

JAERI - M
83-112

常 温 排 気 法 に 関 す る 調 査

1983年7月

富永五郎*・中村和幸・村上義夫

日 本 原 子 力 研 究 所
Japan Atomic Energy Research Institute

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 燃高野高速印刷

常温排気法に関する調査

日本原子力研究所東海研究所核融合研究部

富永五郎*・中村和幸・村上義夫

(1983年6月28日受理)

核融合炉の真空容器を高温にベークアウトすることは装置の設計に多くの制約を課し、コストの上昇にもつながるので、ベークアウトせずにガス放出速度の小さい真空壁状態を実現すること(常温排気法)の研究は核融合炉の主要な研究開発項目の一つである。わが国における最近の研究を総合すると、ステンレス鋼やアルミ合金の場合表面に結晶性の稠密な酸化皮膜を形成すると常温でのガス放出速度低減に効果があるという一つの仮説が立てられるようである。この問題をさらに発展させるために、酸化皮膜からのガス放出機構の解明および窒化皮膜、炭化皮膜における同様な研究が望まれる。

この報告書は、57年度に日本原子力研究所が東邦大学に委託した「常温排気法に関する調査」の結果をもとに検討を行い、改めて報告書にまとめたものである。

* 東邦大学理学部、千葉県船橋市三山2-2-1

Materials and Methods for Attaining to Low Outgassing Rates
without High Temperature Bakeout (A Survey Report)

Goroh TOMINAGA^{*}, Kazuyuki NAKAMURA and Yoshio MURAKAMI

Department of Thermonuclear Fusion Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received June 28, 1983)

Since the necessity for high temperature baking of fusion vacuum vessels imposes many restrictions on the machine design and consequently will raise the cost, the investigation and testing of materials and methods for attaining to low outgassing rates without baking is one of the major R & D items of fusion reactors. From recent investigations by Japanese scientists, we considered a hypothesis that the formation of dense oxide films crystallized on stainless steels and aluminum alloys is conducive to reduction of outgassing rate at room temperatures. For the further development of this problem, we pointed out the importance of a full understanding of the mechanism of gas desorption from oxide films and of similar investigations on the films of nitride and carbide.

Keywords : Fusion Reactors, Vacuum Vessel, Vacuum Technology, Outgassing
Rate, Surface Modification, Oxide Films, Survey

This work was supported by a research contract of JAERI with Toho University in FY 1982

* Faculty of Science, Toho University, Funahashi-shi, Chiba-ken.

目 次

1. 常温排気法の意義	1
2. 加熱脱ガス法の問題点	2
3. 欧州における加速器用材料と表面処理	3
3.1 DESY	3
3.2 CERN	3
3.3 コメント	4
4. ステンレス鋼の表面状態とガス放出	4
4.1 各種表面処理法が基本合金につくる酸化皮膜	4
4.2 結晶性酸化皮膜とその遷移温度	6
4.3 大気中加熱で生成される酸化皮膜	6
4.4 酸化皮膜上への水の吸着	6
4.5 脱脂処理のみ行ったステンレス鋼からのガス放出	7
5. 窒化チタンのガス放出率	10
6. アルミニウム合金について	10
7. 常温排気と今後の問題点	12
謝 辞	13
文 献	14

Contents

1. Meanings of the theme	1
2. Problems in the bakeout method	2
3. Materials and their surface treating procedures for particle accelerators in Europe	3
3.1 DESY	3
3.2 CERN	3
3.3 Comments	4
4. Relation between outgassing rate and surface structure of stainless steels	4
4.1 Various oxide films formed by different surface treatments	4
4.2 Oxide films crystallized on stainless steels	6
4.3 Oxide films formed by heating in the air	6
4.4 Adsorption of water vapor on oxide films	6
4.5 Outgassing rate from stainless steels with surface degreased	7
5. Outgassing rate from a TiN-coated stainless steel	10
6. Considerations on aluminum alloys	10
7. R & D items for the materials and methods	12
Acknowledgements	13
References	14

1. 常温排気法の意義

ある容器を真空中に排気するという事は、いうまでもなく容器内の気体を取り去ることである。しかし、もともと空間に存在していた気体は比較的簡単に取り去ることが可能であって、問題となるのは容器壁から放出される気体を処置することである。このことは以下に述べる現象から明かである。

容積 V の容器を一定の排気速度 S で排気する場合、容器内の圧力 p の時間的低下の様子は簡単なモデルから導かれる排気の式

$$p(t) = p_0 \exp(-t/\tau)$$

には従はない。ここに p_0 は $t=0$ における圧力、 $\tau = V/S$ はこの排気系の時定数と呼ばれるものである。圧力の比較的高いところ、すなわち 10^{-2} Torr ぐらいまでは従うとみられる場合が多いが、それ以下の圧力においては、この式で与えられる圧力からはずれ、圧力変化の時間的割合は小さく、すなわちみかけの時定数は大きくなる。このとき排気系の排気速度を測定しても決してそれが低下していることはなく、見かけの排気の時定数の増加は S の変化では説明できない。

このように見かけの時定数が顕著に変化する圧力状態のときに（多くの場合 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr）残留ガスの成分を調べると、それは大気成分すなわち約 $1/5$ が酸素、 $4/5$ が窒素、 $1/100$ がアルゴンというような成分と全く異り、残留ガスの大部分は水蒸気である。これはこの圧力およびそれ以下の圧力においてなお残存する気体は、容器内の圧力が大気圧であったときに空間に存在していた気体とはその起源を全く別にするものであることを示唆しているのである。この起源はいうまでもなく容器壁であって、 $\leq 10^{-3}$ Torrの圧力空間において、更に低い圧力空間をつくるために排気されるべき気体は容器壁から放出されたものである。したがって、低い圧力をうるためにはこの容器壁からの放出ガス量を極力減少させることが重要であることは云うまでもない。

容器壁、すなわち固体表面からの気体放出の主な現象は、(1)最表面において吸着している気体の脱離、(2)表面近傍にとけ込んでいる気体の表面への拡散、(3)固体を通しての気体分子の拡散と透過である¹⁾。この場合、固体内部においては原子の形で存在し、表面において会合して気体分子として放出される現象は重要である。水素、炭素、硫黄等の関与する現象にはこのようなケースが多い。

そこで、固体表面からの放出ガスを減少させるにはどのようなことが考えられるであろうか。それには具体的な手段はともかくとして次のことが考えられる。

(1) 最表面も含めて表面近傍にガス分子（あるいは上記の会合によってガス分子となる原子も含めて）が存在しない状態をつくること、

(2) 表面近傍にガス分子が存在しても、とれない状態をつくること。

この二つの考えは至極当然のことであって、あらためて述べるまでもないと云われよう。より低い圧力空間をつくるという課題をもった真空技術は、いままで主として(1)の方法にたよって発展してきた。超高真空技術の出発点となった Alpert の仕事もまさにこれであった。すなわち彼はパイレックスガラス製の装置を 450°C 程度に均一に、しかも長時間（十～数十時間）加熱脱ガスすることで 10^{-12} Torrの真空を意識的には初めて作ってみせたのであった。もっともこのためには、 10^{-12} Torrの圧力が測定できる電離真空計管球（Bayard-Alpert ゲージ）と高温にベークできるバルブの開発が不可欠ではあったが。最近までは表面近傍のガス分子を取り去る方法はもっぱら加熱、脱ガスに

依存してきた。数年前から、主として核融合を目標にしたプラズマ装置に関する真空技術の中から放電洗滌の方法が開発されてきたが、これも容器壁の表面近傍より気体分子を取り除くという観点からは同様な範ちゅうに属する技術である。

2. 加熱脱ガス法の問題点

加熱脱ガス法における温度は脱ガスという観点からは高いほどよい。それは固体内拡散も吸着分子の脱離速度も温度あるいはその逆数と指数関数的な関係にあるからである。しかし、材料の融点は問わないまでも、材料強度の脆化、相転移や大気側表面の酸化等の観点から、通常は450℃以下が用いられる。さらに、昇温に伴う技術的トラブルを回避するために、ステンレス鋼製の全金属装置では250°~150℃が用いられ、ガスケットにエラストマーを使用した場合には少なくともその部分は100℃以下に保つ必要があり、その部分だけ低い温度に保ち、その他の部分はもっと高温にする場合もある。しかしこのように同一装置内に温度の不均一を生ずることには大きな疑問がある。最近注目を浴びているアルミニウム製真空装置ではその機械的強度の観点から150℃以下で加熱脱ガスが行われる。

また最近になって真空装置の大型化の要求が高まった。主に加速器と核融合装置である。この場合のように大型と同時に複雑な構造にもなると、昇温による熱膨張はきわめて困難な技術的問題を伴う。また大型装置の加熱には温度の高低以外に温度の均一化の問題が必然的に伴う。小型装置の場合には装置全体をオープンに入れるということで温度の均一性が容易に保証されるが、大型になればそれは不可能である。温度が不均一の場合には脱ガスの効果はそのもっとも低い温度できまってしまうといっても過言ではなく、この点からも大型装置の加熱脱ガスには技術的困難がつきまとう。温度の均一化には材料の熱伝導率の大小は大きな因子であって、この問題はアルミニウムのステンレス鋼に対する優位性の一つである。

大型装置において温度をあげることが技術的諸悪の根元であるとの認識から、温度をあげないで脱ガスを行う方法が探求されている。これにはさきに述べた二つの方向がある筈であるが、現在唯一定着している技術は(1)の範ちゅうに属する放電洗滌である。今後の問題としては(2)の方向、すなわち固体表面を不活性化して緻密な不動態層をつくって固体内部の脱ガスの原因となる原(分)子をおさえ込んでしまう方法の開発が重要と考えるものであるが、そしてもしそのような技術が開発された暁には単なる補助的手段にすぎなくなるであろうところの加熱脱ガス法についても上述の批判を受けとめた上でその困難を避ける方法を考察しておく必要がある。すなわち、

(1) 部品のうちに加熱脱ガスを行うか、または

(2) 温度上昇に伴う技術的困難が問題にならない程度のわずかな昇温にとどめる必要がある。

(1)はかつてCERNでかなり試みられた方法である。通常はこの場合加熱脱ガスが真空中で行われ、その後組立てのために一たん大気にさらされなければならない。この大気被曝の最終性能に及ぼす影響は十分に調査されなければならない。この場合単に現象的調査、すなわち実際にある方法で真空加熱脱ガスを行ったら結果はこうであったということだけでなく、現象の素過程を原子レベルで明らかにすることが求められる。これは7に後述するR&Dの方向と共通する面が多いであろう。

(2)も表面の不活性化なしには有効でないであろう。このように考えてくると、この課題、すなわち

依存してきた。数年前から、主として核融合を目標にしたプラズマ装置に関する真空技術の中から放電洗滌の方法が開発されてきたが、これも容器壁の表面近傍より気体分子を取り除くという観点からは同様な範ちゅうに属する技術である。

2. 加熱脱ガス法の問題点

加熱脱ガス法における温度は脱ガスという観点からは高いほどよい。それは固体内拡散も吸着分子の脱離速度も温度あるいはその逆数と指数関数的な関係にあるからである。しかし、材料の融点は問わないまでも、材料強度の脆化、相転移や大気側表面の酸化等の観点から、通常は450℃以下が用いられる。さらに、昇温に伴う技術的トラブルを回避するために、ステンレス鋼製の全金属装置では250°~150℃が用いられ、ガスケットにエラストマーを使用した場合には少なくともその部分は100℃以下に保つ必要があり、その部分だけ低い温度に保ち、その他の部分はもっと高温にする場合もある。しかしこのように同一装置内に温度の不均一を生ずることには大きな疑問がある。最近注目を浴びているアルミニウム製真空装置ではその機械的強度の観点から150℃以下で加熱脱ガスが行われる。

