. 2. Dissolution and removal of hydrogen in 99.99% aluminium melt at temperature of 830°C<sup>27)</sup>.

### 3. アルミニウム製品の水素分析方法

#### 3.1 水素の抽出

アルミニウム中へのガスの浸入, 拡散, 放出, 平衡溶解度等についての理論的考察に関しては, 加藤<sup>1)~8)</sup>らの技術資料, 解説に詳しく述べられているのでここでは省略する. しかしながら, その後の研究がガスの抽出挙動をもとに行われたので, 従来では得られなかった抽出過程も明らかになってきた.

品田<sup>43)</sup>らは抽出部に電離真空計を組み込んで, 生砂型に鑄込んだ気泡を含む試料のガス抽出挙動を研究し, 試料からのガス抽出過程を, (1)250°C~480°Cでは試料表面近傍の気孔のプリスター形成に伴う分子状水素の抽出, (2)480°C~660°Cでは原子状で固溶していた水

素の抽出, (3)660°C以上では試料内部に存在していた気孔の解放による分子状水素の抽出, というように温度によつて3段階の過程を経ることを示した. 同時に600°Cでの加熱抽出では, 試料内部の気泡状の水素は気泡に接しているアルミニウムの表面で水素の解離, アルミニウムへの溶解, 拡散, 試料面からの外部への放出という過程を経るため完全に抽出するのに長時間必要とすることも示した. OUTLAW<sup>44)</sup>らは気泡のある高純度アルミニウム試料を用いて同じような抽出挙動を報告している. 固相アルミニウムの拡散係数が過去の研究者間でかなり差があつたことを実験に用いた試料の溶解条件の違い, すなわち, 真空中での溶解(原子状水素のみ存在する)と大気中での溶解(気泡が存在する)との違いにあると推定した市村<sup>45)</sup>らの研究は上記のことを裏付けているものと思われる.

加熱抽出法は, 従来, 気泡の不完全抽出, 固相での抽出速度が遅い等の理由から不利とされていたが, 近年では, (1)溶融するまでにはほぼ80%の水素が抽出され<sup>46)</sup>, 抽出時間は溶融抽出法とそれほど差がない<sup>30)</sup>, (2)亜鉛やマグネシウムを含む合金はステンレス<sup>47)</sup>や鉄<sup>48)</sup>のカプセル内に試料を封じ込めることにより装置の汚染もより少なくできる, (3)溶融抽出法で問題となる溶融する際の脱ガス操作が不要になり, また, 試料との反応による影響をほとんど考慮しなくてよい<sup>30)</sup>, (4)分析値は溶融抽出法とよく一致する<sup>34)46)</sup>, 等の理由から溶融抽出法より有利とする意見が多い.

#### 3.2 抽出温度

加熱抽出法の抽出温度は純アルミニウムの場合融点近

くの 600°C~640°C で行われている。Al-Mg 系合金や、Al-Zn-Mg 系合金については、マグネシウムや亜鉛の蒸気による装置の汚れと、それに伴う分析精度の低下が問題視<sup>49)</sup>されて、種々検討された。ガラスアンブル内に試料を封入して加熱抽出する方法ではアンブル内面へのマグネシウムや亜鉛の蒸着量が増すと水素の検出量が低下するので 450°C 以下が好ましい<sup>48)49)</sup>。鉄カプセルやステンレスカプセルを用いた場合は 550°C~600°C でも良い<sup>47)48)</sup>。また、試料からのガス放出速度より早い排気速度を持った真空ポンプを使えば、560°C で抽出しても分析値の低下はない<sup>46)</sup>。520°C 以上になるとガス抽出過程で表面ガスとの分離があいまいになるため 500°C で行った例<sup>34)</sup>もある。

溶融抽出法では 700°C~800°C の<sup>7)43)47)50)</sup>の範囲が多い。不活性ガスキャリア法では試料が溶融すると直ちに加熱を止めるようになってきているが、1000°C くらいまで加熱されるようである<sup>35)51)</sup>。この方法ではマグネシウムや亜鉛による妨害は認められない。

### 3.3 試料表面の調製

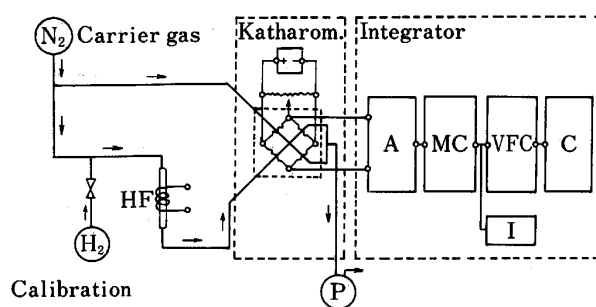
アルミニウム材料は他の金属材料に比べて含まれているガス量が少ないため、特に表面ガスの制御が分析精度に大きな影響を与える。すなわち、試料表面の汚れ、吸着ガス、比表面積、平滑度等の程度や大きさの違いで表面ガス量に変化する。そのため古くから試料表面の調製法が研究された<sup>4)52)53)</sup>。今日では、一般的に旋盤を用いて無潤滑、または、アルコールを塗布して仕上げられているようである<sup>54)</sup>が、古くは紙やすり等も用いられた。また、化学研磨や電解研磨も有効である。旋盤を使う場合、ダイヤモンドバイトも使われている。

### 3.4 装置

真空抽出法の装置構成は大きく分けると、(1)試料の加熱抽出系、(2)ガス測定系、(3)真空排気系の三部分からなる。各構成の詳細については十分な知識を持たないのでここでは触れないが、研究の流れ、進展に伴ったマクロ的な装置の変化について述べる。前述のように、従来の静的ガス測定から、ガス抽出挙動の測定による分析精度の向上等が試みられ、それに伴い加熱抽出部に測定部を組み込む等の部分的変更も行われた。一番大きな変化は装置全体の真空度で、従来は  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  Pa レベルであったが  $10^{-6} \sim 10^{-8}$  Pa レベルの<sup>31)~34)44)</sup> 超高真空領域にまで拡大された。それに伴い、ガラス系の真空チェンバーに替わって、真空特性に優れたステンレス製やアルミニウム製チェンバーが採用された。抽出挙動の詳細な研究は抽出ガスの全圧測定から各ガス成分の分圧測定が必要となり、四重極マスフィルターを含めた質量分析計<sup>50)</sup>が積極的に採用されてきた。

### 3.5 不活性ガスキャリア法

現在、我が国のアルミニウム業界において最も広く用いられていると思われる不活性ガスキャリア法



HF: High frequency furnace A: Amplifier MC: Mass compensator VFC: Voltage frequency converter C: Pump to atmosphere

Fig. 3. Working scheme of the Ithac apparatus<sup>35)</sup>.

(Nitrogen Carrier Fusion Method: NCF 法) は 1975 年 DEGREVE<sup>35)</sup> らによつて、鉄鋼に適用されていた方法を初めてアルミニウム材料に適用された。不活性ガス雰囲気での抽出法としては、当時までは、アルミニウム溶加材<sup>55)</sup>のガス量測定や、通常アルミニウム材料に対してはアルゴン送気加熱抽出法<sup>21)</sup>が適用されていたに過ぎない。前者は線材表面を清浄にすることなく表面ガスを含めた全抽出ガスを測定しており本報告でのガス量とはやや趣旨が異なっている。

我が国で市販されているアルミニウム材料用の NCF 法の装置は ITHAC-02<sup>56)</sup> (ADAMEL LHOMARGY 社製: フランス) と LECO-RH3<sup>57)</sup> (LECO 社製: アメリカ) の二機種である。装置の構成は基本的に同じもので、Fig. 3<sup>35)</sup> に示すように、(1)高周波加熱による試料ガスの溶融抽出部、(2)熱伝導度セルを備えたガス検出部、(3)分析操作の自動コントロールと H<sub>2</sub> 量の定量計算を行うインテグレーター、の三部からなる。

NCF 法の特長は以下のとおりである。

(1) 分析所要時間が 10~15 min と従来の真空加熱抽出法の 1/10~1/20 以下である。

(2) マグネシウムや亜鉛を含む合金にも純アルミニウムとほぼ同じ条件で適用できる。

(3) 表面ガスは試料を 400°C で 10~30 s 加熱処理を行うことで、内部ガスをほとんど放出させることなく、除去できる。

(4) 検出下限は 0.01~0.02 ml/100 g であり、一般の工業用アルミニウム材料の水素分析に十分対応できる。

(5) 試料内部のガス分析値は、Table 2 に示すように、従来の真空抽出法の値とよく一致する。

従来の真空抽出法と比較した場合の NCF 法の技術上の最大の特長は、400°C で表面ガスを加熱除去した後、引き続き一連の操作で急速加熱溶融し内部ガスを抽出するところにある。しかし、キャリアガス中に水分が多く存在したり<sup>51)58)</sup>、試料が汚れている<sup>53)</sup>と、NCF 法の表面処理 (Surface treatment) 機能でも表面ガスは除去できない。従つて NCF 法では露点の十分低い (例えば

Table 2. Comparison of precision between NCF method and vacuum extraction method.

Alloy	NCF method	VHE* method	VFE** method	References
1199(99.99%Al)	0.14±0.02	0.14±0.02		
A-G7(Al-7%Mg)	0.32±0.04	0.31±0.02		35)
2014	0.19±0.03	0.18±0.02		
7075	0.18±0.03	0.17±0.03		
1100	0.209(10,0.009)***	0.224(10,0.011)		
5052	0.454(10,0.016)	0.424(10,0.020)		53)
7075	0.153(10,0.009)	0.156(10,0.012)		
1235	0.22±0.03	0.20		
2014	0.078	0.08		
	0.125	0.12		
	0.101	0.076		51)
	0.246	0.29		
7075	0.067	0.09		
	0.08	0.08		
	0.113	0.10		
Pure aluminum (Al : 99%up)	0.218(8,0.0149)***		0.216(10,0.0207)***	59)

\* VHE method : Vacuum Hot Extraction method  
 \*\* VFE method : Vacuum Fusion Extraction method  
 \*\*\* (Number of determination, Standard deviation)

