

# 超高压力技術に関する研究 (第3報)

1990

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第63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. 大容量超高圧力合成装置の開発と利用に関する研究	5
2.1 はじめに	5
2.2 FB120型高圧装置	6
2.3 FB30H型高圧装置	10
2.4 cBN単結晶の育成研究	17
3. 高温高圧X線装置の開発と利用に関する研究	23
3.1 はじめに	23
3.2 BL13の概要	23
3.3 MAX90の概要	30
3.4 応用実験	35
3.5 今後の展開	39
4. DACを用いた圧力発生と利用に関する研究	40
4.1 はじめに	40
4.2 イメージングプレートを用いたX線回折システム	40
4.3 X線回折実験	42
4.4 高圧下結晶成長のその場観察システムの開発	48
5. 焼結体ダイヤモンド製ブリッジマンアンビルによる圧力発生	53
5.1 はじめに	53
5.2 圧力発生実験	54

5.3 結果と考察 .....	56
6. 残された問題点と将来の展望 .....	63
7. 研究成果 .....	65
7.1 発表論文 .....	65
7.2 特許出願 .....	67
7.3 表彰 .....	68

# 1. 研究概要および構成

## 1.1 研究概要

超高压力ステーションは、超高压力下での材料合成及び物性研究を推進するため、それに適した超高压システムを開発するとともに、関連研究グループと共同で各種材質の合成、物性研究を行うことを目的に昭和52年5月に発足した。以後、この目的に沿って研究が行われ、その研究成果は昭和55年に第1報が無機材質研究所研究報告書第25号として、昭和60年に第2報が同第44号として出版された。本報告は第3報であり、昭和60年度から平成元年度の5年間の研究成果を取りまとめたものである。尚、本ステーションは、発足以来、材料合成を目的とした大容量超高压システムの開発、ダイヤモンドアンビル系装置による超高压発生と利用、シンクロトン放射光源を利用した超高压・高温下のX線回折システムの開発と利用などをサブテーマとしている。その意味で今回報告する内容は、基本的に前2報の継続、発展したものである。以下、本報告の概要を述べる。

第2章では、大容量超高压力発生装置の開発と利用に関する研究について述べる。当ステーションでは、発足以来、実用材料、具体的にはダイヤモンドとcBNという二つの重要な工業材料の高压合成を目的に、ベルト型高压装置を中心とした超高压合成システムの開発研究を行ってきた。開発の要点は次の2点である。一つは、両物質の合成に必要な6 GPa以上の圧力、1600°C以上の温度を安定に発生させることであり、他の一つは、材料合成装置としてできるだけ大きな反応空間を有することである。この観点から、まず昭和50年度にシリンダー口径25mmのFB25型高压装置が設計試作された。この装置は以後ルーティン装置として多用されるとともに、プロトタイプとして装置の大型化、超高压力化の基本装置となった。続いて、昭和55年度にはシリンダー口径75mmの当時としては世界最大級の大型超高压装置であるFB75型装置が設計試作され、耐圧部材の寿命にやや問題があるものの、ダイヤモンド、cBNの大型単結

晶育成研究、焼結体作製研究に供された。両装置を中心とした開発研究はそれぞれ第1報、第2報に収録されている。

両装置に続いて、昭和60年度には、シリンダー口径120mmの超大型高压装置FB120を試作導入した。FB120は、全鋼製超大型高压装置で、シリンダーのみならずアンビルも中心耐圧部は通常使用される超硬合金の代わりに工具鋼が使用された。もし、FB120で6 GPa領域の圧力発生ができればダイヤモンド、cBNの大量合成が可能となる。設計、組立については第2報で報告したので、今回は圧力発生の結果について報告する。実験の結果、FB120装置は、4 GPa領域では安定しているが、6 GPa領域はアンビルの耐圧強度に問題があるのが分かった。

FB型高压装置は、6 GPa以上の圧力、1800°C以上の温度領域で不安定になる傾向がある。一方、ダイヤモンド、cBN合成研究でより高い圧力、温度が要求されるようになった。このため、より高い圧力、温度領域の高压合成装置として、昭和63年度に、シリンダー口径30mmのFB30H型高压装置を設計・試作した。目標とした8 GPa、2400°Cの圧力、温度を安定に発生させることができ、現在、材料合成装置として稼働している。

これら開発した高压装置を用いて、第8研究グループと共同で、ダイヤモンド及びcBNの合成研究を行い、多くの成果を上げることができた。それらは、平成元年度に第8研究グループより出版された研究報告書第58号に発表されている。一方、超高压力ステーションでは、三島主任研究官を中心にcBN単結晶育成研究が行われた。ダイヤモンドの結晶育成に採用されていた温度差法を世界で初めてcBNに適用し、多くの技術的問題を解決することにより数mmサイズの大型結晶の合成に成功した。

第3章では、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設における軌道放射光をX線源とする高温高压実験装置の開発と利用に関する研究について述べる。

世界初の放射光専用高温高圧実験装置（通称MAX80）が、当ステーションが一つの中心になって我が国の高圧グループの手で開発された。これについては第2報に報告した。MAX80を使って種々の分野で興味ある研究が行われてきた。

この成果を踏まえ、より強力に放射光利用研究を推進するために、電総研、化技研、計量研、理研と共同で高エ研の協力の元に放射光実験施設に新しいビームライン（BL13）を建設した。BL13の特徴は従来の偏向磁石からのX線に比べて輝度が二桁近く高い27極マルチポールウィグラーを線源とすることである。ビームラインの建設においては、ハッチの建設とインタロックシステムの設置を担当するとともに、このビームラインで無機材研が担当して行う新しい高温高圧X線実験装置（MAX90）を開発した。MAX90はMAX80を基本型として設計された。この装置の特徴はMAX80で用いられているタングステンカーバイト製のアンビルを焼結ダイヤモンド製のアンビルに置き換えることによって、より高い圧力発生を目指すものであり、世界で初めての試みである。その結果、15GPaの圧力、1500°Cの温度発生に成功し、AIN、BNを始め種々の物質のX線回折実験を行い高温高圧下の挙動を調べることができた。

第4章では、単結晶ダイヤモンドアンビルセル（DAC）を用いた圧力発生と利用に関する研究について述べる。本研究の目的は、静的超高压力発生装置として、現在最高の圧力発生能力を持つDACの特色を最大限に生かすために、高圧下での物性測定技術およびシステムを開発し、高圧実験を行って行くことにある。取り組んだテーマは、元素の高圧粉末X線回折実験及び高圧下での結晶成長のその場観察実験である。

DACを用いたX線回折実験では、加圧される試料体積が微量なため、回折X線強度は極めて弱い。このため、強力なX線源と高感度な検出器が必要で、当ステーションでは回転対陰極型強力X線発生装置とイメージングプレート検出器を導入し整備を進めてきた。また、高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設を利用して、より質の高いX線回折データを採ることに務めてきた。

高圧X線回折実験によって、物質の高圧下での結晶構造を調べることができる。超高压力下での物質の振る舞いを統一的に理解することは、高圧

物理学の大きな流れであり、周期律表を構成する元素はその意味で最も単純なモデルを形成する。本研究では、セシウムのs-d電子転移と状態方程式、臭素の分子解離とハロゲンにおけるスケリング則、インジウムの格子歪に対する圧力効果、マンガンの状態方程式と磁性の関係、水銀の高圧相転移などをテーマとして実験を行った。

DACを用いた高圧下での結晶成長のその場観察実験は、本研究所で初めて開始されたユニークな実験法である。結晶成長の基礎実験において圧力が使われることは、これまでまれであった。しかし、DACを使うと容易に高圧下での結晶成長を観察することができる。当ステーションでは、第13研究グループと共同で高分解能顕微鏡観察用DACを新しく開発し、高圧下での水溶液からの結晶成長実験を行った。その結果、圧力は結晶成長を制御するうえで、均一性、瞬時性の点から温度よりも理想的な制御変数と成りうることが確認され、圧力下での様々な成長形態が明らかにされてきた。

第5章では、焼結体ダイヤモンドブリッジマンアンビルによる圧力発生について述べる。この研究は、前述したようにMAX90型高温高圧装置が、ダイヤモンド焼結体をアンビル材としているため、その要素技術として行なわれた。具体的には、ダイヤモンド焼結体でブリッジマンアンビルを作製し、ガスケット材料を変えて圧力発生実験を行ない、発生圧力とアンビル破壊の関係を求めた。その結果、ガスケット材料の最適化を行なうことにより23GPaまでの圧力発生を確認するとともに、ガスケットの流動特性によって、アンビルの破壊箇所が異なることを明らかにした。更に、有限要素法を用いて破壊時の応力計算を行い、破壊が剪断応力により起こることを示した。また、破壊に至る剪断応力が平均垂直応力の増大に伴い増大することを明らかにした。

システム開発研究は利用者との有機的な共同研究により初めて可能である。また、技術課、技術職員のサポートも不可欠である。この点、上述した研究の殆どは共同研究により遂行された。特に、第2章で述べた高圧合成装置の開発は、第8研究グループの赤石、神田両主任研究官と共同でなされ、また、cBNの結晶育成については第6研究グループ江良総合研究官、第10研究グループ田中

（順）主任研究官と共同で研究が行われた。第3章で述べたMAX90の開発と利用に関する研究は、当ステーション下村主任研究官を中心に、シンクロトロン軌道放射光源がある高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のスタッフ及び全国の高圧研究者との共同研究で行われた。第4章の研究も所内外の研究者との共同研究で行われた。特に、結晶成長の観察システムの開発は第13グループの沢田主任研究官との共同研究である。また研究全般にわたり、高圧装置に関わる種々の問題は、大沢技術職員が、ソフト開発は長島技術職員が担当し、各種治具・計測器の設計、製作は小倉、増田両技術職員の全面的な協力を得た。

## 1.2 研究構成員

超高压力ステーション

総合研究官

福長 脩（昭和52年5月～昭和62年4月）

瀬高信雄（昭和62年5月～昭和62年6月）  
山岡信夫（62年7月～現在）  
主任研究官  
山岡信夫（昭和52年5月～昭和62年6月）  
下村 理（昭和52年5月～現在）  
三島 修（昭和62年7月～現在）  
竹村謙一（昭和63年7月～現在）  
研究員  
三島 修（昭和60年4月～昭和62年6月）  
竹村謙一（昭和61年4月～昭和63年6月）  
谷口 尚（平成元年2月～現在）  
技術職員  
大沢俊一（昭和52年5月～現在）  
長島 隆（昭和52年12月～現在）

## 1.3 高圧力研究会

回	年月日	議 題	外 部 出 席 者
34	60.12.18	高圧下における物質探索	河村雄行（北海道大学助手）、竹村謙一（名古屋市大助手）、松井正典（金沢医大助手）、D.K. Swanson（ニューヨーク州立大助手）
35	62.1.8	焼結ダイヤモンドアンビルによる圧力発生と測定法について	秋本俊一（東京大学教授）、毛利信男（東京大学教授）、遠藤将一（大阪大学助教授）、岩崎博（高工研教授）、八木健彦（東北大学助教授）、辻和彦（慶応大学助教授）、沢本紘（名古屋大学助教授）、小野寺昭史（大阪大学助教授）、都賀谷素宏（大阪大学助手）、伊藤栄司（岡山大学助教授）、大谷栄治（愛媛大学助教授）、浜谷望（大阪大学助手）
36	62.1.26	拡散整合性歪による界面移動	D.N. Yoon（韓国科学技術院教授）
37	63.3.26	焼結ダイヤモンドによる圧力発生について	福長脩（東京工大教授）、谷口尚（東京工大助手）、八木健彦（東京大学助教授）、内海渉（東京大学助手）、
38	63.9.24	単結晶ダイヤモンドによる圧力発生について	福長脩（東京工大教授）、戸倉和（東京工大助手）、張壁（日本電気研究員）
39	元.4.10	焼結ダイヤモンドによる圧力発生	秋本俊一（岡山大学教授）、毛利信男（東京大学教授）、八木健彦（東京大学助教授）、内海渉（東京大学助手）、若槻雅男（筑波大学教授）、亀掛川卓美（高工研助手）、福長脩（東京工大教授）、浜谷望（筑波大講師）
40	2.2.17	メガバール領域でのX線回折	秋本俊一（岡山大学教授）、藤井保彦（筑波大学教授）、浜谷望（筑波大講師）、辻和彦（慶応大学助教授）、嵐治夫（東北大学助教授）、八木健彦（東京大学助教授）、内海渉（東京大学助手）、高橋博樹（東京大学助手）、亀掛川卓美（高工研助手）

#### 1.4 執筆分担

第1章 山岡 信夫

第2章 (2.1, 2.2, 2.3) 山岡 信夫  
(2.4) 三島 修

第3章 下村 理

第4章 竹村 謙一

第5章 谷口 尚

第6章 山岡 信夫

## 2. 大容量超高压力合成装置の開発と利用に関する研究

### 2.1 はじめに

超高压力ステーションでは、1977年に発足以来、実用材料、具体的にはダイヤモンドとcBNと言う二つの重要な工業材料の高压合成を目的に、ベルト型高压装置を中心とした超高压合成システムの開発研究を行ってきた。システム開発にあたり、次の2点を留意した。一つは、両物質の合成に必要な圧力、温度が安定に発生することである。両物質の合成には、6GPa以上の圧力、1600°C以上の温度を必要とし、この圧力、温度が数時間から数日に及ぶ長時間の実験においても一定に保たれると同時に、多くの異なる実験に何度でも再現性良く使用できること、換言すれば、高精度に圧力、温度の制御された反応空間を有し、且つ、耐压部材の寿命が長い高压装置の開発である。他の一つは、材料として評価できる大きさの試料が得られること、即ち、反応空間の大きい高压装置の開発である。反応空間が大きければ大きいほど材料合成装置として都合が良いのは勿論である。しかし、圧力発生は加圧空間が大きくなるほど技術的困難さが増し、また装置開発費も飛躍的に増大する。この点に関し、単結晶なら2~3mm程度、焼結体なら7mm径程度の試料が得られれば、一応の材料評価が可能と考え、まず、この程度の試料が得られる装置をプロトタイプとして試作開発し、段階的に大型化して行くことで対処している。

この流れの中で、まず、1975年にシリンダー内径25mmのFB25型高压装置を設計試作した。内蔵黒鉛ヒーター内径10mm、長さ17.4mmの反応空間を有し、上記寸法の試料を得ることができる。FB25装置は数年にわたる開発、改良研究の結果、ルーティン装置として実用化され、現在に至るまでダイヤモンド、cBN等の高压合成装置として多用されている。また、プロトタイプとして以後の装置の大型化、超高压力化の基本装置の役割を担ってきた。本装置の詳細は、1980年に出版された第1報(研究報告書第25号)に示されている。続いて、1980

年には加圧空間300ml、シリンダー口径75mmのFB75型装置が設計試作された。設計当時、世界最大級の大型超高压装置であり、経済性を考慮してシリンダーは全鋼製である。耐压部材の寿命にやや問題があるものの、ダイヤモンド、cBNの大型単結晶育成、焼結体作製研究に供された。更に、1985年には、FB75装置より一回り大きいシリンダー口径120mm、加圧空間1ℓの超大型高压装置FB120を試作導入した。FB120は、アンビルまでも工具鋼で作られ、全鋼製超大型高压容器の開発という新たな課題を持ったものである。1985年に出版された第2報(研究報告書第44号)に、FB75装置開発結果の全容とFB120装置の設計組立について報告した。

今回の研究報告は1985年から1989年の5年間に行った研究をまとめたものであり、以下のような内容を持っている。

2.2では、FB120型高压装置の圧力発生実験の結果を述べる。FB120は、前述したように超大型の高压装置で、シリンダーのみならずアンビルも中心耐压部(コア部と称す)に通常用いられるWC/Co製超硬合金の代わりに工具鋼が使用されている。全鋼製の高压容器で6GPa領域の圧力発生が技術的に解決できれば高压容器の大型化が容易になり、その結果、ダイヤモンド、cBNの大量合成が可能となる。

FB型高压装置は、6GPaの圧力領域では安定しているが、それ以上の圧力を発生させるとコア寿命が極端に短くなる。また温度発生においても、1800°C以上は不安定になる傾向がある。一方、高純度のダイヤモンド焼結体を合成するには、8GPa以上の圧力、2000°C以上の温度を必要とすることがわかってきた。FB型高压装置を改良し、この圧力、温度領域での材料合成を目的に、シリンダー口径30mmのFB30H型高压装置を新たに設計・試作した。現在、開発段階がほぼ終了し、ルーティン装置として稼動している。2.3では、この新たに開発したFB30H型高压装置について述べる。

開発した高压装置を用いて、第8研究グループと共同で、ダイヤモンド及びcBNの合成研究を行い、多くの成果を上げることができた。それらは、1989年に出版された研究報告書第58号に発表されている。一方、超高压力ステーションでは、三島主任研究官を中心にcBN単結晶育成研究が行われた。ダイヤモンドの結晶育成に採用されていた温度差法を世界で始めてcBNに適用し、多くの技術的問題を解決することにより数mmサイズの大型結晶の合成に成功した。2.4では、cBN大型単結晶育成研究について報告する。

## 2.2 FB120型高压装置

### 2.2.1 開発目的

2.1でも述べたが、本装置はシリンダー口径120mm、上下アンビル間距離(加圧前)120mm、加圧空間約1ℓの超大型高压容器である。形状、寸法、締付けリング構成、予加圧縮量等の基本設計は第2報でその詳細を報告したが、基本的には従来型FB装置と同じである。ただ、コア部の材質が、FB25はアンビル、シリンダーとも超硬合金を、FB75ではアンビルに超硬合金を、シリンダーに高速度工具鋼を使用したのに反し、FB120ではアンビル、シリンダーとも高速度工具鋼を使用した点が異なる。即ち、FB120は全鋼製の超大型高压装置という特徴を持つ。全鋼製高压容器でどれだけの圧力が発生するかは、高压装置の大型化にとり重要な問題であり、もし6GPa領域が安定に発生できれば、ダイヤモンドやcBNの大量合成に利用できる工業的意味は大きい。

高压容器のコア部材として、超硬合金と工具鋼を比較すると次のことが言える。耐圧強度に関しては、超硬合金は5GPa以上あるのに対し、鋼は一番耐圧強度の大きい高速度工具鋼でも3GPa程度である。しかし、引張り破断強度や靱性は工具鋼の方が大きい。また、工具鋼は溶融・鍛造により作られるため大型均質なものができるとに反し、

超硬合金は粉末冶金で作られるため大型製品の製造が困難で不均質になり易い。更に、価格の点では、前者は後者の約1/5程度である。以上から、耐圧強度の弱点が解決できれば、工具鋼の使用は特に大型装置にとって都合が良いと言える。実際、FB75装置ではシリンダーコアに工具鋼を使い、ダイヤモンド合成装置として使用している。シリンダーは破壊形態が周方向応力による引張り破断が支配的なため、引張り強度の大きい工具鋼の方が有利である。また、試料部からシリンダー器壁部に向けて圧力勾配をつけて、シリンダー壁面に作用する圧力を相当程度減少させることができる等が工具鋼を使用できる理由である。一方、アンビルには通常引張り応力は作用せず圧縮破壊であること、端面に作用する圧力を減少させることが困難等の理由で耐圧強度の大きい材料が必要とされ、この意味で超硬合金が専ら使われている。

今回、アンビルにも工具鋼を使用したのは、不足する耐圧強度を圧力発生技術でカバーできるのではないかと考えたからである。圧力発生実験とそれから得られたデータを有限要素法の応力解析プログラムに入れることにより圧力発生条件の最適化を図り、上記目的の達成を試みた。

### 2.2.2 圧力発生実験

圧力発生実験に用いた試料構成を図2.1に示す。実験は、表2.1に示すように、主にスリーブ部の材質を変えて行った。

#1の試料構成は、FB75装置で用いているものを相似的に拡大したもので、スリーブ部3に南アフリカ産パイロフィライトブロックの旋盤加工品を使用した。圧力発生実験結果を図2.2の□で示す。同図では、参考のためFB75装置の圧力-荷重関係を圧力発生効率でノーマライズして示した(図2.2の△で示す)。両者は良く一致し、相似関係が成立つのが確認された。

ただ、パイロフィライトブロックから旋盤加工で大口径のスリーブを作製すると無駄になる部分

表2.1 FB120圧力発生実験

実験番号	スリーブ材	最大圧力と荷重	コメント
#1	南アパイロ	4.0GPa, 7500ton	
#2	粉末成形品	3.8GPa, 9000ton	圧力発生効率が悪い
#3	水ガラス含浸	3.8GPa, 6750ton	加圧時異常音が発生
#4	南アパイロ	5.6GPa, 9750ton	増圧効果

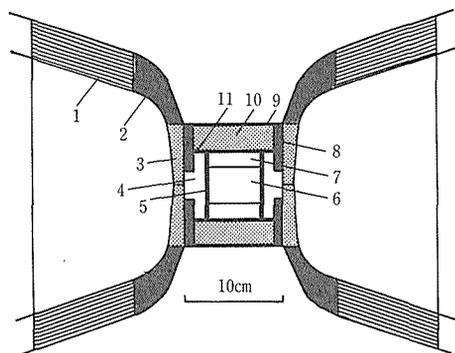


図2.1 圧力発生実験用試料構成

1:紙ガスケット, 2:粉末成形ガスケット, 3:スリーブ, 4:NaCl-10wt%ZrO<sub>2</sub>圧力媒体, 5:黒鉛ヒータ, 6:NaCl圧力媒体, 7:NaCl圧力媒体もしくはジルコニヤ増圧板, 8:スティールリング, 9:ステンレス板, 10:ジルコニヤ断熱板, 11:Mo板

が多く、コスト高となる。この点、ガスケットと同様、粉末成形品の使用が望ましい。#2では、ガスケット材と同じパイロフィライトとガイロ目粘土の3:1混合粉末(調製法については、研究報告第2報p. 35参照)の成形体をスリーブに用いた。結果を図2.2の○で示す。この場合、明らかに圧力発生効率が低下した。これは、粉末成形体のためスリーブに約20%の気孔が存在するためである。これを改善するため、#3では粉末成形スリーブに水ガラスを含ませて実験した。含浸は、スリーブを真空中、比重1.17の水ガラスに1時間浸した後、空气中145°Cに1時間保持し乾燥させて行なった。これを10回繰り返す、天然パイロフィライトブロックと同程度の約3%の気孔率にまで下げた。実験結果を図2.2の●で示す。#1とほぼ同じ圧力-荷重関係が実現できた。ただ、水ガラスが含まれたためスリーブは流動性が悪くなり、加圧時に音が頻発した。

以上の実験で4GPaまでの圧力は安定に発生することが確認され、1600°Cまでの温度発生、ジェーダイトの高压合成等の実験を行なうことができた。

更に、#4で5.5GPa (Ba点)の圧力発生実験を行なった。スリーブ材には、#1と同じく天然パイロフィライトブロックの加工品を用い、また、アンビルの負担をできるだけ減じるため、ヒータ内の上下端に増圧板としてジルコニヤ板を挿入した(図2.1の7)。実験結果を図2.2の■で示す。ジル

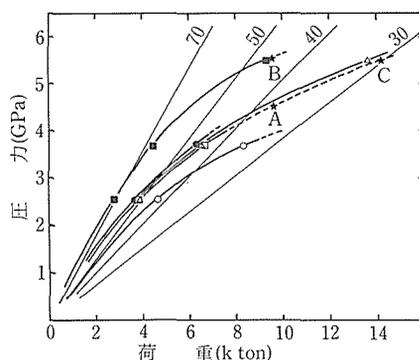


図2.2 発生圧力-荷重関係

□: #1, ○: #2, ●: #3, ■: #4, △: FB75装置, ★: A, B, C点は表2.2に示す有限要素法の入力条件である。また、数字は圧力発生効率を%で表したものである。

コニヤ板の増圧効果で圧力発生効率が格段に増大し、Ba点を確認することができた。ただ、#4の実験後、アンビル先端面とそれに続く斜面に今まで全く認められなかったクラックが生じた。更に、この試料構成でダイヤモンド合成を行った。1回目の実験では、ダイヤモンドを合成できたが、アンビルのクラックはより進行した。2回目の実験ではアンビルの変形が進行し、ダイヤモンド合成に必要な圧力を発生させることはできなかった。アンビル先端面の寸法変化を図2.3に示すが、斜面を規準にして先端面は約1mm陥没し、外径も0.5mm膨らんだ。

尚、シリンダーは、全く問題がなかった。

### 2.2.3 FB120アンビルの応力解析

2.2.2で得られた実験データを有限要素法のプログラムに入力してアンビルの応力計算を行い、

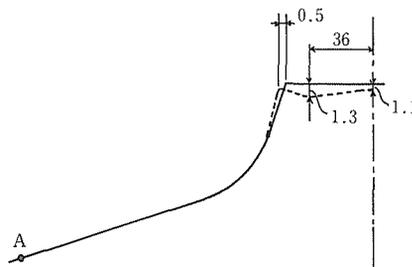


図2.3 FB120破損アンビルの先端面変形(単位:mm)

A点を基準とした破損後の形状を点線で示す。

表2.2 有限要素法計算条件

例	試料圧(GPa)	荷重(ton)	効率(%)	コメント
1	4.5	9750	36	実験#1の外挿(A点)
2	5.5	9750	44	実験#4, 増圧板入り(B点)
3	5.5	14175	30	実験#1の外挿(C点)

破壊条件を考察した。

(1) 破壊の規準

アンビルの破壊は圧縮力による剪断破壊だとし、最大剪断応力 $\tau_{max}$ が臨界値 $\tau_c$ を越えると破壊すると仮定して計算した。通常、材料の圧縮試験は単純円筒形状で軸方向に圧縮力 $p_z$ が作用する場で行なわれる。この場合、 $\tau_{max} = p_z/2$ と表されるから、圧縮強度を $\sigma_c$ とすると、圧縮破壊時に試験片に生じる $\tau_{max}$ 即ち $\tau_c$ は、 $\tau_c = \sigma_c/2$ と見積もれる。従って、アンビルに用いた工具鋼の圧縮強度は3GPa程度なので、 $\tau_c$ は1.5GPa程度と考えることができる。

(2) 計算条件

表2.2に示す3例の場合について応力計算を行った。また、どの例も、締め付けリングによりアンビルコア外周面は面圧0.5GPaの外力を受けているとした。

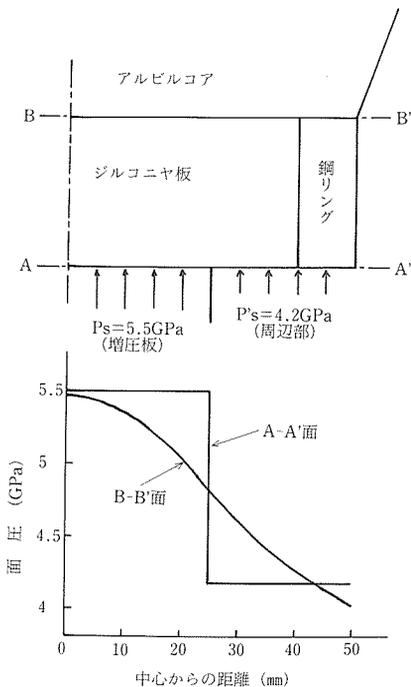


図2.4 増圧板使用の場合のアンビル先端面の面圧

アンビルコア先端面及び斜面に作用する外力は次のように与えた。

例1と3では、試料圧に等しい面圧がアンビル先端面に均一に作用するとする。増圧板を用いた例2では、図2.4に示す要領(例1と同じ荷重なので平均面圧を4.5GPaと仮定し、増圧板部には試料圧5.5GPaが均一に作用するとする)で外力をA-A'面に与え、有限要素法によりB-B'面即ちアンビル先端面に作用するz軸方向応力を求め外力とした。図から、増圧板がある場合、アンビル先端面に作用する圧力は、中心部は試料部圧力とほぼ等しいが、周辺部に行くほど大きく減少するのがわかる。

アンビル斜面はガスケットから外力を受ける。ガスケットの材質、寸法、形状が同じ時は、プレス荷重がガスケット圧力を決めると仮定した。即ち、例1と例2は、荷重が同じなのでガスケット圧力も同じとした。斜面に作用するガスケット圧力のz方向分力の総和が(プレス荷重-先端面荷重)となるようにし、またガスケット圧力は指数関数的に減少するとした。これは、第2報で述べたのと全く同じ手法である。図2.5にこのようにして斜面に与えられた外力を示す。

(3) 計算結果

図2.6に、有限要素法で得られた $\tau_{max}$ 分布を示す。

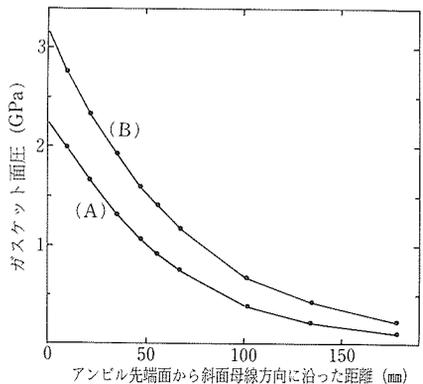


図2.5 アンビル斜面に作用するガスケット面圧 (A): 例1, 2の場合, (B): 例3の場合

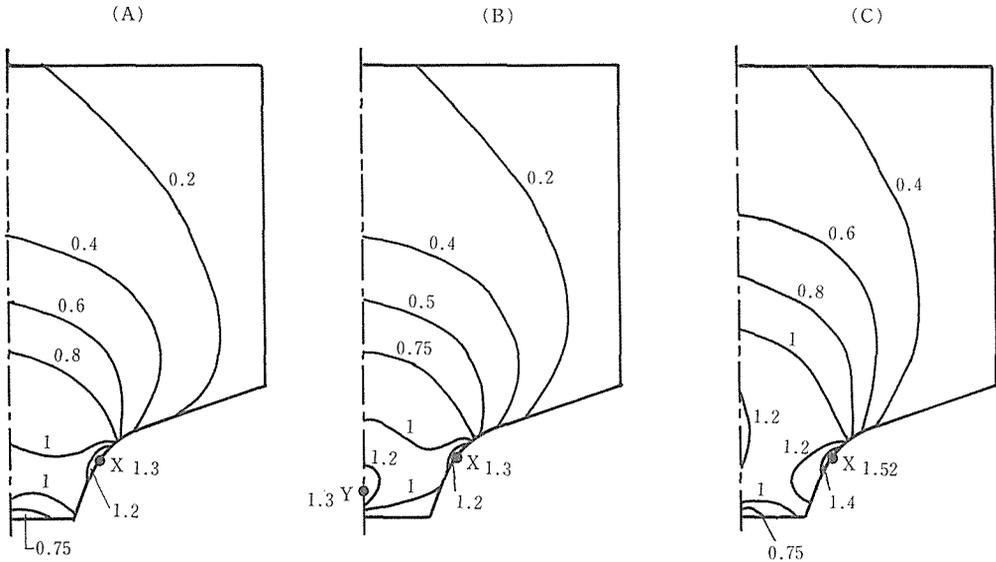


図2.6 FB120アンビルの $\tau_{\max}$ 分布 (単位: GPa)  
(A): 例1, (B): 例2, (C): 例3の場合。

(A) は例1の場合で、斜面湾曲部X点に最大の $\tau_{\max}$ が現れている。ただ、これは1.3GPaなので当初想定した $\tau_c = 1.5\text{GPa}$ より小さい。(B)に示す $\tau_{\max}$ 分布は例2のケースである。増圧板を入れプレス荷重を例1と同じに抑えた結果、斜面部は例1とほぼ同じ応力分布となっている。しかし、試料圧の増大に伴い、アンビル先端面中央には試料圧に相当する面圧が作用し、中心軸上、先端面直下(Y点とする)に大きな $\tau_{\max}$ が現れる。X、Y点の $\tau_{\max}$ はほぼ等しく、1.3GPaであった。アンビルはこの条件で破壊に至ったが、破壊の起点も目視からX、Yの2点と大略一致する。 $\tau_{\max}$ が1.3GPa程度で破壊が起こると考えざるを得ず、鋼製アンビルを設計するとき(特に、大型アンビルの)の基準値とすることができる。例1の場合では、実際は7500トンまでしか加圧しなかったので、 $\tau_{\max}$ は1.0GPaに留まり、破壊には至らなかったと考えられる。増圧板の効果であるが、Y点の $\tau_{\max}$ が少なくともX点のそれを越えないと言うことは、圧力発生にとって都合が良い。

図2.6(C)に例3の場合の $\tau_{\max}$ 分布を示す。増圧板を用いなくて5.5GPaまで加圧した場合を想定したもので、X点に1.5GPaの $\tau_{\max}$ が現れている。使用したアンビル材の剪断強度 $\tau_c$ が、設計当初想定していたように1.5GPa以上であれば破壊は免れるが、今回の実験からその見積もりは難しいと言

える。

以上、 $\tau_{\max} < \tau_c$ をアンビル使用の条件として考察したが、今回のFB120アンビルの破壊を見るかぎり矛盾しない。ただし、 $\tau_c$ としては1.3GPa以下に見ておく必要がある。この基準を満たしてダイヤモンド合成に必要な5.5GPa以上の圧力を出すためには、増圧板を使用する等の工夫が必要となる。

#### 2.2.4 ま と め

FB120型高压装置の圧力発生実験を行い、この全鋼製で超大型の高压合成装置の評価を行った。有限要素法の計算と破壊条件を検討することにより、 $\tau_{\max}$ が1.3GPaを越える条件で圧力発生を行うと破壊に至ることが明らかになった。本装置でダイヤモンド合成をルーティンに行うには、 $\tau_{\max}$ を1.3GPa以下に抑えてダイヤモンド合成に必要な最低5.5GPaの圧力を発生させなければならない。 $\tau_{\max}$ 減少に対して、増圧板の使用は非常に有効であることが有限要素法の計算からも示されたが、次節で述べるように形状についても検討する必要がある。この辺の技術改良をすることにより、更に10%程度 $\tau_{\max}$ を減少させられれば、実用装置に持って行けるのではないと思われる。

## 2.3 FB30H型高压装置

### 2.3.1 開発目的

従来型FB装置は、6GPa・1800°Cまでの圧力・温度領域では非常に安定しており、ダイヤモンドやcBNの合成実験に多用されてきた。しかし、これ以上の高い圧力で使用するとアンビル寿命が短くなり、また1800°C以上の温度発生が困難という欠点がある。一方、超高压力ステーションでは第8研究グループと共同で、高純度ダイヤモンド焼結体等の新しい素材を求めてダイヤモンド、cBNの合成研究を行なっている。この場合、より高い圧力、より高い温度が必要となる場合が多い。今回、従来型FB装置を改良して、8GPaの圧力、2000°C以上の温度が安定して発生できる高压合成装置を目標にFBH型装置を設計試作した。

