技術資料

界面の物理学とその周辺（その2）*

吉 原 一 紘**

Interface Physics and Its Role in Materials Technology*

by Kazuhiro Yoshihara**

キーワード：表面拡散，表面熱力学，表面分析，表面偏析，粒界偏析，接合，コーティング

（その1）では表面に関する基本的な知識について簡単に説明した。次に，これらの知識が実際の材料開発とどのように関連するかを調べてみる。

我々が実際に材料を取り扱っているときに直面する問題点のほとんどは表面や界面の物性が関与している。腐食や滲炭，窒化，摩擦，摩耗は材料表面が直接関与する現象であるし，クリープ，疲れ，脆化も粒界の性質が重要な役割をはたしている。また近年，材料が使用される環境が過酷化するにつれ，材料の接合技術や表面処理技術が着目されている。これらの技術を進歩させるには表面や界面の物性の理解が不可欠であろう。

一方，材料開発のもう1つの方向として，最近，薄膜化，積層膜化ということが試みられている。これらの材料は材料全体が表面と界面で成立しているようなもので，表面と界面の物性が材料全体の物性を決定している。このように材料技術開発にはたす表面や界面の役割は非常に大きく，全てを紹介することは不可能である。そこで，（その2）では，超高真空中での表面や界面の組成や構造が接合技術や表面処理技術とどのように関連しているかということに限定して報告する。

1. 金属表面上の偏析と析出

金属を真空中で加熱すると金属表面には金属中に含まれている微量の元素が表面に単層の吸着層を作って偏析したり，3次元的な厚みを持った析出物として析出したりすることがある。このように組成の異なった表面相の存在は表面が関与する材料の性質に大きな影響を与える。たとえば，気体分子の金属表面への吸脱着現象や金属中への溶解速度¹⁾は金属表面の状態に大きく依存し，これらは滲炭，窒化，ガス溶解，真空容器壁からのガス放出

挙動などに関連して材料の重要な特性に影響を与える。また，多くの表面処理鋼板の塗装性やメッキ性，さらにはセラミックスとの接合性にも影響を与える。

金属内部に含まれている微量のリンやイオウは加熱により表面に偏析するばかりでなく粒界にも偏析し，鉄鋼材料の焼戻し脆性や高温脆化の原因となる²⁾。このような金属中に存在する微量元素が表面に偏析したり析出したりする現象を正確に理解するためには（その1）で述べたような表面分析法を用いて表面の組成や構造を正確に把握し，表面熱力学的な考察を行う必要がある。以下に若干の表面偏析現象と表面析出現象の実例を紹介する。

通常の純金属には何種類かの微量元素が含まれているため，真空中で加熱すると表面にはそれらの元素がそれぞれ固有の速度で偏析してくる。図1に鉄の単結晶を1073 Kで加熱したときの(100)面上への不純物元素の偏析挙動を示す³⁾。加熱の初期には表面のサイトへ酸素，リン，イオウが共に偏析するが，イオウの偏析量が増すにつれ，まずリンが，次に酸素が表面からなくなり，最終的にはイオウのみが表面に残存する。すなわち，加熱の初期には表面のサイトを酸素，リン，イオウが同時に占めていくが，イオウの偏析が増すにつれ，まずリンが次に酸素がイオウに置き換えられて最終的にはイオウがほとんどのサイトを占めてしまう。このことは偏析原子1原子あたりにするとイオウが一番表面自由エネルギーを下げる効果が大いということを示している。表面に偏析したイオウは $c(2 \times 2)$ 構造をとり，この構造はバルクのイオウ濃度を16 ppm～66 ppmの間で変化させても変わらない。このことは，あたかも表面に Fe_2S という単層の2次元化合物が析出したと考えられる³⁾。