-60°C以下<sup>58)</sup>窒素ガスを使う必要があり、また、試料表面の仕上状態も真空抽出法と同様の注意を払う必要がある。表面ガスを除去する時の加熱温度が320°Cと400°Cに対して不十分であると、表面ガスは除去しきれないようで、得られた分析値は真空加熱抽出法より高くなる<sup>51)</sup>。試料の加熱温度は、アルミニウムと水との反応や、マグネシウムや亜鉛の蒸発等を顕著に起こさせないように試料の熔融を正確に制御する必要があり、合金ごとに変える方がよい<sup>35)</sup>。福田<sup>59)</sup>らは精度の良い分析値が得られる装置の加熱条件が合金種ごとに異なることを報告している。

本法の最大の特長である迅速性を生かして、アルミニウム溶湯からのサンプリング方法を工夫し、溶湯の生産管理分析への応用を試みている例もある<sup>60)</sup>。

本法はくり返し再現性も良好で、筆者の経験であるが、同一ロットの99.99%アルミニウム試料を一年間断続的に分析した結果、合計48件の分析回数で、平均値0.095 ml/100 g、標準偏差0.009 ml/100 g、相対変動係数9.5%であった。

#### 4. アルミニウム中の微量水素分析

加熱抽出法を用いた金属材料中の水素分析において、分析精度の向上を計るために精度の良い表面ガスの補正法<sup>61)</sup>や分離法<sup>62)</sup>の研究が行われている。とりわけ、アルミニウム材料は水素の含有量が他の金属に比べて少ないため内部ガスの分析値に与える表面ガスの影響度が大きく、定量下限の低減化や、分析値の再現性の向上を計るためには、表面ガスの補正法や分離法の研究は重要である。

##### 4.1 表面ガスの補正法および分離法

アルミニウム材料の水素分析に適用された表面ガスの補正法および分離法には次のものがある。

###### (1) 脱ガス試料による補正法

(2) 試料の(表面積/体積)比を変えることによる補正法<sup>43)52)</sup>

(3) 加熱抽出過程で表面ガスを分離する方法<sup>34)35)63)</sup>

(4) イオン衝撃により表面ガスを分離する方法<sup>33)64)65)</sup>

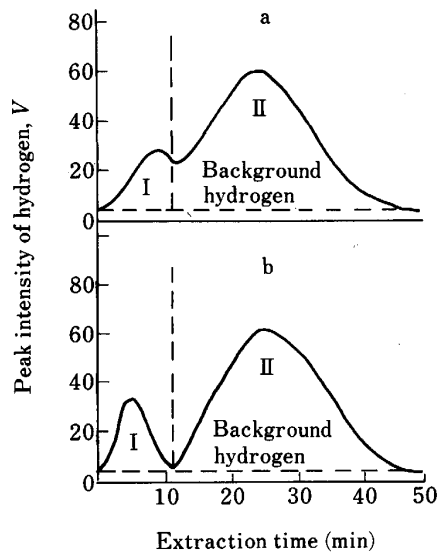
(1)はRANSLEYらの時代から行われている最も一般的な方法で、以下に示す方法で補正する。あらかじめ真空加熱抽出して得た内部ガスの極めて少ない試料(分析試料と同一のもの)を、実際分析試料と同じ条件で旋盤等での表面仕上げとガス抽出を行う。この時検出されたガスを表面ガスとして扱い、分析試料からの全抽出ガスを補正する。

(2)は分析試料から幾つかの(表面積/体積)比を変えたガス抽出試料を調製しおのおの同一の加熱抽出条件でガス抽出を行い、次に(表面積/体積)比とガス検出量の関係線を作成し、(表面積/体積)比が0の時のガス検出量を求め、これを内部ガスとする方法である。この方法は、近年では、低炭素鉄中の酸素、水素の定量に適用された例<sup>61)</sup>もあるが、アルミニウム材料へは表面ガスの考察に適用<sup>43)52)</sup>された以外はほとんど報告されていない。

(1)および(2)は共に1回の分析に複数の試料の分析を行うために時間的に不利であるだけでなく、試料表面の調製を同一に仕上げることの困難さと内部ガスの偏在から分析精度を低下させ得るといふ、二重の不利さを持っている。これらの不利さを解消するために分析試料だけで表面ガスを補正する試みがなされた。

##### 4.2 加熱抽出過程で表面ガスを分離する方法

NCF法がこの方法に相当する。DEGREVE<sup>35)</sup>らは表面ガスを除くために行う400°Cでの加熱処理を2回行い、それぞれのガス抽出挙動を調べた。その結果、1回目の処理で検出されたガスのピークが2回目には検出されなかった。この時の加熱処理条件(400°C×30s)での試

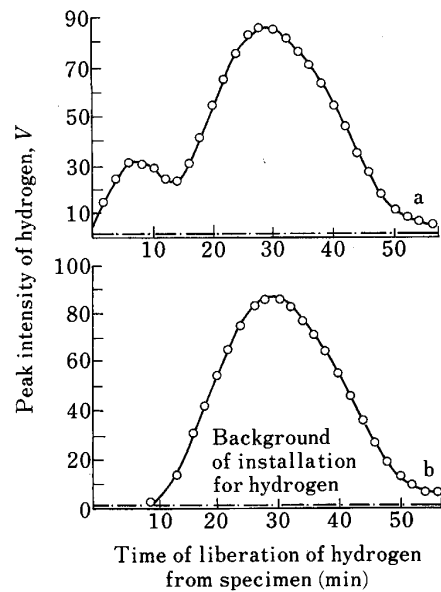


a : Without treatment of thermal disturbance  
 b : With treatment of thermal disturbance  
 I : Surface hydrogen  
 II : Dissolved hydrogen

Fig. 4. Kinetics of hydrogen liberation from a specimen of alloy AMg6 (Al-6%Mg)<sup>34)</sup>.

