

ウェット酸処理によるステンレス鋼の表面改質

—X線光電子分光法による改質表面の解析—

Surface Reforming of Stainless Steel by Wet-Acid Treatment

—Investigation of Reformed Surface by X-ray Photoelectron Spectroscopy—



技術開発本部 基盤技術室
三宅 明子
Akiko Miyake
山添 勝巳
Katsumi Yamazoe

Stainless steel has higher corrosion resistance because a thin layer of metal oxide is formed and makes the surface of stainless steel inactive, which is well known as “passivation”. In the semiconductor industry however, a passivated film of much higher resistance is required for reducing impurities in ultrapure water. The wet-acid treatment, which we have applied for surface reforming, was found to be an appropriate method to improve surface stability. Further improvement of the reformed steel “GOLDEP-WHITE” has been made possible to obtain a more reliable material.

Surface analysis techniques, eg. XPS and AES, are good for evaluating the passivated thin film. In this paper, we study the mechanism of oxidative passivation and the effect of the wet-acid treatment by XPS, and also discuss the stability of the passivated film on the basis of electrochemistry.

まえがき

ステンレス鋼の耐食性は不動態化，すなわち，腐食性雰囲気中で保護性のある皮膜を形成し安定化することによる。半導体向け超純水製造システムの装置材料などでは，高度な耐食性（極低溶出性）が要求されるため通常の不動態化処理したステンレス鋼では不十分である。

当社では，ステンレス鋼の酸化不動態化表面を一度酸に浸漬するとその耐溶出性が著しく改善されることを見だし，独自のウェット酸処理により低溶出性ステンレス鋼“GOLDEP-WHITE”を開発している¹⁾。現在，これを基にさらに低溶出で信頼性の高いステンレス鋼の表面改質技術の開発を進めている。

不動態化により改質される表面層は数十Å～数百Åの薄膜であるため，X線光電子分光法（XPS），オージェ電子分光法（AES）をはじめとする表面分析手法を用いた

評価が必要不可欠である。XPSでは，材料の極表面（数十Å）の組成あるいは化学状態に関する情報を簡便に得ることができる。

本稿では，XPSによる不動態化表面の解析結果を中心に，酸化不動態化のメカニズムおよびGOLDEP-WHITEのウェット酸処理の効果について述べる。また，電気化学的観点から不動態皮膜の安定性についても検討した。

1. XPSによる不動態化表面の解析

第1表に，当社のステンレス鋼表面改質技術を不動態化処理方法により分類した。“EP”は，電解研磨により電気化学的に不動態化し，かつ表面を平滑化したもの，“GOLDEP”は，400～500℃で気相酸化により不動態化したものである。“GOLDEP-WHITE”は気相酸化の後，ウェット酸処理による改質を行うものであり，当社独自の処理である。

第1表 不動態化とステンレス鋼の改質
Table 1 Passivation method and reforming of stainless steel

Electrochemical Passivity	Chemical Passivity	
Anodic Polarization	Oxidation in liquid phase	Oxidation in Gas phase
EP	GOLDEP	GOLDEP-WHITE

これらの材料については、高温超純水に対する耐溶出性や耐オゾン性が既に報告されている^{2,3)}。ここでは、XPSによるEPおよびGOLDEPの不動態化表面の解析結果を述べる。

1.1 XPSについて

XPSは、電子分光法の一つで、試料にX線を照射したときに原子の内殻準位から放出される光電子の運動エネルギーを分析することにより、水素を除く全ての元素の同定および状態分析を行うものである。すなわち、光電子の運動エネルギー (E_k) と電子の原子内での結合エネルギー (E_b) の間には次式の関係がある。

$$E_b = h\nu - E_k - \phi_{sp}$$

$h\nu$: 励起X線のエネルギー
 ϕ_{sp} : 分光器の仕事関数

E_b は、各元素、各エネルギー準位に対してほぼ定まった値を持つ。したがって、 E_k 値を測定し上式を用いて E_b を求めることにより元素の同定ができる⁴⁾。

E_b の値は原子価、配位数、配位子、電子密度などによってわずかに変化し (ケミカルシフト)、原子の状態についても知見を与える。ピーク強度の解析からは、元素の表面濃度が得られる。光電子の平均自由行程は0.5~3 nm と小さいため、 Ar^+ イオンで試料表面層をスパッタリングし削る方法を併用すると深さ方向の濃度分布を求めることができる。

1.2 不動態化表面の比較—EP, GOLDEP

第1図に代表的な条件で得られたEPとGOLDEPについて、 Ar^+ スパッタリング時間を尺度とした深さ方向の組成分布を示した。酸素濃度の変化に伴い、各元素は複雑に変化しており、EP, GOLDEPともに母材の合金組成とは異なる不動態膜 (酸化物層) を表面に有することがわかる。

また、EPの酸化物層はわずか10分のスパッタリングにより消失するのにに対し、GOLDEPでは50分以上のスパッタリングを要する。スパッタリング速度と時間から膜厚を概算することは可能であるが、元素によってスパッタリング速度が異なる、酸化物/合金境界面は明確に分かれていない等の理由でXPSから膜厚の絶対値を求めることは難しい。偏光反射解析法 (エリプソメトリー法) により、一般にEPの膜厚は10~30Å程度、GOLDEPは100~150Å程度であることが知られている。気相酸化法では、電解研磨法より厚い不動態膜を形成することができる。

第2図に、EPおよびGOLDEPについて、任意の時間 Ar^+ スパッタリングした表面におけるFe, Cr, Ni, および酸素のXPSスペクトルを示した。図中には、標準試料から得られた酸化物ならびに金属のピーク位置を記している。なお、Mnは濃度が低いため本分析条件では判別可能なXPSスペクトルは得られなかった。

1.2.1 EPの不動態膜

EPの不動態膜では、第1図に示されるように、表面付近のCr濃度が合金組成より高い。

各元素の原子価状態を第2図でみると、Feは、スパッタリングが2分頃までは酸化物 (Fe_2O_3) に帰属されるピークが見られ、同時に金属 (Fe^0) に帰属されるピークも

存在する。Crでは、主に酸化物 (Cr_2O_3) のピークが見られるが、スパッタリングが1分頃から金属 (Cr^0) のピークが現れた。Niは、金属 (Ni^0) と酸化物 (NiO) の参照データがばらついており E_b 値だけでは同定が難しい。しかし、 NiO に特有の“サテライトピーク”と呼ばれる主ピークに付随するピークが見られないこと、下地合金のピークの E_b 値と同じことから金属状態であると考えられる。酸素は、金属と直接結合した酸素 (O-M) 以外に金属との結合が弱い吸着酸素 (O_{ad}) あるいは水酸基 (O-H) の酸素の存在が示唆される。

以上より、EPの不動態膜は Cr_2O_3 濃度が若干高いが、Fe, Cr, Ni 金属も混在しており強固な酸化皮膜を形成していないことがわかる。

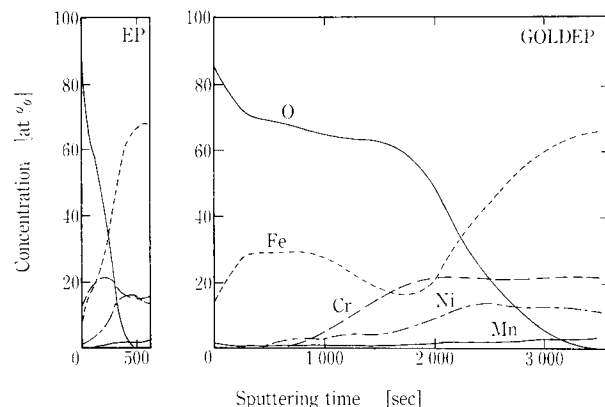
1.2.2 GOLDEPの不動態膜

GOLDEPの不動態膜は、第1図に示したように酸素濃度がほぼ一定の層 (0~1800秒) と急激に減少する層 (1800秒~) に分けられる。また、酸素濃度が減少し始める点で、Fe濃度は一旦減少しCr濃度は増加した。

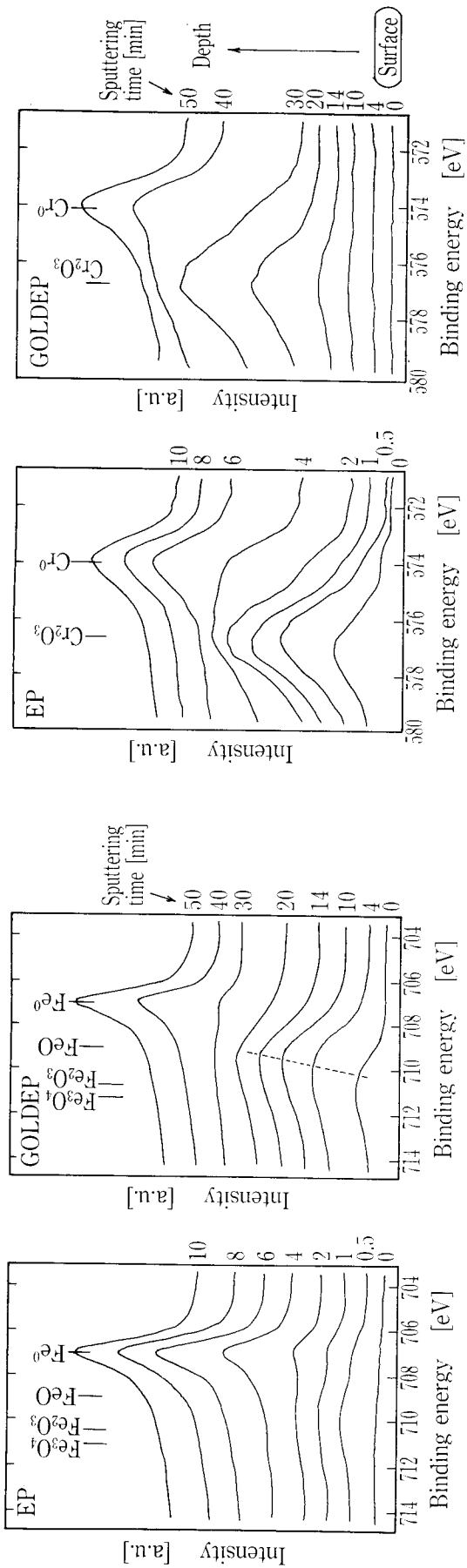
Feの原子価状態は、第2図a) より、表面付近では Fe_2O_3 (あるいは Fe_3O_4 も含まれる) であり、スパッタリングの進行に伴い低 E_b 側にシフトする傾向が見られた。1800秒以降では、金属 Fe^0 のピークが現れ、第1図において酸素濃度が減少し始める点に対応する。Fe酸化物ピークの低 E_b 側へのシフトは、3価 (Fe_2O_3) から0価へ徐々にFeの平均的原子価が変化することを示しており、FeOの存在が示唆される。しかしながら、熱力学的には絶対温度850 K以下ではFeOは不安定であると言われている。

Crは、第2図b) からわかるように、 Cr_2O_3 ピークが金属 Fe^0 の現れる1800秒以降でも存在しており、Feより内層で酸化物を形成することがわかる。Niは、第2図c) より、EPの場合と同じ位置にピークが見られ、金属状態であると考えられる。酸化物中でNiが金属として存在することは、NiがFe, Crに比べ酸化され難い金属であることから容易に説明される。

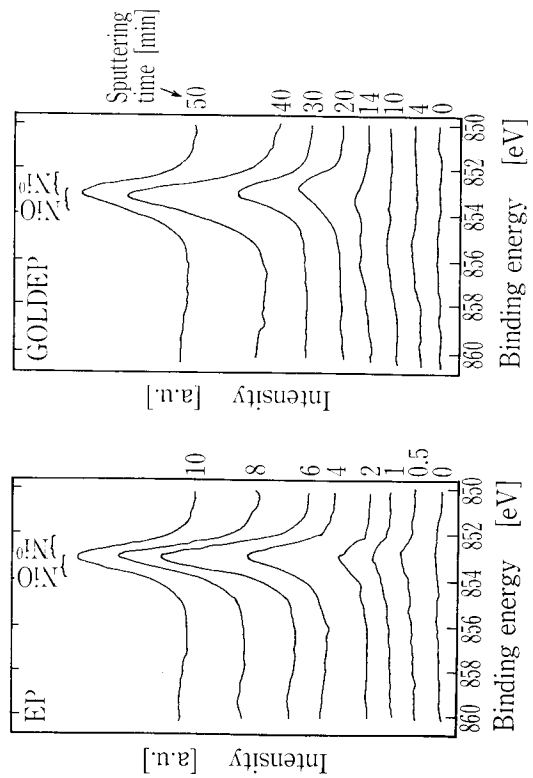
酸素は、第2図d) においてEPと比較すると、金属と結合が弱い高 E_b 側のO-Hあるいは O_{ad} のピークが小さく、低 E_b 側のO-Mのピークが明確である。また、O-M



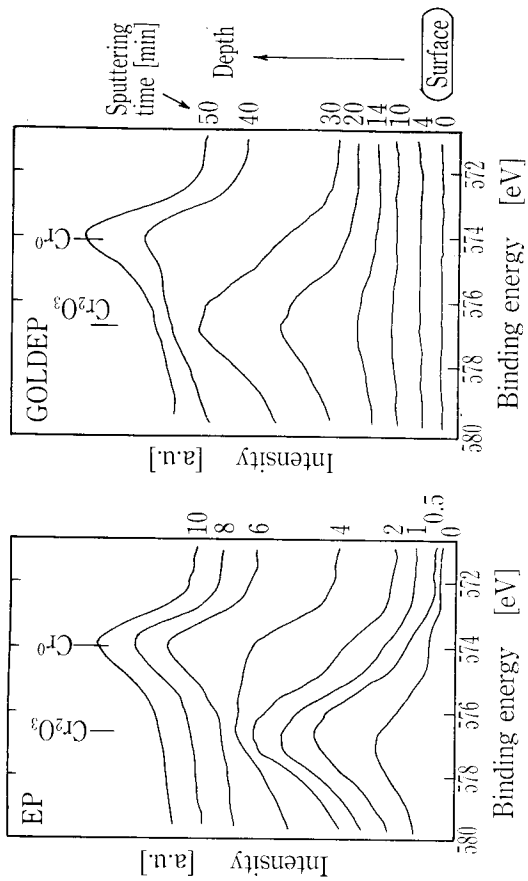
第1図 EPおよびGOLDEPの深さ方向組成分布
Fig. 1 Depth profile of the elements on the surface of EP and GOLDEP



