研究論文

各種表面処理を施したステンレス鋼の XPS 分析

諸橋　春夫*　水沼　達郎*

XPS Analysis of Surface-treated Stainless Steel

MOROHASHI Haruo* and MIZUNUMA Tatsuro*

抄　　録

未処理および各種表面処理を行ったステンレス鋼（SUS304）の不動態皮膜の構造を X 線光電子分光（XPS）分析により解析した。その結果，化学的処理（酸洗，電解研磨）を行った試料は，表面付近に Cr 酸化物が濃縮しており，機械的処理（バフ研磨）を行った試料は，未処理と同じ構造であった。この結果に基づいて，XPS 分析を利用した各種表面処理ステンレス鋼の耐食性評価についても考察を行った。

1.　緒　　言

ステンレス鋼は，その表面を数 nm 程度の極めて薄い不動態皮膜（Cr に酸素，水酸基，水が結合した化合物）が覆っているため耐食性に優れている。そのため素材そのもので使用されることも多いが，二次加工（溶接などの熱加工や切削などの機械加工）後には，通常バフ研磨や電解研磨などの表面処理が行われる。このような背景の中，素材そのものや表面処理後のステンレス鋼の耐食性評価が求められる場合がある。しかし，ステンレス鋼の腐食試験方法は，多くの方法が存在するもののどれも簡便な方法とは言い難く，処理品の評価が行われにくいのが現状である。一方で酸洗や電解研磨により耐食性は向上するとされており，この処理ステンレス鋼の不動態皮膜は，未処理品とは構造が異なるという報告がされている[1,2]。そこで本研究では，各種表面処理を行ったステンレス鋼の不動態皮膜の構造について，比較的簡便な XPS 分析で解析し，得られた結果を耐食性評価に利用することを検討した。

2.　実　　験

2.1　試　　料

実験に供した試験片は，ステンレス板（SUS304）の No.1 仕上げ材，2B 仕上げ材，2B 仕上げ材を酸洗（酸洗試料），バフ研磨（バフ研磨試料），電解研磨（電解研磨試料）したものである。なお，酸洗では硝ふっ酸水溶液，次いで硝酸水溶液での処理を行った。

2.2　XPS 分析

XPS 分析では，深さ方向の各元素の濃度分布（デプスプロファイル），Cr2p スペクトル，Fe2p スペクトルについて，Ar イオンエッチングを行うことにより測定した。用いた XPS 分析装置は，サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製 K-Alpha である。X 線源は，単色 Al Kα 線を用い，照射径は 400μm とし，中和銃を使用した。定性分析であるサーベイスキャンは，パスエネルギー200eV，エネルギーステップ 1eV とした。ナロースキャンは，Cr2p，Fe2p スペクトルについて，パスエネルギー50eV，エネルギーステップ 0.1eV として行った。Ar イオンエッチング条件は，SiO_2換算で 10nm/min となる加速電圧 3kV，エッチングエリア 2×2mm とし，エッチング間隔は 3sec で合計 42sec エッチングした。

*　下越技術支援センター

3. 結　果

3.1 デプスプロファイル

深さ方向分析において C，O，Cr，Fe，Ni の濃度の合計が 100Atomic%となるようにして求めたデプスプロファイルを図 1～5 に示す。全ての試料において 21sec エッチング面より浅い表面付近に Cr 濃度が高い領域がある。これは不動態皮膜が形成されているためと考えられる。また，化学的処理（酸洗，電解研磨）試料は，未処理（No.1 仕上げ材，2B 仕上げ材）およびバフ研磨試料よりも表面付近に Cr が濃縮していることが確認できた。

3.2 Cr2p スペクトル

Cr2p スペクトルにおいては，金属 Cr のピーク位置は 574eV 付近，Cr 酸化物のピーク位置は 577eV 付近である。そして Cr2p スペクトルの深さ方向変化（図 6～10）において，化学的処理試料は，9sec エッチング面（3 層目）まで Cr 酸化物ピークが大きいが，未処理およびバフ研磨試料は，さらに深い 15sec エッチング面

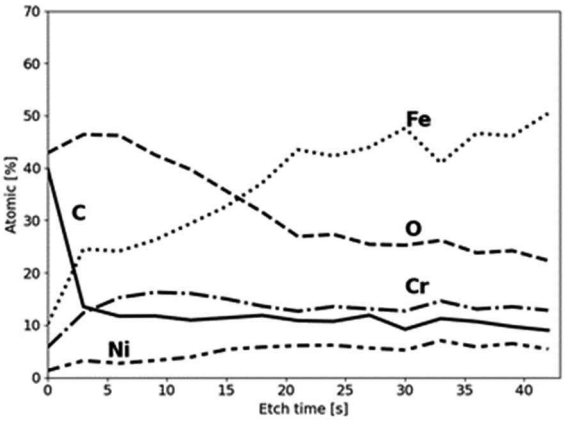

図 1　デプスプロファイル（No. 1 仕上げ材）

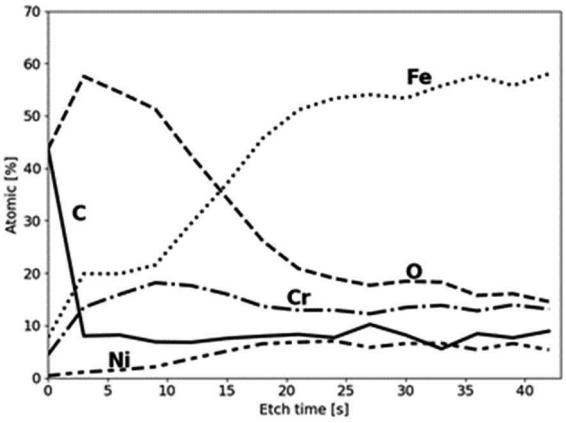

図 2　デプスプロファイル（2B 仕上げ材）

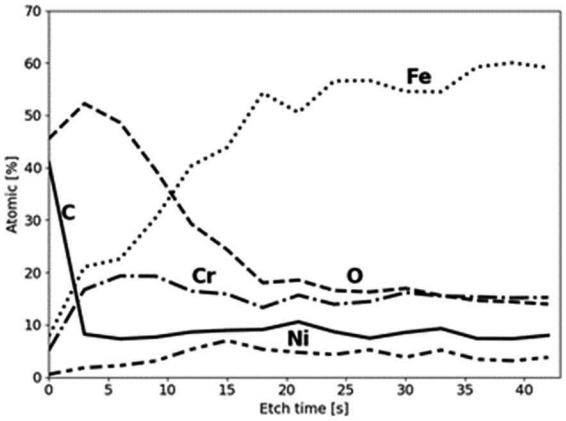

図 3　デプスプロファイル（酸洗試料）

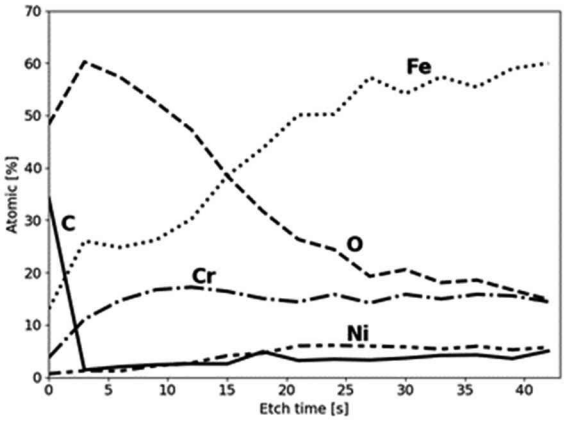

図 4　デプスプロファイル（バフ研磨試料）

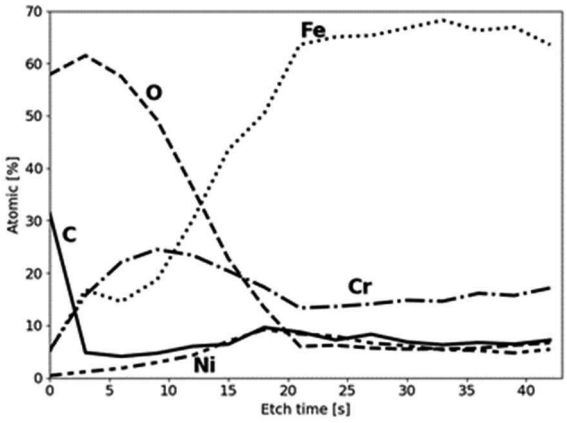

図 5　デプスプロファイル（電解研磨試料）

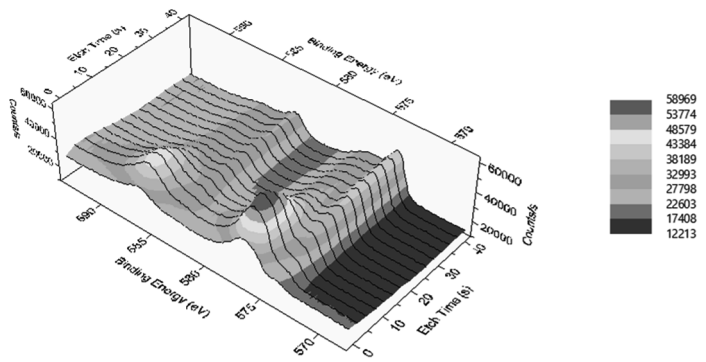

図 6　Cr2p スペクトルの深さ方向変化（No.1 仕上げ材）

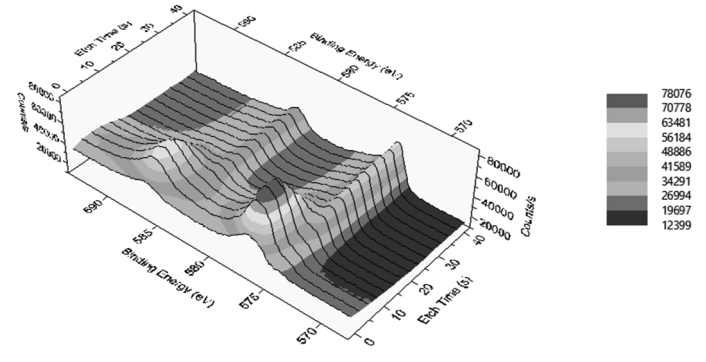

図 7　Cr2p スペクトルの深さ方向変化（2B 仕上げ材）

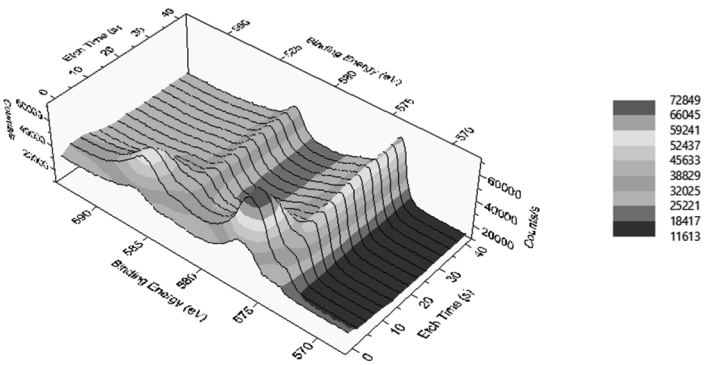

