

無機材研ニュース

第 9 号

昭和 45 年 7 月

超高压力による無機材質の研究

いろいろな物質に圧力を加えるとどうなるか？ 容易に想像できることだが、その物質の体積は減少する。いかえれば圧縮によって物質の密度は増加する。周囲からの圧力と物質の体積の関係を実験的に定めるには、一般的に高压が必要である。なぜなら気体はともかく、固体のように圧縮されにくいものを考えると、それ相当の圧力が必要だからである。

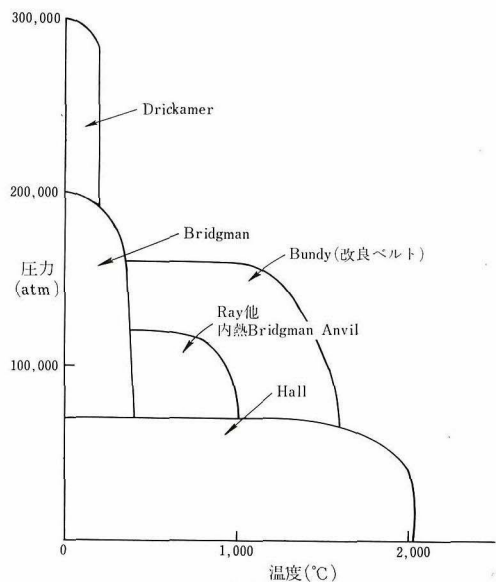
米国ハーバード大学のブリッジマン教授は、1908年から世を去る1962年までひと筋に、10万気圧までの圧力によって物質がどのように圧縮されるかという問題を中心に、高压科学に一身を捧げた人である。簡単に10万気圧というが、これは 1 cm^2 あたり 100 トンの荷重を加えた状態、掌の上に中ぐらいの船をのせたものに相当するので、圧力の発生そのものに特別な技術を必要とする。

ブリッジマンの実験から、物質によっては、ある定まった圧力で急激に体積の減少が見られる。この圧力は温度をきめれば物質固有の値をとる。例えば室温でビスマスは約25,400気圧、27,000気圧、80,000気圧に体積の不連続変化がある。この値は圧力を測定する物差しにも使われるほど再現性がある。

このような圧縮の過程での体積の不連続は何故生ずるのであろうか？ これは固体物質の構成単位である原子の配列が、まばらなものから密なものへの変化に相当するもので、一般に相転移とよばれる現象である。そしてある種の物質では、一度密な構造に変化すれば圧力をとり去ってもその構造を保つ。大気圧のもとでは理論的には、この密な構造は不安定であるが、現実には相当高温でない限り構造はこわれない。ダイヤモンドがよい例である。よく知られるように、鉄族元素を共存させた黒鉛は、55,000気圧、1,500°C 付近の圧力温度でダイヤモンド

に相転移するが、こうして合成したダイヤモンドは大気圧の下でも、少なくとも700°C ぐらいまでは再び黒鉛に転移しない。

本研究が扱っている無機材質の研究において、ダイヤモンド合成に限らず、物質を圧縮することで起こると期待される相転移を利用して、新しい未知の高密度物質を合成することはひとつの面白い分野をなすと考えられる。超高压の発生技術に、ある困難がともなう意味で、高压合成は超高温、超真空、超磁場などと共にいわゆる極条件を利用する研究である。それ故、“物質を圧縮”してと簡単にいっても、技術的に十分満足いくような圧縮法がとられなければならない。高压合成はダイヤモンドの成功に影響をうけて、近年急速に発展したもので、



第 1 図 高温、高压条件の開発

今後圧力を加える技術そのものも研究する必要がある。高压合成に重要な条件は高压と同時に高温にすることである。この高温高压こそはブリッジマン以後に発展がとり残された部分である。第1図はブリッジマンとそれ以後開発された高温と高压の組合わせを示すものである。

ブリッジマンが晩年に夢みて、終にはたせなかつたダイヤモンドの合成はユタ州立大を出た若い技術者ホールによって解決された。ホールは1948年ユタ大学で学位を取得して、GEの研究所に入社した。大学の専攻が物理化学、光化学反応であったので、化学者としてダイヤモンド合成のテーマが与えられた。数年の失敗続きの後、ダイヤモンド合成には高温高压装置が必要だと考えて、自らベルト装置という簡単で秀れた高压装置を考案した。1952年の暮のことである。GEはベルト装置によってダイヤモンド合成に成功し、1955年にその報告を公開した。後にホールはGE社を離れ、再び正四面体アンビル装置という基本的な高温高压装置も考案した。ホールの努力もさることながら、装置の開発などという専門外のことを臆せず取組んだ意欲は賞すべきことではなからうか。

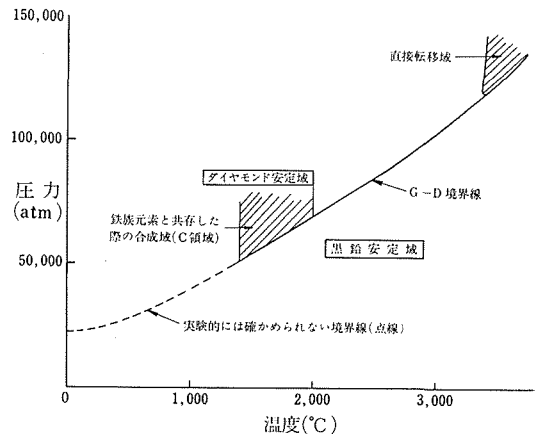
この10年間、ブリッジマンの伝統を受けついで米国はもちろん、ソ連、独、英、仏、日本などで各所に高温高压合成を主目的とする研究グループが生まれた。国内の状況を大まかに紹介すると、昭和38年頃東大物性研、東芝中研、京大理学部、三菱原子力研究所などに超高压装置が導入され、続いて東工大、阪大、名大なども高压研究を行なう研究室が誕生した。国立研究機関では名工試と無機材研がこの方面の研究課題を採りあげている。国内各所の研究陣は層も厚く、決して外国に較べて見劣りはしない。にもかかわらず、成果は残念ながらある方面での世界の最先端をゆく指摘できるものは数少ない。

無機材研が超高压研究をその一つの課題として採りあげたのは昭和43年のことである。所内には高压力関係機器運営委員会と高压力研究会が設置されて、研究課題や導入すべき装置などが検討された。そこでは数多くの議論がなされたので、簡単に述べることはむずかしいが基本的には次のような考え方に立った。それは

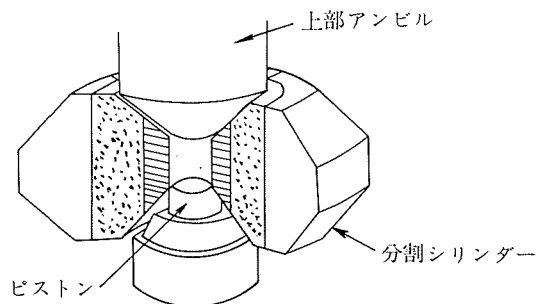
- (1) 無機材質の研究に高温高压合成は今後注目すべき課題の一つである。それ故、無機材研としてその課題を各方面と密接に連絡しあって採りあげるべきである。
- (2) 高温高压合成を主たる手段として、その手がける物質群は所内の各グループにも十分関連するよう計画する。
- (3) 高温高压装置が今後向かうべき方向として装置の大型化に焦点をしぼる。

(4) しかるに高压合成の立場からすれば、単に大型装置が設置されればよいのではなく、小型で簡便でしかも能率のよい補助装置も同時に必要である。等々である。

(3)と(4)の項目については少し説明が必要であろう。再びダイヤモンドに例をとるが、歴史的事実をぬきにして、もし我々がダイヤモンドを黒鉛の高温、高压下の相転移によって合成しようと考えた場合採り得る手段を考えてみよう。第2図はすでに現在判明しているダイヤモンドの合成条件である。仮に我々がこの図に示された結果を知らずに研究を始めるとしよう。どのような圧力温度条件で黒鉛からダイヤモンドへの転移が起こるか不明なのであるから、なるべく広い範囲で数多くの実験が必要である。このため、実験操作が簡便で、しかも精度のよい実験を小型装置を用いて行なう。このように相転移の起こる温度、圧力点を求めて図のG-D曲線を決定するような仕事は一種の相平衡実験で、精密な結果を得るには相当の労力が必要である。(4)の小型装置を導入した理由は主にこのような目的のためである。このようにして、ダイヤモンドの合成範囲が確定した後、結晶育成が大量の試料を得るべく、図のC領域で大型装置が使われ



第2図 ダイヤモンド合成条件



第3図 分割シリンダー装置

る。

(3)で述べた大型高圧装置は単に試料容積を大きくする目的以外にも、多段式の技術を用いて、第1段20,000気圧、第2段200,000気圧という風に超高圧発生を行なうことも考慮された。

無機材研では関係各位の御助力の結果、(4)の小型装置に分類されるものとして、米国アドヴァンスマシン社の1,000トン複動プレス、神戸製鋼所の300トン単動プレス2基が42年と44年に設置され、ベルト装置や1/2インチ径のピストンシリンダー装置、1インチ径のブリッジマンアンビル装置などと組合わされて、2,000気圧から100,000気圧までの相平衡実験や物性測定が行なえるようになった。この系列の装置はさきに述べたように、効率よい運転が行なえることが重要なので、そのための2,3の改良もほどこされている。また昭和42年度の国庫債務負担行為によって、(3)の大型装置に相当するもの、すなわち神戸製鋼所の2,500トンプレスとダイヤ20型20mm角立方アンビル装置およびスウェーデン、ASEA社製の14,000トンプレスと神戸製鋼所の分割式ピストンシリンダー装置が発注され、今年春に筑波研究学園都市地区に建設された高圧力特殊実験棟に設置された。我々が導入した14,000トンプレスは、高圧実験のためのプレスとしては世界最大級のもので、約1m立方の装置に推力を加えることができる。

現在、我々が14,000トンプレスを利用して行なう予定の実験は40mm径で60mmの深さを持つ分割ピストンシリンダー装置で、試料を十分制御された温度の下で、50,000気圧まで加圧し、良質の合成試料を得ることを第一目標にしている。高圧装置を大型化することは未だ多くの技術的困難をともなった問題で、我々の現在の分割シリンダーではプレス推力の約1/4を消費するに過ぎない。単純

な装置の大型化はいたずらに、高価な耐圧部材を消費するばかりでなく、実験上の危険や、巨大な消耗品費を必要としてこの際採るべき手段ではない。それよりも、地道な大型装置の設計資料を得るためにも、真の大型装置の一手手前の分割シリンダー、あるいは立方型など多面体アンビルでの材料研究、設計研究が必要であろうと考えている。

ここで述べた分割シリンダー型装置は、無機材研で考案され、神戸製鋼所の協力で実現した新しい型の高圧発生器である。第3図にその概略を示す。従来の高圧シリンダーは全て、材料を引張り応力の働く状況で使用しているが、この装置は、シリンダーを分割することで全て高圧部分は圧縮応力に転化している。この考えは古くからあったが、さらに分割したシリンダーを上下の斜面を持つバケットによって支持している点で、従来にない特徴で、内圧に応じて必要な分割体の支持力が発生し得るので、広い圧力範囲をカバーし得る。

現在我々が高圧研究の中心にしている物質群は、鉛を含むペロブスカイト型酸化物である。この種の化合物には、最近常圧で合成できなかった興味ある強誘電体や磁性体が含まれており、数年前から各所で研究が開始された新しい分野で、今後研究の進展によっては有用な新物質の合成が期待されている。

ようやく建設が開始されようとする、筑波学園都市地区の、文字通りのトップバッターとして来てみると、回りは松林や畑で日中でも鳥の声がかましい程の別天地である。澄んだ空気を吸いながら散策すると、北方には筑波のおだやかな山容が見えかくれする。現在数人の専任メンバーしか実験していないが、数々の困難を乗り越えこの周囲にふさわしい新鮮な研究を行ないたいと考えている。今後とも皆様のご支援を切望する次第である。

外部発表

* 投稿

| 題 | 目 | 発表者 | 誌名等 |
|---|---|--------------------|--|
| Far Infrared Absorption Spectra of Micas. | | 中平光興, 石井紀彦 武田 弘 | Int. Clay Conf. P248 ('69) |
| Growth of Prismatic Dislocation Loops Caused by the Absorption of Vacancies Released from G. P. Zone on Reversion | | 堀内繁雄 | Philosophical Magazine 21(171)P623('70) |
| 昇華法による2H形SiCの合成とSiCの基本的な構造の熱的な安定性 | | 猪股吉三, 井上善三郎 | 窯業協会誌78(4) P133('70) |

| | | |
|---|------------|--------------------------|
| バナジウム(IVおよびV)カルシウム錯体およびバナジウム(IV)ーカルシウム錯体生成を利用するバナジウムの吸光度定量法 | 石井 一, 永長久彦 | 分析化学19(3) P371(s. 45) |
| The Thermal Conductivity of Aluminum Nitride | 鈴木弘茂, 田中高穂 | 窯業協会誌78(5) P175('70) |
| 超高圧装置 | 福長 脩 | 窯業データブック P84('70) |
| ピストンシリンダー型高温高圧装置の試作 | 福長 脩 | 高圧力8(1) P1856('70) |

* 口 頭

| 題 目 | 発 表 者 | 学 会 等 | 発 表 日 |
|--|--------------------------|------------|-----------|
| 暗視野照明法による単結晶の研究 | 小松 啓 | 日本鉱物学会(東京) | 45. 6. 3 |
| 湿式合成 PbTiO ₃ の特性 | 村松国孝, 高橋紘一郎 白崎信一 | 日本化学会(東京) | 45. 4. 4 |
| ベリリウム粉末の生成条件と焼結性 | 松田伸一, 池上隆康 鈴木弘茂 | 窯業協会年会(大阪) | 45. 4. 22 |
| Fe ₃ S ₄ 合成におけるコロイドイオウの影響 | 野口民生, 堀内繁雄 和田弘昭 | 化学会(東京) | 45. 4. 6 |
| 水熱条件下での鉄の硫化物の生成過程 | 和田弘昭 | 〃 | 〃 |
| ZrO ₂ 単結晶の合成 | 鈴木淑夫, 藤木良規 小野 晃, 三橋武文 | 日本鉱物学会(東京) | 45. 6. 5 |
| β-SiC のX線強度測定 | 武重英司, 豊島治人 宇野良清 | 日本物理学会(仙台) | 45. 4. 1 |
| 復元に際してG. P. 帯から解放される空孔を吸収することにより起るPrismatic Dislocation Loop の成長 | 堀内繁雄 | 日本金属学会(東京) | 45. 4. 8 |
| X線コンプトン散乱による固体内電子状態の研究 | 島津正司, 佐藤忠夫 | 物理学会(仙台) | 45. 4. 1 |

★MEMO★

運営会議

5月11日, 第26回運営会議が研究学園都市の高圧力特殊実験棟において開催され, 研究本館の建設について企画課長から説明があり, 意見の交換が行なわれた。

研究会

6月12日, 不定比化合物研究会(第2回)が松下電器産業(株)無線研究所佐々木宏氏および大阪大学産業科学研究所金丸文一助教授を迎え開催され, 「ペロブスカイト型化合物セラミックスのDioxidation⇌Oxidation」および「高酸素下で合成された酸化物の不定比性」の講演および討論が行なわれた。

表 彰

4月22日, 窯業協会第24回表彰式において, 第1研究グループの猪股吉三主任研究官は, 「高純度炭化珪素単

結晶の合成に関する研究」により進歩賞を受賞した。

講 演 会

5月19日, 東京工業大学野村昭一郎教授を招き「酸化物磁性体強誘電体の Mössbauer 効果」について講演会が開催された。

海外出張

第3研究グループ君塚昇研究員は, 米国ペンシルバニア州立大学において「V—O系酸化物およびその関連酸化物の相平衡と固体化学的な研究」のため, 昭和45年4月25日から昭和46年3月31日まで出張することとなった。

第5研究グループ堀内繁雄主任研究官は, 西独クラウスタール工科大学において「Fe₃S₄誘導体等の超周期構造の研究」のため, 昭和45年5月1日から昭和46年4月30日まで出張することとなった。

編集・発行

科学技術庁無機材質研究所

発行日 昭和45年7月1日 第9号

〒113 東京都文京区本駒込2の29の3 電話 03(944)5371(代)
NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS
29-3, 2-CHOME, HONKOMAGOME, BUNKYO-KU, TOKYO, 113, JAPAN