料からのガス放出量を, RANSLEY らが求めた拡散係数 ( $D = 1.2 \times 10^5 \exp(-33500/RT)$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) と FICK の法則から計算すると, その値が試料中の 9% に相当するのにもかかわらず 2 回目には検出されなかつた, 更に, このステップをふんだ後溶融抽出して得られた分析値が真空加熱抽出法とよく一致している, 等が分かつた. 以上のことから  $400^\circ\text{C}$  の窒素キャリア中での加熱処理によつて, 内部ガスを放出させることなく表面ガスが除去できることを示した.

真空抽出法では, DANILKIN<sup>34)</sup> らが  $4 \sim 5 \times 10^{-5}$  Pa の高真空中でのガス抽出挙動を調べ, 表面ガスと内部ガスの分離定量が可能であることを見いだした. しかしながら, マグネシウム含有量の高い合金では Fig. 4a のように分離が困難であるため, 試料加熱時の最初の 2~3 min に内部ガスの抽出温度 ( $500^\circ\text{C}$ ) より  $100^\circ\text{C}$  高い温度で加熱し, 直ちに抽出温度に下げる操作を行う (原文を直訳すると“熱的衝撃法”という表現になる) ことにより表面ガスと内部ガスが Fig. 4b のように分離できることを示した. その結果, 3.0 g の試料を用い  $0.006 \sim 0.007$  ppm ( $0.007 \sim 0.008$  ml/100 g) の定量下限を得た. DANILKIN らは上記とは異なつた方法<sup>32)</sup> でも分析精度の向上を試みている. すなわち, 内部ガスを加熱抽出する前に, 真空中で  $400 \sim 750$  nm の範囲の強力な可視光を試料表面にパルス照射し, 表面の吸着水を除去する方法である. この方法によれば, Fig. 5a のように未処理の試料の加熱抽出時の最初の 15 min に検出された表面ガスが Fig. 5b のように検出されなくなる. その結果, 真空加熱抽出法より分析値の再現性が 1.5~2.0 倍向上



a : Without treatment with light pulses b : With treatment

Fig. 5. Kinetics of hydrogen liberation from a specimen of alloy AMg6 (Al-6%Mg)<sup>32)</sup>.

し,  $0.008$  ppm ( $0.009$  ml/100 g) の定量下限が得られた. この方法は 4.3 に近い方法といえる.

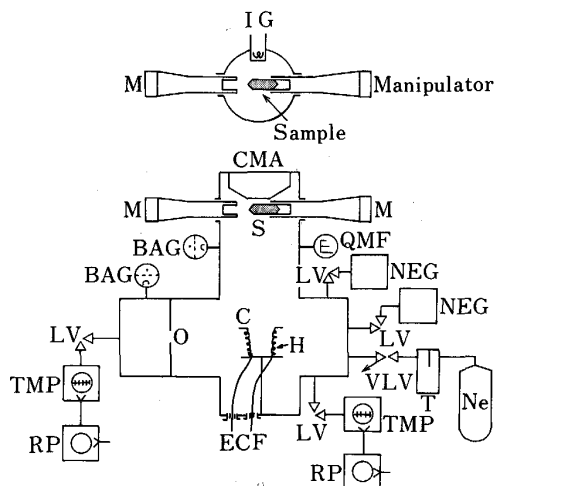
OUTLAW<sup>44)</sup> らも  $10^{-8}$  Pa レベルの超高真空中でのガス抽出挙動の測定で得られた水素, 一酸化炭素, 水分, 二酸化炭素等の抽出曲線を調べ, 抽出初期の 25 min ( $500^\circ\text{C}$  以下と思われる) までの抽出ガスを表面ガスとしている. この他, NCF 法とほぼ同じ  $400^\circ\text{C}$  で 10~15 min 加熱し, この間に放出されるガスを表面ガスとして扱い, 引き続き  $600^\circ\text{C}$  まで昇温し内部ガスを抽出定量する方法<sup>63)</sup> も行われているようである.

#### 4.3 イオン衝撃法で表面ガスを分離する方法

加藤, 石丸らは真空装置等の表面の脱ガス法として用いられているグロー放電洗浄<sup>33)</sup> (以下, 放電洗浄と記す), および, イオンビームエッチング<sup>64)65)</sup> を用いて, 分析試料の表面ガスを除き, そのままの状態でも内部ガスを加熱抽出する方法によつて, 定量下限の改善についての可能性検討を行つた. 本研究はガスの抽出挙動を測定し表面ガスの除去を推定するだけでなく, 表面酸化膜の除去をオージェ分光分析 (以後, AES と記す) で確認し, 表面ガスの発生要因が完全に無くなつたことを確認した後内部ガスを抽出するところに特徴がある. 以下, 研究の概要を示す.

