

OVERVIEWS

金属の表面偏析及び表面析出の熱力学

吉 原 一 紘

金属材料技術研究所 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12

(1985年9月20日 受理)

Thermodynamics on Segregation and Precipitation on Metal Surfaces

Kazuhiro YOSHIHARA

National Research Institute for Metals 2-3-12, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo 153

(Received September 20, 1985)

In the course of heating of metals, impurities in metals often segregated to surfaces or grain-boundaries, and the compositions of surfaces or interfaces are different from that of the bulk. The properties of materials are strongly affected by these segregation behaviors.

Although much research on the segregation behaviors of metals have been published already, surface thermodynamics has not been established yet. This review discusses free energy diagrams of surfaces and the segregation isotherms, largely from the point of view of Gibbs' dividing surface model and indicates how the interaction between segregants will affect the segregation behaviors on metal surfaces. Throughout this review, attempts are made to understand the basic concepts of surface thermodynamics of metals.

1. はじめに

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する場合と3次元的な厚みを持った析出物として析出する場合がある。そしてこのような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で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と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、さらに高温材料のセラミックコーティング皮膜の密着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^{2,3)}。

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、まず表面に関する熱力学的考察を確立しておかなくてはならない。表面の偏析現象や析出現象を熱力学的に論ずる

ためには、考えている系が気相-表面-粒界-粒内部の間で完全に平衡に達していることが必要である。すなわち考えている成分の化学ポテンシャルが全て等しくなくてはならない。ところが、現実の系で、例えば表面に偏析した元素の真空中での化学ポテンシャルを固体内部と同一にして測定するという事は不可能である。しかし、平衡論的考察においては安定に存在する元素の真空中への脱離は無視しようと考えられ⁴⁾、実際には固体内部と表面との熱力学的平衡を考えるだけで良い。

著者らは、いままで鉄基合金表面上への微量成分の偏析現象や析出現象を調べてきたが、ここではこのような現象を熱力学的な平衡という観点から整理することにする。

2. 表面偏析のエネルギー

金属中に含まれる微量元素が表面に偏析するための駆動力としては、(1)その原子が表面に偏析した際に表面自由エネルギーを低下させる効果、(2)固体内部における隣接原子相互作用、および(3)偏析することによる歪エネルギーの緩和が考えられる。Wynblattらはこれらをまとめて偏析のエンタルピー ΔH として次式を提案

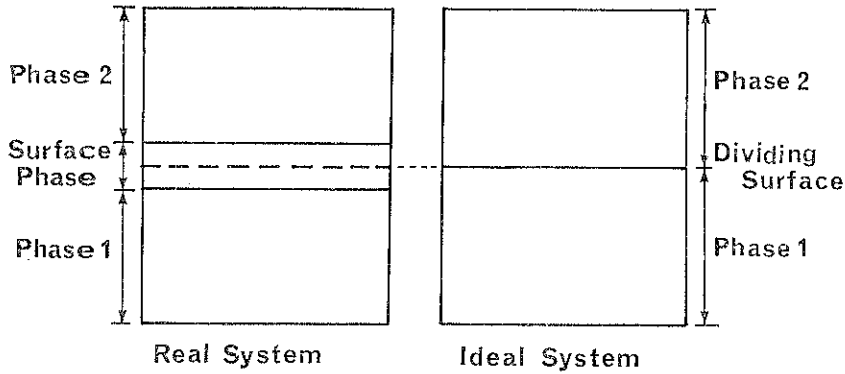


Fig. 1 The definition of ideal surface.

した⁵⁾。右辺の各項は上記各項に対応する。

$$\begin{aligned} \Delta H = & (\gamma_A - \gamma_B)A + [2\Delta H_m \{Z_i(X_A^b - X_A^s) \\ & + Z_v(X_A^b - 1/2)\} / ZX_A^b X_B^b \\ & - \{24\pi KGr_0r_1(r_0 - r_1)^2\} / (3Kr_1 + 4Gr_0)] \quad (1) \end{aligned}$$

ここで γ_A, γ_B : 偏析元素 A および溶媒元素 B の表面張力, A : 1 原子当りの表面積, ΔH_m : 混合熱, Z : 配位数, X_A, X_B : 成分 A および B の原子分率, 添字 b, s はそれぞれバルク相, 表面相を示す。 Z_i : ある面 (表面と平行にとる) 内での横方向の結合数, Z_v : 隣りの原子面の原子との結合数, K : 溶質の体積弾性率, G : 溶媒の剛性率, r_0 : 純溶媒中での溶媒原子の半径, r_1 : 純溶質原子の半径である。

このような偏析エネルギーにより金属中の微量元素は表面に偏析し, 平衡に達する。

3. 表面組成の定義

金属の表面を熱力学的に取り扱うためにはバルク相と平衡している表面相を考えなければならないが, 通常はその組成を一義的に決めることはできない。すなわち, 金属表面に微量元素が内部から偏析する場合には, 偏析元素の濃度分布は表面第 1 層で最も高く, 第 2 層, 第 3 層としたいにバルク相の濃度まで減少していると考えられる。Defay, Prigogine⁶⁾ や Gibbs⁷⁾ らは均一な表面相と均一なバルク相を仮定し, その 2 相間の平衡を論じているが, 最も厳密に表面相を定義するには Gibbs の dividing surface モデルを用いるのが適当である。Gibbs は Fig. 1⁸⁾ に示すように現実には厚みのある表面相を厚さのない幾何学的表面 (dividing surface) に置き換えた場合に生ずる熱力学的諸量を表面過剰量として定義し, 熱力学的関係式を導いた。

これでも dividing surface の位置をどこに置くににより, 表面過剰量が異なるという問題は残るが, 通常は主成分元素の表面過剰量が無くなるように dividing

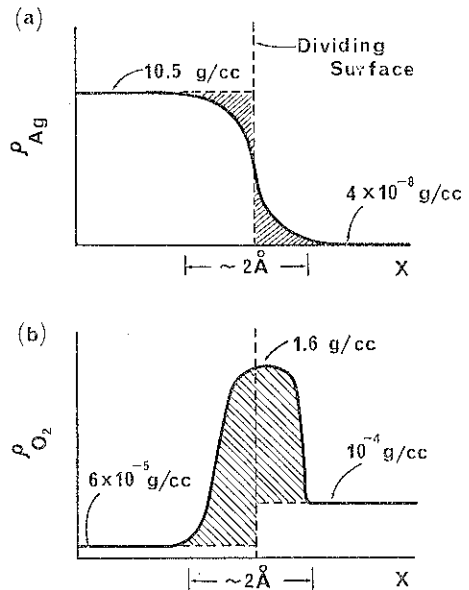


Fig. 2 Density profiles near an equilibrated silver-oxygen interface.

