

放射光時間分解 X 線回折法を用いた
ジルコニアの衝撃圧縮下での相転移挙動の解明

2020 年 1 月

高 木 壮 大

放射光時間分解 X 線回折法を用いた
ジルコニアの衝撃圧縮下での相転移挙動の解明

筑波大学大学院
生命環境科学研究科
地球進化科学専攻
博士（理学）学位論文

高 木 壮 大

目次 (Contents)

目次 (Contents)	iii
図目次 (List of Figures)	vi
表目次 (List of Tables)	viii
要旨 (Abstract)	ix
第 1 章 序論	10
1-1. 緒言	10
1-1-1. 地球惑星科学における衝撃現象	10
1-2. 衝撃現象の理解	11
1-2-1. 衝撃下でおきる現象のその場観察実験	12
1-3. 放射光・XFEL 施設における衝撃実験の動向	13
1-4. 本研究の背景	14
1-5. 本研究の目的	14
引用文献	16
第 2 章 衝撃圧縮・解放・破壊現象のその場観察実験システムの整備	21
2-1. はじめに	21
2-2. 目的	21
2-3. 高強度レーザーシステムの整備	22
2-3-1. レーザーシステム	22
2-3-2. タイミング系	23
2-3-3. 均一な平面衝撃波発生のためのレーザーの空間プロファイルのフラットトップ化	23
2-3-4. シーダー	25
2-3-5. 強度測定	25
2-3-6. 2-3 節のまとめ	25
引用文献	37
2-4. 放射光時間分解 X 線回折測定と高強度レーザーシステムの同期	38
2-4-1. はじめに	38
2-4-2. 放射光 X 線回折測定システム光学系	38
2-4-3. タイミング系	38
2-4-4. X 線エネルギー測定	39
2-4-5. データ収集と解析	39
2-4-6. 2.4 節のまとめ	39
引用文献	43

2-5.	レーザー速度干渉計の整備	44
2-5-1.	VISAR の原理	44
2-5-2.	VISAR 光学系の概略	45
2-5-3.	ターゲット位置の設定	46
2-5-4.	光学系の調整	46
2-5-5.	データ収集	48
2-5-6.	2-5 節のまとめ	48
	引用文献	49
2-6.	第 2 章のまとめ	55
第 3 章	レーザー誘起衝撃波の発生とターゲットの状態	56
3-1.	はじめに	56
3-2.	目的	56
3-3.	衝撃用レーザーによる空気中でのレーザーブレイクダウン	57
3-4.	PET フィルムアブレータ	59
3-5.	スポール破壊後の飛翔	63
3-6.	第 3 章のまとめ	66
	引用文献	67
第 4 章	衝撃圧縮下での多結晶 Al の結晶粒微細化と結晶配向ダイナミクス	68
4-1.	はじめに	68
4-2.	第 4 章の目的	68
4-3.	実験方法	69
4-4.	結果	69
4-5.	考察	71
4-5-1.	歪み速度と衝撃圧	71
4-5-2.	圧縮等方性	71
4-5-3.	圧縮下での微細化	72
4-5-4.	圧縮解放過程	72
4-6.	第 4 章のまとめ	73
	引用文献	74
第 5 章	ジルコニアの衝撃下での構造相転移	81
5-1.	はじめに	81
5-2.	目的	83
5-3.	実験方法	83
5-4.	結果	84
5-4-1.	ジルコニア	84
5-4-2.	3Y-TZP	85

5-5. 考察	86
5-5-1. ジルコニアの衝撃下での相転移挙動と相転移境界.....	86
5-5-2. 衝撃圧力指標としての baddeleyite	87
5-5-3. 3Y-TZP の衝撃解放下での相転移挙動.....	87
5-6. 第 5 章のまとめ	88
引用文献.....	89
総括.....	106
謝辞.....	108

図目次 (List of Figures)

Figure 2-1. Photograph of the established laser system.	27
Figure 2-2. Schematics of the Nd:glass laser system at the NW14A beamline.	28
Figure 2-3. Timing chart of the laser system.	29
Figure 2-4. Intensity reducing system for beam profile measurement.	30
Figure 2-5. Beam profile in focusing region (a) before alignment and (b) after alignment.	31
Figure 2-6. (a) Beam size vs. relative lens position using $f=500$ mm lens. (b) Oscillator beam profile at the image point observed sharp edge of plastic plate on the laser path.	32
Figure 2-7. Beam profiles with and without soft aperture.	33
Figure 2-8. Fully amplified beam profile at the target position.	34
Figure 2-9. Beam profiles (a) with seeder and (b) without seeder.	35
Figure 2-10. Laser pulses timing. (a) Seeder OFF, (b) seeder ON with piezo auto mode, (b) seeder ON with piezo manual mode, and (b) seeder ON with piezo disable mode.	36
Figure 2-11. Schematics of TR-XRD system at the NW14A beamline.	40
Figure 2-12. Timing chart of the TR-XRD measurement.	41
Figure 2-13. Si(111) diffraction X-ray intensities vs. diffraction angle.	42
Figure 2-14. Wide angle Michelson interferometer.	50
Figure 2-15. Optical system of the VISAR at the NW14A.	51
Figure 2-16. Video camera images of (a) a reticle fixture, (b) pinhole ($\phi 200$ μm) along M3 path, and (c) pinhole ($\phi 200$ μm) along both M3 and M4 paths. (d) Streak camera image of the pinhole along M3 path.	52
Figure 2-17. Streak images of fringe with (a) 50 μm and (b) 17.5 μm of streak slit width. The targets were Al foil with a thickness of 100 μm	53
Figure 2-18. Video camera images of (a) M3 path and (b) both M3 and M4 paths for Cu sample. (c) The streak camera image on the focus mode and (d) the streak mode.	54
Figure 3-1. Streak images of laser-irradiated Cu foils under (a) ambient air and (b) vacuum condition.	58
Figure 3-2. (a) Photograph of PET film after laser irradiation. (b) TR-XRD patterns of Al with 25 μm PET film	

and (c) 105 μm PET film.	61
Figure 3-3. (a) Streak image of shocked Al without Al coating PET film and (b) with Al coating PET film. (c) The free surface velocity histories.	62
Figure 3-4. Schematics of diffraction X-ray shift with camera length.	64
Figure 3-5. (a) TR-XRD pattern change of Al after shock release. (b) Camera length shift with delay time.	65
Figure 4-1. Schematic representation of (a) target arrangement and VISAR and (b) XRD measurements.	76
Figure 4-2. Velocimetry data of shocked Al. (a) The streak image and (b) the free surface velocity (U_{FS}).	77
Figure 4-3. Time-resolved XRD images at (a) ambient, (b) 2.9, (c) 5.0, and (d) 15.5 ns. Reconstructed $\{111\}$ pole figures at (e) ambient and (f) 15.5 ns. The red triangle represents $\{110\}\langle 001\rangle$	78
Figure 4-4. Time evolutions of (a) (111) and (b) (200) XRD peaks from polycrystalline aluminum. The dotted and solid lines indicate the observed and smoothed data, respectively.	79
Figure 5-1. Phase diagram of pure zirconia (Ohtaka et al., 2005).	93
Figure 5-2. Velocimetry data of shocked pure zirconia. (a) The streak image and (b) the free surface velocity (U_{FS}).	94
Figure 5-3. TR-XRD images of shock-loaded pure zirconia.	95
Figure 5-4. TR-XRD patterns change of pure zirconia under shock-loaded condition.	96
Figure 5-5. Fit of the TR-XRD on ($\bar{1}11$), (111) and new peaks at 6.5 ns.	97
Figure 5-6. V/V_0 change depend on time after shock-loaded of compressed monoclinic phase (red) and orthorhombic-I phase (blue). The pressures were estimated using third Birch-Murnaghan equation. ..	98
Figure 5-7. Velocimetry data of shocked 3Y-TZP. (a) The streak image and (b) the free surface velocity (U_{FS}). ..	99
Figure 5-8. Determination of the peak shock pressure on 3Y-TZP by impedance matching.	100
Figure 5-9. TR-XRD images of shock-loaded 3Y-TZP.	101
Figure 5-10. TR-XRD pattern change of 3Y-TZP under hock-loaded condition.	102
Figure 5-11. Fit of the TR-XRD at 6.5 ns and 35.3 ns.	103
Figure 5-12. $x-t$ diagram of the 3Y-TZP.	104

表目次 (List of Tables)

Table 4-1. Observed d -spacing at ambient condition, 2.9, and 5.0 ns. Lattice constant calculated based on isotropic compression.	80
Table 5-1. Lattice parameters of compressed monoclinic and orthorhombic phase obtained by Rietveld refinements.....	105

要旨 (Abstract)

衝突現象は太陽系や惑星の形成、進化に必然的な過程である。太陽系の歴史を理解するには、衝突の起きた年代や衝突規模、衝突によって引き起こされる現象を正確に把握しなければならない。そのためには衝突の履歴をもつ鉱物が貴重な情報源になる。隕石、微惑星、惑星同士の衝突によって物体内部には衝撃波が発生し伝播する。この衝撃に対する鉱物の応答を調べる実験は従来、衝撃後の回収試料の観察や衝撃下でのバルク応答情報（衝撃波速度など）計測から行なわれてきた。しかしながら、鉱物が示す重要な特性である結晶構造が衝撃下でどのような応答を示すのかは直接観察されてこなかったため、衝撃下での変形や相転移挙動は未解明な部分が多い。その一例に、ジルコニア鉱物である *baddeleyite* が挙げられる。*Baddeleyite* は地球、火星などの惑星から月、隕石まで幅広い物質中に存在し、U-Pb 年代測定に利用される重要な鉱物である。静的な高圧実験から高圧下で可逆的に相転移することが知られているが、高圧相は凍結されず従来の衝撃実験では *baddeleyite* の衝撃下での相転移挙動は未解明である。

本研究では、放射光時間分解 X 線回折法とレーザー衝撃圧縮法を用いて衝撃下でのジルコニアの結晶構造変化をその場観察から明らかにすることを目指した。実験は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 PF-AR (Photon Factory Advanced Ring) で行なった。まず、隕石衝突規模の衝撃が発生可能な高強度レーザーを整備し、放射光時間分解 X 線回折測定システムとの同期と音速計測のためのレーザー速度干渉計の整備を行なって放射光施設における衝撃実験システムを構築した。

構築した衝撃実験システムを用い、まずテスト試料として多結晶 Al 箔を用いた衝撃実験を行なった。音速計測とナノ秒オーダーでの時間分解 X 線回折測定により衝撃圧縮から解放過程までの変化を細かく観察した。これらから、構築した高強度レーザーによってピーク衝撃圧 21.7 GPa、歪み速度 $4.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ の衝撃波の発生が確認された。多結晶 Al はその圧縮下では、圧縮過程から結晶粒の微細化がおきる事が判明した。また、微細化が圧縮からその後の解放過程までの過程で起きている一方で、結晶配向性は完全にランダムにはならず、もとの配向性を保持することが明らかになった。

ジルコニアの衝撃実験から、14 GPa の衝撃下での構造変化を観察した。その結果、常温常圧で安定な単斜晶相から高圧相である直方晶-I 相への構造相転移が衝撃圧縮過程で起き、衝撃解放過程で単斜晶相に戻ることが明らかになった。直方晶-II 相への構造相転移は観察されなかった。ジルコニアにおいては、直方晶-I 相への *displacive* 型相転移はひずみ速度にかかわらず静的圧縮下と同程度の圧縮で起き、直方晶-II 相への *reconstructive* 型相転移は静的圧縮とは異なる挙動を示すことが判明した。また、イットリウムを含有し正方晶相で安定化した 3Y-TZP (3 mol% yttria-doped tetragonal zirconia polycrystal) についても衝撃実験を行ない、微量元素の相転移挙動への影響を調べた。その結果、27.7 GPa の衝撃圧縮下では正方晶相から他の相への構造相転移は観察されなかった一方で、衝撃解放過程で部分的に単斜晶相への相転移が観察された。このことから、微量元素が濃集した部分で示し得る異なる構造特性が明らかになった。本実験から、ジルコニア鉱物の衝撃下での変化挙動がその場観察から解明され、衝撃の痕跡から隕石衝突履歴を考えるための重要な情報が得られた。

Key words: shock compression, synchrotron-based time-resolved XRD, phase transition, zirconia

第1章 序論

1-1. 緒言

1-1-1. 地球惑星科学における衝突現象

衝突現象は太陽系の形成期から現在に至るまで普遍的におきてきており、太陽系進化の歴史の中心的役割を持っている。物質同士の繰り返しの衝突の中で形成・進化してきた惑星の歴史を理解するためには、衝突の年代や規模を把握し、さらには衝突によって引き起こされる現象を理解することが必要不可欠である。

太陽系形成初期段階では原始太陽系星雲の塵やガスが集まり固体粒子を形成していったと考えられている (Montmerle et al. 2006)。現在知られている太陽系最古の固体物質の年代は CV コンドライト中の CAIs (calcium-aluminum-rich inclusions) の 45.672 ± 0.006 億年前である (Amelin et al. 2002)。この年代の太陽系星雲は非常に還元的な環境であり (Grossman et al. 2008)、その環境下で固体物質が形成されていた。固体物質同士で衝突、合体を繰り返して微惑星を形成し、さらに微惑星が衝突、合体を繰り返して集積し巨大惑星のコアや地球型惑星を形成したという説は広く受け入れられている。地球形成期には月を形成したと考えられている大規模な衝突であるジャイアントインパクトがおきたと考えられている。さらに、地球史においてもっと最近では地球への隕石衝突が生命にも大きな影響を与えた。例えば、~180 km 規模の隕石衝突の痕跡が現在のメキシコのユカタン半島に残されており (Hildebrand et al. 1991)、白亜紀末の恐竜類等大型生物の大量絶命を引き起こした可能性が考えられている (e.g. Schulte et al. 2010)。以上のように、太陽系の形成から現在に至るまで様々な規模の数限りない固体の衝突がおきてきた。

これら太陽系や惑星の歴史を考える上では鉱物が重要な情報源となる。電界放出型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM : Field Emission-Scanning Electron Microscope) や透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) による観察技術の進展に伴ってミクロな情報まで観察することができるようになり、新しい鉱物の発見が相次いだ。現在、約 5500 種の鉱物が認識され、国際鉱物学連合 (International Mineralogical Association) が作成している鉱物リストに記載されている。中でも、隕石中の鉱物には太陽系形成の様々な段階の情報が残されており、多くの研究者による観察が行われてきている。現在、隕石中から報告されている鉱物は約 435 種知られている (Rubin and Ma 2017)。

隕石中の鉱物には衝突の痕跡が残っている場合が多い。衝撃によって鉱物には例えば、割れ、双晶変形、塑性変形、モザイク化、再結晶化、高圧相転移、ガラス化、メルト化などが引き起こされる。中でも、衝撃による高圧相への相転移で形成される高圧鉱物は隕石中から数多く報告されており (Tomioka and Miyahara 2017)、その相転移カイネティクスや元素拡散などをもとに衝撃圧や圧縮継続時間などの衝突履歴に関する貴重な情報を与える。ここから得られる衝突規模の制約に加えて、年代測定の情報を組み合わせることで、太陽系や地球の進化史のモデルにより厳密な制約を加えることができる。

衝突規模とその年代の推定が隕石中の鉱物に基づいてなされている一例として、khatyrka 隕石が挙げられる。khatyrka 隕石は、現在地球上の鉱物からは見つからない準結晶構造という特殊な結晶構造を持つ準結晶鉱物 (icosahedrite ($\text{Al}_63\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$), decagonite ($\text{Al}_{71}\text{Ni}_{24}\text{Fe}_5$)) を含んでいる隕石である (Bindi

et al. 2009, Bindi et al. 2015). 準結晶鉱物の形成要因を明らかにするため、隕石中に残された履歴が詳しく調べられた (Hollister et al. 2014). その研究では、katyrka 隕石に含まれる鉱物の詳細な顕微観察が行われ、5 GPa 以上で形成される高圧鉱物である ahrensite (SiFe_2O_4) の存在や、 $\sim 10^2\text{--}10^3$ K/s の急冷によって形成される khatyrkite (CuAl_2) と Al の波状共晶組織の存在も確認され、具体的な衝撃圧の制約には至っていないが、khtyrka 隕石が衝突の衝撃による急激な温度圧力の上昇とその後の急冷を経験したことが示唆されている。また、olivine 粒子の酸素同位体比から形成年代の推定も同研究内で行われ、約 45 億年前の原始太陽系星雲の還元環境下で起きた衝突の衝撃で準結晶鉱物が形成されたという推定に至っている。

地球に残っている衝突の痕跡の理解にも鉱物から得られる情報が利用される。地球に残っている隕石衝突跡には例えば世界最古の衝突跡として知られている南アフリカの Vredefort 衝突盆やカナダの Sudbury クレーター、またメキシコの Chicxulub クレーターが挙げられる。これらは堆積層序に加え、zircon, monazite, baddeleyite による年代測定も用いる事で衝突時期の推定が行われている (e.g. Hildebrand et al. 1991, Heaman 1997, Moser 1997). また、衝突規模の推定に広く用いられる quartz の平面変形構造 (PDFs: Planar Deformation Features) からの衝撃圧の推定 (Grieve et al. 1996) に加えて、zircon や baddeleyite の衝撃による変形から衝突規模の推定やその分布の解析も試みられている (Moser et al. 2009, White et al. 2018).

惑星進化や地球の地質進化の過程を理解していくには、鉱物に残されているわずかな痕跡の形成要因を正確に把握することが重要である。

1-2. 衝撃現象の理解

凝縮体の衝撃波物理に関しては 1950 年代以降数多くの研究が行われてきた。保存則を用いることで直接的に圧力と体積を決定することが可能であり、高圧下での状態方程式を求める研究が進められてきている。また静的な高圧実験では到達できない圧力の発生が可能であり、より高い圧力域の圧力スケールの研究が行われてきた。

以下に衝撃圧縮状態の記述について簡単に述べる。衝撃波は媒体の密度、圧力、温度の上昇を伴う不連続な応力波である。衝撃波の伝播による衝撃圧縮状態を決定するには、一般に、衝撃波が伝播する媒体を連続体とみなし、密度 ρ 、圧力 P 、内部エネルギー E 、衝撃波速度 U_s 、粒子速度 u_p を用いて、以下の質量保存、ニュートンの第 2 法則、エネルギー保存の各方程式が用いられる。

$$\begin{aligned}\rho_0 U_s &= \rho(U_s - u_p) \\ P - P_0 &= \rho_0 U_s u_p \\ P u_p &= \frac{1}{2} \rho_0 U_s u_p^2 + \rho_0 U_s (E - E_0)\end{aligned}$$

これらの内、2つのパラメータを決定すれば状態が決まる。一般的に U_s と u_p が実験から求められ、状態方程式が決定される。また、上の 3 式から以下の式から Rankine-Hugoniot 状態方程式と呼ばれる以下の式が得られる。

$$E - E_0 = \frac{1}{2} (P + P_0) \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right)$$

また、衝撃波速度と粒子速度の間には、 C_0 , s を定数として次の関係式が成り立つ事が知られている (Fowles and Williams 1970).

$$U_s = C_0 + su_p$$

C_0 は大気圧下での音速で、 s は体積弾性率の圧力微分 K_0' を用いて次式で表される.

$$s = \frac{K_0' + 1}{4}$$

C_0 , s が求められている物質については u_p を実験から求めることで、次式を用いて圧力を算出できる.

$$P = \rho_0(C_0 + su_p)u_p$$

1-2-1. 衝撃下でおきる現象のその場観察実験

従来の衝撃実験は衝撃回収実験や音速計測 (バルク物理量のその場測定) を主な手法として進められてきた. 回収実験は衝撃を与えた試料を回収し、衝撃後の状態の試料観察を行なう. 電子顕微鏡を用いた微細構造の詳細な観察が可能であるが、その場観察ができず圧縮から解放した後の試料状態しか分からない. 音速計測は衝撃波速度履歴を測定し、その状態変化に追従する音速変化から物性変化を観察する手法である. 衝撃圧縮から解放過程までの衝撃波プロファイルの時間変化をその場観察することができる. Hugoniot 弾性限界 (HEL) や構造相転移に起因する yield が音速変化から観察できるが、上記の Hugoniot 関係式から見積もられるのは圧力や体積などのバルク情報であるため、微細構造変化や相転移など結晶レベルの情報は得られず、初期構造と体積変化から推定するしかない. これら従来の手法から得られる情報では、それぞれ時間的、空間的な詳細情報が欠如しており、衝撃下での物質の応答を理解することが難しい. 衝撃下での構造相転移の特定ができていないものも多く、また変形過程での微細構造変化を観察することも出来なかったため、衝撃下での現象について把握できていない部分が多かった.

そこで、衝撃下での結晶構造の情報をその場観測をすることを目指した衝撃実験も行われてきた. 衝撃圧縮下での X 線回折測定は、50 kV, 50 kA の電子カレントを発生するパルス X 線発生器 (Johnson et al. 1967) を用いて、1970 年に初めて行なわれた (Johnson et al. 1970). パルス幅 100 ns 以下の X 線を用いて、~13 GPa の衝撃圧を伴う衝撃波後側の LiF の状態の回折 X 線が多チャンネル検出器で観察されている. その後、レーザープラズマ X 線を用いた衝撃下その場 X 線回折測定が大規模レーザーのみならず実験室でも行われるようになった (e.g. Wark et al. 1989, Hironaka et al. 2000, Kalantar et al. 2005). さらに、放射光技術の進展に伴い、放射光の高輝度、高エネルギー、短パルス X 線を安定的に利用できるようになり、放射光施設で衝撃実験が行われ始め (e.g. d'Almeida et al. 2002, Ichiyangi et al. 2007)、近年では放射光よりもさらに短パルス、高輝度の X 線自由電子レーザー (XFEL: X-ray Free Electron Laser) が利用できるようになり、XFEL 施設での衝撃実験も行われるようになってきた (e.g. Milathianaki et al. 2013, Gleason et al. 2015).

一方で、これら X 線技術の発展と同時に、衝撃波発生技術にも進展してきている. 古くから使われてきた爆縮や衝撃銃に加えて、1960 年代以降パルスレーザーを用いた衝撃波発生技術も衝撃波発生源として用いられるようになった (e.g. Skeen and York 1968, Anderholm 1970, Fabbro et al. 1990, Devaux et al. 1993). レーザー衝撃圧縮法は、レーザーをターゲットに照射し表面で急激なアブレーションによる膨張を生じさせ、アブレーションの反作用でターゲット内部に衝撃波を発生させる方法である. レーザーの出力

やターゲット表面での集光径を変えることで高いパワー密度を作り出し、超高圧の発生が可能である。また、時間的制御も容易であることから衝撃用レーザーパルスと検出用 X 線パルスと組み合わせた実験が行われてきている。現在では、世界の放射光施設、FEL 施設に爆縮技術、衝撃銃、高出力レーザーの導入が進められており、衝撃下での結晶構造レベルでのダイナミクスの解明を目指した実験が行われている。

1-3. 放射光・XFEL 施設における衝撃実験の動向

放射光 X 線や XFEL の極短パルス・超高輝度性を生かし衝撃下での物質の応答を直接観察することが日本、米国、仏国、独国の放射光施設、XFEL 施設で可能になってきている。

衝撃実験が行われている放射光施設には、PF-AR (Photon Factory Advanced Ring, KEK, Japan), APS (Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, USA), ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, France) がある。放射光施設ではパルス幅~100 ps の X 線を用いた実験が行われる。PF-AR では、本研究以前はパルスレーザー (~1 J, ~10 ns) を衝撃波発生源に用いた実験が行われてきた (Ichiyangi et al. 2007, Hu et al. 2012, Ichiyangi et al. 2012, Hu et al. 2013, Niwa et al. 2016, Ichiyangi et al. 2019)。APS では、パルスレーザーシステム (100 J, 5-15 ns) や (Broege et al. 2019, Wang et al. 2019)、一段式ガス銃、火薬銃、二段式ガス銃などの衝撃銃を衝撃波発生源に用いた実験が行われてきている (Turneure et al. 2016, Turneure et al. 2017, Tracy et al. 2018, Turneure et al. 2018a, Turneure et al. 2018b)。ESRF では、パルスレーザーシステム (185 mJ-35 J, 5-10 ns) を衝撃波発生源に用いた衝撃実験が行われてきている (d'Almeida et al. 2002, Torchio et al. 2016, Briggs et al. 2019)。

XFEL 施設では LCLS (Linac Coherent Light Source, SLAC National Accelerator, USA) と SACLA (Spring-8 Angstrom Compact Free Electron Laser, Japan) において衝撃実験が行われてきている。これら XFEL 施設ではパルス幅~10 fs と放射光よりもさらに短いパルス X 線を用いた実験が行われる。LCLS では、レーザーシステム (>15-60 J, 10-20 ns) を用いた実験が行われてきている (Milathianaki et al. 2013, Gleason et al. 2015, Sliwa et al. 2018, Brown et al. 2019, Tracy et al. 2019)。SACLA では、レーザーシステム (>1 J, 0.66 ns) を用いた実験が行われてきている (Albertazzi et al. 2017, Hartley et al. 2017)。どの施設も現在、衝撃発生源や検出側装置のアップグレード化を進めている。

以上の放射光施設、XFEL 施設での近年の研究から衝撃下での物質の挙動が少しずつ可視化されてきている。衝撃下において超高速でおきる相転移が捉えられるようになり、例えば、SiO₂ ガラスから stishovite への相転移 (Gleason et al. 2015)、fluorite から cotunnite 構造への相転移 (Kalita et al. 2017)、Sn の β -Sn 構造から body-centered tetragonal 相への相転移などが衝撃下でも起きることが直接観察から明らかにされた。また、衝撃下での変形、破壊過程も捉えられるようになってきており、Mg の双晶変形が衝撃圧縮下ではなく圧縮後の解放過程で起きていること (Turneure et al. 2018a)、Ta ではすべりや双晶変形が圧縮過程に置きその後の解放過程でもとに戻ること (Sliwa et al. 2018) など破壊過程も結晶格子レベルで直接観察から明らかになってきている。今後、様々な試料について、これまで見ることができず明確ではなかった衝撃下での相転移や変形、破壊などの現象が直接観察から明らかになっていくことが期待される。

1-4. 本研究の背景

隕石中の鉱物は衝突に起因する変形や破壊を受けている場合が多い。Stöffler et al. (1991)によって、普通コンドライト中の olivine と plagioclase の衝撃変成の度合いが調べられ、衝撃ステージの分類とそれらの頻度分布がまとめられた。衝撃ステージは変成度合いが低い S1 (衝撃圧<4-5 GPa) から高い S6 (衝撃圧 75-90 GPa) とさらに高い融解まで7段階に分けられ、それらの頻度分布は S3-S4 (衝撃圧 10-35 GPa) にピークを持つことが示された。そのため、10-35 GPa 程度の衝撃圧に対する鉱物の挙動を把握することは重要である。

ジルコニア鉱物である baddeleyite (ZrO_2) は地球、火星などの惑星から月、隕石まで幅広い物質中に見られ、zircon と同様にウランを豊富に含むことから U-Pb 年代測定に用いられる (e.g. Heaman 1997)。また年代測定のみならず、衝突によって引き起こされる変形組織や相変化を観察して衝突履歴の推定を試みている研究も報告されている (White et al. 2018)。Baddeleyite は 3.5 GPa 以上で直方晶 I 相に、12.5 GPa 以上で直方晶-II 相に相転移することが静的な高温高压実験から知られている (Kudoh et al. 1986, Ohtaka et al. 1990, Haines et al. 1997)。Sudbury クレーターの 2 GPa 以上の衝撃圧を受けたと推定される場所に見られる baddeleyite は、衝撃を受けていない baddeleyite に比べて各結晶粒が大きな角度の結晶方位関係を持っていることが報告されている (White et al. 2018)。単斜晶相から直方晶相への相転移が可逆的に起きた結果、結晶方位関係が変化すると相平衡図から考えられている。しかしながら、衝撃実験では相転移は確認されておらず (Mashimo et al. 1983)、衝撃下での baddeleyite の応答は不明である。また、baddeleyite は微量元素の含有によって結晶系が変わる。例えば、アエンデ隕石中から見つかったイットリウムを多く含む tazheranite は baddeleyite と同じ原子配列から成るが立方晶系を示す (Ma and Rossman 2008)。一般に、衝撃などによる変形を受けることで鉱物内部では微量元素の拡散がおこり、偏った濃度分布を持つことがある (Piazolo et al. 2016)。そのため、イットリウムの濃度が高い領域では baddeleyite とは異なる相変化挙動を示すことが予想される。衝撃下での挙動を直接把握することができれば、隕石の衝突規模を正確に推定するための指標として非常に強力な情報源となる。

日本の放射光施設では唯一 PF-AR が大強度パルス X 線を用いた衝撃下での時間分解 X 線実験を行ってきた (Ichiyangi et al. 2007, Hu et al. 2012, Ichiyangi et al. 2012, Hu et al. 2013, Niwa et al. 2016, Ichiyangi et al. 2019)。ナノ秒パルスの約 1 J/pulse のレーザーを用いて、10 GPa 以下の衝撃圧下での時間分解 X 線回折実験が行われていた。レーザー衝撃圧縮法では発生する衝撃圧はレーザーのパワー密度 (W/cm^2) に出力に比例する。同施設で隕石衝突規模の衝撃実験を行なうには、より高強度のレーザーを整備する必要がある。また、PF-AR にはこれまで速度計測システムが整備されておらず衝撃波速度が得られなかった。正確な衝撃パラメータを把握し、適切なターゲット構成を知るにはレーザー速度干渉計を整備して衝撃実験システムを構築する必要がある。近年、世界的にも放射光施設や XFEL 施設での衝撃実験の開発やアップグレードが進められているが、未だに衝撃下での結晶構造変化のデータは蓄積されておらず、PF-AR での衝撃実験システムの構築は大変意義がある。

1-5. 本研究の目的

そこで、本研究では、隕石衝突規模の衝撃下での結晶構造ダイナミクスをその場観察から明らかにすることを目的し、放射光施設 PF-AR における衝撃実験システムの構築を行なう。高衝撃圧を発生させる

ため、高強度レーザーシステムの整備から行い、衝撃圧縮過程から解放後の破壊過程までダイナミクスを連続的に観察可能な測定システムを構築する。そこで、大きく以下の2つ目的とする。

1. 衝撃実験システムと放射光時間分解 X 線回折測定システムの構築（高強度レーザーシステムの導入，レーザーシステムと放射光 X 線時間分解測定システムの同期，レーザー速度干渉計システムの整備，実験システムの最適化）。
2. 衝撃下でのジルコニアの相転移挙動の解明。

1.に関しては第2章，第3章，第4章で記述し，2.に関しては第5章で記述する。

引用文献

- Albertazzi, B., Ozaki, N., Zhakhovsky, V., Faenov, A., Habara, H., Harmand, M., Hartley, N., Ilnitsky, D., Inogamov, N., Inubushi, Y., Ishikawa, T., Katayama, T., Koyama, T., Koenig, M., Krygier, A., Matsuoka, T., Matsuyama, S., McBride, E., Migdal, K.P., Morard, G., Ohashi, H., Okuchi, T., Pikuz, T., Purevjav, N., Sakata, O., Sano, Y., Sato, T., Sekine, T., Seto, Y., Takahashi, K., Tanaka, K., Tange, Y., Togashi, T., Tono, K., Umeda, Y., Vinci, T., Yabashi, M., Yabuuchi, T., Yamauchi, K., Yumoto, H. and Kodama, R. (2017) Dynamic fracture of tantalum under extreme tensile stress. *Science Advances* 3(6), e1602705.
- Amelin, Y., Krot, A.N., Hutcheon, I.D. and Ulyanov, A.A. (2002) Lead Isotopic Ages of Chondrules and Calcium-Aluminum-Rich Inclusions. *Science* 297(5587), 1678-1683.
- Anderholm, N.C. (1970) LASER - GENERATED STRESS WAVES. *Applied Physics Letters* 16(3), 113-115.
- Bindi, L., Steinhardt, P.J., Yao, N. and Lu, P.J. (2009) Natural quasicrystals. *Science* 324(5932), 1306-1309.
- Bindi, L., Yao, N., Lin, C., Hollister, L.S., Andronicos, C.L., Distler, V.V., Eddy, M.P., Kostin, A., Kryachko, V. and MacPherson, G.J. (2015) Natural quasicrystal with decagonal symmetry. *Scientific Reports* 5, 9111.
- Briggs, R., Torchio, R., Sollier, A., Occelli, F., Videau, L., Kretzschmar, N. and Wulff, M. (2019) Observation of the shock-induced [beta]-Sn to b.c.t.-Sn transition using time-resolved X-ray diffraction. *Journal of Synchrotron Radiation* 26(1), 96–101.
- Broege, D., Fochs, S., Brent, G., Bromage, J., Dorrer, C., Earley, R.F., Guardalben, M.J., Marozas, J.A., Roides, R.G., Sethian, J., Wang, X., Weiner, D., Zweiback, J. and Zuegel, J.D. (2019) The Dynamic Compression Sector laser: A 100-J UV laser for dynamic compression research. *Review of Scientific Instruments* 90(5), 053001.
- Brown, S.B., Gleason, A.E., Galtier, E., Higginbotham, A., Arnold, B., Fry, A., Granados, E., Hashim, A., Schroer, C.G., Schropp, A., Seiboth, F., Tavella, F., Xing, Z., Mao, W., Lee, H.J. and Nagler, B. (2019) Direct imaging of ultrafast lattice dynamics. *Science Advances* 5(3), eaau8044.
- d’Almeida, T., Di Michiel, M., Kaiser, M., Buslaps, T. and Fanget, A. (2002) Time-resolved x-ray diffraction measurements on CdS shocked along the c-axis. *Journal of Applied Physics* 92(3), 1715-1717.
- Devaux, D., Fabbro, R., Tollier, L. and Bartnicki, E. (1993) Generation of shock waves by laser - induced plasma in confined geometry. *Journal of Applied Physics* 74(4), 2268-2273.
- Fabbro, R., Fournier, J., Ballard, P., Devaux, D. and Virmont, J. (1990) Physical study of laser - produced plasma in confined geometry. *Journal of Applied Physics* 68(2), 775-784.
- Fowles, R. and Williams, R.F. (1970) Plane Stress Wave Propagation in Solids. *Journal of Applied Physics* 41(1), 360-363.
- Gleason, A.E., Bolme, C.A., Lee, H.J., Nagler, B., Galtier, E., Milathianaki, D., Hawreliak, J., Kraus, R.G., Eggert, J.H., Fratantuono, D.E., Collins, G.W., Sandberg, R., Yang, W. and Mao, W.L. (2015) Ultrafast visualization of crystallization and grain growth in shock-compressed SiO₂. *Nature Communications* 6, 8191.
- Grieve, R.A.F., Langenhorst, F. and Stöffler, D. (1996) Shock metamorphism of quartz in nature and experiment: II. Significance in geoscience*. *Meteoritics & Planetary Science* 31(1), 6-35.
- Grossman, L., Beckett, J.R., Fedkin, A.V., Simon, S.B. and Ciesla, F.J. (2008) Redox Conditions in the Solar Nebula:

- Observational, Experimental, and Theoretical Constraints. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 68(1), 93-140.
- Haines, J., Leger, J.M., Hull, S., Petitet, J.P., Pereira, A.S., Perottoni, C.A. and da Jornada, J.A.H. (1997) Characterization of the cotunnite-type phases of zirconia and hafnia by neutron diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society* 80(7), 1910-1914.
- Hartley, N.J., Ozaki, N., Matsuoka, T., Albertazzi, B., Faenov, A., Fujimoto, Y., Habara, H., Harmand, M., Inubushi, Y., Katayama, T., Koenig, M., Krygier, A., Mabey, P., Matsumura, Y., Matsuyama, S., McBride, E.E., Miyanishi, K., Morard, G., Okuchi, T., Pikuz, T., Sakata, O., Sano, Y., Sato, T., Sekine, T., Seto, Y., Takahashi, K., Tanaka, K.A., Tange, Y., Togashi, T., Umeda, Y., Vinci, T., Yabashi, M., Yabuuchi, T., Yamauchi, K. and Kodama, R. (2017) Ultrafast observation of lattice dynamics in laser-irradiated gold foils. *Applied Physics Letters* 110(7).
- Heaman, L.M. (1997) Global mafic magmatism at 2.45 Ga: Remnants of an ancient large igneous province? *Geology* 25(4), 299-302.
- Hildebrand, A.R., Penfield, G.T., Kring, D.A., Pilkington, M., Camargo Z, A., Jacobsen, S.B. and Boynton, W.V. (1991) Chicxulub Crater: A possible Cretaceous/Tertiary boundary impact crater on the Yucatán Peninsula, Mexico. *Geology* 19(9).
- Hironaka, Y., Saito, F., Yazaki, A., Fujimoto, Y., Nakamura, K.G., Kondo, K.-i. and Yoshida, M. (2000) Pump-probe x-ray diffraction for condensed matter in picosecond time domain. *AIP Conference Proceedings* 505(1), 1061-1064.
- Hollister, L.S., Bindi, L., Yao, N., Poirier, G.R., Andronicos, C.L., MacPherson, G.J., Lin, C., Distler, V.V., Eddy, M.P. and Kostin, A. (2014) Impact-induced shock and the formation of natural quasicrystals in the early solar system. *Nature Communications* 5, 4040.
- Hu, J., Ichiyangi, K., Doki, T., Goto, A., Eda, T., Norimatsu, K., Harada, S., Horiuchi, D., Kabasawa, Y., Hayashi, S., Uozumi, S.-i., Kawai, N., Nozawa, S., Sato, T., Adachi, S.-i. and Nakamura, K.G. (2013) Complex structural dynamics of bismuth under laser-driven compression. *Applied Physics Letters* 103(16), 161904.
- Hu, J.B., Ichiyangi, K., Takahashi, H., Koguchi, H., Akasaka, T., Kawai, N., Nozawa, S., Sato, T., Sasaki, Y.C., Adachi, S. and Nakamura, K.G. (2012) Reversible phase transition in laser-shocked 3Y-TZP ceramics observed via nanosecond time-resolved x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics* 111(5), 053526.
- Ichiyangi, K., Adachi, S.I., Nozawa, S., Hironaka, Y., Nakamura, K.G., Sato, T., Tomita, A. and Koshihara, S.Y. (2007) Shock-induced lattice deformation of CdS single crystal by nanosecond time-resolved Laue diffraction. *Applied Physics Letters* 91(23), 231918.
- Ichiyangi, K., Kawai, N., Nozawa, S., Sato, T., Tomita, A., Hoshino, M., Nakamura, K.G., Adachi, S. and Sasaki, Y.C. (2012) Shock-induced intermediate-range structural change of SiO₂ glass in the nonlinear elastic region. *Applied Physics Letters* 101(18), 181901.
- Ichiyangi, K., Takagi, S., Kawai, N., Fukaya, R., Nozawa, S., Nakamura, K.G., Liss, K.D., Kimura, M. and Adachi, S. (2019) Microstructural deformation process of shock-compressed polycrystalline aluminum. *Scientific Reports* 9, 7604.
- Johnson, Q., Keeler, R.N. and Lyle, J.W. (1967) X-ray Diffraction Experiments in Nanosecond Time Intervals. *Nature* 213(5081), 1114-1115.

- Johnson, Q., Mitchell, A., Keeler, R.N. and Evans, L. (1970) X-Ray Diffraction During Shock-Wave Compression. *Physical Review Letters* 25(16), 1099-1101.
- Kalantar, D.H., Belak, J.F., Collins, G.W., Colvin, J.D., Davies, H.M., Eggert, J.H., Germann, T.C., Hawreliak, J., Holian, B.L., Kadau, K., Lomdahl, P.S., Lorenzana, H.E., Meyers, M.A., Rosolankova, K., Schneider, M.S., Sheppard, J., Stolken, J.S. and Wark, J.S. (2005) Direct observation of the alpha-epsilon transition in shock-compressed iron via nanosecond x-ray diffraction. *Physical Review Letters* 95(7), 075502.
- Kalita, P., Specht, P., Root, S., Sinclair, N., Schuman, A., White, M., Cornelius, A.L., Smith, J. and Sinogeikin, S. (2017) Direct Observations of a Dynamically Driven Phase Transition with in situ X-Ray Diffraction in a Simple Ionic Crystal. *Physical Review Letters* 119(25), 255701.
- Kudoh, Y., Takeda, H. and Arashi, H. (1986) In situ determination of crystal structure for high pressure phase of ZrO₂ using a diamond anvil and single crystal X-ray diffraction method. *Physics and Chemistry of Minerals* 13(4), 233-237.
- Ma, C. and Rossman, G.R. (2008) Discovery of tazheranite (cubic zirconia) in the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(12S), A577.
- Mashimo, T., Nagayama, K. and Sawaoka, A. (1983) Shock compression of zirconia ZrO₂ and zircon ZrSiO₄ in the pressure range up to 150 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals* 9(6), 237-247.
- Milathianaki, D., Boutet, S., Williams, G.J., Higginbotham, A., Ratner, D., Gleason, A.E., Messerschmidt, M., Seibert, M.M., Swift, D.C. and Hering, P. (2013) Femtosecond Visualization of Lattice Dynamics in Shock-Compressed Matter. *Science* 342(6155), 220–223.
- Montmerle, T., Augereau, J.-C., Chaussidon, M., Gounelle, M., Marty, B. and Morbidelli, A. (2006) From Suns to Life: A Chronological Approach to the History of Life on Earth. Gargaud, M., Claeys, P., López-García, P., Martin, H., Montmerle, T., Pascal, R. and Reisse, J. (eds), pp. 39-95, Springer New York, New York, NY.
- Moser, D.E. (1997) Dating the shock wave and thermal imprint of the giant Vredefort impact, South Africa. *Geology* 25(1), 7-10.
- Moser, D.E., Davis, W.J., Reddy, S.M., Flemming, R.L. and Hart, R.J. (2009) Zircon U–Pb strain chronometry reveals deep impact-triggered flow. *Earth and Planetary Science Letters* 277(1), 73-79.
- Niwa, Y., Sato, T., Ichiyangi, K., Takahashi, K. and Kimura, M. (2016) Time-resolved observation of structural change of copper induced by laser shock using synchrotron radiation with dispersive XAFS. *High Pressure Research* 36(3), 471–478.
- Ohtaka, O., Yamanaka, T., Kume, S., Hara, N., Asano, H. and Izumi, F. (1990) Structural analysis of orthorhombic ZrO₂ by high resolution neutron powder diffraction. *Proceedings of the Japan Academy, Series B* 66(10), 193-196.
- Piazolo, S., La Fontaine, A., Trimby, P., Harley, S., Yang, L., Armstrong, R. and Cairney, J.M. (2016) Deformation-induced trace element redistribution in zircon revealed using atom probe tomography. *Nature Communications* 7, 10490.
- Rubin, A.E. and Ma, C. (2017) Meteoritic minerals and their origins. *Geochemistry* 77(3), 325-385.
- Schulte, P., Alegret, L., Arenillas, I., Arz, J.A., Barton, P.J., Bown, P.R., Bralower, T.J., Christeson, G.L., Claeys, P., Cockell, C.S., Collins, G.S., Deutsch, A., Goldin, T.J., Goto, K., Grajales-Nishimura, J.M., Grieve, R.A.F., Gulick, S.P.S., Johnson, K.R., Kiessling, W., Koeberl, C., Kring, D.A., MacLeod, K.G., Matsui, T., Melosh, J.,

- Montanari, A., Morgan, J.V., Neal, C.R., Nichols, D.J., Norris, R.D., Pierazzo, E., Ravizza, G., Rebolledo-Vieyra, M., Reimold, W.U., Robin, E., Salge, T., Speijer, R.P., Sweet, A.R., Urrutia-Fucugauchi, J., Vajda, V., Whalen, M.T. and Willumsen, P.S. (2010) The Chicxulub Asteroid Impact and Mass Extinction at the Cretaceous-Paleogene Boundary. *Science* 327(5970), 1214-1218.
- Skeen, C.H. and York, C.M. (1968) Laser - Induced "Blow - Off" Phenomena. *Applied Physics Letters* 12(11), 369-371.
- Sliwa, M., McGonegle, D., Wehrenberg, C., Bolme, C.A., Heighway, P.G., Higginbotham, A., Lazicki, A., Lee, H.J., Nagler, B., Park, H.S., Rudd, R.E., Suggit, M.J., Swift, D., Tavella, F., Zepeda-Ruiz, L., Remington, B.A. and Wark, J.S. (2018) Femtosecond X-Ray Diffraction Studies of the Reversal of the Microstructural Effects of Plastic Deformation during Shock Release of Tantalum. *Physical Review Letters* 120(26), 265502.
- Stöffler, D., Keil, K. and Edward R. D., S. (1991) Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55(12), 3845-3867.
- Tomioka, N. and Miyahara, M. (2017) High - pressure minerals in shocked meteorites. *Meteoritics & Planetary Science* 52(9), 2017-2039.
- Torchio, R., Occelli, F., Mathon, O., Sollier, A., Lescoute, E., Videau, L., Vinci, T., Benuzzi-Mounaix, A., Headspith, J., Helsby, W., Bland, S., Eakins, D., Chapman, D., Pascarelli, S. and Loubeyre, P. (2016) Probing local and electronic structure in Warm Dense Matter: single pulse synchrotron x-ray absorption spectroscopy on shocked Fe. *Scientific Reports* 6, 26402.
- Tracy, S.J., Smith, R.F., Wicks, J.K., Fratanduono, D.E., Gleason, A.E., Bolme, C.A., Prakapenka, V.B., Speziale, S., Appel, K., Fernandez-Pañella, A., Lee, H.J., MacKinnon, A., Tavella, F., Eggert, J.H. and Duffy, T.S. (2019) In situ observation of a phase transition in silicon carbide under shock compression using pulsed x-ray diffraction. *Physical Review B* 99(21).
- Tracy, S.J., Turneure, S.J. and Duffy, T.S. (2018) In situ X-Ray Diffraction of Shock-Compressed Fused Silica. *Physical Review Letters* 120(13), 135702.
- Turneure, S.J., Renganathan, P., Winey, J.M. and Gupta, Y.M. (2018a) Twinning and Dislocation Evolution during Shock Compression and Release of Single Crystals: Real-Time X-Ray Diffraction. *Physical Review Letters* 120(26), 265503.
- Turneure, S.J., Sharma, S.M. and Gupta, Y.M. (2018b) Nanosecond Melting and Recrystallization in Shock-Compressed Silicon. *Physical Review Letters* 121(13), 135701.
- Turneure, S.J., Sharma, S.M., Volz, T.J., Winey, J.M. and Gupta, Y.M. (2017) Transformation of shock-compressed graphite to hexagonal diamond in nanoseconds. *Science Advances* 3(10), eaa03561.
- Turneure, S.J., Sinclair, N. and Gupta, Y.M. (2016) Real-Time Examination of Atomistic Mechanisms during Shock-Induced Structural Transformation in Silicon. *Physical Review Letters* 117(4), 045502.
- Wang, X., Rigg, P., Sethian, J., Sinclair, N., Weir, N., Williams, B., Zhang, J., Hawreliak, J., Toyoda, Y., Gupta, Y., Li, Y., Broege, D., Bromage, J., Earley, R., Guy, D. and Zuegel, J. (2019) The laser shock station in the dynamic compression sector. I. Review of Scientific Instruments 90(5), 053901.
- Wark, J.S., Whitlock, R.R., Hauer, A.A., Swain, J.E. and Solone, P.J. (1989) Subnanosecond x-ray diffraction from laser-shocked crystals. *Physical Review B* 40(8), 5705-5714.
- White, L.F., Darling, J.R., Moser, D.E., Cayron, C., Barker, I., Dunlop, J. and Tait, K.T. (2018) Baddeleyite as a

widespread and sensitive indicator of meteorite bombardment in planetary crusts. *Geology* 46(8), 719-722.

2-1. はじめに

隕石衝突で生じる衝撃で物質は変形、相転移、そして破壊などの応答を示す。これらの衝撃現象を詳細に理解するには実験によって衝撃を再現し、その応答特性を結晶レベルでの観察から明らかにする必要がある。一般に、結晶の原子配列レベルの構造情報は、波長が Å 程度である X 線や電子線などによって観察することができる。第 1 章で記述した通り、高輝度かつ短パルスの放射光 X 線や XFEL を用いることで、衝撃下という非平衡状態での結晶構造変化を検出することも可能である。各放射光・XFEL 施設で研究開発が進められている。

本研究では、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の大強度放射光施設 PF-AR (Photon Factory Advanced Ring) の NW14A ビームラインに衝撃実験のための実験システムを構築し、隕石衝突の衝撃による baddeleyite の変形、相転移、破壊過程をその場観察することを目指した。

同ビームラインでは、Ichiyanagi et al. (2007)以降、Nd:YAG レーザー (パルスエネルギー 800 mJ, パルス幅 12 ns, 波長 1064 nm) を用いたレーザー衝撃実験が行われていた。しかしながら、X 線との空間的同期を踏まえると本レーザーで発生可能な衝撃圧は 10 GPa 以下と低く、弾性限界以上における塑性変形、相転移、破壊を再現するには、より高強度のレーザーを整備する必要があった。そこで本研究では、まず、同ビームラインに移管途中であった最大パルスエネルギー 15 J の高強度 Nd:glass レーザーシステムを衝撃発生源として利用するために高強度レーザーを整備から始めた。

次に、整備した高強度レーザーを用いて試料を衝撃圧縮させた際の結晶構造変化を X 線回折によりその場観察するために、同ビームラインの放射光時間分解 X 線測定システムにサブナノ秒以下の精度で同期を行なった。レーザーパルスと X 線パルスの同期法は、放射光時間分解 X 線回折測定は同ビームラインで以前から行われていたレーザー衝撃実験で用いられている方法を踏襲した。

そして、X 線回折で観察される結晶構造変化が起きている状態を正確に把握するためには、速度干渉計により衝撃圧とその履歴を見積るためのレーザー速度干渉計によるマクロな情報も重要である。そこで、レーザー速度干渉計を導入し、衝撃波速度履歴の計測を可能にすることによって、衝撃実験システムを構築した。

2-2. 目的

本章での目的を次の 3 つに設定する。

- (1) 衝撃発生源に利用できるフラットトップな空間プロファイルを持つ最大パルスエネルギー 15 J の高強度レーザーシステムの整備。
- (2) 衝撃下での結晶構造変化のその場観察を可能にするための高強度レーザーと放射光時間分解 X 線回折測定システムの同期。
- (3) 衝撃波の速度履歴を測定できるレーザー速度干渉計の整備。

本章では、2.2 節で高強度 Nd:glass レーザーシステムの整備、2.3 節で高強度レーザーシステムと放射光 X 線回折測定システムの同期、2.4 節でレーザー速度干渉計の整備について記述する。

2-3. 高強度レーザーシステムの整備

2-3-1. レーザーシステム

本研究では、衝撃波駆動用レーザーとして Nd:glass レーザーシステム (HOYA Continuum Co., NG 450) のカスタムレーザーを高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 PF-AR (Photon Factory Advanced Ring) の時間分解 X 線測定専用ビームラインである NW14A ビームラインに整備した。レーザーシステムの写真を Fig. 2-1 に示す。本レーザーシステムは、Nd:YAG レーザー発振器 (oscillator) 部分と Nd:glass レーザーの増幅部から構成されている。Oscillator から出射したレーザー光は、3 段の増幅部で増幅され、試料前のレンズを設置し試料に集光照射される。

Oscillator からターゲット前までの光学系を示した概略図を Fig. 2-2 に示す。Oscillator は波長 1064 nm, パルス時間幅約 12 ns であり、励起源はフラッシュランプである。共振器内にポッケルスセルを入れた Q スイッチ方式でパルスレーザーを作り、9.46 Hz, 150 mJ/pulse で出射している。出射タイミングについては次節でまとめる。本レーザーシステムにはシーダー (injection seeding system) が備わっている。シーダーは非常に狭い線幅の CW 光で、シングル縦モードのレーザー光が取り出し、時間的に安定なレーザーパルスを作り出すために使われる。また、高反射ミラーにはピエゾ周波数チューニング素子 (piezoelectric frequency tuning element) が備わっている。Oscillator を出射した後は、2 枚のミラーによって光軸を変えて、ポラライザーとファラデーローテータを通過して増幅部に入る。

増幅部には、ロッド径 $\phi 9$ mm, $\phi 16$ mm, $\phi 25$ mm の 3 つ Nd:glass レーザーを用いた。フラッシュランプを励起源とし、9.46 Hz で出射される oscillator 光の 1 パルスを選択して増幅する。 $\phi 9$ mm, $\phi 16$ mm, $\phi 25$ mm の順で増幅していく。Oscillator と Nd:glass レーザーはチラーによりそれぞれのレーザー媒質を一定の温度に保った、室温は 21 °C, 湿度は約 40%以下に保ち、温度変化による光学素子の変化や結露の発生が生じないようにした。Nd:glass レーザーロッドのフラッシュランプ励起による熱が取り除かれるのを待たため、 $\phi 16$ mm Nd:glass レーザーでは約 10 分、 $\phi 25$ mm Nd:glass レーザーでは約 30 分以上間隔をあけて使用した。 $\phi 9$ mm での増幅後、増幅されたレーザーパルスをソレノイドシャッターで切り出す。シャッターの下流にレンズを挿入することで、下流に行くに伴いビームサイズを大きくしつつ $\phi 16$ mm, $\phi 25$ mm Nd:glass 増幅器を通すようにした。 $\phi 9$ mm と $\phi 16$ mm の間には、VSF を配置した。VSF は入口と出口にレンズ、中央部にアパーチャがあり、一度集光してアパーチャを通し、収差部分を取り除き空間プロファイルを良くする目的で配置している。VSF 内部はロータリーポンプ (GLD-051, Ulvac, Inc., 到達圧力 6.8×10^{-2} Pa) で真空に引いた。切り出した X 線パルスにタイミングを合わせて励起した $\phi 16$ mm, $\phi 25$ mm Nd:glass レーザーを通すことで増幅したレーザーパルスをチャンバーへ導入した。ソフトアパーチャとアパーチャを、それぞれ空間プロファイルのスムーズ化と外側の裾をカットする目的で $\phi 16$ mm Nd:glass レーザーの上流側に挿入した。 $\phi 16$ mm, $\phi 25$ mm Nd:glass レーザーの間には 2 枚のポラライザーとファラデーローテータを挿入し、上流への戻り光を防いだ。 $\phi 25$ mm Nd:glass レーザーの下流に長焦点レンズ (焦点距離 10 m) を挿入し、 $\phi 9$ mm Nd:glass レーザー以降大きくなってきたビーム径をゆっくりと小さくした。必要に応じて、 $\phi 25$ mm Nd:glass レーザーの下流側のミラーを複数挿入してレーザーパスを引き延ばした (2.4 節で詳述)。ターゲット前にさらに集光するレンズを挿入して、ターゲット表面で目的のビームサイズ、空間プロファイルを得た。短い焦点距離のレンズを用いた際には、試料チャンバー内に集光レンズを入れた。チャンバー内では試料の衝撃破壊で飛散するデブリによるレンズ

の損傷を防ぐため、レンズ前にアイリスを置いた。

各ミラーは AR コートを施し、裏面がすりガラスに加工されているものを使用した。ターゲット付近でのレーザーの位置を常時確認できるようにするために、He-Ne レーザーをガイド光として用い、裏面がすりガラス加工されていないミラーの裏面から照射した (Fig. 2-1)。衝撃用レーザー光とガイド光の光軸は両光軸上に設置した 2 枚のアイリスを通すことで合わせた。

2-3-2. タイミング系

本レーザーシステムと X 線パルスの同期のタイミングチャートを Fig. 2-3 に示す。PF-AR の RF 加速空洞に送られる 508.58 MHz の信号 (マスタークロック) を周波数分割器 (T3687-01, Tsuji Electronics Co., Ltd.) に入れて 9.46 Hz の信号を作りレーザーシステムに送った。信号の時間制御はパルス遅延発生器 (DG645, DG535, Stanford Research System, Inc.) を用いて行なった。

周波数分周器から出される 9.46 Hz の信号をパルス遅延発生器に入れ、oscillator とポッケルスセルに送り oscillator を 9.46 Hz で発振させた。9.46 Hz で出射されるレーザーから 1 パルスをシャッターで切り出して Nd:glass レーザーで増幅する際は、以下のタイミングでシャッターと Nd:glass レーザーに信号を送った。まず、スタート信号から 19.13 秒後にシャッターに信号が送られ 1 パルスを切り出し、次に、19.18 秒後に Nd:glass 媒質をフラッシュランプで励起して、切り出した 1 パルスが励起状態の Nd:glass 媒質を通過することで増幅したレーザーパルスを得た。

2-3-3. 均一な平面衝撃波発生のためのレーザーの空間プロファイルのフラットトップ化

レーザー衝撃圧縮法ではレーザーの空間プロファイルによって発生する衝撃波の空間プロファイルが決まる。一様な衝撃圧縮状態下での構造変化を観察するには、レーザーの空間プロファイルを均一 (フラットトップ) にする必要がある。レーザーの空間プロファイルはビームプロファイラ (SP620U, Ophir Photonics) で測定した。レーザーのエネルギーをプロファイラの測定可能なエネルギー範囲に強度を落とすため、ミラーや ND (Neutral density) フィルターを用いて減衰させレーザープロファイルを測定した。ミラーを光軸に対して 45 度の角度で逆向きに 2 枚入れて、透過光を測定した。反射光はビームディフューザーで散乱・吸収させた。さらに ND フィルターによって強度を落とした上でプロファイラに光を入れた (Fig. 2-4)。

はじめに oscillator のプロファイルがガウシアン型になるように共振器のミラーを調節した。そのビームが $\phi 9$ mm Nd:glass レーザーロッド、VSF 内部アパーチャ、 $\phi 16$ mm Nd:glass レーザーロッド、 $\phi 16$ mm Nd:glass レーザーロッドの中心を通るように各ミラーを動かして光軸を調整した。また、レンズの通り方によって空間プロファイルが変わる。アライメントが不十分であると偏ったプロファイルになった (Fig. 2-5a)。ビームが集光レンズの中心を通り光軸がレンズに垂直になるように各光学系を微調整した。焦点距離 500 mm のレンズを用いて、焦点への集光過程で目的のビームサイズターゲット表面で得られるように集光した。各光学素子の中心を通すことで対称的なプロファイルを得ることができた (Fig. 2-5b)。しかしながら、空間プロファイル内に鋭くエッジが立つ部分があり、さらなるフラットトップ化が必要であった。

Oscillator のビームを Nd:glass レーザーで増幅していく際、Nd:glass レーザーロッドの周りに励起用の

フラッシュランプが配置されているため、増幅効率はロッド中心から離れるにつれて上昇する。Oscillator でガウシアン型のプロファイルが得られるとその後の Nd:glass レーザーによる増幅で裾が上昇しフラットトッププロファイルとなる最適な位置が φ25 mm Nd:glass レーザーより後ろのレーザーパス内に存在する。その位置の空間プロファイルの像をターゲット表面に像転送するように「短焦点レンズを用いた像転送」を行なった。レーザーパス上のある点の像をターゲット表面に転送するので、レンズの集光後デフォーカス位置にターゲット表面がくるように調整した。以下に像転送について記述する。

Nd:glass レーザーでの増幅後のビームサイズは φ25 mm Nd:glass レーザー直後で約 23 mm 程度にしている。これは出来るだけレーザーのエネルギーを高くするために、VSF 前のレンズ後のパスの長さを調節し、各レーザーロッド内に収まる範囲内で得られたサイズである。φ25 mm Nd:glass レーザーの下流に長焦点レンズを挿入して、それまで拡大してきたビームを緩やかに集光しているが、以下の光学計算をする上では簡単のためコリメートされた平行光と仮定する。本研究で行なう時間分解 X 線回折法で用いる X 線のターゲット位置でのビームサイズ (250 μm × 450 μm) よりレーザーのビームサイズを少し大きくする必要があるため、ターゲット表面で 500 μm 程度になるようにする必要がある。そのため、縮小倍率は $0.5 \text{ mm}/23 \text{ mm} \cong 0.022$ となる。ここからレンズによるイメージ転送のおおよその位置関係を考える。レンズから転送元イメージ像までの距離を a 、レンズから転送先の結像点までの距離を b とすると、倍率 m は、

$$m = \frac{b}{a} \quad (1)$$

となる。焦点距離 500 mm のレンズを用いて、レンズを動かしたときの動かした量とターゲット位置でのビームサイズの関係を Fig. 2-6a に示す。レンズの動作は自動 X ステージ (Kohzu Precision Co., Ltd.) を用いて制御した。ここから、焦点距離からビームサイズが 500 μm になるまでの距離は 4 mm 程度 (焦点距離のおおよそ 1%) と見積もると、 $b = 1.01f$ となる。ここでレンズの焦点距離を f とした。すると、上式より a の値を f を用いて表すと、

$$a = \frac{m}{b} = \frac{0.22}{1.01} f \cong 45f \quad (2)$$

となる。焦点距離 500 mm のレンズで集光した場合、レンズから 22.5 m 前の位置の像をターゲット表面に結像していることになる。おおよその見積もりなので、レンズの焦点距離による違いは考えないとすると、焦点距離 150 mm の場合、レンズから 6.75 m (45×150 mm) 上流側の位置の像をターゲット表面に結像できる。

ターゲット周りのワーキングディスタンスはターゲット交換を考えると最低でも 150 mm 程度は必要である。また、φ25 mm Nd:glass レーザーの下流からターゲットまでの距離は定盤の配置上 10 m 以上にするのは難しかった。そのため、φ25 mm Nd:glass レーザーの下流のレーザーパスを出来るだけ長くした上で、焦点距離 150 mm のレンズを用いた。焦点距離が短いため、レンズはターゲットチャンバーの中に設置した。像転送元の位置の確認は、プラスチック板をレーザーパス上に置き、その時のターゲット表面でのプロファイルを観察することで行なった。ターゲット表面でデフォーカス領域においてビーム径が 500 μm になるように焦点距離 150 mm レンズを置き、レーザーパス上でプラスチック板を動かし

て、ピン트가合う位置に持ってきたときのターゲット表面でのビームプロファイルを Fig. 2-6b に示す. この時のレンズから像転送元までの距離は 7.5 m であった. この位置が $\phi 25$ mm Nd:glass レーザーの下流に来るように光学系を組んだ.

また, VSF 後にソフトアパーチャを挿入することで, ビームプロファイルのスムーズ化を行なった (Fig. 2-7). 以上の行程によって, 最大に増幅したときのビームプロファイルのフラットトップ化に成功した (Fig. 2-8). この光学系では, ビーム径が $350 \mu\text{m}$ から $550 \mu\text{m}$ の領域でフラットトップなプロファイルを得ることが可能である.

2-3-4. シーダー

シーダーを使用した時と使用していないときのターゲット表面位置での oscillator, $\phi 9$ mm, $\phi 16$ mm, $\phi 25$ mm amp のプロファイルを Fig. 2-9 に示す. シーダーを入れることで波長帯が狭くなり, 干渉性が高くなって干渉縞がはっきり観察されるようになった. また, シーダーを使用した時と使用していない時のレーザーパルスの時間プロファイルを Fig. 2-10 に示す. ミラーの裏面からの漏れ光を Si フォトダイオードで検出し, オシロスコープで 1 分間積算した. ピエゾ周波数チューニング素子の運転モードには auto, manual, disable モードがある. シーダー無し, シーダー有りでピエゾ auto モード, シーダー有りでピエゾ manual モード, シーダー有りでピエゾ disable モードで計測した時間プロファイルを Fig. 2-10a から d にそれぞれ示す. シーダーの有無で平均位置が 10 ns 以上動くことが分かった. また, シーダーを使用することでジッター (パルス毎の時間的揺らぎ) が増え, 少なくとも 5 ns 程度のジッターが見られるという本来の目的とは逆効果に働いていることが分かった. 特に manual, disable モードでは立ち上がり時の形状も変わった. 本研究では ns のオーダーでの時間分解観察を行なうため, 5 ns のジッターでは 1 ショット毎に時間的狙いを定めることが難しくなる. シーダーを入れることでプロファイルの干渉縞が強くなり光学素子に損傷を与えてしまう可能性があり, パルスのジッターも増える. そのため, 本研究ではシーダーを使用しないで実験を進めた.

2-3-5. 強度測定

$\phi 16$ mm, $\phi 25$ mm Nd:glass レーザーのフラッシュランプにかかる電圧は 1.6 kV から 2.1 kV の間で調整することができる. シーダーを使用して最大出力で増幅させる仕様であるため, シーダー無しで発振させた際は出力を弱めて使用した. シーダー使用時は 2.1 kV で, シーダー無しの場合は 2.0 kV にして使用した.

レーザーの強度は 100 J 用パワーメータ (S310D, Scientech) で測定した. フラッシュランプ電圧を 2.1 kV にした際は最高で約 17 J/pulse のエネルギーであった. シーダー無しでフラッシュランプ電圧 2.0 kV では約 12 J/pulse であった. ショット毎の差は約 ± 0.5 J 以内であった.

2-3-6. 2-3 節のまとめ

高強度 Nd:glass レーザーシステム (波長 1064 nm, パルス時間幅 \sim 12 ns) が NW14A ビームラインに構築された. ターゲット表面位置でのビーム径が $350 \mu\text{m}$ から $550 \mu\text{m}$ の領域でフラットトップな空間

プロファイルを得ることに成功した。インジェクションシーダーを使用すると、プロファイルとタイミングジッターが悪くなることが分かり、本研究ではシーダー無しでレーザーを発振した。シーダー無しの際の出力は約 12 J/pulse であった。

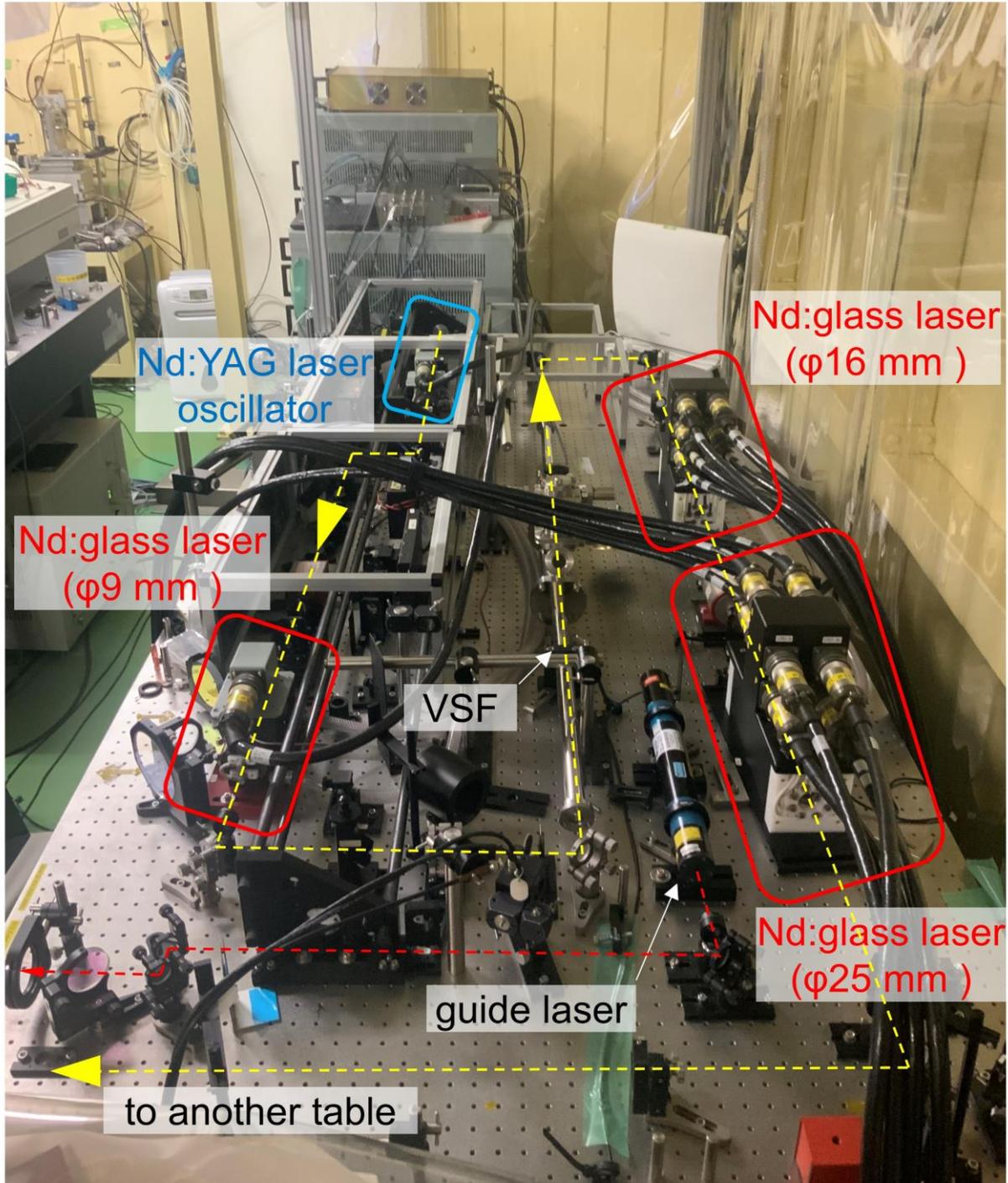


Figure 2-1. Photograph of the established laser system.

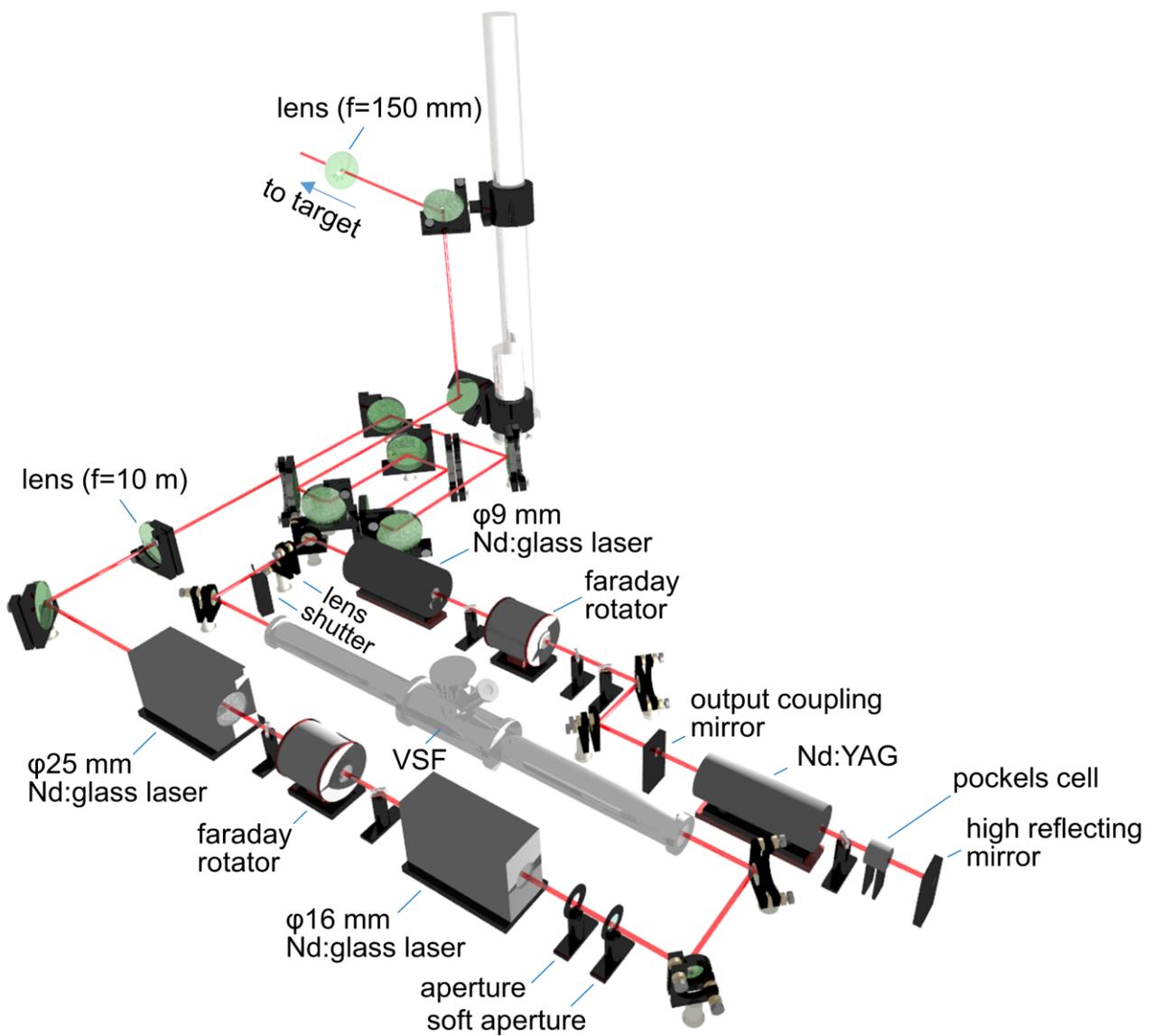


Figure 2-2. Schematics of the Nd:glass laser system at the NW14A beamline.

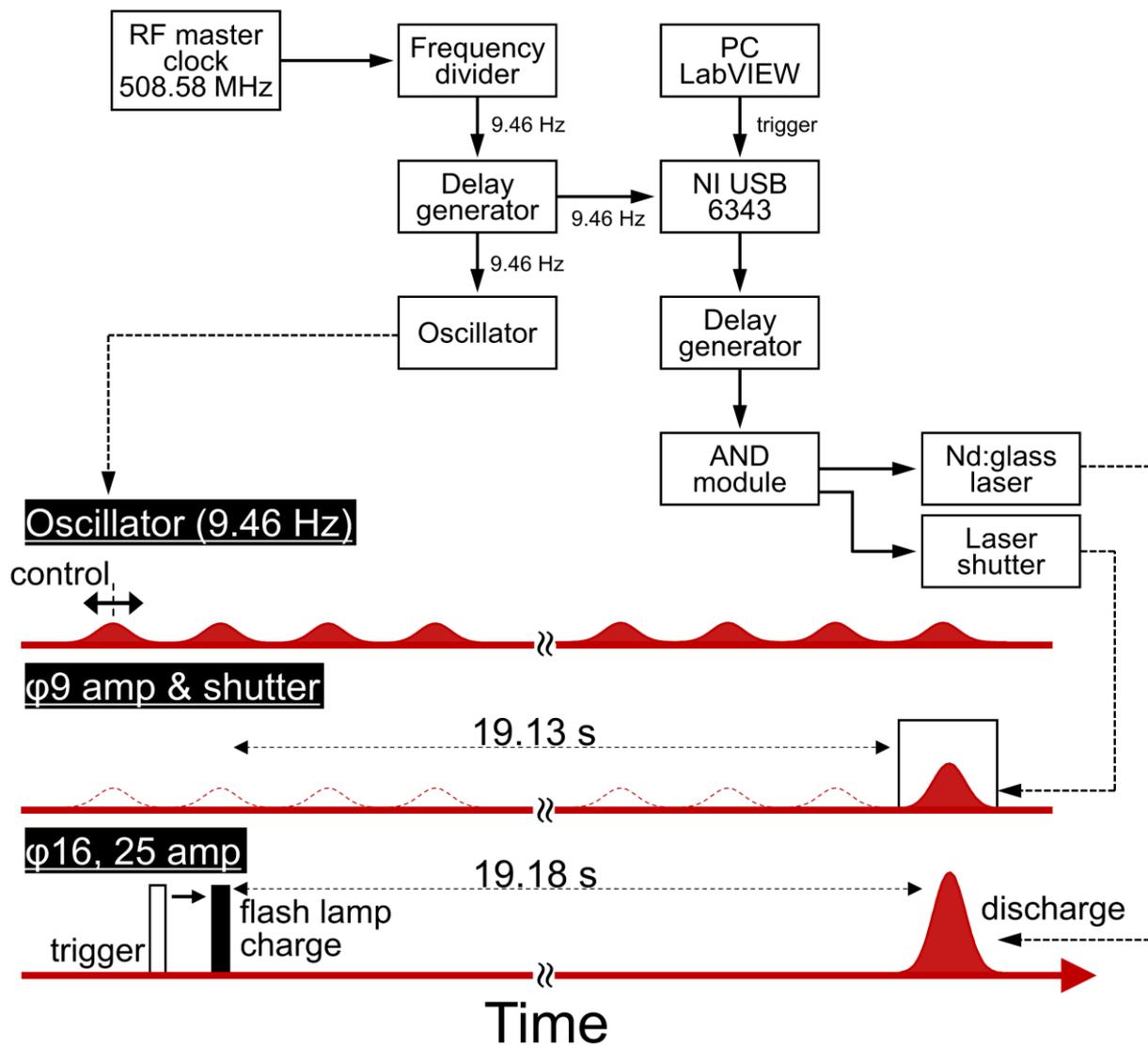


Figure 2-3. Timing chart of the laser system.