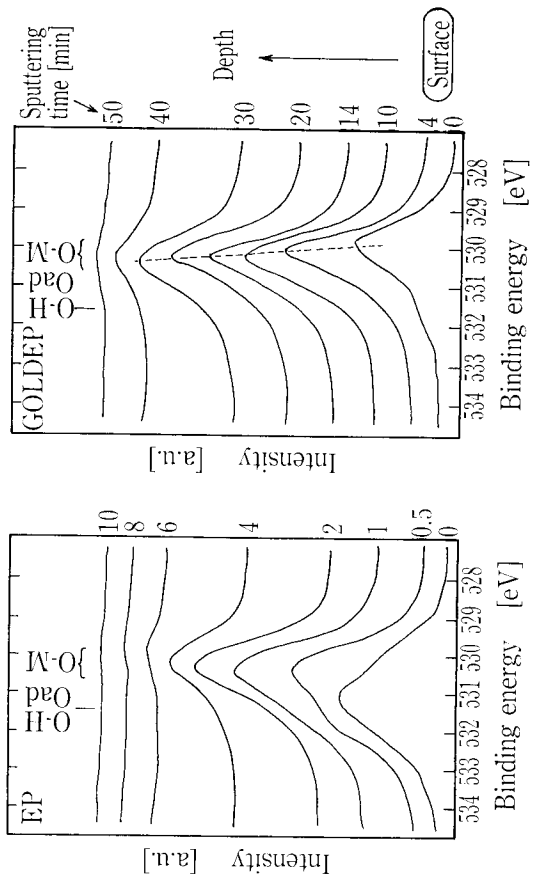
a) XPS spectra of Fe 2p 3/2



c) XPS spectra of Ni 2p 3/2



b) XPS spectra of Cr 2p 3/2



d) XPS spectra of O 1s

第2図 EPおよびGOLDEPのXPSスペクトル
Fig. 2 XPS spectra over EP and GOLDEP

のピークは図中に点線で示したようにスパッタリングに伴い高 E_b 側にシフトする傾向が認められた。 Cr_2O_3 の酸素は Fe_2O_3 の酸素より高 E_b 側にシフトすることが報告されており、この O-M ピークの高 E_b 側へのシフトは第 1 図に見られる不動態膜組成の変化と関連づけられる。

以上の解析結果より、GOLDEP の不動態膜は外層で Fe 酸化物（複数の酸化状態が存在する）濃度が高く、内層で Cr_2O_3 濃度が高いことがわかる。また、酸化不動態化前の表面を 1800 秒付近の位置と考えると酸化の過程が次のように理解される。

すなわち、酸化前の母材合金表面を境にして、外層は Fe の外方拡散によって成長した外部酸化層であり、内層は酸素の内方拡散によってステンレス合金中に形成された Cr（あるいは Fe）の内部酸化層と考えられる。これは、酸素との親和力の大きい Cr が界面に近い合金内部で選択的に酸化されるため、G.C. Wood⁵⁾ による初期酸化モデルの考え方と一致する。

第 3 図に、第 1 図の GOLDEP の深さ方向組成分布から酸素を除いて、合金中の各元素の割合をプロットし直した図を示した。外部酸化層と内部酸化層の境界付近で Cr の濃縮が顕著である。しかし、内部酸化層直下で Cr 欠乏層、すなわち、合金組成よりも Cr 濃度の低い層が認められないことから、Cr の濃縮は Cr が合金内部から界面付近に拡散して濃縮したのではなく、Fe が外方拡散したため見かけ上濃縮したものと思われる。

また、第 1、3 図に示されるように、外部酸化層中に Cr, Ni も存在しており、これは Fe 以外に Cr, Ni の外方拡散も生じていることを示唆する。酸化物中の金属イオンの自己拡散係数は、 $Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{3+}$ であり、Fe は 2 価イオンとして拡散すると考えると各金属イオンの外方拡散の程度をある程度説明できる。

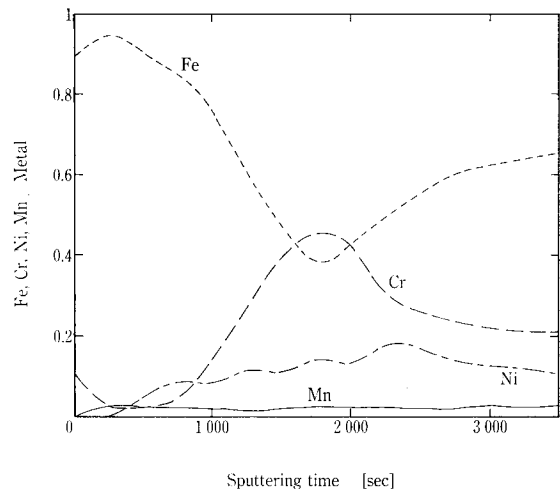
2. ウェット酸処理による表面改質-GOLDEP-WHITE

2.1 ウェット酸処理の効果

GOLDEP を種々の条件でウェット酸処理し、金属イオンの溶出量を調べた。第 4 図に、塩酸および硫酸に対する GOLDEP の 1 日の溶出量を濃度、温度をパラメータとして示した。各金属イオンの溶出量は、 $Fe \gg Cr > Ni, Mn$ の順で、温度および濃度に対する変化は同様な傾向を示したので、Fe, Cr についてのみ結果を図示した。

塩酸、硫酸ともに温度、濃度の増加に伴い溶出量は増加した。1%塩酸を用いて 50°C あるいは 80°C で酸処理した場合は、激しい腐食が起こり Fe, Cr とも溶出量は急増した。全体的に、塩酸の方が硫酸よりも溶出量が多く、濃度あるいは温度が増加すると Fe が Cr に対して選択的に溶出する傾向があった。

酸によって著しい腐食が進行せず、かつ酸化物の溶解が短時間に進行する条件でウェット酸処理を行い、酸に対する溶出量の時間変化を調べた結果を第 5 図に示す。約 1 時間までは処理時間とともに溶出量が増加し、それ以後はほぼ一定値を示した。前述のごとく、GOLDEP の不動態膜の外層は Fe 酸化物が主体であるため、これが溶出した時点で溶出が抑制されるものと考えられる。



第 3 図 GOLDEP の不動態膜の金属分布
Fig. 3 Metal fractions in passivated film of GOLDEP

XPS を用いて、酸処理時間が 40 分と 8.5 時間後の表面分析を行い、酸処理が表面組成におよぼす影響を調べた。第 6 図に、全金属成分に対する酸素の割合の深さ方向変化を酸処理前の GOLDEP と比較して示した。酸処理後は、GOLDEP に比べ酸素/金属比が急激に減少し、酸処理時間の増加とともに不動態膜が薄くなることわかる。しかし、40 分から 8.5 時間の間には膜厚の減少はそれほど大きくなかった。

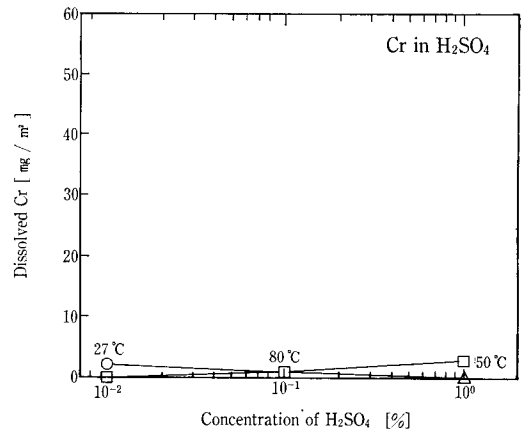
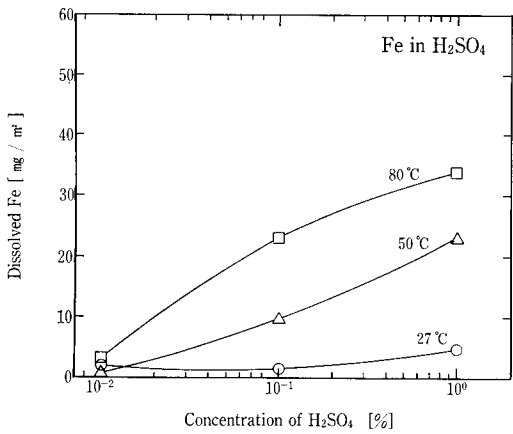
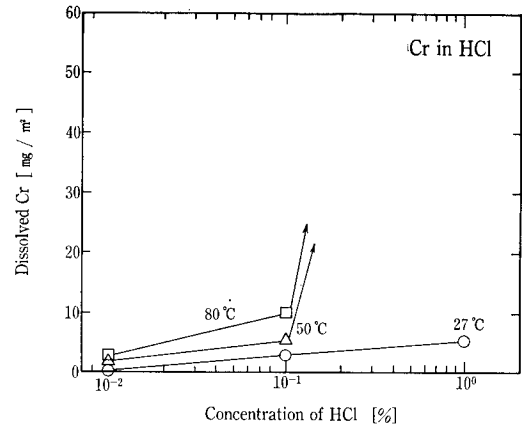
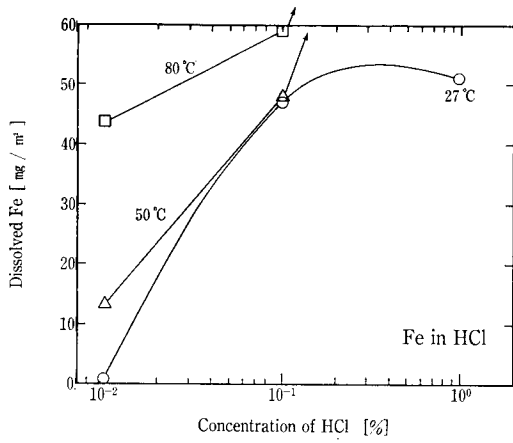
第 7 図に、全金属成分に対する Fe, Cr および Ni の割合の深さ方向分布をそれぞれ示した。なお、40 分と 8.5 時間の分布は、GOLDEP の分布と同様にスパッタリング時間で表現するのではなく、第 6 図において酸素/金属比がほぼ 0 になる点を基準にしてプロットした。これにより、GOLDEP の元の表面に対する酸処理の影響がよく理解できる。すなわち、40 分の酸処理により、Fe 濃度の高い部分が消失して表面が後退し、Cr 濃度の濃縮した内層が露出する様子が見られる。さらに酸処理を行うと、表面の後退よりもむしろ Fe 濃度の減少および Cr, Ni 濃度の増加が進行する傾向が見られた。酸処理による溶出の初期に外部酸化層が溶解除去され、その後 Fe の溶出などにより Cr の濃縮が進むことが示唆される。なお、8.5 時間の酸処理では、Fe 酸化物層はかなり減少していることが XPS スペクトルから確認されている。

以上より、適切なウェット酸処理条件を選ぶことにより、 Cr_2O_3 濃度の高い内部酸化表面が露出し、それ以降の溶出を抑制する効果があることがわかった。

2.2 ウェット酸処理の特長

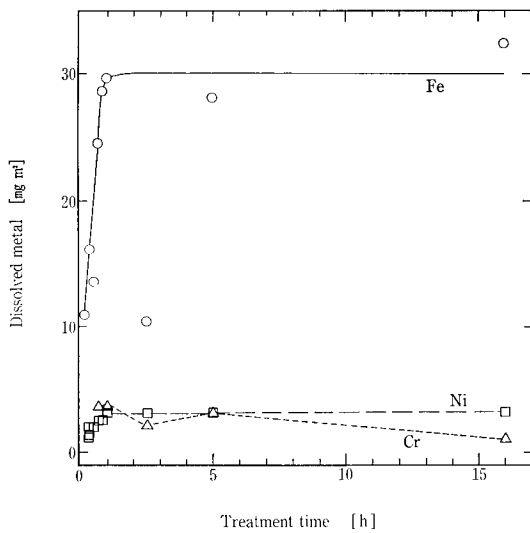
Cr_2O_3 濃度の高い不動態膜を形成するには、酸化条件あるいは母材条件などに関していくつかの方法が考えられる。

通常の大気雰囲気下で酸化を行うと、酸素との親和力の小さい Fe の酸化物層が表面に形成されるが、酸素ポテンシャルを下げることにより Fe 酸化物の形成を抑制することが可能である。第 2 表に、各酸化物の平衡酸素分圧を 500°C を例にとって示した。酸素ポテンシャルが $10^{-42} \sim 10^{-30}$ atm 程度になるよう酸素分圧をコントロールする

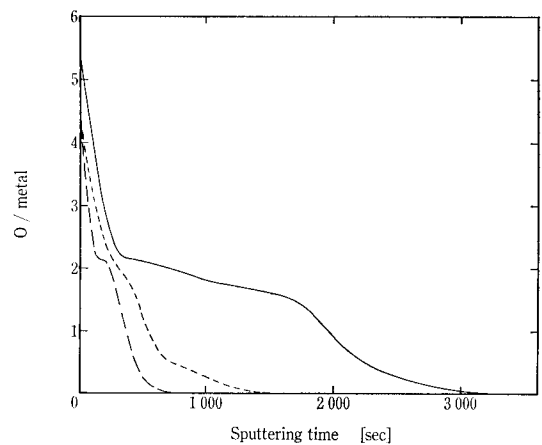


—○—: 27°C —△—: 50°C —□—: 80°C

第4図 塩酸および硫酸に対する GOLDEP の金属イオン溶出量
Fig. 4 Amounts of dissolved metal ions in HCl and H₂SO₄



第5図 ウェット酸処理による金属イオン溶出量の時間変化
Fig. 5 Time dependence of dissolved metal ions by the wet-acid treatment



— : before the treatment (GOLDEP)
--- : 40 min treatment
- · - : 8.5 h treatment

第6図 ウェット酸処理による酸素/金属比の変化
Fig. 6 Variation of oxygen/metal ratio of passivated film by the wet-acid treatment

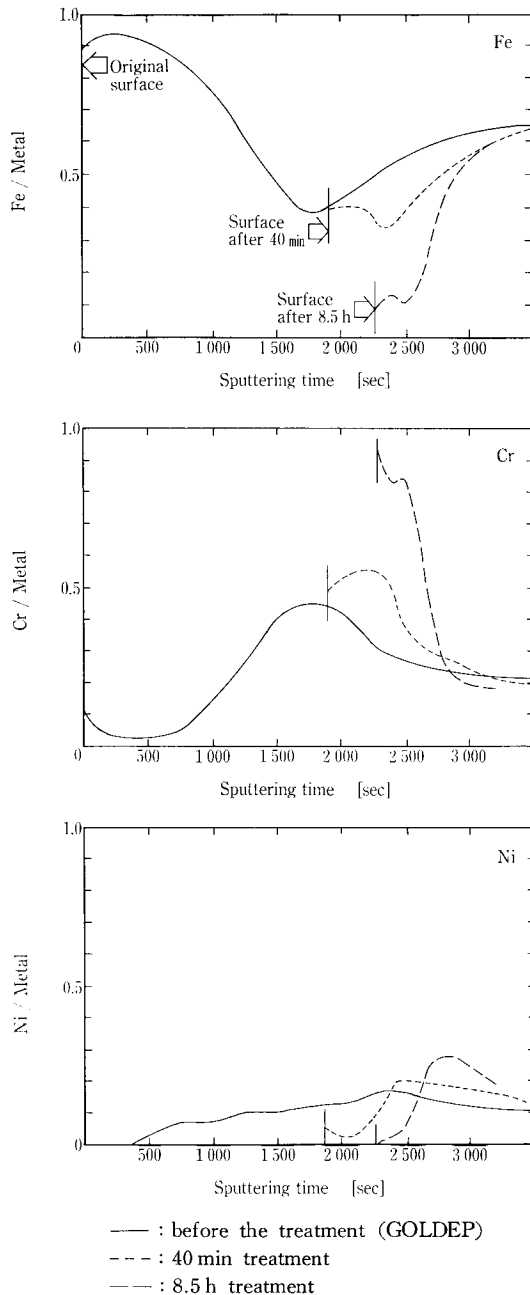
第 2 表 500 °C における酸化物の平衡酸素分圧
Table 2 Equilibrium partial pressure of oxygen for various oxides at 500 °C

Oxide	Equilibrium partial pressure (atm)
Fe/Fe ₃ O ₄	9.8×10^{-30}
Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	9.5×10^{-20}
Cr/Cr ₂ O ₃	2.8×10^{-42}
Ni/NiO	1.7×10^{-23}

第 3 表 水酸化物の平衡解離定数
Table 3 Equilibrium dissociation constant for hydroxides at 25 °C

Reaction	pK [*]
Fe(OH) ₃ ↓ ⇌ Fe ³⁺ + 3 OH ⁻	37.4~38.2
Cr(OH) ₃ ↓ ⇌ Cr ³⁺ + 3 OH ⁻	30.3

$$*) pK = -\log K = -\log \frac{[M^{3+}] \cdot [OH^-]^3}{[M(OH)_3]}$$



第 7 図 ウェット酸処理による不動態膜組成の変化
Fig. 7 Variation of the composition of passivated film by the wet-acid treatment

と、Cr のみが選択的に酸化されることが予想される。酸素ポテンシャルをこの程度まで下げるには、H₂-H₂O または CO-CO₂ 混合ガス比を調節するなどの精密な雰囲気コントロールが必要である。

ステンレス母材の Cr 含有量や結晶粒度など母材側因子も酸化不動態化後の表面組成に大きな影響をおよぼす。一般に、Cr 含有量が高いと合金内部から Cr が表面に供給されるため連続した Cr₂O₃ 層が形成され易くなることが知られている。また、結晶粒度が細かいと、Cr の拡散が促進されるため Cr₂O₃ 濃度を高めるのに有効であることも報告されている⁸⁾。

一方、GOLDEP-WHITE は、前述のごとく大気雰囲気下で酸化した後、ウェット酸処理によって Cr₂O₃ 濃度を高めるものである。したがって、ウェット酸処理は他の方法に比べ、通常の Cr 含有量を有するステンレス汎用鋼を用いて、精密な酸化雰囲気のコントロールをすることなく Cr₂O₃ 濃度の高い不動態膜を形成する簡便な方法であると言える。

3. 溶出性に関する平衡論的考察

不動態化の結果形成された Fe 酸化物あるいは Cr 酸化物の安定性について、平衡論的考察を行った結果を述べる。

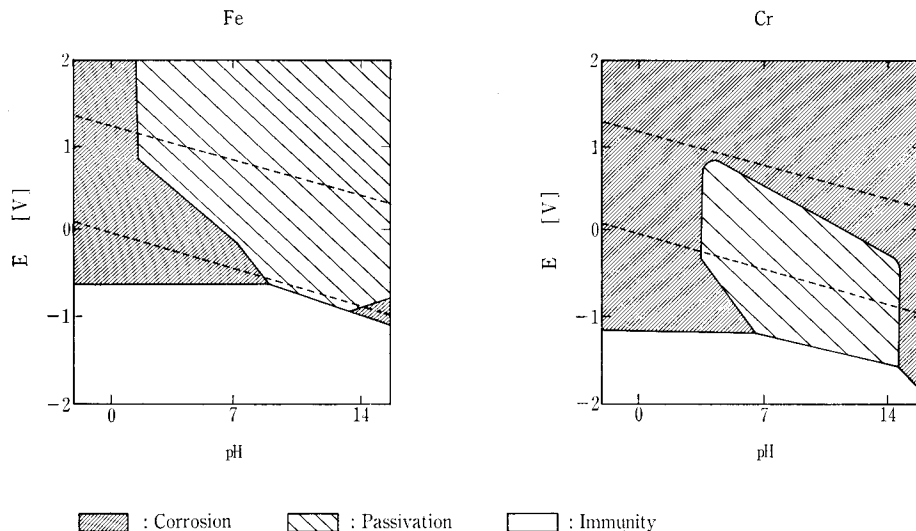
3.1 腐食生成物の安定性

第 3 表に 25 °C における Fe および Cr 水酸化物の平衡解離定数の pK を示した⁷⁾。酸化物の表面は、水溶液中では水和し、水酸化物に近い状態であるので、この値によって不動態皮膜の安定性を考えることができる。なお、pK の値が小さいほど溶解しやすいことを示す。

第 3 表より、Fe 水酸化物の方が Cr 水酸化物よりも pK 値が大きく解離平衡は低い。Fe₂O₃ 不動態膜の方が Cr₂O₃ 不動態膜より溶解し難いことがわかる。しかし、解離平衡定数は、酸・塩基反応を扱ったもので電位の変化を考慮していない。腐食を考える場合は、電位の変化を伴う酸化・還元反応も考慮した電気化学的考察が必要である。

3.2 電位を考慮した腐食生成物の安定領域

金属と水溶液中のイオンの平衡関係と、金属/酸化物電極電位の両者を加味して一種の平衡状態図として表現した電位-pH 図 (Pourbaix 図) を基に、各金属が水溶液中で溶出する可能性があるかどうかを考察することができる⁸⁾。これは腐食図と呼ばれており、第 8 図に Fe, Cr の例を示した。金属面と平衡する可溶性イオンの活量が、10⁻⁶モル/l 以下の場合溶出が無視できるとして、以下の 3 つの領域に分類されている。



第8図 Fe および Cr の腐食図
Fig. 8 Corrosion diagram of Fe and Cr

- 1) 腐食域 : イオン活量が 10^{-6} モル/1以上の領域
- 2) 安定域 : イオン活量が 10^{-6} モル/1以下で金属状態で安定な腐食しない領域
- 3) 不動態域 : イオン活量が 10^{-6} モル/1以下の溶解度の固体腐食生成物を生ずる領域

不動態域では、腐食電位（ある水溶液中で観測される電極電位で、標準電位とは区別する）が平衡電位より高い場合でも腐食生成物が難溶性の皮膜を形成するため腐食は起こらない。

この図を用いて、Fe 不動態膜と Cr 不動態膜の超純水に対する溶出性を比較した。

pH=7 におけるFeおよび Cr の腐食電位は、3%NaCl 水溶液中で調べられた結果を参考にすると、それぞれ $-0.3 \sim -0.5\text{V}$ 、 $-0.02 \sim +0.23\text{V}$ 付近である⁹⁾。第8図より、pH=7 では Fe 不動態域の電位は0 V 以上にあるため超純水中では腐食域に入りやすいと考えられる。一方、Cr では $-1.2 \sim +0.5\text{V}$ の範囲で不動態域であり、超純水に対しては Cr の方が不動態域が広く安定に存在し得ると予想される。

以上より、3.1 で述べたように解離定数から見た不動態膜の安定性比較では、 Fe_2O_3 が Cr_2O_3 よりも優れていたが、電位変化を考慮すると Cr_2O_3 不動態膜の方が超純水に対しては安定に存在し得ることがわかった。したがって、緻密な皮膜が形成されている理想的な場合を仮定すると、 Cr_2O_3 が Fe_2O_3 より信頼度の高い不動態膜であると言える。

また、第8図から、酸性性の環境では Cr 不動態膜は腐食されるが Fe 不動態膜は安定に存在すること、アルカリ性溶液に対しては両者とも安定であるが Fe の方が不動態域が広いこと、酸性溶液に対しては両者とも腐食されることなどがわかる。1.2 および 2.1 で検討したように EP, GOLDEP あるいは GOLDEP-WHITE ではそれぞれ不動態膜の組成、化学状態が異なる。これらを超純水に限らず

他の薬品類などに適用する場合は、使用環境条件によって適切な表面改質材を選択することが重要であろう。

むすび

一旦形成した酸化被膜を酸に曝すことは一見無謀なことのように思われるが、保護性皮膜は本質的に腐食生成物であるので、腐食が起こる前に腐食をコントロールし、いかに安定な腐食生成物を形成させるかということになる。

超純水用装置材料としては、現在、塩ビおよびフッ素系樹脂が主流を占める。しかし、IC集積度向上に伴う超純水水質基準のアップ、あるいは、環境問題の顕在化による高温超純水やオゾン超純水を用いたプロセスへの移行など、樹脂系材料から他材料への転換には一層拍車がかかるのではないと思われる。その中で、不動態化ステンレス鋼は、樹脂代替材料として適用の可能性は大きい。

本稿では、XPSによる表面解析の結果を中心にEP, GOLDEP, GOLDEP-WHITEの不動態化表面について検討したが、表面形態（粗さ）、結晶性、緻密性などは考慮しなかった。XPSではこれら膜質に関する情報までは得られない。また、組成や化学状態分析にしても表面の平均化された情報しか得られない。このような表面分析法の限界を踏まえた上で、今後、種々の表面解析手法による評価を活用し、極低溶出性を実現すべくステンレス鋼表面改質技術の開発を進めていく。

【参考文献】

- 1) 特許第1,575,416号
- 2) 杉澤政宣ほか：神鋼パンテック技報, Vol. 36, No. 2, p. 30 (1992)
- 3) 大西宏子ほか：神鋼パンテック技報, Vol. 36, No. 1, p. 1 (1992)
- 4) 岡本康昭：触媒, Vol. 27, No. 1, p. 205 (1985)
- 5) G.C. Wood: Oxide. Metals, 2, 11 (1970)
- 6) 小若正倫ほか：日本金属学会誌, 36, 486 (1972)
- 7) G. Charlot: 定性分析化学Ⅱ, 共立全書, p. 244, 253
- 8) 伊藤伍郎：腐食科学と防食技術, コロナ社, p. 57, 60
- 9) 大谷南海男：金属表面工学, 日刊工業新聞社, p. 52