

2011B1355

BL20B2

X線マイクロ CT による高圧下における Fe-Ni-S メルトの密度測定 Density Measurement of Fe-Ni-S Liquid Using X-ray Micro-CT at High Pressures

浦川 啓^a, 中塚 明日美^a, 寺崎 英紀^b, 上杉 健太朗^c
Satoru Urakawa^a, Asumi Nakatsuka^a, Hidenori Terasaki^b, Kentaro Uesugi^c

^a岡山大学, ^b大阪大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aOkayama University, ^bOsaka University, ^cJASRI

Fe-Ni-S メルトの密度を X 線吸収密度測定法から約 6 GPa までの圧力で求めた。トモグラフィ用高圧プレスを用いた高温高圧 X 線マイクロ CT 測定から、X 線の吸収率と試料長を測定してランベルト・ベールの法則から密度を決定した。測定した Fe₅₆Ni₆S₃₈ 組成メルトの密度を Vinet の状態方程式で解析した結果、等温体積弾性率 K_T が 26 ± 3 GPa と求まった。

キーワード： 密度, 液体, 高圧, X 線マイクロ CT

背景と研究目的：

地球と惑星内部の進化をコントロールする素過程の一つである固体と液体の分離現象は液体の密度や粘性に依存する。したがって、珪酸塩メルト（マグマ）と鉄合金メルトの密度と粘性を高温高圧下で調べることが重要である。このうち高温高圧における密度測定は放射光を用いた X 線吸収法により可能となった^[1]。我々はダイヤモンドを試料カプセルに用いることにより、この手法を珪酸塩メルトに適用することに成功した^[2]。X 線吸収法ではランベルト・ベールの法則(1)に基づき密度を求める。

$$I = I_0 \exp(-\mu\rho t) \quad (1)$$

これまでの方法では、圧力下における試料長 t を見積もる際、円筒形の試料カプセルが等方的に縮むことを仮定した。X 線に垂直な方向で測定した試料長を用いて密度を算出した。しかし、硬いアルミナやダイヤモンドのカプセルでも、常に等方的な収縮をすることは限らない。そこで、試料長の直接測定に X 線マイクロ CT を利用することを考えた。CT 測定で得られる透過像から入射 X 線強度 I_0 と透過 X 線強度 I を、再構築した三次元イメージから試料長を見積もることが可能である。CT による密度測定法は試料長を直接測定することから、カプセルの変形による誤差の影響を受けない。また、データ数が飛躍的に多くなるため、これまでの方法より精度の高い液体の密度測定が可能となる。本研究では X 線マイクロ CT を用いて Fe-Ni-S メルトの密度を高温高圧下で測定した。

実験：

実験は BL20B2 においてトモグラフィ用 80 トンプレス^[3]を用いて、トロイダル型対向アンビルを使用して行った(図 1)。圧力媒体には X 線透過性の高いボロン-エポキシを使用した。Fe₅₆Ni₆S₃₈ 組成にあわせた Fe と Ni, FeS の粉末混合試料をアルミナリングに封入した。所定の圧力まで加圧後、グラファイトヒーターで加熱して試料を溶融させた。圧力は hBN (六方晶窒化ホウ素) の状態方程式から見積もった。

マイクロ CT 測定には 30 keV の単色 X 線を用いた。検出器は Gd₂O₂S(Tb)シンチレーターと CCD カメラ (浜松ホトニクス社製 C9100-14) で構成される。CCD カメラは 1024×1024 画素で、ピクセルサイズは 2.34 μm である。露光時間は 5 s で、プレスを 180° 回転させて 900 枚の透過像を撮影した。高圧プレスは 160° の広い開口角を持つが、20° 分は柱の影となり透過像を得ることができない。そのため、再構築した断面 CT 像には柱の方向に筋状のアーティファクトが現れる^[3]。

このため、試料長 t はプレス機の柱に直交する方向で測定した。また、試料と hBN 圧力マーカーの X 線回折パターンを CMOS 型フラットパネル検出器（浜松ホトニクス社製 C7942）で収集した。試料の X 線吸収係数は、冷間圧縮して作成した孔隙の無い標準試料のトモグラフィ測定から(1)式を用いて求めた。この際、試料の密度は粉末試料の混合比を用いて計算した。

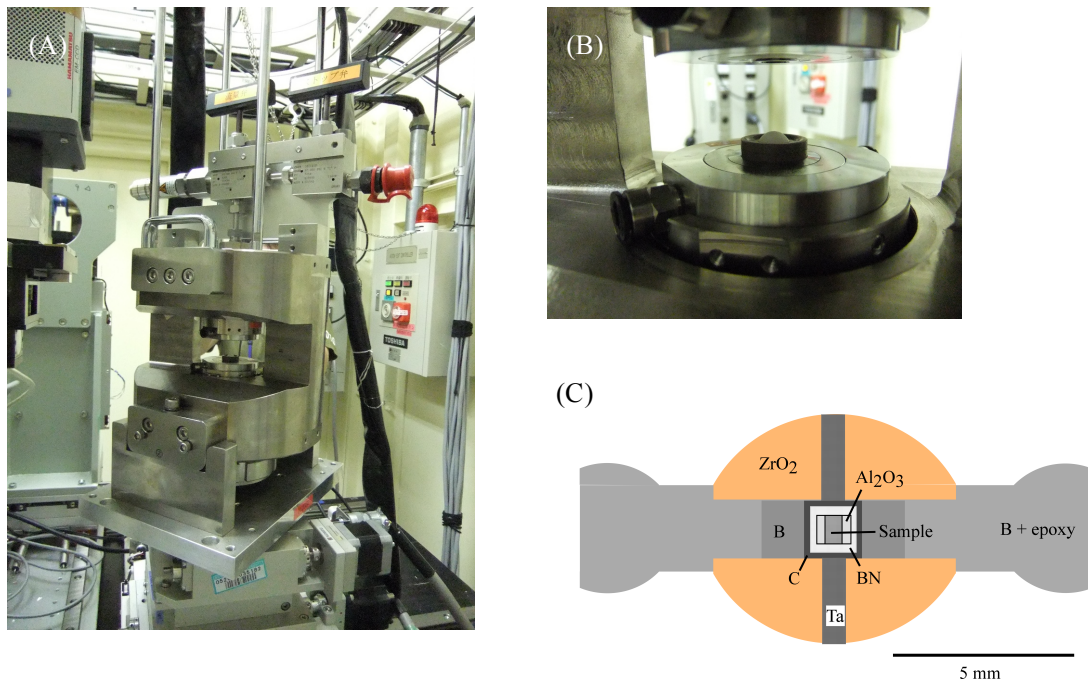


図 1. (A)80 トンプレス、(B)トロイダル型対向アンビルと圧力セル、(C)圧力セルの断面図。

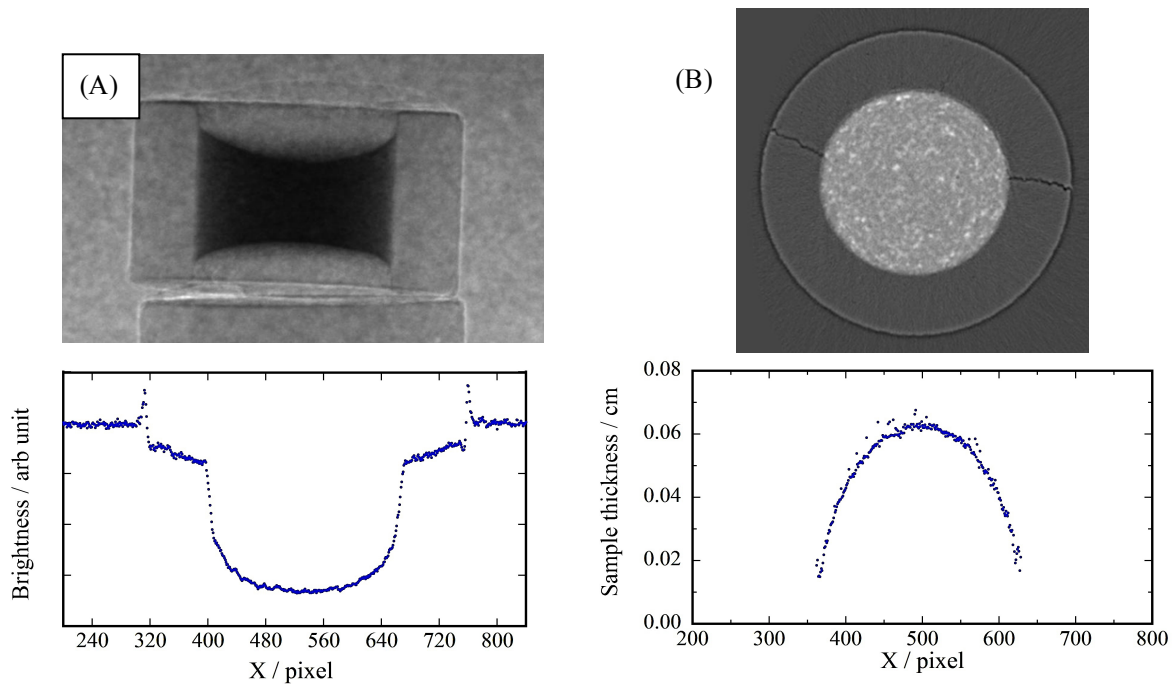


図 2. 標準的な CT のセットアップ（1 気圧）で測定した $\text{Fe}_{56}\text{Ni}_6\text{S}_{38}$ 組成標準試料の (A)X 線吸収プロファイル I/I_0 と (B)試料長 t 。

結果および考察：

X 線吸収法から密度を求める場合、質量吸収係数をあらかじめ求める必要がある。Fe₅₆Ni₆S₃₈ 組成の標準試料の 1 気圧における CT 測定から得られた透過 X 線の輝度と試料長 t を図 2 に示す。透過 X 線の輝度から X 線吸収プロファイル I/I_0 を求めた。 I/I_0 と t の関係 (図 3) と標準試料とサファイアカプセルの密度 5.80 g/cm³ と 3.95 g/cm³ から次式を用いて質量吸収係数を求めた。

$$\ln I/I_0 = t_s (\mu_c \rho_c - \mu_s \rho_s) \quad (2)$$

最小二乗法から Fe₅₆Ni₆S₃₈ と Al₂O₃ の質量吸収係数はそれぞれ、4.42 cm²/g と 0.63 cm²/g と決まった。これを用いて高圧下におけるメルトの密度を求める。

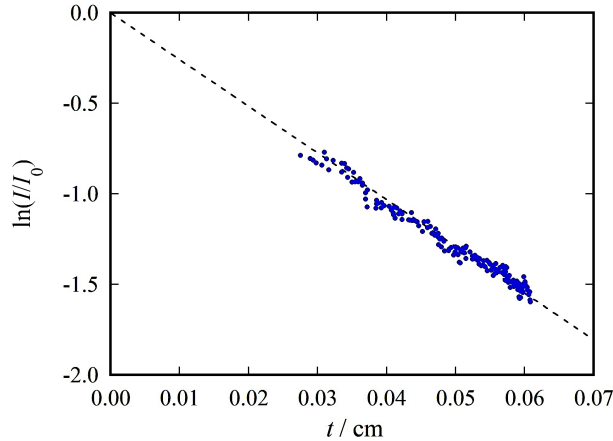


図 3. Fe₅₆Ni₆S₃₈ 組成標準試料の X 線吸収と試料長の関係。

Fe₅₆Ni₆S₃₈ 組成メルトの X 線マイクロ CT 測定は 0.3 GPa と 1.2 GPa, 5.9 GPa の圧力で行った。図 4 に示された再構築した断面 CT 像から、本来ほぼ円形である試料が 3 回対称の形状に歪んでいるように見えた。実験時は加圧による試料の変形であると判断していたのであるが、その後プレスが回転中に揺動したことによる再構築像の歪みであることが判明した。高温高圧状態で CT 測定を行うため、プレスには測定中も回転電極を通して電力が供給される。回転中に電力ケーブルからプレスに張力がかかり、歳差運動的な回転をしたものと考えられる。プレスを搭載した Z 軸ステージの剛性が小さいことも要因の一つであると考えられる。この結果、断面 CT 像から試料長 t を見積もることが困難となった。

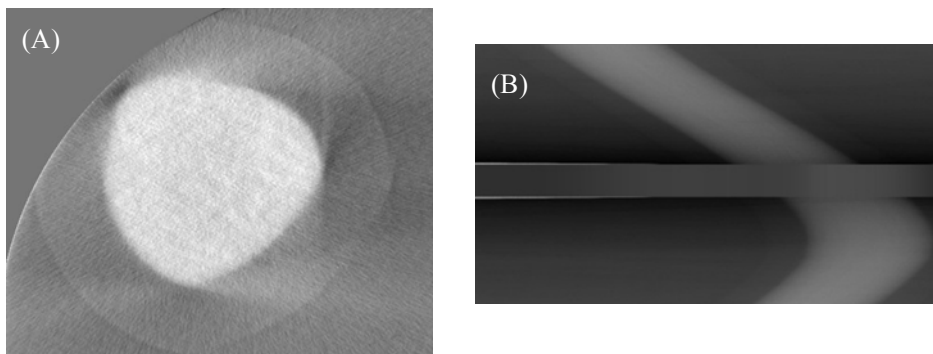


図 4. 5.9 GPa, 1234 K における Fe₅₆Ni₆S₃₈ 組成メルトの(A) 断面 CT 像と(B)サイノグラム。断面 CT 像には筋状のアーティファクトが認められる。サイノグラムの水平な帯状部分はプレスの柱の影に相当する。

試料長 t を求めるため、サイノグラムからデータの検討を行った。図 4(B)に示されるように本来サインカーブを描くサイノグラムに直線部分が存在する。そこで、サイノグラムでサインカーブを示す部分に対応する場所を断面 CT 像上で探し、その部分で試料長を求めた。その結果、図 5 に示されるようにデータは限られたものとなったが、(2)式から $\text{Fe}_{56}\text{Ni}_6\text{S}_{38}$ 組成メルトの密度を求めることができた。その結果を表 1 にまとめた。

密度の誤差は 3~4%程度であり、従来法で期待される誤差の約 2 倍となっている。これは再構築画像の歪みが影響しているものと考えられる。図 5 に示すようにサイノグラムの直線部に近いところで、解析に使用したデータの回帰直線からのずれが大きくなっている。サイノグラムを基準とした方法では画像の歪みの影響を完全には取り除くことができない可能性がある。今回の解析は 1 枚の断面 CT 像から得られる約 200 点のデータの半数を用いて行っている。理想的な測定の場合は 1 枚の断面 CT 像の解析による誤差は従来法と同程度であると考えられる。一方、図 2 に見られるように試料サイズはおおよそ直径 0.5 mm 高さ 0.2 mm であるので、ピクセルサイズ約 $2 \mu\text{m}$ では高さ方向に 100 枚ほどの断面 CT 像が得られる。これらのデータを全て使用すると約 2 万点のデータが得られる。ピクセルサイズにも依存するが、50 点程度のデータで密度を決めていた従来法にくらべて測定精度の大幅な向上が期待できる。

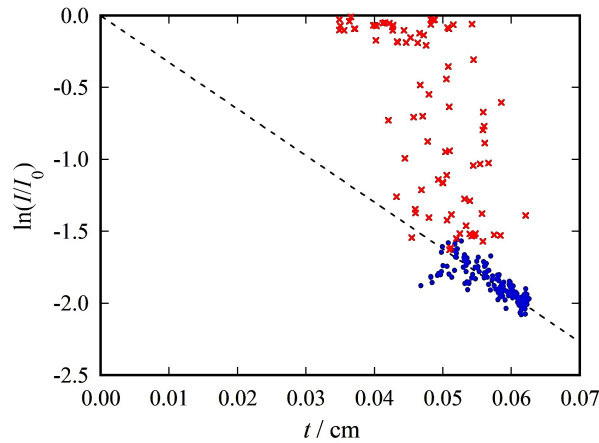


図 5. 5.9 GPa, 1234 K における $\text{Fe}_{56}\text{Ni}_6\text{S}_{38}$ 組成メルトの X 線吸収と試料長の関係。●は解析に使用したデータ、×は揺動の影響を受けたデータ。

表 1. $\text{Fe}_{56}\text{Ni}_6\text{S}_{38}$ 組成メルトの密度。

P / GPa	T / K	ρ / gcm^{-3}
0.3	1267	5.84(21)
0.3	1356	5.68(21)
1.2	1231	5.93(16)
1.1	1357	5.83(17)
5.9	1234	6.75(17)

Fe-Ni-S 系メルトの密度の圧力変化を図 6 に示す。 $\text{Fe}_{56}\text{Ni}_6\text{S}_{38}$ 組成メルトの密度は圧力とともに増加しており、 FeS メルトの密度^[4]より 1 g/cm^3 以上高い。これは硫黄の濃度の減少とニッケル含有量の増加がメルトの密度を増加させることと調和的である。1230~1270 K のデータを等温とみなして、Vinet の状態方程式^[5]に当てはめて等温体積弾性率 K_T を求めた。等温体積弾性率の圧力依存性 K' を 4 と固定した場合、 $K_T = 26(3) \text{ GPa}$ となった。これはほぼ同じ硫黄含有量を持つ Fe-S 系メルトの等温体積弾性率^[6]と同程度の値である。

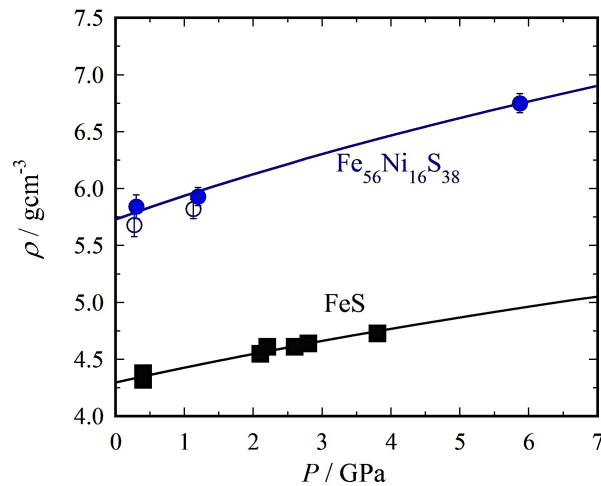


図 6. Fe₅₆Ni₁₆S₃₈ 組成メルトの密度の圧力変化。●は 1230-1270 K、○は約 1360 K のデータ。■は FeS メルトの密度^[4]。

今後の課題：

X 線マイクロ CT から液体の密度を測定する上で残されていた技術的課題は現在ほぼ解決されている。プレス揺動の問題は、剛性の小さい Z 軸ステージを使用しないことと、電力ケーブルの重量が直接プレスに負荷されないようにすることで解決した。ボロン-エポキシ圧力媒体の外側が加圧により断片化することで、圧媒体による吸収が角度によりランダムに変化した。これが試料の吸収プロファイルに重畳して解析が困難となった。この対策として、ボロン-エポキシ圧力媒体の外側をポリカーボネートチューブなどで囲んで外側の形状を規定した。これにより圧媒体による吸収の影響を小さくすることが可能となった。このような改善の結果、X 線マイクロ CT による X 線吸収法は鉄合金メルトの密度測定法の一つとして有効な手段となっており、地球惑星科学的に重要な課題の解明に貢献することが期待される。

謝辞：

この研究は日本学術振興会科学研究費補助金 23340129 の助成を受けて行われた。

参考文献

- [1] Y. Katayama et al., *J. Non-Cry. Solids*, **156-158**, 687-690 (1993).
- [2] T. Sakamaki et al., *Earth Planet. Sci. Let.*, **287**, 293-297 (2009).
- [3] S. Urakawa et al., *J. Phys.: Conf. Ser.*, **215**, 012026 (2010).
- [4] K. Nishida et al., *Am. Mineral.*, **96**, 864-868 (2011).
- [5] P. Vinet et al., *Phil. Trans. Royal Soc. London*, **A325**, 545 (1988).
- [6] C. Sanloup et al. *Geophys. Res. Let.*, **27**, 811-814 (2000).

©JASRI

(Received: January 28, 2015; Early edition: March 25, 2015; Accepted: June 29, 2015; Published: July 21, 2015)