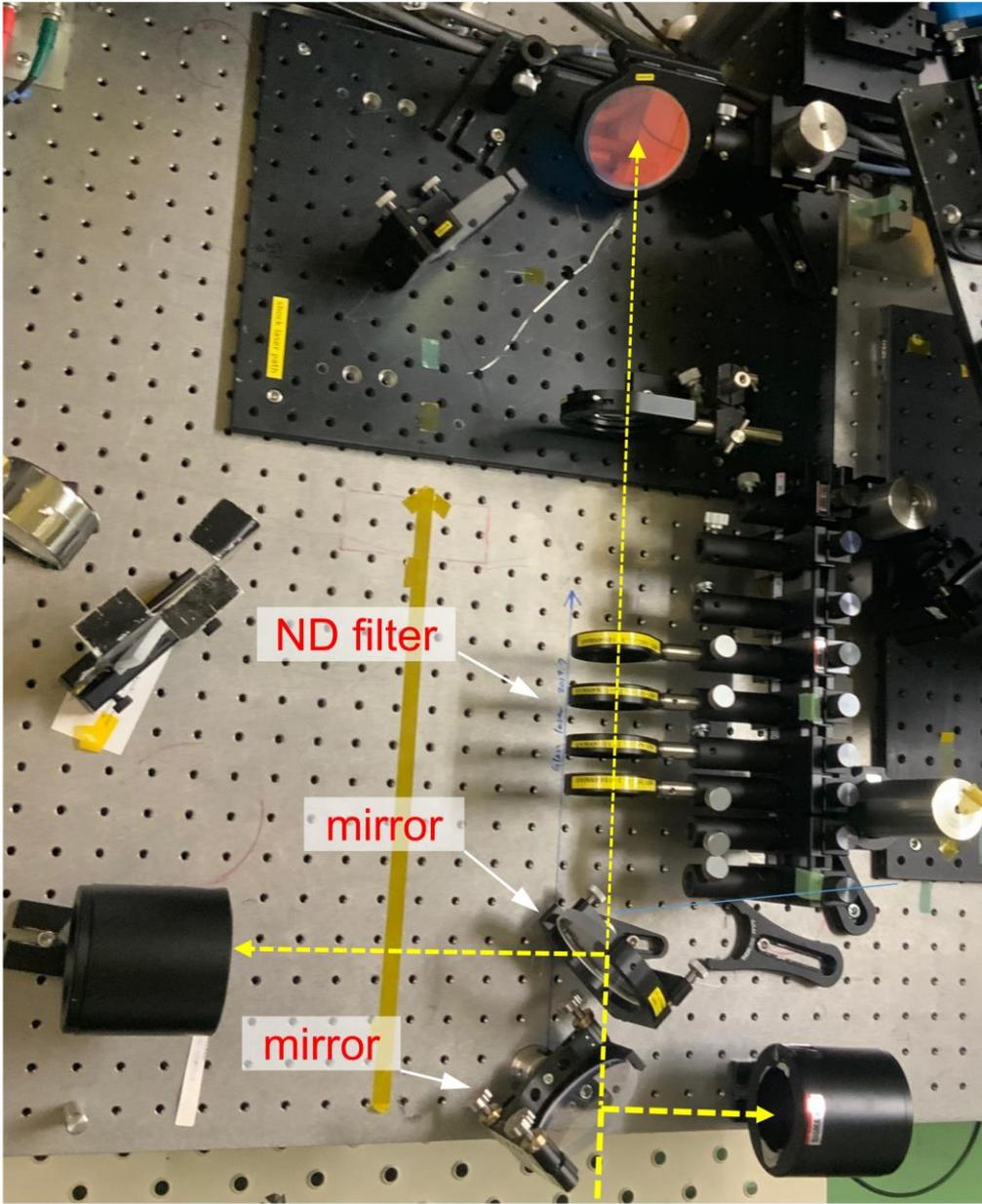


Figure 2-4. Intensity reducing system for beam profile measurement.

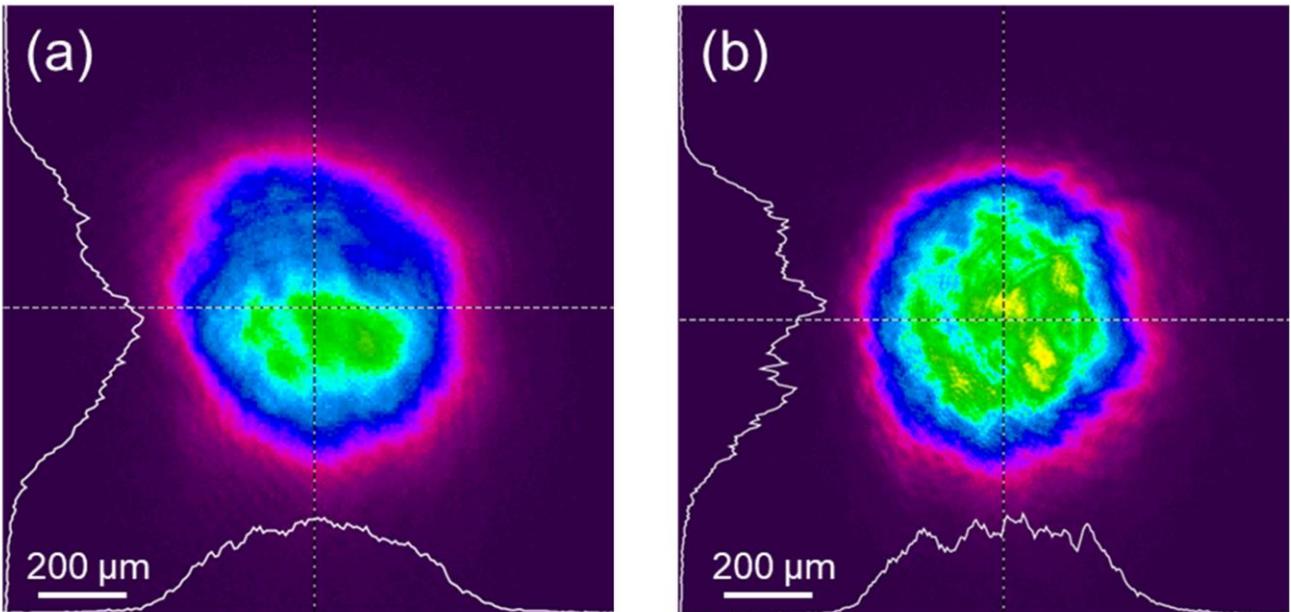


Figure 2-5. Beam profile in focusing region (a) before alignment and (b) after alignment.

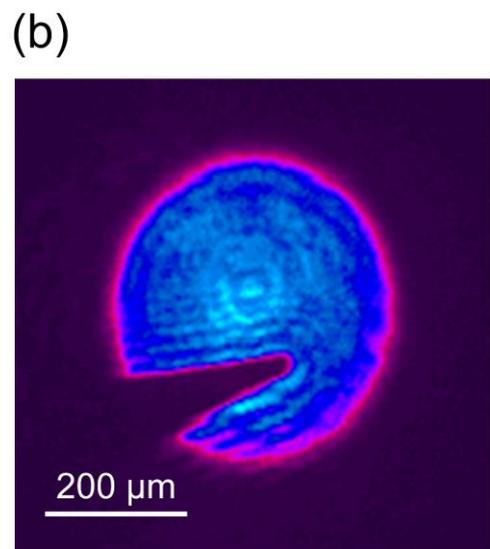
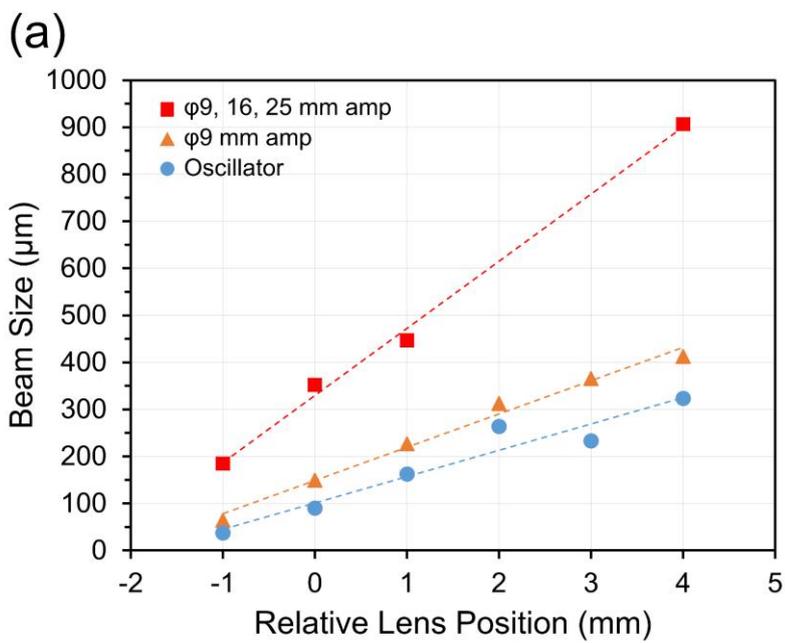


Figure 2-6. (a) Beam size vs. relative lens position using $f=500$ mm lens. (b) Oscillator beam profile at the image point observed sharp edge of plastic plate on the laser path.

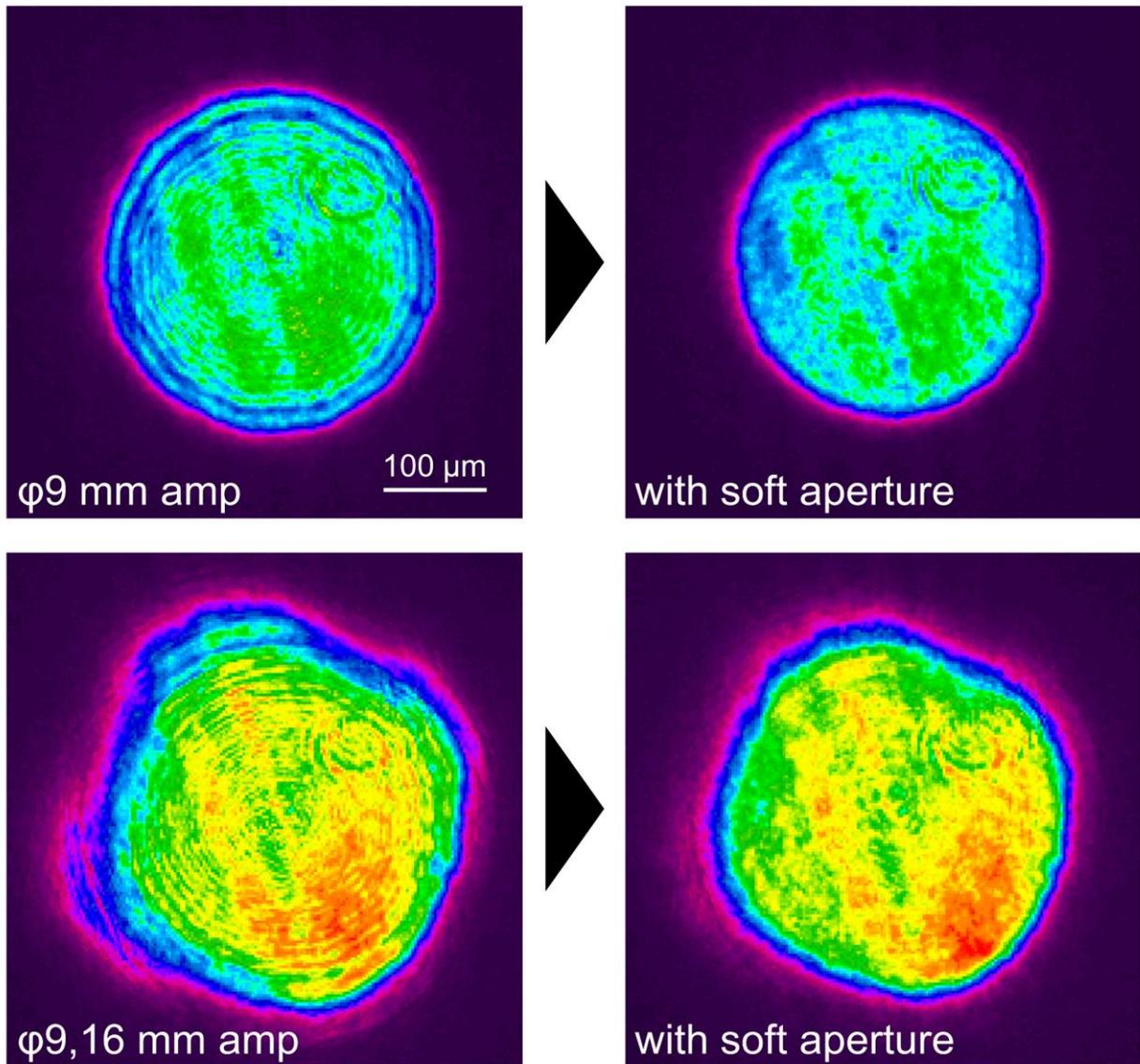


Figure 2-7. Beam profiles with and without soft aperture.

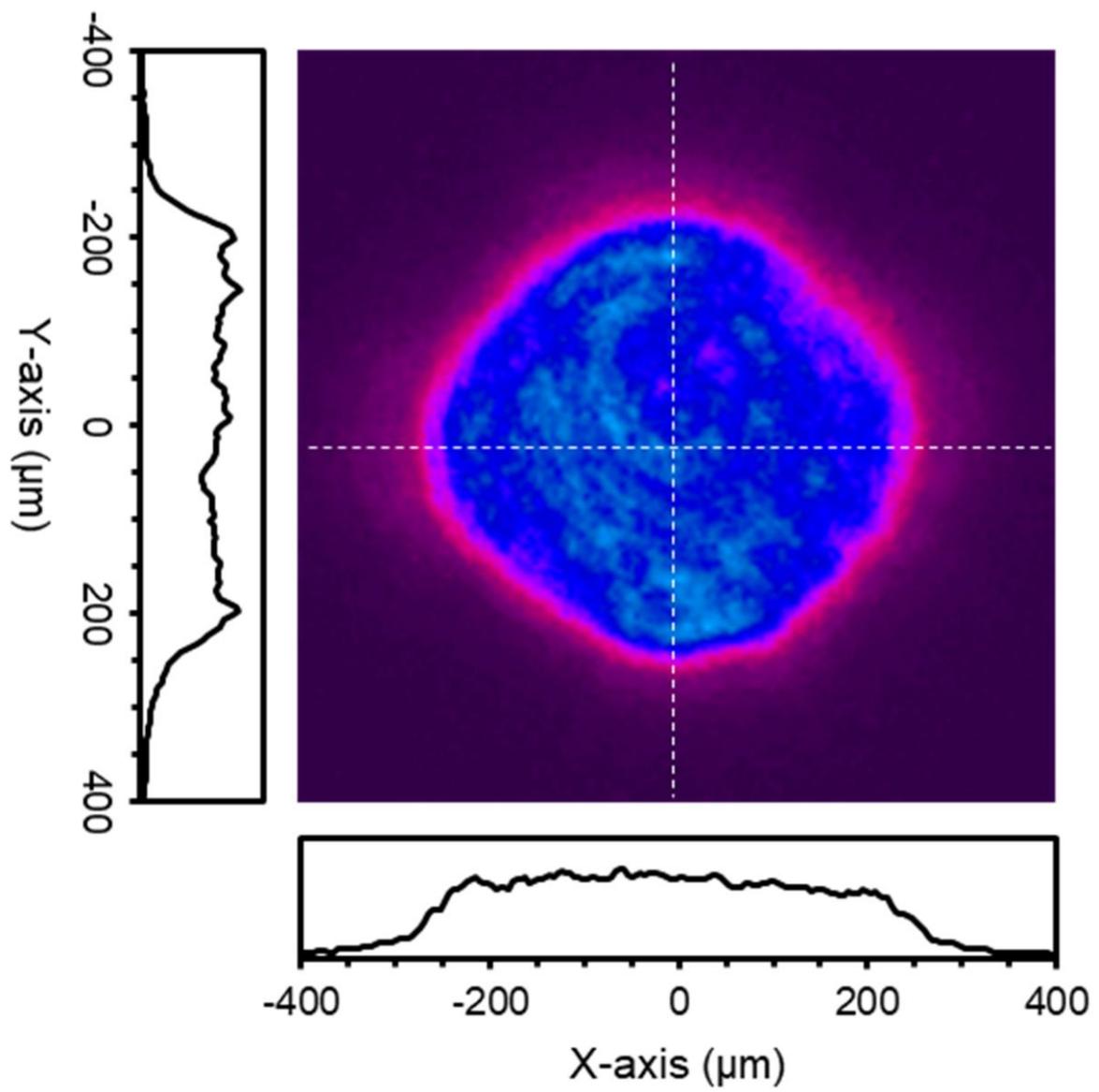


Figure 2-8. Fully amplified beam profile at the target position.

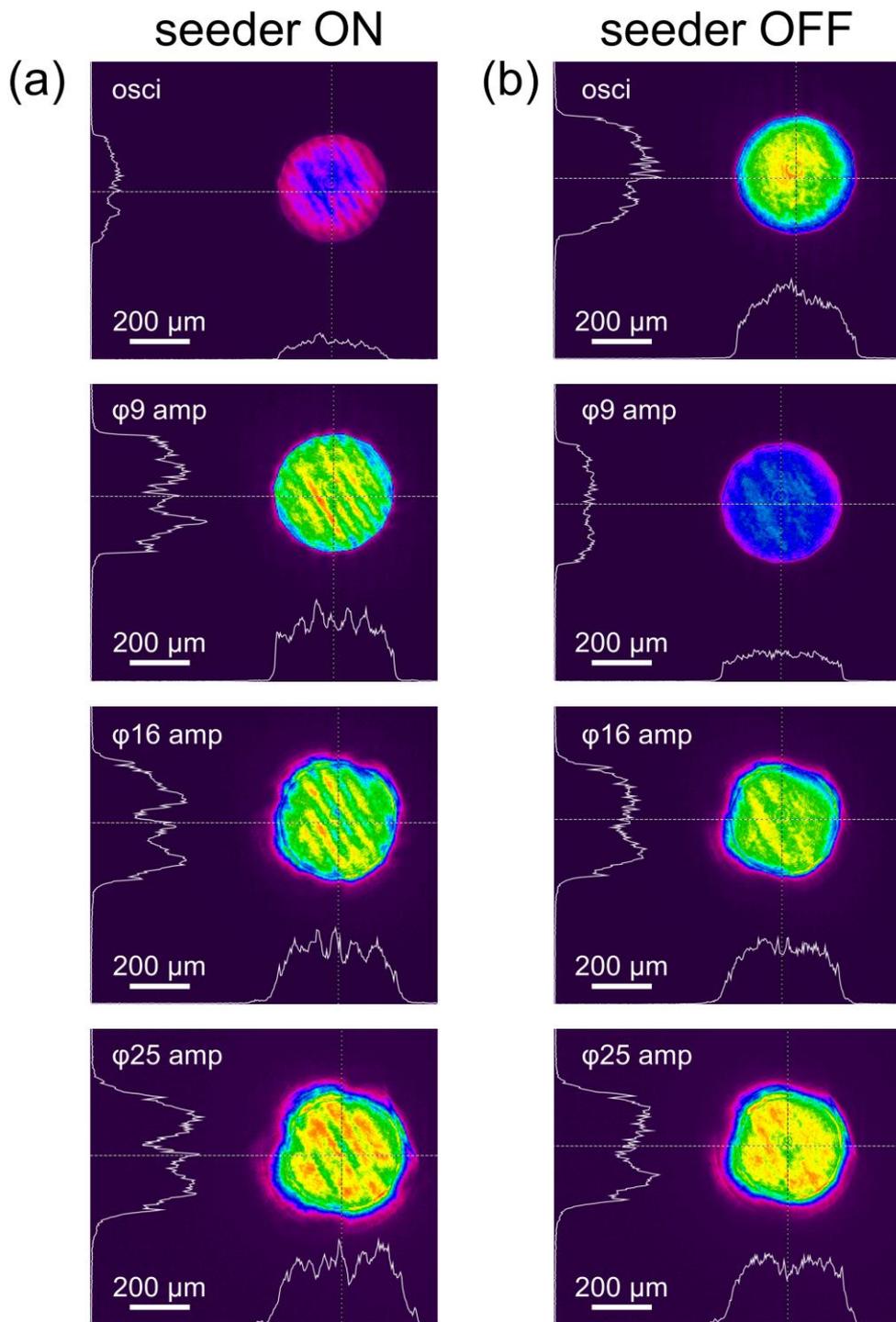


Figure 2-9. Beam profiles (a) with seeder and (b) without seeder.

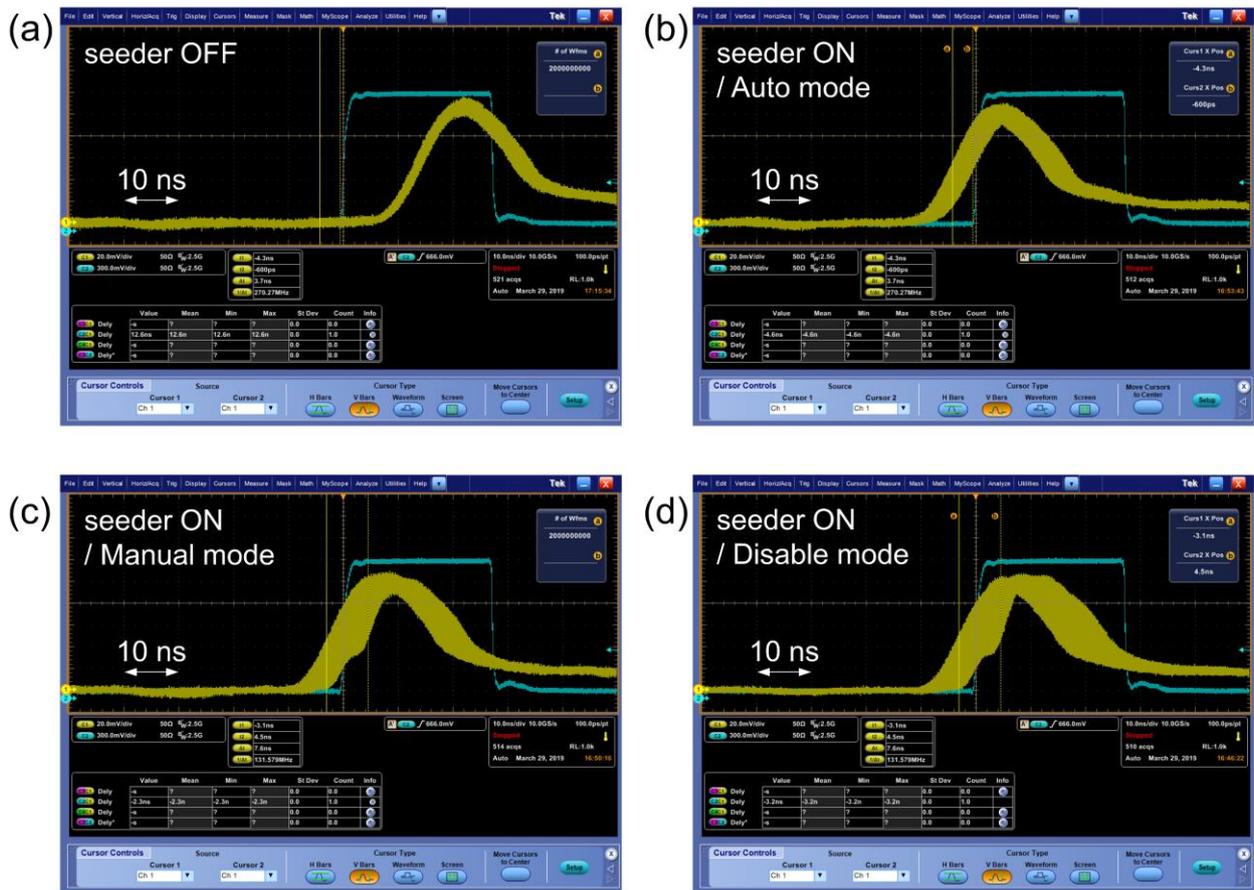


Figure 2-10. Laser pulses timing. (a) Seeder OFF, (b) seeder ON with piezo auto mode, (b) seeder ON with piezo manual mode, and (b) seeder ON with piezo disable mode.

引用文献

- Ichianagi, K., Adachi, S.I., Nozawa, S., Hironaka, Y., Nakamura, K.G., Sato, T., Tomita, A. and Koshihara, S.Y. (2007)
Shock-induced lattice deformation of CdS single crystal by nanosecond time-resolved Laue diffraction. *Applied Physics Letters* 91(23), 231918.

2-4. 放射光時間分解 X 線回折測定と高強度レーザーシステムの同期

2-4-1. はじめに

時間分解 X 線回折測定には PF-AR NE14A ビームラインで得られる放射光 X 線を利用した。PF-AR は 6.5 GeV の大強度パルス放射光施設であり、シングルバンチモードで運転されている。本ビームラインは時間分解 X 線測定専用ビームラインとして整備されており (Nozawa et al. 2007)、レーザーと放射光 X 線を用いた pump-probe 実験が行われている。

本実験では、透過型 X 線回折法を用いた。透過型では、衝撃波発生用レーザーと放射光 X 線を試料に対して同じ側から照射し、裏面側に透過した回折 X 線を CCD 検出器で検出する。1 パルスの X 線を切り出し、1 ショットにつき 1 パルスの X 線と 1 パルスのレーザーを試料に照射した。1 ショットで試料は破壊されてしまうため、1 ショット毎に試料を変え、X 線パルスとレーザーパルスの照射タイミングを変えて測定を繰り返すことで時間軸に沿った衝撃圧縮下での X 線回折像の変化を観察した。

2-4-2. 放射光 X 線回折測定システム光学系

NW14A ビームラインには周期長 20 mm (U20) と 36 mm (U36) の 2 つのアンジュレータがある。アンジュレータギャップを U20 は 11.0 mm, U36 は 17.12 mm に設定することで、15.6 keV にピークを持ちバンド幅 15% の狭帯白色 X 線が得られる。本研究では狭帯白色 X 線を実験ハッチに入れ、加工して使用した。

NW14A ビームラインの実験ハッチの Be 窓から検出器までの X 線光学系を Fig. 2-11 に示す。上流側から、heat load shutter, X 線チョッパー, マルチレイヤー (白色 X 線使用時以外のとき挿入), X 線シャッター, イオンチャンバー, スリット, コリメータ, ターゲットチャンバー, CCD 検出器の順に並ぶ。Heat load shutter と X 線チョッパーの間と、マルチレイヤーと X 線シャッターの間には真空に引いたパイプを置き空気による X 線強度の減衰を軽減させた。

PF-AR からは 794 kHz (1.26 μ s 間隔) で X 線パルスが取り出される。ここから、最終的に 1 パルスを切り出して測定に用いた。まず、水冷式 heat load shutter (Gembicky et al. 2007) を入れてそれ以降の光学系の熱負荷を抑え、X 線チョッパー (Forschungszentrum Jülich) と組み合わせて 794 kHz から 946 Hz (1.06 ms 間隔) の X 線パルスを切り出した。その後 X 線用の ms シャッター (XRS1S2P0, Uniblitz) を用いて 946 Hz から 1 パルスを切り出した。タイミング制御はパルス遅延発生器で行なった。この切り出された 1 パルスの X 線がターゲット位置に照射されるタイミングに対して、レーザーの照射タイミングをずらすことでレーザー照射後任意のタイミングでの X 線回折像を得た。

白色 X 線から準単色 (バンド幅 1.5) X 線を切り出して使う際には、本ビームラインに導入されているマルチレイヤー光学系 (Ichiyonagi et al. 2009) を用いた。

回折 X 線の検出には CCD 検出器 (MarCCD 165, Rayonix, LLC) (2048 \times 2048 pixels, ピクセルサイズ 79.272 μ m \times 79.272 μ m) を用いた。

2-4-3. タイミング系

レーザーシステムと X 線システムを同期させたタイミング系の概略図を Fig. 2-12 に示す。RF 加速空

洞に送られる 50.58 MHz の信号をマスタークロックとして用いている。X線チョッパーにはマスタークロックとマスタークロックを 640 分周した 794.6 kHz の TTL 信号の 2 つを入力している。Heat load shutter にはマスタークロックを分周した 946 Hz の NIM 信号を入れた。マスタークロックを 9.46 Hz に分周した信号は 2-3-2 項に記述した通り衝撃用レーザーに送られる。X線シャッターには、9.46 Hz の信号をトリガー入力に、測定プログラムスタートから 19.1892 s 後にゲート入力に信号を送り、衝撃用レーザーと同期したタイミングで制御した。

2-4-4. X線エネルギー測定

X線のエネルギーは Si(111)単結晶 ($d=3.13551 \text{ \AA}$) を用いて測定した。自動回転ステージ、自動 Z ステージを備えたゴニオメータに Si 結晶をセットし、X線光軸上に結晶を置き、結晶の下流側にイオンチャンバーを置いた。Si 結晶を回転させ、(111)面での回折 X 線が検出されるとき X 線軸と結晶軸の角度を測定し、ブラッグの式からエネルギーを算出した。

結晶の X 線軸への位置合わせは以下の通り行なった。まず Z スキャンを行ない、X 線が完全に透過する状態と完全に結晶で遮蔽されている状態の中間の高さに結晶を持ってくる。次に、その高さで回転スキャンを行ない、X 線強度のピーク位置の角度に合わせる。これを何度か繰り返し、結晶面を X 線に水平かつ軸上に合わせる。プラス方向とマイナス方向の両方の回転角について回折 X 線強度を測定し平均をとり X 線エネルギーを算出した。

マルチレイヤー光学系を挿入し、準単色化した際の結晶を回転させて得られた角度に対する回折 X 線強度を Fig. 2-13 に示す。ここから、ブラッグの式

$$2 \times 3.13551 \times \sin \theta = \lambda$$

を用いてエネルギー 15.6(1) keV、エネルギーバンド幅 1.49(9)% が求められた。

2-4-5. データ収集と解析

回折 X 線データは CCD 検出器を用いて得た。得られた回折 X 線データの 1 次元化には Fit2D ソフトウェア (Hammersley 2016) を用いた。X 線エネルギーは前述の Si(111)結晶を用いた測定で求められた値を使い、カメラ長の校正は Si 粉末 ($\geq 99\%$, 高純度化学研究所) を測定することで行なった。

2-4-6. 2.4 節のまとめ

高強度レーザーシステムと放射光 X 線回折測定システムを同期し、レーザー衝撃圧縮下での時間分解 X 線回折測定を行なえるようにした。1 パルスのレーザーで衝撃波を発生させたときの結晶構造変化を 1 パルスの X 線で観察した。NW14A ビームラインの heat load shutter, X 線チョッパー, X 線シャッターを用いることで、1 パルスの X 線の切り出しを行なった。Delay generator でレーザーシステムと X 線システムを制御し、ns オーダーの時間分解観察を行なえるようにした。

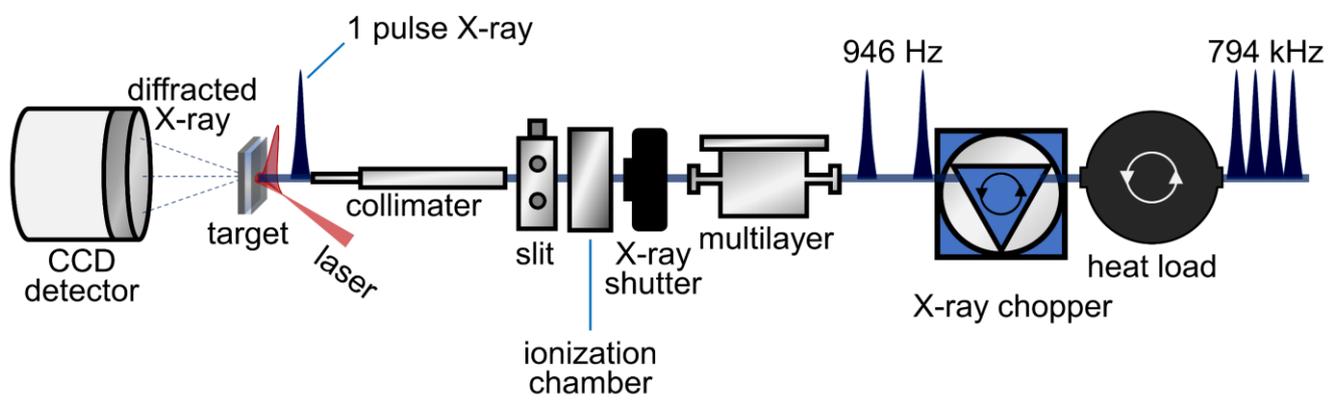


Figure 2-11. Schematics of TR-XRD system at the NW14A beamline.

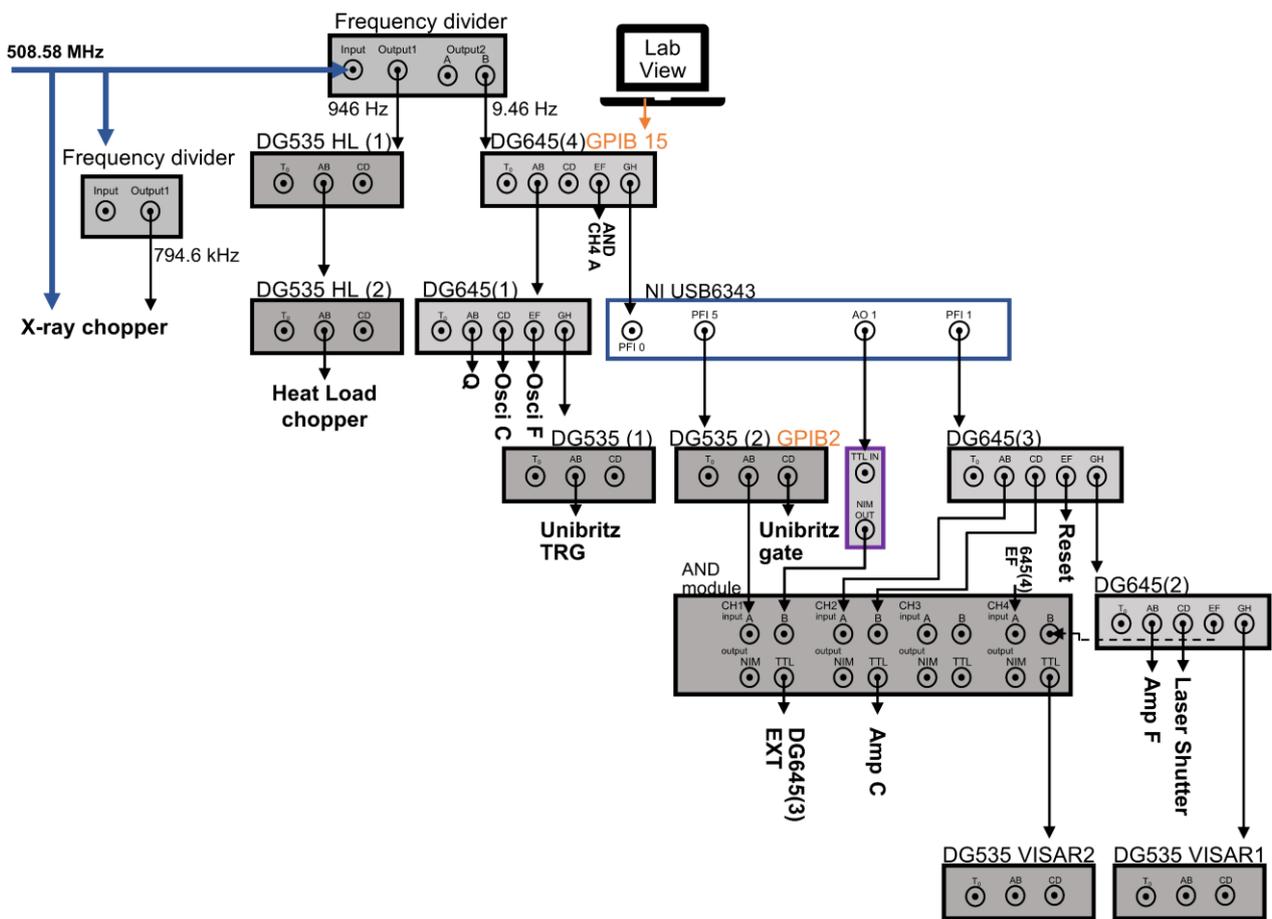


Figure 2-12. Timing chart of the TR-XRD measurement.

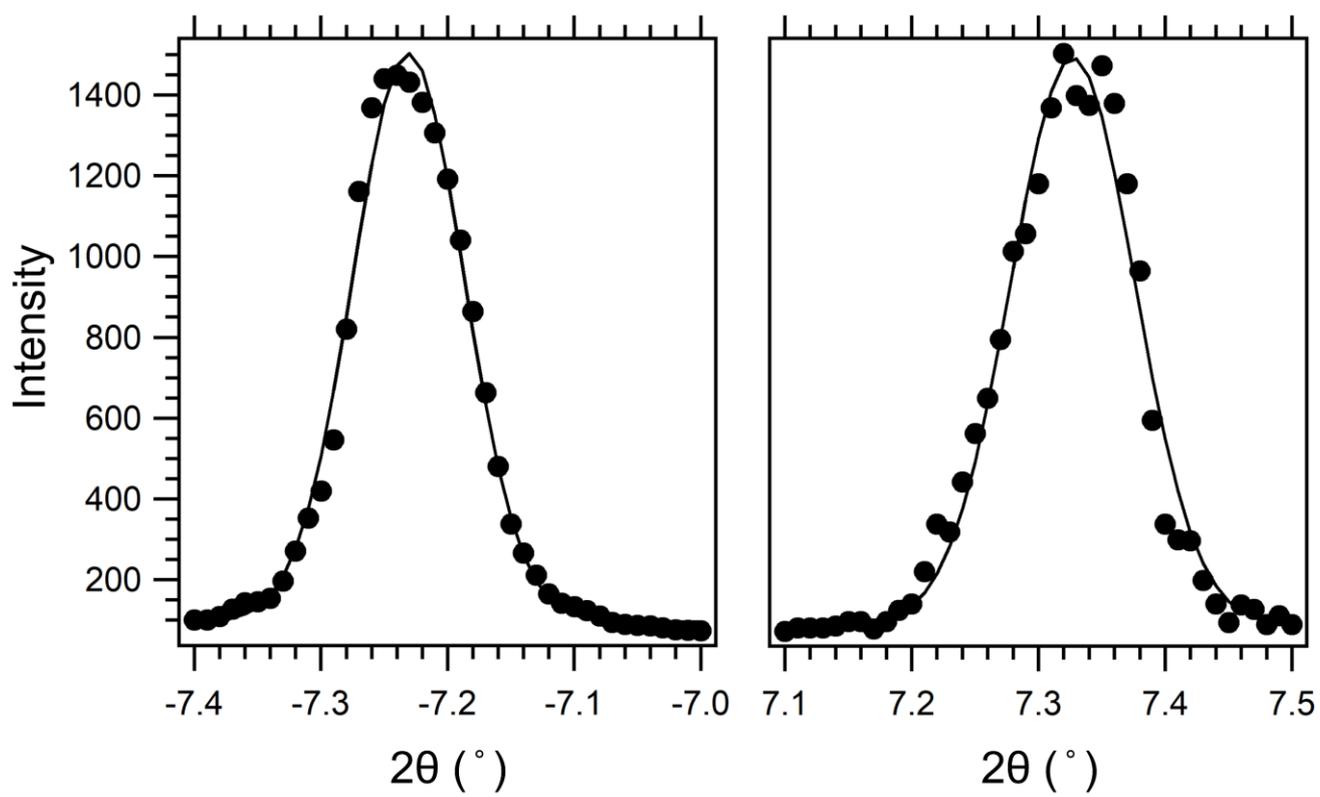


Figure 2-13. Si(111) diffraction X-ray intensities vs. diffraction angle.

引用文献

- Gembicky, M., Adachi, S. and Coppens, P. (2007) A kHz heat-load shutter for white-beam experiments at synchrotron sources. *Journal of Synchrotron Radiation* 14, 295-296.
- Hammersley, A.P. (2016) FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program. *Journal of Applied Crystallography* 49, 646–652.
- Ichianagi, K., Sato, T., Nozawa, S., Kim, K.H., Lee, J.H., Choi, J., Tomita, A., Ichikawa, H., Adachi, S., Ihee, H. and Koshihara, S. (2009) 100 ps time-resolved solution scattering utilizing a wide-bandwidth X-ray beam from multilayer optics. *Journal of Synchrotron Radiation* 16, 391–394.
- Nozawa, S., Adachi, S.I., Takahashi, J.I., Tazaki, R., Guerin, L., Daimon, M., Tomita, A., Sato, T., Chollet, M., Collet, E., Cailleau, H., Yamamoto, S., Tsuchiya, K., Shioya, T., Sasaki, H., Mori, T., Ichianagi, K., Sawa, H., Kawata, H. and Koshihara, S. (2007) Developing 100 ps-resolved X-ray structural analysis capabilities on beamline NW14A at the Photon Factory Advanced Ring. *Journal of Synchrotron Radiation* 14, 313–319.

