

# 核共鳴 X 線散乱の時間スペクトル解析による鉄中の水素誘起拡散の研究

研究代表者 岡野達雄

(放送大学特任教授、東京大学生産技術研究所 名誉教授)

共同研究者 深井 有 (中央大学名誉教授)

## 1. 研究の目的

水素固溶によって空孔が多量に生成し金属原子拡散が促進されるのは金属-水素系の一般的性質であるが、材料としてもっとも基盤となる鉄については実験が困難なためにほとんど調べられていなかった。本研究では核共鳴 X 線散乱の時間スペクトル解析による原子拡散計測法を高水素圧下での鉄および鉄-炭素合金中での水素誘起拡散の研究に適用することを試みる。

金属への水素固溶による超多量空孔生成は共同研究者・深井らの発見<sup>1)</sup>に始まる。その後、この現象は数多くの系で観測され、空孔が水素原子をトラップすることで空孔生成エネルギーが低下するという機構も明らかにされ、金属-水素系に共通の性質として認識されつつある。また、空孔生成に伴う金属原子拡散の促進も、Pd-Rh、Cu-Ni 合金での相互拡散や Nb の自己拡散について観測されている。図 1 に示した Nb についての実験結果である<sup>2)</sup>。高水素濃度・低温領域で顕著な拡散促進効果が明らかである。NbH<sub>0.26</sub> 試料の 300°C での拡散係数は純 Nb の高温からの外挿値に比べると 39 桁も大きいことが判る。

本研究の目標は、鉄中の水素が固溶度は極めて低いにも拘わらず多量の空孔を生成させ、原子拡散を著しく促進させることを検証する実験技術の開発である。常圧における鉄中の水素溶解度は極めて低いために高水素圧下での原子拡散の測定技術の開発が必須である。本研究では、高輝度放射光を用いた核準位の共鳴励起過程の研究で開発された核共鳴 X 線前方散乱強度の時間分析法を高水素圧実験と組み合わせることにより、高水素圧下での鉄原子の動的挙動を

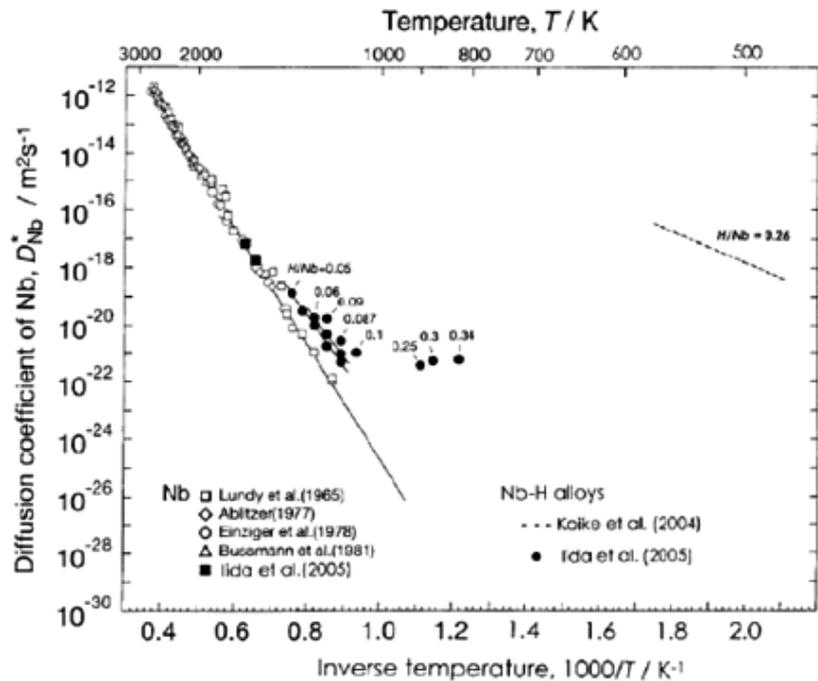


図1. Nb の自己拡散における水素誘起効果<sup>2)</sup>

明らかにする実験技術の開発を目指している。核共鳴 X 線散乱の実験技術に関しては東京大学岡野研究室の経験を活用し、高水素圧実験技術に関しては中央大学深井グループにより多年にわたり開発されてきた技術を利用する。

本研究の成果は、実用材料として最も大量に利用されている鉄鋼材料の基本的性質の解明が可能となることから、応用的にも重要な意義があると考えられる。水素誘起拡散現象に関しては、予備実験の結果から、室温付近でもかなり大きいものと予測されている。鉄（合金）中への水素の侵入は、高水素圧でなくても、酸性の水溶液中で比較的容易に起こるので、雨に濡れた鉄鋼材料では空孔の多量生成と拡散促進が起こっている可能性が極めて高い。これは、これまでの鉄鋼材料研究で見過ごされてきた問題であって、水素脆性の基礎過程として重要な意味を持つものと言える。水素エネルギーの利用や原子力エネルギーの利用が振興されている今日、鉄鋼材料での水素関連物性を探る新しい実験技術の開発することは、実用材料研究の見地からも重要な課題である。

## 2. 測定原理

SPring-8 のような第三世代放射光施設の完成により、放射光による原子核の直接励起が可能となった。この核共鳴 X 線散乱実験は従来のメスバウア分光法を単に代替するのみではなく、放射光が 1 ナノ秒以下の高輝度パルス光源であることによるコヒーレントな核励起過程の研究という新たな研究分野に道を拓くものであった。本研究で利用する実験手法は、核エキシトン状態 (nuclear exciton state) として知られているコヒーレント励起状態の時間的な緩和過程が、

固体内で共鳴励起状態にある原子の拡散過程を反映することを基本原理としている。図 2 は、放射光を用いた核共鳴 X 線散乱の前方散乱成分のみを検出することにより、放射光により励起された核エキシトン状態が構成原子の拡散移動により緩和してしまう過程を図示したものである。試料に入射した X 線光子によって、協同励起された原子核から放射される位相の揃った前方散乱 X 線強度

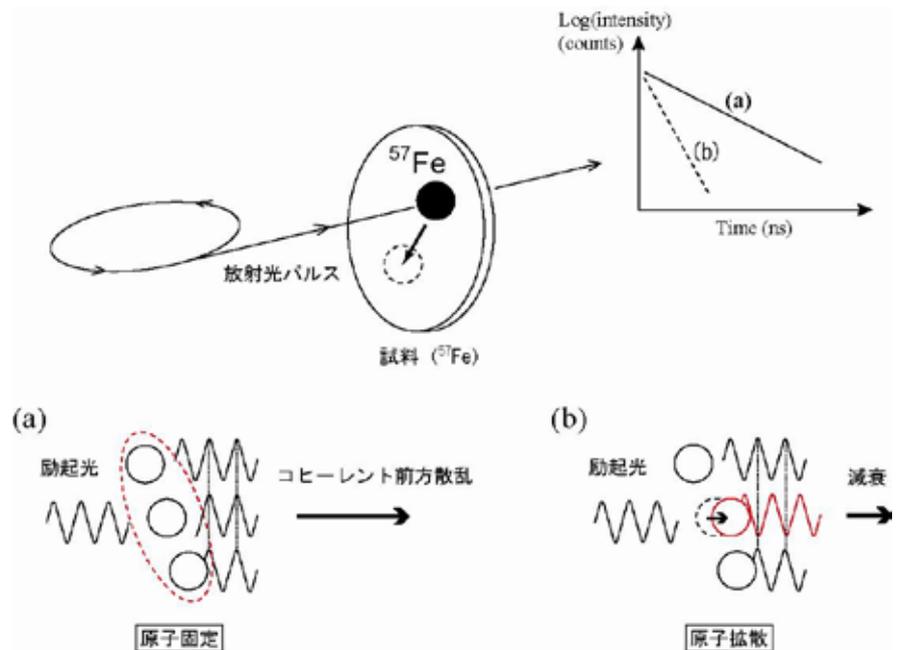


図 2. 共鳴励起核の移動による核共鳴 X 線前方散乱強度の緩和

の時間変化を測定することにより、核共鳴 X 線が照射する試料内でのコヒーレントな励起状態の減衰を検出することになる。

- ① 格子サイトからの原子のジャンプ頻度を直接検出できること
- ② 高輝度放射光を細いビームに絞り込むことが可能であること

という 2 つの特徴が、高圧水素圧下での原子拡散の測定において大きな利点となる。

核共鳴 X 線散乱の理論的研究によれば、核共鳴 X 線前方散乱強度の時間変化は、核準位の超微細分裂がない場合には以下のように定式化される<sup>3)</sup>。

$$I_{\text{FS}}(z, t) \propto \exp(-qt/t_0) \frac{L/2}{t} J_1^2(\sqrt{Lt/2t_0}) \quad (1)$$

ここで、L は、励起核密度に比例する量で、有効長と呼ばれる。

$$L = \sigma_0 N \eta f_{\text{LM}} z$$

$\sigma_0$  : 核共鳴散乱断面積 ( $2.56 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ )  
 $N$  : 原子密度 ( $5.66 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$  at 700K)  
 $t_0$  : 励起核の自然寿命 (141 ns)  
 $f_{\text{LM}}$  : Lamb-Moessbauer 因子 (0.42 at 876K)

$J_1$  : 1 次ベッセル関数

外場による超微細準位の分裂が伴う場合には、異なる遷移線の干渉効果に加わるにより (1) 式に量子ビート項と呼ばれる短周期の振動構造が加わる。鉄試料が強磁性相にあるときには量子ビート構造が明確に観察され、この振動周期から内部磁場や静電場の大きさを決定することができる。原子拡散に起因する時間スペクトルの変化は、第 1 項の指数関数部に現れている。解析によれば、緩和定数  $q$  は、今回のような多結晶試料の場合、格子サイトからのジャンプ頻度  $1/t_d$  と次のような関係がある。

$$q = 1 + \tau_0 / \tau_d, \quad \tau_d : \text{原子拡散によるコヒーレント励起状態の寿命}$$

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{1}{\tau} f_M, \quad f_M : \text{メスバウア相関係数}$$

核共鳴前方散乱強度の時間スペクトルから求めた  $\tau_d$  の値から、マクロな拡散係数  $D$  は、

$$D = \frac{R^2}{6} \frac{f_T}{f_M} \frac{1}{\tau_d}, \quad f_T : \text{tracer correlation function, } R : \text{ジャンプ距離}$$

である。

核共鳴 X 線前方散乱の時間スペクトル解析により、原子拡散係数を導く数学的な手法は、以上のような定式化が確立しており、常圧の鉄合金中の原子拡散について既にその有用性が実証されている。本研究においては、高圧実験と核共鳴 X 線散乱実験を組み合わせる実験技術の開発に多くの努力が傾注されたが、時間スペクトル解析のための計算機シミュレーションについても、試行を重ね、十分な精度で  $q$  を決定できるようになっている。

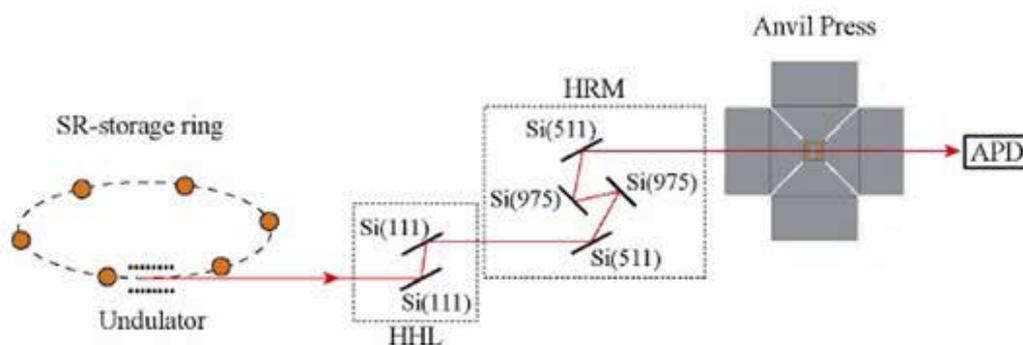


図 3. 実験配置図 (SPring-8 ビームライン BL09XU)

### 3. 実験装置

核共鳴 X 線散乱実験は、高輝度光科学研究所 (SPring-8) および高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の核共鳴ビームラインにおいて実施した。図 3 に示したものは、我々が高輝度光科学研究所の BL09XU ビームラインで実施した核共鳴 X 線散乱実験の概要である。試料セルを小型キュービックアンビルプレスで加圧し、14.4 keV の X 線を WC 製アンビルに加工した孔を通して  $^{57}\text{Fe}$  試料に入射させ、透過してきた核共鳴 X 線散乱の時間スペクトルを測定した。X 線光子の計測は、8 素子のアバランシェフォトダイオード (APD) [5. 2] を検出器として使い、時間分析処理用の回路系で処理し、時間スペクトルを得た。核共鳴 X 線散乱実験は KEK のビームライン PF-AR-NE1 と SPring-8 のビームライン BL09XU で行った。KEK の PF-AR では、通常シングルバンチモードで運転されており、1.3  $\mu\text{s}$  間隔のパルス光が利用できる。SPring-8 の場合は主として、バンチ間隔が 684.3 ns または 342.1 ns のセベラルバンチモードで運転する期間に測定を行った。SPring-8 核共鳴ビームラインは、周期長 32mm のアンジュレータ、液体窒素冷却モノクロメータを有する SPring-8 標準の X 線ビームラインであり、核共鳴非弾性散乱を利用した物質のダイナミクスの研究や時間領域でのメスバウアー分光に利用されている。モノクロメータにより単色化された X 線ビームの仕様は、表 1 のとおりである。

表 1. SPring-8 ビームライン BL09XU の仕様

利用可能なエネルギー	: 6.2~100 keV
試料位置での X 線のビームサイズ ( $2\sigma$ )	: 1.3 mm (水平) $\times$ 0.85 mm (垂直)
試料位置での X 線の発散角 ( $2\sigma$ )	: 0.04 mrad (水平) $\times$ 0.02 mrad (垂直)
$^{57}\text{Fe}$ の共鳴エネルギー 14.4 keV に単色化したとき、	
	モノクロメータの分解能 : $\Delta E = 2.5 \text{ meV}$
	ビームフラックス : $1.6 \times 10^9 \text{ photons/s/100 mA}$

核共鳴 X 線前方散乱の時間スペクトルの例を図 4 に示す。試料は、厚さ 4 $\mu\text{m}$  の  $^{57}\text{Fe}$  フォイルである。660 $^{\circ}\text{C}$  の強磁性相で測定された時間スペクトルでは、励起核の自然緩和、材料中での核共鳴 X 線の干渉効果によるダイナミカルビート、複数の超微細準位からの遷移の干渉による量子ビートの 3 つの要素を含んでいる。

800 $^{\circ}\text{C}$  の常磁性相の測定では、量子ビート構造は消失し、ダイナミカルビートによる長周期の振動構造のみが観察される。

高水素圧下での核共鳴 X 線散乱測定を行うための試料セル開発の概要を説明する。高圧の発生は小型キュービックアンビルプレス（大谷栄治：1998 年度科学研究費報告書）を利用した。NaCl の格子定数変化を X 線回折により測定することによって圧力校正を行い、2.5GPa までの圧力を発生できることを確認した。加圧できる試料セルの寸法は、6mm $\times$ 6mm $\times$ 6mm の立方体である。強磁性相では、基底状態と励起状態の間に、 $\Delta m = 0, \pm 1$  の選択則から許される 6 つの遷移が可能である。これから生じる複雑な量子ビート構造は解析が困難なため、外部磁場による試料の磁化方位を放射光の磁場ベクトルに平行にすることにより  $\Delta m = 0$  の遷移に限定した量子ビート構造の単純化を試みた。図 5 は、測定に使用したアンビルを囲む磁気回路と試料セルの配置である。

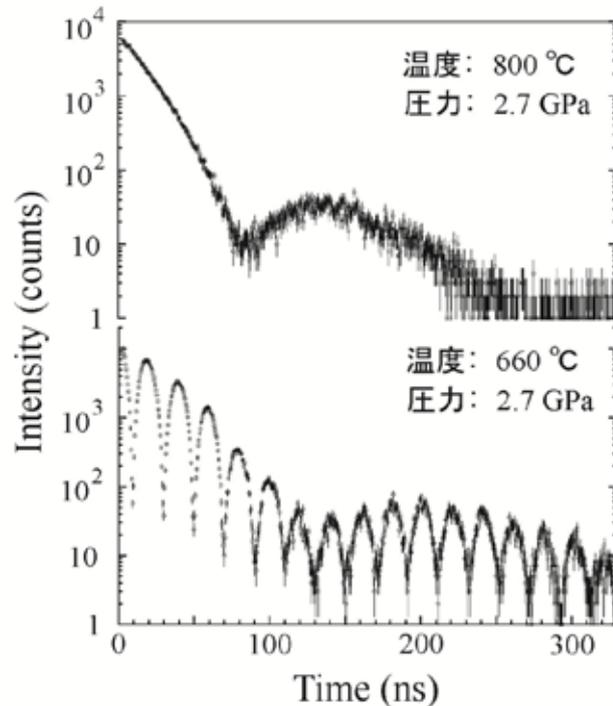


図 4. 核共鳴 X 線前方散乱の時間スペクトル測定例、試料は  $^{57}\text{Fe}$  フォイル

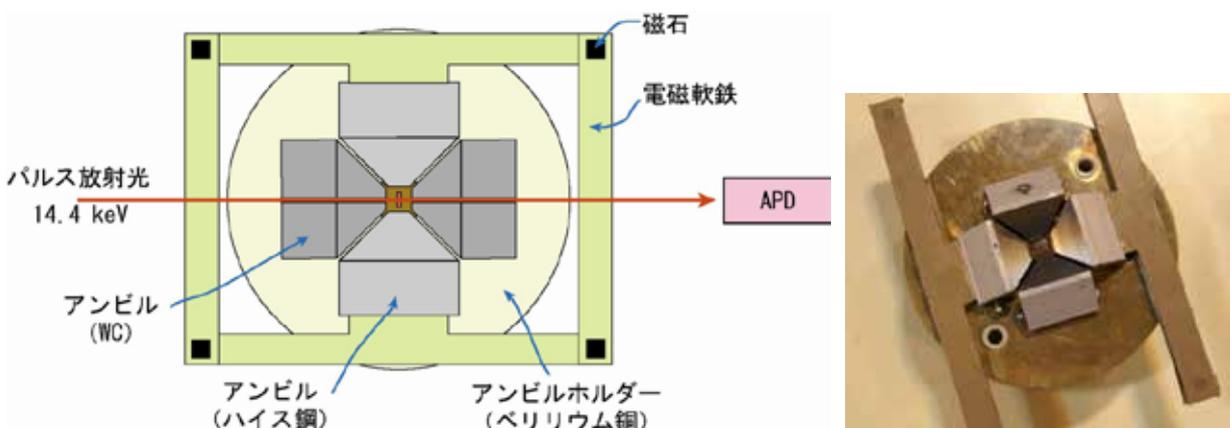


図 5. 小型キュービックアンビルと磁気回路で構成される試料配置

GPa 領域での高水素圧実験の実験技術は、共同研究者の深井によって開発された技術を発展させたものである。実験技術としての特徴は以下のとおりである。

- ① NaCl カプセルによる高圧水素の閉じ込め
- ② 水素源としてアンモニアボラン ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ 、Sigma-Aldrich 社) を利用
- ③ グラファイト製ヒーターを利用した試料加熱
- ④ ヒーターと試料の電氣的絶縁はボロン・水ガラスによる
- ⑤ 圧力媒体はボロンエポキシを使用する
- ⑥ 温度測定はアルミナ被覆熱電対 (線径 0.076 mm) を利用
- ⑦  $^{57}\text{Fe}$  試料の寸法は、厚さ  $4\mu\text{m}$ 、直径  $600\mu\text{m}$

この試料セルと小型アンビルプレスにより、水素圧 2.8 GPa、温度 1000 °C までの測定が可能になった。図 6 は、試料セルの断面と試料セルの組立てを模式的に示したものである。

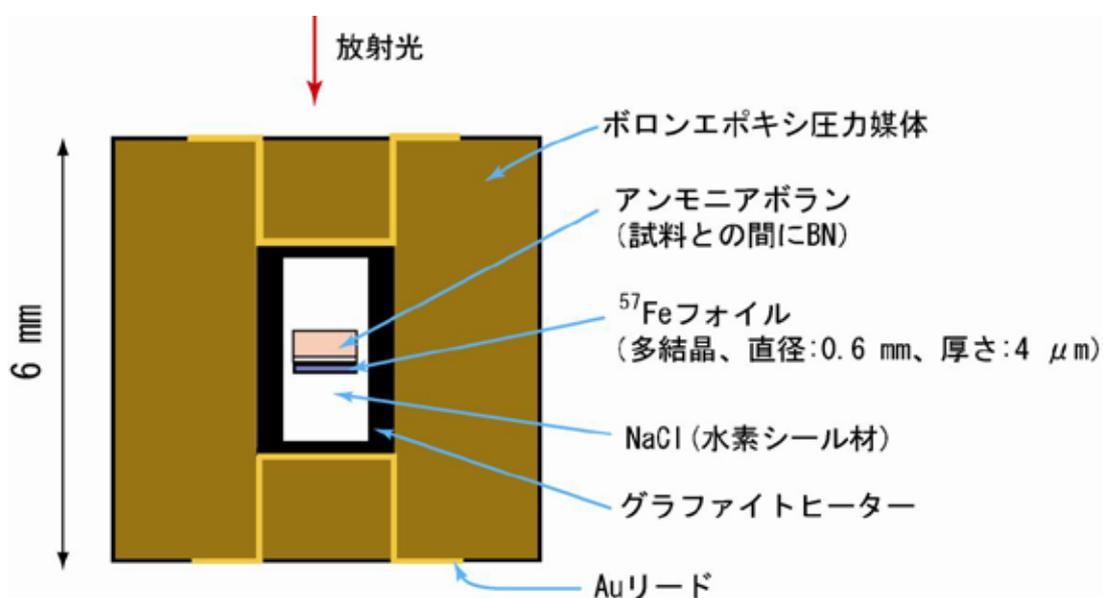


図 6. 試料セルの断面と試料セルの組立、写真はボロンエポキシ圧力媒体に封入後の X 線像

#### 4. 実験結果

核共鳴 X 線前方散乱強度の時間スペクトル測定を、試料温度が室温から 920°C までの範囲で行った。測定結果の例を図 7 に示す。データは試料温度 690 °C、水素圧 2.8 GPa において測定されたものである。図中の曲線は、鉄フォイル試料の膜圧分布を加味した理論式によるフィッティングである。このデータから、 $q = 1.48 \pm 0.01$ 、 $f_{LM} = 0.33$  であることが結論された。

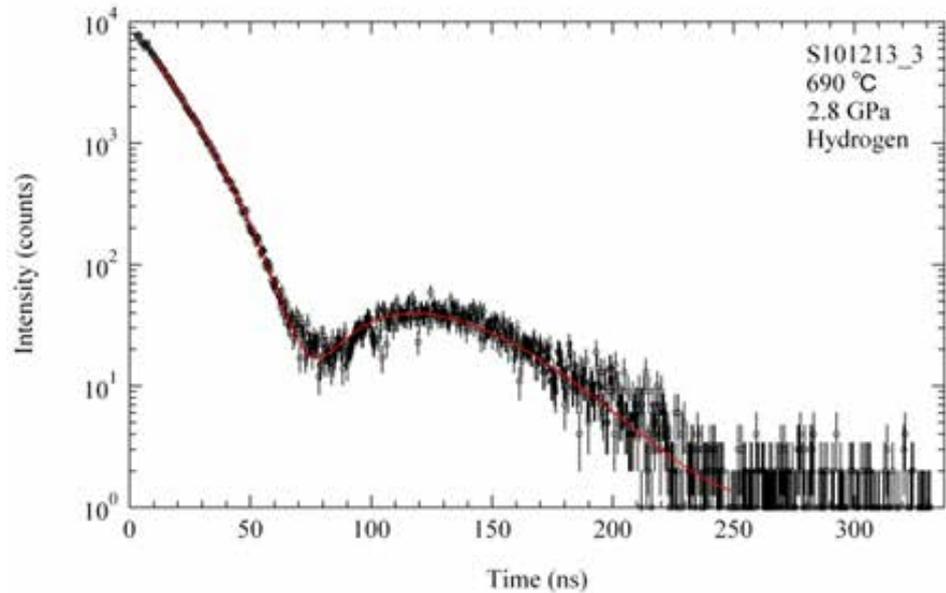


図7. 核共鳴 X 線前方散乱の時間スペクトル。曲線は、理論式

によるフィッティングである。このデータから、 $q = 1.48 \pm 0.01$ 、 $f_{LM} = 0.33$  であることが結論された。

表 2. 核共鳴 X 線前方散乱の時間スペクトル測定と解析結果

水素の有無 有→○, 無→×	圧力 (GPa)	温度 (°C)	q	$\Delta\omega$ (1/ns)	$f_{LM}$
○	2.8	30	$1.00 \pm 0.01$	$0.45 \pm 5 \times 10^{-5}$	$0.70 \pm 0.001$
○	2.8	250	$1.00 \pm 0.01$	$0.42 \pm 8 \times 10^{-5}$	$0.56 \pm 0.002$
○	2.8	400	$1.01 \pm 0.01$	$0.39 \pm 4 \times 10^{-5}$	$0.51 \pm 0.0008$
○	2.8	480	$1.01 \pm 0.01$	$0.36 \pm 6 \times 10^{-5}$	$0.42 \pm 0.001$
○	2.8	580	$0.99 \pm 0.01$	$0.32 \pm 7 \times 10^{-5}$	$0.36 \pm 0.001$
○	2.8	600	$1.02 \pm 0.01$	$0.31 \pm 5 \times 10^{-5}$	$0.39 \pm 0.0007$
○	2.8	650	$1.02 \pm 0.02$	なし	$0.31 \pm 0.001$
○	2.8	690	$1.48 \pm 0.01$	なし	$0.33 \pm 0.0007$
○	2.8	710	$1.24 \pm 0.01$	なし	$0.33 \pm 0.0007$
○	2.8	750	$1.32 \pm 0.01$	なし	$0.30 \pm 0.0007$
○	2.8	760	$1.45 \pm 0.02$	なし	$0.27 \pm 0.0007$
○	2.8	920	$1.21 \pm 0.03$	なし	$0.14 \pm 0.001$
×	2.8	26	$1.00 \pm 0.004$	$0.45 \pm 3 \times 10^{-5}$	$0.66 \pm 0.0006$
×	2.8	480	$1.01 \pm 0.01$	$0.37 \pm 8 \times 10^{-5}$	$0.40 \pm 0.001$
×	2.8	560	$1.01 \pm 0.01$	$0.33 \pm 6 \times 10^{-5}$	$0.35 \pm 0.001$

一連の測定結果をまとめたものが表 2 である。これらのデータより、以下のような結論が得られた。

【4-1】<sup>57</sup>Fe 原子の拡散に関して

核共鳴散乱スペクトルの指数関数型減衰項から、原子拡散に起因するコヒーレント状態の緩和定数  $q$  を求め、更に拡散のジャンプ頻度因子  $1/\tau_d$  を計算した。図 8 は、試料温度と  $1/\tau_d$  の関係を示したものである。

図 8 に示した水素圧 2.8 GPa における鉄フォイル中の鉄原子拡散の結果から、以下のような知見が得られた。

(1) 試料温度: RT ~ 650 °C においては、水素の有無にかかわらず、鉄の自己拡散は核共鳴散乱での測定限界 ( $1/\tau_d \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) 以下であった。

(2) 温度: 690 ~ 960 °C において、水素の有無によらず、 $1/\tau_d \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$  となり、トレーサー法で測定された純鉄の自己拡散の文献値から計算した  $1/\tau_d$  よりも数桁大きい。

(1) の知見より、水素圧 2.8 GPa、RT ~ 650 °C の温度範囲においては、鉄中の自己拡散に水素誘起効果によって核共鳴散乱で観測できるほどには促進されないことが判った。鉄の自己拡散の水素誘起効果

が現れることを例証するためには、より高い水素圧での測定が必要である。本研究では、キュービックアンビルプレスの高圧限界に達していたために 2.8 GPa が上限となってしまった。プレスの大型化により、この課題は克服しうるものであり、今後の大きな課題である。

(2) から、水素圧 2.8 GPa、690 ~ 960 °C の温度範囲において、水素誘起効果は見いだされなかったことが結論される。しかしながら、水素誘起効果が現れなかったにもかかわらず、観測された原子拡散速度は、鉄中の自己拡散（空孔を介したジャンプ拡散）の文献値よりも数桁大きい値となった。我々は、このような早い拡散過程に対応するものとして、粒界拡散、転位拡

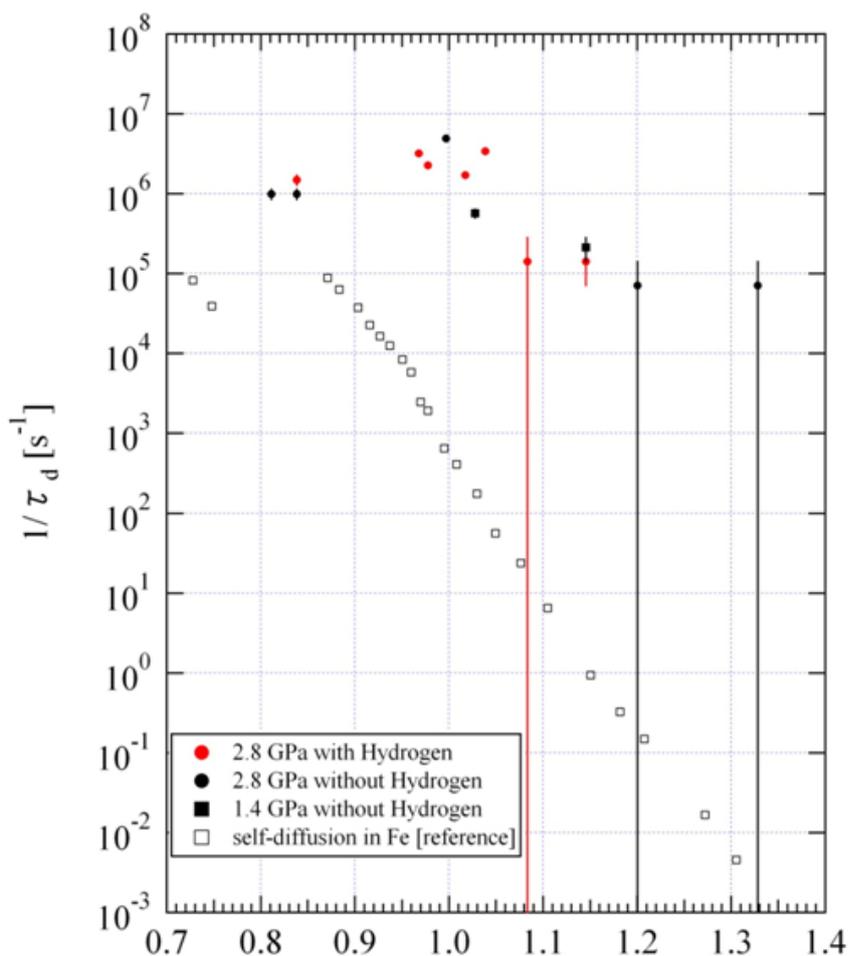


図 8. 水素圧 2.8 GPa と水素なしでの圧力 2.8 GPa および 1.4 GPa における鉄原子拡散による崩壊の寿命の逆数  $1/\tau_d$ 。□ は鉄の自己拡散  $D$  の文献値<sup>4)</sup>から計算した。

散、表面拡散などの過程が現れたものと考えている。これらの拡散過程は、鉄中の空孔濃度にほとんど依存しないと考えられ、数値的にも対応している。単結晶表面に核共鳴X線を微斜角入射させ、全反射配置で同様の測定を行うことで、この可能性を検証することが容易にできるが、放射光施設利用時間の制限のために実施することはできなかった。表面および表面近傍バルク層における原子拡散過程についての研究報告はこれまで乏しく、全反射配置での測定を実施することにより新たな知見が得られるものと期待している。

#### 【4-2】 内部磁場の温度依存性に及ぼす水素圧の影響

核共鳴散乱スペクトルから求めた量子ビートの周波数  $\Delta \omega$  から鉄の内部磁場の値を見積もった。その結果を図9に示す。水素圧 2.8 GPa においては 640 °C、水素なしでの圧力 2.8 GPa においては 730 °C で磁性が消失した。この内部磁場の消失温度に水素の効果が見れた。図中の点線は大気圧下の鉄の内部磁場の文献値であり、キュリー温度は 770 °C である。水素圧 2.8 GPa の内部磁場は、磁性が消失するまでの温度では大気圧下での文献値とほぼ同じであるが、640 °C で磁性が消失しており、その内部磁場の消失は1次の相転移である。水素なしでの圧力 2.8 GPa の場合も、内部磁場の値は大気圧下の文献値とほぼ一致しているが、内部磁場の消失温度が 730 °C であり、キュリー温度 770 °C より低い。一方、水素なしの圧力 0.4 GPa の場合（時間スペクトルの図示は省略した）は、740 °C でも量子ビート構造があり、内部磁場の消失は 770 °C 付近であり、大気圧下の内部磁場とちがいは現れなかった。

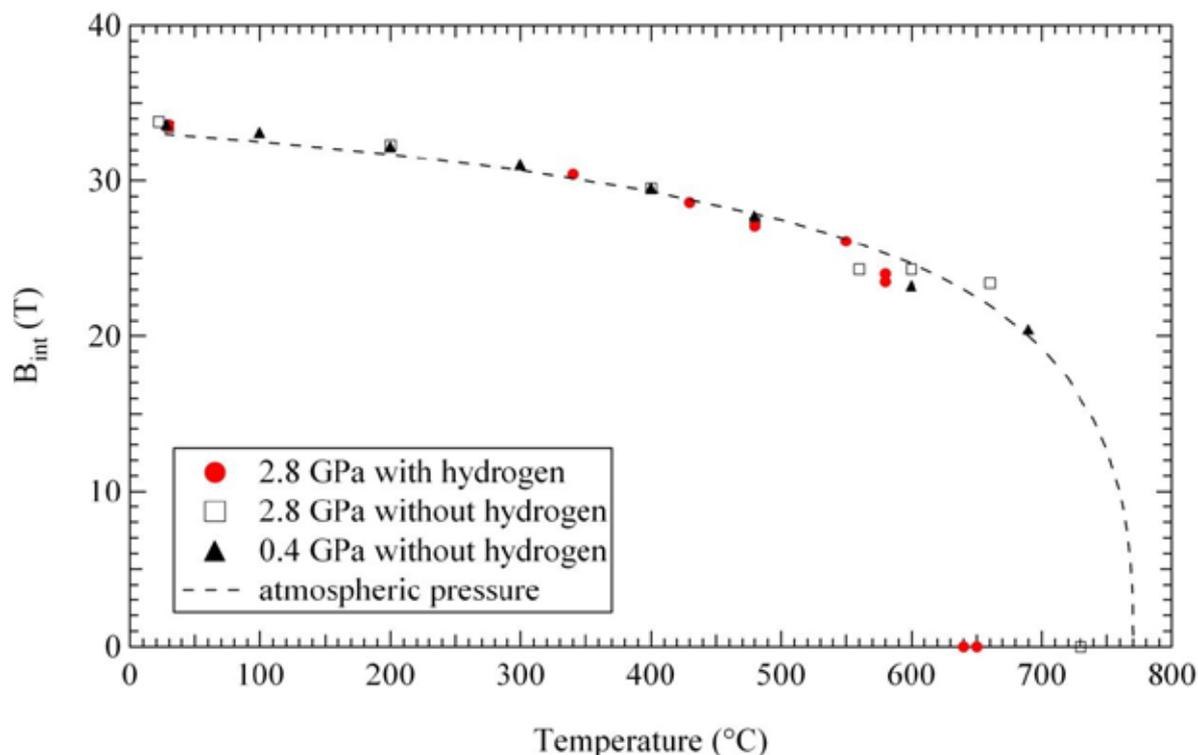


図9. 水素圧 2.8 GPa と水素なしでの圧力 2.8 GPa (および 0.4 GPa) における鉄の内部磁場の温度変化 (点線は大気圧下の鉄の内部磁場の文献値)

水素圧力 2.8 GPa において水素吸蔵効果は、量子ビート構造の消失温度と消失過程の温度依存性に現れている。純鉄においては強磁性相から常磁性相への転移は、2 次相転移であるのに対して、今回の測定結果は、常磁性相に不連続に移行しており、1 次相転移と考えられる。この理由として、我々は、内部磁場の消失は、 $\alpha$  相 (bcc) から  $\gamma$  相 (fcc) への構造相転移によるものだと推測している。図 10 は、深井により報告されている水素圧下での相図であり、 $\alpha$  -  $\gamma$  相転移温度が水素圧 2.8 GPa 近傍で大きく低下する状況を示している。今回測定された内部磁場の温度依存性は、この状況を反映しているものと考えられる。

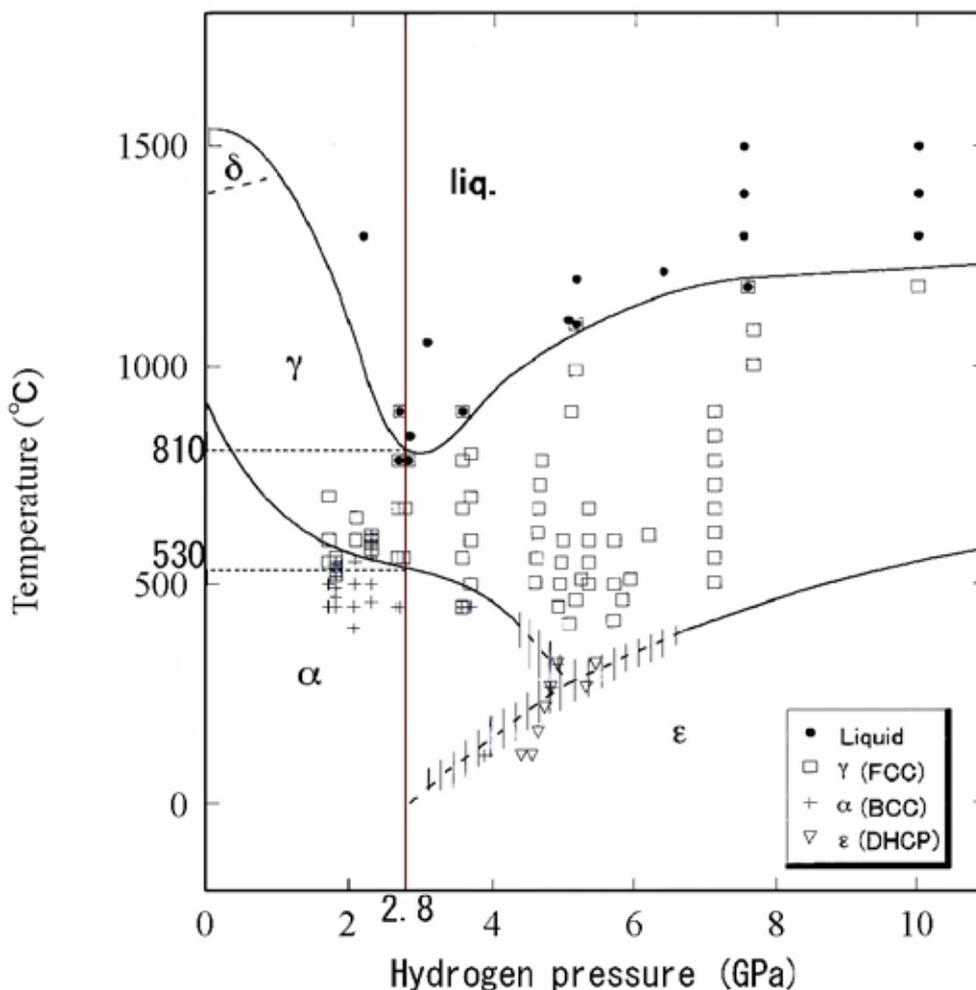


図 10. 純鉄の温度－水素圧の相図<sup>5)</sup>

## 5. 結論

鉄の物性に及ぼす水素誘起効果を研究するために、高水素圧下で核共鳴 X 線前方散乱時間スペクトルを測定する実験手法を確立した。水素圧：1.7 ～2.8 GPa、温度：RT ～1000 °C の条件で、ジャンプ頻度  $1/\tau_d$  に換算して  $10^5 \text{ s}^{-1}$  ～  $10^8 \text{ s}^{-1}$  の範囲の原子拡散過程が測定可能になった。今回の実験で、明らかになった知見は以下のとおりである。

- ① 水素吸蔵による鉄の磁性の変化は、水素圧 2.8 GPa、640 °C での内部磁場の消失に現れた。これは、固溶水素による  $\alpha$ - $\gamma$  構造相転移温度の低下によるものだと考えられる。
- ② 水素圧 2.8 GPa 下で水素誘起拡散現象は観測されなかった。水素圧 2.8 GPa において鉄中の自己拡散の水素誘起効果は、ジャンプ頻度  $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  以下であることが明らかになった。
- ③ 水素の有無に関係なく 690～960 °C で時間スペクトルに現れた鉄原子拡散の効果は、空孔機構による拡散ではなく、高速拡散（粒界拡散、転位拡散、特に表面拡散）によるものと考えられる。

高水素圧下での鉄の物性を測定するプローブとして、今回開発された実験手法が有効なものであることを放射光ビームラインの実験を通して実証できたことが、本研究の主要な成果である。鉄の水素誘起物性を解明するという当初の目的からすれば研究の入口に立った状態とも言えるが、試料の選択や実験条件の設定と言う基本的な実験のノウハウは確実に入手できたと考える。放射光ビームの高輝度性と単一指向性は、高圧水素圧下のような極限環境における材料物性の研究に最適であり、今後、核共鳴 X 線前方散乱の時間分析法の利用が応用範囲を拡大していくことを期待したい。

謝辞:本研究は JFE21 世紀財団からの技術研究助成により遂行された。ここに謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 深井 有、固体物理 41(2006)853.
- 2) H. Koike et al., J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 1335.
- 3) G.V. Smirnov and V.G. Kohn, Phys. Rev. B 52 (1995) 3356.
- 4) Y. Iijima et al., Acta Metall. 36 (1988) 2811.
- 5) Y. Fukai et al., J. Alloys Comp. 348(2003)105.