

## 論文の内容の要旨

論文題目：核共鳴 X 線前方散乱を用いた高水素圧下の Fe 原子拡散の研究

氏名 笠井 秀隆

### 研究の背景

水素と固体材料との相互作用は科学的にも工業的にも関心の高い研究テーマである。水素誘起拡散現象とは、金属中に水素が固溶することで超多量の空孔が生成し、金属原子の拡散が著しく促進される現象である。水素誘起拡散は異種金属間の相互拡散とニオブの自己拡散において報告されている。そのメカニズムは、金属中の空孔が水素をトラップすることで、空孔の生成エネルギーが大幅に低下し、空孔濃度が大幅に増加するためであると考えられている。

上記のメカニズムから、多くの金属において水素誘起拡散現象が現れると予想される。しかしながら、広く使われている元素である鉄について未だに調べられておらず、鉄の自己拡散における水素誘起効果を明らかにすることは意義がある。その調べられていない理由は、鉄に水素を固溶させるには GPa オーダーの高水素圧が必要であり、高水素圧下で原子拡散過程を測定する手法がこれまでなかったからである。

また、磁性体において重要な元素である鉄の磁性に及ぼす固溶水素の影響を明らかにすることも有意義であると考えられる。

このような背景を踏まえ、核共鳴 X 線前方散乱の時間スペクトル解析法と高水素圧実験技術を融合させることにより、鉄材料における水素吸蔵効果の研究を実現することを目的とした。この手法により、鉄中の自己拡散および磁性に及ぼす固溶水素の影響を実験的に明らかにすることを試みた。

### 実験

核共鳴 X 線前方散乱によってメスバウアー核種の  $^{57}\text{Fe}$  原子の拡散過程と磁性を測定することができる。その原子拡散の測定は、原子拡散によって前方散乱 X 線のコヒーレンスが消失することを原理としている。高水素圧下の鉄原子拡散と磁性を測定することを目的として、核共鳴 X 線前方散乱と高水素圧手法を組み合わせた。図 1 に実験配置を示す。試料セルを小型キュービックアンビルプレスで加圧し、X 線はアンビルにあけた孔を通してフォイル試料に垂直入射させた。前方散乱 X 線強度を 8 素子のアバランシェフォトダイオード (APD) でカウントし、核共鳴 X 線前方散乱の時間スペクトルを測定した。核共鳴 X 線散乱実験は KEK のビームライン AR-NE1 と Spring-8 のビームライン BL09XU で行った。

図 2 に試料セルの断面図を示す。試料は  $^{57}\text{Fe}$  を 92% 富化した  $4\ \mu\text{m}$  厚のフォイル (ISOFLEX 社から購入) である。水素源には、 $\text{LiAlH}_4$  を最初使っていたが、吸湿性のために取り扱い

が難しかったので、アンモニアボラン ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) に変更した。これらの水素源は不可逆的に熱分解して水素を放出する。 $^{57}\text{Fe}$  フォイルと水素源を水素封入用 NaCl カプセルに封入し、1 辺 6 mm のキューブ状のボロンエポキシ製圧力媒体により加圧した。試料加熱は圧力媒体内のカプセルを囲むグラファイト製ヒーターに通電することにより行った。この試料セルと小型アンビルプレスにより、圧力 2.8 GPa、温度 1000 °C までの測定が可能になった。

鉄の強磁性領域において、核準位のゼーマン分裂に起因する量子ビート構造を単純化させ解析可能にするために、装置の改良を行った。放射光は直線偏光であるので、外部磁場を印加し、ゼーマン分裂した核の量子化軸の方向が放射光の磁場ベクトルと平行になると、磁気量子数の変化  $\Delta m = 0$  の遷移が起こる。そのため、アンビルとアンビルホルダーの材料を変え、図 1 のような磁気回路を作製することで、量子ビート構造を単純化させ、強磁性領域でも時間スペクトルを解析することが可能になった。

### 実験結果・考察

小型キュービックアンビルプレスと図 2 の構造の試料セルを用いて、試料温度：RT～1000 °C で、高水素圧下と水素なしの高圧下の  $^{57}\text{Fe}$  フォイルの核共鳴 X 線前方散乱時間スペクトルを得ることに成功した。時間スペクトルを核共鳴 X 線前方散乱強度の理論式でフィッティングすることで、指数関数的減衰から鉄原子のジャンプ頻度、量子ビートの周波数から内部磁場、ダイナミカルビートから試料の有効厚さの値を得た。この理論式ではダイナミカルビートのディップ部分を再現できなかったため、試料厚さに分布を持たせるように理論式を改良し、より精度の高いフィッティングが可能になった。

圧力 2.8 GPa において水素の効果は、量子ビート構造の消失温度と 960 °C でのスペクトル形状の変化に現れた。図 3 に得られた内部磁場を示す。水素なしでの圧力 2.8 GPa では 730 °C、水素圧 2.8 GPa では 640 °C で磁性が消失した。加えて、内部磁場の消失が 1 次の相転移であったので、磁性の消失は  $\alpha$  相 (bcc) から  $\gamma$  相 (fcc) への構造相転移によるものだと考えられる。水素なしの高圧下と比較して、高水素圧下の鉄の  $\alpha$ - $\gamma$  相転移温度が大きく低下することが報告されており、上記の結果と合致する。また、水素圧 2.8 GPa, 960 °C でスペクトルの形状が大きく変化したのは、水素固溶によって鉄の融点が低下し、部分融解を起こしてフォイル試料の形状が変化したためだと考えられる。

圧力 2.8 GPa、温度：RT～960 °C において、得られた鉄原子拡散による崩壊の寿命の逆数  $1/\tau_d$  を図 4 に示す。多結晶中の鉄原子のジャンプ頻度  $1/\tau$  とは、 $1/\tau = 1/f_M \cdot 1/\tau_d$  の関係がある。ここで、 $f_M$  は Mössbauer correlation factor とよばれ、fcc で 0.69, bcc で 0.64 である。得られた鉄原子のジャンプ頻度には水素の有無で有意な差はなかった。Nb で観測された水素誘起拡散 (空孔 - 水素クラスターの拡散係数)、提案されている水素誘起拡散のメカニズム、高水素圧下の鉄の格子収縮 (空孔 - 水素クラスターの濃度)、および鉄では空孔 1 個あたり 2 個の水素原子がトラップされるという計算結果といった文献値から、水素圧 2.8 GPa 下で鉄原子のジャンプ頻度は  $\alpha$  相 (bcc) で  $1/\tau \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$  (600 °C),  $\gamma$  相 (fcc) で  $1/\tau \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$  程度 (900 °C)

になると推測された。これを踏まえると、核共鳴散乱ではジャンプ頻度  $1/\tau = 1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  以下の鉄原子拡散を検出できないので、水素誘起効果が現れなかったのは、 $\gamma$  相では妥当で、 $\alpha$  相でも推定範囲内であると考えられる。よって、本実験によって、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、あったとしても、ジャンプ頻度  $1/\tau = 1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  以下であることが明らかになった。

また、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、空孔機構による原子拡散ではなく、高速拡散（粒界拡散、転位拡散、特に表面拡散）によるものだと考えられる。

### 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開発した。小型キュービックアンビルプレスと高圧試料セルを用いた核共鳴 X 線前方散乱時間スペクトル測定により、水素圧 2.8 GPa、試料温度 RT ~ 1000 °C で鉄の原子拡散と磁性の測定が可能になった。水素誘起効果は原子拡散に現れなかったことから、高水素圧 2.8 GPa 下の鉄における水素誘起拡散はジャンプ頻度で  $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  以下であることが明らかになった。水素の有無に関係なく 690 °C 以上で得られた鉄原子のジャンプ頻度はトレーサー法で測定された文献値より数桁大きく、高速拡散（特に表面拡散）によるものだと結論づけた。水素吸蔵による鉄の磁性の変化は、水素圧 2.8 GPa において、~640 °C での内部磁場の消失（1次相転移）に現れた。また、水素吸蔵による鉄の物性変化は、960 °C での時間スペクトルの形状変化に現れた。

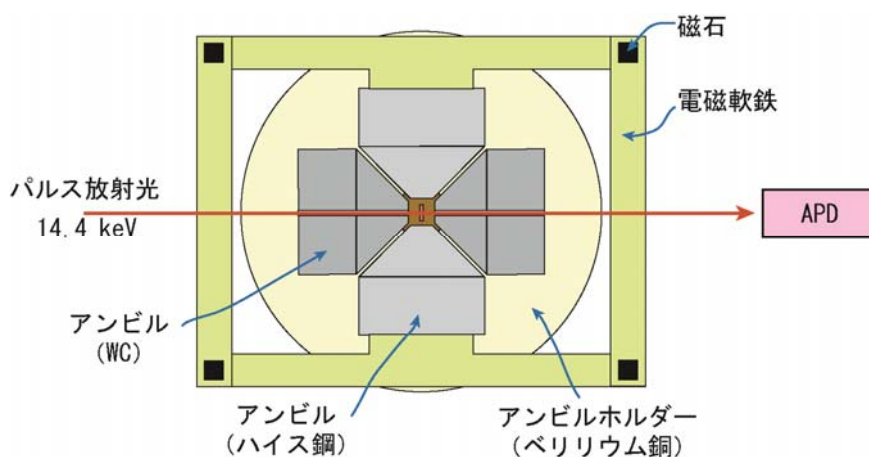


図 1：磁気回路を組んだアンビルを用いた核共鳴 X 線前方散乱の実験配置

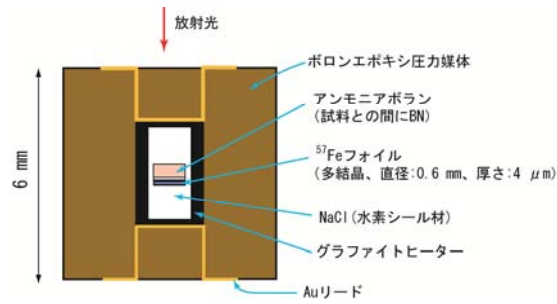


図 2：試料セルの断面図（水素なしの場合は、アンモニアボランの代わりに BN を入れた）

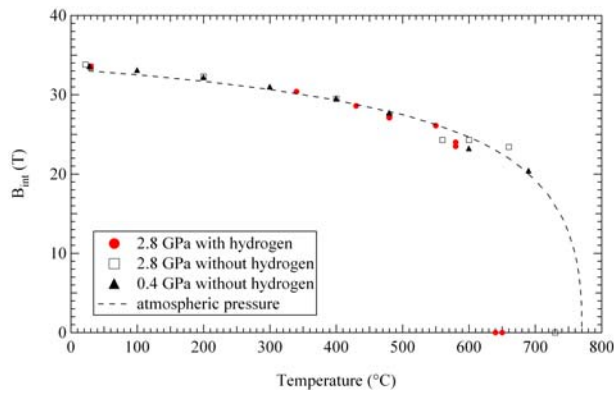


図 3：水素圧 2.8 GPa と水素なしでの圧力 2.8 GPa（および 0.4 GPa）における鉄の内部磁場の温度変化。点線は大気圧下の鉄の内部磁場の文献値。

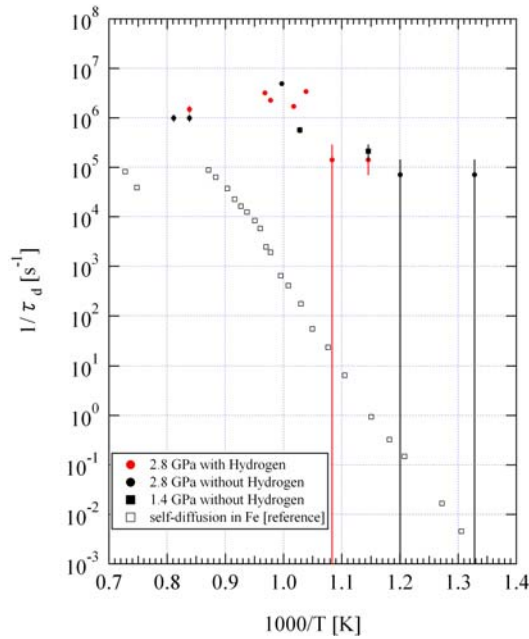


図 4：水素圧 2.8 GPa と水素なしでの圧力 2.8 GPa（および 1.4 GPa）における鉄原子拡散による崩壊の寿命の逆数  $1/\tau_d$ 。□は鉄中の自己拡散の文献値から計算した  $1/\tau_d$ 。