

衝撃超高压による無機化合物の相転移・化学反応

東京工業大学 応用セラミックス研究所
セキュアマテリアル研究センター
阿藤 敏行

共同研究者

川合 信明 (JAXA)
菊地 昌枝 (東北福祉大感性研)
伊藤 俊 (東北大金研)
湯蓋 邦夫 (東北大金研)
新子 亮 (東工大院・現 昭和電線)
向川 真太郎 (東工大院)
後藤 茂太 (東工大院)
中島 智樹 (東工大院)
(株)ニッカトー 試料提供

東京工業大学 応用セラミックス研究所



- 二段式軽ガス銃 (He) 20 mm
- 一段式火薬銃 20 mm
- 一段式火薬銃 200 mm

概要

はじめに

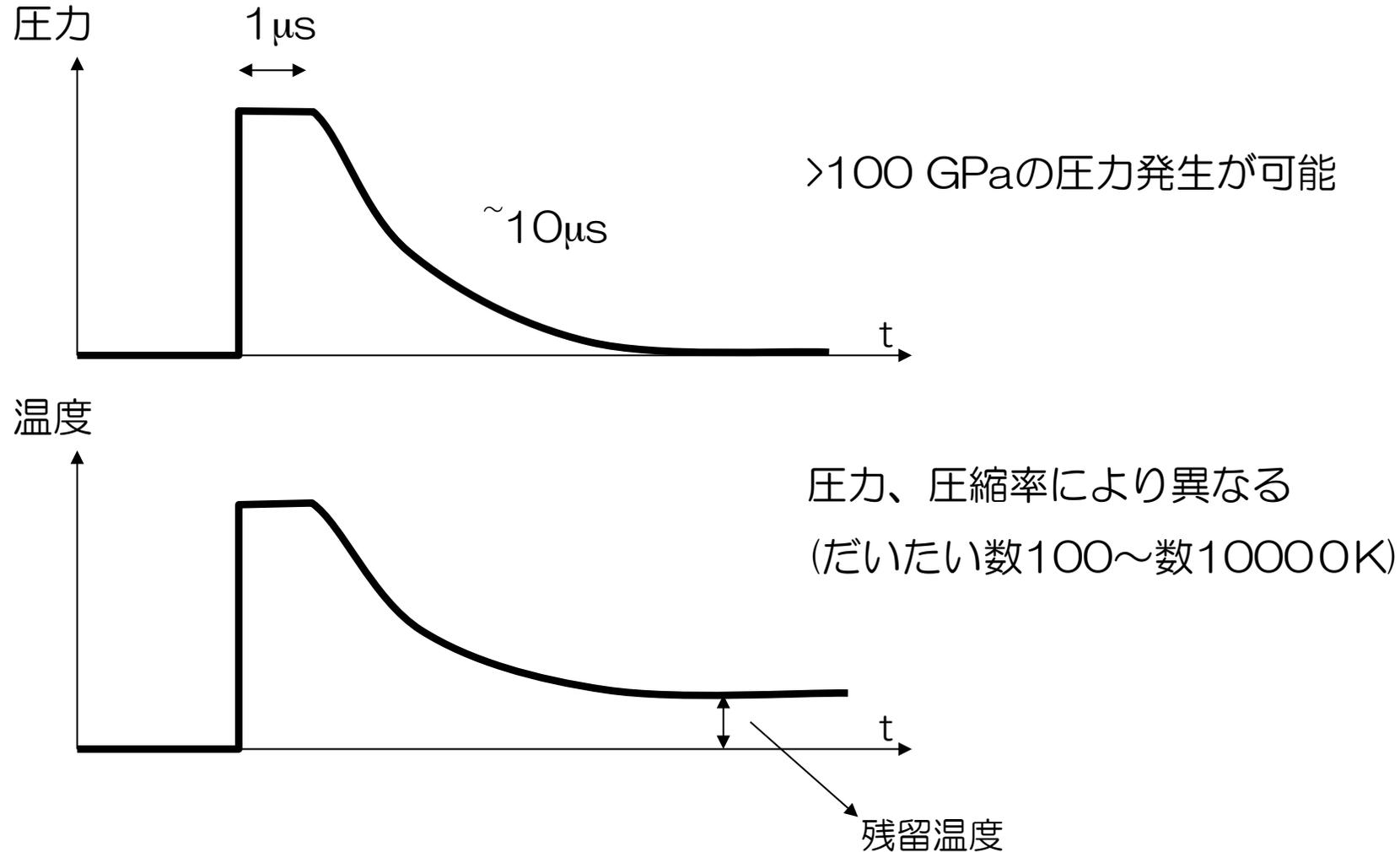
- 衝撃圧縮による物質変化
- 東工大応セラ研の衝撃実験装置
- 衝撃回収実験

衝撃圧縮を使った機能性発現の試み

- ムライトの衝撃誘起相転移とナノ破砕・その応用
- けい酸カルシウム水和物トバモライトのアモルファス化と水分吸収・吸着能の変化
- 金属ガラスーセラミックスの衝撃接合
- 回収実験におけるランプ波圧縮による準安定相の凍結

まとめ

衝撃波過程 (単純な平面衝撃波の場合)



高温・高圧の発生方法
ただし、”パルスの”である点が特徴

衝撃誘起による物質変化の特徴

弾性限界を遥かに超えた応力 → 流体的な振る舞い
静水圧的な超高压高温状態だが…

時間のファクター ($\sim 1 \mu\text{s}$)

