

高温・高圧のはなし

(鉱物合成の歴史と最近の地球科学の知識)

(2)

針 谷 宥

7. いろいろな高圧合成装置

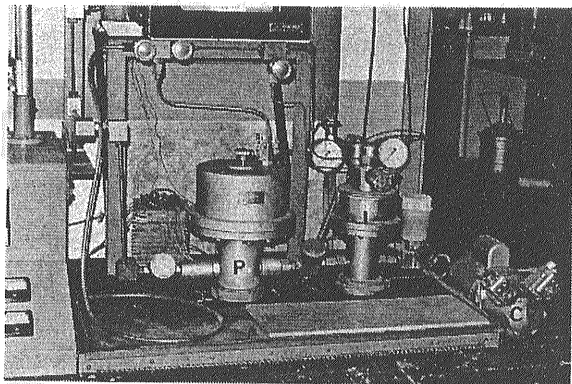
高温・高圧の実験の成果はその装置の種類によって根本的に支配される。圧力の媒体が流体であるか 固体であるかによって使用装置 限界温度や圧力が規定されてしまう。流体圧によるものは均一な静水圧をえることができるが 最高使用圧力は15kb(キロバール)でそれ以上の圧力は固体圧によるほかない。最近ガラスの高温における軟化を利用しなるべく静水圧に近い圧力をえようと試みられている。くわしくは後節でのべよう。さていろいろな高圧合成装置をあげてみると つぎのようになる。

- | | | | |
|-----|----|-------------------------------|---|
| 流体圧 | ガス | { | 熱水合成装置 (H ₂ O CO ₂ ガスなどを使用) |
| | | | モレイ型ポンプ Morey type bomb |
| | | | タートル型ポンプ Tuttle type bomb |
| | | | オートクレーブ Autoclave |
| | | | 内熱式ポンプ (He など使用) |
| 固体圧 | { | シンプル・スクイザー型 (Simple squeezer) | |
| | | ピストン・シリンダー型 (Piston cylinder) | |
| | | ベルト型 (Belt type) | |
| | | ガードル型 (Gardle type) | |
| | | テトラヘドラル型 (Tetrahedral type) | |
| | | 六面体型 (Cubic type) | |
| | | 分割球体型 | |

これらの装置を概観してみよう。

a. 加 圧 装 置

流体圧をもちいる装置で初期のころのものは 水と試



第1図 加圧装置のポンプ(P)とインテンシファイアー(I)
このポンプは圧縮空気で作動する(ペビーコンプレッサーを使用C)水圧・ガス圧の両者に兼用できるポンプである

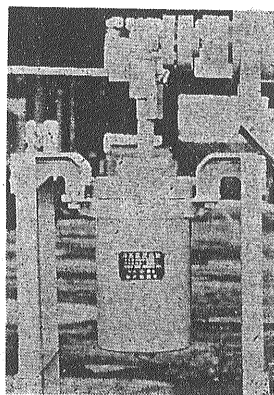
料を入れた密閉容器を加熱し 水の圧力—体積—温度の関係を利用して圧力を発生させる方法をもちいていた。しかしこの方法では温度と圧力を任意にかえることができない。とくに比較的低い温度で高圧をえることは不可能であった。そこで加圧装置をもちいて外部から加圧された水 炭酸ガス アルゴンガスなどの流体を反応容器内におしこんで温度と無関係に圧力をあたえる方法がもちいられている。このための加圧装置として圧力ポンプと増圧器が必要となってくる。圧力ポンプはいろいろな型のもがあるが 最近では圧搾空気によってピストンを作動させ 送りこまれた流動物質を圧縮し高圧がえられるようにしてある。第1図はその外観であるが 出力側の最高圧力が2,000気圧位であるのでこれと併用して増圧器をもちいることが多い。予圧された流動物質をさらに加圧し 5,000~7,000気圧の圧力をえることができる。室温で加圧後温度をあげることによってさらに高圧を反応容器のなかにえることができる。

b. オートクレーブ

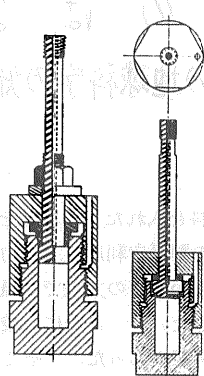
古くから高圧下の化学反応に研究にもちいられており 低温・低圧領域で合成試料の大量製造には一ぱんてっとり早い装置で 現在まで広くもちいられている。ふつうの使用条件では 200~300℃ 500b(バール)前後の装置が一般的であるが 最近耐圧密封方法をとって 1,500~15,000kg/cm² という高圧用の装置も開発されている。その方法についてはいろいろな考案があるが 外封式と内圧の増加にしたがって自動的にしまる自緊加圧式のものがある。また反応を均一に促進させるためにかくはん式のものなどがある。第2図にしめたものは 使用圧力10,000kg/cm² 内容積0.05ℓの神戸製鋼所製のオートクレーブである。

c. モオレイ型ポンプ

1913年モオレイが考案したもっとも簡単な高圧反応容器で 試料を多量につかう場合や 反応物質を多くつくりおうとする場合にこの種容器が使用される。密封式で 内部に試料と水を入れ ある温度における水の蒸気圧から内圧をはかるので 温度・圧力を任意にかえることはできない。この種の高圧容器では 圧力のもれが一番の難点であるためシール(seal)にいろいろな工夫がこ



