

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18930

研究課題名(和文) 脱B現象を利用したFe中Bの不純物拡散係数測定～Bの元素機能の再検討

研究課題名(英文) Measurement of the impurity diffusion coefficient of B in Fe by the deboronizing method

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) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：rf-GD-OESを用いた拡散対法によりFe中Bの固溶限を決定した。Fe-B二元系におけるFe中のB固溶限は、最大でも60 ppm程度、Fe₂におけるそれは10 ppm程度であった。湿水素雰囲気中での熱処理で発生する脱B反応を利用し、その反応速度からBの拡散係数を見積もった。1000 K近傍におけるBの拡散係数は、Fe₂中とFe₂中で同程度であり、Feの自己拡散係数よりは数桁大きいものの、拡散の活性化エネルギーはFeの自己拡散のそれと同程度の大きさであった。このことから、脱B反応の律速過程は、Bの体拡散ではなく、Bの離脱を伴う表面反応である可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

FeにおけるBの合金元素効果を理解し、また組織発達過程を計算科学により再現するためには、拡散係数は不可欠な基礎データである。過去に報告されたデータは信頼性が低いが、本研究により、正確に拡散係数の測定を難しくしている要因を明確にすることができた。今後は、表面反応を考慮した脱B現象のモデルを検討する、あるいは表面反応が活性化すると考えられる高温域で測定するという、脱Bによる拡散係数測定の精度を向上させるための指針を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：The solubility of B in Fe was determined by the diffusion-couple method using rf-GD-OES. The maximum solubility of B in Fe was about 60 ppm, while that in Fe₂ was about 10 ppm in the Fe-B binary system.

The B diffusivity was estimated from the rate of deboronizing that occurs during annealing in a wet hydrogen atmosphere. The diffusion coefficient of B in Fe at around 1000 K was almost the same as that in Fe₂. These coefficients were several orders of magnitude higher than that of the self-diffusion of Fe, but the activation energy of B diffusion in Fe was close to that of the self-diffusion of Fe. It was suggested that the deboronizing reaction was kinetically controlled by the corresponding surface reaction, not by the B diffusivity in Fe.

研究分野：金属組織学

キーワード：鉄鋼材料 ポロン 拡散係数 固溶限

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、微量の添加で鉄鋼材料の特性を向上させる合金元素である。代表的な合金元素効果として、焼入れ性の向上、再結晶抑制による結晶粒微細化、溶接熱影響部の強度・靱性低下の抑制、長時間クリープ強度向上などがある。一方、B を多量に添加すると特性はむしろ低減し、また、B の元素効果は他の合金元素やプロセス条件に敏感であることから、合金元素効果を安定的に発現させることが難しい元素でもある。B の効果を最大限に発揮させるためには、合金元素効果の発現メカニズムを十分に理解する必要があるが、現在までに報告されている固溶限や拡散係数と言った基礎データは信頼性に欠けるばかりか、Fe 中における B の固溶形態が侵入型か置換型かも理解されていない状況にある。

このような背景から、B の挙動理解には固溶限や拡散係数といった基礎データの再検討が不可欠と判断し、Fe-B 二元系合金を用いて予備実験を行った。鋼材を湿水素 ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$) 雰囲気中で熱処理すると試料表面から B が脱ける現象 (脱 B) を利用し、その脱 B 反応の進行速度から B の拡散係数を検討した結果、B の不純物拡散係数は α -Fe、 γ -Fe とともに従来の報告よりも低い可能性が示された。これは α -Fe 中における B の拡散係数は C よりも速いとした従来の知見と一致せず、より詳細な調査が必要と考え本研究を開始した。

2. 研究の目的

α -Fe ならびに γ -Fe 中 B の不純物拡散係数を脱 B 法で測定し、過去の実験結果を検証する。信頼性の高いデータを取得するため、B との相互作用が小さく α -Fe、 γ -Fe の安定域を拡大する Si、Ni を添加した三元系合金に拡張して、広い温度域での測定を行う。また、拡散係数測定には固溶限データが不可欠であるため、高周波グロー放電発光分光分析 (rf-GDOES) を組み合わせた拡散対法によりそれを測定した。

3. 研究の方法

(1) 固溶限の測定

Fe 中における B の固溶限は、Fe 箔と Fe_2B からなる拡散対の Fe 箔表面から Fe/ Fe_2B 界面までの B 濃度プロファイルを rf-GDOES で測定し、それを界面の位置に外挿することで決定した。Fe 箔は純度 99.99% の高純度 Fe 原料をアーク溶解したものを 100 μm 以下の厚さまで冷間圧延したのち、800°C で 1 h のひずみ除去焼鈍をおこなった。 Fe_2B 試片はアーク溶解で高純度 Fe 原料と純度 99.5% の高純度 B 原料から Fe_2B インゴットを作製し、それを粉砕したのちに放電プラズマ焼結 (SPS) 法で再度焼結した。Fe 箔と Fe_2B 試片を治具で挟み込み、固相接合のための熱処理と拡散のための熱処理を分けずに固定したまま所定の熱処理を施した。熱処理の雰囲気は連続排気した真空中 ($\sim 10^{-2}$ Pa) とした。

純 Fe 箔を用いた場合、911°C で α/γ 変態するため、 α -Fe および γ -Fe の固溶限を測定可能な温度域が限られる。そこでより広範囲の温度域で測定を行うため、ケイ素 (Si) やニッケル (Ni) を添加した三元系においても同様の拡散対実験を実施した。Fe-Si-B 三元系においては、 Fe_2B に対し Si はほとんど固溶しないため、 γ ループからわずかに外れた組成である Fe-2.7%Si 箔 (質量濃度、以降も特記なき場合同様) を Fe_2B と固相接合した。一方で Fe-Ni-B 三元系においては、結晶構造の同じ Ni_2B と Fe_2B の両者が連続固溶体を形成するため、単に (Fe,Ni) 箔と Fe_2B を固相接合した場合には Ni の相互拡散が生じ、B の固溶限に影響を与える懸念がある。そこで予備実

験により γ -(Fe,Ni)と $(\text{Fe,Ni})_2\text{B}$ が平衡する組成を調査し、本研究では Fe-35.5 %Ni と Fe-9.9% Ni-8.8 %B を拡散対の組成として選択した。

熱処理後の拡散対は rf-GDOES を用いて Fe 箔側から深さ方向分析を行い、B の濃度プロファイルを取得した。測定後に形成されたクレータは表面粗さ測定器を用いて深さを計測し、rf-GDOES による Fe の積算強度から表面からの距離を算出した。

(2) 拡散係数の測定

Fe-B 合金は固溶限の測定と同じ高純度 Fe および B 原料をアーク溶解することで作製した。インゴットは真空雰囲気下で 1200°C, 24 h の均質化熱処理を行い、酸化や脱 B の影響を受けていないインゴットの内部を切り出した。それを $\phi 1$ mm のワイヤに冷間線引き加工し、真空中で 800°C, 1 h のひずみ除去焼鈍を施した。

以上の手順で作製したワイヤ状の Fe-B 合金を、湿水素雰囲気にて熱処理することで脱 B させた。湿水素雰囲気は、40°C に保持した純水中 (飽和蒸気圧 : 74 hPa) に H_2 を通して管状炉内にフローすることで制御した。このときの $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ 比は 12.7 である。試料の B 濃度は、JIS G 1258 「鉄及び鋼—ICP 発光分光分析方法—第 5 部 : ほう素定量方法」に基づく ICP-OES 法により測定した。固溶限測定と同様に、 α -Fe 中 B の拡散係数における測定温度を高温側に拡張する目的で Fe-2.7%Si-B 合金を同様の手順にて作製し、脱 B 処理及び ICP-OES 測定に供した。

4. 研究成果

(1) Fe における B の固溶限

拡散対の B 濃度プロファイルを Fe 箔側から rf-GDOES で測定すると、異相界面において B 濃度が不連続かつ急激に上昇する。このとき、異相界面における Fe 箔側の B 濃度が固溶限 C_B^0 に等しい。しかし、rf-GDOES のスパッタクレータの底部は完全な平面ではないため、実際のプロファイルには必ずしも不連続点は現れず、異相界面の位置は明瞭でない。そこで B プロファイルを変数 x^2 の対数と距離の二乗で整理し、濃度プロファイルの変曲点を異相界面の位置とみなして固溶限を決定する。変曲点は Fe 箔部と $(\text{Fe,Ni})_2\text{B}$ 部のプロファイルの近似曲線を外挿したときの両者の交点と定義した。

図 1 は Fe-Ni-B 三元系において、850°C, 0.5 h 熱処理を行なった拡散対の濃度プロファイルである。異相界面付近の変曲点を明瞭に確認することができ、固溶限は 18 ppm と決定された。

