

## 大容量高温高圧 X 線その場観察装置 *SPEED-Mk.II*

桂 智男<sup>1\*</sup>, 舟越賢一<sup>2</sup>, 西山宣正<sup>3</sup>, 久保 敦<sup>1</sup>  
丹下慶範<sup>4</sup>, 末田有一郎<sup>3</sup>, 久保友明<sup>5</sup>, 内海 渉<sup>6</sup>

<sup>1</sup>岡山大学固体地球研究センター\*, <sup>2</sup>高輝度光科学研究センター, <sup>3</sup>愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター,  
<sup>4</sup>東京工業大学理学部, <sup>5</sup>東北大学理学部, <sup>6</sup>日本原子力研究所  
〒682-0193 鳥取県東伯郡三朝町山田827

### The New Large-Volume high P-T Apparatus for in situ X-ray Observation, *SPEED-Mk.II*

Tomoo KATSURA<sup>1</sup>, Ken-ichi FUNAKOSHI<sup>2</sup>, Atsushi KUBO<sup>1</sup>, Norimasa NISHIYAMA<sup>3</sup>,  
Yoshinori TANGE<sup>4</sup>, Yu-ichiro SUEDA<sup>3</sup>, Tomoaki KUBO<sup>5</sup> and Wataru UTSUMI<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, <sup>2</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute, <sup>3</sup>Geodynamic Research Center, Ehime University, <sup>4</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, <sup>5</sup>Institute of Mineralogy, Petrology and Economic Geology, Tohoku University, <sup>6</sup>Japan Atomic Energy Research Institute

Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University, Misasa, Tottori-ken, 682-0193, Japan

#### Abstract

We describe a new large-volume high P-T *in situ* X-ray diffraction system, *SPEED-Mk.II*, installed in bending magnet beam line BL04B1 at SPring-8. *SPEED-Mk.II* can generate the highest pressures for a multi-anvil press using WC and SD anvils due to precise geometry of the guide block system and precise control of press load. It is equipped with an oscillation system to obtain high-quality diffraction patterns at high temperatures against grain growth of samples. Using this system, we have precisely determined the phase boundary of B1-B2 transition of NaCl, in which many of diffraction lines are difficult to observe without the oscillation system.

### 1. はじめに

地球内部は高温高圧条件下にあると考えられているので、高温高圧下での地球内部構成物質の物性の研究は、地球科学における重要な研究分野の一つである。地球科学の分野で広く用いられている高圧装置には、ダイヤモンドアンビル装置 (DAC) とマルチアンビル装置 (MA) の2種類がある。DACは、広い圧力範囲 (~200 GPa) と広い波長範囲の光に対する単結晶ダイヤモンドの透明さのため、様々な研究に用いられている。MAは、DACと比較して発生圧力も低く、また、単結晶ダイヤモンドのような透明な窓も無いが、DACより数桁大きな試料容積と比較的均一な温度圧力条件の発生が可能であるため、相平衡関係の決定など精密さを求められる実験に用いられている。

MAには様々な種類のものがあるが、地球科学の分野ではKAWAI型と呼ばれる2段階加圧装置が一般的である。これは、6個の1段階アンビルにより立方体空間を加圧し、その中に一角を切り欠いた8個の立方体アンビルを組み込み、この2段階アンビルにより8面体の空間を加圧するものである (Fig. 1)。2段階アンビル材としては、通常、超硬合金 (WC) が用いられており、これにより20 GPaを越す圧力が発生可能である。後述のように、近年は2段階アンビル材として焼結ダイヤモンド (SD) を用いた圧力発生技術の開発が盛んに行われており、圧力

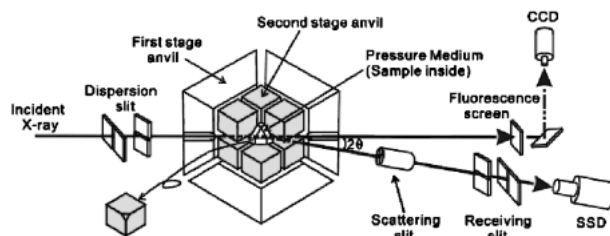


Figure 1. A schematic illustration of the large-volume high P-T in situ X-ray diffraction system.

