

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760016

研究課題名(和文) 高温高压合成条件の最適化のための新しい小型プレス開発

研究課題名(英文) Development of small-sized high-pressure apparatus for synthetic studies

研究代表者

齋藤 寛之 (SAITOH HIROYUKI)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・任期付研究員

研究者番号：20373243

研究成果の概要(和文)：低温高压実験用に開発された装置をもとに、4 GPa, 500 °Cの高温高压発生が可能な小型高温高压発生装置を開発した。4.5 GPa で高压セルをクランプした状態で、300°Cまでの加熱による圧力減少は観察されなかった。本装置を用いて、エネルギー分散および角度分散法による高温高压放射光その場観察が可能になった。

研究成果の概要(英文)：High pressure and high temperature conditions of 4 GPa and 500 °C were generated using a small-sized cubic-type multi-anvil apparatus, which was originally developed for high-pressure and low-temperature experiments. The drop in pressure was negligible as the temperature was increased from room temperature to 300 °C at 4.5 GPa under the condition when the press was clamped. X-ray diffraction profiles were obtained *in situ* at high-pressure and high-temperature conditions both in the energy dispersive mode and in the angle dispersive mode using the apparatus.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学 工学基礎・応用物性 結晶工学

キーワード：高温高压合成, 放射光その場観察

1. 研究開始当初の背景

1 軸の油圧による加圧機構と、それに接続された2個の金型および独立した4個のくさび形金属ブロックからなるDIA型プレス(図1)は1960年代に開発され、現在では高压力下での物性科学、材料合成、地球科学などの分野で欠かすことのできない装置である¹。DIA型装

置の金型およびくさび形金属ブロックの先端にはタングステンカーバイド製のアンビルと呼ばれる6個のピストンが装着されており、これらが立方体形状の圧力セルをほぼ等方的に押し込むことにより、試料を静水圧に近い状態で安定に加圧することができる。

試料のまわりが圧力発生のためのセルパーツや大型の装置で囲われているDIA型装置を用

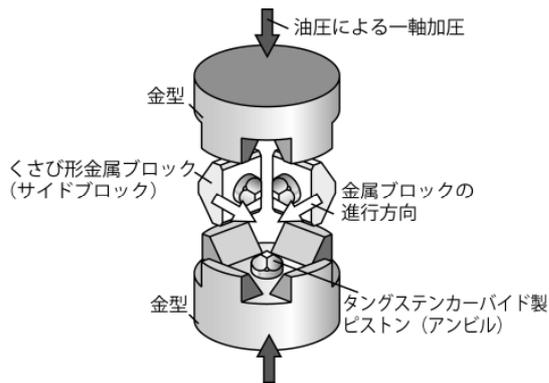


図 1. DIA 型プレスの模式図。くさび形金属ブロック 4 個のうち、手前側 2 個は省略してある。

いた高圧実験では、物性測定の手法は大幅に限られてしまう。しかし透過能力の高い放射光の白色 X 線とエネルギー分散型の SSD 検出器、および DIA 型装置を組み合わせた、粉末 X 線回折法によるその場観察システムは、高温高圧下の物性測定にきわめて有効である。

DIA 型プレスと放射光を組み合わせたエネルギー分散型のその場観察システムでは、試料が一樣な粉末の場合には有効である一方で、試料が粒成長を起こしビームサイズに対して結晶粒サイズが大きく成長すると測定が困難になるという問題点がある。DIA 型プレスによる放射光その場観察の模式図を図 2 に示す。図左上のエネルギー分散法が従来のシステムである。図からも分かるように SSD 検出器で測定可能な領域は、タングステンカーバイドのアンビルでふさがれてしまい、ごくわずかである。試料が粒成長をおこしデバイリングが一樣でなくなり、この測定範囲から外れてしまうと、試料の構造があたかも変化したように見誤ってしまう。

近年著者らのグループでは、X 線に対して透明な立方晶窒化ホウ素(cBN)のアンビルと単色放射光 X 線を用いることで、広い逆格子空間の測定に成功し、粒成長した試料の高温高圧その場観察実験を行った²。図 2 右上の角度分散法がこの装置の模式図を示している。ただしこの手法では高圧装置すなわち試料は固定されているために、測定を行った時に偶然エバルト球上にある逆格子点のみしか測定することはできな

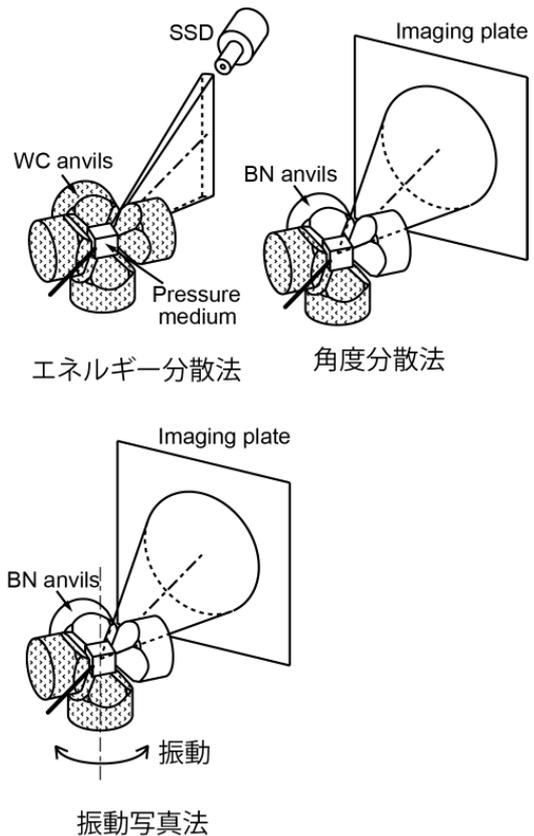


図 2. エネルギー分散法、角度分散法および振動写真法によるその場観察実験の模式図

い。従ってこの方法においても測定できる試料の結晶粒の大きさには制限が出てくる。

2. 研究の目的

常圧での実験との比較で考えれば、試料の揺動が単結晶のような結晶粒が大きな試料に有効である(図 2 下)ことが分かる。しかしながら従来の高圧装置はきわめて大型であるために一部の限られたエネルギー分散型の高圧装置が大がかりな揺動機構を備える³のみであった。従来の DIA 型装置の金型および本体は強度面でかなりの安全マージンを取って設計されている。近年上床ら⁴は極低温高圧実験用の超小型 DIA 型プレスの開発に成功した。本研究では上床らにより開発された小型プレスをベースに、cBN を用いた角度分散型 X 線回折法による高温高圧その場観察を可能にする高圧装置の開発を目指した。

3. 研究の方法

本研究で開発した高温高圧装置の模式図を図3に示す。装置は前述のように上床らによって開発された高圧装置とほぼ同型である。ガイドブロックには、放射光 X 線回折その場観察実験のため、窓が切削してある。また 6 個の加圧用超硬(WC)製ピストン(=アンビル)のうち 1 個は cBN 製のものに置き換えてある。それを保持するサイドブロックには X 線用の窓が切削されている。これらの窓と cBN の組み合わせで、水平方向に $0\sim 10^\circ$ 、垂直方向に $\pm 15^\circ$ の範囲で X 線回折像が測定可能になっている。40 KeV の単色 X 線を入射光として用いた場合、 1.2 \AA までの面間隔の回折線を記録できる。

プレスの性能を評価するために、室温で圧力マーカの加圧を行い、加えられた荷重と発生圧力値の関係を決定した。ここでは NaCl を圧力マーカとして用いた。この圧力発生へのテストでは NaCl の格子定数をエネルギー分散法の粉末 X 線回折法により測定し、得られた格子体積から圧力値を決定した⁵。

次に 30 ton の荷重を加えた状態で、クランプねじを締め込んだのちに荷重を解放し(セルのクランプ)、試料の加熱を行った。室温での加圧の際と同様に、NaCl の格子体積から高温高圧下での圧力値を決定した。温度は Pt/Pt-Rh 熱電対により決定した。

パームキュービックプレスは小型であるため、通常の DIA 型プレスの実験でグラファイトヒータを使用する際に用いる大電流ケーブルを取り回すことが困難である。ここではグラファイトに比べ高抵抗である EBN をヒータ材として用いることで、低電流での高温発生を行った。上下ガイドブロックとクランプセル間の絶縁のために、ガラスエポキシのシート(厚さ 0.2 mm)を使用した。試料位置の温度に対する金型の温度を測定するために熱電対を金型側面にも貼り付け測温した。試料部の温度が 250°C になるまで、金型部の温度を測定しながら加熱を行い、クランプされた状態での圧力変化を測定した。

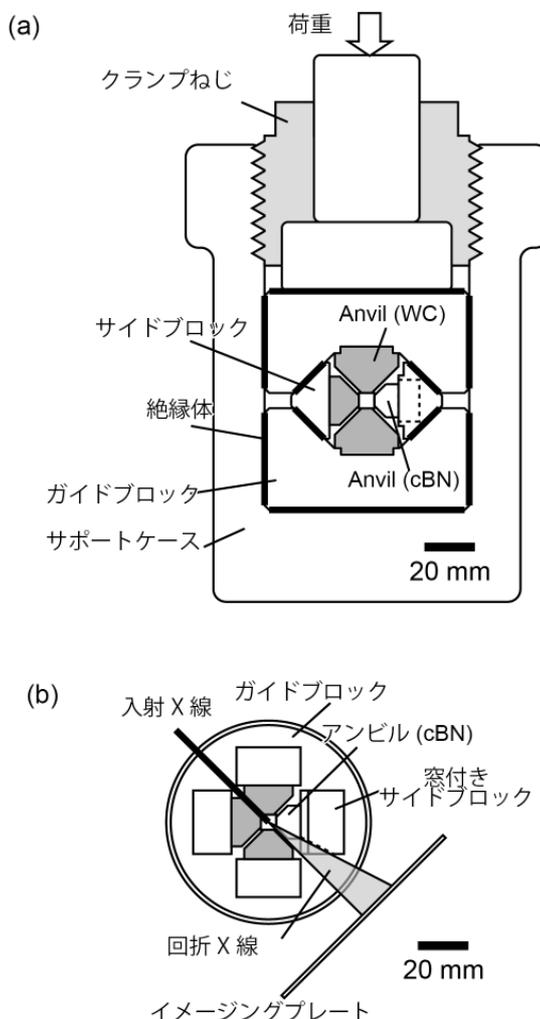


図 3. 小型プレスの模式図。(a)プレス全体の上面図。(b)ガイドブロックの上面図。

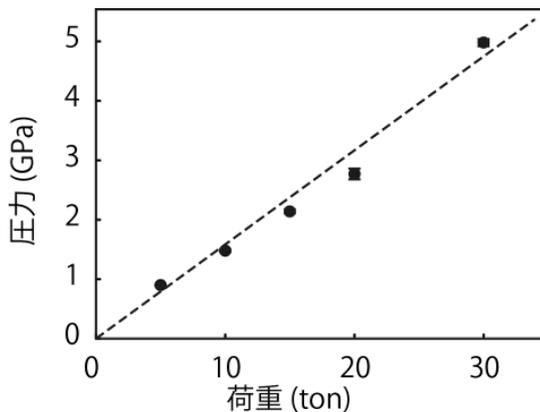


図 4. 室温における荷重と発生圧力の関係。セルのクランプは行っていない。

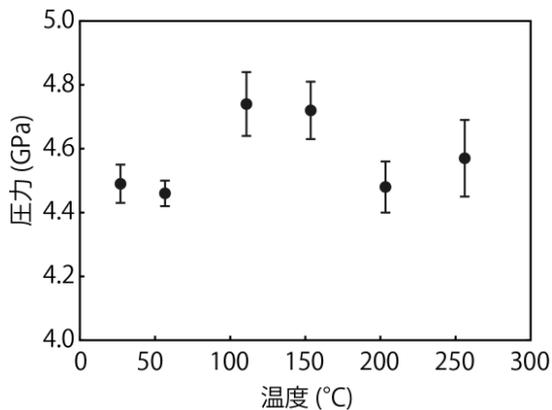


図 5. 30 トンの荷重を加えた状態でクランプした時の温度と圧力の関係

高温高圧下で粒成長した試料からの 2 次元回折パターンを測定することを目的として、4 GPa、500 °C の高温高圧条件下で純アルミニウム試料の放射光その場観察を行った。測定は 40 keV の単色 X 線を入射光として角度分散法で行った。室温で試料に 30 ton 加えた後にセルをクランプし、その後試料の加熱を行った。

4. 研究成果

室温で圧力マーカを加圧した際の加えた荷重と圧力の関係を図 4 に示す。圧力値は油圧で加圧を加えた状態(クランプしていない状態)で測定された値である。30 ton の荷重で 5 GPa の高圧が発生している。ここで得られた荷重に対する圧力の発生効率、SPring-8 BL14B1 に導入されている 180 ton プレスを用いた場合の発生効率に対して約 50% 効率が高い。これはサイドブロックとガイドブロックの接触面積がパーマキュービックセルの場合小さく、摩擦の影響が小さくなっているためと推察される。

次にパーマキュービックセルを 30 ton でクランプした状態で加熱を行った際の圧力変化を図 5 に示す。金型が小型であるために、金型の加熱変形による高温下での圧力低下が予想されたが、今回測定した温度圧力領域では圧力低下はほとんど起きなかった。なお試料位置を 250°C まで加熱した際の金型の温度は約 40°C 程度であった。この実験結果から、本システムにより最低でも約 500°C 程度までの加熱実験が可能であることが明らかになった。

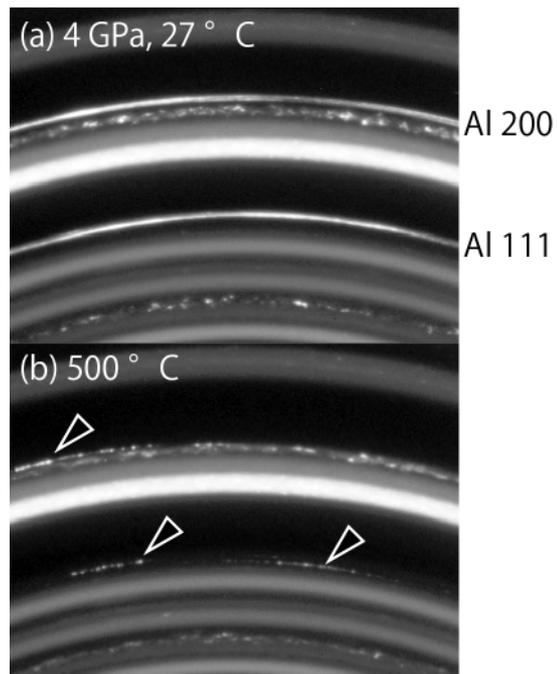


図 6. 4 GPa、27°C および 500°C におけるアルミニウムの X 線回折像。加熱前は一様なデバイリングが現れているが、加熱後には固相粒成長によって、スポット状の回折点(図中矢印)に変化していることが分かる。

以上の加圧・加熱テストによって得られた知見をもとに、角度分散法による高温高圧その場観察実験を行った。得られた純アルミニウム試料の 4 GPa における室温および 500 °C での回折像の一部を拡大したものを図 6 に示す。図 6(a) は加熱前に測定した回折像の一部を拡大したもので、アルミニウムからの 111、200 反射にくわえて、圧力媒体や試料容器、ヒータ材などからの回折が現れている。

図 6(b) は試料を 500°C に加熱した直後に測定された回折図である。室温では一様なデバイリング状であったアルミニウムからの回折線が、アルミニウムの固相粒成長により、スポット状に変化している様子が見て取れる。回収試料の分析の結果、このときアルミニウム金属の結晶粒径は 10 μm 程度になっていたことが分かった。

以上のようにしてパーマキュービックセルを用いた高温高圧発生と、エネルギー分散ならびに角度分散 X 線回折による高温高圧その場観察に

成功した。今後は二次元回折像からの結晶粒径の半定量的な見積り手法の確立と、揺動システムを組み合わせたその場観察実験を行い、パームキュービックセルをもちいた高温高压その場観察技術の確立を目指す。その後、本装置を用いた高温高压合成研究を進める予定である。

(参考文献)

- ¹ 高压力の科学と技術 特集 マルチアンビル型 高压装置の進展 **14**, (2004).
- ² T. Hattori, H. Saitoh, et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 255504 (2006).
- ³ T. Katsura et al., Phys. Earth Planet. Inter. **143-144**, 497 (2004).
- ⁴ 上床 et al., 高压力の科学と技術, **18**, 233 (2008).
- ⁵ D. L. Decker, J. Appl. Phys. **42**, 3239 (1971).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① H. Saitoh, J. Abe, High pressure and high temperature generation using small-sized cubic-type multi-anvil apparatus, High Pressure Research, 査読あり, (受理)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 齋藤寛之, 阿部淳, 片山芳則, パームキュービックプレスを用いた高温高压実験, 第 51 回高压討論会, 2010/10/21, 仙台

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 寛之 (SAITOH HIROYUKI)
独立行政法人 日本原子力研究開発機構
量子ビーム応用研究部門・任期付職員
研究者番号: 20373243

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし