

試料容積増大と安定した高温高压発生を両立した 対向アンビル型高温高压発生装置の開発

後藤 弘匡^{*1}、八木健彦^{*1}

^{*1} 東京大学物性研究所

1. はじめに

著者等はドリッカマー型高压発生装置を使った高温高压実験技術の開発を行ってきており、これまでに金属-非金属複合ガスケットの開発、アンビル先端径やサンプル周辺部のセルアSEMBリの改良、その他各種パーツの寸法や形状の最適化等を進める事でブローアウトの発生を激減させ、約 1700K-48GPa 程度までの条件で極めて安定した高温高压実験を行う事が可能な小型の装置の開発に成功した[1]-[3]。しかし、従来のセルデザインで確保できる試料体積は 0.02mm³ 程度しかなく、この装置の「一回の実験で回収可能なサンプルの体積が小さい」という問題点はまだ残ったままであった。本報告では、従来型の装置が有している小型で扱い易いという利点を損なう事無くサンプル容積を増大させるための試みを行ったので、この内容を紹介する。

2. ドリッカマー型高压力発生装置

本研究で使用したドリッカマー型高压発生装置のパーツ構成を図 1 に示す。本装置は先端が細く加工された上下一對のアンビル、アンビルのテーパ部の隙間を埋めるパイロフィライトキャップ、試料を封入して圧力を封止するガスケット、及び、アンビルの側面支持用のシリンダーから構成されている。アンビルはタングステンカーバイド(TF05,フジロイ)、または、焼結ダイヤモンド (SYNDIE 15151, De Beers co. ltd.)製とし、先端径はφ3mm またはφ4.5mm とした。アンビルのテーパ面に被せるパイロフィライト製のキャップは、アンビルとシリンダーの内壁の隙間を埋めるだけでなく、アンビルにラテラルサポートを加え、テーパ部分が膨らんで割れてしまうのを防ぐ効果がある。シリンダーには X 線を通す穴が設けてあり、放射光施設において X 線その場観察実験が行えるようになっている。試料等を封入するガスケットは、アンビルの先端が当たる中心部分が MgO-CoO や ZrO₂ の半焼結体

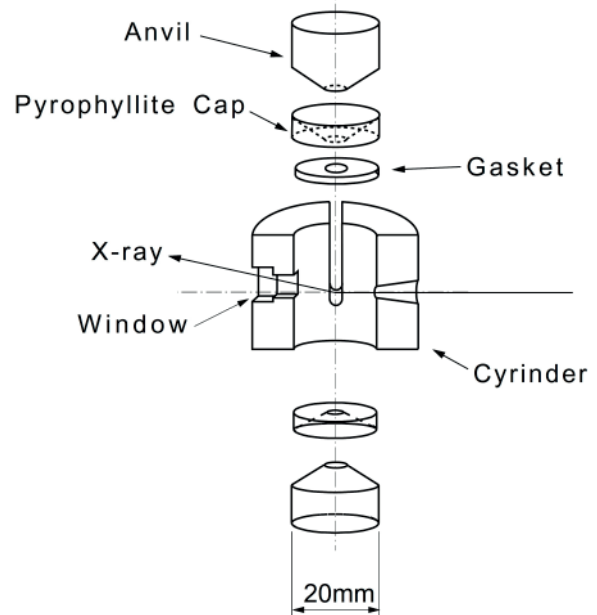


図 1 ドリッカマー型高压力発生装置のパーツ構成

で、その外側に Al 合金(A7075)製の穴あき円板をはめ込んだ複合構造となっている。加圧時、アンビル先端に押されて内側の半焼結体円板が半径方向に広がろうとする変形を外側の Al 合金円板が抑える事で圧力を封止する仕組みになっている。高温高压実験用セルは、この複合ガスケットの中心に空けられたφ0.6~2mm の穴の中に断熱材、サンプルカプセル、ヒーター等のパーツを下から順番に積み重ねて入れる事で組み立てる。ヒーター等の小さなパーツは、東大物性研・八木研究室に設置されている、Q スイッチ付き Nd:YAG レーザーと X-Y ステージを組み合わせたレーザー加工機を使用して作成した。X-Y ステージは、コンピュータ制御により 0.1 μm ステップで平面内を自由に動かす事ができるので、単純な穴だけでなく、多少複雑な形状のパーツであっても再現性良く、かつ、容易に作成する事ができる。

