総説

岩石 vs ファインセラミックス

Rocks and advanced ceramics

平賀岳彦*

Takehiko Hiraga*

2016年11月8日受付.

2017年2月22日受理.

* 東京大学地震研究所

Earthquake Research Institute, University of
Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0032, Japan

Corresponding author: T. Hiraga,
hiraga@eri.u-tokyo.ac.jp

Abstract

We show that the structure and chemistry of grain boundaries in natural rocks are comparable to those in advanced ceramic materials. As a result of grain boundary migration, the Zener relationship ($\log d_{\text{ol}}/d_{\text{px}}$ against $\log f_{\text{px}}$; where d_{ol} , d_{px} and f_{px} are the grain sizes of olivine and pyroxene, and the fraction of pyroxene, respectively) measured in natural mylonite is remarkably similar to that observed in synthetic fine-grained aggregates of olivine and pyroxene. Superplasticity of the fine-grained synthetic mineral aggregate was demonstrated with observations of the same phase aggregation, dynamic grain growth and development of crystallographic preferred orientation, all of which were consequences of grain boundary sliding. We identify such processes in the natural rocks. We infer that similarities between natural and synthetic rocks are a result of the common behavior of grain boundaries in both materials. We conclude that synthetic fine-grained mineral aggregates are good analogues for polycrystalline rocks, and should be used to investigate grain boundary processes in the interior of the Earth.

Keywords: grain boundary, polycrystalline material, sintering, rocks, advanced ceramics

1. はじめに

卒業論文の調査地域として、北海道・日高変成帯を選んだ。日高山脈の峰を源とする悠久の水の流れに磨きに磨かれた露頭において、岩石はその全てを露わにしていた。種々の鉱物が織りなす様々な幾何学パターンは、薄片から露頭スケールいずれにおいても感動的に美しい。まして、山好きでもあるので、地質学に進んだことを素直に喜んだ。地質学の基本は観察である。それがしっかりできれば、岩石に封印されている地質現象(プロセス)がイメージできるようになる。そう信じ、ひたすら薄片・露頭観察を行った。しかし、いつになっても自分には「降臨」しない。その渓谷に3年にわたって通うも、結局、研究と呼べるものには進展しなかった。最後には、露頭を観るのも辛くなり、ハンマーを捨ててしまった。

なぜ自分は挫折してしまったのか? 鳥海・唐戸編による「地球のレオロジー」の中で静大・増田さんの「(石英中の)粒界構造そのものについてほとんど研究されていない…」の一文(増田, 1986)に触れたとき、少し分かったような気がした。鉱物(結晶)は、原子が限りなく密に詰まった状態にあるので、その内部での物質移動は極めて困難である。ならば、岩石中で生じる化学反応や変形の多くは、粒子と粒子の境界(粒界)で生じるであろう。しかし、鉱物粒界の構造やその性質が不明ならば、自分が知りたい地質現象の物理プロセスは分かるはずがない。とまで深くは考えなかったが、それに近

い思いはあった。増田さんの章は、材料科学で行われているような粒界の基礎研究の必要性を説く一文で結ばれており、問題解決への道筋も示してくれていた。地質学に挫折し、それでは何の研究をしようかと途方に暮れていた自分には、「粒界」は地下に続く金脈に思えた。

気付いたときには、材料科学の「粒界」を専門とする工学部の研究室に出入りしていた。特に、岩石に近い物質、ファインセラミックス材料は、その粒界の電氣的・機械的特性を利用することで、我々に身近な機器に組み込まれており、粒界の知見は膨大なものがあつた。ファインセラミックスの「ファイン」には様々な意味が込められている。純度が「高い」、粒径が「細かい」、微細構造が「均質」等である。それに対して、天然の岩石は、ありとあらゆる元素が準備され、途方もない時間や圧力で形成される。その結果、微細構造までもがファインセラミックスと岩石では全く異なる(Table 1)。岩石中の粒界を理解すべく材料科学での研究成果を参考にしようとするが、「ファイン」の意味を理解するにつれ不安を覚えてきた。岩石中の粒界はファインセラミックスの粒界と比較されるものなのだろうか。しかし、多くの材料の出発物質は、元はと言えば岩石から目的とする元素を選択的に抽出したものである。その物質(原料粉)を高温下で焼き固め、人間社会を含めた自然界の中で再び岩石に戻されたのが材料、とも考えることができる。

岩石中の鉱物「粒界」は、材料科学でいう「粒界」と同じものなのか? その疑問から出発し発展(?)した岩石 vs ファイン

Table 1. Comparison between rocks and advanced ceramics.

	Advanced ceramics (ファインセラミックス)	Rock (岩石)
Chemistry (化学組成)	Pure (純粋)	Impure (不純物多)
Time (形成時間)	~Hours (数時間)	Millions of years (通常、100 万年以上)
Pressure (形成圧力)	Normally 1 atm (多くは常圧)	Mega- to gigapascal (高圧)
Phase (相)	Few (少)	Many (多)
Typical Grain size (粒径)	0.1–1 μm	0.1–10 mm
Rates of deformation and reaction (変形・反応速度)	Fast (速い)	Slow (遅い)

セラミックスをここで論じてみたい。両者を対比させることで、地質学では決定的に知るのが困難な「プロセス(=作る)」の部分ファインセラミックスの知見で補えることを期待して。

2. 粒界の基本

一つお断りしたい。単純化のため、ここでいう岩石・セラミックスともに、基本的に複数の結晶のみからなるものとする。その場合は、 V を体積とすると、

$$V_{\text{岩石 or セラミックス}} \approx V_{\text{結晶}} + V_{\text{粒界}} \quad (1)$$

と表される。これをイメージする適当なオモチャに2枚のアクリルに挟まれた金属球がある。ここで、球は原子に相当する。金属球を適当にシャッフルするとFig. 1のように球が再配列する。球は最密化しようとし、それが達成されたところが結晶格子である。複数の最密ドメイン(球の同じ配列領域)が形成され、それぞれを粒子とみなすことができる。ドメイン間の境界では最密化が達成されず、球の密度が疎になった球数個分の幅を持った領域が生まれる。これが粒界に相当する。他にも最密ドメイン間の方位差がわずかな場合の亜粒子、原子空孔、転位や面欠陥とみなせる構造も再現される。実際の多結晶全体を原子レベルで直接観察することは困難であるが、セラミックスを含めて一般的な多結晶材料の構造はFig. 1に対応するものと考えられている。その場合の構造は、(1)式でほぼ表現できるであろう。しかし、岩石となると疑問を持つ人がいるかもしれない。粒界というよりは粒間という空間が存在し、そこは流体を含めて鉱物結晶以外のもので満たされているのを想像するかもしれない。これは、考えようによっては真実であろう。例えば、堆積岩には既に結晶として存在する碎屑粒子が存在し、その間隙を流体も含めて雑多なモノが埋めていると観てもいいだろう。この延長に一般の岩石があるとなると、岩石中の粒界は結晶との間に(化学)平衡が成り立っていない特殊な部分と考えられる。果たして、岩石中の鉱物粒界は、Fig. 1における粒界に対比されるものなのか？それとも異なる構造を持つのか？そんな基本的なことすら未解明であった。粒界構造を知るには、透過電子顕微鏡による鉱物粒界の直接観察が必須であるが、電子線照射による粒界の損傷により、電顕下で捉えられた粒界はすでに二セモノ、というシュレディンガーの猫のような問題がある。理由は不明であるが、特に鉱物粒界でこの問題が顕著で、何も知らない研究当初は、損傷した粒界をアモルファス粒界相と誤認した(平賀, 1999)。この問題の解決

Fig. 1. Model of atomic structure in a polycrystalline material. Atoms are represented by metal balls. Various types of defects are reproduced. GB: grain boundary; TJ: triple grain junction.

には、粒界そのものは目に観えない超低電子線照射の中、電顕像を撮るといってほとんど盲目の写真家のような体で撮影に挑むしかなかった。しかし、いつしか目には見えなくても頭の中では見えるようになり(注：電顕屋さんには、こういう感覚があるようである)、粒界像を得られるようになっていた(Hiraga et al., 1999, 2001)。それに基づく、鉱物粒界は幅にすると1 nm(～1 結晶格子分)以下の非常に狭い構造体である(Fig. 2a)。緑色片岩相当の温度圧力条件で形成された岩石でも確認されたことから、熱力学(岩石学)の対象となる岩石には、Fig. 1中の粒界に対応するような粒界が形成されていると考えてほぼ差し支えないだろう。

粒界の基礎は、その構造と化学組成である。粒界構造はキレイでも、Fig. 1で示されるよう原子レベルでは周囲の結晶とは異なる構造をとらざるをえないので、化学平衡下でも粒界は周囲の結晶の化学組成と異なる組成をもちえる。材料科学では、すでに1950年代から粒界での組成異常(粒界偏析)が熱力学的に議論されている(McLean, 1957)。天然の岩石には、ありとあらゆる元素が用意されているので、粒界偏析が起きていて何ら不思議ではない。粒界偏析を捉えるためには、粒界幅を考慮に入ると、我々が慣れている電子線プローブ分析での空間分解能の1000倍以上での分析を行う必要がある。そのため、透過電子顕微鏡下で分析を行うのが一般的であるが、前述したよう電子線照射損傷の問題もあ

Fig. 2. Structure and chemistry of an olivine grain boundary. (a) High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) image of an olivine grain boundary. (b) Plot of chemical composition (X-ray intensity) against distance from an olivine grain boundary. Data from STEM/EDX (scanning transmission electron/energy dispersive X-ray) analysis.

る。しかし、幸運なことにポストドクとして渡米中、粒界分析を得意とする研究者の下で修行できるチャンスが得られた。オークリッジ国立研究所の走査型透過電子顕微鏡下での分析電子顕微鏡法を工夫・駆使して分析を行った。時は2001年9月11日、ニューヨーク・世界貿易センターを中心とする同時多発テロの発生により国立研究所も攻撃の対象と全員退避を命じられても、暗い電顕室に隠れて分析を続けた。そのかいあってか、天然オリビンを出発物質とする焼結体中にCaやAlなどの粒界偏析を見出した(Hiraga et al., 2002b, 2003) (Fig. 2b)。代表的なセラミックス材料であるMgOやAl₂O₃で知られる偏析は、偏析種が結晶中に固溶した場合に生じる格子弾性歪エネルギーで決定される結晶-粒界間の元素分配で説明できるとされていた(Johnson, 1977)。つまり、結晶に入りにくい元素、不適合元素ほど偏析しやすいということになり、オリビン粒界に認められたCaやAlの濃集もそれで説明がつく。さらに、同様の偏析が天然の岩石でも確認された(Hiraga et al., 2003)。偏析量もオリビン結晶・粒界のMgを置換する元素分配でうまく説明がつく(Hiraga et al., 2004)。粒界偏析の駆動力は、ケイ酸塩鉱物と玄武岩メルト間の元素分配を支配する駆動力と同じである。Mg $\leftrightarrow$ Caという同じ価数のイオン間だけではなく、異なる価数を持つイオン、例えばLaやYなどの結晶・粒界間の元素分配も調べられ、それが固液元素分配と同じであることが示された(Hiraga and Kohlstedt, 2007; Hiraga et al., 2007)。これらの結果は二つの点で重要である。岩石中の粒界偏析則がセラミックス材料中のものと同様であることは、両者の粒界が同じ構造・性質を有していることを示す。先述の電顕による粒界構造の結果もそれを支持する。さらに、その構造はメルトライクである。Fig. 1で示唆されるよう、粒界ではメルトと同様、様々なイオン半径に対応できる様々な最適サイトを有し、空孔と共に様々な電荷を持つ元素が偏析していることでチャージバランス(電気的中立性)も容易に達成できる。岩石学では固液元素分配に関する膨大なデータが蓄積されており、こちらにとって好都合であった。材料科学の研究では解明されていなかった、粒界とメルトの類似性や粒界偏析の価数効果まで見せてくれたのである。

ようやく自分なりに岩石の本質を理解した気がした。岩石は材料科学で考える多結晶体と同じである。大きな廻り道をして、結局、多くの人にとっては当たり前の結論に達しただけなのかもしれない。しかし個人的には、「粒界」研究から、岩石そのものの研究へと展開していく重要な契機となった。

3. ファインな岩石を作る

初めて自分の研究室を持ったとき、少し廻り道にはなるが、ファイン鉱物多結晶体作りに専念しようと考えた。ファインセラミックスの開発とその物性に大きなヒントを得た。Fig. 1から直感的に理解されることは、粒子スケールで生じるプロセスにおいては、粒子サイズが小さければ、その分プロセスは早く完了する。また、そのプロセスが原子拡散によって進行する場合、粒界では原子密度が疎であり原子間結合も弱いと考えられることから、粒界拡散の役割は大きいことが期待される。例えば、多結晶体の高温変形が粒界拡散によって進行する場合、任意の差応力下で歪速度($\dot{\epsilon}$)は粒径(d)に対し

$$\dot{\epsilon} \propto 1/d^3 \quad (2)$$

の関係を持つ。ファインセラミックスの粒径は時代と共に細粒化され、今や0.1から1 μm の粒径を有するのが普通である。詳細は後述するが、その細粒化により、セラミックスでも高温下で大きなクリープ歪が達成されるようになってきた。ある地質条件下で平均粒径1 mmの岩石が流動しているとする。その岩石を模擬した平均粒径1 μm の岩石を合成できたとすると、(2)式に基づくと、1000万年かけて生じる流動を1日の室内実験で高速早送りという形で再現できる可能性すらある。

これまでの実験岩石学において、模擬岩石の合成とその物性測定は数多く行われてきた。実験(特に、高圧実験)においては、試料サイズの縮小化が大事で、また、天然の岩石にはクラックを含めた空隙が多く含まれている。したがって、天然の岩石そのままを実験に用いるのは、高精度の物性測定には不適當である。通常、岩石を粉末化し、それを高温・高圧下で焼き固めるのが試料合成の基本である。ゾル・ゲル法由

来の粉を用いる場合もある。しかし、高緻密体を得るのに適した粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の粉を得ることが困難であった。理想的な高緻密細粒鉱物多結晶体試料を得る手法がないかと探索していたところ、幸運にも、透光性フォスフェイト多結晶体合成の報告を材料科学誌に見つけた (Sano et al., 2006)。報告から一年も経っていない。この手法は、ナノサイズの原料粉を高温下で反応させ、フォスフェイト粉を得る。これを静水圧でペレット化し、その後、真空焼結を行うだけである。地球科学者は、地質条件が先に頭に入っているのに、高圧下で実験試料を合成してしまう。ところがコストも重要な要素である材料科学では、常圧もしくは低圧(真空)焼結が普通である。その焼結は、系内の界面エネルギーを下げようとする自発的な緻密化を利用したものである。我々にとっては常識の逆さまではあるが、そんな極めて簡易な方法で、焼結条件次第で空隙率 $0.1 \text{ vol}\%$ 以下の多結晶体が得られる。フォスフェイト合成の開発者である宇部マテリアルズ・佐野聡さんおよび物質材料研究機構・大橋直樹さんの指導を受け、学生と共に試料合成に取り組んだ。すぐに本焼結法の虜となった。乳鉢と杵一つのみ準備された我々の実験室でも、マルチアンビルを用いた高圧下で合成される試料を上回る高緻密性を有した試料ができるようになった。この技術を発展させることで、様々な鉱物種や鉱物組み合わせの試料合成を行うことが可能になってきた (Koizumi et al., 2010)。我々の研究室では、自分の実験に必要な試料合成から研究を開始するのが「ならわし」である。

4. 粒成長と微細構造

上述した焼結は、粉粒子間接合部におけるネックの形成、孤立ポアの形成、そしてポアの消滅を経て緻密体形成に至る。焼結の最終ステージにおいて、粒界・界面エネルギーを駆動力に粒成長が起きる。固相多相系の場合は、第一相(もっとも多い相)の粒成長が第二相粒子の存在によって阻害される場合が多い。このプロセスはゼナーピンニングと呼ばれ、材料の微細構造安定化をもたらすメカニズムとして多くの研究が行われてきた。第一相粒界移動に対するピンニング作用は Fig. 3 のようにモデル化される。粒界・界面エネルギーを γ とおくと、ピンニング力(F_{pin})は

$$F_{\text{pin}} = \gamma \sin\theta \times 2 \pi r \cos\theta = \gamma \pi r \sin 2\theta \quad (3)$$

と表される。ここで、第二相粒子の半径を r とおく。 F_{pin} の最大値は $\theta = 45^\circ$ のときであり、その際の第二相粒子 1 モルあたりのピンニング力は、第一相粒子半径 R 、第二相粒子の分率(モード) f および第二相粒子のモル体積(Ω_{II})を用いて

$$\Delta G_{\text{pin}} = \frac{\gamma \Omega_{\text{II}} f R}{2r^2} \quad (4)$$

と表される。この力が第一相粒子成長の駆動力($\propto 2\gamma\Omega_{\text{I}}/R$)とつりあうことから、第一相粒径と第二相粒径比と第二相体積分率の関係、ゼナー則が得られる。

$$\frac{R}{r} = \frac{\beta}{f^{0.5}} \quad (5)$$

ここで、 β は定数である。まず、合成された約 $1 \mu\text{m}$ の粒径

Fig. 3. Force balance at a grain boundary containing a particle of a secondary phase. γ : grain boundary energy; θ : direction of grain boundary

を有するフォスフェイト-エンスタタイト 2 相系試料の微細構造を見てみよう (Fig. 4a) (Tasaka and Hiraga, 2013)。第二相目が必ずフォスフェイト粒界に存在していることが分かる。そして、第二相の割合のみを変化させると、第二相分率の増加と共に粒径は小さくなる。この試料と同様な鉱物組み合わせを持つオマーンオフィオライト中に発達するペリドタイトマイロナイト試料の微細構造を Fig. 4b に示す (Tasaka et al., 2014)。直方(斜方)輝石および単斜輝石、そしてまれにスピネルも第 2 相鉱物として入ってくるが、同一薄片内において、オリビンの粒径が第 2 相鉱物の量比に応じて変化していることが見て取れる。Linckens らによって報告された $\sim 10 \text{ mm}$ までの粒径のデータも加え (Linckens et al., 2011)、オリビンの粒径(d_{OLV})と第 2 相鉱物(d_{II})の平均粒径を $f^{0.5}$ で規格化したものをプロットすると、実に 3 ケタに及ぶ粒径範囲において、合成物から天然岩石までほぼ一直線に従う (Fig. 5)。したがって、全ての試料がゼナー則を満たしており、室内および天然において微細構造が同じメカニズムで形成されていることが分かる。(2) 式では、第一相粒子間および第一相-第二相粒子間の界面エネルギーを同じ γ で近似したが、実際には異なる値をとる。この違いは輝石-オリビン-オリビン 3 粒子の 3 重点に形成される二面角の 120° からのずれに現れ、その角度から相対的な粒界-異相界面エネルギーが求まる。マイロナイトの試料は変形構造が強く、信頼できる 2 面角の測定は困難であるが、マントルゼノリス中のそれと比較すると、合成試料 (Tasaka and Hiraga, 2013) も天然試料(未公表データ)共に $106 \sim 108^\circ$ に集中し、驚くべき一致を示す。すなわち、天然の岩石と人工ファイン岩石の粒径は大きく異なるものの (Table 1)、微細構造的には相似な関係にあった。以上の結果は、人工ファイン岩石を実験に用いることの妥当性を担保してくれたとも言える。この確証に勇気づけられた我々は、人工ファイン岩石を用いた高温変形実験に足を踏み入れていく。

5. 超塑性の発現

超塑性とは、材料科学の定義に従うと引張(永久)歪数 100% の達成であり、多くの場合、ネッキングを伴わず均質変形を起こす。この性質の存在は、100 年以上も前から

Fig. 4. Scanning electron microscope (SEM) secondary electron images (SEI) of olivine-bearing aggregates. (a) Synthetic forsterite + enstatite aggregates. Grey: forsterite (FO); blue: enstatite (EN). (b) Oman peridotite ultramylonite. Grey: olivine (OLV); dark green: orthopyroxene (OPX); yellow green: clinopyroxene (CPX); red: spinel.

Fig. 5. Plot of olivine grain size (d_{OLV}) against grain size of secondary phases (d_{II}) normalized by $f^{0.5}$. Peridotite ultramylonite data from Linckens et al. (2011) and Tasaka et al. (2014); synthetic forsterite + enstatite data from Tasaka and Hiraga (2013).

金属材料で知られており、変形時に粒界での相対的な粒子のすべり(=粒界すべり)が活発に作用した結果と考えられている。延性材料である金属のみで発現する、という常識を覆したのが、代表的な高融点・高韌性材料であるジルコニアファインセラミックスにおける超塑性の発現であった(Wakai et al., 1986)。脆性的な酸化物でも、破壊開始点となるクラックや空隙を含まず、拡散が十分に変形に寄与できる高温条件であれば、超塑性が発現するという点で画期的な発見であった。地球内部での超塑性は1970年代には指摘されている(Boullier and Gueguen, 1975)。注意したいのは、地球科学における超塑性は、引張達成歪ではなく超塑性を発現させる変形メカニズムを指すことがほとんどである。粒界すべりの活動を岩石の微細構造から推定するのは容易なことではない。超塑性後の典型的な微細構造は、大変形後も粒子形状が等方的であり、結晶軸選択配向(CPO: crystallographic preferred orientation)を発達させない。これでは変形前の微細構造と同等ということになる。変形過程を直接観測することはかならず、岩石が被った歪すら知ることが容易でない岩石では、超塑性変形は完全犯罪に近い。岩石における超塑性変形の推定は、観察される微細構造が転位クリープや拡散クリープでは説明がつかない、という消去法的な結論から導かれている。岩石の超塑性は、その発現が指摘されてから40年以上、仮説の域を出ていなかった。

Fig. 6. Tensile deformation experiment results (a) Sample of forsterite + 10 vol.% periclase before tensile deformation. (b) Sample of forsterite + enstatite + diopside after 315% elongation. (c) Sample of forsterite + 10 vol.% periclase after 515% elongation. Results modified from Hiraga et al. (2010a).

試料合成が軌道に乗るにつれて、我々の試料が鉱物多結晶体の大気圧下での高温変形を発現させるレベル(品質)に達したと判断した。目指す頂は高ければ高いほどよしと、物質材料研究機構の吉田英弘氏の指導・協力を得ていきなり超塑性の発現に学生が挑戦した。実験室で岩石もしくは岩石模擬物質を引っ張る発想は、地球科学にはほとんどなかったと筆者は考えている。岩石は「押し」に強く、「引っ張り」に著しく弱いという岩石力学の常識があるからである。岩石には空隙(クラック等)が普遍的に存在し(平賀ほか, 2012), それが起点となって引張破壊が進行してしまう。実は、セラミックスでも同様で、本焼結からの試料冷却の際、熱収縮異方性による界面応力生成によってクラックが導入されてしまう。ファイン=粒径を細かく、という意味からも分かるよう、ファインセラミックスにおける超塑性の成功は、細粒化によって単位体積あたりの粒界面積を増やし界面破壊を抑制できたことも理由の一つである。高温下でフォスフェイト(Mg_2SiO_4) + ペリクレーズ(MgO)およびフォスフェイト(Mg_2SiO_4) + エンスタタイト(MgSiO_3) + ダイオプサイド($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)の鉱物組み合わせ試料の引張試験を行ったところ、拍子抜けするぐらい容易に超塑性と公言できるほどの引張歪を達成できてしまった(Fig. 6) (Hiraga et al., 2010a)。40年来の課題であった鉱物多結晶体の超塑性が、学生の2回目の実験であっさり証明された。歴史を知らない学生は、伸びて当たり前という体であったことが今でも印象に残っている。

6. 同相粒子集合化とマイロナイト

学生から見せられた超塑性変形後の試料の微細構造を見て我が目を疑った(Fig. 7)。試料の中で鉱物がどのように分布しているかを知るために、鉱物ごとに色分けしてある。もともと均一に分散していたフォスフェイトおよびエンスタタイト粒子が、変形中に引っ張り方向に対して垂直方向に連結するよう再配列した。当初、学生の試料に対する変形方向の誤認を疑ってしまった。岩石中では流動方向に鉱物は並んで繋がる、という常識に囚われていたからである。フォスフェイト粒子の長軸は試料の伸びの方向に一致しているので、

Fig. 7. Microstructure of a deformed sample of forsterite + enstatite + diopside, with tensile strain of 0.8. Tensile direction is shown by the arrows. False colors: green, forsterite; blue, enstatite; pink, diopside.

Fig. 8. Schematic illustration of grain-switching plus phase-bonding model under the presence of a secondary phase. Pairs of arrows indicate deformation direction. Primary mineral grains are colored green, and secondary phases are blue. (1→2) A single switching provides collision of two grains of secondary phase. (2→3) Collided grains coalesce to become a single grain during subsequent switching. (2→4) Collided grains are bonded without coalescence during subsequent switching, resulting in the development of an aggregated microstructure. Diagram modified from Hiraga et al. (2013).

学生が正しいことが分かる。調べてみると、超塑性変形後の合金やセラミックス中で、同相粒子連結がすでに見出されていた(Maehara and Ohmori, 1987; Yang, 1992; Hiraga et al., 2002a)。これは、Fig. 8の1→2→4で示されたプロセスで形成されると考えられる(Wilkinson and Caceres, 1984)。超塑性変形下では、粒界すべりによる粒子スイッチングが活発に生じている。それまで孤立していた第二相粒子が試料の短縮方向で互いに近づき最終的に合体する。静的

Fig. 9. Mineral arrangements in ultramylonite reported by Fliervoet et al. (1997). (a) Quartz. (b) Plagioclase. (c) K-feldspar. (d) Biotite. Each mineral phase (black) tends to be clustered with several grains at an angle almost perpendicular to the rock foliation (modified after Hiraga et al., 2013)

(無変形)下での第二相粒子の粒成長においては、第二相粒子が常に孤立しているのと対照的である。原理的に不可能と決めつけていたが、岩石の微細構造から超塑性変形を見出せる可能性が出てきた。手取り早く見つけるために、粒界すべり変形が推定されていた細粒マイロナイトの微細構造像を論文から探した。これまで気付かなかったのに、なぜかその「目」で観ると、次々とその同相粒子連結構造が見出される(例えば, Tsurumi et al., 2003; Ishii et al., 2007)。Fliervoet et al. (1997)では、こちらにとって都合のよいことに、花崗閃緑岩起源のウルトラマイロナイトにおいて一つ一つの粒子の鉱物を同定してくれていた。それを基に、改めて鉱物ごと(石英, 斜長石, カリ長石及び黒雲母)にその分布図を作製してみたのが Fig. 9 である。それぞれの鉱物は試料全体に均一に分散しておらず、むしろ同相粒子同士は互いに接し、クラスターを作る傾向がある。また、それぞれのクラスターは面構造(図の縦軸方向)に伸びるのではなく、ほぼ一粒子の厚みを持ちながら面構造に高角方向に伸びている。特に黒雲母で明瞭であるよう鉱物粒子の伸び自体は、その面構造に平行であるにも関わらずである。粒子スイッチングに伴う同相粒子集合化で期待される構造そのものであった(Hiraga et al., 2013)。悩ましいことに、Fliervoetらはそれぞれの鉱物は岩石中で均一に分散していると「観て」、それを粒界すべりに伴う粒子スイッチングによって鉱物粒子が混ざった結果と解釈した。我々と Fliervoet らで同じ対象物に対し「観えた」微細構造が全く逆である。しかも、そこから帰結された「プロセス」は全く同じであった。

集合化構造が岩石に見出せなければ、超塑性型変形が起きなかったとなるだろうか? Fig. 8 では二つの異なるパスが描かれている。衝突・合体した粒子が一つになる前にスイッチングが進行し隣接粒子と合体する場合(1→2→4)とそうでない場合(1→2→3)である。前者では集合化構造が発達し、後者では発達せず、第二相粒子が孤立している構造が保たれ

る。その場合は、4章で解説したような第一相粒子と第二相粒子の粒径の間にゼナー則が成り立つことになる。集合か孤立構造のどちらになるかは、衝突・合体した第二相粒子が粒界移動によって一粒子になるそのタイムスケールと粒子スイッチングのタイムスケールの大小関係で決定される。単純せん断変形が生じているマイロナイトを考えてみる。その単純せん断での一回の粒子スイッチングにかかる時間 t_{sw} は $1/\dot{\gamma}$ ($\dot{\gamma}$: 歪速度) で近似される。粒径が $2^{1/3}$ 倍(体積2倍)までにかかる時間を t_{gr} とする。静的粒成長は以下の式に従う。

$$d^m - d_0^m = k \cdot t \quad (6)$$

ここで、 d_0 は時刻 $t = 0$ の時の粒径、 m は粒成長指数(メカニズムによって2-5をとる)、 k は粒成長速度定数である。衝突した第二相粒子が一粒子になる時間も(6)式で表せるだろう。よって、 t_{gr} は $d^m \cdot (2^{1/3} - 1)/k$ とおおよそ見積もられる。集合化構造は $t_{sw} \ll t_{gr}$ の時に形成されると考えられるので、その条件は $1 \ll d^m \cdot \dot{\gamma} \cdot (2^{m/3} - 1)/k$ となる。数多くの論文にある微細構造像を検証すると、この集合化構造は地殻中のせん断帯からの岩石に多く見出され、マントル岩ではわずかなのである(Chin et al., 2016)。このことは、地殻条件下ではマントル条件と比べて、大きな $\dot{\gamma}$ および低温条件による小さい k を持つことで説明できる。実験によって高精度な k と m が求まることで、微細構造から地球内部流動の詳細が分かることが期待される(Hiraga et al., 2010b; Tasaka et al., 2014)。

超塑性変形後の試料が基準試料(変形試料の横に置かれた非変形試料。実験履歴が荷重を受けないこと以外同じ)と比べ、粒径が大きいことが普遍的に観察される。これは、変形誘起の粒成長(動的粒成長)として、材料科学ではよく知られた現象である。これも、上述したようなプロセス(Fig. 8における1→2→3)でうまく説明できる。Fig. 3で示されたように、第二相粒子は第一相粒子の粒成長を粒界ピンニングによって阻害している。しかし、第二相粒子の合体が起きることで、第二相(ピンニング)粒子の総数が減り、その分、第一相粒子が成長できる。変形前の単位体積あたりの第二相粒子数を N とすると、その数は一回のスイッチングにより $(1 - 0.5f_{cg}) \cdot N$ に減少する。ここで、 f_{cg} は衝突し合体まで至る第二相粒子の割合である。粒界すべり変形下では、バルク軸短縮歪0.55につき一回のスイッチングが達成される。したがって、バルク歪 ε まで至るときの単位体積あたりの第二相粒子の数は $(1 - 0.5f_{cg})^{\varepsilon/0.55} \cdot N$ となる。第二相粒子の体積は変形中一定という条件を与えると、歪 ε での第二相粒子の平均粒径 d_ε は

$$d_\varepsilon = d_0 \exp(\alpha \cdot \varepsilon) \quad (7)$$

で表せる。ここで $\alpha = (-0.55/3) \ln(1 - 0.5 \cdot f_{cg})$ である。 $t_{gr} \gg t_{sw}$ では、 $f_{cg} \sim 1$ と見なせるので、 $\alpha = 0.42$ となる。この値は、実験で得られるものにほぼ対応する(Hiraga et al., 2010a; Tasaka and Hiraga, 2013)。変形している間、第一相粒子と第二相粒子の粒径の間にゼナー則が成り立つことから、常に、第一相粒子と第二相粒子の粒径比は一定である

(Hiraga et al., 2010b). したがって、 d_e の増加は岩石全体での平均粒径の増加を引き起こす。マイロナイト中でゼナー則が成り立つということは(Fig. 5), 粒成長の結果を見ていることになる。マイロナイトは変形に伴う細粒化によって形成する, という一般常識とは反する結論が導かれてしまう。現在観られる粒径を d_2 とすると, その粒径はマイロナイト形成過程において, d_3 から d_2 に変化したと考えがちであるが, d_3 から d_1 を経て d_2 になっていたとしたらどうであろうか(ここで, $d_1 < d_2 < d_3$)? 「何らか」の作用で一気に細粒化が進み, その後, 粒成長した結果をマイロナイト構造に観ていると筆者は考えている。マイロナイトが地震性すべり, もしくは非地震性すべりの産物, というのは構造地質学的に長らく議論されている。どちらかではなく, その両者の重複を見ていると考えている研究者も多いであろう。粒界拡散律速の超塑性型変形は(2)式で表される粒径依存性を持つので粒成長と共に断層強度は著しく増加する。また, (6)および(7)式から分かるように, 粒径が非常に細かい場合, 粒成長速度は著しく早い。したがって, Fig. 4bで示された岩石が地震の際のナノ粒子起源だとすると, 岩石の強度は1万年経過することで理論上 $\sim 10^9$ 倍増加した(Tasaka et al., 2014)。粒成長と共に地殻内に応力が蓄積し, 破壊強度を超えたときに再度, 地震が起きる。この粒成長とクリープの兼ね合いが次の地震発生時期を決定するというシナリオである。Fig. 5中の岩石において粒径が大きい試料ほど高い平衡温度を示す。最も粗粒な平均粒径 ~ 1 mmのマイロナイトは $\sim 800^\circ\text{C}$ の地質条件で変形したことが推定されている(Linckens et al., 2011)。つまり, このマイロナイト粉碎+粒成長説に従うと, 最低でも 800°C で地震が起きたことになってしまい, 海洋マントル内での脆性-延性遷移の温度条件を考えても有意に高い。しかし, 実験的に得られた(6)式の k を用いて1 mmまでの粒成長時間を考えると, ゆうに100万年以上は必要で(Tasaka et al., 2014), その間, せん断帯は非地震性すべりを生じさせていることになる。地震間隔が100万年以上となると, 我々の観測にかかることはまずないだろう。全てのマイロナイトを説明するものではなく, また非常識な結論かもしれないが微細構造をまじめに考えると, 思いもよらない地質プロセスが浮かび上がってくる。

7. 鉱物はどうして並ぶのか?

— 粒界すべり結晶軸選択配向説 —

超塑性変形によってオリビン粒子が「並んで」しまった(Miyazaki et al., 2013) (Fig. 10)。つまり, 結晶軸選択配向(CPO: crystallographic preferred orientation)の発達である。多くの人がCPOに興味を持つ理由は, オリビンは結晶学的に支配された強い弾性異方性を持ち, マントル内の地震波速度異方性は, そのオリビンのCPOで, よく説明されるからである。CPOとマントルの流れの関係が分かれば, マントル対流のパターンが分かるということで, 多くの研究者がその問題に取り組んできた。その前提に, 転位クリープ(応力と歪速度の関係が非線形)下ではCPOが発達し, 拡散クリープ(応力と歪速度の関係が線形)下ではCPO

は発達しない, というのがある。つまり, 岩石中のCPOの有無は, 岩石の変形メカニズムに加えて, 岩石の流体としての性質まで教えてくれるのである。しかし, 我々のCPOを発達させた試料の変形時の応力-歪速度の関係を調べると, きれいな線形な関係を示す。これは, 発現した超塑性変形が拡散律速であり, 変形機構としては拡散クリープに属することを意味する(注: 粒界すべりが卓越する超塑性型変形を拡散クリープと区別することが, 特に地球科学で多いが, 最近の材料科学では拡散律速型超塑性変形と拡散クリープの変形機構を区別せず同一視するのが普通である。例えば, Rust and Todd(2011)。ここではその考えを支持・踏襲している。)。学生が出した結果は, 数十年来の常識を完全に壊してしまった。あまりに衝撃的な結果であったので, 公表するにあたって, 慎重に「こと」を進めた。CPOの事実を知ってから4年以上経ち, ようやく論文としてまとめることができた(Miyazaki et al., 2013)。面白いのは, 超塑性が発現しても, CPOを発達させる場合と, させない場合がある。Fig. 10におけるreference試料とは基準試料のことで, 荷重を受けなかったこと以外, 同じ実験条件におかれていたのものである。それらの微細構造を一見して分かるのは, オリビン粒子の形が, 変形の有無に関わらず, 伸びているとき(異方粒の形成)にCPOを発達させ, コロコロしているとき(等方粒)は発達させない。模式的な形が図中に示してある。伸びたオリビン粒子形は, 結晶学的に支配されており, 特にb面(010面)を発達させる(Fig. 11)。多結晶体においては, 粒子形とは粒界の形でもある。隣接する二粒子のいずれかの結晶学的低指数面が作る(つまり平行)粒界を低指数面粒界と呼び, 天然の岩石中で多く観察される(平賀, 1999; Hiraga et al., 1999)。シンプルに低指数面粒界が発達すると岩石屋にはなじみの「自形」として認識される鉱物形になり, 火成岩および変成岩中に数多く観察される。実は, 「自形」には程遠い不規則な形においても, ミクロなスケールで観ると部分的に結晶学的面に支配された粒界になっていることが多い。その観察を元に, 筆者の学生時に生意気にも「(低指数面粒界)の面の種類と発達の程度が, 様々な岩石に含まれる鉱物粒の形の多様性を生み出している一因…」と書いたが(平賀, 1999), それが案外マトを得ており, さらに地球内部ダイナミクスを理解する上で重要な意味を持つ可能性が出てきた。

我々はこう推定した。超塑性の本質は粒界すべりである。これは, 材料科学の様々な実験結果から示され, 先述したように我々が見出した同相粒子の集合化の事実からも支持される。Fig. 11から分かるように, 低指数面粒界は, 幾何学的な凹凸が原子レベルでも小さく, 粒界すべりへの障害が他の粒界と比べて小さい。したがって, 粒界すべりが選択的に低指数面粒界で生じ, 粒子回転を生じさせ, 低指数面粒界が圧縮軸に対して法線方向に向いたときに, 回転が止まることでCPOを発達させる。オリビンの異方粒子の出現は, ソリダスで規格化されたソリダス直下の特定の温度範囲であることも判明した。それに基づいた, オリビン形深度マップなるものを, 太平洋下の上部マントルに適用したところ, 偶然?にもマントル地震波速度異方性が観測される部分とされない部

Fig. 10. SEM backscattered images of reference and deformed (tensile strain, ϵ , of 0.6) samples of forsterite + 20 vol.% diopside. Reference sample KS-8 was synthesized at 1200°C and sample KS-14 at 1350°C; both reference samples were annealed during the tensile experiment. Dark grey grains are forsterite and light grey grains are diopside. White arrows show the direction of tensile strain for the deformed samples. We show lower hemispheric projections of the [100] axis of forsterite grains for the deformed samples. The lower temperature sample, KS-8, exhibits equiaxial forsterite grains. The higher temperature sample, KS-14, displays forsterite grains with a tabular (elongated) habit; this characteristic grain shape is preserved after deformation through the strong alignment of the long-axes of the grains. Diopside grains are weakly aggregated perpendicular to the tensile direction after the deformation. (modified after Miyazaki et al., 2013).

Fig. 11. TEM and HRTEM images of a tabular (anisotropic) forsterite grain, and its grain boundary. (a) TEM image of a tabular forsterite grain with a straight grain boundary. (b) HRTEM image of the forsterite grain boundary indicated by the arrow in (a), showing that the straight grain boundary corresponds to a low-index crystallographic plane grain boundary (GB) parallel to the (010) plane of the forsterite grain. Figures modified after Miyazaki et al. (2013).

分に対応してしまったのである (Miyazaki et al., 2013).

低指数面粒界が準備されていれば拡散クリープ下で CPO が発達する予想は、低指数面粒界が発達する長石 (未公表データ) およびセラミックス材料のアルミナでみられる拡散クリープ下で CPO 発達の結果もうまく説明する (Yoshizawa et al., 2001). 低指数面粒界の発達の究極形が鉱物の自形であるので、低指数面粒界の発達は粒子形状に反映されやすく、その結果、形状配向 (SPO: shape preferred orientation)

を形成しやすい。CPO と SPO がリンクする代表的な微細構造といえば変成岩構造である。Fig. 10 で示された変形試料の微細構造は粒径こそ大きく異なるが、変成岩構造と似てはいないだろうか？例えば、角閃岩では、結晶学的に支配された角閃石粒子が片理面に並んでおり、そのようなものが、粒界すべり結晶軸配向の産物であると考えている。変成岩中 (主に結晶片岩) に発達する CPO の成因は長らく議論の対象となってきた。強い CPO があるものの亜粒子や再結晶粒子など転位クリープに典型的な構造を発達させない。これまで、差応力下での変成反応に伴う異方粒子成長 (Kamb, 1959) や圧力溶解における特定の結晶軸方向での選択的な溶解によって形成 (Wassmann and Stöckhert, 2013) というモデルが提案されているが、あくまで想像の域を出ていない。我々のモデルに従うと、低指数面粒界の発達が変成鉱物の CPO と SPO を生み、その結果、片理 (片状構造) が形成される。逆に、低指数面粒界が発達しないと片理は形成しない。片理の発達程度でも分類される Schist と Gneiss では、出現する粒界のタイプが異なるのではなかろうか？低指数面粒界が発達することで CPO ができるのであれば、低指数面粒界の発達は地震波速度異方性に現れるはずである。地球内部での安定な鉱物組み合わせの岩石中に発達する粒界が地震波速度異方性の深度分布を決めているのではないか？そんな仮説が生まれてくる。

8. さいごに: 「観る」こと

実験結果をもとに岩石ではこうなるはず、という予想をもって自然を「観た」研究のいくつかを示した。学生時に諦め

Fig. 12. SEM-SEI image of a magnetically aligned Fe-free olivine aggregate and the lower hemispheric projections of the olivine crystallographic orientations (modified after Koizumi et al. 2016). The a-axis of the olivine is aligned with the magnetic direction (arrow).

てしまった地質学者の自然へのアプローチとは異なるかもしれない。しかし、どんな地質学者でも、何らかの常識に従って自然を「観て」いるはずである。常識を支えるのが人間の知識および想像力とすると、それもいささか心もとない。Fig. 9において鉱物の分布を異なって「観て」しまったのは、粒界すべり変形は鉱物の分布をバラバラにする、という「観る」側が勝手に創造したプロセスにあった。その現状を打開するためには、結局、実験で何とかするしかない。しかし、天然そのままの再現では、意味あるデータは我々のタイムスケールではなかなか得られない。したがって、実験岩石学者はその問題克服のためにさまざまな工夫をする。本研究はその一例で、材料科学で発展したファインセラミックス研究をヒントにしたものであった。あまりに異なる世界と思いきや、セラミックスと岩石の間に多くのアナロジーが存在した。その本質的理由は、セラミックス、岩石に共にキレイな多結晶体にあり、さらに言えば、同じ構造と性質を有する粒界が発現させる共通の粒界現象にあった。

人工ファイン岩石試料は、岩石の模擬物質としては究極的に単純化したものである。化学組成的にみても極めて限定的な成分しか含まれておらず、揮発性流体も入ってこない。相の数も限られている。それでも、本試料を用いて実験を行うと、全く予想もしなかった結果が次々と得られてしまった。それが予想外にも様々な天然の難題の解決へ(?)と導いてしまう。人工ファイン岩石が一見複雑な地質現象と思えたものに対し、シンプルな答えを提供してくれているのではないのか。これが事実であれば、「単純な」多結晶体に対する我々の知識が極めて幼稚で、そのことが露頭や岩石を「観て」も、そ

の背景にあるプロセスが理解できずにいるのであろう。多結晶体としての岩石学を早急に構築する必要がある。

もちろん「単純な」多結晶体の理解のみで解決できるほど、自然は生易しくない。そこは単純なものから少しずつ複雑にしていこうという物理学の王道に倣い、我々の試料を少しずつリアル岩石に近づけていき、その試料の物性から地質現象の解明につなげられると考えている。例えば最近、物質材料研究機構の鈴木達氏と目義雄氏の協力・指導のもと、鉱物の結晶方位を制御した試料作りに取り組んでいる。最新のファインセラミックスの合成法である強磁場下でのコロイダルプロセスを利用したものである。溶媒中に分散された鉱物粒子を強磁場下におく。磁場方向に対し鉱物の磁化容易軸が平行になるよう粒子が回転する。そのまま、溶媒を抜くことで、配向された粒子が配向を保って沈殿する。それを焼結することで配向試料を得る (Fig. 12) (Koizumi et al., 2016)。強磁場下で、鉱物粉が分散された溶媒そのものを回転させることで磁化困難軸を集中させることも可能である。オリビン中の Fe の有無によって変化する磁化容易軸も利用することで、天然で観られる様々な CPO パターンの再現にも至っている。

人工ファイン岩石からのアプローチは、我々研究グループだけのものにしたいくない。そもそも我々が出来る実験は限られているし、他の研究グループもそれぞれ別に得意な実験がある。同じ実験試料を用いることで、得られる様々な実験結果を試料由来の誤差抜きに総合的に解釈することができる。人工ファイン岩石試料を積極的に他の実験岩石グループへ配布することで、この分野を少しでも盛り上げることに貢献できたらと考えている。この配布は東京大学地震研究所の共同利用制度を通して行っており、現在、国内外の約 10 グループが参加している。興味のある方は気軽に相談してほしい。

最近、自分の学生を連れて地質巡検を行うようになった。ハンマーを持って、あの日高変成帯にも戻ることができた。学生は、自らの知識と経験を総動員して実際の岩石をじっくり観ている。しかし、実験物とは比較にならないその複雑さにすぐ気づき、呆然としているのが分かる。それを傍目に、自分もまた一つ難問を目の前の岩石に見つけてしまった。いつになっても変わらない。

謝 辞

本論文は、日本地質学会第 121 年学術大会(鹿児島大会)および材料科学の超塑性研究会で講演した内容がベースになっている。超塑性研究会では、ゼナー則が実験室でのミクロンの世界から天然のミリの世界まで成り立っていることに感動してくれた研究者がいた。長さスケールの話であるが、彼は実験室での数時間と 100 万年を優に超えるような地質時間が繋がることにも美しさを感じたのである。自分の(秘かな)興奮を最も共有してくれた方は材料科学者だった。ブツだけでなく、異分野の研究者(ヒト)もゼナー則に乗っていたようなものである。そんな意味も込めて、タイトルの「岩石 vs ファインセラミックス」をつけさせてもらった。人工ファイン岩石の取り組みからは、すべて学生が主体となって

行ってきた研究成果である。自ら手を下す研究テーマは歳と共に保守的になるのに対し、学生は無謀とも言える研究テーマに躊躇なく飛び込んでくれた。そして、こちらの凝り固まった常識を壊す結果を次々と出してくれた。彼らについていくのが精一杯だったことを正直に告白したい。本論では、特に、橘ちひろ、宮崎智詞、田阪美樹、小泉早苗の成果を取り上げた。その解釈は必ずしも彼らと同じではなく、本論の内容の責任は平賀にある。ほかに賞雅朝子、小林民夫、渡部泰史、仲小路理史、末善健太、丸山玄太、谷部功将の学生の名前を挙げさせてもらう。また、常日頃から多くの方に議論や指導を受けている。その中で、地震研究所の武井康子氏、物質材料研究機構の大橋直樹氏、坂口勲氏、吉田英弘氏、鈴木達氏、金 炳男氏、森田孝治氏、目義雄氏の名前を挙げさせてもらう。最後に、本論文執筆の機会を与えてくれた大阪府立大の石井和彦氏および詳細な査読をしてくださった千葉大の金川久一氏に感謝します。

文 献

- Boullier, A. M. and Gueguen, Y., 1975, SP-mylonites: origin of some mylonites by superplastic flow. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **50**, 93–104.
- Chin, E. J., Soustelle, V., Hirth, G., Saal, A., Kruckenberg, S. C. and Eiler, J., 2016, Microstructural and geochemical constraints on the evolution of deep arc lithosphere. *Geochem. Geophys. Geosystem.*, **17**, 2497–2521.
- Fliervoet, T. F., White, S. H. and Drury, M. R., 1997, Evidence for dominant grain-boundary sliding deformation in green-schist-and amphibolite-grade polymineralic ultramylonites from the Redbank Deformed Zone, Central Australia. *Jour. Struct. Geol.*, **19**, 1495–1520.
- Hiraga, K., Nakano, K., Suzuki, T. S. and Sakka, Y., 2002a, Processing-dependent microstructural factors affecting cavitation damage and tensile ductility in a superplastic alumina dispersed with zirconia. *Jour. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2763–2770.
- 平賀岳彦(Hiraga, T.), 1999, 鉱物粒界の直視(Observations of grain boundaries in rocks by high-resolution transmission electron microscopy). 地学雑(*Jour. Tokyo Geogr. Soc.*), **108**, 110–121.
- Hiraga, T., Anderson, I. M. and Kohlstedt, D. L., 2003, Chemistry of grain boundaries in mantle rocks. *Amer. Mineral*, **88**, 1015–1019.
- Hiraga, T., Anderson, I. M. and Kohlstedt, D. L., 2004, Grain boundaries as reservoirs of incompatible elements in the Earth's mantle. *Nature*, **427**, 699–703.
- Hiraga, T., Anderson, I., Zimmerman, M., Mei, S. and Kohlstedt, D., 2002b, Structure and chemistry of grain boundaries in deformed, olivine+basalt and partially molten lherzolite aggregates: evidence of melt-free grain boundaries. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **144**, 163–175.
- Hiraga, T., Hirschmann, M. M. and Kohlstedt, D. L., 2007, Equilibrium interface segregation in the diopside–forsterite system II: applications of interface enrichment to mantle geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 1281–1289.
- Hiraga, T. and Kohlstedt, D. L., 2007, Equilibrium interface segregation in the diopside–forsterite system I: Analytical techniques, thermodynamics, and segregation characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 1266–1280.
- Hiraga, T., Miyazaki, T., Tasaka, M. and Yoshida, H., 2010a, Mantle superplasticity and its self-made demise. *Nature*, **468**, 1091–1094.
- Hiraga, T., Miyazaki, T., Yoshida, H. and Zimmerman, M. E., 2013, Comparison of microstructures in superplastically deformed synthetic materials and natural mylonites: Mineral aggregation via grain boundary sliding. *Geology*, **41**, 959–962.
- Hiraga, T., Nagase, T. and Akizuki, M., 1999, The structure of grain boundaries in granite-origin ultramylonite studied by high-resolution electron microscopy. *Phys. Chem. Minerals*, **26**, 617–623.
- Hiraga, T., Nishikawa, O., Nagase, T. and Akizuki, M., 2001, Morphology of intergranular pores and wetting angles in pelitic schists studied by transmission electron microscopy. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **141**, 613–622.
- Hiraga, T., Tachibana, C., Ohashi, N. and Sano, S., 2010b, Grain growth systematics for forsterite±enstatite aggregates: Effect of lithology on grain size in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **291**, 10–20.
- 平賀岳彦・渡部泰史・宮崎智詞(Hiraga, T., Watanabe Y. and Miyazaki, T.), 2012, 粒間流体の実態(Observation of intergranular fluids), 地球化学(*Geochemistry(Chikyukagaku)*), **46**, 231–242.
- Ishii, K., Kanagawa, K., Shigematsu, N. and Okudaira, T., 2007, High ductility of K-feldspar and development of granitic banded ultramylonite in the Ryoke metamorphic belt, SW Japan. *Jour. Struct. Geol.*, **29**, 1083–1098.
- Johnson, W. C., 1977, Grain boundary segregation in ceramics. *Metall. Mater. Trans. A*, **8**, 1413–1422.
- Kamb, W. B., 1959, Theory of preferred crystal orientation developed by crystallization under stress. *Jour. Geol.*, **67**, 153–170.
- Koizumi, S., Hiraga, T., Tachibana, C., Tasaka, M., Miyazaki, T., Kobayashi, T., Takamasa, A., Ohashi, N. and Sano, S., 2010, Synthesis of highly dense and fine-grained aggregates of mantle composites by vacuum sintering of nano-sized mineral powders. *Phys. Chem. Minerals*, **37**, 505–518.
- Koizumi, S., Suzuki, T. S., Sakka, Y., Yabe, K. and Hiraga, T., 2016, Synthesis of crystallographically oriented olivine aggregates using colloidal processing in a strong magnetic field. *Phys. Chem. Minerals*, **43**, 689–706.
- Linckens, J., Herwegh, M., Muntener, O. and Mercolli, I., 2011, Evolution of a polymineralic mantle shear zone and the role of second phases on the localization of deformation. *Jour. Geophys. Res.*, **116**, B06210, doi: 10.1029/2010JB008119.
- Maehara, Y. and Ohmori, Y., 1987, Microstructural change during superplastic deformation of δ -ferrite/austenite duplex stainless steel. *Metall. Trans. A*, **18**, 663–672.
- 増田俊明(Masuda, T.), 1986, 石英の変形組織(Deformation microstructures of quartz). 唐戸俊一郎・鳥海光弘編, 固体と地球のレオロジー(*Rheology of Solids and of the Earth*), 東海大学出版会(Tokai Univ. Press), 312–333.
- McLean, D., 1957, *Grain Boundaries in Metals*. Clarendon, Oxford, 346p.
- Miyazaki, T., Sueyoshi, K. and Hiraga, T., 2013, Olivine crystals align during diffusion creep of Earth's upper mantle. *Nature*, **502**, 321–326.
- Rust, M. A. and Todd, R. I. 2011, Surface studies of Region II superplasticity of AA5083 in shear: Confirmation of diffusion creep, grain neighbour switching and absence of dislocation activity. *Acta Mater.*, **59**, 5159–5170.
- Sano, S., Saito, N., Matsuda, S. I., Ohashi, N., Haneda, H., Arita, Y. and Takemoto, M., 2006, Synthesis of high density and transparent forsterite ceramics using nano-sized precursors and their dielectric properties. *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, **89**, 568–574.
- Tasaka, M. and Hiraga, T., 2013, Influence of mineral fraction on the rheological properties of forsterite+ enstatite during grain-size-sensitive creep: 1. Grain size and grain growth laws. *Jour. Geophys. Res.*, **118**, 3970–3990.
- Tasaka, M., Hiraga, T. and Michibayashi, K., 2014, Influence of

mineral fraction on the rheological properties of forsterite + enstatite during grain-size-sensitive creep: 3. Application of grain growth and flow laws on peridotite ultramylonite. *Jour. Geophys. Res.*, **119**, 840–857.

Tasaka, M., Hiraga, T. and Zimmerman, M. E., 2013, Influence of mineral fraction on the rheological properties of forsterite + enstatite during grain-size-sensitive creep: 2. Deformation experiments. *Jour. Geophys. Res.*, **118**, 3991–4012.

Tsurumi, J., Hosonuma, H. and Kanagawa, K., 2003, Strain localization due to a positive feedback of deformation and myrmekite-forming reaction in granite and aplite mylonites along the Hata-gawa Shear Zone of NE Japan. *Jour. Struct. Geol.*, **25**, 557–574.

Wakai, F., Sakaguchi, S. and Matsuno, Y., 1986, Superplasticity of yttria-stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals. *Adv. Ceram. Mater.*, **1**, 259–263.

Wassmann, S. and Stöckhert, B., 2013, Rheology of the plate interface-Dissolution precipitation creep in high pressure metamorphic rocks. *Tectonophysics*, **608**, 1–29.

Wilkinson, D. S. and Caceres, C. H., 1984, On the mechanism of strain-enhanced grain growth during superplastic deformation. *Acta Metall.*, **32**, 1335–1345.

Yang, H. S., Zelin, M. G., Valiev, R. Z. and Mukherjee, A. K., 1992, Strain induced morphological changes of α_2 and β phases in Ti₃Al alloys during superplastic deformation. *Scr. Metall. Mater.*, **26**, 1707–1712.

Yoshizawa, Y., Toriyama, M. and Kanzaki, S., 2001, Fabrication of textured alumina by high-temperature deformation. *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, **84**, 1392–1394.

(著者プロフィール)

平賀岳彦 東京大学地震研究所准教授 95年 東北大学理学部卒, 00年 東北大学大学院理学研究科博士後期課程修了(理学博士), 00年 ミネソタ大学にて学術振興会特別研究員, 03年 東北大学大学院工学研究科にて学術振興会特別研究員, 04年 ミネソタ大学研究員, 06年 地震研究所助手, 10年から現職. 研究内容: 岩石・鉱物物理, 特に岩石レオロジー.

E-mail : hiraga@eri.u-tokyo.ac.jp

(要 旨)

平賀岳彦, 2017, 岩石 vs ファインセラミックス. 地質雑, **123**, 379–390. (Hiraga, T., 2017, Rocks and advanced ceramics. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **123**, 379–390.)

ファインセラミックス合成とその物性を参考にした, 岩石を模擬した人工ファイン岩石を用いた研究を総括する. まず, 天然の岩石とファインセラミックスの粒界において, 共通な構造と偏析が存在していることが示される. また, その粒界の移動した結果(粒成長)生じる, 相(鉱物)間の粒径の関係, ゼナー則が成り立っていることが分かった. 初期条件(化学組成等)や形成条件(時間, 圧力等)が極めて異なる両者において, その微細構造は相似の関係が成り立っている. 人工ファイン岩石の超塑性の発現とその変形微細構造が, マイロナイトやマントル岩を含む変成岩の構造と比較され, 粒界すべりに伴う, 同相粒子集合化構造, 変形誘起粒成長および結晶軸選択配向が議論される. ファインセラミックスと岩石のアナロジーの本質は, 「共通な」粒界による「共通な」粒界現象にある. 決定的に知るのが困難な岩石形成プロセスの理解において, 今後も人工ファイン岩石を用いた実験的研究の重要性は増すだろう.