核からの結晶成長による拡散プロセスは不利

電子遷移、変位型相転移、アモルファス化

波動としての性質

相転移の結晶方位依存性、界面での擾乱など

非拡散型、非平衡な相変化

新機能材料を作り出す特異なプロセスとして利用可能

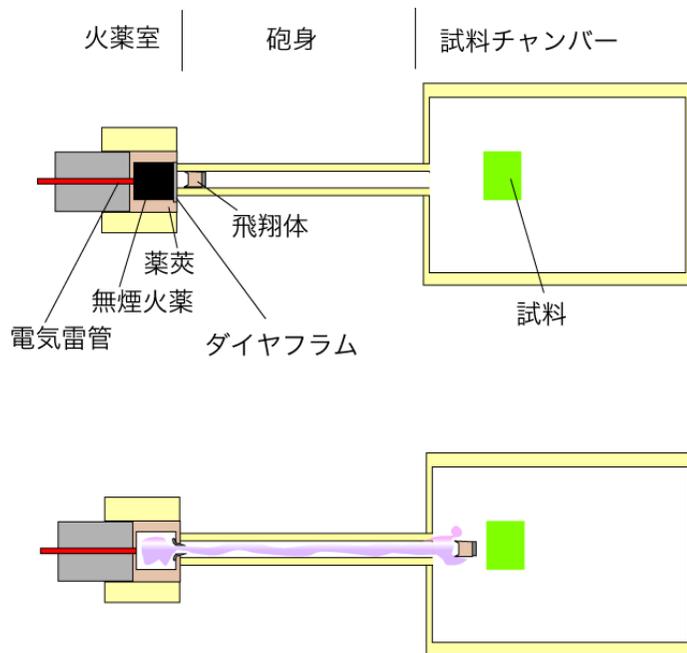
高速衝突による衝撃波の発生

一段式火薬銃

全長 5m 口径20mm

飛翔体 ~20g

2 km/s 50 ~ 100 GPa

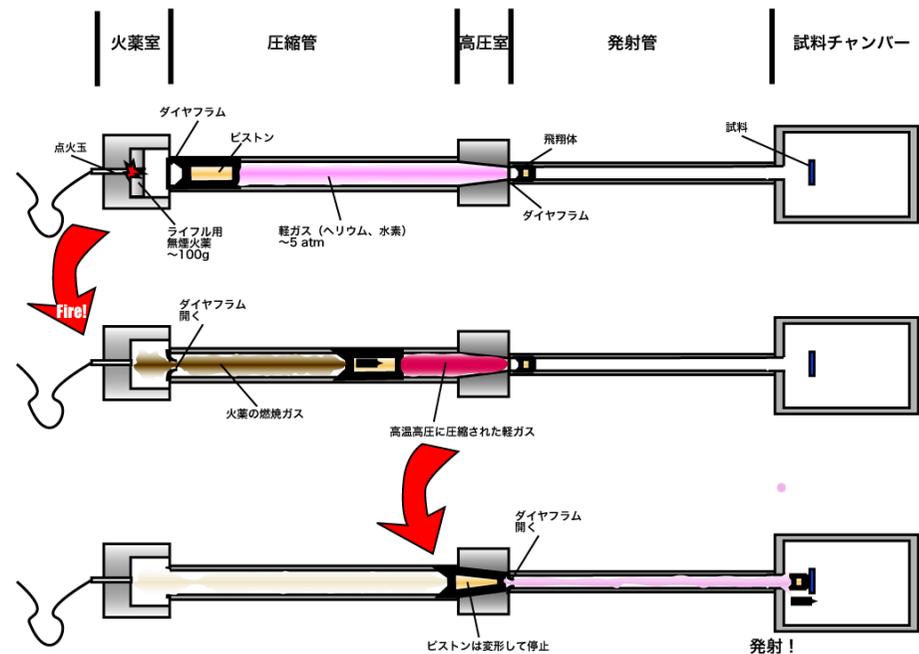


二段式軽ガス銃

全長 10m 口径20mm

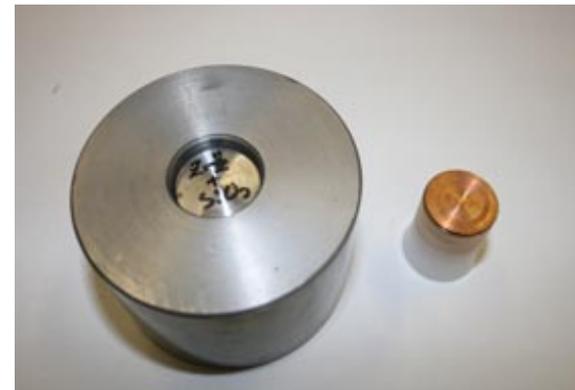
飛翔体 ~20g

4km/s >200 GPa



9.2 km/s (国内最速! 世界2位)

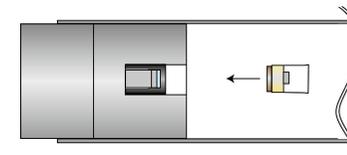
衝撃圧縮により誘起される相変化／化学反応を使った
新規物性をもった材料の探索 → 回収実験が主



試料： $\Phi 10\sim 14$ mm, t 1~3 mm

金属製回収容器に収納

~100 GPaまでの回収実験



XRD, SEM, TEM, 熱重量分析
EPMAなど、固体化学的評価



概要

はじめに

- 衝撃圧縮による物質変化
- 東工大応セラ研の衝撃実験装置
- 衝撃回収実験

衝撃圧縮を使った機能性発現の試み

- ムライトの衝撃誘起相転移とナノ破砕・その応用
- けい酸カルシウム水和物トバモライトのアモルファス化と水分吸収・吸着能の変化
- 金属ガラスーセラミックスの衝撃接合
- 回収実験におけるランプ波圧縮による準安定相の凍結

まとめ

ムライトのナノ破砕と対スペースデブリバンパーへの応用

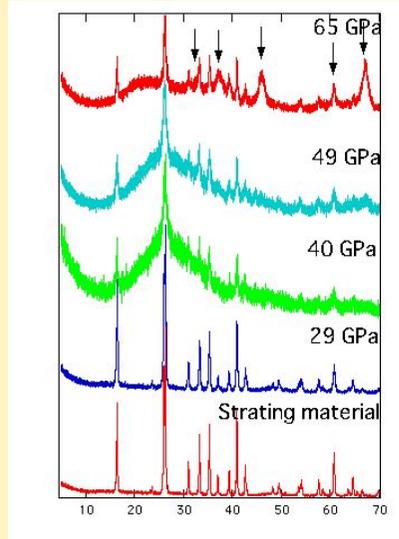
衝撃誘起相転移に伴い、結晶方位を揃えたまま、ナノ粒子に破砕

ムライト $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
一般的な耐火物

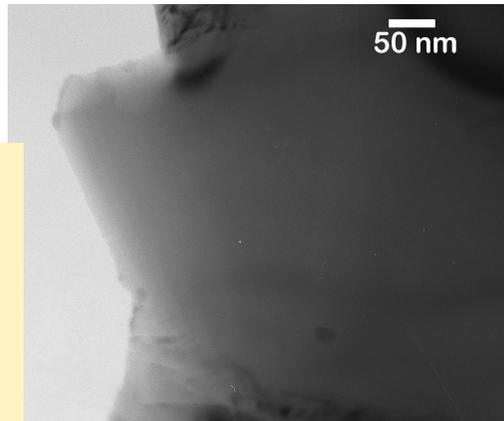
衝撃圧縮曲線

✖ イメージを表示できません。メモリ不足のためにイメージを開くことができないか、イメージが破損している可能性があります。コンピューターを再起動して再度ファイルを開いてください。それでも赤い x が表示される場合は、イメージを削除して挿入してください

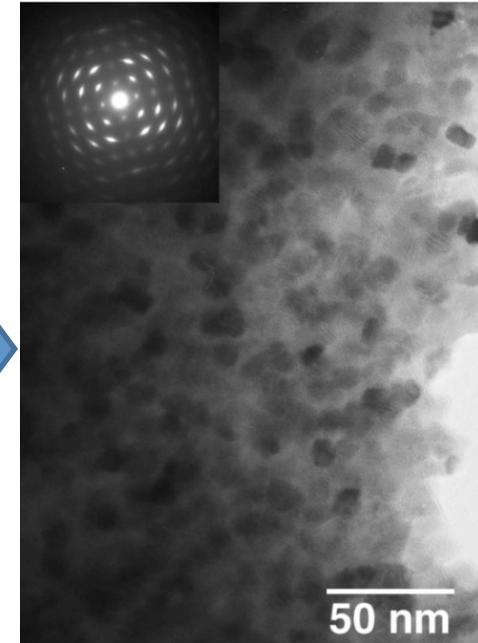
回収試料の粉末X線回折



30 (高圧イ
ト
相転移圧以上でアモルファス化



出発試料



46GPa

ムライトセラミックスのナノ微細化
ナノ微粒子となる際のエネルギー吸収
微粒子の飛散による運動エネルギーの分散効果

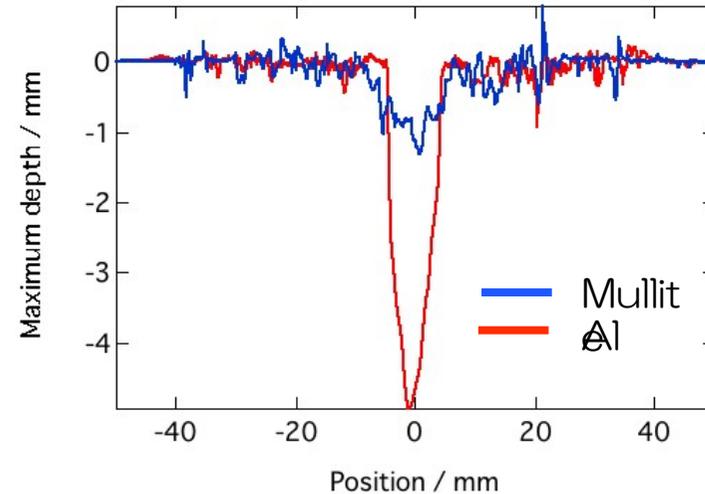
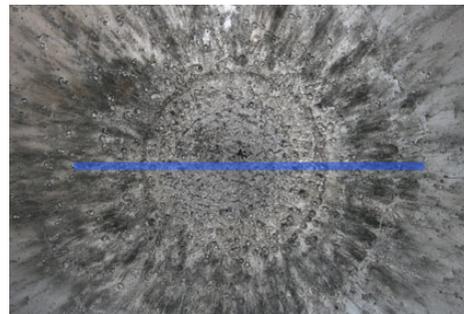
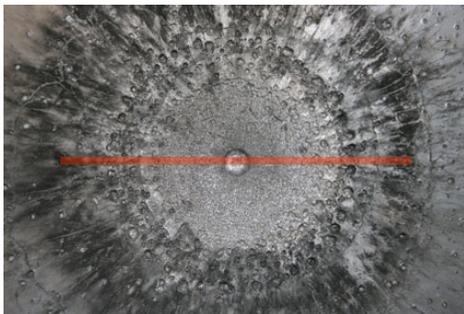
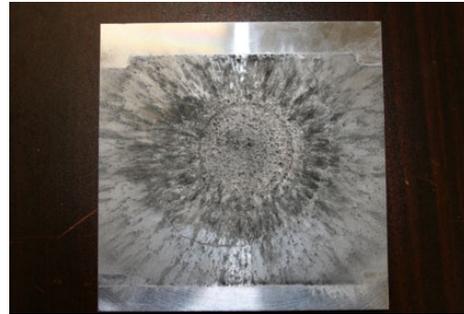
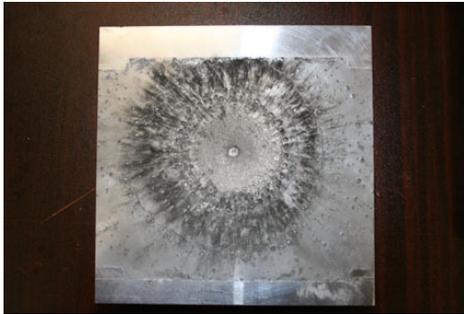
Whippleバンパー?

アルミ合金バンパーとムライトバンパーとの比較

5.5 km/s 域

Al bumper
5.51 km/s

Mullite bumper
5.61 km/s



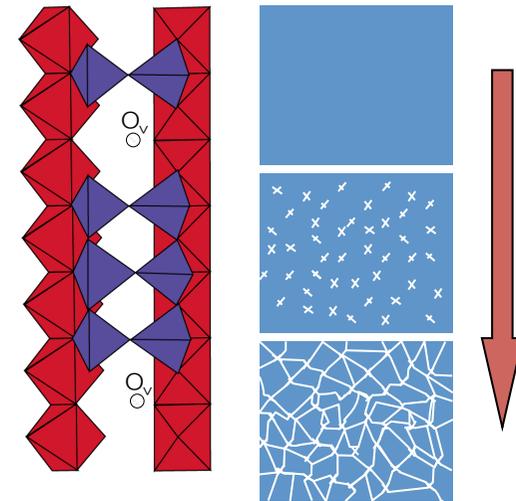
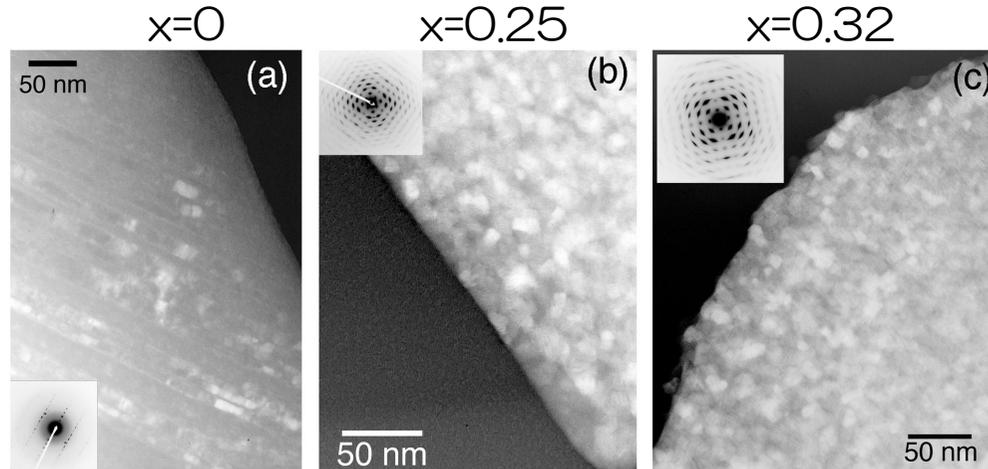
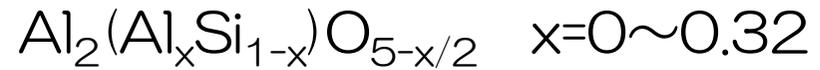
全体的にムライトバンパーの方がダメージが小さい

バンパー由来の破片によるダメージは明らかにムライトが小さい

ムライトのナノ破砕はなぜ起こるのか??

ナノ破砕を生じる要因

化学組成 (酸素欠損) による違い

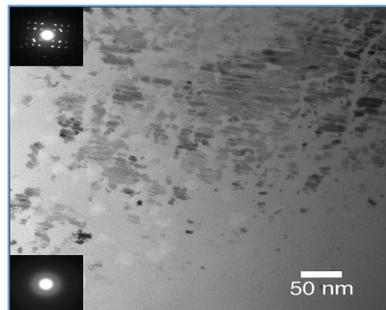


結晶構造による違い
シリマナイト

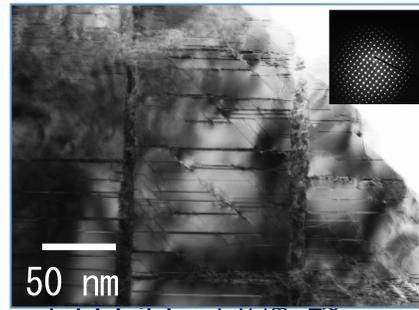


アンダルサイト

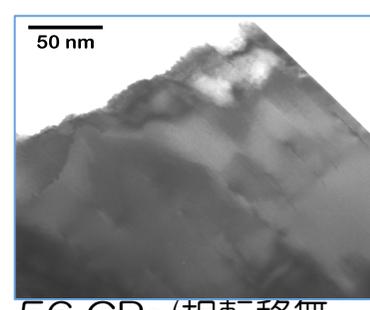
カイヤナイト



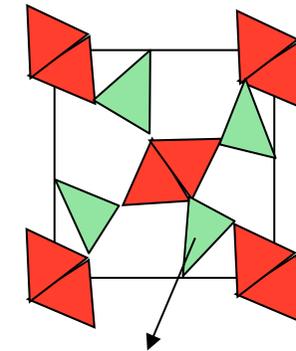
48 GPa (相転移後)



52 GPa (相転移後)



56 GPa (相転移無し)

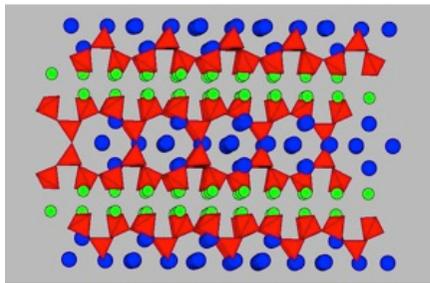
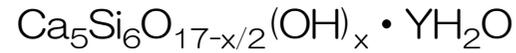


特定のAl³⁺の配位数により、相転移圧と微細構造が影響

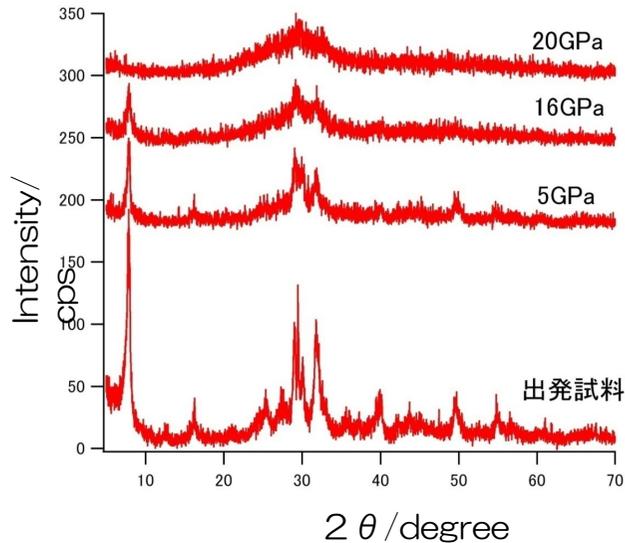
壊れ方がプログラムされた新しい概念の構造材料

けい酸カルシウム水和物トバモライトの 衝撃誘起アモルファス化転移と異常な水吸着能

特異な層状構造をもつけい酸カルシウム水和物
建築構造材料 (ヘーベルハウス)
層間へのインターカレーション

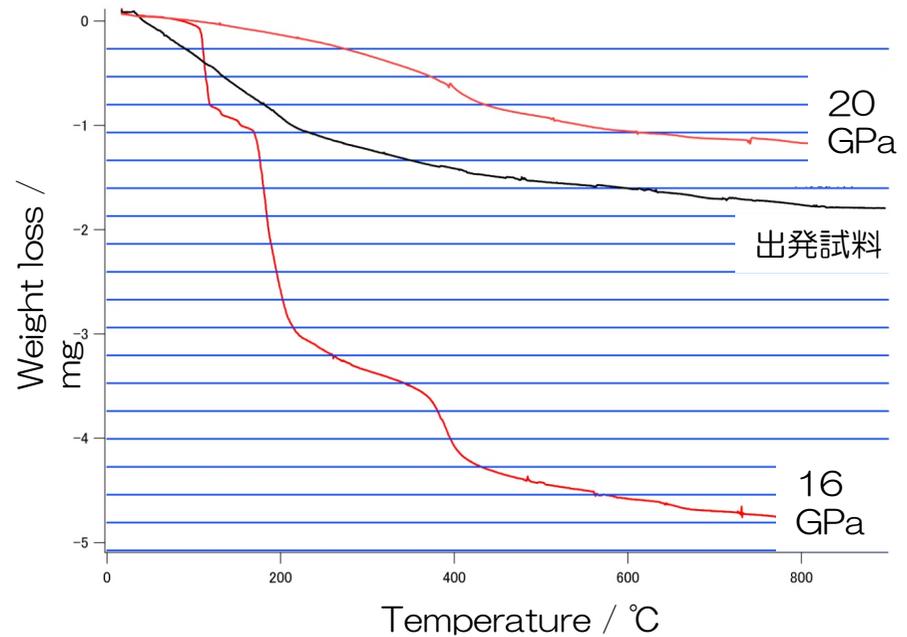


衝撃誘起アモルファス化



層状構造を保ちつつ、アモルファス化?

熱重量分析

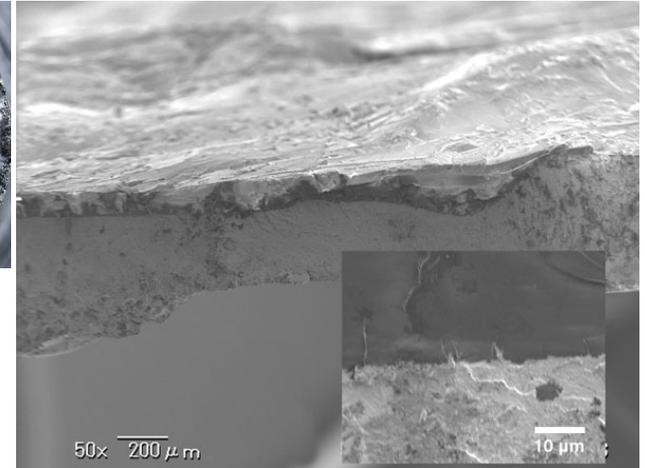
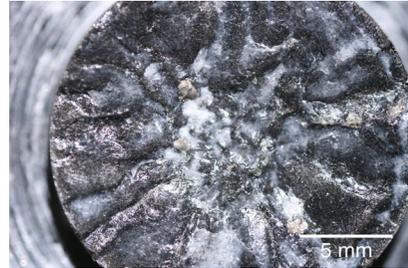


衝撃圧縮により得られたアモルファス相は異常な水分吸着能を示す場合がある

金属ガラス-セラミックス界面の衝撃接合

衝撃圧縮

~1 μ sの極短時間プロセス
界面/粒界での特異な化学反応



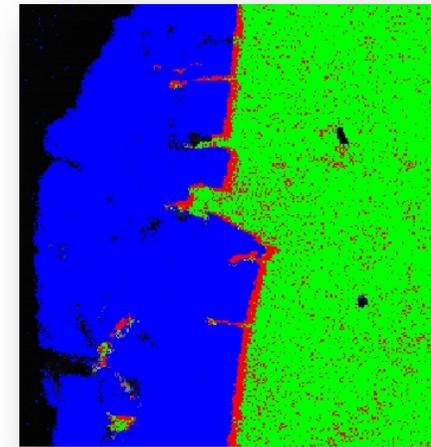
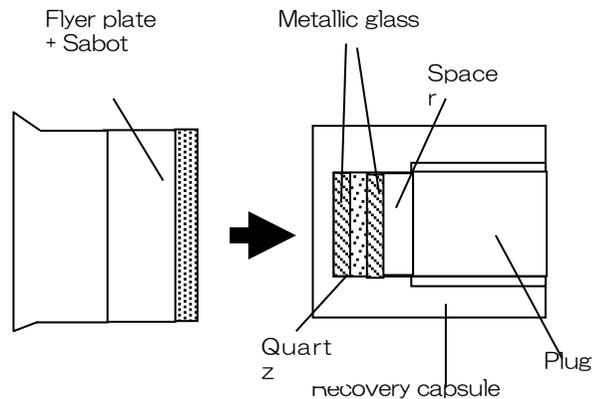
準安定なバルク金属ガラス

+

セラミックス

金属ガラス-セラミックス接合界面
生体材料、環境エネルギー材料などへの応用

透明なSiO₂ガラスで薄くコーティング (30-100 μ m)

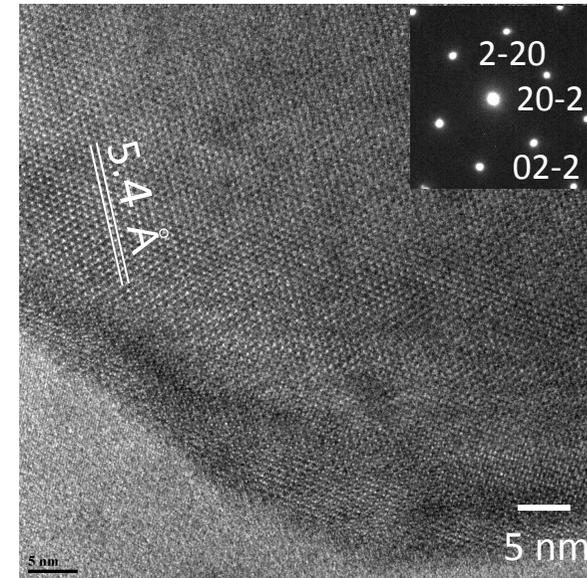
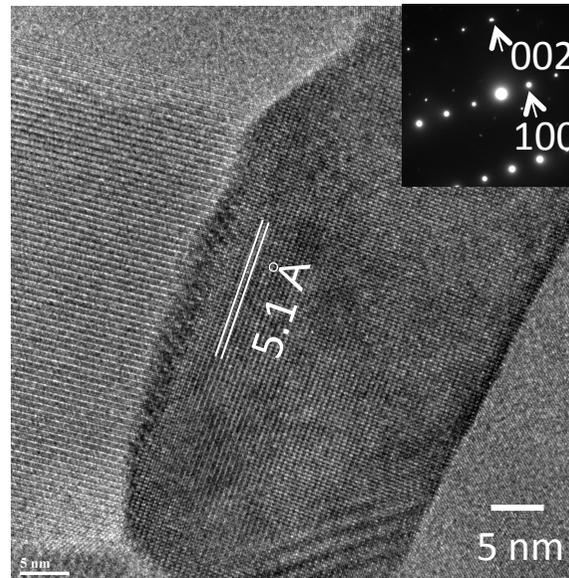
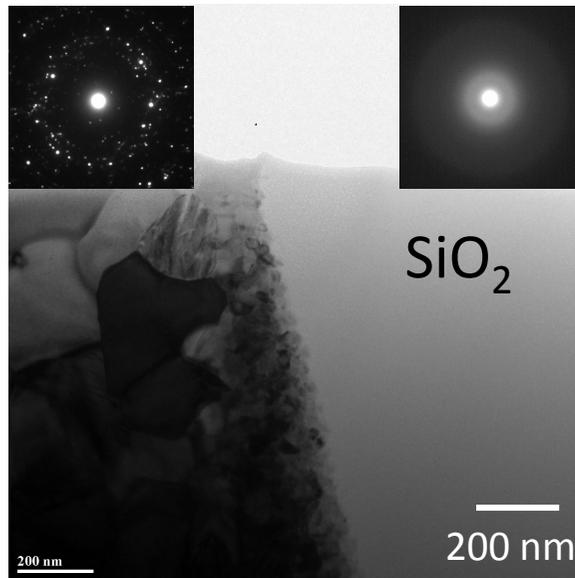


SiO₂ガラスと金属ガラスの接合部
化学反応が示唆される

金属ガラスーセラミックス接合界面のTEM像

※ ZrO_2 $a=5.17$, $b=5.26$,
 $c=5.30(\text{\AA})$ $\beta=80.17(\text{deg})$

※ Si $a=5.43(\text{\AA})$

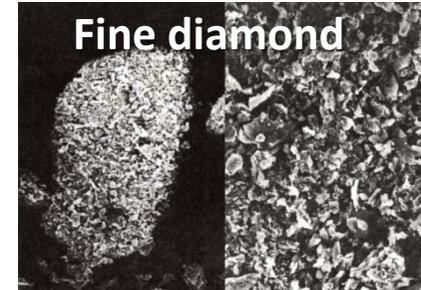
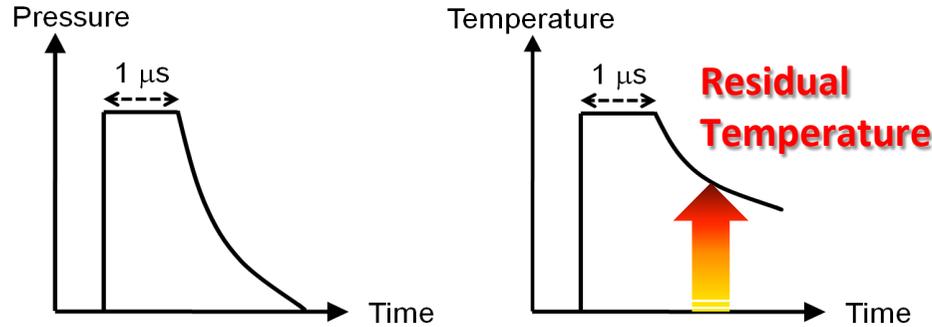


接合界面では金属ガラスは結晶化

界面に ZrO_2 と Si が析出 → 酸化還元反応
化学反応を伴う強固な結合

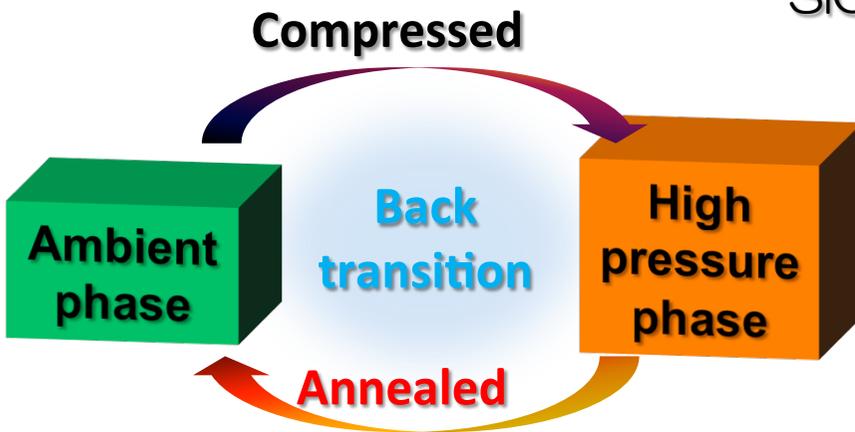
準安定な試料回収の大きな問題

“残留温度”

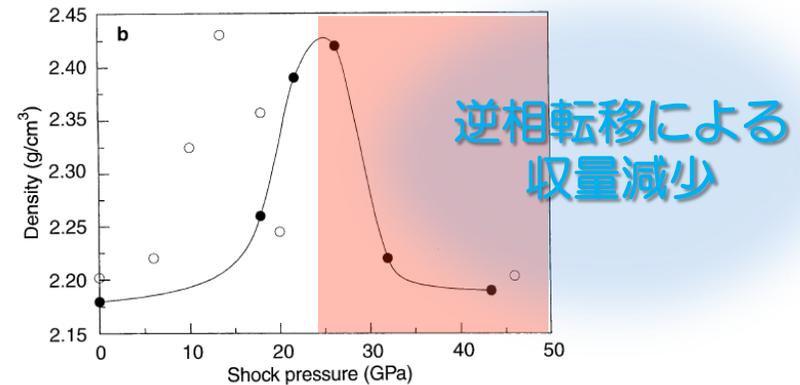


銅粉により急冷

粉体試料、圧縮比の大きな試料で顕著



SiO₂ガラスの衝撃圧密化 [1]

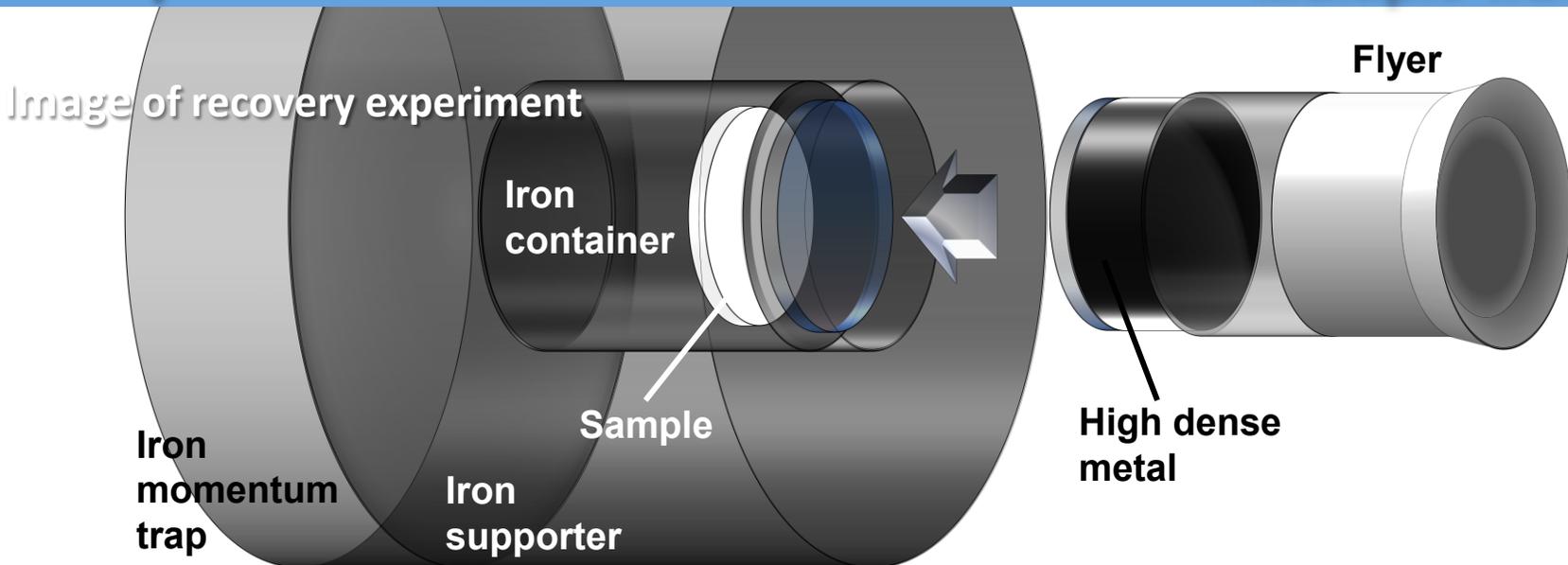
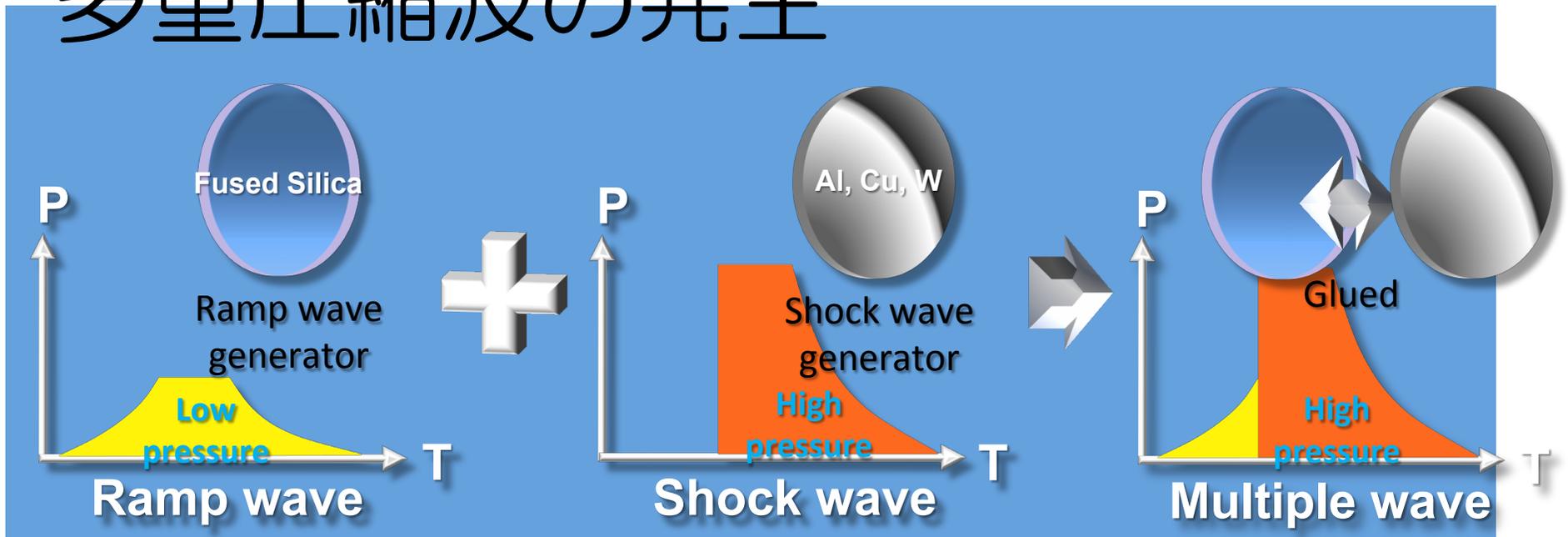


[1] Okuno et al., Phys. Chem. Miner. 26 (1999) 304.

