チタンの表面酸化膜処理と真空チェンバへの適用

森本 佳秀^{*1}・武村 厚^{*2}・室尾 洋二^{*1}
魚田 雅彦^{*3}・佐藤 吉博^{*3}・齊藤 芳男^{*3}

(受理2003年7月14日, 掲載決定2003年9月6日)

Surface Treatment of Titanium using Oxide Film and Application to Vacuum Chamber

Yoshihide MORIMOTO^{*1}, Atsushi TAKEMURA^{*2}, Yoji MUROO^{*1},
Masahiko UOTA^{*3}, Yoshihiro SATO^{*3} and Yoshio SAITO^{*3}

^{*1}Energy & Nuclear Division, Kobe Steel, Ltd.,

Shinhamma 2-3-1, Arai-cho, Takasago-shi, Hyogo 676-8670

^{*2}Titanium Metals Technology Department, Kobe Steel, Ltd.,

Kitashinagawa 5-9-12, Shinagawa-ku, Tokyo 141-8688

^{*3}High Energy Accelerator Research Organization, Ohho 1-1, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0801

(Received July, 14, 2003, Accepted September 6, 2003)

1. はじめに

チタンは耐食性, 耐熱性に優れ, かつ軽量で高強度である特徴があるために航空, 宇宙, 化学工業等の分野で使用される機器の材料として広く用いられている。チタンは表面に薄い酸化物の皮膜である不働態皮膜を形成するために高い耐食性が得られているが, この不働態皮膜は真空環境下では放出ガスを低減する効果もあることから, 高真空機器への適用も期待できる。さらに完全非磁性, 低残留放射能, 軽量, 高電気抵抗であることから加速器用ビームダクトの材料としても適している。チタンの表面酸化層のガス放出特性に関しては数例の報告^{1,2)}があり, 酸化膜がガス放出量を抑制する効果があることが確認されている。本稿では酸化処理も含めて表面処理の異なる数種類のチタン製ダクトに対して実施した放出ガス量の測定, 表面分析の結果について述べると

ともに, 放出ガスを低減するのに効果的な酸化処理方法について考察する。さらに今回考案された比較的低温で行う酸化処理方法を適用して製作された大強度陽子加速器施設 (J-PARC) に設置されるビーム輸送ライン用真空チェンバについても触れる。

2. ガス放出特性

2.1 放出ガス量測定方法

放出ガス量の測定は, 内径150 mm×長さ1000 mmのダクトに種々の表面処理を実施した後, コンダクタンス変調法³⁾により行った。測定用ダクトの材質は, 純チタン JIS-2 種 (以後単に純チタンと呼ぶ), KS100⁴⁾ (梶神戸製鋼所製高強度低合金チタン), チタン合金 Ti-3Al-2.5V (以後チタン合金 3-2.5 と呼ぶ) と Ti-15V-3Sn-3Cr-3Al (以後チタン合金 15-3-3-3 と呼ぶ) の 4 種類である。比較のためにステンレス鋼 SUS316L についても測定を行った。表面処理は, チタンについては酸洗仕上 (AP) とメカノケミカル研磨 (MCP) による鏡面研磨に酸化処理を組み合わせた条件で, ステンレス鋼については電解複合研磨 (ECP) を行った。測定したダクトの材質, 表面処理条件を表 1 に示す。チタン材に対する酸

^{*1} 梶神戸製鋼所エネルギー・原子力本部 (〒676-8670 兵庫県高砂市荒井町新浜 2-3-1)

^{*2} 梶神戸製鋼所チタン本部チタン技術部 (〒141-8688 東京都品川区北品川 5-9-12)

^{*3} 高エネルギー加速器研究機構 (〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1)

表 1 測定用ダクトの表面処理条件

ダクト#	材 質	表面処理
1	純チタン JIS-2 種	酸洗
2	純チタン JIS-2 種	酸洗 + 450℃酸化処理
3	純チタン JIS-2 種	鏡面研磨 (MCP)
4	純チタン JIS-2 種	鏡面研磨 (MCP) + 450℃酸化処理
5	純チタン JIS-2 種	鏡面研磨 (MCP) + 200℃酸化処理
6	KS100	鏡面研磨 (MCP)
7	KS100	鏡面研磨 (MCP) + 450℃酸化処理
8	Ti-3AL-2.5V	酸洗
9	Ti-3AL-2.5V	酸洗 + 200℃酸化処理
10	Ti-15V-3Sn-3Cr-3AL	酸洗
11	Ti-15V-3Sn-3Cr-3AL	酸洗 + 200℃酸化処理
12	SUS316L	電解複合研磨

化処理はアルゴンガスに酸素ガス分圧をコントロールした雰囲気で行った。酸化処理温度は450℃と200℃の2種類とした。前者の処理温度は自然酸化膜の上にさらに酸化膜を形成することを目標としたものであり、後者は酸化膜厚さを増加させること無しに、脱ガスが少なくなるような膜質の変化を狙ったものである。

2.2 放出ガス量測定結果

純チタンの放出ガス量についての測定結果を図1に示す。図1では純チタンについて、鏡面研磨を行うことによる表面粗度減少および酸化処理温度による酸化膜厚さ等の違いが放出ガス量に与える影響を示している。50時間の真空排気後、酸洗仕上のダクトの放出ガス量は $9 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、鏡面研磨を行うことによって放出ガス量は約10%減少して $8 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ となっている。酸化処理を実施したダクトについては200℃で処理したダクトが最も放出ガス量が少なく $5 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。450℃で処理したダクトは酸化処理無しのダクトよりも放出ガス量はむしろ多くなり $2 \sim 2.5 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ となった。

図2ではチタン合金15-3-3-3とステンレス鋼SUS316L（純チタンについては3項で述べる）について、215℃×23時間のベーキング後に一旦大気に4日間程度開放した後、再度50時間真空排気した場合の放出ガス量を示している。チタン合金15-3-3-3は200℃で酸化

図 1 種々の表面処理を行った純チタンの放出ガス量

図 2 ベーキング後に大気解放した後の放出ガス量（純チタン，チタン合金15-3-3-3，SUS316L）

処理している。両材質を比較した場合、チタン合金15-3-3-3は水素分圧が大きい傾向はあるが、表面は酸洗仕上であり、研磨による平滑加工は行っていないにもかかわらず、ECP処理をしたステンレス鋼SUS316Lよりも低い放出ガス量を示している。後述する純チタンでは、さ

表2 表面粗度，酸化膜厚さ，放出ガス量

ダクト#	表面粗度 (Ra) (nm)	酸化膜厚さ (nm)	放出ガス量 ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) (50時間排気後，室温)
1	205	10	9.3×10^{-9}
2	379	96	2.0×10^{-8}
3	3	10	8.3×10^{-9}
4	—	70	2.5×10^{-9}
5	4	10	5.0×10^{-9}
6	0.8	9	8.7×10^{-9}
7	8	80	2.4×10^{-8}
8	176	9	1.4×10^{-8}
9	—	11	9.0×10^{-9}
10	161	8	1.3×10^{-8}
11	—	8	1.7×10^{-8}
12	23	14	3.3×10^{-8}

らに低い放出ガス量となっている。本測定によりステンレス鋼で報告されていると同様に⁵⁾，チタンにおいてもベーキング後に大気開放することにより，表面酸化層での気体分子の吸着サイトの減少をとまなう膜構造の変化が起きていると推定される。従ってベーキングした後，一度大気開放しても，その後の真空排気では最初の真空排気時よりも放出ガス量が大幅に減少している。

