

# むきざい、NOW



科学技術庁  
無機材質研究所

MARCH 2000 No.180

[特集]

## 超 高 圧 力 発 生 技 術

### CONTENTS

#### 特集 超高压力発生技術

- 1 大容量超高压合成装置の開発
- 2 衝撃波による圧縮
- 3 理想の圧力を求めて  
4 「二つの水へ」
- 5 高温高压容器内の物質変化の様子を覗く
- 6 無機材質研究所に滞在して  
7 ニュース  
7 編集後記

# 大容量超高压合成装置の開発

新高硬度物質合成をめざして



超高压カステーション  
総合研究官 赤石 實 特別研究官 山岡信夫

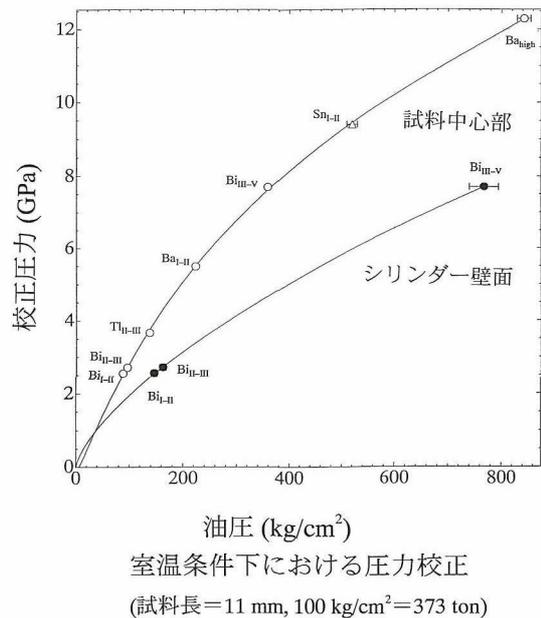
10GPa領域における新物質や新材料を合成可能な大容量超高压合成装置開発を進めております。今回機械的性質に優れた超硬合金をシリンダーコアに使用し、圧力封止材、試料長さ、シリンダーコアの材質等を変えて、再現性良く10GPaの超高压を発生することができました。

最近、10GPa (1 GPa=1万気圧) 以上の圧力領域でB-C-N、フラーレン、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の高硬度物質合成に関するたいへん興味ある研究結果が報告されております。これらの新物質は試料サイズが小さいため、その特性評価が限定されております。これらの物質を材料化するためには、材料評価可能な望ましくは5mm以上の試料を合成することが必要です。このサイズの試料を10GPa以上の超高压下で合成可能な装置はいまだ開発されておられません。

我々は比較的大きな試料空間に10GPa以上の超高压発生可能な超高压合成装置開発を目的に、有限要素法によるコンピューターシミュレーションに基づいてフラットベルト型超高压合成装置形状を変更し、成形ガasket等の圧力封止材、試料長さ、シリンダーコアの材質等を変えて、超高压発生を試みました。その結果、室温条件下で12 GPa以上、高温条件下で10GPa領域の圧力発生可能な超高压合成装置の開発に成功しました。

具体的には、内径44mmのフラットベルト型超高压合成装置のシリンダーコア部にCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>添加超硬合金を装着し、長さ11mmの試料の中心部及びシリンダー壁面に各種圧力定点物質を配置し、超高压発生を試みました。図に示す室温条件下における圧力校正曲線から明らかなように、12GPa以上の超高压を試料中心部に発生することに成功しました。また、試料長さ23mm及び16mmを用い

て、各々8GPa及び10GPa領域の超高压高温実験を安定に行うことも可能となりました。10GPa領域の実験では、直径7mmφ、長さ7mmの試料が合成可能となりました。一例を挙げれば、SiO<sub>2</sub>の超高压相であるステイショバイトを一回に数百mg合成できます。従来の多面体アンビル型超高压装置と比較し、10数倍以上の超高压相を一度に合成可能となりました。その結果、大量の試料が必要な熱的性質等の物理的特性を精度良く決定可能となりました。基礎データの精度向上のみならず、新物質探索や新材料合成を今開発装置を用いて行うことにより、新高硬度物質や新半導性物質の合成や材料開発が期待されます。



# 衝撃波による圧縮

どーんと瞬間的な超高压の世界



超高压カステーション  
主任研究官 関根利守

衝撃波を利用した超高压力の発生法では、物質の機械的強度をはるかに越える超高压力を発生することができます。圧力は1000万気圧にもなります。例えば、500万気圧下では、あの硬いダイヤモンドでも密度が約60%も増加する程圧縮されます。

圧力は単位面積当りの力として定義されます。体積で考えてみますと単位体積中に物質の量を増やしてやると圧力は上がることになります。衝撃波を利用する衝撃圧縮では、このように物質の量を増やすことで圧力を上げる方法です。物質の量を増やすためには物質を加速して単位時間内の量を増やします。実際には弾丸を超高速度で衝突させ、弾丸および標的の物質が慣性で止まっている間に衝突面から標的の構成粒子を加速し超高压力を実現します。この粒子の加速に衝撃波を利用する訳です。このような衝撃圧縮では、熱力学的にはエントロピーが増加する断熱圧縮プロセスになり通常の断熱圧縮より大きな温度上昇が伴います。従って、衝撃圧縮は、瞬間的な超圧力と超高温を同時に発生するという大変ユニークな極限状態を作り出します。当研究所では地球の中心の圧力(360万気圧)を越える圧力を実現しています。

比較的低い圧力場では物質は弾性的に振舞い、圧力が増加すると塑性的になります。中間的な圧力場では弾塑性的な振舞いが見られます。強い衝撃圧下では流体的な振舞いで一軸的な圧縮にもかかわらず、静水圧的な圧縮になります。また圧力は流体力学的に決定することができ絶対的な物理量の圧力が算出でき、超高压下での圧力キャリブレーションに実際利用されていることはあまり知られていませんが、大変重要な事柄です。

では衝撃圧縮ではどんなことができるのでしょうか。特徴は図に示されていますが、まず時間的

制約があります。衝撃波をどのように発生させるかに依りますが、1マイクロ秒程度までで現象は終わってしまいます。この瞬間的な時間内にダイヤモンドをつくることも、また物質を融解させることも、あるいは温度や圧力を測定し、圧縮状態下にある物質の密度を決定し圧縮曲線を描き相転移を検出したり、低压相や高压相の体積弾性率やその圧力依存率を評価したりできます。自然界でも衝突クレータや隕石中に含まれる高压鉱物の存在や衝撃変成などから、衝撃圧縮が普遍的な現象であり、宇宙惑星科学にとっても衝撃の効果は大変興味のあるところなのです。

実験装置としては、火薬銃、二段式軽ガス銃やレーザーガンなどが稼動していて、超高速衝突により固体中に衝撃波を発生させ、5万気圧から1000万気圧程度までの超高压力の世界をみることができます。



衝撃圧縮の特徴

# 理想の圧力を求めて

## ヘリウム圧力媒体



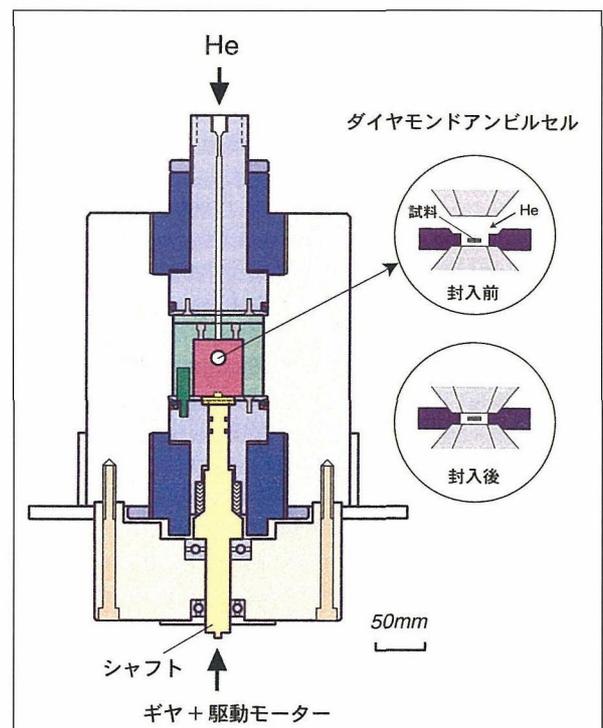
超高压カステーション  
主任研究官 竹村謙一

ヘリウムは11.5万気圧の圧力で室温で固体になります。固体ヘリウムはやわらかい結晶で、その中におかれた物質はどの方向からも均等な圧力を受け、ほぼ静水圧状態が実現されます。ヘリウムを圧力媒体とすることで10万気圧を越える圧力領域でも理想的な圧力環境が作られるようになりました。

低温や高温実験で試料の温度を一定にすることが大切のように、高压実験でも圧力を一定にすることは重要です。さらに高压実験ではどの方向からも等しい力が試料に加わることで、すなわち静水圧を作ることが望まれます。非静水圧状態では試料が不均一に変形し、純粋な圧縮の効果を調べるのがむずかしいためです。理想的な圧力伝達媒体として古くからガス圧縮装置で使われてきたのがヘリウムです。ヘリウムは室温で圧縮すると気体から流体状態を経て、11.5万気圧で結晶化しますが、ヘリウム結晶はやわらかく固体状態でもほぼ静水圧性が保たれます。しかし通常のガス圧縮装置では圧力発生限界（約1.5万気圧）以上の圧力でヘリウムを使うことはできませんでした。

一方、100万気圧以上の圧力を発生できるダイヤモンドアンビルセルにガスを圧力媒体として封入する技術がフランスとアメリカで開発されました。2000気圧の高压ガスを満たした高压容器の中でダイヤモンドアンビルセルにガスを閉じこめる方法です。しかし日本では高压ガスの規制が厳しく、このような装置を作ることは容易ではありませんでした。特に1000気圧以上の高压ガス装置は通産大臣の特別認可を受けなければなりません。私たちは数年前からこの認可を得ることに取り組み、日本で初めて図に示すような高压ガス充填装置の認可を受けました。この装置は国内で広く使われている無機材研型ダイヤモンドアンビルセル

のために独自にデザインしたものです。上部配管から高压ガスを容器に導き、シャフトを遠隔操作で回転してダイヤモンドアンビルセル(図中赤色)に高压ガスを閉じこめます。封入後に残った高压ガスを放出してダイヤモンドアンビルセルを取り出します。私たちはヘリウムを圧力媒体にして亜鉛の高压粉末線回折実験を行い、以前に報告した結晶構造の異常が純静水圧力下では消滅することを見いだしました。信頼性の高い高压実験データをとることは固体物理学理論の検証を行う上で大変重要です。この装置はヘリウムのほかにアルゴン、水素、窒素などのガスも扱うことができ今後の活躍が期待されます。



高压ガス充填装置

# 「二つの水へ」



独立研究官 三島 修

## 液体(乱れた構造)の多形

私たちは、水が圧力や温度で変化する様子を研究しています。液体の水は、低密度の水と高密度の水の二つが混じり合ったもので、低温高圧下でこれらが分離すると考えています。

水は重要な物質にもかかわらず、私たちは水を理解していません。例えば、小学校で教わる「水の密度が4℃で極大になる現象」を未だに説明できないでいます。つまり、こおり水のコップの底の水温が0℃でなく4℃である謎はまだ解けていないのです。

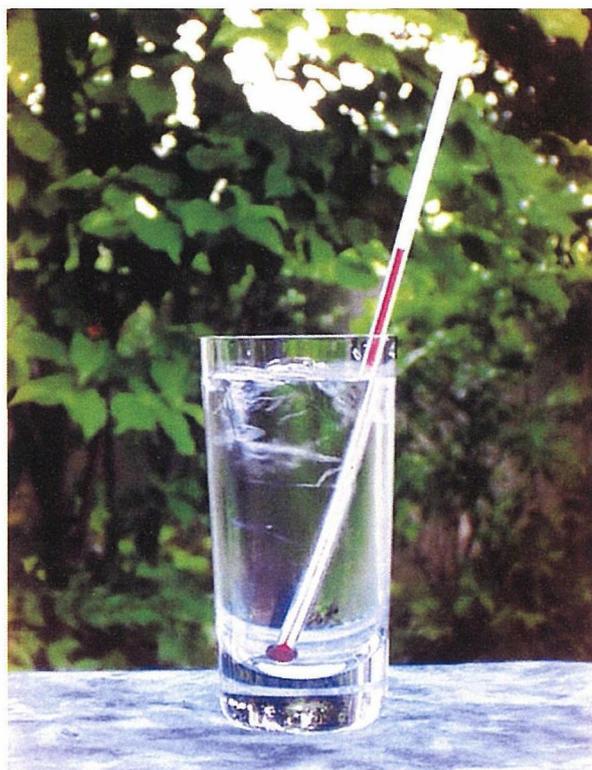
なぜ分からないのか？一つには、水は0℃以下で結晶になりやすく、低温の液体の水を調べることが難しいためです。したがって、水の密度が低温でどのようになるのか分かっていません。次に、水は複雑な液体だからです。これまでの液体論では、水の謎を説明できません。また、コンピュータで水をシミュレーションするにしても、コンピュータの作り出す水は自然の水とは異なります。

今までは、液体の水は一つしかないと思込んていましたが、私たちは二つの水を考えることにより、この謎を解こうとしています。水蒸気と液体の水の密度が違っているように、私たちの水は低温高圧下で、密度が20%以上違う二つの液体《低密度の水と高密度の水》に分離すると考えています。この考え方だと、4℃以下で水の体積が増えるのは、高密度の水から低密度の水に移り変わっていくためと考えられ、水の多くの謎を統一的に理解できます。

今のところ、二つの水による説明が正しいかどうか、はっきりしていません。しかし、これまでの液体論の発展、最近の水の計算機シミュレーション、そして、工夫を凝らした水と氷の低温実験は、二つの水の存在を暗示しています。私たちは、低温で行った高圧実験から、二つの水の存在とその

分離をとらえたかもしれない、そして、この理論が正しいのだろう、と考えています。

結晶にいろいろな構造があるように、液体にも乱れた構造がいろいろあるのです。水では、水素結合のために、異なる二つの乱れた液体構造ができると考えられています。一般に、物質の構成要素の間のポテンシャルが複雑であれば、その物質は二つ以上の乱れた構造を持つ可能性があります。最近、燐(りん)にも二つの異なる液体状態があり、一方から一方へ不連続に変化すると報告されました。私たちの水の研究は、複雑な液体の一般論に発展していく可能性を秘めています。



こおり水の入ったコップ。温度計は約4℃を示す。

# 高温高压容器内の物質変化の様子を覗く

放射光X線を使ったその場観察



日本原子力研究所放射光利用研究部  
副主任研究員 内海 渉

非常に強いX線を含む放射光を使って、高温高压条件下にある物質の様子を直接観察するための装置が、兵庫県にあるSPring-8という研究所に設置されています。この装置は、25万気圧、2000℃にいたる高温高压状態を安定して発生でき、高压容器の中に置かれた物質の結晶構造や化学反応の様子をリアルタイムで、観測することができます。

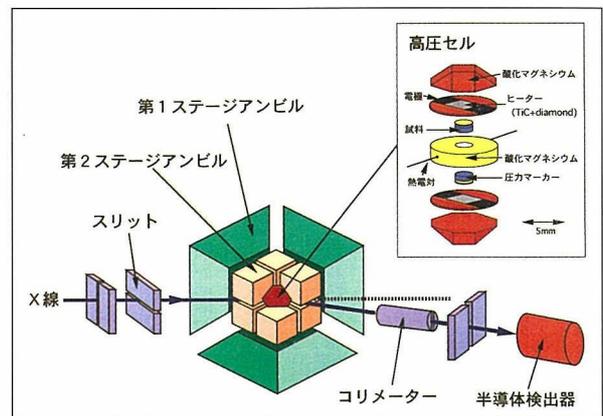
兵庫県播磨科学公園都市内に、SPring-8（スプリングエイト）があります。ここでは、周長1.4 kmの円形の軌道に沿って電子を高速で周回させ、その軌道の接線方向に、放射光と呼ばれる非常に高輝度かつ高エネルギーのX線を発生することができます。物理、化学、生物、医学、地球科学などさまざまな分野の多くの研究者が集まって、放射光利用研究が進められています。この放射光ビームの取り出し口のひとつに、大型高温高压発生装置が設置されています。大型プレスを用いた高温高压装置では、一般に試料は頑丈な高压容器や固体圧力媒体物質に囲まれており、中を直接覗くことが困難ですが、放射光の強力X線を利用すれば、高压容器内の試料の様子を観察することができるのです。

図は、6-8式マルチアンビル型高压装置とよばれるこの装置の概念図です。超合金製の8個の立方体形状のアンビルによって、正八面体形状の圧力媒体が加圧されます。このアンビル群が最大1500トンの荷重をかけることのできる大型プレスに搭載され、最大25万気圧、2000℃程度の高温高压が発生できます。放射光X線は、アンビルの水平面内の隙間を通して、圧力媒体に達します。圧力媒体は、通常パイロフィライトや酸化マグネシウムによって作られています。放射光は、これらの物質を透過するに十分な強度を持っているの

で、容易に圧力セル内の試料に到達し、回折されたX線を反対側の検出器で測定することにより、試料物質の結晶構造変化や化学反応に関する情報を得ることができます。また、レントゲン写真の要領で、試料の影をカメラで見ることもできます。

この装置を用いて、高温高压下の物質の様子をその場観察できることで、1) 高温高压下で起きている現象がリアルタイムで観測でき、反応プロセスや相転移のカイネティクスなどの情報が得られる。2) 脱圧すると可逆的に戻ってしまうような現象についても、直接調べることができる。3) 標準物質を利用して、高温下での圧力値が精密に求まる。などの大きな利点があります。

この装置は、共同利用の装置として一般に開放されており、地球内部物質の圧力誘起構造相転移、ダイヤモンド合成プロセスのその場観察、液体の構造の決定、粘性測定などに活発に利用されています。



6-8式マルチアンビル型高压装置の中心部

## 無機材質研究所に滞在して



M. D. Shaji Kumar

はじめに、このように私の研究のこと、日本での滞在の印象を書く機会を与えていただいたことに感謝します。これも、私を招聘していただいた科学技術振興事業団・戦略的基礎研究推進事業制度によるプロジェクト「超高压プロセスによる天然ダイヤモンド単結晶・多結晶の成因解明に関する研究」のおかげで、大変感謝しています。私は、このプロジェクトのため、いま当研究所超高压ステーションで研究を行っています。

私は南インドのKeralaという小さな州に生まれました。Kerala大学を卒業し、修士、博士号はMadrasにあるAnna大学で取得しました。その後、ポスドクとして、Indira Gandhi Centre for Atomic ResearchおよびIndian Institute of Technologyで研究を行ってきました。そして、1998年10月、上記プロジェクトに参加するため来日しました。

日本へ来るまでは、いろいろ不安がありました。言葉の問題が日本での日常生活で一番大変だろうと思っていました。しかし、意外に簡単に馴染むことができ、すべて私が望んでいた以上でした。言葉以外に食事の問題もありました。しかし、このような心配も、忙しい仕事のためそれどころではありませんでした。また、日本の方々に親切にしてもらい、暖かい対応と、万事において協力的に接していただいたことも、日本での生活の不安を取り除いてくれました。食事に関しては、私は菜食主義ではなかったせいで、日本の食事に簡単に馴染むことができました。いまでは、寿司、天ぷら、そばは私の大好物です。日本人の友人たちから「日本に来てカルチャーショックはあったか？」と何度も聞かれることがありました。確かに、私は違う文化で育ってきましたが、私は、幸いにカルチャーショックで困ることは全くありませんでした。

私の研究課題はC—O—H組成の流体相からの

ダイヤモンドの合成です。この流体相は天然ダイヤモンドの生成機構と密接に関連しており、この研究は、天然ダイヤモンドがどのように生成したかを知る、重要なヒントを与えてくれることが期待されます。このプロジェクトの援助により、昨年夏には、ハワイで開かれた高圧力の国際会議、また、秋には福岡市で開かれた高圧討論会に出席する機会を得ました。これらの会議において、研究成果を発表することができ、また、多くの研究者との交流もできました。

いま滞在している研究室は活気ある雰囲気、設備も最高です。このような環境で研究できることは、私にとって極めて実りあるもので、大変喜んでいます。特に私を招聘していただいた赤石實総合研究官および山岡信夫特別研究官には、親切に研究指導していただき大変感謝しています。



1500トンプレスの前で筆者

◆ ニュース

■ 技術交流inつくば2000

平成12年1月21日、22日、エポカルつくばにおいて、「技術交流inつくば2000」が開催され、2日間で約1,500人の来場者があり盛大に行われた。

当研究所は、「新規な光触媒材料」のテーマに第8研究グループの研究成果を紹介した。



■ 話題

斉藤政務次官が視察

平成12年2月8日（火）、斉藤政務次官が当研究所を訪問され、生体活性人工骨合成装置（高温棟）及び単結晶育成装置（共同棟）を視察された。



■ 行事

平成12年度科学技術週間無機材質研究所公開

- 一般公開 平成12年4月20日（木）10：00～16：00
- 特別公開 平成12年4月22日（土）13：30～17：30

◆ 編集後記

プレッシャーとかストレスという言葉は日常生活でよく耳にします。これらはたいていメンタル用語として用いられ、いやがられている言葉です。しかし、漢字で表すとそれぞれ圧力、応力となり、科学・技術の術語となって、いやなイメージもなくなってくるのではないのでしょうか。実際、ダイヤモンドの合成に高い圧力が利用されています。

今回は、この圧力を特集しました。当所では、1966年の開所以来、高圧力の研究の一つの大きな柱としており、現在では超高压ステーションという研究室を中心に、高圧力に関するいろいろな研究を進めています。その一端を紹介しました。また、意外なところでも超高压研究が行われている例として、最新の放射光施設であるSPring-8での超高压研究も紹介していただきました。  
(本特集号担当：神田久生)

むきざいNOW 発行日 平成12年3月1日 第180号  
編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所



〒305-0044  
茨城県つくば市並木1丁目1番 TEL.0298-51-3363  
FAX.0298-55-2142  
ホームページ <http://www.nirim.go.jp>