

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 笠井 秀隆

本論文は「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」と題し、論文提出者が行った高水素圧下での純鉄の物性測定に関する実験的研究成果をまとめたものである。

論文は 8 章から成っている。

第 1 章は序論である。金属の物性に及ぼす水素の影響についての従来からの研究成果について概観し、工業材料としても重要な鉄において近年研究が進展している水素吸蔵に伴う超多量空孔生成に関して、これまでに解明されたその物理的な描像とこれからの研究方向についての論文提出者の見解を述べている。

第 2 章は、核共鳴 X 線散乱とその時間スペクトル解析による原子拡散過程の測定に関する一般的な解説である。核共鳴 X 線散乱は、同位体 γ 線源を用いたメスバウア分光法の発展形態の一つであり、励起光源として高輝度放射光挿入光源を用いることにより実現した計測法である。原子拡散に起因するコヒーレント核励起状態の緩和過程について詳細を述べ、原子拡散のジャンプ頻度が核共鳴 X 線前方散乱の時間スペクトルに反映されることを解説している。また、この方法によって測定される原子拡散係数は $10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$ 程度であることを示した。

第 3 章は、水素吸蔵によって空孔拡散が加速される水素誘起拡散過程についての議論を行っている。拡散方程式によって記述される原子拡散係数と空孔を介した固体内金属原子拡散の対応を議論し、本研究のベースである水素吸蔵に伴う空孔生成の活性化エネルギーの低下が如何に金属原子の空孔拡散を促進するのかを定量的に議論している。

第 4 章では、高濃度の水素固溶により鉄の物性変化が発現する例として、鉄-水素系の相図を紹介し、論文提出者の開発した放射光実験装置で測定可能な圧力領域で期待される水素固溶度と空孔拡散係数の予測を行っている。また、在来の手法によって測定された様々な鉄の拡散経路を定量的に比較している。

第 5 章は、「試料と実験方法」と題して、測定を行った KEK の PF-AR ビームラインおよび SPring-8 BL-09 ビームラインの概要を示し、論文提出者が行った高水素圧下での核共鳴 X 線前方散乱実験のための装置開発について詳細を述べている。高水素圧の発生は、小型キュービックアンビルプレスにより加圧されたサンプル内に封入されたアンモニアボラン (NH_3BH_3) の熱分解反応を利用した。実験に供した鉄試料は、 ^{57}Fe を 92.44%まで富化した多結晶箔 (平均厚さ $4\mu\text{m}$) を直径 0.6mm のディスク状に切り出したものを使用した。この試料とアンモニアボラン水素源で窒化ボロン層を挟んだものを水素に対する透過バリア性に優れた NaCl 粉末でくるんだものをカプセル状に整形した。試料の加熱は、このカプセルを囲む円筒状のグラファイトヒータで行い、温度計測にはセラミック被覆極細熱電対を使用し

た。また、常磁性相のみならず強磁性相での測定を行うためには、放射光の磁場ベクトルに平行に外部磁場を印加する必要があるが、試料中心で 0.1T の磁場を発生できる磁気回路を設けた。基本的な高圧実験の枠組みは先行研究を受け継いだものではあるが、本実験を遂行する上での、実験の細部に至るまでのオリジナルな貢献は十分に評価できる内容である。

第 6 章は、実験結果である。実験の圧力範囲は 1.4-2.8GPa、温度範囲は 30-960°C である。測定データと理論式との詳細な対応を明らかにすることが必要であり、測定データである核共鳴 X 線前方散乱時間スペクトルのフィッティングにおいて、20%程度の箔状試料の厚さ分布を仮定することが必要であることを明らかにした。鉄の原子拡散に起因するジャンプ頻度は、650-960°C の範囲で明らかになった。時間スペクトルのダイナミカルビート構造の解析からは、Lamb-Moessbauer 因子が決定され、文献値と良い一致をみた。また、強磁性相で観測される量子ビート構造から、 ^{57}Fe 原子の内部磁場の値を求めた。

第 7 章は、前章のデータに関する考察である。量子ビート構造の解析から求められた ^{57}Fe の内部磁場の温度変化において 2.8GPa の水素圧では、640°C 付近で常磁性相への転移が観測された。磁性の変化は一次相転移型であり、水素の吸蔵による α 相から γ 相への転移温度の低下を反映するものと結論された。また、920-960°C の領域で観測された時間時間スペクトルの急激な変化は、同じく水素吸蔵による鉄の融点降下として解釈できることを明らかにした。鉄の原子拡散に関しては、以下の知見が明らかになった。①650°C 以下の温度では、時間スペクトルに原子拡散に起因する有意な時間変化を観察することができなかった。これより、本方法により測定しうるジャンプ頻度の限界が $10^5/\text{s}$ であることが結論された。②690-960°C においては、測定されたジャンプ頻度は $10^6/\text{s}$ の領域にあり、この値は水素の有無により有意な変化がないことが明らかになった。この結果から、今回の鉄箔試料においては、水素誘起拡散が顕著に現れる空孔拡散過程は、より高速の経路による水素の有無によらない拡散過程が顕著になったものと結論された。

第 8 章は本研究の結論であり、結果の要約と今後の展望が述べられている。

以上を要約すると、本研究は、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したものであり、金属-水素系の実験的研究に新しい手法をもたらしたものとして評価することができる。鉄材料は、極めて広範に利用されている工業材料であるが、水素脆性など鉄-水素系において解決すべき課題も少なからず存在する。本研究成果は、金属-水素系の解明に新たな実験手法を確立したものとして、物理工学としての貢献が大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位申請論文として合格と認められる。