

2010B 期の萌芽的研究課題 研究成果報告書

1. 氏名：西田圭佑

所属機関および学年：東北大学大学院理学研究科地学専攻 博士課程後期3年

2. 課題番号：2010B1681

利用ビームライン：BL04B1

課題名：鉄合金融体の弾性波速度測定技術の開発

3. 研究概要（目的および背景、実験・解析方法、結果、考察、等）

研究の背景・目的

熔融状態にある地球の外核は、地震波観測と衝撃圧縮実験から純鉄の密度に比べ 10～15 wt% 小さく、鉄-ニッケル合金中に水素、炭素、酸素、硫黄、および珪素などの軽元素が溶解していると考えられているが、どの元素がどのくらいの量含まれているか明らかになってはいない。地球の外核の地震波速度は衝撃圧縮実験によって求められた熔融鉄の弾性波速度に比べ約 3%程度速いことも報告されており (Brown & McQueen, 1986)、これら密度と弾性波速度に関する二つの条件を満たす軽元素を探すことで、外核中に含まれる軽元素の種類と量を制約することができる。しかしながら、現在まで実験的困難さから静水圧下における軽元素を含む鉄合金融体の弾性波速度を直接測定した結果は報告されていない。今まで、密度測定から得られた密度と体積弾性率を用いて、高压下における弾性波速度が求められてきた。しかしながら、高压下におけるメルト、液体の密度測定は測定上の難易度が高く、実験精度の問題から得られた弾性波速度は誤差が大きい結果であった。本研究では、マルチアンビル型高压発生装置、放射光 X 線、超音波弾性波速度測定法を組み合わせた実験により、高温高压条件下において鉄合金融体の弾性波速度測定に向けた技術開発を行うことを目的とする。本研究では、共融系をつくるため融点が低く測定しやすい Fe-S メルトを用いて実験技術の確立を目指した。硫黄は他の揮発性元素に比べ地殻やマントル中に枯渇し、低压でも鉄に溶解することから、地球の外核に含まれる軽元素の主要な候補と考えられており、地球科学的に非常に重要な物質である。

実験・解析方法

高温高压その場 X 線回折実験は、BL04B1 設置の川井型高温高压発生装置 (SPEED-1500) を使用して行った。2 段目に 1 辺の長さが 26 mm で、角の切り欠の 1 辺の長さが 8 mm の超硬 (WC) アンビルを使用した。Fig. 1 に実験で用いた試料部構成を示す。圧力媒体には 1 辺 14 mm の Co-MgO の八面体を、ヒーターに外径 4.5 mm (もしくは 4.2 mm)、内径 4.0 mm (もしくは 3.7 mm)、高さ 7 mm のグラファイトチューブヒーターを用いた。精細で

高コントラストなX線イメージを取得するために、X線のパス上に透過性の高いアモルファスボロンをポリビニルアルコールまたはエポキシ接着剤で固めて素材を用いた。温度は $W_{97}Re_3-W_{75}Re_{25}$ 熱電対を使用して、ヒーター内部の温度を測った。出発試料には Fe と FeS 粉末を $Fe_{60}S_{40}$ および $Fe_{84}S_{16}$ 組成になるように混合し、ペレット状に固め、BN スリーブの中に入れ、上下を両面鏡面研磨した単結晶サファイアのバッファーロッドで挟んだ。 $Fe_{60}S_{40}$

