最新の表面分析機器による表面解析と表面改善 (I)

表面偏析・表面析出・表面酸化

新 居 和 嘉*

*科学技術庁金属材料技術研究所

Surface Characterization and Performance of Surface-Treated
Materials (I)

Surface Segregation, Surface Precipitation and
Surface Oxidation

Kazuyoshi Nii*

*National Research Institute for Metals

Key words: Surface Characterization, Low Carbon Steels, Stainless Steels, Surface Segregation, Co-segregation, Surface Precipitation, Nitride, Carbide, Formation Free Energy, Surface Oxidation, Surface Active Elements, Modification of Surface.

1. はじめに

金属材料を高真空中、または少なくともその合金の主成分元素が酸化されないような雰囲気中で高温に加熱すると、その表面組成はバルク相とは著しく異なったものとなる。そしてこのような表面組成や構造の変化はその後の表面処理性に大きな影響を及ぼす。たとえば、自動車や家電製品などに多く用いられる薄鋼板はプレス加工後、脱脂、化成処理され、塗装されるが、このときの塗膜の密着性や塗装耐食性は薄鋼板の表面組成や構造などにより大きく影響される¹⁾。したがって優れた塗膜密着性や塗装耐食性を得るためには薄鋼板の製造過程において、その表面の性状が後の表面処理に適した性状になるよう制御しておく必要がある。

また薄鋼板はブリキや亜鉛めっき鋼板などの原板としても広く使用されているが、この際鋼板の表面組成は前処理に酸洗がある場合でも、そのめっき性(耐食性、密着性)に影響を及ぼす場合がある。更に最近ではこれら表面処理鋼板も後処理や塗装して用いられるケースが多くなってきたが、その際めっき面の表面組成や構造がめ

っき皮膜の平均組成と異なることから、最終製品の性能に著しい違いを生じる場合があり、めっき皮膜の表面を製造法にまでさかのぼって制御することが必要になってきた。

近年、オージェ電子分光(AES)やX線光電子分光(XPS または ESCA)、イオンマイクロアナライザ(IMA または SIMS) など表面分析機器が長足の進歩をとげ、表面数原子層の分析が比較的容易にできるようになってきた。これらの表面分析機器は鋼板の表面処理の研究にも適用され、種々の履歴をもった金属表面のキャラクタリゼーションが行われてきた²⁾。しかしまだキャラクタライズされた表面と、それを表面処理した後の耐食性能との相関は十分明らかにされていない。

本「解説シリーズ」は各種表面処理鋼板について、これらの相関を現在の時点までに分かっている限り明らかにし、整理しようとするものである。本シリーズでは次の4篇の解説を予定しており、これらに共通のキーワードは(1)最新の表面分析機器、(2)表面キャラクタリゼーション、(3)表面処理材のパフォーマンスの三つである。

(1) 表面偏析, 表面析出, 表面酸化

(2) 薄鋼板

* 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12 (2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo, 153 Japan)

(3) 容器用材料

(4) 亜鉛めっき鋼板

本稿は上記解説シリーズの一つとして、真空中または主成分元素が酸化されない雰囲気中で加熱したときの金属表面の性状の変化を取り扱ったものである。

金属を高真空中、または少なくとも主成分元素が酸化されないような雰囲気中で高温に加熱すると、金属表面はバルク相と著しく異なった組成となるが、その原因として次の三つが考えられる。その第一は表面偏析である。たとえば鉄鋼材料を真空中で加熱すると、不純物である非金属元素 S, P, N, C などが表面に偏析し、これら元素の表面濃度は非常に高くなる。第二は表面析出である。バルク相に析出している炭化物や窒化物のうち、ある特別の化合物は表面に析出する傾向が強く、加熱中にこれら析出物が表面に析出し、表面を覆ってしまう。第三は表面酸化である。鉄鋼中に微量含まれている Mn や Si, Cr などが水素雰囲気中で焼鈍しているうちに、水素の露点によっては選択的に酸化され、表面に酸化皮膜を作る。このため表面には Mn や Si などの濃縮した酸化層が生成され、バルクとは異なった組織になる。

