ノート

ステンレス鋼の表面状態と材料特性に関する研究

岡田　英樹*　森田　渉*　幸田　貴司*

Material Properties and the Surface Structures of Stainless Steel

OKADA Hideki*, MORITA Wataru* and KODA Takashi*

1. 緒　　言

ステンレス鋼は耐食性が高く，金属洋食器や器物，容器など幅広い分野で利用されている材料である。特に県内産業は金属加工業が多く，ステンレス鋼は欠かせない材料である。熱処理や化成処理などによる表面被膜の変化に関する興味は高く，また，それと耐食性やその他材料特性との関係性についても問い合わせは多い。レーザマーキングなどではその箇所が腐食しやすいといったトラブルもある。こういったステンレス鋼の表面と特性の関係に関する相談が多い中で，ステンレス鋼の表面の X 線光電子分光分析（XPS）の測定例は増えては来ているものの，XPS は測定時間が長く，多くのサンプルを測定するのには向いていない。そこで赤外分光分析（FT-IR）やラマン分光分析といった分光分析を活用し，XPS と分光分析から得られる情報の関係を把握することで，測定時間を大幅に短縮することができる。そこで本研究では，ステンレス鋼の表面被膜構造と耐食性の関係を明らかにすることを目的として，ステンレス鋼を加熱酸化して被膜構造を変化させ，XPS, FT-IR，ラマンなどの分析を行った。併せて塩水噴霧試験によって耐食性の評価を行った。

2. 実験方法と結果

2.1 実験方法

供試材として表 1 に示すような組成のステンレス鋼 SUS304 の厚みが 0.8mm の板材を用いた。板材を 50mm × 25mm のサイズに切り出し，アセトン脱脂して熱処理を行った。熱処理はスーパーバーン SBH-2035（(株)モトヤマ製）を用い，大気下で昇温速度約 10℃/min とし，200～900℃まで 100℃刻みで加熱した。冷却は炉冷とした。得られたサンプルを複合サイクル試験機 CCT-1LX（スガ試験機(株)）を用いて，JIS H8502「めっきの耐食性試験方法」に基づく中性塩水噴霧サイクル試験を 12 サイクル行った。試験終了後は水道水で流水洗浄し，乾燥した後，観察を行った。また，XPS，FT-IR，ラマン分光分析に供した。XPS はサーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製 K-Alpha を用いた。測定条件は表 2 のとおりで，サーベイスキャンとナロースキャンを行った。FT-IR はパーキンエルマージャパン（株）製 SpectrumOne を用い，高感度反射測定（RAS: Reflection Absorption Spectrometry）を行った。積算回数 32 回，分解能 8cm^{-1}，検出器は DTGS を用いた。

表 1　SUS304 材の化学組成(%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
0.06	0.63	1.00	0.033	0.008	8.22	18.7	0.37

表 2　XPS 測定条件

X 線源	Al Kα 線
照射径	100μm
中和銃	使用
Pass Energy	200eV (Survey) 50eV (Narrow)
Number of Scans	5
Dwell Time	50ms
Energy Step Size	1.000 (Survey) 0.100 (Narrow)

*　下越技術支援センター

ラマンは日本分光（株）製 NRS-3100 を用いた。励起レーザの波長は 532nm，対物レンズは 100 倍，露光時間 10 秒，積算回数 10 回とした。減光器は使用しなかった。

2.2　実験結果

2.2.1　複合サイクル試験結果

試験前後の観察結果を図 1 に示す。試験前のサンプルでは，加熱温度が高くなるにしたがって，表面の色が変化しており，表面の被膜厚さが変わっていることが推定される。表面の腐食の発生状況は，300℃まではあまり変化がないが，400℃から増え始め，700℃以上では全面に腐食が発生した。400～700℃では加熱時間と加熱温度から鋭敏化による影響も考えられるが，800，900℃では鋭敏化の領域から外れている可能性もあり，単純に鋭敏化による影響だけではないものと考えられる [1)]。