第2図 化学反応用高圧容器



第3図 モレイ型ポンペ

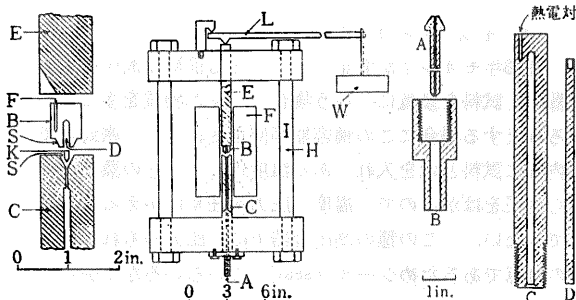
らされている。すでにこの型のポンペは旧式化した観があり 現在は特殊な目的のみで使用されているにすぎない。酸性やアルカリ性溶液中での実験には反応室内壁に金または銀の内張りをするか テフロン容器を使用している。ブリッジマン・シール (Bridgman seal) をもちいる改良型では 圧力が温度に関係なく調節でき最高4,000 b (パール) 600°C位まで使用が可能である。第3図にこの種のポンペをしめす。

Morey はこの種の変圧力型の装置によって 石英・長石の高圧下での水に対する溶解度を2,000 b 400~600°Cの条件下で測定した。

d. タートルの熱水合成装置

現在もっとも広くもちいられている熱水合成装置はタートル (Tuttle) によって考案されたものの改良型である。珪酸塩鉱物の合成や相平衡の研究は 高温・高圧力の安定相をそのまま常温・常圧の場にとりだすことが必要であり そのため急冷したり 圧力を急に下げたりすることが必要である。モレイ型のポンペは内容積が大きく爆発の危険性がありまた急冷が困難である。

Tuttle はポンペの内容積をできるだけ小さくし ネジ焼付のトラブルをなくするため高圧技術で使用される cone-in-cone seal 方式を採用した。第4図にこの装



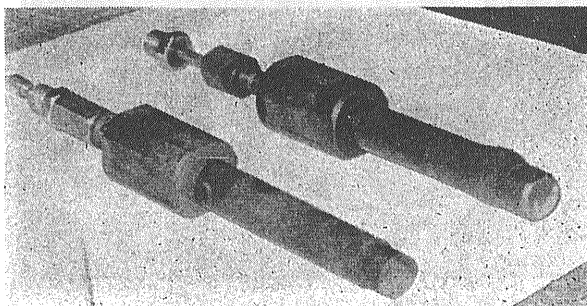
第4図 タートル型の熱水合成装置

置の概観をしめす。ポンペ (B) の下端の円錐部 (S) を中心に毛管のある金属棒 (C) の先端の円錐孔 (S') に上からの荷重によりおしこんで気密を保持している。この装置は1,000 b 900°Cにおいて長時間の実験が可能である。800°Cならば3,000 bまで安全であろう。しかし 現在ではさらに改良されたテストチューブ (Test-tube) 型ポンペの登場によりあまり使用されていない。

e. テストチューブ型熱水合成装置

タートル型のポンペはその後改良されて第5図にしめすように試験管型のものになった。現在もっとも広くもちいられている装置で直径2.5cm 長さ20cm程度の特種合金 (一般にはステライト Ni-Co-Cr-W 合金がつかわれる) の円筒状のものが使用される。試料は金・銀・白金などのカプセルに密封し ポンペの底に入れる。これを電気炉で外熱するが ポンペの中の温度勾配は急であるので 実際実験できる試料の量は1~2cc位である。cone-in-cone 法をさらに簡単にして 密封するポンペのネジ部分を電気炉ヒーターの外におくようにして 比較的低温にして焼付けをふせいだ。このためこのような装置を Cold-Seal 型ポンペともいう。圧力は外部の加圧ポンプと増圧器によって所用の圧力を自由に制御することができる。Tem-Pres 社の熱水合成装置の温度・圧力使用条件は第6図にしめすとおりである。低温の場合には6,000~7,000気圧の圧力まで加能である。また反応ポンペの径をかえることによって多量の試料を合成することも可能であるが 使用の温度・圧力の限界は低下する。初期のこの型の装置は ポンペの底の部分が上方におかれるので試料の出し入れに不便であった。ペンシルベニア州立大学のロイとオズボーンによって逆置型に配置され テストチューブ型ポンペとよばれるようになった。一般にこの型のものは一台の加圧器 増圧器に連結して同時に多くのポンペを動作させることができる。第7図は筆者の研究室でもちいられている4連式のものであり 炉を上下することによってポンペは空気中で急冷することができる。第8

第5図a テストチューブ型熱水合成装置のポンペ



第5図b テストチューブの外観

図はカリフォルニア大学ロサンゼルスのアーンスト(W. G. Ernst) の研究室にある装置であるがすべて横炉方式をとっている。これも使用しやすい改良型である。

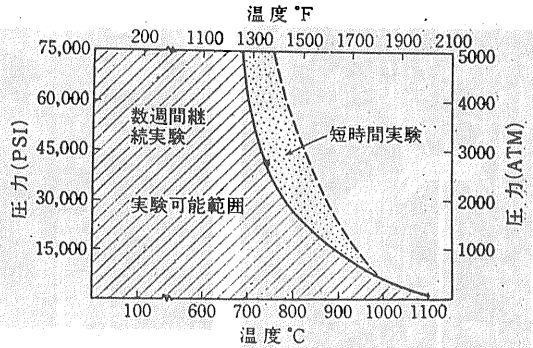
この装置は 熱水下における合成ばかりでなく 加圧流動物質をガスにすることによって ガスを含む系の相平衡の研究にも使用できる。最近試料室内で酸素の分圧をコントロールする方法が鉄を含む鉱物の相平衡の研究に有効であることがわかり 多くの鉄を含むものの合成研究に重要な貢献をなした。試料容器に銀—パラジウム合金のチューブを用い パッファーを入れた金チューブの中にこれを設置する。また酸素 炭酸ガス圧を同時にコントロールするために 3重カプセル方式をもちいる。一番内側には銀のカプセルを使用することにより ある温度における酸素分圧 炭酸ガス圧を同時に制御でき 近年面白い実験データがえられつつある。このことについては のちに詳しくのべてみたい。

f. 大型 ボンベ

オートクレーブとテストチューブ型ボンベの中間的な大きさのものが カリフォルニア工科大学のジャン(Jahn)によって使用されている。彼はペグマタイトの粉末を水蒸気圧下に溶解し これを冷却固化させて合成ペグマタイトをつくり その組織を研究しようとするのが目的である。外径10cm 内径2cm 深さ25cm位の大型のボンベを使用した。最高850℃ 2,000気圧まで使用可能ということである。

一方カリフォルニア大学ロサンゼルスにケネデーは H₂O の状態図や H₂O-CO₂ 系の高圧下での状態図作製のために大型のボンベを使用した。第9・10図は制御装置 記録装置とボンベ 電気炉をしめしたものである。

いろいろな地質現象たとえば広域変成作用 接触変成作用や鉱床の生成などには 水やその他の揮発成分CO₂ H₂Sなどが重要な役割りをなしていることはいうまでもないことである。そのためにこのような成分の高温・



第6図 テンプレス社の熱水合成装置の使用温度圧力

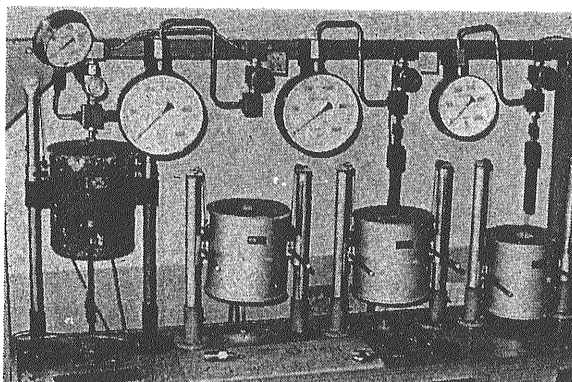
高圧下における性質をしることは生成時の状態を推定する重要な手がかりをあたえるものである。

g. ヨーダーの内熱式高圧装置

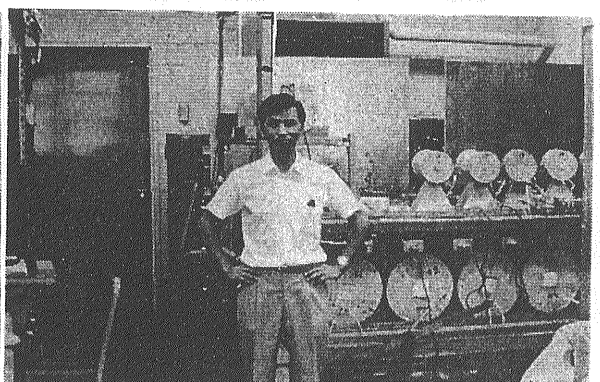
いままでのべてきた装置は一般に800℃以下 7,000 b以下で使用されるもので さらに高温・高圧の条件を必要とするときは ヨーダー(H. S. Yoder)が設計した内熱式の高圧装置がもちいられる。大きな耐圧容器の内部にヒーターを入れ試料を直接加熱する方法をとっている。圧力はヘリウムかアルゴンガスを外部からおくって上げる。第11図にしめすように構造がふくざつで取扱いは容易でなく爆発の危険性が高い。この装置では 20 kb 1,600℃の実験が可能である。

h. シンプル・スクイザー型高温・高圧装置

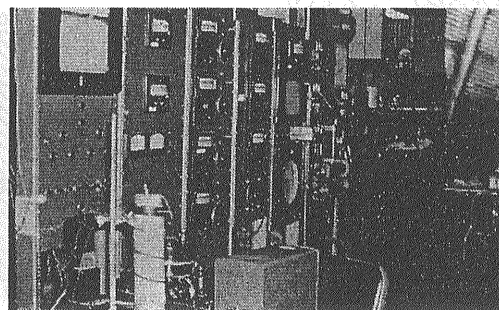
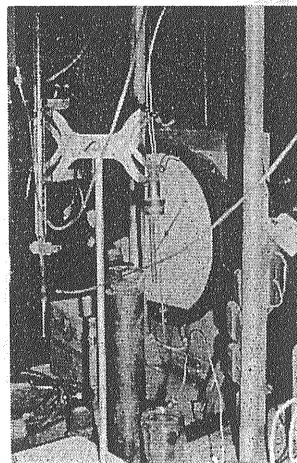
1931年ブリッジマンによって考案された。2つの相対するタングステンカーバイド製アンビルの間に試料をはさみ 油圧の手押しポンプでアンビル先端面に高圧を発生させる。第12図のように簡単な構造で 取扱いは容易であるが 外熱式であるために700~800℃が使用最高温度である。またこの種の装置は アンビル先端面内における圧力分布が大きく 中心部と外側部での圧力勾配が大きいのが欠点である。超高圧発生のためには



第7図 4連式のテストチューブ型熱水合成装置

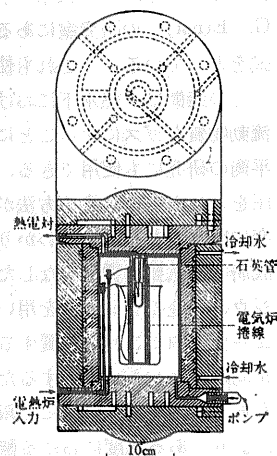


第8図 横型方式の熱水合成装置 (UCLA アーンストの研究室)



第10図 大型ポンプの温度制御・記録装置

第9図 ケネディー研究室の大型ポンプ ガス-水系の平衡研究や水に対する鉱物の溶解度測定の研究に使用



第11図 内熱式のポンプ

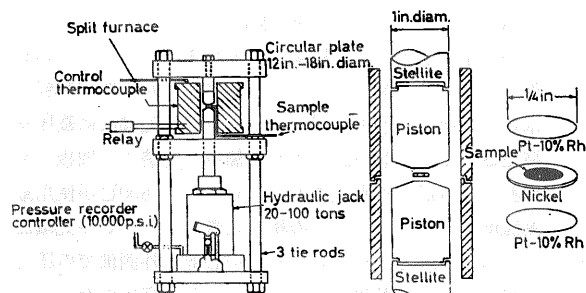
先端の径を小さくしなければならず 微量の試料での実験しかできない。1960年ペンシルベニア州立大学のダギール (F. Datchille) らは この装置に改良をくわえ 下部アンピルを第13図のように角度回転させ これによって歪力 (Shear) をあたえ Shear Stress 下の鉱物の平衡におよぼす影響を研究している。

