

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 3 月 31 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23740395

研究課題名（和文） 含水珪酸塩融体の高圧中性子回折による構造決定とその技術開発

研究課題名（英文） Structural investigation of hydrous silicate melts with high-pressure neutron diffraction and the technical developments

研究代表者 山田明寛 (AKIHIRO YAMADA)

愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センター グローバルCOE 研究員

研究者番号：00543167

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、茨城県東海村の大強度陽子加速器研究施設 J-PARC における BL11(PLANET)に設置された大容量の 6 軸型高圧発生装置を用いて含水珪酸塩融体の高圧中性子回折を行うための技術開発に取り組んだ。その技術を用いて、いくつかの含水珪酸塩ガラスの中性子回折を圧力下で行った。

研究成果の概要（英文）：The technical developments for the high-pressure neutron diffraction, which is performed with 6-rams large-volume press installed at BL11 (PLANET) in J-PARC, have been pursued in the present project. The fundamental technique has been established and the preliminary data on some hydrous silicate glasses were taken successfully under high-pressure conditions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

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：高圧中性子回折、含水マグマの構造

1. 研究開始当初の背景

近年我が国において、世界最大強度となる大強度陽子加速器施設(J-PARC)が建設され、これまで米国の SNS、英国の ISIS に先行されていた我が国の中性子科学も今後大きく発展するものと期待されている。J-PARC の完成および数年後のビーム強度の最大化に向けて、地球科学の分野においても中性子線を用いた実

験が本格的に行われ始めている。中性子線を用いることの最大の利点は水素の情報を直接得ることができる点にある。この利点を生かして含水鉱物中の水素位置の決定や氷の多形の構造解析を目的とした実験が特に海外の施設において行われてきた。今や、このような中性子-地球科学の融合は世界的な一つの大きな流れになりつつある。地球という惑星における水の重要

性を考えたとき、この 2 つの分野の融合は当然の流れとも言える。しかしながら、放射光 X 線に比べ格段に線源の強度が弱く、試料との相互作用の小さい中性子回折では、試料からの回折強度の問題が常につきまとう。このようなことから、固体に比べて更に散乱能の低い融体/アモルファス物質の中性子回折による研究例は、現在までのところ非常に限られている。ましてや、試料サイズの限られる高温高压条件下でのその場中性子回折実験はこれまでほとんど報告されていない。しかしこの問題に関しては、J-PARC における世界最強レベルの線源を用いることで大幅な改善が見込まれており(例えば、測定時間の短縮、シグナル/ノイズ比の向上)、これにより世界に先駆けた中性子地球科学の展開が期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高压中性子回折を用いて珪酸塩融体(マグマ)の構造に及ぼす水の影響を明らかにすること、またそのための実験技術を開発、確立することである。本研究課題では、これまでの高压 X 線回折では得られることのなかった水成分に関する情報を高温高压その場で得ることにより珪酸塩成分のみならず水成分の圧縮機構、マグマ中での形態を実験的に明らかにする。このような実験的研究は世界でも類を見ない試みであり、まず上記の目的達成のための実験技術の開発を行う。

3. 研究の方法

(1) 6-6 型加压方式の技術開発

圧力下で含水珪酸塩融液(ガラス)の中性子回折を取得するためには、大容量の試料及び

幅広い回折線の取り出し口(開口)を両立させる必要がある。そこで、本課題では、これまで放射光 X 線回折実験で使用されていた 6-6 型加压方式を高压中性子回折用へと変更するための技術開発を行った。中性子線を使用しない純粋な加压、加熱テスト等の実験には愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター設置の DIA 型プレス MADONNA を使用し、被加压体の材質、サイズの最適化を行った。大型後の 6-6 型アセンブリーは、超硬合金(アンビル)の材質を Ni 焼結助材のものに変更(MF10)し、アンビル背面の一边を 26 mm へと大型化した。尚、従来型のアンビルの背面一边のサイズは 18 mm である。

(2) J-PARC、BL11(PLANET)での実験

J-PARC の BL11 (PLANE)における高压中性子回折には 6 軸型 1500 ton マルチアンビルプレス(圧姫)を使用して行った。実験に用いた試料は愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センターの大容量プレス ORANGE3000 を用いて、約 3 GPa、1300 K で合成した含水 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ガラス (D_2O 7.5 wt%) 及び同無水のものの 2 種類を使用した。含水試料の D_2O 成分は合成実験直前に Pt 製カプセルへ詰められた $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 組成の粉末に D_2O 液体を直接滴下し、封入することで添加した。中性子回折の測定圧力は 2, 5.5, 7 GPa で、本課題の予備実験で調べられた荷重-圧力の関係から見積もった。パルス中性子線による回折測定は飛行時間法、ToF(Time of Flight)で行い、入射から $90^\circ \pm 11^\circ$ 2 方向のラジアルコリメータ付き検出器で圧力媒体中の試料のみの回折線を効率よく検出することができた。各圧力での露光時間は 2 時間から 20 時間で測定した。

4. 研究成果

本課題ではまず、X線に比べ格段に散乱強度の低い中性子線による回折強度を向上させるため、これまで高圧X線回折実験に用いられてきた6-6型加圧方式のセル構成の最適化、大型化を行なった。まず、これまで広く使用されていたボロンエポキシ製の圧力伝達媒体を中性子線に対して比較的透明かつ断熱性の良いZrO₂製のものに変更し、圧力伝達媒体としての性能を評価した。ZrO₂製の圧力伝達媒体で加圧テストを行ったところ、これまでのボロンエポキシ製のものと比べ、やや圧力発生効率は劣るものの、十分圧力伝達媒体として使用できることを確認した。続いて、試料容積を大容量化するため、圧力伝達媒体のサイズ(図1中 size of P.M.)を大型化させつつ、圧力発生の変化を調べることで、圧力発生と試料容積の拡大が共に満足される

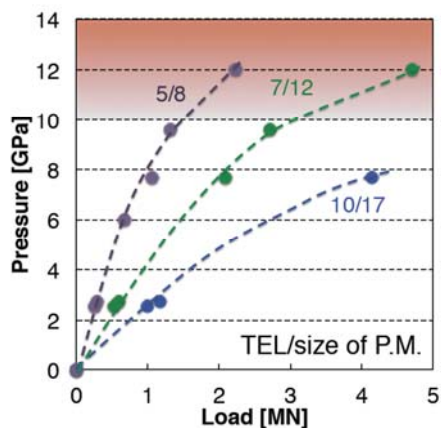


図1 大型6-6の圧力発生

条件を探索した。更に、アンビル先端サイズ(図1中 TEL)を変化させることで圧力の発生効率の変化も調べた。その結果、加圧前の試料体積は少なくとも直径3 mm、高さ3 mmの円柱状の試料を高圧セル中に封入が可能となり、室温下では、12 GPaまでの高圧発生を可能にした(図1)。

高温発生へのテストには圧力伝達媒体中に管状グラファイト製加熱体を設置し、高圧下での加熱を行った。その結果、少なくとも1500 K、約7 GPaの条件で安定な加熱が可能であることを確認した。上記の技術を用いて、PLANETにおいて予備的なデータの収集を行った。実験は、二

段目アンビル先端10 mm、立方体圧力媒体一辺17 mmのZrO₂を用いて7 GPaまでの圧力下で測定を行った。圧力は図1に示されている荷重-圧力の関係から見積もった。実験の結果、両試料とも約7 GPaまでの圧力で中性子回折測定を行い、約30 Å⁻¹までの回折データを得ることができた(図2: 5.5 GPaの例)。今後は、回折データから構造因子を得るための解析手法(強度補正手法)の構築を行う必要がある。

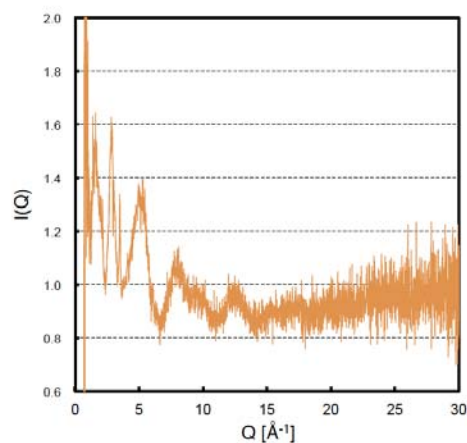


図2 含水NaAlSi₃O₈ガラスの高圧中性子回折による散乱強度曲線(5.5 GPa)

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4件)

(1) Yamada, A., T. Inoue (2012): Structural Change in Hydrous Magma in the Earth's Asthenosphere, Photon Factory Activity Report 2010 PART A Highlights and Facility Report, (依頼原稿, 査読無) 28, 46-47

(2) Yamada, A., Inoue, T., Urakawa, S., Funakoshi, K., Funamori, N., Kikegawa, T., Irifune, T., (2011): In situ X-ray diffraction study on pressure-induced structural changes in hydrous forsterite and enstatite melts, Earth.

(3) 山田明寛、井上徹 (2011): 6-6 型加圧方式を用いた高圧 X 線回折実験, KEK Proceedings 2011「放射光高圧研究における実験技術の新展開 II -マルチアンビル型高圧発生装置を中心に-」10, 5-10 (査読無)

(4) 山田明寛 (2011): 6-6 をはじめよう, KEK Proceedings 2011「放射光高圧研究における実験技術の新展開 II -マルチアンビル型高圧発生装置を中心に-」10, 30-35 (査読無)

[学会発表] (計 10 件)

(1) 服部高典, 佐野亜沙美, 塩家正広, 山田明寛, 有馬寛, 井上徹, 稲村泰弘, 伊藤崇芳, 小松一生, 鍵裕之, 永井隆哉, 飯高敏明, 内海渉, 片山芳則, 八木健彦, J-PARC 超高圧中性子回折装置 (PLANET) の性能, 第 53 回高圧討論会, 大阪大学会館, 2012 年 11 月 9 日

(2) 佐野亜沙美, 服部高典, 有馬寛, 山田明寛, 後藤弘匡, 岡田卓, 内海渉, 八木健彦, 高温高圧下中性子回折実験のための 6 軸型マルチアンビルプレス, 第 53 回高圧討論会, 大阪大学会館, 2012 年 11 月 9 日

(3) 山田明寛, 井上徹, 亀卦川卓美, 無水, 含水 KAlSi_3O_8 メルトの圧力による構造変化, 第 53 回高圧討論会, 大阪大学会館, 2012 年 11 月 8 日

(4) Yamada, A., Nishiyama, N., Kawazoe, T., Inoue, T., Yagi, 6-6-type compression for high-pressure neutron diffraction, IUCrHP2012/QuBS2012, Mito, Japan, September 25, 2012

(5) Yamada, A., Kono, Y., Yu, T., Inoue, T., Wang, Y., Change in elastic property of vitreous GeO_2 with pressure, AOGS-AGU (WPGM) Joint Assembly, Singapore, August 16, 2012 (招待講演)

(6) Greaux, S., Yamada, A., Zou, Y., Zhou, C., Irifune, T., Pressure and temperature dependences of sound velocities of $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$: Implications for subducted continental crust, AOGS-AGU (WPGM) Joint Assembly, Singapore, August 16, 2012

(7) Yamada, A., Inoue, T., Yagi, T., Developments of 6-6 type compression for high-pressure neutron diffraction at PLANET, 惑星関連科学連合大会 2012, 千葉, 2012 年 5 月 23 日

(8) 山田明寛, 河野義生, ユウ, トニー, ワン, ヤンビン, 井上徹, 圧力による GeO_2 ガラスの密度と弾性的性質の変化, 第 52 回高圧討論会, 沖縄キリスト教学院, 2011 年 11 月 11 日

(9) Yamada, A., Y. Kono, Wang, Y., T. Inoue, Simultaneous measurements of the elastic wave velocities and the volume for amorphous materials under pressures, Japan Geoscience Union Meeting 2011, Chiba, Japan, May 23, 2011

(10) 山田明寛, 川添貴章, 西山宣正, 井上徹, 八木健彦, 高圧中性子回折に向けた大容量 6-6 型加圧方式の開発 (Development of large-volume 6-6 type technique for high-pressure neutron diffraction), Japan Geoscience Union Meeting 2011, 千葉, 2011 年

5月24日

[その他]

ホームページ等

新学術領域研究(中性子地球科学)

<http://yagi.issp.u-tokyo.ac.jp/shingakujutsu/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田明寛(AKIHIRO YAMADA)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター
ー・グローバル COE 研究員

研究者番号:00543167