

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25287143

研究課題名(和文) 粉末X線回折の二次元解析手法の開発と地球深部物質への応用

研究課題名(英文) Texture and strain analyses of polycrystalline materials using two-dimensional X-ray diffraction patterns under high-pressure experiments

研究代表者

瀬戸 雄介 (SETO, YUSUKE)

神戸大学・理学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：10399818

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：近年の高温高压発生技術の向上によって、地球内の相平衡論的な全容はほぼ明らかになりつつあるが、地球深部(特に下部マントル以深)を構成する鉱物がどのように岩石を形作り、全体としてどのような物性を持つか、といったことへの理解は未だ十分とは言えない。本研究では、下部マントルや核を模擬した単相系あるいは多相系の高温高压実験を行い、角度分散X線回折によって得られた二次元回折図形から、選択配向性や応力環境といった情報を抽出する手法を開発した。様々な圧力(応力)下に対する試料に対して解析を行ったところ、精度よく二次元回折パターンを再現することに成功した。

研究成果の概要(英文)： Angle dispersive X-ray diffraction experiments using area detectors provide wide opportunity for the determination of lattice preferred crystallite orientation (LPO) and lattice strain under stress condition in polycrystalline materials. LPO is reflected in circumferential oscillations along Debye rings, while the effect of lattice strain appears in elliptic distortions of the each ring and a deviation of the original crystallographic geometry among rings. These are substantial factors of bulk physical properties in polycrystalline materials, including seismic velocity, thermal/electric conductivity and so on. In the present study, software code was developed, in which a two-dimensional diffraction pattern is simulated based on given experimental parameters and (poly)crystalline properties. The method in the present study is potentially an applicable technique to analyze LPO and stress field of polycrystalline material under extreme conditions including deforming experiments.

研究分野：鉱物学

キーワード：格子選択配向 X線回折 高温高压実験 地球深部物質

1. 研究開始当初の背景

近年の目覚ましい高温高压発生技術ならびに測定技術の向上によって、地球深部(特に下部マントル以深)の物質に対する理解は飛躍的に深まってきている。現在では、地表から核に至るまで、地球を構成する主要な鉱物の結晶構造は解明され、相平衡論的な地球内部の全容はほぼ明らかになったといえる。

一方で、マントルを構成する鉱物がどのように岩石を形作り、全体としてどのような物性を持つか、といったことへの理解は未だ十分とは言えない。例えば、地球内部には多くの地震波速度異方性領域が存在することが知られているが、これは岩石を構成する鉱物の格子選択配向が原因だと考えられている。沈み込みやマントル対流に伴う差応力によって引き起こされる選択配向は、地震波だけでなく岩石レオロジー特性に大きな影響を与える。さらに、多成分・多相系である地球の岩石は、必ずしも主成分の鉱物が全体の物性(粘性など)を支配するわけではないことが知られている。すなわち、ダイナミックな地球システムを考える上では、高压鉱物の単結晶としての性質(原子位置、組成)だけではなく、岩石を構成する結晶の形状や大きさ・各結晶相の空間分布・結晶方位分布などの要素が全体の物性(弾性定数、電気・熱伝導度、粘性など)に与える影響を総合的に理解する必要がある。

2. 研究の目的

現在までに得られている下部マントル以深の物質科学的な知見の多くは、レーザー加熱ダイヤモンドアンビルセル(LH-DAC)によって得られたものである。DAC 実験の試料容積は極めて小さい(< 0.1 μ l)ため、解析手法は極めて限定的となる。その中で、二次元検出器を用いた角度分散 X 線回折実験は光学系が簡便であり、放射光による強力な X 線を組み合わせることで、高温高压実験の合成試料の解析に広く用いられている。通常、二次元検出器で測定した回折図形は、一次元化して散乱角(2 θ) - 強度に変換し、相同定や格子定数精密化を行うことが多い。しかしながら、本来、二次元回折図形は、多結晶体の格子選択配向性や格子歪み、粒子数の情報などを含んでいる。例えば選択配向性はデバイリング上の回折強度変動に関係し、格子歪みはデバイリングの楕円形状に反映する。これらは一次元化してしまうと「見えなく」になってしまう情報であるが、前述のように結晶集合体のバルク物性に大きな影響を及ぼす極めて重要な要素である。

本研究の目的は、二次元回折図形から、多結晶体の情報(格子選択配向性や格子歪み)を抽出するために、新規的な二次元全パターン解析方法を開発することである。この解析が確立すれば、常温常圧に凍結不可能な高压鉱物や、変形に伴う選択配向の変化をその場解析することが可能となり、地球深部科学の新

展開が期待される。

3. 研究の方法

本研究では、コンピュータ上に生成した多結晶体の二次元回折図形をシミュレーションし、撮影した図形と一致するように試料パラメータ(たとえば結晶構造、粒子数、サイズ分布、方位分布、格子歪みなど)と光学系パラメータ(カメラ長、画素形状や分解能など)を逐次的に改良することで、配向性や応力環境を抽出する手法を開発した。複数の結晶相が含まれている場合は、試料パラメータを相ごとに与え、さらに相間の体積比をパラメータとして加えた。

格子選択配向性はデバイリング上の回折強度変動に反映して観察される。今回開発したアルゴリズムでは、各逐次ステップについて、偏った方位分布を乱数的に発生させ、元の方位分布に加減算することで、任意の方位密度分布を再現させた。また、ある程度収束が進んできたら、方位集中度を漸的に変化させることで計算速度と収束安定性の両立を試みた。ところで、単色 X 線回折において回折に寄与する結晶は全結晶の一部(通常数%)に過ぎないため、全方位空間の中で回折に寄与しない領域の密度分布を補完する方法が重要である。本研究では、このような問題に対して、“cube sphered grid model”と呼ばれる方位空間分割モデルを用いた。このモデルは、方位空間に極端な特異点が現れず各グリッドが受け持つ角度の関係が把握しやすいという利点がある(図 1)。このモデルを用いることで、回折に寄与しないグリッドの方位密度を、周囲のグリッドから推測することが可能となる。また、分割した各グリッドに対して予め回折パターンを計算しておくことによって、大幅な計算速度の向上を実現した。

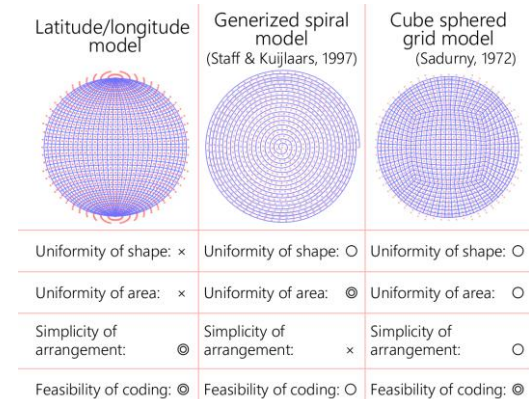


図 1. 様々な角度分割モデル

応力による格子歪みはデバイリングの楕円形状に反映する。ただし、圧縮軸が X 線照射軸と平行な場合(通常の DAC 実験に相当)、それぞれのデバイリングは真円形状を保つため、一つのリングだけを解析しても応力の情報を引き出すことは出来ない。この場合、異なる指数のデバイリングに寄与する結晶ごとに、結晶座標系からみた圧縮軸方向が(統

計的に異なることを利用し、散乱角の相互関係を計算することで、格子ひずみ量を抽出することができる。本研究では、応力が多結晶体に及ぼす作用として弾性限界内での応力一様モデル(Reuss model)、歪み一様モデル(Voigt model)、およびその線形結合(Hill 平均)を仮定し、各ステップで応力テンソル成分を微小量変化させることでデバイリングの歪み(=格子歪み)をフィッティングすることを試みた。

4. 研究成果

まず、開発した解析手法の検証として、aragonite (CaCO_3 , 斜方晶系)多結晶体試料の結果を示す。用いた試料は二枚貝の一種であるシャコガイであり、その殻を構成する aragonite は c 軸がある一方向に揃った強い配向性を示すことがわかっている。測定は SPring-8 BL10XU で行い、厚さ $100\ \mu\text{m}$ にスライスした上記試料に、 $30\ \text{keV}$ 、 $\Phi 40\ \mu\text{m}$ の X 線を照射した。解析に要した時間は、一般的な PC を用いて 20 分程度であり、従来の手法に比べて数倍程度高速である。図 2 の上段にそれぞれ撮像した実際の回折パターン、最適化の結果得られたシミュレーションパターン、両者の残差パターンを示す。多少の残差は認められるものの、細部に至るまでデバイリングの強度変動を再現している様子が分かる。また図 2 の下段には、等積投影ネット(Schmidt net)に a,b,c 軸の方位密度分布を示した。ネット中の濃淡は全方位がランダムであった時の密度に対する相対比(multiple of uniform density)を表している。c 軸が X 線入射軸に強く集中しており、a、b 軸はその晶帯にほぼ連続的に分布している様子がわかる。

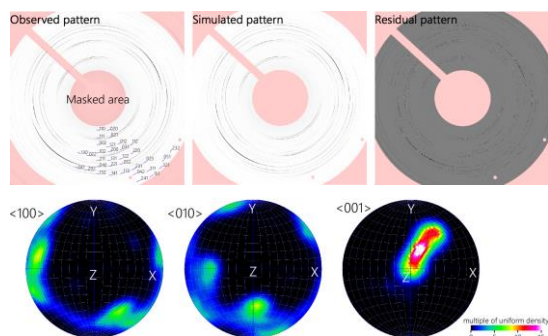


図 2. Aragonite(CaCO_3)多結晶体(常圧)の解析例。上段: 観察された二次元回折パターンと、そのシミュレーション及び残差。下段: 結晶軸 a,b,c の方位密度分布。

次に、2 相からなる多結晶体に対して二次元全パターン解析を行った例を示す。 Al_2O_3 と Au の混合物質を DAC 中で $33\ \text{GPa}$ に加圧し、レーザーを照射して粒成長を促した際の回折パターンを図 3 に示した。 Al_2O_3 の(11-20)と Au の(111)、および Al_2O_3 の(213-4)と Au の(220)は回折角度が非常に近接しており、これまでの手法ではこれらの回折ピークをフィッティングに用いることが出来なかったが、両相のパラメータを同時に改良する事が可

能になったことで、全体の二次元強度分布を精度よく再現することが出来た。

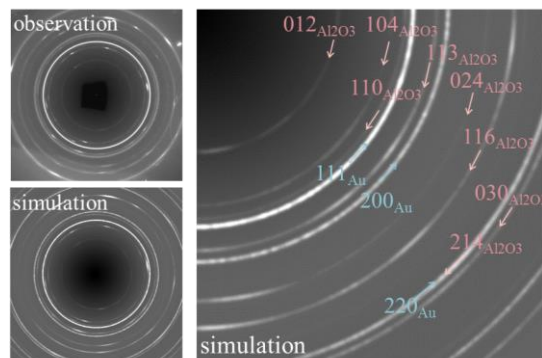


図 3. 二相(Au 10 wt % + Al_2O_3 90wt%)からなる多結晶体($30\ \text{GPa}$)の解析例。

さらに、一軸圧縮条件下における格子歪み情報の抽出に関しては、放射光 X 線と DIA 型変形装置(D-DIA)を組み合わせた実験データを用いて検証した。PF-AR NE7 に設置されている D-DIA 装置(図 4)に Olivine (Mg_2SiO_4)多結晶体を導入し、 $4\ \text{GPa}$ 程度の静水圧をかけた後、一軸圧縮した状態で $50\ \text{keV}$ の X 線を照射し、イメージングプレートで撮影した。X 線入射方向と圧縮軸は直交しており、図 5 上段の回折パターンにおいてデバイ

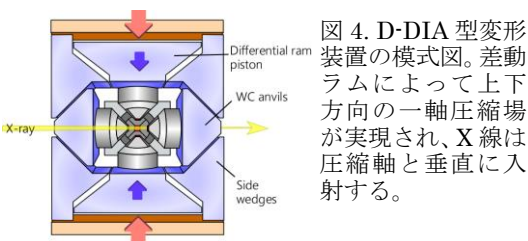


図 4. D-DIA 型変形装置の模式図。差動ラムによって上下方向の一軸圧縮場が実現され、X 線は圧縮軸と垂直に入射する。

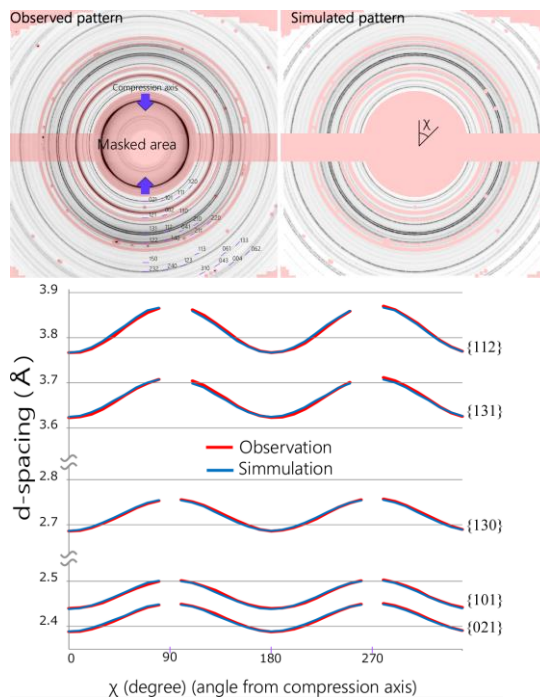


図 5. 一軸圧縮条件下における olivine 多結晶体の解析。(上段)観察パターンとそのシミュレーション。(下段) χ 角と各面指数の d 値の関係。

リングは、圧縮方向である上下方向にわずかに引き伸ばされたような形状になる。既知の弾性定数を利用し、応力一様モデルを想定して解析を行ったところ、4.29GPaの差応力で回折角度の変動を精度よく再現することが出来た(図5下段)。計算の妥当性を検証するため、Singh et al. (1998, J. App. Phys., 83, 7567)の方法と比較したところ、どのデバイリングを解析に用いた場合でも1%程度の誤差で一致することが分かった。

一方、圧縮軸とX線方向が平行な状況は典型的なDAC実験の場合に相当する。この場合、それぞれのデバイリングは真円形状を保つため、リングの形状から応力の情報を引き出すことは出来ない。ただし、結晶面によって圧力に対する応答が異なる場合は、結晶が持つ本来の対称性が満たされなくなったり、回折ピークの半値幅が結晶面によって大きく変動したりする現象が起こる。このような状況下の解析例を、図6に示した。DACを用いてAl₂O₃多結晶体を圧力媒体なしで圧縮した結果、結晶面によって回折ピークの半値幅に大きな変化が見られた。ピークの半値幅を再現するようにシミュレーションを行ったところ、差応力が50GPa程度で解が収束した。この値は、ダイヤモンドアンビル面のラマンシフト量から算出した圧力とよく一致しており、計算の妥当性が支持される。

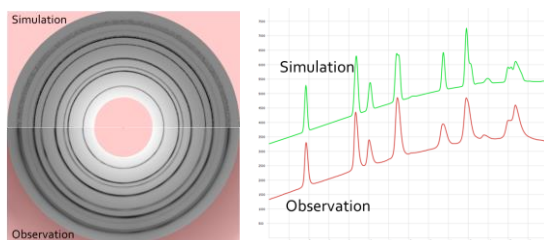


図6. 圧縮軸とX線入射方向が一致した状況下のAl₂O₃多結晶体の解析。観察とシミュレーションの二次元(左側)および一次元(右側)パターン。

本研究で開発したソフトウェアは、インターネット上に公開しており、多くのユーザーが使用している。既に地球マントル条件におけるオリビン多結晶体のレオロジー解明(発表論文①)や内核領域に存在すると考えられるhcp-Feの配向性測定(発表論文⑥)の解析に利用されており、今後も幅広い応用が期待される。

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5件)

- ① Ohuchi T., Nishihara Y., Seto Y., Kawazoe T., Nishi M., Maruyama G., Hashimoto M., Higo Y., Funakoshi K., Suzuki A., Kikegawa T., Irifune T. In situ observation of crystallographic preferred orientation of deforming olivine at high pressure and high temperature. *Physics of the Earth and*

Planetary Interiors. 査読あり. 2015, doi: 10.1016/j.pepi.2015.04.004.

- ② Li L., Nagai T., Seto Y., Fujino K., Kawano J., Itoh S. Superior solid solubility of MnSiO₃ in CaSiO₃ perovskite. *Physics and Chemistry of Minerals*. 査読あり. 2015, 42, 123-129.
- ③ Yoneda A., Fukui H., Xu F., Nakatsuka A., Yoshiasa A., Seto Y., Ono K., Tsutsui S., Uchiyama H., Baron A.Q.R. Elastic anisotropy of experimental analogues of perovskite and post perovskite help to interpret D'' diversity. *Nature Communications*. 査読あり. 2014, doi: 10.1038/ncomms4453.
- ④ Fujino K., Nishio-Hamane D., Nagai T. Seto Y., Kuwayama Y., Whitaker M., Ohfuji H., Shinmei T., Irifune T. Spin transition, substitution, and partitioning of iron in lower mantle minerals. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 査読あり. 2014, 228, 186-191.
- ⑤ Ohtani E. Shibazaki Y., Sakai T., Mibe K., Fukui H., Kamada S., Sakamaki T., Seto Y., Tsutsui S., Baron A. Sound velocity of hexagonal close-packed iron up to core pressures. *Geophysical Research Letter*. 査読あり. 2013, 40, 5089-5094.

[学会発表] (計5件)

- ① 瀬戸 雄介・佐藤 友子・平尾 直久. 平面検出器を用いたX線回折スポット解析法の開発 -粒成長・相転移ダイナミクスの解明を目指して-. 第56回高圧討論会, 2015年11月10日. JMSアステールプラザ(広島県広島市).
- ② 瀬戸 雄介. 複雑な電子線回折パターンに対する半自動的指数付け方法の開発. 日本顕微鏡学会第71回記念学術講演会. 2015年5月14日. 国立京都国際会館(京都府京都市).
- ③ Seto Y. Texture and strain analyses of polycrystalline materials using two-dimensional X-ray diffraction patterns under DAC experiments. 21st General Meeting of IMA. Sep 3, 2014. Johannesburg (South Africa).
- ④ 瀬戸 雄介, 西原 遊, 辻野 典秀. 二次元回折全パターンフィッティングによる多相同時解析手法の開発. 第54回高圧討論会. 2013年11月15日. 朱鷺メッセ 新潟コンベンションセンター(新潟県新潟市).
- ⑤ 瀬戸 雄介. DAC実験における選択配向性および格子ひずみの解析手法の開発. 日本地球惑星科学連合2013年大会. 2013年5月23日, 幕張メッセ国際会議場(千葉県千葉市)

[その他]

ホームページ等

<http://pmsl.planet.sci.kobe-u.ac.jp/~seto>

6. 研究組織

(1)研究代表者

瀬戸 雄介 (SETO YUSUKE)

神戸大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：10399818

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

三宅 亮 (MIYAKE AKIRA)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10324609

浜根 大輔 (HAMANE DAISUKE)

東京大学・物性研究所・技術職員

研究者番号：20579073