

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 1 日現在

機関番号： 12601

研究種目： 基盤研究 (B)

研究期間： 2009 ~ 2011

課題番号： 21360019

研究課題名 (和文) 核共鳴 X 線散乱によるサブサーフェス領域での
水素誘起原子拡散過程の研究研究課題名 (英文) Study on atomic diffusion process promoted by hydrogen absorption
measured by time domain analysis of nuclear resonant X-ray scattering

研究代表者

岡野 達雄 (OKANO TATSUO)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号： 60011219

研究成果の概要 (和文)：

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、鉄については実験的困難の故にほとんど調べられていなかった。我々は、核共鳴 X 線前方散乱のコヒーレント成分の緩和過程が、共鳴励起原子の拡散により決定されることを利用した原子拡散過程の測定法を、小型キュービックアンビルプレスを用いた高水素圧雰囲気生成技術と組み合わせることにより、固体表面近傍における原子拡散過程に及ぼす水素吸蔵効果を明らかにすることを試みた。開発された実験装置を用いることにより、水素圧 2.8 GPa、試料温度 RT ~ 1000 °C で鉄の原子拡散、内部磁場、Lamb-Mössbauer factor の測定に成功した。また、高压セル中の ^{57}Fe 試料に外部磁場を印加するための磁気回路を自作し、強磁性相で量子ビート構造を単純化することに成功した。

本研究の成果として、以下の事項が明らかとなった。

- (1) 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。これは、固溶水素による α - γ 構造相転移温度の低下によるものである。
- (2) 960 °C での時間スペクトルの振動構造の変化は、固溶水素による融点降下によるものと結論づけた。
- (3) 水素圧 2.8 GPa、690 ~ 960 °C の温度範囲において、水素誘起効果は現れなかった。観測された原子拡散速度は、鉄中の空孔拡散に関して報告された数値よりも数桁大きいことが判明した。この結果から、今回観測された原子拡散は、試料表面近傍の粒界拡散あるいは表面拡散であると考えられる。

研究成果の概要 (英文)：

One of the general properties of Metal-Hydrogen system is formation of superabundant vacancies and enhancement of atomic diffusion by many orders of magnitude in some cases. Such phenomena are extensively investigated for Pd, Cu, Ni. However, experimental investigation for Fe is very few. Main object of our research is to elucidate atom diffusion mechanisms under high hydrogen pressures by using nuclear resonant forward scattering (NRFS) of X-rays combined with high pressure techniques. In the experiment, atomic diffusion in 4 μm thick ^{57}Fe foil was investigated for temperatures between RT and 1000 °C under hydrogen pressures up to 2.8 GPa. Detailed analysis of experimental data is still under way. The followings are the tentative conclusions of this research project.

- (1) Internal magnetic field of iron foil was measured by Zeeman splitting of hyperfine states. At hydrogen pressure of 2.8 GPa, the internal field disappeared above 640 °C. It

was concluded that it demonstrated the lowering of α - γ structural phase transition temperature by hydrogen absorption.

(2) It was observed at temperature 960°C that significant change in time spectrum of nuclear resonant forward X-ray scattering took place. We concluded that this abrupt change was due to the lowering of melting point of Fe foil with abundant hydrogen absorption.

(3) No enhancement of atomic diffusion by hydrogen absorption was observed for the present experimental condition: Temperatures from RT and 1000°C and hydrogen pressure 2.8GPa. Main reason for this absence of hydrogen effect is vacancy diffusion mechanism was surpassed by much faster diffusion process such as surface diffusion or subsurface diffusion. It illustrates the importance of surface phenomena in atomic transportation in polycrystalline materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2010年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2011年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
年度			
年度			
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：薄膜・表面界面物性

キーワード：放射光・原子拡散・鉄・核共鳴 X 線散乱・水素

1. 研究開始当初の背景

金属への水素固溶による超多量空孔生成は共同研究者の深井らの発見（1993年）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認識されている。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。Nbについての実験によると、拡散促進効果は高水素濃度・低温ほど顕著であって、NbH_{0.26}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。また、バルク材料以外でも、鉄-炭素合金について、めっき膜中で純鉄よりも桁違いに多い水素誘起空孔の生成が見出され、鉄鋼の水素脆性の鍵を握る現象として注目されている。しかしながら、最も汎用的な金属素材である鉄については、水素溶解度が低いために実験的検証は困難であった。