##### (1) 装置と試料

装置の概略図<sup>65)</sup> を Fig. 6 に示す. 装置はすべて真空特性に優れたステンレス鋼およびアルミニウム合金からなり, ターボ分子ポンプ等で排気され  $10^{-8}$  Pa レベルの真空度が得られる. また, 真空チャンバー内の水素分圧および一酸化炭素分圧を低くするために非蒸発型ゲッターポンプを利用した. 試料表面の分析用に円筒鏡型



S : Sample  
M : Manipulator  
CMA : Cylindrical Mirror Analyzer  
IG : Ion Gun  
BAG : Bayard-Alpert Gauge  
QMF : Quadrupole Mass Filter  
LV : L-Valve  
TMP : Turbo Molecular Pump (330 l/s)

RP : Rotary Pump (260 l/min)  
NEG : Non Evaporable Getterpump (130 l/s for H<sub>2</sub>)  
C : Alumina Crucible  
H : Heater (Tantalum)  
O : 6φmm Orifice (3.31/s for N<sub>2</sub>)  
ECF : Electric Current Feedthrough  
VLV : Variable Leak Valve  
T : Trap (Liquid N<sub>2</sub>)

Fig. 6. Schematic diagram of vacuum chamber for analyzing gases in aluminum<sup>65)</sup>.

(CMA) オージェ電子分光分析器を、抽出ガスの圧力測定用に BA ゲージとガス分析用に四重極マスフィルターをそれぞれ組み込んだ。試料は  $10^{-3}$  Pa レベルの真空中で溶解製造された 99.99% アルミニウムと工業用 99.99% アルミニウムを用いた。それぞれアルコールを塗布し、ダイヤモンドバイトを用いて旋盤で Fig. 6 の形状に仕上げた。装置内では直線駆動および回転駆動の機能をもったマニピレーターで保持される。工業用 99.99% アルミニウムの内部ガス量は真空溶融抽出-ガスクロマトグラフ法で求めた。この時の表面ガスの補正は 4.1 (1) によって行っている。

### (2) 表面除去前の試料の状態

表面除去前の試料表面の AES スペクトル<sup>65)</sup> を Fig. 7 に、加熱溶融抽出ガスの抽出挙動<sup>33)</sup> を Fig. 8 に示す。AES スペクトルから酸化物としてのアルミニウム (50 eV のスペクトル)、炭素、酸素が検出され、試料表面に酸化皮膜、炭素化合物が存在していることを示した。内部ガスを含んだ試料のガス抽出ピークは大きく三つに分離され、水素以外に水、一酸化炭素が検出された。従来、報告されていたメタンは検出されなかった。同一ロットの試料をくり返し測定したところ、Fig. 8 の三つのピークのうち、第1と第2のピーク高さの変動が比較的大きく、第3のピークはほとんど変動しなかった。次に内部水素量が異なる試料を測定したところ第2のピーク

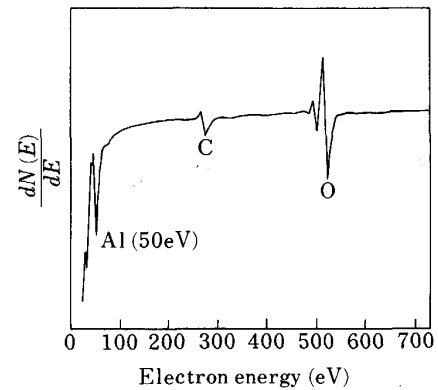
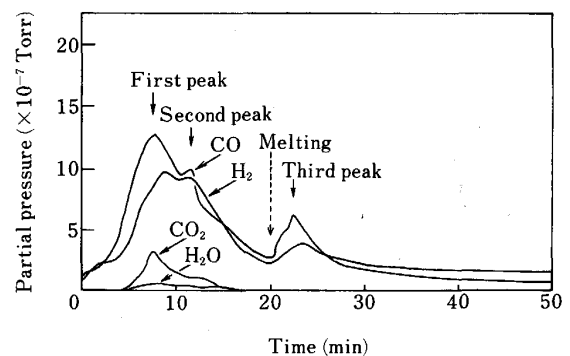
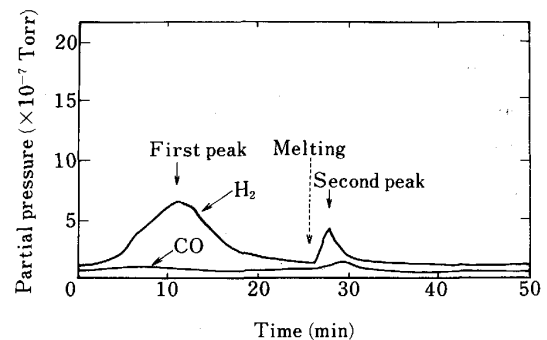


Fig. 7. Auger spectrum of aluminum without cleaning<sup>65)</sup>.



notes : 1) CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O; arbitrary unit  
2) Amount of internal hydrogen; 0.11 cc/100 g

Fig. 8. Thermal desorption curves of gases from high purity aluminum (no discharge cleaning)<sup>33)</sup>.



notes : 1) Helium was detected too, but is not drawn in this figure  
2) Amount of internal hydrogen; 0.11 cc/100 g

Fig. 9. Thermal desorption curves of gases from high purity aluminum (discharge cleaning on the condition of  $3 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>)<sup>33)</sup>.

高さが内部水素量と相関性が強かった。以上のことから Fig. 8 の第2のピークには内部ガスに由来するピークが含まれ、第3のピークはほぼ全量が内部ガスに由来していることを示した。

### (3) 放電洗浄の効果

真空チャンバー内に  $10^2$  Pa のヘリウムを導入し、放

電洗浄を行った後、試料を加熱溶解した時のガス抽出挙動<sup>33)</sup>を Fig. 9 に示す。試料は Fig. 8 と同一ロットのものである。Fig. 8 で認められた水素の第 1 ピーク、および、一酸化炭素の第 1, 第 2 のピーク、水、二酸化炭素のピーク等がそれぞれ完全に無くなっている。量的に顕著な変化をした水素および一酸化炭素が表面ガスとして特徴的なガスといえる。放電洗浄時のヘリウムドーズと溶解抽出された水素量の関係<sup>33)</sup>を Fig. 10 に示す。ドーズ  $2.1 \times 10^{17} \sim 2.9 \times 10^{19}$  ions/cm<sup>2</sup> の間でほぼ一定の水素量 (0.11 ml/100 g) が得られた。この値は真空抽出法とよく一致している。ヘリウムドーズと AES スペクトルのピーク高さの関係<sup>65)</sup>を Fig. 11 に示す。炭素のピーク高さは顕著に減少するが、酸素のピーク高さは  $9.1 \times 10^{19}$  ions/cm<sup>2</sup> のドーズでもほとんど減少しなかつた。試料表面に存在している炭素化合物は放電洗浄によつて除けるが、酸化皮膜は除去しきれない可能性がある。酸素については、放電洗浄がヘリウム  $10^2$  Pa 中で行われているため、ヘリウム中の不純物による清浄表面への再吸着も考えられる。また、自然酸化皮膜中には水素の存在も考えられるため、この現象の解明は極微量水素分析法の確立を目指すための一つの課題と思

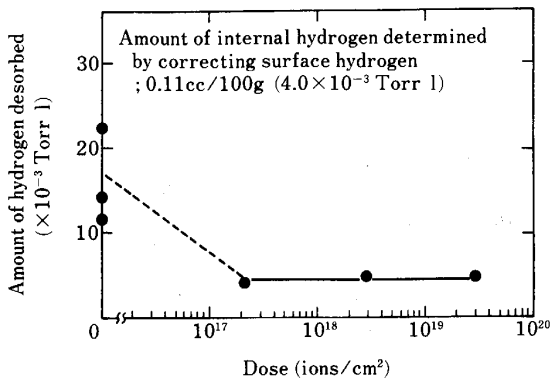


Fig. 10. Relation between amount of hydrogen desorbed and dose<sup>33)</sup>.

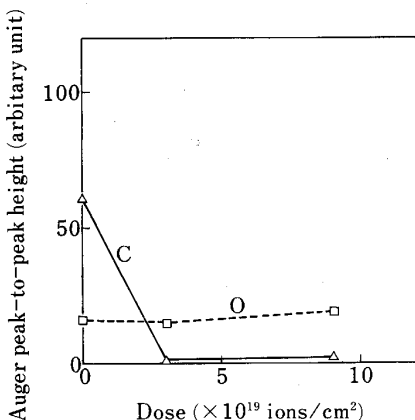


Fig. 11. Relationship between Auger peak-to-peak height and dose in helium Dc discharge cleaning<sup>65)</sup>.

われる。

グロー放電を用いて金属表面の水素量を低減化する試みはアルゴンを用いてステンレス鋼に応用した例<sup>66)</sup>もある。

#### (4) イオンビームエッチングの効果

真空チェンバー内に  $5.2 \times 10^{-2}$  Pa のネオンを導入し、試料表面をイオンビームエッチングした後のネオンのドーズと AES スペクトルのピーク高さの関係<sup>65)</sup>を Fig. 12 に示す。  $2.8 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> 以上のドーズで炭素および酸素のピークが消失し、アルミニウムのピークが飽和した。この結果から、イオンビームエッチングにより試料表面の炭素化合物だけでなく、酸化皮膜も除去できることがわかつた。

イオンビームエッチング後の試料を加熱溶解した時のガス抽出挙動<sup>65)</sup>を Fig. 13 に示す。この場合の試料は真空中で溶解鑄造されたものを使用した。検出されたガスは水素および一酸化炭素、ネオンである。水素量は 0.0055 ml/100 g ( $2.51 \times 10^{-5}$  ml/cm<sup>2</sup>) であり、これをすべて表面ガスと扱つても従来の量 (0.02 ml/100 g 前

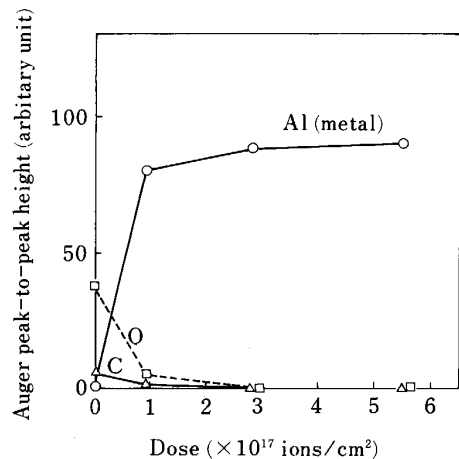


Fig. 12. Relationship between Auger peak-to-peak height and neon ion beam dose<sup>65)</sup>.