また最近になって真空装置の大型化の要求が高まった。主に加速器と核融合装置である。この場合のように大型と同時に複雑な構造にもなると、昇温による熱膨張はきわめて困難な技術的問題を伴う。また大型装置の加熱には温度の高低以外に温度の均一化の問題が必然的に伴う。小型装置の場合には装置全体をオープンに入れるということで温度の均一性が容易に保証されるが、大型になればそれは不可能である。温度が不均一の場合には脱ガスの効果はそのもっとも低い温度できまってしまうといっても過言ではなく、この点からも大型装置の加熱脱ガスには技術的困難が付きまとう。温度の均一化には材料の熱伝導率の大小は大きな因子であって、この問題はアルミニウムのステンレス鋼に対する優位性の一つである。

大型装置において温度をあげることが技術的諸悪の根元であるとの認識から、温度をあげないで脱ガスを行う方法が探求されている。これにはさきに述べた二つの方向がある筈であるが、現在唯一定着している技術は(1)の範ちゅうに属する放電洗滌である。今後の問題としては(2)の方向、すなわち固体表面を不活性化して緻密な不動態層をつくって固体内部の脱ガスの原因となる原(分)子をおさえ込んでしまう方法の開発が重要と考えるものであるが、そしてもしそのような技術が開発された暁には単なる補助的手段にすぎなくなるであろうところの加熱脱ガス法についても上述の批判を受けとめた上でその困難を避ける方法を考察しておく必要がある。すなわち、

(1) 部品のうちに加熱脱ガスを行うか、または

(2) 温度上昇に伴う技術的困難が問題にならない程度のわずかな昇温にとどめる必要がある。

(1)はかつてCERNでかなり試みられた方法である。通常はこの場合加熱脱ガスが真空中で行われ、その後組立てのために一たん大気にさらされなければならない。この大気被曝の最終性能に及ぼす影響は十分に調査されなければならない。この場合単に現象的調査、すなわち実際にある方法で真空加熱脱ガスを行ったら結果はこうであったということだけでなく、現象の素過程を原子レベルで明らかにすることが求められる。これは7に後述するR&Dの方向と共通する面が多いであろう。

(2)も表面の不活性化なしには有効でないであろう。このように考えてくると、この課題、すなわち

真空装置の大型化、複雑化に伴う常温排気の課題は第一に表面の不活性化の技術開発とあってよからう。しかし放電洗滌に代表される1の(1)の範ちゅうの技術の開発も軽視は許されない。

3. 欧州における加速器用材料と表面処理

これについては多くの人が研究所を訪問して種々の調査を行っている。昭和53・54年度には、文部省科学研究費による総合研究「超高真空用材料の材質と表面処理に関する研究」*²⁾が行われ、その中で新日鉄研究開発本部基礎研究所の小林尚氏が DESY と CERN をこの目的で調査している。

3.1 DESY

DESY の加速器 PETRA は約 200 mm × 60 mm の断面の加速管からできている。材料はアルミニウムで、単位は7m長のアリミニウム引抜管である。フランジやベローズはステンレス鋼(304L, 316L+N)で、アルミニウムとステンレス鋼は TIG 溶接あるいはフリクション溶接で接続されている。

加速管内面処理:

60°C の detergent solution (5% VR - Henkel Co.)

で洗滌 → 蒸溜水で洗滌

60°C の 6% NaOH に 5 分間浸漬 → 蒸溜水で洗滌

20°C の 15% NH_3 に 5 分間浸漬 → 蒸溜水で洗滌

空气中で乾燥

真空中で 150°C × 8 hrs 加熱脱ガス

Ar 放電洗滌

3.2 CERN

加速管は約 170 mm × 60 mm で、材質は 316L+N, ほかにインコネル 718 も試みられた。
加速管内面処理:

蒸気脱脂 (Perchlor-Ethylene, 121°C)

アルカリ洗剤 (pH = 11) 中で超音波洗滌

H_2O (demineralized) 中で洗滌

150°C 空气中で乾燥

Ar あるいは Ar + 10% O_2 , 10^{-2} Torr で放電洗滌

この放電洗滌は加速管の中心に放電用陽極としてワイヤーを張り、+500V でグロー放電をおこさせ器壁を Ar スパッタにより脱ガス

I (イオン電流) × t (時間) = 1×10^{18} ions/cm² のイオンスパッタにより η (1個のイオン

*) 今後この研究を本報告書の中では単に科研費研究と呼ぶ。

真空装置の大型化、複雑化に伴う常温排気の課題は第一に表面の不活性化の技術開発とあってよからう。しかし放電洗滌に代表される1の(1)の範ちゅうの技術の開発も軽視は許されない。

3. 欧州における加速器用材料と表面処理

これについては多くの人が研究所を訪問して種々の調査を行っている。昭和53・54年度には、文部省科学研究費による総合研究「超高真空用材料の材質と表面処理に関する研究」*²⁾が行われ、その中で新日鉄研究開発本部基礎研究所の小林尚氏が DESY と CERN をこの目的で調査している。

3.1 DESY

DESY の加速器 PETRA は約 200 mm × 60 mm の断面の加速管からできている。材料はアルミニウムで、単位は 7 m 長のアルミニウム引抜管である。フランジやベローズはステンレス鋼 (304L, 316L+N) で、アルミニウムとステンレス鋼は TIG 溶接あるいはフリクション溶接で接続されている。

加速管内面処理：

60°C の detergent solution (5% VR - Henkel Co.)

で洗淨 → 蒸溜水で洗淨

60°C の 6% NaOH に 5 分間浸漬 → 蒸溜水で洗淨

20°C の 15% NH_3 に 5 分間浸漬 → 蒸溜水で洗淨

空气中で乾燥

真空中で 150°C × 8 hrs 加熱脱ガス

Ar 放電洗淨

3.2 CERN

加速管は約 170 mm × 60 mm で、材質は 316L+N, ほかにインコネル 718 も試みられた。

加速管内面処理：

蒸気脱脂 (Perchlor-Ethylene, 121°C)

アルカリ洗剤 (pH = 11) 中で超音波洗淨

H_2O (demineralized) 中で洗淨

150°C 空气中で乾燥

Ar あるいは Ar + 10% O_2 , 10^{-2} Torr で放電洗淨

この放電洗淨は加速管の中心に放電用陽極としてワイヤーを張り、+500V でグロー放電をおこさせ器壁を Ar スパッタにより脱ガス

I (イオン電流) × t (時間) = 1×10^{18} ions/cm² のイオンスパッタにより η (1個のイオン

*) 今後この研究を本報告書の中では単に科研費研究と呼ぶ。

が表面に衝突したとき、でてくるガス分子の数)が $1 \sim 5$ molecules/ion から $10^{-3} \sim 10^{-4}$ molecules/ion に減少した。

3.3 コメント

ヨーロッパの真空屋たち、例えば DESY の J. Kouptsidis や CERN の A. J. Mathewson たちはすべての金属材料は実験誤差の範囲内で同程度のガス放出特性を示すと考えている(1979年当時)。彼等は加速管材料としてステンレス鋼 316L+N のような含Nステンレス鋼を用いた。われわれはステンレス鋼に含まれるNがある種の窒化物を表面層に形成して放出ガス量に影響をおよぼす可能性を考えた。しかし彼等は含Nステンレス鋼を用いた理由は専ら機械的性質、すなわち強度の点からであるとの見解であった。しかし窒化物バリアの可能性は魅力ある考えで完全には捨て切れない。小宮氏たちは YUS 190 (新日鉄製) のガス放出特性がすぐれているということを見出している。³⁾

ステンレス鋼中のNの問題は前記科研費研究においても調べられたが、明かな結論は得られなかった。この経験から二つの問題点が指摘されよう。

- (1) ガス放出量の測定法の開発
- (2) 表面処理法とそれによる表面の構造

4. ステンレス鋼の表面状態とガス放出

科研費研究ではガス放出量の少ない材質と表面処理法を見出すことは、いうまでもなく、中心的なテーマの一つであった。本間禎一氏等(東大生研)はこれを機会に上記のテーマについての研究を開始し、現在も精力的に続行している。ここにこの研究成果を中心に、関連ある研究も含めて考察し、常温排気法の R & D の方向を考える。

4.1 各種表面処理法が基本合金につくる酸化被膜

まずはじめに超高真空用装置のステンレス鋼について従来行われている表面処理法を集め、表1の方法をこの研究の出発点として採用した。

表1 ステンレス鋼の各種表面処理法

- | | |
|----------------|--|
| (i) 電解研磨 | $\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 4$ の電解液中で電流密度約 1 A/cm^2 ,
30s 行い、水洗後にアセトン乾燥 |
| (ii) 機械研磨 | エメリー3000番(乾)による十分な研磨後トリクレン洗浄 |
| (iii) 化学洗浄(酸洗) | $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ の酸洗液に室温、30分浸漬
した後水洗して乾燥 |
| (iv) 化学洗浄+真空加熱 | (iii)の処理後に $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ Pa}$ の真空中で 400°C , 15 |

が表面に衝突したとき、でてくるガス分子の数)が $1 \sim 5$ molecules/ion から $10^{-3} \sim 10^{-4}$ molecules/ion に減少した。

3.3 コメント

ヨーロッパの真空屋たち、例えば DESY の J. Kouptsidis や CERN の A. J. Mathewson たちはすべての金属材料は実験誤差の範囲内で同程度のガス放出特性を示すと考えている (1979 年当時)。彼等は加速管材料としてステンレス鋼 316L+N のような含 N ステンレス鋼を用いた。われわれはステンレス鋼に含まれる N がある種の窒化物を表面層に形成して放出ガス量に影響をおよぼす可能性を考えた。しかし彼等は含 N ステンレス鋼を用いた理由は専ら機械的性質、すなわち強度の点からであるとの見解であった。しかし窒化物バリアの可能性は魅力ある考えで完全には捨て切れない。小宮氏たちは YUS 190 (新日鉄製) のガス放出特性がすぐれているということを見出している。³¹⁾

ステンレス鋼中の N の問題は前記科研費研究においても調べられたが、明かな結論は得られなかった。この経験から二つの問題点が指摘されよう。

- (1) ガス放出量の測定法の開発
- (2) 表面処理法とそれによる表面の構造

4. ステンレス鋼の表面状態とガス放出

科研費研究ではガス放出量の少ない材質と表面処理法を見出すことは、いうまでもなく、中心的なテーマの一つであった。本間禎一氏等 (東大生研) はこれを機会に上記のテーマについての研究を開始し、現在も精力的に続行している。ここにこの研究成果を中心に、関連ある研究も含めて考察し、常温排気法の R & D の方向を考える。

4.1 各種表面処理法が基本合金につくる酸化被膜

まずはじめに超高真空用装置のステンレス鋼について従来行われている表面処理法を集め、表 1 の方法をこの研究の出発点として採用した。

表 1 ステンレス鋼の各種表面処理法

- | | |
|------------------|---|
| (i) 電解研磨 | $\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 4$ の電解液中で電流密度約 1 A/cm^2 ,
30 s 行い、水洗後にアセトン乾燥 |
| (ii) 機械研磨 | エメリー 3000 番 (乾) による十分な研磨後トリクレン洗浄 |
| (iii) 化学洗浄 (酸洗) | $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ の酸洗液に室温、30分浸漬
した後水洗して乾燥 |
| (iv) 化学洗浄 + 真空加熱 | (iii) の処理後に $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ Pa}$ の真空中で 400°C , 15 |

時間加熱脱ガス	
(V) 酸化	10^3 Pa の酸素雰囲気中で 400°C , 2時間加熱
(VI) 酸化+真空加熱	(V)の酸化処理後に $10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa の真空中で 400°C , 20時間加熱脱ガス

(注) (II)~(VI)の処理においてはすべてその前に(I)の電解研磨は行っている。

表1の表面処理をステンレス鋼の基本系である Fe-18Cr合金 (フェライト系 bcc) および Fe-18Cr-16Ni (オーステナイト fcc) にほどこした場合は表面の酸化層を RHEED および AES によって調べた。試料の成分を表2に、表面層についての知見を表3に示す。

表2 ステンレス鋼の基本系の成分表

		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
フェライト系 基本合金	18Cr	0.006	0.01	0.01	0.005	0.005	17.92	0.01	0.005
オーステナイト系 基本合金	18Cr-16Ni	0.004	<0.01	0.01	0.005	0.005	18.05	16.12	0.003

表3 各種表面処理と表面の状態

	電解研磨	機械研磨	化学洗浄	化学洗浄 +真空加熱	酸化	酸化+ 真空加熱
18Cr	ボケたハロー (21Cr)	ボケたハロー (<18Cr)	ボケたハロー(FeO) (26.6Cr)	ボケたハロー (58.2Cr)	Fe_2O_3	Fe_3O_4
18Cr-16Ni	ボケたハロー (18Cr-11Ni)	ボケたハロー (<18Cr-11Ni)	ボケたハロー (25Cr-16Ni)	ボケたハロー (28Cr-19Ni)	Fe_2O_3	Fe_3O_4

この結果から判る主なことは次の通りである。

- (1) 表面処理(I)~(IV)までのものでは表面層はすべてハローパターンを与える。これが非晶質か微晶質かは不明であるが(多分微晶質と考えるべきであろう)、いずれにしても結晶性皮膜は形成されていない。
- (2) 表3の中のカッコ内の数字は表面組成を示す。(II)の機械研磨をのぞいてはみなCr富化の傾向を示している。
- (3) (V)の処理、すなわち酸素雰囲気中の加熱による積極的酸化によってできる表面酸化層はAESによって $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であることが判っている。
- (4) (VI)の酸化につづく真空加熱によって Fe_2O_3 の皮膜は還元されて Fe_3O_4 になっている。
- (5) この実験によって得られた知見のもっとも大切なものは、種々の表面処理は異なる酸化状態を結果するが、条件如何によっては結晶性皮膜の形成も可能であるということである。そして結晶性皮膜は、表3でみる限りでは、酸素雰囲気中の加熱によってえられている。

4.2 結晶性酸化皮膜とその遷移温度

結晶性皮膜をつくるには酸素雰囲気中での加熱が有効であることが示唆されたので、その圧力と温度の関係が求められた。図1は表2の18Cr基本合金についてのものである。また図2はSUS304および18Cr-16Ni(オーステナイト系)合金についての関係である。

4.3 大気中加熱で生成される酸化皮膜

Nuvolone が Le Vide 誌に1977年までのステンレス鋼からのガス放出量の測定結果をまとめた解説を出した。⁴⁾この中で真空中高温(800~1000℃)脱ガス処理とともに大気中における比較的低温での酸化処理が低いガス放出量を示している。4.1, 4.2に述べた結晶性酸化皮膜の形成条件はいずれも低圧酸素雰囲気中で加熱することになり、本調査書の主題である常温排気ではない。しかし大気中での加熱であれば、CERN でかつて採用した方法のように、組立てる前の部品の状態で大気中加熱処理をしたものを組立て、排気の段階では常温でよいということが可能である。

304Lを試料として大気中で400℃2時間酸化した場合、酸化皮膜の最表面層は α -Fe₂O₃でFe₃O₄が少量混在しているものであった。これをさらに約 6×10^{-6} Paの真空中で300℃, 16時間加熱すると、表面組成にS, Cがわずかに増加しただけで変化はほとんどないが、結晶は表3の結果と同様にスピネルに還元された。

これだけの結果から早急な結論はつゝしむべきではあるが、酸素分圧の比較的高い雰囲気中で、できれば大気中で比較的低温で安定で緻密な結晶性のよい酸化膜をつくることに希望もてる。

少なくとも本間グループの表面酸化皮膜形成についての研究は、常温排気の実現のために、将来の成果が期待される。

4.4 酸化皮膜上への水の吸着

本間氏等の研究でステンレス鋼表面に生じる酸化皮膜の酸化条件とそれによって生じる酸化膜組成の関係がかなり明かとなったことは前節に述べた。とくに表1の(iii)の手續とそれにつづく真空加熱

(iv)の手續)では表面にCr富化が著しい。この(iv)の処理はある真空器機メーカーが標準仕様として採用しているものである。Cr富化の酸化状態はガス吸着および脱離に特別な影響を及ぼす可能性もあるので、これらの試料への水の吸着および昇温脱離の測定が行われた。吸着のエネルギーの大きさを示す指標として脱離スペクトルのピーク温度T_mを用い、それと表面層のCr濃度との関係を示したものが図3である。この図によると100%のCr₂O₃コランダム結晶ではT_mは高い。測定されたものの中ではCrの濃度が50%前後の酸化皮膜においてMn等の入った実用材料(304L)のスピネル結晶でもっとも低いという結果がえられている。Crを全く含まないFe₃O₄はその中間のT_mの値を示す。この事実の解釈は必ずしも明確ではなく、この種のデータのつみあげと、さらに素過程へのつっこみが必要であろう。

つぎに水の吸着量 σ (個/cm²)についてである。試料として実用材料である304Lを用い、その σ を水蒸気への露出量Lに対してプロットした一例が図4である。これによると、このような表面への水蒸気の吸着はまず単分子層以下の量であること、さらに図3によってT_mが、したがって脱

離の活性化エネルギーが大きい方が吸着量は少い。図3で Crの濃度が～50%で脱離の活性化エネルギーが最小を示す場合は必ずしも吸着量は小さいわけではないという事実がみられる。Aは真空中の脱ガスを目的にした加熱で400℃以上、700～800℃のような高い温度で加熱してSが表面に偏析した材料についてである。この場合水は単分子層の数%以下ということは興味深い事実である。Bは大気中酸化の試料についての値であって、 σ がAよりは多いとは云え、よくコントロールされた試料よりも少いということは大気中酸化の方法が有望かもしれないという希望をもたせる。しかし今やただデータを積み重ねるのではなく、素過程を明かにする方向の研究が有効であろう。

4.5 脱脂処理のみ行ったステンレス鋼からのガス放出

前節までにステンレス鋼の基本合金であっても、また304Lのような実用合金であっても表面酸化皮膜を制御して形成することの可能性に手がかりをえて、さらにそれらの表面への水の吸着、脱離を調べた。一方ヨーロッパの加速器用材料の調査においては、DESYでもCERNでも金属材料のガス放出量は大かれ少なかれ測定誤差の範囲内で同程度であるとの意見が支配的である。

組成の異なるステンレス鋼のガス放出率の差異を測定して各種ステンレス鋼を評価する手がかりをうる目的で、堀越源一氏らのグループ（高エネルギー研）が測定と解析を行った。方法の特色は、試料そのもので直径10cm、長さ1m足らずのかなり大きな円管をつくり、これからのガス放出をオリフィス法で測定するというものである。この際オリフィスの両側の圧力測定には十分に特性をチェックした真空計で必要なだけの精度を確保し、また測定に至るまでの排気を含む手順を厳密に規定して、同一の手順で3回の測定を繰り返す等検討に耐えるデータをうるよう細心の注意がはらわれている。雰囲気温度も一定に保たれている。

用いられた材料はSUS304、SUS304L、YUS304NおよびYUS170である。この研究も科研費研究で行われており、この科研費研究では用いられた試料の成分分析が行われている。それらの成分分析表を表4に示す。

表4 科研費研究で用いられたステンレス鋼の成分分析表

鋼種	SUS 304	SUS 304	SUS 304	SUS 304	SUS 304 L	SUS 304 L	SUS 304 L	SUS 304 N	SUS 304 N	YUS 170	YUS 170
仕上	BA	No.2 B	No.2 B	No.2 B	No.2 B	No.2 B	No.2 B	No.2 B	No.2 B	No.2 B	No.2 B
板厚 mm	0.3	0.3	2.5	2.5	0.3	2.5	0.3	0.3	2.5	0.3	2.5
鋼番	E76717	E76245	E27744	E27744	E24690	E76447	D70849	D70910	D63473	D63473	D70815
コイル代番	68-1676	66-2463-1	66-4127	66-4127	37-3167	66-4952	65-2261	68-2167	03-1031-11	03-1031-11	65-8702
C	0.06	0.08	0.07	0.07	0.022	0.021	0.050	0.050	0.036	0.036	0.020
Si	0.46	0.56	0.47	0.47	0.58	0.55	0.63	0.66	0.70	0.70	0.67
Mn	0.81	0.83	0.83	0.83	0.96	0.94	1.83	1.85	1.46	1.46	1.46
P	0.027	0.027	0.02	0.02	0.026	0.027	0.032	0.030	0.022	0.022	0.030
S	0.007	0.006	0.00	0.00	0.004	0.008	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004
Mo	—	0.13	0.08	0.08	0.06	0.12	—	—	0.82	0.82	0.93
Ni	8.67	8.64	8.65	8.65	9.96	9.63	8.08	8.30	12.85	12.85	12.70
Cr	18.04	18.03	18.14	18.14	18.38	18.22	18.40	18.20	24.25	24.25	24.30
Al	—	—	—	—	—	—	0.080	0.051	—	—	0.051
Cu	—	0.15	0.08	0.08	0.05	0.13	—	—	—	—	—
Nb	—	—	—	—	—	—	0.110	0.090	—	—	—
Ti	—	—	0.08	0.08	—	—	—	—	—	—	—
N	0.0330	0.0310	0.0338	0.0338	0.0263	0.0210	0.1880	0.1950	0.3440	0.3440	0.3205
耐力 kg/cm ²	31.3	27.5	28.8	28.8	26.0	26.6	46.7	40.5	49.6	49.6	46.4
引張強さ "	70.1	72.3	66.4	66.4	66.1	60.8	85.6	75.9	87.3	87.3	84.3
破断伸び %	52.0	54.0	58.0	58.0	53.0	56.5	41.0	46.0	43.0	43.0	44.5
硬度 Hv	183	168	172	172	160	155	216	200	231	231	215
硬度 HRB	83	78	83	83	70	78	91	91	93	93	94
粒 度	7.8	8.1	7.4	7.4	8.5	7.6	11.2	8.5	8.3	8.3	8.4
腐食5%硫酸	—	—	—	—	—	—	—	—	1.11	1.11	2.26

機械試験 試験片: JIS Z2201 No.13B

試料表面の前処理としては、加熱脱ガス処理を行わない各種ステンレス鋼のガス放出率を測定対象としたという点で、本調査の主題によく適合したものである。測定に当たって条件をそろえるという意味で表5に示した処理をすべての試料にほどこした。この処理は表1の(III)化学洗浄(酸洗)と同類のものであるが、堀越氏等はこれを脱脂洗浄と呼んでいる。

表5 表面処理

第一段階	トリクレン洗浄
第二段階	フジアセクリン (FE 17, ^{*)} スケール除去剤) 浸漬 (~20分)
第三段階	温湯で洗浄→乾燥

*) HNO₃ 53.8%, HF 8%

試料とした円管は鋼板をまるめて TIG 溶接したものであるが、溶接の直前に表5の表面処理を行い、溶接後は防塵に注意して手などは一切ふれないようにした。

測定結果の一例を図5に示す。材料からのガス放出率 q の時間的变化は、いずれの試料に対しても大凡排気時間 t に対して $1/t$ に比例して減少する。この種の測定結果をながめただけでは材質のちがいによる顕著な差異は明瞭でなく、この限りにおいては、さきに触れた DESY や CERN の見解(3-3)に同意できる。

q を次の式のように

$$q = q_0 / t$$

とおいて q_0 で材質のちがいを比較したのが図6である。この図の横軸は、同一試料に対して同様な測定をそれぞれ3回繰り返しているが、その回数である。こうしてみると、材質による違いがわずかながら明かに存在するという結論は間違いでないかもしれない。すなわち YUS 170 と SUS 304L では1回目と2回目の測定の間差が他に比して大きく、 q_0 の最終値は YUS 170 と SUS 304N が小さい。

このような解析を測定値に対してほどこして下記のような結論をえている。

(i) 試料を同一条件で注意深く表面処理を行っていても、排気の初期においてはおそらく試料のそれまでの履歴に関係した不可避で軽度な汚染が存在し、それが室温排気で除去される。

(ii) 排気の初期は上述の通りであるが、注意深く表面処理を施した試料では大凡20時間程度の排気を行った後に、材質固有のガス放出率を示すものと考えられる。

(iii) 試料とした4種のステンレス鋼の間の差異は存在しており、YUS 170はガス放出率最低、室温排気によって軽度の表面汚染は容易にとれる。これについてガス放出率が低いのは YUS 304Nであった。このことは3.3で触れた小宮氏たちの見解、すなわち YUS 190 のガス放出率が小さいということと符合するように見える。

本間氏等は表5の表面処理をほどこした表面の AES 観察を行ったが、材質の間の有意の差は見出すことはできなかった。

5. 窒化チタンのガス放出率

4.5でステンレス鋼の材質間のガス放出率の差が、CERNや DESYの見解(3.3)に反して、存在するとする見解を紹介した。この差異が、排気の初期で軽度の汚染が脱離する段階でなく、20時間程度の排気後で材質固有のガス放出率の影響が現われはじめているとおぼしき段階で生じていることは重要である。さらに興味あることは、ガス放出率の小さな材質は YUS 170と YUS 304Nであって、いずれも窒素の含有量の多い材質である。本間氏の研究はステンレス鋼表面の酸化皮膜の生成条件、組成および結晶性が対象であったが、同様な研究が窒化膜およびカーバイト膜について行われることが望ましい。これらの緻密な結晶膜が固体内部からの気体分(原)子の拡散に対して障壁となることが予想される。

この種の材料でガス放出率の信頼しうるデータは小宮氏等日本真空技術(株)のグループが TiN について行ったものがあるのでここに紹介しておく。図7の(a)はただ Freon 蒸気で脱脂しただけの SUS 304Lのガス放出率、(b)はステンレス鋼の上に物理的蒸着(PVD)法によってその場でつくられた TiN 薄膜のガス放出率をいずれも相対値で示したものである。

図8も別な試料についての同様なデータである。(a)は SUS 304L をガラスビーズブラストして脱脂しただけの面、(b)はその面を、(c)は SUS 304L を基板としてその上に PVD法で TiN薄膜を形成した試料でいずれもまず 340℃、1時間真空脱ガスを行ったあとの面についての測定値である。(b)、(c)が(a)の1/5程度に小さくなっているのは真空脱ガスの効果と考えられる。しかし(b)、(c)は真空脱ガスを行ったあと大気に12日間さらした。この大気は約18℃、相対湿度60%であった。このとき一たん真空脱ガスした TiNはやはり(c)の値を示したが、ガラスビーズブラストしただけのステンレス鋼は真空脱ガスをした直後は(b)となったが大気にさらすと(a)までもどってしまう。この結果だけからは TiNの薄膜層が内部からの気体の拡散に対してバリアとなるかどうかの確認はえられないが、最表面層への吸着気体の脱離活性化エネルギーがステンレス鋼表面に比してかなり小さいことは明かである。

6. アルミニウム合金について

アルミニウムが超高真空加速管につかわれはじめたのはそれほど新しいことではないが、わが国では高エネルギー物理学研究所の SOR リングに実際に使用し、また次期の大型加速器トリスタンで計画されているために大きな関心をひくようになった。とくに SOR リングは DESY の場合とちがってフランジをもアルミニウムでつくり、全アルミニウム化に成功した成果は大きい。この開発を推進している高エネルギー研のグループは、越堀、石丸、小林、成島の諸氏である。

加速管等真空容器に用いられるアルミニウム合金は 6000系といわれる Al-Mg-Si 系であり、とくに 6063-T6 が主に用いられている。最近では規格外の微量成分を添加して性質の改善をはかっているようであるが、詳細はわからない。

アルミニウムのガス放出率は、従来ステンレス鋼等と同程度か、あるいはいくらか少ない程度と考え

5. 窒化チタンのガス放出率

4.5でステンレス鋼の材質間のガス放出率の差が、CERNや DESY の見解(3.3)に反して、存在するとする見解を紹介した。この差異が、排気の初期で軽度の汚染が脱離する段階でなく、20時間程度の排気後で材質固有のガス放出率の影響が現われはじめているとおぼしき段階で生じていることは重要である。さらに興味あることは、ガス放出率の小さな材質は YUS 170 と YUS 304 N であって、いずれも窒素の含有量の多い材質である。本間氏の研究はステンレス鋼表面の酸化皮膜の生成条件、組成および結晶性が対象であったが、同様な研究が窒化膜およびカーバイト膜について行われることが望ましい。これらの緻密な結晶膜が固体内部からの気体分(原)子の拡散に対して障壁となることが予想される。

この種の材料でガス放出率の信頼しうるデータは小宮氏等日本真空技術(株)のグループが TiN について行ったものがあるのでここに紹介しておく。図7の(a)はただ Freon 蒸気で脱脂しただけの SUS 304L のガス放出率、(b)はステンレス鋼の上に物理的蒸着(PVD)法によってその場でつくられた TiN 薄膜のガス放出率をいずれも相対値で示したものである。

図8も別な試料についての同様なデータである。(a)は SUS 304L をガラスビーズブラストして脱脂しただけの面、(b)はその面を、(c)は SUS 304L を基板としてその上に PVD 法で TiN 薄膜を形成した試料でいずれもまず 340°C、1時間真空脱ガスを行ったあとの面についての測定値である。(b)、(c)が(a)の1/5程度に小さくなっているのは真空脱ガスの効果と考えられる。しかし(b)、(c)は真空脱ガスを行ったあと大気に12日間さらした。この大気は約18°C、相対湿度60%であった。このとき一たん真空脱ガスした TiN はやはり(c)の値を示したが、ガラスビーズブラストしただけのステンレス鋼は真空脱ガスをした直後は(b)となったが大気にさらすと(a)までもどってしまう。この結果だけからは TiN の薄膜層が内部からの気体の拡散に対してバリアとなるかどうかの確認はえられないが、最表面層への吸着気体の脱離活性化エネルギーがステンレス鋼表面に比してかなり小さいことは明かである。

6. アルミニウム合金について

アルミニウムが超高真空加速管につかわれはじめたのはそれほど新しいことではないが、わが国では高エネルギー物理学研究所の SOR リングに実際に使用し、また次期の大型加速器トリスタンで計画されているために大きな関心をひくようになった。とくに SOR リングは DESY の場合とちがってフランジをもアルミニウムでつくり、全アルミニウム化に成功した成果は大きい。この開発を推進している高エネルギー研のグループは、越堀、石丸、小林、成島の諸氏である。

加速管等真空容器に用いられるアルミニウム合金は 6000 系といわれる Al-Mg-Si 系であり、とくに 6063-T6 が主に用いられている。最近では規格外の微量成分を添加して性質の改善をはかっているようであるが、詳細はわからない。

アルミニウムのガス放出率は、従来ステンレス鋼等と同程度か、あるいはいくらか少ない程度と考え

られていた。この点においても、DESYやCERNの考え方、すなわちすべての金属材料のガス放出率は誤差の範囲内で大凡等しいという考え(3.3)があてはまるように思われていた。図9はスタートの条件をそろえるという意味で材料を有機溶剤で脱脂処理を行った後軽度の加熱脱ガスおよび H_2 ガスによる放電洗浄を行って、 2×10^{-9} Torr以下に排気された状態にしてから大気にさらし約1ヶ月経過したときの特性である⁶⁾。ガス放出率はステンレス鋼とは同等である。ここで述べる一連の測定は重要と思われるので詳細に紹介する。図9の測定を終ったあと $150^\circ C$ 、20時間の真空中加熱脱ガスを行い、ガス放出率が 4×10^{-11} Torr $\cdot l/s \cdot cm^2$ になったとき酸素ガスを導入し圧力を1気圧に保つ。この状態で1時間経過した後室温で排気したときのガス放出率が図10である。この図より、約1回の排気で試料からのガス放出率は酸素ガス導入前の状態にもどることがわかる。このことより真空中での $150^\circ C$ 、20時間脱ガスによって生じた表面は酸素に対して不活性であると見なすことができる。この試料はさらに排気を継続して、その間 $150^\circ C$ 、20時間脱ガスを行うことにより、 5×10^{-12} Torr $\cdot l/s \cdot cm^2$ のガス放出率まで減らすことができた。この一連の実験から、アルミニウム合金表面もよく制御された酸化皮膜がその示す真空特性にとってはステンレス鋼の場合と同様に、あるいはそれ以上に有効であることが示唆されていると解することができる。

そこで石丸氏たちが云う“新しい表面処理法”が考えられ、これがアルミニウム合金の管を押し出し成形する場合に適用された。この方法でつくられた管を何らの表面清浄処理や脱ガス処理をほどこさないままガス放出率を測定した結果が図11である。この値は図9に比べて数分の1である。現在では、この表面処理法も改善されてqの値はさらに数分の1となり、加熱なしに24時間排気後 $1 \sim 2 \times 10^{-11}$ Torr $\cdot l/s \cdot cm^2$ 、 $150^\circ C$ 、24時間真空中における加熱脱ガス処理を加えると $\sim 10^{-13}$ Torr $\cdot l/s \cdot cm^2$ の値は確実に得られるようになっている。

“新しい表面処理法”の詳細はいずれ公表されるであろうが、これはアルミニウム合金を管状に押し出し成形するときに適用できる方法である。アルミニウムの押し出し成形のときは材料は約 $500^\circ C$ となっている。この作業は従来空気中で行われるので、押し出されてできた新しい面は、とくにアルミニウムの場合きわめて活性で、空気中の酸素とはもちろんのこと水分や油とただちに反応する。新しい表面処理法とは管を押し出すときにその先端を密封してガスを中に導入する。このガスはアルゴン中に少量の酸素を混入したもので、これによって押し出される $500^\circ C$ のアルミニウム合金表面は酸素と反応して表面に緻密な酸化層が形成される。この層についての詳細は十分明かになっていないが、きわめて薄い、多分 100 \AA 以下のサファイアと同じ $\gamma-Al_2O_3$ の結晶構造をした面と考えられている。

さらに興味あることは、図11の測定につづいて $130^\circ C$ 、24時間の真空中加熱脱ガスを行ったところ、加熱終了後約1時間経過したときに真空槽—この容器の内面がいま問題のアルミニウム合金面である—側の圧力が真空ポンプ側より低くなるという現象が生じたことである。これは脱ガスされたアルミニウム合金面がゲッタ作用をもつポンプ面となったことを意味している。この現象は真空中の加熱脱ガス処理によって酸化皮膜が還元されてアルミニウムの清浄表面が現れたと考えざるをえない。図11で示されたような、そしてサファイアと同じ完全な結晶をしている、きわめて不活性な皮膜がこの程度の加熱で還元されるのかという疑問が生ずるが、同種の現象はステンレス鋼の場合にも

(注) 新しい表面処理法の概略は石丸、他によって軽金属学会第62回春季大会(昭和57年5月13日、於関西大学)において“アルミニウムの表面皮膜構造と真空特性に関する研究”と題して報告された。

生じており、加熱脱ガス処理で Fe_2O_3 が Fe_3O_4 に還元したことが本間氏らの研究で明らかになっている(4.1)。この還元には、ステンレス鋼の場合、微量成分の Mn が有効であるらしいが、アルミニウム合金の場合も微量成分が関与している可能性もある。

7. 常温排気と今後の問題点

常温排気の実現を指向する研究としてステンレス鋼についての本間氏の研究とアルミニウム合金についての石丸氏の研究をみてきた。この二つの研究には共通する点がきわめて多い。すなわち、いずれも基板金属(ステンレス鋼とアルミニウム合金)の上に薄いがしっかりした結晶質の酸化物皮膜を形成させれば真空特性は向上するであろうと予想させるに十分な結果をもち、いずれもすでにそのような皮膜の形成法を端的に把握している。

一方この二つの研究には方法論上の相違点が多い。本間氏のステンレス鋼に関する研究では、小さな試料に種々な処理を加えて、そのときできる皮膜を RHEED や AES で結晶性や組成をしらべ、“良い”と評価できる皮膜を形成できた試料について主として水の吸着脱離特性を測定するという方法がとられている。石丸氏等の方は、方法としてはいわばこの逆といってもよいように、種々の表面処理や脱ガス処理を実行することは同じでも、つねに試料そのものが真空容器であって、まずは一定排気系で排気した結果到達圧力と排気流量等よりガス放出率を求め、それぞれの表面処理法を評価している。

上述の二つの研究の指向するところは全く正統であり正しい。方法的にはお互の有無を相通すべきである。表面診断法としては、RHEED、AES の他に、SEM および TEM で表面皮膜そのものを直接観察することも有益であろう。石丸氏は 100 \AA 厚以下の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、皮膜の結晶解析に SOR 光の使用を検討している。

ガス放出率の測定は重要である。堀越氏や石丸氏等は試料材料で真空容器をつくりそれをオリフィスを通して排気してオリフィスの両側の圧力差とオリフィスのコンダクタンスからガス放出率を求める方法を採用している。最近小さな試料からのガス放出量をコリメータをもつ方向性真空計(質量分析計を含む)で直接測定する方法が開発された。⁷⁾この方法は原理的にすぐれているが、同一試料について従来の方法による値との間に系統的不一致があるらしく、検討が進められている。ガス放出率の測定法についての検討は必要事項の一つである。

5で窒化チタンについての研究にふれたが、酸化皮膜ばかりでなく窒化皮膜および炭化皮膜について同様な研究を開始することは緊要なことである。

以上述べてきた方法とはやや趣を異にするが、炭素や窒化硼素に酸素などの活性気体が吸着しにくいことに着目して、これらの物質の皮膜を金属表面に形成することが提案されている。これらの皮膜では、金属内部から拡散してくる気体に対してバリアになるかどうかは疑問であるが、少なくとも表面における酸素等の吸着量はステンレス鋼やアルミニウム合金の表面に比して低減できることは明かである。

図12に示す AES スペクトルは、原研の JFT-2a の内壁に炭素をマグネトロンスパッタ法により蒸着し、長時間室温で真空中に放置した表面を観察したものである。⁸⁾同様な条件に置かれたステンレス鋼の表面にはかなりの酸素が吸着するのに対して、この壁面では酸素の吸着は僅少である。

生じており、加熱脱ガス処理で Fe_2O_3 が Fe_3O_4 に還元したことが本間氏らの研究で明らかになっている(4.1)。この還元には、ステンレス鋼の場合、微量成分の Mn が有効であるらしいが、アルミニウム合金の場合も微量成分が関与している可能性もある。

7. 常温排気と今後の問題点

常温排気の実現を指向する研究としてステンレス鋼についての本間氏の研究とアルミニウム合金についての石丸氏の研究をみてきた。この二つの研究には共通する点がきわめて多い。すなわち、いずれも基板金属(ステンレス鋼とアルミニウム合金)の上に薄いがしっかりした結晶質の酸化皮膜を形成させれば真空特性は向上するであろうと予想させるに十分な結果をもち、いずれもすでにそのような皮膜の形成法を端的に把握している。

一方この二つの研究には方法論上の相違点が多い。本間氏のステンレス鋼に関する研究では、小さな試料に種々な処理を加えて、そのときできる皮膜を RHEED や AES で結晶性や組成をしらべ、“良い”と評価できる皮膜を形成できた試料について主として水の吸着脱離特性を測定するという方法がとられている。石丸氏等の方は、方法としてはいわばこの逆といってもよいように、種々の表面処理や脱ガス処理を実行することは同じでも、つねに試料そのものが真空容器であって、まずは一定排気系で排気した結果到達圧力と排気流量等よりガス放出率を求め、それぞれの表面処理法を評価している。

上述の二つの研究の指向するところは全く正統であり正しい。方法的にはお互の有無を相通すべきである。表面診断法としては、RHEED、AES の他に、SEM および TEM で表面皮膜そのものを直接観察することも有益であろう。石丸氏は 100 \AA 厚以下の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、皮膜の結晶解析に SOR 光の使用を検討している。

ガス放出率の測定は重要である。堀越氏や石丸氏等は試料材料で真空容器をつくりそれをオリフィスを通して排気してオリフィスの両側の圧力差とオリフィスのコンダクタンスからガス放出率を求める方法を採用している。最近小さな試料からのガス放出量をコリメータをもつ方向性真空計(質量分析計を含む)で直接測定する方法が開発された。⁷⁾この方法は原理的にすぐれているが、同一試料について従来の方法による値との間に系統的不一致があるらしく、検討が進められている。ガス放出率の測定法についての検討は必要事項の一つである。

5 で窒化チタンについての研究にふれたが、酸化皮膜ばかりでなく窒化皮膜および炭化皮膜について同様な研究を開始することは緊要なことである。

以上述べてきた方法とはやや趣を異にするが、炭素や窒化硼素に酸素などの活性気体が吸着しにくいことに着目して、これらの物質の皮膜を金属表面に形成することが提案されている。これらの皮膜では、金属内部から拡散してくる気体に対してバリアになるかどうかは疑問であるが、少なくとも表面における酸素等の吸着量はステンレス鋼やアルミニウム合金の表面に比して低減できることは明かである。

図 1 2 に示す AES スペクトルは、原研の JFT-2 a の内壁に炭素をマグネトロンスパッタ法により蒸着し、長時間室温で真空中に放置した表面を観察したものである。⁸⁾同様な条件に置かれたステンレス鋼の表面にはかなりの酸素が吸着するのに対して、この壁面では酸素の吸着は僅少である。

プラズマに面する第一壁に炭素を蒸着した状態では、放電洗浄やチタンのゲッターリングなしに長時間にわたって酸素不純物の少ないプラズマが再現性よく得られた。このことは上記の事実を裏づけるものである。

一方、金属材料技術研究所の吉原氏はステンレス鋼の表面に六方晶窒化硼素膜を形成して常温排気に適した特性を得ようと試みている。彼らは SUS 304 に 0.16% の窒素と 0.01% の硼素を添加し、これをおよそ 1100K に加熱して表面に窒化硼素膜を析出させている。表面に皮膜を形成したステンレス鋼を室温で大気にさらしたのち真空中に入れ、 $1\text{K}/\text{s}$ で昇温しながら表面の酸素の AES ピークを読んだ値が図 13 に示してある。同図には比較のため通常の SUS 304 表面の値も記してあるが、両者には顕著な差が見られる。

常温排気ということをも材料金属の温度を如何なる段階でも上昇させないことであると考えべきではない。安定した酸化、窒化、炭化皮膜が形成され、それによってガス放出がおさえられるならば、部品の段階で真空加熱脱ガスを行うことは可能である。

また常温排気が必要な理由は高温に伴うトラブル回避が一番大きいとすれば、トラブルの生じない程度までは温度を上げることが可能である。このような昇温の場合、温度の均一化に十分な注意を払うべきという主張がある。温度の均一化の観点からは材料の熱伝導率の大小が問題になる。この点からはアルミニウム合金はステンレス鋼より有利である。

ステンレス鋼の上にてできる酸化皮膜は下地の結晶方位に対してエピタキシャルな成長をしているといわれている。そうすると結晶粒界の影響が皮膜の真空特性にどのように及ぶか問題である。この点アルミニウム合金は 99% 程度が AI であるからこの点でも有利であろう。しかし現状では粒界の影響を論議するまでに検討は精密化していない。

謝 辞

本報告書を作成するに当たり下記の方々から多くの教示と資料の提供をうけました。ここに厚くお礼の意を表します。

堀 越 源 一	高エネルギー物理学研究所
石 丸 肇	同 上
小 林 正 典	同 上
本 間 禎 一	東京大学生産技術研究所
小 宮 宗 治	日本真空技術株式会社

また本調査の実施を許可していただき、終始激励をいただいた原研核融合研究センター磯センター所長、核融合研究部小幡部長、田中次長に感謝の意を表します。

プラズマに面する第一壁に炭素を蒸着した状態では、放電洗浄やチタンのゲッターリングなしに長時間にわたって酸素不純物の少いプラズマが再現性よく得られた。このことは上記の事実を裏づけるものである。

一方、金属材料技術研究所の吉原氏はステンレス鋼の表面に六方晶窒化硼素膜を形成して常温排気に適した特性を得ようと試みている。彼らは SUS 304 に 0.16% の窒素と 0.01% の硼素を添加し、これをおよそ 1100K に加熱して表面に窒化硼素膜を析出させている。表面に皮膜を形成したステンレス鋼を室温で大気にさらしたのち真空中に入れ、 1K/s で昇温しながら表面の酸素の AES ピークを読んだ値が図 13 に示してある。同図には比較のため通常の SUS 304 表面の値も記してあるが、両者には顕著な差が見られる。

常温排気ということをも材料金属の温度を如何なる段階でも上昇させないことであると考えべきではない。安定した酸化、窒化、炭化皮膜が形成され、それによってガス放出がおさえられるならば、部品の段階で真空加熱脱ガスを行うことは可能である。

また常温排気が必要な理由は高温に伴うトラブル回避が一番大きいとすれば、トラブルの生じない程度までは温度を上げることが可能である。このような昇温の場合、温度の均一化に十分な注意を払うべきという主張がある。温度の均一化の観点からは材料の熱伝導率の大小が問題になる。この点からはアルミニウム合金はステンレス鋼より有利である。

ステンレス鋼の上に見える酸化皮膜は下地の結晶方位に対してエピタキシャルな成長をしているといわれている。そうすると結晶粒界の影響が皮膜の真空特性にどのように及ぶか問題である。この点アルミニウム合金は 99% 程度が AI であるからこの点でも有利であろう。しかし現状では粒界の影響を論議するまでに検討は精密化していない。

謝 辞

本報告書を作成するに当たり下記の方々から多くの教示と資料の提供をうけました。ここに厚くお礼の意を表します。

堀 越 源 一	高エネルギー物理学研究所
石 丸 肇	同 上
小 林 正 典	同 上
本 間 禎 一	東京大学生産技術研究所
小 宮 宗 治	日本真空技術株式会社

また本調査の実施を許可していただき、終始激励をいただいた原研核融合研究センター磯センター所長、核融合研究部小幡部長、田中次長に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 例えば, 村上, 真空 15 (1972) 118, 174
- 2) 「超高真空用材料の材質と表面処理に関する研究」文部省科学研究費総合研究A 研究成果報告書 (1978, 1979)
- 3) H. Yoshikawa, Y. Gomay, Y. Sugiyama, M. Mizuno, S. Komiya and T. Tazima, Proc. 7th IVC and 3rd ICSS (1977) p. 367
- 4) R. Nuvolone, Le Vide, No 193 (1978) 171
- 5) S. Komiya, N. Umezu and C. Hayashi, Thin Solid Films, 63 (1979) 341
- 6) 成島, 石丸, 真空 25 (1982) 172
- 7) S. Komiya, Y. Sugiyama, M. Kobayashi and Y. Tuzi, J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979) 689
- 8) S. Sengoku, et al, J. Nucl. Mater., 93&94 (1980) 178
- 9) K. Yoshihara and K. Nii, Proc. 7th International Conference on Vacuum Metallurgy (1982, Tokyo) p. 492

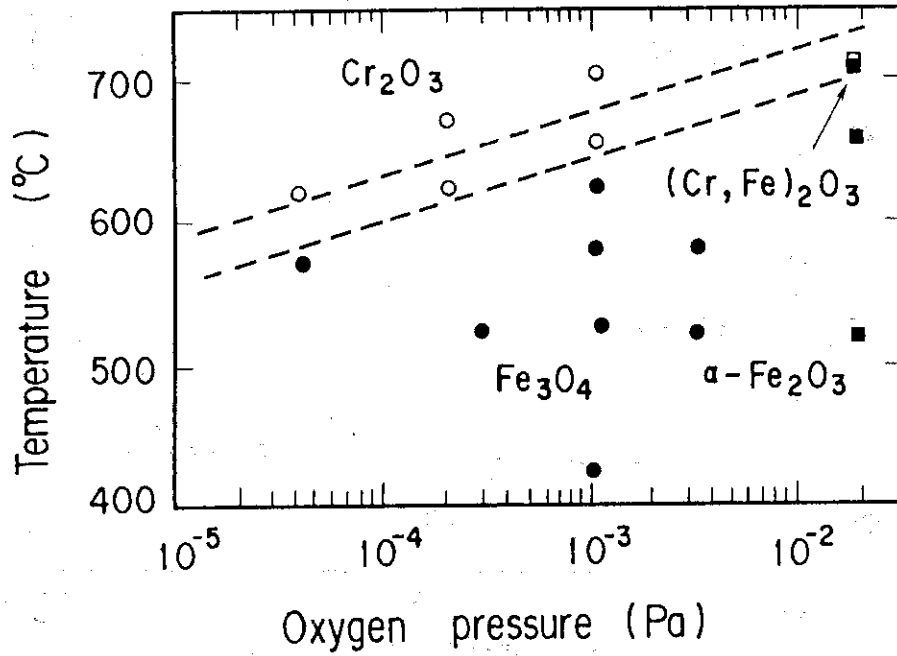


Fig.1 A map of surface oxidation (18Cr steel)

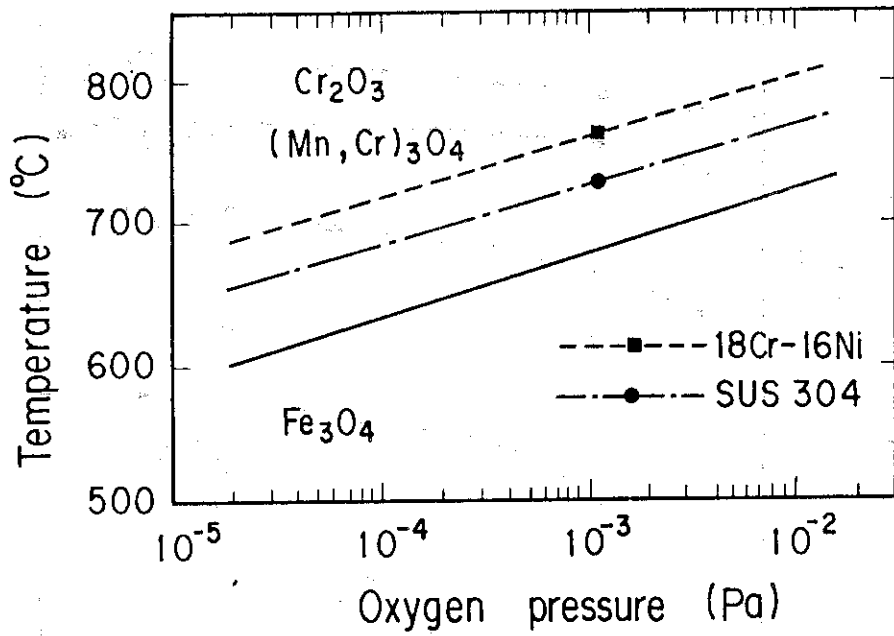


Fig.2 A map of surface oxidation (SUS 304, 18Cr-16Ni steel)

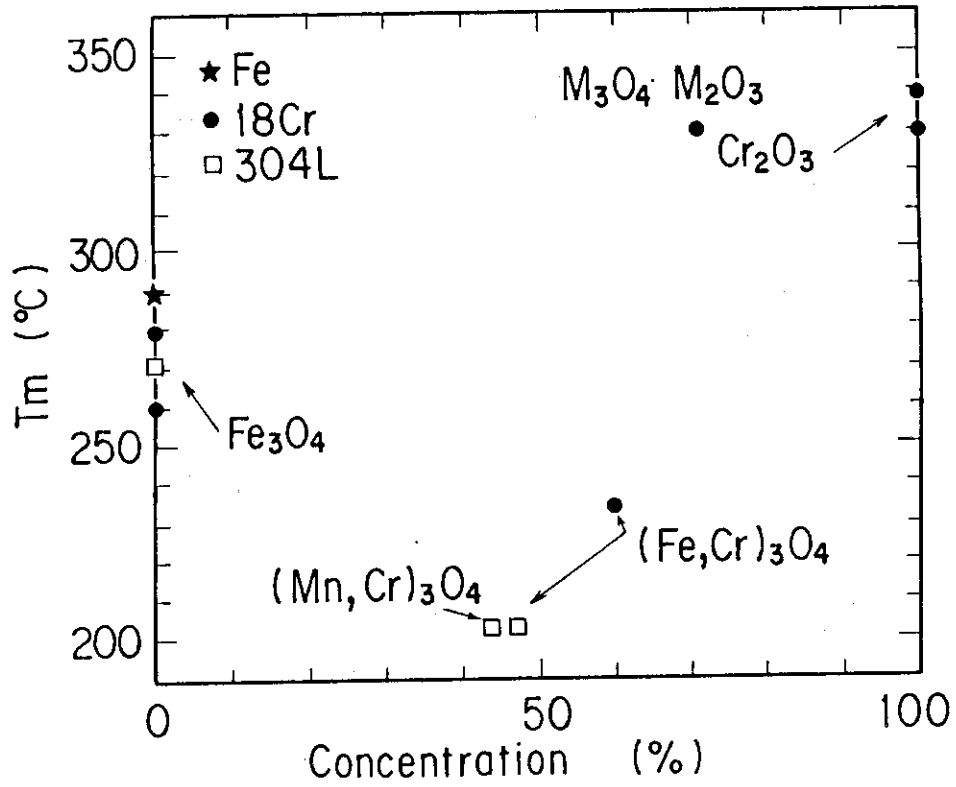


Fig.3 Desorption temperature vs. chromium concentration

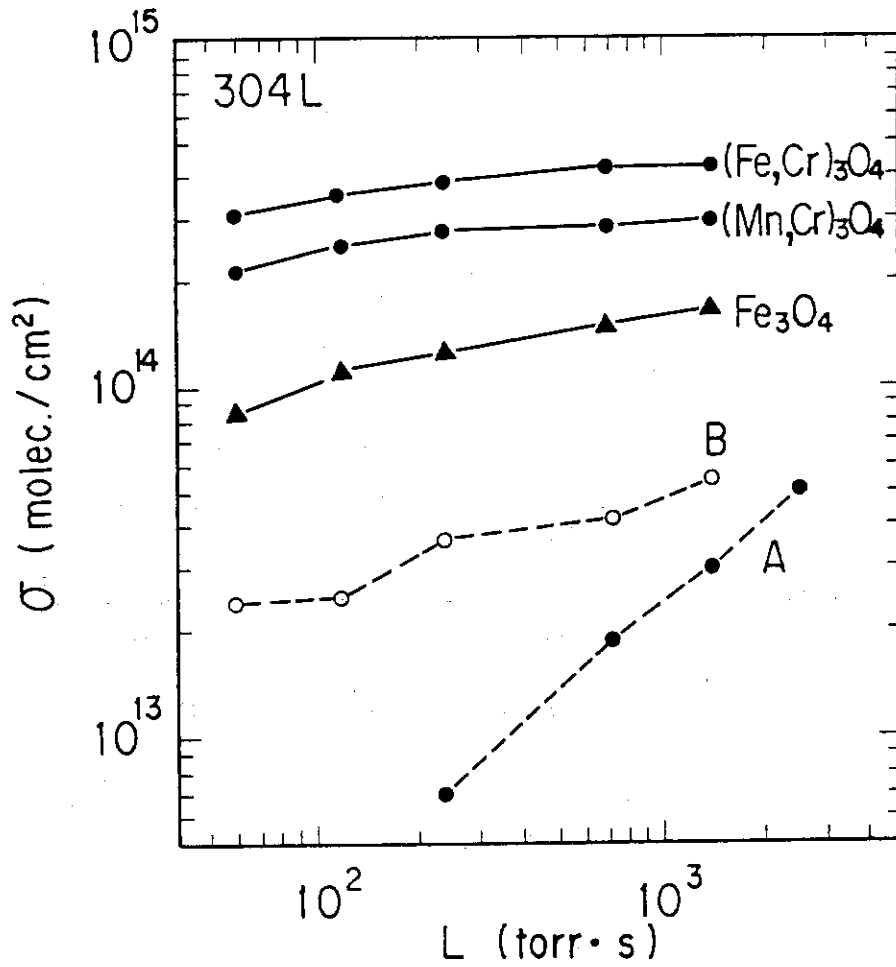


Fig.4 σ (amount of adsorption) vs. L(exposure to water vapor)

