

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 14 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630287

研究課題名(和文) ベルト型高圧装置による圧力発生領域の拡大と高密度物質の創製

研究課題名(英文) Extension of a capability of pressure and temperature generation for belt type apparatus and its application for material science

研究代表者

谷口 尚 (Taniguchi, Takashi)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・グループリーダー

研究者番号：80354413

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ベルト型高圧発生装置の圧力発生領域を拡大し、新たな機能の発現、制御に向けた新物質・材料の合成環境の拡張を目的とした。アンビル直上にテーパ状のWC製増圧板を配置することで、室温下で20GPaまでの圧力発生、高温下では1200℃、12GPa迄の圧力発生を行った。シリンダー内径を32mmから44mmの大型装置に拡張し、当該圧力・温度領域を実際の合成実験に供すると共に、増圧板の寸法、材質(超硬合金粒子の粒径、バインダー組成)の差異が及ぼす影響を明らかにした。実際の高圧合成実験に供し、wBN結晶の合成と光物性評価、ミュオン・スピン回転法評価の為にステショバイト結晶の合成を行った。

研究成果の概要(英文)：Extension of a capability of pressure and temperature generation for belt type apparatus is beneficial for materials science. By using taper shape pressure amplifier on a top of anvils, experiments at 20GPa/room temperature and 12GP/1200℃ could be carried out. Effects of a size of cylinder core and parameter for the pressure amplifier were also studied. For the practical use, synthesis of wurtzite type boron nitride crystal for its optical characterization and stishovite crystals for muon-spin study were carried out by using the developed high pressure apparatus.

研究分野：高圧下の物質・材料合成

キーワード：高圧・高温発生 ベルト型高圧装置 超硬合金 高圧下結晶合成

1. 研究開始当初の背景

工業用ダイヤモンド等の合成で活用されているベルト型高圧装置は、大容量の試料空間で長時間の安定な高温、高圧発生が可能な装置として特徴付けられる。ベルト型装置は、アンビルとシリンダーの形状に曲率を持たせて対向させることで加圧下でアンビル表面に作用する応力を分散させ、アンビルの破壊を回避している。また、シリンダーコアは大型ケース内に加圧充填されることで内部に予加圧状態を実現し、試料加圧時の引っ張り応力に耐える構成となっている。これによりベルト型装置は工業用ダイヤモンドの合成に必要な 5GPa(1GPa=1 万気圧)領域の高圧合成環境を達成している。

提案者は、現所属機関の前進である無機材料研究所当時より当該ベルト装置の開発に参画しており、これまでに 10GPa、2000°C 程度迄の高圧、高温発生の定常化を進め、高品位のダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素(cBN)焼結体を初めとした多様な物質・材料の高圧合成環境を開発してきた(山岡信夫、他 圧力技術, **30**,15(1992). 赤石 實、他、高圧力の科学と技術,**13**,358,(2003))。また、10GPa を超える圧力領域では通常黒鉛ヒーターがダイヤモンドに転換するため、TiC-ダイヤモンド複合焼結体製のヒーターの開発にも携わってきた(T.Taniguchi, et.al, Rev.Sci.Instrum., **75**,1959(2004))。

2. 研究の目的

提案者はこれ迄に 10GPa,2000°C 領域迄の高圧合成実験の定常化後、更なる高圧力発生に挑んできた。しかし、10GPa 以上の高圧実験では、室温下で 12GPa 迄の圧力発生が確認できたものの、上下アンビルの破壊に遭遇した。ベルト型高圧装置ではアンビルへの負荷は発生圧力の増大に伴い確実に増大する。そこで、アンビル直上に円錐台(テーパー)形状の超硬合金製増圧板を配置したところ、室温下で 15GPa 付近迄の圧力発生に

成功した。試料部分に作用する圧力を円錐台上下面の面積比の割合で緩和することでアンビルへの負荷低減に成功したことになり、これを更に発展させたい。

本課題では、ベルト型高圧装置内に超硬合金製増圧板を配置する、新たな圧力発生コンセプトを導入して、20GPa、2000°C 領域までの高圧、高温発生プロセスの確立に挑むことを目的とした。

