

超高压力技術に関する研究 (第 2 報)

1 9 8 5

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第44号

目 次

1. 研究概要および構成	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 緒 言	5
2.2 有限要素法を用いた応力解析	5
2.3 FB 75 型装置の開発	12
2.4 FB 120 型装置の試作	28
2.5 FBH 25 装置の開発	31
2.6 大型装置用ガスケットおよび試作部品の作製	34
参考文献	38
3. 線捲技術の開発に関する研究	39
3.1 緒 言	39
3.2 線捲機的设计試作	39
3.3 線捲式プレスフレームの設計	42
3.4 3万トンプレスフレームの試作	50
3.5 線捲技術の応用	62
参考文献	66
4. 超高圧下の計測システムに関する研究	67
4.1 放射光を使った高温高圧実験	67
4.2 X線導管を利用したX線計測法の開発	110
5. 今後の問題点および将来の課題	125
6. 研究成果	126
6.1 発表論文	126
6.2 特許出願	128

1. 研究概要及び構成

1.1 研究概要

本報告は昭和55年に研究報告書第25号として出版されたものに続くもので、超高压力ステーション (HPS) が昭和52年5月に発足して以来2回目のとりまとめである。HPSは、新物質創製および超高压下の物質の種々の性質からその材質の本質的なものを解明する手段を開発することを設置した目的としている。

圧力は温度と共に物質の組成や構造を支配する重要な因子である。黒鉛は炭素の2次元化合物で π バンドの縮退によるゼロギャップの半導体である。黒鉛構造からダイヤモンド構造に転移するためには大きなエネルギーの山を越える必要があるため、室温で相転移が実現することはないが両相の間のエネルギー差がごく小さいのにその性質は全く異っている。化学組成が同一でも超高压を加えて物質をモデファイすると全く異ったものになる。炭素といえば電気的良導体を思い浮べるが、同じ炭素でもダイヤモンドを考えれば典型的な絶縁体である。金属に超高压を加えてもこのようなドラスティックな変化が起ることは稀であるが、無機材質では少なからず例がある。このような理由から、超高压で新しい構造や組成を持つ物質を創製することは非常に重要な基礎研究であり、当所は昭和41年発足以来超高压力研究を重視しその方面の研究を推進してきた。

超高压で新物質を合成する際、単に構造組成を概略記述するためには、必要な試料も時としては数100 μg でもよく、極めて超高压領域においては技術的制約からやむを得ず微量サンプルの分析や同定も行われている。しかし、より広い材料科学の立場からすると、組成構造の詳細や種々の物性データが得られないことは研究の進展に重大な障害となる。1960年代から米国をはじめ、欧州諸国、ソ連及び我が国などにおいて広範囲な立場から超高压で実現する新しい組成構造をもつ物質開発が行われ相当な成果が得られたことは事実であるが、それらの物質の性質についてはごく一部しか

知られていない。またいかなる理由か明らかではないがこのような超高压による新物質探索研究も世界的にみて縮少しつつある。

地球物理分野ではより超高压領域をめざして装置の本格的開発とそれを利用した研究が継続的に進められ、依然重要な分野を占めている。材料科学分野で重要な超高压力装置はまず存在が確認できる試料から脱して、まさに手にとり、必要な加工、処理をほどこして物性が正確に測定できるようなサイズや均質性のある試料が得られるものでなくてはならない、なお望ましくは完全性の高い単結晶試料が自由に得られれば研究が著しく進展するであろう。この理由から、材料科学において重要な超高压装置とはその目的に適した品質及び寸法の試料が得られることという極めて当然な目標が設定される。これを超高压分野の言葉で置換えれば、大容量装置ということになる。無機材研発足当時から、大容量装置の開発が当所における重要課題であったことはこうしてみれば当然ではあるが、当時にしてみれば夢のような目標をかかげているという批判や計画倒れになる心配の声も皆無ではなかった。しかし当所の歴代所長はじめ諸先輩の指導および大学、産業界の協力を得て着実に開発が進行している。本報告書では大容量装置の開発内容が詳細にまとめられている。

次に問題となるのは高温高压下での反応や融解、相転移現象を直接観測する手段の開発である。超高压装置によって加圧されている試料の状態を直接観測する手段には、電気的、熱的、光学的(可視光あるいはX線などの高エネルギー光)がある。このうち、X線による方法は上記の現象の解析に有効な点は勿論、各種物質の格子体積—圧力—温度の関係が高精度で測定できる利点があるので、高温高压X線解析装置の開発が最も重要と判断された、この装置系の開発に際しては、超高压装置の特徴に基づきできる限り強力、高輝度のX線源が必要で、筑波に建設されるシンクロトロン放射光源を利用するのが最も適当であるという結論になり、昭和55年3月全国的に超高压研究者

が参加して“放射光実験施設における超高圧X線計画”(高圧X線グループ, 代表, 秋本俊一, 東京大学物性研究所)を高エネルギー物理学研究所に提出した. この計画は幸い高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の装置として同所の予算により建設することが認められた. これを受けてHPSでは下村主任研究官が中心となり, マルチアンビル型高温高圧X線解析装置(通称: MAX-80)のプレス, 金型, 駆動系, コンピューター制御系等大部分の設計試作を担当した.

これに関連し, 放射光源のみならず一般のX線を集中させる新しい試みが中沢主任研究官(当時)を中心に開発され, X線導管法として広い応用が期待される. この方法も高圧下の微小試料のX線解析には有力な手段となり得る.

以下各項目の研究概要についてさらに項目毎に記載する.

(1) 大容量超高圧力発生装置の開発

本装置は単一のものではなく, 大容量化に際しての種々の技術的課題を解決するために行なわれたものである. 装置の概念設計は福長, 山岡が担当し実際の実験には大沢, 長島各技術職員, 下村, 赤石, 神田各主任研究官, 小倉, 増田技術職員(技術課)の協力を得た. また所外からは客員研究官として吉川昌範氏(東工大, 機械工学科)の参加を得た長期間にわたる複雑な開発内容をもっている.

表1は各開発項目の概略を示すもので, 同時に

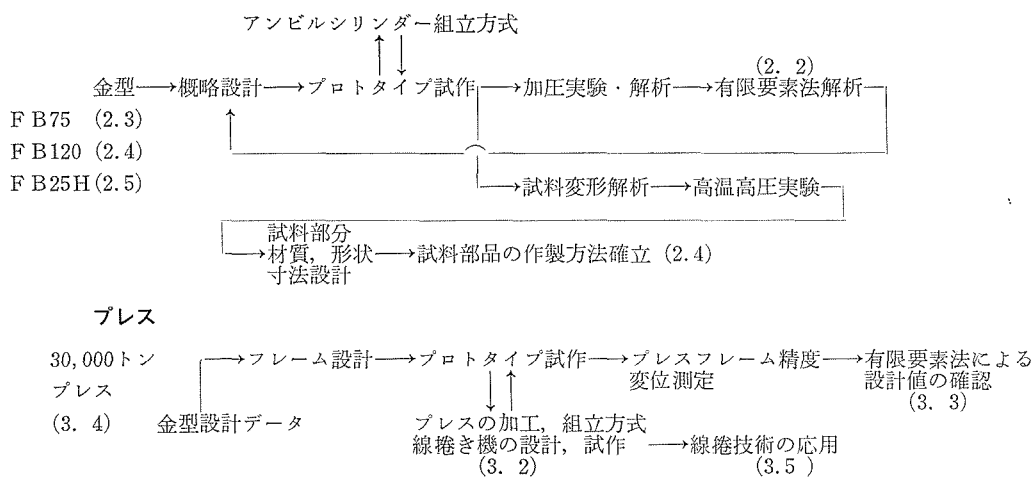
本報告書に述べる各項目にも対応している. 大容量装置の中心項目であるフラットベルト型式の金型装置についてはさきにFB25型装置を試作しそれをプロトタイプとして, 実験で得られる測定値も入力の一部とする有限要素法により応力解析を行い最適化をはかった. 同時に材料合成に必要な不可欠な試料構成, その変形や高温高圧条件の発生制御に関するデータを基にして試料部分の材質, 寸法の設計を行い, その作製方法も確立する. このような検討結果を次のステップの大型装置の設計に反映させて, 現実装置を試作する. 本報告はFB25型を基礎においてFB75型を設計試作し稼動実験を行った結果を述べると共にそれに基づいてさらに大型化したFB120型の開発研究について述べる. またFB120型ではそれに必要な30,000トン線巻きフレームプレス自身を開発したのでこれについても報告する. 線巻き技術は吉川らの研究を基にして, 小型線巻き機を設計試作し30,000トンプレスフレームの1/10モデルを試作しそのデータに基づき大型線巻き機を設計試作し, 30,000トンフレームを製作した. このような線巻き技術はプレスフレーム以外に高压容器金型等の応用が考えられる. その一例としてセラミックス材料の超高圧静水圧成形(超高圧CIP法)に適用した例を述べる.

(2) 放射光を利用した超高圧X線解析装置 (MAX-80) の開発

シンクロトロン軌道放射で得られるX線は高輝

表1 大容量超高圧装置開発項目の概略

装置要素等



度、高強度、広範囲エネルギー幅、指向性等に特徴があり既存のどのX線発生源よりも超高压実験に適している。諸外国においては手軽に使用できるダイヤモンドアンビルの利用が盛んであるが、我が国が独自に開発した多面体アンビル型X線装置のうち最も安定した実績のある(100)型立方体アンビル装置(神鋼DIA型とも呼ばれている)を基にして新規な要素を折りこむことにした。全国的に設計検討会を開催し、将来焼結ダイヤモンドアンビルの利用などのより超高压領域を目指した実験が行えるようDIA-10型(通常アンビル先端10×10mm)金型を採用した。これはこれまで実績のあるDIA-6型X線解析用金型に比べて大型化し、プレス荷重も最低500トンには必要である。一方放射光X線は固定した線上を照射するため、高压装置の側に必要な幾何学的位置に調整する必要がある。X X Z成分のうち特にZ(垂直方向)の調節が重要である。これはプレスを含めた装置全体を微動させる問題であり、プレスの軽量化は大きな課題となった。幸い(1)項の線巻き技術がある程度開発されていたので、双フレーム式軽量線巻きプレスを設計しこの主要な問題点が解決された。

放射光による超高压下の回折パターンデータはおよそ3分以内で測定できる。これは従来に比較して桁違いに早いもので、必然的にデータ処理、プレス等の幾何学配置の制御などが一貫したコンピューターシステムでカバーされていなくては、その能力は発揮できない。これらの複雑なハード(金型、プレス、駆動系など)及びソフト(データ収録、転送、解析、駆動系制御など)的なシステム開発は下村が中心となり山岡、福長が協力したが、ソフト開発においては長島の精力的努力が非常に有効であったことを特筆したい。またこの開発は全国的な連絡の下に行ったもので、所外の多くのメンバーの努力もともなっている。

(3) X線導管法の開発

本項は中沢が中心となり、研究生平井(筑波大学)第9グループ貫井主任研究官らの協力により行われたもので、ダイヤモンドアンビル内部の微小試料の解析等に有効な手段となることが確認される等今後発展が期待できる。本項の原理、その他は4章に詳述されている。

1.2 研究構成員

超高压カステーション

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～

昭和60年3月日)

下村 理(昭和52年12月～現在)

研究官

三島 修(昭和60年4月～現在)

技術職員

大沢 俊一(昭和52年5月～現在)

長島 隆(昭和55年12月～現在)

1.3 高压力研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
24	55. 12. 20	高強度材料の特性データの集積について	加藤昭夫(九州大学教授), 平井敏雄(東北大学教授), 平野真一(名古屋大学助教授), 島田昌彦(大阪大学助教授)
25	56. 3. 13	最近の窒化物セラミックスのHIP焼結	小泉光恵(大阪大学教授)
26	56. 8. 20 21	黒鉛など脆性材料の靱性および熱衝撃強度に関する新しい測定法	佐藤千之助(茨城大学教授), 淡路英夫(福島工専助教授)
27	58. 3. 14	大型超高压力発生装置の試作開発状況について	遠藤将一(大阪大学助教授), 熊沢峰夫(名古屋大学助教授), 秋本俊一(東京大学教授), 吉川晶範(東京工業大学助教授)
28	58. 4. 14	超高压高温線X回折法	秋本俊一(東京大学教授), 毛利信男(北海道大学助教授), 岩崎 博(東北大学教授), 藤城郁哉(三重大学教授), 遠藤将一(大阪大学助教授), 小野寺昭史(大阪大学助教授), 藤井保彦(大阪大学助教授), 浜谷 望(大阪大学助手), 藤原 浩(広島大学教授)
	58. 6. 28	材料科学のための放射光利用	高良和武(高エネルギー研究所放射光施設)

28		長), 岩崎 博(東北大学教授), 加藤政夫(纖維高分子研究所 第三部長), 柳田博明(東京大学教授), 嶋崎吉彦(地質調査所 鈦床部長), 山田 武(放射線総合医学研究所 新任研究官), 中谷 功(金属材料技術研究所 主任研究官), 阿刀田伸夫(電子技術総合研究所)
30	58. 9. 12	①中国吉林大学におけるダイヤモンド合成研究及び高圧物性研究 ②新しいアモルファス材料の展開 箕村 茂(東京大学教授), 崔 碩景(東京大学講師(中国吉林大学)), 金 曾孫(東京大学講師(中国吉林大学))
31	59. 4. 24	高圧力下の X線実験 毛利信男(北海道大学教授), 岩崎 博(東北大学教授), 若槻雅男(筑波大学教授), 竹村謙一(名古屋市立大学助手), 遠藤将一(大阪大学助教授), 小野寺昭史(大阪大学助教授), 藤井保彦(大阪大学助教授), 藤原 浩(広島大学教授)
32	59. 7. 10	粘土の高圧下インターカレーション Dr. N. Wada (米国シュランベルジャ・ドール社主任研究員)
33	60. 1. 11	高圧未知構造の解法 竹村謙一(名古屋市立大学助手), 嵐 治夫(東北大学助教授)

1.4 執筆分担

第1章	福長 脩
第2章	(2.1, 2.3, 2.5) 福長 脩 (2.2, 2.4) 山岡 信夫
第3章	(3.1, 3.2, 3.5) 福長 脩 (3.3, 3.4) 山岡 信夫
第4章	(4.1) 下村 理 (4.2) 中沢 弘基
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 緒言

本章で報告する内容を高圧装置の名称で分類すると、フラットベルト、FB 75, FB 120 に関連するものが大半で、FB 型を改良して 10 GPa 領域を可能にする試みとして FB 25H 型も若干触れることにする。ベルト形式装置における重要な設計因子は(1)形状、(2)使用部材、(3)応力条件、(4)部材の温度などの要因に分類される。さらにこれらは細かいパラメーターの集積であるから、非常に複雑なものといわねばならない。このうち形状因子については、研究報告書第25号で詳細に述べたので本報告では必要最少限度の記述にとどめた。使用部材の効果とは、単純に言えば使用部材の限界応力を知る問題になるが、超高压装置においてはその限界を確実に把握することは重要ではあるが困難な点でもある。限界応力を推定する前段階として、与えられた形状及び圧力分布の状態を入力としてアンビルやシリンダーに加わる応力を厳密に求める必要がある。幸いベルト系は軸対称な装置であるから、3次元軸対称の有限要素法により相当確実な応力値が求められる。特に有限要素法は使用部材が単一でない場合にその効果を十分に発揮する。

ベルト系ではアンビル、シリンダー形状及びガスケットや内部試料、縮付リングなどの圧力状態が与えられれば比較的簡単に解が求められる。大容量装置でこの操作を実行するとき、一般に相似則が成立し小型装置で十分な解析を行えば、大容量装置の設計が十分合理的に可能である。ただし、大容量装置では試料作製技術上、小型装置と全く同一の力学的性質を持つガスケットや試料部品を作製することはできない場合があるので、厳密な意味での相似則が成立しないことがある点に注意を要する。

次は設計値をいかに実現するかという現実の問題が重要となる、ベルト系装置ではアンビルやシリンダーコアを縮付リングによって予加圧縮する

が、この応力状態が正しく設計値を反映しているか検討の必要がある。後述するように、リング圧入作業では十分な注意を払わないと計算通りの応力が実現しない場合が十分考えられる。

我々が設計開発したフラットベルト装置はアンビル、シリンダー形状とガスケット部材及び形状に特徴がある。この点で形状をまず直感的に決定し、その後応力解析や実際の高圧実験においてその合理性が裏付けられている。それ故、最終的には設計形状が最も妥当であるという証明には未だ到達していない。この方向の努力として、FB 25H 型のように 10 GPa 以上の圧力を常時発生する装置を開発することは重要課題である。この点を本格的に開拓するのは次のステップと我々はとらえている。

2.2 有限要素法を用いた応力解析

2.2.1 有限要素法の効果

後述する FB 75 装置、FB 120 装置等材料合成用の大型ベルト装置を設計するには、応力計算を厳密に行い装置の信頼性を高めると同時に、経済性を考え無駄な部分を除く必要がある。応力計算は従来無限円筒近似により行われて来た。しかし、無限長の円筒のストレートな内外側面に一律に静水圧が作用すると仮定する無限円筒近似は、単純なピストンシリンダー型高圧装置には適用できたとしても、独特の形状をもち、ガスケット部からも外力を受けるベルト装置に適用することは無理がある。その為、この近似を実際の装置設計に直接適用することはできず、半定量的あるいは経験的に有効内圧を仮定したり、また定性的に側面支持 (lateral support)、質量支持 (massive support) なる概念を導入したりする必要があった。

最近、吉川ら¹⁾は、形状と外力が任意に与えられる有限要素法を用いてベルト型高圧装置の応力解析を行いその有効性を示した。しかし、彼等はベルト装置の特徴であるガスケットの応力分布を

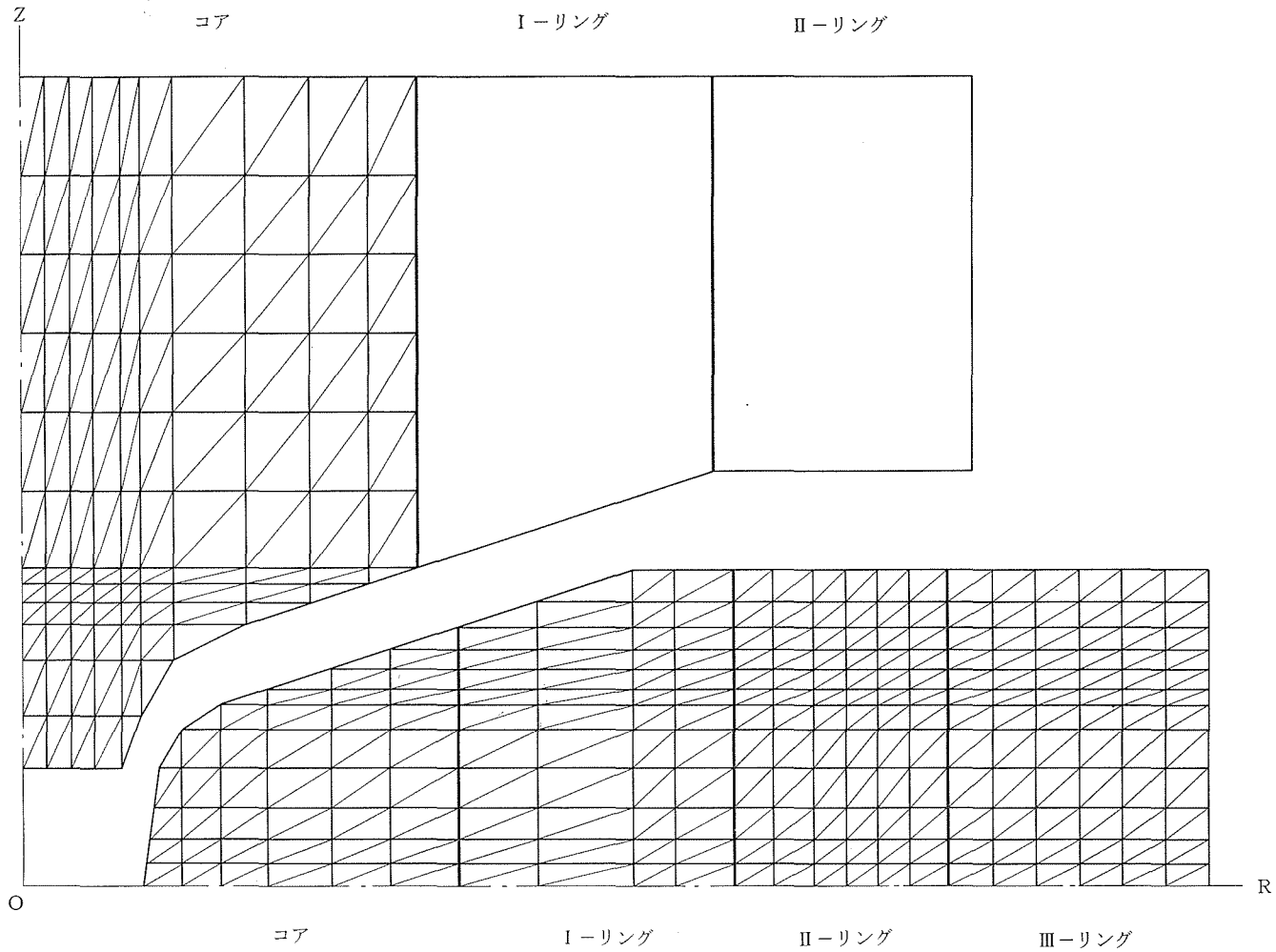


図 1 FB型高圧装置要素切断例
シリンダーの外側リングは座標の間隔が狭く図示されている。

無視し、試料部と接する内壁にのみ一定の面圧が作用すると仮定したので実際からのずれが生じた。その為、本研究ではガスケットの応力分布を圧力発生条件から半実験的に求める方式を確立し、これを外力として与えることにした。また、ベルト装置は一般に、1個以上の締付リングを圧入（焼ばめを含む）した多重円筒なので、圧入時の応力計算法を求めた。

本節では、有限要素法を用いてベルト型高压装置の応力を算出する方法とその結果について述べ、同装置設計の基本的な考え方を提供する。

2.2.2 応力計算法

応力解析は弾性体理論に基づく三次元軸対称問題として扱い、ユニット分割法を採用して剛性方程式を解いた。座標系として円筒座標 (r, θ, z) を用いた。軸対称を仮定したので、変位は二次元 (u_r, u_z) で、応力、歪は半径方向 σ_r, ε_r ; 周方向 $\sigma_\theta, \varepsilon_\theta$; 軸方向 σ_z, ε_z の三つの垂直成分と一つのせん断成分 $\tau_{rz} = \tau_{zr}, \gamma_{rz} = \gamma_{zr}$ で定義することができる。有限要素法のプログラムは、三好らのユニット分割法によるプログラム²⁾を軸対称物体に修正し、これを多重円筒物体に適用できるようにした。

ベルト型高压装置は、圧力空間を構成するコア部とそれを補強する1個以上の締付リングより成立っている。一般に締付リングは内外径と厚みで決まる単純な円筒形であるが、コア部はやや複雑な円錐形状をとる。コア形状が圧力発生と密接な関係をもつため、応力計算にあたって形状を規定することは重要である。前回の研究報告書³⁾で、コア部の形状因子を定義し圧力発生との関係を議論した。本研究でも同様の形状因子を採用した(図13を参照)。

この形状因子に基づき高压容器の (r, z) 断面図を描き、図1に例示するように多数の三角形に分割した。これら三角形を z 軸のまわりに回転させて得られるリング形状体が要素となる。これを最大14個の直列型ユニットに分割し、弾性定数として各ユニットの材質に対応するヤング率およびポアソン比を入力した。通常、鉄鋼部材はヤング率 $21,000 \text{ kg/mm}^2$, ポアソン比 0.3 とし、またWC部材はそれぞれ $58,000 \text{ kg/mm}^2$, 0.215 としたが、材料が指定できてその弾性定数が既知のときは適宜それを入力した。

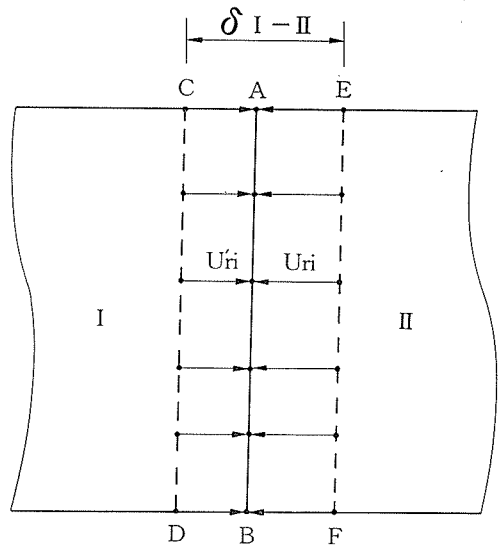


図2 圧入前後における圧入面上の節点変位
I: 内側リング, II: 外側リング, A-B: 圧入後の圧入面, C-D: 圧入前の外側リング内周面, E-F: 圧入前の内側リング外周面。

圧入組立時の外力は次の方法で入力した。図2に示すように、圧入により圧入面上の節点 i に面圧(半径方向応力) p_{mi} が作用し、内側Iリング上の点が $u_{ri} (<0)$, 外側IIリング上の点が $u'_{ri} (>0)$ だけ変位する。この差は、圧入代 δ_{I-II} に等しいはずである。

$$\delta_{I-II} = u'_{ri} - u_{ri} \quad (1)$$

一方、有限要素法により、圧入面に単位面圧が作用したときの各節点の変位を求めることができる。節点 i のIリング側のこの量を $k_i (<0)$, IIリング側のそれを $k'_i (>0)$ とすると、

$$u_{ri} = k_i \cdot p_{mi}, \quad u'_{ri} = k'_i \cdot p_{mi} \quad (2)$$

と書ける。(1)と(2)より、

$$\delta_{I-II} = (k'_i - k_i) \cdot p_{mi} \quad (3)$$

となる。圧入代 δ_{I-II} は、差高と圧入角で決まるから、(3)より圧入時に生じる p_{mi} 即ち圧入面上の節点 i に作用する外力を求めることができる。このようにして圧入時の応力計算は、まず圧入代を直接入力し圧入面上の各節点に作用する面圧を求め、これを外力として再入力することにより行った。

加圧時、シリンダーおよびアンビル内壁面に作

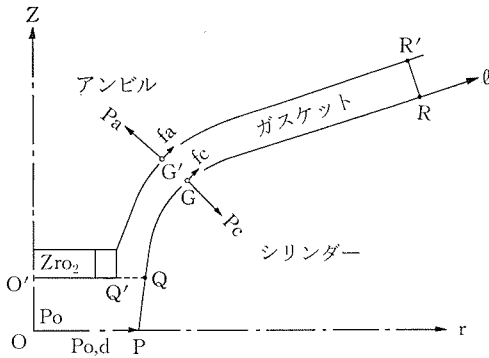


図3 高压容器内壁に作用する外力

用する外力は次のように求めた。図3に示すように、シリンダー内壁面中央P点を原点にしてその母線方向に l 軸をとる。アンビル先端に配置された鋼環付ジルコニア断熱板もアンビルの一部と考えられるから、その先端面 $O'Q'$ の延長が l 軸と交わる点を Q として、 PQ 間を試料部、その外側をガスケット部とすることができる。今、試料中心部に内圧 p_0 が発生したとき、シリンダー内壁面に作用する面圧 p_c は、試料部では一定だがガスケット部では指数関数的に減少すると考える。即ち、図3で、 PQ 部は、 $p_c = p_{0,a}$ 、 QR 部は、 $p_c = p_{0,a} \exp(-b(l-l_Q))$ と書ける。ここで、 $p_{0,a}$ は P 点での圧力、 l_Q は Q 点の l 座標値であり、また b はガスケット部における圧力の減衰度を表わす係数である。ガスケット部では更にシリンダー内壁面に沿って l 軸方向にガスケットが流出しようとする力、即ちせん断力が作用する。これは壁面の摩擦力で釣合っており、第一次近似として

$$f_c = (-h/2) \cdot dp_c/dl$$

で表わすことができる⁴⁾。ここで f_c は単位面積当りの力で、 h はガスケットの厚みである。

アンビル壁面に作用する力は次のように考える。アンビル先端面 $O'Q'$ には面圧 $p_a = p_0$ が作用する。ガスケット部 $Q'R'$ にはシリンダー壁面と同様、ガスケット圧力 p_a が壁面に垂直に、またせん断応力 f_a が母線方向に作用する。このときガスケット厚みは径に比して小さいので、図3に示すようにシリンダー壁面上の任意の点 G に最近接するアンビル壁面上の点 G' を考えると、 G' における (p_a, f_a) は G における (p_c, f_c) に等しいと近似できる。但し、 p_a と p_c は互いに反力関係にある。

以上により、内圧 p_0 に対して $p_{0,a}$ と b が求まれば、アンビル、シリンダーとも壁面に作用する外力を求めることができる。 $p_{0,a}$ は圧力補正時に Bi, Tl, Ba 等の検圧素子で試料中心部とシリンダー壁面側の2点におくことにより実験的に求めることができる。FB 25 装置では、 $p_0 = 25 \sim 55 \text{ kb}$ の範囲では $p_{0,a} = 0.84p_0$ の関係が成立つとした。

一方、アンビル壁面全体にわたる p_a と f_a の z 方向成分の合力 F_z はプレス推力 F に等しいとすることができる。通常、発生圧力 p_0 とプレス推力 F の関係は、圧力補正を行うことにより実験的に求めることができる。実験できないときでもFB型装置のように同型の装置内では、圧力発生効率 $\eta = \pi r_a^2 p_0 / F$ を等しいとすることにより F を

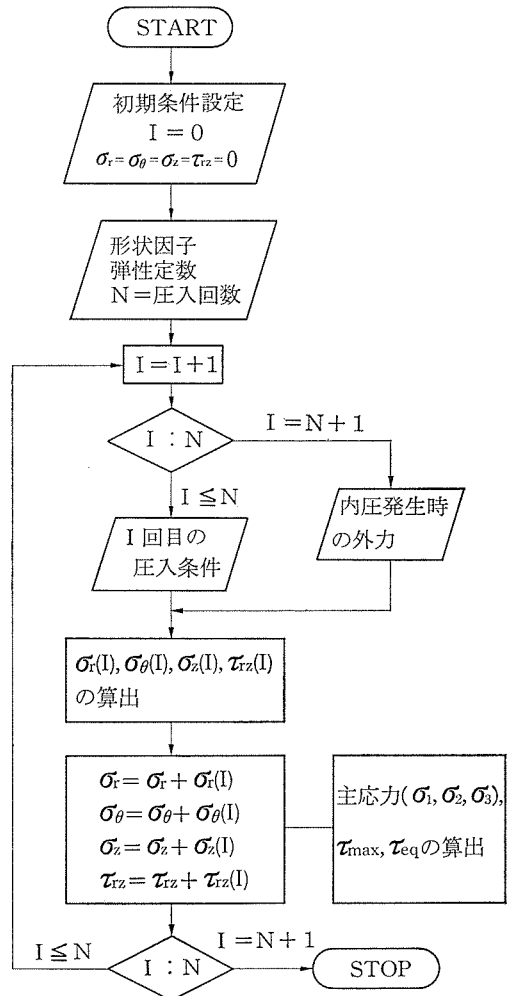


図4 多重円筒容器応力計算のフローチャート

見積ることができる。ここで r_a はアンビル先端半径である。このことから、 $F_z(p_0, b)$ がプレス推力 $F(p_0)$ に等しくなるように数値計算を行うことにより、圧力減衰係数 b を求めることができる。

実際の応力計算は、図4に示すフローチャートに従って行った。

2.2.3 計算結果

イ) シリンダーコアの圧入時の応力

計算例として次節で述べるFB75型シリンダーをとりあげる。図5にコア部の形状を示しておく。締付リングを内側から第Ⅰリング、第Ⅱリング、第Ⅲリングと名付けると、圧入はまず第Ⅱリングを第Ⅲリングに、次に第Ⅰリングを(Ⅱ+Ⅲ)リングに圧入し、最後に(コア+シム)を(Ⅰ+Ⅱ+Ⅲ)リングに圧入することになる。

締付リングは単純円筒形状なので、初めの2回の圧入では有限要素法計算でも $\sigma_z \approx 0$ となり、無限円筒近似計算とはほぼ一致した。しかし3回目の圧入は、コア部の斜面形状のため両者に大きな差が認められた。そのため、両者の結果を対比させながら、圧入によりコア部に生じる応力について述べる。尚、コア材質を(A) WC 超硬合金、(B) 鋼とした。共に鋼製シム付とし、シムとコアの焼ばめにより生じる応力は無視した。コアとシムの内外径は、それぞれ、75 mm, 240 mm; 240 mm,

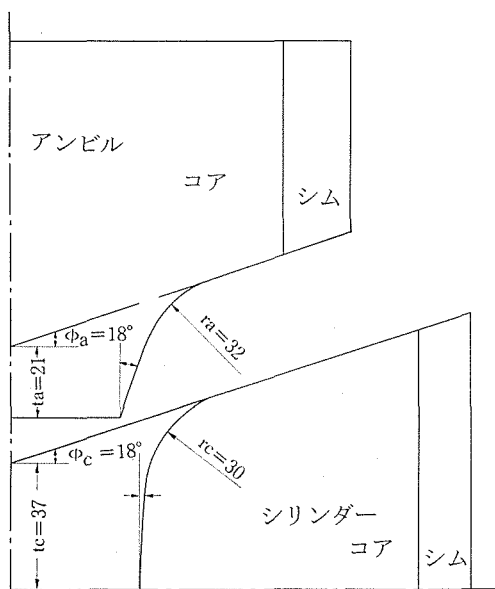


図5 FB75 高压装置中心部形状

270 mm である。無限円筒近似では、コアとシムの材質を区別できないので、(コア+シム)を同材質とし、これを(C) 超硬合金、(D) 鋼として計算した。従って材質的に、(B)と(D)は同じであるが、(A)と(C)はシム部が異なる。無限円筒近似と有限要素法の計算結果の直接比較は、(B)と(D)の場合にのみ有効である。計算に用いた第3回目の圧入条件は、 $R_1=37.5$ mm, $R_2=135$ mm, $R_3=570$ mm, 圧入代 $dr/R_2=0.01$, 即ち $dr=1.35$ mm である。ここで R_1, R_2, R_3 は図13に対応するもので、内側リング内半径、圧入面の半径、外側リングの外半径である。

図6に圧入面圧を示す。コアの斜面形状を反映して中心部ほど面圧が大きいことがわかる。また(A)と(B)では(A)の方が約25%も面圧が大きい。これは両者のヤング率のちがいによる。(B)、(D)を比較すると、有限要素法の方が無限円筒近似より面圧が小さくなることがわかる。

次に圧入によりコアに生じる周方向応力 σ_θ の予加圧縮量を見てみる。図7は $z=0$ 面上での σ_θ 分布である。コア内壁での応力をみると、(A)、(B)とも無限円筒近似で計算されるより25%程度予加圧縮量は多くなっている。これは、開口部が斜面形状になっている為、中心に行くほど圧縮量が増大されるためと考えられる。また圧入面圧の大小を反映して、(A)の方が(B)より大きな圧縮応力を受ける。(A)が $r=120$ mm で不連続を生じるのはここで材質が超硬から鋼に変化する

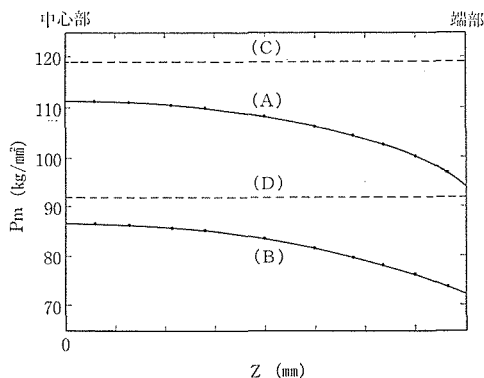


図6 圧入によりFB75シリンダーコア圧入面に生じる面圧 ($dr/r_m=0.01$)
(A): 超硬コア, 有限要素法, (B): 鋼製コア, 有限要素法, (C): 超硬コア, 無限円筒近似, (D): 鋼製コア, 無限円筒近似。

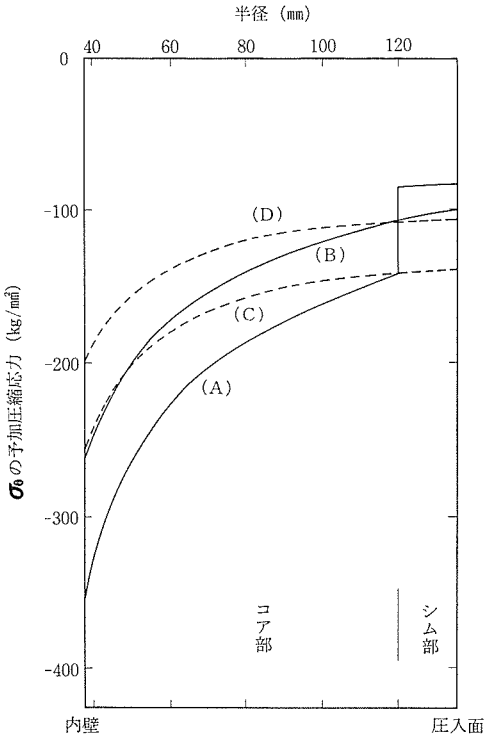


図 7 圧入により FB75 シリンダーコアの $z=0$ 断面上に生じる σ_r 分布 ($dr/r_m=0.01$) (A)~(D) の記号は、図 6 に対応する。

からである。

図 8 は、圧入により生じる $z=0$ 面上の軸方向応力 σ_z 分布を示す。これから、単純円筒では無視しうる σ_z がコアに生じることがわかる。内壁部は圧縮応力であるが、外周部は引張応力となりコアの横割れの原因となる。特に (A) の超硬コアにおいてシムとの接触面近傍に大きな引張応力が生じることがわかる。

ロ) シリンダーコア内圧発生時の応力

計算例はイ)と同様、圧入組立後の FB75 シリンダーを想定し、内半径 $R_1=37.5$ mm, 外半径 $R=570$ mm とした。計算は (A) コア部 $R=120$ mm までを超硬合金とする場合と (B) 全鋼製とする場合の 2 例をとりあげた。応力値は圧入組立時の応力を基準にとり、内圧発生時の増分を求めた。

後述するように、ベルト装置では実験条件特に試料長 (L_s) により圧力発生条件が異なり、従って入力する外力も変化する。本計算では、実験的に得られた圧力補正データ (図 39) を用いて、2.2

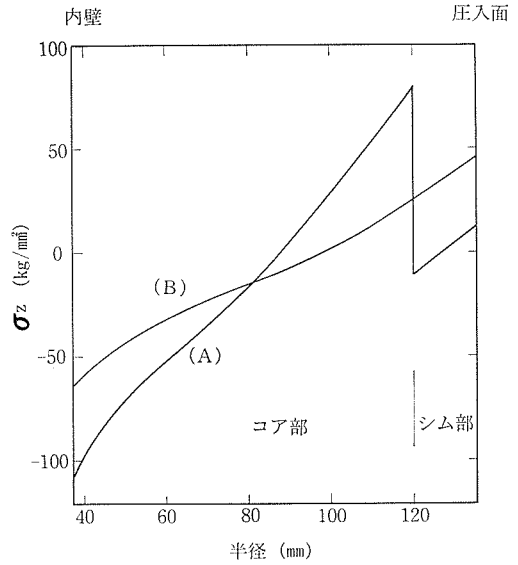


図 8 圧入により FB75 シリンダーコアの $z=0$ 断面上に生じる σ_z 分布 ($dr/r_m=0.01$) (A), (B) の記号は、図 6 に対応する。

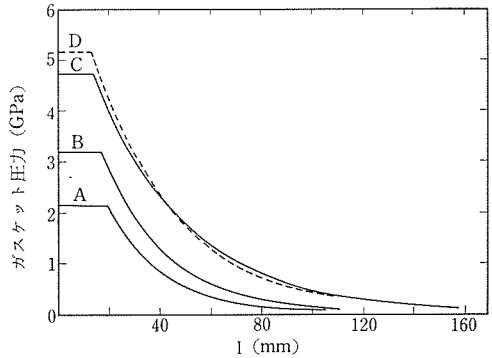


図 9 FB75 装置シリンダー内壁に作用するガスケットの圧力分布図
A: $P_0=2.5$ GPa, B: $P_0=3.7$ GPa, C: $P_0=5.5$ GPa, D: $P_0=6$ GPa (1500°C)

で述べた方法に従って外力を求めた。但し、これは全鋼製シリンダーで得られた結果であるが、超硬コアでも同じ外力を与えた。図 9 は、 $L_s=52$ mm の場合のシリンダー内壁に作用するガスケット面圧の分布を示したものである。

図 10 は、 $L_s=52$ mm, $p_0=55$ kb で生じる断面での σ_θ 分布である。これから、同一の外力条件でも (A) 超硬コアの方が (B) 鋼製コアより内壁部で約 25% σ_θ が大きくなることわかる。これは前者が、シムとの境界で大きな弾性定数の差があるからである。(C) は無限円筒近似による σ_θ

で、ガスケットからの外力を考慮に入れても(C)の方がより大きいことがわかる。

図11は、同じく $z=0$ 断面での σ_z 分布である。ガスケットからの圧縮力が有効に作用し、側面支持効果をあげていることがわかる。ただ圧入時大

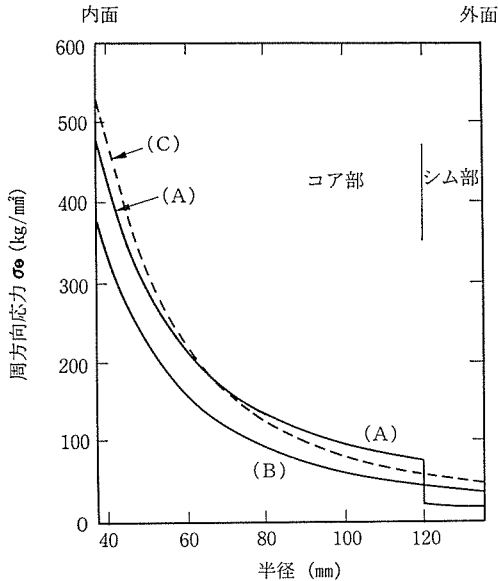


図10 内圧発生時、FB75 シリンダーコアの $z=0$ 断面上に生じる σ_θ 分布 ($P_0=5.5 \text{ GPa}$, $L_s=52 \text{ mm}$ の場合)
A: 超硬コア, B: 鋼製コア, C: 無限円筒近似。

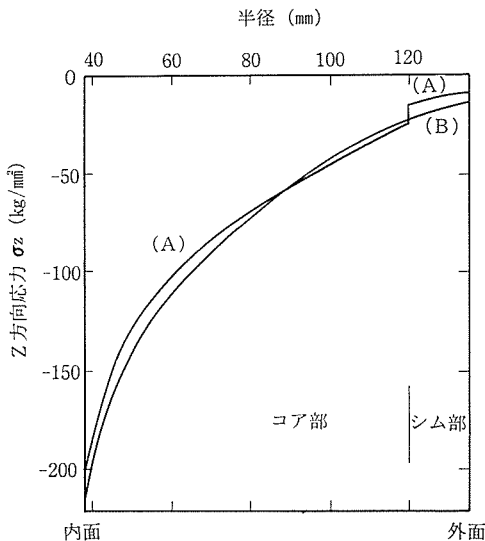


図11 内圧発生時、FB75 シリンダー・コアの $z=0$ 断面上に生じる σ_z 分布 ($P_0=5.5 \text{ GPa}$, $L_s=52 \text{ mm}$ の場合)
A: 超硬コア, B: 鋼製コア

きな引張応力が生じるコア外周部では、その効果は余り期待できない。 σ_θ 分布にみられた(A), (B)の差はほとんどなかった。

図39に示すように、試料長 L_s が小さくなると、圧力発効率の増大、即ちプレス荷重の減少が見られ、その為コア内壁に作用する外力も小さくなる。これが加圧時の σ_θ の減少をもたらし、コアはより高い圧力まで耐えられることになる。質量支持効果と言われるものに相当し、有限要素法を用いると、これを定量化させることができる。図12は、試料長 L_s を変化させたとき、各内圧発生時にコア内壁中央に生じる σ_θ をプロットさせたものである。但し、横軸は L_s をコア内径 D_c で規格化させてある。これから、 L_s の増大に伴い σ_θ が増大することがわかる。

ハ) アンビルコアに生じる応力

アンビルコアには破壊を生じさすほどの引張応力は発生しないが、先端面に大きい圧縮応力を受けるので最大せん断応力 τ_{\max} が大きくなり、せん断破壊が生じる。軸対称物体における τ_{\max} は

$$\tau_{\max} = (\sigma_1 - \sigma_3) / 2 = \sqrt{(\sigma_z - \sigma_r)^2 + 4\tau_{rz}^2} / 2$$

と書けるから、 τ_{rz} 成分が小さく、 r 方向の支持圧 $|\sigma_r|$ が大きいほど、 τ_{\max} は小さくなる。 τ_{\max} を減少させる方法として、アンビル斜面による質

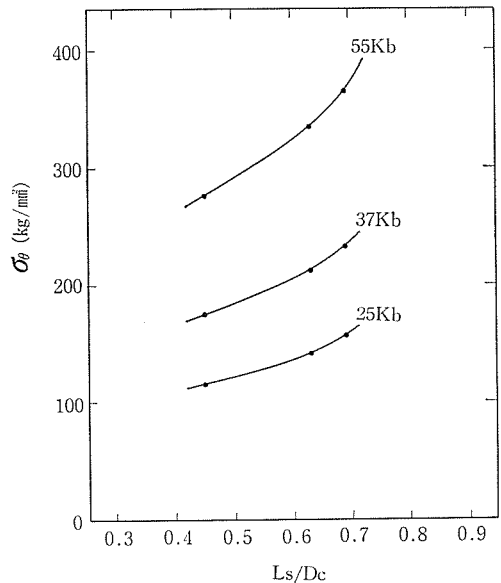


図12 内圧発生時シリンダー・コア内壁に生じる σ_θ と試料長との関係
 L_s : 試料長, D_c : コア内径

量支持効果，ガスケットによる側面支持効果がある。また圧入によりコア外周面に側圧を作用させることにより，アンビル底面部での τ_{\max} を減少させることができる。

有限要素法を用いるとこれらの効果を定量化させることができる。計算例として，FB75 装置のアンビルコアで行った結果を図 21 に示しておく。

2.2.4 まとめ

有限要素法の計算から次のことがわかった。シリンダーコアのように斜面形状の開口をもつリングを圧入する場合，斜面の傾きが大きいほど，圧入による σ_θ の予加圧縮量は増加する。但し，その反作用として，圧入面で σ_z の引張応力が生じる。材質の異なる 2 個以上のリングを一体にして圧入する場合は，上記 σ_θ , σ_z の分布が境界面で不連続になる。内圧発生時，ガスケット部の圧力分布を含む外力条件が正確に与えられれば，質量支持，側面支持効果を定量化でき，発生可能な最大圧力を求めることができる。また超硬合金のように弾性定数の大きい物質がコアに使われると，外側リングとの間に応力差が生じ結果的に内壁部の σ_θ を増大させる。

実際の装置設計は上記の結果を考慮して，応力的にバランスをとりながら行わなければならない。特に高圧発生装置が，それ自身のもつ材料強度以上の圧力発生を行う以上，圧入・焼ばめによる予加圧縮と，質量支持・側面支持等の支持方法とを効果的に組合せることが重要になる。この点，応力値を精度良く見積ることができる有限要素法は有効である。

2.3 FB75 型装置の開発

2.3.1 設計概念

本装置は前回の報告書（無機材質研報告 第25号，1980）で詳細な報告を行ったフラットベトル型装置設計概念を用いた本格的な大型超高圧力発生装置の第1号機である。昭和55年より設計，製作に着手し約2ヶ年の試行錯誤を経て，合成実験装置として十分な性能を発揮するようになった。本装置は現在，大型ダイヤモンド単結晶，立方晶BN焼結体など大型装置の特性を生かした材質研究に有効に寄与している。

FB75 型は前回詳述した FB25 型を 3 倍寸法に

したもので，既設 ASEA 14,000 トンプレスの能力を十分活用すべく設計された。ASEA プレスは荷重は大きいものの，プレス有効幅が 1270 mm に限定されているので，その範囲内の設計が必要である。FB 系装置において，最も大型なのは高圧シリンダーであるから，必然的に高圧シリンダー外径を 1270 mm 以下にする必要がある。FB75 装置の基礎になった FB25 装置では特段考慮を払う必要のなかった種々の問題が生じた。それらは特にシリンダー設計，アンビル設計に多くあるが，それ以外にも，試料作製法，重量物のハンドリング法等付随する点も多くあった。

まずシリンダー設計においてはいかに内外径比を縮小させるかが基本的な問題である。FB25 装置の内外径比は 25.2 としたが，これでは ASEA プレスに内径 50 mm の高圧シリンダーしか装着できない。内外径比の縮少は重要なポイントである。次に当然経験せざるを得ない内核コアの破壊に対する対処の方法をとることである。コア内外径比 ($k_c = R_2/R_1$) の縮少あるいは適切な材質選択が次の重要問題である。

アンビルにおいても破壊しやすい部分の重量をいかに合理的に軽減するかが大問題である。

以上の諸点を考慮して採用した基本方針は以下の通りである。

- (1) 多重圧入シリンダーの合理的設計による内外径比の縮少
- (2) 超硬合金にかえて高速度鋼コアの採用とその設計基準の確立
- (3) 超硬アンビル部分の軽量化及び分割型設計およびその基準の確立
- (4) 粉体成形ガスケット等の採用による試料作製の効率化
- (5) 重量物の移動，搬送の方法及び位置合せの方法の確立
- (6) さらに大型装置の設計基準データの蓄積

2.3.2 高圧シリンダーの設計

- (1) 無限円筒近似によるシリンダー締付リングの適正内外径比

FB 型高圧シリンダーの概念および設計因子を図 13 に示す。図中一印を付したものは形状因子である。また二印を付したものは応力である。当然なことであるが形状因子と応力の間には一定

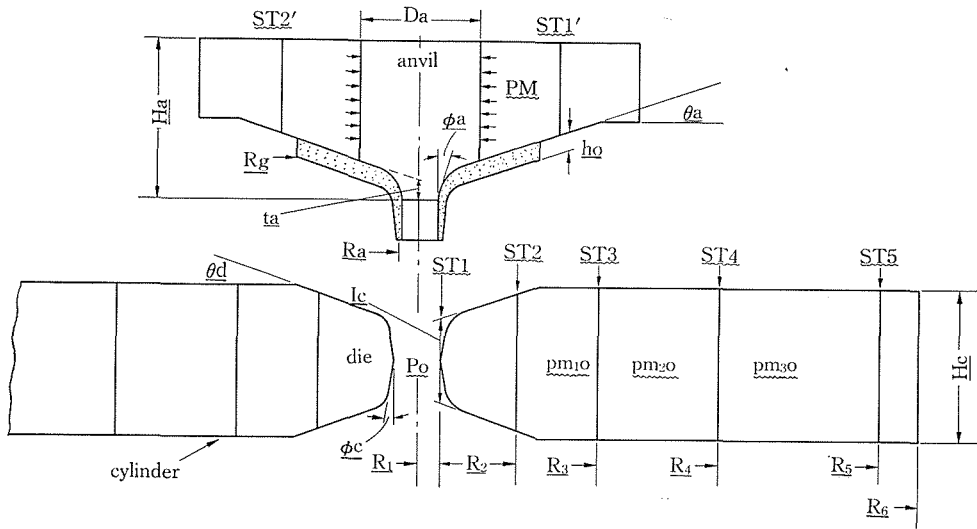


図13 FB型装置の設計因子

の関係がある。単純円筒形多重シリンダーにおいては各リングの径を与えれば、応力あるいは歪は無限円筒近似で解析的に求められ、その結果は実状に近いが、FB型のようにコア形状が特殊な場合は有限要素法による解析が必要である。しかしながら、有限要素法を想定される全ての形状、外力条件を与えて解くのは非常な労力を必要とする。本装置の設計においては一般的に、無限円筒近似 → プロトタイプ装置による圧力発生実験 → 有限要素法による解析をリンクさせて、設計上の誤差を減少させることを試みた。

まず無限円筒近似を用いて3重縮付リングの最適値を考慮する。このためには鋼製縮付リングの許容応力に関する基準が必要である。単純円筒内圧破壊実験結果（例えば吉川ら、圧力技術17, 18 (1979)）、圧入作業における加工誤差に基づく計算値以上の過剰面圧の発生などの点を考慮すると、降伏応力 90~100 kg/mm² 級の調質工具鋼（代表鋼種 SKD 61）において周方向応力 σ_θ が 75~85 kg/mm² を越えない値をとるのが1つの基準値である。ここで主応力のみを考慮して σ_r を含む剪断応力や相当応力を無視しているのは多年の経験をベースにした考え方であり、我々は σ_θ を基準とすることで十分としている。

FB 75 をベースにして、図1で $R_1=37.5$, $R_2=135$ mm を固定し、 R_3, R_4, R_5 を最適化する問題を考える。無限円筒近似でシリンダーコア、及び

表1 無限4重円筒の同方向応力

R	σ_θ
R_1	ST 1=A51 P_0 -B21 PM10
R_2	ST 2=C512 P_0 +A52 PM10-B32 PM20
R_3	ST 3=C513 P_0 +C523 PM10 +A53 PM20-B43 PM30
R_4	ST 4=C514 P_0 +C524 PM10 +C534 PM20+A54 PM30

但し $Amm = \{(R_m/R_n)^2 + 1\} / \{(R_m/R_n)^2 - 1\}$
 $Bmm = 2(R_m/R_n)^2 / \{(R_m/R_n)^2 - 1\}$
 $Cmmp = \{(R_m/R_p)^2 + 1\} / \{(R_m/R_{nn})^2 - 1\}$

各リングの内壁に生ずる σ_θ は内圧を p_0 、各リング間の面圧を PM とすると表1のように与えられる。ST 1~4, PM 10, PM 20, PM 30 の7個が決めるべき値であるが、式は4個であるから任意の3個の値はあらかじめ決めておく必要がある。それはどれでもよいが、先に述べた限界主応力基準から ST 2, ST 3 および B(21) PM 10 の値をあらかじめ与えておく。B(21) PM 10 はシリンダー圧入時にコア内壁に加わる圧縮応力の符号を変えたもので、その大きさの評価に有効である。また P_0 はシリンダーの最高内圧であるが、 P_0 と B(21) PM 10 に相当する値はコアが形状効果により無限円筒近似から大きくはずれることを考慮して、実際とは違った値を選択する。実際の内圧 6 GPa を考慮したシリンダーでは、 $P_0=400 \sim 500$ kg/mm², B(21) PM 10=250~300 kg/mm²

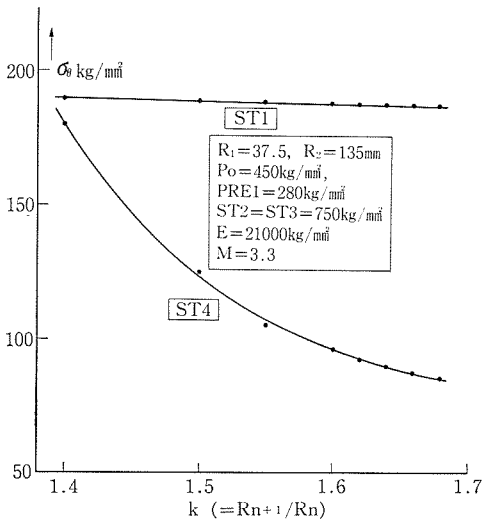


図 14 シリンダーで R_1, R_2 その他の条件を与えた場合の ST 1, ST 4 に与えるリング内外径比の効果

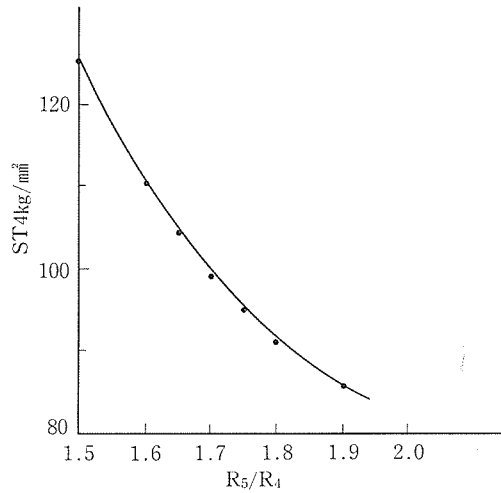


図 15 シリンダーで $R_3/R_2, R_4/R_3=1.5$ とした場合の ST 4 の変化 (他の条件は図 14 と同じ)

程度とする。この理由は後に述べる。ここでは $P_0=450 \text{ kg/mm}^2$, $B(21) \text{ PM10}=280 \text{ kg/mm}^2$ とする。

図 14 は上記の条件で $R_3/R_2=R_4/R_3=R_5/R_4=k$ とし、 k を 1.4~1.7 まで変化させたときの ST 1, ST 4 の状況である。ST 1 すなわちコア内壁の周方向応力 (σ_θ) はほぼ一定であるが、ST 3 で示される最外部の縮付リングの内壁の σ_θ は大きく変化する。ST 4 が 85 kg/mm^2 以下になるのは $k > 1.66$ である。図からみて $k=1.5$ 以下では ST 4 を軽減させることは非常に困難であり、曲線の傾向からみて $k=1.7$ 以上にするのは、内外径比ばかり増加して大型シリンダーの設計には不適当ということがいえる。

では R_4 までにはなるべく k を小さくして、 R_5/R_4 を増やせばより効率的かという点、図 15 で示すように、 $R_3/R_2=R_4/R_3=1.5$ として R_5/R_4 を大幅に変えても ST 4 の値は 80 kg/mm^2 以下にはさがらず、 $k=1.6$ 付近で一定のリング内外径比をとったものよりさらに大きな R_5 を必要とする。2 重円筒において、リングが同材質であれば $R_2=\sqrt{R_1 R_3}$ が最も効率が良いことが導けるが、4 重円筒でも同様な考え方が成立する。この種のシリンダーの設計において 4 重以上に多層にリングを配置した設計も時折目にするが、上記の理由および圧入作業の工程に細心の注意を必要とする

ことから採用しがたいものである。

また、縮付リングの設計上考慮すべきなのは、ST 2, ST 3, ST 4 の値のうち、ST 4 はなるべく低目にとることである。すなわち $ST 2=ST 3 > ST 4$ で ΔST は $5 \sim 10 \text{ kg/mm}^2$ とすべきである。これはリング破壊が仮に生じても、その部分なをなるべく内側にしてシリンダーの安全性を向上させる処置として有効である。

(2) コア部分の応力に関する無限円筒近似と有限要素法の比較

一般的にいてコアの形状が複雑な場合は無限円筒近似は誤差が大きくなること。後述する軸方向応力 σ_z などの計算が不可能なことから見てほとんど有効ではない。しかしながら、無限円筒近似と比較可能な数値、例えば ST 1 や B(21) PM 10 をそれに相当する有限要素法の結果と対応させておくことは意味がある。表 2 はその結果で実際に FB 75 装置 高圧シリンダーの現状に基く計算である。有限要素法と対応させるために内圧 P_0 および各リングの圧入時の縮代を一致させたものである。表からも明らかなように PRE 1 (=B(21) PM 10), ST 1, ST 2 はかなり有限要素法の値と異っているが、外側リングの応力はほぼ一致している。PRE 1 に関して有限要素法は約 1.43 倍大きく、ST 1 に関しては内圧が実際に加わる部分が少ない効果も加わり非常に異っている。

表 2 FB 75 装置の設計応力及び締代の無限円筒近似計算

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5 (mm)
37.50	135.00	225.00	360.00	570.000
(kg/mm ²)				
Y	M	PRE 1*	P_0 (kg/mm ²)	
21000	3.3	284.00	500.00	
(406)				
PM 10	PM 20	PM 30	(kg/mm ²)	
131.04	32.26	10.00		
ST 1	ST 2	ST 3	ST 4 (kg/mm ²)	
220.35	77.36	89.34	81.03	
(-20)	(45)	(80)	(8 ⁹)	
DELT 1	DELT 2	DELT 3	DELT 4 (mm)	
-1.01	3.85	2.64	1.58	
	(3.85)	(2.64)	(1.58)	

() 有限要素法による計算値

* PRE 1=B(21)・PM 10

図 16 は有限要素法による応力計算結果の一部でシリンダー中央水平断面の応力のみを图示している。この計算には 2.2 で述べたようにガスケット部分からの応力の寄与も外力として与えている。それ故、試料室中心部に 6 GPa 発生したときの各部の応力としては最も実際に近い値と考えられる。無限円筒近似のみで計算を行っている限り PRE 1 や ST 1 の正確な値を求めることが不可能であり、しかも実際とはほど遠い値を基準にしてしまう危険がある。

図 17 は同様有限要素法による軸方向応力 σ_z の値を示すもので、コアの圧入によってコアの外周部に非常に大きな引張り応力が作用する。図 18 はコア外周中央部分の σ_z を圧入締代 ($\Delta r/r_m$) の関数として求めたもので、同時に FB 75 コア形状での圧入面圧 P_m も示している。我々は有限要素法による計算を行う以前に、コア部分が水平に軸方向に破壊する例をしばしば経験した。図 19 は WC コアの断面を切断研磨したもので、中央部分に外周からキレツが生じていることが明らかになる。無限円筒近似では ST 1 を過大に評価するのでこれに見合う PRE 1 を与えるためとかく過大な圧入締代を採用しがちであるが、有限要素法の結果と対応させることにより、より合理的な圧入締代を決定することができる。FB 75 の設計時期には以上の諸点が全て解析されてはいなかった

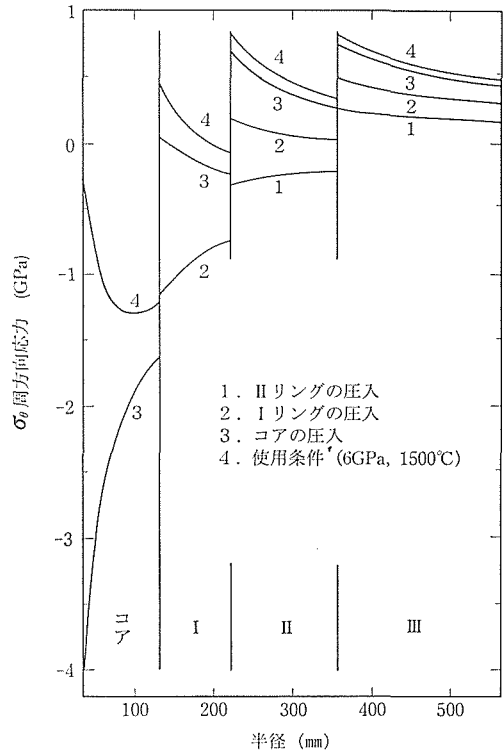


図 16 FB 75 シリンダーの同方向応力分布

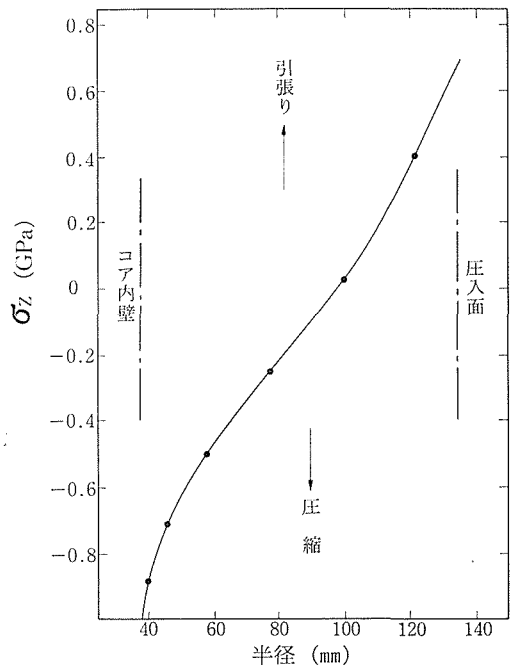


図 17 シリンダーの圧入によりコアに生ずる σ_z の $z=0$ 面上での分布

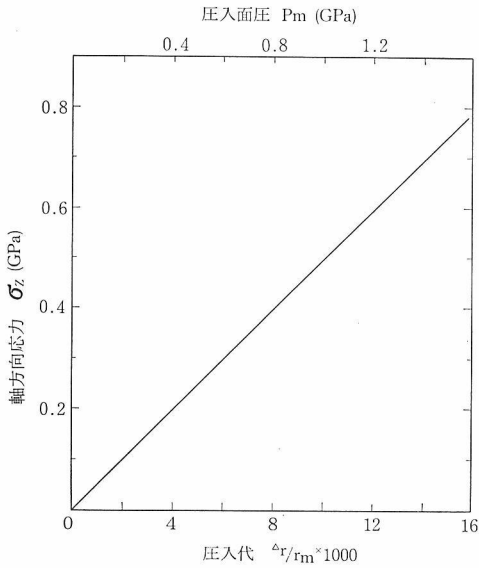


図18 シリンダー圧入代と圧入面中央における軸方向応力の関係

ので、結果としては若干 σ_z が過剰である(圧入縮代 $Ar/rm=14.2/1000$ であるから $\sigma_z=70 \text{ kg/mm}^2$ と図18から推定される)。有限要素法の結果からみて、ST1 が非常に小さくなっているので約10%程度圧入縮代を低減させた方が良いと思われる。

