

多成分固体の拡散クリープ理論: クロムスピネルへの応用

Theory of diffusion creep in multicomponent solids: Application to deformed Cr-spinel

清水 以知子 [1]; 鈴木 彩子 [2]; 小澤 一仁 [3]

Ichiko Shimizu[1]; Ayako Suzuki[2]; Kazuhito Ozawa[3]

[1] 東大・理・地惑; [2] 東大・理・地球惑星; [3] 東大・理系・地惑

[1] Dept. Earth Planet. Sci., Univ. Tokyo; [2] Earth Planet. Sci., Univ. Tokyo; [3] Univ. Tokyo, EPS

拡散クリープは地殻内部の剪断帯における主要クリープメカニズムの一つであり、沈み込むスラブや下部マントルのレオロジーにおいて重要な役割をはたしていると考えられている。拡散クリープの流動則は空孔拡散機構で説明されており、C. Herring によってはじめて定式化されたが、応力下の結晶内部の化学ポテンシャルの物理的意味が曖昧なまま残されていた。そのため、拡散クリープの理論的とりあつかいは1成分系(金属などの元素単体や、固溶体を作らない化合物)に限られていた。

固溶体鉱物においては速度論的效果により、結晶粒子の展張応力側に拡散の速い元素、圧縮応力側に遅い元素が濃集する異方的なゾーニング(組成累帯構造)ができる可能性がある。このような差応力による組成分離は、不均質応力場でできる平衡下の組成分離と区別して、kinetic demixing と呼ばれている。Dimos et al. (1988) は kinetic demixing を定式化するために、格子拡散の駆動力に「応力ポテンシャル勾配」なる項を導入したが、その実体はよく説明されていない。

Shimizu (1997, 2001) は非平衡熱力学の立場から、非静水圧下の結晶内部の化学ポテンシャルを導出した。この理論から、均一応力場における「応力ポテンシャル勾配」の存在は否定される。拡散クリープは方位依存性のある固体表面上(この場合、結晶粒界上)の化学ポテンシャルと、方位依存性のない結晶内部の化学ポテンシャルのカップリングによって起こる。ここでは2成分固溶体の球形粒子について拡散方程式を解き、拡散クリープ流動則を導出する。

拡散の速い原子 A と遅い原子 B があつたとき、定常状態における組成勾配は、差応力と温度、初期組成および A、B の自己拡散係数の比によって決まり、それぞれの拡散係数の絶対値には依存しない。とくに A が B より極端に速いとき、

$$\text{差応力} = (nRT/V) \ln (X_{max}/X_{min}) \quad \dots (1)$$

という簡単な関係式が成り立つ。ここで n は混合サイトの数、R はガス定数、T は絶対温度、V はモル体積、 X_{max} と X_{min} はそれぞれ、高速拡散元素 A のモル分率の最大値と最小値(それぞれ、引張方向の面と圧縮方向の面に対応)を表す。組成的な定常状態に到達するか否かは、差応力の大きさと初期組成によって決まる。差応力および A の初期含有率がある限度内であれば、定常濃度勾配が達成され、拡散クリープは遅い元素 B の自己拡散によって律速される(B 律速モード)。逆に差応力がある限度より大きい、または元素 A の初期含有率が大きいとき、定常的な濃度勾配は達成されず、拡散クリープは A の拡散に支配されるようになる(A 支配モード)。

応力下で形成された異方的ゾーニングは、高温変形時に受けた最大差応力を記録していると考えられる。ここでは、Cr-Al スピネル固溶体 (Mg,Fe)(Cr,Al)₂O₄ の解析例を紹介する。オマーン、宮守(岩手県)、幌満(北海道)などの超塩基性岩体に含まれる伸長したスピネルには、Al が長軸側・Cr が短軸側に濃集する異方的ゾーニングが普遍的に発達する(Ozawa, 1989)。Cr-スピネルのモル体積は Al-スピネルのモル体積より大きいため、応力集中による組成分離ではこの異方性を説明することができない。拡散対をもちいた実験により 1400-1700 3-7 GPa における Cr-Al 相互拡散係数を求め、さらに自己拡散係数を見積もったところ、Al の自己拡散が Cr の自己拡散より 1 桁以上速いことがわかった。したがって、異方的ゾーニングは kinetic demixing によってできたものと考えられる。1 つの岩石試料の中では、スピネルの粒径によらず Al 組成の最大値・最小値がほぼ一定の値をとることから、定常的な組成勾配が達成されていたと解釈される。そこで、スピネル組成から見積られる差応力と変形史について議論する。

謝辞:

A. Nicolas 教授にはオマーンの試料を提供していただきました。ここに感謝の意を表します。

文献:

Dimos, D., J. Wolfenstine and D. Kohlstedt. (1988) *Acta Metall.*, 36, 1543-1552.Ozawa, K. (1989) *Nature*, 338, 141-144.Shimizu, I. (1997) *Philos. Mag.*, A, 75, 1221-1235.

Shimizu, I. (2001) "Earthquake Thermodynamics and Phase Transformation in the Earth's Interior", edited by R. Teisseyre and E. Majewski, Chap. 3, Academic Press.