3. 研究の方法

ベルト型高圧発生装置の圧力発生限界はアンビルとシリンダー部材の破壊により支配される。シリンダーコアの破壊は加圧部分の試料長さとしリンダー内径を制御することにより回避が可能である。他方、アンビルの破壊は発生圧力の増大に伴い不可避となるが、アンビル直上にテーパー状の増圧板を配置することによりその破壊を回避できることが新たに見出された。この指導原理に基づいて室温下で 15GPa までの圧力発生が、高温下では 700°C,12GPa 迄の圧力発生に成功した。更なる圧力、温度発生を進める上で問題として顕在しているのが、高温下における試料部分の圧力緩和であり、これを解消するために圧力伝達物質を含めた試料構成の最適化をはかる必要がある。また、室温下における圧力発生限界の評価は未踏であり、テーパー状増圧板の材質・形状の最適化と発生可能な圧力の相関を明らかにすることで、到達可能な圧力に対する予見が得られる。更に、シリンダー内径の大型化を図ることにより、より高い圧力の発生が期待できる。これらの取り組みによりテーパー状の超硬合金製増圧板を用いたベルト型高圧発生装置の圧力、温度発生への理解をすすめ、12~20GPa 領域に於いて 1500~2000°C の圧力、温度を安定に発生するための技術を確立し、新規高密度物質の創製と新たな機能発現を目指す。

4. 研究成果

12GPa・1000°Cの圧力・温度領域を実際の合成実験に供すると共に、増圧板の寸法、材質(超硬合金粒子の粒径、バインダー組成)の差異、シリンダー口径が及ぼす影響を明らかにした。図1に2種類のシリンダー口径(32mmと44mm)に用いた試料構成の断面図を示す。

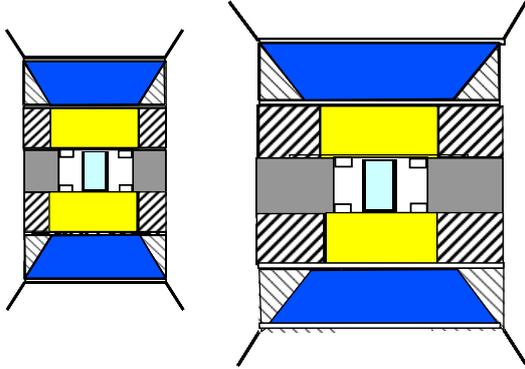


図1 テーパー形状増圧板を使用した試料構成の断面図

超硬合金(WC)製増圧板の特性は微粒系素材の特性が優れており、3回程度の再利用が可能であるが、圧力発生効率自体には大きな差は見出されていない。増圧板の傾斜角は45°と60°の場合、後者では端面への応力集中により切り欠きが認められた。圧力伝達物質には、パイロフィライト製リングの中心部に塩化セシウム成形体をスチール製リングと共に配し、中心部にTiC-ダイヤモンド製チューブヒーターを挿入する構成とした。テーパー状の増圧板を用いると、加熱時に応力緩和が認められる。この際の緩和を低減するために圧力伝達物質として、パイロフィライト(生材)、焼成パイロフィライト(800°Cで熱処理)、MgO焼結体を試験したが、焼成パイロフィライトによる応力緩和が最も少なかった。室温17GPaまで加圧した後に、加熱すると1200°C程度で12GPa程度までの応力緩和となった。

圧力発生をシリンダー内径32mmから44mmの大型装置に拡張し、増圧板を用いた圧力発生、高温発生実験を行った。大型装置ではより高加重での加圧が可能であるため、

油圧/発生圧力の校正関係を15GPaから20GPaまで外挿して室温下での加圧実験に成功した。しかし、約20GPa領域で加熱中にアンビルが破壊した。室温18GPa領域での加熱実験に切り替えたところ、数回の合成実験の後、アンビル部材の遅れ破壊に遭遇した。

高圧合成実験では、あらかじめ高圧合成した辺長1mm程度の六方晶窒化ホウ素(hBN)単結晶を塩化セシウム製圧力媒体に充填し、17GPa・室温～12GPa・800°C領域まで加圧し、ウルツ鉱型窒化ホウ素(wBN)に転換した。これまでhBNがwBNに相転換することは知られているが、wBNは準安定相であるために大型の結晶が得られた例はない。今回、比較的大型のhBN単結晶からの無拡散型の転換により自形を維持したwBN結晶が得られた。単結晶構造解析に耐えるほどの結晶子サイズは維持されず、多結晶体の様相を呈しているが、光物性評価によりwBN結晶のバンド端近傍の発光、光吸収特性を初めて明らかにした。

10-12GPa領域の高温実験において、大型装置を用いることで、高圧相試料の大量合成が可能となった。そこでステショバイトを0.5g程度合成し、ミュウオン・スピン回転法による評価用試料として供した。岩石を構成する珪酸塩鉱物中の水素の状態を明らかにし、地球内部の水素循環メカニズム解明へ寄与することができた。

以上、ベルト型高圧装置にテーパー形状の超硬合金製増圧板を搭載して室温・20GPa、高温では1200°C・12GPaまでの高温、高圧実験を行った。現状の圧力媒体開発の試行錯誤では、高温度下で応力緩和是正のための最適化が引き続き課題であり、当初の目的であった20GPa,2000°Cへの到達は叶わなかった。

シリンダーコア内径の大型化による試料空間拡大のメリットは大きいですが、大型化したアンビル部材の強度不足を示唆する結果が得られた。超硬合金部材は大型化により特性が劣

化する傾向があり、更なる高圧力、温度の発生においては、大型のアンビル部材の品質維持への検討が必要である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1. N.Funamori, K.M.Kojima, D.Wakabayashi, T.Sato, T.Taniguchi, N.Nishiyama, T.Irifune, D.Tomono, T.Matsuzaki, M.Miyazaki, M.Hiraishi, A.Koda & R.Kadono “Muonium in Stishovite: Implications for the Possible Existence of Neutral Atomic Hydrogen in the Earth’s Deep Mantle” Scientific Reports **5**,8437, (2015). DOI: 10.1038/srep08437 (査読有)
2. M. Miyakawa and T. Taniguchi “Homogeneous heating of a sample space by a modified heating assembly in a belt-type high pressure apparatus” Rev.Sci. Instrum., **85**, 25101(2015). DOI : 10.1063/1.4906818 (査読有)
3. N. Nishiyama, F. Wakai, H. Ofuji, Y. Tomemori, H. MURATA, T. Taniguchi, M. Matsushita, M. Takahashi, E. Kulik, K. Yoshida, K. Wada, J. Bendnarick, T.Irifune “Fracture-induced amorphization of polycrystalline SiO₂ stishovite: a potential platform for toughening in ceramics” Scientific Reports **4**,6558 (2014). DOI: 10.1038/srep06558 (査読有)
4. T. Taniguchi “Synthesis and Properties of Single Crystalline cBN and Its Sintered Body” COMPREHENSIVE HARD MATERIALS **3**, 587 (2014). (査読有)
5. V.L.Solozhenko, V.Z.Turkevich, O.O.Kurakevych, D.V.Turkevich, and T.Taniguchi “Phase Equilibria in the

B-BN-B₂O₃ System at 5 GPa”

J.Phys.Chem., **C117** 18642-7(2013).

DOI: 10.1021/jp407407t (査読有)

6. S.A.Hunt, A.Lindsay-Scott, I.G.Wood, T.Taniguchi ” The P-V-T equation of state of CaPtO₃ post-perovskite” Phys Chem Minerals **40**, 73 (2013). DOI: 10.1007/s00269-012-0548-2 (査読有)

[学会発表] (計 8 件)

1. T.Taniguchi ” Impurity control of 2D- / 3D- Boron Nitride crystals and their functionalization” ISNT2014 (招待講演) 2014年08月31日～2014年09月05日 Wildbad Kreith Germany
2. T.Taniguchi “High pressure synthesis of BN and BCN crystals and their functionalization” IUCR2014 International Union of Crystallography (招待講演) 2014年08月05日～2014年08月12日 モントリオール カナダ
3. T. Taniguchi “Synthesis of high purity hBN single crystals by using solvent growth process” 5th International Conf on Recent Progress in Graphene Res (招待講演) 2013年09月04日 東京工業大学.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

谷口 尚 (Taniguchi Takashi)

独立行政法人

物質・材料研究機構

先端材料プロセスユニット グループリー

ダー 研究者番号 : 80354413