表面にはこのような単層の化合物が偏析するだけでなく，3次元的な厚みをもった化合物が析出する場合もある。次にこの現象について紹介する。

*原稿受付 昭和60年11月29日

** 金属材料技術研究所 Member, National Research Institute for Metals

図1 真空中、1023 K における Fe(100)面上の偏析挙動³⁾

低炭素鋼板は自動車用の薄板や亜鉛鉄板、ブリキ等の各種の表面処理鋼板に広く用いられている。この鋼板の製造時の焼なまし工程の際に表面にグラファイトが内部から析出することがあり、これが塗料のハジキの原因になるとされている⁴⁻⁶⁾。この鋼板は約 0.05% の炭素を含有した鋼板である。この鋼板について真空中での表面組成の変化を調べた結果が報告されている⁷⁾。真空中で 843 K から 1043 K の間で鋼板の温度を段階的に変えて各温度に 86.4 ks ずつ放置した後の表面組成の変化を図 2 に示す。約 950 K 以下では表面はグラファイトで覆われており、イオウはほとんど認められない。また、それ以上ではグラファイトはほとんど表面から消失し、イオウが偏析する。そしてこの置き換わりは可逆的である。この鋼は約 1000 K に A_1 変態点があり、バルクでは炭素は A_1 点以下で Fe_3C として析出するが、表面では A_1 点より約 50 K 低い 950 K 以下でグラファイトとして析出する。 Fe_3C は不安定で鉄と炭素に分解するが、この分解は体積膨張を伴うため、内部よりは表面でおこりやすく、表面に析出した炭素はグラファイトとして成長する。こ

のような 3 次元析出があるとイオウの偏析相は消失してしまう。

このように焼鈍温度により表面にグラファイトが析出し、これが鋼板の表面処理性を劣化させているので、表面へのグラファイト析出を防止しなくてはならない。これには、固体内部に析出していた Fe_3C の表面での分解をマンガン添加により抑制するのが有効である⁸⁾。

この他にも金属表面への偏析・析出現象は広く研究されており、ニッケル基合金表面への炭素の偏析⁹⁾、ステンレス鋼表面への炭化チタン¹⁰⁾、窒化ホウ素¹¹⁾の析出などが報告されている。そしてこれらの表面析出現象を利用した、例えば真空容器材料への表面処理法¹²⁾も考えられる。

2. 粒界への偏析と材料の強さ

1 章では金属中の微量元素の表面への偏析・析出現象について述べたが、それらの元素が粒界へ偏析すると材料の強さに大きな影響を及ぼす。たとえば鉄鋼材料の焼戻し脆性の原因は粒界へのリンの偏析だとされている。

図2 アルミキルド鋼板表面組成の温度依存性⁷⁾

Seah は鋼中のリンの偏析挙動が鋼中のニッケルとの相互作用を考慮すると良く説明できることを見出した¹³⁾。Guttmann は偏析原子間の相互作用を考慮した平衡偏析量の計算式を導いたが¹⁴⁾、Seah は Ni-P の相互作用を考慮して Guttmann モデルによりリンの平衡偏析量を求めると同時に Mclean により求められた偏析速度式¹⁵⁾を組み合わせることににより図3のような結果を得た¹³⁾。700 K~900 K の範囲でリンの粒界偏析量が短時間側でも高くなっているのが見られる。これは高温側では平衡論的に偏析量が小さくなるためということ、また低温側では速度論的に偏析が遅くなるためである。この結果は焼戻し脆性の現象を良く説明することができる。したがって脆化防止にはリンの偏析を抑制するのが有効であるということが判り、例えば鋼中にチタンを含有させ、リンを鋼中にトラップすることにより脆化が防止できたという報告がある¹⁶⁾。

粒界偏析と脆化に関しては多くの結果が報告されており、まとめた報告書も出版されているのでそれを参考にされたい²⁾。

図3 Fe-Ni-P 系におけるリン偏析の時間-温度図¹³⁾
図中の数字はリンの偏析レベルを示す

3. 接合と界面

2つの固体表面を近づけると界面で接合することがある。界面で形成される接合の強度は材料によって異なる。例えば金属同士の場合には2つの異なった金属同士を接合させたときの接合強度は、2種類の金属のうちで弱い方の結合力よりも大きくなる。したがってそれらを剥が

そうすると、2種類の金属のうちで結合力の弱い方が破壊され、結合力の強い金属の方へ結合力の弱い金属が移り、一般的には界面では破壊しない。

この章では、まず金属同士の接合について超高真空中でどのような反応が生ずるかについて記述し、次に、近年、注目されている金属とセラミックスの接合方法について概観する。

3.1 金属と金属の接合

原子的なレベルでの金属同士の接合を調べるためには、(その1)の4章で述べた LEED や FIM を用いる方法がある。図4には FIM 装置中でタングステンチップを平板状の金に押し付けたときのタングステンチップの FIM イメージの変化を示す¹⁷⁾。接合後には原子がいくつかまとまってクラスターを作っており、よく調べると W(110) 面では1個のタングステン原子に3個の金が結合されており、表面で $W Au_3$ という化合物を作っていることがわかる¹⁷⁾。異種金属同士を接合させると、タングステンと金のように化合物を作るという以外に、エピタキシャルな関係を保ちつつ、金属がタングステンチップに移ることも観測されている¹⁷⁾。

