研究論文

ステンレス鋼の表面分析に関するシーズ育成研究

内藤　隆之*

Surface Analysis on Passivation film of Stainless Steel

NAITO Takayuki*

抄　　録

汎用ステンレス鋼などに酸洗，電解研磨及び不動態化の表面処理を行い，塩酸及び硫酸の各水溶液への浸漬試験の結果，耐溶出性が向上していた。また，XPSによる表面分析を行って，Ni，Cuの各成分の挙動を調べた。

1.　緒　　言

工業製品における表面分析は，当県においても需要件数の高い項目となっており，日々の依頼試験や機器貸付などで頻繁に利用されている。表面分析の手法の中で特に XPS は，数 nm の厚みにおける元素成分の分析を得意とし，製品表面の不良原因究明に役立っている。

ステンレス鋼は錆びにくい材料として工業製品ではお馴染みであり，用途に応じて電解研磨や不動態化等の表面処理も行われている。ステンレス鋼の耐食性は，その表面に形成された厚さ数 nm とされる不動態膜の働きによるものであるが，各種表面処理方法により，その状態が変化し，耐食性にも影響を与えるものと考えられる。

本研究では，各種表面処理方法がステンレス鋼の不動態膜に及ぼす影響を把握するため，燕三条地域で流通している汎用ステンレス鋼などに酸洗，電解研磨及び不動態化の表面処理を施した試料について，XPS による表面分析を行った。また，各種表面処理を施した試料の耐酸性を調べるため，塩酸及び硫酸の各水溶液による浸漬試験を行った。

2.　実　　験

2.1　供試材，表面処理及び浸漬試験

供試材として，SUS304J1 相当，厚さ 0.8mm の板材（試料 1），及び SUS316L 相当，厚さ 1.0mm の板材（試料 2）を用いた。供試材の化学成分を表 1 に示す。

表面処理は「酸洗」，「酸洗後に不動態化」，「電解研磨」，及び「電解研磨後に不動態化」の 4 種類とし，「未処理」を含めた 5 種類の試

表 2　表面処理条件

処理＼時間	処理液組成(%)		温度(℃)	時間(min)	電圧(V)
酸洗	フッ化水素酸	2	30	10	−
	硝酸	12			
電解研磨	リン酸	80	60	5	5
	硫酸	20			
不動態化	硝酸	30	室温	720	−

表 1　供試材の化学成分（単位 mass%）

試料＼成分	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
試料1	0.023	1.51	2.01	0.031	0.003	6.93	16.2	0.16	1.85
試料2	0.016	0.66	1.27	0.029	0.001	11.8	17.2	2.04	0.10

* 県央技術支援センター

料を作製して試験を行った。表面処理の条件を表 2 に示す。表面処理は（有）広一化学工業（燕市）に委託した。

浸漬試験は各表面処理試料と未処理試料の耐酸性を比較するために行った。供試材(10mm×50mm)を塩酸 9%及び硫酸 48%の各水溶液に室温下でそれぞれ約 10 日間浸漬し，浸漬前後の重量変化から溶出減量率を算出した。

2.2 分析装置

XPS 装置は K-Alpha（サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製）を用い，試料の定性分析と Cr2p の分析，更にアルゴンイオンエッチングによる深さ分析を行った。定性分析，Cr2p の分析及びエッチングについての条件を表 3 に示す。なお，エッチングは 4 回行い，その都度，定性分析と Cr の状態分析を行った。

表 3　XPS 分析条件

(a)定性分析

Source Gun Type		Al K Alpha
Spot Size (μm)		400
Binding Energy (eV)	Start	-10.000
	End	1350.000
Energy Step Size (eV)		1.000
Pass Energy (eV)		200.000
Number of Scan		5
Dwell Time (ms)		10

(b)Cr2p の分析条件

Source Gun Type		Al K Alpha
Spot Size (μm)		400
Binding Energy (eV)	Start	568.000
	End	594.000
Energy Step Size (eV)		0.100
Pass Energy (eV)		50.000
Number of Scan		10
Dwell Time (ms)		50