surface の位置を決めている。Fig. 2 には銀の表面に酸素が吸着した系の dividing surface の位置を銀の表面過剰量が無くなるように決めている⁹⁾。

このような表面過剰量から, i 成分の表面組成 X_i^s を次のように決めることができる。

$$X_i^s = n_i^s / \sum_i n_i^s \quad (2)$$

$$n_i^s = n_i^m + n_i^{ex} \quad (3)$$

ここで n_i^s は表面相に存在する i 成分のモル数, n_i^m は表面相と同じ面積をもったバルク相中の単原子層に存在する i 成分のモル数, n_i^{ex} は dividing surface モデルにより表面相に帰属させた i 成分の過剰モル数を表わし, i 成分が主成分の場合には $n_i^{ex} = 0$ となる。

このように定義すると最表面のモル数はバルク相の単

原子層のモル数よりも多くなり、最表面の組成は単原子層のものではなくなる。厳密な意味で熱力学的諸量を決定するのは表面過剰量, n_i^s であり, ここで定義された n_i^s ではない。しかし, 以下に述べるように, バルク相との相平衡を論ずるには, n_i^s という組成を持つ単原子層の表面が存在すると仮定する必要がある。

バルク相のギブス自由エネルギー G^B は

$$G^B = G^B(T, P, X_i^B) \quad (4)$$

の関数形で求まる。すなわちバルク相の自由エネルギーは T (温度), P (圧力) およびバルク相の成分 X_i^B により決定されるが, 表面相のギブス自由エネルギー G^S は,

$$G^S = G^S(T, P, \gamma, X_i^S) \quad (5)$$

の関数形で決定され, 表面相ではバルク相とは異なり, T, P, X_i^S の他, 表面張力, γ に影響されることになる。

G^B と G^S が求まれば, free energy diagram を用いて, バルク相と表面相の相平衡を論ずることが容易となるが, 一方, 原子間の相互作用が偏析や析出現象にどのような影響を与えるかというような事は別な観点から考えなければならない。

固体の表面の性質は究極的には固体を構成している原子間の相互作用により決定されるが, このためには統計熱力学的手法を導入する必要がある。統計熱力学を用いると, Gibbs の dividing surface モデルにより決定された i 成分の表面量, n_i^s が表面の吸着サイトをどのように占有するかということから分配関数 Q_i が求まる。これから i 成分の表面における化学ポテンシャル μ_i^s が次式のように求まる。

$$\mu_i^s/kT = -(\partial \ln Q_i / \partial n_i^s)_{T, P, \gamma, n_j^s} \quad (6)$$

同様に固体内部の化学ポテンシャルも求めることができる。平衡状態では双方の化学ポテンシャルが等しいとおくと, 表面での原子の偏析サイトの占有率 θ_i を求めることができる。この方法を用いると, 分配関数を求めるときに原子間の相互作用を考慮する必要があるため, この相互作用がどのように表面相の組成に影響を与えるかが, より直観的に理解しうる。しかし, この手法もバルク相の相変化が表面相の相変化にどのように影響を与えるかというようなことを論じようとするとはん雑になり, 実用的ではなくなる。この場合には, 先程述べたような free energy diagram を用いる方が理解が容易になる。

このように, 表面を熱力学的に論じようとするには, 相平衡論的手法を用いて考える方法と統計熱力学を用いて考える方法があるが, 両方とも相補的であり, 考える系により使い易い方法を用いることが望ましい。

次には, このような手法により, 金属の表面偏析や表面析出の現象を論ずることとする。

4. 表面偏析の熱力学

4.1 純金属の表面偏析

通常の金属には数種類の微量元素が含まれているため加熱すると表面にはそれらの元素がそれぞれの速度で偏析してくる。Fig. 3 に鉄の単結晶を加熱したときの (100) 面上の偏析挙動を示す¹⁰⁾。初期には酸素, 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固体内部へ再溶解し表面からなくなり, 最終的にはイオウのみが観測されるようになる。すなわち, 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て, 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 原子当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。すなわち, 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, 表面活性の大きいイオウの偏析が増すにつれて, 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のみが表面に残存する。このように最終的に表面に残存したイオウの濃度について, バルクのイオウ含有量を変えたときの値を Fig. 4 に示す⁴⁾。これからわかるように, バルクのイオウ

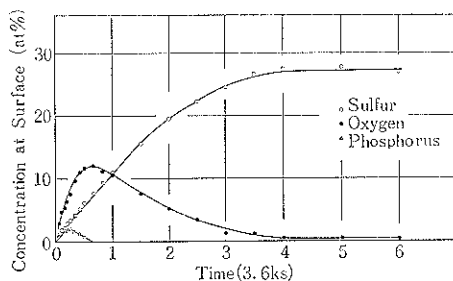


Fig. 3 The segregation behavior on the surface of Fe (100) at 1023 K.

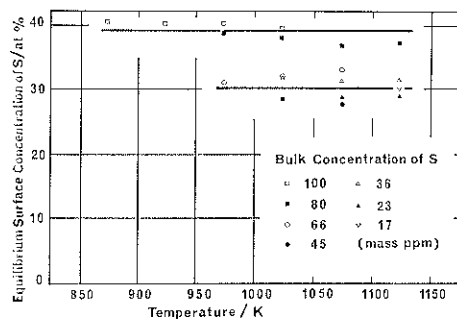


Fig. 4 The equilibrium surface concentration of sulfur on the surface of Fe (100).

ウ濃度が 17 ppm と 66 ppm の間では表面濃度は約 30 at % で、この値はバルクのイオウ濃度に依存しない。しかも LEED による観察では高温でも偏析したイオウは $C(2 \times 2)$ 構造をとることが示されている¹⁰⁾。このような Fe(100) 面へのイオウの偏析挙動は表面に FeS と記述できるような 2 次元化合物が生成した結果と解釈できる。さらにバルク濃度を上げると、イオウ濃度は固体内部で固溶限以上となり、表面濃度は 40 at % に達する。この場合には表面に 3 次元の FeS の析出が生ずる部分があるためであると考えられるが、この表面析出に関しては 5 章で述べることにする。

このように Fe(100) 面上ではイオウの偏析が最も安定であるため、他の元素の偏析を観察しようとするときには、十分イオウを除去した試料を用いる必要がある。

Fe(100) 面上の炭素の偏析の場合には、Fig. 5 に示すように、イオウの場合と異なり、同じバルク濃度なら温度が高いほど被覆率は小さく、また同じ温度ならバルク濃度が高いほど被覆率は大きくなっている¹¹⁾。これは 4.3 節で述べる Langmuir-McLean 型の偏析である。イオウの場合でも、イオウのバルク濃度が 1 ppm 以下になれば Fe(100) 面上のイオウの表面濃度は、炭素の場合と同様に、バルク濃度に依存する領域があると考えられる¹¹⁾。

