表面析出現象を利用したステンレス鋼上のアルミナコーティング膜の密着性の改善

土佐 正弘* 吉原 一紘* 新居 和嘉*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 10 (1986), pp. 915-920

Improvement of Adhesion of Alumina Films on Stainless Steels Using Surface Precipitates

Masahiro Tosa*, Kazuhiro Yoshihara* and Kazuyoshi Nii*

Alumina films have been deposited on SUS 304 and SUS 321 stainless steels by the r.f. magnetron sputtering method. Titanium carbide precipitates on the surface of SUS 321 but not on the surface of SUS 304, when they are heated in a vacuum. In this report the effect of titanium carbide surface precipitation behavior on adhesion of deposited Alumina films has been observed.

Alumina coating stainless steels were heated at 1100 K and then cooled to room temperature in a vacuum. Alumina films on SUS 304 exfoliated but those on SUS 321 were stable. Thus, alumina films better adhered to SUS 321.

The result of AES and XPS showed that titanium carbide precipitated at the interface between alumina film and SUS 321 and also penetrated into alumina film. The strong adhesion of alumina film to SUS 321 is considered to be caused by the precipitated titanium carbide having a function as a bonding agent between alumina film and SUS 321.

In case of coating of other ceramics the precipitation of titanium carbide will also improve the adhesion.

(Received May 12, 1986)

Keywords : adhesion, alumina, Auger electron spectroscopy, bonding agent, coating, interface, stainless steel, surface precipitation, titanium carbide, X-ray photoelectron spectroscopy

I. 緒 言

近年、金属材料の使用環境が過酷化するにつれ、その表面を耐熱・耐食・耐摩耗性に優れたセラミックスでコーティングすることが行われている。しかし、セラミックコーティングは、熱膨張率や弾性率など基本的特性の異なる材料同士の組み合わせであるためにセラミックスと金属の密着性が悪く、セラミック皮膜が割れたり剥離したりしやすいという欠点を持っていた。このような欠点を解消することがセラミックコーティング技術の開発の上で重要な課題となっている。

これまで、セラミック皮膜と金属の密着性の改善法としては、セラミック皮膜と金属の界面に酸化物層や拡散層などの中間層を形成させる方法が研究開発されてきたが^{(1)~(4)}、この方法では、プロセスにおける温度や雰囲気などについて複雑な制御が必要であった。

著者らは Ti を含むステンレス鋼である SUS 321 を真空中で加熱すると、表面に TiC が析出することを見い出し⁽⁵⁾、SUS 321 の表面に TiC をイオンプレーティング法

によりコーティングすると、蒸着した TiC 皮膜は、TiC が表面析出しないステンレス鋼である SUS 304 上に蒸着した TiC 皮膜よりも、密着性が優れていることを明らかにした⁽⁶⁾。すなわち、TiC 表面析出現象を利用することで、密着性の良い TiC コーティング膜が容易に得られることがわかった。しかしながら、鋼内部から表面へ析出する TiC がどのようにして密着性を向上させるかについては確認されてはいなかった。

そこで、本研究では、表面に析出する TiC が、イオンプレーティングした TiC 皮膜の密着性を向上させる機構を明らかにすると同時に、TiC 以外のセラミックスのコーティング技術にも応用するために高温での硬度が高く、かつ、耐食性にも優れている Al_2O_3 を、2 種類のステンレス鋼 (SUS 304 と SUS 321) にスパッタ法によりコーティングし、密着性に影響を及ぼす因子について検討した。

II. 実験方法

1. 基 板

基板は市販の厚さ 0.8 mm の SUS 304 と SUS 321 のス

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

ステンレス鋼板から 10 mm 平方に切り出したものを基板とした。この 2 種類のステンレス鋼の化学組成を **Table 1** に示す。Table 1 からわかるように、SUS 304 と SUS 321 の組成上の大きな相違点は Ti の含有の有無である。すなわち、SUS 321 は Ti を 0.42% 含んでいるが、SUS 304 は Ti をほとんど含んでいない。Ti の含有の有無によって、この 2 種類のステンレス鋼を真空中で加熱すると表面組成が異なり、SUS 304 では S が表面偏析するが⁽⁷⁾、SUS 321 では TiC が表面析出する⁽⁸⁾ことが報告されている。

この基板をエメリー紙、ダイヤモンドペースト (0.25 μm) で研磨し、アセトン中で超音波洗浄を行った後、高周波マグネトロンスパッタ法で Al_2O_3 を蒸着した。

Table 1 Chemical composition of SUS 304 and SUS 321 (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti
SUS 304	0.07	0.51	0.99	0.033	0.008	8.60	18.12	0.003
SUS 321	0.04	0.81	0.93	0.033	0.006	9.81	17.29	0.420

2. 蒸 着

ターゲットには純度 99.9% の Al_2O_3 焼結体を用い、0.53 Pa のアルゴン雰囲気中で Al_2O_3 を基板にスパッタ蒸着した。蒸着条件を **Table 2** にまとめて示す。

Table 2 Depositing condition.

Target	sintered Al_2O_3 (99.9%)
Sputtering gas	Argon (99.999%)
Sputtering pressure	0.53 Pa
Substrate	SUS 304 and SUS 321 stainless steels
Substrate temperature	room temp.
r.f. power density	5.1 W/cm ²
Deposition rate	0.2 nm/s
Film thickness	12 nm, 0.2 μm , 0.7 μm and 4.2 μm

3. 密着性の評価

蒸着終了後、大気にさらすことなく、蒸着室に連結している加熱室へ移した。この加熱室において Al_2O_3 を蒸着した試料を傍熱加熱によって 10^{-6} Pa 以下の真空を保ったまま、昇温速度 1 K/s で 1100 K まで加熱し、この温度で 3.6 ks 保持した後、2 K/s の速度で冷却することにより、 Al_2O_3 皮膜の密着性の評価試験を行った。

4. 分 析 法

表面組成の分析には、ビーム径 3 μm の走査型 AES (PHI 545) を、表面に存在する元素の結合状態の分析には Mg の $K\alpha$ 線を X 線源とした XPS (PHI 558) を用いた。また、 Al_2O_3 皮膜の組成分析には EPMA (日本電子 JXA 733) を、 Al_2O_3 皮膜の構造解析には TEM (日立 H700H) をそれぞれ用いた。なお、密着性試験に用いた Al_2O_3 皮膜の膜厚は 0.7 μm 、TEM に用いたものは 0.2 μm 、EPMA に用いたものは 4.2 μm であり、AES と XPS による Al_2O_3 皮膜の深さ方向の組成分析には、12 nm の厚さのものを用いた。また、TEM 用の Al_2O_3 皮膜の剥離にはプロムメタノール溶液を用いた。

III. 実 験 結 果

1. Al_2O_3 皮膜のキャラクタリゼーション

Table 2 の条件で蒸着した Al_2O_3 皮膜について AES による表面分析を行った結果を **Fig. 1** に示す。Fig. 1 からわかるように Ar を除いて Al と O 以外の元素のスペクトルは検出されず、また、Al と O のスペクトルの形はそれぞれ、これまで報告されている Al_2O_3 の Al と O の形⁽⁸⁾と一致している。しかしながら、EPMA を用いて純度 99.9% の Al_2O_3 焼結体を基準として Al_2O_3 皮膜の Al と O の組

Fig. 1 Auger spectrum of as-deposited Al_2O_3 film.

