

置³⁾である。最大出力500トンの油圧プレスで立方体押しの高圧発生器を駆動し、一辺が4mm～8mmの立方体をした固体圧力媒体を6個の超合金製のアンビル（原義は鍛冶屋の使う“かなとこ”，先端が細く、根元が大きくなった高圧を発生するための部品の一般的名称）で圧縮し、圧

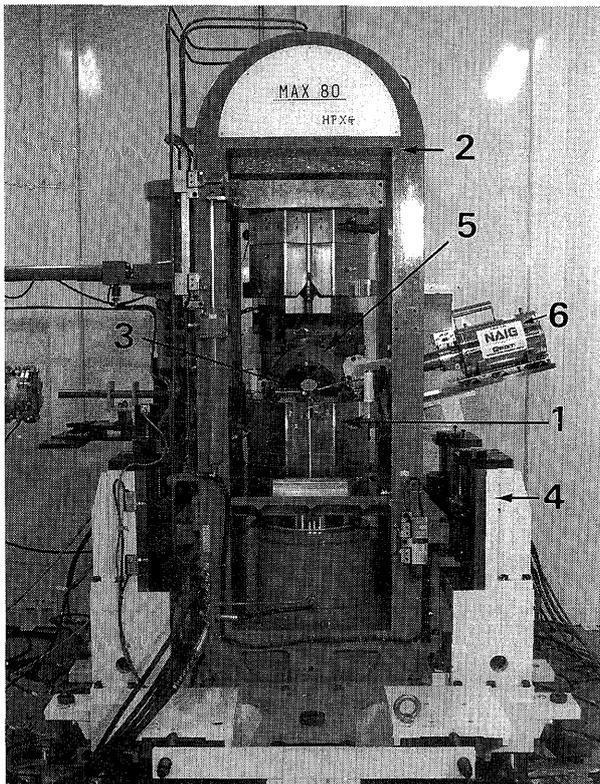


Fig.1 The whole view of the "MAX80" system.
1; DIA-10 type high pressure vessel,
2; a 500-ton hydraulic press, 3; specimen,
4; press stand, 5; goniometer, 6; solid state detector.

力媒体中に埋め込まれた小型電気炉と試料に超高压を加える。粉末X線回折実験にはエネルギー分散法が用いられており、高温高圧状態に保持された試料に、アンビルのすき間を通して細くしぼった白色X線ビームを照射する。回折されたX線は反対側のすき間から一定の角度で取り出され、半導体検出器を用いてエネルギー分析が行われる。試料のまわりには電気炉や、圧力媒体などさまざまなものがあるが、Fig.2に示したように光学系を適切に設計し調整することにより、試料からの回折線だけが検出器に入るようにすることができ、超高压下にも関わらず、1気圧下と同じような質の高いX線回折パターンを得ることができる。封入管や回転対陰極型のX線発生装置と組み合わせて類似の装置が以前にも作られていたが、輝度が高く発散の小さい放射光を利用することにより、回折パターンの質の飛躍的な向上と、測定時間の短縮がはかられ、多様な物質を高精度で研究することが可能になった。

X線実験としてはデバイ写真と同等のものであり、おそらくPFに設置されている多様な実験装置の中で、最も単純なもののひとつであろう。しかし、圧力媒体中に埋め込まれた試料のX線回折パターンを、高いSN比と精度で測定するには、この装置の特性に合致した実験技術が必要となってくる。次にそれらの基本的な実験技術を説明しよう。

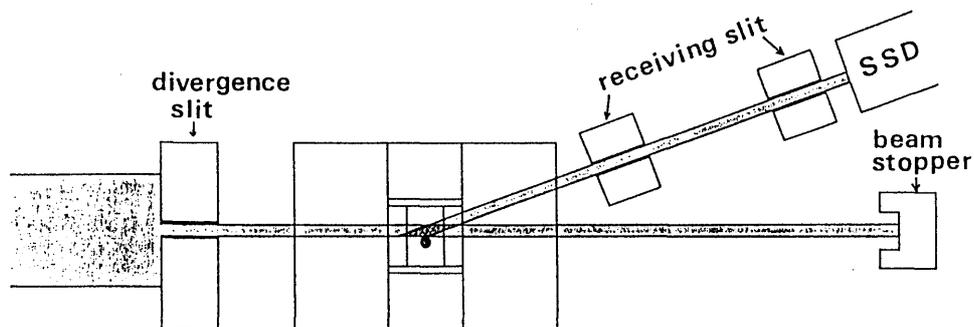


Fig.2 Schematic diagram of the X-ray path through a sample in MAX80.