領域が大きく拡大されつつある<sup>1)</sup>。

KAWAI型装置は大きな潜在能力を有しているが、最大の欠点は試料室の中を見ることが困難なことである。そのため、試料がどのような状態にあるかを実験中に評価することが困難である。また、超高圧発生装置であるにもかかわらず、発生圧力を精密に測定することが困難である。X線その場観察は、KAWAI型装置のこのような欠点を克服する最も有力な方法である。X線回折により試料の反応や相転移をリアルタイムで観察することができる。また、透過X線により試料形状をモニターすることができる。更に、状態方程式が既知の標準物質の比体積を測定することにより、圧力測定が可能である (Fig. 1)。

以上の理由から、大型放射光施設 SPring-8 の偏向電磁石からの白色 X 線ビームライン BL04B1 に、KAWAI 型高温高压発生装置 *SPEED-1500* が1997年に設置された<sup>2)</sup>。*SPEED-1500* は、大きな加圧能力 (最大15 MN) を持っているため、大きな試料体積をとることが出来、それを生かして様々な工夫された実験を行うことができる。そのため *SPEED-1500* は多くの研究者によって利用され、5 年余りの間に多数の研究成果を出している<sup>3)</sup>。

*SPEED-1500* は大きな成功を収めたが、またその限界も明らかになってきた。一つは発生圧力である。WC アンビルを用いている限り、KAWAI 型装置では27 GPa 以上の圧力を発生させることは困難である。そのため、前述のように SD アンビルを用いた圧力発生技術の開発が行われてきた。しかし、SD アンビルは硬いが脆い。そのため、ガイドブロックのアライメントが不十分な場合、SD アンビルが容易に破壊してしまう。*SPEED-1500* の場合、後述のように、1 段目アンビルによる立方体加圧空間が加圧と共に上下方向に伸張することが明らかとなった。安定して超高压を発生させるためには、荷重を上げて加圧空間の立方体が維持できるガイドブロックが必要であることが痛感された。もう一つは、高温での粒成長である。MA での高温高压 X 線では、通常ビームを0.1 mm 角程度に絞って近温部のみの回折パターンをとることが多い。しかし、1700 K 以上の高温下では鈹物の結晶粒は容易に成長する。そのため多くのピークが消失してしまい、回折パターンから得られる情報が著しく低下してしまう。以上の問題点を解決するため、2 号機 *SPEED-Mk.II* が、*SPEED-1500* と同じビームライン BL04B1 に2002年3月に設置された。*SPEED-1500* は大きな成功を収めているので、*SPEED-Mk.II* の基本設計は *SPEED-1500* のものを踏襲しているが、それに加えて様々な改良が加えられている。主な改良点は、1) SD アンビル実験用に精密なガイドブロックと制御システムの装備、2) 粒成長した試料に対しても良質の回折パターンが取得を可能にする揺動機構の装備、である。本稿では、装置を簡単に解説し (詳しくは *Katsura et al.*<sup>4)</sup> を参照されたい)、それによって得られた研究成果について紹介する。

## 2. 装置概略

**Fig. 2** に *SPEED-Mk.II* のプレス部の写真を示す。*SPEED-1500* と同じく、最大出力15 MN の油圧プレスで上下ガイドブロックを駆動する。上下ガイドブロックは対称的な形状をしており、水平面に対して45°傾斜した斜面を4つ持っている (**Fig. 3**)。この斜面を用いて4つのスライディングブロックを水平方向に駆動させる。上下ガイドブロックと4つのスライディングブロックに1段目アンビルを計6個取り付け、これにより立方体空間を加圧する。このようなガイドブロックによる立方体加圧は、通常 DIA 型と呼ばれている。1段アンビルの1辺は、WC

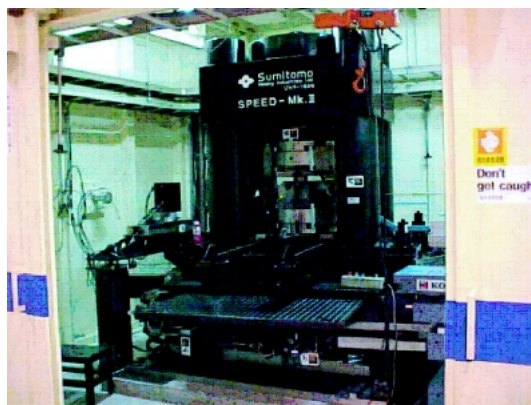


Figure 2. View of the press part of the “*SPEED-Mk.II*” system in the hutch of BL04B1.