図 8　Cr2p スペクトルの深さ方向変化（酸洗試料）

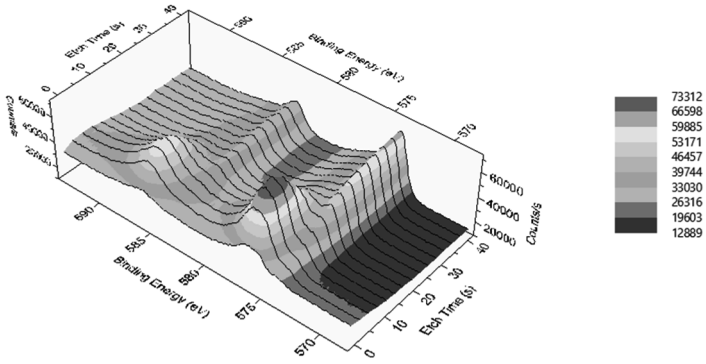

図 9　Cr2p スペクトルの深さ方向変化（バフ研磨試料）

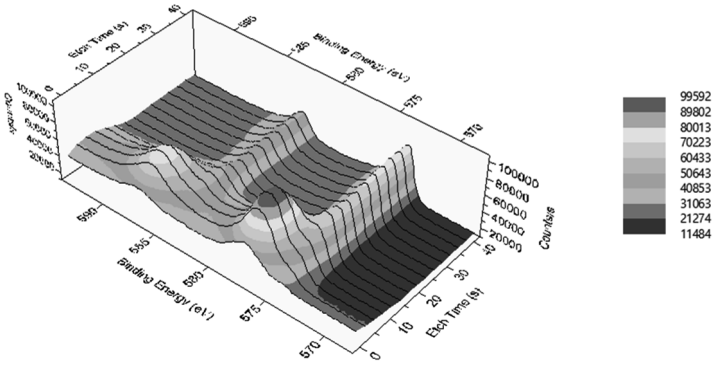

図 10　Cr2p スペクトルの深さ方向変化（電解研磨試料）

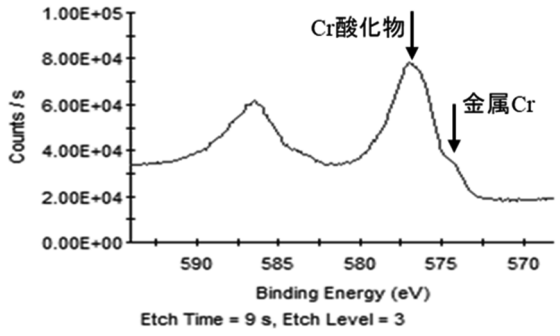

図 11　9sec エッチング面の Cr2p スペクトル（2B 仕上げ材）

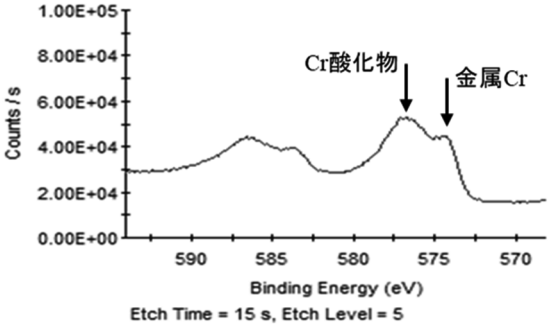

図 13　15sec エッチング面の Cr2p スペクトル（2B 仕上げ材）

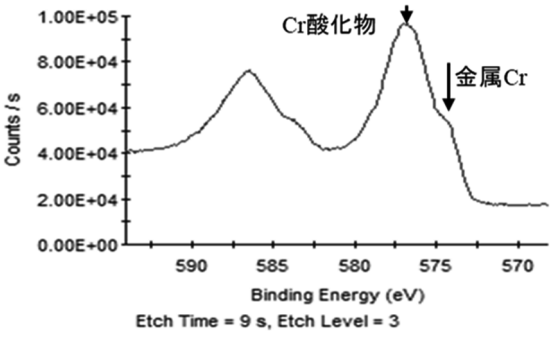

図 12　9sec エッチング面の Cr2p スペクトル（電解研磨試料）

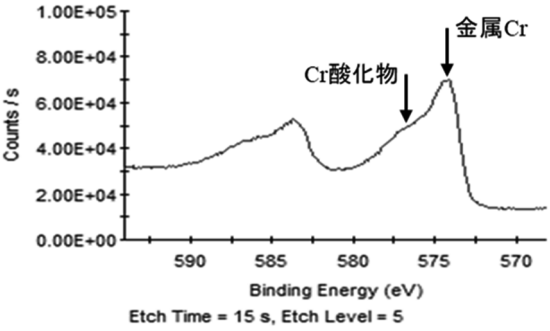

図 14　15sec エッチング面の Cr2p スペクトル（電解研磨試料）

（5 層目）まで大きくなっている。この状況を 2B 仕上げ材と電解研磨試料において詳細に確認した結果を図 11～14 に示す。これらの 9sec エッチング面（図 11，12）では，どちらの試料も，Cr 酸化物ピークが金属 Cr ピークよりも高く，酸化物が多いことを示している。しかし，15sec エッチング面（図 13，14）では，2B 仕上げ材は Cr 酸化物ピークが金属 Cr ピークよりも高いが，電解研磨試料は低く，2B 仕上げ材の方が，深い位置まで Cr 酸化物が多く存在していること

を示している。以上のことから，電解研磨試料は 2B 仕上げ材よりも浅い位置に Cr 酸化物が濃縮していることがわかる。

3.3 Fe2p スペクトル

Fe2p スペクトルにおいては，金属 Fe のピーク位置は 707eV 付近，Fe 酸化物のピーク位置は 710eV 付近である。そして Fe2p スペクトルの深さ方向変化（図 15～19）では，化学的処理試料は，3sec エッチング面（1 層目）の Fe 酸化物ピークが大きいが，未処理およびバフ研磨試料は，さらに深い 6sec エッチング面（2 層目）まで大きくなっている。この状況を 2B 仕上げ材と電解研磨試料において詳細に確認した結果を

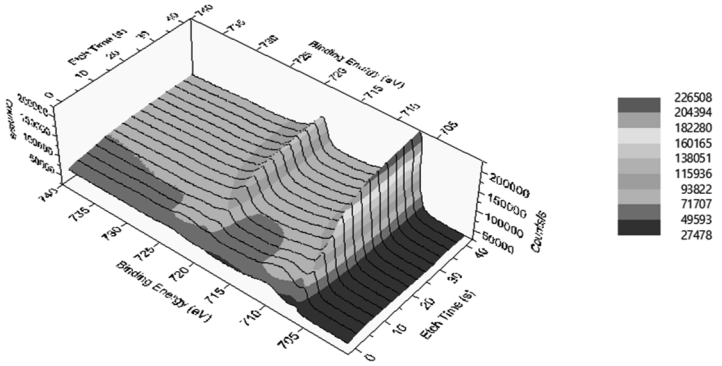

図 15　Fe2p スペクトルの深さ方向変化（No.1 仕上げ材）

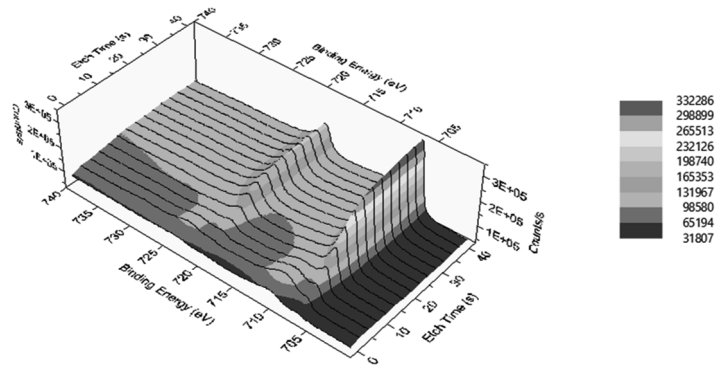

図 16　Fe2p スペクトルの深さ方向変化（2B 仕上げ材）

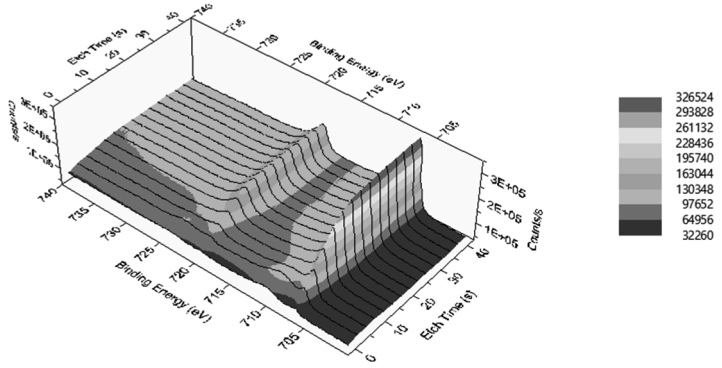

図 17　Fe2p スペクトルの深さ方向変化（酸洗試料）

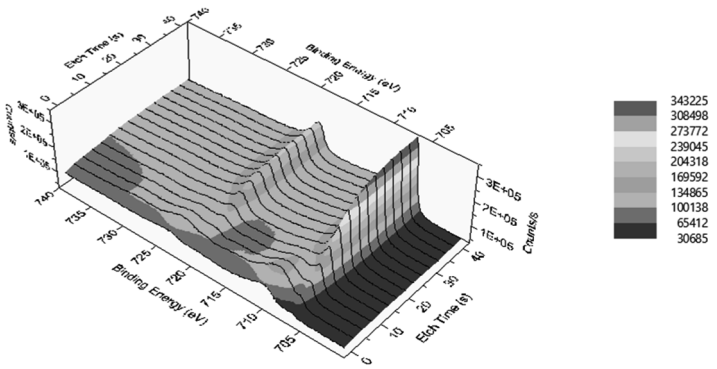

図 18　Fe2p スペクトルの深さ方向変化（バフ研磨試料）

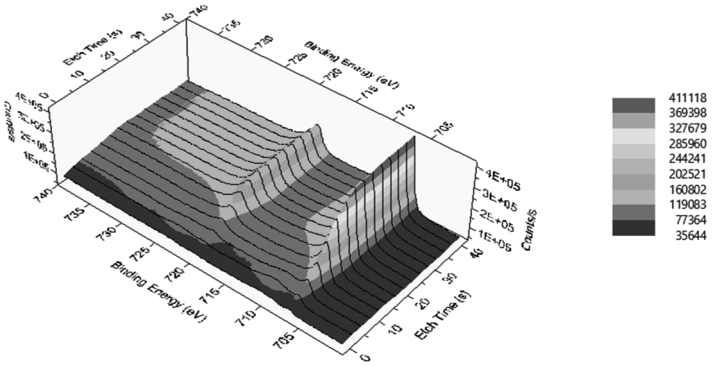

図 19　Fe2p スペクトルの深さ方向変化（電解研磨試料）

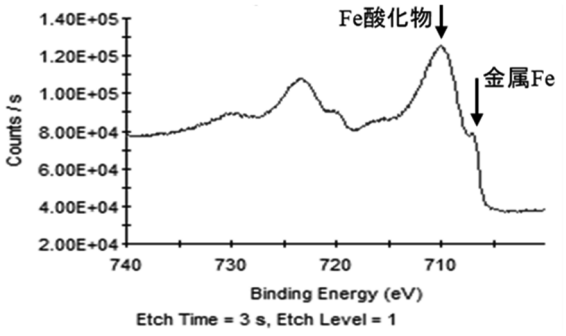

図 20　3sec エッチング面の Fe2p
スペクトル（2B 仕上げ材）

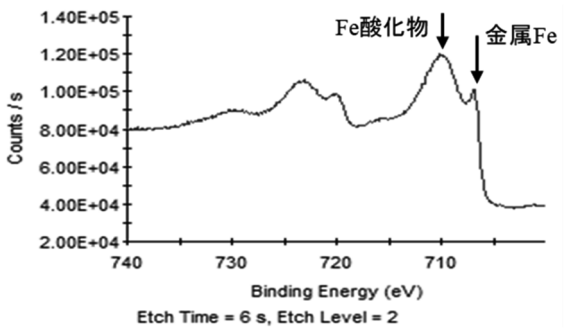

図 22　6sec エッチング面の Fe2p
スペクトル（2B 仕上げ材）

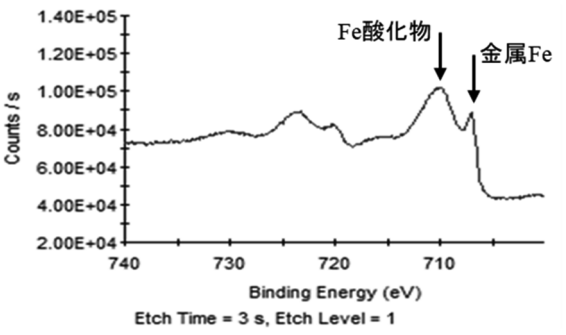

図 21　3sec エッチング面の Fe2p
スペクトル（電解研磨試料）

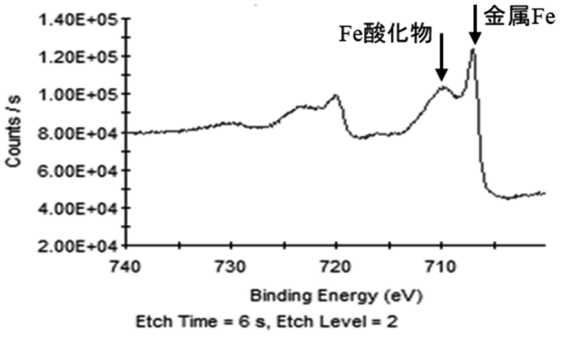

図 23　6sec エッチング面の Fe2p
スペクトル（電解研磨試料）

表 1　最大 Cr 濃度およびそのエッチング時間

試料	No.1仕上げ材	2B仕上げ材	酸洗試料	バフ研磨試料	電解研磨試料
Cr濃度(Atomic%)	16.0	18.2	19.4	17.2	24.5
エッチング時間(sec)	9	9	9	12	9

表 2　9 秒エッチング面での Cr/Fe 濃度比

試料	No.1仕上げ材	2B仕上げ材	酸洗試料	バフ研磨試料	電解研磨試料
Cr/Fe比	0.63	0.80	0.86	0.59	1.52

図 20～23 に示す。これらの 3sec エッチング面（図 20，21）では，どちらの試料も Fe 酸化物ピークが金属 Fe ピークよりも高く，酸化物が多いことを示している。しかし，6sec エッチング面（図 22，23）では，2B 仕上げ材は Fe 酸化物ピークが金属 Fe ピークよりも高いが，電解研磨試料は低い。以上のことから，電解研磨試料は 2B 仕上げ材よりも Fe 酸化物の存在している領域が薄いことがわかる。

3.4　最大 Cr 濃度および Cr/Fe 濃度比

最大 Cr 濃度（表 1）については，電解研磨試料が一番高く，次に酸洗試料が高かった。また，9sec エッチング面での Cr/Fe 濃度比（表 2）についても，電解研磨試料が一番高く，次に酸洗試料が高かった。これらのことから化学的処理試料は，未処理およびバフ研磨試料よりも Cr が濃縮し，さらに酸洗試料よりも電解研磨試料の濃縮度合いが大きいことがわかった。

4.　考　　察

XPS 分析結果において，化学的処理試料は，未処理およびバフ研磨試料よりも表面から浅い位置に Cr 酸化物が濃縮しており，Cr 酸化物および Fe 酸化物は深くまで存在していないことが確認できた。そして，Cr の濃縮は，酸洗よりも電解研磨で顕著であった。なお，この濃縮の原因としては，ステンレス鋼は化学的処理において Fe が Cr よりも多く溶出するためであると考えられる。また，酸洗，電解研磨などの化学的処理はステンレスの耐食性を向上させる[3,4]が，本研究の結果から，その要因は表面付近での Cr 酸化物の濃縮であると考えられる。以上のことから，XPS 分析によって Cr 酸化物および Fe 酸化物の挙動を確認すれば，表面処理したステンレス鋼の耐食性を判断できるものと考えられる。

また，ステンレスは，溶接によって酸化膜が生じテンパーカラーを呈するが，この高温で生じる酸化膜は，不動態皮膜とは異なり耐食性を低下させることが知られている[5,6,7]。そしてステンレス製品製造においては，溶接後にバフ研磨を行い，テンパーカラーを除去する場合がある。本研究では，このバフ研磨を行った試料の分析結果は，未処理試料とほぼ同じであった。このことは，バフ研磨は，溶接による耐食性劣化を改善する有効な手段であることを示している。

5.　結　　言

各種表面処理を行ったステンレス鋼の不動態皮膜を XPS 分析により解析し，以下のことを明らかにした。

(1) 酸洗および電解研磨試料は，未処理およびバフ研磨試料よりも表面から浅い位置に Cr 酸化物が濃縮しており，Cr および Fe の酸化物は深くまで存在していない。また，Cr の濃縮は，酸洗よりも電解研磨の方が大きい。

(2) XPS による不動態皮膜の解析は，腐食試験より簡便であり，かつ各種表面処理したス

テンレス鋼の耐食性評価に応用できることを見出した。

(3) バフ研磨は，溶接による耐食性劣化を改善する有効な手段であることが推測できる。

参考文献

1) https://www.mst.or.jp/Porals/0/case/pdf/c0003.pdf

2) https://kistec.jp/wp/wpcotent/upoads/koudo/pdf/vol3_no6.pdf

3) 金子智，佐藤義和：“ステンレス鋼の化学的な研磨法の現状 ―電解研磨と化学研磨―”，表面技術，Vol.41，No.3，1990，pp. 203-206.

4) http://www.iri.pref.niigata.jp/topics/R3/3kin9.html

5) 藤井政夫，熊田誠：“18Cr-8Ni ステンレス鋼の孔食におよぼす酸化皮膜の影響”，日本金属学会誌，Vol.34，No.10，1970，pp.1005-1011.

6) 呂戊辰，袁本鎮：“ステンレス鋼の高温酸化および孔食の研究”，日本化学会誌，Vol.1987，No.6，1987，pp.1054-1058.

7) 東茂樹，幸英昭，村山順一郎，工藤赳夫：“ステンレス鋼の耐食性に及ぼす溶接スケールの影響”，Boshoku Gijutsu，Vol.39，No.11，1990，pp.603-609.