### 2.3.2 装置設計

研究報告書第2報で述べたように、ベルト装置のコア部形状は図2.7に示す形状因子により決まる。即ち、シリンダーはコアの内外径 $D_c$ 、 $D_c'$ 、開き角 $\theta_c$ 、斜度 $\phi_c$ 、曲率半径 $R_c$ 、z軸切点 $T_c$ 、アンビルは先端径 $D_a$ 、外径 $D_a'$ 、開き角 $\theta_a$ 、斜度 $\phi_a$ 、曲率半径 $R_a$ 、z軸切点 $T_a$ の形状因子を持つ。更に、上下アンビル間距離、ガスケットや断熱板の厚み

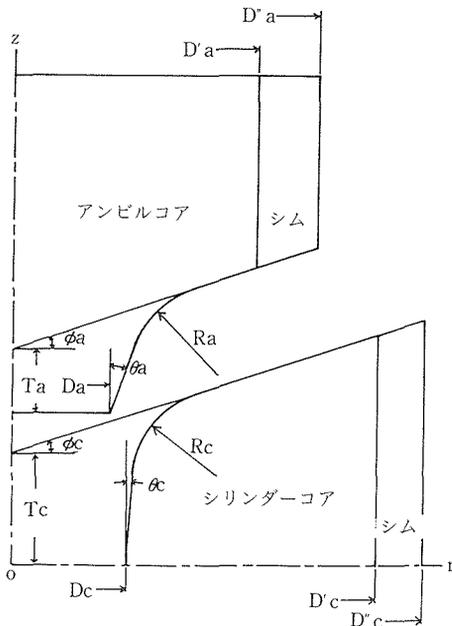


図2.7 ベルト装置コア部の形状因子

がこれに加わる。これらの因子は荷重—ストローク—発生圧力と言った圧力発生条件を左右し、また、高压容器に生じる応力成分に大きく影響するから設計上非常に重要である。

従来型FB装置の弱点は、アンビル先端面近傍の斜面で鉢巻状の亀裂が入ることである。特に、6GPa以上の圧力発生時に顕著になる。これは、アンビルの開き角 $\theta_a$ と曲率半径 $R_a$ が小さく、斜面曲面部に $\tau_{max}$ の極大が生じるからである。また、開き角 $\theta_a$ が小さいと加圧時にガスケットの流動が大きくなり、これが圧力媒体部にまで及ぶ。このため黒鉛ヒータの変形が大きくなり、2000°C以上の温度発生を難しくする原因になっていた。これら弱点を改善するため今回FBH型では開き角 $\theta_a$ を増大させた。また、ガスケットの流動をより抑えるため $D_c/D_a$ も減少させた。表2.3に設計試作したFB30Hの形状因子を、代表的なFB装置であるFB25装置のそれとともに示す。また、図2.8に両者の形状の違いを示す。このように形状変更することにより、アンビルに生じる $\tau_{max}$ 分布が大きく変わることが有限要素法による応力計算からも確かめられた。図2.9に有限要素法で計算した圧力発生時の $\tau_{max}$ 分布を示すが、FB型で斜面部に生じていた極大がFBH型では消滅しているのが分かる。

今回試作したFBH型装置はシリンダー口径を30mmとした（当研究所ではシリンダー口径で装置を呼称しているので試作装置をFB30Hと呼ぶ）。

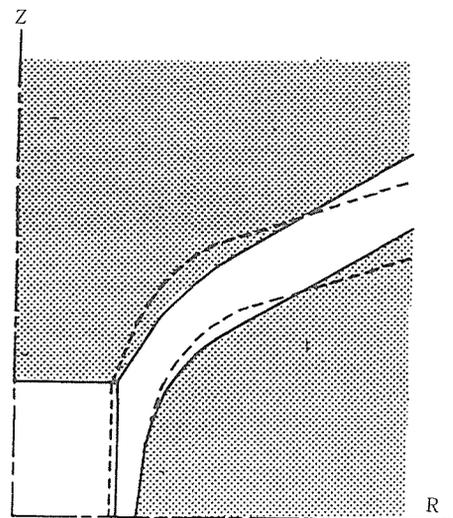
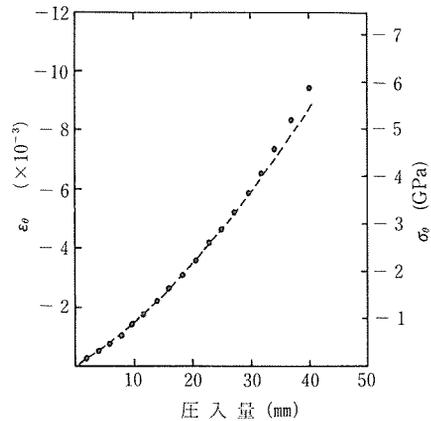
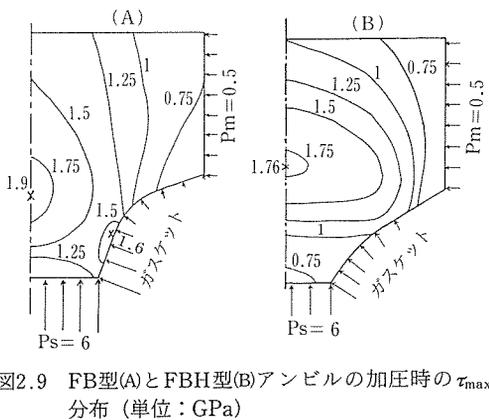


図2.8 FB型とFBH型の形状比較  
実線：FBH型，点線：FB型

表2.3 FB型及びFBH型装置の形状パラメータ

項	目	FB25	FB30H
シリンダー部			
シリンダー口径	Dc (mm)	25	30
コア外径/シリンダー口径	Dc'/Dc	4.4	4.3
開き角	$\theta_c$ (°)	7	4
斜度	$\psi_c$ (°)	18	30
曲率半径/シリンダー口径	Rc/Dc	0.64	0.67
輪切点/シリンダー口径	Tc/Dc	0.54	0.27
アンビル部			
アンビル先端径	Da (mm)	20	26
コア外径/先端径	Da'/Da	3.5	3.5
開き角	$\theta_a$ (°)	20	30
斜度	$\psi_a$ (°)	18	30
曲率半径/先端径	Ra/Da	0.83	1.15
斜面の輪切点/先端径	Ta/Da	0.37	0
アンビル間距離/シリンダー口径	La/Dc	1.10	1.13
シリンダー口径/アンビル先端径	Dc/Da	1.25	1.15



シリンダーは、コアと5重のリングで構成され、アンビルはコアと4重のリングで構成されている。表2.4に各構成部品の材質、寸法を示す。これら構成部品の組立ては焼嵌め、または圧入(押嵌め)で行った。表2.5に組立て工程を示す。この組立てで注目すべきは、シリンダーコアの予加圧縮量である。FB型は常用発生圧力が6GPaということもあって、圧入による予加圧縮量は、内壁中央部の $\sigma_\theta$ で4GPa程度であるが、今回の装置は常用圧力を8GPaまで高めたのでそれに耐えられるように予加圧縮量も $\sigma_\theta$ で6GPaまで増やした。図2.10に、シリンダーコア圧入により蓄えられた圧縮量の実測値を有限要素法による計算値とともに示す。測定は、コア内壁中央部に貼付された歪みゲージによ

図2.10 シリンダーコア圧入時の予加圧縮量  
横軸：圧入量，縦軸：コア内壁中央部の周方向圧縮歪と応力(点線：計算値)

り行われた。圧入によりほぼ計算どおり予加圧縮されたことが分かる。

### 2.3.3 圧力・温度発生実験

図2.11に示す試料構成で圧力発生実験を行った。ガスケットは、外側2、内側3の2重構成とした。2は、韓国産のパイロフィライト粉末を約200MPaの成形圧で成形して用いた。3は南アフリカ産のパイロフィライトブロックを旋盤で切り出して使用した。2は加圧初期に脱落しやすく、これを防ぐため外周部にゴムリング1を配した。圧力媒体5は食塩にジルコニアを10~20%混合した粉末を加圧成形して用いた。加圧媒体中に挿入

表2.4 FB30H構成部品の材質と寸法

構成部品	シリンドラ				アンピル			
	材質	硬さ (HRC)	内径 (mm)	外径 (mm)	材質	硬さ (HRC)	内径 (mm)	外径 (mm)
コア	WC/Co	(88)	30	130	WC/Co	(92)	0	90
シム	SKS3	58	130	170	SKS3	58	90	110
Iーリング	SKD63	50	170	260	SKD63	46	110	180
IIーリング	SKD63	48	260	410	SKT4	40	180	300
IIIーリング	SKD63	43	410	660				
安全リング	SKT4	熱処理なし	660	740	SKT4	熱処理なし	300	400

コアの硬さはHRAスケールで、( ) で示す。

表2.5 FB30H高压装置組立て工程

工程	内容	圧入・焼嵌代 ( $\Delta r/r \times 1000$ )	面圧Pm (MPa)
シリンドラ			
1	IIーリングにIIIーリングを焼嵌め	2.29	100
2	(II+III) リングに安全リングを焼嵌め	0.27	5
3	(II+III+安全) リングにIーリングを圧入	4.75	240
4	コアにシムを焼嵌め	0.53	40
5	(コア+シム) を締付けリングケースに圧入	12.32	1350
アンピル			
1	IーリングにIIーリングを焼嵌め	3.33	140
2	(I+II) リングに安全リングを焼嵌め	0.40	15
3	コアにシムを焼嵌め	0.78	50
4	(コア+シム) を締付けリングケースに圧入	5.46	600

注：面圧は有限要素法による計算値である。

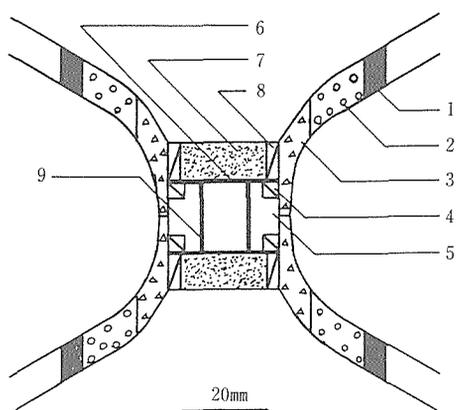


図2.11 圧力発生実験用試料構成

- 1：ゴムリング，2：外ガスケット，3：内ガスケット，4：鋼製リング，5：圧力媒体，6：Mo板，7：ジルコニヤ板，8：鋼製通電リング，9：黒鉛ヒータ

される黒鉛ヒータ9のサイズは、外径12、内径10、長さ16 (mm) とした。本報告では圧力媒体の長さ (即ちヒータ長さ) を試料長さとして定義し、これを  $L_s$  と表すことにする。

室温における圧力発生実験をBi (2.55GPa, 7.7GPa), Tl (3.67GPa), Ba (5.5GPa) を圧力センサーとして試料中心に配し、2の外径と1の材質を変えて実験した。2の外径は65と70 (mm) の2通りとし、1は市販のOーリングを用い、ニトリルゴム1A種 (HS70), 同2A種 (HS90), フッ素ゴム4D種 (HS70) の3種類の材質を試みた。図2.12にプレス荷重と発生圧力の関係を示すが、どの場合もh-Bi点7.7GPaを確認し、8GPaの圧力発生が確実となった。また、ガスケットの変形は軸対称的で、圧力媒体部、特にヒータ変形は顕著でなくその径の拡がりは1mm以下であった。ガスケット外径が65mmと70mmでは、圧力発生効率が10%程度

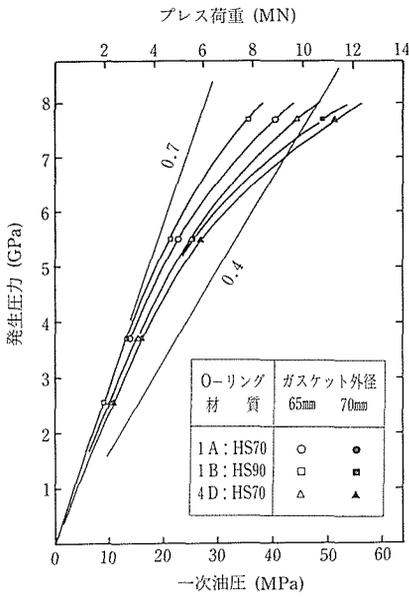


図2.12 プレス荷重と発生圧力の関係  
 图中, 数字は圧力発生効率を示す。

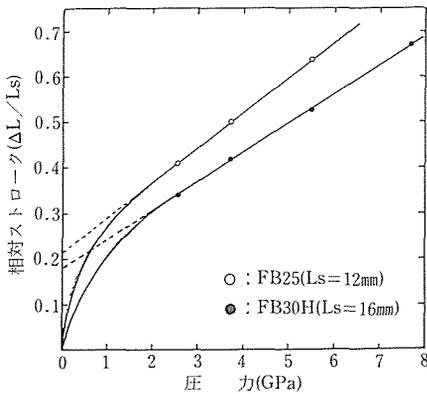


図2.13 発生圧力とストローク：FB30HとFB25の比較

異なること, またO-リングの材質によっても異なることがわかった。最終的に, 圧力発生効率とO-リングの入手のしやすさを考慮し, ガスケット外径を65mmとし, O-リングはニトリルゴム1A種を使うことにした。

本装置開発の目的の一つは, 試料部の変形をできるだけ抑えて超高压力を発生させることである。その点を見るため, 発生圧力とプレス・ストロークの関係を求め, 従来型FB25装置のそれと比較した。FB25装置からは, 7.7GPa領域で使用している試料長さ $L_s=12\text{mm}$ の試料構成のストローク・データを取り上げ, 両者を $L_s$ で規格化し比較した。図2.13に結果を示す。これから, 両者とも2.5GPa以

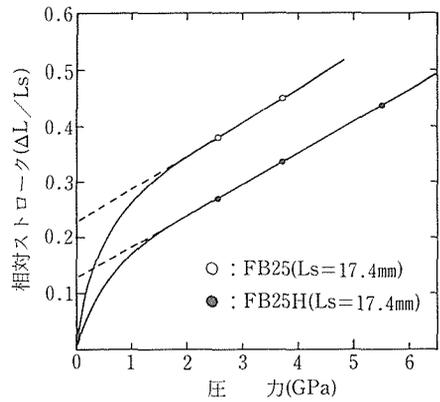


図2.14 発生圧力とストローク：FB25とFB25Hの比較

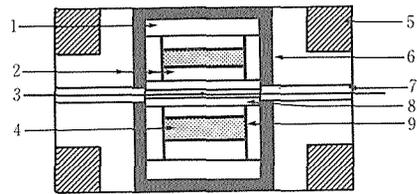


図2.15 温度計測用試料構成

- 1 : NaCl-20wt%ZrO<sub>2</sub>, 2 : NaCl-10wt%ZrO<sub>2</sub>, 3 : 熱電対, 4 : ダイヤモンド焼結体合成試料, 5 : 鋼製リング, 6 : 黒鉛ヒータ, 7 : アルミ管, 8 : hBN, 9 : Zr箔。

上では圧力はストロークとともに直線的に増大しているが, 傾きはFB25の方が大きいのがわかる。直線が縦軸を切る点は加圧初期のガスケット流動量を示す。これもFB25装置の方が大きい。以上から, 同じ圧力を発生させる場合, 従来装置の方がガスケット流動が大きい。換言すれば, 今回試作したFB30Hは, 試料変形を抑えて高压を発生させることができ, これが後述するようにヒータ変形を抑え高温を安定に発生できる原因になっている。

尚, FB30Hの開発に成功したので, 従来型FB25装置でシリンダー口径とアンビル間距離は変えないで(即ち, 図2.8に示す形状変更を行い), FB25H型高压装置を試作した。FB25H装置も高压合成装置として安定に稼動している。そこで上記の特徴をより明らかにするため, 両装置の同一の試料長における圧力・ストローク関係を比較した。図2.14は, 6GPa領域で常用している試料長17.4mmでの両装置の圧力・ストローク関係である。これからも, FBH型の方がより少ないストロークで圧力発生出来ることが認められる。

以上, FB30H型高压装置で再現性良くh-Bi点(7.

7GPa) 領域の圧力を発生させることができたので、温度発生実験を行った。図2.15に示すダイヤモンド焼結体合成実験用の試料構成を作り、7.7GPaに加圧後、ヒータに電力を注入し、電力制御により昇温した。温度測定は、Pt 6 %Rh/Pt30% Rh熱電対を用いて行い、加熱電力と発生温度の関係を求めた。ただし、熱電対の起電力に及ぼす圧力効果は補正しなかった。図2.16にこれを示す。横軸の100%は10kWに相当する。電力20%付近で見られる折れ曲がり、圧力媒体に用いた食塩の融解によるものである。実際に测温できたのは1800°Cまでで、それ以上は熱電対が融解・切断し測定できなかった。しかし、更に加熱電力を増大させてもヒータ電流・電圧は安定しており、少なくとも電力34%まで加熱することができた。温度が電力に対し直線的に増加するとすると、図2.16に示すように、その外挿から2500°Cまで加熱され

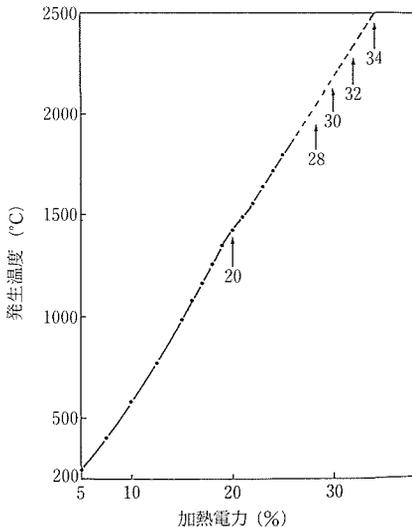


図2.16 注入電力と発生温度の関係

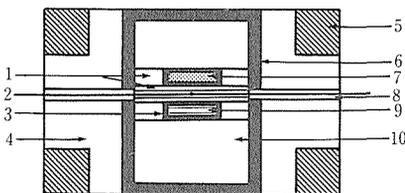


図2.17 Ag融点測定用試料構成

1 : hBN, 2 : 熱電対, 3 : Ta箔, 4 : NaCl-10wt%ZrO<sub>2</sub>, 5 : 鋼製リング, 6 : 黒鉛ヒータ, 7 : 標準試料, 8 : アルミナ管, 9 : Ag, 10 : NaCl-20wt%ZrO<sub>2</sub>

たことになる。外挿による誤差は、±100°C以内と考えられる。

高温での圧力は、圧力媒体の熱膨張や融解などが原因で、室温で測定した圧力と必ずしも一致しない。両者のずれがどの程度か調べるため、圧力を正確に決定できるピストンシリンダー型高压装置で決定されたAgの融解温度-圧力関係を用いて、本装置の高温下での圧力を求めた。その方法は、室温下で求められた圧力に対応するプレス荷重のもとでAgの融点を測定し、その融点に対応する圧力を上述の融解温度-圧力関係から求め、これを高温下の圧力とするものである。使用した試料構成を図2.17に示す。ここで、ヒータ内部の圧力媒体にNaCl-20wt%ZrO<sub>2</sub>成形体を使っているのは、ZrO<sub>2</sub>の割合を増やすことにより2000°C以上の高温の実験を安定化させるためである。このようにして求めた高温の圧力は、室温下の圧力とほとんど同じであった。例えば、室温基準7.7GPaのプレス荷重で実験したとき、Agの融点から求めた圧力も7.7GPaであった。

### 2.3.4 ルーティン合成装置としての評価

前節で述べた圧力、温度発生実験の後、1989年初めより本装置を高压合成実験に供した。いくつかのトラブルが発生したが、8GPa領域の高压合成装置としてほぼルーティン化でき、1990年5月現在で約500回の合成実験を行うことができた。その結果、新しいダイヤモンド合成触媒の発見等の有意義な研究がなされた。本節では、本装置の評価を行うとともに、ルーティン化に至る諸問題について述べる。

#### (1) アンビルコアについて

当初、上下アンビルを各1個50回程度で破損させたが、その後、破損させていない。当初生じた破損は減圧時のブローアウトによる。ブローアウトはプレス荷重が半分程度に下がった頃に起きた。そのエネルギーはかなり大きく、通電リングを変形させるとともに流動物がアンビルやシリンダー壁面に付着した。ブローアウトは、油圧制御系を図2.18に示すようにインバータ制御系に変更し、プログラム降圧(降圧速度10MPa/分)することにより抑えることができた。以後、ブローアウトはなくなり、それに伴いアンビルコアの破損もなくなった。尚、この油圧制御方式は、既存の油圧系をそのままにして電動油圧ポンプにインバータを

表2.6 FB30Hシリンダーコアの使用状況

#	差高(mm)	使用回数	破 損 状 況
#1	39.9	300	疲労・内圧破壊
#2	39.0	0	圧入時横割れ脱落
#3	32.3	12	内圧破壊, 縦割れ
#4	38.2	3	外圧破壊, 横割れ
#5	36.0	58	内圧破壊
#6	38.0	>100	使用中

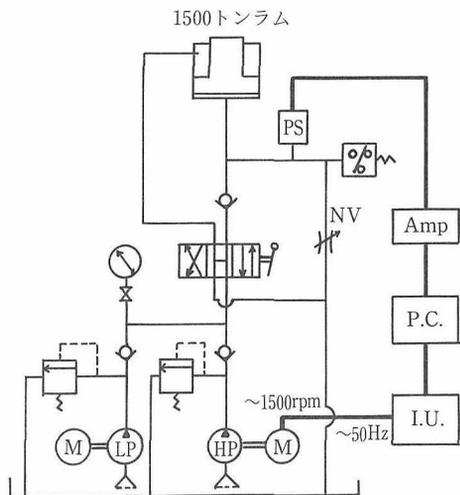


図2.18 一次油圧制御系

付けるだけで可能となるので改造費が安いという利点がある。

図2.19にブローアウトで破損したFB30Hアンピルを従来型FB25の破損アンピルとともに示す。図から、鉢巻き状のクラックはFB30Hアンピルでは見られないのが分かる。現在、8GPa領域の実験に400回以上も使用できていることから、アンピルはほぼ開発目的を満足したと言える。

(2) シリンダーコアについて

本装置はアンピルの補強を目的としたため、逆にシリンダーコアについては問題が多く、表2.6のような経緯をたどった。

#1のシリンダーコアは300回の使用の後、図2.20(A)に示すクラックが現われ使用を停止した。使用条件、使用回数から見て繰り返し疲労による内圧破壊、即ち寿命と判断した。次に、#2のコアを#1とほぼ同じ差高条件で圧入したところ、圧入ストロークが30mm付近で図2.20(B)に示すように下端面が脱落した。即ち、圧入による横割れ、外圧破壊が生じた。破壊の原因は、圧入面圧がコア外周部に作用し、このためz方向の引張り応力 $\sigma_z$ が生じ、これが材料の引張り破断強度より大きくなるからである。 $\sigma_z$ は差高に比例するから、#3では差高を32.3mmまで下げた。その結果圧入による外圧破壊はなくなったが、予加圧縮量が少なくなり12回の使用で内圧破壊してしまった。予加圧縮量を増すため、#4で再び差高を38.2mmと増大させた。しかし、#2と基本的に同じ圧入面圧による外圧破壊が生じた。圧入による破壊を防ぐため、#5では斜面部の形状を図2.21に示すように角度を30°から18°に変更するとともに、差高を36mmに抑えた。その結果、外圧破壊はなくなったが、58回

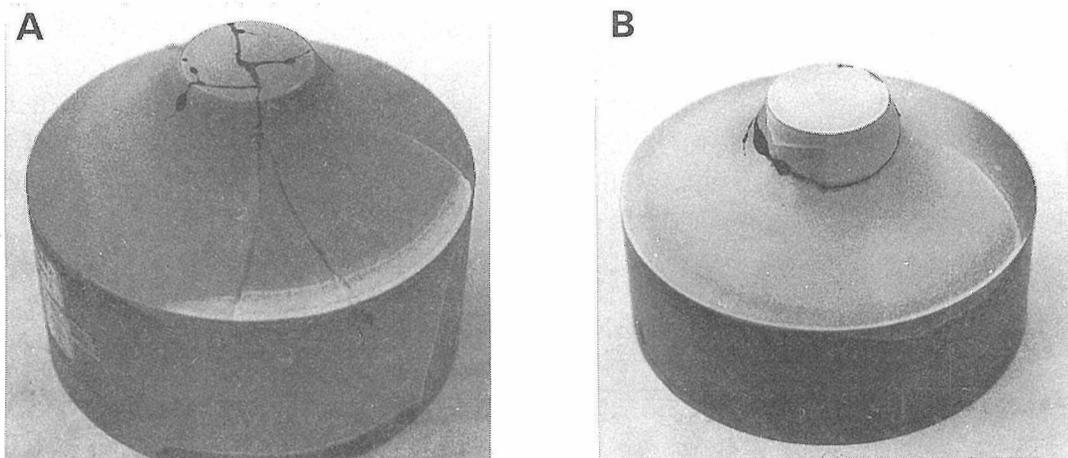


図2.19 破損したアンピルコア  
(A): FB30H, (B): FB25

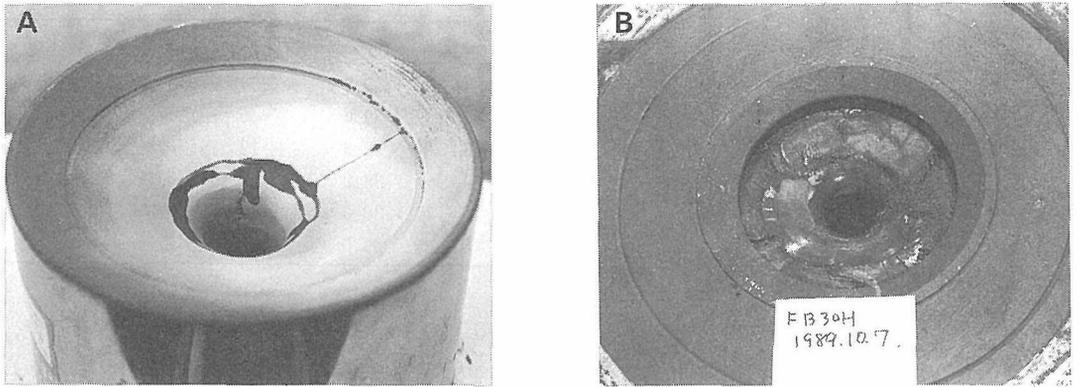


図2.20 破損したシリンダーコア  
(A)：#1コア，(B)：#2コア

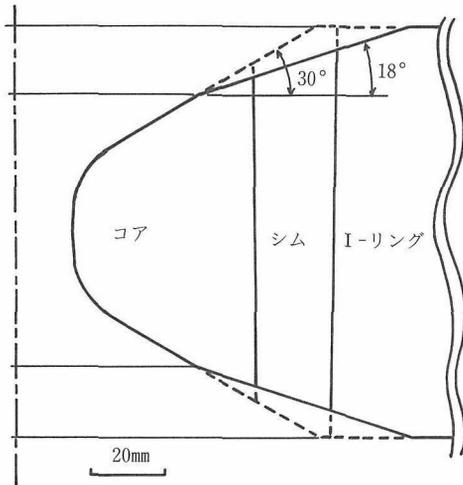


図2.21 シリンダーコア斜面部の変更  
点線：変更前30°斜面，実線：変更後18°斜面。

の使用で内圧破壊した。予加圧縮量の不足と考えられ、#6では差高38mmで圧入した。#6のコアに至り、漸く圧入時の外圧破壊と加圧時の内圧破壊と言う二つの矛盾する条件が満たされ、現在100回以上の合成実験に使用しているが破壊には至っていない。

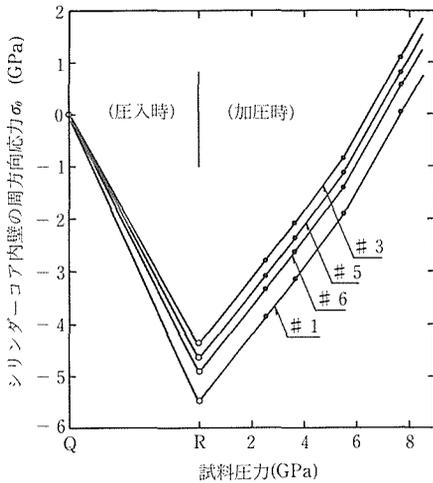
以上、次のことが言える。1) #1と#2の結果のように、コア材料にばらつきがあり、ばらつきを考慮した設計をする必要がある、2) 圧入時の破壊を防止するために、18°斜面は有効である、3) 圧入時の外圧破壊を起こさせない範囲でコアの予加圧縮量を大きくする必要がある。

差高を大きくとれば当然圧入に伴う破壊の危険性が増す。その最適値を求めるため応力計算を行った。まず、差高 $\Delta h$  (mm)で圧入したときの圧入面圧 $P_m$  (中心部—底面部)、コア外周面中央部の $\sigma_z$ 、コア内壁面中央部の $\sigma_\theta$ を求めた。その結果を表2.7に示す。同じ差高で、18°斜面の方がコア外周面中央部の $\sigma_z$ が14%程小さいが、その分コア内壁面中央部の $\sigma_\theta$ 予加圧縮量が9%少なくなる。即ち、同じ予加圧縮量をコアに与えるためには、18°斜面の方が1割程度差高を大きくとる必要がある。しかし、1割差高を大きくとっても尚5%ほど $\sigma_z$ が小さく、18°斜面の方が有利と言える。(尚、圧力発生時のコア内壁面中央部の $\sigma_\theta$ の増分は両者ほぼ同じである。正確には、18°斜面の方が0.7%程大きく出る)。

次に、圧力発生時のコア内壁面中央部の $\sigma_\theta$ の増

表2.7 30°斜面と18°斜面の比較

	30°斜面コア		18°斜面コア	
差高 $\Delta h$ (mm)	39.2	32	39.2	36
圧入面圧 $P_m$ (中心部—底面部) (kg/mm <sup>2</sup> )	129-85	105-69	130-114	119-105
コア外周面中央部の $\sigma_z$ (kg/mm <sup>2</sup> )	114	93	98.5	90
コア内壁面中央部の $\sigma_\theta$ (kg/mm <sup>2</sup> )	-535	-436	-505	-464

図2.22 シリンダーコア内壁の圧入時及び加圧時の $\sigma_{\theta}$ 

分を求めた。図2.22に、計算結果を各圧入時の予加圧縮量とともに示す。18°斜面にしたことにより、圧入時の破壊は防げる方向にあるが、コア内壁面の予加圧縮応力も減じる結果となり、内圧破壊が起こり易くなったことが計算からも言える。

この対策として、外圧破壊を伴わないで予加圧縮量を十分コアに与えることができる方法を開発する必要がある。更に、試料長さを短くしたり、カセット径を小さくしたりして圧力発生効率を良くし、また、試料部とコア壁面部の圧力差を大きくし圧力発生時の $\sigma_{\theta}$ の増分を抑えることも有効となる。ただ、前者では、試料空間が小さくなったりブローアウトがし易くなったりする。後者では、ヒータ変形が増大する、等の欠点がある。現在、シリンダーコアの負担を少しでも減らすため、コアの内径を30から32mmに拡大することを検討している。このような対策をとることにより、シリンダーコアはより安定すると思われる。

## 2.4 cBN単結晶の育成研究

ここではcBN単結晶の育成技術を中心に述べる。基本的なcBNの育成方法、pn接合の作成方法、実験と測定の詳細については文献<sup>1-5)</sup>をあわせて参照されたい。

### 2.4.1 cBN単結晶育成技術の必要性

電気陰性度の大きな窒素原子に結合電子の寄った $B^+N^-$ の極性結晶<sup>6)</sup>である閃亜鉛鉱型結晶構造のBN<sup>7,8)</sup>(cBN)はダイヤモンドに次ぐ力学的性質

を持ち<sup>9)</sup>、半導体不純物をドーブしてp・n両型の半導体になる<sup>10)</sup>。このことから工具材料や光・電子材料として期待されていたが、従来ミリメートルサイズに至る大きな単結晶が殆ど出来なかった。このため物性に不明な点が多く、その応用も砥粒、焼結体工具に限られていた。物性測定用に、光・電子素子や鉄系金属の超精密加工の検討用に2~3mm大の良質なcBN単結晶が望まれていた。

cBN大型結晶育成の試みは超高压高温下の温度差法<sup>11,12)</sup>が開発された1970年頃から各所で行われたと想像するが、大型cBN結晶の育成が可能ことは1987年の当ステーションの論文<sup>1)</sup>で初めて確定したと考える。

### 2.4.2 cBNの温度差法—溶媒

cBN結晶の大型化を可能にした温度差法とは、超高压高温発生装置にいた結晶育成容器の中で、容器高温部でBN原料を溶媒に溶かし温度差を利用して容器低温部にcBN結晶を析出し大きく育成する方法である。我々は溶媒として $LiCaBN_2$ <sup>13)</sup>及び $Li_3BN_2$ <sup>14,15)</sup>をよく用いた。他に当ステーション研究生の清は $Mg_3B_2N_4$ <sup>16)</sup>、 $Sr_3B_2N_4$ それらの混合でも育成をした。 $Ca_3B_2N_4$ <sup>17)</sup>はより高温を必要とするのか育成しにくい。少なくとも幾つか溶媒の間でcBN結晶の育成に多少の違いが出る。どの溶媒がcBNの育成に最適かはわかっていない。

$LiCaBN_2$ 溶媒は育成温度が低ければ回収後の破断面の見掛けは容器低温部で透明状であり(一見ガラスの様だがX線では結晶)、この中ではcBNは殆ど出来ない<sup>1)</sup>。寧ろこの透明状溶媒中に置かれたcBN結晶はゆっくり溶けているようで、鉄溶媒合成ダイヤモンドの表面模様の議論<sup>18)</sup>から類推してこの $LiCaBN_2$ 溶媒とBNに包晶関係があるのかも知れない。溶媒の温度がある値より高くなると溶媒の見掛けは白い餡状になり、ここで割れの少ない比較的良質で茶色の多面体cBN結晶が育成できる。この温度域では温度が低いと自然核発生が多く結晶は小さい。温度が高いと結晶数は少なくなり結晶は大きくなるが触媒を取り込み易く割れが入り易い傾向がある。大きな多面体結晶を育成する温度域は狭いと思っている。条件が良いと種の上到一个の単結晶を大きく育成することが可能である<sup>1)</sup>。更に高温では溶媒の色は灰色で結晶は膜状に速く大きく成長するが割れの入った中空もしくは骸晶で小さく砕け、傾向として黄

色から白っぽい色になる。更に高温で、或いは圧力が低くhBN相境界に近づくと、溶媒は濃い灰色になり、平面的に割れる。一部にはhBNが出来ているのかも知れない。更に高温では白くて透明で柔らかくて剥がれ易い層状のhBNが出来る。

LiCaBN<sub>2</sub>触媒と違いLi<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>溶媒では低温で透明状にならず、結晶の成長が遅くなるようだ。

高圧下膜成長法ではcBNが合成出来る温度でも温度差法では温度が低すぎるときがある。溶媒—圧力—BN—温度相図を明らかにする必要がある。

2.4.3 cBNの温度差法—育成容器

容器材としてNaClは高温で溶けるためBN溶媒の容器としては使えなかった。白金、ジルコニウムも溶けて使えなかった。高温に耐える黒鉛、hBN(cBNに転移)もBN溶媒によく溶けるのでここではモリブデンをよく用いた<sup>9)</sup>。

茶筒状に入れ子にして閉じ板をあてることで触媒とBNを密封する簡便で確実な方法を工夫した。壁に穴の開かないように十分なモリブデンの厚さが必要である。容器内の温度・温度差の測定は出来ていない。育成後のモリブデン容器断面の観察では外壁、内壁とも表面から侵された跡があり、溶媒中には浮遊したモリブデン片が見られた。cBN結晶への汚染であるがEDAX分析で測定直前にへき開した清浄なcBN面についてはモリブデンを検出できなかった。

2.4.4 cBNの温度差法—高温の安定発生

育成容器中の温度が約1700°C程度でも黒鉛ヒーター—近傍高温部は2000°Cを越えていると思える。高温でNaCl圧媒体は溶けモリブデン容器はこの

中を落下する。また溶けたNaClは黒鉛ヒーターの割れ目に侵入し、劣化を生じ、ヒーター抵抗の変化で温度分布が変化し安定した温度の発生が困難になる。従ってNaCl以外の圧媒体を検討した。

ジルコニア圧媒体は高温で焼結して圧力が目減りし、hBN圧媒体は熱の絶縁が悪かった。ヒーター周辺を含む高温部にのみにhBN圧媒体を使用し他は従来のジルコニアを10~20%混合したNaCl圧媒体を使用した(図2.24)。市販のhBN焼結体が高価なため、ヒーター外側hBNスリーブ等の部品は比較的安価なhBNの粉を焼結体と同程度の密度に加圧成形して作った。焼結体と同じ効果が得られたが、成形品は脆く扱いにくい。今後の改良が必要であろう。hBN媒体を高温部に使用することで約100時間の安定した高温の発生ができた。

2.4.5 cBNの温度差法—良質結晶の育成

高圧下でも通常の過飽和度と結晶形との結晶成長機構の考え方が適用できるようだ<sup>10)</sup>。つまり、容器内のBN原料と育成結晶の間の温度差は育成結晶周辺のBNの過飽和度を決め、結晶成長、更に結晶の良否に影響する。この温度差を変える方法はヒーター内の容器の位置、容器の形状等を変えて行える。

中央にBN原料を、その上下に対称にLiCaBN<sub>2</sub>溶媒を配置して低温部でcBNの育成を行ったところ、上側に育成されるほうが大きな結晶を作り易いことが分かった<sup>9)</sup>。この理由は恐らくcBNと溶媒の密度の違いによるためと思っている。LiCaBN<sub>2</sub>及びLi<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>を使った育成では常に下側を高温、上側を低温にして、上側に育成した。通

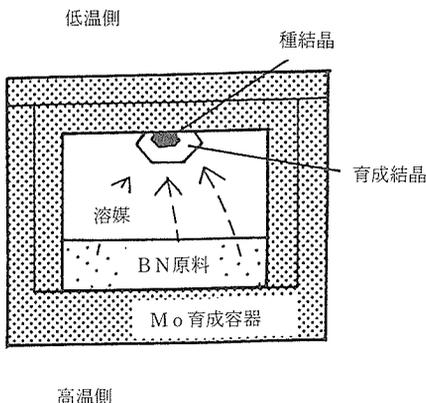


図2.23 モリブデン容器と温度差法によるcBN結晶の育成

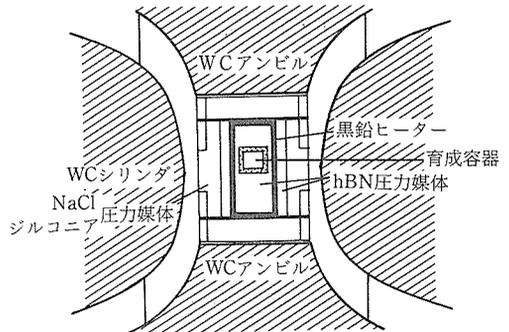


図2.24 cBN結晶育成用試料構成。黒鉛ヒーター付近の高温部にはhBN圧力媒体を、その周囲にジルコニア入りNaCl媒体を配置する。

常は容器の上壁に張り付いてcBNが出来るが、時には種結晶や育成結晶が溶液中を落下することがある。

良質結晶を求めて種結晶の上壁への保持のしかたや種周辺の容器形状は色々考えられるが、最良の方法はわかっていない。

温度を選べば形の整った割れない色の付いた透明結晶が自然核発生で得られる。種結晶上への育成の時、cBNの極性構造を反映して種の置き方の方位により成長の仕方が違った<sup>1)</sup>。極性構造から(100)自形面の筋模様がcBN結晶の特徴<sup>19)</sup>であるが、種結晶の(100)面の筋に平行に((100)面に鈍角に)囲まれた(111)面(RBS測定より窒素面<sup>4)20)21)</sup>に成長させるほうが、大きくまとまった結晶になり易い傾向が見られた<sup>1)</sup>。

FB25高压装置では大きいもので約3ミリメートルが限度である。FB75高压装置では約5ミリメートルのまとまった結晶(恐らく単結晶)も得られているが、割れて1~2ミリメートルになった単結晶が通常得られる。最大長3mmのものが現在当ステーション最大のラウエ法で確認された単結晶である。

#### 2.4.6 cBN結晶の物性測定

育成された結晶についてX線測定<sup>19)</sup>、ラマン測定<sup>22)</sup>、光の反射吸収測定<sup>23)</sup>、カソードルミネッセンス測定<sup>24)</sup>、モルフォロジー観察<sup>19)</sup>、RBS測定による結晶学的絶対極性の決定<sup>20)21)</sup>、鉄系金属の切削試験<sup>25)</sup>を行った。

#### 2.4.7 cBN半導体結晶の育成—ドーピング<sup>2)</sup>

開発した温度差法を利用して溶媒に不純物を少量添加してcBNへのドーピングを試みた<sup>2)</sup>。平衡系ではcBN結晶中への固溶度に応じて一様にドーピング出来るはずであるが、高融点のcBNにとっては拡散しにくい比較的低温での育成になるため不純物の取り込みは結晶が成長するときに起こり、外部から結晶中へ拡散して入ったり結晶表面近傍以外のアニーリングは起こりにくいと思える。実際、BeやSiは結晶成長時によくドーピングされ、また圧力温度の変動のためか結晶中不均一に色が付いた。

ベリリウムドーピングcBNは電導性(P型<sup>10)</sup>)があり通常不均一に青味を帯びP型ダイヤモンドに似ていた<sup>2)</sup>。溶媒へのベリリウム添加量が多すぎると溶媒の見掛けが変わりcBNは育成出来ない。

シリコンドーピングcBNは不均一なオレンジ色から赤茶色をして抵抗は高いが電導性(n型<sup>10)</sup>)がある。EDAXでは色の濃い方がシリコンが少ないことを暗示している。名目上無添加の高抵抗cBN結晶にもEDAXでは少量のシリコン不純物が見られた。

これらの色の原因はわかっていないが、P型ダイヤモンドとP型SiCが青味を帯び、Nドーピングダイヤモンドとn型SiCが黄色から黄緑色をしていることと対応しているのかも知れない。

C, Al, P, Sの各ドーピングを簡単に試みた。育成されたcBNの色に違いがあるようだが、詳細はわかっていない。BN—AlN, BN—BPの混晶は今のところ成功していない。

#### 2.4.8 cBNpn接合の作製<sup>2)</sup>

無ドーピング(或いはベリリウムドーピング)で上述の温度差法により圧力温度を変えて自然核発生で比較的良質のcBN結晶を育成できる条件を見出した後、ベリリウムを溶媒に添加して自然核発生でP型cBN結晶を作る。こうして出来た多くのP型結晶の中から色の分布の少ない抵抗の低い2~3個の結晶(0.5~2mm大)を選び種結晶として別の容器の低温部に配置し、シリコンを溶媒に添加してP型種基盤にn型結晶を育成するように同様の圧力温度条件で試みた。育成条件が合えば自然核発生によるn型結晶の育成と共にpn結晶が得

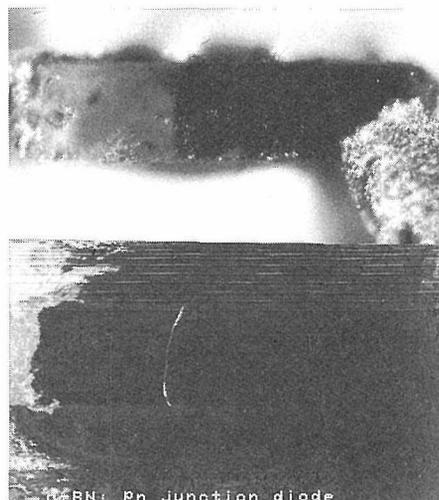


図2.25 cBN pn接合。  
上：実体顕微鏡写真(右：P型, 左：n型)  
下：電子線誘起電流(EBIC)像。白い線がpn空間電荷層の存在を示す。

られ、これを繰り返してpn結晶を幾つか作りこの中からうまく出来たpn結晶を選んで試料とした。

pn接合面は種結晶がn型結晶育成の初期に溶媒に溶けるために丸みを帯び、通常は触媒を取り込んだ所や細かい割れの入った所があるが、きれいに接合した部分もある。pn接合が形成されていることはEBIC法(図2.25)と4端子法による整流特性から確認された。かつて超高压下でサーミスタが作られたこと<sup>26)</sup>があるが、ダイオードのように複雑な電子素子が作製されたのはこれが初めてである。

このcBNpn接合ダイオードは650°Cでも整流特性を示す高温半導体素子<sup>23,4)</sup>として(図2.26)、また紫外線発光LED(図2.27)として機能すること<sup>3)</sup>が確認された。

ところで、接合の境界が明瞭なcBNpn接合はLiCaBN<sub>2</sub>溶媒では得られたがLi<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>溶媒では今のところ境界が不明瞭なものしか出来ていない。また、種ダイヤモンド上のBNヘテロ接合はLiCaBN<sub>2</sub>溶媒ではダイヤモンドが溶けて成功していないが、清によればLi<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>溶媒で可能だったという。溶媒の違いによる影響があると思える。

#### 2.4.9 温度と圧力のセンサ

良質結晶の圧力温度域は狭いらしく大型結晶の生産性はまだ低い。圧力温度の制御技術を向上させ生産性を増すことは時間と開発費と労力のかかるFB75やFB120のような大容量高压装置において特に大切になる。原理的には良質大型結晶の育成条件を試行錯誤で求めた後に、全く同じ実験条件で育成すれば常に良質結晶を再現性がよく得られるはずである。一方我々は温度と圧力の制御に必要な簡便な温度センサ<sup>27)</sup>と圧力センサを開発した。

黒鉛ヒーターの中央を輪ぎりにしてその断面の一部にNaClを薄く塗布し(図2.28)、約5万気圧に加圧後充分安定に投入電力を制御してほぼ一定速度で昇温した。同時にヒーター抵抗の精密測定を行いNaClの融解点をヒーター抵抗変化から検知した<sup>27)</sup>(図2.29)。塗布するNaCl量が少ないと抵抗変化は小さくなりその検知には多少の熟練を要した。

次に予め熱電対を用いて得た電力温度修正曲線をNaCl融解時の投入電力で修正して目標育成温度に必要な電力を外挿して求めヒーターに投入し

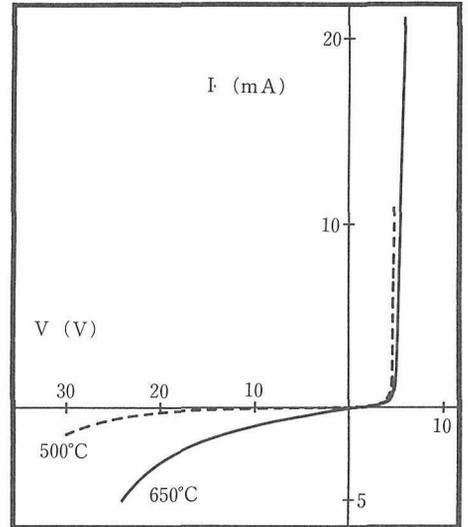


図2.26 cBN pnダイオードの高温下でのV-I特性。(四端子法による測定)

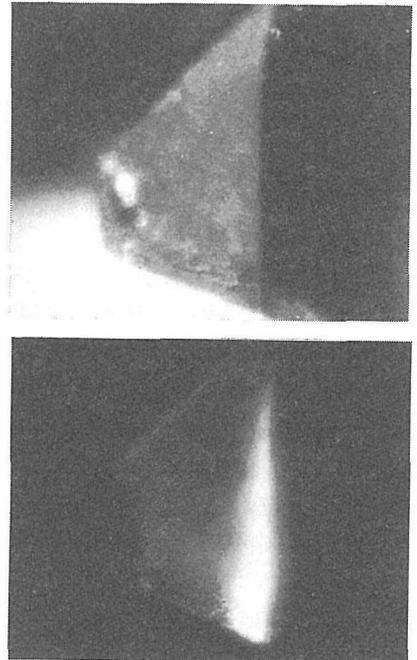
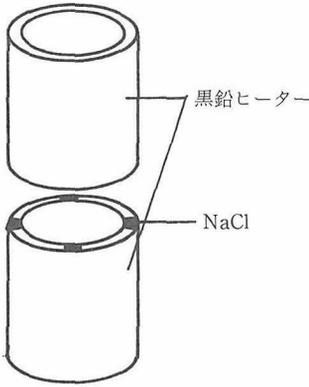


図2.27 cBN pn発光ダイオード。

上：実体顕微鏡写真(右：p型，左：n型)  
下：順方向にバイアスしたときの発光像。  
(目には青白い発光をするが、発光のピークは～250nmまたは～310nmの紫外線領域にある。)



2.28 温度センサー。

輪切りに分割した黒鉛ヒーターの断面の一部にNaClを薄く塗布する。高温でのNaClの融解をヒーター抵抗の変化で検知して、発生した温度がNaClの融解温度(圧力が同じなら一定)であることがわかる。

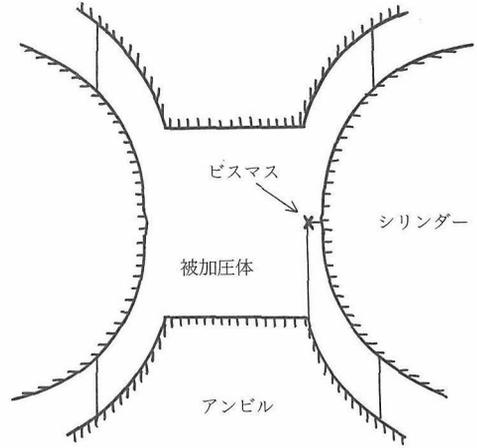


図2.31 圧力センサー

圧力検定物質 (Bi) の電気抵抗をシリンダーとアンビルの電極にして各加圧実験毎に測定し、被加圧体内部の発生圧力を検知できる。

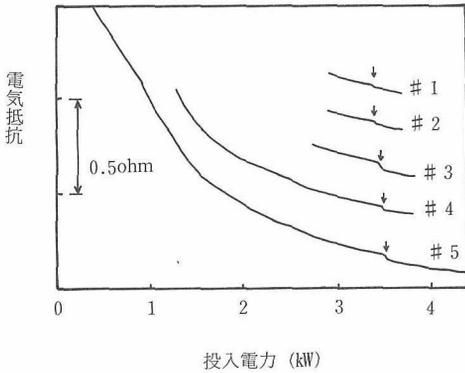


図2.29 黒鉛ヒーターの電気抵抗変化。  
矢印の抵抗値減少がNaClの融解を示す。

cBNの育成を行った<sup>27)</sup>。この方法をFB75装置に適用して約2ミリメートル大の紫外線LED動作可能なcBNpn接合ダイオードを得た<sup>28)</sup> (図2.30)。

圧力センサについてはビスマスを圧力室の端に置きその抵抗変化をシリンダーとアンビルの電極にして測定した(図2.31)。各実験での圧力発生の再現性をほぼチェック出来ている。

この温度と圧力のセンサは有用であり常用しているが更に簡便で信頼性を増すための改良の余地が残っている。

#### 2.4.10 まとめと今後の課題

ダイヤモンド結晶の育成に利用されていた超高压下の温度差法に幾つかの新しい工夫を行い従来にはなかった数ミリサイズのcBNの単結晶を初めて育成できるようになった。また溶媒に不純物を添加して比較的大きなcBN半導体結晶を作り、pn接合ダイオードというcBN素子が初めて試作できた。その従来にない高機能な動作からcBNは確かに有望な電子材料の一つであることが実証された。超高压を利用して複雑な光・電子素子が作製されたのは初めてである。しかしcBN結晶の生産性は低い。原理的には生産性の問題は解決できるはずであるが、高压下で育成したcBN結晶を実用材料として使えるかどうかは今後の超高压技術の進展による。

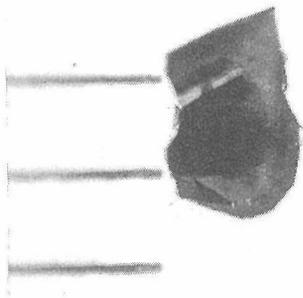


図2.30 FB75大容量超高压装置で作製されたcBN pn接合結晶。(最大長~2mm)

## 参考文献

- 1) O. Mishima, S. Yamaoka and O. Fukunaga, *J. Appl. Phys.*, **61**, 2822 (1987).
- 2) O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka and O. Fukunaga, *Science*, **238**, 181 (1987).
- 3) O. Mishima, K. Era, J. Tanaka and S. Yamaoka, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 962 (1988).
- 4) O. Mishima, "Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors" (ed. by J.T. Glass et al., *Mater. Res. Soc. Proc.* **162**, Pittsburgh, 1990) p. 543.
- 5) 三島 修, 日本結晶成長学会誌, **16**, 126(1989) : **17**, 39(1990).
- 6) R.J. Weiss, *Phil. Mag.*, **29**, 1029 (1974).
- 7) R.H. Wentorf, Jr., *J. Chem. Rhys.*, **26**, 956 (1957).
- 8) R.H. Wentorf, Jr., *J. Chem. Phys.*, **34**, 809 (1961).
- 9) R.C. DeVries, Report No. 72 CRD 178 (General Electric, Co., Schenectady, NY, 1972).
- 10) R.H. Wentorf, Jr., *J. Chem. Rhys.*, **36**, 1987 (1962).
- 11) R.H. Wentorf, Jr., *J. Phys. Chem.*, **75**, 1833 (1971).
- 12) H.M. Strong and R.M. Chrenko, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1838 (1971).
- 13) E. Iizuka, *Ger. Offen. DE 3*, **241**, 979 (1983).
- 14) R.C. DeVries and J.F. Fleischer, *Mat. Res. Bull.*, **4**, 433 (1969).
- 15) R.C. DeVries and J.F. Fleischer, *J. Cryst. Growth*, **13/14**, 88 (1972).
- 16) T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1676 (1979).
- 17) T. Endo, O. Fukunaga and M. Iwata, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2227 (1981).
- 18) H. Kanda, M. Akaishi, N. Setaka, S. Yamaoka and O. Fukunaga, *J. Mater. Sci.*, **15**, 2743 (1980).
- 19) M. Kagamida, H. Kanda, M. Akaishi, A. Nukui, T. Ohsawa and S. Yamaoka, *J. Cryst. Growth*, **94**, 261 (1989).
- 20) T. Kobayashi, O. Mishima, M. Iwaki, H. Sakairi and M. Aono, *Nucl. Instr. Met. Phys. Res.*, **B45**, 208 (1990).
- 21) T. Kobayashi, O. Mishima, M. Iwaki, H. Sakairi and M. Aono, to be published.
- 22) K. Aoki and O. Mishima, unpublished work.
- 23) N. Miyata, K. Moriki, O. Mishima, M. Fujisawa and T. Hattori, *Phys. Rev.*, **B40**, 12028 (1989).
- 24) K. Era and O. Mishima, "Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors" (ed. by J.T. Glass et al., *Mater. Res. Soc. Proc.* **162**, Pittsburgh, 1990) p. 555.
- 25) S. Yamaoka, unpublished work.
- 26) H.P. Bovenkerk, private communication.
- 27) O. Mishima, T. Nagashima, T. Ohsawa and S. Yamaoka, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, 2258 (1990).
- 28) O. Mishima and T. Ohsawa, "High Pressure Science and Technology" (ed. by W.B. Holzapfel and P. G. Johanssen, Gordon and Breach Sci. Publ., London, 1990) p. 810.

### 3. 高温高压X線装置の開発と利用に関する研究

#### 3.1 はじめに

放射光専用高温高压実験装置 (通称MAX80) が、無機材研が一つの中心となって我国の高压グループの手で開発されてから10年経過した<sup>1)</sup>。MAX80計画の経緯およびその立ち上げについては第2報に報告した。それ以後、国内および国外の研究者によって種々の分野でMAX80を使った興味ある研究が数多く行われてきている<sup>2),3)</sup>。

この成果を踏まえ、より強力に放射光利用の高压研究を推進するために、他の研究分野で高輝度放射光による研究を必要としている電総研、化技研、計量研、理研と共同で高エ研の協力の元に高エネルギー物理学研究所放射光実験施設に新しいビームライン (BL13) を建設することを計画した。BL13の特徴は従来の偏向磁石からのX線に比べて輝度が二桁近く高い27極マルチポールウィグラーを線源とすることである。ビームラインの建設を4研究所が共同で行うと共に、無機材研としてはこのビームラインを使って行う新しい高温高压X線実験装置 (通称MAX90) を設計試作した。MAX90はMAX80を基本型として設計された。この装置の特徴はMAX80で用いられているタングステンカーバイド製のアンビルを焼結ダイヤモンド製のアンビルに置き換えることによってより高い圧力発生を目指すものであり、世界で初めての試みである。

#### 3.2 BL13の概要

昭和60年に始まった科学技術振興調整費による「新ビーム技術による高性能機能材料の分析・評価技術に関する研究」は、「高強度低速陽電子線を利用した分析・評価技術に関する研究」、「サブミリ波を利用した分析・評価技術に関する研究」および「SORより得られるX線を利用した分析・評価技術に関する研究」の3つのサブテーマで構成されている。BL13はこの内の「SORより……」を遂行するために建設された。この計画は理化学研究所が光源の設計と建設を受け持ち、無機材研、

電総研、化技研、計量研が協力してビームラインの建設を行うとともに各研究所独自の研究課題を実行する装置を開発するという形で展開された。また、高エ研放射光実験施設とは密接な協力関係を保ち、高エ研が培ってきた技術の移植を行いつつよりよいビームラインを建設するために共同研究という形を取った。

##### 3.2.1 利用計画

5研究所の計画課題とその概要は次に示すようなものである。

(i) 無機材研 「極端条件下におけるX線回析法の開発」

焼結ダイヤモンドをアンビル材として30万気圧1500°Cを目標とした圧力温度発生を行い、その領域での物質の構造安定性、相転移機構、電子構造変化などを、高輝度X線を用いて研究し、新しい機能材料開発の道を拓くことを目的とする。

(ii) 化技研 「光電子分光法と軽元素用EXAFSの複合化技術の開発」

光電子分光法と軽元素用EXAFSの複合化により、物質の構造と電子状態を同時に測定し、触媒、センサー、電気化学材料などの化学機能材料の評価・解析を行い、またこれらの化学機能材料の調整過程、あるいは表面反応過程を分析・評価する基礎技術を開発する事を目的とする。

(iii) 電総研 「表面X線回析法と表面敏感EXAFS法の複合化技術の開発」

表面X線回析法と表面敏感EXAFS法を複合化して表面・界面、超薄膜の微視的構造を“その場”で分析・評価する技術を開発する。MBE (分子線エピタキシー) による試料作成装置を試作し表面X線回析・表面敏感EXAFS複合装置本体に接続して人工格子や非平衡材料の“その場”分析・評価技術を開発する事、および高輝度X線ビームの安定化を行い測定精度を上げる事を目的とする。

(iv) 計量研 「結晶格子定数の精密測定法の開発」

結晶の格子定数は物質の基本パラメータであり材料の高精度分析・評価に必須の量であるが、材

表3.1 高エネルギー研で用いられている挿入型光源のパラメータ

Name	E/I GeV/ma	$\lambda$ u cm	N	L m	Gy(Gx) cm	By(Bx) T	Type of magnet	$\sigma_x$ mm	$\sigma_y$ mm	$\sigma_x$ mrad	$\sigma_y$ mrad	Energy range keV	Ku(Kx)	$\epsilon_1/\epsilon_c$ keV	CB	$P_T$ kW	$P_D$
Bend								0.75	0.33	0.39	0.047	<30		4.0	2.1E13		0.043
U#02		6.0	60	3.6	2.8	0.3	P(SmCo●)	0.63	0.22	0.20	0.017	0.4~3	1.7	0.40	3.7E16	0.33	1.3
MPW#13-W -U		18.0	13	2.5	2.7	1.5	H(NdFeB)	1.65	0.21	0.15	0.023	<70 0.03~1	25.0 1.0	6.2 0.22	4.4E14 2.0E15	5.0 0.01	2.1 0.042
VW#14					5.0	5.0	S.C.	1.17	0.15	0.19	0.026	<100		20.8	1.6E13	8.8	0.17
MPW#16-W -U	2.5/250	12.0	26	3.1	1.9	1.5	H(NdFeB)	0.63	0.22	0.20	0.017	<70 0.03~1	16.8 1.0	6.2 0.33	1.8E15 9.4E15	7.1 0.02	4.5 0.12
Revolver #19		5.0	46	2.3	3.0	0.28	H(NdFeB)	1.65	0.21	0.15	0.023	0.007~1.1	1.3	0.64	1.3E16	0.18	0.89
		7.2	32		0.41	H(NdFeB)					2.7		0.18	7.3E15	0.37	1.3	
		10.0	23		0.353	H(NdFeB)					5.0		0.044	2.5E15	0.66	1.3	
		16.4	14		0.62	P(NdFeB)					9.5		0.0078	4.2E14	0.880	0.97	
EMPW#28 -W -U		16.0	12	1.9	3(11)	1(0.2)	P(NdFeB)	1.17	0.15	0.19	0.026	<15 0.04~0.35	15(1) 1(1)	4.2(Pc=89%) .18(Pc=99%)	1.8E14 4.0E15	1.9 0.02	1.1 0.069
EMPW#NE1 -W -U	6.0/5.0	16.0	21	3.4	3(11)	1(0.2)	P(NdFeB)	0.95	0.08	0.14	0.053	<100 0.2~2	15/2 1/1	24(Pc=80%) 1.1(Pc=97%)	9.1E13 3.5E15	3.8 0.03	8.5 0.52

料開発技術の進歩につれて従来より高精度の測定方法の開発が必要になっている。そこで、高輝度放射光をX線光源とした結晶格子定数の精密測定法を開発し、機能材料の分析・評価に必要な普遍性・信頼性のあるデータの取得を可能とする事を目的とする。

(v) 理研 「高輝度・高強度X線源の開発」

電子蓄積リングから発生する放射光は、基礎科学の研究から工業技術の応用に至る広範囲な分野で利用されているが、高性能材料の開発にはさらに高輝度で高強度のX線領域の放射光が必要であり、高エ研において稼働中の2.5GeV電子蓄積リングを用いて、高輝度・高強度光源の研究開発を行うことを目的とする。

3.2.2 光 源

BL13の特徴は27極のマルチポールウィグラー(MPW)を線源とすることである。ギャップを変えることによりアンジュレータとしても使えるので、軟X線から硬X線までの幅広い範囲にわたって高輝度X線を発生させることが出来る。BL13のMPWは、高エ研で先行して試作された磁極数56のBL16のMPWをひな型として理研と高エ研の

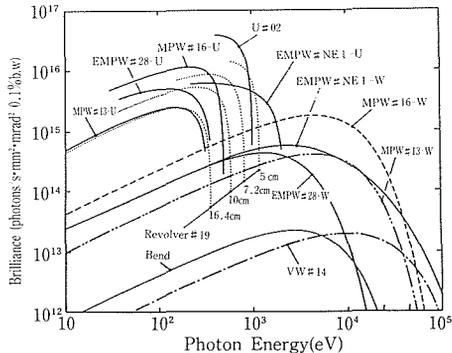


図3.1 P.Fの各種光源のブリルアン

共同研究として行われた。その概要を紹介する。

ウィグラーモードにおいて30keVの放射光を発生させるためには最高磁場として1.5Tを必要とする。また、真空チャンバーは固定式なので磁極間ギャップの最小値はビーム入射時に必要な寿命を確保するための条件で決まり27mmが必要である。対応する真空チャンバーの内径は24mmである。最小ギャップ27mmで1.5T発生させるためには18cmの周期長を必要とする。これを3mの直線部に入れると端部の取付などを考慮すると磁極数は27と

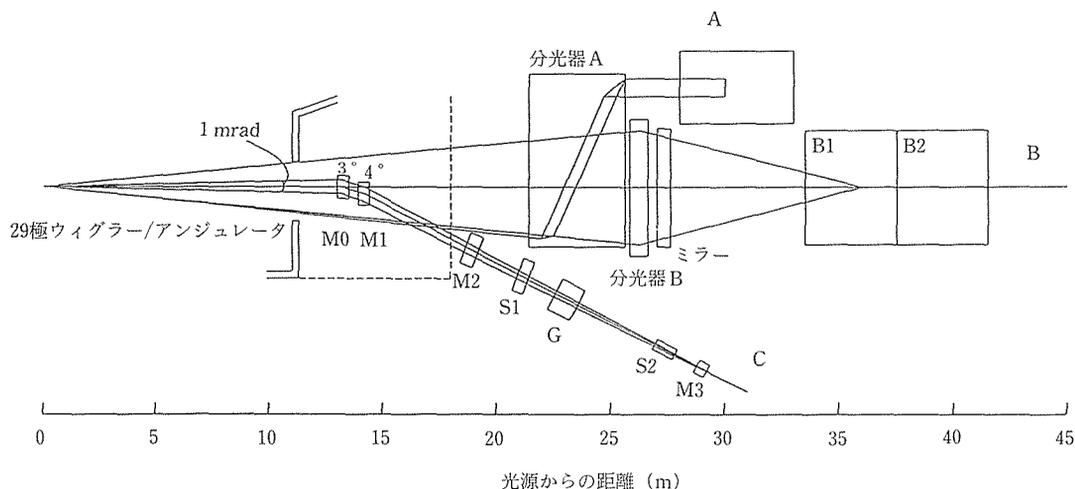


図3.2 BL13の光学系

なる。電子をうねらせるための磁極の構成は永久磁石（ネオマックス）と磁極材（バナジウム-パーメンジュール）を組み合わせたハイブリッド型が用いられている。このようにして決められたBL13-MPWのパラメータを高エ研で稼動している他の挿入光源のものと共に表3.1に示す。また、図3.1にbrillianceのエネルギー依存性を示す。

BL13ではウィグラーモードにおいては10keVで30倍の輝度が、アンジュレータの場合10eVから1 keVの領域で5倍高調波まで使うと10~100倍の輝度が得られる。

1.5T励磁時で、全パワーは5 kW、角度あたりの

パワー密度は $2.1\text{ kW/mrad}^2$ と非常に強いX線が放射される。この放射光を基幹チャンネル部のマスクで水平方向 $8.5\text{ mrad}$  ( $+5.1, -3.4\text{ mrad}$ )、垂直方向 $2\text{ mrad}$  ( $\pm 1\text{ mrad}$ )に切り出してビームラインに導いている。

### 3.2.3 ビームライン

BL13は前述の研究課題に応じてA, B, Cの3本のラインから構成されている (図3.2)。このうちA, Bラインは硬X線用でMPWモード, Cラインは軟X線用でアンジュレータモードで使う。