2-5. レーザー速度干渉計の整備

2-5-1. VISAR の原理

VISAR (velocity interferometer system for any reflector)は衝撃実験で利用されるレーザー速度干渉計の一つであり (Barker and Hollenbach 1972), ターゲット表面が動く速度を, ターゲット表面に入射した光の反射光のドップラーシフトによる波長変化を測定することから求めるシステムである. ドップラーシフトによる波長変化は, もとの波長を λ_0 , 変化後の波長を λ , 光速を c , 物体の動く速度を v として以下の式で与えられる.

$$\lambda \approx \left(1 - \frac{2v}{c}\right)\lambda_0.$$

VISAR は, WAMI (wide-angle Michelson interferometer) (Zwick and Shepherd 1971) を用いて衝撃により散乱体になったターゲットからの光も再結合させ干渉させている. WAMI とは, マイケルソン干渉計における分岐された 2 つの光路の片方のパスに任意の屈折率 n を持つ物質を挿入したものである. この際, 片方のミラーを動かすことで, 角度を持った光が干渉計に入っても, 分岐後に自分自身の光に再結合させることができる. Fig. 2-14 に典型的な WAMI 干渉計と動かすミラー側の光路の拡大図を示す. 入射角 θ , 屈折角 θ' で物質内に光が入り, 入射角 θ' , 屈折角 θ で物質から光が出ていく. 三角形 ABC で CD の長さは,

$$L \tan \theta - L \tan \theta' = L(\tan \theta - \tan \theta')$$

次に, 三角形 DEG で,

$$\begin{aligned} \overline{EF} : \overline{FG} &= \overline{EC} : \overline{CD} \\ \Leftrightarrow \overline{EF} : \overline{FG} &= \overline{EF} \tan \theta : L(\tan \theta - \tan \theta') \\ \Leftrightarrow \overline{FG} &= L \left(1 - \frac{\tan \theta}{\tan \theta'}\right) \end{aligned}$$

となる. θ が小さい範囲では, λ_0 に対する挿入物質の屈折率を n_0 として,

$$\overline{FG} \sim L \left(1 - \frac{1}{n_0}\right)$$

と近似できる. この値は, ミラーの移動に伴う光路差で一定である. ドップラーシフトで変化した波長 λ に対する屈折率を n とすると, 2 つの光路の往復での光路差 Δ は,

$$\begin{aligned} \Delta &= 2 \left\{ (nL - L) + L \left(1 - \frac{1}{n_0}\right) \right\} \\ &= 2L \left(n - \frac{1}{n_0} \right) \end{aligned}$$

となる. ここで, 各波長に対する屈折率 n はセルマイヤーの近似式, 特に一次の近似式

$$n \cong n_0 + \frac{dn}{d\lambda}(\lambda - \lambda_0)$$

で表せる. 波長 λ の光が干渉計に入射したとき, 光路差に含まれる波長の数は,

$$N = \frac{\Delta}{\lambda}$$

$$= \frac{2L}{\lambda} \left(n - \frac{1}{n_0} \right)$$

となる。ドップラーシフトが起きる前後での光路差に含まれる波長数の変化 F はフリンジカウントと呼ばれ、

$$F = N - N_0 \\ \approx \frac{4L}{\lambda_0} \left(n_0 - \frac{1}{n_0} \right) \left[1 - \left(\frac{n_0}{n_0^2 - 1} \right) \lambda_0 \frac{dn}{d\lambda} \right] \frac{v}{c}$$

と表せる。光路差を光が伝播する時間 τ は、

$$\tau = \frac{\Delta}{c} \\ = \frac{2L}{c} \left(n_0 - \frac{1}{n_0} \right)$$

であり、これがフリンジシフトでドップラーシフトを見る時間分解能である。フリンジカウントの式において

$$\left(\frac{n_0}{n_0^2 - 1} \right) \lambda_0 \frac{dn}{d\lambda} = -\delta$$

としたとき、 v は、

$$v = \frac{\lambda_0}{2\tau(1 + \delta)} F$$

となる。 F を位相のずれと考えると、 $F=1$ のとき位相が 2π ずれたことと同じである。この $F=1$ のときの v は VPF (velocity per fringe) と呼ばれる。

$$\text{VPF} = \frac{\lambda_0}{2\tau(1 + \delta)}$$

干渉計の2つの光路の光を結合させる際、2つの光路に角度をつけると干渉縞がみえる (Bloomquist and Sheffield 1983)。この縞は、明線と明線の間隔を d 、波長を λ 、2つの光線の角度を 2θ として、 $2d \sin \theta = \lambda$ の関係になる。この干渉縞の各時間の分布をフーリエ変換したときの位相を φ とすると、

$$v = \frac{\text{VPF}}{2\pi} \varphi$$

として、速度を算出することが出来る。

2-5-2. VISAR 光学系の概略

本研究では、PF-AR NW14A ビームラインにおける Nd:glass レーザーを衝撃波発生用ドライブレーザーに用いたときの自由表面速度履歴を測定し、衝撃圧縮状態を把握することを目指し、同ビームラインに VISAR 光学系を組み立てた。光学系を Fig. 2-15 に示す。

大まかにレーザー光源部分、光学ファイバー、ターゲットへの集光照射部分 (L1-M1)、干渉計部分 (M2-M5)、ストリークカメラへの集光部分 (L5 以降)、ストリークカメラ (浜松ホトニクス) から構成した。

プローブレザーには波長 532 nm, 最大出力 5 W の CW レーザー (Verdy, Coherent Co.) を用いた。レーザー光はコア径 550 μm の光学ファイバー (マルチモード) を通した。これにより, レーザーのコヒーレンスを崩し, WAMI の条件を満たしたときのみ干渉するようにしている。光学ファイバーには焦点距離 50 mm のレンズで集光して光を入れた。レンズの前に 1 ショット切り出しのためにレーザーシャッターを入れた。

以下に, 各構成要素を記述する。光学ファイバーから出た光は, collimate レンズ (焦点距離 75 mm) を用いて平行光にされ, ハーフミラーで反射した後, object レンズ (焦点距離 120 mm) でターゲット表面に集光照射される。ターゲットを表面に object レンズの焦点位置がくるようにピント調節し, ターゲット表面の像が最終的にストリークカメラスリット上に結像されるような光学系にしている。

ターゲット表面からの反射光はハーフミラーを透過し, M1, M2 ミラーを経て干渉計部分に入る。干渉計部分入り口にはレンズ (L3, 焦点距離 250 mm) を置き, ターゲット表面の像が M3, M4 ミラー上で一度結像する。M3, M4 ミラーの間に置かれたエタロン (BK7 製, 厚さ 16.55 mm, 面精度 $\lambda/20$) 表面で 2 つのパスに光路が分かれる。片方のパスは, L3 レンズの後, エタロン表面で反射して M3 ミラーに向かい, M3 ミラーで反射した後エタロン表面で再び反射して干渉計出口へと向かう。もう一方のパスは L3 レンズの後, エタロンを透過し M4 ミラーで反射し干渉計出口に向かう。M4 ミラーは 2 つのパスの光路長が等しくなる位置に下げられ, ストリークカメラスリット上で角度を付けて再結合させることでフリッジを作るために傾けられている。L4 レンズ (焦点距離 250 mm) で平行光にされた光は, L5 レンズ (焦点距離 750 mm) でストリークカメラスリット上に結像する。

ストリークカメラ前に 532 nm 用バンドパスフィルターを置くことで, ターゲットからの熱輻射をカットした。

ストリークカメラスリット上に結像される像を確認する際には, M8 ミラーを入れミラーからストリークカメラスリットまでと同距離に置かれた観察用カメラで観察した。

2-5-3. ターゲット位置の設定

ターゲットはゴニオメータに設置した。本実験では, レーザー照射による衝撃圧縮状態をレーザー干渉計で検出するため, 衝撃波発生用レーザーとプローブレザーの試料への照射位置を正確に合わせる必要がある。そのため, 穴径 200 μm , 箔厚 20 μm のピンホールに両レーザーを合わせるように調整した。ピンホール穴がゴニオメータの回転中心軸にくるように合わせ, ターゲットチャンバーに設置しているターゲット観察カメラのカメラ中心 (モニター上の十字の中心) にピンホール穴がくるようにカメラを調整する。このピンホール穴に両レーザーを合わせた。これによりターゲットを変えてもターゲットを回転中心軸に合わせ, それがカメラ中心にれば毎回同じターゲット位置に設置可能である。

2-5-4. 光学系の調整

レーザー光源から出射したプローブ光はレンズで集光して光学ファイバーに入れた。オーバーフィルの状態 (入射光の界面での径がコア径より大きい状態) になると, クラッドモードの光が出力され光強度の損失につながる可能性があるため, 光学ファイバー入射前レンズを調整し, アンダーフィルの状態にする。

Line-VISAR では、フリンジ (干渉縞) のシフト量を観察するので、フリンジは高いコントラストを保ったまま、衝撃波到達後も観察できる必要がある。ターゲット表面の像をストリークカメラ上に結像し、その表面の動く速度をフリンジシフトから測定するが、ターゲット像のピントがずれていると衝撃波到達後すぐにフリンジが消えてしまう。そのため、光学系を正確に調整してピントが良い状態で測定を行なう必要がある。以下に、ピントを合わせるために行なう調整について記述する。以下の光学調整は前述のピンホールをターゲット位置に置いて行なった。

i) 各レンズの配置.

それぞれ L1 レンズ-ファイバー端面間, L2 レンズ-ターゲット表面間, L3 レンズ-M3 ミラー間, L4 レンズ-M3 ミラー間, L5 レンズ-ストリークカメラスリット面/観察カメラ間の距離がレンズの焦点距離になるように定規で測って正確に配置する。

ii) 光軸調整.

光軸の高さをターゲット高さに合わせて、ファイバー出口からストリークカメラスリット面まで上下方向への煽りがないようにする。左右方向は M2 ミラーから M5 ミラーまで以外は 45 度反射にする。また、光軸が各レンズの中心を通るようにミラーで調整し、レンズの面方向と光軸が等しくなるようにレンズの傾きを調整する。光軸がレンズの中心を通過していなかったり、レンズが光軸から大きく傾いていたりすると像がゆがみピント調整が困難になる。

iii) 干渉計部分のレンズ位置調整.

干渉計部分の L3, L4 レンズの位置は M3 ミラー上にターゲット表面の像を結像させるように配置する。まず、L4 レンズ位置の最適化を行なう。M4 ミラー側のパスを紙で隠し、M3 ミラー側のパスのみに注目する。M3 ミラー表面に十字を描いた薄い紙を貼り、ペンライトで照らす。M3 ミラー上の十字の像がストリークカメラスリット面に結像されるように L4 レンズを調整する。この十字を結像する方法は光学系に違いはあるが Celliers et al. (2004)でも同様に用いられている。その後、M8 ミラーを置き、観察用カメラを十字のピントが合う位置に調整する。Figure 2-16a が L4 レンズを調整することで得られたペンライト光を反射した十字の観察用カメラ上での画像である。十字は薬包紙にペンで描いて作成したため、薬包紙の繊維や十字のエッジを見ながらピントが合うように調整した。次に、十字を描いた紙を外し、M4 ミラー側の光を紙で遮り、M3 ミラー側の光のみを観察する。ターゲット (ピンホール) からの反射光をストリークカメラもしくは観察用カメラで観察しながら L3 レンズを動かして、ピンホール表面像のピントが合う (ピンホール表面像を M3 ミラー上に結像する) ように調整する。Figure 2-16b が L3 レンズを調整して得られたピンホール表面の観察用カメラ画像、Fig. 2-16d がストリークカメラ画像である。Collimate レンズ位置を調整して光学ファイバー端面像を結像させ、Fig. 2-16b のようにエッジを鋭くすることで、ターゲットを鏡面試料に替えてもエッジの鋭さでピント調整を行なうことが可能である。

iv) M4 ミラー側パスの調整.

M4 ミラー側パスの光を隠していた紙を外し、干渉計両方のパスの光を観察する。M4 ミラーを前後させてフリンジコントラストが最大になる位置が干渉計で分岐した光が再結合している位置である (Fig. 2-16c)。ここまで合わせたら、L5 レンズと M6 ミラーの間に入れているアイリスを光軸に合わせる。これにより、ターゲットを変えても反射光がアイリス中心を通るようにターゲットの傾きを調整することで、毎回同じ光軸になる。

v) フリンジ密度の調整.

M4 ミラーの傾きによって、ストリークカメラのスリット上で 2 つのパスの光を結合させるときの光軸角度が調節でき、その角度によってフリンジ密度が変わる。

以上の行程でピントが正確に合い、かつ高いフリンジコントラストを持った画像が得られる。

干渉計における光軸角度、M3 ミラーで折り返す光の間の角度、は Celliers らによる実験では 9° に設定されている (Celliers et al. 1998, Celliers et al. 2004)。本研究では、約 13° に設定して干渉縞がシフトするデータが得られている。

Figure 2-17 にストリークカメラのスリット幅を $50\ \mu\text{m}$ と $17.5\ \mu\text{m}$ にしたときのストリーク像を示す。 $100\ \mu\text{m}$ 厚の Al 箔を試料に、掃引時間 $100\ \text{ns}$ で画像上側から下側に、レーザー衝撃圧縮した際のフリンジシフトが見られる。ストリークスリットを狭くすることで時間方向への鮮明度が増した。しかしながら、スリットを狭くするとストリークカメラに入る光の光量が落ちるため、本研究ではスリット幅を $20\ \mu\text{m}$ にして測定を行なった。

2-5-5. データ収集

測定を行なうには、ターゲットを設置しピント調整を行なう必要がある。測定ターゲットをゴニオメータに設置し、ゴニオメータ回転中心軸に合わせる。干渉計光軸上に置いているアイリスの中心をターゲットからの反射光が通るようにゴニオメータを回転させて調整する。Figure 2-18 に実際に $5\ \mu\text{m}$ 厚の Cu 箔をターゲットに用いた際の調整で得られた画像を示す。まず、M4 ミラー側パスの光を紙で隠し、M8 ミラーを設置して M3 ミラー側パスの光をカメラで観察しながら、ターゲット表面にピントが合うように対物レンズを調整する (Fig. 2-18a)。表面が完全な鏡面ではなく凹凸を持つ場合は、観察カメラの画像でその凹凸が見られる。鏡面である場合は像の端が鋭くなるように合わせる。次に、M4 ミラー側パスの光を隠していた紙を外すと干渉縞が見える (Fig. 2-18b)。M8 ミラーを取り外し、ストリークカメラで画像を観察する。Figure 2-18c が focus モードで掃引せずに観察したストリークカメラ画像である。ストリークカメラスリット面上には観察カメラで見えるようにプローブレーザー照射領域全体からの反射光が結像されるが、スリットで切り取られている。なので、画像横方向は空間方向である。ストリークカメラを掃引モードにして、 $100\ \text{ns}$ 掃引で得られた画像が Fig. 2-18d である。横方向は空間方向であり、縦方向は時間方向で上端が $0\ \text{ns}$ 、下端が $100\ \text{ns}$ である。これでプローブ光側の調整ができたので、衝撃用レーザーの手動シャッターを開けて、衝撃下でのデータを得ることができる。

2-5-6. 2-5 節のまとめ

NW14A ビームラインに新たに VISAR システムを導入した。衝撃用レーザーには同ビームラインに整備されている高強度 Nd:glass レーザーもしくは Nd:YAG レーザーを用いることが可能であり、プローブには $532\ \text{nm}$ の CW レーザーを用いている。ストリークカメラで干渉縞の変化を観察し、試料の自由表面速度を計測できるようになった。

引用文献

- Barker, L.M. and Hollenbach, R.E. (1972) Laser interferometer for measuring high velocities of any reflecting surface. *Journal of Applied Physics* 43(11), 4669-4675.
- Bloomquist, D.D. and Sheffield, S.A. (1983) Optically recording interferometer for velocity measurements with subnanosecond resolution. *Journal of Applied Physics* 54(4), 1717-1722.
- Celliers, P.M., Bradley, D.K., Collins, G.W., Hicks, D.G., Boehly, T.R. and Armstrong, W.J. (2004) Line-imaging velocimeter for shock diagnostics at the OMEGA laser facility. *Review of Scientific Instruments* 75(11), 4916-4929.
- Celliers, P.M., Collins, G.W., Da Silva, L.B., Gold, D.M. and Cauble, R. (1998) Accurate measurement of laser-driven shock trajectories with velocity interferometry. *Applied Physics Letters* 73(10), 1320-1322.
- Zwick, H.H. and Shepherd, G.G. (1971) Defocusing a Wide-Angle Michelson Interferometer. *Applied Optics* 10(11), 2569-2571.

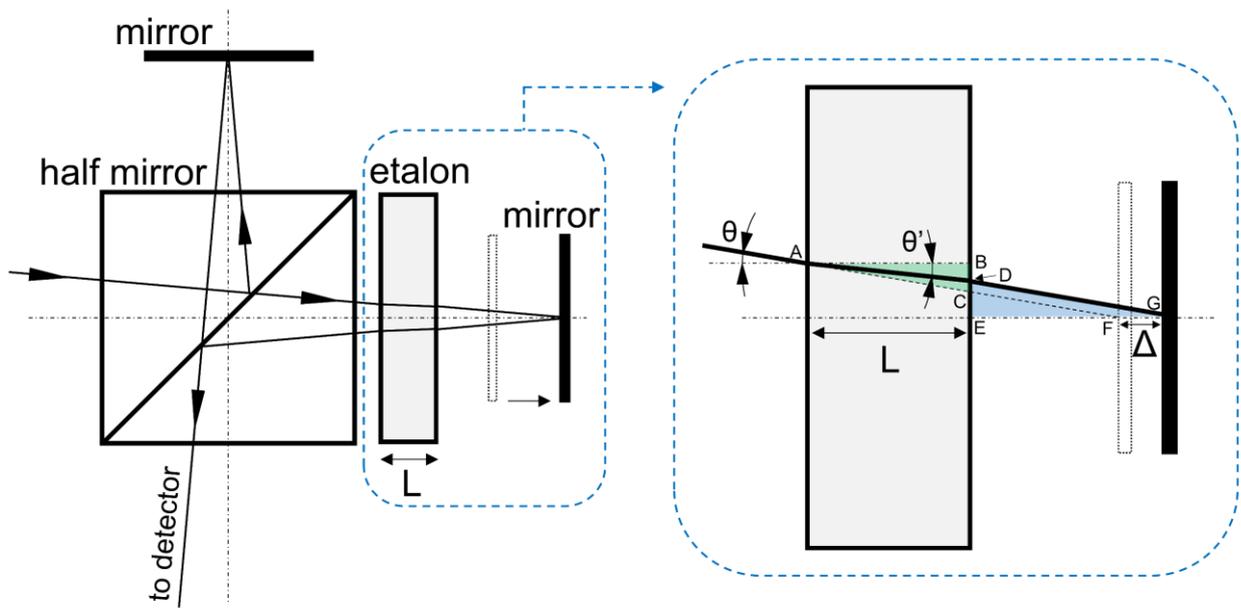


Figure 2-14. Wide angle Michelson interferometer.

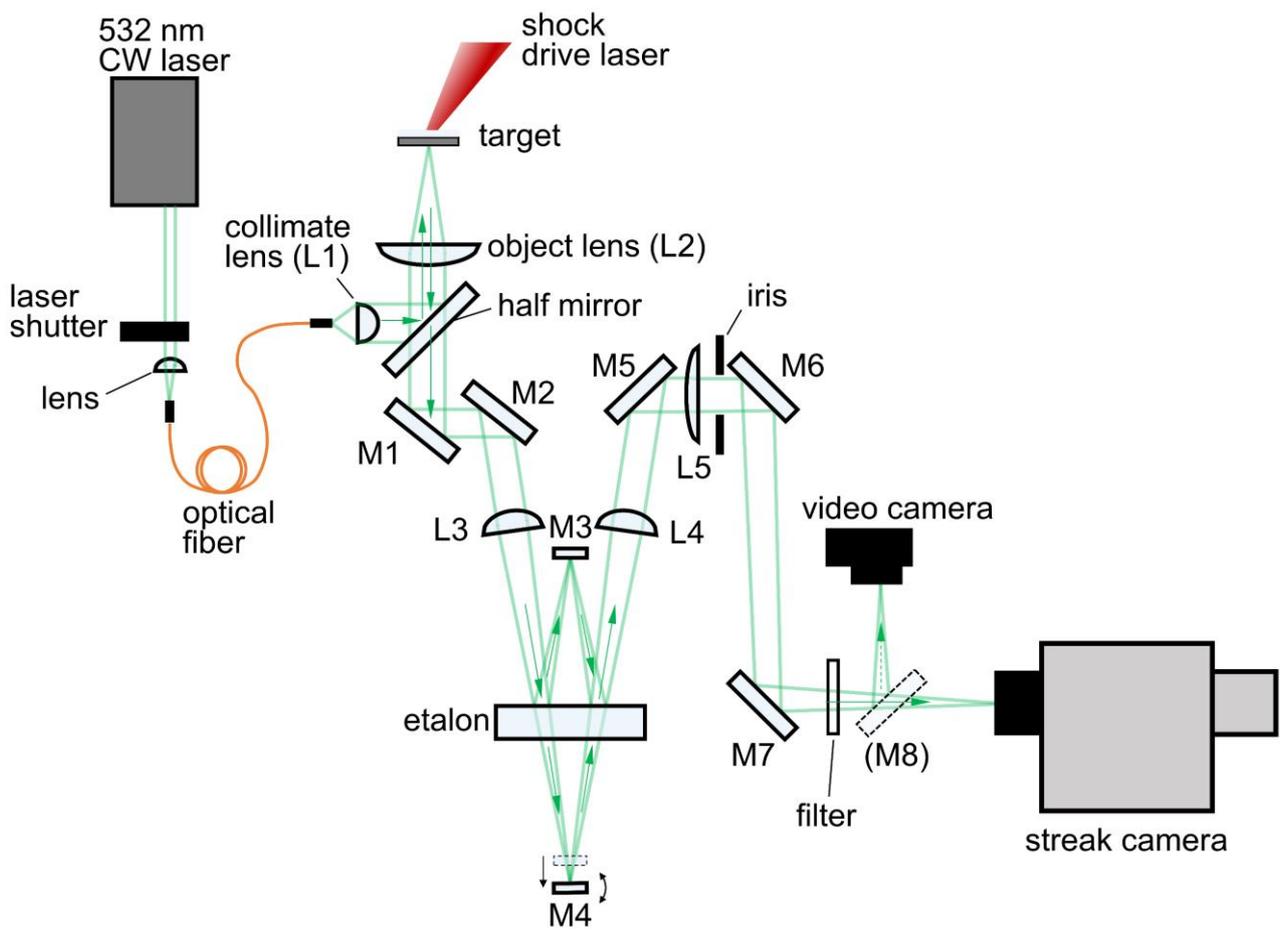


Figure 2-15. Optical system of the VISAR at the NW14A.

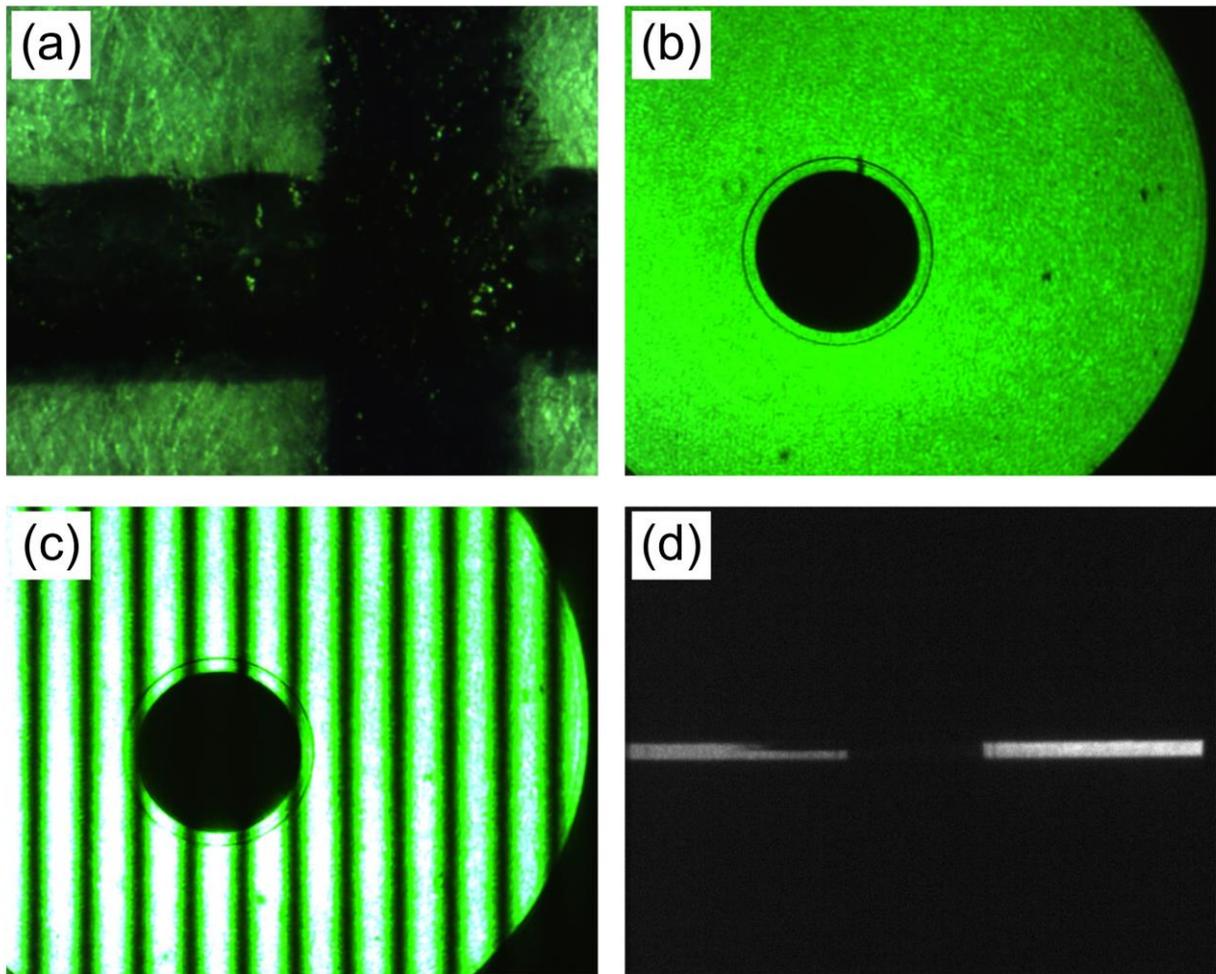


Figure 2-16. Video camera images of (a) a reticle fixture, (b) pinhole ($\phi 200 \mu\text{m}$) along M3 path, and (c) pinhole ($\phi 200 \mu\text{m}$) along both M3 and M4 paths. (d) Streak camera image of the pinhole along M3 path.

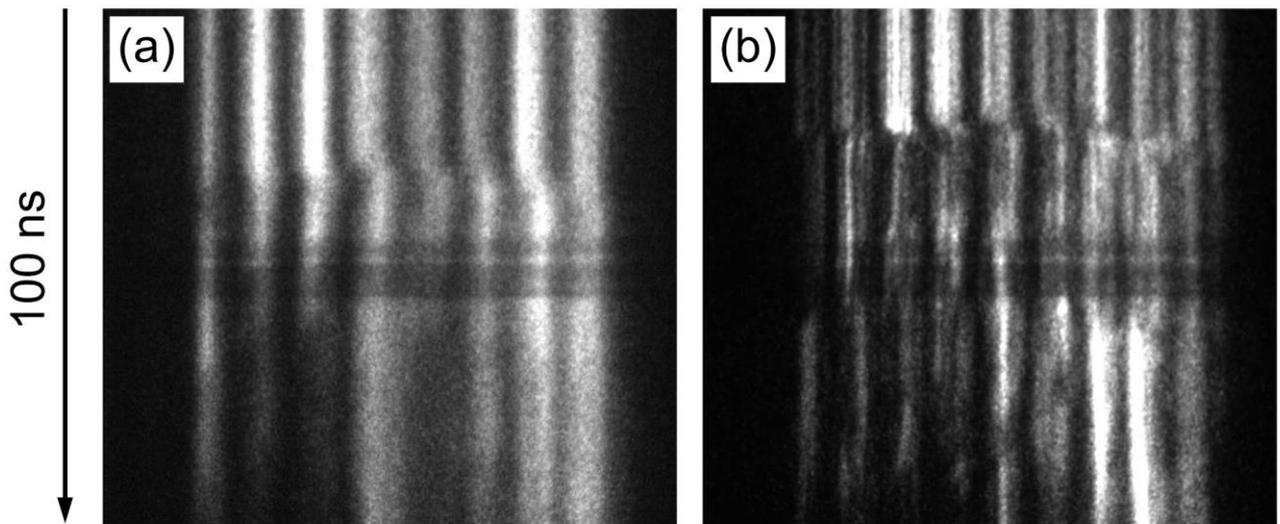


Figure 2-17. Streak images of fringe with (a) 50 μm and (b) 17.5 μm of streak slit width. The targets were Al foil with a thickness of 100 μm .

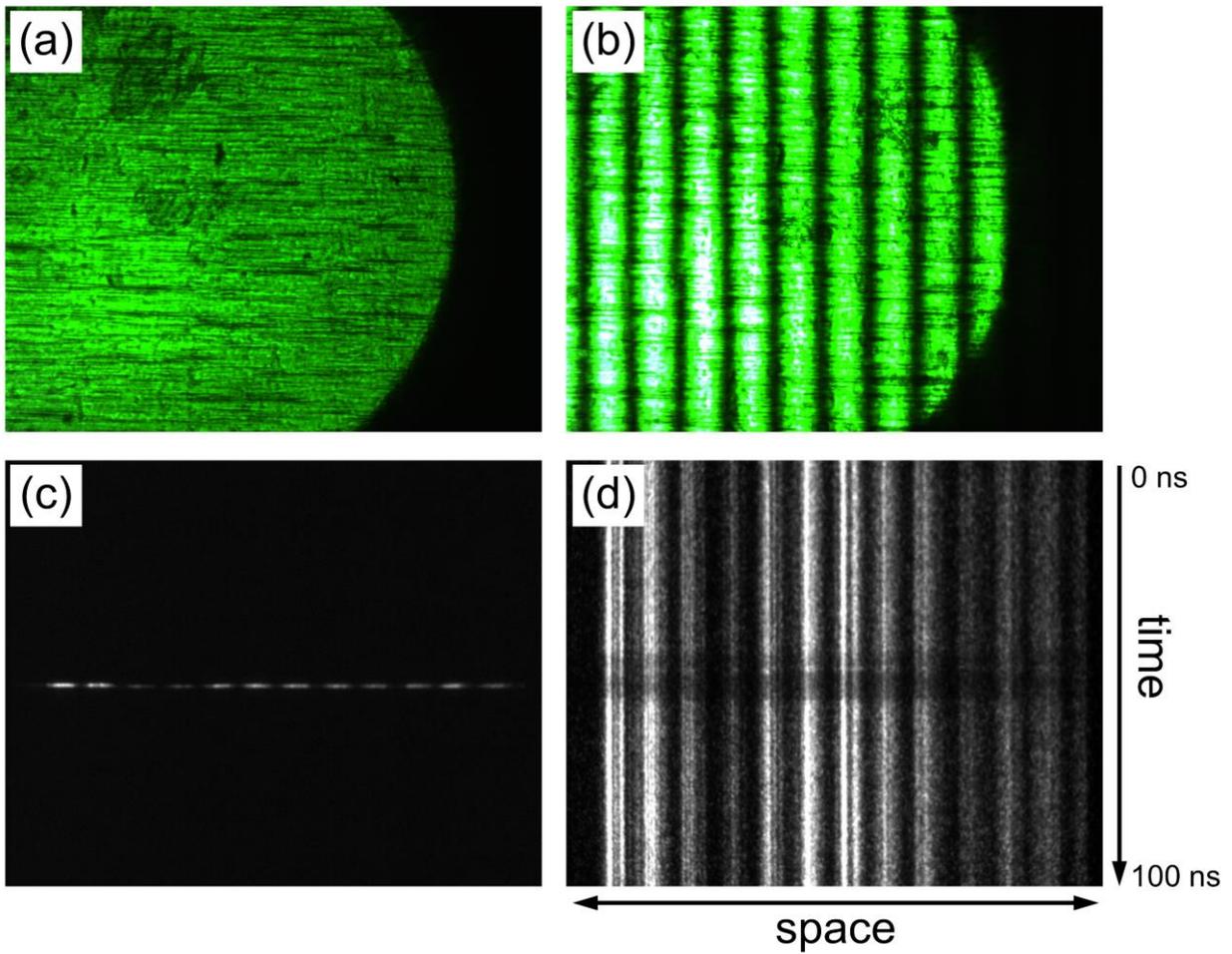


Figure 2-18. Video camera images of (a) M3 path and (b) both M3 and M4 paths for Cu sample. (c) The streak camera image on the focus mode and (d) the streak mode.

2-6. 第2章のまとめ

高強度レーザーシステムの整備を進め、最終アンプ後のビームイメージをターゲット表面に転送することで最大アンプ時にもフラットトップな空間プロファイルが得られた。 10^{11} W/cm² オーダーのパワー密度領域で平面衝撃波を発生させた衝撃実験が可能になった。整備した高強度レーザーは放射光時間分解 X 線回折測定システムに同期され、ns の時間分解で衝撃下での X 線回折像を得るシステムが構築された。さらに、レーザー速度干渉計を新たに整備し、衝撃波速度履歴が測定可能になった。以上より、物質内部を伝播する衝撃波速度というマクロな情報に加え、その際の結晶構造の変化というミクロな情報も捉えることができるようになり、衝撃に対する物質の応答を理解するために必要な実験システムが構築された。

第3章 レーザー誘起衝撃波の発生とターゲットの状態

3-1. はじめに

構築した衝撃実験システムを適切に使って目的とする衝撃圧下でのデータを得るには、整備したレーザーによるレーザー衝撃圧縮状態を把握し、ターゲットの構成やターゲット周辺の雰囲気も適切に調整することが重要である。本実験では、衝撃波発生源として高強度レーザーを用いているが、レーザー光のパワー密度がある閾値を上回ると光学素子の損傷や空気によるレーザーブレイクダウンが生じる。光学素子の損傷は実験の進行を阻害し、空気によるレーザーブレイクダウンはターゲット表面でのレーザー強度損失や空間プロファイルの変形を引き起こす。それを防ぐには、集光部付近では適切な真空度に真空引きする必要がある。

レーザー衝撃圧縮法では、アブレーションの反作用によって試料内部に衝撃波を発生させる。そのため、アブレーションを起こすアブレータの性質が発生する衝撃波に影響を与える。空間的のみならず時間的にも可能な限り均一な衝撃波を作ることは、衝撃下で起きている現象を直接観察から明らかにしていくには必要不可欠である。

本研究で整備した高強度レーザーを用いてレーザー衝撃圧縮を行なうと、照射条件や試料によっては照射後に試料に穴が開くことがある。発生した衝撃波は試料内部を行き来する過程でスポール強度を超えたところでき裂が入り、試料が破壊され穴が生じる。マクロな破壊は試料の位置の変化を引き起こす。位置が変化した場合、回折 X 線パターンも変化するため得られる情報の解釈に影響を与える。得られる回折 X 線データを正確に解釈するためには、スポール破壊後の試料が飛翔するタイミングを把握する必要がある。

3-2. 目的

本章では、適切なレーザー衝撃実験の条件を明確にすることと、衝撃破壊現象による試料位置の変化を把握することを目指した。そのため以下の3つを明らかにする。

- 1) 本レーザー照射の際の空気の影響。
- 2) アブレータの最適条件。
- 3) スポール破壊後に試料が飛翔にいたる時間。

3-3. 衝撃用レーザーによる空気中でのレーザーブレイクダウン

レーザー誘起ブレイクダウンは 1960 年代のレーザーの発明以降研究されてきている。本研究で用いているような赤外領域の波長をもつパルスレーザーによるブレイクダウンの主なメカニズムは多光子吸収過程と逆制動放射によるカスケード衝突過程である。1064 nm の波長における大気圧の乾燥空気のブレイクダウン閾値は $2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ である (Thiyagarajan and Thompson 2012)。本研究で整備した衝撃用レーザーはターゲット前で一度集光する光学系にしている。集光点でのビーム径を仮に $50 \mu\text{m}$ とすると、レーザー強度を 1 J にしても $(1 \text{ J}/12 \text{ ns}) / (0.005 \text{ cm}^2 \times \pi) \sim 3 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ となり空気中でレーザーブレイクダウンが引き起こされることが予想される。レーザーのエネルギーが空気によるレーザーブレイクダウンに使われて損失することを避けるため、ターゲットチャンバーを真空中に排気する必要がある。本実験では、約 10^{-3} Pa に排気した真空下と大気下でレーザー照射をしたときの VISAR 測定によって衝撃波を観察することで、空気の影響を観察した。

前述の通り、1 J でも空気中でのレーザーブレイクダウンがおきる可能性が計算から予想されるので、衝撃用レーザーは ND フィルター (0.1 倍) を挿入してターゲット付近では出力が約 1 J になるようにして測定した。試料には厚さ $5 \mu\text{m}$ の Cu を用いた。アブレータとして厚さ $25 \mu\text{m}$ の PET フィルムを Cu 表面に貼り付けた。ストリークカメラは 100 ns 掃引、MCP ゲインは 52、スリットは $20 \mu\text{m}$ で測定した。得られたストリーク画像の横軸は約 $934 \mu\text{m}$ である。二つの測定で、ストリークカメラに入力するトリガ信号のタイミングは同じである。

Figure 3-1 に得られたストリーク画像を示す。(a)が大気下で取得したもので、(b)が真空下で取得したものである。真空下では衝撃波の到来による干渉縞のシフトが明確に観察され、大気下では明確なシフトは見られず、干渉縞の僅かな動きが見えた後に失光した。失光は自由表面の反射率の変化、つまり圧縮波が自由表面に到達していることを意味するが、干渉縞の位置には明確なシフトが起きていないことから十分な強度の衝撃波は発生していないと言える。これは、集光点付近において空気中でのレーザーブレイクダウンが起こり、レーザーエネルギーの損失が生じたことが原因であると考えられる。これらから、1 J においても大気下では空気によるレーザーブレイクダウンがおきることが明らかになった。

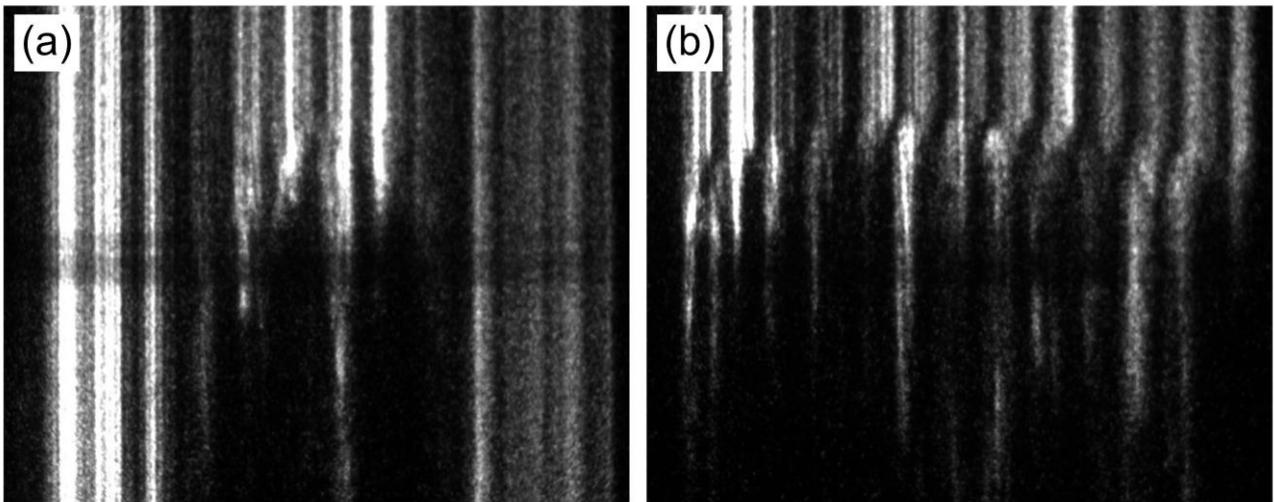


Figure 3-1. Streak images of laser-irradiated Cu foils under (a) ambient air and (b) vacuum condition.

