

機関番号：84502

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20340154

研究課題名（和文） ダイヤモンド複合体アンビルによる鉄合金融体の超高压下粘性測定法の開発

研究課題名（英文） Development of viscosity measurement method for liquid Fe-alloy at ultrahigh pressure using diamond/SiC composite anvils

研究代表者

舟越 賢一（FUNAKOSHI KEN-ICHI）

（財）高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員

研究者番号：30344394

研究成果の概要（和文）：

非常に硬く、X線透過性に優れた性質を持っているダイヤモンド/SiC複合体を用いたアンビル製造法を確立し、X線落球法による超高压下粘性測定法の技術を開発した。ダイヤモンド/SiC複合体アンビルを使った高温高压実験により、最大2000°C、32 GPaまでの温度圧力発生に成功した。X線落球法による高温高压下での鉄-硫黄系融体の粘性測定を行い、得られた高精度の粘性データから地球中心核の外核の粘性を決定した。

研究成果の概要（英文）：

We have established the process for producing the new anvil using diamond/SiC composite material, which has high hardness and high X-ray transparency, and developed the viscosity measurement technique of X-ray falling sphere method at ultrahigh pressure. Due to developed experimental techniques using the diamond/SiC composite anvil, high pressure and high temperature have been successfully generated up to 2000°C and 32 GPa. We performed X-ray falling sphere viscosity measurements of liquid Fe-S system at high pressures and high temperatures, and determined the viscosity of the Earth's outer core from obtained precise data.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：高压地球科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：高压、ダイヤモンド、アンビル、放射光、粘性、鉄合金、融体

1. 研究開始当初の背景

（1）地球の外核は、大部分が鉄で少量のニッケルと数%の軽元素（S, C, O, Si など）を含む熔融鉄で構成されていると考えられている。しかし核構成物質についての基礎的な物理量（融点、粘性、密度など）の情報は乏しく、熔融鉄の物性に対する軽元素の効果はほとんどわかっていない。もし、核に含まれる

軽元素が鉄の融点を大きく下げたり、密度や粘性を大きく変化させたりすることが明らかになれば、地球全体のダイナミクスの解明に有力な手がかりを得ることができる。外核の存在する超高温・超高压条件（4000°C以上、140 GPa以上）での実測は不可能であるが、直接測定ができなくても活性化エネルギーと活性化体積を使っ

て外核の粘性を導くことが可能である。本研究によって高圧下の粘性測定法が確立され、鉄合金融体の活性化エネルギーおよび活性化体積を高精度で求めることができれば、信頼度の高い外核の粘性を決定することが可能である。

(2) 落球法は最も優れた高温高圧融体の粘性測定法で、融体中に落下するマーカー球の落下速度から粘性係数が決定できる。近年では放射光を使ったX線落球法が開発され、研究代表者はこの技術を大型放射光施設SPring-8の高圧装置に導入し、測定システムを構築した。しかし超高压条件では、高圧装置に使用するアンビル間の隙間(ギャップ)が極端に狭くなるため(アンビルギャップ: 1 mm 以下)、X線落球法において球の落下速度を決定するのに必要な落下距離を確保できなくなる。この制約を打ち破る方法として、研究分担者の下村らが開発したダイヤモンド複合体を使ったアンビルが大変有効である。これはダイヤモンド粉と熔融SiをHIP装置を使って合成した複合体で、X線透過性に大変優れているという特徴を持っている。これまで汎用的に使用されているタングステン・カーバイド(WC)製アンビルはX線をまったく透過しないが、ダイヤモンド/SiC複合体アンビルを用いれば、X線がアンビルを透過し、高圧セル全体を観察することができる。さらにダイヤモンド/SiC複合体アンビルは、WCアンビルよりも硬い性質を持っているため、X線落球法に利用すれば、落下距離を確保できるだけでなく、実験圧力範囲も拡大できる。

2. 研究の目的

本研究では、ダイヤモンド/SiC複合体アンビルの製造技術と高温高圧発生技術の開発を行い、これらの技術を融合することによって、鉄合金融体の粘性測定を超高压領域へ拡大する。これにより、これまで得られなかった鉄合金融体の粘性データ(活性化体積、活性化エネルギー)から外核の粘性を評価することが可能になる。本研究成果は、従来の高温高圧実験のブレイクスルーとなるだけでなく、地球中心核の化学組成や外核のダイナミクスの解明に大きな手がかりを与えることが期待される。

