

ゴールドEP

Gold EP



(化)技術部 製品開発課
山添勝巳
Katumi Yamazoe

Stainless steel equipment is widely used in various industrial fields because of the superiority for heat resistance, corrosion resistance and mechanical strength. In the case of manufacturing high pure products, however, it was feared that a small amount of metal ions was eluted from surface and products were spoilt. Our newly developed surface treatment, "Gold EP", has much cleaner surface and corrosion resistance than any other surface treatment and is suitable to above needs. This has brightly gold colour, thick passivity film depending on high temperature treatment, and chemically stable smooth surface.

This paper describes the qualities of "Gold EP", the comparison with other surface treatment, working process and applications.

まえがき

当社では過去十数年にわたって、主要製品のひとつである大型反応機など、ステンレス鋼製機器内面に主として付着防止の目的から電解研磨を施工してきた。近年、電解研磨は、不動態膜の耐食性、特に金属イオンが溶出が少いという特長を利用して、高純度製品を扱う化学機器、食品用機器、半導体製造用機器などにも大幅に取り入れられるようになってきた。当社でも、早くから電解研磨技術を育成、応用し、表面の基礎物性調査¹⁾、施工技術の研究²⁾を行い、各分野に実績を積んできた。今回は、電解研磨のすぐれた表面特性を更に改良し、高温酸化雰囲気下において、不動態膜を強化させた新しい表面処理技術「ゴールドEP」を開発したので紹介する。

1. ゴールドEPの表面特性

1.1 外観・表面形態

ゴールドEPの外観は、その名に示すように光沢あるゴールド色を呈しており一目で判別できる。未処理のステンレス鋼では、不動態膜の厚さは数十オングストローム程度であり、透明でいわゆる銀白色の金属光沢を有している。ゴールドEPでは、この膜が約百オングストロームと厚くなっており、可視光が干渉されてゴールド色を呈している

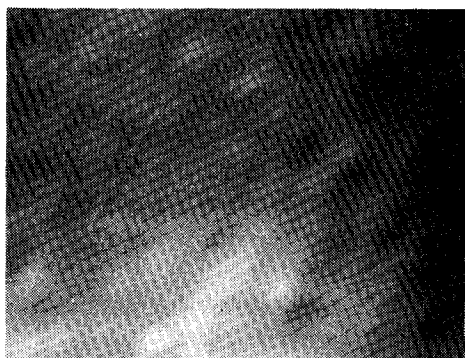


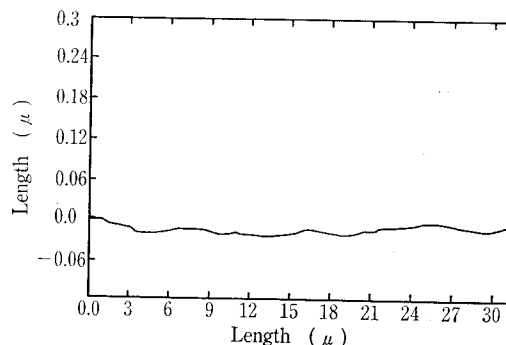
写真1 ゴールドEP面
Photo. 1 Gold EP surface (×400)

ものである。電解研磨面の光沢を維持しながら着色しているため、非常に美麗である。

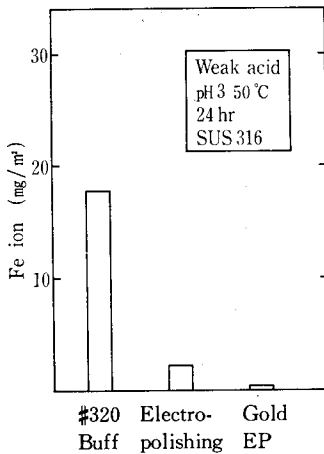
ゴールドEPは電解研磨面に百オングストローム程度の均質な皮膜を付けたものであり、表面の形状は電解研磨面と同一である。写真1にゴールドEPされた表面の顕微鏡写真を示す。微視的には滑らかな面であることがわかる。第1図は写真1の表面粗さを測定したもので、縦倍率を20万倍、横倍率を5000倍に拡大した微小な範囲の粗さを表示している。これらより、ゴールドEP面は 0.01μ 以下の凹凸しかないことが確認された。従って実表面積は理論上の平滑表面に近く、バフ研磨のような条こんによる鋭い角部もないため、クリーンな表面を形成される必要条件を満足していると思われる。

1.2 金属イオン溶出特性

高純度製品を扱うプロセスにステンレス鋼を用いるには金属イオンの溶出を極小に抑えることが必要である。従来は機械研磨、酸洗などで対応してきたが、不十分なことが多かった。ゴールドEPはpH3以上の弱酸性領域から、中性領域にかけて金属イオンの溶出を極力抑えるようにした表面処理技術である。第2図は、pH3の弱酸に浸漬したテスト結果である。#320バフ研磨、電解研磨、ゴールドEPの順に溶出量が少ない。このような表面の一層の原子



第1図 ゴールドEP面の表面粗さ
Fig. 1 Surface roughness of Gold EP



第2図 各種研磨面のFe溶出量
Fig. 2 Eluted Fe ion from various surfaces

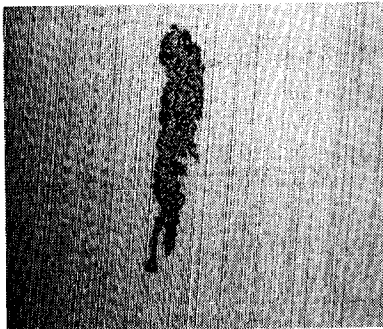
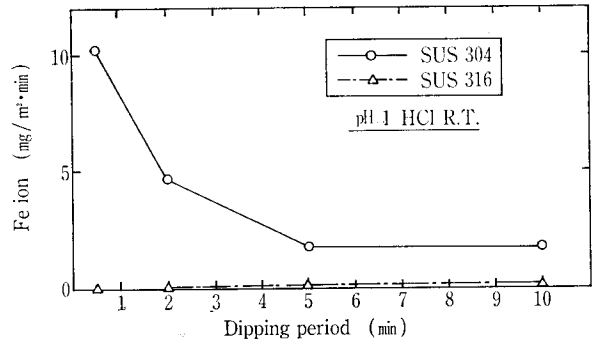
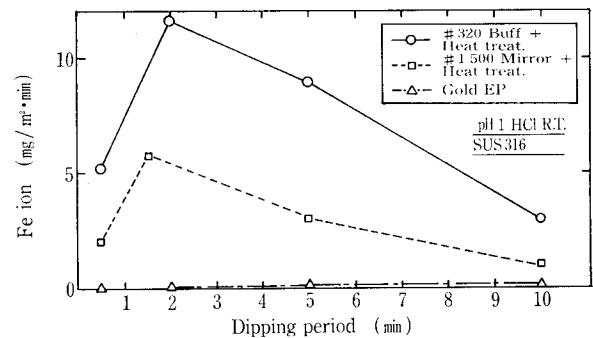


写真2 鏡面機械研磨上に生じた錆
Photo. 2 Rust on mirror-mechanical polished surface



第3図 SUS 304, 316のゴールドEPの鉄溶出量の比較
Fig. 3 Comparison of eluted Fe ion from SUS304 and SUS316 Gold EP surfaces



第4図 各種表面処理による鉄溶出量の比較
Fig. 4 Comparison of eluted Fe ion by various surface treatments

レベル単位の微量イオンの溶出は、表面積、表層部の組成および均一性が関与している。

ゴールドEPは、表面改質技術であるため、表層部のごく微量の元素の存在が強く性質に影響してくる。同じオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304, SUS316の材質の違いによりイオン溶出特性は大幅に変わる。第3図は、SUS304とSUS316のゴールドEPの鉄イオンの溶出特性を示す。加速試験のためpH1の塩酸を使用した。SUS316は10分経過後も鉄イオンはほとんど溶出しないが、SUS304はゴールド色が落ち、鉄イオンの溶出量も多い。また、鉄イオン溶出量は、同じ材質のものでも熱処理前の下地処理によっても異なる。第4図は#320バフ、#1500鏡面磨きに熱処理を施工したもの、およびゴールドEPを第3図と同様に試験して鉄イオンの溶出特性を示したものである。ゴールドEP以外はかなり鉄イオンの溶出がある。また次のような簡単な実験によっても確認ができる。すなわち、鏡面に仕上げた砥粒研磨と、電解研磨したテストピースを熱処理した後、室温で大気中に放置して発錆するかどうかをみる。写真2に示すようにSUS304のテストピースでは、たとえ鏡面であっても熱処理後は、発錆しているが、同材質のゴールドEP面は5年以上経過しても発錆しない。砥粒研磨面は表層部が不均一組成になっていること、錆の発生起点である不純物(MnS)が存在しているためと推定される。SUS316ではどちらも発錆しないことから、ゴールドEPの材質はSUS316以上のものを使用すべきと考える。

1.3 表面皮膜構造

ゴールドEPが金属イオンの溶出が少なく、均質な表面をしていることを表面皮膜構造の観点から考察する。

1) アモルファスセラミックス構造

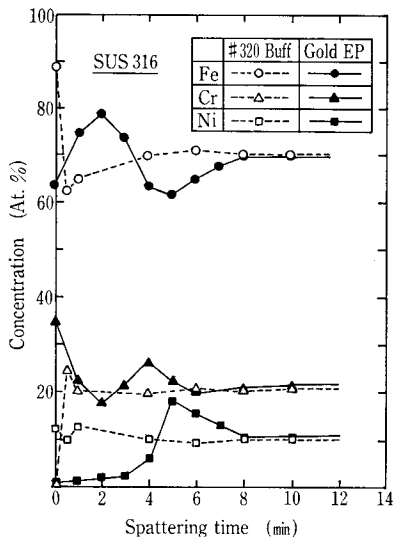
ゴールドEPは、高温で熱処理されたものであり、金属酸化物の皮膜、いわゆるセラミックス構造をしている。さらに熱処理前の電解研磨の不動態膜が均質な構造、組成をしているため、適当な熱処理温度により、アモルファス化しているといわれている⁴⁾。一方、機械研磨面は、砥粒の擦加作用により、局部的に摩擦熱が発生し、不均一な熱履歴が表面に加わるため、表面組成にばらつきを生じ、それが腐食の起点になりやすいためだと思われる。表面皮膜がガラスのような非晶質であることは、クリーンな表面を形成する上で重要なことである。

2) 不動態皮膜の厚さ、成分

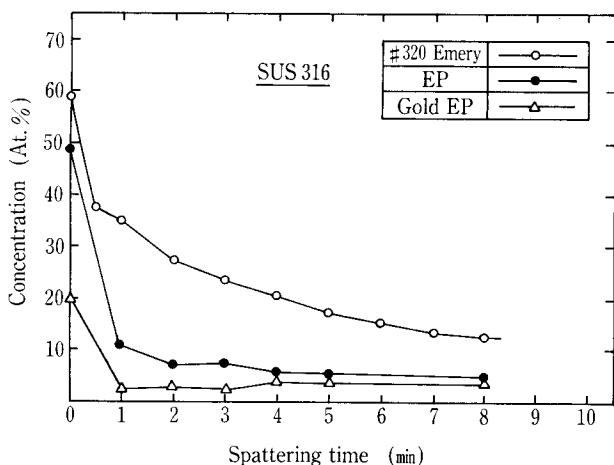
オージェ電子分光分析装置(AES)は表面に電子線を照射してたたき出される元素固有のオージェ電子を検出することにより、表面の数原子層の元素分析ができる装置である。第5図にAESによる表面の主要金属3元素の分析結果を示す。横軸は深さ方向を示す。表層部では、ゴールドEPはバフ研磨に比べて組成変化をしている領域が長く、それだけ不動態膜が厚くなっていることを示している。またごく表層部もクロム成分が多くなっている。表層部のクロム元素が多いことは、耐食性が増すといわれている⁴⁾。

3) 吸着有機成分の量

大気中にあるステンレス鋼のような金属表面は、通常内部組成とは異なる不動態皮膜で覆われている。しかしAESの分析結果では、表層部に非常に多くの炭素原子のピークが検出される。これは表面が有機物などで汚染される結果



第5図
AESによるSUS 316の不動態皮膜の組成分析
Fig. 5
Results of surface analysis of SUS316 by AES



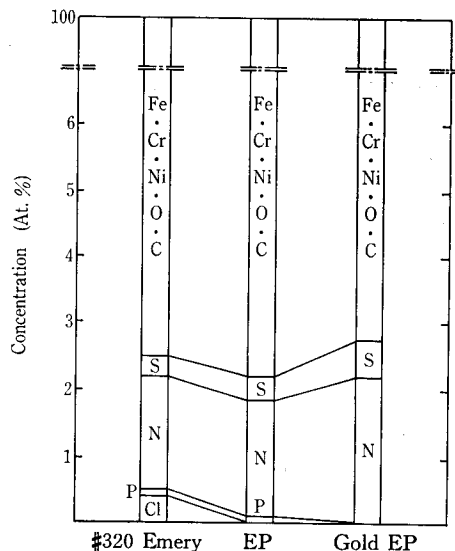
第6図 AESによるSUS 316の各種表面処理面の炭素量分析
Fig. 6 Results of C concentration of various surface treatments by AES

であり、大気中に接している金属面では避けられない現象である。これらは、湿式砥粒研磨直後の金属表面はよく水に濡れるのに比べ、しばらく大気中に放置した表面は、水をはじくようになることから推定できる。第6図に#320湿式エメリー研磨、電解研磨(EP)、ゴールドEPの表層部のAESの炭素量の分析結果を示す。縦軸は全検出元素に対する炭素元素の原子パーセントを示す。大気中にある通常のステンレス鋼の表面は、全面炭素化合物で被覆されているといえる。

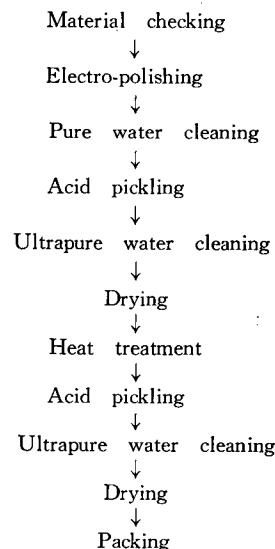
ゴールドEPは熱処理プロセスを経ているため、表面に強く吸着し、容易に脱離しない炭素化合物が少なくなっていると推定される。ゴールドEPは、有機成分に関してもクリーンな表面をしている。

4) その他の不純物の量

AESでは表面にある微量の不純物元素も検出できる。第7図は表層から10オングストローム程度までの深さにおいて、#320エメリー研磨、電解研磨(EP)、ゴールドEPの鉄、クロム、ニッケル、炭素、酸素以外の検出された元素の原子パーセントを表わしたものである。これらの不純物元素は鋼中に含まれるもの、研磨中あるいは研磨直後の



第7図 AESによるSUS 316各種表面処理面不純物分析
Fig. 7 Results of impurity concentration of various surface treatments by AES



第8図 ゴールドEPの施工プロセス
Fig. 8 Working process of Gold EP

雰囲気により吸着されるものであり、研磨液組成、洗浄工程に影響される。窒素は空気中から吸着したもの、イオウは鋼中の不純物と推定される。塩素はエメリー湿式研磨面に多く存在する。これは塩素を含む上水中で研磨したためであろう。

ゴールドEP面は他の研磨面に比べ、検出元素の種類が少く、クリーンな面になっている。これらの不純物元素は表層部のみに存在し、量的に非常に少ないものであるが、表面の物性に大きな影響を与えるので注意が必要である。

2. ゴールドEPの処理プロセス

第8図にゴールドEPの処理プロセスを示す。

2.1 素材調査

ゴールドEPの素材はSUS 316, SUS 316L系のオーステナイト系ステンレス鋼を用いる。SUS 304では前章

で述べたように、皮膜の耐食性があまりよくないので使用しない。また同じ SUS 316 材でも鋳物類などの不均質なものは、均一電解研磨ができないため使用できない。

素材は、電解研磨前に傷、黒皮の除去、脱脂、電解研磨後の見栄えなどを考慮して、#400程度のバフ研磨を施工する。また鏡面に仕上げたものは、特殊な研磨材を使用している場合、電解液と反応することがあるので事前の検査が必要である。

2.2 電解研磨

電解研磨は、施工方法を工夫することにより、かなり複雑な形状であっても施工可能である。

当社では、大型の塔槽類はもとより、バルブ、配管、ポンプなどの部品類まで施工実績がある。溶接構造物への施工も可能で均一に仕上げることができる。ただし、電気を均一に流すためには、凹部のない丸い形状のものがよく、突起物のあるものは、電流の集中部ができて好しくない。また、異種金属の付属しているものは、腐食の点から使用できない。

2.3 前洗浄

電解研磨にはリン酸系の電解液を使用するため、研磨後の洗浄には注意を要する。前洗浄には3段階の洗浄をする。

1) 第1洗浄

粘性の高い付着電解液を除去するには、通常の流水洗浄では落とせない。まず数十 kg/cm² の高圧水を使用して十分に洗い落とす必要がある。通常の電解研磨ではこの洗浄の後乾燥させて出荷するが、ゴールドEPは、微量の不純物も除去する必要があるため、さらに洗浄を加える。

2) 第2洗浄

リン酸系電解膜には、中性の洗浄液では溶解しないものがあり、それがゲル化して乾燥時に付着することがある。これを完全に除去するには、弱酸に一定時間浸漬して溶解する必要がある。第9図は電解研磨後の表面に付着した、リン酸鉄系の不純物の溶解過程を示した一例である。これらの洗浄条件は、形状、材質などにより適宜決定する。

3) 第3洗浄

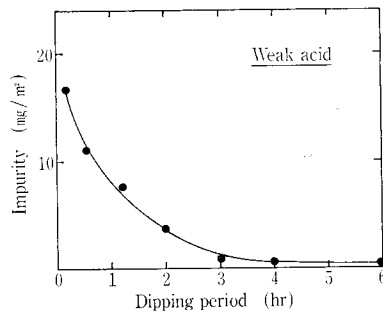
次に酸分を完全に除去するために、微粒子もふくまない 18 MΩ-cm の超純水で洗浄する。なぜなら通常の水では、SiO₂ 分などの微粒子がかなりふくまれており、熱処理時に焼きつく可能性があるためである。従って乾燥もクリーンルーム内で自然乾燥するか、高純度窒素を使って強制乾燥させる。

2.4 熱処理

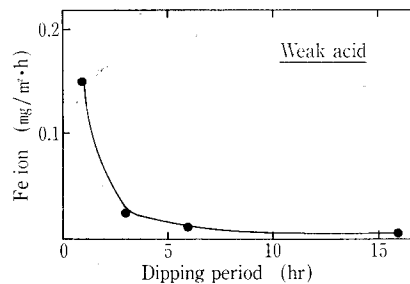
ゴールドEPの熱処理では、均一色調、耐食性を持たせるため厳密な温度コントロールをする。温度が高すぎると表面が結晶状態となり⁴⁾、不均質な色調となり、また低すぎると耐食性がなくなる。色調は熱処理温度が同一であっても、素材の表面状態(素材、研磨の種類、洗浄方法)に強く依存する。すなわち、オングストローム単位の熱処理前の表面成分が影響するため、前工程には十分注意が必要である。

2.5 後洗浄

熱処理後、更に弱酸に浸漬する。これは熱処理で十分耐食性ある皮膜が形成されているかを検査すると同時に、最



第9図 表面不純物量と浸漬時間の関係
Fig. 9 Impurity concentration v.s. Dipping period



第10図 Fe溶出速度と浸漬時間の関係
Fig. 10 Fe ion eluting rate v.s. Dipping period

終的な表面の均一性を得るために行う。第10図は熱処理後弱酸に浸漬した時の、Feイオンの溶出性を示したグラフである。ある一定期間浸漬することにより、Feイオンの溶出はほとんどなくなることが判る。次に酸分を除去するため18 MΩ-cmの超純水を用いて洗浄し、クリーンルーム内で自然乾燥するか、高純度窒素を用いて強制乾燥させ、梱包、出荷する。

3. 用途

ゴールドEP面は、電解研磨の形態の特長を維持しながら均質、平滑、化学的安定な面が得られる。ゴールドEPの特長を要約すると次のようになる。

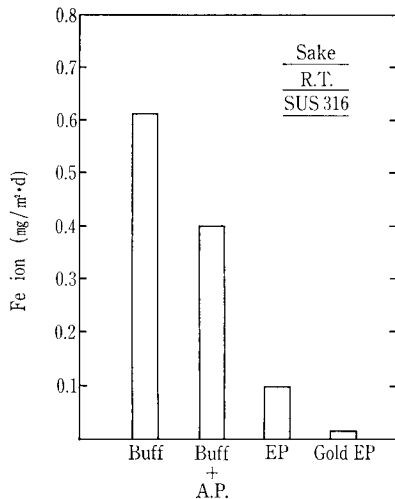
- (1) 表面がミクロの平滑であるから表面積が小さく、内容物のコンタミ、付着、吸着の確率が少ない。また鋭い凸部がないため上記原因となる起点が少ない。
 - (2) 不働態膜が厚く、かつ強化されているため化学的に安定である。
 - (3) 表面に吸着された不純物が少なく、クリーンである。
- これらの特長を生かして次のような用途が考えられる。