(C)エッチング条件

Ion Energy(eV)		200
Raster Size		Auto
Current		Low
Etch Time(s)	試料1	①60②120③120④300
	試料2	①60②240③600④600

3. 結果と考察

3.1 浸漬試験

各浸漬液について浸漬試験前後の重量差から算出した溶出減量率(%)を図 1 に示す。塩酸浸漬試験では表面処理による溶出減量率への影響はみられないものの，硫酸浸漬試験では表面処理による溶出減量率の低減がみられた。

なお，塩酸の浸漬試料は，総じて試料 2 の方が褐色を呈し，浸漬液も青緑色に着色した。試料 1 では，未処理試料の浸漬液が緑色となった。一方，硫酸の浸漬試料では，試料 1 が未処理試料と酸洗試料の浸漬液に，試料 2 が未処理試料，酸洗試料と酸洗後不動態化試料の浸漬液に，それぞれ着色が見られた。

本実験の結果から，硫酸浸漬試験において，各種表面処理による耐溶出性の向上に効果が確認できた。ただし，今回の浸漬試験結果は，そのまま耐食性の評価に置き換えることはできず，複合サイクル試験との比較検討が必要となる。

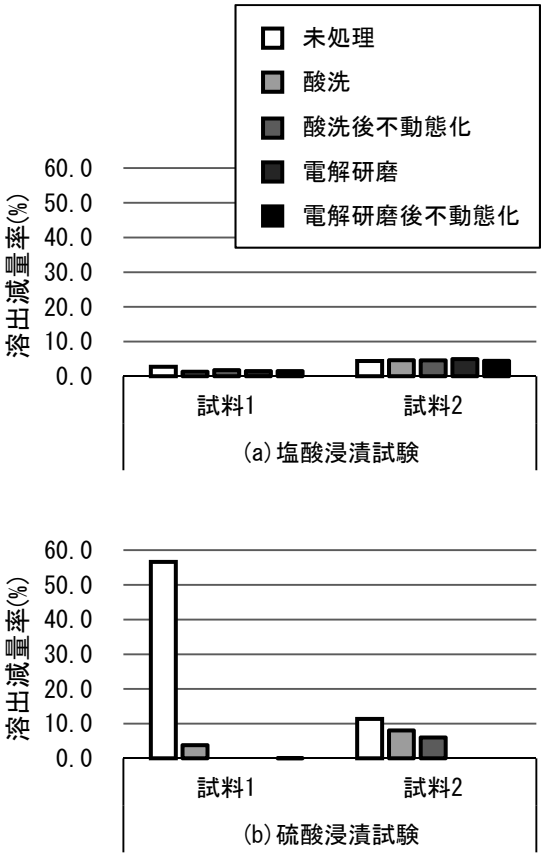


図 1　浸漬試験による溶出減量

また，ステンレス鋼を構成する元素のうち，Cu は塩酸，硫酸等に対する耐食性を向上させる効果，Ni と Mo は不動態膜を安定化させ，耐食性を向上させる効果があるとされている [1)]。こうした効果について，各種表面処理との関係を含めて検討が必要となる。

3.2 表面分析

供試材（未処理）について定性分析で検出された成分と，その簡易定量値を表 4 に示す。エッチング時間は，試料表面の汚染層をできるだけ避けるため，図 2(a)の O の挙動を参考にして，試料 1 を 180s，試料 2 を 300s とした。

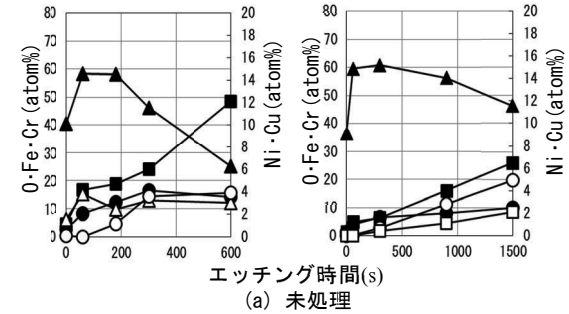
エッチング時間(s)と化学成分値(atom%)の関係を図 2 に示す。表示成分は O，Fe，Ni，Cr のほか，試料 1 は Cu，試料 2 は Mo とした。ここで，不動態膜の厚さを評価する指標として O と Fe の成分値が交差するエッチング時間（以下，「×点」と記載する。）を想定し，各表面処理の影響を比較したほか，耐食性を向上するとされる元素（試料 1 は Ni と Cu，試料 2 は Ni と Mo）の化学成分値と×点の関係を調べた。

