チタン系真空材料の特性と課題*

武 村 厚*1

Titanium Materials for High Vacuum Application

Atsushi TAKEMURA

Kobe Steel, Ltd. Kitashinagawa 5-9-12 Shinagawa-ku, Tokyo 141-8688

(Received September 20, 2005, Accepted February 11, 2006)

1. ま え が き

チタンは耐食性、高比強度、非磁性、比較的小さい熱膨張係数、高い電気抵抗、低放射化などの魅力的な物性のコンビネーションが幅広い分野における機器の高性能化、メンテナンスフリー化および省エネルギーに利用されてきた。さらに真空特性、低温特性に関しても優れた性質が認識されつつあり、最近では大強度陽子加速器施設 J-PARC の真空ダクトの一部に採用された他、超伝導リニアックの液体ヘリウム容器の候補材料としても検討され、さらに産業用の高性能真空機器の開発が進められている¹⁻⁴⁾。またチタンのガス放出を低減する表面処理についても研究されている⁵⁻⁸⁾。

本稿では真空機器に関わるチタンの表面および接合部の制御について最近の材料開発や加工技術開発の成果と関連させて解説する。

なお本稿では純チタン系、特に最も普及している工業用純チタン JIS-2 種を主に採り上げている。チタン材料にはより耐食性や耐高温酸化性を改善した材質もありそれらの酸化皮膜の性状も注目されるが、現時点におけるコスト・入手性さらに加工性などを考慮すれば、本材質により当面の要求に対応することが適切と考えられる。

2. チタンの表面性状の制御

2.1 工業用純チタンの表面性状

工業用純チタンの代表的表面の原子間力顕微鏡 (AFM) 像を

図 1 に示す。(a)の冷間圧延後に真空焼鈍 (VA) した表面はマクロ的には光沢があるが材料表面には圧延時に形成されたミクロな深い疵や汚染層が存在している。(b)の冷間圧延後に大気中において短時間焼鈍した後、酸洗 (主に弗酸と硝酸からなる混酸による化学研磨・焼鈍と酸洗の組合せを AP 処理と通称する。) した表面は Ra100~200 nm 程度の表面粗さであるが疵や汚染層はほぼ除去されている。(c)はさらに鏡面研磨を施した表面の例である。最近のメカノケミカル研磨 (MCP) 等の研磨技術の向上により表面を汚染することなく Ra 数 nm の鏡面仕上げが工業的に得られている。さらに微細結晶粒組織と高硬度により研磨性を改善した材質 (KS100)⁹⁾では Ra 0.5 nm に達している。酸洗処理あるいは MCP 鏡面研磨後のチタン表面には図 2 の断面透過電子顕微鏡 (TEM) 写真に示すような厚さ 10 nm 程度の自然酸化膜が形成されている。この酸化膜はほぼ非晶質状態にあると考えられ、電子線回折像はハローパターンを示す。

2.2 酸化膜の制御

チタンの酸化膜は TiO、Ti₂O₃、TiO₂ あるいはこれらの水和物等がチタンの素地から順に層状構造を構成している。チタンの不動態化は最表面に熱力学的安定度の最も高い TiO₂ が生成することにより達成される^{10,11)}。水溶液中ではこのチタンの酸化膜は強い酸化性から弱い還元性におよぶ環境において、幅広い pH に渡って安定である¹²⁾。図 3a) に大気中の加熱酸化で形成した酸化膜の厚さと酸化温度・時間との関係を示す¹³⁾。加熱が高温側、長時間側になるにつれ膜厚は増

図 1 純チタンの各種処理後の表面 AFM 像

* 平成17年 6 月27日 日本真空協会 6 月研究例会で講演

*1 株式会社神戸製鋼所 (〒141-8688 東京都品川区北品川 5-9-12)

大するがとくに700～800℃を越えると割れ、剥離が発生し膜質は著しく劣化する．図3b)は2%リン酸溶液中においてチタンを陽極として直流電流を流すことでチタン表面を酸化させる陽極酸化法¹⁴⁾により電気化学的に形成した酸化膜の厚さと印加電圧・時間の関係を示す¹³⁾．膜厚は印加電圧を高くすることによりほぼ直線的に増大している．このようにチタンの酸化膜の厚さの制御はどちらの方法でも可能があるが、陽極酸化処理により形成した酸化膜では膜厚が増加しても腐食に対する保護性が向上しないのに対して、加熱酸化処