同様の解析により Fe-B 二元系では 900 ~ 1050°C (900°C を除き γ -Fe), Fe-Ni-B 三元系では 750 ~ 850°C (全て γ -Fe), Fe-Si-B 三元系では 1000 ~ 1100°C (全て α -Fe) の範囲で拡散対実験を行い、固溶限を決定した。得られた結果を、現在までに報告された α -Fe, γ -Fe における B の固溶限¹⁻⁶⁾ とともに Fe-B 二元系状態図上に投影したものを図 2 に示す。 γ -Fe において (図 2(a)), B の固溶限は最大でも 40 ppm 程度であるという報告から、200 ppm 程度であるという報告まで様々存在するが、本研究で得られた γ -Fe における B の固溶限は 1050°C においても 40 ppm 程度であり、比較

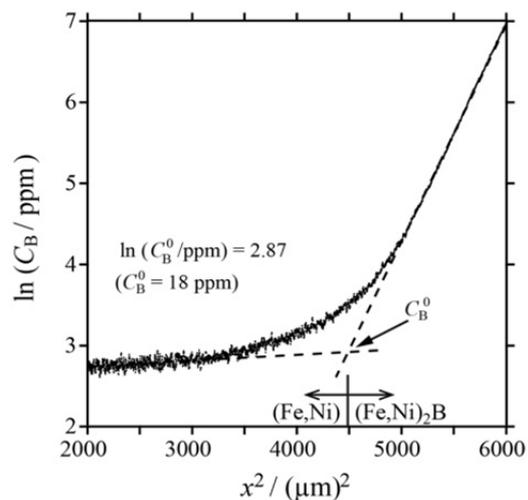


図 1: 850°C で 0.5h の拡散熱処理した拡散対の B 濃度プロファイルと固溶限の決定。

的低濃度側の報告を支持する結果である。この事実はFe-B二元系だけでなくFe-Ni-B三元系においても同様であるが、両者を比較するとFe-Ni-B三元系において測定された固溶限の方が比較的高い値を示した。Ni-B二元系におけるBの固溶度は1000°Cで200~400 ppm⁷⁾であり、Fe-B二元系における γ -FeへのB固溶度よりも有意に大きい。さらにFe-Ni-B三元系において、NiはFe₂Bに比べ γ -Feに多く分配される。すなわちNi添加により γ -FeのギブスエネルギーはFe₂Bのそれよりも大きく低下し、 γ -Feが相対的に安定化されることでBの固溶限が増大したと理解される。

α -Fe中におけるBの固溶限に関しては(図2(b))、最大でも10 ppm以下であるとする報告から20 ppmを超える報告までであるが、本研究で得られた結果はやはり低濃度側の報告を支持する結果であった。 α -FeについてもFe-B二元系とFe-Si-B三元系で多少傾向が異なるようにも見受けられるが、本研究で調査した範囲で固溶限に対するSi添加の影響を評価することは困難であったため、今後の検討課題としたい。

(2) FeにおけるBの拡散係数

Bが一様に固溶した円柱状試験片の表面から、Bが気相に脱離する過程を考える。円柱状試験片の長さが径に対して十分長いとき、脱Bに伴う試料内部の濃度変化は、断面の円の中心から放射状に外方拡散する二次元拡散問題として扱える。脱B過程がFe中Bの体拡散に律速されるとき、すなわち表面に達したBが速やかに気相脱離して表面濃度が常に0に保たれるという境界条件を仮定すると、時間 t 経過後の試料濃度は解析的に求めることができる。

初期濃度で規格化した時間 t 経過後における試料全体のB濃度($C(t)/C_0$)と拡散の進行度合いを示す無次元パラメータ(Dt/r_0^2 , D は拡散係数, r_0 は円柱状試料の半径)の関係を図3に示す。この関係を用い、脱B処理前後における試料全体のB濃度の変化を比較することで、見かけの拡散係数 D' を算出することができる。

Fe-18 ppmB合金ならびにFe-2.7%Si-17 ppmB合金を湿水素雰囲気中で熱処理し、Bの減少量をICP-OESにより測定した。B濃度の変化量と脱B処理時間から、図3の関係を用いて算出した見かけの拡散係数を図4に示す。Fe-B二元系については γ -Feが安定となる965~1114°C、

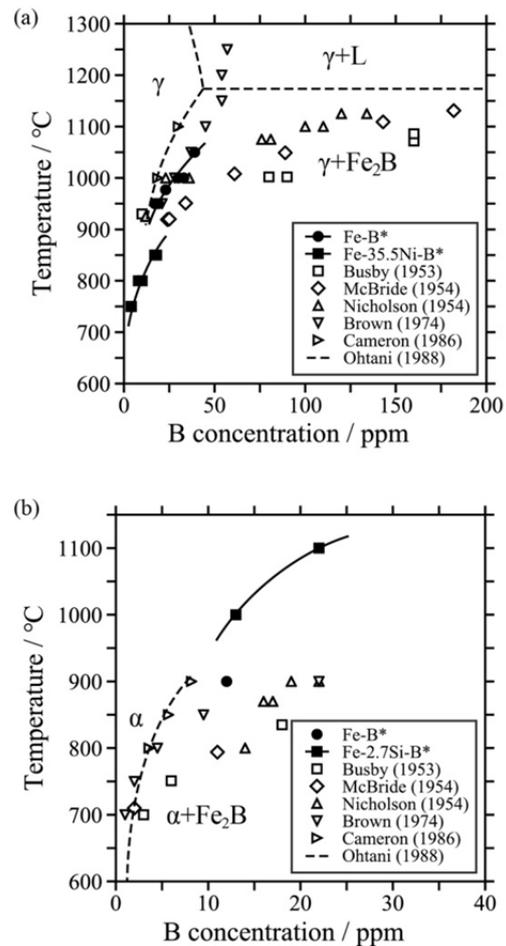


図2：本研究で測定されたBの固溶限と過去に報告されたデータの比較。

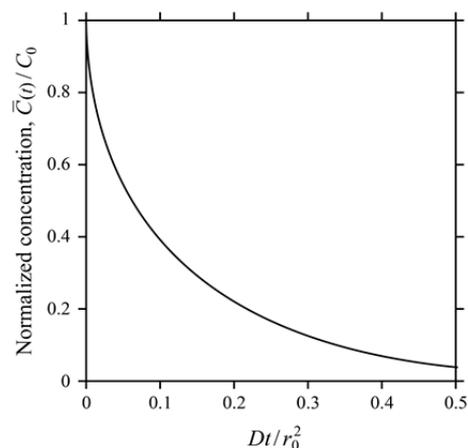


図3：脱Bによる濃度の減少と拡散係数の関係。

Fe-Si-B 三元系については α -Fe 相が安定となる 900 ~ 1100°C の温度域で調査を行なった。さらに、過去に報告された拡散係数⁸⁻¹⁰⁾も比較のため図 4 に示してある。同図には、Fe の自己拡散係数と Fe 中 C の拡散係数¹¹⁾も比較のために示している。

Fe-B 二元系で算出された γ -Fe 中 B の見かけの拡散係数は γ -Fe の自己拡散係数よりも約 3 桁大きい。一般にこのような傾向は溶媒元素の侵入位置に固溶し、格子間機構によって拡散する溶質元素に見られる特徴である。一方で、図 4 において直線の傾きに相当する活性化エネルギーは、 γ -Fe の自己拡散係数のそれよりも大きく、侵入型溶質元素の拡散係数としては違和感がある。

Fe-Si-B 三元系で算出された α -Fe 中 B の見かけの拡散係数は α -Fe の自己拡散係数と比較して 2 桁程度大きく、活性化エネルギーは α -Fe の自己拡散係数と同程度である。前述した γ -Fe 中 B の見かけの拡散係数と同程度の大きさであり、その傾向に類似点が多いことを考慮すると、脱 B 現象が Fe 中 B の体拡散律速ではなく、試料表面での脱離反応に律速されている可能性がある。本研究では脱 B による B 濃度の減少が Fe 中 B の拡散に律速することを仮定して見かけの拡散係数を算出している。そのため表面反応に律速されている場合、真の Fe 中 B の拡散係数は本研究で得られた見かけの拡散係数に比べより大きな値となることが想定される。また、表面反応が高温ほど活性化するという一般的な傾向を考慮すれば、見かけの拡散係数と真の拡散係数との差異は低温ほど大きくなると考えられ、本研究で得られた見かけの拡散係数の活性化エネルギーが大きな値となったことと定性的には一致する。

本研究と同様の手法により真の拡散係数を測定するためには、表面反応を考慮した脱 B 現象のモデルを検討するか、表面反応が活性化すると考えられる高温域での測定が必要である。

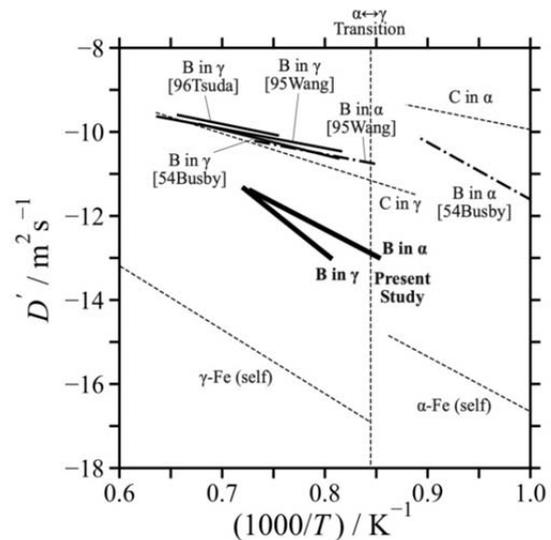


図 4: 本研究により得られた拡散係数と過去に報告された拡散係数の比較。

引用文献

- [1] P. E. Busby, M. E. Warga and C. Wells: *JOM*, **5**(1953), 1463.
- [2] C. C. McBride, J. W. Spretnak and R. Speiser: *Trans. Am. Soc. Met.*, **46**(1954), 499.
- [3] M. E. Nicholson: *JOM*, **200**(1954), 185.
- [4] A. Brown, J. D. Garnish and R. W. K. Honeycombe: *Met. Sci. J.*, **8**(1974), 317.
- [5] T. B. Cameron and J. E. Morral: *Metall. Trans. A*, **17**(1986), 1481.
- [6] H. Ohtani, M. Hasebe, K. Ishida and T. Mishizawa: *Trans. ISIJ*, **28**(1988), 1043.
- [7] S. Ômori, Y. Hashimoto, S. Nakamura, K. Hidaka and Y. Kohira, *J. Jpn. Soc. Powder Metall.*, **18**(1971), 132
- [8] P. E. Busby and C. Wells: *JOM*, **6** (1954), 972.
- [9] W. Wang, S. Zhang and X. He: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1995), 1693.
- [10] M. Tsuda: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 153.
- [11] H. Mehrer: "*Landolt-Börnstein Group III Vol. 26 --Diffusion in Solid Metals and Alloys*", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1990).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sekido Nobuaki, Kimura Yuta, Osanai Takumi, Miyagi Toshimi, Numakura Hiroshi, Yoshimi Kyosuke	4. 巻 106
2. 論文標題 Evaluation of Boron Solubility in Iron Solid Solution by Radio-frequency Glow-discharge Optical Emission Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetsu-to-Hagane	6. 最初と最後の頁 292 ~ 301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2019-114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nobuaki Sekido, Tomoyuki Hatta, Kouichi Maruyama, Kyosuke Yoshim, Mitsuharu Yonemura	4. 巻 1
2. 論文標題 MICROSTRUCTURE EVOLUTION IN A HIGH-BORON FERRITIC STEEL DURING CREEP AT 650 °C	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings from EPRI 's 9th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants and the 2nd International 123HiMAT Conference on High-Temperature Materials	6. 最初と最後の頁 156-161
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 木村勇太、関戸信彰、宮城俊美、沼倉宏、吉見享祐
2. 発表標題 拡散対法を用いた -Fe中Bの固溶限測定
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第176回秋季講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 関戸信彰、木村勇太、宮城俊美、沼倉宏、吉見享祐
2. 発表標題 鉄における B の固溶限と拡散性
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第177回春季講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小山内匠、関戸信彰、吉見享祐
2. 発表標題 -Fe中におけるBの固溶度と拡散性に関する実験的研究
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第178回秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関戸信彰、八田智之、土屋裕祐、丸山公一、吉見享祐、米村光治
2. 発表標題 650 と700 でクリープ変形したB添加9Cr鋼の組織変化
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第178回秋季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nobuaki Sekido, Tomoyuki Hatta, Kouichi Maruyama, Kyosuke Yoshim, Mitsuharu Yonemura
2. 発表標題 MICROSTRUCTURE EVOLUTION IN A HIGH-BORON FERRITIC STEEL DURING CREEP AT 650 °C
3. 学会等名 2nd International 123HiMAT Conference on High-Temperature Materials ((国際学会))
4. 発表年 2019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
---------	---------------------------	-----------------------	----