

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20684024

研究課題名 (和文) 地球内部化学進化を知るための粒界偏析・拡散システマティクス

研究課題名 (英文) Investigation of grain boundary segregation and diffusion to understand chemical evolution of the earth's interior

研究代表者

平賀 岳彦 (HIRAGA TAKEHIKO)

東京大学・地震研究所・准教授

研究者番号：10444077

研究成果の概要 (和文)：

主に実験的研究によって粒界拡散や偏析特性の基礎理解が進み、希ガスを含めた不適合元素の粒界拡散の寄与が地球内部化学進化においてその役割が低いこと、また明らかになった粒界特性を利用することで、鉱物相の分率 (岩石種) を関数とした粒成長則の確立、鉱物多結晶体の超塑性発現に成功した。

研究成果の概要 (英文)：

Based on experimental studies on grain boundary diffusion and segregation, we are able to show the negligible role of grain boundaries on chemical evolution of the earth interior. Further, using our accumulated knowledge of grain boundary properties, we are able to demonstrate superplasticity of the minerals and to propose grain growth law as a function of mineral fractions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：岩石・鉱物・鉱床学

科研費の分科・細目：

キーワード：極細粒高緻密鉱物多結晶体、不適合元素、粒界拡散、希ガス、貴金属元素、超塑性、粒界の構造変態、高温炉

## 1. 研究開始当初の背景

固体地球は一つの巨大な「多結晶体」であり、その中で「結晶格子」と「粒界」の両方が寄与している。結晶格子の構造・物性は、鉱物学および鉱物物理学の研究対象として精力的に研究が行なわれてきたが、鉱物粒界の構造と物性の解明は、ごく最近までほぼ手

付かずの状態では放置されてきた。多結晶体における有効拡散係数は、結晶格子および粒界の両方の寄与を考慮すると、

$$D_i^{\text{有効}} \approx D_i^{\text{結晶格子}} + \beta_i (3w/d) \cdot D_i^{\text{粒界}}$$

と与えられる。ここで、 $D_i^{\text{結晶格子}}$  および  $D_i^{\text{粒界}}$  はそれぞれ格子内(体)拡散係数、粒界拡散係数、 $\beta_i$  は平衡粒界偏析 (分配) 係数 ( $i$  の粒界で

の濃度 / 粒内での濃度)、 $w$  は粒界幅、 $d$  は結晶粒径である。即ち、有効拡散係数への粒界の寄与は、 $\beta_i(3w/d) \cdot D_i^{\text{粒界}}$  という複合値として評価されるべきものである。これまで鉍物粒界の構造・物性はほとんど分っておらず、 $w$ 、 $\beta_i$ 、 $D_i^{\text{粒界}}$  の何れもが全くの未知数であったため、粒界の寄与を定量的に評価することは極めて困難であった。研究代表者は、独自に開発した電子顕微鏡法による実験・分析により、粒界の構造幅・化学幅  $w$  は約 2 原子層 (~ 1 nm) と極めて薄いこと、粒界へは不適合元素が偏析すること (つまり、不適合元素の  $\beta_i$  は > 1)、そして、 $\beta_i$  と結晶-液間の分配係数  $KD_i^{\text{結晶-液間}}$  には、 $\beta_i \approx 1/KD_i^{\text{結晶-液間}}$  という単純な関係が成り立つことが明らかにしていた。この知見を拡張すると、粒界はメルトの構造・物性に近いという予想が得られた。

## 2. 研究の目的

結晶格子内の拡散係数  $D_i^{\text{結晶格子}}$  は拡散する元素のイオン半径および電荷の違いによって変化することが知られていたが、液 (メルト) 中の拡散係数  $D_i^{\text{液}}$  では元素のイオン半径による差異が見出されていない。研究代表者のこれまでの研究によって、粒界がメルトの構造・性質に近いことを強く示唆しており、同電荷の元素において、粒界拡散係数  $D_i^{\text{粒界}}$  が元素のイオン半径によらず一定値を取ること、粒界拡散が高速拡散パスとして有効に働き、鉍物多結晶クリープにおいて粒界すべり卓越クリープが容易に出現することが相される。これらを明らかにすることで、地球内部ダイナミクスにおける鉍物粒界の役割を明らかにするのが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

まず、実験に用いられる極細粒高緻密鉍物多結晶体の合成を行った。ナノサイズ粒子の原料粉を炉内で高温反応させ、目的となる鉍物の粉を合成する。この粉を圧粉し成形を行い、真空化で焼結することにより、粒径 300 nm 程度、緻密度 99.9% を超える理想的な実験試料合成する。拡散実験試料に好都合な、Ba や Ca をドーパされたもの、粒径をできるだけ細かい試料を得るための試料作成最適条件の探索が行われる。また、実験によっては、必要とされる形状やサイズが様々で、それに応じられる試料作成法の開発も行われる。これは、主に圧粉時の成形に柔軟性を持たせるような方法を探った。全ての合成試料は、走査型電子顕微鏡による微細構造解析が行われ、ポ

アの量とその存在場所を定量的に評価し、最適実験条件を探る手がかりとする。また、場合によっては、合成された鉍物種の特定を行うために、X 線回折法によって分析される。

上で開発された試料に拡散種を蒸着や雰囲気を通して試料内に拡散させ、これを後にガククロ法によって、拡散の程度を定量化する。これとは別に、中性子照射によって、希ガスを試料内に生成させ、その後、高温炉内で脱ガスさせ、それを直接分析する手法もとられる。その際、昇温を段階的に行い、拡散の温度依存性 (活性化エネルギーの導出) を測定した。また、照射によるダメージが高速拡散を促しかねないので、その影響を調べるために、昇温と減温時の脱ガスの挙動の違いを調べた。希ガスは、ゼノン、アルゴン、ネオン、ヘリウム全ての挙動が調べられた。これにより、希ガスの原子径がどのような拡散挙動の違いを生むのか、またその規則性を調べる。以上と同様な実験を単結晶のフォルステライトでも行われ、その中での拡散挙動と多結晶体中でのそれを比較して、粒界および粒内拡散の寄与を定量評価する。

貴金属元素の拡散挙動の研究は、極細粒高緻密鉍物多結晶体の研磨された表面に貴金属が様々な方法 (イオン注入、液滴法およびスパッタリング法) で蒸着される。これを大気圧下、および酸素分圧が制御された雰囲気下で拡散アニールする。拡散時間としては、数時間程度を採用した。また、様々な温度条件でアニールし、拡散速度の温度依存性が調べられる (活性化エネルギーを出すことを目指す)。拡散実験後、物質材料研究機構の坂口氏の協力のもと、二次イオン質量分析法を用い、30 ミクロン径の領域を試料表面 (蒸着面) から数ミクロン程度掘り下げながら in situ で分析することで、拡散プロファイルを得ることを試みた。貴金属元素としては、オスミウム、タングステンおよびプラチナを使った。

クリープ試験に関しては、高温炉が付設されたインストロン型万能変形試験機を用いて、上で合成された極細粒高緻密鉍物多結晶体の引っ張り・圧縮実験が行われる。多くの実験は、物質材料研究機構の吉田英弘氏の協力を得て行われる。変形試験機は、物質材料研究機構のものと地震研設置の両方が使われる。引っ張り試験は、前者に設置されているもののみで行われる。用いられる変形条件は、大気圧、1250-1350°C、歪速度  $10^{-6} \sim 10^{-4}$  である。圧縮と引っ張り両方の変形モードで実験が行われる。変形時には、変位・荷重・変位速度・温度が同時に計測される。後に、応力-歪速度の関係を求めて、試料のクリープ特性が測定される。また、異なる温度での実験結果より、変形の温度依存性が調べられる。試験体回収後は、主に、走査型電子顕微

鏡法および透過型電子顕微鏡法を用いて、試料の微細構造解析が行われ、変形メカニズムの推定などが行われる。この解析は、東大工学部のナノ工学センターで行われる。

粒成長実験は、上部マントルを模擬したフォルステライト+エンスタタイト系で行われる。上と同様に極細粒高緻密鉱物多結晶体が用いられる。エンスタタイトの量比を0%から50%程度まで系統的に変化させた試料を準備する。これによって、マントル内の岩石種による粒径変化を推定できるのが狙いである。1350℃程度の温度条件で、最大50時間の実験が行われる。実験後、試料は走査型電子顕微鏡で観察され粒径を特定する。粒径と時間の関係、粒径とエンスタタイトの量比の関係が調べられ、マントル条件に適用可能な粒成長則を求める。

#### 4. 研究成果

希ガスの拡散においては、1300℃以上における脱ガス実験によって得られた拡散係数は非常に小さな温度依存性を示し、粒成長の効果と、試料内部での部分熔融現象にその原因が求められた。それより低温側では、きれいな温度依存型の拡散現象をとらえることに成功し、以下では、その条件での研究成果の詳細を述べる。まず重要な発見は、単結晶および多結晶体で同じ拡散挙動が見られたことである。低温下から1300℃程度まで、かつ粒径が300 nmと単結晶という違いにおいてもである。マントル内での粒径は少なくともミリオオーダーであること、温度も条件もマントル条件を再現していることから、マントル内での希ガスの移動において、粒界拡散の効果はほぼ無視できることが分かった。得られた結果は全て粒内拡散によるものとして解析したところ、粒内拡散の活性化エネルギーは希ガスの原子径が小さくなると共に小さくなること、拡散係数そのものも小さくなることが判明した。また、その活性化エネルギー値のみならず拡散係数の値も他の2価や3価の元素のそれと比べて非常に大きい。つまり、希ガスの粒内での早い拡散が、全体（バルク）中での粒界における拡散の寄与が小さくなる理由であることが理解された。これまで、希ガスの種類によって、移動特性が大きく異なることが、玄武岩中の希ガス濃度の研究から示唆されてきた（例えば、ヘリウムがアルゴンに比べて非常に早く広範囲に動くという推定）。しかし、本研究により、粒界拡散による希ガスの分別は起きえないことが証明され、別なプロセスを考えないといけないことを示した。本研究で分析されたヘリウムからゼノンまでの希ガスの原子径は、非常に大きな範

囲を持つことから、その原子径の拡散への効果が非常に良く分かることが期待された。実際、原子径と活性化エネルギーには正の相関、原子径と拡散係数そのものとは負の相関があることが判明した。これまで得られている他の価数を持つ元素の拡散係数を整理したところ、同様な挙動が見出された。これを元に、価数とイオン（+原子）径を含めた拡散挙動を説明できる拡散モデル構築を進めており、最終的に拡散システムティクスを提案できることを想定している。これに基づいて、地球内部での様々な不適合元素の拡散挙動が一気に予想できる可能性がある。

貴金属元素においては、WやMoなどの多くの価数を取る元素の添加によって、異常な高速粒界拡散が見出された。30分も満たない実験時間で5ミリ程度の試料を貫通した。これは、これらの元素が拡散にともなって（粒界偏析の一種）、粒界の構造変態が生じ、自発的な高速拡散パスの生成が起きる現象を見ていると考えている。このような現象は、元素の価数に関係あるのかは今後の重要研究課題になった。実際の地球内部では、還元状態であるので、このような現象が存在するのかは慎重に見極める必要がある。ただし、固体物理・界面物性分野としても面白い現象で、詳細な実験、例えば、酸素分圧を変えた系統的な実験が今後必要である。Ptなどの白金族元素においては、粒界における拡散が見出された。希ガスの挙動とは逆に、粒内拡散の寄与はほぼ無視でき、貴金属元素の地球内部の移動においては、粒界拡散が大きな役割を果たしていることが示された。酸素分圧には依存しないと考えられるPtなどの拡散についての結果は、現在まとめており、論文投稿予定である。

多結晶体クリープにおいては、フォルステライト+ペリクレス系で引張歪み500%、フォルステライト+輝石系で300%を超える引張歪を達成し、両者において超塑性の発現させることに成功した。まず、鉱物多結晶体を大気圧下でクリープさせたこと自体が初の快挙である。これにより、従来不可能とされてきた高精度の地球物質のレオロジーデータを得られることになった。フォルステライト系では、拡散クリープから転位クリープへ遷移する領域でのクリープ特性（粒径依存性・応力依存性）が明らかにされた。これまで野外からはせん断帯の延性断層岩において、実験からは相転移後の細粒物質で超塑性型の変形の存在が推定されてきたが、本実験により、実際に地球物質における超塑性変形が起きることが世界で初めて証明された。この成果は

、Nature誌に掲載された。超塑性後の試料の微細構造解析が行われ、粒界すべりに伴う第二相粒子の衝突・合体組織が明らかにされた。これは、粒界すべりの具体的証拠になった。また、変形中に著しい粒成長が見出されたが、これは衝突・合体プロセスと密接に関係があることを歪と粒径の関係から示した。これは動的粒成長であり、地球科学ではじめて認識される粒成長プロセスである。求められた粒成長と歪の関係を用いて、下部マントル上部に突入するスラブ内の粒径変化やマントルせん断帯の粒径変化を推定した。これによって、スラブが下部マントル上部において3000km程度動くと、相転移直後1ミクロン程度だった粒子がミリレベルにまで成長することを示した。これまで、相転移後の粒成長が非常に遅く、それから推定される粒径では下部マントル粘性が異常に小さくなってしまふことが指摘されてきたが、この変形に伴う粒成長によって、粘性を説明できるほどの粒成長をうまく説明できることを示した。

粒成長実験においては、粒成長が単相系における粒成長メカニズムとは全く異なり、第二相粒子のオストワルドライピングプロセスで、系全体の粒成長が進行することを初めて示した。これまで、地殻・マントル内の粒成長は単相系での粒成長則で考えられてきたが、全面的に見直すべきことが分かった。オストワルドライピングプロセスは、主相の粒界における拡散現象でよく説明され、また、その成長速度は第二相の分率によって大きく変化する。オリビンのみからなる岩石と比べて、輝石が多く入ってくる岩石は粒径が5分の1程度になることを示し、これは地質時間・温度によらないことを示した。この事実を元に、このような粒径変化をもつ岩石が拡散クリープを起こした場合、輝石の多い岩石はオリビン単相系（ダナイト）の岩石と比較して、20倍から100倍柔らかい可能性を示した。岩石種の変化によって具体的にクリープ強度が変化することを示した初めての研究例である。

#### 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3件)

1. Hiraga, T., Miyazaki, T., Tasaka, M., Yoshida, H. (2010) Mantle superplasticity and its self-made demise. 査読あり Nature 468: 1091-1094
2. Koizumi, S., Hiraga, T., Tachibana, C.,

Tasaka, M., Miyazaki, T., Kobayashi, T., Takamasa, A., Ohashi, N., Sano, S. (2010) Synthesis of highly dense and fine-grained aggregates of mantle composites by vacuum sintering of mineral nano-powders. 査読あり Physics and Chemistry of Minerals 37, 505-518

3. Hiraga, T., Tachibana, C., Ohashi, N., Sano, S. (2010) Grain growth systematics for forsterite ± enstatite aggregates: Effect of lithology on grain size in the upper mantle. 査読あり Earth and Planetary Science Letters 291: 10-20

[学会発表] (計0件)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

平賀岳彦 (HIRAGA TAKEHIKO)  
東京大学・地震研究所・准教授  
研究者番号：10444077

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：