

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26800231

研究課題名(和文)火星核条件までの鉄合金メルトの音速・密度測定手法の開発

研究課題名(英文) Technical development of sound velocity and density measurements of liquid iron alloys up to Martian core conditions

研究代表者

西田 圭佑 (Nishida, Keisuke)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：40530887

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：KEK PF AR-NE7Aビームラインにおいて超音波パルスエコー法、川井型マルチアンビルと放射光X線を組み合わせた手法による高温高压その場音速測定環境を立ち上げた。追加実験とデータの再解析を行い、研究グループによってFe-Sメルトの音速が一致しない問題を解決し、新たな月核の密度・速度構造モデルを提案した。

20GPaまでの鉄合金メルトの音速測定手法を開発した。高温高压下で試料の反射面を平行に保てるように高压セルパーツを最適化した。高感度かつ高帯域な超音波トランスデューサーを開発した。最も精度の良い測定で誤差1%、最も高い圧力条件で誤差2.5%でFe80S20メルトの音速の測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：We set up an in-situ sound velocity measurements system using ultrasonic pulse echo method combined with synchrotron X-ray technique and Kawai-type multi-anvil apparatus at AR-NE7A beamline of KEK PF. We conducted additional experiments and reanalyses of previous data to solve the discrepancy among the sound velocities in liquid Fe-S reported by different research groups. We proposed new density and velocity model of the Moon's core. We developed techniques to measure sound velocity in liquid Fe alloys up to 20 GPa. The size and materials of parts of high-pressure cell were optimized to maintain parallel between the front and back surfaces of the sample at high pressure and high temperature. We developed an ultrasonic transducer with high-sensitivity and broad bandwidth. We successfully measured sound velocity in liquid Fe80S20 up to 20 GPa with an error of 1% at the best, and with an error of 2.5% even at the highest pressure.

研究分野：高压地球科学

キーワード：火星核 月核 液体 音速 高温高压 鉄合金 地球核 密度

1. 研究開始当初の背景

月、水星、金星、火星は、非常に身近な天体であるが、その内部構造や形成過程、進化過程には、未だ不明な点が多い。近年の物理観測からは、水星、火星、月や木星の衛星であるガニメデの核は、地球と同じように、部分的に液体である可能性が示唆されている。しかしながら、それらの液体核については、大きささえも良くわかっていない。現在の核の推定温度や冷却に伴う惑星進化過程は、核の組成によって異なる。また、核の組成は、惑星形成時の材料物質や酸化還元環境の解明につながるため、原始太陽系での地球型惑星の形成モデルを考える上でも重要である。密度、音速、弾性率は、地震波観測など地球物理学的手法によって測定できる物性値である。これらの物性値は、温度、圧力、組成によって変化する。現状では、水星や火星などの天体の内部の情報は非常に限られているが、惑星探査の計画が進行しており、本研究で測定した物性値と比較することで、将来的に、惑星核の温度や組成に制約を与えることが可能になるものと期待される。

2. 研究の目的

これまでの高圧下における鉄合金メルトの密度測定および音速測定の結果から、溶解する軽元素によって密度の減少の程度や、音速に与える効果が異なることがわかってきている（音速は増加する場合も減少する場合もある）。しかしながら、実験技術的な難しさから、密度測定は 10 GPa (Terasaki et al., 2010)、音速測定は 5.4 GPa (Nishida et al., 2013) までの圧力条件に限られていた。（密度測定については、カナダのグループによる 20 GPa 超の報告が一例あるが精度が著しく低い）。火星核の候補と考えられている Fe-S 系の場合、14 GPa で融点直下の固相が Fe+FeS から Fe+Fe₃S₂ となり (Fei et al., 1997)、共融メルトの構造の緻密化が指摘されている (Morard et al., 2007)。この緻密化に伴い、Fe-S 系メルトの物性が大きく変化する可能性があるため、定量的な議論を行うためには、実際の核の温度圧力条件で物性を測定することが必要不可欠である。火星核条件で、実際に酸化的な Fe-S 系、還元的な Fe-Si 系メルトを中心に密度と音速測定を行い、軽元素の鉄メルトの物性に及ぼす効果を明らかにし、火星や水星に含まれる軽元素の種類と量に関して制約を与えることを最終的なゴールとし、水星、火星の液体核を想定した温度圧力条件、すなわち 20 GPa までの鉄合金メルトの密度と音速の測定手法を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

高温高圧実験は、KEK PF AR-NE7A および SPring-8 BL04B1 ビームラインに設置されている川井型マルチアンビル (MAX-III、SPEED-1500 および SPEED-MK. II) を使用して

行った。音速測定には、超音波パルスエコー法を使い、高温高圧下の試料長は放射光 X 線ラジオグラフィの画像解析によって決定した。密度測定は、単色 X 線イメージングを使った X 線吸収法によって求めた。温度と圧力は、MgO と h-BN または NaCl の格子体積とその状態方程式により同時に決定した。FE-EPMA による回収試料の組織観察と組成分析を行い、試料の全溶解とコンタミネーションの有無を確認し、定量分析によりメルトのバルク組成を決定した。

4. 研究成果

(1) PF AR-NE7A ビームラインにおける高温高圧その場音速測定環境の立ち上げ

これまで、日本国内で超音波法による高温高圧その場音速測定は、SPring-8 の BL04B1 ビームラインでしか行うことができなかった。我々は KEK PF AR-NE7A においても超音波法による音速測定を可能にするため、試料の撮影用に、新たに小型の CCD カメラ、光学 2 倍のマクロレンズ、ミラーと YAG 蛍光板からなる撮影システム（視野：約 4 mm×3 mm、解像度：2.77 μm/pixel）を導入した。試料からおよそ 240 mm まで近付けることで、エミッタンスの大きい AR の光でも、シャープな試料の画像を撮影することができる。また、任意波形発生器、低雑音のプリアンプ、デジタルオシロスコープを導入し、SPring-8 の BL04B1 と同程度の品質の超音波信号の取得が可能になった。また、超音波信号とカメラの制御用、自動測定用の GUI のソフトを作成し、非常にスムーズな測定が可能になった。

(2) グループ間による Fe-S メルトの音速の不一致の検証

我々が以前報告した Fe-S メルトの音速測定 (Nishida et al., 2013) に続き、アメリカのグループによって Fe-S メルトの音速測定が報告された (Jing et al., 2014)。この 2 つの論文は、ほぼ同じ測定手法にもかかわらず、5 GPa において音速値に 10% 以上も違いがみられた。そこで、本研究ではこれまでの測定データの再解析と新たに SPring-8 BL04B1 ビームラインと PF AR-NE7A ビームラインにおいて実験を行い 7 GPa までの Fe-S メルトの圧力と組成の効果を調べた。また、誤差の要因を詳細に検討した。SPring-8 と PF での実験結果は調和的であり、測定装置による系統誤差は見られなかった。最も良い条件で 1% の誤差で音速を測定できることから、この不一致を音速の測定誤差だけで説明することは難しい。最も考えられる不一致の原因は、Nishida et al. (2013) と Jing et al. (2014) 双方の不確かな温度の見積りに起因する圧力値の誤差である。この問題は、2 つのマーカー、MgO と h-BN を使って温度と圧力を同時に求めることで解決できる。また、Jing et al. (2014) では回収試料の組成分析が行われておらず、組成の不確かさが不一致

の部分的な原因である可能性も明らかになった。本研究で得られた結果から、月の外核の音速を 4.0 ± 0.1 km/s とする新たな月の内部構造モデルを提案した(Nishida et al., 2016)。

(3) 先端角 5mm の音速・密度同時測定用の高圧セルの開発

AR-NE7A ビームラインでは、イメージングに適した単色 X 線を使用することができる。当初の計画では、音速測定環境を立ち上げ後、同時測定手法を開発する予定であった。しかしながら、単色イメージング用に X 線のパス上に X 線の吸収が少ないパーツを配置し、良好な超音波エコーが得られるように試料の反射面を平行に保つことは、想定していたよりも難しいことがわかった。そこで、本研究では同時測定手法の開発を諦め、音速測定に特化した高圧セルの開発に専念することにした。

(4) 20 GPa までの鉄合金メルトの音速測定用技術の開発

本研究では、20 GPa までの測定を目指し、2 段目に先端サイズ 5 mm のアンビルを採用した。当初、これに合わせ 1 辺 11 mm の正八面体圧力媒体を使い、ヒーター内部のカプセルやスペーサーの形状・材質を変えて何回かテストを行ったが、いずれのセルにおいても超音波を伝えるバッファロッドの変形が激しく、良好な信号を得ることができなかった。そこで、一回り小さい一辺 9.9 mm の正八面体圧力媒体を採用したところ、これまでよりも変形を抑えることができ、15 GPa でも良好な超音波エコーが得られるようになった。次に、15 GPa の圧力条件で Fe-S メルトの音速測定に最適なカプセルの選定を行った。試料の平行度を最も高く保つことができ、カプセルの粒界にメルトが浸透しないことから、BN カプセルが最適であることがわかった。また、成功率を高めルーチンで高精度な実験を行うには従来の実験で使用していた高圧セルパーツでは、不十分であることがわかった。そこで、変形を防ぎ、精度を高めるためにガスケットに 110° の溝を掘り、700、30 分熱処理したパイロフィライトガスケットを採用した。また、これまでではスペーサーにバルサを使っていたが、強度が低く、精度も悪いため初期アライメントがばらつく問題があった。そこで、スペーサーをバルサよりも高精度に加工でき、強度もあるケミカルウッドに変更した。また、X 線の吸収が少なく 20 GPa まで安定して加熱が行えるアルチック (TiC-Al₂O₃ コンポジット) ヒーターを導入した。試料の変形を少なくするため、易焼結アルミナを成型し、950 でごくわずかに焼結

したアルミナスリーブをヒーターの外側に配置した。また、本研究では液体の測定しか行わないため、縦波成分のみの 36° Y-cut、厚さ 60 μ m の LiNbO₃ のトランスデューサーを導入した。これまでよりも大径化し、バッキング層を新たに導入することで高強度かつ高分解能を同時に実現することに成功した。上記の改良を施すことで Fe-S メルトの音速を誤差 2-3%程度で 20 GPa まで測定することが可能となった。

(5) 20 GPa までの Fe-S メルトの音速測定

本研究で開発した高圧セルを使って実際に Fe₈₀S₂₀ メルトの音速測定を 20 GPa まで行った。図 1 と図 2 に新しく開発したセルによる Fe₈₀S₂₀ メルトのラジオグラフィと超音波エコーの測定例をそれぞれ示す。これまでより高い圧力であっても、試料の反射面を平行に保つことが可能になったため、Fe-S メルトの前面と背面からのエコーを非常に明瞭に観察できるようになった。

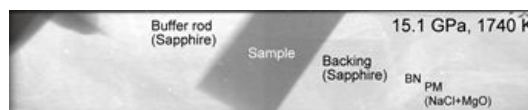


図 1 Fe₈₀S₂₀ メルトの X 線ラジオグラフィ

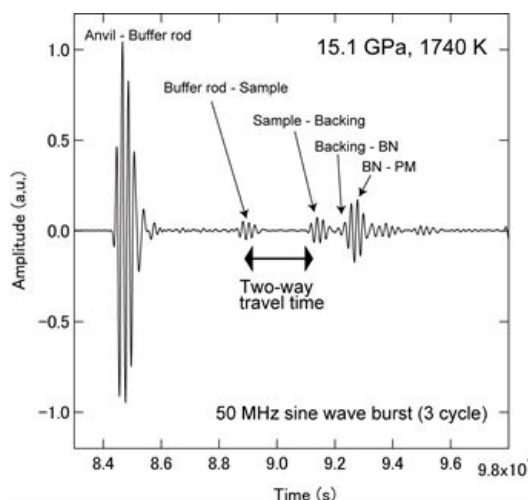


図 2 Fe₈₀S₂₀ メルトの超音波エコー

最も精度の良い測定で誤差 1%、最も高い圧力条件である 20 GPa においても誤差 2.5%で測定することができ、これまでの低圧での測定 (誤差 1%程度) と比べて十分な精度のデータが得られた。本研究で得られた Fe₈₀S₂₀ メルトの音速は、低圧用のセルで測定した 7 GPa までの結果(Nishida et al., 2016) と調和的であった。圧力の増加に伴い、10 GPa までほぼ線形に Fe₈₀S₂₀ メルトの音速は増加するが、10 GPa 以降で速度の増加率は減少していく傾向がみられた。そこで、本測定データをフィットするため、状態方程式を検討し、フィッテ

イング用の GUI のアプリケーションを作成した。3 次の Birch-Murnaghan の状態方程式と熱圧力を組み合わせた式を採用し (Anderson et al., 1989)、サブソリダス相の変化しない 13 GPa のデータを使ってフィットしたところ、20 GPa までの測定データをうまく再現することができた (図 3)。したがって、共融メルトの構造の緻密化は、あったとしても非常に小さな変化であると考えられる。現在この結果をまとめた論文を準備中である。

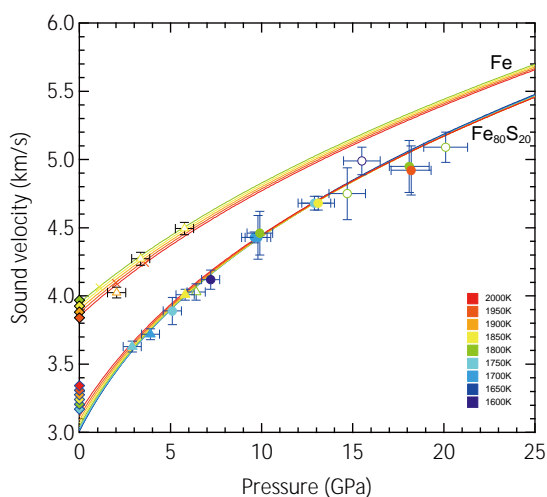


図3 Fe と $\text{Fe}_{80}\text{S}_{20}$ メルトの音速の圧力依存性。三角は従来の先端 8 mm の高圧セルによる測定データ (Nishida et al., 2016)、丸は新しく開発した先端 5 mm の高圧セルによる測定を表す。白抜きのシンボルは、コンタミネーションの可能性を示す。

