

超高压力技術に関する研究

(第 1 報)

1 9 8 0

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第25号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1. 1 研究概要.....	1
1. 2 研究構成員.....	3
1. 3 高圧力研究会.....	3
1. 4 執筆分担.....	4
2. 材料合成用超高圧装置の大容量化に関する研究	5
2. 1 研究課題の背景.....	5
2. 2 ベルト型超高圧装置の概念.....	5
2. 3 ベルト装置の大容量化設計.....	7
2. 4 ベルト型装置の試作.....	13
2. 5 FB-75計画とその予備的検討	28
2. 6 材料合成用大型超高圧装置の開発に関する今後の問題点、発展の方向.....	30
3. ダイヤモンドアンビル型高圧装置の開発研究	32
3. 1 緒 言.....	32
3. 2 装置設計.....	32
3. 3 圧力・温度同時測定法の開発.....	40
3. 4 ダイヤモンドアンビルセルの応用実験.....	43
3. 5 まとめ.....	46
4. 計測及び物性	48
4. 1 圧力場における固体構造の研究.....	48
4. 2 X線発生及び計測システム.....	49
4. 3 高圧下X線構造解析の二、三の結果.....	65
4. 4 今後の問題点及び発展方向.....	69
5. 今後の問題点及び将来の課題	72
6. 研究成果	74
6. 1 発表論文.....	74
6. 2 特許出願.....	75

1. 研究概要及び構成

1.1 研究概要

超高压力ステーションは、昭和52年5月に発足した。それ以前に組織化された15の研究グループは、各々研究目標として特定の材質をとりあげている。超高压力ステーションは、それらと異なり、研究の中心的目標を研究手段、すなわち超高压力の開発においている。

固体物質の超高压下の挙動に関する研究は、今世紀前半の、ブリッジマンの先駆的業績に基礎をおいている。ブリッジマンの主要な研究結果は、固体の室温付近におけるP-V関係と電気抵抗の圧力変化に要約される。このような、超高压下の現象論的理解は、1960年代に至って、X線回折、光物性、磁性、メスバウアー吸収、中性子線回折、NMR、ESR等様々な超高压下の物性測定手段の開発によって、より本格的な研究へと移行、発展した。

また、同時にGE社の研究グループをはじめとする、数多くの研究者が、それまで未開拓であった高温高压領域での物質合成研究を開始した。これは1960年代に、ダイヤモンド、立方晶BNのごとき新材料の工業的生産を可能にした。また、この技術を応用、発展させることによって、地球深部特に上部マントルの構成物質や、その物性に関する理解が急速に深まった。高温高压での物質合成の多くは、低密度→高密度変態を利用している。この点では、ブリッジマンのP-V関係の研究が一つの基礎となっているのは事実である。ただし、ブリッジマンの実験によれば、炭素を室温下で160kbまで加圧してもダイヤモンドへの相転移は起こらなかった。これは、高密度化転移に際し反応速度論的制限があることを物語っている。この理由によって、現実には高温と高压の結合が数多くの物質合成に必須の手段となっている。

以上の背景のもとに、無機材研はその発足当初から超高压関係の研究をとりあげてきた。それは、高温高压状態が、従来にない機能、特性をもつ新材質の創製につながるという認識をもって

たことによるのは疑いない。我々の研究も、第一の重点は、高温高压下の材料合成に関連する装置及びシステムに関する点にあるのは当然といえよう。

従来から、様々な形式の高温高压装置が開発されており、加圧空間の種別からすれば、準2次元(ブリッジマンアンビル)、円筒及び類似形状(ピストンシリンダー、ベルト、ガードルなど)、正4面体(テトラヘドラルアンビル)、立方体(キュービックアンビル)、8面体(分割球アンビルなど)などが知られている。またこれらの装置の最高発生圧力を更に向上させる目的で、多段形式にすることも知られている。例えば、川井ら阪大グループの開発した6-8アンビルなどがそれにあたる。

これらの装置は、各々特色があり実験目的に応じて各種を用いるのが理想的である。しかし、高压装置に関する技術は、いずれも完成したものではなく、様々な改良によって応用範囲や発生圧力の向上が達成しうる余地を残している。

高温高压状態における材料合成が究極として目指す方向に、新しい特性、機能をもつ材質の創製をかかげるならば、超高压下の単結晶育成が大きな課題として浮上する。なぜならば、1960年代から世界各所の高压実験室で、1000を越える新化合物や高压安定相が確認されたが、ほとんどの試料が微細な結晶であるため、かろうじてX線構造解析をはじめいくつかの物理的測定がなされているに過ぎない。このような現状をみると、なるべく広範囲にかつ確実に基本的物性を明らかにする上で、大型単結晶試料の要請は非常に強い。

これに答える目標として、我々は材料合成用高温高压装置の大容量化をとりあげた。この課題は、いわばあらゆる形式の超高压装置に関して共通のものであって、この限りにおいては様々な選択が可能である。しかし、一方、ダイヤモンド、立方晶BNのように現実に工業生産がなされている側面も考慮するならば、大容量装置であって、しかも設備、運転コストが比較的安価と見込まれ

る系列について重点的に研究することはより望ましい。このような条件を考慮に入れたとき、GE研が開発したベルト装置を更に発展させることが極めて重要であると考えられた。

以上の認識により、我々は後に詳述するように、ベルト型装置の大容量化を第1のテーマとした。ベルト型装置に関する基本的な思想及び設計理念は、発案者であるHall^{1~3)}がある程度まとめてはいるが、現実的に大容量化をいかにはずすべきかというような問題に照らしたとき、その解析や試行結果に関する総括はむしろ不十分である。その後、この系列に属する装置の改良に関する研究も多少みられるが、大容量化という見方からすれば、ほとんど見るべきものがない。

このような現状に基づいて、我々がなさねばならない領域は相当に広範囲にわたり、問題のすべてがもれなく克服されたとは決していえない。しかしながら、本報告において総合的にベルト装置における大容量化への技術的検討がなされ、今後の発展に対しても数多くの知見を与え得たものと考えられる。

ひるがえって、主として固体物質を中心とし、それらに外部条件として、超高压を加えた場合どのように物質が応答するかという問題は、ブリッジマン以来基本的な命題である。これに答えるには、より超高压領域が発生できる装置の開発、すなわち超高压発生に関する技術が重要である。しかも、超高压の発生は同時に圧力計測やその他の計測の問題と深く関連している。測定及び制御手段をとまわらない超高压発生は、必然的に適用範囲が限られてしまう。

このような観点にたった超高压領域の開発は、例えば6-8アンビルなど多段化技術^{4,5)}、単結晶ダイヤモンドアンビル^{6,7)}、焼結ダイヤモンドチップ付ドリッカマーアンビル⁸⁾などにより、近年めざましく発展した。特に単結晶ダイヤモンドアンビルにおける、ルビー測圧法の開発⁹⁾は、それまでの圧力スケールに大幅な変更をもたらす契機となった。例えば、GaPの金属化転移は6-8アンビルで約500kbと推定されていたが、210kbまでさげるべきだという結果がルビー測圧法により得られた。¹⁰⁾ 更に、ダイヤモンドアンビルの圧力発生限界の向上がはかられ、最近では少なくとも1.7Mbに達したという報告もある。¹¹⁾

ダイヤモンドアンビルの特徴は、高い圧力発生限界、可視部を中心とする広い波長領域での透過性、X線γ線などに対する低吸収性などがあげられる。この特徴は、それまで不可能であった種々の物性測定手段を、超高压下で行うことができるという点で大きな意義がある。このような、広範囲の適用性を考慮すると、ダイヤモンドアンビルに関する技術の開発は、現時点において重要な課題であるといえる。

このような認識に基づいて、我々は当ステーション発足の時点から、ダイヤモンドアンビルを利用した超高压発生技術の開発を大容量化とともにサブテーマの一つにとりあげた。本課題についても、研究は中途の段階にあり、なお開発を必要とする部分が少なくないが、200kb以上の圧力発生が可能なクランプ式無機材質研型セルのごとき適用範囲の広い新しい装置の開発に成功したほか、いくつかの発展性のある研究がなされたことは後述の結果で明らかにされるであろう。

ダイヤモンドアンビルの技術と相補的な関係にある課題は、超高压下の圧力、温度、諸物性の測定手段の開発である。これには種々の方向が考えられるが、我々は当所で相当な人的ひろがりをもつX線結晶学の専門家の協力をあおいだ。もともと、X線研究者の間では、X線源の強力化とそれを利用したその場解析、早い時間で変化する相転移、破壊現象の追跡すなわち、高時間分解能化という方向が検討されていた。その場解析のうちでも、ダイヤモンドアンビルによる超高压下のX線回折は、微小試料を扱うがために、強力線源と高感度高分解能X線検出器を必要とする。これらの特有な技術的要請は、高時間分解能化と非常に関連が深い。

また高圧の立場からみたとき、固体物質のP-V関係を、結晶格子あるいは更に原子座標によって理解することは、あらゆる物性測定の基礎として重要であり、圧力誘起相転移の研究上も極めて有効である。この点で超高压下のX線回折法の開発は、上記の目的を最も直接的に取扱う手段を開拓することになる。

以上の観点にたつて、我々は強力X線源と半導体検出器を組合せたX線回折システムを試作し、粉末法のみならず、単結晶自動回折が可能な方向へ検討を行いつつある。また、これらの研究は、

近い将来我国で実現するシンクロトン軌道放射を利用した、より強力なX線源の利用を可能とするような関連技術、例えばEXAFS、吸収端微細構造、ミリ秒オーダーの高時間分解能検出器などの手段の開発に関連している。これらについても、ほとんどの課題が開発段階にあり、研究は終了していないが、着手以来、3か年を経過した現時点で中間報告をとりまとめるのも意義があると考えられる。

超高压ステーションの設立趣旨は、各15研究グループの独自の研究を支援し、特に超高压のごとき開発性の高い研究手段を実現することによって全体の研究レベルの向上をはかることにある。本報告では、詳細にわたる各研究グループとの協同研究の内容にはほとんど触れない予定である。これはいずれ、各グループの研究報告書で個々に詳細に述べられるであろうから、重複をさけるべきだと考えたためである。あるいは、それゆえに、我々が開発しつつある超高压技術が、どのような具体的成果に結びついているかを把握しにくい点があるかもしれない。これらを考慮し、我々の行っている開発の意義がどのような研究と直結しているかについても簡単にふれるよう留意した。

参考文献

1) H. T. Hall, Rev. Sci. Instr., 31, 125(1960)
 2) H. T. Hall, "Progress in Very High Pressure Research" F. P. Bundy et al, eds., John Wiley

and Sons(1960)
 3) 日本特許出願公告昭36-23463
 4) N. Kawai and S. Endo, Rev. Sci. Instr., 41, 1178(1970)
 5) M. Kumazawa, High Temp. High Pressures, 5 599(1973)
 6) P. M. Bell, H. K. Mao, "Year Book Carnegie Institution" Geophysical Lab., 1976
 7) J. D. Barnett, S. Block and G. J. Piermarini, Rev. Sci. Instr., 44, 1(1973)
 8) K. J. Dunn and F. P. Bundy, Rev. Sci. Instr., 49, 365(1978)
 9) G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, J. Appl. Phys., 46, 2774(1975)
 10) S. Block and G. J. Piermarini, Phys. Today, 44, (Sept. 1976)
 11) H. K. Mao et al., Rev. Sci Instr., 50, 1002(1979)

1.2 研究構成員

- 超高压力ステーション 昭和52年5月発足
 総合研究官
 福長 脩 (昭和52年5月～現在)
 主任研究官
 山岡 信夫 (昭和52年5月～現在)
 中沢 弘基 (昭和52年5月～現在)
 下村 理 (昭和52年12月～現在)
 客員研究官
 小泉 光恵 (昭和53年4月1日～現在)
 吉川 昌範 (昭和51年4月1日～現在)
 末野 重穂 (昭和51年1月1日～現在)

1.3 高压力研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
17	53. 3. 9	高压X線回折	岩 崎 博 (東北大学教授) 藤 城 郁 哉 (名古屋大学教授) 妹 尾 允 史 (名古屋大学助手)
18	53. 6. 19	高压研究における光学顕微鏡の利用	坪 井 誠太郎 (日本学士院会員) 末 野 悌 六 (末野研究所長) 飯 山 敏 道 (東京大学教授) 石 岡 孝 吉 (名古屋大学教授) 小 松 啓 (東北大学教授)
20	53. 12. 18 19	ダイヤモンドアンビルの開発と応用	箕 村 茂 (東京大学助教授) 秋 本 俊 一 (東京大学教授) 八 木 健 彦 (東京大学助手) 藤 井 保 彦 (東京大学助手) 辻 和 彦 (東京大学助手)

回	年月日	議 題	出 席 者
			竹内 慶夫 (東京大学教授) 久米 昭一 (大阪大学教授) 宮本 欽生 (大阪大学助手) 小野寺 昭史 (大阪大学助教授) 酒井 ノブ子 (東邦大学助手) 谷口 吉弘 (立命館大学助手) 末野 重穂 (筑波大学助教授) 若槻 雅男 (筑波大学教授) 竹村 謙一 (東京大学) 吉川 昌範 (東京工業大学助教授) 岩崎 博 (東北大学教授) 彦坂 正道 (都立大学助手)
21	54. 5. 7	大型超高压装置について	小野寺 昭史 (大阪大学助教授) 島田 昌彦 (大阪大学助教授) 若槻 雅男 (筑波大学教授) 吉川 昌範 (東京工業大学助教授)
22	55. 3. 24	軌道放射光による超高压X線回折	高良 和武 (高エネルギー研教授) 床次 正次 (大阪大学助教授) 秋本 俊一 (東京大学教授) 八木 健彦 (東京大学助手) 辻 和彦 (東京大学助手) 末野 重穂 (筑波大学助教授) 若槻 雅男 (筑波大学教授)
23	55. 5. 27	A15型超伝導物質の高圧合成	島田 昌彦 (大阪大学助教授) 小野寺 昭史 (大阪大学助教授) 若槻 雅男 (筑波大学教授) 川村 春樹 (金材技研主任研究官)

1.4 執筆分担

- 第1章 福長 脩
 第2章 福長 脩
 第3章 山岡 信夫, 下村 理
 第4章 山岡 信夫, 中沢 弘基, 下村 理
 第5章 福長 脩

2. 材料合成用超高压装置の大容量化に関する研究

2.1 研究課題の背景

超高压下で新しい高密度相や化合物は数多く発見されている。あるものは 30kb 以下の圧力でも合成可能であるし、ある場合は 100kb 以上必要である。このように対象物に応じて、必要な圧力範囲はまちまちである。それゆえ、あらゆる圧力範囲をカバーする大容量超高压装置が原理的には望ましい。しかし、これでは開発の目標が不鮮明で、現実には適用範囲がごく限られたものとなる危険もある。

図 1 は、現状で到達されている圧力と圧力媒体を含む試料空間体積の関係を示すものである。これからも明らかなように、試料空間の体積と発生圧力の間には強い相関性があり、現実の技術的困難は発生圧力のみならず、大容量化に多く存在する。従来、超高压高温実験を主に推進してきた勢力に地球及び惑星科学者の一団がいる。彼らが主に取扱ってきたのは、高温高压下の相平衡研究で、マントル構造の理解のために精力的になされた Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系などがその代表例である。このための高压装置としては、試料体積よりも圧力発生限界が重要で、200~300kb 領域の装置開発が主流をなしてきた。したがって、ややもする

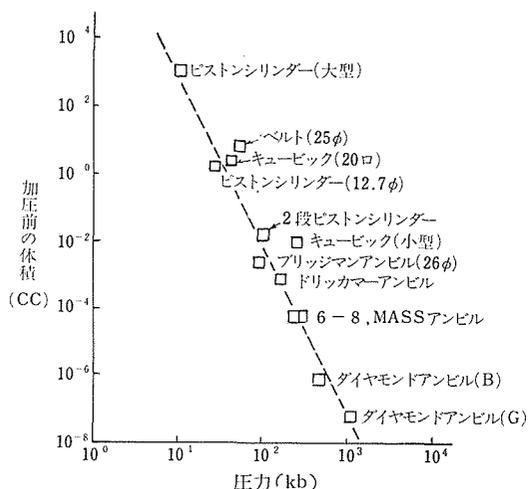


図 1 各種超高压装置の発生圧力と加圧空間体積

と、キュービック装置やそれを多段化した 6-8 アンビルが重要視され、50~70kb 領域での大容量化の問題が軽くみられていた傾向がある。

しかし、50~70kb で合成可能なダイヤモンド、立方晶 BN は優れた特性をもつ工業材料で、研究の対象としては、基礎応用の両面から更に探求すべき内容をもっている。特にこれらの単結晶や焼結体は、今後の応用上の発展も期待され、これらの研究に大容量装置は不可欠である。

このような諸点を考慮するとき、50~70kb 領域での大容量化が最も適しているベルト型装置の研究こそは、現時点で我々にとって最も緊急性があり重要な課題であると考えられた。

2.2 ベルト型超高压装置の概念

ベルト型装置とは、Hall によって 1960 年に発表された、一軸式の加圧装置で、一對のテーパアンビルと、環状シリンダーから成る装置である。図 2 は Hall の装置の断面図で、アンビルとシリンダーのテーパ部に圧縮性ガスケットを配置したが、一つの特徴である。ベルト装置は一軸加圧によって圧力を発生するので、単動式プレスが使用でき、構造も比較的単純で操作性もよい。当初、圧力上限は 100kb と称されていたが、その後の基準点の変更を考慮すると、60~70kb が上限である。

ベルト装置は、現在に至っても、GE 社などにおける工業用ダイヤモンド生産の主力装置として稼働していると考えられる。GE 社では Hall の原設計装置を約 5 倍程度大型化した、内径 2' ぐらいの装置を用いていると思われるが、これについては全くデータが公表されていない。後述するように、ベルト装置の大容量化には、種々の解決すべき問題点があり、単に Hall の設計をスケールアップすることはできない。

図 3 は、ベルト装置の設計概念で最も基本となるテーパアンビル及びダイと可縮性ガスケットの機構を考えるための模式図である。簡単のために、アンビル及びダイテーパは軸線に対して同一

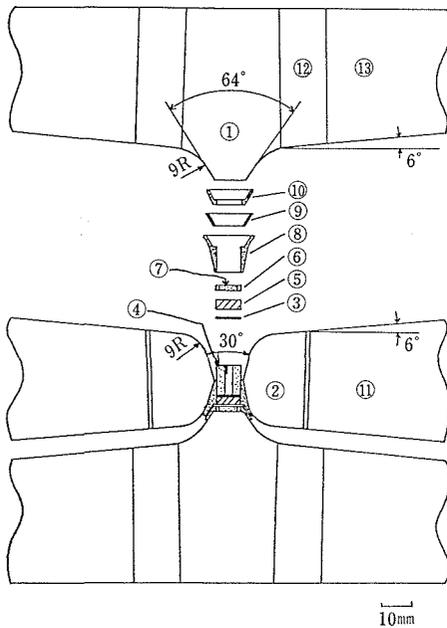


図2 Hall型ベルト装置断面図
 ①WCアンビル, ②WCダイ, ③Mo板, ④パイロフィライト反応容器, ⑤鋼プラグ, ⑥通電板, ⑦絶縁板, ⑧パイロフィライトガスケット, ⑨ニッケル板, ⑩パイロフィライトガスケット, ⑪シリンダー縮付リング, ⑫, ⑬アンビル縮付リング

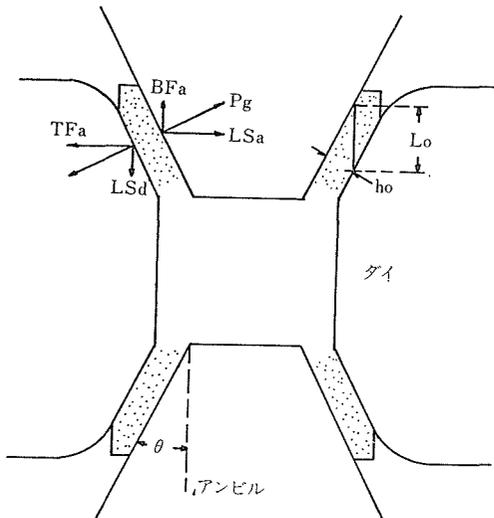


図3 ベルト装置概念図
 L_0 ; 幾何学的ストローク (片側), h_0 ; ガスケット初期厚さ, P_g ; ガスケットの圧力, LSa ; アンビルサポート, LSd ; ダイサポート

に θ とし, テーパー面に初期厚さ h_0 の可縮性ガスケットがおかれているとする. 上下のアンビルは, 加圧にもなって, お互いに接近し, 試料部の圧力を高めると同時にガスケット内部にも圧力を発生する. ガスケットの外周部の圧力は大気圧であるから, ガスケットには大きな圧力分布が生じている. ガスケットの圧力分布は, その最大剪断強さ $\tau(P)$ と厚さ h の関数で与えられ, $\tau(P)$ が大または h が小の条件で圧力分布は大きくなる.

一方アンビルのストロークは片側で, 幾何的に $L_0 = h_0 / \sin\theta$ で制限され, 現実にはガスケット厚さが零にはならないので, ガスケットの変形量を Δh とするとき, $L_e = \Delta h / \sin\theta$ で片側ストロークが与えられる. ガスケットの内圧分布, 剪断強さを与えたとき力学的につり合うガスケットの最大厚さは一義的に与えられ, 厚さがそれより大きいときは, ガスケットが変形, 流動して, 厚さが釣合値まで減少する. したがって, ガスケットの初期厚さは, 無制限にはとれず, おのずと限られたものとなる.

Hallは実質的にストロークを増加する手段として, (1)鋼板を中間におくサンドウィッチガスケット, (2)アンビルテーパ角の選択を採用した. サンドウィッチガスケットは, 思想的には鋼板を介した可縮性ガスケットの釣合厚さは, 各々の厚さを独立に考えられるとしたもので, 鋼板の変形が無視できれば成立つが, 現実には鋼板も変形して, 実際上効果があるとは考えられない.

このように, テーパーガスケットに帰因するアンビルストロークの制限を受けるにもかかわらず, ガスケットを用いる理由は, アンビル及びダイのテーパ面を通じて生ずる力を, 側圧支持力として利用したいがためである. 例えば, アンビル先端には試料の内圧に対抗して, 大きな圧縮応力が生ずるが, 図3でみられるように, テーパー面から, 圧縮軸に直交した力の成分 LSa が働くなら, アンビルの耐圧縮力が向上する. この寄与は, 最も単純に円筒の軸圧縮応力を P_0 , 一様な側面圧を P_s としたとき, 実質的に $P_0 - P_s$ の軸応力が加わったのと同様と考えられる. 同様にして, ダイを軸方向から圧縮する成分 LSd は, ダイの補強力として有効である.

ベルト装置は, 単純にいえば, テーパー面にガスケットを配置して, アンビルストロークを犠牲に

するが、LSa, LSd の補強力をアンビルとダイの各々に与えて、装置の発生圧力上限の向上をはかったといえる。

2.3 ベルト装置の大容量化設計

2.3.1 形状設計

Hall以後、ベルト装置に関し多少改良をはかった研究、あるいはガードル装置のごとく形状を多少変更したもの、100kb 以上の圧力領域に拡張した装置などが公表されているが、いずれも断片的で性能がどの程度か判定できないものも多い。ベルト系装置の形状はガスケットの問題とも関連しており、それだけをとり出して論ずることはできないが、過去の例を整理しておくことは十分意味がある。

図4は一般のベルト系装置のアンビル及びダイの形状を示すパラメーターで、ほとんどの装置はこのパラメーターによって、形状を定めることが可能である。表1はこれまでに報告された例をまとめたもので、すべてが、ダイ内径15mm以下の例である。また、すべての例で、可縮性ガスケットが配置されている部分に対応するアンビルのテーパ角 ϕ_a は35°以下である。

以上は、アンビルとダイを独立に考えた場合の形状であるが、これにガスケットを配置した場合に重要なパラメーターに、初期のアンビル間距離 T_0 がある。図5は、前述のパラメーターの一部と T_0 、ガスケットの初期厚さ h_0 を示すもので、幾何学的関係から

$$T_0 = l_c - d_c \tan(\pi/2 - \theta) + 2h_0/\sin\theta - 2t_a \dots (1)$$

で表わされる。ただし、 θ はガスケット部分のテーパ角で ϕ 、 θ で表わされる角度を代表している。また一般に、 θ_a と θ_d が違って、ガスケッ

トの厚さが半径方向に変化のある場合は、およそそれらの平均値で評価してよいであろう。

さて、図5のような配置で試料を最高圧まで高めたときのガスケット厚さの変化を Δh とすると、それによるアンビル変位 L_e と初期アンビル間距離の比 L_e/T_0 は

$$L_e/T_0 = \beta(\Delta V/V_0) \quad (2)$$

で表わせる。ただし β は試料部のすき間や、試料のガスケット部への流出、試料部の半径方向の圧力分布などで左右される係数であり、 $\Delta V/V_0$ は試料部の最高圧での平均的な体積圧縮率である。仮に、ピストンシリンダーのように、ガスケット部への試料の流出を考慮しない場合は、 β の値はごく1に近いが、ベルト系では β は1より大きな値となる。

今仮に、最高圧でのガスケット縮み量と初期厚

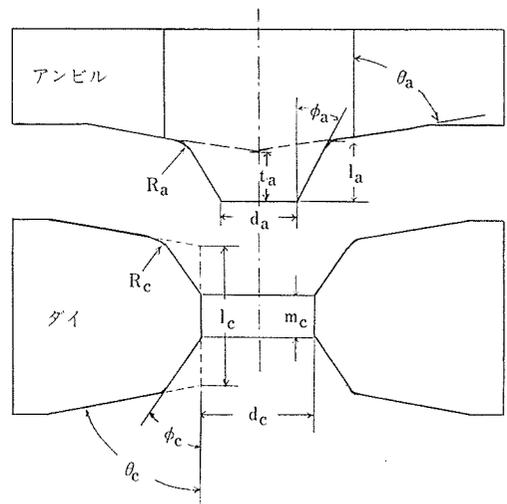


図4 ベルト系装置のダイ、アンビルの形状パラメーター

表1 ベルト系装置の形状パラメーター

	θ_c	ϕ_c	d_c	l_c	m_c	R_c	l_c/d_c	d_a	l_a	ϕ_a	l_a/d_a
Hall	83°	11°	10.16	24.23	0		2.39	8.89	6.35	30°	0.714
Sclar	86°	4°	12.7	21.66	0	4.06	1.70	7.62	10.6	30°	1.39
Young	90°	35°	12.7	25.4	6.35	0	0.5*	12.7	13.0	35°	1.02
Bundy	83°	38°	5.02	23.15	1.77	16.83	0.353*	6.5	23.0	27.5°	3.54
Lorent	40°	35°	10.0	60	3.0		0.3*	7.0	33.28	35°	4.75
FB-13	72°	0	13.0	12.22	5.0	6.0	0.94	10.0	9.2	16.7°	0.92
FB-25	72°	7°	25.0	35.12	0	16.0	1.40	20.0	19.0	20°	0.95

* m_c/d_c の値を用いた。

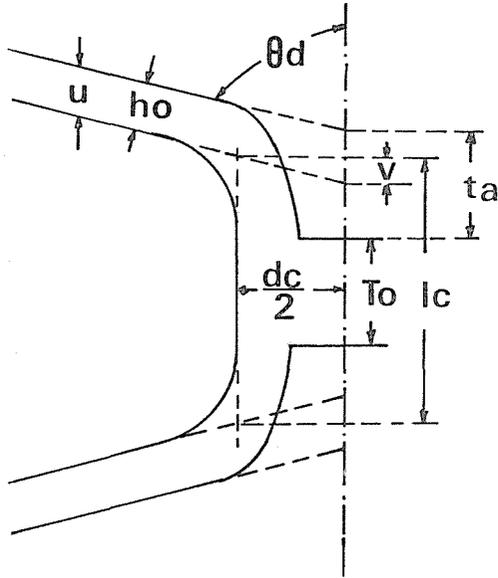


図5 ベルト装置における初期アンビル間距離 T_0 とダイ、アンビルパラメーターの関係

さの関係を $\Delta h = \alpha h_0$ とすると、 T_0 は

$$T_0 = 2\alpha h_0 (\beta (\Delta V/V_0) \sin\theta)^{-1} \dots (3)$$

で与えられる。ガスケットが加圧過程でつり合いを保って縮む場合、その条件を満足する h_0 及び、 α , β , $\Delta V/V_0$ が求められれば、 T_0 は決定できる。一方(1)式で、 l_c , d_c 等を定めれば、 t_a が決まる。

ベルトの形状因子のうち、 d_c は最初に与えられるものであるが、その他ガスケット部テーパ θ 、及び l_c , h_0 , T_0 , t_a は前述の α , β , $\Delta V/V_0$ などを考慮に入れて決定すべきものである。また、特に h_0 がつり合い条件を満足するかどうかは、別に検討することができる（ガスケット設計の項で述べる）ので、形状因子としては θ , l_c , T_0 , t_a が特に重要である。

前述したように、Hallをはじめ過去のベルト装置の設計者は、ガスケット部テーパは 30° 付近にしている例が多い。このようないわば常識に反して、ガスケット部のテーパ角をもっと大きくしたらどのような結果が得られるであろうか、図6はその両者を比較した概念図で、(a)はテーパ角約 30° の場合、(b)は 72° の場合を示す。(b)の場合の特徴は、アンビルのテーパ角を2段にとって、その各々にガスケットが作用している点である。(b)の例では、有効ストロークは明らかに減少する。ガスケット部のテーパ角を 30° から 72° に増すと、必

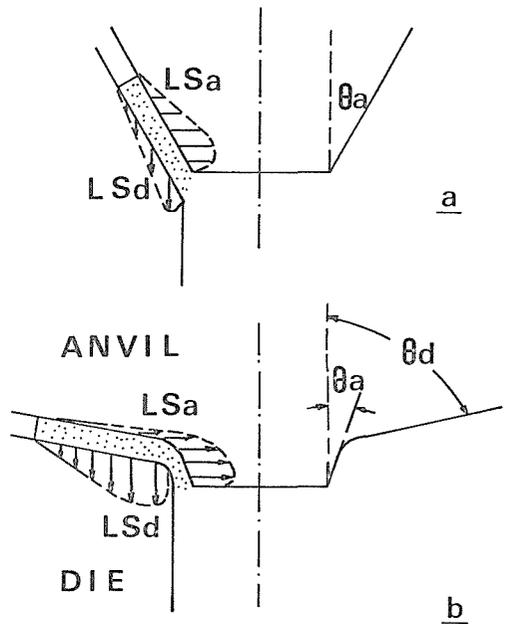


図6 Hall型ベルト(a)及び2段アンビルテーパ(b)における LS_a , LS_d の分布

要なガスケット圧縮量は $\Delta h(72^\circ) = 1.9\Delta h(30^\circ)$ となるから、ガスケットの厚さが同じなら、ストロークは約 $1/2$ である。

この、ストローク減少に対する補償処置は、より理想的なガスケット材料を探索するか、または、ガスケット径を2倍以上に大きくすることで解決できる。図6(b)のように、アンビルテーパを2段にとり、急な θ_a の部分に生ずる圧力は主にアンビルの側圧支持 LS_a に作用させ、ゆるやかな θ_d のテーパ部は主にダイの側圧支持に作用させる方針は、 LS_a と LS_d を同時に効果的に発生させ得る。これが、単に θ_a のテーパでは LS_a は、 $LS_a = P \cos\theta_a$ ゆえ、大きくなるが、 LS_d は、 $LS_d = P \sin\theta_a$ で θ_a が小さな角度であるほど小さくなる。

以上は、いわばアンビル及びダイテーパに関する形状であるが、この他に、特に装置の大容量化に伴って生ずる、部材コストの低減化は大きな問題である。図7はベルト装置の全体構成を示すものである。このうち、消耗の可能性のあるアンビル、ダイは必要最小限度小型化することが望ましい。すなわち、図において d_c , d_a は与えられたものとして、 D_c , D_a , H_c , H_a などをいかに最小限度におさえるかが問題となる。したがって、 $k_c = D_c/d_a$, $k_a = D_a/d_a$, D_c/H_c , D_a/H_a などのパラメ

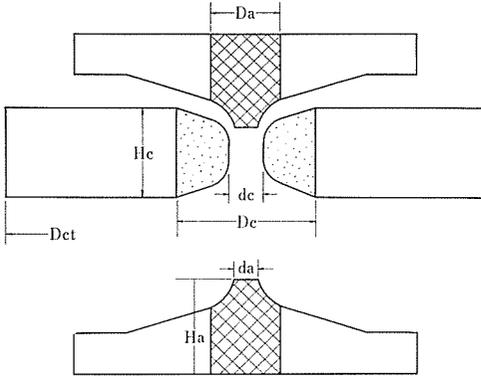


図7 ベルト装置の形状パラメーター

ーターを最小にするような設計が重要である。またこれ以外にも、シリンダーの全外径 D_{ct} と内径の比, $k_{cl}=D_{ct}/d_c$ もプレスコストに関する重要なパラメーターである。

2.3.2 多重シリンダーの設計

前節において、シリンダーの内径 d_c 、最高圧力 P_1 を与えた際に、シリンダーの全径 D_{ct} 、補強リングの配置などに関して設計する必要がある。多重シリンダーの設計は、まず無限円筒近似の応力歪み計算を行い、それを更に、有限要素法などによって精密化させる場合と現実装置の挙動から適合度を考察する場合があります、いずれも必要である。本節においては、まず無限円筒近似について取扱う。

軸対称の厚肉円筒における歪と応力の関係は

$$\epsilon_\theta = 1/E \{ \sigma_\theta - \sigma_r/m \} = u/r \quad \dots\dots(4)$$

$$\epsilon_r = 1/E \{ \sigma_r - \sigma_\theta/m \} = du/dr \quad \dots\dots(5)$$

ただし、 ϵ_θ 、 ϵ_r は各々周方向、半径方向歪、 E はヤング率、 m はポアソン数、 σ_θ 、 σ_r は各々周方向、半径方向応力、 u は r 面の半径変位として、上式のように表わせる。これをつり合の式、

$$r(d\sigma_r/dr) + \sigma_r - \sigma_\theta = 0 \quad \dots\dots(6)$$

に代入し、境界条件を与えると、応力及び変位は半径の関数として解ける。

内径 R_1 、外径 R_2 のシリンダーに内圧 P_1 が加わった場合の内壁 $R=R_1$ での応力及び変位は

$$\sigma_\theta = A(21)P_1 \quad \dots\dots(7)$$

$$\sigma_r = -P_1 \quad \dots\dots(8)$$

$$u = (P_1 R_1 / E) (A(21) + 1/m) \quad \dots\dots(9)$$

と表わせる。ただし、 $A(21) = (K(21) + 1) / (K(21) - 1)$ 、 $K(21) = (R_2/R_1)^2$ である。今 $B(21) =$

表2 内外圧を受ける単肉無限円筒の応力と変位

$$P_2 = 0$$

P	σ_θ	σ_r	u
R_1	$A(21)P_1$	$-P_1$	$(P_1 R_1 / E) \{ A(21) + 1/m \}$
R_2	$2P_1 / \{ K(21) - 1 \}$	0	$(2P_1 R_2 / E) \{ K(21) - 1 \}^{-1}$

$P_1 = 0$			
R_1	$-B(21)P_2$	0	$-(P_2 R_1 B(21)) / E$
R_2	$-A(21)P_2$	$-P_2$	$-(P_2 R_2 / E) \{ A(21) - 1/m \}$

ただし $K(21) = (R_2/R_1)^2$ 、 $A(21) = \{ K(21) + 1 \} / \{ K(21) - 1 \}$ 、 $B(21) = 2K(21) / \{ K(21) - 1 \}$ 、 E ; ヤング率、 m ; ポアソン数、 P_1 ; 内圧、 P_2 ; 外圧

$2K(21) / (K(21) - 1)$ で $B(21)$ を定義すると、内圧 P_1 、外圧 0 及び外圧 P_2 、内圧 0 の二つの場合のシリンダーの内外壁、 $R=R_1$ 、 $R=R_2$ での応力と歪みは表2のようになる。 $A(21)$ 、 $B(21)$ などを用いた表式は、材料力学の教科書にはないものであるが、まったく通常の R_1 、 R_2 を用いたものと同等である。後に示すように、いくつかの式の規則性がみやすいので特に用いた。

多重シリンダーでは、図8で示すように、内側シリンダーの外径よりも小さい内径をもつ外側シリンダーを焼ばめまたは圧入して、内側シリンダーに圧縮応力を与える。これは、内圧 P_1 をより大きくするための多用されている技術である。今、図のように Δ の径差のあるシリンダーをはめた場合、内外シリンダーの接触面に一様に P_m の面圧が加わる。この場合の各々の歪は、単純に、内側シリンダーに対して外圧 P_m 、外側に対して内圧 P_m が加わるとしてよいから、各々

$$u(\text{内}) = R_2 / E_1 (-A(21) + 1/m_1) \cdot P_m \quad \dots\dots(10)$$

$$u(\text{外}) = R_2 / E_2 (A(21) + 1/m_2) \cdot P_m \quad \dots\dots(11)$$

の半径変位が生ずる。 Δ はしたがって

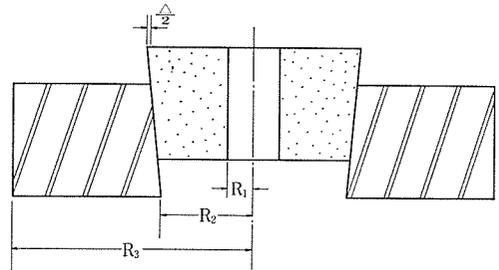


図8 テーブばめ二重シリンダー、 Δ : 縮代

表3 三重円筒の各内壁の σ_θ

R	σ_θ
R_4	$C(514)P_1 + C(524)P_{m10} + C(534)P_{m20} + A(54)P_{m30}$
R_3	$C(513)P_1 + C(523)P_{m10} + C(53)P_{m20} - B(43)P_{m30}$
R_2	$C(512)P_1 + A(52)P_{m10} - B(32)P_{m30}$
R_1	$A(51)P_1 - B(21)P_{m10}$

ただし $K(MN) = (R_M/R_N)_2$ とすると, $A(MN) = \{K(MN)+1\}/\{K(MN)-1\}$, $B(MN) = 2K(MN)/\{K(MN)-1\}$, $C(MLN) = \{K(MN)\}+1/\{K(ML)-1\}$

$$\Delta = 2R_2 P_m \{A(21)/E_1 + A(32)/E_2 - 1/(m_1 E_1) + 1/(m_2 E_2)\} \dots\dots(12)$$

で与えられる. 逆に, P_m の面圧を生ずるには径差 Δ の締代が必要となる. ここで E_1, m_1 は内側円筒のヤング率, ポアソン数である. これらが内外で変らなければ

$$\Delta = (2R_2 P_m / E) (A(21) + A(32)) \dots\dots(13)$$

となる.

図9のように, 3重の締付リングからなる多重シリンダーは, リングIIIに対してIIをはめ, それらにI, Cと順次はめていって構成する. こうしてはめ込んだシリンダーの各面圧を, 図のように $P_{m10}, P_{m20}, P_{m30}$ とすると, 各内壁での円周応

力 σ_θ は表3のように表わせる. ただし, この表では圧縮に寄与するのは, すぐ外側のリングのみとし, 例えば $R=R_2$ での圧縮には P_{m30} の効果を無視している. σ_r についても同様与えることができる. また, P_{m10}, P_{m20} を生ずるのに必要な締付 Δ_2, Δ_3 を求める際には, 例えばIIリングとIIIリングを組合せた場合既に内径が縮んでいることに注意する必要がある. すなわち, II/IIIが組合せた場合の P_{m20} を得る Δ_3 は

$$\Delta_3 = (2R_3 P_{m20} / E) (A(32) + A(53)) \dots\dots(14)$$

であるが, 仮に各リングをあらかじめ別々に加工する場合, IIリングの内径は, $(2R_3 P_{m30} / E) B(43)$ だけ径を大きくしておく必要がある.

3重シリンダーの設計において, 我々は次の手順で作業を行っている. まず, ダイ, 各リング内径及びIIIリング外径, $R_1 \sim R_5$ を与える. 次にダイ内壁の圧縮応力 $-\sigma_\theta = -B(21)P_{m10}$ の値を与える. 次に内圧 $P_1, R=R_2$ での $\sigma_\theta = ST2, R=R_3$ での $\sigma_\theta = ST3$ を与えて, $P_{m20}, P_{m30}, ST4$ ($\sigma_\theta(R=R_4)$), DELTA 1~4を計算する. ここで, DELTA 1はダイ内壁の組合せ時の変位, 他は各面圧を生じるための締代である.

問題は, 応力計算を σ_θ のみでよいかという点と, 仮にそれで良いとしても, 応力の限界値をどう決定するかということにある. σ_θ を基準とするのは, 破壊が最大主応力によって起こるとする最も単純な仮定に立っている. すなわち, σ_θ がある限界値を越えたら破壊が起こると考えるわけである. 多くの締付リングの破断面は軸方向にほぼ平行であり, 主応力の寄与が最も考えやすい. 我々は過去にいくつかのシリンダーの圧入実験を行い, 引張り強さの約70%以内に $ST2 \sim ST4$ の σ_θ が納まるように設計している. これが最適かどうかは, 今後も検討を必要とする.

実際にダイ内壁の圧力がどれぐらいの値となっ

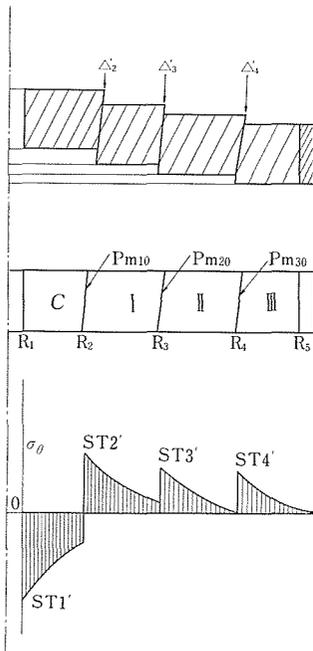


図9 三重シリンダーのはめ合せ時の各部面圧 $P_{m10} \sim P_{m30}$, 及びはめ合せ時(内圧=0)での σ_θ の分布

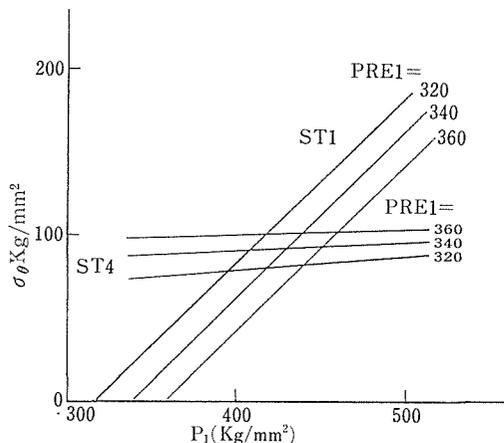


図10 三重シリンダーでのST1, ST4の計算例
ただし, $R_1=25$, $R_2=65$, $R_3=105$, $R_4=170$, $R_g=275\text{mm}$, ダイ; $E_d=5.8 \times 10^4\text{kg/mm}^2$, $m_d=4.65$, 第1~第4リング $E=2.1 \times 10^4\text{kg/mm}^2$, $m=3.3$, $ST2=95\text{kg/mm}^2$, $ST3=83\text{kg/mm}^2$

ているかを知るには、内壁のごく近くの圧力を実測するか、あるいは組合せたシリンダーの変形から推定すべきである。図10は、計算例で、内圧 P_1 、ダイ内壁応力 PRE1 を変化させた場合のダイ内壁の加圧下での周応力 σ_θ 、(ST1)とⅢリング内壁の応力(ST4)の変化を示すものである。実際には内壁の σ_θ (ST1)は、内圧 P_1 の増加とともに著しく増加する。したがって、内圧の P_1 の正確な推定が必要である。

ベルト装置においては、一般的に、ダイ中央部とダイ内壁ではかなり圧力差が生じていると考えられる。また、ダイ内壁は傾斜して上下に広がっているから、単純に無限円筒近似で設計することは危険である。この点については別項で更に検討する。

2.3.3 可縮性ガスケットの設計

2.1で述べたように、可縮性ガスケット (compressible gasket) はベルト型装置のみならず、多面体アンビルなどの超高压装置において重要な役割をはたしている。そもそも、ガスケットは変形によってアンビル変位をもたらす、試料の加圧を可能にすると同時に、ガスケット内部に発生する圧力をアンビル及びダイの補強に用いている。アンビル変位に対しては、ガスケットは自由に変形することが望まれるし、補強効果に対しては、内

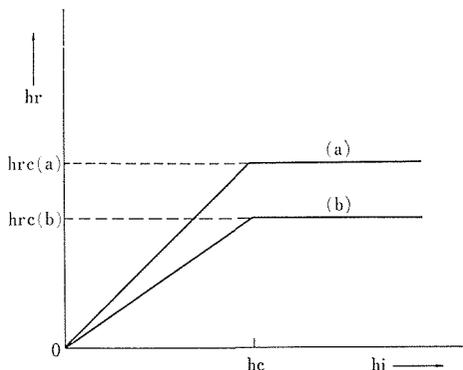


図11 可能性ガスケットでの初期及び残留厚さの関係
(a)理想的な場合, (b)実際の試料

部圧が十分に高いことが望まれる。

ベルト型装置におけるガスケットは、一般に円錐殻状をなしているが、簡単なためまず円板状の形を考える。例えば、ブリッジマンアンビルにはさまれた円板ガスケットに一定荷重を加え、除圧した後、残留したガスケットの厚さ h_r を測定すると、初期厚さ h_0 に対して、図11のような挙動を示す。このガスケットの挙動は一般材料の塑性変形と異なり、 $h_0 > h_c$ の条件では非圧縮性の仮定が成立せず、ガスケットがアンビルの間から流出している。図において、(a)は $h_0 < h_c$ の条件では弾性的に回復が起こる理想的な場合である。しかし一般にガスケット材の降伏点は小さいので、 $h_0 < h_c$ であっても、塑性変形領域で(b)のような挙動を示す。このように、残留厚さ h_r の測定は、簡便にガスケットの非圧縮性限界を知ることができる。ガスケット材としては、 h_c の大きなものが好ましい。

しかし、このパラメーターのみでガスケットの特性を判断することは危険である。図12は模式的に示した3種類のガスケット材の変形挙動である。(a), (b), (c)ともに同じ初期厚さ h_0 をもち、特に(a), (b)は同じ残留厚さ $h_{ra} = h_{rb}$ とする。残留厚さを問題とする限り両者は差がないが、一定応力 σ_0 での変形量 $h_0 - h_f$ は(b)の方が大きい。すなわち、(b)の方が、弾性領域でのヤング率に相当する応力-歪係数が小さく、応力増分に対する変形能が大きい。これは簡単には $(h_0 - h_f)/\sigma_0$ で評価できる量で、 $E_p = \partial\sigma/\partial h$ と定義する。曲線(c)は非圧縮性限界が小さい例で、低応力で流出が開始さ

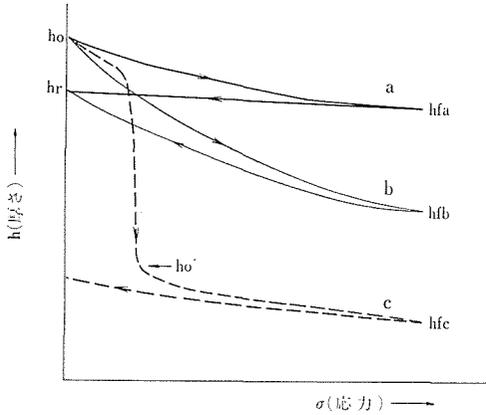


図12 模式的に示した3種の高ケットの変化挙動

れ、一定量流出した後再び圧縮される。高ケットの変形し得る量はおよそ $h_0 - h_f$ で判定されるが、(c)曲線のように流出が起こると高ケット部の内圧が低いまま、試料の圧力を高める結果となるので試料の噴出や、側面支持力の不足によるアンビルなどの破壊が生じやすい。

塑性変形する、非圧縮性を満足する高ケットにおいて、次に考慮しなくてはならない問題に、除圧過程の回復現象がある。再び図12において、(a)曲線の除圧時の $\sigma - h$ 曲線はたっているから、わずかなアンビル変位において、高ケットの内部圧は急激に低下する。これは試料噴出や除圧過程でのアンビル破壊原因として重要なもので、好ましい高ケット材の探索や複合高ケットの研究が行われているが、いまだに決定的なものがない。図からも分かるように、 $(h_r - h_f)/\sigma_0$ の大小でこれがおよそ評価できる。

以上のように、高ケットにおける諸パラメーター、 h_c (または h_{rc})、 $E_p (= (h_0 - h_f)/\sigma_0)$ 、 $(h_r - h_f)/\sigma_0$ などはその性質をきめる重要なものである。

更に、高ケットのベルト装置における挙動を見るため、図13のような平板高ケットとシリンダーの組合わされたものを考える。ピストン a を加圧すると、高ケット部と試料が圧縮され、試料部に P_0 、高ケット部に P_g の圧力が加わる。高ケットとピストンの接した部分の圧力は $P_g = P_s$ とすると、高ケット内部圧力 P_g は P_s から外周の大気圧まで、勾配をもって減少する。この高ケットの圧力分布は

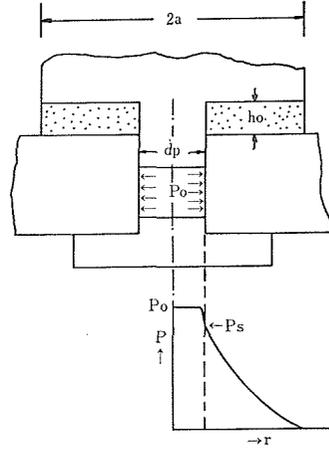


図13 平板高ケットをもつピストンシリンダーとその高ケット部の圧力分布

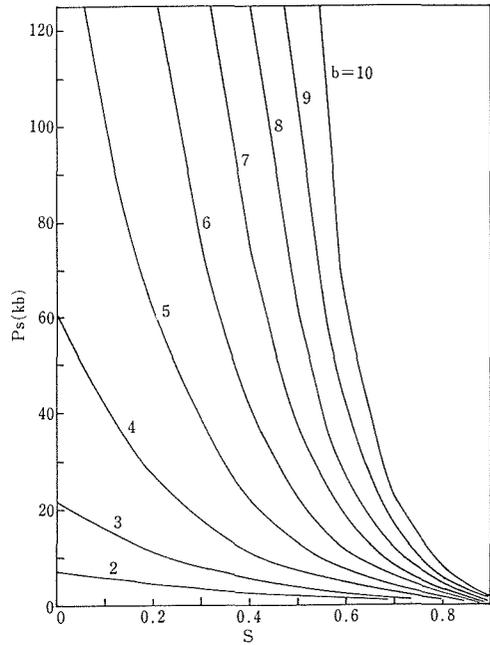


図14 平板パイロフィライト高ケットでのピストン側面圧と形状パラメーター S の関係 (ただし、 $\tau_p = A(p+q)$ 、 $A=0.25$ 、 $q=1.14 \text{ kb}$ を仮定し、 $b=2aA/h$ とする)

$$dP_g/dr = -2\tau(P)h \quad \dots\dots(15)$$

ただし、 a は高ケット半径、 $\tau(P)$ は高ケットの剪断応力、 h は高ケットの厚さであり、 $r=1$ は外周 $r=a$ を意味する。ここで、 $\tau(P) = A(p+q)$ ただし $A=0.25$ 、 $q=1.14 \text{ kb}$ を用いると $P_s = q \{ \exp b(1-s) - 1 \} \quad \dots\dots(16)$

ただし、 $b=2aA/h$ 、 $s=d_p/2a$ (d_p =ピストン径)で表わされる。 b 、 q を与えて上式を計算すると、図14のような、 b と P_s の関係が得られる。また全荷重に対する試料荷重の比、すなわち圧力発生効率 η は

$$\eta = P_i / \{P_i + (1-s^2)/s^2 \times P_m\} \quad \dots\dots(17)$$

である。ただし、 P_m はガスケット部の平均面圧で、

$$P_m = F/a^2(1-s^2) = 2\pi/(1-s^2) \cdot \int_s^1 r \exp \{b(1-s)-1\} dr \quad \dots\dots(18)$$

すなわち

$$P_m = 2q/(1-s^2) \cdot \{ (bs+1)/b^2 \cdot \exp b(1-s) + \frac{s^2}{2} - \{(b+1)^2+1\}/2b^2 \} \quad \dots\dots(19)$$

である。

図14の意味することは、ガスケットの形状と内部圧の関係である。一定ガスケット半径 a を考え、つり合いの条件を満足するガスケット厚さ h になる場合のガスケット内周の圧力 P_s は、当然のことながら、 h を小さくすれば急激に増加する。この状況を、試料内部圧力との相互関係において、模式的にみたのが図15である。図15は、 $b(=2aA/h)$ を変数として P_s 及び P_0 をみたもので、仮に $a=40$ 、 $A=0.25$ とすると実際の h の値は図

に示すように左側につまっている。今、 $b=1$ なる初期厚さのガスケットを用いて、図13の装置を加圧したとしよう。試料内部圧力の変化は、試料の長さや構成でも異なるがおよそ図に示すような挙動をとる。一方 P_s は、図14からも明らかのように、 P_0 とは逆の下方に凸の曲線で示される。

試料の内部圧力 P_0 が図15bの曲線にしたがって変化するとしたとき、仮に $s=0.6$ なる形状のガスケットを使用すれば、 $P_0 \leq 60$ kbで P_s は高々10Kbである。これは、支持圧不足であって、アンビルなどの破壊が起こりやすい。しかも、 $s=0.6$ の曲線が P_s に対して立っている領域を使用しても、そもそも使えるガスケットの厚さが少なく、 P_0 はほとんどあがらない。 P_0 曲線(b)に対して、 $s=0.2$ 付近が望ましい。この場合 $P_0=50$ kbに対して $P_s=20$ kb程度が見込める。ただし、 P_s と P_0 曲線が一致した点以上に加圧しようとするとき、ガスケットの内部圧 P_s が急に上昇してしまうことがある。実際のベルト型装置では、ガスケットはテーパ面におかれ、多少流出もするから、 P_s が異常に上りすぎることはあまりない。

このように、ガスケットの形状効果を解析することは実際問題として非常に重要である。

2.4 ベルト型装置の試作

2.4.1 Hall型ベルト、ガードル装置

図16はすべて、過去当所において試作稼働試験を行ったベルト及びガードル装置のダイ・アンビル部の概略を示すものである。

このうちで、Hall型ベルトは彼の設計に近いもので、当初、東芝総研が使用していたもののコピーである。本機は約4年間、50~60kb領域でのルーチン合成装置として利用し、ほとんど装置改良は行っていない。しかし、その後CBNの合成領域を約80kbまで拡大する必要が生じ、後に述べる多段化の研究を多少行った。この方向を更に検討するため15φ内径のガードル装置(G15)の実験もかなり行った。

表5でSWGと表示したのは、40φ内径の大型ガードル装置で、実用的な大型超高压装置の開発をめざしたものである。本機は後に述べるように、当初の設計目標である55~60kbに達したが、ルーチン合成装置としては、ダイの寿命等の点で問題が残った。本部では、以上の従来型装置の開発

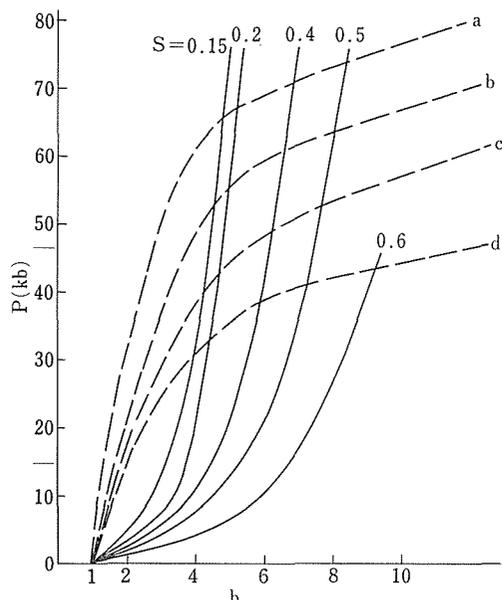


図15 ピストン側面圧 P_s と仮想的な内圧 P_0 、及び $b(=2aA/h)$ の関係

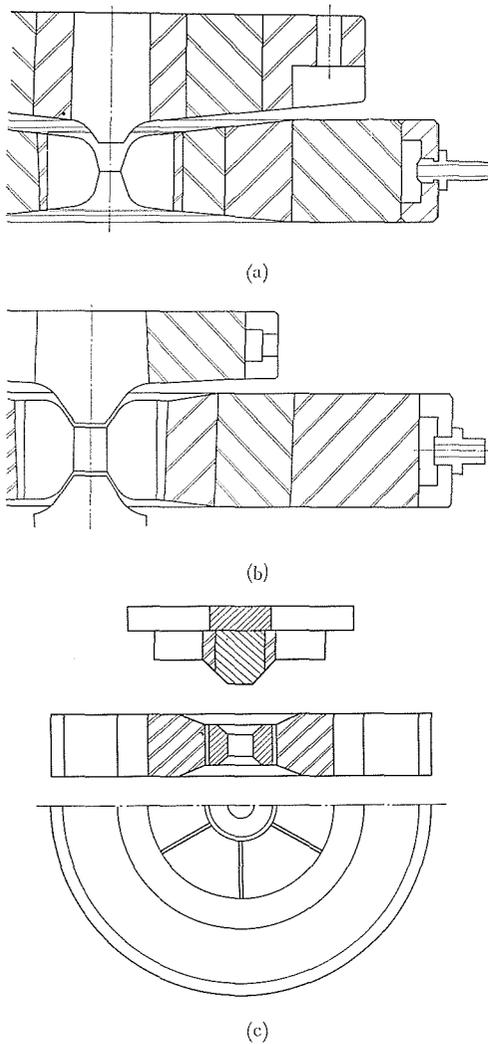


図16 過去に使用されたベルト，ガードル装置のダイ，アンビル部概念図

経過をのべるとともに，これらがその後開発されたフラットベルト型装置の系列に移行した必然性を，種々の実験結果から説明する。

(1) Hall型10φベルト

Hall型10φベルトは昭和44年から，当所で使用されており，ペロプスカイト型酸化物などの合成に用いられていた。その後，ダイヤモンド合成，cBN合成に使用されていたが，常時50kb以上の圧力を発生するには，種々の難点があった。図17は同装置における通常のサンプル構成での圧力発生曲線を示すものであるが，数多くの実験によれば，Co，Niなどをフラックスに用いたダイヤモ

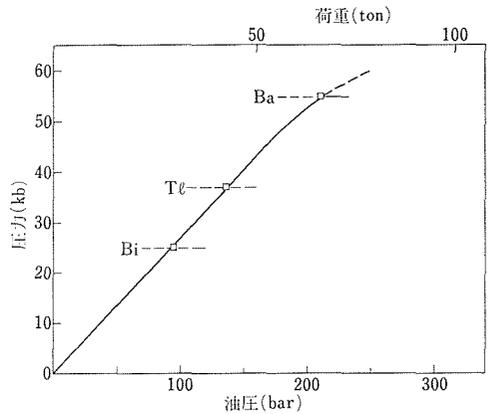


図17 Hall型ベルト(内径10mm)での圧力発生曲線

ンド合成は室温基準で59kbが最低必要であった。本装置において，60~62kbが圧力発生限界であり，この程度の圧力では長くても100回の運転で，ダイ及びアンビルの交換が必要であった。時には20~30回でアンビルの破壊が起こり，ダイ上部に水平クラックまたはたて方向のクラックが生じ，使用不能であった。このような状態にあるとき，cBNの合成領域，特に合成最低温度を少なくとも80kb付近まで求める必要が生じた。

このためとった処置は，かなり便宜的ではあるが，実質的に初期アンビル間距離 T_0 を縮小させる方法であった。図18はベルト装置のアンビルの先に，円筒形プラグをつけ加えた試料構成を示す。これは実質的に T_0 を小さくすることに相当する。図19はこれらの圧力発生曲線である。いずれもアンビルの先につけたプラグの効果で，発生圧力限界は80kb付近に達した。しかし，この構成では80kb付近ではほぼストロークを使いきっており，これ以上の圧力発生は不可能であった。

これを改善するためにまず試みられたのが，ガスケット径と厚さの変更で，図20に示すように，20mm径で，1.3及び1.6mm厚さとした。これによる圧力発生曲線は図21のとおりで，構成の類似した図19，2B-4の結果と比べて特に著しい改善がなされたとはいえない。この原因は，ガスケット厚さの増加に伴って，加圧中にガスケットが流出したためであろうと考えられる。図22はストローク対荷重曲線で，1.3mm厚さのガスケットでは正常な変形であるが，1.6mm厚さになると，ほぼ20kb付近で異常流出が生じ，実際は厚さの

超高压力技術に関する研究

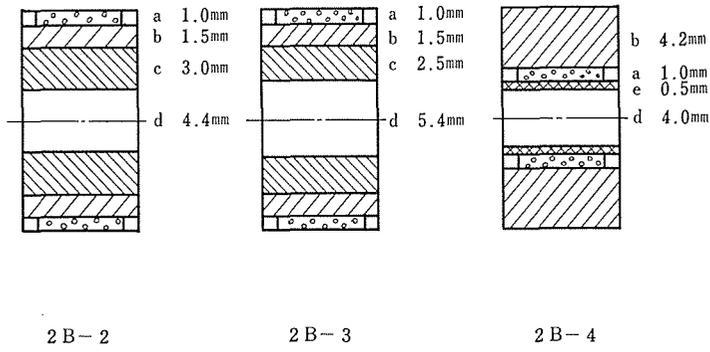


図18 先端プラグ付Hall型ベルトの試料構成

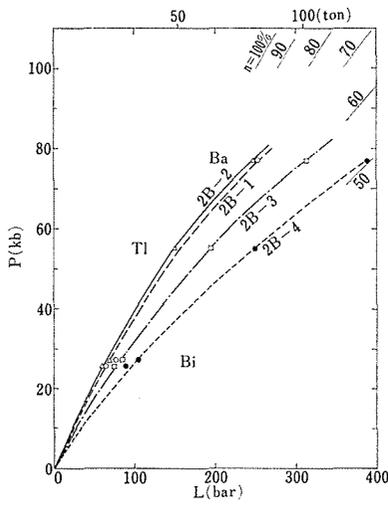


図19 先端プラグ付Hall型ベルトの圧力発生曲線

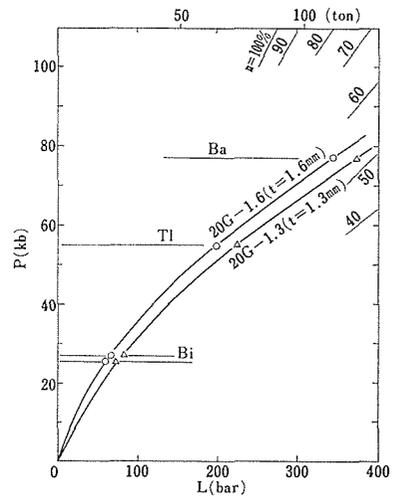


図21 図20に示すHall型ベルトでの圧力発生曲線

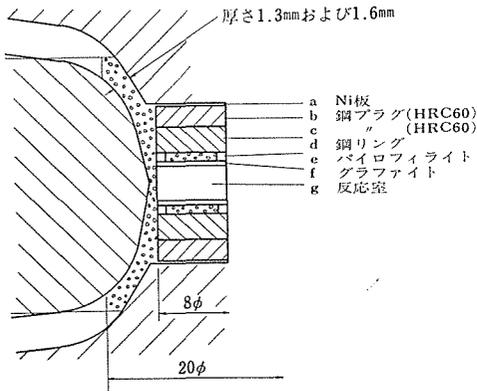


図20 ガスケット径及び厚さを変更した先端プラグ付Hall型ベルト

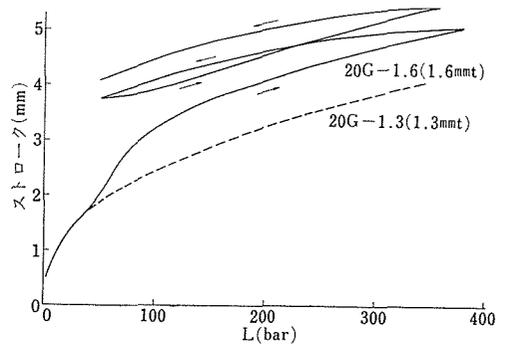


図22 図21に示すHall型ベルトでの荷重対ストロークの関係

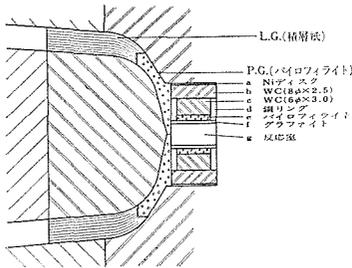


図23 積層紙ガスケットを配置したHall型ベルトの試料構成

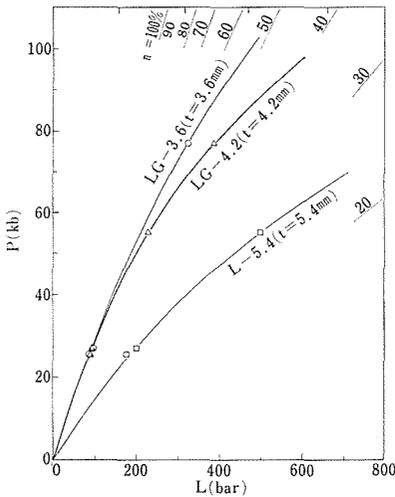


図24 積層紙ガスケットを配置したHall型ベルトの圧力発生曲線

薄いガスケットをおいたのと同等になってしまう。

次に、試みたのは、1.6 mm厚さの外側に52φ mmOD, 20φ mmIDの紙円板を積層させたいわゆる紙積層ガスケットを配置した。図23はその試料構成で、前述の例と異なり、内部プラグをWC製とした。特に先端部は、鋼リングによって囲み、WC部を補強した。図24は圧力発生曲線、図25はストローク曲線である。図中の数字は外側の積層ガスケットの厚さ(mm)で、外側ガスケットにより、相当自由に圧力発生効率を変えられることも分かった。特に、反応室高さを4 mmから3 mmまで、減少させれば、図26で示すように120 kbまでの圧力発生も可能なことが確かめられた。

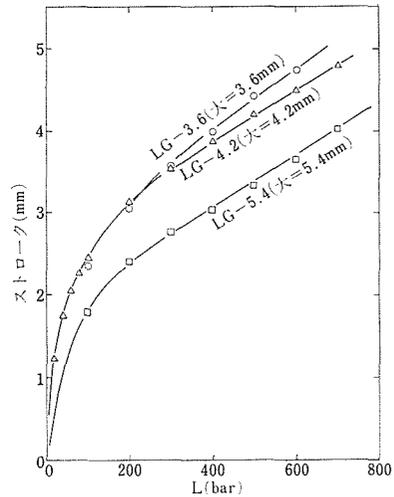


図25 図23で示したHall型ベルトでの荷重対ストローク曲線

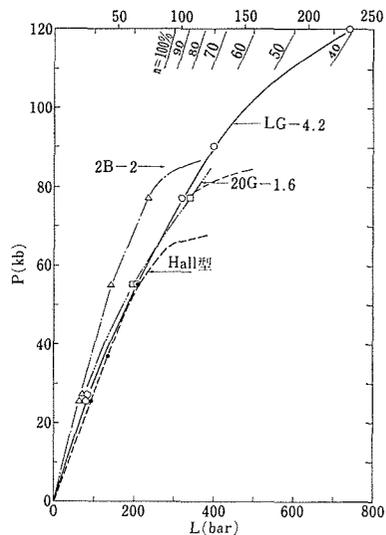


図26 各種のHall型ベルトの試料構成、ガスケットの改良による圧力発生曲線の変化

なお、この点を確かめるために、室温での hex BN→wur BN転移を実例し、少なくとも120 kbが発生していることを確かめた。(図27)。次に問題となるのは高温での圧力低下である。この点を確かめるべく、秋本らによる Zn_2SiO_4 の II→III相転移(温度にあまり依存せず約78 kbとしている)がどの辺りで起こるか確かめたところ、室温で110 kb付近にして、はじめて III相の生成を認めた。これは1250°C付近で約30%の圧力減少があると考えざるを得ないわけで、高温用圧力媒体の開発等

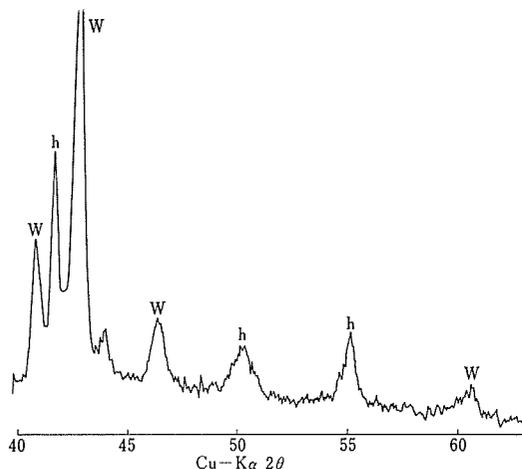


図27 改良したHall型ベルトでのhexBNからwurtz BNへの直接変換例

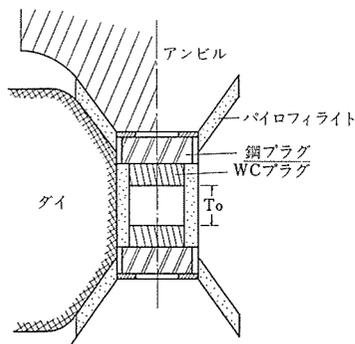


図28 先端プラグ付15φガードル装置での試料配置

を含む技術的諸問題の解決は後に残された。

(2) 15φガードル装置

図28は15φガードルの試料構成である。本実験も、実質的にアンビル間距離 T_0 を変化させることによって圧力発生曲線がどう変化するかを明らかにする目的で行われた。ガードル装置においては、ガスケットを配置したダイ、アンビル傾斜面が大きいので、ガスケットの流出状況はベルトとはかなり異なり、異常流出がかなり防止できると予想された。図29は、図28で示す種々の反応室高さに対応する圧力発生状況で、鋼及びWCプラグを配置することによって、10φ×7mm程度の空間に安定して80kb以上発生可能なことが分かった。

15φガードルのダイの直線部分20mmのうち、

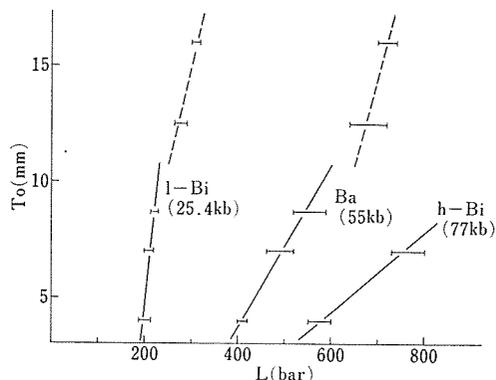


図29 図28に示す試料配置での圧力発生（実線 WCプラグ付，点線鋼プラグのみ）

約1/3にあたる7mm程度が最も高い圧力にさらされている状況にあることは、ダイ寿命に対して好結果を与えており、事実本装置のダイ寿命はベルト装置のダイよりはるかに長かった。

(3) SWG-40型ガードル装置

本装置は実際には昭和47年8月から昭和50年9月まで種々の形で稼働実験が行われたもので、そのごく一部は無機材質研究所研究報告書第6号（鉛ペロブスカイトに関する研究）に記載されている。図30は稼働テストを行うために設計されたいくつかの例である。このうちF記号の付いたものは後に述べるフラットベルト型の設計思想をとり入れたもので、50年9月からFB25型の実験に移行したため実験が中断したものもある。

SWG装置を試作した目的のうち、多重円筒の分割形式は、より小さなシリンダー内外径比をもつ多重円筒を実現させるためのもので、この点はほぼ良好な結果を得た。次に本装置ではダイの内外径比 $k_c(=D_o/d_c)$ を2.5とした。この値は、一般の小型装置に比べてかなり小さいものであるが、大型化を目的とした場合を考えて選択した。この点ははたして最適であったかどうか疑問も残る。ダイ破壊内圧に対する k_c の効果は、ダイ形状やガスケットの圧力分布に帰因する境界条件によって変化し、有限要素法や破壊実験によって決定しなくてはならないであろう。本装置の設計段階では、このような因子の検討は特にしなかった。

図31はSWG90, SWG70系での圧力発生曲線及び用いた試料構成の概略である。これは各々 $\theta = 45^\circ, 35^\circ$ のガスケット傾斜面角度に相当し、前者

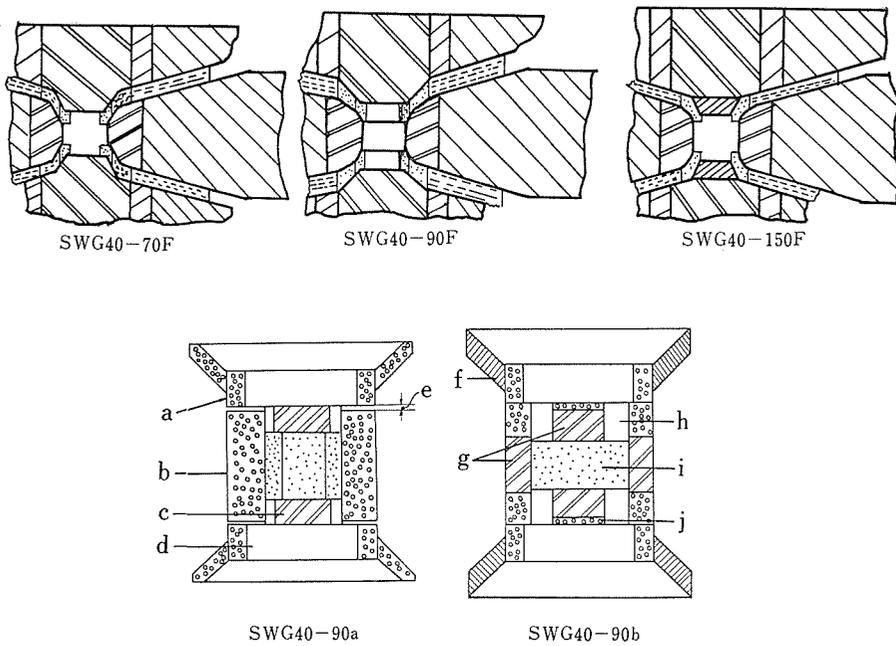


図30 SWG-40装置における各種試料構成

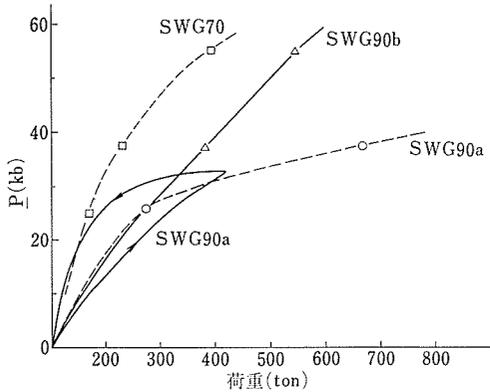


図31 SWG90, SWG70系列での圧力発生曲線

の方が実効的ストロークは小さい。これを反映して、90型ではストローク不足を T_0 の減少によっておぎなわざるを得ない。これをさけるため、ストロークの大きな70型を試みた結果、圧力発生効率は上昇し、ストロークにもゆとりが生じたが、60 kb 付近を発生すると、10 回程度の加圧後特にダイテーパ部に水平方向の破壊が生じやすかった。この原因は、70型ではテーパ部の実質的な k_c が著

しく小さいためではないと思われる。

図30のF記号付の系列は、フラットベルト型設計の有効性を確認するために設計変更したもので、より大きなストロークを保证するために紙ガスケットを外側に配置した。これは2.3.3で述べた可縮性ガスケットの解析からも明らかのように、一般的にガスケット外径を大きくすれば、それに応じてガスケット厚さ h_0 も大きくとれるという原則にのっとっている。事実、図32に示すように、外側積層ガスケット付の改良型では約10mmのアンビルストロークが異常流出なしに得られ、しかも、圧力発生効率も適当である。SWG70F型では、ダイテーパ部の k_c が小さいので、ガスケットの内圧が上昇しすぎると、ダイの放射状破壊を生じやすい。したがって、実際は、圧力発生効率をあまり小さくすることはできないが、例えばSWG150F型などでは、むしろ、効率の小さい領域で使用した方がダイ寿命に好結果を与えるのではないかと想像される。このような問題をより明確にするためには、いったん大型装置で経験した諸点を整理し、モデルまたは小型のプロトタイプ装置を使用して実験結果の集積をはかるほうが得策であると考えた。

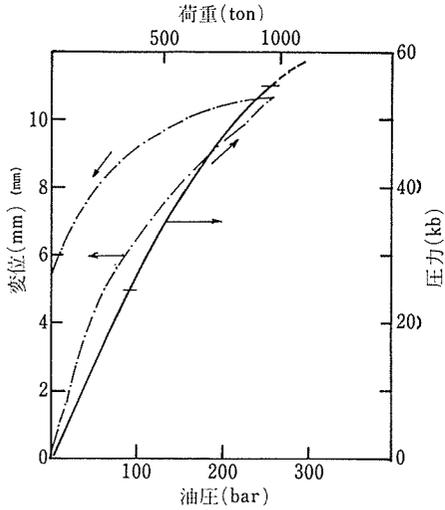


図32 SWG70に積層紙ガasketを配置したSWG70F型での圧力発生曲線

2.4.2 フラットベルト型装置(プロトタイプ, FB14)

2.3.3で解析した可縮性ガasketにおいて、初期ガasket厚さ h_0 に関するパラメーター b ($=2aA/h_0$)を小さくして、かつ適当なガasket内部圧 P_s を得るには、図15でも明らかのように、ガasket内外径比 s ($=d_p/2a$)は0.1~0.2付近の小さな値とする必要がある。一方、アンビルの有効ストロークは、アンビル及びダイテーパ角度の小さい方が有利であるが、2.3.1に述べたように、アンビルとダイに対し、同時に側圧支持効果をはたすには、大きなテーパ角 θ_d に対してもガasketを配置することが形状的には有利である。これらを総合した場合、 h_0 が大きく、 s の小さいガasketを大きなダイテーパ角度 θ_d の部分に配置することが考えられるが、従来このような設計思想に基づくベルト装置はなかった。

したがって、我々はこの新しいベルト装置をフラットベルト(以下FBと略す)型装置と称し、一連の検討を行った。図33は最初に試みたもので、SWG-150Fを縮小したような形状になっている。特に、アンビルはブリッジマンアンビル用に用いたものを改造したので、先端フラットから幾分延長が必要で、高速度鋼製とWC製の先端プラグを付加して、実質的にアンビル先端の形状パラメーター t_0 を2.2~3.2mmとしている。図34は代

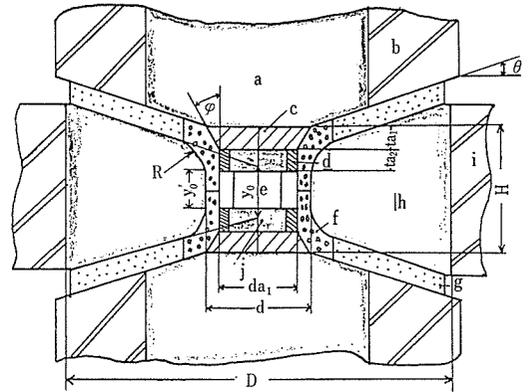


図33 FB-14型装置略図

a : アンビル, b : 同締付リング, c : テーパープラグ, d : 鋼リング, e : 試料室, f : パイロフィライトガasket, g : 積層紙ガasket, h : ダイ, i : ダイ締付リング, j : WC先端プラグ

(基準例 $\phi=30^\circ$, $\theta=18^\circ$, $R=8\text{mm}$, $y_0'=3\text{mm}$, $y_0=6\text{mm}$, $t_{a1}=t_{a2}=3\text{mm}$, $H=17\text{mm}$, $d=14\text{mm}$, $d_{a1}=8.5\text{mm}$)

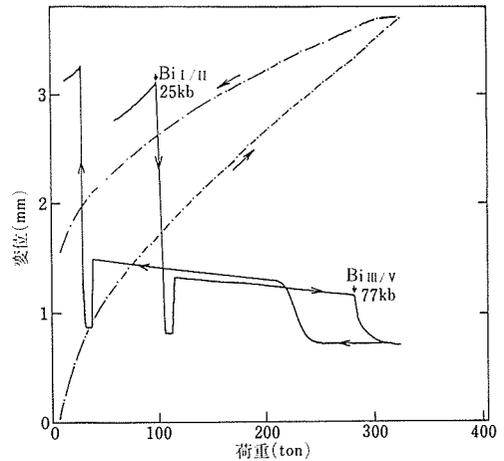


図34 FB-14基準例でのBiの電気抵抗変化及びビストローク曲線

表的な圧力発生曲線で、ガasket初期厚さ3.0mmをとった場合、アンビルストロークの最大値は4mm以上と考えられるが、約3.4mmのストロークで80kb程度発生でき、ガasketの異状流出も全くみられない。

FB装置の特徴は、アンビル部のテーパ角が θ_a , θ_d の2段になり、後者は小さく、前者は大きな値となり、 θ_d に対応する部分のガasketがアンビ

ルの有効ストロークを支配し、ダイ及びアンビルに対する側面支持力 LS_a 、 LS_a が共に大きい点がまず挙げられる。次に、ガードル装置で対比させると、 m_c/d_c の値がFB装置では圧倒的に小さい。ダイ形状に関していえば、比較的短い内径のストレート部分から、適当な曲面を経て、ゆるやかなテーパ（すなわち大きな θ_a ）をもつ面へ連続しているため、ダイの形状的印象はフラットにみえる。

一方アンビルの形状についていえば、ダイの θ_a のテーパ面にそったゆるい傾斜面のみでは、アンビル間距離 T_0 が大きすぎて、2.3.1(3)式の条件は満たし得ず、必然的にある程度の t_a をもつ θ_a のテーパ面が必要である。FB装置は、このようにダイ、アンビルの形状パラメーター及び可縮性ガスケットの設計要因から合理的に導かれた形状をしているので、プロトタイプに関する限り大きな欠点は見いだせなかった。

2.4.3 FB装置用外側積層ガスケットの検討

FB装置のガスケットの形状の特徴は、パラメーター s が小さいことである。これは例えば、ダイ内径 d_c に対して5～6倍のガスケット外径を必要とする。すなわち、 $d_c = 40\text{mm}$ とすると、ガスケット外径は200～240mmとなり、もはや従来多用されていたガスケット材である、機械加工したパイロフィライト等を用いることは、実際的に不可能である。

このような事情で検討されたのが種々の積層紙ガスケットである。ガスケット特性として検討すべき点は、2.3.3に述べたようにいくつかあるが、最も基本的特性として、円板試料に一定荷重を加え、除荷した後の残留厚さ h_r を初期試料厚さを変えて測定することによって得られる最大残留厚さ h_{rc} によって比較した。 h_{rc} は理想的な場合は h_c と一致するが、図11(b)で示したように一般には $h_{rc} < h_c$ である。また、図11で示したように、理想的に h_c を与える場合との差 $\Delta = h_c - h_{rc}$ は、ガスケットの初期変形を反映するので、同時に測定した。

各種の紙を26mm径に打ちぬき、適当枚数を積重ねて、先端フラット径26mmのブリッジマンアンビルにはさんで、平均面圧11.4kbまで加圧し、残留厚さ h_r を測定した。図35に測定結果の一例を示す。図で明らかのように、紙試料では $h_{rc} < h_c$ で、

表4 各種紙の h_{rc} 及び Δ

No	銘	柄	h_{rc} (mm)	Δ (mm)
1	Hiピジョン紙	(本州製紙)	1.68	0.97
2	PB1種	(安倍川製紙)	1.49	
3	タイコート紙 ⁴⁰⁰	(大興製紙)	1.36	0.96
4	タイコート紙 ⁶⁰⁰	(大興製紙)	1.34	
5	Sボール紙	(千住製紙)	1.31	0.93
6	ユニオン表紙(白)		1.31	
7	ブランシュ紙	(中越製紙)	1.30	1.12
8	サンコート(裏ジロ)	(三興製紙)	1.27	
9	コートボール紙		1.22	0.93
10	マニラボール紙		1.17	
11	クラフトボール紙	(富士加工製紙)	1.15	1.12
12	LG#38	(佐賀板紙)	1.10	
13	ファイル紙		1.00	0.93
14	PB2種	(安倍川製紙)	0.91	
15	デービス	(安倍川製紙)	0.88	0.93
16	グロスコート紙A	(芝川製紙)	0.76	
17	Sボール紙	(千住製紙)	0.75	0.93
18	ファイバー赤	(北越製紙0.8t)	0.69	

(アンビル先端径26mm, 平均面圧11.4kbで荷重を加えた。)

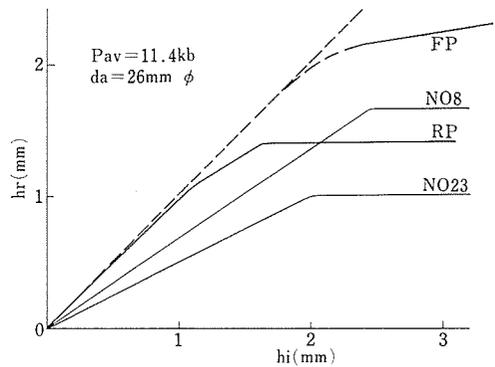


図35 円板ガスケットの h_i 対 h_r 曲線
(平均面圧11.4kb, アンビル先端径26mm,
FP: 焼成パイロフィライト, RP: 生パイロ
フィライト, No. 1, No. 23は表4参照)

その差 Δ_i はかなり大きい。表4は各種の紙試料と比較のためのパイロフィライトの結果を示す。表4において、試料番号No.1 Hiピジョン紙(本州製紙)は h_{rc} のみに関していえばパイロフィライトに十分匹敵するので、更に変形挙動を調べた。

図36はHiピジョン紙及びパイロフィライトの変形挙動で、2.3.3図12に対応するものである。加圧過程の変形能 $E_p (=h_0' - h_f/\sigma_0)$ 、及び除圧過

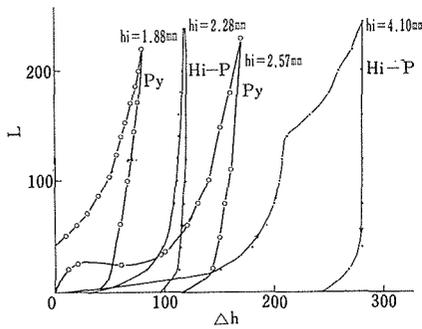


図36 生パイロフィライト及び Hi ビジョン紙の変形挙動 (Py; パイロフィライト, Hi-P; Hi ビジョン)

程の $\sigma - h$ 曲線の勾配 $(h_r - h_f)/\sigma_0$ に関する限りパイロフィライトの方が優れている。ここで $E_P \equiv (h_0' - h_f)/\sigma_0$ と h_0' を用いたのは、ガスケット流出がほぼ停止した厚さ h_0' で考慮した方が E_P に関するこの場合の評価がより適切に行えると考えられるからである。

紙はパイロフィライトに比べて、加圧変形能及び除圧変形能、特に後者に関してかなり劣るので、使用に際しては注意が必要である。しかし、積層紙ガスケットの好ましい特徴、(1)安価で加工が容易、(2)積層数の変更による自由な厚さの選択が可能、(3)大径品が容易に得られる、(4)リード線の導出なども特別な加工なしに容易にとり出せる、を十分生かして、実際装置に応用するべきであろう。したがって、必然的に大径ガスケットを用いなければならない FB 型装置に応用して、実際の見地から積層紙ガスケットを評価した方が早道と考えられた。少なくとも FB-14 装置において予備検討を行った限り、積層紙ガスケットは、我々の目的に十分かなった使用法が見いだせると判断された。

2.4.4 FB-13型装置の試作

FB-14型装置の結果を参照し、アンビル先端部の交替を毎回必要としない、80 kb 付近までの多数回の合成実験が可能小型装置を試作し、更に FB 型装置に関する必要データの蓄積をはかることにした。これは、大型高压装置を実現するためのいわば第 2 段階のプロトタイプによる実験に相当する。大型高压装置に対する技術的リスクを最小にして、能率よく成果を納めるには、このような段階は極めて重要である。

我々が FB-13 型装置と名付けたのは、従来使用していた Hall 型ベルトのアンビル形状を変更し、かつそれに適合した形状のダイを使用できるように、シリンダー部を若干変更したもので、アンビル、ダイパラメーターその他の諸元は表 5 に示す。これらのパラメーターは、できるかぎり最適な値を選定したが、本来別設計で作られたものを改造したので多少妥協せざるを得なかった。図 37 は、ダイ、アンビル及び試料部の概略断面図と全体断面図である。ここで、従来のベルト装置で高温実験を行う場合、アンビル及びシリンダーの冷却は各々の外周部にとり付けた氷冷リングから行っていたが、積層紙ガスケットの変形挙動が、試料部温度により若干異なるようであるから、直接積層紙ガスケットの外周部を冷却水が流れるようにした。

表 5 FB-13装置の諸元

d_c	13mm	D_c	53mm
		H_c	24.9
θ_c	72°		
l_c	12.22 ($y_0=8$)		
m_c	5 ($y_0'=5$)		
R_c	6mm		
R_a	7		
ϕ_a	16.7°	D_a	32mm
d_a	10mm	H_a	53mm

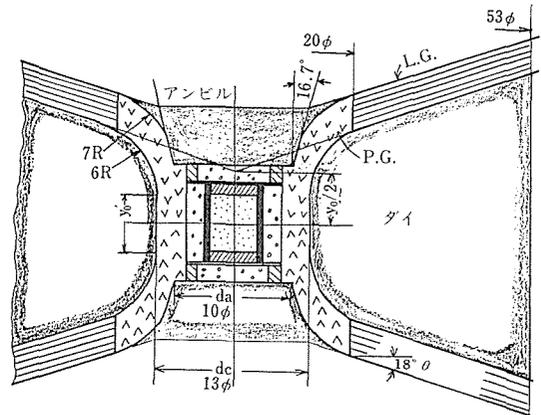


図37 (a) FB-13型装置の略図

($y_0'=5\text{mm}$, $y_0=8\text{mm}$, L. G. 積層紙ガスケット, P. G. パイロフィライトガスケット)

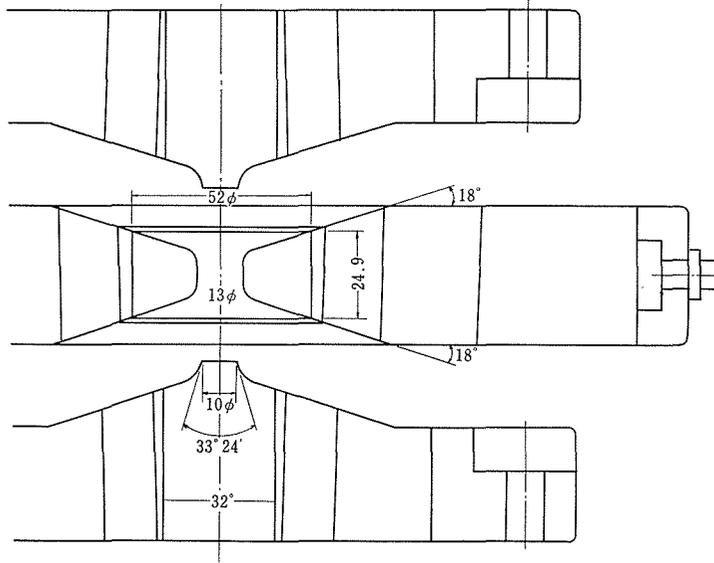


図37 (b) FB-13型装置全体図

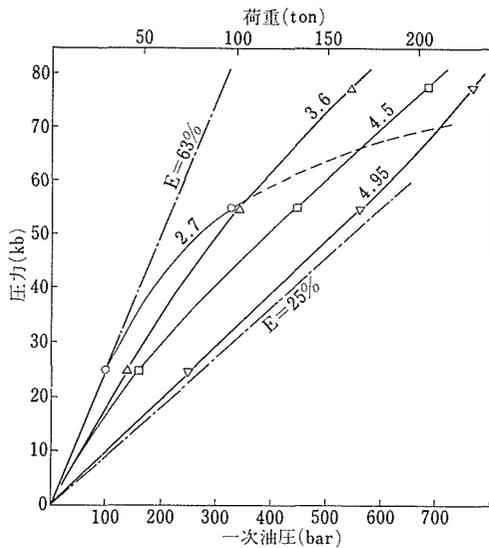


図38 FB-13装置における圧力発生曲線
(図中の数字はL.G.の厚さ, E; 圧発生効率, $E = \pi d_a^2 P / 4L$)

図38は、内側のパイロフィライトガスケットの初期厚さを4mmに固定し、外側積層紙ガスケットの厚さのみ、4段階に変えた場合の圧力発生曲線である。この例でも明らかなように、FB装置の外側積層ガスケットの初期厚さを変えることによって、かなり自由に圧力発生効率を変えることができる。外側ガスケットが薄い場合は、内側ガ

スケットの流動がみられ、低圧側で圧力発生効率は大きい、ある圧力値を境界として、アンビルストロークの限界のために、荷重を加えても内部圧力はほとんど上昇しない。外側ガスケットが厚すぎる場合は、逆に圧力発生効率はかなり低い。したがって、適当な内外ガスケットの初期厚さ比が存在する。我々は、80kbまで比較的直線に近い圧力発生曲線を示す、初期厚さ比が最適であるとした。これはほぼ1に等しい厚さ比である。

FB-13装置で強調すべき点はHall型ベルトより若干試料長さは短いというもの、安定して80kbが発生できることである。室温で加圧する限りにおいては、ダイ及びアンビルの寿命も数100回のオーダーに到達するものとみられた。ただし、1500℃以上で80kb付近の実験をくり返すと、アンビル先端部にクラックが生ずること、ダイが時として粉々に破壊することがみられた。アンビル先端部にクラックが生ずるのは、アンビルの第1テーパ角度 θ_a が16.7°とかなり小さい値であることに帰因すると思われる。ダイの破壊については、原因がよくわからないが、アンビルの軸線とシリンダーの中心軸との調心性の問題と比較的小さい l_c/d_c 値をもつダイの問題とが関係しているようである。小さい l_c/d_c 値をもつFB装置は、あたかも中央に穴のある円板を圧縮することになり、調心性が不良であると、円板にかなり剪断応力が

加わる。事実、ダイが粉々に破壊する以前に、ダイの中央孔付近よりむしろ外周部にななめにクラックが生ずることがあり、剪断応力に基づく破壊が優先的であるように思われた。

FB-13装置はCBN合成を主とする高温高压実験に使用され、その過程で種々の細部の検討がなされ、それに基づいて約2倍のスケールをもつ、 $d_c = 25\text{mm}$ の装置を設計すべきであると結論された。

2.4.5 FB-25型装置の試作

(1) 形状設計

FB-13型装置の検討をもとにして、表6で示す諸元をもつ形状を採用した。本装置は更に大型のFB装置にとっては、装置開発用としてのプロトタイプ役割をもつと同時に、独立して特にダイヤモンド単結晶の育成実験を中心とする、高精度の高温高压実験を定常的に可能とするよう、定常発生圧力65kbを目標に設計された。

形状設計において、大型化と定常化の目標のいずれを重視するかで選択上困難であったのはダイ内外径比 $k_c (=D_c/d_c)$ とアンビル形状、 $(k_a = D_a/d_a, D_a/H_a)$ である。最終的に採用した値は、 $d_c = 25\text{mm}$ 以上の装置に適用するには大きすぎるものであるが、我々にとってFB-25型装置をルーチン合成実験装置とすることも、その時点としては実に重要であった。

次に重要と考えられたのは、 $d_c, l_c, \theta_a, \theta_d$ などダイ及びアンビルのパラメーターと初期ガセット厚さ h_0 を与えた際に適当な初期アンビル間距離 T_0 とアンビル先端部パラメーター t_a の選択である。これらは2.3.1の(1), (3)式に基づく関係がある。(3)式において、 $\alpha, \beta, \Delta V/V$ を与えれば、 h_0

があらかじめ与えられているときは T_0 が導ける。ただし、例え h_0 が与えられていても、その他の値は、試料構成や使用材質によって著しく異なるはずで、一義的にあらかじめ決定することは困難である。しかし、 T_0 はやや小さめの値に見積ることにすれば、少なくともストローク不足による圧力発生限界が設計圧力以下となることはないであろう。例えば α についていえば Hall は 0.9 以上に見積っているが、実際的には 0.5~0.6 付近とする方が無難である。 $\Delta V/V$ はおよそ 0.2 とし、しかも流出分を考慮するパラメーター β を 2 付近とし、 $\beta (\Delta V/V)$ を比較的大きく見積るのは形状設計の段階では許されるであろう。このような検討の結果、 $h_0 = 7.7\text{mm}$ を仮定したとき、 $\alpha = 0.63, \beta = 1.88, \Delta V/V = 0.2$ として $T_0 = 27\text{mm}$ を得た。したがって、(1)式より $t_a = 8\text{mm}$ が得られた。このような値が実際妥当かどうかはむしろ高压発生実験の結果を総合させ、試行的に改良すべきであるから、前記に基き実際に装置を製作することにした。

(2) 多重シリンダーの設計

2.3.2 図10で部分的に示したように、多重シリンダーの各部内半径 (例えば $R_1 \sim R_5$) を与え、内圧 P_1 を与えると、ダイに対する予加圧縮量 $PRE1 (=B(21)P_{m10})$ に応じて $ST4$ の値が変化する。この関係は $ST2, ST3, ST4$ いずれも均等で、仮に $ST4$ をあらかじめ下げると、 $ST2$ または $ST3$ の値が大きくなる。いかなる P_1 の見積りでも、 $PRE1$ 値を増やせば、 $ST1$ が減少するから、これはダイにとっては好都合である。しかし、 $PRE1$ を増やすことは必然的に $ST2 \sim ST4$ のいずれかを増加し、クロムニッケルモリブデン鋼の限界応力と考えられる $80 \sim 90\text{kg/mm}^2$ を越えてしまう可能性がある。

これを解決するため、コアを直接締付けている第 I リングの材質を 210kg/mm^2 程度の引張り強さをもつ、18Ni 型マルエージング鋼を使用することとした。マルエージング鋼 (使用材種：三菱金属 DMG300) の場合許される最大内周応力 $ST2$ がどの程度か不明であったので、とりあえず 100kg/mm^2 程度を限界値として、実際は $ST2 = 95\text{kg/mm}^2$ を与えた。第 II リング以下はニッケルクロムモリブデン鋼 (SNM8) を使用することにし、 $ST3, ST4$ の最大値を 90kg/mm^2 以下とした。あ

表6 FB25装置諸元

d_c	25mm	D_c	110
l_c	35.12($y_0=27$)	H_c	61.5
ϕ_c	7°	D_{ct}	610
θ_c	72°		
R_c	16mm		
d_a	10mm	D_a	70
ϕ_a	20°	H_a	80
R_a	16.5mm		
t_a	8mm		
θ_a	72°		

表7 FB-25装置シリンダー設計例

GIVE VALUES OF R1, R2, R3, R4, R5, F10. 4

GIVE VALUES OG Y, YWC, PRE1, P1, ST2, ST3, M, MWC, F10. 4

?15. , 65. , 105. , 170. , 275. ,

?0. 21E5, 0. 58E5, 320. , 360. , 95. , 83. , 3, 3, 4. 65

R1	R2	R3	R4	R5		
15.00	65.00	105.00	170.00	275.00		
Y	YWC	M	MWC	PRE1	P1	
20999.99	57999.99	3.30	4.65	320.00	360.00	
PM10	PM20	PM30	ST1	ST2	ST3	ST4
151.48	29.21	10.85	42.15	95.00	83.00	78.59
DELT1	DELT2	DELT3	DELT4			
-0.17	1.64	1.05	0.78			

まり明確な根拠はないが $P_1 = 360 \text{ kg/mm}^2$, $ST_2 = 83 \text{ kg/mm}^2$, $PRE_1 = 320 \text{ kg/mm}^2$ として, ST_1 , ST_4 及び必要な各リングの締代を計算した結果を表7に示す。

FB-25装置のシリンダーは実際, 上記に基づいて製造した。製造後予備加圧の段階(25, 45, 60kb 各1回加圧)で第Iリングマルエイジング鋼に大きく2本放射状にクラックが入った。破壊原因に

ついて, 種々調査したが結局明瞭な結論が得られず, 溶体化処理工程に何か問題があったかもしれないということで再度, 同材種により第Iリングを作製した。これは数100回, 60kb程度の運転を行った後同様2~3本放射状クラックが入った。我々はピストンシリンダー装置の締付リングにもマルエイジング鋼を使用し, 押しばめ後に時間おくれ破壊を経験している。このようなことから,

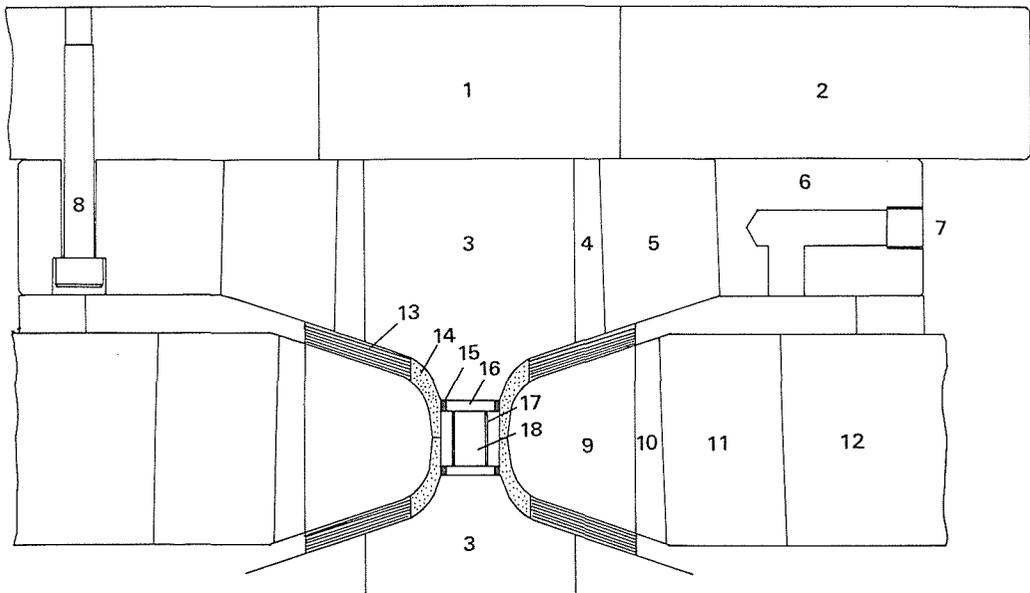


図39 (a) FB-25型装置略図

- 1; アンビル受台WC, 2; リング, 3; アンビルWC (GIF), 4; シム, 5; リング, 6; リング, 7; 水冷口, 8; 締付ボルト, 9; ダイWC (D25), 10; シム, 11; 第1リング, 12; 第2リング, 13; 積層紙ガスケット, 14; パイロフィライトガスケット, 15; 通電リング, 16; 絶縁板(Al_2O_3 又は ZrO_2), 17; 黒鉛(G2028)ヒーター, 18; 試料室

マルエージング鋼シリンダーの内圧破壊について十分検討が必要である。FB25装置の第Iリングの内壁応力ST2は現在さほど大きくしていないので、現在はSNCM8鋼で代用し、支障なく使用している。

(3) 試料構成と圧力媒体、室温における圧力発生

図39は試作したFB-25装置の断面図及び使用状況の写真である。図40は初期に用いたパイロフィライトセル(Pセル)とその後開発したNaClセル(Nセル)である。いずれも50~65 kb, 1,300~1800℃領域の高温高压実験に使用することを目的としている。

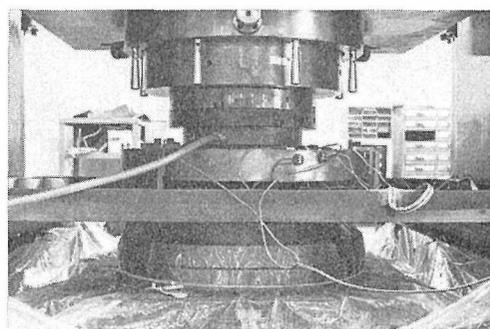


図39 (b) FB-25装置の概観

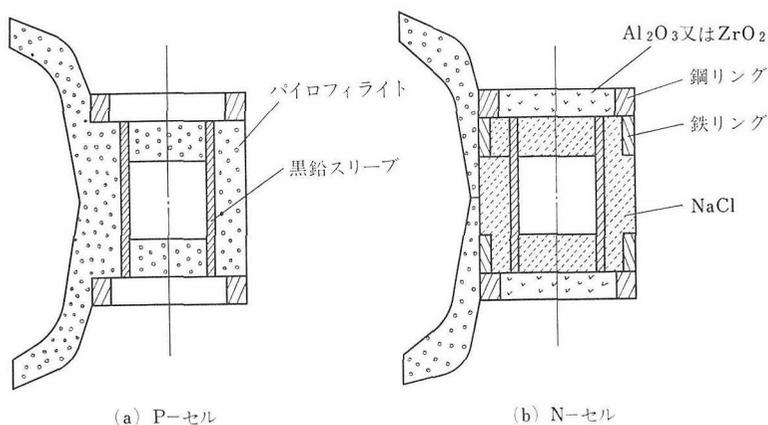


図40 FB-25装置試料セル、パイロフィライト及びNaClセル

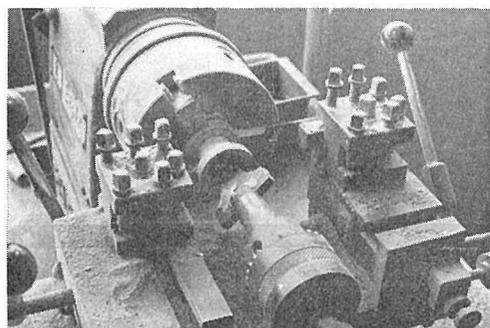


図41 パイロフィライトガスケットの作製状況

合成実験は一般に数多くの実験の集積が必要で、いずれのセルにおいても、試料の作製工程をできるだけ能率化した。図41はパイロフィライトガスケットの作製法を示すもので、外周は必要な形状に加工した総型バイトで切削し、内側のアンビルの接する曲面は2枚刃の変形ドリルのような

工具を高速鋼板から加工し、定位置送り機構のついたベンチレス(江黒鉄工所LB-8)により、外周→内周→切断の順で加工する。

図42はNセルで用いるNaCl成形体のプレス成形法で、手動プレスの上下に2本のラムをとり付けて、加圧と試料ぬき出しを能率よく行うようにした。一般に管状部品を作製する場合、プレス成形は切削加工の1/10程度の作業時間でできる。NaClの成形部品は吸湿防止のため常時110℃程度に保った乾燥器で保存している。

電極板、通電リング、絶縁板、黒鉛ヒーターなどは外注加工を行っているので、一般に試料の組立時間はごく短時間ですむ。下側アンビルに積層紙ガスケット、下側パイロフィライトガスケット及び組立てた炉体をおき、下アンビルの上方に押しあげ、これらがシリンダーに納ったところで、上ガスケット、通電板など上側の部品をセットし、加圧状態に入る。

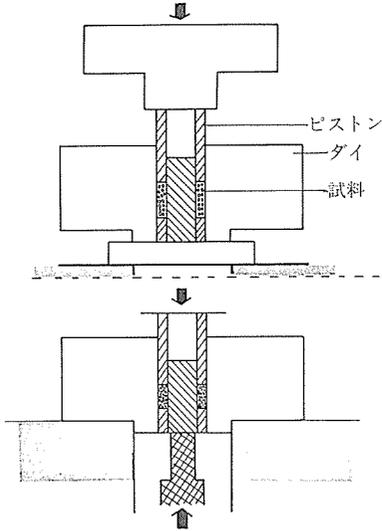


図42 管状NaClの作製法

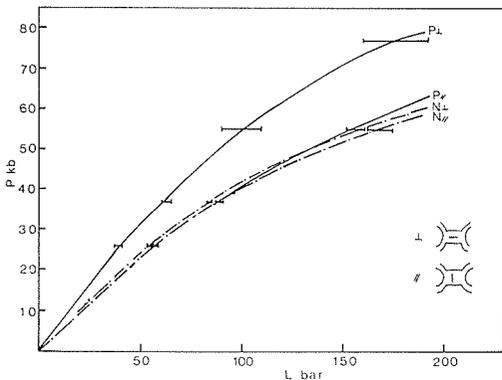


図43 FB-25装置の圧力発生曲線 (P, Nセルで各々検圧素子の方向も変化させたもの)

図43は代表的なP, Nセルでの圧力発生曲線である。Pセルにおいては、検圧素子を加圧軸方向に平行におくか、垂直におくかで著しく圧力発生曲線が異なる。これは、Pセルにかなり圧力の異方向性が存在することを示している。これに反して、Nセルでは検圧素子の方向によらず、圧力発生曲線はほぼ一定である。この結果は、室温でのNaClの剪断応力が小さく、圧力場が静水圧に近いことを示している。

図40において、我々は断熱板として焼結アルミナ(日本化学陶業SSA-H)または焼結ジルコニア(日本化学陶業ZR-11)を用いている。このような硬い断熱板は、実質的に T_0 を減少させており、反応室の中心部を選択的に加圧していること

になる。この状況を見るために、試料中央部とダイ内壁付近の両方に検圧素子をセットして、各々の圧力を荷重に対してプロットしたのが図44である。Pセルでは著しく大きな半径方向の圧力勾配がみられ、中心部とダイ内壁では30%程度圧力差がある。Nセルでは、これほど大きな差ではないが、同様17%程度の半径方向圧力差が生じている。

ここで興味深いのは、Nセルを使用した場合のシリンダー外周歪と検圧素子による測定値との関係である。図45はシリンダー外周壁で測定した荷重と歪みの関係である。外周歪みからダイ内壁の圧力を推定するため、簡単な無限円筒の弾性変形を仮定した。すなわち、ダイ内半径、外半径、シリンダー外半径を各々 R_1, R_2, R_3 とすると、ダイとシリンダーとの面圧 P_2 に応じて、各々

$$\begin{aligned} \epsilon_{\theta}(R_3)_c &= 2P_2/E_S(K32-1) \\ \epsilon_{\theta}(R_2)_c &= P_2(A32+1/m)/E_S \end{aligned}$$

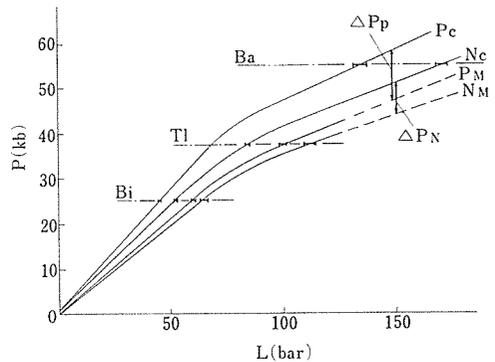


図44 FB-25装置の半径方向の圧力勾配

(P_C, N_C 各々Pセル, Nセルでの中心部分の圧力検圧素子は加圧軸に垂直, P_M, N_M 各々ダイ内壁付近での圧力, $\Delta P_P, \Delta P_N$ は各々P, Nセルでの概略の半径方向圧力勾配)

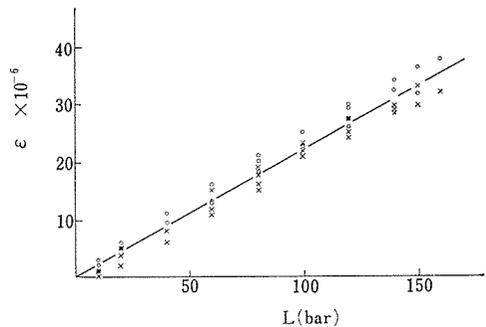


図45 FB-25装置での荷重対外壁歪み曲線

に従ってシリンダー部の歪が生じ、ダイの歪は

$$\varepsilon_{\theta}(R_2)_d = 2P_1/E_W(K21-1) - P_2(A21 - 1/m_W)/E_W$$

で表されるが、ここで $\varepsilon_{\theta}(R_2)_c = \varepsilon_{\theta}(R_2)_d$ であるから、 $\varepsilon_{\theta}(R_3)_c$ を測定すれば、ダイ内壁の圧力 P_1 が求まる。 $R_1=12.5\text{mm}$, $R_2=55\text{mm}$, $R_3 = 305\text{mm}$ としてこの関係を求めると、

$$P_1 = 1.35 \times 10^7 \varepsilon_{\theta}(R_3)_c$$

となる。図45で求めたNセルでの荷重155bar (中心圧力約55kb)での $\varepsilon_{\theta}(R_3)_c$ は $(33.5 \pm 2) \times 10^{-6}$ 程度である。したがって P_1 はおよそ $452 \pm 27\text{kg/mm}^2$ となる。これは図44で測定された荷重155barでのダイ内壁付近の圧力の推定値~45kbとよく一致している。

以上の結果を再度シリンダーの設計値にフィードバックすると、結局Nセルでは少なくとも図46で示したST1, ST4直線群において、設計値として $PRE1=320\text{kg/mm}^2$ を採用しているから、 $ST1 \geq 130\text{kg/mm}^2$, $ST4 \geq 92\text{kg/mm}^2$ の条件に入っていると思われる。すなわち、FB-25の当初の設計では $P_1 \sim 360\text{kg/mm}^2$ 程度と考えたが、少なくとも $P_1 \geq 450\text{kg/mm}^2$ とする必要があることが分かった。

以上、主に試料セルにより室温での圧力発生の様子にかなりの差があることを報告したが、このような詳細な実験が可能になったのも比較的大きな試料セルを用いたことによる効果である。ちな

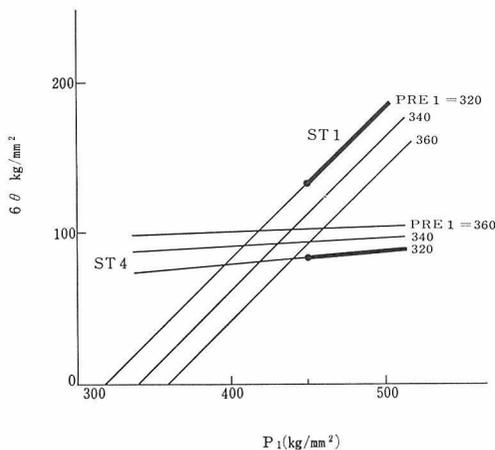


図46 FB-25装置の実測内圧に基づくST1, ST4の推定値(ただし内圧450kg/mm²とする)

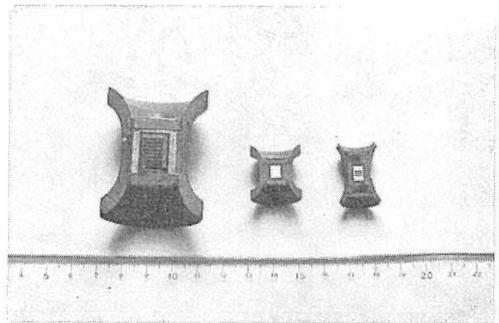


図47 Hall型ベルト(内径10mm), FB-13, FB-25の試料断面

みに、図47はHall型ベルト、FB-13及びFB-25の試料セル断面の写真であるが、実感としてFB-25セルが大型化していることが理解できよう。高压装置を大型化することは単に試料の量が増加するというようなメリットのみならず、高温高压実験の精度向上に十分寄与するという確信が得られ、次項で述べる高温での圧力測定を含む合成実験の基礎的研究に移行したわけである。

(4) 高温での圧力補正

以上述べたように、代表的なP, Nセルでの室温での圧力発生の様子は、高温度領域ではどのように変化するであろうか、我々にとってはむしろ、高温での圧力測定こそ欠くことのできない情報である。しかしながら、FB装置に直ちに適用可能な高温での圧力基準の選択は問題である。現時点で利用できる可能性のあるのは、特定物質の融解曲線及び相境界線を基準にする方法で、単純ピストンシリンダーで、注意深く測定された結果を検討して使用した。基準に用いたのはAgの融解曲線、 $P = 41.88 + 0.207(T - 1200)$ (Mirwald et al., J. Geophys. Res., 80, 1,519 (1975))及びダイヤモンドと黒鉛の平衡線 $P = 19.4 + T^*/40$ (Kennedy and Kennedy, J. Geophys. Res., 81, 2,467 (1976))である。ここでPはkb, Tは℃である。前者は熱電対の圧力補正を行っていないので、多少温度が低く見積られている。またこの式の適用範囲はAgの融解曲線が1,200~1,300℃後者が1,100~1,600℃である。いずれも40~60kbの圧力領域をカバーしている。

図48は室温でのNセルの圧力発生曲線と対比させて、Agの融点から推定した圧力値をプロットしたものである。ここで、B線は熱電対の圧力補

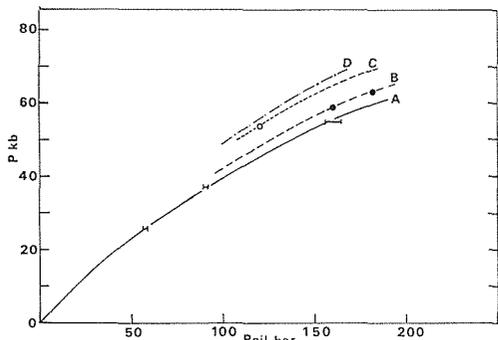


図48 FB-25装置Nセルでの室温及び1200℃～1300℃における発生圧力

A ; 室温, B ; 熱電対emf未補正のAg融点による1200～1300℃での圧力, C ; Bを+30℃ emf補正した曲線, D ; Bundy-Strongのデータ(Nセル詳細は不明)

正を無視した結果で, C線はそれに対して+30℃の温度補正值を見積ったものである. この補正幅は, ピストンシリンダー装置によるemf補正測定結果などを考慮して決めた概略値である. これによれば, Nセルで室温55kbの試料圧は, 1,200～1,300℃の範囲で約10kb程度上昇すると見積られる. これはNaClの熱膨脹と部分的な高温部の融解に伴う体積増加によるものであろう. D線はまったく独立に, StrongとBundyがベルト装置でNaClセルを用いた場合の高温での圧力増加の結果(Accurate Characterization of the High-Pressure Environments, NBS 1968pp.283)を参照したものである. 彼らの方が更に, 室温からの圧力増加量を大きく見積っている.

我々は図48のC線が1,200℃以上のNセルの圧力を最もよく反映していると考え, これを基準として, ダイヤモンドと黒鉛の平衡線が実験的にどの程度 Kennedy and Kennedy の値と一致するかを検討した. 図49は, 黒鉛とコバルト板を, 交互に積層配置した場合のダイヤモンド合成領域で, この結果から我々の実験値は, 図48C線を基準とした場合, 非常によくダイヤモンド-黒鉛平衡線を再現しているといえる. すなわち, C線はFB-25装置でNセルを使用した場合の圧力発生曲線の推定値として, ほぼ間違いないようである.

以上の過程を経て開発されたFB-25型装置は, 昭和53年5月頃からNセルを用いた実験が完全にルーチン化し, 第8グループによるダイヤモンド単結晶の育成, ダイヤモンド焼結体の研究, 第6

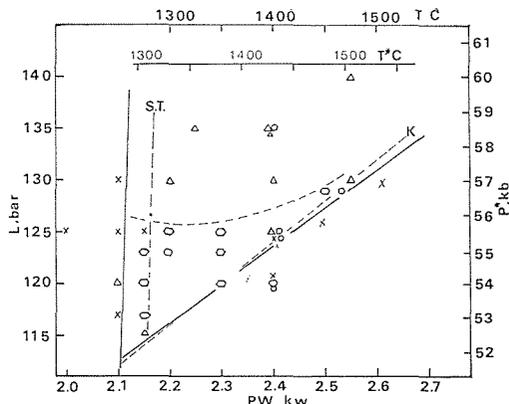


図49 黒鉛-コバルト系でのダイヤモンド合成領域(L; プレス荷重, P*; Lに相当する補正圧力 図49C線による, PW; 印加電力, T; PWによる未補正温度, T*; Tを+30℃ emf補正したものの, ST; Strong-TuftによるCo系での最低合成温度)

グループによるBN合成に活用され, 従来装置では不可能であった高精度な合成実験を可能とした. すなわち, 当初目的としたダイヤモンド単結晶の育成を可能とする大型高压装置の開発に関しても, 直径3mm程度のダイヤモンド育成に成功して初期の目標を達した. またその研究過程で, 種々の技術的改良がなされ, 問題点が整理されたので装置開発の目標をさらに進展させた.

2.5 FB-75計画とその予備的検討

これまで述べてきた材料合成用大型装置の開発は, FB-25装置の実現によって第1段階を終了したわけであるが, これは次の点で決して満足すべきではない. すなわち, FB-25装置で我々が実現したダイヤモンドの育成部分は7φmm×3～4mmに過ぎない. これは, 育成されたダイヤモンドの直径を約3mm以下に限定するのみならず, 原料層と育成部の温度差制御を困難とし, 結晶の内部に不純物がとりこまれやすい条件となっている. 現に, 育成されたダイヤモンド結晶は約200ppmオーダーの窒素をとり込むか, あるいは包有物としてかなり金属フラックス成分を混入させている. (詳細は無機材質研究所研究報告書第20号, ダイヤモンドに関する研究を参照されたい)

幸い, 当研究所には14,000トンプレスが設置されているので, これを最大限に利用すれば内径75mmすなわちFB-25の3倍規模の装置がセットで

きるはずである。このような大型装置を利用すれば、更に良質大型のダイヤモンド単結晶などの育成が可能となる。このような観点からFB-75装置の検討を行った。

FB-75装置の実現に際し、技術的に最も問題なのはダイの形状及び材質の選択である。ダイ形状に関していえば、内圧破壊に及ぼす $k_c (=D_c/d_c)$ の効果の研究が必要である。FB-25装置では $k_c = 4.4$ としたが、これは比較的小さいダイであるため許される値であって、仮にこれをそのままFB-75装置にあてはめると、 $D_c = 330\text{mm}$ に達する。これはダイ形状としてはいかにも過大である。またとり得る k_c 値はダイの材質とも関係がある。直径300mm厚さ200mm程度の部材を超硬合金で作製するのは不可能ではないが、コストが非常にかかること、機械的強度が体積効果によって減少することなどによって極めて現実的でないと思われる。従来FB-25装置等で用いていたダイ材質を超硬合金から、他のより実現性のある材質に変更する必要がある。このような代替ダイ材質としてはダイス用合金工具鋼(SKD11など)と高速度鋼(SKH9など)が考えられる。

我々は過去10年以上、単純ピストンシリンダー装置のダイとしてSKH9鋼を使用しており、30kb程度の圧力なら超硬合金に比べてなら劣っていないという結論を得ている。

そこで、FB-25装置のダイを通常使用している形状のまま、SKH9鋼にしてどの程度の性能が出るか確かめてみた。図50はSKH9ダイでの圧力発生曲線である。高速度鋼ダイを使用した際の圧力発生は、WCダイの場合と異なり、反応容器の変形に大きく左右される。これは、高速度鋼の

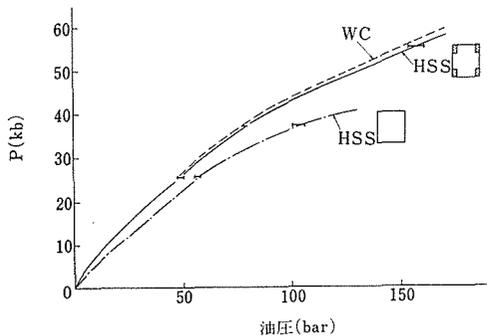


図50 FB-25HSSダイでの圧力発生曲線 (HSS; 高速度鋼, この場合SKH-9 $R_C=64$)

ヤング率はWCの38%に過ぎないからダイ内壁の変形は2.7倍程度にもなる。このような大きなダイ内壁の変形は必然的に反応容器の流動をまねき、圧力発生効率が低下する。図50の鉄リングのないNaClセルでみられる様子は、まさにこの状況を示している。WCダイの場合は、たとえ鉄リングがなくても、圧力発生効率は変化がない。このような反応容器の変形を最小にするため、NaClの端部に鉄リングをはめると、NaClの流動がとまり圧力発生曲線はWCダイの場合と同様になる。

高速度鋼ダイでは、NaClの変形に伴って、ヒーター形状も変化し試料の温度変化をもたらすので、試料の温度制御が困難である。この問題もNaClの端部に鉄リングをいれることによって、基本的には解決された。このように、高速度鋼ダイでは、WCダイに比べてダイ自身及び内部試料体の変形が大きい点を注意する必要があるが、基本的にはWCダイと同様使用できると考えた。更にこの点を確認するため、ダイヤモンド合成実験を100回近く行ったが、高速度鋼ダイは全く無傷であった。

以上のように60-65kb領域の大型装置に高速度鋼ダイを使用することは基本的に問題がないようである。図51は予備的に試算した高速度鋼ダイ($h_c=3.6$)での多重シリンダーの応力値で、これ

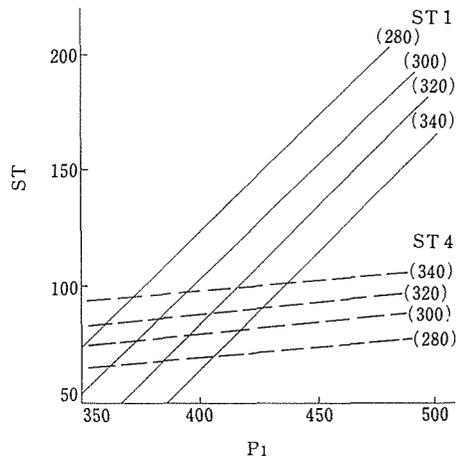


図51 FB-75(HSSダイ)装置のシリンダー部の応力計算例(シリンダー外径 $D_C \leq 1200\text{mm}$ 以下の条件で適当な $R_1 \sim R_5$ を与えて計算したもの、 $R_1 = 40, R_2 = 135, R_3 = 220, R_4 = 358.6, R_5 = 585\text{mm}$, $E = 2.1 \times 10^4 \text{kg/mm}^2$, $M = 3.3$, $ST2 = ST3 = 85\text{kg/mm}^2$ とした)

らからシリンダーは問題なく設計可能である。またFB-75を実際設計するためには、アンビルの形状比 $k_a (=D_a/d_a)$, D_a/H_a の検討も重要である。FB-25では, $k_a=2.5$, $D_a/H_a=0.875$ を採用しているが, これらはより小さい値であることが望ましい。適当な値がどの辺りであるかは, 現在 k_a , D_a/H_a を種々の値にしたアンビルの破壊実験と有限要素法による応力計算をつき合わせることを準備しており, 近いうちにその結果が得られるであろう。

2.6 材料合成用大型超高压装置の開発に関する今後の問題点, 発展の方向

2.6.1 方法論

過去の例からいえば, ほとんどすべての超高压装置が, その装置を利用して研究を行うことを目的とした研究者自身によって開発されてきた。真空を必要とする者が, 真空ポンプの設計試作に多大の努力を払ったのは歴史的事実である。しかし, 現在では高性能の市販品が多数出現し, 多くの者はそれを利用すればよい状況になっている。超高压装置はいまだこのような状態にないので, 超高压の研究者は常に装置利用と装置開発の両面の要請を意識せざるを得ない。多くの問題解決は, この両側面のバランスをとることによって得られる。したがって, 研究の方法論がいずれかの極端に走っても, 結果が思うように得られない。

大型装置の開発に関していえば, 以上述べた我々の方法は, かなり利用技術よりに傾斜しており, この点で今後解決すべき新しい方向を内蔵している。例えていえば, 我々は高压装置の部材が破壊すると, あたかもひとつ胃に穴があく思いがする。これは必然的に, 問題が不明瞭ならば安全側(すなわち, より低圧条件)で装置を運転するという傾向に結びつく。装置が大型化すれば, この傾向は一層強まる。しかし, このような繰返しからは決して新しい発展は望めない。

我々はこれまで, 装置開発の方法論として, 小型装置の試作, 運転を通じ改良点を見だし, いくつかのステップで大型化をはかってきた。この方法を仮にプロトタイプ実験とすると, これ以外に, 超高压装置を要素別に分類し, 各々の要素を解析する方法も有力である。特に, 本格的な大型装置においては, 各要素(例えばアンビル, ダイ

など)の解析が重要性を増す。我々はFB-75装置等において, 要素解析を十分行うべきであると考え, 本報告書では省略したが, アンビル及びダイに種々の想定される外力を与え, 内部応力, 歪みを有限要素法により解析することを試みつつある。またこれと同時に, 種々の形状, 材質の要素に荷重を与えて, その破壊限界, 破壊原因を実験的に明らかにすることを企画している。

また, 大型装置において今後特に留意すべきと考えられるのは, 装置系の調心機構の問題である。一般に, 超高压装置において, アンビル相互やアンビルとシリンダーの軸中心を厳密に調心することは極めて重要である。それにもかかわらず, このような部材相互の調心性の向上を, 無負荷状態のみならず荷重付加状態においても達成できるように設計された装置はごく稀である。今後は, 超高压装置全体をひとつの機構として, プレスの剛性などの問題を含んだ立場からの解析, 設計が必要である。

以上のような本格的装置開発を行うには, 要素解析, プロトタイプ実験, 機構の検討など直ちにルーチン合成実験を目的としない装置系の整備が必要である。この観点から, 一応の実験が可能で800トンプレスの設計, 組立, 調整を行い, 現在稼働状態に入っている。これまでの当ステーションの装置開発は, 直ちにダイヤモンド, BN 研究へのフィードバックという強い要請から, 開発と利用がほとんど一体化していたが, 今後はその両面が必要に応じて, 多少分化する方向に向かうであろう。

2.6.2 新たな目標

2.5で述べたように, 主として単結晶育成を目的とした65~70 kb用大型装置(FB-75)は既に実行段階に入っている。これが当面の開発目標であるのは当然である。またこれ以外に, 近い将来必然的に問題となると予想される方向に, 100 kb 2000℃以上の領域をカバーする材料合成用超高压装置があげられる。従来, 小型装置でこの圧力温度領域の実験も多少はなされているが, いずれも本格的なものではない。特にこの領域ではダイヤモンド, BNを中心とする共有性難焼結材料の超高压焼結が魅力ある課題である。65 kbでの黒鉛/ダイヤモンド平衡温度は1800℃付近であるから, 65 kbでダイヤモンド焼結を行うかぎり, (焼結温

度)/(融点)比 T_s/T_m は0.45に過ぎない。一般に焼結には $T_s/T_m \sim 0.7$ 程度を必要とし、共有性結合物質ではそれ以上が望ましい場合もある。仮に、 $T_s/T_m = 0.7$ の条件を満たすには、90 kb 以上の圧力が必要である。また、遷移金属炭化物、窒化物等の高压安定相ではないが、高融点難焼結材料に対しても、超高压焼結法はひとつの有望な方法である。これらはすべて、超高压と同時に2000～3000℃の超高温条件の開拓によって新たな展望が

ひらける課題である。

かかる背景の下に、今後開拓すべき点に100 kb, 2000℃以上の超高压・超高温領域が浮上すると予想される。この領域に関しては、技術的に未知で、困難な点も数多くある。したがって、我々はこれらの領域に向っての要素解析、プロトタイプ実験、システムとしての検討を着実に積上げる時期にきていると認識している。

3. ダイヤモンドアンビル型高圧装置の開発研究

3.1 緒言

ダイヤモンドアンビル型高圧装置（以下ダイヤモンドアンビルセルと言う）とは、一軸上に対向した一対のダイヤモンドアンビルで試料を加圧する高圧装置で他の高圧装置では得られない多くの利点をもっている。例えばアンビルにダイヤモンドを使っているため、従来のWC超硬合金製高圧容器では発生が困難となる200キロバール以上の超高圧も、比較的容易に安定して得られる。事実、現在実験室で出る静的圧力としては最大の1.7メガバールがダイヤモンドアンビルセルで得られている。またダイヤモンドは、光（可視、赤外）やX線に対して透明もしくは吸収が少ないから光学的、X線的に高圧下の物質の“その場観察”が可能となる。更にアンビルとして $1/8$ カラット大のブリリアンカットした市販のダイヤモンドを利用できるため一対十万円程度で入手できることや、装置が小型軽量（大きいものでも重さ2kg、大きさ $50 \times 50 \times 100 \text{mm}^3$ 程度）であることも、この装置を利用しやすくしている。

しかし、この装置が広く利用されるようになったのはせいぜいここ5、6年である。その背景に二つの大きな利用技術の発見があった。第1はルビーの蛍光線を用いた圧力スケール（ルビースケール）がメガバール領域まで確立され、セル中の試料の圧力を迅速正確に測定できるようになったこと。第2はメタルガスケットで封じこまれた液体圧媒体のなかに試料を入れることにより非常に小空間とはいえ、100kbまでの純静水圧加圧が実現できたことである。

同時に、Bassett, Piermariniを始め数多くの研究者によって実験目的にかなった便利なセルが開発・改良され今や高圧下の精密な物性測定装置として不可欠のものとなった。現在、ダイヤモンドアンビルセルを使用してX線回折（粉末及び単結晶）、ラマン散乱、ブリリアン散乱、光及びX線吸収スペクトル、ケイ光スペクトル、メスバウアースペクトルなど様々な測定が行われており、

これらのデータを見ると従来の高圧装置で得られたものに比べて質がかなり向上していることが分かる。この装置は圧力を変数として自由に換えられ、しかも多くの測定装置と組合せて使うことが可能なのである。これまでとかく高圧専門家のみ独占されてきた高圧力の世界が他の分野の研究者にも手軽に扱えるようになったわけで、この点でダイヤモンドアンビルセルの果す役割は大きいものがある。

当ステーションでは、ダイヤモンドアンビルセルの開発研究を行うにあたり無機材質研究への応用という立場から次のような点を考慮した。第1に操作が簡単で大した熟練を要しないで圧力が安定して出ること。第2に常圧での各種測定系にそのまま組みこめること。第3に高温と組合せられること。

こうしていくつかの装置を試作するとともに、それを実際に応用してみた。また高温と組合せた場合、温度-圧力測定が重要となるがその同時測定法も開発した。

3.2 装置設計

3.2.1 概略説明

ダイヤモンドアンビルセルは現在各研究者により10種類以上のものが考案され使用されているが、緒言でも述べたように基本的にこれは単結晶ダイヤモンドをアンビルとして上下に配した対向アンビル型高圧装置であり、いずれのものもアンビル周辺の試料構成は図1のようになっている。通常アンビルとして、ブリリアンカットした宝石ダイヤモンドの尖った先端を研削し、直径0.5~1.0mmの加圧面を出して使用している。ダイヤモンドアンビルセルによる高圧発生法に関して竹村ら¹⁾が詳しく解説しているが、圧力を安定に発生させるには以下の点を考慮する必要がある。

第1に上下のアンビル加圧面が稜の方向まで含めて一致していること。これを面合せといい圧力発生にとって最も重要である。第2にダイヤモンドの選択で、クラックや包有物のないことはもち

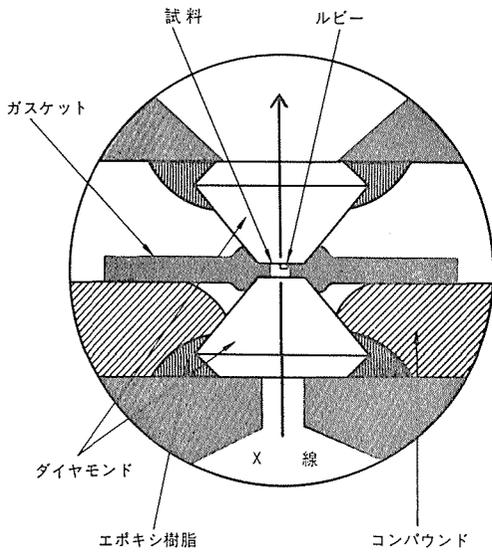


図1 ダイヤモンドアンビル周辺の試料構成

ろん、ダイヤモンドは{111}面がへき開するから加圧軸と直角方向がへき開面にならないように注意する。筆者らは $\langle 100 \rangle$ 方向が加圧軸とほぼ一致するダイヤモンドを使用している。第3にダイヤモンドアンビルの受台の問題である。光やX線の通路を確保するため、受台には円錐形開口やスリットが設けられ、これが加圧時の変形をもたらしアンビルの破壊の原因をつくる。そのため、できるだけ受台の変形の少ない設計を考えるとともに、材質にも考慮をはらわなければならない。筆者らは現在、鏡面仕上げしたSKD-11またはSKS-31(焼入れ硬度HRC60~65)を用いている。200 kb程度の圧力には十分耐えられるが、それ以上加圧するときにはWC(Co~16%)を受台に使用する方がよいようである。第4にガスケットの材質の問題がある。ガスケット材は、圧力を試料に加えるため適度に変形し、かつ高圧力に耐えるだけの強さが要求される。筆者らは、Ni系合金であるUdimet 700やInconelを使用している。

なお参考までにUdimet 700をガスケットとしたときの圧力発生曲線を図2に示す。ここで分かるように70 kb付近で一度ガスケットの塑性流動が生じ、圧力発生効率が低下する。サンプル量が多いと、このままアンビルエッジまで流動してしまふことがあるから注意しなければならない。

ダイヤモンドアンビルセルを用いた加圧手順は

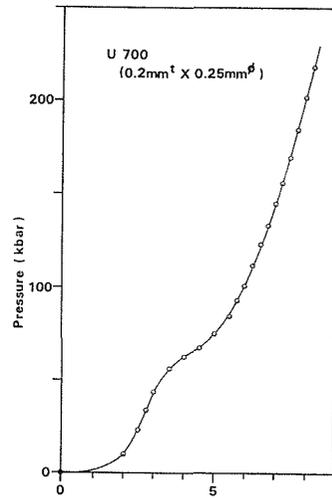


図2 ダイヤモンドセルの圧力発生曲線

概略つぎのようである。上下アンビルの面合せがすんだら、上アンビルを除去し、図1に示すように下アンビルの中心にメタルガスケットをおき、コンパウンドで固定する。ガスケットの穴の中に試料と圧力センサーのルビーを入れ液圧媒体を注入後、上アンビルをセットして加圧する。この操作はすべて実体顕微鏡下で行われ、加圧中の試料及びガスケットの様子を肉眼で観察できる。なお、液圧媒体は室温下100キロバールまで固化しないことから、通常メタノール、エタノールの体積比4:1の混合液が用いられる。

ダイヤモンドアンビルセルとして良く使われているものに、NBS型²⁾、Bassett³⁾型、Merrill型⁴⁾と通称されているものがある。詳細については各文献を参照されたいが、これらが現在の代表的なセルと言えよう。当ステーションで開発したのも、これらを改良し、より使いやすくしたものである。

3.2.2 クランプ式セルの開発

MerrillとBassett⁴⁾がX線単結晶法用に開発したセル(Merrillセルと呼ぶ)は、種々の特長をもっている。このセルは図3に示すように非常に単純なもので、上下のアンビル受台とそれを支持する支持リングでのみ構成され、大きさは外径32 mm、厚み16mmと小さく重量も100gr程度にすぎない。そのため加圧軸前後方向に100°程度開き角をもつX線、光学用窓がとれる。また標準サイ

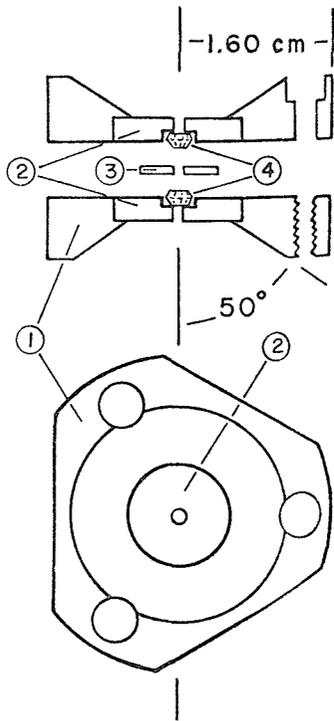


図3 メリル型ダイヤモンドアンビルセル

- ①支持ソング, ②ダイヤモンド受台, ③ガスケット, ④ダイヤモンドアンビル

ズのゴニオメーターヘッドや光学系のホルダーに装着でき、常圧の測定系をそのまま利用できる。このセルの唯一のしかし基本的な欠点は、3本のねじを交互に締めて加圧するといった単純ではあるが不安定な加圧機構をもつため、圧力発生に相当の熟練を要することである。注意深く加圧しても3本のねじのバランスがとりにくく、上下アンビルの軸関係をくるわせる。その結果、20~30kbでガスケットの流動が生じダイヤモンドを破壊させるに至る。

圧力を安定に発生させるには、加圧中も上下のダイヤモンド中心軸を正確に一致させておかねばならない。そのためセル内に軸合せを保証する機構をもたせなければならないが、これは一方で装置を大型化、複雑化させることになり、Merrillセルのような“便利な”セルが得られないことになる。筆者らは、Merrillセルの特長を持ちかつ圧力を安定に発生させる方法はないか検討した。そして、面合せ機構をもった装置内で加圧後、アンビル周辺部だけ発生圧をクランプし取り

出す方式を考案しこの問題を解決した。

図4にクランプ方式のセルを示し、図5にこれが加圧治具に装着された様子を示す。両図では、セルの断面が90°回転しているのに注意されたい、図4から分かるように、本セルはアンビル受台2, 3, 支持リング4, 5で構成され圧力は締付けねじ6で保持されるから、Merrillセルの一変形である。Merrillセルと異なるのは、上部受台2が支持リング4と球面で接し、球面上を回転できるようにになっていることと、ストッパーねじ7

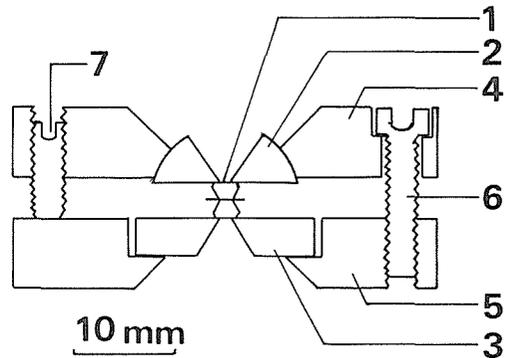


図4 クランプ式ダイヤモンドアンビルセル

- 1ダイヤモンドアンビル 2, 3アンビル受台 4, 5支持リング 6締付けねじ 7ストッパーねじ

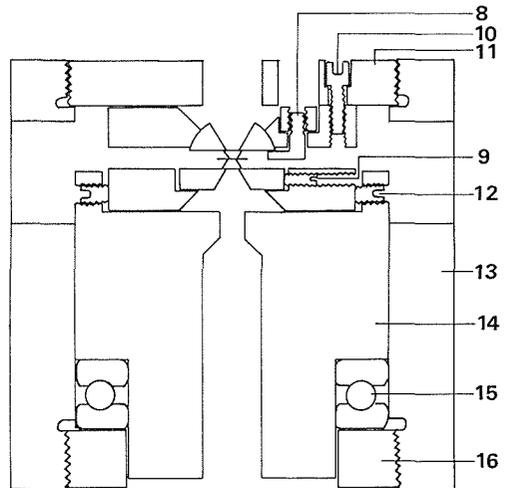


図5 加圧治具にセットされたクランプ式セル

- 8上部受台固定ねじ 9下部受台固定ねじ 10上ぶた固定ねじ 11上ぶた 12下部支持リング固定ねじ 13シリンダー 14ピストン 15ボールベアリング 16加圧ねじ

があることである。

加圧手順を追いながら、本装置の原理を述べる。まず上下アンビル受台にダイヤモンドを固定する。次に上部受台2を3等配された平行度調節ねじ8で上部支持リング4に固定し、下部受台3を上下のアンビル軸がほぼ一致するように3等配されたねじ9をつかって下部支持リング5に固定する。図4に示すように組立てたあと、やはり3等配された上ぶた固定ねじ10を用いて加圧治具の上ぶた11にセルを固定する。

セル付の上ぶたを図5に示すように加圧治具にいったいまでねじ込んだあと、加圧ねじ16を回転してピストン14を上昇させ、下部支持リング5の底面に密着させる。なお、ピストン14には回転止め機構があり、ねじ16を回しても上下するだけになっている。水平移動調節ねじ12で下部支持リング5をピストンに固定させるとともに、上ぶたの開孔を通して締付けねじ6を抜きとる。これによりセルの下半分は上半分から切離され、ピストンに装着される。ピストン下部から光を入れ、顕微鏡下で上下のアンビル面にできる干渉じまを観察し、平行度は調節ねじ8で、水平方向移動はねじ12で、アンビル面の面合せを行う。干渉じまの数が1本以下になったら面合せが完了したとみて、サンプルのセットに入る。ピストンをややおろし、セル上半分を上ぶたとともに加圧治具よりはずし、前項で述べたようにガスケット、試料等を下アンビルの中心にセットする。再び上ぶたをいったいまでねじ込み、加圧ねじ16を回してピストンを上昇させ、加圧治具中で加圧する。所定の圧力まで加圧したら、上ぶたの開孔を通してストッパーねじ7をおろして上下のアンビル間距離を一定に保持した後、締付けねじ6でしめ付ける。こうすることによりピストン・シリンダー式加圧治具で発生したセル部分の圧力が、ねじ6によりクランプされる。最後にねじ12をゆるめピストン14をおろし、上ぶたとともにセルを治具から取り出す。

このように、加圧はピストン・シリンダー装置の中で行われるから面合せは保証され、かつ圧力をクランプしてアンビル部だけ取出すからセルは単純化される。筆者らはダイヤモンド受台にSKD-11を用いて200 kbの圧力発生を確認している。この方式の弱点は表1に示すように加圧治具で

表1 クランプ前後の圧力値(例)

クランプ前	クランプ後	圧力差
	kb	kb
31	33	2
48	53	5
72	72	0
153	138	-15
195	164	-31

発生した圧力と、クランプして取出した後の圧力とは必ずしも一致しないことである。ストッパー及び締付けねじの締め具合の問題と締付けねじの弾性変形が考えられる。おおざっぱにいて100 kb以下は前者の。それ以上は後者の影響と考えられる。なお、これは締付けねじに3ミリのISOねじを使った場合であり、締付けねじの種類により後者の影響は変化する。図6にゴニオメーターヘッドに装着したクランプ式セルを示す。本セルは、小型単純でかつ非常に用途の広い万能セルと言える。3.4で述べるようにこのセルを用いて多くの測定がなされた。

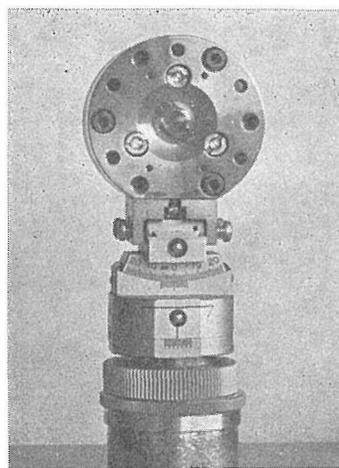


図6 ゴニオメーターヘッドに装着されたクランプ式セル

3.2.3 差動ネジ式セル

前述のごとく、ダイヤモンドセルによる圧力発生ポイントは“面合せ”と“平行加圧”である。このうち平行加圧機構をセル本体から切離すことにより小型化に成功したのが3.2.2で述べたクランプ式セルである。一方、加圧機構を内蔵し、かつ圧力調節をより精度よく行える小型のセルを開発した。図7に示す差動ネジ式セルがそれである。

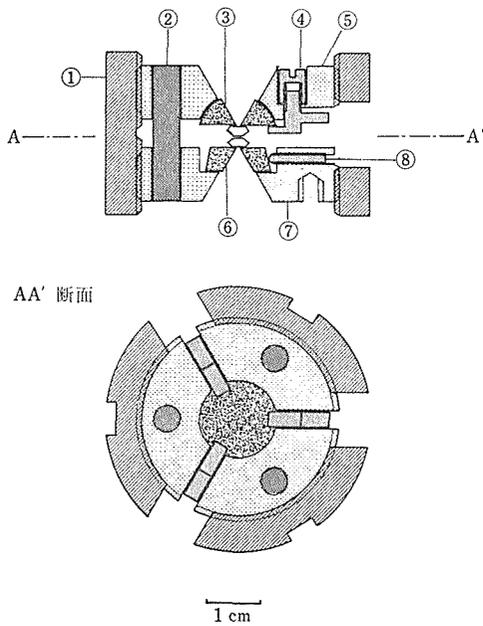


図7 差動ネジ式セル

品番	部品名	材質	摘要
1	外リング	銅ベリリウム	HRc40
2	ガイドピン		
3	上部アンビル受台	軸受鋼(鋼球)	HRc60
4	あおり調整ねじ	SUS303	
5	上部保持台	SNCM8	HRc40
6	下部アンビル受台	SKD-11	HRc60
7	下部保持台	SNCM8	HRc40
8	水平移動調整ネジ		

二つのダイヤモンドアンビルは円錐状の開口部(開き角 60°)を持つ半球(3)及び平行平板(6)につけられる。半球にあおり機構、平板に平行移動機構をもたせ、セル外部から調整できるので、顕微鏡下で完全な面合せが容易に行える。このセルの特徴は半球及び平板を保持している二つの保持台(5), (7)を3本のガイドピン((2), 直径5mm)でつないでいることで、このピンにより保持台間のあおりやひねりを規制し平行加圧を実現させる。二つの保持台の外側にはピッチの違うネジが切られており(今回は1.0mmと0.8mmとした)、外側のリング(1)の回転に対して二つのネジの差分が有効なピッチとして働く。今回の試作では有効ピッチは0.2mmになるので前節で述べたセル(ピッチ1.5mm)に比べて7.5倍こまかくなっている。差動ネジの採用により、ネジ部の耐圧強度をおとさずにピッチをこまかくでき、圧力の微調が容易になった。このセルの設計段階で最も心配されたのはガイドピンがせん断応力のために変形することであったが、220 kbの圧力発生に対しては全く問題はなかった。ただし、差動ネジのためにネジ部の接触面積は前節のセルの2倍になり、外側リングを直接回転させるにはかなりの力を要する。このためにウォームギヤ(歯数100)を用いた加圧治具(図8)で加圧している。この加圧治具は前節のそれと逆に内側が固定されて、外側が回転する。

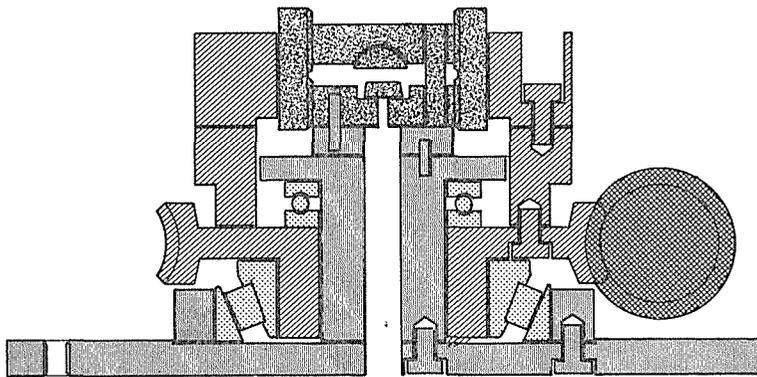


図8 差動ねじ式セル用加圧治具

/// 回転部、 ⊞ ウォームギヤ、 ||| 固定部

3.2.4 ブースター付セル

主として粉末X線回折用セルとしては当初、東

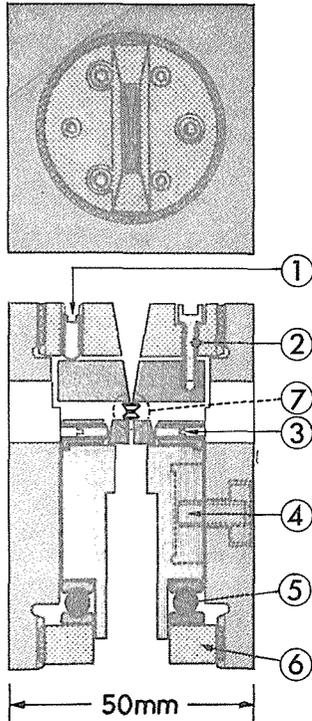


図9 物性研型セル

- ① 押ネジ, ② 引きネジ, ③ 水平移動調整ネジ, ④ 回転止め, ⑤ ベアリング, ⑥ 下部グランドナット, ⑦ ダイヤモンドアンビル

大物性研で開発されたセルを用いた⁵⁾。(図9)。このセルはいわゆるBasset型セルを参考にして大幅に改良したものであるが、次のような特徴を持つ。まず上部アンビル受皿にあおり機構、下部アンビル受皿に平行移動機構を独立に持たせ、セルの外部から調節できるようにしたことである。このために面合せのときに上部ネジぶたをつけしする必要がなく、従来1時間以上かかってニュートンリング1~2本程度に調節していたものが、5分程度でニュートンリング0本(全面ほぼ一色)にできるようになった。あおり機構にも特色があり、アンビルをとりつけた平行平板を上部グランドナットから3本の押しネジ(1)と3本の引きネジ(2)で調節できるようになっている、平行平板を用いることにより、加工が楽であるとともに受け皿の破損に際しての部品交換も容易に行える。また、加圧に際してピストンが傾いたり回転したりしないで移動できる(平行加圧)ようにピストンの半径-直径比を1.5:1にとり、かつピストンとシリンダーのすり合せに十分気をつけた。加圧は下部グランドナット(6)を回転することによって行うが、この回転がピストンに伝わらないように下部ネジとピストンの間にベアリング(5)を入れ、またピストンに2か所のL字型切込みを入れネジでおさえる(4)ことにより回転を止めるようにして

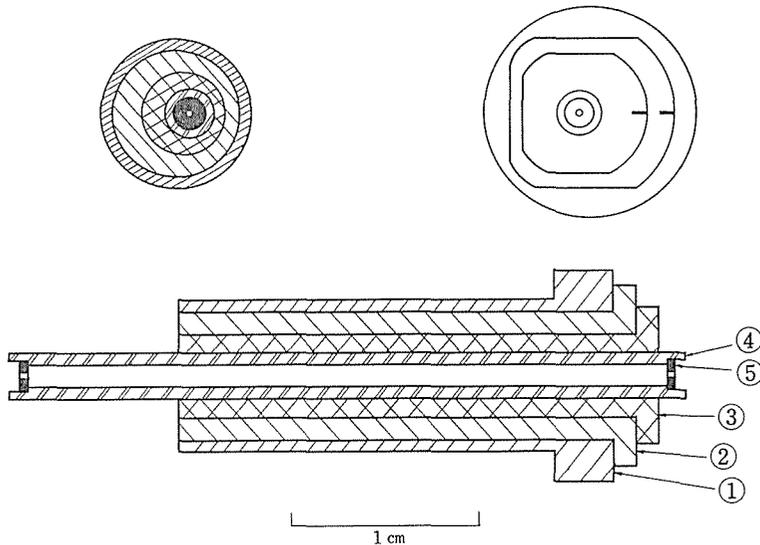


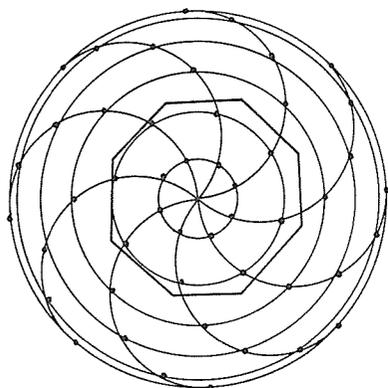
図10 二重異心コリメーター

- 1ホルダー, 2外側ホルダー, 3内側ホルダー, 4コリメーター, 5鉛板

ある。

このセルは取扱いは非常に簡単であるが、200～250kbの圧力発生は安定に行える。

高圧下の粉末X線パターンをとるときに入射X線がガスケットにあたると、ガスケットの回折線が試料によるものに重量してデータの質が大幅に低下する。これをさけるために各種セルに対していくつかの工夫がなされているが、このセルの場合、ピストン内部に2重異心コリメータ(図10)を装着することにより解決している。内円、外円の異心量を r 、それぞれの回転角を θ_1 、 θ_2 とする



— 0.1mm

図11 二重異心コリメーターのコリメーター軌跡
同心円は外側ホルダーを30°から180°まで30°おきに固定して内側ホルダーを回転した軌跡、半円は内側ホルダーを45°おきに固定して外側ホルダーを回転した軌跡。黒丸は実測値、八角形はダイヤモンドアンビル表面の位置

と、内円の全体の中心に対する相対位置(R, θ)は次式で表わされる。

$$R = 2r \cos(\theta_2/2), \theta = \theta_1 + \theta_2/2 \dots (3-1)$$

したがって2重異心コリメーターにより半径 $2r$ の円の内部の任意の場所に入射X線をもってこれる。図11に内円中心の実測値(黒丸)と計算値(実線)を示す。計算値のうち同心円は内円固定外円回転、半円は内円回転外円固定に相当する。

このセルの詳細については文献⁵⁾を参照されたい。

このセルを用いた経験を生かして、より高圧を発生させるために部分的改良を行った(図12)。大きな改良点は上部アンビル受皿を平行平板から半球にかえたことである。平行平板の受け皿の場

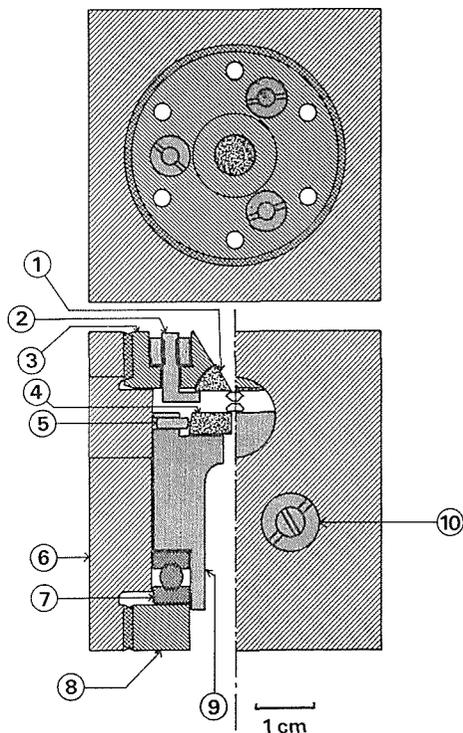


図12 ブースター付セル本体

品番	部 品 名	材 質	摘 要
1	上部アンビル受台	軸受鋼(鋼球)	HRc 60
2	あおり調整ねじ	しんちゅう	
3	上部グランドナット	SCM3	HRc 35
4	下部アンビル受台	SKD11	HRc 60
5	水平移動調整ねじ		
6	シリンダー本体	SCM3	HRc 30
7	スラストベアリング	(NSK51102)	
8	下部グランドナット	SCM3	HRc 35
9	ピストン	SCM3	HRc 40
10	回転止め用ネジ	しんちゅう	

合、開口部を持つ円板(厚み10mm)の中央にかかる力を外周($R \sim 10\text{mm}$)の3点で支持することになるので、より大きな力を加えた場合、受け皿が曲ったりネジと受け皿の接触部が塑性変形したりすることによりアンビルが破壊することが考えられる。これを防ぐため、受け皿にかかる力を上部グランドナットで全面支持し、かつあおり調節ができるように、加工の困難さにあえて挑戦し半球の受け皿を試作した。半球受け皿の採用による副次的効果として、試料からセル上端までの距

離が従来の 20mm から 10mm に縮まり、金属顕微鏡や偏光顕微鏡が使えるようになったので、光学的測定領域が広がった。また、ピストンとシリンダーの嵌合性のよさと 2 重の回転止め機構をもつことにより、ピストンの半径-直径比を小さくしてもよいことが分かったので、ピストンを 10mm 短くし小型軽量化をはかった。このセルによる圧力発生は受け皿の開口部の形状の問題などがあるために 300 kb 程度までしか行っていないが、ピストン行程 (∞ 下部ネジ回転角度) に対する発生圧力の効率がよくなっていることから判断

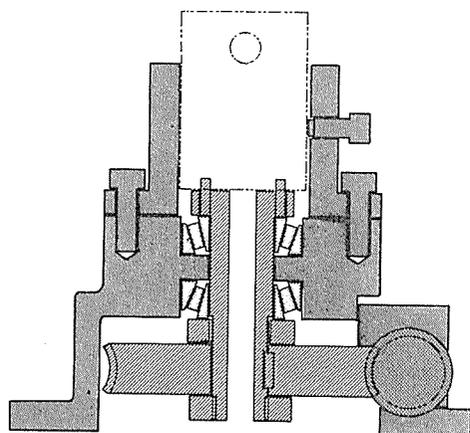


図13 ブースター付セル用加圧治具

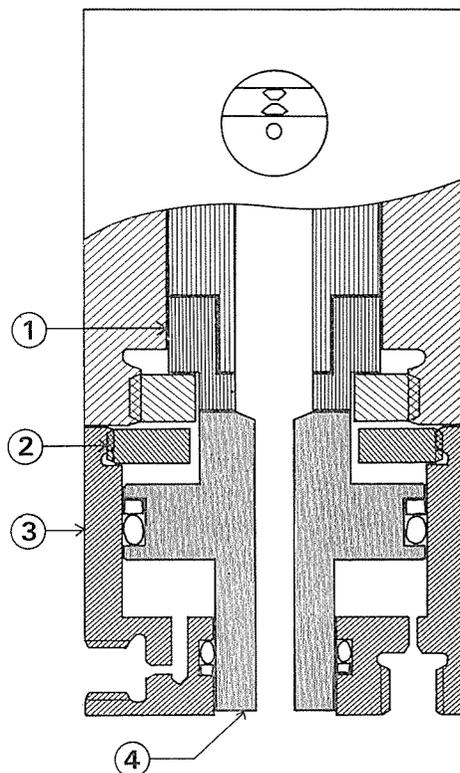
▨ 回転部、▩ ウォームギア、▧ 固定部

して、上部受け皿の変形が少なくなっていると判断され、より高い圧力の発生が期待される。

このセルは下部ネジを回転して加圧する方式であるが、200 kb 近くになると直接回転させるにはかなりの力を必要とし、加圧がぎくしゃくしてアンビルにも悪い影響を与える。そのため、ウォームギヤを用いてなめらかに加圧できる治具を作った(図13)。ウォームの歯数は 100 枚で、この治具を使うと 200 kb 領域においても数 kb の圧力調整が容易に行える。

このセルを用いて実験を行うには加圧治具で加圧した後、X線回折やラマン分光などの実験装置の試料保持台に載せて測定し、測定終了後再び加圧治具で圧力調節を行うという手順を繰り返す。通常はこの手順で問題はないが、例えばX線回折で各圧力間での相対的な角度精度を出したいとき、ラマン分光で反射強度の圧力変化を正確に知ら

い場合、あるいは後述の高温高圧実験の際の温度変化による圧力変化を補償したい場合、セルを試料保持台においたまま圧力を連続加変させる機構が不可欠になる。また、近い将来利用が可能になる SR の強い X 線源を使って相転移の動的観察を行う場合にも必要になる。この目的で、前述の球座受けセルに装着できるブースターを試作した(図14)。セル本体のみでサンプリングし、下部ネ



1 cm
図14 ブースター

品番	部品名	材質	摘要
1	スペーサー	SCM3	HRc 40
2	ストッパー	SUS316	
3	シリンダー	SUS303	
4	ピストン	SUS316	

いで仮押しした後、ブースターをセル下部に装着し油圧でピストンを進める。ブースターの系統図を図15に示す。油圧はハンドポンプで調節しストレーンゲージで測定してレコーダーに記録する。パイプの径はブースターのところで 1.5mm φ、

それ以外は 3 mm φ である。100kg/cm² の油圧で 1 ton の力が出せるようになっており、現在の発

生圧力領域 (250kb) はもちろん更に高い圧力領域でも使える。

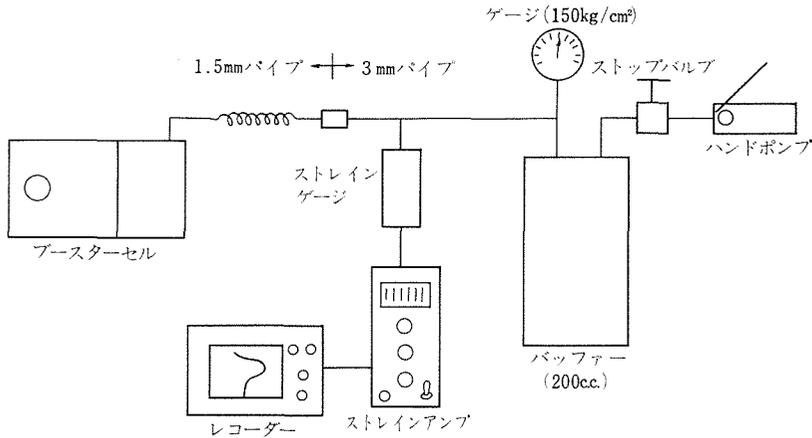


図15 ブースター付セルの油圧系統図

3.3 圧力・温度同時測定法の開発

3.3.1 ルビー蛍光線測圧システム

圧力・温度同時測定法について述べる前に、簡単にルビー蛍光線測圧システムについて述べる。室温下におけるダイヤモンドセル内の圧力は、30 μm 程度のルビー結晶を圧力センサーとして入れ、その蛍光 (R₁線) の常圧値からのシフト量を測定することにより、正確迅速に知ることができる。R₁線は、200kb までは直線的に 1 kb 当り 0.365 Å のわりで長波長側にシフトし⁶⁾、それ以上の圧力でやや直線性からずれるが、1 Mb まで次式で表

わされることが実験的に確かめられている⁷⁾。

$$P(M_{bar}) = 3.808 \left\{ \left[\frac{(\lambda_0 + \Delta\lambda)}{\lambda_0} \right]^5 - 1 \right\}$$

ここで λ₀ は 1 気圧の R₁線の波長で λ₀ = 6942 Å であり、Δλ (Å) はそれからのシフト量である。

参考までに筆者らが用いているルビー蛍光測圧システムを示す(図16)。励起光には 500W の超高压水銀ランプを用いているが、利用できるならアルゴンイオンレーザーあるいはヘリウム・カドミウムイオンレーザーの方が便利である。加圧試料は不透明体も多いから、反射式の測光システムが一般的である。微小結晶の蛍光を測定するのであるから、光学系の軸合せは厳密に行わなければな

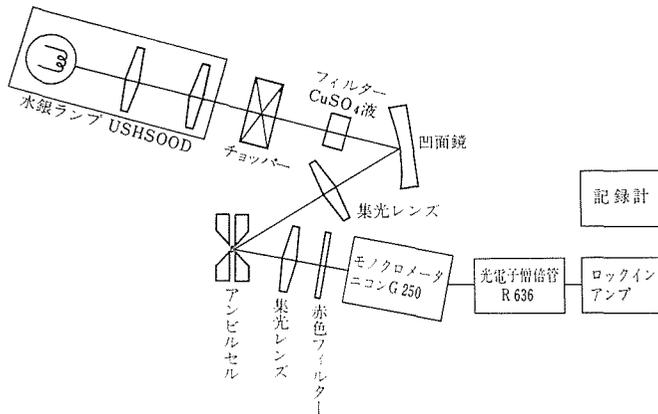


図16 ルビー蛍光測圧システム

らない。そのため、各レンズ系が微調でき、またアンビル自体、X-Y-Z-あおり調整できることが重要である。S/N比をあげるため、励起光は硫酸銅の飽和溶液に通し、蛍光側に赤色フィルターをおいている。また図のようにチョッパーを使うと室内灯下で測定できるので便利である。

3.3.2 圧力・温度同時測定法の開発

ダイヤモンドアンビルセルにマイクロヒーターを組みこませ高温も発生できるようにすると、圧力-温度可変セルとして非常に用途の広いものとなる。その場合、精密な物性測定用装置としての特長を保つには、試料の温度、圧力が正確に測定できなければならない。室温で圧力を測定しておいても温度が上昇すれば試料圧力は当然変化するし、同様なことは温度でも言える。筆者らはいかにして、微小空間内の試料の温度と圧力を同時にしかも独立に測定することができるか検討してみた。

リード線付きのセンサーは試料空間の小さいことを考えると使用できず、ルビースケールのように蛍光を利用するのがより現実的と考えられる。蛍光物質1, 2の温度 T 、圧力 P による波長シフト $\Delta\lambda$ は次式で示される。

$$\Delta\lambda_1 = k_1 P + l_1 (T - T_0)$$

$$\Delta\lambda_2 = k_2 P + l_2 (T - T_0)$$

ここで T_0 は室温あるいは基準温度である。もし係数 k_1 , k_2 , l_1 , l_2 が既知で、 $\Delta\lambda_1$, $\Delta\lambda_2$ が測定されれば、両式から P と T を独立に求めることができる。ここで最も重要なことは、ルビー R_1 線に匹敵する強力で鋭い蛍光スペクトルが探せるかということである。Barnettら⁸⁾がルビースケールを発見する過程で圧力センサーとして可能性があるとして報告した $YAlO_3(0.2\%Cr)$, $YAG(Cr)$, $YAlO_3(2.5\%Cr)$ を試みてみた。結果は残念ながら、ルビー R_1 線に比べ、強度は2桁以下、線幅も2倍以上ブロードで、とうていセンサーとして使えるものではなかった。筆者らは次にルビー R_1 線スペクトルの形状変化に注目した。そして R_1 線の形状は、圧力場が純静水圧下にあるかぎり、温度にのみ依存し、圧力にはほとんど依存しないことが分かった。このことから以下に述べるように、形状変化により温度を、波長シフトにより圧力を求める測定法を開発することができた。

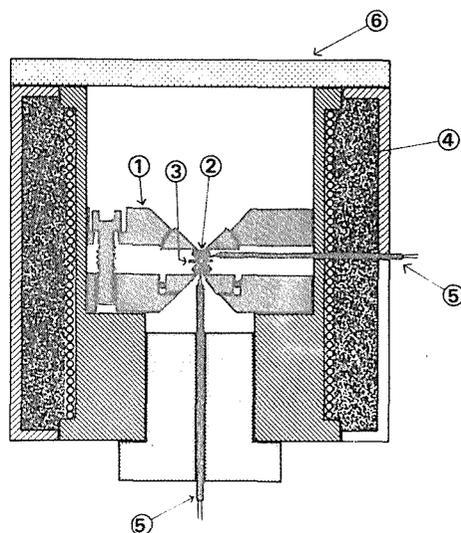


図17 クランプ式セル加熱用小型炉

①セル, ②アンビル, ③ガスケット, ④ヒーター, ⑤熱電対, ⑥ガラス板

まず、市販のルビー結晶(0.7wt%Cr)を細粒に碎き、1500℃で16時間アニールした。任意に7個の粒子をとり室温下で R_1 線の半値幅を測定したところ、全粒子が $6.6 \pm 0.1 \text{ \AA}$ の範囲内におさまった。大きさ70 μm 程度のルビー粒子を4:1エタノール:メタノール混液を圧力媒体にしてクランプ式セルで加圧し、図17に示す小型炉の中に入れ、前述のルビー蛍光測圧システムを使用して蛍光測定を行った。

温度は500℃まで、図17に示すようにクロメル-アルメル熱電対を用いて、上アンビル側面と下アンビル底面の2点で測定した。両者の温度差は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内であった。このことはアンビル部分は少なくとも炉の等温帯にあり、熱電対の示す温度は試料温度に等しいと言える。測定中はPID温度コントローラーを用い $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内の一定温度に保持した。

ルビー R_1 線は温度上昇により長波長側にずれることが知られている。筆者らはまず常圧下20℃から500℃まで温度変化させ、シフト量を正確に求めてみた。図18に結果を示す。80℃以上では温度に対しほぼ直線的にシフトし、シフト量 $\Delta\lambda_T = \lambda_T - \lambda_{20^\circ\text{C}}$ は次式で表わせた。

$$\Delta\lambda_T(\text{\AA}) = 0.0680T(^\circ\text{C}) - 2.42$$

傾き $0.0680 \text{ \AA}/\text{C}$ は Barnett ら⁸⁾ の報告と一致した。ここで注意しなければならないのは、高温になるほどスペクトルがブロードになり、となりの R_2 線 (25°C 1 気圧で 6928 \AA) との重なり合いがひどくなることである。筆者らは実際的な立場から、 R_1 線に分離することはせず、観測されたスペクトルのピーク位置の波長をそのまま測定した。これは後述するように、ラインブロードニングは温度でのみ生じるから、シフト量の温度変化分を補正する場合 (圧力値算出のとき)、このような測定法の方が便利なのである。温度上昇に伴い、バックグラウンドが高くなるとともにピーク強度が小

さくなり、その結果 500°C 以上では信頼できるデータが得られなかった。

次にセル荷重を一定にして、加圧下で温度を変化させ蛍光測定を行った。図19に常圧及び加圧下におけるスペクトル形状の温度変化を示すが、これから形状は温度には強く依存するが、圧力には依存しないことが分かる。これを更に確かめ、また定量化させるため、セル荷重を変え、スペクトル半値幅の温度変化を測定した。この場合、 R_2 線との重なり合いを考慮して、 60 から 320°C の範囲では図19に示すように半幅 $\Delta/2$ を測定した。また 320°C 以上では、 R_1 、 R_2 両スペクトルの分離が見られなくなるので、再び全幅 Δ を測定した。

このようにして得られた半値幅 Δ と温度の関係を図20に示す。明らかに半値幅は実験誤差内で温度にのみ依存することが分かり、温度計として使えることが実験的に確かめられた。

この温度スケールを用いれば、半値幅の測定誤差を考慮して、 200°C 以下では $\pm 5^\circ\text{C}$ の、 400°C 以下では $\pm 10^\circ\text{C}$ の正確さで温度を知ることができる。しかし 400°C 以上になると S/N 比が極度におち信頼できる半値幅のデータが得られなくなる。また固体圧力媒体を用いたり、液圧媒体でも固化したりすると、試料内に圧力分布ができそのためスペクトルが広がるから、温度測定が不確かになる。

高温下における圧力は次のようにして求まる。一般に圧力 P 、温度 T における蛍光スペクトルの波長シフト $\Delta\lambda_{P,T}$ は次式で表わされる。

$$\Delta\lambda_{P,T} = \lambda_{P,T} - \lambda_{P_0,T_0} = \Delta\lambda_P + \Delta\lambda_T + f(P, T)$$

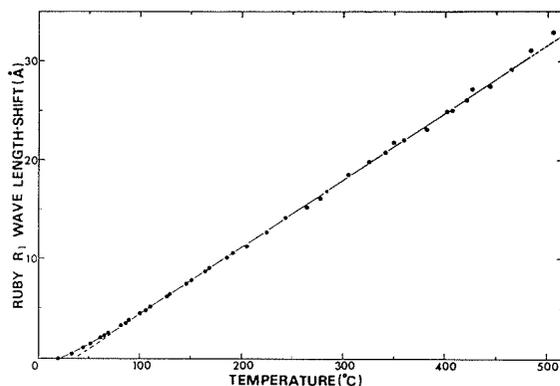


図18 ルビー- R_1 線波長の温度変化

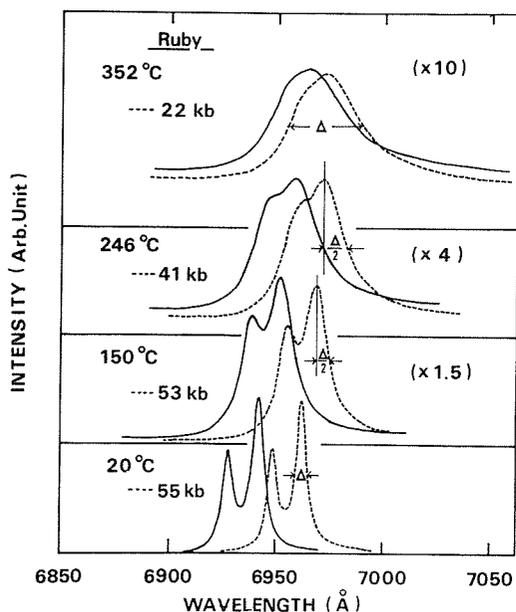


図19 ルビー- R_1 線スペクトルの温度変化

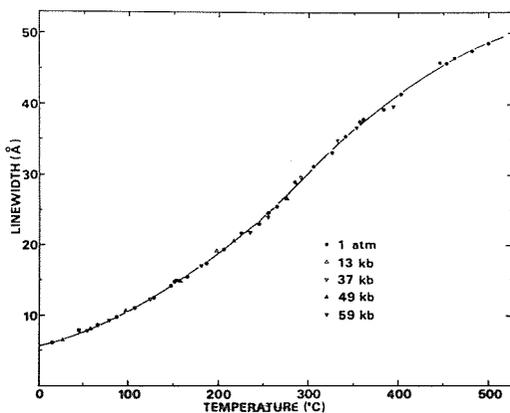


図20 ルビー- R_1 線幅の温度変化

ここで P_0 は大気圧, T_0 は 20°C とする. $\Delta\lambda_P, \Delta\lambda_T$ はそれぞれ T_0 及び P_0 における圧力及び温度による波長シフト量である. 前述したように $\Delta\lambda_P$ は, $\Delta\lambda_P(\text{\AA}) = 0.365P(\text{kb})$ で表わされ, $\Delta\lambda_T$ は図18で与えられている. $f(P, T)$ は, $\Delta\lambda_T$ の圧力依存性及び $\Delta\lambda_P$ の温度依存性に関する補正項である. もしこの補正項が無視できるなら, 全シフト量 $\Delta\lambda_{P,T}$ と温度から圧力を知ることができる. 筆者らは次節で述べるように, この方式で水の融解温度, 圧力を求め, これを Bridgman の実験データ⁹⁾ と比較することにより, 補正項を無視できることを実験的に確かめた.

本方法の弱点は, 試料が純静水圧力加压でなければならぬことである. この点, 2個のセンサーを使う方法は偽静水圧下でも使えるので都合が良い. 一番都合の良いのは, ルビー R_1 線のように強力でシャープなスペクトルが1物質に2個以上あり, それぞれピーク波長の温度, 圧力係数が異なることである. このような物質が発見できれば, 圧力・温度センサーとして非常に便利になる.

3.4 ダイヤモンドアンビルセルの応用実験

ダイヤモンドアンビルセルを用いて種々の高圧下の物性測定が考えられる. 当ステーションでも他グループの協力を得て, これを実際の材質研究に応用してみた. 以下その応用例について述べる. なお, X線の研究は次章で述べるのでここではふれない.

3.4.1 顕微鏡観察

ダイヤモンドセルの大きな特長は, セル内の試料を直接肉眼で見ることができることである. この点で特にクランプ式セルは, 試料と対物レンズの距離が短く, ステージに軽くのせられるから顕微鏡観察に都合が良い. 筆者らはクランプ式セルを用い, トリジマイトの高圧相転移を偏光顕微鏡下で観察し, また氷の融解状態を実体顕微鏡下で観察した.

水熱合成で得られた単斜晶トリジマイトは約5 kb で単結晶のまま斜方晶トリジマイトに相転移することが, クランプ式セルを用いてX線プレセッション写真をとることにより見いだされた. この相転移を肉眼で直接確かめるため偏光顕微鏡観察した. 双晶結晶をルビー圧力センサーとともにアルコールを圧媒体にしてセルの中に入れる. これをクロスニコルで干渉板を入れて観察すると, 図21(A)に示すようにはっきり双晶境界が認められた. 次に加压すると瞬間的に双晶境界が消滅した(図21B). このとき圧力はX線で得られた転移圧と一致し, 相転移に伴い双晶境界が消滅したことが分かる.

氷の融解実験は次のようにして行った. 純水をルビー圧力センサーとともにクランプ式セルで加压し結晶化させる. 3.3.2 で述べた小型炉の中にセルを入れ実体顕微鏡で観察しながら約 $4^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で加熱する. 測温はアンビル面に接した2対のクロメル・アルメル熱電対で行った. ある温度で突然均質な氷の相にわれめが走り, 融解の始まりが肉眼で観察される. この温度にセルを保持

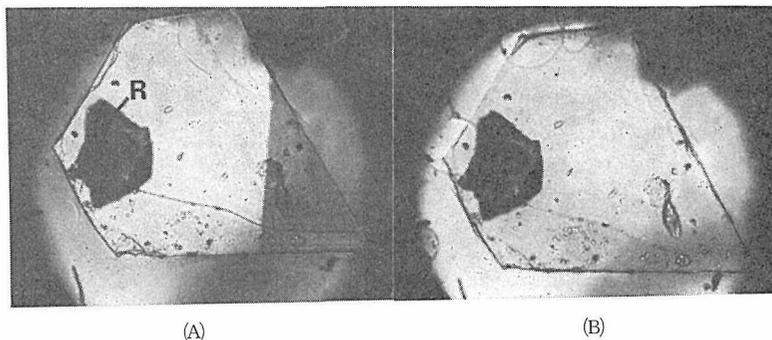


図21 高圧下のトリジマイトの偏光顕微鏡写真
(A) 転移前 4 kb, (B) 転移後 7 kb, R: ルビーセンサー

すると、図22に示すように、氷→氷+水→水と変化するのが認められる。同時にルビー蛍光測定を行い、 R_1 線の波長シフトを測定し3.3.2で述べた方法で $f(P, T)$ 項を無視して圧力を求める。このようにして得られた氷の融点をBridgmanのデータ⁹⁾と比較した。図23に結果を示すが、両者は良く一致した。

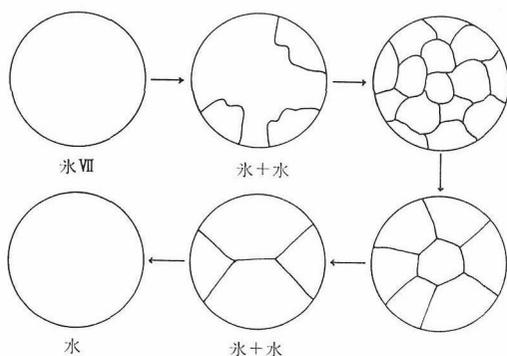


図22 氷VII相の融解時の顕微鏡観察(スケッチ)

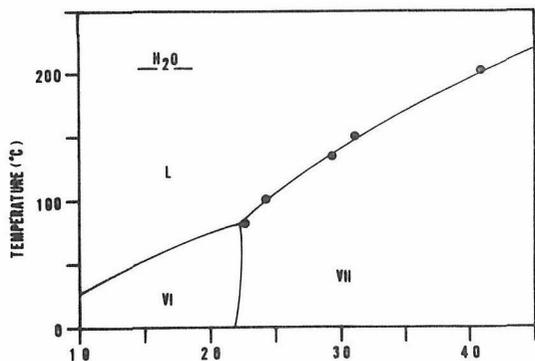


図23 氷の融解温度-圧力曲線

●本実験結果, 実線は Bridgman の結果⁹⁾

3.4.2 ラマン散乱

0.2mm 程度の微小試料を測定できる分光システムがあれば、それをそのままダイヤモンドアンビルに利用できる。この意味でレーザーラマン装置は適当であり、常圧とほとんど変わらないラマンスペクトルが得られる。筆者らは六方晶 BN 及びアナターゼ(TiO_2)のラマンスペクトルを100キロバールまで測定した^{10,11)}。図24はアナターゼのラマンスペクトルであるが、常圧と同等のスペクトルが得られ、各振動モードの圧力依存性を正確に求めることができた。また26キロバール付近か

ら新たなピークが現われはじめ、相転移が始まっていることがわかる。ラマンスペクトルは、1時間程度で測定できるから、X線と比べると短時間で相転移の確認ができる。

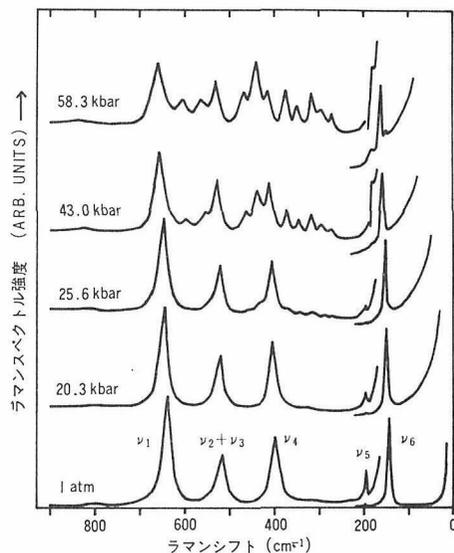


図24 高压下のアナターゼのラマンスペクトル

3.4.3 TV直接観察システム

ダイヤモンドセルの大きな特徴は加圧状態の試料の様子が肉眼で観察できることであるが、加圧による試料の色変化あるいは相転移に際しての試料の色、形状の変化を肉眼で観測するのみでなく、ビデオテープに録画する目的でTV直接観察システムを作った。このシステムは単に加圧状態の観察だけでなく、ダイヤモンドの取付け、面合せあるいはサンプリングなどの作業もでき、また、将来ルビー測光システムが組込めるように配慮されている。その外観を図25に示す。加圧治具は大型

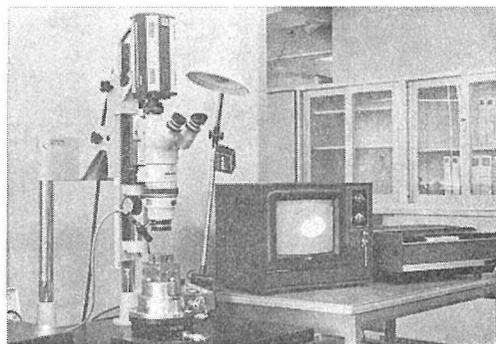


図25 テレビ直接観察システム

X-Yステージの上に乗せられており、 $\pm 10\mu$ の精度で150mmの水平移動ができる。顕微鏡はシステムアップが可能な三眼実体顕微鏡を使っている。実体顕微鏡は対物レンズの焦点距離が長いのでサンプリングなどの作業が容易に行えるという利点をもっている。総合倍率は最大120倍である。照明装置としては、透過照明、落射照明及び外部照明用の三つのハロゲン光源を用意した。TVカメラは実体顕微鏡に固定され、TVモニター、ビデオレコーダーに接続されている。顕微鏡とTVカメラが一体化するとかなりの重量になるので、写真撮影装置を改造した特別な架台に取付け、架台のラックピニオンと顕微鏡の微動機構で上下動

できるようにした。ビデオレコーダーはUマチック規格のもので、コマ送りが可能であるから相転移の様子をこまかく見るのに便利である。

図26にこのシステムで録画した氷の単結晶の成長の様子を示す。氷は常温では約10kbarで固化する。水をガasketの中に入れて加圧するとある圧力で全面が固化する。これは小さな単結晶が密集した状態であるが、減圧、加圧により融解、固化を繰返して一つの単結晶だけを取り出すことができる。図に示したのはこの手順で作った単結晶で、正八面体が少し傾いている状態である。加圧、減圧により単結晶が大きくなったり小さくなるのが見える。

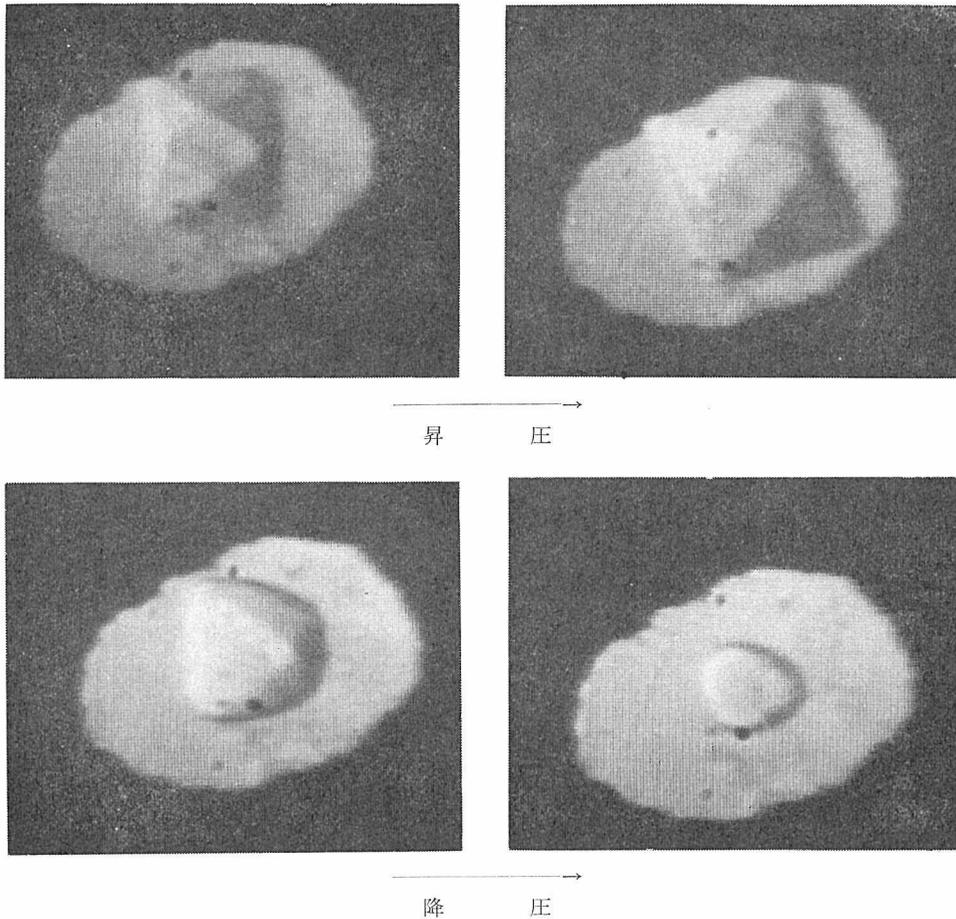


図26 氷 VI 単結晶の成長

3.4.4 レーザ加熱システム

強力なレーザー光源をダイヤモンドアンビルを通して超高压下の試料に直接照射させることにより、2000℃以上もの温度を発生させることができる¹²⁾。この目的には波長1.06μmの近赤外光を連続発振するNd:YAGレーザーが適当で、当ステーションでも50WYAGレーザー(NECSL114型)をテレビモニター付の加工光学系ユニット(同SL211型)と組合せて用いている。図27に本システムの全体写真を示す。

レーザー加熱は、レーザービーム径が数10μmと小さく極端な温度分布がつくこと、温度測定が

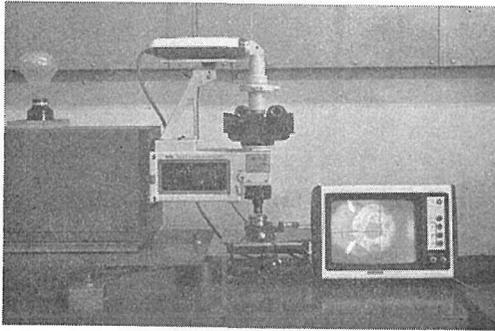


図27 レーザー加熱システム

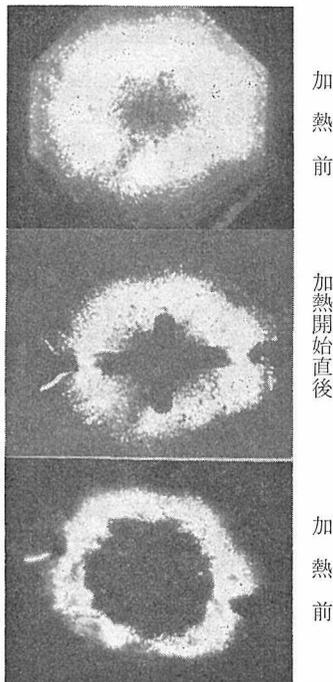


図28 Fe_2SiO_4 粉末のレーザー照射による色調変化

不正確であることなどのため、高温高压下の「その場観察」には利用できない。しかし、レーザービームを試料に走査させることによりダイヤモンドセル内の超高压下の試料を容易に加熱し反応を起させることができること、また反応生成物のX線回折による同定が可能なことなどの特長がある。このため現在一部ではこの方法で酸化物や珪酸塩を対象物質にして高压相の合成研究が精力的に行われている。

筆者らは実験例として、 Fe_2SiO_4 粉末をガスケットなしで加圧し、レーザービームを照射した。この場合、ガスケットを用いないからアンビル面半径方向に大きな圧力分布が生じている。レーザービームを試料全体に走査すると、中心部の高压側だけ高压相(スピネル相)に変化するのが色調変化から確かめられた。レーザー照射による試料の色調変化を図28に示す。

3.5 まとめ

以上、当ステーションがダイヤモンドアンビルセルに関して行ってきた研究内容を述べた。今後もこの装置の特長を生かし、その利用技術は多方面に広がると考えられる。この場合、試料容積が小さいことが実際的な障害となってくるから留意しなければならない。例えばX線、光学測定を行った場合、微焦点、高揮度の入射光源と効率の良い検出系が不可欠となる。

筆者らは3種類のセルを独自に開発し、各種条件下の測定に利用できるよう努力した。一方、圧力発生に関して言えば300kbまでは定常的に安定して発生できるようになったとは言え、限られた人員と時間の関係でそれ以上の努力は行い得なかった。今後最優先すべき課題である。

純静水圧下なら400℃まで可能な圧力・温度同時測定法を開発した。これにより室温のみならず高温下の物性測定にダイヤモンドセルが使えるようになった。高温になるとガスケットの耐圧強度が低下すること、圧力媒体と試料あるいはルビー圧力センサーとの反応が生じることなどまだ解決しなければならない問題も多いが、今後高温と組合せたセルの利用が広がることと思われる。その場合、当ステーションが開発した測定中自由に圧力が変えられるブースター付セルが有効に働くことと思われる。

参 考 文 献

- 1) 竹村謙一, 下村理, 青木勝敏, 浅海勝征, 箕村茂, 辻清雄; 固体物理, 12, 527(1977)
- 2) G. J. Piermarini and S. Block; Rev. Sci. Instr., 46, 973(1975)
- 3) W. A. Bassett, T. Takahashi and P. W. Stook; Rev. Sci. Instr., 38, 37(1967).
- 4) L. Merrill and W. A. Bassett; Rev. Sci. Instr., 45, 290(1974).
- 5) K. Takemura, O. Shimomura, K. Tsuji and S. Minomura; High Temp.—High Press. 11, 311(1979).
- 6) G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett and R. A. Forman; J. Appl. Phys. 46, 277(1975)
- 7) H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner and D. J. Steinberg; *ibid.*, 49, 3276(1978).
- 8) J. D. Barnett, S. Block and G. J. Piermarini; Rev. Sci. Instr., 44, 1(1973).
- 9) P. W. Bridgman; J. Chem. Phys., 5, 964(1937).
- 10) T. Kuzuba, Y. Sato, S. Yamaoka, K. Era; Phys Rev. B, 18, 4440(1978).
- 11) T. Ohsaka, S. Yamaoka and O. Shimomura; Solid-State Comm., 30, 345(1979).
- 12) L. Ming and W. A. Bassett; Rev. Sci. Instr., 45, 1115(1974).

4. 計測及び物性

4.1 圧力場における固体構造の研究

結晶質及び非結晶質の固体は、与えられた温度及び圧力の場に対応して、特定の構造をとったり、また、その場に至るまでの、固体の経た履歴により、別の構造をとったりする。前者は、いわば平衡状態の構造であり、後者は kinetic ないろいろの要因の関与する非平衡な状態の構造である。更に、強電場、磁場等の特殊な場、及び高次構造（超顕微鏡的の微細構造、例えば、反位相区域構造、変調構造、unit cell twinning など）まで考慮に入れると、与えられた場に対する固体構造の対応は、複雑かつ敏感である。したがって、固体の構造は、厳密には、 T (温度)、 P (圧力)、 X (化学組成) などの場の中を、どのように経てきて (時間、 t)、現在どんな場にあるか、という条件の中で、理解されなければならない。換言すれば、イオン及び原子の規則状態を、 P 、 T 、 X 及び t の関数として記述するのが、固体構造の研究であると言えよう。この認識は、物質の理解にとってのみでなく、材料として固体を利用する場合も重要で、特に、より酷しい P 、 T 条件下、あるいは、経年利用を考える上で重要であろう。

しかしながら、固体構造の解析自体、精度の高い実験と測定、及び相応の熟練した解析技術を要するために、主として、常温、常圧下で行われ、例え、高温高圧下でのみ安定に存在する構造でも、その凍結された構造が解析されてきた。したがって、上述の P 、 T 、 X 、 t の四条件のうち、 X (化学組成) が既知の物質がどんな構造であるかという点では、かなり知識の集積があるが、それに、 P 、 T 、 t の条件を与えた場合の知識は、はなはだ少ない。なかでは、自動四軸 X 線回折計の普及と X 線源の強力高輝度化及び安定な高加速度電子顕微鏡の発達を背景に、 T 、すなわち、高低温下の固体の構造に関する研究が比較的多くなされている。これには、高低温の場の中で固体構造を観測する実験が、他に比べて容易であることも寄与している。もちろん、 T 条件下に関する知識

も、かならずしも十分ではなく、例えば、結晶の高温での格子膨張という単純なデータも完全ではなく、したがって、高低温に繰り返し露らされる固体内の歪、あるいは、高温で結晶化し、温度が下がって離溶した結晶内の、母相と析出相間に生ずる歪など正確な算出は一般には困難である。

P (圧力) 及び t (時間) の条件下の固体の構造に関する知識は、いずれも、その実験的困難さに起因するものであるが、著しく少ない。その実験的困難さの主たる点は、実験に用いる X 線源の強度及び輝度の不十分さにあるといえよう。特に圧力場を固体に与えるためには、なんらかの圧力媒体を要し、その圧力媒体を透過して固体構造の情報を得るためには、X 線あるいは中性子線回折によらざるを得ず、研究室規模では、X 線を用いざるを得ない。したがって、X 線源の強度・輝度を上げることは、 P 、 t 条件下の固体構造の研究にとって、成否を分ける最も重要な点の一つである。 P 、 t 条件のうち、 t 、すなわち時間と固体のかかわり合いは、上述のごとく重要ではあるが X 線回折の歴史の中でもほとんど研究されておらず、したがって、転移、反応などの機構を調べるために必要な、kinetic な要因の取扱い方、研究手法の開発も未だ少ない。むしろ、超高压電顕を用いた温度場内の観察が先行しているが、それにして系統的に取組む段階にはない。

以上のおおよその認識に基づくと、「圧力下での固体の X 線回折による観測、測定法の確立、及びその応用」が固体構造の理解のために、今なお未開拓な分野で、なおかつ、射程の範囲にある現実的な問題であることになる。その実現のためには、強力・高輝度の X 線源を用い、検出感度の高い測定器を用いた計測システムをつくりあげなければならない。また、56年夏には、試験的な稼働が可能とされているシンクロトロン軌道放射光は、強力高輝度 X 線源として画期的であるので、その利用を考慮に入れた対応を考える必要もあるであろう。このように、高度に技術的で、多方面の技能を有するものの協力の上に、新たな分野

を拓き得るタイプの仕事は、無機材研の「ステーション」の果すべき役割の一つであると考えられる。

4.2 X線発生及び計測システム

4.2.1 高輝度X線源

X線の発生は、通常、真空中で、数十KeVに加速した電子を、金属対陰極に当て、金属表面に生ずる特性X線及び制動放射X線を用いることによっている。しかし、加速された電子のエネルギーは、最終的には、ほとんど、熱エネルギーとして金属対陰極中に残り、したがって、いかに対陰極の融解を防ぐかが、強いX線を発生させるための最大の工夫点ということになる。通常の封入式X線管でも、対陰極の裏側を水冷しているが、円筒型対陰極を回転して、より強力なX線ビームを得る回転対陰極は、既に約30年前に工夫され¹⁾ (A. Taylor, J. Sci. Instr. 26, 225, 1949)最近の市販の回転対陰極は、更にその内側を高速流水で冷却している。高速回転体(≒10⁴rpm)を、真空槽(10⁻⁶mmHg)の中に組み込み、その回転体の内側を水冷することは、なかなか容易ではない。しかし、ともかくも、現在の技術で、1×10mm²の焦点サイズを、60keV, 1Aで、たたくことができている。また微小焦点専用機の場合は、0.1×1mm²の焦点サイズで、60keV 58mAが可能となっている。前者は、X線の取り出し角(対陰極の水平面より約6°)方向から見ると、1×1mm²、後者は0.1×0.1mm²のX線源サイズとみなすことができる。真空槽の中に、複雑な機構を組み込むために、これらの強力、または高輝度X線発生装置は、保守上、あるいは安定使用上になかなか難しい面があり、ごく一般的に普及しつつあるのは、60keV, 200mA程度の準強力X線源である。前項(4.1)で既に述べたように、X線源の強力・高輝度化が、高圧下の固体構造の理解にとって必須である以上、この回転対陰極方式での安定化使用、あるいは他の可能な工夫(例えば、パルスX線発生、薄膜対陰極、シンクロトロン軌道放射光あるいは、完全結晶中の、電子のチャンネルングの利用など)を、少しずつ試みなければならぬ。

将来への開発もなされなければならないが、現時点でより強力、高輝度X線源を求めるとする

と、普及しつつある回転対陰極方式によらざるを得ない。強力と高輝度は、単純に、電子ビームの当る焦点面積が、大きいか、小さいかに換言される。広い焦点からX線を発生させると、比較的容易に強力化はなし得ても、試料に照射されるX線の角度巾($\Delta\theta$)が大きくなり、回折斑点等の分解が悪くなる。したがって、強度と分解能は相反した関係にあり、試料に照射される全X線量(I)は、線源の焦点サイズ(r_1)と、試料のサイズ(r_2)、及び焦点と試料間の距離(L)との間で $I\alpha I_0 r_1^2 r_2^2 / L^2$ (I_0 : 単位面積あたりのX線発生量)の関係にある。これは、分解能を最大にするために、仮に焦点サイズを無限小($r_1=0$)にしたとしても、分解能は、 $\Delta\theta' = 2\tan^{-1}r_2/L$ であって、これは、焦点サイズと試料サイズが等しいとした時($r_1=r_2$)の値、 $\Delta\theta'' = \tan^{-1}2r_2/L$ と、ほとんど同じであることを示めている。したがって、分解能を最大にとったときの現実的なX線源の焦点サイズは、主とする実験法の常用試料サイズと同程度がよろしいということになる。そして、実際の個々の実験に際しては、焦点サイズの大きい場合は、スリット系で絞って見掛の焦点を小さくすることにより、また微小焦点の場合は、試料位置を、焦点に近づけることにより、強度と分解能の最適値を求めて調整することになる²⁾。

したがって、実験の多様性のためには、大焦点と微小焦点の両者が、共用あるいは可変できる発生源が望ましい。しかし、その種の装置は極めて大型で、費用が膨大(1.5億円、54年度調)であることもさることながら、設置のために、別の実験棟が必要となる。したがって、高圧ステーションとしての実験系をつくるためには、将来の大型強力化を念頭において、常用試料サイズ(0.1mm Φ)に相当する微小焦点高輝度X線発生装置を導入し、実験に応じて、焦点-試料間距離を変える方が、より現実的であると考えられる。また微小焦点の場合、総負荷は、極めて小さい(3.5kW)ので、装置全体に多少とも技術的な余裕ができて、この種の装置にありがちな、保守上のトラブルをより少なくできる点も、長所として挙げられる。実際に同発生装置を導入し、後述する実験を行う中で、保守上のトラブル、実験上の弱点も出てきたが、真空の保持、冷却水の流量、回転体の支持部、あるいは、フィラメントの

寿命等が少しずつ改善され、安定使用が可能となってきた。しかし、焦点-試料間の距離を短くして強度を上げる点では、改良が難しく、より軽元素、より超高压（高压になると試料が薄くなる）あるいは、より短時間測定のためには、X線源のより大型強化を必要としてきている。

4.2.2 高压下X線回折計測システム

高压下のX線回折像の観測は、従来、いわゆる多面体アンビルを用いて行われ、アンビル間に生ずる小間隙を利用した粉末法によるものであった。この方法により多くの成果が挙げられてきたが、圧力媒体の存在や、圧力勾配、あるいは、観測可能な回折角の制限、回折計の幾可学的精度の制限など、いろいろの技術的困難さがある、十分な測定精度（特に回折強度の精度）が得られず、格子面間隔と、回折強度の半定量的情報の利用に限られていた。

ところが最近、前節で述べたようなX線に比較的透明で、軽便なダイヤモンドアンビルが開発され³⁾、同時に適当な圧力媒体や、圧力測定の方法が開発されたことにより、試料を高压下に置くことによって生ずる測定精度の低下のかなりの部分が解決された。したがって常温常圧の場合と比較し得る測定精度と、測定方法の多様性が高压下のX線回折実験にも求め得るようになってきた。

一部では、既に単結晶を用いて複雑な珪酸塩の精密なX線回折強度測定を高压下で行い、配位多面体や、原子間距離の圧力依存性を調べる試みもなされている^{4)~6)}。しかし、X線単結晶法に用い得るダイヤモンドアンビル高压容器の到達圧力は

高々50kbであり、また高压下で興味のある高压相の場合、出発物質の固相転移に伴って、一般に試料が微結晶化するので、むしろ、X線粉末法による実験系を確立する方が、圧力をパラメータとする研究にとっては先決であると考えられる。粉末法は、しかし、高压容器の制約上試料部分が小さく(0.1~0.2mmΦ)回折強度が、極端に小さくなる難点を有している。したがって、測定精度を落さず、実行可能な時間内に測定を行うためには、安定で、強力高輝度なX線源に加えて、検出効率のよい検出計が必要とされ、また、どうしても測定時間の長くなることが避けられないので、回折計を含めて、全系が自動制御される必要がある。そこで、(A)準強力X線源(12kW/10mm²)と固体検出器(Si(Li))を用いた角度分散型回折システム、(B)微小焦点高輝度X線源(3.5kW/0.1mm²)と固体検出器(Ge)を用いたエネルギー分散型回折システムをつくり上げることを第一期の目標とし、更に、(C)通常のプリセッション法による単結晶X線回折法による研究を手掛けることとした。

(1) 角度分散型高压下X線回折システム

完成したシステムの構成を図1に示す。X線源は、最大負荷12kW、焦点面積1×10mm²のMo回転対陰極による準強力X線源で、通常封入管の約6倍の強度を有する。回折計は、 θ 軸、 2θ 軸それぞれ独立、または連動でパルスモーター駆動の通常型粉末X線回折計である。検出器は、Liを添加拡散したSiの偽真性半導体の固体検出器で、常時LiqN₂温度に保持しなければならない

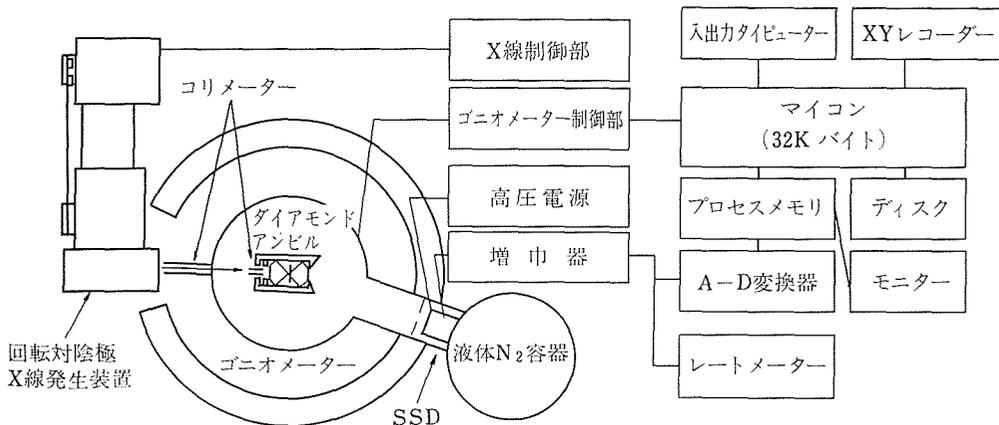


図1 角度分散型高压下X線回折システム構成図

難点をのぞくと、 S/N 比及び、エネルギー分解能が他の検出器に比べて格段に優れているので、高圧実験のように、微小シグナルを計測せざるを得ない場合には、最も適している。検出素子自体は $5 \times 5 \times 5 \text{mm}$ 程度であるが、 LiqN_2 温度に保持するためにDewarビンが付属する。そのために、カウンターアームの下部にキャストを取付け平滑なレールを敷いて、その上を滑らかに検出器をDewarビンごと回転させねばならない。パルスに対応する検出器の回転の精度はダイヤルゲージを取りつけて調べたところ、 0.001° 以下で、実際の回折実験では 0.01° 以上の間隔で測定するので十分な角度送り精度である。SSDがX線回折実験の検出器として用いられたのは、比較的新しく^{7)~9)}、主として、その高いエネルギー分解能を利用したエネルギー分散型回折計(後述)としてであったが、高 S/N 比およびエネルギー分解能は微小シグナルをとらえる回折実験の角度分散法でも極めて有効で、例えば、 β -フィルター、モノクロメーターが不要であることや、低バックグラウンドであることは、高圧下でのX線回折実験に最も適した検出器であると言える。

SSD中に入ったX線光子は、そのエネルギーに応じた数の電子-正孔対を生ずる。この電子-正孔対は印加された電場(700~1000V)中で、それぞれの極に移動して、パルス状の電流として取り出される。この電流を増巾(図1, 増巾器)した後、AD交換(同図, ADコンバーター)し、更に波高分析回路により、各波高に対応したチャンネルに蓄積する(同図 プロセスメモリ)。X線検出後のパルスの処理は、市販の波高分析器でも可能であるが、X線回折実験のように、回折計の駆動や多様なデータ処理を必要とする場合は、波高分析器の各機能が独立にモジュール化され、それらをマイクロコンピューターに組み込んだ方が、ずっと便利である。この種の実験系のCPU化は、既に、深町ら(物性研, 埼玉大)⁸⁾により試みられ、ここにも、それを導入した。

これらの実験系を用いた具体的な計測手順は測定すべき角度範囲(複数)、波長範囲(プロセスメモリ上のチャンネル数)、計測の繰り返し回数等を入力条件として、一定角度ごと回折計の角度を送り、計測しデータ処理後、必要部分を、ディスクへ格納することを繰り返すようにして

ある。操作はすべて、マイコンとの対話でできるようにしてあるので、表1に、150kbでの黄鉄鉱の回折像を測定した際の実行例を示す。更に、格納されたデータのうち、回折ピークを含む適当領域の測定値を打ち出し、滑らかな曲線にした後、積分反射強度を求める操作を、同様な対話形式にプログラミングしてあるので、その実行例を表2に示す。

(2) エネルギー分散型X線回折システム

γ 線検出器として発達してきたSSDは、1971、2年頃、コンプトン散乱の実験に主として用いられ^{10), 11)}、当所にも、試供品として一時的に導入された。その高いエネルギー分解能からエネルギー分散型X線回折(当時連続X線回折と呼んでいた)の実験が可能であり、その実験系が極端に簡単であることから、超高圧下のX線回折実験に極めて有効であることが、認識され、すぐに、庁舎移転後の未整理状態の中で予備実験がなされた。NaClの微量粉末を用いた回折実験の所内向けデモンストレーションには早くに成功したが、同様の実験は他の大学研究所でも行われ、かつ急速に進歩した。特に、東大物性研において、X線異常分散効果を用いた研究に威力を発揮し¹²⁾、他の研究(例えば、液体回折実験¹³⁾低温実験)へ波及する端緒となった。

当所では、高温下での規則-不規則構造の研究に利用されたが¹⁴⁾、高圧実験への応用はなされず、むしろ、エネルギー分散型X線回折の高圧への本格的利用は、井上(神戸製鋼1975)¹⁵⁾によってなされた。当時、多面体アンビルによる加圧下で、多量の圧力媒体の存在下であるために、試料による回折以外の多くの反射が観測され、解釈にまぎらわしい点があった。近年のダイヤモンドアンビルの普及は、この難点を除き、より質の高い回折強度データを得ることを可能にした。

エネルギー分散型X線回折を高圧実験へ応用する最大の有為点は、実験系が極端に簡単であることであるが、それは、良く知られたブラッグの式 $\lambda = 2d \sin \theta$ において、 θ を固定しても、エネルギー分解能があれば、 d に対応した λ のところで、ピークが観測できることによる。したがって、試料にX線を入射する窓と、特定の θ (通常は $5 \sim 20^\circ$)の位置に観測用の小孔があればよいわけである。 θ が固定されていることは更に

超高压力技術に関する研究

◎

\$ DF, 7, PRT07/D, 120

◎

\$ FI, 7, PRT07/D, 8

◎

\$ RU, MPDP1/P

MPDP1

PROGRAM FOR DATA COLLECTION WITH 200 MA TARGET

6 CHANNEL SEGMENTS CAN BE AVAILABLE

DO YOU NEED THE ENERGY CALIBRATION? 0=YES, 1=NO

?0

PRESENT ANGLE, F10.0

?-1.0

PRESENT ANGLE=-1.000

DO YOU NEED ANGLE CORRECTION? 0=YES, 1=NO

?0

DESIRED ANGLE, F10.0

?0.0

CHECK THE PRESET TIME, GIVE 0

?0

READ OUT, START STOP ADDRESS, 214

?200, 300

PRESENT ANGLE=0.000

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	13	18	22	21	28	27	32	38	35	37
11	44	53	52	58	67	115	115	112	108	157
12	155	165	210	245	277	297	294	325	368	421
13	529	798	1961	4018	5383	4505	2427	1244	957	1003
14	1043	1092	1191	1265	1389	1466	1577	1671	1756	1771
15	1893	2125	2796	4516	6448	6493	4932	3795	3396	2778
16	2448	2286	2402	2531	2689	2727	2804	2917	3097	2991
17	3158	3264	3321	3440	3585	3714	3841	3767	3919	3929
18	4071	4200	3962	4191	4226	4162	4275	4178	4157	4480
19	4450	4416	4558	4394	4400	4405	4307	4320	4119	4163
20	4082	4085	4121	4015	3996	3879	3981	3837	3825	3732
21	3598	3477	3456	3485	3170	3832	3507	3169	3913	3048
22	2738	2664	2543	2390	2310	2215	2110	2051	1921	1825
23	1737	1654	1626	1476	1425	1304	1277	1166	1066	993
24	970	856	758	695	618	589	521	499	404	377
25	343	294	279	211	181	161	114	124	104	75

1=READ OUT AGAIN, 2=MEASURE AGAIN, 3=GO ON

?3

FILE NAME ?, 2A4

?PRT07/D

COMMENT, 72 CHARACTER

?PYRITE AT 150 KB 1978 SEP. 30, DIRECT:1700CPS WITH(OPEN-0.15)CL AT 25KV

表1 AD回折システム操作実行例(マイコンとの対話)

```

CHANNEL NUMBER, COMMENT, 214, A4
1
?165, 174, MOKA
2
?180, 196, MOKB
3
?120, 160, B1
4
?200, 240, B2
5
?10, 120, B3
6
?240, 400, B4
BEGIN, END, DELTA ANGLE, 3F10.0
IF END GIVE 0.0, F10.0
?-30.0, -12.0, 0.04
?12.0, 30.0, 0.04
?0.0
NREPEAT, 12
?1
PRSET   DWL, 2F10.0
?1024.0, 0.1
GIVEN PARAMETERS ARE AS FOLLOWS
1 COMMENT
    PYRITE AT 150 KB 1978 SEP. 30. DIRECT:1700CPS WITH (OPEN-0.15)CL
2 CHANNEL NUMBER
    1 165 174MOKA
    2 180 196MOKB
    3 120 160B1
    4 200 240B2
    5 10 120B3
    6 240 400B4
3 ANGLE
    -30.00--12.00(0.040)
    12.00-- 30.00(0.040)
4 PRESENT ANGLE
    -30.00
5 NREPEAT
    1
6 PRESET TIME
    MEASURING TIME=102.4 SEC
    TOTAL TIME=25H 39M 24S
PRESENT TIME, 212, --XXHXXM--
?0915
ENDING TIME =10H54M
IF NOT CORRECT, GIVE THE CORRESPONDING NUMBER, 12, IF CORRECT, GIVE 0
?2
SEGMENT NUMBER TO BE MODIFIED, 12, 0=END

```

表1 つづき

超高圧力技術に関する研究

?2

CHANNEL NUMBER, COMMENT, 214, A4

?187, 196, MOKB

SEGMENT NUMBER TO BE MODIFIED, 12, 0=END

?0

GIVEN PARAMETERS ARE AS FOLLOWS

1 COMMENT

PYRITE AT 150 KB 1978 SEP. 30, DIRECT: 1700CPS WITH (OPEN-0. 15)CL

2 CHANNEL NUMBER

1 165 174MOKA

2 187 196MOKB

3 120 160B1

4 200 240B2

5 10 120B3

6 240 400B4

3 ANGLE

-30.00- -12.00(0.040)

12.00- 30.00(0.040)

4 PRESENT ANGLE

-30.00

5 NREPEAT

1

6 PRESET TIME

MEASURING TIME=102.4 SEC

TOTAL TIME=25H 39M 24S

PRESENT TIME, 212, -XXHXXM-

?0916

ENDING TIME=10H55M

IF NOT CORRECT, GIVE THE CORRESPONDING NUMBER, 12, IF CORRECT, GIVE 0

?0

X-RAY POWER, 12, 13, -XXKV, XXXMA-

?50, 150

SLIT SYSTEM, 52 CHARACTER

?1. 6CL-(OPEN-0. 15)-TUBE-0. 3RS

ENERGY CARIBRATION, $E=AX+B$, 2F10. 0

?0. 1056, -0. 444

CONFIRM THE SHUTTER TO BE OPENED, THEN START! GIVE 0

?0

GOOD LUCK!!!

表1 つづき

\$ FI, 3, PRT07/D, 8

◎

\$ RU, DISP2/P

NUMBER OF STEP, 14

?902

CHANNEL NUMBER TO BE READ OUT, 12

?1

REPEAT NUMBER TO BE ADDED, 12, END=0

?1

?0

BEGIN, END ANGLE, 2F10.0

?-29.0, -20.0

NUMBER OF SMOOTH, 12

?2

IF WRITE OUT, GIVE 0, IF NOT GIVE 1

?0

ANGLE RANGE -28.990(0.040)-19.990

77	83	73	68	66	62	58	61	68	67
61	56	55	56	59	60	58	56	60	67
72	71	70	70	73	74	75	75	75	74
72	68	67	69	71	71	64	60	58	58
57	63	67	64	59	62	66	64	56	57
63	68	67	68	76	85	84	74	70	70
67	62	61	65	65	64	66	68	66	60
61	71	83	83	78	75	84	99	113	116
119	134	158	169	168	155	136	121	111	94
74	68	71	70	66	64	62	58	54	51
54	59	63	62	59	57	58	55	57	60
63	58	55	54	58	61	59	58	61	63
61	57	51	51	55	57	57	61	65	66
66	65	59	53	53	60	61	60	59	61
62	65	70	76	79	78	77	76	75	76
79	78	73	74	76	74	63	59	67	77
76	64	58	61	66	65	64	61	56	55
63	72	76	74	74	82	94	101	108	115
118	105	87	74	70	69	67	59	54	54
59	60	60	58	59	56	55	53	57	54
52	52	58	60	64	63	61	60	65	63
61	60	64	69	75	82	85	88	90	96
97	118	175	175	162	0				

PLOT?, 0= YES, 1=NO

?0

YSCALE(COUNT), F10.0

?180.0

X-SCALE:LENGTH PER DEGREE IN UNIT OF CM, F10.0

表2 AD回折データ処理操作実行例, 表1の場合に得られたデータのうち, 2θで-29.0°~-20.0°までを読み出し, データ点を円滑曲線化して, その値を打ち出す(中段の数字)。更にXYレコーダーに図示したあと, -26.47°~-24.99°の回折強度の積分値を求め(3374cps)バックグラウンド(1506cps)を求めて, 両者の差を真の回折強度として求める。

```

?2.0
  SET THE RECORDER, GIVE 0
?0
  PLOT MODE, 1=BAR, 2=FOLDED
?2
  PLOT AGAIN?, 0=YES, 1=NO
?1
  SUMMATION?, 0=YES, 1=NO
?0
  BEGIN, END ANGLE, 2F10.0
?-26.5, --/25.0
  SUMMATION BETWEEN(-26.47----24.99)=3374
  SUM AGAIN?, 0=YES, 1=NO
?0
  BEGIN, END ANGLE, 2F10.0
?-25.0, -24.0
  SUMMATION BETWEEN(-24.99----23.99)=1506
  SUM AGAIN?, 0=YES, 1=NO
?1
  NEXT STEP
  1. SAME ANGLE 2. SAME SET 3. SAME CHANNEL 4. OTHER CHANNEL 5. STOP
?5
  STOP 0
  ◎
  
```

表2 つづき

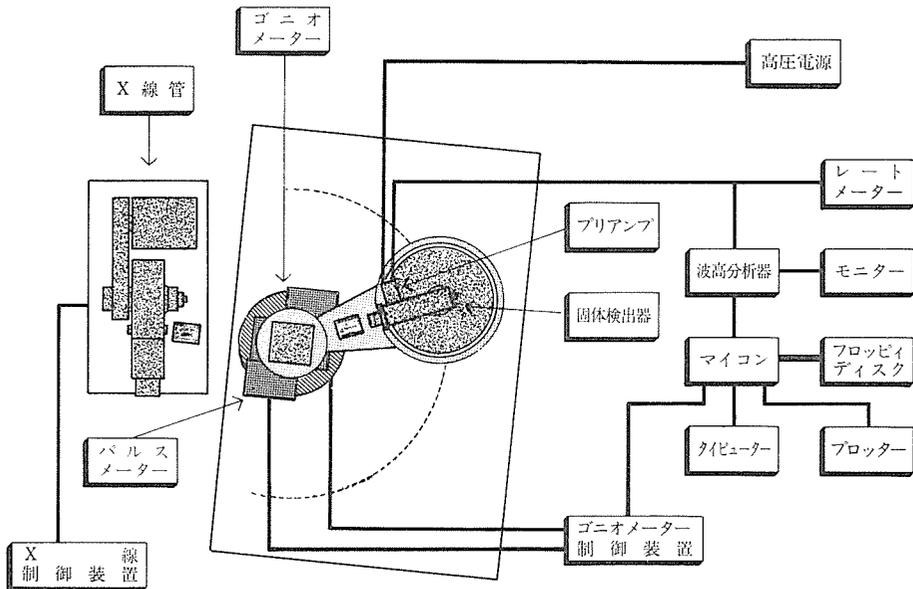


図2 エネルギー分散型高压下X線回折システム構成図

```

$ DF, 7, BAS106/D, 32
◎
$ FI, 7, BAS106/D, 8
◎
$ RU, MPDP2/P
DO YOU MEASURE DIRECT BEAM?, 0=YES, 1=NO
?0
NEED ANGLE CORRECTION? 0:NO, 1:THETA, 2:2THETA, ANGLE, 12, F10.0
?2, -0.02
NEED ANGLE CORRECTION? 0:NO, 1:THETA, 2:2THETA, ANGLE, 12, F10.0
?1, 0.01
NEED ANGLE CORRECTION? 0:NO, 1:THETA, 2:2THETA, ANGLE, 12, F10.0
?0
MONITOR; 1:SINGLE STEP, 2:STEP SCAN, 3:FINISH
?2
SCAN MODE; 1:THETA, 2:2THETA
?2
BEGIN, END, STEP ANGLE
?-0.12, 0.12, 0.02
PRESENT ANGLE
?0.1
        -0.120      823
        -0.100      2785
        -0.080      4738
        -0.060      6013
        -0.040      7003
        -0.020      7223
        -0.000      6987
         0.020      6886
         0.040      6549
         0.060      5813
         0.080      4774
         0.100      2988
         0.120      1101
NEED ANGLE CORRECTION? 0:NO, 1:THETA, 2:2THETA, ANGLE, 12, F10.0
?2, -0.001
NEED ANGLE CORRECTION? 0:NO, 1:THETA, 2:2THETA, ANGLE, 12, F10.0
?0
MONITOR;1:SINGLE STEP, 2:STEP SCAN, 3:FINISH
?2
SCAN MODE;1:THETA, 2:2THETA
?1
BEGIN, END, STEP ANGLE
?-1.0, 1.0, 0.2
PRESENT ANGLE
?0.0
        -1.000      1
        -0.800      1906
    
```

表3 ED回折システム操作実行例(マイコンとの対話)

超高压力技術に関する研究

```

-0.600      6276
-0.400      6645
-0.200      6674
-0.000      6784
 0.200      6466
 0.400      6532
 0.600      2511
 0.800        6
 1.000        3

NEED ANGLE CORRECTION? 0:NO, 1:THETA, 2:2THETA, ANGLE, 12, F10.0
?0
MONITOR;1:SINGLE STEP, 2:STEP SCAN, 3:FINISH
?3
NEED ANGLE CORRECTION?0:NO, 1:THETA, 2:2THETA, ANGLE, 12, F10.0
?0
1=SET UP, 2=DATA IN ONLY
?1
PRESENT ANGLE, F10.0
?0.0
    PRESENT ANGLE=0.00
    DO YOU NEED ANGLE CORRECTION? 0=YES, 1=NO
?17.0/\U0
    DESIRED ANGLE?, F10.0
?17.0
    ANGLE CORRECTION ALL RIGHT? 0=YES, 1=NO
?1
    CORRECTION ANGLE --RELATIVE VALUE--, F10.0
?0.01
    ANGLE CORRECTION ALL RIGHT? 0=YES, 1=NO
?0
    PRESET, DWELL TIME, 2F10.0
?4096., 10.
    ENERGY CALIBRATION, E=AX*X+BX+C, E15.5, 2F10.0
?0.952E -6, 0.02748, -0.4481
    OFFSET
?0
    ANGLE=17.000
    TIME=40960.0 SEC.
    ENERGY CALIBRATION
        E(KEV)=0.95200E-6 X*X(CH)+0.02748*(CH)+-0.4481(KEV)
    OFFSET=0
    OPEN THE SHUTTER!! GIVE 0
?0
    GO AHEAD!!!

```

表3 つづき

```

$F1, 7, BAS106/D, 8
◎
$RU, DTTR3/P
  THIS PROGRAM TREATS DATA TAKEN WITH, MPDP2,
  TYPE--JOB--FOR JCB LIST
  JOB?
?JOB
  1 JOB LIST
  2 TYPE OUT
  3 PLOT
  4 ASSIGN PEAK
  5 TAPE OUT
  6 SMOOTH
  7 PARAMETERS
  8 CHANNEL INTERVAL
  9 SUMMATION
  10 STOP
  JOB?
?CH
  START, STOP CHANNEL, 214
?100, 2000
  JOB?
?SM
  NUMBER OF SMOOTH, 12
?1
  JOB?
?PL
  Y--SCALE:COUNT, F10. 0, YMAX=874COUNTS
?1200. 0
  X--SCALE:CM/CHANNEL, F10. 0
?0. 01
  PLOT MODE, 1=BAR, 2=FOLDED
?2
  SCALE INTERVAL, IF NEED NOT 0
?100
  SET THE RECORDER, GIVE 0
?0
  JOB?
?SU
  REGION OF INTEREST
?450, 650
  BACK GROUND REGION, END=0, 0
?450, 500
?550, 565
?635, 650
?0
  1(BACK)=0. 05325 X(CH)+9. 26
  PEAK REGION, END=0, 0
?505, 525
          716. 6
?525, 550

```

表4 ED回折データ処理操作実行例、表3で測定後、取り出すべきChannel番号を100～200と指定し、測定値の円滑化(1回)後、XYレコーダーに描き、回折ピークのある部分(450ch～650ch)を指定し、そのバックグラウンドを算出後、ピークの積分強度を算出している。

超高压力技術に関する研究

```

3012.1
?600,630
10062.7
?450,500
-1.3
?0
JOB?
?AS
CHANNEL NUMBER, F10.0,END=0.0
?418.0      11.205(KEV)      3.744(A)
?478.3      12.913(KEV)      3.248(A)
?664.1      18.221(KEV)      2.302(A)
?774.1      21.395(KEV)      1.961(A)
?807.4      22.360(KEV)      1.876(A)
?927.5      25.859(KEV)      1.622(A)
?1008.0     28.219(KEV)      1.486(A)
?1034.3     28.993(KEV)      1.447(A)
?0.
JOB?
?PA
ANGLE=17.000
TIME=40960.0 SEC
ENERGY CALIBRATION
E(KEV)=0.95200E-6X*X(CH)+0.02748X(CH)+-0.4481(KEV)
OFFSET=0
JOB?
?CH
START, STOP CHANNEL, 214
?500,580
JOB?
?TY
ANGLE=17.000
TIME=40960.0SEC
      0      1      2      3      4      5      6      7      8      9
50    23    43    44    34    40    40    44    37    53    62
51    56    51    66    61    67    68    82    101   77    76
52    92    99    80    91    98    86    88    99    112   107
53    142   190   200   243   265   310   296   298   267   239
54    210   185   138   118   92    72    75    56    38    44
55    27    49    40    30    41    38    41    36    46    38
56    42    43    45    32    54    40    49    45    49    53
57    62    57    47    47    40    59    57    54    39    41
58    54    52    51    35    64    55    45    45    57    53
JOB?
?ST
STOP 0
◎

```

表4 つづき

別の有為点を生ずる。すなわち、試料に入射されるX線光子のうち、 θ 方向に散乱されるすべての光子が、同時に測定され、したがって観測し得る範囲の複数の反射が同時に測定されるとともに、計測時間を大幅に縮小することができる。もちろん角度分散法の場合は、特性X線を用いるので、入射X線強度が大きい、それでも、連続X線に比べて、100~10倍程度である。一方角度分散法で、 0.02° 毎のステップ測定を行えば、測定範囲を 2θ で 30° としても1500回の測定を要する。計測時間の縮小が可能なのである。

図2にエネルギー分散型X線回折システムの概要を模式的に示す。X線源は、上述の高輝度X線源で $3.5\text{kW}/0.1\text{mm}^2$ の輝度を有する。コリメーターは、中性子回折実験に用いられる四象限スリットを模して、四枚のMo板(2mm厚)を上下左右に対向させマイクロメーターヘッドでその間隔を制御するようにした。その四象限スリットを前後二組平行に並べて、任意のX線ビームを取り出せるようにした。ゴニオメーターは、がんじょうな特注品とし、 2θ 軸にSSDのDewarビンを搭載しているが、ゴニオメーターを表面仕上げした定盤の上に設置してあるのでDewarビンの受け台の下部にキャスターを取りつけるだけで、十分精度よい(0.0005° 以下)駆動ができた。SSDからのシグナルの取り出し、及び処理は、基本的には前述の角度分散型の場合と同様で、一切の機器(ADコンバーターからマイコンまで)を共用として用いた。表3に具体的な計測と計算機制御の実行例を表3にデータ処理を表4に示す。

エネルギー分散型X線回折の一つの難点は、入射X線強度に、強いエネルギー依存性がある点であるが、この点は、X線源の加速電圧を実験に用いる加速電圧と等しく、電流を極端に絞って(= 0.1mA) X線を発生させそれを直接SSDに受けてエネルギー分析を行う方法によって、X線源のエネルギー依存性を知ることによって、解決した。図3Aに、50kVの場合の発生X線スペクトルを示す。図で、銅対陰極の特性X線が鋭く、回折実験に邪魔になりそうに見えるが、高压容器のダイヤモンドを透過する際に、 $\text{Cu-K}\alpha$ (1.73\AA)のような長波長のX線は吸収されてしまうので、比較的滑らかなエネルギー依存のある入射X線が得られる(図3B)。したがって、エネルギー分散型回

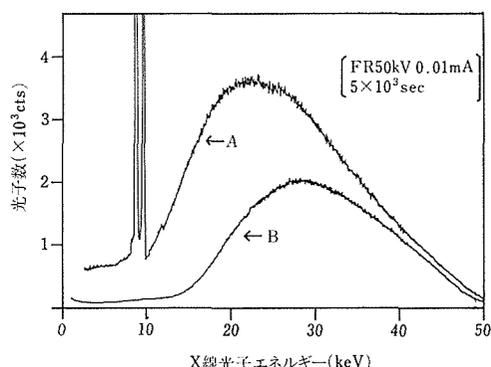


図3 A入射X線強度のエネルギー依存性、
Bダイヤモンドアンビル透過後の入射
X線強度エネルギー依存性

折実験によって得られた回折強度を、図3の入射X線分布で割ってやれば正しい回折強度(吸収、LP等の補正は別)が得られるわけである。

(3) プリセッション法による単結晶X線回折像の撮影

単結晶X線回折のように、三次元の回折データを得ようとする、それだけ広い開口部を高压容器にもたせなければならず、その分だけ、到達圧力は減少する。現在のダイヤモンドアンビルの技術をもってしても、高々、50 kbar程度である。しかし、この圧力範囲においても圧力場中の固体の挙動を知る上で、X線単結晶法は、粉末法にはない有為な点を有している。対称性の厳密な判断は、単結晶法によらざるを得ないのは、常温常圧の場合と同様であるが、単結晶であるがゆえに、回折斑点の S/N 比が粉末に比べて高く、弱い反射も観察可能であるという点も、高压下の実験にとっては無視できない有為な点である。

そこで、前節で述べた時計型ダイヤモンドアンビルセルを用いて、プリセッション法による観察を試みた。プリセッションカメラは、通常、結晶-フィルム間距離が60mmであるが、市販品の中にも、この距離を比較的自由に換えられるものがある(ノニウス社製)。もちろん、本来の目的は、逆格子を拡大してその細部を見る点にあるが、高压容器を用いた場合、この距離の自由度は、操作上、有効である。いずれにしろ、準強力X線源を用いて24~48時間の露出で、いわゆる衛星反射の観測も可能であるなど、圧力制限範囲で

の高圧下单結晶X線回折像の撮影は比較的容易であることが、幾つかの実験(後述)で明らかとなった。

4.2.3 高圧下X線スペクトルスコピーとその計測システム

高圧下の固体構造を調べる手段は、基本的には、上述の回折的手法(特にX線回折)によるものであるが、相補的手段として、3節に述べた各種スペクトルスコピーによる方法があり、比較的エネルギーの小さい電子状態、あるいは格子振動等が観測し得る。このスペクトルスコピーの考え方は当然、よりエネルギーの高いX線領域にも拡張される。X線吸収スペクトルは、内殻から、伝導帯への電子の遷移であり、逆に発輝スペクトルは、選択則の許す範囲の価電帯から内殻への電子の遷移を示している。更に、吸収スペクトルのなかでも、吸収端から、高いエネルギー領域(EXAFS領域 $>50\text{eV}$)のスペクトルは、吸収の生じた原子の周囲の原子配列を反映しているので、吸収スペクトルは、電子状態のみならず、固体または液体、融体の構造の研究にとっても、上述の回折的手法による知見を補うことになる。更に吸収スペクトルの測定は、後述のように、技術的に単純で、かつ、X線源の微弱性が、回折実験ほど難点とはならない。したがって、新たな高圧下の固体構造の研究手段として有力で、その開発研究も、必要である。ただ、EXAFS領域をのぞき、吸収端近傍($<30\text{eV}$)の吸収スペクトルは、フェルミエネルギー以上の伝導帯の構造を反映するとは言え、バンド構造とスペクトルの照合はかならずしも容易ではなく、むしろ、スペクトルの解釈は難しい。したがって、現在軟X線領域で発達しつつあるこの種の研究がより硬いX線の吸収スペクトルに関する理論的研究に発展するまで、定性的な解釈にとどめざるを得ない。しかし、それにしても、高圧下の物質の電子状態を直接反映する情報が得られるわけで、この方向での努力も不可欠であると考えられる。

(1) 通常の二軸回折計を用いたX線吸収スペクトルメーター

最も簡単な、X線吸収スペクトルの測定系は、図1の角度分散型回折システムをそのまま用いればよく、ただ、図の試料位置に、十分表面処理をしたモノクロメーター(Ge, Si, GaAs, YAG等

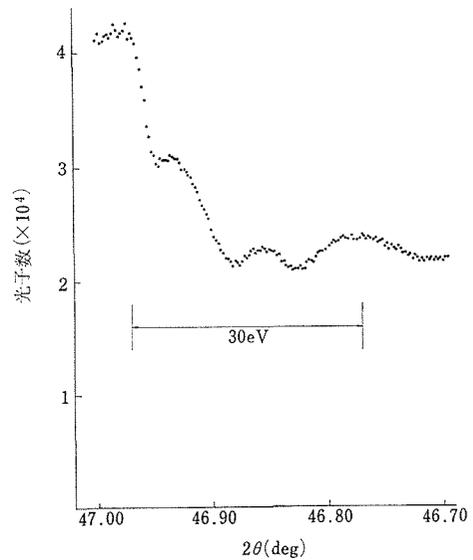


図4 銅の吸収端微細構造

の単結晶、をたてて、X線検出器の前に試料をおく。この系のエネルギー分解能は、X線源の焦点サイズとスリットの幅で決められる。ちなみに、発散及び集光スリットを対称において、それぞれ 30μ とした系で測定した、銅の吸収端微細構造を図4に示す(Cu箔、 6μ 、X線焦点サイズ(6° 見込角) $0.5 \times 0.5\text{mm}$ 、 25kV 、 40mA 、YAGモノクロメーター、(444)反射使用。教科書的なCuのK吸収端微細構造で、双極子選択則に従って生ずるP, 4P, 5Pの三つの主吸収部及び、 E_0 より約 4eV 高い4Sの非吸収部が、はっきり見てとれる。したがって、この簡単な実験系においても、条件さえよければ、K吸収端の微細構造は十分観測し得ることが実証できた。この測定に要した時間は、一点につき 10^3 秒で、 30eV の範囲を測定するのに約30時間を要した。この微細構造の振動は $2 \sim 3\text{eV}$ であり、したがって測定系全体の分解能も、 0.1eV 以下が要求され、ここではそれを満たしている。それに比べて、いわゆるEXAFS領域の振動は、1桁以上ゆるい振動で、より幅広いスリット系($>100\mu$)でも、十分測定が可能であるので、計測時間はより短縮でき、通常のEXAFSの測定は、この系で十分である。

しかし、この予備実験では、発散及び集光スリットにそれぞれ 30μ 幅で 10mm の縦型スリットを用いていた。この光学系の中へ、試料として、ダ

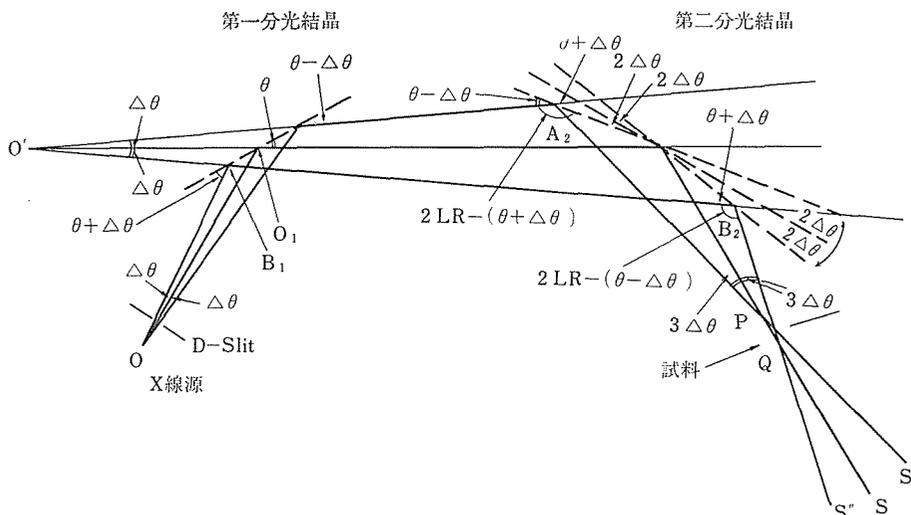


図5 試料の移動を要しない複結晶分光計(原理図)

イアモンドアンビル容器内の小試料 (0.1~0.2 mm ϕ) を挿入すると、条件は、極めて厳しくなる。また、CuのK吸収端は、8.980KeVで比較的長波長に属する。更に短波長の元素の吸収端微細構造を分解能よく測定しようとするれば、より高次の反射を用いるか、あるいは、更にスリット幅を狭めて、かつ、角度送りを、より小さくしなければならない。両者共、X線強度を著しく落とし、實際上、計測は困難となる。この難点を避けるためには、対向(++)配置の複結晶分光法を用いざるを得ない。

(2) 対向配置複結晶X線吸収スペクトルメーター

X線スペクトルスコーピーにとって、適当な時間内で測定すること(強度)と波長の分解能は、常に相互に矛盾する関係にあり、従来、いろいろの計測法が、工夫されてきた。特に高い分解能を要しない場合は、前述の平行平板か、あるいは、大型の結晶に溝を切り、溝の内側で二回回折を生ぜしめるchannel-cut型のモノクロメーターを用いるが、分解能はX線源の焦点サイズとスリット間隙で決められる。channel-cut型の場合、平行な溝を切らずにFankuchen型にすれば、強度の損失は多少軽減できるが、いずれにしても、分解能と強度の関係がスリット間隙で決められる点は同じである。また、モノクロメーターを回転して、所定の波長のX線を得るわけであるが、その回転に同期して、試料の位置を微小に回転(平行平板型)

または、平行移動(channel-cut型)しなければならない。また、結晶モノクロメーターで回折された光の中には、高次の面指数による高調波が存在し、それを避けるためには、X線源の負荷電圧を下げるか、あるいは検出後波高分析により高調波分を差し引かなければならない。前者は、X線強度を更に減少させることになり、後者は、SSDのDewarピンを微小移動しなければならない。どちらも、技術的困難を生ずる。そこで、高分解能の吸収端微細構造の測定には、一工夫した装置が必要となる。

(3) 対向配置複結晶法スペクトルメーターの原理

対向(++)配置した二個の分光結晶を回折してきたX線の波長幅は、スリットや、線源の焦点サイズのいかんによらず、 $\Delta\lambda/\lambda=10^{-5}\sim 10^{-6}$ となる。これはエネルギー分解能としては0.1~0.01eVに相当し、したがって、精度の高い分光実験では普通に用いられる手法である。しかし、一般には、第一、第二分光結晶を、それぞれの軸のまわりに、同期させて微小に逆回転し、ブラッグの条件を満足させる必要がある。装置の機械精度はしたがって、極端によくなければならず、SSDを検出器とする場合には、困難である。

そこで、図5のごとく、第一結晶を固定とし、第二結晶だけを微小回転する実験系を考える。今、二つの結晶の回折条件を満たしているX線の経路を、X線源(O)→第一結晶(O₁)→第二結晶

(O₂) → 散乱方向 (S) とし、その時の回折角を θ とする。対向配置の特徴で、第一結晶に、 $\theta \pm 4\theta$ の角度幅のある X 線が入射し、それぞれ、異なった波長の X 線が反射しても、第二結晶では $\theta \mp 4\theta$ の逆の入射角になるので反射が生ぜず、前述の $d\lambda/\lambda \sim 10^{-5} \sim 10^{-6}$ の分光が可能になる。第二結晶を微小回転し、 $\theta - 4\theta$ の回折角にすると、OA₁A₂S' の経路をとり、逆に $\theta + 4\theta$ では、OB₁B₂S'' を経る。A₂S' 及び B₂S'' と OS の交点をそれぞれ PQ とすると、簡単な幾可学的条件で、

$$PO_2 = QO_2 = O'O_2 / (3 - 4\sin^2 4\theta)$$

となる。これは、 $\pm 4\theta$ の角度幅のある (すなわち波長幅のある) X 線は、X 線源から第二結晶までの距離のほぼ 1/3 の距離のところを交叉して通ることを意味している。P と Q の厳密な 1/3 の位置からのずれは、極めてわずかで、線源から第二結晶までの距離、O'O₂ が 500mm の場合、 $4\theta = 1^\circ$ と大きく見積っても、わずか 0.068mm である。したがって、横方向のずれは、更に、これに $\tan 34\theta$ を乗じたもので、0.0035 mm となり、1/3 の位置に吸収体を置けば、その位置を変えることなく、第二結晶を微小回転しただけで、一連の吸収スペクトルが観測できることになる。

この原理にもとづき、図 6 のような複結晶分光計を作製し、現在、駆動及びデータ処理のソフトを開発中であるが、試料位置を固定したままで、精度の高い X 線吸収スペクトルが測定できることはいろいろ有為な点があり、高圧以外のいろいろの場の中での吸収スペクトルの観測に広く活用されるものと考えている。

(4) SOR 光を用いた高圧下の EXAFS の測定

封入式 X 線管に比べて、約 1,000 倍程強い (正確には、いろいろの条件で一率には比較できないが) X 線として、シンクロトロン軌道放射光の利用が考えられ、我国では、高エネルギー研にその建設が進められ、来年 (56年) 夏には、試験ビームの発光が予定されている。米・西独などでは、紫外から軟 X 線領域の波長の線源として作られ、威力を発揮してきたが、近年に至って硬 X 線領域でも活用されるようになってきた。SOR 光を用いて大きく進歩した分野は、EXAFS 領域の X 線吸収スペクトルの測定とその定量的解析法である。

先に述べたように、X 線の吸収スペクトルは、内殻電子が、X 線を吸収して伝導帯に励起される

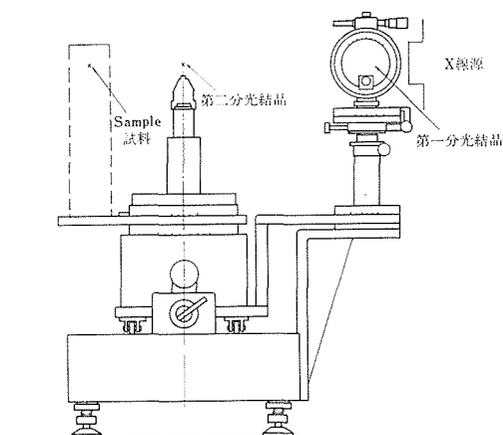


図 6 試料の移動を要しない複結晶分光計 (測面図)

その難易度を示している。したがって、吸収端近傍のスペクトルは、注目している原子の中の電子状態密度と選択則を反映し、それより更に高エネルギー側 (EXAFS 領域) のスペクトルは、原子の外側の電子の状態密度を反映している。外側の状態密度は、周囲の原子配列のフーリエ変換で与えられるので、逆に、吸収スペクトルのフーリエ変換で、原子配列が求められるという理論と、それに基づく解析法の進歩によって、一躍、重要な分野となった。特に、非晶質、液体の構造解析にとっては、他に精度の高い解析法がないので、極めて有効な手段となった。

そこで、国内利用に先立ち、米国スタンフォード大学の SOR 光施設 (SSRL) 及び物性研、埼玉大との共同研究として、高圧下の EXAFS の測定を試みた¹⁶⁾。測定系の大略を図 7 に示す。分光結晶は前述の channel-cut 型で、同施設に常備されたものであるが、その回転制御を含めて、X 線の検出データ処理用のマイクロコンピュータ及び、ダイヤモンドアンビルの高圧容器は、持参した。同施設のシンクロトロンは、SOR 光専用ではないため、測定の便、光源の安定性に欠けるが、図 8 に示すように、少量の粉末 (0.1mm φ, 0.3mm 厚) の GaAs の Ga の EXAFS を、高圧下 (220 kb) で、容易に測定することに成功した。解析の詳細はここでは省略するが、常圧の同試料の EXAFS と比較して、顕著な構造の差が見てとれる。更に、Ga 及び As の吸収端微細構造の圧力に

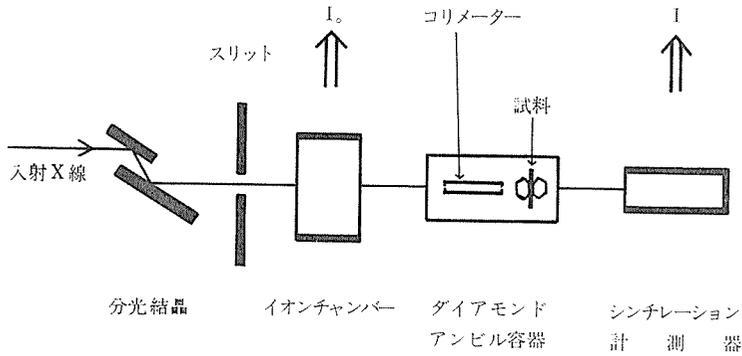


図7 SOR光施設(SSRL)を用いた高圧下のX線吸収スペクトル実験構成図

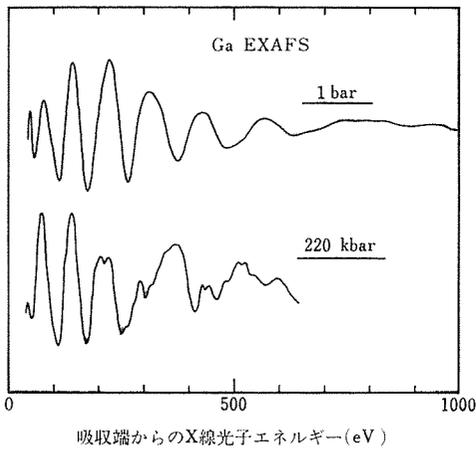


図8 GaAsのGaのEXAFS(常圧及び220Kb)

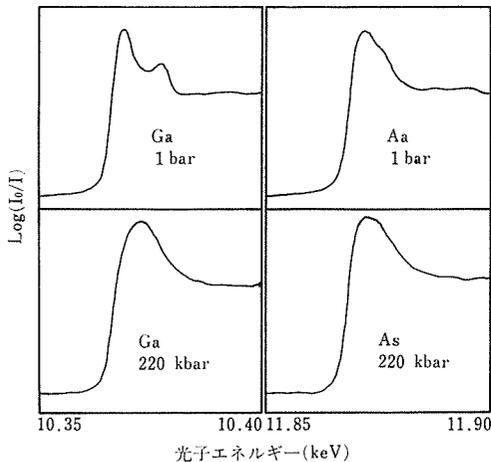


図9 GaAsの吸収端微細構造の圧力変化

よる差は、図9に示してある。Gaの常圧でみられる第二の極大(Asでも、第一極大の肩として

見えている)が、高圧で消失していることは、いわゆる絶縁体-金属転移による電子状態の差を直接示すものと解釈されている。この種の微細な測定もSOR光を用いることにより、比較的容易(数分)に行われる。我国にできる同種の施設はSOR光専用のシンクロトロンを有するので、測定の便、SOR光源の安定性、及び、光の波長範囲が広く(特別なビームポートで0.1Åまで可)、この種の先駆的な研究につづいて、格段に進歩するものと期待される。

4.3 高圧下X線構造解析の二、三の結果

4.3.1 黄鉄鉱の原子座標の圧力依存性

黄鉄鉱, FeS_2 は、等軸晶系、空間群 $\text{Pa}\bar{3}$, $a = 5.4179 \text{ \AA}$ で、Feと S_2 が、岩塩型に配列し、Fe及びSは、原子座標、000と uuu ($u = 0.3840$ Brostigen et. al., 1969)¹⁹⁾と、その対称に支配された位置を占める。比較的簡単なこの黄鉄鉱について、高圧下でFeのX線吸収スペクトル(EXAFS)が測定され、その半定量的な解析から、Fe-Sの原子間距離は、圧力に依存しないと結論された(Ingalls et. al., 1978)¹⁸⁾。若しこの結論が正しいならば、加圧による体積の収縮は、すべて、S-S距離の短縮が負うことになり、原著者等もそう推定した。この結論と推定には結晶化学的な疑義もあり、また、実験方法(単純なピストンシリンダー法の圧力発生で圧力勾配のある試料と考えられる)にも問題があるので、確認を兼ねて、黄鉄鉱の150kbまでの粉末X線回折強度を測定し、構造の精密化を試みた。

図10に、前節で述べた角度分散型システムを用いて測定した、97kbでのX線回折パターンを示

表5

圧力 kb	格子定数		Uパラメータ		R
	a(Å)	%	U	%	
0	5.4178±0.0004	100.000±0.007	0.3825±0.0004	100.0±0.1	0.012
(0*)	(5.4179±0.0011)	(100.002±0.020)	(0.3840±0.0005)	(100.4±0.1)	(0.076)
38±1	5.3782±0.0030	99.269±0.055	0.3822±0.0005	99.9±0.1	0.018
97±1	5.3362±0.0005	98.494±0.009	0.3800±0.0009	99.9±0.2	0.026
148±2	5.2913±0.0015	97.665±0.028	0.3836±0.0014	100.3±0.4	0.051

* Brostigen, G. and A. Kjekshus, Acta Chem. Scand., 23 (1969), 2186

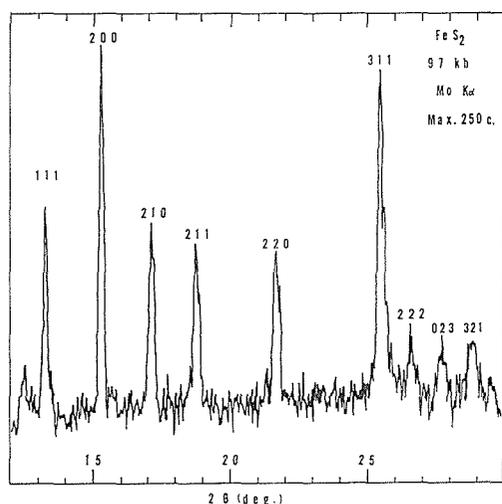


図10 黄鉄鉱 FeS₂ の97kbでの回折像

す。試料は、真空封入法により合成した FeS₂ 粉末で、ダイヤモンドアンビル高压容器に、メタノール/エタノール混液及び、ルビー粉末とともに封入し、圧力は、ルビー蛍光法により、また、選択配向の有無は、あらかじめ、粉末写真を撮ることによって測定または確認した。この粉末回折パターンは、常温常圧の粉末パターンと比べて、そんなく十分、反射強度の解析に用い得る。

そこで各反射の積分強度を求め、LP、多重反射、吸収等の補正をした後、U値のみをパラメータとして、最小二乗精密化を行った。

測定された格子定数、及びS原子の座標を下記に示す。表5の百分率表示は、常温常圧での値を基準として各値の割合を示している。格子定数の収縮が、直線的であるにもかかわらず、U値は、ほぼ一定であることが分かる。U値が圧力に依存しないことは、格子が収縮するにもかかわらず、構造は変化しないことを意味している。したがっ

て、Fe-Fe、Fe-S、S-S原子間距離は、すべて、格定定数と同比の圧力依存性を有し、前述のEXAFSの結果と全く反する結論となった。

4.3.2 BaSの高压相転移

NaCl型構造をとる多くのアルカリハライドが、高压でCsCl型構造に転移することはよく知られている。しかし同じNaCl型構造のアルカリ土類酸化物またはカルコゲナイドの高压相については、ほとんど報告がない。この種の化合物を広く調べた、Bridgeman(1940)¹⁹も50kbまでの圧縮率を出すに留まり、高压相の記載はしていない。アルカリ土類カルコゲナイド一般の高压下での挙動を調べる一環として、BaSの高压相転移を調べた²⁰。この種の実験は、加圧↔X線測定を、繰り返し行う必要があり、したがって、X線測定時間の短縮が、最も要求されるタイプの実験である。そこで、前節のエネルギー分散型測定システムを用い、一回の測定を約20時間として、約20回の測定を行った。

試料は、市販のBaSを水素還元して、完全なNaCl型($a_0=6.387\pm 0.002\text{Å}$)であることを確認して用いた。加圧-X線測定を繰り返し、67.7kbに至って、NaCl型構造以外の反射が観測され、90kb以上で、完全に新しい相に転移した。図11の上部に、エネルギー分散型で得られた新しい相の粉末回折像を示す。これらの反射は、CsCl型構造としてすべて指数づけられ、更に、積分強度を測定して計算値と比較すると表6のごとく完全に一致する。ここに示す積分強度及びその計算値は、これまで普及してきた角度分散法のそれとは直接比較できない。エネルギー分散法での入射X線は、前節図7に示したような波長依存性を有し、これは、制動輻射X線の波長依存性に加えて、ダイヤモンドの吸収にも依存している。した

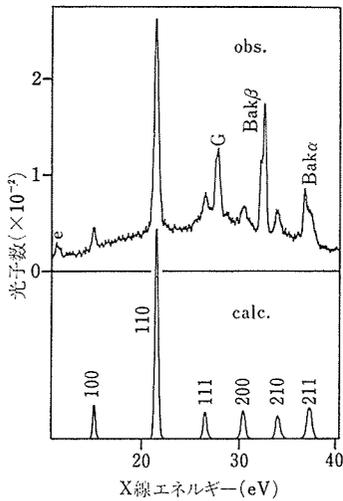


図11 BaS の高圧相の ED X線回折像

表6 BaSの高圧相の積分反射強度

<i>hkl</i>	d_O	d_C	l_O	l_C
100	3.645	3.648	9.2	13.1
110	2.575	2.580	100.0	99.4
111	2.095	2.106	14.5	15.2
200	1.828	1.824	17.5	17.5
210	1.633	1.632	12.2	15.9

$$a=3.648 \pm 0.011 \text{ \AA}, B=2.0 \pm 1.0 \text{ \AA}^2$$

$$R=0.059$$

がってより一般的には、これらすべてを補正值とし、 $|F|^2$ の型で表現すべきであるが、ここではむしろ、実験値を正しいものとして優先させている。

ここに、BaSの高圧相が、CsCl型であることが確認されたが、その転移は、単位胞体積の比 V/V_0 の圧力依存として、図12に既に知られているBaOの場合と比較しながら図示されている。アルカリ土類酸化物及びカルコゲナイドの高圧での挙動は、結晶化学的興味のみならず、新材料の探索及び地球科学的にも注目され、今後更に、より多くの化合物で、この種のデータが蓄積されることが望まれる。

4.3.3 鱗珩石 (SiO₂) 及び磁鉄鉱 (Fe_{1-x}S) 単結晶の高圧下 X線回折

鱗珩石 (Tridymite, SiO₂) は、 α -、 β -型石英、 α 、 β 型クリストバル石とともに、SiO₂の多像とされながら、それら相互の関係には諸説あり、更

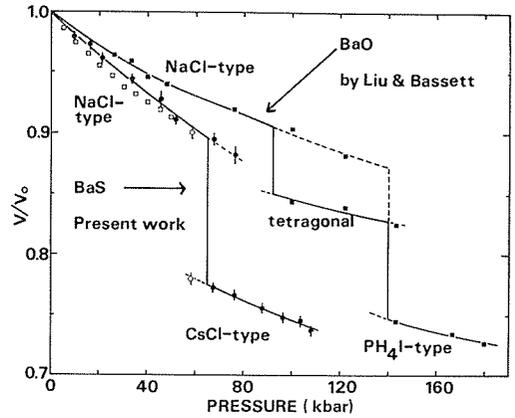


図12 BaS の単位胞体積の圧力変化

に、鱗珩石自体、多くの多像、多型を生じている²¹⁾。当研究所の酸化珪素グループは鱗珩石の多像・多型関係を解明するために、主として水熱合成した鱗珩石の加熱変化を、X線単結晶法、及び偏光顕微鏡観察により精力的に調べた。その結果、わずかの温度変化に対応して、多様に变化する鱗珩石の多像関係が明らかとなり、今まで記載されていた多くの多像の相互関係を整理することに成功した。

しかし、加熱変化は、ほぼ同様の経緯をたどるにもかかわらず、室温型に二つの多像 (MC 型及び PO-10 型) があり、両者は転移関係になく、また、他の一説 (松本ら、金沢大、私信) によれば MC 相を加熱後急冷すると、偶発的に、PO-10 相が得られる場合があるという。加熱変化においても、基本構造は常に、SiO₄四面体のつくる六員環であって、その六員環の形状が、わずかに、変化することで多くの多像・多型を生じていた。したがって圧力場に構造が敏感に反応することは十分考えられ、また拡散を伴わない構造変化であるので、X線単結晶法で調べる好個の対象と考えられた。

そこで、水熱合成した MC 型鱗珩石の平板状 ($//0001$) 結晶片が、X線の入射軸に平行になるように、ダイヤモンドアンビル高圧容器内に固定し、プリセッション法により調べた。その結果、5 kb での可逆変化を発見し (図13) MC 型が PO-10 型に転移することを確認した。PO-10 型は、六員環の形状からしても、他の鱗珩石の多像・多型中で最も、小さな体積を有し、高圧相として妥当

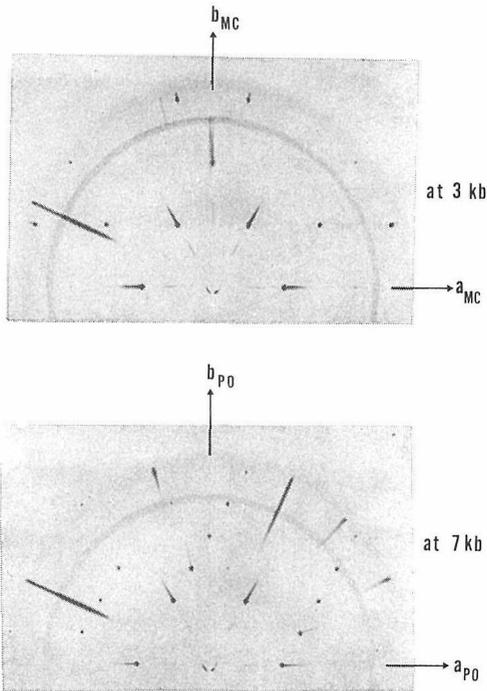


図13 磷珪石の高圧下单結晶X線回折像(プリセッション法)(a) 3 kb, (b) 7 kb

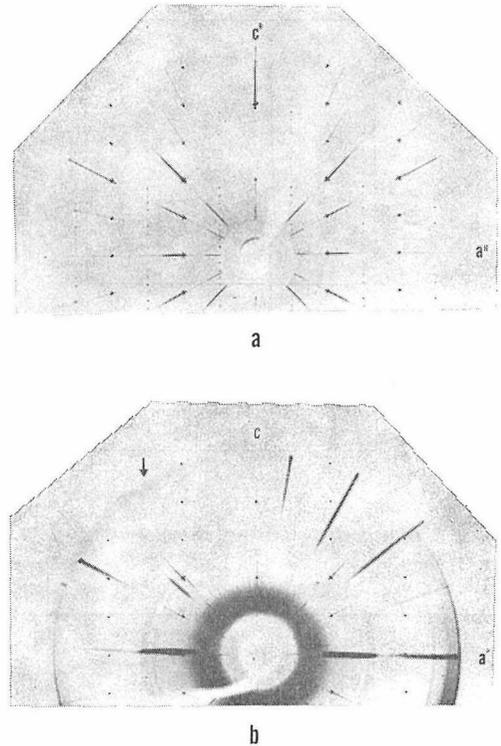


図14 磁硫鉄鉱, Fe_9S_{10} の高圧下での単結晶X線回折像, (a)常圧, (b)30Kb

な構造をとっている。ただ、これらの多像・多型は、前述のように、基本構造はおおよそ等しく、単に六員環のわずかな形状に差異があるだけであるので、超格子反射にしか、その差異は現われない。したがって、判定は弱い超格子反射の出現の仕方及びその強度に基づいて行われるので、今後、更に詳しい超格子反射の強度測定を行う必要がある。また、これまでに明らかになったように、比較的低温 ($<300^{\circ}C$) 及び、比較的低圧 (5 kb) で、それぞれ、可逆的な転移を示すので、今後、温度-圧力の両者を変数とした実験を行えば、更に、この複雑な SiO_2 の相関係も、明らかになってくるものと思われる。 SiO_2 の相関係を複雑にしている要因には、結晶の履歴、Kinetics、も既に指摘されて居り、その意味で SiO_2 は序論で述べた、結晶の $PTXt$ の四変数による理解の必要な、典型的な化合物の一つであろう。

磁硫鉄鉱, $Fe_{1-x}S$ 、も同様の意味で興味深い。多様な超構造相の相関係については既に明らかにされているが²²⁾ そのうち、NC型磁硫鉄鉱は、本質的に不定比組成を有し、Fe原子の空格子点が、

波状分布をとっているいわゆる変調構造である。この波の周期が、温度と組成に応じて連続的に変化するが、空格子点が、 $\approx 10\%$ もあるこの構造の圧力に対する変化は、やはり、好個の研究対象である。また、変調構造に伴う弱い衛星反射を観測することは、高圧下のX線単結晶法にとって、技術的な興味の対象でもあった。

そこで、衛星反射の観測に都合のよい // (010) の微結晶片を研磨によって作り、ダイヤモンド高圧容器中に所定の方位で固定し、プリセッション法により、高圧下での回折像を観察した(図14)。また、空格子点の拡散を要することも考えられるので、高圧容器ごと、加圧中の加熱 ($170^{\circ}C$, 24 hours) を行い、その前後の観察も行った。

逆格子 (X線回折写真, 図14) 上で、強い主反射間の間隔、 T と、弱い衛星反射間の間隔、 t の比、 T/t は、変調構造の波の周期を表わすが、各圧力における T/t を図15に示す。図に明らかなように T/t は、圧力では全く変化を示さない。衛星反射の相対強度 (視測) にも、変化は認められ

ず、10%もの空格子点を含みながら、変調構造の波の周期及び波形も全く変化しないものと考えられる。

軸比 c/a 及び、体積比 V/V_0 の圧力変化も同時に測定されたが(図15)軸比の圧力変化は小さく、特に、30kbまでは、全く変化しないと言える。 V/V_0 に見られるなだらかな体積収縮は、結晶全体で等方的に担われ、30kbを越えてはじめて、多少面間収縮が卓越すると解釈される。4.3.1で述べた FeS_2 の圧力に対する反応も、結晶構造自体は、全く変化せず加圧による体積の収縮を結晶全体が等方的に担っていた。結晶構造モデルが示すような原子間の空隙、空格子点あるいは、原子のまわりの局所的な異方性などが、圧力場の中でほとんど、結晶構造のトポロジカルな変化を生じない点は、極めて興味のある点であり、また、 $PTXt$ の条件下での結晶構造の安定化を考える上で、今後の指針に富むものと言えよう。

4.4 今後の問題点及び発展方向

4.4.1 データの量：人、時間、X線強度の関数

高圧下の粉末X線回折像を測定するシステムは、角度分散及びエネルギー分散の両様について完成し、上述のごとく、X線回折強度より結晶構造を算出することに、一応の成功を見た。BaSの項(4.3.2)で触れたように、高圧下での構造の決っていない無機化合物は極めて多く、 $PTXt$ の四条件の中での結晶化学的な比較検討をする上で十分ではない。いわんや、その上立っての新物質の探索や、あるいは更に、新材料の発見に役立てるには、はなはだ遠い。したがって、完成した高圧下の粉末X線回折システムを用いて、当所のグループ研究との連携いで、順次新しい問題を手掛けなければならない。いわば、データ、及び研究の量の問題で、それは一重に、人力、時間、X線強度の関数と言える。そして、技術的改良の余地は、X線強度の向上にある。現有の高輝度X線源は、実験の多様性と経済性の中で選択され相応の成果を挙げてきたが、今後、この種の研究を更に発展させるためには、高輝度に加えて、更にその強力化を計らねばならない。また、以下に述べる各項とも関係するが、高エネルギー研にできるシンクロトロン軌道放射光の併用も十分考える必要がある。既に完成した高圧下の粉末X線回折

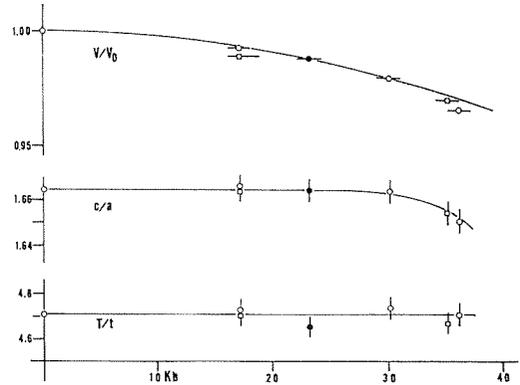


図15 磁硫鉄鉱の非整数型変調構造(T/t)、軸比(a/c)及び基本構造体積比(V/V_0)の圧力依存性

による研究を、あえて今後の発展の第一項に述べたが、この種のデータの量は、量の積み重ねによって着実に、次の研究の質的転換を要求するものであって、最も重要な点であると考えからである。多くの無機化合物の高圧下での結晶構造が分かり、その比較検討から、その高圧での安定の機構が解明され、更に、新しい化合物の設計が可能になるのは、高圧のみならず、無機化合物研究の次の段階の仕事ではなからうか。

4.4.2 データの質：新たに試みられるべき開発研究

(1) 高圧下でのX線単結晶構造解析

結晶が三次元の原子の規則配列である以上、より精度の高い結晶構造の解析は、単結晶の強度測定によりなされるべきことは、常温常圧の場合と同じである。また、更に単結晶の回折反射は、粉末法のデバイ環と異なって、試料体積全体から、一斑点に集中する。その意味では、ダイヤモンド高圧容器のように試料空間の小さい場合には、X線源の微弱性を補う有為の点となる。したがって、以下に述べる技術開発の上で、高圧下の単結晶解析の手法の確立をなさねばならない。

測定技術の上では、高圧容器の存在のために、観測可能な逆格子空間の制限をできるだけ減らす工夫が第一であろう。エネルギー分散法は、同じ回折角で、高次の反射の強度も測定できるので、最も有望な方法である。しかし、エネルギー分散法による全回折反射の測定は常温常圧でも成されていないので、測定のソフト、データの処理方法など開発しなければならない点が多い。

高压下での単結晶解析の難点の第二は、高压転移によって得られるべき高压相が、一般に転移に際して微結晶化し、容易に、単結晶として得られない点にある。したがって今まで成された高压下の単結晶解析はすべて、常温常圧で単結晶であったものを加圧し、構造変化なしに体積収縮する際のわずかなトポロジカルな変化を追求するものであった。この難点を越えるためには、高压下で、しかも、ダイヤモンド高压容器の中で、高压相の単結晶を成長させなければならない。一見無謀な要求のようであるが、例えば、氷(H₂O)の高压相の単結晶を得るために、融解⇄固化を繰り返して成功した例があるように、3節で述べた高压加熱法の技術の進歩いかんによってはかならずしも不可能ではない。

高压下での単結晶解析の第三の難点は、その到達圧力に今のところ経験的な制限(≦50kb)のあることである。単結晶試料の取扱いは、双眼顕微鏡下で最小50μ程度で、それ以上小さな試料を高压容器中で、適当な方位に持ってくることは、はなはだ困難である。したがって、加圧状態でのガスケットの厚さは、それ以上が必要となり、今のところ、上記の到達圧力を越えることはできない。また、ガスケットの厚さ制限ばかりでなく、回折像を広く撮るために、ダイヤモンドアンビルをBeの半球で受けて加圧しているが、このBeの歪も、到達圧力を下げるとされている。これらの要因はもちろん技術的なもので、例えば、新しいガスケット材の発見、あるいはダイヤモンドアンビルの受けの工夫などの技術開発によって解決されなければならない。

(2) 高压かつ高温下での物質構造の研究

既に度々述べてきたように、物質の構造は、 P, T, X, t の四条件の中で、記載されなければならないが、これまで、高温、あるいは、高压等独立の変数の中で観察されてきた。もちろん、それとても、常温常圧の膨大な化合物種に比べれば、極めてわずかではあるが、しかし、次の目標は、当然、 $P-T$ 、両変数下での結晶構造の観察であり、更に、既に手掛けた、高压下 EXAFS の手法を用いた、融体の構造の解析である。ダイヤモンド合成に象徴される高压材料の合成は、現在、適当な観測手法のないままで行われているが、高压高温下での固体融体の研究が必要であることは言を待

たない。また、地球科学の分野にとって、高温高压である地球深部の推定にその種のデータが必要であることも当然であろう。その他、いろいろの波及効果のある高温高压下の構造研究は、質的に異なる次の研究目標である。

(3) 動的な高压による物質構造の研究

最後に、最も困難な次の目標として、“動的な高压”を挙げておく。もともと、結晶構造が、 P, T 等の場の条件の変化に対応して、どう変化するかという、結晶の動的側面は、時間(t)の函数として結晶構造をとらねばならず、そのためには、時間分解能のある観測系と、データ処理法をつくらねばならない。歴史的にも、その種の研究は少なく、その主たる原因は、X線源の微弱性にあることは、既に述べたとおりである。しかし、少しずつ、X線源の強力、高輝度化が進行し、シンクロトロン軌道放射のような新たなX線源の利用が可能となり、また、検出器側も、高感度化あるいは、電子倍像管の工夫などが進んできた。このような技術的進歩を背景に、今や、結晶の動的側面の研究に取りかかるべき時期であると考える。

しかし、研究の歴史がないために、どうやって結晶構造の動的変化をとらえるか、という方法論は今のところない。原子の規則配列における変化は、多数のブラッグ斑点を同時に(文字通り同時に)測定し、解析する必要がある。そのためには、いわゆる、ラウエ法(連続X線回折)によらざるを得ない。しかし、構造解析にとってラウエ法は不向きな方法とされ、歴史的な伝統は全くない。したがって、まず、ラウエ法を用いた構造解析の可能性から検討を始める必要があるであろう。動的な圧力により、結晶が転移したり、あるいは破壊したりする機構のうち、原子の規則配列に関わる部分は、この基本的な方法論の確立からなさねばならない。

一方、結晶の動的変化のうち、非周期的な変化、例えば、点欠陥、面欠陥、あるいは、局部歪などは、いわゆる散慢散乱(非ブラッグ反射)として現われ、その場合は単色X線ラウエ像として、とらえることができる。この場合は、比較的解釈は簡単で、むしろ、X線源の強度から、どこまで、時間分解能が、上げられるかによって異なる。

いずれにしても、動的高圧（例えば、打撃など）は、固体を利用する場合の性能の劣化と直接関係するので、固相転移の機構を知るという、固体の理解を深めること以外にも極めて重要である。更に、結晶の動的側面の理解そのものは、高圧のみならず、高、低温場、電場、磁場及び結晶成長、原子の拡散、反応という、kineticsを含むすべての現象と関係しているので、当研究所のような、無機化合物に関する総合研究所で、進めなければならない問題の一つであると考えられる。

参 考 文 献

- 1) A. Taylor, Jour. Sci. Instr., 26, 225 (1949)
- 2) 中沢弘基, 日本結晶学会誌, 21, 224 (1979)
- 3) L. Merrill and W. Bassett, Rev. Sci. Instrum. 45, 290 (1974)
- 4) R. M. Hazen, and C. T. Prewitt, Am. Mineral., 62, 309 (1977)
- 5) R. M. Hazen and L. W. Finger, Am. Mineral., 63, 289 (1978)
- 6) R. M. Hazen and L. W. Finger, Am. Mineral., 63, 293 (1978)
- 7) G. Giessen and G. E. Gordon, Science, 159, 973 (1968)
- 8) T. Fukamachi, S. Hosoya and O. Terasaki, Tech. Report. ISSP, A, 549 (1972)
- 9) A. J. C. Wilson, Tech. Report, ISSP A. 548 (1972)
- 10) T. Fukamachi, S. Hosoya, Y. Hosokawa and H. Hirata, Phys. Status. Solidi (a), 10, 437 (1972)
- 11) J. Felsteiner, R. Fox and S. Kahane, Phys. Letters, 33 A, 442 (1970)
- 12) T. Fukamachi, S. Hosoya, Tech. Report Issp. S. A., 663, (1974)
- 13) 岡崎篤, 日本結晶学会誌, 14, 140 (1972)
- 14) H. Nakazawa, M. Saeki and M. Nakahira, Jour. Less-Com. Met. 40, 57 (1975)
- 15) K. Inoue, PhD Thesis, 東京大学 (1975)
- 16) O. Shimomura, T. Fukamachi, T. Kawamura, S. Hosoya, S. Hunter and A. Bienenstok. Jap. Jour. Appl. Phys. 17, Suppl. 17-2, 221 (1978)
- 17) G. Brostigen and A. Kjekshus, Acta. Chem. Scand., 23, 2186 (1969)
- 18) R. Ingalls, G. A. Garcia and E. A. Stern, Phys. Rev. Lett, 40, 334 (1978)
- 19) P. W. Bridgeman, Proc. Am. Acad. Arts Sci, 74, 21 (1940)
- 20) S. Yamaoka, O. Shimomura, H. Nakazawa and O. Fukunaga, Sol. State Comm, 33, 87 (1980)
- 21) 貫井昭彦, 中沢弘基, 鉱物学雑誌, 14, 特2, 364 (1980)
- 22) 中沢弘基, 日本結晶学会誌, 22, 251 (1980)

5. 今後の問題点及び将来の課題

超高压力ステーションは、正式発足後約3か年を経ており、以上第2章～第4章に述べた内容の研究を行ったわけである。今後取組むべき問題については、各章ごとにかなり詳細にわたって記したので、後に簡単にふれることにする。これに先立って、無機材研にとっては新しい組織である超高压力ステーションの経験をふまえた、技術開発研究のあり方と今後進める上での問題点について簡単にふれることにしたい。

新しい実験技術の開発には、それを動機づける思想性、時代の要請、他分野との技術交流、オリジナリティーといったものが背景として必要である。なぜならば、技術的に困難で、高度な課題ほど予算、人員、時間、計画性が必要で、個人の単なる思いつきを直ちに実行して研究成果に反映できるほど簡単なものではないから、数人以上の研究者が密接に協力してはじめて実行可能となる。このような、大がかりな開発研究に100%の時間をさいて、かつ数年間費やすとすれば、開発した研究手段を十分駆使してそれを確実な成果としたと考えるのは誰しも当然であろう。したがって、研究課題の発展性、適用性、独自性などについてはあらかじめ十分な検討が必要である。このような裏付けがあってこそ、ステーションで開発された技術が、様々な形でグループの材質研究の質的向上、新しい発展に役立つはずである。

以上はいわば理想論でもあって、現実には、実験手段の開発は常にその段階で適用性の検討すなわち、材料合成や物性測定も必要である。長期にわたる実験手段の開発において、開発そのものと、その応用的研究をいかに関連させるかは非常に大きな問題である。超高压実験において、発生圧力の上限をより高めるのは基本的に重要な課題であって、しかも限界はない。しかし、だからといって、単に発生圧力の向上だけにすべてを集中し、無機材質研究への応用を無視してしまうのは、超高压の研究としては成立しても、超高压と無機材質のかかわりからみるとはたして賢明であるかどうかは難しい。また発生圧力の向上という

課題そのものが、それを利用する立場をはなれて存在できるか疑問である。

当ステーションの3か年間においても、開発と応用のバランスを、いかに適切にとらえるかというのは大きな問題であった。幸いにして、合成装置の大型化は、8Gのダイヤモンド研究、6GのcBN研究ともフェイズが一致し、開発と応用がバランスよく進展したといえる。他の柱である、ダイヤモンドアンビルでの超高压発生とX線回折その他の物性測定への適用については、材質研究グループの協力と同時に、むしろ当ステーション内で開発と応用の両面を進展させたといえる。しかし、問題の焦点が定まるにつれ、超高压発生とX線回折実験は序々に、独立の目標を定めて進展させる方がより効果的な時期にさしかかったといえる。すなわち、超高压発生は、X線を含め、より広い立場での適用性開発、発生圧力の向上をめざすべきであるし、X線回折実験では、第3章で詳述したような、時間分解能の向上といった動的手段の開発が目下の急務となりつつある。

もともと、当ステーションは発足当初から、約3か年をめどとして、それまでの成果、開発目標の検討を行うべく中間報告をとりまとめる予定であった。この3か年は、同時に開発成果の得られたものについて、グループ研究に装置、技術などの移転を行い、ある場合はそれに伴って人員配置の変更を行って、次の新しい目標に取組む契機ともする予定のものである。この意味からすると、第2章で開発経過を記した25mm径フラットベルト(FB-25)装置とそれに関連する技術は、完全に開発を終了し、8G、6Gなどそれを高度に利用する研究グループに技術移転が行える好例であろう。またこのような、くぎりを明確にすることによって、ステーションとしては、新たな目標であるFB-75装置などの課題がとりあげられるわけである。

ダイヤモンドアンビルによる超高压発生、その計測、物性への応用に関しては、部分的に技術移転が行える体制も得られているが、合成装置の利

用ほどの明確かつ長期にわたるグループ研究課題のサポートは、今後の問題である。

当ステーションのこれまで得られた成果を要約すると、単結晶育成、焼結体合成を主目的とする定常発生圧力 65kb の中型装置 FB-25 を完成したこと、広い適合性と優れた操作性を有する新しいダイヤモンドアンビル装置を開発し、200kb 以上の圧力発生をルーチン化し、高温高圧領域への適合性などについてもかなりの成果が得られたことがあげられる。また、X線回折法を中心とする応用技術において、高輝度線源による全自動回折システムの開発を行い、いくつかの応用例を通じて

このシステムの広範囲な適合性が実証できた。

以上の成果をもとにして、今後当ステーションが取組むべき目標は、次の3か年にわたっても大巾に変更を必要とほしないであろう。ただし、課題の進展に伴い、合成装置の大容量化や100kb領域への拡大、ダイヤモンドアンビルの適合性の拡大と500kb領域への進展、独自の立場からみたX線回折技術の進展、特に時間分解能の向上といった重要テーマについては、重点的な人員、予算配分を考慮して可及的速やかな開発を目指す必要がある。

6. 研究 成 果

6.1 発表論文

葛葉 隆, 佐藤洋一郎, 山岡信夫, 江良 皓

“Raman-scattering Study of High Pressure Effects on the Anisotropy of Force Constants of Hexagonal Boron Nitride” *Phys. Rev. B* **18**, 4440(1978)

貫井昭彦, 中沢弘基, 赤尾 勝

“Thermal Changes in Monoclinic Tridymite” *Amer. Mineral*, 1252(1978)

下村 理, 竹村謙一, 藤井保彦, 箕村 茂, 森昌弘, 野田幸男, 山田安定

“Structure Analysis of High-Pressure Metallic State of Iodine” *Phys. Rev. B* **18** 715 (1978)

深町共栄, 中野裕司, 細谷資明, 下村 理

“Application of a two-Circle SSD Diffractometer in Angle-Dispersive Mode” *J. Appl. Cryst* **11** 688(1978)

川村春樹, 城谷一民, 下村 理, 箕村 茂, 太刀川恭治

“A Resistivity Anomaly of NbI_4 in the Metallic State” *Phys. Lett.* **68A** 357(1978)

下村 理, 深町共栄, 川村隆明, 細谷資明

S. Hunter, A. Bienenstock “EXAFS Measurement of High-Pressure Metallic Phase of GaAs by Use of Diamond Anvil Cell,” *J.J. A.P* **17**, 221(1978)

福長 脩

“ダイヤモンド及びBN 砥粒の工業的製造法” *セラミックス* **12** 930 (1977)

福長 脩

“超高圧の利用” *計測と制御* **17** 81 (1978)

福長 脩, 山岡信夫, 遠藤 忠, 神田久生, 赤石 實, 大沢俊一

“ベルト型超高圧装置の改良(II)”, *圧力技術*, **16** 48 (1978)

福長 脩, 山岡信夫, 遠藤 忠, 赤石 實, 神田久生

“Modification of Belt-like High-Pressure Apparatus” ‘High Pressure Science and Technology’ **1**. 846 (1979) eds. by K.D.Timmerhaus and M.S.Barber, Plenum Pub. Co., N.Y.

山岡信夫, 下村 理, 中沢弘基, 福長 脩

“Pressure-induced Phase Transformation in BaS” *Solid State Commun* **33** 87 (1980)

中沢弘基

“Structural Variety of Iron Sulfides” *Trans. Amer. Crystall. Assoc.*, **15** 107 (1979)

中沢弘基, 山本昭二, 森本信男

“Wave Distribution of Vacancies in the NC-type Pyrrhotite, Fe_{1-x}S ” *Amer. Inst. Phys. Conf. Proc.*, **53** 358 (1979)

山本昭二, 中沢弘基, 床次正安

“A general treatment of modulated structures” (同上) **84** (1979)

貫井昭彦, 山本昭二, 中沢弘基

“Non-integral phase in tridymite” (同上) **327** (1979)

中沢弘基

“強力X線源がめざすもの—無機材研の場合—” *日本結晶学会誌* **21** 224 (1979)

山岡信夫, 神田久生, 瀬高信雄

“Etching of diamond octahedrons at high temperature and pressure with controlled oxygen partial pressure” *J. Mater. Sci.* **15** 332 (1980)

竹村謙一, 藤井保彦, 箕村 茂, 下村 理

“Pressure-Induced Structural Phase Transition at Iodine” *Solid State Comm.*, **30** 137 (1979)

竹村謙一, 下村 理, 辻 清雄, 箕村 茂

“Diamondanvil Pressure cell for X-ray diffraction studies with a solid-sensitive proportional counter” *High Temp-High Pressure* **11** 311 (1979)

山岡信夫, 下村 理, 福長 脩

“Simultaneous Measurements of Temperature and Pressure by the Ruby Fluorescence Line” Proceedings Japan Academy 56 (B) 103 (1980)

山岡信夫

“小型ダイヤモンド・アンビル装置の試作とその応用” 鉱物学雑誌 14, 241(1980)

大坂俊明, 山岡信夫, 下村 理

“Effect of Hydrostatic Pressure on the Raman Spectrum of Anatase (TiO₂)” Solid State Commun. 30 345 (1979)

山岡信夫, 福長 脩

“ダイヤモンドアンビルの原理とセラミックス科学への応用”セラミックス 14 601 (1979)

山岡信夫, 福長 脩, 下村 理, 中沢弘基

“Versatile type miniature diamond anvil high-pressure cell” Rev. Sci. Instrum., 50 1163 (1979)

堀内弘之, 森本信男, 山岡信夫

“Crystal Structure of Li₂WO₄ II : A structure

related to Spinel” J. Solid state Chem., 30 129 (1979)

福長 脩, 山岡信夫

“Phase Transformations in ABO₄ Type Compounds Under High Pressure” Phys. Chem. Minerals 5 167 (1979)

福長 脩, 遠藤 忠, 赤石 宴, 大沢俊一, 山岡信夫

“High Pressure Sintering of Cubic Boron Nitride Based Composite” Proc. of Intl. Symp. of Factors in Desification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, pp. 328 (1979)

福長 脩

“静的超高圧発生法”「超高圧と化学」No.22. pp. 9 (1979)

福長 脩

“超高圧技術による材料開発” 応用物理 49 182 (1980)

6.2 特許出願(国有特許)

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
52. 7. 20	52-86958	超高圧力発生装置	福長 脩, 山岡信夫, 大沢俊一
53. 6. 6	53-668641	塩化ナトリウム成形体の製造方法	福長 脩, 大沢俊一
53. 10. 23	53-130292	六方晶窒化硼素の製造法	遠藤 忠, 岩田 稔, 福長 脩

無機材質研究所研究報告書第25号

超高压力技術に関する研究（第1報）

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
