- (9) P.L.Woolf, G.R.Zellars, E.Foerster and J.P. Morris: U.S.Bur. Mines Rept. Invest., No.5634 (1960).
- (10) I.Barin and O.Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, (1973), 464.
- (11) R.Gee and T.Rosenqvist: Scand. J. Metallurgy, **5** (1976), 57.
- (12) R.Hultgren, R.L.Orr, P.D.Anderson and K.K.Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, John Wiley & Sons, Inc., (1963), 172.
- (13) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K.K.Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Soc. Metals, (1973).
- (14) J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss and R.B.Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., (1954), 541.
- (15) 同上, p.584.
- (16) G.I.Batalin, N.N.Minenko and V.S.Sudavtsova: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metal., (1974), No.5, 99.
- (17) 鉄鋼便覧I基礎, 日本鉄鋼協会編, 丸善, (1981), 20.
- (18) 向井楠宏, 田上俊男: 鉄と鋼, **61** (1975), 2328.
- (19) 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼・溶滓部会: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 特別報告書 No.12, 日本鉄鋼協会, (1972), 195.
- (20) J. Drowart: Thesis, University of Brussels, (1957).

日本金属学会誌 第46巻 第5号 (1982) 494-503

SUS304, SUS347ステンレス鋼表面上の非金属元素と 金属元素の共偏析

吉 原 一 紘* 新 居 和 嘉*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 5 (1982), pp. 494-503

The Behavior of Co-segregation of Non-Metal Elements with Metal
Elements on the Surfaces of SUS 304 and SUS 347 Stainless Steels

Kazuhiro Yoshihara* and Kazuyoshi Nii*

Surface compositions of SUS 304 and SUS 347 stainless steels at high temperatures were observed in vacuum with Auger electron spectroscopy.

Non-metal elements, such as carbon, nitrogen, phosphorus and sulfur, segregated on the surfaces of stainless steels. These segregated non-metal elements were replaced one by one according to their surface activities, and finally the most surface active element, sulfur, remained on the surface. The order of surface activities of non-metal elements, however, could change if metal elements co-segregated with them. In this experiment, it was found that chromium and niobium co-segregated with nitrogen, whereas iron and nickel did with phosphorus. The order of surface activities of non-metal elements on the surfaces of SUS 304 and SUS 347 was as follows; carbon < nitrogen (chromium) < phosphorus (iron, nickel) < nitrogen (niobium) < sulfur. The co-segregating metal elements are indicated in the parentheses.

The segregation-isotherm has been derived on the supposition of the interaction between segregants. From this equation, the following two phenomena are deduced; (1) the interaction energy between non-metal element and co-segregating metal element changes the surface activity of non-metal element; (2) when the interaction between metal element and non-metal element becomes strong and the interaction among non-metal elements weak, the co-segregation of metal element with non-metal element is more remarkably observed. This coincided with the following experimental results; (1) the surface activity of nitrogen co-segregating with niobium was larger than that with chromium; (2) non-metal elements with weak interaction, such as nitrogen and phosphorus, co-segregated with metal elements, whereas sulfur, with strong interaction, did not.

(Received January 25, 1982)

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

I. 序 論

金属を真空中で加熱すると金属表面には内部に含まれていた微量成分や不純物が偏析し、表面組成は内部とは著しく異なったものになる。著者らは従来、鉄単結晶表面上に不純物が偏析する挙動^{(1)~(3)}および低炭素鋼板表面上へのグラファイトの析出挙動^{(4)~(5)}を調べてきた。その結果、鉄の表面では3次元的な厚みを持った析出物(グラファイト)が表面に存在しない限り、イオウが偏析している状態が最も安定で、他の不純物である酸素、リンなどはイオウに置換されてしまうことが示された。

ステンレス鋼は加速器をはじめ数多くの真空容器の材料として広く用いられている。真空容器用材料の重要な性質として材料表面からの脱ガス速度や表面への気体分子の吸着速度等が挙げられるが、これらの性質は材料の表面状態に大きく依存すると考えられる。またステンレス鋼中の合金成分が、イオウやリン等の不純物の偏析挙動にいかに影響を与えるかを調べることは、合金鋼の脆化挙動⁽⁶⁾の解明にも寄与することになる。

本研究では市販のステンレス鋼板(SUS 304 および SUS 347)の真空中、高温における表面組成の変化をオージェ電子分光法(AES)により連続的に調べ、ステンレス鋼中の合金成分と炭素、窒素、リン、イオウ等の非金属元素の偏析挙動との相関、特に金属元素と非金属元素の共偏析挙動について考察した。

II. 実験方法

市販のステンレス鋼板を10 mm 正方に切り出したものを試料とした。SUS 304 は厚さ 0.3 mm のもの、SUS 347 は厚さ 0.8 mm のものを用いた。試料の分析結果は Table 1 に示す。

試料をエメリー紙、ダイヤモンドペーストで研磨し、超音波洗浄器を用いアセトンで十分洗浄した後、既に別に報告したような加熱ステージ⁽¹⁾に取り付け、AES 装置内に入れ 10^{-7} Pa 以下の真空中に引く。試料の加熱は試料の裏面への電子衝撃により行い、フィラメント電流を調節することにより加熱温度の変動を測定中 ± 1 K 程度にすることができた。この加熱装置を用いることにより、高温、真空中での試料の表面組成の変化を連続的に観察することが可能となっている。試料の温度は試料の表面に Pt-Pt/Rh 熱電対をスポット溶接し、その熱起電力を AES 装置に取り付けられた BNC コネクタを通して取り出し測定した。したがって起電力の零点補正は途中に異種金属が接続されて

いるため不可能なので BNC コネクタ部の温度を測定し零点補正に替えた。このため温度の絶対値に関しては若干の誤差は含まれると思われる。

AES の測定は1次電子の加速電圧: 3 kV, モジュレーション電圧: 6 V の条件で行った。電子衝撃による加熱により、オージェピークの強度、形状の変化は 100 eV 以下の部分については認められたが、ここで測定した P(120 eV), S(152 eV), Nb(167 eV), C(272 eV), N(381 eV), O(510 eV), Cr(529 eV), Fe(703 eV), Ni(848 eV) については見られなかった。ただし $1 \text{ eV} \approx 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$ である。

従来、AES の結果を表示するには dN/dE 曲線の相対的なピーク高さをを用いることが多かったが、偏析現象を半定量的に取り扱うにはこれでは不十分である。したがってここでは最も簡便な定量方法として既に発表されている純元素に対する相対感度表⁽⁷⁾を用いて式(1)のようにして元素 M の表面濃度 C_s^M を求めた。

$$C_s^M = (I_M/S_M) / \sum_M (I_M/S_M) \quad (1)$$

ここで I_M は dN/dE 曲線上の元素 M のオージェピーク高さで S_M は元素 M の相対感度である。1次電子の加速電圧が 3 kV のとき、銀の相対感度を 1 とした場合の本実験に必要な元素の相対感度を Table 2 に示す。しかしながらこのようにして求めた定量値は元素の深さ方向への濃度分布が一定であるとして求めた平均の値である。実際には偏析元素の深さ方向への濃度分布は一定ではないし、またオージェ電子の脱出深さも考慮しなくてはならず、この定量値は真に表面第一層の値を示しているものではないことに注意しなくてはならない。

Table 2 Relative sensitivity factors (S_M).(* $S_{Ag}=1$ $E_{Ag}=356 \text{ eV}$)

Element	eV	S_M
P	120	0.52
S	152	0.81
Nb	167	0.27
C	272	0.20
N	381	0.32
O	510	0.50
Cr	529	0.32
Fe	703	0.20
Ni	848	0.27

 $1 \text{ eV} \approx 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$

III. 実験結果

1. SUS 304 の偏析挙動

試料を 800 K に保持し、表面を $2 \text{ kV} \cdot 0.6 \text{ A/m}^2$ のアルゴンイオンで 240 s 間スパッタリングした後、同温度に保

Table 1 Chemical compositions of stainless steels (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Nb
SUS 304	0.06	0.46	0.81	0.027	0.007	8.67	18.04	0.033	
SUS 347	0.061	0.59	1.75	0.020	0.003	11.19	17.40	0.090	0.87

持したときの表面の金属元素及び非金属元素の濃度変化を Fig.1 に示す。Fig.1 の縦軸は式(1)により計算された表面濃度、横軸はスパッタリング終了後の経過時間を示す。スパッタリング中でも表面には非金属元素として炭素や窒素が観測される。これは炭素や窒素の拡散係数が大きく、内部から表面に多量に炭素や窒素が拡散してくるため、この程度のスパッタリングでは完全に除去できないためであろう。スパッタリングを中止すると窒素の濃度が増加しはじめ、炭素濃度が減少していく。更に時間が経過するにつれリンが偏析しはじめ、それにつれて窒素の量は最大値を経て減少する。なお、イオウはこの温度では表面に偏析してこない。一方、金属成分としては表面のクロムの濃度変化が窒素の濃度変化と良く一致している。

1000 K でも同様の実験を行った。その結果を Fig.2 に示す。スパッタリング中でも表面にはかなり多くの窒素が存在している。スパッタリング中でも表面に窒素が観測されるのは窒素の拡散係数が大きいためであろう。炭素が

800 K の場合と異なり、表面に存在する量が著しく少なくなっているのは、後述するように窒素が偏析する方が、炭素が表面に偏析するよりも、より表面を安定化させると考えられるので、表面に窒素を多量に偏析させるような高い温度では、炭素は表面に偏析できないためである。スパッタリングを中止するとリンがすみやかに増加し、窒素は減少していく。一方、リンもイオウが偏析してくるにつれ最大値を経て減少する。最終的には非金属元素としてはイオウのみが表面に存在することになる。

Fig.3 には、各種焼鈍条件下における SUS 304 の表面組成の変化を示した。縦軸は温度と焼鈍時間である。なお、焼鈍時間は () 内に示してある。横軸は、表面の成分を金属成分と非金属成分とに分け、それぞれを 100% としたときの各元素の濃度である。焼鈍条件がより高温、あるいはより長時間になるにつれ、表面に主として偏析する非金属元素は、(1)炭素、(2)窒素、(3)リン、(4)イオウの順に変化する様子が Fig.3 からわかる。なお、金属元素に関

Fig.1 The surface segregation behavior of SUS 304 at 800 K (after the sputtering at 800 K).

Fig.2 The surface segregation behavior of SUS 304 at 1000 K (after the sputtering at 1000 K).

Fig.3 The surface composition of SUS 304.

しては、表面に炭素および窒素が主として偏析するときにはクロム濃度が増加しており、リンが主として偏析するときには、ニッケルと鉄の濃度が増加している。

2. SUS 347 の偏析挙動

SUS 347 はニオブが添加されている点が SUS 304 の場合と異なる。

SUS 304 の場合と同様に試料を 800 K に保持し、表面を 2 kV-0.6 A/m² のアルゴンイオンで 240 s 間スパッタリングした後の表面組成の変化を Fig. 4 に示す。スパッタリング中でも炭素と窒素が観測されるのは SUS 304 の場合と同じである。スパッタリングを中止すると炭素の濃度は減少し、窒素の濃度が増加しはじめる。これと共にクロムの濃度も増加する。これらの現象は SUS 304 の場合と同様である。しかし、SUS 304 の場合と異なる点は、リンが偏析してきても窒素量は減らずに徐々に増え続ける点である。この時、金属成分としては、ニオブの濃度が増加しはじめ、クロムの濃度は若干減少する。

1000 K でも同様の実験を行った。その結果を Fig. 5 に

示す。SUS 304 の場合と同様に、スパッタリング中でも表面には窒素が在在している。スパッタリングを中止した直後、窒素とクロムの濃度が増加する。次にリンの濃度が増加するにつれ、一度、窒素とクロムの濃度は減少するが表面にニオブが偏析してくるにつれ、再び窒素濃度は増加しはじめ、リンの濃度は減少する。なお、その後のクロム濃度はほぼ一定である。更に時間が経過するとイオウの濃度が増加しはじめ、ニオブと窒素の濃度は最大値を経て減少し、最終的には表面に偏析する非金属元素は SUS 304 の場合と同様、イオウのみとなる。なお、この時ニオブも観測されなくなる。

次に昇温前の試料の表面組成が、偏析挙動にいかに関与を与えるかについて調べてみた。

1000 K に昇温する前に、室温で試料表面を前と同様の条件でスパッタリングを行うことにより清浄にした後、スパッタリングを終了し、直ちに 1000 K まで昇温した。このときの表面組成の変化を Fig. 6 に示す。Fig. 6 の横軸はスパッタリング終了後の経過時間を示す。ただし、スパッ

Fig.4 The surface segregation behavior of SUS 347 at 800 K (after the sputtering at 800 K).

Fig.5 The surface segregation behavior of SUS 347 at 1000 K (after the sputtering at 1000 K).

Fig.6 The surface segregation behavior of SUS 347 at 1000 K (after the sputtering at room temperature).

Fig.7 The surface segregation behavior of SUS 347 at 1000 K (without sputtering).

タリングを終了した後、試料温度が 1000 K になるまで約 200 s を要した。窒素、リン、イオウ、クロム、ニオブの偏析挙動は Fig. 4 の場合と同様で、最終的には非金属元素としてはイオウのみが表面に偏析する。

さらに、試料表面を清浄化するという過程を経ずに、1000 K まで昇温したときの表面組成の変化を Fig. 7 に示す。Fig. 7 の横軸は昇温開始後の経過時間である。ただし試料温度が 1000 K に達するまで約 200 s を要した。表面に存在していた酸素および炭素は加熱と同時に減少し、代わりに窒素、リン、イオウ、ニオブ、鉄、クロム、ニッケルが増加しはじめる。Fig. 5, Fig. 6 の場合と同様に、ニオブと窒素の濃度変化は良く一致している。長時間経過後の表面は、Fig. 5, Fig. 6 の場合と同様に、非金属元素としてはイオウのみが偏析している。

Fig. 5, Fig. 6 および Fig. 7 から、昇温前の状態が清浄であるか清浄でないかにかかわらず、ニオブは窒素と共に偏析し、またリンも途中で偏析するが、最終的には、非金属元素としてはイオウが表面に安定に偏析することが示された。

IV. 考 察

1. 偏析元素の表面活性

SUS 304 の場合、Fig. 3 からわかるように、焼鈍温度がより高く、あるいは焼鈍時間がより長くなるにつれ、表面に主として偏析する非金属元素は(1)炭素、(2)窒素、(3)リン、(4)イオウの順に変化していく。

一般に鉄中の拡散係数の大きさの順序は、炭素 $\gg$ 窒素 $\gg$ イオウ $\gg$ リンである。したがって比較的低い温度、あるいは短い時間では、拡散係数の大きい炭素や窒素が表面に偏析してくる。しかしながら、SUS 304 の表面での非金属元素の表面活性の大きさの順序、すなわち表面自由エネルギーを下げる効果の大きさの順序が、炭素 $<$ 窒素 $<$ リン $<$ イオウであるので、温度が高くなるか、あるいは時間が経過するにつれ、拡散は遅いがより表面活性なリン、イオウが表面に偏析しはじめ、次々と表面活性が小さい元素を置き換えていく。そして最終的には最も安定な表面であるイオウが偏析している表面が実現される。

SUS 304 の場合には鉄の単結晶の場合⁽¹⁾とは異なり、合金成分としてクロムやニッケルが鉄以外に含まれており、これらの成分が上述したような非金属元素の偏析挙動にどのような影響を与えるかについて考慮しなくてはならない。Fig. 3 からわかるように、表面のリンの濃度が大きいときには鉄およびニッケルの表面濃度が大きく、また炭素と窒素の濃度が大きいときにはクロムの濃度が大きくなっている。ただし、Fig. 3 からだけでは炭素と窒素のどちらがクロムの濃度と関連しているのか明らかではないが、Fig. 1 の結果を合わせてみると、むしろ窒素の濃度変化がクロムの濃度変化と関連しているといえる。このように表

面に異種原子が共に偏析する現象は共偏析(co-segregation)といわれ、Seah は鋼中のリンの粒界への偏析挙動が、リンと鋼中のニッケルが共偏析すると考えると良く説明できることを示した⁽⁶⁾。

SUS 347 の場合、SUS 304 と著しく異なる点は合金中にニオブが含まれている点である。Fig. 5, Fig. 6 からわかるように、最初、クロムと窒素が共に偏析してきた後、リンが偏析してくるにつれ、SUS 304 の場合と同様に窒素濃度は減少する。しかし表面のニオブ量が次第に増加しはじめると、一度減少した窒素量は再び増加しはじめ、代わりにリンが減少しはじめる。このことは、窒素とニオブが共に偏析するときには、窒素の表面活性の大きさはリンのそれよりも大きくなることを示している。すなわち、共に偏析する元素により、表面活性の大きさが異なる現象があることが示された。しかし SUS 347 の場合でも最終的には、表面はイオウが偏析した、最も安定な表面になる。

SUS 304, SUS 347 の結果をまとめると、これらステンレス鋼の表面に偏析する非金属元素の表面活性の大きさの順序は以下になっている。

炭素 $<$ 窒素(クロム) $<$ リン(ニッケル, 鉄) $<$ 窒素(ニオブ) $<$ イオウ

() 内に示した金属元素は非金属元素と共偏析するものであり、窒素の場合には共偏析する金属元素によって、その表面活性の大きさが異なっている。

鉄の単結晶を真空中で加熱したときには酸素も偏析したが⁽¹⁾、ステンレス鋼の場合、酸素は偏析してこなかった。これは、クロムやシリコンが含まれる鋼中の溶解酸素量は純鉄の場合よりも著しく小さいため、固体内で動きうる酸素の量が少なくなったためであろう。

2. 共偏析の理論

金属の表面に一種類の原子が偏析する場合、その等温偏析式に関して、偏析原子同志の相互作用がないときには Langmuir-McLean 式⁽⁸⁾、相互作用があるときには Fowler-Guggenheim 式⁽⁹⁾が提案されている。一方、金属の表面に 2 種以上の原子が共に偏析する現象(共偏析)に関しては Guttman⁽¹⁰⁾が熱力学的な説明を試みている。Guttman は表面相はバルクと平衡にあるという考え方を基に、偏析原子間の相互作用を仮定して、表面相の濃度を決定している。この場合、バルクと表面の境界をどこにとるかにより、表面相の定義には任意性が生ずるが、Guttman は表面相の定義には全く触れていない。一般的には Gibbs の dividing surface モデル⁽¹¹⁾を用いて、主成分金属の表面過剰量が無くなるように dividing surface (バルクと表面の境界)を決めることにより、偏析原子の表面過剰量が定義され、表面に関する熱力学的諸関数が定義される⁽³⁾⁽⁵⁾。しかしながら Guttman は表面相の定義を明確にしていなかったため、モデルの直観性にも欠け、表面相の濃度や Gibbs エネ

ルギー等が何を指しているのか理解しがたく、また式の導出方法にも疑問点がある。

表面相の定義を Gibbs の dividing surface モデルにより決定し、表面過剰量をはじめとする熱力学的諸量を導くことは可能ではあるが、この方法では共偏析現象を直観的なモデルに結びつけるのは必ずしも容易ではない。

そこで著者は、主成分である金属の他に添加金属元素と微量非金属元素を含む 3 元系に関し、主成分である金属の表面に等価な偏析サイトが存在し、その偏析サイトに添加金属元素と非金属元素が単層の偏析をするときの偏析等温式を Fowler-Guggenheim の考え方⁽⁹⁾を基に、偏析した原子間の相互作用を仮定して導いた。

溶質原子「1」(微量非金属元素)および溶質原子「2」(添加金属元素)が溶媒(主成分金属)中に存在している状態を考える。溶媒中に存在する溶質原子「1」の数を N_{B1} とし、溶質原子「2」の数を N_{B2} とする。ここで溶媒原子、溶質原子「1」、「2」は完全に混じり合うものとし、また溶媒中の溶質原子濃度は小さいため溶質原子間には全く相互作用は働かないものとする。溶質原子「1」、「2」が溶媒中で占有しうるサイトの数(格子点の総数)を L_B とすれば

$$X_1 = N_{B1}/L_B \quad (2)$$

$$X_2 = N_{B2}/L_B \quad (3)$$

式(2)、(3)で定義される X_1 , X_2 は溶質原子「1」、「2」の濃度となる。

溶媒中に存在する溶質原子「1」の 1 個の分配関数を q_{B1} とすると、

$$q_{B1} = (kT/h\nu_1)^3 \quad (4)$$

ここで k : ボルツマン定数, T : 温度, h : プランク定数, ν_1 : 溶質原子「1」の振動数である。ただし方向による振動数の差はないものとする。同様に溶媒中に存在する溶質原子「2」の 1 個の分配関数を q_{B2} とすると、

$$q_{B2} = (kT/h\nu_2)^3 \quad (5)$$

ここで ν_2 は溶質原子「2」の振動数である。したがって溶質原子「1」および「2」が溶媒中に存在しているときの分配関数 Q_B は、

$$Q_B = \{L_B! / (L_B - N_{B1} - N_{B2})! N_{B1}! N_{B2}!\} \cdot (q_{B1})^{N_{B1}} (q_{B2})^{N_{B2}} \quad (6)$$

次に溶媒中にある溶質原子「1」、「2」が表面に偏析している場合を考える。このとき、表面に偏析した原子の濃度は大きいので、原子同志には相互作用が働くとし、また溶質原子が偏析する表面のサイトは溶質原子「1」、「2」に対する区別はなく等価であるとする。

溶質原子「1」、「2」が表面に偏析した数をそれぞれ N_{S1} , N_{S2} とする。表面に溶質原子が偏析しうるサイトの数を L_S とすると、

$$\theta_1 = N_{S1}/L_S \quad (7)$$

$$\theta_2 = N_{S2}/L_S \quad (8)$$

式(7)、(8)で定義される θ_1 , θ_2 はそれぞれ偏析原子(表面に偏析した溶質原子)「1」、「2」の被覆率となる。

溶質原子「1」、「2」が単独で偏析する際に、溶媒中にあるときよりもそれぞれ E_1 , E_2 だけエネルギーが低くなるとし、また原子の振動数は表面でも溶媒内と全く同じであるとする。このとき、偏析原子「1」、「2」の 1 個の分配関数をそれぞれ q_{S1} , q_{S2} とすると、

$$q_{S1} = (kT/h\nu_1)^3 \exp(E_1/kT) \quad (9)$$

$$q_{S2} = (kT/h\nu_2)^3 \exp(E_2/kT) \quad (10)$$

ここで表面に偏析した原子間に相互作用が存在すると仮定する。偏析原子「1」、「2」の配位数を共に z であるとし、偏析原子間の結合の数を Bragg-Williams 近似を用いて求める。偏析原子「1」と「1」、「1」と「2」、「2」と「2」の間の結合の数をそれぞれ N_{S1}^{-1} , N_{S1}^{-2} , N_{S2}^{-2} とすると

$$N_{S1}^{-1} = (1/2) z N_{S1} N_{S1} / L_S \quad (11)$$

$$N_{S1}^{-2} = z N_{S1} N_{S2} / L_S \quad (12)$$

$$N_{S2}^{-2} = (1/2) z N_{S2} N_{S2} / L_S \quad (13)$$

したがって偏析原子「1」、「2」が表面に存在しているときの分配関数 Q_S は、

$$Q_S = \{L_S! / (L_S - N_{S1} - N_{S2})! N_{S1}! N_{S2}!\} \cdot \exp(-N_{S1}^{-1} \omega_{11}/kT) \cdot \exp(-N_{S1}^{-2} \omega_{12}/kT) \cdot \exp(-N_{S2}^{-2} \omega_{22}/kT) \cdot (q_{S1})^{N_{S1}} (q_{S2})^{N_{S2}} \quad (14)$$

ここで ω_{11} , ω_{12} , ω_{22} はそれぞれ偏析原子「1」と「1」、「1」と「2」、「2」と「2」との間に働く相互作用のエネルギーで値が正ならば偏析原子同志は互に反発し、負ならば引き合う。

原子「1」、「2」が溶媒内にあるときの chemical potential をそれぞれ μ_{B1} , μ_{B2} とし、表面に偏析しているときの chemical potential をそれぞれ μ_{S1} , μ_{S2} とすると、

$$\mu_{B1}/kT = -(\partial \ln Q_B / \partial N_{B1})_{L_B, N_{B2}, T} \quad (15)$$

$$\mu_{B2}/kT = -(\partial \ln Q_B / \partial N_{B2})_{L_B, N_{B1}, T} \quad (16)$$

$$\mu_{S1}/kT = -(\partial \ln Q_S / \partial N_{S1})_{L_S, N_{S2}, T} \quad (17)$$

$$\mu_{S2}/kT = -(\partial \ln Q_S / \partial N_{S2})_{L_S, N_{S1}, T} \quad (18)$$

溶媒中にある原子「1」、「2」と表面に偏析している原子「1」、「2」はそれぞれ平衡しているから、

$$\mu_{B1} = \mu_{S1} \quad (19)$$

$$\mu_{B2} = \mu_{S2} \quad (20)$$

Stirling の公式を用いて式(15)、(17)、(19)から

$$\begin{aligned} \ln(L_B - N_{B1} - N_{B2}) - \ln N_{B1} + 3 \ln(kT/h\nu_1) \\ = \ln(L_S - N_{S1} - N_{S2}) - \ln N_{S1} + 3 \ln(kT/h\nu_1) \\ + (E_1/kT) - (z \omega_{11}/kT) (N_{S1}/L_S) \\ - (z \omega_{12}/kT) (N_{S2}/L_S) \end{aligned} \quad (21)$$

したがって

$$\theta_1 / (1 - \theta_1 - \theta_2) = \{X_1 / (1 - X_1 - X_2)\} \cdot \exp\{(E_1 - z \omega_{11} \theta_1 - z \omega_{12} \theta_2) / kT\} \quad (22)$$

同様に式(16)、(18)、(20)から、

$$\theta_2 / (1 - \theta_1 - \theta_2) = \{X_2 / (1 - X_1 - X_2)\} \cdot \exp\{(E_2 - z \omega_{12} \theta_1 - z \omega_{22} \theta_2) / kT\} \quad (23)$$

式(21)と式(22)をまとめると、

$$\theta_1 / (1 - \sum_{j=1}^2 \theta_j) = \{X_1 / (1 - \sum_{j=1}^2 X_j)\} \cdot$$

$$\exp\{[E_1 - \sum_{j=1}^2 z\omega_{1j}\theta_j] / kT\} \quad (24)$$

この偏析等温式は、偏析現象と直観的なモデルとを結びつけていると同時に、単一成分の偏析現象を示す Langmuir-McLean 式⁽⁸⁾や Fowler-Guggenheim 式⁽⁹⁾との関連もつけやすい。

3. 共偏析に関する偏析等温式の適用

式(24)で求められた共偏析の式は非常に単純化されたモデルに基づいて導かれたものである。したがって実際の偏析現象に適用しうるかどうかを検討する必要がある。

式(24)より異種原子が共に偏析するときの偏析のエネルギーは式(25)のようになる。

$$E_1 - \sum_{j=1}^2 z\omega_{1j}\theta_j \quad (25)$$

式(25)は原子の偏析エネルギーは偏析する同種原子間および異種原子間の相互作用が負で大きいほど、また偏析量が高いほど偏析原子はより安定化されることを示している。したがって偏析原子の表面活性の大きさは共偏析する相手の原子により異なることが考えられる。SUS 347 の実験において、Fig.5, Fig.6 から示されるように、窒素はクロムと共存する場合にはリンよりも表面活性でないが、ニオブと共存する場合にはリンよりも表面活性になる。これはクロムと窒素間の相互作用よりもニオブと窒素間の相互作用の方が大きく、窒素がクロムと共偏析する場合よりもニオブと共偏析する場合の方が式(25)の値が大きくなり、それだけ安定化されるためである。実際、1000 K におけるバルクの Cr_2N および Nb_2N の生成自由エネルギーは、それぞれ 51.5 kJ/mol, 146.9 kJ/mol であり⁽¹²⁾、このことから表面においてもクロムと窒素よりもニオブと窒素間の相互作用の方が大きいことが推定できる。

次に表面に偏析する原子の量が原子間の相互作用によりどのように変化するかについて式(24)に基づいて計算を試みた。

計算の仮定として微量非金属元素は 100 at ppm, 添加金属元素は 1 at% とした。

$$X_1 = 0.0001 \quad (26)$$

$$X_2 = 0.01 \quad (27)$$

なお、計算に一般性を持たせるために、エネルギーや温度の値は非金属元素「1」の偏析のエネルギー E_1 により規格化したものを用いた。一般的には偏析のエネルギーは非金属元素の方が金属元素よりも大きいので次のように仮定する。

$$E_2/E_1 = 0.1 \quad (28)$$

さらに、金属元素同志の相互作用は小さいと考えられるので、次のように仮定する。

$$z\omega_{22}/E_1 = 0 \quad (29)$$

この仮定のもとに $z\omega_{11}/E_1$ と $z\omega_{12}/E_1$ を変化させたときの非金属元素「1」と金属元素「2」の被覆率と温度の関

Fig.8 The relationship between coverage and temperature on the supposition of $z\omega_{12}/E_1 = -1$.

Fig.9 The relationship between coverage and temperature on the supposition of $z\omega_{12}/E_1 = 0$.

係を Fig.8 および Fig.9 に示す。Fig.8 には偏析した原子のうち、異種原子間の相互作用が負で大きい場合、Fig.9 には異種原子間の相互作用が全くない場合を示している。Fig.8 からわかるように、異種原子間に大きな相互作用があるときには、非金属原子間の相互作用がない方が、共偏析の効果が強く現われる。なお、Fig.8 において $z\omega_{11}/E_1 = -1$ のときには kT/E_1 を変化させると点 A で非金属元素「1」および金属元素「2」の被覆率が急激に変化する。これは表面における相転移であり、表面に 2 次元の化合物が析出する現象と考えられる⁽¹³⁾。この転移点は次の平衡条件によって求められる。

$$\mu_{S1}^I = \mu_{S1}^{II} \quad (30)$$

$$\mu_{S2}^I = \mu_{S2}^{II} \quad (31)$$

$$T^I = T^{II} \quad (32)$$

$$\gamma^I = \gamma^{II} \quad (33)$$

ここで γ は表面張力であり、I および II はそれぞれ表面の高温相と低温相を示している。chemical potential については既に式(17), (18)で求められているが、 γ についても以下の式により求めることができる⁽¹⁴⁾。

$$\begin{aligned}
 (\gamma_0 - \gamma) \alpha / kT &= (\partial \ln Q_S / \partial L_S) N_{S_1}, N_{S_2}, T \\
 &= -\ln(1 - \theta_1 - \theta_2) + (z \omega_{11} / 2kT) \theta_1^2 \\
 &\quad + (z \omega_{12} / kT) \theta_1 \theta_2 + (z \omega_{22} / 2kT) \theta_2^2 \quad (34)
 \end{aligned}$$

ここで γ_0 は偏析の生じていない表面の表面張力で、 α は表面のサイト 1 個が占める面積である。式 (34) により表面張力を計算により求め、式 (28) ~ (31) を満足する点をグラフ上で決定し、転移点を求めた。Fig. 8 において、 $z \omega_{11} / E_1 = -1$ のときには $kT / E_1 = 0.167$ で相転移が起こる。

一方、Fig. 9 の場合には Fig. 8 の場合とは異なり、共偏析現象は見られない。したがって共偏析現象が生ずるためには異種原子間の相互作用が大きくなければならないことがわかる。また、 $z \omega_{11} / E_1 = -1$ のときには Fig. 8 と同様に $kT / E_1 = 0.163$ で相転移が生ずる。すなわち非金属原子間の相互作用が負で大きいときには、表面に 2 次元化合物の析出が生ずることを示している。

Fig. 10 は、温度を一定 ($kT / E_1 = 0.1$) としたときの被覆率と異種原子間の相互作用の関係を非金属原子間の相互作用をパラメータとして示したものである。

Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10 から、異種原子間の相互作用が負で大きい場合には、偏析エネルギーの小さい金属元素でも表面に偏析し、その偏析量は偏析した非金属原子間の相互作用が小さいほど多くなることが示される。本実験の場合、窒素やリンに関しては共偏析の効果が見られたが、イオウに関しては鋼中にマンガンのようにイオウとの相互作用が大きい金属元素が含まれているにもかかわらず共偏析は生じなかった。Fe(100) 表面上の炭素や窒素の偏析⁽¹⁵⁾や低合金鋼表面上のリンの偏析⁽¹⁶⁾の挙動は、ほぼ Langmuir-McLean 型の偏析モデルで整理される。このことは、鉄の表面上に偏析した炭素間、窒素間、リン間の相互作用が小さいということを示している。一方、Fe(100) 表面上のイオウの偏析⁽³⁾の場合には、表面に 2 次元化合物の析出が生ずるが、これはイオウ間の相互作用が大きいためである。したがって炭素、窒素、リンのように相互作用が小さい場合には、共偏析の効果は現われやすく、イオウのように相互作用が大きい場合には共偏析の効果は現われにくいといえ

る。上記で述べたように、相互作用の弱い非金属元素が偏析するときには金属元素との共偏析が期待されるが、本実験においては相互作用が弱い非金属元素の中、炭素に関しては共偏析現象ははっきりわからなかった。炭素は窒素と同様に、合金成分の中ではニオブとの共偏析が期待されるが、炭素は表面活性が小さいため、ニオブと共偏析するほど表面に存在することがないためであると考えられる。

以上、式 (24) で導かれた共偏析に関する偏析等温式はステンレス鋼の表面偏析現象に適用されることが示された。

V. 結 言

市販のステンレス鋼、SUS 304 および SUS 347 を真空中で高温に加熱したときの表面組成の変化を AES を用いて調べた。

(1) ステンレス鋼表面には非金属元素として炭素、窒素、リン、イオウが偏析する。

(2) 表面に窒素が偏析するときには表面のクロム濃度および SUS 347 の場合にはニオブ濃度も増加する。また、リンが偏析するときには表面のニッケル濃度および鉄濃度が増加する。このように、表面に非金属元素と金属元素が共に偏析する co-segregation (共偏析) が起こる。

(3) 表面に偏析した非金属元素は、より表面活性の大きな、すなわちより表面自由エネルギーを下げる効果の大きな元素により置き換えられて、最終的には最も表面活性なイオウのみが表面に偏析する。

(4) 表面に偏析する非金属元素の表面活性の大きさの順序は共偏析する金属元素があるときには変化する。SUS 304 と SUS 347 の表面では、非金属元素の表面活性の大きさの順序は次のとおりである。

炭素 < 窒素 (クロム) < リン (ニッケル, 鉄) < 窒素 (ニオブ) < イオウ

() 内に示した金属元素は共偏析する元素である。

(5) 表面に異種原子が共に偏析する場合について、Fowler-Guggenheim モデルを基に、偏析した原子間の相互作用を仮定して、偏析等温式を導いた。

(6) 導かれた偏析等温式から、非金属元素の表面活性の大きさは共偏析する金属元素との間の相互作用の大きさにより異なることが示され、本実験で観察された、窒素がクロムと共偏析する場合よりニオブと共偏析する場合の方が表面活性が大きくなることが説明できた。

(7) 導かれた偏析等温式から、共偏析現象は、非金属元素間の相互作用が小さいほど、また非金属元素と金属元素の相互作用が大きいほど顕著に現われることが示され、本実験で観察された、窒素やリンのように、相互作用の小さい非金属元素に共偏析現象が見られ、イオウのように、相互作用の大きいものには見られないことが説明できた。

文 献

- (1) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 43 (1979), 409.

Fig. 10 The relationship between coverage and interaction energy at $kT / E_1 = 0.1$.

- (2) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **43** (1979), 414.
- (3) 新居和嘉, 吉原一紘: 日本金属学会誌, **44** (1980), 100.
- (4) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **44** (1980), 549.
- (5) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **45** (1981), 283.
- (6) M.P.Seah: Acta Met., **25** (1977), 345.
- (7) Physical Electronics Industries Inc., Data Sheet No.7315, (1973).
- (8) D.McLean: Grain Boundaries in Metals, Clarendon Press, Oxford, (1957), 116.
- (9) R.H.Fowler and E.A.Guggenheim: Statistical Thermodynamics, Univ.Press, Cambridge, (1956), 429.
- (10) M.Guttman: Surface Sci., **53** (1975), 213.
- (11) R.Defay and I.Prigogine: Surface Tension and Adsorption, with Collaboration of A.Bellmans, Translated by D.H.Everett, Longmans, (1966), 161.
- (12) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, (1979), 267.
- (13) 新居和嘉, 吉原一紘: 日本金属学会会報, **19** (1980), 857.
- (14) A.Clark: The Theory of Adsorption and Catalysis, Academic Press, (1970), 73.
- (15) H.J.Grabke, W.Paulitschke, G.Tauber and H.Viefhaus: Surface Sci., **63** (1977), 377.
- (16) A.C.Yen, W.R.Graham and G.R.Belton: Met. Trans., **9A** (1978), 31.

日本金属学会誌 第 46 巻 第 5 号 (1982) 503-508

SUS304鋼円周切欠付丸棒試片の H_2SO_4 -NaCl 溶液中における応力腐食割れ試験

中村 哲* 辻川 茂男** 久松 敬弘**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 5 (1982), pp. 503-508

Stress Corrosion Cracking Test Using Notched Round Bar Specimen of Type 304 Steel in H_2SO_4 -NaCl Solution

Tetsu Nakamura*, Shigeo Tsujikawa** and Yoshihiro Hisamatsu**

Effects of a mechanical notch on initiation and growth of stress corrosion cracks in Type 304 steel were studied using a round notched bar specimen. Notches were circumferential ones which had a constant tip radius of 0.13 mm and various depths. Surface layers of notches introduced by electrodischarge machining had electrochemical characteristics different from those of bulk metal. They were removed by transpassive treatment in $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution followed by mechanical polishing. Cracking occurred in the potential range from -0.52 to -0.35 V (SCE) in $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution containing $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ at 298K. At potentials more noble than -0.40 V cracked surfaces were rugged and consisted of mixed low index planes. At -0.43 V , lower than -0.40 V , cracked surfaces consisted of smooth $\{111\}$ planes. The threshold stress intensity, K_{ISCC} , below which no cracks issued was $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ both at -0.37 V and -0.43 V . Variation of notch depth in the range from 1.4 to 0.4 mm had no significant effect on the K_{ISCC} values obtained.

(Received January 28, 1982)

I. 緒 言

筆者ら⁽¹⁾⁽²⁾は 304 鋼の塩化物応力腐食割れについて、 $0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ 溶液を用いて、繰返し荷重下での実験を行ってきた。前報⁽²⁾では、再不動態

化食孔を用いて食孔の力学的作用について報告した。本報は、この系における応力腐食割れ (SCC) き裂発生・成長挙動に及ぼす機械的切欠きの影響を調べるために、食孔からき裂状欠陥におよぶ切欠きを代表できる円周切欠きを試片に導入し、静荷重下での実験を行ったものである。

* 東京大学大学院, 現在: 三菱自動車工業株式会社トラック・バス技術センター (Graduate School, The University of Tokyo, Tokyo. Present address: Truck and Bus Engineering Center, Mitsubishi Motors Corp., Tokyo)

** 東京大学工学部金属材料学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)