

特別講演

□西山賞受賞記念

表面科学と鉄鋼材料の開発

新居和嘉* Asian Institute of Technology Professor
Kazuyoshi Nii

Surface Science and Development of Steels

1 はじめに

金属を高真空中で加熱すると金属中に含まれているある種の微量元素が表面に偏析または析出し、表面の組成は含まれている微量元素の種類、量により著しく異なってくる。このような組成の異なった表面は、それが関与する金属の特性、例えば気体分子の吸脱着や溶解、液体との濡れ、固相同士の接合・分離現象等に大きな影響を与える。そしてそれはさらに材料の脱・浸炭、ガス溶解、焼結、固相接合、耐酸化性やそのための表面改質、表面からのき裂進展による疲労特性、ボイド発生を伴うクリープ特性等、広い範囲にわたって材料プロセスや性質に大きな影響を与える。このようなことから、材料開発の一つの視点として、表面科学、すなわち表面を制御して、表面が関与する材料の特性を改善するという視点が可能である。しかしそのためにはまず材料表面の偏析や析出の熱力学を確立しておく必要がある。

本論文は、鉄鋼材料表面における偏析や析出に関する一連の研究のうち、ステンレス鋼表面における平衡偏析や平衡析出の確立、およびそれが及ぼす酸化物との密着性や耐酸化性に関する部分をまとめたものである。

2 鉄鋼材料表面における平衡偏析と平衡析出

まず、次の図1～3をご覧頂きたい。これはそれぞれ SUS 304⁵⁾、347⁵⁾、321⁶⁾の表面をオージェ電子分光で分析した結果である。分析は 10^{-9} torr オードの超高真空中で、1000または1100Kに加熱しながら、アルゴンイオンでスパッタして表面を清浄化した後、86.4ks(1日)から436ks(5日)ま

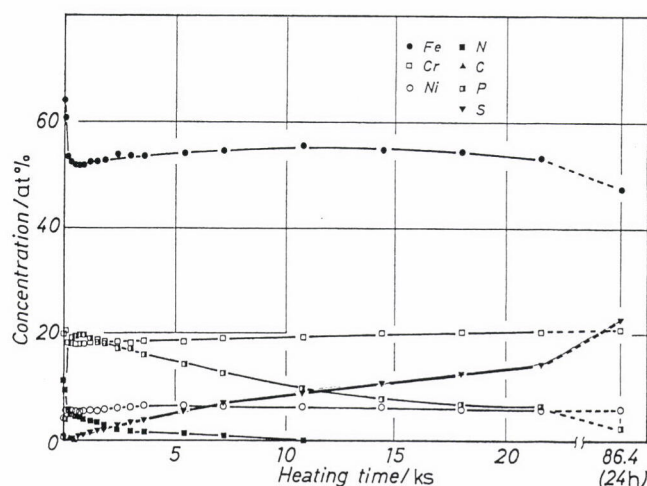


図1 SUS 304表面における各種元素の濃度変化(1000K)

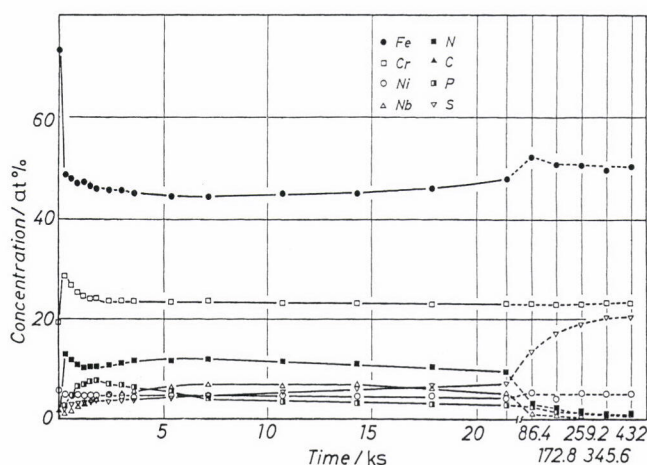


図2 SUS 347表面における各種元素の濃度変化(1000K)