2.3 表面分析

表1に示した各測定用ダクトに施した各種表面処理方法における表面性状は，AFM（原子間力顕微鏡）による表面粗度，XPS（X線光電子分光）による深さ方向の元素プロファイルから酸化膜厚さ測定を行い，酸化膜の構造を検討する目的でTEM（透過電子顕微鏡），SEM（走査電子顕微鏡），XRD（X線回折），ERDA（弾性反跳粒子検出）による測定を実施した。

AFMによる表面粗度，XPSによる酸化膜厚さ，および50時間排気後の放出ガス量を図1，図2で示さなかったものも含めて表2に，純チタンの酸洗仕上と鏡面研磨してから200℃の酸化処理を施した表面のAFM像を図3に示す。酸洗仕上で表面粗度（Ra）が205 nmであったものが鏡面研磨を行うことにより平滑化され，4 nmまで減少している。200℃の酸化処理によって鏡面研磨面の表面粗度はほとんど影響を受けていないが，450℃の酸化処理では表面粗度が増加する傾向がある。純チタンの鏡面研磨面における酸化処理無し，および200℃，450℃で酸化処理したときのXPSによるデプスプロファ

(a)

(b)

図3 純チタンのAFM像。(a)酸洗仕上，(b)鏡面研磨後に200℃酸化処理

イルを図4に示す。表2に示した酸化膜厚さの結果から，自然酸化膜として約10 nmの膜厚が酸洗仕上面，鏡面研磨面の両方で形成されていることがわかるが，これは表面層の除去方法に係わらずにチタンは大気に曝されることにより10 nm程度の厚さの自然酸化膜が形成されることを示している。さらに図4では200℃の酸化膜処理では表面近傍の元素分布は自然酸化膜とほとんど同じであり，膜厚の増加も認められないが，450℃の酸化膜処理では酸素がより深い位置まで入り込んでおり，酸化膜が厚くなっていることを示している。酸化処理を行うことで膜厚を含む酸化膜構造を変化させることができるが，チタンに関しては酸化膜が薄いほうが放出ガス量が少なくなる傾向がある²⁾。今回の測定結果からは200

図4 XPSによるデプスプロファイル(純チタン鏡面研磨+酸化処理)

°Cの比較的低温での酸化処理が、膜厚さを増加させること無しに、自然酸化膜をより放出ガス量の少ない膜構造に変化させていると言える。450°Cでの酸化処理では、膜厚が大きくなり、かつ表面粗度も増加していることから、膜の緻密さが悪化したことによりガス成分の吸着が多くなっていると考えられる。

酸化膜構造を評価するために実施したに表面分析については、図5に200°Cで酸化処理した純チタンのTEM写真を示す。XPSのデプスプロファイルで測定された値と同じ約10 nmの滑らかなほぼ均一な厚さの酸化膜が形成されている。酸化処理無しの場合では3~10 nmとやや不均一になっており、酸化処理により膜厚が均等化されている。XRDの測定結果は、酸化処理無しと200°Cでの酸化処理では酸化膜は結晶化しておらず、450°Cでの酸化処理によって正方晶系でルチル型構造のTiO₂が形成されていることを示している。450°Cの酸化処理では結晶化した酸化膜が成長することで放出ガス量が多くなると考えられる。ERDAにて表面近傍の水素濃度を表面から20 nmまでの深さの範囲で測定した結果では、水素濃度は表面が最も高く、深さ6 nm程度までは減少し、それより深い部分での濃度は小さく、変化も少なくなっている。酸化膜厚さが約10 nmであるので、水素の多くは酸化膜層の中に吸蔵されていると言える。表面層の水素濃度がガス放出性に影響を与えることが報告されており⁶⁾、今回のERDAによる測定結果からも放出ガス量が少ない表面処理は、水素濃度も低くなっている傾向があることから、水素の供給源となる酸化膜層を薄くすることが、放出ガス量の低減に効果があると考え

図5 純チタンの表面酸化膜のTEM写真

られる。

測定結果は膜構造が放出ガス量に大きな影響を与えていることを示しており、膜厚が均一で薄く、緻密でかつ非晶質である酸化膜が低放出ガス量を得るために有効である。200°Cでの酸化処理は本件を満足する有効な表面処理法であると言える。

3. 真空チェンバの製作

大強度陽子加速器施設(J-PARC)(Japan Proton Accelerator Research Complex)は、大強度の陽子ビームを作り出す加速器と陽子ビームが標的に衝突することにより発生する二次粒子を利用する実験施設からなる研究施設であり、日本原子力研究所と高エネルギー加速器研究機構との共同プロジェクトとして現在建設が進められて

図6 大強度陽子加速器施設 (J-PARC) の施設構成図

いる。物質、生命科学や原子核、素粒子の分野での研究が行われる予定であり、平成19年度からの利用実験施設の稼動開始が計画されている⁷⁾。

J-PARC の施設レイアウトを図6に示す。加速器施設としては、450～600 MeV のリニアック、3 GeV と50 GeV の陽子シンクロトロンで構成されており、今回製作された真空チェンバは、両シンクロトロン間の長さ約230 m のビーム輸送ライン (3-50BT) 用である。

本真空チェンバは、ペローズ部も含めてすべて純チタンで製作されており、内面は酸洗仕上の上に前述した200℃での酸化処理が施されている。フランジはISOに準拠した形状となっており、シール材として突起付き金属製Oリングを用いて、チェーンクランプにより締結される仕様となっている。断面形状は内径164～230 mmの円形であり、偏向部には一部角形のものもある。図7に製作された製品チェンバの一部の写真を示す。純チタンが採用された主な理由としては、真空特性が優れていることはもちろんであるが、残留放射能が少ないこと、ペローズの柔軟性の高さが挙げられる。図2に今回製作した真空チェンバで測定した放出ガス量を併せて示す。酸化処理後に200℃×24時間のベーキングを行った後、一旦大気解放してから測定であるが、 $1 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ に近い値が得られており、平滑加工無しでもECP処理したステンレス鋼よりもおよそ1桁低くなっている。

4. ま と め

チタン材において、比較的低温の200℃での酸化処理が有効であり、本条件では酸化膜厚さが自然酸化膜厚さ以上にはほとんど成長せずに、かつ非晶質でガス放出の少ない膜特性となっていることを測定データとして示した。さらにJ-PARCに設置されるビーム輸送ライン用真空チェンバを製作した際にこの酸化処理を適用し、相当数の真空チェンバの製作においても安定して良好な真空特性が得られることを確認した。200℃での酸化処理は、ガス放出を低減させるために緻密で薄い酸化膜を形成させる方法の一つであるが、近年チタンの表面酸化膜

(a)

(b)

図7 J-PARC ビーム輸送ライン用真空チェンバ。(a)偏向磁石用角形ビームパイプ、(b)直管ビームパイプ (ペローズ、ポンプポート付)

に関する研究は数多く行われており⁸⁾、今後機能制御の技術が確立され、真空材料として広く用いられることが期待される。

〔文 献〕

- 1) 湊 道夫, 伊藤好男: 真空, 41 (1998) 335.
- 2) 伊藤好男, 湊 道夫: 真空, 40 (1997) 248.
- 3) 岡野達雄: 超高真空の発生・計測・利用技術の開発に関する研究 成果報告書 (第一期), 筑波研究コンソーシアム, (1992. 3) p. 76.
- 4) 武村 厚: R & D 神戸製鋼技報, 49 (1999) 49.
- 5) 石川雄一, 尾高憲二, 上田新次郎, 蒲原秀明: 真空, 32 (1989) 444.
- 6) 岡田隆弘, 石川一政, 高野智陽, 田中彰博, 高広克巳, 水野善之, 山口貞衛, 本間禎一: 真空, 43 (2000) 345.
- 7) JAERI & KEK 共同推進チーム: KEK レポート No. 99-5 (2000).
- 8) 本間禎一: 真空, 45 (2002) 391.