



# 鋼材の表面物性とその評価技術

© 1983 ISIJ

## —( I ) 物性・応用技術—

久 松 敬 弘\*

### Characterization and Control of Steel Surfaces

#### — ( I ) Structure and Properties —

Yoshihiro HISAMATSU

表面物性はここ数年、鋼材にかぎらず、材料一般に注目されている課題である。暗黒大陸という言葉は少々どぎついが、材料研究の未開分野に本来手をつけやすいはずの表面問題が含まれているのは、第一にはこれが数原子層の構造であつて、最近ようやく、局所分析技術の進歩によつて曙光をあびるようになったこと、第二には表面物性のばらつき、信頼性の欠除が緊急問題となつてきたからである。手をつけやすいという事情は材料研究者にも、また神様、仏様、そして王様であるユーザーにも同様(?)であつて、多種多様な自然の、あるいは人工的惑乱が表面に加えられるのはさけられない。こうした惑乱に耐える表面の設計とその基礎としての表面評価の問題がここでは重要である。

本学会報告はこうしたシーズ側の展開とニーズ側の要請を背景として昭和 56 年度より発足した特定基礎研究部会「鋼材の表面物性に関する基礎研究部会」の中間報告であり、大学・官庁研究所側の委員である 10 名の研究者が昨年度提出したレビュー報告書をまとめたものである。ここでは第 1 部としてシーズ側の課題のうちで物性・応用技術に関するもの 5 編をまとめた。後続する第 2 報ではもう一つの重要課題である分析技術自身の問題、分析精度とその信頼性の評価の問題に関する報告 5 編をまとめることになつている。オージェ分析を中心とする局所分析の技術はただちに薄鋼板の表面組成制御の技術として発展をはじめているし、光学的手法による水溶液中の鋼表面のその場分析は不動態皮膜の制御技術としてそのまま応用が見込まれている。また、イオン注入、高速スパッタ、レーザ処理など新しい表面改質の技術が鋼材表面を積極的に設計する技術シーズとして注目されている。表面物性の制御を考えるにあつて、今後は、今までのように表面数原子層の基礎的理解に関心を限定しないで、その内側にある鋼材表面層の制御を通じた表面改質にも目をむけた研究が重要と思われる。これら研究の詳細については、後述する各委員の報告をお読

みいただくことにする。

(幹事 石田洋一)

### 1. 鉄鋼材料の表面偏析および表面析出の制御に関する研究

金属材料技術研究所 新居 和嘉

#### 1-1 はじめに

鉄鋼材料を高真空中で高温に加熱すると、(1)材料内部に存在していた S や P などの不純物が表面に濃縮し、表面に単層の偏析が生ずる現象-表面偏析-と、(2)材料内部に析出していた炭化物や窒化物が表面に析出し、3 次元的に生長していく現象-表面析出-のいずれかが生じ、その表面組成はバルク相とは著しく異なつたものとなる。

このような表面組成の変化は、鉄鋼材料の表面処理性<sup>1)</sup>や、浸炭、窒化、ガス溶解、真空容器壁からのガス放出挙動など金属表面でのガス吸脱着現象や金属中へのガス溶解速度<sup>2)</sup>に大きな影響を与える。

ここでは、表面偏析と表面析出の現象について考察し、それらを利用した表面性状の制御の可能性について検討する。

#### 1-2 表面偏析

Fe<sup>3)</sup>~<sup>5)</sup>、Ni<sup>6)</sup>~<sup>7)</sup>、Cu<sup>8)</sup>、Mo<sup>9)</sup> など多くの金属を真空中で加熱すると、S、P、N、O、C などの金属中に微量に含まれている元素が表面に偏析してくる。これらの表面に偏析してくる元素の中では S が最も表面活性(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)である<sup>10)</sup>。したがつて金属中に微量でも S が存在すれば、長時間加熱を続けると、表面に偏析した S 以外の元素はすべて置換されて、最終的には S のみが表面に偏析することになる。このように不純物が表面活性の差により置換されていく様子を示す例として、Fig. 1-1 に鉄単結晶を  $2 \times 10^{-7}$  Pa 程度の真空中で 1025K で加熱し

