

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02037

研究課題名(和文) ミュオンスピン緩和・回転法による鉄合金の水素拡散・捕獲と水素脆性の研究

研究課題名(英文) Studies of positive muon diffusion and trapping by Muon Spin Rotation and Relaxation method to understand hydrogen embrittlement in Fe alloys

研究代表者

西田 信彦(Nishida, Nobuhiko)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・
嘱託

研究者番号：50126140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,200,000円

研究成果の概要(和文)：物質中で擬似水素として振る舞う正ミュオン(μ^+)を用いて、 μ^+ スピン回転・緩和法により、希薄合金中の μ^+ の拡散・捕獲を調べた。主要合金元素の3d、4d遷移金属および酸素、炭素、窒素等との水素との引力また斥力相互作用、格子に導入された局所歪の拡散への影響を測定した。実験結果は、密度汎関数法(DFT)計算と比較し、理論の有効性に関する情報を得ることができた。実験は、国内はJ-PARCのミュオン研究施設、高時間分解能を必要とされる実験は、カナダTRIUMF研究所のミュオン実験施設MSSで行われた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄鋼への水素溶解度が小さいために鉄鋼中の水素の拡散・捕獲を微視的に調べられる方法がなかった。 μ^+ SRにより鉄鋼の主要合金元素酸素、窒素、炭素と水素との相互作用、局所歪が拡散に及ぼす影響が初めて測定された。密度汎関数法による第1原理計算と定量的な比較が可能であり、理論計算の有効性に知見を与えることができた。

特に鉄鋼中酸素と水素との相互作用が引力であるとの結果を初めて得た。これらは鉄鋼水素脆化の問題理解に大きな貢献をすると考える。

研究成果の概要(英文)：As the positive muon behave as a pseudo-hydrogen in the materials, we have obtained microscopic information about the interaction between hydrogen and the principal alloying elements, oxygen carbon and nitrogen in steels and the influence of the local strain around impurity atoms on the hydrogen diffusion by μ^+ SR measurements of the μ^+ diffusion and trapping. The experimental results are compared with the 1st.principle calculation of the density functional theory whose effectiveness have been discussed. The experiments were performed at the muon research facility MUSE at J-PARC in Japan and the experiments with high time resolution at the muon research facility MMS at TRIUMF in Canada.

研究分野：実験物理学

キーワード：水素脆化 ミュオンスピン回転・緩和法

1. 研究開始当初の背景

水素はクリーンエネルギー源であり、水素を安全に使うために多くの技術的な革新が必要である。水素は液体水素としての貯蔵や気体で貯蔵する場合には 70MPa の高压貯蔵が行われ、豊富に存在し安価な鉄鋼材料が、水素の搬送、水素ステーションの機器に使うことができれば利点は大きい。しかし、高強度化鉄鋼材料ほど水素脆化が著しく、ステンレス鋼で用いるのは数種類に限られている。水素脆化は拡散性水素の転位、欠陥、粒界への局在化によると考えられるが、原子スケールの微視的な観点からその詳細は分かっていない。その一つの理由は、水素の鉄鋼中への溶解度は室温では 0.01at. ppm と小さく、水素の振る舞いを原子スケールで調べる方法がないことである。物質の微視的な状態を調べる強力な手法である核磁気共鳴法 (NMR) や中性子散乱法は、水素が少量過ぎて使えない。水素透過法、昇温脱離法のバルク測定から、鋼鉄中の水素の状態や拡散について調べられているが、不純物や欠陥と水素との間の引力相互作用が仮定されており、また格子歪がどの程度寄与するかは不明瞭である。鉄鋼中の水素拡散・捕獲を調べる微視的手法が待ち望まれる状況であった。

2. 研究の目的

鉄合金中、水素と主要元素 3d、4d 遷移金属原子、酸素、炭素、窒素等との引力または斥力相互作用、格子に導入された歪みの拡散への影響、捕獲サイトポテンシャルを定量的に決定するミュオンスピン回転緩和法による微視的測定法を確立し、得られた基礎データを用いて水素脆化の研究を大きく進展させ、水素脆化のない高強度鉄鋼材料開発に役立てることを目的とする。取得されたデータは鉄鋼中の水素状態の密度汎関数理論による第一原理計算と比較が可能であり、第一原理計算の有効性についての知見も得ることができる。

3. 研究の方法

(1) 試料作成

鉄鋼の主要合金要素原子の 3d、4d 遷移金属原子 (Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo)、Al, Si を 1-3at% 含む希薄合金試料を日本製鉄の研究者に作成してもらった。4N 純度の純鉄にこれらの原子を混ぜ、真空電気誘導炉で溶解し、合金が均一になるように高温に保ち、急冷してインゴットを作成する。それを熱間加工で板状にした後、適切な温度で熱処理して歪を除き、これから 30mm φ、2mm 厚の円板をミュオン実験のために切り出した。合金の濃度および不純物は、ppm の精度で微量分析が行われた。

(2) 鉄合金の正ミュオンスピン回転・緩和法 (μ^+ SR)

スピン偏極した μ^+ を零磁場下鉄合金の円板試料に打ち込み、ヘリウム温度から室温まで、時には高温炉を用いて 800K まで実験を行った。 μ^+ は、寿命 $2.2\mu s$ で陽電子とニュートリノに崩壊する。打ち込み時刻を $t=0$ とし、時刻 t にスピンと平行、反平行方向に放出される陽電子数をそれぞれ $N_F(t)$ 、 $N_B(t)$ とする。放出数の非対称性 $A(t) = (N_F(t) - N_B(t)) / (N_F(t) + N_B(t))$ は、時刻 t における μ^+ スピン偏極に比例している。 $A(t)$ は、鉄合金中ミュオン位置の局所磁場の周りに回転する成分と、局所磁場方向のスピン偏極成分からなり、次の式で記述できる。

$$A(t) = A_t \exp(-t/T_2) \cos(\omega t + \phi) + A_l \exp(-t/T_1) \quad (式 1)$$

図 1 に、鉄希薄合金 FeNi (1at. %) の例を示す。回転成分と減衰する成分が観測されている。J-PARC ミュオン施設では時間分解能が約 100ns のため、回転成分は観測できない。スピン回転の観測は、カナダのミュオン施設 TRIUMF 研究所で行った。 T_1 が $10\mu s$ より長い緩和時間は J-PARC において観測でき、二つの研究所で実験をおこなうことにより詳細な研究が可能となる。回転周波数 ω 、減衰時間 T_1 、 T_2 の温度依存性を測定することにより、希薄鉄合金中の μ^+ の拡散・捕獲の情報が得られる。このことを次に説明する。

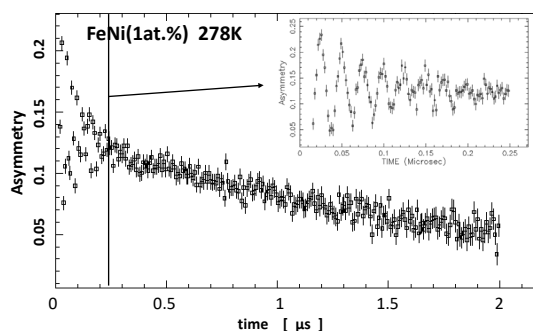


図 1. 零磁場下の FeNi (1at. %Ni) の μ^+ SR 時間スペクトル。早い時間領域にスピン回転が観測されている。TRIUMF 研究所で測定したデータである。

(3) 鉄希薄合金の μ^+ SR 測定と μ^+ の拡散・捕獲

①鉄希薄合金中の μ^+ スピン回転 ω から拡散・捕獲について分かること

強磁性純鉄(BCC)において μ^+ は四面体または八面体格子間隙位置を占める。それらにはそれぞれ双極子磁場の異なる (B_{dip}^{\parallel} , $B_{dip}^{\perp} = -B_{dip}^{\parallel}/2$) 二つのサイトがある。bcc 強磁性鉄中に打ち込まれたスピン偏極 μ^+ は、局所磁場 B_{μ} の大きさに比例した回転周波数 $\omega = \gamma B_{\mu}$ で回転するが、速い拡散により異なる双極子磁場は平均されてゼロとなり、観測される μ^+ スピンは一つの値 ω である。不純物原子と μ^+ との相互作用が斥力の場合、 μ^+ は不純物原子から離れた位置を拡散しているので、観測される ω は、純鉄の回転周波数に近い約 50MHz となり、強い温度依存性は持たない。 μ^+ が不純物原子によって捕獲され、その近接位置を動きまわると ω の値は 50MHz と大きく異なる値となる。温度が上昇して、捕獲から脱出し、捕獲拡散をくりかえすと、捕獲位置と拡散領域の周波数の平均値が観測され、それは温度依存性を持ち、高温で 50MHz に近づく。 ω の温度依存性を測定することによって μ^+ の振る舞いを一目瞭然に知ることができる。

②鉄希薄合金中で不純物と水素とが斥力のときの μ^+ スピン緩和 T_1 , T_2

不純物原子と μ^+ とが斥力のときをまず説明する。鉄の磁化容易軸は[001]で、この場合 μ^+ 位置の局所磁場 B_{μ} は全て互いに平行となっている。回転軸方向のスピン偏極 $P_L(t)$ は、 μ^+ が格子間隙位置を飛び回っても、時間的に変化しない。しかし、鉄合金で置換位置に Fe 原子と異なる原子や格子間隙位置に C, O, N 等が存在すると μ^+ 位置に局所磁場と垂直方向の磁場成分 ΔB_{\perp} が誘起される。 μ^+ が結晶格子間隙を

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp(U/T) \quad (U: \text{格子間隙における } \mu^+ \text{のポテンシャル}) \quad (\text{式2})$$

の特性時間 τ_c で飛び回ると μ^+ は、局所磁場 B_{μ} に垂直で、周波数 $1/\tau_c$ で時間的に変動する磁場 ΔB_{\perp} を感じ、 μ^+ スピン偏極 $P_L(t)$ は指数関数 $\exp(-t/T_1)$ で減衰する。これは「運動による先鋭化」と呼ばれる現象で、希薄鉄合金のとき、

$$1/T_1 = (\Delta_{\perp}^2 / \gamma B_{\mu}) \times (2 \gamma B_{\mu} \tau_c / (1 + (\gamma B_{\mu} \tau_c)^2)) \quad (\text{式3})$$

$$1/T_2 = 2 \gamma^2 (B_{dip}^{\perp})^2 \tau_c + 1/2 T_1 \quad (\text{式4})$$

と記述できる。 $(\gamma: \text{ミュオン磁気回転比}, \Delta_{\perp}^2: \mu^+ \text{拡散領域の } (\gamma \Delta B_{\perp})^2 \text{の平均値の } 1/2)$ と与えられる。 $1/T_1$ は、 $1/\tau_c = \gamma B_{\mu}$ の時、最大値 $\Delta_{\perp}^2 / \gamma B_{\mu}$ をとる。ピーク値から μ^+ が拡散する領域、その温度での飛び回る周波数を知ることができる。

③ μ^+ と不純物原子とが引力相互作用で μ^+ 捕獲・拡散がある場合の T_1

鉄合金で μ^+ は、捕獲サイトに捕獲され、そこで大きなスピン緩和を経験し、その後トラップを脱出、格子間隙拡散と順次繰り返す“two-state model”で説明できる。トラップサイトから離れた格子間隙自由拡散時のスピン緩和率 $\lambda_f(T)$ 、トラップ内スピン緩和率 $\lambda_t(T)$ 、トラップ捕獲率 $W_t(T)$ 、捕獲サイトからのエスケープ率 $W_e(T)$ とする。 λ_f , λ_t は、 Δ_{\perp} , U は異なる値であるが式2、式3の関数を用いる。 $W_f(T)$ は、不純物間の距離を μ^+ が拡散する平均時間の逆数に比例する拡散制限トラップとして $(c^{2/3} / \tau_0) \exp(-U/T)$ に比例、 $W_t(T)$ は、 $W_0 \exp(-E_0/T)$ (E_0 : トラップポテンシャル)と与える。 μ^+ スピン緩和は、ある関数方程式を解くことにより解析的に表すことができ、緩和関数は緩和の遅い $\exp(-\alpha_s t)$ 、緩和の速い $\exp(-\alpha_f t)$ の二つの指数関数の和として記述できる。指数 α_s , α_f は、 λ_f , λ_t , W_t , W_e を用い次のように書ける。それぞれの振幅もこれらの関数である。

$$\alpha_s = ((\lambda_f + W_t + \lambda_t + W_e) - \sqrt{D})/2 \quad (\text{式5})$$

$$\alpha_f = ((\lambda_f + W_t + \lambda_t + W_e) + \sqrt{D})/2 \quad (\text{式6})$$

ただし、 $D = (W_t - W_e + \lambda_f - \lambda_t)^2 + 4W_e \times W_t$ である。この温度依存性はバンプをもち、それから捕獲エネルギー、等求めることができる。

μ^+ の不純物原子等による捕獲・拡散を調べるのに T_1 が最も有効であることが本研究によって初めて示すことができた。これは我々が開発したオリジナルな手法である。

4. 研究成果

FeMn の μ^+ SR の結果を図 2(a)、(b)に示す。FeMn 中で観測される μ^+ スピン回転は約 50MHz で Mn 原子から離れた位置を拡散していることが分かる。また、 $1/T_1$ の温度依存性は式 3 でよく説明でき、FeCo、FeMo、FeSi、FeAl は同様な結果が得られる。これらの原子は鉄中で μ^+ と斥力相互作用であることが分かる。また、 $1/T_1$ の温度依存性に見られるピーク高さを解析すると、不純物原子からどれくらい離れているかの情報が得られている。