このように表面にある特定元素が濃化する機構としては以上三つの原因が考えられるが、次にこれら各々の機構について考察し、表面性状の制御の可能性について検討する。

2. 表面偏析

2.1 純 Fe の表面偏析

まず表面偏析の一例を図 1 に示す³⁾。これは (100) 面をもった Fe 単結晶を 2×10^{-7} Pa 程度の真空中で 1023 K に加熱したときの表面の組成変化を、AES により分析した結果である。この試料の不純物の分析結果は次の通りである。C: 20, Si: 10, Mn: 10, P: 20, S: 45, Cu: 10, Al: 10, O: 70, N: 70 (単位 ppm)。バルク相の S 濃度は 45 ppm であるにもかかわらず、

図 1 1023 K における Fe(100) 面上の偏析挙動³⁾
(S: 45, O: 70, P: 20 ppm)

図 2 硫黄の偏析した Fe(100) 面の LEED 写真と球モデル⁴⁾ (S バルク濃度 45 ppm)

(a), (c) 高温相 (>920 K), Fe(100) $c(2 \times 2)S$
(b), (d) 低温相 (870 K で 3 日焼鈍) Fe(100)
 $c(\sqrt{2} \times 9\sqrt{2})R \pm 45^\circ$

AES 分析による表面濃度は約 30 at% にまで達しており、非常に表面に濃縮されていることがわかる。また S, O, P のうち S が最も表面活性な元素 (表面偏析することにより表面自由エネルギーを下げる効果の最も大きい元素) で、これが偏析すると表面が最も安定化されるため、偏析過程の途中では O や P も表面に出現するが、最終的には S に置換され、平衡偏析としてはほとんど S のみが残る。

また S の飽和偏析した表面を低速電子線回折 (LEED) により調べると図 2 (a), (b) のような回折パターンが得られ、これらは (c), (d) のような偏析構造をとっていると解釈することができる⁴⁾。すなわち S が Fe(100) 面に偏析するとき、最初に偏析した S の最隣接サイトに次の S は入りえず、第 2 隣接サイトを占有する。したがって単位セルは図 2 (c) のような $c(2 \times 2)$ となり、Fe 2 原子にたいして S 1 原子が存在している構造になる。しかし実際には S が飽和偏析した場合でも、偏析サイトに約 10% の空孔が残されており、これが高温 (約 920 K 以上) で不規則に配列した場合には不完全な $c(2 \times 2)$ 構造となり図 2 (a) の回折パターンが得られる。一方、この空孔が低温で規則的に配列し、反位相境界が周期的に入った構造 $c(\sqrt{2} \times 9\sqrt{2})R \pm 45^\circ$ になると、図 2 (b) の回折パターンが得られるようになる。この表面構造の変態は表面空孔の規則 - 不規則変態と考えられ、可逆的である。

この場合の S の表面濃縮は表面偏析の結果であって、S または硫化物の表面析出ではない。その理由としては、まずここで用いた試料の S 濃度はその温度での S の固溶限以下であり、バルク相には FeS の析出相は存在しないということが挙げられる。バルク相中に析出相は

なくとも表面にのみ析出が起こるということも考えられるが、前記の AES, LEED の結果によれば表面の組成は Fe_2S に対応するものであり、このような不安定な化合物が三次元的析出物として存在することはありえない。さらに Fe 表面の S はアルゴンイオン・スパッタにより容易に除去され、その減衰曲線の形からも S の偏析は単相であると考えられる⁵⁾。

以上述べたように、表面偏析は原則として、ほぼ 1 原子層だけの濃縮と考えられる。すなわち表面偏析という場合には、第 1 層 (overlayer を含めて) には偏析元素が非常に高い濃度で濃縮しているが、第 2 層以下はバルク濃度に近い値まで偏析元素の濃度は下がっていると考えられる。もし第 2 層、第 3 層まで第 1 層と同じ濃度が続いているとすると、その状態はむしろ三次元的析出であり、表面析出と考えるべきであろう。この場合には第 4 層、第 5 層とさらにそれ以上化合物が成長しえない理由は考えられない。

S は非常に表面活性な元素で、 $\text{Fe}^{3)}$, $\text{Ni}^{7)}$, $\text{Cu}^{8)}$ など多くの金属の表面に偏析する。また図 1 の結果から表面活性の順序は $\text{P} < \text{O} < \text{S}$ と考えられる。