昭和 58 年 5 月 13 日受付 (Received May 13, 1983)

\* 本会特定基礎研究会鋼材の表面物性に関する基礎研究部会部会長 日新製鋼(株)常勤顧問 東京大学名誉教授 工博 (Nisshin Steel Co., Ltd., 3-4-1 Marunouchi Chiyoda-ku 100)

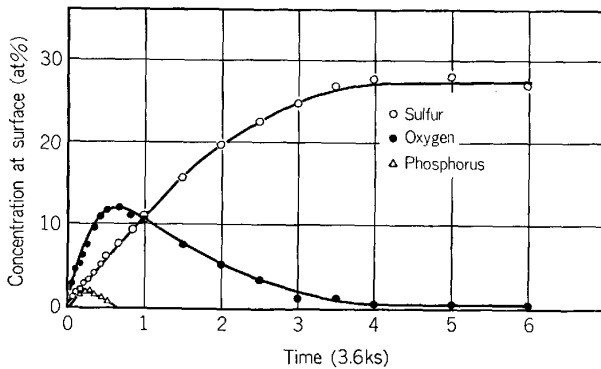
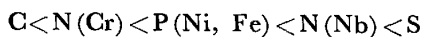


Fig. 1-1 The segregation behavior on the surface of Fe(100) at 1023K. (S:45, O:70, P:20 mass ppm)

たときの表面組成の変化を示す<sup>5)</sup>。加熱の初期には表面に S, O, P が同時に偏析し始めるが、時間が経つにつれ、表面活性の大きさに従って、まず P が、次に O が S に置換され、最終的には最も表面活性な S のみが表面で単層に偏析する。この結果から、鉄表面における表面活性の順序は  $P < O < S$  と考えられる。

以上は純金属表面上の偏析現象であるが、合金の場合には金属元素と非金属元素間の相互作用により非金属元素が金属元素と共に表面に偏析する“共偏析”が生ずることがある。例えば鉄基合金表面では N と Cr<sup>10)~12)</sup>, Nb<sup>12)</sup>, 及び P と Ni<sup>10)12)</sup>, Ti<sup>10)</sup>, Mo<sup>10)</sup> などが共偏析し、また Ni 基合金においても、N と Cr<sup>13)</sup> の共偏析が生ずる。このような共偏析が生ずると、例えばステンレス鋼の場合、N は Cr と共偏析するときと Nb と共偏析するときで、その相互作用の大きさの相違のため、表面活性の大きさが異なってくる<sup>12)</sup>。したがって、共偏析を考えると、ステンレス鋼表面上での非金属元素の表面活性の順序は以下のようになる。( )内には共偏析する金属元素を示す。



このような共偏析の現象については偏析元素間の相互作用のエネルギーを考慮に入れた理論的解析がなされている<sup>12)14)15)</sup>。この現象を利用して、ある程度表面の組成を制御することが可能と思われる。すなわち Nb のように N との相互作用の大きい金属元素を添加すると安定な共偏析が生じ、P の表面偏析を阻止することが可能となる。

### 1.3 表面析出

C を添加した Ni 単結晶<sup>16)</sup>や低炭素鋼板<sup>17)~21)</sup> を真空中で加熱すると表面には 3 次元的な厚みを有するグラファイトが析出する。このような析出現象は固体内部の炭素あるいは炭化物の析出/固溶に対応している。Fig. 1-2 にアルミキルド鋼板を真空中で、各温度で 86.4 ks 保持したときの表面組成の変化を示す<sup>20)</sup>。約 950 K 以下では表面はグラファイトで覆われており、S は認められな

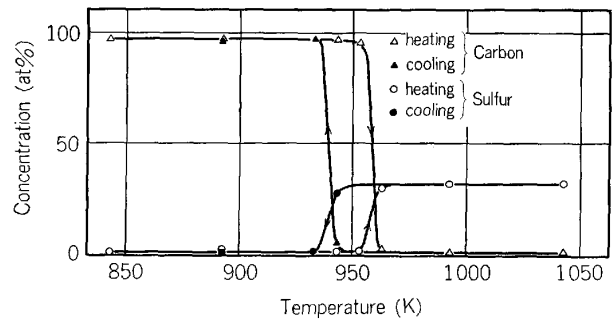


Fig. 1-2 The surface composition of Al-killed steel after holding 86.4 ks at each temperature which was changed stepwise. (C:480, Mn:2100, P:140, S:170, O:130 mass ppm)

い。またそれ以上ではグラファイトは表面から消失し、S が偏析する。表面でのこの可逆的な変化はバルク中での  $\text{Fe}_3\text{C}$  の析出/溶解に対応しているが、表面の変態点はバルクの変態点 ( $A_1$  点) よりも約 50K 低い。これからわかるように、3 次元的な厚みを有する析出物が表面に存在すると、表面に単層に偏析していた元素は最も表面活性な S でさえも置換されて、表面から無くなっていく。しかし、低炭素鋼板中の Mn 量を増加させると、Mn による  $\text{Fe}_3\text{C}$  の安定化、さらには表面偏析した S の安定化のため、冷却の際、グラファイトによる S の置換が起こらなくなる<sup>21)</sup>。

ステンレス鋼の内部には炭化物や窒化物等が析出している。したがって、ステンレス鋼を真空中で加熱すると、表面にこれらの化合物が析出することがある。市販の SUS 321 ステンレス鋼を真空中で加熱すると表面に TiC が析出する<sup>22)</sup>。また SUS 304 の組成に N : 0.16%, B : 0.01% 添加したステンレス鋼を真空中で加熱すると BN が表面に析出する<sup>23)</sup>。しかし、これらの表面析出層は均一ではなく、局所的に析出していない部分があり、そこではステンレス鋼表面上に S が偏析している。また析出物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。

このようにバルク中に存在している化合物の表面析出を利用することにより、表面活性な非金属の偏析を阻止することが可能であるし、逆に表面活性な非金属元素の偏析を安定化することにより表面析出を妨害することも可能である。このような方法による表面状態の制御についてはまだ研究は少ない。

### 1.4 おわりに

現在のところ、どのような元素同志が共偏析し、またはどのような化合物が表面析出するかを正確に判定することはできない。おおよその目安として、安定な化合物を作る際の生成自由エネルギーの大きさを判定することが考えられているが<sup>24)25)</sup>、これも必ずしも十分ではない。しかし、今後さらに現象を原理的に明らかにし、表

面状態を制御するという観点からの合金開発も考える必要があるであろう。

### 文 献

- 1) 大坪孝至: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 529
- 2) H.J. GRABKE, E.M. PETERSEN, and S.R. SRINIVASAN: Surface Sci., 67 (1977), p. 501
- 3) H.J. GRABKE, W. PAULITSCHKE, G. TAUBER, and H. VIEFHAUS: Surface Sci., 63 (1977), p. 377
- 4) A.C. YEN, W.R. GRAHAM, and G.R. BELTON: Metall. Trans. 9A (1978), p. 31
- 5) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 409
- 6) D.B. DUKE, N.O. LIPARI, G.E. LARAMORE, and J.B. THEETEN: Solid State Comm., 13 (1973), p. 579
- 7) L.C. ISETT and J.M. BLAKELY: Surface Sci., 58 (1976), p. 397
- 8) B. SINGH, R.W. VOOK, and E.A. KNABBE: J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980), p. 29
- 9) K. KUNIMORI, T. KAWAI, T. KONDOW, T. ONISHI, and K. TAMARU: Surface Sci., 46 (1974), p. 567
- 10) Ph. DUMOULIN and M. GUTTMANN: Mater. Sci. Eng., 42 (1980), p. 249
- 11) C.L. BRIANT and R.A. MULFORD: Metall. Trans., 13A (1982), p. 745
- 12) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 494
- 13) J.J. BURTON, B.J. BERKOWITZ, and R.D. KANE: Metall. Trans., 10A (1979), p. 677
- 14) M. GUTTMANN: Surface Sci., 53 (1975), p. 213
- 15) I. JÄGER: Mater. Sci. Eng., 42 (1980), p. 245
- 16) J.C. SHELTON, H.R. PATIL, and J.M. BLAKELY: Surface Sci., 43 (1974), p. 493
- 17) 矢野 巖, 有賀慶司, 荒瀬健一, 西條謹二: 金属表面技術, 25 (1974), p. 131
- 18) Y. INOKUTI: Trans. ISIJ, 15 (1975), p. 314
- 19) V. LEROY, J. RICHELMI, and H. GRAAS: CRM. No. 49 (1976), p. 49
- 20) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 44 (1980), p. 549
- 21) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 283
- 22) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 963
- 23) K. YOSHIHARA and K. NIJ: Proceedings of 7th ICVM (1982), p. 492
- 24) M. GUTTMANN and D. McLEAN: Interfacial Segregation, ed. by W.C. JOHNSON and J.M. BLAKELY (1979), p. 261 [ASM]
- 25) 新居和嘉, 吉原一紘: 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, 研究成果報告 (1979), p. 36

## 2. エリプソメトリーおよび変調可視紫外反射分光法によるステンレス鋼表面皮膜の解析

東北大学工学部 杉本 克久

### 2.1 不働態皮膜の *in situ* 分析

ステンレス鋼を始め各種の耐食合金の耐食性は使用環境に大きく依存しているが, これは合金表面に形成される不働態皮膜の性質や状態が使用環境によつて大きく影響されることに原因がある. そのため, 不働態皮膜によつて耐食性が与えられている合金の腐食機構を解明するためには, 使用環境中での不働態皮膜の物性を知ることが必要不可欠である. 使用環境を保つたままの状態で表面皮膜を分析することは *in situ* 分析と呼ばれているが, ステンレス鋼のように不働態皮膜の厚さが1~5 nmと極めて薄くかつその使用環境が水溶液であるような場合には, *in situ* 分析のための方法は限られてくる. 現在のところ, 水溶液中で不働態皮膜の物性を *in situ* 測定できる手段としては, エリプソメトリー, 変調可視紫外反射分光法, 光電分極法, 変調ラマン分光法, 光音響分光法, 放射メスバウア分光法などが挙げられる. しかし, これらのうちステンレス鋼の不働態皮膜の測定に実際に適用されているのは, エリプソメトリーと変調可視紫外反射分光法だけである. そこで, ここでは, この2つの方法の概要と代表的な応用例について述べることにする.

### 2.2 エリプソメトリー

エリプソメトリー (偏光解析法) は, 水溶液中における不働態皮膜の厚さと光学定数を決定する手段として用いられている. この方法は, 表面皮膜を有する金属表面で偏光が反射される際に偏光の入射面に平行な成分と垂直な成分との間に位相と振幅に変化が生ずることを利用している. すなわち, 両成分の間の位相差を $\Delta$ , 振幅反射係数比を $\tan \Psi$  とすると,  $\Delta$ と $\Psi$ は共に下地金属, 表面皮膜, 環境のそれぞれの光学定数, 皮膜の厚さ, 光の波長と入射角の関数であるので, エリプソメトリーではこの $\Delta$ と $\Psi$ を実験的に測定して, これらの値から皮膜の厚さと光学定数を決定している<sup>1)2)</sup>. ステンレス鋼などの高耐食合金の不働態皮膜の解析にエリプソメトリーを適用する場合の難点は, これらの合金の皮膜はカソード還元法で除去できないことが多いので, 合金素地の光学定数を簡単に得ることができないことである. このような合金の素地の光学定数を求める方法としては, 臭素メタノール溶液で皮膜をはく離して測定する方法や非水溶液中で表面を機械研磨して測定する方法などが行われている<sup>2)</sup>.

Fig. 2.1 には, 一連の Fe-Cr 合金の不働態皮膜の厚