以上は典型的な例として Fe(100) 面を考え、その上に偏析する元素によって偏析挙動が異なることを示したが偏析挙動は、偏析元素の種類だけでなく、偏析する面の方位によっても著しく異なることが知られている^{12,13)}。

4.2 合金の表面偏析

これまでは Fe(100) 面を代表として、純金属に含まれている微量元素の偏析について記述してきたが、ここではステンレス鋼のような合金の場合には合金成分がイオウやリン等の偏析挙動にいかに関与するかを論ずることにする。

Fig. 6 には SUS 304 鋼を真空中で加熱したときの表面組成を示す¹⁴⁾。縦軸は温度と焼鈍時間、横軸は表面組成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。焼鈍時間がより高温、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元素は (1) 炭素、(2) 窒素、(3) リン、(4) イオウの順に変化することがわかる。なお、金属元素に関しては、表面に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。窒素に関しては Fig. 6 からだけではすぐにはわからないが Fig. 7¹⁵⁾ と合わせてみると窒素はクロムと共偏析する挙動が良く判る。Fig. 7 は窒素が 0.124% 添加された 304 ステンレス鋼で、真空中、高温における表面の窒素とクロム濃度の変

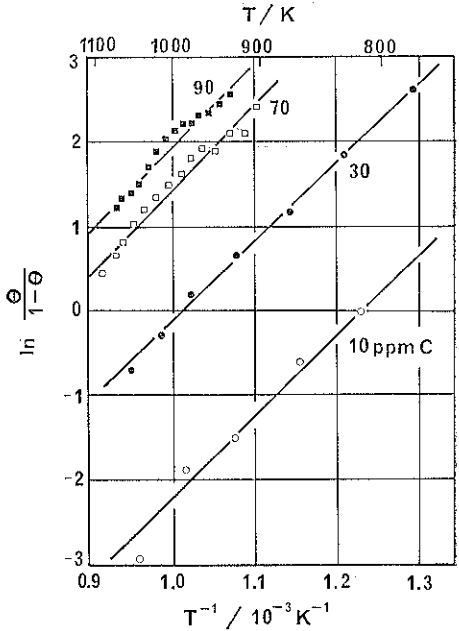


Fig. 5 The segregation-isotherm of segregated carbon on the surface of Fe (100).

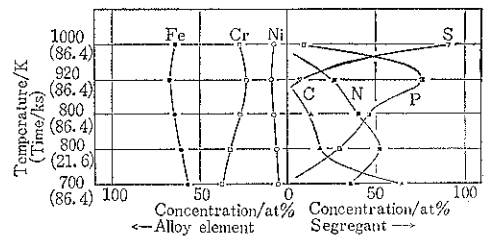


Fig. 6 The surface composition of SUS 304.

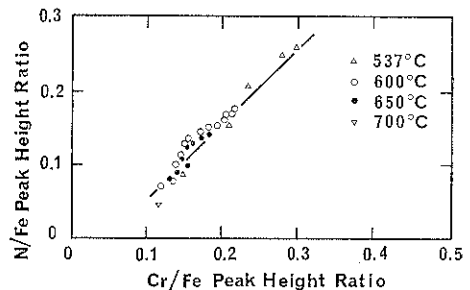


Fig. 7 The N/Fe Auger peak height ratio plotted as a function of the Cr/Fe Auger peak height ratio on the surface of SUS 304 doped with nitrogen.

化を表わしたものである。窒素の濃度が増すとクロムの濃度も増している。

一方、SUS 347 のように鋼中にニオブが添加されているステンレス鋼を真空中で加熱したときの表面組成の変

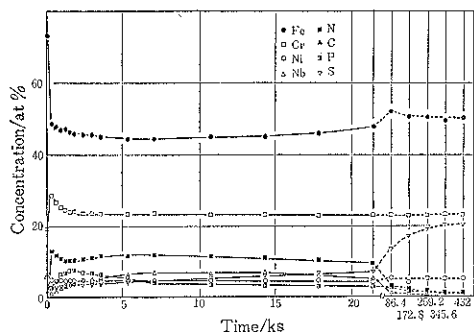


Fig. 8 The surface segregation behavior of SUS 347 at 1000 K.

化を Fig. 8 に示す。ニオブと窒素の共偏析が観測され、それはリンの偏析よりも安定であることがわかる。すなわち、窒素はクロムと共に偏析するときはリンにより置換されてしまうが、ニオブと共に偏析するときはリンよりも表面活性になることが示された¹⁴⁾。すなわち、共に偏析する元素により、鋼中に含まれる非金属元素の表面活性の大きさが変わることがありうるということになる。

以上、ステンレス鋼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のようにになっている¹⁴⁾。

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元素によってその表面活性の大きさが異なってくる。

4.3 相平衡論的手法

Fe(100) 表面のイオウの偏析挙動のように固体内のイオウ濃度の変化と共に、表面濃度がどのように変化するかを説明するには相平衡論的手法を用いると良い。

3章で述べたように、表面相のギブス自由エネルギー G^s は T, P, γ, X_i^s の関数であるが、 γ と X_i^s は独立ではなく、次式のような Gibbs の吸着等温式により結びつけられている。

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (7)$$

ここで Γ_i は i 成分の単位面積あたりの表面過剰量で、 μ_i は i 成分の化学ポテンシャルである。

さて、バルク相と表面相が平衡にあるためには各成分の化学ポテンシャルが等しくなくてはならない。そこで i 成分の化学ポテンシャルについて書けば次のようになる。

$$\begin{aligned} (\partial G^B / \partial X_i^B)_{T, P, X_{j \neq i}^B} \\ = \mu_i^B = \mu_i^S = (\partial G^S / \partial X_i^S)_{T, P, \gamma, X_{j \neq i}^S} \end{aligned} \quad (8)$$

2成分系の場合には、この関係は G^B および G^S を X_2 の

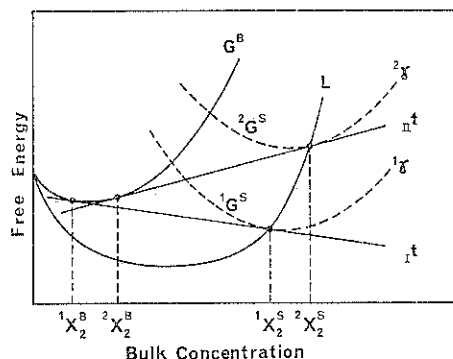


Fig. 9 Free energy diagram on the surface (no 2-dimensional compound segregated).

