

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760540

研究課題名(和文) 金属固溶体中における軽元素の固溶限と拡散性を計測する新たなメソッドロジーの確立

研究課題名(英文) Establishment of a novel methodology for the determination of the solubility limits in metallic solid solutions.

研究代表者

関戸 信彰 (Sekido, Nobuaki)

独立行政法人物質・材料研究機構・元素戦略材料センター・主任研究員

研究者番号：10462516

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、金属固溶体相における軽元素の固溶限を計測する新たな手法の確立を主たる目的とした。本研究で提案した手法は、まず金属基材表面にCを蒸着し、熱処理により内方拡散させ、グロー放電発光分光分析法で深さ方向の濃度プロファイルを計測して固溶限を決定することを骨子とする。本手法は、難浸炭性材料に容易にCを浸透させることができ、濃度プロファイルを解析して固溶限を決定することに特徴がある。固溶限が既知のNi-C二元系で本手法の有効性を確認した。この手法をPt-C系に適用して、現在までに報告のないPt中におけるCの固溶限を決定した。

研究成果の概要(英文)：A novel method has been established for the determination of the solubility limits of metallic solid solution phase. The proposed method includes the sputtering of C and/or B on to the well-polished specimen, followed by acquisition of inward concentration profiles from the surface by glow discharge optical emission spectroscopy. A feasibility check was done on a well-established alloy system of the Ni-C binary, and the present method was confirmed to be effective, since the obtained data agreed with the data in literature. Based on this knowledge, the solubility limit of C in Pt, which had been unknown so far, was determined in this study.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：状態図 拡散 軽元素分析

### 1. 研究開始当初の背景

社会基盤材料である構造用金属材料には、種々の希少金属が添加元素として使われている。持続可能な社会を構築するためには、希少金属の使用量を低減する技術の開発が不可欠である。ところで、B(ホウ素)、C(炭素)、N(窒素)等の軽元素は資源として豊富であり、金属材料中の格子欠陥や他の固溶元素と強く相互作用する。このため、軽元素は材料特性を向上させる有効元素にも特性を低下させる有害元素にもなる。もし、軽元素を積極的に希少金属を使わずに同等の材料特性を引き出すことが出来れば、希少金属使用量削減に大きく貢献する。そのためには、金属中における軽元素の挙動を解明する必要がある。

金属相中における軽元素は、転位すべりに対する摩擦力増大や既存転位の固着といった固溶体強化のほか、微細析出物の形成や粒界への偏析など、強化機構のみを考えると多彩な役割を有している。すなわち、軽元素機能の解明には、マクロな濃度情報に加え、局所領域における微量の軽元素を定量分析する技術が不可欠である。

ところで、局所領域の定量分析法である EPMA-WDS においては、金属相中の微量軽元素の定量が極めて難しい。それは、蛍光 X 線分析の強度は重量濃度に比例するため、重金属中に微量に固溶した軽元素の蛍光 X 線ピークはバックグラウンドに埋もれてしまうためである。また、電子線照射時に形成するコンタミは、C の定量性を著しく低減する。更に、B や C の K 線は、第 5 周期元素の M 線群とオーバーラップするため、ピーク分離が困難となるケースがある。このため、軽元素を EPMA-WDS で分析するには、検出限界として数百 ppm、定量評価には少なくとも数千 ppm の固溶量が必要である。

他方、二次イオン質量分析法 (SIMS) は微量の軽元素を検出することが可能であり、最近では 1 μm 程度の微小領域の分析も可能となってきた。しかしながら、SIMS はマトリクス効果が大きいいため、定量分析をするためには、分析対象と近い組成を有する標準試料が必要である。

### 2. 研究の目的

金属相中における微量元素の固溶限データは、力学特性のみならず合金の相平衡や組織形成過程の解明・予測に対して重要な情報である。しかしながら、固溶限が低い軽元素を分析対象とする場合、適用できる手法に限りがある。そこで本研究では、軽元素の固溶限を計測する新たな手法を提案し、その確立を目指す。本提案する手法は、グロー放電発光分光分析法 (GD-OES) を用いることを特徴とする。ここで GD-OES とは、グロー放電により発生した希ガスイオンで試料表面をスパッタリングし、スパッタされた原子の発光スペクトルを分光分析することで深さ方

向の元素分布を測定する手法である。プラズマ励起から基底に戻る際の発光を分析するため、EPMA-WDS などの蛍光 X 線分析では、ピーク分離が困難な系も定量分析が可能であり、例えば Fe 中の B や C の検出下限は 10 ppm 以下である。本研究では、まず固溶限が既知の材料を用いたフィーシビリティスタディーを行い、手法の有効性を確認する。最終的には、実験的に計測することが困難であった Pt-C 系の固溶限と拡散性に関する知見を獲得するとともに、本手法の適用範囲、問題点、さらに今後の展開を検討することを目的とした。

### 3. 研究の方法

提案する手法の概要は、まず金属基材表面に C を蒸着し、熱処理を行うことで C を内方拡散させ、表面から深さ方向の濃度変化をグロー放電発光分光分析法 (GD-OES) で計測し、得られた濃度プロファイルを解析することで固溶限を見いだすことである。対象は、状態図が単純な Ni-C 系と Pt-C 系を選定した。純 Ni、純 Pt 原料 (純度 3N up) をアーク溶解法によりインゴットを作成し、ひずみ焼き鈍し法により平均粒径 1mm 以上の粗大粒組織に制御した。試験片寸法 15×15×1 (mm<sup>3</sup>) に切り出し、0.25μm のダイヤモンドまでの鏡面研磨を行った後、C を真空中でスパッタした。スパッタ表面を純 C の板で挟み込み、熱処理を種々の温度、時間で行った。表面からの C 濃度のプロファイルを GD-OES で計測した。測定には Φ4mm アノードを用い、600Pa で 35W の条件でグロー放電スパッタを行った。

### 4. 研究成果

#### 4-1. Ni-C 系

Ni 表面から C を内方拡散させるため、研磨後 C を蒸着した試料をカーボン製のダイスで挟み、真空封入後 600 °C で 1 時間の熱処理を行った。固相拡散処理後の試料断面像と表面から深さ方向への C 濃度のプロファイルを図 1 に示す。組織観察から、C 膜と Ni 基材の初期界面に (Ni + C) 二相組織からなる反応層

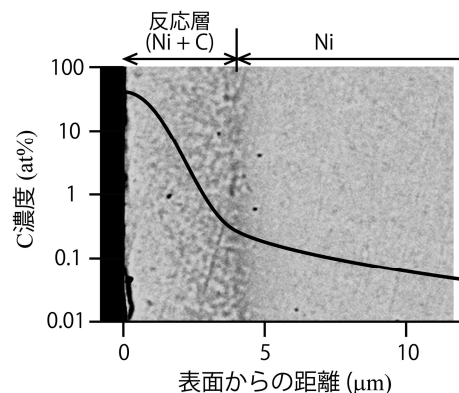


図 1: 純 Ni 板に C を 600 °C で 1h 固相拡散させた試料の断面組織と C 濃度プロファイル。

が形成する。反応層と Ni 相との境界近傍で、C 濃度プロファイルの変曲点が観察される。プロファイルの変曲点は、その近傍で C の拡散性が変化することを示唆しており、組織と併せて考察すると、変曲点での濃度を Ni 固溶体相における C の固溶限とみなすことは妥当である。変曲点近傍を両側より内挿することで得られた Ni 固溶体相に対する C の固溶限は 0.14 at.% である。これは、過去の報告 (0.15 ~ 0.21 at.%) と良い一致を示す。

表面から内方拡散した C の濃度プロファイルから拡散係数の決定を試みる。Fick の第二法則は式 (1) で与えられる。

$$\frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (1)$$

ここで、 $c$  は濃度、 $x$  は距離、 $D$  は拡散係数、 $t$  は拡散時間である。ところで、本研究で試行した手法では、反応層が時間の経過とともに増大するため、境界条件の設定が難しく、厳密な解析解を得ることが出来ない。この状況を図 2 に模式的に示す。反応層は、固溶限に等しい in-solute の C を含む Ni 固溶体と、C 析出物からなる二相組織である。本研究では、反応層は拡散熱処理の初期段階で形成し、その厚さ変化が無い (十分小さく無視できる) と仮定して解析を行う。

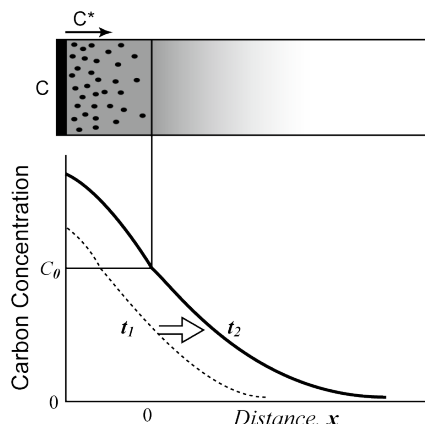


図 2: 濃度プロファイルの時間変化の模式図。 $C_0$  は固溶限。時間の経過とともに反応層の厚さも増大する。

反応層の端は C 量が固溶限で一定である半無限領域の拡散と見なす。すなわち、反応層の端を  $x=0$  と定義し、下記境界条件を仮定する。

$$\left. \begin{aligned} c(x,0) &= 0 \quad (x>0) \\ c(0,t) &= c_0 \quad (t>0) \\ c(x,\infty) &= c_0 \end{aligned} \right\} \dots (2)$$

ここで  $c_0$  は Ni 固溶体における固溶限である。D を組成に依存しない定数とし、(2) の境界条件で偏微分方程式(1)を解くと、濃度は次式で与えられる。

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3)$$

式(3)を変形すると次式が与えられる。

$$\frac{1}{2\sqrt{Dt}} x = \operatorname{erf}^{-1} \left( \frac{c_0 - c}{c_0} \right) \quad (4)$$

この式(4)は、"probability plot"とよばれ、その傾きから拡散係数を算出することが可能となる。

一方、反応層の時間変化が無視できない場合、解析解を得ることが出来ない。そこで、 $x=0$  においても組成の勾配がなめらかである (不連続しない) という条件を付加して、固溶限近傍の組成変化を緩める。すなわち、(2) の境界条件に加えて、

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (x=0) \quad (5)$$

が成立すると仮定する。この場合、C 濃度は次式で与えられる。

$$\frac{c}{c_0} = \exp \left( -\frac{x^2}{4Dt} \right) \quad (6)$$

式(6)は、濃度の対数と距離の 2 乗をプロットすれば、その傾きから拡散係数 D を算出できること示唆する。

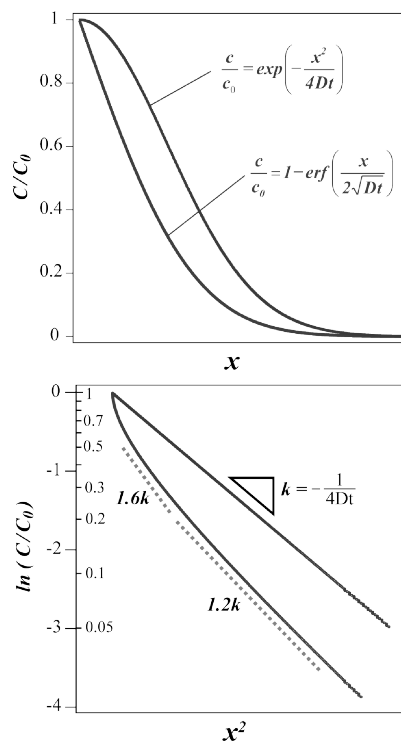


図 3: 式(3)と式(6)の比較。

ここで、式(3)と式(6)の比較を図 3 に示す。両者の差は相対的に数十%程度である。これは、拡散係数の測定結果の誤差としては比較的小さいと見なせる。よって、本研究では、両方の手法で解析を行うが、誤差が上記程度含まれていることを明記しておく。

#### 4 - 2 . Pt-C 系

Ni と同様に、表面から C を内方拡散させるため、研磨後 C を蒸着した試料をカーボン製

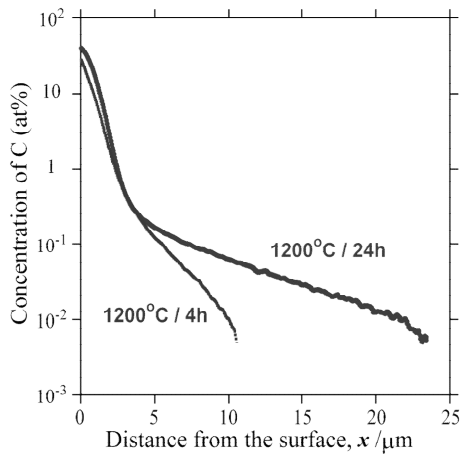


図4: 純PtにCを1200で4h, 24h固相拡散させた際のC濃度プロファイル.

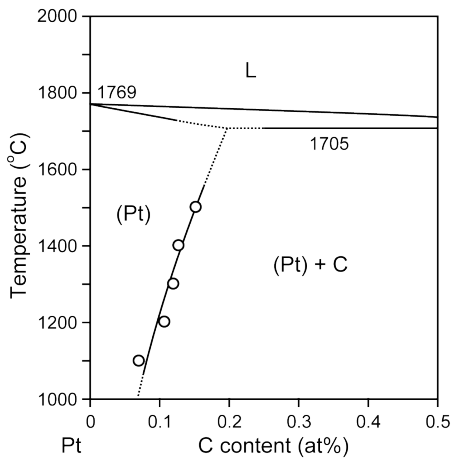


図5: Pt中のCの固溶限.

のダイスで挟み、熱処理を行った。1200で4hと24h熱処理を行った試料で得られたC濃度のプロファイルを図4に示す。表面近傍は、極めてC濃度が高い領域があり、これはNi-C系と同様に、Pt固溶体とC析出物の二相から構成される反応層と考えられる。なお、ここでは明示しないが、組織観察の結果、表面近傍でC析出物の存在を確認している。また、熱処理時間に依らずほぼ同じ濃度において曲線の変曲点が見られることから、この変曲点を固溶限と見なすことは合理的と判断される。同様の手順で、1100から1500における固溶限を測定した結果を図5に示す。固溶限は温度上昇に伴い緩やかに上昇し、1200で0.1 at.%程度、1500で0.15 at.%程度である。Selmanらは、Pt中におけるCの固溶限は少なくとも0.3 at.%未満である、と報告しており、本研究の結果は彼らの報告と一致する。

先述の通り、反応層が形成する場合濃度プロファイルの厳密な解析解を得ることが出来なが、精度が低くなるもののが、拡散性についての大まかな知見を得ることが出来る。ここでは、Pt中のCの拡散係数を大まかに求

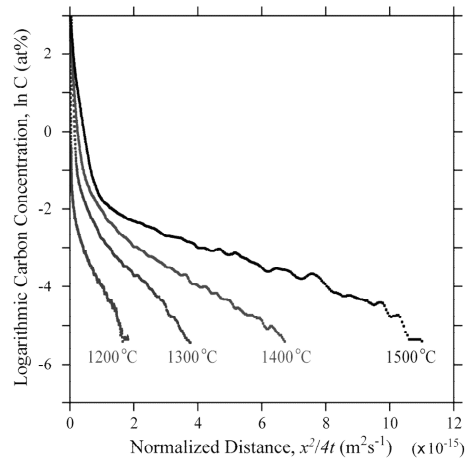


図6: 表面からのC濃度プロファイル。距離の2乗を時間で規格化。

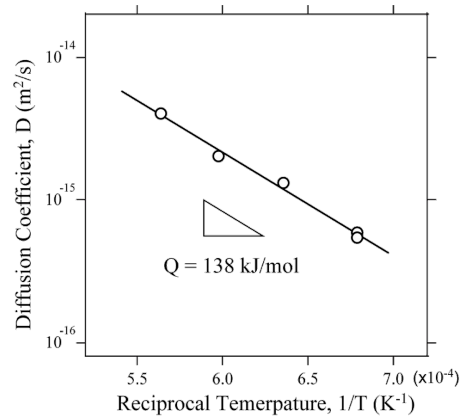


図7: Pt中におけるCの拡散係数のArrheniusプロット。

める。Pt表面からのC濃度プロファイルを、距離の2乗を時間(4t)で規格化した結果を図6に示す。式(6)より、直線の傾きは(-1/D)を表しており、温度上昇とともに拡散係数が大きくなる(傾きの絶対値が小さくなる)傾向が観察される。この結果をArrheniusプロットした結果が図7である。拡散の活性化エネルギーは、138 kJ/molであると算出された。

Pt中におけるCの拡散係数の測定結果を他のFCC純金属のそれと比較した結果を図8に示す。なお、温度の逆数はそれぞれの融点( $T_m$ )で規格化している。Ni、 $\gamma$ -Fe、Coは、それぞれ異なる拡散係数を有するものの、それらを融点で規格化するとほぼ同じ値となる。一方Ptは、それらと比較すると4桁以上拡散係数が低い。ここで、プロットの傾き、すなわち拡散の活性化エネルギーは、融点で規格化することで、図中のFCC金属で同程度となる。すなわち、荒い近似として、活性化エネルギーは融点と比例する傾向が見られる。他方、前指数(pre-exponential factor)は、Pt中のCが数桁低く、結果としてCの拡散係数が他のFCC金属よりも小さくなる。すなわち、Pt中のCの拡散が他のFCC金属に比し

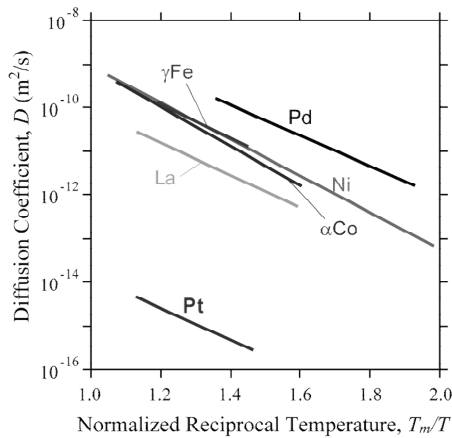


図 8: FCC 金属中の C の拡散係数 .

て 4 桁以上小さいことは、活性化エネルギー（格子間拡散のジャンプのエネルギー障壁の高さ）の違いによるものでなく、前指数が小さいことに起因している。一般的に前指数は格子間のジャンプ前後のエントロピー変化を表すと理解されている。不純物や空孔と C の相互作用など、ジャンプのランダム性を阻害する因子が働いている可能性が考えられるが、現時点において原因は不明であり、今後より精緻な実験が求められる。

本研究では、金属固溶体相における軽元素の固溶限を計測する新たな方法論を提案し、有効性をある程度示すことが出来た。現在までに報告例のない Pt 中における C の固溶限を決定することができた。今後は、他の合金系にも着手し Knowledge base を拡充するとともに、反応層が形成する時の拡散性の解析手法について、検討する必要がある。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

N. Sekido, K. Hildal, R. Sakidja, Perepezko, "Stability of the Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phase in the Nb-Mo-Si system", *Intermetallics*, 査読有り, vol. 41, 2013, pp. 104-112.  
DOI:10.1016/j.intermet.2013.04.023

〔学会発表〕(計 4 件)

相澤諒磨, 関戸信彰, 上野俊吉, "Nb(Cr)Si<sub>2</sub> 金属間化合物の高温における相安定性", 日本金属学会春期講演大会, 2014/03/23, 東京工業大学.

鈴木拓哉, 関戸信彰, Zhang Ling, 大村孝仁, "Fe 合金の局所力学挙動に及ぼす Ni Si の影響", 日本金属学会春期講演大会, 2014/03/21, 東京工業大学.

相澤諒磨, 関戸信彰, 上野俊吉, "(NbCr)Si<sub>2</sub> 金属間化合物の高温における耐酸化メカニズムの解明", 日本金属学会秋期大会, 2013/09/18, 金沢大学.

関戸信彰, 大村孝仁, 津崎兼彰, "高周波グロー放電スパッタ (rf-GDS) を利用したナノインデンテーション用 パルクサンプルに対する表面仕上げ法の試行", 日本金属学会秋期大会, 2013/09/18, 金沢大学.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

なし

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

関戸 信彰 (SEKIDO NOBUAKI)

独立行政法人物質・材料研究機構 元素戦略

材料センター 主任研究員

研究者番号: 10462516

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし