

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 9 月 29 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654161

研究課題名(和文) 超～亜臨界水によるマイクロアスペリティーの高速溶解

研究課題名(英文) Rapid dissolution of minerals at microasperities in super-critical and sub-critical H₂O

研究代表者

増田 俊明 (MASUDA, Toshiaki)

静岡大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30126164

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、点接触変形を受けた部分が超～亜臨界水中で、点接触変形を受けていない部分と比べてどのくらい高速で溶解するのかを、石英を試料として検討した。点接触変形の荷重の対数を横軸に、溶解した体積の対数を縦軸に取ったグラフで、明瞭に直線関係を示した。この関係の背景として、点接触変形で形成された圧痕の深さと変形に要したエネルギーの関係に対して鉱物の結晶方位がどのように影響するのかを検討し、無関係である事を多数の実験により確認した。

研究成果の概要(英文)：Indentation tests (point-contact deformation) were performed using a nano-indentation tester with a load of 300 mN on a specimen of single crystal of quartz, and then the specimen was immersed in the sub-critical H₂O generated in a pressure vessel at high temperature and pressure (350 deg C, 20 MPa) for two hours. We observed the indentation area of the specimen after the removal from the sub-critical H₂O with a Laser microscope, and noticed that quartz in the indentation rapidly dissolved whereas intact quartz far from the indentation did not appreciably dissolve. We measured the dissolved volume of quartz and revealed a linear relationship between log(depth of indentation) and log(volume of dissolved quartz). We also examined the influence of crystallographic orientation of quartz on the relationship between the depth of indentation and the energy required to produce the indentation, and concluded that crystallographic orientation has no influence on the relationship.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学

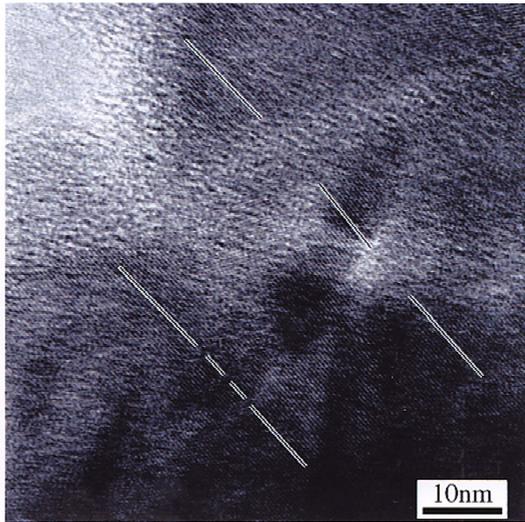
キーワード：石英 超臨界水 亜臨海水 点接触変形 圧痕 超微小硬度計 高速溶解 レーザー顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初には以下の4項目が明らかになっていた。

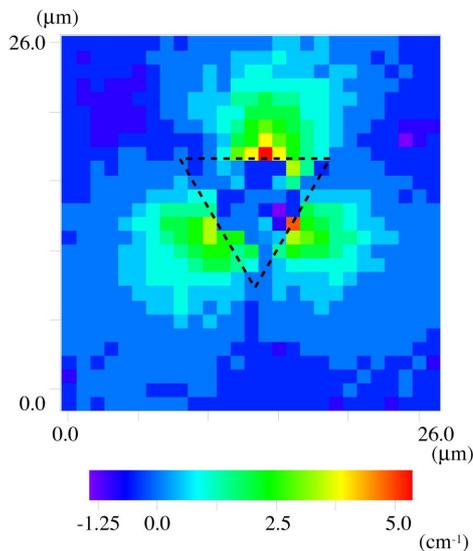
(1) 常温下での石英の塑性変形

石英は点接触部では常温でも塑性流動することがわかっていた(Masuda et al., 2000. Plastic deformation of quartz at room temperature: a Vickers nano-indentation test. Geophysical Research Letters, 27, 2773-2776.)

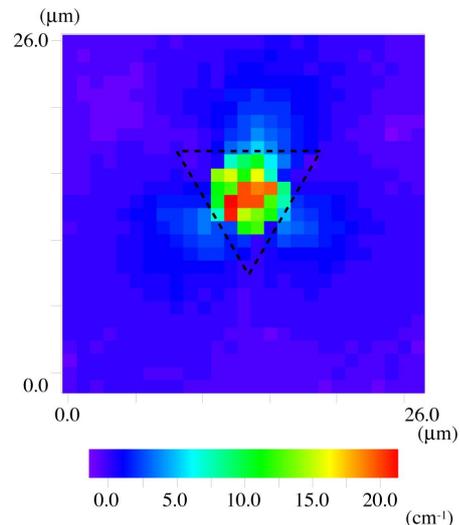


上の図はビッカース圧子(四角錐)を使って9.8 mNで作った圧痕の最深部を超高感度透過電子顕微鏡で観察したイメージ図である。約0.5 nm 間隔で石英の格子が規則的に配列している部分の間に、格子が見えず、ぼやけた部分が見える。これは、この部分でアモルファス化が起こったと考えられる。すなわちアモルファス化でも塑性変形が起こることが確認された。この現象を、転位の移動が原因となる塑性変形と区別するために、Masuda et al. (2000)では lattice creasing と呼んだ。

(2) 点接触部での超高压



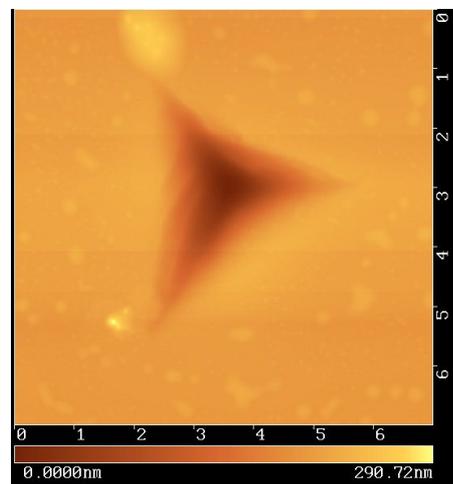
先端が尖った三角錐パーコピッチダイヤモンド圧子で常温・常圧下で点接触変形(塑性変形)を起こした石英をレーザーラマン分光法で観察した結果、非常に高い圧力(最高で2 GPaを越える)が加わっていることがわかった(Masuda et al., 2011. Ultra-high residual compressive stress (>2 GPa) in a very small volume (<1 μm³) of indented quartz. American Mineralogist, 96, 283-287.) ラマンスペクトルのピークがスプリットする現象が起こる場所があったので、スプリットしたピークを別々にマッピングしたもののうち、低いラマンシフトを示したのが左下の図で、高いラマンシフトを示したのが下の図である。



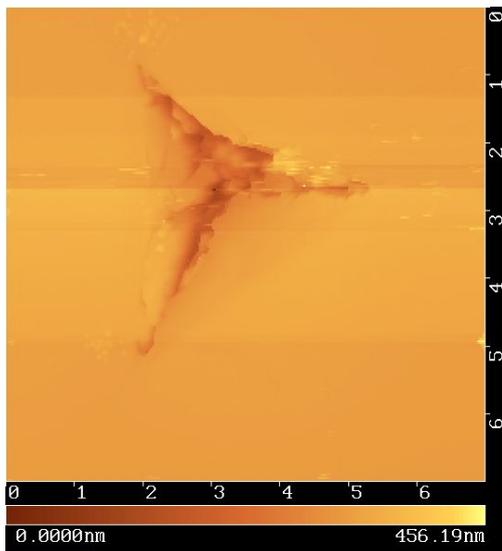
石英の場合は、ラマンシフトの量とそこに加わる圧力の大きさの関係がすでに詳細に調べられており、この2つの図から、圧痕の中心部での最大圧力は2 GPaを越えることがわかった。なお、この圧力は、圧痕形成時ではなく、圧痕形成後に、ダイヤモンド圧子を取り除いた後のいわゆる残留圧力である。

(3) 超臨界水中では点接触変形石英が高速溶解(予察的結果)

常温・常圧下で点接触変形した部分を含む石英単結晶を静水圧下の超臨界水中に約2時間おいた後で表面を原子間力顕微鏡で観



察したところ、点接触変形した部分だけが異常に溶解していたことがわかった(増田他が地球惑星連合学会で報告)。



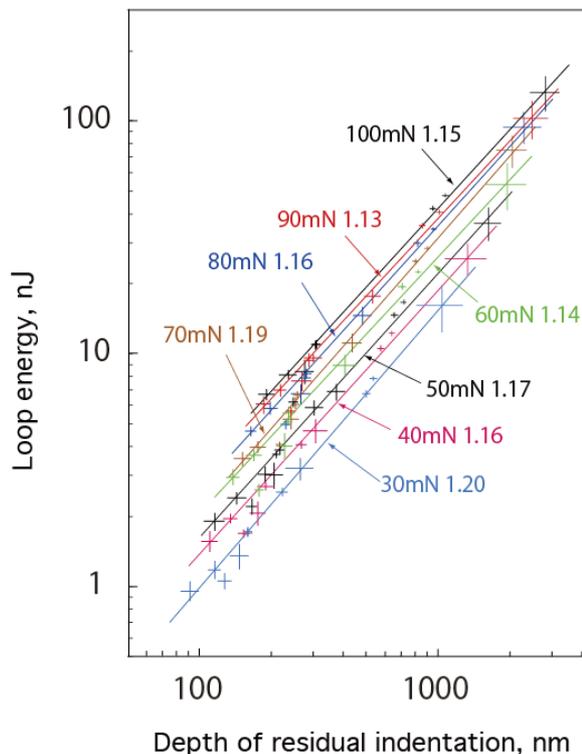
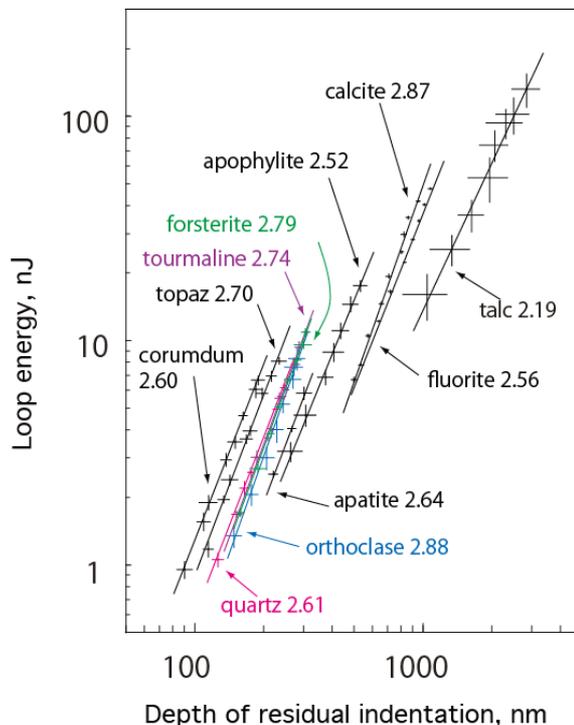
前ページ右下の図は三角錐バーコピッチダイヤモンド圧子を用いて石英表面に作った圧痕の原子間力顕微鏡イメージである。圧痕は三角錐形をしており、圧痕表面はなめらかである事がわかる。その試料を超臨界水中に2時間おいた後で同じ圧痕がどうなったのかを示したのが上の図である。この図では圧痕内部で不規則な凹凸があり、表面で溶解が起こっていることがわかる。圧痕部以外はほとんど溶解していないこと、もわかる。

圧痕部だけが高速溶解を起こしたことを(1)と(2)の情報をもとに考察すれば、圧痕部には超高压が掛かり、塑性変形等の格子の変形が起こっており、そこに超臨界水が作用すると、容易に溶解する、という結論が得られる。

(4) 平行四辺形の法則

超微小硬度計は圧痕を形成するために投入したエネルギー(ループエネルギー)を計測することが出来る。ループエネルギーは圧痕の深さと規則的な関係にある事が、モース硬度2から9までのいろいろな鉱物(滑石、蛍石、方解石、アポフィライト、かんらん石、電気石、アパタイト、正長石、トパーズ、石英、コランダム)の計測を通じて明らかになった。右上の図はいろいろな鉱物に対する計測結果である。荷重は10から100mNまでである。横軸に圧痕の深さの対数を、縦軸に圧痕形成のために費やしたループエネルギーの対数をとってある。この図では、ほぼモース硬度の順に右から左にデータが並んでおり、各鉱物ごとに直線関係が認められ、しかも、その傾きは鉱物によらずほぼ3である。一方右下図は、同じデータを示したものであるが、鉱物種と無関係に10~100mNの各荷重についての直線関係が認められることを示している。その傾きは荷重によらずほぼ1である。このような2種類の規則性が

ある事が鉱物の点接触変形でのエネルギー解析から明らかになった(American Mineralogistに投稿中)。



2. 研究の目的

(1) 本研究では、鉱物の点接触部(マイクロアスペリティー)が超~亜臨界水中にさらされたときに起こる高速溶解現象について、特に石英を試料として実験的に定量化しようとしている。

(2) 超~亜臨界水中で in situ に点接触状態を起こすことで、溶解速度にどのような影

響が出るのかを定量的に検討する。

(3) 高速溶解の背景として、鉱物の力学的性質の定量解析を進める。特に、結晶方位依存性についての定量的情報を収集する。

3. 研究の方法

以下の3点がポイントである。

(1) 水を超～亜臨界状態にすること

静岡大学が所有する超臨界水発生装置を利用する。この装置は一種の高温高压容器で、水を圧力40 MPa、温度550℃まで発生可能で、使い勝手も良い。水の臨界点は圧力22 MPa、温度372℃なので、この装置により容易に超臨界水や亜臨界水を発生させることが出来る。また、安定した温度を維持するための方法論を検討する。