実験技術

Fig.3に示したのは、最も標準的な高温高圧実験用の試料構成である。圧力媒体としては、無定型のホウ素をエポキシ樹脂または水ガラスで固めたものや、パイロフィライトと呼ばれる天然の石材などがX線の吸収が比較的少なく、内部摩擦が大きく、かつ耐熱性を持っているために用いられる。その中に黒鉛の円筒で作った電気炉を入れ、電流を流す電極を上下に取り付ける。試料は電気炉の中に直接入れることが多いが、黒鉛との直接接触を避けたい場合は、窒化ほう素などで作った容器にくるんでから入れることもある。

温度の測定は、電気炉の中心付近に挿入した熱電対を用いて行う。熱電対は高温高圧下では試料と反応を起こし、誤った指示を出してしまうこと

があるから、反応を起こしにくい種類の熱電対を使うとか、アルミナの保護管でくるむなど、十分な配慮をする必要がある。また単純な円筒状電気炉の場合、Fig.4に示したように中心部と両端ではかなり大きな温度差がついており、正確な温度を求めるにはX線の測定を熱電対の温接点のできるだけ近くで行うなどの注意が必要である。温度差ができるだけ小さくなるように設計した電気炉の開発⁴⁾なども行われている。また厳密には熱起電力は圧力によって変化するため、その補正も必要となるはずであるが、現在は十分信頼できる補正法が確立されておらず、温度の絶対値は数%程度の不確定さが常につきまとうことを念頭に入れておく必要がある。

圧力は、状態方程式 (P-V-Tの関係式) が確立されている⁵⁾ NaClやAuなどの標準物質を試料室内に入れ、その格子常数をX線で測定して求める。この測定法は、試料と圧力標準物質が同じ圧力にさらされているということが前提になっている。静水圧媒体を使用している場合はもちろんこの条件が満たされているが、固体を直接圧縮している場合には、試料や標準物質の硬さの違いにより応力の不均一が存在することがある。信頼度の高いデータを得るには、試料のせん断強度が充分小さくなる高温まで加熱するか、柔らかい物質を混合するなどの注意が必要となる⁶⁾。室温での実験の場合はテフロン等でカプセルを作り、試料と液体の圧力媒体を封入して加圧すると、高精度で圧縮曲線を求めることができる。

この装置では、測定中に試料を回転することができないので、試料の粒径を充分細かくし、ランダムな方向を持つように注意する必要がある。出発試料が充分細かくても、加熱するとしばしば結晶の粒成長が起こり、特定の回折線の強度が異常に強くなることがある。これを防ぐためには、化学的に不活性な物質を結晶成長を阻害するために試料と混合しておくことが有効であるが、その物質の回折線も同時に観測されてしまうので、常に

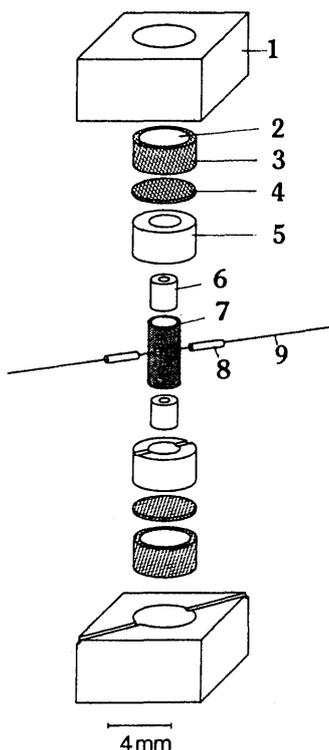


Fig.3 Sample assembly for high pressure and high temperature experiment.

1; boron + epoxy resin pressure transmitting medium, 2; pyrophyllite end plug, 3; gold current ring, 4; molybdenum disk, 5; boron + water glass sleeve, 6; boron nitride sample chamber, 7; graphite furnace, 8; ceramic tube, 9; thermocouple.

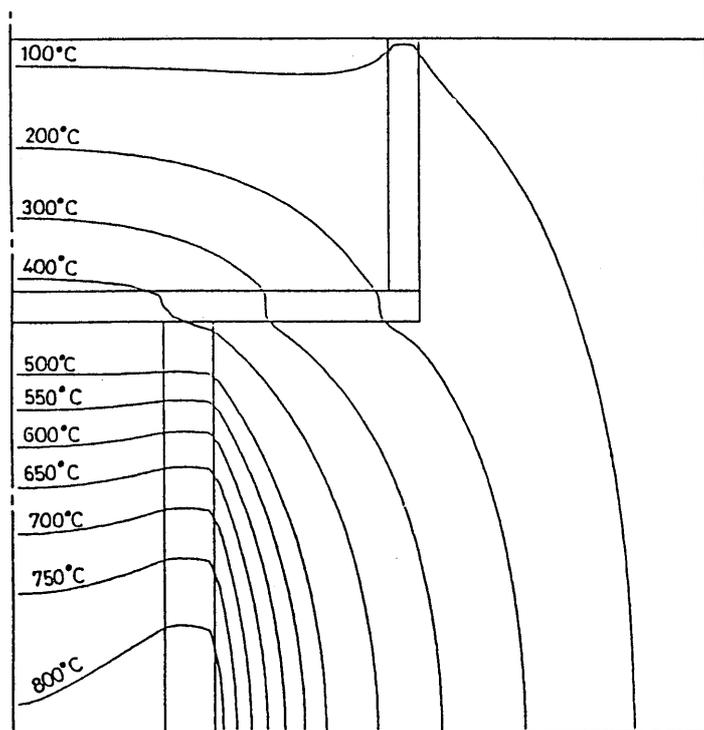


Fig.4 Temperature distribution in the pressure transmitting medium. Only one quarter of the cross section is shown and the center is the bottom at the left (ref.4).

都合のいい物質が見つかるとは限らない。高圧下のX線回折実験で強度を定量的に解析しようとする場合には、この回折線の不均質さが最も大きな誤差の原因になる。

X線測定は、まず試料を所定の圧力まで加圧し、それから電気炉に電流を流して加熱し、圧力や温度が安定してからX線を照射する。通常0.1mm×0.3mm程度に切り出した入射X線のビームが目的とする試料部に当たるよう試料の位置を調整する。試料位置はプレスの荷重を変化させると移動するが、放射光のビーム位置は動かさないため、自重数トンのプレス全体をミクロン精度で動かす微動機構が付けてある。露出時間は試料によって異なるが、通常100～600秒程度で十分なカウント数を得ることができる。2048チャンネルの多重波高分析器にためられたデータはオンラインでPFのメインコンピュータに転送され、自動解析プログラムでピークを検出し、カーブフィッティングを行い、あらかじめ入力された結晶構造の

データにもとづいて指数付けを行って、格子常数を計算する。標準物質の場合には、状態方程式のデータも入っており、圧力の計算までやってくれる。ひとつのデータの処理に要する時間は、データの転送や加工、収納などまで含めて全部で5分程度であり、システムに習熟すれば、測定そのものは2人で行うことができる。ただしマシンタイムの限られている放射光実験では、測定中にその結果も見ながら次の試料を準備する必要があり、また無人運転はまず不可能なので、交代要員を入れると1チーム5～6人は必要となる。実験の内容にもよるが、セッティングから加圧、光学系の調整、圧力や温度条件をいろいろ変えての測定、減圧、試料の回収まで、1つの試料の実験には12～24時間程度を必要とする。次にこのシステムを使って行われた実験の例をいくつか紹介しよう。

Fe₂SiO₄のオリビン-スピネル転移の直接観察

地球や天体の内部構造を解明していく上で、それらを構成するケイ酸塩鉱物の相平衡関係を正確に決めることはきわめて重要である。従来はほとんどが、試料急冷法により高温高压相を1気圧下に準安定状態として取り出し研究されてきたが、X線その場観察により、相境界を正確に決めると共に、転移にともなう密度変化や、各相の状態方程式、転移のカイネティクスなど詳しい情報を得ることができる。Fig.5に示したのはそのような研究の代表的な例で、Fe₂SiO₄が一旦高温高压下でスピネル構造に変化したあと低压領域で安定なオリビン構造に約5万気圧、800℃付近で戻る様子を示している⁷⁾。格子常数を正確に決定する場合には、露出時間は300秒程度必要とするが、カイネティクスの研究には、10~20秒の露出を繰り返すことにより、両相の割合が時間的にどのように変化していくかを明らかにすることができる⁸⁾。

このような相平衡図を精密に作成することは、地球科学だけでなく物質科学や物性研究の立場からも最も基本となる重要な研究であり、今後も定期的に多様な物質についての実験が行われていく。

Garnet 圧縮曲線

結晶の圧縮率を正確に求めることは、物質の原子間力に関する情報を収集したり、地球内部の地震波のデータと対応させてその構造を明らかにするために不可欠のものである。単結晶試料が得られる場合や、充分大きな試料が得られる場合には、超音波速度の測定やブリルアン散乱を用いて直接弾性常数を決定することができるが、微量の粉末試料しか得られない場合は、高压X線回折実験がほぼ唯一の手段となる。シンクロトロン放射光を使うことにより、測定精度が著しく向上し、精密な議論が可能になった。Fig.6に示したのは、

E850E850 [#150:HP16] Fayalite
Fa #4-6-2 [Fa] OFFSET=0
P [mV] =200 T [C] =800 2THETA=16.98
t(sec)=200

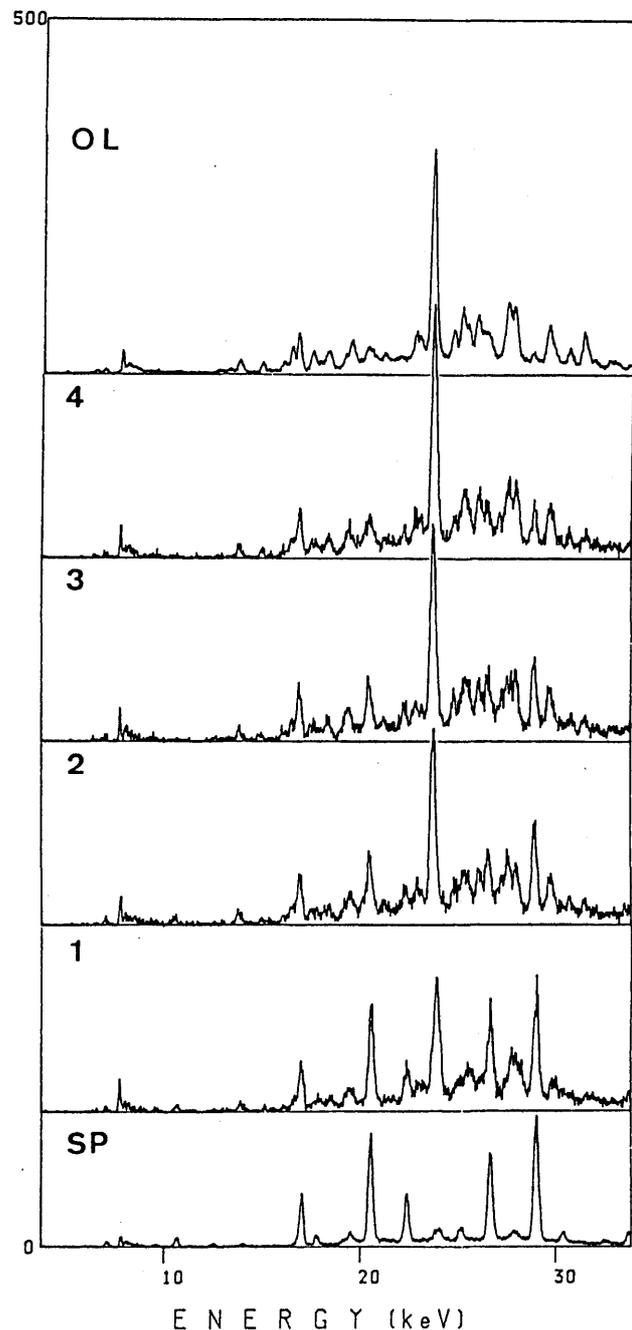


Fig.5 In situ observation of the conversion from spinel to olivine in Fe₂SiO₄ (ref.7) OL and SP are the diffraction patterns from single-phase olivine and spinel, respectively. Four spectra in between show a transition sequence from an olivine/spinel mixture into a single phase of olivine which was observed at 5.1 GPa and 800 °C. Exposure time for each diffraction was 200 sec.