Aラインは格子定数精密測定用 (計量研担当)で、Bラインが使うビームラインの中心の $4\text{ mrad}$

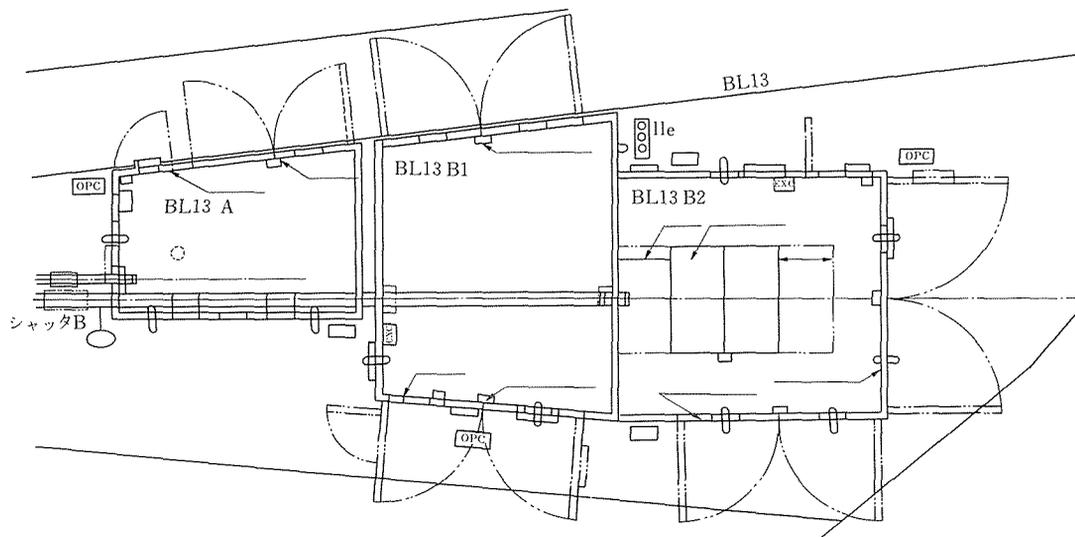


図3.3 BL13の実験ハッチ概念図

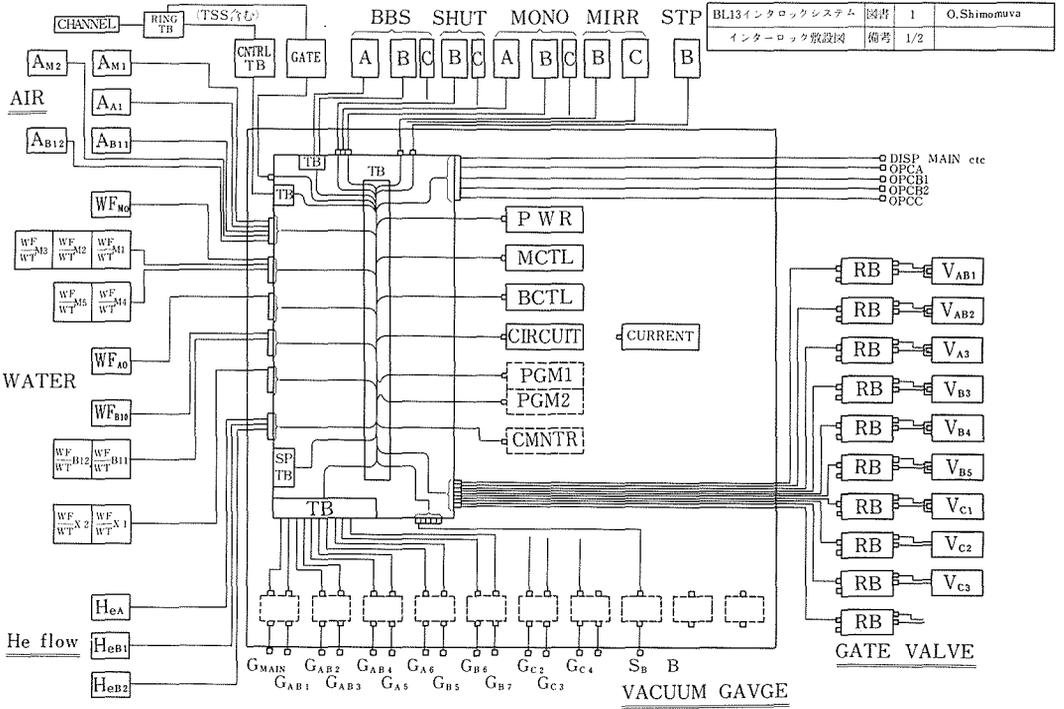


図3.4 BL13インタロック概念図

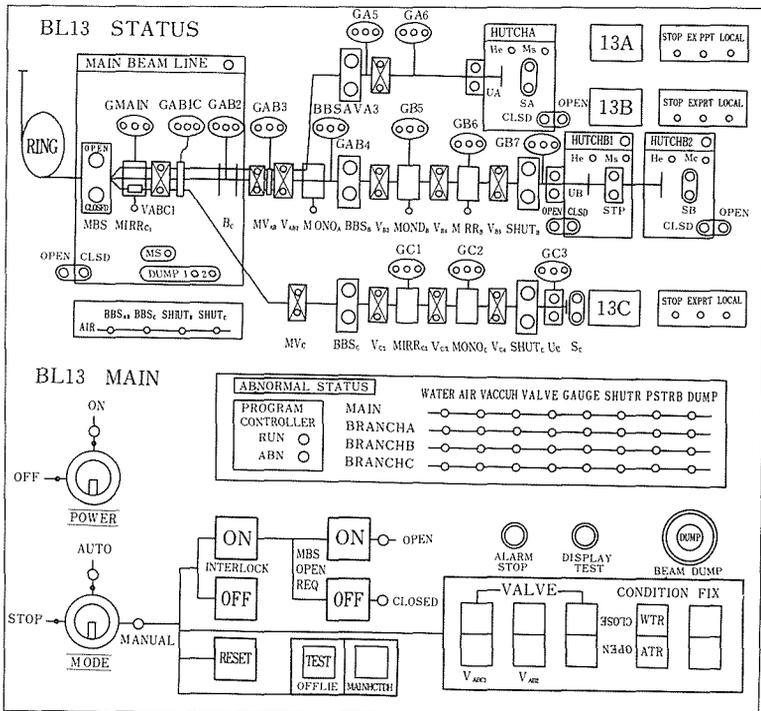


図3.5 インタロックメインコンソールレイアウト

のさらに上流 1 mradを結晶分光器 A ではねて A ハッチに導くものである。従って、A ラインと B ラインは時間分割せずに同時に使える。このラインでの使用エネルギー範囲は数 keV-40 keV である。

B ラインは表面 X 線回析法と表面敏感 EXAFS 法の複合化(電総研担当)、光電子分光法と軽元素 EXAFS の複合化(化技研担当)と極端条件下における X 線回析法(無機材研担当)のためのものである。

このラインでは中心の 4 mrad の単色ないし白色として使う。前二者の実験は単色のみ、最後の実験は白色および単色で行うため、単色実験用ハッチ B1 と白色実験用ハッチ B2 をタンデム接続した。B1 ハッチには前二者が交互に装置を入れ、B2 ハッチには高压装置が入る。

光学素子の配置はまずサジタルフォーカスのモノクロメータをおき、さらにフラットないし集光ミラーをおくようになっていく。サジタルフォーカスの集光比は 3 : 1 で B1 ハッチの中心に合わせてあるが、B2 ハッチでもそれほど集光効率が落ちることはない。

C ラインは光電子分光法と軽元素用 EXAFS の複合化技術(化技研担当)のためのものである。アンジュレータからの光の中心部 1 mrad をフロントエンド部のミラーを下ろして(3度+4度)曲げて取り出す。ドラゴン型と呼ばれる分解能が 3000 以上の分光器を用いて 200-1000 eV 領域での実験を行う。

このビームラインの建設にあたり、4 研究所で次のように役割を分担した。

フロントエンド部： 化技研

C ライン用(軟 X 線用)切り換え用ミラー

A, B ライン用 Be 窓

高真空排気系

ビームトランスポート：電総研

Be 窓から光学素子まで

BBS, シャッターなど

真空排気系

B ライン光学素子：電総研

サジタルフォーカスモノクロメータ

集光(または平板)ミラー

冷却装置

A ライン(分岐モノクロなど)：計量研

A ライン用分岐モノクロメータ

真空排気系

ハッチ：無機材研

インタロック：無機材研

### 3.2.4 無機材研の計画

上記の内、無機材研が担当した部分について簡単に触れる。

ハッチ(図3.3)

BL13 で使用される測定装置の特性、使用 X 線エネルギー範囲、エネルギー幅、MPW のスペクトル分布、従来の偏向電磁石や高磁場ウィグラーでの実例を参考にして、ハッチの大きさ、配列、壁の構造、材料などを検討した。

精密格子定数測定装置のための A ハッチ、複合表面解析装置と複合軽元素分析装置のための B1 ハッチ、および極端条件下の X 線回析のための B2 ハッチを設計試作した。

A ハッチでの使用エネルギーは数 keV ~ 40 keV であるが、平行平板モノクロメータによって切り出されるエネルギー幅の狭いビームを使うので壁の厚みは鉄板 3 mm とした。また、B1 ハッチと直接連結すると壁の振動が測定結果に悪影響を及ぼすので独立させた。B1 ハッチは、2 つの測定装置が交互に使用し、特に複合表面回析装置は使用しないときにもハッチの中に格納しておきたいために、横幅はできるだけ広くとった。B1 ハッチでは湾曲モノクロおよび集光ミラーを使うがエネルギーは ~ 20 keV なので壁の厚みは 3 mm の鉄板 2 枚とした。ただし、将来白色を使うことも有り得るので 2 枚の間に鉛板を挟み込むことができるようにしてある。B2 ハッチでは白色も使うので 3 mm の鉄板の間に 2 mm の鉛をはさんだ。

インタロック(図3.4, 3.5)

実験目的に沿って構築されたビームラインの基本構想に従って、制御すべき対象(シャッター、ゲートバルブ、ハッチの開閉など)とモニターすべき量(真空度、水温、水圧、空圧、シャッター・バルブの開閉状態、光学素子の状態など)を決定し、それらを系統立てて分類し、プログラムコントローラへの入力出力手順を検討した。検討にあたっては、既に作られている BL16 のインタロックシステムを参考にした。

MPW からの光パワーは従来より一桁以上高くなる。そのために光学素子に対する熱負荷が大き

いので、従来流量のみモニターしていた冷却水については各エレメント毎に水量、水圧、水温をモニターすることにした。また、B1ハッチでは軽元素の分析も行う予定なので、ビームライン全体の真空度を良い状態に保つ必要があり、全部で12個のゲートバルブに対して22個の真空ゲージで真空をモニターしている。

各種センサー、キー、スイッチなどからの入力点数約300点、LEDなどによるビームラインの状

態表示約400点を主ビームライン制御・表示部、分岐ビームライン（A、B1、B2、C）の制御・表示部、各ハッチ制御部、ゲートバルブ、シャッター駆動部、などに分けて整理し、プログラムコントローラに対して入出力ともに250点を与え、ビームラインの制御を行うことにした。

表3.2 MAX90の基本仕様

MAX90基本仕様	
金型	DIA10型キュービックアンビル (焼結ダイヤモンドアンビル装着)
プレス	推力350トン 2本柱、上ラム形式 スペーサー出し入れによる作動距離確保
ゴニオメータ	金型上部は中間移動盤に固定 ヒューバー製 440型(一軸) 角度精度0.01°
検出器	
入射	イオンチェンバー
回析	小型SSD (24時間窒素保持型)
ベース	ゴニオメータ、ゴニオメータ架台、3軸架台とプレスを搭載 回転(z軸周り)±5°(手動) 大型キャスターによる移動
ゴニオメータ架台	Y, Z: ±10mm (精度0.01mm) リニアスライド方式、 リニアスケールによる位置読み取り メカニカルリミッタと原点
3軸架台	プレス位置を調整するためのもの X, Y, Z: ±10mm (精度0.01mm) リニアスライド方式、 リニアスケールによる位置読み取り メカニカルリミッタと原点
油圧制御	サブラム移動およびメインラム低圧移動 (30kg/cm <sup>2</sup> 以下) : 電動ポンプ (700kg/cm <sup>2</sup> ) 高圧: プランジャーポンプ (容量500cm <sup>3</sup> , 加圧減圧速度 最高6cc/min)
加熱制御	交流パワー制御式 最大パワー 2kW (最大電圧 5V, 10V切り換え)
機械制御, データ管理	ワークステーションによる分散統合管理 (SUN-386i)

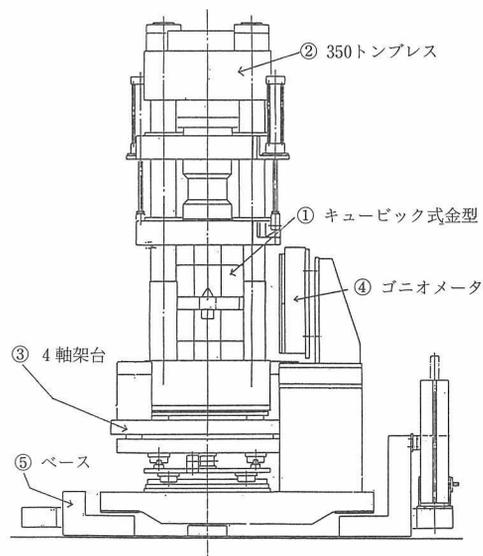


図3.6 MAX90機械系概念図

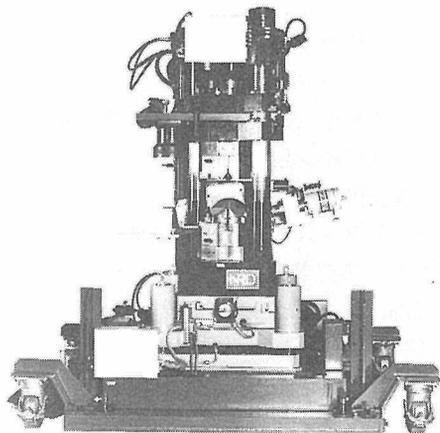
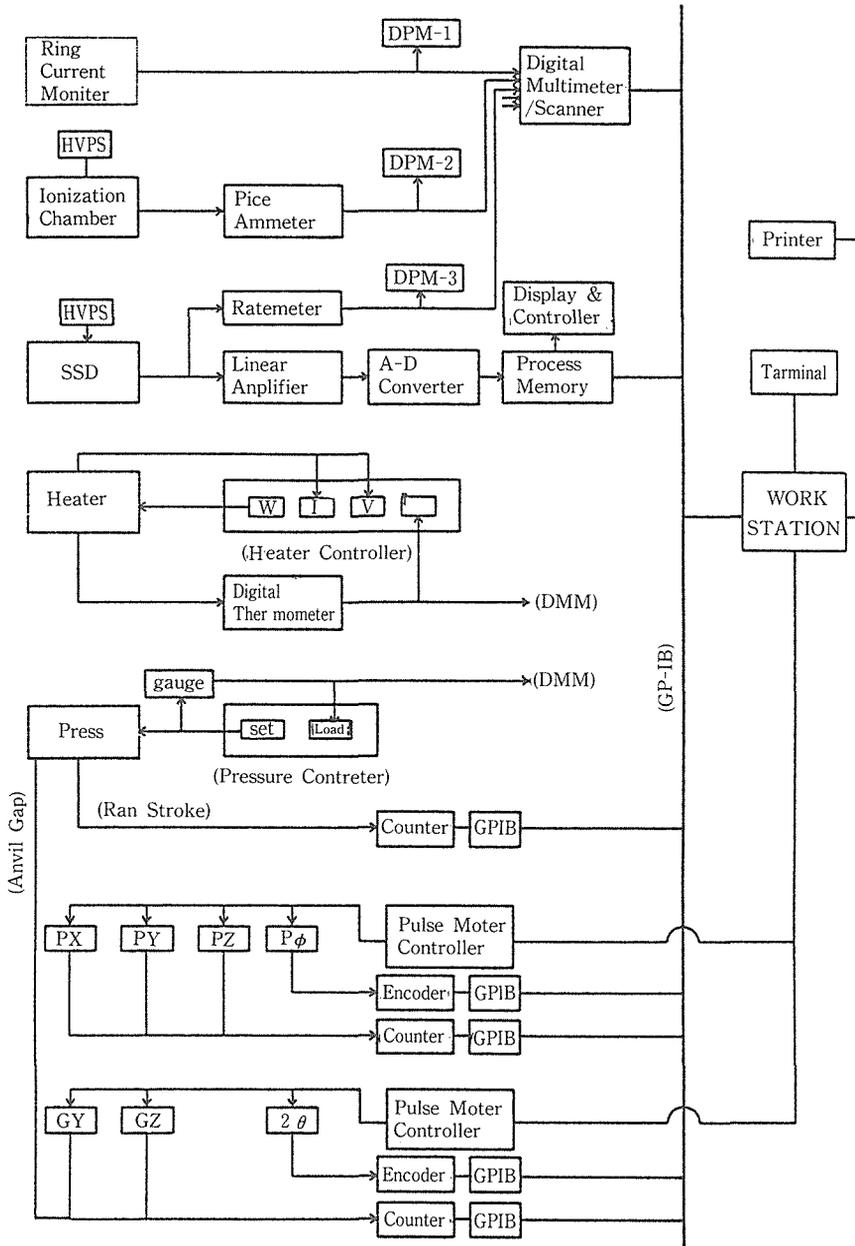


図3.7 MAX90外観



MAX90 MEASUREMENT & CONTROLL SYSTEM

(O. SMIMOMURA, AUG. 4, 1988)

図3.8 MAX90データ処理系ブロック図

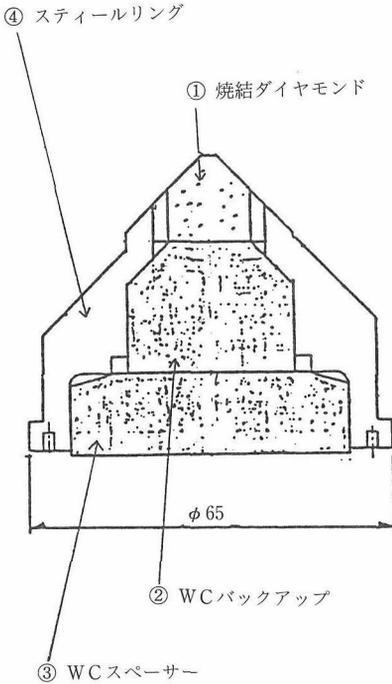


図3.9 焼結ダイヤモンド組立図



図3.10 焼結ダイヤモンド外観

### 3.3 MAX90の概要

MAX90システムはダイヤ10型金型、350トンプレス、3軸プレス架台、ゴニオメーターおよび架台、ベース、データ収集・処理および機械制御系からなる(図3.6,7,8)。MAX90の基本的デザインはMAX80を踏襲している。ただし、MAX80の経験からいくつかの点を改良した。MAX90の基本仕様を表3.2に示す。

#### 3.3.1 金型

今回の計画の主眼は焼結ダイヤモンドをアンビル材としてより高い圧力下での実験である。そのため金型として、キュービックアンビルの中に先端を切り欠いた8個の立方体を入れてオクタヘドロン型の圧力媒体を加圧する2段加圧方法(6-8方式)も検討した。しかし、このクラスのプレスに取り付けるには加圧体積が小さすぎ、良質のデータを安定して得る事が難しいので、より加圧体積の大きい1段加圧方式とした。また、いくつかの1段加圧方式を検討したが、加圧方式そのものの開発に時間をとられることは避けたいということからMAX80での実績があるDIA10型とした。

#### 3.3.2 プレスの高精度化

従来から用いているタングステンカーバイド製のアンビルによる圧力発生から推定して焼結ダイヤモンドアンビルで30GPa発生させるためには約300トン必要であろうと判断し、プレスの推力を350トンとした。柱の本数は検出器を取り付けるゴニオメータアームが制限を受ける事がないように2本とした。試料セットやアンビル取り外しのための作業空間を確保するためにスペーサーを出し入れする方式を採用した。

MAX80ではプレスの軽量化を計るために線巻きツインフレーム方式とした。これにより500トンプレスの重量が約3.5トンと軽量になった。しかし、このプレスではメインラムおよびサブラムの動きに対してガイドをつけていなかったために、上下金型の軸合わせが金型自身でしかできないので、やや不安定であった。このため、MAX90では2本柱形式とし、その精度をJIS特級以上とした。このため、上下金型の位置合わせの再現性は10 $\mu$ 程度に納まっている。

#### 3.3.3 プレスの軽量化

プレスの精度を上げることによりその重量が増えるので、推力をMAX80の500トンから350トン

に減らして軽量化を図った。ただし、メインラムの油圧が500kg/cm<sup>2</sup>で350トンの設計になっており、油圧系の最大圧力は700kg/cm<sup>2</sup>なので安全係数を小さく見積もれば500トンまでかけられる。それでも5トン近い重量になった。

3軸のプレス架台とベースの上に搭載し、プレスの中央にある試料部を床上1.2mに抑えるためにはラムを上にもってこざるを得なくなった。このために重心が上にきてしまい、やや不安定な感はあるが、架台のスライド方式を堅めにしたので位置不安定性はほとんどない。

### 3.3.4 油圧制御の精密化

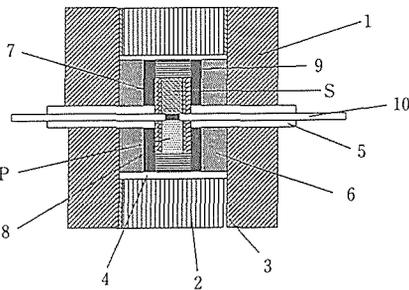
MAX80での油圧制御は高压領域では実際的にはハンドポンプをモーターで動かすことによって行っていた。この方式での問題点は、油圧上昇に際して脈動があることと、減圧は手動バルブを手加減でなければならぬことである。特に後者は微妙な調整なので共同利用実験のための装置としては都合が悪い。これらの問題点をプランジャーポンプを採用することによって解決した。プランジャーポンプは注射器と同じ構造なのでピストンを出し入れすることにより、油圧上昇も下降も同じ要領でできる。従って油圧制御に関して

個人差がなく操作できる。また、油圧のプログラム制御が可能であり、油圧変化のパラメータを経験的に決められれば将来油圧の自動制御の方向にもっていくことを考えている。

### 3.3.5 位置制御系の分離

X線に対しての装置全体の光軸合わせについては、まず、X線に対してゴニオメータの軸を正確に合わせ、次にゴニオメータの中心にプレスに挟まれた試料を合わせるように考えた。

ゴニオメータをX線に対して合わせるために、まず全体をほぼ光軸の中心にもってくるためのベースの上に載せる。白色と単色、さらに集光単色の入射ビームの違いによるビーム高さの差最大25mmに対応できるように、Z軸方向に50mmのストロークをもち、また、BL14の垂直ウィグラーを使うときに備えてX線方向に傾けられるように3本足で立っている。(X線の進行方向をX、平面内でX軸に直交する軸をY、上下方向をZとする)。ベースはゴニオメータの軸とX線軸が正確に直交するための回転機構も備えている。回転の中心は入射スリットのほぼ直下なので、回転調整に際してのY方向の調整は不要である。これらの機能はハッチに搬入して一度調整すればその後は固定なので手動とし、読みとりもその都度ダイヤルゲージを取り付けて行う。



P	圧力マーカー	1.0φ×0.7	NaCl+Au+Gr	1	7:1:2
S	窒化アルミ	1.0φ×0.7	徳山ソーダ	1	購入
10	熱電対	0.2φ	Pt-Rh6 Pt-Rh50	1	購入
9	スペーサ	1.2φ×0.7	B(+水ガラス)	1	
8	スリーブ2	1.2φ×1.0×1.6	BN	1	
7	ヒータ	1.5φ×1.2φ×3.0	黒鉛	1	手持ち
6	スリーブ1	3.0φ×1.5φ×3.0	B(+水ガラス)	1	型(H)
5	保護管	0.6φ×0.3φ×2.5	アルミナ	2	デグサ
4	電流板	3.0φ×0.2	モリブデン	2	手持ち、打ち抜き
3	電流リング	3.0φ×2.7φ×1.4	金	2	購入
2	エンドプラグ	2.7φ×1.4	バイロファイタド	2	1000°C 1時間
1	キューブ	6×6×3	B+E	2	
#	名称	寸法	材料	個数	備考

窒化アルミニウム相転移実験用試料構成 (1989.6.12 O.S.)

図3.11 試料構成

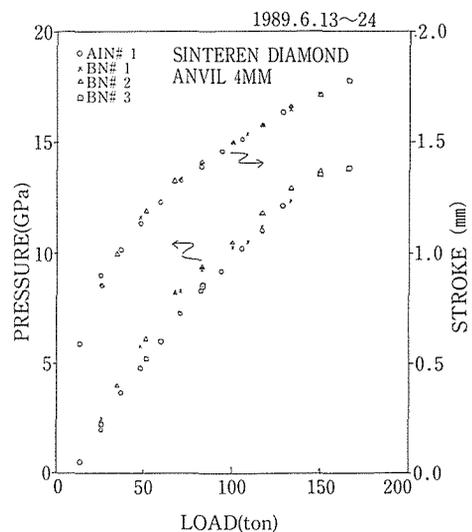


図3.12 圧力発生効率

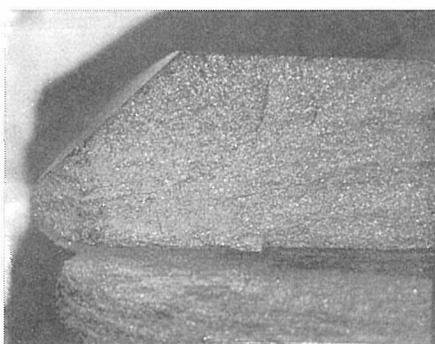
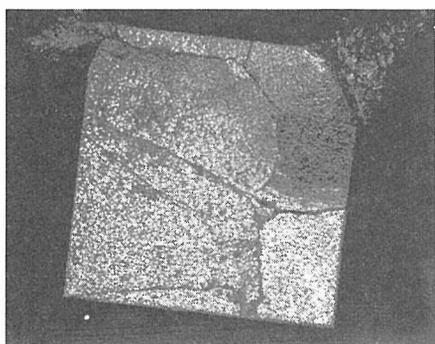
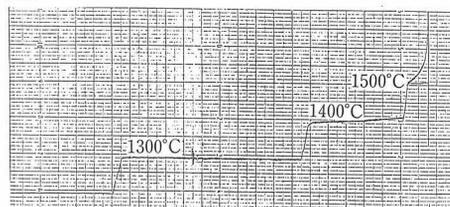


図3.13 焼結ダイヤモンドアンビルの破断面

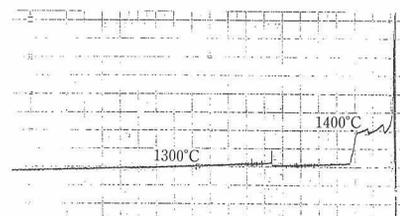
ゴニオメータの精密な動きのためにYとZ軸の移動機構をゴニオメータ架台にもたせた。X軸方向の動きは意味がないのでつけていない。Y軸、Z軸方向の動きはゴニオメータに取り付けられたスリットにビームの中心を合わせるためのもので、共に移動量は10mm、精度は $10\mu$ とした。これらの動きはパルスモータで行われる。

このようにしてビームに対して正確に位置調整されたゴニオメータの中心部に試料（従ってプレス）をもって来るためのものがプレス架台である。プレス架台はゴニオメータ架台と同様ベースの上に取り付けられている。試料の大きさは圧力媒体

圧力12.1GPa



圧力13.8GPa

図3.14 図11の試料構成による発生温度の時間変化  
(横軸の1目盛(太)は2分に対応)

を含めても高々5mm程度なので、X、Y、Zとも移動量は10mm、精度は $10\mu$ とした。

X線は金型の狭い隙間を通して試料に照射されまた、回析してでてくるので金型の軸とゴニオメータの軸を合わせる必要がある。このためにプレス架台が回転できるようになっている。ただし、この動きも最初の調整時だけなので手動である。

パルスモータ駆動の軸に対してはリニアスケールを取り付けて位置を読んでいる。

### 3.3.6 ゴニオメータ

ゴニオメータは検出器を精度良く回転させるために、剛性の高いものが要求される。MAX80の場合には4本柱形式であったので検出器の腕の動きに制約があったが、MAX90では2本柱なので検出器アームの取付は楽になった。また、MAX80より一回り大きなゴニオメータにしたので剛性は高くなった。将来、角度分散法を行うときにアナライザー用小型ゴニオメータをつけても問題はない。

MAX80の時には将来性を考えて2軸ゴニオメータにし、現在は1結晶モノクロを使うときの入射コリメータ保持用として使っている。しかし、BL13では入射光と出射光が平行なダブルモノクロを使うので、ゴニオメータとしては1軸でよい。

### 3.3.7 データ収集系

入射X線の強度モニターにはイオンチェンバーを使い、回析X線の検出には小型SSDを使っている。SSDからの信号はMCAでエネルギー分析する。この系統についてはMAX80と互換性を保つようにした。

MAX80では機械制御、データ収集・処理、TSS端末の3つのパソコンによりシステムを分散処理しているが、MAX90ではこれをマルチタスクが可能で演算速度の早いワークステーションで行うことにした。これにより、データの一括管理と分散処理ができるようになり、また、カーブフィットや格子定数計算も内部でできるのでTSS接続のわずらわしさがなくなる。また、電気抵抗測定や、温度制御、圧力制御のデータログもソフトの負担だけでできるようになり、システムの管理が容易に行えるなど、将来的な拡張性が高い。

ワークステーションに取り込むデータはX線の強度の他にリング電流、ヒーター制御パラメータ、油圧、ラムストローク、アンビルギャップ、プレス架台の位置、ゴニオメータ架台の位置、ゴニオメータの角度などである。これらのデータはGP-IBを使って取り込まれる。

大型計算機と接続が必要なときにはイサネット

を使うことを考えている。

ワークステーションを使うことによりシステム全体はたいへんすっきり管理できるが、そのためのソフトウェア開発は膨大なものであり、それが完成するまではMAX80のシステムと同じものを使っている。

### 3.3.8 焼結ダイヤモンド

焼結ダイヤモンドの材質としては市販品でいちばんサイズの大きいデビアス社製焼結体(商品名シンダイス型番15151)を使った。従来のタングステンカーバイド製のアンビルと互換性をもたせるように図3.9に示すようなデザインとした。

この焼結体は平均70 $\mu$ のダイヤモンドからなっているため、通常の方法では加工がかなり大変である。最初は無機材研で開発した大型研削盤を用いて加工した。この研削盤はカップホイールの直径が約20cmであり非常に剛性の高いものである。そのため、今回使用した粒径の大きい大型焼結体でも短時間で平面度を損なわないで加工できた。しかし、キュービックアンビルとして必要な四角錐とトップの正方形の精度を出すのがたいへん困難であった。

そのため、時間はかかっても寸法精度の良い放電加工で作ることにした。底面等の仕上げは大型

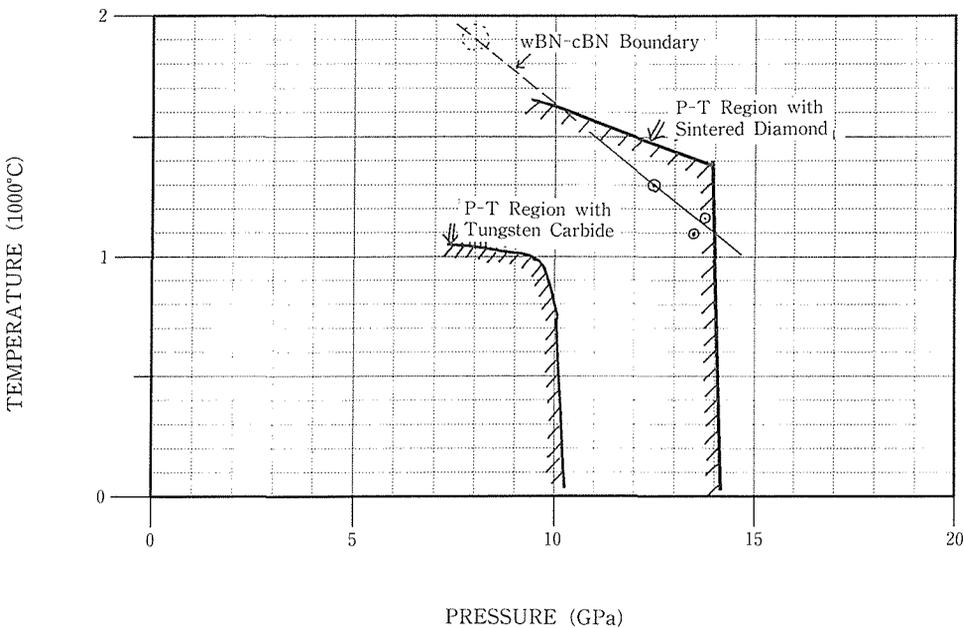


図3.15 焼結ダイヤモンドによる圧力発生効率

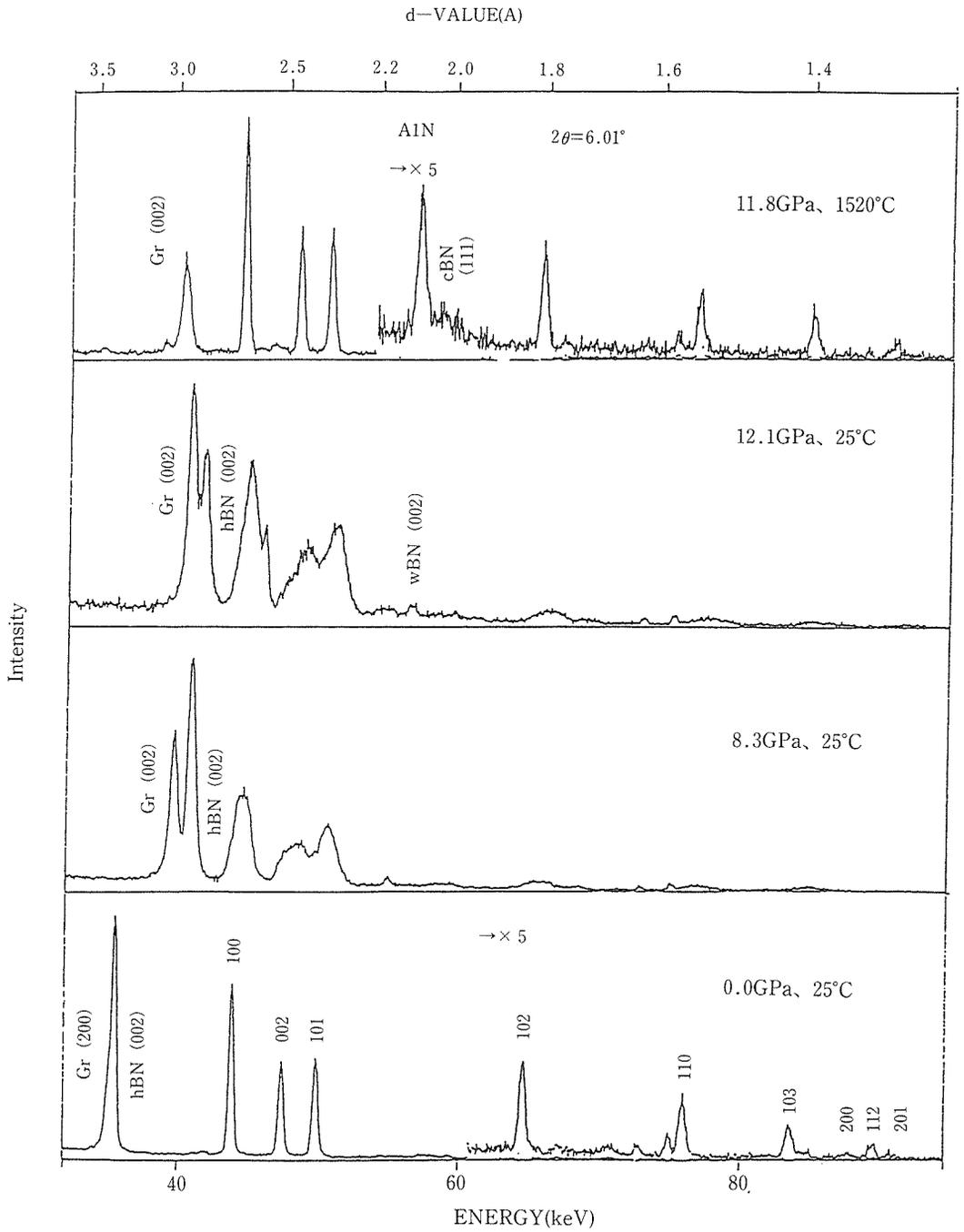


図3.16 AlNの回析パターンの圧力および温度変化

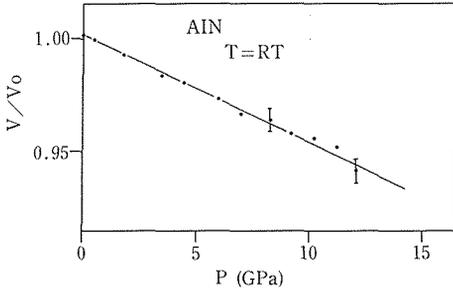


図3.17 AINの体積の圧力変化

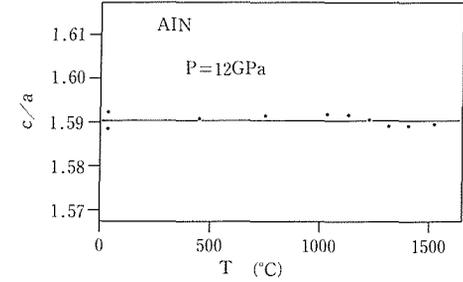
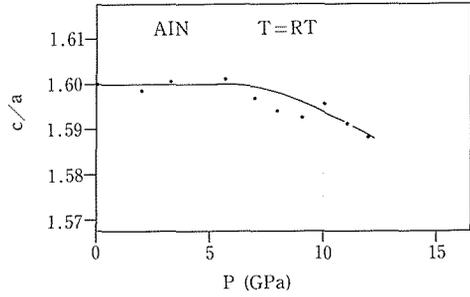