(2) 超～亜臨界状態の水の中で点接触変形を起こすこと

非常に良く研磨した鉱物表面に先端の尖った圧子押しつけることによりマイクロアスペリティーを作り、そこで点接触変形を起こすのだが、それを超～亜臨界水の中で行うことが一つの目的である。課題は2つあり、一つは圧子の素材をどうするか、もうひとつは、超臨界状態の水の中で、圧子を試料に押しつける方法をどうするか、である。一つ目の課題については、「ルビー」を使うことにした。ルビーは比較的硬く、高温高压に耐えうる素材であることがわかっている。ルビーを加工し、先端を尖らせて圧子をつくる。二つ目の課題については、それなりのジグを作り、試料と圧子を安定させる工夫をすることにした。

(3) 溶解量を適切に測定すること

原子間力顕微鏡とレーザー顕微鏡を利用する。測定しようとしている溶解量は非常に微量なので、通常の光学顕微鏡は使えない。

4. 研究成果

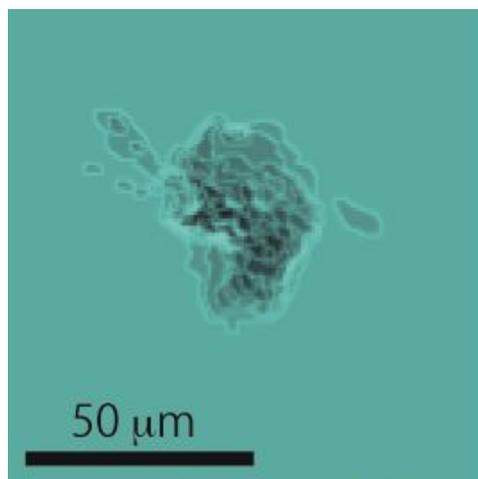
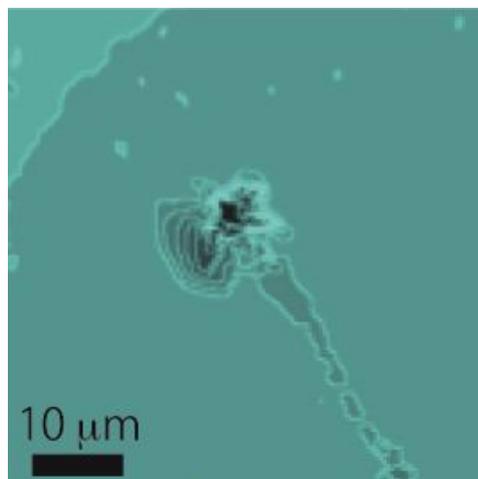
(1) 超～亜臨界水の安定生成

電気炉の電力と流量をコントロールすることにより、高压容器内の温度・圧力を温度200℃以内、圧力0.2 MPa以内で制御することができるようになった。

(2) 圧力容器内での点接触変形

圧力容器内にジグを工夫し組み込むことにより、実際に点接触変形を起こすことが出来た。圧子にはルビーを整形し利用した。石英の単結晶を試料として、c軸に垂直な面で実験を行った結果、高速で溶解することが確認できた。

圧痕を作った試料を用意し超臨界水に浸すのであるが、その試料で同時に超臨界水中で圧痕形成実験を行った。以下、図で紹介する。右上の図は圧痕形成後の石英表面をレーザー顕微鏡で取ったイメージである。圧痕が三角錐形を留めていないことから圧痕を中心に溶解していることがわかる。溶解している部分は15 μm程度である。また、圧痕以外の場所では溶解はほとんど起こっていない



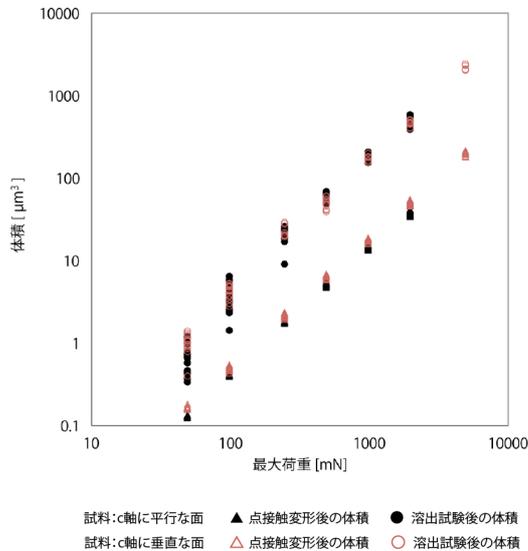
い事も確認できる。その下の図は、その試料を超臨界水中で点接触実験を行い溶解させた場所のレーザー顕微鏡イメージである。溶解した部分の大きさは40 μmほどである。2つのイメージを比較して、明らかに下の図の方が不規則な表明形態部分が大きくなっており、非常に激しく溶解したことがわかる。この実験は1回しか行っていないが、溶解の程度が大きく異なっていることから、同じような実験を行えば同じような結果が得られると期待できる。

(3) 溶解速度の定量化

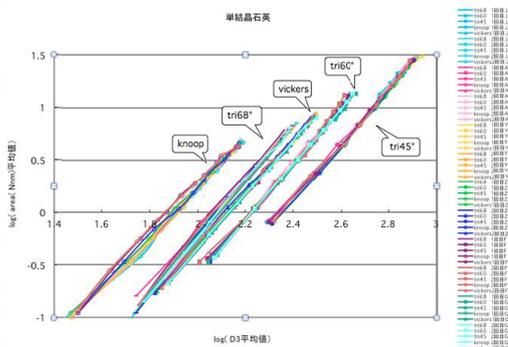
次のページ左上の図は、石英の圧痕部での溶解速度を定量化したものである。横軸に点接触変形を起こした最大荷重の対数を取り、縦軸には溶解した石英の体積の対数をプロットした。溶解した石英の体積はレーザー顕微鏡で測定した。この図から、両者はほぼ直線関係を示していることがわかる。

(4) ループエネルギーと圧痕の深さの結晶方位依存性

石英に対して、ループエネルギーと圧痕の深さの直線関係が、結晶方位によってどのように変化するかを調べたのが下の図である。この図には、いろいろな圧子(ヌーブ圧子、ピッカーズ圧子、パーコピッチ圧子)を用いて、いろいろな結晶方位の石英について実験を繰り返し、その結果得られたデータがプロットされている。この図から、圧子の種



類によりデータが異なること、直線関係（傾き）は圧子の種類によらないことが確認されているが、結晶方位依存性については認められない。弾性定数と同じように、点接触変形のエネルギー計測には結晶方位依存性があると予想したが、そうではなかった。同じ条件で実験を繰り返して確認した。



5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計1件)

Notsu, K., Sohrin, R., Wada, H., Tsuboi, T., Sumino, H., Mori, T., Tsunogai, U., Hernandez, P.A., Suzuki, Y., Ikuta, R., Oorui, K., Koyama, M., Masuda, T. and Fujii, N., Leakage of magmatic-hydrothermal volatiles from a crater bottom formed by a submarine eruption in 1989 at Teishi Knoll, Japan. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 270, 90-98 (2014) doi:10.1016/j.jvolgeores.2013.11.017. 査読有り.

〔学会発表〕(計6件)

増田俊明, 大森康智. 石英のマイヤー硬度: 結晶方位依存性について. 日本地質学会第120年学術大会, 2013年9月16日, 東北

大学.

松村太郎次郎, 増田俊明. 数値モデルによりマントルドポーフィロクラストの再現: 単純剪断下でのポーフィロクラストの回転非回転の変化による影響. 日本地質学会第120年学術大会, 2013年9月15日, 東北大学.

松村太郎次郎, 岡本敦, 木村希生, 増田俊明. 東部Pilbaraにおけるメタチャート中の電気石のマイクロブレイク構造を用いた古差応力解析. 日本地球惑星科学連合大会, 2013年5月24日, 幕張メッセ.

松村太郎次郎, 木村希生, 岡本敦, 増田俊明. East Pilbara, Mt Edger 花崗岩複合岩体周辺に産するメタチャート中の電気石を用いた古差応力解析. 日本地質学会第119年学術大会, 2012年9月10日, 大阪府立大学.

西脇伸, 大森康智, 木村希生, 岡本敦, 佐津川貴子, 道林克禎, 増田俊明. マイクロブレイク解析による主応力軸方向の検証. 日本地質学会第119年学術大会, 2012年9月10日, 大阪府立大学.

松村太郎次郎, 増田俊明. 貫入岩体周辺の面構造ダイヤグラムに基づく東Pilbaraの花崗岩複合岩体の貫入様式について. 日本地球惑星科学連合大会, 2012年5月21日, 幕張メッセ.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.sci.shizuoka.ac.jp/~geo/staff/Masuda/Masuda.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

増田 俊明 (MASUDA TOSHIAKI)

静岡大学・理学研究科・教授

研究者番号: 30126164

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし