

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 22 日現在

機関番号：82121

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23340167

研究課題名(和文) 超高温高压下における鉄融体の粘性および密度の決定と火星中心核形成の解明

研究課題名(英文) Determination of the viscosity and density of liquid iron alloys at high pressure and high temperature and implications for Mars' core

研究代表者

舟越 賢一 (Funakoshi, Kenichi)

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)及び東海事業・その他部局等・その他)

研究者番号：30344394

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000円

研究成果の概要(和文)：放射光X線とダイヤモンド複合体アンビルを使った落球実験システムの構築とコーティングマーカー球の開発を行い、これまで困難であった高温高压下の鉄合金融体の粘性測定を可能にした。ダイヤモンド複合体アンビルについては合成法の改善によって、従来よりも硬いアンビルの製作が可能になった。落球実験による粘性・密度同時測定法を開発し、硫黄融体の圧力変化を明らかにした。この結果、火星中心核において硫黄はほとんど影響を与えないことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：We designed a new system for measuring the viscosities of liquids at high pressure using the falling-sphere technique, combined with synchrotron radiation X-ray and a diamond/SiC composite anvil. Installation of the system and improvement of the coating marker sphere have allowed the viscosity measurements of liquid iron alloys at SPring-8. Considering the synthesis method of diamond/SiC composite, a new harder anvil than a conventional tungsten carbide anvil has been developed. We also designed a new method for measuring the density and viscosity of liquids using the falling-sphere technique and successfully determined the density and viscosity of liquid sulfur at high pressures. Our results suggest that sulfur may not play an important role in Mars' core.

研究分野：高压地球科学

キーワード：ダイヤモンド複合体 アンビル 放射光 高温高压 粘性 密度 融体

1. 研究開始当初の背景

(1) 地球から最も近く、最も似ている惑星である火星は、地球と同様の中心核が存在していると考えられている。火星中心核は、火星から飛んできた隕石の分析から地球と同様に軽元素（硫黄、酸素、炭素、ケイ素、水素など）を含んだ鉄合金でできていると予想され、中でも硫黄は地球の中心核よりも大量に存在し（14wt%以上）、火星形成の重要な役割を担っていると考えられている。また、近年の惑星探査によって火星に強力な磁場があることが明らかになっており、火星が誕生したとされる 46 億年前から数百万年間に渡ってダイナモが存在していた可能性が高い。すなわち火星が誕生した直後は、中心核に液体が存在していたことになる。このように火星の形成過程の解明において、硫黄の存在量は大きな鍵を握っている。本研究では、火星の中心核において重要な役割を果たしていると思われる硫黄に焦点を当て、中心核が存在する高温高压状態での硫黄の効果を明らかにすることを目的としている。

(2) 本研究で実験の主力となる落球実験は、高温高压状態にある融体の粘性を測定できる唯一の手法である。測定では小さなマーカー球を融体中に落下させ、終端速度を計測することによって粘性係数を決定する。我々は大型放射光施設 SPring-8 の高温高压ビームライン (BL04B1) にこの手法を取り入れ、高压プレス装置と X 線ラジオグラフィ法を使って、これまで 1700、14 GPa までの粘性測定に成功した。しかしこれ以上高い圧力の実験では、高压プレス装置の荷重をさらに加えることで実験試料を取り囲む超硬アンビル同士の間隙 (アンビルギャップ) が極端に狭くなるため、マーカー球の落下終端速度の決定に必要な試料長を確保できない問題がある。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 による複合体アンビルが大変有効である。このアンビルは X 線透過性に優れているため (X 線透過: 60% 以上)、超硬アンビルに代わって用いられれば、これまで隠れていた部分に X 線を透過させることができる。これにより高荷重になっても計測できる試料長は確保され、マーカー球の落下終端速度を決定することが可能になる。

(3) さらに落球実験では 2 つ以上の異なるマーカー球を用いることで、原理的に融体の粘性と密度を同時に決定することが可能になる。高压融体の密度測定には X 線吸収法を使った手法があるが、小さい試料からの X 線吸収量に限界があるため 15 GPa を超えるような高い圧力での測定は難しい。落球実験では 15 GPa 以上の高压実験も可能であることから、落球実験による使った新しい粘性・密度測定法が確立されれば、圧力の上限を大幅に拡大することができる。

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の開発と放射光 X 線ラジオグラフィ法による落球実験システムを構築し、これまで不可能であった高温高压下の鉄および硫黄融体の粘性・密度測定を行う。実験結果から火星中心核における硫黄の効果を考察する。また、複数のマーカー球を使った落球実験から粘性と密度の同時決定を試み、実験手法を検討する。本研究によって、火星の形成・進化過程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) 超高速・高分解能 X 線落球実験システムの構築

SPring-8 の BL04B1 ビームラインでは、最大 1/125 秒まで撮影可能な X 線ラジオグラフィシステムが常設されているが、現状のシステムでは撮影に用いる CCD カメラの画像収集速度や画像分解能が不十分なため、落下するマーカー球の終端速度を高精度で決定することが難しい。このため、超高速撮影が可能な CCD カメラの導入と、従来の有効視野を 10 倍以上に拡大してミクロンレベルの分解能を実現する拡大光学系を設計・製作し、これらを組み合わせた超高速・高分解能検出器システムを BL04B1 ビームラインに構築する。さらにダイヤモンド複合体アンビルを用いれば、X 線がアンビルを透過することによって、視野の制約を受けずに試料全体を観察することが可能になる (図 1)。

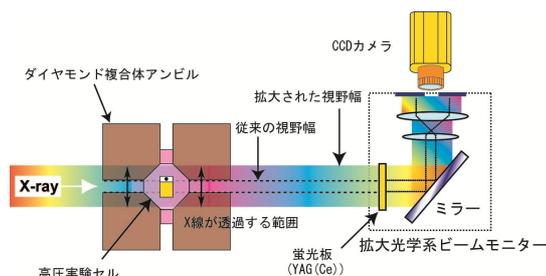


図1 ダイヤモンド複合体アンビルを使った落球実験システム (BL04B1 ビームライン)

(2) ダイヤモンド複合体アンビルの製作技術開発

龍谷大学のCIP装置を使って、SiとSiC粉末による立方体アンビルの成型用型を製作する。ダイヤモンド粉末を所定の割合で成型用型に入れ、真空中でガラス管内に封入する。これを神戸製鋼所高砂工場の大容量HIP装置を使って100 MPa、1450 の条件で反応容器中のSiとダイヤモンドを反応させ、焼結体を合成する。焼結体は14 mm角立方体形状のダイヤモンド複合体アンビルに加工後、高温高压実験に使用する。実験結果と機械特性の比較検討を行うことで、従来よりも硬いアンビルを開発する。

(3) コーティングマーカー球の製作技術開発

落球実験に用いるマーカー球は、マーカーとなる金属球 (Ni、Mo、Ta、W、Au、Pt、Re) と鉄合金融体との化学反応を防ぐ必要がある。このため、鉄合金融体と反応しないアルミナで金属球の表面をコーティングしたマーカー球の開発を行う。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、鉄合金融体の落球実験を可能にするコーティングマーカー球を製作する。

(4) 高温高圧下における落球実験

SPring-8 の BL04B1 ビームラインに構築した X 線落球実験システムを用いて落球実験を行う。マーカー球を試料上部に設置し、落下する様子を CCD カメラで撮影する。複数のマーカー球の動画解析からそれぞれの落下終端速度を求め、ストークスの式を使って粘性係数を決定する。圧力をいくつか変化させた実験を行い、硫黄の効果を系統的に明らかにする。また、異なる 2 種類以上のマーカー球を使った落球実験による粘性・密度の同時測定法を検討する。

3. 研究成果

(1) 超高速・高分解能 X 線落球実験システムの構築

最高 1/7000 秒の速度で撮影可能な超高速撮影カメラ装置と、数ミクロンの空間分解能を実現する拡大光学系を組み合わせた超高速・高分解能検出器システムを構築し、SPring-8 の BL04B1 ビームラインに導入した。さらに高速で落下する複数のマーカー球を同時に追跡し、落下終端速度を高精度で決定するための動画解析ソフトを導入した。これにより、これまで困難であった鉄合金のような粘性が非常に低い融体の落球実験が可能となっただけでなく、2 種類以上のマーカー球を利用する粘性・密度同時測定を行う環境が整った。

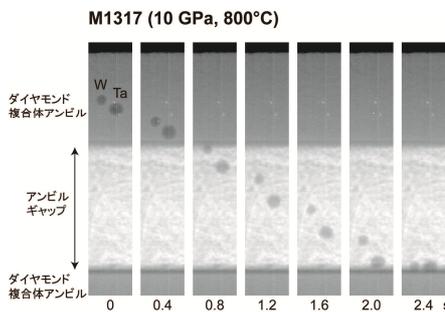


図2 硫黄融体中を落下する 2 つのマーカー球 (W、Ta) の様子 (P=10 GPa、T=800)

(2) ダイヤモンド複合体アンビルの製作技術開発

これまでアンビルの原料となるダイヤモンド粉末の平均粒径は 9 μm であったが、本研究で

は、より高い圧力発生が可能なアンビルの製作を目的に 4 種類のダイヤモンド粉末 (粒径: 6.5、9、13、29 μm) について、それぞれ単独で使用したものと混合使用したダイヤモンド/SiC 焼結体を合成し、組織および機械特性を評価した (図 3)。4 種類の混合は 6.5、9、13 μm を等量 (1:1:1) とし、29 μm を 1 (25wt%)、3 (50wt%)、5 (63wt%)、10 (77wt%)、15 (83wt%) の割合に混合した原料粉末を Si/SiC 反応容器に真空封入後、1450、100 MPa、30 分で HIP 処理を行った。

図 3 に 4 種類のダイヤモンドを混合使用した焼結体の組織を示す。これらの焼結体組織において、未反応 Si が観察された。その中でも 1:1:1:1 (25 wt%) の焼結体中の未反応 Si は少なかった。単独粒径使用の焼結体と同様に緻密な充填と細粒ダイヤモンドの分散を均等にする事で未反応 Si を減少させることが可能と思われる。

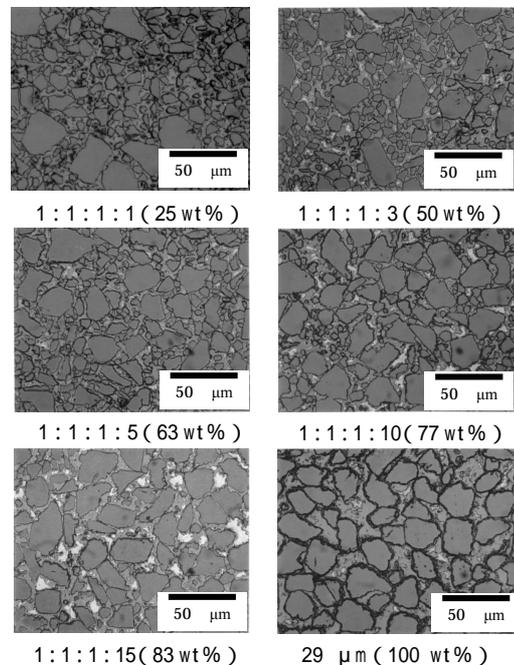


図3 4 種類のダイヤモンド粉末 (粒径: 6.5、9、13、29 μm) を混合使用した焼結体および単独使用 (粒径: 29 μm) した焼結体の組織

ダイヤモンド粉末を単独使用した場合、6.5、9 μm は 3.44、3.42 g/cm^3 、13 μm で 3.42 g/cm^3 、29 μm では 3.40 g/cm^3 となった。大きな粒径の場合は、充填時の粒子間の隙間が大きくなり、その結果ダイヤモンドより密度の小さい SiC の合成と未反応 Si が残存することによって他の粒径の焼結体より低い密度になったと思われる。一方、4 種類を混合使用した焼結体では、29 μm のダイヤモンドの混合割合が 1 (25wt%)、3 (50wt%)、5 (63wt%)、10 (77wt%)、15 (83wt%) で、各密度は 3.43、3.45、3.44、3.43、3.43 g/cm^3 となった。29 μm 単独では 3.40 g/cm^3 であるのに対し、細粒を混合使用することによって高密

度になったと思われる。

9、13 μm の単独原料の場合と4種混合使用において、最も高い抗折強度(1000 MPa以上)となった。また、粗い粒径の割合が増えると圧縮破壊強度が低くなる傾向がみられた。一定重量のダイヤモンドの場合、粒径が大きくなると粒子の数が少なくなることによって結果として一粒子当たりが受ける圧縮荷重が大きくなり、焼結体の破壊強度が低くなってしまわないかと思われる。したがってアンビル用としては圧縮破壊強度の高い6.5、9 μm の単独原料か、4種混合使用では1(25wt%)の焼結体が最適であると思われる。

弾性率(ヤング率、剛性率、体積弾性率)は、今回合成に使用したダイヤモンド粉末単独よりも4種混合粉末の焼結体の方が高い値となり、さらにポアソン比については低い値を示した。この結果、同じ負荷を受けても4種混合使用のアンビル方が変形量は小さくなり、より高い圧力発生が期待できる。

一連の評価によって、当初使用していた9 μm の単独粒径の焼結体よりも、4種混合粉末の中で29 μm の割合が3(50wt%)のものが総合的に優れた機械特性を示した。以上の結果より、この混合割合で合成したダイヤモンド/SiC焼結体が、最も高い圧力発生を期待できるアンビルとなることわかった。

(3) コーティングマーカー球の製作技術開発

アルミナスパッタリング装置による成膜条件(真空度、印加電力、アルゴンガス流量)の最適化を行い、金属球体表面をアルミナ層で均一にコーティングする技術を開発した。しかし鉄合金融体の落球実験に使用したところ、アルミナ層中に存在する微細な亀裂から鉄合金融体が浸透して反応してしまうことがわかった。そこで、アルミナスパッタリング後にアルコールを加えて一度アルミナ粒子を溶解する方法を検討した。この結果、問題となっていたコーティング面の亀裂は解消された。当初の研究予定を大幅に変更することになったが、アルミナによるコーティングマーカー球の製作に初めて成功した。

(4) 高温高压下における鉄融体の粘性測定

BL04B1 ビームラインの高圧プレス装置を用いて、コーティングマーカー球による高圧鉄融体の落球実験を行った。これまで到達できなかった融点近傍の5 GPa、1800 Kの高圧高温下まで安定に加圧・加熱することに成功し、鉄が融解する様子を確認することができた。しかし直後にブローアウトが発生し、マーカー球が落球する様子を捉えることができなかった。ブローアウトの原因は特定できていないが、鉄融体は5 GPa付近に構造相転移が起こることが報告されており、これに伴う急

激な体積変化がブローアウトの要因となった可能性がある。もし構造相転移が存在すると、これまで報告されている鉄融体の粘性や密度に関する理論予測は違った結果となり、地球や火星中心核のダイナミクスに大きな影響を与える。本研究期間では達成できなかったが、高压下の鉄融体の粘性測定と同時にX線回折測定による構造解析を行い、構造相転移の真偽を明らかにすることが重要である。

(5) 落球粘性・密度同時測定法の開発

本研究で整備した超高速・高分解能X線落球実験システムを用いて硫黄融体の高温高压実験を行った。硫黄試料の上部に3種類以上のマーカー球(Ni、Mo、Ta、W、Au、Pt、Re、直径:80~200 μm)を包埋し、目的の圧力まで加圧後に徐々に加熱して硫黄試料を融解させた。一定温度に保持した状態で硫黄融体中を落下する複数のマーカー球の様子を撮影し、動画解析から落下終端速度を求めた(図4)。さらに各マーカー球の落下終端速度からストークスの式による連立一次方程式が導かれ、これを解くことによって粘性と密度を同時に決定することができる。実際には融体の部分溶解や熱対流によって一部のマーカー球の落下速度が変化することがあり、そのような場合は連立一次方程式を満たす密度を決定することは難しい。本研究ではこれらの影響を最小にするような高温高压セルや温度制御システムを開発することにより、有効数字3桁(g/cm^3)の精度で密度を決定することに成功した。

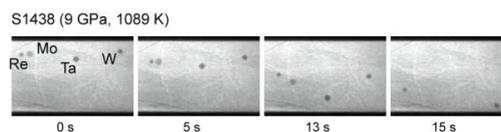


図4 硫黄融体中を落下する4つのマーカー球(Re、Mo、Ta、W)の様子(P=9 GPa、T=816 K)

(6) 高温高压下における硫黄融体

図5に得られた液体硫黄の密度変化を示す。同一温度条件(488 K)に補正した液体硫黄の密度は圧力とともに緩やかに増大している。一方、粘性においては密度と同様に8 GPa付近までは緩やかに増大するが、それ以上で急激に上昇し、9 GPaで約2倍となった(図6)。Brazhkinらは圧縮時の硫黄融体の体積や電気抵抗の変化から、7.8 GPaに構造相転移があることを報告している。しかし、その後寺崎らが行った硫黄融体の粘性測定では特異な変化は観察されず、真相はよくわかっていない。本研究で得られた粘性の増大は、Brazhkinらが観測した7.8 GPaに非常に近い。さらにこの現象を解明するため、10 GPaまでのX線回折測定を行った。図7に8 GPa前後での回折パターン(回折角 $2\theta = 6^\circ$)の比較を示す。この圧力領域において硫黄融体の回折パターンは同一であり、特異な変化は見ら

れなかった。このことから 8 GPa 付近の変化は、融体構造中の硫黄分子同士の組み換え等による二次の相転移である可能性が高く、融体の基本構造は圧力とともに大きく変化しないことがわかった。

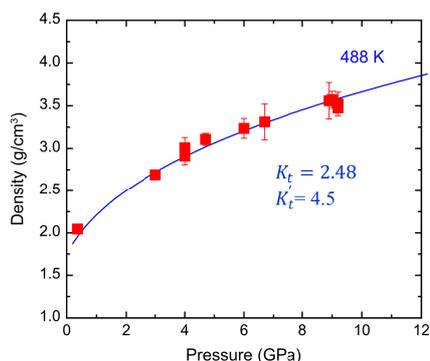


図 5 硫黄融体の密度変化 (T=488K)

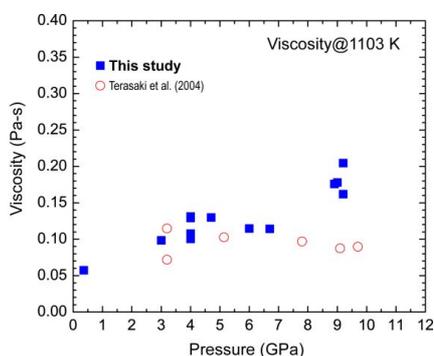


図 6 硫黄融体の粘性変化 (T=1103K)

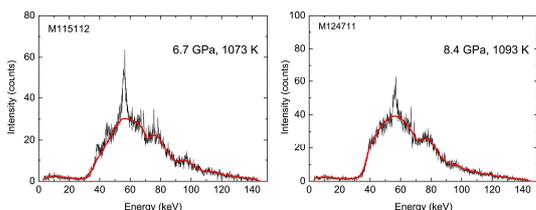


図 7 硫黄融体の X 線回折パターン
(P=6.7 GPa、8.4 GPa)

我々はこれまで鉄 - 硫黄系 (S: 10-27wt%) 融体の粘性測定から活性化エネルギー (59-65 kJ/mol)、活性化体積 (0.25-0.49 cm³/mol) を決定し、この結果から火星の中心核に相当する 2000、40 GPa の条件では、硫黄を含まない鉄融体と鉄 - 硫黄系融体の粘性がほぼ同じ値となることを示している。本研究の硫黄融体における密度変化および X 線回折測定の結果から、硫黄融体の構造は圧力によって大きく変化しないと考えられる。したがって 2000、40 GPa の超高温高圧においても同様であるとする、火星中心核における粘性変化や密度変化において、硫黄はほとんど影響を与えないマイナーな軽元素であることが予想される。残念ながら本研究ではコーティングマーカー球製作の遅れ等により、当初予定していた 40 GPa までの鉄 - 硫黄融体の落球実験を行うことができなかったが、火

星中心核条件下での粘性および密度の直接測定によって、硫黄の効果を検証することが必要である。

< 引用文献 >

- Brazhkin, V.V., Voloshin, R.N., Popova, S.V., Umnov, A.G., Nonmetal-metal transition in sulphur melt under high pressure, *Physics Letters A*, 154(7-8), 1991, 413-415.
 Terasaki, H., Kato, T., Funakoshi, K., Suzuki, A., Urakawa, S., Viscosity of liquid sulfur under high pressure, *Journal of Physics Condensed Matter*, 16(10), 2004, 1707-1714.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- Funakoshi, K., Nozawa, A., Development of a method for measuring the density of liquid sulfur at high pressures using the falling-sphere technique, *Review of Scientific Instruments*, 査読有, 2012, 83 (10), 103908.
 大高理, 舟越賢一, 下埜勝, Diamond-SiC 複合体の HIP 合成と高圧 X 線その場観察実験への応用, *材料*, 査読有, 2012, 61 (5), 407-411.

[学会発表] (計 9 件)

- Funakoshi, K., Simultaneous measurement of the viscosity and density of liquid sulfur under high pressure, 52nd EHPRG Meeting, 2014 年 9 月 7 日 ~ 12 日, リヨン (フランス) .
Ohtaka, O., Hamaue, K., Funakoshi, K., Shimono, M., Viscosity measurement with an X-ray radiography falling sphere method using Diamond/SiC compsite anvils, 52nd EHPRG Meeting, 2014 年 9 月 7 日 ~ 12 日, リヨン (フランス) .
 舟越賢一, 野澤暁史, 高圧下における液体硫黄の密度・粘性変化, 第 54 回高圧討論会, 2013 年 11 月 14 日 ~ 16 日, 朱鷺メッセ (新潟県新潟市) .
Funakoshi, K.-I., Nozawa, A., The effect of high pressure on the density and viscosity of liquid sulfur, 2013 Joint APS-SCCM/AIRAPT Conference, 2013 年 6 月 7 日 ~ 12 日, シアトル (アメリカ) .
 舟越賢一, 野澤暁史, 高圧下における液体硫黄の密度・粘性変化, 第 53 回高圧討論会, 2012 年 11 月 7 日 ~ 9 日, 大阪大学会館 (大阪府大阪市) .
Funakoshi, K.-I., Density and viscosity measurements of liquid sulfur at high pressures, IUCrHP2012/QuBS2012, 2012 年 9 月 24 日 ~ 26 日, 水戸レイクビューホテル (茨城県水戸市) .

舟越賢一, 野澤暁史, 高温高压下における液体硫黄の粘性・密度変化, 第 52 回高压討論会, 2011 年 11 月 9 日~11 日, 沖縄キリスト教学院(沖縄県西原町).
Funakoshi, K.-I., Shimono, M., Ohtaka, O., High pressure X-ray experiments using diamond/SiC composite anvil, AIRAPT-23, 2011 年 9 月 25 日~30 日, ムンバイ(インド).
Funakoshi, K.-I., Nozawa, A., Viscosity and density measurements of liquid sulfur at high pressure, 49th EHPRG International Conference, 2011 年 8 月 28 日~9 月 2 日, ブダペスト(ハンガリー).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

舟越 賢一 (FUNAKOSHI Kenichi)
一般財団法人 総合科学研究機構・東海事業センター・利用研究促進部・主任研究員
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・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 40213748