2.2 ステンレス鋼の表面偏析^{9), 10)}

ステンレス鋼 SUS 304 を同じように真空中で加熱したときの表面組成の変化を図 3, 4 に示す¹¹⁾。800 K で加熱したときには、最初 N が偏析するが、加熱時間が長くなると P に置換されていく (図 3)。また 1000 K で加熱した場合には最初 P の偏析が優勢に起こり、時間と共に S に置換されていく。これらの結果をまとめて示すと図 5 のようになる。この図の左側は金属元素の表面濃度、右側は非金属元素の表面濃度を示している。金属元素、非金属元素とも、各々の計が 100% になるようにしてある。また縦軸は温度であるが、下から 2 段目と 3 段目は温度は同じで、加熱時間が異なっている。この図

図 3 800 K における SUS 304 の表面偏析挙動¹¹⁾
(S: 70, P: 270, N: 330, C: 600 ppm)
(800 K でスパッタリング後の変化)

図 4 1000 K における SUS 304 の表面偏析挙動¹¹⁾
(1000 K でスパッタリング後の変化)

図 5 SUS 304 の各温度における表面組成¹¹⁾

を見ると低温では C の偏析が優勢であることが分かる。しかし温度を上げると C は N で置換され、さらに温度を上げるかまたは長時間加熱すると N は P で置換され、P は S で置換される。このように非金属元素は表面活性の順序に従って各々置換されていく。これに対応して金属元素の表面濃度も多少変化する。まず C や N が優勢に偏析しているような表面では Cr の表面濃度がやや高くなっている。また P が優勢な表面では Ni, Fe の濃度が高くなっている。このように合金の場合には、金属元素と非金属元素の相互作用の大きさによって共偏析を起こす。この場合には Cr と C または N との相互作用が Fe, Ni に比較して大きいため、C や N の偏析した表面では Cr も偏析する。このような共偏析の現象は、SUS 347 を真空中で加熱したとき Nb と N の間でより顕著に現われる (図 6)¹¹⁾。この場合には Nb と N の共偏析は P の偏析より安定で、SUS 304 の場合のように N は P で置換されない。しかし S には置換される。

これら共偏析の現象も考慮に入れて、オーステナイト系ステンレス鋼表面における非金属元素の表面活性の順序を示すと次のようになる^{10), 11)}。

$$\text{C}(\text{Cr}) < \text{N}(\text{Cr}) < \text{P}(\text{Ni}, \text{Fe}) < \text{N}(\text{Nb}) < \text{S}$$

ここで括弧は共偏析する金属元素を示す。これから分かるように N は共存する元素によって P との表面活性の順

図 6 1000 K における SUS 347 の表面偏析挙動¹⁴⁾
(S: 30, P: 200, N: 900, C: 610, Nb: 8700 ppm) (室温でスパッタリング後加熱)

図 7 Cu-Au 合金表面の組成¹⁴⁾
600°C でバルク相より硫黄が表面偏析し始めるため Cu の表面濃度はバルク濃度より高くなる。

序が入れ替わる。したがってこのような現象を利用してある程度、表面の組成を制御することが可能と思われる。例えば C や N と相互作用の大きい金属元素を添加するとそれら元素と安定な共偏析が起こり、P の表面偏析を阻止することが可能になるであろう。ここでいう相互作用とは合金表面での金属原子と非金属原子の相互作用であり、安定な化合物を作るときの生成自由エネルギーとは異なるが、およその目安としては生成自由エネルギーを使ってもよいと考えている¹²⁾。

2.3 各種合金の表面偏析¹⁸⁾

共偏析の顕著な例として、Cu-Au 合金を挙げる事ができる (図 7)¹⁴⁾。この系では低温では Au が表面に偏析しているが、600°C 以上になると不純物の S や O が表面に偏析し始め、同時に表面の Cu 濃度が急増する。すなわち S や O と強い相互作用をもつ Cu がこれらと共偏析し、表面濃度は増大する。

