

令和元年6月25日現在

機関番号：82121

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05349

研究課題名（和文）高温高压下の鉄融体におよぼす軽元素の影響：月中心核形成の解明

研究課題名（英文）Influence of light elements on iron alloy melts under high pressure and high temperature: Understanding of the composition of the lunar core

研究代表者

舟越 賢一（Funakoshi, Ken-ichi）

一般財団法人総合科学研究機構（総合科学研究センター（総合科学研究室）及び中性子科・中性子科学センター・主任研究員

研究者番号：30344394

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、鉄合金融体についての高温高压実験から、月の外核の化学組成についての知見を得ることが目的である。高温高压実験を成功させるための技術開発として、ダイヤモンド複合体アンビルと、月の中心核に相当する温度、圧力を安定に保持できる実験用セルの開発を行った。これらの技術開発により、鉄-硫黄合金融体における10 GPa、2023Kまでの粘性変化を得た。実験結果の解析から、月の外核において硫黄の影響はほとんどないこと、また、粘性は常圧下の鉄合金融体の粘性とほとんど変わらないことが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、液体と予想される月の外核に焦点を当て、主要な軽元素の一つと考えられる硫黄を含む鉄合金融体を外核モデル試料として実験技術の開発と高温高压粘性測定を行い、外核の粘性が硫黄の影響をほとんど受けない可能性を示した。また、ダイヤモンド複合体アンビルや新素材のセラミックヒーターを開発することによって、これまで到達できなかった高温高压条件での融体の実験が可能になった。本研究によって実験可能な温度圧力領域が拡大されたことにより、今後の融体研究の進展が期待される。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to obtain knowledge about the composition of the lunar outer core from the high pressure and high temperature experiments of iron alloy melts. As technological developments for the success of the viscosity measurements of iron alloy melts under high pressure and high temperature, it is necessary to develop a diamond/SiC composite anvil and the experimental cell, which can stably maintain the high pressure and high temperature conditions corresponding to the lunar core. In this study, we developed the technology to produce the diamond/SiC composite anvil and the high pressure and high temperature experimental cell. Using these newly developed techniques, we obtained the viscosities of iron-sulfur melts up to 10 GPa and 2023K. Our results suggest that the effect of sulfur content on the viscosity of iron alloy melt is negligible, and the viscosity of the lunar core may be almost the same as that of iron alloy melt at normal pressure.

研究分野：高圧地球科学

キーワード：高温高压 融体 鉄合金 放射光 粘性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

月は我々にとって最も身近な天体でありながら、その起源や内部構造についてはあまりよくわかっていない。1969年に人類で初めて月面着陸に成功したアポロ11号は月面に初めて地震計を設置したところ、月に地殻変動があることが発見された。その後打ち上げられたアポロが設置した地震計によって自然地震(月震)を検出する実験(アポロ受動地震波実験: Passive Seismic Experiment (PSE))が行われ、月の内部は地球と同様に地殻、マントル、核部分で構成されていると考えられるようになった。近年、最新の地震波解析技術を使ったPSEデータの再解析によると、月の核は固体の内核と液体の外核に分かれている可能性が非常に高く、さらに2007年に打ち上げられた日本の月周回衛星「かぐや」は、核が鉄合金でできていることや過去にダイナモが存在していたことを報告している。鉄合金の核は、密度や融点、元素分配等の考察から軽元素(S, Si, Oなど)を含んでいると予想される。これらの軽元素は、鉄に対して融点や密度の低下をもたらす効果があり(文献) PSE観測から得られた縦波弾性波速度(V_p)をもとに算出された外核中の硫黄の存在量は6wt%程度となる(文献)。一方、最近行われた鉄-硫黄融体の弾性波速度実験では、同じ V_p となる硫黄量はもっと少ない結果となり(3.6wt%)主張が大きく食い違っている(文献)。この原因のひとつとして、硫黄以外の軽元素の影響が考えられる。図1に示すように、鉄融体において硫黄は密度を減少させるが、ケイ素は上昇させる効果があることが報告されている(文献)。しかし、数少ない実験点に基づいており、これを基準として議論するには決定精度に問題がある。本研究では、高温高压実験から鉄合金融体における硫黄やケイ素の効果を明らかにすることを目的としている。

