

口頭講演 | R3：高圧科学・地球深部

■ 2023年9月16日(土) 14:00 ~ 15:00 | 会 822 杉本キャンパス

R3：高圧科学・地球深部

座長:川添 貴章(広島大学)、境 毅(愛媛大学)、西 真之(大阪大学)

14:00 ~ 14:15

[R3-12] 高温における酸素に富む火星核の形成過程

*大谷 栄治¹、マクドノア ウィリアム^{1,2} (1. 東北大学、2. メリーランド大学)

14:15 ~ 14:30

[R3-13] 静的圧縮によるアルミニウムの微細組織の形成過程

*奥地 拓生^{1,2}、田中 友登^{2,1}、富岡 尚敬³、佐野 智一⁴、松田 朋己⁴、荒河 一渡⁵、瀬戸 雄介⁶ (1. 京都大・複合研、2. 京都大・院工・機械、3. 海洋研究開発機構・高知コア研、4. 阪大・院工、5. 島根大・たたらセンター、6. 大阪公立大・院理)

14:30 ~ 14:45

[R3-14] 天然及び合成による鉱物微細組織の分析電顕による 定量化学分析

*藤野 清志¹、富岡 尚敬²、大藤 弘明³ (1. 無所属、2. 海洋研究開発機構、3. 東北大)

14:45 ~ 15:00

[R3-15] ガラス状炭素の高温高圧下での直接変換による多結晶ダイヤモンドの合成

小川 千夏¹、*入船 徹男¹、井上 紗綾子¹、國本 健広¹、新名 亨¹、鈴木 明政²、伊藤 正一² (1. 愛媛大学・GRC、2. 京都大学・理)

[zoom] Zoom

高温における酸素に富む火星核の形成過程

High temperature formation of the oxygen-rich Martian core

*大谷 栄治¹、マクドノア ウイリアム^{1,2}

*Eiji OHTANI¹, William F McDonough^{1,2}

1. 東北大学、2. メリーランド大学

1. Tohoku University, 2. University of Maryland

火星探査機インサイトによる観測によって、火星の核がこれまでの予想に比べて大きいことが明らかになり、火星の核は、これまで推定していたよりも軽元素を多く含むことが明らかになった、軽元素の有力な候補として、硫黄が提案されこれが主流の考え方になっている。しかし、コンドライト隕石の硫黄量から推定される火星核の硫黄量は少なく、硫黄以外の元素が火星核の主要な軽元素になっている可能性がある。SNC隕石のW-Hf同位体から推定される火星の核の形成時期は~5 Ma程度と早く、²⁶Alなどの消滅核種の存在から、火星の核は非常に高温で形成されたことが示唆される。金属鉄とケイ酸塩の間の硫黄と酸素の元素分配の実験によると、火星マントルのリキダス温度に比べて400-600K高温では、核中に多量の酸素が固溶する。したがって、火星の核が太陽系初期の高温時に分離したとすると、火星核の主要元素は硫黄ではなく酸素である可能性が高い。鉄-酸素-硫黄系では、高温高圧で液相不混和状態が存在する。火星核の冷却にしたがって、火星核は均質な液体核から、酸素の多い液体核と金属鉄を内核として分離した可能性がある。液相不混和にともなう火星核の液体組成の変化が、初期に存在しその後消失した火星ダイナモの変化を説明できる可能性がある。

キーワード：火星核、酸素、液相不混和

Keywords: Martian core, Oxygen, liquid immiscibility

静的圧縮によるアルミニウムの微細組織の形成過程

Microtexture evolution of pure aluminum severely deformed at static high pressures

*奥地 拓生^{1,2}、田中 友登^{2,1}、富岡 尚敬³、佐野 智一⁴、松田 朋己⁴、荒河 一渡⁵、瀬戸 雄介⁶

*Takuo OKUCHI^{1,2}, Yuto TANAKA^{2,1}, Naotaka TOMIOKA³, Tomokazu SANO⁴, Tomoki MATSUDA⁴, Kazuto ARAKAWA⁵, Yusuke SETO⁶

1. 京都大・複合研、2. 京都大・院工・機械、3. 海洋研究開発機構・高知コア研、4. 阪大・院工、5. 島根大・たたらセンター、6. 大阪公立大・院理

1. Kyoto Univ. KURNS, 2. Kyoto Univ. Mech. Eng., 3. Kochi JAMSTEC, 4. Osaka Univ. Eng., 5. Shimane Univ. NEXTA, 6. Osaka Metropolitan Univ. Sci.

アルミニウムは代表的な軽金属材料の一つであり、その軽さ、加工しやすさ、延性を活かして多種多様な工学の用途に使われている。純金属として製造されたアルミニウムはそのままでは柔らかすぎるので、強い塑性変形（Severe Plastic Deformation: SPD）の手法によって強化される。SPDによってアルミニウムが強化される際には、その微細組織中の転位密度の増加が特に重要である。強化されたアルミニウムが、オリジナルの特徴である延性を大きく失わないようにするためには、超微細結晶粒が微細組織内部に形成される必要がある。そこで本研究では、静的な高圧力の環境をアルミニウムに与えながらSPDを引き起こすことで微細組織を形成させつつ、転位の密度増加や超微細結晶粒化等の組織形成過程を、従来とは異なる形で制御することを試みた。特に高密度転位と超微細結晶粒を共存させ得る方法として、高圧力の環境に由来する組織形成の特徴的な過程を調べた。実験ではダイヤモンドアンビルセル型圧力発生装置を用いて多様な圧縮条件と圧縮方法でアルミニウムを静的に圧縮しつつ変形させ、ひずみ量をできる限り大きく増加させた。得られた試料を透過型電子顕微鏡で観察することで微細組織の高分解能観察を行った。以上の実験の結果から、静的な高圧力環境でSPDが進む際の転位の増殖と超微細結晶化の機構を観察した。また超微細結晶化する際の転位の再配列の過程を段階的に可視化してその全体像を解明した。以上の手順により静的な高圧力環境におけるアルミニウムの微細組織の形成の過程を支配する要因を明らかにした。

キーワード：金属微細組織、静的な高圧力、応力場、転位、アルミニウム

Keywords: Microtexture of metal, Static high pressure, Stress field, Dislocation, Aluminium

天然及び合成による鉱物微細組織の分析電顕による 定量化学分析

Quantitative chemical analysis of the fine textures of natural and synthetic materials using ATEM

*藤野 清志¹、富岡 尚敬²、大藤 弘明³*Kiyoshi FUJINO¹, Naotaka TOMIOKA², Hiroaki OHFUJI³

1. 無所属、2. 海洋研究開発機構、3. 東北大

1. Non, 2. JAMSTEC, 3. Tohoku Univ.

1. はじめに

天然の鉱物及び合成による生成物の微細組織の化学組成分析には、分析電顕は欠かせない。特に、粒径の小さな事多い高圧合成試料の解析にはなくてはならない。しかし、分析電顕による微細組織の吸収補正による定量化学分析は、未だ確立されているとは言えない。それは、測定点の吸収補正計算でどのような厚さを用いたら良いか、またその厚さは実際の厚さに等しいかがどうか、確立されていないためである。我々はこの問題を解決するために、化学組成と厚さの分かったガーネットとオリビン試料を用いて、吸収補正計算で各種の試みを行った。その結果、精度の良い定量化学組成値を得る方法を見出したので、報告する。

2. 分析電顕による定量化学分析の問題点

分析電顕による鉱物の定量化学分析には、Cliff-Lorimerの式(1975)にGoldsteinらの吸収補正項 k_{ir} (1977)を組み込んだ以下の式が広く用いられている。

$$C_i/C_r = k_{ir} (X_i/X_r) \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (1)$$

ここに、 C_i , C_r はそれぞれ i 及び参照元素 r (ケイ酸塩鉱物では Si が用いられる) の化学組成、 X_i , X_r は i 及び r 元素の特性X線カウント数である。この k_{ir} に、測定点の薄膜の厚さが含まれる。最近の分析電顕に組み込まれた吸収補正計算のソフトウェアでは、ほぼこの計算式が用いられている。問題は、これらのソフトウェアで測定点の厚さを入力すれば、正しい化学組成が得られるかどうかであるが、我々が行った実験では、正しい化学組成値は得られなかった。実際の分析電顕による定量分析の運用をみると、面倒な測定点の厚さを求めることはせずに、いろいろな薄膜の厚さをソフトウェアに入力して定量計算結果を得ているのが現状である。

分析電顕による定量計算では、酸素も他の元素と同様に扱う方法(以下“酸素独立”と称す)と、酸素以外の元素を酸化物として扱い、酸素は独立の元素として扱わない方法(以下“酸化物”と称す)がある。前者の場合は、薄膜の厚さとして計算の結果得られる酸素や Si などの特定の元素の値が理想化学式に合うような厚さを選ぶ、あるいは計算の結果電荷中和が得られるような厚さを選ぶ (Van Cappellen and Doukhan, 1994) 等のことが行われる。一方、後者の場合は、計算の結果得られる酸素や Si の値が理想化学式に合うような厚さを選ぶ等のことが行われる。しかし、いずれの場合もどのように測定点の厚さを選べば正確な化学組成が得られるかが確立されておらず、そのとき選んだ薄膜の厚さが実際の厚さと同じかどうかについても、ほとんど議論されてこなかった。

我々は、同じガーネットの試料を異なる200 kVの分析電顕システムA,Bで、またオリビンの試料をシステムBで定量化学分析を行った。その結果、いずれのシステムでも実測の厚さでは正確な化学組成は得られないことが判明した。

3. 正確な化学組成を得る新たな解析法

我々は、分析電顕で正確な化学組成を得る新たな方法として、以下に述べるSSRを用いるのが有効であることを見出した。

$$SSR(t) = [n_1 - \{n_{11}(t) + \dots\}]^2 + \dots + [n_i - \{n_{i1}(t) + \dots + n_{ij}(t) + \dots\}]^2 + \dots \quad (2)$$

ここに t は吸収補正計算で用いた測定点の厚さ、 n_i は分析試料の i サイトの理想原子%, $n_{i1}(t) + \dots + n_{ij}(t) + \dots$ は吸収補正計算で得られた i サイトを占める各種イオンの原子%の和である。(2)式は、SSR(t)が試料のすべて

の原子サイトの n_i と計算で得られた i サイトのイオンの総和との差の二乗和を示す。このSSRの値が最小となる厚さ t での計算ソフトウェアの値が、最適な化学組成を与えることが判明した。

各試料についての計算の結果、”酸素独立”の計算の場合より”酸化物”の計算の場合の方が、SSRの最小値が低くなることが判明した。以下、詳細については、講演で述べる。

キーワード：分析透過電顕、定量化学分析、吸収補正

Keywords: Analytical TEM, Quantitative chemical analysis, Absorption correction

ガラス状炭素の高温高压下での直接変換による多結晶ダイヤモンドの合成

Synthesis of polycrystalline diamond from glassy carbon by direct conversion at high pressure and temperature

小川 千夏¹、*入船 徹男¹、井上 紗綾子¹、國本 健広¹、新名 亨¹、鈴木 明政²、伊藤 正一²Chinatsu Ogawa¹, *Tetsuo Irifune¹, Sayako Inoue¹, Takehiro Kunimoto¹, Toru Shinmei¹, Akimasa Suzumura², Shoichi Itoh²

1. 愛媛大学・GRC、2. 京都大学・理

1. Ehime University, 2. Kyoto University

ガラス状炭素（グラッシーカーボン）バルク体を出発物質として、マルチアンビル高压装置を用いて圧力9, 12, 15 GPa、温度2300°Cまでの条件下での直接変換によるダイヤモンド合成を行った。圧力15 GPaにおける純粋なダイヤモンド多結晶が合成可能な温度下限は1700°C程度であり、グラファイトバルク体を出発物質に用いた場合に比べて600°C程度低下する。一方、圧力12 GPaにおいては、純粋なダイヤモンド多結晶合成温度下限は急激に上昇し約2300°Cであり、更により低圧の9 GPaでは3000°C程度の高温が必要であると推定された。

いくつかの合成試料に対してTEM観察を行ったところ、9 GPaと12 GPaで2000°C付近で合成された試料においては、ガラス状炭素中においてグラファイト的層状構造の発達認められた。このような、ガラス状炭素中におけるグラファイトの準安定的生成が、ダイヤモンドへの転換を阻害し、15 GPa以下の圧力下における純粋なダイヤモンド合成温度の上昇をもたらしたと理解される。我々の研究により、ガラス状炭素を出発物質として用いた純粋な多結晶ダイヤモンドの合成には、20-25 GPaの圧力では2000°C近い温度が必要であることが報告されており、15 GPa付近の圧力において最も低温条件下での合成が可能であることが示された。

15 GPaで得られた純粋なダイヤモンド多結晶は、ナノ領域 (<100 nm) の粒径をもつナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) であるが、12 GPaで得られたダイヤモンド多結晶においては、部分的に数ミクロンに達する粒成長が認められ、NPDの合成は困難であった。また、12 GPaで得られたダイヤモンド多結晶のヌープ硬度は90 GPa程度であり、グラファイトから合成されたNPDに比べてあまり高くなく、我々の先行研究の結果と整合的である。

キーワード：ダイヤモンド、高压合成、ナノ多結晶、ガラス状炭素、TEM観察

Keywords: diamond, high-pressure synthesis, nano-polycrystals, glassy carbon, TEM observations

口頭講演

R3：高圧科学・地球深部

座長:川添 貴章(広島大学)、境 毅(愛媛大学)、西 真之(大阪大学)

2023年9月16日(土) 14:00 ~ 15:00 822 (杉本キャンパス)

[zoom]Zoom

Zoomはこちら