圧力発生は、油圧プレス装置を用いてアンビルに上下から荷重を加え、アンビルの先端でガスケット内に封入された試料を圧縮する事により行った。実験室内でおこなう高压実験の場合は、物性研八木研究室に設置してある CAPRICORN 500 トン油圧プレスを用い、放射光を用いたその場観察実験の時には、KEK-AR-NE7 ハッチに設置されている MAX-III 700 トン油圧プレスを使用して試料に圧力を加えた。

3. 高温高压実験結果

3.1 ディスクヒーターを用いた場合

まず、既報[1]で紹介した図2のようなセルアセンブリを用いて、ガスケットとサンプルカプセルの厚さを増やす事でサンプル体積を増大させる試みを行った。アンビル先端径は $\phi 3\text{mm}$ 、ガスケットの厚みは 0.8mm 、サンプルカプセルの内径と厚さは、それぞれ $\phi 0.2\text{mm}$ 、 0.4mm とした。高温高压実験は、KEKに設置されているMAX-III 700トン油圧プレスを用いて行い、加圧中におけるサンプル周辺の変形の様子を透過X線像で観察しながら実験を行った。サンプルはMgO(粉末)とAu(箔)である。加圧中におけるサンプル周辺部の透過X線写真を図3に示す。図3のAu箔の影の形から、加圧に伴ってサンプルカプセル中心部の方が外側よりも優先的に縮んでいく様子がわかる。このような不均一な変形が更に進むと、サンプルがサンプルカプセルの外側に押し出されてしまい、最悪の場合はブローアウトが生じる。このような不均一な変形が発生する傾向は、圧力発生効率を上げるためにアンビル先端を小さくするほど、また、サンプル体積を稼ぐためにガスケットを厚くするほど、顕著に現れるようになった。これらの結果から、ディスクヒーターを用いる従来のセルアセンブリでは、サンプルカプセルの厚さを増やすことによってサンプル体積を増やそうとしても、安定な高温高压実験は行えないと考えられる。

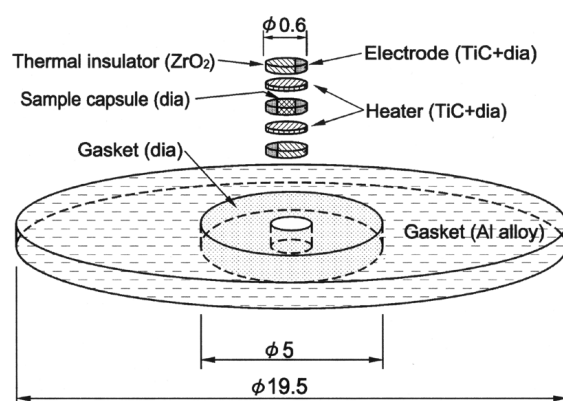


図2 ディスクヒーターを用いる場合のセルアセンブリの例

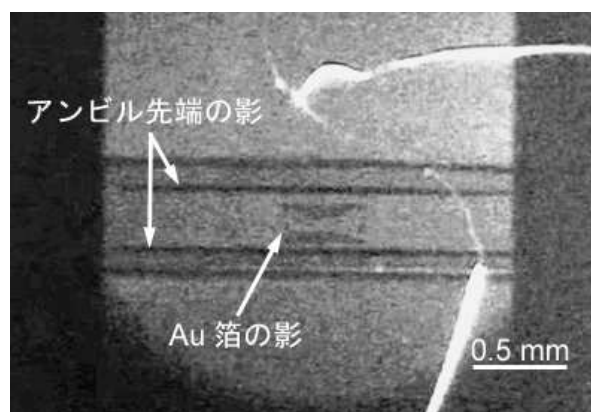


図3 加圧中のサンプル周辺部の透過X線写真

3.2 円筒ヒーターとカップドアンビルを用いた場合

前節で述べた方法以外にもいくつかの試みを行ったが、完全には上手く行かなかった。しかし、それらの失敗を踏まえて改良を重ねた結果、アンビルの先端に窪みを付けたカップドアンビルと円筒形ヒーターを使うセルアセンブリを用いる事により、安定した高温高压実験を行う事に成功した。以下ではこの例を紹介する。

図4、5に本研究で使用した窪み付きアンビルの写真と円筒形ヒーターを使う場合のセルアセンブリの例を示す。アンビルはタングステンカーバイド(TF05, フジロイ)製でその先端径は $\phi 4.5\text{mm}$ とし、サンプルの厚みを増やすために上下のアンビルの先端に図4のような、直径 $\phi 3\text{mm}$ 、深さ 0.35mm の窪みをつけた。セルアセンブリは図5の通りである。ヒーター

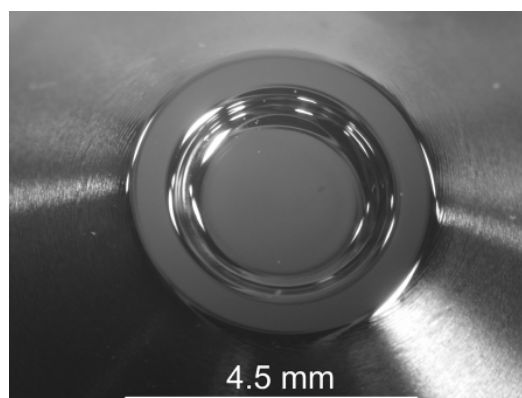


図4 アンビル先端の形状

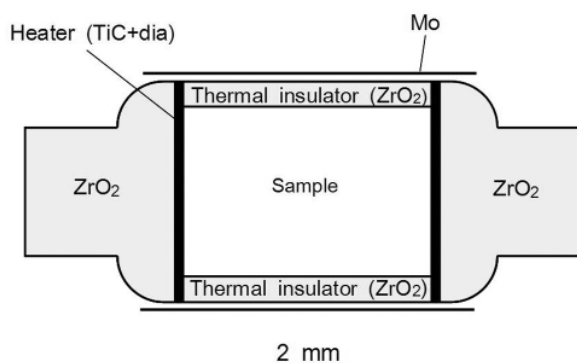


図5 試料容積を大きく取る場合のセルアセンブリの例

ターの材質は TiC+dia の焼結体、ヒーターのサイズと形状は外径 ϕ 1.95mm-内径 ϕ 1.85mm-高さ 1.7mm の円筒形とした。円筒形ヒーターをサンプルカプセルとして使用した場合、最大のサンプル体積は約 4.6 mm^3 程度確保できる。これは従来の標準型アセンブリ[1]で得られる体積 (0.0026mm^3) の 1760 倍に相当する。加熱時には、電流がアンビルを通して円筒ヒーターに流れる事でヒーターが抵抗発熱し、ヒーターの中に入れたサンプルが加熱される。当初、円筒形ヒーターが加圧中に折れ曲がる事があったが、窪みの形状を変えて図 4 の様な形状にした所、ヒーターやサンプル周辺部分が均一に変形するようになった。その結果、極めて安定した高温高压実験が行える様になった。

3.3 圧力と温度の発生効率

図 4、5 に示した様なアンビルとセルアセンブリを用いた場合の圧力発生効率を調べた。圧力標準物質としては、Bi (2.55GPa、7.7GPa) と ZnS (15.6GPa) を用いた。Bi と ZnS は、上述の圧力で構造相転移を起こすと共に電気抵抗が急激に落ちる事が知られている。これらの物質に荷重を加えながら電気抵抗を測定し、電気抵抗が急激に落ちる荷重を測定することによって、その荷重をかけた時に試料部に発生している圧力を決定することができる。図 6 に室温下で圧力較正実験を行った結果を示す。図 6 から、圧力は荷重に対してほぼ比例して増大しており、約 21ton で 15.6 GPa の圧力が発生した事がわかる。実験後のアンビルは無傷で回収できている事ので、本アセンブリで発生可能な圧力値の上限はもう少し上であると考えられる。図 7 に温度較正曲線を示す。温度の測定は、 $\text{W}_{95}\text{Re}_5\text{-W}_{74}\text{Re}_{26}$ 熱電対の接点をヒーターの中心部に挿入して行った。その結果、温度は投入電力に対してほぼ比例して増大しており、約 175W で 1200°C 程度の温度が発生した事が分かった。熱電対を挿入せずに行った他の実験では、200W 以上の電力を投入しながらも極めて安定した高温高压実験ができていた。電力が 200W の時の温度は、温度較正曲線を外挿すると約 1400°C 程度であると見積もる事ができるので、本アセンブリを使用すると 1400°C 程度以上の温度を発生可能であると考えられる。

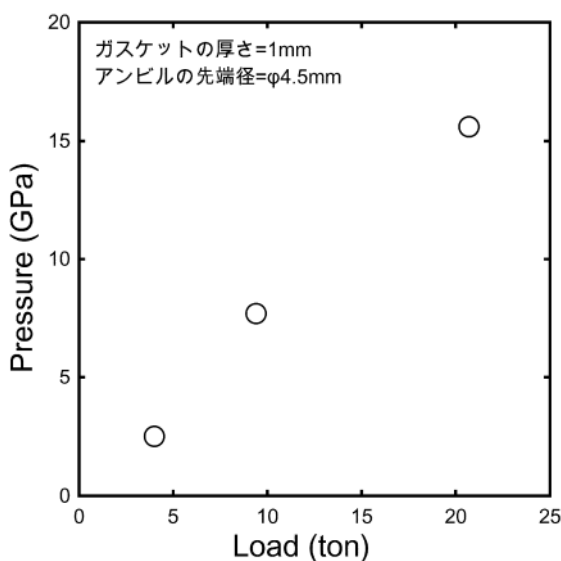


図 6 室温における圧力発生効率

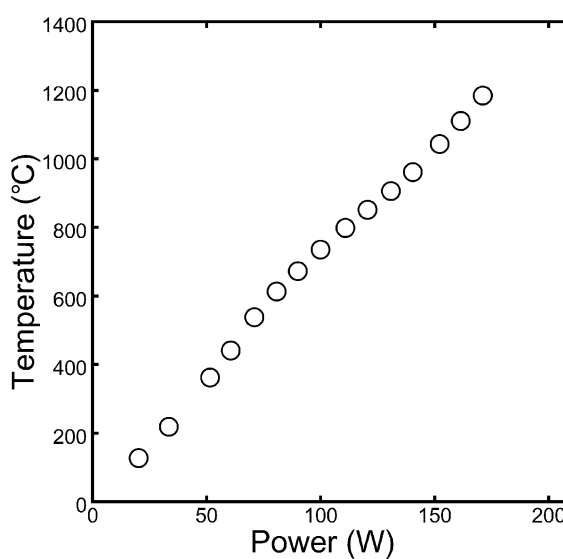


図 7 円筒ヒーターを用いた場合の温度較正曲線

謝辞

本開発研究の遂行にあたり、ヒーター材の TiC+dia 焼結体を提供していただきました産業技術総合研究所の谷口 尚 氏に厚く御礼申し上げます。また、放射光を用いたその場観察実験の際に実験をサポートして頂きました、東大物性研の岡田 卓 氏に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] H. GOTOU, T. YAGI, D. J. FROST, D. C. RUBIE, Rev. Sci. Instrum. **77**, 035113 (2006).
- [2] 後藤、八木 他, 第 48 回高压討論会要旨集, p242 (2007).
- [3] H. GOTOU, T. YAGI, Abstract of Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 Conference, p298 (2009).