高強度低合金チタンにおけるガス放出速度の
ベーキング温度・ベーキング時間依存性*村中 武^{*1}・栗巢 普揮^{*1}・和田 直之^{*1}
山本 節夫^{*1}・松浦 満^{*1}・部坂 正樹^{*2}

(受理2003年11月12日, 掲載決定2004年2月14日)

Baking Effect for Outgassing Rate of Titanium Alloy

Takeshi MURANAKA^{*1}, Hiroki KURISU^{*1}, Naoyuki WADA^{*1},
Setsuo YAMAMOTO^{*1}, Mitsuru MATSUURA^{*1} and Masaki HESAKA^{*2}^{*1}Department of Advanced Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Yamaguchi University, Ube Yamaguchi 755-8611 Japan^{*2}Shinko Industries Company Limited, Ube Yamaguchi 759-0207, Japan

(Received November 12, 2003, Accepted February 14, 2004)

We have investigated the pre-baking effect for the outgassing property of a titanium alloy. The outgassing rate of the order of 10^{-12} Pa·m·s⁻¹ is obtained after the modest baking condition, e.g. 100°C×3 h. This value is lower than that of standard vacuum materials by two orders of magnitude after the ordinary baking condition, e.g. 180°C×48 h. From the Arrhenius plots of the outgassing rate after the baking at 150°C×20 h, the activation energy E_a for the outgassing is 0.45 eV. This value is smaller than that for the hydrogen diffusion dissolved in bulk titanium. It is interpreted that the very low hydrogen content occurs at the surface oxide layer by the modest pre-baking treatment.

1. はじめに

先端材料, 新機能素子の創製のためには, 表面界面の制御技術を高度化させることが重要であり, このために, 安定かつ容易に極高真空が実現できる真空装置が必要である. 真空装置の圧力を高度化し, 容易に極高真空を得るためには, 真空材料からのガス放出速度を低減させることが重要である. 従来の真空材料であるステンレス鋼やアルミニウム合金においては, そのガス放出速度の低減は限界に近づきつつあるように思われる. 近年, 新たな真空材料として, 軽量, 非磁性, 高強度などの利点からチタンが着目され, そのガス放出の低減について

調べられている. これまでに, チタンのガス放出速度はステンレス鋼と比較して1桁程度低減できること¹⁾, 低いガス放出速度は数10 nmの薄い表面酸化層が重要な役割を果たすこと²⁾, 酸化処理が施された種々の鋼種のチタンのガス放出速度を調べることで200°C程度の低い酸化処理条件が最適であること³⁾などが報告されている.

一方, 我々は, 含有する合金組成が酸素: 0.35 wt%, 鉄: 0.35 wt%と小さいにもかかわらず, 表面組織が微粒化し緻密であることから, 高強度でありかつ表面研磨が比較的容易であるという特徴を持つ高強度低合金チタン(KS100: 神戸製鋼所製)に着目し, そのガス放出特性を調べてきた. これまでにバフ研磨(#400)という簡単な研磨が施された高強度低合金チタンにおいてさえ, そのガス放出速度は 6×10^{-13} Pa·m·s⁻¹という非常に小さい値が得られることを明らかにした⁴⁾. この値は, 通常の前処理を行ったステンレス鋼のガス放出速度

* 平成15年11月13日 第44回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 山口大学工学部機能材料工学科 (〒755-8611 宇部市常盤台2丁目16番1号)^{*2} 新光産業株式会社 (〒759-0207 宇部市大字際波1440番地)

と比較すると、2桁以上小さい値を示している。この測定では180℃×48 hベーキングを施しているが、実用的には、より低いベーキング温度、短いベーキング時間で低いガス放出速度を実現できることが望ましい。そこで、今回低合金チタンのガス放出速度のベーキング温度、ベーキング時間依存性について調べたので、その結果について記述する。

2. 実験方法

2.1 試料準備

ガス放出速度を測定するための試料として、バフ研磨(#400)が施された内径248 mm ϕ 、高さ380 mm h (内表面積0.4048 m 2)の低合金チタン製のテストチャンバーを準備した。なお、原子間力顕微鏡を用いて測定したバフ研磨を施された低合金チタンの表面粗度(Ra: 中心線平均粗さ)は7.0 nmであり、未研磨試料の粗度(95 nm)と比較して1/10以下に低減されている。また、ガス放出速度の比較用試料として、同一形状の精密化学研磨が施されたステンレス鋼製のテストチャンバーを準備した。

2.2 ガス放出速度測定法

ガス放出速度測定には流路切り替えオリフィス法(Switching between two pumping path method: SPP法)を用いた⁹⁾。Fig. 1に流路切り替え型ガス放出速度測定装置の模式図を示す。排気系として、主排気に特別仕様のペーカブルクライオポンプ、予備排気系に直列に接続した2台のターボ分子ポンプとロータリーポンプを用いた。左右同形状の排気通路に同じコンダクタンス($C_0 = 6.1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)をもつオリフィスを介している。オリフィスの上流側、下流側の圧力測定には、エクストラ

クターゲージを用いており、 10^{-10} Pa まで測定可能である。試料チャンバーを左右の上流側に V_L 、 V_R を介して接続する。

試料を含めた測定装置からの総ガス放出量 Q_T は試料チャンバー Q_S 、オリフィス上流側 Q_U 、オリフィス下流側 Q_D のガス放出量に分けられる。 V_L 、 V_2 、 V_R を閉じ V_L を開くと、 Q_S はPath 1を流れ左上流側の総ガス放出量は $Q_U + Q_S$ となる。このときの左上流側、下流側の圧力を P_{LU1} 、 P_{D1} とする。次に V_L を閉じ V_R を開くと、 Q_S はPath 2を流れ、左上流側の総ガス放出量は Q_U のみとなる。このときの左上流側、下流側の圧力を P_{LU2} 、 P_{D2} とする。ここで下流側圧力はPath 1、Path 2によらないので、 $P_{D1} = P_{D2}$ である。したがって試料のみからのガス放出量は $Q_S = C_0(P_{LU1} - P_{LU2})$ となる。試料面積を A とするとガス放出速度 q は $q = Q_S/A$ で求めることができる。

SPP法では、試料を含めた装置全体のガス放出速度測定(試料テスト)と装置のみからのガス放出速度測定(ブランクテスト)をバルブの切り替えにより行うことができ、1台の真空ゲージの圧力測定で済むので、測定装置の放出ガスの影響を受けず、ゲージの不確かさを少なくできるという特徴を持つ。本装置は上流、下流とも 10^{-9} Pa 以下に到達でき、今回の測定限界は試料面積が $404.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ であるので $q = 1.5 \times 10^{-12} \text{ Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ となる。

2.3 ガス放出速度測定手順

ガス放出速度は以下の手順で測定した。

- ① 試料チャンバーの取り付け後、150℃×20 hの初期化ベーキングを行った。
- ② 試料チャンバーのみを1時間大気暴露した後、ロータリーポンプで1分間、ターボ分子ポンプで20分間排気した。
- ③ 排気開始から3時間後にベーキングを開始した。昇温は1時間おきに2段階で行い、2段階目からベーキングダウン開始までをベーキング時間とした。
- ④ ベーキング終了と同時にクライオポンプに接続し、主排気を開始した。なお、ベーキングの温度と時間について、低合金チタンはa. 100℃×3 h, b. 100℃×6 h, c. 150℃×6 h, d. 150℃×20 hの4種類とし、ステンレス鋼は180℃×48 hとした。

ガス放出速度は次の3通りを測定した。

- ① 大気からの排気開始から10, 20, 30, 40, 50 hでのガス放出速度を測定することによる、ガス放出速度の時間依存性。
- ② 試料チャンバーの温度を室温から10℃づつ90℃ま

Fig. 1 Schematic diagram of switching between two pumping paths for the measurement of the outgassing rate.

Fig. 2 Time dependence of outgassing rates for the buffed titanium alloy chamber after various baking conditions. Reference data are for chemically polished stainless steel chamber without baking.

で昇温し、各温度でガス放出速度を測定することによる、ガス放出速度の温度依存性。

- ③ 30分間の大気暴露後、ベーキングを施さずに排気開始から3, 5, 10, 20, 50 h でガス放出速度を測定することによる、ノーベーキング条件によるガス放出速度の時間依存性。

3. 結果と考察

種々のベーキング条件下におけるバフ研磨が施された低合金チタンのガス放出速度とノーベーキング条件下における精密化学研磨が施されたステンレス鋼のガス放出速度の時間変化を Fig. 2 に示す。ここで100°C×6 h ベーキング後のデータ (▲) は、150°C×6 h ベーキング後のデータ (◆) と完全に同一であったので、Fig. 2 において▲データを◆データの横にずらして示した。まずノーベーキング条件における低合金チタンとステンレス鋼のガス放出速度について比較する。精密化学研磨が施されたステンレス鋼のガス放出速度は真空排気後数時間では 10^{-8} Pa·m·s⁻¹ 台であったものが50時間後には 10^{-9} Pa·m·s⁻¹ 台に達する。一方、バフ研磨が施された低合金チタンのガス放出速度は、約5時間後に 10^{-9} Pa·m·s⁻¹ 台に50時間後では 7×10^{-10} Pa·m·s⁻¹ に達した。ステンレス鋼と低合金チタンでガス放出速度を比較すると、低合金チタンのそれはステンレス鋼の約1/4となり、ステンレス鋼よりも優れたガス放出特性を示すこと

Fig. 3 Temperature changes of outgassing rates for the buffed titanium alloy chamber after various baking conditions. Reference data are for chemically polished stainless steel chamber after baking at 180°C×48 h.

がわかった。

種々のプレベーキングを施した低合金チタンのガス放出速度の時間変化について比較する。100°C×6 h, 150°C×6 h のベーキングでは排気開始から20時間後において、すでに測定限界の 1.5×10^{-12} Pa·m·s⁻¹ に到達した。一方、100°C×3 h のベーキングではガス放出速度は20時間後で 10^{-12} Pa·m·s⁻¹ 台に到達し、50時間後には 6.0×10^{-12} Pa·m·s⁻¹ という非常に低い値に到達した。Fig. 3 に示す180°C×48 h ベーキング後の精密化学研磨が施されたステンレス鋼の室温におけるガス放出速度 2×10^{-10} Pa·m·s⁻¹ と比較すると、低合金チタンでは100°C×3 h という低温・短時間のベーキングでさえ2桁程度のガス放出速度の低減が実現できることがわかる。

Fig. 3 に各試料のガス放出速度を横軸に $1000/T$ (K) をとってプロットして示す。150°C×20 h のベーキングを施した低合金チタンのガス放出速度は、室温から40°Cまでは測定限界である 1.5×10^{-12} Pa·m·s⁻¹ 以下の値を示し、その後、温度上昇とともに上昇した。高温領域のガス放出速度は $1000/T$ に対して直線に従うので、これを室温まで外挿すると、室温のガス放出速度は 6×10^{-13} Pa·m·s⁻¹ が得られた。この値は180°C×48 h のベーキングを施した板状試料において得られたガス放出速度値⁹⁾と一致する。これより、低合金チタンのベーキング処理として150°C×20 h で十分であることがわか

Table 1 Activation energy E_q for the outgassing rate of buffed titanium alloy chamber after various baking conditions and Activation energy E_d for the diffusion of hydrogen atoms dissolved in pure-titanium

Sample	Baking condition	$E_q/E_d[\text{eV}]$
Ti alloy	100°C×3 h	$E_q=0.89$
	100°C×6 h	$E_q=0.93$
	150°C×6 h	$E_q=0.80$
	150°C×20 h	$E_q=0.45$
Pure-Ti	Hydrogen bulk diffusion	$E_d=0.7^{(6)}$

る。さらに低温・短時間のベーキング条件における、ガス放出速度の温度依存性は、150°C×20 hのベーキング条件の試料より高いガス放出速度値を示し、温度上昇とともにガス放出の上昇は大きくなるものの、ステンレス鋼のガス放出速度よりも小さい。すなわち、低合金チタンでは、100°C×3 hのベーキング処理でも十分低いガス放出特性が得られることがわかった。

Fig. 3のアレニウスプロットから求めたガス放出の活性化エネルギー (E_q) と純チタンの水素拡散の活性化エネルギー (E_d)⁶⁾を **Table 1** に示す。150°C×20 hのベーキング後において低合金チタンの E_q は0.45 eVである。この値は $E_d=0.7$ eV よりも小さい。以上の結果は、低合金チタンにおいてバルクの水素拡散の活性化エネルギーよりもガス放出の活性化エネルギーが小さいために、ベーキング処理により表面酸化層においてガス(水素)の低濃度状態が容易に実現され、これが低いガス放出速度を与えるという、これまでに提案したチタン合金のガス放出のメカニズム⁴⁾を支持するものである。なお、他のベーキング処理条件では、ガス放出の活性化エネルギーは0.9 eV程度の大きい値が得られているが、これは、低温・短時間のベーキングでは表面の吸着

ガス及び表面層に溶け込んだガスが放出できずに残存してしまい、低いガス濃度を完全に実現できていないことによると考えられる。

4. ま と め

流路切り替えオリフィス法を用いて、高強度低合金チタンのガス放出速度に対するプレベーキングの効果を調べた。100°C×3 hのような低温・短時間ベーキングでも低合金チタンのガス放出速度は $10^{-12} \text{ Pa}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 台前半という非常に小さい値を示した。十分なベーキング条件である150°C×20 hベーキングを施した場合、ガス放出速度は $6\times 10^{-13} \text{ Pa}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ を示し、ガス放出の活性化エネルギーも0.45 eVと低い値を示す。これは低合金チタンバルク中において水素の拡散がし難く、かつ酸化チタン表面及び表面層のガスの拡散・吸着・再結合が起こり易いため、表面酸化層においてガスの低濃度状態が発現することに起因すると考えられる。

謝辞

本研究は、NEDO 産業技術研究助成事業の補助により行われた。

〔文 献〕

- 1) M. Minato and Y. Itoh: J. Vac. Sci. Technol., **A13** (1995) 540.
- 2) 伊藤好男, 湊 道男: 真空, **40** (1997) 248.
- 3) 森本佳秀, 武村 厚, 室尾洋二, 魚田雅彦, 佐藤吉博, 齊藤芳男: 真空, **45** (2002) 665.
- 4) H. Kurisu, T. Muranaka, N. Wada, S. Yamamoto, M. Matsuura and M. Hesaka: J. Vac. Sci. Technol., **A21** (2003) L10.
- 5) 斉藤一也, 佐藤幸恵, 稲吉さかえ, 楊 一新, 塚原園子: 真空, **38** (1995) 449.
- 6) *Hydrogen in Metals III Properties and Applications. Topics in Applied Physics*, **73** (Editor: H. Wipf, Springer, Berlin, 1997) 72.