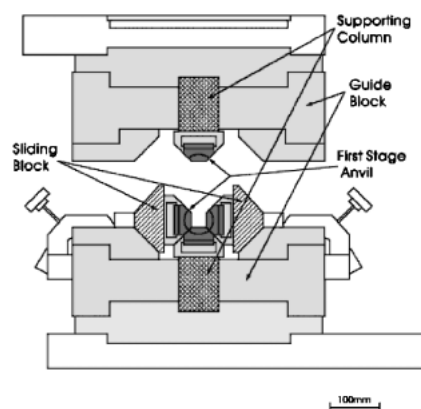


Figure 3. Schematic drawing of the guide block system of *SPEED-Mk.II*.

アンビル実験用で50 mm、SD アンビル実験用で27 mm である。この中に、1 辺26 mm の WC アンビルもしくは14 mm の SD アンビルからなるアセンブリを組み込む。

DIA 式ガイドブロックの欠点は、ガイドブロックのスライディングブロックを支持する部分に変形し、そのためスライディングブロックが相対的に後退するため、加圧と共に立方体加圧空間が正四角板状に変形することである。*SPEED-1500* では、水平方向が垂直方向に対して1 MN あたり14  $\mu\text{m}$  ずつ伸張する。14 mm の SD アンビルの弾性・塑性変形の領域は数10  $\mu\text{m}$  程度とされており、10 MN 程度加圧すると、SD アンビルは破壊されてしまうことが予想される。*SPEED-Mk.II* では、この欠点を改良するために、1 段目上下アンビルを支持する部分 (**Fig. 3** の “Supporting Column”) をガイドブロック本体と独立にし、上下アンビル支持部の強度を容易に変更できるように設計されている。*SPEED-Mk.II* の場合、初期段階では、*SPEED-1500* と同程度の、1 MN あたり14  $\mu\text{m}$  の変形であった。しかし、強度の調整を繰り返すことにより、現在では、伸張割合を1 MN あたり4  $\mu\text{m}$  に抑えることに成功している。

プレス荷重は、*SPEED-1500*では $\pm 20$  kN程度の精度で制御されているが、*SPEED-Mk.II*ではそれより一桁近く良い精度、 $\pm 3$  kNで制御されている。また、油圧の制御はインバーターポンプにより比例帯制御によって行われているため、実際の加減圧は更に1桁以上スムーズに行われる。以上のような精密なガイドブロックと高精度の荷重制御によって、安定した高圧発生が可能となっている。

*SPEED-Mk.II*のプレス部は20 ton以上の重量を有しているが、試料中心をX線回折領域に位置合わせするため、微小駆動のX-Y-Zステージの上に乗っている。位置制御は $1\ \mu\text{m}$ 位で行っているが、プレス重量などのため、実際の位置決め精度は $10\ \mu\text{m}$ 程度である。*SPEED-Mk.II*は、このX-Y-Zステージの下に、Z軸周りの回転軸( $\kappa$ 軸と呼んでいる)を持っている。この回転軸によりプレス、即ち、試料を揺動させる。回転範囲は $20^\circ$ であり、回転速度は $4^\circ/\text{min}$ である。回転軸の位置あわせのため、 $\kappa$ 軸の下にもう一つY軸を持っている。即ち、この軸により回転中心を入射X線上に持ってくる。 $\kappa$ 軸の下にX軸は持っていない。その代わりに、X方向(X線の入射方向)の位置あわせは、受光系のX軸で行う。回転軸と回折領域の位置あわせは、 $0.05\ \text{mm}$ 程度の精度で可能である。残念ながら、軸のぶれとプレス重量のため、これ以上の精度で位置あわせをすることは困難である。

X線回折は、水平ゴニオメータとGe半導体検出器(SSD)を用いたエネルギー分散法により行われている。MAによる高圧X線回折では、圧力媒体によるX線吸収が大きいため、 $30\ \text{keV}$ 以下の回折線を検出することは殆ど出来ない。また、SPring-8の偏向電磁石からの白色線は $120\ \text{keV}$ 以上の強度が弱いこと、鉱物試料は軽元素(O, Si, Mg, Feなど)を主成分とすること、SSDの検出効率が高エネルギー側では低いことなどから、 $140\ \text{keV}$ 以上の回折線の検出も困難である。従って、回折実験には、 $40\text{--}120\ \text{keV}$ のエネルギーのX線を用いるのが実用的である。半導体検出器によって受光したX線は4096チャンネルの多重波高分析器によって $0.03\text{--}0.04\ \text{keV}$ の分解能でエネルギー解析する。水平方向のスリット幅は、通常、発散スリット： $0.05\ \text{mm}$ 、散乱スリット： $0.05\ \text{mm}$ 、受光スリット： $0.2\ \text{mm}$ であり、散乱スリットと受光スリットの間隔は約 $1\ \text{m}$ である。この光学系とGe-SSDの組み合わせで、ピークの半値幅は、粉末Siの場合、 $40\ \text{keV}$ 付近で7チャンネル、 $120\ \text{keV}$ 付近で14チャンネル程度であるが、高圧下の鉱物試料の半値幅は、結晶性の悪さや差応力のため、通常これより大きい。

### 3. 圧力発生

Fig. 4に、発生圧力をプレスの荷重に対してプロットしてある。発生圧力は、MgOの圧縮から見積もられている。先端切り欠き $3.0\ \text{mm}$ のWCアンビルを用いて、最大荷重 $15\ \text{MN}$ では約 $31\ \text{GPa}$ の圧力発生を確認した。さらに

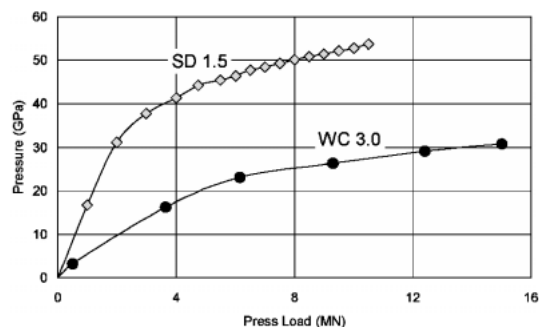


Figure 4. High-pressures generated by *SPEED-Mk.II* against press load. Lines with solid circles and gray diamonds denote those generated using WC and SD anvils with  $3.0$  and  $1.5\ \text{mm}$  truncated edge length, respectively.

先端切り欠き $1.5\ \text{mm}$ のSDアンビルを用いて、荷重 $11.5\ \text{MN}$ で $54\ \text{GPa}$ の圧力発生を確認した。この二つの値は、これまで報告されたMAによって発生された圧力値を大きく超えており、*SPEED-Mk.II*の性能が世界最高であることを示している。

### 4. 揺動機構

揺動機構の有用性を調べるため、 $100\ \text{K}$ ずつ昇温しながら、MgO粉末の回折パターンを取得した。なお、圧力は約 $2.5\ \text{GPa}$ 、回折角度は約 $7^\circ$ である。この実験中検出器の遮蔽が十分でなかったため、鉛の蛍光線が見られる。Fig. 5aに示したように、 $1100\ \text{K}$ 程度までは回折パターンは正常であり、ピークの強度比に変化は見られない。(111)から(422)までの全てのピークが確認できる。しかし、それ以上の温度に達すると、MgO粉末は粒成長を起こし、強度比が変化を起こし、回折線の本数が減少してゆく。Fig. 5bは、揺動をかけずに取得した $2070\ \text{K}$ での回折パターンである。(311)と(422)以外の全てのピークが消滅している。しかし、揺動をかけると多数のピークが再び出現する。Fig. 5cは、Fig. 5bと同じ条件であるが、揺動をかけながら取得した回折パターンである。ほとんど全てのピークが確認でき、十分有用な回折パターンがこのような高温でも取得できることが分かる。しかし、必ずしも完全な回折パターンが取れるわけではない。たとえば、(331)のピークは確認できないし、Fig. 5aと比較すれば分かるように、本来最強線であるはずの(200)のピークが弱い。

以上のように、*SPEED-Mk.II*の揺動機構は、1次元かつ $20^\circ$ の範囲しかないが、格子定数を求めるなどの目的には、十分有用な威力を発揮する。しかし、リートベルドなど強度の情報が必要な研究を行うには不十分である。高圧X線の進歩のためには、2次元かつもっと広い角度範囲で揺動できる機構の開発が望まれる。

### 5. これまでに得られた成果—NaClのB1-B2転移

NaClは常温常圧ではB1構造(いわゆるNaCl構造)を

とるが、高压では B2 構造に転移することが知られている。B1-B2 転移圧力は、常温では 30 GPa 付近にあることが知られているが<sup>5)</sup>、高温での相境界の位置は明らかになっていないとは言えない。その理由の一つは、高温高压では NaCl は容易に粒成長するため、回折線が確認できず、相の同定ができなくなってしまうからである。Li & Jeanloz は DAC 中の光学観察により、300–700 K の温度範囲で相境界を決定したと主張している<sup>6)</sup>。しかし、彼らは基本的には相転移の発生の確認を光学顕微鏡による観察により行

っているため、その信頼性は低い。そこで今回、揺動機構を駆使して、NaCl の B1-B2 転移の相境界を温度 1100–2000 K の範囲で決定したので、その結果を紹介する。(詳しくは Nishiyama *et al.*<sup>7)</sup>を参照されたい。)

Fig. 6 に、24.5 GPa における相転移に伴う回折パターンの変化を示す。なお、圧力測定のため NaCl には同量の MgO を混合させており、そのため NaCl と MgO の両方のピークが見えている。1100 K では、NaCl としては B1 相のピークしか見られないが、1150 K に昇温すると明確

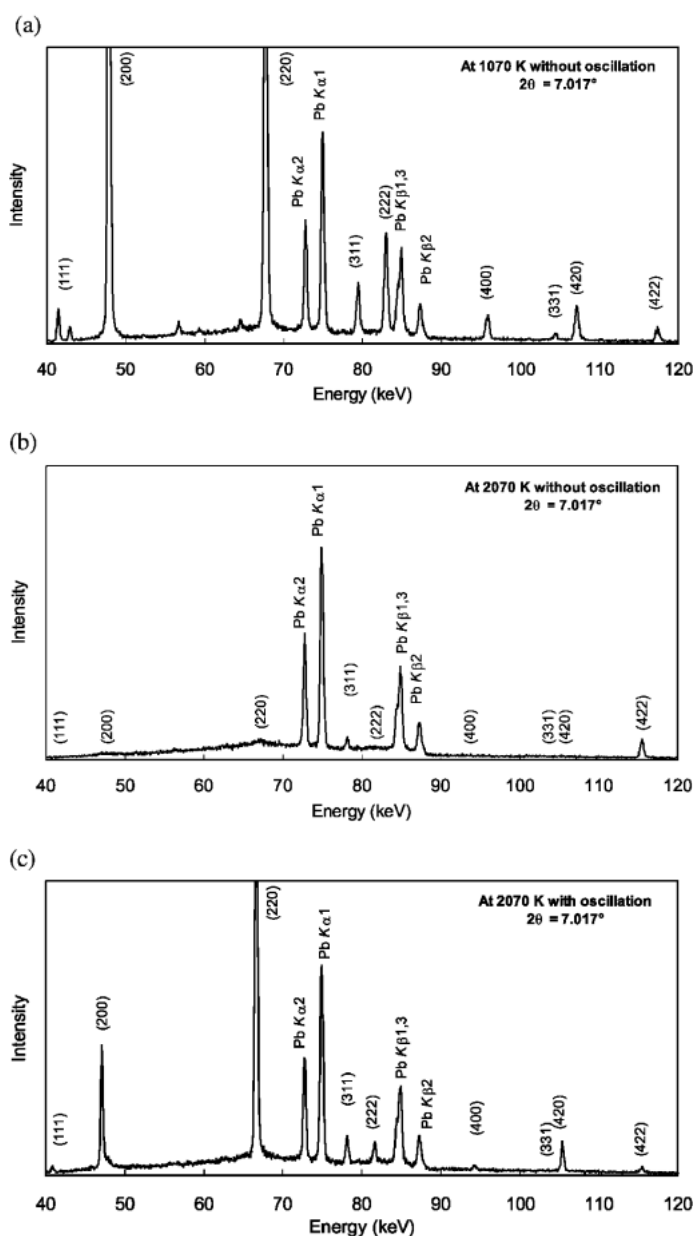


Figure 5. Examples of diffraction patterns of MgO at 2.5 GPa and elevated temperatures. Fluorescence of Pb is seen because of insufficient shielding of the detector from scattered X-rays. a) A diffraction pattern at 1070 K. Peak intensities are reasonable for the energy dispersive method in a multi-anvil press. b) At 2070 K without oscillation. The (111), (200), (220), (222), (400), (331) and (420) peaks completely disappeared, and only the (311) and (422) peaks were recognized. c) At 2070 K with oscillation. All peaks but (331) are observed. However, the intensity ratios differed markedly from those expected assuming a randomly oriented powder.

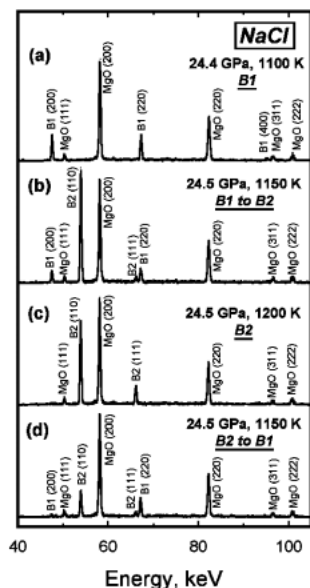


Figure 6. An example of change of X-ray diffraction patterns of NaCl with increasing and decreasing temperature at a press load of 15 MN. A: at 24.4 GPa and 1100 K, only B1 phase is observed. B: at 24.5 GPa and 1150 K, transition from B1 to B2 is observed. C: at 24.5 GPa and 1200 K, only B2 phase is observed. D: at 24.5 and 1150 K, back transition from B2 to B1 is observed.

に B2 相のピークが出現する。1200 K まで昇温すると B1 相のピークは消滅し、B2 相のピークのみになる。ここで 1150 K に降温すると、再び B1 相のピークが出現する。1500 K まではこのような可逆的な相転移が 50 K 程度の狭い温度範囲で観察できる。なお、このような相転移は揺動をかけたときのみ観察可能であり、揺動をかけずにプレスを止めた状態では、多くの B1・B2 両相のピークの多くが観察できない。

1500 K 以上の温度になると、通常の昇温・降温では相転移は起きなくなった。これは、高温で試料が焼き鈍されて結晶中の欠陥が減少したために、相転移が開始できないためと考えられる。そこで、急速に 200–700 K 昇温・降温を行うことにより、相転移を起こさせた。これは、試料の NaCl は圧力測定のために MgO と混ぜているが、NaCl と MgO は熱膨張率が異なるため、急速昇温・高温により NaCl に差応力が作用し、NaCl 結晶中に転移などの欠陥が発生し、そこを起点として相転移が起きたと考えられる。以上の観察をもとに決定した相境界を Fig. 7 に示す。

2100 K にまで加熱すると、NaCl のピークも MgO のピークも消滅した。これは、NaCl が融解したためと考えられる。NaCl の融解曲線は Boehler らによって DAC での光学観察により決定されているが、今回得られた融点 は、彼らの融解曲線と良い一致を示している。通常、固体は融解近傍の温度では激しく粒成長するため、その場 X 線回折により物質の融点を決定することは、非常に困難であった。今回の例は、その場 X 線回折により物質の融点

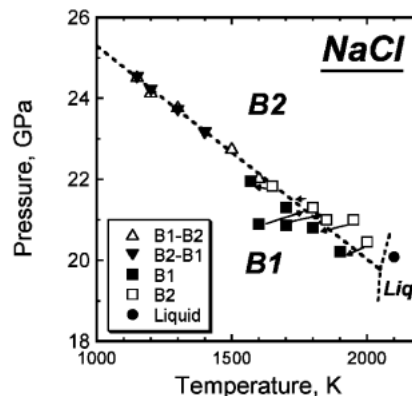


Figure 7. The phase boundary between B1 and B2 phases in NaCl. Open and closed triangles represent P–T conditions where B1 to B2 (forward) and B2 to B1 (backward) transitions were observed by gradual temperature change, respectively. Open and closed circles represent P–T conditions where single phases of B1 and B2 phase were observed by rapid temperature change, respectively. At 20.1 GPa and 2100 K, a liquid of NaCl was observed, which is represented by a solid square.

を決定した数少ない成功例であり、*SPEED-Mk.II* の揺動機構の有用性を如実に示している。

## 6. 終わりに

以上のように、新しい高温高压 X 線その場観察装置 *SPEED-Mk.II* の機能と、それによって得られた最新の成果を解説した。*SPEED-Mk.II* は *SPEED-1500* の基本設計を踏襲しているが、高压装置部分は非常に精密に設計されており、これにより世界最高の発生圧力を記録している。また、世界ではじめて大型プレスに揺動機構を装備し、物質の融点近傍でも回折パターンをとることを可能とした。NaCl の B1–B2 転移は、高压相転移の中でも最も有名なものの一つであり、長年の懸案であった相境界線を正確に決定することが出来た。これからも、上記の機能を駆使して様々な研究成果が出るものと期待されている。

## 参考文献

- 1) A. Kubo, E. Ito, T. Katsura, T. Shinmei, H. Yamada, O. Nishikawa, M. Song and K. Funakoshi: *In situ* X-ray observation of iron using Kawai-type apparatus equipped with sintered diamond: absence of beta phase up to 44 GPa and 2100 K, *Geophys. Res. Lett.* **30**, 10.1029/2002GL016394 (2003).
- 2) U. Utsumi, K. Funakoshi, S. Urakawa, M. Yamakata, K. Tsuji, H. Konishi and O. Shimomura: 1998. SPring-8 beamlines for high pressure science with multi-anvil apparatus, *Rev. High Press. Sci. Technol.* **7**: 1484–1486.
- 3) T. Irifune, N. Nishiyama, K. Kuroda, T. Inoue, M. Isshiki, W. Utsumi, K. Funakoshi, S. Urakawa, T. Uchida, T. Katsura, O. Ohtaka: Postspinel phase boundary in  $Mg_2SiO_4$  determined by *in situ* X-ray measurement, *Science* **279**, 1698–1700 (1998).
- 4) T. Katsura, K. Funakoshi, A. Kubo, N. Nishiyama, Y. Tange, Y. Sueda, T. Kubo and W. Utsumi: A Kawai-type high P–T apparatus for *in situ* X-ray observation ‘*SPEED-mkII*’, *Phys.*

*Earth Planet. Int.*, in press.

- 5) W. A. Bassett, T. Takahashi, H.-K. Mao and J. S. Weaver: Pressure-induced phase transformation in NaCl, *J. Appl. Phys.* **39**, 319 (1968).
- 6) X. Li and R. Jeanloz: Measurement of the B1-B2 transition pressure in NaCl at high temperatures, *Phys. Rev. B* **36**, 474-479 (1987).
- 7) N. Nishiyama, T. Katsura, K. Funakoshi, A. Kubo, Y. Tange, Y. Sueda, T. Kubo: Precise determination of the phase boundary between B1 and B2 phases in NaCl by in situ X-ray diffraction experiments, *Phys. Rev. B*, in press.



### 桂 智男

岡山大学固体地球研究センター

E-mail: tkatsura@misasa.okayama-u.ac.jp

専門：地球内部物理学・鉱物物性

#### 略歴：

- 1991年 岡山大学大学院自然科学研究科博士課程物質科学専攻修了 博士(学術)
- 1991年 パイロイト大学地球科学研究所 客員研究員
- 1993年 岡山大学地球内部研究センター 助手
- 1997年 岡山大学固体地球研究センター 助教授 現在に至る