図3.19 AINのc/aの圧力および温度変化

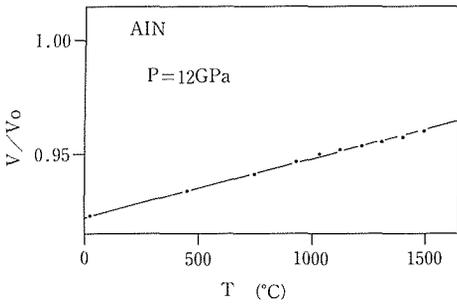


図3.18 AINの体積の温度変化

研削盤によるものと比べるとやや見劣りするが、実用上は全く困らない程度である。

図3.10に組上がった焼結ダイヤモンドアンビルを示す。今回試作したアンビルの先端サイズは4 mmである。

### 3.4 応用実験

MAX90を使つての圧力発生実験および放射光実験の概略を説明する。

#### 3.4.1 圧力温度発生

##### (i) 圧力定点を使つての圧力校正

室温での圧力発生はBiとBaの圧力定点を用いて行った。圧力媒体は6 mm<sup>2</sup>のボロン：エポキシ混合体(4：1)で、中央に窪みをつけ、Biの場合にはAgClでくるみ、Baの場合にはシリコングリースでくるんだ。プレガスケツトとしてボロン：エポキシ1：1、幅2 mm、厚さ1 mmのものを使った。

Bi点(2.55GPa, 7.7GPa)は全く問題なかったが、Ba点(12GPa)がでたところでピシツと言う音がして、圧力を抜いたところ表面に小さなクラックが入っていた。

##### (ii) 放射光使つての圧力発生確認

放射光実験のための試料構成を図3.11に示す。ヒーターとしては黒鉛使い、断熱を良くするためにヒーターの周りとは上部にはボロンを水硝子で固めたものを使った。圧力媒体はボロンエポキシ4：1である。

圧力マーカーのNaClによる圧力検定ではやはり12GPaを超えるとピシツと言う音と共にアンビルのどれかにクラックが入った。クラック発生音にかまわず加圧しても15GPaを超すことは困難であった(図3.12)。

クラックはいずれの場合も表面の中心から三方ないし四方に直線的に広がっていた(図3.13上)。クラックの大きなものを保持リングから外すとほぼ回転軸に沿って割れていた(図3.13中、下)。破断面の観察では、タングステンカーバイドに見られるような応力集中の痕跡のようなものは見られず、むしろ、磁器を割ったような感じであった。破断面はダイヤモンドの粒間、粒内に関係なく連続した面を形成していた。

##### (iii) 温度発生

図3.11の試料構成で温度発生を確認したところ、11.9GPaでは1520°C、12.1GPaでは1500°C、13.8GPaでは1400°Cにおいて温度が急上昇してコン

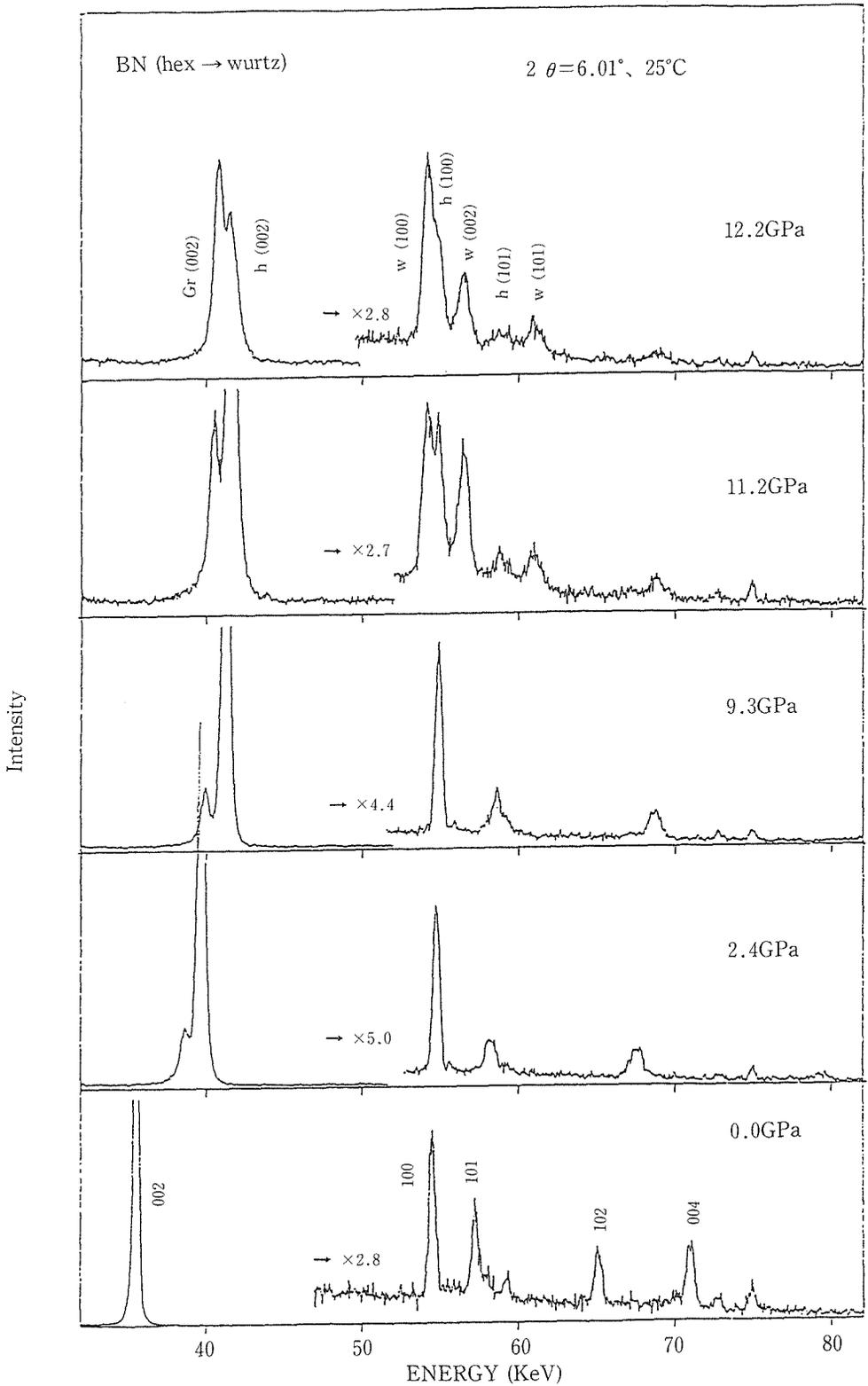


図3.20 BNの回析パターンの圧力変化

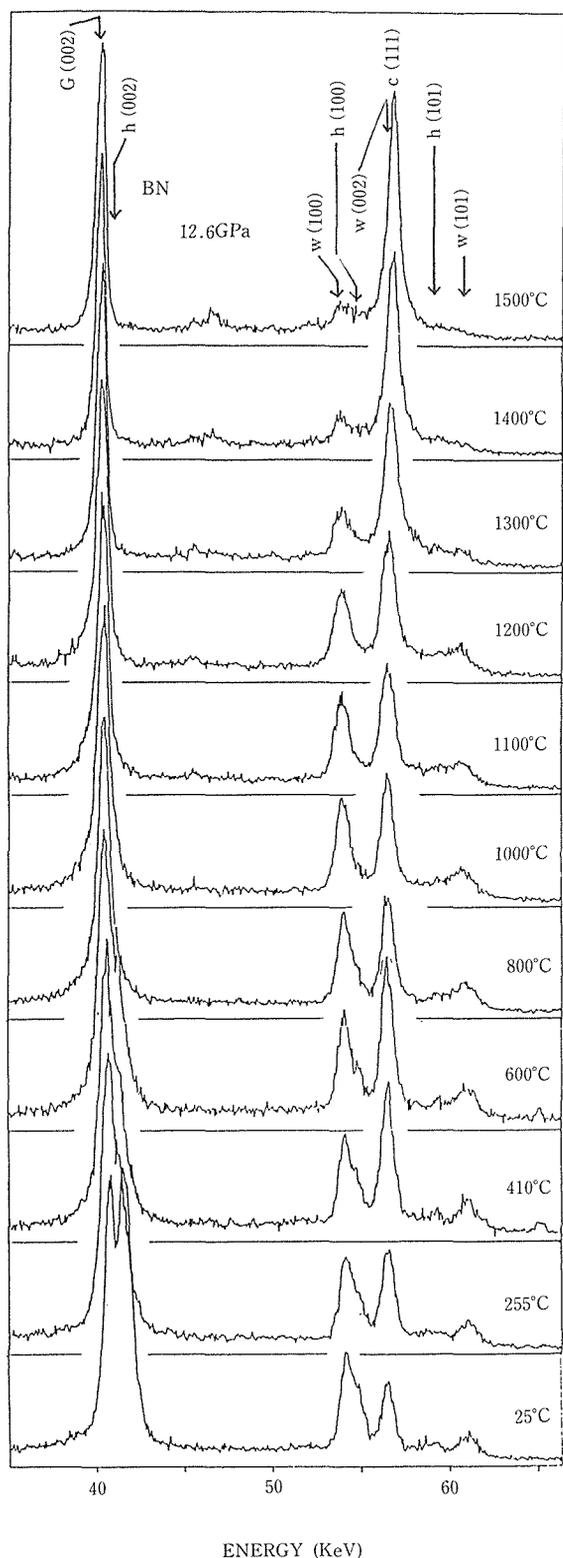


図3.21 BNの回析パターンの温度変化

トロールできなくなった(図3.14)。回収した試料をチェックしたところ熱電対はいずれも問題がなかったため、ヒーター自身の問題と考えられる。すなわち、温度がいちばん高いところは熱電対用の穴があいている中央部であるが、この抵抗が大きくなると悪循環的に温度が上昇するはずであり、この部分が一部高抵抗体になったと思われる。また、不安定になる温度が圧力に対して負の勾配をもつこととこの温度圧力範囲から考えて黒鉛がダイヤモンドに変換したと考えるのが自然であろう。回収したヒーターの中央部分をSEM観察したところ、他の部分に比べて明らかに形状の違う微細な粒子が観察できたが、これがダイヤモンドであるかどうかは確認できていない。

今回試作したアンビルを用いて行った実験では12GPaを越えるとどれかのアンビルにクラックが入り15GPaまでの圧力を発生させる事は出来なかったが、約14GPa、1500°Cの温度圧力範囲での実験が安定してできることを確かめた。今回の実験で発生できた温度圧力範囲を図3.15に示す。この範囲は従来のタングステンカーバイドアンビルによる範囲よりかなり広がっている事がわかる。この範囲のうち、圧力の制限はアンビルの破壊によるものであり、温度に対するものはヒータに使っている黒鉛がこの圧力領域でダイヤモンドに変換される事によっている。

### 3.4.2 ブリッジマンアンビルによる圧力発生実験の予備テスト

上述の圧力限界はダイヤモンドの固有の圧縮強度に比べてはるかに低いので、その原因を調べるためにアンビル材である焼結ダイヤモンドの質と試料構成についての検討を行った。テストには市販の各種の焼結ダイヤモンドを用い、圧力媒体の材質を変えながら電気抵抗法による圧力定点法により発生圧力の限界を調べた。アンビル形状は先端3mm勾配10°底面径約7mmのブリッジマン型である。X線実験に用いているボロンとエポキシの混合体の圧力媒体では20GPaを超えるとアンビルが破壊されることが多く、この混合体にBNやマイカなどの潤滑材を混ぜることやパイロフィライトを用いることにより発生圧力を22GPa以上にのばすことができた。発生圧力に関してはどのアンビル材を用いても22GPaは問題なく発生できることがわかった。詳細については第5章で述べる。

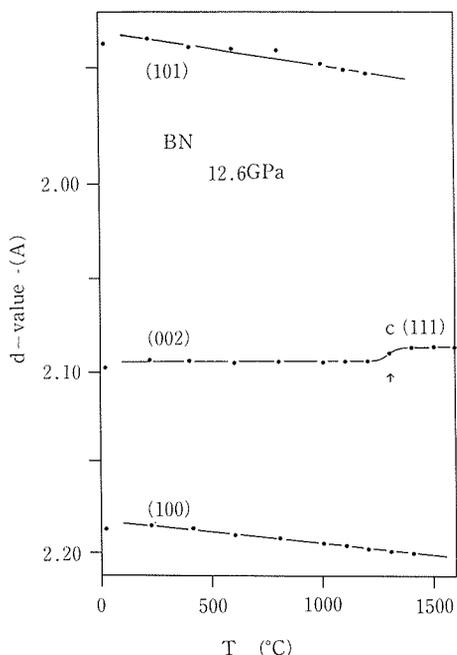


図3.22 BNの格子定数の温度変化

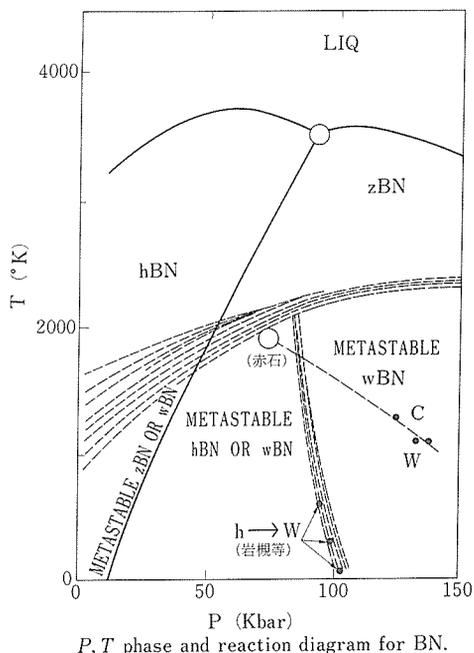


図3.23 BNの相平衡および反応図

### 3.4.3 窒化アルミニウムの圧縮率

窒化アルミニウムについては衝撃波の実験から21GPaで約20%の体積変化を伴う相転移があることが見いだされている<sup>4)</sup>。最近Volstadt等によって窒化アルミニウムが常圧でのウルツ鉱型から16GPa, 1600°Cの高温高圧下でクエンチするとNaCl型が得ることが報告された<sup>5)</sup>。この転移は4配位の共有結合から6配位への転移であることから、材料的にも物性的にもその相境界を明らかにすることは重要であると考え、また、温度圧力範囲も今回のシステムで挑戦するに適していることから取り上げた。

試料構成は図3.11に示すものである。測定範囲は12GPa, 1500°Cである。回析パターンの一例を図3.16に示す。室温で12GPaまでは線幅が広がるだけで変化はない。この荷重を一定にして加熱したところ、アニールされて回析線が常圧の時と同じ程度に鋭くなったが、相転移は見られなかった。クエンチ実験とに比較からもう少し高い圧力が必要であろう。

常圧相については室温での体積弾性率は約200GPaである(図3.17)。また、12GPaでの熱膨張率は $9 \times 10^{-6}/\text{deg}$ (図3.18)が求められた。この温度変化に対して、室温での圧力と1500°Cでの圧

力の変化が0.2GPa以下であったので近似的に等圧実験と見なせる。c/aは室温では圧力とともに下がるのに対し、12GPaでは温度変化は認められなかった(図3.19)。

図16において、試料カプセルとして使ったBNが室温で10GPaを超すとウルツ鉱型が現れ、さらに温度をあげるとキュービック型が現れているのがみられる。

### 3.4.4 窒化ほう素の高温高圧下での相関係

超硬硬度材料として知られる窒化ほう素(BN)の構造安定性を調べた。

試料構成は図3.11と同じである。図3.20に室温での回析パターンの圧力変化を示す。9.3GPaと11.2GPaの間で六方晶構造(hBN)からウルツ鉱型構造(wBN)に転移していることがわかる。この圧力範囲でピークの幅があまり広がっていない(AINの場合の図3.16を参照)ことが明かで、BNが圧力媒体として有効であることを示している。この転移圧力は以前に放射光を用いて行われたhBN→wBN相転移実験の結果と一致している<sup>6)</sup>。

ウルツ鉱型に転移した後、圧力を一定にして温度変化をしたパターンが図3.21である。800°C付近でhBNは完全になくなり、さらに1300°C付近で強度に大きな変化が見られる。これはwBNからジン

クブレンド型構造 (cBN) に転移したためと考えられる。より明確にするために各ピークの温度変化を見た (図3.22)。w (100) と w (101) は温度と共に格子定数が単調に増大するのに対し、w (002) はほとんど温度変化を示さない。しかし 1300°C になると不連続的に格子定数が縮み、その後はまた変化がなくなる。この距離は w (002) ないし c (111) は B と N の結合距離に対応している。この様子から 12.6 GPa での wBN → cBN 転移は 1250°C とした。

このようにして決めた w → c の境界を今までに提案されている相図および反応図<sup>7)</sup>のうえにプロットすると図23の様になる。実線は提案されている hBN, cBN および液体の相平衡線、複数の破線は cBN, wBN, hBN の反応線である。今回の実験結果は hBN → wBN に関しては従来のもとの良い一致を示している。wBN → cBN に関しては Corrigann 等の結果<sup>7)</sup> よりかなり低い温度で転移することがわかり、かつ相境界の圧力依存性の勾配が逆になっている。大きな○はベルト装置によって完全に cBN の焼結体ができる点である<sup>8)</sup>。小野寺等<sup>9)</sup> によるクエンチ実験の結果を点線で示す。負の勾配をもつことは同じであるが、今回の結果よりも高い温度で転移している。

### 3.5 今後の展開

焼結ダイヤモンドアンビルによる圧力発生では 15 万気圧を達成したものの、ダイヤモンド焼結体の持つ材料強度から考えられる圧力に達しているとは思えない。この理由の一つとして現在用いている大型焼結ダイヤモンドの粒径が大きい (平均 70 μm) ことが考えられる。小さな粒径のダイヤモンドからなる焼結体を使えばより圧縮強度の大きなものが得られること期待でき、より高い圧力発生が期待できる。また、小型ブリッジマンアンビル

による圧力発生テストで明らかになったように、内部摩擦係数の大きな圧力媒体を使うとアンビル材料の強度で決まる圧力よりかなり低い圧力でアンビルが破損することがある。この結果をキュービックアンビルにも応用して、圧力媒体の材質や試料構成を最適化する必要がある。

マルチポールウィグラーからの高輝度光源を使うことによって、より高品質なデータがとれるが、エネルギー範囲については高磁場ウィグラーよりかなり狭い。従って、BL13 の光をうまく利用するにはエネルギー分散法より角度分散法が適している。しかし、0 次元検出器をステップスキャンするのでは測定に時間がかかりすぎるので、キュービックアンビル用の 1 次元ないし 2 次元検出器を開発する必要がある。

### 参考文献

- 1) O. Shimomura, S. Yamaoka, T. Yagi, M. Wakatsuki, K. Tsuji, H. Kawamura, N. Hamaya, O. Fukunaga, K. Aoki, and S/Akimomto, *Solid State Physics under Pressure-Recent Advance with Anvil Devices* (ed. S. Minomura, KTK/Leidel), 351 (1985).
- 2) O. Shimomura, *Physica* **139/140B**, 292 (1986)
- 3) T. Kikegawa, O. Shimomura, H. Iwasaki, S. Sato, A. Mikuni, A. Iida and N. Kamiya, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1527 (1989).
- 4) K. Kondo, A. Sawaoka, K. Sato and M. Ando, *AIP Conference Proc.* # 7 8, 325 (1981).
- 5) H. Volstadt, E. Ito, M. Akaishi, S. Akimoto, O. Fukunage, *Proc. Japan Acad.* **66B**, 7 (1990).
- 6) M. Wakatsuki, K. Takano et al., *PF Activity Rep.* #2, IV-21 (1983/84).
- 7) F.R. Corrigan and F.P. Bundy, *J. Chem. Phys.* **63**, 3812 (1975).
- 8) 赤石賢, 私信.
- 9) A. Onodera, H. Miyazaki and N. Fujimoto, *J. Chem. Phys.* **74**, 5814 (1981).

## 4. DACを用いた圧力発生と利用に関する研究

### 4.1 はじめに

本研究の目的は、静的超高压力発生装置として、現在最高の圧力発生能力をもつダイヤモンドアンビルセル (DAC) の特色を最大限に生かすために、高压下での物性測定技術およびシステムを開発・発展させつつ、高压実験を行っていくことにある。現在取り組んでいるテーマは大きくわけて二つある。一つは高压粉末X線回折実験であり、もう一つは高压下での結晶成長のその場観察実験である。

DACを用いたX線回折実験では、加圧される試料体積が極端に少ないことが一番の問題である。このため、X線源としてなるべく強いものが望ましく、回折X線の検出器としては、微弱なX線も検出できる高感度なものが望ましい。われわれはこの要求を満たすために、X線源としては回転対陰極型強力X線発生装置を、検出器としてはイメージングプレートを導入し、整備を進めてきた。また高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設を積極的に利用して、より質の高いX線回折データをとることに努めてきた。4.2節では、このイメージングプレートによるX線回折システムについて述べる。

高压X線回折実験によって、物質の高压下での結晶構造を調べることができる。DACによる最高発生圧力はこの10年間で飛躍的な進歩をとげ、1990年5月現在では、約300GPaの記録が報告されている。このような圧力領域の拡大にともない、超高压下で様々な新しい構造相転移が見つかってきた。高压物理学の大きな流れとして、超高压下での物質のふるまいを統一的に理解する試みが広く行われている。周期律表を構成する元素は、その最も単純なモデルを提供する。計算物理学の進歩に伴い、いくつかの結晶構造の間で、どの構造がエネルギー的に最も安定か、周期・族によってどのような系統性の違いがあるかが、高い精度で計算されるようになった。またエネルギーバンド構造の高压下での変化を原子の殻構造と結び付

けて議論することも行われるようになってきた。こうした議論は、これまで衝撃圧縮実験（動的圧縮実験）の分野では行われていたものの、静的圧縮実験ではまれであった。それが可能になったのは、ひとえにDACによる圧力領域が100GPaをこえ、衝撃圧縮実験の領域と変わらないようになったためにほかならない。しかも静的圧縮実験では、衝撃圧縮実験とは違って、高压力が長時間保持でき、試料温度も一定に保たれるため、高精度の実験が可能である。こうした背景のもとに、本研究ではいくつかの元素について、格子定数・原子座標の圧力変化、状態方程式、圧力誘起構造相転移、高压相の結晶構造等を求めることを目的に実験を行った。対象となった物質はセシウム、臭素、インジウム、マンガン、水銀である。その他若干の化合物についても高压粉末X線回折実験を行った。4.3節で詳細をのべる。

DACを用いた高压下での結晶成長のその場観察実験は、本研究所で初めて開始されたユニークな実験法である。結晶成長の基礎実験において圧力が使われることは、これまでまれであった。しかし、DACを使うと容易に高压下での結晶成長を観察することができる。われわれは高分解能顕微鏡観察用DACを新しく開発し、高压下での水溶液からの結晶成長実験をおこなった。その結果、圧力は、結晶成長を制御するうえで、様々な意味で温度よりも理想的な制御変数となりうることが確認され、圧力下での成長形や平衡形の変化が観測されてきている。4.4節で、高分解能顕微鏡観察用DACおよびこれを用いた高压下での水溶液からの結晶成長実験を報告する。

### 4.2 イメージングプレートを用いたX線回折システム

#### 4.2.1 設 計

イメージングプレート (IP) は光輝尽性蛍光体を用いたX線の新しい検出器である。従来のX線フィルムにくらべ、位置分解能で若干劣るものの、検出感度および入射X線強度に対する直線性の点

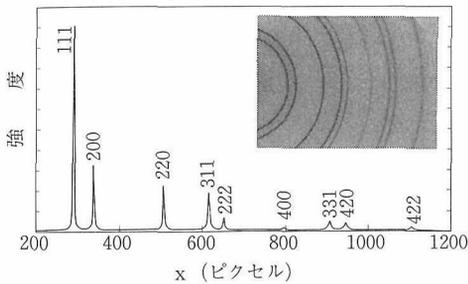


図4.1 イメージングプレートにより撮影された銀の粉末X線回折パターン的一部分(写真)と、それをヒストグラム処理して得られた回折データ。横軸xはピクセル単位で測られたIP上での回折中心からの距離。

では、これをはるかにしのぐ性能を有する。われわれは、DACを用いた高压粉末X線回折実験にIPを使用し、IPがきわめて有効なX線検出器であることを確認した<sup>1)</sup>。IPを用いた高压粉末X線回折システム的设计にあたっては、IPのすぐれた特性を生かすために、コリメータ、DAC(試料)、IPカセットなどの位置が少なくとも $\pm 10\mu\text{m}$ で調整かつ固定できるよう、注意を払った。

IPは元来、医学・生物学で行われるオートラジオグラフィのために開発されてきており、粉末X線回折データを解析するためのソフトウェアをあらたに開発することが必要であった。特にDAC中の試料からの微弱な回折X線を効率よく検出するために、ヒストグラム法と呼ばれる解析手法が用いられた。回折中心から各ピクセルまでの距離(X)を計算し、各ピクセルに記録された回折強度IをXの関数としてならべ直すと、二次元回折パターンから一次元の回折データが得られる。これは通常の粉末X線回折計で得られる回折データに対応するが、粉末X線回折計では、受光スリットがデバイリングのごく一部を切り取るのにくらべ、ヒストグラム法ではデバイリングをすべて取り込むことになり、統計誤差をはるかに低くおさえることができる。図4.1に、単色化された放射光を用いてIP上に撮影された銀の粉末X線回折パターン(コンピュータ・ディスプレイの画面のハードコピー)、およびこれをヒストグラム法で処理して得られた回折データを示す。バックグラウンドがフラットで、S/Nのきわめて良いデータである

ことがわかる。データはすべてデジタル化されているので、各回折ピークをカーブフィットして位置と強度を求め、最終的に面間隔dと積分強度Iを得る<sup>2)</sup>。

#### 4.2.2 評価

IPを用いた粉末X線回折システムの評価を行うために、以下の項目について実験を行なった<sup>3)</sup>。

- (1) IPのピクセルサイズと位置読み取り精度、およびIPの感度の一様性
- (2) フィルム距離Lの決定精度
- (3) 面間隔dの測定精度
- (1) IPのピクセルサイズと位置読み取り精度、およびIPの感度の一様性

IP上の回折線の位置はピクセル(画素)単位で表わされる。公称では1ピクセル $=100\mu\text{m}$ であるが、実際のピクセルサイズを知るために次のような実験を行なった。IPの位置をマグネスケールでモニターしながら一定間隔で横に動かし、スリット( $0.1\text{mm}\times 10\text{mm}$ )を通したX線を一定時間照射する。こうして多重露光されたIPには等間隔で並ぶピークが記録され、これをカーブフィットしてIP上でのピーク間隔の平均値(ピクセル単位)が求められる。その結果IPの1ピクセルの大きさは、高エネ研設置のIP読み取り装置の場合、縦方向 $101.1\pm 0.1\mu\text{m}$ 、横方向 $100.6\pm 0.1\mu\text{m}$ であった。この値はIP読み取り装置の読み取り方式によって違ってくる。ピクセルサイズの絶対値は、ダブルカセット法(後述)を使う場合、必要不可欠になる。ピクセルサイズのばらつきは、IPの位置読み取り精度をあらわすが、上記の結果では、 $\pm 0.1\%$ ということになる。得られた各ピークの積分強度のばらつきは、IPの感度の一様性を表わしており、その大きさは約1.6%であった。

- (2) フィルム距離Lの決定精度

標準試料法またはダブルカセット法を用いる。標準試料法は格子定数のわかっている標準試料の回折線の位置からフィルム距離を決定する。ダブルカセット法では、同一試料からの回折線を一定距離はなれた二枚のIPで測定し、それぞれの回折線位置と二枚のIPの間隔からフィルム距離を求める。表4.1に標準試料法として銀とガリウムヒ素の混合粉末を用いた場合の各回折線から求めたフィルム距離をあげた。ここで、xはIP上で回折中心から測った回折線の位置、Lはフィルム距離

表4.1 標準試料法によって求めたフィルム距離L, 面間隔d

x	hkℓ	d <sub>cal</sub>	L	d <sub>obs</sub>	Δd/d <sub>cal</sub>
339.11	GaAs 111	3.2640	1530.8	3.2671	0.0009
478.10	Ag 111	2.3592	1532.6	2.3588	-0.0001
558.49	Ag 200	2.0431	1531.7	2.0438	0.0003
571.56	GaAs 220	1.9988	1531.4	1.9998	0.0005
684.27	GaAs 311	1.7046	1533.4	1.7035	-0.0007
831.61	Ag 220	1.4447	1533.0	1.4441	-0.0004
1015.94	Ag 311	1.2320	1533.4	1.2314	-0.0005

平均 L=1532.3±1.0

注) x, Lの単位はピクセル, dの単位はÅ.

$$\Delta d/d_{cal} = (d_{obs} - d_{cal})/d_{cal}$$

である。

### (3) 面間隔dの測定精度

同じく表1に標準試料のd値を示す。実験的に求めた標準偏差(Δd/d<sub>cal</sub>の平均)は約5×10<sup>-4</sup>であった。これをλ, x, Lの精度と比較する。平板フィルム法の場合の面間隔dは次式で与えられる。

$$d = \lambda / 2\sin\theta$$

$$= \lambda / 2\sin(\tan^{-1}(x/L)/2)$$

これからd値の誤差は

$$|\Delta d/d| = |\Delta\lambda/\lambda| + \cos 2\theta \cdot \cos^2\theta (|\Delta x/x| + |\Delta L/L|)$$

|\Deltaλ/λ| ~ 10<sup>-3</sup>, 表1より |\Delta L/L| ~ 7×10<sup>-4</sup> である。回折線位置決定精度 |\Delta x/x| は, IPないしフィルムカセットのたわみに左右される。IPのように大きくて厚手のフィルム(200×250×0.5 mm)を使う時にはこれは深刻な問題なので, IPを±20μm以内でフラットに保持するフィルムカセットを作製した。最終的な |\Delta x/x| は5×10<sup>-4</sup>程度と見積られる。標準試料を用いてLを求める場合 |\Deltaλ/λ| の誤差は |\Delta L/L| に吸収され, また試料及びフィルムカセットのつけはずしの再現性が±5μm程度であることを考えると |\Delta L/L| の誤差は1桁程度小さくなる。従って |\Delta d/d| ~ 5×10<sup>-4</sup>となり, これは実験的に求めた値と一致する。

### 4.2.3 まとめ

IPを用いた粉末X線回折法での面間隔dの決定精度は |\Delta d/d| ~ 5×10<sup>-4</sup>であり, この値は通常のフィルム法での平均的な値 |\Delta d/d| ~ 10<sup>-3</sup>を上

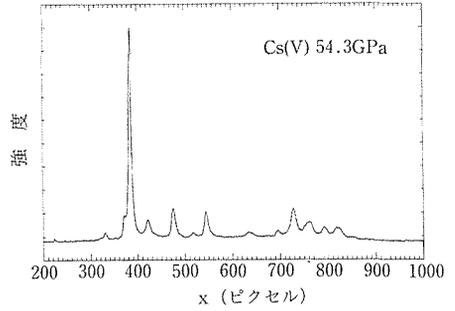


図4.2 セシウム(V)の高圧粉末X線回折パターン。横軸xはピクセル単位で測られたIP上での回折中心からの距離。

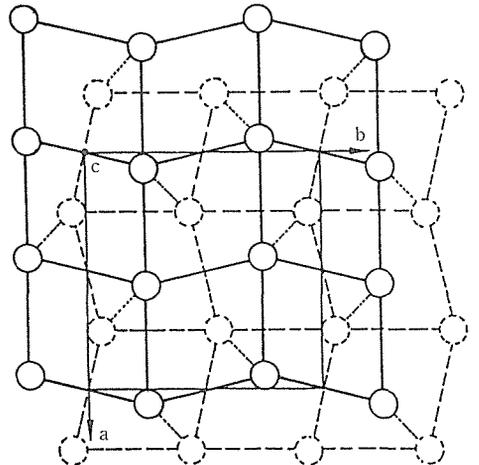


図4.3 セシウム(V)の結晶構造モデル。

回る。この理由はIPが精密なデータ処理に適したデジタルデータを与えるためであろう。回折強度Iの決定精度は現在測定中であるが, 理想的な粉末試料に対しては十分と考えられる。このことはIPを用いた高圧粉末X線回折実験によって高圧下での結晶構造変化が精度よく調べられることを意味し, さらに面間隔と回折強度の精度が上がることによって, これまで解けていない高圧相の結晶構造が粉末回折データから求まる可能性が高いことを示唆している。

### 4.3 X線回折実験

以下にいくつかの高圧粉末X線回折実験の結果を述べる。X線回折実験は, 高圧発生装置として

ダイヤモンドアンビルセル, X線源として回転対陰極型強力X線発生装置もしくは放射光, X線検出器としてはイメージングプレート, 固体検出器 (SSD), 位置敏感型検出器 (PSD) ないしX線フィルムを用いた。

#### 4.3.1 セシウム

Csは高压下でさまざまな構造相転移を行う。これらの相転移はCsの高压下での電子状態変化と密接に結びついている。常圧下ではCsの伝導電子は6sだが, 圧力を加えるとそのすぐ上のレベルである5dがエネルギー的に安定となるため, 伝導電子は5dに移り, s-d電子転移がおこる。実際には6s, 5dレベルは結晶中でバンドを作っているので電子転移は広い圧力にわたって連続的に進行する<sup>4)</sup>。伝導電子の性格が5dに変わると結晶の結合様式も変わり, それは結晶構造に反映される。CsはI (bcc) → II (fcc) → III (fcc') → IV (tet.) → V (tet.またはorth.) と圧力で相転移をすることがIV, V相の結晶構造は多分に5d電子の性格を持っている<sup>5),6)</sup>。今回我々は10GPaから出現するV相のさきさらに相転移がないかを調べ, 合わせてV相の状態方程式を求めることを目的に, 高エネルギー研放射光実験施設 (BL-6B) において高压粉末X線回折実験を行った<sup>7)</sup>。

図4.2に回折パターンの一例を示す。結果として61GPaまでに新たな構造相転移は見つからず, V相は広い圧力範囲で安定であることが明らかになった。図4.3はV相の結晶構造モデルを示す。V相ではs-d転移はほぼ終了していることが予想され, 他に例を見ない5d電子のみによる金属結合がこのように歪んだ6配位をとり, しかも少なくとも50GPaの圧力範囲にわたって安定であることは興味深い。得られた状態方程式(圧力-体積関係)から, V相の体積弾性率は, 常圧での値として約17GPa, 最高圧61GPaで240GPaと決定された。図4.4には周期律表で隣合うI, Xe, Csのモル体積の圧力変化を圧力の対数の関数として示した。高压下ではこれら元素のモル体積はみな同じ値に近づいていく。一般に元素のモル体積を原子番号の関数としてプロットすると, 高压下では元素間のモル体積の差が少なくなっていくことが知られている。アルカリ金属は常圧下でとびぬけて大きなモル体積をもっている。それはアルカリ金属の結合力が弱く, 化学的に反応性が高いこととも関連し

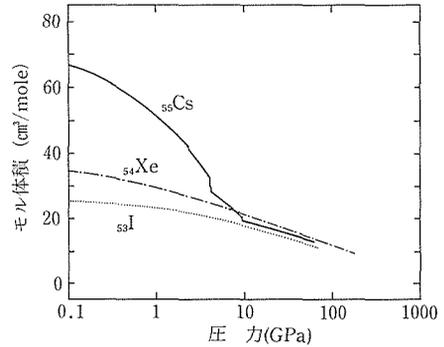


図4.4 ヨウ素, キセノン, セシウムのモル体積の圧力変化 (対数スケール)。

ているのだが, それだけに圧縮されやすく, さらに高压下で電子転移を伴って金属としての性質が変化し, 他の遷移金属や貴金属と似た体積におちついていく。Csはさらに100GPa以上の高い圧力で, 内殻電子 (コア電子) である5pが伝導帯にあらわれてくる, いわゆるコアイオン化が起こることが理論的に予測されている<sup>8)</sup>。現在それを探るために超高压力実験を継続中である。

#### 4.3.2 臭素

臭素はハロゲン元素のひとつであり, ヨウ素, 塩素と同じく二原子分子からなる分子性結晶を作る。臭素分子Br<sub>2</sub>は, 分子内は強い共有結合力で, 分子間は弱いファンデアワールス力で結ばれているので, これに圧力を加えると分子間が選択的に縮まる。超高压力下では, ついには分子間距離と分子内距離が等しくなって, もはや分子が存在できなくなり, 圧力誘起分子解離がひきおこされる。この現象は竹村, 下村, 藤井らが中心となって, ヨウ素について詳しく研究されてきた<sup>9),10)</sup>。ヨウ素の分子解離は実際には分子間距離がある値まで近づいたときに, 体積減少を伴った1次相転移として観測される。解離後の結晶構造は体心斜方晶と決められ, さらに高压下で, 体心正方晶, 面心立方晶への転移が確認された<sup>11)</sup>。これらの相転移圧力はそれぞれ21GPa (分子性→体心斜方晶), 43GPa (体心斜方晶→体心正方晶), 55GPa (体心正方晶→面心立方晶) である。

臭素は周期律表でヨウ素よりひとつ上の周期に

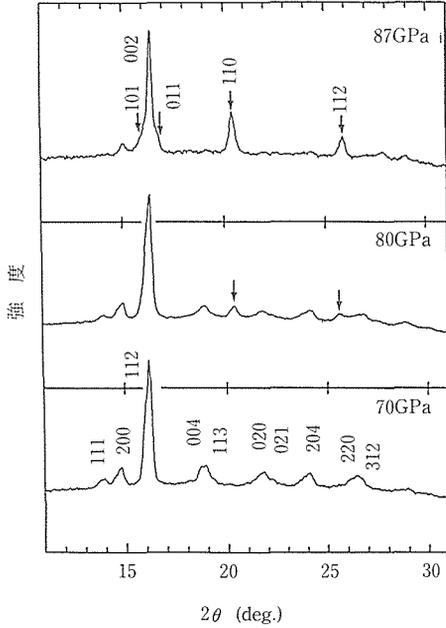


図4.5 臭素の高圧粉末X線回折パターン. 70GPa, 87GPaの指数はそれぞれ分子相, 単原子相のものを指す.

属し、ヨウ素と同様の圧力誘起分子解離をおこすことが予想された。高圧粉末X線回折実験はおもに高エネ研放射光実験施設で行われた。臭素は常温常圧では液体なので、これを液体窒素で冷やして固化させ、液体窒素を満たした乳鉢の中ですりつぶして微粉末とし、DACのガスケットに封入した。図4.5にいくつかの圧力での臭素の粉末X線回折パターンを示す。約80GPaから新しい回折線が見えはじめ、87GPaではこの新しい相が大きく成長している。これらの新しい回折線の位置、強度はヨウ素の分子解離後の構造と同じく体心斜方晶でよく説明され、臭素が約80GPaで分子解離をおこすことが初めて明らかにされた<sup>12)</sup>。

次にハロゲンの圧力誘起分子解離をより統一的に理解するために、分子解離に至るまでの体積、格子定数の変化を固体中での分子内結合距離 $r_s$ によってスケールリングすることを試みた。スケール化された体積 $\tilde{V}$ 、スケール化された格子定数 $\tilde{a}$ 、 $\tilde{b}$ 、 $\tilde{c}$ を次のように定義する。

$$\begin{aligned} \tilde{V} &= v/8r_s^3 \\ \tilde{a} &= a/2r_s \\ \tilde{b} &= b/2r_s \end{aligned}$$

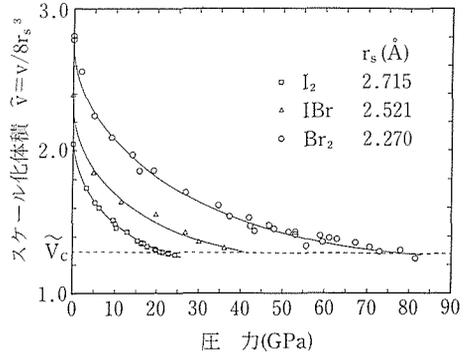


図4.6 ヨウ素, 臭化ヨウ素, 臭素のスケール化体積の圧力変化. ここで $r_s$ は固体中での分子内結合距離をしめす.

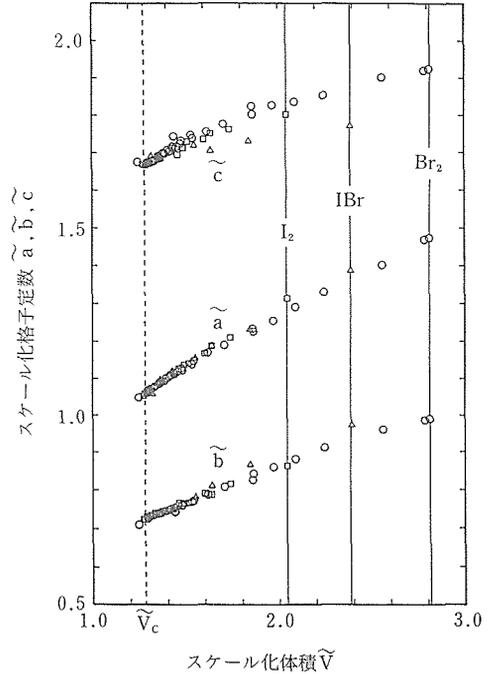


図4.7 ヨウ素, 臭化ヨウ素, 臭素のスケール化格子定数とスケール化体積の関係.

$$\tilde{c} = c/2r_s$$

図4.6にヨウ素, 臭化ヨウ素, 臭素のスケール化体積の圧力依存性を示す。いずれもスケール化体積が約1.29の時に分子解離が起こっている。図4.7にはスケール化格子定数をスケール化体積の関数として表した。ヨウ素, 臭化ヨウ素, 臭素がすべて

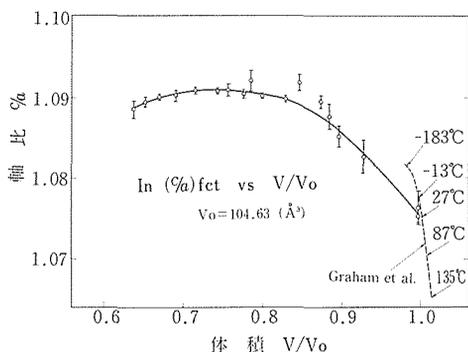


図4.8 インジウムの軸比の体積依存性、破線は常圧下での軸比の温度変化を体積の関数として示したもの。

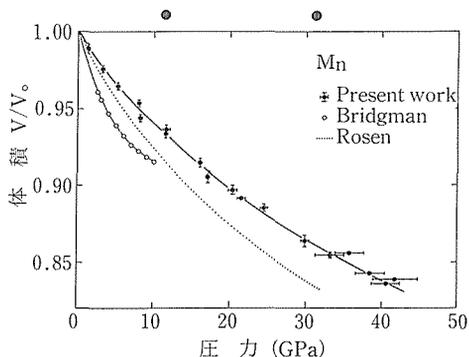


図4.9  $\alpha$ -マンガンの状態方程式、黒丸：本実験 (X線回折)；白丸：Bridgman (ピストンシリンダー)；点線：Rosen (超音波)

ユニバーサルな曲線の上ののることがわかる。このように分子内結合距離 $r_s$ によってスケール化すると、これらのハロゲンないしハロゲン間化合物は圧力下で相似的なふるまいをすることが明らかになった。さらに結晶中での分子位置(原子座標)についてもスケール則が成り立つのか、また残るハロゲンの塩素でもスケール則が成り立つのか、今後の研究が待たれる<sup>13)</sup>。

### 4.3.3 インジウム

インジウム (In) はIIIb族に属する単純金属であるが、その結晶構造は普通の金属元素とはやや異なり、面心立方格子 (fcc) が少し歪んだ面心正方晶 (fct) をとる。軸比 $c/a$ は常温常圧下で1.076である。このように歪んだ構造をとる理由はInのエネルギーバンド構造から説明される。すなわちInの伝導電子のエネルギー (バンドエネルギー) はfccよりもfctの方が低くなり、結晶構造としてfctに歪んだ方がエネルギー的に安定となる<sup>14)</sup>。

Inに対する高圧実験は数少ない。Vaughan, DrickamerらによればInの軸比 $c/a$ は高圧下で増大し、約8 GPaで最大値 ( $c/a$ )<sub>max</sub> = 1.101に達した後、圧力とともにゆっくりと減少し、35 GPaでは1.087となる<sup>15)</sup>。このような軸比の変化は、バンドエネルギーの圧力依存性を反映しており、Inの高圧下での物性変化を議論する上で重要な意味をもつ。彼らの実験の、圧力、格子定数、軸比の精度はそれほど高いものではない。今回われわれはDACとIPおよび放射光を用いてInの格子定数の圧力変化の精密測定を試みた。

市販のIn粉末 (99.99%) をスライドガラス上に少量とり、アセトンをつらして分散させ、周辺に流された微粉末を顕微鏡で粒子サイズ ( $\leq 10\mu\text{m}$ ) を確認しながら集めて、DACのガスケットに直接封入した。Inは柔らかい金属なので圧力伝達媒体なしでも比較的よい静水圧性が保たれる。圧力は同時に封入したルビー粉末の蛍光を用いて決定した。

高エネルギー放射光 (BL-6B) において、56 GPaまでの高圧粉末X線回折実験を行い、7本ないし8本の回折線から格子定数 $a$ 、 $c$ を平均 $\pm 0.01\%$ の精度で求めた。これは通常の高圧粉末X線回折実験での格子定数決定精度に比べ1桁高い精度である。この格子定数から体積は $\pm 0.02\%$ の精度で求められた。得られた圧力-体積関係をBirch-Murnaghanの状態方程式にフィットして得られた体積弾性率とその圧力微分はそれぞれ、 $B_0 = 41.8 \pm 0.5 \text{ GPa}$ 、 $B_0' = 4.81 \pm 0.06$ であった。軸比 $c/a$ の圧力変化は、Vaughan, Drickamerの結果よりも小さく、しかも高圧側にずれ、26 GPa付近で最大値1.091であった。

図4.8に $c/a$ の変化を比体積 $V/V_0$ の関数として示した。軸比の最大値を与える比体積は0.74である。比較のために、常圧下でのInの軸比の温度変化の実験結果<sup>16)</sup>を、同じく比体積の関数として破線で示す。Inの軸比の温度変化は圧力変化にくらべて、はるかに大きいことがこの図から見て取れる。バンドエネルギーの温度変化には、熱膨張に伴う体積変化 (密度変化) の影響および格子振動の変

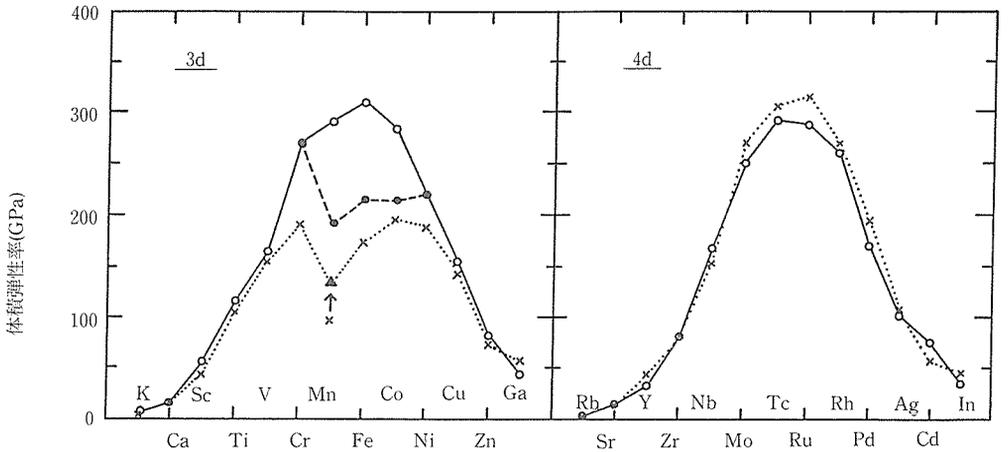


図4.10 3d, 4d金属の体積弾性率. 実験値: 点線; 計算値: 実線 (非磁性) および破線 (磁性).

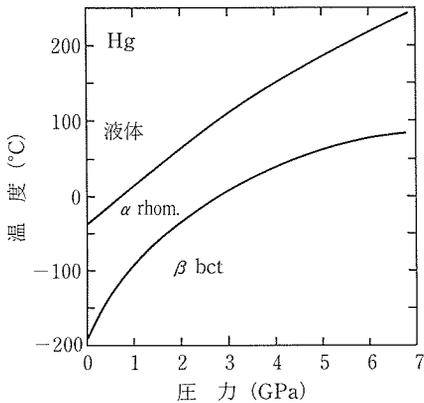


図4.11 水銀の相図.

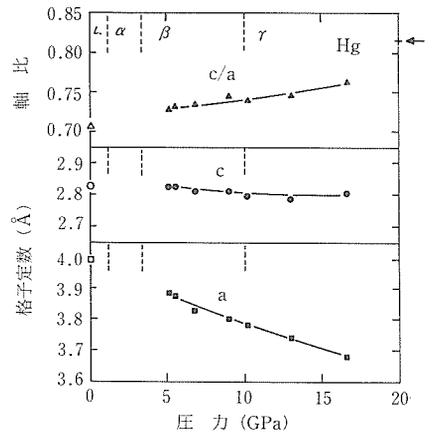


図4.12 水銀の格子定数, 軸比の圧力変化.

化の影響が含まれている。一方、バンドエネルギーの圧力変化では純粋な体積変化の影響のみが調べられることから、図4.8の結果は今後のバンド計算と比較されるべき高精度の基礎実験データとなる。

Inの50GPa以上のX線回折パターンには何本かの新しい回折線が出現している。これらは圧力とともに少しずつその強度を増すので、この付近の圧力でInに構造相転移がおこっている可能性が高い。しかし、最高圧力56GPaでも高圧相の量はわずかであり、相転移圧力と高圧相の結晶構造を決めるにはさらに高い圧力でのX線回折実験が必要である。

#### 4.3.4 α-マンガン

α-Mnは常温常圧安定相であり、立方晶の単位

格子中に58個の原子を含む複雑な結晶構造をとる。その複雑さのためか、Mnに対する高压実験はほとんどなされていない。高压X線回折実験は高エネルギー研放射光実験施設 (BL-6B) において白色光によるエネルギー分散型モードで行われた。結果として42GPaまでに構造相転移は見いだせなかった。回折線の相対強度比は、42GPaにおいても常圧のものほとんど変わらない。従って圧力による原子座標変化も非常にわずかである。図4.9に圧力-体積データを示す。これをBirchの状態方程式にフィットして得た体積弾性率とその圧力微分は  $B_0 = 131 \pm 6$  GPa,  $B_0' = 6.6 \pm 0.7$  であった。図4.10に3dと4d金属の体積弾性率を示す。磁

性元素Cr, Mn, Fe, Co, Niの体積弾性率は、他の非磁性元素に比べ系統的に小さい。磁性元素では、磁気モーメントが作る磁気圧力によって格子が広げられているため、そのモル体積は非磁性元素のものよりもいくぶん大きくなる。一般にモル体積の大きなものほどその体積弾性率は小さくなる(縮みやすくなる)から、これら磁性元素の体積弾性率の異常は磁気圧力に起因するものと考えられる。実際、この磁気圧力を見積った計算値(破線)は実験値を定性的に再現している。Mnの磁気モーメントは磁性元素のなかでも特に大きく、その小さな体積弾性率によく対応する。ここでMnの $B_0'$ が隣接するCr ( $B_0'=4.9$ ), Fe ( $B_0'=5.3$ )に比べ6.6と非常に大きいことに注目したい。即ちMnは高压下で急速に縮みにくくなる。その原因は3d電子が高压下で非局在化し、磁気モーメントが消失して行くためと考えられる<sup>17)</sup>。

#### 4.3.5 水 銀

水銀は室温1.2GPaで固化し $\alpha$ 相 (rhom.単純菱面体晶)へ、3.4GPaで $\beta$ 相 (bct体心正方晶)へ転移する。高压下での液体水銀の研究は数多くあるが、固体水銀に対する研究は少ない。図4.11にKlementらによって電気抵抗変化から求められた水銀の相図を示す<sup>18)</sup>。この相図の特徴は $\alpha$ - $\beta$ 相境界の傾きが高压下で融解曲線に比べ、ゆるやかになることで、彼らはこの先の可能性として次の3つのモデルを提唱している。

- (a) 新しい高压相 $\gamma$ がでる。
- (b)  $\alpha$ - $\beta$ 相境界が負の傾きとなり、 $\beta$ - $\alpha$ 再転移がおこる。
- (c)  $\alpha$ ,  $\beta$ の区別がつかなくなり、臨界点がある。

今回の実験ではこのモデルに対する答を得るために、水銀の高压粉末X線回折実験を17GPaまで行った。また $\alpha$ 相、 $\beta$ 相ともに、金属元素としては異例の結晶構造をとるので、その結晶格子の歪みが圧力でどのように変わるか、また状態方程式はどうなるかをあわせて調べた<sup>19),20)</sup>。

水銀の加圧にはくさび型のDACを用いた。液体窒素中で冷やしたステンレスブロックの上で水銀を固化させ、ローラーで圧延して薄片を作り、DACのガスケットの中に液体窒素とともに封じ込めた。 $\alpha$ 相では、得られたデバイシユエー写真は、いくつかの大きな水銀粒子による強いラウエスポットのみとなり、格子定数決定はおこなえな

かった。しかし、高压の $\beta$ 相では粒子サイズがいくぶん小さくなり、回折リングは全体として連続し、格子定数を決定することができた。さらに10GPaを超えるあたりから新しい回折線が1本現れてくる。だが $\beta$ 相の回折線も依然として強く、圧力とともに弱まる傾向は見られない。われわれは、10GPa以上では新しい高压相( $\gamma$ 相と名付ける)と $\beta$ 相とが共存しているものとしてこれを解釈している。だが $\gamma$ 相の構造は1本の回折線のみからは決定できない。図4.12に $\beta$ 相の格子定数と軸比の圧力変化を示す。体心正方晶の軸比 $c/a$ は圧力とともに増大し、原子配置は理想的な10配位( $c/a=0.817$ )に対応、図中矢印)へ近づいていく。10GPaでとくに不連続は見られない。今後さらに高压まで実験をのばし、この相転移の様子を明らかにし、 $\gamma$ 相の構造を調べていきたい。

#### 4.3.6 そ の 他

##### ヨウ化銀

銀ハライドはアルカリハライドと比較されるべき典型的なイオン結晶だが、その高压下でのふるまいは、アルカリハライドほどにはよく調べられていない。そのなかで、ヨウ化銀(AgI)は常圧高温で超イオン導電体となることから比較的多くの興味もたれている。AgIは常温常圧ではウルツ鉱型が安定で、圧力を加えると0.3-0.4GPaでの中間相をへてNaCl型に相転移する。さらに10GPaで第V相へと相転移するが、この相の結晶構造はわかっていない。銀ハライドの高压下での構造相転移の系統性を調べる意味でこのヨウ化銀のV相[AgI(V)]のX線回折実験をおこなった。得られた回折パターンは、以前にBassettら<sup>21)</sup>、およびSchockら<sup>22)</sup>によって測定されたものに近いが、ピークの数や強度がちがっている。現在この粉末X線回折データをもとに構造決定を計画している<sup>23)</sup>。

##### 黒リン-ヒ素合金

黒リンとヒ素は、広い組成比に渡って合金系( $P_{1-x}-As_x$ )をつくり、ヒ素が少ない時には( $x < \sim 0.4$ )黒リンと同じ斜方晶のナローギャップ半導体となる。また黒リン-ヒ素合金は低温高压下で比較的高い超伝導転移温度をもち( $T_c \sim 4-10K$ )、 $T_c$ の組成比依存性および圧力依存性が調べられている。一方、常温下で黒リン-ヒ素合金は黒リン単体と同じく、圧力によって斜方

晶→菱面体晶→立方晶（単純立方）の相転移を行う。今回は高圧X線回折実験によって黒リンーヒ素合金系の常温での相転移圧力の組成比依存性を調べ、相図を作成した。ヒ素の量（ $x$ ）がふえるに従い、斜方晶→菱面体晶の転移圧力は下がり、菱面体晶→立方晶の転移圧力は高くなる。結果としてヒ素リッチの領域では菱面体晶の安定域が大きく広がっていることがわかった<sup>24)</sup>。

### 準結晶

準結晶の構造にはまだ不明な部分が多く、それを5回ないし10回対称をもつクラスターと見る立場が一般的だが<sup>25)</sup>、通常の結晶と同じ周期構造を考え、単位格子（立方晶）にはいる原子の数を大きくとる立場も存在する<sup>26)</sup>。準結晶に圧力を加えれば、この議論に対するひとつの答えが得られる。前者の立場ならば準結晶の圧縮率は方位による異方性をもつが、後者ならば等方的でなければならない。さらに準結晶に対する圧力効果としては、準結晶から準結晶ないし結晶相への相転移が予想され、それ自体魅力あるテーマとなっている。今回  $i\text{-Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ 、 $i\text{-Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$ 、 $i\text{-Mg}_{35}\text{Al}_{15}\text{Cd}_{50}$ 、 $i\text{-Mg}_{35}\text{Al}_{15}\text{Ag}_{50}$  等について粉末X線回折実験を行った。詳細は現在解析中である。

## 4.4 高圧下結晶成長のその場観察システムの開発

### 4.4.1 研究の背景

液相からの結晶育成は一般に温度制御によっておこなわれる。しかし圧力も純粋な熱力学パラメータとして結晶の成長を制御する。すなわち、溶液の場合は溶解度の圧力依存性によって、融液の場合は液-固相転移によって、温度を変えることなく圧力のみで結晶成長を起こさせることができる。結晶成長の基礎を研究する上で、圧力は温度に比べ理想的な成長を起こせうるコントロールパラメータだと我々は考えるが、それは次の理由による。

- (1) 静水圧力下では圧力は原理的に系全体で均一だが、温度は一般に熱伝導にともなう不均一な分布をもつ。
- (2) 状態を変化させた場合、圧力のほうがはるかに短い時間で平衡に達する。

圧力の持つ均一性、瞬時性は系の初期状態を設定するうえできわめて理想的である。このように

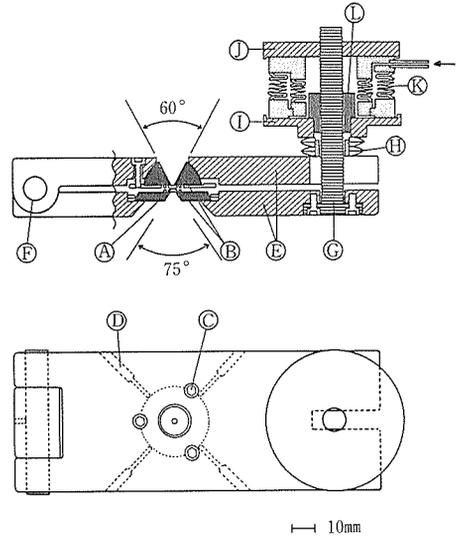


図4.13 高分解能顕微鏡観察用ダイヤモンドアンビセル。  
(A)ダイヤモンドアンビル、(B)受け皿、(C)平行度調整ネジ、(D)水平位置調整ネジ、(E)押し板、(F)蝶番、(G)支柱ネジ、(H)ベルヴィール・スプリングワッシャー、(I)可動皿、(J)上蓋、(K)ペローズ、(L)クランプナット。

有利な特徴を持ちながらも、圧力が結晶成長の制御変数ないしは駆動力として、ほとんど使われたことがなかったのは、圧力装置の大型さにともなう内部観察の困難さによっていたのだろう。

DACは高圧下でのin situ物性測定装置として数々の利点を持つが、中でも魅力的な点の一つに高圧下の試料を直接目で観察できるという特性がある。DACを使った高圧下での結晶成長の顕微鏡観察では、分解能の高い対物レンズが使えることが望ましい。これは結晶表面を走るステップや、ファセットの様子、デンドライトのかたちなどを調べる必要があるためである。さらに偏光、暗視野、微分干渉などの標準的な顕微鏡観察法が使えれば、結晶表面や内部の細かい構造を見るために一層有利になる。我々はこのような観点から、高分解能（高倍率）顕微鏡観察が可能なDACを設計・試作した<sup>27)</sup>。DACの圧力発生技術が飛躍的に拡大されたにもかかわらず、顕微鏡観察を主目的としたDACはこれまで作られていない。高倍率顕微鏡観察用DACは、結晶成長に限らず、高圧下に

おかれた試料の顕微鏡観察実験に幅広い用途が期待される。

#### 4.4.2 高分解能顕微鏡観察用ダイヤモンドアンビルセル

高分解能顕微鏡観察で一番問題となるのは対物レンズの作動距離である。顕微鏡観察を高い分解能で行うには、開口数NAの大きい高倍率の対物レンズを使わなければならない。それらは一般に作動距離が短いので、試料に対物レンズができる限り接近できるようDACを設計する必要がある。さらに透過照明の場合には、対物レンズの開口角にマッチした角度で照明光をあてることが解像度の高い像を得るポイントである。このため、DACを可能な限り薄くすることを試みた。

図4.13にDACの概略を示す<sup>27)</sup>。図に見るようにこのDACにはピストン—シリンダー部がない。上下2個のダイヤモンド(A)はそれぞれ半球、ディスク状のタングステンカーバイド製受皿(B)に固定され、この二つの受皿(B)は押し板(E)に組み込まれている。平行度調整ネジ(C)、水平位置調整ネジ(D)によって二つのダイヤモンドのアンビル面は、互いに接触した時に平行かつ同位置になるよう調整される。加圧機構は単純で、押し板(E)をペローズ(K)で押さえつけることでダイヤモンドアンビル(A)の間に圧力が加えられる。ペローズ(K)には簡単な油圧系がつながれており、ハンドポンプを使って、圧力をコントロールする。ペローズ(K)を使わずにクランプナット(L)を締め込むことによっても加圧は行われる。試料室内の圧力は試料溶液といっしょにガスケットに封入したルビーの蛍光線の圧力シフトを使って求める。図には示していないが、DAC全体は銅製のジャケットで囲まれており、その中に温度コントロールした水を循環させることで系の温度を制御している。

押し板(E)は蝶番(F)でつながれているので、ダイヤモンドアンビルの間にガスケットをはさむと、二つのアンビル面は平行にはならない。また加圧によってガスケットの厚みが変わると、この傾き角も変化する。しかしながら、現在使用中の圧力領域( $\leq \sim 4$  GPa)ではガスケットが流れるなどの支障は生じていない。ダイヤモンドは0.2カラット、先端径1 mm、底面径3.6 mm、高さ1.8 mmである。インコーネルガスケット(0.2 mm t, 0.6 mm  $\phi$ )を用いて水溶液を加圧する場合、1 GPaの圧力を

発生させるのに必要な油圧は約10気圧である。

我々は倒立型顕微鏡を使っているので、水溶液からの結晶成長観察は下側のダイヤモンドを通して行われる。このDACでは作動距離最短6 mmまでの対物レンズが使用でき、対物倍率は最大 $\sim 40$ 倍に達する(総合倍率 $\sim 800$ 倍)。ダイヤモンドを通して試料を観察する場合、ダイヤモンドの屈折率が $n = 2.42$ と大きいためその収差が問題となる。しかし、光学窓(石英ガラスなど)に対する収差補正のされた対物レンズを用い、さらにダイヤモンドの厚みを最適に選ぶと、この収差も最小限におさえられる。詳しくは参考文献<sup>27)</sup>, <sup>28)</sup>を参照されたい。

#### 4.4.3 高压下における水溶液からの結晶成長

高压下での結晶成長の興味は大きく分けて二つある。ひとつは高压下での成長の様子が常圧下とは違うかも知れないという絶対圧力の効果に対する興味であり、もうひとつは圧力を成長の直接の駆動力として使うことの興味である。我々は結晶成長を観察する系としてイオン結晶の水溶液に着目した。水溶液系に関しては、これまでに常圧下で多くの結晶成長の研究がなされており、高压下での実験との比較がしやすい。水に対する結晶の溶解度は温度及び圧力の関数である。溶解にともなって、溶質の部分モル体積が減少する時には、圧力により溶解度が増加し、逆の場合には溶解度が減少する。我々は塩化アンモニウム水溶液を選び、高压下での結晶成長を調べることにした。<sup>28)</sup>, <sup>29)</sup>, <sup>30)</sup>。塩化アンモニウムでは溶解度が高压下で減り、結晶は圧力とともに成長する。

実験手順は、以下の通りである。まず飽和濃度に近い塩化アンモニウム水溶液をガスケットに封入して加圧する。ある圧力で、核発生に十分な過飽和度に達すると、たくさんの結晶が析出する。この状態から圧力を少しだけ下げて余分な結晶を溶かし、1個だけ種結晶を残す。これを用いて、温度・圧力を様々に変え、成長形の変化を調べる。また、温度・圧力を一定のまま長時間保持し、平衡形を調べる。

塩化アンモニウムでは普通、ファセットの出したバルキーな結晶を作ることは容易ではない。しかしDACを用いた高压実験では、系が比較的早く平衡に達するためか簡単にバルキーな結晶を得ることができる。図4.14にいくつかの圧力で温度を

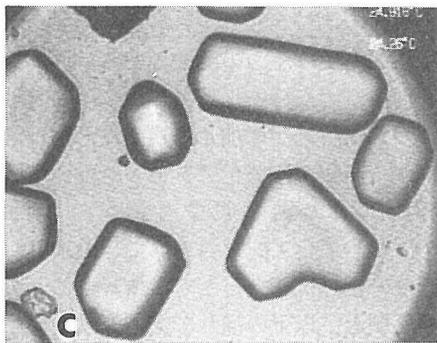
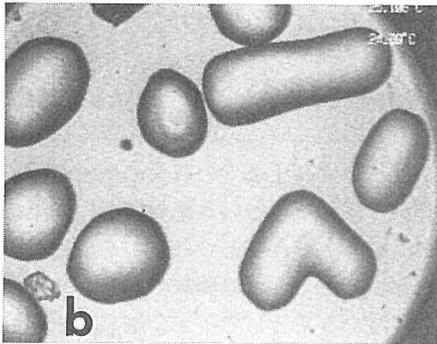
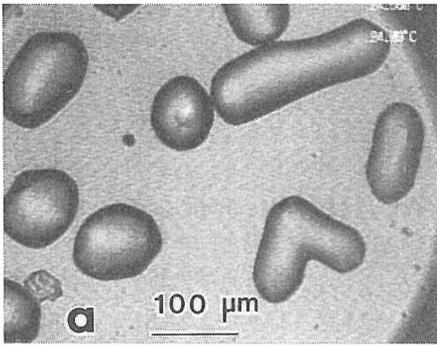


図4.14 塩化アンモニウムの成長形の圧力による変化。圧力は(a)0.51GPa, (b)0.64GPa, (c)0.71GPa.

ゆっくり下げていった時の結晶の成長の様子を示す。いずれの場合も温度を26°Cから24°Cへ冷却速度0.1°C/minで変化させたものである。低圧では結晶は丸みを帯び、はっきりしたファセットは形成されない(a)。しかし高圧になるにつれファセットの発達が顕著になり、結晶は角ばってくる (b, c)。このファセッティングをともなう成長形の変化は、固液界面の性質が圧力によって変わるためと推測される。また、結晶を長時間保持した時に

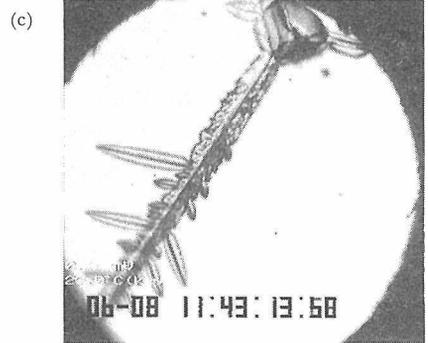
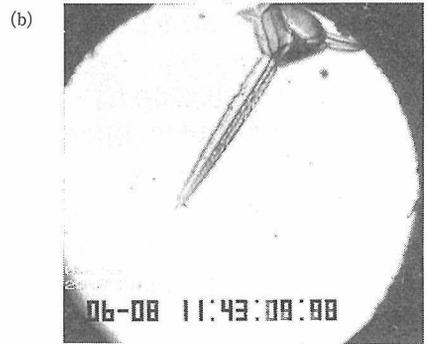
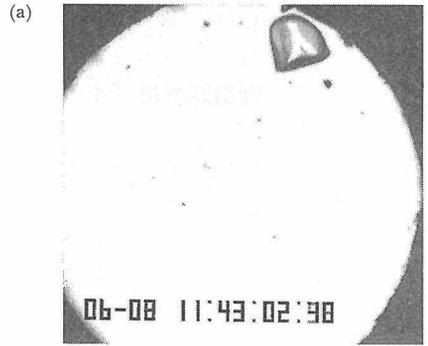


図4.15 圧力ジャンプにより成長する塩化アンモニウムのデンドライト。(a)–(b), (b)–(c)の時間間隔はそれぞれ7 sec, 5 secである。

できる平衡形でも、高圧になるほどファセットの発達した形があらわれてくる。このように、塩化アンモニウムの成長形、平衡形は顕著な絶対圧力依存性をもつことが確認された<sup>28),29),30)</sup>。

図4.15に圧力を駆動力として成長させた塩化アンモニウムのデンドライトの写真を示す。種結晶を残した状態から(a)、圧力を瞬間的にジャンプさせると、きれいなデンドライトが成長するのが観察される (b,c)。圧力ジャンプ量の大きさに応じ

て、デンドライトは太く短い1本の角のようなものから、たくさんの側枝をもったものへと移り変わる。圧力ジャンプ量 (=過剰圧) が大きいほど溶液の過飽和度は大きく、常圧下でも過飽和度の大きい時には側枝の発達したデンドライトが見られるので、このこと自体は目新しいことではない。ただし圧力駆動の結晶成長の場合は、過飽和度の設定がより理想的に (均一、かつ瞬時に) 行えることが特徴だろう。

#### 4.4.4 問題点と展望

DACを使った水溶液からの結晶成長実験の問題点として、その圧力測定精度があげられる。ルビー蛍光法で得られる圧力精度はたかだか±0.01GPaであり、これは1GPaまでの圧力領域に対しては十分ではない。また、DACは金属ガスケットの塑性変形を利用して圧力を発生させているため、減圧時に試料溶液がわずかながらもれだす。このため、加圧・減圧を繰り返すと溶液濃度に変化して再現性ある実験ができない。この二つの欠点は、顕微鏡観察用ピストン・シリンダー装置を開発すれば解決するように思われるが、その場合には、いかにしてDACに匹敵する対物レンズへの作動距離を実現するかが鍵となるだろう。

圧力による結晶成長の研究の定量化のためには、高压下での溶液の飽和濃度 (=溶解度)、粘性、密度などの基礎データが必要である。これらは結晶成長の駆動力ともいうべき過飽和度、溶液中の溶質の拡散係数などを知るために不可欠であるが、データは数少ない。成長時の固液界面の性質を調べるためには、結晶表面近傍での物質拡散を可視化する試みも重要となる。高压下での成長挙動の変化には、主に溶液の側の変化が関与している可能性が高いので、溶液の構造や物性変化を多様な手段で調べることも必要になってくる。

以上のような問題が山積みされてはいるが、DACをはじめとした圧力制御の結晶成長実験が、温度制御とは違ったユニークな実験手段として結晶成長の研究に寄与していくことはまちがいない。もし、かなり高いところまで温度があげられれば、高温高压合成を直接目で見ることも夢ではないかもしれない。DACを用いた高压下での高分解能顕微鏡観察システムは、様々な目的に今後も使われていくものと確信する。

#### 参考文献

- 1) 下村理, 竹村謙一, 他, 発表, 1987年11月, 第28回高压討論会.
- 2) 藤久裕司, 下村理, 竹村謙一, 他, 発表, 1989年10月, 日本物理学会1989年秋の分科会; 1989年10月, 第30回高压討論会.
- 3) 竹村謙一, 下村理, 他, 発表, 1988年11月, 第29回高压討論会.
- 4) D. Glötzel and A.K. McMahan, Phys. Rev. B20, 3210 (1979).
- 5) K. Takemura, S. Minomura, and O. Shimomura, Phys. Rev. Lett. 49, 1772 (1982).
- 6) K. Takemura and K. Syassen, Phys. Rev. B32, 2213 (1985).
- 7) 竹村謙一, 下村理, 他, 発表, 1989年10月, 日本物理学会1989年秋の分科会; 1989年10月, 第30回高压討論会; 1990年2月, 第7回フォトン・ファクトリーシンポジウム.
- 8) A.K. McMahan, Phys. Rev. B29, 5982 (1984).
- 9) K. Takemura, S. Minomura, and O. Shimomura, and Y. Fujii, Phys. Rev. Lett. 45, 1881 (1980).
- 10) K. Takemura, S. Minomura, O. Shimomura, Y. Fujii, and J.D. Axe, Phys. Rev. B26, 998 (1982).
- 11) Y. Fujii, K. Hase, N. Hamaya, Y. Ohishi, A. Onodera, O. Shimomura, and K. Takemura, Phys. Rev. Lett. 58, 796 (1987).
- 12) Y. Fujii, K. Hase, Y. Ohishi, H. Fujihisa, N. Hamaya, K. Takemura, and O. Shimomura, Phys. Rev. Lett. 63, 536 (1989).
- 13) 藤井保彦, 竹村謙一, 下村理, 固体物理, 24(5), 29 (1989).
- 14) J. Hafner and V. Heine, J. Phys. F: Metal Phys. 13, 2479 (1983).
- 15) R.W. Vaughan and H.G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids, 26, 1549 (1965).
- 16) J. Graham, A. Moore, and G.V. Raynor, J. Inst. Metals 84, 86 (1955).
- 17) K. Takemura, O. Shimomura, K. Hase, and T. Kikegawa, J. Phys. F: Metal Phys. 18, 197 (1988).
- 18) W. Klement Jr., A. Jayaraman, and G.C. Kennedy, Phys. Rev. 131, 1 (1963).
- 19) 竹村謙一, 青木勝敏, 発表, 1986年10月, 第27回高压討論会.
- 20) K. Takemura and K. Aoki, 発表, 1987年7月, XIth AIRAPT International High Pressure Conf. (Kiev, USSR).
- 21) W.A. Bassett and T. Takahashi, Am. Mineralogist, 50, 1576 (1965).
- 22) R.N. Schock and J.C. Jamieson, J. Phys. Chem. Solids, 30, 1527 (1969).

- 23) 奥山圭一, 芝重光, 城谷一民, 竹村謙一, 発表, 1987年11月, 第28回高圧討論会.
- 24) 芝重光, 城谷一民, 八木健彦, 竹村謙一, 下村理, 1988年11月, 第29回高圧討論会.
- 25) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951 (1984).
- 26) L. Pauling, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 365 (1987).
- 27) K. Takemura, O. Shimomura and T. Sawada, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 3783 (1989).
- 28) 沢田勉, 竹村謙一, 日本結晶成長学会誌, **16**(2), 36 (1989).
- 29) 竹村謙一, 沢田勉, 固体物理, **25**(3), 16 (1990).
- 30) T. Sawada, K. Takemura, K. Kitamura, and S. Kimura, *J. Cryst. Growth*, **88**, 535 (1988).

## 5. 焼結体ダイヤモンド製ブリッジマンアンビルによる圧力発生

### 5.1 はじめに

通常の超高压力発生にアンビルやシリンダーとして用いられる超硬合金 (タングステンカーバイド, WC-Co) の圧縮強度は4~6 GPaであり, 必要とする試料容積や温度等の目的に沿って様々な加圧方式が用いられている。発生圧力の上限は, 高压部材 (アンビル, シリンダー等) の耐圧強度が限界となるが, 質量支持と側方支持の原理に従い, 各々の加圧方式には高压部材の耐圧強度を増加させるための工夫がなされている。その結果, 一軸加圧ではドリッカマーアンビルで20 GPa, 6-8型二段式多面体加圧方式では30 GPa程度迄の圧力発生が超硬合金により可能である<sup>1)2)</sup>。

一方ダイヤモンド単結晶を用いたダイヤモンドアンビルセルでは, 50 $\mu$ m程度の微小領域ではあるが, 200 GPaを越えた圧力の発生が可能である<sup>3)</sup>。このことは, 高压部材に高い圧縮強度を持つ物質を用いることの有用性を示しているが, 入手可能な単結晶ダイヤモンドの大きさに制限があり, またその取扱にもダイヤモンドのヘキ開性等に起因する多くの困難さがあり, 特殊な技術が必要とされている。

そこで, 超硬合金よりも高い圧縮強度を持ち, 比較的大きな試料空間を確保できるだけの寸法を持つ高压部材, 特にアンビルとして焼結体ダイヤモンドが注目されてきた。

焼結体ダイヤモンドを用いた高压発生の研究は1975年にG.E.のBundyにより行われている<sup>4)</sup>。その後1980代後半の阪大の遠藤らのグループを中心とする研究をはじめとして<sup>5)6)</sup>, 最近比較的大型のダイヤモンド焼結体 (5.0~15.0mm径) が, 市場に供給されるにともない, これをアンビルに用いた超高压力発生の試みが活発になされている。現在迄に報告されている成果では, ドリッカマーセルによる60 GPa<sup>6)</sup>, 6-8アンビルによる40 GPa迄<sup>7)</sup>の圧力の発生が確認されている。

焼結体ダイヤモンドによる発生圧力の上限がどこにあるのかは, 非常に興味深い問題である。し

かしながら, 現在入手可能な焼結体はせん引きダイス用の素材として市販されており, アンビル材としてどの程度ふさわしいものであるのか, また素材としての評価をどのようにして行うべきであるか, 明らかにするべき問題は多い。

本報告では, 焼結体ダイヤモンドをブリッジマンアンビルとして用いた場合の圧力発生について述べる。ブリッジマンアンビルは, 最も単純な一軸加圧方式による高压発生手段であり, アンビル斜面に側方支持を施さない点がドリッカマーセルと大きく異なる。このため発生圧力の上限は低いが, アンビル内の応力状態を有限要素法を用いて解析する上ではその単純さゆえに都合がよい。

高压力の発生とそれを支える高压部材の破壊機構に関する研究が6-8アンビルについて吉本らにより系統的になされており, アンビルの破壊機構に対する明快な解釈がなされている<sup>8)</sup>。加圧方式が異なっても, この吉本らの考察は高压容器の破壊に対する普遍的な一つの解釈を与えるもので有り, 今回用いた焼結体ダイヤモンドの破壊挙動をこの手法により解析した。

一方, 固体圧力媒体 (ガスケット) を用いて超高压力を発生させる場合, ガスケット材の選択が各々の加圧方式毎の圧力発生効率に影響を与え, 場合により高压部材の耐圧強度をも左右する。発生可能な圧力領域を拡張する上ではガスケット材に対する配慮も重要であり, 加圧方式や目的に沿った選択が必要である。

近年, 精密な格子定数の測定など, 高温高压下におけるその場観察手段として多くの実績を挙げているX線回折実験<sup>9)</sup>に用いられているガスケット材は, ホウ素をエポキシ樹脂で固めたものである。しかし, ホウ素-エポキシガスケットはX線の吸収が少ないという利点がある一方で, 通常の高圧材料合成等に用いられるパイロフィライトガスケットと比較して流動しにくいという問題点がある (内部摩擦係数が大きい)。高温, 高压X線回折実験に用いられている6方加圧や6-8加圧等のマルチアンビル式高压発生装置において, ガスケット

トのせん断強度が大きいことは圧力封止の点で有利であるが、試料中心部分への圧力伝達や静水圧性という観点では不利である。これまで以上の圧力のある程度の空間（例えば1500°C以上に試料を加熱できる空間）に確保するためには、ホウ素-エポキシガasketは圧力封止の効果と中心部分への伝圧媒体としての効果という観点からその流動特性を検討する余地がある。

このように、より高い圧力を目指すうえで、アンビル材の耐圧強度を増加する努力と共に、これらの目的に沿った流動特性をもつガasket材を開発することが重要である。本研究では、以上の点にも着目し、ブリッジマンアンビルによる圧力発生に及ぼすホウ素-エポキシ混合系ガasketの流動特性の影響について検討し、アンビルの破壊挙動との関係を明らかにした。

## 5.2 圧力発生実験

### 5.2.1 試料構成

斜面テーパ角10°、先端径3.0mmの形状に加工した焼結体ダイヤモンドをブリッジマンアンビルとして使用し、ガasket材にはパイロフィライト、並びにホウ素-エポキシ系混合体を用いた。使用した焼結体ダイヤモンドは、直径7.0mm厚さ13.5mmの円柱であり、周囲をWC-Co合金或は鋼製のリングにより保持されている。これは、せん引きダイス用素材として市販されているものであり、住友電工(株)、デビアス、及びG.E.各社の製品を使用した。アンビル材への加工は旭ダイヤモンド工業に

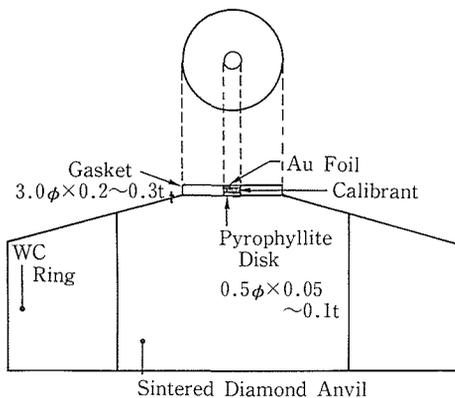


図5.1 焼結体ダイヤモンド製ブリッジマンアンビルおよび加圧試料の断面図

より行われた。

使用したプレスは20ton油圧駆動式であり、ハンドポンプにより加圧を行う。アンビルの超硬合金台座への取り付けは接着剤を用いた。中心合わせは顕微鏡下でスケールを用いて行い、平行度は銅円板を加圧し、圧痕及び厚さを観察して調整した。実験に用いた焼結体ダイヤモンドアンビル並びに試料構成の概略図を図5.1に示す。圧力の検定は、Bi, ZnS, GaAs, 及びGaPの圧力誘起相転移を電気抵抗測定法により検出して行った。Bi I-II (2.55GPa), III-V (7.7GPa) の転移は直流4端子法により、ZnS (15GPa)<sup>10)</sup>, GaAs (18GPa)<sup>11)</sup>, GaP (23GPa)<sup>10)</sup> の転移は上下アンビル間で直流2端子法により測定した。図5.1は2端子法による測定例であるが、圧力検定物質はガasket中央部あけた0.5mm径の穴に入れ、上下を金線をはわせたパイロフィライトの円盤 (0.5mm径、厚さ0.1mm) によりはさんだ構成になっている。

### 5.2.2 ガasket

ブリッジマンアンビルによる圧力発生効率、使用するガasketのせん断強度に大きく依存するが、それぞれのガasket毎の効率は初期厚さにも大きく依存する。若槻らは、ガasketの流動特性を表現する目安として、一定荷重をかけた後に回収したガasketの厚さからガasket材のせん断強度を見積る巧妙な手法をみだしている<sup>11,12)</sup>。それによると回収後のガasketの厚さを $h_r$ 、アンビル先端半径を $2a$ として、 $h_r/2a$ の値は初期厚さ $h_i$ に依存し、ある厚さを越えると、それ以上では $h_r/2a$ の値が一定の値 $h_{rc}/2a$ に収まり、その厚さ以上では圧力の発生効率飽和する、 $h_{ic}$ なる値が存在する。ガasket毎の最大の圧力の発生効率を確保するためには、ガasketの初期厚さ $h_i$ を $h_{ic}$ 以上の値に設定する必要がある。 $h_{rc}/2a$ は、物質固有の値であり、これが大きなものほど塑性流動をおこしにくく、ガasketとして使用した場合に内部摩擦係数が大きいことになる。この場合にはブリッジマンアンビルの中心部分の圧力発生効率は小さくなる。本実験で使用した各種ガasketの組成並びに $h_i$ - $h_r$ 特性を表5.1及び図5.2に示す。

既に知られているように、パイロフィライトは熱処理条件により流動特性が変化する。本実験では500°C及び750°C、1時間を熱処理条件としたが、

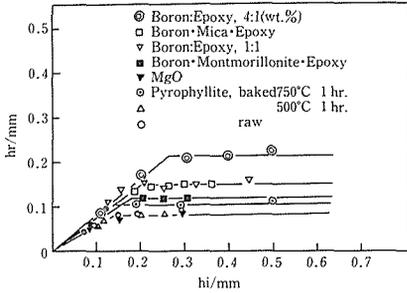


図5.2 各種ガスケットの初期厚さ $h_r$ および残留厚さ $h_i$ の関係

図5.2に示すように500°Cで処理した場合と熱処理を施さない場合の $h_{rc}$ 特性には、有為な差はみられなかった。また、図5.2より明らかなように、パイロフィライトと比較してホウ素-エポキシ、4:1は塑性流動をおこしにくく、この系にhBNあるいはマイカ等の層状構造をつ物質を少量添加する(ホウ素に対して20vol%)ことにより $h_{rc}$ の値、即ち内部摩擦係数を減少させることができる。これらの添加物のうち、h-BNは10GPa以上において室温で体積収縮を伴う相転移を起こし、また天然産のマイカやモンモリロナイトは粒径が粗く吸湿性を持つ。これらのことはガスケットが不均質になることを意味し、圧力封止という点で好ましくない。一方、マイカレックスに用いられているF-金雲母はマイカの-OH基をフッ素で置換したもので吸湿性を持たず、粒径が比較的小さい<sup>13)</sup>。また製品として安定に供給されている点もガスケットへ

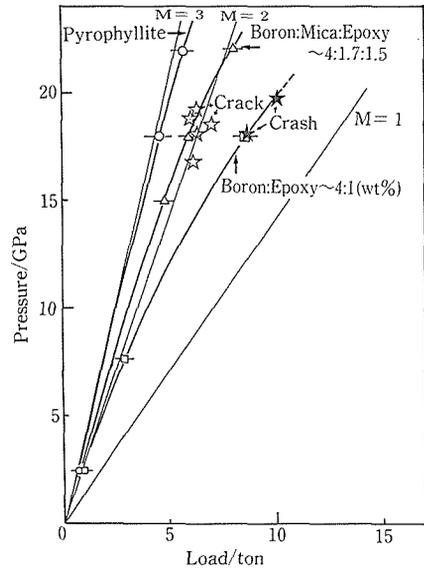


図5.3 各種ガスケットを用いた焼結体ダイヤモンドブリッジマンアンビルの圧力発生曲線  
☆：リング状の亀裂が発生，★：アンビル中央部より陥没

の添加材として将来利用するうえで有利であると考えられる。そこで本報告ではホウ素-エポキシガスケットの内部摩擦係数を減少させる添加材としてはF-金雲母を用いた場合の結果について述べる。なお、図5.2に示した $h_r$ 特性はアンビル面への平均面圧4 GPa(アンビル先端径3.0mm)の条件で測られたものである。

表5.1 各種ガスケットの $h_c$ 特性

Gasket	$h_{ic}$	$h_{rc}$	$h_c/2a$	$bh/2$ (hrc)	$r_i$
Pyrophyllite (raw)	0.14	0.08	0.027		
baked 500°C 1hr	0.14	0.08	0.027	0.38	0.8
700°C 1hr	0.13	0.11	0.038		
Boron: Epoxy resin, 4:1	0.27	0.22	0.073	0.66	1.1
" , 1:1	0.17	0.155	0.052		
Boron: Epoxy: Mica 4:1.7:1.5	0.20	0.155	0.052		
Boron: Epoxy: F-Mica 4:1.7:1.5	0.20	0.155	0.052	0.58	0.9
Boron: Epoxy: Montmorillonite 4:1.7:1.5	0.18	0.125	0.042		
MgO	0.13	0.08	0.027		

Unit in mm.

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 圧力発生

得られた圧力発生曲線を図5.3に示す。圧力の発生効率として、アンビル中央部で生じる圧力を平均面圧で除した値を集中度Mとして表すと、500°C、1 hrで処理したパイロフィライトではM~3.0、ホウ素-エポキシ、4:1ではM~1.5、ホウ素-エポキシにマイカ等を添加した系ではM~2.0となる。これらガスケット毎の集中度の違いは、各々のせん断強度の差異によるものであり、 $h_{rc}$ の大きなホウ素-エポキシ4:1のガスケットは集中度が低い。一方この系にマイカ等を添加することによりガスケットの塑性流動が容易になり、圧力発生効率を増加させることが可能になることが明かとなった。18GPa迄の圧力発生実験は図5.2に示した全ての物質について行ったが、ホウ素-エポキシ1:1、ホウ素-マイカ-エポキシ系、ホウ素-モンモリロナイト-エポキシ系の3つの圧力発生効率はほぼ等しい。このことは図5.2に示した $h_{rc}$ 特性を反映した結果となっている。また、MgOガスケットの圧力発生効率はパイロフィライトガスケットとホウ素-マイカ-エポキシ系ガスケットの効率の中間程度となった。今回用いたMgOガスケットはMgOの半焼品であり、空孔を多く含むため(20%程度)見かけの $h_{rc}$ 特性は今回用いた他の物質とは異なるようである。なお、各ガスケットの初期厚さ $h_0$ は表5.1に示した $h_{ic}$ よりも大きい値とした。即ちパイロフィライトガスケットは0.2 mm、ホウ素-エポキシ系ガスケットでは0.3 mmである。

ブリッジマンアンビルにより発生可能な圧力は、ガスケットによってアンビル面上の集中度が異なるために各々のガスケット毎に検討する必要がある。今回最も集中度の高いパイロフィライト(500°C、1 hr、M~3.0)では、GaPの金属化転移(23GPa)が確認された。この際のプレス荷重は5 tonであったが、今回用いたいずれの焼結体ダイヤモンドもパイロフィライトガスケットを用いればおよそ9 ton迄のプレス荷重には耐えるようである。この際の推定圧力は35GPa程度であるが、Fe-V合金等の圧力較正物質を用いて確認する必要がある。一方、ホウ素-エポキシ、4:1のガスケットでは集中度が低く(M~1.5)、GaAsの金属

化転移(18GPa)は確認できたが、更に加圧したところ、プレス荷重10ton、平均面圧13GPa、中央部における推定発生圧力20GPa付近でアンビルが陥没した。マイカ等を添加してホウ素-エポキシ系ガスケットの集中度を向上させた場合、GaPの転移(23GPa)を確認できたが、GaAs転移点近傍(~19GPa)、プレス荷重7.5ton、平均面圧10GPaまで加圧したアンビル表面にリング状の亀裂が認められるケースが幾つか見られた。750°C、1時間の熱処理を施したパイロフィライトガスケットを用いた場合も、18GPa付近迄加圧したアンビル表面にリング状の亀裂が認められた。図5.3にアンビル面上に亀裂を生じた場合の加圧条件を☆で、中央部より陥没した場合の条件を★で示す。また、図5.4(A)、(B)にはリング状の亀裂が生じた場合と、陥没した場合のアンビルの光学顕微鏡写真を示す。

以上に述べたように発生圧力の上限は使用したガスケット材の流動特性に左右されるが、いずれにせよアンビルの破壊や降伏がその装置の限界となる。アンビル面上への集中度の違いによりアンビルの破壊様式が異なるという事実は、アンビル面上における応力分布を推定することにより説明が可能であり、これによりアンビル材としての限界についての考察が行える。この点については次の節で有限要素法を用いた解析により明らかにする。

本研究で使用した焼結体ダイヤモンドは、3社より市販されている線引きダイス用素材をアンビルの形状に加工していることは既に述べた。今回得られた結果では、各社の製品毎に粒径やバインダー等に若干の差異はあるものの、アンビル材としての耐圧強度という点で、顕著な差異は認められなかった。同時に、同一メーカーの製品でも著しく強度に優劣が見られる場合があり、各社の製品の品質の差異よりも、むしろ各製品毎のばらつきに対する配慮が必要であると考えられる。本来が線引きダイスとしての用途を目的としている以上、製品としての強度のばらつきの許容範囲はアンビル材に求められる範囲よりも広いことが予想される。アンビル材として焼結体ダイヤモンドを用いる場合にはコストのかかる加工の前段階で、アンビルの素材としての評価方法を確立する必要がある。

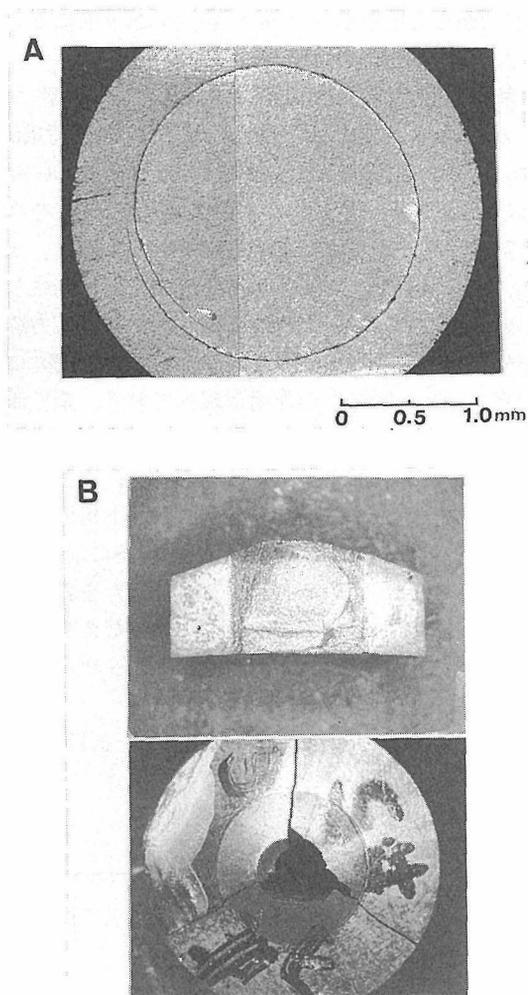


図5.4 除圧後の焼結体ダイヤモンドアンビルの光学顕微鏡写真

- A : リング状の亀裂 ホウ素-マイカーエポキシガスケット使用
- B : 中央部より陥没 ホウ素-エポキシ, 4 : 1 ガスケット使用

### 5.3.2 応力解析

アンビル内部の応力状態の解析は有限要素法により行った。プログラムは三好俊郎他著「有限要素法」(実教出版)<sup>14)</sup>の手法に準拠しており、山岡らにより、超高圧発生装置の応力解析用に運用されているものである<sup>15)</sup>。

アンビルの1/2断面の17のユニットに分割し、アンビル面上に作用する応力を入力してアンビル内の応力分布を求めた。アンビル先端の平坦面は11のユニットに分割し周囲を超硬合金リングにより支持した構成とした。計算に用いた焼結体ダイヤ

モンド及び超硬合金(WC-Co)のポアソン比 $\nu$ は共に0.22, ヤング率Eはそれぞれ, 841GPaならびに630GPaである。

アンビル面上に作用する応力分布は、図5.5に示すようにアンビル表面中央部分のフラットな領域と、この領域から表面端部に向い常圧まで圧力が減衰する関数を仮定した。この際、表面中央部の圧力は集中度に見合った値をとり、面上に作用する総荷重との関係を満足するように表面端部に向けて圧力値は減衰する。

アンビル面上に作用する垂直応力を $P(r)$ , アンビル先端面上における中心軸からの距離を $r$ として次のような境界条件を仮定した。

応力分布がフラットな領域 ( $0 < r < r_1$ )

$$P(r) = P_{\max}$$

(アンビル先端面中央で生じる圧力 (GPa))

応力が1気圧まで減衰する領域 ( $r_1 < r < a$ )

(アンビル先端径  $2a = 3.0\text{mm}$ )

$$P(r) = f(r) \tag{1}$$

アンビル面上に作用する総荷重と圧力の関係は次式により与えられる。

$$F = 2\pi \int_0^a r p(r) dr \tag{2}$$

アンビル面上における応力分布を推定した場合、ガスケット内部に生じるせん断応力 $\tau$ は次式により与えられる。

$$\tau = h/2 \cdot dP/dr \tag{3}$$

$h$  : 加圧下におけるガスケットの厚さ

$$\sim h_{rc}$$

本解析において応力分布 ((1式) は次式のような

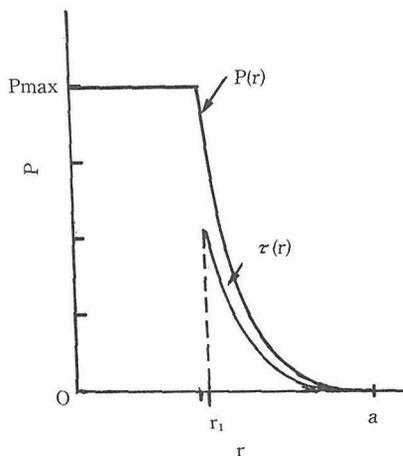


図5.5 アンビル面上における応力分布

関数を仮定した。

$$P(r) = P_{\max} \text{Exp}\{-b(r-r_1)\} \quad (4)$$

実際の計算の際に、実験により得られる情報はアンビル表面中央部分の圧力値 $P_{\max}$ と総荷重 $F$ の関係だけである。一方(4)式によりアンビル面上の応力分布を求めるためには、中央部の圧力の減衰の開始点 $r_1$ あるいは減衰の割合を表現する $b$ のどちらか一方の値を定めなければならない。

(3)、(4)式より求められる圧力とガスケット内部のせん断強度の関係は次式により与えられる。

$$\tau = bh/2 \cdot P(r) \quad (5)$$

せん断強度と圧力の比は内部摩擦係数としてKingやHydeらにより種々の物質について求められている<sup>12)16)</sup>。本研究に用いたガスケットはパイロフィライトとホウ素-エポキシ混合体であるが、パイロフィライトを用いた場合の応力解析ではKingやHydeらの求めたパイロフィライトの内部摩擦係数と等しくなるように(5)式を満たすような $b$ の値を定めた。一方ホウ素-エポキシ混合体ガスケットの場合にはせん断強度に関する情報が無い。そこで先に述べた $h_{rc}/2a$ の値をパイロフィライトの場合と比較して、その大小関係よりホウ素-エポキシ混合体が適当な内部摩擦係数となるように $b$ の値を仮定した。表5.1に本解析で用いたパイロフィライト及びホウ素-エポキシ混合体の内部摩擦係数 $(bh/2)$ の値、並びに $bh/2$ を定めることにより(1)~(4)式により与えられる、圧力の減衰の開始点 $r_1$ の値をそれぞれ示す。後で述べるように、ガスケットの内部摩擦係数の大きさの違いはアンビル表面近傍における応力分布に影響を及ぼすが、アンビル中心部には大きな影響は及ぼさない。より精密な解析を進めるためにはガスケット材のせん断強度に関する研究の積み上げが必要である。

応力解析を行った加圧条件を図5.6に○、△、□で示す。パイロフィライトガスケットによる23~35GPaまでの圧力と荷重の関係(—○—)は23GPa以下の関係を直線で外挿した。図5.6にハッチを施しているのは除圧後にアンビル表面に亀裂が見られたり、アンビルが破壊した場合の条件である。前節で述べたように、使用したアンビルには製品毎に強度の多少のばらつきがあるため、全てのアンビルが常に一定の加圧条件のもとで破壊や亀裂を生じるわけではない。しかし、破壊や亀裂を生じる、いわば危険ゾーンのごとき領域は

図5.3からも明らかなように、各ガスケットについて図5.6にハッチで示す領域にあるといえる。

解析により得られた結果の例として、ホウ素-マイカー-エポキシガスケットを用いて、プレス荷重6.8ton、平均面圧10GPa、中央部の発生圧力20GPa迄加圧した場合のアンビル内部の応力分布を図5.7に示す。軸対称で計算される応力は $\sigma_z$ 、 $\sigma_r$ 、 $\sigma_\theta$ 、 $\tau_{rz}$ の4種類である。 $\sigma_z$ は先端中央部に発生している圧力に対応し先端から同心円上に等応力線が分布している。 $\sigma_r$ にはガスケットの塑性流動に対応したせん断応力の作用が現れており、塑性流動の開始点において $\tau_{rz}$ が大きな値を示すことが分かる。プレス荷重を一定とした場合、並びに発生圧力を一定とした場合の各ガスケット毎の効率に見合ったアンビルの応力状態を図5.8に示す。図5.8に示した $\tau_{eq}$ はVon-Misesの相当応力を表し、 $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$ 、 $\sigma_3$ を主応力とすると次式であたえられる。 $\tau_{eq}$ に降伏条件を課すると破壊に関するせん断歪エネルギー説と一致する。

$$\tau_{eq} = \{((\sigma_1 - \sigma_2) + (\sigma_2 - \sigma_3) + (\sigma_3 - \sigma_1))/2\}^{1/2} \quad (6)$$

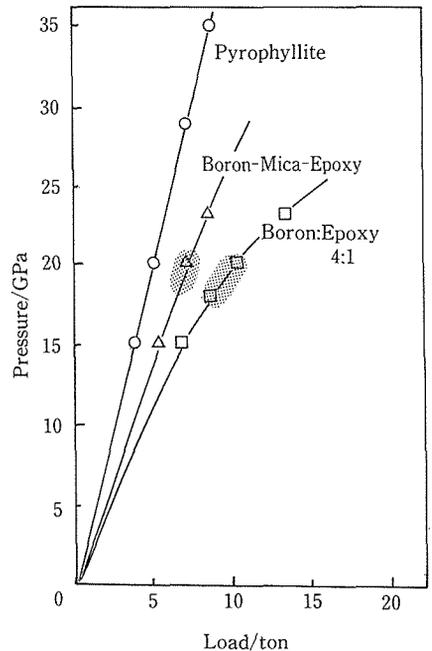


図5.6 応力解析をおこなった各種のガスケットにおける加圧条件  
ハッチ：アンビルがリング状の亀裂か破壊を生じるゾーン

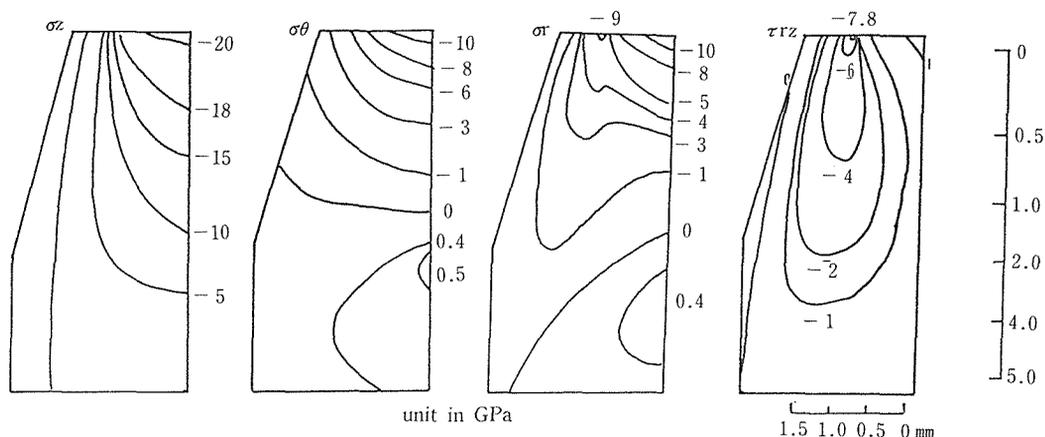


図5.7 ホウ素-マイカーエポキシガスケットを用いてプレス荷重6.8ton, 表面中央部の圧力20GPa迄加圧したアンピルの応力分布

図5.8より,  $\tau_{eq}$ のマップに極大の山がアンビル中央部と表面の2箇所に見られる。表面の極大を示す位置は, アンビル面上で $dP/dr < 0$ , 即ちガスケット内部のせん断強度により応力が支えられている, ガスケットの塑性域の開始点と一致する。この位置の $\tau_{eqMax}$ の大きさは同一のガスケット(図5.8, A-B, D-E)で比較すれば, 当然荷重の増加により増大するが, アンビル面上の集中度の差異(ガスケットのせん断強度に依存)によっても大きく変化する(図5.8, A-C-E, B-C-D)。

内部の $\tau_{eqMax}$ の極大を示す位置はアンビル中央部, 表面より深さ0.5-1.0mm程度であり, その値は総荷重の増加にともない増大し, 荷重一定では集中度の大きなものほど中心部の圧力が高いため大きな $\tau_{eqMax}$ を示す(図5.8, B-C-D)。しかし圧力一定で比較すると集中度の違いによる影響は少ない(図5.8, A-C-E)。

アンピルの破壊と上記の応力分布との対応は, 単純に $\tau_{eqMax}$ の大小関係では説明できない。例えばBでは破壊が起きていないのに対して, 中央部について言えば $\tau_{eqMax}$ がより小さいEではアンビル中央より陥没し, Cでは表面にリング状の亀裂を生じているが, 破壊は起きていない。

物質の破壊がせん断強度というある値を越えたときに起こるとして(最大せん断応力説), 破壊に至るせん断応力はNavierにより次のように記述されている<sup>17)</sup>。

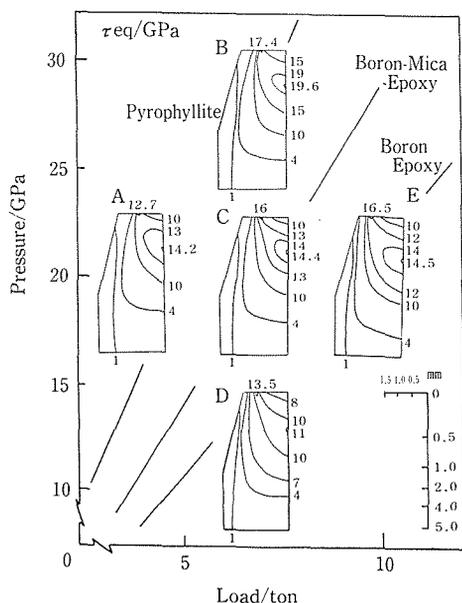


図5.8 各種ガスケットを用いた場合のアンピルの応力状態( $\tau_{eq}$ )の変化

- |     |             |         |                       |
|-----|-------------|---------|-----------------------|
| A : | プレス加重5.0ton | 圧力20GPa | パイロフィライト<br>ガスケット     |
| B : | 7.0ton      | 28GPa   | 〃                     |
| C : | 6.8ton      | 20GPa   | ホウ素-マイカー<br>エポキシガスケット |
| D : | 6.9ton      | 15.5GPa | ホウ素:エポキシ,<br>4:1ガスケット |
| E : | 9.9ton      | 20GPa   |                       |

$$\tau = S_0 - \mu\sigma \quad (7)$$

$S_0$  : せん断強度

$\sigma$  : 法線応力 (圧縮 < 0)

$\mu$  : 定数

破壊の際のせん断強度は法線応力の $\mu$ 倍増大する。(7)式で与えられるのは破壊の際のある面に働く垂直応力と破壊の際のせん断応力の関係である。

吉本らは、破壊に至るVon-Misesの相当応力 $\tau_{eq}$ も平均の垂直応力、 $\sigma_m$ により増加するとして

$$\tau_{eq} = S_0 - f\sigma_m \quad (8)$$

なる関係を用いてWCアンビルの6-8加圧方式による破壊に対する考察を行っている<sup>7)</sup>。この場合は破壊の面は決定できなくとも、(7)式の関係破壊の起点となるある点における平均の垂直応力と相当応力というスカラー量同士の関係に置き換えた形となる。

それによると、最大せん断応力のアナロジーから圧縮強度が $C_0$ のときせん断強度はその半分の値、即ち

$S_0 = 1/2C_0$ が成立する場合、圧縮による破壊の際 ( $C_0 = \sigma_0$ ) の $\tau_{eq}$ と $\sigma_m$ は、次のような関係になる。 $(\sigma_m < 0)$

$$\sigma_0 = \sigma_1 \quad \sigma_2 = \sigma_3 = 0 \quad \text{とすれば} \quad \tau_{eq} = \sigma_0$$

$$\sigma_0 = 1/2\sigma_0 - f\sigma_m \quad (9)$$

$$\sigma_m = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/3 = -\sigma_0/3 \quad (10)$$

$$(9), (10) \text{より} \quad f = 3/2 \quad (11)$$

$$\text{即ち} \quad \tau_{eqMax} = S_0 - 3/2\sigma_m \quad (12)$$

の時にアンビルの破壊が起きる。

本研究に用いた焼結体ダイヤモンドの圧縮強度は不明であるが、1975年にG.E.のGiglが焼結体ダイヤモンド円柱 (G.E. Compax) の圧縮強度を報告している<sup>18)</sup>。今回用いた焼結体ダイヤモンドの圧縮強度もそれにほぼ等しいとして、図5.9に各ガセット毎の $\tau_{eqMax}$ と $\sigma_m$ の関係並びに(8)式で示される破壊の境界をハッチで示した。

図5.9は、各ガセット毎の圧力発生効率に基づいて、破壊や亀裂を生じるまでの圧力上昇にともなうアンビルの応力状態の変化を $\tau_{eqMax}$ と $\sigma_m$ についてプロットしたものである。図5.9において、○で示した点は図5.8に示したアンビル中心部分の $\tau_{eqMax}$ を示す点の状態を表し、●はアンビル表面において $\tau_{eqMax}$ を示す点の状態を表す。また図中のシンボルに添えた数字はアンビル表面中央部に生じている圧力を示す。図5.9において、各ガセット毎の集中度の差により、●領域の $\tau_{eqMax}$ と $\sigma_m$ のプロットが大きく変化している。集中度が低下するに連れて●領域のプロットはグラフの左側にシフトする。このことはアンビル表面端部に於

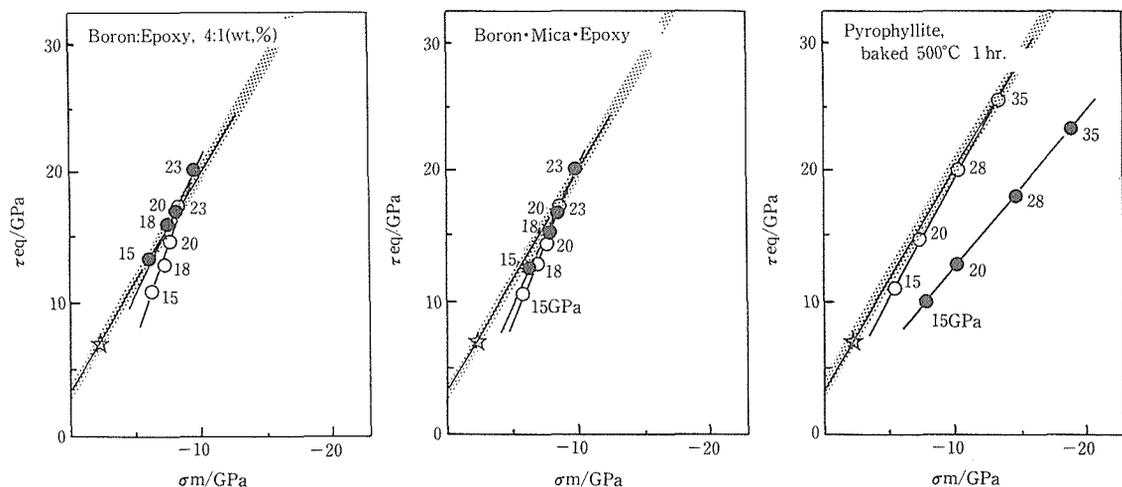


図5.9 アンビル表面端部及び中心部におけるVon-Misesの相当応力の極大値と平均垂直応力のプロット

- : アンビル中央部の相当応力の極大値
- : アンビル表面端部の相当応力の極大値
- 添字 : アンビル表面中心部分における発生圧力
- ☆ : 焼結体ダイヤモンドの圧縮強度 (GE)<sup>18)</sup>

て圧力の急勾配が生じることと対応している。

図5.9-1に示す、ホウ素-エポキシ、4：1のガasketでは、20GPa付近でアンビルは中央部分より陥没している(図5.4B)。図より明らかなように、アンビルの破壊の起きる領域が(8)式で表されるハッチで示された境界付近である時に、集中度の低いホウ素-エポキシ、4：1のガasketでは●及び○領域、即ちアンビルの表面と中心部分双方が危険ゾーンに踏み込んだ20~23GPa付近においてアンビルが陥没することになる。一方、マイカ等を添加して集中度を上げた場合には図5.9-2に示すように●領域、即ち、アンビル表面からの破壊が起点となり○領域からの破壊は20GPa付近では起こらない。パイロフィライト500°C、1hr処理のガasketを用いた場合は、23GPaを越えた圧縮に耐えているが、図5.9-3からは30~35GPa付近でアンビル中央部より降伏することが予想される。

以上に述べた解析において、アンビル面上の応力分布の設定により、表面端部における $\tau_{eqMax}$ の値は大きな影響を受ける。本研究では応力分布を中央部分のフラットな領域と端部までの勾配を持つ領域に分け、この圧力勾配を指数関数で近似した。本解析の目的は集中度の差異によるアンビルの破壊や亀裂の発生形態を解釈することであるが、その際に吉本らの提唱した $\tau_{eqMax}$ と $\sigma_m$ の關係に着目して解析を進めてきた。すなわち、表面のリング状の亀裂と破壊という現象を吉本らの手法により説明できるようせん断応力をアンビル面上に配している。この際にアンビル表面端部における応力勾配をいかに定めるかが仮定の妥当性を左右するが、図5.9に示すようなマップとなるように(5)式におけるbの値を定めていることとなる。逆に言えば、アンビル表面にリング上の亀裂を生じる原因が、上述したような表面端部における $\tau_{eq}$ の極大化にあるとして、本解析の如く亀裂の発生が用いた焼結体ダイヤモンドの圧縮強度を反映したものであるとするならば、ホウ素-エポキシ混合体の内部摩擦係数はおよそ表5.1に示した値をとることができる。実際の応力分布が不明であるために、解釈として定性的に現象を捉えているに過ぎないが、側面からのサポートの無いブリッジマンアンビルは、ある程度大きなせん断応力がアンビル表面に作用する場合に表面端部が破壊の起点

となり得ることは予想できる。

一方アンビル中心部における応力状態は表面に作用するせん断応力の大小の影響はさほど受けない。集中度が低く、圧力発生に大きな荷重を必要とする場合には中心部分も破壊の起点となり得る。ホウ素-エポキシ、4：1ガasketにより20GPa付近でアンビルが破壊したのはこのことを反映していると推測される。即ち、アンビル面上での応力分布の形状やせん断応力の設定値等の仮定によらず、使用した焼結体ダイヤモンドの圧縮強度がGiglの報告した値に近いことを本解析の結果は示していると言えよう。

以上述べたように、本研究にみられるようなホウ素-エポキシ系ガasketを用いた場合のアンビルの破壊は素材の圧縮強度を超えて使用した結果であり、より高い圧力を発生するためにはアンビルの耐圧強度を増加する必要がある。一方、斜面からの側方支持を施すことによりアンビル表面近傍の $\sigma_r$ の値が大きくなり、結果として $\sigma_m$ が増加することによりリング状の亀裂の発生を抑えることができる。ドリッカマーセルによってアンビル斜面をサポートした場合、ブリッジマンアンビルよりも高い圧力が発生できるのはこの理由による。このことはアンビルの側方支持の効果を表している。

集中度が高い場合、本研究では少なくとも23GPaの圧力発生には支障の無いことを考えれば、圧力発生の効率を増加してより少ない荷重のもとで加圧することにより更に発生圧力の上限を拡大することが可能であろう。本研究でもっとも集中度の高い場合がM~3程度である。集中度を更に上げた場合、どの程度まで圧力が発生できるかは不明である。一方、本研究より高い集中度のもとでは超硬合金製ブリッジマンアンビルの発生圧力の上限はおよそ20GPa程度である<sup>12)</sup>。このように焼結体ダイヤモンドの方が超硬合金よりも高い圧力が出せるのは、素材の圧縮強度が高いためであることは明かであるが、焼結体ダイヤモンドをアンビル材として利用する上で、その基本物性である圧縮強度を明確に把握する必要がある。本研究で用いた値は1979年にG.E.により報告されているものであるが、製品のばらつき等を考慮した素材としての評価方法を確立することが重要である。

焼結体ダイヤモンドアンビルにより圧力発生領域

域を拡大する場合、超合金製アンビルより確実に高い圧力を発生できることに疑いはないが、それをどの程度まで拡張できるかは側面のサポートの効果と圧力発生効率の最適化をいかに行うかに鍵があることは超合金製アンビルの場合と変わりはない。焼結体ダイヤモンドの主要な用途となるマルチアンビルによる圧力発生においても、ガasketの流動特性の把握とともに、アンビルの破壊挙動に関する評価を通して加圧条件の最適化を行うことは重要であろう。

### 謝 辞

応力解析に際して有意義な御助言を賜りました、無機材質研究所第5研究グループ、吉本次一郎氏、並びにFマイカ等の添加材剤に関して有益な御助言を賜りました同研究所第15研究グループ藤田武敏、山田裕久両氏に感謝致します。

### 参考文献

- 1) H.G. Drickamer, Rev. Sci. Instr., **41** 1667 (1970).
- 2) 大谷昭仁, 小野寺昭史, 圧力技術 **18** 225 (1980).
- 3) 八木健彦, 圧力技術 **20** 271 (1982).
- 4) F.P. Bundy, Rev. Sci. Instr., **46** 1318 (1975).
- 5) 遠藤将一, 圧力技術 **24** 228 (1986).
- 6) W. Utsumi, N. Toyama, S. Endo, E. Fujita and O. Shimomura, J. Appl. Phys., **60** 2201 (1986).
- 7) E. Ohtani, et. al. Rev. Sci. Instr., **60** 922 (1989).
- 8) 吉本次一郎, 無機材質研究所 研究報告書, 第55号 (1988).
- 9) O. Shimomura, Physica **139B** 292 (1986).
- 10) G.J. Piermarini and S. Block, Rev. Sci. Instr., **46** 933 (1975).
- 11) 若槻雅男, 市瀬多章, 青木寿男, 圧力技術 **13** 245 (1975).
- 12) M. Wakatsuki, K. Ichinose, and T. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys., **11** 578 (1972).
- 13) 杉森建一郎, 粘土科学, **127** 26 (1986).
- 14) 三好俊郎, 白鳥正樹, 座胡陽, 坂田信二, “有限要素法” 実教出版 1976.
- 15) 山岡信夫ほか, 無機材質研究所 研究報告書, 第44号 (1985).
- 16) G.R. Hyde: described by H.T. Hall, Progress in Very High Pressure Reserch, ed. by F.P. Bundy, et al. (Wiley, 1961), p. 4.
- 17) J.C.ジェガー, 飯田波事訳 “弾性, 破壊, 流動論” 共立全書 1968.
- 18) P. Gisl, in High Pressure Science and Technology, 6th AIRAPT Conf. edit. K.D. Timmerhaus and M.S. Barber (Plenum, New York, 1979), vol. 1, pp. 914.

## 6. 残された問題と将来の展望

超高压下の材質研究は、超高压発生技術と密接に関係する。その意味で、超高压力ステーションは、昭和52年度に発足以来、超高压発生システムの技術開発に地道に取り組みつつ超高压下の材質研究を行い、多くの成果を挙げることができた。勿論、技術開発に終わりはない。今後、地味ではあるが残された開発課題に挑戦し、超高压下の材質研究に寄与するつもりである。

今回開発したFB30H型高压装置は、8 GPaの圧力、2400°Cの温度を安定に発生させることができる。また、材料として評価できる大きさの試料、例えば焼結体なら $\sim 7$  mm径の円板、単結晶なら数ミリの大きさの試料が合成できる反応空間を有している。従来の同目的装置より圧力、温度領域が拡大した点に意義があり、実際、本装置を用いることにより無機塩を溶媒に用いた全く新しいダイヤモンド合成法の発見や、バインダーなしの高純度cBN焼結体の合成等の注目すべき研究を行うことができた。圧力、温度領域の拡大が新しい材料創製を生み出すことを示している。

この意味で今後更に、10 GPa領域まで圧力領域を拡大することは重要である。増圧板を加圧空間に挿入し多段化することによりその実現を図るつもりである。現在、予備的にFB30Hで超硬合金製の増圧板を入れることにより10 GPaの圧力発生に成功している。ただ、この場合も、材料として評価できる大きさの試料が合成できる反応空間の確保を開発条件とする。増圧板を挿入すればそれだけ反応空間が減少するので、高压容器は更に大型化する必要がある。

圧力発生技術的困難さは、加圧空間の容積と発生圧力の積に比例する。その為、技術的問題を解決しつつ、容積と圧力領域を少しずつ広げていくことになる。現在、8 GPa、6 GPa領域のルーティン装置としてそれぞれシリンダー口径40 mmのFB40Hと同じく60 mmのFB60Hの開発研究に着手している。大容量化の一つにはダイヤモンド等の大量生産装置として不可欠な技術であるとともに、前述の増圧板を挿入した超高压空間の前段として

も重要である。

超高压合成装置には、合成時に使用できる適当な圧力、温度センサーがない。このためフィードバック制御ができず、再現性のある実験ができない。現状では、依然として試料構成部品の品質管理が再現性の決め手である。本研究報告では、一つの試みとして実験毎にBiによる圧力検知とNaCl融解による温度検知を行った。それなりに効果は認められるが、定点観測に過ぎず満足できるものではない。圧力、温度の計測、制御技術の開発は今後の大きな課題と考える。

焼結ダイヤモンドアンビルによる圧力発生では15 GPaを達成したものの、ダイヤモンド焼結体の持つ材料強度から考えられる圧力に達しているとは思えない。この理由の一つとして現在用いている大型焼結ダイヤモンドの粒径が大きい(平均70  $\mu$ m)ことが考えられる。小さな粒径のダイヤモンドからなる焼結体を使えばより圧縮強度の大きなものが得られることが期待でき、より高い圧力発生が期待できる。また、小型ブリッジマンアンビルによる圧力発生試験で明らかになったように、内部摩擦係数の大きな圧力媒体を使うと、アンビル材料の強度で決まる圧力よりかなり低い圧力でアンビルが破損することがある。この結果をキュービックアンビルにも応用して、圧力媒体の材質や試料構成を最適化する必要がある。

マルチポールウィグラーからの高輝度光源を使うことによって、より高品質な高压X線データがとれるが、エネルギー範囲については高磁場ウィグラーよりかなり狭い。従って、BL13の光をうまく利用するには、エネルギー分散法より角度分散法が適している。しかし、0次元検出器をステップスキャンするのでは測定に時間がかかりすぎるので、キュービックアンビル用の1次元ないし2次元検出器を開発する必要がある。

イメージングプレートを用いた高压X線回折システムでは、実験系の機械的精度(=調整精度および位置安定性と再現性)をミクロン程度にまで高めることによって、X線回折データのd値の精

度を現在より更に1桁程度あげることが可能である。このためには、回折系の各部品（コリメータ、X-Yステージ、フィルムカセットなど）を十分高精度のものに変えていく必要がある。また、データ解析の面からは、イメージングプレートによる粉末X線回折データのリートベルト解析を試みるものが考えられる。これにより、粉末回折強度から原子位置を正確に求めることが可能となるはずである。

これまでに行った高圧粉末X線回折実験結果には残された問題が多い。セシウムにおける超高圧下でのコアイオン化の問題では、現在、実験圧力をさらに100GPa以上にまで延ばす努力を続けている。セシウム（V）の結晶構造は確定していないので、これを解くことも課題である。ハロゲンの分子解離では塩素の実験が残されているが、試料の扱いでいくつかの困難を乗り越えなければならない。インジウムや水銀、およびヨウ化銀の高圧相転移では、さらに高い圧力での確認実験が急がれている。これら高圧相の結晶構造決定も、イメージングプレートによる実験精度の向上にともなって道が開けてくるものと思われる。

結晶成長のその場観察システムでは、既に述べたように、DACによる圧力測定精度をあげること、また可逆的な加圧・減圧が行える手段を見つけること、が重要課題であり、これには顕微鏡観察用ピストンシリンダー型高圧装置の開発が考えられている。同時に、高圧下での溶液物性の測定を進めていく必要がある。

## 7. 研 究 成 果

## 7.1 発 表 論 文

福長脩, 山岡信夫, 赤石實 “高压合成技術: ダイヤモンド, 立方晶窒化ほう素の単結晶および焼結体の高压合成” 新素材プロセス総合技術, pp. 1033-1043, RDプランニング (1987)

Y. Fujii, K. Hase, N. Hamaya, Y. Ohishi, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, “Pressure-induced face-centered-cubic phase of monatomic metallic iodine” Phys. Rev. Letters, **58**, 796 (1987).

O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka and O. Fukunaga “High-temperature cubic boron nitride P-N junction diode made at high pressure” Science, **238**, 181 (1987).

O. Mishima, S. Yamaoka, O. Fukunaga “Crystal growth of cubic boron nitride by temperature difference method at  $\sim 55$ KB and  $\sim 1800^\circ\text{C}$ ” J. Appl. Phys., **61**(8), 2822 (1987).

H. Kanda, G. Gwanmesia, O. Fukunaga “The Properties of a zirconia pressure medium prepared by powder compaction with a sodium silicate solution” High Temperature-High Pressure, **19**, (1987).

M. Akaishi, S. Yamaoka, J. Tanaka, T. Osawa and O. Fukunaga “Synthesis of sintered diamond with high electrical resistivity and hardness” J. Amer. Ceram. Soc., **70**(10), C237 (1987).

K. Takemura, O. Shimomura and Y. Fujii “Comment on metallization and structural transformation of iodine under pressure: a microscopic view” Phys. Rev. Letters, **59**, 944 (1987).

O. Fukunaga, S. Yamaoka, M. Akaishi, H. Kanda, T. Osawa, O. Shimomura and T. Nagashima “Large-volume Flat Belt apparatus” in ‘High Pressure Research in Mineral Physics’, p. 17, Edited by M.H. Manghnani and Y. Syono,

Terra Sci. Pub., Tokyo (1987).

S. Endo, N. Toyama, A. Ishibashi, T. Chino, F.E. Fujita, O. Shimomura “Determination of  $\alpha$ - $\epsilon$  transition in Fe-V alloy” in ‘High Pressure Research in Mineral Physics’ p. 29, Edited by M.H. Manghnani and Y. Syono, Terra Sci. Pub., Tokyo (1987).

T. Yagi, M. Akaogi, O. Shimomura et al. “High pressure and high temperature equation of state of Majorite” p. 141, Edited by M.H. Manghnani and Y. Syono, Terra Sci. Pub., Tokyo (1987).

S. Akimoto, T. Suzuki, T. Yagi and O. Shimomura, “Phase diagram of iron determined by high pressure/temperature X-ray diffraction using synchrotron radiation” p. 149, Edited by M.H. Manghnani and Y. Syono, Terra Sci. Pub., Tokyo (1987).

O. Shimomura and T. Kawamura “EXAFS and XANES study under pressure” p. 187, Edited by M.H. Manghnani and Y. Syono, Terra Sci. Pub., Tokyo (1987).

M. Kanzaki et al., O. Shimomura “A new technique to measure the viscosity and density of silicate melts at high pressure” p. 195, Edited by M.H. Manghnani and Y. Syono, Terra Sci. Pub., Tokyo (1987).

吉川孝男, 山岡信夫, 赤石實, 神田久生, 三島修, 大沢俊一 “ベルト型高压装置試料部の温度分布” 圧力技術, **26**, 3 (1988).

三島修, “cBN単結晶の育成と電子材料への応用” ニューダイヤモンド, **4**(3) 21 (1988).

三島修, “氷の遠赤外吸収スペクトルと土星の環の厚さ推定への応用” 雪氷, **50**(3) 21 (1988).

竹村謙一, “超高压: 基礎実験技術: ダイヤモンドアンビル”, 実験物理学講座18巻, p. 167, 箕村茂編, 共立出版 (1988).

K. Takemura, O. Shimomura, K. Hase and T. Kikegawa “X-ray diffraction study on  $\alpha$ -Mn to

42 GPa" J. Phys. F: Metal Phys. **18**, 197 (1988).

O. Mishima, K. Era, J. Tanaka and S. Yamaoka, "Ultra-violet light-emitting diode of a cubic boron nitride pn junction made at high pressure" Appl. Phys. Lett., **53**(11), 962 (1988).

H. Arashi, O. Shimomura, T. Yagi, S. Akimoto, Y. Kudoh, "P-T phase diagram of  $ZrO_2$  determined by in situ x-ray diffraction measurements at high pressure and high temperature" Advanced in Ceramics, **24**, 493 (1988).

T. Sawada, K. Takemura, K. Kitamura, S. Kimura, "Crystal growth by pressure control using a diamond anvil cell" J. Crystal Growth **88**, 535 (1988).

三島修, 江良皓, "立方晶窒化ほう素pn接合による紫外発光ダイオードの実現" 化学と工業, **42**(3), 451 (1989).

三島修, "cBNの結晶育成", 日本結晶成長学会誌, **26**, 122 (1989).

藤井保彦, 竹村謙一, 下村理, "固体ハロゲンに見る圧力誘起分子解離と相転移", 固体物理, **24**(5), 29, (1989).

沢田勉, 竹村謙一, "ダイヤモンド・アンビル・セルを用いた圧力下結晶成長のその場観察技術と適用例", 日本結晶成長学会雑誌・, **16**(2), 36 (1989).

小野寺昭史, 他, 下村理,  $SiO_2$ 結晶化の高圧下その場X線回析", 岩石鉱物学会誌, 特別号4, 37 (1989).

M. Kagamida, H. Kanda, M. Akaishi, A. Nukui, T. Ohsawa, S. Yamaoka, "Crystal growth of cubic boron nitride using  $Li_3BN_2$  solvent under high temperature and pressure" J. Cryst. Growth **94**, 261 (1989).

N. Miyata, K. Moriki, O. Mishima, M. Fujisawa and T. Hattori, "Optical constants of cubic boron nitride", Phys. Rev. **B40**, 12028 (1989).

M. Miyamoto, M. Akaishi, T. Osawa, S. Yamaoka, and O. Fukunaga, "Morphology and formation process of diamond from glassy carbon", J. Cryst. Growth, **97**, 731 (1989).

Y. Fujii, K. Hase, Y. Ohishi, H. Fujihisa, N. Hamaya, K. Takemura, O. Shimomura, "Evi-

dence for molecular dissociation in bromine near 80GPa", Phys. Rev. Lett., **63**, 536 (1989).

Y. Masumoto, Y. Kinoshita, O. Shimomura, K. Takemura, "Dynamical aspects of luminescence from GaAs-AlAs single quantum wells under hydrostatic pressure", Phys. Rev. **B40**, 11772 (1989).

K. Takemura, O. Shimomura, T. Sawada "A diamond anvil cell for advanced microscopic observations and its application to the study of crystal growth under pressure", Rev. Sci. Instrum., **60**, 3783 (1989).

E. Ohtani, et al., O. Shimomura, "High-pressure generation by a multiple anvil system with sintered diamond anvil", Rev. Sci. Instrum., **60**, 922 (1989).

H. Arashi, et al., O. Shimomura, "Investigation of valence change of Tb ions in  $ZrO_2$ - $Tb_4O_7$  mixed conductor using XANES measurements", Solid State Ionics **35**, 323 (1989).

T. Kikegawa, O. Shimomura, et al., "High pressure-high temperature research using high energy synchrotron radiation at the TRISTAN accumulation ring", Rev. Sci. Instrum., **60**, 1527 (1989).

竹村謙一, 沢田勉 "高圧下における水溶液からの結晶成長", 固体物理, **25**(3), 16 (1990).

I. Shirovani, et al., O. Shimomura, "Phase transitions in black phosphorus at low temperature and high pressure", Physics Letters, **A144**, 102 (1990).

T. Kobayashi, O. Mishima, M. Iwaki, H. Sakairi and M. Aono, "Crystallographic polarity of ideomorphic faces on a cubic boron nitride single crystal determined by Rutherford backscattering spectroscopy", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, **B45**, 208 (1990).

Z. Zheng, H. Kanda, T. Ohsawa, S. Yamaoka, "Inhomogeneous oxidation rate measured on the (110) cross-section of synthetic diamonds", J. Mater. Sci. Letters, **9**, 331 (1990).

X. Yan, H. Kanda, T. Osawa, S. Yamaoka and O. Fukunaga "Behavior of graphite-

diamond conversion using Ni-Cu and Ni-Zn alloys as catalyst-solvent”, J. Mater. Sci., 25, 1585 (1990).

## 7.2 特許出願

### 国 内

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
60.4.4	60-070074	超高压力発生装置	福長 脩, 三浦 毅, 山岡信夫, 荒木田豊 江見 亨
60.10.18	60-232616	高硬度・絶縁性ダイヤモンド焼結体の製造法	赤石 實, 山岡信夫, 福長 脩
60.11.7	60-247921	立方晶窒化ほう素の製造法(1)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
60.11.7	60-247922	立方晶窒化ほう素の製造法(2)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
60.11.7	60-247923	立方晶窒化ほう素の製造法(3)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
60.11.7	60-247924	立方晶窒化ほう素の製造法(4)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
60.11.7	60-247925	立方晶窒化ほう素の製造法(5)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
60.11.7	60-247926	立方晶窒化ほう素の製造法(6)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
60.11.7	60-247927	立方晶窒化ほう素の製造法(7)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
60.11.7	60-247928	立方晶窒化ほう素の製造法(8)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
60.11.7	60-247929	立方晶窒化ほう素の製造法(9)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
60.11.7	60-247930	立方晶窒化ほう素の製造法(10)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
60.11.7	60-247931	立方晶窒化ほう素の製造法(11)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
60.11.7	60-247932	立方晶窒化ほう素の製造法(12)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
60.11.7	60-247933	立方晶窒化ほう素焼結体の製造法(1)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
60.11.7	60-247934	立方晶窒化ほう素焼結体の製造法(2)	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
61.5.16	61-113234	針状ダイヤモンド粒子の合成法	福長 脩, 宮本 学
61.11.22	61-279172	静的超高压法によるダイヤモンド合成法	福長 脩, 山岡信夫, 中村和史
61.11.22	61-279173	ダイヤモンド焼結体の製造法	福長 脩, 宮本 学
61.12.22	61-306101	ダイヤモンドの合成方法	福長 脩, 中村和史
61.12.22	61-306102	シリカ・アルミナセラミック体の製造方法	福長 脩, 山岡信夫, 赤石 實, 大沢俊一
62.4.16	62-092057	立方晶窒化ほう素焼結体およびその製造法	福長 脩, 赤石 實, 丹治宏彰, 川崎 卓
62.5.1	62-109523	半導体立方晶窒化ほう素単結晶の育成法	三島 修, 山岡信夫, 福長 脩
62.5.1	62-109524	立方晶窒化ほう素半導体のp-n接合の方法	三島 修, 田中順三, 山岡信夫, 福長 脩
62.10.12	62-256867	高倍率顕微鏡観察用ダイヤモンドアンビルセル	竹村謙一, 下村 理, 沢田 勉
63.1.7	63-001605	立方晶窒化ほう素のp-n接合型発光素子	三島 修, 江良 皓, 田中順三, 山岡信夫
63.1.19	63-007575	立方晶窒化ほう素の製造法	赤石 實, 山岡信夫, 川崎 卓, 丹治宏彰
63.6.16	63-149133	立方晶B-C-N結晶の製造法	赤石 實, 佐々木高義, 田中順三, 藤木良規 山岡信夫
63.7.28	63-189364	合成用高圧高温装置の発生温度の検知ならびに合成温度制御法	三島 修, 長島 隆, 大沢俊一, 山岡信夫
63.12.22	63-324514	微粒ダイヤモンド焼結体の製造法	赤石 實, 山岡信夫
元.7.20	元-186105	高絶縁性, 高熱伝導性多結晶ダイヤモンドおよびその製造法	赤石 實, 山岡信夫, 石田 積, 丹治弘彰
元.7.20	元-186106	高温高圧発生装置	山岡信夫, 赤石 實, 神田久生
元.12.28	元-344368	半導体立方晶窒化ほう素大型単結晶の育成方法	山岡信夫, 赤石 實, 神田久生, 清 晴彦
2.2.16	2-36972	非金属触媒によるダイヤモンドの合成法	赤石 實, 神田久生, 山岡信夫

## 国 外

出願国	許可年月日	特許番号	発 明 の 名 称	発 明 者
米 国	1989.10.24	4875967	Method for Growing a Single Crystal of Cubic Boron Nitride Semiconductor and Method for Forming a P-N Junction Thereof, and Light Emitting Element	三島 修, 山岡信夫, 福長 脩, 田中順三, 江良 皓

## 7.3 表 彰

表彰者名	表彰名	表 彰 の 内 容	表彰年月日
三島 修 田中 順三	科学技術庁長官賞	立方晶窒化ほう素PN接合ダイオードを開発し高機能電子素子開発の発展に貢献	63.5.19
下 村 理	日本結晶学会賞	シンクロトロン放射光を用いた高圧下X線回析測定技術の開発とその広範な利用	元.11.28

---

発行日 平成2年11月21日

無機材質研究所研究報告書第63号  
超高压力技術に関する研究  
(第3報)

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351

---