

令和元年6月5日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18809

研究課題名(和文) 金、白金、銀、銅のグリューナイズン定数の直接決定と新規圧力スケールの提案

研究課題名(英文) Measurement of Gruneisen parameters of gold, platinum, silver, copper and the proportion of new pressure scale

研究代表者

真下 茂 (Mashimo, Tsutomu)

熊本大学・パルスパワー科学研究所・特任教授

研究者番号：90128314

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)： グリューナイズン定数は高圧科学分野で極めて重要な熱力学定数であるが、高圧下ではこれまで誰も測定に成功していない。本研究は常温出発に加えて高温出発のユゴニオを測定することによって、金、白金、銀、銅など圧力スケール物質のグリューナイズン定数を直接決定することを第一の目的とする。そのために熊本大学で開発した高速流しカメラシステムを用いて、金、白金、銀、銅、タングステンの常温出発のユゴニオを10年以上かけて200 GPa以上まで測定し直した。次に、高周波加熱装置を一段式火薬銃に組み合わせた高温ユゴニオ計測システムを開発し、400-800 の高温出発のユゴニオを100 GPaまで計測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

グリューナイズン定数は状態方程式、圧力スケールの議論に不可欠であるが、これまで高圧下では測定できなかったために、超高圧研究は砂上に築かれていると云っても過言ではない。本研究によって金、白金、銀、銅、タングステンで200GPa以上までの常温出発と100GPaまでの高温出発のユゴニオを計測した。その結果、100GPa程度までのグリューナイズン定数を決定し、状態方程式を精密に議論できることとなった。本研究によって、圧力スケール物質の状態方程式の精度、ひいては静的圧縮実験の圧力精度が格段に向上し、高圧相転移や地球内部の層境界の精密な議論が可能になり、地球内部構造の新たな展開に繋がることが期待される。

研究成果の概要(英文)： Gruneisen parameter is indispensable physical constant for the study of equation of state (EOS) of condensed matter, but has never or little been experimentally given at high pressures. The main purpose of this study is to directly determine the Gruneisen parameters of the pressure-scale materials such as Au, Pt, Ag, Cu by measuring the room- and high-temperature Hugoniot data on the basis of the universal Gruneisen equation of state. It took >10 years and we finished the re-measurement of the room-temperature Hugoniot-compression data of Au, Pt, Ag, Cu, W up to >200 GPa by using the high-speed streak camera system which was developed at Kumamoto University. Next, we developed the Hugoniot-measurement system of high-temperature starting sample using a high-frequency heating equipment combined with the powder gun, and measured the high-temperature Hugoniot compression data at 400-800 up to 100 GPa on those elements.

研究分野： 極限状態を用いた物質科学

キーワード： 圧力スケール グリューナイズン定数 衝撃圧縮 金スケール 白金スケール ルビースケール ユゴニオ 強度

d1. 研究開始当初の背景

グリューナイゼン定数(γ)はエネルギーと圧力の関係を表す。高压科学の分野で最も重要な熱力学パラメーターである。現在、高压下のグリューナイゼン定数を決めることができないために、状態方程式の研究では仮定された定数が用いられており、超高压研究は砂上に築かれていると云っても過言ではない。特に、高温高の圧力スケールでは、ユゴニオの測定誤差に加えて、グリューナイゼン定数による誤差が加算され、トータル誤差は極めて大きくなっている。

一方、高压科学の分野では、衝撃圧縮が絶対圧力であることから状態方程式は衝撃圧縮(ユゴニオ)データから熱解析によって求められるか、あるいは、ユゴニオデータから得られた金、白金スケールやルビースケールなどの圧力スケールを用い、静的圧縮実験によって圧力-密度を測定し議論されている。この場合、衝撃圧縮が完全な一軸圧縮でエントロピーの増加により温度上昇が避けられない。従って、ユゴニオから常温圧縮曲線、さらに、高温の等温圧縮曲線の導出にはグリューナイゼン定数が不可欠であるが、超高压下のグリューナイゼン定数の測定には誰も成功していない。

