課題番号　2013B　―　E11

ナノスケール構造の解明に向けた鉄-重水素系の高温高圧状態図の作成

In Situ Observation of the High Temperature and High Pressure State of Iron-Deuterium System for Controlling Nano-Scale Structure

佐藤 豊人[1)]　松尾　元彰[1)]　青木　勝敏[1)]　齋藤 寛之[2)]　遠藤　成輝[2)]

Toyoto Sato, Motoaki Matsuo, Katsutoshi Aoki, Hiroyuki Saitoh, Naruki Endo

[1)]東北大学金属材料研究所　　[2)]日本原子力研究開発機構

（概要）

放射光 X 線回折測定により、鉄-重水素（Fe-D）系の高温高圧状態図を室温～1000K、0～10GPa の温度圧力領域で決定する。鉄-水素（Fe-H）系の結晶構造、磁気構造、原子拡散などの実験研究は物質科学、材料工学さらには地球科学の分野で重要であり、Fe-H 系の状態図は～2000K、～10GPa までの温度圧力領域で詳しく調べられている。これまで Fe-D 系の高温高圧状態図の報告はなされていないことから、Fe-H 系の状態図を参考に放射光 X 線回折測定の温度・圧力点を選定する。具体的には、bcc-FeDx、dhcp-FeD、fcc-FeDx の３相の三重点の決定、および dhcp-FeD、fcc-FeDx 相境界と相境界を横切っての体積変化の測定を実施する。

キーワード：鉄水素化物、高温高圧状態図、放射光 X 線回折

１．目的

放射光 X 線回折測定により、鉄-重水素（Fe-D）系の高温高圧状態図を室温～1000K、0～10GPa の温度圧力領域で決定する。鉄-水素（Fe-H）系の結晶構造、磁気構造、原子拡散などの実験研究は物質科学、材料工学さらには地球科学の分野で重要であり、Fe-H 系の状態図は～2000K、～10GPa までの温度圧力領域で詳しく調べられている[1]。最近、高温高圧下の中性子回折装置 PLANET が J-PARC に建設されたことにより、Fe-D 系を対象とした中性子回折研究が可能となった。重水素原子位置の直接観測により、多量の空孔の発生とその秩序化過程[1]がその場観察できることになり、鉄重水素化物のナノスケール構造と磁性、原子拡散との関連を解明する研究が飛躍的に前進する。本研究では、中性子を利用した鉄重水素化物のナノスケール構造研究の展開を図る上でその基盤となる Fe-D 系の高温高圧状態図を決定する。

２．方法

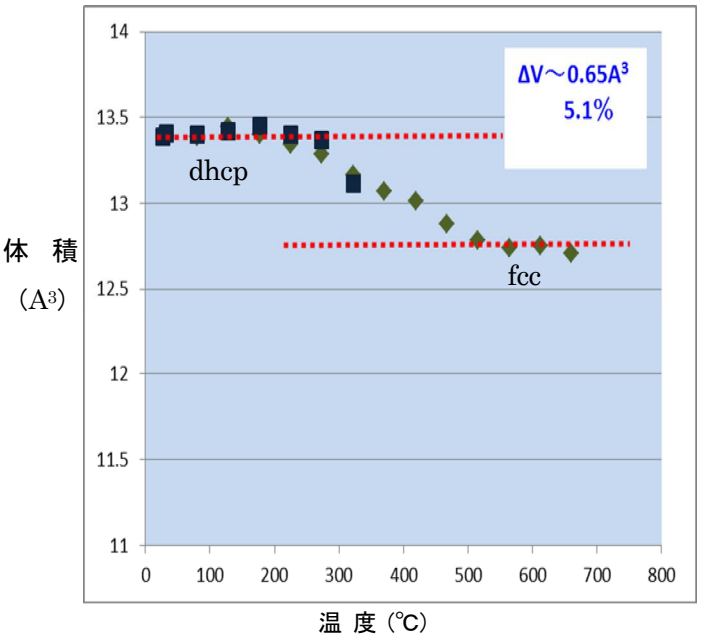
Fe-H 系の状態図を参考に放射光 X 線回折測定の温度･圧力点を選定する。①bcc-FeDx、dhcp-FeD、fcc-FeDx の３相の三重点の決定、②dhcp-FeD、fcc-FeDx 相境界と相境界を横切っての体積変化の測定を実施する。0～10GPa の圧力範囲で圧力を固定して、室温～1000K の温度掃引時に X 線回折パターンを測定する。圧力は 3～10GPa 間で 0.5～1GPa 間隔で保持し、温度は 5～10K/分で昇温および降温する。良好な粉末回折パターンを得るため、6～7GPa で高温相 fcc-Fe を重水素化することにより fcc-FeDx を合成し、その後、室温まで降温して得られる dhcp-FeD を出発試料とする。所定の圧力まで増圧あるいは減圧した後、圧力を保持したまま温度掃引して三重点、相境界を決定する。

この温度圧力領域で鉄の重水素化反応を実現し、生成した重水素化物を長時間保持する高温高圧装置が必要となる。また、温度・圧力を掃引しながら相境界を決定するためには強力な X 線光源である放射光の利用が不可欠である。重水素化反応過程を放射光 X 線回折によりその場観察ができる超高圧発生プレス（JAEA BL-14B1）を使用する。

３．結果及び考察

bcc-FeDx、dhcp-FeD、fcc-FeDx の３相間の相転移は重水素の吸収、放出を伴う構造相転移であることから、転移は 2 相共存状態を経て徐々に進行する。そのため転移圧力を高い精度で決定することは困難であった。昇温、降温過程で相転移が観測された開始温度から、重水素化物の三重点は実験精度の範囲内で軽水素化物と一致しているようであり、明確な同位体置換効果は観測されなかっ

た。



dhcp-FeD、fcc-FeDx 相境での体積変化は、昇温・降温過程で観測された X 線回折プロファイルの解析から決定された。

一例として約 5 GPa の昇温実験で得られた dhcp-fcc 転移に伴う体積変化を左図に示す。横軸が温度（℃）、縦軸は化学式 FeHx 当たりの体積である。高温相の fcc 相への転移に伴い、体積は 0.65 A^3 の減少を示し、重水素が放出されたことがわかる。dhcp-fcc 転移に伴う体積減少は圧力の増加に伴い減少し、約 7 GPa ではほぼゼロとなることが見出された。

本実験で得られた結果と今後、中性子回折実験で得られる fcc-FeDx の重水素組成-体積関係に基づいて重水素組成を圧力、温度の関数として記述できるものと期待される。

４．引用（参照）文献等

1.Y. Fukai, K. Mori, H. Shinomiya, J. Alloys Comp. 348, 105(2003)