

.....
 原 著 論 文 (3)

TiC の 表 面 析 出 機 構

池 田 雄 二・吉 原 一 紘・新 居 和 嘉*

金属材料技術研究所筑波支所 〒305 つくば市千現 1-2-1

* 金属材料技術研究所 〒153 目黒区中目黒 2-3-12

(1988年8月5日 受理)

Mechanism of TiC Surface Precipitation

Yuji IKEDA, Kazuhiro YOSHIHARA and Kazuyoshi NII*

Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals

1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi 305

* National Research Institute for Metals

2-3-12, Nakameguro, Meguroku, Tokyo 153

(Received August 5, 1988)

Our previous work on Ti containing alloys shows that TiC precipitated at the alloy surfaces acts as an adhesive between the ceramics and the alloy. It is important, therefore, to elucidate the mechanism of the TiC surface precipitation on the alloys. It is noted that precipitation of small TiC particles in alloy matrices produces the interfacial and strain energy at the interface, and the extra energy from these sources appears to be responsible for the precipitation of these TiC particles to the surface. This work shows that small TiC particles are present in the matrix of these Ti containing alloys throughout the temperature region in which the extensive surface precipitation of TiC is observed, although according to an available phase diagram the TiC precipitate is absent in the matrix of these alloys. If the surface TiC originates from TiC in the matrix, the TiC surface precipitation rate must increase with increasing diffusivity of Ti and C in the matrix. This diffusivity effect was experimentally confirmed. These results are in accord with the presumption that the driving force for the surface precipitation is the interfacial and strain energy.

1. 緒 言

当研究室では SUS 321 ステンレス鋼を加熱すると表面に TiC が析出することを見だし^{1,2)}, この TiC がセラミックスとの接合力を強化することを報告した^{3,4)}。さらに Fe-C-Ti 合金を用いて, TiC が表面析出するのは SUS 321 だけではないこと, TiC を表面析出させるためには $[Ti]/[C] > 1$ (原子%) とする必要があること, Fe-C-Ti 合金の場合も TiC が表面析出するような合金であれば Al_2O_3 コーティング層との接合力が強化されて耐酸化性が著しく向上すること, などを報告した⁵⁾。これらの合金において TiC は単分子層としてではなく, いずれもある厚さをもった層として表面に析出する。単分子層の偏析ならば表面自由エネルギーの減少によって説明できる。すなわち TiC が表面活性な物質であれば,

TiC が表面偏析する事により表面自由エネルギーが減少するから, TiC の単分子層は形成され得る。しかしこの単分子層の上に第 2, 第 3 ……層の TiC が析出しても表面自由エネルギーはほとんど変わらなくなるから, ある厚さをもった層として TiC が表面析出するための駆動力としては, 表面自由エネルギーだけでは不十分である。そこで本報では TiC が単分子層以上のある厚さをもった層として表面析出するメカニズムを考察する。

まず考えられるのは, TiC がマトリックス内に析出しており, その周囲の格子が歪んでいることである。格子が歪んでいるならば, TiC が表面へ移動することにより, 歪みエネルギーが解放されるであろう。また, TiC が非常に小さい粒子としてマトリックス中に分散していれば, TiC の曲率半径は非常に小さく, 界面エネルギーが大きいはずである。したがって, この TiC が合金表面へ

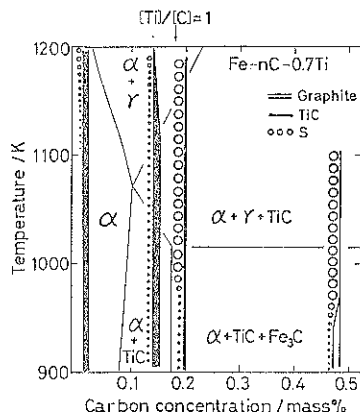


Fig. 1 Phase diagram of Fe-nC-0.7Ti alloys⁶⁾. The tendency of surface segregation and precipitation is schematically represented at the position corresponding to the carbon concentration of the alloys⁶⁾.

移動して比較的フラットな層として析出すれば、曲率半径が大きくなり界面エネルギーは減少する。すなわち一種のオストワルド成長が期待される。この際 TiC は分子状では拡散しにくいので、Ti と C に分解して拡散すると考えられる。

以上のメカニズムはいずれもマトリックス中に TiC の析出があることを前提にしている。一方、Fig. 1 は Fe-nC-0.7Ti 系状態図⁶⁾の上に TiC の表面析出傾向を描きこんだものである⁶⁾。Fig. 1 から明らかなように Fe-0.02C-0.7Ti および Fe-0.14C-0.7Ti 合金においては、状態図上マトリックス中に TiC の析出がない領域においても TiC の表面析出が起きている。この点については、これらの領域においても実際にはマトリックス中に TiC が存在することを示唆したが⁶⁾、今回はより詳細に調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料調製

電解鉄、99.8%チタン棒の小片およびグラファイトを所定の割合に溶解したインゴットを、約 15×15 mm の角材に鍛造した。これらの合金の分析結果を Table 1 に示す。表面析出測定用には、この角材を厚さ約 1 mm にスライスし、周囲を切り落として約 10×10 mm の試片とした。これをエメリおよびダイヤモンド研磨し、ア

セトンで洗浄した。またマトリックス中にある TiC を検出するため 1450 K に加熱する試料については、長さ数十 mm に切断し、石英管に真空封入した。

2.2 表面析出挙動の測定

オージェ電子分光分析装置 (AES) 試内の加熱ホルダに料をとりつけ、 10^{-7} Pa の真空中において 1020 K で 86.4 ks (24h) 加熱し、表面に析出した TiC を Ar イオンでスパッタして、TiC 析出層の厚さを推定した。つぎに、同じく加熱ホルダにとりつけた試料を Ar イオンスパッタでクリーニングした後加熱した時の表面組成の変化を追跡した。温度は 1150 K または 900 K である。1150 K では、Fe-0.02C-0.7Ti は α 相であるため Ti や C の拡散速度が大きく、したがって TiC の表面析出速度も大きいと考えられる。それに対して Fe-0.14C-0.7Ti はこの温度では $\alpha + \gamma$ 領域にあり、拡散速度の小さい γ 相を含むため表面析出速度も比較的小さいと考えられる。一方 900 K では、両合金とも α 相であるから、合金による拡散速度の違いはないであろう。

2.3 マトリックス中に析出した TiC の検出

上記のスライスした試験片を石英反応管中につらし、 H_2 気流中、1350 K で 32.4 ks (9 h) 加熱し水冷した。また、長さ数十 mm に切断した鍛造材を石英管に真空封入し、1450 K で 345.6 ks (96h) 加熱後水中で石英管を割って急冷した試料もつくった。いずれも切断面をエメリ、ダイヤモンド及びアルミナで研磨し、EPMA で析出物の分析を行った。

3. 実験結果

Fig. 2 は Fe-0.14C-0.7Ti に TiC を表面析出させた後、Ar イオンでスパッタしていった時の Ti, C, Fe の表面濃度変化である。スパッタ前には Fe が検出されないから、表面はほぼ完全に TiC に覆われたことが分かる。Ti と C の濃度が一致しないのは、感度係数が金属用のもの⁷⁾であって化合物用のものでないためである。しかしオージェピークの形は TiC のもの⁸⁾と一致する。これを Ar イオンでスパッタしていくと、約 30 s で Fe が痕跡程度に現れる。この装置による Ta_2O_5 のスパッタ速度は、60 s で 10 nm 程度であるから、TiC のスパッタ速度が Ta_2O_5 のものと同程度だとすれば、析出した TiC 層の厚さはもっとも薄い部分でも 5 nm

Table 1 Chemical composition of Fe-C-Ti alloys (mass%).

Alloy	C	Ti	Si	Mn	P	S	Fe	Ti/C(at%)
Fe-0.02C-0.7Ti	0.021	0.695	0.006	0.001	0.002	<0.001	bal.	8.00
Fe-0.14C-0.7Ti	0.143	0.74	0.008	0.017	0.002	0.0004	bal.	1.29

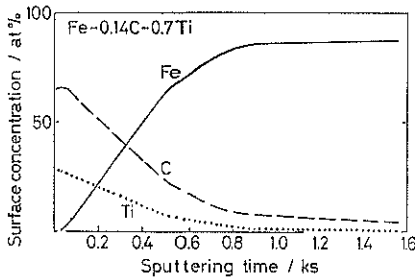


Fig. 2 Estimation of the thickness of TiC layer formed on Fe-0.14C-0.7Ti alloy heated at 1020 K for 86.4 ks (24 h) in a vacuum. If sputtering yield of TiC is of the same order as Ta_2O_5 (60s of sputtering corresponds to about 10 nm thickness for Ta_2O_5), the thickness of TiC is estimated to range from 5nm to several hundreds nm depending on the location.

程度はあると推定される。さらに、Ti が表面から消失するまでには、約 1 ks かかっているから、Ar イオンの

ミクシング効果を考えても、TiC 表面析出層はかなりの厚さになっていることが分かる。したがって、緒言で述べたように TiC 表面析出を表面自由エネルギーの減少のみによって説明するのは不可能である。

状態図⁶⁾によると Fe-0.02C-0.7Ti および Fe-0.14C-0.7Ti 合金には 1350 K では TiC の析出がないはずである。しかしこれらの合金を 1350 K で 32.4 ks 加熱後水冷し、その断面を光学顕微鏡で観察すると、中心が黄色で周囲が灰色の析出物が認められる。このような析出物を EPMA で分析した結果を Fig. 3 と Fig. 4 に示す。この図によれば比較的大きい析出物の中心部は主として Ti と N から成り、周囲は主として Ti と C から成っていることが分かる。これらの結果と、TiN の周りに TiC が生ずるという報告⁹⁾ とを考慮すると、マトリックス中に TiC が存在していることは間違いないであろう。しかし、この温度では低温で生じた TiC が固溶せずに残っていたかも知れないと考えて、さらに温度を上げて 1450 K で 345.6 ks 加熱し水冷した。その結

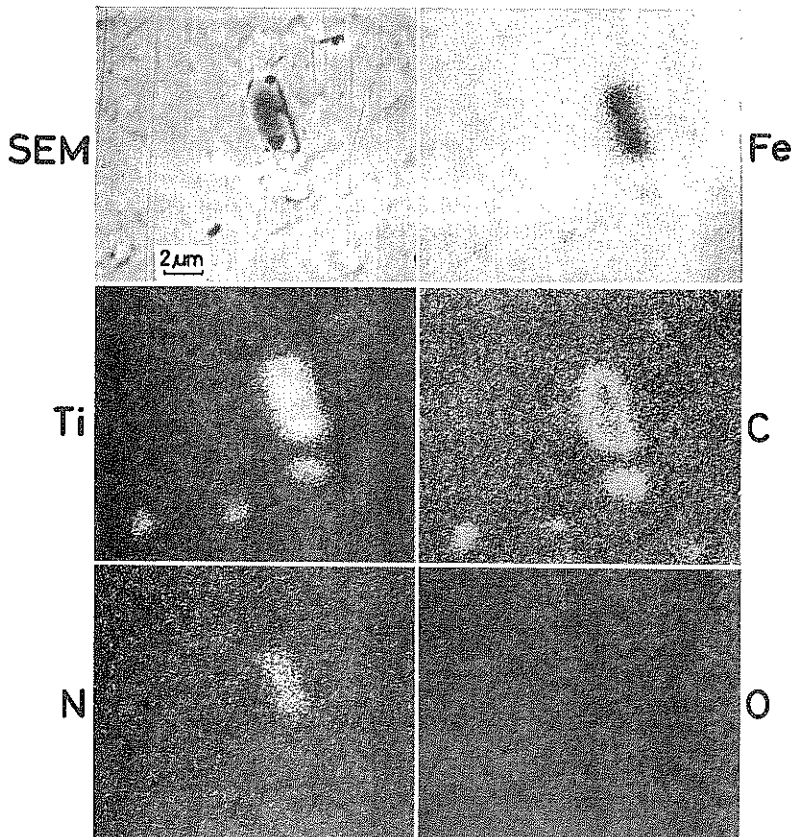


Fig. 3 Detection of TiC precipitated in Fe-0.02C-0.7Ti alloy heated at 1350 K for 32.4 ks (9h) in a stream of H_2 and then water quenched. Elemental distribution was measured on a cross section by EPMA.

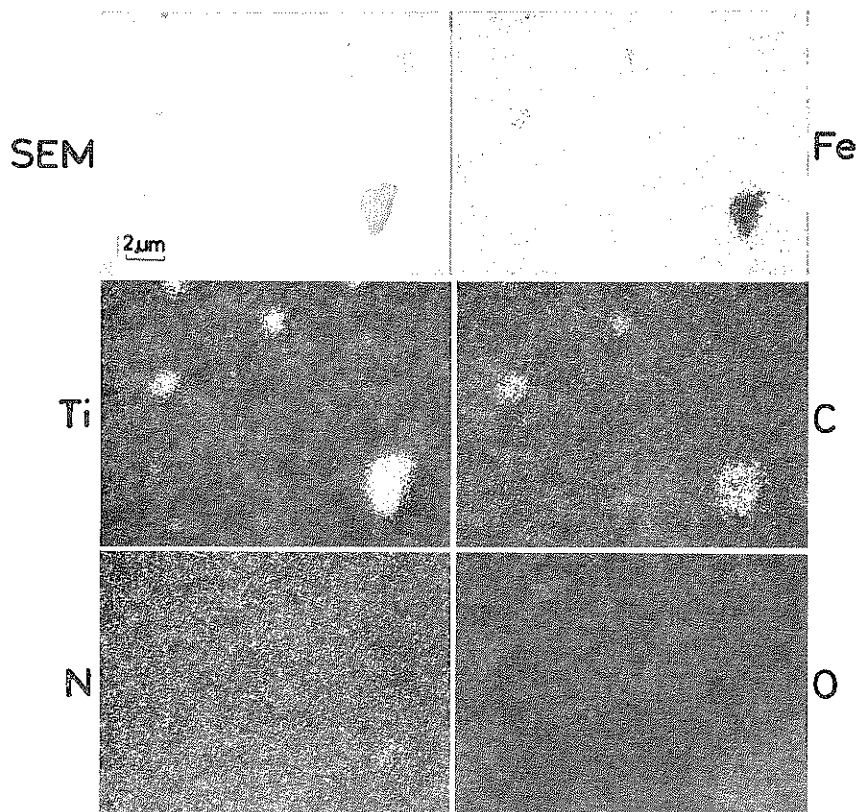


Fig. 4 Detection of TiC precipitated in Fe-0.14C-0.7Ti alloy heated at 1350 K for 32.4 ks (9h) in a stream of H_2 and then water quenched. Elemental distribution was measured on a cross section by EPMA.

果を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。かなり大きな TiC が検出されている。すなわち、1450 K という高温であっても TiC はオストワルド成長を起こさず、マトリックスの中へ固溶してしまうことはない。また、より小さい TiC 析出物も散在している。さらに、既報のように 900 K で 1200 ks (333 h) 加熱したときにも TiC がマトリックス中に検出されている³⁾。結局、両合金とも全測定領域においてマトリックス中に TiC の析出物を有することが明らかになった。

上述の様にマトリックス中に検出された TiC は表面へ析出することによって安定化するはずであるが、その際 TiC が分子状で拡散するとは考えにくい。界面エネルギー、歪みエネルギーのほか、多分表面自由エネルギーをも駆動力として TiC が表面偏析し第 1 層が生ずると、表面直下の Ti と C の濃度が減少して濃度勾配が発生する。そこで、マトリックス内部から Ti と C が拡散して来るが、そうするとマトリックス中の Ti と C との濃度が減少するので、内部に析出していた TiC が Ti と C に分解、固溶し表面へ拡散して行くであろう。し

たがってマトリックス中での拡散速度が TiC の表面析出速度に反映するはずである。Fig. 7 は両合金を 900 K で加熱したときの表面濃度変化であるが、非常に良く似た挙動を示している。この温度においては、Fig. 1 から分かるように両合金ともマトリックスは α 相であるから、当然の結果である。一方 Fig. 8 は 1150 K で加熱したときの結果であるが、Fe-0.02C-0.7Ti の場合には表面の TiC 濃度が急増し Fe はほとんど消失してしまうのに対し、Fe-0.14C-0.7Ti の場合には TiC の増加速度は小さく Fe の減少も非常に遅い。この結果も状態図から予想されるものと良く一致する。すなわちこの温度では Fe-0.02C-0.7Ti は事実上 α 相であるのに対し、Fe-0.14C-0.7Ti はかなりの γ 相を含むからである。そして後で述べるように γ 相における溶質の拡散速度は α 相における速度より数桁小さい。