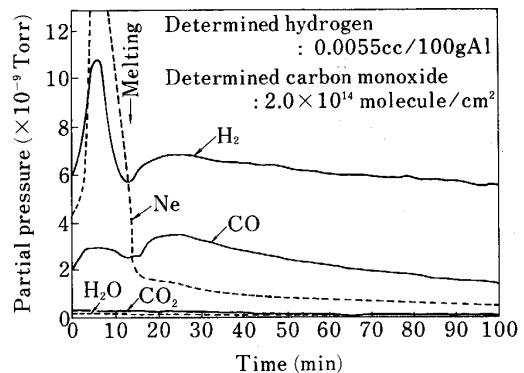


Fig. 13. Gas desorption curves of aluminum cleaned by neon ion beam etching ( $1.0 \times 10^{18}$  ions/cm<sup>2</sup>)<sup>65)</sup>.



後,  $0.68 \sim 4 \times 10^{-4} \text{ ml/cm}^2$ ) よりかなり少ない. ネオンのピークはエッチングに使用されたガスがエッチング後試料表面に存在したためと考えられ, ネオン中の不純物水素も同様の挙動を示すと考えられる. 水素と共に表面ガスとして特徴的な一酸化炭素が検出された件についても, ガス抽出開始時の一酸化炭素の分圧と, その時の試料表面への付着確率から計算した吸着量が抽出ガス量の7倍にもなることから, 水素を含めて清浄化された活性なアルミニウム試料表面への再吸着の可能性が大きいといえる.

以上の結果から, イオンビームエッチングで表面ガスを大幅に減少させ得ることと, ネオンを純化させること(エッチングを不純物ガスの少ない状態で行うこと)により, 更に表面ガスを減少させ, 定量下限が低減化できる可能性があることがわかった.

## 5. お わ り に

以上, 1974年頃以降の文献等からアルミニウム材料中の水素分析技術の進歩状況および  $0.01 \text{ ml}/100 \text{ g}$  以下の極微量分析への加熱抽出法によるアプローチ例を紹介した. 文献は入手できなかったものもあり, 重要な点も抜けている可能性もあるが, 筆者の力不足ということで御容赦願いたい. この間の分析技術上の進歩の特長は, NCF法による迅速化の達成と, 加熱抽出過程やイオン衝撃法等により表面ガスを分離しそのまま内部ガスを加熱抽出することにより分析精度の向上と微量分析を可能にしたことと思われる.

今後, 更に極微量分析を可能にするためには, 加熱抽出法による方法では超高真空での表面物性が重要になると思われ, また, 物理化学的手法その他の方法に期待するところも大きい. 多くの方々の今後の成果に期待したい.

最後に本稿の作成に当たり, 文献収集を始め数々の御指導, 御協力をいただきました科学技術庁金属材料技術研究所の大河内春乃博士に感謝致します.

## 文 献

- 1) 加藤 栄: 軽金属溶接 (1971), p. 343
- 2) 加藤 栄: 軽金属溶接 (1971), p. 473
- 3) 加藤 栄: 軽金属溶接 (1971), p. 545
- 4) 加藤 栄: 軽金属溶接 (1971), p. 567
- 5) 加藤 栄: 軽金属溶接 (1971), p. 608
- 6) 加藤 栄: 軽金属溶接 (1972), p. 271
- 7) 今村 守: 軽金属, 23 (1973), p. 38
- 8) 西 成基, 品田与志栄, 黒淵達夫: 軽金属, 24 (1974), p. 89
- 9) 今林 守, 富田耕平, 岩村霽郎: 軽金属, 16 (1966), p. 175
- 10) 今林 守, 富田耕平: 軽金属, 22 (1972), p. 73
- 11) 軽金属学会研究委員会金属加工部会, アルミニウムおよびアルミニウム合金の表面欠陥分類 (1980), p. 6
- 12) 石丸 肇: 日本金属学会会報, 23 (1984), p. 614
- 13) 金沢健一, 百瀬 丘, 小林正典, 石丸 肇: 真空, 29 (1986), p. 36
- 14) 潮田豊治: 軽金属, 35 (1985), p. 242
- 15) 谷本繁美: Al-ある (1986) 8, p. 17
- 16) 大塚良達, 谷本繁美, 豊田一雄: アルトピア (1986) 6, p. 18
- 17) 軽金属学会研究委員会鑄造凝固部会, アルミニウムおよびアルミニウム合金の溶湯処理について (1980)
- 18) C. E. RANSLEY and D. E. J. TALBOT: J. Inst. Met., 84 (1955-56), p. 445
- 19) 塩田信雄: 軽金属, 11 (1954), p. 67
- 20) 重松八郎: 日本金属学会誌, 24 (1960), A 177
- 21) 後藤秀弘, 細谷 稔, 大高好久: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 876
- 22) 軽金属協会規格 LIS-A06 (1971) アルミニウム中の水素定量法
- 23) M. BOSSHARD, H. HUG and E. HANSLER: Aluminum, 19 (1973), p. 699
- 24) Y. DARDEL: Met. Industry, 76 (1950), p. 203
- 25) M. HECKLER: Giesserei, 54 (1967), p. 207
- 26) C. E. RANSLEY, D. E. J. TALBOT and H. C. BARLOW: J. Inst. Met., 86 (1957-58), p. 212
- 27) 加藤 栄, 今井正也: 住友軽金属技報, 27 (1986), p. 91
- 28) 加藤 栄, 今井正也: 計装, 27 (1984), p. 22
- 29) 日本工業規格 JISZ2614 (1976) 金属材料の水素定量方法通則
- 30) 品田与志栄, 西 成基: 軽金属, 29 (1979), p. 458
- 31) A. CSANADY, K. DAPP and E. PASZTOR: Mater. Sci. Eng., 48 (1981), p. 35
- 32) V. A. DANILKIN, V. S. TALAIEV and L. M. LENSKAYA: Zavod. Lab. (SUN), 44 (1978), p. 1107
- 33) 加藤 豊, 磯山永三, 内山利光, 百瀬 丘, 石丸 肇: 軽金属, 36 (1986), p. 223
- 34) V. A. DANILKIN and V. S. TALAIEV: Zh. Anal. Khim. (SUN), 36 (1981), p. 1061
- 35) F. DEGREVE and C. JARDIN: Metall. Trans. B, 6 (1975), p. 545
- 36) Y. K. KLYACKKA, I. G. LUKINA and Z. I. KOCHERGINA: Zavod. Lab., 52 (1986), p. 4
- 37) 武津典彦, 山下晃市, 大橋照男: 日本鑄物協会全国講演大会講演概要集 109 th (1986), p. 76
- 38) R. GEE, D. J. FRAY: Metall. Trans. B, 9 (1978), p. 427
- 39) H. Z. SAR-EL: Appl. Surf. Sci., 1 (1978), p. 414
- 40) A. K. GUPTA, S. N. TIWARI and S. L. MALHOTRA: J. Scient. Ind. Res., 39 (1980), p. 421
- 41) 萩野谷生郎: JACT NEWS (1978), p. 3555
- 42) A. KAYE: Foundry Trade J., 154 (1983), p. 661
- 43) 品田与志栄, 西 成基: 軽金属, 29 (1979), p. 465
- 44) R. A. OUTLAW, L. T. MELFI, Jr., J. E. HUESER and F. J. BROCK: Proc. 16 th Int. Vac. Met. Conf. Spec. Meeting (1979), p. 268
- 45) 市村 稔, 今林 守, 早川政広: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 876
- 46) F. DEGREVE, J. C. CARLE and N. GONZALEZ: Metall. Trans. B, 6 (1975), p. 539
- 47) 品田与志栄, 西 成基: 軽金属, 30 (1980), p. 246
- 48) C. J. SIMENSEN and J. L. LAURITZEN: Aluminum, 56 (1982), p. 156
- 49) H. PFUNDT: Aluminum, 43 (1967), p. 363
- 50) 前田 浩, 加藤敏春, 村川享男: 軽金属, 24 (1974), p. 385
- 51) P. MACNAMARA: Congr. Hydrogen Met., 2 (1977), 1F10
- 52) 水野政夫, 阪口 章, 富井洋一: 軽金属溶接, 15 (1977), p. 9
- 53) 秋月 晴, 佐貫正晴: 神戸製鋼技報, 35 (1986), p. 24
- 54) 軽金属協会分析第二小委員会: Gas 13 (私信) (1986年3月)
- 55) F. R. COE, N. JENKINS and D. H. PARKER: Proc. S. A. C.

- Conference. Nottingham, England (1965), p. 516
- 56) 北林俊章: 軽金属溶接 (1976), p. 132
- 57) 森本行俊, 中井 厚: 金属, 臨時増刊 (1981), p. 106
- 58) W. P. LAMB: *Light Met.* 1984 (1984), p. 1345
- 59) 福田政志, 鷗沢美幸, 前田 浩: 軽金属学会秋期大会予稿集 69 th (1985), p. 35
- 60) E. KOVACS-CSENTENYI, M. LAAR-ENDŐRI and E. HIDREGI: *Int. Leichtmetalltag* (1981), p. 216
- 61) K. SHIGETA, T. KIKUCHI and K. FURUYA: *Mikrochimica Acta*, 2 (1985), p. 347
- 62) J. DEVAUX, R. A. LAURENT and J. P. FIDELLE: *Metaux*, 56 (1981), p. 121
- 63) 軽金属協会分析第二小委員会: *Gas* 23 (私信) (1988年3月)
- 64) Y. KATO, T. KITAMURA, E. ISOYAMA, M. HASEGAWA, T. MOMOSE and H. ISHIMARU: *J. Vac. Sci. Technol.* (1988) Nov./Dec., p. 3111
- 65) 加藤 豊, 北村照夫, 礪山永三, 長谷川実, 百瀬 丘, 石丸 肇: *真空*, 31 (1988), p. 489
- 66) W. MAMPE and J. P. BUGEAT: *Phys. Lett.*, 78A (1980), p. 293