特集 —— 高圧惑星物質科学 ——

氷天体物質のレオロジーと
多結晶体カイネティクス

Rheological and Kinetic Properties in Polycrystalline Icy Materials

久保 友明^{1,*}Tomoaki KUBO^{1,*}加藤 工¹Takumi KATO¹近藤 忠²Tadashi KONDO²下宿 彰¹Akira SHIMOJUKU¹桑原 知彦¹Tomohiko KUWABARA¹梶原 由美¹Yumi KAJIWARA¹William B. DURHAM³William B. DURHAM³

Convection in icy outer shell and icy mantle has great influences on thermal evolution, internal dynamics, and survival of internal ocean in icy bodies. Rheological and kinetic properties in polycrystalline icy materials are key factors controlling the convective current in the interiors of icy bodies. It is indispensable to examine the grain-size sensitive flow law dominant at low stress conditions and kinetic processes affecting the grain-size evolution such as grain growth, dynamic recrystallization, and high-pressure transformation. Results of preliminary experiments on these properties are presented in this article.

[icy materials, rheology, kinetics, cryogenic gas-medium deformation apparatus, synchrotron radiation, time-resolved 2DXRD, DAC]

1. 氷天体内部の対流運動：レオロジーとカイネティクス

惑星形成時の太陽系内において氷が昇華する境界（スノーライン）は火星と木星の間の小惑星帯にあったと考えられ、それ以遠では岩石よりも氷が主成分材料となって数多くの氷天体が形成された。最近では太陽系外にも巨大な氷天体が発見されており[1]、宇宙において氷天体は、岩石惑星やガス惑星とならんで恒星を周回する主要な天体の一つである。探査機の観測から明らかになっている氷天体は多様性に富み、我々に身近な岩石惑星の常識が通用しな

い特徴がある[2]。岩石と氷のミクロな物性の違いに基づいてそれらを比較していくことは非常に興味深い。

氷天体の熱的進化や内部構造形成、さらに内部ダイナミクスや表面地質活動には、天体内部の熱対流運動が深く関わっており、氷天体物質の塑性流動特性を知ることは非常に重要である[3]。また太陽系内にはカイパーベルト天体も含め高圧氷が存在する可能性のある低密度氷天体（密度約 2 g/cm³ 以下）が 13 個発見されている。それらは大まかに、半径 600–800 km、中心圧力 100–300 MPa で氷 II 相までを含むような S サイズ氷天体（Rhea, Iapetus, Cha-

¹ 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1 九州大学大学院理学研究院 地球惑星科学部門

Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Sciences, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581

² 〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1 大阪大学大学院理学研究科 宇宙地球科学専攻

Department of Earth Space Science, Osaka University, 1-1 Machikaneyama-Cho, Toyonaka, Osaka 560-0043

³ Dept. of Earth, Atmospheric, and Planetary Sciences, Massachusetts Institute of Technology 54-720, 77 Massachusetts Ave., Cambridge, MA 021393, USA

* Electronic address: kubotomo@geo.kyushu-u.ac.jp

ron など 7 つ), 半径 1200–1500 km, 中心圧力 0.7–1.3 GPa で氷 V 相および氷 VI 相までを含むような M サイズ氷天体 (Triton, Pluto, Eris の 3 つ), 半径 2000 km 以上, 中心圧力 3 GPa 以上で氷 VII 相の中心核を含むような L サイズ氷天体 (Ganymede, Callisto, Titan の 3 つ), の 3 種類のサイズに分類することができる[4]。さらに系外に発見されているような地球サイズを超える XL サイズとも言うべき大型氷天体[1]では氷 VII 相の分厚いマントルが存在しているであろう。地球内部同様に氷天体内部の対流運動においても, 固体の相転移と流動が深く関わっていることが予想される。

一般に固体の流動則 ($\dot{\epsilon}$ 歪み速度と応力 σ の関係) および粘性率 η は次式に示すような形で表される[5]。

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp \left(-\frac{E^* + PV^*}{RT} \right) \quad (1)$$

$$\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}} \quad (2)$$

ここで, A は定数, n は応力依存指数, d は結晶粒径, p は結晶粒径依存指数, E^* は活性化エネルギー, V^* は活性化体積である。この流動則に示されるように, 固体多結晶体の粘性流動プロセスは, 応力, 結晶粒径, 温度, 圧力といった数多くのパラメーターに支配される。流動機構には大きく分けて, 転位クリープ, 結晶粒径依存クリープ, 拡散クリープの 3 つが存在し, それぞれ n 値および p 値が異なる。高い応力下では転位の運動による流動が起こり, n 値が 4–5 で結晶粒径依存指数 p 値が 0 であるような転位クリープが卓越する。転位クリープは非線形流動であり, 粘性値は応力とともに減少するが結晶粒径には依存しない。より低い応力になると, 転位クリープに変わり結晶粒径依存クリープ ($n \sim 2$, $p \sim 2$) が卓越してくる。これは結晶粒径すべりをともなう流動機構で, 粘性値が応力とともに結晶粒径に依存してくることが特徴である。さらに応力が低い条件では, 結晶粒内や粒界での原子拡散による拡散クリープが卓越してくる。拡散クリープは線形流動であり, 粘性値は応力には依存せず結晶粒径のみに依存する ($n \sim 0$, $p \sim 2-3$)。

氷の転位クリープに関しては氷 VI 相までの圧力範囲でその流動則がほぼ明らかになっているが[3], 氷天体内部において熱対流運動の浮力から予想され

る流動応力は非常に小さく 0.01–0.1 MPa 程度であり[6,7], 実際には転位クリープによる流動は起こらない可能性が高い。最近, 氷 I_h 相において結晶粒径依存クリープが発見され[8], それは拡散クリープとならんで氷天体内部で卓越する流動機構であるとして注目されている[例えば 9,10]。その場合, 氷天体内部の粘性構造は氷の結晶粒径の 2–3 乗に比例して依存する。一方で対流運動する多結晶体の結晶粒径は, 結晶粒成長および動的再結晶や相転移の核生成—成長といったプロセスに支配され, 例えば地球内部で考えた場合にはその粒径変化は約 5 桁に及ぶと予想される。つまり対流運動による粘性変化は局所的には 10 桁以上におよぶ可能性がある。対流運動が起こるかどうかの指標として熱伝導と対流運動の時間スケールの比で表されるレイリー数が用いられる。それは熱膨張率や密度, 対流セルの大きさや温度差, 熱拡散率, 粘性率に依存するが, それらのパラメーターの中で粘性率が最も不確定要素の大きいパラメーターである。天体内部の対流運動を理解するには, 流動則を確立するとともに結晶粒径を支配する多結晶体のカイネティクスを理解し天体内部の粘性分布を明らかにすることが必要となる。本稿では著者らが最近行っている氷天体物質のレオロジーや多結晶体カイネティクスに関する実験的研究の一部を紹介する。

2. 低温ガス圧変形試験機を用いた氷天体物質の塑性変形実験

低温高圧下における氷天体物質の定量的な流動則は, ほぼ全て米国立ローレンスリバモア研で開発された低温ガス圧変形試験機[11]によって得られている (現在は MIT に移設)。ガス圧によって封圧をコントロールし, 高圧容器の外側を取り囲む bath 内に液体窒素冷却されたエタノール冷媒を満たすことによって温度を制御する。モーター駆動の一軸ピストンと高圧容器内にセットされた内部応力計を用いて, 歪み速度一定もしくは応力一定モードでの塑性変形実験を行う。この装置により, 温度 77–300 K, 最高圧力 700 MPa, 最低応力 0.5 MPa, 最低歪み速度 $2 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ の条件で氷天体物質の定量的な塑性変形実験が可能である。これまでは結晶粒径に注意を払わずに, 比較的高い応力, 大きい歪み速度下で変形実験が行われる場合が多く, 主に応力指数 n 値の大きい転位クリープのみが再現されていた。著

者は氷天体内部での実際の粘性値を明らかにするために、この低温ガス圧変形試験機を用いてより低応力条件下で卓越する流動機構の探索、また氷以外の成分が含まれた2相系多結晶体の流動特性を明らかにする実験を行っている。

2.1 氷II相の結晶粒径依存クリープ

先述したように氷 I_h 相において低応力下で卓越する結晶粒径依存クリープが発見されたことにより、氷天体の外殻氷層が予想以上に低粘性で対流運動が起きる可能性があることが示唆され、氷天体の内部海存在条件や表面テクトニクス研究に大きなインパクトを与えた。同様に氷の高圧相についても低応力下で卓越する流動機構を明らかにすることは、氷天体内部の対流運動を理解する上で必要不可欠である。氷天体内部の低応力や低歪み速度を実験室に再現することは時間スケールの問題から不可能であるが、十分に細粒の多結晶体試料が用意できれば、低応力下で卓越する流動機構を実験室に再現することが可能である。著者らは、190–200 Kの比較的低温下で I_h –II相転移（平衡圧力が約170 MPa）を繰り返し行うことにより非常に細粒の氷II相を合成することに成功し、それを用いてなるべく小さい歪み速度で長期間におよぶ変形実験を行うことで、氷II相にも結晶粒径依存クリープが存在することを実験的に明らかにした[12]。粒径が6 μm と38 μm の氷II相多結晶体に対し、圧力200 MPa、温度200 K、歪み速度 $3.9 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ の条件下で約10日間かけて得られた応力–歪み曲線をFig. 1(a)に示す。粒径が6 μm の多結晶体では38 μm のものに較べて同じ歪み速度においても流動応力が半分以下であることが分かる。これらの試料の応力–歪み速度の関係をFig. 1(b)に示す。粒径が38 μm の試料では、点線で示した過去の研究で得られている転位クリープの流動則（応力指数 n 値が5.3）と調和的な結果であった。一方で6 μm の試料では n 値が2.5となり、より低応力下で卓越し粒径に依存した流動機構が実験的に再現された。

ここでは詳細は述べないが、氷II相の場合、応力が0.1 MPa以下、結晶粒径が10 mm以下であれば結晶粒径依存クリープが転位クリープよりも卓越してくる。例えば、応力0.01 MPa、結晶粒径1 mmの場合、従来の転位クリープに比べ結晶粒径依存クリープでは約5桁も小さい粘性値をもつ。結晶粒径の条件にもよるが、先述したSサイズ以上の

Fig. 1. Rheological data of polycrystalline ice II with different grain sizes taken at 200 MPa and 200 K [12]. (a) Stress-strain curve at constant strain rate of $3.9 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. (b) Plots of strain rates as a function of stress. The flow law in the dislocation creep regime ($n=5.3$) obtained in the previous study [29] is also shown by dotted line.

氷天体内部に存在する氷II相は、転位クリープよりも結晶粒径依存クリープにより流動している可能性が高い。また同じ条件と比較すると、氷II相の粘性値は氷 I_h 相に比べて数桁も大きい。このような大きい粘性ジャンプが存在すると I_h –II相転移境界を物質が移流することが困難となり層状対流を形成する可能性が高いであろう。これらは氷マントルの対流運動や熱輸送を考える上で非常に大きな意味を持つと考えられ、引き続き他の高圧氷に関しても低応力で卓越する結晶粒径に依存した流動機構を明らかにする必要がある。

2.2 多相系氷天体物質の流動特性

氷天体には H_2O 氷（water ice）の他に、硫酸塩

やメタン、アンモニアなどのハイドレート、および固体二酸化炭素や固体窒素、固体メタンなどの non water ice の存在が確認されている。実際の氷天体ではこれらが副成分として H_2O 氷と混ざり合って存在していると考えられ、そのような多相系の多結晶体の流動特性についても理解する必要がある。ここでは最近行っている H_2O 氷- CO_2 氷 2 相系の塑性流動実験に関する予備的結果を報告する。

塑性流動実験の出発物質として、 H_2O 氷- CO_2 氷 2 相系混合氷の圧密実験を行い空隙率がほぼ 0 の多結晶体を作成した。 CO_2 氷成分比が増えるほど圧密に必要な圧力は減少し、成分比が 20 vol%, 40 vol%, 100 vol% の場合、それぞれ約 120, 70, 40 MPa において空隙率が 0 に達した。それらの試料を用いて圧力 50 MPa において定歪み速度の塑性変形実験を行った。これまでの実験条件は温度 160–190 K, 歪み速度 10^{-7} – 10^{-5} s^{-1} , 応力 4–30 MPa である。実験で得られた 2 相系氷の流動則を、過去に得られている端成分氷の流動則 [13,14] とともに Fig. 2(a) に示す。その結果、混合比に関わらず応力指数 n 値が 4–5.6 となり、転位クリープと予想される非線形流動則が得られた。

H_2O 氷- CO_2 氷 2 相系の転位クリープについて流動応力に対する体積比依存性をプロットすると、歪み一定および応力一定モデルの平均に近い挙動を示していることが分かる (Fig. 2(b))。 H_2O 氷に 20 vol% の固体二酸化炭素が含まれると、純粋な H_2O 氷に比べ粘性率が半分以下に低下する。過去に行った H_2O 氷と Na 硫酸塩ハイドレート ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: NS10) の混合物の結果 [15] と比較すると対照的である。NS10 は H_2O 氷に較べると非常に固く流動しにくい。そのような物質の場合、大量に混ざらない限りは 2 相系の流動応力にはほとんど影響を与えないが、 CO_2 氷のようにより柔らかいものが H_2O 氷に混ざった場合には少量でも劇的に流動応力を減少させる可能性がある。

CO_2 氷は火星南極氷床の他、数多くの氷天体 (Ganymede, Callisto, Europa, Enceladus, Phobe, Iapetus, Ariel, Triton など) 表面や Comet など太陽系外縁部で観測されている。少量の CO_2 氷が混ざったときにどの程度粘性が減少するかを明らかにし、氷天体地殻や火星南極氷床のテクトニクスを検討する必要がある。また太陽系外縁部の氷天体表面には固体窒素や固体メタンも発見されているが、それらの流動応力も H_2O 氷に比べて非常に小さいことが

Fig. 2. Rheological data of two-phase mixture of H_2O and CO_2 ices. (a) Plots of the strain rates as a function of stress at 50 MPa and 180 K. Data of pure H_2O ice [14] and pure CO_2 ice [13] are also shown. (b) Effects of CO_2 volume fraction on the flow strength at 50 MPa, 180 K, and constant strain rate of $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Data of two-phase mixture of H_2O ice and Na-hydrated sulfate salt (NS10) at 50 MPa, 233 K, and constant strain rate of $3.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [15] are also shown by dotted line for comparison.

指摘されている [16–18]。太陽系外縁部の氷天体表面は非常に低温で H_2O 氷は非常に流動しにくいにもかかわらず、活発なテクトニクスが観測されている氷天体も存在する。そのような場所では固い H_2O 氷に軟らかい non-water ice (固体二酸化炭素、固体窒素、固体メタン) が少量混ざった状況が実現されている可能性が高く、そこに着目した 2 相系レオロジーの系統的な理解が必要である。

一方で、珪酸塩鉱物や硫酸塩ハイドレート、メタンハイドレートは H_2O 氷よりも流動しにくく、

Fig. 2(b)に示したようにそれらの成分は大量に混合しない限り流動特性に大きな影響は与えないかもしれない。しかし粒径に依存するクリープを考慮すると全く逆の効果が現れる可能性がある。著者らは最近、 H_2O 水にごく少量（約 1 vol%）の固体微粒子を混ぜた氷多結晶体の結晶粒成長実験を行ったところ、いわゆる Zener のピン止め効果により粒成長が著しく妨げられ、純粋な H_2O 水の場合と比較して結晶粒径が非常に細粒に保持される可能性を見いだした[19]。氷に少量のより固い成分が混じっても転位クリープ領域ではほとんど影響を与えないが、結晶粒径依存クリープや拡散クリープ領域では粒径減少の効果により逆に粘性を劇的に減少させるかもしれない。多相系氷天体物質のレオロジーに関して、塑性変形実験による流動則の確立とともにこのような多結晶体のカイネティクスを明らかにしていくことが必要である。

3. 2 次元 X 線回折時分割測定を用いた高圧氷の多結晶カイネティクス実験の試み

著者らはこれまで川井型高圧装置と放射光白色 X 線を用いてエネルギー分散法による地球マントル鉱物の高圧相転移カイネティクス実験を行ってきた[20]。この手法は比較的簡便に高圧下において約 10 秒毎の時分割 X 線回折測定が可能であり、相同定やバルクの相転移速度を測定することができる。しかし多結晶体からの回折情報のごく一部分しか利用しておらず、入射ビームに対して十分に細粒な多結晶体が起こす均質な現象しかうまくとらえることができない。

一方で近年ヨーロッパ ESRF などでは、高エネルギーの放射光単色 X 線を用いた角度分散法により、多結晶体の個々の結晶粒の動的挙動をその場観察する研究が常圧下において金属材料に対して行われている。多結晶体に単色 X 線を照射し、その後でイメージングプレート (IP) や X 線 CCD などの 2 次元検出器を用いてデバイリングを得る。2 次元 X 線回折パターンに現れる個々の回折斑点は、多結晶体中の個々の結晶粒に関する貴重な情報を保持している。例えば、ブラッグの条件を満たし検出器に記録される回折斑点の数は X 線回折領域中の結晶数密度に比例しており、回折斑点数の時間変化を測定することで結晶粒数変化のその場観察が可能である。また回折斑点の強度は個々の結晶粒体積に

比例しており、その強度変化から個々の結晶粒の成長速度を測定できる。回折斑点の数や強度の時分割測定を行うことにより、結晶粒成長、相転移における核生成や成長、動的再結晶の核生成や成長、塑性変形中の結晶の回転など、多結晶体の様々な動的現象を定量的にその場観察する研究が行われている[例えば 21–24]。

放射光単色 X 線とダイヤモンドセル (DAC) を用いれば、高圧下において多結晶体試料からのデバイリング全周の情報を得ることは比較的容易である。2 段目に焼結ダイヤモンドアンビルなど X 線に透過なアンビルを用いれば川井型装置においてもデバイリング全周を得る単色 X 線回折測定が可能である。そこで我々は最近、DAC や川井型装置と放射光単色 X 線を組み合わせた時分割 2 次元 X 線回折 (2DXRD) 測定を行い、回折斑点の数と強度の時間変化から高圧下における多結晶体のカイネティクスをその場観察することを試みている[25]。ここでは特に DAC を用いた高圧氷多結晶体のカイネティクスの X 線その場観察実験について、その予備的な結果について概説する。

3.1 2DXRD 測定による多結晶体組織の定量的解析に向けて

カイネティクス実験を行う準備段階として、組織や粒径が既知の様々な多結晶体について 2DXRD 測定を行い、回折斑点数や斑点強度がどのように観察されるかについて検討を行っている。

3.1.1 回折斑点数と結晶粒数

一般にデバイリング上に現れる回折斑点数 N と照射領域の結晶粒数 N' との間には次式のような関係が知られている[26,27]。

$$N = N' p \frac{\Delta\theta \cos \theta_B}{2} \quad (3)$$

ここで p : 多重度因子、 $\Delta\theta$: ビームの発散などの影響で Bragg 角からはずれてなお反射をする角度範囲、 θ_B : Bragg 角である。結晶粒数 N' は入射ビーム面積 S 、試料の厚さ t 、結晶粒の体積 v ($\sim d^3/2$) を用いて St/v と表すことができる。使用する単色 X 線に対して結晶粒径が既知のスタンダードを用いて $\Delta\theta$ の校正を行うことができれば、式(3)から回折斑点数と結晶粒数（粒径）を結びつけることが可能になる。

Fig. 3. (a) 2DXRD pattern of polycrystalline olivine with the grain size of about $100 \mu\text{m}$ taken at PF-BL14C2 using IP (energy: 40 keV, incident beam size: $500 \mu\text{m}$, sample thickness: $770 \mu\text{m}$, exposure time: 15 min). (b) Intensity profiles of diffraction spots in olivine (021) with azimuth angle for the incident beam size of $500 \mu\text{m}$ (black line) and $300 \mu\text{m}$ (red line). Arrows indicate the Bragg reflections, in which the corresponding grains lie completely within the beam size of $300 \mu\text{m}$ (see text).

Photon Factory (PF) の BL14C2 にて得られた平均粒径およそ $100 \mu\text{m}$ 、厚さ $770 \mu\text{m}$ の $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ オリビン多結晶体の 2DXRD パターンを Fig. 3(a) に示す (入射ビームサイズ $500 \mu\text{m}$)。IP や X 線 CCD で得られる 2DXRD パターンの回折斑点を定量的に解析するために、デバイリングを方位角方向に開き、着目する回折斑点に対する方位角方向の強度分布を作成した。Fig. 3(b) にオリビン (021) 面について、入射ビームサイズが $300 \mu\text{m}$ および 500

Fig. 4. Backscattered electron images of clinopyroxene (cpx) precipitated at grain boundaries of majoritic garnet (mjgt). 2DXRD pattern of this sample was taken at PF-BL14C2 using IP (energy: 45 keV, incident beam size: $100 \mu\text{m}$, sample thickness: $120 \mu\text{m}$, exposure time: 15 min). Intensity profiles in (a) majoritic garnet (400) ($p=6$) and (b) clinopyroxene (-221) ($p=4$) with azimuth angle. The background profiles are also shown by red lines.

μm の場合における回折斑点の方位角方向強度分布を示す。この強度分布においてピーク数は斑点数、ピーク強度が斑点強度の情報を持つ。入射ビームサイズを大きくすることで斑点数が増加していることが分かる。

一方で、相転移の核生成・成長プロセスを詳細に観察するには、相転移初期に新相がまだ細粒の段階からその回折斑点挙動を追跡できるのが望ましい。多結晶反応の初期段階の組織として、メージャライトガーネット多結晶 (粒径約 $20 \mu\text{m}$) を母相とし、その結晶粒界から細粒 (粒径数 μm) の単斜輝

石が析出している試料を例として示す。ガーネットの(400)面と単斜輝石の(-221)面の方位角強度分布をそれぞれ Fig. 4(a) および 4(b) に示す (両方の指数で多重度因子はほぼ同じ)。母相に比べ新相は斑点強度は小さいが斑点数は多く、実際得多結晶組織と調和的である。粒径が数 μm 程度の新相についても個々の回折斑点が認識されており、多結晶体の反応組織が回折斑点の方位角強度分布プロファイルによってうまくとらえられていると言える。比較的粗粒の母相から細粒の新相がぽつぽつと核生成し成長するような一般的な固相反応現象の時分割測定が可能であると期待される。

これまでに、結晶粒径 9–16 μm 、厚さ 169–255 μm の範囲にあるウオズレアイト (斜方晶) とアルミナ (六方晶) の焼結多結晶体を用いて、PF の BL14C2 と BL13A および SPring-8 の BL04B1 において 2DXRD 測定を行い、(3)式における $\Delta\theta$ 値を推定した。多重度因子が 4–12 の指数を用いており、入射 X 線のエネルギーは 30–50 keV、ビームサイズは 30–300 μm の範囲である。得られた結果を回折斑点数 N と照射領域の結晶粒数 N' および多重度因子 p の積の関係として Fig. 5(a) にまとめる。(3)式における $\cos \theta_B$ は通常の測定範囲ではほぼ一定 (1 に近い値) であるので、この対数プロットの切片が $\Delta\theta$ 値の大小を示していると見ることができる。ビームラインによって $\Delta\theta$ 値が大きく異なっており、光源 (偏向電磁石もしくは挿入光源) や集光方式の違いが $\Delta\theta$ 値に影響している可能性がある。このプロットはいまだ予備的な結果であり今後より詳細な検討を行う必要がある。Fig. 5(b) には結晶粒径と回折斑点数の関係が入射ビームサイズによってどのように変化するかについてプロットした。単相多結晶体の場合、細粒になりすぎると回折斑点が増加して重なり始める (2DXRD が斑点状からリング状パターンに変化)。経験的には斑点数が 300–400 を超えてくると定量的な解析が困難となるので、試料の粒径に応じて適切な入射ビームサイズを選択することが必要である。非常に細く絞った強力な単色 X 線が利用できれば、より細粒の多結晶体も解析可能となるであろう。

3.1.2 回折斑点強度と結晶粒体積

2DXRD パターンに記録される個々の回折斑点の強度を定量的に取り扱うことができれば、個々の結晶粒体積の時間変化を追跡することが可能となる。

Fig. 5. (a) Relationships between the number of diffraction spots N and the number of grains per radiated volume N' preliminarily calibrated at various beamlines based on the equation (3) [25]. The numbers indicate the estimated $\Delta\theta$ values (radian). (b) Plots of the number of diffraction spots as a function of grain size with various incident beam sizes (μm) calculated from the equation (3).

そのためには入射ビームサイズと揺動角を変化させることにより、目的の結晶粒からの回折強度が全て 2 次元検出器に記録されているかをチェックする必要がある。例えば先に示した Fig. 3(b) は、試料の同じ場所に対して入射ビームサイズを 300 μm と 500 μm に変化させて 2DXRD 測定した例である。入射ビームサイズを増加させたときの回折斑点には次の 3 種類があると考えられる。1) 新たな方位角に現れる回折斑点、2) 同じ方位角ではあるがより強度が増加している斑点、3) 同じ方位角に同じ強度で現れる斑点、である。このうち 3 番目の回折斑点は、

Fig. 6. Intensity profile of olivine (130) with azimuth angle for various oscillation angles (degree). 2DXRD patterns of this sample (polycrystalline olivine with the grain size of about $100\ \mu\text{m}$) were taken at SPring-8 BL10XU using X-ray CCD (energy: 35 keV, incident beam size: $100\ \mu\text{m}$, sample thickness: $770\ \mu\text{m}$, exposure time: 100 sec). Arrows indicate the Bragg reflections that lie completely within the oscillation angles from -1° to $+1^\circ$ (see text).

最初の $300\ \mu\text{m}$ で測定した段階で、少なくとも入射ビームに垂直な 2 次元方向については、結晶粒全体からの回折強度をもれなく記録していたということになる。Fig. 3(b)に見られるそのような斑点を矢印で示す。

また結晶の反射面はブラッグ角から少し外れてもなお回折強度を持っている。そのため、揺動を行って目的のブラッグ反射全体の強度が 2 次元検出器に記録されていることを確認する必要がある。Fig. 3(b)と同じ粒径約 $100\ \mu\text{m}$ のオリビン多結晶体を用いて揺動角を変化させながら測定した例を Fig. 6 に示す。通常の揺動範囲を -1° から $+1^\circ$ とした場合に、角度を $\pm 1^\circ$ だけ外側に揺動したときの回折斑点の変化を測定した。通常の範囲の外側で揺動したときに回折強度が 0 になる場合は、通常の揺動範囲でブラッグ反射全体の強度がもれなく記録されていたということになる。Fig. 6 にみられるそのような斑点を矢印で示す。一方、より外側に揺動したときになお回折強度をもつ斑点については、通常の揺動範囲ではブラッグ反射強度の一部しか記録されていないことになる。

このように、2DXRD 測定で記録される回折斑点について入射 X 線サイズと揺動範囲を変化させてチェックを行えば、回折斑点強度を個々の結晶粒の

Fig. 7. Changes of 2DXRD patterns of ice VI and the intensity profiles in ice VI (201) with time during annealing at 2.1 GPa and 350 K [25]. The data was taken at PF-BL13A using IP (energy: 30 keV, incident beam size: $100\ \mu\text{m}$, sample thickness: $\sim 200\ \mu\text{m}$, exposure time: 15 min). Optical photomicrographs taken at similar conditions are shown (sample diameter: $\sim 300\ \mu\text{m}$). Preliminary results on the estimate of the grain size based on the relationships in Fig. 5(a) are shown.

体積情報として定量的に用いたカイネティクス実験が可能となる。実際に常圧下での実験では、揺動させながら 2DXRD 時分割測定を行い、定期的に入射 X 線サイズと揺動範囲を増加させて有効な回折斑点を見極めることにより、多結晶体中の個々の結晶粒の成長カイネティクスを明らかにする研究が行われている[例えば 21]。

3.2 2DXRD 時分割測定を用いた高圧氷多結晶体カイネティクスの予備的観察

これまでに示したように、2DXRD の個々の回折斑点を定量的に取り扱えば、多結晶体カイネティク

スに関するユニークで有効な時分割情報が得られると期待される。ここでは DAC を用いて観察した高圧氷多結晶体のカイネティクス現象に関する予備的結果について報告する。現状では斑点数のみを用いたカイネティクス観察であり、揺動を取り入れた斑点強度の定量的な時分割測定はまだ行っていない。

3.2.1 高圧氷の結晶粒成長カイネティクスの 2DXRD 時分割測定

氷多結晶体を高温下でアニーリングすると、粒界エネルギーの減少を駆動力として結晶粒の粗大化(結晶粒成長)が起こる。その結晶粒成長プロセス

Fig. 8. Results on time-resolved 2DXRD measurements of the ice VI-VIII transformation kinetics at 2.2 GPa and 230 K. 2DXRD patterns were taken every about 15 sec at SPring-8 BL10XU using X-ray CCD (energy: 35 keV, incident beam size: 100 μm , sample thickness: $\sim 200 \mu\text{m}$, exposure time: 10 sec) [25]. (a) Changes of 1DXRD patterns with time (sec). (b) Changes of the intensity profiles of ice VIII (112) with time. Optical photomicrographs taken at similar conditions are shown (sample diameter: $\sim 300 \mu\text{m}$).

を約 15 分毎に IP を用いて 2DXRD 時分割測定した結果を Fig. 7 に示す。実験は PF の BL13A においてレバー式 DAC に冷媒循環とニクロム線ヒーターを組み込んで行った。250 K 付近で相転移させた比較的細粒の水 VI 相多結晶体を出発として 2.1 GPa においてアニールした場合、320 K では変化が見られなかったが、350 K では回折斑点数が時間とともに減少し粒成長する様子がその場観察された。一方で水 VII 相の場合では 2.5 GPa, 350–370 K でアニールしても粒成長は観察されなかった[25]。同程度の温度では水 VI よりも水 VII 相の結晶粒成長速度がより遅いことが分かる。これらの結果は未だ予備的なものではあるが、特に高压氷は回収しての組織観察が困難であり、塑性流動の理解にかかせない多結晶体の組織やカイネティクスをその場観察する手段として期待される。

3.2.3 氷の高圧相転移カイネティクスの 2DXRD 時分割測定

常圧下の 2DXRD 時分割測定実験では、鉄パールライト変態の核生成および成長のカイネティクスを、それぞれ回折斑点数および斑点強度の変化から定量的に明らかにする実験が行われている[21]。この手法を氷の VI–VII および VI–VIII 相転移に応用する予備的な実験を SPring-8 の BL-10XU において行った。He 循環式クライオスタットと He ガス駆動式の DAC を用いて温度圧力制御を行い、X 線 CCD を用いた約 15 秒毎の 2DXRD 時分割測定によって相転移を観察した。2.2 GPa, 230 K における VI–VIII 相転移の様子を、全周積分した 1DXRD プロファイルの時間変化として Fig. 8(a) に示す。新相である VIII 相が数十秒の時間スケールで出現してくる様子がとらえられている。しかし VIII 相の (112) 面の方位角方向強度分布 (Fig. 8(b)) を見ると分かるように、X 線照射領域域中出现する VIII 相の結晶数が多すぎるため回折斑点数を定量的に取り扱うことが困難であった。同じような条件で得られた顕微鏡観察による組織変化を見ると、相転移はガスケットの内壁からではなく VI 相多結晶体内部、おそらく VI 相の結晶粒界から起こり、試料全体として均質に相転移が進行しているように見える。この実験の入射ビームサイズは 100 μm であり、ビームサイズと新相の結晶粒数のバランスが適切でなかった。例えば 10–30 μm 程度の入射ビームサイズを用いて相転移を観察すれば、定量的な回折斑点数の

変化が得られるかもしれない。

4. 今後に向けて

最近になって国内の放射光施設においても Deformation DIA 型の変形高压装置 (D-DIA) を使った高温高压塑性変形実験がスタートした[28]。以前にも少し述べた[3]ことではあるが、小型で低温制御が可能な D-DIA 変形高压装置と放射光単色 X 線を組み合わせた 2DXRD 時分割測定実験を行えば、本稿の 2 章と 3 章の内容を組み合わせた形で、新しい高压氷の塑性変形実験が可能になるのではないかと考えている。低温ガス圧変形装置を用いれば氷天体物質に関する非常に良質の塑性変形データを得ることができるが、レオロジーやカイネティクス研究にかかせない多結晶体試料の組織観察が困難で粒径に依存した流動機構の解明が遅れている。また圧力も水 VII 相には届かない。2DXRD 時分割測定と D-DIA を組み合わせれば、相転移を用いてその場で粒径の制御と測定を行い、任意の粒径をもつ氷多結晶体の定量的な塑性変形実験を行うことができる。氷天体物質の低応力で卓越する粒径に依存した流動機構や多結晶体カイネティクスは氷天体の内部流動の理解にとって不可欠であり、その解明につながると期待される。

謝 辞

本稿で紹介した放射光実験は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory (課題番号 06G251) および SPring-8 (課題番号 2007B1480, 2008B1571) における共同利用実験として、それぞれ亀井川卓美博士および平尾直久博士、大石泰生博士と共同で行われたものである。Fig. 4 で使用した試料は西真之氏に提供していただいた。本研究の一部は科学研究費補助金萌芽研究によって遂行された。コメントを寄せて下さった匿名の査読者の方および本稿を執筆する機会を与えて下さった編集委員の近藤忠教授に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] J.P. Beaulieu *et al.*: Nature, **439**, 437 (2006).
- [2] D.A. Rothery: *Satellites of the Outer Planets* (Oxford Univ. Press, Oxford 1999).

- [3] 久保友明: 遊星人, **16**, 13 (2007).
- [4] 久保友明: 低温科学, **66**, 123 (2007).
- [5] J.P. Poirier: *Creep of Crystals* (Oxford Univ. Press, Oxford 1985).
- [6] G. Schubert, T. Spohn, R.T. Reynolds: in *Satellites*, eds. J.A. Burns, M.S. Matthews (Univ. Ariz. Press, Tucson, 1986), p. 242.
- [7] W.B. McKinnon: in *Solar System Ices.*, eds. B. Schmitt, C. de Brgh, M. Festou (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998), p. 525.
- [8] D.L. Goldsby, D.L. Kohlstedt: *J. Geophys. Res.*, **106**, 11017 (2001).
- [9] R.T. Pappalardo *et al.*: *Nature*, **391**, 365 (1998).
- [10] A.C. Barr, W.B. McKinnon: *J. Geophys. Res.*, **112**, doi:10.1029/2006JE002781 (2007).
- [11] H.C. Heard, W.B. Durham, C.O. Boro, S.H. Kirby: *The Brittle-Ductile Transition in Rocks*, p. 225-228 (AGU monograph, 1990).
- [12] T. Kubo, W.B. Durham, L.A. Stern, S.H. Kirby: *Science*, **311**, 1267 (2006).
- [13] W.B. Durham, S.H. Kirby, L.A. Stern: *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 3493 (1999).
- [14] W.B. Durham, S.H. Kirby, L.A. Stern: *J. Geophys. Res.*, **102**, 16293 (1997).
- [15] W.B. Durham, L.A. Stern, T. Kubo, S.H. Kirby: *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2005JE002475 (2005).
- [16] 山下靖幸: 遊星人, **8**, 34 (1999).
- [17] J. Eluszkiewicz, D.J. Stevenson: *Geophys. Res. Lett.*, **17**, 1753 (1990).
- [18] Y. Yamashita, M. Kato: *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 1327 (1997).
- [19] T. Kubo, H. Nakata, T. Kato: submitted to *Jour. Miner. Petrol. Sci.*
- [20] 久保友明: 高圧力の科学と技術, **17**, 159 (2007).
- [21] S.E. Offerman, N.H. van Dijk, J. Sietsma, S. Grigull, E.M. Lauridsen, L. Margulies: *Science*, **298**, 1003 (2002).
- [22] N. Iqbal, N.H. van Dijk, S.E. Offerman, M.P. Moret, L. Katgerman, G.J. Kearley: *Acta Materialia*, **53**, 2875 (2005).
- [23] E.M. Lauridsen, H.F. Poulsen, S.F. Nielsen, D. Juul Jensen: *Acta Materialia*, **51**, 4423 (2003).
- [24] E.M. Lauridsen, D. Juul Jensen, H.F. Poulsen, U. Lienert: *Scripta Mater.*, **43**, 561 (2000).
- [25] T. Kubo, T. Kondo, A. Shimojuku, T. Kuwabara, T. Kato, T. Kikegawa, N. Hirao, Y. Ohishi: submitted to *Jour. Phys. Conf. Ser.*
- [26] カリティ: X線回折要論, 松村源太郎(訳) (アグネ, 1980).
- [27] P.B. Hirsch: *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, eds. H.S. Peiser, H.P. Rooksby, A.J.C. Wilson (Institute of Physics, London, 1955), p. 278.
- [28] R. Shiraishi, E. Ohtani, N. Doi, A. Suzuki, T. Kubo, T. Kato, T. Kikegawa: *International Conference on High Pressure Science and Technology, Abstract*, 29P48 (2009).
- [29] W.B. Durham, S.H. Kirby, H.C. Heard, L.A. Stern, C.O. Boro: *J. Geophys. Res.*, **93**, 10191 (1988).
- [2009年5月11日受付, 2009年6月7日受理]
© 2009 日本高圧力学会