今後、本研究で開発した高圧セルを様々な鉄合金メルトの音速測定に応用することで、火星核や水星核の組成の制約につながることを期待される。

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 6 件)

K. Nishida, A. Suzuki, H. Terasaki, Y. Shibazaki, Y. Higo, S. Kuwabara, Y. Shimoyama, M. Sakurai, M. Ushioda, E. Takahashi, T. Kikegawa, D. Wakabayashi, N. Funamori, Towards a consensus on the pressure and composition dependence of sound velocity in the liquid Fe-S system, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 査読有, 2016, Vol. 257, pp.230-239, doi:10.1016/j.pepi.2016.06.009.
 Y. Shibazaki, K. Nishida, Y. Higo, M. Igarashi, M. Tahara, T. Sakamaki, H. Terasaki, Y. Shimoyama, S. Kuwabara, Y. Takubo, E. Ohtani, Compressional and shear wave velocities for

polycrystalline bcc-Fe up to 6.3 GPa and 800 K, *American Mineralogist*, 査読有, 2016, Vol.101, pp.1150-1160, doi:10.2138/am-2016-5545.

S. Kuwabara, H. Terasaki, K. Nishida, Y. Shimoyama, Y. Takubo, Y. Higo, Y. Shibazaki, S. Urakawa, K. Uesugi, A. Takeuchi, T. Kondo, Sound velocity and elastic properties of Fe-Ni and Fe-Ni-C liquids at high pressure, *Physics and Chemistry of Minerals*, 査読有, 2016, Vol.43, pp.229-236, doi:10.1007/s00269-015-0789-y

H. Terasaki, Y. Shibazaki, K. Nishida, R. Tateyama, S. Takahashi, M. Ishii, Y. Shimoyama, E. Ohtani, K. Funakoshi, Y. Higo, Repulsive nature for hydrogen incorporation to Fe_3C up to 14 GPa, *ISIJ International*, 査読有, 2014, Vol.54, pp.2637-2642, doi:10.2355/isijinternational.54.2637.

Y. Shibazaki, H. Terasaki, E. Ohtani, R. Tateyama, K. Nishida, K. Funakoshi, Y. Higo, High-pressure and high-temperature phase diagram for $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{-H}$ alloy, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 査読有, 2014, Vol.228, pp.192-201, doi:10.1016/j.pepi.2013.12.013.

〔学会発表〕(計 21 件)

西田 圭佑, 柴崎 裕樹, 戸邊 宙, 阿部 涼太, 若林 大佑, 船守 展正, 寺崎 英紀, 肥後 祐司, 鈴木 昭夫, 高温高圧下における Fe-S メルトの音速測定, 2016 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 2017 年 3 月 14 日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

西田 圭佑, 柴崎 裕樹, 戸邊 宙, 阿部 涼太, 若林 大佑, 船守 展正, 寺崎 英紀, 肥後 祐司, 鈴木 昭夫, 20GPa までの Fe-S 系メルトの音速測定, 第 57 回高圧討論会, 2016 年 10 月 27 日, 筑波大学大学会館 (茨城県つくば市)

K. Nishida, A. Suzuki, Y. Shibazaki, D. Wakabayashi, M. Funamori, Technical development for sound velocity measurements of liquid Fe-S up to 15 GPa using ultrasonic pulse-echo method, 日本地球惑星科学連合 2016 年度大会, 2016 年 5 月 23 日, 幕張メッセ (千葉県幕張市)

西田 圭佑, 20GPa までの Fe-S 系メルトの音速測定手法の開発, 第 3 回愛媛大学先進超高压科学研究拠点 (PRIUS) シンポジウム, 2016 年 2 月 23 日, 愛媛大学 (愛媛県松山市)

西田 圭佑、鈴木 昭夫、若林 大佑、
柴崎 裕樹、亀卦川 卓美、船守 展正、
PF AR-NE7A での高圧下における弾性波速
度測定、第 55 回高圧討論会、2014 年 11
月 23 日、徳島大学常三島キャンパス(徳
島県徳島市)

〔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

西田 圭佑 (NISHIDA, Keisuke)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・

助教

研究者番号：40530887