高温高压融体の粘性を測定する実験手法として、我々は高压プレス装置とX線ラジオグラフィーを使った落球法を開発した(文献)。この手法は、高温高压状態で融体中に落球マーカーを落下させ、落下速度から粘性を決定する方法である。しかし高压実験では、高压プレス装置の超硬アンビルの隙間が狭くなるため、マーカー球の落下を観察するのに十分な空間を確保できない。この制約を打ち破る方法として、研究分担者の下笠が開発したダイヤモンドとSiCの複合体アンビルが大変有効である(文献)。ダイヤモンド複合体アンビルはX線透過性に大変優れており(X線透過: 60%以上)、アンビルによって隠れていた部分まで観察することができる。

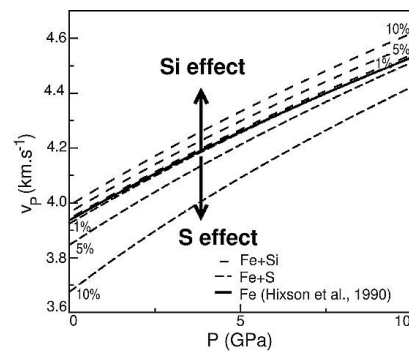


図1 鉄融体の V_p に対する硫黄(S)およびケイ素(Si)の効果

2. 研究の目的

本研究では、我々が実用化を進めているダイヤモンド複合体アンビルと高压X線ラジオグラフィー法を組み合わせることによって、月の中心核に相当する温度、圧力条件(2023K, 10 GPa)を作り出す実験技術を開発し、鉄合金融体の粘性測定を行うことによって、月の外核における軽元素の影響についての新たな知見を得ることが目的である。

3. 研究の方法

本研究で行う鉄合金融体の高温高压実験を成功させるためには、(1)実験に必要な高温高压環境を作り出すためのダイヤモンド複合体アンビルの製作技術と、(2)高压X線ラジオグラフィー法による落球法実験を行うための測定システムの開発を行い、(3)高温高压環境の中で鉄合金を溶解させ、安定に保持することができる高温高压実験用セルを開発する必要がある。これらの技術を組み合わせることにより、月の中心核に相当する温度、圧力条件での鉄合金融体の粘性測定が可能になる。

(1) ダイヤモンド複合体アンビルの製作技術の開発

ダイヤモンド複合体による川井式高压セル用の立方体アンビルを製作する。龍谷大学のCIP装置を使ってSi-SiCの成型用型を作り、その中にダイヤモンド粉末を入れてガラス管内に真空封入する。これを神戸製鋼所高砂工場の大容量HIP装置を使って高温高压下で焼成させ、ダイヤモンド-SiC複合体を合成する。HIP処理後の複合体表面を研磨し、14mm角立方体アンビルに加工する。また、高温高压実験の結果をフィードバックし、合成条件に反映させる。

(2) 高压X線ラジオグラフィー法による落球法測定システムの開発

我々はSPring-8のBL04B1ビームラインにおいて、高压プレス装置とX線ラジオグラフィーを使った落球法測定システムを立ち上げている。月の中心核における粘性係数は非常に小さくなる(10⁻³ Pa・s以下)ことが予想される。すなわち、落球法におけるマーカー球の落下が非常に速くなるため、通常の超硬アンビルを用いた実験では落下速度の計測に必要なアンビル間距離が足りない(1mm以下)。そこで、超硬アンビルに代わってX線が透過できるダイヤモンド複

合体アンビルを用いる（図2）。CCDカメラの観察できる有効視野が拡大されることにより、計測に必要な試料長を確保することが可能になる。

（3）高温高压実験用セルの開発

実験試料である鉄合金融体の融点は非常に高く（1900K以上）高圧になるとさらに融点は上昇する。落球法による粘性測定では、金属製の落球マーカーを融体中に保持することが可能な高温高压実験用セルが必要となる（図3）。しかし、金属球と融体は容易に反応・溶解するため、金属球と鉄合金融体との化学反応を防御する必要がある。この問題を解決する方法として、鉄合金融体と反応しないアルミナを金属球表面にコーティングする技術を開発する。アルミナターゲットのスパッタリング装置を使ったコーティング技術の開発を行い、アルミナコーティングマーカー球を製作する。

また、粘性測定実験では1回の測定において数時間以上の計測時間を要するため、高圧下で鉄合金融体を長時間安定に加熱できるヒーターが必要となる。高温高压実で一般的に使用されているレニウムヒーターは、5 GPaの高圧で1900K以上になると加熱が不安定になる問題がある。そこで、1900K以上に高温加熱することが有望なセラミックス材料であるチタンシリコンカーバイド（ Ti_3SiC_2 ）、およびアルミナ含有チタンカーバイド（ $TiC-Al_2O_3$ ）についての材料開発を行う。それぞれ円筒形状に成形したヒーターを図3の実験用セルに組み込んで高温高压実験試験を行い、加熱用ヒーターとしての性能を評価する。

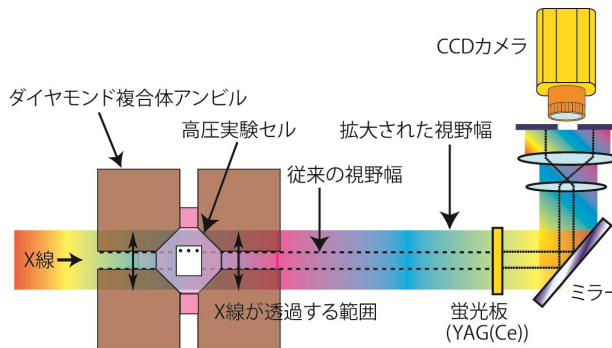


図2 ダイヤモンド複合体アンビルによる落球法測定システム（SPring-8 BL04B1 ビームライン）

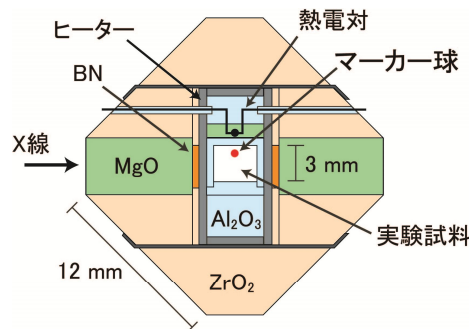


図3 高温高压実験用セル

4. 研究成果

（1）ダイヤモンド複合体アンビルの製作技術の開発

アンビルの母材であるダイヤモンド複合体の焼結体合成法の最適化を行った。小型HIP装置を使った焼結体合成において度々発生するクラック、焼結体表面のアバタ状欠陥、焼結体の頂点の割れといった焼結不良の原因を調査した。その結果、出発原料に含まれる不純物の除去と反応容器の寸法精度を向上させることで問題がほぼ解消され、良質のダイヤモンド複合体アンビルの製作が可能になった（図4）。

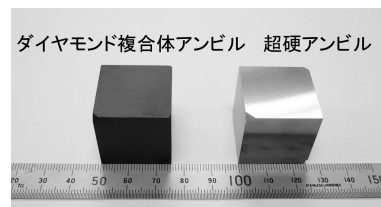


図4 ダイヤモンド複合体アンビル（左側：14mm 角立方体）

（2）高压X線ラジオグラフィー法による落球法測定システムの開発

ダイヤモンド複合体アンビルとX線ラジオグラフィーを組み合わせた落球法測定システムをSPring-8のBL04B1ビームラインに導入した。従来の超硬アンビルを使った実験では高温高压実験用セル内の一部しか観察できなかったが、X線を透過するダイヤモンド複合体アンビルを使うことによって実験試料全体を観察することが可能になった（図5）。これによって、落球マーカーの

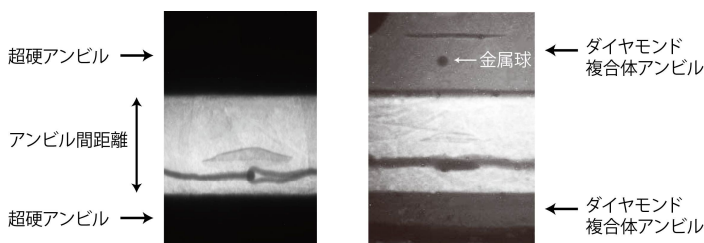


図5 超硬アンビルとダイヤモンド複合体アンビルのX線透過像の比較

落下速度を計測するのに十分なアンビル間距離を保持することが可能になり、これまで困難であった10 GPaの高圧下における鉄合金融体の粘性測定を行う実験環境が整った。

(3) 高温高压実験用セルの開発

落球マーカーの開発

落球法実験で使用する金属製の落球マーカーは、鉄合金融体と反応して溶解する問題がある。本研究では、アルミナをターゲットにしたスパッタリング装置を使って金属球表面を万遍なくコーティングする技術開発を行った。金属球体表面を均一の厚さのアルミナ層でコーティングするため、スパッタリング装置の成膜条件（真空度、印加電力、アルゴンガス流量）の最適化を行った。また、スパッタリング後にアルコール処理を行うことでアルミナ層中の亀裂をほぼ埋めることができた。これにより、直径100ミクロンの白金球に対して膜厚5ミクロンのアルミナをコーティングした落球マーカーを製作した。加熱試験を行った結果、2023Kの高温下においても鉄合金融体と反応せずに保持することに成功した。

新規ヒーター材料の開発

2つのセラミックス材料、チタンシリコンカーバイド (Ti_3SiC_2)、アルミナ含有チタンカーバイド ($\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$) を円筒形状に成形して高温高压実験用セルに組み込み、高压プレス装置を用いて高压状態にした状態で加熱試験を行った(図6)。チタンシリコンカーバイドの加熱試験では、23 GPaの高圧下で2473Kの高温発生に成功した。しかし、それ以上の高圧になると結晶構造の相転移による抵抗値の急激な変化のため、安定に加熱を行うことができなかった。一方、アルミナ含有チタンカーバイドの加熱試験では、23 GPaの高圧下で2073Kまでの高温発生に成功した。さらに、高圧下でも結晶構造の相転移は発生せず、常時安定に加熱を行うことができた。また、どちらのセラミックスヒーターともX線や中性子線を透過できるため、これらのビームを使った高温高压実験に大変有効であることがわかった。

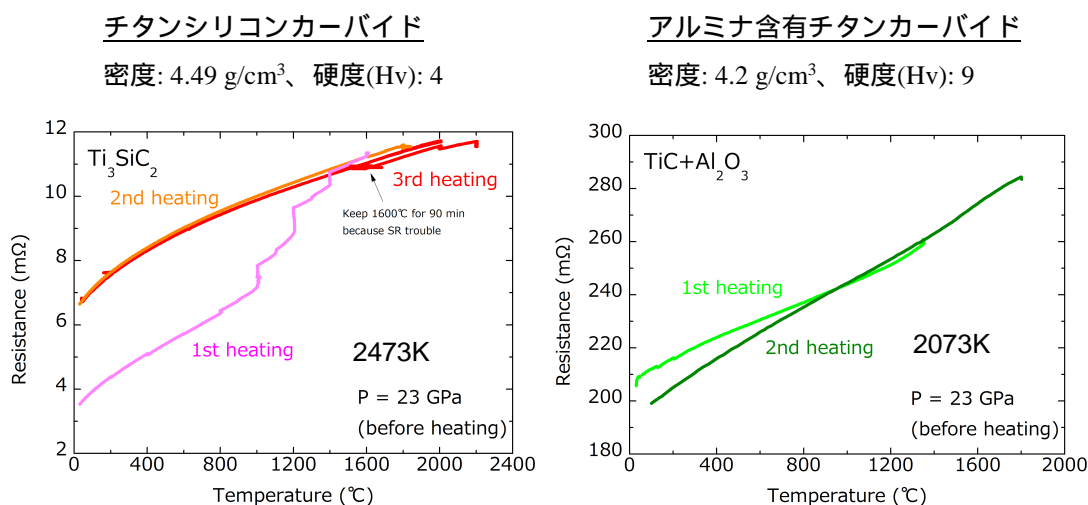


図6 チタンシリコンカーバイド (Ti_3SiC_2)、アルミナ含有チタンカーバイド ($\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$) の加熱効率 (23 GPa)

(4) 高温高压下の鉄合金融体

本研究で開発した膜厚5ミクロンのアルミナコーティング落球マーカーとアルミナ含有チタンカーバイドヒーターを用いた高温高压実験用セル(図3)を製作し、高温高压状態の鉄合金融体についての粘性測定を行った。実験試料は、鉄と硫黄の粉末を $\text{Fe}_{73}\text{S}_{27}$ および $\text{Fe}_{90}\text{S}_{10}$ 組成に混合した粉末を使用し、アルミナカプセルに封入した。落球マーカーには直径100 μm 程度の白金球およびアルミナコーティングした白金球を用い、実験試料の上部に埋め込んだ。高温高压実験はSPring-8のBL04B1ビームラインにおいて、川井型高压装置SPEED-1500を用いて行った。落球マーカーの重心座標位置の時間変化から落下終端速度を求め、Stokesの流動則の式を使って粘性係数を決定した。この結果、 $\text{Fe}_{73}\text{S}_{27}$ 、 $\text{Fe}_{90}\text{S}_{10}$ 融体に対して10 GPa、2023Kまでの粘性値を得ることができた。図8に $\text{Fe}_{73}\text{S}_{27}$ および $\text{Fe}_{90}\text{S}_{10}$ 融体の粘性についての温度および圧力変化を示す。温度変化に対しては、どちらの融体においても温度の上昇とともに粘性係数 ($\log \eta$) が減少する傾向が見られた。一方、圧力変化に対してはどちらの融体においても圧力の上昇とともに粘性係数が増加していく傾向にあるが、粘性係数の増分は非常に小さい。また、硫黄の添加量が異なる $\text{Fe}_{73}\text{S}_{27}$ と $\text{Fe}_{90}\text{S}_{10}$ 融体の粘性係数は、どちらもほぼ同じ値となることが分かった。このことは、高温高压下の鉄合金融体の粘性において硫黄の効果はほとんど無視できることを示している。

また、粘性係数はArrhenius式を使って活性化エネルギーと活性化体積の値で表すことができる(式1)。表1にArrhenius式を使って求めた活性化エネルギー、活性化体積を示す。本研究で

得られた $Fe_{73}S_{27}$ と $Fe_{90}S_{10}$ 融体の活性化エネルギーは非常に近い値となり、硫黄の効果はほとんどない。また、活性化体積についてはこれまで報告されている値よりも一桁小さい結果となった。これは、硫黄を含む鉄合金融体の粘性は圧力の上昇に対してほぼ変化しないことを示している。すなわち、月の外核(10 GPa)を構成する鉄合金融体において、硫黄の効果はほとんどないこと、中心核付近(10 GPa)の粘性は、常圧下の鉄合金融体の粘性とほぼ変わらないことを示す結果となった。残念ながら、アルミナコーティング球の製作と高温高压実験用セルの開発が大幅に遅れたため、当初計画していた鉄-ケイ素融体および鉄-硫黄-ケイ素融体についての高温高压実験を行うことができなかった。縦波弾性波速度(V_p)などにおいて、ケイ素は硫黄と全く異なる挙動を示すことが報告されており、引き続きケイ素についての効果を検証していく必要がある。

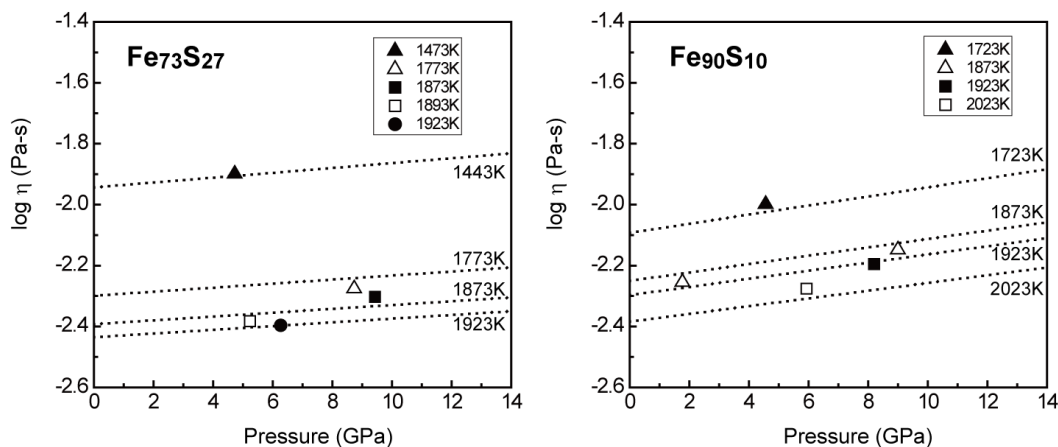


図8 $Fe_{73}S_{27}$ および $Fe_{90}S_{10}$ 融体の粘性についての温度および圧力変化

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{(E_\eta + PV_\eta)}{RT}\right]$$

η : 粘性係数, η_0 : 定数,
 E_η : 活性化エネルギー, V_η : 活性化体積

式1 Arrhenius の式

Melt	E_η (kJ/mol)	V_η (cm/mol)	Reference
$Fe_{73}S_{27}$	40	0.7	Urakawa et al. (文献)
	30	1.5	Terasaki et al. (文献)
	59	0.25	This study
$Fe_{90}S_{10}$	65	0.49	This study

表1 $Fe_{73}S_{27}$ および $Fe_{90}S_{10}$ 融体の活性化エネルギー、活性化体積の比較

< 引用文献 >

H. Terasaki et al., Density measurement of Fe_3C liquid using X-ray absorption image up to 10 GPa and effect of light elements on compressibility of liquid iron, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 115, 2010, B06207.
 R.C. Weber et al., Seismic Detection of the Lunar Core, *Science*, 331, 2011, 309-312.
 Z. Jing et al., Sound velocity of Fe-S liquids at high pressure: Implications for the Moon's molten outer core, *Earth and Planetary Science Letters*, 396, 2014, 78-87.
 C. Sanloup et al., Effect of Si on liquid Fe compressibility: Implications for sound velocity in core materials, *Geophysical Research Letters*, 31, 2004, L07604.

- G. Morard et al., In situ structural investigation of Fe-S-Si immiscible liquid system and evolution of Fe-S bond properties with pressure, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 113, 2008, B10205.
- K. Funakoshi et al., Development of a method for measuring the density of liquid sulfur at high pressures using the falling-sphere technique, *Review of Scientific Instruments*, 83, 2012, 103908.
- M. Shimono et al., HIP-Sintered Composites of C (Diamond)/SiC, *Journal of the American Ceramic Society*, 87, 2004, 752-755.
- S. Urakawa et al., Radiographic study on the viscosity of the Fe-FeS melts at the pressure of 5 to 7 GPa, *American Mineralogist*, 86, 2001, 578-582.
- H. Terasaki et al., The effect of temperature, pressure, and sulfur content on viscosity of the Fe-FeS melt, *Earth and Planetary Science Letters*, 190, 2001, 93-101.

5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計4件)

- K. Funakoshi, Application of a diamond/SiC composite anvil in high-pressure viscosity and density measurements of liquid sulfur, AIRAPT-25 & EHPRG-53, 2015年8月30日~9月4日, マドリッド(スペイン).
- K. Funakoshi, Development of the falling-sphere technique for measuring the viscosity of liquid under high pressure, 54th EHPRG Meeting, 2016年9月4日~9月9日, バイロイト(ドイツ).
- K. Funakoshi, O., Development of the falling-sphere technique for measuring the viscosity of liquid iron-sulfur alloys at high pressures, HPMPS-9, 2017年9月24日~9月28日, サン・マロ(フランス).
- K. Funakoshi, Y., Development of the falling-sphere technique for measuring the viscosity of liquid iron alloy under high pressure and high temperature, 56th EHPRG Meeting, 2018年9月2日~9月7日, アベイロ(ポルトガル).

〔図書〕(計2件)

- 舟越賢一 他、丸善出版、加速器ハンドブック、2018、32-34.
- 舟越賢一 他、朝倉書店、図説 地球科学の事典、2018、54.

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：下埜 勝
ローマ字氏名：(SHIMONO, masaru)
所属研究機関名：龍谷大学
部局名：理工学部
職名：実験講師
研究者番号(8桁)：30319496