

## 2009B 萌芽的研究課題 研究成果報告書

実験責任者：柴崎 裕樹

所属：東北大学大学院理学研究科地学専攻地球惑星物性学分野

課題番号：2009B1696

利用ビームライン：BL04B1

課題名：

高温高压下における鉄ニッケル—水素系の相平衡関係：地球中心核の温度構造の解明

Phase relation in the system of Fe-Ni-H under high pressure and high temperature: Implications to the thermal structure of the Earth's core

研究概要

### <研究目的及び背景>

初期地球では、活発な微惑星の衝突により地表が溶融しマグマオーシャンが形成されたと考えられている。マグマオーシャン中では溶融した金属と含水メルトが共存しており、その中で鉄は含水メルトなどと反応して鉄水素化物を形成したと考えられている(e.g. Okuchi, 1997, Suzuki et al., 1984)。地球進化過程において、鉄と水(水素)が反応する場合は広く分布しており、地球核に水素が溶解している可能性は十分に考えられる。またガニメデなどの外惑星領域の天体内部では、揮発性物質が多く存在するため、核(鉄)と氷(または含水鉱物)が反応して鉄水素化物が形成されている可能性も考えられる。このように、地球型惑星や氷衛星には広く鉄と水が反応しうる場が考えられ、太陽系全体に普遍的に鉄水素化物が存在している可能性が十分ある。また過去の実験によって鉄中に水素が溶解することで、鉄の融点が著しく減少し、密度も大きく減少することがわかっている(e.g. Sakamaki et al., 2009)。このように水素が鉄を主成分とする中心核に固溶することによって、これまでの地球中心核の温度構造および物性の議論が大幅に変わる可能性がある。ところが実際の核中には水素だけでなく硫黄や珪素といった他の軽元素やニッケルなども含まれると考えられている。したがってこのような実際の核の組成に近い鉄合金中への水素の固溶量を調べることは実際の中心核を議論する上で不可欠となる。

これまでのマシンタイムにおいて、Fe-S-H および Fe-Si-H 系の反応実験を約 17 GPa, 1900 K の温度圧力条件まで行った。それによると、Fe-S 合金では水素を供給させることによって約 3GPa 以上の圧力条件において、水素が侵入することで FeS の体積が大きく膨張し、FeSH<sub>x</sub> が形成され、融点も純粋な FeS の融点よりも約 200 K 低くなることが判明した。また、Fe-Si 合金においては約 10GPa 以上の圧力条件において水素が侵入し FeSiH<sub>x</sub> が形成されることが明らかになっている。一方で、先行研究によって Fe 中には約 3GPa 以上で水素が侵入し、Fe の融点を約 700 K 低下させるということが報告されている(e.g. Sakamaki et al.,

2009)。以上の結果より、鉄中の軽元素の種類によって水素の固溶量や融点降下の度合いが大きく変化するという重要な知見が得られた。

上述のようにこれまで私たちは、核を構成する金属として純鉄を考え、純鉄(Fe)と硫黄(S)や珪素(Si)の合金における水素の影響を明らかにしてきたが、鉄隕石などの研究や地震波観測によって、地球中心核は主に鉄ニッケル(Fe-Ni)合金で構成されていると考えられている。過去の研究によって、Fe-H系の相平衡関係は20 GPaまでの圧力範囲で明らかにされており、純鉄と比べて結晶構造が変化すること、また融点が純鉄よりも約700 Kも低くなることがわかっている(e.g. Sakamaki et al., 2009)。しかしながら、実際の核組成に近いFe-Ni-H系の相平衡関係、特に地球核内の温度構造を明らかにする上で最も重要なFe-Ni-H系の融点に関しては全くわかっていない。

そこで本研究では、より実際の核の組成に近いFe+10wt% Niと水素を共存させ、高压下での安定なFe-Ni-Hの構造および融解曲線といった相平衡関係を明らかにする。また、Fe-H系の相平衡関係と比較することで、相平衡関係に及ぼすNiの効果も明らかにする。これにより鉄ニッケル合金中への水素の溶解量の圧力・温度・ニッケル含有量依存性を明らかにし、鉄ニッケル合金の融点に及ぼす水素の影響を解明することを目的とする。

#### <実験方法>

高温高压実験は、BL04B1に設置されている川井型マルチアンビル高温高压発生装置(SPEED-Mk.II)を用いて行った。このSPEED-Mk.IIは高温高压下でX線回折実験を行っている最中に $-7^{\circ}$ から $13^{\circ}$ の範囲で揺動することができ、試料の粒成長による影響を軽減し正確な回折パターンを得ることが出来る。実験は2.7 GPaから13.5 GPaの圧力範囲で行った。13.5 GPaの実験では超硬アンビルの先端トランケーションは3.5mmを、それ以下の実験では12mmを用いた。

試料にはFeと10wt% Niの混合粉末、もしくはFe+10 wt% Ni箔を用い、LiAlH<sub>4</sub>の熱分解反応によって生成される水素を用いて試料に水素を供給した。試料とLiAlH<sub>4</sub>はNaClカプセルに封入し、それぞれが直接反応しないようにMgOのセパレーターを用いて水素のみを試料に供給するようにした。NaClは水素を封入することができ、先行研究によって広く用いられている(e.g. Fukai et al., 2003; Sakamaki et al., 2009)。

実験手順としては、まず室温下で目標圧力まで加圧し、その後目標温度まで加熱した。試料の回折線パターンを50 Kもしくは100 K刻みで室温(300 K)から試料が融解するまで昇温しながら収集した。1つの回折線パターンは120秒から300秒かけて収集した。また、試料が水素化物化するのに15-20分かかると報告されているので(Shibazaki et al., 2009)、試料が完全に水素化物化するために500 Kもしくは1000 Kでそれぞれ20分程保持した。

#### <解析方法>

一般に金属中の水素の拡散速度は著しく大きく、また高压下でのみ金属水素化物は安定

であるため、急冷・脱圧時に金属中から水素が拡散してしまい、回収することができない。そのため、回収試料から水素量を見積もることが出来ない。金属水化物は、高圧下で水素が金属中に侵入することで形成され、それに伴い母相金属の格子が歪み、体積膨張が生じる。そこで本研究では、高温高圧下での試料の体積を高温高圧 X 線その場観察実験によって得られた回折パターンから見積り、同じ条件下での水素が無い金属の体積と比較することで、試料中に水素がどれ程含まれているかを見積もった。用いた式は以下の通りである。

$$x = [V(\text{MH}_x) - V(\text{M})] / \Delta V(\text{H})$$

$x$  は試料中の水素量、 $V(\text{MH}_x)$  は試料の体積、 $V(\text{M})$  は同じ条件下での水素無し系の金属の体積、 $\Delta V(\text{H})$  は水素原子 1 つ当たりの体積増加量である。本研究では  $V(\text{MH}_x)$  を求め、 $V(\text{M})$  は Fe10wt%Ni の状態方程式が求められていないので fcc-Fe の状態方程式から (Sakamaki et al., 2009)、 $\Delta V(\text{H})$  は先行研究で与えられている状態方程式を用いた (Fukai, 1992)。

また、試料が融解すると試料からの回折線が消失し、液体の存在を示すブロードなハローが現れることから、これらのことが観察された温度を融点とした。

### <結果と考察>

Fe と 10wt% Ni の混合粉末を用いた実験では、Fe10wt%NiH $x$  が形成される前に Fe と NiH $x$  が形成してしまい、Fe10wt%NiH $x$  の相平衡関係を求めることができなかった。そこで以下の結果は、Fe+10 wt% Ni 箔を用いた実験結果である。混合粉末を用いた実験では FeH $x$  がほとんど形成されなかったことから、4 GPa 程度の圧力では水素は Fe よりも Ni に強く固溶することが予想される。異なる金属間での水素の分配関係の報告はこれまでになく、これは非常に興味深い結果である。

図 1 は 13.5 GPa において昇温中に得られて体積である。図 1 から明らかなように約 1200 K において試料の急激な体積増加が観察された。これはこの温度において試料中に水素が侵入し体積を膨張させたと考えられるので、1200 K 以上で Fe10wt%NiH $x$  が形成されたと解釈される。このように急激な体積増加が観察された試料を水素化物 (Fe10wt%NiH $x$ ) とした。

図 2 は観察された Fe10wt%NiH $x$  の相 (青い印)、融点 (赤い曲線)、融点直前の水素量 (赤い数字) である。また同時に FeH の相平衡関係 (灰色) (Sakamaki et al., 2009) と Fe の融解曲線 (黒い曲線) (Shen et al., 1998) も示す。この図から、13.5 GPa までの圧力範囲において安定な Fe10wt%NiH $x$  の相は面心立方構造 (fcc) であることがわかり、これは先行研究によって報告されている同じ条件での FeH $x$  の安定な構造と同じ構造である。つまり、Ni の存在による構造への影響は 10wt% 程度では大きくないことがわかる。

今回の実験で約 3 GPa で融点の急激な低下が観察されたが、これはおそらく 3 GPa の直前の圧力で急激に試料に水素が固溶し易くなり、水素化物化し融点が急激に低下したのだと考えられる。同じように FeH $x$ , FeSH $x$ , NiH $x$  などでも 3 GPa 付近で急激な融点降下と水素量

の増加が報告されている(e.g. Fukai et al., 2003; Fukai et al., 2004)。

また Fe の融点と比べると約 500 K から 600 K 低くなっている一方で、FeHx の融点と比較すると約 100 K 高いのがわかる。このことから、Fe10wt%Ni においても Fe の場合と同じように水素が侵入することで融点が低下するが、Ni は融点降下量を低下させる効果があることが考えられる。Fe10wt%NiHx の融点直前での水素量は、 $x = 0.1$  at 3 GPa,  $x = 0.25$  at 5 GPa,  $x = 0.83$  at 13.5 GPa であるが、FeHx の水素量は  $x = 0.35$  at 3 GPa,  $x = 0.4$  at 5 GPa,  $x = 1.0$  at 13.5 GPa である(Yagi and Hishinuma, 1995; Sakamaki et al., 2009)。このように FeHx の方が固溶水素量は多い。このことから、Fe10wt%Ni では原子サイズが Fe より大きな Ni が存在することで水素の固溶が妨げられ、結果、融点降下量も小さくなった可能性が考えられる。ただし、融点降下量や水素量に対する Ni の効果をより定量的に明らかにするためには、Ni の含有量を変化させてさらに実験をする必要がある。

以上のことから、本実験ではより核組成に近い Fe10wt%Ni を用いて実験を行ったことで、FeHx と Fe10wt%NiHx では融点と固溶する水素量に違いが生じることが明らかになり、正確に地球や惑星核の温度構造や内部構造を明らかにするためには、より高圧条件での Fe10wt%NiHx の相平衡関係を明らかにする必要がある。

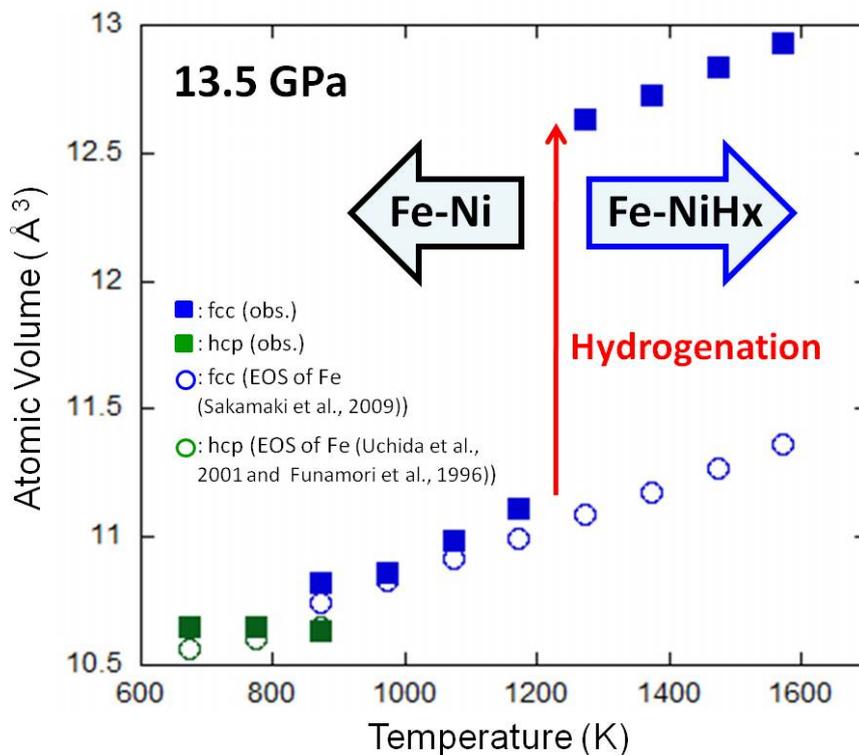


図1 13.5 GPaにおける Fe10wt%Ni の温度—体積関係。青・緑印は観察された体積。白抜き丸印は Fe の状態方程式から求めた体積。約 1200 K で急激な体積膨張が観察された。

