

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289231

研究課題名(和文) 鉄中のボロンの存在状態と拡散：第一原理計算と実験の統合によるアプローチ

研究課題名(英文) Structure and diffusion of boron dissolved in alpha iron: an integrated approach of first-principle calculation and experiment

研究代表者

沼倉 宏 (Numakura, Hiroshi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40189353

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：第一原理計算によって、鉄中に侵入型に固溶したB原子の応力誘起再配向による擬弾性緩和の単位濃度あたりの緩和強度はC原子とほぼ等しいこと、緩和の活性化エネルギーはC原子よりやや小さく0.67 eVであることを明らかにした。

イオンチャネリング実験では、鉄の粗大粒試料でチャネリング現象を観測し、Fe-B希薄合金中のBが(p, α)核反応で検知できることを確かめた。拡散実験では二次イオン質量分析でBの濃度分布を測定する技術をほぼ確立できた。しかしこれらの実験の目的はまだ達成していない。力学緩和実験ではFe-B希薄合金で擬弾性緩和現象を観測したが、スヌーク緩和であるか否かは明確でない。

研究成果の概要(英文)： By ab initio calculations we showed that the specific strength of the anelastic relaxation due to stress-induced reorientation of B atoms in solution is close to that of C atoms, and the activation energy is 0.67 eV.

In ion-channelling experiments, we successfully observed channelling phenomena with coarse-grained iron samples, and verified that B can be quantitatively detected by (p, α) nuclear reaction. In diffusion experiments we have established the method for measuring the concentration profile of B penetrated to iron matrix by secondary ion mass spectrometry. However, we have not yet succeeded in site location nor obtained the diffusion coefficient. In mechanical relaxation measurements we observed an anelastic relaxation effect in a dilute Fe-B alloy, but whether this is the Snoek relaxation is not yet conclusive.

研究分野：材料物性学

キーワード：格子欠陥 拡散 鉄鋼材料 計算材料科学 金属物性 状態図

1. 研究開始当初の背景

ボロン (B) は極く微量の添加で鉄鋼の組織や特性を望ましく変える作用をもつ有用な元素である。しかしその効果は他の合金元素やプロセス条件の影響を受けやすく、条件によっては硼炭化物を形成して脆化の原因となるなど材料を劣化させることもある制御の難しい添加元素である。元素添加によって材料の組織と特性を制御するには合金状態図、溶解度、拡散係数、相変態速度に関する定量的知識が必要である。しかし鉄中のボロンはその固溶度が最大でも数十 mol ppm 程度と著しく小さいためあらゆる実験が難しく、固溶状態 (侵入型か置換型か)すら不明で、拡散係数については信頼できるデータがほとんどない。

2. 研究の目的

α 鉄中のボロンの存在状態と拡散挙動をイオンチャネリング実験、力学緩和スペクトル測定、二次イオン質量分析などの種々の手法を用いて調べ、第一原理計算によって検証して、ボロンの特異な存在状態と拡散挙動を明らかにする。

3. 研究の方法

鉄中の B の固溶限は小さく、過剰な B 原子は結晶粒界などの結晶中の種々の欠陥に偏析する。固溶状態を調べる実験では Fe-B 希薄合金を高温で溶体化したのち急冷し過飽和固溶状態とした試料を用いるが、B 原子を固溶状態に保つには偏析サイトとなる結晶欠陥や他の不純物をできる限り低減することが重要である。本研究では高純度の素材を用いてアルゴンアーク溶解によって清浄な純鉄および B 濃度が数 ppm から数十 ppm の Fe-B 希薄合金を作製した。さらに水素焼鈍を施して不純物として含まれる炭素と窒素の濃度を 10 ppm 程度以下に低減した。(濃度は原子分率、以下同様)

固溶 B の体拡散 (結晶粒内の拡散) の速さを測定するには、粒界拡散の影響を避けるため粗大結晶粒あるいは単結晶試料を用いることが必要である。また、イオンチャネリング実験においては方位の異なるいくつかの単結晶試料が必要となる。本研究ではひずみ焼鈍法によって純鉄および Fe-B 希薄合金の板状および棒状の多結晶試料の結晶粒を粗大化させた。

(a) 固溶 B 原子の存在状態

ひずみ焼鈍法で Fe-B 希薄合金の単結晶試料を作製し、イオンチャネリング実験によって固溶 B 原子の占有サイト決定を試みた。2015 年度は東北大学金属材料研究所の設備を、2017 年度は京都大学工学研究科附属量子理工学研究センターの設備を用いて、試料に 700

keV の陽子ビームを入射させ、核反応 $^{11}\text{B}(p, \alpha)^8\text{Be}$ で生成される α 粒子を検出することによって間接的に B 原子を検知した。

(b) 巨視的拡散

純鉄の表面に B の拡散源として真空蒸着法によって Fe-B 合金を堆積させ、熱処理して純鉄側に B を拡散侵入させて、その濃度分布を大阪大学産業科学研究所に設置されている二次イオン質量分析 (SIMS) により測定した。粒界拡散の影響を受けないようにするために、純鉄の粗大結晶粒試料または単結晶試料をひずみ焼鈍法で作製して実験に用いた。

(c) 拡散素過程

B によるスヌーク緩和 (侵入型に固溶した溶質原子の応力誘起再配向による力学緩和現象) が 1955 年と 1970 年に報告されている。スヌーク緩和が観測されれば、B 原子が侵入型に固溶していることを示す証拠となり、同時にその緩和時間から B 原子の拡散ジャンプの頻度が得られ、その値から拡散係数を求めることができる。これらの報告を検証するために、Fe-B 希薄合金を高温で溶体化したのち急冷して過飽和固溶状態とし、その力学損失を測定した。

(d) 理論計算

(a), (b), (c) の実験から得られる知見の妥当性を検討するために、種々のサイトに固溶した B 原子のエネルギー、拡散の活性化エネルギー、および力双極子テンソルとステンソル (単位濃度の欠陥によるひずみテンソル) を、密度汎関数理論にもとづく第一原理計算によって求めた。計算には主に VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) を用いた。

4. 研究成果

純鉄と Fe-B 希薄合金の粗大結晶粒試料を次のような処理 (ひずみ焼鈍) を施すことによって作製した。まず厚さ約 1 mm の板状あるいは断面が 1 mm 四方の角棒状の多結晶試料を引張試験で室温で数%塑性変形し、試料の自動昇降機構を備えた温度勾配の大きな縦型管状真空電気炉を用いて、その上端から高温部に試料を徐々に降下させ、 α/γ 変態温度の直下で熱処理した。この方法で、B 濃度が 10 ppm 程度の合金では粒径が 5 μm あるいはそれ以上の粗大結晶粒が得られた。板面の法線方位は $\langle 112 \rangle$ に近いものが多かった。イオンチャネリング実験では 5 mm 角程度の大きさで結晶方位 (板面の法線方向) が異なるものが必要だが、Fe-B 合金では大きさが十分で望ましい方位の結晶粒が得られることは希で、多くの試行が必要である。巨視的拡散実験では濃度分布を SIMS で測定する領域がせいぜ

い0.3 mm四方であり、この程度の粒径であれば十分である。

(a) 固溶 B 原子の存在状態

2015年度に東北大学金属材料研究所のイオンビーム分析装置を用いて永田晋二氏（連携研究者）の協力を得て二つの予備実験をおこなった。第一に、B濃度が0, 26, 88 ppmのFe-B希薄合金多結晶試料を用いて微量のBを陽子ビームによる核反応分析を試みた。検出器の位置を調整することにより生成される α 粒子を検出できた。その収量の積分値は試料のB濃度にはほぼ比例しており、定量分析できることが確かめられた。第二に、B濃度26 ppmで寸法 $5 \times 5 \times 1$ （単位mm）のほぼ単結晶の試料を用いてチャネリング実験を試みた（Bの溶体化処理はおこなっていない）。試料の取り付け角度を調整して[110]と[111]方向からビームを入射させ、軸チャネリングでFe原子による陽子の後方散乱強度を測定した。いずれの方位においても入射角（チャネリング条件からの傾角）に対してdip状となる収量曲線が得られた。

しかし2016年度の途中で先方の事情により東北大学の設備が利用できなくなり、実験は中断した。2017年度から京都大学工学研究科附属量子理工学教育研究センターの設備で実験を再開したが、2015年度に東北大学でおこなった予備実験が再現できたところで研究期間が終了した。（2018年度以降も京都大学の設備が利用できるため、Fe-B希薄合金単結晶試料を高温で溶体化して急冷し、過飽和固溶体とした状態でのイオンチャネリング実験をおこなう予定である。）

(b) 巨視的拡散

B濃度が17%のFe-B合金（ α 相とFe₂Bの二相混合体）を高周波スパッタリングまたは真空蒸着で純鉄試料の表面にBの拡散源として堆積させ、まずそのままの状態、次に拡散熱処理を施してから、SIMSによりB濃度を深さ方向に測定した。

実験の初期に、スパッタ法でFe-B合金を堆積させた場合にBが異常に高い濃度で純鉄試料の内部に侵入していることが見出された。試料の内部組織を電子顕微鏡で調べたところ、Fe-B合金を堆積させると粒径が数mmの粗大粒であったところが数 μ mの微細粒あるいは薄い層状結晶粒組織になっていることが明らかになった。B原子が異常に高濃度で深く侵入していたのはこのような微細組織の変化によると考えられるが、その原因やメカニズムは不明である。真空蒸着でFe-B合金を堆積させた場合はこのような奇妙な現象は起こらないので、拡散実験のためのB源は真空蒸着で堆積させることとした。

SIMSによってBの濃度分布を正しく得るための方法を種々の予備実験によって検討した。スパッタリングで掘り進みながらBイオンの強度を測定するとき、表面層のB濃度が高いので、側壁からのBを取り込んでしまう。これを抑えるために、クレータとなる部分の周囲に溝を掘ることにした（mesa法）。このほか、入射ビームの強度やクレータの面積を若干の試行錯誤により適化し、信頼できる濃度分布が得られるようになった。このようにして、Bの濃度分布が得られる見通しが立ったところで研究期間が終了となった。しかしこの実験も別途予算を工面して継続する予定である。Bの固溶度がbcc鉄中よりは大きいことが示唆される γ 相中の拡散挙動を調べることを目的として、fcc構造の鉄合金（Fe-Ni）で同様な測定を試みる。

(c) 拡散素過程

B濃度が5 ppm未満、46 ppm、83 ppmで、不純物として残存するC、Nの濃度を水素焼鈍によってそれぞれ約20 ppm、10 ppmに抑えたFe-B希薄合金試料を作ることができた。これらの試料の力学損失を、振動数約1 Hzのねじり振動で共振自由減衰法により150 Kから400 Kの温度範囲で測定した。B濃度が83 ppmの試料で、200 K付近にピークが観測された。このピークは弾性率の低下を伴っており、何らかの擬弾性緩和現象と見られる。しかし現れる温度が既報（Thomas & Leak, 1955; Hayashi & Sugeno, 1970）の温度（16 Hzで350 K; 3 Hzで260 K）に比べて著しく低く、Bの拡散ジャンプによるものかどうか疑わしい。追試が必要である。

(d) 理論計算

スーパーセル法によって種々のサイトにおける溶質原子の安定性を正確に評価する方法を確立した。溶解エネルギーの計算において、スーパーセル法で避けられない鏡像との弾性相互作用エネルギーの影響を除くには、大きさが異なるいくつかのスーパーセルでエネルギーを計算し、スーパーセルの大きさを無限大に外挿すればよい。この方法で、bcc鉄中のBが置換型に固溶した場合と、八面体格子間位置（Oサイト）および四面体格子間位置（Tサイト）に侵入型に固溶した場合のエネルギーを求めた。その結果によれば、最も安定な固溶状態は置換型で、Oサイトの侵入型固溶状態のエネルギーは0.10 eV高く、Tサイトの侵入型固溶はOサイトよりもさらに0.67 eV高い。侵入型固溶の場合の拡散の素過程はC原子やN原子と同じく隣接するOサイト間をTサイトを鞍点として移動するジャンプであり、その活性化エネルギーは0.67 eVである。これらの結果は他の研究者による既報（Fors

& Wahnström, 2008) とほぼ同じである。

今回の研究ではスーパーセルの寸法を固定して原子位置のみを最適化したときの残留応力から力双極子テンソルを求め、そこから λ テンソル(単位濃度の溶質原子により生ずる結晶のひずみを表すテンソル)を算出した。Oサイトに溶質原子が存在するときひずみは正方対称となる。B原子についてはその主軸方向の成分 λ_1 は1.04、直交軸方向の成分 λ_2 は-0.01である。それらの差 $\lambda_1 - \lambda_2$ は応力誘起再配向による擬弾性緩和(スヌーク緩和)が起こるときにその緩和強度を決める因子であり、その値1.05はC原子(1.01)やN原子(0.93)よりもやや大きいことがわかった。このように、bcc鉄中にB原子が侵入型に固溶するとすれば観測されるであろうスヌーク緩和の活性化エネルギーと緩和強度の大きさが推定できた。これは実験(c)をおこなうに際して有用な知見が得られた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

1. M. Souissi, Y. Chen, M. H. F. Sluiter, H. Numakura, Ab initio characterization of B, C, N, and O in bcc iron: Solution and migration energies and elastic strain fields, *Comp. Mater. Sci.* 124 (2016), 249-258, 査読あり.
DOI: 10.1016/j.commat.2016.07.037

[学会発表] (計1件)

1. M. Souissi, H. Numakura, Ab initio evaluation of the enthalpy of solution of light elements in bcc iron, The 45th International Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry - CALPHAD XLV (2016).

[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]

6. 研究組織

(1)研究代表者

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

(2)研究分担者

仲村 龍介 (Nakamura Ryusuke)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70396513

(3)連携研究者

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

永田 晋二 (Nagata Shinji)

東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：40208012

(4)研究協力者

ソイシ マオウイア (Souissi Maaouia)

奥野 武志 (Okuno Takeshi)

池田 健太郎 (Ikeda Kentarou)

濱名 桂佑 (Hamana Keisuke)

北野 裕人 (Kitano Yuuto)

石丸 学 (Ishimaru Manabu)