成比を測定すると、 Al_2O_3 皮膜は $\text{Al}:\text{O}=1:1.23$ で示される組成を持つことがわかった。そこで、XPS を用いて Al の $2p_{3/2}$ と O の $1s$ の結合エネルギーの値を測定し、純度 99.9% の純 Al 、99.9% の Al_2O_3 焼結体、および、純 Al を 15% 硫酸浴中にて 15 V で陽極酸化して得られた Al_2O_3 皮膜の値と比較した。これらの値をまとめて **Table 3** に示す。ただし、XPS で測定される結合エネルギーの値には $\pm 0.5 \text{ eV}$ 程度の誤差が含まれていることが報告されており⁽⁹⁾、本実験で各元素の結合状態を同定するときにも、この程度の誤差を考慮して行った。Table 3 からわかるように、焼結体と陽極酸化皮膜とは Al の $2p_{3/2}$ と O の $1s$ の値が一致しているが、蒸着した Al_2O_3 皮膜の Al の $2p_{3/2}$ と O の $1s$ の値は、これらの値よりも小さくなっている。しかし、スペクトルの半値幅は変化しておらず、 Al_2O_3 皮膜のスペクトルのピーク位置のずれは、ピーク位置の異なるいくつかのスペクトルの重なりのためであるとは考えられない。したがって、マグネトロンスパッタ法で蒸着した Al_2O_3 皮膜は酸素不足の Al_2O_3 であると考えられる。 Al_2O_3 を蒸発させると、気相では Al_2O_3 は大部分が AlO として存在することが報告されている⁽¹⁰⁾。スパッタ法で得られた膜は気体の状態が急冷凝固したもので、Ar 雰囲気中で酸化物をスパッタ蒸着すると酸素不足の膜が得られることが知られており⁽¹¹⁾、本実験の結果はこれと一致している。本報告では説明の便宜上、この蒸着膜を

Table 3 Binding energy and half width of $\text{Al}(2p_{3/2})$ and $\text{O}(1s)$ spectra observed with XPS for Al_2O_3 deposited on SUS 304, anodized Al_2O_3 , sintered Al_2O_3 and metallic $\text{Al}(\text{eV})$.

Sample	Al		O	
	Energy	Width	Energy	Width
Deposited Al_2O_3	75.8	2.3	532.5	2.6
Anodized Al_2O_3	78.2	2.5	535.2	2.7
Sintered Al_2O_3	78.5	2.4	535.4	2.6
Metal Al	73.5	2.3	—	—

Fig.2 Electron diffraction pattern of as-deposited Al_2O_3 film.

Al_2O_3 皮膜と書くことにした。さらに、 Al_2O_3 皮膜の結晶構造を TEM による透過電子線回折法を用いて調べると、**Fig.2** の回折像が得られた。Fig.2 からは、単一のハローパターンであることがわかる。

2. Al_2O_3 皮膜の密着性の評価

Al_2O_3 を $0.7 \mu\text{m}$ 蒸着したステンレス鋼を加熱し 1100 K で 3.6 ks 保持した後、急冷した。これによって生じた Al_2O_3 皮膜の形状変化を SEM を用いて観察した。その結果を **Fig.3** に示す。Fig.3 からわかるように、SUS 321 上の Al_2O_3 皮膜は健全であるが、SUS 304 上の Al_2O_3 皮膜は一部分剝離し、また、割れの入っている箇所も見られる。このことから、SUS 321 上の Al_2O_3 皮膜の方が SUS 304 上の Al_2O_3 皮膜よりも密着性が優れていると言える。

Fig.3 SEM images of Al_2O_3 on SUS 304 and Al_2O_3 on SUS 321 after annealing at 1100 K for 3.6 ks.

3. Al_2O_3 皮膜と SUS 321 の界面

SUS 321 上に蒸着した Al_2O_3 皮膜の密着性が SUS 304 上のものよりも優れている原因を調べるために、 Al_2O_3 を 12 nm 蒸着した SUS 321 と、これを 1100 K で 3.6 ks 焼鈍したものについて、アルゴンイオンでスパッタリング(加速電圧: 3 kV)しながら AES と XPS を用いて深さ方向の化学分析を行った。**Fig.4** に Al_2O_3 を蒸着した SUS 321 の焼鈍前の試料の深さ方向の組成分布を示す。縦軸はオージェピーク高さと横軸はアルゴンイオンスパッタリング時

Fig. 4 Depth profile of Al_2O_3 deposited SUS 321.

間である。Fig. 4 からわかるように Al_2O_3 皮膜中では Al と O のピーク高さはほぼ一定の値をとるが、 Al_2O_3 皮膜と SUS 321 の界面付近、すなわち、スパッタリング時間が約 3.0 ks の付近で急激に減少する。一方、ステンレス鋼の代表成分としての Fe のピーク高さは、その界面付近から急激に増加し、その後、一定の値になる。このことから Al_2O_3 皮膜の深さ方向の組成は界面まで均一であり、界面近傍の組成変化が急峻であることがわかる。

Al_2O_3 を蒸着した SUS 331 を 1100 K で 3.6 ks 加熱後急

Fig. 5 Depth profile of Al_2O_3 deposited SUS 321 after annealing.

冷した試料の深さ方向の組成分布を Fig. 5 に示す。Fig. 5 に示されるように加熱前には検出されなかった Ti と C が界面近傍に濃縮し、さらに Al_2O_3 皮膜内にも存在している。また、Ti と C の濃度は界面近傍から、ステンレス鋼内部に向かって緩やかに減少している。以上の結果から SUS 321 内部から拡散してきた Ti と C は、大部分は Al_2O_3 皮膜と SUS 321 の界面近傍で TiC として析出するが、一部は Al_2O_3 皮膜中を拡散し、 Al_2O_3 皮膜表面まで達することがわかった。

このように分布している各元素の結合状態が試料の深さ方向とともにどのように変化しているかを XPS を用いて調べた。Table 4 には、Al の $2p_{3/2}$ 、O の 1s、および、C の 1s の結合エネルギーの値の変化を、Fig. 6 には Ti の $2p_{3/2}$ のスペクトルの变化を示す。Table 4 と Fig. 6 とも測定は、Fig. 5 のスパッタ時間 0 ks, 1.2 ks、および 4.8 ks に対応する深さについて、それぞれ行った。また、Fig. 6 には、比較試料として、イオンブレーティング法で作製し

Table 4 Change in binding energy of Al($2p_{3/2}$), O(1s) and C(1s) spectra observed with XPS for Al_2O_3 deposited SUS 321 after annealing during Ar ion sputtering (eV).

Time(ks)	Al	O	C
0	76.2	532.8	283.3
1.2	76.3	532.6	283.4
4.8	—	—	283.2

Fig. 6 Change in Ti $2p_{3/2}$ spectra in Al_2O_3 deposited SUS 321 after annealing during Ar ion sputtering.

た TiC (作製法の詳細は文献 (6) を参照) と, Ti を空気中 1200 K で 0.6 ks 加熱して酸化させることにより作製した TiO_2 の Ti の $2p_{3/2}$ のそれぞれのエネルギーの値も併せて載せた. Al_2O_3 皮膜の最表面 (スパッタ時間: 0 ks) では, Table 4 に示すように Al の $2p_{3/2}$ と O の 1s のエネルギーの値は, それぞれ Table 3 に示す蒸着した Al_2O_3 皮膜の Al と O の値と一致しており, 真空中加熱による Al_2O_3 皮膜の化学結合状態の変化は見られなかった. また, C の 1s のエネルギーの値は TiC の C の値 (282.8 eV)⁽¹²⁾ と一致していることから, TiC が Al_2O_3 皮膜の最表面にも存在していることがわかる. しかし, Fig. 6 に示されるように, Ti の $2p_{3/2}$ のスペクトルは 2 ケ所にピークがあり, それらは TiC と TiO_2 の Ti の $2p_{3/2}$ のスペクトルのピークと一致している. したがって, Al_2O_3 皮膜の最表面に存在する Ti 化合物は, TiC と TiO_2 であることがわかる.

Al_2O_3 皮膜中 (スパッタ時間: 1.2 ks) では, Table 4 に示すように Al の $2p_{3/2}$ と O の 1s のエネルギーの値は Table 3 に示される蒸着した Al_2O_3 皮膜の Al と O の値と一致していることから, Al_2O_3 皮膜の化学結合状態の変化はなく, また, C の 1s の値は TiC の 1s の値と一致している. さらに Fig. 6 に示すように Ti の $2p_{3/2}$ のスペクトルについては, TiC に対応する Ti の $2p_{3/2}$ のスペクトルのピーク高さが, 増加し, TiO_2 に対応するピーク高さが減少していることから, Ti 化合物はほとんど TiC として存在していることがわかる.

さらに, SUS 321 の内部にあたるスパッタ時間 4.8 ks の深さでは, Fig. 6 に示されるように Ti のスペクトルは TiC に対応するものだけが存在し, Ti 化合物はすべて TiC であると言える. 以上をまとめると析出した Ti 化合物は, Al_2O_3 皮膜の最表面では, 一部, TiO_2 となっているが, Al_2O_3 皮膜内, および, SUS 321 内部では TiC として存在していることがわかった.

Al_2O_3 を 0.7 μm 蒸着した SUS 321 を同様に 1100 K で 3.6 ks 加熱しても最表面では Ti は観測されなかった. このことは鋼内部から拡散してきた Ti と C は, Al_2O_3 皮膜が厚いと最表面までは到達しえないことを示している.

なお, Al_2O_3 を蒸着した SUS 321 を真空中で加熱したもののについて, 透過電子線回折法を用いて Al_2O_3 皮膜の結晶構造を調べたが, その回折像は, 加熱前に得られた Fig. 2 に示されるハローパターンと全く同じであり, このことから, 真空中で 1100 K まで加熱しても Al_2O_3 皮膜の構造変化は起こらなかったことがわかる.

IV. 考 察

1. TiC の析出挙動

Al_2O_3 を蒸着したステンレス鋼を加熱すると, Al_2O_3 皮膜とステンレス鋼の熱膨張率 κ の差 ($\kappa_{\text{Al}_2\text{O}_3} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ⁽¹³⁾, $\kappa_{\text{SUS 321, SUS 304 stainless steel}} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ⁽¹⁴⁾) によってそ

の界面に応力が発生する. SUS 321 と SUS 304 とでは熱膨張率はほとんど変わらないにもかかわらず, SUS 321 上の Al_2O_3 皮膜は健全であったが, SUS 304 上の Al_2O_3 皮膜は剝離した. このことは, TiC の表面析出の起こる SUS 321 上に蒸着した方が, TiC の表面析出の起こらない SUS 304 上よりも, Al_2O_3 皮膜の密着性が優れていることを示していることになる. そこで, この接合強化機構を調べるために Al_2O_3 を蒸着した SUS 321 を加熱したものについて, Ti, C, O の化学結合状態の深さ方向の変化を XPS を用いて調べた. その結果, Ti と C が SUS 321 内部から SUS 321 と Al_2O_3 皮膜の界面, および Al_2O_3 皮膜内にわたって TiC として存在していることがわかった. ただし, 最表面では TiC は一部酸化されて, TiO_2 となっていた.

Al_2O_3 を蒸着した SUS 321 を加熱すると, TiC が Al_2O_3 皮膜と SUS 321 の界面に析出してくるが, これは TiC が SUS 321 の表面に析出するときと同じ機構⁽⁵⁾, すなわち, 界面に析出することによる歪みエネルギーの緩和と界面エネルギーの低下によるものであると考えられる.

Fig. 5 に示すように, 界面に析出してきた TiC の濃度は, ステンレス鋼内部に向かって緩やかに減少している. これは, 界面近傍に存在する欠陥や, スパッタ蒸着時に基板に導入された数多くの欠陥中⁽¹⁵⁾に TiC が析出していくためであろう.

さらに TiC は Al_2O_3 皮膜内に存在すると考えられる柱状の微細な気孔⁽⁴⁾中に成長し, 充填していく. 皮膜内に侵入した TiC が Al_2O_3 と化学反応を起こしていることは XPS では確認されなかった. しかし, このことから直ちに TiC と Al_2O_3 の接触界面で反応が全く生じていないとは言えない.

Al_2O_3 皮膜の最表面まで突き抜けた TiC は真空中で加熱中に残留気体と反応して, 一部 TiO_2 になると思われる. ただし, この実験の場合には, Al_2O_3 皮膜は 12 nm と非常に薄く, TiC は Al_2O_3 皮膜の最表面まで突き抜けたが, Al_2O_3 皮膜が厚くなると, 突き抜けることはない.

2. 密着性改善の機構

Al_2O_3 皮膜の密着性が SUS 321 上の方が SUS 304 上よりも優れている原因は, TiC が SUS 321 と Al_2O_3 皮膜の界面と SUS 321 の界面近傍に析出し, さらに, Al_2O_3 皮膜内の柱状気孔中に成長するためであると考えられる. TiC の析出が Al_2O_3 皮膜とステンレス鋼の密着性を改善する理由として次の 3 つが考えられる.

(1) 本実験の場合, Al_2O_3 皮膜と析出した TiC との間に XPS では反応は認められなかった. しかし, このことから, Al_2O_3 と TiC の接触界面での反応が生じないとは言えず, 例えば, Al_2O_3 を CVD 法で超硬合金に被覆する場合には直接被覆することは難しいが, TiC などの炭化物を介すると被覆することができる⁽³⁾. また, 2 nm の厚さの Al_2O_3 を SUS 321 と SUS 304 の上に蒸着し, 加熱すると

SUS 304 上の Al_2O_3 皮膜は表面から消失するが、SUS 321 上のは安定に存在することが報告されている⁽¹⁶⁾。これらのことは、 Al_2O_3 と TiC の界面で何らかの反応が生じていることを示唆するものである。

したがって、本実験の場合、SUS 321 と Al_2O_3 との界面に析出した TiC が Al_2O_3 と接触し、そこで単原子層程度の範囲で反応が生じ、SUS 321 と Al_2O_3 の密着性を向上させていると推定できる。

(2) 界面に析出した TiC は、さらに Al_2O_3 皮膜内の柱状気孔中に成長して、この気孔を充填し、これが Al_2O_3 皮膜と SUS 321 の接合継手となるとともに Al_2O_3 皮膜の空隙率を小さくすることで、皮膜の抗折力を高める⁽¹⁷⁾。

(3) 一方、界面近傍からステンレス鋼内部に向かって緩やかに変化する TiC の濃度勾配を持つ領域が存在する。このように界面近傍で熱膨張率が連続的に変化する層を持つことにより、応力を緩和することができる⁽¹⁶⁾。

したがって、SUS 321 上の Al_2O_3 皮膜は加熱冷却を受けても、このような TiC 析出形態のために健全であったものと考えられる。一方、 Al_2O_3 を蒸着した SUS 304 の場合には、そのような TiC 析出が生じないため Al_2O_3 皮膜と SUS 304 の界面とその近傍の構造が熱応力に対して不安定であり、 Al_2O_3 皮膜が割れたり剥離したりしたものと考えられる。

本実験で蒸着した Al_2O_3 は stoichiometry から大きくずれている。しかし、鉄基合金上に同様の Al_2O_3 を蒸着したものを酸素中で繰り返し酸化しても、TiC が界面に析出する場合は、耐食性が著しく改善されている⁽¹⁸⁾。酸素中の長時間の酸化により蒸着した Al_2O_3 皮膜の組成は、stoichiometry に近づくことが推定できる。このことは stoichiometry の Al_2O_3 皮膜の場合でも、TiC の表面析出現象が密着性を改善することを示唆している。

著者らは、先に SUS 321 上に蒸着した TiC 皮膜が SUS 304 上に蒸着した TiC よりも密着性に優れている理由は、TiC と SUS 321 の間に存在する中間層が熱応力を緩和するためであるとした。しかしながら、本研究の結果、蒸着皮膜の密着性が優れている原因は、そのような熱応力の緩和層が形成されるためのほかに、TiC が界面に析出したり皮膜中に潜りこんだりしているためでもあると考えられる。

本実験では、TiC 析出の個々の形態の密着性向上に及ぼす影響の大小に関しては、明確に論じることはできないが、いずれにせよ、以上のような機構により密着性が改善されているとすれば、 Al_2O_3 や TiC 以外のセラミックスをコーティングする場合にもその密着性を向上させることが期待できると同時に、金属とセラミックスの固相での接合の糊としても使用しうるのであろう。

V. 結 言

市販のステンレス鋼(SUS 304 と SUS 321)に高周波マ

グネトロンスパッタ法で Al_2O_3 を蒸着し、これを真空中で加熱後急冷することで Al_2O_3 皮膜の密着性を評価した。また、 Al_2O_3 皮膜とステンレス鋼の界面組成を分析することにより、密着性に影響を与える因子を検討した結果、以下の結論が得られた。

(1) Al_2O_3 を蒸着したステンレス鋼を真空中 1100 K で加熱後、室温まで冷却した結果、SUS 321 上に蒸着した Al_2O_3 皮膜は健全であったが、SUS 304 上の Al_2O_3 皮膜には剥離が生じた。このことから、SUS 321 上に蒸着した Al_2O_3 皮膜は、SUS 304 上に蒸着したものに比べて密着性に優れていることがわかった。

(2) SUS 321 上に蒸着した Al_2O_3 皮膜の密着性が優れている原因を調べるために、 Al_2O_3 を蒸着した SUS 321 を加熱後、深さ方向の組成と結合状態を AES と XPS を用いて分析した。その結果、TiC が Al_2O_3 皮膜と SUS 321 の界面、および、SUS 321 の界面近傍に析出すると同時に、 Al_2O_3 皮膜内にも侵入していることがわかった。

(3) このような TiC 析出が Al_2O_3 皮膜の強度を高めたり、 Al_2O_3 皮膜と SUS 321 の接合継手となったり、応力緩和層を形成したりすることで、SUS 321 上の Al_2O_3 皮膜の密着性が向上したのと考えられる。

(4) Al_2O_3 以外のセラミックスをコーティングする際にも、この TiC の表面析出現象を利用して密着性を向上させることが可能となり、Ti、および、C を含有し、TiC が表面に析出しうる合金は、セラミックスとの接合性に優れた合金となりうる。

文 献

- (1) J.E.Greene and M.Pestes: Thin Solid Films, **37**(1976), 373.
- (2) 山科俊郎, 川本 治: 工業材料, **32**(1984), 101.
- (3) 土居 陽, 土井良彦: 日本金属学会会報, **22**(1982), 8.
- (4) T.A.Mantyla, P.J.M.Vuoristo, A.K.Telama and P.O.Kettunen: Thin Solid Films, **126**(1985), 43.
- (5) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **46**(1982), 963.
- (6) 土佐正弘, 吉原一紘, 武井 厚, 新居和嘉: 表面科学, **5**(1984), 136.
- (7) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **46**(1982), 494.
- (8) Physical Electronics Industries Inc., Handbook of Auger Electron Spectroscopy, (1976), 47.
- (9) C.J.Powell, N.E.Erickson and T.N.Madely: J. Electron Spectr., **17**(1976), 361.
- (10) J.Drowart, G.DeMaria, R.P.Burns and M.G.Inghram: J. Chem. Phys., **32**(1960), 1366.
- (11) 神山雅英: 薄膜ハンドブック, オーム社, (1983), 176.
- (12) 土佐正弘, 吉原一紘, 武井 厚, 斉藤一男, 岩木正哉, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **49**(1985), 988.
- (13) ゲー・ヴェ・サムソフ: 遠藤啓一訳, 最新酸化物便覧, 日ソ通信社, (1979), 126.
- (14) 長谷川正義: ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞社, (1976), 211.
- (15) K.L.Chopra: J. Appl. Phys., **37**(1966), 3405.
- (16) 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会講演概要, (1985・10月), p.332.
- (17) E.D.Whitney: Powder Metall. Inter., **10**(1978), 16.
- (18) 池田雄二, 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会講演概要, (1986・4月), p.386.