試料 1 では，「未処理」，「酸洗」，「電解研磨」の順で×点が短くなっている。また，「未処理」以外で×点付近に Ni と Cu の化学成分値にピークが確認できた。このピーク値は「酸洗」よりも「電解研磨」の方が大きく，いずれも不動態化処理によりピーク値が増加する傾向がみられた。

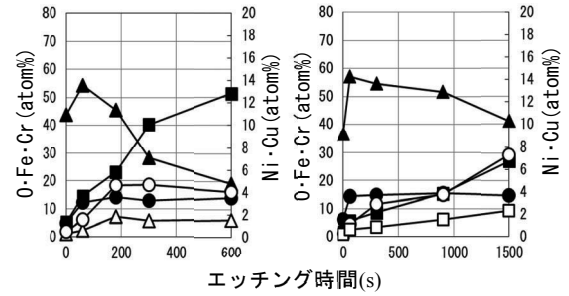
一方，試料 2 では，設定した最大エッチング時間 1500 秒が短かったため，「未処理」と

表 4 供試材の分析結果(単位 atom%)

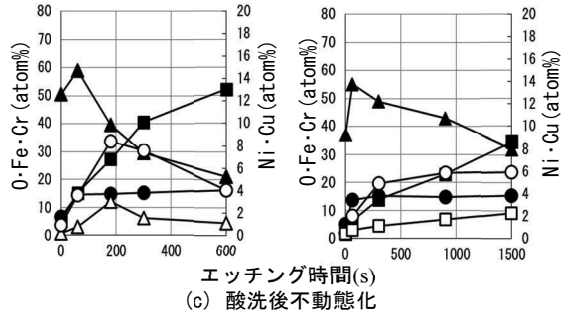
試料＼成分	C1s	O1s	Si2p	Cr2p	F1s
試料1	3.69	58.09	−	12.26	3.56
試料2	9.52	60.77	13.44	6.66	−
試料＼成分	Fe2p	Mn2p	Ni2p	Cu2p	Mo3d
試料1	18.82	−	1.16	2.43	−
試料2	6.39	2.09	0.71	−	0.41



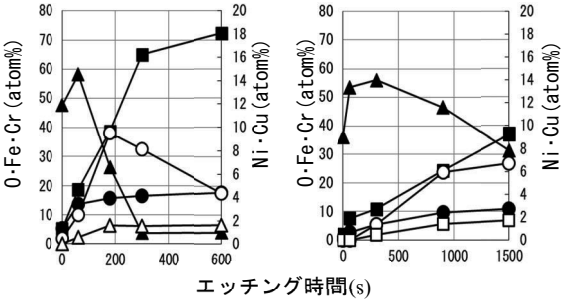
(a) 未処理



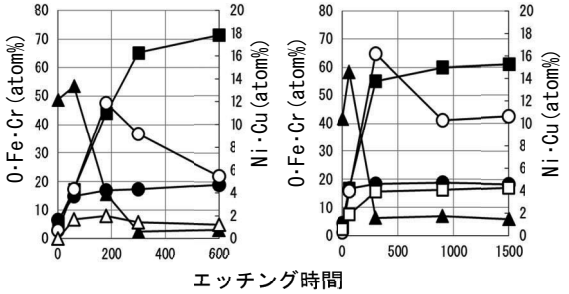
(b) 酸洗



(c) 酸洗後不動態化



(d) 電解研磨



(e) 電解研磨後不動態化

図 2 エッチング時間と化学成分値の関係
（左：試料 1，右：試料 2）
（▲O ■Fe ●Cr ○Ni △Cu □Mo）

「酸洗」で×点が確認できなかったほか，「酸洗後不動態化」と「電解研磨」で×点付近に存在を想定した Ni と Mo の化学成分値ピークが確認できなかった。なお，「電解研磨後不動態化」では他の試料に比べて×点が特に短く，×点付近において Ni の化学成分値にピークを確認できた。Mo の化学成分値は×点に向けて増加し，その後ほぼ一定となっていた。

