高 Mn ステンレス鋼の真空中ガス放出特性

寺岡 慎一^{*1}・天藤 雅之^{*2}・魚田 雅彦^{*3}
佐藤 吉博^{*3}・齊藤 芳男^{*3}

(受理2003年9月10日, 掲載決定2003年12月6日)

Outgassing Measurements of High-Mn Stainless Steel

Shin-ichi TERAOKA^{*1}, Masayuki TENDO^{*2}, Masahiko UOTA^{*3},
Yoshihiro SATOH^{*3} and Yoshio SAITO^{*3}

^{*1}Yawata R&D Lab, Nippon Steel Corporation,

1-1 Tobihata, Tobata, Kitakyusyu, Fukuoka 804-8501 JAPAN

^{*2}Stainless Steel Div. Nippon Steel Corporation, 2-6-3 Otemachi, Chiyoda, Tokyo 100-8071 JAPAN

^{*3}KEK-High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801 JAPAN

(Received September 10, 2003, Accepted December 6, 2003)

An outgassing rate was measured for a stainless steel material of YUS130S, having a high-mangany content (Fe-18Cr-7Ni-11Mn-0.3N), and compared with those for a stainless steel of SUS304L. A surface processing of electropolishing followed by an in-air oxidation was examined in order to investigate the outgas reduction effect. Further, a depth profile of the surface compositions was analyzed by glow-discharge emission spectroscopy (GDS). Based on the results, the outgassing rate of YUS130S was 35% lower than that of SUS304L, when electropolished. The oxidation process in air at 450°C showed only small effect on the outgassing reduction in YUS130S, while the process was effective in the case of SUS304L. The GDS observation shows that, by electropolishing, Cr-Mn-rich and Cr-rich passive films were formed on the YUS130S and SUS304L surfaces, respectively. The further process of in-air oxidation causes a change in oxide films to Fe-Mn-rich and Fe-rich characteristics for YUS130S and SUS304 respectively.

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304は最も代表的な真空容器用材料である。これは、ステンレス鋼の優れた耐食性と強度, 加工・溶接特性が真空容器用途に適しているからである。真空機器の高真空化や大型化が進む中で, 真空排気装置の改良と共に, 容器素材からのガス放出を少なくするための種々の取り組みが行われている^{1,2)}。ガスが吸着する表面積を減らす方法が一般的で

あり, 電解研磨, 化学研磨, 電解複合研磨などが開発され, 工業的に用いられている。より複雑な処理として, 表面に皮膜を形成する試み, 例えば, 真空中で熱処理を行い, BN を表面に析出させる方法や, 真空中で TiN をコーティングする方法等も行われている。また, 素材内部でガスのトラップサイトになる介在物を減らすため, 特殊な溶解精錬方法を用いた素材製造も行われている。更に, より効率的なガス低減方法として, 鋼中水素の低減と酸化皮膜の形成を目的とした大気中での酸化処理等³⁾も行われており, 真空容器用素材としてステンレス鋼の種々の表面仕上げが選択できるようになってきた。近年, 超大型の真空チャンバー⁴⁾も造られているが, これらは真空中でのベーキング処理が困難であると共に, 真空用チャンバーの材料使用量や表面積も大きいため,

* 平成13年10月18日 第42回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 新日本製鐵株式会社八幡技術研究部 (〒804-8501 福岡県北九州市戸畑区飛幡町 1-1)

^{*2} 新日本製鐵株式会社ステンレス営業部 (〒100-8071 東京都千代田区大手町 2-6-3)

^{*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)

小型真空容器に用いられていた高価な素材や、表面処理が困難である。そこで、市販の材料で効率よく、ガス放出速度の小さい素材を造る技術の必要性が高まってきた。

素材に付与する種々の表面処理が開発されているのに対して、素材となるステンレス鋼の成分の影響については検討例が少なく、SUS304, SUS304L, SUS316といった汎用的なステンレス鋼のガス放出特性が報告されているだけである。一方、ステンレス鋼製造メーカーからは、各種用途に応じたステンレス鋼が開発され実用化されている。そこで本研究では、近年極低温環境において使用され始めた高 Mn ステンレス鋼 YUS130S⁵⁾の真空中でのガス放出特性を、SUS304L と比較調査することにした。

2. 実験方法

供試材には SUS304L と YUS130S の溶接鋼管を用いた。代表的な化学組成を Table 1 に示す。両鋼種の状態図を CALPHAD 法（状態図計算法）により計算し、Fig. 1 に示す。両鋼種とも凝固時に δ フェライトが晶出するが、冷却過程でオーステナイト相に変態するため、常温では非磁性のオーステナイト単相鋼である。SUS304L は極低温（例えば 77 K）に冷却するとオース

テナイトがマルテンサイトに変態して磁性を有するが、YUS130S は極低温でもオーステナイトが安定で非磁性である。

試験に用いた鋼管は、SUS304L, YUS130S とともに市販の鋼板（厚さ 3 mm）をプラズマアーク溶接し、JISG3459 に規定される SUS304TP と同様の熱処理（1010℃以上の固溶化熱処理後、急冷）を行った後、酸洗して製作した。鋼管の寸法は 152φ×1000 mm で、両端にはコンフラットフランジを溶接した。フランジ溶接部のスケールを機械的に研磨除去した後、内面の平滑化を目的に電解研磨を行った。電解研磨はステンレス鋼に一般的に行われるリン酸系の電解研磨液で行い、続いて硝酸中での不動態化処理を行った後、温水洗浄し、乾燥させた。一部のサンプルについては、更に大気下で、250℃, 450℃で24時間の酸化処理を行った。従って、供試材は 2 鋼種、表面仕上げは 3 種類となる。表面分析を GDS (Glow Discharge Emission Spectrometer, JOBIN YVON 社製) により、小試片を用いて行った。

ガス放出速度の測定はコンダクタンス変調法⁶⁾ (Fig. 2) により行った。コンダクタンス (Ca, Cb) は 0.04, 0.20 m³/s (N₂ 換算) で変調した。測定係数 1/Ca-1/Cb は 20 である。装置系のチャンパーは Ti 製であり装置系のガス放出速度は試料より常に十分低い。圧力測定にはエ

Table 1 Chemical composition of the specimens. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	N	H
SUS304L	0.02	0.5	1.0	0.03	0.005	18.5	9.5	0.4	0.2	0.004	0.035	0.00017
YUS130S	0.09	0.5	11.0	0.02	0.001	17.5	7.0	0.1	0.1	0.043	0.320	0.00026

Fig. 1 Phase diagrams of the SUS304L and YUS130S stainless steel.

クストラクター真空系 (Leybold IE514), 分圧の測定には四重極型質量分析器 (ULVAC MASSMATE-100) を用いた。本装置に鋼管形状のサンプルを取り付けて測定した。サンプルの片端はICF203の封止フランジを取り付けた。サンプルのガス放出速度測定後, 試料を装置から取り外し, 試料取り付け口に, サンプル端部に付けていた封止フランジを取り付けて, 装置系からのガス放出速度を測定した。試料からのガス放出速度は最初の測定値から, 装置系の放出速度を差し引いた値とした。

ガス放出速度の測定は, 真空排気開始から50時間常温で行い, 予備排気や, ベーキング等は行わなかった。供試材は, 電解研磨や, 酸化処理を行った後, 屋内にて数ヶ月保管し, ガス放出速度測定を行った。測定後に大気開放し, 試験前と同様の環境で数ヶ月間保管し再測定した場合でも, ほぼ同じガス放出速度となることを確認した。

ガス放出特性, とくに吸蔵ガスの様子を調べるために, 900°Cまでの昇温脱離スペクトル (TDS) 観察を小試験片70×20×3.0 mm について行った。昇温速度は200°C/hr. とし, TDS 測定装置を 2×10^{-6} Pa まで排気してから測定した。放出ガスは四重極質量分析計 (M-QA200TS, アネルバ(株)製) で行った。

Fig. 2 Schematic of the apparatus for the Outgassing measurement.

3. 実験結果

ガス放出速度の経時変化を Fig. 3, 4 に, 所定のガス放出速度に到達するまでの排気時間を Table 2 に示す。SUS304L では大気酸化処理によってガス放出速度が大幅に低減した。ガス放出速度が 2×10^{-8} ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) に到達するまでの時間で比較すると, 大気酸化処理250°C×24 hr. により24%, 450°C×24hr. では50%短縮した。YUS130S は, 電解研磨を施しただけの状態で

Fig. 3 Outgassing rate of the SUS304L chambers.

