

固体二酸化炭素のレオロジーに関する実験的研究

－トリトン表層地形への応用－

山下 靖幸*, 加藤 學**

Experimental Study on the Rheological Properties of Polycrystalline

Solid Carbon Dioxide -implications for tectonic processes on Triton-

Yasuyuki YAMASHITA* and Manabu KATO**

(Received March 14, 2017)

This study investigates the evolutionary process of planetary surfaces in the outer solar system. The inelastic properties of non-water ice were measured by a low temperature uniaxial deformation system. Constant strain rate tests of polycrystalline solid carbon dioxide were performed at temperatures between 150 - 185 K and strain rates from 10^{-4} - 10^{-2} sec $^{-1}$. Ductile behavior of solid carbon dioxide was observed over 180 K and brittle fracture was observed at 170 K. This result implies that solid carbon dioxide could be able to support the uneven feature on Triton.

Keywords: Martian polar cap, Triton, solid carbon dioxide, deformation test, low temperature, inelastic properties

1. はじめに

太陽系には「氷天体」と呼ばれる、表層及び内部に氷成分が多く含まれている天体が存在することが知られている。これら氷天体の表層地形を理解するために、これまでに H₂O の固相である Water Ice のレオロジーに関する研究が多数行われている (Arakawa & Maeno 1997, Kirby *et al.* 1987)。さらに土星以遠の外惑星領域においては、固体窒素・固体メタン・固体二酸化炭素・固体一酸化炭素といった H₂O の固相以外の「氷」である Non-Water Ice が天体表層に多く存在することが、地球

上からの赤外分光や惑星探査機の観測によって知られている (Cruikshank *et al.* 1984, Cruikshank *et al.* 1993)。そのため、海王星の衛星であるトリトンに代表されるような外惑星系の天体に見られる奇妙な表層地形及びその内部構造の進化あるいは衝突現象を伴う形成過程を知るための手がかりとして Non-Water Ice の物性を知ることが非常に重要である。特に、トリトン表面に見られるカンタロープと呼ばれる起伏のある地形 (Smith *et al.* 1989) について知るためには表層に存在している固体メタンや固体窒素、固体二酸化炭素といった Non-Water Ice の被弾性的な物性を含めたレオロジーを知ることが必要である。これまでに固体メタンと固体窒素については惑星科学への応用を目的としたレオロジーに関する実験的な研究が行われている (Yamashita

*工学部共通教育科教養課題教育 (科学技術リテラシー) 担当
(Science and Technology Section, General Education Division,
College of Engineering)

**宇宙航空研究開発機構 (Japan Aerospace Exploration Agency)

et al. 2010, Kirichek et al. 2012)。固体二酸化炭素のレオロジーに関する研究もこれまでいくつか例がある (Clark & Mullin 1976, Durham et al. 1999) が、これらの実験で使われている試料は、気相成長させた「ドライアイス」を圧密して作成されたものである。氷天体の表面からそれほど深くない場所でも圧力の増加により二酸化炭素は液相成長して固体になる可能性が高い。よって、この様な条件で生成した固体二酸化炭素のレオロジーについて知ることは表面地形の形成やその緩和を考える上で重要である。しかし液相を通して作成した固体二酸化炭素の試料に関する変形実験はこれまでほとんど行われていない。

ここでは液相凝縮法によって作成した多結晶の固体二酸化炭素に対して、極低温一軸圧縮実験装置を用いて行った変形実験と、その結果から明らかになった非弾性的な物性を含むレオロジーについて議論する。

2. 実験方法

測定にはガラスデュワー内に一軸圧縮実験装置を設置し、冷媒として液体窒素を用いたシステムを使用した (図 1)。デュワーの内側には輻射熱を軽減するために銀メッキが施されている。ただし、外部からの試料の観察が可能のように 2 カ所に細く縦のスリットが切ってある。固体二酸化炭素の試料は装置内に設置した円筒型のガラスセル (鋳型) を用いて作成した。ガラスセルは高さ 15 mm、直径 10 mm である。温度測定のための熱電対は金+0.07%鉄-クロメルを用い、試料用セルを固定しているアルミニウムの台に取り付けてある。

二酸化炭素は常圧下においては、冷却しても気相から昇華するために直接固相へ相変化が起こる。この様な気相成長によって作られる、一般に「ドライアイス」と呼ばれる固相試料は、内部にクラックやポア (気泡) が多く存在するため白濁しており、一般に試料の空隙率も高いことが知られている。本研究ではクラックやポアのない試料を作成するために液相凝縮法を用いて試料の作成を行った (図 2)。試料用セルの内部をロータリーポンプにより 0.1 Torr 程度の真空中にひいてから、ガス圧をかけることによりセル内を 10 気圧 (10^6 Pa) 程度にした後、温度をゆっくりと下げていくことにより、セル内に充填した炭酸ガスは液相を通してゆっくりと凝縮して固体の試料となる。試料作成時の冷却速度は毎分 1 K 以下に制御した。同様の方法によって作成した固体二酸化炭素の試料に対する音速測定を行った結果、過去の研究と比較して高い速度が得られており、これは試料内でクラックやポアなどによる減衰や散乱が起きていない事を示している (Yamashita & Kato 1997)。以上のような

方法で非常に空隙率が低くクラックのない透明な試料を作成した。このあとガラスセルのみを上方に引き抜くことにより直径 10 mm、長さ 6 – 7 mm の円筒形の試料を作成した。

一軸圧縮実験時の温度は 150 ~ 185 K の範囲で、歪み速度は $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ の範囲で条件を変えて測定を行った。また試料に対する温度制御の精度は $\pm 1 \text{ K}$ である。一軸圧縮用のロッドの変位はステップモーターによる回転運動をマイクロメーター・ヘッドで垂直方向への運動に変換することにより行った。試料に対する応力はロードセルにより測定し、そのデータは 12 ビット A/D 変換器を通して 0.1 秒おきにマイクロコンピュータに記録した。試料の歪みが最大で 50 % 程度になるまで圧縮を行った。全ての実験過程における試料の変形の様子はビデオカメラを使って記録した。

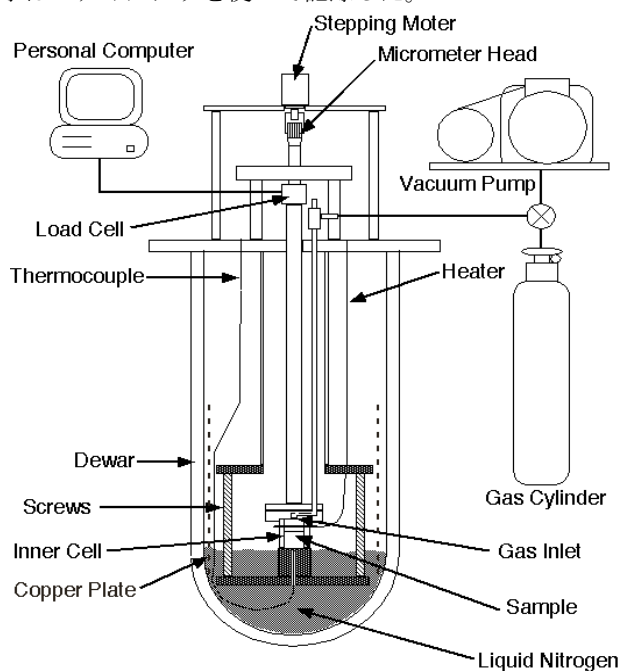


図 1 極低温一軸変形実験装置の模式図

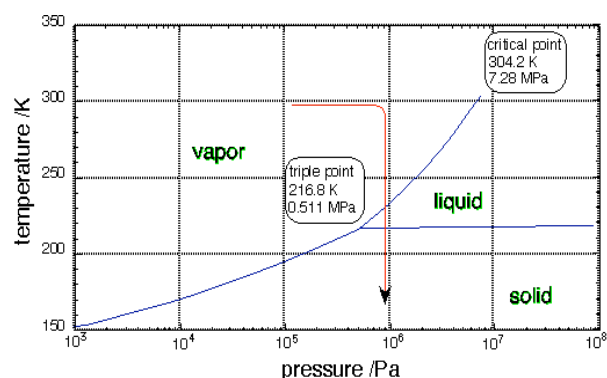


図 2 固体二酸化炭素の相平衡図と試料作成法

3. 固体二酸化炭素の変形様式

記録された固体二酸化炭素試料の一例として、変形前の様子を図 3 に示す。実験温度は 185 K、歪み速度は $1 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ で、変形前の試料サイズは直径 10 mm、長さ 6.5 mm である。液相を通してゆっくりと凝縮させた固体二酸化炭素はこの様な透明な多結晶になる。また、結晶サイズは 2~3 mm である。同じ試料の変形実験中の様子について示したのが図 4 である。試料の歪みはおよそ 30 % である。試料は中央部分が膨れるように樽型に変形していることが見て取れる。クラックを生じることなく変形していくことから、この条件では試料は塑性的な振る舞いをしていることが分かる