この装置は高温・高圧実験の初期にはカリフォルニア大学 ペンシルベニア州立大学 カーネギー地球物理実験所や日本の大学でもおおく用いられ 数百度のもので

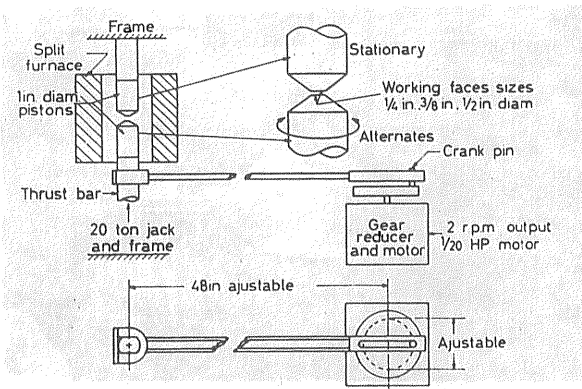
50~60 kb の実験がおこなわれたが 現在特殊な実験をのぞいてはあまり広くもちいられてはいない。

i. ドリッカマー型高圧装置

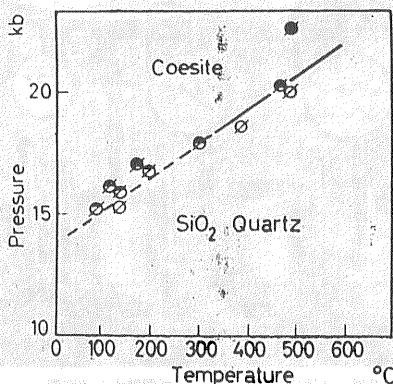
シンプルスクイザーは最も簡単なアンピル方法であるが ドリッカマー (H. G. Drickamer) および箕村はさらに改良をくわえ ピストン補強のためのリングとタンクステンカーバイトのアンピル翼をパイロフィライトペレットでささえる第15図のような装置を作製した。この装置では超高圧をわりに手軽にえられる利点がありドリッカマーは-196℃~+120℃ 600 kb の条件でいろいろな物質の電気抵抗測定をおこなっている。鉱物合成 相平衡の研究のためにはどうしても高温を必要とする。近年箕村ら (1965年) はこの装置で白金発熱体を使用した内熱式によって高温・超高圧をえることに成功している。さてこの装置は得られる圧力がパイロフィライトペレットの工作精度に特に敏感である。また試料が微量のため鉱物合成のためにはあまり適した装置ということとはできない。しかし簡単に100 kb 以上の圧力をえることができるのは有効である。



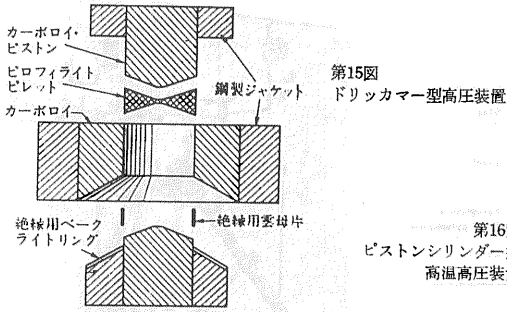
第12図 シンプルスクイザー型高温・高圧装置



第13図 シアーストレスを与えるためのシンプルスクイザー装置



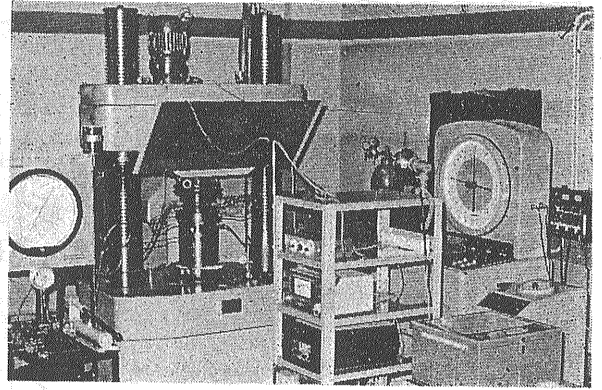
第14図 シアーストレスを与えながら 石英-コーザイトの平衡関係を研究した1例 (ダギールとロイ) シアーストレスのために平衡・曲線がとくに変化することはみとめられないが 反応速度は急速にすすむ



j. ピストンシリンダー型高圧装置 (第16図)

現在もっとも広くもちいられている高圧装置で1段式のものゝ2段式のものがある。試料容器がかなり大きくとれ 圧力分布も均一であるなどの長所のため多くの研究室でもちいられているが 圧力媒体物が完全流体でない以上 内部にすべて均一な圧力をえることは不可能である。最近 800°C 以上の高温実験のためにパイレックスガラスを使用し ガラスの液化状態での流体を圧力媒体にしようとする試みがケネデーの研究室でおこなわれよい結果をえている。現在もちいられているものは1段式のピストンシリンダー装置がおもで シリンダー部分を高圧で固定したのちピストンを他のラムで押し込む2段おしのプレスが便利である。ケネディーによって考案されたこのようなプレスをケネディープレスとよんでいる。

圧力媒体物にはタルク ボロンナイトライド (BN) などをもちい 温度は直接試料上面に熱電対を接触させることによって測定する。試料セルの様子の一例を第17図にしめす。圧力測定はのちのべる金属の電気抵抗測定によって推定するか またはピストンの上下の動きからの内部摩擦の推定によっておこなうことができる。この装置では1,800°C 70kb までの実験が可能であるが タングステンカーバイドのピストンとシリンダーの破壊をふせぐためには 50kb 常用のほうが無難であろう。

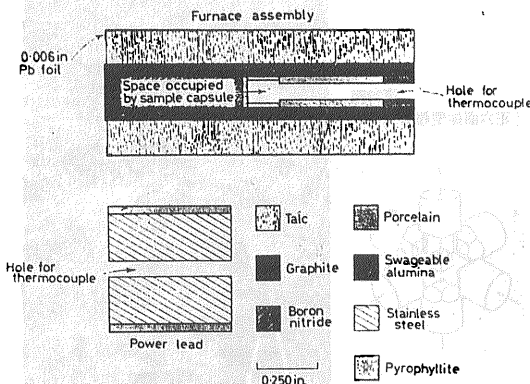


シリンダーの径を大きくすることによって相当量多量の試料の合成もできるが 内径が大きくなると実験圧力の限界もせばめられてくる。装置の小型化とともに長時間の実験も可能になりつつある。第18図はケネデー研究室の小型ピストンシリンダー装置であるが 1,600°C 50kb までの実験では十分といえるほどのものである。

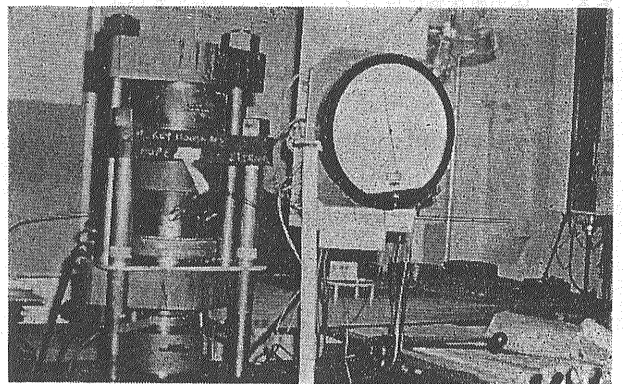
k. ベルト型超高压装置

ゼネラル・エレクトリック社 (G. E.) の研究所で開発され ダイヤモンドの合成に最初に成功したときもちいられた装置である (ホール Hall, 1961年)。

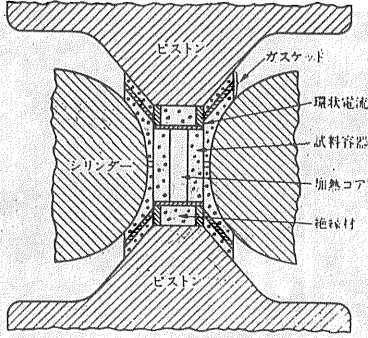
ピストンシリンダーでは直円筒状のピストンをもちいるのに対して ベルト装置では円錐状の複雑な曲面をもつピストンと これに適合した曲面をもつドーナツ型のシリンダーで高圧を発生させる。ピストンとシリンダーのすきまには パイロフライトと金属をつみ重ねたガスケットをもちいることにより 高圧セルの外部へのはみ出しをふせぎ内部圧力をますとともに アンピルの強度をますやくわりもになっている。この装置によれば 100kb 2,000°C を比較的容易にえることができ またガスケットの間から多くのリード線を出すことができるので物質の物性測定には便利な装置であり 鉱物合



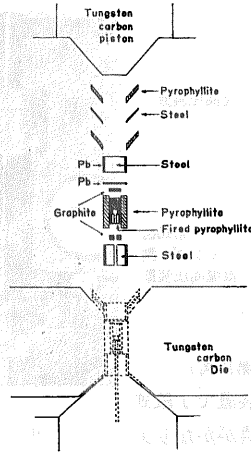
第17図 ピストンシリンダー型試料容器の1例



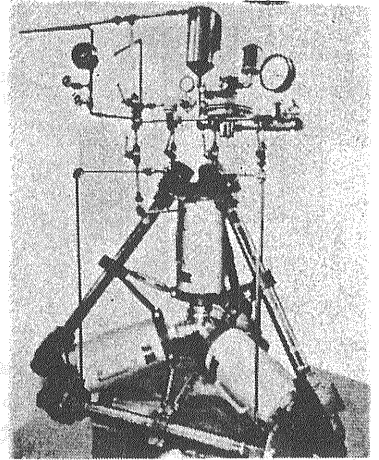
第18図 小型ピストンシリンダー型超高压装置 高さ1.5m 程度の小型の装置で取り扱いも非常に簡便である (UCLA ケネディー研究室)



第19図 ベルト型高温高压装置



第20図 改良型ガードル高温高压装置



第21図 テトラヘドラル型高温高压装置

成にも広くもちいられている。

1. ガードル型超高压装置

1962年ゼネラル エレクトリック 社のストロング (Strong) らによって開発されたもので シリンダーとコーン型の先端をもつアンビルとからなる。一般にこの型の装置では間隙が少ないために熱電対を導入するのが困難である。また破壊の原因ともなっている。そこで筆者の研究室では 第20図にしめすように 熱電対の導入方法をピストンシリンダー型と同一の方法とし改良型のガードル装置を試作した。熱電対のトラブルは特に低圧でおおいため セル内の部品の配置を考慮するとともに 30 kb ほどの予圧ののち所定圧力にもどし昇温する方法がよいようである。いずれにしても 20 kb 以下の圧力検定ができないために 10~20 kb の圧力の信頼度がうすい。これはピストンシリンダー型高压装置をのぞく他の装置についてもいえることである。

た 20 kb 以下の低圧域の圧力の信頼性は少ない。最近米国標準局で下方3つのアンビルを同筒状の容器内に固定し 上方の1つのアンビルのみを上下させて加圧する方法をとった装置を開発し 操作上一段の進歩をなした。

n. 正六面体型超高压装置

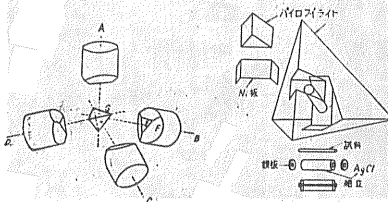
これも多面体方式の一つであるが 均一な圧力を与えるためにはこの方法が有効である。正六面体の3軸方向に6つのアンビルをおき パイロフィライトを圧力媒体物として超高压を発生させる装置で100 kb まではわりに簡単に出来る。どうしても装置は大型化にならざるをえない。

m. テトラヘドラル型超高压装置

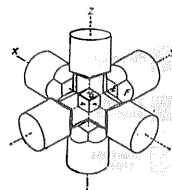
この装置は第21図にみられるように正四面体の各面に垂直にうごく4つのピストンを正三角形面できり 4面体の重心で接するようになっている多面体型超高压装置である。圧力媒体物にはパイロフィライトをもちい正四面体につくったセルの中に試料 加熱装置 熱電対をくみ入れる。圧力分布がかなり均一であり 100 kb になつする超高压をえることができるので広く利用されているが 大がかりな装置で高価なことが欠点である。ま

o. 等分割球体型超高压装置

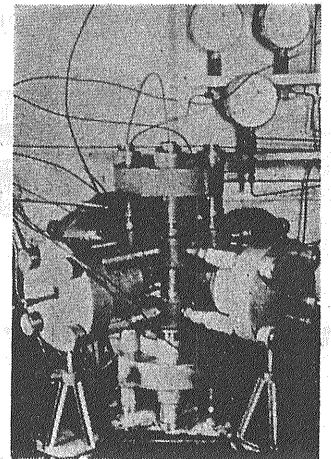
試料にかかる圧力が均一な圧力であるためには 固体圧縮の場合にはいろいろと問題がおおい。理想的には

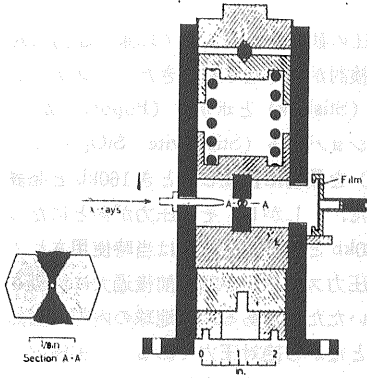


第22図 テトラヘドラル型高温高压装置のアンビルと試料容器と電気抵抗測定用のセル

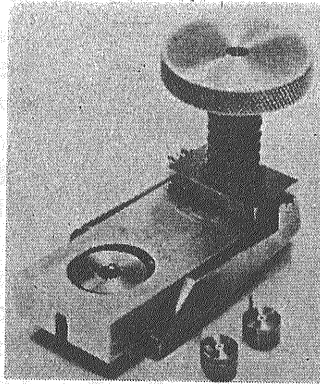


第23図 正六面体型超高压装置

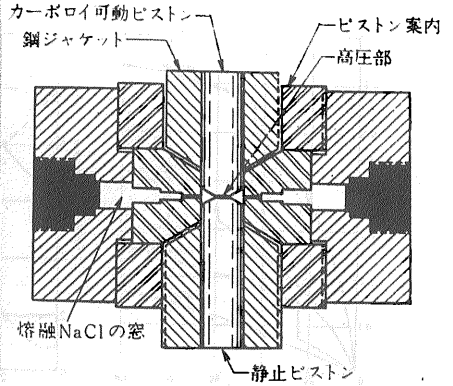




第24図 X線回折用超高压装置の1例



第25図 超高压装置ダイヤモンドセル 超高压下で直接偏光顕微鏡で観察することができる



第26図 分光学用高压セル

多くのピストンで3次元的に圧縮するのが一番よい方法である。4面体 6面体のほかに8面体 12面体 24面体と選定は自由であるが いたずらにアンビルを多くしても技術的にマイナスの面もでてくる。

この意味で1965年川井(大阪大学基礎工学部)により考案された等分割球体型アンビルは注目にあたいする。球を8等分し各分割球体の中心の先端部を切りその空隙中に試料を入れる。分割アンビルの境界は紙 テフロンで絶縁し 外部のゴムでおおって油圧装置のなかで加圧する。この装置では500 kb 以上の圧力を発生できるとしている。

D. 超高压用光学セル

物質を超高压下そのままの状態ではX線回折や赤外吸収測定をおこなおうという試みは 早くからなされてきた。ドリッカマー型装置の応用として X線回折用 赤外吸収測定用や メスbauer効果測定のための光学高压セルが ドリッカマーによって開発された。第26図はその一つで NaCl のマドを通して測定することができる。この NaCl はまた圧力の伝達物ともなっている。X線やγ線を透過させるために B や LiH の粉末もちいる。また高压下で直接偏光顕微鏡によって 物質の変化を観察する装置が フェルケンバーク (A. Van Valkenburg) によって開発されている。これらの光学装置は高温状態にすることが困難であるために鉱物の合成・相平衡の研究にはあまりもちいられてはいない。

ずいぶんながながと高压装置のことについてのべたが装置の設置・実験・研究また高压装置の開発などにはひじょうに大きな経費を要することである。最近超高压下での研究が物理学者 化学者 地球物理学者やわれわれのような鉱物合成・相平衡研究という人々まで多くの分野によっておこなわれ わが国ばかりでなく世界的すう勢である。各国に多少ちがった組織と方向とがある

がとくにソ連では巨大科学の1つにとりあげられており 出発はアメリカや日本にくらべおくれたが はるかに大規模な長期研究の見とおしをもち国家的視点から超高压研究を育てようとしている。また近年工業用ダイヤモンドの消費量が急速にのび 10数分間に数10カラットという単位で合成がおこなわれていることも驚異である。

8. 圧力とその測定

圧力の単位は

バール (bar)=10⁶ダイン/cm²

キローバル (kb)=1,000 bars

1 気圧

kg/cm²

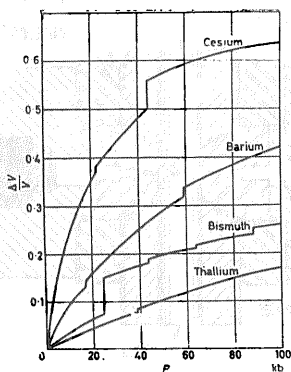
ポンド/inch² (psi)

がもちいられる。これらの換算値は

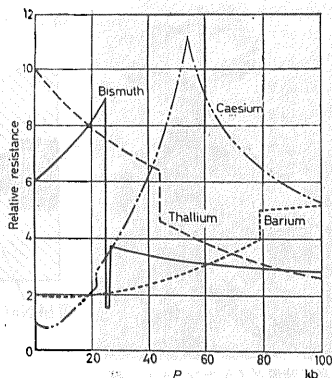
	bar	atm	kg/cm ²	psi
1 bar	1	0.98692	1.0197	14.504
1 atm	1.0133	1	1.0332	14.696
1 kg/cm ²	0.980665	0.96784	1	14.223
1 psi	0.068947	0.068046	0.070307	1

熱水合成の実験結果ではよく psi 単位がもちいられていた。圧力の測定は 気体や液体のような流動体もちいる純静水圧の実験では 精度の高いブルドン管圧力計やマンガニン抵抗線の電気抵抗の変化をもちいておこなうのが普通である。しかし固体圧縮による場合には絶対圧の直接測定は不可能で 物質の転移による体積変化や金属の圧力下における電気抵抗変化をもちいて推定する方法が普通もちいられている。

さて圧力の定点決定にもちいられるものの代表的なものを第27・28図にしめす。圧力に対する容積変化と電気抵抗の変化をしめしたものである。このように物質の転移現象を観測し 加えられた荷重(おもにプレスの油圧を kg/cm² か ton の単位で知る)と試料内の真の圧力との関係をあらかじめしておくことが必要である。



第27図 圧力によるセシウム パリウム ビスマス タリウムの体積変化



第28図 圧力によるビスマス タリウム セシウム パリウムの電気抵抗の変化

高压の研究がはじまって以来 圧力に対する検討が多くなされてきた。スティシオフ (Stishov) とポポフ (Popova) がスティシオバイト (Stishovite SiO_2 のルチル型) を最初に合成したとき 160kb と発表された。しかし その圧力があとになって 120kb と改訂されたのは当時使用されていた圧力スケールが25%前後過大に評価されていたためである。地球の内部は当然なことながら絶対圧力である。実験室でえられた圧力と地球内部の圧力スケールの絶対値の再検討が切実な問題である。

固体圧縮による超高压実験の圧力測定は絶対圧測定ではないだけにいろいろな問題があり長い間多くの研究者により検討されてきた。それらを少しふりかえてみよう。摩擦のもっとも少ないピストンシリンダー型装置をもちいてブリッジマン (1942年) は物質の体積変化の測定をおこない 長い間この値がもっとも信頼のできる値としてつかわれてきた。圧力は原理的には荷重をピストンの断面積でわることによってえられる。1961年ケネディーとラ・モーリ (Kennedy & LaMori) は同じような装置で測定をくりかえしおこないブリジマンのデータとよく一致することをたしかめ 1961年以来高压研究者はこの値を標準としてつかってきた。

さてこれらの値をみると測定者 使用装置によってもいろいろ異なった値がみられる。この原因の1つを考えてみよう。

第29図はいろいろな試料容器の使用材質をかえてみて Bi I→II の電気抵抗を測定した結果をしめしたものである。荷重が一番少なくてすむものは (4) にしめされるような試料体の内部でグラファイトに硬いものを使用したときであり また一番荷重のいるものはポロンナイトライド (BN) 中に Bi の線を (2) のように入れて測定したものである。このように試料体の内容がことなると試料体内部の摩擦や圧縮率がことなるので一定荷重によって発生する圧力が異なる。実際には実験に使用される試料体にできるだけ近いもので測定しておかなくてはならない。最近 NaCl の結晶格子のちぢみを圧力基準にしようとする

第1表 数種の元素の転移圧 (25°C)

定点物質	転移圧力 (kb)	測定者および装置
Hg liq α	7.569±0.003*	
KBr	18.0 ΔV/V 10.5%	
KCl	20.2 ΔV/V 11%	
Bi I→II	25.2±0.6 ΔV/V 5% 24.9 ΔR/R 83% 25.2±0.4 ΔR/R 25.4±0.1 ΔV/V 23 ΔR/R 25.50*	ブリッジマン 2段式ピストンシリンダー ブリッジマン 対向アンビル ボイドとイングランド ピストンシリンダー ケネディーとラ・モーリ ピストンシリンダー ジュラ 対向アンビル
Bi II→III	26.8 ΔV/V 3% ΔR/R 100%	
Tl II→III	40.2 ΔV/V 1% 44 ΔR/R 30% 37.1±1.2 ΔR/R 36.7±0.1 ΔV/V 36.7±0.3*	ブリッジマン 2段式ピストンシリンダー ブリッジマン 対向アンビル ボイドとイングランド ピストンシリンダー ケネディーとラ・モーリ ピストンシリンダー
Cs II→III	44.1 ΔV/V 9.2% 54 ΔR/R 41.8±1.0 ΔV/V 42.5±1.0*	ブリッジマン 2段式ピストンシリンダー ブリッジマン 対向アンビル ケネディーとラ・モーリ ピストンシリンダー
Ba I→II	58.6 ΔV/V 1.9% 78 ΔR/R ~60 ΔV/V 58~60 ΔR/R 55±2*	ブリッジマン 2段式ピストンシリンダー ブリッジマン 対向アンビル ケネディーとラ・モーリ ピストンシリンダー ドリッカマー ドリッカマーアンビル
Ag Br	84.5 ΔV/V 1.1%	
AgCl	88 ΔV/V 1.6%	
Bi V→VII	89 ΔV/V 1.2% ΔR/R 250% 77±3*	
Sn	100±6*	
Fe	133 ΔR/R 350%	
Pb	161 ΔR/R 23%	
Rb	193 ΔR/R 150%	
Ca	375	

ΔV/V 体積変化(減小) ΔR/R 抵抗変化

第2表 NaCl の状態方程式を基準にした
圧カスケール

Bi I - II	24.8±0.8 (kb)
Bi II - III	28.0±0.8
Tl II - III	34.6±2.1
Ba I - II	53.3±1.2
Bi III - V	73.8±1.3

試みがなされている。NaCl は代表的なイオン結晶であり結晶の格子エネルギーの精密な計算があつてディッカー (Decker 1965年) の計算による状態方程式は100 kb 以下のブリッジマンの静圧実験の結果や300 kb 近くまでのアルシュラー (Al'tshuler) によるショックウェイブの実験結果とよく一致することが知られている。この結果も必ずしも前述のデータとは一致しない。とくに100 kb 以上の超高压の圧力測定はまだまだ多くの研究が必要であることが痛感される。このように絶対圧カスケールがあやふやな以上は実験者の使用装置 圧力測定の方法やデータを論文中に明確しておくことはぜひ必要である。

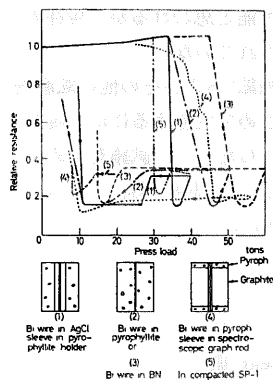
さていままでのべてきた圧力の較正法はすべて室温においてなされたものでわれわれのように地球の内部物質の検討のためには当然高温状態を考えなければならず超高压実験において今までもちいられてきた圧カスケールは常温のそれをそのままもちいてきた。しかしながら試料容器が高温になればその中の圧力も当然室温の状態のときとはちがっている。高温になると圧力媒体の性質もかわるし温度をあげるための試料部分もことなってくる。高温・高压条件での圧力補正の基準はまったくないと言って過言ではないであろう。よく知られた物質の相図 (温度-圧力図) や融点の圧力変化の測定から推定するのがよいだろう。ここで筆者がおこなっている高温での圧力補正をのべておく。このやり方はケネディー研究室の考え方をそのまま踏しゅうした

ものでありピストンシリンダー型高压装置にのみ適用されるものである。圧力較正の方法は前述のように物質の体積変化 電気抵抗変化の測定からおこなうのと実験状態での摩擦の総計を決定して較正する方法とがある。ケネディー研究室では両者を併用しながら絶対圧推定をおこなっている。ここではわが国ではあまり採用されていない後者の方法を紹介してみる。

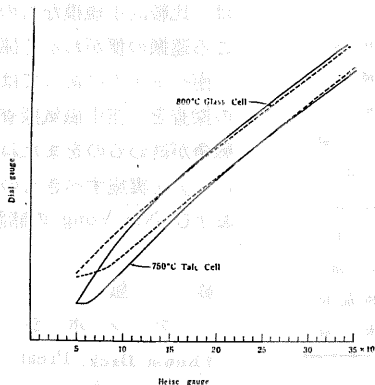
1966年秋筆者がロサンゼルスについてまもなくのころケネディーは「ガラスこそ理想的な圧力媒体物である。なぜなら化学的に安定で高温では確実に液体となり圧力も静水圧と考えてよい。価格が安く加工も容易である」というアイデアをだし現在ではわれわれの実験室でもガラスを試料容器とした超高压セルをもちいている。もともとピストンシリンダーでは荷重をピストンの断面積で除すと理論的な圧力計算値はだせる。しかしこの計算値と内部に発生している圧力がちがうのは試料内 試料とシリンダー ピストンとシリンダーなどの摩擦によるわけでこの摩擦の真の値がもとめられればよい。そこでピストンの動いた量から摩擦を計算すれば高压のセル内の真の値に補正できる。これは原理的に高温でもかまわないので高温状態における圧力の補正も可能である。第30図は縦軸にピストンの動きをダイヤルゲージでよみ荷重圧力を横軸にとってかいた図で上昇・下降をくりかえしおこなった結果である。

ガラスとタルクを圧力媒体物としてもちいて比較したがタルクは低压でよく圧縮され両者の圧力補正の程度は少し異なる。また第31図はガラスのセルで800℃ 1,000℃ 1,300℃の各温度で圧力補正の程度をみつめたもので温度によって同じ荷重でも発生圧力がことなっていることがよくわかる。このように考えると高温における圧力補正 高温での摩擦損失の少ないことなど種々な点でガラスセルは便利な高压材料であるといえる。

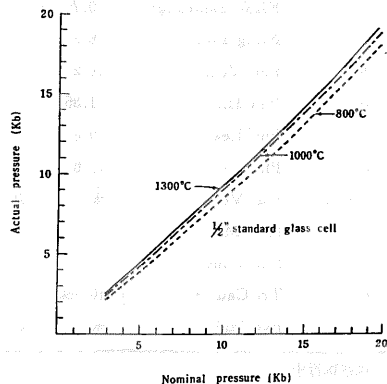
(筆者は 北海道大学理学部地質学鉱物学教室)



第29図 ビスマスの電気抵抗変化をいろいろな圧力媒体物を使いまたその配置をかえて測定した



第30図 高温におけるタルクセルとガラスセルの圧縮



第31図 ガラスセルを使用したときの温度による圧力補正