2. 研究の目的

当研究グループでは、高輝度放射光光源を利用した核共鳴X線散乱の時間スペクトル解析に経験を有する東京大学グループに高水素圧下での水素誘起空孔の生成について多くの実績を有する深井博士を加えることにより、高水素圧下での鉄原子の拡散過程を実験的に解明する体制を確立した。今回の研究の目的は、鉄中の水素誘起拡散過程の探求に加えて、バルクのみならずサブサーフェス領域での原子の拡散過程を明らかにすることである。

3. 研究の方法

放射光により共鳴励起された同位体原子の集団から放射されるX線強度の緩和は、共鳴励起原子の移動によるコヒーレンスの乱れによる影響を受けるため、緩和の時定数（1～100ns）を測定することにより、拡散原子が隣接するサイトに移動する頻度を求めることができる。この方法を、小型キュービッ

クアンビルプレスによる高水素雰囲気圧の生成と組み合わせることにより、GPa 領域の水素雰囲気での鉄中の原子拡散過程の研究が可能となった。さらに、強磁性相において観測される異なる超微細準位間の遷移に起因する量子ビート構造を単純化するために、放射光の磁場ベクトルに平行な外部磁場を印加する磁気回路製作し、強磁性相から常磁性相までの広い温度範囲で、原子拡散過程の測定が可能となった。

4. 研究成果

核共鳴 X 線前方散乱の時間スペクトルの測定を SPring-8 および KEK PF-AR のビームラインで実施した。時間スペクトルの解析はソフトウェアを独自に開発し、広い時間範囲で実験データをフィッティングすることに成功した。時間スペクトルの測定条件は、水素圧 2.8 GPa、試料温度 RT-1000 °C であり、この条件下での鉄の原子拡散、内部磁場、Lamb-Mössbauer 因子の測定を行った。

データの解析は、途中の段階ではあるが、以下のような知見を得ている。

(1) 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) として現れた。これは、X 線回折で測定された鉄の水素圧 - 温度の相図との比較から、固溶水素による α - γ 構造相転移温度の低下によるものと結論づけた。

(2) 960 °C での時間スペクトルに大きな変化が現れた。X 線回折で測定された鉄の水素圧 - 温度の相図との比較から、これは固溶水素による融点降下によるものと結論づけた。

(3) 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 下で鉄原子のジャンプ頻度は α 相 (bcc) で 10^5 s^{-1} 、 γ 相 (fcc) で $\sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 程度になると推測され、水素吸蔵量が有意な変化を観測するには少ないことが明らかになった。また、空孔拡散以外的高速拡散過程 (表面拡散、サブサーフェス拡散) が多結晶箔状試料の場合には支配的であることが明らかになり、サブサーフェス領域での原子輸送過程の特異性を例証する結果を得た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① T. Kawauchi, K. Fukutani, M. Matsumoto,

K. Oda, T. Okano, X. W. Zhang, Y. Yoda
Surface magnetic canting of ion films,
Phys. Rev. B, 84, pp. 020415 (2011) 査読有

[学会発表] (計 3 件)

① 笠井秀隆, 河内泰三, 深井有, 張小威, 岸本俊二, 亀掛川卓美, 依田芳卓, 大谷栄治, 松本益明, 岡野達雄, 核共鳴 X 線前方散乱を用いた高水素圧力下の Fe の原子拡散と磁性の研究, 日本物理学会, 2012. 3. 24, 関西学院大学

② K. Kasai, T. Kawauchi, Y. Fukai, X. W. Zhang, S. Kishimoto, T. Kikegawa, Y. Yoda, E. Ohtani, T. Okano, Application of Nuclear Resonant X-ray Forward Scattering to the study of Diffusion of Iron Atoms under Hydrogen Pressure of GPa range, ICAME2011, 2011. 9. 29, 神戸国際会議場

③ 笠井秀隆, 河内泰三, 深井有, 張小威, 岸本俊二, 亀掛川卓美, 依田芳卓, 大谷栄治, 岡野達雄: “核共鳴 X 線散乱時間スペクトルによる水素誘起原子拡散の研究 III” 日本物理学会 2010 年秋季大会. 2011. 09. 23. 大阪府立大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡野 達雄 (OKANO TATSUO)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号：60011219

(2) 研究分担者

(無)

(3) 連携研究者

(無)