この装置では異種金属が接合したチップに電圧をかけていくと電界蒸発により異種金属が蒸発し、清浄なチップ表面が得られる。この電圧を読み取ることで接合力を見積ることができる。この方法で測定した5d遷移金属とタングステンの接合力を図5に示す¹⁷⁾。図5から見るとタングステンとの接合力の大きさは接合させる金属の結合力の順になっていることがわかる。

以上は清浄な金属同士の接合であるが、金属の表面に吸着が生ずると接合挙動に変化が生ずる。図6には Fe(011) 面に酸素またはイオウを吸着させた場合に、同種金属間の接合力が系に加える圧力とどのような関係があるかを示したものである¹⁷⁾。接合力自体は、界面にイオウが存在する方が小さい。また系に加える圧力を増していくと、界面に酸素が存在する場合には、清浄金属の

図4 金との接合前後のタングステンの FIM 像¹⁷⁾

図5 5d 遷移金属とタングステン間の接合力¹⁷⁾ 図6 イオウや酸素が界面に存在したときの Fe(011) 面同士の接合力¹⁷⁾

場合と同様に接合力が増していくが、イオウが存在するとそうはならない。これは圧力を増すと酸素の吸着膜を通して金属が通過し、金属同士の結合が生ずるが、イオウの吸着膜が介在すると金属同士の結合を妨害するということを示している。

3.2 金属とセラミックスの接合

金属とセラミックスの一般的な接合に関しては既に多くの解説¹⁸⁾が出ているのでそれらを参照されると良い。ここでは特に金属とセラミックスを固相同士で接合させたときに、界面でどのような反応が生ずるかということに着目してみたい。

金属とセラミックスを接合させるときに考慮すべき重要な原因として熱膨張率の差がある。アルミナとニオブの組み合わせは熱膨張率の差が小さく、良く接合することが知られている。この接合機構を調べるために、アルミナ単結晶(サファイヤ)とニオブを接合させて、その接合界面の組成を調べた結果、両材料の反応によりサファイヤに接し、それからエピタキシャルに成長した NbO_x が界面に生成していることが明らかにされた¹⁹⁾。電子線回折の結果、サファイヤと NbO_x の結晶整合性が良

く、マッチングが良く保たれていた¹⁹⁾。他にも炭化ケイ素とチタンを接合させると、その界面では Ti₃SiC₂ という化合物が生成し、これと炭化ケイ素とが格子のマッチングを保って、強い接合力が得られるということが報告されている²⁰⁾。

また、SUS 321 ステンレス鋼を真空中で加熱すると、鋼中に析出していた炭化チタンが析出し、表面に炭化チタンが薄く析出する現象がある¹⁰⁾。そこで炭化チタンが析出するような条件下で SUS 321 ステンレス鋼とアルミナを圧接すると強固に接合することが報告された²¹⁾。これは鋼から析出した炭化チタンがステンレス鋼とアルミナを結びつける接着剤としての役割をはたしていることを示している。

一方、超高真空中で遷移金属とセラミックスをこすりあわせてその摩擦係数を測定した実験では摩擦係数は金属の d バンドの密度と密接な関係があることが示された²²⁻²⁴⁾。図 7 にはダイヤモンドと各種遷移金属の摩擦係数を超高真空中で測定した例を示す²²⁾。縦軸は摩擦係数で横軸は各種遷移金属の d-バンドの充填率である。これからわかるように、d-バンドが満たされておらず金属が活性であれば摩擦係数が増す。ここで、イットリウムには非常に大きな摩擦係数が存在するが、これはイットリウム表面には超高真空中でも酸素が吸着し、それが強い Y-O-C という結合を作っているためではないかと考えられる²²⁾。ダイヤモンド以外にも炭化ケイ素、Mn-Zn フェライト、窒化ホウ素表面での遷移金属の摩擦係数を測定しているが、金属が活性であればあるほど、摩擦させると金属がセラミックス側(窒化ホウ素を除く)に移行する量が増すことがわかった²⁴⁾。

以上、金属セラミックスが主として超高真空中でどのような接合が生ずるかということを示した。次にセラミックコーティングも広い意味で金属とセラミックスとの接合に入るので、これについても概観してみる。

3.3 セラミックコーティング

金属材料がしだいに過酷な環境で用いられるようにな

図7 ダイヤモンドと遷移金属の間の摩擦係数²²⁾

るにつれ、その表面をセラミックスでコーティングすることが行われるようになり、工具のチップ等の表面に耐摩耗性のコーティング（窒化チタンが多い）がなされたものは既に市販品が出回っており、長寿命を保証している。これらのコーティングの最大の問題点はコーティング膜の密着性であり、その向上のために界面組成を調整することが試みられている。

金属表面にセラミックスをコーティングする方法については、もう既に数多くの解説書が出されているのでそれを参考にされたい²⁵⁾。ここでは特に界面組成をコントロールして密着性を向上させようとした例を示すことにする。

セラミックスをスパッタリング法により金属表面上に蒸着させるときには、スパッタリング用のガスとしては通常はアルゴン等の不活性気体を用いられる。これは、もし活性な気体を用いると、それがセラミックターゲットに打ち込まれ、ターゲットを変質させてしまう恐れがあるからである。しかし、少量の活性気体をアルゴンに混ぜることにより、界面組成が制御でき、それが密着性を向上させることがある。窒化チタンを鋼表面にスパッタ蒸着させるときに少量の窒素をアルゴン中に混入してスパッタさせると、鋼と窒化チタンの界面に窒化鉄と窒化チタンの混合層が生成し、鋼と窒化チタンの間で組成がゆるやかに変化して、それが窒化チタンの剥離を防止し、耐摩耗性を向上させている²⁶⁾。

また 3-2 でも述べたように、SUS 321 の表面に炭化チタンが析出する現象を利用して、セラミックコーティングの密着性を向上させることが考えられる。図 8 には、SUS 321 と SUS304 表面に炭化チタンを蒸着した試料

図 8 SUS 304 と SUS 321 鋼表面に蒸着した炭化チタン膜に熱サイクル試験の後に発生した割れ形状²⁷⁾

を真空中で 1100 K に加熱し室温まで冷却するという熱サイクルを 4 回加えた後の表面である²⁷⁾。SUS 304 上の炭化チタン膜には大きな割れが発生しているが、SUS 321 上の割れは小さく、伝播していない。これは、SUS 321 の場合には炭化チタンが鋼内部から界面まで拡散し、そこで析出するために、炭化チタンの組成勾配が SUS 321 との界面でゆるやかに変化し、優れた耐熱衝撃性をもたらすためであると考えられる²⁷⁾。ジルコニアは酸素センサーとして用いられるが、これは電極と接合させなければならない。そこでジルコニア表面に白金を蒸着することが行われるが、このとき、白金をスパッタ蒸着させるときに、ジルコニアを保持してある側と白金の間に高圧をかけると、ジルコニアが黒化し接合性が増すことが報告されている²⁸⁾。オージェ電子分光法によりジルコニアと白金の界面組成を調べると、ジルコニアの酸素量が白金との界面で減少していることがわかった。これはあたかも白金がジルコニアを還元しているように見えるが、熱力学的説明はされていない。

以上、セラミックコーティングの密着性を向上させるために、界面の組成を制御するという試みのいくつかを紹介した。この他にも多くの例があるので、他の解説を参考にされると良い²⁵⁾。

4. お わ り に

「界面の物理学とその周辺」という題を頂いたが、ここでは、表面や界面を利用した材料技術の開発に関連すると思われる超高真空中での物質の動きや界面反応に限って記述した。これは溶接という分野から見ると、少しはずれた分野に感ぜられたかもしれない。しかし、この20年間の間に超高真空技術の普及は著しく、そのために、表面や界面の分析法は画期的な進歩をとげた。このような超高真空技術が、近い将来、表面分析とか半導体製造というようなところだけにとどまらず、ごく身近な分野にまで進出するようになれば、いままでの「実在表面」の汚れや、酸化物などは容易に除去できて、「清浄表面」を対象にした新しい技術が考えられるようになるであろう。

文 献（その2）

- 1) H. J. Grabke, E. M. Petersen and S. R. Srinivasan: Influence of Adsorbed Sulfur on Surface Reaction Kinetics and Surface Self-Diffusion on Iron, Surf. Sci. 67 (1977) 501
- 2) 粒界の偏析と鋼の諸性質, 日本鉄鋼協会, 日本金属学会, 日本學術振興会編 (1979)

- 3) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: Fe (100) 面上のイオウ, 酸素, リンの偏析挙動, 日本金属学会誌, 43 (1979) 409
- 4) 矢野 巖, 有賀慶司, 荒瀬健一, 西條謹二: 低炭素鋼焼ナマシ時における炭素の表面への拡散現象, 金属表面技術, 25 (1974) 131
- 5) Y. Inokuti: Formation of Graphite on the Surface of Cold Rolled Low Carbon Steel Sheet during Annealing, Trans. ISIJ 15 (1975) 314
- 6) V. Leroy, J. Richelmi and H. Graas: Graphite Formation on the Surface in Annealed Low Carbon Steel Sheet, C.R.M. 49 (1976) 49
- 7) 吉原一紘, 新居和嘉: 冷延鋼板表面上の炭素の析出とイオウの偏析, 日本金属学会誌, 44 (1980) 549
- 8) 吉原一紘, 新居和嘉: 低炭素鋼板表面上の炭素の析出におよぼすイオウの偏析とマンガンの影響, 日本金属学会 45 (1981) 283
- 9) J.C.Shelton, H.R.Patil and J.M.Blakely: Equilibrium Segregation of Carbon to a Nickel (111) Surface, Surf. Sci. 43(1974) 493
- 10) 吉原一紘, 新居和嘉: SUS 321 ステンレス鋼表面上の炭化チタンの析出挙動, 日本金属学会誌, 46, (1982) 963
- 11) 吉原一紘, 新居和嘉: ホウ素と窒素を添加した 18-8 ステンレス鋼表面上への窒化ホウ素の析出挙動, 日本金属学会誌, 47 (1983) 941
- 12) K. Yoshihara, M. Tosa and K. Nii: Surface Precipitation of Boron Nitride on the Surface of Type 304 Stainless Steels Doped with Nitrogen, Boron, and Cerium, J.Vac. Sci. Technol. A 3 (1985) 1804
- 13) M. P. Seah: Grain Boundary Segregation and the T-t Dependence of Temper Brittleness, Acta Met. 25 (1977) 345
- 14) M.Guttman: Equilibrium Segregation in a Ternary Solution, Surf. Sci. 53 (1975) 213
- 15) D. McLean: Grain Boundaries in Metals, Clarendon Press, Oxford (1957) 116
- 16) H. Ohtani, H. C. Feng and C. J. McMahon, Jr: New Information on the Mechanism of Temper Embrittlement of Alloy Steels, Met. Trans., 5 (1974) 516
- 17) D.H.Buckley: Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrication, Elsevier, New York (1981) 245
- 18) 高塩治男: セラミックスと金属との接合, 表面科学, 4 (1983) 2
- 19) S. Morozumi, M. Kikuchi, T. Nishino: Bonding Mechanism between Alumina and Niobium, J.Mat. Sci, 16 (1981) 2137
- 20) S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi, K. Hamajima: 掲載予定 J.Mat. Sci. (1985)
- 21) 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉: TiC 表面析出層を用いた Al₂O₃/ステンレス鋼接合, 日本表面科学会講演大会予稿集 (1958) 87
- 22) K. Miyoshi and D.H.Buckley: Adhesion and Friction of Single-Crystal Diamond in Contact with Transition Metals, Appl. Surf. Sci. 6 (1980) 161
- 23) K. Miyoshi and D. H. Buckley: Friction and Wear of Single-Crystal Manganese-Zinc Ferrite, Wear 66 (1981) 157
- 24) K. Miyoshi and D. H. Buckley: Adhesion and Friction of Transition Metals in Contact with Non-Metallic Hard Materials, ibid 77 (1982) 253
- 25) 土居 陽: プラズマによるセラミックコーティング, 表面科学, 5 (1984) 506
- 26) D. H. Buckley: Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrication, Elsevier, New York (1981) 610
- 27) 土佐正弘, 吉原一紘, 武井 厚, 新居和嘉: SUS 304, SUS 321 ステンレス鋼表面に蒸着した TiC 膜の密着性, 表面科学, 5 (1984) 136
- 28) S.W.Gaarenstroom: Application of Auger Line Shapes and Factor Analysis to Characterize a Metal-Ceramic Interfacial Reaction, J.Vac. Sci. Technol. 20 (1982) 458