3-4. PET フィルムアブレータ

レーザー衝撃実験では低原子数で取り扱いも容易である CH 系プラスチックアブレータが用いられることがある。CH 系プラスチックアブレータには例えば polyethelen, parylene, polyimide, polystyrene などが使われる (e.g. Kalantar et al. 2006, Swift and Kraus 2008, Briggs et al. 2017)。Radiation hydrodynamics simulation から、CH プラスチックの種類によるアブレーション圧力の違いは、照射するレーザーのパワー密度にもよるが多くても 10%以内であり、ピーク衝撃圧到達後に維持される圧力 p とパワー密度 I の関係は以下の式で表されると考えられている (Swift and Kraus 2008)。

$$P \text{ (GPa)} = 8.614 [I \text{ (} 10^{11} \text{W/cm}^2\text{)}]^{0.833}$$

また、同シミュレーション計算によると、 10^{11} W/cm^2 オーダーのパワー密度でレーザーのパルス幅が 10 ns 程度の場合、アブレーションは表面約 1 μm でおきる。

本研究では PET (polyethylene terephthalate) フィルムをアブレータに用いた。まず PET フィルムがアブレータとして働くことを確認するため、PET フィルムのみをターゲット位置に置きレーザーを照射した。次に、PET フィルム内部で衝撃波が発生していることを確認するため、2 種類の厚さ (25 μm と 105 μm) の PET フィルムをアブレータとして厚さ 50 μm の Al 箔試料 (純度>99%, ニラコ) の表面に貼り付け、時間分解 X 線回折測定を行なった。入射 X 線にはピークエネルギー 15.6(6) keV, バンド幅 1.57% の X 線を用いた。レーザー出力は平均で 15.65 J, ビーム径は約 500 μm に集光した。Delay 時間は X 線パルスとレーザーパルスのターゲット位置での照射タイミングをフォトダイオードで測定し、フォトダイオードで測定されるパルスの 50%の高さでのタイミングを同じにしたときを 0 ns としている。つまり、PET フィルム表面に X 線パルスとレーザーパルスが同時に照射されるときが 0 ns である。

PET フィルムのみをターゲット位置に置きレーザーを照射した結果、PET フィルムに穴が開くことが確認され (Fig. 3-2a), PET フィルムでアブレーションが生じることが分かった。厚さ 25 μm と 105 μm の PET フィルムアブレータを Al 試料に貼り付けた際の衝撃下での Al の X 線回折パターン変化を Fig 3-2b と c にそれぞれ示す。PET フィルムが厚くなると、Al の衝撃圧縮の開始タイミングが遅くなることが明らかになった。このことからアブレーションは PET フィルム表面で生じ、その反作用で発生する衝撃波は PET フィルム内部を伝播し Al に到達していると考えられる。さらに、衝撃による圧縮量は PET フィルム厚さが厚い方が低いことも分かった。これは 衝撃波が PET フィルム内部を伝播する過程で減衰していることが原因と考えられる。これらから、本研究で整備した高強度レーザーを照射した際、PET フィルムはアブレータとして働くが、衝撃波は PET フィルム内部を通過後、試料に伝播するため PET フィルムの厚さは発生したアブレーション圧力を減衰させることが明らかになった。

レーザー衝撃実験では、レーザーパルスの時間プロファイルにおける先頭の裾部分がレーザー興野のピークが到達する前に試料に入ることにより、先に弱いアブレーションが起きることがある。これを防ぎ切り立った衝撃波を発生させるために、使用するレーザーによってはアブレータの表面に吸収材を加工することがある (Wark et al. 1987)。本実験では、吸収材として Al コートをを用い、その影響を Al 試料の VISAR 測定から調べた。

Al コーティングは蒸着器で行ない、He-Ne レーザー (波長 633 nm) の透過率が約 5%になる厚さに蒸着した。測定試料には 50 μm の Al 箔 (純度>99%, ニラコ) を用いた。ターゲット構成は Al コーティングを施した PET フィルム + Al 50 μm , と Al コーティングを施していない PET フィルム + Al 50 μm の

2種類を用意し、Alの自由表面速度を測定した。衝撃レーザーは最大アンプ条件でビーム径を500 μmにして照射した。測定はどちらもターゲットチャンバーを真空引きして行なった。VISARプローブレーザー出力は5 W、ストリークカメラの掃引時間は100 ns、MCPゲインは50、スリットは20 μmで測定した。得られたストリーク画像の横軸は約934 μmである。二つの測定で、ストリークカメラに入力するトリガ信号のタイミングは同じである。

得られたVISARデータをFig. 3-3に示す。Figure 3-3aがAlコーティング無し、(b)がAlコーティング有りのストリーク画像である。Alコーティング無しでは、干渉縞は2段階のシフトを示した。1つ目のシフトで左側に約0.20 フリンジ動き、2つ目のシフトで約0.27 フリンジ動いている様子が分かる。1つ目の変化点と2つ目の変化点の間は約20 nsであった。一方で、Alコーティングを施した試料では干渉縞のシフトは1段階のみであり、0.85 フリンジ程度シフトした。

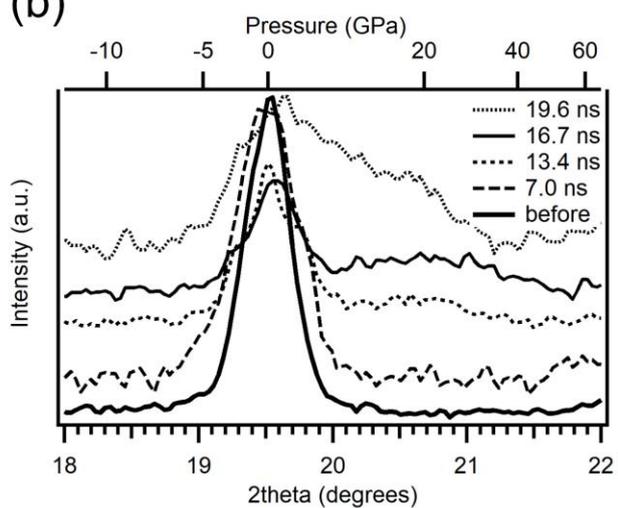
Figure 3-3cに干渉縞シフトから算出した自由表面速度履歴を示す。黒がAlコーティング無しで赤がAlコーティング有りのデータである。Alコーティング有りと無しで、シフトが見られる回数、衝撃波先頭の傾き、到達している衝撃圧に違いが見られた。Alコーティング無しでは4 - 9 nsにかけて1つ目の波によって0.5 km/sまで加速し、その後30 nsまで同程度の速度を保った後、30 - 35 nsにさらに0.7 km/sまで加速した。最終的な到達衝撃圧は6.2 GPaであった。一方で、Alコーティング有りでは、23 nsのタイミングで一気に2.0 km/sを超える自由表面速度に到達する切り立った衝撃波が見られ、21.7 GPa以上の衝撃圧まで到達しその後緩やかに減衰した。

また、Alコーティング有のターゲットに1 J以下 ($\sim 10^{10}$ W/cm²) のレーザーを照射した実験も行なった。その結果、Alコーティングだけ蒸発しPETフィルムに穴が開かなかった。その際、干渉縞のシフトも見られなかった。このことから、 $\sim 10^{10}$ W/cm²以下ではAlの蒸発のみ起こり衝撃波は発生しないことが分かった。

(a)



(b)



(c)

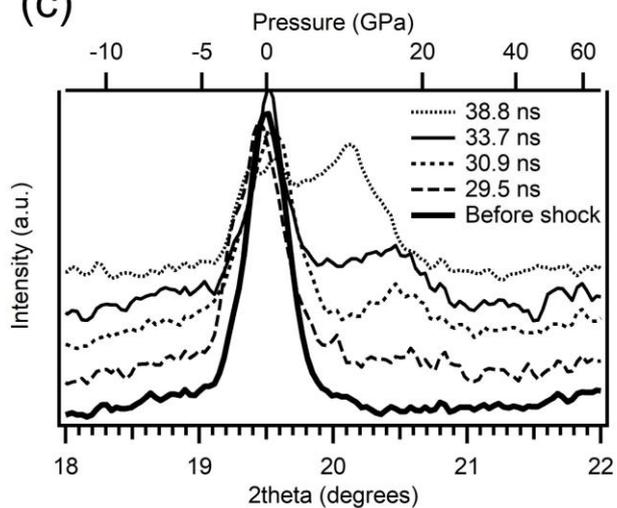


Figure 3-2. (a) Photograph of PET film after laser irradiation. (b) TR-XRD patterns of Al with 25 μm PET film and (c) 105 μm PET film.

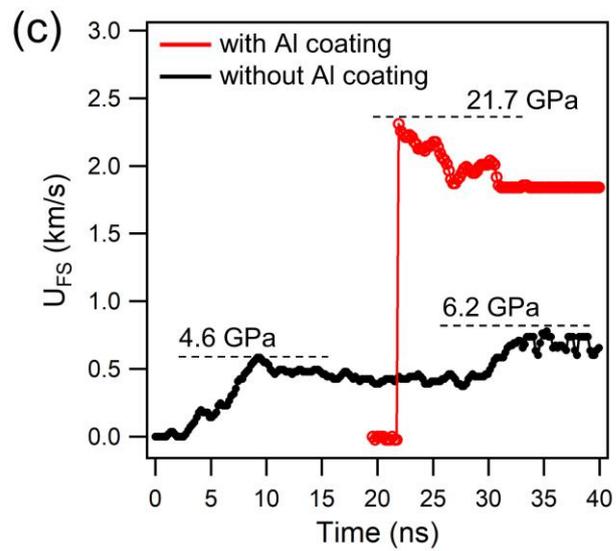
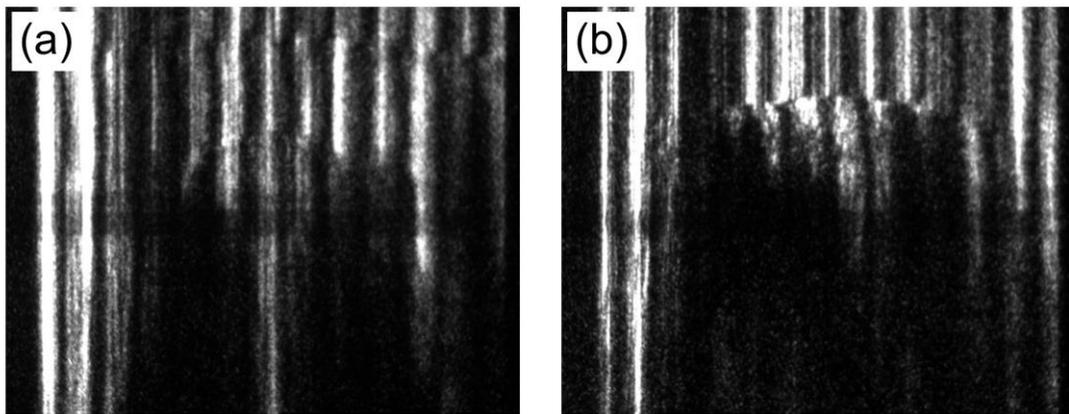


Figure 3-3. (a) Streak image of shocked Al without Al coating PET film and (b) with Al coating PET film. (c) The free surface velocity histories.

3-5. スポール破壊後の飛翔

本研究では、レーザー照射によるアブレーションの反作用でターゲット内部に直接衝撃波を発生・伝播させるレーザー直接照射法を用いている。衝撃波は試料内部を伝播し、自由表面まで行くと反射して希薄波として再び試料内部を伝播する。波の交差点での応力がスポール強度を超えると亀裂が生じスポール破壊が起きる。破壊した部分は飛翔して、最終的に試料には穴が開く。レーザー照射による試料の飛翔は古くから研究されており (Rumsby et al. 1975), レーザーをターゲットに照射することによって噴出される飛翔体を試料に衝突させて衝撃波を発生させる方法が衝撃実験に用いられている。本実験では、透過型 X 線回折法での測定を行なっているため、試料の移動はカメラ長を変えることになる。カメラ長が変わると X 線回折パターンも変化する。データを正しく解析するために、試料の飛翔状態について把握しておくことが重要である。本研究で用いているレーザーとターゲット構成の際の衝撃圧縮後の飛翔状態を確認するため、時間分解 X 線回折法で飛翔過程を連続的に観察した。

試料には厚さ 100 μm の Al 箔を用いた。アブレータとして厚さ 100 μm の PET フィルムを衝撃レーザー側表面に貼り付けた。X 線はピークエネルギー 15.6(6) keV (波長 0.7954 \AA), バンド幅 1.57% の準単色 X 線を使用した。初期ターゲット位置でのカメラ長は Si 標準試料を用いたカメラ長校正により求め、82.66 mm であった。面心立方構造の Al の (111), (200), (220), (311) からの X 線回折ピークが明確に観察された。初期ターゲット位置におけるそれぞれの面の回折角度 2θ は, 19.25°, 22.58°, 32.14°, 37.87° であった。検出器の入射 X 線の原点位置から回折 X 線ピークまでの距離を x , カメラ長を L としてターゲット, 検出器, X 線の間を Fig. 3-4 に示す。回折角度を一定と仮定すると, 試料が検出器側に動くことで L が小さくなると x も小さくなり, X 線回折パターンが低角度側にシフトすることが分かる。

Figure 3-5a に衝撃後 32 ns から約 500 ns ごとに 1505 ns まで得た Al の時間分解 X 線回折パターンの変化を示す。Delay は衝撃圧縮開始時を 0 ns としている。32 ns から回折パターン全体が時間とともに低角度側にシフトしはじめ, 1505 ns まで連続的に低角度側へのシフトが見られた。回折 X 線の角度を一定と仮定して回折パターンの低角度側へのシフトをカメラ長の変化に由来するものとし, 各回折ピークトップの位置から算出したカメラ長の時間変化を Fig. 3-5b に示す。 $\tan 2\theta = x/L$ であることを用い, 2θ を x に変換し, x の変化量から L の変化量を算出した。ここで 2θ は回折角度である。各点は (111), (200), (220), (311) から算出した値の平均である。1505 ns 後には, 81.73 mm まで連続的に試料が検出器側に移動しており, 平均移動速度は約 0.62 km/s であった。ターゲット構成やレーザーの強度に多少の差はあるが, Al 箔をレーザー照射によって飛翔させている先行研究では, 0.89 km/s の飛翔速度が得られており (Matsuda et al. 2004), 今回の実験結果は同じオーダーの飛翔速度が得られている。以上から試料によって差はあるが, 例えば厚さ 50 μm の Al 箔を試料に用いた場合, 衝撃圧縮開始後の 32 ns 後には試料が飛翔して検出器側に近づいていくことが明らかになった。

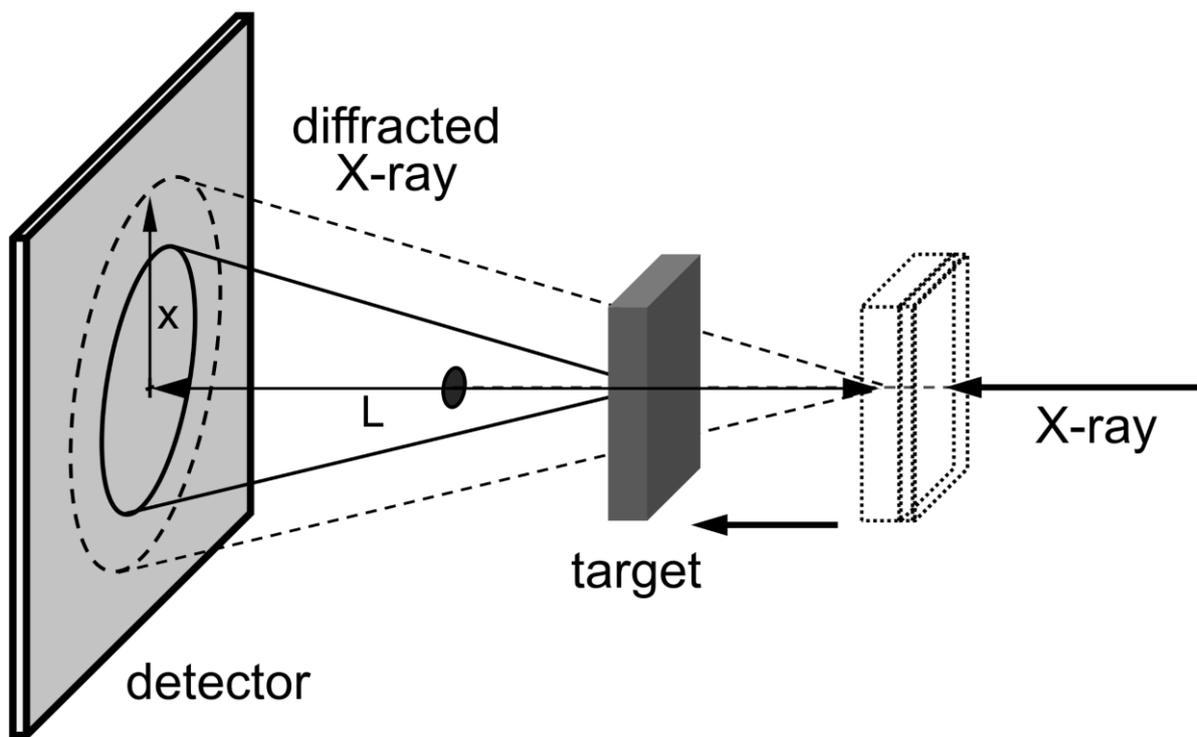


Figure 3-4. Schematics of diffraction X-ray shift with camera length.

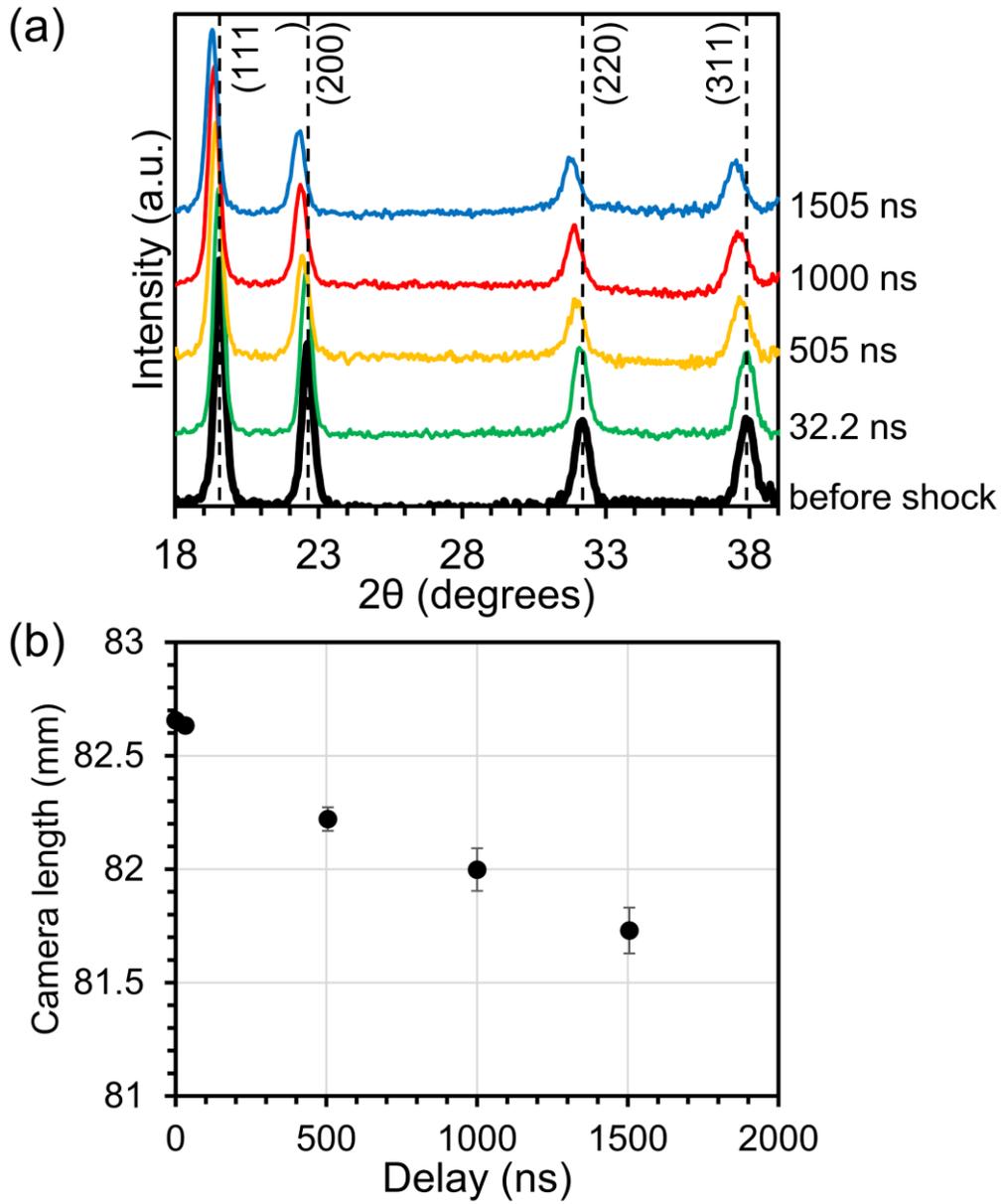


Figure 3-5. (a) TR-XRD pattern change of Al after shock release. (b) Camera length shift with delay time.

3-6. 第3章のまとめ

本章では、本研究で構築した高強度 Nd:glass レーザーシステムを衝撃用レーザーとして用いた際の試料周囲の雰囲気や、ターゲット構成の影響、スポール破壊後の飛翔現象を把握するため、衝撃下での VISAR データと時間分解 X 線回折データを測定した。

本研究では高強度 Nd:glass レーザーはターゲット前で一度集光していることから、真空中に排気しないと空気によるレーザーブレイクダウンが生じることが分かった。また、ターゲット表面に貼り付けている PET フィルムはアブレータとして働き、PET フィルム表面で衝撃波が発生し、衝撃波は PET フィルム内部を伝播した後に試料へと伝播していくことが分かった。衝撃圧縮後の 32 ns には試料が約 0.62 km/s の速度で飛翔し、検出器に近づくことが分かった。これらの事実は整備されたレーザーを用いてレーザー衝撃実験を行なう際に、適切な衝撃波を発生させて、適切に現象を理解し解析を行なうために非常に重要な情報である。

引用文献

- Briggs, R., Suggit, M.J., Gorman, M.G., Coleman, A., Heathcote, R., Higginbotham, A., Patel, S., Wark, J.S. and McMahon, M.I. (2017) Phase transitions in shock compressed bismuth identified using single photon energy dispersive X-ray diffraction (SPEDX). *Journal of Physics: Conference Series* 950, 042038.
- Kalantar, D.H., Collins, G.W., Colvin, J.D., Eggert, J.H., Hawreliak, J., Lorenzana, H.E., Meyers, M.A., Minich, R.W., Rosolankova, K., Schneider, M.S., Stölken, J.S. and Wark, J.S. (2006) In situ diffraction measurements of lattice response due to shock loading, including direct observation of the α - ϵ phase transition in iron. *International Journal of Impact Engineering* 33(1-12), 343-352.
- Matsuda, A., Hongo, T., Nagao, H., Igarashi, Y., Nakamura, K.G. and Kondo, K.-i. (2004) Materials dynamics under nanosecond pulsed pressure loading. *Science and Technology of Advanced Materials* 5(4), 511-516.
- Rumsby, P.T., Michaelis, M.M. and Burgess, M. (1975) Laser induced acceleration of metal foils. *Optics Communications* 15(3), 422-425.
- Swift, D.C. and Kraus, R.G. (2008) Properties of plastic ablaters in laser-driven material dynamics experiments. *Physical Review E* 77(6), 066402.
- Thiyagarajan, M. and Thompson, S. (2012) Optical breakdown threshold investigation of 1064 nm laser induced air plasmas. *Journal of Applied Physics* 111(7), 073302.
- Wark, J.S., Whitlock, R.R., Hauer, A., Swain, J.E. and Solone, P.J. (1987) Shock launching in silicon studied with use of pulsed x-ray diffraction. *Physical Review B* 35(17), 9391-9394.

4-1. はじめに

衝撃による金属の微細構造の変化は衝撃回収実験によって古くから調べられてきている。衝撃回収試料の TEM による微細構造観察から、面心立方 (fcc : face-centered cubic) 構造を持つ Al や Cu では、転位ループ、双晶変形、積層欠陥帯の形成が確認されている (Gray and Huang 1991, Meyers et al. 2003, Zhao et al. 2016)。

これらの金属の微細構造の変化によって引き起こされる金属多結晶の結晶粒子の微細化は、表面加工技術の領域で注目されている。表面加工技術の一つである laser shock processing (LSP) はレーザー照射によって発生させた衝撃波により残留応力場を形成し、疲労強度の向上、表面の硬化を起こすことが知られており (Montross et al. 2002)、産業的に利用されている。それらの特性の向上の要因を調べるため、fcc 構造を持つステンレススチールに LSP を施した後の回収試料に対し、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた観察が行われ、LSP によって微細構造の変化、特に多方向への双晶変形が衝撃による塑性変形によって引き起こされることが分かっている (Lu et al. 2010)。衝撃の高歪み速度かつ短パルス性が塑性変形過程で金属粒子に微細化を引き起こす要因であると考えられている。しかしながら、衝撃を受けている過程での変化は直接観察されていなかったため、どの段階で変化が起きているのかは明らかになっていなかった。

そこで、Ichiyangi et al. (2019) はレーザー衝撃下での多結晶金属の塑性応答を観察するため、PF-AR において約 1 J/pulse の YAG レーザーを用いた衝撃圧縮下での時間分解 XRD 観察を行なった。その結果、約 5 GPa の衝撃圧力下の構造変化過程での X 線回折データが得られ、LSP で結晶が微細化される様子が初めて直接観察された (Ichiyangi et al. 2019)。本手法を用いることで、従来の回収試料の観察から得られていた情報のみならず、微細構造の変化過程をその場観察することが可能である。

また、金属多結晶はその形成環境によって集合組織をなすことが良く知られている。これは、人工合金のみならず天然に産する鉄隕石にも金属の集合組織は観察される。鉄隕石中の金属に観られる組織としては例えば Widmanstätten 構造があり、古くから数多くの研究がなされてきている (e.g. Goldstein and Short 1967)。特に、高エネルギーの放射光や EBSD (electron backscatter diffraction) を用いた測定・解析により、taenite や kamacite の結晶が特定の方角分布を示すことが分かっている (Bunge et al. 2003, He et al. 2006)。こういった結晶方位分布を示す金属多結晶が隕石衝突による衝撃を受けた際にどのような変化を示すのかを調べた研究はない。

4-2. 第4章の目的

そこで、本章では taenite や kamacite と同じ fcc 構造をとる金属 Al を用いて Ichiyangi et al. (2019) が行なった実験よりも強い隕石衝突規模の衝撃を多結晶 Al に与えたときの微細構造変化を、衝撃圧縮から解放過程まで詳細に観察した。さらに、得られた 2 次元 X 線回折像から結晶方位分布解析を行ない、衝撃による方位分布変化を観察した。

4-3. 実験方法

衝撃実験は PF-AR NW14A ビームラインで行なった。衝撃下における自由表面速度履歴は VISAR 測定で計測し、結晶構造変化は放射光時間分解 XRD で観察した。試料には多結晶 Al 箔（純度 $\geq 99\%$ ，ニラコ）を用いたが、双晶形成や結晶方位分布変化の観察を行なうため、平均結晶粒径が比較的大きく ($30.5 \mu\text{m}$)、結晶方位分布を示す厚さ $50 \mu\text{m}$ の Al 箔を試料に選んだ。厚さ $25 \mu\text{m}$ の PET フィルムをアブレータとして試料表面にエポキシ樹脂で貼り付け、フィルム表面には Al 蒸着を施した。ターゲットはターゲットチャンバー内に設置し、チャンバー全体を小型空冷真空ポンプ (NeoDry 15E, 檜山工業株式会社) で真空 (約 1 Pa) に排気した。衝撃用レーザーのビーム径はフラットトップ領域で $450 \mu\text{m}$ に調整した。ターゲット表面でのパワー密度は約 $6.6 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ であった。

Al 試料の自由表面速度 (U_{FS}) は VISAR で測定した (Fig. 4-1a)。プローブ光の出力は 5 W 、ストリークカメラの電子増倍器 MCP (Micro Channel Plate) のゲインは 50 、ストリークカメラスリット幅は $20 \mu\text{m}$ 、掃引時間は 100 ns で測定した。試料の自由表面側は $1 \mu\text{m}$ から $0.1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨して反射率を上げた。粒子速度 (u_p) は自由表面近似 ($u_p = U_{FS} / 2$) (Forbes 2013) を用いて U_{FS} から算出した。Al の衝撃パラメータは Mitchell and Nellis (1981)により実験から求められた値 ($C_0 = 5.389 \text{ km/s}$, $s = 1.339$) を用い、衝撃波速度 U_s を求め、衝撃圧力を算出した。

X 線回折像は、1 ショット (1 パルスのレーザーによる衝撃下での X 線回折像を 1 パルスの X 線を用いて検出) で測定した (Fig. 4-1b)。1 回のレーザー照射で PET フィルムの Al 蒸着は蒸発し、ターゲット部分はスポール破壊し飛翔するため試料に穴が開く。そのため、1 ショット毎に同じ構成の新しいターゲットに交換し測定を繰り返した。ターゲット交換の際に X 線とレーザーの照射タイミング delay を変えて測定を行なうことで、衝撃圧縮開始後数 ns ごとの X 線回折像を得て、衝撃過程を時間分解測定した。X 線回折像は透過型配置で測定した。マルチレイヤー光学系 (W/B₄C) を挿入して得られた準単色 X 線のピークエネルギーとバンド幅はそれぞれ 15.6 keV ($\lambda = 0.797 \text{ \AA}$)、 $\Delta E/E = 1.53\%$ であった。X 線回折データは CCD 検出器 (MarCCD 165, Rayonix, LLC) で収集し、Fit2D プログラム (Hammersley 2016) で 1 次元化処理を行なった。リートベルトソフトウェア MAUD (Lutterotti et al. 1999a, Lutterotti et al. 1999b) と BEARTEX (Wenk et al. 1998) を用いて結晶方位分布解析を行い極点図を得た。この際、(111) と (200) 回折線を計算に用いた。1 パルスの X 線で回折データを得る本実験の制約上、1 枚の回折像から極点図を得た。

4-4. 結果

VISAR 測定で得られたストリーク画像と自由表面速度履歴を Fig. 4-2 に示す。ストリーク画像は横軸が幅 $800 \mu\text{m}$ 、縦軸が時間 100 ns に相当する (Fig. 4-2a)。衝撃波の到達によって干渉縞が左にシフトする様子が観察された。約 $450 \mu\text{m}$ の範囲で衝撃波に由来する変化が観察され、中心部で干渉縞が 0.85 フリンジ程度シフトした。衝撃波の中心部と端側を比べると中心部の方が約 2.5 ns 早く衝撃波が到達した。干渉縞シフト量から算出した自由表面速度が Fig. 4-2b である。横軸は時間、縦軸は自由表面速度である。横軸は相対時間で衝撃圧縮開始時点を 0 ns とした。衝撃圧縮開始後、自由表面速度は 2.31 km/s に到達しピーク衝撃圧力は 21.7 GPa であった。その後、衝撃圧は緩やかに減少した。

Figure 4-3a-e に衝撃前、圧縮過程 (2.9 ns , 5.0 ns)、衝撃後 (15.5 ns) の 2 次元 X 線回折像を示す。相

対強度の弱い反射は明瞭には観察されなかったため、回折強度の強い(111)と(200)の部分拡大した。入射 X 線のビームサイズ (約 460 μm \times 約 240 μm) に対して、多結晶 Al 箔中の平均結晶粒径 30.5 μm は十分細粒ではないため、衝撃前の状態で X 線回折パターンは同心円方向にデバイリングを作らず、回折点の集合になっていることが分かる (Fig. 4-3a)。Fig. 4-3a から求められた極点図 (Fig. 4-3f) からも多結晶 Al 箔は結晶方位分布を示していることが分かる。

2.9 ns と 5.0 ns では高角度側に圧縮領域からの回折が現れた。これは回折 X 線の点ではなく同心円方向に広がったリングであった (Fig. 4-3b, c)。回折点の明瞭な分離は見られず、双晶化ははっきりとは分からなかった。しかし、11.5 ns では高角度側に現れた回折 X 線はほとんど見られなくなり、衝撃前と比べて同心円方向にリング状に広がった回折パターンになった (Fig. 4-3d)。その後、15.5 ns でも回折パターンは均一な円にはならず強度分布を持っており、結晶配向性が維持されていることを示している (Fig. 4-3e)。Figure 4-3g が 15.5 ns の X 線回折像から得られた極点図である。極点図も結晶配向性を強く示しており、多結晶 Al 箔が衝撃を受けても結晶配向性を維持することが判明した。

Figure 4-4 に 1 次元化した X 線回折パターンの衝撃下での時間変化を示す。衝撃前から衝撃波が Al 試料に到達し衝撃圧縮され始めてから 15.5 ns 後までの X 線回折パターンである。衝撃前の回折パターンは試料を設置するごとに得ており、それらの平均のプロファイルを示している。衝撃下での回折パターンは測定データを点でスムーズ化したデータを実線で示した。透過型 X 線回折法で測定したため、衝撃圧縮過程では、X 線回折には試料内部において衝撃圧縮を受けている領域とまだ受けていない領域の両方からの情報を含む。2.9 ns では、未圧縮領域由来の(111)、(200)回折ピークの高回折角度 (2 θ) 側に衝撃圧縮を受けた領域からの回折ピークが明確に出現した。X 線回折では高角度側ほど面間距離が短い結晶面を示しているため、衝撃圧縮を受けて面間距離が収縮している様子が観察された。5.0 ns では、圧縮を受けた(111)回折ピークはさらに高角度側にシフトしている。Table 4-1 に衝撃前と衝撃圧縮過程 (2.9 ns と 5.0 ns) における X 線回折パターンから求められる面間距離と格子定数をまとめた。(111)面間距離は、衝撃前は 2.340 Å であったが衝撃圧縮によって 2.9 ns で約 4.6%、5.0 ns では約 5.1%収縮した。(200)面間距離は 2.024 Å から、2.9 ns で約 4.7%、5.0 ns では約 4.8%収縮した。格子定数は、等方圧縮を仮定して次の式を用いてそれぞれの面間距離から計算した。

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

ここで、 a は立方晶系の格子定数、 d は(hkl)面間距離である。(111)面間距離 d_{111} から求められた格子定数 a_{111} と(200)面間距離 d_{200} から求められた格子定数 a_{200} の平均値を a_{av} に示した。衝撃前から 5.0 ns にかけて a_{AV} が収縮した。 a_{AV} から体積を求め、体積変化を計算すると、2.9 ns で $\Delta V/V_0 = -13.4\%$ 、5.0 ns で -14.3% であった。2.9 ns 間で 13.4%の収縮が生じていることから、歪み速度は少なくとも $4.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ であった。体積変化と衝撃圧力の次の関係式を用いて衝撃圧力 P_H を算出した。

$$P_H = \frac{\rho_0 C_0^2 \eta}{(1 - s\eta)^2}$$

ρ_0 は初期密度、 C_0 は Al の音速、 s は衝撃波パラメータ、 η は体積歪み ($=1-V/V_0$) である。 C_0 と s は Mitchell and Nellis (1981)により求められた実験値 ($C_0 = 5.389 \text{ km/s}$ 、 $s = 1.339$) を代入した。Figure 4-4 の上軸に上述の方法で算出された衝撃圧力を示す。X 線回折パターンの圧縮領域の回折ピークトップから見積もられる衝撃圧力は 5.0 ns で 17.7 GPa であった。10.6 ns では高角度側に現れた回折ピークは消失し、回折ピークトップ位置は未圧縮の状態よりも低角度側にシフトした。11.5 ns でさらに低角度側にシフトし、

その時の体積膨張率は約 1.8%であった。その後、15.5 ns で回折ピークトップ位置はほぼ元の位置に戻ったが、もとの状態と比較して回折ピークはブロードニングした。

4-5. 考察

4-5-1. 歪み速度と衝撃圧

VISAR 測定結果から、切り立った衝撃波が試料に進入していることが確認された。2.9 ns での体積歪みから歪み速度は少なくとも $4.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と算出された。これは、先行研究における ns レーザーでの 18 GPa の衝撃圧縮実験から見積もられている $1.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ と同じオーダーの歪み速度である (Meyers et al. 2003)。

単位格子体積の圧縮量から見積もった衝撃圧は 5.0 ns で 17.7 GPa であった。X線回折像は透過型 X線回折法で得たため、衝撃波前面から背面までの全ての構造情報を同時に含む。圧縮領域からの回折 X線ピークをガウス関数でフィッティングし、そのピークトップ位置から圧縮量を見積もり、圧力を算出した。一方で、VISAR 測定から求められたピーク衝撃圧力は 21.7 GPa であった。X線回折で観ているのは、衝撃波の試料内部伝播過程での衝撃圧である一方で、VISAR で観ているのは自由表面の衝撃波の情報である。X線回折から得られた 17.7 GPa は衝撃波進行方向に分布を持つ圧縮量の平均から見積もった値であり、最高衝撃圧ではない。一方で、VISAR 測定から得られた 21.7 GPa は試料の自由表面における最高衝撃圧である。したがって、VISAR データと X線回折データから求められた衝撃圧はおおむね一致していると考えられる。

4-5-2. 圧縮等方性

衝撃圧縮下では、ユゴニオ弾性限界で応力緩和がおき、1軸 (1D) 圧縮から 3軸 (3D) 圧縮に移ると考えられているが、実際にユゴニオ弾性限界以上での結晶格子の緩和過程を詳細に観察した例はない。MD (molecular dynamics) 計算からは、 $>10^6 \text{ s}^{-1}$ オーダーの歪み速度の衝撃波下で転位の生成、移動によって格子の応力緩和がおき、ps のオーダーで 3D 圧縮に移行していくことが予想されている (Bringa et al. 2006)。

本研究では、衝撃波進行方向と X線入射方向がほぼ同じ配置で X線回折像を得ている。仮に、試料の結晶粒の結晶方位が完全にランダムである場合、試料全体に一軸の応力が加わっても、どの結晶面にも応力が加わりどの面も圧縮される様子が X線回折像から観察されるはずである。本実験で用いた多結晶 Al 箔試料は完全にランダムな方位分布ではなく、 $\{110\}\langle 001\rangle$ の配向性を持っているため、一軸の応力が加わった場合、異方的に圧縮される様子が観察されている可能性が考えられる。そこで、回折 X線ピーク位置から得られる各結晶面の圧縮率によって圧縮の方向性を考えた。多結晶 Al 箔が立方晶系を維持し衝撃下でも等方的に圧縮されていると仮定して、面間距離 d から格子定数 a を求めて計算した結果が Table 4-4-1 である。 a_{AV} の値が衝撃前から 5.0 ns まで小さくなっていくのは前述の通りであるが、その標準偏差の値は大きく変化しなかった。ここから、 $\langle 111\rangle$ 圧縮と $\langle 200\rangle$ 圧縮に大きな偏りはなくほぼ等方的な圧縮であった。多結晶 Al の弾性限界は、50 μm 程度の厚さの Al 箔試料では約 0.5 GPa であると衝撃実験から調べられており (Winey et al. 2009)、今回の実験の衝撃波は 2.9 ns の段階で既に弾性限界を大

きく上回っていた。そのため、本実験では応力緩和が起きた後の 3D 圧縮状態が観察されたと考えられる。

4-5-3. 圧縮下での微細化

2.9 ns, 5.0 ns の X 線回折像では未圧縮領域からの回折点の外側（高 2 θ 側）に圧縮領域からの回折点が観られた（Fig. 4-3b, c）。圧縮領域からの回折点はもとの未圧縮状態の回折点に比べてかすかに同心円方向への広がりを示した。この広がりには微細化によって生成された粒子が回折条件を満たすようになって観られているものと考えられるが、微細化の要因が転位すべりによるものか双晶変形によるものかの区別はできなかった。このかすかに広がった回折 X 線の同心円方向の強度分布は衝撃圧縮下でも衝撃前と大きく変わることはなく、同心円方向の同じ方位の高 2 θ 側に圧縮成分からの回折リングが観られた。fiber texture をもつ Ta 箔についてのレーザー衝撃実験を行なった先行研究では、衝撃前に回折 X 線の強度分布の弱かった部分に衝撃によって回折 X 線が観られるようになり、双晶変形が観察されたが（Wehrenberg et al. 2017）、今回の多結晶 Al 箔での実験では、衝撃で同心円方向の方位強度分布が変化することはなかった。つまり、多結晶 Al 箔は衝撃圧縮下で微細化されつつも結晶方位分布は維持されることが判明した。

4-5-4. 圧縮解放過程

VISAR で測定した自由表面速度から、Al 箔内の 50 μm を伝播する衝撃波速度が約 6.9 km/s であったことが分かった。したがって、試料に衝撃波が入ってから少なくとも約 7.2 ns (= 50 μm / 6.9 km/s) で衝撃波は自由表面に達したと考えられる。X 線回折パターンから、衝撃圧縮後 10.6 ns には圧縮領域の(111)と(200)の回折ピークトップは低 2 θ 側（それぞれ 20°, 23°付近）にシフトし、自由表面で反射した衝撃波が希薄波として試料内部を伝播し、これによって圧縮過程から解放過程に転じていることが分かる。

10.6 ns と 11.5 ns の時間分解 X 線回折データでは、回折ピークトップ位置が衝撃前の位置より低角度側にシフトしている様子が観察された。15.5 ns では、11.5 ns に比べてピークトップ位置が高角度側に動いている。低角度側への回折ピークトップ位置のシフトが連続的でないことから、3-5 節で述べた試料の飛翔によってカメラ長が変化したのではなく、結晶格子の変化を検出していると考えられる。X 線回折ピークの低角度側へのシフトは格子体積の膨張を意味している。希薄波に伴う単位格子体積の膨張は、SACLA での Ta 箔のレーザー衝撃実験でも観察されている（Albertazzi et al. 2017）。希薄波が伝播している 10.6 ns と 11.5 ns の間にのみ衝撃前の状態より単位格子体積が 1.8%膨張している様子が観察された。衝撃波と希薄波が交差する大きな引張応力が加わる領域で体積が膨張した可能性が考えられるが、本実験では透過型 X 線回折法で観察しているため単位格子体積膨張の要因の詳細に解明することは難しい。

X 線回折像の変化から、圧縮過程から微細化が始まり同心円方向にかすかに広がった回折線は、解放過程でより明確に見えるようになった。このことから圧縮過程から解放過程まで連続的に微細化過程がおきていると考えられる。Ichiyanagi et al. (2019)では 5 GPa 程度の衝撃圧で観察された結晶粒の微細化が、今回の実験では 17.7 GPa の圧縮過程から解放過程までで連続的に起きていることが観察された。

本研究ではさらに微細化前後での結晶方位分布解析を行なった。Figure 4-3f と g が衝撃前と衝撃後の 2 次元 X 線回折画像から求めた再計算極点図である。どちらも {110}<001>の結晶配向性を示した。Al 箔

試料はその製造過程の圧延加工によって配向性をもった多結晶集合体になっている。衝撃圧縮によって微細化が起き X 線回折パターンが同心円方向に広がっても強度分布を保ち、結晶配向性は大きく変化しなかった。つまり微細化した結晶もランダム方向に回転するのではなく、もともとの配向性を引き継いで再配列することが分かった。

このような μm オーダーの結晶粒の結晶方位分布の解析は比較的大きな数 $100 \mu\text{m}$ のビーム径をもつ X 線を用いることで観察できる。衝撃下での微細化過程における結晶の配向性変化を観察したのは本研究が初めてである。

4-6. 第 4 章のまとめ

多結晶金属の衝撃応答を観察するため、多結晶 Al 箔のレーザー衝撃圧縮時間分解 X 線回折測定を行った。厚さ $50 \mu\text{m}$ の Al 箔に対し、 ns レーザーを $6.6 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ で照射し、 $>10^7 \text{ s}^{-1}$ の歪み速度で最高衝撃圧 21.7 GPa の衝撃波を試料内部に発生させた。試料に衝撃波が入り始めてから 15.5 ns までの回折パターン変化を観察した結果、衝撃前に同心円上の特定の方位に散在していた回折点が衝撃圧縮と伴に同心円方向にわずかに広がり回折線となり、圧縮過程から微細化がおきていることが観察された。衝撃解放過程で同心円方向に広がった回折線が明瞭にみられるようになり、微細化は解放過程まで連続的に起きていると考えられる。衝撃前から Al 箔は $(110)\langle 001 \rangle$ の結晶配向性を示していたが、微細化がおきても X 線回折パターンは同心円方向に強度分布を持ち、方位分布解析からも結晶方位分布が保たれることが分かった。本実験で発生される 20 GPa 程度の衝撃波によって金属多結晶が微細化される際、結晶方位がランダム方向に再配列するのではなく方位分布を保ったまま微細化が起きることが明らかになった。

引用文献

- Albertazzi, B., Ozaki, N., Zhakhovsky, V., Faenov, A., Habara, H., Harmand, M., Hartley, N., Ilnitsky, D., Inogamov, N., Inubushi, Y., Ishikawa, T., Katayama, T., Koyama, T., Koenig, M., Krygier, A., Matsuoka, T., Matsuyama, S., McBride, E., Migdal, K.P., Morard, G., Ohashi, H., Okuchi, T., Pikuz, T., Purevjav, N., Sakata, O., Sano, Y., Sato, T., Sekine, T., Seto, Y., Takahashi, K., Tanaka, K., Tange, Y., Togashi, T., Tono, K., Umeda, Y., Vinci, T., Yabashi, M., Yabuuchi, T., Yamauchi, K., Yumoto, H. and Kodama, R. (2017) Dynamic fracture of tantalum under extreme tensile stress. *Science Advances* 3(6), e1602705.
- Bringa, E.M., Rosolankova, K., Rudd, R.E., Remington, B.A., Wark, J.S., Duchaineau, M., Kalantar, D.H., Hawreliak, J. and Belak, J. (2006) Shock deformation of face-centred-cubic metals on subnanosecond timescales. *Nat Mater* 5(10), 805-809.
- Bunge, H.J., Weiss, W., Klein, H., Weislak, L., Garbe, U. and Schneider, J.R. (2003) Orientation relationship of Widmannstätten plates in an iron meteorite measured with high-energy synchrotron radiation. *Journal of Applied Crystallography* 36(1), 137-140.
- Forbes, J.W. (2013) *Shock wave compression of condensed matter: a primer*, Springer Science & Business Media.
- Goldstein, J.I. and Short, J.M. (1967) Cooling rates of 27 iron and stony-iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31(6), 1001-1023.
- Gray, G.T. and Huang, J.C. (1991) Influence of Repeated Shock Loading on the Substructure Evolution of 99.99 Wt-Percent-Aluminum. *Materials Science and Engineering A* 145(1), 21–35.
- Hammersley, A.P. (2016) FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program. *Journal of Applied Crystallography* 49, 646–652.
- He, Y., Godet, S., Jacques, P.J. and Jonas, J.J. (2006) Crystallographic relations between face- and body-centred cubic crystals formed under near-equilibrium conditions: Observations from the Gibeon meteorite. *Acta Materialia* 54(5), 1323-1334.
- Ichiyanagi, K., Takagi, S., Kawai, N., Fukaya, R., Nozawa, S., Nakamura, K.G., Liss, K.D., Kimura, M. and Adachi, S. (2019) Microstructural deformation process of shock-compressed polycrystalline aluminum. *Scientific Reports* 9, 7604.
- Lu, J.Z., Luo, K.Y., Zhang, Y.K., Sun, G.F., Gu, Y.Y., Zhou, J.Z., Ren, X.D., Zhang, X.C., Zhang, L.F., Chen, K.M., Cui, C.Y., Jiang, Y.F., Feng, A.X. and Zhang, L. (2010) Grain refinement mechanism of multiple laser shock processing impacts on ANSI 304 stainless steel. *Acta Materialia* 58(16), 5354-5362.
- Lutterotti, L., Matthies, S. and Wenk, H.-R. (1999a) MAUD (material analysis using diffraction): a user friendly Java program for Rietveld texture analysis and more, p. 1599, NRC Research Press Ottawa, Canada.
- Lutterotti, L., Matthies, S. and Wenk, H.-R. (1999b) MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction. *International Union of Crystallography: Newsletter of the CPD* 21, 14–15.
- Meyers, M.A., Gregori, F., Kad, B.K., Schneider, M.S., Kalantar, D.H., Remington, B.A., Ravichandran, G., Boehly, T. and Wark, J.S. (2003) Laser-induced shock compression of monocrystalline copper: characterization and analysis. *Acta Materialia* 51(5), 1211–1228.

- Mitchell, A.C. and Nellis, W.J. (1981) Shock Compression of Aluminum, Copper, and Tantalum. *Journal of Applied Physics* 52(5), 3363–3374.
- Montross, C.S., Wei, T., Ye, L., Clark, G. and Mai, Y.-W. (2002) Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: a review. *International Journal of Fatigue* 24(10), 1021-1036.
- Wehrenberg, C.E., McGonegle, D., Bolme, C., Higginbotham, A., Lazicki, A., Lee, H.J., Nagler, B., Park, H.S., Remington, B.A., Rudd, R.E., Sliwa, M., Suggit, M., Swift, D., Tavella, F., Zepeda-Ruiz, L. and Wark, J.S. (2017) In situ X-ray diffraction measurement of shock-wave-driven twinning and lattice dynamics. *Nature* 550(7677), 496–499.
- Wenk, H.R., Matthies, S., Donovan, J. and Chateigner, D. (1998) BEARTEX: a Windows-based program system for quantitative texture analysis. *Journal of Applied Crystallography* 31, 262–269.
- Winey, J.M., LaLone, B.M., Trivedi, P.B. and Gupta, Y.M. (2009) Elastic wave amplitudes in shock-compressed thin polycrystalline aluminum samples. *Journal of Applied Physics* 106(7).
- Zhao, F., Wang, L., Fan, D., Bie, B.X., Zhou, X.M., Suo, T., Li, Y.L., Chen, M.W., Liu, C.L., Qi, M.L., Zhu, M.H. and Luo, S.N. (2016) Macrodeformation Twins in Single-Crystal Aluminum. *Physical Review Letters* 116(7), 075501.

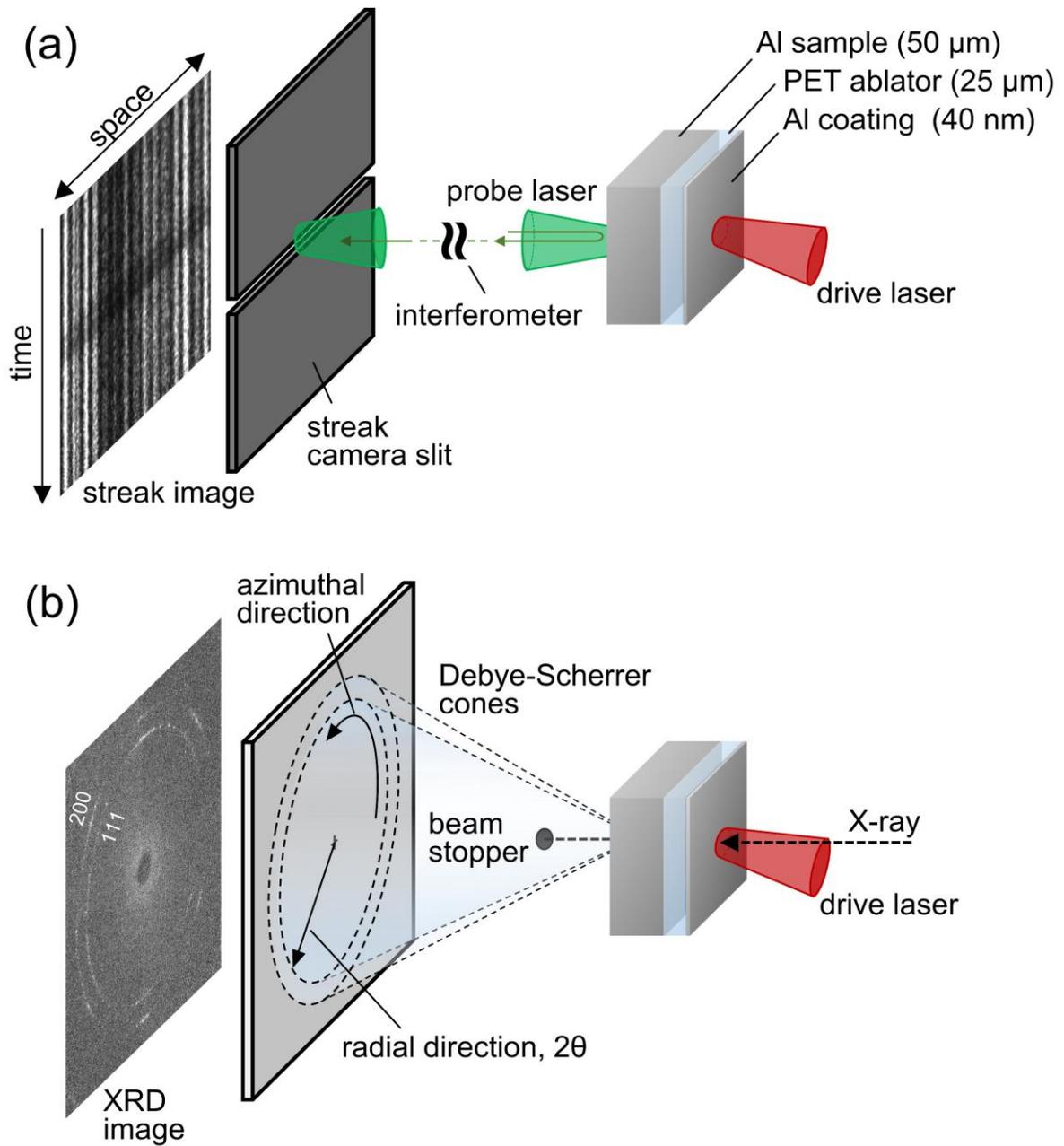


Figure 4-1. Schematic representation of (a) target arrangement and VISAR and (b) XRD measurements.

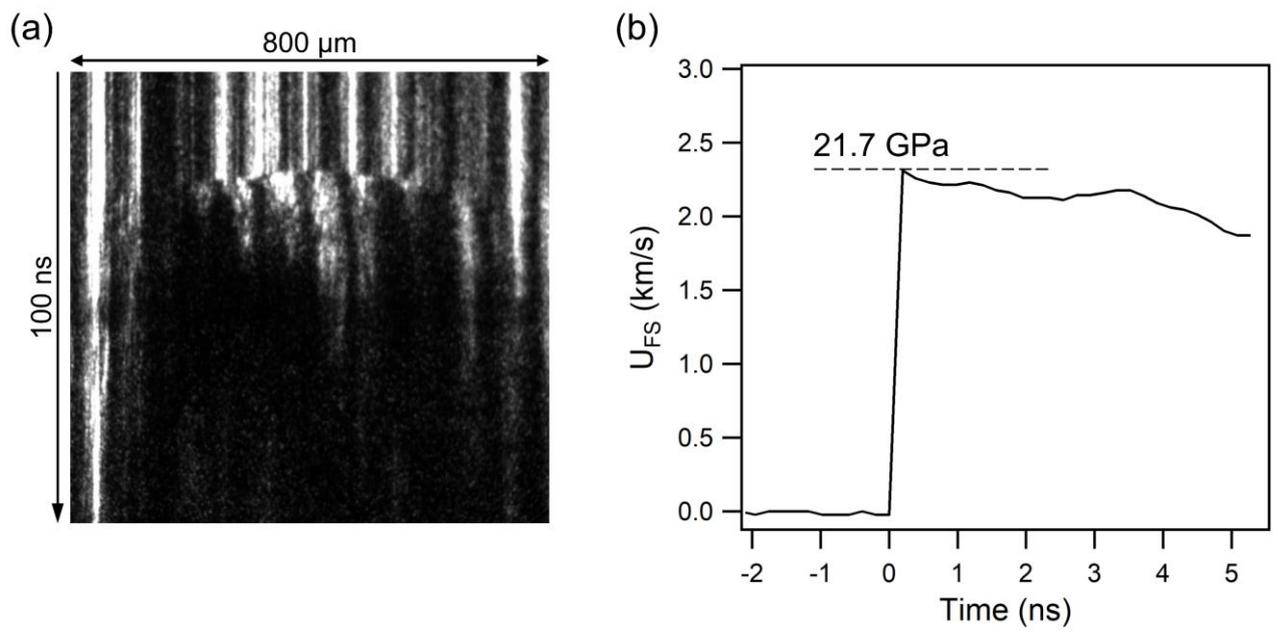


Figure 4-2. Velocimetry data of shocked Al. (a) The streak image and (b) the free surface velocity (U_{FS}).

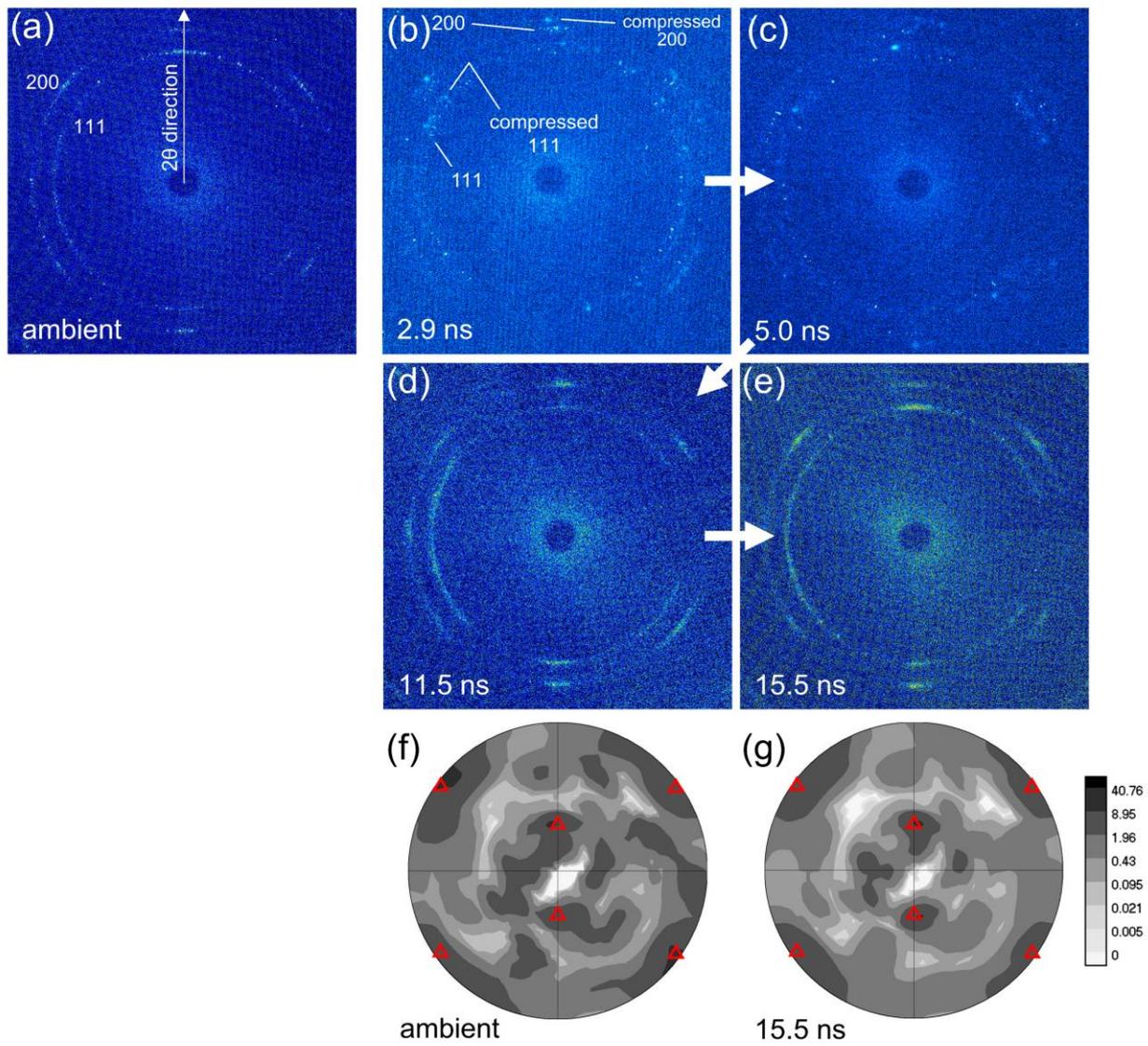


Figure 4-3. Time-resolved XRD images at (a) ambient, (b) 2.9, (c) 5.0, and (d) 15.5 ns. Reconstructed $\{111\}$ pole figures at (e) ambient and (f) 15.5 ns. The red triangle represents $\{110\}\langle 001\rangle$.

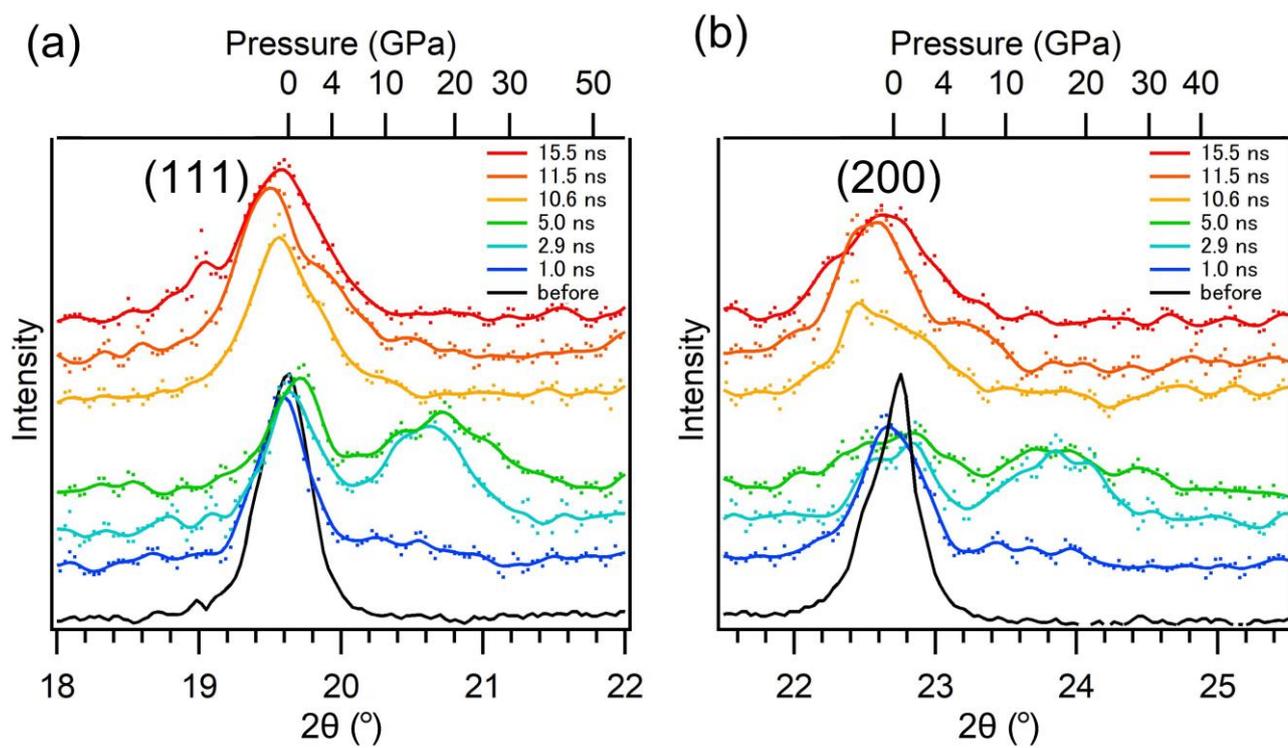


Figure 4-4. Time evolutions of (a) (111) and (b) (200) XRD peaks from polycrystalline aluminum. The dotted and solid lines indicate the observed and smoothed data, respectively.

Table 4-1. Observed d -spacing at ambient condition, 2.9, and 5.0 ns. Lattice constant calculated based on isotropic compression.

	ambient		2.9 ns		5.0 ns	
	d (Å)	a (Å)	d (Å)	a (Å)	d (Å)	a (Å)
(111)	2.340	4.053	2.232	3.865	2.220	3.846
(200)	2.024	4.048	1.928	3.856	1.926	3.852
a_{av}		4.051(4)		3.861(7)		3.848(5)

5-1. はじめに

ジルコニア (ZrO_2) は鉱物としては baddeleyite として知られ、地球のみならず (Kresten 1974), 火星の玄武岩質隕石 (e.g. Smith and Hervig 1979), 月の玄武岩質隕石 (Ramdohr and Goresy 1970, Lovering and Wark 1971), 普通コンドライト, エイコンドライト中 (Krot et al. 1993) など様々な場所で普遍的にみられる。Baddeleyite は 1892 年にスリランカで発見され、発見者の名前にちなんで名付けられた。1970 年代に、月の玄武岩中の微量元素としてウラン U が豊富に含まれることが示唆され (Lovering and Wark 1971), Davis (1977) によってキンバーライト中の baddeleyite の U-Pb 年代が行われて以降、それ以前から利用されているジルコンと同様に U-Pb 年代測定に用いられてきた (e.g. Heaman 1997, Schmitt et al. 2010, Moser et al. 2013, Darling et al. 2016)。Baddeleyite を用いた U-Pb 年代測定については、Heaman and LeCheminant (1993) にまとめられている。塩基性火成岩中に乏しいジルコンに比べ、塩基性マグマから容易に形成され多くの惑星物質に副構成鉱物として普遍的に存在し (Herd et al. 2018), 長石のように再結晶化の影響を受けにくいため年代測定に用いる鉱物の中でも非常に重要な鉱物である。

隕石の年代測定にも広く利用されている。隕石の年代や温度・圧力履歴は、惑星の形成、進化を理解するのに重要な情報を与える。他惑星から飛来する全ての隕石は、惑星表面からの放出の際に衝撃現象を経験する。Darling et al. (2016) により、火星の隕石である shergottite 中の baddeleyite の微細構造と U-Pb 年代との関係が調べられた。そこから、衝撃変成の程度とともに U-Pb 年代が新しくなることが明らかになり、baddeleyite が衝突現象が起きた年代の推定のための指標になることが示唆された。また、衝撃圧が baddeleyite に与える影響を正確に把握することで、過去の衝突現象の指標のみならず、その衝撃圧力を見積もるバロメータとしても用いることができる。White et al. (2018) により、発生した衝撃圧力が周りの鉱物の組織観察からよく見積もられているカナダの Sudbury 隕石クレーターの baddeleyite の詳細な組織観察が EBSD (electron backscatter diffraction) を用いて調べられた。そこから、火成作用で形成された衝撃を受けていない baddeleyite においては $\sim 18^\circ$ の方位関係を持つ双晶が観察されたが、約 2 GPa から約 20 GPa 以上の衝撃変成を受けた baddeleyite においては、baddeleyite 結晶粒が微細化し、微細化したドメインが 90° , 180° の結晶方位関係を持っていることが確認された。単斜晶相以外の相の構造は確認されなかった。この結晶方位関係は、対称性の高い相から単斜晶相への相転移によって形成されたと考えられており (Cayron et al. 2006, Cayron et al. 2010), 衝撃下で直方晶相に相転移し、その後単斜晶相に戻った可能性が考えられている (White et al. 2018)。

ジルコニアは温度圧力条件によって多形をもつことが静的な高温高圧実験から調べられている。Figure 5-1 に Ohtaka et al. (2005) にまとめられている温度圧力相図を示す。常温常圧では単斜晶 (m) 相 (空間群 $P2_1/c$) (Howard and Hill 1991) を示し、高温になると正方晶 (t) 相 (空間群 $P4_2/nmc$) (Teufer 1962, Baun 1963), 立方晶 (c) 相 (空間群 $Fm3m$, fluorite 構造) (Wyckoff 1963) に相転移する。高圧下では、直方晶-I (o-I) 相 (空間群 $Pbca$, distorted fluorite 構造) (Ohtaka et al. 1990, Ravindran and Yadav 2015), さらに直方晶-II (o-II) 相 (空間群 $Pnma$, cotunnite ($PbCl_2$)-type 構造) (Haines et al. 1997, Ohtaka et al. 2005) へと相転移することが知られている。

White et al. (2018)では、相図をもとに baddeleyite の相転移挙動が推測され、baddeleyite の微細組織を形成したと考えられる相転移の圧力値が推定されている。しかし、実際には隕石衝突による衝撃下での高ひずみ速度によって引き起こされた現象であり、衝撃下での baddeleyite の挙動を考える必要がある。Baddeleyite の衝撃下での応答特性を調べた研究は唯一 Mashimo et al. (1983)によって行なわれた衝撃波速計測のみである。その研究では、約 70 GPa の圧力において衝撃圧縮曲線に変化が見られたが、それ以下の圧力で衝撃圧縮曲線の変化はなく、衝撃下における相転移挙動は未解明である (Mashimo et al. 1983)。また、衝撃回収実験が Niihara et al. (2012)によって行われており、57 GPa の衝撃圧まで加えても、回収試料から高圧相は見つからず、単斜晶相のみ見られるという結果が得られている。これらの結果は、静的高温高圧実験から分かっている相転移挙動とは大きく異なっている。

また、ジルコニアは高温高圧下でジルコン ($ZrSiO_4$) が分解反応をすることでも形成されるが、ここでも衝撃による高温高圧と静的な高温高圧では異なる挙動を示す。高温実験からは、ジルコンは温度によって分解することが示唆されており (Curtis and Sowman 1953)、常圧下では 1450°C から 2000°C の間で分解反応がおきる。ダイヤモンドアンビルを用いた静的な高温高圧実験からは、1000°C、20-25 GPa で直方晶 II 相ジルコニアと stishovite に分解することが確認されている (Liu 1979, Tange and Takahashi 2004)。一方で、衝撃によって形成されたジルコニアとして、例えば天然では、ドイツ Otting の Ries glass やモーリタニアの Aouelloul crater glass に含まれるジルコン周辺に隕石衝突によってジルコンが分解して形成された baddeleyite (単斜晶相) が見つまっている (El Goresy 1965)。また、衝撃銃を用いた衝撃実験からは、衝撃圧 53 GPa を受けたジルコンの衝撃回収試料から正方晶相ジルコニアと SiO_2 ガラスの形成が確認されている (Kusaba et al. 1985)。しかしながら、衝撃実験では、同じ衝撃圧で単結晶試料の場合には分解が起きず、比較的空隙率が高い多結晶試料の場合には内部の温度が 1000°C 程度上昇し分解が起きたことから、ジルコンは圧力ではなく温度が分解に強く影響することが示唆されている。しかし、衝撃下でのジルコニアの相変化挙動が明らかになっていないため、分解で形成されるジルコニアの結晶相と衝撃の強さの関係については不明な点が多い。温度圧力を正確に決定する指標として利用するためには衝撃下での相変化挙動を把握する必要がある。

これまでの研究をもとに、実際に Moser らは隕石中の baddeleyite の衝撃圧、衝突年代の推定値から、火星の爆撃期の年代を推定し、火星が生命の居住が可能な状態 (衝撃圧で 78 GPa 以下の爆撃 (Burchell et al. 2004)) に至ったのは地球の最古の生命の証拠が残っている年代より 5 億年以上早い 47.67 億年前という推定に至っている (Moser et al. 2019)。しかし、このような推定を正確に行い惑星史を理解していくには、baddeleyite や zircon など指標となる鉱物の衝撃下での挙動を正確に把握する必要がある。

また、baddeleyite は Zr の一部が例えば Y (イットリウム) や Ca や Mg などの微量元素によって置換されることで物性が変化する。微量元素を少量含むと高温相である正方晶相、立方晶相で安定化されることが知られており、鉱物としても Y を含む立方晶相ジルコニア tazheranite ($(Zr,Ti,Ca,Y)O_{1.75}$) はアエングレ隕石中から発見されている (Ma and Rossman 2008)。

Garvie et al. (1975)によって正方晶相安定化ジルコニアが非常に高い靱性を示すことが発見され、正方晶相安定化ジルコニアは材料として幅広く利用されるようになった。正方晶相安定化ジルコニアにおける靱性の増加の要因としては、破壊過程に相変化することによって破壊エネルギーが吸収されるためとが考えられた (Garvie et al. 1975, Gupta et al. 1977)。その後、Vickers 硬さ試験後の正方晶安定化ジルコニアの TEM 観察からき裂周辺に単斜晶相が観られた (Porter and Heuer 1977)。このことから、正方晶から

低圧相である単斜晶相への相転移がき裂先端でおきることが靱性の増加を引き起こしているという変態強化 (transformation toughening) モデルが提唱された (Evans and Heuer 1980, McMeeking and Evans 1982, Evans and Cannon 1986, Hannink et al. 2000).

Y を 3 mol% 含有し正方晶相で安定化されたジルコニアである 3Y-TZP の衝撃圧縮, 破壊過程での衝撃実験データは Grady, Mashimo らによって調べられており, 圧縮過程の 13-17 GPa と 30-31 GPa の 2 点で衝撃圧縮曲線に yielding が観察されている (Grady and Mashimo 1992, Mashimo et al. 1995). しかしながら, これらの変化の原因はわかっていない. その後, 3Y-TZP の衝撃圧縮下での構造変化の時間分解 X 線回折測定による直接観察が試みられ, 最大衝撃圧 10 GPa の衝撃圧縮を受け, 正方晶相から単斜晶相に部分的に相転移することとその後正方晶相に戻ることが確認された (Hu et al. 2012, Hu et al. 2013). この実験から, 低い衝撃圧の衝撃下で可逆的な相転移が起きていることが明らかになったが, 衝撃圧が低い場合 Grady らにより観察された圧縮過程での yielding の原因の解明には至っていない. また, 正方晶相安定化ジルコニアについて行われた衝撃回収実験からは, Hu et al., (2012) の実験とは異なり, 11 GPa の衝撃からの解放後に約 30% が単斜晶相に変化していることが確認されている (Matsuda et al. 2004). これらの衝撃実験からは, 衝撃下における正方晶相安定化ジルコニアの相転移挙動は未だ明らかになっていない. 一方, 正方晶相安定化ジルコニアは, 18 GPa, 1000°C で直方晶 II 相に相変化することが高压合成実験から判明している (Ohtaka et al. 2001). しかし, その場観察実験が行われていないため, 相変化挙動の全容は明らかになっていない.

ジルコニアの衝撃に対する応答を明確にすることは, 天然の baddeleyite がもつ情報を理解し, 衝突履歴から惑星の形成, 進化を考えていく上で必要不可欠である. 純粋なジルコニアのみならず, 自然界でも見られる不純物を含有したジルコニアの性質も明らかにすることが, baddeleyite の衝撃応答の包括的な理解につながる.

5-2. 目的

そこで本研究では, 衝撃下でのジルコニアの相変化挙動と微量元素の影響を時間分解 X 線回折法を用いて相変化挙動をその場観察から解明することを目指した. Baddeleyite の衝撃による相変化を明らかにすることで, 隕石衝突履歴の指標を明確にする. また, イットリウムの有無によるジルコニアの衝撃下での相転移特性の変化を観察することで, baddeleyite に微量元素が多く含有した場合の挙動を明らかにし, さらには破壊時の変態強化機構について考察することを目指す.

5-3. 実験方法

衝撃実験は PF-AR NW14A ビームラインで行なった. ジルコニアは 60 μm の箔を用いた. 正方晶安定化ジルコニアには 3 mol% イットリア添加ジルコニア (3Y-TZP: 3 mol% yttria-doped tetragonal zirconia polycrystal) を用い, 厚さ 50 μm の箔膜試料を用いた. レーザー衝撃実験用アブレータは厚さ 25 μm PET フィルムを用い, 衝撃レーザー側は Al コートを施した.

時間分解 X 線回折実験は異なるビームタイムで行なったため異なるエネルギーの X 線を使用した. ジルコニアはピークエネルギー 15.6 keV ($\lambda = 0.797 \text{ \AA}$), バンド幅 $\Delta E/E = 1.29\%$ の準単色 X 線, 3Y-TZP はピークエネルギー 15.6 keV ($\lambda = 0.797 \text{ \AA}$), バンド幅 $\Delta E/E = 1.53\%$ の準単色 X 線を用いて測定した. 知るコ

ニアは衝撃後 6.5, 12.4, 15.4, 32.0, 1000 ns の時間における X 線回折像を得た. 3Y-TZP は 4.7, 6.5, 11.4, 14.9, 35.3 ns における X 線回折像を得た. 得られた X 線回折像は Fit2d ソフトウェア (Hammersley 2016) を用いて 1 次元パターン化し, GSAS ソフトウェア (Larson 2000, Toby 2001) を用いて Rietveld 法による構造精密化を行なった.

VISAR 測定は, 波長 532 nm のレーザーをプローブ光として自由表面に照射した. ジルコニア箔はこの波長に対して半透明であり, プローブ光が試料内部に侵入してしまうため, 試料の自由表面には Al コートを施した. プローブ光の出力は 5 W, 掃引時間は 100 ns で測定した.

5-4. 結果

5-4-1. ジルコニア

Figure 5-2 にジルコニアの VISAR 測定結果を示す. 衝撃波の到達で干渉縞が右に 0.22 フリンジだけ急激にシフトしている様子が観察され, 衝撃波が試料内部を伝播したことが確認された. 自由表面速度は 0.914 km/s であった. 先行研究で得られている U_s-u_p 関係式 ($U_s=4.38+1.37u_p$ km/s) (Mashimo et al. 1983) を用いて算出されたピーク衝撃圧は 13.5 GPa であった.

Figure 5-3 にジルコニアの衝撃前と衝撃後の X 線回折像を示す. 1 枚の画像は 1 パルスの X 線で得られた回折像である. 画像中央には X 線ビームストッパーの鉛の円形の影が見えており, 中央右側には衝撃レーザーのビームストッパーの四角い影が見えている. 得られた回折 X 線像がデバイリングとして観察できる. 衝撃前の多結晶の単斜晶相ジルコニアの回折パターンは均一な強度分布のデバイリングを描いた. 同心円方向の強度分布は衝撃圧縮中でも, 解放後 (~1000 ns) でも顕著な変化は見られず, 衝撃後でも特定の方向への偏在は起きなかった. 衝撃圧縮開始後 6.5 ns から 15.4 ns まで, 単斜晶相($\bar{1}11$)と(111)の間に新しい回折リングが出現した. この回折リングの他には衝撃圧縮中にはっきりとしたリングは出現しなかった. 新しいピークは 32 ns 以降はほとんど見えなくなり, ~1000 ns では完全に消失した.

Figure 5-4 に 6.5 ns の $13^\circ \leq 2\theta \leq 17^\circ$ の回折パターンを個別プロファイルフィッティングした図を示す. 単斜晶相の($\bar{1}11$)の未圧縮領域を青点線, 圧縮領域を赤点線, 相転移した領域を緑点線, 単斜晶相の(111)の未圧縮領域を青点線, 圧縮領域を赤点線の 5 つに分けてフィッティングを行なった. 本実験では透過型配置で X 線回折像を得ている. 衝撃波の伝播過程では衝撃波が未だ到達していない未圧縮領域, 低圧相が圧縮を受けている領域, 相転移している領域の 3 つからの回折 X 線が同時に得られる. 本パターン分解で, 3 相の回折パターンでフィッティング可能であることが確認された. また新しい相のピークは $2\theta=15.654^\circ$ の位置にあり, 高圧相である直方晶 I 相の(111)の回折ピーク位置であることが分かった. Rietveld 法を用いてこれら 3 相で多相解析を行った結果の $11^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$ を拡大した図を Figure 5-5 に示す. 測定パターンを実線, フィッティング結果を点線で示し, パターン下側には 6.5 ns の解析結果のそれぞれの相の回折ピーク位置を示した. 衝撃前の回折パターンは単斜晶相の回折パターン (Howard and Hill 1991) と良い一致を示した. X 線回折パターンから求められた衝撃前の格子定数は $a = 5.156(2) \text{ \AA}$, $b = 5.199(2) \text{ \AA}$, $c = 5.310(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99.23(3)^\circ$, 単位格子体積は $140.54(6) \text{ \AA}^3$ であった. 6.5 ns で, 単斜晶相の($\bar{1}11$)と(111)の回折ピークの高角度 (2θ) 側の裾野と $2\theta = 15.6^\circ$ 付近に新しいピークが僅かに観察され始めた. 一般的に, 圧縮された単位格子の X 線回折ピークは高角度側にシフトする. 本実験では多結晶試料を用いており結晶の配向性を示さない試料であるため, 圧縮軸方向に結晶がランダムに配置してい

る。そのため、全ての結晶面が圧縮を受け、全ての結晶面の回折ピークが高角度側にシフトしていると考えられる。直方晶 I 相回折ピークは 12.6 ns で強度が最大になり、その後減衰して、~1000 ns では消失し回折パターン全体は単斜晶相のパターンに戻ったため、相転移は衝撃圧縮下でのみ見られる可逆的な変化であることが分かった。~1000 ns では単斜晶相の回折ピーク位置が低角度側に移動し、試料全体が CCD 検出器側に移動していることが分かる。それぞれの delay での精密化の結果を Table 5-1 にまとめた。Baddeleyite は各格子定数が異方的に圧縮することがダイヤモンドアンビルを用いた静的な高温高压実験から分かっているが (Fujimoto et al. 2018, Fukui et al. 2019)、本研究で得られた結果から衝撃下でもおよそ同様な圧縮挙動を示した。Baddeleyite の体積は 12.6 ns で 137.2 Å³ まで収縮した。直方晶 I 相は 6.5 ns に 128.7 Å³ まで収縮し、その後膨張していった。

本実験の衝撃圧力の範囲では、大きな温度上昇は起きていないと仮定し、Rietveld 解析から求められた体積変化から 3 次の Birch-Murnaghan の方程式を用いて圧力を算出した。ここで単斜晶相の体積弾性率 K_0 とその圧力微分 K_0' の値はそれぞれ 159 (3) GPa と -3.6 (6) (Fujimoto et al. 2018) を用い、直方晶 I 相は 290 (11) GPa と 4 (固定) (Al-Khatatbeh et al. 2010) を用いた。それぞれの相について求めた各 delay での圧力を Fig. 5-6 にプロットした。直方晶 I 相は 6.5 ns に最大の圧力で 14.0 (2.4) GPa であり、その後圧力は減少していった。単斜晶相は 12.6 ns に最大で 3.6 (5) GPa であった。

5-4-2. 3Y-TZP

Figure 5-7 に VISAR 測定結果を示す。干渉縞は衝撃波の到達と同時に左側に約 0.6 フリンジシフトし、衝撃波が伝播したことが確認された。衝撃波の到達と共に自由表面速度は 1.67 km/s に達した。本試料の VISAR 面はプローブ光が試料内部に侵入するのを防ぐため Al コートを施したが、Al コートが厚かったため Al の自由表面速度が計測された。Al におけるピーク衝撃圧は 14.7 GPa であった。Al と 3Y-TZP の境界面における衝撃圧力、粒子速度は同じであることからインピーダンスマッチング法を用いて 3Y-TZP での衝撃圧を求めることを試みた。

Figure 5-8 に Al, 3Y-TZP の圧力 P -粒子速度 u_p 曲線を示す。衝撃圧と粒子速度の関係式、

$$P_H = \rho_0(C_0 + s u_p) u_p$$

を用いて描いた。ここで、衝撃波データはそれぞれ先行研究で得られている値として、Al は $\rho_0 = 2.71$ g/cm³, $C_0 = 5.386$ km/s, $s = 1.339$ (Mitchell and Nellis 1981)、3Y-TZP は $\rho_0 = 5.95$ g/cm³, $C_0 = 7.270$ km/s, $s = 1.37$ (Grady and Mashimo 1992) を用いた。Al の P - u_p 曲線上の 14.7 GPa の点を通る 3Y-TZP の反射波の曲線と 3Y-TZP の衝撃波の曲線の交点の圧力、つまり 3Y-TZP の衝撃圧力は 27.7 GPa であった。

時間分解 X 線回折測定で得られた衝撃前、4.7 ns, 6.5 ns, 11.4 ns, 14.9 ns, 19.9 ns, 35.3 ns の X 線回折像を Fig. 5-9 に示す。衝撃前は正方晶相の(101), (002), (110), (200), (103), (211), (202)からの回折線が見られた。同心円方向の強度分布の偏在はなく、どの面からの回折線も均一であった。衝撃中も同心円方向の強度分布に変化は見られず、結晶方位分布に偏りを持たなかった。

Figure 5-10 が 2 次元回折像を 1 次元化し 13° ≤ 2θ ≤ 19° を拡大した図である。図の下から上方向に衝撃前から 35.3 ns まで並べた。図の下段に正方晶相 (Kim 1990) と単斜晶相ジルコニア (Howard and Hill 1991) の参照 X 線回折ピーク位置を示した。衝撃前の回折パターンは正方晶相のパターンと良い一致を示している。衝撃前の格子定数は $a = 3.619$ (3) Å, $c = 5.183$ (4) Å, 単位格子体積は 67.5 (2) Å³ であった。4.7

ns では衝撃圧縮され、各結晶面が圧縮されて高 2θ 側に圧縮領域からの回折が出てくることで、回折ピーク全体がシフトしている様子が観られる。6.5 ns で圧縮領域からの回折強度がさらに増加した。6.5 ns の回折パターンを正方晶相の未圧縮領域と圧縮領域に分けてガウス関数でフィッティングした結果を Fig. 5-11a に示す。回折強度と回折ピークとの重なり関係上、(101), (200), (103)の回折ピークについて解析を行なった。(101), (200), (103)の未圧縮領域の回折ピークトップ位置はそれぞれ $2\theta=15.44^\circ, 25.28^\circ, 25.46^\circ$ で、圧縮領域の回折ピークトップ位置はそれぞれ $2\theta=15.75^\circ, 25.81^\circ, 25.99^\circ$ であった。圧縮領域のピークトップ位置から求められる格子定数は $a = 3.541$ (2) Å, $c = 5.085$ (5) Å, 単位格子体積は 127.5 (4) Å³ であり、 $V/V_0=0.939$ までの圧縮が観察された。このピークトップ位置において体積変化と衝撃圧力の次の関係式を用いて算出される衝撃圧は 21.0 GPa であった。

11.4 ns 以降は、 $2\theta=17.9^\circ$ 付近の(002), (110)と $2\theta=25.4^\circ$ 付近の(200), (103)は衝撃前の回折ピーク位置に近づいていった。一方、 $2\theta=15.5^\circ$ 付近の正方晶相(101)ピーク周辺には、単斜晶相の最強線である($\bar{1}11$)と 2 番目に強い回折線である(111)が出現し、35.3 ns まで観られた。正方晶相の回折パターンは 35.3 ns まで見られた。35.3 ns における回折パターンを正方晶相と単斜晶相に分けてフィッティングした結果が Fig. 5-11b である。 $14^\circ \leq 2\theta \leq 17^\circ$ を正方晶相(101)と単斜晶相($\bar{1}11$), 単斜晶相(111)に分け、 2θ が $24^\circ \leq 2\theta \leq 27^\circ$ を正方晶相(200), 単斜晶相(112), 単斜晶相(022), 単斜晶相(221)に分けてフィッティングを行なった結果、それぞれのピークトップ位置は単斜晶相($\bar{1}11$)が 14.84° , 正方晶相(101)が 15.44° , 単斜晶相(111)が 15.94° で、単斜晶相(022)が 25.15° , 正方晶相(200)が 25.30° , 正方晶相(112)が 25.53° , 単斜晶相(221)が 25.84° であった。ここから単斜晶相の格子定数は $a = 5.210$ (2) Å, $b = 5.112$ (2) Å, $c = 5.233$ (2) Å, $\beta = 97.43$ (2) ° であり、単位格子体積は 138.19 (5) Å³ と算出された。単斜晶相に相転移することで、衝撃前の正方晶相の状態から約 1.8%体積増加した。最強線である正方晶相(101)と単斜晶相($\bar{1}11$)の積分強度を用いて以下の式で表される direct comparison method (Cullity 1978) により体積比の算出を行なった。

$$\frac{I_m}{I_t} = \frac{R_m c_m}{R_t c_t}$$

ここで、 I は X 線回折ピークの積分強度、 c は各相の体積比、 R は

$$R = \left(\frac{1}{V^2}\right) [p_{hkl}|F_{hkl}|^2(LP)](e^{-2M})$$

であり、 V は単位格子体積、 p_{hkl} 多重度、 $|F_{hkl}|^2$ は構造因子、 LP はローレンツ偏光因子、 e^{-2M} は温度因子である。積分強度比 $I_m/I_t = 0.04/0.14$ であり、正方晶相は $p_{101} = 8, F_{101} = 65.4, V = 135.70$, 単斜晶相は $p_{\bar{1}11} = 4, F_{\bar{1}11} = 114.2, V = 138.19$ を用いて計算を行ない、 V_m/V_t は 0.21 であった。

5-5. 考察

5-5-1. ジルコニアの衝撃下での相転移挙動と相転移境界

本実験結果から、衝撃下で単斜晶-直方晶相転移が可逆的に起きることが明らかになった。14 GPa の衝撃圧下ではその他の相への相転移は確認されなかった。本研究では、各 delay の X 線回折パターンについて Rietveld 法を用いた構造精密化を行なった。衝撃下での X 線回折パターンを測定している他の放射光施設、XFEL 施設での最近の結果でも、Rietveld 法による構造精密化が行われている (Gleason et al. 2015, Briggs et al. 2017, Kalita et al. 2017)。また、Le Bail 法による格子定数の精密化のみを行っている論

文もある (McBride et al. 2018). 本研究では Rietveld 法を用いた構造精密化を行ない, 単斜晶相の圧縮成分を詳細に解析するため, 特に 3 相での多相解析を行なった. 3 相での多相解析は Kalita et al. (2017)でも試みられたが, 回折 X線ピークの角度分解能が低く成功していなかったが, 本研究で初めて解析に成功した. 6.5–32 ns に, 単斜晶の圧縮成分と直方晶 I 相が同時に見られているが, 単斜晶相は $V/V_0=0.976$ (3)以上の圧縮は確認されなかった. この圧縮は 3.6 GPa の圧力に相当する. このことから, 衝撃下でジルコニアが 3.6 GPa 以上の圧力を受けると直方晶 I 相に相転移することが明らかになった. 静的な高圧実験では 3.9 GPa (Kudoh et al. 1986), 4.6 GPa (Al-Khatatbeh et al. 2010), 5.7 GPa (Fujimoto et al. 2018)での直方晶 I 相への相転移が確認されている. 本実験から, 衝撃下ではそれらよりわずかに低い圧力で相転移が起きることが明らかになった.

静的な高圧実験から調べられている単斜晶–直方晶 I 相転移は displacive 型の相転移であり, 可逆的な相転移で圧力の解放に伴って容易に単斜晶相に戻る (Kudoh et al. 1986, Ravindran and Yadav 2015). Displacive 型の相転移は原子の動きは小さく結晶構造の対称性が変化するだけであり, 歪み速度にかかわらず, 静的な圧縮でも衝撃圧縮でも同程度に圧縮されると相転移が生じることが考えられる. 本実験から単斜晶相の衝撃圧縮開始とほぼ同時に直方晶-I 相への相転移が起きることが確認された.

一方で, 直方晶 II 相への相転移は本実験では確認されなかった. 直方晶 I–直方晶 II 相転移は, 静的な高圧実験では約 12.5 GPa 以上で観察されている (Ohtaka et al. 2001). 今回の実験での衝撃圧は 14 GPa であったが, 直方晶 II 相の回折ピークは出現しなかった. 先行研究による衝撃回収実験 (Niihara et al. 2012) や衝撃を受けた天然の baddeleyite の観察 (Darling et al. 2016, White et al. 2018) から 50 GPa 以上の衝撃を受けても回収されるのは単斜晶相のみであることが分かっている. 直方晶 I–直方晶 II 相転移は再編型相転移であることが知られている (Haines et al. 1997). 本研究で衝撃中に形成されていることは確認されなかったため, 先行研究で回収試料から直方晶 II 相が見られていないのは, 直方晶 II 相が凍結されなかったのではなく, 高いひずみ速度では相転移圧が上がり, 相転移していないと考えられる.

5-5-2. 衝撃圧力指標としての baddeleyite

White et al. (2018)は, 衝撃を受けた baddeleyite 粒子同士が特定の結晶方位関係をもつことを衝撃によって相転移しその後もとの単斜晶相に戻ることで形成されたものであると結論付けている. 著者らは, 静的な高温高圧実験の結果から得られた相図をもとに議論していたが, 本研究によって初めて, 衝撃下でも単斜晶–直方晶 I 相転移が可逆的におきることを直接確認され, 衝撃後の baddeleyite が示す微細構造組織が相転移に由来するものであることが明らかになった. 単斜晶–直方晶 I 相転移の相転移圧は 3.6 GPa であることも本研究で明らかになり, 今後 baddeleyite を衝撃圧力の指標として用いる際に使われる有効な情報が得られた. 直方晶 II 相への相転移は見られなかったため, 今後より高圧力下での実験を行なうことで, baddeleyite の衝撃に対する応答の全容を明らかにしていくことができる.

5-5-3. 3Y-TZP の衝撃解放下での相転移挙動

VISAR により計測された粒子速度は 0.578 km/s であった. 得られた衝撃波速度 (8.06 km/s) を用いて, 3Y-TZP 試料内部の衝撃波伝播の時間進展 ($x-t$ ダイアグラム) を作成した (Fig. 5-11). 横軸は試料内部の位置 (μm), 縦軸は時間 (ns) である. 衝撃波入射面を $0 \mu\text{m}$, 裏面を $50 \mu\text{m}$ としている. 衝撃波を赤

実線，解放波を青点線で表す．衝撃波が試料内部に進入し，6.2 ns で試料裏面に到達し，反射して再び試料内部に希薄波として伝播している．レーザーのパルス時間幅が約 10 ns なので衝撃波の幅も 10 ns とし，10 ns 後から解放波が発生するように計算した． $x-t$ ダイアグラムから少なくとも 6.2 ns までは衝撃圧縮のみ発生していることが確認され，時間分解 XRD の結果から，その間は正方晶相が $V/V_0=0.939$ まで圧縮される現象のみが観察された．これらから単斜晶相への相転移は圧縮過程では起こらないことが明らかになった．

10.9 ns で解放波が交差している．一般的に，この交差点では強い引張応力が働いており，スポール強度以上の衝撃波が入った場合はダメージ (spallation) が生じ始める (Ecault et al. 2016)．本実験では，レーザー照射後に試料は破壊されており，spallation が起きていると考えられる．すると，約 11 ns 以降にスポール破壊が起きている過程で正方晶-単斜晶相転移が起きていることが時間分解 XRD の結果から明らかになった．この相転移で形成された単斜晶相は母相の正方晶相の 21%にしか到達せず，その割合は時間とともに増えることはなかった．

この相転移は変態強化機構として働いている可能性がある．(Hu et al. 2012) ではレーザー衝撃下で正方晶-単斜晶相転移が可逆的に起きていることが観察されている．本研究では，回収試料の TEM 観察を行い，単斜晶相の存在は確認できていない．本研究により，正方晶-単斜晶相転移が衝撃解放過程にのみおきていることが明らかになった．この相転移が解放過程でのみおきる原因を考えるには，より詳細な原子レベルでの観察やシミュレーション計算なども加えた考察が必要である．

5-6. 第 5 章のまとめ

Baddeleyite として知られるジルコニアとイットリウムを 3 mol%含有する正方晶相安定ジルコニアである 3Y-TZP に対してレーザー衝撃実験を行ない，衝撃下での構造変化過程を時間分解 XRD を用いて観察した．ジルコニアは 13.5 GPa，3Y-TZP は 27.7 GPa の衝撃圧縮を受けていることが VISAR 測定から確認された．ジルコニアは衝撃下で直方晶-I に相転移し，衝撃圧縮の解放と伴にもとの単斜晶相に戻る事が明らかになった．圧縮の際，単斜晶相は $V/V_0 = 0.976$ までしか圧縮されず，静的圧縮より少し低い圧力 3.6 GPa を受けると相転移することが明らかになった．

一方で，3Y-TZP では正方晶相が 27.7 GPa の衝撃を受けて圧縮されても相転移を示さなかった．圧縮過程での相転移が見られなかった一方で，破壊過程で単斜晶相に部分的に相転移が見られた．正方晶相安定化ジルコニアでは，衝撃解放過程に部分的に相転移が見られることが確認され，変態強化機構にかかわる相転移現象が，破壊過程でのみおきる事が観察された．

以上から，ジルコニアは微量元素が入って別の相の構造が安定化されることで，大きく相転移挙動が変化することが分かった．天然の baddeleyite を衝撃の indicator や barometer として用いる際，その微細構造の観察から結晶方位関係を調べることで，過去の単斜晶-直方晶 I 相転移の有無を知ることができ，3.6 GPa 以上の衝撃を受けたかどうかを知ることができる．本研究から，天然の baddeleyite から過去の衝撃現象を理解するには，微細構造の観察のみならず，微量元素と結晶構造を詳しく調べることも必要であることが示唆された．

引用文献

- Al-Khatatbeh, Y., Lee, K.K.M. and Kiefer, B. (2010) Phase relations and hardness trends of ZrO₂ phases at high pressure. *Physical Review B* 81(21).
- Baun, W.L. (1963) Phase Transformation at High Temperatures in Hafnia and Zirconia. *Science* 140(3573), 1330-1331.
- Briggs, R., Gorman, M.G., Coleman, A.L., McWilliams, R.S., McBride, E.E., McGonegle, D., Wark, J.S., Peacock, L., Rothman, S., Macleod, S.G., Bolme, C.A., Gleason, A.E., Collins, G.W., Eggert, J.H., Fratanduono, D.E., Smith, R.F., Galtier, E., Granados, E., Lee, H.J., Nagler, B., Nam, I., Xing, Z. and McMahon, M.I. (2017) Ultrafast X-Ray Diffraction Studies of the Phase Transitions and Equation of State of Scandium Shock Compressed to 82 GPa. *Physical Review Letters* 118(2), 025501.
- Burchell, M.J., Mann, J.R. and Bunch, A.W. (2004) Survival of bacteria and spores under extreme shock pressures. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 352(4), 1273-1278.
- Cayron, C., Artaud, B. and Briottet, L. (2006) Reconstruction of parent grains from EBSD data. *Materials Characterization* 57(4), 386-401.
- Cayron, C., Douillard, T., Sibil, A., Fantozzi, G. and Sao-Jao, S. (2010) Reconstruction of the Cubic and Tetragonal Parent Grains from Electron Backscatter Diffraction Maps of Monoclinic Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society* 93(9), 2541-2544.
- Cullity, B.D. (1978) *Elements of x-ray diffraction* second edition, Addison-Wesley Publishing Co., Inc.
- Curtis, C.E. and Sowman, H.G. (1953) Investigation of the Thermal Dissociation, Reassociation, and Synthesis of Zircon. *Journal of the American Ceramic Society* 36(6), 190-198.
- Darling, J.R., Moser, D.E., Barker, I.R., Tait, K.T., Chamberlain, K.R., Schmitt, A.K. and Hyde, B.C. (2016) Variable microstructural response of baddeleyite to shock metamorphism in young basaltic shergottite NWA 5298 and improved U–Pb dating of Solar System events. *Earth and Planetary Science Letters* 444, 1-12.
- Davis, G.L. (1977) *The ages and uranium contents of zircons from kimberlites and associated rocks*, Washington, D.C. : Carnegie Institution of Washington.
- Ecault, R., Touchard, F., Boustie, M., Berthe, L. and Dominguez, N. (2016) Numerical modeling of laser-induced shock experiments for the development of the adhesion test for bonded composite materials. *Composite Structures* 152, 382-394.
- El Goresy, A. (1965) Baddeleyite and its significance in impact glasses. *Journal of Geophysical Research* 70(14), 3453-3456.
- Evans, A.G. and Cannon, R.M. (1986) Overview no. 48: Toughening of brittle solids by martensitic transformations. *Acta Metallurgica* 34(5), 761-800.
- Evans, A.G. and Heuer, A.H. (1980) Review—Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformations in Crack-Tip Stress Fields. *Journal of the American Ceramic Society* 63(5 - 6), 241-248.
- Fujimoto, M., Akahama, Y., Fukui, H., Hirao, N. and Ohishi, Y. (2018) Observation of the negative pressure derivative of the bulk modulus in monoclinic ZrO₂. *AIP Advances* 8(1).
- Fukui, H., Fujimoto, M., Akahama, Y., Sano-Furukawa, A. and Hattori, T. (2019) Structure change of monoclinic ZrO₂

- baddeleyite involving softenings of bulk modulus and atom vibrations. *Acta Crystallographica Section B* 75(4), 742-749.
- Garvie, R.C., Hannink, R.H. and Pascoe, R.T. (1975) Ceramic steel? *Nature* 258(5537), 703.
- Gleason, A.E., Bolme, C.A., Lee, H.J., Nagler, B., Galtier, E., Milathianaki, D., Hawreliak, J., Kraus, R.G., Eggert, J.H., Fratanduono, D.E., Collins, G.W., Sandberg, R., Yang, W. and Mao, W.L. (2015) Ultrafast visualization of crystallization and grain growth in shock-compressed SiO₂. *Nature Communications* 6, 8191.
- Grady, D.E. and Mashimo, T. (1992) Shock and release wave properties of yttria - doped tetragonal and cubic zirconia. *Journal of Applied Physics* 71(10), 4868-4874.
- Gupta, T.K., Bechtold, J.H., Kuznicki, R.C., Cadoff, L.H. and Rossing, B.R. (1977) Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. *Journal of Materials Science* 12(12), 2421-2426.
- Haines, J., Leger, J.M., Hull, S., Petitet, J.P., Pereira, A.S., Perotoni, C.A. and da Jornada, J.A.H. (1997) Characterization of the cotunnite-type phases of zirconia and hafnia by neutron diffraction and Raman spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society* 80(7), 1910-1914.
- Hammersley, A.P. (2016) FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program. *Journal of Applied Crystallography* 49, 646–652.
- Hannink, R.H.J., Kelly, P.M. and Muddle, B.C. (2000) Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* 83(3), 461-487.
- Heaman, L.M. (1997) Global mafic magmatism at 2.45 Ga: Remnants of an ancient large igneous province? *Geology* 25(4), 299-302.
- Heaman, L.M. and LeCheminant, A.N. (1993) Paragenesis and U-Pb systematics of baddeleyite (ZrO₂). *Chemical Geology* 110(1-3), 95-126.
- Herd, C.D.K., Moser, D.E., Tait, K., Darling, J.R., Shaulis, B.J. and McCoy, T.J. (2018) Microstructural Geochronology: Planetary Records down to Atom Scale. Moser, D.E., Corfu, F., Darling, J.R., Reddy, S.M. and Tait, K. (eds), pp. 137-166.
- Howard, C.J. and Hill, R.J. (1991) The polymorphs of zirconia: phase abundance and crystal structure by Rietveld analysis of neutron and X-ray diffraction data. *Journal of Materials Science* 26(1), 127-134.
- Hu, J., Ichiyangi, K., Takahashi, H., Koguchi, H., Akasaka, T., Kawai, N., Nozawa, S., Sato, T., Sasaki, Y.C., Adachi, S.-i. and Nakamura, K.G. (2013) Erratum: “Reversible phase transition in laser-shocked 3Y-TZP ceramics observed via nanosecond time-resolved x-ray diffraction” [*J. Appl. Phys.* 111, 053526 (2012)]. *Journal of Applied Physics* 113(3).
- Hu, J.B., Ichiyangi, K., Takahashi, H., Koguchi, H., Akasaka, T., Kawai, N., Nozawa, S., Sato, T., Sasaki, Y.C., Adachi, S. and Nakamura, K.G. (2012) Reversible phase transition in laser-shocked 3Y-TZP ceramics observed via nanosecond time-resolved x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics* 111(5), 053526.
- Kalita, P., Specht, P., Root, S., Sinclair, N., Schuman, A., White, M., Cornelius, A.L., Smith, J. and Sinogeikin, S. (2017) Direct Observations of a Dynamically Driven Phase Transition with in situ X-Ray Diffraction in a Simple Ionic Crystal. *Physical Review Letters* 119(25), 255701.
- Kim, D.-J. (1990) Effect of Ta₂O₅, Nb₂O₅, and HfO₂ Alloying on the Transformability of Y₂O₃-Stabilized Tetragonal ZrO₂. *Journal of the American Ceramic Society* 73(1), 115-120.

- Kresten, P. (1974) Uranium in kimberlites and associated rocks, with special reference to Lesotho occurrences. *Lithos* 7(3), 171-180.
- Krot, A.N., Rubin, A.E. and Kononkova, N.N. (1993) First occurrence of pyrophanite (MnTiO₃) and baddeleyite (ZrO₂) in an ordinary chondrite. *Meteoritics* 28(2), 232-239.
- Kudoh, Y., Takeda, H. and Arashi, H. (1986) In situ determination of crystal structure for high pressure phase of ZrO₂ using a diamond anvil and single crystal X-ray diffraction method. *Physics and Chemistry of Minerals* 13(4), 233-237.
- Kusaba, K., Syono, Y., Kikuchi, M. and Fukuoka, K. (1985) Shock behavior of zircon: Phase transition to scheelite structure and decomposition. *Earth and Planetary Science Letters* 72(4), 433-439.
- Larson, A.C.V.D., R. B. (2000) General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 86-748.
- Liu, L.-G. (1979) High-pressure phase transformations in baddeleyite and zircon, with geophysical implications. *Earth and Planetary Science Letters* 44(3), 390-396.
- Lovering, J.F. and Wark, D.A. (1971) Uranium-enriched phases in Apollo 11 and Apollo 12 basaltic rocks. *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings* 2, 151.
- Ma, C. and Rossman, G.R. (2008) Discovery of tazheranite (cubic zirconia) in the Allende meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(12S), A577.
- Mashimo, T., Nagayama, K. and Sawaoka, A. (1983) Shock compression of zirconia ZrO₂ and zircon ZrSiO₄ in the pressure range up to 150 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals* 9(6), 237-247.
- Mashimo, T., Nakamura, A., Nishida, M., Matsuzaki, S., Kusaba, K., Fukuoka, K. and Syono, Y. (1995) Anomalous shock compression behavior of yttria - doped tetragonal zirconia. *Journal of Applied Physics* 77(10), 5069-5076.
- Matsuda, A., Hongo, T., Nagao, H., Igarashi, Y., Nakamura, K.G. and Kondo, K.-i. (2004) Materials dynamics under nanosecond pulsed pressure loading. *Science and Technology of Advanced Materials* 5(4), 511-516.
- McBride, E.E., Krygier, A., Ehnes, A., Galtier, E., Harmand, M., Konôpková, Z., Lee, H.J., Liermann, H.-P., Nagler, B., Pelka, A., Rödel, M., Schropp, A., Smith, R.F., Spindloe, C., Swift, D., Tavella, F., Toleikis, S., Tschentscher, T., Wark, J.S. and Higginbotham, A. (2018) Phase transition lowering in dynamically compressed silicon. *Nature Physics* 15(1), 89-94.
- McMeeking, R.M. and Evans, A.G. (1982) Mechanics of transformation - toughening in brittle materials. *Journal of the American Ceramic Society* 65(5), 242-246.
- Mitchell, A.C. and Nellis, W.J. (1981) Shock Compression of Aluminum, Copper, and Tantalum. *Journal of Applied Physics* 52(5), 3363-3374.
- Moser, D.E., Arcuri, G.A., Reinhard, D.A., White, L.F., Darling, J.R., Barker, I.R., Larson, D.J., Irving, A.J., McCubbin, F.M., Tait, K.T., Roszjar, J., Wittmann, A. and Davis, C. (2019) Decline of giant impacts on Mars by 4.48 billion years ago and an early opportunity for habitability. *Nature Geoscience* 12(7), 522-527.
- Moser, D.E., Chamberlain, K.R., Tait, K.T., Schmitt, A.K., Darling, J.R., Barker, I.R. and Hyde, B.C. (2013) Solving the Martian meteorite age conundrum using micro-baddeleyite and launch-generated zircon. *Nature* 499(7459), 454-457.
- Niihara, T., Kaiden, H., Misawa, K., Sekine, T. and Mikouchi, T. (2012) U-Pb isotopic systematics of shock-loaded and

- annealed baddeleyite: Implications for crystallization ages of Martian meteorite shergottites. *Earth and Planetary Science Letters* 341-344, 195-210.
- Ohtaka, O., Andrault, D., Bouvier, P., Schultz, E. and Mezouar, M. (2005) Phase relations and equation of state of ZrO_2 to 100 GPa. *Journal of Applied Crystallography* 38(5), 727-733.
- Ohtaka, O., Fukui, H., Kunisada, T., Fujisawa, T., Funakoshi, K., Utsumi, W., Irifune, T., Kuroda, K. and Kikegawa, T. (2001) Phase relations and equations of state of ZrO_2 under high temperature and high pressure. *Physical Review B* 63(17), 174108.
- Ohtaka, O., Yamanaka, T., Kume, S., Hara, N., Asano, H. and Izumi, F. (1990) Structural analysis of orthorhombic ZrO_2 by high resolution neutron powder diffraction. *Proceedings of the Japan Academy, Series B* 66(10), 193-196.
- Porter, D.L. and Heuer, A.H. (1977) Mechanisms of toughening partially stabilized zirconia (PSZ). *Journal of the American Ceramic Society* 60(3 - 4), 183-184.
- Ramdohr, P. and Goresy, A.E. (1970) Opaque Minerals of the Lunar Rocks and Dust from Mare Tranquillitatis. *Science* 167(3918), 615-618.
- Ravindran, T.R. and Yadav, K. (2015) Re-examination of high pressure orthorhombic-I phase of ZrO_2 by Raman spectroscopy. *The European Physical Journal B* 88(1), 24.
- Schmitt, A.K., Chamberlain, K.R., Swapp, S.M. and Harrison, T.M. (2010) In situ U–Pb dating of micro-baddeleyite by secondary ion mass spectrometry. *Chemical Geology* 269(3), 386-395.
- Smith, J.V. and Hervig, R.L. (1979) Shergotty meteorite: Mineralogy, petrography and minor elements. *Meteoritics* 14(1), 121-142.
- Tange, Y. and Takahashi, E. (2004) Stability of the high-pressure polymorph of zircon ($ZrSiO_4$) in the deep mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 143-144, 223-229.
- Teufer, G. (1962) The crystal structure of tetragonal ZrO_2 . *Acta Crystallographica* 15(11), 1187.
- Toby, B.H. (2001) EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography* 34(2), 210-213.
- White, L.F., Darling, J.R., Moser, D.E., Cayron, C., Barker, I., Dunlop, J. and Tait, K.T. (2018) Baddeleyite as a widespread and sensitive indicator of meteorite bombardment in planetary crusts. *Geology* 46(8), 719-722.
- Wyckoff, R.W.G. (1963) *Crystal Structures*, Wiley, New York.

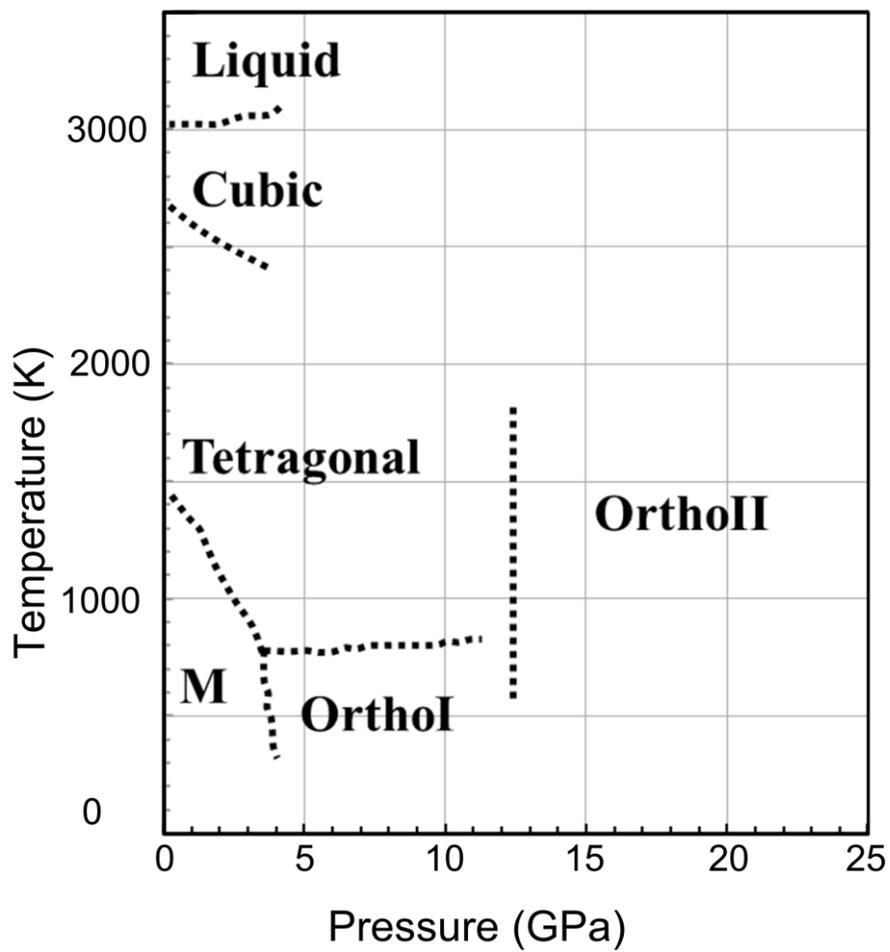


Figure 5-1. Phase diagram of pure zirconia (Ohtaka et al., 2005).

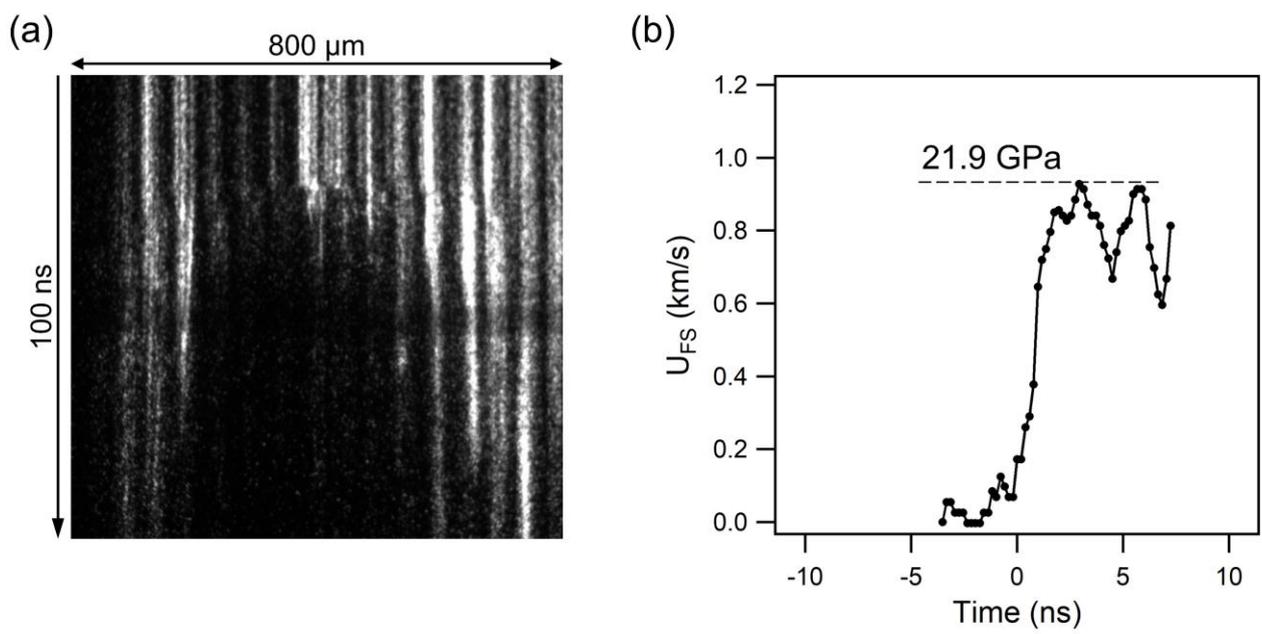


Figure 5-2. Velocimetry data of shocked pure zirconia. (a) The streak image and (b) the free surface velocity (U_{FS}).

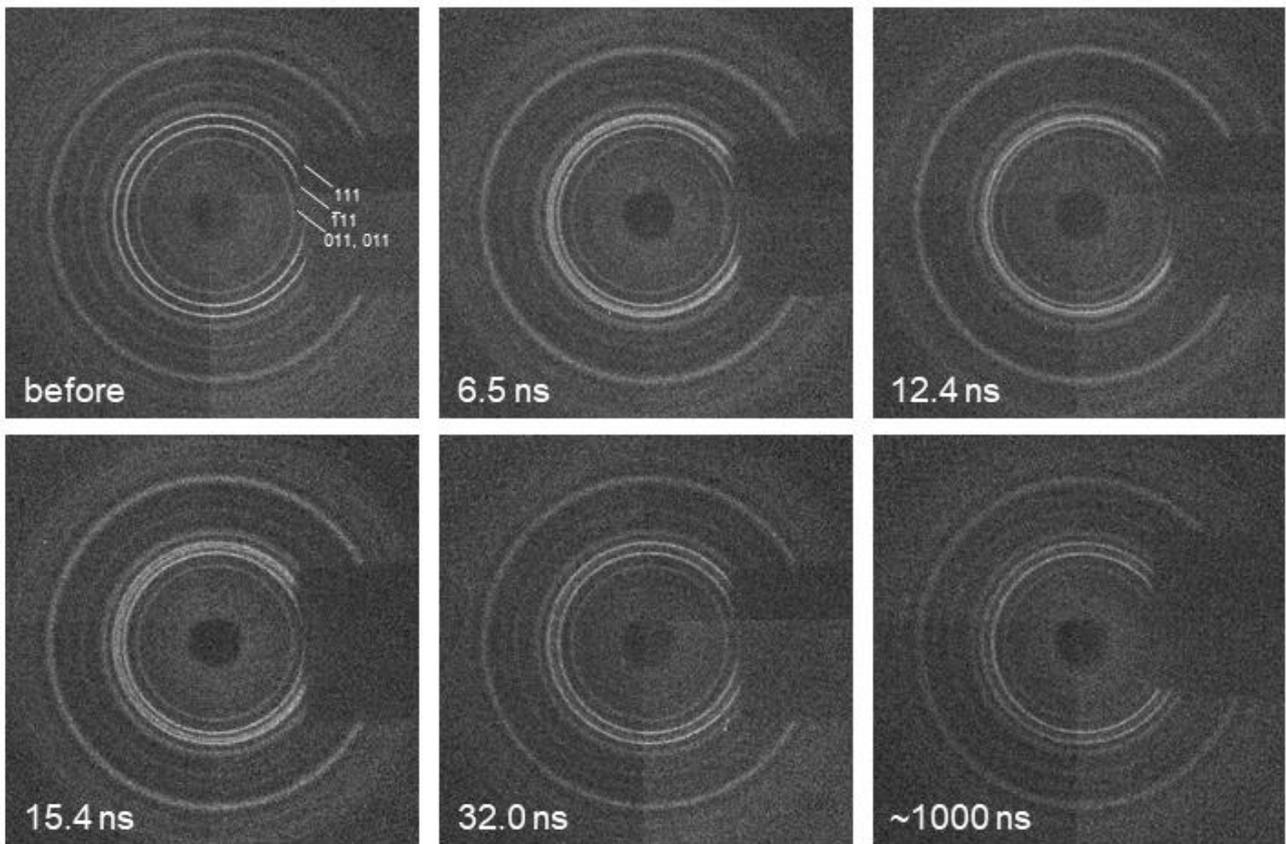


Figure 5-3. TR-XRD images of shock-loaded pure zirconia.

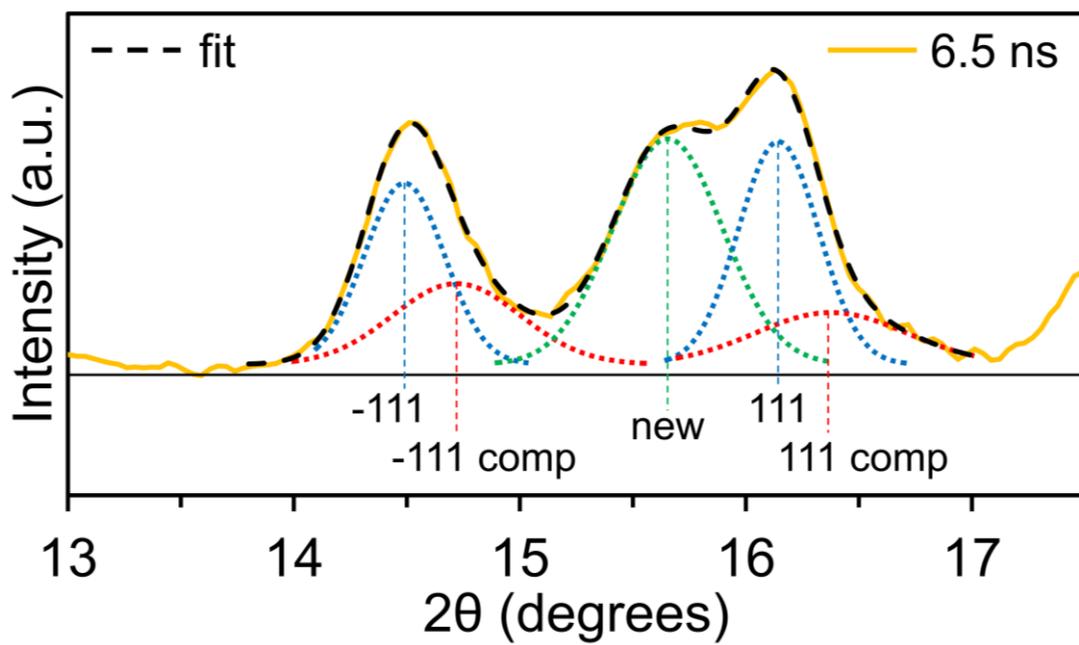


Figure 5-4. TR-XRD patterns change of pure zirconia under shock-loaded condition.

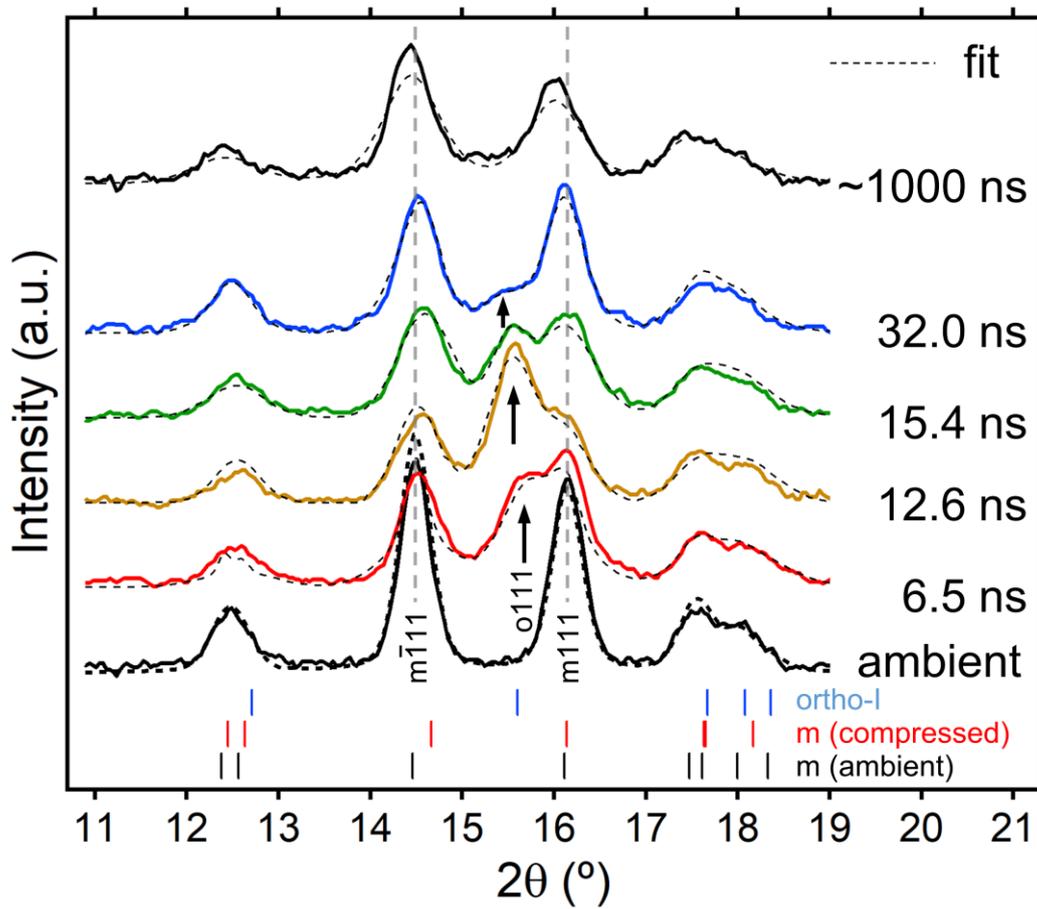


Figure 5-5. Fit of the TR-XRD on $(\bar{1}11)$, (111) and new peaks at 6.5 ns.

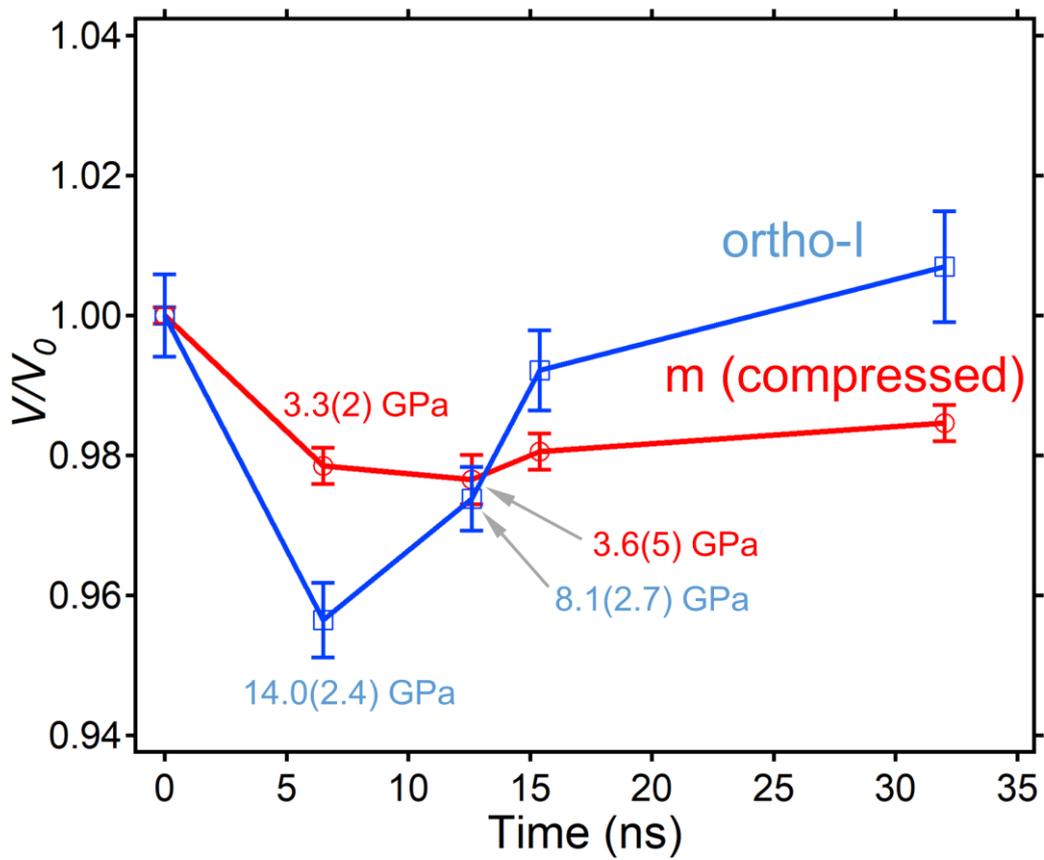


Figure 5-6. V/V_0 change depend on time after shock-loaded of compressed monoclinic phase (red) and orthorhombic-I phase (blue). The pressures were estimated using third Birch-Murnaghan equation.

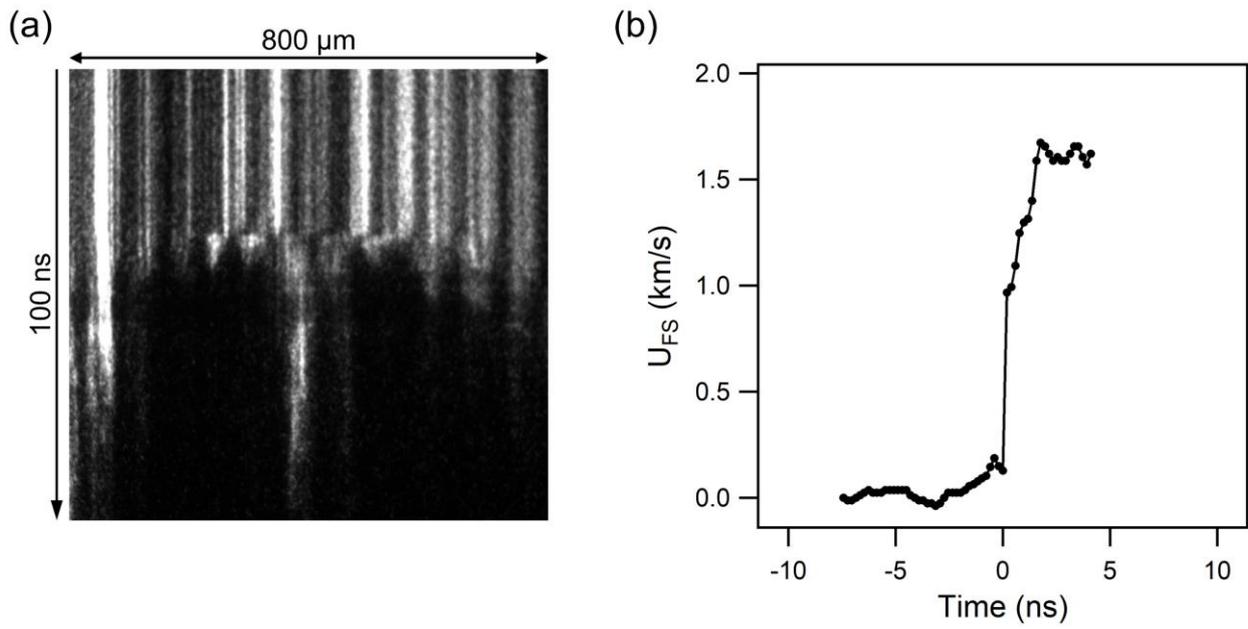


Figure 5-7. Velocimetry data of shocked 3Y-TZP. (a) The streak image and (b) the free surface velocity (U_{FS}).

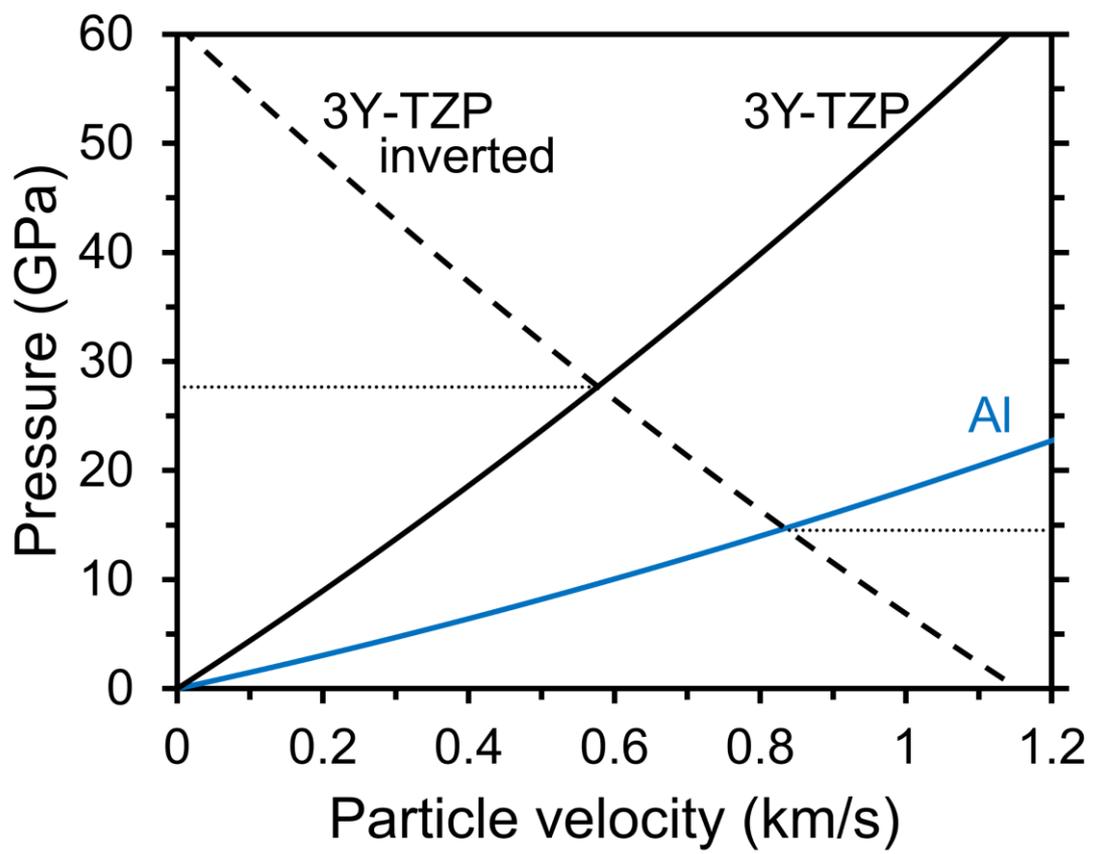


Figure 5-8. Determination of the peak shock pressure on 3Y-TZP by impedance matching.

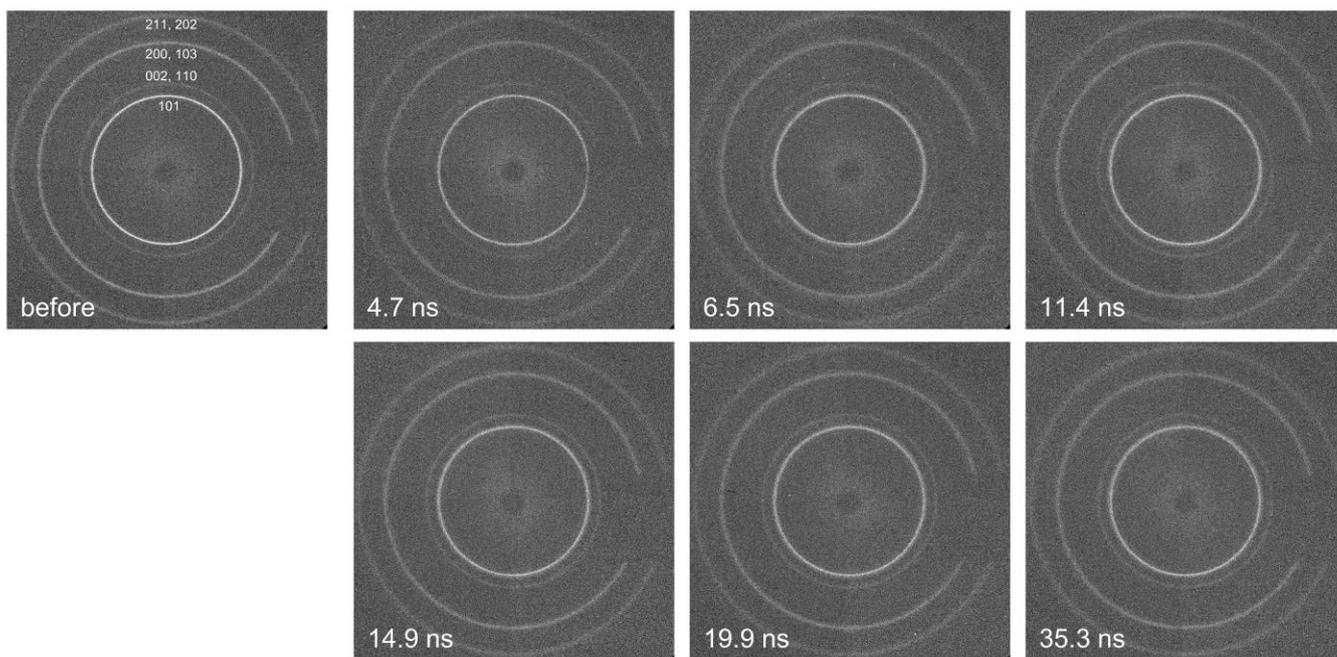


Figure 5-9. TR-XRD images of shock-loaded 3Y-TZP.

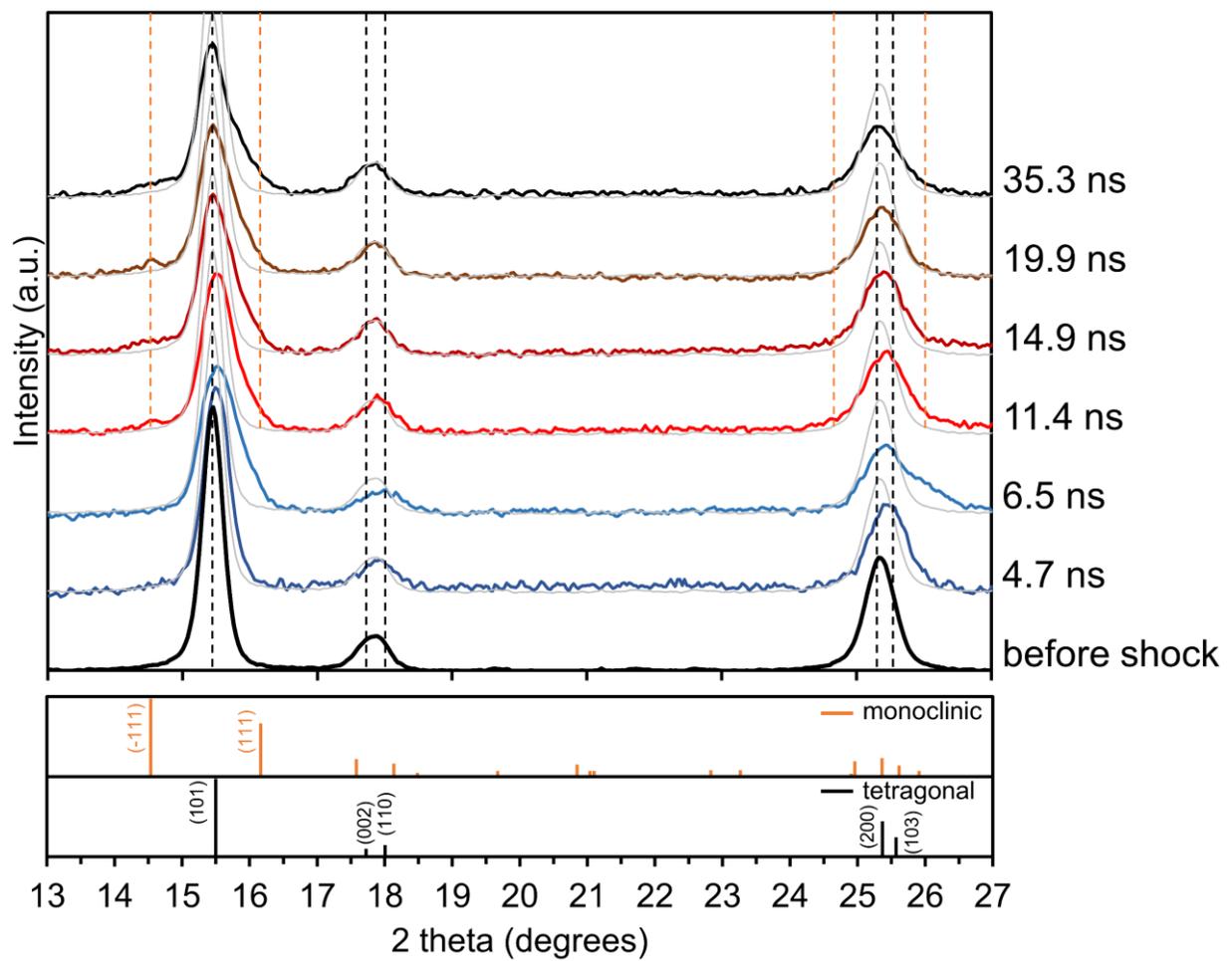


Figure 5-10. TR-XRD pattern change of 3Y-TZP under shock-loaded condition.

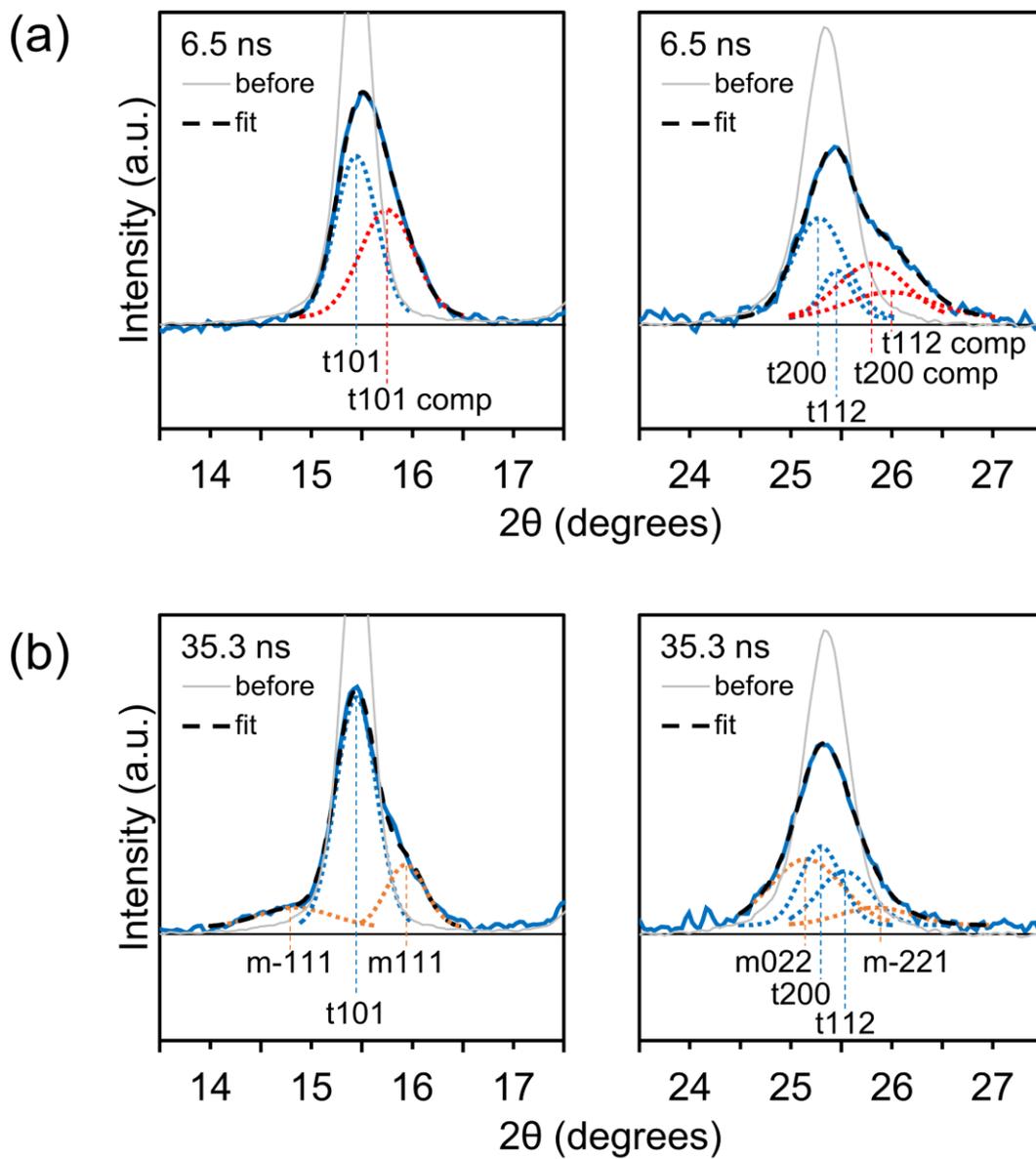


Figure 5-11. Fit of the TR-XRD at 6.5 ns and 35.3 ns.

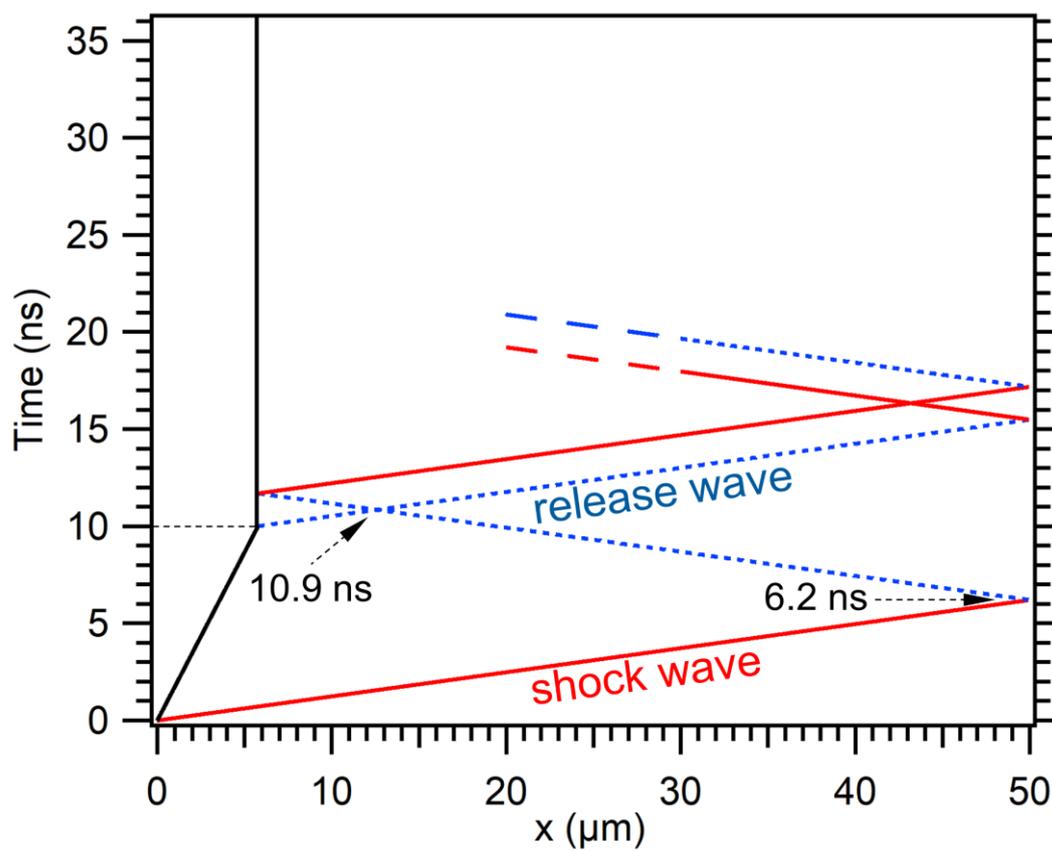


Figure 5-12. $x-t$ diagram of the 3Y-TZP.

Table 5-1. Lattice parameters of compressed monoclinic and orthorhombic phase obtained by Rietveld refinements.

time (ns)	m (compressed)					ortho-I				<i>Rwp</i> (%)
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	<i>V</i> (Å ³)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å ³)	
6.5	5.114(7)	5.186(2)	5.248(8)	98.69(12)	137.5(2)	4.950(11)	5.155(11)	5.044(13)	128.7(2)	19.5
12.6	5.093(9)	5.193(12)	5.241(12)	98.11(17)	137.2(2)	4.990(8)	5.182(8)	5.067(11)	131.0(1)	21.3
15.4	5.096(7)	5.223(9)	5.231(9)	98.34(10)	137.8(2)	5.023(13)	5.218(18)	5.094(19)	133.5(2)	16.6
32.0	5.128(7)	5.196(9)	5.249(7)	98.39(9)	138.3(2)	5.099(26)	5.224(31)	5.088(35)	135.5(4)	15.8

本研究は、衝撃に対する鋳物の結晶構造変化挙動を解明することを目指し、放射光時間分解 X 線回折法とレーザー衝撃圧縮法を用いてその場観察実験を行なった研究である。実験は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 PF-AR (Photon Factory Advanced Ring) で行なった。まず、衝撃実験システムの構築を行ない、その上で、多結晶 Al, ジルコニア, 3Y-TZP (3 mol% yttria-doped tetragonal zirconia polycrystal) の衝撃下での応答を明らかにした。

第 1 章「序論」では、惑星科学において衝突現象を理解することの重要性、鋳物から隕石衝突履歴を考える上での衝撃実験の役割、現在の放射光や XFEL を用いた衝撃実験の現状を記述した。

第 2 章「衝撃圧縮・解放・破壊現象のその場観察実験システムの整備」では、本研究で行なった PF-AR NW14A ビームラインにおける衝撃実験システムの整備について記述した。隕石衝突規模の衝撃圧が発生可能な高強度 Nd:glass レーザーシステム (波長 1064 nm, パルス時間幅~12 ns) を整備し、フラットトップなレーザーの空間プロファイルをターゲット表面位置で得ることに成功した。出力は約 12 J/pulse が得られた。整備した高強度レーザーは放射光時間分解 X 線回折測定システムに同期され、ns の時間分解で衝撃下での X 線回折像を得るシステムが構築された。さらに、レーザー速度干涉計を新たに整備し、衝撃波速度履歴が測定可能になった。以上より、物質内部を伝播する衝撃波速度というマクロな情報に加え、その際の結晶構造の変化というミクロな情報も捉えることができるようになり、衝撃に対する物質の応答を理解するために必要な実験システムが構築された。

第 3 章「レーザー誘起衝撃波の発生とターゲットの状態」では、整備した高強度 Nd:glass レーザーシステムを衝撃用レーザーとして用いた際の試料周り雰囲気の影響、アブレータの影響、衝撃解放後の飛翔現象を把握するために行なった衝撃下での VISAR 測定、時間分解 X 線回折測定から得られた情報をまとめた。高強度 Nd:glass レーザーはターゲット前で一度集光していることから、真空に引かないと空気のブレイクダウンを引き起こすことが分かった。また、ターゲット表面に貼り付けている PET フィルムはアブレータとして働き、PET フィルム表面で衝撃波が発生し、衝撃波は PET フィルム内部を伝播した後に試料へと伝播していくことが分かった。衝撃圧縮の後の解放後のサブ μs の領域では試料が 0.62 km/s の速度飛翔し、CCD 検出器に近づくことが判明した。これらから整備されたレーザーを用いてレーザー衝撃実験を行なう際に、適切な衝撃波を発生させて、適切に現象を理解し解析を行なうために非常に重要な情報が得られた。

第 4 章「衝撃圧縮下での多結晶 Al の結晶粒微細化と結晶配向ダイナミクス」では、衝撃下での多結晶金属の応答を観察するため、多結晶 Al 箔のレーザー衝撃圧縮時間分解 X 線回折測定を行なった結果を記述した。厚さ 50 μm の Al 箔に対し、ns レーザーを $6.6 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ で照射し、 $>10^7 \text{ s}^{-1}$ の歪み速度でピーク衝撃圧 21.7 GPa の衝撃波を試料内部に発生させた。試料に衝撃波が入り始めてから 15.5 ns までの回折パターン変化を観察した結果、衝撃前に同心円上に点のまばらな集まりとして見えていた回折点が衝撃圧縮と伴に同心円方向にわずかに広がり、圧縮過程から微細化がおきていることが観察された。衝撃解放過程で同心円方向に広がった回折線が明瞭にみられるようになり、微細化は解放過程まで連続的に起きていると考えられる。衝撃前から Al 箔は結晶方位分布を示していたが、微細化がおきても X 線回折パターンは同心円方向に強度分布を持ち、方位分布解析からも結晶配向性が保たれることが分か

った。本実験で発生された程度の衝撃波によって金属多結晶が微細化される際、結晶方位がランダムになるのではなく結晶配向性を保ったまま微細化がおきることが明らかになった。

第5章「ジルコニアの衝撃下での構造相転移」では、ジルコニアと3Y-TZPに対して、レーザー衝撃実験を行ない、衝撃下での構造変化過程を時間分解XRDを用いて観察した結果を記述した。ジルコニアは14 GPa、3Y-TZPは27.7 GPaの衝撃圧縮を受けていることがVISAR測定から確認された。ジルコニアは衝撃下で直方晶-I相に相転移し、衝撃圧縮の解放と伴にもとの単斜晶相に戻ることが明らかになった。圧縮の際、単斜晶相は $V/V_0 = 0.948$ までしか圧縮されず、静的圧縮の場合とほぼ同程度の圧縮を受けると相転移することが明らかになった。一方で、3Y-TZPでは、正方晶相が27.7 GPaの衝撃を受けて圧縮されても相転移を示さないことが明らかになった。圧縮過程での相転移が見られなかった一方で、正方晶安定化ジルコニアの場合は、破壊過程で単斜晶相に部分的に相転移することが明らかになった。

本研究では、衝撃下での現象を正確に把握するために、隕石衝突規模の衝撃を与えた際の圧縮過程から解放過程まで観察可能な実験システムを構築した上で時間分解X線回折による構造変化の直接観察を試みた。複雑な衝撃現象を一つ一つ理解していくには、衝撃波や検出系を的確に制御し、正確なデータを得て、得られたデータを丁寧に解析することが大切であると考え。惑星科学において、鉱物の衝撃による相転移を把握することは衝突履歴を紐解く情報源になるが、衝撃下での構造ダイナミクスを理解するには、まずは相変化挙動を把握することが重要である。従来の実験では相変化挙動の詳細は未解明であることが多く、本研究の様な衝撃下でのその場観察手法が重要な役割を果たす。今後さらに、本研究と同様な実験結果が様々な鉱物に対して得られることで、衝撃下での挙動に関する更なる理解が進むことが期待される。

謝辞

本研究を進めるにあたり、指導教員として研究全体を通してご指導頂いた筑波大学生命環境系 興野純准教授に改めて感謝申し上げます。また、高エネルギー加速器研究機構の特別共同利用研究員として本研究を進めるにあたり、放射光施設での時間分解実験についてご指導頂いた高エネルギー加速器研究機構 野澤俊介准教授に感謝いたします。レーザー衝撃圧縮下での時間分解 X 線回折実験の全般について細部にわたりご指導頂いた一柳光平特任准教授に心から感謝いたします。

本研究は、日本学術振興会特別研究員として JSPS 科研費 18J11126 の助成を受けて行なわれました。また、高エネルギー加速器研究機構での放射光実験は、Photon Factory の共同利用実験課題の T (大学院生奨) 型課題 (課題番号 2017T002) で行なわれました。

本研究で NW14A ビームラインに整備した高強度レーザーシステムは東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所の中村一隆准教授から提供して頂きました。高強度レーザーシステムの整備には Amplitude の佐々木岳人氏にご指導、ご協力頂きました。ビームラインでの作業は、野澤俊介准教授、一柳光平特任准教授に加え、高エネルギー加速器研究機構 深谷亮特任助教にご指導いただきました。ジルコニア試料はノリタケカンパニーリミテドの犬飼浩之氏に作製頂き提供して頂きました。改めて感謝申し上げます。

お名前を挙げさせて頂いた方以外にも博士課程での研究生活の中でたくさんの方々にお世話になりました。皆様のご支援、ご協力のもと研究を進めることができ、多くを学ぶことができたことに感謝いたします。最後に、博士課程での生活を支えてくれた妻に心から感謝いたします。

令和 2 年 1 月
高木 壮大