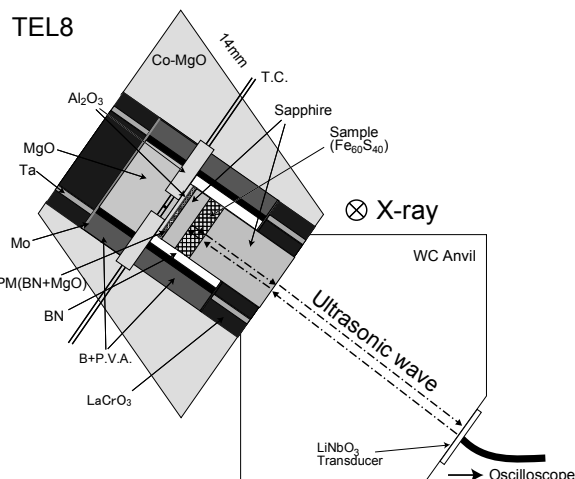


Fig. 1 Schematic diagram of cross section of cell assembly

は Fe-S 系の共融組成に近い組成、 $Fe_{84}S_{16}$ は地球の外核組成に近いと思われる 10 wt% 硫黄を含んだ組成である。圧力マーカーには BN+MgO の混合粉末を使い、圧力は MgO の状態方程式 (Kono et al., 2010) で決定した。振動素子には共振周波数が 30 MHz で直径 3.2 mm、厚さ 0.1 mm の $LiNbO_3$ (10° -Ycut) を用い、実際の測定では P 波には 37 MHz、S 波には 21MHz の超音波を用いて測定した。振動素子は、圧力媒体が接する角と対角側の超硬アンビルの角に、エポキシ樹脂 (EPO-TEK 353ND) で接着した。振動素子の表面は金蒸着されており、そこに銅線を導電性エポキシ (藤倉化成 D-753) で接着し、同軸ケーブルに延長する。このとき、グラウンドは超硬アンビルと一致させる。実験ハッチ外に設置された任意波形発生器 (Tektronix AWG2021) から出力した 3 波の正弦バースト波は、ポストアンプ (サムウェイ T142-4029) よって電圧が増幅され、同軸ケーブルを通じて振動素子に至る。振動素子によって電気信号が超音波に変換され、アンビル、バッファーロッドを透過し試料に達する。このとき、試料の前面と背面で超音波が反射し、その超音波が振動素子に達すると再び電気信号に変換される。この電気信号をデジタルオシロスコープ (Tektronix DPO7104) で波形としてとらえ、試料前面からの反射波と背面からの反射波を重ね合わせ、その時間差から超音波が試料を往復するのにかかった時間を求める。アンプで増幅された信号が、そのままデジタルオシロスコープに入ると壊れるため、信号切り替え機を用いる。この測定系での時間分解能は 0.2 ns である。また、超音波測定に交流ノイズが乗らないように、加熱には直流電源 (高砂製作所製 : AP-1628T2) を用いた。ラジオグラフィーには YAG:Ce 蛍光板と CCD カメラ (C9300-124 浜松フォトニクス) からなるシステムを使い、画像の解像度は約 $2 \mu m/pixel$ である。高圧下における弾性波速度は、ラジオグラフィーで求めた試料長をオシロスコープから得られた超音波の伝播時間で割ることで求めることができる。ラジオグラフィーの誤差が $\sim 3\%$ 、伝播時間の誤差が $\sim 0.3\%$ であり弾性波速度の誤差は 3% である。実験は、圧力 2.5、4.5、5.2、6.0 GPa における $Fe_{60}S_{40}$ メルトと 2.5 GPa における $Fe_{84}S_{16}$ メルトの弾性波速度測定実験を行った。はじめに目標の荷重まで加圧した後、ヒーターに電気を流して加熱し、X線回折とラジオグラフィー、超音波測定を交互に

行いながら 1500 °Cまで測定を行った。

結果と考察

Fig. 2 に典型的な $\text{Fe}_{60}\text{S}_{40}$ メルトの X線画像を示す。アンビルギャップによって試料全体を見ることはできないが、超音波のパス上の試料長に関しては問題なく測定することができる。画像横方向の輝度のラインプロファイルから輝度の明暗の中央値の座標を境界点として検出し、得られた点を線形フィットすることによって破線が得られる。得られた2線分間の距離は、試料の中心付近（実線で示した垂線）の長さを代表値として求めた。2線分のなす角は $0.5 - 3^\circ$ 程度である。バッファードと試料との境界部分が若干黒く滲んで見えるが、これは

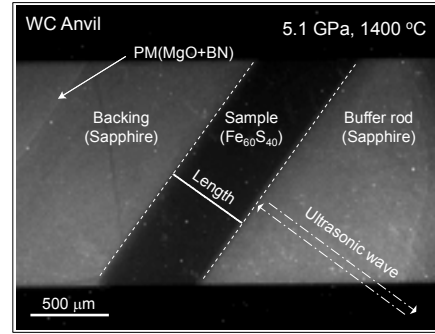


Fig. 2 An example of the X-ray radiographic image recorded at 5.1 GPa and 1400 °C

試料がバッファードの外側にはみ出して回り込んだためであり、試料の反応や拡散が起こっているわけではないことを回収試料の断面によって確認している。

Fig. 3 に約 5.2 GPa における試料の P 波の超音波波形 (a) と試料の X 線回折パターン (b) の温度変化を示す。Fig. 3(a) の 12.5 – 12.6 μs 付近の波形は、サファイアバッファードと試料の境界面からの反射波を示す。同様に 12.7 – 12.8 μs 付近の波形は試料と背面のサファイアとの境界面からの反射波を示す。試料背面での反射は、固有音響インピーダンスの関係で入射波と反射波で位相が逆転する。そのため、背面からの反射波の位相を反転させた波形が、

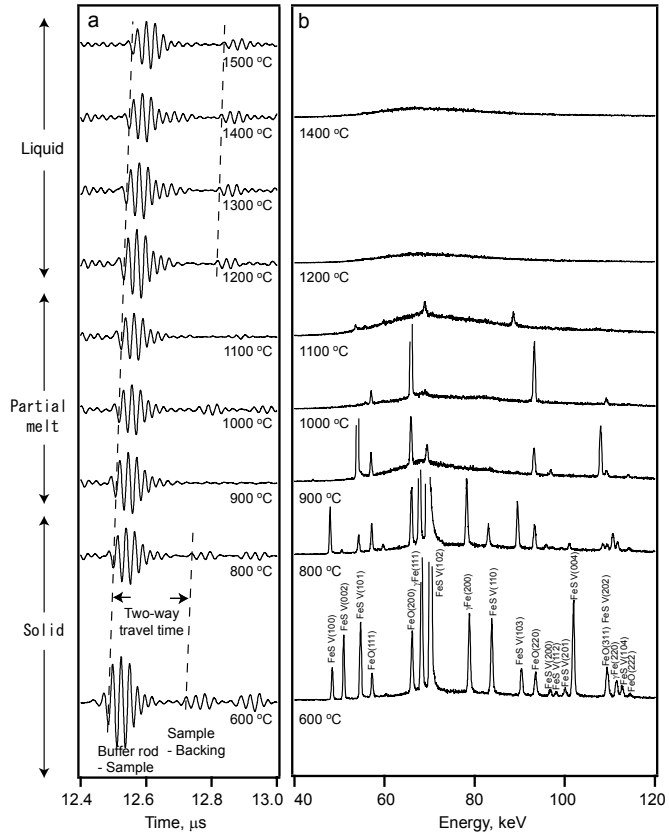


Fig. 3 (a) Waveform data for P-wave signals and (b) X-ray diffraction patterns at various temperature and 5.2 GPa

試料前面からの反射波の波形に対応する。この二つの反射波の時間差（破線と破線の間）は超音波が試料中の往復時間に相当する。温度が 900 °C になると、試料背面からの反射波の信号が消えた。Fig. 3(b) の 900 °C における X 線回折パターンでは、ピークの数が増加し、70 keV 付近に液体特有のブロードなハローパターンが見える。したがって、900 °C で部分熔融が始まり、その結果試料背面からの反射波が見えなくなったと解釈することができる。

1000 °Cで一旦試料背面からの反射波が復活するが、X線回折パターンが示すようにまだ全熔融しておらず、再度 1100 °Cで試料背面からの反射波は消える。その後、1200 °Cで試料が完全に熔融すると試料背面からの反射波が完全に復活し、さらに温度を上げて消えることはなかった。1200 °C以上の超音波の往復の伝播時間は、800 °C以下の固体における伝播時間に比べ長くなっており、このことから試料の熔融に伴い弾性波速度が低下したことがわかる。2.5 および 3.5 GPa における実験においても、Fe₆₀S₄₀ が全熔融した温度での試料からの反射波の信号が得られた。従って、今回試した高圧セルで Fe-S メルトの弾性波速度の測定が可能であることが明らかになった。残念ながら、X線回折パターンに FeO のピークが見られることから、試料中に酸素がコンタミネーションしている事が明らかになった。今後、回収試料の組成分析を行い、試料の化学組成を再度検討する予定である。また、6.0 GPa における実験では、試料がカプセルから漏れてしまい、融解後の試料背面からの反射波の信号を得られなかった。6 GPa を超えるような圧力領域では、BN が相転移して隙間ができ、試料をうまく保持できないのかもしれない。6 GPa を超える圧力領域では融解した試料が漏れ出さないように、カプセル形状や材質を改良する必要がある。

また、より鉄に富んだ Fe₈₄S₁₆ 組成の実験では、部分熔融に伴い試料背面からの反射波がみえなくなり、1400 °C付近で非常に弱い信号しか観測できなかった。鉄に富んだ組成では音響インピーダンスが大きくなるため、試料が部分熔融後も試料からの反射波の強度を強くするためには何らかの改善が必要かもしれない。また、1530 °C付近では試料が漏れ、ヒーターが不安定になったため急冷した。Fe₆₀S₄₀ に比べ融点が高い、鉄に富んだ組成での測定は、ヒーターの加熱効率の改善と試料を漏れにくくするための改良が必要である。

Fig. 4 に本実験で得られた Fe₆₀S₄₀ メルトの縦波速度の温度変化を示す。どの圧力の実験においても、温度による速度の大きな変化は見られず、ほぼ一定であった。1 気圧における一般的な金属液体では、温度が上昇するに伴い速度は減少する。1 気圧の純鉄もこのような振る舞いを示すことが知られている (Nasch et al., 1994)。ところが、Si, Ge, Sb, Sn などの場合、温度が上昇するに伴い、音速は速くなることが報告されている (例えば Hayashi et al., 2007)。1 気圧の Fe-Ni-S メルト

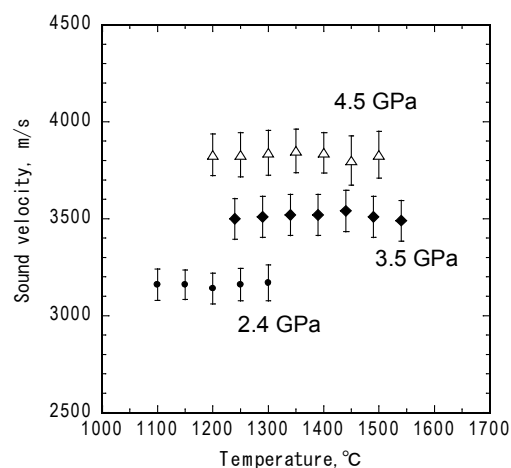


Fig. 4 Temperature effect on sound velocity of molten Fe₆₀S₄₀ at various pressure

においても同様な結果が報告されている (Nasch et al., 1997)。Te-Se 系では、組成によって電子状態が変わり、音速の温度依存性が変化することが報告されており (Yao et al., 1980)、本研究においても、S の含有量が影響しているのかもしれない。もう一つの可能性は、圧力の効果である。Nishida et al. (2011) によると、0.5 から 3.8 GPa における FeS メルトの熱膨張率は、1 気圧に比べ小さい事が示

されている。したがって、高圧下の液体では熱膨張率、体積弾性率の温度依存性が小さいため、弾性波速度に温度依存性が見られないのかもしれない。本実験結果からこの原因を特定することはできないが、S含有量を変えた弾性波速度実験や密度測定を行う事で、この原因が明らかになるかもしれない。