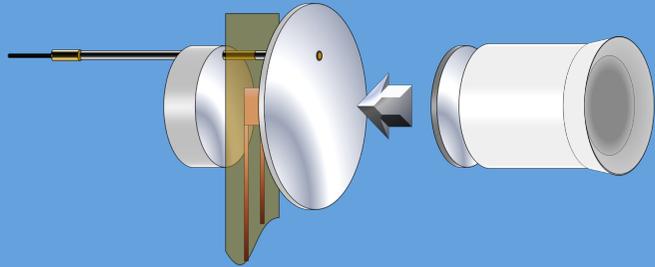
不連続な衝撃加圧過程 → 連続的な等エントロピー的圧縮

➡ 残留温度の低下による準安定相の凍結

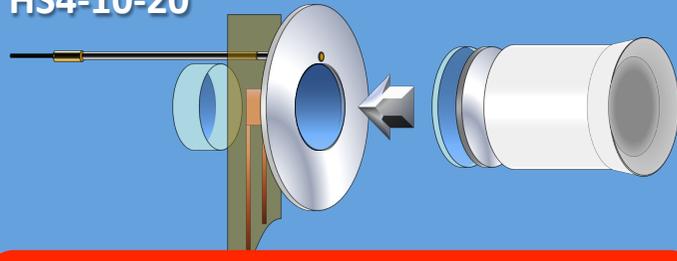
多重圧縮波の発生



Al-Al impact HS4-10-8



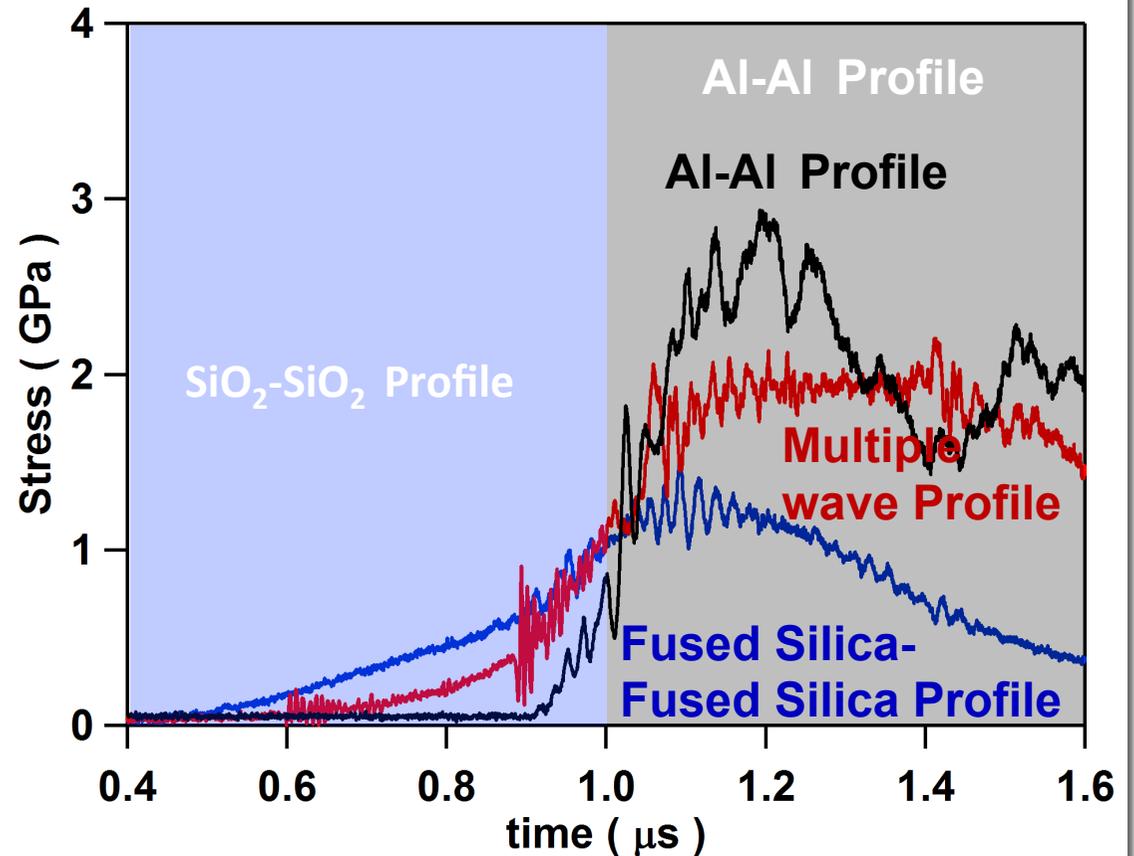
Fused silica –Fused silica impact HS4-10-20



Multiple structure HS4-10-21

× イメージを表示できません。メモリ不足のためにイメージを開くことができません。イメージが破損している可能性があります。コンピューターを再起動して再度ファイルを開いてください。それでも赤い×が表示される場合は、イメージを削除して再入力してください。

PVDF gauge measurement



Shot #	Impactor material	Target material	Impact vel. (km/s)	Stress, P _T (Impedance match) (GPa)	Peak voltage (V)	Stress, P _p (GPa)	Stress ratio (P _p /P _T)
HS4-10-8	Al2024	Al2024	0.485	3.82	6.30	2.94	0.769
HS4-10-20	Fused silica	Fused silica	0.408	2.46	3.92	1.54	0.627
HS4-10-21	Al2024+ Fused silica	Al2024+ Fused silica	0.436	2.94	5.20	2.21	0.750

まとめ

衝撃圧縮法を用いた材料開発

極短時間のパルス的な極限状態

非平衡的な過程

出発物質に強く依存した微細組織や相 (ムライト、トバモライト)
準安定状態を保ったままでのプロセッシング (金属ガラス)

破壊現象 から生産的なプロセスへ

(偽) 等エントロピー的圧縮の材料合成への適用
→ 新規化合物の合成へ

東京工業大学 応用セラミックス研究所

応用セラミックス研究所は全国共同利用研究所として共同研究を強く推進しています

40万円または20万円の旅費の支給

宿泊施設はなし

詳しくはWebサイトを御覧下さい。

H24年度の共同利用申請の締め切りは2012年1月27日(金)です