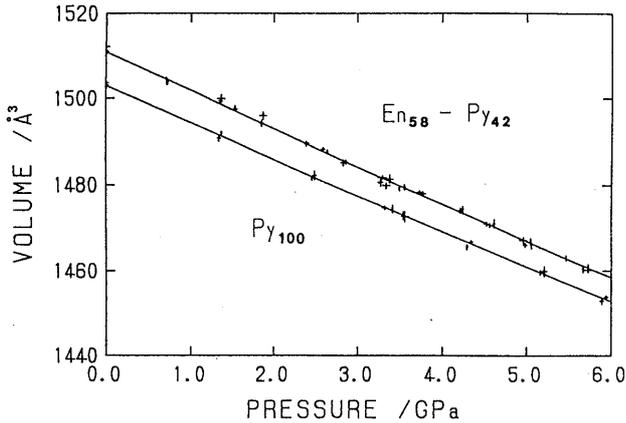


Fig.6 Isothermal compression curves of pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) and enstatite (MgSi_3)-pyrope solid solution at room temperature (ref.9). Length of the cross represents error bar in each measurements. Solid lines are the best fit Birch-Murnaghan equations for pyrope ($K_0 = 172$ GPa) and En-Py solid solution ($K_0 = 165$ GPa).

ガーネット構造を持った2つの異なる成分の結晶の圧縮曲線で⁹⁾, $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ に MgSiO_3 が固溶することにより, 圧縮率がわずかに増加することが明らかにされた。

Fe-H系の相転移

金属水素化物の研究は, 金属物理だけでなく, 水素脆性, エネルギー源, 地球のコアの軽元素の問題などとも関連して, 重要性を増してきている。1気圧下では鉄にppmオーダーの水素しかとけ込まないが, 数万気圧の高圧下では事情が一変し, 1対1に近い化合物まで生成するようになる。それとともない結晶構造や相平衡関係も純鉄のそれとは大幅に異なったものになるが, これらの高圧相は1気圧下では不安定ですぐ鉄と水素に分解してしまうため, 従来行われてきた試料急冷法ではその実体は解明されていなかった。

最近, 高温で分解し水素を発生する LiAlH_4 を鉄と共に試料室の中に封入することにより, 高温高圧下で鉄水素化物を合成し, その結晶構造や相平衡関係を明らかにすることに成功した¹⁰⁾。Fig.7に示したのは得られた回折パターンの例で, 約6万

気圧で温度を上昇するにしたがい, 結晶構造がさまざまに変化し, 純鉄のそれに較べて約500°Cも低温で融解する様子が明瞭に示されている。

融体の高圧下における構造

結晶と同様に, 融体の構造も高圧下では大きく変化すると考えられているが, まだその実体はほとんど解明されていない。従来の高圧X線回折実験では, 回折線の強度が余りにも弱いため, 実験でそれを明らかにすることはほぼ不可能だったが, シンクロトロン放射光の利用により, 試料以外の物質の回折線を最小限におさえながら, 十分なカウント数を持ったパターンを得ることが可能になった¹¹⁾。Fig.8は, ヒスイ輝石 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ のガラスを3.6万気圧で加熱していくと, 1000°C付近で一旦結晶化し, さらに高温で融けて融体の回折パターンが観測された様子を示している。これらの観測と, 理論による構造計算などを対比することにより, このようなケイ酸塩融体や, 液体金属などの高圧下での構造が明らかにされつつある¹²⁾。

まとめ

フォトンファクトリーにおけるMAX80型超高温高圧X線回折実験装置を用いた研究の基本的な実験技術と, それで得られた結果のいくつかの例を紹介した。今まで諸外国の放射光実験施設で行われてきた高圧実験は, ほとんどがダイヤモンドアンビル装置との組み合わせによるものである。したがって, カバーできる圧力領域は広いものの, 試料室が小さいため試料を内蔵のヒーターで加熱することは不可能で, ここに紹介したような研究は, マルチアンビル装置の特徴をうまく生かしたわが国のいわば独壇場であった。しかし最近, NSLSやDESYにも日本の研究者の協力でマルチアンビル装置が建設されて新しい成果が次々と挙がり始めており, 今後はよい意味での競争が激しくなると思われる。

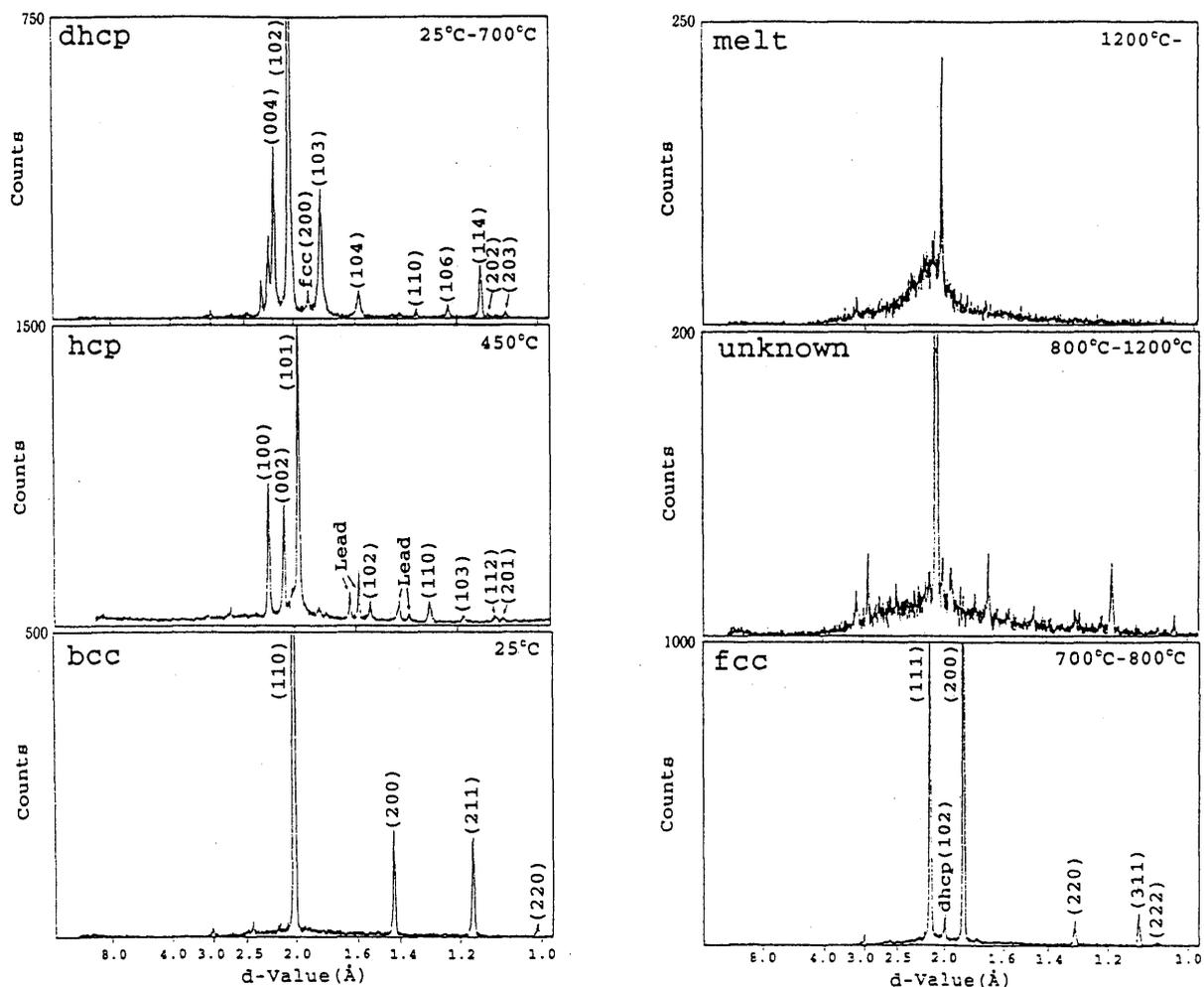


Fig.7 X-ray diffraction patterns of Fe-H system at 6 GPa. With increasing temperature, structure varies as follows; bcc - hcp - dhcp - fcc - unknown phase- melt.

わが国では今後、今まで積み上げてきた実験技術の上に、異なった分野の研究者が新しい発想のもとで高圧を利用した研究を展開することができれば、さらに新たな発展があると期待される。本文が、そのようなきっかけの一つになればということ期待して、実験技術の概要をまとめてみた。

本文で紹介したMAX80装置は、無機材研の下村理氏をはじめ多くの高圧研究者の協力により開発、建設されたものである。またその後の運営や維持も、高エネ研の亀卦川卓美氏を中心とした多くの人々の努力により支えられてきた。このような大型装置の有効な利用には、今後もそれを利用

する研究者が、単に自分の実験に利用するだけでなく、互いに協力していくことが不可欠であろう。

文献

- 1) 八木健彦：高圧力の科学と技術, **1**, 106 (1992); *ibid*, **1**, 177 (1992)
- 2) 浜谷望：放射光, **4**, 425 (1991).
- 3) O. Shimomura, S. Yamaoka, T. Yagi, M. Wakatsuki, K. Tsuji, O. Fukunaga, H. Kawamura, K. Aoki and S. Akimoto: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **22**, 17 (1984).
- 4) Y. Kawashima, Y. Tsuchida, W. Utsumi and T. Yagi:

S141 [#141:HP60] Jd-W2-16Jd Melt
 1987-01-28 22:01:34
 P [mV] =1100 T [C] =1400
 2THETA=7.50 t [sec] =1000

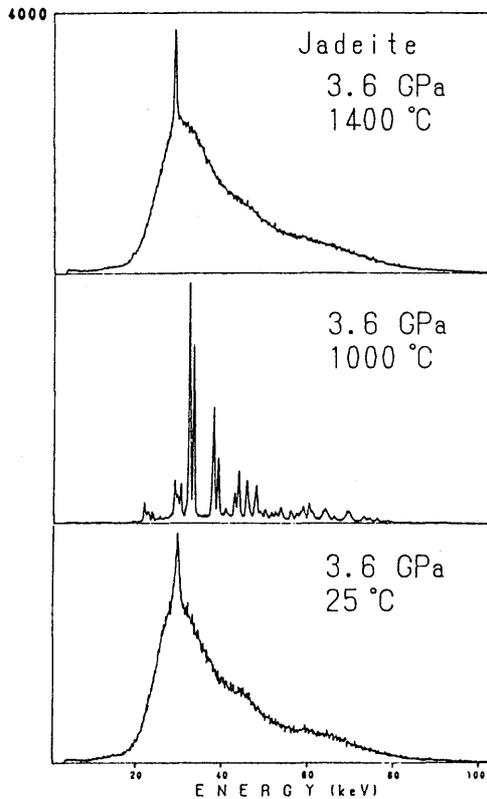


Fig.8 Diffraction profiles of jadeite. When the glass specimen was heated at 3.6 GPa, it crystallized into jadeite at about 1000 °C and then melted at about 1400 °C. The sharp peak observed at 25 °C and at 1400 °C is the diffraction from the graphite capsule.

- Rev. Sci. Instrum., **61**, 830 (1990); Y. Kawashima and T. Yagi: Rev. Sci. Instrum., **59**, 1186 (1988).
- 5) D. L. Decker: J. Appl. Phys., **42**, 3239 (1971); J. C. Jamieson, J. N. Fritz and M. H. Manghnani: *High pressure Reserch in Geophysics*, eds. S. Akimoto and M. H. Manghnani, Academic Press, 27 (1982).
 - 6) Y. Sato, T. Yagi, Y. Ida and S. Akimoto: *High Temperatures-High Pressures*, **7**, 315 (1975).
 - 7) T. Yagi, M. Akaogi, O. Shimomura, T. Suzuki and S. Akimoto: J. Geophys. Res., **92**, 6207 (1987).
 - 8) D. C. Rubie, Y. Tsuchida, T. Yagi, W. Utsumi, T. Kikegawa, O. Shimomura and A. Brearley: J. Geophys. Res., **95**, 15829 (1990).
 - 9) T. Yagi, M. Akaogi, O. Shimomura, H. Tamai and S. Akimoto: *High Pressure Research in Mineral Physics*, ed. M. H. Manghnani and Y. Syono, TER-RAPUB/AGU, 141 (1987).
 - 10) M. Yamakata et al.: Proc. Jpn. Acad., (1992) in preparation.
 - 11) T. Yagi, K. Kawamura, O. Shimomura, B. Okai, T. Suzuki, K. Tabata and S. Akimoto: *Photon Factory Activity Report*, National Laboratory for High Energy Physics, KEK, VI-22, 84 (1983).
 - 12) 辻和彦: 熱物性, **6**, 176 (1992).