関数として描き、その共通接線が平衡を表わしていることになる。

Fig. 9 は縦軸を化学ポテンシャル、横軸を組成とした free energy diagram である。

G^B は Fig. 9 に示されるように X_2 の関数として T, P が決まれば 1 つしかない。しかし、 G^S は T, P を決めても γ の値によって Fig. 9 の $1G^S, 2G^S$ のように値は変化する。そこで平衡を決めるには次のようにする。

バルク濃度が $1X_2^B$ の点で G^B に接線 it を引く。 γ^s の値により G^S の形は変化するが、それらの G^S のうちで it に丁度接する $1G^S$ の表面張力 γ がこのときの表面張力となり、その接点 $1X_2^S$ が表面組成となる。さらにバルク濃度が $2X_2^B$ になると、接線 it がひけ、同様に表面張力は 2γ となり、表面組成は $2X_2^S$ となる。

曲線 G^B はバルク組成を変化させても同一であるが、曲線 G^S は表面組成を変化させると (7) 式の Gibbs の吸着等温式で示されるように γ が変化し、値が異なったものとなる。ところがバルク相と平衡になるのは共通接線 t に接する点だけであり、それらの点を結ぶと L で表わせる曲線が描け、これと t との交点が表面相の組成を表わすことになる。

Fig. 9 はバルク相中の濃度が増せば表面相の濃度も増すことを示しており、Fig. 5 の Fe(100) 面への炭素の表面偏析挙動すなわち、Langmuir-Mclean 型の偏析を表わしている。

一方、Fe(100) 面上のイオウの偏析のようにバルク相中のイオウ濃度を 17 mass ppm ~ 66 mass ppm の間で変化させても表面相のイオウ濃度は変化せず、表面にはいわば Fe_2S という組成を有する 2 次元化合物が偏析するような偏析挙動を説明するには Fig. 10 に示されるような free energy diagram を用いると良い。

バルク濃度が Fig. 9 の $2X_2^B$ より増加し、 $3X_2^B$ になると、 Fe_2S という 2 次元化合物が偏析する。このときは

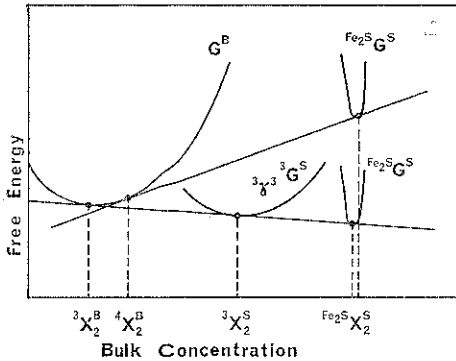


Fig. 10 Free energy diagram on the surface (2-dimensional compound segregated).

表面では Langmuir-McLean 型の偏析と Fe_2S の偏析が平衡して存在している。したがって Fig. 10 に示されるように、 G^B 、 $3/8 G^S$ 、 $\text{Fe}_2\text{S} G^S$ との間に共通接線が存在するというのである。バルク濃度が $3/8 X_2^B$ より増加し、 $4/8 X_2^B$ になると、Langmuir-McLean 型の偏析は不安定となり、 Fe_2S の偏析のみが表面に存在することになる。 Fe_2S は 2 次元化合物であるので、ギブス自由エネルギーは組成が変らなくても、表面張力変ることにより変りうる。したがってバルク濃度が $3/8 X_2^B$ から $4/8 X_2^B$ に増加しても、2 次元相の表面張力が異なることにより、 $\text{Fe}_2\text{S} G^S$ の曲線が Fig. 10 に示すように移行して、表面組成はほとんど変化しないということになる。

さらにバルク濃度が増すと、バルク濃度は固溶限以上になり、表面でも FeS の析出が始まると考えられるが、この析出現象に関しては 5 章にゆずる。

4.4 統計熱力学的手法

前節で述べたような free energy diagram を用いると、表面相とバルク相の平衡を考えるのには便利であった。しかし、 $\text{Fe}(100)$ 面では炭素は Langmuir-McLean 型の偏析をし、イオウは 2 次元化合物として表面に偏析すると、合金表面では非金属元素の表面活性は共偏析する相手の金属元素により異なるというようなことはこれでは説明できない。このようなことは、偏析した元素間の相互作用によるものなので、この相互作用を考慮に入れた平衡論を考える必要がある。

Fowler-Guggenheim は表面の偏析サイトは等価、偏析は単層とし、偏析原子は固体内では完全に固溶するとして、偏析原子間の相互作用を考慮に入れ、(6)式を利用して次式を導いた¹⁶⁾。

$$\theta/(1-\theta) = [X^B/(1-X^B)] \exp \{ (E - z\omega\theta)/kT \} \quad (9)$$

但し、 θ : 被覆率 (表面の偏析サイトを偏析原子が占有している割合)、 X^B : 偏析原子のバルク濃度、 E : 偏析エネルギー、 z : 配位数、 ω : 相互作用のエネルギーで

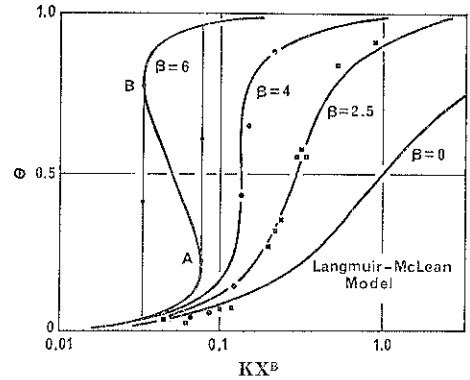


Fig. 11 The relationship between the coverage of selenium or tellurium on the grain-boundaries of iron and KX^B .

$K = \exp(E/kT)$, $\beta = -z\omega/kT$, $\circ$ selenium, $\blacksquare$ tellurium

正ならば偏析原子同志は互に反発し、負ならば引き合う。 k : ボルツマン定数、 T : 温度である。

ここで、 $\omega = 0$ 、すなわち偏析原子間に相互作用がないときには、(9)式は

$$\theta/(1-\theta) = [X^B/(1-X^B)] \exp(E/kT) \quad (10)$$

となり¹⁷⁾、Fig. 5 に示すようにバルク濃度が一定なら、 $\ln \{ \theta/(1-\theta) \}$ は $1/T$ に対して直線的に変化する。 $\text{Fe}(100)$ 面上の炭素の偏析は偏析した炭素原子間の相互作用がないため、Langmuir-McLean 型の偏析挙動を示すと言える。

さて、 ω の大きさにより偏析挙動が異なる例として、鉄中のセレン及びテルルの 1073 K における粒界への偏析挙動を Fig. 11 に示す¹⁸⁾。(9)式は X^B が小さいときには(11)式のように表わせる。

$$\begin{aligned} \theta/(1-\theta) &\approx X^B \exp(E/kT) \exp(-z\omega\theta/kT) \\ &\equiv KX^B \exp \beta\theta \end{aligned} \quad (11)$$

Fig. 11 の横軸を KX^B とすれば θ と KX^B の関係を β をパラメータとして記述することができる。したがって偏析原子間の相互作用により偏析量がどのように変化するかを E の異なる系に関して比較することが容易となる。

セレンの場合には $\beta = -(z\omega/kT) = 4$ 、テルルの場合には $\beta = 2.5$ としたとき(11)式に最も良く一致する。さらに、 $\beta = 6$ のときには Fig. 11 に示されるように点 A で被覆率は急激に変化する。これはいわば 2 次元の化合物の偏析に対応するもので、この場合には偏析原子間の相互作用があるので、偏析原子は表面上の勝手なサイトを占めることはできず、相転移後は規則性を持った偏析構造をとる。これは $\text{Fe}(100)$ 表面のイオウの偏析のように、表面に 2 次元相が偏析するということを意味している。

このように偏析原子間の相互作用の大きさにより、

Langmuir-McLean 型の偏析をするか、Fowler-Guggenheim 型の偏析をするかに分かれることが示され、統計熱力学的手法を用いることにより、偏析原子間の相互作用が偏析挙動にいかに関与を与えるかがわかる。

合金表面の偏析のように、非金属元素が金属元素と共に偏析するような現象を説明するために、Guttman は表面相はバルク相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¹⁰⁾。しかし、Guttman は3章で述べたような表面過剰量を基にしては考えていないため、表面相の濃度が何を指しているかが明確ではなく熱力学的考察には結びつかない。ここではこのような共偏析現象を説明するために Fowler-Guggenheim の考え方を2種類の元素が金属の表面に同時に偏析するというモデルに拡張したものの¹⁴⁾を用いることにする。

このモデルに基づくと、表面に偏析する原子 i 成分がどれほど表面のサイトを占有するかは次式のように示される¹⁴⁾。

$$\theta_i \left/ \left(1 - \sum_{j=1}^2 \theta_j \right) \right. = \left\{ X_i^B \right/ \left(1 - \sum_{j=1}^2 X_j^B \right) \right\} \times \exp \left[\frac{E_i - \sum_{j=1}^2 z_{ij} \theta_j}{kT} \right] \quad (12)$$

但し、 θ_i : i 成分の表面被覆率、 X_i^B : i 成分の固体内での濃度、 E_i : i 成分の偏析のエネルギー、 z_{ij} : 原子 i, j 間の相互作用のエネルギー。

これから、異種原子が共に偏析するときの偏析のエネルギーは次式のようにになる。

$$E_i - \sum_{j=1}^2 z_{ij} \theta_j \quad (13)$$

この式は原子の偏析エネルギーは偏析する同種原子間及び異種原子間の相互作用が負で大きいほど、また偏析量が大き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わかる。窒素はクロムと共偏析するときはリンよりも表面活性でないが、ニオブと共偏析する場合にはリンよりも表面活性になることが報告されている¹⁴⁾。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、窒素はクロムと共偏析する場合よりもニオブと共偏析する方が式(13)で示される偏析エネルギーの値が大きくなり、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 及び Nb_2N の生成自由エネルギーはそれぞれ 51.5 kJ/mol, 146.9 kJ/mol²⁰⁾ であり、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。

このように2種類の原子が表面に同時に偏析するとき

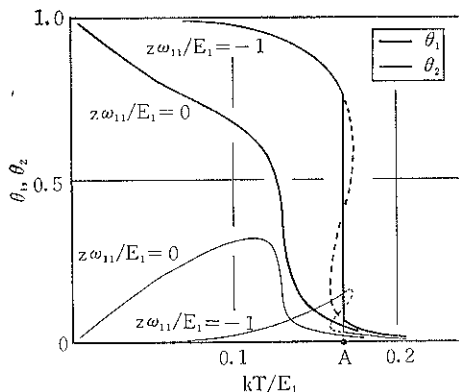


Fig. 12 The relationship between coverage and temperature on the supposition of $z\omega_{12}/E = -1$.

には、表面でのそれぞれの原子がどうなるかを示すと Fig. 12¹⁴⁾ のようになる。Fig. 12 の場合は、金属中に微量非金属元素が 100 at ppm, 添加金属元素は 1 at % とし、さらに非金属元素の偏析エネルギー E_1 は添加金属元素の偏析エネルギー E_2 の 10 倍で、かつ、金属元素同志の相互作用は無視している。Fig. 12 は非金属元素間の相互作用 ω_{11} が小さい方が共偏析の効果がより大きく現れることを示している。なお、Fig. 12 において点 A で表面組成が不連続に変化するが、これは Fig. 11 と同様に、表面での 2 次元の化合物の偏析という現象に対応する。

オーステナイト系ステンレス鋼表面では窒素やリンは合金元素と共に偏析するがイオウは共偏析しなかった。Fe(100) 面上での炭素や窒素¹¹⁾、低合金鋼表面上のリン²¹⁾の偏析の挙動はほぼ 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、リン間の相互作用は小さいということを示している。一方、Fe(100) 面上のイオウの偏析⁴⁾ の場合には表面に 2 次元化合物の偏析が生ずるが、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 Fig. 12 のとおり、共偏析の効果が現われやすく、イオウのように相互作用の大きい場合には共偏析の効果は現われにくいと言える。

5. 表面析出の熱力学

5.1 純金属の表面析出

金属中に含まれている微量元素が表面に単層に偏析するときの挙動は4章で説明した。ここではこれらの微量元素が表面で3次元的な厚みを持って析出する例を示す。Fig. 4 では Fe(100) 単結晶表面では、イオウのバル

ク濃度が 80 ppm 以上になると表面のイオウ濃度が増加している。これはバルク濃度が 80 ppm 以上になると、固体内で 3 次元の FeS の析出が生じ、2 次元化合物と 3 次元化合物が共存していることになる。

Fig. 13²²⁾ は 0.26 at % の炭素を添加したニッケル単結晶を加熱・冷却したときの Ni(111) 面上の炭素の挙動を示しているが 1065 K 付近で炭素のピークが不連続に減少し、さらに 1180 K 付近において著しい減少が見られる。LEED による測定から図中の G の領域は多層のグラファイトが析出している領域であり、B の領域では単層のグラファイトが表面に存在していることがわかった。A の状態は炭素の表面濃度はほとんどバルク濃度と等しく、この領域では炭素の偏析はほとんど認められない。1065 K 以下で認められた多層のグラファイトの析出は、バルクの炭素濃度が Ni-C 系の固溶限以上になり炭素がグラファイトとして析出したためであり、1180 K で認められる転移は表面に 2 次元化合物が偏析することを示すものである。