2. 研究の目的

本研究は、先ず常温出発のユゴニオを測定し直し、次に高温出発のユゴニオを測定することによって、これまで誰もできなかった金(Au)、白金(Pt)、銀(Ag)、銅(Cu)、タングステン(W)など主要物質のグリューナイゼン定数を決定することを第一の目的とする。これによって、金、白金、銀、銅、タングステンの常温および高温の精密な状態方程式を導出することができ、新しい金スケール、白金スケール、また、銀、銅、タングステンなどの状態方程式からルビースケールの決定版を提案しようとするものである。本研究による圧力スケールを用いてこれまでの静的圧縮実験を解析し直したり、新たに実験することによって、新しい視点で境界問題など地球内部構造を展開できるものと期待される。また、物質の強度を補正して静水圧縮曲線を議論するためにレーザー速度干渉法(VISAR)を用いて粒子速度履歴の測定も行った。ここではまず常温のユゴニオ測定結果を報告し、次に、高温のユゴニオ測定方法と計測結果を報告する。

3. 研究の方法

1980年代に衝撃圧縮研究の父と云われるロスアラモス国立研究所のMcQueenは常温出発のユゴニオと音速測定による等エントロピー圧縮曲線からグリューナイゼン定数を決める方法を提案した[1]が、いまだに実現されていない。しかしながら、グリューナイゼン型状態方程式が正しいとし、常温出発と高温出発のユゴニオを測定することによって、高压下のグリューナイゼン定数を仮定なしで決定することができる(図3-1参照)。

たとえばタングステンでは800°C程度の高温出発と常温出発のユゴニオの差は100 GPaで5 GPa程度になるのでグリューナイゼン定数を10%以上の精度で決定するためにはユゴニオ圧縮曲線を最低0.5%以上の精度で測定する必要がある。金や白金ではユゴニオの差は100 GPaで10 GPa程度になるので10%以上の精度で決定するためには1%以上に精度が必要になる。しかしながら、金属類のユゴニオはロスアラモス国立研究所などで60年以上前に測定されたデータ[2-4]が今も使われており、誤差が2-3%以上で不十分である。申請者は、これまでに衝撃銃に組合わせた高速回転流しカメラとロングパルス色素レーザーを用いた高速流しカメラシステムを用いて、固体のユゴニオを圧力で最高0.5%以上の精度で測定する平面鏡法、傾斜鏡法システムを確立した[5, 6]。

実験はまずタングステン、銅、金、白金、銀の常温出発のユゴニオを前記の高速流しカメラシステムを用いて測定し直した。次に、高周波加熱装置を1段式火薬銃に組み合わせた高温ユゴニオ計測システムを開発し、400-800°Cの高温出発のユゴニオの計測した。これらのデータを用いて高压下のグリューナイゼン定数を決定する。本稿ではこれらの常温、高温ユゴニオの測定結果について報告する。グリューナイゼン定数の公表は極めて影響が大きく、信頼性が要求されるが、まだ解析が終了していないので本報告ではタングステンのみについて Preliminary な結果を紹介する。

4. 研究成果

4.1 常温出発のユゴニオ

4.1.1 方法

実験は圧縮-せん断衝撃波も発生できるキー付火薬銃[7]と東北大学から移管された二段式軽ガス銃 [8]を用いた(図4-1)。飛翔体速度は三点でのコイルを通過する飛翔体中に埋め込んだ磁石による信号によって測定する。測定誤差は測定スパンが長い(140-150 mm)ので0.1-0.2%程度となる。電磁誘導信号の解析にはORIGINを用いた。

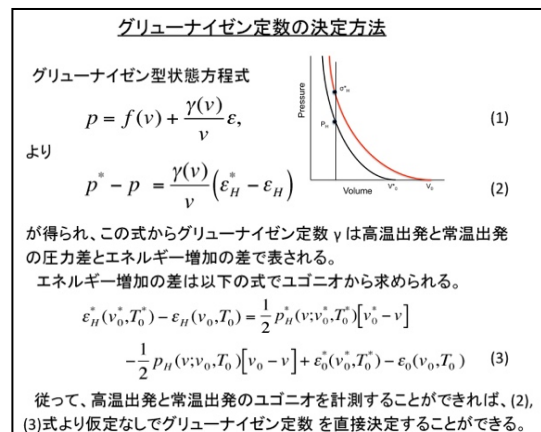


図3-1 本研究におけるグリューナイゼン定数の決定方法



図 4-1 キー付火薬衝撃銃、二段式火薬銃の写真

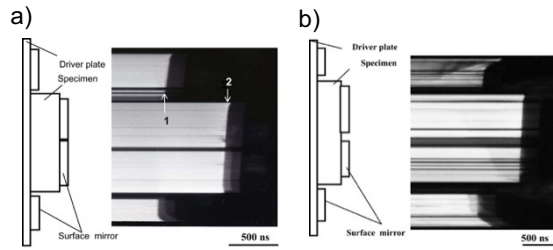


図 4-2 W の平面鏡法流し写真(衝突速度: 1.621 km/s(a) と 3.543 km/s (b), 衝突板、駆動板: W). (スリット幅: それぞれ 2, 4 μm)

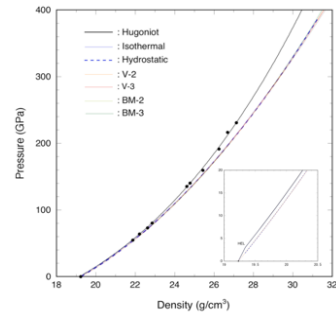
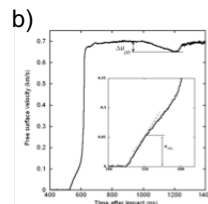
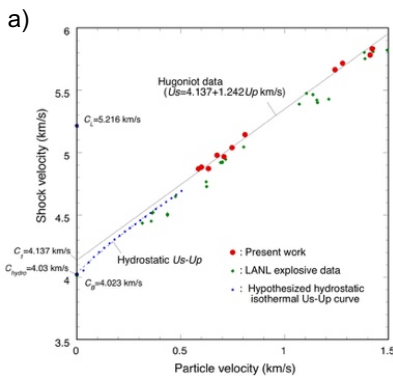


図 4-3 W の Us-Up ユゴニオ計測結果(a)と VISAR による粒子速度履歴 ($V/V=0.703 \text{ km/s}$) (b)

図 4-4 W のユゴニオ圧縮曲線と静水圧縮曲線および EOS 解析結果 ($\gamma/V=一定$)

ユゴニオ (衝撃波速度-粒子速度) の計測は高速流しカメラシステムを用いた。傾斜鏡法、平面鏡法では、時間分解能は流しカメラの流し速度とスリット幅に依存するが、熊大では最大 10 mm/ μs 程度の流し速度の回転鏡式流しカメラとロングパルス色素レーザーを用いる [5,6]。レーザーの有効パルス時間は $\sim 50 \mu\text{s}$ で、ピーク出力は 20 kW 以上で、スリットの幅をキセノンランプを用いる場合と比べ 1/10 程度となり、スリット幅を小さくすることにより時間分解能は 7 ns 程度から 1 ns 以上に向上させることができた。

ガンを用いた平面衝突法によるユゴニオ計測では、衝突板の Bowing 効果と斜め衝突による問題が避けられない。図 4-2 に火薬衝撃銃を用い、試料と駆動板、衝突板に W を用い衝突速度 1.624 と 3.543 km/s で得られた流し写真をそれぞれ示す。この場合の衝突角度は 0.38° , 0.73° 、Bowing 角度は 0.18° , 0.44° であった。本ショットの衝撃波速度の補正は -0.03, 0.06% であり、衝撃波の傾き角度が 2° 以下では補正は 0.1% 以下である。さらに、本研究では、衝突板の Bowing 角度を流し写真から読み取り、その角度による衝撃波速度の現象を ANSYS AUTODYN を用いたシミュレーションを行い、その結果、Bowing による誤差が 0.1% 以下であることを確かめた [6]。従って、1 ショットの衝撃波速度の総合的な測定誤差は一段ガンで 0.30–0.40%、二段ガンで 0.4–0.5% 程度と見積られる。タンゲステンと銅、銀では飛翔板、駆動板共にタンゲステン、銅を用いたので粒子速度は衝突速度の半分になり、誤差は衝突速度と同じ 0.1–0.2% である。

4.1.2 結果

ここでは、先ず衝突板や駆動板に用いるタンゲステン(W)と銅(Cu)のユゴニオの結果を報告し、次に金(Au)、白金(Pt)の結果を記す。

図 4-3(a)に平面鏡法によって得られた W の Us-Up ユゴニオ結果を示す。本結果はロスアラモス研究所の爆薬データより 2-3% 程度高い衝撃波速度を示し、ローレンスリバモア研究所のガンデータとコンシステントである。図 4-2(b)は VISAR による衝突速度が 0.703 km/s の時の粒子速度例である。この時の剪断強度は 1.77 GPa で、Asay らのサンディア国立研究所の結果では 100 GPa までの強度は 1.84 GPa [9] である。ユゴニオ圧縮曲線から静水圧縮曲線を導出し、保存則を用いて、静水圧縮の Us-Up ユゴニオを導出した結果、静水圧縮の Us-Up ユゴニオは粒子速度が 0 の時、4.02 km/s でバルク音速 (4.03 km/s) とほぼ一致することを確かめた [6]。

状態方程式を議論するためには、ユゴニオから強度の効果を補正し、静水圧縮曲線を導出する必要がある。図 4-2 に衝撃圧縮曲線、それから強度を補正した等温静水圧縮曲線、Debye モデルと Mie-Grüneisen モデルを用いて得られた等温圧縮曲線および Vinet と Birch-Murnaghan 状態方程式にフィットした圧縮曲線を示す。400 GPa までどちらの状態方程式もよくフィットしているが、この解析ではとりあえずグリュエナイズン定数 (γ) を $\gamma/V=一定$ として解析した。

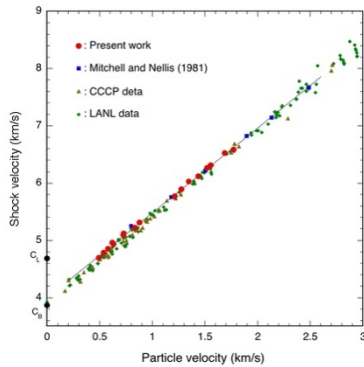


図 4-5 銅の $Us-Up$ ユゴニオ計測結果

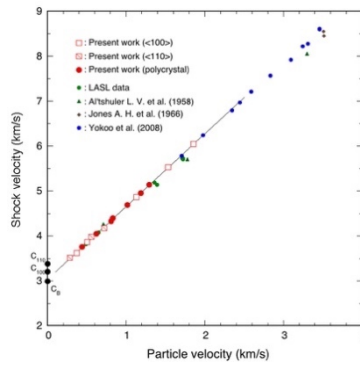


図 4-6 金の $Us-Up$ ユゴニオ計測結果

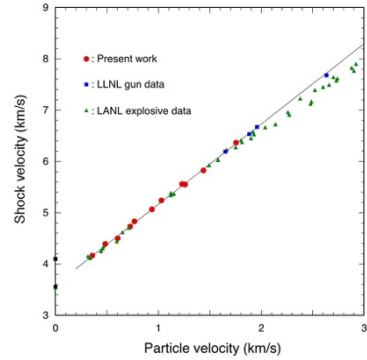


図 4-7 白金の $Us-Up$ ユゴニオ計測結果

銅のユゴニオ測定方法はタングステンと同様である。図 4-5 に平面鏡法によって得られた銅の $Us-Up$ ユゴニオ結果を示す。粒子速度が 1 km/s 以下の領域ではロスアラモス国立研究所の爆薬データより若干高い衝撃波速度を示し、粒子速度が 2 km/s 以上までローレンスリバモア国立研究所のガンデータとコンシステントである。

次に、金の $Us-Up$ ユゴニオ結果を図 4-6 に示す。金と白金の場合、衝突板、駆動板にタングステン、銅を用いたので粒子速度の誤差はタングステン、銅の場合より大きくなる。結果は粒子速度が 1 km/s 以下の領域ではロスアラモス国立研究所のデータとコンシステントで、それ以上では若干高くなり、Yokoo らのガンデータとほぼコンシステントである。しかしながら、Yokoo やの実験では Bowing の効果が大きいので若干低い結果となっていると考えられる。

白金の $Us-Up$ ユゴニオ結果を図 4-7 に示す。結果は粒子速度が 1.5 km/s 以下の領域では、ロスアラモス国立研究所のデータとコンシステントで、それ以上では若干高くなり、ローレンスリバモア国立研究所のガンデータとコンシステントである。金、白金について VISAR によって粒子速度履歴を測定したが、ここでは紙面が限られているので静水圧縮曲線の議論は省略する。また、銅、金、白金の場合、データのバタツキがタングステンに比べて小さくなっている。これはタングステンが硬く brittle な性質を持っているために低圧域で衝撃波面が不安定になるためと考えられる。

4.2 高温出発のユゴニオ

4.2.1 方法

高温のユゴニオを計測するために、高周波加熱によって試料を直接加熱するシステムを製作した[10]。そのために、1000°C以上まで加熱可能な連続 6 kW 以上の高周波加熱電源を導入した。ここで、出発状態の試料温度は試料と駆動板に設置した計 4 つの熱電対で測定する。図 4-8, 4-9 に実験装置の模式図と写真をそれぞれ示し、図 4-10 にアセンブリの写真を示す。試料アセンブリを製作する際には、試料と駆動板表面を鏡面にする。厚みの計測後、試料と駆動板を接着させる。接着には銀ロウ付を使用した。その後、もう一度鏡面研磨を施した。

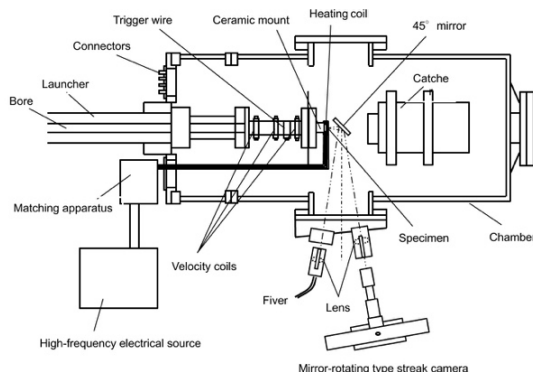


図 4-8 高温ユゴニオ測定システムの模式図

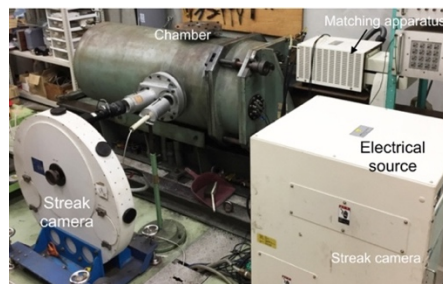


図 4-9 高温ユゴニオ測定システムの写真

4.2.2 結果

図 4-11 に一段式火薬銃を使用し、出発温度が 800°C で、衝突速度 1.552 km/s で得られた高温状態のタングステンの流し写真を示す。この時のスリット幅は 25 μm である。駆動板、試料表面に衝撃波が到達した時の信号より衝撃波速度が得られる。この時の高温ユゴニオは 75.02 GPa で常温ユゴニオより 3.5 GPa 程度高い圧力となり、図 3-1 の(2),(3)式を用いて解析するとグリューナイン定数は 1.1 程度で、標準状態の 1.71 よりも小さく、($\gamma/V=\text{const}$)の場合の 1.46 に比べても小

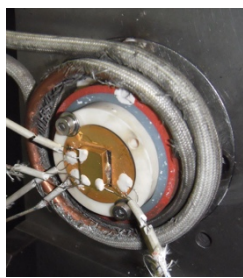
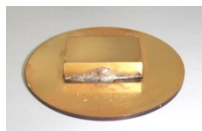


図 4-10 高温ユゴニオ測定実験のアセンブリ写真

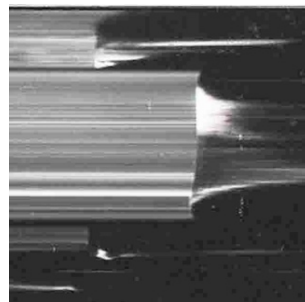
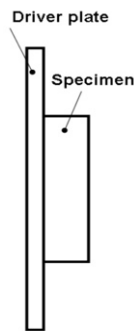


図 4-11 タングステンの流し写真例(出発温度: 800°C, 衝突速度: 1.552 km/s, スリット幅: 25 mm)

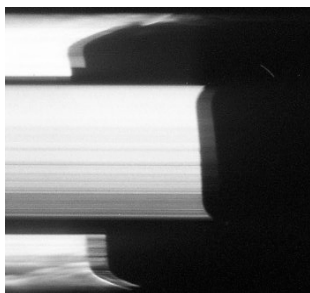
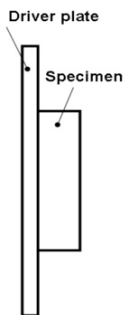


図 4-12 金の流し写真例(出発温度: 609°C, 衝突速度: 1.599 km/s, スリット幅: 25 mm)

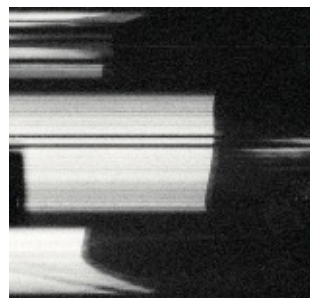
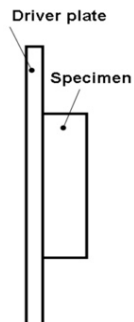


図 4-13 白金の流し写真例(出発温度: 407°C, 衝突速度: 1.169 km/s, スリット幅: 4 mm)

さい値となる。3.2 で述べたように、グリューナイゼン定数の公表は極めて影響が大きく、信頼性が求められるが、まだ解析途中であるために本報告ではタングステンの preliminary な結果のみにとどめる。

圧力スケール物質として重要な金、白金についても実験は終了しているが、解析が終了していないのでここでは高温出発の典型的な流し写真を紹介しておこう。図 4-12 は出発温度が 609°C で、衝突速度 1.599 km/s で得られた高温状態の金の流し写真である。この時のスリット幅は 25 μm である。高い温度でありながら、鮮明な写真が得られている。出発温度が 450°C 程度以下の場合、タングステン駆動板表面の酸化が小さく、スリットを 4 μm と小さくすることができたのでさらに鮮明な写真が得られている。図 4-13 は出発温度が 407°C で、衝突速度 1.167 km/s で得られた白金の流し写真である。この時のスリット幅は 4 μm である。高温でありながら、鮮明な写真が得られている。

5. まとめ

本研究ではタングステン、銅、金、白金、銀の常温出発のユゴニオを高速流しカメラシステムを用いて 10 年以上かけて測定し直した。次に、高周波加熱システムを整備し、400-800°C の高温出発のユゴニオを計測した。現在、これらのデータを用いてグリューナイゼン定数を精密に解析中である。グリューナイゼン定数の公表は極めて影響が大きく、信頼性が求められるので、衝撃波の傾き、Bowling の効果を明らかにし、試料厚み、衝突速度、流し写真の歪みや写真上の測定誤差などを総合的に精査して、グリューナイゼン定数を公表する。その結果を用いて、金、白金、銀、銅、タングステンの常温、高温の状態方程式を明らかにし、金、白金スケール、ルビースケールを確定して公表する予定である。

著者は、今後、本研究による圧力スケールが静的圧縮実験で多くの研究者に採用されることを期待する。また、著者は新しい圧力スケールを用いてこれまでの静的圧縮実験を解析し直すことによって、物質の高圧相転移点、さらに地球内部の層境界の再検討を行いたいと考えている。

参考文献

1. R.G. McQueen, J.N. Fritz, AIP Conference Proceeding 78, 193 (1982).
2. R.G. McQueen, S. P. Marsh, J. W. Taylor, J. N. Fritz, and W. J. Carter, in *High-Velocity Impact Phenomena*, ed. R. Kinslow (Academic Press, New York, 1970), p. 244.
3. S. P. Marsh, *LASL Shock Hugoniot Data* (University of California press, 1980).
4. L. V. Al'tshuler, Sov. Phys. Usp. 8, 52 (1965).
5. T. Mashimo, Y. Zhang, M. Uchino, and A. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys, 48, 096506 (2009).
6. T. Mashimo, X. Liu, M. Kodama, E. Zaretsky, M. Katayama, K. Nagayama, J. Appl. Phys. 119, 035904-1-13 (2016).

7. T. Mashimo, S. Ozaki and K. Nagayama, Rev. Sci. Instrum. 55, 226 (1984).
8. Y. Syono and T. Goto, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. A 29 17 (1980).
9. J. R. Asay, L. C. Chhabildasa, and D. P. Dandekar, J. Appl. Phys. 51, 4774 (1980).
10. K. Oka, K. Ogata and T. Mashimo, Appl. Mech. Materials 566, 525-529 (2014).

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〕 (1 件)

1. Isotropic phase transition of single-crystal iron (Fe) under shock compression, X. Liu, T. Mashimo, N. Kawai, T. Sano, and X. Zhou, J. Appl. Phys. 124, 215101 (2018).

〔学会発表〕 (計 5 件)

1. Anisotropic elastic-plastic transition of MgO under shock loading, X. Liu, K. Ogata, X.M. Zhou, W.J. Nellis, T. Sekine and T. Mashimo, July 9–14, 2017; St. Louis, Missouri, USA.
2. (Invited) Measurement of precise Hugoniot data and Grüneisen parameters of pressure-scale materials, T. Mashimo, T. Katsuyama, X. Liu, A. Yoshiasa, E. Zaretsky, K. Nagayama, The 26th International Conference on High Pressure Science & Technology (AIRAPT 26) August 18-23, 2017, Beijing, China.
3. (Invited) Intrinsic dynamic strength of diamond, T. Mashimo, X. Liu, M. Tokuda, N. Kawai, H. Sumiya, T. Irifune, K. Fujino, Science and Technology of Nano-Polycrystalline Diamond 2019 (STNPD-2019), February 28-March 2, 2019, Ehime, Japan.
4. ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界と強度 II、真下 茂、Xun Liu、徳田 誠、川合伸明、角谷均、入船徹男、藤野清志、第 58 回高圧討論会、名古屋大学、名古屋、平成 29 年 11 月 8-10 日。
5. ダイヤモンドのユゴニオ弾性限界と強度 III、真下 茂、Xun Liu、徳田 誠、川合伸明、角谷均、入船徹男、藤野清志、第 59 回高圧討論会、岡山理科大学大学、岡山、平成 30 年 11 月 26-28 日。

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：川合 伸明

ローマ字氏名：Kawai Nobuaki

所属研究機関名：熊本大学

部局名：パルスパワー科学研究所

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：60431988

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：Yinguei Fe

ローマ字氏名：Yinguei Fe

研究協力者氏名：Xun Liu

ローマ字氏名：Xun Liu

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。