4. 考 察

Table 2 は α -Fe および γ -Fe 中における C, Ti および S の拡散係数を計算した結果である^{10,11)}。1150 K で

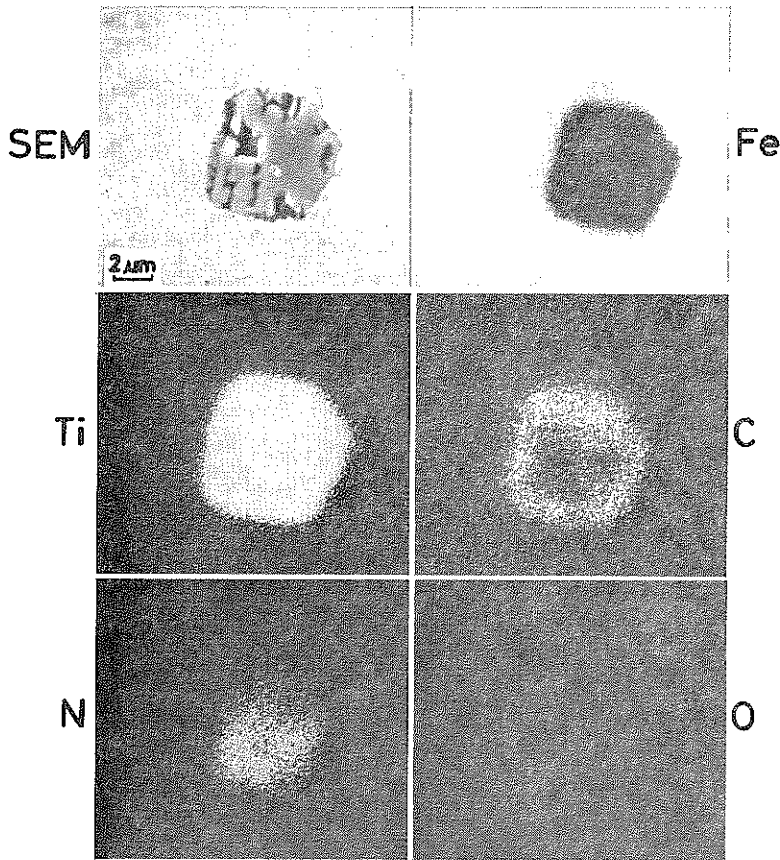


Fig. 5 Detection of TiC precipitated in Fe-0.02C-0.7Ti alloy heated at 1450 K for 345.6 ks (96 h) in a vacuum and then water quenched. Elemental distribution was measured on a cross section by EPMA.

は α -Fe 中における C および Ti 拡散係数は γ -Fe 中におけるものの 100 倍である。この差が Fig. 8(a), (b) のような差となって現れたものと考えられる。また 1150 K における γ -Fe 中の C の拡散係数は、900 K における α -Fe 中の拡散係数よりかえって小さいくらいである。Fe-0.14C-0.7Ti の場合には 900 K (α 領域) でも、1150 K (γ 領域) でも TiC の表面析出速度がほとんど変わらないのも (Fig. 7(b), Fig. 8(b), Ti と C の拡散係数の大きさがあまり変わらないことが反映しているためと考えられる。

また最近の結果¹²⁾によると、Fe-0.01C-0.6Ti 合金ではマトリックス中に TiC が検出されず、真空中で加熱したとき TiC の表面析出が起こらなかった。これは TiC が表面析出するためには、マトリックス中に TiC が析出している必要があることを示している。

以上の結果及び考察より、緒言で述べたようにマトリックス中への TiC 析出による格子の歪みとオストワルド成長とが表面への TiC 析出の原因であることは間違

いないと考えられる。

しかし、それならばマトリックス中に微小な硫化物や酸化物が析出していることは非常にしばしば経験することであるから、硫化物や酸化物の表面析出もしばしば観測されそうなものであるが、実際には観測されない。S のオージェピークはほとんど常に現れるから、S が表面に出てくることは確かであるが、そのピークは 10 s 程度の Ar イオンスパッタによって大部分消失するから、TiC のような厚さをもった析出物ではない。硫化物の表面析出が観測されない原因の一つとして、イオンポンプによる 10^{-7} Pa の真空中においては、硫化物が存在し得るほど S のポテンシャルが高くないことが考えられる。したがって、もし硫化物が表面に析出したとしても、厚く成長する前に分解してしまうはずである。

先に報告したように¹¹⁾ O のオージェピークも低温ではしばしば現れる。しかし、Ti のように O との親和力の大きな元素を含む合金では特に現れやすく、かつそれは温度を上げると消失してしまう。したがって、低温で現

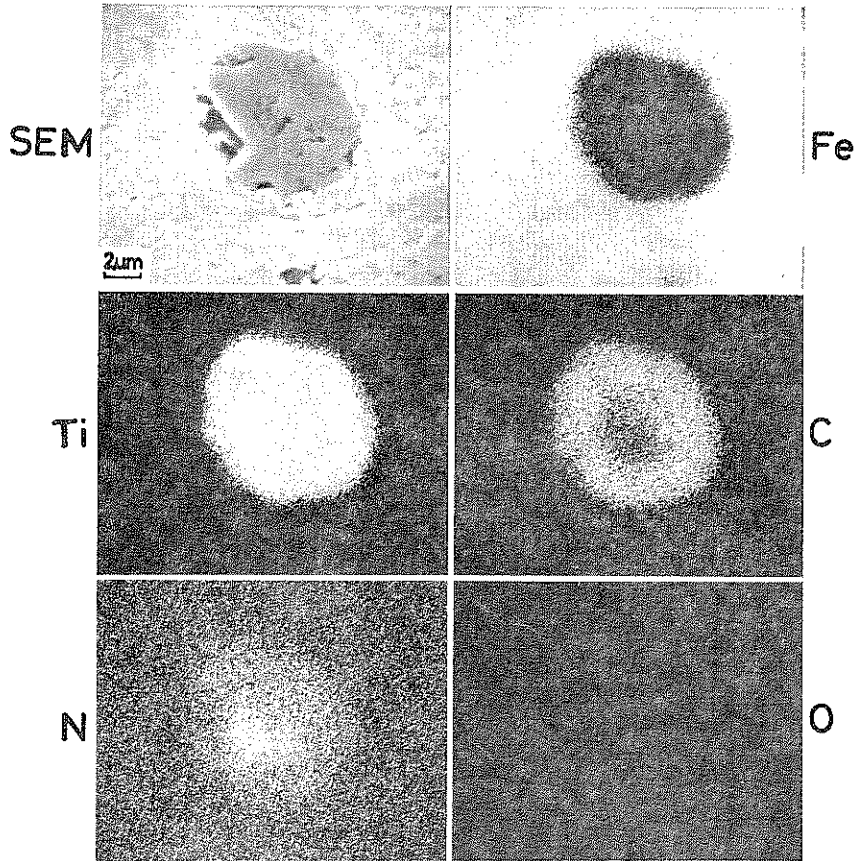


Fig. 6 Detection of TiC precipitated in Fe-0.14C-0.7Ti alloy heated at 1450 K for 345.6 ks (96 h) in a vacuum and then water quenched. Elemental distribution was measured on a cross section by EPMA.

れるOのピークはマトリックス内部から表面に偏析してきたOによるもののみではなくて、装置内に H_2O として残存していたOと Ti などが反応して生じた酸化物によるものも多いであろう。高温になるとOのピークが消失するのは、その酸化物が不安定になり、分解してしまうためと考えられる。

次に、CにくらべてSなどはマトリックス中での拡散速度が小さいことも、硫化物の表面偏析が観測されない原因であると考えられる。Table 2 から分かるように、900 K では α -Fe 中の S の拡散係数は C の係数より5桁も小さい。したがって、硫化物が分解しないような低温において十分長時間アニールすれば、硫化物層の表面析出を観測できる可能性があるが、通常の実験条件では観測できなくて当然である。

5. ま と め

(1) Ti と C を含む合金においては、しばしば単分

子層以上のある厚さをもった層として TiC が表面析出するが、その様な合金はマトリックス内に TiC の析出物を有する。

(2) TiC の表面析出は拡散過程を含むため、表面析出速度にはマトリックス中の拡散速度が大きく反映する。

(3) TiC を単分子層以上の厚さに表面析出させる主な駆動力は次の2つであると考えられる。

- a) マトリックス内の TiC が表面に移動することによって格子の歪みエネルギーが解放されること。
- b) マトリックス内に析出した曲率半径の小さい TiC が表面に層となって析出すると、曲率半径が大きくなり界面エネルギーが減少すること。

(4) 硫化物などがマトリックス内に析出しているも単分子層以上の厚さをもった層として表面析出しないのは、それらが真空中、高温で不安定であることと、マトリックス中での拡散速度が小さいためである。

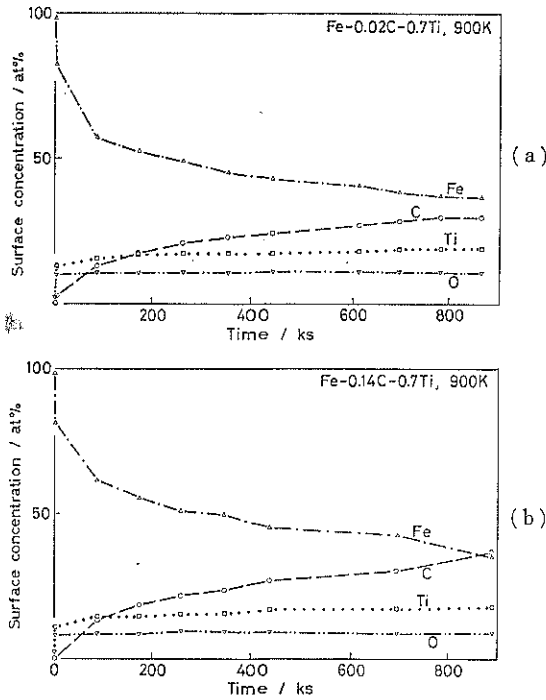


Fig. 7 Surface concentration change of the alloys heated at 900 K as a function of time. TiC precipitation rate is very similar on both alloys.

Table 2 Diffusion coefficients of C, Ti and S in α - and γ -Fe(m²/s).

	at 900 K	at 1150 K	
	in α -Fe	in α -Fe	in γ -Fe*
C	1.7×10^{-11}	5.9×10^{-10}	5.2×10^{-12}
Ti	4.8×10^{-18}	9.5×10^{-15}	6.0×10^{-17}
S	1.3×10^{-16}	1.1×10^{-13}	1.4×10^{-14}

* Extrapolated value.

文 献

- 1) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌 43, 409 (1979).
- 2) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌 47, 941 (1983).
- 3) 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌

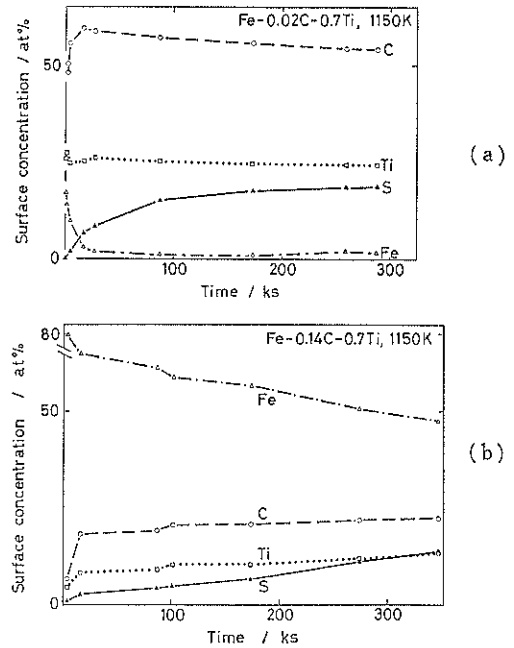


Fig. 8 Surface concentration change of the alloys heated at 1150 K as a function of time. TiC precipitation rate is much greater on Fe-0.02C-0.7Ti than Fe-0.14C-0.7Ti.

50, 915 (1986).

- 4) 土佐正弘, 吉原一紘: 表面科学 8, 254 (1987).
- 5) 池田雄二, 土佐正弘, 木村 隆, 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌 51, 839 (1987).
- 6) "Metals Handbook" 1948 ed. ASM (1948) p. 1255.
- 7) L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber: "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", 2nd. ed. (Perkin-Elmer Corporation, 1978).
- 8) C. C. Chang: "Characterization of Solid Surfaces", ed. by P. F. Kane and G. B. Larrabee (Plenum Press, New York, 1974) p. 509.
- 9) 黒沢文夫, 田口 勇, 谷野 満, 松本龍太郎: 日本金属学会誌 45, 63 (1981).
- 10) S. Mrowec: "Defects and Diffusion in Solids" (Elsevier Scientific Pub. Co., 1980) p. 400.
- 11) 日本金属学会編: "金属データブック" 改訂 2 版 (丸善, 1984) p. 26.
- 12) Y. Ikeda, M. Tosa, K. Yoshihara and K. Nii: MRS Intern. Meeting on Advanced Materials" Tokyo, May 30-Jun. 3, 1988.