2.2.2　分析結果

XPS による組成変化の分析結果を図 2(a)に示す。700℃では特異的に Cu の濃度が高くなっているが，加熱温度が高くなると Mn や Cr の濃度は高くなった。図 2(b)に Fe2p のナロースキャンを示す。どの加熱温度においても Fe_2O_3 または Fe_3O_4（この二つはピーク位置が近く区別するのが難しい）の位置のピークがメインである。200℃では金属に由来するピークが残っているが，500℃以上では確認できない。また，FeO に由来するピークは，500℃以上になると高くなり，さらに加熱して 800℃以上では減少した。また，FeOOH に由来するピークは

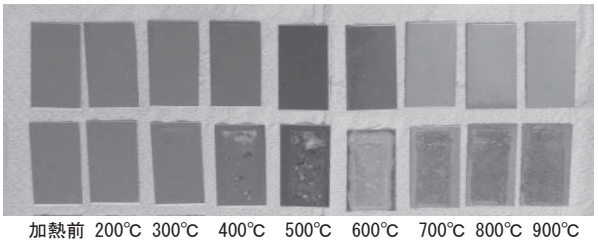

図 1　複合サイクル試験結果
（上段：試験前，下段：試験後）

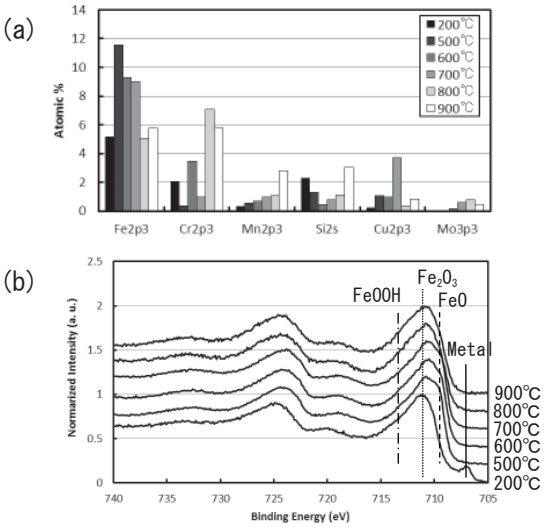

図 2　XPS による(a)組成と(b)Fe 構造の加熱による変化

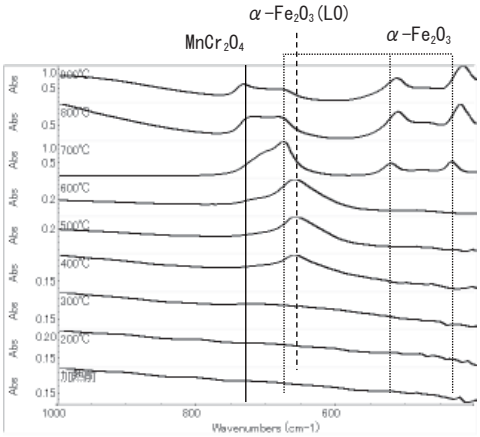

図 3　反射吸収赤外スペクトルの加熱による変化

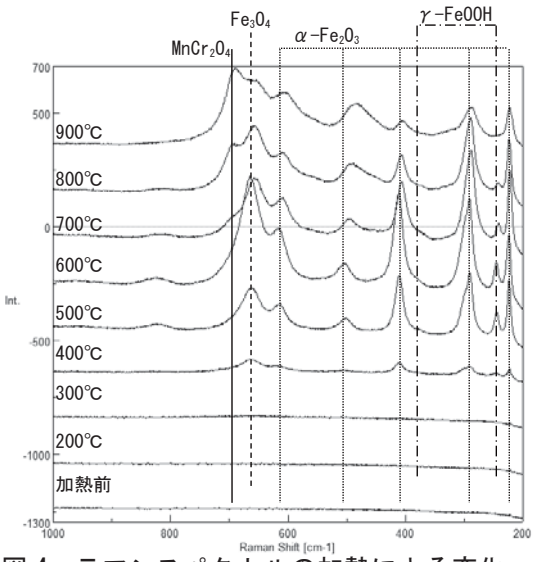

図 4　ラマンスペクトルの加熱による変化

800℃，900℃で増えているが，サンプルを作製してから時間が経過したため，空気中の水分を吸着して極表面だけ変化した可能性がある。

FT-IR-RAS の P 偏光の測定結果を図 3 に示す。400℃から 660cm^{-1} にピークが見え始め，これは α-Fe_2O_3 の LO モードと帰属される [2]。700℃以上では 680，510，420cm^{-1} にピークが現れて α-Fe_2O_3 の振動モードと帰属され，730cm^{-1} のピークは $MnCr_2O_4$ と帰属される [3]。