以上のように有限要素法による解析データと無限円筒近似と対応させることによって、コア形状

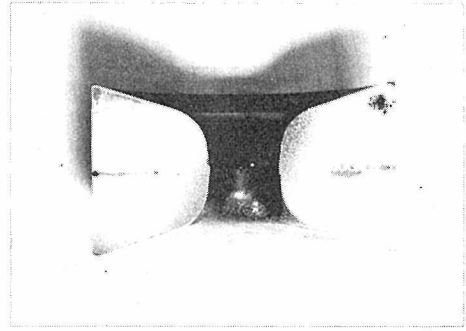


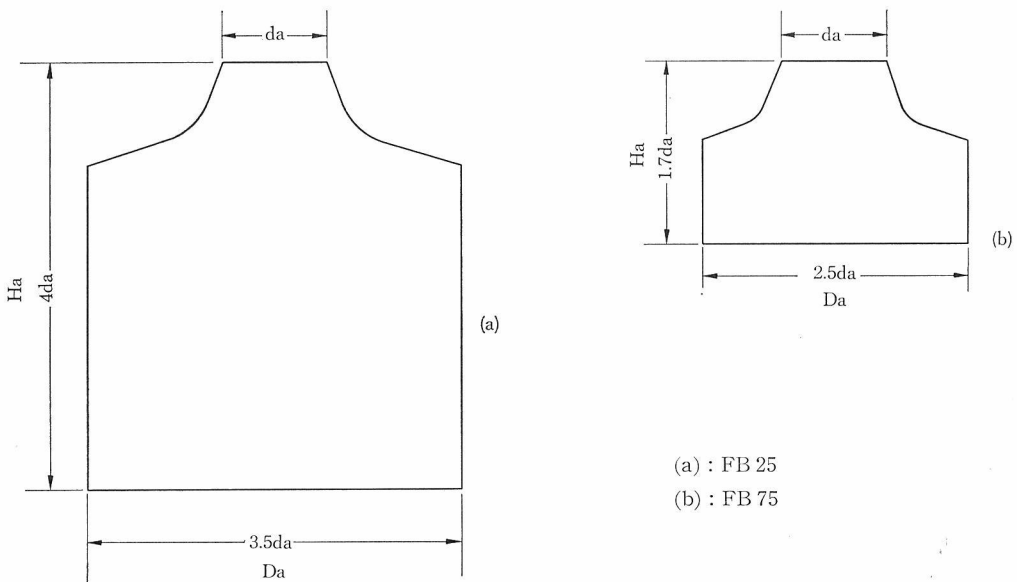
図19 軸方向応力によるシリンダーコアの外周部からのクラック

等の変化がない限り相当広範囲のデータが無限円筒近似によっても得られることが判明した。

2.3.3 高圧アンビルの設計

(1) アンビルに対する縮付効果

FB75型装置は可能な限りアンビルを軽量化し、実験費用の低減をはかる必要がある。図20はFB25とFB75のアンビル部分の相対比較である。FB25ではアンビル高さ $H_a=4d_a$ 、アンビル径 $D_a=3.5d_a$ であるが、このまま3倍にするとアンビルの製作自体が困難になり、単価も非常に増加する。最近FB25装置用でも $H_a=2.25d_a$ のものも採用しているが、FB75ではさらに小型化して $H_a=1.7d_a$ 、 $D_a=2.5d_a$ とした。この形状で十分なことは小型モデルアンビルを工具鋼で



(a) : FB25
(b) : FB75

図20 FB25とFB75アンビル形状の相対比較

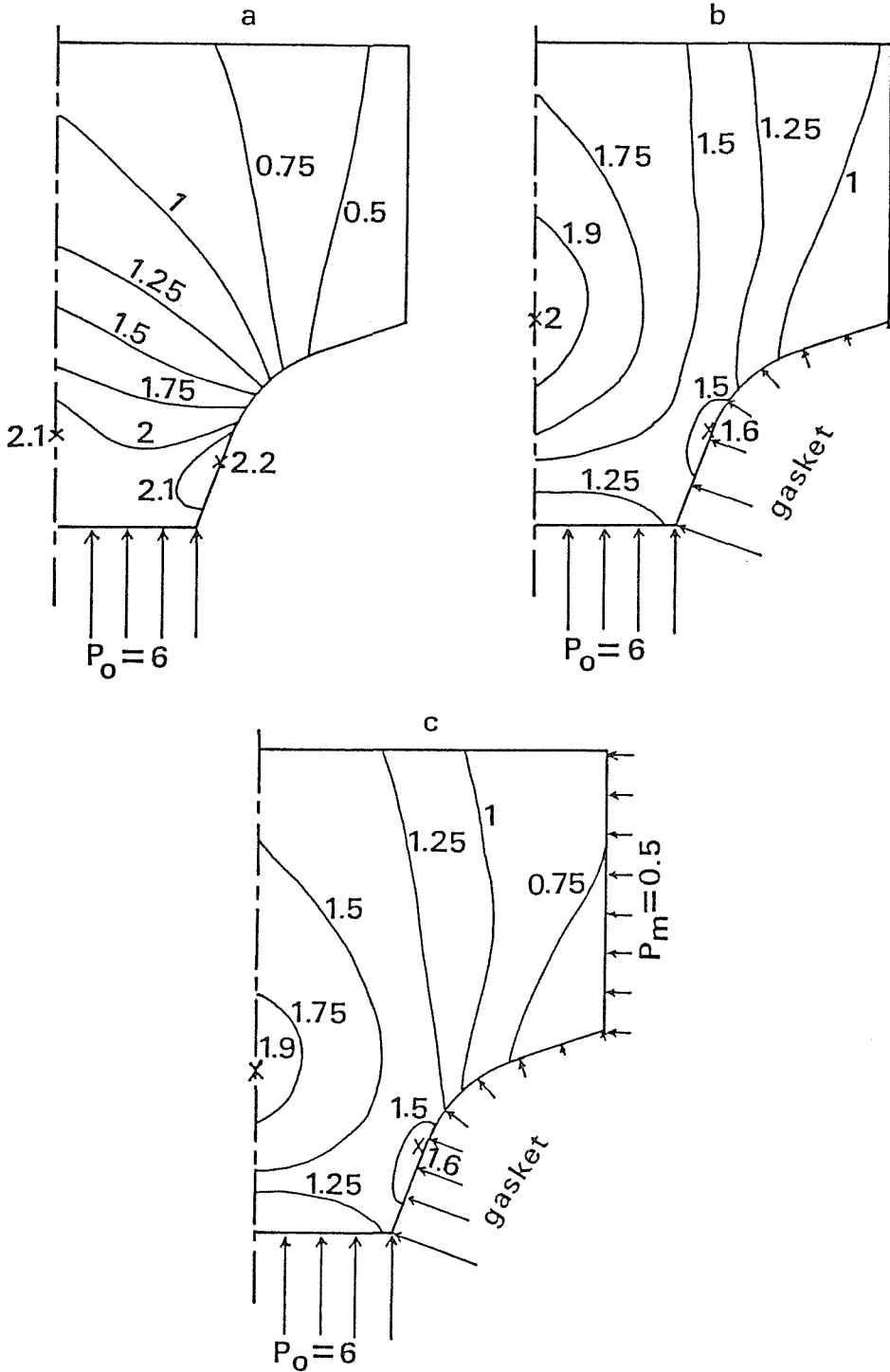


図 21 FB75 アンビルコアの σ_{\max} 分布

作製し、圧縮破壊実験を行って確認した。即ち SKD-11 ($HR_c=61\pm 2$) の小型アンビルを D_a/d_a , H_a/d_a を変えて作製し破壊実験を行ったところ、表 3 に示すように破壊面圧は 4.47~4.86 GPa の

間で、 D_a/d_a , H_a/d_a の効果はほとんどなかった。さらにアンビルに対する縮付の効果を計算することが重要である。図 21 は FB75 型アンビルの側面圧入部分の縮付面圧 P_m 、およびガスケット

表 3 小型モデルアンビルの破壊面圧

アンビル形状		破壊面圧 GP _a
D _a /d _a	H _a /d _a	
3.5	4.0	4.67
3.0	3.0	4.47
3.5	2.0	4.86
2.5	2.0	4.52, 4.56
2.0	2.0	4.47, 4.69

からの応力の寄与を考慮にいれた有限要素法解析の結果である。ここで注意すべき点はアンビルのみならず、それを底面でささえている部材の応力についても考慮を払う点である。図 22 はその概念図で、アンビル先端面、ガスケット部分からの軸方向の応力がまず第 1 受台 (直径 D_{s1}) に対して作用する。この力は受台の径に関係なく、直径 D_a の部分に集中的に作用する。同様、第 2 受台は直径 D_{s1} の部分に集中荷重が加わる。

図 21 (a) において、アンビルにガスケットおよび圧入面からの外力が全く作用しないとしても、アンビル内部の最大剪断応力 $\tau_{max} (\sigma_1 - \sigma_3) / 2 = ((\sigma_2 - \sigma_r)^2 + 4\tau_{rz}^2)^{1/2} / 2$ は先端面圧 6GP_a を加えた際に 2.1~2.2GP_a で、実際破壊したアンビルを観察すると、 τ_{max} が最大値付近からキレツが生じている例が多い。それ故、アンビル内部の最大剪断応力をさらに下げることが好ましい。その有力な手段はガスケットから応力を作用させるもので、FB75 装置におけるガスケットの圧力分布の推定から求めた外力を加えた例が同様図 21 (b) に示さ

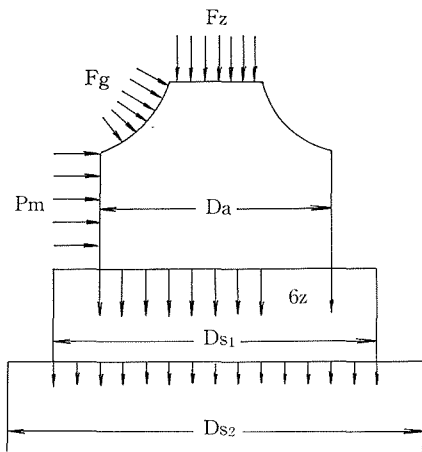


図 22 アンビル及び受台の応力状態の概念図

れ、最大剪断応力は特に破壊が生じやすいアンビル先端側面のわん曲部で 30% 程度減少している。この点はガスケットが有効に作用する事項であるが、必然的にガスケットから作用する力によって、第 1 支持台と接したアンビル底面および支持台の面はより大きな応力を受ける。特にアンビルの形状因子 H_a/d_a, D_a/d_a が小さい場合はアンビル底面および支持台の破壊が問題になる。圧入締付圧力 P_m を全く作用させない場合のアンビル底面の最大剪断応力は 1.5~1.7GR_a に達する。そこで一例として P_m=0.5GP_a (≒50kg/mm²) を作用させた場合の計算を行うと、 τ_{max} は 1~1.3GP_a 程度に減少する (図 21 (c))。したがってガスケットの応力支持を効果的に使用するにはアンビル側面の圧入締付も重要な事項となる。

一般的にアンビル側面の締付面圧はどの程度とれるかは無限円筒近似で簡単に見積ることができる。いま図 23 のようなアンビルおよび締付リングのモデルを仮定し、R₂/R₁=1.88, R₃/R₂=1.76 および外側リングの最大周方向応力 ST2 ≤ 70kg/mm², 内側リング ST1 ≤ 75kg/mm² の条件を与えると図 24 のように実際採り得る PM10, す

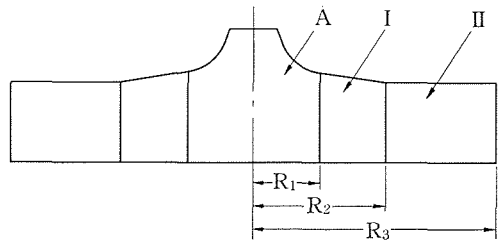


図 23 アンビル及び締付けリングの配置

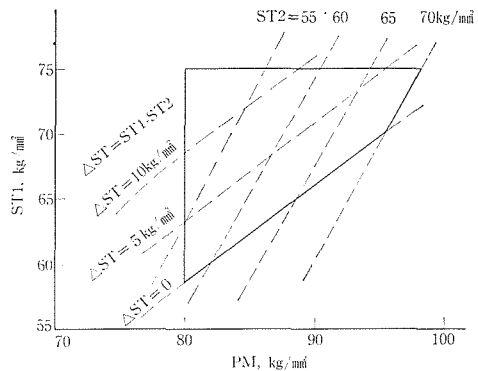


図 24 図 23 の 2 重締付けリングでアンビルに与えることが可能な側圧 P_m の範囲

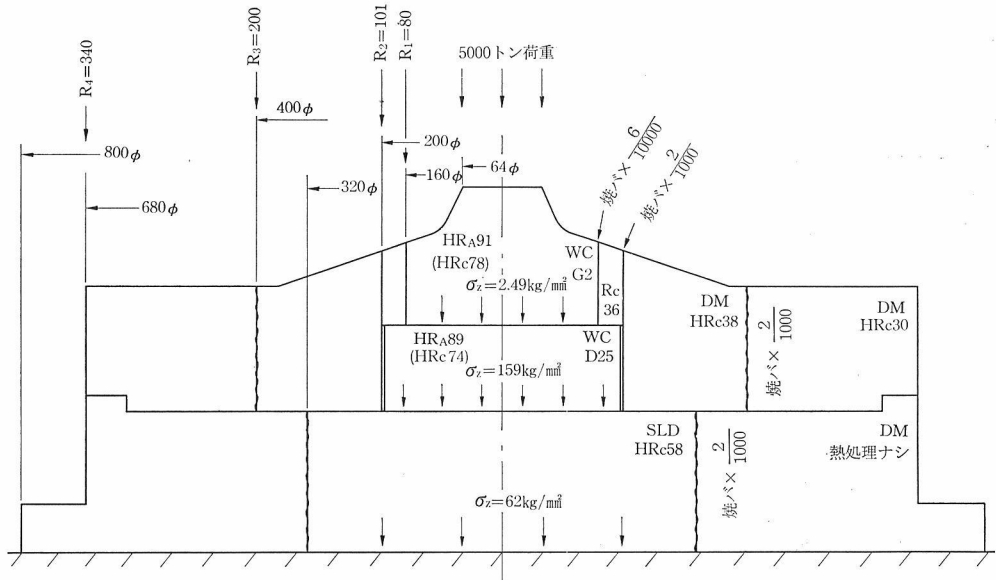


図25 第1次設計によるFB75アンビル



図26 第1次設計によるアンビル及び第1受台の破壊の様子

なわちアンビル側面締付面圧及び締付リングの応力 ST1 が求められる。これによればアンビル側面締付面圧は 80~90 kg/mm² は十分与えられるが 90 kg/mm² 以上はかなり困難といえる。

(2) FB75 で実施したアンビル設計およびその加圧実験結果

FB75 の設計当初は必ずしも上記の解析が進んでおらず、多分に試行錯誤的な方法で改良を進めた。図24は最初に製作したアンビル部分の概略図面である。この時点では表3で示すデータに基づいて形状を決定し、かつ形状によってアンビル先端の圧縮破壊応力に差がないということを前提に側面締付面圧やガスケット部分に発生する応力の寄与、アンビル底面や支持台の強度について十分な考慮が払われていなかった。したがって最適設計とはいえないが、図25に無限円筒近似による

各部の最大周方向応力、面圧などを示しておく。当初に製作したアンビル底面等におよそ図25中で示すような σ_z が配分されている。第1受台に 250 kg/mm² の単純圧縮相当応力が加わっていることになり、これは D_a/d_a 比を小にしたために増加している。WC支持台に対してこの付近の値の単純圧縮を中心部分に加えることは小型装置ではしばしば行なわれている。例えばピストンシリンダー装置のピストン受台の圧縮応力は常時 250 kg/mm² 以上加えて長年使用に耐えている。

第1次設計アンビルおよび受台は約30回の加圧、加熱テスト中に恐らく少しずつ破壊が進行し31回目の加圧実験中に上下アンビル、受台が全て破壊した。その状況は図26に示すようなものである。まず受台について状況を見ると、破壊のパターンは放射状のたて割れで、破壊は図27に示

すようにアンビルと接した側のアンビル外周縁付近と第2受台側の中央部分から破壊が起ったようにみられる。

アンビルの破壊パターン(図28)は例外的に複雑でアンビルわん曲部をとりまくキレツと放射状たてキレツが共に入っている。

このようなアンビル, 台座の破壊原因について

使用材質および設計の両面から検討を加えた。表4は材質検査の結果をまとめたものである。例えば破損した台座を切断加工して6~8個の圧壊テスト用サンプルを作り, 圧縮テストを行うと, 耐圧縮強さは380 kg/mm²程度であり, 本実験の条件では破壊は起らない。また表4に示すように, 各部分の硬さ, 保磁力, 密度のバラツキも少なく, 組織も均質であった。次に考えられることとして, 第2受台あるいはプレス全体の剛性と関係

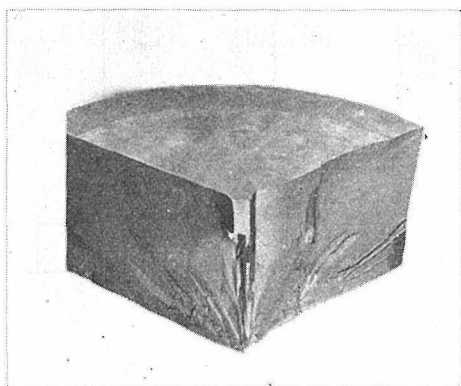


図27 第1受台下部の破壊起点

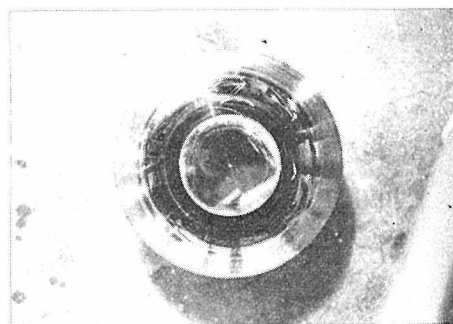


図28 FB75 アンビルの破壊の様子

表4 アンビル, 台座の材質検査

材質	試料寸法 mm×mm	圧壊強さ kg/mm ²	硬さ HRA	比重	保磁力 H _c
アンビル	G2	8×8	423.1 (σ=10.7)	90.8±0.5	195±30
台座	D25	8×8	377.5 (σ=25.3)	89.0±0.5	145±30

(註) なお試料数は6~8である。

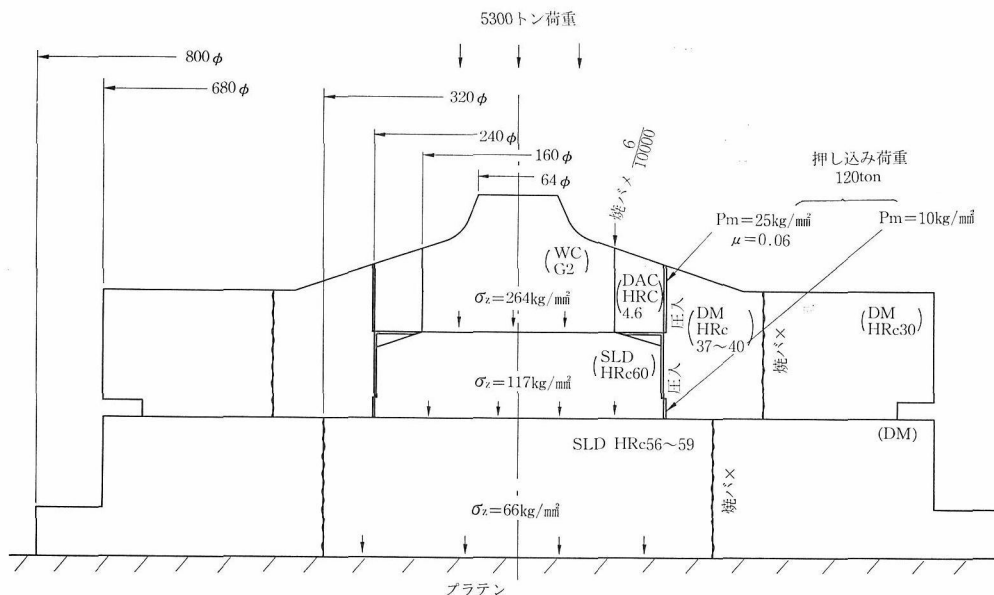


図29 FB75 アンビルの第2次設計

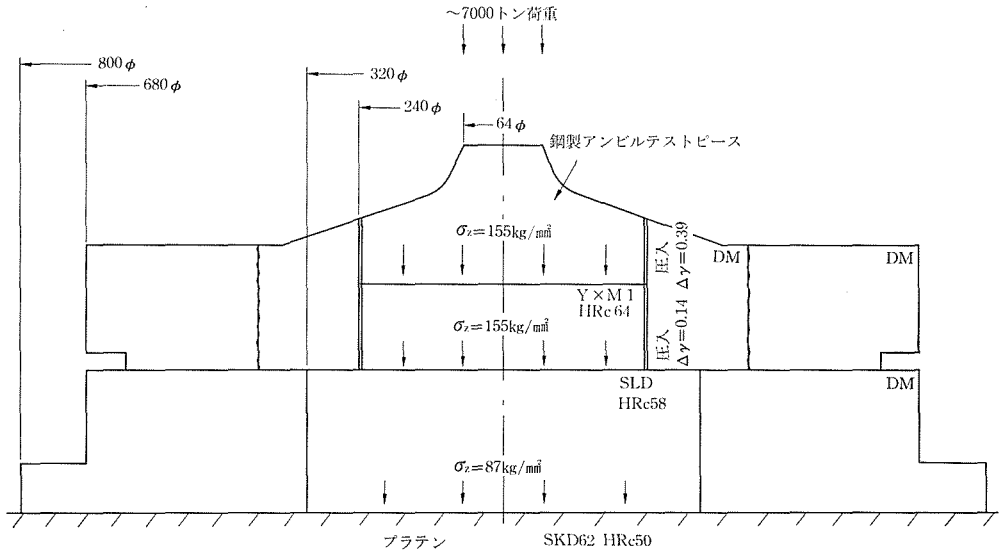


図30 FB75 アンビル (鋼製アンビル) の設計 (第3次)

する曲げモーメントや第2受台表面の加工精度の影響である。前者については推定がむずかしく不明ではあるが、これまでのFB系装置の経験からみても可能性は少ない。後者について、破損後第2受台表面の凸起の可能性も調べたが多少精度的に問題はあるものの、直ちに応力集中の原因となるほどのものはなかった。この他設計上問題となった点は第1受台が全く側面からのサポートなしに締付リングとの間にスキマを作っておいた点である。これはアンビルとの接合面および第2受台との接合面に平行度の狂いが生じやすく、思わぬ低荷重で破壊が起ったと考えられる。

図29は第2次アンビル設計の概略図であり、アンビルに対する圧入面圧は第1次設計と同じ値とし、第1受台の材質をWCから高速鋼(SKH-9, HR_c=63±1)とし、図のように質量支持効果を期待して形状を変更し、かつPM=10 kg/mm²で圧入することにした。本設計に基づくアンビルはその後30回程度のダイヤモンド合成実験に使用したところ、わん曲部にクラックが生じたので新規にアンビルを圧入し、60回以上のダイヤモンド単結晶育成実験を1年間にわたって行い、さらに使用可能である。

第3次設計ではさらにアンビル部分の圧入面圧の値を50 kg/mm²程度に上げ、第1受台も60 kg/mm²程度の面圧にすることにしてしている。またこの設計ではアンビルを高速度に変更し、D_a/d_a=

3.75に増加させた(図30)。第3次設計に基づくアンビルの加圧実験は近く実施する予定である。

2.3.4 高圧シリンダーおよびアンビルの圧入

前述したシリンダーおよびアンビルの設計結果から具体的に指定できるものは各部材の形状、材料などの他に各対応部材の締代がある。計算結果として出てくるのは締代のみであり、この条件を実現する作業が圧入ということになる。圧入作業において事前に慎重にチェックすべき事項は、対応する圧入前のテーパ角度の一致性および圧入面粗さである。テーパ角度の一致性というのは単に機械的に(例えば軸方向に摺動させるマイクロメ

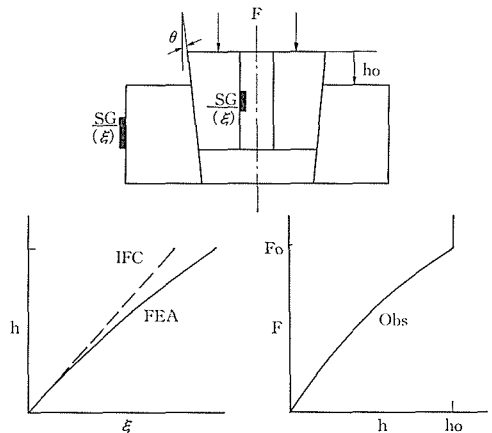


図31 シリンダー圧入の模式図と $k-\epsilon$, $F-h$ の関係 (IFC: 無限円筒近似, FEA: 有限要素による計算値)

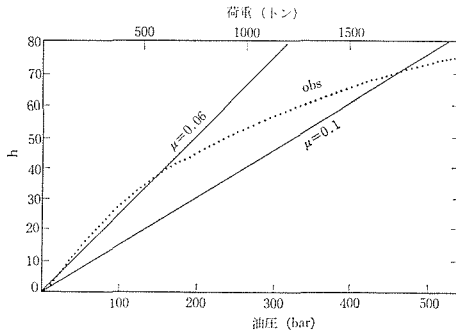


図 32 FB75 コアの圧入時のコアの進み (h) と所要荷重 (F) の実測値 (直線は μ 一定の場合を示す.)

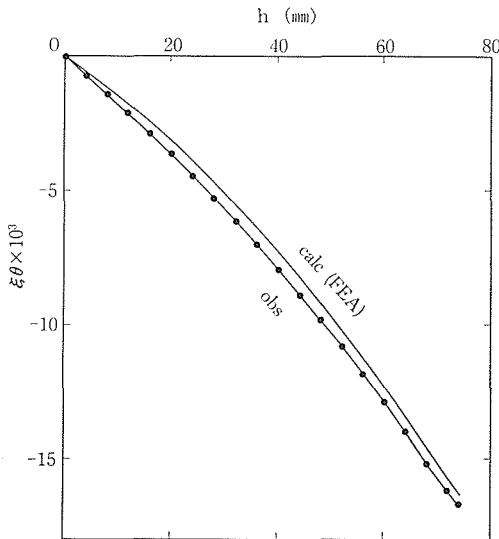


図 33 FB75 コア圧入時のコアの進み (h) とコア内壁中央部の歪み (ϵ_θ) の計算値と実測値

ーターで測定する等の方法) 測定しただけでは十分でない。結局圧入面の一方に塗料を塗布してテーパの一致性をみる等の方法が原始的にみえるが最も正確なようである。塗布法で、先端部のみが当たっているか、逆にすいているかはかなりの精度で見分けられる。それでも現実正常状態で圧入できているかどうかは、結局摩擦係数の測定と圧入にともなって正常に内周および外周歪みが計算通り増大していくことを測定することによって判断するのが大切である。

シリンダー、アンピルの圧入面粗さは $R_{\max} \leq 3 \mu\text{m}$ 、対応面のあたりは 80% 以上を目標に加工を行い、図 31 に示すような要領で圧入時のデータを集録する。図 32 および図 33 は FB75 装置

シリンダーコア圧入時の $F-h$, $h-\epsilon_\theta$ の結果である。 ϵ_θ はコア内壁中央に歪ゲージを貼りデータをとった。 ϵ_θ の値は有限要素法による計算値と非常によく一致している。ちなみに有限要素法では差高 75 mm (テーパ角 1.5°) のコアを完全に圧入したとき $\epsilon_\theta = 17 \times 10^3$ と計算され、無限円筒近似では $\epsilon_\theta = 13.5 \times 10^3$ で、実測値は $\epsilon_\theta = 16.1 \times 10^3$ である。さらにここで注意したいことは、このコアの材質が高速度鋼で内壁の周方向圧縮応力は約 406 kg/mm^2 となることである。この値は圧縮の降伏点を越えているにもかかわらず、内壁の変形は弾性変形理論に基く有限要素法計算に一致し、塑性変形のきざしが全くないことである。これはさらに圧入後の内壁プロファイル測定でも確かめられている。実際、塑性変形がどの辺りで開始するかは興味ある点であるが、現在のところは未確認である。いずれにしても、予想より塑性変形が起りにくいのは好都合なことで、高速度鋼コアでも必要な圧入締付けによる予加圧縮が十分期待できる。

2.3.5 試料部品の作製

(1) 粉末成形ガスケット

FB75 用内側ガスケットの直径は 130 mm、1 個の重量は約 450 gr に達するので、FB25 で使用した天然パイロフィライトの機械加工品はもはや実際的には使用不可能である。実験コスト、作製時間からみても粉末成形ガスケットを開発するのが最も正統であると考えられる。すでに FB25 の圧力媒体には NaCl 粉末成形体を用いていたとはいえ、その直径は約 20 mm といった小型部品であり成形も容易であるが、ガスケットについては状況が異なる。

予備的に金型を試作して成形実験を行ってみると、パイロフィライトのみでは成形性が劣ることがわかった。そこでパイロフィライトに蛙目粘土を 23% を添加し 48 時間ボールミル混合して、乾燥、50メッシュ篩を通し CMC を 4.5 w% 添加した。水分は約 8~9% のものである。このような原料粉を図 34 に示すような概念図の成形金型で半乾式成形した。実際ガスケットに用いるのは成形品を 110°C で数日以上乾燥し、仕上加工を行ったものである。ガスケットに接続する試料部分を入れる内側スリーブも同材質で成形することが望ましいが、この時点では成形機の手当や成形技

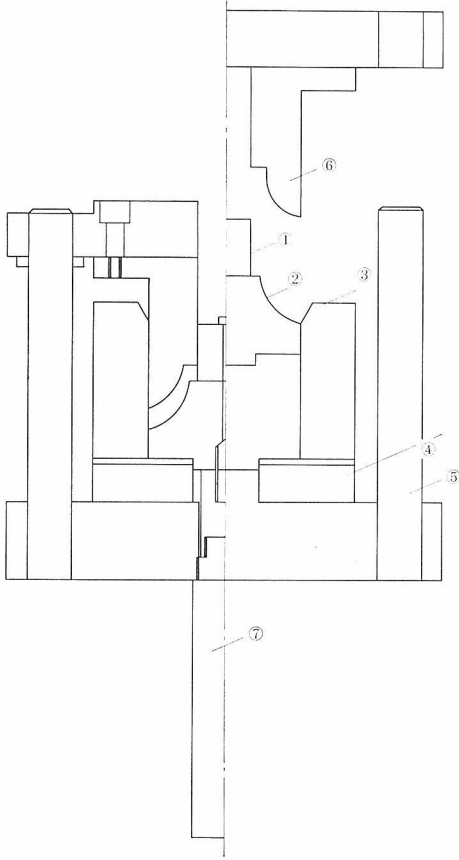


図34 EB75 ガasket成形金型

- ① 芯, ② 下ポンチ, ③ シリンダー, ④ 下台,
- ⑤ ダイセット, ⑥ 上ポンチ, ⑦ ぬき出しラム

術上の改良以前のため、やむを得ず天然パイロフィライトの機械加工によって内側スリーブを作製した。図35は試作したガasket成形機による作業の状況を示すものである。

(2) 食塩系圧力媒体

後述するように、FB75装置は高速度鋼製コアを使用したため試料を高温して、コア内壁面温度が300°C以上になるとコア内壁の塑性変形が大きくなりすぎるという問題が出てくる。コア内壁温度を下げる一方法として、なるべく熱伝導度の小さい圧力媒体を使用することが考えられる。このためNaCl-ZrO₂系混合粉末の成形特性を調べた。その結果は図36に示すように当然のことながらZrO₂の混合量が多ければ成形密度が低下する。コア内壁温度を下げるのに必要なZrO₂は後述するように10w%で十分なので、成形性を失うことなく所望の圧力媒体が作製できる。



図35 FB75 ガasket成形作業

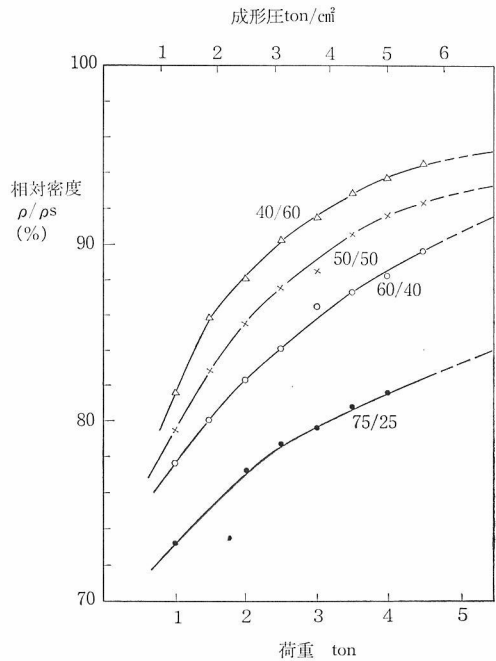


図36 NaCl-ZrO₂系混合粉末の成形密度 (図中の数字 40/60 は ZrO₂ 40w%-NaCl 60w% を意味する)

次に成形技術的問題としてNaCl系は離型圧がかなり高く、およそ0.5 ton/cm²ほどある。したがって大型品を作製するには浮き型の使用及び型

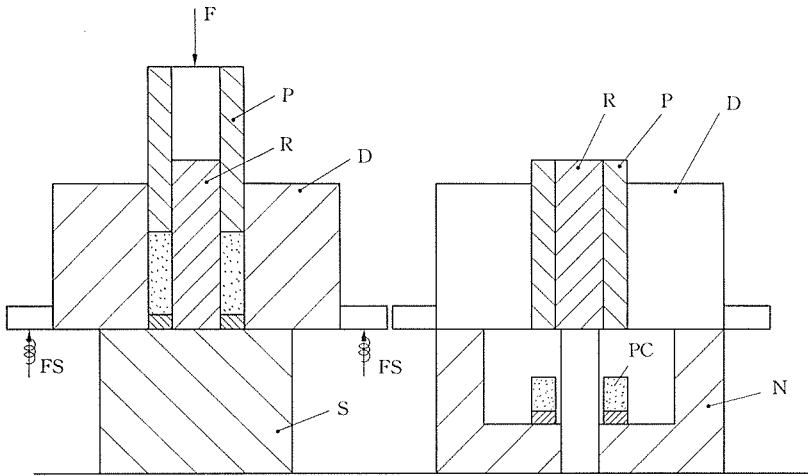


図 37 成形，ぬき出し治具交換方式による NaCl 部品の成形 (F：荷重，P：ポンチ，R：中芯，D：金型，S：受台，N：ぬき治具，FS：スプリング浮き型，PC：成形品)

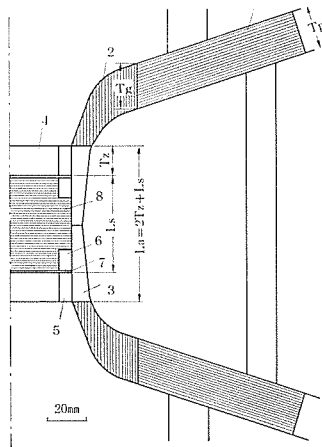


図 38 FB 75 圧力発生テストに用いた試料構成
1. 紙ガスケット，2. 成形ガスケット，
3. 内スリーブ，4. ZrO₂ 板，5, 6. 鋼製リング，7. 銅板，8. NaCl 成形体

ぬき方法の検討が必要である。図 37 に示すような交換治具方式を設計し，成形物を主荷重によって離型するようにした。成形物を下からつき出す所謂ロックアウト方式にすると，相当大きなぬき出し用ラムが必要であり，機構も複雑になる。採用した方式は成形速度が大きくとれないので，生産現場などでは稀なものと考えられるが実験室規模では有効である。

2.3.6 試料構成と圧力発生

図 38 は圧力発生テストに用いた試料構成を示

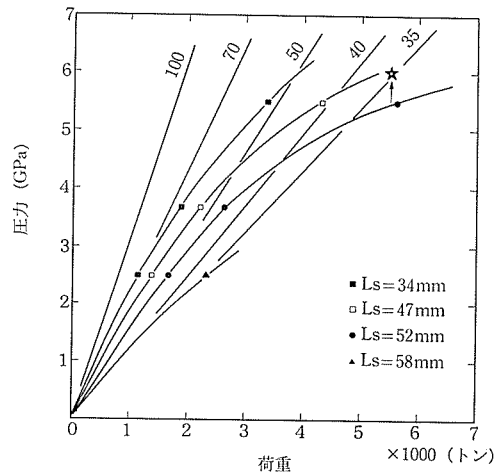


図 39 FB 75 における圧力更正曲線 (☆は高温時の増圧効果を示す)

すものである。部品は FB 25 とほぼ同様であるが，ガスケットは前述した粉末成形品を用いた。構成部品の材質を一定におさえた場合，試料長さ L_s ，断熱板厚み T_z ，ガスケット厚み T_g ，紙ガスケット厚み T_p などが圧力発生効率に影響を与える因子となる。

図 39 は $T_g=23\text{ mm}$ ， $T_p=19\text{ mm}$ ，上下アンビル初期距離 $L_a=78\text{ mm}$ の条件で L_s を変化させた際の圧力発生曲線である。 L_a 一定であるから $T_z=(L_a-L_s)/2$ とした。結果からみて当然なことであるが L_s が大きければ圧力発生効率が低下

する。ここで発生効率

$$\eta = \pi \cdot d_a^2 \cdot P_0 / 4F$$

ただし F は P_0 を発生するのに必要な荷重, d_a はアンビル先端径である。また興味深いことは効率 η はシリンダーアンビルの幾何学形状が同一で, 試料構成が近ければ, L_s/d_c (ただし d_c はシリンダー内径) のみによるという事実である。図40はその傾向をFB25の結果と共に示すもので, FB25とFB75ではシリンダーコアの材質が違っているにもかかわらず, 圧力発生効率はほぼ等しいといえる。この点も高速度鋼シリンダーコアが十分使用できるという実証の1つとなっている。

図41は図36に示す圧力発生テストの結果に基づき, 2.2に述べた方法により求めたガスケットの圧力分布の値も外力として加えて, 有限要素法で求めたシリンダーコア中央部の σ_θ の値である。 σ_θ は L_s が増加すれば大きくなる。シリンダーコアに用いた YXM1, $HR_c=62$ は引張り強さが 2.4 GPa 程度であり, 1 GPa を許容応力とすると, この値になるのは $L_s=52$ mm で $P_0=6.8$ GPa。 $L_s=47$ mm で 7.3 GPa 等となる。したがって $L_s=52$ mm では常用 6 GPa が期待できるのでこれを標準の値とした。

2.3.7 高温高压発生

(1) 高速度鋼コアの変形

高速度鋼コアの塑性変形はコア内壁の圧力およ

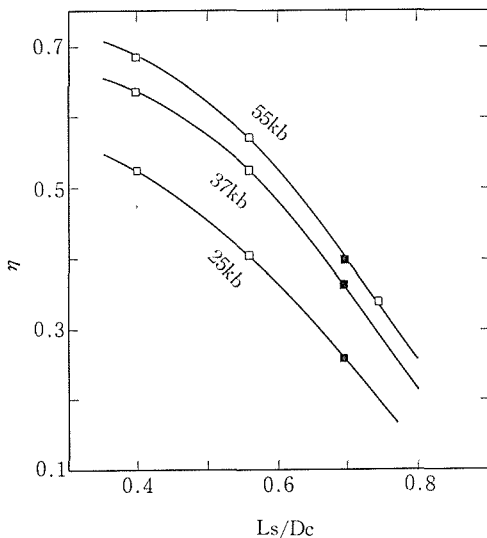


図40 圧力発生効率 η と試料長 L_s/D_c の関係 (□ FB75 ■ FB25)

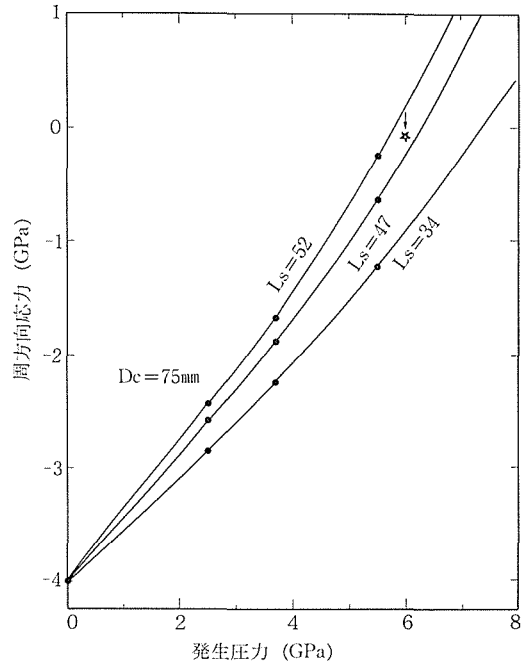


図41 FB75で L_s を変化させた場合のシリンダーコア内壁中央での周方向応力

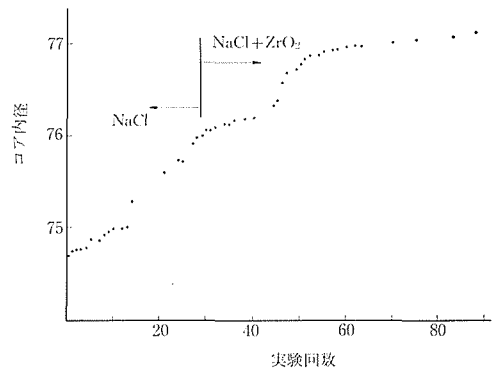


図42 FB7, 高速度鋼シリンダーコアでの内径変化

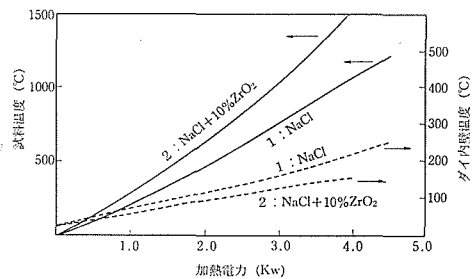


図43 FB75の加熱電力/温度の関係 (実線: 試料温度, 破線: コア内壁温度, 図中は圧力媒体の組成を表わす)

び温度に大きな影響を受ける。図 42 は同一シリンダーコアの内径を実験毎に記録したもので、実験 No. 30 以下は NaCl 圧力媒体、No. 31 以降は NaCl+10 wt% ZrO₂ を圧力媒体に用いたもので、30 回までに 1 mm 以上内径が広がっているのに対して、それ以降 60 回実験を行っても 0.8 mm に変形がおさえられている。これはまずコア内壁温度が低下したためである。図 43 は ZrO₂ の添加効果を示すもので、純 NaCl では試料温度 1500°C で内壁温度は約 320°C 以上になると推定されるが、10% ZrO₂ 添加系では 150°C~160°C にしかならない。それに呼応して加熱所要電力も著しく低下した。ZrO₂ 添加は著しい効果である。30 回目以降はダイヤモンド結晶育成実験に使用し、一回の運転が平均 2~3 日であることを考えると非常に長時間運転したことになり、それに比べてコア内壁変形の少ないのは、第一にコア内壁温度の低下に原因がある。次にコアの塑性変形がある程度進めば、加工硬化が期待でき、このため塑性変形は一層少なくなったといえる。

(2) 試料の変形

FB 75 装置は従来に比べ非常に大きな試料空間を持っている。これは大きなメリットであるが、高温高圧実験においては試料特にヒーター部分の変形が著しいという問題も生ずる。これは特にダイヤモンド結晶育成実験のように微妙な温度制御を必要とする場合には難点である。この問題はいまだに根本的な解決には至っていないが、図 44 に示すように NaCl の量を黒鉛円筒で補償して最適なヒーター変形を求める方法がある程度成功し、かなり安定して結晶育成実験が行われるようになった。

2.3.8 結論

FB 75 装置は従来全く報告のない大型超高压発生装置であり、設計基準、組立方法、試料構成、使用材質等において全く未知の問題ばかりであったが、これらを地道に解決することによって、次のような事実が明らかとなった。

1) 多重シリンダー（4重圧入）方式により内外径比 17 以下の最適設計が明らかとなった。

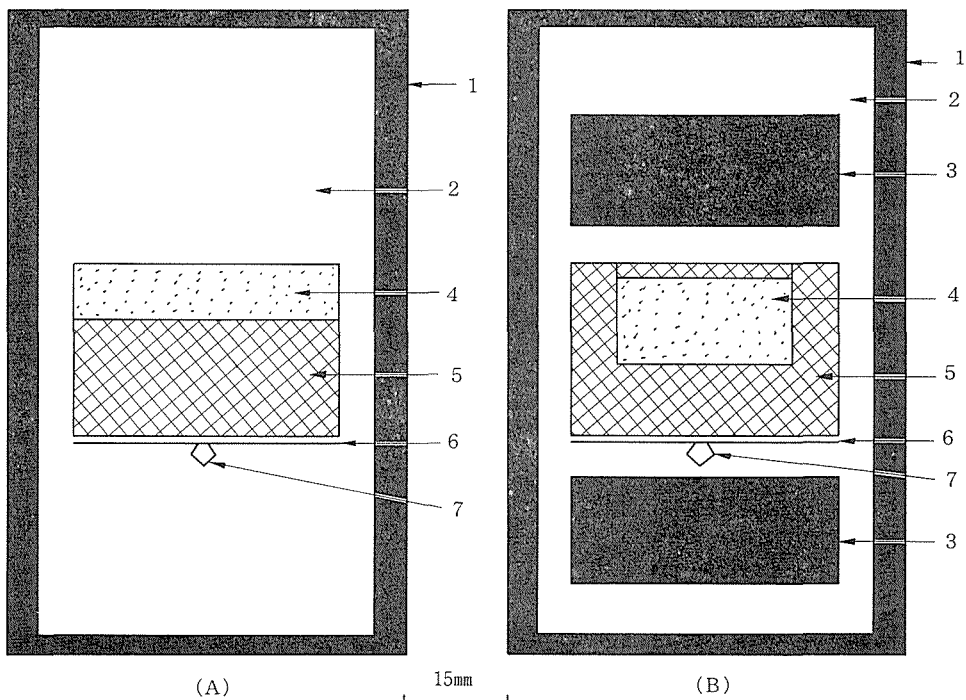


図 44 FB75 でのダイヤモンド結晶育成セル

A：ヒーターの変形が著しいセル B：安定した条件が得られるセル
 (1. ヒーター, 2. NaCl 圧力媒体, 3. 黒鉛板変形コンベンサー, 4. ダイヤモンド原料, 5. 溶媒金属, 6. セパレーター, 7. 種結晶)

2) 大型シリンダーコアに高速度鋼を用いても WC コアと全く同様な効率で 6GP_a オーダーの発生が可能である。

3) 高速度鋼コアの高温作動時の塑性変形を低下させるのに NaCl-ZrO_2 圧力媒体が効果的である。

4) 単純形状の未焼成粉末成形ガスケットが FB 型装置では十分実用的である。

5) WC アンビルは $D_a/d_a=2.5$, $H_a/d_a=1.7$

程度まで小型化が可能である。

6) シリンダー、アンビルを設計値通りに応力を与えられる圧入技術が確立した。

以上、特に高速度鋼コアの実用化とアンビルの小型化は超高压装置の経済性を向上させる上で大きな進展である。

なお付録として FB75 装置の状況及び構成諸元を図 45 および表 5 で示す。



図 45 FB 75 装置の概観

表 5 FB 75 型高压容器構成部品表

装置名	図番号	部品名	材質注)	焼入れ硬さ (HRc)	外径 (mm)	高さ (mm)
シリンダー	1	コア	KH 9 (YXM 1)	62	240	152
	2	シム	SKS 3 (SGT)	58	270	160
	3	第Ⅰリング	SKD 61 (DAC)	44	450	190
	4	第Ⅱリング	SKT 4 (DM)	40	720	
	5	第Ⅲリング	SKT 4 (DM)	40	1140	
	6	安全リング	SKT 4 (DM)	熱処理なし	1260	
アンビル	7	コア	* (D 10)	—	160	110
	8	シム	SKD 11 (DAC)	46	200	63
	9	台座	* (D 25)	—	200	70
	10	第Ⅰリング	SKT 4 (DM)	40	400	126
	11	第Ⅱリング	SKT 4 (DM)	30	680	100
アンビル支持板	12	コア	SKD 11 (SLD)	58	320	120
	13	リング	SKT 4 (DM)	熱処理なし	800	

注) 材質について *印は WC 超硬合金, 他は工具鋼で JIS 記号で鋼種を示す。
() 内は, それぞれ東芝タンガロイ, 日本金属の社内記号である。

2.4 FB 120 装置の試作

シリンダー内径 120 mm, アンビル先端径 100 mm, 加圧空間 1000 cm³ の超大型ベルト装置「FB 120」の試作を行った。これは, ダイヤモンド・立方晶窒化ホウ素の大型焼結体作製等物質合成を目的としたもので, 第 3 章で述べる 3 万トンプレスに装着されるものである。59 年度中に製作が完了し, 60 年度より加圧実験を開始した。60 年 6 月現在, 本装置の性能試験を行っている段階なので, 本報告では設計と圧入組立について述べることにする。

(1) 設計

設計は, 2.3 で述べた FB 75 装置の実績に基づいて行った。表 6 に本装置の基本設計値を FB 75 のそれとともに示す。また中心部形状を図 46 に示す。ただ FB 75 では, コア部材として, シ

表 6 FB 120 装置基本設計値

	FB 120	FB 75
シリンダー内径 (mm)	120	75
シリンダー外径 (mm)	2000	1260
アンビル先端径 (mm)	100	64
アンビル外径 (mm)	1200	680
アンビル間距離 (mm)	120	76
常用発生圧力 (GPa)	6	6

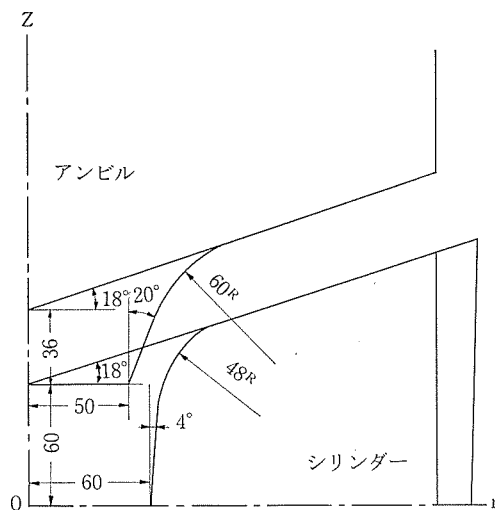


図 46 FB 120 装置中心耐圧部形状

リンダーには工具鋼を用いたが, アンビルには従来小型装置同様超硬合金を用いた。しかし, FB 120 装置では, アンビルコアも工具鋼を用いることにした。従って, 本装置は全鋼製の超高压発生容器ということになる。

応力計算は, 2.2 で述べた方法により有限要素法を用いて行った。この場合, 圧入組立時および内圧発生時に高压装置に生じる応力は, FB 75 装置のそれと大略一致するようにした。

図 47 に FB 120 装置の全体構成を示し, 表 7

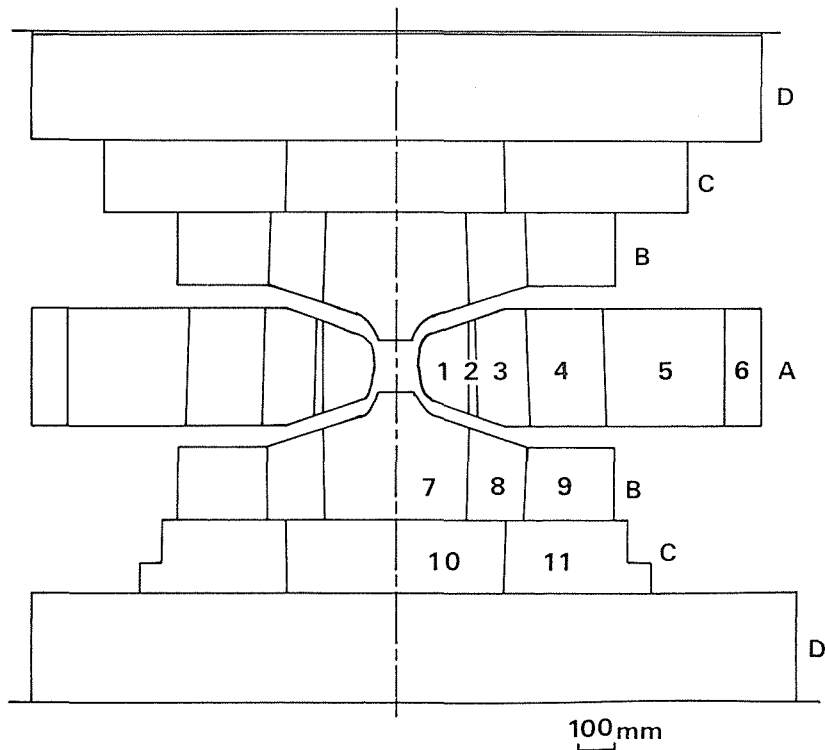


図 47 FB120 装置全体構成図

A：シリンダー，B：上下アンビル，C：上下アンビル支持板，D：上下プラテン
1～11の番号は表7のそれに対応する。

表 7 FB120, 高压装置構成

装置名	No.	部品名	材質	焼入硬さ(HRC)	外径(mm)	高さ(mm)
シリンダー	1	コア	YXM I	62 ± 1	400	250
	2	シム	SGT	60 ± 2	440	261
	3	第Ⅰリング	DAC	45~50	725	320
	4	第Ⅱリング	DAC	44~46	1140	
	5	第Ⅲリング	DM	39~52	1700	
	6	安全リング	DM	熱処理なし	2000	
アンビル	7	コア	YXM I	62 ± 1	400	350
	8	第Ⅰリング	DAC	48~50	700	250
	9	第Ⅱリング	DM	39~42	1200	200
アンビル支持板	10	コア	SLD	60 ± 2	600	200
	11	リング	DAC	48~50	1600	

No. は図 47 の番号に対応する。材質は日立金属(株)の規格。

に構成部品の仕様を示す。また表 8 に組立工程を示す。外側リング等嵌合代が小さいうちは焼ばめを行うが、コア部等嵌合代が大きくなると、圧入により組立を行うことにした。圧入の場合、テーパ角は 1.5° とし、面粗さは 3S 以上、面あたりは

80% 以上になるように圧入面加工を行うことにした。

(2) 圧入組立作業

圧入作業に先立って圧入面の面当りを以下に示す方法で検査した。外側リングの圧入面(内周面)

表 8 FB 120 高压装置組立手順

部 品 名	工 程	組 立 手 順	圧 入 代 $\Delta r/r$	圧入面圧 (kg/mm ²)	圧入荷重 (ton)
シリンダー	①	5 と 4 の焼ばめ	2.24×10^{-3}	10.1	—
	②	(5+4) と 6 の焼ばめ	0.5	—	—
	③	3 を (4+5+6) に圧入	5.3	30.0	2040
	④	1 と 2 の焼ばめ	0.5	—	—
	⑤	(1+2) を (3+4+5+6) に圧入	11.9	108.0	4400
ア ン ビ ル	①	8 と 9 を焼ばめ	1.7×10^{-3}	9.1	—
	②	7 を (8+9) に圧入	5.37	50.0	1130
アンビル支持板	①	10 を 11 に圧入	4.0	34.3	1200

注) 組立手順において番号は、図 47 の部品番号に対応する。

にペイントを一様に薄く塗布後、内側リングを静かに挿入し、両者の圧入面を接触させる。内側リングの圧入面（外周面）には、外側リングからペイントが転写されることになる。この場合、当然面当りの良否に応じて転写される面積に差が生じる。本装置の圧入に際してはこの転写面積が80%以上あることを条件とした。

圧入作業に際しては、圧入荷重 F とプレストローク l の関係を記録するとともに、外側リング上底面、内側リング内周面に歪ゲージを貼付し歪データを採取した。 F と l の関係は次式で与えられる。

$$F = \mu \cdot S \cdot P_m \cdot l / h$$

ここで、 S は圧入面の面積、 h は差高である。また P_m は圧入面圧であり、有限要素法より計算された値を表 8 に示しておいた。 μ は圧入面の摩擦係数に対応するものでこれが大きくなると圧入荷重が増大し、ついには圧入面が焼付てしまう。今までの経験では、 μ が 0.12 を越えると焼付の危険性があるので、注意を払った。

図 48、図 49 はそれぞれアンビルコア、シリンダーコアの圧入時の荷重-ストローク関係である。アンビルコアについては、 $\mu=0.08$ で圧入が進行しているのがわかる。しかし、シリンダーコアの圧入では、圧入途中で一度 μ が増大しその後再び

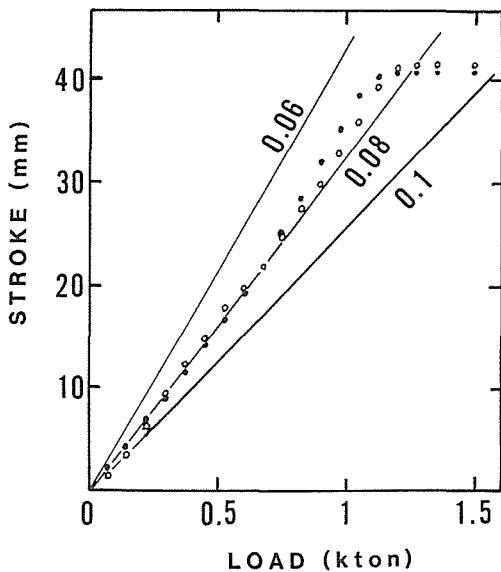


図 48 アンビルコア圧入時の荷重ストローク曲線
○上アンビル, ●下アンビル, 図中の数字は摩擦係数 μ を示す。

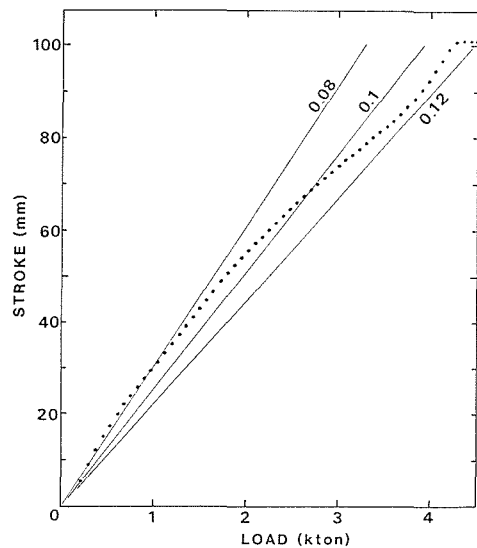


図 49 シリンダーコア圧入時の荷重ストローク曲線
図中の数字は摩擦係数 μ を示す。

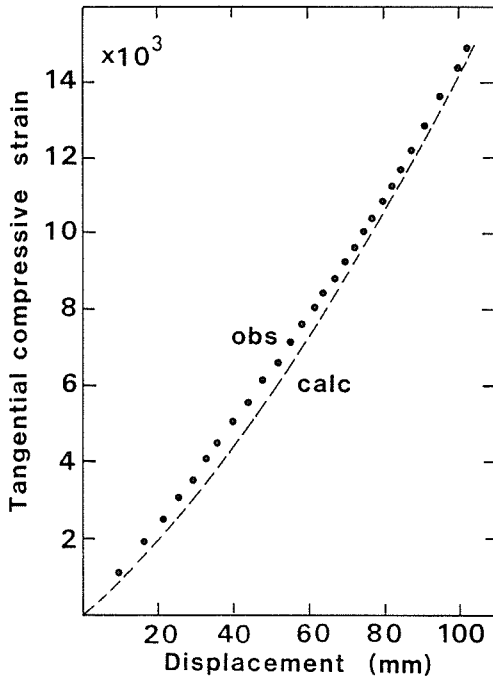


図50 シリンダーコア圧入時、コア内壁に生じる ϵ_{θ} 、● 実測値、点線は計算値。

減少した。これは一時的に面当りが悪くなったためと考えられる。

圧入時に採取する歪データは、圧入により高压装置に計算どおりの応力が与えられたかどうか知る上で重要である。本圧入作業では、実測値は有限要素法による計算値と極めて良く一致した。図50に、シリンダーコア圧入時に実測されたコア内壁中央部の周方向圧縮歪 ϵ_{θ} を計算値とともに示す。両者の一致は良く、シリンダーコアには設計どおりの予加圧縮応力が与えられたことがわかる。

(3) まとめ

余り大きなトラブルもなく、ほぼ設計どおりにFB120 高压装置を試作することができた。図51に、3万トンプレスに装着された本高压装置を示す。

本装置は、FB75 装置の実績に基づいている為実験計画を立てやすく、目下、压力発生実験、温度発生実験等、高压装置としての基本性能試験を行っている。できるだけ早く、高压合成装置として定常稼動状態にもっていきたく努力しているところである。

2.5 FBH 25 装置の開発

科学技術振興調整費による大型超高压装置の開発プロジェクトの最終的目標は加圧体積約 1000 cm^3 の空間に 10GPa の压力を実現しようとする世界でも例外をみない野心的なものである。この目標を達成することは容器ではなく、目標設定時には実現の可能性はごく少ないとみられていた。しかしながら、その方向にむけて種々の試行を経ていく過程で、困難ではあるが決して実現不可能な目標ではないという見通しが得られつつある。本項で述べる FBH25 型装置は極めてプリミティブでしかも小型装置による結果に過ぎないが、大型 10GPa 装置への貴重な1ステップとして重要と考えられるので特に項をもうけた。

2.5.1 設計概念

材料合成用高压装置である限り、超高压化のために著しく操作や試料作製が複雑になっては利用価値が少ない。したがって、多段化等の方式も考えられるが、まず単純化を設計の基本的立場とした。また我々はFB型装置を基礎に据え、これほどこまで目標に接近できるか最大限の試みを展開してみようという意図がある。したがってFB型装置の特性、すなわち大きなガスケットによる広範囲なガスケットサポートとストロークの選択をベースに、10GPa用ではサンプル長さ L_s を若干犠牲にして増圧をはかった。

図52はFBH25型のアンビル、シリンダーの形状設計である。シリンダー部分は $\phi_a=4^\circ$ とした以外は全くEB25と同様である(FB25では $\phi_a=7^\circ$)。一方、アンビルは図のように将来の大型化にむけて分割型とし、先端形状は $\phi_a=15^\circ$, $t_a=12\text{mm}$ (FB25では $\phi_a=20^\circ$, $t_a=8\text{mm}$) として T_0 (初期アンビル間距離) を 19mm とした(FB

表9 無限円筒近似によるFBH25シリンダーの応力、縮代計算

R1	R2	R3	R4	R5 (mm)
12.50	65.00	105.00	170.00	275.00
P ^r	PM 10	PM 20	PM 30	(kg/mm ²)
600	138.17	30.69	10.22	
ST 1	ST 2	ST 3	ST 4	(kg/mm ²)
315.53	78.42	82.13	63.25	
DEL T 1	DEL T 2	DEL T 3	DEL T 4	(mm)
-0.12	1.46	1.10	0.74	

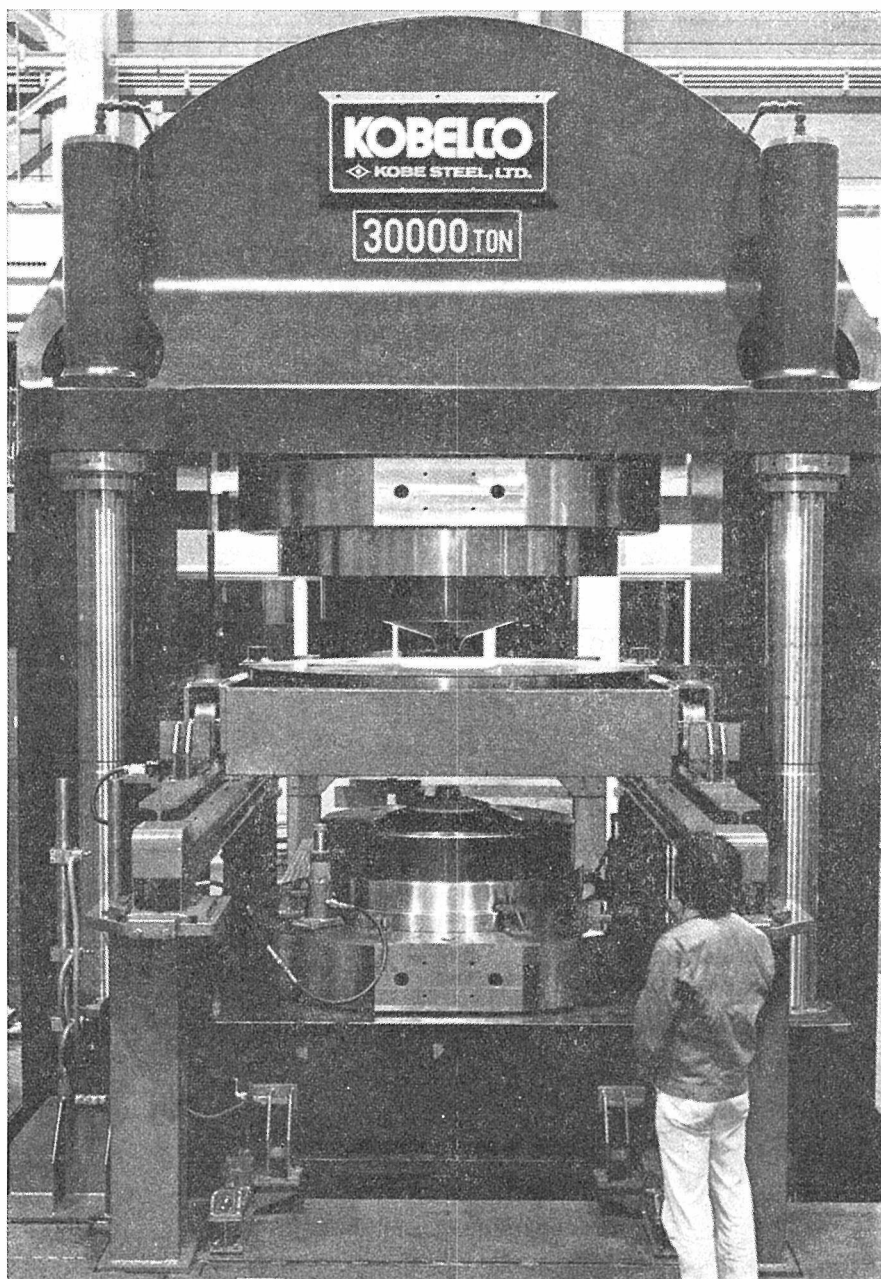


図 51 3万トンプレスに装着された FB 120 高圧装置

25 は $T_0=27$ mm).

表 9 は無限円筒近似による応力計算結果である。2.3 で述べたように無限円筒近似の PM 10 は実際より約 30% 低目に見積っているから 200 kg/mm^2 近くの効果が期待でき、PRE 1 は 400 kg/mm^2 、ST 1 は 100 kg/mm^2 オーダーであろうと予想される。この点を正確に有限要素法で計算するにはガスケットの応力を求める実験結果が必

要で、この点は後に述べる。

アンビル部分については本試作段階では特別な考慮を払わず、FB 25 と同様な縮代を採用した。

2.5.2 圧力発生

サンプル長さ $L_s=14$ mm (ZrO₂ 板の分を含めると 18 mm) にそろえ、積層紙ガスケットの枚数を 14, 16, 18 (各々約 6.16 mm, 7.04 mm, 7.92 mm 厚さ) にした場合 (図 53 の 14, 16, 18) 及び

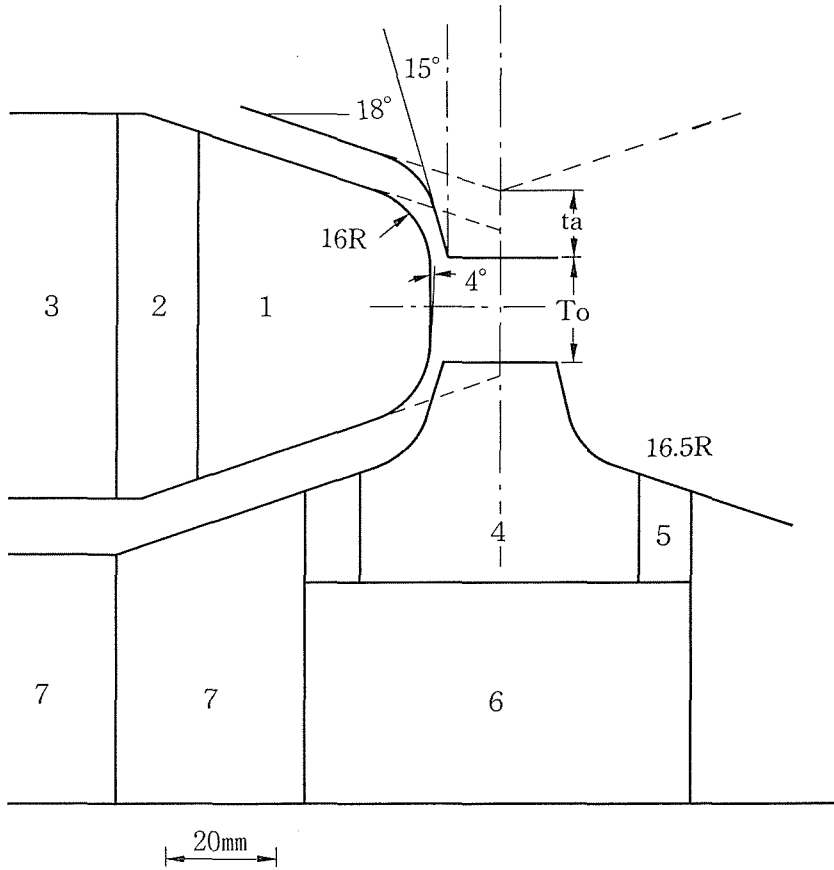


図 52 FB 25H 型装置の形状設計

1: シリンダーコア, 2: シム, 3: 縮付けリング, 4: アンビル,
5: アンビルシム, 6: アンビル受台, 7: アンビル縮付けリング

$L_s=10.4$ の場合 (図 53 の 1, 2, 3) について圧力発生を試みた. $L_s=10.4$ では値を小さくとり過ぎて高压が発生しない.

$L_s=14$ mm の場合と比較すると, 当然積層ガスケットの厚さが増すにつれて, 圧力発生効率 η は低下する (図 53). この圧力発生実験結果に対して, ガスケット部分の圧力が

$$P = P_{0,d} \exp\{-B(l-l_0)\}$$

に従って減少するという 2.2 に述べた仮定を用いてガスケットの圧力分布を求め, これを入力として有限要素法でシリンダーコア内壁中央部分の周方向応力 σ_θ を求めたのが図 54 である. 図には比較のため FB 25 の結果ものせている.

ここで明らかになったのは 10 PGa 領域の発生にはシリンダーコアに過度の応力を加えないようある程度効率を高目に使用する必要があるという

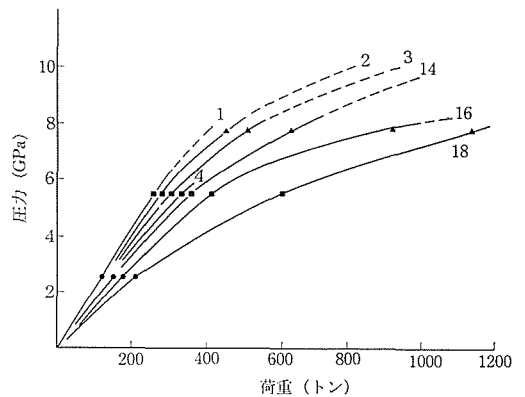


図 53 FB 25 H の圧力発生実験結果
(図中の番号は本文で説明されている)

点である. ただし効率を上げすぎるとガスケット部分の支持が低下するから, アンビルに過度の応力が加わりやすい. ガスケット材質の改良を含め

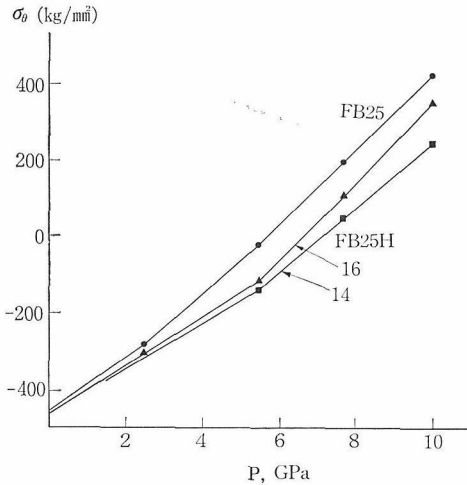


図54 図53の実験に基づいて計算したシリンダーコア内壁中央部分の周方向応力と中心部分の圧力

て検討すれば 10 GPa 領域の発生も可能であると考えられる。

2.5.3 高温高圧実験

No. 14 に近い試料構成に黒鉛ヒーターを付け、アモルファス SiO₂ を Pt カプセルに充填し、室温 8.5 GPa, 1000°C で 60 分処理したところ単相のスティショバイトが合成された。850°C では 8.0 GPa (室温基準) で完全に相転移が起っている。したがって NaCl セルの熱膨張による増圧効果が約 10% 程度はある。

以上の実験を続行していく過程でアンビルの破壊がかなりの頻度で生じた。その状況の一例は図 55 に示すような典型的なガスケット支持力不足



図55 FB25 アンビルの破壊例

による τ_{max} 増加 (2.3 参照) によるものと推定される。本実験にはプレス荷重が最低 800 t、できれば 1200 t 程度が必要であるが、FB 75 装置の整備と共に本実験で使用した ASEA プレスが使えなくなり、不幸にしてこの辺りの能力のプレスが設置されていないため実験が中断している。

アンビルの強度不足をおぎなう方向として今後考えられるのは、ガスケット材質の選択による応力分布の改良とアンビル圧入面圧の向上による補強の両面をバランスさせることである。この点をさらに検討することによって、より安定した 10 GPa 発生装置になり得るであろう。

2.6 大型装置用ガスケットおよび試料部品の作製

2.6.1 ガスケット原料粉体の作製

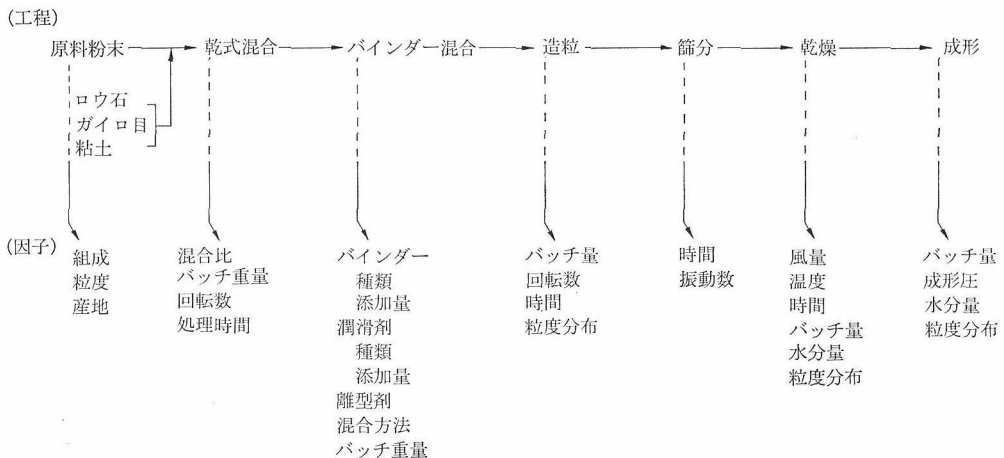


図56 粉末成形ガスケットの作製工程と各段階の作用因子

FB120 型ガスケットは1個あたり2kg以上の重量を必要とし、FB75用粉末成形ガスケットよりも一層複雑な準備を必要とする。予算、スペース、マンパワーの不足の中で、生産現場以上の部品を作るのは種々の困難がともなう。FB75で経験した半乾式成形を基準に、さらに原料粉の混合、造粒、バインダー添加などの工程を組合せた。図56は粉末成形ガスケットの作製フローおよび各段階での作用因子である。原料混合、バインダー添加、造粒に用いたのは平均1kg/バッチの処理が可能な2軸回転式混合造粒機(スパルタンリユージャー RMO-2H, 図57)ある。この装置

は外側に低速回転する部分があり、中心軸は5000rpmぐらいまで可変高速回転をする。この中心軸の回転によって造粒が行われ、外側の低速回転部分は容器壁に付着した粉末をはぎとる作用をする。中心軸と外側は逆方向に回転しており、乾粉の混合も可能である。標準的な原料配合比率はパイロフィライト 750gr, ガイロ目粘土 250gr, PVA (重合度 500) 3.92gr, マクセロン A (ワックスエマルジョン, 固形分約 40%) 79ml, 水 197mlとした。バインダー (=水+PVA+ワックスエマルジョン) 添加量の配合は図58で示す結果を参照してきめた。すなわち、造粒可能かどうか主にバインダーの添加量によってきまり、21~23%が適当量であった。バインダーが多すぎると団

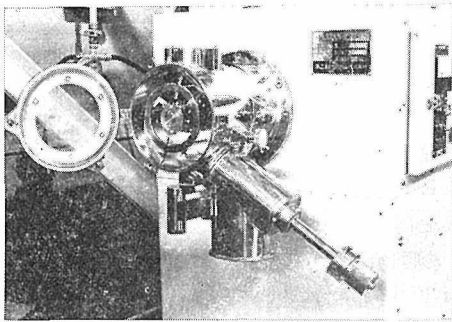


図57 2軸回転式混合造粒機(スパルタンリユージャー)

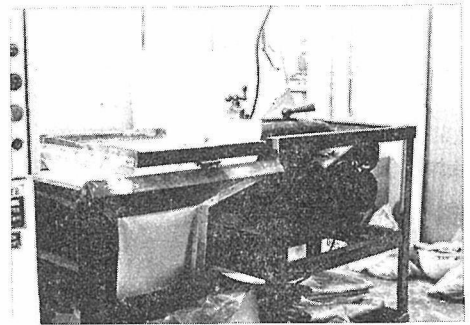


図59 試作した自動篩分機

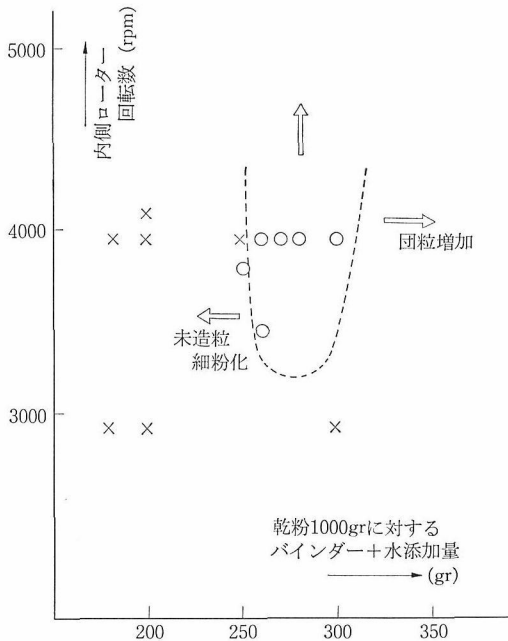


図58 スパルタンリユージャーの適正造粒条件 (ロウ石粉 75w%, ガイロ目粘土 25w%)
x造粒せず, o適正造粒

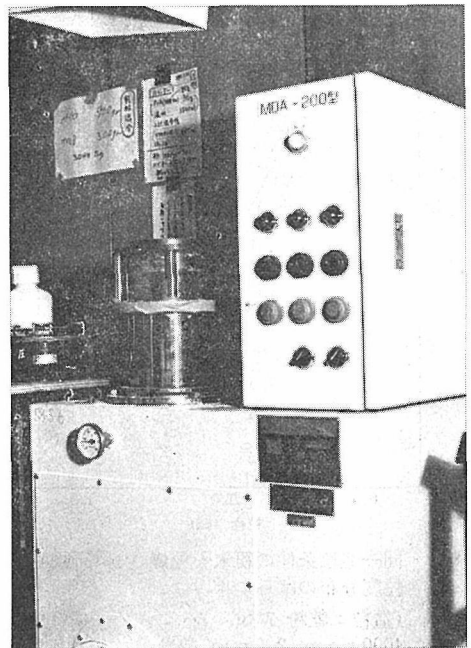


図60 たて型流動乾燥機

や粒ができやすく、少なすぎると未造粒状態である。また中心軸の回転数をあげるほど微粒分が増加する。

図 59 は試作した自動篩分機で 2mm (#9 メッシュ) 以下の造粒粉を乾燥用に回収する。図 60 はたて型乾燥機で熱風が下部から供給され、造粒粉を流動乾燥するものである。乾燥条件は処理量、温度、風量、粒度分布、時間により異なる。図 61 は一般的な乾燥曲線で、当初水分は約 20%、通常は温度、風量一定ならば、水分量は時間と直線の関係にある。場合により水分量が飽和しているよ

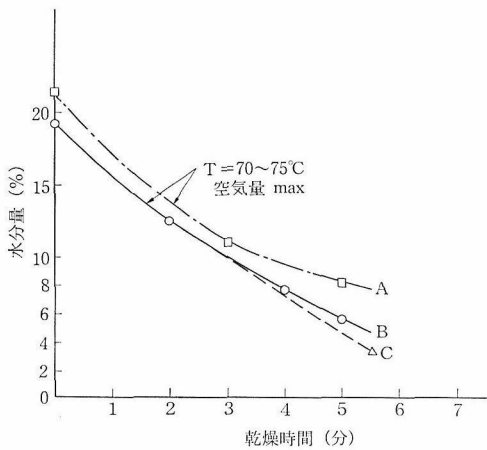


図 61 代表的な乾燥曲線

A: 微粒の多いもの B, C: 適正粒度

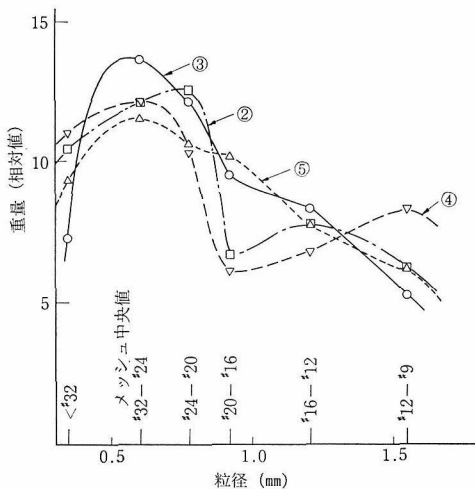


図 62 同一造粒条件の粉末を乾燥させて測定した粒度分布のばらつき

(造粒: 乾粉 7 kg, バインダー 280 ml, 4000 r.p.m., 2.5 min, 乾燥: バッチ 1 kg, 70°C, 4 min)

うにみえるのは粒度分布の効果である。約 0.5 mm 以下の微粒分は乾燥用円筒容器の器壁や上部篩目皿に付着しやすく、付着分は流動しないので乾燥速度が極端に低下する。したがって粒度分布は乾燥条件に大きな影響を与える。図 62 は同一条件で造粒したバッチ毎の粒度分布を示すもので 0.5~0.8 mm 径にピークがあり、場合によっては 1mm 以上の径にサブピークがある。微粒例は比較的シャープに切れている。同一造粒条件でも若干の粒度分布のバラツキがあり、乾燥後水分も $\pm 1\%$ ほどバラつく。したがって造粒粉の水分量を $\pm 0.5\%$ 以下にするには 30~50 kg バッチを作製し、混合、密封保存して水分の均質化をはかった。

2.6.2 ガスケットの成分

図 63 はガスケット成形機の写真で、金型部分は図 64 に示す。本成形機は上下両ピストンが各々独立の 500 ton ラムに取付けられ、シリンダーは固定して成形およびノックアウトを行うもので、成形物は下から突出して回収する。直径 100 ϕ の中芯は下部に内蔵された独立の油圧ラムシリンダー (40 ton) で自由に上下し、成形物のぬき出しを容易にする。また上部にも独立ラムをとり付け

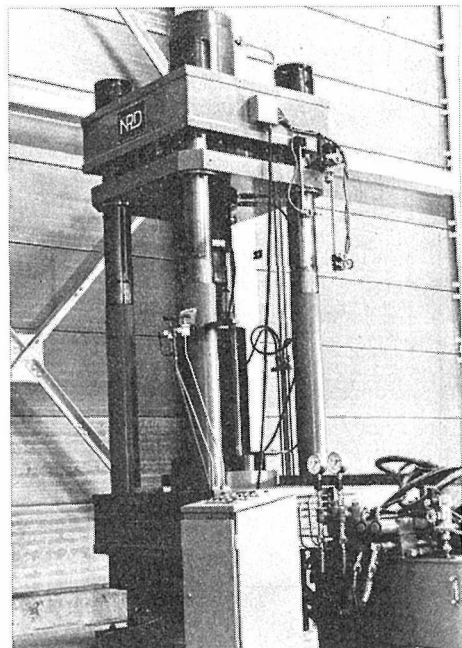


図 63 FB120 用大型ガスケット成形機 (500トン両押し式)

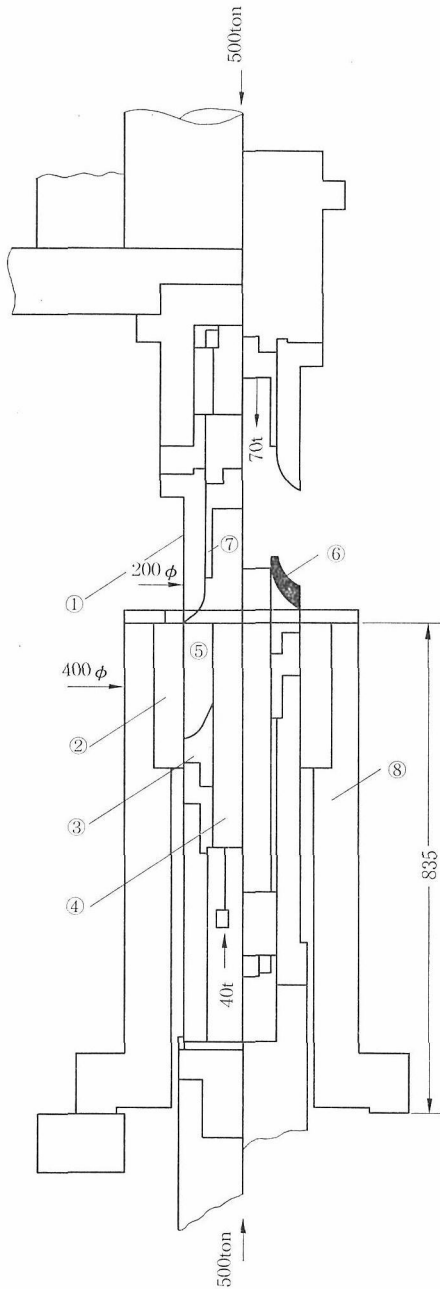


図64 FB120 ガasket成形方法
 ①上パンチ、②金型、③下パンチ、④中芯、
 ④粉末、⑤成形品、⑦ストレートパンチ、⑧
 金型ホルダー

ガスケットストレート部分の加圧も行えるように設計した。このような目的の成形機には大別して2種類のノックアウト形式があり、一般的なのはむしろシリンダーを下方に駆動することが多いようである。シリンダーを浮き型形式にしておけば



図65 FB120 用ガスケット (成形品)

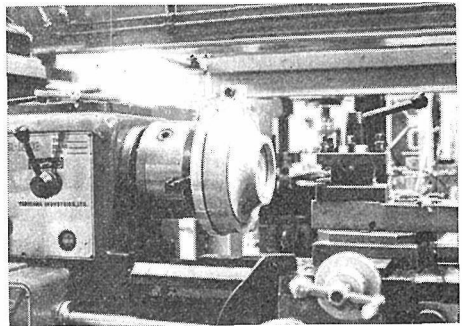


図66 FB120 ガasketの端面加工

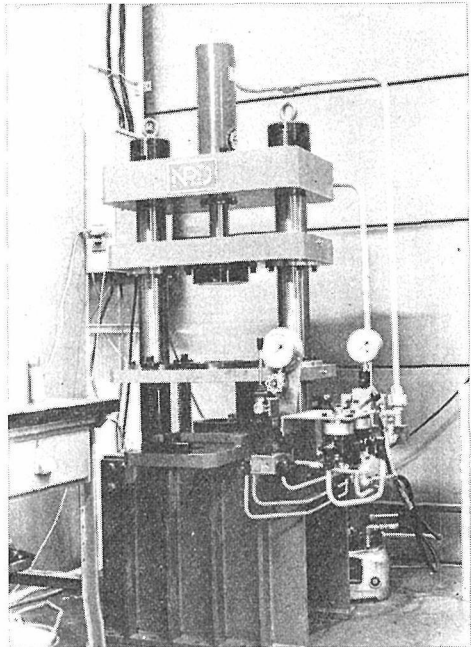


図67 治具交換式50トン食塩成形機

必ずしも下側に500tonもの大型ラムを置く必要はないが、本成形機はFB120ガスケット成形のみならず、各種の使用モードを考えているのでピ

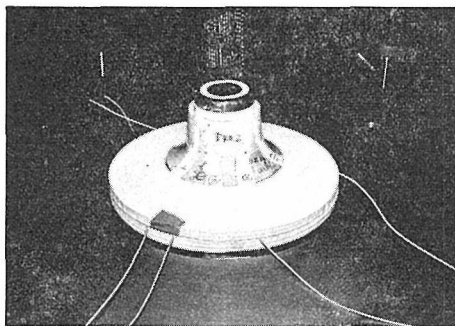


図 68 FB120 用試料体の一例

ストン駆動式のロックアウトを採用した。

なおガスケットは2つの部分に分割し、1つは200 ϕ ×68.5 ϕ のわん曲部をもった部分、他はテーパ付スリーブである。最終的には内側のテーパスリーブはガスケットと若干異なる原料を予定しているためこのような設計となった。図65はわん曲ガスケットおよびスリーブである。なおスリーブのテーパ部分は成形後センバンにより加工する。図66はわん曲ガスケット端部センバン加工治具で、寸法仕上げはこのように機械加工を行う。したがって成形物は加工が行えるだけの強度

を必要とする。

2.6.3 NaCl 等圧力媒体の成形

NaCl 系圧力媒体の成形方法は基本的には 2.3 で述べた FB75 系の方法、すなわちシリンダー、ピストンを固定し、シリンダー受台と型ぬき台を交互に送り込んで、下方に成形物をロックアウトする設計とした。図 67 は F B120 の内側の小型 NaCl 部品及び FB75 系部品作製用の 50 ton 成形機である。この設計では寸法の異なる金型を交換使用するのが容易である。

図 68 は FB120 型試料の状況を示す写真である。

参考文献

- 1) 吉川昌範, 大島三喜, 福長 脩, 「ベルト型高圧力発生装置の応力解析圧力技術」, 20 (2), 51-56 (1982).
- 2) 三好俊郎, 白鳥正樹, 座古 勝, 坂田信二, 「有限要素法」実教出版 (1979) 54-18.
- 3) 「超高压技術に関する研究」無機材質研究所研究報告書第 25 号 (1980).
- 4) 若槻雅男, 市瀬多章, 青木寿男, 「コレンブッシュルガスケットの挙動」圧力技術, 13(6) 245-252 (1975).

3. 線捲技術の開発に関する研究

3.1 緒 言

線捲技術はプレスや高压装置の周囲を、引張り応力を加えた線を捲き、その内側を圧縮状態におくものである。従来からスウェーデンのASEA社はこの技術をプレスフレームや高压容器に適用する開発を行ってきた。しかし我が国ではこの技術はほとんど実績がなく、東工大吉川らが基礎的研究を行っていたに過ぎない。しかしながら、大型超高压用プレスや高压容器を少しでも軽量化しようとする際には当然必要となるものと考えられる。科学技術振興調整費で大型装置を検討する際に、特に重要な技術要素については第1期（昭和55～年）において着手することが幸い認められた。そこで吉川らと共同で、さらに研究を加速し、吉川らは主に線材の機械的性質（引張り強さ、疲労限界など）の測定を担当し、HPSでは小型線捲き機→大型機のステップで実際的な開発を行うこととした。またこの間、石川島播磨重工の原らは吉川の発表などを参考にして、独自の線捲き装置を開発し、3000トン級プレスフレームの線捲き等を行った。本計画の各段階で原の適切な助言は大いに有効であったので、特に謝意を表したい。

以上のような段階でスタートした線捲き技術で、小型機には種々の欠点もあったが種々の試行を経て、30,000トン^{1/2}モデルや放射光X線用500トンプレスフレームを実際に製作するなどの実績を挙げた。さらにそれらを基にして、30,000トンフレーム用大型機を設計試作したため、当初全く未経験であったこの技術が全く不安なく実際に使用できた。

本章では主にプレスフレームに対する線捲きについて述べるが、これにとどまらず超高压容器一般に有用な技術である。この一例として2.5GPa用超高压CIP装置を試作し、SiC焼結体の機械的強さのバラツキが超高压CIPにより著しく減少する結果が得られたので一応用例として記述する。

3.2 線捲き機の設計試作

(1) はじめに

線捲き機とは必要な張力を与えながら円筒などの外側にピアノ線等を捲きつけるための装置である。図1のような円筒の外周にピアノ線が一定張力 T で捲かれると、一層の厚さを h とすると円筒には外圧 P_2 が与えられる。その大きさは

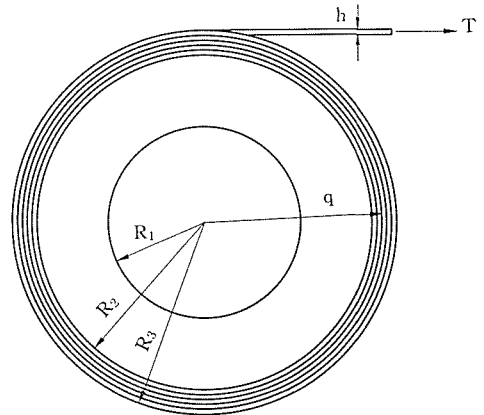


図1 線捲円筒モデル

R_1 : 円筒内径, R_2 : 円筒外径, R_3 : 線捲部外径,
 h : 線材厚み, T : 線張力

$$P_2 = hT/R_2$$

である。したがって無限円筒近似では

$$\sigma_\theta = -\frac{R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \left(1 + \frac{R_1^2}{R_2^2}\right) \frac{Th}{R_2},$$

$$\sigma_r = -\frac{R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \left(1 - \frac{R_1^2}{R_2^2}\right) \frac{Th}{R_2}$$

さらに同じ条件で半径が q になるまで線を捲くと各々の増分は

$$d\sigma_\theta = -\frac{q}{q^2 - R_1^2} \left(1 + \frac{R_1^2}{R_2^2}\right) Tdq,$$

$$d\sigma_r = -\frac{q}{q^2 - R_1^2} \left(1 - \frac{R_1^2}{R_2^2}\right) Tdq$$

であるから R_3 まででは

$$\int_{R_2}^{R_3} \frac{q}{q^2 - R_1^2} dq = \frac{1}{7} \ln(R_3^2 - R_1^2)/(R_2^2 - R_1^2)$$

であるから

$$\sigma_\theta = -\frac{T}{2} \frac{R_2^2 + R_1^2}{R_2^2} \ln(R_3^2 - R_1^2)/(R_2^2 - R_1^2)$$

$$\sigma_r = -\frac{T}{2} \frac{R_2^2 - R_1^2}{R^2} \ln(R_3^2 - R_1^2) / (R_2^2 - R_1^2)$$

となる。いま仮に2重圧入円筒で接触面圧70kg/mm²、 $R_3/R_2=R_2/R_1=1.7$ の例を考えると内壁 $R=R_1$ に発生する圧縮力 σ_θ は $\sigma_\theta=-215\text{kg/mm}^2$ である。同様な形状を線巻き張力 $T=100\text{kg/mm}^2$ で完成させると上式により $\sigma_\theta=-388\text{kg/mm}^2$ と

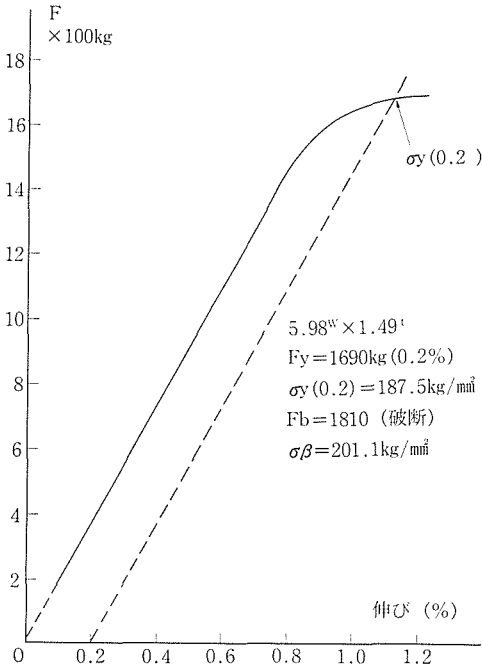


図2 ピアノ線の引張試験結果

なり1.8倍も締付力が増すことになる。このような効果の大きな原因は、ピアノ線の抗張力が非常に大きいためである。図2はピアノ線の抗張力のデータであり、0.2%降伏点が187kg/mm²もあるため上例のように100kg/mm²の張力で巻くことが容易にできる。

(2) 線巻き機

線巻き機は100kg/mm² ぐらいの張力を線に与えながら目的物を線巻きするための装置で線の送り出し装置と巻きとり装置からなっている図3のごときものである。図の巻きとり装置は通常可変速回転テーブルであり、巻き付け部直径の最大値を $D_b(\text{mm})$ 、線張力の最大値を $T_{\text{max}}(\text{kg/mm}^2)$ 、線形状が $a \times b(\text{mm})$ とすると、回転テーブルの必要トルク T_b は

$$T_b = (1/2000) D_b \cdot a \cdot b \cdot T_{\text{max}} (\text{kg}\cdot\text{m})$$

である。送り出し装置側では最大張力 $abT(\text{kg})$ の力で線にブレーキをかけながら、かつ巻きとり側回転数 $B(\text{rpm})$ に従って線が送り出されなければならない、ブレーキにどのような機種を選択するかは多少問題がある。第1号小型機では電磁パウダクラッチブレーキ(神鋼電気, POB40)を水平にして使用した。今 $T_{\text{max}}=125\text{kg/mm}^2$ 、 $a \times b=4 \times 1\text{mm}$ 、 $D_A=300$ とすると、 $T_A=75\text{kg}\cdot\text{m}$ となる。増速機の回転比 $GR=M/A=10$ とすると、パウダブレーキ軸トルク T_M は $T_M=7.5\text{kg}\cdot\text{m}$ となる。スリップ状態で使用する際は

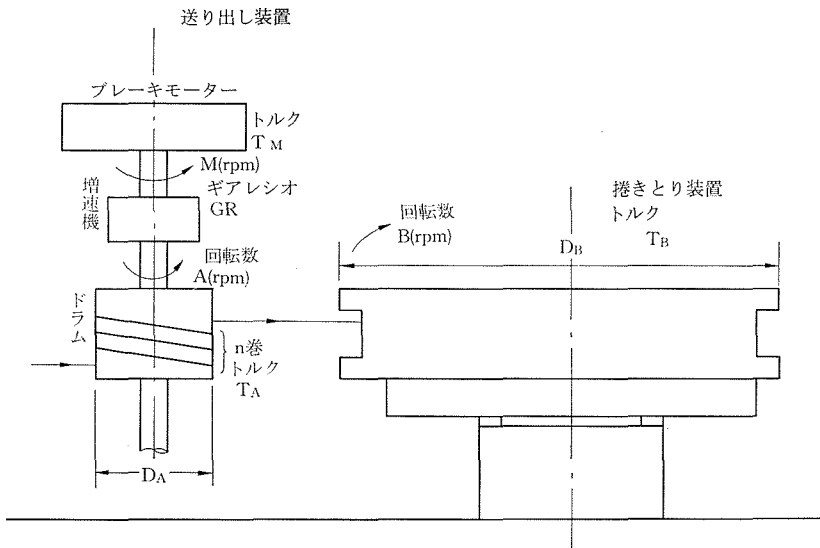


図3 小型線巻装置概略図

$$P_s = 1.03, T_M \cdot M \leq 3000 \text{ (W)}$$

がパウダブレーキの特性上必要である。したがって $M = 237 \text{ rpm}$ となる。ただし $75 \text{ kg} \cdot \text{m/sec} = 735.5 \text{ W}$ とした。その状態で $D_B = 2000 \text{ mm}\phi$ の径まで考えると

$$D_B \cdot B = D_A \cdot A$$

であるから $B \leq 3.55 \text{ rpm}$ となる。従って捲きとりテーブルの回転数に最高 2 rpm 程度とし、 $1/2 \sim 2 \text{ rpm}$ を可変とした、この際テーブル回転数 B はトルクにも関係するので、テーブル駆動モーターの選定に注意を要する。

次に注意を要するのは送り出し側ドラムにおける線の状態である。線は實際上ドラム表面をスリップ状態でブレーキがかけられているから、その動摩擦係数を μ' とすると

$$T_2 = T_1 \exp(\mu' \theta)$$

ただし、 T_2 は出口側張力、 T_1 は入口側（すなわち線の供給側張力）、 θ は捲き付角で $\theta = \pi \cdot (n-1)$ ただし n はドラムに捲く線の巻き数である。 μ' の値はピアノ線の表面状態によりかなりの差があるため θ は大き目に考えておく必要がある。実際の線捲き作業の状況から判断して $\mu' \leq 0.2$ と想定す

る必要がある。すなわち $T_2 = 500 \text{ kg}$, $T_1 = 5 \text{ kg}$; $\mu' \leq 0.2$ とすると $n \leq 8.3$ が必要である。

小型線捲き機ではドラムの巻き数の推定が若干低目であったので、第2号の大型試作機ではこの点を改良した、また第2号機はパウダブレーキをDCモーターに乾式多板電磁ブレーキ（神鋼電機；230-2D、ブレキトルク 13 kg-m ）を使用した。実際には多板電磁ブレーキの方が線張力の制御が容易で、精度の高い線捲作業が可能であった。

図4は30,000トンプレスフレームを線捲きする際に使用した第2号機の概略である。図で a はプレスフレームで最大径 $D_b = 7,600 \text{ mm}$ 、線層幅 900 mm である。使用ピアノ線は $6 \times 1.5 \text{ mm}$ で、最大張力 $T_{\text{max}} = 126 \text{ kg/mm}^2$ としたので $T_b(\text{max}) = 4,320 \text{ kg-m}$ である。 b はテーブル駆動用モーターで $AC 11 \text{ kw}$ に $10/1$ の減速機を接続し、 $0.2 \sim 2 \text{ rpm}$ の幅で可変とした。 c は線送り出し装置で、送り出しドラム径 $D_A = 400 \text{ mm}\phi$ 。線巻き数 $n = 15$ とし、動摩擦係数 μ' を 0.2 程度と想定した。ドラムは増速機（東洋精機；V4440, $40:1$ ）を使用し、それをブレーキ（SBS230）とDCモーター（ 11 kw ）に接続した。なおモーターから送り出しドラム廻り

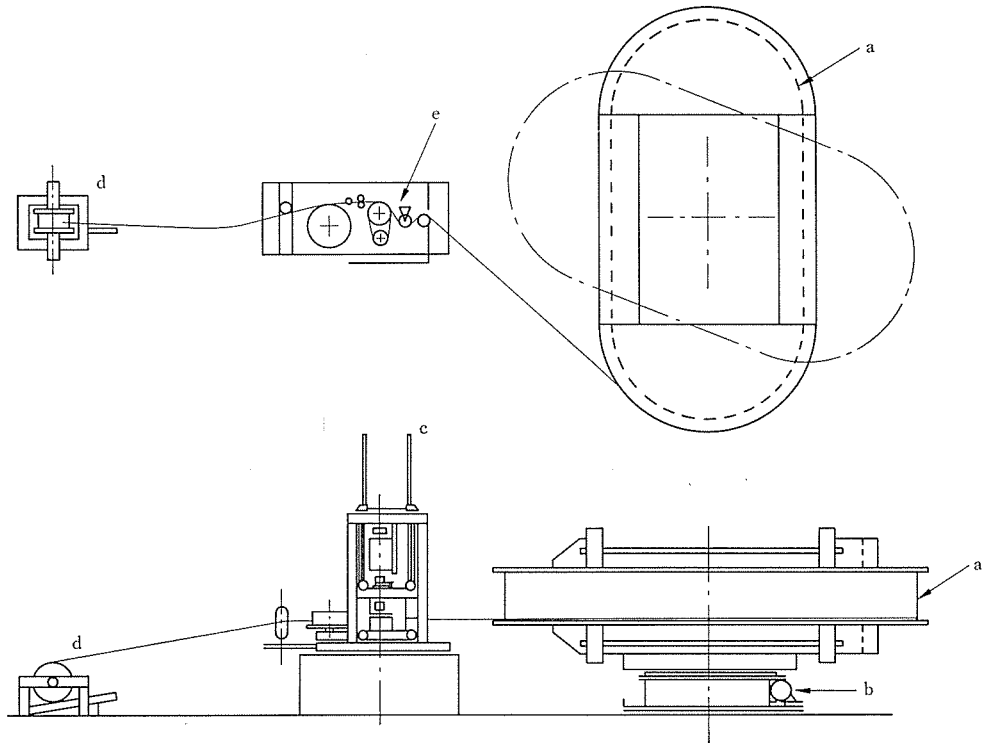


図4 3万トンプレスフレーム線捲用大型線捲機概略図

の全体が最大ストローク1,000mm,速度 $\leq 12\text{mm}/\text{min}$ で上下方向に微調移動を可能とし,常に線が水平を保ちながら捲きとられるようにした. e はロードセルで $\pm 1\%$ の精度で線張力を測定し,制御系にフィードバックした. d は線コイルで,コイルを立てた状態で供給し, c の直前で 90° 線を曲げて送り出し装置に入れる. 一般にピアノ線コイルは立てて巻きとるようで,コイルを横にすると線の荷くずれが起きやすい. 図5は線巻き時の状況を示すものである.

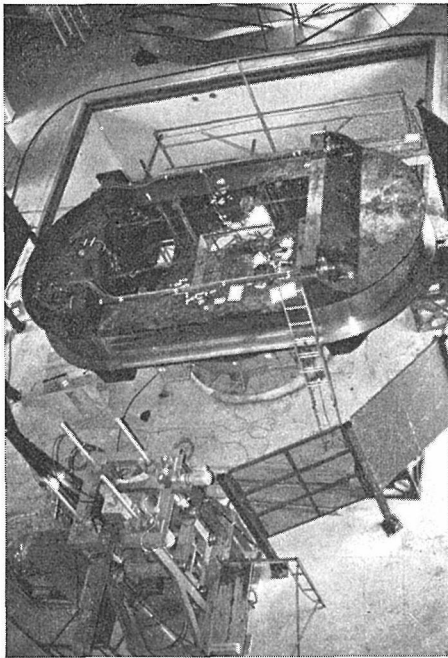


図5 3万トンプレスフレーム線巻き作業状況

3.3 線巻き式プレスフレームの設計

3.3.1 はじめに

線巻き式プレスフレームの試作開発を行うに際し,その設計について考察してみた. まず平均応力を仮定した設計について述べ,次に有限要素法を適用した結果を報告する. 尚,前者は吉川らの報告¹⁾を参考にしている. 吉川らは,小型のフレームを試作し,線巻き時および荷重時の歪測定結果が,平均応力を仮定した結果と非常に良く一致することを報告している.

表1に本節および次節で使用するパラメーターを示しておく.

3.3.2 平均応力を仮定したコラム部の応力

表1 線巻き式プレスフレームの設計パラメーター

l_c	コラム長
w_c	コラム幅
d_c	コラム奥行
r	ヨーク半径
r_o	鋼線巻き部のヨーク半径
d_w	線巻き用溝の幅
l_w	線巻き用溝の深さ
A_c	コラム断面積
B_i	i 層までの巻き線部断面積
w_p	ピアノ線の幅
t_p	ピアノ線の厚み
T_i	i 層線巻き時のピアノ線張力
n	1層あたりの列数
n_r	1層あたりの有効列数
m	層数
ΔF_i	i 層目の線巻きによりコラムに作用する圧縮力
σ_c	コラムの応力
σ_m	線巻きによりコラムに生じる圧縮応力
σ_i'	i 層目のピアノ線の応力
Q	プレス荷重
Q_m	分離荷重
Q_p	設計荷重
P	ヨーク面圧
ΔP_i	i 層目の線巻きによるヨーク面圧の増分

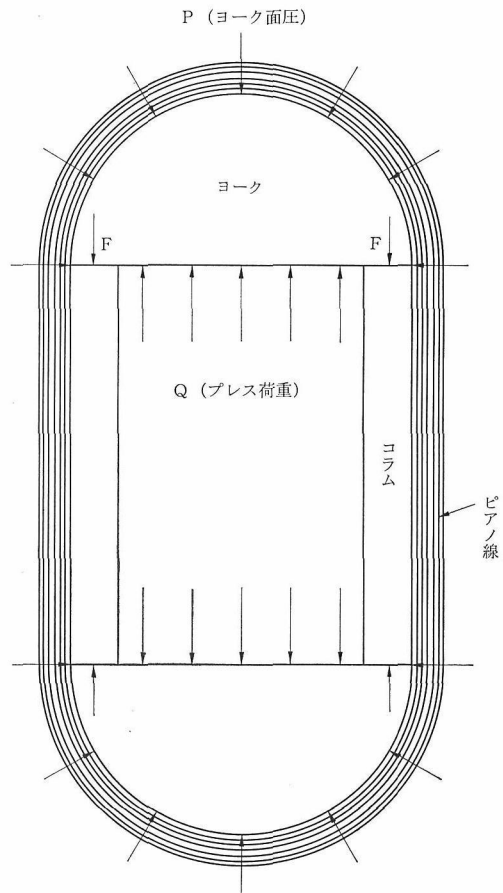


図6 線巻き式プレスフレームに作用する外力

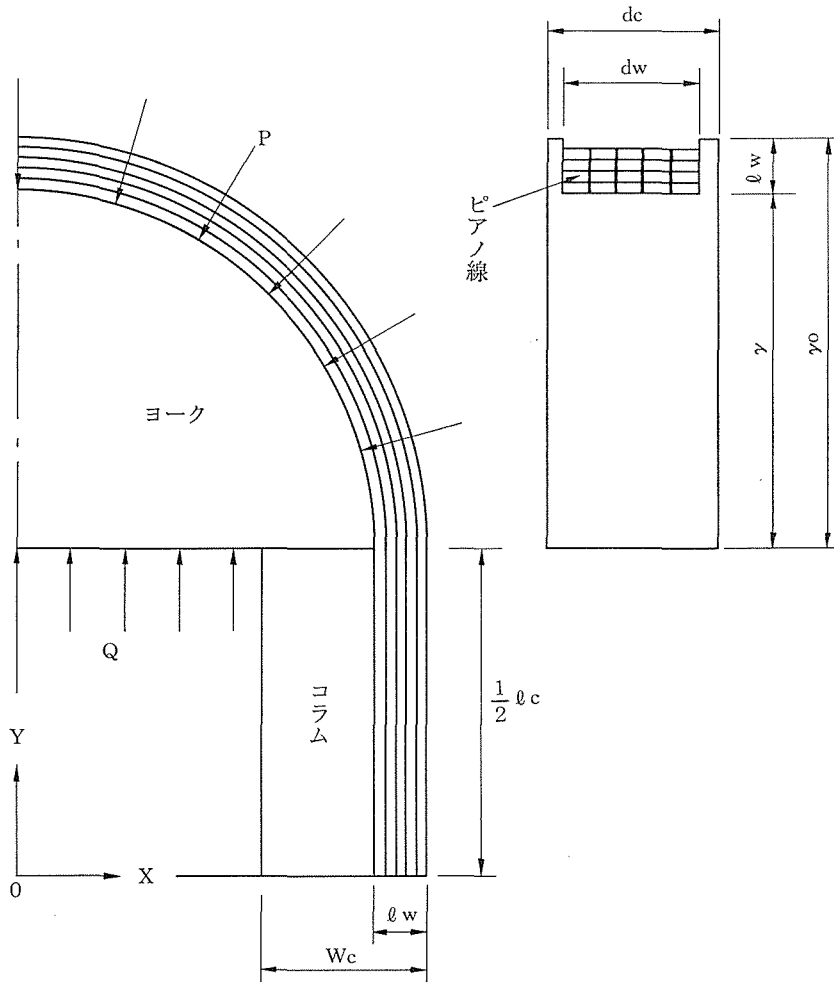


図7 線巻式プレスフレーム応力解析のためのモデル図

フレーム外周にピアノ鋼線を高張力で巻付けると、図6に示すようにヨーク外周面に面圧Pが作用し、この合力は圧縮力としてコラム両端に作用する。この圧縮力は近似的にコラム端に均一に作用すると考えて良く、従って線巻によりコラムに生じる圧縮応力 σ_m は、 $\sigma_m = F/A$ で表わすことができる。ここでAはコラムの断面積である。以下、コラム応力を上記仮定に基づいて平均応力として取扱うが、線巻式フレームの設計計算にはこれで十分である。

今図7に示すように、長さ l_c 、幅 w_c 、奥行 d_c を持つコラムと半径 r のヨークで構成されたフレームの外周に幅 d_w 、深さ l_w の線巻用溝を設ける。この溝に、幅 w_p 、厚み t_p の平形ピアノ線を高張力で巻付ける。線巻条件として、1層あたりの巻線列

数を n 、全層数を m とし、また i 層目の巻線張力を T_i とする。

1層目の線巻によりコラムに圧縮応力が生じる。2層目からの線巻では、既に巻かれたピアノ鋼線にも圧縮応力が作用する。この巻線部もコラムの1部と考えられるので、この部分の圧縮応力は、コラムのそれと等しいと仮定できる。 i 層目の線巻では、圧縮力の増分 ΔF_i が、コラムと既に巻かれた $(i-1)$ 層のピアノ鋼線に作用するから、応力の増分 $\Delta \sigma_i$ は、

$$\Delta \sigma_i = - \frac{\Delta F_i}{A_i} = - \frac{nw_p t_p T_i}{A_c + B_{i-1}} \quad \dots\dots(1)$$

と書ける。ここで A_c は鋼線部を除くコラムの断面積、 B_{i-1} は、 $(i-1)$ 層までの鋼線部の断面積で次式で表わされる。

$$A_c = w_c \cdot d_c - l_w \cdot d_w$$

$$B_{i-1} = (i-1) \cdot n \cdot w_p \cdot t_p$$

従って線巻終了時にコラムに生じる圧縮応力 σ_m を次式で示すことができる。

$$\sigma_m = -n \cdot w_p \cdot t_p \sum_{i=1}^m \frac{T_i}{A_c + B_{i-1}} \quad \dots\dots(2)$$

この圧縮応力 $\sigma_m (<0)$ は、プレス荷重時に解放される。今、コラムの応力を σ_c 。プレス荷重により解放される応力量を $\sigma_e (>0)$ とすると、

$$\sigma_c = \sigma_m + \sigma_e \quad \dots\dots(3)$$

となる。 σ_e は、プレス荷重 Q を線巻部を含むコラム断面積で除したもので、

$$\sigma_e = Q/2 (A_c + B) \quad \dots\dots(4)$$

と表わせる。但し、 $B = n \cdot m \cdot w_p t_p$ である。両式より、図8に示すようにプレス荷重の増大とともに $|\sigma_c|$ は減少し、ついに $\sigma_c = 0$ となる。コラムとヨークが一体の場合は、 $\sigma_c > 0$ 即ち引張応力状態でも使用できるが、両者が分離したフレームでは $\sigma_c > 0$ にはならない。その為、その後の荷重の増大はすべて巻線部が受持つこととなり、フレームは不安定状態になる。

$\sigma_c = 0$ になる荷重を分離荷重 Q_m とすると、(3)、(4)より次式が導かれる。

$$Q_m = -2\sigma_m \cdot (A_c + B) \quad \dots\dots(5)$$

プレスの設計荷重 Q_p は、 Q_m より小さくなくてはならず、

$$Q_p = \frac{1}{f} Q_m \quad (f > 1) \quad \dots\dots(6)$$

の関係が満足されなければならない。 f 値は安全係数と考えて良く、通常1.5程度が採用される。

以上により、設計荷重 Q_p のプレスフレームの

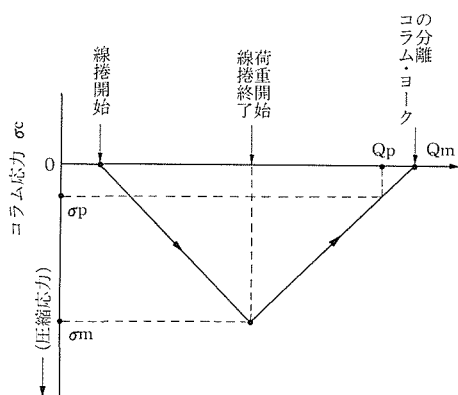


図8 コラムに生じる応力(コラム・ヨーク分離型フレームの場合)

線巻条件を決めるには、まず f 値を決めて分離荷重 Q_m を求める。次に(5)、(2)式より圧縮応力 σ_m を生じさせるに必要なピアノ線張力 T_i 、列数 n 、層数 m 等を決めることになる。

m 層までは巻付終了時の巻線部の応力は次のように表わされる。最外層 m は巻付張力 T_m に等しいが、前述したように内側の鋼線は、それ以降の線巻により圧縮応力を受けるので、その分応力も減少する。即ち、最内層から i 層目の鋼線の応力 σ'_i は次式で表わされる。

$$\sigma'_i = T_i - \frac{JF_{i+1}}{A_c + B_i} - \frac{JF_{i+2}}{A_c + B_{i-1}} - \dots\dots - \frac{JF_m}{A_c + B_{m-1}} \quad \dots\dots(7)$$

3.3.3 有限要素法による応力解析

ヨークを含めたフレーム各点の線巻時あるいは荷重時の変形挙動や応力。歪分布を解析するため、有限要素法による計算を行った。

有限要素法は、弾性体で平面応力を仮定して行った。プレスフレームは、ヨークとコラムが一体であるとし、これを図9に示すように約350の三角形要素に分割した。剛性方程式は、三好らのユニット分割法によるプログラム²⁾を用いて解いた。

線巻時フレームに作用する外力は、ピアノ線のヨーク巻付面上で、これに垂直に作用する面圧で表わすことができる。今、図7に示すように、ヨークは完全な半円板形であり且つヨーク巻付面に作用する面圧 P は一様だと仮定する。力の釣合いから1層目の線巻によりヨーク巻付面に作用する面圧 JP_1 は、次式で示される。

$$JP_1 = \frac{t_p}{r_o} \cdot T_1 \quad \dots\dots(8)$$

ここで、 r_o はヨーク巻付面の半径である。2層目の線巻では、巻終わった1層目の外周面に

$$JP'_2 = \frac{t_p}{r_o + t_p} T_2 \quad \dots\dots(9)$$

の面圧が作用する。ヨーク外周部は、中実円板のそれと近似できるので、ヨーク巻付面に作用する面圧 JP_2 は JP'_2 に等しいとすることができる。即ち、

$$JP_2 = \frac{t_p}{r_o + t_p} T_2 \quad \dots\dots(10)$$

同様に、 i 層目の線巻によりヨーク巻付面には、

$$JP_i = \frac{t_p}{r_o + (i-1)t_p} T_i \quad \dots\dots(11)$$

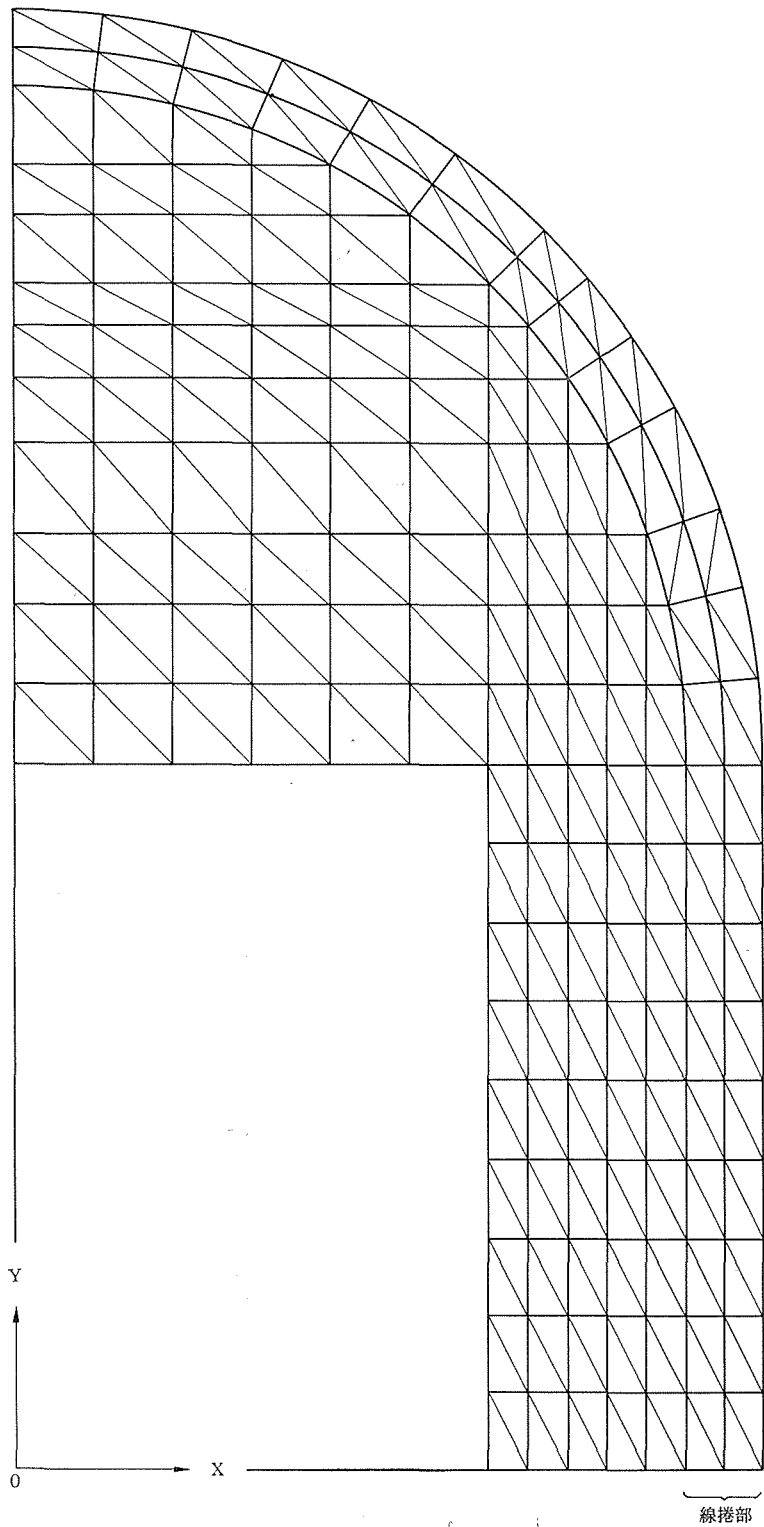


図9 線捲式プレスフレームの要素分割

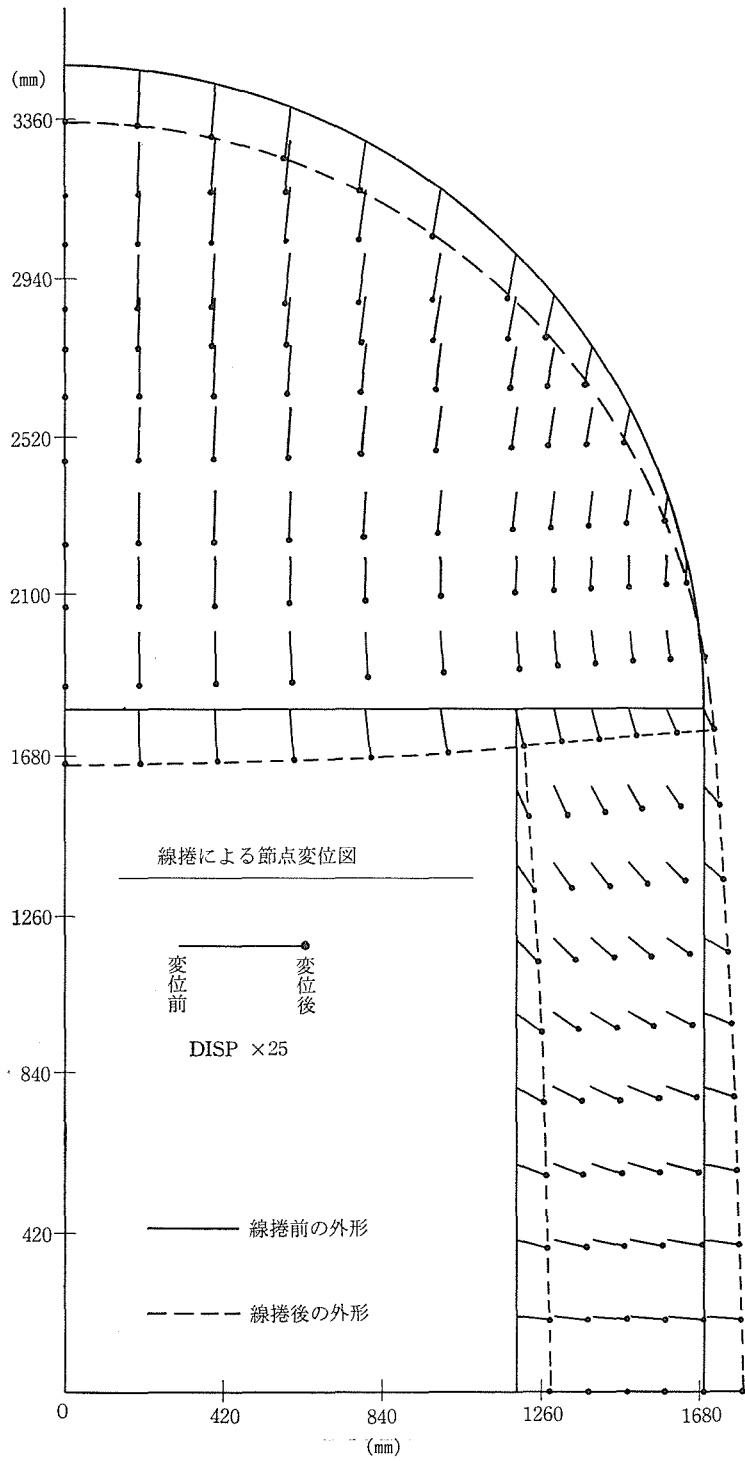


図10 (a) 線捲によるフレームの節点変位

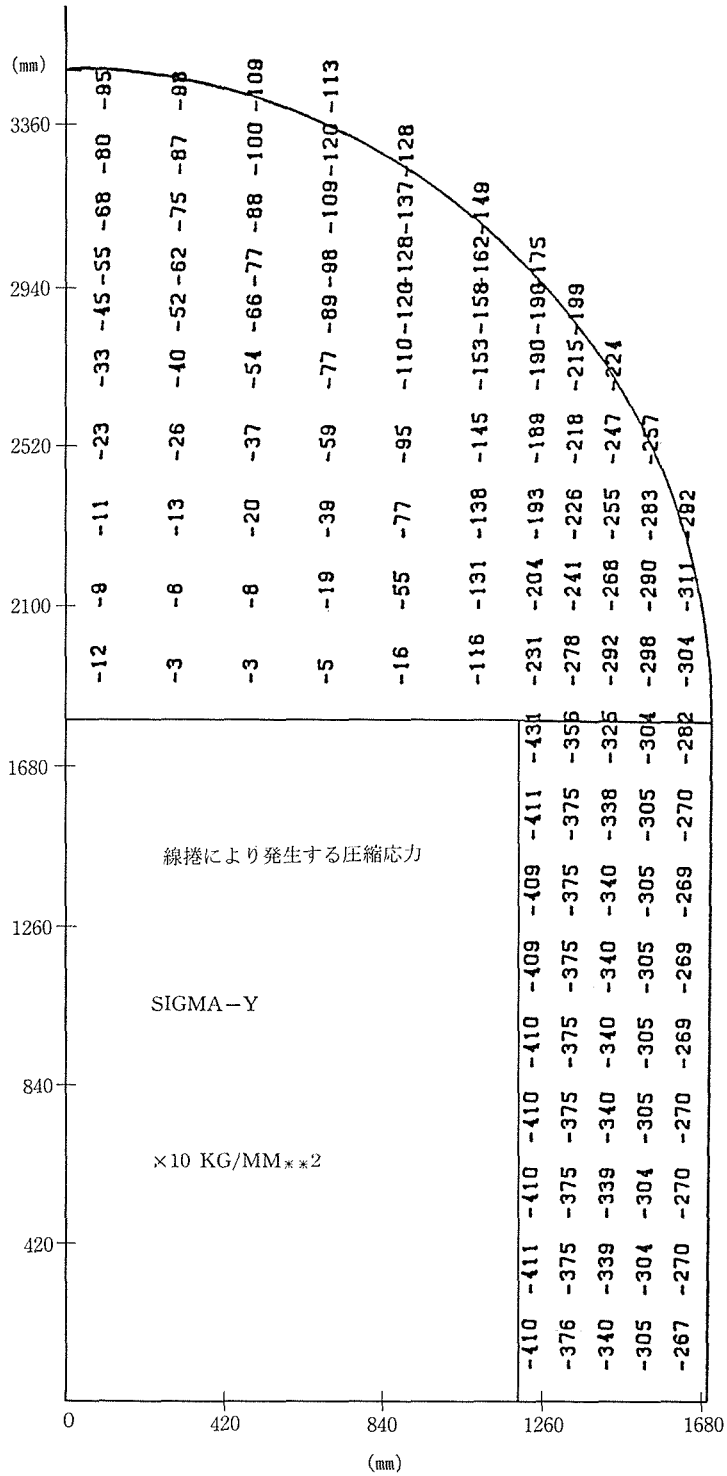


図10 (b) 線捲によりフレームに生じる σ_y 分布

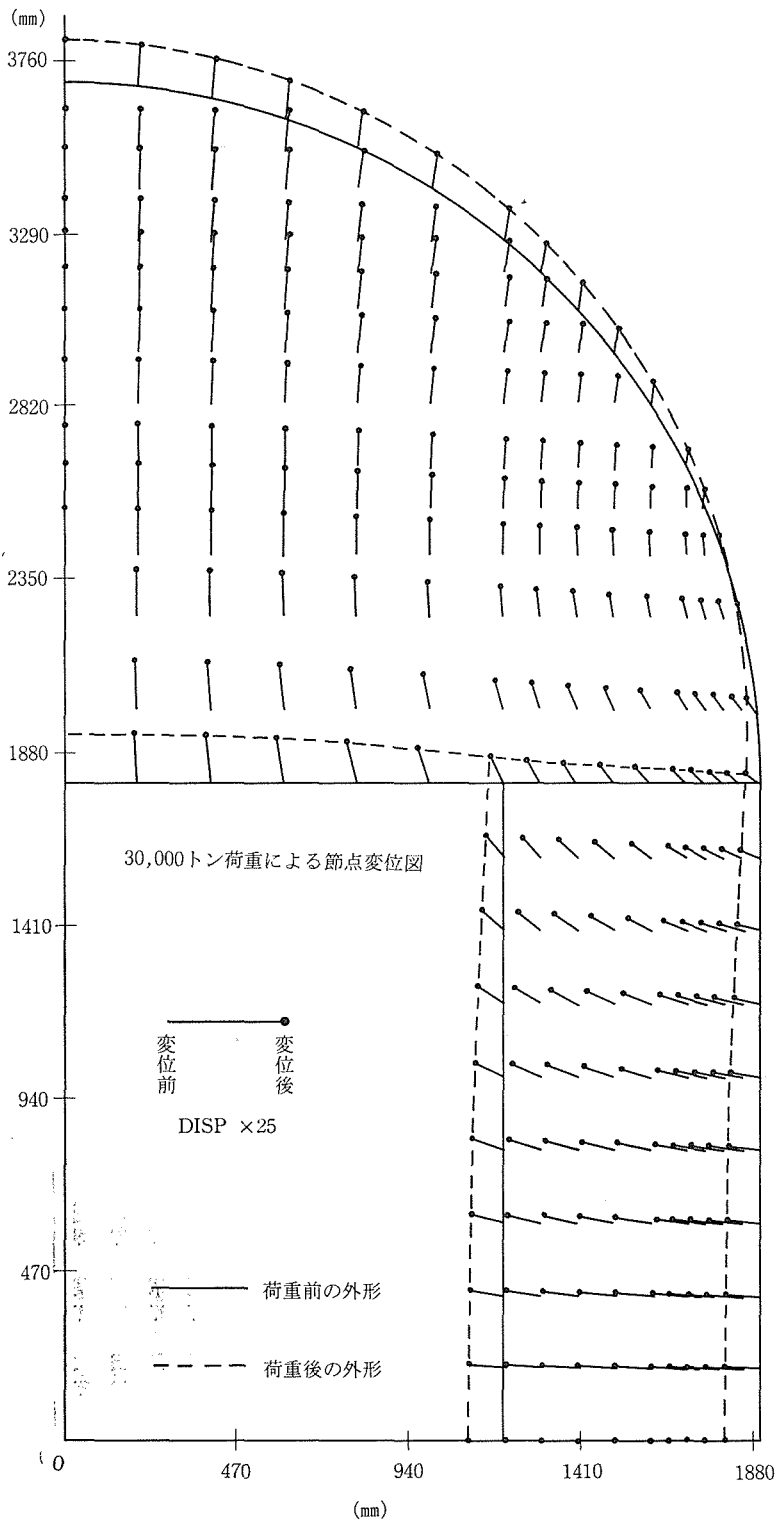


図11 (a) 30,000トン荷重時の節点変位

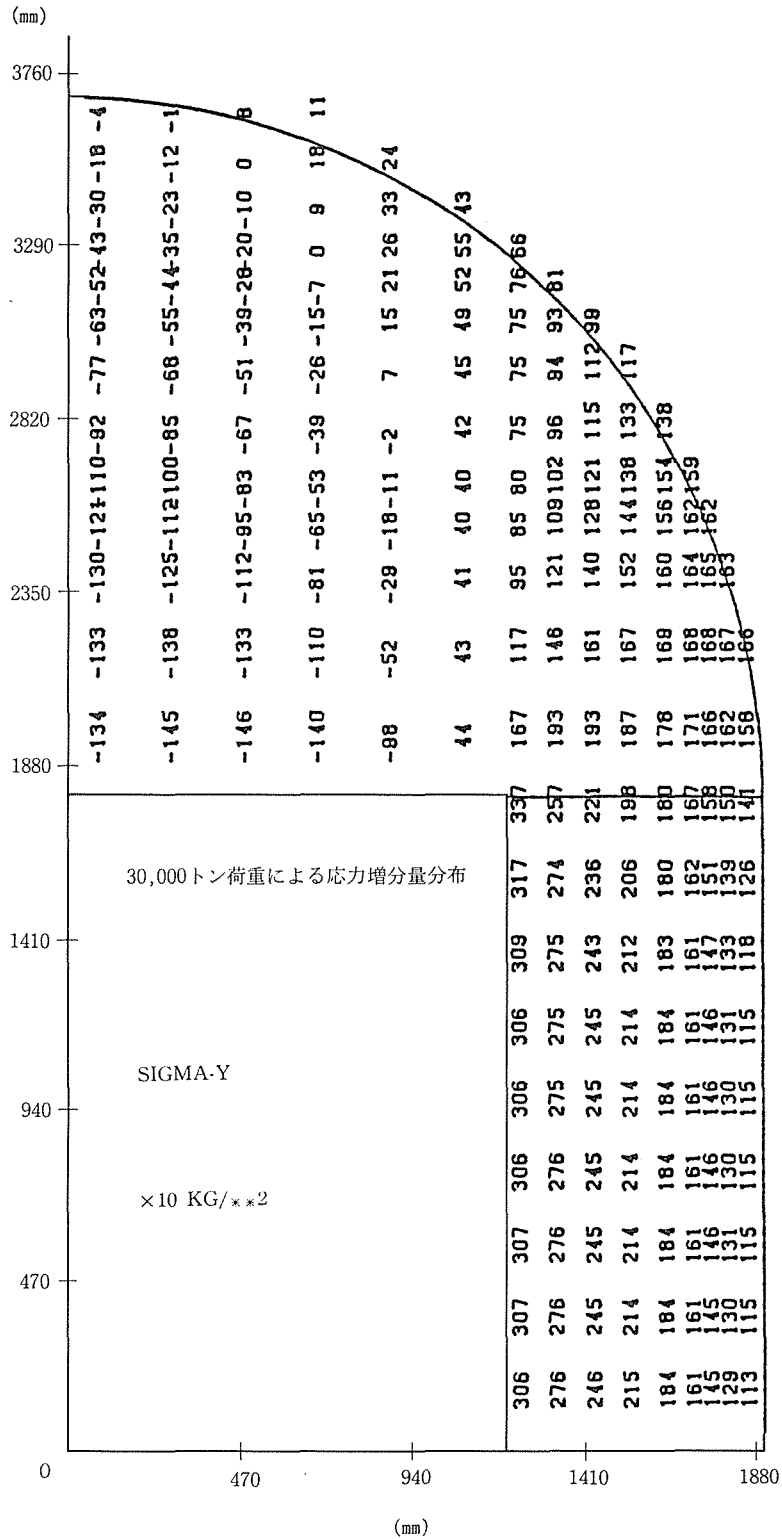


図11 (b) 同 δ_y 分布

の面圧が作用する。従って、 m 層までの線捲によりヨーク捲付面に作用する全面圧 P は次式で与えられる。

$$P = \sum_{i=1}^m \Delta P_i = \sum_{i=1}^m \frac{t_p}{r_o + (i-1)t_p} \cdot T_i \quad \dots\dots(12)$$

プレス荷重時は、プラテンを介してヨーク底面に外力が作用する。本研究では、図7に示すようにプラテンと接触しているヨーク底面部に様にプレス荷重が作用するとして、これを荷重時の外力とした。

以下、有限要素法で得られた結果を示す。外力としては、線捲時はヨーク面圧を11.1kg/mm²とし、また荷重時は30,000トンの荷重がヨーク底面幅1000mmに作用するとした。

図10(a), (b)は線捲による節点変位と応力(σ_y)分布である。これから、コラムは外側に広がり、ヨーク底面は凸にたわむことがわかる。また、コラムに生じる圧縮応力は、コラム内側ほど、特にヨーク接触部では大きくなることわかる。図11(a), (b)は線捲終了時を基準にした荷重時の節点変位と応力分布である。荷重時は、線捲時と逆の挙動を示し、節点および応力は線捲前の状態に戻らうとすることがわかる。

3.3.4 線捲条件の補正

実際の線捲作業条件に合わせる為、前述の設計値に更に次のような補正を行う必要がある。

ピアノ線が線捲用溝にすき間なく捲付けられると、1層あたりの列数は最大 d_o/ω_p となる。ところが、ピアノ線幅 ω_p のばらつきや、折返し部にできるすき間のため実際の列数はそれより小さくなる。後述する3万トンプレスの線捲では、最大列数150に対し、実際は平均147.5であった。

ピアノ線はリールに捲かれているが、1リール当りの線材量が限られており、大きなフレームの線捲作業では溶接を行って次のリールのピアノ線を使うことになる。溶接部の引張り破断強度は約半分(～100kg/mm²)に低下するので、溶接部を捲くときは張力を低下させる。また上下折返し部も2列程度張力を低下させる。この為、有効列数 $n_f = k \cdot n$ を導入し、1層あたりの線捲圧縮力 ΔF_i を、 $\Delta F_i = n_f \cdot \omega_p t_p T_i$ とする必要がある。

線捲によりヨーク捲付面に作用する面圧 P も補正しなければならない。3-3-3で計算される面圧 P は、ピアノ線を均一にすき間なく捲付けた場合

であるから、有効列数 n_f を考慮して次式の補正を行うことができる。これを有効面圧 P_f とすると

$$P_f = P \cdot \frac{n_f \cdot \omega_p}{d_o} \quad \dots\dots(13)$$

即ち、ヨーク捲付面には平均面圧として P_f が作用することになる。

3.4 3万トンプレスフレームの試作

3.4.1 基本設計

3.4で述べた方法に従い、3万トンプレスフレームの基本寸法、線捲条件等を以下の手順で決めていった。まず高压容器、プラテン、メインラム等プレスフレーム内装着部品の大きさや作業空間等を考慮して、プレス開口寸法を2400mm、上下ヨーク間距離を3800mmとした。次にコラムの大略断面積を決める。線捲によりコラムに生じる圧縮応力 σ_m を30kg/mm²以下に設定する。すると、(5)式からコラム断面積($A_c + B$)は、

$$A_c + B \geq Q_m / \sigma_m = 650000 \text{mm}^2$$

コラム奥行 d_c を1000mmとすると、コラム幅 ω_c は650mm以上となる。線捲終了後のピアノ線押え板を挿入するスペースを確保する必要があること、3.4で述べたように線間に隙間が生じること等の理由により、 $\omega_c = 700 \text{mm}$ とした。尚、 $\sigma_m \approx 30 \text{kg/mm}^2$ としたのでフレームの材質は降伏強度45kg/mm²以上の鍛造鋼を用いることにした。

次に線捲用溝の寸法と、捲付列数 n 、層数 m を決める。ピアノ線を平均張力 T で捲付け分離荷重 Q_m のフレームを作るとすると、(2), (5)式より

$$Q_m = -2\sigma_m(A_c + B) = 2(A_c + B) \sum_{i=1}^m \frac{n \cdot \omega_p \cdot t_p \cdot T}{A_c + B_{i-1}}$$

$A_c + B_{i-1} \doteq A_c + B$ とすると、

$$Q_m \doteq 2n \cdot m \cdot t_p \cdot \omega_p \cdot T \quad \dots\dots(14)$$

が得られる。使用するピアノ線は、厚み $t_p = 1.5 \text{mm}$ 、幅 $\omega_p = 6 \text{mm}$ の平線とし、 $T_i = 120 \text{kg/mm}^2$ 、 $Q_m = 39,000,000 \text{kg}$ を代入すると、

$$n \cdot m \doteq 18000 \quad \dots\dots(15)$$

となる。厚み50mmのリブをもつ線捲用溝を作ることになるとその幅 d_o は900mmとなる。そこで、1層当りの列数 n は、上下折返し部を考慮して $n = 148$ とする。(15)より必要層数 m は $m \doteq 122$ と計算される。本設計では、 $m = 124$ とし、ピアノ線押え板の厚み(14mm)を考慮して線捲用溝の深さ l_o を200mmとした。尚、(14)式は、ピアノ線を(A_c

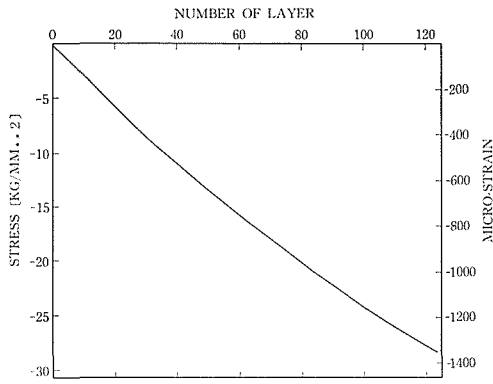


図12 線捲によりコラムに与えられるべき圧縮応力と歪

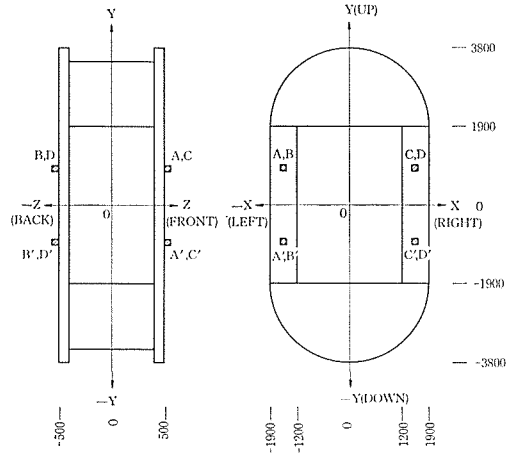


図14 コラム定点位置と座標系

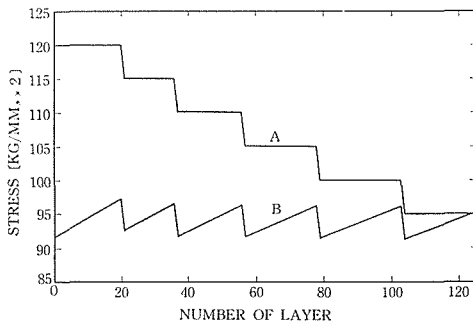


図13 線捲により線捲部に生じる応力 (A) 各層線捲時の捲付張力, (B) 線捲終了時

表2 距離測定点

	No.	X (mm)	Y (mm)	Z (mm)
ヨーク間 距離	1	0	Y軸に平行	450
	2	0		-450
	3	1000		0
	4	-1000		0
コラム間 距離	1	X軸に平行	0	400
	2		0	-400
	3		1800	400
	4		1800	-400
	5		-1800	400
	6		-1800	-400

表3 歪測定点と歪方向

No.	X (mm)	Y (mm)	Z (mm)	方向	No.	X (mm)	Y (mm)	Z (mm)	方向
1	0	1900	0	↗	15	1450	0	500	Y
2	0	1900	450	X	16	1450	0	-500	Y
3	0	1900	-450	X	17	-1200	1750	0	Y
4	0	-1900	0	X	18	1200	1750	0	Y
5	0	-1900	450	X	19	1200	-1750	0	Y
6	0	-1900	-450	X	20	-1200	-1750	0	Y
7	-1150	1900	0	X	21	0	3600	500	X
8	1150	1900	0	X	22	0	3600	-500	X
9	-1200	0	450	Y	23	0	-3600	500	X
10	-1200	0	-450	Y	24	0	-3600	-500	X
11	1200	0	450	Y	25	0	3600	500	Y
12	1200	0	-450	Y	26	0	3600	-500	Y
13	-1450	0	500	Y	27	0	-3600	500	Y
14	-1450	0	-500	Y	28	0	-3600	-500	Y

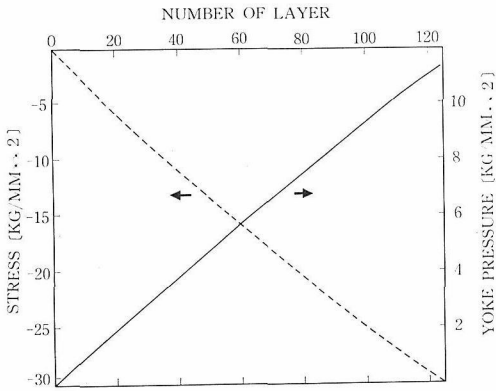


図15 実際の線捲工事で設定されたピアノ線張力で計算されたコラム圧縮応力とヨーク面圧

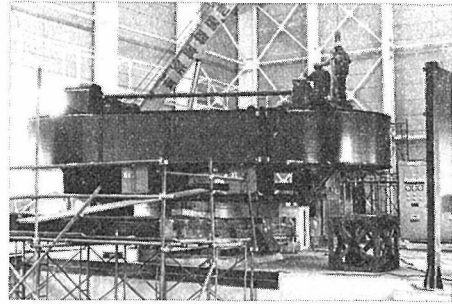


図16 線捲終了直後の3万トンプレスフレーム

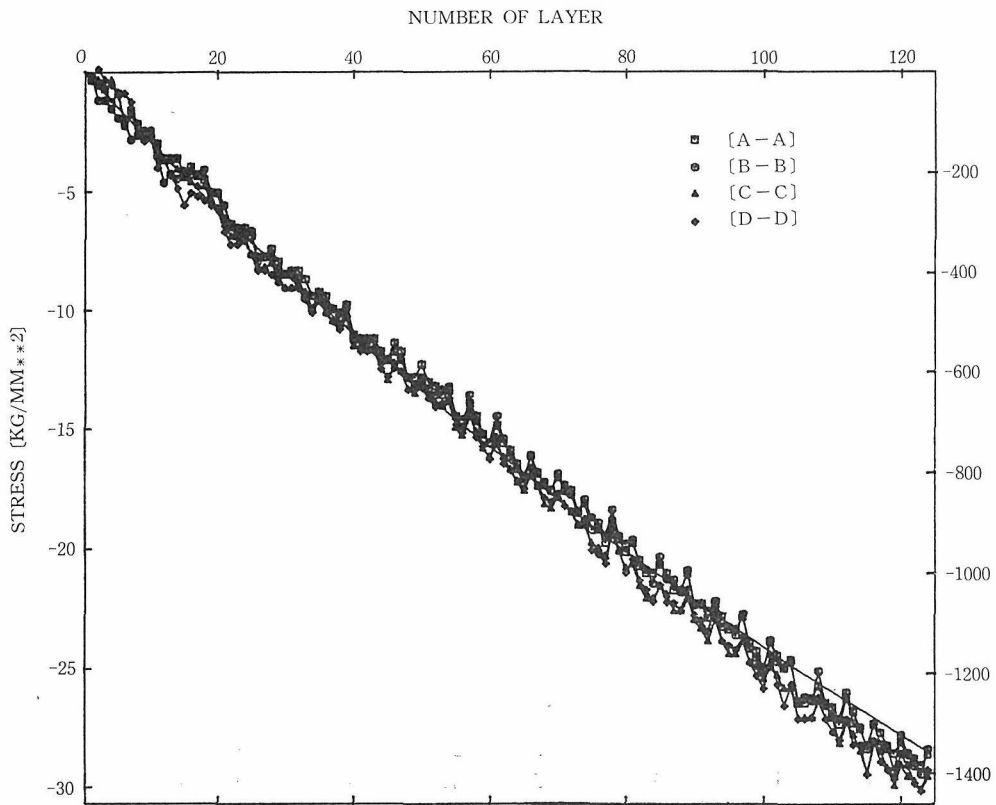


図17 線捲によりコラムに与えられた圧縮応力・歪 (定点間距離測定, 温度補正なし)

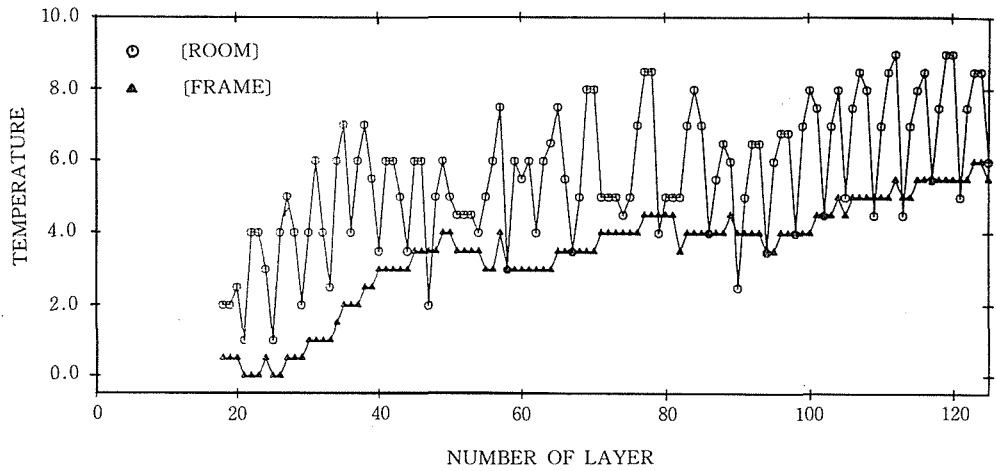


図18 各層線捲終了時の室温とフレーム温度

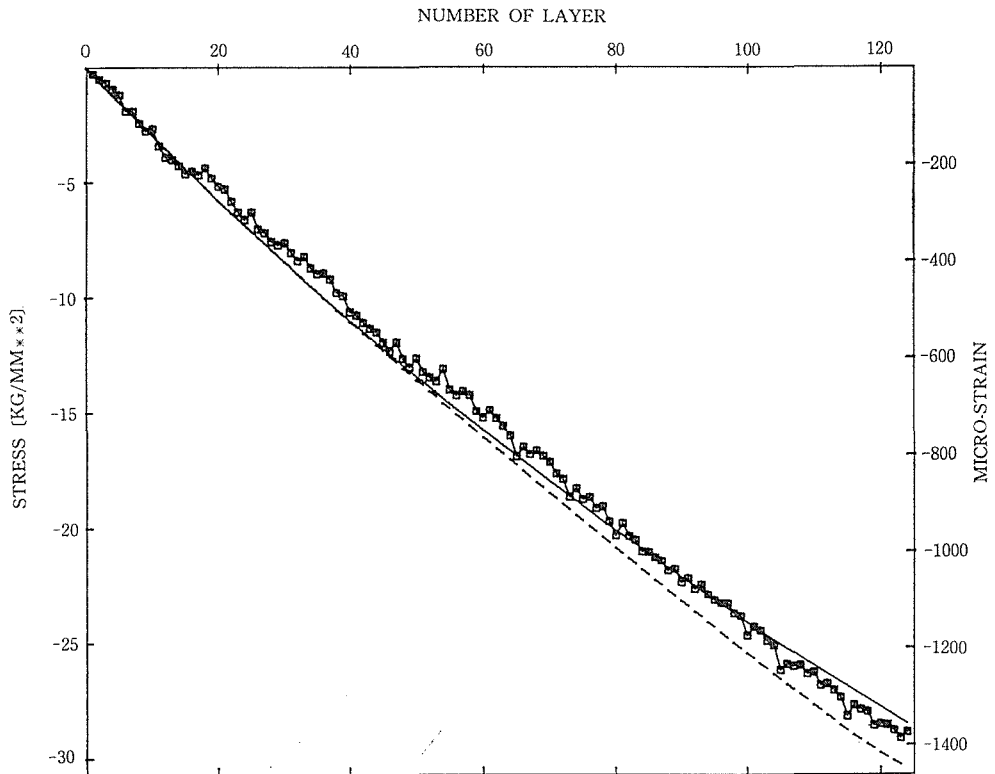


図19 線捲によるコラムに与えられた圧縮応力・歪 (温度補正後の4定点平均値)

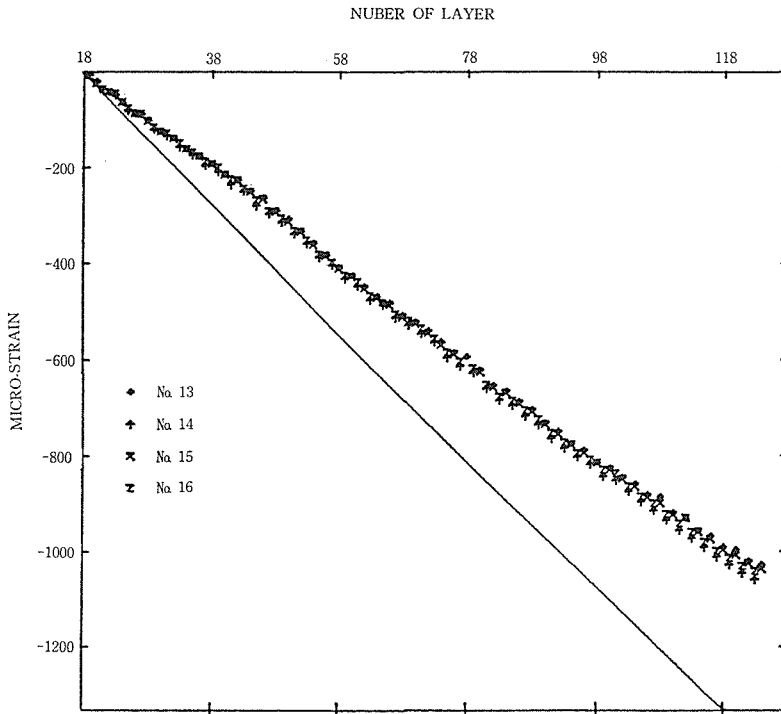


図20 線捲時，コラムに与えられた ε_y (a) No. 9~12，実線は有限要素法による計算値

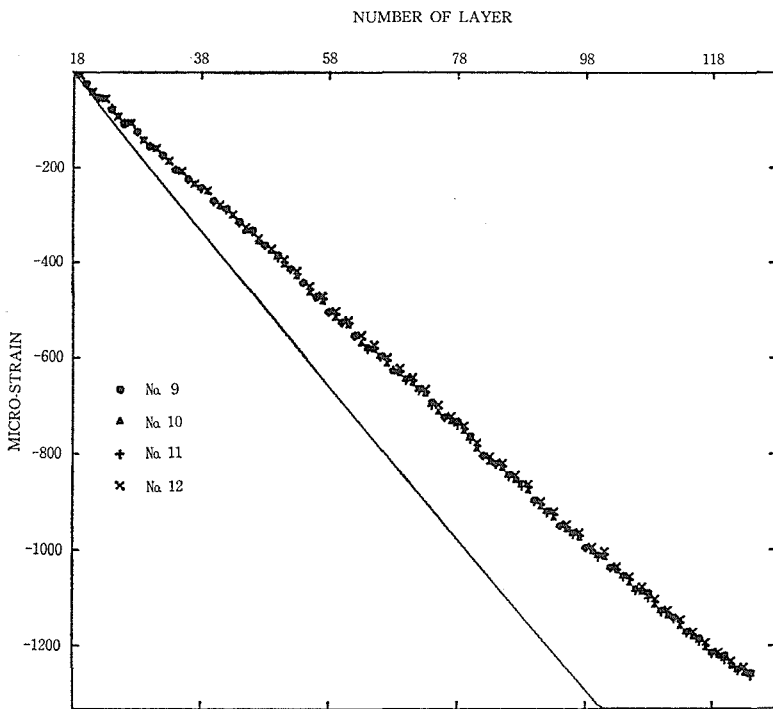


図20 (b) No. 9~12

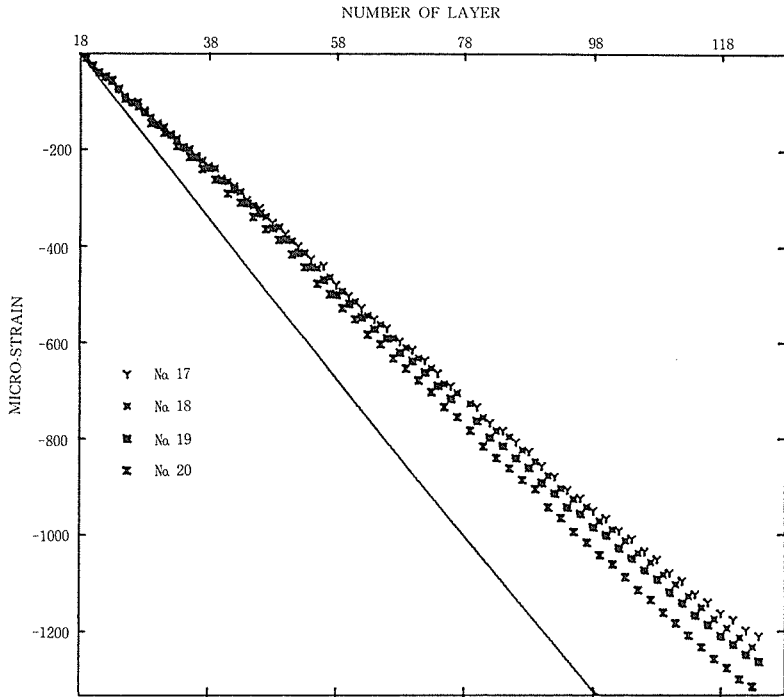


図20 (c) No. 17~30 の歪ゲージ

+B) の断面積を持つコラムに捲付けたとした近似式であり、実際はこの近似式より少いピアノ線張力で必要とする圧縮応力 σ_m を得ることができ

る。上記要領でプレスフレームを製作すると、分離荷重 $Q_m=39000$ トンのフレームにするには、線捲によりコラムに

$$\sigma_m = -\frac{Q_m}{2(A_c + B)} = -28.5 \text{ (kg/mm}^2\text{)}$$

の圧縮応力を貯えなければならない。これに対応する圧縮歪 ε_m はコラムのヤング率を $21,000 \text{ kg/mm}^2$ とすると、 $\varepsilon_m = -1355 \mu\epsilon$ となる。これを3万トンプレスフレームの線捲工事の条件とした。この場合、コラム長が 3800 mm なので、コラムの圧縮量は 5.15 mm と計算される。

3.4.2 線捲工事

3.4.1で設定した線捲条件が満足されるように、次のような工事要領で線捲工事を行った。

幅 6 mm 、厚み 1.5 mm のピアノ線を1層あたり148列、有効列数142で、124層以下に示す張力で捲付けることとする。即ち、1~20層： 120 kg/mm^2 ；21~36層： 115 kg/mm^2 ；37~56層： 110 kg/mm^2 ；57~78層： 105 kg/mm^2 ，79~103層： 100

kg/mm^2 ；104~124層： 95 kg/mm^2 。この条件で線捲した場合、コラムに貯えられる圧縮応力・歪を平均応力法で計算すると、図12に示すようになる。これから、本プレスフレームの条件である $\sigma_m = -28.5 \text{ kg/mm}^2$ 、 $\varepsilon_m = -1355 \mu\epsilon$ の圧縮応力・歪が得られることが確かめられる。尚、捲付張力が内側層ほど大きいのは、線捲終了時に線捲部の応力を一定にするためである。但し、使用する線捲機の張力制御精度が $\pm 5\%$ 程度を考慮し、設定張力は、 5 kg/mm^2 おきにした。図13に線捲終了時における捲線部の応力を捲付張力とともに示す。

線捲により所定の圧縮応力がコラムに与えられているかどうかをモニターすることは重要である。この為、図14に示すように左右コラムの前後面中央付近に定点 A, A' ； B, B' ； C, C' ； D, D' を設け、相対する2定点間の距離の変化から圧縮量を直接測定することにした。尚、各定点は、コラム内面より 250 mm ($X = \pm 1450$) にあり各定点間距離は約 1200 mm である。

これを $10 \mu\text{m}$ まで測定できるインサイド・マイクロメータで1層ごとに測定し、圧縮歪を求め図12に示す計算値と比較した。21層目以降において、両者に $\pm 5\%$ 以上の差が出た場合は捲付張力を5

%増減させ、以後の圧縮歪を計算値と合わせることにした。

また線巻によるフレームの変形を知り、有限要素法からの計算値と比較する為、上下ヨーク間距離、左右コラム間距離を測定することにした。更に、できるだけ多くの点に歪ゲージを貼付し、歪量の測定も行った。ただ17層までは歪測定器が正常に作動せず測定できなかった。表2、表3に図14で示す座標系を用いてこれら測定点の位置を示しておく。尚、表3でNo. 21~28の歪ゲージは、20層目より測定が開始された。

以上の要領で線巻工事を開始したが、図12に示す圧縮応力を得るため、実際の工事ではピアノ線張力設定は次のように変更された。1~21層：120 kg/mm²、22~115層：115kg/mm²、116層：110 kg/mm²、117~118層：105kg/mm²、119~120層：100kg/mm²、121~122層：95kg/mm²、123層：90kg/mm²、124層：80kg/mm²。

線巻は、回転速度約1.4rpmで1日3ないし4層の巻付けがなされた。1層あたりの平均列数は、147.5列であった。また使用したピアノ線1ロットは200~300kgであり、1~1.5層で1ロットを使い切り、溶接により次のロットに移った。溶接部前後3列は張力を50kg/mm²におとした。また上下折返し部も2列程度張力を50kg/mm²におとした。

図15に実際に設定されたピアノ線張力で計算されたコラム圧縮応力とヨーク面圧を示す。このヨーク面圧を有限要素法計算の外力とした。

線巻終了後、ピアノ線最終端をボルトで固定し、最外層に防錆材を塗布した。この状態のフレームを図16に示す。その後、気密を保つ為にフレーム外周にカバーを取付けた。

3.4.3 線巻結果

図17に定点間距離測定から得られたコラム圧縮量の生データを示す。得られたデータは鋸刃状の

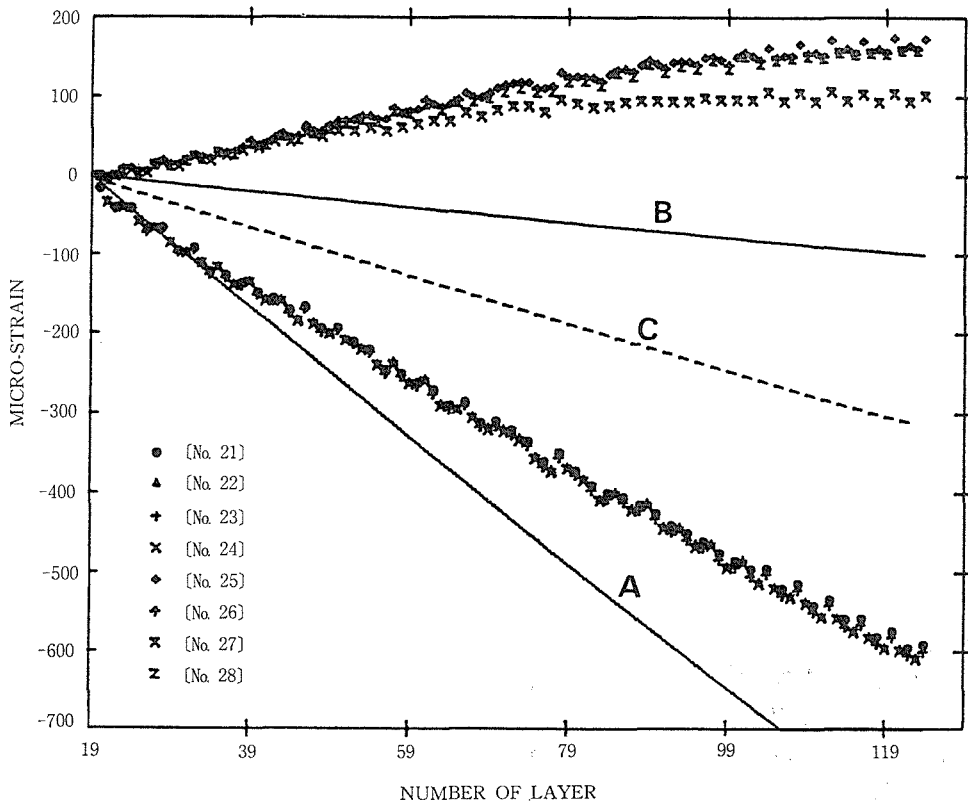


図21 ヨークのピアノ線巻付面における ϵ_x と ϵ_y
 ϵ_x : No. 21~24, ϵ_y : No. 25~28
 A, B: 有限要素法, C: 中実円板を仮定した計算値

系統的なばらつきが認められる。

線捲は通常朝9時頃から夕方5時過ぎまで、1日あたり3層ないし4層捲かれた。コラム圧縮値は、その日の最終線捲直後に測定したものに對し、翌日工事開始前に測定した量は大幅に低下し、1~3層前の状態に戻ってしまった。しかし、その日の数層の線捲で得られる圧縮量は計算値よりはるかに大きくなり、全体として鋸刃状に波うちながら計算値に従った。

この現象は、プレスフレームと測定に使用したインサイドマイクロメーターの温度が異なることに帰因する。即ち、フレームの温度は、熱容量が大きいため一日中ほとんど変化しない。一方日中の部屋の温度は、線捲が厳寒の2月の暖房のない場所で行われたにもかかわらずフレームより2、3度高くなる。測定器は室温とほぼ同温度にあるから、測定器からみるとフレームは熱収縮分だけ縮んで見えることになる。フレームの熱膨張率は

$11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ なので、温度差が 1°C あると約1層分の圧縮量が見掛け上でることになる。同様の現象は、ヨーク間距離やコラム間距離の測定にも見られるので、18層目よりフレーム温度と室温を測定し、寸法測定はすべて温度補正をすることにした。図18に各層の線捲終了時の両者の温度を示す。

図19は、図17で示した生データに温度補正をし、平均値をプロットしたものである。ここで実線は図12で示した圧縮曲線であり、また点線は実際に実施した線捲条件で再計算したもので図15で示したものである。この図から、温度補正を行ってもコラム圧縮量は設定値を越えており、この線捲により分離荷重39,000トンのプレスフレームの製作を確めることができる。ただ計算値と比較すると、実測された圧縮量は4%程度少なかった。しかし線捲機の張力制御精度が $\pm 5\%$ であることを考えると、両者は非常に良く一致したと言え

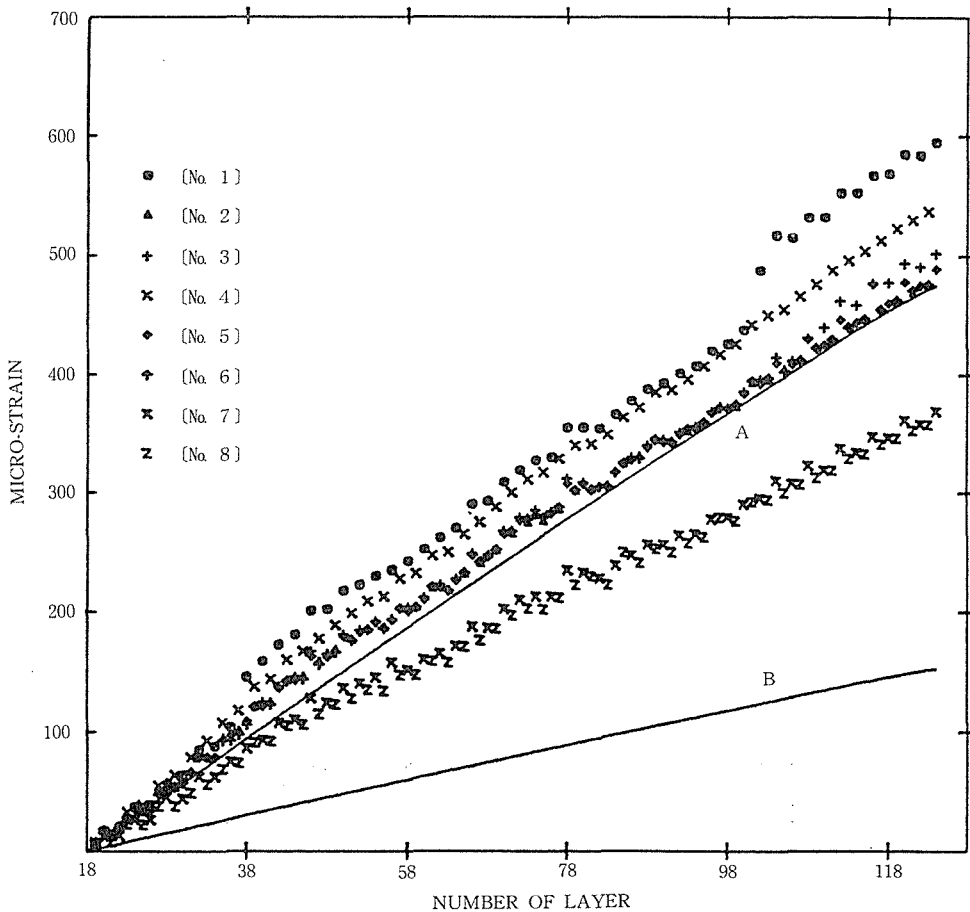


図22 ヨーク底面における ϵ_X 、(実線は有限要素法による計算値)

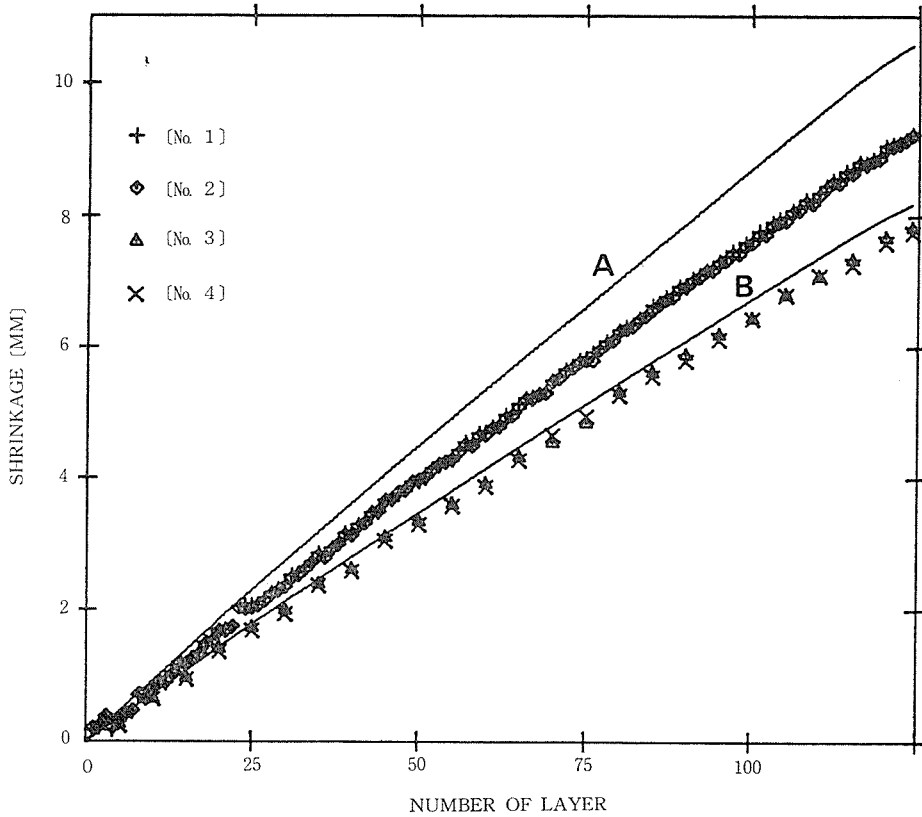


図23 線捲による上下ヨーク間距離の収縮
No. 1, 2: 中心部, No. 3, 4: 側面部, 実線は有限要素法による計算値

表4 仕様・性能

プレス部分	可動テーブル	幅3,300mm, 奥行2,200, 厚500mm
型式	線捲式単動油圧プレス	プラテン
プレス推力	3万トン	上下1対, 径2,000mm, 厚300mm
プレス重量	230トン(内フレーム重量160トン)	FB120高圧装置
プレス寸法	幅3,800mm 奥行2,200mm 高さ7,600mm	発生圧力
プラテン間距離	8,800mm×コラム間距離2,400mm	加圧空間
メインラム	ラム径1,400mm, ストローク 200mm	シリンダー
サブラム	ラム径 240mm, ストローク1,000mm	内径120mm, 外径2,000mm, 厚み320mm
高圧ポンプ	最大油圧2000kg/cm ² , 吐出量3.2l/分	構成: コア, シム, 第I, 第II, 第III締付リング, 安全リング
低圧ポンプ	常用油圧 120kg/cm ² , 吐出量65l/分	アンビル
線捲条件	ピアノ線 幅6mm, 厚1.5mm平形線	先端径100mm, 外径1,200mm, 厚み350mm
ヨーク	張力 120~80kg/mm ² , 148列×124層	構成: コア, 第I, 第II締付リング
コラム	上下1対, 径3,800mm, 厚1,000mm半円形	加熱電源制御装置
	左右1対, 幅700mm, 奥行1,000mm, 高3,800mm	電気容量
		制御方式
		10V×5000A×50KVA
		SCR電力制御による2000°Cまでの
		定常加熱と電力積算制御による4000°Cまでの瞬間加熱を併用

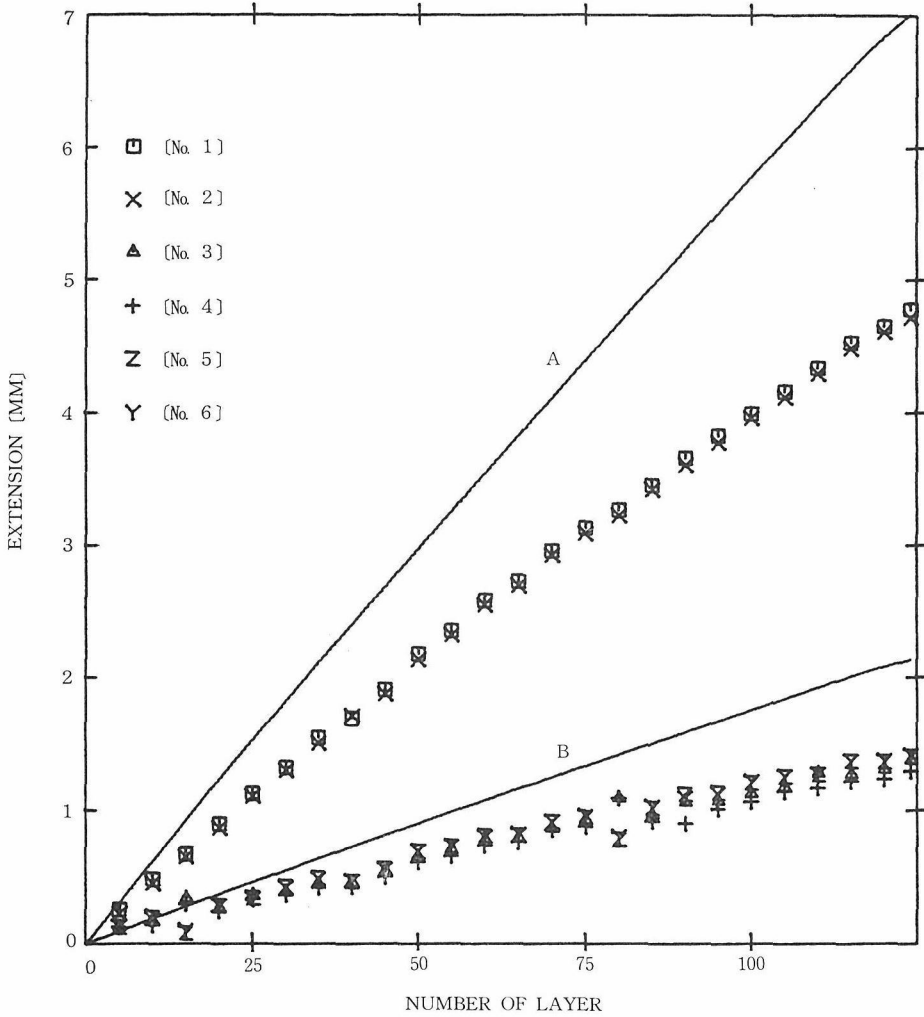


図24 線巻による左右コラム間の広がり
 No. 1~2 中央部, No. 3~6 端部, A, Bはそれらに対応する有限要素法の計算値

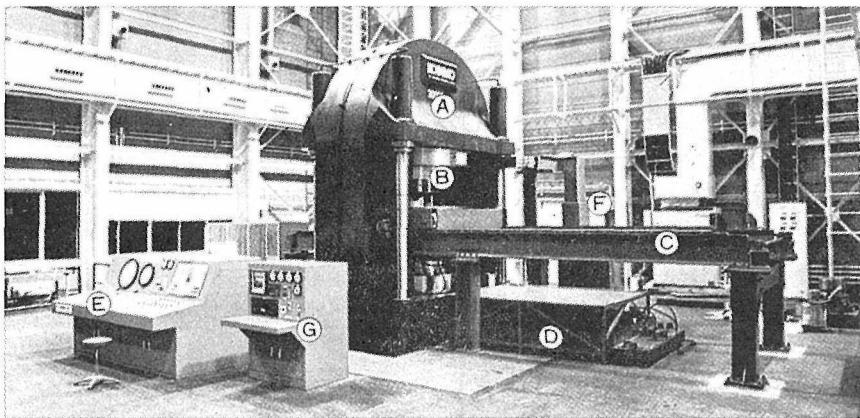


図25 3万トンプレス超高压力発生システム全景
 (a) 3万トンプレス本体, (b) FB120高圧装置, (c) シリンダー移動装置,
 (d) スパース及び移動装置, (e) 圧力制御盤, (f) 加熱電源, (g) 温度制御盤

る。

図20(a), (b), (c)にコラム上に貼付された歪ゲージの測定結果を示す。図で実線で示したのは有限要素法より得られた計算値である。

図20(a)は, No. 13~16の歪ゲージ, 即ち左右コラムの前・後面 ($Z=\pm 500$), 中央付近 ($X=\pm 1450, Y=0$) の歪データである。これら4点は応力的に等価のはずであり, 実測値も互いに極めて良く一致している。ただ歪量は, 計算値より25%も小さかった。

図20(b)は, No. 9~12の歪ゲージ, 即ち左右コラム内側面中央部 ($X=\pm 1200, Y=0$) の歪データであり, 図20(c)は, No. 17~20の歪ゲージ, 即ちコラム内側面だがヨークとの接合面近傍 ($X=\pm 1200, Y=\pm 1750$) での歪データである。これらの歪量は, 有限要素法でも予想されたように, コラム中央部のNo. 13~16よりも大きかった。ただこの場合も実測値は計算値より25%程度小さかった。また, 図20(c)に示すように, ヨーク接合面付近の等価な4点の歪量にやや大きなばらつきが認められた。

図21は, ヨーク上下側面 ($Z=\pm 500$) のピアノ線捲付面中央 ($X=0, Y=\pm 3600$) における X 方向 (No. 21~24), Y 方向 (No. 25~28) の歪データである。図で, 曲線 A, B は, 有限要素法から計算された $\varepsilon_x(=\varepsilon_\theta), \varepsilon_y(=\varepsilon_r)$ であり, 曲線 C はヨークを中実円板と仮定したときの歪値で, $\varepsilon_x(=\varepsilon_\theta)=\varepsilon_y(=\varepsilon_r)=-\frac{P}{E}(1-\nu)$ である。ここで, P, E, ν はそれぞれヨーク面圧, ヤング率, ポアソン比である。ヨーク底面端部が2本のコラムで支えられ, 中心部は開口になっている為, 有限要素法で得られる歪量は $|\varepsilon_x|>|\varepsilon_y|$ となり, その中間に曲線 C が入る。実測値も $|\varepsilon_x|>|\varepsilon_y|$ となったが, ε_x は, 有限要素法での計算値より圧縮量が少なかった。また ε_y は, 引張歪として観測された。

図22は, ヨーク底面 ($Y=\pm 1900$) における歪データであり, 引張歪として観測された。ここで, 曲線 A, B はそれぞれ有限要素法から計算されるヨーク中心 ($X=0$), コラム近傍 ($X=\pm 1150$) における歪値である。No. 1, 3はヨーク中心 ($X=0, Z=0$) における歪値で最も大きく, 次にヨーク中心の前後の点 ($X=0, Z=\pm 450$) におけるNo. 2, 3, 5, 6の歪値で, コラム側 ($X=\pm 1150, Z=$

0)におけるNo. 7, 8の歪が最も小さかった。これは定性的には有限要素法の計算結果と一致するが, 歪量は実測値の方が大きかった。また中心部と端部の歪の差は実測値の方がはるかに小さかった。

図23は, インサイドマイクロメーターを用いて上下ヨーク間距離を実測し収縮量を求めたものである。中心部 (No. 1, 2) の収縮量は9.2mm, 側面部 (No. 3, 4) も7.8mmに達した。これはコラム収縮量5.3mmよりはるかに大きくヨーク底面が凸に変型したことを示している。曲線 A, B は, No. 1, 2およびNo. 3, 4に対応する有限要素法の計算値であるが, 定性的に実測値と一致している。但しこの場合も収縮量だけでなく, 異なる2点間の差も計算値の方が大きかった。

図24に同じく左右コラム間の広がりを示す。 A, B は有限要素法の計算値で, 前者は中央部No. 1, 2に対応し, 後者は端部No. 3~6に対応する。実測値, 計算値とも中心部がより大きく広がっていることがわかる。この場合も計算値の方が実測値より大きかった。

以上の結果から, 線捲によるフレームの変位及び歪は図10(a), (b)に示した有限要素法の計算結果と定性的に一致すると言える。ただ定量的には必ずしも一致せず, ヨーク底面やコラムの変位およびコラムの歪分布は実測値の方が小さかった。この原因として, 本計算ではコラムとヨークを一体と仮定したこと, 平面応力を仮定したこと等が考えられる。その為より精度良く計算するには, 三次元問題としかつコラムとヨークの境界条件を考慮に入れる必要がある。

3.4.4 まとめ

3万トンプレスフレームが完成し, 所定場所に据付けられた。線捲工事で生じた上下ヨーク底面のたわみを修正後, メインシリンダー, サブシリンダー, 可動テーブル, プラテン等主要部品の取付を行った。続いて, FB120型高圧装置, シリンダー移動装置, スペーサー移動装置, 圧力制御盤, 加熱電源制御装置等を導入し, 3万トンプレスを主体とした大容量超高压力発生システムを完成させることができた。図25に本システムの全景を示す。

尚, 本システムの概略仕様を表4に示しておく。

3.5 線巻き技術の応用

3.5.1 目的

線巻き技術はプレスフレームのみならず、高压容器に対して広範囲に应用可能である。すでに我々は超高压シリンダーに対しても線巻き技術を適用する準備を行っている。ここではこのような応用の一端として、静水圧粉末成形装置 (CIP装置) を試作しSiC系セラミックスの機械的強度におよぼす成形圧力の効果について実験を行うことを目的とした。

3.5.2 線巻き式 CIP の設計試作

(1) シリンダー部分の設計

試作した CIP装置は 50mm^φ×100mm 程度の有効部分を持ち、最高圧力 2.5GPa が可能な設計とし、線巻きシリンダーにさらに内側スリーブを圧

入する形式とした。図26は試作した CIP装置の概略である。まずフランジ型のリング(2)にピアノ線を巻き、リングの内側を圧縮応力状態にしてシリンダーコア(1)を圧入する。図27は線巻き時、およびシリンダーコア圧入時の概略応力を無限円筒近似で求めたものである。

線巻きは 4×1mm線を平均85kg/mm²張力で行った。使用した線巻き機は1号機で図28のような配置により線長をなるべくとった。(約6m)線巻層の幅は242mmで一層60巻きを目標とした。なお巻線層数は80とした。線巻き応力が計算通り加わっていることは各層線巻き時に内径歪みを独立に4点測定してチェックした。線巻き終了後シリンダーを約800tonで圧入した。

(2) ピストンパッキング部分の設計

ピストンシール形式は図26に示すように Bridg-

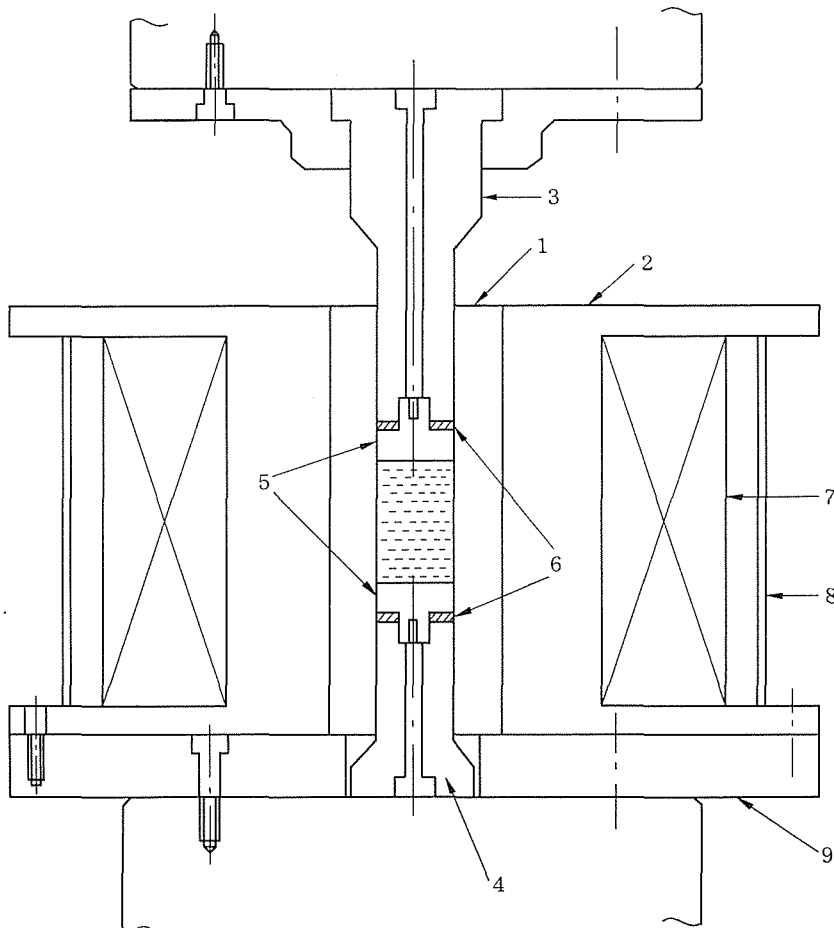


図26 試作したCIP装置

1. シリンダーコア, 2. リング, 3. 上ピストン, 4. 下ピストン, 5. キノコプラグ,
6. ガasket, 7. ピアノ線, 8. カバー, 9. スペーサー

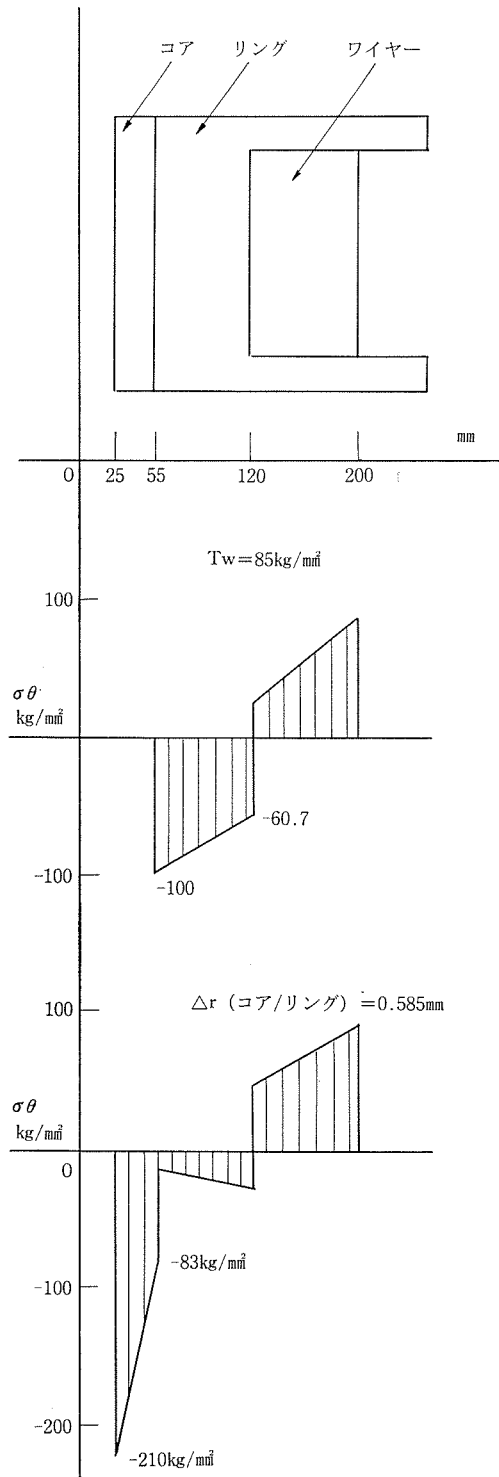


図27 CIP装置の応力分布
 (線張力 $T_w = 85 \text{ kg/mm}^2$, コア/リング $\Delta r = 0.585 \text{ mm}$)

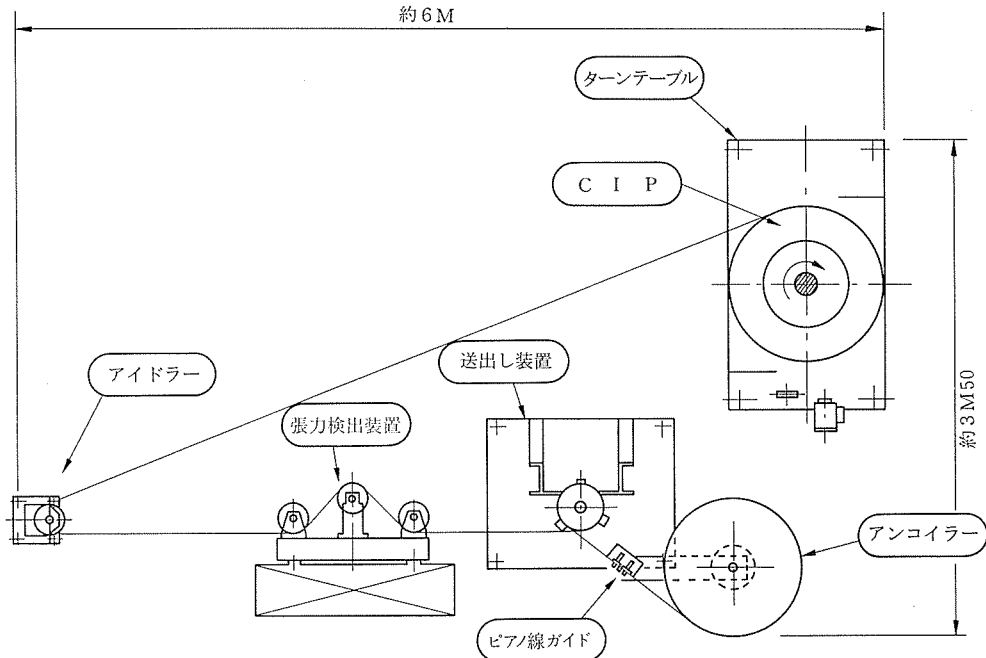


図28 CIP装置線巻工事レイアウト

man型とし、図29に例を示すようにいくつかの形状について有限要素法により解析した。キノコ型のパッキンおさえの形状材質が重要な因子で、定性的にいうならばキノコの柄の径を傘に対して大きく、すなわち d/D を大きくすると、柄に大きな σ_z が加わり柄がちぎれる所謂ピンチオフ型の破壊が起りやすい。また傘の厚さがうすいと大きな σ_z が加わり、同様ピンチオフが起りやすい。また柄と傘の接点の R 部の曲率 ρ も大きな因子で、近似的には H/d が大きく、 ρ/d も大きいほど応力集中係数が小さくなり σ_z の分布もゆるやかになる。最終的には $H/d=2$ 、 $d=15.0\text{mm}$ 、 $\rho/d=0.2$ とした。また材質としては高張力を重視してマルエイジング鋼を用いた。

シール部はポリアセタール / リン青銅のバックアップリングにショア硬度92のニトリルゴムリングを組合せた。これによって 1.5GPa まではピンチオフもなく、多数回加圧してもシールの損耗もほとんどなかった。図30の写真は試作したCIP装置の概要である。

3.5.3 SiC焼結体強さにおよぼすCIP成形圧の効果

セラミックスの強さは内在するポア、介在物などの欠陥の形状、サイズに支配されるから、CIP

によって成形物のポアを均質化し、かつそのサイズを縮小させるとポアに寄因する欠陥は均質化され、強度分布のバラツキも減少することが期待できる。CIP成形は一般に所要有機系バインダー量が少なく、成形体密度、強度は共に高い。成形速度がおそいので多量生産品には不向きな点があるが、大型少量多種品種でかつ成形体加工が必要なものには好適である。

従来各種セラミックス粉末のCIP成形において、必要成形圧力は焼結体の密度を基準に考えられていたケースが多い、この観点に立つかぎり、一般に成形圧は低目で十分で高々 0.1GPa (100MPa)程度であった。しかし、成形体に存在する特に大きなポアを縮小させて均質化する目的にはこの程度で十分とは必ずしもいえない。勿論、成形体のポアを均質化するだけが目的ならば、CIPが最適かどうかは問題があり、時には鋳込成形の方が良い場合もあるが、成形体のポアの均質化と成形体強度の両面で評価した場合はCIP法が有望となる。

以上の観点からCIP法の成形圧を大きくした場合どのような結果になるかは興味ある点である。 βSiC 粉末 ($0.28\mu\text{m}$ 径、イビデン製) に対して 0.6% ボロン (アモルファス、Starck製) と 1.25% 炭

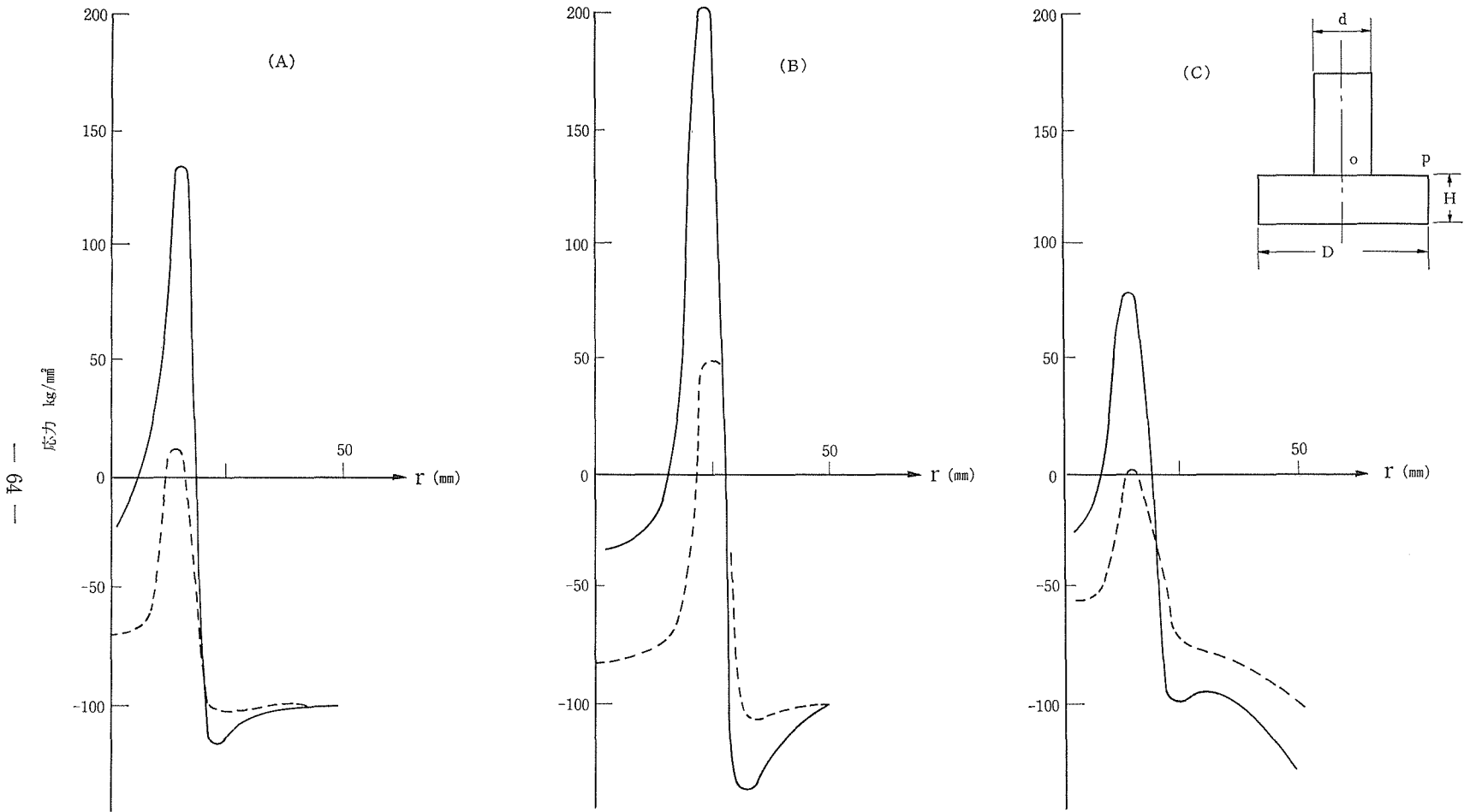


図29 キノコプラグのパッキング側 (OP面上) に生じる応力の r 方向分布 (内圧100kg/mm²発生時)
 (A) D=50, d=15, (B) D=50, d=25, H=15, (C) D=50, d=15, H=30(mm) のプラグ, 実線は σ_z , 点線は σ_r ($\approx \sigma_{\theta}$) を表わす

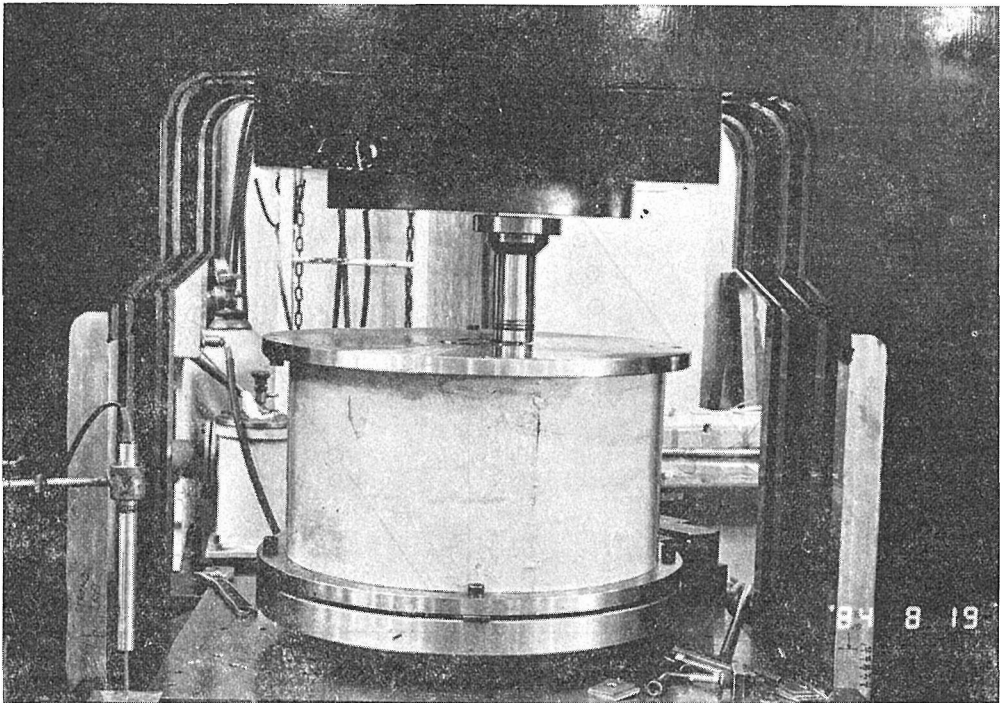


図30 試作した線巻式CIP装置

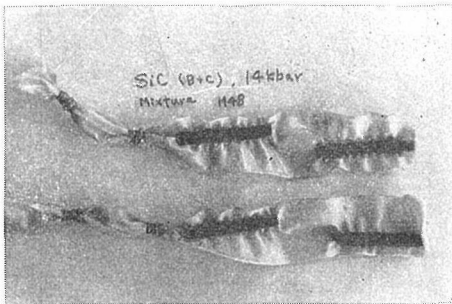


図31 CIP成形されたSiC試験片

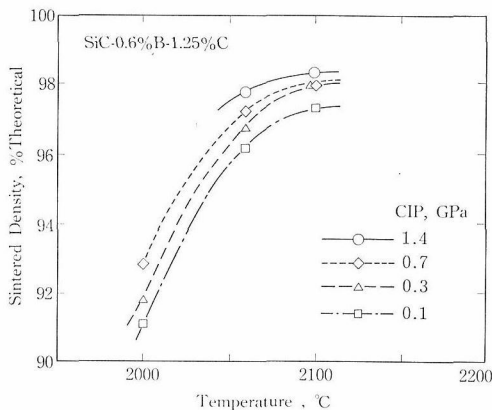


図32 SiC焼結体の焼成密度

素（石炭ピッチ）を振動ミルで、ベンゼンを媒体として混合し、金型で予備成形（20MP_a）した後CIP成形して6×4×45mmの試験片を作製した。（図31）これらは1気圧アルゴンで2000~2100°C、10分間焼成した。焼結体は*500ダイヤモンド砥石で仕上げて4×4×40mmの試験片としスパン間距離30mm、10mm、クロスヘッド速度0.5mm/min、室温で4点曲げ強度を測定した。同時にアルキメデス法で密度測定、SEMで組織観察を行った。

図32は成形圧力を変化させた場合の焼結体相対密度を示すもので、2100°C焼成では成形圧0.3GPa以上で密度差はほとんどない。しかしながら、ポアの分布をSEMで観察すると明瞭な差があり、成形圧の高いほどポアが少なくなり、かつ10μm以上のポアがほとんどなくなる。この傾向は成形圧0.7GPa以上で特に顕著である。

図33は各成形圧で処理して2100°Cで焼成した試料の4点曲げ強さのワイブル分布であり、成形圧が増加すると共にワイブル係数が顕著に大きくなっている。この原因の主なものが高圧CIP成形によるポア分布の改良にあると信じられる。高圧成形の真のメリットは未だ明らかではないが、今後対象材料を変えて同様の評価を行うことにより

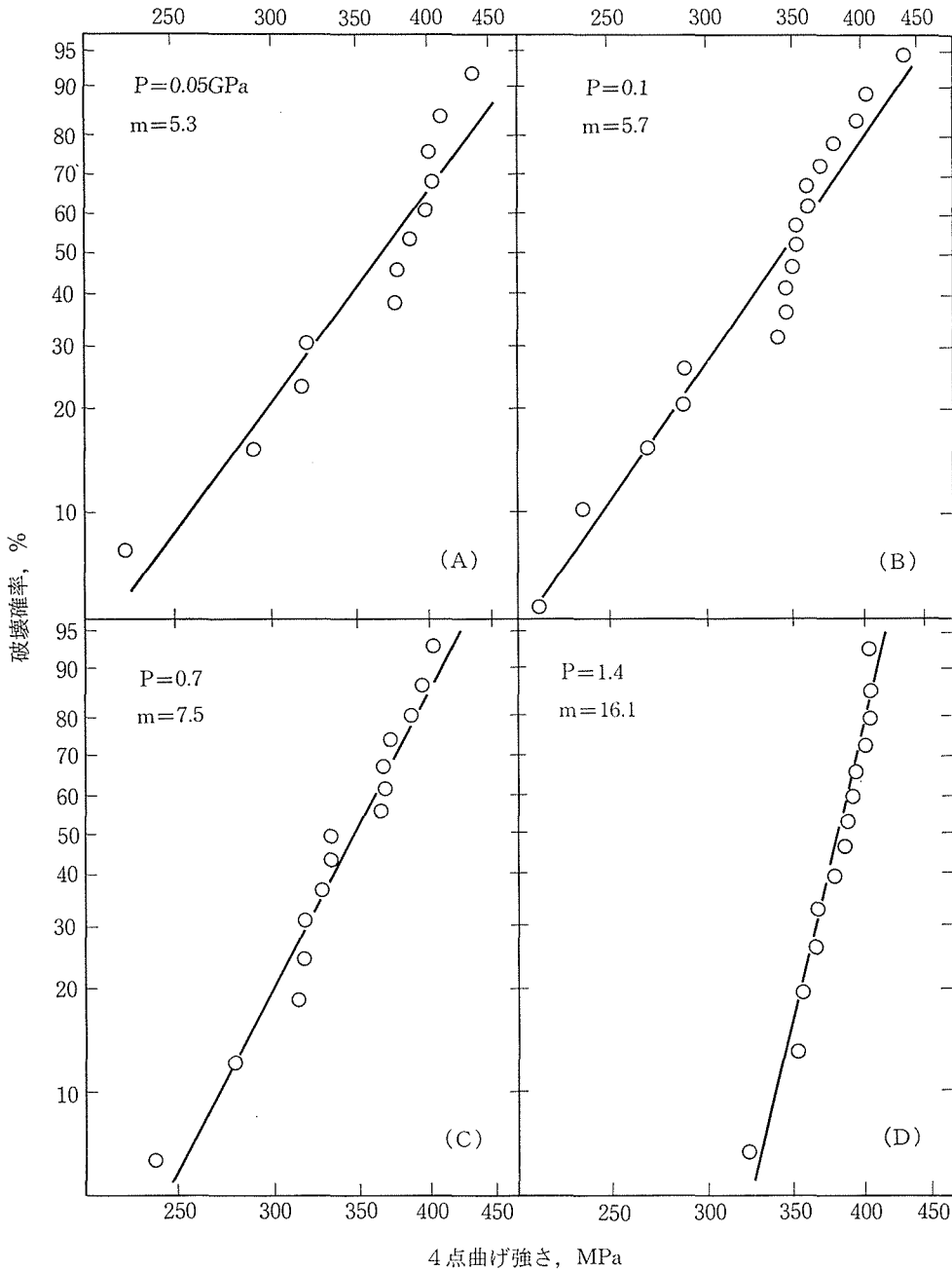


図33 SiC 焼結体の4点曲げ強さワインブル分布 (2100°焼成, CIP圧力0.05~1.4GPa)

さらに発展が期待できる。

線捲き技術を適用すれば、まったく圧入なしに1.5GPa程度のCIPシリンダーを設計することは容易であり、かつ製作も簡単で、大型化もできコストも安いはずである。内外径比は約4程度で十分なことは図27を参照すれば明らかである。これはCIPシリンダーの軽量小型化につながり実際的な価値が大きい。線捲き技術の発展の一方向になり

得るものと考えられる。

参考文献

- 1) 吉川昌範, 原田和正, 鎌田庄造 「プレストレスト線捲圧縮プレスを試作およびその変形特性」 塑性と加工 18 (198) 539 (1977)
- 2) 三好俊郎, 白鳥正樹, 座古 勝, 坂田信二 「有限要素法」 実教出版 (1976)

4. 超高压下の計測システムに関する研究

4.1 放射光を使った高温高压実験

1. はじめに

高压下の状態を調べる手段としてX線回折によるものは最も直接的かつ基本的な方法であり、高压下の物性研究として古くからかつ勢力的に行われてきており、重要な基本データが蓄積されてきている。しかるに高压下のX線回折実験では常に回折強度の不足に悩まされており、初期の頃は一つのデータをとるのに数百時間かかることもめずらしくなかった。その後、高压装置の改良（マルチアンビル方式の採用ないしガスケットを用いたダイヤモンドアンビルセルによる圧力・温度の均一化等）、高感度検出器（PSPC、SSDなど）との組合せ、強力線源の採用など多くの試みが行われた結果、かなり良質のデータが得られるようになった。然し、常圧のものにくらべるとまだ多小

表1 ワーキンググループ(WG)、アドバイザーグループ(AG)メンバー

ワーキング・グループ メンバー

秋本 俊一	(東大物性研)	委員長
下村 理	(無機材研)	
八木 健彦	(物性研)	(現東北大金研)
山岡 信夫	(無機材研)	
若槻 雅男	(筑波大物質)	
福長 脩	(無機材研)	
辻 和彦	(東大物性研)	(現慶応理工)
川村 春樹	(金材研)	
青木 勝敏	(化技研)	
竹村 謙一	(名市大教養)	
浜谷 望	(阪大基礎工)	

アドバイザー・グループ メンバー

毛利 信男	(北大理)	(現東大物性研)
岩崎 博	(東北大金研)	
床次 正安	(東大理)	
熊沢 峰夫	(東大理)	
藤城 郁哉	(三重大工)	
遠藤 将一	(阪大基礎工)	
小野寺昭史	(阪大基礎工)	
藤井 保彦	(阪大基礎工)	
藤原 浩	(広大理)	

の遜色があり、さらに一層の工夫が必要であった。このような時期に我国でも放射光専用のストレージリングを建設しようという動きが具体的になってきた。放射光は通常の封入管に比べて3～4桁も強力でかつレーザなみの平行度を持つという触れこみに高压関係者は大きな期待をかけた。高エネルギー物理学研究に設置された放射光実験施設（通称 photon Factory、PFと略す）に高温高压実験装置を作るための会合が1979年秋に開かれ、同年の高压討論会においてワーキンググループが結成された(表1)。無機材研超高压力ステーションは元来高压下のX線回折実験を行っており、又、SSRLにおいての高压実験の経験もあったので、この装置の建設にあたりその装置の将来的重要性及び高エネルギー研と無機材研の近接性などの観点からグループの業務計画の一環としてとりあげ、ワーキンググループの一つの中心として計画段階から現在に至るまで活動してきている。以下に述べる放射光専用高温高压X線装置は一研究所レベルでできる物ではなく、全国の高压関係者の努力と熱意の結晶であり、又、放射光施設に高压装置の必要性を認めて装置建設に掛る経費を全額拠出した高エネルギー研の英断によるものである。その概要と現状について、その建設から実行にたずさわってきたという観点からここで報告する。

1979年11月に結成されたWGは早速活発な活動を行い、翌1980年2月にはグループとしての基本方針案をまとめ（通称グリーンパンフレット）関係者に配布した。この中ではマルチアンビルによる高温高压実験、ダイヤモンドアンビルを使った低温高压実験、一段軽ガス銃を用いた衝撃圧縮実験を3本の柱とし、それぞれの概略設計と期待できる成果についてまとめられた。さらに4月以降のWGにおいてこれら3本のうち、低温高压については技術的問題点は高压発生ではなく低温ゴニオメータの問題なので低温グループと協力して作業を進めること、又、衝撃圧縮については観測可

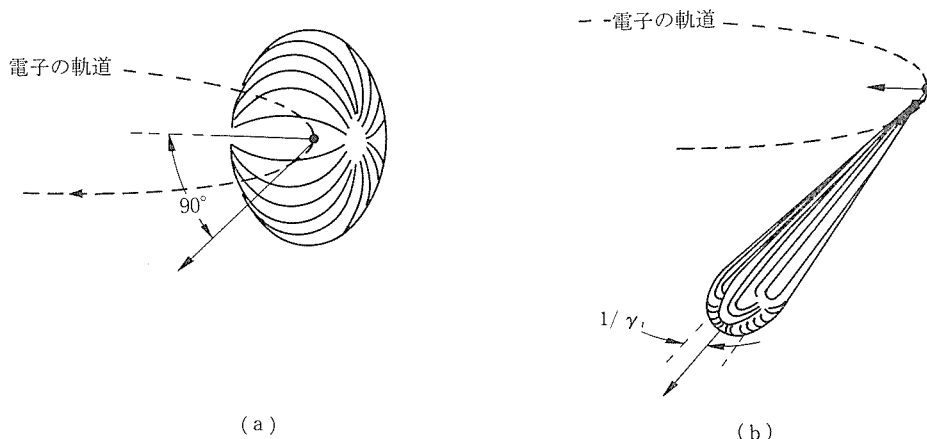


図1 円軌道を運動する電子から放射される電磁波の分布
 a) 低速電子の場合, b) 光速に近い場合 (菊田愷志, 日本結晶学会誌(第18巻)より)

能な時間が数十 μsec ときわめて短いために 偏向電磁石からの光では強度的にやや不安があるので将来より強い光が使えるようになった時点で再検討することとし, 高圧グループとしてはまず, マルチアンビルを用いた高温高圧X線装置を取り上げることにした. さらにこの線にそってより具体的な設計作業及び実験内容についての検討を重ね, 1981年2月に具体案及び放射光と高圧を組み合わせた実験の展望についてパンフレット(通称ピンクパンフレット)をまとめ関係者に配布した.

同年4月には具体案に基づいた予算案を作成し高工研に実験経費の資料として提出した. 1981年8月に高圧グループの計画に対しプレス架台及びゴニオメータは56年度に, プレス及び金型については57年度にその実行が認められたので, さらにWGで計画案の細目を練り最終の実行計画を提出した.

最終的にエレクトロニクス系を除くシステム全体が設置されたのは1983年1月で, 計画発案以来3年2ヶ月を要した. 購入に要した費用は約6000万円である. その後, 検出器を含むエレクトロニクス系も専用のものが備えられ, 序々にシステムとしての完成度を高めてきており, さらに専用のハッチが確保出来る用に努力している.

2. 放射光X線用高温高圧X線装置

2-1 放射光について

放射光(synchrotron Radiation, SRと略す)とは電子が加速されている場合に制動輻射により加

速度の接線方向に出す電磁波のことで電子のスピードが光速に近い場合は接線方向に幅の狭い領域に集中して放射される(図1). そのエネルギースペクトルは紫外からX線領域にかけて広く分布しており, かつ輝度が高いので実用性が非常に大きく, 世界的に米, 英, 独, ソ連等で専用のSRリングが稼働している. 我国ではVUV用リング(IN-SOR)が核研に作られ, さらにPF(2.5GeV), 電総研(0.7GeV), 分子研(0.7GeV)に作られた.

電子が加速される時, 制動輻射によって放射される光の性質をPFのパラメーター(円軌道半径8.66m, 加速電圧2.5GeV, 最大電流500mA)を使って表すと次のようになる.

1) 平行性

円軌道上の一点から出る光の発散角は, $1/\gamma = 0.511/E$ (GeV) と表され, $E=2.5\text{GeV}$ の時約0.2 mrad であるから平行性は非常に良い. 測定装置が置かれる光源から約20m離れた場所でのビームサイズは4mmである. 実際のビームの大きさはこれに取りだし口でのビームサイズ(縦2mm, 横3mm)を加味する必要がある.

2) 輝度・スペクトル分布

加速電圧2.5GeVの時, 偏向電磁石からでる光のスペクトルは $E=4\text{keV}$ に極大を持ち, それより高いエネルギー領域では急激に現象する形をしている. 実際に使えるエネルギーは E_c の5倍程度なので20keV程度である. 2.5GeV運転で6極ウィグラー($B=6\text{T}$)から出る光のスペクトルも同じ形をしているが, 全体にエネルギーが5倍程度

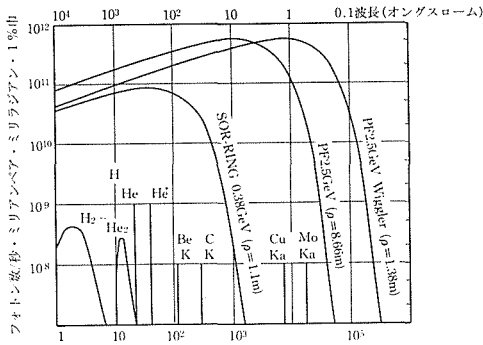


図2 放射光のエネルギースペクトル
(放射光実験施設要覧 1984年度版より)

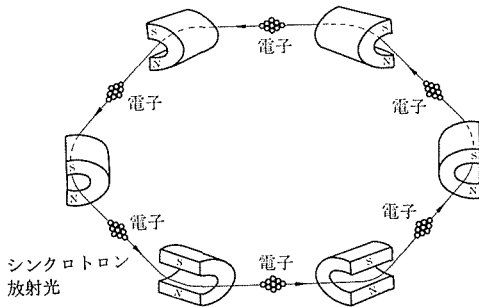


図3 ストレージリングの中をまわりながら放射光を出す電子
(放射光実験施設要覧 1984年度版より)

高い方にずれており100keV近くのX線まで使える。最大強度は共に約 10^{12} photon/sec/mA/mrad/1% bandwidth である(図2)。これを在来X線源と比較するのはそう簡単ではないが、偏向電磁石(2.5GeV)の場合と回転対陰極(Cu, 60keV, 200mA)の場合、特性線で約100倍(30keV領域)、白色成分で1000倍という見積りもある。

3) パルス性

電子はストレージリングの中に一様に分布しているのではなく、いくつかのかたまり(バンチ、一バンチの大きさは5—10cm)に分れている(図3)。PFの場合、一周160mのリングに1バンチから最高256バンチまでつめることができるので、周期が2MHz-500MHzのパルス光(パルス幅-0.2ns)になる。

2-2 上述のような放射光の特性を生かして次のような高温高压実験が行えることを想定し、装置設計の基本とした。

2-2-1 高輝度、高平行性の利用

1. 格子定数の精密決定

高輝度のX線の利用はそのまま検出光子数の増加につながる。それにより回折線の位置及び強度に対する統計誤差がおさえられ、又、一般的に反射強度の弱い広角反射線も使えるようになるので、格子定数決定精度が高くなる。従来、高压下で得られる粉末回折パターンの半値巾は常圧のものとはかなり大きい傾向があった。半値巾の広がりスリットなどの光学系によるものと、試料自身の温度・圧力分布によるものがあるが、いずれも回折線強度をかせぐためにやむを得ず半値巾が広がるような実験系をとっていた。そのために回折線が重なり合い、少し複雑な構造を持つ物質については解析が困難であった。高輝度線源を用いることにより、スリット系を絞り又、温度・圧力の均一な部分にのみX線を照射することができるようになるので、回折線の分離が良い回折パターンが得られるであろう。高品質のデータを解析することにより、面間隔測定精度が上がり、既知構造物質についてはより精密な圧縮曲線が求められるようになる。精密な圧縮曲線にはスピン転移まで反映してくるので、このようなデータの集積は状態方程式に関する理論的考察をより一層深いものにする。これは物質の結合様式とポテンシャルの関係を明確にすることは勿論であるが、一方では、現在まだ議論の余地がある30Pa以上の圧力領域での圧力スケール確立の上でも重要である。

未知構造決定の立場からは、今まで重なり合っていた回折線が分離することにより単位格子の決定が容易になると同時に信頼出来る強度データから原子座標が高い精度で求められる。このように測定精度の向上は得られる情報の精度をより良くするが、さらに今までデータはあるものの、充分解析されていない複雑な構造をもつ物質にまで測定対象が拡大される。

2. 相転移の動的観測

物質がある平衡状態から別の平衡状態に移るには、有限の時間を要する。相境界近傍の温度・圧力条件で遷移状態即ち非平衡状態にある物質の構造を時間分割測定で追跡することにより、転移の速度論的な取り扱いが可能になる。転移の進行度は両相の回折線強度の時間変化から計算されるが、転移進行度の時間依存性や転移速度の温度・

圧力依存性から、拡散などの輸送現象や核発生・成長が関与する巨視的な転移プロセスが推定できる。これは結晶構造組換えの微視的機構を解明するための重要な手がかりになる。また転移途中の各相の格子面間距離や格子定数を精密に測定することにより、転移に伴う結晶内の歪が観測できる。

時間分割法による動的観察は高温高圧合成の際の中間生成物の検出・確認にも適用できる。

今までに数多くの物質についての圧力-温度相図が求められているが、その中には速度論的な現象がからむために真の熱力学的平衡線が求まっていないものがある。温度ないし圧力ジャンプに伴う時間分割測定法により平衡線を求めることができるが、の時間間隔で秒オーダーにして十分な測定を行うにはSRが不可欠である。

3. 測定可能な温度・圧力領域の拡大

測定時間の短縮により、X線測定が行える温度・圧力領域を拡大することが出来る。

現在高圧X線装置の温度・圧力は、熱電対の劣化、ヒーターの変形、試料と圧力媒体との反応、熱伝導によるアンピルの温度上昇、ガスケットの流動等によって制限されている。測定時間の短縮はこれらの制限をかなり緩和するので、より高い温度・圧力領域での圧縮曲線の測定や未知構造の回折パターンの測定等が行える。これは測定精度の向上による精度の向上と相まって、種々の観点に立って物質群を選択した場合、その群の内容が豊富になることを意味している。

4. 対象物質の拡大

高輝度線源の利用は、加圧される試料容積が小さいために従来は比較的困難であった原子散乱能の小さい軽元素化合物や反射強度が結晶より1桁以上弱い非晶質物質、液体の測定を容易にするであろう。軽元素化合物(硼化物、窒化物、酸化物等)の中には優れた機械的、磁氣的及び耐蝕性に優れた金属材料や、電気的特性の良い半導体材料として有望視されているものである。いずれの場合にも物質創成の観点から高圧下の構造解析が望まれている。又、有機高分子を骨格とする新しい超伝導機構の解明のために、その高圧下の振舞いが重要視されている。高温・高圧下の液体-液体相転移は物性的にも地球物理的にも非常に興味ある研究対象である。

2-2-2 連続スペクトルの利用

2-1 EXAFS, XANES

EXAFSはX線を吸収する特定の原子のまわりの原子配置(結合距離及び配位数)を知る手段として有名であり、高圧下の実験に適用すると、非晶質液体の高圧下の挙動、複雑な物質の局所圧縮率などが調べられる。又高圧未知構造の解明の補助手段としても使える。

一方、構造既知の場合、光電子ポテンシャルの位相シフトに対するTransferabilityの検討、およびこの位相シフトからポテンシャルの圧力依存性についての情報を得ることができる。この種の圧力効果に対しては今まで全く実験がなく興味ある結果が期待され、又、EXAFSそのものの基礎づけに大いに役立つ。

いわゆるEXAFS領域は原子構造を反映しているのに対し、吸収端前後50eVのスペクトル(XANES; X-ray Absorption Near Edge structure)は電子構造を反映している。このスペクトルの観測により、今まで行われたことのない内核準位の圧力変化や電子遷移の研究が期待できる。

2-2 異常散乱を利用した回折

2種以上の元素からなる物質に対して、一つの原子の吸収端に等しいエネルギーのX線を使って回折パターンをとると、その特定原子については異常散乱のために原子散乱因子が変化するので、通常とは異なる強度分布をもった回折パターンが得られる。すなわち、同じ構造に対して異常分散を利用することにより2つ以上の回折パターンが得られるので、原子位置の決定が容易になる。

従ってこの方法は合金の秩序-無秩序転移や非晶質・液体の構造についての知見を与えるのみならず

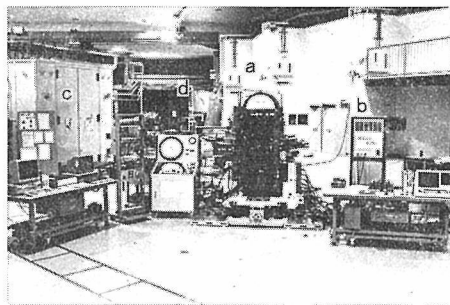


図4 実験ハッチの外に並べられたMAX80システム
a) 機械部, b) 機械部制御系, c) データ収集, 処理系, d) 油圧制御系

らず、高压未知構造決定の補助手段ともなり得る。

2-3 装置の概要

2年間にわたるWGの検討の結果完成した放射光専用高温高压X線装置は Multi Anvil type X-ray system designed in 1980 (MAX80) と名付けられた。図4に実験ハッチの外に並べられたMAX80システムの写真を示す。構成としては i) 機械系, ii) 機械部制御系, iii) データ収集系, iv) データ処理系から成っている。

i) 機械系

機械系は a) 高压金型, b) プレス, c) 光学系, d) プレス架台で構成されている(図5. a, b, c, d)。

a) 高压金型

高压金型としては神戸製鋼所製のD I A10型キュービックアンビル式を採択した。D I A式金型は我国で開発された優れたマルチアンビル型金型の一つで、国内に数多くの実績を持っている。とりわけX線測定用としての機能にすぐれており、神鋼浅田研、広島大、日立中研、名古屋大、物性研等で封入管ないし回転対陰極管と組み合わせて用いられており、技術的蓄積も大きいのでPFのように共同利用実験施設で行うには最も適している。通常X線測定用としてはアンビル先端に6mmを標準サイズとして用いるD I A6が使われるが、次の理由からアンビルサイズは6mmを標準とし金型は10mm用の変形D I A10とした。従来のD I A6型で最高負荷まで加圧すると金型が変形している様子があり、6個のアンビルが同期して進むことに対して障害なる事を懸念して一回り大きくした。又、従来6mmアンビルの直径は25mmであるが、マッシュサポートを十分にきかせるには30mm程度あったほうがよい。しかしこの径では標準のD I A6型には取り付けられない。さらに近い将来焼結ダイヤモンドアンビルができた場合に50万気圧を超える圧力発生が可能になるが、その場合に必要な荷重がD I A6の3倍近くになるのでそれに備えた。

D I A型キュービックアンビル金型は図6(a, b, c)に示すように先端約6mm程度のアンビル6個で立方体の形をした試料を加圧するものであり、うち二つはそれぞれ上下の金型に取り付けられている。残りの4個は上下の金型の側面の45度

の斜面に置かれているので金型が一軸プレスにはさまれて加圧されると横の4個のアンビルも同期して中心に移動する。従って操作性が極めて良くかつかなり静水圧性の良い圧力が発生できる。又アンビルにはさまれた立方体の圧媒体の中心に対し、X線は面対角線の方向に水平に入射して試料にあたり、回折されたX線は反対側のエッジから取出すことができるのでX線測定が容易に行える(図7)。但しX線取り出し口は水平な入射に対し上下35度であり左右はほとんど0度(正確には2度程度)であるので取り扱える試料は粉末である。4個のアンビルブロックは摩擦を減らすためと電氣的絶縁を取るために0.5mmのテフロンシートでカバーされている。但しテフロンだけではピンホール等のために絶縁が破れる事がよくあるのでテフロンシートとアンビルブロックの間にトレーシングペーパー(50 μ)がはさまれている。上下のアンビルもそれぞれプレスに対して絶縁されている。高温実験を長時間行う時にアンビルの温度が上昇するのを防せぐために水冷用の穴が4個のアンビルブロックにあけてあり、上下のブロックにはブロックと金型台の間に溝がつけてある。

現在アンビルは先端のサイズが3mm, 4mm, 6mmのものが使われており、さらに多段式や、温度・圧力勾配の少ない実験のために12mmのものも用意されている。

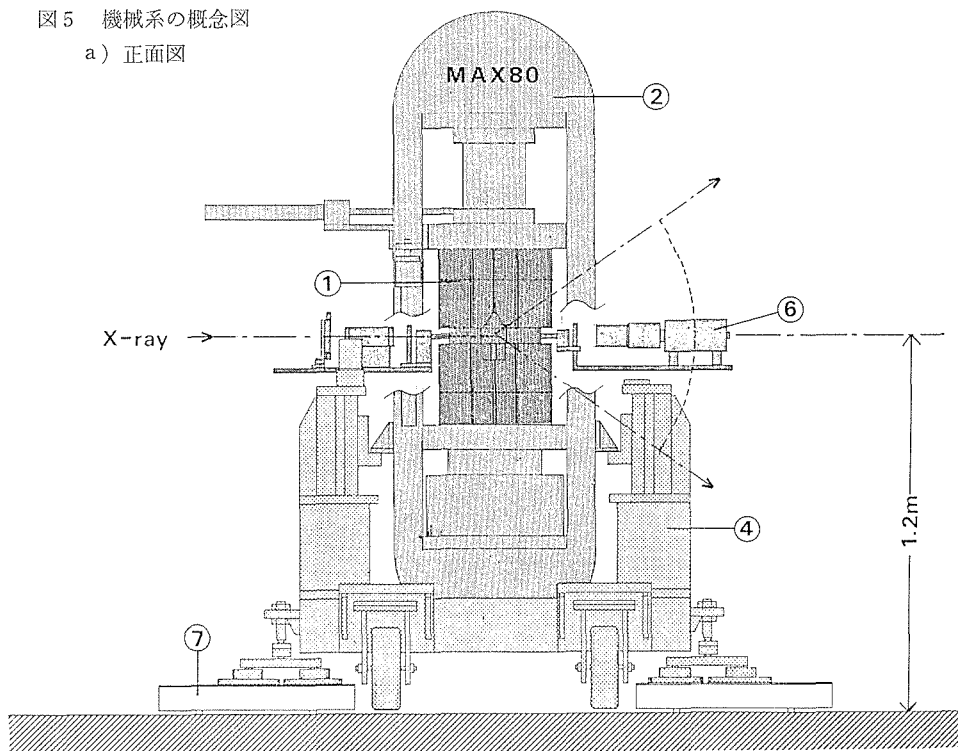
b) プレス

金型を駆動するプレスはD I A10に対応して推力を500トンとした。従来高压X線用のプレスは実験室の床に固定され、ゴニオメータ、検出器、X線源をそれに対して微調していた。しかしPFではプレス及びゴニオメータの方を動かさなければならない。そのためにプレスの軽量化を計る必要があり線巻方式を採用した。X線測定のために構造上4本柱方式をとることが望ましかったので線巻二重フレーム式とした。この方式の採用により重量は通常の柱形式のもの約半分(3トン)になった。1mm \times 4mmのピアノ線を36cm²の面積に最初は80kg/cm²、最後は38kg/cm²平均で約45kg/cm²で巻いたので全体の張力としては640tonとなった。この数字は500トンとしてはやや安全係数が小さいが、当時はまだ線巻プレスの初期の頃であったので致し方ない点もある。

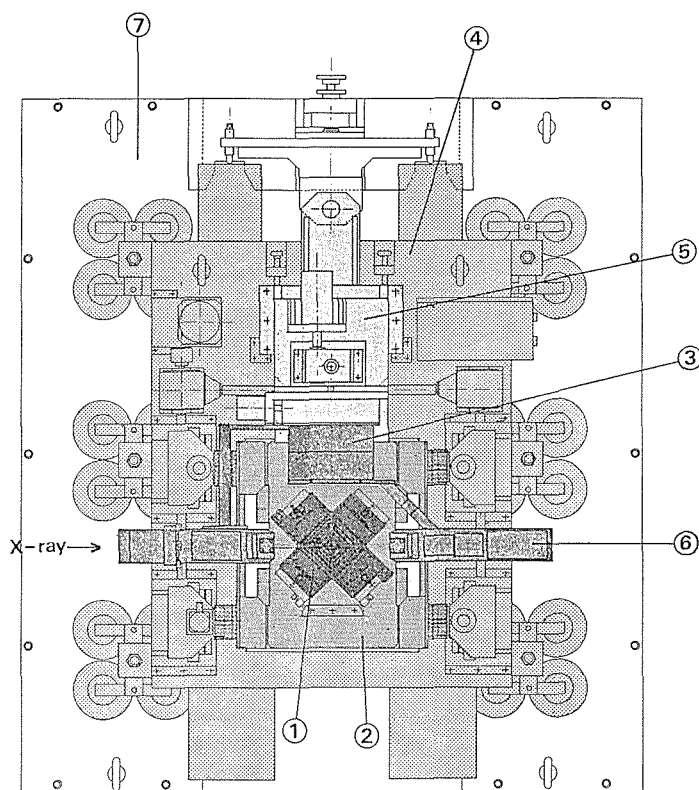
プレスはゴニオメータと共にプレス架台の上に

図5 機械系の概念図

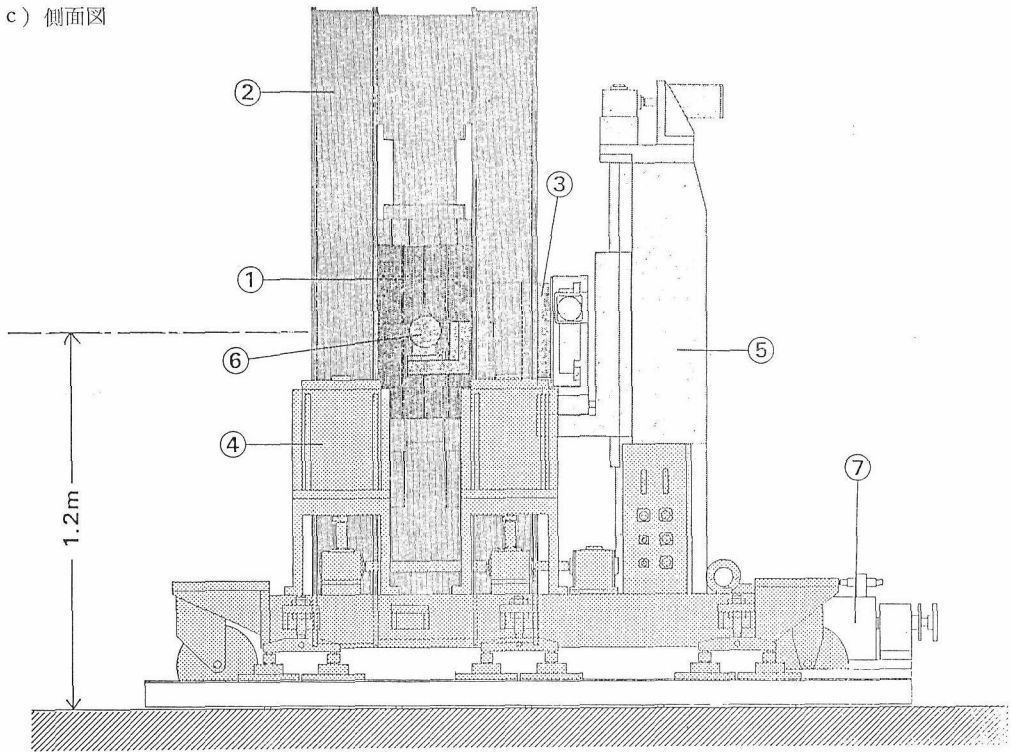
a) 正面図



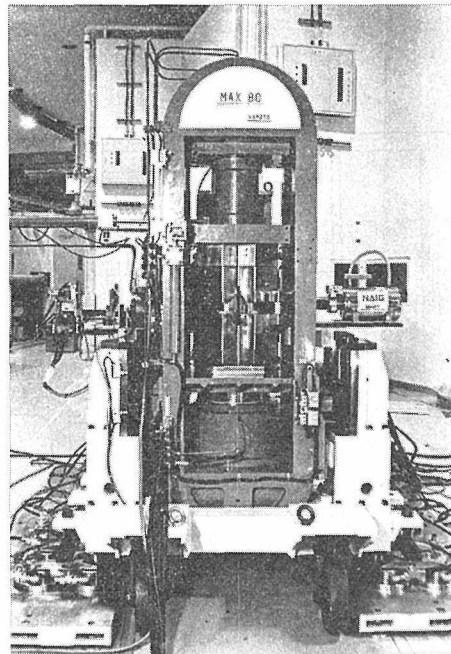
b) 上面図



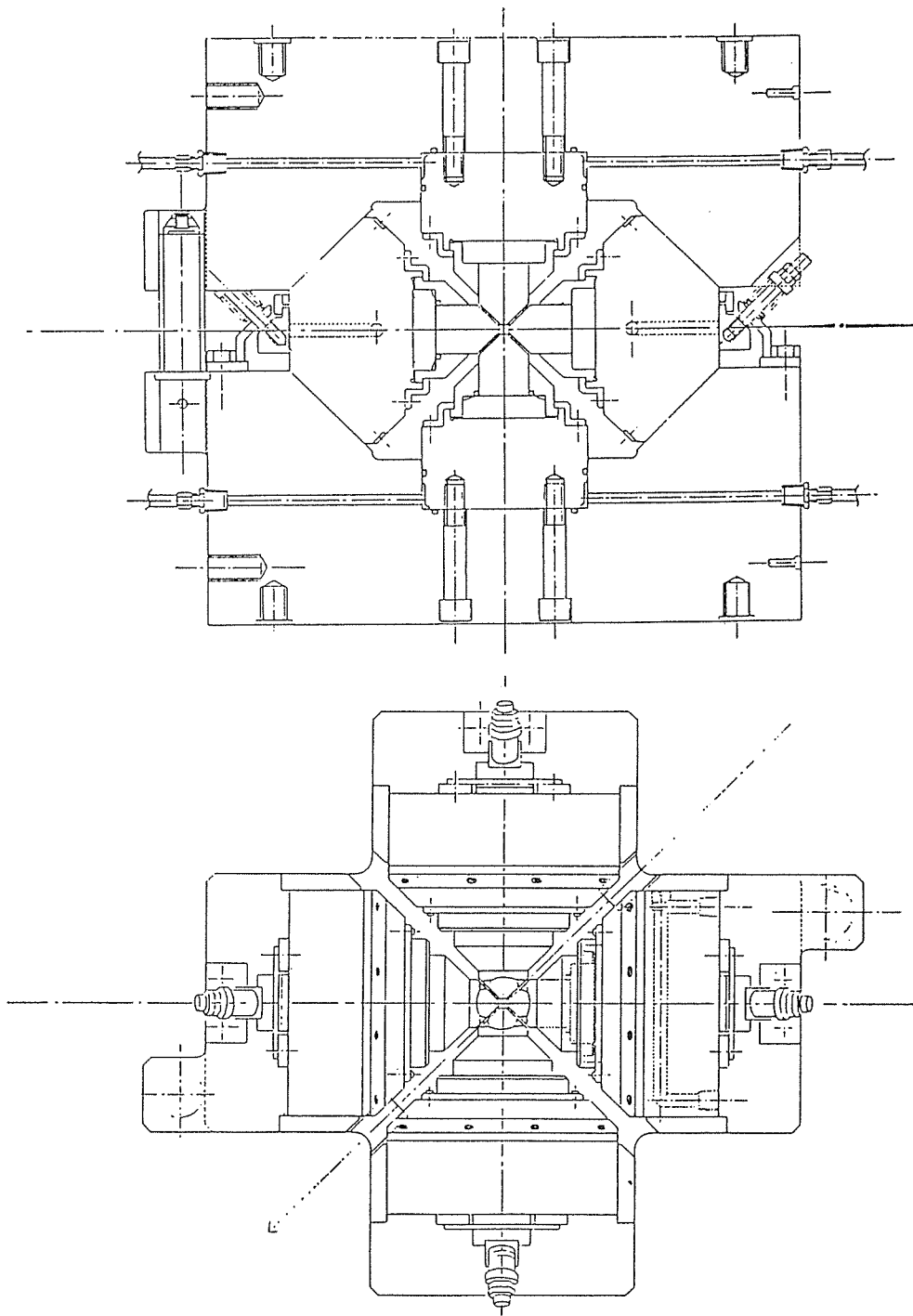
c) 側面図



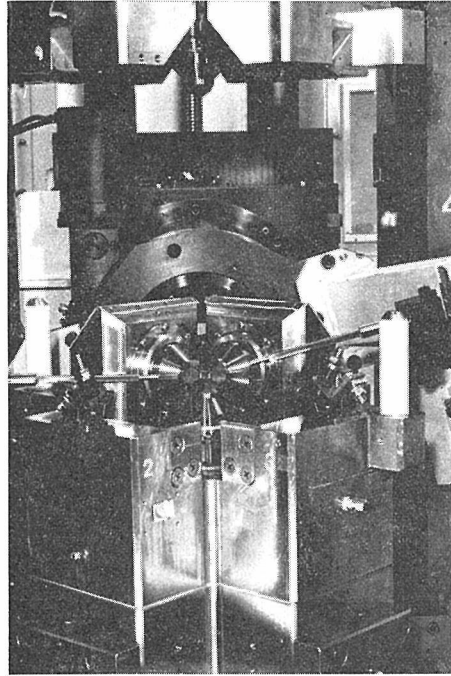
d) 正面から見た
機械部系



- ① DIA10金型
- ② 500トンプレス
- ③ ゴニオメータ
- ④ プレススタンド
- ⑤ ゴニオメータスタンド
- ⑥ 検出器
- ⑦ ベース



a) 概念図



b) 手前の2個のアンビルをはずした状態(コリメーター及び試料が見えている).

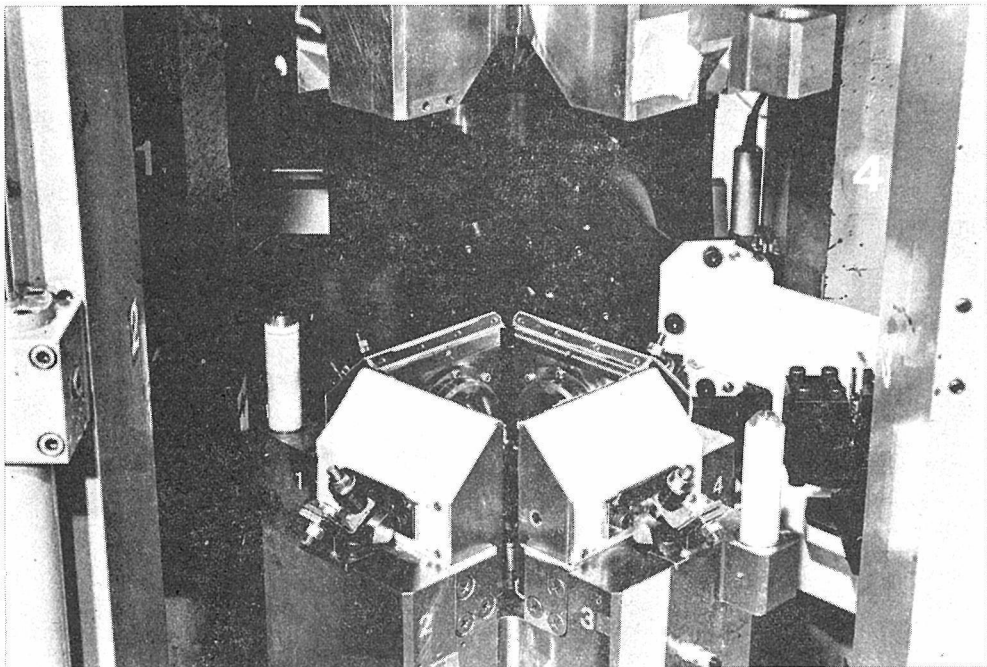


図6 DIA10金型

c) アンビルを全部セットした状態

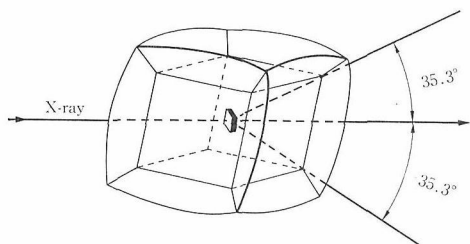


図7 立方体の圧媒体の中を通るX線の光路



図8 装置をハッチに搬入している所

独立にとりつけられているので、金型をプレスを衝にしてとりつけるとコリメータ系で決るX線光軸と金型のX線光軸とが必ずしも一致するとはかぎらない。このため下金型はプレス下可動板に対してセンタピンで位置決めした後二つのネジで金型の軸とスリット系が平行になるように回転調整を行う。上金型は下金型にならうように位置を決めて上可動板に固定する。サンプルのセットやア

ンビルの調整を行うための金型間のワークをかせぐために長さ300mmのスペーサの出し入れすることにし、メインラムのストロークは50mmにおさえた。なお、メインラムの油圧は油圧系のメンテナンスの容易さと油圧ユニットとの切離しをひんばんに行うことを考え700kg/cm²とした。

このプレスには他の型の高圧金型も容易に搭載できるようにしてある。

c) ゴニオメータ及び光学系

X線光学系は入射スリット系、ゴニオメータ、受光スリット系、検出器に分けられる(図9)。

入射スリット系はシャッター、アテニュエータ、垂直スリット、水平スリット、イオンチェンバーからなっており、ビームの平行性がよいので水平垂直一組のスリットでX線を切り出している。試料から回折されたX線はコリメータ、水平スリット、垂直スリットを通して検出器(小型SSD (pure Ge))に導かれる。回折線検出法としてエネルギー分散法と角度分散法が行えるように、受光スリットと検出器は垂直ゴニオメータの腕にとりつけられている。ゴニオメータにはかなり大きなトルクがかかるので直径30cmの中型とし、常圧で粉末試料による回折をとる目的で2軸型とした。

スリット及びコリメータの材質としてはタングステンを用いた。通常タングステンは蛍光(L線 keV)を出すのであまり用いられないが高圧X線回折では15keV以下のX線は圧媒体に吸収されるので問題にならない。スリット幅として0.1, 0.2,

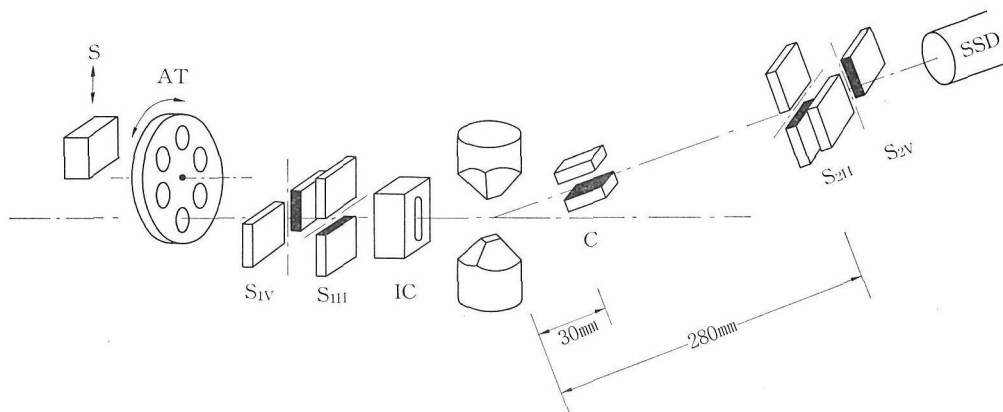


図9 スリット系概念図

SH: シャッター, AT: アテニュエータ, SL: スリット (1: 入射, 2: 受光, V: 垂直, H: 水平), C: コリメーター, IC: イオンチェンバー

0.3, 0.5, 1.0mm のものを用意し、偏向電磁石からのビームに対しては厚さ2mm、ウィグラーからのビームに対しては厚さ10mmのものを使っている。

入射スリット、ゴニオメータ（従って受光スリット、検出器）はゴニオメータ架台にとりつけられてビームに合うように $10\mu\text{m}$ の精度で調整できる。

d) 位置調節機構（プレス架台及びゴニオメータ架台）

高压実験の立場からはプレス、金型は装置の中心であるが、X線測定の立場からすれば一つの試料にしかすぎないのであって、精度良く作られたゴニオメータを中心とする光学系の中心に試料位置を合せた光学系を作り、それを放射光の光軸に一致させるという考え方を基本とした。

MAX80のような比較的大型装置は放射光施設では線源から30~40m離れた、いわゆるエンドステーションに置かれるが、そこでのビームの大きさは約縦5mm横20mm程度である。その強度分布は縦方向にはガウス型であるが、水平方向には原理的に均一である。従って光軸をX線ビームに対して微調する機構としては高さと水平面内の回転である。

回転は単にゴニオメータだけでなくプレスも同時に行う必要があるのでプレス架台の回転で行う。金型の中心（即ち試料位置）をゴニオメータの中心（軸と光軸）の交点に合わせるためにx, y, zの動きが必要である。ゴニオメータはx, y方向に動かしてもX線軸とのずれは生じないのでゴニオメータのx, y微調で行う。一方、上下方向（z方向）にはゴニオメータを動かさないでプレス自身を上下させる。

プレス架台は金型をとりつけたプレスと、ゴニオメータ及びスリット系をとりつけたゴニオメータ架台をX線に対して位置調整するためのものである。プレスの上下動には4本のボールスクリューを用いて100mmのストロークを $10\mu\text{m}$ の精度で行っている。ゴニオメータ架台は自身Z方向調節機能を持っているのでプレス架台に固定されている。プレス架台は架台自身の重量も含めて約5.5トンあるがこれをY方向及び水平面内の回転の微調を行うためにエアパッド方式を採用した。2枚のステンレスのベースに載せられた全部で24個

のパッドに5気圧（実際には2気圧）、700l/minの空気を送り込んで全体を10-20 μm 浮かせ、ベースに固定した板に対してローラガイドでY方向の動きを、又、ローラガイドに取り付けたピンを中心にしてZ廻りの回転を行っている。この二つの調整のみは手でダイヤルゲージをはりつけて行っており微調は行えるが再現性に関してはあまりよくない。しかし一度セットするとあまり動かすことはないので実用上では問題ない。

エアパッドとプレス架台はボルトで連結されているが、これを調節することによりプレス及び光学系の水平を出している。

ハッチへの搬出人のために4個の自在キャスターをつけており牽引車を使って移動する（図8）。

ii) 機械部制御系

a) 油圧操作系

プレスはX線防御用のハッチの中に入っているため、その操作を行うユニットはハッチの外に置かれ、油圧ホースで繋がれている。プレスの操作は主ラムの加圧、上金型の上下動、スペーサーの出し入れであるが、すべて油圧で行っている（図10）。操作ユニットの設計で気をつけた事は、PFでの実験が装置に対して色々な習熟度の人が操作し、しかもマシンの運転が徹夜の連続なので肉体的にかなり疲れた状態で操作する事がある事に注意して出来る限り誤動作が生じないようにしたことである。そのために試料セットから加圧に至るまでの手順を設定し、それから外れる動作はすべて禁止した、例えば、上ブロックが下まで降りきっていない時にはスペーサーは入れられないとか、スペーサーが上ブロックではさみつけられていない時には加圧できない等である。又、操作ユニット板上には模式的に油圧系統図を書きスイッチやソレノイドバルブの場所に押しボタンスイッチを置きかつ実際に油が流れている線は発光ダイオードで示されるので操作性が良い（図11）。ここまでの操作には操作する人が判断しなければならないことはほとんどない。加圧の調整は高压配管のリークバルブとストップバルブをそれぞれ適当に調整して油圧の上昇と主ラムのストロークの変化があまりはげしくないようにする。圧力を一定に保つにはストレインゲージで測った油圧が、低レベルと高レベルの2つの設定値の間に来るようにモーターでハンドポンプを廻すようにしている。実際

にはこの保圧ポンプは単に圧力を保つのみならず
 圧力を設定した値に変化させる時にも使っている
 ので、圧力上昇の時も手動バルブは締めたままで
 自動的に行える。

b) ゴニオ系制御

ゴニオメータ制御関係としては、ゴニオの θ ,

20回転と X, Y, Z 移動, プレスの Z 移動, シャ
 ッタ, アテニューエータがある. このうち, 前6個
 はパルスモータで, 後2個はDCモータで制御し
 ている. その動作範囲と微調精度を表2に示す.
 コントロールにはマイコン (KSL, KS801) を使
 い絶えず現在値をディスクに格納している. 各動

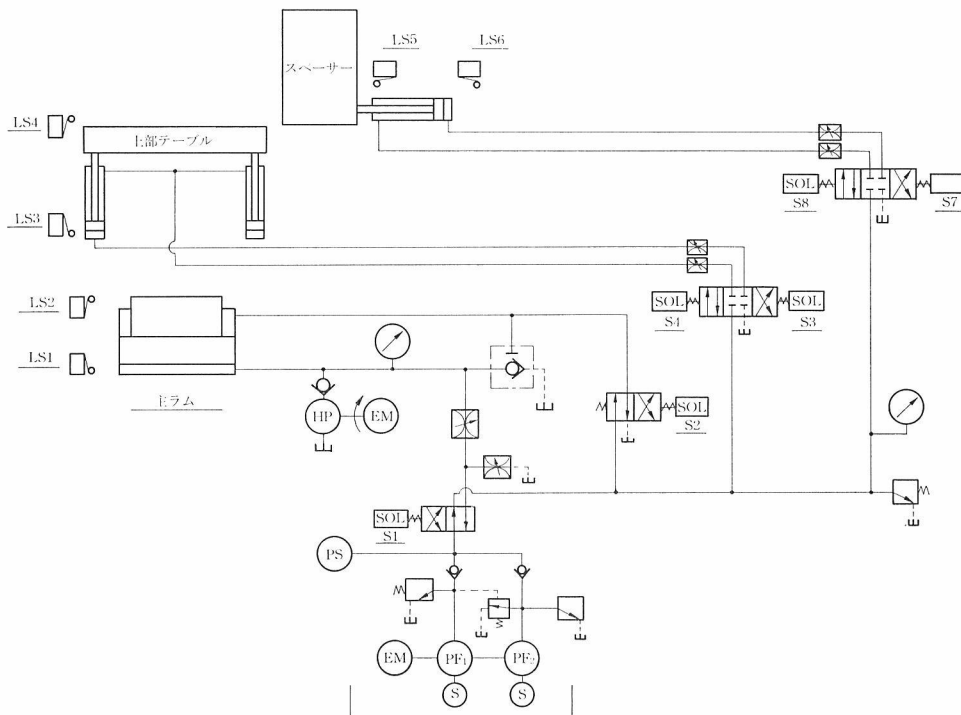


図10 油圧配管図

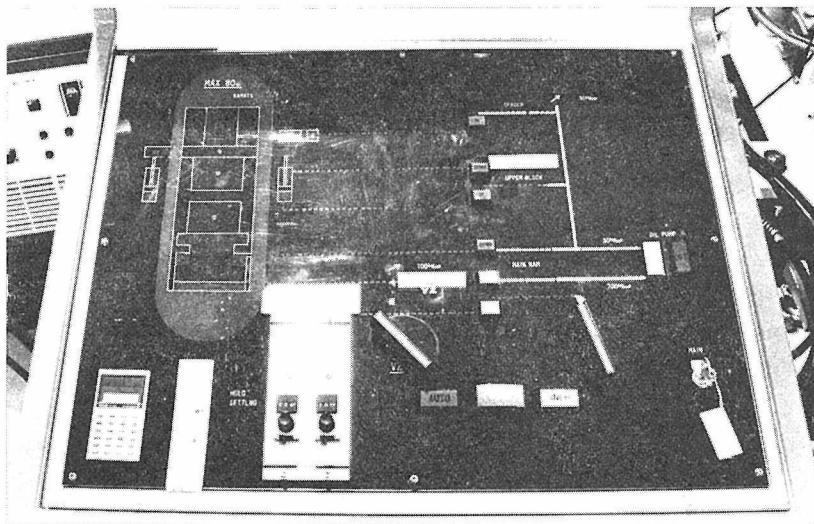


図11 油圧操作ユニット

表2 機械部調整機構の仕様

部 分 名	移動量精度	移動方式	備 考
プレス本体	Z方向	±50mm 0.01	パルスモーター
	Y方向	±10mm 0.1	手動操作
	水平面内回転(ϕ)	±5° 0.01°	手動操作
ゴニオメーター	2 θ 軸	± 35° 0.01°	パルスモーター
	θ 軸	360° 0.01°	パルスモーター
ゴニオメーター架台	X, Y方向	± 20mm 0.01	パルスモーター
	Z方向	±100mm 0.01	パルスモーター

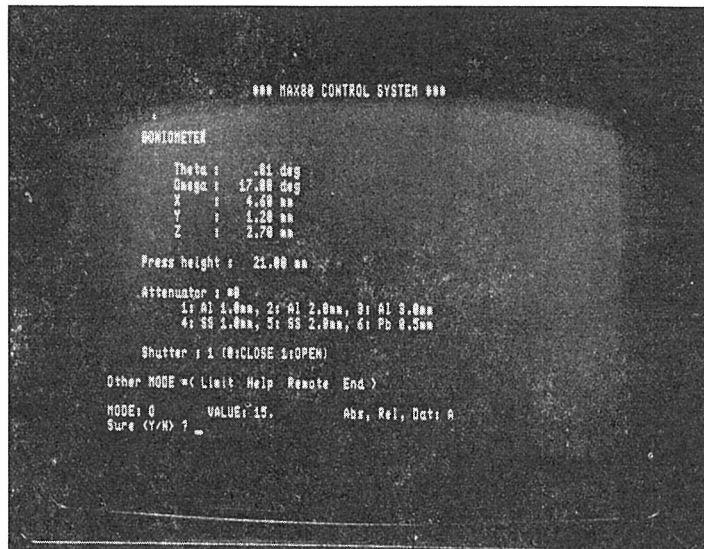


図11 機械系制御用マイクロコンピューター

作にはメカニカル、リミッタがついているがこれは普通は機械の動作範囲の限界にセットしており、実験毎に調整しなおすのは大変面倒である。そのために、一度セットすればあまり動かさないモードに対して不用意に操作しないためにソフトウェアのリミッタが設けられている。各モードの現在値はすべて画面に表示され(図11)かつリミッタの変更も極めて容易に行える。KS801はGP-IBを通してデータ収集用コンピューターM68(後述)のスレーブになるので、各パラメータをM68に送ったり、又、M68側から機械を制御出来る。

ii) データ収集系

図13にエレクトロニクス系のブロックダイアグラムを示す。PFでの実験ではデータが高速で取れるのでそれに対応して収集も高速で行う必要がある。

SSDで検出されてシグナルはリニアアンプを通してADCで波高分析されてマルチチャンネルアナライザ(MCA)に蓄えられる。このデータはディスプレイ&コントローラでローカルモードで表示される。入射線強度は入射スリットの後に置いた厚さ5cmのイオンチェンバーでモニターしている。各種実験パラメータはマルチチャンネルデジタルレコーダに取りこまると同時にディスプレイユニットに表示される。パラメータとしてはヒーターの電圧/電流、熱電対からの温度(複数)、ストレージリングの電流、上述の入射線強度、リニアアンプの前に付けたレートメータからの信号、プレスの油圧、ゴニオメータ系のパラメータなどがある。これらのデータ及びパラメータはGP-IBを通してマイクロコンピューターに転送される。GP-IBラインを採用したのはマイコンや計測器にGP-

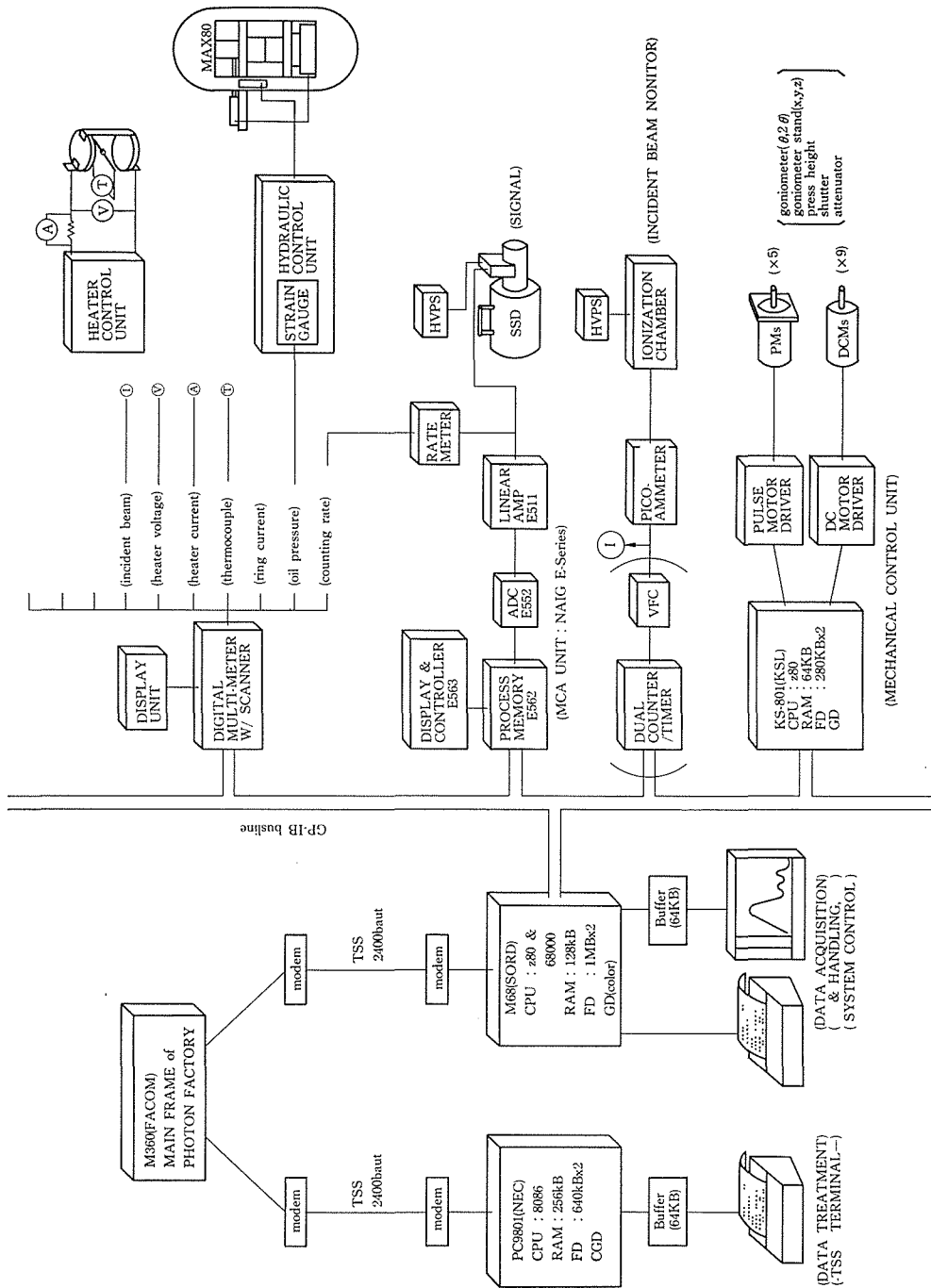


図13 エレクトロニクス系ブロック図

1985年秋から使われる予定で、他のプログラムについても順次書きかえる予定である。

iv) データ処理系

TSS回線を通じてFACOM-M380に上げられたデータは予め登録してある解析用プログラムを起動して直ちに解析を行う。そのためにTSS専用タ

ーミナルとしてPC-9801を用意した。現在登録されているプログラムはPFXD4M, NEWTON, EGXC等である。

PFXD4Mはピークサーチとカーブフィットを自動的に行うプログラムであり、東大物性研で10年以上前に開発されたプログラムをPF用に改訂

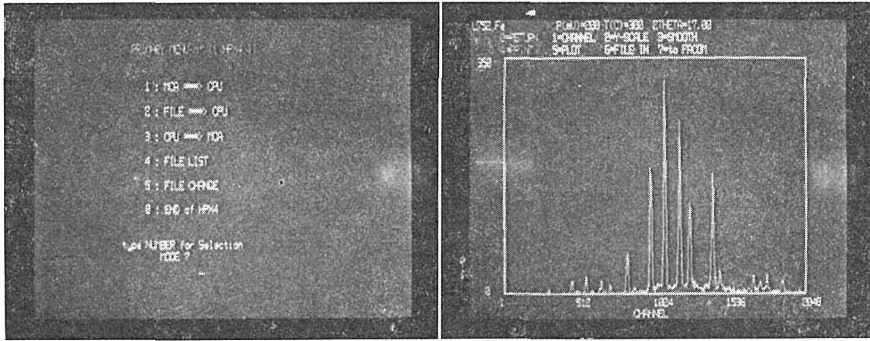


図14 HPX4 (データ収集用プログラム) 表示例

```

*****
RUN NO. L428 0
PYROPE+NACL
PY5-5-1
*****
2THEAT = 15.000
TEMP(C)= 600.000
EGEC1 = 0.01859          EGEC0 = 0.020670

NACL          1 CUB *****
5.6402      5.6402      5.6402      90.0000      90.0000      90.0000
LATTICE CONSTANTS
A = 5.40448 +- 0.87E-03
V = 157.85637 +- 0.76E-01
V/V0 = 0.87979 +- 0.43E-03
NEG  H  K  L  CHANNEL  E(KEV)  D(OBS)  D(CAL)  D0/DC-1
    2  0  0  934.5361  17.579  2.7018  2.7022  -0.00016
    2  2  0  1325.8088  24.852  1.9111  1.9108  0.00016
*** DECKER PRESSURE SCALE AT T= 600.00 C ***
    P(GPA)= 5.824 + 0.021
              - 0.021

GARNET        1 CUB *****
11.4550      11.4550      11.4550      90.0000      90.0000      90.0000
LATTICE CONSTANTS
A = 11.39009 +- 0.12E-02
V = 1477.68262 +- 0.46E+00
V/V0 = 0.98310 +- 0.31E-03
NEG  H  K  L  CHANNEL  E(KEV)  D(OBS)  D(CAL)  D0/DC-1
*   4  0  0  886.2852  16.682  2.8471  2.8475  -0.00016
    4  2  0  992.1421  18.650  2.5467  2.5469  -0.00009
    3  3  2  1041.0454  19.559  2.4283  2.4284  -0.00003
    4  2  2  1087.9631  20.431  2.3246  2.3250  -0.00015
    4  3  1  1133.1763  21.271  2.2328  2.2338  -0.00044
*   5  2  1  1217.2124  22.833  2.0800  2.0795  0.00024
    6  1  1  1371.0120  25.692  1.8486  1.8477  0.00047
    6  2  0  1407.1912  26.365  1.8014  1.8009  0.00027
    4  4  4  1543.3330  28.896  1.6436  1.6440  -0.00022
    6  4  0  1605.9346  30.059  1.5800  1.5795  0.00032
    6  4  2  1667.1807  31.198  1.5224  1.5221  0.00019
    
```

図15 データ解析用プログラムPFXD4Mの出力例

したものである。NEWTONは重なったピークを分離する時に使うもので、EGCXはエネルギー較正用のプログラムである。MCAからデータが転

送されてからTSS端末に格子定数、圧力等の結果が帰ってくるまでの平均時間は約3分程度で、データ取りこみ時間とほぼ同じである。従って、加

圧されている試料の状態についての情報を略時間のロスなく知ることができるので実験のパラメータ設定(次に設定すべき圧力/温度等)がスムーズにおこなえるので効率は大変よい。

図15にPFXD4Mで得られた解析結果の一例を

示す。この実験は液圧下で行われたので、計算と実測の一致は極めて良い。

実験開始以来約30週のマシンタイム(時間にして約2000時間)をこなしてきたが、この間に取り込んだ回折パターンは5000枚を超えている。一

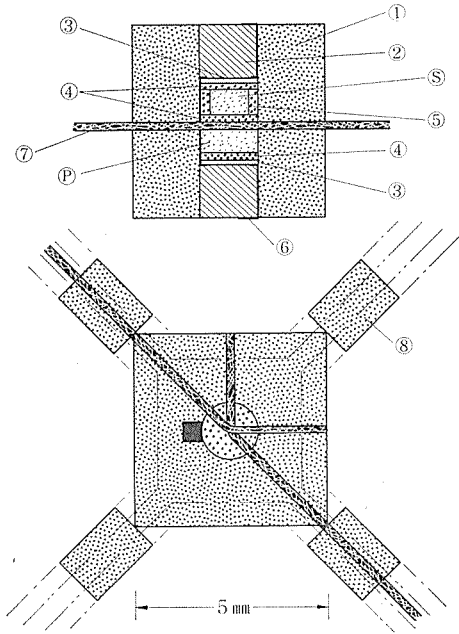


図16 3 mmアンビル用の試料構成

S	試料	(Si+BN)	(2:1)	(一例)
P	圧力マーカー	NaCl+Au+BN	7:4:1	
7	熱電対	CC	0.3φ	
6	電流リード	金	50μ×0.8	
5	BNリング	hBN	1.45φ×1.0φ×0.7	1000°C, 1h
4	BNディスク	hBN	1.45×0.2	1000°C, 1h
3	ヒータ	黒鉛	1.5φ×0.12t	
2	エンドピラッグ	パイロフィライト	1.5φ×1.2	700°C, 1h
1	圧媒体	E+E(4:1)	5×5×2.5	
#	名称	材質	寸法	備考

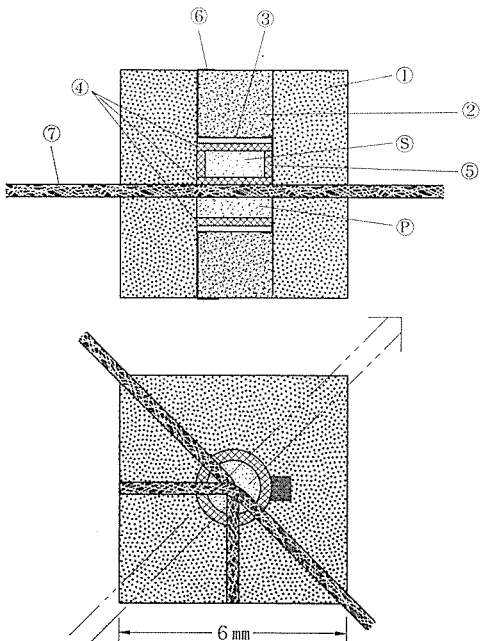


図17 a) 4 mmアンビル用の試料構成

S	試料			
P	圧力マーカー	NaCl+Au+BN	7:4:1	
7	熱電対	CA	0.3φ	
6	電流リード	金	50μ×0.8	
5	BNリング	hBN	1.95φ×1.5φ×0.8	1000°C, 1h
4	BNディスク	hBN	1.95φ×0.2	1000°C, 1h
3	ヒータ	黒鉛	2.0φ×0.12t	
2	エンドピラッグ	パイロフィライト	2.0×1.7	700°C, 1h
1	圧媒体	B+E(4:1)	6×6×3	
#	名称	材質	寸法	備考

枚のパターンを取るのに平均25分かかっているが、測定時間が約5分であることを考えるとデータ処理の迅速化のためにロスタイムが大変少ないことがわかる。

3-1 高温高圧発生

i) 試料構成

現在使用しているアンビルサイズは先端径が3mm, 4mm, 6mmの3種であるが、それぞれに対応した試料構成を図16, 17, 18に示す。いずれの場合も立方体の圧媒体のサイズはアンビルより2mm大きくしてあり、非晶質ボロン（以下Bと略す）とエポキシ樹脂（商品名Araldite CY205+HT972P, 以下Eと略す）を4:1で混合し加熱硬化(150°C, 1h)したものを使っている。この圧媒体はボロンとポリエチレンなどに比べて流動特性が悪いのでアンビルに多少無理がかかるが圧力発生効率が高いとされている。使用可能なX線エネルギーが100keVまでであるウイグラを使う実験の時にはパイロフィライトでもX線は充分透過するので圧媒体として使える。図19は4mmの加圧後の試料構成の一例である。

加熱用のヒータには3mm, 4mm用にはディスクヒータを、6mm用にはチューブ型ヒータを用いている。温度分布についてはディスク型よりチューブ型の方が良いようであるが、チューブ型でも

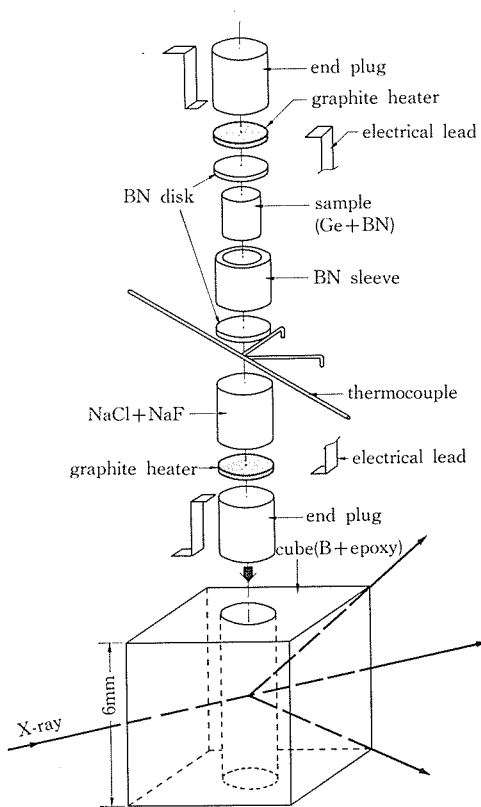


図17 b) 4mmアンビル用の試料構成（組立図）

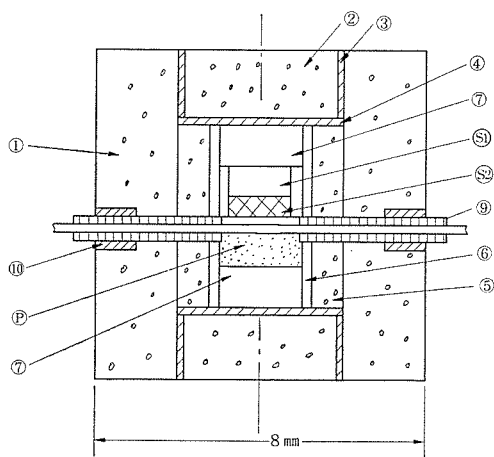


図18 6mmアンビル用の試料構成（ダイヤモンド合成用）

P	圧力マーカー	NaCl+BN	2.0φ×0.8	
S 2	鉄又はNi		1.5φ×0.5	
S 1	黒鉛		1.5φ×0.7	
10	ステンレス管	ステンレス	1.0φ×0.7φ×1.5	
9	絶縁管	アルミナ	0.6φ×0.3φ×5.6	
8	BNリング	hBN	2.0φ×1.5φ×1.2	1000°C, 1h
7	BNディスク	hBN	2φ×1.0	1000°C, 1h
6	ヒーター	黒鉛	2.5φ×2.0φ×4.4	
5	インナリング	パイロフィライト	4.0φ×2.5φ×4.4	600°C, 10分
4	電流板	モリブデン	5.0φ×0.2	
3	電流リング	金	4.0φ×3.7φ×1.6	
2	エンドプラグ	パイロフィライト	3.7φ×1.6	600°C, 10分
1	圧媒体	パイロフィライト	8×8×4	600°C, 10分
#	名称	材質	寸法	備考

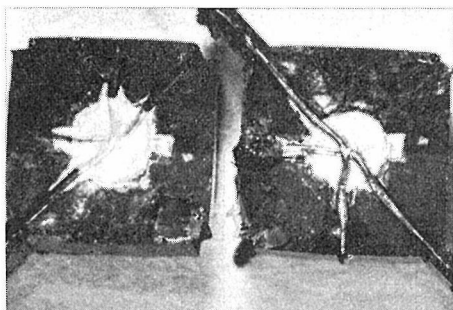


図19 加圧前(a)及び加圧後の試料部の様子(4mmアンビルの場合)。ヒレの所で熱電対が細くなっていることがわかる。

一番高温になる中心部に穴をあけて熱電体を通すので抵抗が小さくなり中心温度はより高温になる。

3mm用の場合には他より圧媒体のアンビルに対するオーバーサイズが大きいので、試料部の変形を防ぐ為に厚さ1.4mm幅2mmのプレガスケットを付けている、プレガスケットの材質はB:E=1:2である。

6mmアンビルでは1000°Cを超える実験を目的にしているのでインナリングはエポキシの炭化の影響を避けるためB:E=9:1にするかあるいはパイロフィライトを使っている。この程度の厚みならばパイロフィライトでもX線は透過する。

熱電対として800°Cは付近までは強度のあるCA線を、1200°CまではPr/Pr-Rh13%を使い、それ以上ではPR線も不安定になるので電力-温度関係を外挿して使っている。

後で述べる様に、SRを線源とした場合、格子定数の決定精度は非常に良いので、それに見合う様に圧力を決めるためには温度を出来るだけ正確に読む必要がある。この為に熱電対は直接外部に出して測るのを原則としている。熱電対を外部に取り出すと切れる事がよくある。3mmの場合、プレガスケットが軟かいのでその中で切れる。この場合、熱電対をプレガスケットにはさむ時、メタルの箔ではさんだり、そのプレガスケットのみを硬い材質(B:E=4:1)にする事が行われている。4mm, 6mm, の場合は加圧すると圧媒体のエッジがアンビルの隙間にはみだして出来るガスケット(セルフガスケット)部の付根の所で切れる事が多い(図19参照)。4mmの場合、熱電対を圧媒体に掘った溝にエポキシで固定する時できるだ

けその量を減らせば切れる確率は少なくなる。6mmの場合PR線を使うので積極的に熱電対を保護している。まず、熱電対の黒鉛ヒータの外側部分にアルミナの保護管をつけ、さらにセルフガスケットとなる圧媒体のエッジ付近をステンレスのチューブを付ける。この方法をパイロフィライト圧媒体で試みた時には切れる確率は小さかったが、ボロン媒体の時は切れる事が多かった。

温度や圧力にあまり敏感でない実験ではアンビル面に熱電対を取りだし、アンビル面の温度を別の方法で測ることもある。3mm, 4mmの例(図16, 17)では一組みの熱電対の一端を直接外部に取りだし他端をアンビル面に取りだしている。このようにして中心温度とアンビル面温度との関係を見積っておくと外部への熱電対がなくても大凡の温度は測定出来る。PR線をアンビル面に取りだした場合、別のCA線の接点をこのアンビル面に付けて外部まで取りだしアンビルの温度を測ることも試みられている。しかし、いずれの場合も熱電対自身かなりの太さなのでよいヒートシンクとなるので、熱電対がある場合とない場合では温度分布が異なっていることが考えられる。

各試料構成共、試料と圧力測定用試料を上下に分けていることが多い。圧力測定用試料としてはNaClを基準としているが、クロスチェックするためにAuを混ぜ、さらに高温での粒成長をおさえるためにBNを混合している。圧力マーカと試料の回折パターンが重ならない場合には両者を混合する事もある。試料の厚みは20keVでの吸収係数の逆数の2倍を目安とし、濃すぎる場合にはBNなどX線に透明度が高くかつ高温での反応性が少ないもので希釈している、Seの液体のように反応性の高いものについてはBNで全体を包みこんで圧力媒体やヒーターとの反応を避けている。

ディスクヒータの場合の電流リードとしては金を使う。白金は約800°Cでボロンと反応し合金を作るので使えない。銅箔も使えるが延性の点で金の方が使いやすい。但し、Si等は金との反応性が非常に強く、BNのカプセルに入れて置いても液体状態になると直ぐに反応としてしまう。

ii) 圧力温度発生効率

図20, 21, 22に各アンビルサイズでの圧力と油圧の関係の大例を示す。試料構成は図16, 17, 18

に対応している。同じ試料構成をとる限り再現性はよい。各サイズ共最大荷重は100トン程度である。3mmアンビルの場合にはプレガasketを付けた為に効率は最初4mmと同じ程度であるが、4

mmの場合には10GPaあたりから効率が悪くなるのに対し発生効率はより直線的なので高い圧力が発生出来る。

パイロフィライト (500°C, 1h熱処理) を圧媒

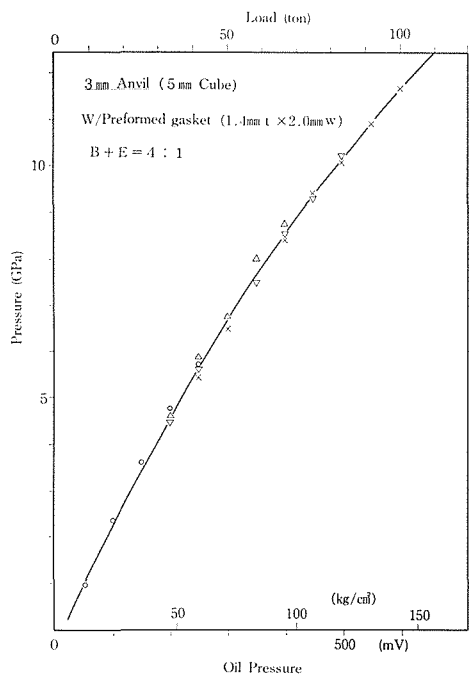


図20 油圧と発生圧力の関係 (3mmアンビルの場合)

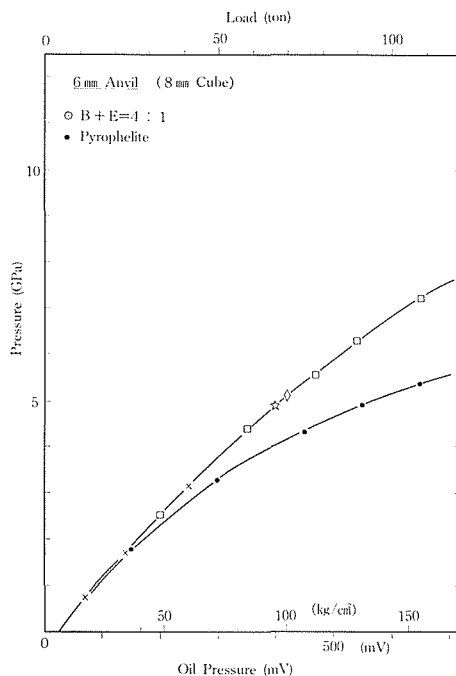


図22 油圧と発生圧力の関係 (6mmアンビルの場合)

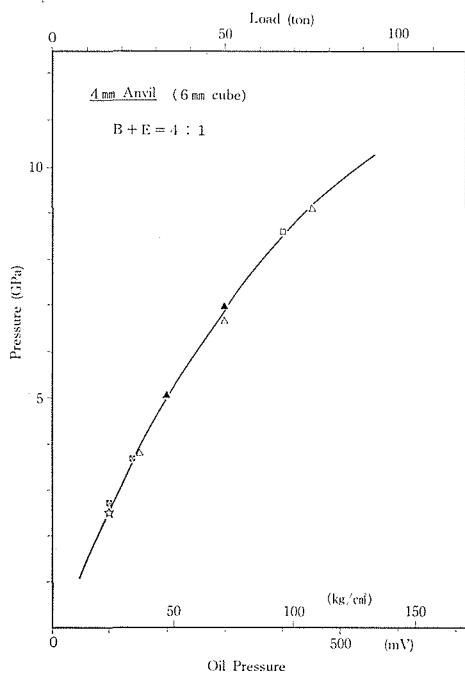


図21 油圧と発生圧力の関係 (4mmアンビルの場合)

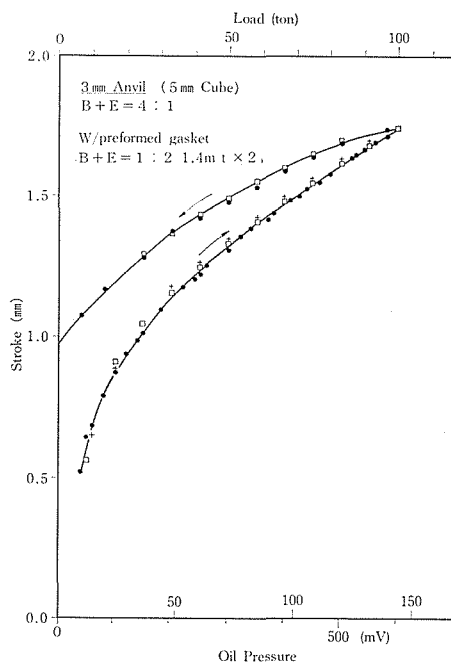


図23 油圧とストロークの関係 (3mmアンビルの場合)

体に使うと4:1ボロンエポキシと比べて効率はかなり悪くなることが6mmの例から判る。効率を上げるには600~700°で10分程度熱処理して外側だけを硬くすればよい。

図23, 24, 25には油圧ストロークの関係を示す。圧媒体のアンビルに対するオーバーサイズが2mmなのでストロークが1.8mmを超えないように最大荷重を設定している。この時、アンビルギ

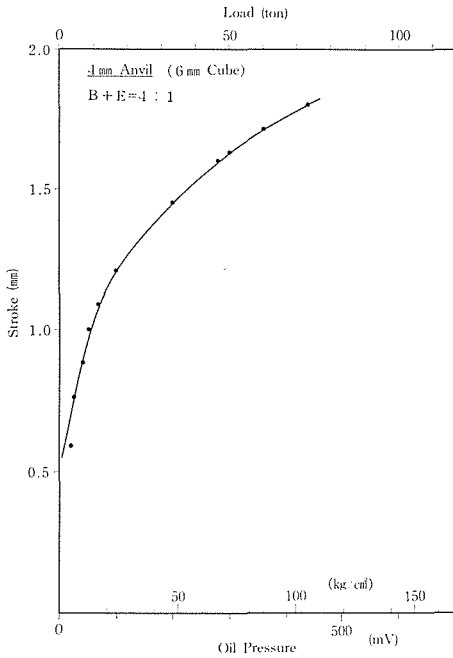


図24 油圧とストロークの関係 (4mmアンビルの場合)

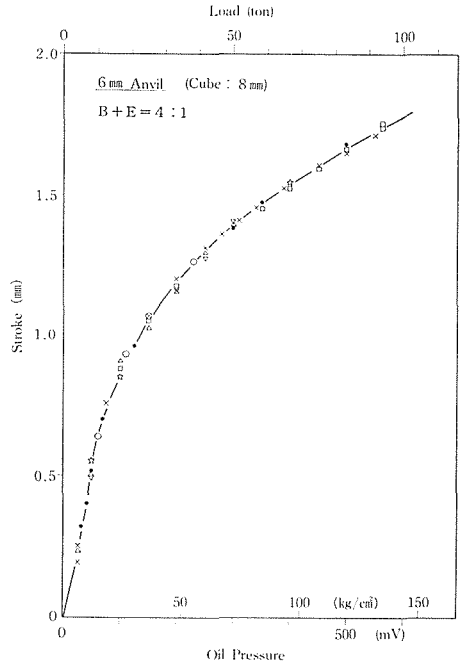


図25 油圧とストロークの関係 (6mmアンビルの場合)

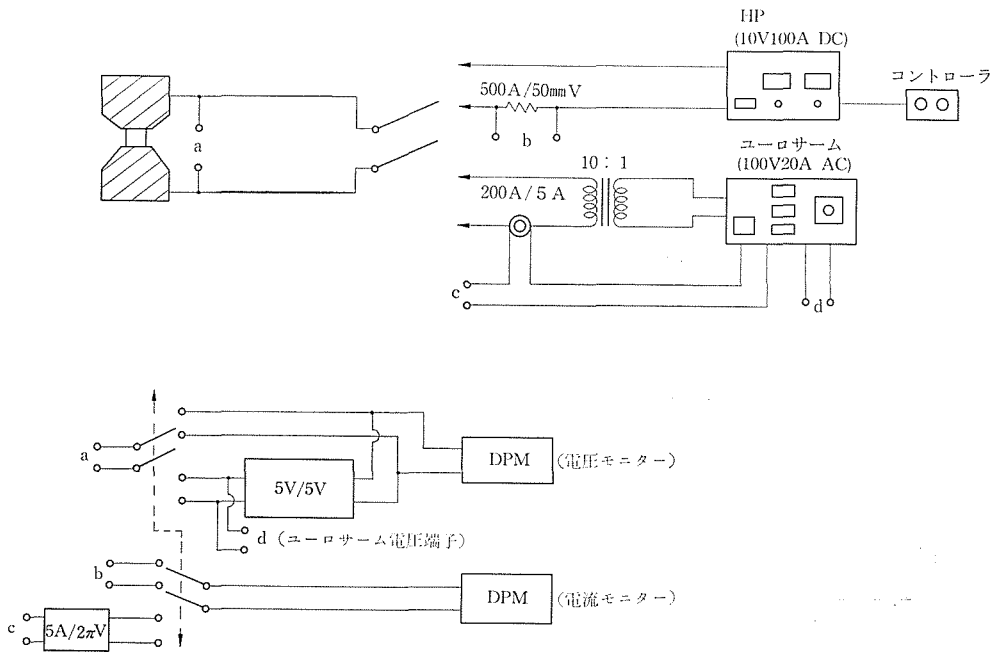


図26 加熱系統ブロック図

ギャップは $0.2 \times \sqrt{2} = 0.3\text{mm}$ であるが、ポラロイドフィルムでギャップの影を測るともう少し広い。これはプレスないしスペーサの弾性変形によると思われる。減圧過程のストロークの変化の例を3mmの場合を例にとって示すが、各サイズ共最大荷重まで加圧したら圧媒体には約1mmの塑

性変形がある。

温度発生にはDC電源(10V, 100A)とAC電源(10V, 200A)の二つを用意し、容量の関係からディスクヒータにはDC電源を、チューブヒータにはAC電源を用いている。DC電源はHP(超伝導マグネット用電源)で電圧制御を行っている。AC電源はユーロサームのワットマスターで電力制御を行っている。AC, DCの切換えには2次電流リード線をナイフスイッチできりかえることにより行っている。図26にブロック図を示す。

図27, 28, 29に各アセンブリの温度発生効率を示す。3mmの場合には $0.12\text{t} \times 1.5$ のディスクヒータが2.5mm隔たっており、4mmの場合には $0.1\text{t} \times 2.0$ のディスクヒータが2.5mm隔たっている。加熱電源はDCである。共に電力に対して直線的に変化しているが、 800°C 以上では熱電対(CA線)が不安定になるようである。3mmの場合、電力効率は $15^\circ\text{C}/\text{W}$ 、4mmアンビルでは $10^\circ\text{C}/\text{W}$ となっているが、これはヒータの面積が4mmの方が2倍近く大きいために同じ温度上昇に必要な電力が大きいことによる。勿論ヒータ間を狭くすれば効率は高くなる。6mmの場合には $2.5\phi \times 2.0\phi \times 4.4\text{l}$ のチューブヒータを使ってPR線で測定した。電源はACである。の3mm, 4mm場合と違って電力温度関係が直線に乗らない。電力は電圧と電流を

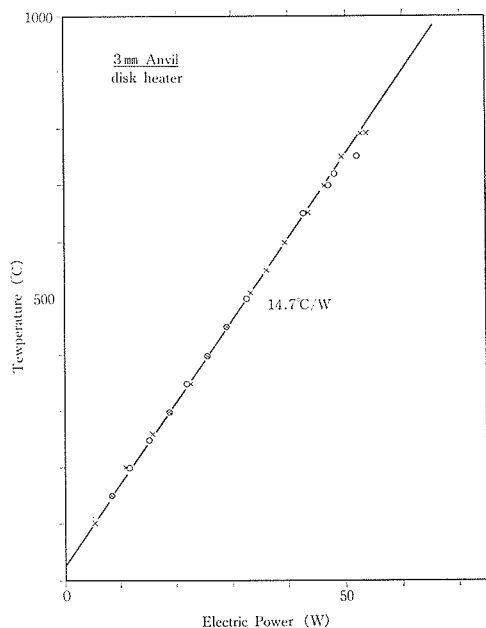


図27 加熱電力と温度の関係 (3 mmアンビルの場合)

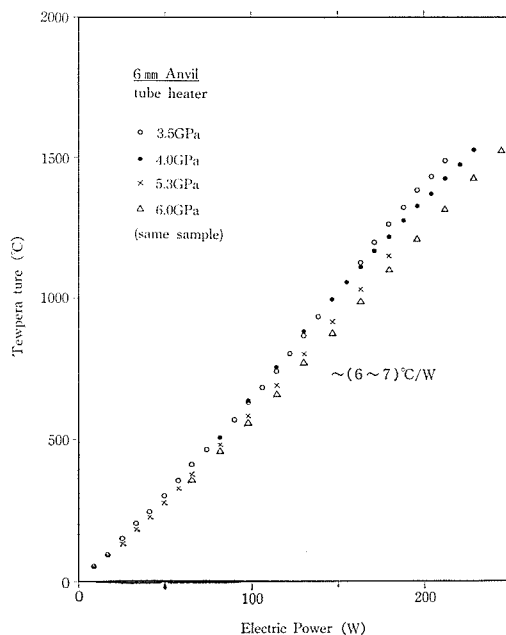


図28 加熱電力と温度の関係 (4 mmアンビルの場合)

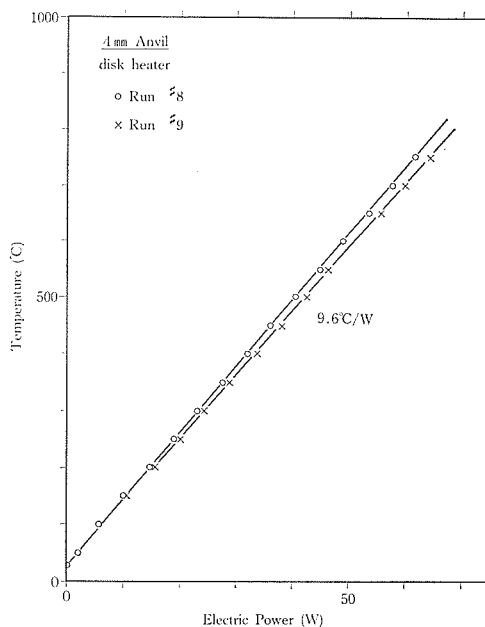


図29 加熱電力と温度の関係 (6 mmアンビルの場合)

それぞれ別に平滑化して求め、それをかけている。抵抗回路は純抵抗のみでL成分やC成分はないはずなので、この方法で良いはずであるが、この求め方に問題があるかもしれない。電力効率は約7°C/Wである。温度の再現性はいずれの場合も試料構成が同じであると良い。又、圧力を上げると6mmの例で示すように温度効率は悪くなる。この傾向は減圧時の再現性はないので、ヒータ抵抗の圧力変化によるものではなく、加圧によって圧媒体が小さくなることにより熱放射が多くなるためであると考えられる。

一組の熱電対を使ってアンビル面の温度を測定した例を図30, 31に示す。試料構図16, 17に対応する。4mm場合、700°C迄は再現性もよく、昇温時と降温時のヒステレシスもほとんどない。しかし、700°C以上ではアンビル面温度は急に上昇する。一旦上昇すると元には戻らず、別の線上をなぞるようになる。この直線は原点を通るので、700°C以上でのアンビル面温度上昇は時間的に徐々に上がるのではなく、エポキシレジンの炭化等による圧媒体の変質のために圧媒体の熱伝導率が大きくなったためと考えられる。3mmの場合、2種類のヒータを比べた。一つはヒータ間が2.5mmのグラファイトヒータで、他はヒータ間が2.0mmのメタルヒータ（クロメ

ル）でヒータ間は2mmである。4mmの時と同じく700°C以下ではヒステレシスがなく、700°C以上でアンビル面温度が急に上がるのが判る。2種のヒータで温度上昇が違うが、これはヒータの材質によるものではなく、ヒータ間の距離による。即ち、メタルヒータの場合、ヒータ間が狭いので投入電力が小さくて温度を上げられる。又ヒータとアンビルの距離が離れるのでアンビルの温度は、あまり上がらない。

この図からボロンの熱伝導が悪い為にアンビル面の温度はさほど上がっていない事が判る。700°C以上の温度上昇はエポキシによるものなので、爆縮によるノーバインダのボロン圧媒体が使えると1000°Cを超える温度でもアンビル面の温度は1000°C以下に押えられるであろう。エポキシを使った場合でも、700°C以下ではアンビル面から測った温度から真の温度を推定する事は出来る。

6mmアンビルでチューブヒータを使った場合、1500°C付近でのアンビル面温度は150°C程度であるという見積りがある。

3-2 回折プロファイル

図32に試料とスリットの関係を図式的に示す。

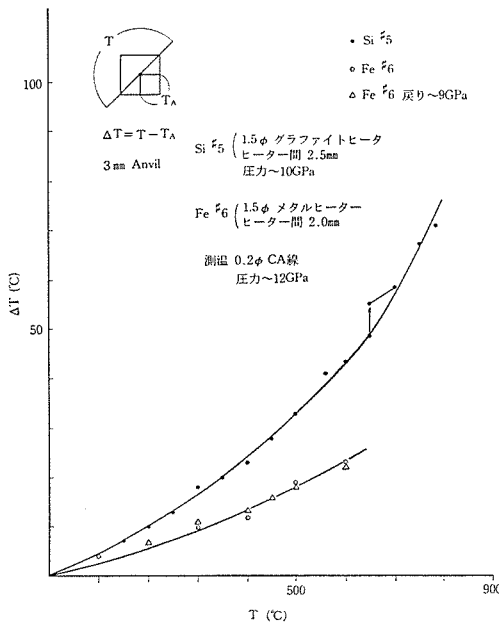


図30 試料部温度とアンビル面温度の関係 (3mmアンビルの場合)

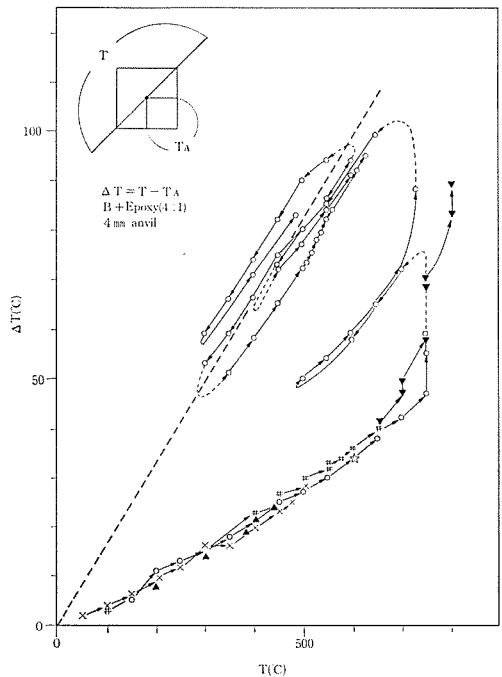


図31 試料部温度とアンビル面温度の関係 (4mmアンビルの場合)

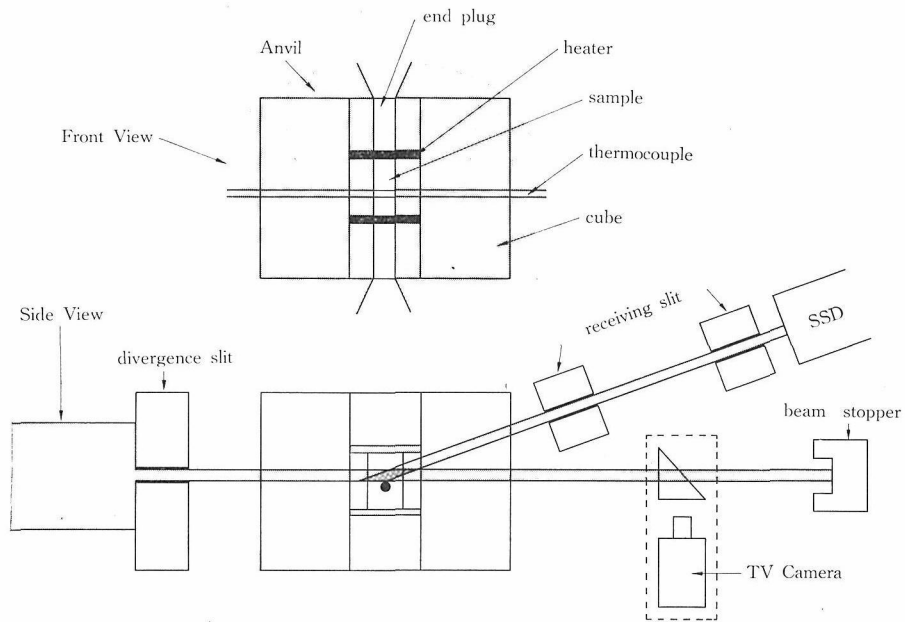


図32 スリット系と試料部の模式図

前にも述べたように、SRは平行性がよいので入射スリットは一つである。受光スリットは試料に出来るだけ接近して置いたコリメータ(30mm)とSSDの前に置いたスリットからなる。コリメータは主に回折される試料の場所を制限しスリットは主として分解能を決めている。一方、ビームストップの方から試料の内部を眺めると図32の上になる。SRの場合、ビームの平行性がよいので入射スリットをはずして試料の後にフィルムを置くと試料内部のX線透過写真が取れる。図33にこの様子を示す。試料を構成している物質の吸収係数に比例して濃度がついている事がわかる。特に、熱電対はX線をよく吸収するのでその点に着目すれば全体の様子がわかる。さらに、フィルムをわずかに横にずらして入射スリットを入れて取ると、試料のどの位置にX線が照射されているかが正確にわかる。これは加圧していったアンビル間が狭くなり、試料位置が移動した時にも正確に追えるので非常に有効である。今までは試料位置確認の為に毎回フィルムをセットしていたが、常時試料位置を確認出来る方が望ましいので蛍光板に写った像をテレビカメラでモニターするように改造中である。

2.5GeV 80mAの運転条件でとった高温高圧

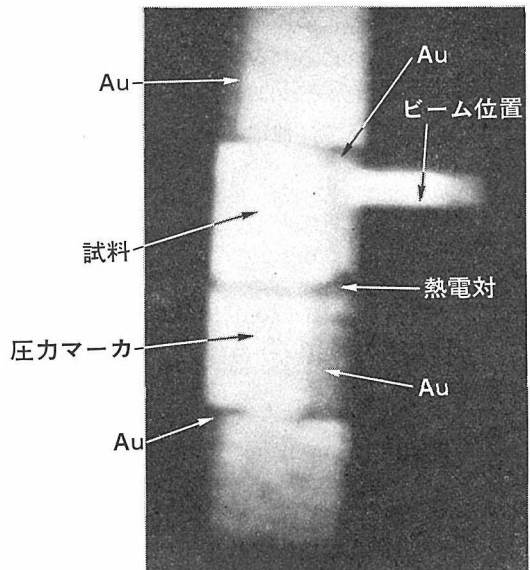


図33 試料部のX線透過写真像

下の回折パターンを例を図35に示す。試料はNaClと金を7:1に混合したもので、4mmのアンビルを使った。計数率は約200cpsで1パターンに約10分必要であった。このパターンから2.5GeV運転では10~35keVが使用可能エネルギーであることがわかる。このパターンが従来のX線を使ったものと比べてどのくらい質がよいかを見るために、

回転対陰極管 (Mo, 55keV, 160mA) を使った例を図34(上)に示す. SRの場合, 回折線の幅がせまいこと, バックグラウンドが少ないことが特徴で, 常圧のデータと比べてほとんど遜色がない. 両者の圧力, 温度, 散乱角はほぼ同じなのでパターンの差は光学系の違いによる.

両者のスリット配置はほぼ同じであるがSRの場合0.3mmの幅であるのに対し, 回転対陰極の場合(0.5mm)はであること, SR線源は30m離れた所にある大きさ約3mmのものであるが, 回転対

陰極の場合は強度をかせぐために1mm×1mmの焦点を20cmまで接近させている. この時の角度分解能を見積ると次のようになる.

入射系では, 試料からLcm離れた所に幅Wのスリットを置き, スリットからDcmの所にある大きさSの線源からX線を請た時, 試料面での角度発散は図35のようになる. スリット幅が線源より小さい時は無限小のスリットを置いて光を受けた事に等しく, $\Delta\theta = \tan^{-1} ((S/2)/D)$ となり, ビームサイズより大きくなると逆に無限小の光源から

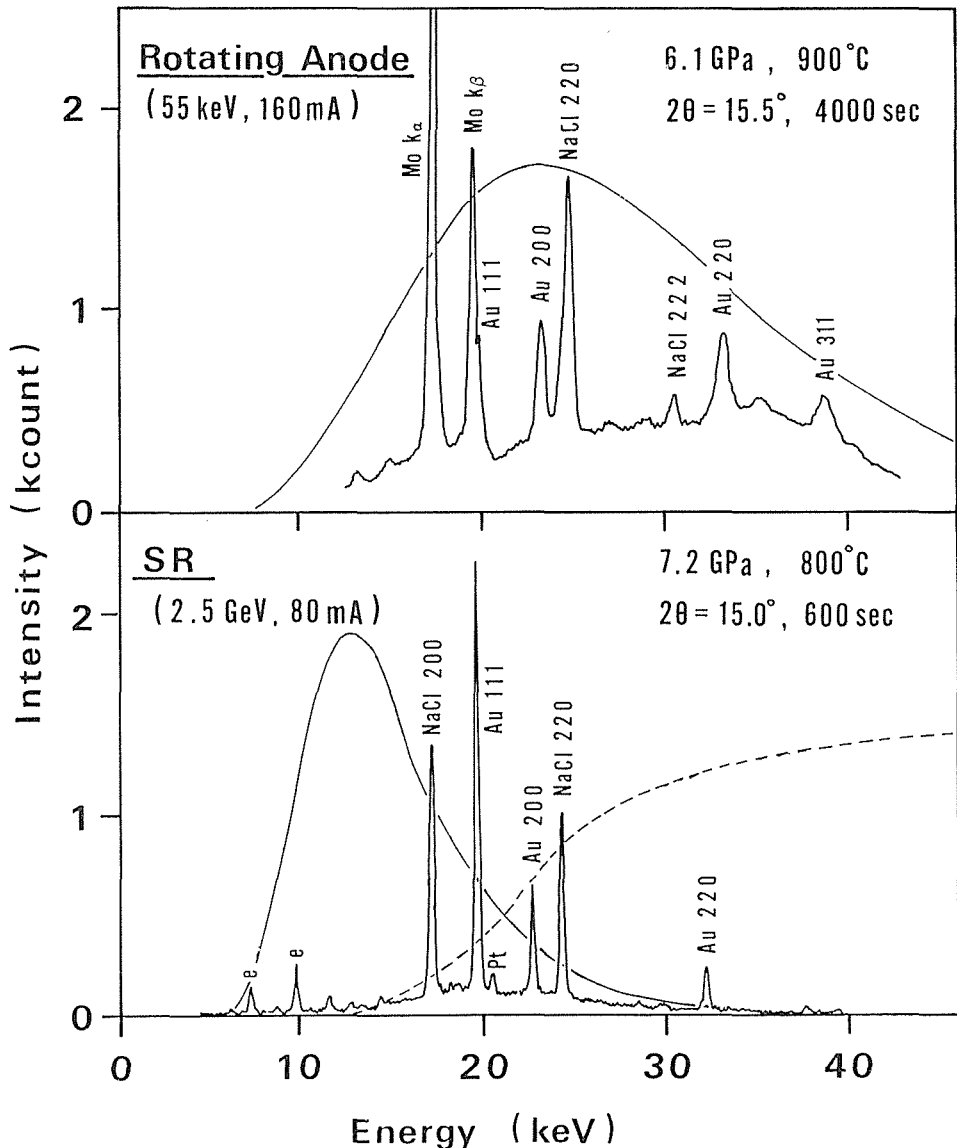


図34 SRと回転対陰極管によるNaClの高圧高温下の回折パターン. ゆるやかな実線は吸収を考慮に入れた線源のプロファイル, 点線は試料の透過曲線.

幅Wのスリットを通る事になって、 $\Delta\theta = \tan^{-1}((w/2)/D)$ となる。従って、回転対陰極の場合、 $\Delta\theta = 0.17(\text{deg})$ になり、SRの場合 $\Delta\theta = 0.003(\text{deg})$ となる。又、この光学系において、照射される試料の大きさRは同じパラメータを使って $R = ((D+L)/D) \cdot w$ と表される。回転対陰極では0.6mm、SRでは0.3mmである。受光系ではX線に照射される試料の大きさをSとし、試料からLの所に幅wのスリットを置くと入射側と同じ関係が得られる。即ち、スリットが試料より小さいと $\Delta\theta = \tan^{-1}((S/2)/L)$ となり、大きい場合には $\Delta\theta = \tan^{-1}(w/2/L)$ で与えられる。試料の近くに置いたコリメータはその大きさが試料の有効幅と同じか大きければ分解能には全く関係しない。回転対陰極の場合、照射される試料は0.6mmなので発散は0.06(deg)になり、SRの場合試料サイズは0.3mmなので0.03(deg)となる。

全体の分解能は入射と受光の幾何平均なので、回転対陰極での発散角は $\sqrt{0.17^2 + 0.06^2} = 0.18(\text{deg})$ 、SRでは $\Delta\theta = \sqrt{0.03^2 + 0.03^2} = 0.03(\text{deg})$ となる。即ち、SRを使った方が角度分散は回転対陰極の6倍良くなっている事が判る。この原因はSの輝度が高く30m離れても十分な強度が得られる

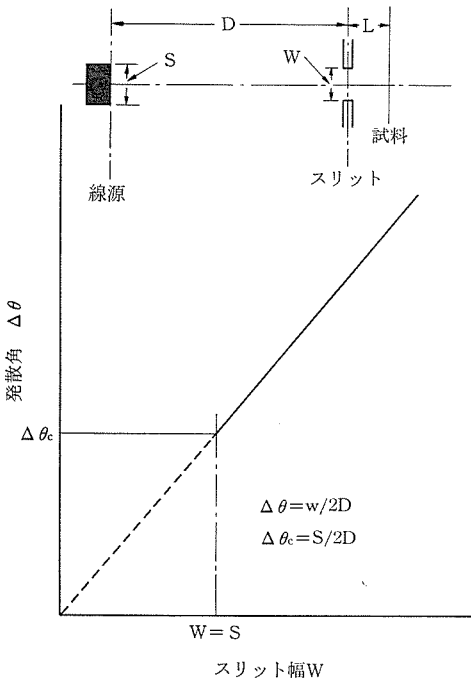


図35 スリットと発散角の関係

のに対し、回転対陰極では線源を出来るだけ近づけるので発散が大きくなってしまいうためである。

エネルギー分散法における回折線の幅は上に述べたスリット系で決る幅にSSD固有の幅を考慮しなければならない。エネルギー分散法による回折線の半値幅 $\Delta\theta$ はSSD固有の幅 $\Delta\theta_{SSD}$ 、回折角 2θ を使って $\Delta E = \sqrt{\Delta E_{SSD}^2 + (\Delta\theta)^2}$ で表される。 $\Delta\theta_{SSD}$ の見積りには線幅がほとんど無視できる特性線の幅を測ることにより得られる。

半値幅のエネルギー依存性を示した図36の中で黒丸で示したものが特性線によるもので、これらの点を $E = \sqrt{\Delta E + \Delta E_{AMP} \cdot F \cdot \epsilon \cdot E}$ で合せた結果が実線である(ΔE_{AMP} :プリアンプに起因する幅、F:ファノ因子、 ϵ :電子ホール生成エネルギー)。回折線の半値幅を白抜き印で示してある。常温で金の幅がやや広いのは、用いた試料に元々歪が入っていたものと考えられ、高温にするとアニールされて幅がせまくなる。

回折に寄与する体積は入射スリットできる光路と受光スリットできる光路の重なった部分である。このうちX線軸に垂直な大きさは上述のように入射スリットと試料及び線源までの距離で決るが、X線軸に平行な大きさは受光のコリメータ

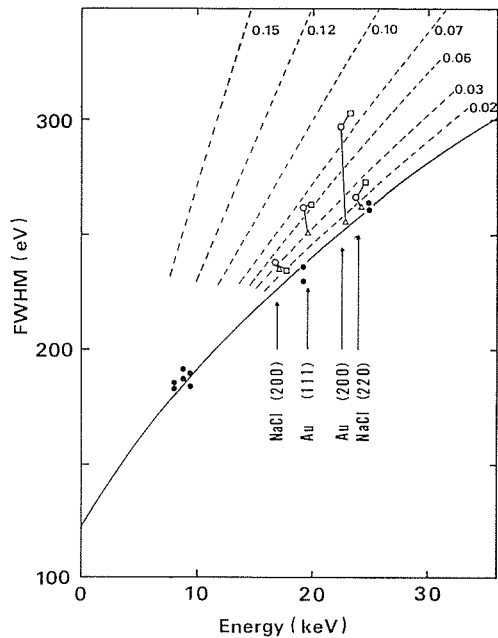


図36 SRによる回打パターンの半値巾のエネルギー依存性 ●:特性線, □:室温常圧, ○:室温高圧(RT, 6GPa), △:高温高圧(600°C, 6GPa)

の大きさと回折角で決る。(図37), 近似的には $Wx = (L_2/(L_2-L_1)) \cdot (\cos 2\theta \cdot \cos 2\theta / \sin 2\theta) \cdot w$ と表されスリットの幅には関係せず, 又, スリットの距離も $L_2/(L_2-L_1)$ が1に近い数なのでその影響は小さい. $2\theta = 15(\text{deg})$ でコリメータが0.3mmの時 Wx は1.3mmで, コリメータが0.5mmの時2.2mmである. 従って, スリットが0.5mmの場合,

重なる部分は試料のみならずまわりの圧媒体も含むのでそれによる回折や散乱のためにバックグラウンドが高くなる. また回折に寄与する体積が大きき場合にはその中での圧力分布温度分布も大きくなるので幅を広くする原因となる.

このようにSRを使用したパターンは, せまいスリット系を使うことができるために従来のものより質がよくなることがわかった. これはピーク位置決定精度が上がることにつながる. 今回の実験で得られた室温および600°CでのAuの圧縮率を図38に示す.

実線は衝撃波の実験から求められた計算曲線である, 圧縮率の精度は室温で0.03%, 600°Cで0.1%となっている. 高温実験ではNaClの粒成長がはげしくなり強度分布がかなりでたらめになる. このために実効的試料位置がずれるので精度が悪くなっている. 従来は0.3%といわれているので3~10倍精度は向上した.

SRと回折対陰極の強度比は線源プロファイルが異なるのでエネルギーに依存する. Au(111)と

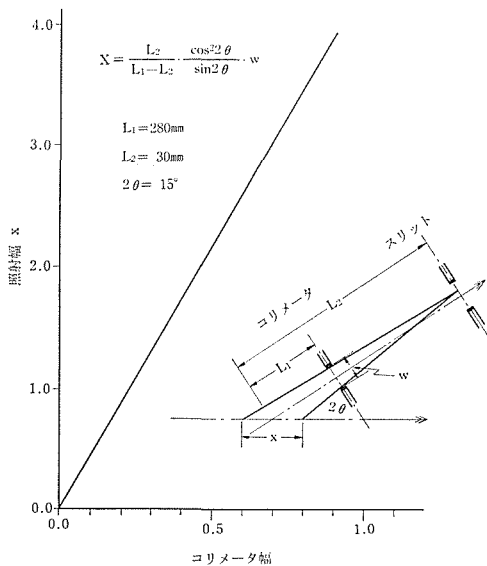


図37 スリットの大きさと照射面積の関係

NaCl(220)の回折線を使って, 積分強度, 測定時間, スリット系の違い等を考慮すると19keVで200倍, 24keVで50倍となる.

測定時間を600, 200, 60, 30, 10秒にした時, 測定精度にどのように影響するかを5GPa, 600°Cで調べたところ, 少なくとも30秒あれば測定精度はかわらないことがわかった(図39).

3) 時間分割型相転移の観察

SRを使って今後行われる実験の主力の一つである時間分割型測定の予備実験をBaSを用いて行った(図40). BaSは室温では6.5GPaでNaCl-CsCl型相転移をおこすが, 高温での転移圧力については未だ調べられていない. 試料構成はAuの場合とほぼ同じで, 熱電対をはさんで上にBaS, 下にNaClをおいた. 実験手順としては, 転移点近傍の圧力温度に設定し, 温度圧力を測定した後100秒間隔で回折パターンを測定, 再び温度圧力を変化させて回折パターンをとるようにした. NaCl型とCsCl型のピークが重なる部分が多いので, 独立してかつ強度のあるピークとしてNaCl型(200)CsCl型(100)のピークを使ってその強度の時間変化を求め, 200°Cでは, 7.75GPaではすでに転移がはじまっており, 8.14GPaになるとほとんど完了していることがわかった. 500°Cでも同様の測定を行い, 加圧過程の転移圧の温度勾配が

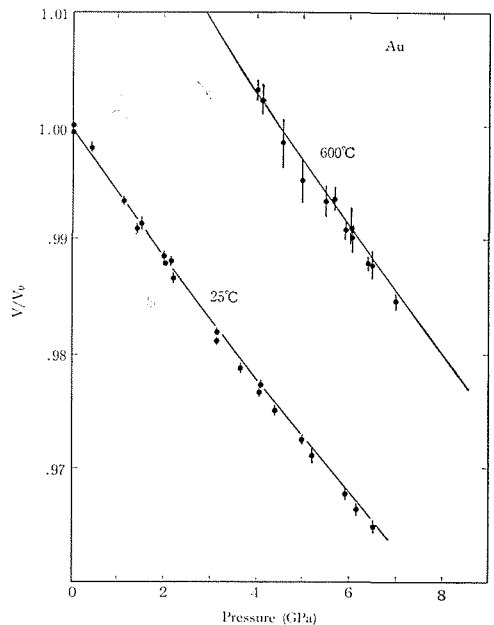


図38 室温及び600°Cでの金の圧縮率

負であることがわかった。

3-3 ウィグラーの利用

前節で述べた回転対陰極とSRの比較では質の点でSRの方が圧倒的に秀れていたが、測定可能なエネルギー範囲では回転対陰極の方が優っている(図34)。図回転対陰極では55keVで加速しているので、40keV付近のAu311が明瞭に判るが、SRの方は35keV以上は全く使えない。図の中でゆるやかな実線で示したのは空気やベリリウムの吸収を考慮に入れた線源のプロファイルである。SRについては計算で、回転対陰極については微弱電流法で測定した。一方、高圧下のX線回折実験は透過型で行うのが普通なので、回折強度は透過係数に比例する。図34に点線で示したのが金とNaClの混合物の透過係数で、回折強度は実線と点線の積に比例する。この図から判るようにSRの場合、信号が得れエネルギー範囲はX線強度が急激に弱くなるあたりと透過係数がようやく立ち上がるろうとする狭い範囲で且つ強度的にいてもSRの裾野だけ利用しているだけである。この点を改善するためにはウィグラー等、より高いエネルギーが使える線源が必要になる。PFには今の所、

一つのウィグラーがあり、かなり混雑下状態でタイムシェアをしている。高圧グループは是非このビームを使いたいという要望をだし、3週間のマシンタイムを割り当てられて実験を行い、ウィグラーのように高いエネルギーの出る線源は高圧実験にとってが大変都合の良い線源であるという実感を持った。以下にその例をいくつか示す。

i) 回折線の本数の増加

エネルギー範囲の拡大は回折線の増加につながる。その例を図41に示す。用いた試料は図34に示した例と同じであるのでパターンの違いは線源の違いによる。ウィグラーを使った場合、80keV付近までのエネルギーまで使用可能であり、偏向電磁石からではNaClが3本(図34ではNaCl 222が見えていない)、Auが3本しか見えていないのに対し、NaClが9本以上、Auが7本以上見えている。試料構成として偏向電磁石用と同じにした為に試料の厚みがウィグラー用としては薄すぎた。そのため、強度分布としては相変わらず25keV程度に最大があるが、もう少し厚めにするとう強度の全体のバランスはよくなるはずである。測定本数は多いが、回折線幅が狭いので高エネルギー側でもピークの分離の程度は極めて良い。

高温での格子定数決定の際に一番問題になるのは粒成長によるピークの乱れである。粒成長した粒子からの回折は理想的なデバイ環を与えず、ラウエスポットの裾野をひきずった形の回折像を与える。従って、粒成長によると考えられる以上に

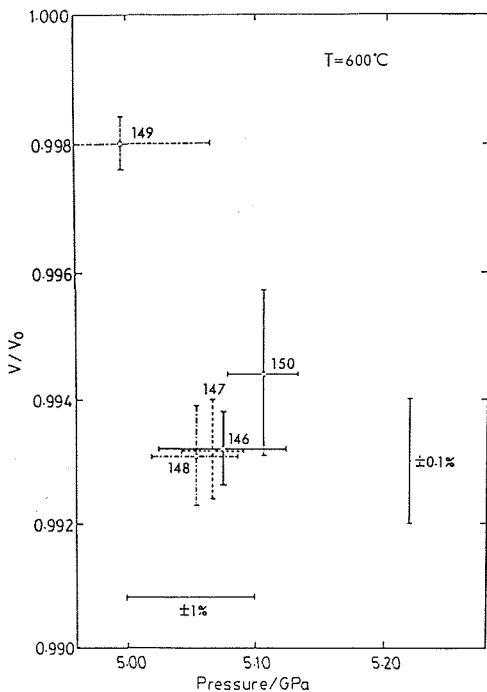


図39 測定精度の時間依存性 (Au, 600°C, 6GPa)
146: 5分, 147: 1分, 148: 30秒, 149: 10秒,
150: 5分.

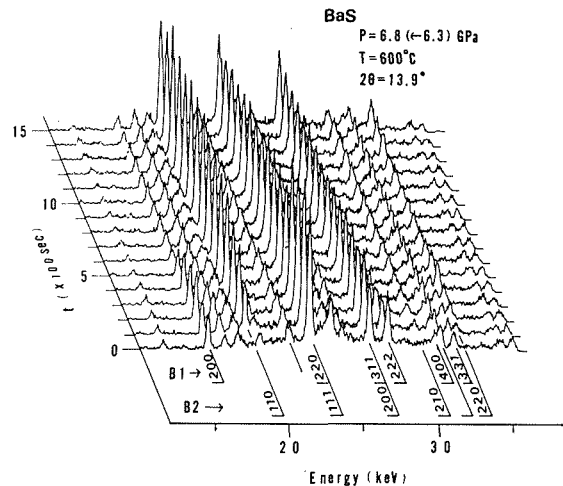


図40 相転移の時間分割測定の一例
(試料: BaS, 時間間隔: 100秒)

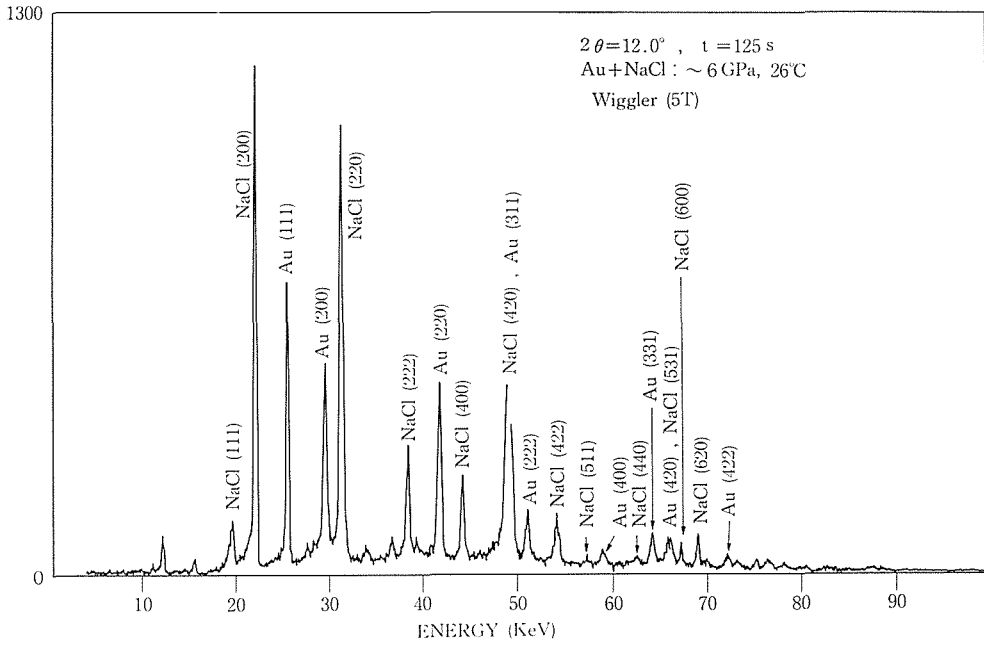


図41 ウィグラーからのSRによるNaClの回打パターン

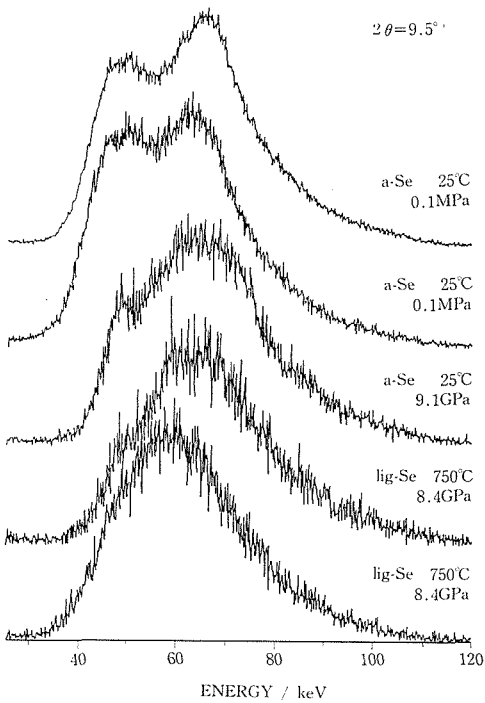


図42 ウィグラーからのSRによるSeの回打パターン

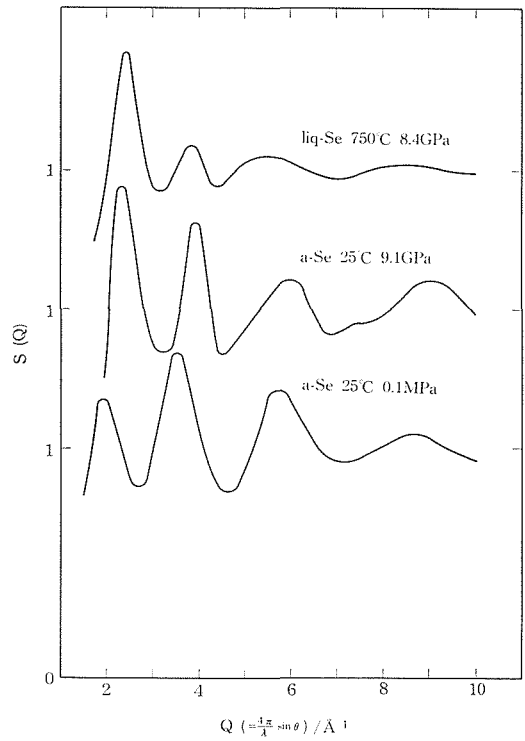


図43 Se の $S(Q)$ 曲線

強度の大きいピークは解析から省かねばならない。しかし、偏向電磁石を使った場合のように回折本数が少ない時には極端には1本の回折線から格子定数を決める事になり、精度が大幅に悪くなる。図38での600°C精度が悪いのは主にこの為である。しかしウィグラーを使って回折線の本数が増えると1~2本除いてもまだピーク数が多いので精度は悪くならない。ウィグラーによるデータの解析は現在進行中であるが、予備的な解析では高温での精度も室温のものとはさほど変わらないという結果が得られている。逆に言うと高温高圧下での格子定数を精密に決定するにはウィグラーは不可欠である。

ii) 非晶質・液体の高圧下での挙動

非晶質や液体の構造を調べるためにはk空間で広い範囲のデータを取り、フーリエ変換をして実空間での構造を見るのが普通の手順である。一般には $Q (=4\pi/\lambda) \sin(\theta)$ が10程度あればハローパターンの第4ピークぐらいが観測されるので、なんとか解析が可能である。エネルギー分散型の場合は散乱角を変える事によりk空間のスキャンをする。しかし、偏向電磁石からのX線ではエネルギー幅が15~30keVなので、角度を8degから

15degまで変えてもQは1~4程度なので、第一ピークのシフトは判るがフーリエ解析等はとても出来ない。ウィグラーでは15~80keVまで使えるのでQの範囲は1~11まで広がるのでフーリエ変換も可能である。この例をSeの場合について示す。

Seは常圧で2配位のチェーン構造をしており、Teとは同形である。Teの融解曲線は圧力に対して極大を持ち、液体の中で2配位から3配位に転移するとされている。Seも同じように液体の中での転移が期待されていたが、今まで実験的に確かめられてはいなかった。ウィグラーでのエネルギーの中心は約50keVであるが、このエネルギーでのSeの最適厚みは0.1mmなので外径2mm、内径1.5mmのBNカプセルの中に詰めると丁度良い厚さになりかつSe以外の散乱は入ってこない。資料構成は図17に示す通りである。アンビルは4mmを用いた。融点極大の直ぐ上の温度(8.4GPa, 750°C)で測定した液体Seの回折パターンを図42に示す。約100keVまで有効なことが判る。各角度で測定したデータを横軸をQに直してつなぐとQが1~10までの散乱曲線が得られる。同様にして得られた常温常圧(アモルファス)、室温高圧(アモルファス)、の例と共に図43に示す。フーリ

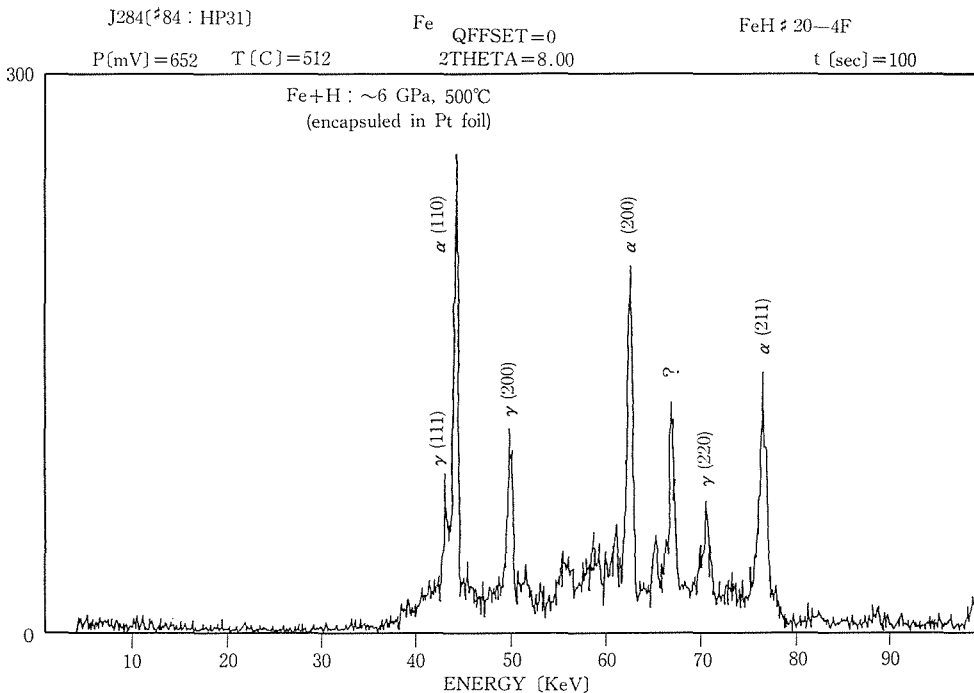


図44 白金カプセル中に封じめられたFe-H系の回打パターン

エ変換をしていないので正確には言えないが、Teとの類推でいうと液体状態はほとんど3配位である。このようなきれいな液体のデータは今までに例がなく、ウィグラーの幅広いエネルギーでもって初めて測定できた。

iii) 白金カプセル中での反応の観察

高温高压実験の中で個体反応は重要なテーマである。しかし個体反応を行う場合に圧媒体との反応を避けたり、ガスとの反応を行う時にはカプセルの中に試料を封じ込める事がある。鉄と水素との反応もこの例である。鉄と水素の反応は地球内部物質の探求に重要な役割を果すと考えられており、カプセルの中に鉄と水素を発生させる為の鉱物を封入し高温高压下での反応を急冷法で試料を取りだして観察していた。この方法でかなりの情報を集める事が出来たが、実験能率が悪いことと、やはり in situ に観察したいのでX線測定を考えたが、白金(厚さ50 μ)の吸収が大きいため偏向電磁石からのビームでは勿論回転対陰極からのX線でも散乱強度は非常に弱くて実用にならなかった。ウィグラーを使うと100keV近くまで使えるので白金といえども透過するであろうということで、取ったデータが図45に示すものである。40keVまでは全く何も見えないが、それ以上になると鉄の回折線がはっきりと出てくる。この温度圧力では鉄は一部 γ 相に転移している。鉄が水素と反応しているとすれば γ 相の格子定数が純粋の鉄のそれより大きくなっているはずである。精密

な解析は行われている所であるが、少し脹らんでいる様である。

3-4 粉末回折線強度

今までのところ、主として反射ピークの位置変化に着目した実験(例えば相転移の検出や圧縮率の測定等)が行われてきている。一方、SRを線源とした場合ピークの半値幅が狭くかつS/N比が良いので、ピークの積分強度から原子位置を求めることが従前より良い精度で行えることが期待できる。そのための準備として放射光を使った粉末法のエネルギー分散型積分反射強度の実験値と計算値の付き合せを試みた。平行平板(厚みt, 照射面積S)にX線が垂直に入射し試料背面に2 θ の角で回折する、非対称透過型配置の場合(図45)のエネルギー分散法による積分反射強度は、エネルギーをEとして次式で表される。

$$I(E) = \left(\frac{e^2}{mC^2}\right)^2 \cdot \frac{hc^2}{16} \cdot I_0(E) \cdot D(E) \cdot |F(hkl)|^2 \cdot \frac{\Delta V}{v^2} \cdot \frac{\Delta l}{R} \cdot m \cdot T \cdot \frac{1}{E^2 \sin^3 \theta} \cdot e^{-\mu t} (1 - e^{-\mu z}) / \mu z$$

$I_0(E)$: 入射線源プロファイル, $D(E)$: 検出器の効率, $F(hkl)$: 構造因子, v : 単位格子の体積, P : 偏光因子, m : 多重度, T : 温度因子, μ : 吸収係数

SSDを使った場合エスケープピークの補正が必要である。エスケープピークとブラッグピークの強度比は波長の3次式で表されることが確かめられている。従って、真の反射強度はいわゆるブラ

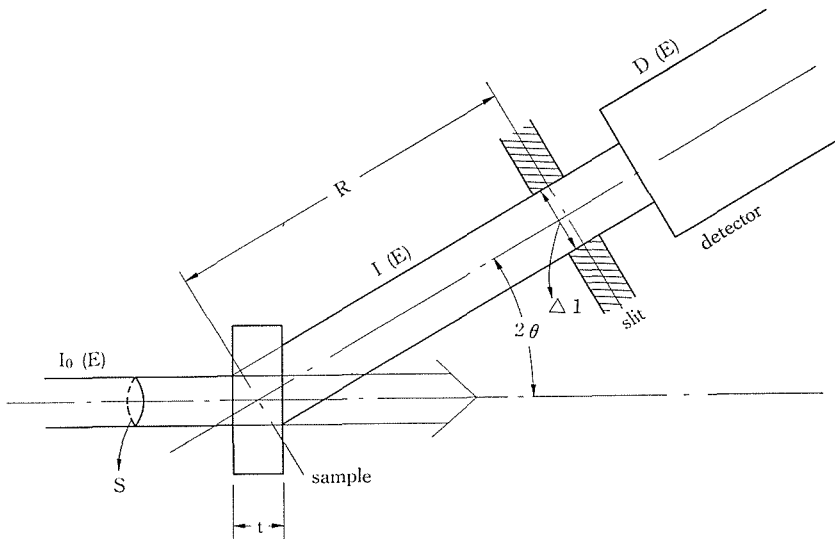


図45 非対称透過型の試料配置図

ック反射にエスケープピークを加えたものであるが、逆にエスケープピークの割合だけ検出器の効率が落ちていると考える方が実際的である (図46).

ある指数の積分強度の角度 (即ちエネルギー) による相対変化を調べると, (1)式において F, v, m, T は共通であり, $D(E)$ は46図より, A は Victoreen の式により計算できるので, $I_0(E)$ を実験的に求める事ができる.

SRのスペクトルについて具体的なパラメータを使って単位エネルギー当りの光子数を表すと次

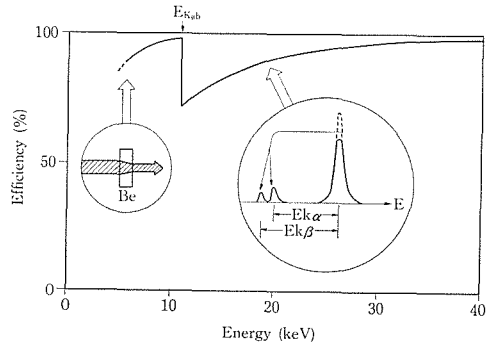


図46 SSD (Ge) の検出効率

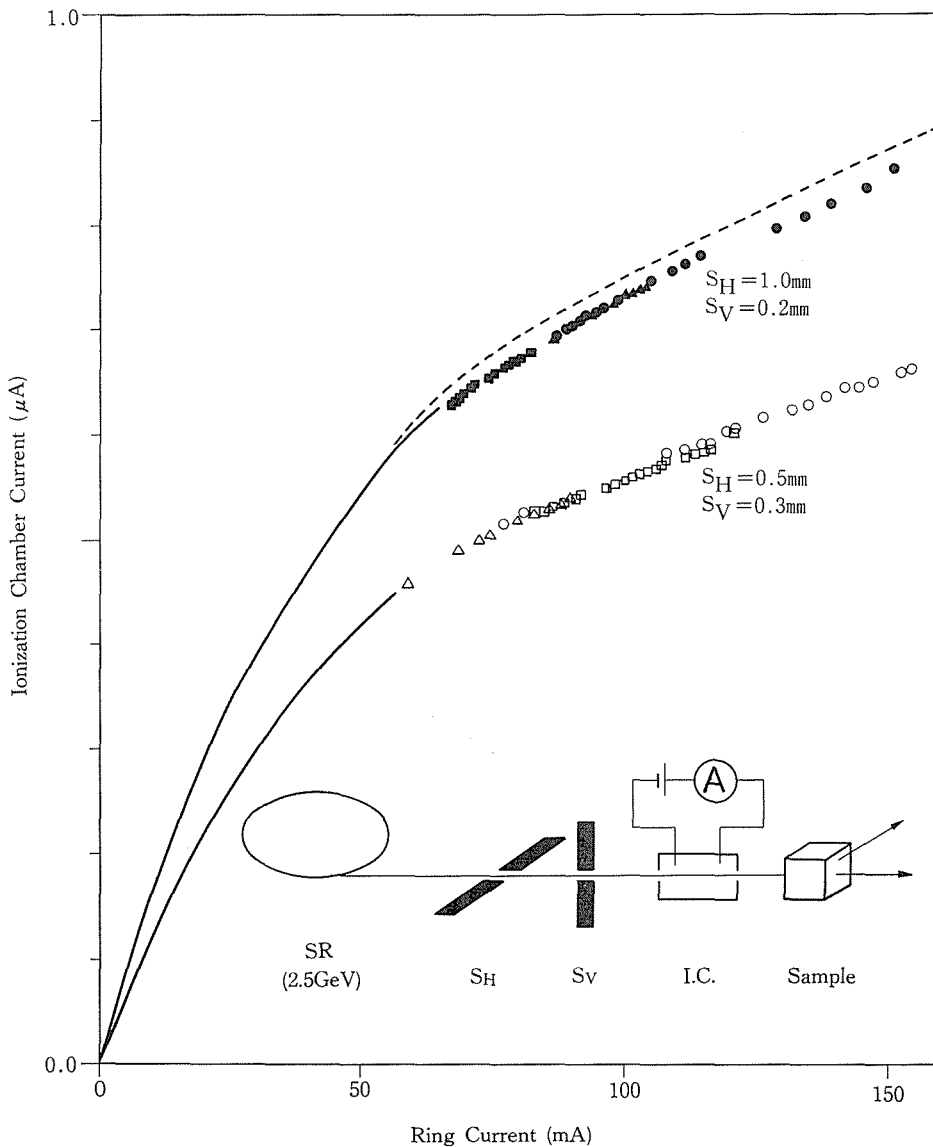


図47 リング電流とイオンチェンバー出力の関係

のようになる。

$$I_0(E) = 1.108 \times 10^{10} G_0(y) \frac{\rho(\text{m}) \cdot \theta(\text{mrad}) \cdot I(\text{mA})}{E(\text{GeV})^2}$$

$$G_0(y) = \int_{-\infty}^{\infty} K_{\epsilon, \gamma}(x) dx$$

$$y = \epsilon / \epsilon_c$$

$$\epsilon_c = 2,218 E(\text{GeV}) / \rho(\text{m})$$

試料として NaCl, KCl, NaF, MgO, NiO, Fe₂O₃, Al₂O₃ の粉末を試料成型器で直径 8mmφ, 厚み 0.2-1.0mm にしたものを準備した. SR は非常に平行性が良いので試料の粒子サイズによる回折パターンの不均一性が顕著に出て来る. イオン結晶である NaCl, KCl, MgO は平均粒径が約 5 μ であり X 線を照射する場所を少し変えると反射強度が大きく変化した. 一方, Fe₂O₃, Al₂O₃ は平均粒径が約 1 μ であり, 反射強度は場所にはほとんどよらなかったのこの二者について測定をした.

入射 X 線の強度は入射スリットの直後にイオンチェンバーを置いてモニターした. 図47にリング電流とイオンチェンバー電流の関係を示す.

図48に色々な角度で測定した Al₂O₃ の回折パターンを示す. そのうちの6本の回折線についてそれぞれの積分強度のエネルギー依存性を図49に示す. それぞれの強度に最大が1になるように規格化してある. 相対的な変化は6本の回折線で良い

一致を示しており, 試料の配向性の問題は見られない. 一方, (2)式で表される入射スペクトルに入

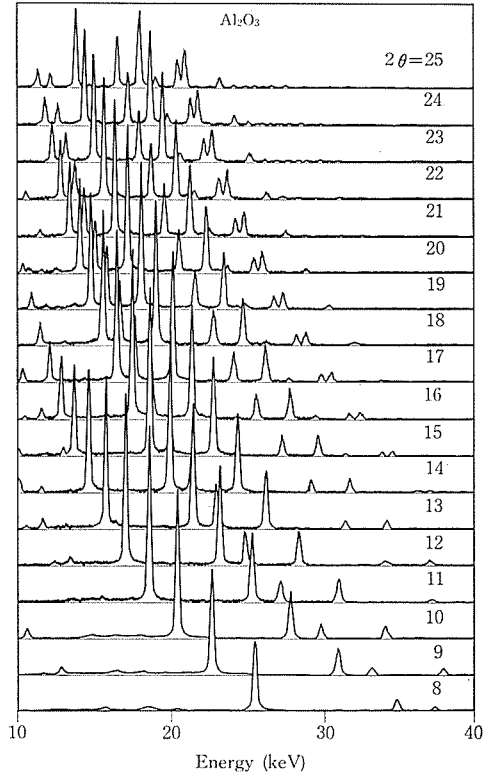


図48 色々な回打角における Al₂O₃ の回折パターン

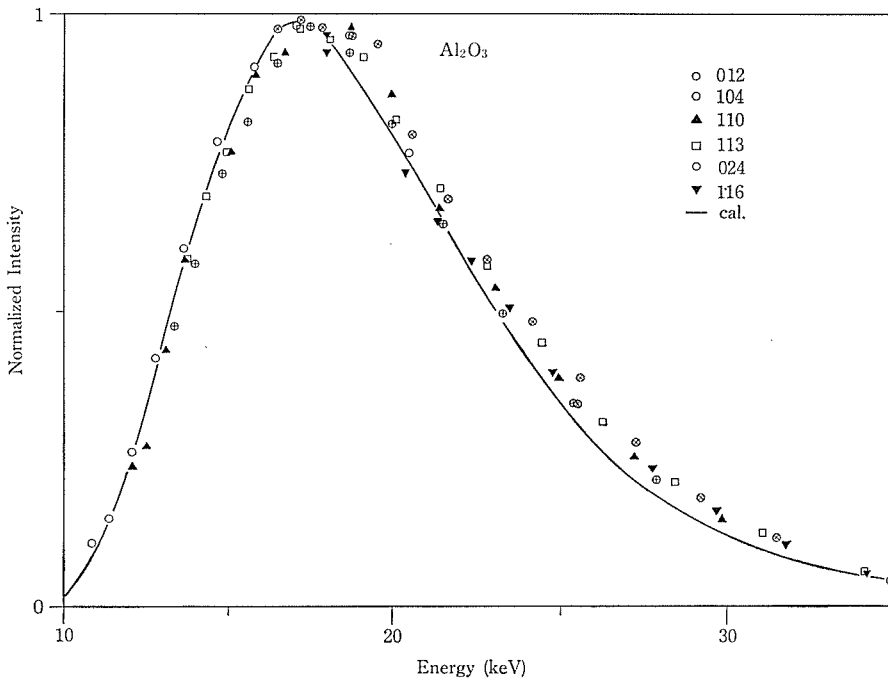


図49 規格化された反射強度 実線は吸収を考慮に入れた線源のプロファイル

射スリットまでの Be の窓, スリットから検出器までの空気, 圧力媒体及び試料自身による X 線の吸収の補正を行ったものを図49の実線で示す. 実験データとの一致はかなり良く, 入射プロファイルとして(2)式を使う事は妥当であると言える. 回折パターン全体の再現について検討中である.

3-5 エネルギー較正

エネルギー分散法では, SSD線が入ってくるとそのエネルギーに比例した電圧を出力され, そ

れがマルチチャンネルアナライザ (MCA) で例えば2048チャンネルに分割されてメモリーに格納される. 従って, エネルギーとチャンネルの関係 (エネルギー較正) は格子定数を定める際の重要な因子になる. MAX80のシステムでは各実験の初めに必ずエネルギー較正をすることにしており, その手順を決めてある. 偏向電磁石からのビームを使う場合には, Fe, Cu, Mo, An, Sn を標準の物質とし, それぞれの金属はアンビルの隙間にちょ

表4 MAX80 を使う実験の申請課題一覧 (昭和60年3月現在)

提 案 課 題	代表提案者
(1) カルコパイライト CuFeS_2 の高温高压下の結晶構造	毛利 信男 (北大理)
(2) 鉄族金属化合物の圧縮曲線の観測	野村 基之 (広大理)
(3) DXD法による格子定数の精密な測定	藤村 彰夫 (名大理)
(4) Li の相図	竹村 謙一 (名市大)
(5) アモルファス窒化ホウ素の結晶化過程の追跡	小野寺 昭 (阪大基工)
(6) 高温高压下におけるリンの相転移	岩崎 博 (東北大金研)
(7) SnI_4 における非晶質-液相関係の研究	藤井 保彦 (阪大基工)
(8) アルカリハライド B1-B2相転移の機構解明に関する研究	岡井 敏 (無機材研)
(9) 触媒系におけるダイヤモンド及び立方晶窒化ホウ素の生成機構の解明	山岡 信夫 (無機材研)
(10) 高温高压下における 2rO_2 の相関係の決定	嵐 治夫 (東北大科研)
(11) 金属鉄と含水ケイ酸との高温高压反応	深井 有 (中央大理工)
(12) CaCeO_3 の高温高压下における相境界決定	須崎 純一 (東大物性研)
(13) 下部マントル鉱物の高温高压下の状態方程式の決定	八木 健彦 (東北大金研)
(14) FeSiO_4 のオリビンスピネル境界の精密決定	八木 健彦 (東北大金研)
(15) HgI_2 相転移のカイネティクス及び各相の結晶構造	高野 薫 (筑波大物質)
(16) gBN-wBN 転移の動的過程	若槻 雅男 (筑波大物質)
(17) 焼結ダイヤモンド・アンビルによる X線回折の予備実験	遠藤 将一 (阪大基礎工)
(18) 高压下の吸収スペクトル (EXAFS & XANES)	下村 理 (無機材研)
(19) 圧力誘起相転移における秩序形成とスケーリング	浜谷 望 (阪大基礎工)
(20) 黒リンの圧力相転移の動的過程	城谷 一民 (室蘭工大)
(21) (I V) 族元素, 化合物の相図	下村 理 (無機材研)
(22) 液体 Se, Se-Te, Te の高压下での挙動	辻 和彦 (東大物性研)

表5 MAX80を使って行なわれた実験

(昭和58年2月-60年3月)

[P-T相図および相境界の精密決定]	・アモルファスBNの結晶化
・黒燐 (I(semicon)-II(semimetal)-III(metal)-liquid)	[液体の構造]
・Ge (I(semicon)-II(metal)-liquid(metal))	・液体Seの高压下での構造相転移
・ ZrO_2 (monoclinic-orthrhombic-tetragonal)	[EXAFS]
・ InI_4 (I-II-liquid)	・Ge (低圧半導体相, 高压金属相)
・ Fe_3SiO_4 (olivine-spinel)	[相転移の動的観察]
・ CaGeO_3 (Carnet-Parovskite)	・BaS (B1-B2)
・Se (solid-liquid)	・KF (B1-B2)
[圧縮率の精密測定]	・ HgI_2 (I-II)
・Au (室温, 800°C)	[高压発生]
・ NiMnO_3 , CoMnO_3 (室温)	・焼結ダイヤモンドアンビルによる回折実験
[材料科学関係]	[その他]
・触媒系でのダイヤモンドおよび CBN の生成過程	・DXD法による格子定数の精密測定
・gBN-WBNの変換過程	

うど挟めるようにした紙に張り付けられている。ウィグラービームの場合にはさらに Ta, W, Au, pb を追加する。計数率が1000cpsを超えない様なスリットの組合せ及び回折線と特性線が重ならない角度が決まっているのでそれに従ってセットする。得られた各特性線のピークチャンネルと特性エネルギーの関係を使って較正を行う。この較正は $E=C0(eV)+C1(eV/channel) \times X(channel)$ という一次の関係式である。これらの係数はプリアンプやリアンプの増幅率によっているので、その時間変化が問題になる。表3に1週間の間に測られたエネルギー較正の係数を示す。この程度のばらつきが格子定数に与える影響を見積るために、1000チャンネルでのエネルギーとそれが $2\theta=15^\circ$ で測られているとした時の d 値を第3, 第4コラムに示した。この6個の場合についての標準偏差として0.03%が得られる。従って格子定数の絶対値を決める精度に対してエネルギー較正のばらつきは0.03%の影響を与えることになる。しかし、圧縮率の測定に関しては圧力マーカーと試料の両示にはほぼ同じ影響を与えるので、圧縮率測定エネルギー較正のこの程度のわずかな誤差は相殺さの誤差はピーク位置決定の誤差で決る。

表3 1週間の間に測定されたエネルギー較正の係数及びそのd-値への影響

#	C0 (keV)	C1 (keV/ch)	E at 1000ch (keV)	d at $2\theta=15^\circ$ (Å)
4	0.1888	17.434	17.622	2.6954
5	0.1995	17.422	17.622	2.6956
6	0.1936	17.426	17.620	2.6959
7	0.1876	17.437	17.625	2.6951
8	0.1846	17.427	17.612	2.6971
9	0.1817	17.431	17.613	2.6969

$$E(keV)=C0(keV)+C1(keV)*X(ch)$$

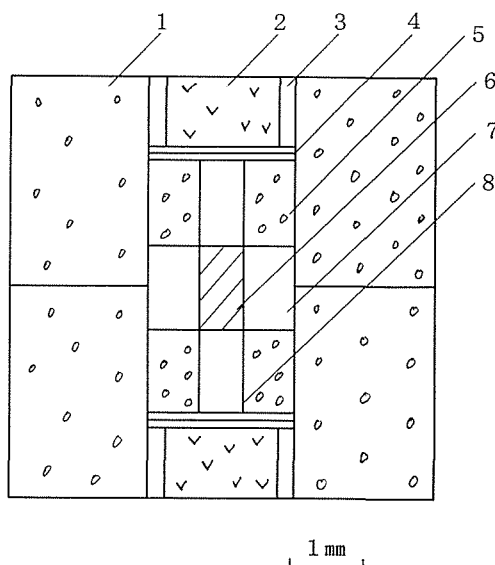


図50 ダイヤモンド変換反応観察用試料構成
1: 4/1ボロン/エポキシ樹脂, 2: パイロフィライト, 3: 金管, 4: Cu板, 5: 20/1ボロン/エポキシ樹脂, 6: 触媒金属棒, 7: BN, 8: 黒鉛

4. 実験例

MAX80の運転については1983年7月に3週間にわたってワーキンググループによる立ち上げを行いその性能を確認した後、一般使用に付された。MAX80は放射光施設の装置であり共同利用が原則であるので、この装置を使った実験を行うには高エネルギー研に対し共同利用実験申請書を提出し課題審査委員会で検討され採択される必要がある。表4に58年度, 59年度に提案され採択されたMAX80を使った課題の一覧を示す。これらの課題はほとんどは実行され(表5)興味ある結果も多く出てきた。その中で、無機材研が中心になって行った実験について紹介する。

4-1 黒鉛-ダイヤモンド変換反応の直接観察

MAX80は、~6GPa, ~1600°Cのダイヤモンド変換領域でのX線回折実験を行うことができるように設計された。高温高压X線技術の開発も兼ねて、MAX80でダイヤモンドを合成し、X線その場観察を行った。

ダイヤモンド合成は、図50に示すように試料構

成が単純な直熱方式を採用した。原料黒鉛は東海カーボンのG2080を、また溶媒金属には純度99.99%の分光分析用鉄およびニッケル棒を用いた。圧力媒体としては無定形ボロン粉末をエポキシ樹脂でかためたものを用いたが、両者の重量混合比は外周部4:1に対し、高温にさらされる中心部は20:1にした。直流加熱電源を用い上部金型に+極を接続した。

X線実験は、 $2\theta=15^\circ$ ないし 20° におけるエネルギー分散法により行った。まず試料を約6GPaまで加圧し、その後加熱した。昇圧昇温途中適時X線回折ボタンをとった。測定時間は60~300秒である。

図51に、6GPaの圧力下で昇温して行ったときの回折パタンの変化を示す。300°C 試料温度が以

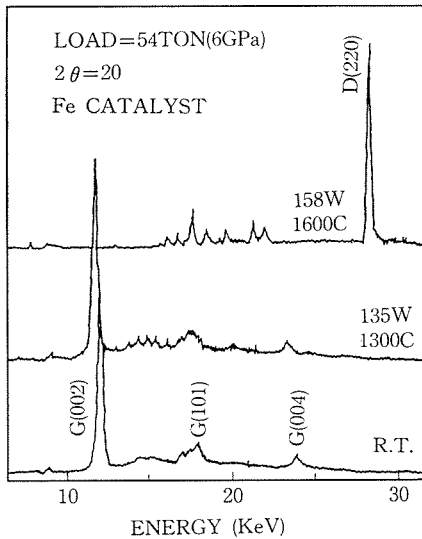


図51 黒鉛→ダイヤモンド変換実験における回折パターンの変化, G: 黒鉛, D: ダイヤモンド

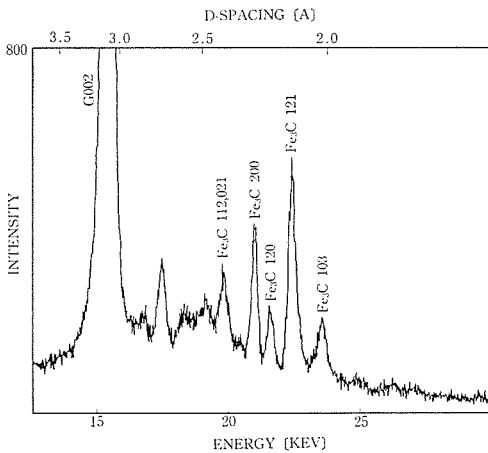


図52 ダイヤモン生成条件下で得られるX線パターン 6GPa, 1400°C, 200秒, Fe触媒, G: 黒鉛

上になると触媒金属の融解が起り同時に黒鉛回折強度が急激に低下した。このときダイヤモンドの回折ピークが現われるのを期待したが, Ni触媒系では全2回の実験とも全く現われず, 4回行ったFe圧触媒系では1回はダイヤモンド(220)のピークが, 他の1回は(111)のピークが現われたが残り2回の実験ではダイヤモンドのピークを認めなかった。但し, これらの実験では全てダイヤモンドに変換したことは, 取出した試料から確認した。図53に示した例は, ダイヤモンド(220)が現れたときの回折パターンの変化である。

ダイヤモンドの回折ピークが現われにくい原因

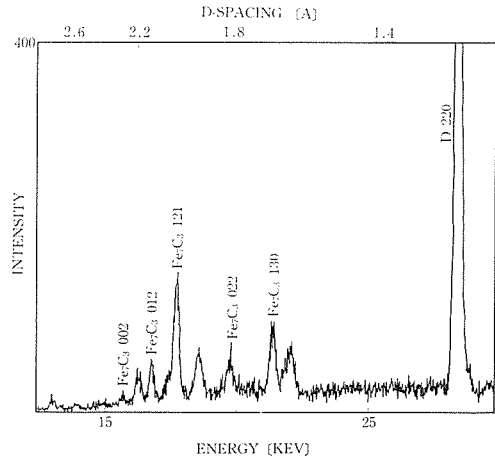


図53 ダイヤモンド生成条件下で得られるX線パターン 6GPa, 1400°C, 200秒, Fe触媒, D: ダイヤモンド

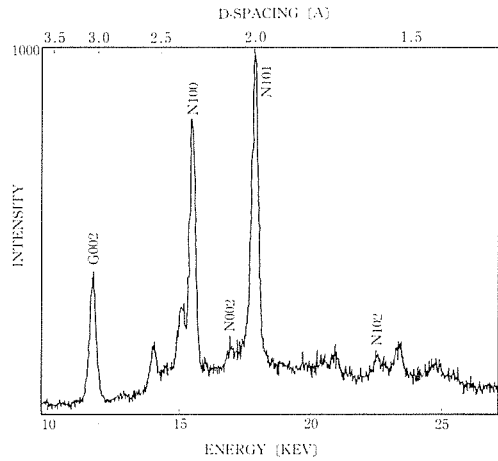


図54 ダイヤモンド生成条件下で得られるX線パターン 6GPa, 1400°C, 300秒, Ni触媒, G: 黒鉛, N: Ni₃Cを示す。

として, 生成するダイヤモンド粒子が大きく完全な粉末パターンが得られないこと, ダイヤモンド生成に伴って金属膜が入りこみX線吸収が大きくなった分だけ反射強度が弱くなることあげられる。本実験で生成したダイヤモンド粒子は, Fe触媒系で20~30 μ m, Ni触媒系で60~80 μ mであった。

ただ, ダイヤモンド生成反応開始直後から炭化物と思われるピークが現われた。Fe触媒の場合, 1400°C付近に保持した場合 図52に示す X線パターンが得られた。多くのピークが, 斜方晶 $a=4.53$ Å, $b=509$ Å, $c=676$ Åに指数付け可能であった。これはASTMカードのFe₃C($a=4.52$ Å, $b=5.09$ Å, $c=6.74$ Å)と良く一致した。また同触媒系で

1600°C付近に保持したところ、図53に示すパタンが得られた。かなりの数のピークが六方晶 $a=6.94\text{Å}$, $c=4.55\text{Å}$ に指数付けできた。これは ASTMカードの Fe_7C_8 (六方晶 $a=6.88\text{Å}$, $c=4.54\text{Å}$) と比較することができる。

Ni系触媒の場合にも図54に示すように炭化物と思われるピークが現れた。ピークの指数付けは困難であったが一部は何とか六方晶 $a=2.67\text{Å}$, $c=4.28\text{Å}$ に指数付けできた。これは、ASTMカードの Ni_4C (六方晶 $a=2.65\text{Å}$, $c=4.34\text{Å}$) と一応対応する。

これらのX線パタンから、ダイヤモンド生成時には、 Fe_7C_8 , Fe_7C_3 , Ni_3C とと思われる炭化物が共存することがわかった。ただ今回の実験では、生成する条件や存在相の同定は十分でない。今後もっと精密な実験を行う必要がある。

4-2 立方晶窒化ホウ素生成反応のX線の観察

立方晶窒化ホウ素 (cBN) は、ダイヤモンドと並んで有用な高压物質であり、ダイヤモンドと同様に触媒の共存下ではほぼ同じ圧力、温度条件で合成される。

多くの変換触媒が報告されているが、変換機構についてはほとんどわかっていない。この解明に、X線その場観察は有力な方法と言える。

「MAX 80」では粉末パタンしか得られないから、変換後のcBN結晶は $10\mu\text{m}$ 以下の結晶である方が都合が良い。最近当研究所で、少量の Mg_3N_2 を含浸させた六方晶窒化ホウ素 (hBN) から透光性のcBN焼結体を作製する方法を開発した。この場合生成するcBN粒子は数 μm なので粉末パタンを取ることができる。この理由で、まずこの系のX線研究を行うことにした。

市販のhBN焼結体 (デンカN-1) を 1.5mm 径 \times 1mm 厚の円板に加工し微量の Mg_3N_2 を含浸させて出発試料とし、図55に示す試料構成物を作る。尚 Mg_3N_2 は含浸処理でhBNと反応し Mg_3N_2 となる。X線実験は、4-1と同様に行った。

図56に、 5.8GPa 一定条件で加熱したときのX線パタンの変化を示す。室温下ではほとんどhBN相であるが、これは Mg_3BN_2 の含浸量が数モル%程度で、これからの回折線が非常に弱いのである(A)。 1175°C になると、 2.12Å と 1.50Å のd値をもう二つの新しいピークが出現したが、hBNの強度そのものは減少しなかった(B)。 1365°C に

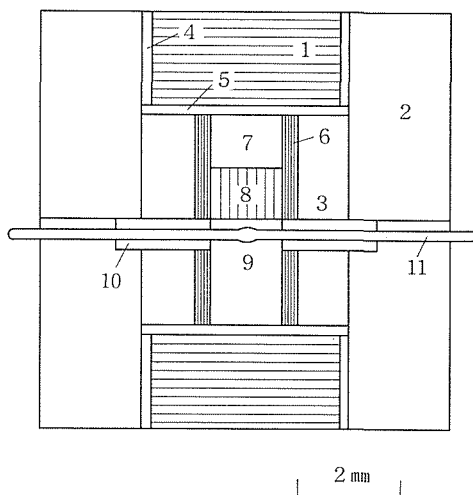


図55 CBN変換反応観察用試料構成
1: パイロフィライト, 2: 4/1ボロン/エポキシ樹脂, 3: 6/1ボロン/エポキシ樹脂, 4: 金管, 5: 銅板, 6: 黒鉛ヒーター, 7: パイロフィライト, 8: 試料, 10: アルミナ管, 11: 熱電対。

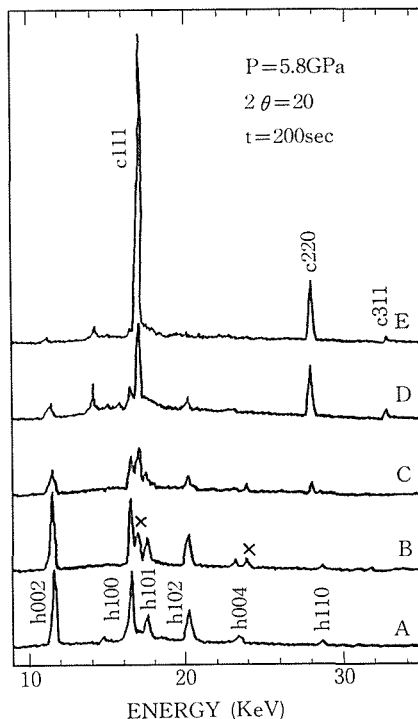


図56 hBN→cBN 変換実験におけるX線パタンの変化。(圧力: 58GPa 一定)
A: 660°C , B: 1175°C , C: 1365°C , D: 1490°C , E: Dの条件下5分後

なると、cBNピークが現われ、同時にhBNのピークは減衰した(C)。

これから、hBN→cBN変換反応は非常に速く進行すること、完全な粉末パタンが得られること

から、の異常粒成長はほとんどないことがわかる。1175°Cで現われた新しいピークを‘X相’、としたが、これが出現してもhBNに変化が見られないことから、多分加熱中に触媒が変化したことによるものと考えられる。

今回行った6回の実験結果を図57にまとめた。一点鎖線は、Satoら*によるMg₃N₂触媒系のcBN合成域を示す。彼らの結果はより低圧・低温域に

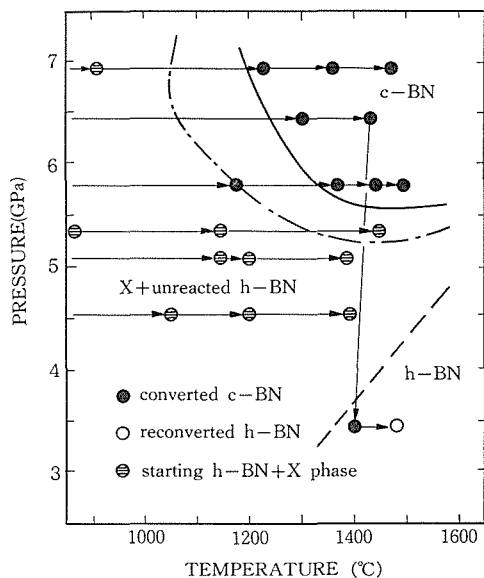


図57 X線観察から得られたMg₃N₂含浸BN系のP-T図

広がっているが、これは多分触媒の量的な差から来るものと考えられる。また同図でcBN→hBN逆変換を行った結果も示した。

* T. Sato et al. J. Mat. Sci. 16 1892 (1981)

4-3 平均価数 (IV) 族の温度-圧力相図

図58に示した周期律表で第IV周期を中心として対称的に元素を組合せた平均価数が4であるIV族元素 (C, Si, Ge), II-VI, III-V化合物 (GaAs, InSb, ZnTe...) は常圧で4面体配位をとる共有結合型構造 (ダイヤモンド型, ZnS型又はウルツ鉱型構造) を持つ物質群である。この結晶構造とその局所配置のイオン性と圧力についての傾向を図59に示す、高圧下ではイオン性が小さいかないとまだ共有性の残っているβ-Sn型になり、イオン

II	III	IV	V	VI
	B	C	N	O
	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
Hg	Tl	Pb	Bi	Po

図58 IV族を中心とする周期律表

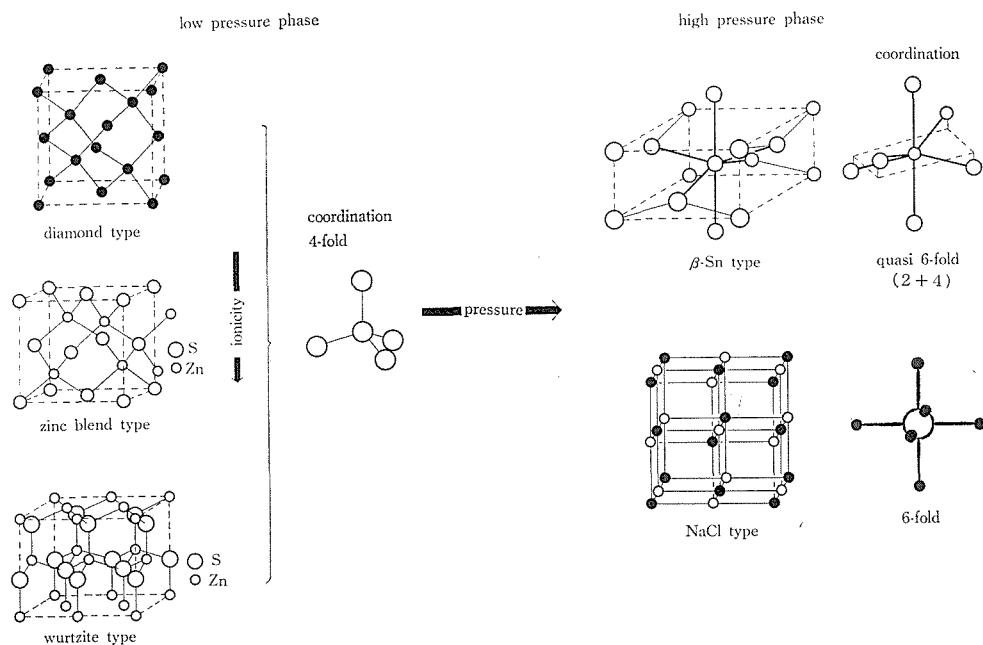


図59 <IV>族物質の低圧及び高圧相の原子配置

表6 < I X >族物質の転移圧及び構造

material	low pressure structure (semiconductor)	transition pressure (GPa)	high pressure structure (metal)
Si	diamond	12	β -Sn
Ge	diamond	10	β -Sn
AlP	zinc blend	17	?
AlSb	zinc blend	12	β -Sn
GaP	zinc blend	24	orthorhombic
GaAs	zinc blend	18	β -Sn
GaSb	zinc blend	9	NaCl
InP	zinc blend	10	NaCl
InAs	zinc blend	8	β -Sn (high T)
InSb	zinc blend	3	orthorhombic

性が増えるとNaCl型になる。その中間として斜方晶相になる事もある。これらは高压下で6配位の β -Sn型(金属)ないしNaCl型(イオン性により金属ないし半導体)に転移する。この転移は典型的な圧力誘起相転移系列の一つであり、今までにこの転移系列についての多くの実験が行われてきた。表6に今までに測定された転移圧と高压相の構造を示した。熱力学的に重要な相図についてもピストンシリンダを用いたDTAによる実験、ベルト型装置を用いた電気抵抗法による実験などによりその一部が明かにされている。又、擬ポテンシャルを使った理論的な相図も計算されている。

我々はMAX80とSRの組合せにより、平均価数(IV)族の相図を明かにすることを試み、まずGeを選んだ。Geの相図については低压相(I)一液相(L)については6GPaまでDTA法により調べられている。又、電気抵抗法により低压相(I)一高压相(II)一液体相(L)の境界が測定されているが、その圧力値は室温での較正值が使われている。液体Geは常圧で金属でありその構造は β -Sn型に近いとされている。今回の実験では β -Sn型高压液体が高压下でどのように観測されるかをも目的の一つとした。

先端角4mmのアンビルを使用し、試料構成は図17に示すものである。PFの偏向磁石からのX線の線源プロファイルは試料による吸収を考慮するとは約20keVに極大を持つ。このエネルギーでのGeの最適厚みは約0.1mmなので、BNないしNaFで希釈して1.5mm ϕ ×1.0mmの混合試料を作った。液体Geの観測の場合には強い回折線が出ない非晶質ボロンと混合した。Geの液体及び高压相は金属なので、グラファイトのヒータや熱

電対との接触を避けるためにBNのカプセルの中に入れた。測温は0.2mm ϕ のクロメル-アルメル線を用い圧力補正は行っていない。測圧は熱電対に対して上下対称に置いたNaClマーカーによった。2.5GeV、平均100mAの運転条件で計数率は数百cps、測定時間は約5分であった。但し、液体状態の観測には1時間程度の露出を行った。

図60に低压相(ダイヤモンド型)、高压相(β -Sn型)及び液相の回折パターンを示す。液体状態では一部酸化してGeOになっていることがあった(図60(c)中で▽印で示す)。固相一液相については一定荷重の下で温度を除々に上げていって、個相のピークが弱くなり液体がらのブロードな回折線が見えてくる温度を転移温度とした。スーパーヒートはないのでこの温度は容易に決められた。冷却過程での液体一固体の転移には100°C近くのヒステレンスがあった。固相一固相については双方向にヒステレンスがあるので次のようにして相平衡線を決めた。Geの半導体一金属転移の境界はどちらかと言うと温度軸にそっているので、まず一定温度で高压相が出てくるまで加圧する。2相共存状態になったら高压相のピークが弱くなるまで圧力を下げる。この時点からゆっくりと圧力を上げながら回折パターンを観測し、高压相が成長してきた圧力を高压相安定域とした。2相共存状態で圧力ないし温度を変えた時の様子を図61に示す。図62に相境界付近での構造をプロットした。転移が300°C以下では緩慢になるので測定を行わなかった。実線はこれらのデータ点から得られた相境界である。DTAの結果(……)と電気抵抗の結果(---)も合せて記入した(後者については新しい圧力スケールに変換した)。低压相一液相境界はDTAの結果になめらかにつながっている。今回の実験で得られた3重点は7.5GPa、585°Cであり、3重点近傍での勾配は dT/dP I-II = -290°C/GPa、 dT/dP I-L = 48°C/GPa、 dT/dP II-L = 100°C/GPaである。II-Lの勾配は電気抵抗の結果やGaSb、InSbの場合とはほぼ同じである。計算/3によると、I-IIの勾配は三重点近傍で正で室温付近では負になると予測されているが実験的にはInSbと同じくほとんど垂直ではあるが負の値を持っている。I-II境界に添っての体積変化は2相が共存している場合について調べると16±0.5%であった。

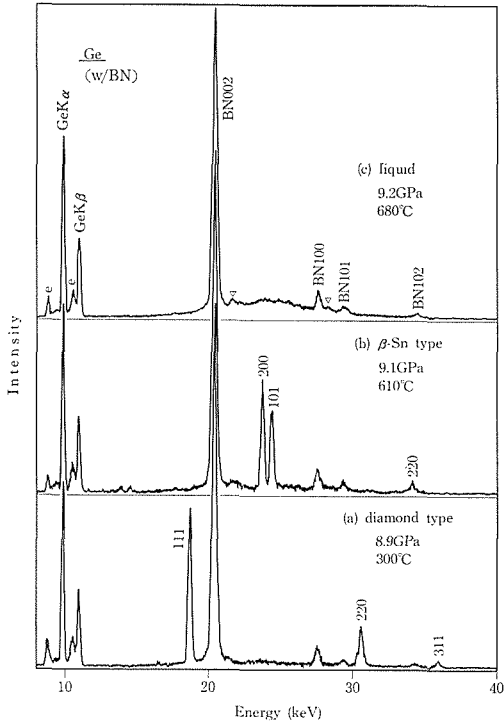


図60 Geの回折パターン； a) ダイヤモンド型, b) β -Sn型, c) 液体.

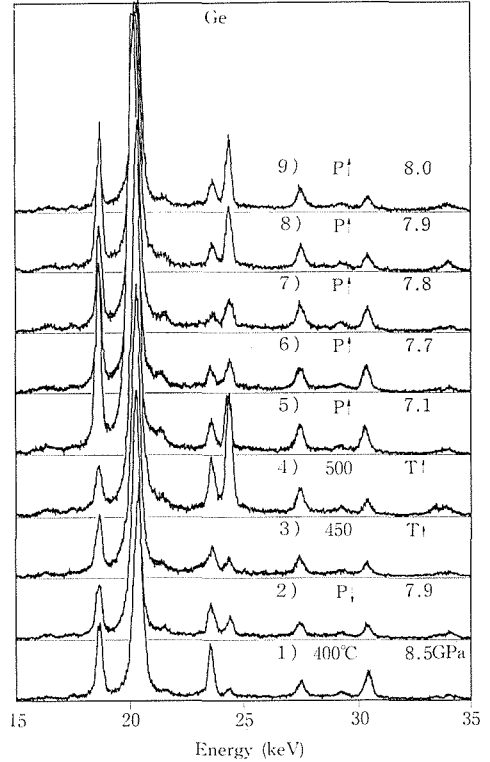


図61 Geの2相共存状態において圧力(P)ないし温度(T)を変化させた時の回折パターンの変化

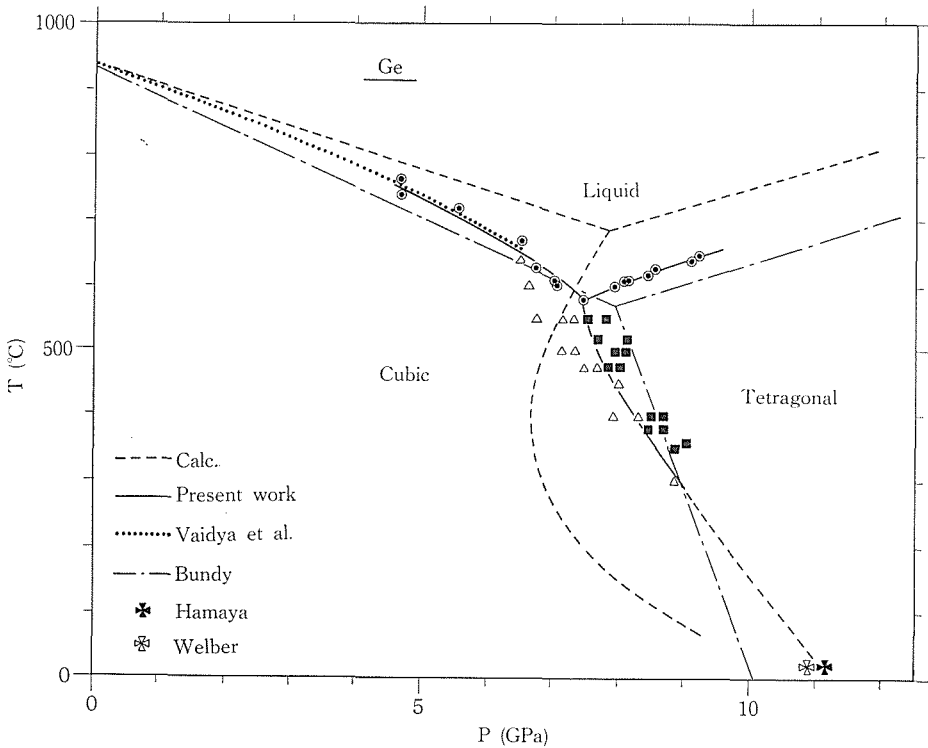


図62 Geの相図

4-4 高圧下のEXAFS

2-2で述べたように高圧下でのEXAFSは非晶質や液体の構造を調べたり高圧未知構造を解く場合の補助手段になる有効な手段であると期待されている。又、吸収端のごく近傍のスペクトルは電子構造を反映しており、高圧相の状態について貴重な情報を出してくれるはずである。

我々はダイヤモンドアンビルセルを使って Ga-As の高圧相の EXAFS を測定したが、EXAFS 信号にアンビル材としての単結晶ダイヤモンドのラウエ反射が見かけ上大きな吸収として乗るために一般的には解析が非常に困難である事が分った。一方、B₄C をアンビル材とした高圧下の EXAFS の実験例もあり、この場合にはアンビル材は粉末成型体なのでラウエ反射の問題はなくきれいなパターンが得られている。MAX80 でも X 線が通過する圧媒体は粉末なのでパターンとしては B₄C と同じくきれいなものが期待され、試料空間が大きいので圧力分布がよくかつ試料面積も大きいのでより S/N のよいデータが期待される。

高圧下での実験に先立って EXAFS でどこまで最近接原子間距離が精度よく測れるかについての実験をスタンフォード大学放射光施設 (SSRL) で行った。試料としては 3 種の Ge の多形を用いた。一つは通常のダイヤモンド型でもう一つは ST-12 と名付けられているもの、さらにアモルファスである。ST-12 はダイヤモンド型を高圧下で β-Sn 型に転移させた後減圧して取り出した時に得られる準安定な相でダイヤモンド型と同じ 4 面体配位を少し崩した構造をしており、結合距離は 2.49 Å とダイヤモンド型の 2.45 Å よりやや長い。この 3 種についての EXAFS の解析を行う時に通常の方法以外に、この 3 種は原子種が同じでかつ電子状態も類似している点に着目し、ダイヤモンド型を標準とし、他の二つについてはそれからのずれとし

て求める事を試みた。これは高圧下でのデータ解析において常圧での値を標準にする事がよくある事を念頭に置いたものである。

結合距離については位相差法を開発した。まず、吸収スペクトルから単調減少の非振動部分を取り除き、いわゆる EXAFS 信号といわれる振動部分のみを取りだし、フーリエ変換をして実空間での動径分布関数を求める。原理的にはこれで解析が済んだ事になるが、もう少しこまかく調べる方法としてフーリエフィルタ法がある。今問題にしているのは最近原子だけなので、実空間でのスペクトルの第一ピークだけが残るように適当なフィルタ関数をかけて再びフーリエ変換し k 空間に戻す、これにより単一の周期を持つサイン関数のスペクトルが得られるがこれは最近接原子からだけの寄与による EXAFS 信号である。位相差法ではこのスペクトルの振幅が一定に成る様に規格化する。これにより信号は単純なサイン関数になるので、たとえばダイヤモンド型に対して他の相の位相がどれだけずれているかがすぐわかり、それから距離の差が求められる。

配位数については EXAFS 原理的には EXAFS 振動の振幅から解けるはずであるが実際にはあまり良い結果が得られていない事が多い。しかし、この 3 種の場合一つの試料 (たとえばダイヤモンド型) での EXAFS 振動の振幅と吸収端前後での吸収係数の比の割合を基準として他の試料の物を比べれば相対的な配位数を求める事が出来る。このような手順で得られた結合距離と配位数を表 6 に示す。相対的に求めた方法と通常の方法で求めた値の一致は極めて良く、X 線回折からの結果とも全く一致している。特に、配位数については通常の方法では求めにくいだけに、相対法は大変有効である。

高圧下での EXAFS の測定試料として Ge を選ん

表16 EXAFS より求めたダイヤモンド型, ST-12型及びアモルファス Geの結合距離及び配位数

	Fourier transform	Curve fitting	Phase difference	Diffraction data
Diamond type	2.45±0.01Å	2.45±0.01Å	2.45Å* c. n.=4.0*	2.45Å c. n.=4.0
ST-12	2.49±0.01Å	2.49±0.01Å	2.49±0.01Å c. n.=4.0±0.2	2.49±0.03Å† c. n.=4.0
Amorphous	NA‡	NA‡	2.47±0.01Å c. n.=3.8±0.2	2.46±0.03Å§ c. n.=3.85±0.1§

だ。理由の一つは4-3で述べた平均価数(IV) 族物質の高圧下での挙動を色々な方向から調べる事である。Geは10GPaで金属化し、かつその構造は β -Sn型であり、配位数は4+2の擬似6配位である事が分っている。従って、逆にEXAFSの解析からどの程度の精度でこの構造に対する値が得られるかで、高圧下でのEXAFS実験の評価が行えるであろうというのがもう一つの理由である。

適切なEXAFS信号を得るには吸収端前後での

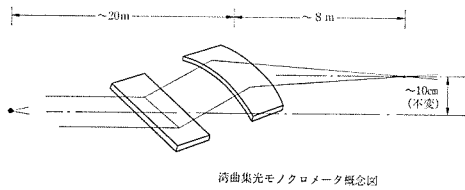


図63 湾曲集光モノクロメータ概念図

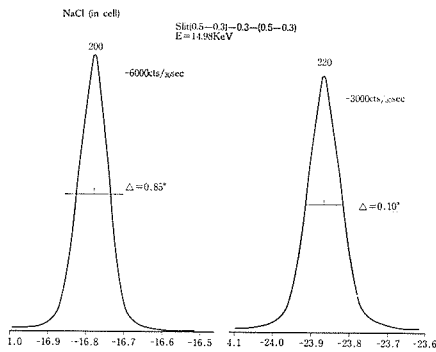


図64 角度分散法で測ったNaClの回折パターン

吸収の比が3程度が良いといわれている。Geの場合、試料厚みは約30 μ である。接着材付のマイラテープの上に粉末のGeを落して一様な厚みの膜を作り、何枚か重ねて吸収端でのコントラストを調整した。モノクロメータは図63に示すような湾曲モノクロメータで約10倍の集光度があるとされている。X線の強度測定には入射、透過共にイオンチェンバーを用いた。最初は透過強度が弱い事を想定し、SSDを使った。然し予想に反して透過強度が強かったので吸収板を入れて係数率を調整したが、信号に雑音が多く入ったのでイオンチェンバーに変えた所S/Nの良いデータが得られた。

圧力測定は角度分散法により求めたNaClの格子定数から計算した。図64に圧媒体中でのNaClの回折パターンを示す。スリット系は入射側が0.3mm、受光側はコリメータが0.3mm、スリットも0.3mmである。回折線は大変鋭くバックグラウンドはほとんどない。然し係数率が低く一点の測定に30秒必要であり一つのピークあたり10~15分かかった。高圧になるとガスケットが伸びることとアンビルギャップが狭くなるためにさらに一桁近く係数率が下がった。

EXAFSの測定は一気圧、9GPa、12GPa、13GPaで行った。転移直前の9GPaと転移が完了した13GPaでの吸収スペクトルを図65に示す。測定ステップは吸収前で7eV、吸収端 \pm 20eVで1eV、吸収端から300eVまでは4eV、そこから先は6eVで、測定時間は各ステップ共5秒である。この図から

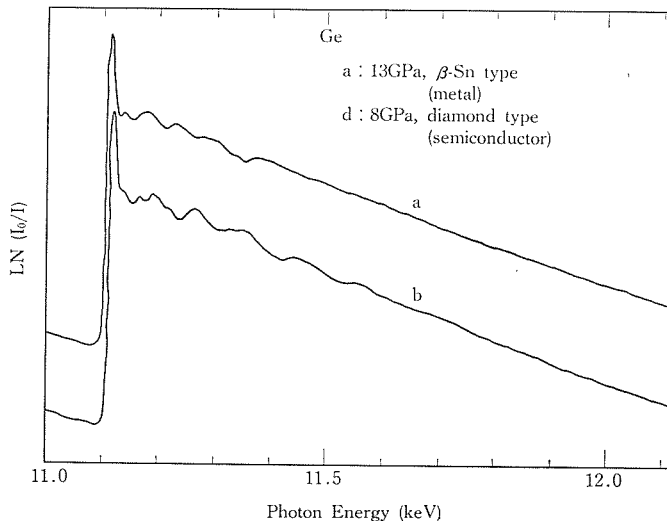


図65 Ge 低圧相及び高圧相のK吸収端近傍の吸収スペクトル

EXAFS振動を取りだしてフーリエ変換した後、フーリエフィルタにより最近接原子間距離以外をマスクして再びフーリエ変換したものが図66である。二つの振動を比べると高圧相の方が周期が短く、結合距離が伸びていることが判る。

9GPaのデータから得られる結合距離は2.38 Åで回折実験からの値(2.39Å)と良く一致する。一方、高圧相のデータからは結合距離は2.60Åとなる。実際には2.56Åと2.69Åの2種類あるので逆に2.60Åだけの場合と2.56Åと2.09Åの2種類ある場合についてシミュレーションをして最小自乗法で実験データに合せると2種類の方が良く

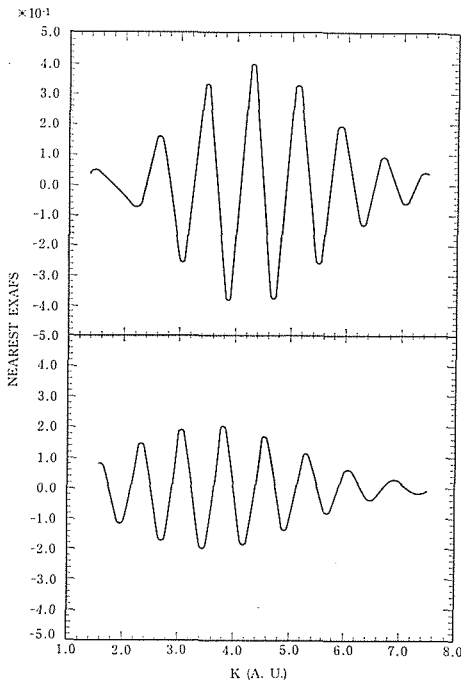


図66 フーリエフィルタ後の第1近傍のみのEXAFS

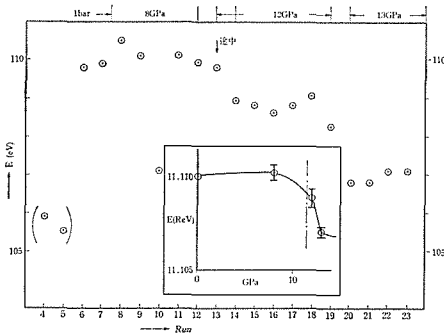


図67 吸収端エネルギーの圧力依存性

合う。

一方、EXAFS 振幅の比から配位数が求められるが、このパターンから見て明かに高圧相の方が振幅が小さく、一見配位数が減っているように見える。最近接原子間距離が2種類ある場合にはそれぞれの結合距離による振動の位相がずれるので相殺する傾向にあり、振幅が小さくなるのがシミュレーションで分ったが、実験を再現できるほど小さくは出来なかった。

このように、高圧下の EXAFS がきれいに取れる事がわかった。構造が複雑になると EXAFS からだけで解析を行うのは困難になるが、いくつかあるモデルからどれが最も良いかという選択は充分出来る。

XANES の構造相転移による変化を調べたところ、吸収端エネルギーはわずかに低エネルギー側にシフトしている事が認められた(図67)。しかし、スペクトルの形はほとんど変化していなかった。

5. 今後の問題

MAX80 は設置以来2年間積極的に使われてきた結果、2-2で述べた設計当初の機能をほぼ満たしていることがわかった。SRを使った高圧下のデータは予想よりはるかに良質であり、まさに、高圧実験にとって理想的な線源だと言える。特にウィグラーの威力はすばらしい一言につきる。

これまでの経験で圧縮率の精密測定や相平衡図の作成などはかなり定常的に行えるようになってきた。それと共に幾つかの問題点が明かにされてきた。温度の精密測定がその一例である。回折パターンが良くなったので圧力の決定精度が高くなったので温度測定もそれに見合うだけ精度を上げる必要がある。そのためには熱電対を直接外部に切断しないように取りだす技術を確認しなければならない。更に、X線に照射される面積が0.2~0.3mm と狭いので照射部分と熱電対部との温度差がどれだけあるかを見積ると同時に、温度・圧力勾配の少ないセル構成を考える必要がある。又、特に合成関係の実験ではB+E圧媒体が高圧で炭化することによる雰囲気の変化が試料に及ぼす影響を真剣に考える必要がある。

これからさらにSRらしい特徴を生かすために次の様な問題に積極的に取り組んで行くべきであ

ろう。

- ・時間分割測定のための圧力発生及び測定技術の開発

相転移の際の体積変化のために相転移観測中に圧力が変化することがあり、解析を困難にしている。又、秒以下の時間間隔に対しての測定技術を備える必要がある。

- ・粉末回折線の強度測定

今までのところはピーク位置のみを問題にしていたが、更に強度まで精密に測定し原子位置の圧力変化をも追跡出来るようにする。

- ・焼結ダイヤモンドアンビルによる高圧発生の確認

- ・高温下での圧力定点の確立

相平衡図の精密測定により可能になる。

- ・高温高圧下での粘性の直接測定のような今まで考えられなかったような斬新なアイデア

さらに将来的には 100keV の X 線が使えらるウィグラービームラインに専用のハッチを確保し、焼結ダイヤモンドアンビルによるメガパール・2000 C の実験が行える装置 (MAX85ないしMAX90) を開発する様に努力すべきである。

4.2 X線導管を利用したX線計測法の開発

1. はじめに

光およびX線に比較的透明なダイヤモンドを、アンビル材として用い、それを通して、加圧下の物質の状態を in-situ に観測する手法は近年、とくに普及して来た。本ステーションでも中心課題の一つとして、ダイヤモンドアンビルの搭載可能な回折計と、高輝度X線源を用いたX線回折システムを開発して来た(超高圧力技術に関する研究, 第I法)。前節に記載したシンクロトロン放射光を利用した計測システム, MAX-80の完成によりその威力は相対的に多少低減したが、通常の実験室規模の実験系としては最大級の一つであり、有力な観測手段の一つである。

ダイヤモンドアンビルでの観測対象は、その高圧発生の機構上 $150\mu\phi$ 程度の微孔中に、圧力媒体と共に封じられ、高々 $100\mu\phi$ 程度の微晶でしかあり得ない。より高圧を指向すればする程、より微晶であることを要求される。一方、用べきレンズ系のないX線は、その発生源から四散し、従って、試料が小さいほど、あるいはX線発生源から

の距離が長いほど、利用効率が減少する。即ち、試料に到達するX線量は、試料径および発生源—試料間距離の二乗に逆比例して減少する。保守的かつつかいな大型回転対陰極発生装置を以ってしても、エネルギー分散型X線回折系で、粉末X線回折図形を得るのに、約10時間を要す。より実用性の高い高圧下in-situ観測系の開発のために、このX線源の微弱性、あるいは、利用効率の僅少性に、何等かの工夫が必要であろう。前者の一つの方向がシンクロトロン放射光を用いた回折系の開発(前節記述)であり、後者がここに述べるX線導管の開発である。

2. X線導管の現実性の検討

一般の結晶のブラッグ反射は、そのモザイク性のために、 10^{-3} ラジアン程度以上の拡がりを持つるので (Renninger, 1939; 三宅, 1969), 構造解析のための回折強度測定や格子定数の測定など極く一般的なX線回折実験系のX線束の拡がりは、それ以上に小さい必要はない。この程度の角度は、卑近な金属やガラス表面のX線全反射臨界角に相当し、従って適当な物質の中空細管が、X線導管になり得ると考えられる。

X線全反射臨界角(θ_c)は、反射材の密度(ρ)およびX線のエネルギー(E)との間で以下の関係にある。ただし、 ρ : g/cm³, E : keV, θ_c : ラジアンの単位である。

$$\theta_c = k\sqrt{\rho/E}, \quad k = 2.0 \times 10^{-2}$$

臨界角が密度の平方根に比例するので、より重い反射材を用いた方がより有効であるが、X線導管として用いるためには、中空細管の内壁が滑らか(定義や測定が困難であるが)でなければならず、研磨の難しい金属管よりもガラス管、例えば実験用のパイレックスガラス管の方が適当と考えられる。管内壁の鍍金や、材質の工夫は、X線導管の有効性が立証された上で、その改良として試みられるべきであるので、ここではとりあえず市販規格のガラス管を用いてみることにした。しかし理屈の上では可能であっても、あるいは、既に類似の考が、X線小角散乱用微小線束コリメーター (Peiser, Rooksby and Wilson, 1960) および γ 線導管 (Vetterling and Pound, 1976) として実現されているとはいえ、単なるガラス管の内壁が、X線を反射するとは俄には信じ難い。そこで次に、実験的に、ガラス管内壁のX線全反射を検討

する。

3. ガラス管内壁でのX線全反射

市販のバイレックスガラス細管（内径0.5mm，外径6mm，1500mm長）を適当な長さに切断して，以下の実験系を組んだ（図68）．X線窓にガラス管の一端を固定し，同管の左右上下を制御する

四個のマイクロメーターヘッド二組を用いた他は特別な工夫（例えば空気散乱を防ぐとか）はしていない。

先ず，ガラス管内壁でのX線全反射現象を確認するために200mm長に切断して，XGTとし，M1のマイクロメーターを左右に送って，同XGTを

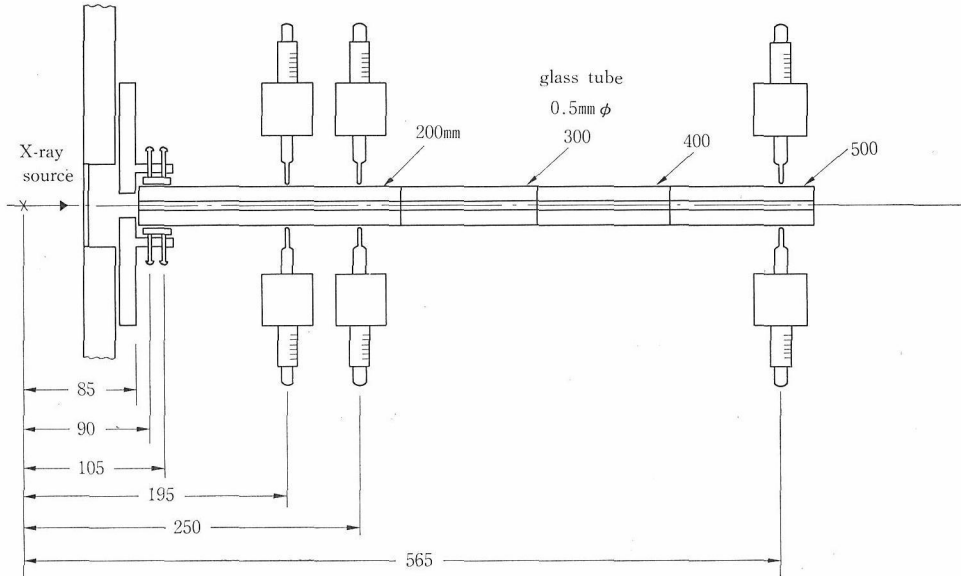


図68 X線導管（XGT）強度利得実験系，図の縦軸の長さは横軸に比べて10倍拡大されている。

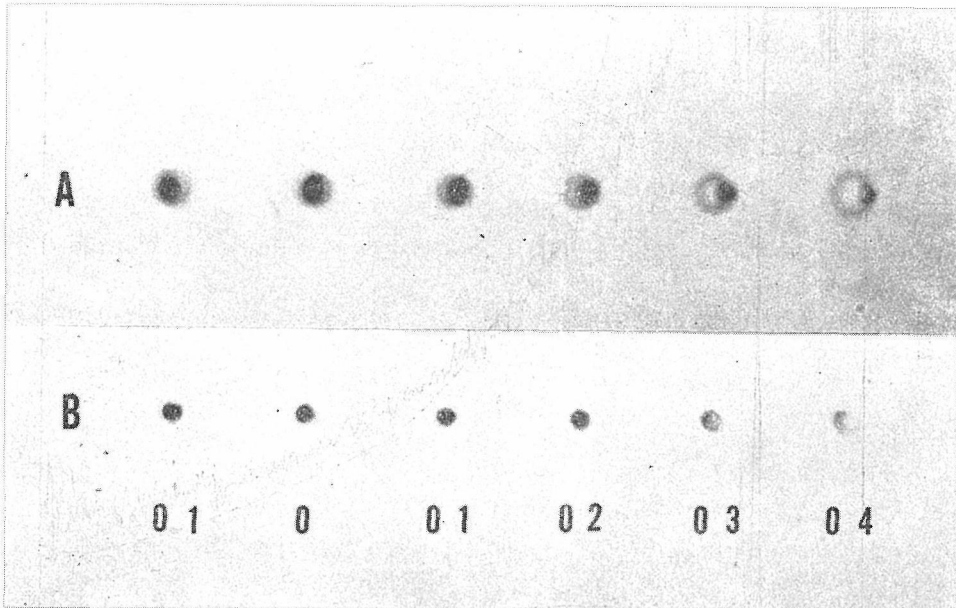


図69 ガラス細管XGTによるX線全反射，XGT長200mm (A) および400mm (B) の場合，それぞれ，先端を，0~0.4mm移動してガラス細管をX線の放射軸から傾けた場合の透過X線束の形状．全反射X線はAの0.3，0.4に明瞭に見える．フィルム—線源距離は，715mmに固定されている。

曲げ、通過して来るX線束の断面形状をフィルムに記録した(図69(a)). 図69の数値は、マイクロメートル送りの読み(mm)で、0mmはXGTの通過X線強度最大の位置を示す. 同じ実験系で400mm長のXGTを用いた場合のX線束の形状は、図69(b)に示す. フィルム位置を固定(線源から715mm)しているために、長いXGTの方が小さな径になっている.

ガラス管が、理想的円筒であった場合は、200mmXGTで、最大2回の反射であり、反射したX線は、写真上で、曲げた量に比例した円弧として観察される. ただ、この単純な実験系でも、X線の軌跡を完全には迎えず、従って、ガラス管内壁には、全反射を防げる微細な凹凸ではなく、むしろ軌跡を複雑にするような緩いうねりがあると解釈される. 400mm長のXGTを用いた場合は、通過線束の断面の強度分布は、図69(b)の如く均等化されるので、反射回数の増加と共に、不規則な緩いうねりのために、X線の軌跡がより不規則化さ

れるものと解釈される. この緩いうねりの存在は、熔融原料から線状にひいて作るガラス細管の製造工程から、充分理解できる.

この予備実験でX線の軌跡が複雑で完全には迎れないとしても、ガラス管内壁でのX線全反射現象は明らかで、XGTとしての利用が可能であると期待できる.

4. ガラスX線導管の利得

ガラス管内壁での全反射が確認されたので、然らば、XGTとして用いた場合の利得があるかどうかは次の問題になる.

ガラス管内壁での緩いうねりの存在は、微視的には、反射角が局部的に変化することを意味し、従って、X線のエネルギーに依存した全反射臨界角のためにXGTの利得、即ち、XGTを用いない場合に比べて単位面積あたりのX線量の比、にはエネルギー依存性があるはずである. そこで以下に、連続X線を用いて、XGTの利得(G_0)およびそのエネルギー依存性を定量的に測定した.

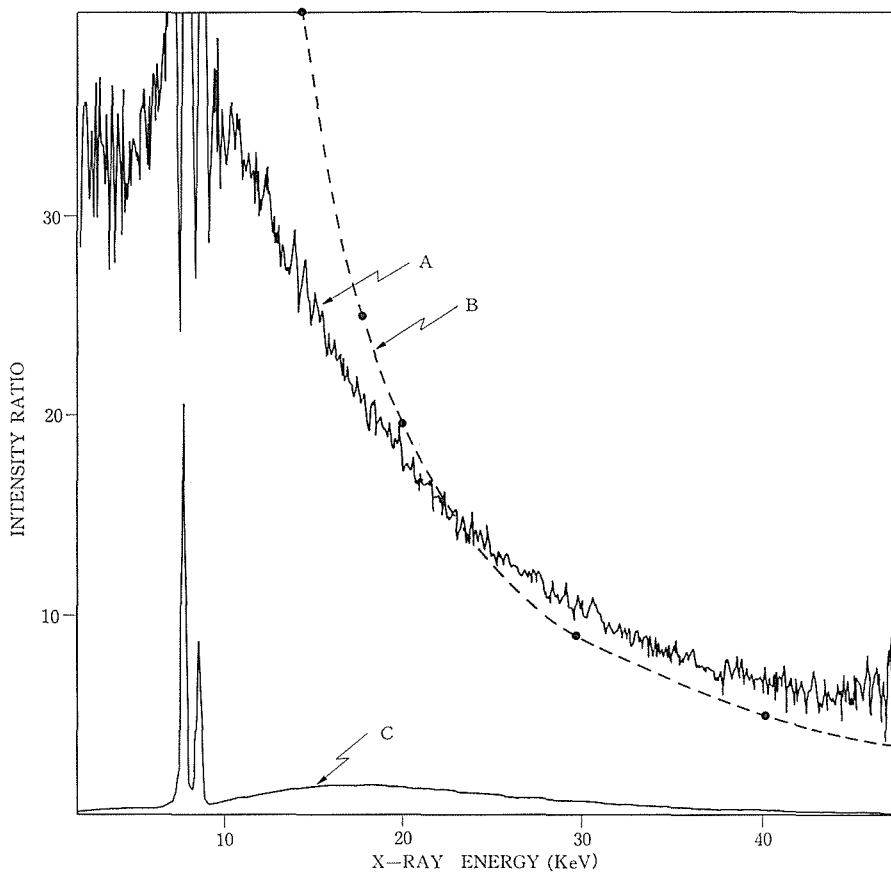


図70 X線導管の強度利得のX線波長依存性.

XGTの利得の測定は比較的簡単である。第1図の実験系で、630mm長のガラス管を置いた場合の通過X線量およびそのエネルギー依存性を、同管の出口でSSDで測定し、次に、X線発生および計測系の条件をそのまま保持して同管を取り除き、出口のあった位置(図68、線源から、715mmの位置)にXGTと同径のピンホール(Pb板2mm厚)を置き、通過X線量を同様に測定する。測定された各エネルギーでのX線量の比は直接XGTの利得(G_0)とそのエネルギー依存性を与える。

実験上では両者のX線量が著しく異なるためピンホールの径をXGTと等しくすると、X線発生条件および計測系の諸条件を等しくはできない。そこで測定に際しては、ピンホールの径を1.0mmと大きくし、他を同一条件で測定後、面積比の補正を行ってXGTの利得、 G_0 を求めた。 G_0 を第70図一曲線Aに示す。同図、曲線Bは、後述のXGTの理想利得、 G_i (計算値)である。なお、曲線Cは、ピンホールで得られた銅対陰極からのX線強度エネルギー依存性を、参考のため任意スケールで挿入してある。 O_0 の値で明らかなように、市販

のガラス細管でもXGTとして有効で、Cu-K α 程度以下の低エネルギーX線の場合はXGTを用いない場合に比べて、利得は30~40倍に達する。

XGTに期待される“理想利得” G_i は、反射率を1.0と仮定すると、単純に幾可学的条件から以下のように定義できる：

$$G_i = (l_1 + l_2)^2 / l_1^2$$

但し、点X線源がXGTの中心軸上にあり、同線源からXGTの入口の見込角が、 θ_c の2倍以下になるX線(即ち、入口に達したX線は全反射臨界角を満す)について取り扱うとする。 θ_c が見込角の1/2以下の、より高エネルギーX線については後述する。ここで、 l_1 はX線源からXGTの入口までの距離、 l_2 はXGTの長さとする。本実験系の場合は、10keV以下のX線($\lambda \geq 1.15\text{\AA}$)について、 $G_i = (85 + 630)^2 / 85^2 = 71$ となり、実測の $G_0 \approx 30 \sim 40$ という値は、 G_i が極度に理想化された条件での値であることを考慮するとよい一致といえよう。

前述のように、全反射臨界角はX線エネルギーの関数で、高エネルギーX線ほど臨界角は小さ

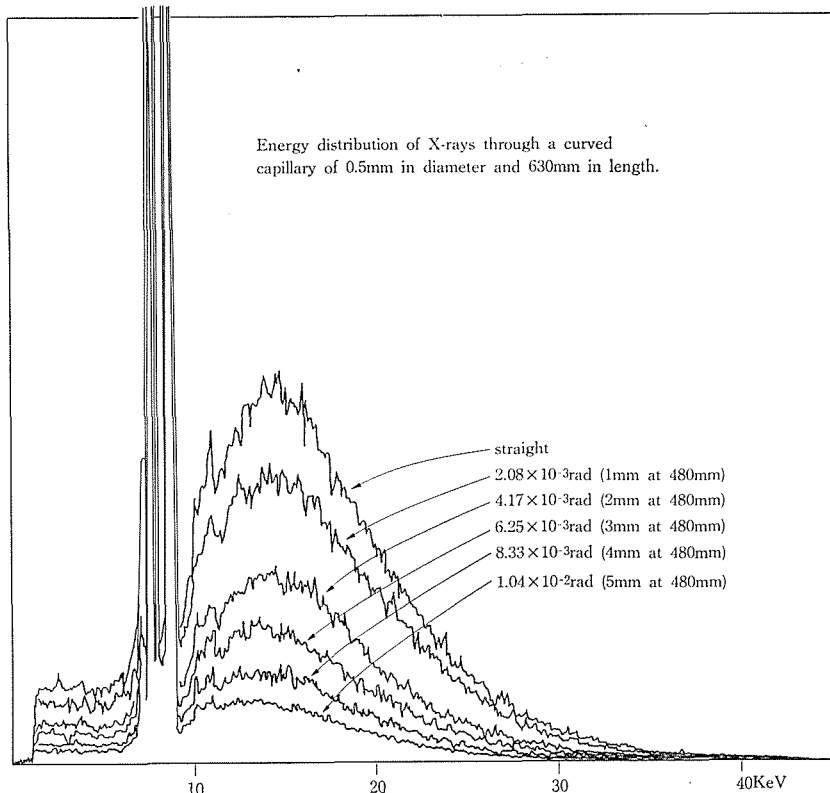


図71 (a) X線導管を曲げた場合の透過X線強度の波長依存性

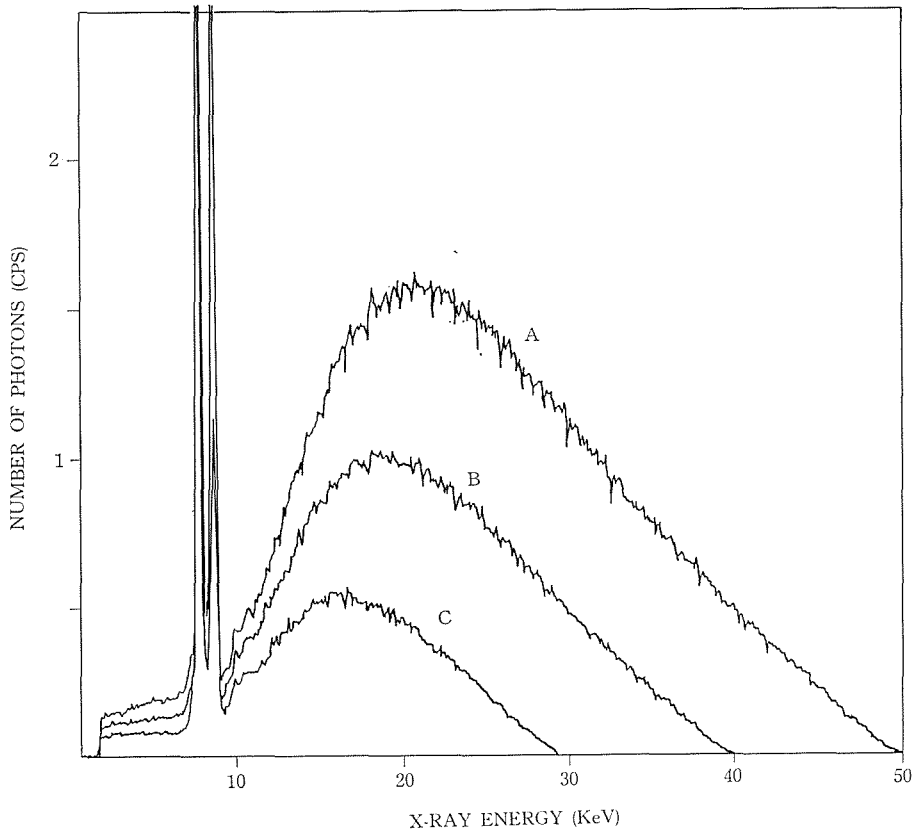


図71 (b) X線導管を用いない場合のX線強度の波長依存性

い。従って、同一の実験系でXGTの内径も一定とすると、高エネルギーX線であるほど、線源から遠い位置で全反射臨界角を満し、XGTの利得は少なくなる。即ち、特定のエネルギーのX線について、線源から全反射を生ずる位置までの距離 l_1' 、XGTの内径を d とすると、

$$G_i = (l_1' + l_2)^2 / l_1'^2$$

$$l_1' = (1/2)d/\theta_c$$

で、理想利得は求められる。本実験系の場合 ($l_1 = 85$, $l_2 = 630$, $d = 0.5\text{mm}$) の各エネルギーのX線について、 G_i を求め、第70図曲線Bに示した。 G_i と G_0 の一致はよいといえよう。若し、 $d = 0.3\text{mm}$ 程度のXGTを用いることができれば、 $M\alpha$ - $K\alpha$ 程度のX線でも、XGTの入口で、 θ_c を満すので、 $G_i \approx 70$ となり、従って $G_0 \approx 30$ 倍程度の利得は充分期待できる。

G_i と G_0 の比較で興味ある点は、約20keV以上の高エネルギーX線について、両者の大小関係がわずかではあるが逆転する点にある。 G_i の計算に際して l_1' より線源から遠くで反射したX線だ

けがXGTの出口まで導かれるものと理想化しているのに比して、実際には、管内壁の緩いうねりのために、より手前で管壁に当たったX線のうち臨界角を満たして出口まで導かれるX線の存在も充分考えられること、あるいは、臨界角の小さい高エネルギーX線ほど小さい視射角のため凹凸や、うねりの影響を受け難く、反射率が高いという解釈 (Vetterling and Pound, 1975) もあるので、 G_0/G_i の逆転もあながち不思議ではない。しかし極度に理想化された条件の G_i と、極く単純な実験値であるので (例えば、X線源は有限の大きさ、 $0.1 \times 0.1\text{mm}^2$ を有し点光源ではないとか、あるいは、その中での強度分布等は考慮されていない等)、細部にわたる G_0 と G_i の比較解釈は避けるべきと考えられる。

以上の G_i の考察と G_0 の測定から、XGTの有効性は明らかであろう。実験に用いた系は、その有効性を強調するために、長いX線源—検出器距離を選んでいるが、例えば大きな γ サークルの4軸回折計とか、低高温実験では、この程度の距離を

とらざるを得ない場合もあり、また逆に、測定試料が小さい場合、相応の細いXGTを用いると有効性が発揮できる場合もあり、具体的な実験上の要請に応じて、様々な工夫が可能であると考えられる。現在普及しているゴニオメーター半径でも、用いる結晶試料の大きさと、XGTの内径の兼ね合いで、利用効果はあるものと期待される。

5. X線光路を曲げる効果

X線の発散を多少とも防いで、X線源の微弱性を補うという主旨からは逸脱するが、“ライトガイド”との類似性で、X線光路を曲げる目的に使えるのではないかという興味も当然あり得る。第71図(a)は、上記実験系で630mm長のXGTを用い、入口から475mmの部分マイクロメーターヘッド(第68図M2)で、0.1mmづつ押し、曲ったXGTを通過して来たX線量のエネルギー依存性および曲げ量依存性を示す(A:0, B:0.1, C:0.2, D:0.3mm)。比較のため第71図(b)に、ピンホールを用いた場合(即ち、全反射の影響のない)のX線量のエネルギー依存性を示す(A:50kV, B:40kV, C:30kV)。

ガラス製のXGTの一端だけを固定し、管長の3/4の部分を押して曲げているので、管の曲線の正確な形状は判らないが、曲げ量の増加と共に、高いエネルギー側がより早く減衰すること、および低エネルギーX線($\leq 10\text{keV}$)では、本実験程度曲げても、1/8程度の強度減で済むことは読みとれる。これらは、 θ_c がX線エネルギーに依存していることに起因し、当然予測されることではあ

る。前者の特徴は、XGTが低エネルギーX線透過フィルターとして用いられ得ることを意味し、後者は C_u - K_α 程度の波長のX線であれば、強度減を伴うとはいえ光路を曲げる目的にも使用し得ることを示している。

これらのX線光路を曲げることによる効果は、しかし、XGTの曲率、あるいは反射面の平滑度を定量的に評価していないので、正確には判断し難い。特に管内壁の平滑度の簡便な測定法のない現在、個々の実験要請に基づいて、個々のXGTの管内壁の平滑度を評価しつつ、その利用を考える必要がある。

6. X線導管(XGT)の応用

XGTを利用することの利について実験的な検証をこれまで述べて来たが、以下に、その応用を考えるためにここで、もう一度簡単にまとめる。図72は、XGTの強度利得の所以を示す断面図である。XGTの出口(石端)と同径の試料に対して、XGTの有無によるX線の照射量の比は大略、破線と実線の描く円の面積の比に等しい。線源からXGTの入口までの距離を l_1 、XGTの長さを l_2 とした時、強度利得 G は $G=(l_1+l_2)^2/l_1^2$ で与えられる。試料に入射するX線の角度広がり、X線の全反射臨界角を θ_c とすると $\leq 2\theta_c$ で与えられる。

X線源が点光源として近似出来ない程大きい場合には試料に照射されるX線量は、XGTを用いない場合の方が多くなり得る。入射X線に平行性を要求しない実験系例えば、X線照射損傷実験の

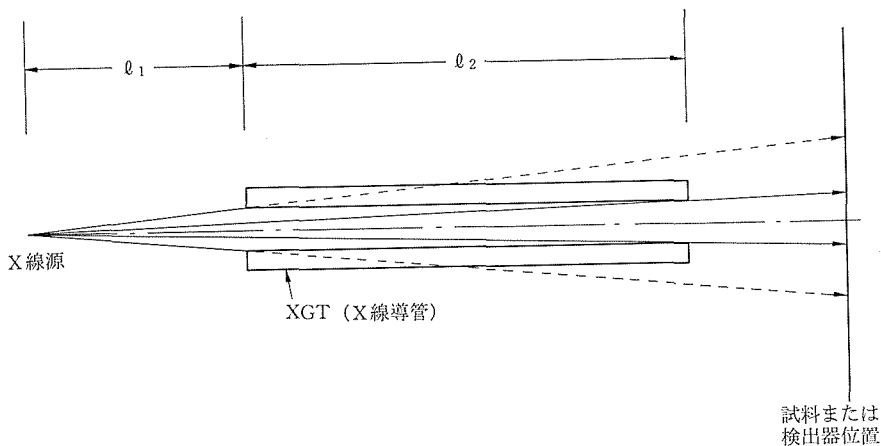


図72 X線導管(XGT)の強度利得の所以を示す原理図。図の右端の試料、またはX線検出器の位置で、XGTの有無によるX線照射量の比は、大略、破線と実線の描く円の面積の比に等しい。但し、XGT入射端の口径は、X線全反射臨界角を満すものとする。

ような場合には XGT の利得はない。しかし、電子線を金属対陰極に衝突させる X 線の発生機構の場合、電子の運動エネルギーのほとんどは熱となり、その熱による対陰極の融解が、X 線発生量の上限を決めている。従って、電子線束の径を小さくして、微焦点の X 線源とした方が、より高輝度の X 線源が得られる。対象とする試料が小さい場合には、この高輝度 X 線源からの X 線を XGT で導びいた方が、強い X 線が得られ、装置が小型化される副次的な利得もある。

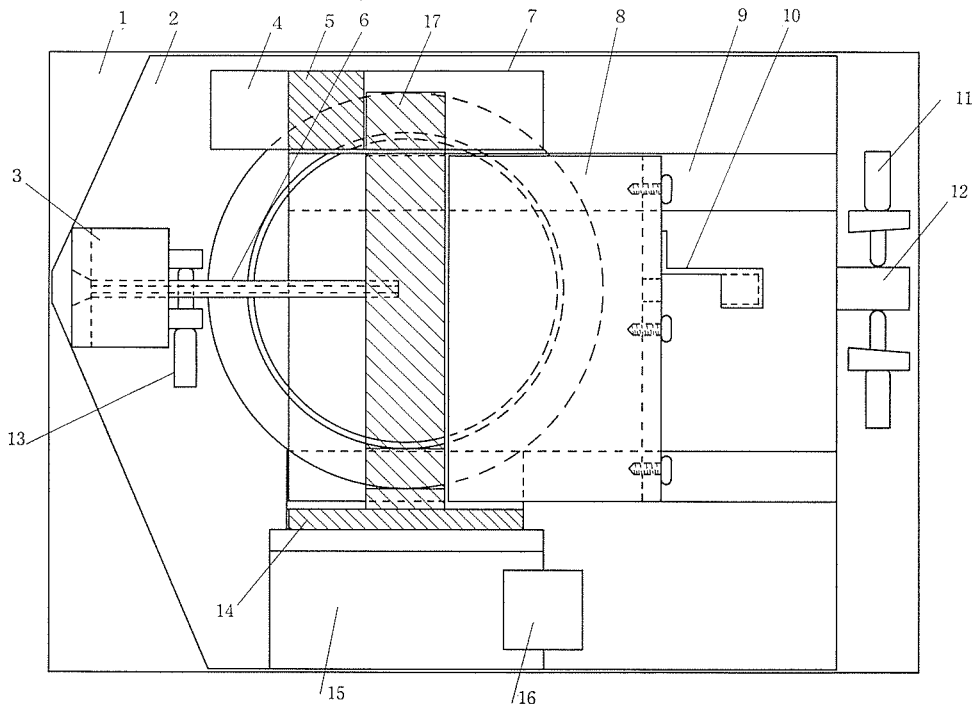
微小試料を取扱う場合の強度利得、あるいは、X 線源と試料との距離を大きくとらねばならない条件での強度利得等に加えて、XGT には、X 線光路を曲げることが出来る点、あるいは、曲げた XGT では、高エネルギーの X 線ほど透過率が小さく、高エネルギー側の X 線を除去する、低エネルギー透過フィルターになり得る点など有意な特徴を有する。また XGT を X 線の試料への入射および、検出器まで導びく光路に用いた場合、他の余分な散乱 X 線を除去することが出来て、結果として、S/N の良いデータが得られる等の副次的有効性もある。これらの性質を利用して、超高圧力技術としての範囲は多少逸脱するが、他の分野に

影響すると考えられる二、三の新しい装置を考案したので、以下に記載する。

顕微 X 線解析装置

固体の物質は、その化学組成と結晶構造の両者を調らべることにより、何であるか同定される。従って、 $60\mu\text{m}$ 以上の単結晶の場合は、X 線回折単結晶法により、その X 線回折図形より構造を識別する方法がとられ、粉末状の試料の場合は、X 線回折粉末法が適要される。前者は、比較的複雑な専門的技術を要するので、固体を取扱う諸科学・技術の分野で、むしろ後者が広く普及している。しかし両者とも、それぞれ特定の制約条件を有していて、どちらかの方法を用いれば、全ての物質の同定に答えられるものではない。例えば、前者の方法のためには、与えられた試料中から適当な大きさの単結晶部分 ($>250\mu\phi$) を単独に摘出しなければならないこと、装置の使用およびデータの解析には、高度な結晶学的知識を要すること等の制約がつく。後者の X 線粉末法では、試料を 200 メッシュ程度の微粉に粉碎しなければならず非破壊的ではないこと、あるいは、測定の信頼性のために比較的多量の試料を要する等の難点がある。

従って例えば、普通に手に取って見る程度の大



顕微 X 線解析装置の一部断面図を含む平面図

きさで複数の固体の集合体である試料中の、数10 $\mu\phi$ の部位の固体の非破壊同定、あるいは、光学顕微鏡で容易に観察し得る薄片状/研磨片状の試料中の5~50 $\mu\phi$ 程度の部位の局所的同定は、現在普及しているX線・電子線回折法等、いずれの手法を用いても、実際には不可能である。にも拘らず、光学顕微鏡用岩石薄片中の任意の鉱物粒子の鑑定、あるいは、ファインセラミクス製品中の微粒折出物の同定等、その要請は極めて高い。

この要請に答えるために、XGT 用いられ得ることを述べるのが、本節の目的である。XGT 以外は、特殊なX線発生装置を必要とせず、微細な一粒、薄片試料上の局所の粉末回折像が得られ、必要な場合には、X線単結晶法の一つである振動法にも用いられ得る装置とした。更に、付属装置を加えることにより、その微小部分の化学組成も、X線蛍光分析法により決定し得ると考える。

顕微X線解析装置の概要

本装置の一部切断平面図(図73)、側面図(図74) 試料支持部の断面図(図75)および、蛍光X線分析用X線導管部(図76)を、図に示す。図中①は装置

塔載用定盤、②装置基盤、③入射X線導管保持治具、④の軸を回転し γ サークルが水平になった時の γ 軸回転モーターおよびウォームギヤハウジング、⑤は同上が垂直になった場合、⑥は入射X線導管、⑦は④と同じ、⑧はX線写真用フィルムカセット、⑨はフィルムカセットおよび顕微鏡の脱着アリミゾ、⑩はフィルムカセットに付属する透過X線ストッパー、⑪は装置位置調整用マイクロメーターヘッド、⑫は同中心突起、⑬は入射X線導管位置調整用マイクロメーターヘッド、⑭は ω 軸回転基盤、⑮は回転部支持柱、⑯は ω 軸回転用モーター及びウォームギヤハウジング、⑰は γ サークル、⑱は薄片状試料、⑲は試料保持板、⑳は試料X方向移動ステージ、㉑は試料Y方向移動ステージ、㉒は試料Z方向移動ステージ、㉓は試料傾斜調整用ゴニオメーター、㉔は光学(偏光)顕微鏡、㉕は同支持柱、㉖は同位置調整用XYステージ、㉗は同脱着用基盤、㉘は同光源用ライトガイド、㉙は同下部偏光板、㉚は蛍光X線用X線導管を示す。

本装置の第1の要点は入射X線導管⑥の構成に

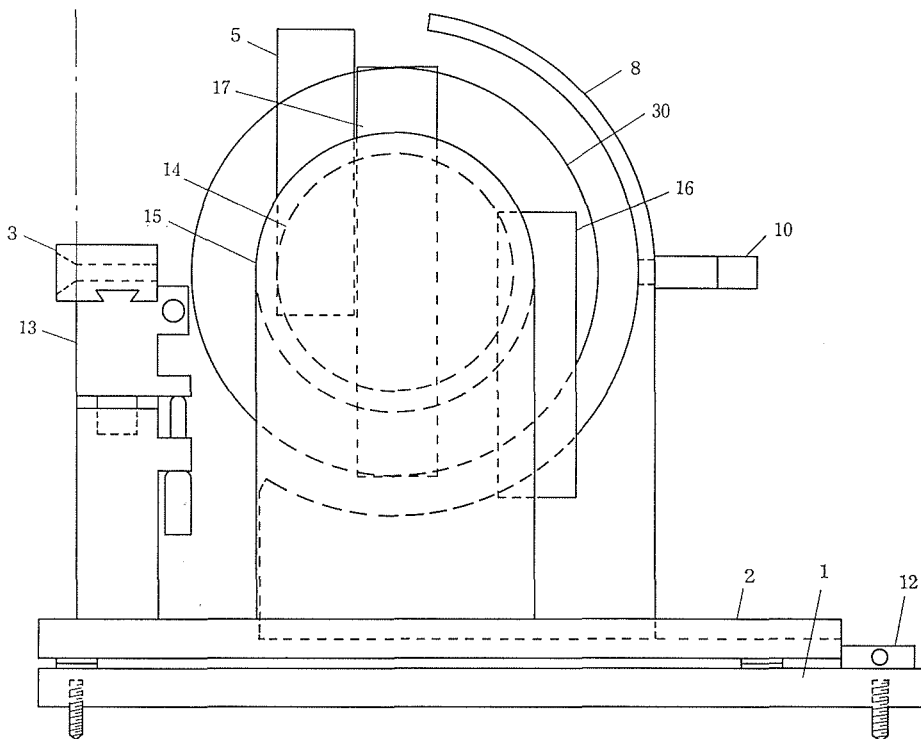


図74 同側面図

ある。

従来の各種回折計では、X線入射部はスリットまたはコリメーターと称する多段の細間隙または細孔によりX線発生源より発して直進するX線のうち、試料以外に照射される部分を極力遮ぎるように構成されている。従って測定したい微小部分がX線源から離れば離れるほど、距離の二乗に反比例して入射X線強度が減衰する。

そのためX線導管⑥として、中空細管を使用し、該中空細管の内壁は平行且つ鏡面となし、好ましくは内壁をメッキしたものとす。その導管材質としては金属、ガラス等X線を全反射するものを使用する。

この中空細管の内口径を、測定したい試料または試料部分の大きさと等しいものを選んで使用する。通常のX線発生管(あるいは発生機)はX線発

生源とベリリウム製のX線射出窓との間隔が数十ミリ (>40~50mm) あるため同窓に導管を接触させると該導管の入口で点光源からのX線の拡がりは 1.7×10^{-3} ラジアン程度である。従って細管内壁に対するX線の全反射臨界角以下となる。即ち、該導管⑥に入射されたX線はX線の全反射によりすべて他端の試料位置に導かれるので、X線発生管のベリリウム窓に直接試料を接して置いたのとX線強度の上では同じ効果となる。従ってこのようなX線入射導管を使用することによって微小あるいは微小領域のX線回折測定が可能となる。

本装置の第2の要点は、 ω 軸回転基盤⑭と γ サークル⑰で示す二軸の回転機構とその駆動法にある。 γ 軸は二重円の構造からなり、外側の円を ω 軸に固定して内側の円の内面で回転する。従って

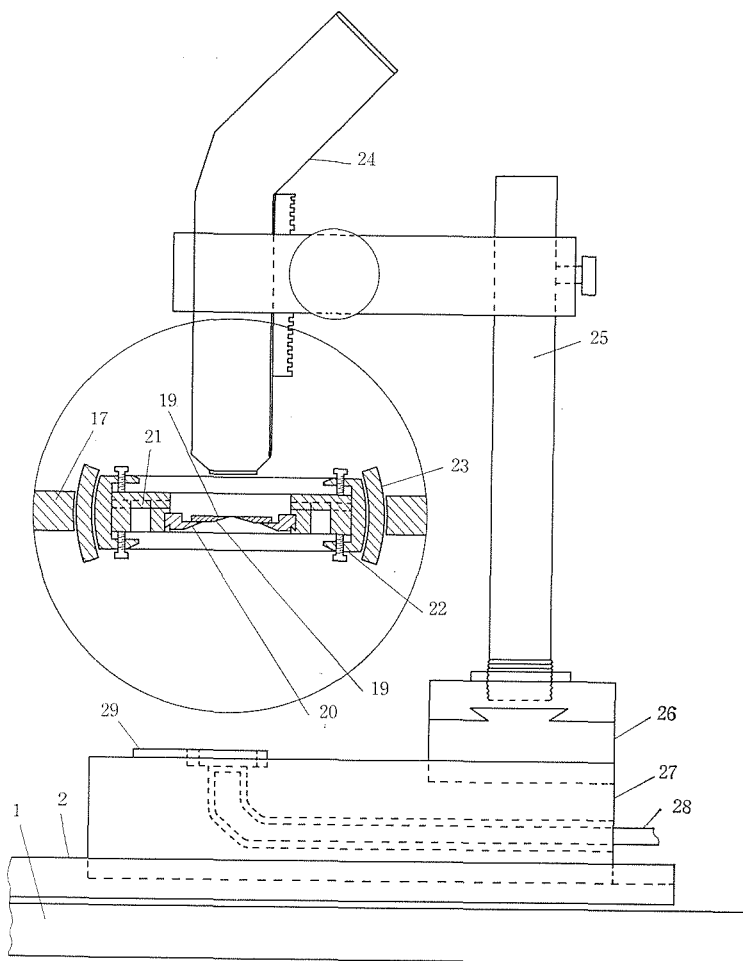


図75 同試料支持部の断面図および光学顕微鏡部の側面図

円の中心にある試料部⑱(第75図参照)は ω と γ の両軸を中心に回転する。この回転に際して ω 軸との回転比を適当にとれば、回転の中心を原点として、試料に付属する空間の任意の一点(後述の逆格子点)は球面を描くことが出来る。

回折結晶学の示すところによると結晶内の原子網面に垂直な方向の同網面間隔の逆数の点を逆格子点と称し、その逆格子点とエワルドの反射球(回折を生ずるX線あるいは電子線の波長の逆数を半径とする球)と交わる時に反射を生ずる。通常の粉末法の場合は無限個の結晶粒があるために上記逆格子点の方位が無限に異なり、逆格子点は球面を構成する。この球面と上記エワルドの反射球とは円形の交線を有し、その交線上で反射が生ずる。いわゆる粉末X線回折が成立する。

しかし、この粉末法において粉末の結晶粒の粒子数が少ない場合は、逆格子点は球面を構成しない。従って特定の方向への反射しか生ぜず粉末法は成立しなくなる。

本装置における回転機構とその駆動本法によると、唯一個の逆格子点でも球面を構成するので粉末法が成立する。従って微小あるいは微小領域のX線回折による同定が可能である。

本装置の第3の要点は蛍光X線分析用X線導管⑳にある(第76図参照)。第1図のX線導管⑥で導かれたX線は γ サークル㉑の中心にある試料⑱に入射され蛍光X線を発する。この蛍光X線のスペクトル分析を行えばX線照射部の化学組成を決定することができる。該X線導管⑳に入射X線におけるX線導管⑥と同じ構成よりなるその作用効果

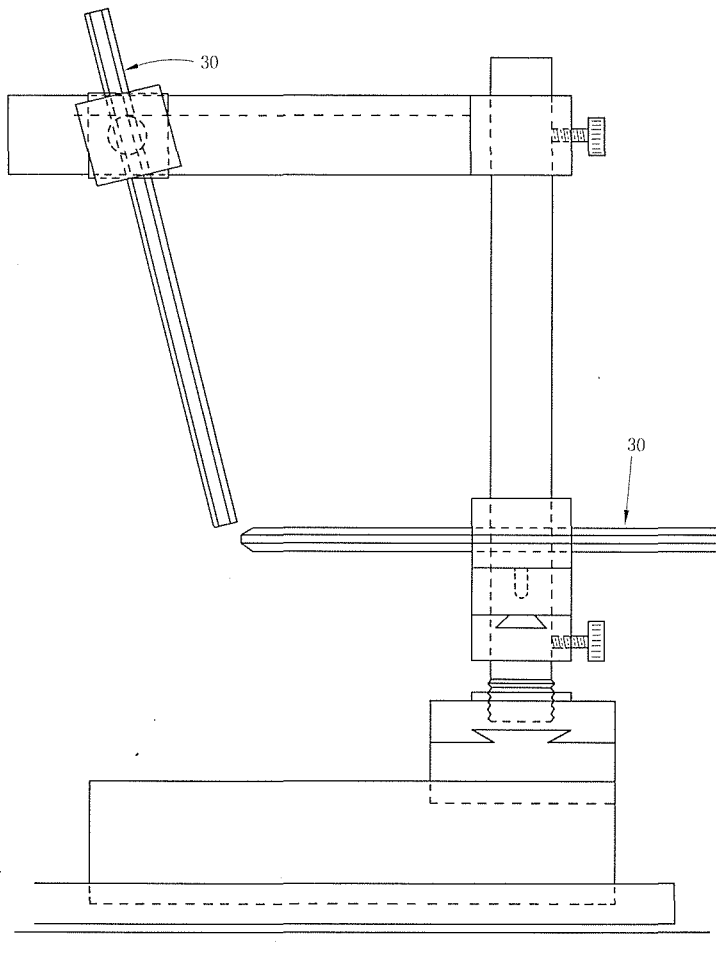


図76 蛍光X線分析用X線導部の側面図

を同様に利用したもので、微小な試料部で発した蛍光X線を距離の二乗に反比例したX線の減衰を防いで、X線導管の他端に固体検出器（SSDあるいは半導体検出器とも呼ばれている）を装着すると微小な試料部の化学組成を分析することができる。（固体検出器部分は公知のものであるから図示を省略した）

本装置は以上の3要点から構成されているため、微細な一粒、薄片試料の局部あるいは単結晶であっても、粉末X線回折像が得られ、必要に応じては単結晶法の一つである振動法もでき、また付属装置を加えればその微小部分の化学組成もX線蛍光分析法によって分析し得られる優れた効果を有する。

なお、図面における入射X線導管保持部③とX線導管位置調整用マイクロメーターヘッド⑬により、X線導管⑥の微細な中心合せをなし得られる。⑬は粉末法の測定以外に単結晶法のうちの振動法において使用するための角度修正機構である。⑯は偏光顕微鏡を用いる時のライトガイドを用いた光源⑳、及び偏光板㉑を脱着する脱着機構である。また、X線粉末法のためのフィルムカセット支持機構⑧には余計な散乱を防ぐために通過した線のストッパー⑩をカセットの外側に保持するように構成している。

4. 図面の簡単な説明

図面は、顕微X線解析装置の実施態様を示す図で、第73図はその一部切断側面図、第74図は側面図、第75図は試料支持部の断面図、第76図は蛍光X線分析用X線導管部を示す。

- 3：入射X線導管保持部
- 6：入射X線導管
- 8：X線写真用フィルムカセット
- 9：フィルムカセット及び顕微鏡の脱着アリミゾ
- 10：フィルムカセットに付属する透過X線ストッパー
- 14： ω 軸回転基盤
- 15：回転部支持柱
- 17： χ サークル
- 18：薄片状試料
- 19：試料保持板
- 20：試料X方向移動ステージ
- 21：試料Y方向移動ステージ
- 22：試料Z方向移動ステージ

- 24：光学顕微鏡
- 28：光源用ライトガイド
- 29：下部偏光板
- 30：蛍光X線用X線導管

顕微X線解析装置の改良

X線導管の利得の所以を一言で表現すれば、同管の入射口部分で、X線全反射臨界角を満たすすべてのX線が出射口まで導びかれ得ることにあり、従って、X線発生源から一定の距離を隔てざるを得ない実験系において、同管を用いることにより、試料をX線源に近接して置いたに等しい効果があることによる。上述の顕微X線解析装置はこの原理を応用している。但し、本装置は通常のX線発生装置の仕様は変更しないことを前提にしている。若し、X線発生装置と一緒に設計製作すればより高いX線利用効率が得られ、より微小領域のX線解析も可能になるであろう。また、本装置では単純円筒状のX線導管を用いて、X線を遠距離に導びくことのみを考慮したが、形状を工夫設計すれば、X線を一点に収束させることも可能であり、より微小部分の解析のためには、更に開発研究を要する。四軸回折計型の本装置の試料保持機構は、測定したい試料の大きさ以下の回転機構の精度が要求され製作には、相応の技術を要するであろう。

単色X線または γ 線線束発生装置

X線または γ 線線束は各種理科学実験用計測器、カメラおよび照射装置に広く利用されているが、従来の単色X線または γ 線線束発生装置においては、真空中で所定の電圧で加速した電子を金属製の対陰極に衝突させて、その際生ずる制動放射および特性X線をベリリウム窓から大気中に出す方式になっている。

このような電子線照射を用いたX線発生装置では、大掛りな高電圧発生装置を必要とする上、X線発生部もX線の発生と同時に発生する多量の熱を取除くための冷却機構を必要とする。そのため、装置全体が複雑且つ大型となり、また、これを利用する計測器、カメラ、照射装置等の設計の自由度を著しく低減させると共にその保守も煩雑となる欠点があった。また、この装置で得られるX線は、比較的単色な特性X線に、制動放射による広い波長範囲の白色X線が重畳している。そのため、X線を単色化するためには、単色化機構、

例えば β -フィルターあるいは結晶単色器等を設けることが必要であり、特により高い単色化度を要求される計測器においては、多重の単色化機構を必要とし、その単色化機構によりX線強度は減ぜられるばかりでなく、装置全体も複雑となる欠点がある。

本装置は、従来のX線または γ 線発生装置とは、全く異った原理により、本質的に単色のX線または γ 線線束を発生することを目的としている。

本装置のX線または γ 線(以下X線と略記する)線束発生装置の実施態様を図面に基いて以下説明する。

図77は本発明X線線束発生装置の断面図である。図中、1は保護さや頭部のネジ、2は本発明のX線線束発生装置を他の装置に取付けるためのアダプター、3、4はボルト、5はX線発生源、6は保護さや、7はX線導管、8はシャッターを示す。

放射性同位元素のうち100keV以下のエネルギーを有するX線または γ 線を放射する核種を、X線発生源5として使用し、これをX線導管7内の一端に固定する。X線発生源5の形状は図面において示した釘状のほか、針状または薄い中空筒状のものが使用される。この形状がよい理由は以下に述べる。

このX線発生源5の内部で放射崩壊により発生

したX線は、その表面から放射される以前に、内部で自己吸収を生じ、その強度を減ずる。従って、等量の放射性同位元素を使用する場合、その材料の強度の許す限り、表面積が大きいほど有効で薄い中空円筒状であれば薄い程、釘状または針状であれば細い程好ましい。ただし、表面積を大きくとるために、X線束の標的側から見てX線発生源が大きくなることは平行線束として用いるために有効ではない。X線発生源が釘・針・または中空円筒状であれば図に示す如く、X線全反射により、X線源の各部(図中、a、b、c点)から発したX線はすべて同様に射出されるので、表面積を大きくし、かつ、標的側から見てX線源を巨大化しないで済む。釘、針および中空円筒状の好ましい所以である。X線導管7は、X線発生源5から発生したX線をその内壁で全反射させるものであり、その内側断面は円形、楕円形または多角形である中空細管で、その内壁は鏡面に仕上げることが必要である。そしてその材質は、全反射臨界角 θ_c がX線の波長とX線導管の内壁の表面の密度の平方根に比例するので、密度の大きいもの程有効である。例えば金メッキしたパイレックスガラスが使用される。

該X線導管7の全長を l_t mm、その内径を ϕ mm、全反射臨界角を θ_c ラジアン、X線発生源の釘、針または薄い円筒の長さを l_s としたとき、X線発生源が釘または針の場合は、

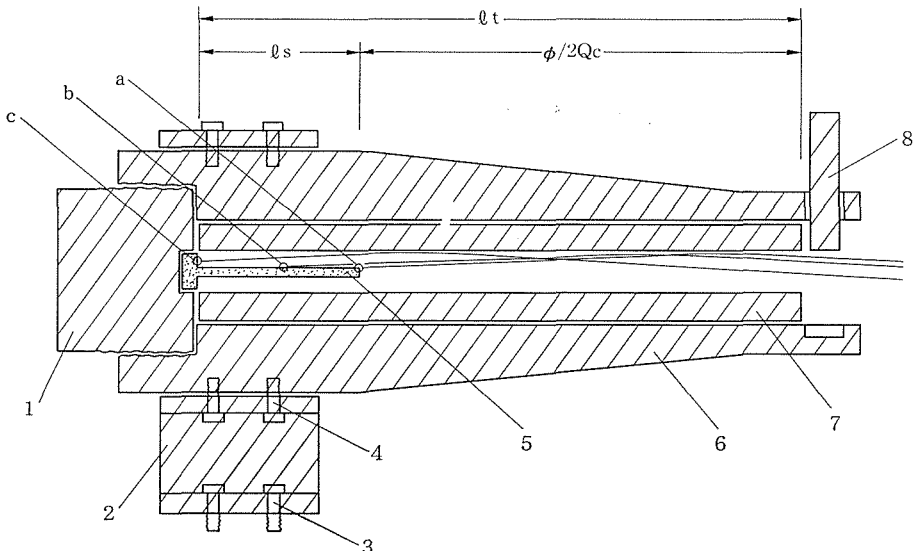


図77 単色X線または γ 線線束発生装置断面図、図は釘状のコバルト線源を例示しているが、中空円筒状にしてXGTの内壁に装着する方式の方が便利であろう。

$$l_1 \cong l_s + \phi/2\theta_c$$

X線発生源が薄い円筒の場合は、

$$l_1 \cong l_s + \phi/\theta_c$$

の関係にあるときに最も効率が良い。なぜなら、X線の全反射における反射率は、原理的に100%ではないので、反射の回数毎にX線の強度を減じ、従って、反射の回数は少ない方がよい。X線源の各部(図中a, b, cで例示)から発したX線が全反射を利用して、射出口に導かれ、かつ、最小の反射回数である条件は、X線源の先端(図中の)から発したX線が1回反射を生ずる条件即ち上記2式で示される長さや管径と全反射臨界角の関係が最も好ましい。従って必要なX線強度は l_s の長短で調節され、長いほど高強度となる。

X線発生源5の図のa, b, cの各点から放射される全てのX線のうち、X線が密度のより高い媒体に進入する時、X線の波長、媒体の密度で定められる臨界角 θ_c より小さい角度で入射されたX線は、その表面で図の軌跡細線で示すように全反射されるので、X線はX線導管7の内壁で反射されるか、あるいは直接X線導管の他端から、これが重畳して射出される。しかも、これらのX線は θ_c (一般に $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$ ラジアン)程度しか広がらず、ほぼ平行なX線束として得られる。すなわち、X線発生源の全表面から θ_c 放射する θ_c の角度範囲のX線が、実際にはX線導管の断面積から放射されると等しくなる。

本装置においては、放射性同位元素の同一核種から同時に放射される他のエネルギーのX線または γ 線がある場合、また、X線発生源より放射したX線で、全反射臨界角より高い角度でX線導管に入射すると、X線導管の管壁内部に侵入し、その一部は透過するので、これらの放射線を防ぐために、保護さや6を、X線導管7の外周に設ける。その保護さやの厚さは、十分X線等を吸収し遮蔽する厚さであり、その材質も選定することが必要である。一般に高エネルギーのX線ほど吸収され難く、また原子番号の大きな物質ほど吸収能は高い。鉛の金属を使用するのが効果的であるが、個々の場合については、前記のことを考慮して決定すればよい。

本単色X線または γ 線束発生装置によると、従来のX線発生装置におけるような大掛りな高電

圧発生装置、冷却装置ならびにX線単色化装置を必要としないので、装置が小型化、簡易となり、また他の計測器、カメラ、照射装置への取付けも容易となる等、従来のX線発生装置における欠点を解消し得られる。更に、X線発生源を釘状、針状または中空筒状としたため、少量の核種で多量のX線を放射し得られ、その全放射されたX線を内側断面が円形・楕円形または多角形のX線中空導管の内壁鏡面により全反射させて平行収束するため、微小X線発生源から強度の大きいX線が得られる優れた効果を有する。

4. 図面の簡単な説明

図面は本装置の一実施態様であるX線線束発生装置の断面図である。

- 1: 保護さや頭部のネジ
- 2: 他の装置への取付用アダプター
- 3および4: ボルト
- 5: X線発生源
- 6: 保護さや
- 7: X線導管
- 8: ジャッター

7. X線導管を利用したX線計測法の今後の研究方向

極微小領域X線解析への応用—シンクロトロン放射光との組合せ—

ダイヤモンドアンビル中の微細な試料のX線回折測定を出来るだけ短時間に測定する方法を工夫する中で、X線導管の発想とその用途拡大が試みられた。実験室規模のX線発生装置が、現在の大型回転対陰極型X線発生装置で、材料的な極限に達していることから、発生装置自体の大型化を企図しなかったことに起因している。その後シンクロトロン放射光が実現し、X線発生源の強力化は各段の進歩を見た。第3章のMAX-80の設計、製作使用は、この強力な放射光の有効利用の一例である。しかし一方、シンクロトロン放射光自体も、極微小と称される $10\mu\phi$ 以下の試料については、かならずしも、回折強度測定に十分な強度を有していない。即ち、X線源の輝度としては高くなく、また、X線の発生個所であるベンディングマグネットから、ユーザーが、測定器機を置く実験ステーションまでの距離が、10m以上離れており、放射光の平行性が高いとは言え、 10^{-4} (垂

直方向) および 10^{-3} (水平) ラジアン程度に広がるので、 1mm^2 で発生したX線も、 20mm^2 以上に広がる。そこで、微小試料(例えば $0.01\text{mm}\phi$)を用いると、ほとんどのX線を無駄に捨てざるを得ず一般には微小試料X線回折は難しい。現在は挑戦的な測定として、西独のシンクロトン施設で、 $6\mu\phi$ のLiFの回折強度測定に成功したとの報告があるのみである。今後の微小結晶、微小領域構造解析の必要性を考えると、X線導管によるX線の無減衰輸送は、有力な技法になり得ると考えられる。また、X線導管の形状を工夫することにより、X線を集光することも可能であるので、今後の放射光を用いた極微小結晶あるいは極微小領域X線解析のために、X線導管の開発利用が望まれる。

極微小領域X線解析法への応用—超高輝度X線発生装置との組み合わせ—

加速電子の制動輻射、あるいは、対陰極金属の特性励起によって発生するX線を用いる通常の、実験室規模のX線発生装置の場合、電子の運動エネルギーのほとんどは熱となり、電流量を増すと、対陰極の金属を融解してしまう。現在は、対陰極を回転し、かつ、水冷する方法で、大型の装置が実現している。同方式で、 60kV の加速電圧で、 1500mA がとれる装置が、最大であろう。この装置でのX線発生面積は、 $1\times 10\text{mm}^2$ で輝度に直すと、 $9\text{kw}/\text{mm}^2$ である。X線の発生面積(電子線の焦点サイズ)、 $1\times 10\text{mm}^2$ は解析しようとする微小結晶、微小領域($10\mu\phi$)に比べて如何にも大きい。X線を取り出す方向は、焦点面を約 6° の方向から見るので、X線源としての実効サイズは $1\times 1\text{mm}^2$ になるが、それでも、 10^4 も大きい。XGTの利用を考慮しない段階では、試料に照射するX線強度を増すためには、装置を大型化し、冷却効率を上げて、X線源の強力化を計る必要があった。装置の大型化に伴い、X線源と試料の間の距離も大きくなるので、 $1\times 1\text{mm}^2$ 程度の焦点サイズでも、入射X線の平行性を大巾には失せず、試料上でのX線強度利得があったわけである。しかし、同じ装置で、高輝度仕様になると、電子線の管電流は、約 60mA になるが、焦点サイズが $0.1\times 1\text{mm}^2$ (X線の取り出し角を考慮するとX線源のサイズとしては実効上 $0.1\times 0.1\text{mm}^2$)であるた

め輝度は $35\text{kw}/\text{mm}^2$ 得られる。同程度の輝度は、回転対陰極の大型装置を用いずとも、焦点面積を少し小さくしただけで得られる。焦点が微細であればあるほど発生する熱の拡散が容易で高い輝度が得られる理である。しかし、微細なX線源の場合、全X線量は少なく(例えば前述の大型回転対陰極X線発生装置の場合、 90kw と 3.5kw の差がある)かつ、凝点光源からX線が発散し、試料までの距離の二乗に比例して減衰するわけであるから、試料をX線源の近傍に置かない限り、試料の受ける全X線量(X線強度)としては、高輝度化する利点はない。その難点を解決するのがXGTである。その効果については既に述べた。

例えば通常の単結晶X線回折装置での入射X線の平行性は、 $1\sim 3\times 10^{-3}$ ラジアン程度である(封入式微焦点X線管を用いると $0.4\times 0.8\text{mm}^2$ のX線源を、約 350mm 離れた結晶の位置から見ることになる)。従ってこの平行性を保つとして 0.4ϕ 以上の線源サイズの場合は、線源—試料間の距離を大きくするか、コリメーターで線源の一部を遮蔽することになり、どちらにしても、線源サイズを大きくした線源の強力化は無意味となる。むしろ、焦点サイズを小さくして高輝度化し、線源と試料間の距離を短くする方法を考えるべきであるが、4軸回折計のように、複雑な回転機構の場合は、工夫の余地があるにしても仲々難しい。そこで、将来の微小結晶、微小領域X線解析のためには、より微小高輝度X線源とXGTおよび回転軸の交叉精度の高い回折計の組み合わせによる新しいX線回折システムを開発設計する必要がある。XGTはその意味で、微小領域X線回折の手法の一つの鍵でありその性能の向上(現在は完全な手造り)は極めて重要である。また上述の如く、X線源は、大型強力化よりもむしろ、高輝度化が要求され、電子レンズを用いた電子ビームの収束あるいは、パルス化等、これまでの技術開発とは異った方向に発展されるであろう。大型回転対陰極X線発生装置の有する基本的弱点である回転軸部分の真空シールおよび、微小領域($10\mu\phi$ 程度を想定)の解析のための弱点である同装置の発生する振動の除去等の問題は、電子レンズによる収束、パルス化により解決されるはずであるので、XGTの実用化は将来の微小領域線解析の手法開発の方向を大きく左右するものと考えられ今後のより精

度の高い実験が要求される。

補注, X線異常分散効果を用いた結晶構造中の原子番号近接原子の識別 (Fe/V, Fe/Ni) に関する研究, あるいは, 放射光を用いたダイヤモンドのセクショントポグラフに関する研究等は, 本報告書の主旨から逸脱するので, この報告から割愛した。若し, それ等に関する情報が必要な場合は公表論文 (別途記載) を参照されたい。

文 献

- 1) 三宅静雄: X線の回折, pp. 89-190, 217-221, 東京, 朝倉書店 (1965).
- 2) H. S. Peiser, H. P. Rooksby and A. J. C. WilsPn: *X-ray Diffraction by Polycrystallin Materials*, pp. 285-291, London, Institute of Physics (1960).
- 3) M. Renninger: *Zeit. Krist.* **89**, 344 (1934).
- 4) W. T. Vetterling and R. V. Pound: *J. Opt. Soc. Am.* **66**, 1048 (1976).
- 5) H. Nakazawa: *J. Appl. Cryst.* **16**, 230 (1983)

5. 今後の問題点及び将来の課題

超高压力ステーション (HPS) は研究グループと異なり、5年毎に解散再編成を行うことが義務づけられていない。しかし、研究の節々で成果をまとめて、それをふまえて新しい展開をはかることは発足当初から考えられてきた。開発的研究が一応まとまる目途として当初約3年を設定し、昭和52年5月発足後丁度3年経過した昭和55年に研究報告書第1号をまとめた。同じピッチであれば昭和58年に第2号ということになるが現実には5年後の昭和60年にその時期が来た。その理由の最大なもの、昭和55年度から5ヶ年特別研究調整費及び科学技術振興調整費による“大型静的超高压力発生装置の開発”をHPSが担当し、装置の建設に多大の時間、努力をさいたことによる。またこの間放射光源を利用した高温高压X線装置の建設にも全国の中心的役割をはたし、装置の完成、立ち上げに多大の努力を払った。またこの間にX線導管法の如き独自技術をも育成した。

振り返ってみるとこの5年間は全員が駆け廻っていたような状況であったが幸いいずれの開発課題も予想以上の成果が得られたことは、山岡、下村、中沢各主任研究官の精力的作業の結果であって、全体をアレンジする立場の筆者(福長)があえてこの労を多とすべく書きとめておきたい。

今後の問題点を考えるにあたり、これまでの経過を見ると、発足当時研究の柱としてすえた大容量超高压装置及び超高压下のその場観測システムの開発は順調に進み、今後は材料研究の種々のフェイズで処理すべき技術的課題の比重が増加するであろう。例えば、大容量装置における種々のパラメーターのより厳密な制御が、結晶育成技術との関連で重要になってくる。超高压を利用した材料研究の段階が進むにつれて、超高压技術の側面のみならずその対応としての材料の問題を考慮する必要がある。グループ研究課題が材料に対する問題意識をかかげ、超高压技術と強固な結合を保つことが理想的である。超高压がとりあげるべき材料のうちでも最も重要と考えられる“ダイヤモンド”については幸いこのような理想に近い形で

研究が進行したし、今後もさらに発展が期待される。“ダイヤモンド”のみならず他に期待される材料は少なくないがこれに直結するグループ課題は現在のところ見出し難い。

以上の現実を踏まえるならば、HPSの今後は超高压技術の開発に有効でしかも材料科学的にも意義のある材料を選択しながら展開をはかるべきであろう。すなわち、今後HPSでは研究課題の前面に打出すか否かは別にして研究対象材質の選定が研究進行上問題になってくるであろう。ただしこの対象材質はグループ研究で行うほど総括的ではあり得ず、超高压技術の発展が依然本来の目的であることに変わりはない。

このような観点から超高压技術と材料の関係をみると、まず重要な問題は(1)超高压下の単結晶育成技術の確立/対象材質；CBN, BP, GaN等、(2)大型焼結体作成技術の確立/対象材質；ダイヤモンド, CBN, BP, B₄C等、(3)超高压高温下のX線によるその場解折手法の確立/対象材質；Ge, Siなど基本物質の液相を含む状態図、ダイヤモンド, CBNなどの合成機構、基本物質の圧縮率、急冷困難な高压相の同定等、非常に多岐にわたる。これら全てが短時間に限られた人員で着手できるわけではないが、今後HPSにおいて独自に取り組むべき対象材質の選択が必要となるであろう。

材料合成の立場から見たとき、10~20 GPa領域における系統的な物質探索も近い将来とりあげるべき重要課題である。ごく微小空間では10~20 GPaが実現しているとはいえ、材料研究に十分な試料が得られる経常的装置については依然開発が進んでいない。しかしながら、大容量超高压装置の開発過程において、アンビル、シリンダーガスケットなどの基本機成分の応力解析や耐圧限界に関する基礎的な知見が得られたこと、今後アンビル材に焼結ダイヤモンドが使用可能になると予想されることを合せて考慮すれば、10~20 GPa領域の開発と新物質の探索もHPSの重要研究課題となるであろう。

6. 研究成果

6.1 発表論文

- 赤石 実, 神田久生, 佐藤洋一郎, 大沢俊一, 福長 脩, “Sintering Mechanism of Diamond” High Pressure Science and Technology edited by B. Vodar and Ph. Mateau, Pergamon, Oxford (1980), vol. 1, page 551.
- 神田久生, 赤石 実, 遠藤 忠, 大沢俊一, 山岡信夫, 福長 脩, 瀬高信雄, “Growth of Large Diamond Crystals” *ibid*, 548.
- 神田久生, 赤石 実, 瀬高信雄, 山岡信夫, 福長 脩, “Surface Structures of Synthetic Diamonds” *J. Mat. Sci.* **15**, 2743 (1980).
- 福長 脩, “超高压による材料開発” *応用物理* **49**, 182 (1980).
- 福長 脩, “最近の超硬質セラミック工具” *セラミックデータブック* (1981) 工業製品協会 380.
- 下村 理, 山岡信夫, “A Comprehensive Rule of Pressure Induced Phase Transformations in Ternary Oxides.” High-Pressure Science and Technology, vol. 1 (1980) Edited by B. Vodar and Ph. Mateau, Pergamon Paess, Oxford, pp. 407-13.
- 下村 理, 山岡信夫, 中沢弘基, 福長 脩, “X-ray Intensity Measurements of Powdered Samples in a Gasketed Anvil Cell,” High-Pressure Science and Technology, vol. 1 (1980) Edited by B. Vodar and Ph. Mateau, Pergamon, Oxford, pp. 144-46.
- 中沢弘基, “磁硫鉄鈷 (Fe_{1-x}S) の相関係と変調構造” *日本結晶学会誌* **22**, 251-262 (1980).
- 中沢弘基, 森本信男, “磁硫鉄鈷の相関係と超構造をめぐる諸問題” *日本岩石鈷物鈷床学会50周年記念論文集* 63-74 (1980).
- 貫井昭彦, 中沢弘基, “トリジマイトの多像関係” *鈷物学雑誌* **14**, 特2, 364-386 (1980).
- 中沢弘基, 渡辺 遵, 山本昭二, 岡村富士夫, “結晶構造変化を追尾するための測定系, ラウエ法による可能性に制限の検討” *科研費特定研「ミクロ構造」成果報告書* 173-175 (1981).
- 中沢弘基, “回折カメラ用検出器, 高速ラウエローテーションカメラ” *KEK レポート*, 80-10, 34-35 (1980).
- 貫井昭彦, 山岡信夫, 中沢弘基, “Pressure-induced phase transitions in tridymite” *Amer. Mineralogist* **65**, 1283 (1980).
- 堀内弘之, 森本信男, 山岡信夫, “The Crystal Structure of Li_2WO_4 (IV) and Its Relation to the Wolframite-Type Structure” *J. Solid State Chem.* **33**, 115 (1980).
- 青木勝敏, 下村 理, 箕村 茂, 腰塚直己, “Raman Scattering of Trigonal Se and Te at Very High Pressure” *J. Phys. Soc. Japan* **48**, 906 (1980).
- 竹村謙一, 箕村 茂, 下村 理, 藤井保彦, “Observation of Molecular Dissociation of Iodine at High Pressure by X-ray Diffraction” *Phys. Rev. Letters* **45**, 1881 (1980).
- 藤井保彦, 下村 理, 竹村謙一, 箕村 茂, “The Application of a Position-Sensitive Detector to High-Pressure X-ray Diffraction Using a Diamond-Auville Cell” *J. Appl. Cryst.* **13**, 284 (1980).
- 神田久生, 瀬高信雄, 大沢俊一, 福長 脩, “Asymmetries of the Crystal Shapes of Synthetic Diamonds” *J. Cryst. Growth*, **51**, 629-31 (1981).
- 佐藤忠夫, 平岡秀雄, 遠藤 忠, 福長 脩, 岩田 稔, “Effect of Oxygen on the growth of cubic boron nitride using Mg_3N_2 as catalyst” *J. Mat. Sci.*, **16**, 1829-34 (1981).
- 遠藤 忠, 福長 脩, 岩田 稔, “The synthesis of CBN using $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ” *J. Mat. Sci.*, **16**, 2227-32 (1981).
- 下村 理, 竹村謙一, 青木勝敏, “Observation of Molecular Dissociation of Iodine at High-Pressure by Raman Scattering Study,” 8th AIRAPT Conference (Uppsala, Sweden, 1981).

- 山本昭二, 中沢弘基, “不整合構造の解析” 日本結晶学会誌, **23**, 187-190 (1981).
- 神田久生, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄, 大沢俊一, 福長 脩, 「ダイヤモンド単結晶の育成」 日誌 1981, (9), p. 1349-1355.
- 岩田 稔, 福長 脩, “The Stability of α -sialon at High Temperatures” 窯協誌 **89**[11], 631-33 (1981).
- 赤石 実, 瀬高信雄, 福長 脩, 「炭化 タングステンの高圧焼結」 粉体および粉末冶金 **28**, 141-46 (1981).
- 赤石 実, 神田久生, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄, 大沢俊一, 福長脩, “Sintering behavior of diamond-cobalt system at high temperature and pressure” J. Mat. Sci., **17**, 193 (1982).
- 神田久生, 福長 脩, “Growth of Large Diamond Crystals” High-Pressure Research-Application to Geophysics, Edited by S. Akimoto and M. Manghnani (1982).
- 山本昭二, 中沢弘基, “Modulated structure of the Nc-type (N=5.5) Pyrrhotite,” Acta Cryst., **A 38**, 79-86 (1982).
- 中沢弘基, 渡辺 遵, 山本昭二, 貫井昭彦, “高速ラウエカメラ—動的構造解析のためのラウエ法” 日本結晶学同誌 **24**, 78-80 (1982).
- 下村 理, 岩崎 博, 末野重穂, “高温 X 線用ダイヤモンドセルの開発” 日本結晶学会誌 **24**, 343-345 (1982).
- 竹村謙一, 箕村 茂, 下村 理, “X-ray diffraction study of electronic transition in Cerium under high pressure” Zhs. Rev. Lett. **49**, 1772-1775 (1982).
- 平井寿子, 末野重穂, 中沢弘基, “A lamellar texture with chemical contrast in grandite garnet from Nevada” Amer. Mineralogist. **67**, 1242-1247 (1982).
- 平井寿子, 中沢弘基, “Origin of iridescence in garnet: optical interference study” Phys. Chem. Minerals, **8**, 25-28 (1982).
- 下村 理, 山岡信夫, 中沢弘基, 福長 脩, “Application of a diamond-anvil cell to high-temperature and high-pressure experiments” High-pressure Research in Geophysics (Ed. S. Akimoto and M.H. Manghnani, Japan Academic Press, 1982).
- H. Kanda, N. Setaka, T. Ohsawa and O. Fukunaga, “Growth Condition for Dodecahedral Form of Synthetic Diamond” J. Cryst. Growth **60**, 441-444 (1982).
- 中沢弘基, “X-ray light guide for diffraction experiments,” Jour. Appl. Cryst. **16**, 239-241 (1983).
- 中沢弘基, “X 線回折実験への X 線導管の利用” 日本結晶学会誌 **25**, 22-127 (1983).
- 中沢弘基, 月村勝宏, 平井寿子, 和田弘昭, “Metal ordering in $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{S}_4$ ” Acta Cryst. **B 39**, 532-535 (1983).
- 月村勝宏, 中沢弘基, “Determination of Fe/Ni distribution in peutlaudite” Acta Crystallographica B. **B 40**, 364-367 (1984).
- M. Akashi, Y. Sato, N. Setaka, M. Tsutsumi, T. Ohsawa and O. Fukunaga, “Effect of Additive Graphite on Sintering of Diamond” Ceramic Bulletin **62**, 689-694 (1983).
- T. Sato, T. Endo, S. Kashima, O. Fukunaga and M. Iwata, Formation mechanism of cBN crystals under isothermal condition in the system $\text{BN}-\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$, J. Mat. Sci. **18**, 3054-62 (1983).
- 下村 理, 山岡信夫, 八木健彦, 若槻雅男, 辻和彦, 福長 脩, 川村春樹, 青木勝敏, 秋本俊一, “Multi-Anvil type X-ray Apparatus for Synchrotron Radiation” Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 22 (1984) pp. 17-20.
- 赤石 実, 福長 脩, Y. Horie, D. Hoy, 神田久生, H. Palmour III and J.K. Whitfield, “Effect of Dynamic and Isostatic Compaction on the Microstructure and Mechanical Behavior of AlN , TiB_2 and TiC ” *ibid.* 159-162.
- 神田久生, 瀬高信雄, 大沢俊一, 福長 脩, “Impurity Effect on Morphology of Synthetic Diamond” *ibid.* pp. 209-212.
- O. Fukunaga, “High Pressure Synthesis of Hard Materials: C, BN, J. de Phys. colloque C8, suppl. 11, Towe 45, November 1984, PC8-315~324.
- 福長 脩, “30,000 トンプレス” 固体物理 **19**(12),

72 (1984).

福長 脩, “大容量超高压発生装置の試作” セラミックス 19(8), 637 (1984).

O. Shimomura, S. Yamaoka, T. Yagi, M. Wakatsuki, K. Tsuji, H. Kawamura, N. Hamaya, O. Fukunaga, K. Aoki and S. Akimoto, “Multi-Anvil Type X-Ray System For Synchrotron Radiation” Solid State Physics Under Pressure Edited S. Minomura KTK Sci. Pub. / D. Reidel Pub. / Dordrecht 1985, pp. 351-356.

福長 脩, “ダイヤモンドの合成機構” 材料科学 22(1), 11 (1985).

福長 脩, “立方晶窒化ホウ素の合成と応用” セラミックデータブック '84, p. 431 (1985) 工業製品技協.

山岡信夫, 神田久生, 赤石 実, 大沢俊一, 長島隆, 福長 脩, “大容量ベルト型超高压発生装置 (FB75) の開発” 圧力技術 23(4), (1985), 印刷中.

山岡信夫, 下村 理, 八木健彦, 秋本俊一, “Direct Observation of the Conversion Reaction from Graphite to Diamond” Solid State Physics under Pressure, p. 369, KTK Sci. Pub. (1985).

6.2 特許出願

国内

出願年月日	出願番号	名 称	発 明 者
55. 5. 30	55-72220	ダイヤモンド焼結体の製造法	福長脩, 大沢俊一, 赤石実
56. 3. 6	56-032139	立方晶窒化ホウ素の製造法	遠藤忠, 佐藤忠夫, 福長脩, 岩田稔
56. 3. 20	56-040563	窒化ホウ素マグネシウムの製造法	佐藤忠夫, 遠藤忠, 福長脩
56. 3. 20	56-040564	立方晶窒化ホウ素の製造法	遠藤忠, 岩田稔, 福長脩
56. 10. 26	56-171247	ダイヤモンド焼結体の製造法	赤石実, 福長脩, 佐藤洋一郎, 瀬高信雄
56. 10. 26	56-171248	切削工具刃先用複合焼結体およびその製造法	赤石実, 福長脩
56. 10. 27	56-171549	超高压力発生装置	福長脩, 山岡信夫
57. 4. 7	57-057549	立方晶系窒化ホウ素の焼結体の製造法	遠藤忠, 福長脩, 佐藤忠夫
57. 9. 27	57-168082	窒化ホウ素複合体及びその製造法	佐藤忠夫, 遠藤忠, 福長脩
57. 9. 27	57-168083	透光性立方晶窒化ホウ素緻密体の製造法	遠藤忠, 佐藤忠夫, 福長脩
57. 10		顕微X線解析装置	中沢弘基
57. 6		単色X線または γ 線線束発生装置	中沢弘基
59. 7. 31	59-162477	窒化ホウ素焼結複合体及びその製造法	佐藤忠夫, 遠藤忠, 福長脩
59. 8. 31	59-181700	高温超高压用圧力媒体	大沢俊一, 福長脩
59. 9. 17	59-192678	超高压力発生装置	福長脩, 山岡信夫, 三浦毅, 木田豊, 江見亨

国外

出願国	許可年月日	特許番号	発 明 の 名 称	発 明 者
米 国	1981. 9. 1	4287164	Process for Producing Cubic System Boron Nitride	遠藤忠, 福長脩, 岩田稔
米 国	1983. 10. 11	4409193	Process for Preparing Cubic Boron Nitride	佐藤忠夫, 遠藤忠, 福長脩, 岩田稔
米 国	1984. 9. 4	4469802	Process for Producing Sintered Body of Boron Nitride	遠藤忠, 福長脩, 佐藤忠夫

発行日 昭和60年11月28日

無機材質研究所研究報告書第44号

超高压力技術に関する研究（第2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