以上述べたように S や P などの非金属元素は非常に表面偏析しやすく、しかも一般には金属元素と共偏析するので、合金中の金属元素のみの偏析挙動を調べるためにはこれらの偏析を阻止する必要がある、それは一般にはかなり困難である。また非金属元素でも C や N のように表面活性の小さい元素の表面偏析、例えば Fe 表面の C の偏析^{9), 15)}を調べようとする、S の偏析が C 偏析を抑制するため、この場合にも S 偏析を阻止する必要がある。このような系の研究の場合、通常は (1) 真空中で加熱して偏析してきた S をスパッタまたは酸化により除去し、これを繰り返してバルク濃度を低下させる。また (2) S は C や N に比較して拡散が遅いので、低温で S 偏析のほとんど認められないうちに C や N の偏析実験を行うというような手段がとられている。

このような方法により Ni の (111)¹⁶⁾, (100)¹⁷⁾, (110)¹⁷⁾ 面などへの C の偏析, Fe(100) 面への C, N の偏析⁹⁾ などが研究されている。また各種二元合金、例えば Cu-Au, Fe-Cr, Cu-Al, Au-Ni, Ni-Au など多くの系 (後に書いた金属が溶質) について表面偏析の研究がなされている¹⁸⁾。

2.4 等温偏析式^{11), 18)}

表面偏析は平衡論的にも速度論的にも多くの解析が行われているが、速度論的には表面近傍での濃度プロファイルや表面性状のちょっとした変化が偏析速度に著しく影響するため、データのばらつきが大きくなりまだ十分解析されていない。

一方、平衡論的には、表面偏析は球モデルにより、次の四つに分けて考えられる。

(1) Langmuir-McLean モデル

表面の偏析サイトは等価で、偏析原子間の相互作用はない場合である。このときには偏析エネルギー E と表面偏析サイトの占有率 (被覆率) θ との間に次のような関係がある。

$$\theta/(1-\theta) = \{X^b/(1-X^b)\} \exp(E/kT) \quad (1)$$

ここで X^b は偏析元素のバルク中での原子分率である。純 Fe(100) 面上の C の偏析⁹⁾ はこの式により記述することができる。この場合には Fe 表面に偏析した炭素間には相互作用はないと考えられる。

(2) Fowler-Guggenheim モデル

この式は表面の偏析サイトは等価、偏析原子間には相互作用があるという仮定のもとに導かれる。

$$\theta/(1-\theta) = \{X^b/(1-X^b)\} \exp\{(E - z\omega\theta)/kT\} \quad (2)$$

ここで z は配位数、 ω は相互作用エネルギーで、正ならば斥力、負ならば引力である。偏析原子間に引力が作用していると、全体の偏析エネルギー ($E - z\omega\theta$) は θ が大きくなるにつれて大きくなるため、 θ がある程度以上大きくなると突然 θ が急増するようになる。Ni(111) 面上

のCの偏析¹⁶⁾, Pd(100) 面上のC偏析¹⁹⁾, Fe(110) 面上のC偏析¹⁵⁾ などはこの式により記述される。さらに Fe(100) 面上のS偏析^{9), 6)}, Ni(100) 面上のS偏析⁷⁾ などこの式により記述されることが考えられる。

(3) 三成分系の Langmuir-McLean モデル

マトリックス金属3の表面に成分1と2が偏析する場合には、式(1)は次のように変形される。

$$\theta_i/(1 - \sum_{j=1}^2 \theta_j) = \{X_i^b/(1 - \sum_{j=1}^2 X_j^b)\} \exp(E_i/kT) \quad (3)$$

この場合には偏析エネルギーの大きい元素ほど優勢に偏析する。Fe 表面上への S, O, P の競争偏析はこのモデルにより説明することができるであろう。

(4) 三成分系の Fowler-Guggenheim モデル

この場合には式(2)は次のように書き換えられる。

$$\theta_i/(1 - \sum_{j=1}^2 \theta_j) = \{X_i^b/(1 - \sum_{j=1}^2 X_j^b)\} \times \exp\{(E_i - \sum_{j=1}^2 \omega_{ij}\theta_j)/kT\} \quad (4)$$