で同温度に保ちながら行った。最終表面の組成はバルクの組成とほぼ平衡にあると考えている。この場合平衡として

* 住友金属工業株式会社 技術相談役

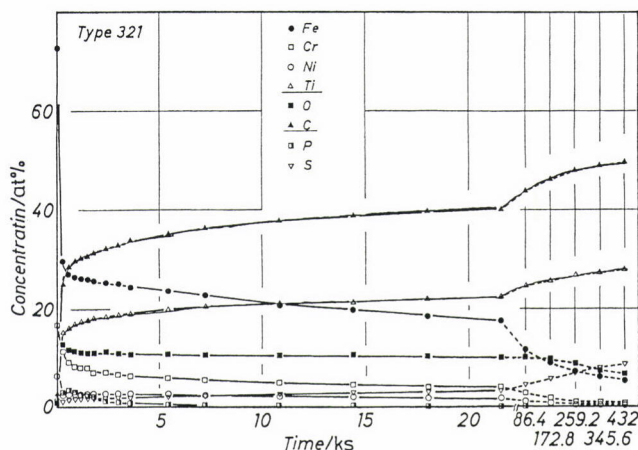


図3 SUS 321表面における各種元素の濃度変化(1100K)

は、真空／表面／内部の平衡を考える必要があるが、偏析エネルギーは大きいと偏析相の真空中への蒸発速度は遅く、表面／内部の平衡が成立していると考えた。

このような条件で加熱すると、これら3種類のステンレス鋼表面は全く異なった組成になるということが分かる。SUS 347とSUS 321は、基本的にはSUS 304にそれぞれ少量のNbとTiを加えて、CをNbCまたはTiCとして固定化したものである。このような少量のNbとTiの存在により、超高真空中で加熱したときの表面組成は全く違ったものになる。

最初にSUS 304についてみると、金属成分であるFe、Cr、Niはごく初期を除いて、一定の濃度で表面に存在する。一方、非金属成分は種類、濃度とも、時間により大きく変化する。まず、非金属成分のうち、ごく初期にはNが表面に偏析するが、それはすぐにPに置き換えられる。しかしPも次第にSにより置き換えられ、平衡状態ではSの偏析した表面となり、その表面濃度は約20%に達する。

次にSUS 347では、最終の平衡状態はSUS 304と同じであるが、それに達するまでの経過が異なっている。この場合には、最初、非金属成分のうちのNが偏析しその状態が5、6時間安定に続く。しかし最終的にはSが偏析してきて、SUS 304の平衡偏析状態と同じになる。

一方、SUS 321の場合には、到達する表面状態がSUS 304、347と全く異なる。この場合には、加熱直後からTiおよびCの表面濃度が急上昇し、それにつれて金属成分であるFe、Cr、Niの表面濃度は共に減少する。非金属成分としてはOが安定であり、時間が経つにつれてSが徐々に偏析してくる。この場合の最終表面状態は、析出したTiCが表面を覆い、そこに非金属成分のO、Sが偏析したという状態になっている。

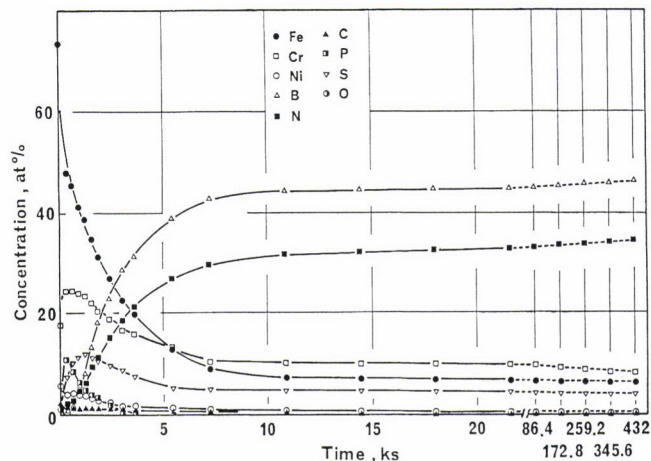


図4 B、Nを添加したSUS 304表面における各種元素の濃度変化(1100K)

SUS 304と347の場合には、Sで覆われた表面が形成されるが、このSは単層の偏析相である。このためオージェ電子分光による下地合金の分析結果はSの偏析により余り影響を受けない。しかしSUS 321の場合には表面は析出したTiCで覆われる。このTiCは単層のTiC層ではなく、ある厚さをもって析出した数層の析出相である。このためTiCの表面析出が進行すると、オージェ電子分光による下地合金の濃度は減少していく。

TiCと同じようにステンレス鋼表面に析出する化合物としてはBNがある。その測定結果を図4⁷⁾に示す。この場合にもBとNの表面濃度は加熱時間と共に上昇し、それにつれて下地金属元素であるFe、Cr、Niの表面濃度はいずれも減少している。特にこの場合にはFeの濃度の減少は大きく、表面濃度はむしろCrよりも小さくなる。この場合には、表面にBNがある厚さをもって析出し、そこにSとOが偏析していると考えられる。

3 平衡偏析・平衡析出の予測

このように超高真空中で加熱したときの表面偏析や表面析出の状態は微量元素の存在により大きく変わるが、これらの現象を現在のところまだ予測することは出来ない。この研究において、Ti添加のSUS 321では表面にTiCが析出するが、Nb添加のSUS 347ではNbCは表面析出しない。この場合にはむしろNbの存在によりNの表面偏析が安定化する。またBがほんの僅かでも存在すると、BNの析出傾向は非常に強い。

これらの現象を、何をもって解釈すれば統一的に理解できるかということについては、良い提案を持っていない。これら炭化物や窒化物の生成自由エネルギーをKubasch-

表1 各種化合物の生成自由エネルギー(1000K)
(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	Cr ₂ S -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 ₄ -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

ewski, Alcockの本を参考にしながら計算した結果を表1に示す。この表では表面に析出した化合物とバルク中に析出した化合物の組成や形状の差を考慮していない。またこの表から明確な傾向を読み取ることは出来ない。ただ非常に大まかに言えそうなことは、生成自由エネルギーの大きい酸化物や硫化物は内部で析出・安定化し、表面析出を起こさない。このとき、非金属成分のSやOはその表面活性の順序と拡散係数の大小によって順番に表面に偏析してくる。その順番から表面活性の順序は次のようになると考えられる。

$S > O > P > N > C$

また生成自由エネルギーの小さい化合物は、共偏析(Nb-Nの共偏析により表面のN偏析が安定化される。この他、Cr-N系、Ni-P系などでも共偏析は認められる)は起こすが、化合物の析出は起こさない。これらの中間の大きさの生成自由エネルギーをもった化合物が表面析出を起こすのであろうということである。これらの傾向が明らかになれば、バルクの組成により、高真空中で加熱したときの表面状態を予測することが可能になるし、表面状態を制御することが可能となる。

4 表面科学の鉄鋼材料開発への応用

高真空中で加熱したとき表面組成がこのように大きく変わるといことは、表面が関与する現象、例えば触媒活性、固相接合、腐食挙動、さらには表面からのき裂の発生・伝播等の挙動も大きく変わるであろうということを予想させる。

以下に、セラミック・コーティングの密着性について、Fe-Ti-C系を例にして説明する⁸⁾。

Fe-0.7Ti-0.47CおよびFe-0.7Ti-0.14C合金上にAl₂O₃を薄く蒸着し、それを900Kおよび1100Kで加熱した後、急冷したときの表面状態を図5に示す。0.47C合金上のAl₂O₃皮膜は剥離しているが、0.14C合金上のAl₂O₃皮膜は健全で

あることが分かる。これらの組成および温度をFe-0.7Ti-C系状態図上に示すと図6のようである。0.7Ti-0.47C合金で、900Kという温度は、 α -TiC-Fe₃Cの安定域にある。この組成ではTi/C<1であるため、TiC以外にFe₃Cも析出する。バルクにFe₃Cが析出していると、表面にはそれと平衡にグラファイトが析出することは、すでにFe-C系で明らかにした^{2,4)}。この系でも表面にグラファイトが析出し、図5写真(左)に示すようにAl₂O₃皮膜を下から押し上げるように破壊する。しかし同じ試料を1100Kに加熱すると、 $\alpha + \gamma + \text{TiC}$ の安定域に入り、Fe-C系と同じように表面にSが偏析する。この場合にはAl₂O₃の密着性が損なわれ、容易に剥離してしまう(図5写真中央)。

一方、0.7Ti-0.14C合金はTi/C>1で、900Kで $\alpha + \text{TiC}$ 、1100Kで $\alpha + \gamma + \text{TiC}$ 領域にある。この合金では900KでもバルクにFe₃Cは析出せず、表面にはTiCが析出する。またTiが過剰にあるのでSも安定化される。このため1100KにおいてもS偏析は起こらず、TiCの析出である。これらの場合には図5写真(右)に見られるように、Al₂O₃皮膜は健全

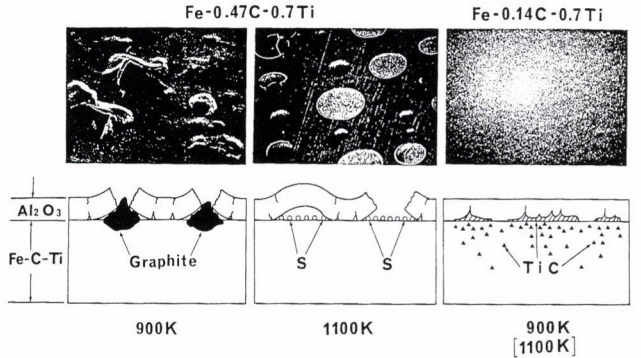


図5 Al₂O₃をコーティングしたFe-Cr-C合金の熱衝撃試験後の表面形状

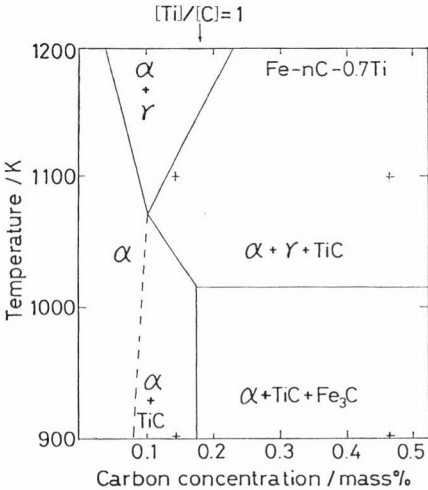


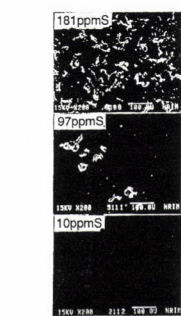
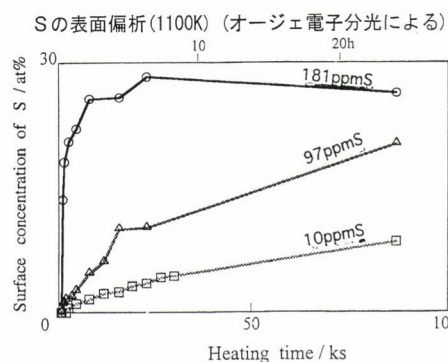
図6 Fe-0.7Ti-C系状態図

に保たれる。

これらの研究において、最初、TiCの析出が糊の役目をして密着性の向上に役立っていると考えたが、必ずしもそうではなく、Sの偏析を抑えるという効果の方が大きいということが分かってきた^{9,10)}。その一例を図7⁹⁾に示す。これはS偏析の速度とAl₂O₃蒸着皮膜の剥離性を対応させたものである。図はS含有量の異なるSUS 304を超高真空中で加熱したときの表面のS偏析の速度を示す。S含有量の高いほど偏析速度も大きいことが分かる。右側の写真は1100Kで繰り返し酸化したときのAl₂O₃皮膜の剥離挙動を示している。図と写真を対応してみれば分かるように、S含有量の高いほど、またS偏析速度の大きいほど、Al₂O₃皮膜が剥離しやすいことが分かる。

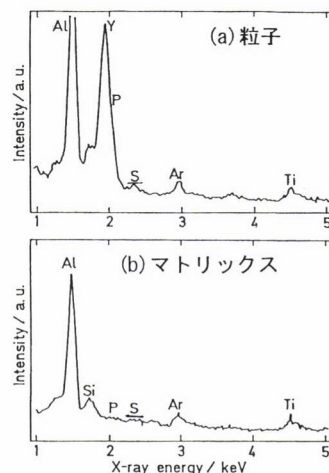
このような酸化皮膜の密着性に及ぼすS偏析の影響は、蒸着皮膜のみでなく、本来の高温酸化において生成する酸化皮膜の密着性にも影響する。Y₂O₃を耐熱鋼に添加すると酸化皮膜の密着性が向上し、耐酸化性が改善されるという現象は良く知られていたが、その原因については諸説があった。本研究は、希土類元素やその酸化物の添加はSの偏析を抑制する効果があり、その抑制効果により酸化物の密着性は高められ、耐酸化性は改善されるという説明を提案した。実際に、Y₂O₃の周囲にSがトラップされ、濃縮していることはEDX分析により明らかである(図8)¹¹⁾。図は分析電子顕微鏡のビームを少しデフォーカスして、Y₂O₃粒子の周辺を含めて分析した結果である。それらの結果をまとめた表からもY₂O₃粒子周辺にSが濃縮していることは明らかである。

このような表面偏析や表面析出の概念は、例えばボイドの発生を伴うクリープや、き裂の発生・伝播により進行する疲労現象にも適用可能である。クリープにおけるボイドの発生を、ボイド表面の偏析・析出によりコントロールし



ダイヤモンド研磨面にAl₂O₃をコーティングし繰り返し加熱。1100K, 10ks (2.8h) ×3, O₂

図7 SUS 304上にコーティングしたAl₂O₃皮膜の剥離に対するS偏析の影響



分析結果 (mass%)

		S	Y	Cr	Al
粒子	1	0.31	6.80	16.62	8.01
粒子	2	0.13	6.90	16.79	9.44
マトリックス	1	0.00	0.01	19.86	5.60
マトリックス	2	0.00	0.42	20.85	4.58
化学分析値		0.004		19.76	4.60

図8 分析電子顕微鏡によるY₂O₃粒子周辺の分析(MA956合金)

ようという試みや、き裂先端における酸化皮膜の安定性から中・高温における疲労現象を解釈しようという試みも、金属材料技術研究所において新谷紀雄氏や松岡三郎氏などによってなされた。このように表面科学という立場から材料を見るとこれまでになかった新しい知見が得られ、材料開発に新しい概念や手法を持ち込むことが出来るのではな

5 おわりに

本稿は西山賞受賞講演の内容をまとめたものである。これまで私は鉄鋼材料の開発を直接の研究対象にしたことはなく、ただ表面を研究してきただけである。このような仕事

が協会最高の賞である西山賞に選ばれたことに対して、協会およびその関係者に深く感謝する。

参考文献をまとめて文末に挙げる。ほとんど日本鉄鋼協会と日本金属学会に、池田雄二氏か吉原一紘氏と連名で発表している。彼らに厚く感謝する。

私は今、タイのAsian Institute of Technologyにいる。私が西山賞を受賞したということを聞いて、School of Civil Engineering はAIT/CENews Onlineに“ISI Awards Professor Kazuyoshi Nii the Nishiyama Medal”という記事を載せ、大学の名誉だと喜んでくれた。

参考文献

・純鉄、炭素鋼の表面偏析、表面析出

- 1) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 43 (1979), 409.
 - 2) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 44(1980), 549.
 - 3) 新居和嘉, 吉原一紘: 日本金属学会誌, 44(1980), 100.
 - 4) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 45(1981), 283.
- ・ステンレス鋼の表面偏析、表面析出
- 5) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 46(1982), 494.
 - 6) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 46(1982), 963.

- 7) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 47(1983), 941.

・セラミック蒸着膜の密着性

- 8) 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 (1987), 839.
- 9) Yuji Ikeda, Masahiro Tosa, Kazuhiro Yoshihara, Kazuyoshi Nii: ISIJ Int., 29 (1989), 966.
- 10) Yuji Ikeda, Michiko Yoshitake, Kazuhiro Yoshihara, Kazuyoshi Nii: ISIJ Int., 31 (1991), 162.
- 11) Yuji Ikeda, Kazuyoshi Nii, Masanori Yata: ISIJ Int., 33 (1993), 298.

(1999年6月7日受付)