Regular Article

Measurement of Diffusion Profile of Boron in α Iron by Secondary-ion Mass Spectrometry and Determination of Its Diffusion Coefficient

Keisuke HAMANA¹⁾, Ryusuke NAKAMURA^{1)*}, Hiroshi NUMAKURA¹⁾ and Takeyuki SUZUKI²⁾

1) Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

2) The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

Abstract: We report an attempt to determine the diffusion coefficient of B in α Iron by measuring the penetration profile by means of secondary-ion mass spectrometry (SIMS). Pure iron plates of grain-size of 1 to 3 mm were prepared, and thin films of Fe-B alloy (200 nm) and alumina (50 nm) were deposited on the surface as a B source and a capping layer, respectively. The samples were subjected to diffusion annealing at 700°C, 800°C, and 900°C for certain periods of time, and the intensity of secondary ions of B was measured as a function of depth by SIMS. The mesa method was employed, in which a groove is prepared first around the target area by sputtering, and then the depth profile of B through the inner pillar was obtained. The concentration profiles thus obtained were analysed with the thin-film solution, the error-function solution, and also using Hall's method, depending on the form of the profile. The diffusion coefficient was of the order of $10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ in all the cases, which is seven to eight orders of magnitude smaller than those evaluated from deboronising experiments in the 1950 s, but is close to recent theoretical prediction for substitutional diffusion.

Keywords: boron; diffusion; α Iron; secondary-ion mass spectrometry.

Received on Oct. 18, 2019 ; Accepted on Jan. 9, 2020

* Corresponding author. E-mail : nakamura@mtr.osakafu-u.ac.jp, Address : Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho Naka-ku Sakai Osaka 599-8531

二次イオン質量分析法による α 鉄中のホウ素の拡散浸透プロファイルの測定と拡散係数の決定

濱名 桂佑¹⁾・仲村 龍介^{1)*}・沼倉 宏¹⁾・鈴木 健之²⁾

Measurement of Diffusion Profile of Boron in α Iron by Secondary-ion Mass Spectrometry and Determination of Its Diffusion Coefficient

Keisuke HAMANA, Ryusuke NAKAMURA, Hiroshi NUMAKURA and Takeyuki SUZUKI

1. 緒言

ホウ素 (B) は数 ppm 程度の微量な添加によって鉄鋼の焼入れ性を向上させる効果をもつ。これは B が γ 相の粒界に偏析することにより粒界が安定化し、冷却過程において α 相への変態を抑制するためと理解されている^{1,2)}。一方で、熱処理の過程で余剰の B が化合物を形成すると逆に焼入れ性を低下させる。熱処理によってマイクロ組織および機械的特性を適切に制御するには、B の固溶度や拡散係数の信頼できるデータが必要である。しかし、B の固溶度は α 鉄中では 20 mass ppm (100 at. ppm)、 γ 鉄中では 40 mass ppm (200 at. ppm) 程度³⁾と極めて低いゆえに、種々の実験に必要な希薄固溶体試料の準備や濃度の分析が難しい。そのため、固溶形態は未だに明らかでなく、信頼できる拡散係数の値も得られていない。

鉄中の B の拡散係数は、1950 年代に最初の報告がなされた。Busby ら^{4,5)}は、均一な濃度の Fe-B 合金の表面から B が脱離する際の表面近傍の濃度分布を測定する長距離拡散の実験により拡散係数を求めた。Fig.1 にその温度依存性を、 α 鉄の自己拡散係数⁶⁾ (点線) および α 鉄中の炭素 (C) の拡散係数⁷⁾ (破線) とともに示す。得られた B の拡散係数は C の拡散係数の高温への外挿値と近く、侵入型による拡散機構が示唆された。しかし、拡散の活性化エネルギー (2.68 eV) が鉄中の C の拡散 (0.83 eV) より著しく大きく、鉄の自己拡散 (2.60 eV) に近い。この点は理解し難い。後続の Wang ら⁸⁾も同様の長距離拡散実験を行った。図中のデータは Fe-3 mass%Si 固溶体合金における B の拡散係数である。彼らの測定値は C の拡散係数と近いが、Busby らが得た値とは大きく食い違う。また、Thomas and Leak⁹⁾と Hayashi and Sugeno¹⁰⁾は、力学損失 (スヌーク緩和) の実験により原子のジャンプ頻度を測定し拡散係数を決定した。

両者が得た B の拡散係数は 3 桁程度の差がある。最近の Fors and Wahnström¹¹⁾による理論計算では、B は鉄中で侵入型八面体位置と置換型位置の両方を占有する可能性が示され、各々の場合の拡散係数が計算された。侵入型機構の拡散係数は Busby らや Wang らの実験値と近く、活性化エネルギーは C と同程度である。一方、置換型機構の拡散係数は鉄の自己拡散係数よりも小さい。

以上の報告を概観すると、Thomas and Leak の実験は測定精度に、Hayashi and Sugeno の実験は再現性に疑問が残る。それぞれ C を 90 at. ppm および 70 at. ppm 含む試料で測定が

Fig. 1. Reported data of the diffusion coefficient of B in α Iron. Dotted and dashed lines indicate the self-diffusion coefficient of iron and the diffusion coefficient of C in α Iron, respectively.

2019年10月18日受付 2020年1月9日受理 (Received on Oct. 18, 2019; Accepted on Jan. 9, 2020)

1) 大阪府立大学大学院工学研究科マテリアル工学分野 (Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University)

2) 大阪大学産業科学研究所 (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

* Corresponding author. E-mail : nakamura@mtr.osakafu-u.ac.jp, Address : Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho Naka-ku Sakai Osaka 599-8531

行われており、その寄与も懸念される。BusbyらとWangらの実験データが食い違う理由は、不純物の種類や濃度、試料に含まれるBの濃度が固溶限を超えること、および分析手法の精度などの種々の要因が考えられる。また、脱離現象は、固体中の拡散と表面からの脱離の二つの過程で進行する。前者が律速となるような条件が維持されなければならないが、その点は明らかではない。そこで本研究では、純鉄の表面にFe-B合金薄膜を堆積して拡散熱処理を施し、Fe中へのBの拡散浸透プロファイルからBの拡散係数の決定を試みた。濃度プロファイルの測定には、ppmレベルの検出感度があるSIMSを用いた。Feと同じくBの固溶度が低い $\text{Ni}_3\text{Al}^{12)}$ や $\text{TiAl}^{13)}$ において、二次イオン質量分析器(SIMS)を用いてBの拡散プロファイルを計測した例がある。

2. 実験方法

2・1 試料作製

電解鉄(純度99.99%以上)をアーク溶解してボタンインゴットを作製した。これを冷間圧延して厚さ1 mmの板とし、圧延板から寸法10 mm×50 mmの長方形の板を切り出した。その後、850℃で3 h真空焼鈍し、圧延により生じたひずみを除去した。続いて、ひずみエネルギーを駆動力とする異常粒成長を利用したひずみ焼鈍法^{14,15)}により、結晶粒を粗大化させた。引張試験機を用いて、上記の板状試料を室温で5.3%塑性変形させた。これを縦型電気炉の上部から、850℃に保持した中心部に向かって速度10.8 mm h⁻¹で降下させた。その結果、結晶粒径はもとの100 μm から1~3 mmに粗大化した。これから4 mm×5 mm×1 mmの試片を切り出し、表面を鏡面状に仕上げた。

真空蒸着装置を用いて、鏡面研磨した純鉄試料表面にFe-B合金薄膜を蒸着した。純鉄と純ホウ素をアーク溶解してFe-17 at.%B合金を作製し、粒状にしたものを蒸着源とした。合金薄膜の膜厚は50~200 nmとした。この薄膜の濃度をICP発光分光分析した結果、Bの濃度は0.13 mass% (0.65 at.%)であった。

試料を透明石英管に真空封入し、700~900℃の温度域で所定の時間、拡散熱処理を行った。熱処理を施した一部の試料の濃度分布をSIMSで測定したところ、Bが純鉄内部へ拡散侵入せずに、脱離することが明らかになった。これを防ぐために、Fe-B合金薄膜の上に高周波スパッタリング法で50 nmの厚さの Al_2O_3 薄膜を堆積させることにした。

Fe/Fe-B (50~200 nm) / Al_2O_3 (50 nm) と構成される試料を700℃で2.75 h、5.5 hおよび11 h、800℃で2.75 hおよび5 h、900℃で0.75 hおよび1.5 hの条件で拡散熱処理した。以後、熱処理条件を700℃×2.75 hなどと表す。

2・2 濃度プロファイルの測定

四重極型の二次イオン質量分析器ATOMICA SIMS 4100

を用いて深さ方向のBの濃度分布を分析した。測定領域を300 μm ×300 μm とし、一次イオンビームには O^{2+} を用い9 keVで入射させた。 ^{11}B と ^{10}B 、 ^{56}Fe および保護膜の成分である ^{27}Al のイオン強度(一秒あたりのカウント数)を同時に計測した。触針式表面段差計Dektak 150を用いて分析領域のスパッタクレータの深さを測定し、測定で得られた強度-時間のプロファイルを強度-距離のプロファイルに変換した。

Fig.2に熱処理前の試料におけるBの強度分布を示す。Bの強度は ^{11}B と ^{10}B の強度の合計である。この試料のFe-B薄膜の膜厚は約50 nmであり、 Al_2O_3 は堆積していない。得られたプロファイル(#1)は、期待されるプロファイル(実線)と比べて、およそ50 nmの界面付近での濃度の減衰は鈍く、試料内部の強度レベルが高い。単純に表面から深さ方向にスパッタしてゆくと、クレータの開口部が次第に広がってゆく。そのため、側壁に傾斜が生じる。その場合の試料縦断面をFig.2の模式図#1に示す。このとき、表面に近い部分からBがスパッタされることになる。このようなクレータ側壁からの余分なBが検出されるのを抑えるために、SIMSにおいてメサ法^{16,17)}として知られている方法を適用した。メサ法では、まず測定したい領域の周囲をスパッタして溝を掘削する。そして、模式図#2のように残っ

Fig. 2. Depth profiles of the intensity of secondary ions of B in α Iron before diffusion-annealing measured by SIMS. #1: simple crater, #2: the mesa method. Lower illustrations show the shape of the crater formed by simple sputtering, #1, and by the mesa method, #2.

た内側の突起部分をスパッタし、深さ方向に分析する。メサ法で測定した結果がプロファイル#2である。プロファイル#1に比べて界面付近の濃度の減衰は鋭く、鉄内部の強度レベル、すなわちバックグラウンドレベルが低下し、期待されるプロファイル（実線）に近づいた。この結果にもとづいて、メサの外堀部分（outer）と本測定部分（inner）の寸法をそれぞれ $300\text{ }\mu\text{m} \times 300\text{ }\mu\text{m}$ および $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ として、拡散熱処理した試料の分析を行った。

3. 実験結果

3.1 濃度と二次イオン強度の関係

B濃度 c_B が既知の試料におけるBの二次イオン強度 I_B を測定した。その関係をFig.3に示す。点aおよびbは、アメリカ国立標準技術研究所（NIST）から入手した低炭素鋼の標準試料（1761aおよび1763a）、点cおよびdは純鉄と純Bをアーク溶解して作製しICP分析を行った合金、および点eはFe-B蒸着膜におけるBの強度である。NISTの標準試料には主な合金元素としてC, Si, CrおよびMnなどが0.2～2.0 mass%含まれる。Bの含有量は23および54 mass ppmである。cとdのB濃度は180および824 mass ppm、eのB濃度は2.1で述べたように1300 mass ppm（0.13 mass%）である。いずれも、 α 鉄と Fe_2B の二相分離の状態にあると考えられるので、試料の複数の領域で $300\text{ }\mu\text{m} \times 300\text{ }\mu\text{m}$ の範囲から強度を取得し、その平均値をデータ点とした。強度の誤差棒は数個所の平均値の標準偏差を示す。点aのみ測定領域が一つに限られるため、誤差棒はない。

Fig. 3. Relationship between the intensity, I_B and the concentration, c_B of B in some alloy samples. The concentration of B (in mass ppm) is 23 for a, 54 for b, 180 for c, 824 for d, and 1300 for e. Error bars indicate the standard deviation of averaged values measured from several regions.

文献によれば、 α 鉄中のBの固溶限濃度は $900\text{ }^\circ\text{C}$ で5～20 mass ppm, $800\text{ }^\circ\text{C}$ で4～8 mass ppm, $700\text{ }^\circ\text{C}$ で2～3 mass ppmである^{3,18)}。Fig.3の両対数グラフにおける校正線の傾きは1からずれており、 c_B と I_B は線形関係にない。 I_B の常用対数 $\log I_B$ を、 c_B の常用対数 $\log c_B$ の n 次関数（ $n=1.6$ ）として近似すると、この校正線の外挿から、10 mass ppmでの二次イオン強度は約100と見積もられる。したがって、この強度以下のプロファイルを解析し拡散係数を算出した。Fig.4の強度プロファイルにはこの強度を基準強度として破線で示す。また、 $\log c_B = 0.60 \log I_B + 0.16$ の近似式から I_B を c_B に変換し、濃度プロファイルを解析した。

3.2 濃度プロファイル

Fig.4に三つの温度で得られたBの濃度分布を示す。分析はメサ法に統一して行った。 ^{56}Fe と ^{27}Al の二次イオン強度も同時に測定した。なお、Bと一次イオンの O^{2+} が結合したBOイオンは質量数が27で ^{27}Al と等しい。それについては後述する。

$700\text{ }^\circ\text{C}$ で2.75 h熱処理した試料（a）のプロファイルでは、表面から50 nmまでが Al_2O_3 膜であるが、スパッタリングにおけるミキシング効果によりBが検出されている。Feの強度は、 Al_2O_3 膜の界面で変化したのち、50 nm以降は 10^5 程度でほぼ一定に推移する。50-200 nmの範囲ではBの強度が 5×10^4 の一定値で推移する。ここでの強度がBの拡散源濃度に相当し、拡散熱処理の間は拡散源の濃度が保持されていたと考えられる。200 nmから350 nm付近まではやや急峻に直線的に、350 nmより内部では破線の基準強度より低い範囲で緩やかに濃度が低下する。200 nmから350 nm付近までの強度は破線の強度を上回り、二相分離の濃度に相当する。熱力学的には二相分離した拡散層が生成することは考えられない。拡散に伴う何らかのマイクロ組織形成に由来するものか、あるいはSIMSの分析上の理由なのか、現時点では明らかではない。

$700\text{ }^\circ\text{C} \times 5.5\text{ h}$ および $700\text{ }^\circ\text{C} \times 11\text{ h}$ のプロファイルも（a）と同様であった。これらのプロファイルは、誤差関数型の解およびその近似式を当てはめて解析した。また、拡散対実験で不純物の低濃度の極限における拡散係数を求める際に用いられるHallの方法による解析も行った（3.3.2項）。

一方、 $800\text{ }^\circ\text{C} \times 5\text{ h}$ （b）および $900\text{ }^\circ\text{C} \times 0.75\text{ h}$ （c）のプロファイルではB強度は表面近傍から50 nm付近にかけて急激に下がっている。この部分はBの濃度分布ではなく、検出分解能に起因する変化とみなせる。同じ範囲でAlの強度は 10^7 程度で推移しており、 Al_2O_3 保護膜は残留している。50 nmより内部では、破線の基準強度よりも低い範囲でBの濃度は緩やかに低下している。この場合はBが拡散侵入するとともに拡散源の濃度が低下したと考えられる。この場合の境界条件に対応する拡散方程式の薄膜問題の解（ガウス分布型）を用いて解析した（3.3.1項）。

Fig.5に $800\text{ }^\circ\text{C} \times 5\text{ h}$ （黒）と拡散前のプロファイル（青）

を重ねて示す。これらのデータを得た試料はそれぞれ別の試料個体だが、Fe-B層および Al_2O_3 層の堆積を同時に行ったものである。Feの強度は両者とも同等の強度で推移している。表面での ^{27}Al の強度はほぼ等しい。拡散前の ^{27}Al の強度は50 nm付近で急峻に低下しているが、800°Cでは深さ

Fig. 4. Typical intensity profiles in the samples diffusion-annealed at (a) 700°C for 2.75 h, (b) 800°C for 5 h, and (c) 900°C for 0.75 h. The horizontal dashed line indicates the intensity level expected for 10 mass ppm B. (Online version in color.)

分布が若干ばやけている。Fe-B層が堆積している拡散前の試料のBの強度は100 nm付近まで 5×10^3 程度となっているが、一定ではない。いくつかの測定でこのような測定結果が得られたが、原因は不明である。B強度は100 nm付近の界面で急峻に低下し、バックグラウンドレベルの強度に落ち着く。一方、800°Cの試料内部におけるB強度はバックグラウンドレベルよりは十分に高い強度で緩やかに低下している。これは拡散によって生じた濃度分布と見なせる。

3・3 拡散係数の算出

3・3・1 拡散源濃度が保たれていない場合

表面に堆積された濃度 c_0 、厚さ d の拡散源から溶質が媒質中に拡散する場合、時間 t における媒質中の濃度分布は次のガウス型関数で表される。

$$c(x,t) = \frac{c_0 d}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \quad (1)$$

ここで、溶質の拡散係数 D は、濃度分布が式(1)に従えば、距離 x の2乗に対してB濃度 c_B の対数をプロットして得られる直線の傾きから求められる。800°C × 5 hおよび900°C × 0.75 hにおけるその関係をFig.6に示す。図中の実線は固溶限濃度以下での傾きであり、これから拡散係数 D を求めた。得られた D の値は、以下の3・3・2項での解析結果も含めてすべてTable 1に示す。

Fig.4 (b) および4 (c) のプロファイルでは、質量数27のイオン強度はBと似た変化を示している。この濃度分布を同様にして解析すると、Table 1に示したBの拡散係数と同等の値が得られた。仮に Al_2O_3 層から解離したAlがFe中に拡散したとすればFe中のAlの拡散係数に近い値とな

Fig. 5. Comparison of concentration profiles before (in blue) and after (in black) annealing at 800°C for 5 h. The upper frame is for Fe, the middle for Al or BO, and the lower for B. (Online version in color.)

るはずであるが、Alの拡散係数は800℃～900℃で $10^{-16} \sim 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ の大きさであり^{20,21)}、得られた値はこれより3桁小さい。したがって、Fe内部における質量数27のイオン強度の分布はBOに由来するものと考えられる。

3・3・2 拡散源濃度が保たれている場合

表面の溶質濃度 c_s が一定に保持された条件の下で、溶質原子が媒質中に拡散する場合、拡散係数が濃度に依存しなければ、濃度分布は次の誤差関数型となる。

$$c(x, t) = c_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2)$$

Fig.4 (a) に示した実験では、拡散熱処理の間に拡散源濃度が一定に保たれており、誤差関数型の解に対応する境界条件となっていたとみなせる。Fig.4 (a) におけるFe-B薄膜と

Fig. 6. Concentration profile of B in the samples annealed at (a) 800℃ for 5 h and (b) 900℃ for 0.75 h converted from Figs.4 (b) and (c), respectively, according to eq.(1). (Online version in color.)

純鉄の元の界面位置から内部の全範囲に対して式 (2) を適用したものがFig.7 (a) である。 α 固溶体でのBの拡散係数を決定するには、固溶限以下の濃度域でフィッティング関数が実験プロファイルと一致することが望まれるが、Fig.7 (a) のように一致はよくない。そこで、誤差関数の級数展開による近似式を用いて解析を行った。誤差関数は $\operatorname{erf}(z)$ は、引数 $z \gg 1$ のとき

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - \frac{1}{z\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \quad (3)$$

と近似できる。ここから、

$$\ln \left\{ z \left[1 - \operatorname{erf}(z) \right] \right\} = \ln \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) - z^2 \quad (4)$$

が得られる。ここで $z = x / (4Dt)^{1/2}$ とし、 $1 - \operatorname{erf}(z)$ が元のプロファイルの $c(x) / c_s$ であるから、それに距離 x をかけてその対数を縦軸にとり、距離 x の2乗に対してプロットする。濃度分布が式 (4) に従えば直線関係になる。Fig.7 (b) はその関係を示したものである。このグラフで、固溶限以下のB濃度に相当する $0.28 \leq x^2 / \mu\text{m}^2 \leq 0.55$ の範囲の傾きから D を求めた。

α 固溶体中のBの拡散係数を得るには、上のように固溶限以下の低濃度領域の分布を解析して求めるのが適当である。拡散対実験で溶質原子の低濃度の極限における拡散係数を求めるのにHallの方法（またはHall-Crankの方法¹⁹⁾）がある。Hallの方法では、縦軸に濃度の逆誤差関数の値

$$u = \operatorname{erf}^{-1} \left(\frac{2c}{c_s} - 1 \right) \quad (5)$$

(c_s は拡散源の濃度)を、横軸 $\eta (= x / (4t)^{1/2})$ に対してプロットし、直線的になる領域の傾き h と切片 k を決める。係数 h 、 k と拡散係数 D の関係式

Table 1. Diffusion coefficient of B in α -Iron obtained by analyzing the concentration profiles by various methods.

Diffusion annealing		Method of analysis	$D / \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
Temperature / °C	Time / h		
700	2.75	Error function	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^{-17}$
		Hall-Crank	$(1.0 \pm 0.5) \times 10^{-17}$
	5.5	Error function	$(3.8 \pm 0.7) \times 10^{-18}$
		Hall-Crank	$(2.5 \pm 0.4) \times 10^{-18}$
	11	Error function	$(4.6 \pm 2.2) \times 10^{-18}$
		Hall-Crank	$(3.4 \pm 1.2) \times 10^{-18}$
800	2.75	Thin-film solution	$(5.0 \pm 0.6) \times 10^{-18}$
	5	Thin-film solution	$(3.0 \pm 0.4) \times 10^{-18}$
900	0.75	Thin-film solution	$(9.2 \pm 0.7) \times 10^{-18}$
	1.5	Thin-film solution	$(7.0 \pm 0.9) \times 10^{-18}$

$$D(c) = \frac{1}{h^2} + k \frac{\sqrt{\pi}}{h^2} (1 + \operatorname{erf} u) \exp(u^2) \quad (6)$$

から、 D が得られる。この解析をFig.8に示す。極低濃度領域では u と η は直線的な関係にあり、 D が濃度に依存せず一定となっている。

Table 1に示すように、誤差関数型の近似解とHallの方法を適用して求めた700℃の D はおおむね一致する。ただし、700℃の拡散係数は800℃および900℃の値と同等か上回っている。3・2で述べたように、700℃のプロファイルには説明がつかない点があり、実験および解析の両面で再検討の余地がある。

3・4 拡散係数の温度依存性

得られたBの拡散係数の値を文献値とともにFig.9に示す。Fig.9にはTable 1のデータ点をすべてプロットした。前述のように700℃の測定および解析には再検討の余地があ

Fig. 7. Concentration profile of B in the sample annealed at 700°C for 2.75 h according to (a) eq.(2) and (b) its approximate solution, eq.(4). (Online version in color.)

り、また、三つの温度のデータ点はアレニウス則に従うようには見えない。本研究で得られた拡散係数の値は700℃から900℃の温度範囲で $10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ のオーダーである。長距離拡散の実験により同様の温度域で測定されたBusbyら^{4,5)}とWangら⁸⁾の拡散係数の値と比べると7~8桁小さい。

Fig. 8. Concentration profile of B in the sample annealed at 700°C for 2.75 h according to eqs.(5) and (6) for Hall's method of analysis. (Online version in color.)

Fig. 9. Temperature dependence of the diffusion coefficient of B in α Iron: open circles show the data obtained by this study and solid lines the literature data with tags of reference numbers. The self-diffusion coefficient of iron (dotted line) and the diffusion coefficient of C (dashed line) in α Iron are shown together for comparison.

α 鉄中のBの固溶位置の決定は、X線回折法²²⁾やイオンチャネリング法²³⁾により試みられている。X線回折法では、格子定数の測定結果から置換型固溶が示唆されているが、イオンチャネリングの実験では明確な結論には至っていない。Fors and Wahnström¹¹⁾は理論計算によりBの固溶形態として侵入型よりも置換型が安定であることを示し、空孔機構による拡散の活性化エネルギーと振動数因子を計算した。本研究で得られた拡散係数はその計算結果に近い。すなわち、 α 鉄中のBは高温では置換型に固溶し、空孔を介して拡散することが示唆される。

Fors and Wahnströmの計算によれば、定圧下でのBの侵入型八面体位置と置換型位置への溶解エネルギーの差は+0.06 eVと小さい。すなわち、侵入型八面体位置への固溶も無視はできず、熱空孔濃度が低い温度域ではCやNと同様に侵入型機構で拡散する可能性もある。その場合、CやNと同程度の大きさのスヌーク緩和ピークが検出される可能性がある²⁴⁾。ただし、先行のThomas and Leak⁹⁾とHayashi and Sugeno¹⁰⁾の試料にはCやNが40~90 at. ppm含まれており、これらの緩和ピークが明瞭に観測されている。つまり、B単独の緩和ピークと見なすには慎重になるべきだろう。したがって、CとNを極力除去したFe-B希薄固溶体試料を準備して力学緩和の実験を行い、スヌーク緩和を検証することが望まれる。

4. 結言

結晶粒を粗大にした純鉄にFe-B薄膜を堆積し、700℃、800℃および900℃でBを拡散させた。その長距離拡散プロファイルを二次イオン質量分析法により測定し、いくつかの解析解を適用して拡散係数を求めた。得られた知見は以下の通りである

- (1) 拡散焼鈍前のBの二次イオン強度は、Fe-B薄膜／純鉄界面で急峻に低下しバックグラウンドレベルの強度となった。一方、拡散焼鈍後のBの二次イオン強度は、Fe-B薄膜／純鉄界面から深さ0.6~1 μm に渡り、バックグラウンドレベルよりも1桁高いレベルで緩やかに低下した。すなわち、Bの拡散による濃度分布が観測された。
- (2) 800℃および900℃では、堆積した拡散源のBがすべて内部に浸透する形態のプロファイルが得られた。一方、700℃では、拡散源が表面に残留する形態となった。前者には、薄膜解を、後者には誤差関数型の解および希薄濃度における解析に適用されるHallの方法を適用して解析を行った。得られた拡散係数の値は700℃から900℃の温度範囲で $10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ のオーダーであった。長距離拡散の実験により同様の温度域で測定されたBusbyらとWangらの拡散係数の値に比べると7~8桁小さく、置換型の機構を仮定したForsらの理論計算値

に近い。

- (3) 700℃においては、界面近傍の0.1 μm の範囲で、標準試料から見積もられた固溶限濃度の強度より高いレベルの濃度分布が観測された。これは相平衡の観点からは理解できず、実験および解析の両面で再検討の余地がある。

謝辞

本研究は科学研究費基盤研究(B)(26289231)の支援のもとで実施された。SIMSの利用にあたり「物質・デバイス領域共同研究拠点」の共同研究プログラムの助成を受けた。研究の遂行にあたっては、日本鉄鋼協会「鉄鋼中の軽元素と材料組織および特性」研究会(2016年3月~2019年3月)においての議論が助けとなった。東北大学の関戸信彰博士(物質・材料研究機構、現東北大学)には、種々の濃度の標準試料を提供いただき、さらに実験方法について有用な意見をいただいた。ここに記して謝意を表す。

文 献

- 1) C.R.Simcoe, A.R.Elsea and G.K.Manning: *J. Met.*, **7**(1955), 193.
- 2) M.Ueno and K.Itoh: *Tetsu-to-Hagané*, **74**(1988), 1073 (in Japanese).
- 3) T.B.Cameron and J.E.Morral: *Metall. Trans. A*, **17**(1986), 1481.
- 4) P.E.Busby, M.E.Warga and C.Wells: *J. Met.*, **5**(1953), 1463.
- 5) P.E.Busby and C.Wells: *J. Met.*, **6**(1954), 972.
- 6) Y.Iijima, K.Kimura and K.Hirano: *Acta Metall.*, **36**(1988), 2811.
- 7) J.Ågren: *Scr. Metall.*, **20**(1986), 1507.
- 8) W.Wang, S.Zhang and X.He: *Acta Metall. Mater.*, **43**(1995), 1693.
- 9) W.R.Thomas and G.M.Leak: *Nature*, **176**(1955), 29.
- 10) Y.Hayashi and T.Sugeno: *Acta Metall.*, **18**(1970), 693.
- 11) D.H.R.Fors and G.Wahnström: *Phys. Rev. B*, **77**(2008), 132102.
- 12) S.Frank, U.Södervall and C.Herzig: *Intermetallics*, **5**(1997) 221.
- 13) S.V.Divinski, F.Hisker, T.Wilger, M.Friesel and C.Herzig: *Intermetallics*, **16**(2008), 148.
- 14) T.Taoka, T.Takeuchi and S.Takeuchi: *Tetsu-to-Hagané*, **52**(1966), 187 (in Japanese).
- 15) H.E.Rosinger, W.J.Bratina and G.B.Craig: *J. Cryst. Growth*, **7**(1970), 42.
- 16) R.von Criegern, I.Weitzel and J.Fortner: Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS IV, ed. by A.Benninghoven, J.Okano, R.Shimizu and H.W.Werner, Springer, Berlin, (1984), 308.
- 17) J.M.McKinley, B.B.Rossie, M.A.Decker and F.A.Stevie: *Microsc. Microanal.*, **8**(2002), 542.
- 18) H.Ohtani, M.Hasebe, K.Ishida and T.Nishizawa: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28**(1988), 1043.
- 19) J.Crank: *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford, (1975), 230.
- 20) I.A.Akimova, V.M.Mironov and A.V.Pokoyev: *Phys. Met. Metallogr.*, **56**(1983), 175.
- 21) K.Nishida, T.Yamamoto and T.Nagata: *J. Jpn Inst. Met.*, **34**(1970), 591 (in Japanese).
- 22) P.M.Strocchi, B.A.Melandri and A.Tamba: *Nuovo Cimento B*, **51**(1967), 1.
- 23) J.U.Andersen, E.Lægsgaard and L.C.Feldman: *Radiat. Eff.*, **12**(1972), 219.
- 24) M.Souissi, Y.Chen, M.H.F.Sluiser and H.Numakura: *Comput. Mater. Sci.*, **124**(2016), 249.