3.1 食品工業

食品工業では微量の金属イオンの溶出が、製品に悪影響を与えることが多い。例として清酒では微量の鉄イオン(数十ppb)が酒と反応して錯イオンを作り、変色して味が劣化する。第11図は各種表面処理したステンレス鋼を、清酒中に浸漬した時の鉄イオンの溶出量を示したものである。ゴールドEPはこれらの用途に最適であり、生酒限外口過装置の機器、配管、バルブ類に使用されている。

3.2 半導体工業

半導体の集積度が増すにつれて、ICの線幅がサブミクロンのオーダーになり、水や薬品中の有害物質のコンタミが電気特性を阻害し、製造時の歩留り低下の大きな原因とな



第 11 図 清酒中の Fe 溶出速度
Fig. 11 Fe ion eluting rate in sake

っている。これらのコンタミは容器より溶出してくることがありクリーンな機器、配管が要求されている。特に容器内面の有機物は熱処理中のケイ素と反応して炭化ケイ素を作り易く、有害欠陥として作用し、さらにナトリウムイオンは、酸化ケイ素膜中の可動イオンとして、膜の耐電圧特性に悪影響を及ぼす。

半導体製造プロセスのうち高純度ガス配管ラインは、耐食性、強度、ガスに対する安定度によりステンレス鋼が使用されているが、従来の機械研磨管に代って電解研磨管が採用されるようになってきた。ゴールドEP管は更にグレードの高いものとして注目されている。

超純水は半導体のウェハの洗浄に使用される。超純水製造装置には、従来よりPVC管などの有機材料が使われてきたが、半導体のグレードが上がるにつれて、有機物の溶出、耐熱性、機械的強度などに対する懸念が出てきた。また上記の不安のないステンレス鋼は、金属イオンの溶出から今まで採用されなかったが、ゴールドEP処理をすることにより解決された。第1表は各種材質の超純水での不純物の溶出量の比較を示したものである。ゴールドEPは他の材料に比較し、桁違いに良好な性能を有することが判る。ゴールドEPされた超純水製造装置は実証試験中である。

半導体製造装置には、高真空の蒸着装置が使用されてい

第 1 表 Gold EP 溶出テスト⁶⁾

Table 1 Leach-out data of Gold EP

Unit: mg/m²

	Gold EP	PFA	PVDF	PEEK
TOC	0.025	4.8	17	3.5
Na	0.0007			0.15
K	0.003			0.07
Ca	0.012			0.113
Cl	0.0013			0.11

・ Test conditions 80 °C, 5 days

・ PFA, PVDF, PEEK leach out data Proc. 9th international Symp. contamination control, Los Angeles, Sept. 1988 selection of plastic piping material for ultrapure water by Koichi Yabe etc. (Converted to 5 days)

る。高性能のものを得るためには 10^{-10} Torr以下の超高真空が必要であるが、このような高真空の場合、容器に吸着された微量ガスでも、所定到達真空に達する時間にかなり影響を及ぼす。真空容器内面をゴールドEP処理すれば表面積も小さく、不純物の吸着も少いため放出ガスが減少し、到達真排気時間が短くなると予想される。

3. 3 その他

その他電解研磨が利用されている原子力工業、化学工業にも応用が期待できる。

む す び

同じステンレス鋼であっても、表面処理の違いにより、性質が著しく異なることを述べた。これらは表面の数原子層の化学組成、構造が内部のものと著しく違うためである。従って非常にデリケートなものであり、処理工程中において細心の注意を払うことはもちろん、納入後もクリーンな雰囲気で使用しなければならない。

表面改質の技術は、今後発展していく重要な分野であり、性能が飛躍的に上がる可能性を秘めており、更に研究を進めていく。

〔参考文献〕

- 1) 高橋：神鋼ファウドラ技術 vol. 29 No. 1 (1985) p. 17
- 2) 山添：神鋼ファウドラ技術 vol. 31 No. 3 (1987) p. 25
- 3) 青木：神鋼ファウドラ技術 vol. 32 No. 3 (1988) p. 34
- 4) 佐藤他：神戸製鋼所技報 vol. 39 No. 1 (1989) p. 54
- 5) 山添：金属 vol. 58 No. 10 (1988) p. 98
- 6) 宝月他：神鋼ファウドラ技術 vol. 32 No. 3 (1988) p. 50