5.2 合金の表面析出

5.1 節では Fe-S 系、Ni-C 系というように 2 元系のバルクの相変態に伴う表面の相変態を記述したが、多元系の場合も同様の表面相変態が観察されている。

低炭素冷延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して、これが塗料のハジキの原因になるとされている²³⁻²⁵⁾。この鋼板は約 0.05% の炭素を含んだ低炭素鋼板であるが、他にもマンガンを、イオウ等を含んでいる。

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

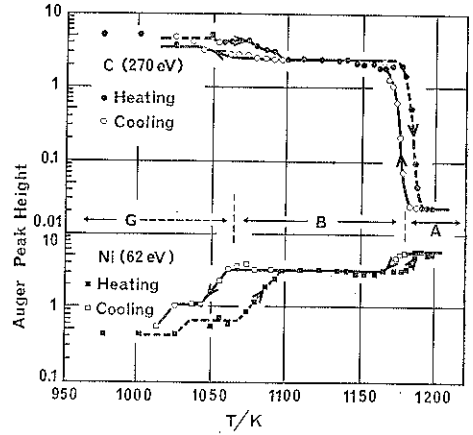


Fig. 13 The temperature dependence of Auger peak heights of carbon and nickel on the surface of Ni (111).

の変化を Fig. 14 に示す²⁶⁾。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表面からほとんど消失し、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 Fe と C 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起こりやすく、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。

表面での相変態がバルクの場合より約 50 K 低いということはマンガンによる Fe_3C の安定化²⁷⁾、表面に偏析したイオウによる Fe_3C の分解の妨害²⁷⁾ などにより説明

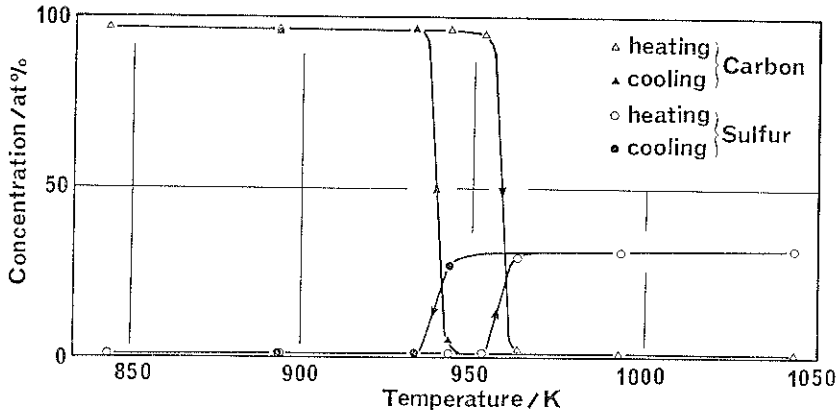


Fig. 14 The surface composition of Al-killed steel after holding 86.4 ks at each temperature.

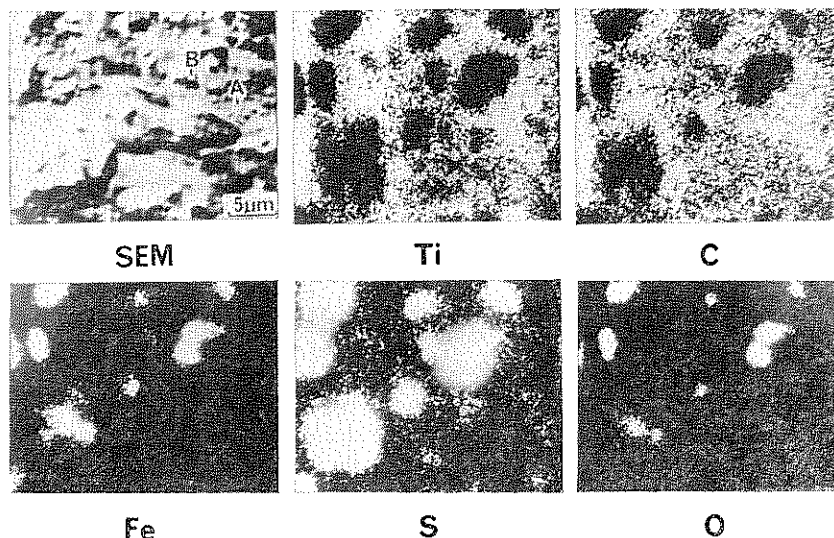


Fig. 15 The scanning Auger microprobe images of SUS 321 after annealing at 1100 K for 432 Ks.

される。実際、表面のイオウをスパッタリングにより常に除去しながら表面組成の変化を調べると、表面の相変態点はバルクの場合と一致することが確認された²⁸⁾。

ステンレス鋼の場合も固体内部には炭化物や窒化物が析出している。もし、固体内部から適切な化合物を表面に析出させることができれば、析出した化合物は剝離しても加熱することにより再び内部から析出してくることが期待され、この析出現象はいわば“自己修復機能”を有する表面処理法になると考えられる。

現在のところ、ステンレス鋼内部から析出する化合物は炭化チタン²⁹⁾と窒化ホウ素^{30,31)}に限られている。

Fig. 15 は SUS 321 ステンレス鋼 (18-8 ステンレス鋼をベースとし、チタンを含有するステンレス鋼) を真空中、1100 K で 432 ks 加熱した後の表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 像と元素分布 (SAM) 像である²⁹⁾。この図から SUS 321 ステンレス鋼を真空中で加熱すると表面に炭化チタン皮膜が析出することが示された。しかし、この炭化チタン皮膜は均一ではなく、直径約 1 μm 程度の穴がところどころにあり、これらの穴の底はステンレス鋼で、その表面にイオウや酸素が偏析する。なお、この炭化チタンの皮膜の厚さは 1100 K で 432 ks 加熱後には約 0.05 μm に達した。

窒化ホウ素は気体との相互作用が小さく³²⁾、吸着に対して不活性であることが考えられる。したがってステンレス鋼の表面上に窒化ホウ素を内部から析出させることができれば、窒化ホウ素に覆われた表面は気体の吸着量が少なく真空容器壁として望ましい表面になることが期待される。そこで表面に窒化ホウ素皮膜を析出させるこ

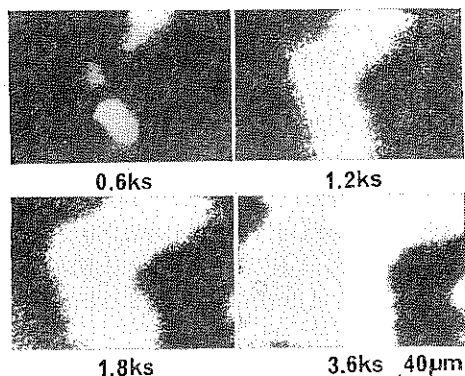


Fig. 16 Change of Auger images of nitrogen on the surface of SUS 304 doped with nitrogen and boron at 1100 K.

とを目的として 18-8 ステンレス鋼にホウ素と窒素をそれぞれ 0.01%, 0.16% 添加した合金を溶製し、真空中、高温における表面組成の変化を調べた³³⁾。

Fig. 16³³⁾ はこの合金を真空中 1100 K で加熱したときの表面の窒素の分布の変化を示したもので、時間が経つにつれて窒素が表面に広がっていくことがわかる。ホウ素の分布の変化も窒素の場合と全く同じであり、窒化ホウ素皮膜が析出してくることを示している。窒化ホウ素が析出していない部分はステンレス鋼で、ここにはイオウが偏析している。すなわち、窒化ホウ素は粒界を経由して表面に現れ、イオウが偏析した表面の上に広がっていくことがわかる。しかし、1100 K で 432 ks 加熱した後も表面は完全には窒化ホウ素で覆われず、イオウが偏析した部分が残存する。但し、表面に析出した窒化

ホウ素は気体の吸着に対しては不活性であった。

この合金を真空容器用材料として実用に供するためには、表面が窒化ホウ素皮膜により覆われていない部分ができるだけ少なくならなければならないが、この合金では窒化ホウ素皮膜により覆われていない部分がかかなりある。そこで窒化ホウ素皮膜が表面に均一に広がることを妨害しているのは表面に偏析するイオウであると考えられるので、イオウとの結合力が強いセリウムを微量添加したところ、表面を窒化ホウ素皮膜が覆う割合が著しく増大した。

以上述べてきたように、金属の内部から単体あるいは化合物が固体内の固溶限以上含まれると表面析出が生ずることがあり、またこの析出挙動がイオウの偏析挙動と密接に関連することがわかった。このような現象を説明するには4.3節で述べたような相平衡論的考え方を用いると良い。

5.3 相平衡論的手法

ここでは最も簡単なモデルとして、元素(1)の中に固溶していた元素(2)が元素(1)の表面に3次元的な厚みを持って析出するとする。

このように表面に3次元的な厚みを持った析出層が存在するときはバルク相と表面析出層の間の界面過剰量はどうのように定義されるかを考えてみよう。

4.3節と同様に、Gibbs の dividing surface モデルに基づき、Fig. 17²⁹⁾ に示すように元素(1)の界面過剰量がなくなる位置を dividing surface とする。したがって元素(2)の界面過剰量は Fig. 17 の点を打った部分に存在する元素(2)のモル数からハッチした部分に存在する元素(2)のモル数を差し引いたものになる。このとき界面相の定義を3章に述べたものと同じようにすれば、界面相のギブス自由エネルギーを定義することができる。

このようにして界面相のギブス自由エネルギーが定義されると、free energy diagram を用いてこの現象が考察できる。Fig. 18 に考えている系の free energy diagram を示す。縦軸は free energy で横軸は元素(2)の固体内、表面相及び界面相の濃度で、それぞれ X_2^B , X_2^S , X_2^I で示す。元素(2)が内部で析出する場合のギブス自由エネルギー ${}^P G^B$ は表面で析出する場合のギブス自由エネルギー ${}^P G^S$ よりも必ずみエネルギー分が多く⁵⁾、さらに元素(2)が固体内部で分散している状態は表面で析出しているときよりも界面の面積が多く、それに伴って界面エネルギー分も多くなっている。したがって free energy diagram 上では Fig. 18 に示すように、 ${}^P G^B$ は ${}^P G^S$ の上部に位置する。固体内部に析出が生ずる場合には ${}^P G^B$ と、元素(2)が元素(1)内に固溶しているとき

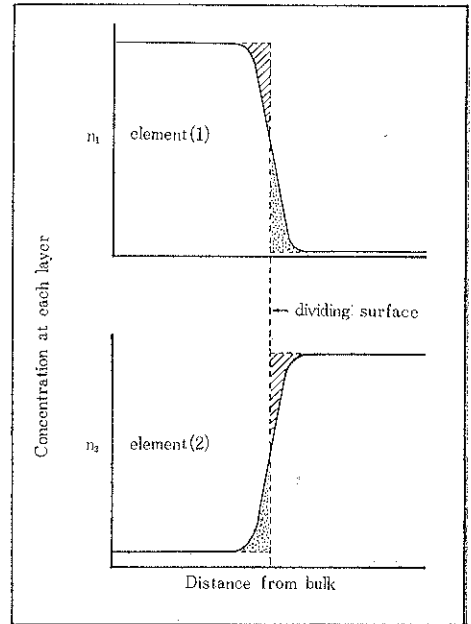


Fig. 17 Schematic illustration of dividing surface.

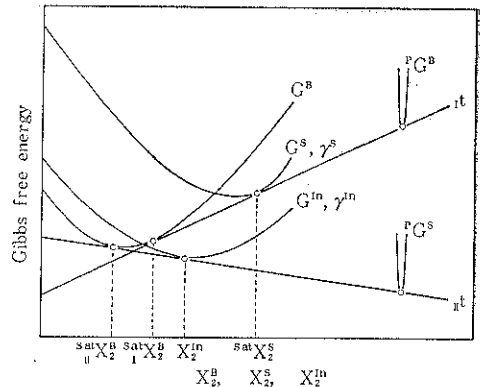


Fig. 18 Free energy diagram on the surface (surface precipitation occurred).

のギブス自由エネルギー、 G^B との間に共通接線 it が引け、 it と G^B の接点が元素(1)内における元素(2)の固溶限、 ${}^{Sat}X_2^B$ となる。 γ をパラメータとした表面のギブスエネルギー、 G^S を X_2^S の関数として描いたもののうち、 it に接する G^S が実現する G^S であり、そのときの γ が表面相の表面張力、 γ^S となる。そして it と G^S の接点が元素(2)の表面飽和濃度、 ${}^{Sat}X_2^S$ となる。 X_2^B を ${}^{Sat}X_2^B$ 以上にしても固体内の析出量が増すのみで ${}^{Sat}X_2^S$ の値は変化しない。

この場合は表面が元素(2)の析出サイトになっていないためであるが、一方、表面に析出が生ずる場合には

Table 1 Free energy of formation (1000 K) (kcal/g-atom of metal)

□ surface precipitation: □ co-segregation

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

P^G と G^B の間に共通接線 Πt が引け、 Πt と G^B との接点が元素(1)の中の元素(2)の固溶限、 $\Pi^{Sat}X_2^B$ となる。Fig. 18 に示されるように、 $\Pi^{Sat}X_2^B$ は $\Pi^{Sat}X_2^B$ よりも小さいため、元素(2)は元素(1)の内部では析出せず全て表面析出する。このときの界面のギブス自由エネルギー G^{Π} 、表面張力 γ^{Π} 、および元素(2)の界面濃度 X_2^{Π} を前と同様に決めることができる。 X_2^B を $\Pi^{Sat}X_2^B$ 以上にしても X_2^{Π} の値は変わらず表面への析出量が増していくのみである。したがって一定温度で X_2^B を増していくと、Fig. 18 に示されるように P^G は P^B よりも free energy diagram 上では下に位置しているため G^B 、 G^{Π} と P^G の間の共通接線 Πt で示される平衡が、 G^B 、 G^S と P^B の間の共通接線 $1t$ で示される平衡よりも先に成立する。このため元素(2)は元素(1)の内部では析出せず表面で析出することになる。

以上は最も単純な2元素について相変態を論じたが、低炭素鋼板のような Fe-C-S 3元素の場合には3元素の free energy diagram を用いて考えると、イオウの偏析により表面が安定化され、その結果、析出が生じにくくなるということが示されるが、詳しくは原著²⁷⁾を参照されたい。

このように表面析出現象は熱力学的に説明されるが、まだこのような表面析出に関する研究が少なく、現在のところ、どのような化合物は表面析出し、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。これらを予測するためには、原子間の相互作用を仮定した統計熱力学的モデルを用いなければならないが、いまのところ、明確なモデルはない。

Table 1³⁴⁾ に金属1グラム原子あたりの化合物の生成自由エネルギーを示す。これらは文献²⁰⁾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現象を説明することができる。

Table 1 中で太い実線で囲んだ化合物は表面析出する化合物で、点線で囲んだ化合物は金属が、その相手の非金属元素と共偏析するものである。これから予想されることは、化合物が析出するには生成自由エネルギーが 40 kcal/g 前後で、共偏析が生ずるには 4~18 kcal/g であることがわかる。すなわち表面析出する化合物はかなり安定なもので、共偏析する金属元素と非金属元素はその対応する化合物がそれほど安定ではないものといえよう。但し酸化物や硫化物がなぜ表面析出しないのか、シリコン化合物はなぜ共偏析も表面析出もしないのかということは、これからでは説明できない。

6. おわりに

以上主として、金属材料中の微量成分が表面に単層の偏析をする場合や、3次元的な厚みを持って析出する場合について熱力学的な観点から説明した。現在のところ、金属材料の表面状態を完全に予測し、そしてそれを制御するということはこのような説明からだけでは十分に可能なこととはいえない。しかし、今後さらに基礎的なデータを積み重ねることにより、現象を原理的に明らかにして、表面状態を制御すも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。

文 献

- 1) H. J. Grabke, E. M. Petersen and S. R. Srinivasan: Surf. Sci. **67**, 501 (1977).
- 2) M. P. Seah: Acta Met. **25**, 345 (1977).
- 3) “粒界の偏析と鋼の諸性質”: 日本鉄鋼協会, 日本金属学会, 日本学術振興会編 (1979).
- 4) 新居和嘉, 吉原一敏: 日本金属学会誌, **44**, 100 (1980).

- 5) P. Wynblatt and R. C. Ku: *Surface Sci.* **65**, 511 (1977).
- 6) R. Defay and I. Prigogine: "Surface Tension and Adsorption", (Longmans, London, 1966) p. 161.
- 7) J. W. Gibbs: "Scientific Papers", (Dover, New York, 1961) p. 1.
- 8) 新居和嘉: 日本金属学会会報, **13**, 321 (1974).
- 9) J. P. Hirth: "Structure and Properties of Metal Surface", (Maruzen, Tokyo, 1973) p. 10.
- 10) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **43**, 409 (1979).
- 11) H. J. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber and H. Viefhaus: *Surf. Sci.* **63**, 377 (1977).
- 12) J. C. Hamilton and J. M. Blakely: *Surf. Sci.* **58**, 397 (1976).
- 13) H. J. Grabke, H. Viefhaus and G. Tauber: *Arch. Eisenhüttenwesen* **49**, 391 (1978).
- 14) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **46**, 494 (1982).
- 15) C. L. Briant and R. A. Mulford: *Met. Trans. A* **13**, 745 (1982).
- 16) R. H. Fowler and E. A. Guggenheim: "Statistical Thermodynamics", (Univ. Press, Cambridge, 1956) p. 429.
- 17) D. McLean: "Grainboundaries in Metals", (Clarendon Press, Oxford, 1957) p. 116.
- 18) E. D. Hondros and M. P. Seah: *Met. Trans. A* **8**, 1363 (1977).
- 19) M. Guttman: *Surf. Sci.* **53**, 213 (1975).
- 20) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: "Metallurgical Thermochemistry", (Pergamon Press, Oxford, 1979) p. 267.
- 21) A. C. Yen, W. R. Graham and G. R. Belton: *Met. Trans. A* **9**, 31 (1978).
- 22) J. C. Shelton, H. R. Patil and J. M. Blakely: *Surf. Sci.* **43**, 493 (1974).
- 23) 矢野 徹, 有賀慶司, 荒瀬健一, 西条謹二: 金属表面技術, **25**, 131 (1974).
- 24) Y. Inokuti: *Trans. ISIJ* **15**, 314 (1975).
- 25) V. Leroy, J. Richelmi and H. Graas: "Metallurgical Reports C. R. M. No 49", **49** (1976).
- 26) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **44**, 549 (1980).
- 27) 吉原一紘, 新居和嘉: *ibid.* **45**, 283 (1981).
- 28) 倉橋正保, 吉原一紘, 新居和嘉: "日本金属学会講演概要(秋期大会, 1981)" p. 203.
- 29) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **46**, 963 (1982).
- 30) 吉原一紘, 新居和嘉: *ibid.* **47**, 941 (1983).
- 31) R. H. Stulen and R. Bastasz: *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 940 (1979).
- 32) H. E. Thomas, R. N. Ramsey and R. A. Pierotti: *J. Chem. Phys.* **59**, 6163 (1973).
- 33) K. Yoshihara, M. Tosa and K. Nii: *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 1804 (1985).
- 34) 新居和嘉: 防食技術, **31**, 664 (1982).