Fig. 4 Outgassing rate of the YUS130S chambers.

Table 2 Outgassing results for the stainless steel surface treatments.

Outgassing rate ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	Pumping time (sec.)					
	SUS304L			YUS130S		
	EP	250°C	450°C	EP	250°C	450°C
1.0×10^{-7}	3.27×10^4	2.40×10^4	1.38×10^4	2.13×10^4	2.48×10^4	1.91×10^4
2.0×10^{-8}	1.47×10^5	1.11×10^5	0.73×10^5	0.88×10^5	0.98×10^5	0.75×10^5

Fig. 5 Residual gases in the stainless steel chambers.

SUS304L よりガス放出速度が40%低かったが、大気酸化処理による低減効果は明確には認められなかった。

ガス放出速度測定中における残留ガスの様子を Fig. 5 に示す。どの場合においても排気開始直後は水が主成分であるが、水に対して水素は減少する傾きが小さく、長時間排気後には水と水素の比率が同程度となった。また、大気酸化処理を施すことにより、特に水の放出が減少された。

電解研磨と大気酸化処理の TDS 結果を Fig. 6 に示す。昇温速度が極めて遅いことや、表面積が小さい事により、表面吸着ガスの主成分である H_2O は検出されなかった。鋼中の水素のピークは電解研磨材、大気酸化処理 250°C 材で認められたが、大気酸化処理 450°C では認められなかった。

不動態皮膜、酸化皮膜の GDS 分析結果を Fig. 7 に示した。皮膜厚さについては、鋼種間の差が見られなかったが、皮膜組成は鋼種間で明確な差が見られ、電解研磨

後の不動態皮膜において、SUS304L 表面に Cr が濃化しているのに対し、YUS130S では Cr, Mn が濃化していた。また、大気酸化処理 250°C の酸化皮膜は、SUS304L で表層に Fe、内層に Cr が濃化しているのに対し、YUS130S では表層に Fe、内層に Cr, Mn が濃化していた。大気酸化処理温度が 450°C に上がっても、SUS304L の酸化皮膜組成は変わらなかったが、YUS130S の酸化皮膜組成は変化し、表層から内層にかけて順に Mn, Fe, Cr が濃化していた。

4. 考 察

今回の試験で測定した SUS304L 電解研磨材のガス放出速度は、排気開始から 10^4 秒後で、約 2×10^{-7} ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) であり、従来の報告例とほぼ同程度の値を示している。例えば、Odaka 等⁷⁾が SUS304 でバフ研磨後に電解研磨し、引き続き 450°C で 30 時間の真空中でのプレベークング後、大気開放し測定した、ガス放出速

Fig. 6 TDS spectra of H₂ for the stainless steels.

度より若干大きい程度である。本試験材はバフ研磨をせずに電解研磨しており、表面粗度が比較的大きい事、真空中でのプレベキングが無い事を考慮すれば、妥当な値であると考えられる。また、近年の研究では研究者間での測定値の絶対値を比較できるように測定精度が向上してきていると思われた。

大気酸化処理後の SUS304L のガス放出速度は電解研磨後よりも大幅に低減しており、特に 450℃ と高い温度で処理することでガス放出速度を低減させられることが分かった。このことは、大気酸化処理により、表面皮膜が Cr の濃化した不動態皮膜から、Fe が濃化した酸化皮膜へ変化すると共に、鋼中水素量が低減されていることが影響していると考えられる。実験では初期排気の 50 時間におけるガス放出速度を比較しており、放出ガスの主要組成は H₂O であることから、表面皮膜の変化により H₂O の吸着エネルギーが低下したか、鋼中水素の低減によって、表面に拡散してきた水素が酸化物と結合し H₂O として脱離する量が減少したものと考えられる。また、加熱処理温度を 250℃ から 450℃ に増加させた際に、ガス放出速度の低減効果が大きかったが、酸化皮膜組成は変化してないことから、皮膜成長による水素透過障壁効果^{7,8)}の増加、鋼中水素の更なる低減によって鋼中水素の H₂O としての放出が低減したためと考えられ