理では膜厚の増加や膜の結晶化によって腐食速度や腐食に伴う水素吸収に対する抑止効果が向上する傾向が認められている^{13,15)}．なおチタンはステンレスに比較して耐熱性が劣り、加熱による変形を生じ易いため成形後における加熱処理条件はできるだけ低温・短時間にすることが望ましい．

2.3 表面状態がガス放出特性に及ぼす影響

チタンのガス放出を低減する表面処理については加熱酸化、化学研磨、MCP 研磨、TiN イオンプレーティングなどについての報告がある⁵⁻⁸⁾．ここでは素材として比較的入手しやすいAP 仕上げおよびMCP 鏡面研磨仕上げの純チタン JIS-2 種と素材の変形や劣化の恐れが少ない200℃での加熱酸化処理の組合せについて紹介する．

酸洗あるいは MCP 鏡面研磨した純チタン JIS-2 種を、酸素分圧を制御したアルゴン雰囲気において加熱酸化処理した場合200℃加熱では酸洗状態の酸化膜に認められた膜厚の薄い部分がなくなり均一化するが全体としては膜厚はほぼ10 nm のまま増加しない⁸⁾．酸化膜のX 線回折 (XRD) 結果を図4 に示す．200℃加熱では母相の金属チタンのピークのみであり、酸化膜は加熱前と同じく非晶質状態であるが、450℃加熱では正方晶系のルチル型 TiO₂ が形成されていることを示すピークが認められる．またX 線光電子分光 (XPS) による酸化物の結合状態を調査では200℃加熱酸化処理によ

図2 純チタン JIS-2 種の大気焼鈍+酸洗処理 (AP) の酸化膜断面の透過電子顕微鏡写真．

図3 加熱および陽極酸化による純チタン酸化膜の成長¹³⁾

図4 焼鈍酸洗 (AP) ままと加熱処理後の純チタン JIS-2 の酸化膜の X 線構造解析結果

図5 各種の表面状態の純チタン JIS-2 製チェンバのガス放出速度⁸⁾

り、加熱前に比較して TiO 、 Ti_2O_3 が減少する一方 TiO_2 が増大しており、酸化物の構成比には変化が認められている。

これらの表面処理を実施した純チタン JIS-2 種製の内径 150 mm×長さ 1000 mm のチェンバのガス放出速度をコンダクタンス変調法により測定した結果を図 5 に示す⁸⁾。50 時間の真空排気後、酸洗仕上 ($\text{Ra}205 \text{ nm}$) のチェンバのガス放出速度は $9 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、鏡面研磨仕上 ($\text{Ra}3 \text{ nm}$) では $8 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ となっている。酸洗仕上と鏡面研磨仕上のダクトの酸化皮膜の状態がほぼ同じと考えられることから、表面粗さの減少によるガス放出速度の低減効果は約 10% 程度である (KS100 の鏡面研磨仕上 ($\text{Ra}0.8 \text{ nm}$) のガス放出速度はさらに約 5% 減少している)。鏡面研磨後に 200°C で加熱酸化処理したチェンバはガス放出速度が $5 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ とさらに約 40% 減少している。なおより高温の 450°C の加熱酸化処理でも酸化膜の厚さを 20 nm に制御する条件では良好なガス放出速度の低減効果が得られている⁷⁾。以上のように工業用純チタン JIS-2 種と比較的簡単な加熱酸化処理の組合せにより所定の真空特性を得ることが可能である。

3. チタンの接合部の制御

3.1 異材接合

チタンそのものの溶接性は優れ、溶着部や熱影響部における材質の劣化も少ない。チタンは装置の部位毎に適した材料を使用するための異材接合に加え、コスト、入手性の点からも使用が限定的にならざるを得ず他材料との接合がより要求される傾向がある。チタンと異種材料との接合に関して問題となるのは溶接部の機械的性質と冷却系などの腐食環境で想定されるガルバニック腐食である。

チタンはニオブ、ジルコニウム、タンタル、ハフニウムなどと溶接可能とされている他、モリブデン、バナジウム、銀

図6 純チタン JIS-2 種—高純度ニオブ EB 溶接部の硬さ

図7 純チタン JIS-2 種—高純度ニオブ溶接部および純チタン JIS-1, 2 種母材、溶接部の引張強さの温度依存性⁴⁾

とも溶接例がある。これらはチタンと化合物を作り難いかあるいは形成された化合物に延性があるような例と考えられる。異種金属の溶接では両金属の合金化の比率により溶接部の硬さや他の性質が変化する他、融点などの物性が大きく異なる金属の組合せの場合は溶接部の熔融温度あるいは凝固温度が不安定化し易いために両金属の溶融量の一定化など溶接条件の正確な制御が求められる。一方、チタンは鉄、アルミニウム、銅など主要な金属材料とは脆い金属間化合物を形成するため一般にこれらとの溶接は不適当とされ、ろう付け、クラッド(爆着法、圧延法)および機械的接合など直接的な溶融を避ける方法が適用される¹⁶⁻¹⁸⁾。