Fig 5 に 1300 °C および 1400 °C における縦波速度の圧力依存性を示す。本実験の圧力範囲では、縦波速度は圧力増加に伴いほぼ単調に増加していることが明らかになった。Fig. 5 の黒四角は 0.2 GPa、1900 °C における純鉄の縦波速度 (Hixson et al., 1990)、実線は衝撃圧縮実験のデータを元に Anderson and Ahrens, (1994) で決定された断熱圧縮過程での熔融純鉄の縦波速度を示す。測定温度が異なるが、本研究の結果は、温度依存性がほとんど見られなかったため、直接比較することができる。これらの結果や Fe-5wt%Ni-10 wt%S (Nasch et al., 1997) と本研究で得られた縦波速度を比較すると、本研究の Fe₆₀S₄₀ の方が遅く、硫黄は純鉄の音速を下げる効果があることが明らかになった。このことは、Sanloup et al. (2004) によって指摘されていた傾向と調和的である。一方、純鉄に比べ Fe₆₀S₄₀ メルトの縦波速度の圧力勾配は急なため、8 GPa 以上で Fe₆₀S₄₀ メルトの縦波速度は純鉄よりも速くなる可能性がある。これは、外核のような高圧下で Fe₆₀S₄₀ メルトは、鉄メルトの縦波速度よりも速くなる事を意味し、硫黄は鉄メルトの縦波速度を速くする効果を持つ。Nishida et al. (2011) によると FeS メルトの圧縮挙動は 4 GPa までの圧力領域で、鉄と比べて急激に圧縮され、密度が急激に上昇する。一方で、FeS メルトは体積弾性率の圧力微分も大きく、純鉄に比べ体積弾性率の上昇も激しい。このような FeS メルトの圧縮挙動が、急な縦波速度の圧力勾配に影響しているのかもしれない。5.2 GPa より高圧での密度や体積弾性率の変化は低圧に比べ相対的に小さくなり、縦波速度の増加率は減少する可能性があるため、この結果だけでは、純鉄よりも速くなるとは言いきれない。しかしながら、地球の外核条件で純鉄の縦波速度が逆転するならば、非常に興味深い結果である。

今回得られた結果は限られた圧力範囲のデータであり、地球内部を議論するためには、さらに高圧下での実験を行う必要がある。また、比較に用いている純鉄の縦波速度は 150 GPa を超える圧力条件での衝撃圧縮実験に基づくデータであるため、データの精度に問題がある。より精密な議論を行うためには、本研究と同じ手法を用いて鉄メルトの縦波速度を測定する必要がある。

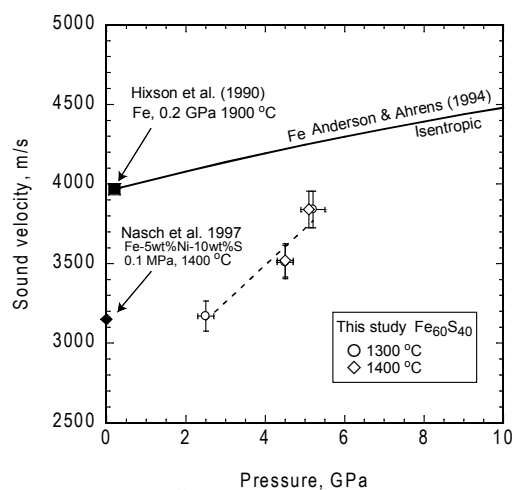


Fig.5 Pressure effect on longitudinal sound velocity of liquid Fe-S

引用文献

W.W. Anderson and T.J. Ahrens (1994) JGR 99(B3), 4273-4284

J.M. Brown and R.G. McQueen (1986) JGR 91, 7485-7494

M. Hayashi et al. (2007) Int J Thermophys 28, 83-96, doi:10.1007/s10765-007-0151-9

R.S. Hixson et al. (1990) PRB 42, 6485-6491

C. Sanloup et al. (2000) GRL 31, L07604, doi:10.1029/2004GL019526

P.M. Nasch et al. (1994) JGR 99(B3), 4285-4291

P.M. Nasch et al. (1997) Science 277, 219-221

K. Nishida et al. (2011) Am Mineral 96, 864-868, doi: 10.2138/am.2011.3616

M. Yao et al. (1980) Solid State Commun 34, 187-189