た。

次に鋼種の影響であるが、YUS130S の電解研磨材は SUS304L 電解研磨材に比べてガス放出速度低減に要する時間が約 40% 短縮され、SUS304L の大気酸化処理材と同等のガス放出特性を有することが分かった。ただし、YUS130S 電解研磨材に大気酸化処理を行っても、ガス放出速度の更なる低減効果は明確には得られなかった。YUS130S 電解研磨材の低ガス放出特性は、その表面皮膜組成と鋼中水素の挙動が Mn を 11% 含有することによって変化したためと考えられる。排気開始初期からガス放出が小さいことは、高 Mn-Cr の不動態皮膜が高 Cr の不動態皮膜より吸着 H₂O 量が少ないか、吸着エネルギーが低く容易に脱離したためと考えられる。

YUS130S 電解研磨材のガス放出速度は 250℃ 大気酸化で少し増加し、450℃ 大気酸化処理で、若干低下している。ガス放出速度が 2.0×10^{-8} (Pa·m³·s⁻¹·m⁻²) に到達するまでの時間として、約 10% 程度の増減であり、実験誤差の範囲で優位差が無いとも考えられるが、高 Mn ステンレス鋼の大気酸化皮膜のガス放出特性が電解研磨材の不動態皮膜に劣るという解釈も可能である。その場合、450℃ 大気酸化処理でガス放出速度が低減したのは、皮膜組成の影響を補うほどに、鋼中水素の低減によるガス放出速度低減効果が得られたものと考えられる。

大気酸化処理材で鋼種の影響を見ると、SUS304L と YUS130S のガス放出速度は処理温度 250℃ で同等であるが、450℃ では SUS304L の方が若干低く、特に排気初期のガス放出に差が見られる。酸化皮膜厚みは両鋼で差が無く 250℃ に比べて 450℃ が厚くなっている。SUS304L の皮膜組成は 250℃ と 450℃ で変化無く、YUS130S は表層の Mn 濃度が約 2 倍に増加している。このような酸化皮膜の成長にともなう Mn 濃度変化がガス放出速度に影響したと考えられた。今回の実験では、超大型の真空容器に適用するため、特殊な表面処理方法を用いずに、ガス放出速度の低い素材を造る技術を検討した。実験では電解研磨を行ったが、これは試料の表面粗度を一定にするために行ったものである。大気酸化処理を均一に行える場合、SUS304L への 450℃ 大気酸化処理は効果的な技術である。また、大気酸化処理が困難な場合、高 Mn ステンレス鋼 YUS130S の電解研磨あるいは、同等の不動態皮膜を形成する硝酸中での不動態化処理も有効な技術と考えられた。

5. ま と め

高 Mn ステンレス鋼 YUS130S と SUS304L に電解研磨・大気酸化処理を行い、鋼種や表面皮膜が、真空中での初期ガス放出特性に及ぼす影響を調査した。

Fig. 7 GDS depth profiles of the electropolished surface and oxidized surface in air.

(1) 電解研磨仕上げのYUS130SはSUS304Lよりガス放出速度が小さかった。

(2) 大気酸化処理によりSUS304Lはガス放出速度が低減したが、YUS130Sでは明確な変化が見られなかった。

(3) 高Mnステンレス鋼の電解研磨材はCr, Mnが富化した不動態皮膜を有し、大気酸化処理後はFe, Mnが富化した酸化皮膜を有した、SUS304Lでは不動態皮膜にCr, 酸化皮膜にFeが濃化していた。

(4) ステンレス鋼の成分によって、表面の不動態皮膜や酸化皮膜の組成、鋼中水素の挙動が変化しガス放出速度に影響したと考えられた。

〔文 献〕

- 1) 斎藤一也：真空，40 (1997) 835.
- 2) H. F. Dylla, D. M. Manos, P. H. LaMarche: J. Vac. Sci. Technol., A11 (1993) 2623.
- 3) Y Ishikawa and T Yoshimura: J. Vac. Sci. Technol., A13 (1995) 1847.
- 4) Y Saito, N Matuda, Y Ogawa and G Horikoshi: Vacuum, 47 (1996) 609.
- 5) 札軒富美夫, 山田義仁, 黒田昭夫, 赤松 聡, 寺岡 慎一：まてりあ, 40 (2001) 181.
- 6) K Terada and T Okano: J. Vac. Sci. Technol., A 7 (1989) 2397.
- 7) K Odaka and S Ueda: J. Vac. Sci. Technol., A13 (1995) 520.
- 8) K Odaka and S Ueda: Vacuum, 47 (1996) 689.