ここで Fe 中の N を 1, Nb を 2 とし, ω_{12} が負で大きいと Nb と N の共偏析が起こることになる。しかしもし ω_{11} , すなわち非金属原子間の相互作用が大きい(例えば S の場合)と、共偏析は起こりにくい。また Nb と C の相互作用 ω_{ij} も大きい, Nb が C と共偏析せず N と共偏析するのは C の E_i が小さいためと考えられる。このように E_i , ω_{ij} の大小関係により種々の共偏析現象を整理することができる。

2.5 CIS (Chemisorption-Induced Segregation)²⁰⁾

以上述べてきたことはすべて雰囲気側が不活性な超高真空中での偏析現象であったが、実際にはガス吸着がある場合の偏析も考えなければならない。例えば Fe-Cr 合金において雰囲気側の酸素分圧が高くなると Cr の表面濃度が高くなると報告されている(表1)²¹⁾。しかしこの場合、酸素分圧は 2×10^{-9} Torr であり、Fe, Cr と

表 1 Fe_{0.94}Cr_{0.16} (100) 面の表面層の平衡組成²¹⁾
各温度に 15 min 以上保持

	温 度 (K)	Cr (at%)	Fe (at%)
酸素なし	675	31 ± 4	70 ± 5
	875	30 ± 4	72 ± 5
	975	28 ± 4	72 ± 5
	1025	33 ± 4	64 ± 5
	1125	34 ± 4	70 ± 5
	1175	32 ± 4	70 ± 5
酸素分圧 = 2×10^{-9} torr	675	45 ± 5	50 ± 5
	775	45 ± 5	50 ± 5
	875	65 ± 5	35 ± 5
	975	50 ± 5	50 ± 5
	1075	50 ± 5	50 ± 5

図 8 CO の吸着/脱離の繰り返しによる CO 脱離挙動の変化²²⁾
CO 吸着により表面の Ni 濃度が増加している

もに酸化される酸素分圧である。このとき、酸素との親和力のより強い Cr が優先的に酸化され、Cr の濃化した酸化層を形成するので AES で分析した場合、Cr が表面に濃縮するのは当然である。このようなガス吸着により誘起された合金表面の偏析を考える場合には、雰囲気側のガス分圧は酸化物またはその化合物の解離圧以下でなければならない。しかし一般に酸化物の解離圧は非常に小さいため、酸素分圧を解離圧以下で制御することが困難であり、酸素による CIS といわれているものは普通、表面酸化によるものが多い。

CIS が起こっていると考えられる結果を図 8 に示す。これは Cu-Ni 合金を CO に暴露し、次にフラッシュ脱離をしたときの脱離ガスのスペクトルである。図から分かるように、暴露/脱離を繰り返すことにより、Ni 原子から脱離する CO 量は増大し、Cu 原子から脱離する CO 量は減少している。これは Ni の表面濃度が増大したことを意味している。CO 吸着がなくて加熱すると表面にはむしろ Cu が濃縮するので、この結果は CO による CIS が起こっていることを意味している。また Pd²³⁾ や Pt²⁴⁾ を H₂ 中で加熱すると不純物の S が表面に偏析するが、H₂ のない雰囲気中で加熱すると同じような偏析は起こらないと報告されている。これも H-S の相互作用が強いため、H 吸着による S の CIS が起こっていると解釈される。

CIS の平衡論的取扱いは共偏析と同様に考えることができる。すなわち雰囲気/表面/バルクが完全に平衡に達しておれば、表面に存在する原子は外部から吸着しても、内部から偏析しても、区別はつかないからである。

3. 表面析出

バルク中に炭化物や窒化物などが析出している金属を真空中で加熱すると、それらの化合物が表面に析出することがある。これらの析出物が表面を覆ってしまうと表

図 9 各温度に 86.4 ks (24 h) 保持した後の冷延鋼板 (Al キルド鋼) の表面組成²⁵⁾ (C: 480, Mn: 2100, P: 140, S: 170, O: 130 ppm)

図 10 各温度に 86.4 ks (24 h) 保持した後の Fe-0.1C-0.5Mn 鋼の表面組成²⁶⁾ (C: 1100, Mn: 5200, S: 40, P: 30 ppm)

面の性状は金属表面と全く違ったものになり、その表面への非金属元素の偏析挙動も全く異なってくる。

図 9 に Al キルド鋼板を真空中で加熱したときの表面組成の変化を示す²⁵⁾。これは各温度に 24 h 保持後の鋼表面を AES により分析した結果である。950 K 以下では鋼板表面はグラファイトの析出により覆われており、950 K 以上になるとグラファイトは表面から消失し、S が表面に偏析してくる。またこの変化は温度に関して可逆的である。この鋼は C: 0.048, Mn: 0.2, S: 0.017% を含み、約 1000 K に A_1 変態点をもっている。この変態点より低い温度ではバルク相は $(\alpha + \text{Fe}_3\text{C})$ 相であり、これ以上では $(\alpha + \gamma)$ 相である。一方、表面では 950 K を境にして、これ以下ではグラファイトの析出、これ以上では S の偏析である。表面の変態温度とバルクの変態温度で約 50 K 差があるが、これは表面に非常に安定な S の偏析層が生ずるためと考えられる。また Fe_3C は $(3\text{Fe} + \text{C})$ に分解するとき体積膨張を起こすので、拘束の大きいバルク相中では Fe_3C の析出であるが、自由表面では安定なグラファイト析出になると考えられる。またグラファイトの析出した表面では S の表面濃縮は起こらない。このような低炭素鋼に Mn を添加するとグラファイトの析出と S 偏析の置換は可逆的でなくなる (図 10)²⁶⁾。一度 S が表面に偏析するとそれが Mn により安定化され、グラファイトによる置換が起こらなくなるた

図 11 1000 K における SUS 304-BN の表面析出挙動²⁸⁾ (B: 100, N: 1600 ppm)

図 12 1100 K における SUS 321 の表面析出挙動²⁹⁾ (C: 370, S: 60, P: 330, Ti: 4200 ppm) (室温でスパッタリング後加熱)

めであろう。この場合にも表面の S を Ar イオンスパッタにより除去するとグラファイトが析出する。

ステンレス鋼においても表面析出という現象は認められる。SUS 304 の組成に B: 0.01, N: 0.16 添加したステンレス鋼^{27), 28)}、及び SUS 321²⁹⁾ を真空中で加熱したときの表面組成の変化を図 11, 12 に示す。これらの分析結果、SEM 像などから SUS 304-BN では BN が、SUS 321 では TiC が表面析出していることがわかる。しかしこれらの表面析出層は均一でなく、局部的に析出していない部分も認められる。そこでは S や O の偏析した下地ステンレス鋼がみられ、S や O などの表面活性な元素が偏析し、安定化した表面では、化合物の析出が阻止されるようである。また BN や TiC で覆われた部分には S のような非金属元素の偏析は認められない。

このように化合物の表面析出を利用することにより、表面状態の制御、または表面活性な非金属元素の偏析を阻止することは可能である。しかしこのような表面析出に関する研究は少なく、現在のところ、どのような化合物が表面析出し、どのような化合物は析出しないのかを正確に判定することはできない。例えば、SUS 347 と SUS 321 はいずれも C を安定化するため Nb または Ti が添加されている。しかし SUS 347 では図 6 にみ

表 2 化合物の生成自由エネルギー (1000 K) (kcal/金属 1g 原子)

	Fe	Ni	Cr	Ti	Nb	Mn	B	Si
S	FeS	$\frac{1}{3}$ Ni ₃ S ₂	CrS	TiS ₂	NbS ₂	MnS		
	-24.6	-13.3	-35.0	-62.0	-69.0	-51.0		
O	FeO	NiO	$\frac{1}{2}$ Cr ₂ O ₃	TiO	NbO			SiO ₂
	-49.5	-35.6	-103.9	-106.7	-78.6			-174.3
P	$\frac{1}{3}$ Fe ₃ P	$\frac{1}{3}$ Ni ₃ P					BP	
	-13.2	-14.3					-23.7	
N	$\frac{1}{4}$ Fe ₄ N	$\frac{1}{3}$ Ni ₃ N	$\frac{1}{2}$ Cr ₂ N	TiN	$\frac{1}{2}$ Nb ₂ N	$\frac{1}{4}$ Mn ₄ N	BN	$\frac{1}{3}$ Si ₃ N ₄
	+2.5	+6.5	-6.2	-58.1	-17.6	-0.5	-38.9	-32.7
C	$\frac{1}{3}$ Fe ₃ C	$\frac{1}{3}$ Ni ₃ C	$\frac{1}{2}$ Cr ₂₃ C ₆	TiC	$\frac{1}{2}$ Nb ₂ C	$\frac{1}{4}$ Mn ₇ C ₃	$\frac{1}{4}$ B ₄ C	SiC
	-3.8	+2.1	-4.0	-41.3	-20.5	-3.7	-4.2	-15.6

□は表面析出する化合物, []は共偏析する元素の組み合わせを示す。

られるように Nb と N の共偏析であり、最終的には S 偏析が優勢になるが、SUS 321 では TiC の表面析出が起こる。

表 2 に金属 1g 原子当りの化合物の生成自由エネルギーを示す。これは文献⁸⁰⁾にある最も低次の化合物について計算したものである。この値を合金表面に存在する非金属原子と金属原子の相互作用の指標と考えると、ある程度、定性的にこれまで述べてきた共偏析や表面析出の結果を説明することができる。すなわち、(1) TiC や BN は生成自由エネルギーが大きいため表面に不均一ではあるが析出する。一方、(2) NbC や NbN は生成自由エネルギーがそれほど大きくないため、S の存在する安定な表面で析出することはできず、最終的には S に置換されてしまう。しかし (3) Nb-N の相互作用は Cr-N の相互作用より大きいため Nb-N の方が安定な共偏析をする。また (4) Ni, Fe と P は共偏析することが予想される。しかし一方、 $\frac{1}{3}$ Si₃N₄ の生成自由エネルギーはかなり大きいにもかかわらず、SUS 304 (Si: 0.46%) を真空中で加熱したとき、Si は全く表面析出も共偏析もしない。このようにこの値から析出や共偏析現象を必ずしも十分に説明するとはいえないが、ある程度の定性的な説明は可能である。表面析出の場合にはさらに表面に核生成する際の表面自由エネルギーの変化を考慮する必要があるであろう。

また酸化物や硫化物は生成自由エネルギーが大きいためにもかかわらず表面析出や共偏析は認められない。これは S や O の拡散が C, N に比較して遅く、また非常に化合物が安定であるためバルク内に安定に析出してしまいうためと考えられる。

4. 表面酸化

金属表面に酸化物が生成すると、その表面の組成、性状はもとの金属と全く異なったものになる。CIS の項で例に挙げたように、Fe_{0.84}Cr_{0.16} (100) を $P_{O_2}=2 \times 10^{-9}$ torr で加熱すると、極く初期 (1~3 sec) には表面に Fe が濃縮されるが、15 min 後には表 1 のように Cr が濃縮される²¹⁾。これは Fe-Cr 合金の初期酸化と考えることができる。また酸素が存在しない場合には非金属元素として表面に S が偏析する。この報文には酸素が存在する場合の S の記述はないが、Fe の酸化においては、表面に偏析した S は酸化の開始を遅らせるといわれている²¹⁾。また Ni-30 Cr 合金上に低温 (200°C 以下) で吸着した酸素は 700°C で真空中加熱の際脱離してしまうが、高温 (200°C 以上) で吸着した酸素、または低温 (20°C) でもイオン注入した酸素は 700°C 真空中加熱により表面に酸化物として析出するという報告もある⁸²⁾。

低炭素鋼を H₂ または H₂+N₂ 雰囲気中で焼鈍する

図 13 各鋼種の表面酸化状態図⁸³⁾

各温度、酸素圧で加熱したとき、最表面に生成している酸化物の種類、AES と RHEED で同定

際、雰囲気露点によって Mn の表面への濃縮が起こる。これは Mn の選択酸化によるものであるが、これも surface segregation と称される場合もあるので注意が肝要である。

このような表面酸化により生成する酸化物は、酸素分圧、温度、加熱時間によって異なり (図 13)⁸⁸⁾、表面酸化物の変化は表面のガス吸着挙動やその後の表面処理性に影響する。これらについては以後の解説でより詳細に触れるであろう。

5. おわりに

金属の表面や界面の研究は、最近の表面分析機器の進歩に支えられて著しい進歩を遂げた。しかし表面・界面の研究はまだ金属材料の研究にとっては残されたフロンティアであり、今後とも基礎的データの積み重ねが必要な領域と思われる。一方、金属材料の使用環境はますます過酷となり、表面処理の重要性はますます増大しつつある。本解説シリーズは最新の表面分析機器による表面キャラクタリゼーションと表面処理材のパフォーマンスとの相関を明らかにすることを目的としたものである。本稿はそのうち、表面偏析、表面析出、表面酸化による表面状態の変化または制御について記述した。現在のところ、金属材料の表面状態の制御は十分に可能とはいえないが、今後、それらが原理的に明らかにされ、表面状態を制御するという観点からの合金開発も考えられるようになるであろう。(1982 年 8 月 10 日受理)

文 献

- 1) 前田重義: 色材, **54**, 517 (1981).
- 2) V. Leroy: *Mater. Sci. Eng.*, **42**, 289 (1980).
- 3) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **43**, 409 (1979).
- 4) 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会講演概要 (1979 年 10 月), 309.
- 5) P. W. Palmberg, H. L. Marcus: *Trans. ASM*, **62**, 1016 (1969).
- 6) H. J. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber, H. Viefhaus: *Surface Sci.*, **63**, 377 (1977).
- 7) D. B. Duke, N. O. Lipari, G. E. Laramore, J. B. Theeten: *Solid State Comm.*, **13**, 579 (1973).
- 8) B. Singh, R. W. Vook, E.-A. Knabbe: *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 29 (1980).
- 9) A. Boschi, C. Ferro: *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1037 (1979).
- 10) C. L. Briant, R. A. Mulford: *Met. Trans. A*, **13A**, 745 (1982).
- 11) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **46**, 494 (1982).
- 12) M. Guttman, D. McLean: "Interfacial Segregation", Ed. by W. C. Johnson, J. M. Blakely, p. 261, ASM (1979).
- 13) P. Wynblatt, R. C. Ku: *ibid.*, p. 115.
- 14) W. Losch, J. Kirschner: *Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces*, Vienna, p. 2339 (1977).
- 15) H. J. Grabke, H. Viefhaus, G. Tauber: *Arch. Eisenhüttenw.*, **49**, 391 (1978).
- 16) J. C. Shelton, H. R. Patil, J. M. Blakely: *Surface Sci.*, **43**, 493 (1974).
- 17) L. C. Isett, J. M. Blakely: *Surface Sci.*, **58**, 397 (1976).
- 18) 新居和嘉, 吉原一紘: 日本金属学会会報, **19**, 857 (1980).
- 19) J. C. Hamilton, J. M. Blakely: *Surface Sci.*, **91**, 199 (1980).
- 20) E. E. Latta, H. P. Bonzel: "Interfacial Segregation", Ed. by W. C. Johnson, J. M. Blakely, p. 381, ASM (1979).
- 21) C. Leygraf, G. Hultquist, S. Ekelund, J. C. Eriksson: *Surface Sci.*, **46**, 157 (1974).
- 22) J. C. M. Harberts, A. F. Bourgonje, J. J. Stephan, V. Poncet: *J. Catal.*, **47**, 92 (1977).
- 23) J. Szimierska, M. Lipski: *J. Catal.*, **41**, 197 (1976).
- 24) J. Szimierska, M. Lipski: *ibid.*, **47**, 144 (1977).
- 25) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **44**, 549 (1980).
- 26) 吉原一紘, 新居和嘉: *ibid.*, **45**, 283 (1981).
- 27) R. H. Stulen, R. Bastasz: *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 940 (1979).
- 28) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会講演概要 (1980 年 10 月), 149.
- 29) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌投稿中
- 30) O. Kubaschewski, C. B. Alcock: "Metallurgical Thermochemistry" 5th Ed., Pergamon Press (1979).
- 31) T. J. Driscoll: *Oxid. Metals*, **16**, 107 (1981).
- 32) A. Mosser, J. Werckman: *Analysis*, **9**, 206 (1981).
- 33) 本間禎一: 文部省科学研究費総合研究 (A) 超高真空用材料の材質と表面処理に関する研究, 56 (1979).