図 3 に FeTi (0.2at%) の $1/T_1$ 温度依存性を示す。

“two-state model” の式 5 を用いて実線でよくフィットできる。 μ^+ の Ti 原子への束縛エネルギーは約 1900K と得られる。 μ^+ スピン回転周波数は、190K 以上の温度で 30-40MHz となり、50MHz から大きくずれる。FeNi においても ω は 90K から室温までで 18-40MHz の温度変化を示し、Ni 原子と μ^+ との相互作用は引力的であることが分かった。鉄中の酸素についても $1/T_1$ の温度依存性には室温付近に大きなバンプがあり、式 5 で説明できることが分かった。固溶酸素原子が室温付近の大きさの束縛エネルギーを持つ捕獲中心であることは、鉄鋼中で酸素原子が水素の内部への拡散経路になりうることを意味する。この発見は鉄鋼の水素脆性を考えるうえで重要な情報になると考えられる。

これらの実験結果を日本製鉄の協力研究者が行った DFT 計算と比較すると、Mn、Co、Mo、Si、は斥力、Ti は引力との計算結果と一致する。しかし、Ni、Al の実験は引力、斥力の結論を示し、理論と一致しなかった。格子間隙不純物の固溶酸素の計算はまだ行われていない。計算結果が待たれる。

以上のように、鉄希薄合金の μ^+ SR は、 μ^+ の鉄鋼中の拡散・捕獲のミクロな研究手段として有力な方法であることを示すことができた。

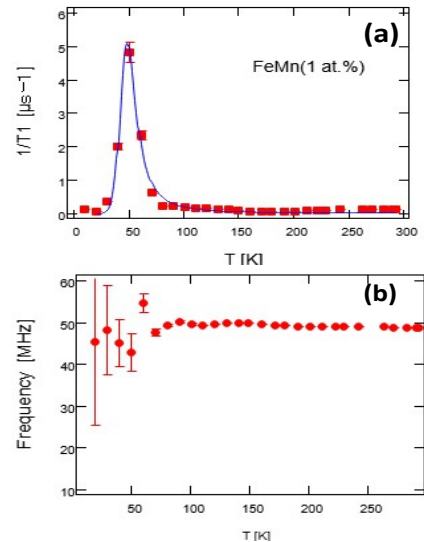


図 2. FeMn(1at%)における(a) $1/T_1$ の温度依存性。実線は式 3 のフィット。(b) μ^+ スピン回転周波数の温度依存性。

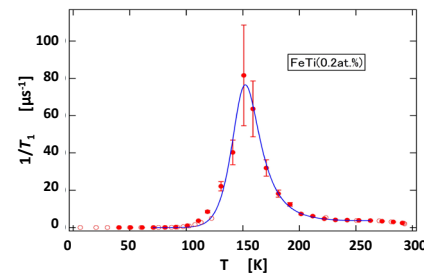


図 3. FeTi(0.2at%)の $1/T_1$ の温度依存性。“two-state model” でよく説明できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 西田信彦、髭本亘、伊藤孝、森永正彦、西山佳孝、大村朋彦、澤田英明、小林憲司、湯川宏、吉野正人
2. 発表標題 鉄希薄合金中の正ミュオンの拡散・捕獲のミュオンスピン縦緩和法による研究－鉄鋼水素脆性理解に向けて
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Nobuhiko Nishida, Wataru Higemoto, Takashi Ito, Masahiko Morinaga, Tomohiko Omura, Yoshitaka Nishiyama, Naoyuki Sano, Kenji Kobayashi, Hideaki Sawada, Hiroshi Yukawa, Masahito Yoshino
2. 発表標題 Studies of $\mu+$ Diffusion and Trapping in dilute Fe Alloys by $\mu+$ Longitudinal Spin relaxation Technique
3. 学会等名 15 th. International Conference on Muon Spin rotation, Relaxation and Resonance (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森永正彦、湯川宏、吉野正人、南部智恵
2. 発表標題 金属中の格子欠陥の周りの原子変位と自己拡散
3. 学会等名 第34回DV-X 研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森永正彦、湯川宏、吉野正人
2. 発表標題 遷移金属中の原子空孔の周りの原子変位と自己拡散
3. 学会等名 日本金属学会 (第171回)
4. 発表年 2022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
研究分担者	伊藤 孝 (Takashi Ito) (10455280)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究副主幹 (82110)	
研究分担者	森永 正彦 (Masahiko Morinaga) (50126950)	公益財団法人名古屋産業科学研究所・研究部・研究員 (73905)	
研究分担者	髭本 亘 (Wataru Higemoto) (90291103)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究主幹 (82110)	

	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
研究協力者	湯川 宏 (Yukawa Hiroshi)		
研究協力者	吉野 正人 (Yoshino Masahito)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------

カナダ	TRIUMF			
-----	--------	--	--	--