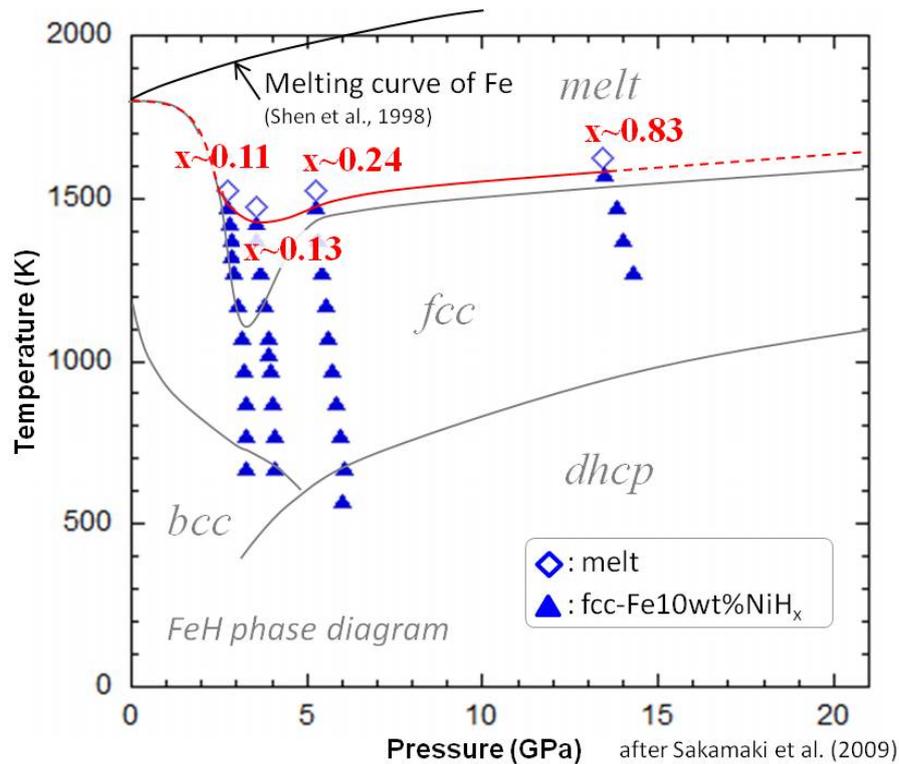


図2 Fe10wt%NiH<sub>x</sub> の相平衡関係。青三角印は観察された fcc-Fe10wt%NiH<sub>x</sub>。白抜き印は試料の回折線が消失しハローが観察された点。赤い曲線は予想される Fe10wt%NiH<sub>x</sub> の融解曲線。赤い値は融解直前の Fe10wt%NiH<sub>x</sub> の水素量である。灰色線・文字は FeH<sub>x</sub> の相平衡関係。黒曲線は Fe の融解曲線。

#### 謝辞

本実験を行うにあたり、BL04B1 の舟越賢一博士、肥後祐司博士には大変お世話になった。この場を借りて厚く御礼を申し上げる。

#### 参考文献

- Fukai, Y., 1992. Some properties of the Fe-H system at high pressures and temperatures, and their implications for the Earth's core, in: Syono, Y., Manghnani, M.H. (Eds.), High pressure research: Application to Earth and planetary sciences. TERRAPUB, Washington DC, pp. 373–385.
- Fukai, Y., Mori, K., Shinomiya, H., 2003. The phase diagram and superabundant vacancy formation in Fe-H alloys under high hydrogen pressures. J. Alloys Comp. 348, 105–109.
- Fukai, Y., Yamamoto, S., Harada, S., Kanazawa, M., 2004. The phase diagram of the Ni-H system

- revisited. *J. Alloys Comp.* 372, L4–L5.
- Funamori, N., Yagi, T., Uchida, T., 1996. High-pressure and high-temperature in situ x-ray diffraction study of iron to above 30 GPa using MA8-type apparatus. *Geophys. Res. Lett.* 23, 953–956.
- Okuchi, T., 1997. Hydrogen partitioning into molten iron at high pressure: Implications for Earth's core. *Science* 278, 1781–1784.
- Sakamaki, K., Takahashi, E., Nakjima, Y., Nishihara, Y., Funakoshi, K., Suzuki, T., Fukai, Y., 2009, Melting phase relation of FeH<sub>x</sub> up to 20 GPa: Implication for the temperature of the Earth's core. *Phys. Earth Planet. Inter.* 174, 192–201.
- Shen, G., Mao, H.-K., Hemley, R.J., Duffy, T.S., Rivers, M.L., 1998. Melting and crystal structure of iron at high pressures and temperatures. *Geophys. Res. Lett.* 25, 373–376.
- Shibazaki, Y., Ohtani, E., Terasaki, H., Suzuki, A., Funakoshi, K., 2009. Hydrogen partitioning between iron and ringwoodite: Implications for water transport into the Martian core. *Earth Planet. Sci. Lett.* 287, 463–470.
- Suzuki, T., Akimoto, S., Fukai, Y., 1984. The system iron-enstatite-water at high pressure and temperatures – formation of iron hydride and some geophysical implications. *Phys. Earth Planet. Inter.* 36, 135–144.
- Uchida, T., Wang, Y., Rivers, M.L., Sutton, S.R., 2001. Stability field and thermal equation of state of  $\epsilon$ -iron determined by synchrotron X-ray diffraction in a multianvil apparatus. *J. Geophys. Res.* 106, 21,799–21,810.
- Yagi, T., Hishinuma, T., 1995. Iron hydride formed by the reaction of iron, silicate, and water: Implications for the light element of the Earth's core. *Geophys. Res. Lett.* 22, 1933–1936.