3.2 異材接合部の機械的特性

図 6 に示すように純チタン JIS-2 種と高純度ニオブとの接合例では溶接部は両者が合金化して母材である純チタン JIS-2 種と高純度ニオブのどちらよりも硬さは増大しているが、電子ビーム溶接 (EBW) により安定した溶接部形状、機械的性質 (引張、破壊靱性、曲げ) を得ることに成功している⁴⁾。純チタン JIS-2 種—高純度ニオブ EBW 溶接部の室温から 4 K までの引張強さを図 7 に示す。異材溶接部の引張試験では純チタン JIS-2 種よりも引張強さの低い高純度ニオブの部分が破断するため、純チタン JIS-2 種同士の接合よりも低い強度を示しているが、異材溶接部は健全である。

3.3 ガルバニック腐食

異種金属の接合では使用環境中のチタンと各金属材料の自然電位序列における電位差を考慮する必要がある¹⁹⁾。海水

中および食塩水中 (25℃, 100℃) において, チタンは実用金属材料のなかでは白金に次いで最も貴な部類に属し, より電位の卑な銅合金, 鋼, アルミなどとの接合状態において, チタン自身は腐食しないが相手金属の腐食が促進するガルバニック腐食が起こる可能性がある. 防止方法として, 電気的な接触を断つ, 卑な金属の面積比を増すなどの構造的な対策と, 電位を制御する電気防食がある. チタンとオーステナイト系ステンレス鋼あるいはニッケル基合金との組み合わせは環境にも依存するが電位差が比較的小さく, 不働態の状態が維持される限りガルバニック腐食の危険は少ないと考えられている.

4. む す び

真空機器におけるチタンの実用データはまだ少なく, 今後加速器などの超高真空環境下における表面性状等の経年変化についてデータの蓄積が進むことが期待される.

また真空機器の高性能化, 省エネ化やメンテナンス改善に向けたチタンの材料と加工技術の開発およびコストパフォーマンスの向上, さらに表面性状や材質の標準化を進めるうえで, 指針となる酸化膜の性質や水素の挙動等についての基礎的研究とのより密接な連携が望まれる.

〔文 献〕

1) Y. Yamazaki, K. Hasegawa and H. Suzuki: J. Japan Society of

- Mechanical Engineers, 107 (2004) 856.
2) H. Kurisu et al: J. Vac. Sci. Technol., A21 (2003) L10.
3) M. Matsuura, S. Yamamoto, H. Kurisu and M. Hesaka: チタン, 52 (2004) 118.
4) K. Mukugi, N. Ouchi, A. Takemura and Y. Morimoto: Proc. of The 10th Workshop on RF-Superconductivity, Tsukuba, Sep. 2001.
5) M. Minato and Y. Itoh: Nucl. Instr. Meth. B, 121 (1997) 187.
6) M. Minato and Y. Itoh: J. Vac. Soc. Jpn., 40 (1997) 248.
7) M. Minato and Y. Itoh: J. Vac. Soc. Jpn., 41 (1998) 335.
8) Y. Morimoto, A. Takemura, Y. Muroo, M. Uota, Y. Sato and Y. Saito: J. Vac. Soc. Jpn., 45 (2002) 665.
9) 武村 厚: R&D 神戸製鋼技報, 49 (1999) 49.
10) A. M. Sukuhotin and Z. I. Tumgusova: Protect. of Metals, 11 (1970) 573.
11) K. Shimogori, H. Satoh, H. Tomari and A. Aoki: Titanium and Titanium Alloys (1981) 881.
12) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE (1974) 217.
13) 佐藤廣士, 上窪文生, 下郡一利: 鉄と鋼, 72 (1986) 128.
14) 伊藤英男: R&D 神戸製鋼技報, 21 (1971) 67.
15) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤廣士, 上窪文生: チタニウム・ジルコニウム, 28-2 (1980) 75.
16) 鈦チタニウム協会編: チタンの加工技術, (日刊工業新聞社 1992).
17) 塑性と加工, 42-482 (2001) 複合材料の現状と課題 小特集号.
18) 上瀧洋明: 溶接技術 (2000) 110.
19) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤廣士, 上窪文生: 神戸製鋼技報 R&D, 32 (1982) 28.