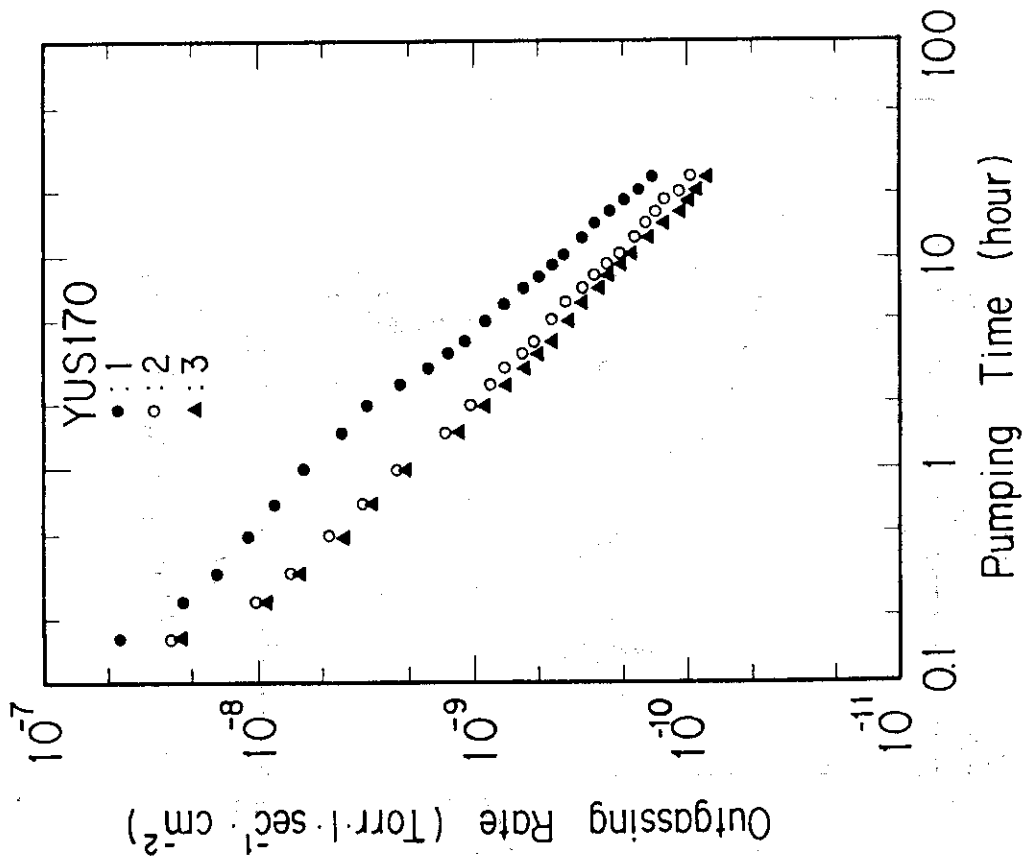


Fig.5 Outgassing rate vs. pumping time

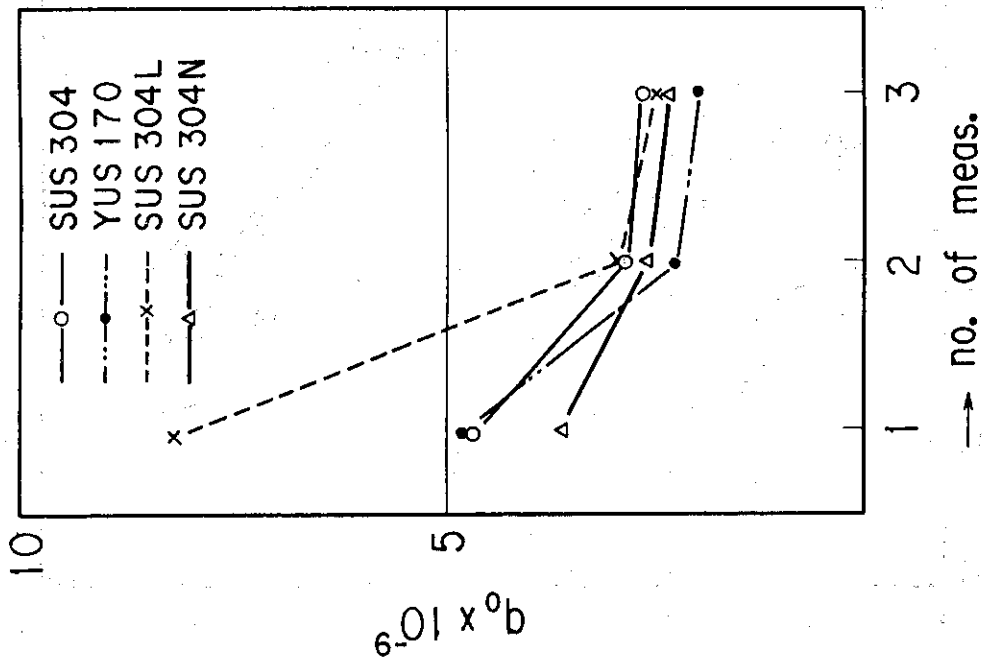


Fig.6 Outgassing rate from different materials

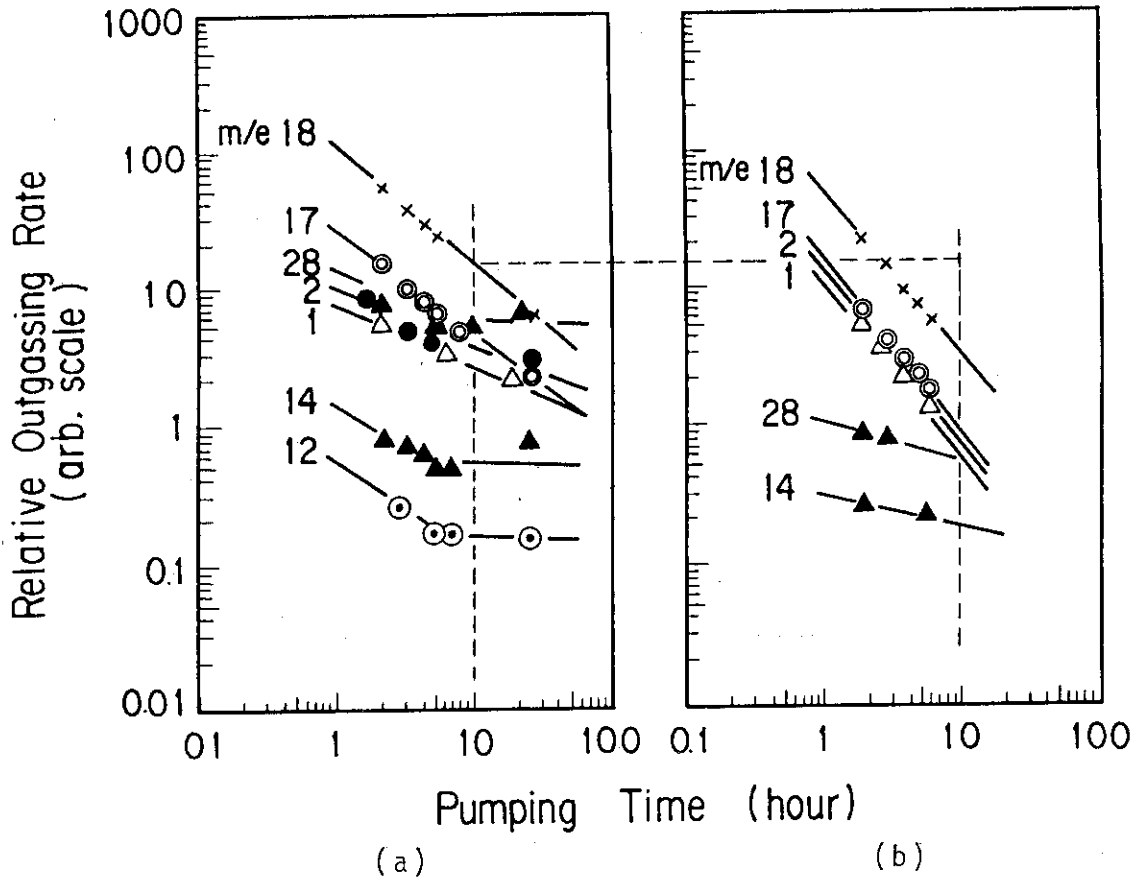


Fig.7 Outgassing rate from SUS 304L and TiN

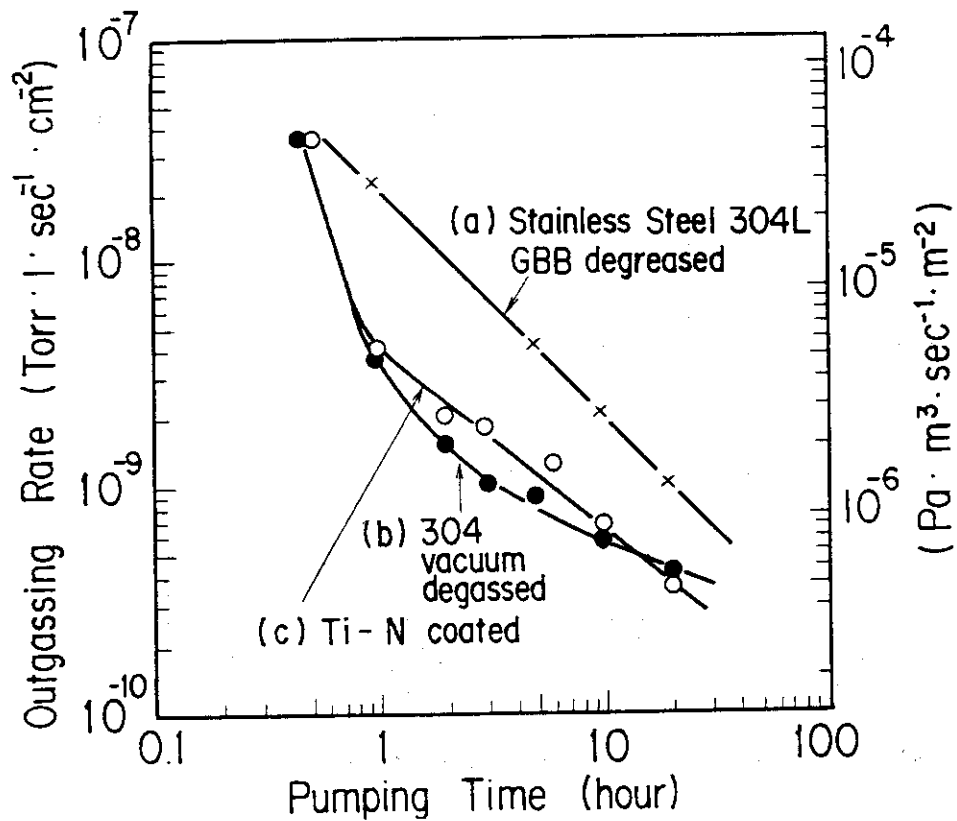


Fig.8 Outgassing rate from SUS 304L and TiN

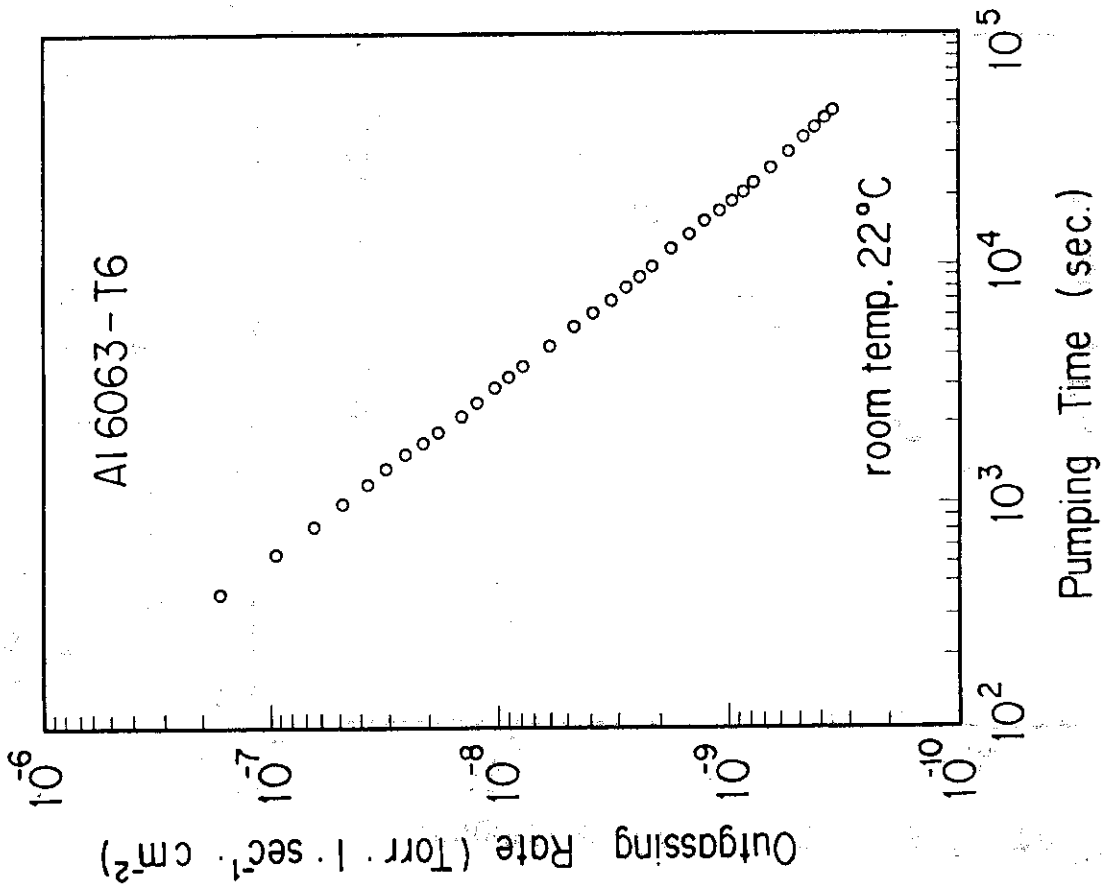


Fig.9 Outgassing rate from Al 6063.

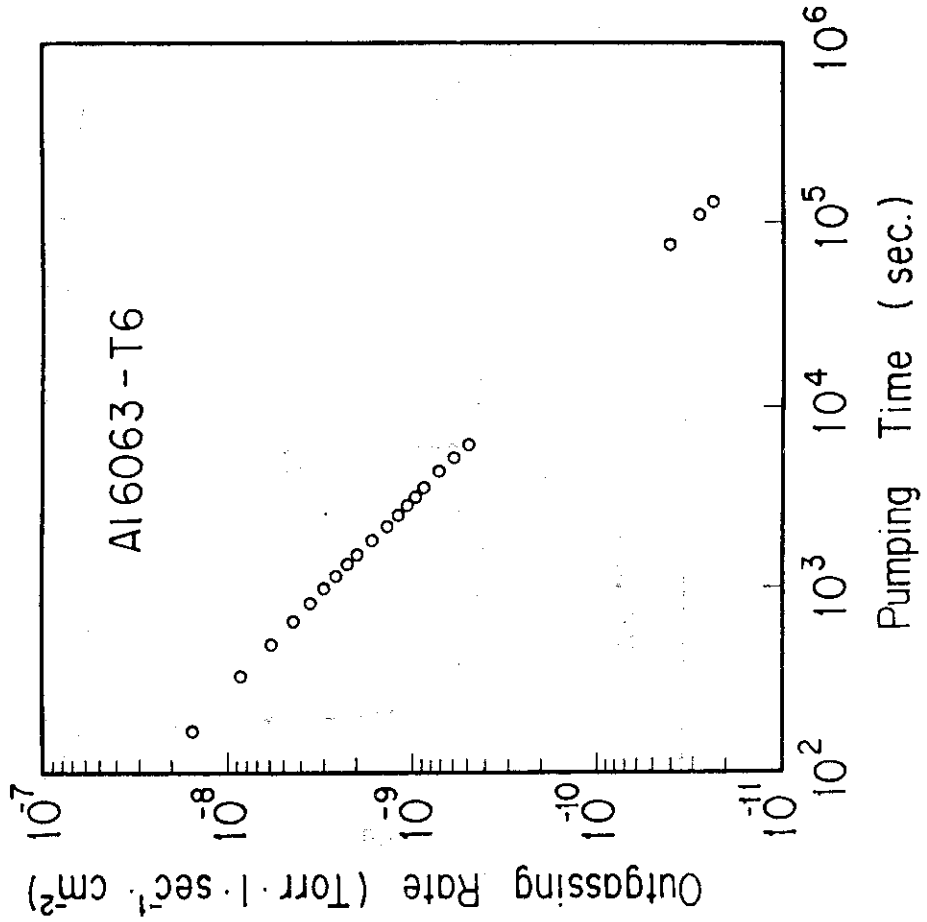


Fig.10 Outgassing rate from Al 6063

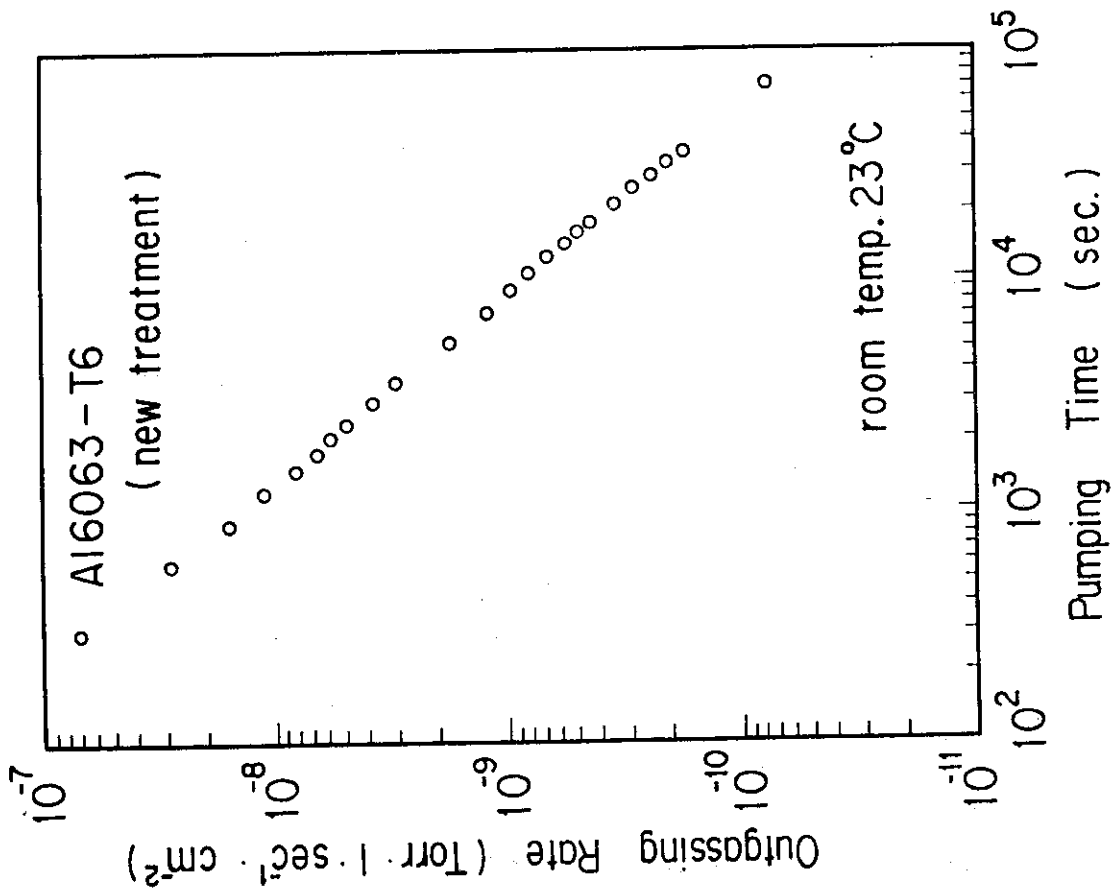


Fig.11 Outgassing rate from Al 6063 with a new treatment

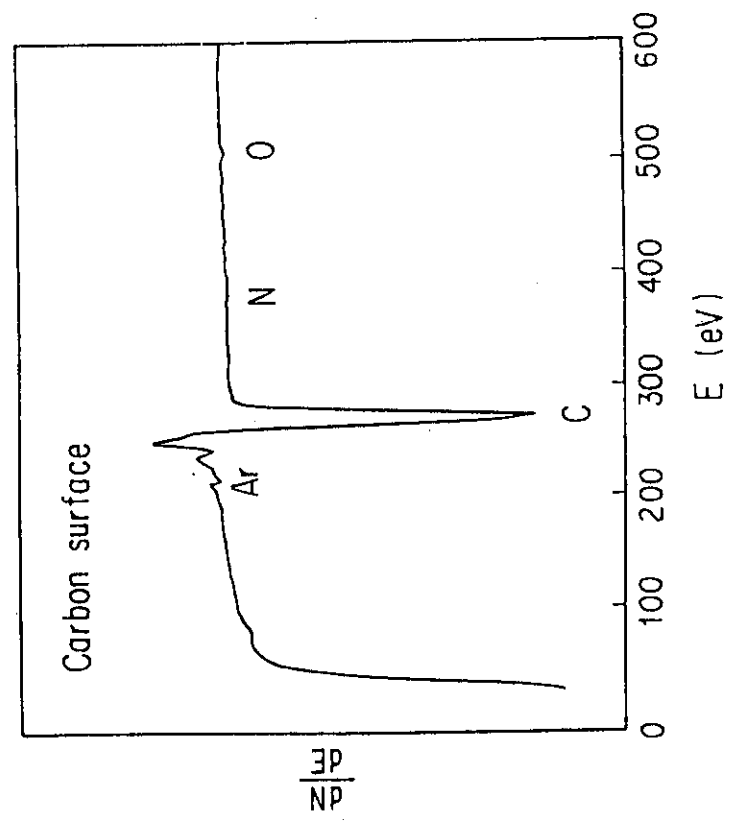


Fig.12 Auger spectrum of carbon surface

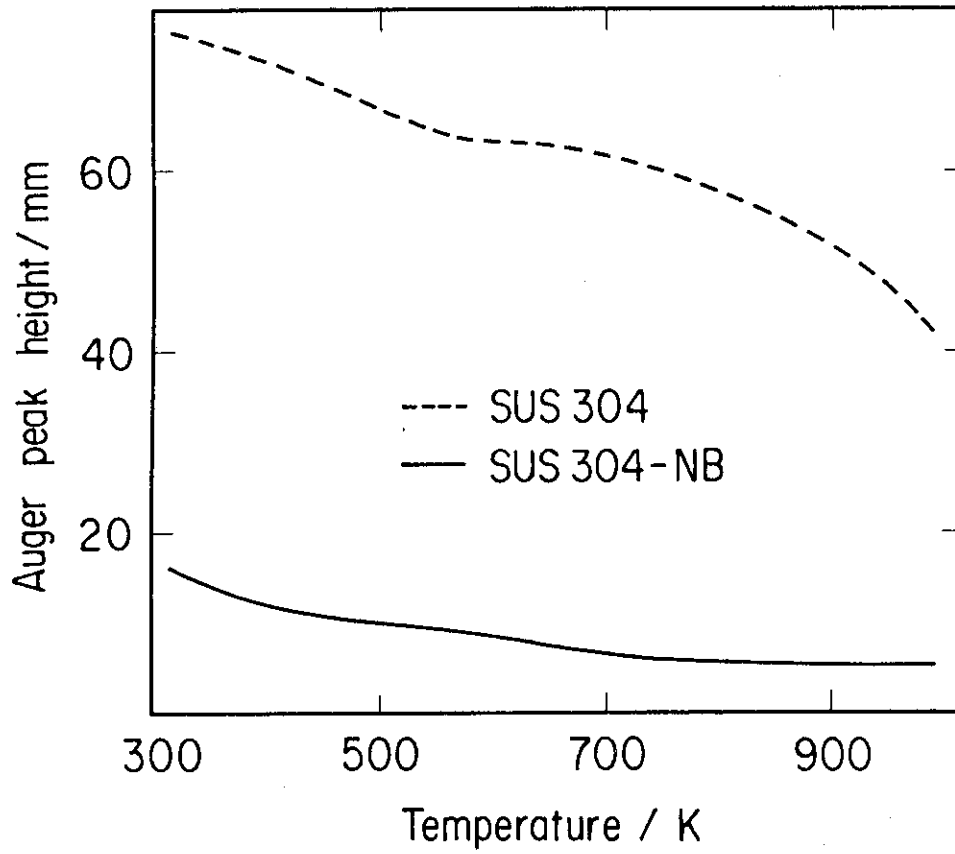


Fig.13 Change in oxygen peak height with temprature