図 3 変形前の試料

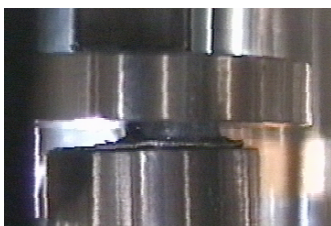


図 4 変形中の試料

今回の実験について試料の変形の様子を知るために典型的な応力-歪み曲線の例として、歪み速度が $1 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ での測定結果を示したのが図 5 である。この図から分かるように今回行った実験範囲のうち 185 K のものは、最初は歪みの増加と共に応力も比例して増加していくが、歪みが 12% を越えると段々と応力の増加率が減少していき、最終的に応力-歪み曲線は緩やかな最大値をもった。このような緩やかな最大値をもつ応力-歪み曲線が見られる場合には、試料は塑性的な変形をしたと考えることができ、この応力の最大値を最大差応力と定義した。それに対して 170 K の場合を見ると最初は歪みの増加と共に応力が増加しているが、幾つかの箇所で応力が急激に減少している部分がみられた。これはクラックが開いたため応力が急に開放されたためであると考えられる。このような場合には、試料は最終的に脆性破壊を起こしたと考えることができる。脆性破壊の場合にはゼロ付近まで応力が急激に減少する直前の応力を最大物

質強度と定義した。今回の結果から固体二酸化炭素は昇華点近傍のごく限られた温度範囲でのみ塑性的に変形し、それよりも低温では脆性的に破壊する傾向があるという事が分かった。

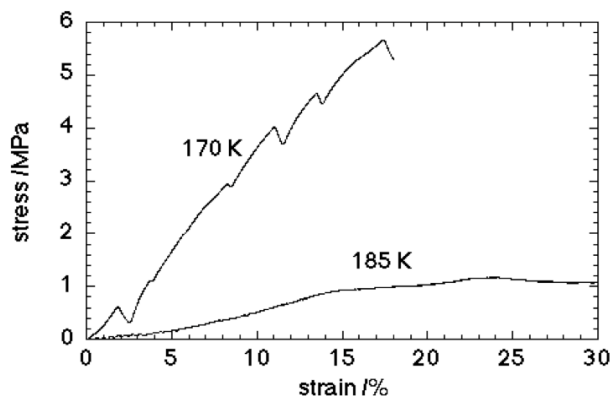


図 5 固体二酸化炭素の典型的な応力-歪み曲線

4. 固体二酸化炭素のレオロジー

今回の測定から得られた応力-歪み曲線を用いて、塑性変形を起こした試料については最大差応力を、脆性破壊を起こした試料については最大物質強度を求めることが出来る。この結果について、歪み速度と最大差応力もしくは最大物質強度の関係についてまとめたものが図 6 である。それぞれ□印は 170 K、△印は 185 K での最大差応力を、また×印は 150 K、■印は 170 K における最大物質強度を示している。記号に上向き矢印が付いているデータについては、実験装置で掛けられる最大の差応力よりも試料の物質強度が大きかったために最終的な試料の変形もしくは破壊に至らなかったものである。そのためプロットされている最大物質強度はその下限値を示す。

△印で示されている 185 K での最大差応力の値 4 点について、一次式で近似した結果が直線で示してある。この直線の傾きが 1 であれば歪み速度と最大差応力は比例関係にあることになるが、今回近似した直線の傾きは 1 ではなかった。このような場合には、歪み速度 $\dot{\epsilon}$ と応力 σ の間には以下の様なべき乗則が成り立つことになる。

$$\dot{\epsilon} \propto \sigma^n \quad \dots (1)$$

近似した直線の傾きからべき乗数 n は 1.6 ± 0.2 と求めることが出来た。これは Yamashita & Kato 1997 による応力緩和実験から求められたべき乗数である 2.6 とは少し異なった値である。両者に差が生じた理由として、固体二酸化炭素は非常に粘性率が高いので応力緩和実験においては、試料側面のガラスセルの影響が大きいが考えられる。次に気相成長によって作成された試料を用いた実験と比較すると、これまで得られているべき乗

数 n は 3.9~4.5 と今回の結果よりもかなり大きな値である (Clark & Mullin 1976, Durham *et al.* 1999)。これは異なる作成方法による試料の空隙率や結晶サイズの違いが大きく影響している可能性が示唆される。更に、Yamashita *et al.* 2010 による変形実験から求められている固体窒素の値 ($n = 2.1 \sim 2.3$) 及び固体メタンの値 ($n = 1.7 \sim 1.9$) と比較すると、今回求めた固体二酸化炭素のべき乗数 n はこれらと比較的近い値である。一般的にべき乗則が成り立つような場合には、その物質の変形は結晶がある面を境にして滑り変形を行う転移クリープに支配されていると考えられる。しかし、その場合には $n = 3 \sim 5$ 程度の値を持つことが普通である。今回の固体二酸化炭素の場合には、それよりも n の値が小さいので転移クリープのみでは説明できない。一方、点欠陥の拡散によって起こる拡散クリープは通常 $n = 1$ であるので、固体二酸化炭素の変形は転移クリープと拡散クリープの重ね合わせとして理解できる。一方 170 K と 150 K での測定に関しては、最大物質強度の下限値しか得られていない測定点が多いことから n の値は見積もることは出来なかった。図中には脆性的な領域と塑性的な領域の境界が破線で表されている。歪み速度による依存性がほとんど見られず、160 K~170 K を境にしてその変形メカニズムが大きく異なっていることが考えられる。

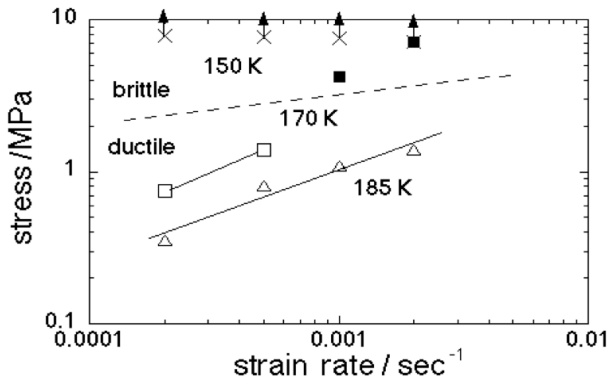


図 6 歪み速度と最大差応力・最大物質強度の関係

次に塑性変形の領域における温度と最大差応力の関係を、歪み速度が 2×10^{-4} と 5×10^{-4} についてまとめたものが図 7 である。横軸に温度の逆数を用いたアレニウス・プロットで描かれている。ここでは図 6 から明らかに固体二酸化炭素は 150 K では脆性的な変形をしていることから 170 K と 185 K のデータのみをプロットしてある。それぞれの歪み速度について最大差応力の値 2 点を直線で結び、その傾きから以下の関係式を用いて固体二酸化炭素の変形に関する活性化エネルギー Q を見積ることが出来る。

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right) \quad \dots (2)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$ は歪み速度、 σ は差応力、 R は気体定数、 T は絶対温度である。この式を用いて、固体二酸化炭素の塑性的な変形に関する活性化エネルギー Q は 18.2 ± 1.5 kJ/mol と求めることが出来た。これまでの気相成長によって作成された試料を用いた実験では活性化エネルギー Q は 31~51 kJ/mol と本研究よりも大きい値が得られている (Clark & Mullin 1976, Durham *et al.* 1999)。これは試料作成方法の違いに加えて、測定した歪み速度の領域が異なることも影響していると考えられる。一方、これまでに求められている活性化エネルギー Q の値は Water Ice では 90 kJ/mol である (Arakawa & Maeno 1997)。それに対して固体メタンでは 4.9 kJ/mol、固体窒素では 4.3 kJ/mol (山下 1999) と両者の値は同程度である。今回の求めた固体二酸化炭素の活性化エネルギー Q の値は Water Ice と固体メタン・固体窒素の中間の値ということが分かった。この結果は昇華点近傍でも固体二酸化炭素が非常に流動しにくいことを示している。

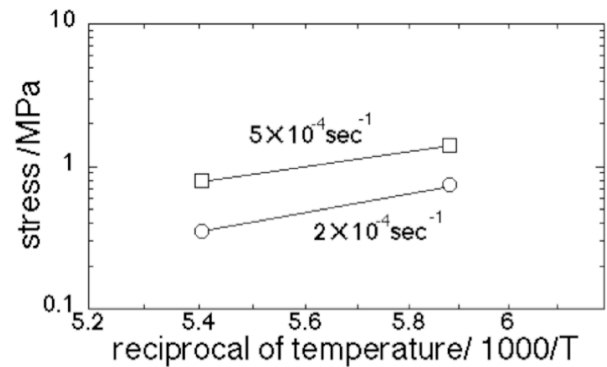


図 7 温度と最大差応力の関係

最後に今回の実験によって得られたべき乗数 n と活性化エネルギー Q を用いて、以下の関係式を用いて 0.1 MPa における固体二酸化炭素の見かけの粘性率 η を求めた。

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

得られた粘性率 η は 185 K では 2×10^7 Pa sec、170 K では 1×10^8 Pa sec と見積もることが出来た。

以上の結果から固体二酸化炭素はおよそ 170 K を境にして塑性変形から脆性破壊へと変形のメカニズムが変化することが分かった。また、塑性変形の領域でも、その変形に関する活性化エネルギー Q は固体メタンや固体窒素と比較して 1 桁ほど大きく、これらのことは火星表層の特に固体二酸化炭素でその大部分が形成されている極冠のテクトニクスに対して大きな制約を与えるこ

とになると考えられる。また、トリトンの表層温度である 30 - 45 K といったより低温の条件下では、固体二酸化炭素は脆性的な変形をすると予測でき、物質強度もより大きくなると考えられる。したがってトリトン表層に存在する「カンタロープ平原」の様な高低差の大きな地形を支える物質の候補としては Water Ice 以外に、固体二酸化炭素で出来た地殻を挙げることができる。

参考文献

- Arakawa, M., Maeno, N., 1997. Mechanical strength of polycrystalline ice under uniaxial compression. *Cold Regions Sci. Technol.*, 464-469.
- Clark, B., Mullin, R. 1976. Martian glaciation and the flow of solid CO₂. *Icarus* 27, 215-228.
- Cruikshank, D. P., Brown, R. H., Clark, R. N. 1984. Nitrogen on Triton. *Icarus* 58, 293-305.
- Cruikshank, D. P., Roush, T. L., Owen, T. C., Geballe, T. R., de Bergh, C., Schmitt, B., Brown, R. H., Bartholomew, M. J. 1993. Ices on the surface of Triton. *Science* 261, 742-745.
- Durham, W. B., Stern L. A., Kirby S. H. 1999. Steady-state flow of solid CO₂. *Geophys. Res. Lett.* 26, 3493-3496.
- Kirby, S. H., Durham, W. B., Beeman, M. L., Heard, H. C., Daley, M. A. 1987. Inelastic properties of ice I_h at low temperatures and high pressures. *J. Phys. C* 1 48, 227-232.
- Kirichek, O., Church A. J., Thomas, M. G., Cowdery, D., Higgins, S. D., Dudman, M. P., Bowden, Z. A. 2012. Adhesion, plasticity and other peculiar properties of solid methane. *Cryogenics* 52, 325-330.
- Smith, B. A., Soderblom, L. A., Banfield, D., Barnet, C., Basilevsky, A. T., Beebe, R. F., Bollinger, K., Boyce, J. M., Brahic, A., Briggs, G. A., Brown, R. H., Chyba, C., Collins, S. A., Colvin, T., Cook, A. F., II, Crisp, D., Croft, S. K., Cruikshank, D., Cuzzi, J. N., Danielson, G. E., Davies, M. E., De Jong, E., Dones, L., Godfrey, D., Goguen, J., Grenier, I., Haemmerle, V. R., Hammel, H., Hansen, C. J., Helfenstein, C. P., Howell, C., Hunt, G. E., Ingersoll, A. P., Johnson, T. V., Kargel, J., Kirk, R., Kuehn, D. I., Limaye, S., Masursky, H., McEwen, A., Morrison, D., Owen, T., Owen, W., Pollack, J. B., Porco, C. C., Rages, K., Rogers, P., Rudy, D., Sagan, C., Schwartz, J., Shoemaker, E. M., Showalter, M., Sicardy, B., Simonelli, D., Spencer, J., Sromovsky, L. A., Stoker, C., Storm, R. G., Suomi, V. E., Synott, S. P., Terrile, R. J., Thomas, P., Thompson, W. R., Verbiscer, A., Veverka, J. 1989. Voyager 2 at Neptune: Imaging science results. *Science* 246, 1422-1449.
- Yamashita, Y., Kato, M. 1997. Viscoelastic properties of polycrystalline solid methane and carbon dioxide. *Geophys. Res. Lett.* 24, 1327-30.
- Yamashita, Y., Kato, M., Arakawa, M. 2010. Experimental study on the rheological properties of polycrystalline solid nitrogen and methane: Implications for tectonic processes on Triton. *Icarus* 207, 972-977.
- 山下靖幸 1999. Non-water Ice のレオロジー. 日本惑星科学会誌「遊星人」8, 34-42.