

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420670

研究課題名(和文) 鉄中ボロンの固溶度と拡散係数の測定

研究課題名(英文) Solubility and diffusivity of Boron in Iron

研究代表者

関戸 信彰 (Sekido, Nobuaki)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10462516

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、Fe中におけるBの固溶限や拡散係数を実験的に決定し、Bを活用した鉄鋼材料設計に資することである。拡散対実験により長距離拡散させたFe中のB濃度プロファイルをrf-GDOESで計測し、プロファイルを解析する事で固溶限を決定した。鉄鋼標準試料を用いてrf-GDOESによるBの定量性を評価した結果、検出限界と定量下限はそれぞれ1.7 wt.ppm、3.3 wt.ppmであった。相が安定な950 から1050の温度域でBの固溶限は20 wt.ppmから40 wt.ppm程度であった。-Fe中におけるBの拡散は極めて早く、Bは格子間を拡散することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The goal of this research is to obtain the knowledge of diffusivity and solubility of B in Fe for the establishment of an effective design of boron-doped low alloy steels. The concentration profiles by long range diffusion of boron in the diffusion couples were analyzed by rf-GDOES, by which the solubility was determined. The detection limit and the quantitative limit of boron in Fe by rf-GDOES were found to be 1.7 and 3.3 wt.ppm, respectively. The solubility of B in -Fe within the temperature range of 950-1050 C are found to be 20-40 wt.ppm. The diffusivity of B in -Fe was found to be so fast that its diffusion mechanism was indicated to be an interstitial diffusion.

研究分野：金属物性

キーワード：鉄鋼 拡散 固溶限 軽元素 グロー放電発光分光分析

1. 研究開始当初の背景

鉄は地球上に豊富に存在し、社会インフラを支える重要な金属資源である。鉄は合金元素の添加によりその特性が変化するため、多くの鉄鋼材料では多種合金元素が添加され、その濃度は精緻に制御されている。鉄鋼は大量に消費されるため、添加元素の濃度は希薄であっても消費量は大きくなる。実際多くのレアメタルが、鉄鋼材料への添加剤として大量に消費されている現状にある^[1]。すなわち、強靱な社会基盤の構築には、鉄鋼分野におけるレアメタル消費量の削減は不可欠である。

鉄は同素変態を呈し、高温ではオーステナイト相 (γ : fcc) 低温ではフェライト相 (α : bcc) が安定であるが、オーステナイト相を急速に冷却すると、準安定のマルテンサイト相 (α' : bct) が形成する。 γ からマルテンサイトが形成する際には、大量の転位、界面、ならびに歪みが導入されて、強度が飛躍的に向上する。すなわち、マルテンサイトを利用した組織制御は、鉄鋼材料の高強度化を実現する重要な手法である。しかしながら、大型部材の場合は、その内部まで急速に冷却することは出来ない。そのため、Ni、Cr、Mo等を添加して、遅い冷却速度でもマルテンサイトの生成率を上げる(焼入れ性を高める)手法がとられている。もしNi、Cr、Mo等のレアメタルを使うことなく鋼の焼入れ性を向上させることができれば、同レアメタルの消費量を大幅に削減することができる。

ところで、B(ボロン)は焼き入れ性を著しく向上させることが従来より知られている。その効果は僅か10 wt.ppm程度の添加で発現するが、Bの添加量が高すぎると焼き入れ性向上効果は低下し、さらに延性・靱性が低減する^[2]。加えて、他の合金元素の存在でBの効果が変わるため、B添加による焼入れ性向上効果を安定的に発現させることは困難であり、最適な添加量すら定まっていない。

Bの添加による焼入れ性の向上は、Bが γ 粒界で偏析し、 α 変態核生成を抑制することに起因すると考えられている^[3]。Bの粒界偏析傾向が高いことは、母相Feへの固溶度が小さい事と相関があるが、その固溶度の低さがBの挙動を理解する障害となっている。EPMA-WDSなどの蛍光X線分析は、ピーク強度が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検出は困難である。他方、ICP-AES等の発光分光分析は、共存元素の影響を比較的受けにくい、分析には大きな体積が必要であり、局所分析は困難である。そのため、微量元素の拡散実験にはトレーサが利用されることがあるが、Bの放射性同位体の中で最も半減期が長い⁵Bでも、その半減期は1秒に満たない。これら実験の困難さにより、Bによる焼き入れ性向上効果のメカニズムは不明なばかりか、Fe中におけるBの固溶限や拡散係数といった基礎的知見は乏しく、固溶状態が侵入型か置換型かも分かっていない状況にある。

2. 研究の目的

鉄鋼材料におけるBの元素効果は、焼入れ性向上、再結晶抑制などの組織制御に関わるものから、耐熱鋼における炭化物安定化やボライド形成による耐摩耗性向上など多岐にわたる^[4]。しかしながら、鋼中でBは粒界偏析傾向が高いことが実験的に証明されているが、その挙動は十分理解されているとはいえない。例えば、Bの拡散は α 中、 γ 中ともに速いと考えられているが、その根拠とされる実験データを俯瞰的に見直せばいくつかの矛盾が存在する。Bの拡散性に関する知見は、Bの固溶状態(侵入型か置換型か)を判断する重要な情報であるとともに、他の合金元素との相互作用を考える上で重要な情報である。また、現在までに報告されているFe中Bの固溶度のデータも、実験の信頼性は十分高いとはいえず、実際大きな範囲でばらついている^[5-9]。すなわち、Bを鉄鋼材料に有効活用するためには、まずは基礎的知見の獲得が最優先と判断される。

そこで本研究では、固相拡散を利用した拡散対法を応用して、純Feに対するBの固溶限を計測することを目的とした。本手法の妥当性を金属学的立場から検討するため、先ずFe中の固溶限が比較的大きい γ 相を対象とした。Fe箔とFe₂Bのバルク対から拡散対を作成し、高温で拡散熱処理を行い、Fe箔中のB濃度プロファイルから固溶限を決定する。Bの定量分析には高周波グロー放電発光分光分析装置(rf-GDOES)を用いた。rf-GDOESは、Arグロー放電領域内で試料を高周波スパッタし、スパッタされた原子の発光線を連続的に分光分析することで、元素分析する装置である。分析精度はICP-AESと同程度である。分析面積が $\phi 1 \sim 8$ mmで深さ方向の濃度プロファイルを取得することが可能である。すなわち、rf-GDOESを用いれば、従来は困難であったFe中におけるBの固溶限を、拡散対プロファイルから決定することが可能である。B以外の不純物を低減して、結晶粒を十分粗大化させた純Fe箔とFe₂B合金から拡散対をつくり、Bの長距離拡散挙動をrf-GDOESで高精度に計測し、固溶限を決定する。

3. 研究の方法

(1) 試料準備

Fe箔の原料には純度99.99%であるマイロンSHPを用いた。アーク溶解炉を用いてボタン状のFeインゴットを作製した。アーク溶解はArガス雰囲気で行った。冷間圧延機を用いてFe試料を約200 μ m厚まで冷間圧延(圧下率90%)し、800 $^{\circ}$ Cで1時間、真空雰囲気中で焼鈍した。焼鈍後の箔を再び約100 μ m厚まで冷間圧延し、Fe箔の表面を乾式研磨した。

Fe₂Bバルク体は、純度99%のFe₂B粉末を小型放電プラズマ焼結装置(SPS)で焼結することで作製した。焼結条件は荷重50 MPa、昇

温速度 100 /min、焼結温度 1000 、保持時間 10 分とした。焼結後の Fe₂B バルクは、表面の変質層を研削したのち、1100 で 48 時間の均質加熱処理を行った。熱処理後の Fe₂B バルクを湿式研磨により鏡面研磨した。

(2) 拡散対実験

本研究で用いた拡散対を模式的に図 1 に示す。上記の通り表面を鏡面研磨した Fe₂B バルクの両側を Fe 箔で挟み、治具で固定した。バイスで物理的に接触させて固定し、900 ~ 1050 の間で 12 ~ 50 h、真空雰囲気中で拡散熱処理した。接合のための熱処理と拡散のための熱処理を分けず、終始治具で固定したまま熱処理を行った。

熱処理後の Fe/Fe₂B/Fe サンドイッチ型の拡散対に対して、rf-GDOES を用い Fe 箔表面からの深さ方向分析を行った。分析条件はそれぞれガス圧力 600 Pa、出力 35 W、ガス置換時間 30 秒、バックグラウンド測定時間 5 秒と設定した。測定後に形成したクレーターを、表面粗さ測定器を用いて深さを計測した。母相 Fe の強度の積分から、スパッタレートを逆算し、深さと濃度の関係を得た。

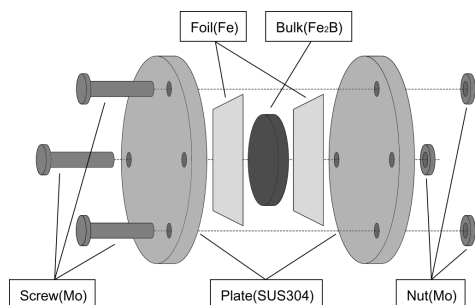


図 1：本研究で用いた Fe/Fe₂B/Fe 拡散接合の模式図。

4. 研究成果

(1) B の定量性評価

他の発光分析法と同様、定量分析には標準試料を用いた検量線の作成が不可欠である。本研究では、NIST と JSS の鉄鋼標準試料を用いて B の定量性を検討した。本研究でも用いた標準試料とその公称 B 濃度を表に示す。また、これら標準試料を用いて、rf-GDOES で測定した B の信号強度と公称濃度の関係を図 1 に示す。

表 1：検量線作成に用いた、鉄鋼標準試料。

標準試料	B 濃度 (wt.ppm)
JSS 165-2	12

JSS 166-2	61
JSS 173-6	28
JSS 174-6	48
JSS 175-6	72
SRM1761a	23
SRM1763a	54
SRM1764a	10
SRM1264A	110
マイロン SHP	1

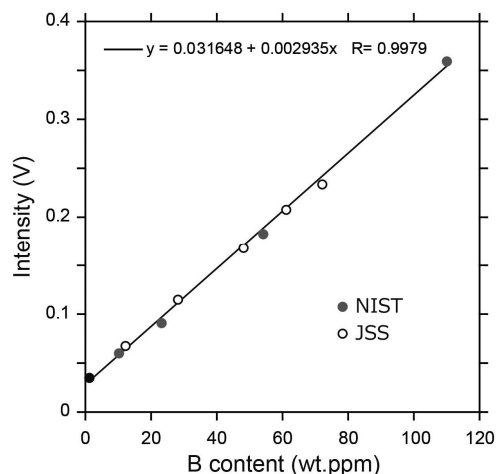


図 2: rf-GDOES で測定した B 発光線 (250 nm) の信号強度と B 濃度の関係。

濃度と信号強度には大変良直線関係が見られる。一般的に、濃度 0 のバックグラウンド強度の分散を σ とすると、検出限界 ($+3\sigma$) と定量下限 ($+10\sigma$) は、それぞれ 1.7 wt.ppm、3.3 wt.ppm となり、ICP-AES にほぼ同程度の精度で測定することが可能であることが示された。

(2) 拡散対実験

拡散処理後の試料断面を SEM で組織観察した結果、Fe 箔と Fe₂B が良好に接合されていることを確認した。Fe 箔の表面から内部方向への濃度プロファイル rf-GDOES で測定した。Fe 箔内では安定して測定することができたが、スパッタクレーターが Fe₂B に達すると、プラズマが不安定になることがしばしば観察された。

本研究では、粒界拡散の影響を抑えるため、粗大粒組織を持つ Fe 箔を用いた。本手法により得られた濃度プロファイルから、理論的には拡散係数を決定することができるが、 γ 相中の B の拡散は速く、長距離拡散した B が Fe 箔表面に達している兆候が見られた。そのため、本研究では正確な拡散係数をもとめることができなかったが、 γ 相中の B の拡散は鉄の自己拡散よりも数桁高いことが示唆された。すなわちこの結果は、 γ Fe 中で B は格

子間を拡散することが示唆する。

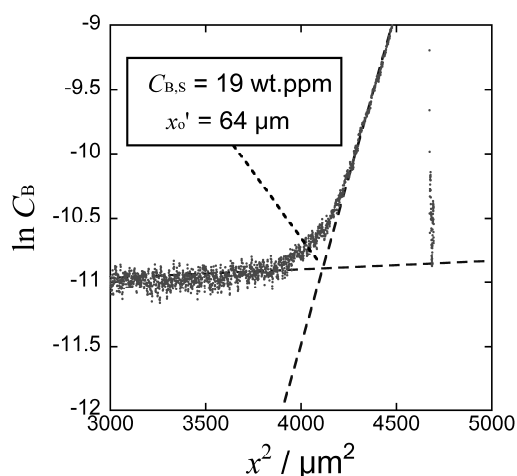


図 3：950 24h で熱処理した拡散対から得られた B 濃度プロファイル。

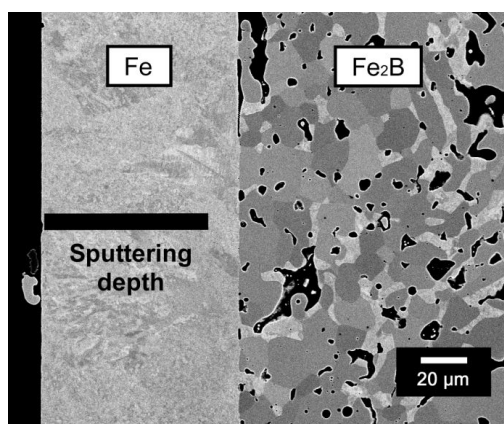


図 4：950 24h で熱処理した拡散対の断面 SEM 像。

図 3 に 950 で 24h 拡散熱処理した試料から得られた B 濃度プロファイルを示す。また、同試料の断面 SEM 組織を図 4 に示す。なお、拡散係数が濃度依存性を持たないとき、拡散対実験で得られる濃度プロファイルは Dt/x^2 (D : 拡散係数、 t : 時間、 x : 距離) で規格化することが可能であるため、濃度の対数と距離の事情 x^2 でプロットし、その変曲点から固溶限を決定した。また、プロファイラーでディンプル深さを測定して再計算した深さは、SEM 観察で得られた Fe 箔の厚さと一致することを確認しており、深さ方向に対してもある程度の信頼性が確保されていると判断される。図 3 において、変曲点前後の漸近線の外挿が交差する点は 19 wt.ppm である。すなわち、この温度での B の固溶限が同濃度である。

本研究では、950、1000、1050 にお

いて同様の方法により γ -Fe 中における B の固溶限を決定することができた。各温度で複数のデータ (1 サンプルにつき Fe 箔 2 面、かつ熱処理時間を変えた試料) が得られたが、データに大きなばらつきは見られなかった。そこで、今回得られたデータを大谷らが文献値を基に熱力学計算した Fe-B 二元系状態図^[10]上に記す。加えて、現在までに報告されている B の固溶限についての実験データも同図に重ねて記す。過去に報告されている実験データについては、 γ 域での固溶限を比較的大きくしたグループと小さめに計測されたグループの 2 つに分けられるが、本研究で求めた固溶度は、大谷らによる計算結果よりも若干大きく、Brown らの結果^[8]と比較的近い。

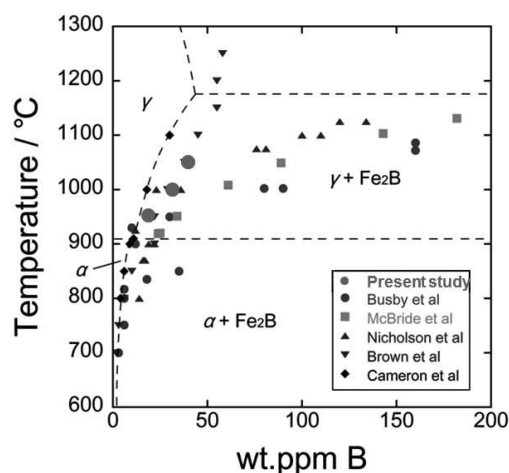


図 5：本研究で決定した B の固溶限と過去に報告された実験データとの比較。

(3) まとめ

本研究では Fe/Fe₂B/Fe サンドイッチ型拡散対を作製し、拡散熱処理後の B 濃度プロファイルを rf-GDOES 測定し、プロファイルの変曲点から γ Fe 中 B の固溶度を決定した。低合金鋼の標準試料を用いて、rf-GDOES の定量性確保に成功し、定量下限 3.3 wt.ppm を達成した。また、プロファイル解析から、B の固溶度を決定することに成功した。本研究で得られた実験値は、過去の手法よりもより精度の高い測定によるものであり、その結果が一部の過去の実験結果や状態図計算の結果とおおよそ一致することを示すことができ、学術的に価値のある結果である。他方、いくつかの試料では、拡散対の Fe 中において 0.4~1 wt.% の C 濃度が計測された。これは Fe₂B 中の不純物が関与している可能性があり、今後の課題である。

本研究では、 γ 相における B の固溶限を実験的に決定することが出来た。しかしながら、実験で測定可能な温度域は 100~150 程度と狭いことから、今後は Ni 等のオーステナイト安定化元素等を添加して、より広範囲の

温度域で測定することが望まれる。

(4) 参考文献

[1] 原田幸明, 可西純一: 動き出したレアメタル代替戦略, 日刊工業新聞社 (2010). [2] R.A.Grange, T.M.Garvey: Trans. ASM, 37 (1946), 136. [3] 朝倉健太郎, 柴田浩司: 鉄鋼材料の組織と特性に及ぼすボロンの影響, 日本鉄鋼協会 (2003), 25. [4] 新版鉄鋼材料と合金元素, 日本鉄鋼協会 (2015). [5] P. E. Busby, M. E. Warga and C. Wells: Trans. AIME, 197 (1953), 1463. [6] C. C. McBride, J. W. Spretnak and R. Speiser: Trans. Am. Soc. Met., 46 (1954), 499. [7] M. E. Nicholson: Trans. AIME, 200 (1954), 185. [8] A. Brown, J. D. Garnish and R. W. K. Honeycombe: Met. Sci. J., 8 (1974), 317. [9] T. B. Cameron and J. E. Morral: Metal. Trans. A, 17 (1986), 1481. [10] H. Ohtani, M. Hasebe, K. Ishida and T. Mishizawa: Trans. ISIJ, 28 (1988), 1043.

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, T. Ohmura, J.H. Perepezko, "Mechanical properties and dislocation character of YB₄ and YB₆", Intermetallics, in press.

〔学会発表〕(計2件)

N. Sekido, N. Takata, M. Takeyama, M. Follett-Figueroa, J.H. Perepezko, "Three Dimensional Observation of the Three-Phase Eutectic Microstructure of Mo-Nb-Si-B Alloys", in The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, on 2017/8/5 at Kyoto International Conference Center, Kyoto. (国際学会)

和田悠佑, 関戸信彰, 中村純也, 大村孝仁, 吉見享祐, "ナノインデンテーション法を用いたMAX相 Ti₂AlC における塑性変形開始挙動の方位依存性", 日本金属学会 2017年春期講演大会, 2017/3/15 於 首都大学東京, 東京 .

〔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)
東北大学・大学院工学研究科 准教授
研究者番号: 10462516

(2)研究分担者

沼倉 宏 (NUMAKURA HIROSHI)
大阪府立大学・大学院工学研究科 教授
研究者番号: 40189353

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし