

# 高圧下における Fe-S 系メルトの音速測定：Fe-S メルトの音速に対する圧力、組成の効果の合意に向けて

## Sound velocity measurements of liquid Fe-S at high pressure: Towards a consensus on the pressure and composition dependence of sound velocity in the liquid Fe-S system

西田圭佑<sup>1,\*</sup>, 鈴木昭夫<sup>2</sup>, 柴崎裕樹<sup>3</sup>, 若林大佑<sup>1,4</sup>, 船守展正<sup>1,4</sup>, 亀卦川卓美<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科 〒305-0801 文京区本郷 7-3-1

<sup>2</sup> 東北大学大学院理学研究科, 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

<sup>3</sup> 東北大学学際科学フロンティア研究所, 〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

<sup>4</sup> 高エネ研放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Keisuke Nishida<sup>1,\*</sup>, Akio Suzuki<sup>2</sup>, Yuki Shibazaki<sup>3</sup>, Daisuke Wakabayashi<sup>1,4</sup>, Nobumasa Funamori<sup>1,4</sup>, and Takumi Kikegawa<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduate school of science, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, 113-0033, Japan

<sup>2</sup> Graduate school of science, Tohoku University, 6-3 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan

<sup>3</sup> Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, 6-3 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan

<sup>4</sup> Photon Factory, KEK, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

### 1 はじめに

地球をはじめとする天体の内部構造や進化過程を理解するためには、観測結果との比較による定量的な議論に耐えうる実験データを取得することが重要である。地球と月以外の天体ではまだ行われていないが、地震波観測は天体の内部構造を理解する上で非常に強力な手法である。近年、測定技術の進歩によって、高温高圧下における鉄合金メルトの密度や音速などの測定が複数のグループで行われるようになってきた。しかしながら、これらの物性値は、測定方法や測定グループによって値が異なる場合が少なくない。最近、アメリカのグループが報告した Fe-S メルトの音速[1]は、我々が以前報告した音速[2]と測定手法がほとんど同じにもかかわらず、5 GPa において 10%以上も異なる。本研究では、文献[1]と[2]の結果の不一致を解消するため、これまで SPring-8 で行ったデータ[2]の再解析と、新たに PF AR-NE7A ビームラインで高圧下における Fe-S 系メルトの音速測定を行った。

### 2 実験

実験は、KEK PF AR-NE7A ビームラインで行った。高圧発生には、川井型マルチアンビル(MAX-III)を使用し、文献[2]の高圧セルをベースに一部変更したセルを用いた[3]。以前の実験では、熱電対の指示温度と MgO の格子体積とその状態方程式から圧力を決定していたが[2]、再解析の結果から熱電対の接点が試料や圧力マーカーの十分近くに位置しておらず、温度を低く見積もっていた可能性が高いことが判明した。そこで、本研究では温度に鈍感な h-BN も圧

力マーカーとして使用し、MgO と h-BN の格子体積から、二つの状態方程式[4, 5]を連立させて、温度と圧力を同時に求めることとした。格子体積の誤差、状態方程式に含まれる誤差を考慮すると、温度と圧力の誤差は、100-200 K、0.5 GPa 程度である。

音速測定には、超音波パルスエコーオーバーラップ法を用いた。振動素子には 10° Y-cut の LiNbO<sub>3</sub> 単結晶を使用した。信号発生には任意波形発生器(Tektronix, AWG2041)を使用し、アンプで信号を増幅し、デジタルオシロスコープ(Tektronix, DPO5104)でエコーを測定した。試料長の計測用には、新たに導入した小型の CCD カメラ(JAI, AM-200GE)、光学 2 倍のマクロレンズ、ミラーと YAG 蛍光板からなるラジオグラフィシステム(視野: 約 4 mm × 3 mm、解像度: 2.77 μm/pixel)を使用した。試料長は、試料の前面(超音波の前反射面)と背面(後反射面)が平行としてラジオグラフィ像から求めた。音速の最も大きい誤差の原因は、試料の前面と背面の平行度の不良である。試料の前面と背面の平行度が良好に保たれれば、1%程度の誤差で音速を決定することができる[3]。

試料の融解は XRD パターンと超音波エコーの変化から判断し、実験後の回収試料の組織観察によって確認した。また、WDS-EPMA により組成分析を行い、コンタミネーションの有無を調べ、実験試料のバルク組成の決定を行った。

### 3 結果および考察

図 1 に本研究で得られた Fe-S 系メルトの音速の測定結果を示す。文献[2]の再解析データを含む

SPring-8 の測定結果と PF-AR の測定結果は調和的であり、装置による系統誤差は見られなかった。音速の圧力依存性に注目すると、圧力値を見直したことで、再解析前[2]に比べ、 $dV_p/dP$  が小さくなった。再解析後の  $\text{Fe}_{57}\text{S}_{43}$  の音速は、文献[1]と低圧側 ( $P < 3.5$  GPa) ではほぼ一致したが、高圧側 ( $P > 5$  GPa) では依然として大きく異なっている。また、本研究の  $\text{Fe}_{80}\text{S}_{20}$  は、彼らの  $\text{Fe}_{84}\text{S}_{16}$  よりもかなり速い。測定手法はほとんど同じであるため、この不一致の原因を音速の誤差で説明することは難しい。

最も有力な不一致の原因は、圧力の誤差である。文献[1]では、再解析前のデータ[2]と同様に、温度に敏感な  $\text{MgO}$  マーカーにより圧力を決定している。彼らは、熱電対を用いた別のランでの較正に基づき温度を推定しているが、温度の誤差は大きいものと考えられる。本研究と彼らの圧力差は、最も食い違いの大きい高圧のデータで、彼らが 200 K 温度を高く見積っていたとすれば説明できる。これは、温度の誤差として十分考えられる。彼らのデータについても、本研究と同様に  $\text{h-BN}$  と  $\text{MgO}$  両方使って圧力を再解析すれば、不一致が解消されるかもしれない。

文献[1]の遅い音速は、 $\text{S}$  量の低い見積りによっても起こり得る。彼らは回収試料の組織観察や組成分析の結果を報告していない。 $\text{Fe-S}$  系は共融系の合金なので、 $\text{S}$  量が共融組成よりも少ない試料が全溶解せず、部分溶解していた場合、実際に測定したメルトの  $\text{S}$  量がバルクの  $\text{S}$  量よりも多くなり、速度低下の原因となり得る。また、 $\text{BN}$  カプセルがコンタミネーションしている可能性も完全に否定できない。もしかすると、化学組成の不確かさが音速の不一致に部分的に影響しているかもしれない[3]。

#### 4 まとめ

超音波パルスエコーオーバーラップ法による高圧下における  $\text{Fe-S}$  メルトの音速は、試料の平行度を良好に保つことで、1%程度の誤差で測定することが可能である。一方で、正確な温度圧力の決定は従来の方法では困難であるが、温度に敏感なマーカー ( $\text{MgO}$ ) と圧力に敏感なマーカー ( $\text{h-BN}$ ) の併用により解決された。本研究と文献[1]に残る不一致は、文献[1]が最大で 200 K 程度、温度を高く見積もっていれば説明できる。また、文献[1]には、回収試料の組成分析に関する記述がない。正確な組成を把握し、コンタミネーションがないことを確かめるためにも、回収試料の組成分析は不可欠であろう。

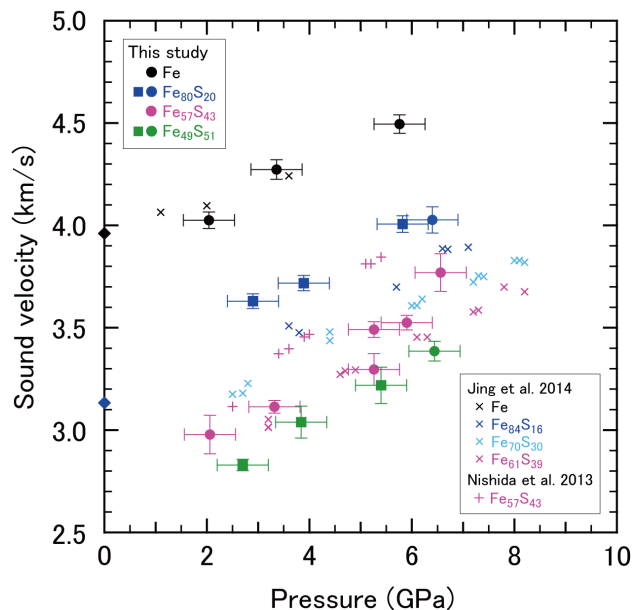


図1:  $\text{Fe-S}$  メルトの音速の圧力効果。丸は SPring-8 での測定結果、四角は PF-AR での測定結果を表す。ダイヤモンドは常圧での音速 (黒:  $\text{Fe}$  [6]、青:  $\text{Fe}_{79.3}\text{Ni}_{4.4}\text{S}_{16.3}$  [7]) を表す。

#### 参考文献

- [1] Z. Jing *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **396**, 78 (2014).
- [2] K. Nishida *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **362**, 182 (2013).
- [3] K. Nishida *et al.*, *Phys. Earth Planet. Inter.* **257**, 230 (2016).
- [4] Y. Tange *et al.*, *J. Geophys. Res. Solid Earth* **114**, B03208 (2009).
- [5] D. Wakabayashi and N. Funamori, *High Press. Res.* **35**, 123 (2015).
- [6] P.M. Nasch and M.H. Manghnani, *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature*, 307 (1998).
- [7] P.M. Nasch *et al.*, *Science* **277**, 219 (1997).

\* nishidak@eps.s.u-tokyo.ac.jp