ラマンの測定結果を図 4 に示す。300℃までは加熱前のサンプルとあまり変わらず，400℃から α-Fe_2O_3 と γ-FeOOH のシグナルが見え始める [4]。700℃から $MnCr_2O_4$ のシグナルが見え始め [5]，徐々に γ-FeOOH のシグナルが減少する。

FT-IR とラマンの測定結果を比較すると，どちらも 400℃から被膜酸化物のシグナルを確認することできている。構造的には FT-IR では γ-FeOOH や Fe_3O_4 が確認できていないものの，$MnCr_2O_4$ についてはどちらも確認できており，発生し始める温度は一致している。XPS と FT-IR・ラマンで得られた結果を比較すると，FT-IR・ラマンでは Cu の変化は確認できていない。また，Mn が増加することと FT-IR・ラマンで $MnCr_2O_4$ が検出されていることは一致しているものと考えられる。

腐食と被膜構造の関係では，腐食の発生量が増え始める温度と被膜のシグナルが確認できる温度は一致しており，さらに全面腐食が発生する温度では $MnCr_2O_4$ が検出された。しかし，本研究では加熱による金属組織の変化については評価しておらず，金属組織変化による耐食性の低下（鋭敏化）の可能性も考えられる。また，他の鋼種についても検討することで上記振動モードの帰属もより明確になるものと考えられる。

3. 結　　言

(1) SUS304 を加熱処理すると，加熱温度によって耐食性が変化する。

(2) XPS と分光分析で得られた結果を比較すると，分光分析は Cu の変化は確認できていない。また，Mn が増加することと FT-IR やラマンで $MnCr_2O_4$ が検出されていることは一致しているものと考えられる。

(3) 本研究では加熱による金属組織の変化については評価しておらず，金属組織変化による耐食性の低下（鋭敏化）の可能性も考えられる。また，他の鋼種についても検討する必要がある。

参考文献

1) 腐食防食協会 63-2 分科会，“ステンレス鋼の鋭敏化曲線の収集と解析”，防食技術，Vol. 39，No. 11，1990，pp.641-652.

2) K. Honda, T. Atake and Y. Saito, “Infrared spectra of oxide films on SUS430 stainless steel formed at temperatures between 473 and 1073 K”, *Journal of Materials Research*, Vol. 7, Issue 1, 1992, pp.80-84.

3) R. Guillamet, J. Lopitaux, B. Hannoyer and M. Lenglet, “Oxidation of stainless steels (AISI 304 and 316) at high temperature. Influence on the metallic substratum”, *Journal de Physics IV France 03*, 1993, pp. C9-349-C9-356.

4) P. Dillmanna, R. Balasubramaniamb and G. Beranger, “Characterization of protective rust on ancient Indian iron using microprobe analyses”, *Corrosion Science*, 2002, 2231–2242.

5) 松田恭司, 日野谷重晴, 山中和夫, “ラマン散乱分光法による SUS304L 酸化皮膜の解析”, 鉄と鋼, Vol. 79, No. 1, 1993, pp. 48-54.

Ⅳ　資　　料

「図」および「表」の再掲（抜粋）

Ⅱ ノート

1．高出力の熱音響エンジンの開発

表1　音波が発生する原理（36ページ）

蓄熱器の構造・配置					
密度(kg/m^3)	長さ (mm)	配置（閉端～加熱端の距離）(mm)			
		200	100	50	25
10	70	△	△	×	×
	50	○	○	×	×
	30	○	○	×	×
20	70	○	◎	△	△
	50	◎	◎	○	△
	30	◎	◎	△	△
30	70	△	◎	△	×
	50	○	◎	○	△
	30	◎	◎	△	△
40	70	△	○	△	×
	50	△	◎	△	×
	30	△	◎	△	×
50	70	×	△	△	×
	50	×	△	△	×
	30	▲	○	△	×

評価区分	
	◎：太陽光入射面積１／３で発生
	○：太陽光入射面積１／２で発生
	△：太陽光入射面積２／３で発生
	▲：太陽光入射面積全面で発生
	×：太陽光入射面積全面で発生せず

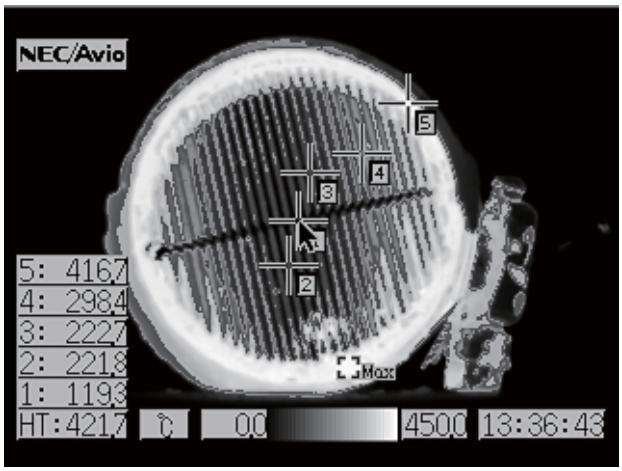

図9　フィン式熱交換器の温度分布
（38ページ）

4．ステンレス鋼の表面状態と材料特性に関する研究

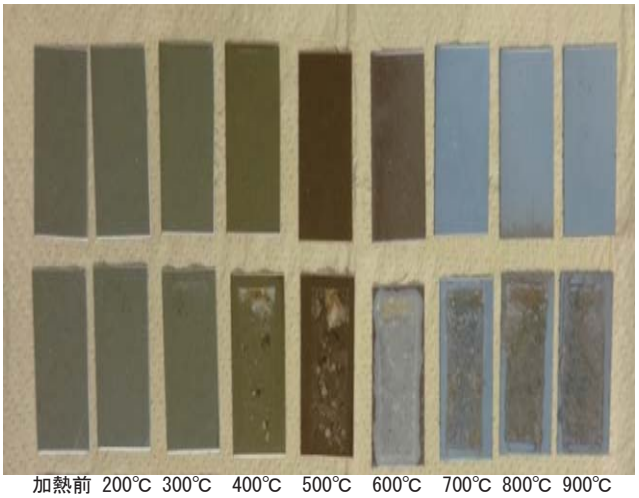

図1　複合サイクル試験結果
（上段：試験前，下段：試験後）
（46ページ）

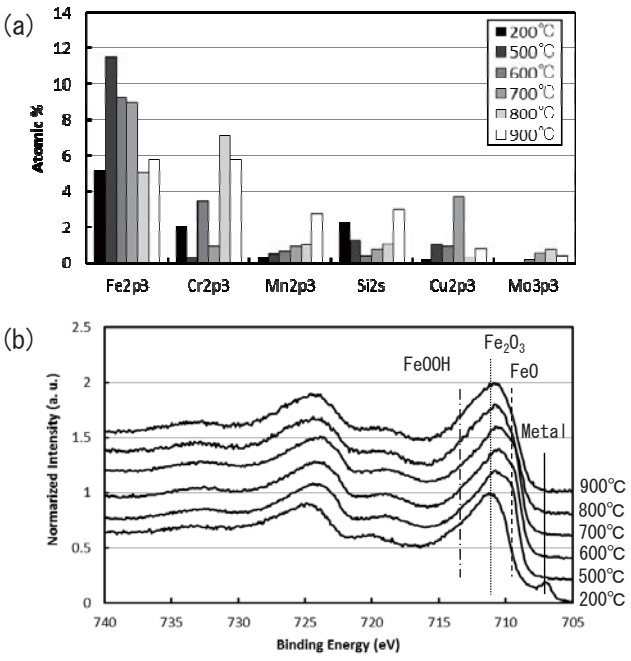

図2　XPSによる(a)組成と(b)Fe構造の
加熱による変化（46ページ）