3. 研究の方法

(1) ダイヤモンド/SiC複合体アンビル製造技術の開発

ダイヤモンド/SiC複合体アンビルの製造方法は、SiとSiC粉末からなる鋳型を兼ねた反応容器にダイヤモンド粉末を充填して真空封入し、これをHIP装置を使って100 MPa、1450°Cの条件で熱処理することによって反応容器中のSiとダイヤモンドを反応させて

焼結体を合成する。本研究では、一連の工程における条件を最適化し、14 mm角立方体形状のダイヤモンド/SiC複合体アンビルを製造する。製造されたアンビルは、川井式マルチアンビル型高圧装置を使って高圧発生試験を行い、アンビル材料としての性能を評価する。

(2) 落下球コーティング技術と高温高圧セルの開発

研究代表者はX線落球法を使って1700°C、9 GPaまでの鉄-硫黄系融体の粘性測定に成功しているが、これ以上の高温高圧条件になると、融体と金属球が反応してしまうため測定が行えていない。このためスパッタリング装置を導入し、使用する金属製のマーカー球表面をアルミナでコーティングし、鉄合金融体との反応を防ぐ技術を開発する。スパッタリング装置の成膜条件(真空度、雰囲気ガス流量、電流値)を最適化することで、球体表面に数十マイクロンの厚みで均質にコーティングを行う。また、X線落球実験用の高温高圧セルの開発を行い、1800°C、10 GPa以上の高温高圧技術を開発する。

(3) 高圧下の鉄-硫黄系融体の粘性測定

硫黄は軽元素の中でもとりわけ鉄と結びつきやすい性質を持っており、鉄に対して最も影響を与える軽元素の最有力候補である。しかし、実験で高温高圧状態の粘性を精度良く測るのは容易ではなく、これまで報告されている鉄-硫黄合金融体から予想される外核の粘性値は報告によって10桁以上もの開きがある。本研究では実験技術の開発により、広範囲の温度圧力領域で鉄-硫黄合金融体の粘性測定を行い、高精度の活性化エネルギー、活性化体積エネルギーを決定する。

4. 研究成果

(1) ダイヤモンド/SiC複合体の14 mm角立方体焼結体において、10 mm角立方体の製造では見られなかったクラック、焼結体

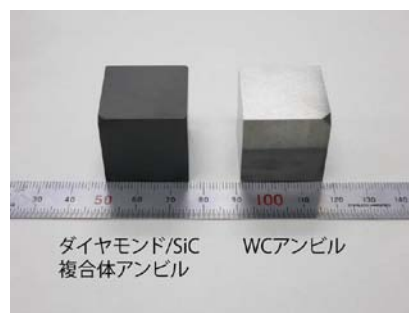


図1 14 mm角立方体アンビル(ダイヤモンド/SiC複合体アンビル、タングステン・カーバイド(WC)アンビル)

表面のアバタ状欠陥、焼結不良や焼結体の割れなどが発生した。原因調査の結果、原料のSiC粉末やダイヤモンド粉末中に不純物が多量に混在していることがわかり、出発原料中の不純物を除去することによって、焼結体のクラック、アバタ状欠陥、焼結不良の発生をほとんど抑えることができた。また、反応容器の製作寸法精度を向上することによって、HIP処理後の焼結体の割れが解消され、14 mm角立方体ダイヤモンド/SiC複合体アンビルの製造が可能になった(図1)。

(2) SPring-8の川井式マルチアンビル型高圧装置(SPEED-1500)を使って、14 mm角立方体ダイヤモンド/SiC複合体アンビル(切り欠き面長:3 mm)による室温下での高圧発生試験を行い、性能を評価した。高圧セルの圧力媒体にMgO、ガスケットにパイロフィライトを使用し、圧力標準として封入したNaCl試料から得られたX線回折パターンから、高圧プレスの荷重と発生圧力の関係を調べた。図2にSPEED-1500において加圧した際のプレス荷重と発生圧力の関係を示す。この結果、ダイヤモンド/SiC複合体アンビルは、WCアンビルよりも高い圧力を発生し、最大32 GPaの超高圧発生に成功した。また、WCアンビルでは25 GPaを超えると極端に圧力発生効率が悪くなるのに対し、ダイヤモンド/SiC複合体アンビルでは、荷重と発生圧力の関係がほぼ直線的になった。このことから、さらに高荷重をかけることによって、35 GPa以上の超高圧発生も可能であると思われる。

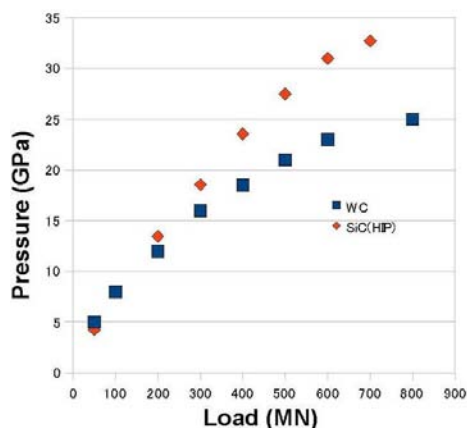


図2 ダイヤモンド/SiC複合体アンビルとWCアンビルの圧力発生効率(14 mm角立方体アンビル、切り欠き面長:3 mm)

(3) ランタンクロマイト、TiB₂をヒーター材料に用いた加熱方式の開発と、それらを加熱するための電源制御ソフトウェアの改良を行うことにより、1800°Cを超える超高温下において実験可能な高温高圧セルの開発を

行った。また、SPring-8のSPEED-1500を使ってダイヤモンド/SiC複合体アンビルの高温高圧発生試験を行った。ダイヤモンド/SiC複合体アンビルは絶縁体であるため、高温発生に必要なヒーター電極用のリードが別に必要となる。そこで電極用のWCアンビル4個とダイヤモンド/SiC複合体アンビル4個を組み合わせた“ハイブリッド加圧方式”を使って高温高圧発生試験を行った(図3)。この結果、最大2000°C、22 GPaまでの高温高圧発生が可能になった。また、図3に示すように、X線の入射する方向に対してダイヤモンド/SiC複合体アンビルを配置することにより、高温高圧セルの全体像を観察することができる。図4にCCDカメラを使って高温高圧セルを観察したX線ラジオグラフィー像を示す。従来のWCアンビルを使用した実験では、アンビルギャップ部分のみしか観察できないが、図4に示すようにハイブリッド加圧方式では、ダイヤモンド/SiC複合体部分をX線が透過できるため、これまで影となっていた領域においても金属球(レニウム球)を観察することができる。これにより、X線落球法における落下距離を確保することが可能になった。

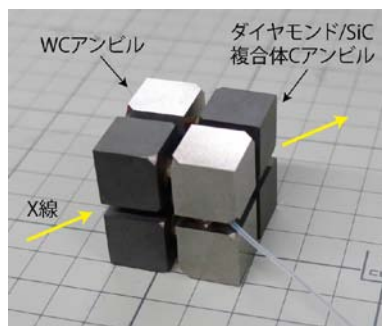


図3 ダイヤモンド/SiC複合体アンビル4個、WCアンビル4個を組み合わせたハイブリッド加圧方式

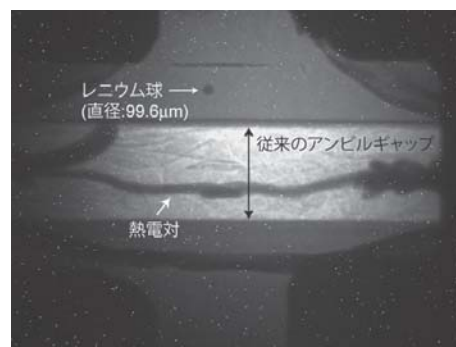


図4 CCDカメラにより観察された高温高圧セルのX線ラジオグラフィー像

(4) セラミックスコーティング用のスパッタリング装置を導入し、X線落球実験用のアルミナコーティングマーカー球を作成する技術を開発した(図5)。スパッタリング装置の成膜条件である真空度、印加電力、アルゴンガス流量を変えることで膜厚速度を測定し、これらの条件を最適化することによって、アルミナを金属製のマーカー球(Pt, Re, Mo, W)の表面に、数十オングストロームの厚みでほぼ均等にコーティングすることが可能になった。



図5 セラミックスコーティング用スパッタリング装置



図6 アルミナコーティング球(レニウム球)

(5) 本研究で開発された技術を用い、Spring-8の放射光を使って鉄-硫黄系融体のX線落球測定を行った。鉄に対する硫黄の効果調べるため、鉄と硫黄の組成比を変えた実験を行った。この結果、1750℃、14 GPaまでの粘性測定に成功し、得られた粘性データより活性化体積、活性化エネルギーを決定した(表1)。本研究で得られた活性化エネルギー、活性化体積は、従来報告されている値と異なり、特に活性化体積は一桁小さい値となった。これは粘性率の圧力依存性が、これまでの予想よりも小さいことを示している。図7にこれらの粘性データから計算された地球外核の粘性率を示す。本研究の結果は圧力依存性が小さく、マントル-外核境界(CMB)から内核-外核境界(ICB)にかけての粘性率がほぼ一定となった。また、従来の

結果と比較すると硫黄の効果が大変小さく、純鉄の粘性率にほぼ近い値となった。Poirier(1988)は、外核の粘性率を他の金属融体の粘性率の結果を用いて経験的手法から見積もり、外核の粘性率は一気圧の純鉄の値に近く、圧力依存性および硫黄の影響はほとんどないことを指摘している。本研究結果は、Poirier(1988)の主張を支持したものであり、決定された外核の粘性率はほぼ一致する値となった。

Composition	E_n (kJ/mol)	dV (cm ³ /mol)	Reference
$Fe_{73}S_{27}$	240-405	4.03	Leblanc & Secco (1996)
	100	4.28	Dobson et al. (2000)
	40	0.7	Urakawa et al. (2000)
	30	1.5	Terasaki et al. (2001)
	59	0.25	This study
$Fe_{85}S_{15}$	30	1.46	Terasaki et al. (2006)
$Fe_{90}S_{10}$	65	0.49	This study
$Fe_{91.5}S_{8.5}$	260	5.8	Rutter et al. (2002)

表1 鉄-硫黄系融体の活性化エネルギー(E_n)、活性化体積(dV)の比較

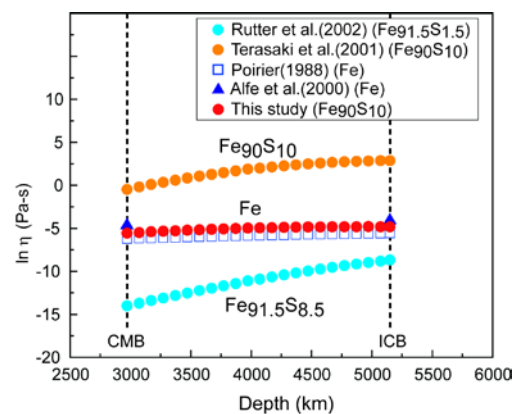


図7 地球外核($Fe_{90}S_{10}$ ~ $Fe_{91.5}S_{8.5}$ 組成)の粘性率

参考文献

Poirier J. P., Transport properties of liquid metals and viscosity of the Earth's core, Geophysical Journal, 92 (1988), pp. 99-105.

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2件)

① K. Funakoshi, In situ viscosity measurements of liquid Fe-S alloys at high pressures, High Pressure Research, 査読有, 30, 2010, 60-64.

② K. Funakoshi, Y. Higo, Y. Nishihara, T. Irifune, H. Terasaki, and N. Tsujino, High-pressure two-dimensional angle-dispersive x-ray diffraction measurement system using a Kawai-type multianvil press at SPring-8, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, 215, 2010, 012027.

〔学会発表〕(計5件)

① 舟越賢一, Diamond/SiC アンビルを用いた高圧放射光X線実験の利用, 第51回高圧討論会, 2010年10月20-22日, 仙台

② K. Funakoshi, Recent developments for high pressure research using synchrotron radiation and multianvil press at SPring-8, Workshop for Extreme Conditions Research in a Large Volume Press at PETRA III (招待講演), 2010年10月14-15日, ドイツ・リューネブルク

③ K. Funakoshi, In situ viscosity measurements of liquid Fe-S alloys at high pressures, 47th EHPRG International Conference, 2009年9月6-11日, Pierre and Marie Curie University, パリ・フランス

④ K. Funakoshi, High-pressure two-dimensional x-ray diffraction measurement system using a Kawai-type multianvil apparatus at SPring-8, AIRAPT-22 & HPCJ-50, 2009年6月26-31日, 東京

⑤ K. Funakoshi, High pressure research using synchrotron radiation and multianvil press at SPring-8, TANDEM Workshop 2008, 2008年11月24日, 松山

6. 研究組織

(1) 研究代表者

舟越 賢一 (FUNAKOSHI KEN-ICHI)
財団法人 高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員
研究者番号: 30344394

(2) 研究分担者

下埜 勝 (SHIMONO MASARU)
龍谷大学・理工学部・実験講師
研究者番号: 30319496

(3) 連携研究者

大高 理 (OHTAKA OSAMU)
大阪大学・理学研究科・准教授
研究者番号: 40213748