

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04989

研究課題名(和文)鉄中のボロンの“正規の”および“異常な”拡散

研究課題名(英文)Diffusion of boron in iron: basic and abnormal processes

研究代表者

仲村 龍介(Nakamura, Ryusuke)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70396513

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：二次イオン質量分析法(SIMS)により、鉄および鉄中のボロン(B)の拡散浸透プロファイルを測定し、拡散係数を評価した。1073K以上では、Bの鉄内部への拡散よりも外界への揮発が優先することが明確になった。揮発の寄与を避けるため873Kから973Kの低温に限定して純鉄での測定を行った。複数の個体から得た濃度プロファイルは概ね一致し、拡散係数は 10^{-20} から 10^{-18} m² s⁻¹と得られた。これらは鉄の自己拡散係数の1/5程度であった。FeNi(濃度50 at.%)合金を作製し同様の実験を行った。873Kから973Kの拡散係数は 10^{-20} から 10^{-19} m² s⁻¹となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、鉄中の固溶度が著しく低いボロン(B)の拡散濃度プロファイルを再現性よく測定することができた。それによって、Bの拡散係数は従来の報告値よりも7-8桁低いことが明確になった。鉄中のBは、軽元素の炭素や窒素と同様に格子間型の速い拡散をされると考えられていたが、母相の鉄と同様に置換型の拡散をすることが示唆される。鉄中のBの新たな性質を示す学術的成果が得られた。Bは微量の添加により鉄鋼の焼入れ性、すなわち、強度を担うマルテンサイト相の形成を容易にする元素として注目される。本研究の成果は鉄鋼の熱処理の設計に活用されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：We measured the diffusion profiles of boron (B) in alpha and gamma iron by secondary-ion mass spectrometry and evaluated the diffusion coefficients of B by analyzing the profiles. We clearly recognized that deboronation occurred remarkably at high temperatures above 1073 K. To avoid it, we measured diffusion profiles of samples annealed at 873 K - 973 K. As a result, the diffusion profiles of a few, different samples were in good agreement with each other. The diffusion coefficients of B in alpha iron were evaluated to be 10^{-20} to 10^{-18} m² s⁻¹ at the temperatures, which are slightly smaller than the self-diffusion coefficients of alpha iron. The diffusion coefficients of a gamma iron-nickel alloy were evaluated to be 10^{-20} to 10^{-19} m² s⁻¹ at 873 K - 973 K.

研究分野：材料組織学

キーワード：鉄 ボロン 拡散 二次イオン質量分析法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ボロン(B)は微量の添加により鉄鋼の焼入れ性、すなわち、マルテンサイト相の形成を容易にする元素として注目される。工業的には高温のオーステナイト()相における拡散係数が熱処理の設計において必要である。そして、基礎科学としては低温のフェライト()相における拡散機構の理解も併せて重要となる。軽元素の炭素や窒素と類似の性格であれば、Bは格子間型機構により拡散すると予想される。実際に、数少ない文献値はそれを示唆するものであった[1,2]。一方、最近の理論計算では、Bは相において置換型位置を占有する可能性が示唆されている。Bは工業的に重要な元素でありながら、信頼できる拡散係数が測定されていないのが現状であり、拡散機構は定かではない。

2. 研究の目的

鉄中のBの固溶度は50 at. ppmと著しく低い。申請者らは、本研究を開始する段階において、微量元素の検出を得意とする二次イオン質量分析器(SIMS)を用いて、鉄中の微量のBの濃度分布を計測する長距離拡散の実験に成功した。本研究ではその手法に立脚して、鉄および鉄において広い温度範囲でのBの確からしい拡散係数の評価を第一の目的とした。そして、長距離拡散実験法の試行錯誤の中で、スパッタリング法でFe-B合金薄膜を純鉄基板に堆積させると、室温で固溶限を大幅に超えるボロンが鉄の内部に侵入することを代表者は発見した。この平衡論的にも速度論的にも奇異な、鉄中のBの異常な拡散挙動を解明する研究を第二の課題として取り組む。

3. 研究の方法

(1) 実施項目A「および鉄中のボロンの長距離拡散実験」

純度99.99%以上の電解鉄を素材とし、アーク溶解・圧延・粗大化熱処理の手順を経て結晶粒を粗大(2-3 mm)にした純鉄板を作製した。鏡面研磨面に、真空蒸着法によりBの拡散源としてFe-B薄膜を堆積させた。Bの揮発を防ぐためにアルミナ(Al₂O₃)薄膜を保護層として堆積させた。ガラス真空封入して700-900(鉄)、950-1300(鉄)で拡散アニールを行った。余計なシグナルを拾わないための、すなわち、バックグラウンドの強度を極力低く抑えるための二段階スパッタリングを行いながら、深さ方向のBの二次イオン強度分布を測定した。得られた拡散プロファイルを解析して拡散係数を求めた。

相および相を安定化させるAlおよびNiを添加した合金を作製し、上述と同様の手法で濃度プロファイルを測定した。合金化により相は高温に、相は低温に相域が拡張する。純鉄よりも広い単相温度での実験が可能になることを利用して、より信頼性の高いデータの測定を試みた。

(2) 実施項目B「スパッタ堆積によるボロンの異常拡散解明」

結晶粒を粗大にした純鉄に対して種々のスパッタリング条件(ターゲット濃度、出力、堆積量)でFe-B薄膜を堆積した。その試料の深さ方向の濃度分布をSIMSで測定した。

Fe-Bをスパッタ堆積した純鉄表面から、集束イオンビーム加工器(FIB)で薄片を切り出して断面TEM観察を行い、深さ方向のミクロ組織を調べた。

4. 研究成果

(1) 実施項目A「および鉄中のボロンの長距離拡散実験」

3年の研究期間に、二次イオン質量分析法(SIMS)により、鉄および鉄中のホウ素(B)の拡散浸透プロファイルを測定し、拡散係数を評価した。試料構成をAl₂O₃(30 nm)/Fe-B(150-200 nm)/FeおよびFe合金とし、の実験を行った。Al₂O₃は拡散源のFe-B層からのBの揮発を防ぐ層である。

2019年度には、鉄での900°C以上の高温への測定温度域の拡張をねらい、アルミニウム(Al)を添加した固溶体Fe(Al)での実験を行った。800°Cで3 hの拡散アニールをしたところ、Fe-B層とFe(Al)の界面でBとAlが反応した形跡が見られた。予期せぬ反応が生じたためにFe(Al)での実験を断念し、純鉄での実験に切り換えることにした。

2020年度より、四重極型SIMSから、分解能に優れる飛行時間(TOF)型のSIMSへの機種変更があった。図1はTOF-SIMSで測定したBの濃度プロファイルである。拡散前の試料におけるBの強度(黒の実線)は、Fe-B層とFeの界面位置(280 nm)において、急峻に低下し、Feの内部ではカウント数は1を下回っている。空間分解能は良好であり、バックグラウンドレベルは低減した。測定の再現性も向上した。

TOF-SIMSを用いて、800-1000で拡散アニールした試料を測定した。これらの温度では、Bの鉄内部への拡散よりも外界への揮発が優先することが明確になった。この結果を受け、2021年度には揮発の寄与を避けるため700°C以下の低温に限定して純鉄での測定を行った。複数の個体で濃度プロファイルは概ね一致することを明らかにした。図1は3つの温度での濃度プロファイルの例である。矢印で示す界面の位置から鉄内部へのBの濃度分布が明瞭に観測された。こ

これらの濃度プロファイルを解析し、Bの拡散係数は $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ - $10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と得られた。これは、文献値[1,2]よりも7-8桁小さく、鉄の自己拡散係数の1/5程度であった。高温および低温に50℃ずつ拡張しての測定を継続して行っていく。

FeNi（濃度 50 at. %）合金を作製し同様の実験を行った。600 -700℃の拡散係数は $10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ - $10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となり鉄中のBの拡散係数の1/2程度の大きさであった。ただし、濃度プロファイルの再現性の検証には至っていない。試料構成の見直しを含めた実験を継続的に進めていく。

2) 実施項目 B「スパッタ堆積によるボロンの異常拡散解明」

室温に保持した純鉄に対して、蒸着ではなくスパッタリングにより Fe-B 薄膜（濃度 20 at. % B）を堆積した。この試料の深さ方向のBの分布をTOF-SIMSで測定した。表面から内部1 μmを超える位置まで、Bの分布が観測された。表面から0.5 μmまでのBの濃度は固溶限を超える濃度であった。スパッタリングにより加速されたBが鉄中へイオン注入された状態と考えられる。透過型電子顕微鏡による表面近傍の断面観察では、ミクロ組織の変化は観察されなかった。固溶限濃度を超えるBがスパッタリングによって注入されたことは間違いない。何らかの分析手法での別の角度からの検証を今後の課題とする。

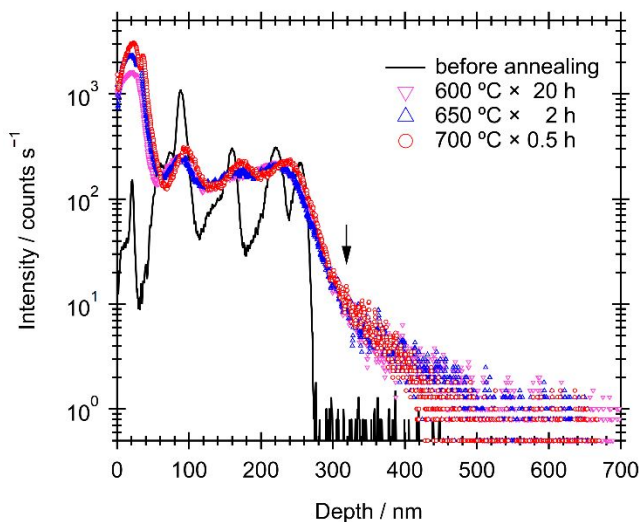


図1. 鉄における拡散前（黒）と600℃×20h、650℃×2hおよび700℃×0.5hのBの二次イオン強度プロファイル。矢印は界面と推測される位置。

<引用文献>

[1] P.E.Busby, M.E.Warga and C.Wells: J. Met., 5(1953), 1463.
 [2] W.Wang, S.Zhang and X.He: Acta Metall. Mater., 43(1995), 1693.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 玉井直哉, 沼倉宏, 仲村龍介, 鈴木健之 |
| 2. 発表標題 二次イオン質量分析法による -FeNi中のホウ素の拡散プロファイルの測定と拡散係数の評価 |
| 3. 学会等名 日本鉄鋼協会第180回秋季講演大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|---|---|----|
| 研究分担者 | 石丸 学 (Ishimaru Manabu) (00264086) | 九州工業大学・大学院工学研究院・教授 (17104) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| | |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|