

討22

金属材料技術研究所の吉原一弘 倉橋正保 新居和義

I 緒言

固体を加熱すると固体内に含まれている微量の不純物が表面や粒界などの界面に偏析し、界面には固相内部と著しく組成の異った相が存在する。このような内部と著しく異った組成を持つ界面は材料の性質に大きな影響を与えると考えられる。たとえばフェライト系の鋼を400~600°Cに加熱すると粒界にSが偏析し、それが焼戻し脆性の原因であるといわれている⁽¹⁾。一方表面の偏析層は溶炭、窒化、酸化、ぬれ、摩耗などの性質に影響を与える⁽²⁾。冷延鋼板の"paintability"にもこのような偏析層が関与すると予想される。

このような界面がいかに材料の性質に影響を与えるかを理解するためには、まず界面に関する熱力学の解明を確立しなければならぬ。そこで本研究では bulk のイオン量を調節した d-Fe の単結晶(100)面へ不純物が偏析する様子を LEED-AES を用いて観察し、偏析現象を速度論的に取扱うと同時に、表面偏析層の熱力学の解明を確立し表面の相平衡図を作成することを目的とした。

II 実験方法

1. 試料

試料は歪焼鈍法により作成した鉄の単結晶(100)面を10×10×1 mm のサイズに切り出したものを使用した。試料の純度は次のようである。C:20, Si:10, Mn:10, P:20, S:45, Cu:10, Al:10, O:70, N:30。(単位P.P.M.)⁽³⁾。試料を水素気流中890°Cで焼鈍し、その焼鈍時間を変えることによりS量を17ppm, 23ppm, 36ppm とすることができた。また試料を石英インプル中でイオン束とともに890°Cで焼鈍し、その焼鈍時間を変えることにより試料のS量を66ppm, 80ppm, 100ppm とすることができた。試料をエメリー紙、ダイヤモンドペーストで研磨し、洗浄、乾燥後試料ホルダに取り付ける。装置および試料ホルダの図をFig.1とす。試料は裏からエレクトロンボンバードにより加熱することができ、温度の測定は試料表面にスポット着けた熱電対により行い1100Kで±3K以内で制御した。

2. 偏析挙動の測定

所定の温度と通した後、その温度と約15時間保持する。しかる後試料表面をアルゴンイオンでスパッタし表面に存在している不純物を除去し、AES で表面が清浄になっている事を確認した後スパッタリングを中止する。このときを測定開始時とし以後AES で表面にS, O, P が偏析してくる様子を連続的に観察しLEEDにより表面構造の変化を調べた。

3. 偏析量の定量化

従来AESでは結果を dN/dE 曲線のピーク高みの相対比で表示することが多かったが、この表示法では偏析の半定量的な考察には不十分である。ここでは最も簡便な定量法として既に発表されている純元素に対する相対感度⁽⁴⁾を用い、かつ偏析元素はごく表面近傍に存在しているとして表面量 C_s^X を(1)式により求めた。

$$C_s^X = (\alpha_X I_X / S_X) / \sum (I_X / S_X) \quad \dots (1)$$

ここで I_X は dN/dE 曲線上の元素Xのオーグエーピーク高み、 S_X は元素Xの相対感度、 α_X は偏析元素の内部方向への分布が指数関数的に減少していると仮定したときの補正項である⁽⁵⁾。

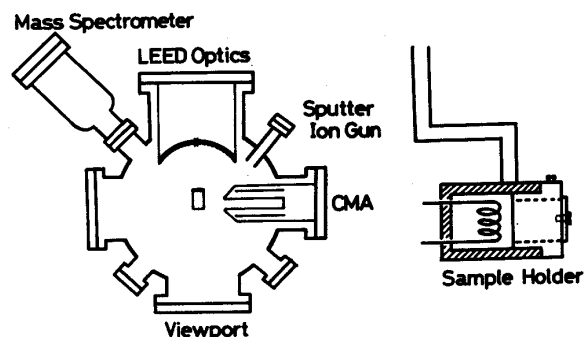


Fig.1. LEED-AES System

本研究では偏析量の表示は全て(1)式に基づいて行うが、このようにして求めた定量値には $\pm 20\%$ 程度の誤差があることに注意しなくてはならない。⁽⁶⁾

III 結果

1. 偏析挙動

Sを45ppm含む試料を1023Kで焼鈍した際にS、O、Pが時間とともに表面に偏析してくる様子をFig.2に示す。初期にはOが最も速く表面に偏析し約40分後に12at%と最大になり、以後次第に減少し4時間後にはほとんど表面に存在しなくなる。Sは初期には時間に対して増大するがしだいに一定値に近づき、4時間後には28at%とほぼ一定になる。Pは初期にはSと同様の速さで表面に偏析してくるが15分で最大となり、40分後には表面には存在しなくなる。Fig.3は同じ試料を1073Kで焼鈍したものである。S、O、Pの偏析の様子は1023Kの場合と同様の傾向を示すが、その偏析速度は大きく異なる。Sの平衡偏析量は1023Kの場合と同様約28at%である。Sを36ppm含む試料を1023Kで焼鈍した際の偏析挙動をFig.4に示す。Sの偏析速度は45ppmの場合と比べて小さくなるが24時間以後では32at%で一定になる。Pの偏析量はSが45ppmの試料に比べて大きい。Oの偏析量は45ppmの試料の場合に比べて減少した。この試料のbulkのO量は56ppmであった。Sが45ppmの試料はOを70ppm含む。したがって、水素気流中での焼鈍により固溶酸素の量、すなわち動くうるOの量が減少したため、Oの偏析量が少なくなったと考えられる。Fig.5にSを80ppm含む試料を1023Kで焼鈍した際の偏析挙動を示す。Sの偏析速度は著しく大きくなり、平衡値はFig.2、Fig.3、Fig.4の場合と異なり約38at%となった。またOはごく短時間でピークを達し、以後は急速に減少する。Pの偏析は観察されなかった。

各試料の各温度におけるSの偏析量の平衡値を温度に対してプロットしたのがFig.6である。S含有量が66ppm以下の試料では温度にかかわらず平衡値は約30at%であるが80ppm以上の試料では約40at%であった。

2. LEEDによる表面構造の観察

Sを45ppm含む試料を約900Kまで昇温しアルゴンイオンスパッタリングし、AESで表面が清浄になり、正しいことを確認した後、直ちに室温まで急冷した表面のLEED写真をPhoto.1(a)に示す。Photo.1(a)よりわかるようにextra spotsは見られず $p(1 \times 1)$ 構造を示し、

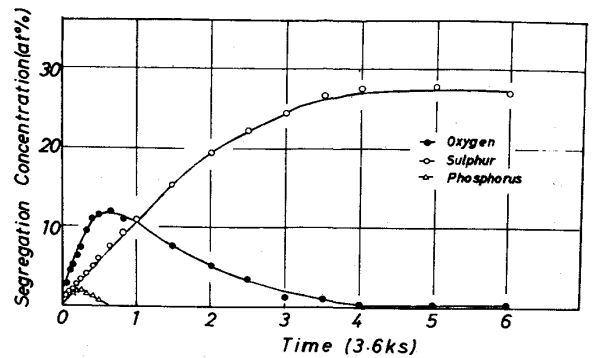


Fig.2 Segregation Behaviour on Iron (S:45ppm, at 1023K)

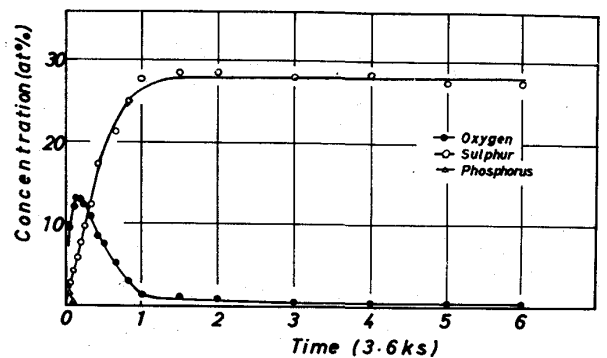


Fig.3 Segregation Behaviour on Iron (S:45ppm, at 1073K)

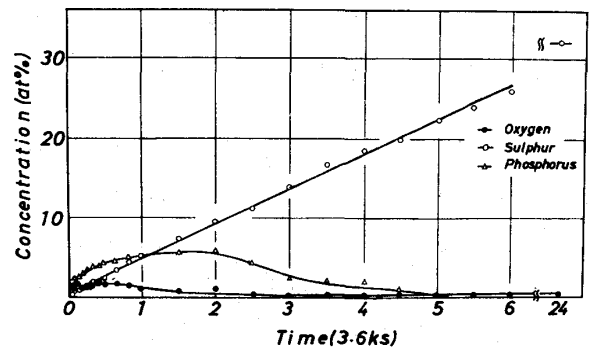


Fig.4 Segregation Behaviour on Iron (S:36ppm, at 1023K)

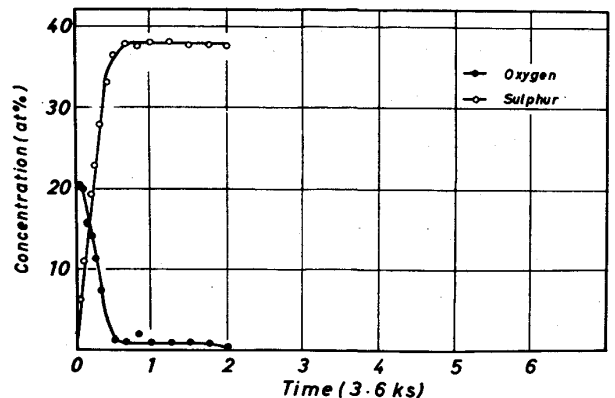


Fig.5 Segregation Behaviour on Iron (S:80ppm, at 1023K)

これは Fe(100) の清浄面を表わしている。同じ試料を 1023 K で焼鈍し、S の偏析量が平衡値 (28 at%) と達した試料を室温まで急冷したときの LEED 写真を Photo 1 (b) に示す。Clean の場合と異なり extra spots が $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 等の位置に見られ $C(2 \times 2)$ 構造になっている。Leggらによれば Fe(100) 面では吸着した S は $C(2 \times 2)$ 構造をとり、それは Fe 原子 2 個に対し、S 原子が 1 個結合するような構造であるとしている⁽⁷⁾。これはあまかも表面に Fe_2S というバネ組織の化合物が存在していることを示している。これによれば S の表面濃度は 33 at% となり本実験の結果と比較的良好に一致している。S を 80 ppm 含んだ試料を 1023 K で焼鈍し、S の偏析量が平衡値 (38 at%) と達した後、室温まで急冷した表面の LEED 写真が Photo 1 (c) である。この写真も $C(2 \times 2)$ 構造を示しているが extra spots が Photo 1 (b) の場合と比べてやや不明である。

IV 考察

1 偏析挙動

いずれの試料においても S の表面濃度は初期には時間に対して増えし一定値に達する。O, P は初期にはそれぞれ bulk 濃度に対応した速度で表面に偏析するが表面活性、つまり表面自由エネルギーも与える効果の大小の順が S, O, P の順であるため S の偏析量が大きくなるのが P が次に O が置換され、それらの表面濃度は次第に減少していく。

2 偏析速度

S の偏析速度は O や P の存在により影響されないと考えられるので S の偏析速度を求めることができる。偏析速度は表面の Vacant Site と表面直下の bulk 濃度と比例すると考え、次式が表面に関して成立すると考える。

$$dC_s / dt = k (C_{s0} - C_s) C_{x0} \quad \dots (2)$$

C_s : S の表面濃度、 C_{s0} : S の飽和表面濃度、 C_{x0} : 表面直下の S の bulk 濃度、 k : 反応速度定数 (2) 式の境界条件のもとに Fick の法則を解くと偏析の初期には次式のようになる。

$$C_s / C_{s0} = k C_0 t \equiv K t \quad \dots (3) \quad C_0: S \text{ の bulk 濃度}$$

(3) 式の結果は初期には表面濃度は時間に対して増えし、その速度は bulk 濃度が大きいほど大きいという実験結果と良く一致している。種々の bulk 濃度における偏析速度 K をアレニウスプロットすると Fig. 7 のようになる。S が 66 ppm の試料では偏析の活性化エネルギーは 192 kJ/mol であるが S 量が減少すると大きくなり 23 ppm の試料では 377 kJ/mol となる。これは試料中に S と affinity の大きい Mn や Mg が微量含まれているのでこれら不純物による S のトラップが考えられる。S がこれら不純物にトラップされると、そこから解離

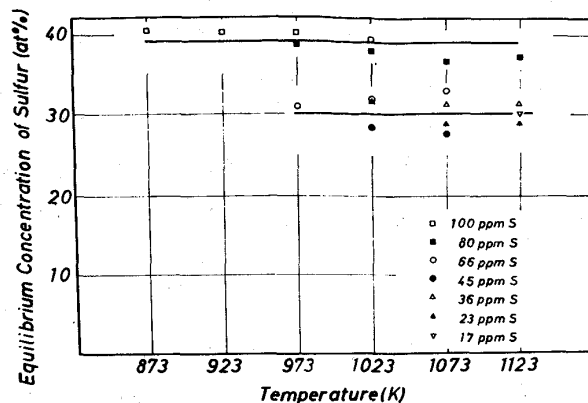


Fig. 6 Equilibrium Segregation Concentration of Sulfur

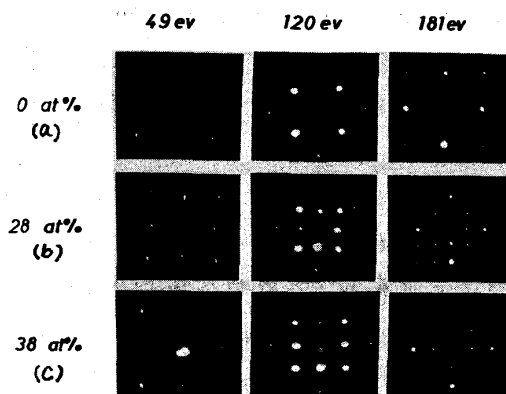


Photo. 1. LEED Patterns at Various Surface Concentrations of S

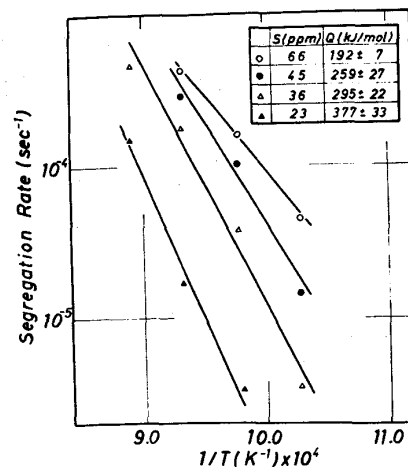


Fig. 7 $\log K$ vs $1/T$

するための余分のエネルギーが必要になり、この効果はSのバルク濃度が小さくなるほど大きく表われ、その結果活性化エネルギーが大きくなる。

3. 平衡偏析量

Fig. 6 に各 bulk 濃度における平衡値が示してある。この平衡濃度は (1) 測定時にみられる表面からの S の蒸発によるロス、(2) AES の定量方法などによる誤差を考慮しなければならないが第一近似としては、ほぼこの程度の値であると考えられる。bulk 濃度が 17 ppm から 66 ppm では室温、bulk 濃度によらず平衡濃度はほぼ 30 at% であり LEED による結果によればあたかも Fe_2S というべき組成の二次元化合物が生成している。bulk 濃度が 80 ppm 以上では平衡濃度は 40% 以上となっているが LEED による結果では extra spots が 30 at% の場合よりもやや不鮮明であるという点と除けば同様の $\text{C}(2 \times 2)$ 構造をとる。この構造を決定するには回折強度の詳細な測定が必要で現在検討中であるが、ここでは 80 ppm 以上の試料では bulk に FeS の析出が生じるのに対応し、表面には $\text{Fe}_2\text{S}_{1+x}$ のような形をもつ化合物が生成する、すなわち過剰の S は Fe_2S の間隙に吸着し、一部結晶構造が不完全になっていると考へる。Fig. 8 とは Seybolt らによる bulk の Fe-S system の状態図を示す⁽⁹⁾。Fig. 8 によれば、たとえ 80 ppm の試料では 1050 K で固溶限を切る。したがってこの状態図が正しければ、ここで表面と相変態が観測されるはずであるが、本実験では観測されなかった。また Grabke らによれば Fe 中の S は bulk 濃度が数 ppm でも表面には $\text{C}(2 \times 2)$ 構造がでると報告している⁽⁸⁾。

これらの結果から表面に関しては次のような相が存在すると思われる。(1) bulk 濃度が数 ppm 以下では表面では disorder な S の吸着がある。(2) 数 ppm から 66 ppm までは表面には Fe_2S という組成の二次元化合物がでる。(3) 80 ppm 以上では $\text{Fe}_2\text{S}_{1+x}$ という組成の化合物が生成する。したがって Fig. 9 のような表面に関する相図を推定することになった。

これらの結果から表面に関しては次のような相が存在すると思われる。(1) bulk 濃度が数 ppm 以下では表面では disorder な S の吸着がある。(2) 数 ppm から 66 ppm までは表面には Fe_2S という組成の二次元化合物がでる。(3) 80 ppm 以上では $\text{Fe}_2\text{S}_{1+x}$ という組成の化合物が生成する。したがって Fig. 9 のような表面に関する相図を推定することになった。

このような bulk とは全く組成の異なる表面偏析層の存在が吸着やぬれ等の表面反応のプロセスに大きな影響を与えると考える。今後、実際に反応鋼板の表面が焼鈍時に、どのような組成になるかについて調べる予定である。

(参考文献) (1) H. P. Seah, *Acta Met.* 25 (1977) 345

(2) H. J. Grabke, E. M. Petersen and S. R. Srinivasan, *Surface Sci.* 67 (1977) 501

(3) K. Takeuchi, *Trans. Japan Inst. Metals* 20 (1966) 1

(4) P. W. Palmberg, G. D. Riach, R. E. Weber and N. E. MacDonald: *Handbook of AES*, PHI, Edina, Minn (1972)

(5) 鈴木洋夫, *日本金属学会誌* 14 (1975) 173

(6) C. C. Chang, *Surface Sci.* 48 (1975) 9

(7) K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen and P. M. Marcus, *Surface Sci.* 66 (1977) 25

(8) H. J. Grabke, W. Paulitschke, G. Tauber and H. Viefhaus, *Surface Sci.* 63 (1977) 377

(9) N. G. Ainslie and A. U. Seybolt, *J. Iron and Steel Inst.* (1960) 341

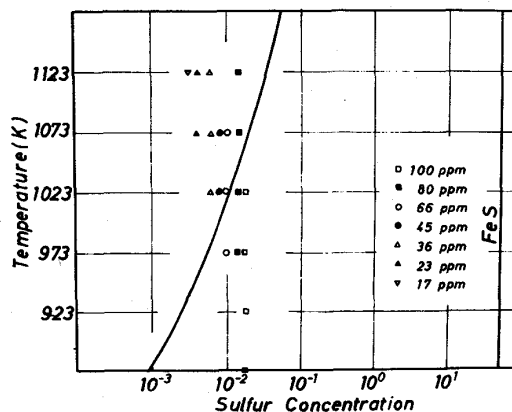


Fig. 8 Bulk Phase Diagram of Fe-S system

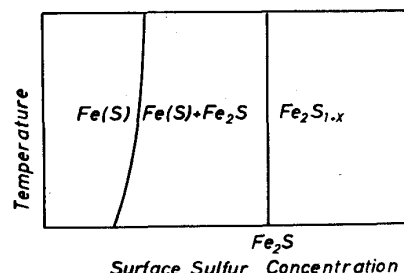


Fig. 9 Surface Phase Diagram of Fe-S System