試料 1 と試料 2 のエッチング時間を比較すると，試料 2 の方が×点に達する時間が長くなっており，この×点を不動態膜と素地との境界と仮定した場合，「電解研磨後不動態化」を除き表面処理の有無に関係なく試料 2 の不動態膜の方が試料 1 の不動態膜よりも厚いと考えられる。

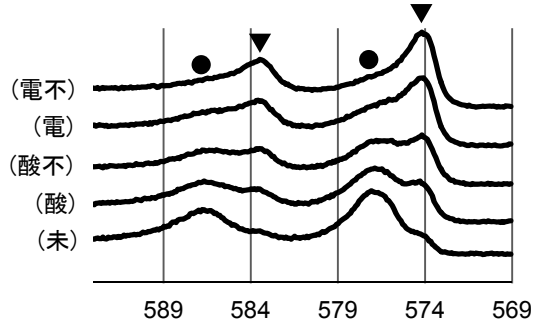
ここで，試料 1 の「酸洗」と「酸洗後不動態化」，「電解研磨」と「電解研磨後不動態化」を比較すると，不動態化により×点はほとんど変化しない傾向であることがわかる。

一方，試料 2 では「酸洗」と「酸洗後不動態化」では×点はほとんど変化しなかったが，「電解研磨」に比べ「電解研磨後不動態化」の×点は短くなっていた。この原因については今後の検討課題である。

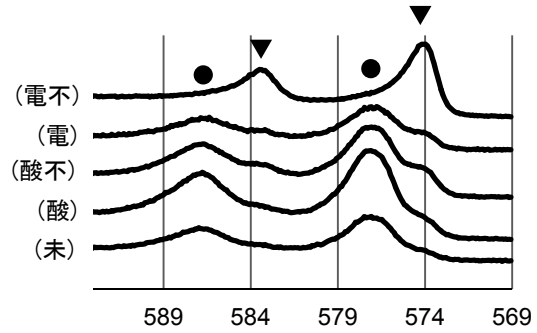
また，Cr の化学成分値は表面から×点に向けて増加し，それ以降はほぼ一定となる傾向だが，「酸洗」と「酸洗後不動態化」では，より表面に近い時点から一定になるように見える。

最後に，各表面処理において Cr の酸化状態を把握するため，Cr2p 電子軌道の XPS スペクトルを比較した。エッチング時間は，表 4 の分析と同じく，試料 1 を 180s，試料 2 を 300s とした。結果を図 3 に示す。ここで，図中の●印は Cr の酸化物成分，▼印は Cr の金属成分に対応する。

試料 1 は「未処理」，「酸洗」，「電解研磨」の順番で，Cr 酸化物成分の検出ピークが減少していくことが確認できる。一方，試料 2 は「酸洗」と「酸洗後不動態化」で「未処理」よりも Cr 酸化物成分が大きくなっているが，この理由については，今後の検討課題である。



(a)試料 1（エッチング時間：180s）



(b)試料 2（エッチング時間：300s）

図 3　Cr2p の XPS スペクトル

(未)未処理,(酸)酸洗,(酸不)酸洗･不動態化,
(電)電解研磨,(電不)電解研磨･不動態化

4.　結　　言

(1)「未処理」を除き，全ての表面処理で試料 2 より試料 1 の溶出減量率が低かった。

(2) 試料 1 において，不動態膜と素地の境界と想定する深さで Ni と Cu の化学成分値にピークが確認でき，その値は酸洗，酸洗後不動態化，電解研磨，電解研磨後不動態化の順で大きくなる傾向がみられた。

(3) 試料 1 において，不動態膜の厚さに対応すると想定する値が未処理，酸洗，電解研磨の順で減少する傾向がみられた。

(4) 不動態膜中の Cr の成分値は，各表面処理で金属成分と酸化物成分の割合が異なっていた。

参考文献

1) 日刊工業新聞社，ステンレス鋼便覧，1970，p.356-3