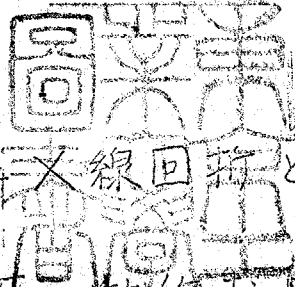


論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	フラッシュX線回折と超音波測定によるLiFの動的および静的圧縮に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	近藤建一
Author(English)	KEN-ICHI KONDO
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第817号, 授与年月日:1976年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:斎藤進六
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第817号, Conferred date:1976/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis



「フラッシュX線回折と超音波測定  
によるLiFの動的および静的圧縮に  
関する研究」

指導教官

教授

斎藤進六

助教授

澤岡昭

化学工学専攻

3045

近藤建一

# 目次

## 第1章 緒論

1.1	高圧科学の目的	1
1.2	超高压力の発生	
1.2.1	静的方法	4
1.2.2	動的方法	7
1.2.3	圧力の決定	9
1.3	本研究の目的	13
1.4	本研究の概要	17

## 第2章 既往の研究

2.1	緒言	21
2.2	LiFの状態方程式の既往の研究	23
2.3	状態方程式論	
2.3.1	はじめに	29
2.3.2	熱力学的状態方程式	30
2.3.3	有限歪理論による状態方程式	34
2.3.4	原子模型による状態方程式	36
2.3.5	Rankin-Hugoniot状態方程式	38

2.3.6	おわりに	41
2.4	本章のまとめ	
第3章	新しい超音波測定装置の開発 —時間間隔平均化法—	
3.1	緒言	48
3.2	既往の研究	
3.2.1	超音波測定法	50
3.2.2	高精度のパルス法	53
3.3	時間間隔平均化法の開発	
3.3.1	測定原理	58
3.3.2	測定装置	61
3.3.3	測定精度の検定	62
3.4	考察	64
3.5	本章のまとめ	68
第4章	超高压下の音速測定	
4.1	緒言	72
4.2	超高静水圧力の発生と問題	
4.2.1	はじめに	76
4.2.2	実験方法	77

4.2.3	実験結果	79
4.2.4	考察	82
4.3	LiFの超高圧下の音波速度	
4.3.1	はじめに	85
4.3.2	実験方法	88
4.3.3	実験結果	95
4.3.4	考察	97
4.4	高次弾性	100
4.5	本章のまとめ	103
第5章	フラッシュX線回折装置の開発	
5.1	緒言	120
5.2	フラッシュX線の原理	
5.2.1	既往の研究	123
5.2.2	基本的形式	126
5.2.3	ブルムライン回路の機能 (Blumlein)	130
5.3	フラッシュX線発生装置の試作	
5.3.1	装置の外観	134
5.3.2	ブルムライン本体	135
5.3.3	充電及び制御部	143

5.4	フラッシュX線発生装置の特性	
5.4.1	はじめに	147
5.4.2	出力波形の測定	148
5.4.3	遅延時間の測定	153
5.4.4	放射X線強度の測定	155
5.4.5	考察	158
5.5	高感度X線検出装置の開発	
5.5.1	はじめに	163
5.5.2	高感度X線検出装置の試作	164
5.5.3	単結晶の回折実験	167
5.5.4	粉末試料の回折実験	170
5.5.5	考察	173
5.5	本章のまとめ	178

## 第6章 衝撃圧縮下におけるフラッシュ X線回折

6.1	緒言	207
6.2	衝撃超高压の発生	
6.2.1	はじめに	211
6.2.2	二段式軽ガス衝撃装置	213

6.2.3	実験方法及び結果	219
6.2.4	考察	223
6.3	衝撃圧縮下のLiFのX線回折	
6.3.1	はじめに	226
6.3.2	実験方法	228
6.3.3	実験結果	232
6.3.4	考察	235
6.4	本章のまとめ	239
第7章	LiFの状態方程式	
7.1	緒言	254
7.2	超音波測定による状態方程式	256
7.3	衝撃圧縮との比較	259
7.4	考察	266
7.5	本章のまとめ	271
第8章	衝撃圧縮に伴う2,3の問題	
8.1	緒言	279
8.2	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の衝撃圧縮下の電気抵抗	
8.2.1	はじめに	281

8.2.2	実験方法	282
8.2.3	実験結果及び考察	284
8.3	衝撃圧縮を受けたLiF単結晶の 回収	
8.3.1	はじめに	287
8.3.2	実験方法	288
8.3.3	実験結果及び考察	289
8.4	考察	292
8.5	本章のまとめ	295

## 第9章 総括

9.1	本研究の工業的応用	
9.1.1	はじめに	304
9.1.2	超高圧力発生技術の応用	305
9.1.3	超音波測定技術の応用	307
9.1.4	フラッシュX線技術の応用	309
9.2	総括	311

謝辞	318
----	-----

# 第1章 緒論

## 1.1 高圧科学の目的

圧力は温度とともに自然現象を支配する因子であって、圧力下の現象を理解し制御あるいは駆使するためには圧力効果の本性を極める必要がある。自然界に存在する圧力は広範囲に及び深海では1 kbar, 地球の中では3.6 Mbar, 太陽の中心では $10^5$  Mbar, 更に白色わい星では $10^{11}$  Mbar, に達すると言われている。地球は重力締付けの高圧容器のようなもので、内部で起る地球物理学的な現象は高圧科学の興味深い対象の一つである。

物質に加える圧力を高くしていくと一般には、気体→液体→固体の順で体積の減少、すなわち密度の高い方へ変化してゆく。金属性の固体でも電

子軌道半徑が圧縮されて電荷の平衡を保つために新しい構造へ転移する。更に圧力が高くなると隣接軌道と重なりあった部分から電子は軌道を外れて遊離電子となり、その物質内の自由電子は増大する。そのような状態では、常圧で半導体とか絶縁体と呼ばれていた物質も金属的固体となる。更に圧力が高まった場合にはあらゆる元素が、その元素としての個性を失い高密度の核と遊離した電子との集団となり、それらの衝突頻度はますますあがって白熱化した星となるであろう。このような状態は結晶の配置を維持していない点で超高密度流体と言うべきもので、地球上で従来固体と考えてきた概念では到底想像し得ないものである。超高圧研究の目的はこの意味では宇宙の誕生と終焉の歴史の探求でもある。

我々はそのような条件を人為的に作り、物質がいかなる状態に存在し、いかなる挙動を示すかということに対する知的欲求の満足を得るために数々の試行錯誤を繰返した。そして到達し得た領域は静的には数100kbar, 動的には10Mbar程度に過ぎ

ない。しかしながら、実験室的な領域拡大の努力は脈々と続けられ天体あるいは地球などの自然に存在する観測量との比較によって議論の自由度を下げ、自然の正しい認識を可能にしてゆくものである。そして、そのような研究過程で得られた成果は次々と人類の繁栄に貢献してゆかなければならないものである。

ダイヤモンド、高圧相窒化硼素を始め高圧科学が生み出した子供達は多い。そしてそれらは工業的生産によって性能の良い新しい材料として我々の生活の豊かさに貢献してくれるものである。また高圧科学の目指す超高温超高圧の極端条件はそのまま工業技術として生きているし、新しい技術を開発する素地ともなるものである。特に新しいエネルギーを必要とする我々人類にとって、高圧科学の研究過程から生まれる技術は人類の未来への一つの光明であろう。

## 1.2 超高压力の発生

### 1.2.1 静的方法<sup>1)</sup>

自然現象に対する圧力の影響についての観察測定は19世紀後半になってからのことであろう。

1861年 Andrews による臨界現象の観測は最初に圧力の重要性を示したものであろうし, Amagat の気体, 液体の圧縮率, Tammann, Roenlgen の圧力下の溶液の挙動, Cohen の化学反応に対する圧力効果などの研究が続いた。

その後の発展は P. W. Bridgman によるものである。ノーベル賞(1946)をこの分野で得た唯一の研究者としての彼の研究は1906年から開始され1961年に生涯をとじるまでの間に200編以上の論文を発表し、7巻の論文集として刊行されている<sup>2)</sup>。現在の高压科学の源は Bridgman にあると言っても過言ではない。彼の非支持面積の原理による自緊閉塞, あるいはマッシュサポート (massive support) によるアンビルなどの技術はその好例であらうし、彼の後

継者の Birch, Drickamer にも偉大な業績を挙げている。

静的に高い圧力を発生するもっとも簡単な方法は厚肉の単一シリンダーとピストンを用いる方法であり、流体及び固体の圧縮に使われる。より高い圧力の発生には多重円筒の方法を用い、適当なはめしろを持つた内側の円筒を焼ばめや押ばめの方法で強化し、ピストン等の材質をタングステンカーバイドなどの超硬材料とすることで得られる、全く異なる発想のもとにブリッジマンアンビルが發明された<sup>3)</sup>。この方法では試料は比較的薄く、高温度の実験はできないし、試料内の圧力分布は一樣でない欠点を持つているが、この装置には超高压装置を發展させた基本的な技術が応用されている。それは(1) massive support の原理、(2) 締付けリングの使用、(3) 自己ガスケット材の使用である。さらに Drickamer によってアンビルの作用面のまわりに適当な圧力媒体を用いて 500 kbar 近くまでの圧力発生が可能なドリッカーアンビル装置を開発した<sup>4)</sup>。

ポストシリンダーを原型として 2 段型ポストシリンダー,<sup>5)</sup> ガードル装置<sup>6)</sup>が, アンビル型装置を原型としてベルト装置<sup>7)</sup>が考案された。これらの装置は 70 kbar 程度の高い圧力と 2000 K 前後の温度条件での物性測定と合成を可能にした。100 kbar 以上の高圧力は多面体アンビル装置によって実現され, Hall は 4 個のアンビルと 4 個の油圧ラムを用いて正四面体のパイロフィライトを圧縮し超高压を発生するのに成功した<sup>8,9)</sup>。アンビルの駆動には 1 軸方向の圧縮による通常のプレス装置が便利であり, そのための種々の圧縮方向変換機構が考案されている。現在では六面体型アンビル装置が試料作成の容易さなどからよく使われており, 100 kbar 以下 2~3000 K の条件で実験が行われている。

より高い圧力のための試行錯誤が続けられているが, それらはいずれもこれまでの超高压発生装置の内部にガスケットによって強化された対称性の良いアンビルを埋め込む方式であり, フラットベルト装置<sup>10)</sup>, MASS 型装置, 分割球体アンビル装置などである。MASS 型装置では 500 kbar<sup>11)</sup>が, 分

割球体アンビル装置では数Mbar<sup>(2)</sup>の圧力が発生したと言われているが、その信頼性にはかなりの問題があると思われる。

### 1. 2. 2. 動的な方法

動的超高压の発生はもっぱら衝撃波によるものが多く、科学的研究の一手段として利用されるようになったのは比較的新しい。また衝撃波による高压を工業上の目的に実用化し始めたのはごく最近のことである。衝撃波は高速度で動く圧力の波であり、その特徴はきわめて広範囲の圧力をごく短時間だけ与えるという点にある。衝撃波により8Mbarあるいはそれ以上の圧力が得られ、圧力の持続はおよそ数 $\mu$ sec以下の程度である。

衝撃波は気体、液体、固体のいずれにも発生させることができるが、気体の場合には圧力という

よりも高温のパルスとして有用である。液体や固体に衝撃波を発生させるには液中放電による方法と化学爆薬を使う方法、高速に加速された飛翔体の衝突を使う方法がある。放電法は発生源が点に近いので適用範囲が狭い欠点がある。爆薬は容易に任意の形状に成形できるので、平面、円筒、球面など任意の形の衝撃波が簡単につくれる利点があり、100kb以上の超高压を容易に発生できる。高速飛翔体による方法はその加速方法において爆薬の爆轟を利用する方法と、火薬類の燃焼による高温高压ガスのエネルギーを利用する方法とがある。これらの方法では数Mbar以上の高い圧力を発生し、種々の物性測定が行なわれている。

静的超高压と較べて衝撃波超高压の特色は、

- (i) 圧力持続時間が極めて短い (数 $\mu$ sec)
- (ii) 圧力負荷速度がきわめて大きい。
- (iii) 圧力上昇とともに必ず温度上昇が伴う。
- (iv) 断熱不可逆的圧縮でエントロピーの増大を伴うなどである。静的圧縮下の研究では等温条件、等圧条件を任意に選択することができ、熱力学変数

と直接関係したデータを得ることができ。逆に動的圧縮下では、そのような条件を得ることはできず、ジャンプ条件と呼ばれる道すじに沿った圧縮以外は行なうことができない。

動的圧縮の方法として衝撃波を伴わない超高压の発生方法があり、それは磁場濃縮によるマクスウェル応力を利用するものである。

### 1.2.3 圧力の決定<sup>13)</sup>

圧力下の実験によつて得られた数値は正確に測定された圧力にもとづいてなければ意味をなさない。ある物理量の測定は一般に物理量の定義に従つて直接的に測定する方法と、簡便に使用できるようにそれによつて補正した間接的な方法とがある。前者を一次、後者を二次的方法と呼ぶ。圧力の基本的な定義は単位面積当りに作用する力であ

る。すなわち一次圧力計は面積とそれに作用する力の大きさを測定するもので、二次圧力計は必ず一次圧力計で校正されなければならない。

一次圧力計には水銀柱圧力計、自由ピストン圧力計がよく使われる。測定可能な圧力及び正確さは数100 barまで0.01%、25 kbarまで0.1%とされている。二次圧力計としてはブルドン管圧力計、電気抵抗圧力計などが使用の簡便さからよく利用される。ブルドン管では最高6~7 kbarで0.1%の精度を持つとされている。電気抵抗圧力計として最も良く利用されるものはマンガニン線である。

一次圧力計の領域あるいはそれによって校正された二次圧力計の信頼できる外挿領域を越えると、温度目盛で温度定点を設定するのと同様に圧力定点を定めなければならない。定点の圧力を決定する方法として現在2つの方法が支配的である。1つは近似的な一次規準圧力計であるピストンシリンダー型装置によるものであり80 kbar未満の定点決定には最も精度が良いと考えられている。1968年の高圧力の国際会議<sup>14)</sup>で暫定的に決められた圧力

定点を第1.1表に示す。それ以上の圧力では Drikamerの実験による相転移圧が目安として採用されている。第1.2表に示す。

P-C型装置とは全く独立な圧力決定方法として、圧力を熱力学的変数として捕え、ある特定の物質のP-V-T関係を理論的に導き出して実験的に求めたV, Tの値に対して圧力を決定する方法が考えられている。最もよく利用されるのはDecker<sup>(15,16)</sup>によるNaClスケールである。NaClスケールはピストンシリンダー型装置の結果と1%以内で一致し、衝撃圧縮の結果とも1%程度で一致し、近年の高温高压X線装置が普及してきたことが支持される根拠である。NaClスケールは296 kbarの相転移によってこれ以上の高い圧力では使用できない。

1973年にJ. A. Van Vechtenは絶縁体-金属転移圧力に対する理論的計算を行なったが<sup>(17)</sup>、その転移圧力がNaClスケールによる実験とよく一致したことから300 kbar以上の圧力の目安として引用される<sup>(1)</sup>。

動的圧力の決定は衝撃波速度と物質速度の測定から Hugoniot 方程式を使って決定されている。

物質速度の測定が困難な場合には圧縮曲線を精密に測定した物質を衝撃子として使い、その飛行速度を測定してインピーダンスマッチ法と呼ばれる方法で圧力を決定している。Rankine-Hugoniot 方程式は質量、運動量、エネルギーの3つの保存式にもとづいているので、衝撃波前後の流れを定常的とみる仮定が成立する場合には正しい圧力を示すと考えられている。

### 1.3 本研究の目的

高圧カ下の固体物性の研究において必要とする知識のうち、最も基本的で重要であるのは対象とする固体の圧力—体積—温度 ( $P-V-T$ ) 関係である。固体の他の物理量もさることながら、固体がいかなる  $P-V-T$  状態にあるかを知ることは興味ある問題であって、またそうすることによってはじめて他の物理量の意味が生まれてくるといえる。更に、圧カスケールか曖昧な領域においては圧カそのものの決定のために、精密に議論された状態方程式は重要性を増してくる。

$P-V-T$  関係に対しては P. W. Bridgman の膨大なデータの蓄積があり、ほとんどあらゆる基本的物質について求められている。Bridgmanの研究は圧縮計法と呼ばれるような方法で、圧力、温度の外的条件変化に伴う固体の外形的寸法変化の測定から状態方程式を求めるものであり、数10 kbarまでの静的条件下のものである。彼の研究成果は最も信頼されるものであるが、あくまでも巨視的

な測定量であって結晶内部の原子配置や原子間力などの直接的情報ではない。近年、高温高压X線技術の進歩によって微視的情報からのP-V-T関係が得られるようになってきた。静水圧性の良い高温実験も可能な装置からは80 kbar程度<sup>18)</sup>、静水圧性の良くない室温付近の実験が行なえるダイヤモンドアンビル装置からは300 kbar<sup>19)</sup>程度までの測定結果が次々と得られている。その結果、Bridgmanの圧縮値とはしばしばかなり有意な差が見られP-V-T関係のより信頼されるデータも出始めている。

実験的に得られたP-V-T関係から圧縮率又は体積弾性率を得ようとする場合には微分操作を行なうために精度がひどく低下する。これに反し超音波の速度は原子間力にもとづく弾性率と密度に直接関係しているために、超音波測定は原理的に最も正確な弾性率の値を与えることができる。O. L. Andersonは低圧下の超音波測定から得られる圧縮値がかなり広い圧力範囲にわたって正しいことを示した<sup>20)</sup>。従って超高压下の超音波測定が行なえ

れば、その結果から得られる圧縮値はもっと正確さと精密さを増し、より高い圧力下の圧縮値を精度よく見積ることができる。

本研究の目的はそのような超高压下の超音波測定技術を確立することによって精密な状態方程式の議論を行なうことである。

より高い圧力下の圧縮値、すなわち静的には到達し得ない圧力領域の圧縮値は衝撃圧縮による以外に現在のところ方法はない。しかしながら衝撃圧力の特性は前節で述べたように静的圧縮とは非常に様子が異なっている。またその圧縮値の測定は静的圧縮の Bridgman のと同様に巨視的なものであって結晶内部の原子状態の間接的情報に過ぎない。これらの条件を考慮すれば、静的圧縮によるデータと動的圧縮のデータを直接比較することはかなりの危険が伴うと思われる。従って動的圧縮による原子の挙動を微視的に観測することが必要であって、その手段としてフラッシュX線による衝撃圧縮中のX線回折は極めて有効であろう。

本研究のもう一つの目的は静的には到達し得な

(1) 超高圧力領域の研究が可能な衝撃圧縮の本質的特性をフラッシュX線回折技術を確立することによって明らかにすることである。

対象物質として非調和的性質において興味深いフッ化リチウム(LiF)を選び、LiFの状態方程式に関して静的圧縮及び動的圧縮の結果から総合的に考察を加えてゆきたい。また同時に、本研究において得られた新しい技術、すなわち超音波測定技術とフラッシュX線回折技術の工業的応用についても考察を加える。

## 1.4 本研究の概要

最初に既往の実験的及び理論的アプローチについて分析し、状態方程式に関する理論的方法による考察を行なう。これらの考察から静的超高圧下の超音波測定の必要性と動的超高圧下のフラッシュX線回折の意義について考察する。

次に従来の超音波測定装置の長所及び短所を分析することによって新しい超音波測定装置を考案し開発する。それは時間間隔平均化法と呼ばれる。超高圧下の超音波測定を行なうに当って必要な30 kbarまでの超高静水圧の発生法を開発し、その静水圧性の吟味のための実験を行ない静水圧性を検討する。以上の超音波測定技術と超高静水圧発生技術を応用してLiF単結晶の音速の圧力依存性についての実験を行なう。その結果からLiFの高次弾性についての計算と考察を行なう。

動的超高圧力下の結晶の挙動を微視的に観察するためにはフラッシュX線回折の技術が必要である。既往のフラッシュX線とその周辺技術に関する

る研究を分析し、本研究に要求される性能を有するフラッシュX線発生装置の設計と試作を行ない、試作した発生装置のいくつかの特性について実験と考察を行なう。さらに高感度X線検出装置の開発によってシステムとして完成させる。次に衝撃圧力下におけるフラッシュX線回折に必要な衝撃波発生技術とその測定技術を開発し、衝撃圧縮下においてLiF単結晶及び多結晶試料のフラッシュX線回折を行なう。

以上の結果からLiFの状態方程式に関して総合的に考察し、超高压下における結晶の安定性についての考察をも加える。また衝撃圧縮に伴う2,3の問題について異方性を持つ結晶( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の衝撃圧縮下の電気抵抗測定、更にLiF単結晶の回収試料についてのX線回折の実験を行ない、相変態の結晶軸及び結晶性に対する圧縮方向依存性に対する報告と合わせて検討する。

最後に本研究において開発された静的及び動的超高压力技術、超音波測定技術、フラッシュX線回折の技術の工業的応用についての考察を加える。

第1.1表 暫定的に与めた圧力スケール<sup>14)</sup>

材料元素	圧力 (kb)	温度
Mercury	7.569	0 °C
Bismuth I-II	25.50	25 °C
Thallium II-III	36.7 ± 0.3	25 °C
Cesium II-III	42.5 ± 1.0	25 °C
Cesium III-IV	43.0 ± 1.0	25 °C
Barium I-II	55. ± 2	25 °C
Bismuth III-V	77 ± 3	25 °C
Tin	100 ± 6	25 °C
Iron α-ε	126 ± 6	25 °C
Barium II-III	140	25 °C
Lead	120 - 160	25 °C

第1.2表 転移圧力の存在する範囲<sup>13)</sup>

材料元素	旧 (kb)	新 (kb)
Bi	88	73 - 75
Fe	133	110 - 115
Ba	144	118 - 122
Eu	150 - 160	122 - 130
Pb	160	128 - 132
Rb	190	142 - 153
Cs (max)	170 - 180	133 - 142
Ca (max)	350 - 375	235 - 255
Rb (max)	420 - 435	290 - 320
CdS (max)	460	320 - 340
ZnS (max)	550	410 - 420

## 参考文献

- 1) 日本材料学会編：“高压実験技術とその応用” (1969) 丸善, 東京
- 2) P.W.Bridgman; "Collected Experimental Papers" Harvard Univ. Pres. (1966).
- 3) P.W.Bridgman; Phys. Rev., 48, 825 (1935).
- 4) A.S.Balchan and H.G.drickamer; Rev. Sci. Instr., 32, 308 (1961).
- 5) A.Jayaraman, W.Klement, Jr., R.C.Newton and G.C.Kennedy; J. Phys. Chem. Solids, 24, 7 (1963).
- 6) W.B.Daniels and M.T.Jones; Rev. Sci. Instr., 32, 885 (1961).
- 7) H.T.Hall; Rev. Sci. Instr., 31, 125 (1960).
- 8) H.T.Hall; Rev. Sci. Instr., 29, 267 (1958).
- 9) H.T.Hall; Rev. Sci. Instr., 33, 1278 (1962).
- 10) 福長 脩; 第16回 高压討論会講演要旨集, 名古屋 (1975) P55
- 11) 熊沢 峰夫; 第16回 高压討論会講演要旨集, 名古屋 (1975) P29
- 12) 川井 直人; 私信
- 13) 浅田 常三郎; 高压力 vol 9, No. 3, 7 (1971)
- 14) E.C.Lloyd; Proc. Symp. on Accurate Characterization of High Pressure Environment, NBS Special Publication No.326 (1971).
- 15) D.L.Decker; J. Appl. Phys., 36, 157 (1965).
- 16) D.L.Decher; J. Appl. Phys., 37, 5012 (1966).
- 17) J.A.Van Vechten; Phys. Rev. B7, 1479 (1973).
- 18) 八木 健彦; 第16回 高压討論会講演要旨集, 名古屋 (1975) P117
- 19) W.A.Bassett, T.Takahashi and P.W.Stook; Rev. Sci. Instr., 38, 37 (1967).
- 20) O.L.Anderson; J. Phys. Chem. Solids, 27, 547 (1966).

## 第2章 既往の研究

### 2.1 緒言

前章で述べたように、高圧科学において状態方程式の研究は最も基本的で重要なものである。それは地球物理、物性物理、材料科学など、物質を扱う研究の根幹でもある。状態方程式に関する研究には種々の立場がある。一つは巨視的な測定によって熱力学的変数  $P-V-T$  の関係を決定することである。他は微視的見地に立つもので、原子間相互作用、電子の運動の外的条件との相互作用の研究から状態方程式を議論するものである。これらのいずれも軽じられてよい訳ではなく、相互に関係しあってより正確な状態方程式が議論できる。

ハロゲン化アルカリは典型的なイオン性結晶で、その結合力に対する原子論的模型は現実の結晶の種々の物性に対して極めてよく合っている。そのためハロゲン化アルカリは弾性的性質、熱的性質とともに状態方程式に関して活発に研究されている物質である。しかしながらLiFは理論的計算から外れることが多い。LiFは非調和的性質が強く、弾性定数、熱的性質、分極率などに特異な性質を示すので興味深い物質である。

本章においてはLiFの状態方程式に関する既往の研究について分析する。更に状態方程式に関する一般的理論を分析、整理し、それらの方法の長所及び短所について考察する。これらの考察からLiFの状態方程式への適応性についての考察を加える。

## 2.2. LiF の状態方程式の既往の研究

### 静的圧縮下の研究

LiF の静的圧縮下の研究は 1914 年に P. W. Bridgman が  $30^{\circ}\text{C}$  及び  $70^{\circ}\text{C}$  の等温条件において 12 kbar まで体積の測定を行なっている<sup>1)</sup>。最初は Slater が Bridgman の装置を使って測定したが<sup>2)</sup>、その後彼が精度を向上したものである。試料は単結晶を用い、静水圧の条件で圧力てこ (lever piezometer) を使って測定されている。その後 1949 年には圧力領域を 30 kbar まで拡張し、彼の lever piezometer を改良して測定した<sup>3)</sup>。その結果は

$$\frac{V}{V_0} = 1 - 1.499 \times 10^{-3} P + 6.35 \times 10^{-6} P^2 \quad [\text{Kbar}] \quad (2.1)$$

と表わすことができた。

超音波を使った LiF の弾性的性質の研究は常圧下では古くからなされてきた。1957 年に C. V. Briscoe, C. F. Squire らは 4.2 K から 300 K までの測定を行なった<sup>4)</sup>。その他常温、常圧下の測定は随分多<sup>5)</sup>か

確定的な値は明らかでない。LiFはNaCl構造なので独立な弾性定数は3個である。超音波測定によって得られる弾性定数は断熱量であり、比熱と体積熱膨張率の測定結果を利用して等温弾性率を知ることが出来る。これらの測定量を使った原子論的模型による凝集エネルギーの値は、熱的測定による凝集エネルギーの値と極めてよく一致している。<sup>6)</sup>

高圧下の超音波測定によって得られる情報は弾性定数の高次の項の寄与、すなわち結晶の非調和的性質を与えることができる。信頼されるデータは1964年にR. A. Miller, C. S. Smithによって7.5 kbarまでパルスエコー法で室温での測定がなされている。<sup>7)</sup> またS. Haussühl<sup>8)</sup>は常圧下で弾性定数の温度変化を測定している。これらの2つのデータより、LiFのGrüneisen定数<sup>9)</sup>、イオン間の反発係数<sup>10)</sup>についての議論が行なわれている。Millerらの測定では2つの試料について実験を行ない、それらの間の差は0.3%程度であった。また各モードの音速は直線的に増加していることが報告されてい

る。

近年の高圧下のX線回折技術の発展と普及によって、種々の物質についてX線によるP-V-T関係が測定されている。H.G. Drickamerは彼の超高压装置を用いて300 kbar程度までのX線回折を行ない、1966年に多くの物質に関する報告を行なっている。<sup>11)</sup> Drickamer超高压セルは圧力の異方性が大きく、また圧力の決定が正確ではないために、そのデータは大きなばらつきを持っている。六方押し超高压装置では比較的静水圧性が良く、1973年には佐藤らによって Bridgman アンセル装置と六方押し装置の比較がなされているが、<sup>12)</sup> 異方的圧力場では圧縮性が大きくなる<sup>1)</sup>と言われている。静的圧縮下の圧力と体積の関係を第2.1図に示す。

### 動的圧縮下の研究

動的圧縮下のLIFの状態方程式の研究は、最初ソ連の衝撃波研究グループによってなされた。

1963年にはV.L. Altshulerらによって1 Mbarまで

の Hugoniot 圧縮曲線が求められている<sup>13)</sup>。彼らは自由体積理論による Grüneisen 定数と Born-Mayer 格子間ポテンシャルによる理論的 Hugoniot 曲線を計算して比較している。いくつかのアルカリ・ハライドではこれらのモデルはよく合うが、LiF では自由体積理論が適用できないことを示した。

1965年、S. B. Kormer は LiF を含めたいくつかのハロゲン化アルカリ金属の 5 Mbar までの衝撃圧縮曲線を求めている<sup>14)</sup>。彼らは、熱励起された電子のエネルギーの寄与も含めた状態方程式を議論しているが、LiF に関してその寄与が充分小さいことを示した。

アメリカでは 1970 年に G. E. Hauver<sup>15)</sup> が 1 Mbar まで単結晶の Hugoniot 曲線を求め、420 kbar 付近で相転移があることを見い出してしている。第 2.2 図にこれらの結果を示す。現在 1 Mbar までの衝撃圧縮曲線で信頼されているのは Hauver のデータである。

1970 年に Q. Johnson らは衝撃圧縮下の LiF 単結晶の X 線回折に成功した<sup>16)</sup>。彼らは  $130 \pm 15$  kbar の圧縮下の回折 X 線を検出し、20 nsec 以下で結晶方位を回復し、衝撃波面の後では静水圧的圧縮であると

結論している。1972年には分解能を向上した方法で実験を行ない、 $275 \pm 25 \text{ kbar}$ の圧縮下の回折X線の検出に成功した。<sup>17)</sup>そして同様な結論を述べている。

### 格子振動解析の研究

ハロゲン化アルカリ金属は格子力学の最も良い対象である。格子力学的方法は中性子回折、光学領域内あるいはその近傍のスペクトルを持つ電磁波と格子振動との相互作用の解析によって、格子振動の振動数の一般的表現を決定し、長波長近似より弾性定数を求めていく方法である。そのような研究からもLiFは単純な殻モデル(shell model)<sup>18)</sup>では実験と一致せず、同数のパラメーターに対しては振動殻モデル(breathing shell model)<sup>19)</sup>に良く一致するといわれている。

H.H. Demarest, Jr. は殻モデルを使って、NaCl構造のハロゲン化アルカリの全てについて原子間力を精密に決定した。<sup>20)</sup>計算に用いたデータは超音波測

定による弾性定数とその圧力依存性及び低周波と高周波の誘電率である。彼は決定した原子間力を使って衝撃波の研究と比較したが、LiF に対しては完全に失敗している。

## 2.3 状態方程式論

### 2.3.1 はじめに

状態方程式研究の実験手段は極めて多彩であつて、あらゆる物性研究の情報が状態方程式の研究に寄与していると言える。本研究においては超高压を利用してL<sub>i</sub>Fの状態方程式を研究することが目的である。前節で述べたように、ハロゲン化アルカリ金属中のL<sub>i</sub>Fの特異性は、高压力をパラメーターとした研究のみで解明できるものではないが、L<sub>i</sub>Fの非調和的性質、格子エネルギーの高次の項の寄与には有効であると思われる。

本節においては、そのような見地から超高压を手段とした状態方程式の研究の背景となる理論の考察を行なう。

### 2.3.2 熱力学的状態方程式

熱力学の一般的狙いは熱力学変数間の関係を与え、膨大な熱力学データを測定容易な関数で表わした関係式に集約することである。例えば  $(\partial V/\partial P)_P$ ,  $(\partial P/\partial T)_V$ ,  $(\partial V/\partial P)_T$  というような係数を実験的に求め、一般に  $f(P, V, T) = 0$  という形でその物質の状態方程式として表わすことである。従って熱力学自身はこれら熱容量に関してなんらの解釈をも提供しない。それらの値はそれぞれの物質の構造によって決定されるものである。

熱力学的方程式はすべて状態変数間の関係を示すものであるから、ある意味ではそれらは全て状態方程式である。この中で熱力学的状態方程式と呼ばれてきたものは次の式である。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (2.2)$$

すなわち  $P$ ,  $V$ ,  $T$  およびエネルギー  $E$  の間の関係を与える。左辺の第1項は内部圧、第2項は外部圧、右辺は熱圧力と呼ばれる。

また圧力は次の式でも表わすことができる。

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (2.3)$$

$F$  は Helmholtz の自由エネルギーである。Helmholtz の自由エネルギーを静的な格子の歪によるエネルギーと熱振動によるエネルギーに分けて考えることにより、Mie-Grüneisen の状態方程式を導くことができる。

$$P = - \left( \frac{\partial E_0}{\partial V} \right)_T + \frac{\gamma}{V} (E - E_0) \quad (2.4)$$

ここで  $\gamma$  は Grüneisen の定数であり、次の式で定義される。

$$\gamma = - \frac{d \ln \nu_i}{d \ln V} \quad (2.5)$$

すなわち、各振動モードの周波数の体積依存性が等しいという近似を行なっている。 $(E - E_0)$  は熱振動のエネルギーであり、 $E_0$  は絶対0度における結晶のポテンシャルエネルギーであるが、それと零点振動のエネルギーの和を取ることもある。

Mie-Grüneisen の状態方程式は衝撃圧縮曲線か

ら等温曲線を求める時によく利用されるものである。すなわち(2.4)は

$$P = P_{\text{static}} + P_{\text{thermal}} \quad (2.6)$$

と表わすことができ、 $P_{\text{static}}$ に対して次に述べる有限歪論や原子論模型に対応させ、 $P_{\text{thermal}}$ をデバイの比熱の理論、Grüneisen定数に対する仮定を行なって見積ることがなされている。もし熱振動が調和的であれば、そのエネルギーは温度だけの関数なので、圧力は熱的な寄与を含まなくなる。

熱力学を固体に適用する場合には、剪断力を含めたテンソル応力と歪を考えなければならない。例えば内部エネルギー、Helmholtzの自由エネルギー関数は<sup>22)</sup>

$$dE = \frac{1}{\rho_0} t_{ij} d\eta_{ij} + T dS \quad (2.7)$$

$$dF = \frac{1}{\rho_0} t_{ij} d\eta_{ij} + S dT \quad (2.8)$$

ここで  $t_{ij}$  は熱力学的張力、 $\eta_{ij}$  は Lagrange の歪である。このことから高次の弾性定数が定義できる。すなわち  $n$  次の弾性スティフネスは、

$$C_{ijklmn}^T = \rho_0 \left( \frac{\partial^3 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn}} \right)_T \quad (2.9)$$

$$C_{ijklmn}^S = \rho_0 \left( \frac{\partial^3 E}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \partial \eta_{mn}} \right)_S$$

ここで上添字  $T$  は等温,  $S$  は断熱量を示す。物質の内部エネルギー  $E$  および自由エネルギー  $F$  の標準を応力を受けていない状態にとると,  $\partial E / \partial \eta_{ij} = \partial F / \partial \eta_{ij} = 0$  である。そこで  $E$  および  $F$  を  $\eta_{ij}$  について展開すると,

$$\left. \begin{aligned} \rho_0 F(\eta_{ij}, T) &= \rho_0 F(0, T) + \frac{1}{2!} C_{ijkl}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \\ &\quad + \frac{1}{3!} C_{ijklmn}^T \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + \frac{1}{4!} \dots \\ \rho_0 E(\eta_{ij}, S) &= \rho_0 E(0, S) + \frac{1}{2!} C_{ijkl}^S \eta_{ij} \eta_{kl} \\ &\quad + \frac{1}{3!} C_{ijklmn}^S \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + \frac{1}{4!} \dots \end{aligned} \right\} \quad (2.10)$$

このような考え方は, 次に述べる有限歪理論と対応される。<sup>23)</sup> また高次の弾性定数の超音波による測定に対する理論も明らかにされている。<sup>24, 25)</sup>

### 2.3.3 有限歪理論による状態方程式

有限歪理論は原子間力に仮定を設けていないので、どのような物質にも適用できるが、逆に物理的意味づけが困難であるという欠点を含んでいる。すなわち現象論的状態方程式とすることができる。Murnaghanの有限歪理論では等温圧縮率を次のように仮定している。<sup>26)</sup>

$$K_T(P, T) = K_0 + K'_0 P \quad (2.11)$$

ここで  $K_0 = \{-V(\partial P/\partial V)_T\}_{P \rightarrow 0}$ ,  $K'_0 = \{(\partial K/\partial P)_T\}_{P \rightarrow 0}$  である。  
(2.11) を  $T$  一定で積分して  $P$  について解くと、

$$P = (K_0/K'_0) \left[ (V_0/V)^{K'_0} - 1 \right] \quad (2.12)$$

これが Murnaghan の状態方程式と呼ばれるものである。(2.12) 式を  $V/V_0$  に展開したときにその利益がわかる。<sup>27)</sup> Anderson は  $K_0$ ,  $K'_0$  として超音波のデータを用い、 $V/V_0$  が 0.7 程度まで実験値とよく一致したことを示した。<sup>28)</sup> Birch は Murnaghan の理論を使い易い形で表わした。<sup>29)</sup> これは Murnaghan-Birch

(M-B) 状態方程式と言われて次の2つが良く使われる。

$$P = \frac{3}{2} K_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \quad (2.13)$$

$$P = \frac{3}{2} K_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - K_0') \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (2.14)$$

(2.13) は1次のM-B式, (2.14) は2次のM-B式と呼ばれる。100 kbar程度までの常温での圧縮曲線によく合う。

2次のM-B式は自由エネルギーを歪率 $\epsilon$ で展開した時の3次の項までの表現に対応している。4次の項まで含めた場合と比較すると体積弾性率の3倍程度の圧縮では密度の比で10%以上, 圧力の比で50%以上の差が生じる<sup>30)</sup>。L. Thomsen は4次の有限歪理論とM-G状態方程式を組み合わせ高温高圧に適用できる状態方程式を提案している<sup>30)</sup>。その式では6個のパラメーターを含み,  $K_0'' = \left\{ \frac{\partial K'}{\partial P} \right\}_{P=0}$ が必要である。他のパラメーターは格子定数, 常圧下の熱膨率, 体積弾性率, その圧力1次微分と温度1次微分である。 $K_0''$ は体積弾性率が小さな物

質に対しては測定が可能かも知れないが、逆にそのような物質では  $(\partial^2 K / \partial P \partial T) \neq 0$ ,  $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial^2 K / \partial T^2) \neq 0$  などの非調和的性質が大きいのに無視しているという矛盾が生じる。

#### 2.3.4 原子模型による状態方程式

イオン結合結晶のポテンシャルエネルギーは中心力として Born-Mayer の表式がよく使われる。

$$\phi(R) = A \exp(-R/B) \pm \frac{e^2}{R} \quad (2.15)$$

第1項は Pauli の原理による反発力で、第2項は Coulomb 力によるものである<sup>31)</sup>。A, B は定数である。このポテンシャルを使って格子振動の解析から弾性定数を求めることがなされている<sup>32, 33)</sup>。また静的な歪を受けた結晶のエネルギーを、この原子間ポテンシャルを用いて書き表わすことができる。こ

の方法によれば2次の弾性定数<sup>34)</sup>のみでなく、3次の弾性定数<sup>35)</sup>の計算も行なえる。これらの弾性定数を使って常温における圧縮曲線を求めることができるが、通常はポテンシャルエネルギーを体積で微分することで直接圧力と体積の関係を求めることができる。

$$P = - \frac{d\phi(R)}{dV} \quad (2.16)$$

更に vander Waals 力と第2近接まで考慮した Born 型の斥力とを含めた精密な計算も行なわれている<sup>20, 36, 37)</sup>。しかしながら、NaCl 等には実験と全くよく一致するのであるが、LiF に対しての一致はよくない。弾性定数の理論的計算では Cauchy の関係 例えは  $C_{12} = C_{44}$  が成り立たなければならない。NaCl, KCl などの実験値は  $C_{12}$  と  $C_{44}$  はかなり良い一致を示しているが、LiF では  $C_{44}$  が約 1.5 倍位大きい。

原子模型を高温高压の状態に適用するには Mie-Grüneisen の状態方程式が使われる。Decker の NaCl に対する理論計算においては<sup>36, 37)</sup> Grüneisen 定数の体積依存性と2つの経験的パラメータを繰

返し法で実験値と合うように決定しているが、Grüneisen定数の選択は極めて重要な因子である。これらの原子模型から弾性定数、圧縮曲線を計算する場合、いくつかの任意パラメータは超音波測定から得られるデータを利用することが多い。

### 2.3.5 Rankin-Hugoniot 状態方程式

衝撃圧縮の研究では一次元平面応力波としての解析が利用される<sup>38)</sup>。実験は物質座標系(Lagrangian coordinates)でなされるが、この座標系での任意の一次元平面波に対する保存式は

$$\rho_0 (\partial v / \partial t) - (\partial u_p / \partial h) = 0 \quad (2.17)$$

$$\rho_0 (\partial u_p / \partial t) + (\partial P / \partial h) = 0 \quad (2.18)$$

$$(\partial E / \partial t) + (P / \rho_0) (\partial u_p / \partial h) = 0 \quad (2.19)$$

であり、それぞれ質量保存、Newtonの第2法則、エネルギー保存則である。物質座標  $\eta$  は粒子の最初の座標で与えられ、粒子に固定されている。

$V = \rho^{-1}$  は比容積、 $u_p$  は物質速度、 $\rho_0$  は最初の密度、 $P$  は伝播方向に垂直な圧力、 $E$  は単位質量当りの内部エネルギーである。これらの方程式は熱伝導、体積力、エネルギーの散逸（例えば熱や光の放射）が無視できるときには正しい。これらの式では平衡状態の仮定は入れていないので  $P$  は時間依存性あるいは粘性の成分を持つ場合も含む一般的な方程式である。これらの3つの式から、 $\eta$  一定のところでは、

$$dP = \rho_0 C_p du_p \quad (2.20)$$

$$dV = -(1/\rho_0 C_u) du_p \quad (2.21)$$

$$dE = (P/\rho_0 C_u) du_p$$

ここで  $C_p = (\partial h / \partial t)_p$ 、 $C_u = (\partial h / \partial t)_{u_p}$ 、それぞれ圧力一定の位相速度、物質速度一定の位相速度である。  $C_p$  と  $C_u$  の関係は

$$1 - \frac{C_u}{C_p} = (\partial P / \partial t)_{u_p} / (\partial P / \partial t)_h \quad (2.23)$$

又は

$$1 - \frac{C_u}{C_p} = (\partial u_p / \partial t)_p / (\partial u_p / \partial t)_h \quad (2.24)$$

である。従って  $P$  が  $u_p$  のみの関係となるとき、もしくは  $h$  の点で  $P$  又は  $u_p$  が不連続になる場合に右辺は消えて  $C_u$  と  $C_p$  が等しくなる。定常流と考えれば (2.20) ~ (2.22) は簡単に積分できてよく知られた Hugoniot 方程式が得られる。

$$P - P_0 = \rho_0 (u_s - u_0)(u_p - u_0) \quad (2.25)$$

$$1 - \frac{V}{V_0} = (u_p - u_0) / (u_s - u_0) \quad (2.26)$$

$$E - E_0 = \frac{1}{2} (P + P_0)(V_0 - V) \quad (2.27)$$

ここで  $u_0$ ,  $P_0$ ,  $V_0$ ,  $E_0$  はそれぞれの初期値で、 $C_p = C_u = u_s - u_0$  である。  $u_s$  が衝撃波速度である。(2.27) を Rankine-Hugoniot の状態方程式と言う。衝撃波を用いて状態方程式の研究を行なう場合には、上記の定常流としての条件に注意しなければならない。

衝撃圧縮曲線から等温圧縮曲線を得るためには Mie-Grüneisen の状態方程式を利用し、熱的な寄与をいくつかの仮定により、分離することが行なわれている。<sup>39~41)</sup>

### 2.3.6 おわりに

状態方程式の研究に際して、現象論的方法と原子論的方法のどちらも疎かにはできない。実験から得られる結果を良く説明するためには現象論的方法は極めて都合が良い。しかしながら、実験から得られる情報はしばしばその方法に伴う誤差が含まれていることがある。そのような誤差の検討のためには原子論的モデルと比較することが重要である。

状態方程式の研究において、超音波測定から得られる弾性定数の情報は精度が高く、種々の理論

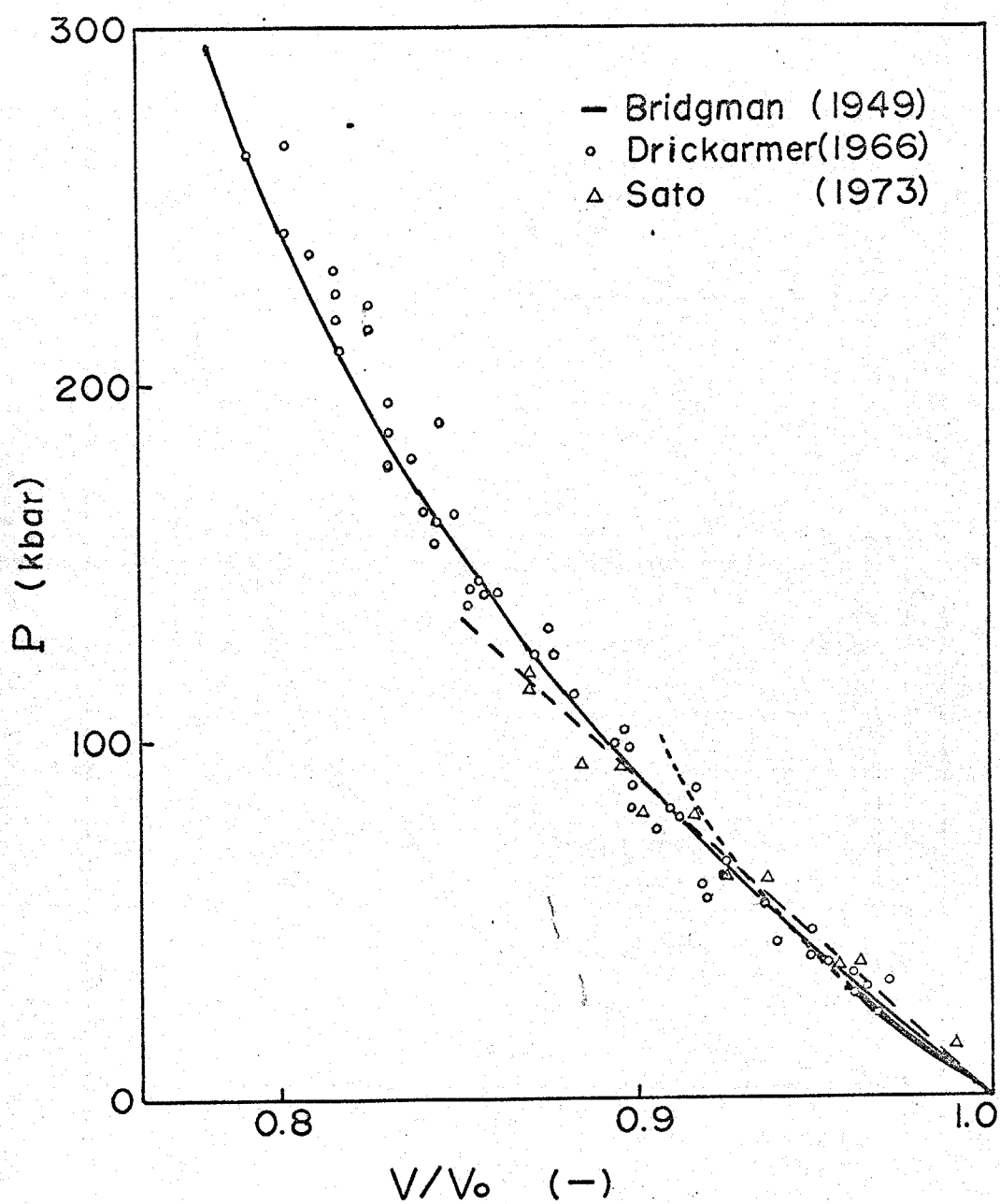
的考察に利用することができ。超高压下における物質の  $P-V-T$  関係に対しては、平衡状態における結晶内部の剪断応力は外的な静水圧に対して意味を持たないことが数学的に示されている。すなわち応力はテンソル量ではなく、スカラー量として議論されている。従って個々の弾性定数よりも、体積弾性率の変化が圧縮曲線の議論では重要である。しかしながら、結晶の相転移等の動力学的考察では剪断力の効果を無視できない例がみられ、僅かのエネルギーで活性化される機構についてはまだ明らかではない。

## 2.4 本章のまとめ

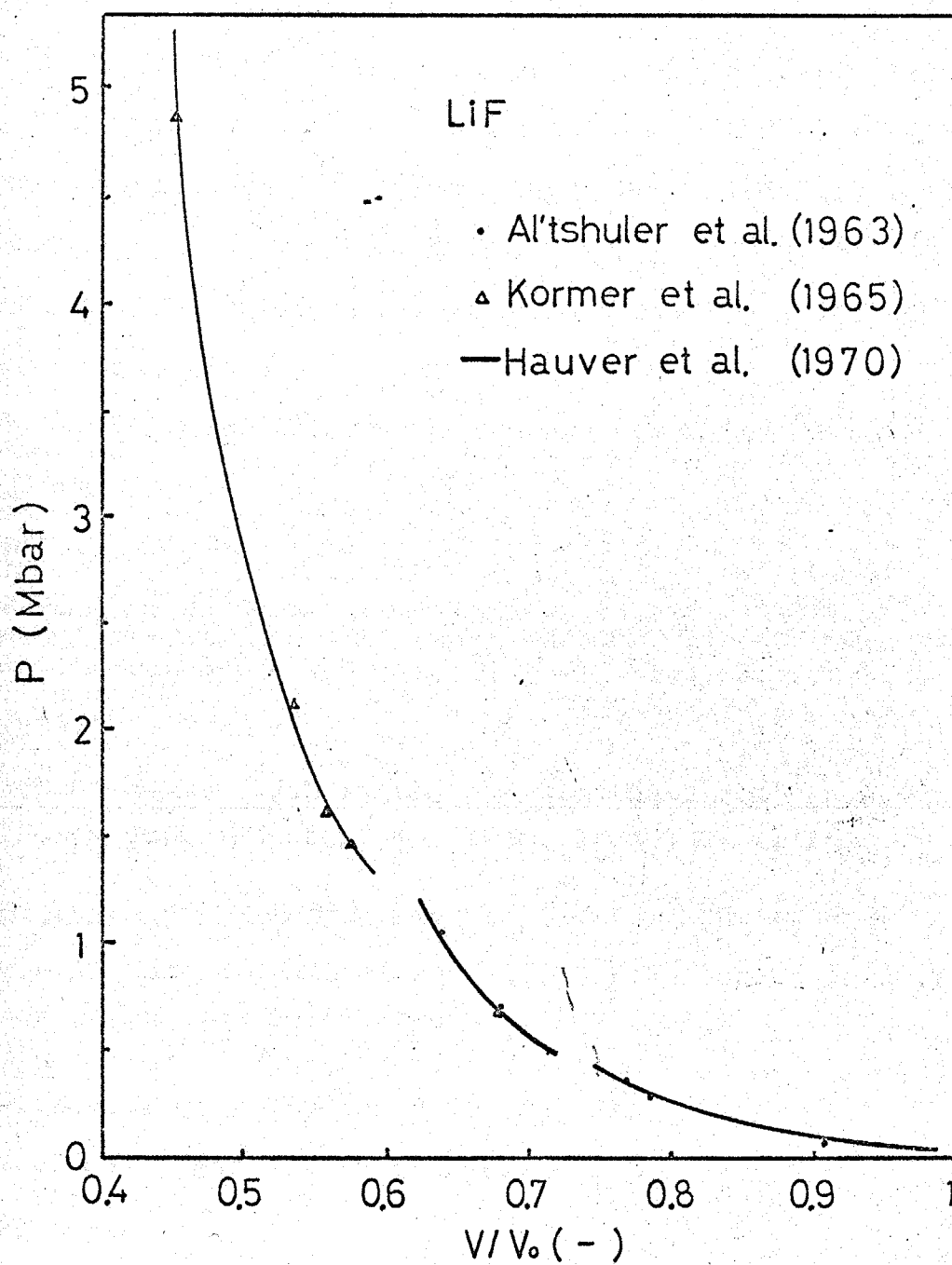
第1節では状態方程式の研究の方法について考え方を示し、LiFのアルカリハライドの中における特異性について述べた。

第2節ではLiFの状態方程式に関する既往の研究について述べ、静的な圧縮による体積変化の測定、超音波速度の測定、静的圧縮下のX線回折について述べた。更に動的圧縮下の研究、原子論的研究について述べた。

第3節では状態方程式研究についての理論的な背景を簡単に述べた。そこでは熱力学的考察、有限歪理論、原子論的モデル、衝撃波の基礎式に分けて考察した。種々の実験値を表現するためには、有限歪理論から導かれるMurnaghan-Brick式がよく使われ、また衝撃波による圧縮曲線の解釈にはMie-Grüneisen式がよく使われることがわかった。



第2.1図 静的圧縮によるLiFの圧力(P)と体積( $V/V_0$ )の  
 関係; Bridgman<sup>3)</sup>, Drickamer<sup>11)</sup>, 佐藤<sup>12)</sup>



第2.2図 衝撃圧縮による圧力と体積の関係

• Al'tshuler<sup>13)</sup>  
 △ Kormier<sup>14)</sup>  
 — Hauver<sup>15)</sup>

## 参考文献

- 1) P.W.Bridgman; Proc. Am. Acad. Arts. Sci., 70, 285 (1935).
- 2) J.C.Slater; Proc. Am. Acad. Arts. Sci., 61, 142 (1926).
- 3) P.W.Bridgman; Proc. Am. Acad. Arts. Sci., 77, 189 (1949).
- 4) C.V.Briscoe and C.F.Squire; Phys. Rev., 106, 1175 (1957).
- 5) 実吉純一編; 超音波便覧, P1339, 日刊工業新聞社 (1966).
- 6) C.Kittel; "Introduction to Solid State Physics", John Wiley, New York, (1971).
- 7) R.A.Miller and C.S.Smith; J. Phys. Chem. Solids, 25, 1279 (1964).
- 8) S.Hausühl; Z. Phys., 159, 223 (1960).
- 9) R.Ruppin; J. Phys. Chem. Solids, 33, 945 (1972).
- 10) K.O.Mclean and C.S.Smith; J. Phys. Chem. Solids, 33, 270 (1972).
- 11) H.G.Drickamer, R.W.Lynch, R.L.Clendenen and E.A.Perez-Albuerne; "Solid State Physics", 19, Acad. Press, NY (1966).
- 12) 佐藤良子; 第15回高圧討論会講演要旨集, 福岡 (1973).
- 13) V.L.Al'tshuler, M.N.Pavlovskii, L.V.Kuleshova and G.V.Simakov; Soviet Physics-Solid State, 5, 203 (1966).
- 14) S.B.Kormer, M.V.Sinitsyn, A.I.Funtikov, V.D.Urlin and A.V.Blinov; Soviet Physics JETP, 20, 811 (1965).
- 15) G.E.Hauver and A.Melani; Bull. Am. Phys. Soc., 15, 1617 (1970).
- 16) Q.Johnson, A.C.Mitchell, R.N.Keeler and L.Evans; Phys. Rev. Lett., 25, 1099 (1970).
- 17) Q.Johnson, A.C.Mitchell and L.Evans; Appl. Phys. Lett., 21, (1972).
- 18) E.W.Kellermann; Phil. Trans. Roy. Soc., Lond., 238, 513 (1940).
- 19) U.Schröder; Solid State Commun., 4, 347 (1966).

- 20) H.H.Demarest, Jr.; J. Phys. Chem Solids, 35, 1393 (1974).
- 21) L.A.Girifalco; "Statistical Physics of Materials", John-Wiley & Sons, New York (1973).
- 22) K.Brugger; Phys. Rev., 133, A1611 (1964).
- 23) F.Birch; Phys. Rev., 71, 809 (1947).
- 24) R.N.Thurston and K.Brugger; Phys. Rev., 133, A1604 (1964).
- 25) D.C.Wallace; "Solid State Physics", 25, p.301 Acad. Pres. New York (1970).
- 26) F.D.Murnaghan; "Finite Deformation of an Elastic Solids", John-Wiley & Sons New York (1951).
- 27) D.C.Wallace; "Thermodynamics of Crystals", John-Wiley & Sons New York (1972).
- 28) O.L.Anderson; J. Phys. Chem. Solids, 27, 547 (1966).
- 29) F.Birch; J. Geophys. Res., 57, 227 (1952).
- 30) L.Thomsen; J. Phys. Chem. Solids, 31, 2003 (1970).
- 31) J.E.Mayer; J. Chem. Phys., 1, 270 (1933).
- 32) E.W.Kellermann; Phil. Trans. Roy. Soc., A238, 513 (1940).
- 33) K.S.Krishnan and S.K.Roy; Proc. Roy. Soc., A210, 481 (1952).
- 34) G.Leibfried and W.Ludwing; "Solid State Physics", 12, p.275 Acad. Pres. Lond. (1963).
- 35) P.B.Ghate; Phys. Rev., 139, A1666 (1965).
- 36) D.L.Decker; J. Appl. Phys., 36, 157 (1965).
- 37) D.L.Decker; J. Appl. Phys., 37, 5012 (1966).
- 38) R.Fowles and R.F.Williams; J. Appl. Phys., 41, 360 (1970).
- 39) R.G.McQueen, S.P.Marsh, J.N.Taylor, J.N.Fritz and W.J.Carter; "High-Velocity Impact Phenomena" edited by R.Kinslow, Acad. Press, New York (1970).
- 40) H.Takahashi and H.Kanamori; J. Geophys. Res., 71, 3895 (1966).
- 41) J.N.Shapiro and L.Knopoff; J. Geophys. Res., 74, 1435 (1969).

### 第3章 ． 新し(い)超音波

#### 測定装置の開発

#### —時間間隔平均化法—

#### 3.1 緒言

固体中を伝播する弾性波は原子間の結合形態とその力の大きさ、結晶の対称性などに密接に依存している。また弾性波は温度、圧力、電気、磁気的條件などの外的因子によって、あるいは合金化、相変態、格子欠陥など結晶内部の内的因子によって影響を受ける。弾性波の速度及び減衰の様子はこのような結晶の微視的状態を正確に反映しているために、超音波測定は固体の物性研究においては欠く可からざる手段である。特に固体の状態方程式に関して超音波測定からの情報は極めて有用

であり、精度の高い測定結果が状態方程式の議論に使われている。

超音波の測定は種々の電子工学的技術によって極めて精度の高い方法が考案され、実用化されている。しかしながら従来の測定方法はそれぞれ長所、および短所を持ち、実際に超音波測定を行う場合には種々の技術的困難が伴なうことが多い。そこで測定に当って取扱いが簡単でなおかつ測定精度が実用的に満足される新しい超音波測定技術を開発した。これを時間間隔平均化法と名付けた。本章ではこれらのことについてまず最初に既往の研究の分析を行ない、時間間隔平均化法の原理を他の方法と比較しながら述べる。更に試作した装置の説明を行ない、蒸留水によって測定精度の検定と実際の実験について説明を加える。以上の結果から時間間隔平均化法と試作した装置についていくつかの考察を行なう。

## 3.2 既往の研究

### 3.2.1 超音波測定法<sup>1)</sup>

#### a) 超音波干渉計法

音源面に平行な反射板を音波の進行方向に移動させて行くと  $\frac{1}{2}$  波長毎に定常波が生じるが、この定常波を適当な方法で検知して波長の測定を行なうものである。気体の圧力及び温度変化による音速測定法として広く用いられている。媒質の吸収係数を測定したい場合には振動子の等価インピーダンスを定量的に測定することで得られる。しかしながら反射板の距離を精密に移動させるための装置が必要となるため近年ではパルス法の方が広く用いられるようになった。それでもなお気体中の音速や吸収を数 100 kHz 以上で測定する唯一の方法でもあるため、高圧気体中の測定にはかなり用いられている。

#### b) 共振法

干渉計法だと反射板移動機構に障害を生じてくるような場合には反射板と振動子の距離を一定にして振動周波数を可変とし、振動子の共振点より低い振動域で媒質中の振動数に共振する周波数を求め音速に換算するものである。

#### c) 複合圧電気振動子法

この方法は共振法の固体における場合に相当し、非圧電性物質の弾性的性質を30~150kHz付近で調べるのに用いられる。振動子と試料を接着し、電圧一定で周波数を変えつつアドミッタンスの変化を測定するものである。

#### d) 光回折法

媒質中を音波が伝播することで密度の周期的変動があり、それに伴って屈折率の変動を生じるので音波の進行方向に対し直角の方向から光を透過させ、光の回折縞の間隔から音波長を求めるものである。この方法は透明であれば液体でも固体でも可能であり、特にブリュエー散乱法を用いると

フォノンとフォノンの相互作用によって数GHz近傍の音速が求められる。

### e) パルス法

パルス法は現在では液体及び固体中の音速と吸収をMHz域で測定する最も標準的な方法である。パルスの振幅をかなり大きくしても時間的平均の強度は小さいために試料の温度が上昇する心配がないこと、必要とする径路と他の径路を通過した音波とが時間的に分離できるので多重反射による影響の誤差を防ぐことができる。パルス反射波の高さの変化から超音波減衰の測定も同時に行ない得ることなど大きな利点を持っている。

パルス法では時間間隔を測定することで音速を知ることができるが、時間間隔を精度よく測定する方法として次に述べる種々の方法がある。

### 3. 2. 2 高精度のパルス法

振動子から放射された超音波パルスは固体あるいは液体の媒質中を伝播して、反対側の媒質界面で音響インピーダンスの違いによって反射する。反射した超音波は放射された界面まで伝播して再び反射する。これを繰返し、媒質中の減衰機構と反射損失によって次第に振幅の小さな超音波パルスの列を生じる。これを放射用の振動子あるいは対向面に置かれた別の振動子によって電気的信号として検出すればオシロスコープ画面上に表示できる。これらの様子を第3.1図に模式的に示した。超音波放射用と検出用を同一の振動子で行なうのを反射法と言い、対向面に他の検出用振動子を置く場合を透過法という。このパルスエコー間の時間間隔あるいは周期を測定することで媒質の長さが既知であれば音速が計算される。これらの量、すなわち時間間隔あるいは周期の測定を高精度に行う各種の方法を以下に述べる。

a) パルスエコー法 (pulse-echo method)

パルスエコー法はオシロスコーフ上に表示されたパルスエコーの列 (train) を表示して置き、適当な遅延信号と比較して時間間隔を測定するものである。時間間隔  $t$ 、試料媒質の長さ  $l$  の時、音速  $v$  は次の式で表わされる。

$$v = \frac{l}{t} \quad (3.1)$$

適当な遅延信号は、音速が既知の安定した媒質 (例えば水銀) に試料と同時に超音波を伝播させ、受波振動子までの距離を変えて目的信号とオシロ画面上で重ね合せその距離の変化から遅延時間を測定する方法がある<sup>23)</sup>。この方法では  $\pm 5 \text{ nsec}$  程度の分解能を有するといわれているが、測定装置の安定度が極めて大きな誤差の要因となり、実際の使用に際しては充分な注意を要する。

b) パルス画像重ね合せ法 (pulse-echo-overlap method)

この方法は超音波パルスを発生させる周期を可変として、オシロスコーフ外部トリガー信号をそ

の繰返し周期の $10^2 \sim 10^3$ 倍程度の周期でトリガーすることによつてオシロスコーフ上でパルスエコーを重ね合わせる。その画像が正確に重ね合わされた時の周期をエレクトロニクカウンタで測定し音速を計算するものである。従つて実際の超音波パルスは減衰消滅する程度の繰返しで使用する。この方法では極めて高い精度と正確さを持つた測定が行なえ、超音波の搬送周波数の1周期の時間(通常は $100 \sim 20 \mu\text{sec}$ )の100分の1程度の精度を有する。測定の操作上の問題点は画像の重ね合せを人為的に行なわなければならない、その時に誤差が入りやすく、また繰返し周期を決定する可変周波数発振器は高い安定度を必要とすることなどである。

c) パルス重ね合せ法 (pulse-superposition method)<sup>5)</sup>

この方法は(b)と同様に可変周波数の同期信号発生器を使用して、実際の超音波パルスとそのエコーの位置に重ね合わせる方法である。現在物性研究用として最も広く採用されているものである。実

際の超音波エコーを重ね合わせるために、その振幅は最大となつて正しい重ね合せの周期を知る事ができる。この方法ではエコーの減衰の様子を知ることができないことと、入射される超音波パルスのエネルギーがかなり大きくなる。(b)の方法と同様で繰返し同期信号発振器の安定度は重要である。精度は搬送周波数の100分の2程度であるが、種々の改良によつてより高い精度を得た報告がある。<sup>6,7)</sup>

#### d) シングアラウンド法 (sing-around method)<sup>8)</sup>

シングアラウンド法はパルス透過法の形式を取り、試料媒質中に放射された1個の超音波パルスを対向する面で検出し、その信号を同期信号として次の超音波パルスを発生させ、その周期を測定することで音速を得るものである。(c)と同様にその減衰の測定ができないこと、電気回路の遅延時間を除くために異なる長さの試料の測定を2つ以上行なう必要があるなどの欠点があるが、パルスの選抜、同期回路に改良を施すことで超音波伝達

遅延時間の10分の1の精度を持つと言われている。測定に当っては電気系の安定度はもちろん操作上也かなりの熟練を要する。

e) デジタル平均化法 (digital averaging method)<sup>9)</sup>

この方法は通常のパルスエコー信号を直接コンピューティングカウンタ (Computing counter) に入れて、エコーパルスの時間間隔を統計平均することによって高い分解能を有する測定が可能である。コンピューティングカウンタは内蔵された機能によって1回の時間間隔の測定において0.1 nsecの精度で測定できる。統計平均をも同時に行なえば0.02 nsecの分解能を持つ測定が可能である。この方法ではパルスエコーの減衰の様子と同時に高い精度の音速測定が行ない得るが、コンピューティングカウンタがひどく高価であることが難点である。

### 3.3 時間間隔平均化法の開発

#### 3.3.1 測定原理

前節によつて明らかなるように、取扱いの容易で精度の高い方法は(e)に示したデジタル平均化法である。この方法はパルスエコーの減衰の様子から吸収係数の測定と高精度の音速測定が可能であるが、高価なコンピューティングカウンタを必要とするという欠点を持つてゐる。

これと同様の原理に基づき、市販の安価なエレクトロニクカウンタを使用できる方式を時間間隔平均化法 (*time-interval-averaging method*) と名付け、1971年から提唱し、1973年にはその試作機についての解説を行なつていた<sup>10)</sup>。ここでは実用的性能を持つ装置の試作研究について述べる。

第3.2回にその原理に基づくパルスの変形処理の様子を示す。試料と振動子がパルス反射法の形式を取つた場合、水晶振動子で検出されたパルスは最上段のようになっていて、時間と共に試料背

面と振動子間の反射によって発生したエコーが次々と現れる。この任意エコーの立上り点の時間間隔が試料中を往復するに要した超音波の伝達時間であり、試料の長さが既知であればその超音波の速度が計算されることは前に述べた。これらの信号を検波してビデオパルスとし、振幅比較部(コンパレーター)において適当なしきい値(スレッショルドレベル)を基準として規格化されたデジタルパルスとする。この出力信号は独立な2つのゲート回路に入る。ゲート回路では、時間上任意の位置にゲートパルスを設定し信号を取捨選択する。1つのチャンネルの信号はエレクトロニクカウンターのスタート入力になり他はストップ入力となる。

通常のエレクトロニクカウンターは内部標準時間として100 nsecの時計時間(clock time)を持っているため、時間間隔測定に対する分解能は100 nsec 迄しか得ることができない。ヒューレット・パッカード社(Hewlett Packard Co.)から販売されている5326B型のエレクトロニクカウンターでは高速同期回路が内蔵されており、極めて正確な統計

的平均が行なえる。例えば  $100 \text{ nsec}$  の分解能による任意の時間間隔の測定を  $100$  回行なえば、その時間分解能はおおよそその平方根倍、すなわち  $10$  倍程度向上し、 $10 \text{ nsec}$  の分解能を持つことができる。通常の大きさの結晶固体中の超音波パルスエコーが減衰消滅する繰返し周波数は数  $\text{kHz}$  の程度であるので、 $10^4 \sim 10^5$  回の測定を積算し統計平均することは  $1$  分程度で行なえる。従って  $1 \text{ nsec}$  から  $0.3 \text{ nsec}$  の分解能で時間間隔の測定が行なえる。正確には  $N$  回の測定に対する誤差は次の式よりも小さいことが証明されている。

$$e = e_1 + e_2 \quad (3.2)$$

ここで  $e_1$  は  $\pm(\text{トリガー誤差} + 100 \text{ nsec})/\sqrt{N}$ 、 $e_2$  は内部基準時間の誤差である。

### 3.3.2 測定装置

第3.3回に時間間隔平均化法による試作装置の主要部分のブロックダイアグラムを示す。同期信号発生器で作られたパルスはオシロスコープ、2つの遅延回路、パルス変調高周波発振器をトリガーする。パルス変調高周波発振器は10 MHz (9~11 MHz)の周波数で0.2  $\mu$ s ~ 3  $\mu$ sのパルス中の高周波を発生できる。この高周波パルスは、真空管6AK6と6CL6を使った直線増幅器で入力 $\pm 3$ Vで $\pm 30$ V (50  $\Omega$ 負荷)の出力まで増幅され、マッチング回路を通過して水晶振動子に送られ超音波パルスを発生する。試料中を伝播して試料背面との反射で生ずるエコーは同じ振動子で検出され、マッチング回路を通過して広帯域増幅器に入る。広帯域増幅器は集積回路(IC)SN7572で80 MHzの帯域幅を持つものである。そこで増幅されたパルスはダイオードで検波されてコンパレータで規格化されたデジタルパルスとなる。コンパレータは同様にIC (SN75107)を使用したか、可変のバイアス

をかけた任意のレベルでトリガーできる。遅延回路及びゲートパルス発振器はSN74123を使用している。遅延時間及びパルス幅はそれぞれ0~100  $\mu\text{sec}$ , 0.5~5  $\mu\text{sec}$ である。ゲートはSN74S00の超高速NANDゲートを使用した。出力回路は全て50  $\Omega$ のインピーダンス系で統一し、入出力回路を成端して反射による誤動作を防止している。コンパレーターのしきい値のレベルとエレクトロニクカウンターの入力信号のトリガーレベルは内蔵されているデジタル電圧計で監視される。第3.4図に試作した装置の外観を示す。

### 3.3.3 測定精度の検定

本装置によって、直径20mm<sup>φ</sup>、共振周波数2  $\pm$  0.06 MHzの水晶振動子をマイクロメータによって任意の距離に対向させ、蒸留水を満たした

水槽に浸して蒸留水の音速の測定をパルス透過法によつて行なつた。試料水槽はさらに恒温槽中に置き、水温は  $25.0 \pm 0.1^\circ$  に保つた。水晶振動子は奇数次の高調波に対しては効率よく超音波を発生するので本装置の  $10\text{MHz}$  の振動に対して問題は生じなかつた。振動子間の距離を  $5.000\text{mm}$  変化させた時の第1受信波と第2受信波との伝達遅延時間の差を10回測定して音速を求めた。結果は次の通りである。

遅延時間差  $6683.6 \pm 3.1 \text{ nsec}$

音速  $1496.2 \pm 0.7 \text{ m/sec}$

振動子間距離の誤差の見積りは  $\pm 0.002\text{mm}$  であり、約  $1.3\text{nsec}$  の誤差を生ずる。温度の不安定性による誤差の見積りは水の音速の温度係数<sup>(12)</sup> から  $0.1^\circ\text{C}$  当り  $1.2\text{nsec}$  の誤差を生ずる。従つてこの測定で得られたバラツキはその大半が長さと温度によるものと思われる。現在信頼されている蒸留水の  $25^\circ\text{C}$  における音速は  $1496.65 \pm 0.10 \text{ m/sec}$  であり<sup>(12)</sup>、上記の誤差の範囲内で一致している。

### 3.4 考察

ある物性値の測定において生ずる誤差を考察する場合注意すべきことは絶対的正確さと精密さの違いである。本装置による音速測定的全誤差は次の式で表わすことができる。全誤差は

$$e = e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 \quad (3.3)$$

である。ここで  $e_1$  及び  $e_2$  は (3.2) 式において述べた。 $e_3$  は系統的誤差で、 $e_4$ 、 $e_5$  はそれぞれ幾何学的誤差と外的条件による誤差である。トリガー誤差は各々のトリガー回路、すなわちコンパレータ、ゲート、カウンタ内のトリガー回路によって重なるが、信号の立上りの傾きとトリガーレベルによって見積ることができる。10 MHz の周波数で  $N = 10^5$  回の統計平均を行なえば  $e_1$  は 0.34 nsec 以下である。 $e_2$  のカウンタ内部基準時間の誤差は極めて小さく、本装置では 0.01 nsec 以下である。誤差  $e_3$  はスタートチャンネルとストップチャンネル間の電気信号の伝達遅延時間と、試

料媒質の減衰と反射による損失によって生ずる入カビデオパルスの立上り時間の差である。いずれも補正可能なものである。補正に10%の誤差が生ずると仮定すれば $\pm 1 \text{ nsec}$ 以下である。 $e_4$ は振動子間の距離, 平行度, 反射による位相の変化,  $e_5$ は温度, 圧力, 試料の純度によって影響を受けるものである。固体試料に振動子を接着して測定を行なう場合には,  $e_4$ は接着剤の厚さとインピーダンスの違いによる位相の変化が大きな影響を及ぼすと思われる。相対的な変化の測定においては $e_3 + e_4$ の誤差は無視できて, 時間の分解能としては少なくとも $0.35 \text{ nsec}$ とすることができるとする。

前節の蒸留水の音速測定においては $e_4, e_5$ の誤差すなわち振動子間距離と温度による誤差の見積りが $e_4 + e_5$ に相当している。従って $e_4 + e_5$ を差引くと $e_1 + e_2$ として $0.6 \text{ nsec}$ と見積ることができるとする。これは理論的に導いた $e_1 + e_2$ の値 $0.35 \text{ nsec}$ の2倍近い値となっている。物性値としての音波速度定数を求めるには, 温度制御, 長さに対する校正等にもっと注意を払わなければならない。

かしながら、本装置によって少なくとも  $1\text{ nsec}$  未満の時間分解能で音速の測定が可能であることが証明された。

本装置ではコンパレーターを1回路共通としたけれども、これは2回路に分けスタートチャンネルとストップチャンネルに対して任意のしきい値レベルで規格化パルスを得る方が使い易いと思われる。なぜならば本装置の分解能の範囲内で信号パルスの立上り傾斜の測定が可能になるからである。通常はオシロスコープ上で立上り傾斜を測定している。またこのような改良によって、減衰の大きい試料のように立上り特性が悪くなる場合に本装置が適用できるようになる。またコンパレーターはしきい値のもっと小さなICを使用する方がよい。例えば SN7520 では  $4\text{ mV}$  である。

本装置の利点は高い精度だけでなく、測定の自動化ということでもある。ゲートパルスはエコーパルスを重複しない程度の広い時間幅を持たせることができる。このことは、エコーパルスの時間軸上の位置がその幅の中の変化である限り、測定

中何ら手を加える必要がないことを意味している。  
従って通常の測定では最初にゲートパルスの位置  
を設定しておけば、何らかの調節を施す必要はな  
く、カウンターに表示される遅延時間を記録する  
だけが測定中に必要な操作であって極めて簡便で  
ある。このことは種々の工業計測器として、更に  
は自動制御のセンサーとしても有用であると思わ  
れる。

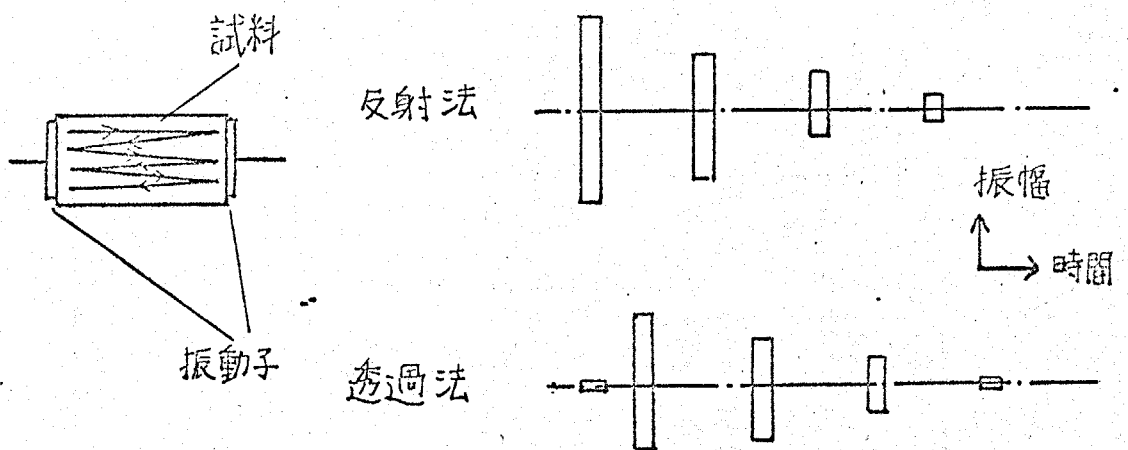
### 3.5 本章のまとめ

第1節において高精度の超音波測定装置の必要性和その備えるべき条件について展望した。

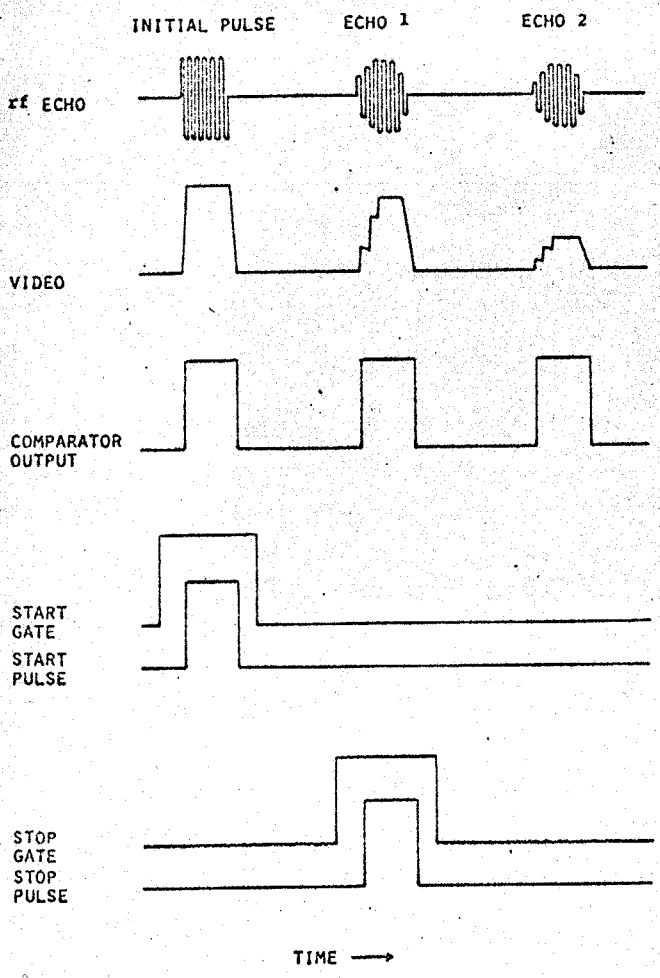
第2節では現在までに実用化された超音波測定法を分類、整理した。更に最も有用なパルス法の高精度の方法を分析し、その長所と短所について考察した。

第3節では前節の分析によって望まれる新しい超音波測定法を提案し、時間間隔平均化法と名付けた。その装置の原理を述べ試作した装置について具体的に説明した。更に本装置による蒸留水の音速測定の例について述べ、その測定誤差を見積った。

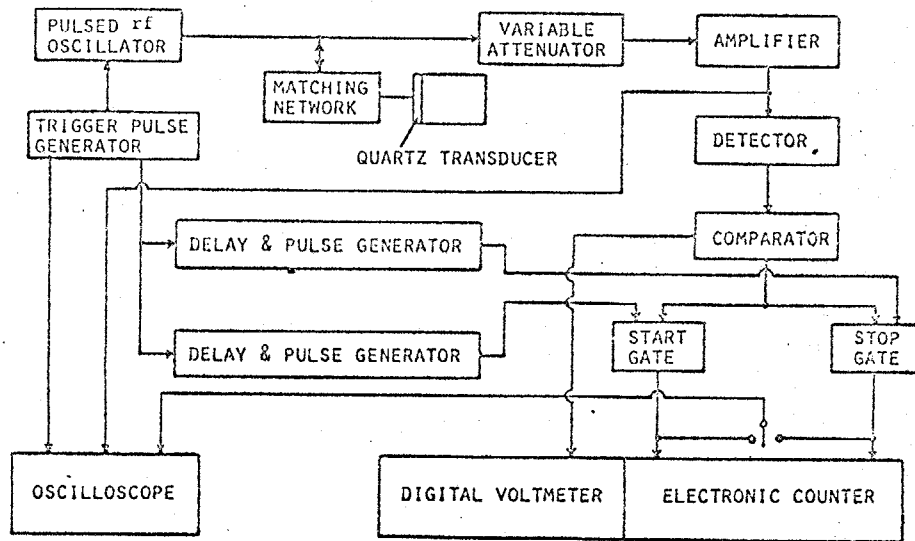
第4節では本装置による測定の正確さと精密差について考察し、分解能が $0.4\mu\text{sec}$ 以下であると結論した。更に本装置の今後改良すべき点を指摘した。また本装置の大きな利点であるところの自動測定について述べ、他の分野への応用性について考察した。



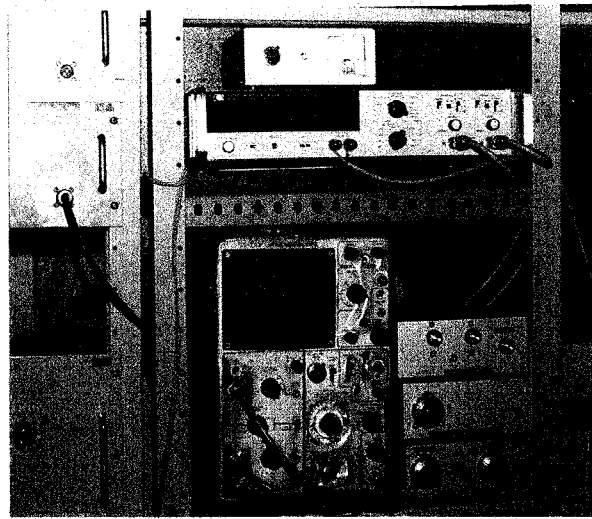
第3.1回 パルス法の原理.



第3.2回 時間間隔  
平均化法に於ける  
電気的パルス波形と  
時間順序



第3.3図 時間間隔平均化法の回路構成。



第3.4図 超音波測定装置の外観；

上から 圧力測定部，エレクトロニクカウンター，  
左側オシロスコープ，右側上から 検波部  
パルス変調高周波発振器，同期パルス  
発振器。

## 参考文献

- 1) H.J.McSkimin; J. Acoust. Soc. Am., 33, 606 (1961).
- 2) 小玉正雄, 斎藤進六; 高压ガス, 7, 906 (1970).
- 3) M.Kodama, S.Saito and S.Minomura; J. Phys. Soc. Japan, 33, 1361 (1972).
- 4) E.P.Papadakis; J.Acoust. Soc. Am., 42, 1045 (1967).
- 5) H.J.McSkimin; J. Acoust. Soc. Am., 33, 12 (1961).
- 6) H.J.McSkimin; J. Acoust. Soc. Am., 37, 864 (1965).
- 7) H.J.McSkimin; J. Acoust. Soc. Am., 41, 1052 (1967).
- 8) R.L.Forgacs; J. Acoust. Soc. Am., 32, 1697 (1960).
- 9) L.L.Lacy and A.C.Daniel; J. Acoust. Soc. Am., 52, 189 (1972).
- 10) 近藤建一, 斎藤進六; 第15回高压討論会講演要旨集, 福岡, p54 (1973).
- 11) Hewlett Packard Co., Application Note 162-1
- 12) H.J.McSkimin; J. Acoust. Soc. Am., 37, 325 (1965).

## 第4章 超高压下の音速測定

### 4.1 緒言

固体中を伝播する弾性波の速度，すなわち音波の速度を測定することによって弾性定数を求めることができる。特に欠陥の少ない単結晶試料から得られる値は物性値として重要な役割を果たしている。前章において分析を行なったように，音波速度の注意深い測定は正確で精度の高い値を決定できるからである。常温，常圧下における音速測定は通常無限小振幅の波としてフックの法則にもとづく二次の弾性定数に関係づけられる。このことは原子の結合における平衡距離での原子間ポテンシャルの極小部分の曲線を二次式で近似していることと対応しており，調和的取扱いである。しか

しながら実際の結晶固体は非調和的相互作用を持ち、熱膨脹、弾性定数の圧力および温度変化、高温 ( $T > \theta_0$ ) での比熱の変化、フォノンの相互作用等にその寄与が現われる。状態方程式を完成させるためにはこのような非調和項の寄与は極めて重要な因子であることは言うまでもない。

2 次の弾性定数の初期の圧力変化は2次および3次の弾性定数によって表現できる。また同様に2次の弾性定数の温度変化は3次および4次の弾性定数と深い関係がある。等軸結晶の2次の独立な弾性定数は3個で、3次の独立な弾性定数は6個、4次では11個の独立な成分がある<sup>1)</sup>。3次の弾性定数の組を完全に決定するためには種々の結晶方位に1軸圧力を加えて結晶を歪ませ、その条件下での音速測定を行わなければならない。静水圧下での音速測定では3次の弾性定数の独立な6個の組を決定することはできないが、特定の定数の線形結合を決定できる<sup>2)</sup>。また体積弾性率の圧力係数も計算できる。ハロゲン化アルカリのように小さな一軸応力で結晶が塑性変形を起すような物質では

一軸応力下の測定は十分な精度を期待できない。  
そこで静水圧下の音波速度の測定は重要な意味を  
持つてくるので、従来から活発に研究され、信頼  
されるデータが蓄積されてきた。

しかしながらそれらの多くは数kbar程度の低い  
圧力下での弾性定数の初期の傾斜を求めるもので  
あり、最近になってより高い圧力下での測定によ  
って4次の弾性定数からの寄与を見積る試みがみ  
られる。Z.P. Chong, G.R. Barschは10 kbarまでの  
圧力下の $C_{55}$ のハロゲン化物<sup>3)</sup>及びRbのハロゲン化物<sup>4)</sup>の測定から4  
次の項の寄与、すなわち弾性定数の圧力変化の直  
線性からの偏差を見い出している。従ってもっと  
高い圧力下での測定が可能になれば対象となる物  
質が多くなると思われる。

地球物理学的興味からも地球内部の地震波との  
対応のため高圧下の音波速度は重要な意味を持っ  
ているが、従来は低い圧力下のデータを外挿して  
いた。このことは超高圧下において誤差の増大の  
恐れがある。

本章においては、第4章で述べた時間間隔平均

此法を使用して超高静水圧力下の音速測定について述べる。最初に超高静水圧力を発生する際に起こる種々の技術的問題について実験及び考察を行なう。これらの技術によってLiF単結晶試料の音波速度の測定について理論的背景と実験結果について述べる。更に高次の弾性について考察を加える。

## 4.2 超高静水圧力の発生と問題

### 4.2.1 はじめに

静水圧力の発生には液体の圧力媒体を使用しなければならない。通常の油圧機器に使われる圧力媒体油を使用して単肉厚の圧力容器に発生し得る圧力は6 kbar程度である。焼ばめ又は押ばめによって強化した圧力容器と増圧器を組合せた方法では20 kbar程度の圧力を発生し得る。従って高圧力下の超音波測定がこの程度までの圧力に制限を受けた理由も高圧力技術の問題が大きな原因であると考えられる。より高い静水圧力を発生するにはコニカルピストンシリンダー (conical piston cylinder) と呼ばれる方法か、もしくは固体圧力媒体を使った超高圧発生技術を利用する方法が考えられる。前者は圧力の上昇に伴って圧力容器が次第に強化されて30 kbarまでの超高圧力が発生でき、内容積もかなり大きくできて都合がよい。後者はケネディー型ピストンシリンダー又は多軸アングル装

置を利用して、固体の圧力媒体内に納めた小さな容器内に液体を満たし、超高圧力を発生する方法である。最高60kbar程度までの静水超高圧力の発生に成功した報告がある<sup>9)</sup>。この方法は固体圧力媒体用の超高圧装置がそのまま利用できる点で都合が良いが、試料内容積が大きくなり難い欠点を持っている。

超高静水圧の発生においては種々の技術的問題があり、特に圧力シールの方法と発生している圧力の静水圧性である。本節ではケネディ型ピストンシリンダーとテフロン・カプセルを使用した超高静水圧力の発生技術と種々の圧力媒体を使用した場合の静水圧性について述べる。

#### 4.2.2 実験方法

超高圧装置は内径12.5mm<sup>φ</sup>高さ50mmの多重焼

ばめシリンダーとタンクステンカーバイド(WC+6%Co)ピストンにより、シリンダー内部の試料に最高40kbar程度までの超高压を発生できるものである。加圧装置は300トンの複動ケネディプレスと呼ばれるものを使用した。

第4.1図に流体圧力媒体を用いた超高压発生と静水圧性の検討のための試料構成を示す。圧力のシールはテフロンと内部の液体との体積弾性率の差により、同一の1軸歪に対して発生する圧力が異なるために、カプセルとフタの境界にはシールに必要な応力が発生するので液体は漏れ出ることがない。このようなシールの方法を弾性率差シール法と名付けた。圧力は純度99.99%のビスマスを融解して箔とし、その電気抵抗を測定して $B_i(I) \rightarrow B_i(II)$ 相転移(25.5kbar)を検出して見積った。ピストンシリンダー型超高压装置では1軸圧縮であるため、圧力の異方性は圧縮軸方向と径方向との差が問題となると予想される。従ってその異方性成分を検出するため2方向に同一のゲージを同時に置き、その圧力に対する応答性を比較する方法

を取った。圧力ゲージはBi箔，アドバンス線歪ゲージ（紙基盤），マンガニン線コイルの3種類について，電気抵抗の変化を常圧の値に対する割合として測定した。アドバンス線は線径 $0.013\text{mm}$ 長さ $42.0\text{mm}$ であり，剪断力などにはかなり敏感であることが予想される。マンガニン線は線径 $0.1\text{mm}$ 抵抗値 $53\Omega/\text{m}$ のものを $120\Omega$ の長さにして，無誘導に巻いて用いた。試料液体はシリコーン油，イソプロピルアルコール，イソアミルアルコール，グリセリン，水，ベンゼン，四塩化炭素などについて実験を行なった。

#### 4.2.3 実験結果

マンガニン線コイルの結果の一部を第4.2回に示す。シリコーン油では $8\sim 10\text{kbar}$ の圧力でAのゲージに折れ曲りを生じ抵抗が減少しているが，

Bのゲージは他のアルコール類と同様の振舞いを示している。明らかにこの圧力付近で凝固あるいはガラス転移が生じていることがわかる。マンガニン線の電気抵抗は静水圧、1軸の引張り、どちらによっても増大する。しかし第4.2図からシリコーン油内でAゲージは負の圧力効果を示し、このことはマンガニン線の変形による効果が通常の圧力効果よりも大きいことを示している。第4.3図にアドバンス線歪ゲージの結果を示す。アドバンス線はマンガニン線と異なりヒューズ抵抗がないために圧力上昇と共に抵抗は減少している。シリコーン油ではその変化はマンガニンよりも大きく、AゲージのみならずBゲージにも異常が見られる。また他の低粘性のアルコール類においてもA、B両ゲージに僅かではあるが差が見られる。図には表わしていないがグリセリン、 $n$ -ペンタン、グリセリン50%と水50%の混合系、 $n$ -ペンタン50%と $i$ -アミルアルコール50%の系においても同様な結果が得られた。

マンガニン線ゲージとアドバンス線歪ゲージの

それぞれ水の液体中で最高圧力まで加圧し、回収した時の残留抵抗変化を加圧前の抵抗に対する割合で表4.1に示してある。AゲージがBゲージよりも残留抵抗変化が大きいことがわかる。またグリセリンではAとBのゲージの間にシリコン油のように折れ曲りや大きな差が見られないにもかかわらず残留抵抗はやや大きな値を示している。

第4.4図にB<sub>i</sub>ゲージの抵抗変化の様子を示す。n-フロピルアルコールのときはAゲージとBゲージの差はなく  $B_{iI} \rightleftharpoons B_{iII}$  及び  $B_{iII} \rightleftharpoons B_{iIII}$  の転移の時間及び圧力差は検出できない。グリセリンにおいては、 $B_{iI} \rightarrow B_{iII}$  ではフロピルアルコールと同様にAゲージとBゲージの差はないが、 $B_{iII} \rightarrow B_{iIII}$  ではその差が検出できている。シリコン油ではAゲージとBゲージの差は著しく、転移の終了には時間がかかり過剰の油圧が必要であった。第4.2表にこれらの様子をまとめて示した。

#### 4.2.4 考察

まずゲージとしての特性づけを行なうと、マンガニン線ゲージは圧力媒体の非静水圧成分に鈍感であり、凝固によってほぼ完全な固体圧媒体となつて1軸圧縮性がはきりしている場合以外は、非静水圧センサーとして使用しない方がよいことがわかる。マンガニン線のピエゾ抵抗は直線性、再現性共に良好で2次圧力計として極めて有用な材料である。しかし2次圧力計として使用する際には圧力媒体の静水圧性を十分に検討した上で使用しなければ大きな誤差を生ずる原因となる。歪ゲージは極めて鋭敏であつて流体の粘性によると思われる加圧中の流動効果によつて歪ゲージの紙の基盤等に影響を与えている。B<sub>i</sub>ゲージの加圧中の抵抗変化は、流体の流動及び温度変化などによる効果が複合されたものと思われるが、かなり鋭敏である。転移圧力における様子は、その内部の応力分布を知る上で極めて有力な情報である。AとBのゲージにおける転移開始の油圧の差は圧力

の異方性を端的に表わしていると思われる。また転移開始の油圧と終了の油圧は、液体中のBiゲージの占めている場所の応力分布を示していると考えられる。

以上3つのゲージの加圧中に示す挙動から種々の液体を圧力媒体として使用した場合の静水圧性を見積ることができる。n-プロピルアルコール、n-ペンタンは完全な静水圧であり、加圧中の流動による影響も比較的少ない。グリセリンは P. W. Bridgman によれば 10 kbar 程度でガラス転移を生じ、凝固すると言われている<sup>6)</sup>が、ほぼ完全な静水圧を示す。しかし粘性は非常に高いために加圧操作は非常にゆっくり行なう必要がある。急速な加圧、あるいは減圧(液もれ等)ではBiゲージのベークライト基盤が破壊することもあった。取扱いが注意深く行なえるならば、グリセリンは圧力シールが容易で、圧縮率が小さいために 30 kbar での有効試料容積を大きくできるなどの利点を持っている。シリコン油は凝固に伴って大きな異方性を示し、超高圧力媒体としては適当ではない。

弾性率差シールは良好であり、実験に使用した流体によつて35 kbar程度の圧力発生を容易に行なうことができた。この原理に従えばもっと簡単な構造の試料構成も可能である。第4.5図に直径25 mm<sup>φ</sup>、高さ50 mmのケネテック型ピストンシリンダー内の簡略化した試料構成を示す。このような構造によつても液体を圧力媒体として15 kbarまで安定した静水圧を発生できた。15 kbar以上ではシリンダー上部と電極部分との隙間から破裂することがある。このような構造では内容積が大きいために種々の物性測定が可能である。

### 4.3 LiFの超高压下の音波速度

#### 4.3.1 はじめに

等軸結晶の平面音波の伝播に対する音速と弾性定数との関係は特定の結晶軸に対して次の式で表わされる。<sup>1)</sup>

伝播方向	振動方向	音速	(4.1)
$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle_{\parallel}$ (縦波)	$\sqrt{C_{11}/\rho_0}$	
$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle_{\perp}$ (横波)	$\sqrt{C_{44}/\rho_0}$	
$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle_{\parallel}$ (縦波)	$\sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/2\rho_0}$	
$\langle 110 \rangle$	$\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\parallel}$ (横波)	$\sqrt{(C_{11} - C_{12})/2\rho_0}$	
$\langle 110 \rangle$	$\langle 001 \rangle_{\parallel}$ (横波)	$\sqrt{C_{44}/\rho_0}$	
$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle_{\parallel}$ (縦波)	$\sqrt{(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})/3\rho_0}$	
$\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle_{\perp}$ (横波)	$\sqrt{(C_{11} - C_{12} + C_{44})/3\rho_0}$	

ここで  $\rho_0$  は常温常圧における結晶の密度である。従って独立な3つの弾性定数を決定するためには  $\langle 110 \rangle$  方向の3種の音波の速度を測定すればよい。また他の結晶方位の音波の速度をも測定して得られたデータを相互に検討することから物性値を決定

する際には望まれることである。それは結晶方位の狂い、平面性による誤差などを調べるためである。

縦波音波において、波長 $\lambda$ とすれば $\frac{\lambda}{2}$ の間隔で高温の場所と低温の場所ができる。温度伝導の時間 $T'$ は熱拡散率 $D$ に逆比例し距離の2乗に比例するので

$$T' \approx L^2/D \approx \lambda^2/D \quad (3.2)$$

一方音波の周期 $T$ は $v$ を音速として

$$T = \lambda/v \quad (3.3)$$

$T' \gg T$ ならば音波中での熱伝導は無視でき断熱的であり、 $T' \ll T$ ならば等温的である。すなわち $\lambda$ が長いほど換言すれば周波数が低いほどより完全に断熱的である。例えば水では $10^{13}$  Hz程度で兩者の境界となるがこれは波長が分子程度になることを意味し、10 MHz程度では完全に断熱的と言える。但し分子間あるいは分子内の振動、会合、回転等の周波数と音波の周波数が近いことがあると、

ここではエネルギーの吸収が生じ断熱的とは言えなくなる。LiF中の10MHzの音波はほぼ完全に断熱的であって、(4.1)式で現わされた弾性定数は断熱的弾性定数である。

外的条件、すなわち温度、圧力によって弾性定数は大きな変化を受けるが、その場合の音速と関係する弾性定数は有効弾性定数(effective elastic constants)と呼ばれる。LiFの音速の圧力変化はR. A. Miller, C. S. Smith (1964)によって信頼される測定があるが、圧力領域は7kbar迄であり、有効弾性定数の圧力係数が決定されている<sup>7)</sup>。

本節ではLiF単結晶の $\langle 100 \rangle$ 方向の縦波と横波、 $\langle 110 \rangle$ 方向の縦波について、30kbarまでの圧力下での音波速度の測定方法と結果について述べ、有効弾性定数の結果について考察を加える。

### 4.3.2 実験方法

#### 高圧試料構成

第4.6回に超高压下の超音波速度測定を試料構成を示す。L/Fの音速は速いのでパルスエコーを完全に分離し、測定精度を上げるためにはできるだけ試料の長さを必要とする。従って高压室内容積をできるだけ大きくする必要があり、試料構成を改良した。前節で述べた試料構成では、リード線を高压室から取り出すためのアルミナ保護管はテフロンによって支持され、焼入れした鋼のブロックは低い圧力下では支持として働いていない。そこでテフロンブロックの支持を取除き、焼入れ鋼よりも軟らかいステンレスブロックによって支持した。この部分は真チユウでも良いが、しばしばリード線の切断が起るためステンレスが最も良好であった。ピストン側に銅リングを入れたのは、ピストン側におけるテフロンの吹き出による事故を防ぐためである。このような試料構成では、内

容積の増大とも相まって圧力発生効率はいくぶん低下するが、安定した超高圧力の発生が行なえる。圧力媒体は前節の考察から  $n$ -プロピルアルコールを用いた。 $n$ -ヘキサンは圧縮率が大きいので内容積が不足する可能性があるため使用しなかった。

水晶振動子によって良し平面波を作るためには水晶振動子の大きさを音波の波長の10~20倍以上に選ぶ必要がある<sup>8)</sup>。また振動子から  $a^2/2\lambda$  ( $a$ は振動子の半径)の距離までを Fresnel 域といい、Fresnel 域外では超音波束の広がりか問題となつて吸収係数の測定は補正を必要とする。LIFの音速を  $6 \text{ km/sec}$  とすると  $10 \text{ MHz}$ の音波に対して波長は  $0.6 \text{ mm}$  となり少なくとも  $6 \text{ mm}$  以上の振動子が必要であるが、高圧室の内容積の関係上  $5 \times 5.5 \text{ mm}^2$  の水晶振動子を用いた。両面に金蒸着を行ない、片側の面に銅線をハンダ付けした。試料と振動子の固定は内容積の関係上試料ホルダーを使うことができず輪ゴムによつてゐる。

LIF 試料

試料は応用光研製の光学用LiF単結晶を $\langle 100 \rangle$ 方向に対しては $5.5 \times 5.5 \times 12 \text{ mm}^3$ の大きさに $\langle 110 \rangle$ 方向に対しては $5.5 \times 5.5 \times 114 \text{ mm}^3$ に切断したものを利用した。結晶軸方向の偏差は $\pm 0.5^\circ$ 以内と指定したがX線による確認は行なっていない。不純物の主なものはMg 10ppm, Al 10ppm, Na, Si 8ppm, Fe 5ppm, Ba, Cd, 3ppmである。試料の平行度は重要である。直径120mm, 円周辺の巾10mm, 厚さ $11.954 \pm 0.002 \text{ mm}$ 及び $13.973 \pm 0.002 \text{ mm}$ の円筒中央部にエポキシ樹脂でLiF単結晶を固定して, 市販の磨き板ガラス上で1500番のエメリー紙によって研磨した。従って平行度の見積りは5000分の1以上と思われる。

試料と水晶振動子の接着は超音波測定において最も困難を伴う部分である。従来はNonaqueグリヌがよく使用されているが, 圧力媒体中のアルコール中で変成することと, 高圧(5kbar以上)で凝固するため試料と振動子に大きな歪を与えたり振動子を破壊したりすることもあるので使用しなかつた。エポキシ樹脂もよく使われるが同様の意

味であまり良くな。そこで前節で述べた経験から、静水圧性の良い液体としてグリセリンの使用を試みた。縦波、横波共に効率よく試料に伝播させることができた。

### 圧力測定

圧力測定は校正されたマンガニン線を二次圧力計として採用し、超音波測定と同時に行なった。マンガニン線は  $0.1 \text{ mm}^2$ ,  $53 \Omega/\text{m}$  の二重絹巻線で、抵抗の温度係数は  $15 \times 10^{-6} / \text{deg}$  である。このマンガニン線を  $150 \text{ cm}$  の長さに切断し、無誘導巻きとしてブリッジ回路で抵抗変化を電圧変化として測定した。その回路を第4.7図に示す。リード線が超音波用の高周波電流と平行に導入される部分があるので、高周波電流の影響を除くためにフィルター回路を設けてある。この条件下で出力電圧に対して  $\text{Bi}_I \rightarrow \text{Bi}_{II}$  転移 ( $25.4 \text{ kbar}$ ) と  $\text{NH}_4\text{F}_I \rightarrow \text{NH}_4\text{F}_{II}$  及び  $\text{NH}_4\text{F}_{II} \rightarrow \text{NH}_4\text{F}_{III}$  の転移圧力<sup>9)</sup> で圧力校正した。第4.8図にその結果を示すが、圧力と出力電圧は

誤差の範囲内で直線として良いので次の式に表わされる。

$$P[kb] = 1.067 E [mV] \quad (4.4)$$

この直線性からの偏差は  $B_{iE} \rightarrow B_{iII}$  点において  $\pm 0.5\%$  であり、 $NH_4 F_{II} \rightarrow NH_4 F_{III}$  では約  $\pm 2\%$  であるが  $NH_4 F$  の転移は鮮明ではないために実際はもっと良い精度であると思われる。

### 音速測定装置及び方法

音速測定装置は前章で述べた時間間隔平均化法による装置を使用した。周波数は  $10\text{MHz}$ 、繰返し周期  $1.44\text{kHz}$ 、パルス中  $0.5\mu\text{sec}$  である。測定に当って重要なことは水晶振動子と高周波パルス出力とのマッチングの問題である。ここでは水晶振動子が容量性であることを考慮して、回路に直列に数  $10\mu\text{H}$  の可変インダクタンスを接続して成功した。マッチングが悪い場合には、電気エネルギーは音響エネルギーとして充分に放出されなかった。

にパルスエコーが明瞭に分離できなくなるかあるいはエコーが生じなくなる。時間間隔平均化法では立上りの鋭いパルスエコーが必要なので充分注意した。

圧力の上昇は5kbar程度まで電動ポンプにより上げ、圧力媒体の漏水による減圧がないことを確かめてから、手動ポンプで約1kbar毎に加圧と測定を繰返した。加圧直後の温度上昇を避けるために、加圧直後は $10^4$ 回平均の測定を行ない、カウンターの表示が $1\mu\text{sec}$ 以下の変化になってから $10^5$ 回平均の測定を行なった。エコーパルスの立上り部分の傾きはオシロスコープで常に監視し、カウンター及びコンパレーターのトリガーレベルはカウンター内蔵のデジタル電圧計で測定して、立上り時間の遅れを補正して時間間隔を決定した。測定は昇圧過程だけに限った。温度は室温とした。

第4.9図にオシロスコープで観測されるパルスエコーと、ゲート回路によって選択されたスタート及びストップパルスの様子の例を示す。〈110〉方向の縦波である。第4.10図に第1エコーの立上

部分を拡大した様子を示す。ストップパルスは少しオーバーシュートしているが、立上りの鋭い品質なパルスであるのが分る。信号パルスエコーの時間的な遅れはIC等の素子による遅れである。最初のパルスは電気回路の遮蔽の悪さから雑音によって立上っているため、最初のパルスと第1エコーとの時間間隔をそのまま音波の伝達遅延時間とはできなかつた。また第1エコーと第2エコーは同一のトリガーレベルで両エコーの立上りに対応できなかつた。従って音速の絶対値の測定は困難なため常圧下では長さの異なる2つの試料を用い第1エコーの変化から音速を求めた。高圧下では第1エコーの圧力上昇に伴う変化を測定して、常圧下の値に対する割合として求めた。

### 4.3.3 実験結果

第4.3表に常圧下における音速の結果と弾性定数の値を示す。弾性定数はよく引用されるデータを比較してある。<sup>7,10,11)</sup> 密度はX線回折による理論密度  $\rho = 2.639 \text{ [g/cm}^3\text{]}$  を用いた。2つの試料の長さの差が約2mmと短いために精度は良くないが、文献値との一致は良い。

第4.11図に各方位の自然速度 (natural velocity) の常圧下の値に対する変化を示す。ここで  $W_1, W_2, W_3$  はそれぞれ  $\langle 100 \rangle$  方向の縦波, 横波,  $\langle 110 \rangle$  方向の縦波の自然速度である。自然速度と真の音速 (true velocity) とは次の式の関係がある。

$$V_k = W_k (l/l_0) \quad (4.5)$$

ここで  $V_k$  は真の速度,  $W_k$  は自然速度,  $l_0$  は常圧下の試料の長さ,  $l$  は高圧下の試料の長さである。

音速は圧力と共にほぼ単調に増加している。 $W_1$  以外は30 kbarまでを直線で近似できるが,  $W_2, W_3$  共わずかにうねりがみられる。 $W_1$  では明らかに

直線性からはずれているのがわかる。  $W_1, W_2, W_3$  共に 10 kbar 前後で増加の割合が小さくなり、また初期の増加率になっている。

高圧下の有効弾性定数は次の式で表わされる。

$$C_{ij} = \rho V_{ik}^2 = \rho_0 W_k^2 (l_0/l) \quad (4.6)$$

$\rho$  は高圧条件での密度で、 $\rho_0$  は常圧下の密度である。従って常圧下に対する増加の割合は

$$\frac{C_{ij}}{C_{ij}^0} = \left( \frac{W_k}{W_k^0} \right)^2 \left( \frac{l_0}{l} \right) \quad (4.7)$$

$C_{ij}^0, W_k^0$  はそれぞれ常圧下の弾性定数と自然速度である。 $(l_0/l)$  の値は P. W. Bridgman の圧縮値<sup>12)</sup> を使って計算した。第 4.12 図に圧力に対する変化を示す。自然速度の変化と同様にほぼ直線的に増加しているが、 $C_{11}$  の変化は 12 kbar を超えた所から直線性からの偏差は大きくなっている。この直線の傾きから  $C_{ij}$  の圧力の 1 次微分係数を計算することができて第 4.4 表に文献値<sup>9,13)</sup> と比較して示してある。

## 4.3.4 考察

常圧下の測定が試料の長さを変えると、この変則的な方法になったが、その改善策として考えられることは超音波の出力を大きくすることである。そうすることでパルスエコーの立上りが本装置の最低しきい値以上となるエコーを数多く得ることができる。従って接着剤の影響による誤差等を精度良く補正することができ、広帯域増幅器の利得を大きくすることも改善策として良い方法ではあるが、雑音対信号の比は劣化することから正攻法は超音波出力を大きくすることである。本装置では50Ω負荷に対して±30Vの出力であって、その10倍程度の装置であれば結晶に対する超音波エネルギーの影響も問題とはならないし、目的を達成できると思われる。

自然速度の圧力変化において10kbar前後に異常が見られるが、これは接着剤として用いたグリセリンの凝固による異常と推測される。グリセリンを接着剤とすることで結晶、振動子共に異常な欠

力を受けることなく回4回でき、再度の実験に使用可能であったが、10kbar前後における音速増加率の異常は本実験の信頼性を低下させている。ここでは示さなかったが $W_1$ の測定においてはしばしばその異常の大きいことがあった。このことはグリセリン膜の厚みによってその寄与が大きくなったと考えられる。試料と振動子は内容積の関係上ゴム輪で固定しているが、その力は小さいので、均一な膜厚とならない可能性がある。従って他の接着剤との比較検討を行なう必要がある。

有効弾性定数の圧力係数は初めの勾配に一致させた。 $C_{44}$ ではその直線からの偏差は無視できるほどであり、 $\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + C_{44})$ では僅かではあるが $C_{11}$ と同様の傾向が見られる。これがより高次の弾性による寄与であるかどうかは接着剤の問題の検討を行なってからでないと決定できないように思われる。また $C_{12}$ の圧力係数は実験結果から計算によって求めたものであり、文献値と大きく離れている。これは $C_{11}$ の圧力係数が大きく、また $\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + C_{44})$ の係数が小さかったために大きな差を生じ

いると思われる。このため  $K = (C_{11} + 2C_{12})/3$  で示される断熱体積弾性率の圧力係数には大きな誤差を生じた。このことは  $\langle 110 \rangle$  方向の結晶軸の偏差が大きいの可能性があり、その確認が必要であると思われる。また  $\langle 110 \rangle$  方向の横波の測定を行ない、 $\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})$  と  $C_{44}$  を求めて、相互に検討することが実験結果の信頼性、精度の向上のために必要である。

本研究によって、30 kbar までの静水圧下で超音波速度の測定を行なう技術が確立されたが、このことは超高压下の物性測定に対して、多くの可能性を暗示している。例えば 30 kbar までの圧力下で相転移を生じる物性は、かなりたくさん知られているが、相変態の最中の超音波測定は極めて多くの情報をもたらすと思われる。特にハロゲン化アルカリの NaCl 型から CsCl 型への構造転移は、剪断不安定性と呼ばれる現象として興味を持たれているが、弾性定数の相転移時における直接測定は有用なデータが得られるに違いない。

#### 4.4 高次弾性

本研究においては、30 kbarまでの静水圧下で  
 LiF単結晶の3個の有効弾性定数が測定された。  
 有効弾性定数の初期の傾きは2次及び3次の弾性  
 定数で表わすことができる。

$$\frac{dC_{11}}{dP} = -\frac{1}{3K_T} (2C_{11}^0 + 2C_{12}^0 + C_{111} + 2C_{112}) \quad (4.8)$$

$$\frac{dC_{12}}{dP} = -\frac{1}{3K_T} (-C_{11}^0 - C_{12}^0 + C_{123} + 2C_{112}) \quad (4.9)$$

$$\frac{dC_{44}}{dP} = -\frac{1}{3K_T} (C_{11}^0 + 2C_{12}^0 + C_{44}^0 + C_{144} + 2C_{166}) \quad (4.10)$$

$C_{ij}^0$  は常圧の弾性定数である。これらの式から求  
 めた3次の弾性定数の線形結合を第4.5表に文献  
 (7, 10, 14)  
 値と比較して示す。J.R. Drabbleらの結果は1軸歪  
 を加えて、独立な6個の弾性定数をもとめたもの  
 である。またP.B. Ghateの値はBorn-Mayerポテ  
 ンシャルを用いて、第2近接原子の反発項も考慮  
 した理論計算値である。Millerの静水圧の実験か  
 ら求められた値とは良く一致しているが、1軸圧  
 縮及び理論計算値とは少し差が大きい。

理論的な計算がLiFに対して現実の挙動を正確に表わし得ないことは、単圧の挙動からも容易に観察できることである。1軸圧縮によるデータでは、3次の項が静水圧の結果よりも小さく見積られている。すなわち、1軸圧縮に伴ってLiF単結晶が柔らかくなっていることを示していると思われる。このことから考えられることは

- (1) 実験が弾性域を越えていること、
- (2) 1軸圧縮と静水圧縮の実験に伴う本質的な差などである。本研究段階では両者の差に対する理論的裏づけは行なえていないが、ハロゲン化アルカリ金属の剪断不安定性と合わせて考えると、極めて興味深い差であると思われる。

$C_{11}$ の直線からの傾きが4次の項からの寄与であるかどうかは、接着剤としてのグリセリンの影響でないことの確認を行なわなければ決定できないように思われる。丸山<sup>(5)</sup>によればLiFのBorn-Mayerポテンシヤルからの理論的な4次の弾性定数は、 $C_{1111}$ が352 Mbar程度である。 $C_{1112}$ は2.3 Mbar、 $C_{1122}$ は5.4 Mbar、 $C_{1123}$ は-4.1 Mbarである。Chang

Barsch<sup>3)</sup>によれば、静水圧力による有効弾性定数の圧力の二次微係数は次の式で表わされる。

$$\left(\frac{\partial^2 C_{ijkl}}{\partial P^2}\right)_T = \frac{1}{9K_0^2} \left[ (1+3K_0') C_{ijkl} + (4+3K_0') \Gamma_{ijkl}^{(3)} + \Gamma_{ijkl}^{(4)} \right] \quad (4.11)$$

ここで  $\Gamma_{ijkl}^{(3)} = C_{ijklmnop}$ ,  $\Gamma_{ijkl}^{(4)} = C_{ijklmnoppp}$  であり、それぞれ3次、4次の弾性定数の部分的寄与である。実験値からの  $C_{11}$  の二次の微係数を見積ると  $0.06 [\text{kbar}^{-1}]$  である。丸山の見積りでは  $C_{1111}$  のオーダーが他を圧倒しているので、 $C_{1111}$  だけを考慮すると二次の微係数は  $0.2 [\text{kbar}^{-1}]$  である。理論的見積りが約3倍程度大きいことがわかる。

LIFの弾性定数はCauchyの関係をあまり満たさないことから、Born-Mayerポテンシャルによる中心力モデルの計算はあまり信頼できないと思われるが、そのオーダーの見積りとしては信頼できると思われる。従って本実験の  $C_{11}$  の圧力依存性が、高圧において直線性から外れていることは4次の弾性定数からの寄与の可能性があると思われる。

#### 4.5 本章のまとめ

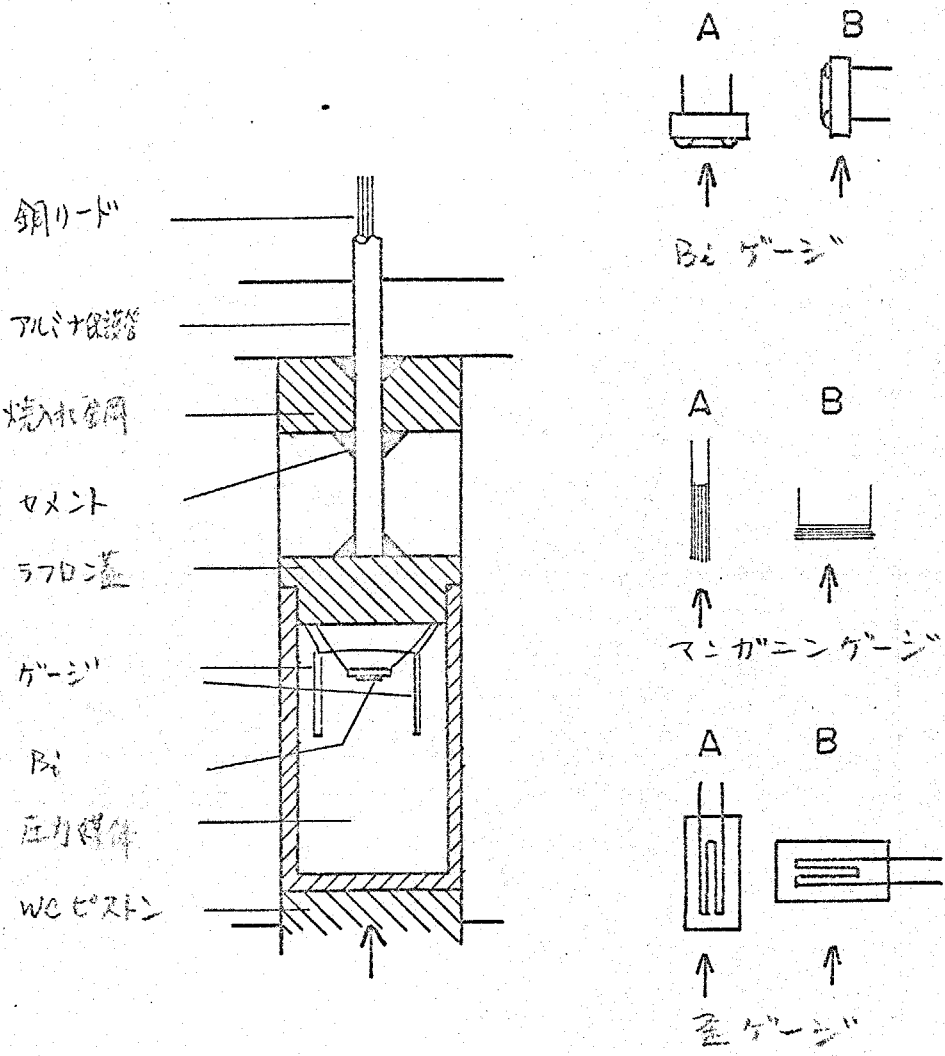
第1節では、超高压下の超音波測定が高次弾性論において、更に精密な状態方程式の研究に対して重要であることについて述べた。

第2節では、そのような実験を行なう上で極めて重要な要素となる超高静水圧の発生技術について述べた。また超高静水圧の発生時における静水圧性について3種類のゲージを用いて検討した。そこではグリセリンが特異な性質を示し、凝固していると思われるにもかかわらず静水圧性が良好なことがわかった。

第3節では、LiF単結晶の超高静水圧力下の超音波測定について述べた。前章において述べた時間間隔平均化法と前節で述べた高圧力技術によって、30 kbarまでの静水圧力下の超音波測定が可能となったことがわかった。試料と振動子の保護のためには、グリセリンの接着剤としての使用は目的を達成できた。しかしながらデータにはその影響とみられる異常が観測され、他の接着剤と比

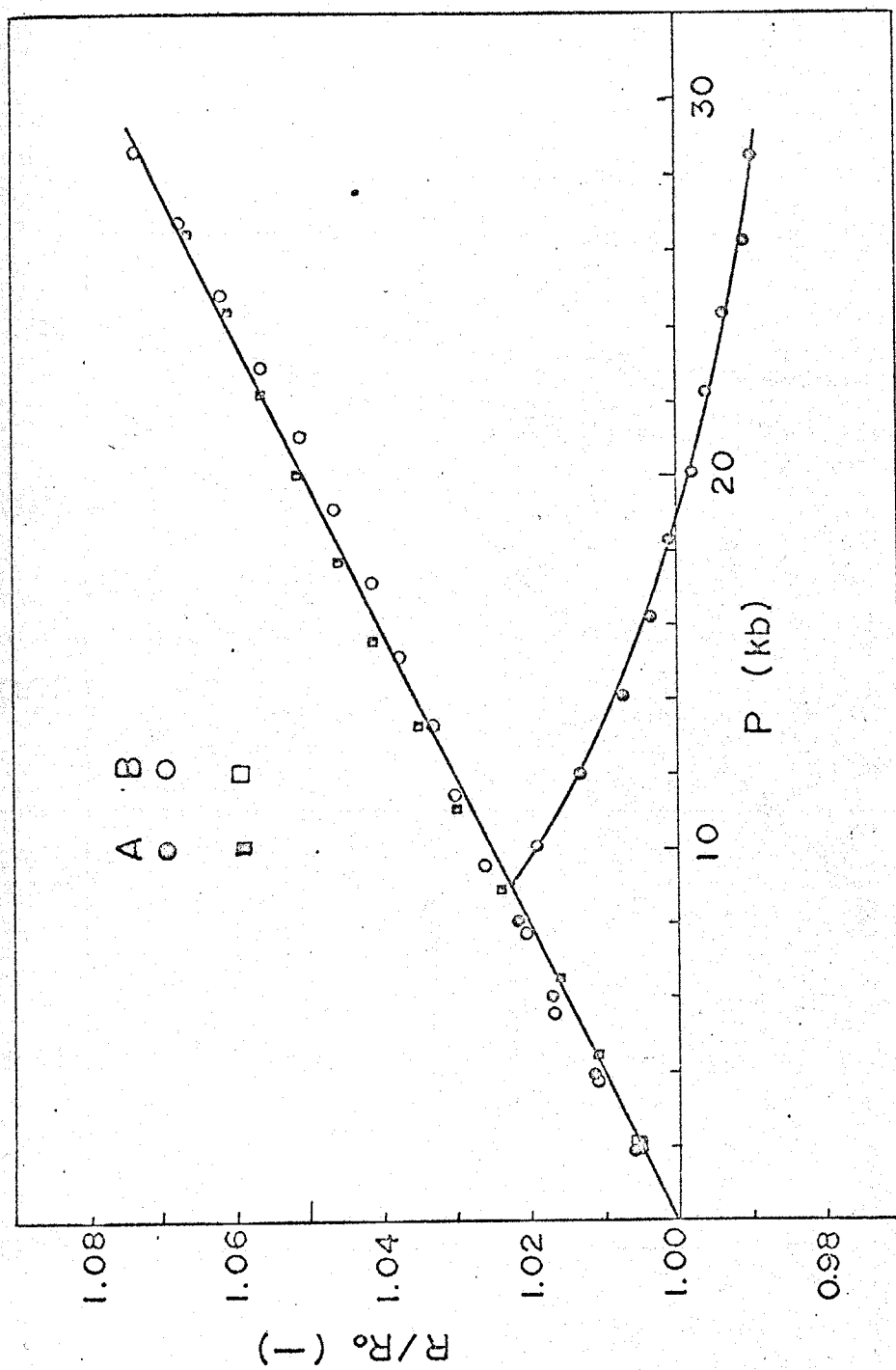
は、検討する必要があることがわかった。弾性定数の他の方位からの検討を行なっていないために、 $C_{12}$ に対する圧力効果が小さく計算された。従って体積弾性率の圧力効果は文献値よりもかなり小さな値となり再検討が必要であることがわかった。弾性定数の圧力依存性は、 $C_{11}$ を除いて 30kbarまではほぼ直線的に増大することがわかった。

第4節では、実験の結果から3次の弾性定数の組を計算し、文献値と比較検討した。他の静水圧下の実験値とは良い一致を示すが、理論的計算及び1軸圧縮下の実験とは差が大きいことがわかった。このことからLiFの一軸圧縮に対する異常性の存在の可能性を考察した。 $C_{11}$ の直線性からの偏差が4次の項による寄与か否かは充分確認できるとは言えないが、理論的計算値との対応から、その可能性が大きいことがわかった。

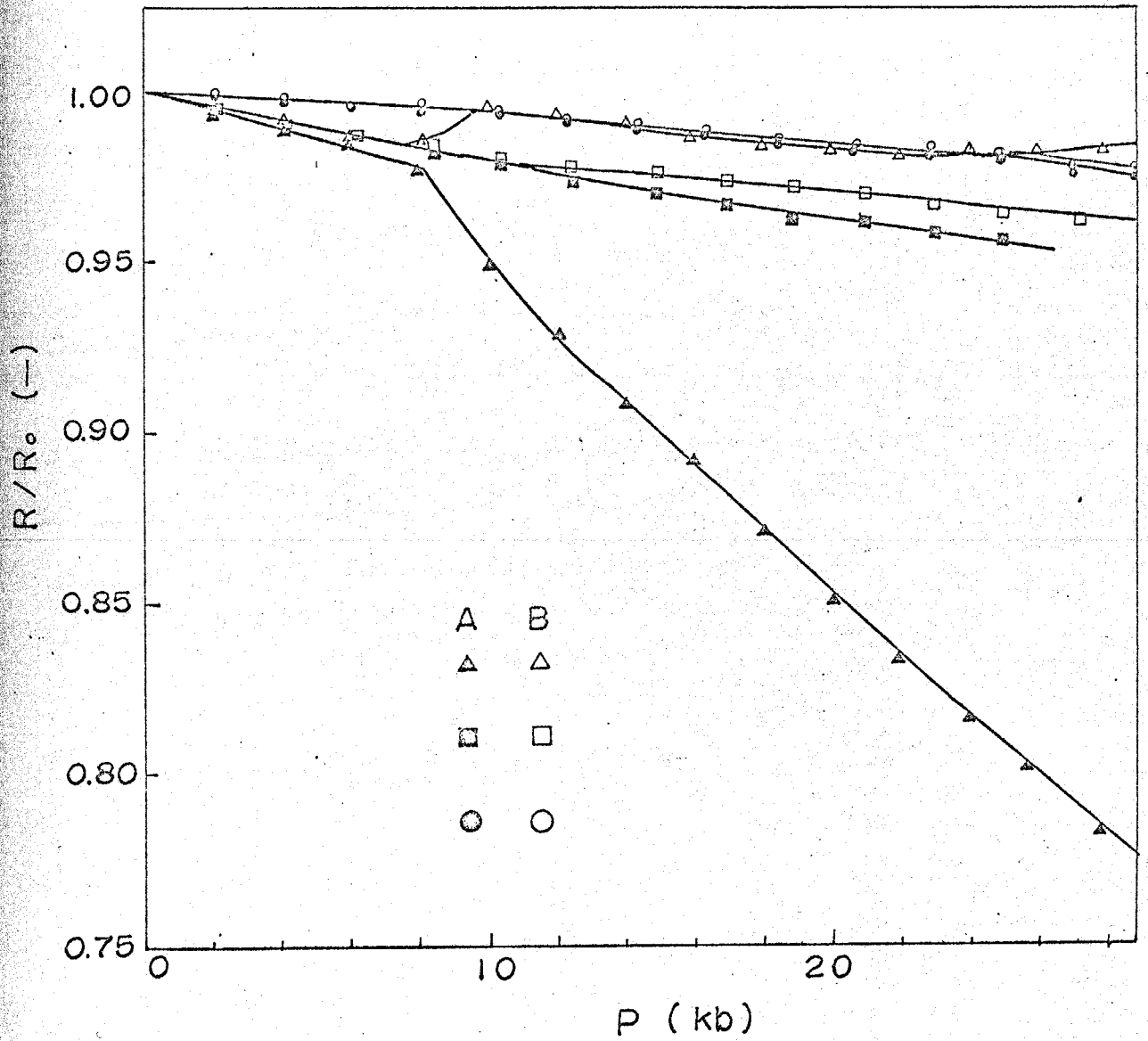


第4.1回 静水圧性の検討のための超高静水圧  
発生試料構成

↑印はピストン変位の方角に対する各ゲージの配置を示す。



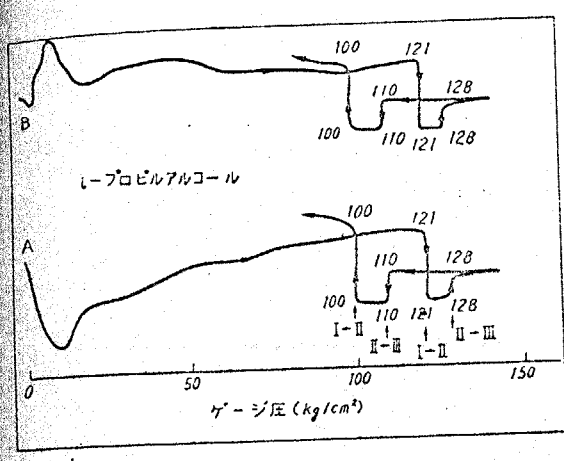
第4.8図 マンガニンゲージの圧力に対する抵抗変化  
 ○, ○ シリコン油, □, □ ジブチルアルコール



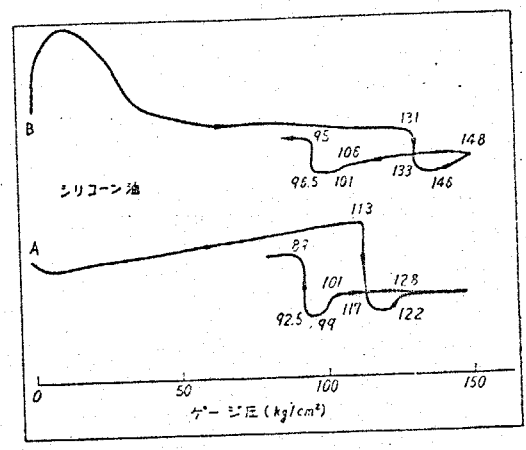
第4.3図 アドバンス線歪ゲージの圧力による抵抗変化

$\Delta, \Delta$  シリコン油,  $\square, \square$  2-アミルアルコール,

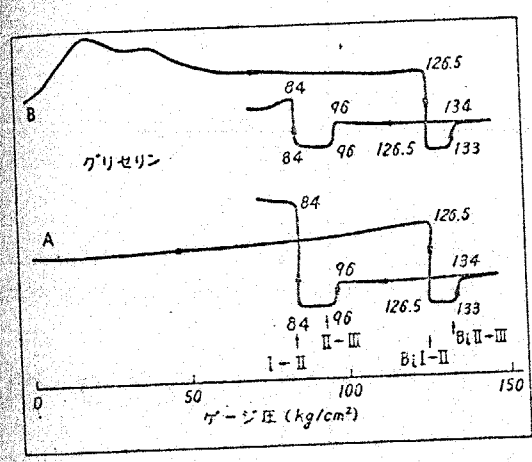
$\circ, \circ$  2-プロピルアルコール.



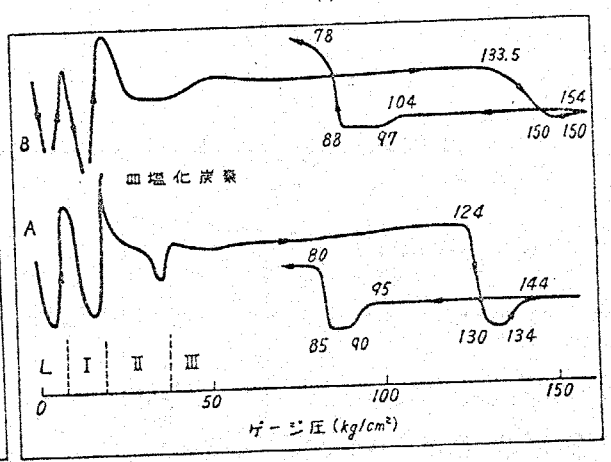
(a)



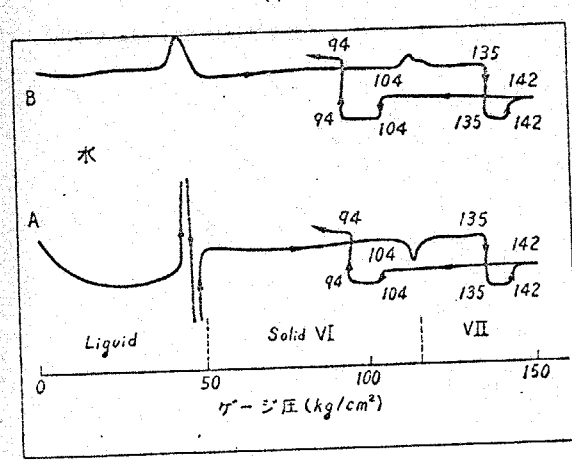
(d)



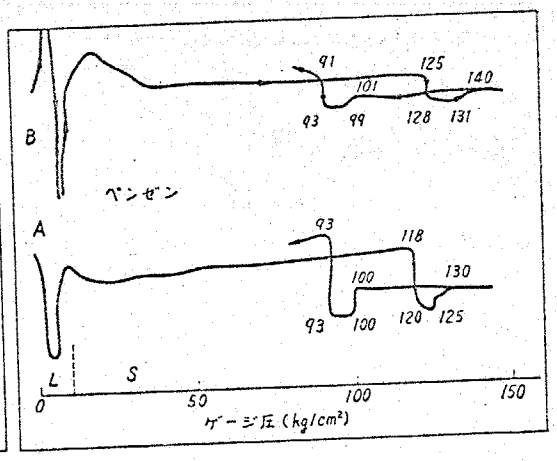
(b)



(e)

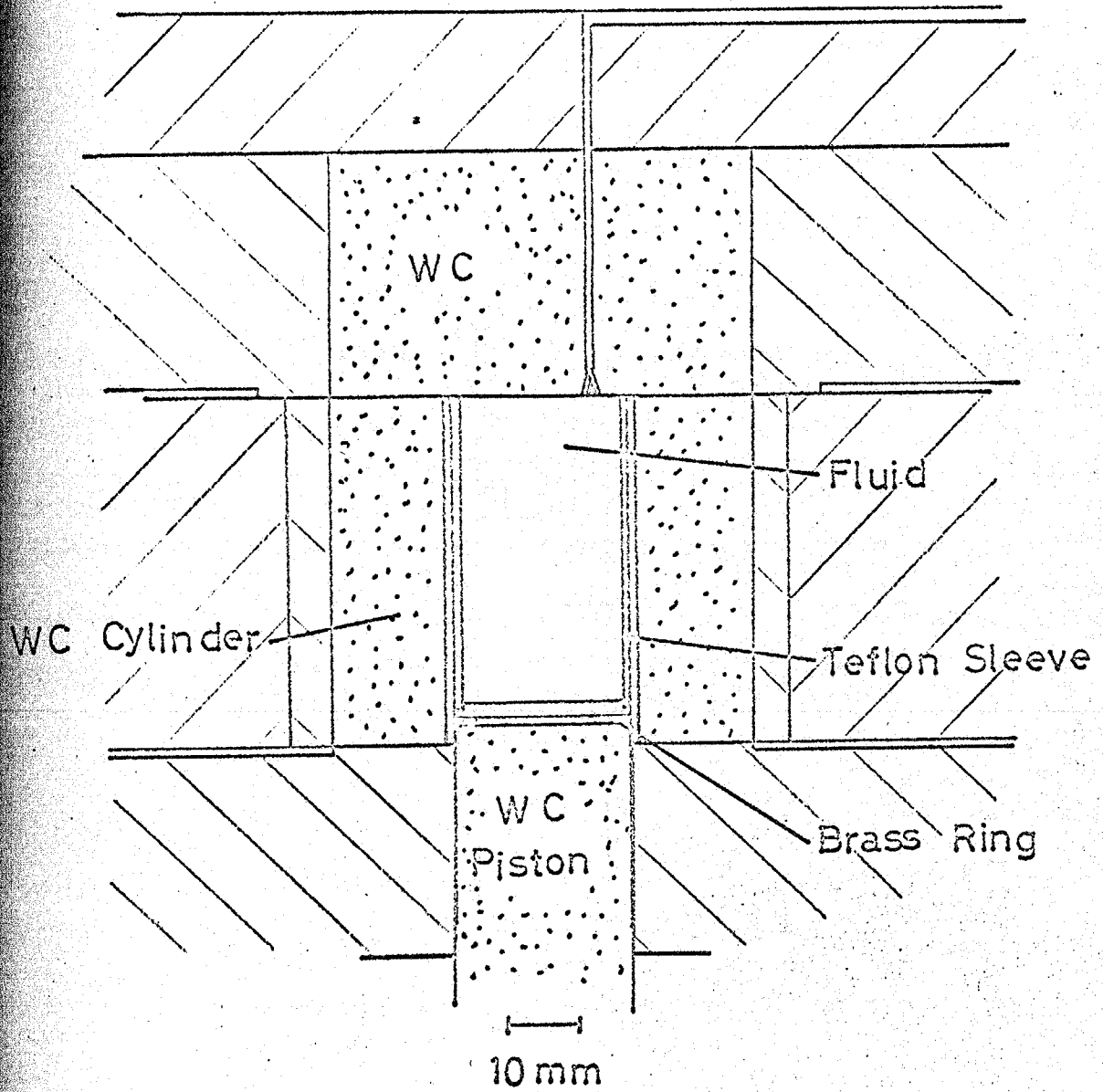


(c)



(f)

第4.4図 各種の圧力媒体によるBiゲージの抵抗変化  
点線で示された圧力は相転移の存在を示す



第4.5図 1インチピストンシリンダーによる  
静水圧力発生の方法

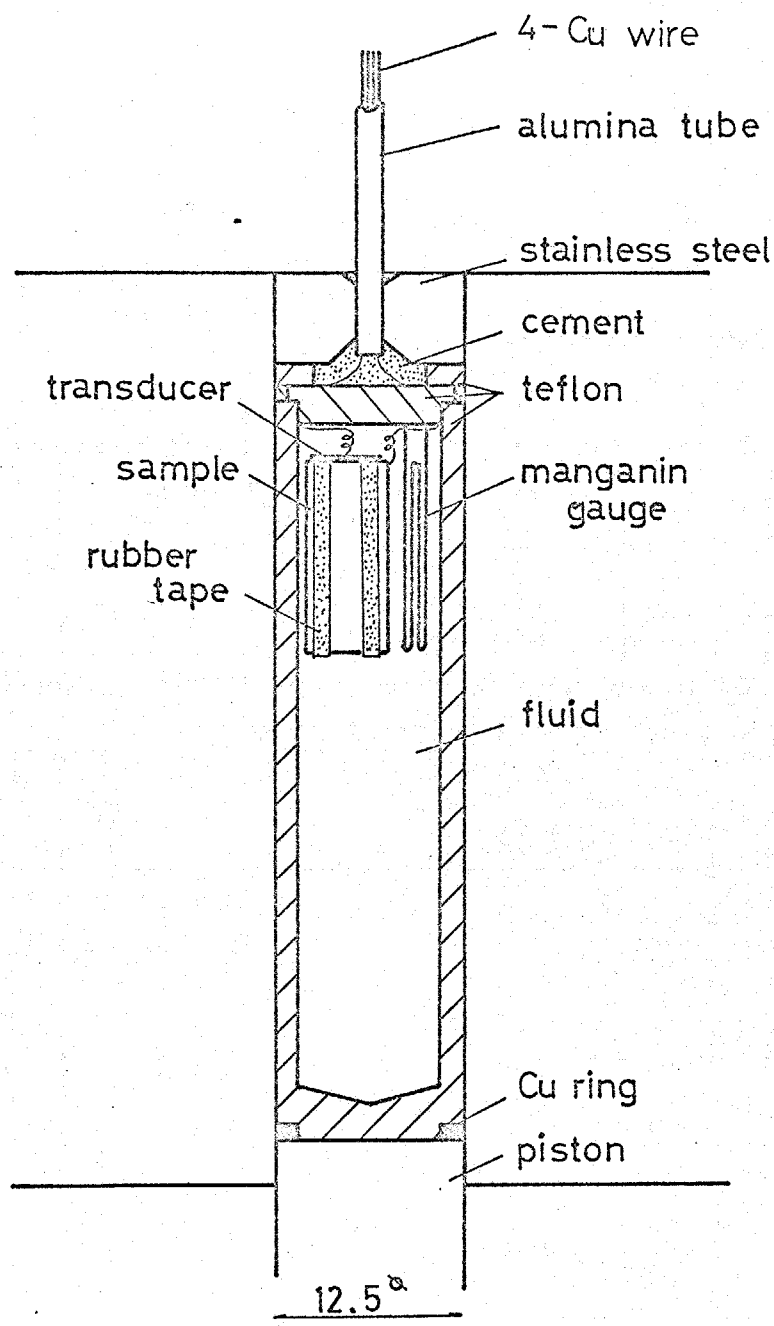
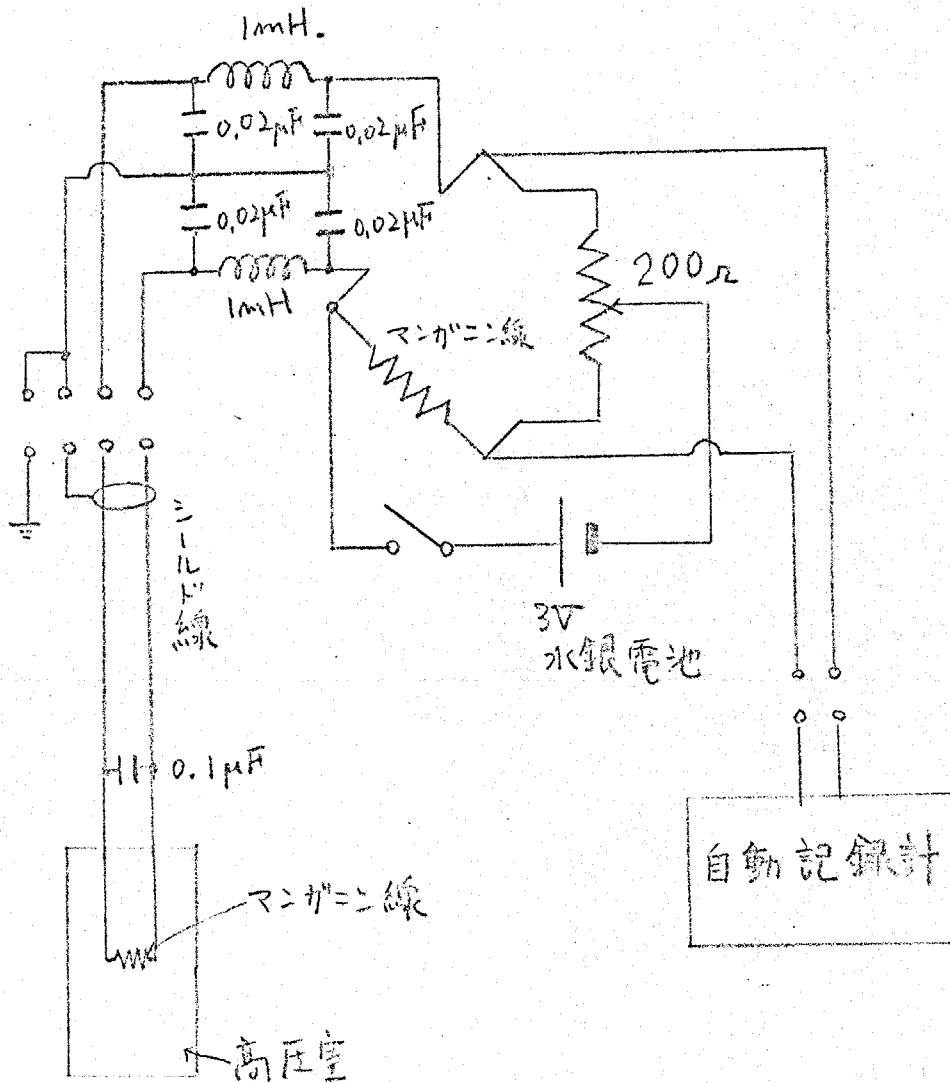
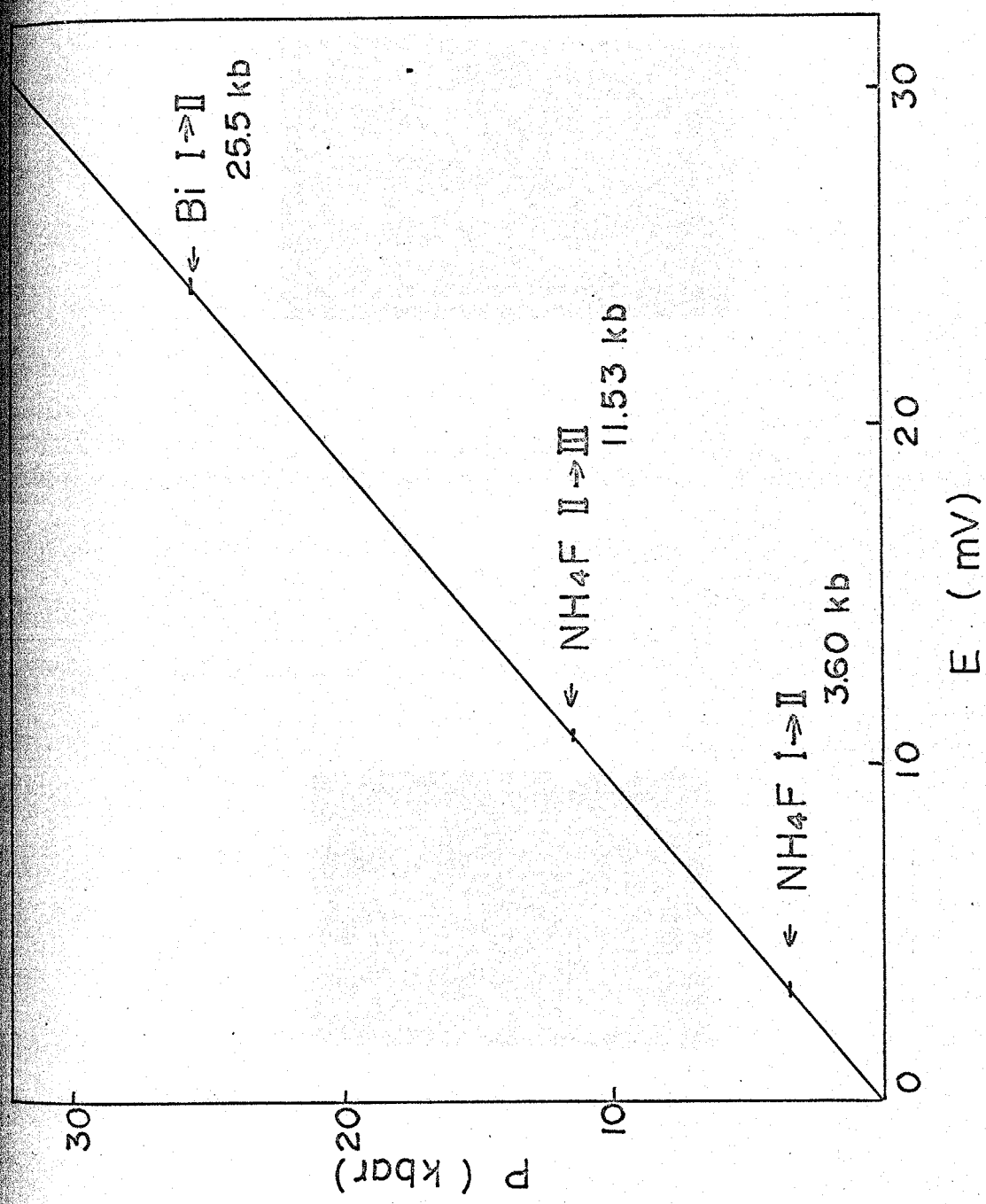


図4.6 超音波測定のための試料構成  
(図4.1)のものよりも内容積を増大する改良がなされた

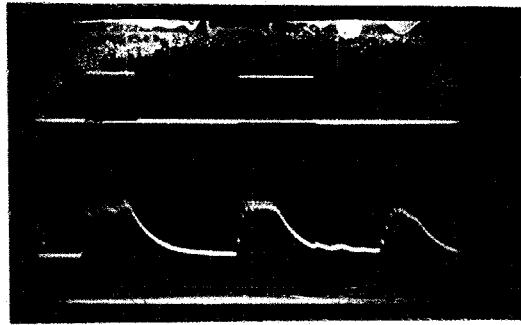


第4.7図 マンガニニ圧力計の測定回路構線

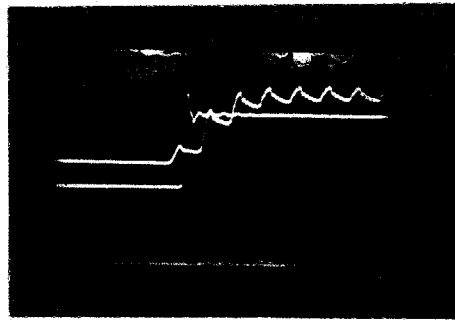
高周波雑音を防ぐために、フィルター回路をつけ、  
 全体はニールド箱に納められている。



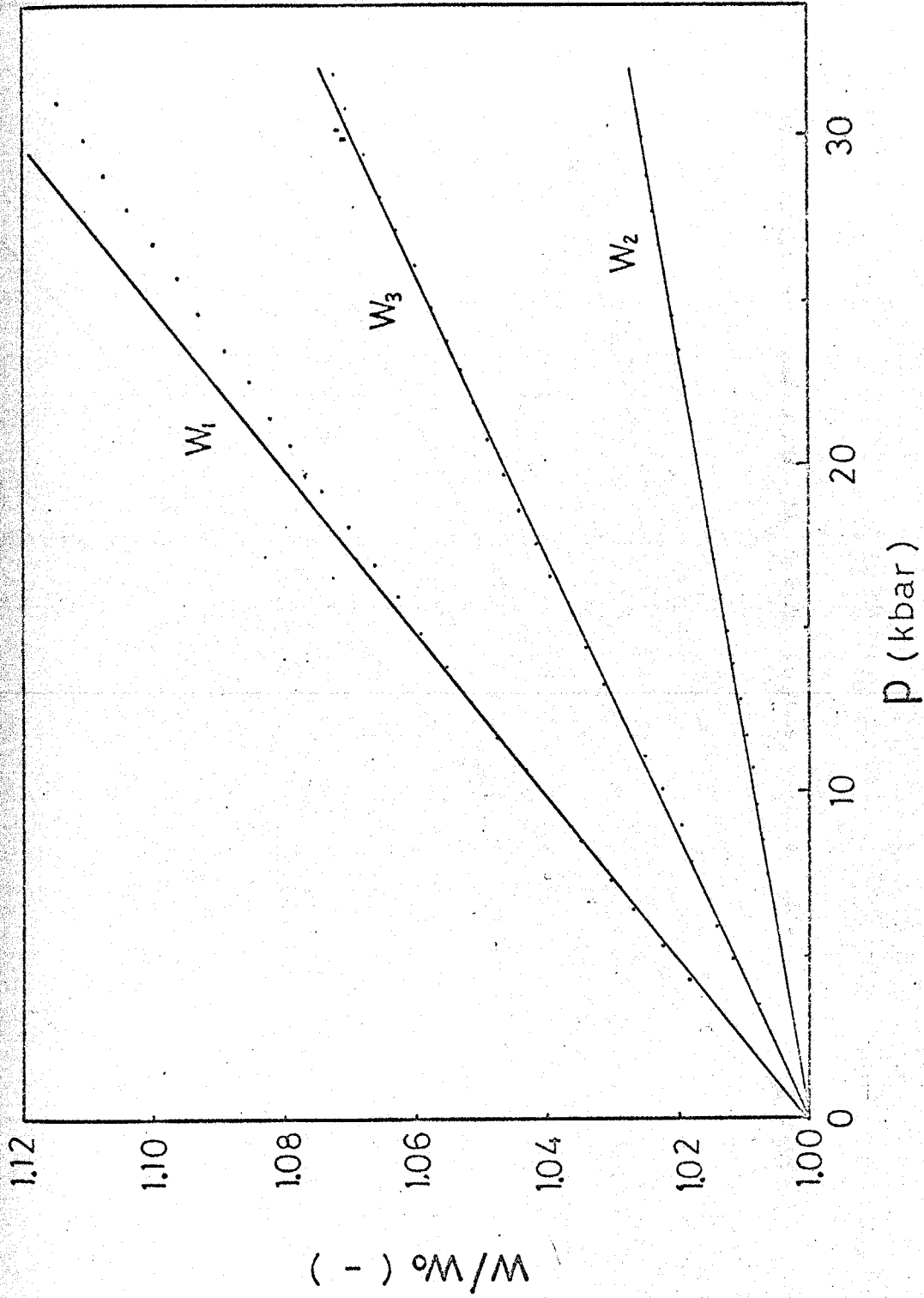
第4.8図 マンガンニ圧力計出力電圧と圧力の関係



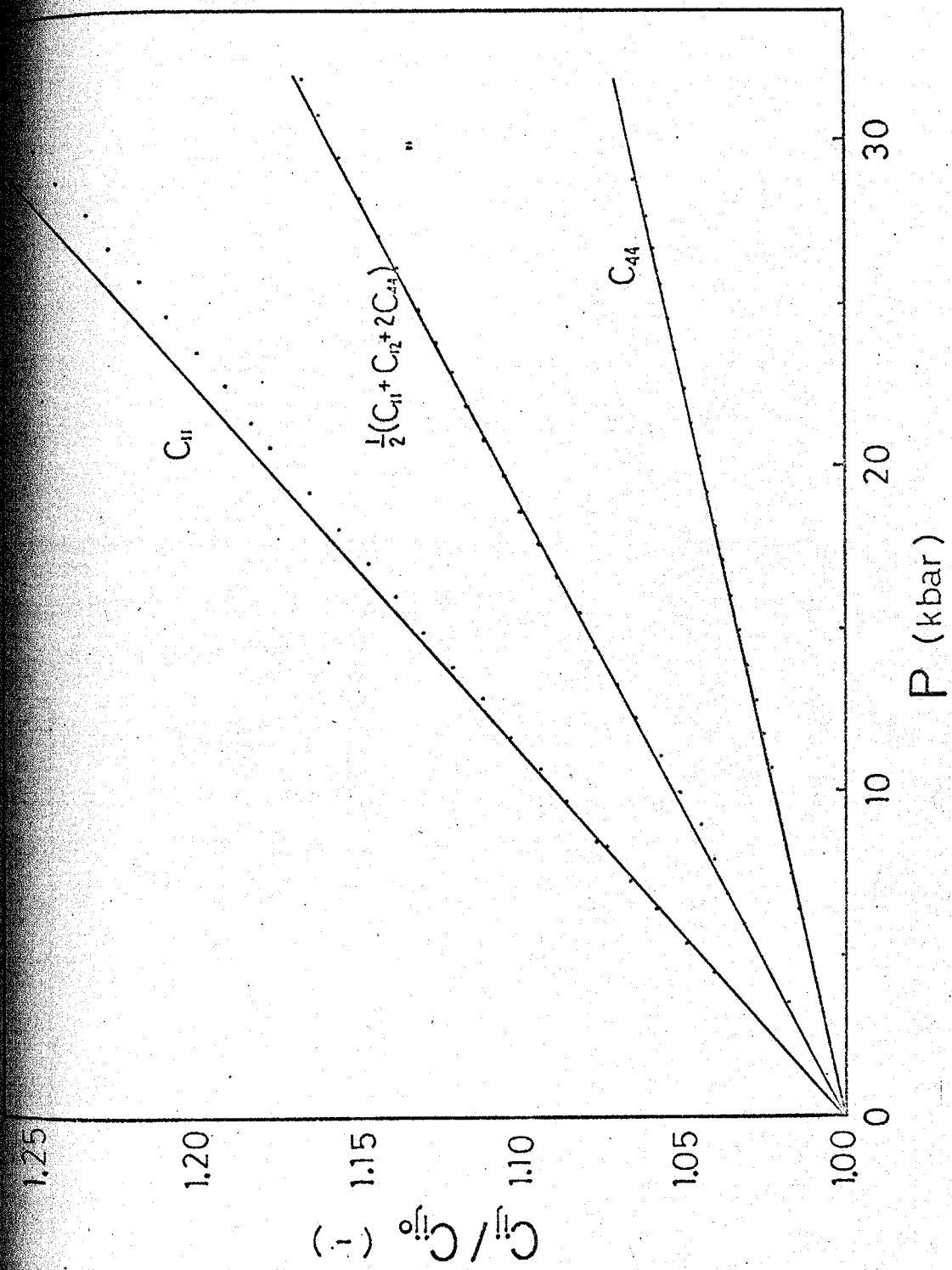
第4.9図 パルスエコーとスタート  
及びストップパルス



第4.10図 ノイズエコーの拡大図と  
取り出されたストップパルス



第4.11図 LiF単結晶の自然速度の圧力依存性  
 $W_1$ ;  $\langle 100 \rangle$  方向縦波,  $W_2$ ;  $\langle 100 \rangle$  方向横波,  $W_3$ ;  $\langle 110 \rangle$  方向縦波



第4.12図 有効弾性定数の圧力依存性

第4.1表 歪ゲージとマンガニンゲージの加圧後の残留抵抗；加圧前の割合

歪ゲージ	A	B
n-プロピルアルコール	+ 0.91 %	+ 0.89 %
n-アミルアルコール	1.09	1.07
n-ペンタン50%+n-アミルアルコール50%	0.96	0.82
グリセリン	2.09	1.98
シリコン油	2.37	1.82
水	-	1.42
マンガニンゲージ	A	B
n-プロピルアルコール	+ 0.1 %	+ 0.1 %
シリコン油	1.8	0.3

第4.2表 B<sub>i</sub>ゲージの圧力媒体による変化  
S: 転移の始まり E: 転移の終り

圧力媒体	Aゲージ [Kg/cm <sup>2</sup> ]		Bゲージ [Kg/cm <sup>2</sup> ]		
	B <sub>i</sub> (I)→(II)	B <sub>i</sub> (III)→(IV)	B <sub>i</sub> (I)→(II)	B <sub>i</sub> (II)→(III)	
n-プロピルアルコール	S	121	128	121	128
	E	121	128	121	128
グリセリン	S	126.5	133	126.5	133
	E	126.5	134	126.5	134
水	S	135	142	135	142
	E	135	142	135	142
シリコン油	S	113	122	131	140
	E	114.5	128	133	148
ベンゼン	S	118	125	125	131
	E	120	130	128	140
四塩化炭素	S	124	134	133.5	150
	E	130	144	150	154

第4.3表 常圧下のLiFの弾性定数

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$K_s$
	(kbar)			
this work (16°C)	1143 ±7	471 ±20	637 ±4	695 ±10
R.A.Miller <sup>7)</sup> (25°C)	1137.3	475.9	636.8	696.4
J.R.Drabble <sup>10)</sup> (25°C)	1139.7 ±1.2	476.7 ±0.6	636.4 ±0.1	697.7 ±0.6
(27°C) C.V.Briscoe <sup>11)</sup>	1112	420	628	651
(0K)	1246	424	649	698

第4.4表 LiFの弾性定数の圧力依存性

	$(\frac{\partial C_{11}}{\partial P_T})$	$(\frac{\partial C_{12}}{\partial P_T})$	$(\frac{\partial C_{44}}{\partial P_T})$	$K'_0$
	(-)			
this work (16°C)	10.41	2.01	1.40	4.81
R.A.Miller <sup>7)</sup> (25°C)	9.57	2.73	1.38	5.14
K.O.Mclean <sup>13)</sup> (25°C)	10.01	2.82	1.38	5.21

第4.5表 LiFの3次の弾性定数

	(Mbar)		
	$C_{111} + 2C_{112}$	$C_{144} + 2C_{166}$	$2C_{112} + C_{123}$
this work (16°C)	-24.00	-5.52	-2.40
<sup>7)</sup> R.A.Miller (25°C)	-22.32	-5.48	-3.83
<sup>10)</sup> J.R.Drabble (25°C)	-19.51	-4.61	-3.72
<sup>14)</sup> P.B.Ghate (25°C)	-18.52	-4.10	-3.80

## 参考文献

- 1) 比企能夫; "弹性·非弹性" 共立出版 (1972)
- 2) D.C.Wallace; "Solid State Physics", 25, p.301, Acad. Press Lond. (1970).
- 3) Z.P.Chang and G.R.Barsch; Phys. Rev. Lett., 19, 1381 (1967).
- 4) Z.P.Chang and G.R.Barsch; J. Phys. Chem. Solids, 32, 27 (1971).
- 5) R.J.Zeto, E.Hryckowian and H.B.Vanfleet; Rev. Sci. Instr., 43, 132 (1972).
- 6) P.W.Bridgman; Proc. Am. Acad. Arts Sci., 77, 117 (1949).
- 7) R.A.Miller and C.S.Smith; J. Phys. Chem. Solids, 25, 1279 (1964).
- 8) 実吉純一 編; 超音波便覧, 日刊工業新聞社 (1964).
- 9) 金田良作; 第12回高压討論会講演要旨集, 丸島 (1970).
- 10) J.R.Drabble and R.E.B.Strathen; Proc. Phys. Soc., 92, 1090. (1967).
- 11) C.V.Briscoe and C.F.Squire; Phys. Rev., 106, 1175 (1957).
- 12) P.W.Bridgman; Proc. Am. Arts Sci., 77, 189 (1949).
- 13) K.O.Mclean and C.S.Smith; J. Phys. Chem. Solids, 33, 279 (1972).
- 14) P.B.Ghate; Phys. Rev., 139, A1666 (1965).
- 15) 丸山忠司; 私信.

## 第5章 フラッシュX線 回折装置の開発

### 5.1 緒言

衝撃圧縮を受けている固体の状態を記述するためには、圧力  $P$ 、温度  $T$ 、体積  $V$  が知らなければならない。前にも述べたように定常流と仮定した場合には衝撃波速度と物質速度を測定することで圧力と体積を知ることができるが、このような測定は巨視的なものであって結晶の微視的構造に対する情報を得ることは困難である。また衝撃波によって引き起こされる相変態に関してはウゴニオ (Hugoniot) 曲線上の不連続、多重波構造、電気あるいは磁氣的性質の不連続な変化として検出することができるが、それらは衝撃波通過中に生じている新しい高温高压相を同定する直接的方法で

ない。物質内の原子配列の情報は通常X線回折によるのが最良の方法であり、波長の知られてい  
る入射X線に対する回折X線の位置と強度の情報  
からは物質中の原子配列の秩序度、すなわち物質  
が結晶子としての対称性を有しているか否かを知  
ることが出来るだけでなく、結晶格子の大きさ、  
密度、ある場合には完全な結晶構造解析さえも可  
能となる。したがって衝撃圧縮を受けている最中  
の結晶格子からの情報が得られれば、固体衝撃波  
の研究に大きく寄与することが出来る。

衝撃圧縮中のX線回折実験を実行するには多くの  
の問題が存在している。第1に衝撃圧縮を受けて  
いる時間は通常  $1\mu\text{sec}$  以下の極端に短い時間であ  
って、この時間内にX線回折を終えるためには非  
常に強度の大きいX線源を必要とし、そのような  
X線源は直流的には不可能に近いためパルスX線  
源とならざるを得ない。したがって更に重要な問  
題として衝撃圧縮に同期してX線パルスを放射す  
ることが必要となってくる。第2の問題はX線の  
試料固体中での吸収によって観測可能な領域は試

料表面近くに限定されることであり、このことは第1の問題、すなわち同期の問題をもっと深刻なものとする。本章に於いては高強度のフラッシュX線に関する既往の研究について述べ、その基本的な考え方の分析を通して衝撃圧縮下のX線回折研究を可能とするに足るシステムの原理を決定し、設計及び試作機の詳細について述べる。更に試作したフラッシュX線発生装置と高感度検出装置についての特性について述べ、衝撃波研究への適用性並びに他の研究分野への応用についての考察を行なう。

## 5.2 フラッシュX線の原理<sup>1)</sup>

### 5.2.1 既往の研究

X線回折研究は通常 40 kV, 20 mA 程度の低電圧, 低電流の条件で行なわれる。従って露出時間は数秒から数時間必要であり, 研究は静的な定常状態の観測に限定されている。

フラッシュX線回折の最初の実験は Tsukermann<sup>2)</sup> によって成され, 1942年にアルミニウム単結晶のラウエ写真を得た。X線放射時間は 1 msec で, 最大電圧及び電流はそれぞれ 100 kV, 0.2 kA であった。その後の10年間に Schall<sup>3)</sup> と Schaaffs<sup>4~6)</sup> は 5  $\mu$ sec 程度の放射時間で単結晶及び多結晶試料のフラッシュX線回折に成功した。それぞれ (80 kV, 15 kA, 1625 MW), (100 kV, 24 kA, 2400 MW) であった。しかしながらこれらの方法は強度も弱くジッターも多くて部分的成功としか言えないものであった。1966年に Tsukermann のグループは高電圧化を計り, 1  $\mu$ sec 以下で Si 単結晶のラウエ写真と Al

多結晶の回折写真を得た。電圧電流は1200 kV, 21 kA, 0.1~1  $\mu$ sec である。

この頃ソ連の衝撃波研究グループでは、フラッシュ X線を経晶解析としてよりも高速飛翔体の影、あるいは爆轟波面などの速度及び形状の観測に使おうとして成功を収めた。<sup>8~10)</sup> アメリカでも<sup>11,12)</sup> Sbと<sup>13)</sup> Feの衝撃圧縮中の影の様子から弾性一塑性転移の様子を観測している。これらの段階では X線回折に十分な強度を持つ X線源でも衝撃波面との同期を取るには安定度が不十分であり、安定度の良い X線源は強度が不十分という状態であったが、X線の物体による影の撮影には威力を発揮した。

最も成功を収めた例はアメリカのローレンスリバモア研究所 (Lawrence Livermore Laboratory) の Q. Johnson らによる実験であり、最初の報告では LiF の単結晶及び多結晶, NaCl 多結晶試料からの回折線で 40 nsec 以下の時間で記録することができたと云われている。<sup>14)</sup> X線源はブルムラインと呼ばれるパルス発生器を用い、50 kV, 15 kA の出力を得ている。その後この装置と 4チャンネルプラ

クックシンチレーターとの組み合わせによって衝撃圧縮中のLiF単結晶の(200)回折線の移行を初めて観測した。しかし角度の分解能が悪く詳細な議論は困難であった。<sup>15,17)</sup> 1972年には高感度フィルムと防爆型カセットの開発<sup>18)</sup>によって、いくつかの単結晶の衝撃圧縮中の回折写真と、BNの衝撃圧縮に伴う相変態中の写真を得ることに成功した。<sup>19,20)</sup> しかしながらいずれも衝撃波の発生には爆薬を用いているため、フィルムの損傷は著しく実験は困難を極めた。<sup>21)</sup>

1970年代に入るとフラッシュX線の研究は高温プラズマ研究の技術を生かして多彩になった。F. Jametは大電流放電による金箔の蒸発過程のラウエ回折像を得て、結晶内部に大きな歪と応力が発生していることを見いだしている。<sup>22,23)</sup> 出力は50kV, 20kA, 0.1μsecであった。1972年にはA. MattssonがMarx-Goodlet回路と呼ばれる高電圧パルス発生器によるフラッシュX線源を開発した。600kV, 10kA, 20nsecの出力を持つと言われている。<sup>24,25)</sup> フィールドエミッション社からはこの方式にもとづく

100 kV, 5 kA, 30 nsec の出力を有する装置が市販されている。<sup>26)</sup>

その他では固体中のフォノン散乱やプラズマ中のX線発生のために多くの研究がなされているが、ここでは目的が異なるために割愛する。<sup>27~29)</sup>

### 5.2.2 基本的方式

フラッシュX線回折実験を行なうためには、基本的な考え方として2つの方向からの努力が必要である。1つは回折記録に十分なX線量を、所要の極めて短時間の間に放射することである。他の1つはX線検出系の感度を十分に高くすることで、回折されたX線を有効に記録することである。従来の研究においてなされた努力の多くは前者に対するものであるが、後者に対する努力はフラッシュX線回折実験のためよりもむしろ人体に対する

X線量減少のためであるとか、X線トポグラフィ  
ーなどの測定時間短縮のためなどを目的として活  
発に研究されている。

極めて短い時間に高強度のX線を放射するには、  
時定数の小さいコンデンサーに蓄えられた高電圧  
の電気エネルギーを高真空に保たれた間隙で放電  
することで得ることが出来る。既往の研究の分析  
から現在成功を収めている方法は3つの形式に分  
けることができる。

- (1) 単一コンデンサー型式
- (2) 多重コンデンサー型式
- (3) 伝送線型式

第5.1図にそれぞれの基本的回路図を示す。(1)  
は最も簡単な方式で比較的高速のコンデンサーに  
蓄えられた電荷を適当なトリガーによって放電す  
るもので、X線放射時間を極端に短かくする必要  
がなく、時間合せに対して厳密さを必要としない  
場合に適している。

(2)はマックス・グッドレット(Marx-Goodlet)<sup>30.31)</sup>回路  
などを使用した超高電圧高インピーダンス系(例

は  $400\text{ kV } 5\text{ kA } 30\text{ nsec}^{26)}$ ,  $600\text{ kV } 10\text{ kA } 20\text{ nsec}^{25)}$  である。この方式は多くのコンデンサーを並列にして低電圧で充電し、放電時に火花スイッチによって直列接続して超高電圧を得るものである。インピーダンスを増大しやすい傾向があるが高インピーダンス(数 $10\Omega$ )ケーブルによってエネルギー伝送が可能なこと、X線放射電極との接続が容易なこと、パルス発生器を小型化できることなどの理由によってよく利用されている。

(3)の方式は衝撃波研究において最も成功したものであって、ブルムライン(Blumlein)回路と呼ばれるレーダーなどで使われてきた回路方式であり、極端に低いインピーダンスの伝送線に $50\text{ kV}$ 程度で充電し大電流パルスを得るものである。特性インピーダンス約 $1\Omega$ 、波長短縮率 $67\%$ 程度と同軸三層伝送線に直接X線放電電極を接続している。この方式では火花スイッチ1個で立上り時間の短い良質のパルスを得ることができるので、衝撃実験のような時間合せが重要かつ大きな困難となる場合に適していると思われる。

試料結晶から回折されたX線のデータ収集の高効率化はフラッシュX線回折においては極めて重要である。データ収集効率は次の2つに分けて考えられる。

(1) 対象とする逆格子空間を探索する効率

(2) X線検出器の量子効率

フラッシュX線回折では面(2次元)あるいは線(1次元)探索を行わなければならないことは自明のことであろう。従来は写真フィルムの高感度のものを用いることが多かったが、写真乳剤の量子効率が低く動作範囲(dynamic range)が狭いこと、弱い反射のSN比が低いこと、現象処理を必要とすることなどの欠点を含んでいる。

写真乳剤に代る高感度の2次元的X線検出器については1960年代末頃からいろいろの提案が成され、マルチワイヤースパークチェンバー<sup>32)</sup>、半導体検出器の配列<sup>33)</sup>、チャンネル型電子像増倍管<sup>34-36)</sup>、X線テレビ撮像管<sup>37)</sup>、などが試みられている。

以上のことから本研究においては衝撃波研究に適し、かつ比較的low voltageのために試作が容易で取

扱いが安全なブルムライン回路にもとづくX線源を採用し、検出器としては、写真乳剤の低量子効率を補うためにチャンネル型像増倍管と組み合わせることとした。

### 5.2.3 ブルムライン (Blumlein) 回路の機能

ブルムライン (Blumlein) 回路<sup>38,39)</sup>の各瞬間における理想的動作状態を第5.2図に示す。ブルムラインの特性インピーダンスを低くする場合には、集中定数回路よりも分布定数回路の平行平板型伝送線もしくは同軸型伝送線の形を取る方が有利であり、この場合には接地側の導体は共通となって負荷側を中心に折り返した形となる。図中のAを同軸型伝送線の一番外側の導体と中間の導体との伝送線、Bを中心部導体と中間導体とで形成される伝送線とする。負荷は伝送線の特性インピーダンスの2

荷の純抵抗で成端されているとする。回路が  $E_0$  で充電されているとすれば、第 5.2 図 (a) のような電位分布となり負荷の両端は同電位になっている。スイッチが働き、スイッチのインピーダンスが無ければ外部導体と中間導体の電位差が零となる。このことはスイッチ側に逆の電位  $-E_0$  を持つ電圧波を加えたことに等しく、この電圧波は  $E_0$  の電位を次々に失なわせる形で負荷側に伝播してゆく (第 5.2 図 (b))。伝送線を形成している物質で波長短縮率は決定されるので、ある一定の時間  $t_0$  で負荷側に到達し第 5.2 図 (c) のように同位相で反射する。このため負荷には  $2E_0$  の電位差が生じ中心導体から外部導体に電流が流れ始め、次の瞬間にはそれぞれの電位が半減する (d)。そのような電圧波がそれぞれスイッチ側に伝播して行き、外部導体と中間導体で形成される A の伝送線ではスイッチが働いているので逆位相で反射し、また中心導体と中間導体で形成される B の伝送線では開放端なので同位相で反射され負荷側に戻る。従って負荷には  $t_0$  から始まり、 $3t_0$  まで  $2t_0$  の時間の間、

$E_0$  の電位差を持つパルスを発生させることができる。

フラッシュX線の電源としてこの回路を採用する場合には数10kV. 以上の高電圧の必要があるので、スイッチは火花スイッチと呼ばれる放電スイッチでなければならない。また負荷の部分でも、生じた電位差によって陰極（外部導体）から電子を引き出し、高真空中を加速し、対陰極（中心導体）に衝突させることでX線を発生させるので真空放電の機構になる。従ってスイッチ、負荷共に理想的な零インピーダンス、及び純抵抗負荷とはなりにくく、残留エネルギーによる振動が生ずる。

ブルムライン回路は負荷インピーダンスを適当に選択することで充電電圧の2倍までの電位を発生させることができる。

$$E/E_0 = 2Z/(Z_0 + Z) \quad (5.1)$$

ここで  $Z$  は負荷インピーダンスで  $Z_0$  は伝送線の特性インピーダンスの2倍、 $E_0$  は充電電圧、 $E$  は発生パルス電圧である。 $Z = Z_0$  のとき  $E = E_0$  とな

るが負荷を開放して  $Z = \infty$  とした場合には  $E = 2E_0$  となる。ブルムライン回路を集中定数でなく分布定数伝送線とした場合には、極めて立上り特性の良いパルスを得ることが可能である。また3層同軸型伝送線にした場合には、大電流による外部への電磁誘導雑音が少ないことも利点である。

## 5.3 フラッシュX線発生装置の試作

### 5.3.1 装置の外観

フラッシュX線発生装置全体の構成図を第5.3図に示す。フラッシュX線発生装置はアルムライン本体、充電部及び制御部から成り立っている。またアルムライン本体はX線発生部(A)、3層同軸伝送線部(B)、高気圧火花スイッチ部(C)、とから成り立っている。

負荷及び高気圧火花スイッチとの接続のインピーダンスをできるだけ下げるために本体と一体構造とした。Aの部分はX線発生部であって、油拡散真空ポンプによって $10^{-5}$  torr程度の高真空に保たれる。(1)はピンホール・コリメーターを兼ねたX線窓で $50\mu\text{m}$ のポリエチレン膜を通してX線が放射される。陰極(3)は外部導体に接続されたステンレス製の円板で、中心部に数mmの雌ネジを切ったモリブデンが付けられている。対陰極(4)は中心導体に接続された円錐形のもので銅またはモリブデン

が使われる。Bの部分は直径約200mm長さ6mの3層同軸型伝送線であり、ブルムライン回路として機能する前まで、すなわち後端の火花スイッチが働く瞬間までは静的なコンデンサーとして電気エネルギーを蓄える。Cの部分は高気圧火花スイッチである。トリガーピン(6)によって始動される。

この節ではフラッシュX線発生装置の試作に際しての設計方針とその試作機について考察を含めながら述べる。最初にブルムライン本体について、次に充電回路及び制御回路について述べる。

### 5.3.2 ブルムライン本体

試作機の目標とする性能を、

- (1) 充電電圧50kV
- (2) パルス巾50msec以上

- (3) エネルギー 250 ジュール, 5GW  
 (4) 伝送線のインピーダンス  $1\Omega$  以下,  
 (5) 時間安定度 (time jitter), 5nsec 以下,  
 (6) 焦点法 X 線回折に適した微小焦点 X 線源  
 として設計した。

### 同軸伝送線部

同軸伝送線の単位長さ当りのキャパシタンスとインダクタンスは次の式で与えられる。

$$C = \frac{\epsilon}{2 \ln(r_2/r_1)} \quad (5.2)$$

$$L = \frac{2\mu}{c_0^2} \cdot \ln(r_2/r_1) \quad (5.3)$$

ここで  $c_0$  は真空中の光速度,  $\epsilon$  は誘導体の比誘電率,  $\mu$  は比透磁率,  $r_1$ ,  $r_2$  はそれぞれ内部導体の外径, 外部導体の内径である。同様に特性インピーダンス  $Z' (= \frac{1}{2} Z_0)$  は,

$$Z' = \sqrt{L/C} \quad (5.4)$$

伝送線のインピーダンスを小さくするためには内外径比を小さくし、誘電体の比誘電率を大きくすることが望ましい。従って誘電体は耐電圧ができるだけ高く、誘電率の大きなものが要求される。

(1) いくつかのデータ<sup>40)</sup>から誘電体は延伸ポリエステルに決定した。延伸ポリエステルは誘電損失も小さく、高周波用のコンデンサーとしてよく使われるものである。耐電圧は  $16.5 \text{ kV}/0.1 \text{ mm}$ 、比誘電率は 3.1 である。

以上のことからブルムライン本体の大きさは直径  $200 \text{ mm}$ 、長さ  $6 \text{ m}$  のアルミニウム管に延伸ポリエステル（商品名ダイヤホイル、三菱樹脂製）の  $0.1 \text{ mm}$  厚さのものを 10 層巻き、その上に  $0.1 \text{ mm}$  厚のアルミニウム箔を 3 層巻き、中間導体とした。更に、同様に  $0.1 \text{ mm}$  厚のダイヤホイルを 10 層巻きその上に  $0.1 \text{ mm}$  厚のアルミニウム箔を 3 層巻いて外部導体とした。10 層巻きとしたのは少しづつずらせることでポリエステル膜の継目の全体としての耐電圧の低下を防ぐためである。ポリエステル膜は粘着用シリコンワニス（東芝シリコー

ン製 YK3218) を使って固定した。継目にはエポキシ樹脂を充填して空気による耐電圧の低下を防いだ。(5.2), (5.3), (5.4) 式による計算式は次の通りである。

全電気容量 :  $0.21 \mu F$

特性インピーダンス :  $0.34 \Omega$

波長短縮率 :  $57\%$

パルス巾 :  $70 \text{ nsec}$

50 kV で充電した場合約 3.5 GW の出力が得られる。

ブルムライン本体の外観を第 5.4 図に示す。

### ×線発生部

フラッシュ×線回折は微小焦点の×線源を必要とする。このことは、対陰極が  $\mu\text{sec}$  以下の極端に短い時間内に損傷を受けことなく吸収できる電子線エネルギーの量を制限してしまう。従って×線発生、特に×線発生の最適条件を調べておかなければならない。

Motz らは単一の電子エネルギーに対する種々

の金属の特性X線放射について報告している<sup>4)</sup>。彼らは数 KeV から 3 MeV までの電子線のエネルギーに対して測定し、対陰極表面に対するX線発生の方角依存性についても測定している。第 5.5, 5.6 図にその結果を示しているが、この図から明らかのように、銅の対陰極に対して 120~200 keV、モリブデンに対しては 300~500 keV が最適条件であることが解る。しかしながらこのような高い電圧を扱う装置は実験を行うに当って大きな困難が伴う。ブルムライン回路を採用した場合には充電電圧の2倍までの電圧を発生できるので、50 kV の充電で銅に対しては最適条件の 80%、モリブデンに対しては 60% 程度満足される。

対陰極の形状については 100 keV 程度までの電子エネルギーではあまり大きな差がない。ブルムライン本体を同軸円筒としたので幾何学的配置から対陰極を円錐形とし、陰極板の穴に差し込んで求心状に放電を起こす方式とした。焦点を小さくするためには円錐の頂角はできるだけ小さく望ましいので 10 度とした。X線発生部の断面を第

5.7 図に外観を第 5.8 図に示す。第 5.8 図 (b) では銅の対陰極で使用前と 3 回の放電を行なったものを比較してある。陰極が単調な通し穴の場合対陰極は極部的に損傷がひどいが、雌ネジを切ることで対陰極は均一に損傷し 10 回程度の放電に耐えるようになった。真空容器内は対陰極の金属から蒸発した蒸気が凝結して絶縁を悪くするので、ポリエステル膜を内面に張り 10 回放電毎に取り変えた。

### スイッチ部

スイッチは発生パルスの波型、ジッター等に極めて重要な影響を及ぼす。理想的にはインピーダンスが零でジッターのないことが望まれる。高電圧大電流のスイッチは高エネルギー・プラズマの研究においても最も重要な要素の一つであり活発に研究されている。<sup>42)</sup> ここでの目的すなわち 50kV 程度の高電圧、低インピーダンスで、始動遅延時間ができるだけ小さくジッターの少ないスイッチとしては高気圧火花スイッチが最適である。真空スイ

ソチは低インピーダンスであるが始動遅延時間、ジッター共にやや大<sup>43,44)</sup>き。高気圧火花スイッチの始動特性の一例を第5.9図に示す。

トリガーピン側電極とその対向側電極の極性は始動特性に大きな影響を及ぼし、トリガーピン側の電極を正、その対向電極を負としてトリガー信号を正とするのが始動遅延時間及びジッターを最少にできる。第5.9図から明らかのようにジッターを最少にするには自爆電圧の80~90%の電位差で使用するのが良い。またガス圧力を大きくすればジッターの少ない電圧領域が拡大し安定な動作が期待できる。また安定な動作を期待するにはトリガー電圧は動作電圧の $\frac{1}{3}$ 以上必要であると言われている。

電極の材質、形状及びトリガーピン絶縁物も始動特性、寿命に大きな影響を及ぼす。数多くの試行錯誤によつて、特性の良い形状が選ばれつ<sup>42)</sup>つある。第5.10図に試作したスイッチの断面図を示す。電極の先端の曲率は半径40mmの球形とした。高速 $\theta$ ピンチフラスマ発生装置等ではもつぱら銅タ

ングステン合金あるいは銀タングステン合金が使われている。これらの合金は放電加工機用電極材料としても最適なものである。黄銅はスイッチの動作特性は良好であるが寿命が短い。銀タングステン合金は1kジュールのスイッチングに3000回以上耐えることができる。トリガーピンは直径2mm $\phi$ の銅線である。絶縁碍子は寿命の点からはアルミナ96%以上の焼結体が望ましいと言われているが、ここではパイロファイライトを加工後1200 $^{\circ}$ C、24時間焼成したものをを用いた。碍子先端の直径は7mm $\phi$ とした。

スイッチ容器は気密構造であって放電時の高温高圧に耐えるためにテルリン(Du pont 製)を用いた。内面は使用に伴って電極材料の蒸発による絶縁低下を招くので、図のような保護円筒を設けている。充填ガスは乾燥窒素ガスをボンベより供給する。スイッチの自爆電圧はガスの圧力によって制御され、対向電極間距離は8.2mmである。

全体は接続部のインピーダンスを減少させるために一体構造としたので、試作に際しては充電試

験を行ないながら組み立てたが、電界の不均一を生じ易い箇所、特にスイッチ部とブルムライン伝送線部との接合部においては、45kV以上でしばしば絶縁破壊による事故が発生した。そこで金属部分の角の曲率を大きくすること、電位差が大きくなる部分の距離を長くする、エポキシ樹脂を充填する等の改良によって改善された。

ブルムライン本体は耐電圧90kVの碍子と木杵によって床から絶縁され、後端のスイッチ部分のみで接地してある。このような1点接地は種々の電氣的計測の際に極めて重要であって、電磁誘導を防ぐ最も基本的な方法である。<sup>45,46)</sup>

### 5.3.3 充電及び制御部

充電回路を第5.11図に示す。充電電源は最大60kV、30mAの容量を持つX線用の電源(ADX-401型

東芝製)を改造して使用した。これは2本のケノトロンによって両波整流された脈流を出力として取り出せる。充電抵抗は  $2M\Omega$  とし、 $90kV-25W$  の容量を持つものである(PSN-3C 電子化学製)。充電電圧は  $300M\Omega \pm 5\%$  (PSO-3C 同社製)を流れる電流を測定して決定した。

高電圧回路において安全対策は極めて重要なことである。第5.12図にその回路構成を示す。5.13図にその外観を示す。充電前後では必ず充電用高電圧出力を遮断し、ブルムライン回路を短絡して残留電荷を接地回路に逃がしてある。この回路はすべての遮断よりも優先している。遮断動作は次の通りである。

(1)非常遮断：1つのボタンで全回路を遮断できる。

(2)高電圧遮断：高電圧回路だけ遮断。

(3)トリガー遮断：ブルムラインがトリガーによって動作すれば自動的に高電圧回路だけ遮断する。

これらの動作状態はすべて一箇所の制御盤でラン

がよって監視できる。第 5.14 図にその外観を示す。

トリガー回路の構成図を第 5.15 図に示す。ブルムラインのトリガーは  $3V$ ,  $50nsec$  程度のパルス又は  $100V$ ,  $200nsec$  程度のパルスで動作できる。低電圧トリガーの場合は集積回路 (I.C.) を使用して  $200nsec$  から  $6nsec$  毎の段階で  $400nsec$  までの遅延と  $300nsec \sim 1\mu sec$  までの連続可変遅延回路を通すことができる。高電圧トリガーの場合には直接キセノンサイラトロンを働かせることで全体としての遅延時間を短縮できる。

最終的な出カトリガーパルスの電圧は  $15kV$  まで取ることが出来る。出力はパルストランスによって直流的に遮断されなければならない。なぜならば火花スイッチが動作した時には接地側の電位が変化するためである。パルストランスはスイッチの動作特性に大きな影響を及ぼす<sup>44)</sup>。ここでは直径  $150cm$  のフェライトコアに 1 次側 5 回, 2 次側 15 回巻いたものと, 同軸ケーブル ( $10D-2V$ ) を 12 回空心に巻いたものの心線を 1 次側, 外側線を 2 次

側としたものを使用し比較した。第5.16図に製作したケーブルパルストランスの外観を示す。

## 5.4 フラッシュX線発生装置の特性

### 5.4.1 はじめに

試作したフラッシュX線発生装置を実際の衝撃圧縮下のX線回折に適用する前に、種々の必要な特性を調べておかななくてはならない。フラッシュX線発生装置を特性付けるものとして考えられることは

- (1) X線パルスの幅(すなわち放射時間)
- (2) X線パルスの放射遅延時間(すなわちトリガー信号から放射までの遅れ時間)
- (3) 放射X線の強度
- (4) 放射X線の波長分布

などである。(3)の放射X線の強度を変化する因子は種々考えられるが、X線回折に当ってはこの最適条件を決定しておかななくてはならない。本節では(1)~(3)の特性について測定し、その結果について考察を加える。(4)の特性に対しては5節において単結晶のX線回折から推定することとした。ブル

ムライン製作中の耐電圧試験の経験から、40kV以上では絶縁破壊の恐れがあるので、以下の実験は充電電圧を35kV以下で行なった。

#### 5.4.2 出力波形の測定

出力波形についてはブルムラインによって発生した出力パルスの電圧波形と電流波形及び出力線パルス波形を測定した。それぞれについて述べる。

ブルムラインは大電流回路としては電磁誘導による妨害が比較的少ない回路形式であるが、しかし数万A以上の電流でかつ極めて高い周波数成分まで含むために、測定における雑音信号対策は困難を極めた。雑音信号のない良い測定を行なうためにはかなり試行錯誤に頼らなければならない。シンクロスコープ等の測定器はすべて遮蔽室(シ

ールドルーム) 内に置いて行なった。信号ケーブルは3D-2Vを使い遮蔽室の金属壁で接地し、それ以外の部分では接地しないという一点接地の原則を守った。シンクロスコープは250MHzの垂直軸増幅器を持つもので、ポラロイドASA3000フィルムで10nsec/cmの記録が行なえる。入力インピーダンスは50Ωであり、内部トリガーによる単掃引方式で実験した。

### 出力電圧波形

電圧波形測定回路構成図を第5.17図に示す。この回路方式では時定数が次の式を満足していなければならない。

$$C_1 R_1 = C_2 R_2 \quad (5.5)$$

$R_2$ はシンクロスコープの入力インピーダンス50Ωに合わせていなければならない。分圧比を1万:1とすれば $R_1$ は500kΩとなる。時定数を合わせるため $C_1$ を浮遊容量0.1pF程度とすれば $C_2$ は1000pF程

度となる。しかしこの時定数  $CR$  の積は  $50\text{ nsec}$  程度になって出力電圧波形の立上りを正確に測定することはできない。そこで出力電圧波形は大体の目安をつける意味で測定した。

第 5.18 図にその結果を示す。負荷はブルムラインインポダンスに比べて開放状態に近いので、(5.1)式より充電電圧の 2 倍の最大値が発生するはずである。実験は  $10\text{ kV}$  の充電電圧の場合であるがほぼ 2 倍の電圧が発生し、振動を繰返して零になる様子がわかる。また立上りが  $-10\text{ kV}$  から始まっていることは注意すべき点である。出力波形の時間幅に対しては分圧器の時定数から、実際の時間的間係を表わしてはいないのでここでは議論を避けることにする。

### 出力電流波形

出力電流波形の測定構成図を第 5.19 図に示す。検出コイルは直径  $30\text{ mm}$  に 3 回巻いたもので  $12\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウム箔で 2 重に包み、さらに  $0.3\text{ mm}$

の銅で包んだ。こうすることで放電による雑音信号を極力減らしてX線放射電極付近に置いて測定した。第5.20図にその結果を示す。図から立上り10nsec, パルス中約80nsecの電流パルスが最初に生じていることがわかる。その後の振動波形は残留エネルギーによるもので、逆方向の電流が流れている時間のほうが長い非対称の波形となっている。最初の小さな立上り部分はトリガー系統及び高気圧火花スイッチ等の始動による雑音信号と思われる。

トリガー電流波形も同様にして観測した。フェライトコアーパルス変成器の場合を第5.21図に、ケーブルパルス変成器の場合を第5.22図に示す。フェライトコアーの場合では振動波形が長く尾を引き、立上り時間も悪い。これはインダクタンスが大きいためコイル中にエネルギーが蓄えられることを示す。高気圧火花スイッチの動作特性には立上り時間だけが問題であって、その全体のエネルギーはあまり重要ではない。従ってこの結果から自作したケーブルパルス変成器の方が試作し

たブルムラインのトリガー用に適していると思われる。

### 出カ×線波形

出カ×線波形の測定には×線パルスの立上り時間に正確に応答する素子がなければならない。通常使われるカウンタ類は、×線フォトンエネルギーによる電離あるいは蛍光等の物理作用によって間接的に×線を測定している。従ってその応答時間はここで試作したフラッシュ×線の応答時間よりも遙かに長いものが多い。例えばシンチレーションカウンタに使われている  $\text{NaI(Tl)}$  シンチレータは  $100 \text{ nsec}$  以上の応答時間を有する。数  $\text{nsec}$  の応答速度を持つシンチレータは有機液体あるいはプラスチックのシンチレータがある。トルエンに  $\text{TP}$  (p-ターフェニル) と  $\text{POPOP}$  (p-ジ(5-フェニル-2-オキサゾリル)ベンゼン) をそれぞれ  $4\text{g/l}$ ,  $0.1\text{g/l}$  溶解したものは  $2 \sim 4 \text{ nsec}$  の応答時間を持ち  $4200 \text{ \AA}$  及び  $4400 \text{ \AA}$  の波長の螢

光を發する<sup>47)</sup>。このシンチレータ-と高速受光ダイオード ( $1 \mu\text{sec}$ ) の組合わせで出力X線パルス波形を測定しようと試みた。しかしながら信号電圧は小さく、雑音信号で妨害されて波形の観測は事實上不可能であった。

#### 5.4.3 遅延時間の測定

遅延時間に対して高気圧火花スイッチの始動特性は大きな影響を及ぼす。自爆電圧の80~90%の電圧に対しては安定した始動特性を示すので、試作した高気圧火花スイッチの自爆電圧を測定した。結果を第5.23図に示す。40kV以上の実験を行っていないが、1.6 atm程度のカス圧力ではスイッチとして安定な動作域にいないと思われる。このためには電極間隔 8.2 mm をより小さくする必要はあるが、このままの状態では遅延時間の測定を試

みた。

X線出力波形の測定が事実上失敗したので出力電流波形によってX線出力と仮定し、トリガー信号と電流波形の時間間隔を測定して遅延時間とした。第5.24図に測定の回路構成を示し、第5.25図にその結果の一例を示す。第5.25図は5分毎に3回の放電を1枚の写真に重ね撮りしたもので、電流波形の立上りが完全に重ならず数10 nsecのジッターが観察される。対陰極はモリブデンを使用し陰極はM4のネジを切ったものである。5.25図(a)は陰極、対陰極共に新しい場合で、(b)は4回目の放電からの記録である。X線放射遅延時間の結果を第5.26図に新しい電極の放電回数に対して示してある。明らかに電極の放電回数が増加すると遅延時間が増加するのがわかる。これは新しい電極に吸着している気体がイオン化して放電を助けるために、高真空中の放電よりも速く放電を開始するものと思われる。新しい電極による遅延時間は $410 \pm 10$  nsecと結論した。ジッターはかなり小さいと思われる。

## 5.4.4 放射X線強度の測定

放射X線強度を正確に知るにはよく校正された線量計を用いる必要があるが、ここでは最大強度を得る動作条件を知ることが目的なので、X線フィルム黒化度から相対的な強度を測定した。X線フィルムの黒化度が入射X線量に比例する領域は非常に狭いので、X線フィルムの前に種々の金属の板をX線吸収材として置き、黒化度の比例領域まで入射X線を減衰させて測定した。X線の物質中の減衰は次の式で表わされる。

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (5.6)$$

ここで $\mu$ は物質の線吸収係数、 $x$ は吸収材の厚さ、 $I_0$ は放射X線強度、 $I$ はX線フィルムの入射X線強度である。X線フィルムの黒化度 $\ln D$ は

$$\ln D = k \ln I \quad (5.7)$$

$k$ は比例定数である。(5.6)(5.7)式より

$$\ln I_0 = \frac{1}{k} \ln D + \mu x \quad (5.8)$$

$\ln D$ は1の程度の領域を選んだので放射X線の相対強度はほとんど $\mu x$ の項に依存する。ここでは $k$ を1として(5.8)式によって相対強度を見積った。

対陰極はCu及びMoの場合について測定し、Cuの場合には $32\mu m$ の厚さのNiフィルターを透過したX線について、Moの場合には $85\mu m$ の厚さのZrフィルターを透過したX線について測定した。吸収剤はCu対陰極の場合にはNiの膜を使用し、Mo対陰極の場合にはCu及びAlの板を使用した。従って二次X線の問題は残るが、あくまで相対強度の目安を得ることが目的なので無視した。フィルムX線窓から $50mm$ の位置に放射方向に垂直に置いた。

放射X線の強度に最も強く影響する因子は充電電圧及び陰極、対陰極間のインピーダンスが考えられる。放電時における陰極、対陰極間インピーダンスを見積ることは難しいが、一定の電圧に対して電極間隔に最も影響を受けることが予想され

る。従ってCu及びMoの対陰極の形状を一定として陰極の内径(雌ネジの大きさ)を変化して相対強度を測定した。充電電圧の変化に対する相対強度の測定では電圧が低い場合にはMoの特性X線の発生は不安定となるのでCuの対陰極の場合のみについて測定した。

電極間隔の変化に対する相対強度を第5.27図に示す。陰極の厚さは5mmであるので陽極の直径は幾何学的配置から1mm $\phi$ として、それに対する陰極内径に対して目盛った。図から明らかのようにMoの対陰極ではM4及びM5の陰極を使用した場合に最大の強度を得ることが出来る。Cuの対陰極の場合にはM5の場合が最大となることがわかる。しかしながらM5以上の径では放電は不安定になることが多い。M8の場合にはしばしば電極間の放電が行なわれず、真空容器内のポリエステル防護膜で放電することがある。そのような場合にはX線放射は行なわれない。従って安定なX線放射を行ないかつX線強度の比較的大きいM4の陰極を今後使用することにする。Moの対陰極の強度が

高く出ているのは、特性X線の波長が短いためにCu対陰極の特性X線よりもフィルム背面の増感紙に対する蛍光作用が強いため、直接比較することは意味がないと考えられる。

充電々圧に対する相対強度を第5.28回に示す。充電々圧が低い場合には、M4の陰極に対して放射インピーダンスが高くなり放射が不安定となるが、これは高気圧火花スイッチの影響も受けていると考えられる。

#### 5.4.5 考察

出力X線波形を半導体受光素子と高速シンチレータによって測定できなかつたために、実際に放射されているX線の立ち上がり時間、パルス幅について情報が得られなかつた。電流波形からは約80  $\mu\text{sec}$  のパルス巾を持つことが推定される。しか

しながら推定電流数10 kA の大電流が直径1 mm 程度の対陰極に流れ、その電子衝撃による対陰極物質からの蒸発は非常に激しいものと思われる。その証拠は図5.8(a)に示されているポリエステル保護膜の金属蒸着による汚れと同図(b)に示されている対陰極の消耗である。従って放電開始後ある所定の時間の後には対陰極と陰極間はプラズマ状態となり、加速された電子は金属のイオンに衝突して対陰極に達した時には運動エネルギーの大部分を失っている可能性がある。すなわち放電の初期だけにX線が放射されるがある時間後にはX線、特に特性X線の放射は行なわれていないと考えるべきである。故に現在の段階ではX線パルスの中は80 msec以下ではあるがその正確な時間幅は未確認である。

遅延時間の測定において放電使用回数に伴って遅延時間が増加することは、衝撃実験に本装置を適用する場合に重大な障害となる。原因として最初に考えられることは電極表面に吸着した気体等の影響である。このことは既に述べた。2番目

に考えられることは充電電圧が35kVとまた低い  
 ために、安定した放電，すなわち放電の初期にお  
 いて必要な冷陰極からの電子放射が充分に行なわ  
 れていないということである。これは式5.26図に  
 おいての遅延時間のバラツキが大きいことから推  
 定されることである。また第5.28図の低電圧部分  
 における放射X線の強度のバラツキが特に大きい  
 ことから推定される。更に第5.23図の高気圧火  
 花スイッチの自爆電圧の不安定さによるスイッチ  
 の始動特性の影響も電圧が充分に高くないことに  
 起因する。従って本装置の使用電圧を設計値の50  
 kVとした場合には、遅延時間をより短縮し、ジッ  
 ターの少ない安定した装置となると思われる。

放射X線強度を相対的に見積つたが、特性X線  
 の強度と電圧及び電流は次の式で表わされる。<sup>(48)</sup>

$$I = A i (E - E_k)^{1.5} \quad (5.9)$$

ここで*i*は電流，*E*は電圧，*E<sub>k</sub>*は最低励起電圧，  
*A*は定数である。ブルムライン回路において負荷  
 にかかる電圧は(5.1)式で示され，電流は  $i = E/\Sigma$

である。放射X線パルス巾がインピーダンスによつて変化しないとすればこの式を適用することができる。従つて

$$\begin{aligned}
 I &= A \frac{2E_0}{Z+Z_0} \left( E_0 \frac{2Z}{Z+Z_0} - E_K \right)^{1.5} \\
 &= A' \left( \frac{1}{P+1} \right) \left( \frac{P}{P+1} - \alpha \right)^{1.5} \quad (5.10)
 \end{aligned}$$

ここで  $A' = 2^{2.5} \cdot A \cdot E_0^{2.5} / Z_0$ ,  $\alpha = E_K / 2E_0$ ,  $P = Z / Z_0$  である。(5.10) 式を微分して強度  $I$  が極大となる負荷の特性インピーダンスに対する比を求めると、

$$P = \frac{1.5 + \alpha}{1 - \alpha} \quad (5.11)$$

CuK $\alpha$ 線に対する  $E_K$  は 8.98 kV, MoK $\alpha$  に対する  $E_K$  は 20.00 kV であるので充電電圧  $E_0$  が 35 kV のときの  $\alpha$  はそれぞれ 0.1283, 0.2857 であり, (5.11) 式によりインピーダンスの比  $P$  はそれぞれ約 1.9, 約 2.5 である。第 5.29 図にインピーダンスに対する強度の計算値を示してある。第 5.27 図と比較すると必ずしも曲線の形状は一致してはいない。これ

は陰極と対陰極の直径の比が比例関係にないことを示している。高真空の耐電圧は極めて高く、 $0.1\text{ mm}$  間隔の平行平板電極で  $20\text{ kV}$ 、 $0.5\text{ mm}$  で  $50\sim 60\text{ kV}$  の絶縁を保つことができる。従って陰極、対陰極の形状は平行平板ではないが、間隔すなわち直径の比が増大すると急激にインピーダンスが上昇するため直径比の大きい部分の曲線が急激に下ったものと考えられる。それは直径比の大きい場合の放電の不安定さからも想像できる。しかしながらX線強度の最大点においては(5.11)式の条件を満足していると考え、 $\text{Cu}$ の対陰極と $\text{Mo}$ の対陰極としてインピーダンスに与える寄与が幾何学的効果の他に材質による効果も含まれていると思われる。

放射X線強度の最大値を与えるインピーダンスの比からそれぞれの対陰極に対する電圧は  $46\text{ kV}$  と  $50\text{ kV}$  と計算される。従ってM4あるいはM5の陰極を用いた場合には充電電圧  $35\text{ kV}$  に対して  $45\sim 50\text{ kV}$  の電子加速電圧を得ていると推定した。

## 5.5 高感度X線検出装置の開発

### 5.5.1 はじめに

高感度のX線検出器についての考え方は5.2.2において述べた。フラッシュX線では二次元あるいは1次元探査を行わなくてはならず、初期の研究ではもっぱら高感度の写真フィルムと蛍光体による増感作用を組み合わせたものが多かった。

Q. Johnson は衝撃圧縮下のフラッシュX線回折の最初の実験では高速のシンチレーションカウンタを4基並列に使用して成功した。しかしこの方式では検出感度を優先するあまり、角度の分解能を犠牲にしたため詳細な議論が行なえなかつた。<sup>15~17)</sup>

近年の電子工学とその材料に対する進歩は著しく、種々の高感度検出器が考案、試作されている。<sup>32~37)</sup>

本研究ではシンチレーションカウンタの原理、すなわち入射X線を蛍光体で光に変換し、光電子増倍管で増幅後カウントする方式と同様な原理を二次元探査方程式に拡大し、高感度X線検出装置

を試作した。すなわち入射X線像を螢光体で可視光像に変換し、光電子像増倍管で像として増幅後可視光に変換し写真フィルムで記録するものである。

本節においては以上の原理にもとづいて試作した高感度X線検出装置について述べる。更に試作したフラッシュX線発生装置を使用して高感度ホラロイドフィルムによるX線回折実験を行ない本装置によっていくつかの物質の常圧下における研究が可能なることを証明する。そして試作した検出装置によって本装置系がシステムとして改良されたことを示し、衝撃実験への適用性について議論する。

### 5.5.2 高感度X線検出装置の試作

第5.30図に試作した検出装置の模式図を示す。

光像増倍管 (I.I) として NITEC 社 R6340B を使用した。マイクロチャンネルプレート (MCP) と静電レンズ系を組合わせたもので、カタログによると輝度利得 25,000 倍, 有効径 25 mm, 分解能 25 lp/mm, 歪 7% 以下である。試料から回折された X 線像は蛍光板  $\text{ZnCdS}(\text{Ag})$  で  $5400 \text{ \AA}$  に最強波長を持つ光学像に変換され, ファイバー・オプティクスを通して光電陰極に導かれ, 電子像に変換される。その電子像は静電レンズ系で MCP 表面に加速, 結像され増幅される。近接した蛍光面が光学像に変換されて通常の光学カメラで撮影, 記録される。ここで使用した光像増倍管は高速スイッチング動作ができないが, 電源回路と利得調節回路のスイッチングを外部から行なうことにより, 光学カメラの開閉機構に頼らず直接出カファイバー・オプティクス上にフィルムを置けるようにした。フィルムへの開閉あるいは像増倍管のスイッチング動作が必要な理由は, 背景雑音がかなり激しく, 目的のフラッシュ X 線回折写真の露出時間よりも背景雑音に対する露出時間が遙かに長いのでそれ

低減するためである。

蛍光体と像増倍管の連結には、通常レンズ集光式を用いた方式の研究があるが、<sup>49)</sup>この方式には集光率、空間分解能、像の歪みなどの点で問題がある。R4360Bの入カファイバーオプテックは本約5 $\mu\text{m}$ の光学繊維板なので、蛍光板を密着することにより効率よく発光した光を取り入れることができる。本研究中蛍光体のX線による発光を鏡及び光学レンズで集光する方式を試みたが明るい像を得ることができなかつた。

蛍光体は透過型及び反射型として使用することができるが、透過型に用いた蛍光膜の明るさ(=光量/照射X線量)は(膜内で吸収されるX線量) $\times$ (発光量/吸収X線量) $\times$ (発光光透過率)で与えられるであろう。第2項は蛍光物質特有のエネルギー変換率で支配されるが、多結晶蛍光体の場合は結晶粒の大きさにも依存し、粒度の粗いものほど明るい。第1項と第3項は蛍光膜の厚みに依存し、その積はある厚みに対し最大となる。したがって、特定の蛍光体において明るさが最高になる膜厚が存在す

るが、その値は入射X線の波長が短いほど大きい。  
また蛍光膜の解像力は厚さおよび粒度が増すととも  
に低下するので像増倍管の性能も考慮の上、両  
者の兼ね合いとして適当な膜厚を選択する必要がある。<sup>50)</sup>  
ここでは大日本塗料より提供された $10\text{ng}/\text{cm}^2$   
膜厚のものを使用した。最大の空間分解能は $10$   
 $\mu\text{p}/\text{mm}$ である。

### 5.5.3 単結晶の回折実験

#### 実験方法

最初にLiF単結晶による回折実験を行なった。  
第5.31図に実験における各要素の配置を示す。試  
料はゴニオメータ上に垂直に立てられている。  
検出器は試作した高感度検出装置を使用した場合  
と、ポラロイドX線用カメラカセット(XR-7)及

ブランドフィルム ASA3000の組合せによる場合  
二通りについて実験した。検出器は三角柱状の  
光学台に設置した。高感度検出装置による記録は  
通常の光学カメラによってX線放射の前後各1秒  
間、合計2秒間の露出によって行なった。像増倍  
管の電源及びフィルムはASA400 (Kodak Tri-Xpan)  
を用いた。現像の際の増感処理は行なわなかつた。

X線放射部及び測定系はすべて1辺約50cm、肉  
厚16mmの鉄製容器中に収められ、X線の漏洩を  
防いでいる。フラッシュX線発生装置は35kVで  
充電し、高気圧スイッチ内の圧力は17気圧に保  
つた。対陰極は銅を使用し陰極はM4のものを用い  
た。吸収型フィルターは何も使用しなかつた。コ  
リメーターは直径3mm<sup>φ</sup>の穴を用いた真チエウ製  
の円板である。LiF単結晶は(200)面の現われて  
いる直径20mm<sup>φ</sup>厚さ3mmの円板を用いた。角度  
の偏差は±0.5°以内である。

### 実験結果及び考察

第5.32図にランドフィルムによる結果を、第5.33図に高感度検出装置による結果を示す。ポラロイドランドフィルムでは(200)面からの $\text{CuK}\alpha$ 線回折線が明瞭に記録されているが、第5.33図で $\text{CuK}\alpha$ 線及び $\text{K}\beta$ 線の回折線が記録されている。 $\text{K}\alpha$ 線、 $\text{K}\beta$ 線共に像増倍管中のMCPを飽和させていると思われる。検出装置のX線入射部分にAl板を吸収材として置き入射X線を99.5%減衰させた場合でも弱くなっているが記録できたので本装置の感度は非常に高いことがわかる。

全体に現われている背景雑音はI.I.によるものが多いが、記録された回折線の周りに現われているものはX線によると思われる。 $\text{K}\alpha$ 線、 $\text{K}\beta$ 線の黒化度と比較するとその差は大きいのでこのフラッシュX線から放射されている特性X線の $\text{K}\alpha$ 及び $\text{K}\beta$ 線は十分に強いと考えられる。前節の考察において計算した電子の加速電圧46kVは充分考えられる値である。

X線放射部分内の真空度を変化した場合の回折線の強度を比較したが、ポラロイドランドフィル

次に明瞭に記録されるのは  $10^{-3}$  torr 以下の場合である。 $10^{-2}$  torr から  $10^{-3}$  torr の間では弱いが回折線が検出された。 $10^{-2}$  torr 以上では回折線は検出されなかった。

ここで示された回折写真は 5.4 節で確認された特性から考えて、80 nsec 以下の時間内での回折記録である、このような極端に短い時間という条件の下で X 線回折実験が可能である証明を与えた。

#### 5.5.4 粉末試料の回折実験

次に粉末試料によるフラッシュ X 線回折実験を行なった。第 5.34 図に各要素の配置を示す。集中法を用い、フラッシュ X 線の対陰極を点線源と考え配置してある。多数の回折線が視野に入る場合は最強線に対して焦点を結ぶ位置に置いた。試料は通常のデイフラクトメーターに用いるガラス試

基板に試料を付け、ゴニオメーター上で垂直に固定した。試料面積は $10 \times 15 \text{ mm}^2$ である。コリメーターは直径 $1.5 \text{ mm}^\phi$ のもの又は $3 \text{ mm}^\phi$ のものを使用した。試料はポラロイドランドフィルムを使用した場合には六方晶BNとLiFについて、高感度検出装置の場合はLiF, NaCl, Al, Si,  $\text{SiO}_2$ について行なった。その他の条件は単結晶の場合と同じである。

### 実験結果及び考察

第5.35図に六方晶BNの粉末フラッシュX線回折図型を示す。(002)面からの $K_\alpha$ 線と微かに $K_\beta$ 線を観察することができる。ポラロイドランドフィルムASA3000を用いた場合である。第5.36図にLiFの結果を示す。ランドフィルムの結果はフラッシュX線発生装置を2回作動させ2重露出したものであり、1回の露出では回折線の位置を判読することが困難な位弱い。高感度検出装置では1回の露出で(111)面からの $K_\alpha$ 線及び $K_\beta$ 線、

(200)面からの $K_{\alpha}$ 線及び $K_{\beta}$ 線を観測することが出来る。この結果はコリメーターとして直径 $1.5\text{mm}$ の小さいものを使用しているが $3\text{mm}$ の場合と殆ど差が見られない。(220)面以下の強度の回折線については測定を行なわなかった。

第5.37図に $\text{NaCl}$ の結果を示す。(200)面からの $K_{\alpha}$ 及び $K_{\beta}$ 線、(220)面からの $K_{\alpha}$ 及び $K_{\beta}$ 線が記録されている。第5.38図に $\text{Si}$ の結果を示す。 $\text{Si}$ については他の試料に比べて非常に弱くしか記録されなかった。(111)と(222)面からの $K_{\alpha}$ 線だけであった。第5.39図に $\text{SiO}_2$ ( $\alpha$ -石英)の(101)面からの $K_{\alpha}$ 、 $K_{\beta}$ 線の回折記録を示す。

このように粉末試料においても焦点法によっていくつかの物質の最強回折線から2~3本の線について実験が可能なることがわかった。 $\text{Cu}$ の対陰極による回折角はブラッグ角の2倍において $40^{\circ}$ 付近で $0.1^{\circ}$ 程度の精度で読み取ることが出来る。写真の左側の明るい部分は背景雑音であり、かなり大きい。これはX線信号が1000万分の1秒間程度であるのに、全体としての露出時間は1~2秒もかけてい

るためである。カメラの開閉機構をX線放射と同期させることでより良くなることであろう。

### 5.5.5 考察

本研究において試作した像増倍管を使った高感度検出装置によって、フラッシュX線発生装置によるいくつかの物質のX線回折記録が可能となった。しかし像増倍管中に使用されているファイバーオプティックによって図型の鮮明度はX線フィルムよりも悪い。また過入力に対しては常に飽和し、微小入力に対しては最大利得で働くために強度に対する情報は全く信頼できない点が本装置の欠点である。

回折線の広がりの原因として考えられることは

- (1) X線源の大きさの問題
- (2) 焦点法にかかわらず試料が平板

(3) 蛍光板が正確には焦点位置にない

(4) 蛍光体の発光の散乱

などである。X線源の大きさは対陰極の陰極穴中に挿入されている部分の最大径であると見積ることができる。その大きさは約 $1\text{mm}$ であるので、X線源としてはかなり大きい。(2)に対する問題は殆ど無視できると思われる。なぜならば本実験の配置では焦点円の半径は約 $30\text{mm}$ で、X線が照射される試料面の接線方向の有効長さは $10\text{mm}$ 弱である。(3)の問題は検出装置の位置を移動して実験を行なったが殆ど差が見られなかった。(4)の問題は実際に大きい影響を及ぼしている可能性がある。蛍光体とファイバーオプティックの光結合、すなわち界面での反射損失を減少するために高粘度のシリコン油で接合している。このためシリコン油の膜厚が蛍光体の膜厚に加っているため、その散乱は比較的大きいことが予想される。従って回折線の広がりの原因としては(1)と(4)がその主なものと考えられる。

本装置における背景雑音の大きさは画像をひど

く悪くしている。背景雑音は装置外の電磁誘導や MCP の熱雑音が主なものであり、装置の電磁遮蔽をより嚴重にするとか装置を冷却する以外に減らすことは不可能である。それよりも使用した像増倍管は高速スイッチングができないことがその原因である。近接焦点型 MCP 増幅器では  $4 \mu\text{sec}$  内で像の開閉操作が可能である<sup>51)</sup>。これは光電陰極面と MCP 入力面が  $1 \text{ mm}$  以下の近接した位置に置かれ、加速電圧の数  $100 \text{ V}$  をスイッチングすることによって達成される。

蛍光体の発光が散乱する問題を解決するには直接 MCP の入力面に X 線を導入し、X 線によってマイクロチャンネル中の二次電子を励起すれば良い。しかし MCP を直接励起させる量子効率が高い粒子は  $10 \sim 50 \text{ keV}$  の正イオンと  $0.5 \sim 4 \text{ keV}$  の電子であって、 $80\%$  程度に達する。しかし紫外線、 $50 \text{ \AA}$  程度の軟 X 線では  $15\%$  であり、 $1.5 \text{ \AA}$  以下の X 線では  $1\%$  に満たない<sup>52)</sup> ため不適當である。改良の方法としては入力ファイバーオプティック上に蛍光体を塗布することであろう。

MCP中のマイクロチャンネルは1度電子を増幅すると、数 msec は電界の飽和によつてその後に入つた電子を増幅することができなくなる。<sup>53)</sup> そのため像記憶素子としての研究さへ行なわれてゐる。従つて記録された回折線は放射されたX線光子の全てを補えていないと思われる。この事は通常の測定においては大きな損失であるが、衝撃圧縮、相変態等において回折線の位置が大きく変化する場合には、それぞれの検出時間幅が短いことから時間に対する分解能が大きくなり、利点となり得ると思われる。

本研究で開発されたフラッシュX線発生装置と高感度検出装置は衝撃圧縮下の結晶解析の目的で試作したが、このシステムの応用は極めて広いと思われる。例えば F. James<sup>22,23)</sup> はアルミニウム単結晶の線爆発中のラウエ写真を得て、急激な蒸発に伴つて結晶内部に大きな歪と応力が発生することを見い出している。この様な測定はX線放射の同期に対する制限が衝撃波実験よりもゆるいものであり可能であらう。また結晶構造や格子定数が温

度、圧力によって急速に変化するマルチンサイト  
的な相変態の動力学的考察、あるいは融液から急  
速に冷却された不安定非晶質中の結晶子の析出過  
程などについても有用な情報をもたらすに違いな  
い。生物化学的興味においては生体組織の生理応  
答に対する構造変化を直接観測する手段としても  
重要であり、そのような実験はいずれも可能であ  
ると思われる。

現在、強力なX線源として注目を浴びているの  
は電子シンクロトロンの軌道放射を利用すること  
であり、比較的低速現象を連続的に追求するに  
は最適であるが、より高速の不可逆的現象の観測  
には瞬間X線回折システムが不可欠であろう。  
本システムでは、まだ対称性の低い結晶、吸収係  
数の大きな物質、結晶性の悪い試料等についての  
検討は行なっていないが、X線発生装置の高電圧  
化、検出系のより高感度化を計ることによって実  
験が可能となると思われる。

## 5.6 本章のまとめ

第1節においては、衝撃圧縮下の状態方程式研究に対するフラッシュユキ線回折装置の必要性とその主な条件について述べた。

第2節ではフラッシュユキ線に対する歴史的な研究経過を調べ、これらの研究の背景にある分野と思想を整理した。更にこれらの研究を分析することによって、フラッシュユキ線に対する基本的な考え方を分析し、望ましい装置を決定した。それはブルムライン回路と呼ばれる回路方式であり、その機能について解析した。また検出装置についての考え方を明らかにした。

第3節では試作したフラッシュユキ線発生装置について、ブルムライン本体とその充電及び制御部分に分けて説明した。またブルムライン本体は3つの要素からなり、全体は直径200mm、長さ6mである。その機能的設計値は、全電気容量  $0.2 \mu\text{F}$ 、特性インピーダンス  $0.34 \Omega$ 、パルス中  $70 \text{ nsec}$  であり、 $50 \text{ kV}$  の充電電圧で  $3.5 \text{ GW}$  の出力が得られ

る。充電及び制御部では特に安全回路と遅延時間の短縮及びジッターの減少を重要視した。

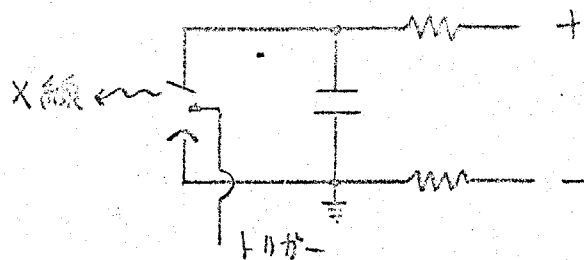
第4節では試作したフラッシュX線発生装置の特性について実験し、出力電圧及び電流波形(トリガ一波形を含む)の測定、遅延時間の測定、放射X線強度の測定を行なった。それぞれの結果に対する考察から本装置の運転における最適条件を決定し、衝撃下のX線回折への適応性について考察した。

第5節では高感度X線検出装置の基本的な考え方について述べ光像増倍管の使用による試作について述べた。更に従来の高感度カメラと本検出装置とにより、常温常圧下におけるフラッシュX線回折を試みてその結果を比較検討した。実験はLiF単結晶といくつかの粉末試料について行なった。単結晶の実験からフラッシュX線発生装置の放射X線波長の分析を試みた。実験の結果から本装置の長所及び短所、その他の特性について考察した。

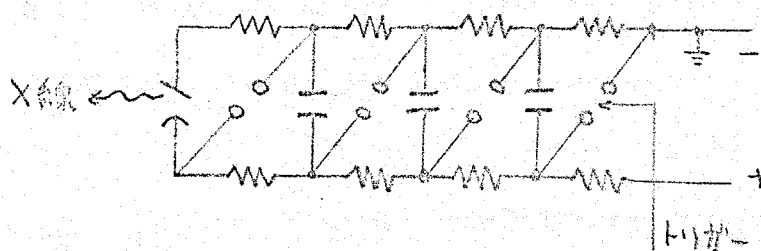
最後に試作したフラッシュX線発生装置と高感

検出装置を全体のシステムとして考え、衝撃圧縮下のX線回折研究についての適応性について考察を加えた。更に、本システムの他の研究分野への適応性について例を挙げて考察した。

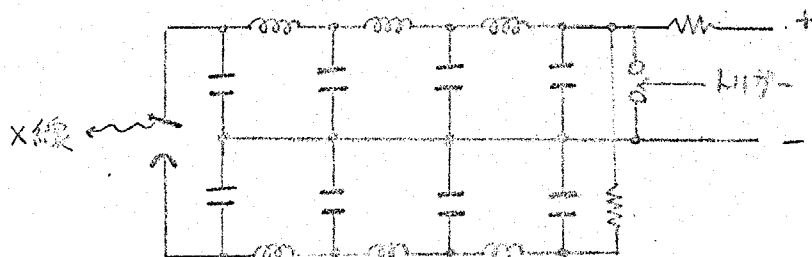
(1) 単一コンデンサー型式



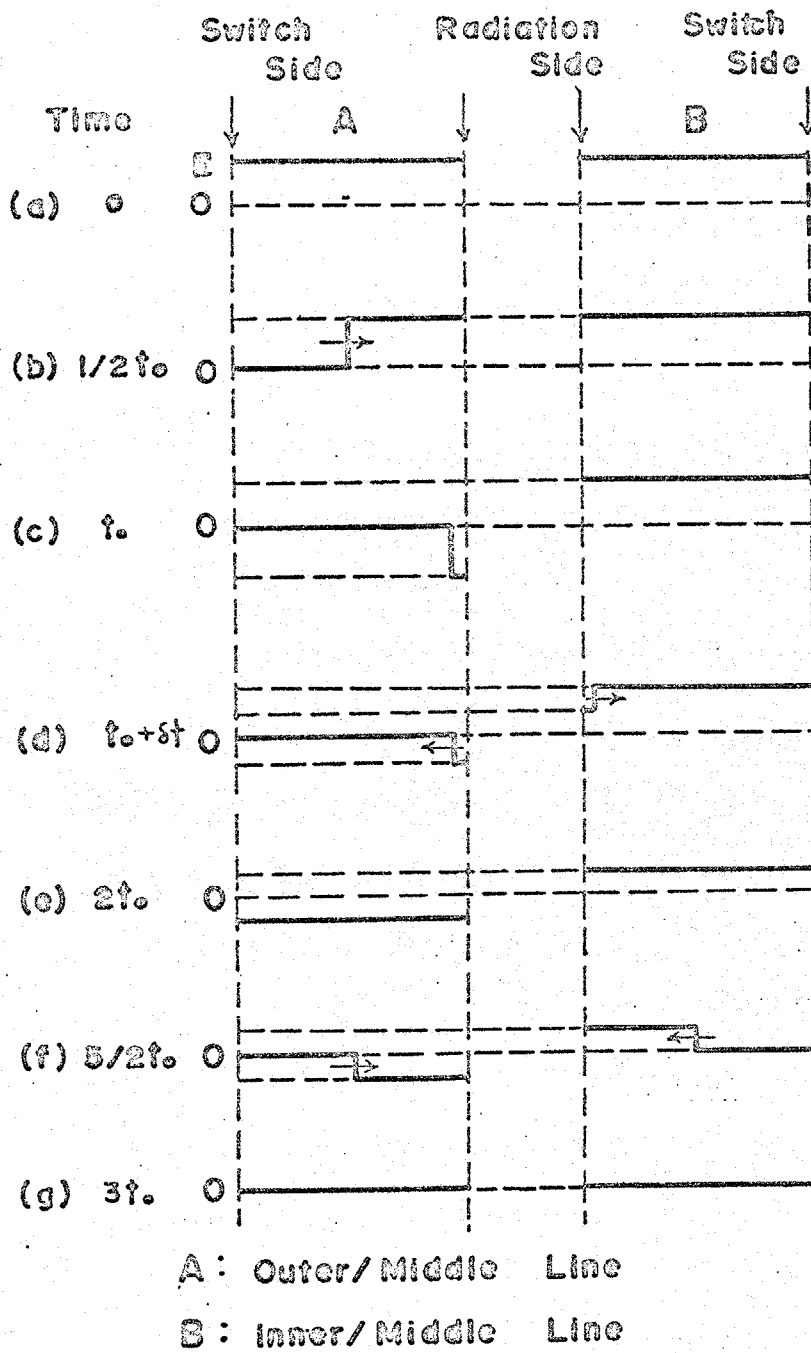
(2) 多重コンデンサー型式



(3) 伝送線型式

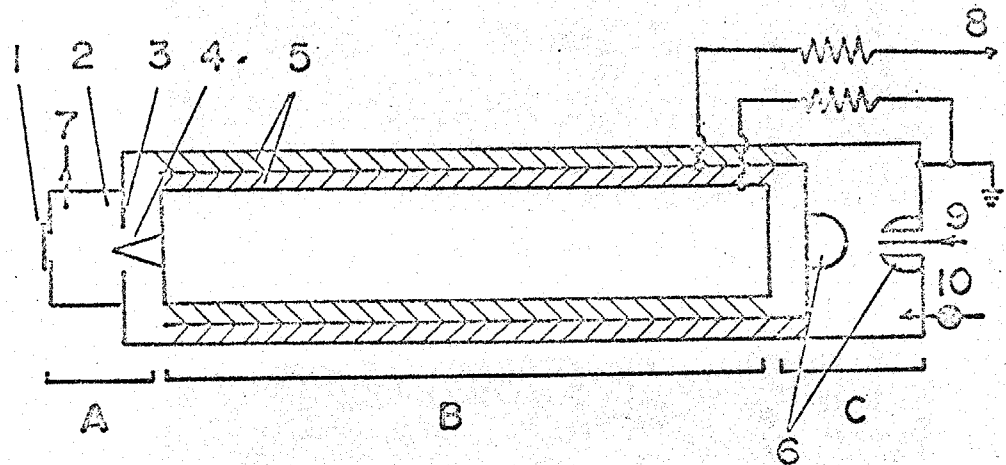


第5.1図 フラッシュX線に通した高電圧パルス回路



第5.2図 プルムライン回路の機能

各瞬間における伝送線上の電位分布を示す



第5.3図 ゴムラインの構成図

A: X線発生部

B: 3層同軸伝送線部

(静的状態では充電コンデンサーとして働く)

C: 高気圧火花スイッチ

1: コリメーターを兼ねたポリエチレン (50 $\mu$ m) の窓

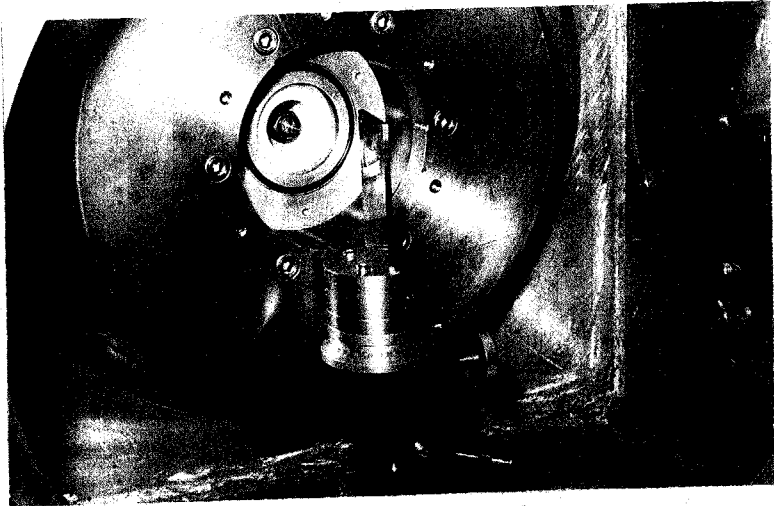
2: 高真空室, 3: 陰極, 4: 対陰極

5: ポリエステル絶縁層, 6: 放電R極

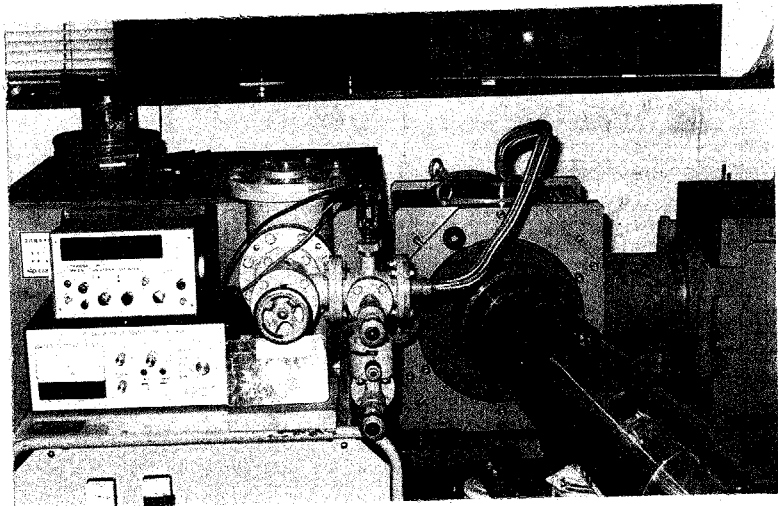
7: 油拡散ポンプ, 8: 充電R源, 9: トリガーピン

10: 乾燥窒素ガス

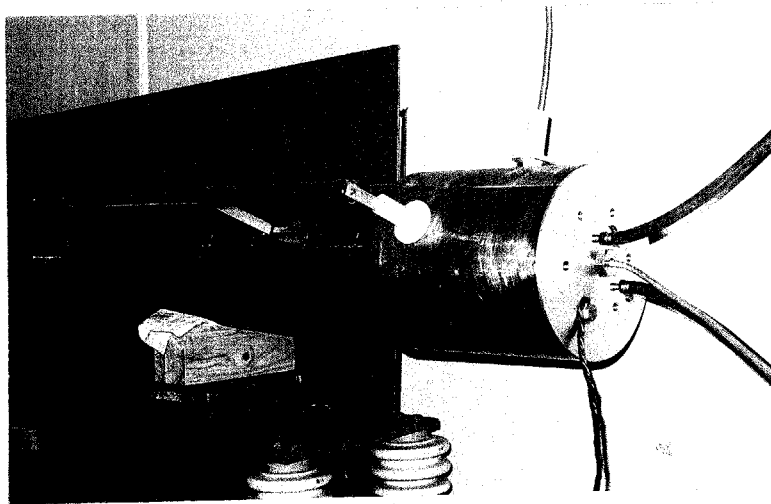
(a) X線発生部



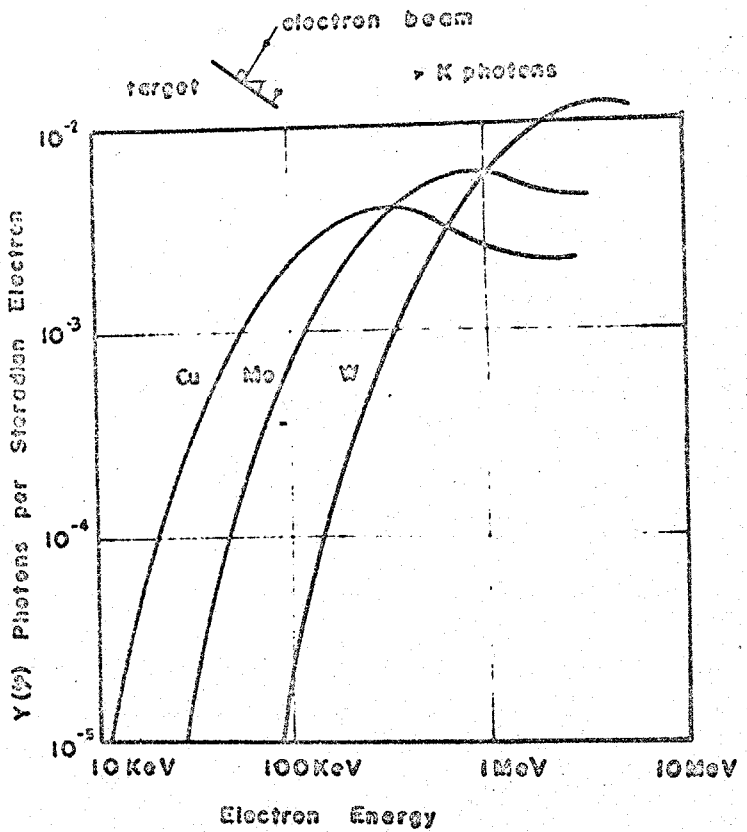
(b) フイルムライン  
前部及び  
X線放射室



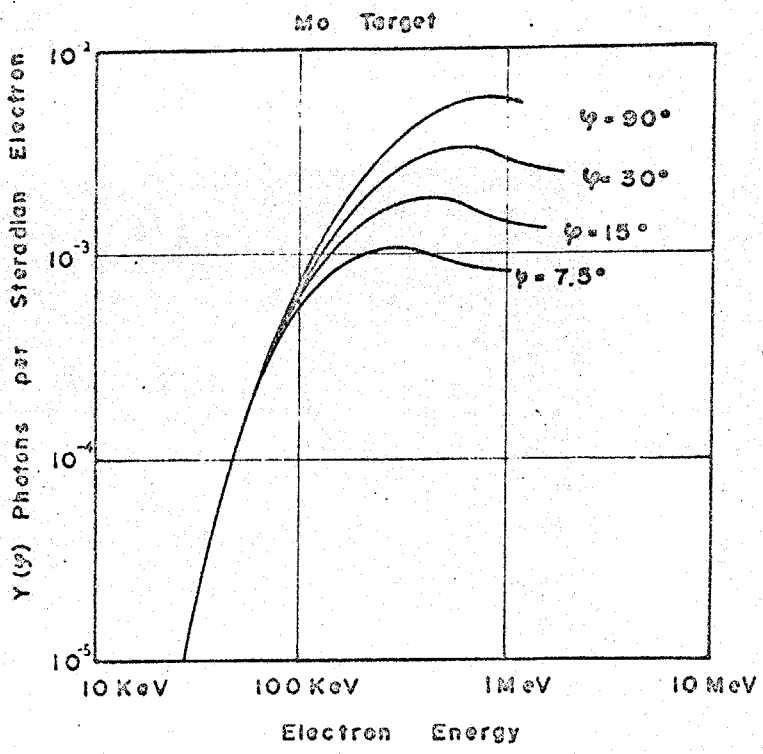
(c) フイルムライン  
後部及び  
高気圧火花スイ  
ッチ部



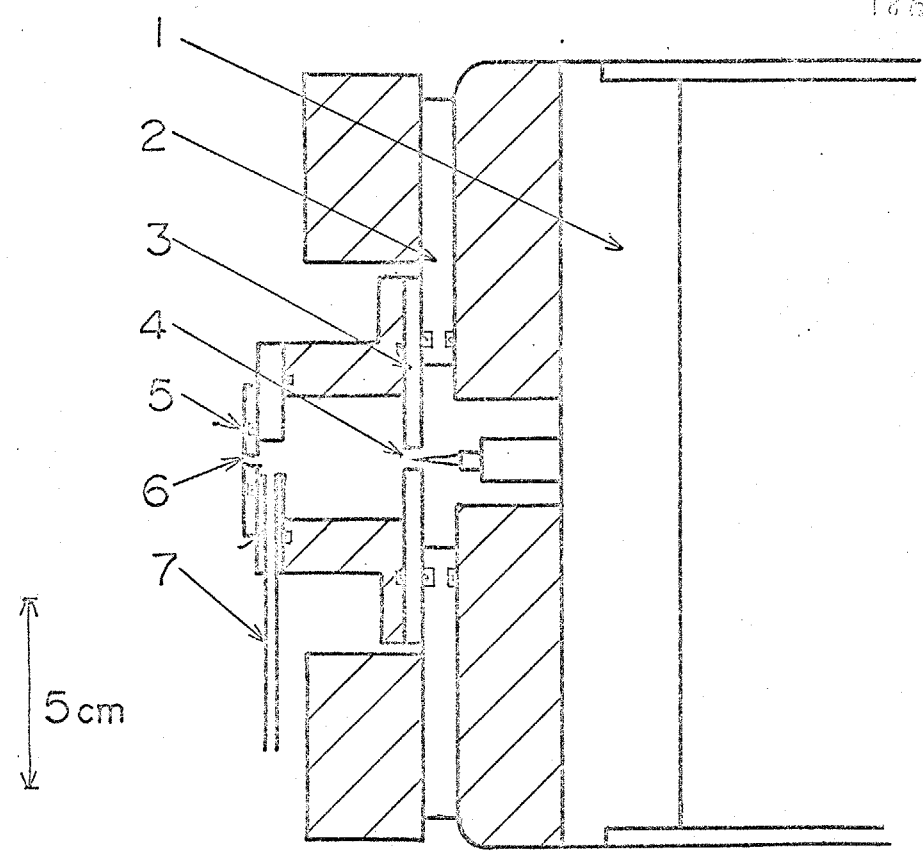
第5.4図 フイルムライン本体の外観



第5.5図 電子のエネルギーと発生するX線(特性X線)量の物質による変化

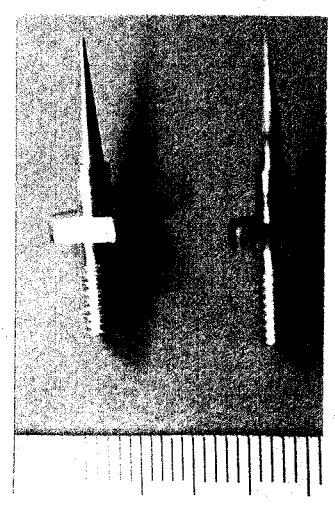
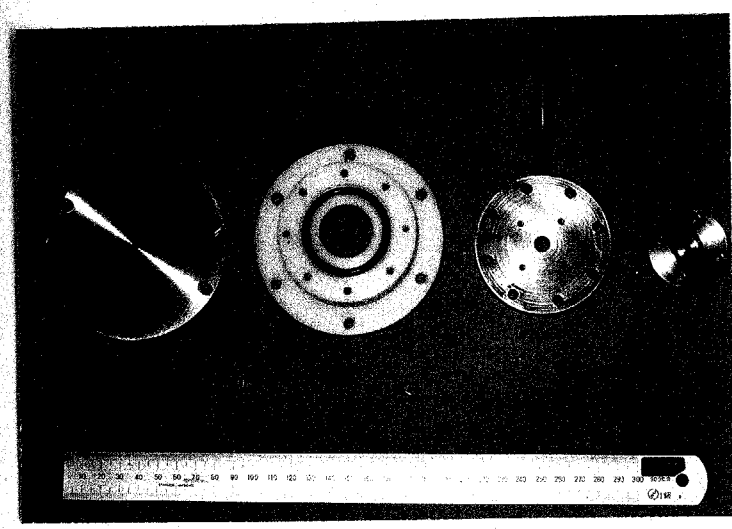


第5.6図 電子のエネルギーと発生する特性X線の角度分散関係



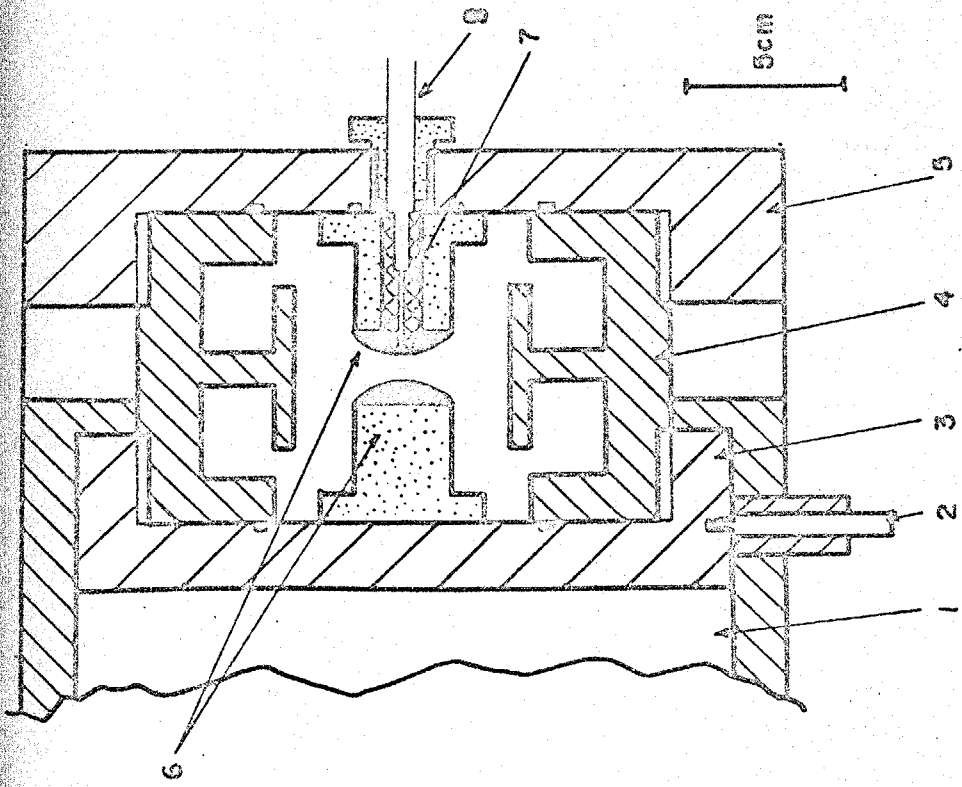
第5.7図 X線発生部断面図

- 1. 中心電極, 2. 外部電極, 3. 陰極, 4. 対陰極
- 5. コリメーター, 6. ベリリウムX線窓, 7. 油抜きポンプに接続.



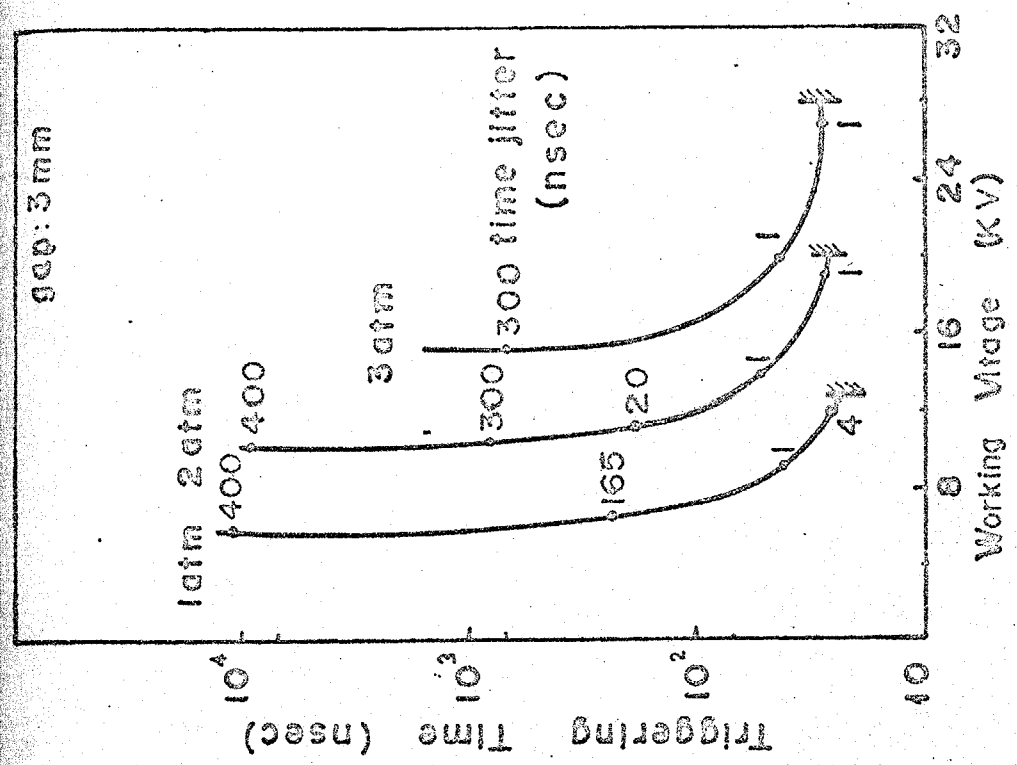
第5.8図 X線発生部外観と対陰極の写真

対陰極は左側が使用前, 右側が使用後のものである。材料は銅である。

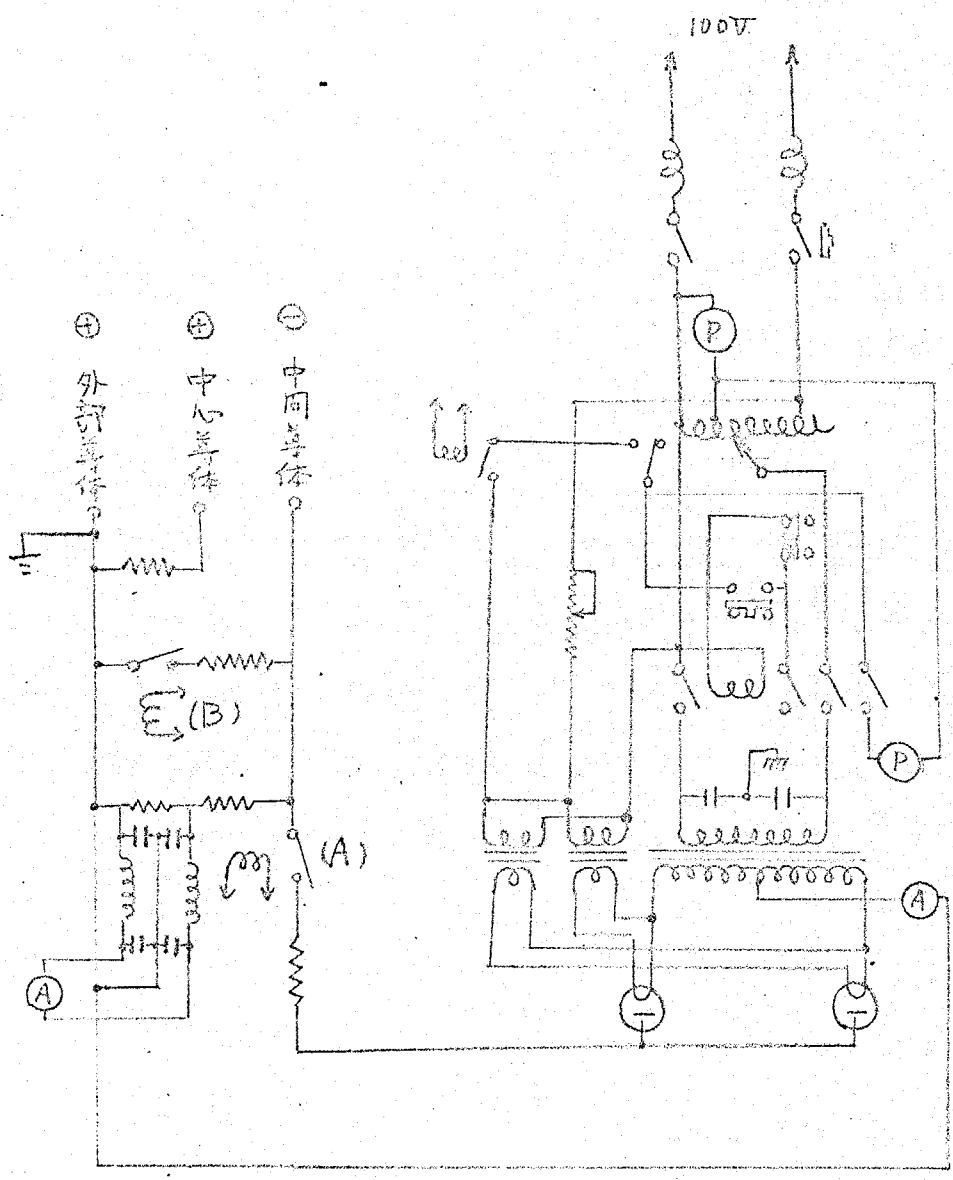


第5.10図 高気圧火花スイッチの断面図

- 1; ガルムラン本体, 2; 中間導体端子
- 3; 中間導体, 4; スイッチ容器, 5; 外部導体
- 6; 放電極, 7; 絶縁体, 8; トリガーケーブル



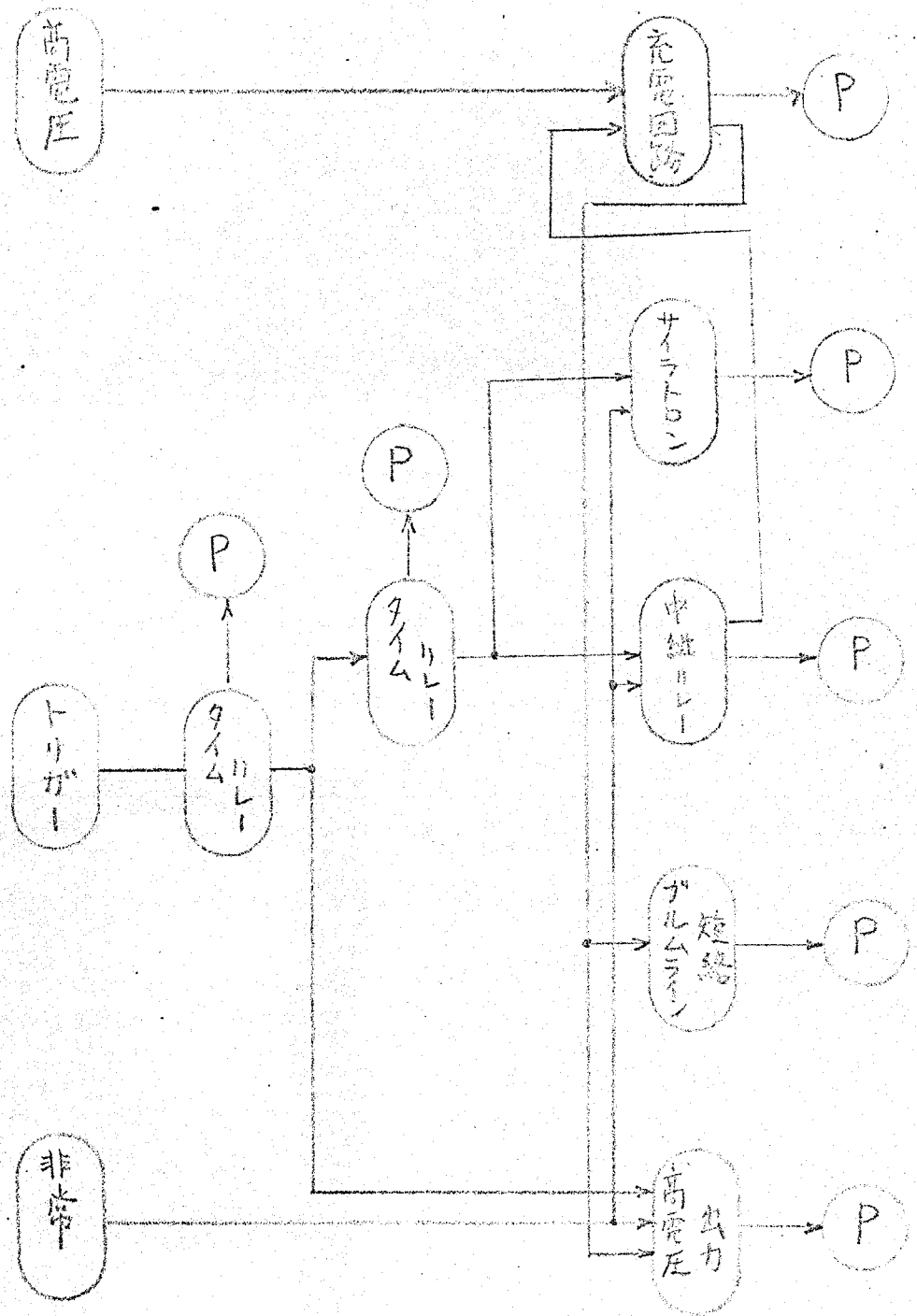
第5.9図 高気圧火花スイッチの始動特性の例



第5.11図 充電回路の一部分の略図

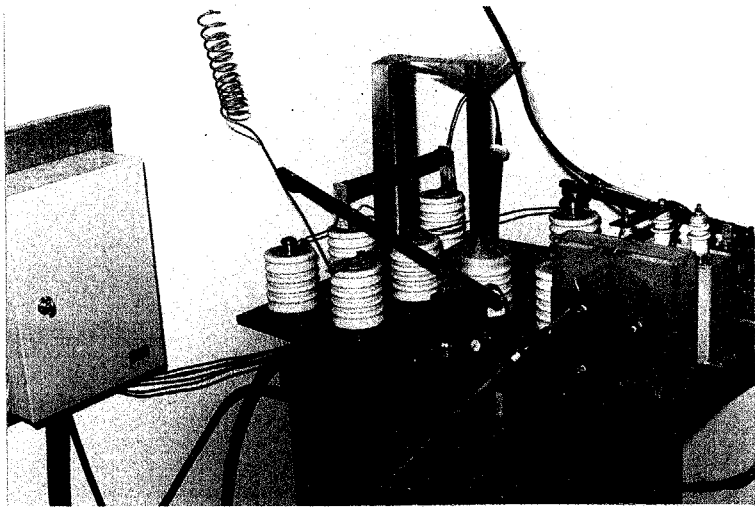
・接地側がプラスであり、アルムラインの外部導体全体は常に接地されている。  
 ・スイッチはリレーにより遠隔制御されている。

- (A) 高電圧回路の遮断スイッチ
- (B) アルムラインの絶縁スイッチ



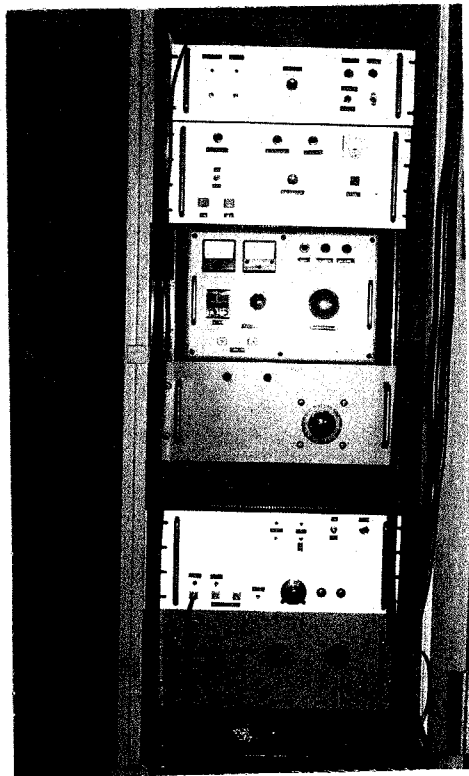
第5.12図 安全のための制御回路構成図

Ⓟは出力及び表示ランプ



第5.13回 充電部外観

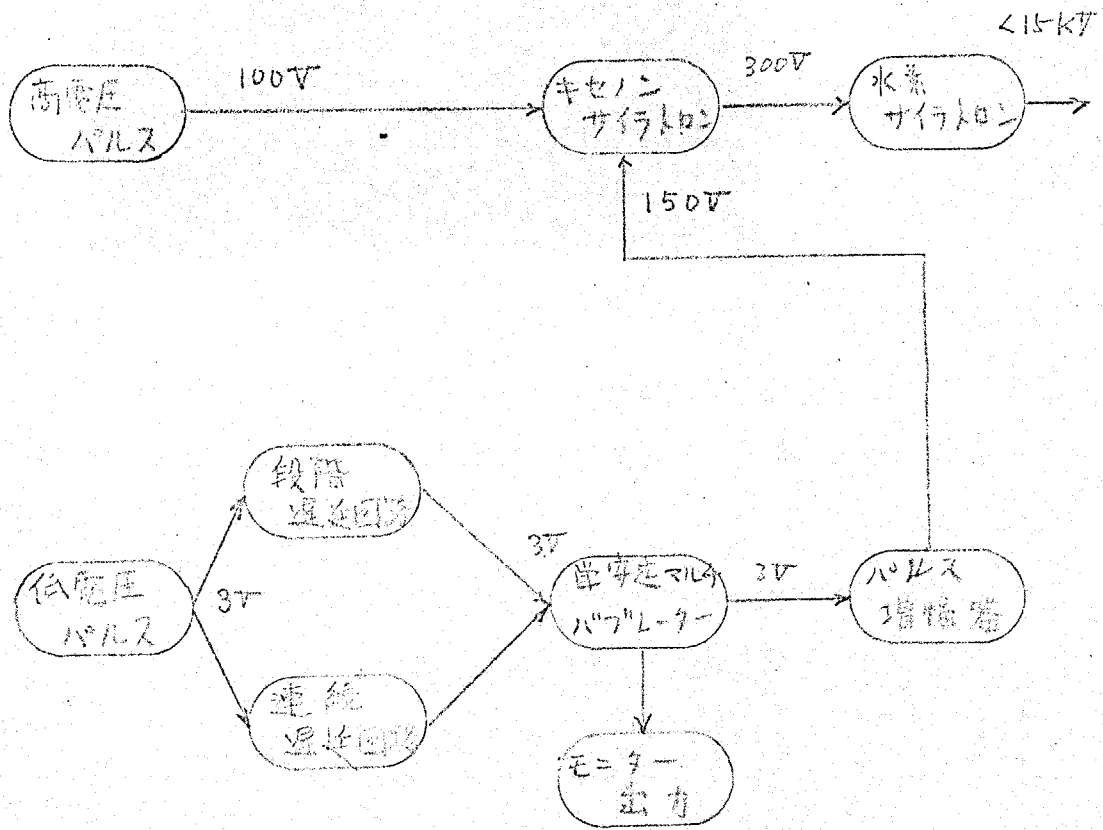
左端はオ1種接地の端子箱である。



第5.14回 制御盤

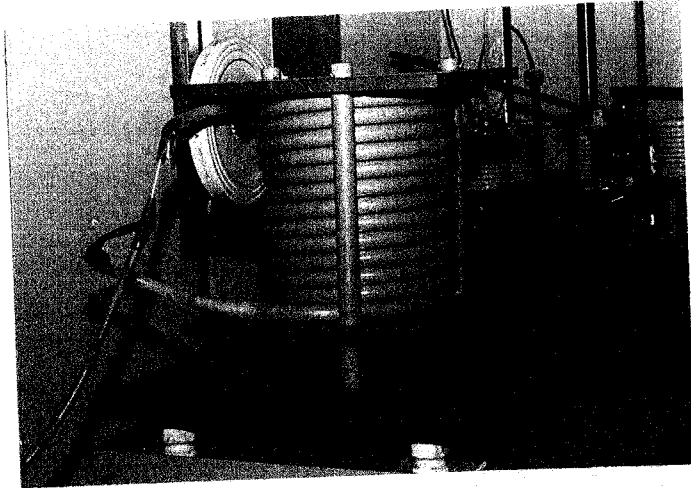
全ての操作が集中されている。上から

- ・火薬トリガー部
- ・制御部
- ・アルムライン充電電源
- ・サイラトロン充電電圧
- ・遅延回路部
- ・同上



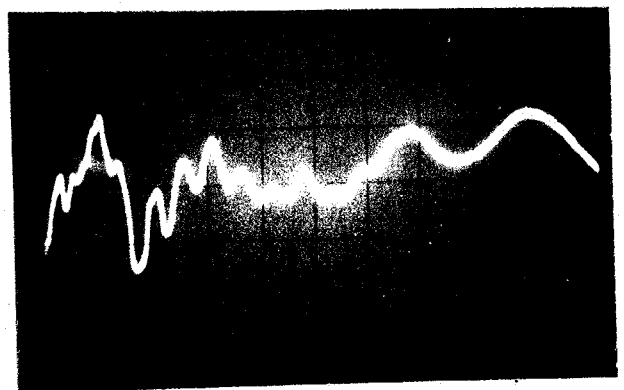
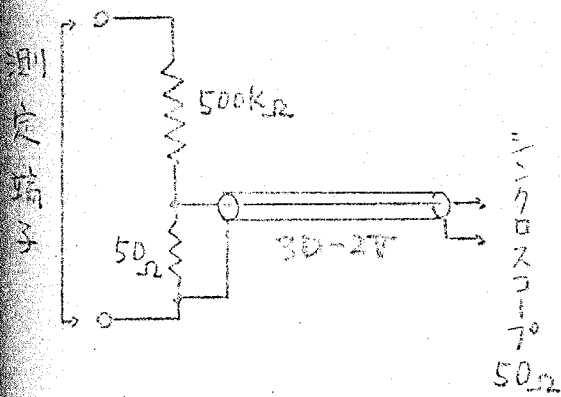
第5.15図 トリガー回路構成図

低電圧パルストリガーの回路はIC化されている。  
 段階遅延回路は高遅NANDゲート2個が過渡(時間)単位(60 $\mu$ sec)で遅延することになる。連続遅延回路は岸安定マルチバイブレーターによる。  
 低電圧トリガー系では、多くのICを通過するため最低の遅延時間が600 $\mu$ secを超えてしまう。



第5.16図 ケーブルパルストランス外觀

サイクロントリガー回路, ケーブルパルストランス, 高電圧火花スイッチはできるだけ遠くかけて 立上り特性と雑音を減らした。



第5.17図 電圧波形測定回路

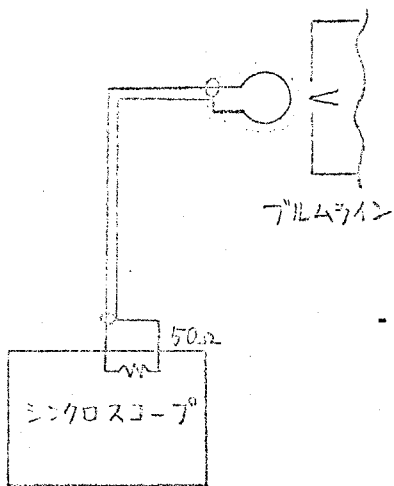
$50\Omega$ の抵抗管分はミルド170Ω

第5.18図 プルムライン出力

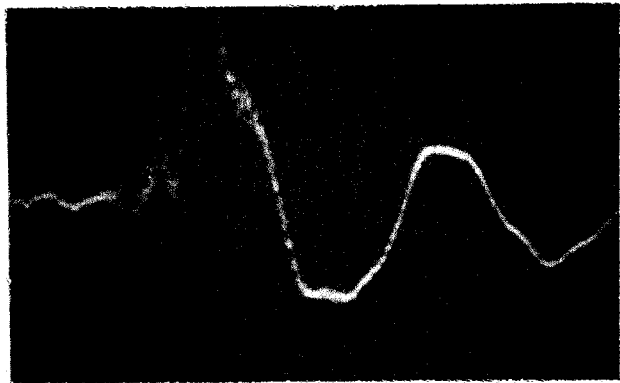
電圧波形

縦軸:  $10kV/div.$

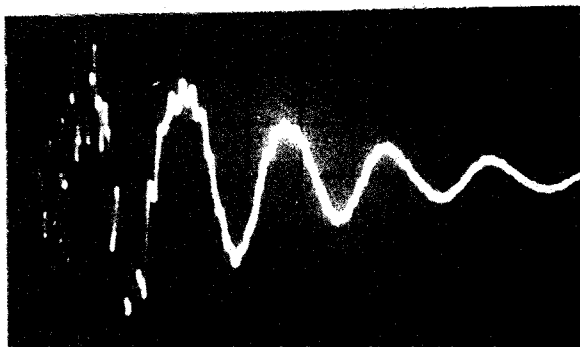
横軸:  $0.1\mu s/div.$



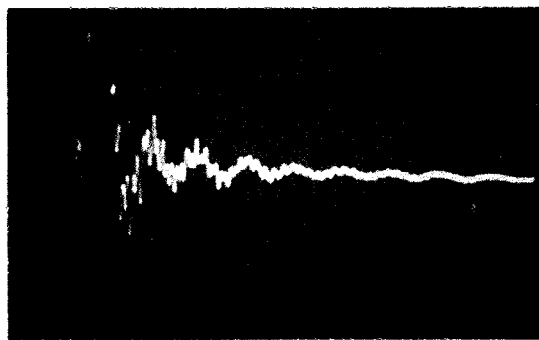
第5.19圖 出力電流測定回路構成



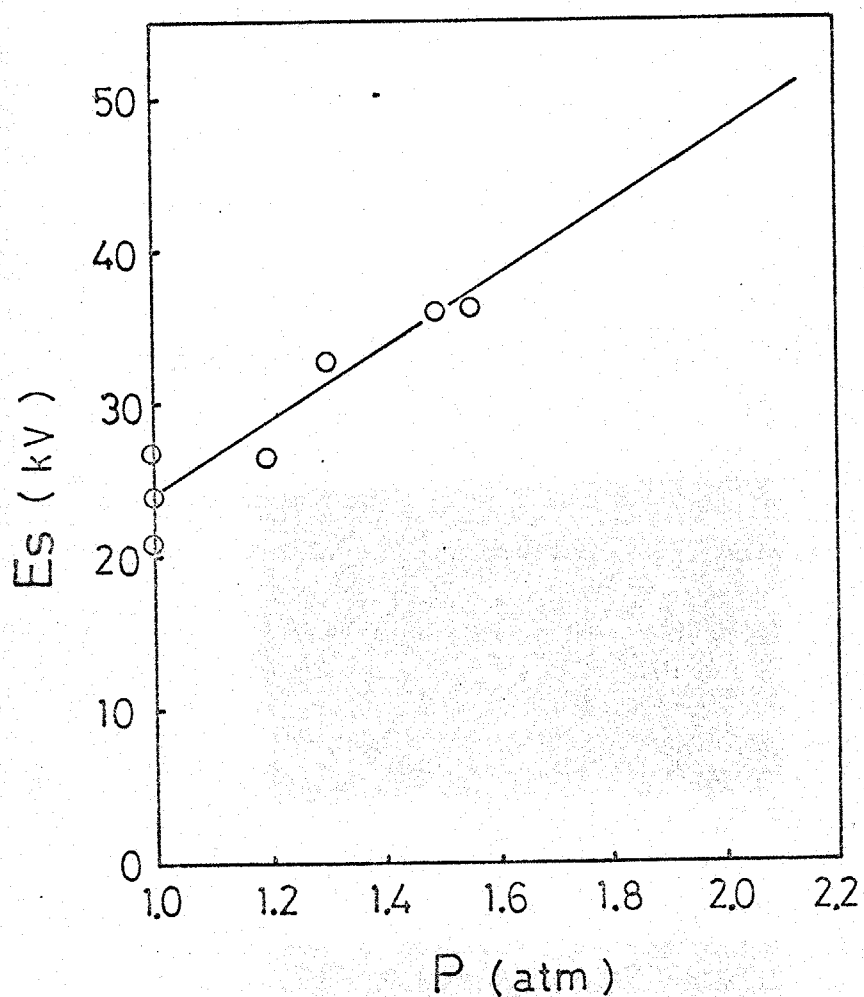
第5.20圖 ブルムライン出力電流波形  
(横軸 50 nsec/div)



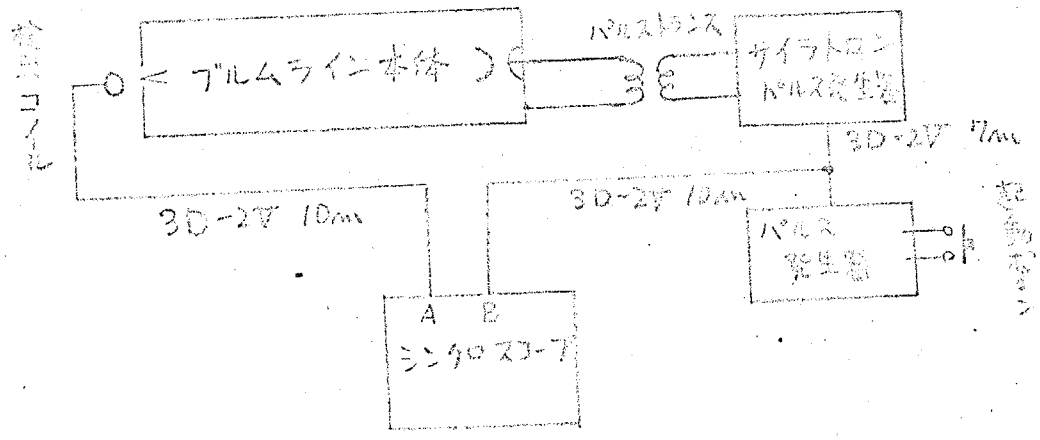
第5.21圖 フライトコアパルス трансを使用した場合のトリガーパルス波形  
(横軸 0.2 μsec/div)



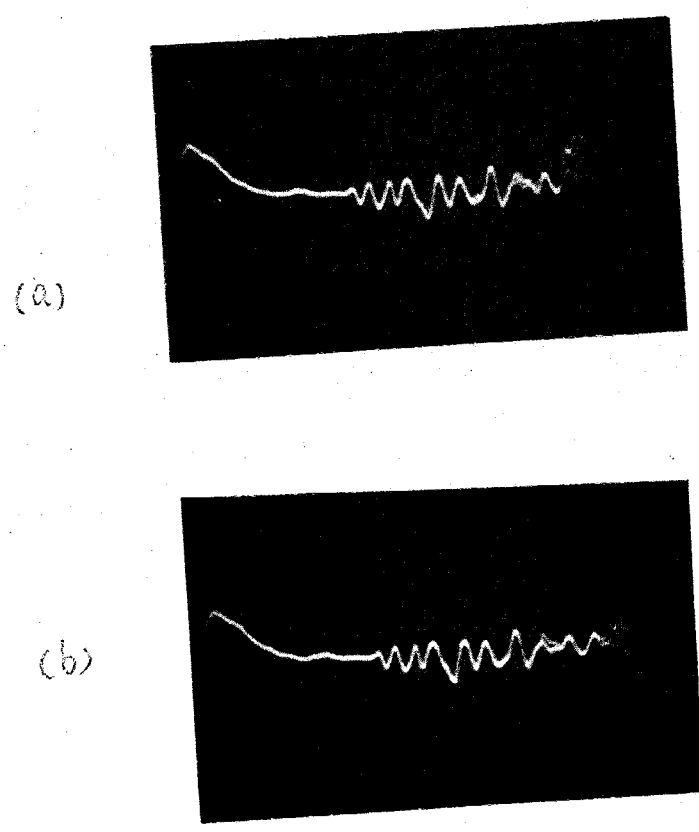
第5.22圖 ケーブルパルス трансを使用した時のトリガーパルス波形  
(横軸 0.2 μsec/div)



第5.23図 高気圧スイッチの窒素ガス圧力と自爆電圧の関係。自爆電圧の80~90%のガス圧力条件で使用すれば最も遅延時間とジッターを減少できる。

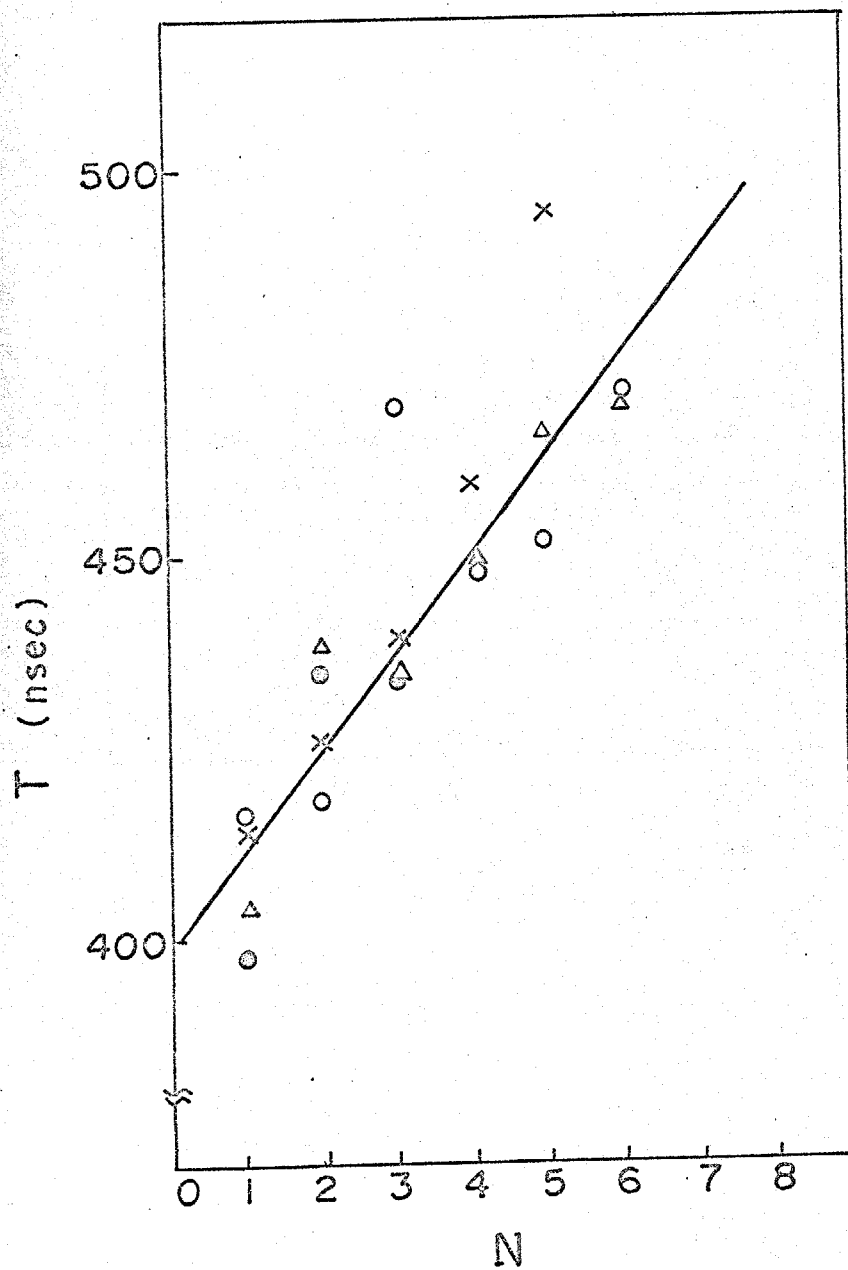


第5.24図 遅延時間測定回路構成

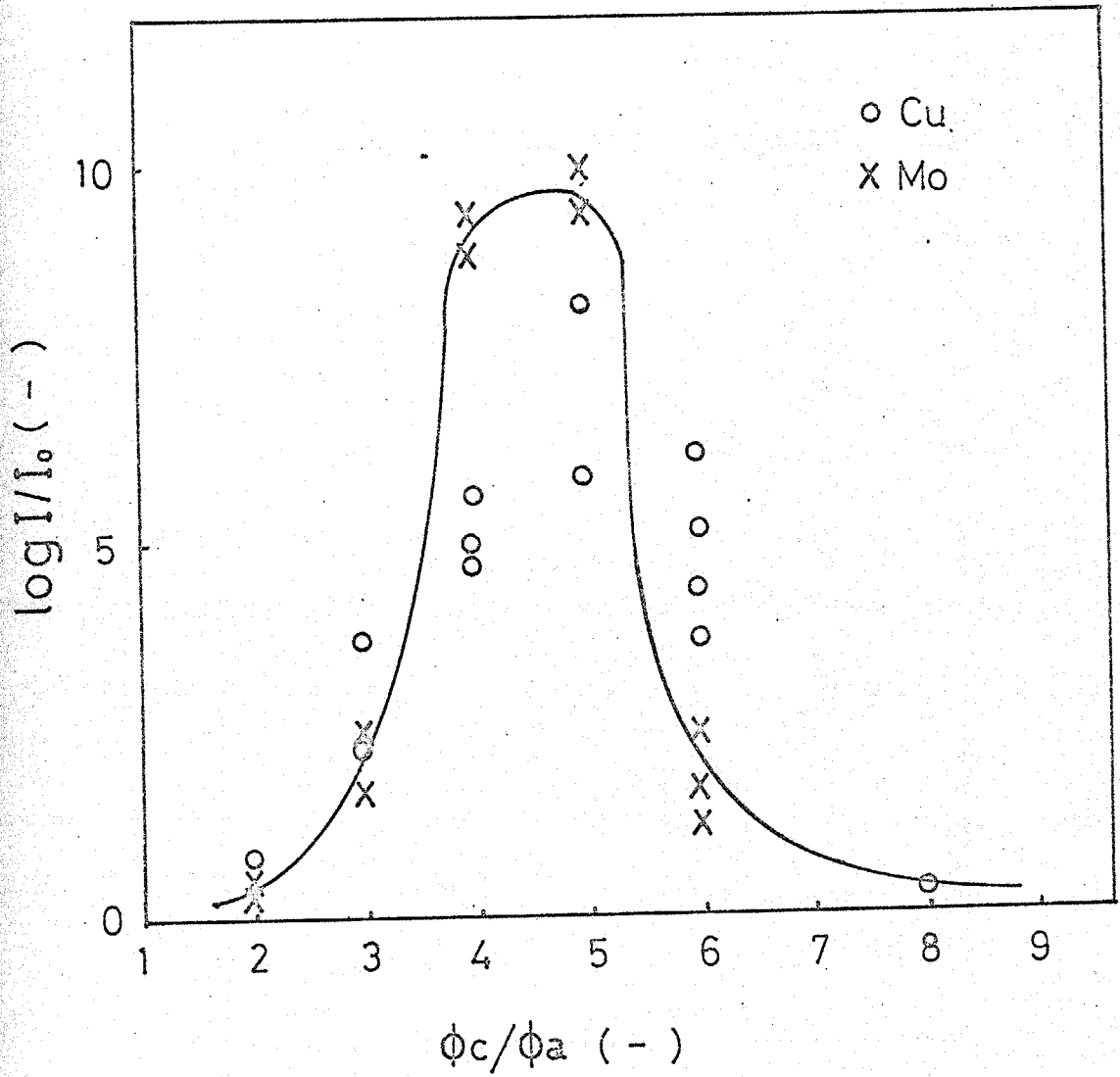


第5.25図 遅延時間A<sub>0</sub>の測定例

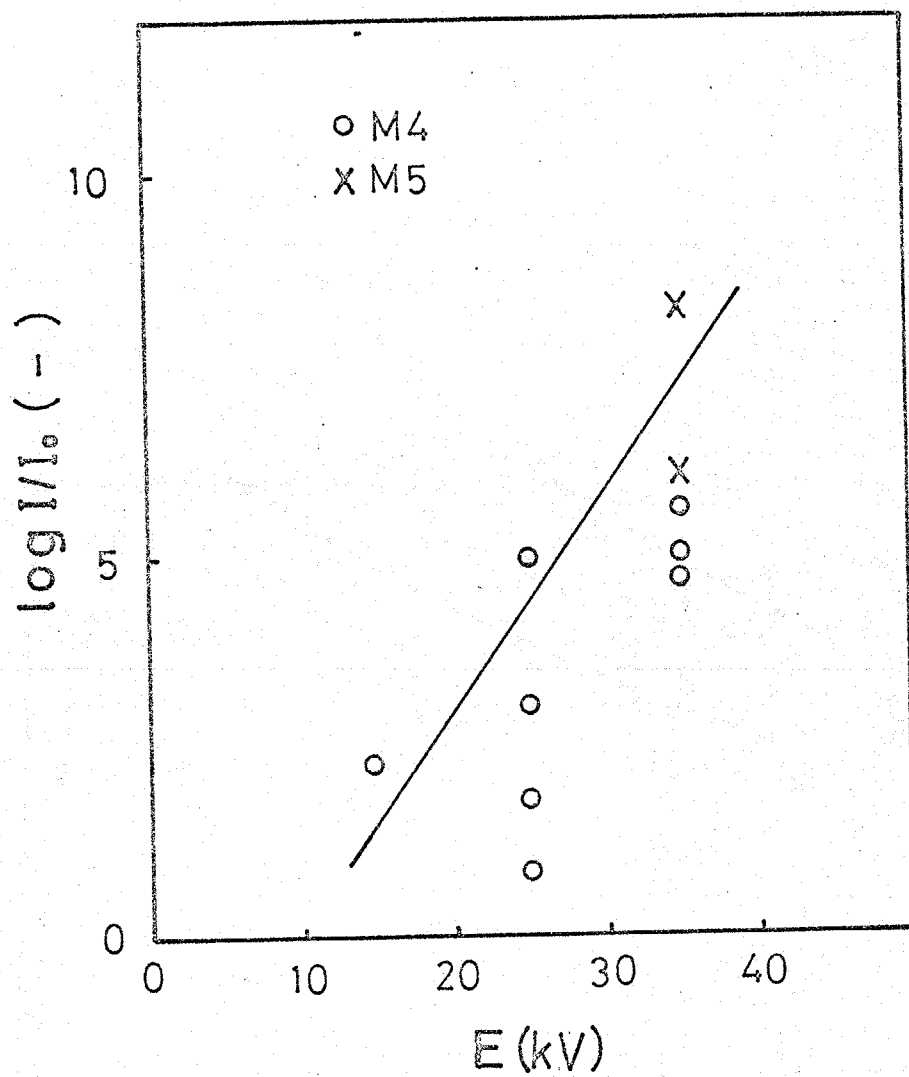
- a: 新しい電圧で3回測定した時の
- b: 40後35に3回測定した時の



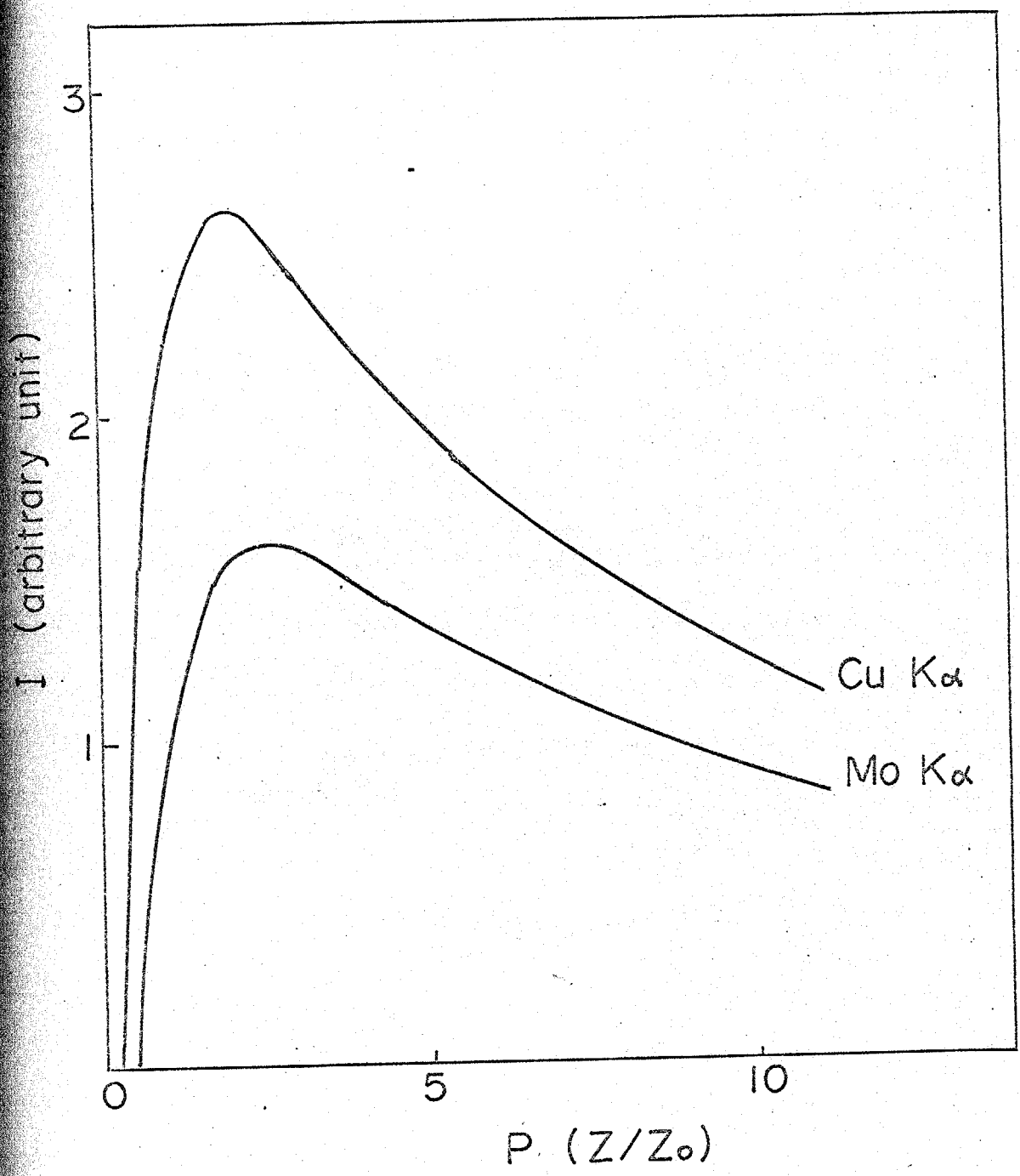
第5.26図 陰極および対陰極の使用回数と  
遅延時間の関係



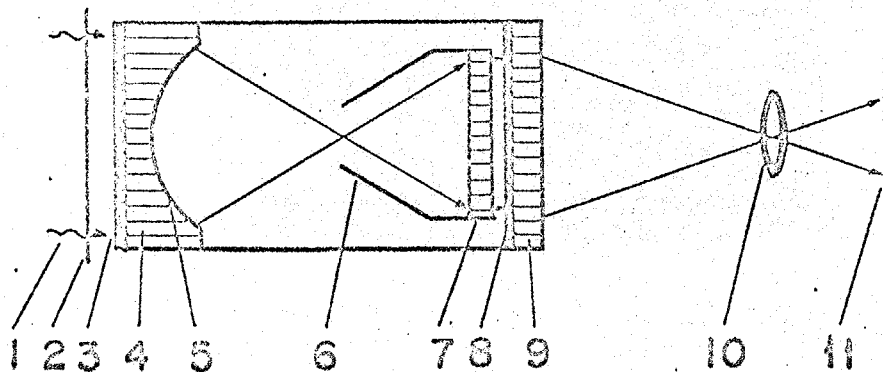
第5.27図 対陰極径に対する陰極内径の比による  
放射X線強度の変化。  
X線強度は相對目盛



第5.28圖 放射X線強度の充電圧による変化。  
X線強度は相對目盛

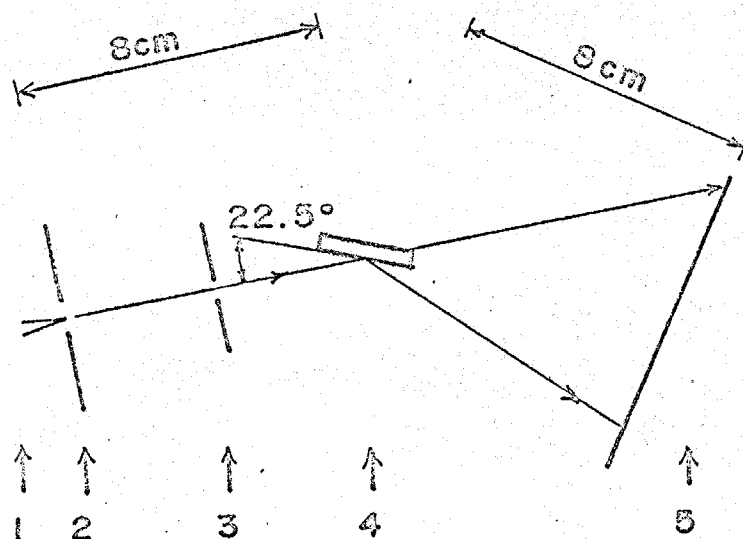


第5.29圖 X線強度の放電インピーダンスの比に  
対する理論的变化



第5.30図 高感度X線検出装置の構造模式図

1; X線, 2; 黒紙, 3; 蛍光板, 4; 入力ファイバー  
 オプティック, 5; 光電陰極, 6; 陽極コーン,  
 7; MCP, 8; 蛍光面, 9; 出力ファイバー  
 オプティック, 10; 光学レンズ, 11; 写真フィルム.



第5.31図 単結晶回折実験の試料配置

1; 対陰極, 2; 陰極, 3; コリメーター  
 4; 試料, 5; X線フィルム 又は 高感度検出装置の  
 蛍光板の位置



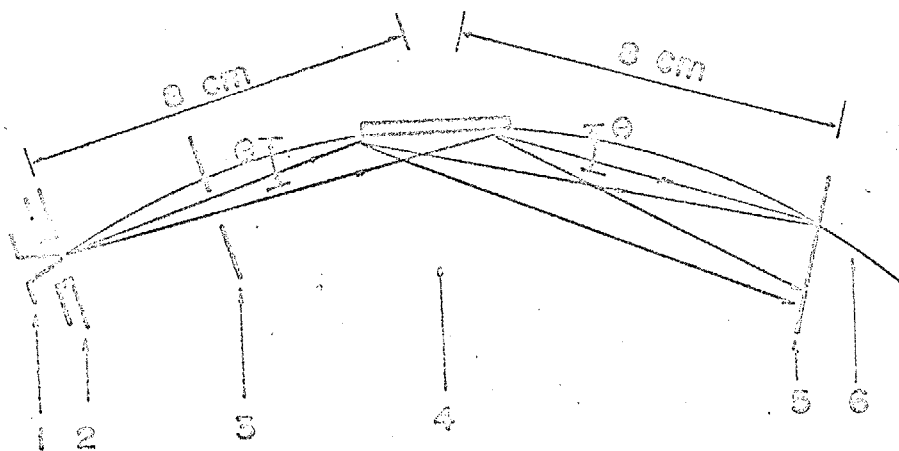
↑  
直接入射X線

↑  
(200)Kα

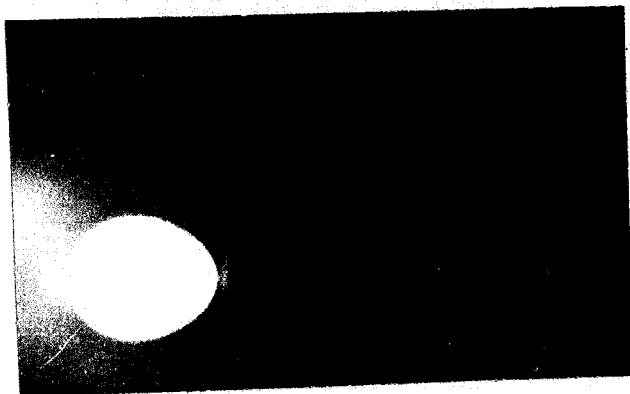
第5.32圖 -ポラロイドフィルムによる  
LiF単結晶の回折記録



第5.33圖 高感度検出装置による  
LiF単結晶の回折記録  
左から (200)Kβ, (200)Kα



第5.34圖 魚点法による粉末試料のフラスコX線回折  
1; 対陰極, 2; 陰極, 3; コリメーター, 4; 試料  
5; ポラロイドフィルム又は高感度検出装置の蛍光板, 6; 魚点円。

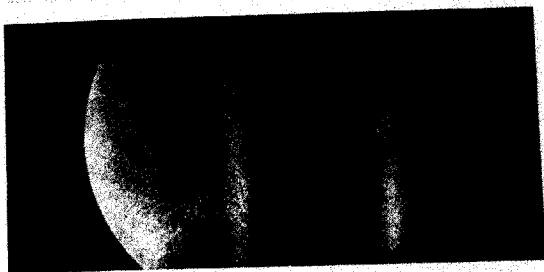


左から  
直接入射X線  
(002)  $K_{\alpha}$   
銅封陰極使用

第5.35図 大晶BNの粉末回折写真  
(ホウロイトラントフィルム JSAJ2000)



(a) ホウロイト JSAJ2000  
左から  
直接入射X線  
(111)  $K_{\alpha}$   
(200)  $K_{\alpha}$



(b) 高速度検出器  
1. (111)  $K_{\alpha}$   
2. (111)  $K_{\alpha}$   
3. (200)  $K_{\alpha}$   
4. (200)  $K_{\alpha}$

1 23 4

第5.36図 L:Pの粉末X線回折写真, 銅封陰極使用



1 2



3 4

- 1. (200)  $K\alpha$
- 2. (200)  $K\alpha$
- 3. (220)  $K\alpha$
- 4. (220)  $K\alpha$

第5.37圖 NaClの粉末X線回折記録，銅対陰極使用



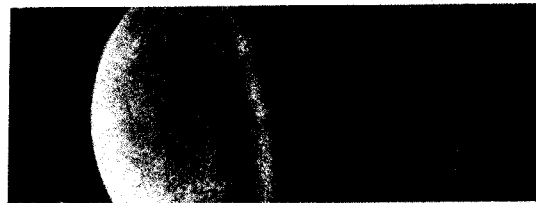
1



2

- 1. (111)  $K\alpha$
- 2. (220)  $K\alpha$

第5.38圖 Siの粉末X線回折記録，銅対陰極使用



1 2

- 1. (101)  $K\alpha$
- 2. (101)  $K\alpha$

第5.39圖 Siの粉末X線回折記録，銅対陰極使用

## 参考文献

- 1) F.M.Charbonnier; "Advances in X-Ray Analysis", 15, 446 (1972).
- 2) V.A.Tsukermann and A.I.Avdenko; Zh. Teckhn. Fiz., 12, 185 (1942).
- 3) R.Schall; Z. Angew. Phys., 2, 83 (1950).
- 4) W.Schaaffs; Z. Naturforsch., 5A, 631 (1950).
- 5) W.Schaaffs; Erg. exakt. Naturwiss., 28, 1 (1954).
- 6) W.Schaaffs; Z. Angew. Phys., 8, 299 (1956).
- 7) N.I.Zavada, M.A.Manakova and V.A.Tsukermann; Prib. i Tekh. Ekstp., 2, 434 (1966).
- 8) L.V.Al'tshuler and A.P.Petrinin; Zh. Teckhn. Fiz., 31, 717 (1960).
- 9) G.A.Feoktistova; Soviet Physics-Doklady, 6, 162 (1961).
- 10) L.V.Al'tshuler and A.P.Petrinin; Soviet Physics-Tech. Phys., 6, 516 (1961).
- 11) D.Venable; Phys. Today, 17, 19 (1964).
- 12) B.R.Breed and D.Venable; J. Appl. Phys., 39, 3222 (1968).
- 13) A.S.Balchan; J. Appl. Phys., 34, 241 (1963).
- 14) Q.Johnson, R.N.Keeler and J.W.Lyle; Nature, 213, 1114 (1967).
- 15) Q.Johnson, A.C.Mitchell, R.N.Keeler and L.Evans; Phys. Rev. Lett., 25, 1097 (1970).
- 16) Q.Johnson, A.C.Mitchell and L.Evans; Nature, 231, 310 (1971).
- 17) Q.Johnson, A.C.Mitchell and L.Evans; Rev. Sci. Instr., 42, 999 (1971).
- 18) A.C.Mitchell, Q.Johnson and L.Evans; Rev. Sci. Instr., 44, 597 (1973).
- 19) Q.Johnson and A.C.Mitchell and L.Evans; Appl. Phys. Lett., 21, 29 (1972).

- 20) Q.Johnson and A.C.Mitchell; Phys. Rev. Lett., 29, 1369 (1972).
- 21) Q.Johnson; private communications.
- 22) F.Jamet; Comptes Rendus Acad. Sci., Paris, 271, 714 (1971).
- 23) F.Jamet; Journal of the SMPTE, 80, 900 (1971).
- 24) L.Högberg, A.Mattsson, N.R.Nilsson and A.Svedberg; Physica Scripta, 1, 197 (1970).
- 25) A.Mattsson; Physica Scripta, 5, 99 (1972).
- 26) F.M.Charbonnier; "Advances in X-Ray Analysis", 15, 446 (1972).
- 27) A.Passner; Rev. Sci. Instr., 43, 1640 (1972).
- 28) T.N.Lie and R.C.Elton; Phys. Rev., A3, 865 (1971).
- 29) M.J.Bernstein and G.G.Comisar; J. Appl. Phys., 41, 729 (1970).
- 30) N.R.Nilsson, L.Högberg, A.Svedberg and J.Hipple; Physica Scripta, 1, 193 (1970).
- 31) R.W.Morrison and A.M.Smith; IEEE Trans. NS-19, No.3, 20 (1972).
- 32) C.J.Borkowski and M.K.Kopp; IEEE Trans., NS-17, No.3, 340 (1970).
- 33) W.C.Hamilton; Science, 169, 133 (1970).
- 34) R.Gott, W.Parkes and K.A.Pounds; IEEE Trans., NS-17, No.3 367 (1970).
- 35) D.Y.Parpia and B.K.Tanner; Phys. Stat. Sol. (a), 6, 689 (1971).
- 36) D.J.Raggier; IEEE Trans., NS-19, No.3, 74 (1972).
- 37) J.H.Kinsey and G.T.Reynolds; IEEE Trans., NS-19, No.3, 214 (1972).

- 38) A.D.Blumlein; British Patent 589127, June 12 (1947).
- 39) R.A.Fitch and V.T.S.Howell; Proc. Inst. Elec. Engrs., 111, 849 (1964).
- 40) 日本化学会編; 高分子便覧,
- 41) J.W.Motz, C.E.Dick, A.C.Lucas and R.C.Placious; J. Appl. Phys., 42, 2131 (1971).
- 42) 名古屋大学プラズマ研究所報告集
- 43) 林泉, 中野義映; 電気学会雑誌, 81, No.874, 47 (1961)
- 44) 林泉, 妹尾義文; 電気学会雑誌, 86, No.931, 581 (1966)
- 45) 酒井 洋; 「誘導遮蔽の実際」 日刊工業新聞社 (1974)
- 46) 伊藤健一; 「アース回路」 日刊工業新聞社 (1973)
- 47) 三浦 功; 「放射線計測学」 裳華房 (1965)
- 48) H.P.Klug and L.E.Alexander; "X-Ray Diffraction Procedures", John-Wiley & Sons, New York (1954).
- 49) K.Reifsnider and R.E.Green,Jr.; Rev. Sci. Instr., 39, 1651 (1968).
- 50) 橋爪弘雄, 高良和雄; 日本結晶学会誌, 15, 267 (1972)
- 51) A.J.Lieber; Rev. Sci. Instr., 43, 104 (1972).
- 52) D.J.Ruggiere; IEEE Trans., NS-19, No.3, 74 (1972).
- 53) 世古淳也; 応用物理, 43, 171 (1974)

## 第6章 衝撃圧縮下における フラッシュX線回折

### 6.1 緒言

衝撃波を用いて超高圧下の固体の状態方程式の研究を行なう場合には前提条件としていくつかの仮定があることを忘れてはならない。第1は実験条件として平面応力の波に伴う一次元歪の条件を満していなければならないことである。第2に応力が降伏点以上で剪断力を無視でき、1次近似として流体として振舞う、第3に時間に依存するような反応が完全に緩和していて応力波の前縁の立ち上りは非常に速い。これらの条件を満足するならば Rankine-Hugoniot のジャンプ条件を衝撃波速度及び物質速度と圧力、密度、内部エネルギー

との関係に適應することができるといえる。このような条件を満足している実験によつて固体に対する Rankine-Hugoniot 状態方程式が得られ、静的静水圧縮のデータと比較することができるといえる。これらのデータの一致はかなり良い。<sup>2)</sup>

しかしながら、これらの条件が厳密に満足されているか否かの確認は極めて困難であり、衝撃圧縮によるデータはしばしば新しい厳密な実験によつて書き換えられることが多い。その原因は衝撃圧縮中の物質の微視的挙動の詳細が全く明らかでないことである。圧縮値の測定に限らず他の物理的性質、すなわち電気抵抗、誘電率、熱起電力、磁氣的性質などの測定結果はしばしばその解釈に多種多様の議論がなされている。<sup>3,4)</sup> このことも全く同様の理由に起因し、むしろ逆にこれらの測定から衝撃圧縮の特性を研究する姿勢も伺える。

以上の状況に鑑みて衝撃圧縮の本質的特性を理解し、状態方程式の精密化を計るために X 線回折によつて微視的情報を得ることは大きな意味を持つと考えられる。衝撃圧縮下の フラッシュ X 線回

折は Q. Johnson らによつて初めての成功が報告されていることは第5章において述べた。<sup>520)</sup> しかしながらいずれも衝撃波の発生には爆薬を用いているため、フィルム<sup>の</sup>の損傷は著しく実験は困難を極めた。その結果によると LiF と Al の単結晶と配向性の良いグラフィイトについて実験しているがその結果にはまだ曖昧な点が多い。

前章に述べた通り、試作したフラッシュX線回折システムは衝撃圧縮下のX線回折に適用できる見通しであるので実験を試みた。衝撃波発生にはフラッシュX線回折システムへの損傷を少なくするため2段式軽ガス衝撃装置を用い、検出装置の固定に対する安定度を高めて信頼性を向上するよう努めた。

本章においては衝撃波の基礎式を検討し、衝撃波を発生するための2段式軽ガス衝撃装置について述べる。更に接触端子による衝撃波速度及び物質速度の測定について述べ、これらの技術的問題について考察する。次に衝撃圧縮下のX線回折の方法と LiF 単結晶及び多結晶試料についての結

について述べ考察を加える。これらの結果から  
衝撃波研究についての総合的な考察を行なう。

## 6.2 衝撃超高圧の発生

### 6.2.1 はじめに

2章において述べた Hugoniot 関係式の初期値  $U_0$  を零として、変形すると

$$U_s = V_0 \left[ (P - P_0) / (V_0 - V) \right]^{1/2} \quad (6.1)$$

$$U_p = \left[ (P - P_0)(V_0 - V) \right]^{1/2} \quad (6.2)$$

$$E - E_0 = (P + P_0)(V_0 - V) / 2 \quad (6.3)$$

を得る。従って衝撃波速度  $U_s$  と物質速度  $U_p$  を測定することによって  $P, V, E$  を求めることができる。物質速度は自由表面速度  $U_{fs}$  と次の関係がある。

$$U_{fs} = 2U_p \quad (6.4)$$

故に自由表面速度と衝撃波速度の測定が通常よく使われる近似である。<sup>(6.4)</sup> また飛翔体の Hugoniot 曲線が詳しく知られている場合にはインピーダンスマッチング法によって圧力を決定することができる。この

方法では飛翔体の速度と試料物質の衝撃波速度を知ることによって  $P, V, E$  を求めることができる。<sup>(12)</sup> この様子を第6.1図に示す。静止した銅板に銅板を  $2\text{ km/sec}$  で衝突させることで  $500\text{ kbar}$  の超高压を容易に発生することができる。

本研究では衝撃波の発生に二段式軽ガス衝撃装置を使用した。<sup>(13)</sup> 二段式軽ガス衝撃装置は宇宙開発競争の産物の一つとして、固体粒子を実験室内で第2宇宙速度 ( $11.2\text{ km/sec}$ ) 以上にも加速するために開発されたが、1950年代末以来の飛行板衝突法を使った衝撃波の到達圧力が更新され、より高速の加速方法として衝撃波研究者に注目されてきたものである。一段式の衝撃装置は高速になると発射薬の燃焼ガスによって飛行体の加速効率が低下する。これは発射管中のガスの圧力勾配によって飛行体の直後での圧力が下ってしまうからである。そこで飛翔体の加速ガスとして水素又はヘリウムといった軽ガスを使用し、その軽ガスに高温高压のエネルギーを与えるために火薬等の発射薬を用いるという二段式によって  $10\text{ km/sec}$  程度の

速度を得られるようになった。日本では近年、東大宇宙航空研<sup>14)</sup>、と京大工学部<sup>15)</sup>とで宇宙工学との関連でこの種の加速機が製作されている。

本節では衝撃波超高压力を発生するための2段式軽ガス衝撃装置について説明し、その実験方法と装置の特性を調べるための実験及び結果について述べる。更にその結果から本装置の長所及び短所を分析しその改良法について考察を加える。

### 6.2.2 2段式軽ガス衝撃装置

(two stage light gas gun)

2段式軽ガス衝撃装置の外観を第6.2回に示す。この装置はアメリカのNASAで発明された高压空にレーパーを持つ型である<sup>16)</sup>。第1段目は軽ガスを圧縮するためのポンプとして働き、火薬室、ピストン、圧縮管から成立っている。第2段目は飛行

体を加速するための発射管である。これらの2つの部分は高圧室によって結合されていて、高圧室の最終端部の発射管と結合される部分はゆるやかなテーパーとなっている。高圧室と発射管はダイヤフラムによって分離されている。

二段式軽ガス衝撃装置を作動させるときは、ダイヤフラムと飛行体とピストンを定位置に設置し、圧縮管中にヘリウムガスを満たし、火薬室に発射薬を装填する。この時の様子を第6.3(a)図に示す。第6.3(b)図は作動中の様子を示す。発射薬が着火され火薬室内の圧力が充分高くなった時、ピストンを固定しているダイヤフラムが破壊してピストンが圧縮管中を動き出し、火薬の燃焼ガスによって加速されながら軽ガスを圧縮する。そして軽ガスの圧力がある一定値に達した時、ダイヤフラムが破壊して飛行体が軽ガスによって加速され動き始める。ピストンはなおも前進を続け、高圧室の最終端部のテーパー部に突きささり込み、軽ガスを圧縮しかつ加速するが、やがてテーパー部から受ける反作用によって減速され停止する。

2 段式軽ガス衝撃装置で飛行体を加速する場合 2  
 の制約がある。一つは、プラスチックの円柱台  
 の前面に飛行体を固定した飛行体を発射管の中  
 でガス圧力によって加速する時、加速圧力が大き  
 すぎると飛行体を破壊したり変形させたりするこ  
 とになり、飛行体を試料に平面衝突させることが  
 できなくなる。このため飛行体の直後のガス圧力  
 はある一定値よりも低くなくてはならない。この  
 圧力は約 2 kbar が目安とされている。もう一つは、  
 飛行体の直後で低圧でも、発射管の根本の高圧室  
 ではずっと高い圧力になっているので、この部分  
 の耐圧以下で装置を運転せねばならない。

このような制約の下で有効な加速をするため  
 には、加速中の流体の状態を知ることが必要にな  
 ってくる。一般に発射管中の気体の圧力 ( $P$ )、密度 ( $\rho$ )、  
 流速 ( $v$ ) などは時間 ( $t$ ) と位置 ( $x$ ) の関数であり相当  
 複雑である。いろいろの仮説を設けて 2 段式軽ガ  
 ス衝撃装置の理論的な研究がなされている。<sup>17~21)</sup>

第 6.4 回に火薬室の断面図を示す。発射薬は薬  
 室の底部に入れ、厚紙によって蓋をしている。

薬きょうはステンレス(SUS27)製で、内径 $60\text{mm}$ 、内部の長さは $200\text{mm}$ である。火薬室は長さ $420\text{mm}$ 、直径 $240\text{mm}$ の円筒の内部をくり抜いて作られている。材質は鍛造調質したSCM4である。薬きょうと薬きょうを設置する火薬室内面は $1^{\circ}23'$ のゆるやかなテーパがついている。火薬室は着火ピンを取り付けた火薬室蓋によって閉される。電気雷管が薬きょう後部に付けられるが薬きょう内の火薬とのすき間は薄い和紙を隔てて伝火薬が詰められている。発射薬はNY-500(日本油脂製)を用いた。電気雷管は $120\text{V}$ で充電した $20\mu\text{F}$ のコンデンサーをリレースイッチによって放電することによって着火される。

圧縮管は内径 $60\text{mm}$ 、外径 $200\text{mm}$ 、長さ $2\text{m}$ で材質はSNCM5である。圧縮管には中央部に内部を真空にするための排気孔と軽ガスを充填するための注入孔が取りつけてある。圧縮ピストンの使用前と使用後の状態を第6.5回に示す。ピストンの前部はテルリニ(Dupont Co. Inc. 製)で、後部は銅製の円筒形をした鍾りであり、その間に $0.7\text{mm}$

のステンレスダイアフラムをボルトで取り付けている。ダイアフラムは薬きょう前面と圧縮管後面の間にはさま込まれる。ピストンのプラスチックの部分は従来の方式よりも20mm長くしたが、このことで実験後の取り出しが楽になった。

高圧室の断面図を飛行体、ダイアフラム、圧力測定素子をその定位置に設置した状態で第6.6図に示す。高圧室は加工上の要請から2つの部分に分けられ、130mmの円筒部と300mmのテーパ一部で6本のボルトで接続される。材質はRc30〜32に熱処理したSCM4鋼である。テーパ部の長さは160mmで傾斜は8°である。高圧室は疲労破壊の恐れがある所なので本研究に当って高圧室のテーパ部は新しいものに取り変えた。その際加速管との接続部分の当り面を小さくすることで着脱が容易になった。

ダイアフラムの直径は50mm<sup>φ</sup>で厚さ1mmのステンレス鋼(SUS27)である。発射管は内径15mmで2本の管を継ぎ合せてある。長さは両方とも1250mmで高圧室に近い方は外径100mm、遠い

は  $80\text{ mm}$  である。飛行体の断面図を第 6.7 図に示す。一つはポリエチレン部と金属板部からできている。またリングを付けたアルミニウム飛行体も試された。

第 6.8 図に膨張室と試料室、回収室の図を示す。物性測定を行なうには試料の背面は自由表面であることが必要である。そこで第 6.9 図のような試料測定部を設けた。試料測定部の平面と飛行体の飛行軸との垂直性は重要である。試料測定部の固定にはレーザーを使い、加速管中に置いた 2 個のコリメーターによって平行になったレーザー光を基準にした。その垂直性は約 2000 分の 1 である。試料は厚さ  $6\text{ mm}$  の中央に直径  $17\text{ mm}$  の穴のあいたアルミニウム試料台に固定される。この試料台は消耗品で 1 回毎に破壊される。使用前後の様子を第 6.10 図に写真で示す。

### 6.2.3 実験方法及び結果

#### 飛行体速度

フラッシュX線回折のためには飛行体の速度の再現性は極めて重要である。そこで同一条件での速度の再現性について実験を行なった。飛行体速度の測定は100mmの間に張った二本のエナメル線(直径 $0.1\text{mm}$ <sup>φ</sup>, 長さ $30\text{mm}$ )の飛行体による切断を第6.11図に示す回路方式で検出し, エレクトロニクカウンタで時間間隔を読みとった。発射薬はNY-500(日本油脂製)を30gr使用し, 伝火薬は黒色火薬A-5(日本油脂製)を0.4gr使用した。伝火薬の使用によって, それまでしばしば発生した着火不良は完全になくなった。ダイヤフラムはピストン部分が $0.7\text{mm}$ 厚, 飛行体部分は $1\text{mm}$ 厚のものを用いた。

第6.12図に飛行体重量と速度の関係を示す。図中の曲線は最も再現性のあるP点の値を使って一定のエネルギー $E_0$ に対する下の式による曲線であ

る。

$$\frac{1}{2} m v^2 = E. \quad (6.5)$$

P点における条件は 17mm 長さのポリエチレン飛行体に 3.07mm 厚さ、直径 14.5mm のタンブステン円板をエポキシ樹脂で接着したものであり、全飛行体重量  $11.54 \pm 0.02 \text{gr}$  において、飛行体速度  $1.57 \pm 0.02 \text{mm}/\mu\text{sec}$  を得た。

### 接触端子

衝撃波速度測定及びフラッシュ線トリガーのためには接触端子によって信号を得ることとした。本研究では製作及び使用の容易な同軸型接触端子を開発した。第 6.13 図にその断面図を示す。ステンレスの円筒 (直径  $0.5 \text{mm} \phi$ , 長さ  $10 \text{mm}$ ) の中にホルマル皮覆銅線を差し込み、エポキシ樹脂で固定した後、端面を 1200 番のエキリ一紙で研磨した。パルス回路及び測定回路構成を第 6.14 図に示す。接触端子のパルス回路は、立上り特性を良く

るためにできるだけインダクタンスを減らす必要がある。そこでパルス回路はベークライト基板を組み、試料台に取りつけた。図中の回路定数で約10 nsecの立ち上り時間、30 nsecのパルス幅を帯びた信号が得られる。

### 飛行体の平面性

飛行体が試料に平面衝突するか否かは、物性測定の重要な鍵である。試料台の平面に合わせて一様に並べた3~4本の接触端子によって、その平面性を調べた。第6.15図にその一例の写真を示す。この例は最も平面性の良い場合である。この実験によれば本衝撃装置の平面性における信頼度は悪く、最も良い場合で上下に $0.8^\circ$ 、左右に $0.5^\circ$ の傾きを持っていることが解った。しばしば平面性は $4^\circ$ を越えることもあった。このような場合には意味のある測定が全く行なえなかった。

## Alの衝撃波速度の測定

接触端子の動作及び平面性の確認のため、既存データと比較できる試料によって衝撃波速度を測定した。2024アルミニウムはMcQueen<sup>22)</sup>らによって最も詳細なデータがある。本実験結果の再現性はひどく悪い。最も確からしい値が得られた場合でも、飛行体速度 $1.66 \text{ mm}/\mu\text{sec}$ の2024アルミニウム板に対して同じ試料中に発生した衝撃波速度は $6.71 \text{ mm}/\mu\text{sec}$ である。第6.16図にその測定時のシンクロスコープ画面上の写真を示す。第1番目のパルスは試料前面の信号であり2番目のパルスは試料背面の信号である。3番目と4番目は自由表面の速度を示すものである。各信号を区別するために、パルス発生器の充電電圧の符号を変えている。この値はMcQueenらの結果と3%の誤差を持ってゐる。7回の同一条件の実験において得られた確からしい結果はこの1個のデータだけであり、他は全て20%以上の誤差を持ち失敗であった。

#### 6.2.4 考察

2段式軽ガス衝撃装置の利点を爆薬による方法と比較すると

- (i) 高速度を得るのに少量の火薬で良い,
- (ii) そのため安全性が高い,
- (iii) 通常の室内で実験が行なえる,
- (iv) 火薬室と試料とは完全に分離しているのので試料周辺の測定器類の破損が少なく,

などであろう。欠点としては,

- (i) 試料口径が小さい,
  - (ii) 平面性を得るためにかなりの注意が必要,
- などが考えられる。

ニトロセルローズ系の火薬は安全性が高いが、電気雷管は衝撃にかなり鋭敏であるので注意が必要である。より安全性を高めるために、電気雷管の代りに点火玉を使用するのが良い。点火玉は着火能力が小さいので黒色火薬を伝火薬として発射薬の0.5%以上使用する必要がある。更に火薬類を装填した薬きょうを火薬室に設定し、蓋をした

が薬きょうの底部の膜を破って点火玉を挿入する方法が最も安全であると思われる。現在の方法は薬きょう内に発射薬を詰め、その上雷管を付した状態が一時的にでも室内に存在するが、このことは安全性の面で良くないと思われる。

試料周辺の破壊が火薬類の燃焼ガスによる直接損傷でなく、試料と飛行体との衝突後発生する薄波による飛散体のものであることは大きな利点である。すなわち本実験において実行したよう、測定器類を試料近傍に設定できることは大きな利点である。希薄波による損傷はある程度その向が予測できるので、試料後部の防護筒と試料によってかなり試料室内の損傷を防止できてい

。飛行体の平面性の悪さは本装置の致命的な欠陥である。このために飛行体として様々な材質を選んだが結果はあまり良くなかった。その原因としてえられることは、

- (i) 飛行体の加速管を出てからの飛行距離が長すぎる、

- ii) 加速管の接続部に微妙な狂いが存在する,
- iii) 加速管内の傷による飛行体の変形,
- iv) 飛行体の最初の設定法, 及び加速管出口の形状などの改善.

ある。本装置の飛行体直径が小さいために、本装置を物性測定に使用する場合には、上のような良によって平面性を確保しなければ良い結果を  
ることはできない。

### 6.3 衝撃圧縮下のLiFのX線回折

#### 6.3.1 はじめに

前章で述べたように、本研究で試作されたフラッシュX線回折システムは±10 msec程度のジッターでLiF単結晶及び多結晶の1000万分の1秒以下のX線回折研究を可能にした。そこで2段式軽ガス衝撃装置と組み合わせることによって、実際に衝撃圧縮を受けているLiF単結晶及び多結晶試料のX線回折を試みた。

通常のX線回折によって得られる情報は、試料のX線回折によって試料表面だけからのものである。従って試料の衝撃圧縮を受けている部分が表面近くにある瞬間以外には、衝撃圧縮の状態からの情報を得ることができない。この衝撃圧縮状態の有効観測時間 $t$ は試料背面からのX線侵入深さ $s$ と衝撃波速度 $u_s$ とから次の式で見積ることができる。

$$\tau = \delta / u_s \quad (6.6)$$

すなわち有効観測時間は、衝撃波面がX線浸透深さに達してから試料背面に達して試料背面を破壊するまでの衝撃波の反射は、云い換えれば背面からの希薄波の発生)するまでの時間である。この様子を第6.17図に示した。回折に有効な $\delta$ はX線の波長 $\lambda$ , 回折角 $\theta$ , 試料物質の線吸収係数 $\mu$ , 種々の散乱因子に関係している。

本装置系では,  $\text{CuK}\alpha$ 線のLiF単結晶の(200)面からの回折線を99.5%減衰させても検出できなかった。従ってX線の通過距離による減衰を99.5%までとして $\delta$ を見積り, 有効観測時間を推定した。いくつかの物質の最強回折線について第6.1表にその結果を示す。モリブデン対陰極を使用すればAl, NaCl程度, すなわち平均原子番号が14程度までは測定が成功する可能性が大きいように思われる。

まず同期の容易さを考慮してLiF単結晶と多結晶を試料として選んだが, 本節ではこの実験につ

1) の方法と結果を示し, Q. Johnsonらの結果と比較して考察を加える。

### 6.3.2 実験方法

各装置要素の実験配置を第6.18図に示す。飛行体が試料に衝突した時接触端子が働いてトリガーパルスを出す。このパルスによってフラッシュX線発生装置を起動させる。試料面とX線の放射方向は $10.0^\circ$ の傾きで80mmの位置に置かれ、高感度X線検出装置はブラッグの反射角 $2\theta$ で $10^\circ$ から $25^\circ$ の範囲が記録できる位置に設定した。試料を試料台に固定した状態で衝撃実験を行なう前に一度回折写真を撮り、正確な位置を決定した。

LiF単結晶が試料の場合には、衝撃波伝播方向を $100^\circ$ とし、(200)面からの回折線を観察した。対陰極はモリブデンを使用したので、単結晶につ

では(200)  $K\alpha$ ,  $K\beta$  が記録される。同様に多結晶試料では  $K\alpha$  線の(111)及び(200)面からの回線が記録される。

単結晶試料は応用光研製の光学結晶を15mm厚2.5~3.5mmに切断後研磨して用いた。多結晶試料はめのう乳鉢でよく粉砕した特級LiF粉末を $0.00 \text{ kg/cm}^2$ で形成した後、20kbarで静水圧プレスしたものを用いた。見掛け密度はX線理論密度の2%しか得られなかった。

飛行体加速の条件は前節で述べた最も再現性のいい場合で行なった。すなわちポリエチレンと厚3mmのタングステン板の飛行体を用い、発射薬0.9gr, 伝火薬0.4gr, ピストン部ダイヤフラム0.7mm厚, 飛行体部ダイヤフラム1mm厚を用いた。飛行体速度は $1.57 \text{ mm}/\mu\text{sec}$ で、このLiF単結晶試料には240kbarの圧力が発生する。LiF多結晶は185kbarの圧力を発生できる。いずれもHauver文献<sup>23)</sup>を使い、多結晶試料では初期の密度に対する補正を行なって計算したものである。接触端の信号からX線放射までの遅延時間の設定は、

フラッシュX線発生装置の遅延回路を使用せずにも短い時間の得られるサイラトロン直接トリ一方式を採用した。従って同期は試料の厚さで御しなければならぬ。Hauverの文献値を用い、衝撃波速度を計算し、衝撃波が試料背面に到達する30 msec前にX線が放射されるように設定し

衝撃圧縮下のフラッシュX線回折を実行する際は、全ての操作が自動化されなければならない。せなれば、二段式軽ガス衝撃装置に着火すれば、料中に飛行体が衝突して実験が完了するまでの時間はおよそ数 msec 以下しかなく、その僅かの時間内にフラッシュX線発生装置と高感度検出装置所定の順序で正しく働かせることが必要だからある。本研究ではリレー及びタイムリレーをいくつか使用して起動ボタン1個の操作で全ての装置を自動的に働かせた。この時間順序を第6.19図示す。リレー類のタイムジッターは大きいので、の選択には充分注意し、感応時間の特性を調べ上で使用した。

実験中のボタン操作と各回路の機能は次のようになる。

① (主充電準備)

安全短絡回路が離れる。充電出力回路とブルムラインが接続される。その少し前に接触端子の回路を充電する。

② (サイレントトリガー回路充電)

③ (火薬トリガー回路充電)

④ (測定回路点検)

飛行体速度測定回路及びカウンターのセットボタンを押し、接触端子の信号からX線放射までの時間を測定するシンクロスコープのセットボタンを押し、カメラを開く。ミールドルームを閉める。

⑤ (主充電)

ブルムラインを35kVで充電する。

⑥ (秒読み開始)

⑦ (起動)

下はすべて自動的に動作する。その順序は

⑧ I. I.の電源が入り機能開始。

- ① I. I. の利得が最大になる。
- ② 発射薬に着火され飛行体が飛ぶ。
- ③ 速度測定が行なわれる。
- ④ 試料に衝突して接触端子が働く。
- ⑤ サイラトロンが働く。
- ⑥ ブルムラインが働く。
- ⑦ ブルムラインが放電を終る。
- ⑧ 時間測定終了。
- ⑨ すべての回路が機能を停止する。

上の全動作は 0.7 sec 間である。

### 6.3.3 実験結果

第 6.20 図に  $L/F$  単結晶試料中のフラッシュ X 線  
真とフォトメーターによる走査結果を示す。 $K_{\alpha}$   
も  $K_{\beta}$  線も両方とも高角側に変位し、 $K_{\alpha}$  線は  $2\theta$   
 $6 \pm 0.2^\circ$ ,  $K_{\beta}$  線は同じく  $2.9 \pm 0.2^\circ$  である。これら

直から計算される面間距離の常圧値に対する割合 ( $d/d_0$ ) は、それぞれ  $0.863 \pm 0.009$ ,  $0.854 \pm 0.008$  あり、誤差の範囲内で一致した。すなわち(200)の間隔が約14%縮んでいることを示している。圧下の回折線の方が衝撃圧縮下の状態よりも弱記録されたのは、衝撃波面が試料の背面近くまで到達していたものと推定される。

第6.21図にLiF多結晶試料のフラッシュX線写とフォトメーターによる走査結果を示す。K $\alpha$ の(111)及び(200)面ともに高角側に僅か移動している。(111)面に対する $2\theta$ の変化は $0.6 \pm 0.2^\circ$ , (200)面に対する $2\theta$ の変化は $1.0 \pm 0.2^\circ$ の変化が読とれる。面間距離の常圧の値に対する割合はそれぞれ、 $0.970 \pm 0.011$ ,  $0.953 \pm 0.009$ である。すなわち(111)面は約3%縮み(200)面は5%縮んでいることを示している。角度の読み取り誤差として $\pm 0.2^\circ$ としたのは少し過剰な見積りであって、この差は有意とみなすべきであると思われる。圧下の回折写真が衝撃状態よりも弱く記録されているのは、X線発生部の電極(陰極及び対陰極)

新しい場合にはしばしばX線放射強度が下ることがあるので、特に奇妙な現象という訳でもない。測定素子の電磁遮蔽が悪くX線放射時の誘導電流によって誤動作をしたため飛行体速度の測定が行なえなかった。この理由は測定素子がX線放射部に近すぎるためである。改善策としては測定素子をX線放射部から離す、光による測定にしてシールドを完全にすることなどであろう。速度は前回の再現性を信頼して  $1.57 \pm 0.02 \text{ mm}/\mu\text{sec}$  とした。従って単結晶試料では  $240 \text{ kbar}$ 、多結晶試料では  $185 \text{ kbar}$  の衝撃圧縮を受けていると考えられる。

また、接触端子の信号からX線放射までの時間測定は、検出コイルを衝撃実験用のものに取り換えたがシールドが不完全なため明確な時間測定が行なえなかった。

## 6.3.4 考察

Q. JohnsonのLiF単結晶に対するフラッシュX線回折の結果は  $275 \pm 25 \text{ kbar}$  の圧縮下のものである。彼らは、面間距離の収縮率 ( $d/d_0$ ) の3乗を体積の収縮率 ( $V/V_0$ ) とした場合に、その体積収縮率は Hauverの圧縮曲線<sup>23)</sup>では  $290 \pm 25 \text{ kbar}$  となり、誤差の範囲内で一致したと報告している。このことは単結晶が完全に静水圧を受け、単位立方格子がその対称性を保っていることを示している。

本実験の結果に対して同様な処置、すなわち ( $d/d_0$ ) の3乗が体積の比に等しいとすると、 $V/V_0$  は  $0.63 \pm 0.01$  となり、1 Mbarほどの圧縮と対応することになり、Hauverらの Hugoniot 圧縮曲線と全く矛盾することになる。もし Hauver らの圧縮値まで体積が縮んでいるとすれば、単位格子は圧縮軸方向に 14%、各垂直軸方向に 3.5% 収縮している状態を示していることになる。

本研究段階では同一条件下におけるデータの再現性、更に異なる圧力下における実験などについて

ての検討が行なえていない。しかし  $K_{\alpha}$  線  $K_{\beta}$  線の独立な値が実験精度内で一致することを考慮すれば、本研究の結果は信頼性があるように思われる。Q. Johnson の報告では写真を示しているだけなので詳細な様子は解らない。写真を見るかぎりでは、回折線はかなりブロードで不鮮明のように思われる。Q. Johnson の初めての成功<sup>5)</sup>は、シンチレーション・カウンタを4基並べていて分解能が悪い。その実験では圧力が  $130 \pm 15 \text{ kbar}$  であるが (200) 回折線の変化からの見積りは 20% 過剰である。すなわち格子面間距離は静水圧から予測されるよりも大きく収縮している。彼らはこの差を分解能の低さからくる誤差としている。しかしながら 1972 年の X 線フィルムを用いた成功<sup>9)</sup>でも、X 線データから得られる圧力は  $20 \text{ kbar}$  以上過剰であり、不鮮明な写真からはもっと大きな収縮と読みとれるように思われる。従って Q. Johnson の結果においても、期待される衝撃圧力よりも格子の (200) 面間距離は大きな収縮を示す傾向があると思われる。

多結晶試料の結果は体積の収縮を  $(d/d_0)^3$  で計算

ると(111)のデータからは9%, (200)のデータからは13%収縮していることになる。このことは初密度の補正を含めた185 kbarの圧縮 $V/V_0=0.85$ と(200)面からのデータは一致しているが、(111)のデータとの一致は悪いと思われる。静的超高压力下×線回折においても、固体圧力媒体を用いた $\Delta F$ 実験では静水圧の場合と違って回折線に異常が現れると言われている。<sup>24)</sup> その場合、(111)面は収縮が小さいように現われ、(200)面は収縮が大きいうに現われる。本実験の結果はこのような現象定性的には一致しているように思われる。

Q. Johnsonの結果の新しい解釈と静的圧縮下の静水圧成分を考慮した実験を合わせて考えると、実験の結果は定性的には信頼できると思われる。量的な考察のためにはより多くの実験によって現性を確認しなければならない。

本実験のこれらの異常性に対する解釈として挙げられることは、

- (1) 飛行体の平面性が悪いことによつて結晶面が圧縮軸に対して異常を起した。

(2) 衝撃波の圧力が立上る部分、すなわち大きな剪断力が働いている部分からの回折線を記録した。

(3) 衝撃圧縮に伴う本質的な異常を観測した点などである。これを決定するには、より多く実験を行なう必要があると思われる。(3)については第8章において回収試料についての実験と合わせて考察する。

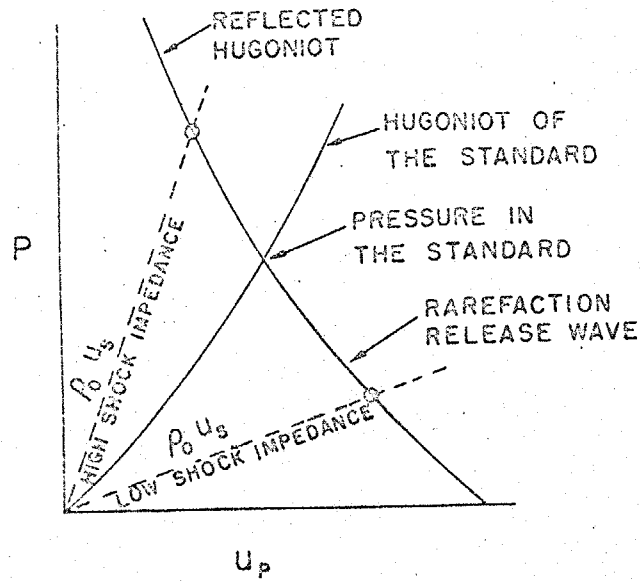
## 6.4 本章のまとめ

第1節では衝撃波を用いる状態方程式の研究において重要な仮定を再確認した。さらに衝撃波による物質研究の例から衝撃圧縮に伴う異常性を挙げて、衝撃圧縮下のX線回折の必要性について述べた。

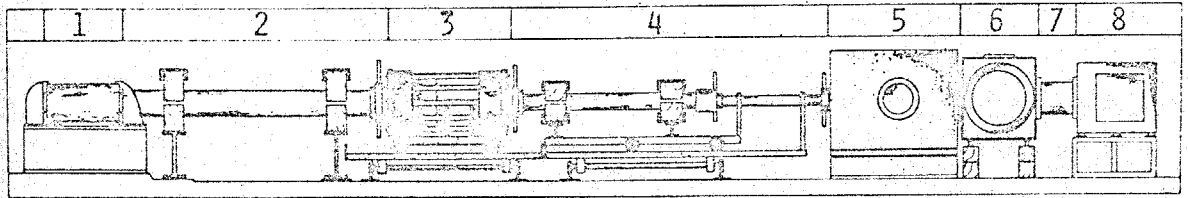
第2節では衝撃波研究に用いられる基礎式について述べ、衝撃超高圧の発生の機構を明らかにし、続いて本研究に用いた2段式軽ガス衝撃装置の概略と基本的操作について説明した。更に、2段式軽ガス衝撃装置を用いて超高圧の発生を行ない、飛行体速度の測定、接触端子による飛行体の平面性についての測定、衝撃波速度の測定を行なった。その結果飛行体速度は再現性のよい条件を得ることができたが、飛行体の平面性は悪く衝撃波速度の測定は大きな誤差を伴うことがわかった。これらの結果から、種々の物性測定に本装置を使用する場合の問題点とその改善方法について考察した。また爆薬法に対する本装置の長所及び短所

の分析を行ない、高い安全性を有していることがわかった。

第3節では、前章で述べたフラッシュX線回折システムと二段式軽ガス衝撃装置との組み合わせによる実験について述べた。まず試料の選取に対する有効観測時間の考え方を述べ、LiF単結晶及び多結晶を試料とした。次に、衝撃実験を行なう方法を示し、全ての装置の動作順序の説明を行なった。各装置は起動ボタン1個で自動的に所定の動作を行なった。実験の結果は衝撃圧縮下の回折写真を示し、格子面間距離の変化について計算結果を示した。更に、その結果をQ. Johnsonの結果と比較しながら考察を加えた。そこではQ. Johnsonとは明らかに矛盾がみられ、静的非静水圧縮の場合のX線回折との比較から本実験の結果は確からしいことを述べた。更にその異常性の原因について考察した。

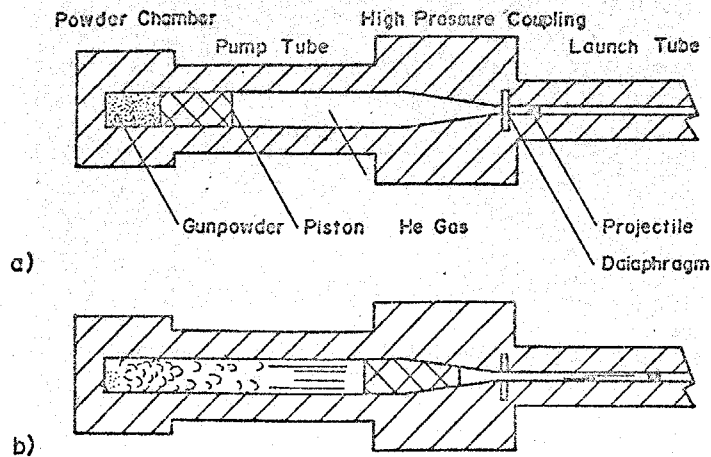


第6.1図 衝撃圧力の決定方法



第6.2図 二段式軽ガス衝撃装置の全体図

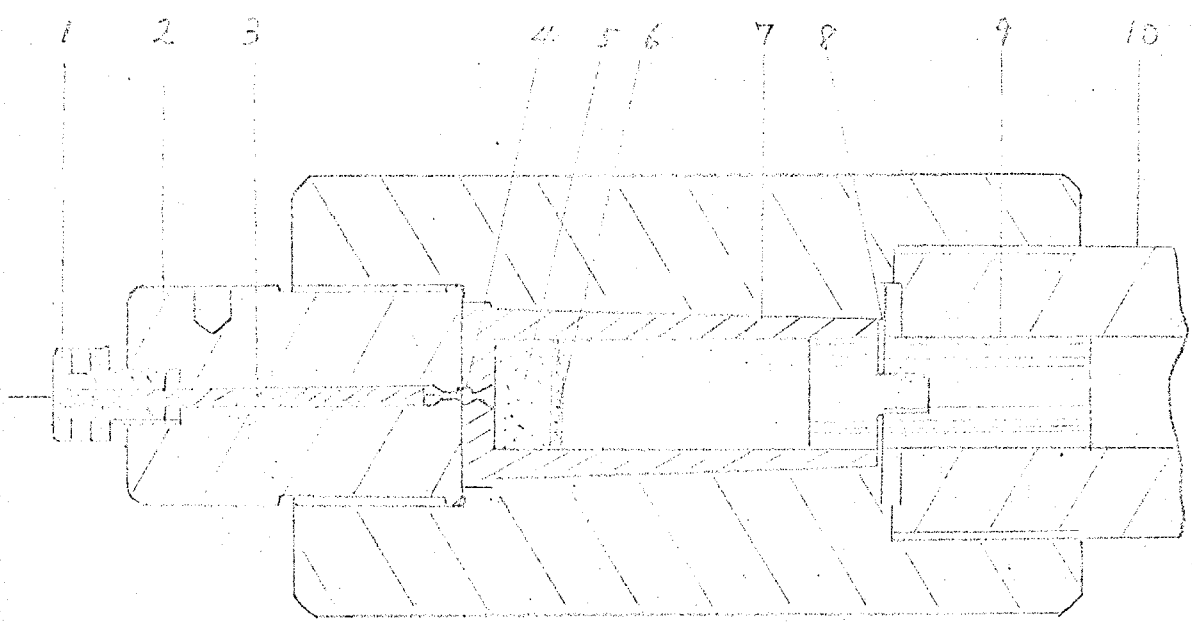
1; 火薬室, 2; 圧縮管, 3; 高圧室, 4; 加速管 5; 膨張室  
6; 試料室, 7; 接続部, 8; 回収室.



Schematic diagram of the two stage light gas gun  
a: before firing b: in firing

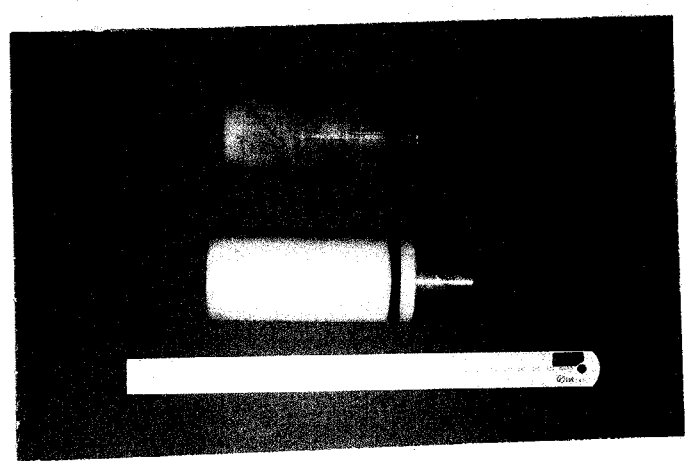
第6.3図 二段式軽ガス衝撃装置原理図

(a) 着火前, (b) 着火後.

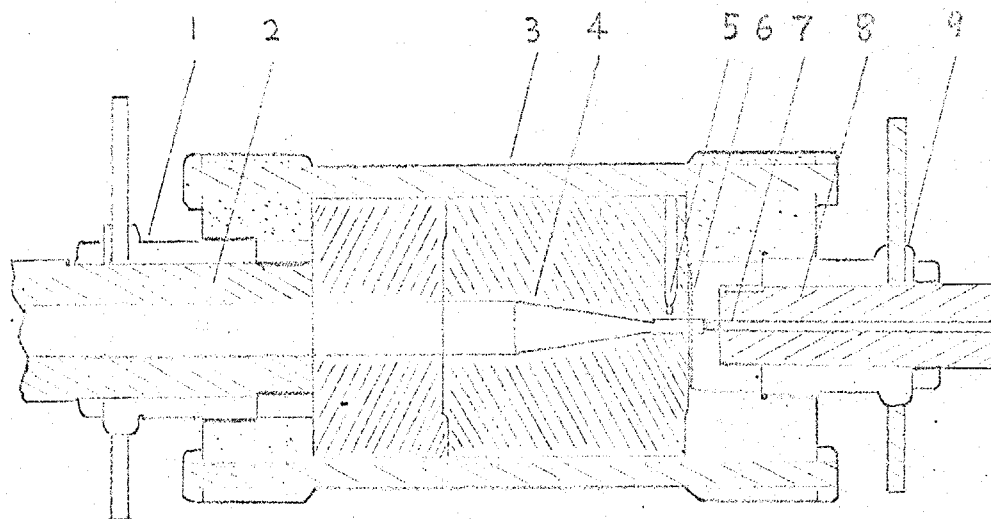


第6.4圖 火藥室断面圖

- 1: 着火ピン固定ネジ, 2: 火薬室蓋, 3: 着火ピン
- 4: 雷管, 5: 発射薬, 6: 紙蓋, 7: 撃針
- 8: ダイヤフラム, 9: ピストン 10: 圧縮管

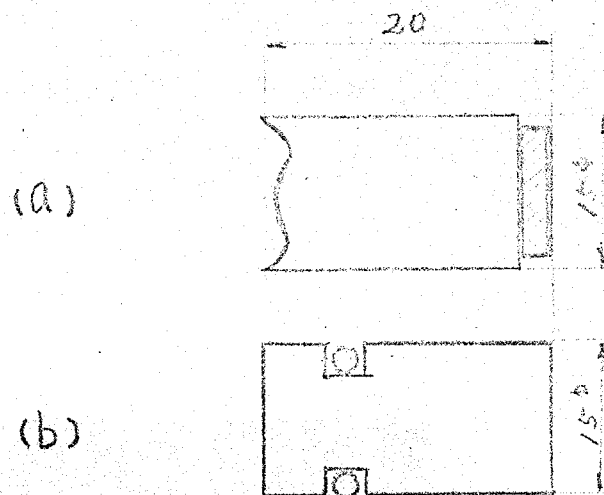


第6.5圖 ピストンの外観  
 上: 使用後, 下: 使用前



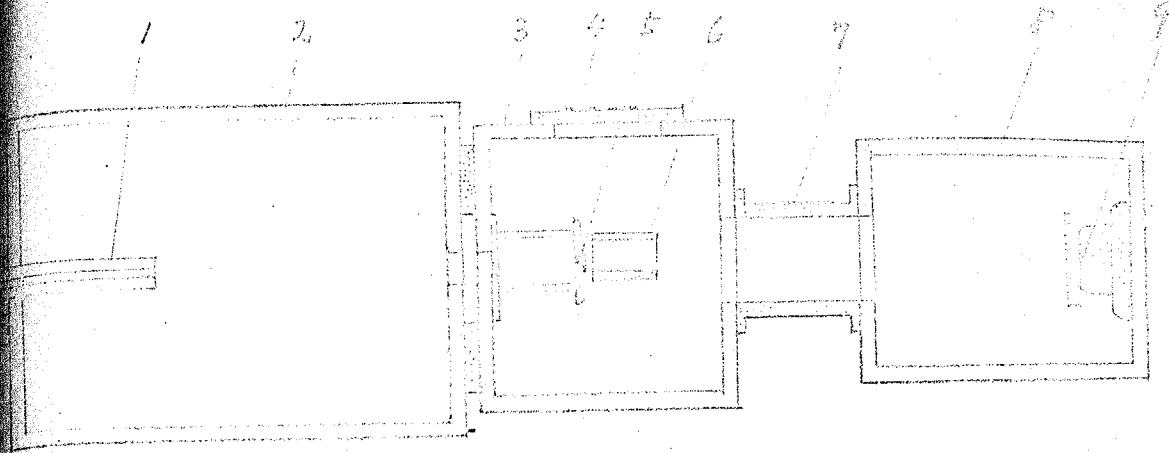
第6.6図 高圧室の断面図

- 1: 圧縮管結合ナット, 2: 圧縮管
- 3: 高圧室締めつけボルト, 4: テーパー部 5: 圧力計
- 6: ガイアフレーム, 7: 砵行体, 8: 発射管
- 9: 発射管結合ナット



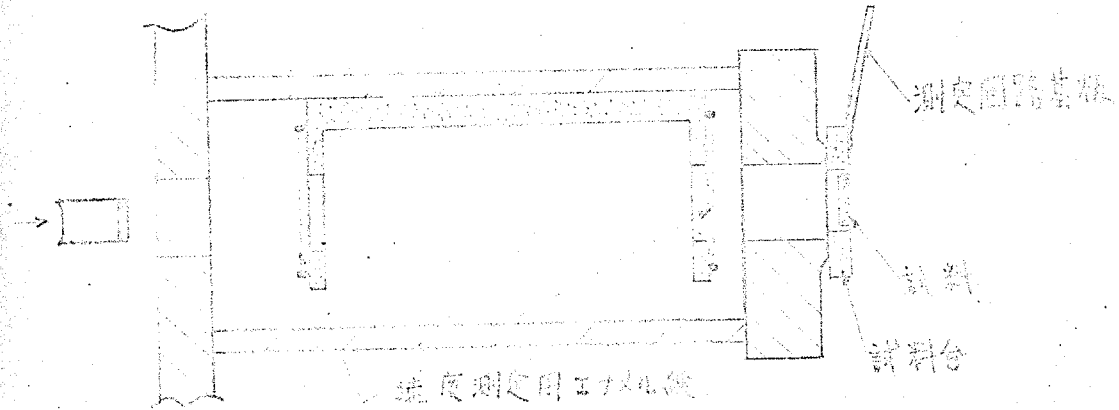
第6.7図 砵行体の断面図

- (a) ポリエチレン + 金属板
- (b) アルミニウム + オリニウム

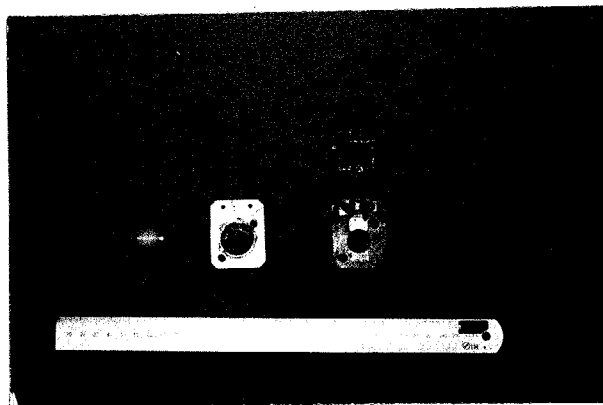


第6.8圖 二段式輕氣衝擊裝置後部斷面圖

- 1: 加速管, 2: 膨脹室, 3: 試料室, 4: 測定衝擊段
- 5: 試料取付部, 6: 防護筒, 7: 接結フランジ, 8: 回收箱
- 9: 衝擊子止め.



第6.9圖 試料取付部断面略圖



第6.10圖 測定部外観

左形は付付、使用後の試料台、測定回路を一つに納め、

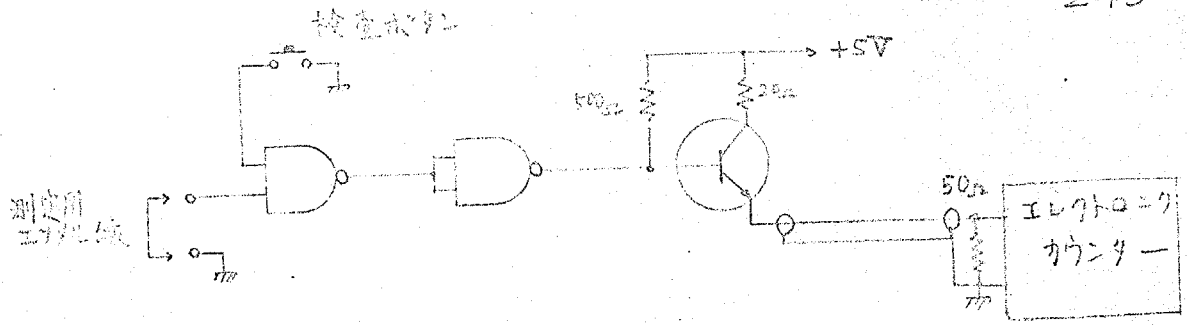


図6.11 圧行体速度測定回路構成

測定用エナメル線が圧行体で切断されると +5Vのパルスが発生する。  
 この回路と独立な同じ回路をもう1個あわせて、そのパルスの時間間隔をカウンターで測定する。

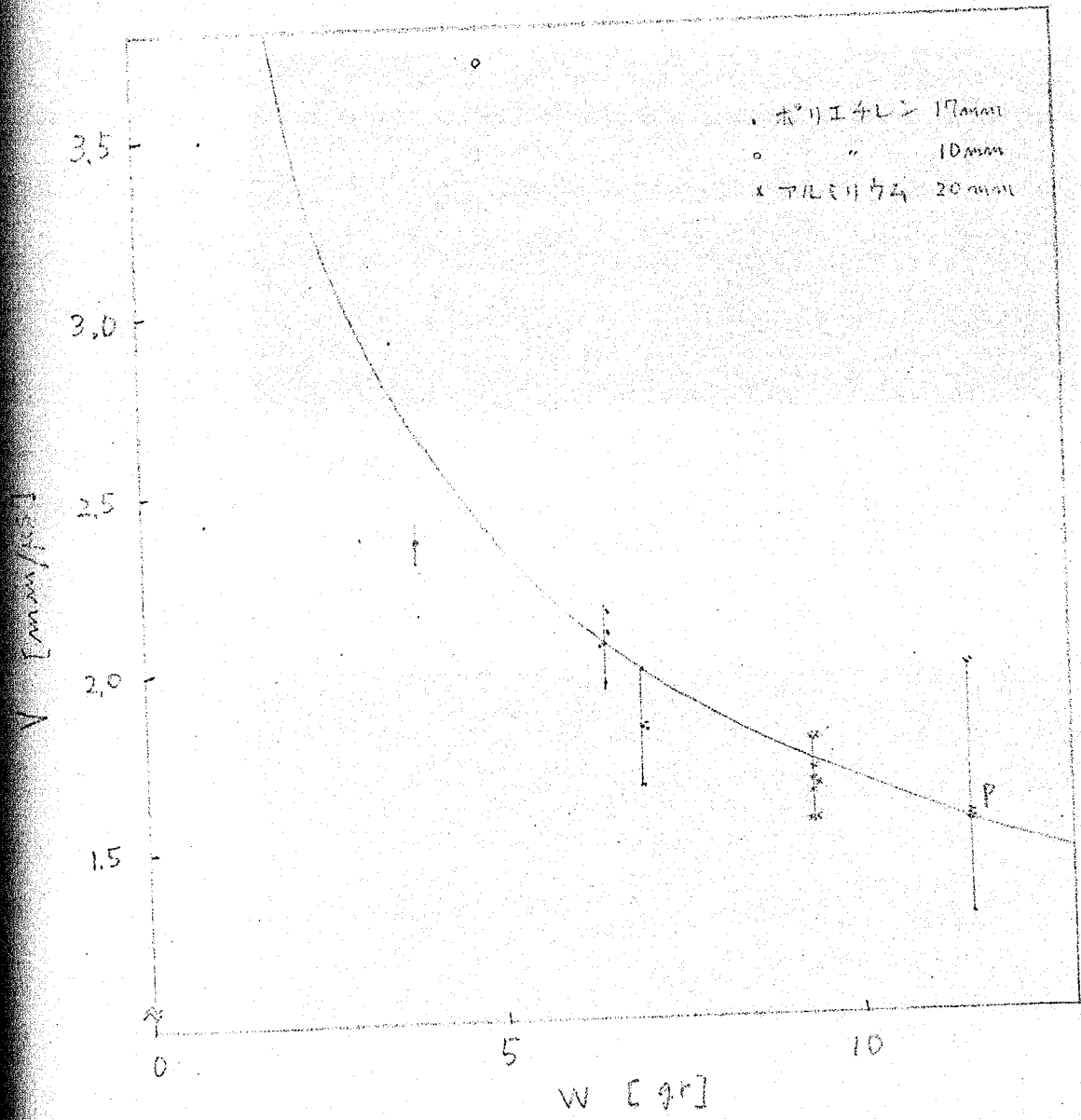
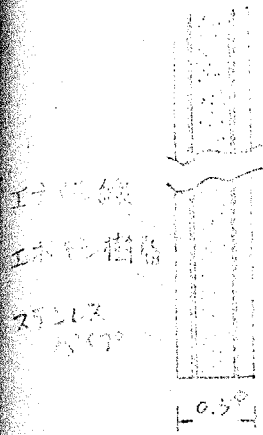
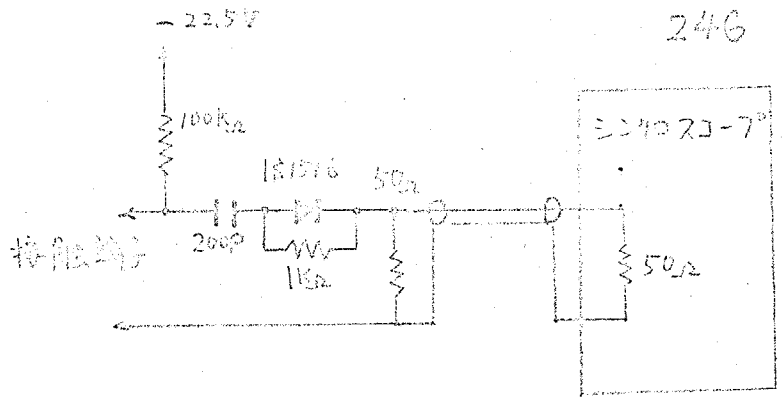


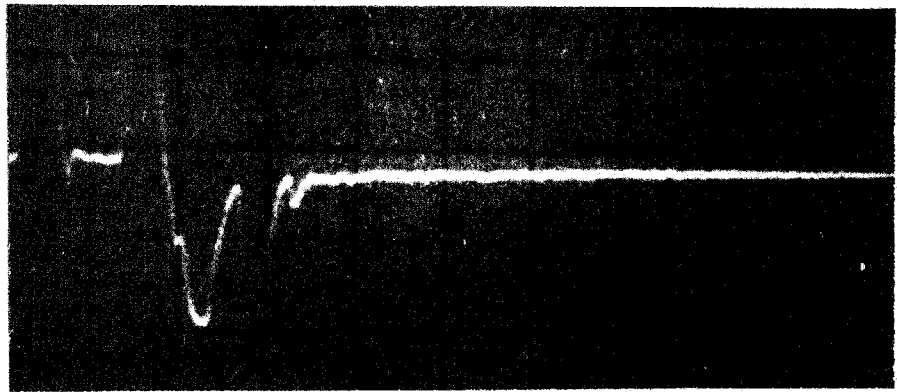
図6.12 圧行体重量と速度の関係：P点の7個の集合



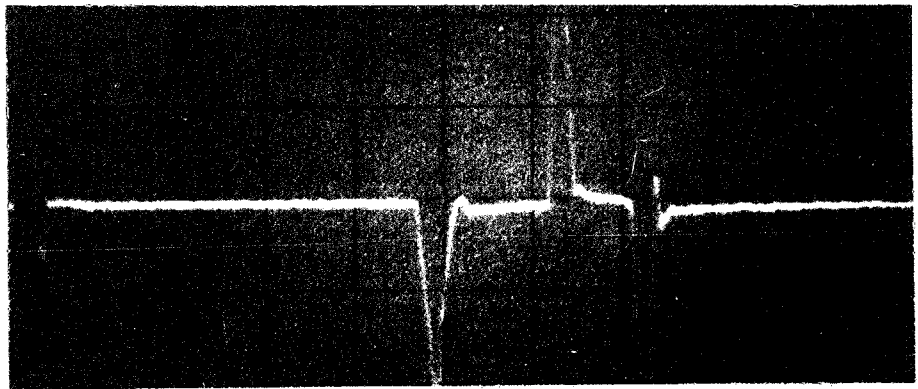
第6.13図 接触端子  
断面図



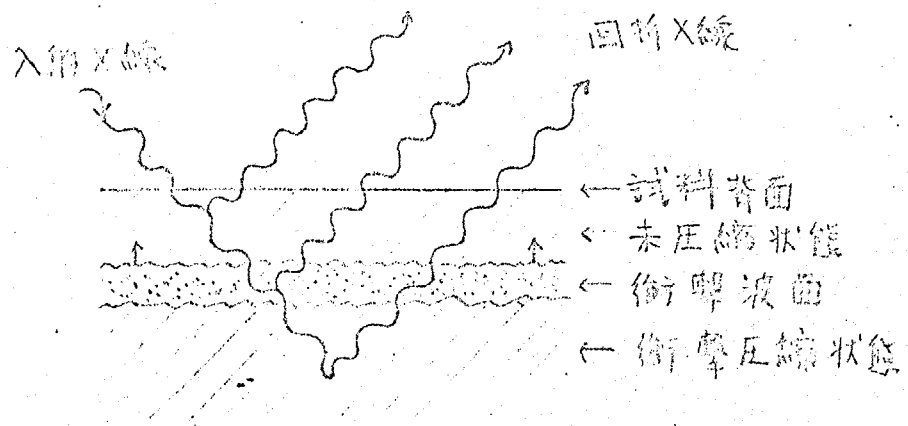
第6.14図 接触端子測定回路構成  
負阻抵抗Aの出力は各接触端子  
に共通である。



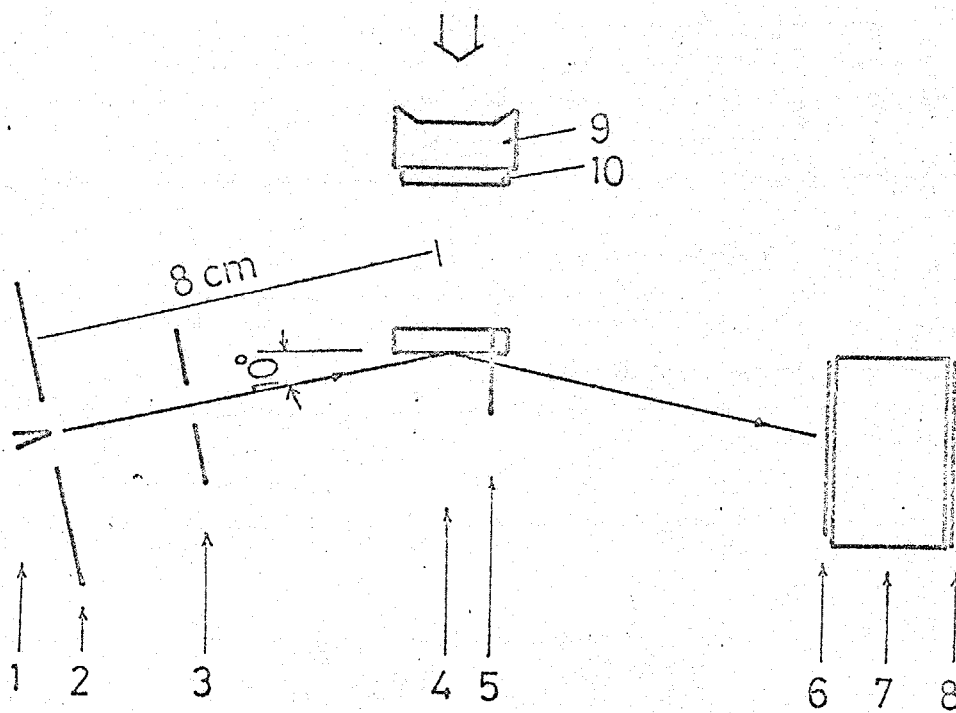
第6.15図 平面性の検討における  
シンクロスコープ記録 (横軸 50ns/div)  
4本の接触端子の信号が重なり平面性は完全である。



第6.16図 2024-Aの衝撃波速度の測定  
(横軸 50ns/div)  
\*1と\*2の信号の時間間隔が試料中の衝撃波  
が通過するに要した時間。

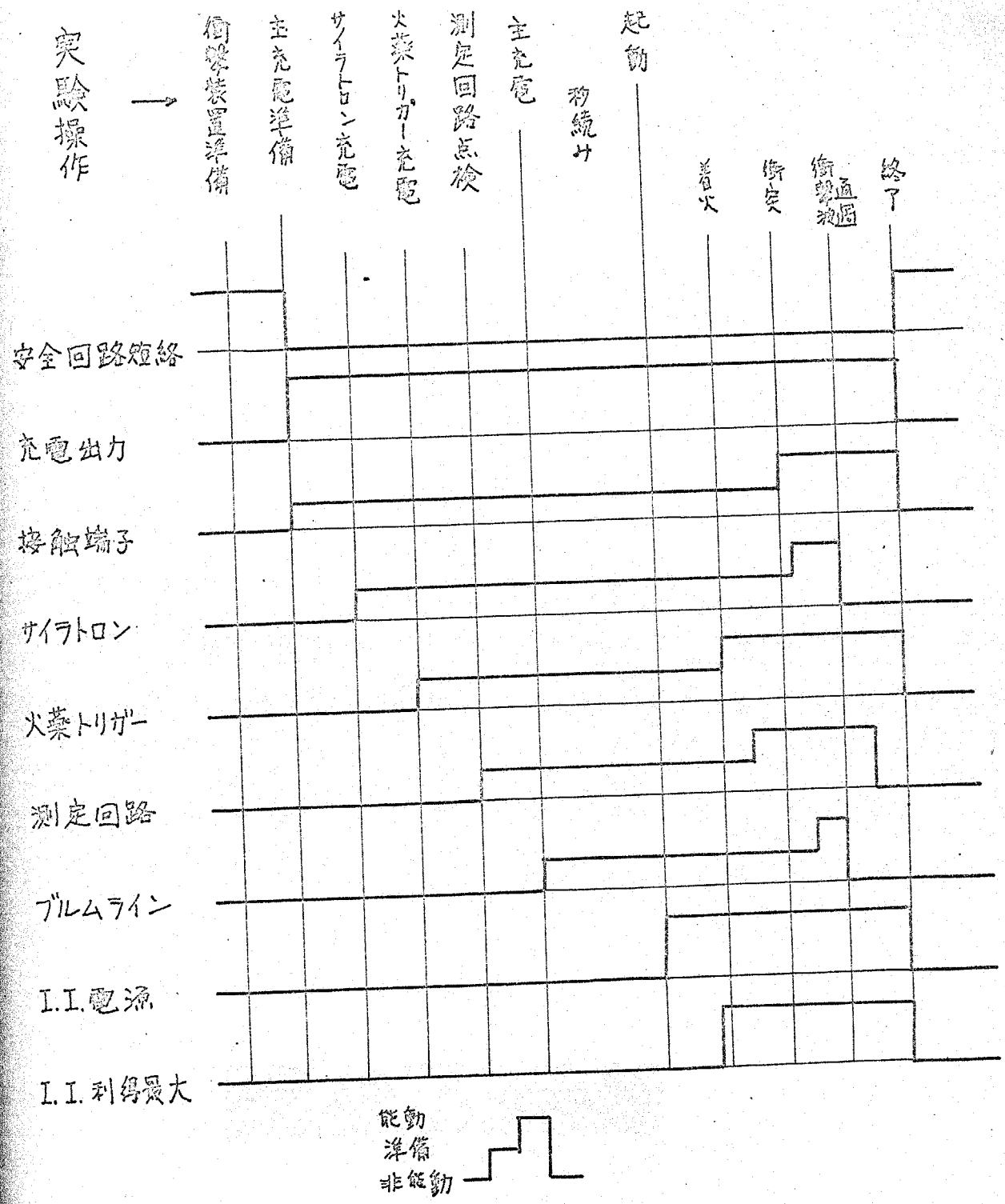


第6.17図 衝撃圧縮下のX線回折の原理図

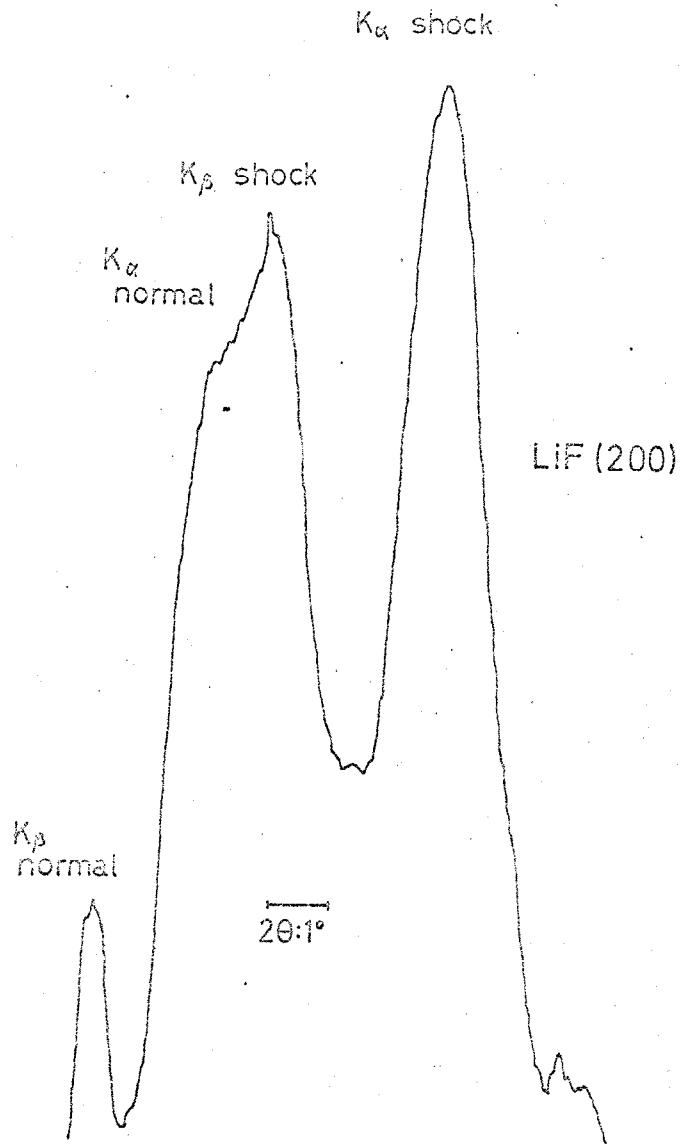


第6.18図 衝撃圧縮下のX線回折実験における各要素の配置

- 1: 対陰極, 2: 陰極, 3: コリメーター, 4: 試料,
- 5: トリガー接触端子, 6: 蛍光板, 7: 像増倍管
- 8: 写真フィルム, 9: 飛行体, 10: 金属板(チンクステン)



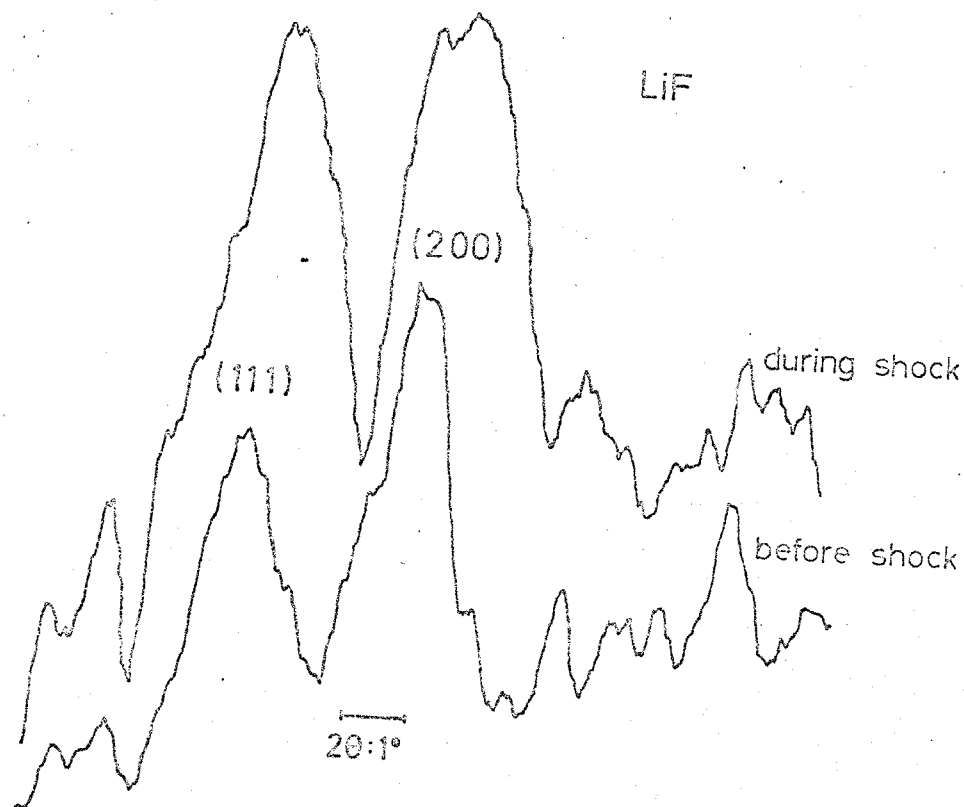
第 6.19 図 衝撃反縮下のフラックス線回路実験における各要素の機能順序



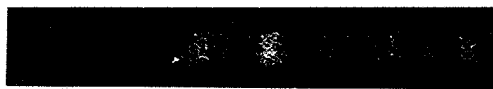
第6.20図

LiF単結晶の衝撃圧縮下の  
 フラッシュX線回折写真とその  
 フォトメーターの走査結果

- 1; (200) $K\beta$  非圧縮,    2; (200) $K\alpha$  非圧縮
  - 3; (200) $K\beta$  圧縮中,    4; (200) $K\alpha$  圧縮中
- モリブデン放射線管を使用, 320 kbarの圧縮中



(a)



(b)



図6.21

多結晶LIFの衝撃圧縮下の  
フラッシュX線回折写真と  
フォトメーターの走査結果  
(a) 実験前; 左から(111)Kα, (200)Kα  
(b) 衝撃圧縮中; 同上  
モリブデン対陰極を使用, 18.5kbarの圧縮

第6.1表 X線侵入深さと有効観測時間の見積り  
( $\mu$ ) ( $\tau$ )

material	anode	$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta$ (mm)	$\tau$ (ns)
LiF	Mo	3.63	1.10	151
	Cu	32.2	0.28	38
NaCl	Mo	17.7	0.16	25
	Cu	21.9	0.03	5
SiO <sub>2</sub>	Mo	9.82	0.25	44
	Cu	91.2	0.06	10
Al	Mo	13.9	0.25	33
	Cu	131	0.06	8
Fe	Mo	303	0.01	3
	Cu	2420	0.00	0.7

## 参考文献

- 1) M.H.Rice R.G.McQueen and J.M.Walsh; "Solid State Physics",  
6 p.1, Acad. Press, Lond., (1958).
- 2) D.E.Munson and L.M.Barker; J. Appl. Phys., 37, 1652 (1966)
- 3) W.J.Murri, D.R.Curran, C.F.Petersen and R.C.Crewdson;  
"Advances in High Pressure Reseasch", 4, p.1, Acad. Press,  
Lond. (1974).
- 4) S.D.Hamann; "Advances in High Pressure Research", 1, p.85,  
Acad. Press, Lond. (1964).
- 5) Q.Johnson, A.C.Mitchell, R.N.Keeler and L.Evans; Phys.  
Rev. Lett., 25, 1097 (1970).
- 6) Q.Johnson, A.C.Mitchell and L.Evans; Nature, 231, 310 (1971).
- 7) Q.Johnson, A.C.Mitchell and L.Evans; Rev. Sci. Instr., 42,  
999 (1971).
- 8) A.C.Mitchell, Q.Johnson and L.Evans; Rev. Sci. Instr., 44,  
597 (1973).
- 9) Q.Johnson and A.C.Mitchell and L.Evans; Appl. Phys. Lett.,  
21, 29 (1972).
- 10) Q.Johnson and A.C.Mitchell; Phys. Rev. Lett., 29, 1369  
(1972).
- 11) Q.Johnson; private communications.
- 12) L.V.Al'tshuler; Soviet Physics-USPEKHI, 8, 52 (1965).
- 13) T.Soma, A.Sawaoka and S.Saito; Bull. Tokyo Institute of  
Technology, 120, 157 (1974).
- 14) 川口伯郎, 船曳勝之, 佐藤俊逸; 東大宇宙航空研究所報告, 2(2)(1971).
- 15) G.Kanimoto, A.Tsukamoto and K.Otsuji; Dep. Aero. Eng. Kyoto  
Univ., Current Papers 34, (1972).
- 16) J.S.Currits; NASA-TN-D-1144, (1962).
- 17) F.Smith; J. Fluid Mech., 17, 113 (1963).

- 18) G.P.T.Wilenius, P.L.Cowan and M.Cloutier; "Symp. Hyper-velocity Techniques, 3rd (1964).
- 19) W.B.Stephenson and D.E.anderson; AECD-TS-61-6, (1961).
- 20) W.B.Stephenson and Knapp; AEDC-TDR-62-32, (1962).
- 21) J.Von Neumann and R.D.Ritchmeyer; J. Appl. Phys., 21, 232 (1932).
- 22) R.G.McQueen, S.P.Marsh, J.N.Taylor, J.N.Fritz and W.J.Carter; "High Velocity Impact Phenomena" edited by R.Kinslow, Acad. Press, New York (1970).
- 23) G.E.Hauver and A.Melani; Bull. Am. Phys. Soc., 15, 1617 (1970).
- 24) 秋本俊一; 私信

## 第7章 LiF の状態方程式

### 7.1 緒言

第2章において述べたように、LiF の状態方程式に対する研究は種々の方面から進められているが、原子論的模型から格子力学的方法によって記述することは失敗している例が多い。本章においては、第4章で行なった超高圧下の超音波測定から得られた結果を用いて現象論的状態方程式、すなわち有限歪理論に基づく状態方程式を決定する。更に、この結果を既往の研究で得られた結果と比較し、考察を加える。また衝撃圧縮による Hugoniot 圧縮曲線に対して、Mie-Grüneisen の状態方程式に基づいて熱的な寄与を分離し、静的な圧縮曲線と比較して考察を加える。最後に以上の結果を総

総合的にみて、静的および動的超高圧力による状態  
方程式の研究手段の最適条件について考察する。

## 7.2 超音波測定による状態方程式

超音波測定の結果から断熱体積弾性率とその圧力依存性が得られたが、これらを利用して現象論的状態方程式が決定できる。Murnaghanの状態方程式および2次のMurnaghan-Birchの状態方程式は等温体積弾性率とその圧力依存性の2つのパラメータで決定できる。Murnaghanの状態方程式およびMurnaghan-Birchの状態方程式を再び示すと

$$P = \frac{K_0}{K_0'} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{K_0'} - 1 \right] \quad (7.1)$$

$$P = \frac{1}{2} K_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - K_0') \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (7.2)$$

である。従って断熱量を熱力学的関係式を用いて等温量に変化する必要がある。等温体積弾性率  $K_T$  と断熱体積弾性率  $K_S$  の関係は

$$K_S / K_T = C_p / C_v = 1 + T V \alpha^2 K_S / C_p = 1 + T \alpha \beta \quad (7.3)$$

である。ここで  $C_p$ ,  $C_v$  はそれぞれ定圧および定積比熱であり、 $\alpha$  は体積熱膨張係数である。また等温体積弾性率の初期の圧力係数  $K_{T0}' = (\partial K_T / \partial P)_{T, P=0}$  は

$$\begin{aligned}
 K'_{T_0} &= K'_{S_0} + T\alpha\beta \left( \frac{K_{T_0}}{K_{S_0}} \right) \left[ 1 - \frac{2}{\alpha K_{T_0}} \left( \frac{\partial K_{T_0}}{\partial T} \right)_P - 2K'_{S_0} \right] \\
 &\quad + \left[ T\alpha\beta \left( \frac{K_{T_0}}{K_{S_0}} \right) \right]^2 \left[ K'_{S_0} - 1 - \frac{1}{\alpha^2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P \right] \quad (7.4) \\
 &= K'_{S_0} + \text{1次の補正項} + \text{2次の補正項}
 \end{aligned}$$

ここで  $(\partial K_{T_0}/\partial T)_P$  は測定が困難な量であるので  $(\partial K_{S_0}/\partial T)_P$  のデータを使うためには、

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{\partial K_{T_0}}{\partial T} \right)_P &= \left( \frac{\partial K_{S_0}}{\partial T} \right)_P (1 + T\alpha\beta) \\
 &\quad - \frac{K_{S_0}}{T} \frac{T\alpha\beta}{[1 + T\alpha\beta]^2} \left\{ 1 + \frac{(\partial \alpha / \partial T)_P}{\alpha / T} \right\} \quad (7.5)
 \end{aligned}$$

の関係を用いる。本章の以下の計算に用いたデータは第7.1表に示した。これらの値を使って、本研究における超音波測定から得られた結果とMillerの結果<sup>4)</sup>について等温量を求めた。第7.2表に計算の結果を示す。

これらの結果から LiF の状態方程式の Murnaghan 形式による表現は

$$P = 138.3 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{4.81} - 1 \right] \quad (7.6)$$

であり、Murnaghan-Birch形式の表現は

$$P = 997.5 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left[ 0.6075 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 0.3925 \right] \quad (7.7)$$

である。これらの式から静的等温圧縮における圧力を体積の関数として第7.3表に示した。固体の体積と圧力の関係は体積の収縮よりも圧力の増加の割合の方が大きいので、状態方程式の比較のためには同じ体積に対する圧力を比べた方が、その違いがよくわかる。第2章で述べたように、Drickamerは彼の超高压装置を用いて300kbar程度までのX線回折実験によってLiFの圧縮値を求めている。彼はMurnaghanの状態方程式によって結果を整理しており、<sup>6)</sup>第2表に参考として示した。Murnaghanの状態方程式(7.1)とMurnaghan-Birchの状態方程式(7.2)を比較すると、常にMurnaghanの状態方程式の方が非圧縮性、すなわち所定の体積までの圧縮に必要な圧力が大きく、その差は圧力と共に増大することがわかる。

### 7.3 衝撃圧縮との比較

第3表には Hauver<sup>7)</sup>による衝撃圧縮の値も同時に示した。彼の実験値は次の式で表わされている。

$$U_s = 5.063 + 1.429 U_p \quad (0.53 \leq U_p < 2.03) \quad [\text{mm}/\mu\text{s}] \quad (7.8)$$

$$U_s = 4.601 + 1.533 U_p \quad (2.29 \leq U_p < 3.75) \quad [\text{mm}/\mu\text{s}] \quad (7.9)$$

(7.9)は420kbar付近での相転移以後の相における圧縮であるので、ここでは(7.8)式の適用できる範囲を考える。(2.25), (2.26)と(7.8)式の関係を使って、Hugoniot圧縮曲線は、

$$P_H - P_0 = \rho_0 c_0^2 \frac{(1 - v/v_0)}{[1 - \lambda(1 - v/v_0)]^2} \quad (7.10)$$

で表現できる。ここで  $P_H$  は Hugoniot 圧力,  $\rho_0$  は常温常圧の密度,  $c_0$ ,  $\lambda$  は (7.8) 式の  $U_s$  と  $U_p$  の直線関係における切片と傾きである。 $P_0$  は 1 bar であるので無視できる。第3表は (7.10) 式によって求めた値である。静的実験と比較するとその圧力における差はかなり小さいことがわかる。Hugoniot 圧縮曲線

は断熱的圧縮で更に不可逆的エントロピーの増大を伴うために温度上昇を含んだ値である。Drickamerの値は衝撃圧縮の値よりも常に小さいが、Millerの値は常に高い圧力値を示している。本研究によって得た値は低圧部分では衝撃圧力値よりも小さく、高い圧力領域では衝撃圧力値よりも大きい値を示している。これらのことは衝撃圧縮に伴う温度の上昇、そしてそれによる熱圧力の効果が小さいことを意味している。本研究の結果とHauverの衝撃圧縮の結果を第7.1図に示す。

Hugoniot 圧縮曲線から等温曲線を求めるには多くの仮定と複雑な計算の試行錯誤を必要とする。上記のことから予測されるように、Hugoniot 曲線の熱的寄与は400 kbar 程度では小さいのでHugoniot 圧縮曲線だけから等温圧縮曲線を求めても、計算に必要な仮定に強く影響を受けると思われる。そこで、本研究で得られた等温圧縮曲線と対比しながら衝撃圧縮における熱的寄与の考察を行なう。

第2章において述べたように、高温高压の状態はMie-Grüneisenの状態方程式を利用するのが便

利である。<sup>8.10)</sup> Hugoniot エネルギーと熱圧力は Debye の比熱の理論を使って次の式で表わされると仮定する。<sup>9)</sup>

$$E_H - E_0 = (E_C - E_{C0}) + (E_T - E_{T0}) \\ = - \int_{V_0}^V P_C(v) dv + \left[ \frac{3RT}{M} D\left(\frac{\theta(v)}{T}\right) \right] \Big|_{V_0, T_0}^{V, T} \quad (7.11)$$

$$P_H - P_0 = P_C + P_T \\ = P_C + \frac{v(v)}{V} \frac{3RT}{M} D\left(\frac{\theta(v)}{T}\right) \quad (7.12)$$

ここで添字 H, C, T はそれぞれ Hugoniot 量, 力学的量, 熱的量を示している。また添字 0 は常温常圧の状態を示している。 $D\left(\frac{\theta(v)}{T}\right)$  は Debye 関数で

$$D(x_0) = \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (7.13)$$

である。ここで Grüneisen  $\gamma$  および Debye 温度  $\theta$  は体積のみの関数で、温度には依存しないと仮定する。

Grüneisen  $\gamma$  と Debye  $\theta$  の関係は<sup>10)</sup>

$$\gamma = - \frac{\ln \theta}{\ln V} \quad (7.14)$$

を採用する。 $\gamma$ の値とその体積依存性は熱圧力を見積る上で極めて大きな影響を与える。 $\gamma$ の圧力依存性については多くの議論がある。Hugoniot 曲線の解析によく用いられる理論は Slater,<sup>12)</sup> Dugdale-MacDonald,<sup>13)</sup> 自由体積理論<sup>14)</sup>によるものである。それぞれいくつかの仮定に基づいている。例えば Slater ではポアソン比の圧力効果を無視し、Dugdale-MacDonald では固体中の縦波だけの存在を仮定している。これらの理論の適用性を比較した研究は多いが、<sup>15,16)</sup> (1) ずれも確定的ではない。また、これらの理論は弾性定数の理論に基づいているので低温での適用性は良いと思われるが、そのまま高温まで拡張するのは危険が大きいと思われる。<sup>17)</sup> もし $\gamma$ の体積依存性パラメータを次の式で定義すると、

$$\gamma = \left( \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln V} \right)_T \quad (7.15)$$

$\gamma$ の値は体積弾性率の温度依存性と関係され、熱力学的測定量と次の関係がある。<sup>18)</sup>

$$\gamma = 1 + (1 + T\alpha\tau)\epsilon_s - K'_s + \tau + T \left( \frac{\partial \ln \tau}{\partial T} \right)_V \quad (7.16)$$

$\delta_s$ は Anderson-Grüneisen 定数と呼ばれ、次の式で定義される。

$$\delta_s = -\frac{1}{\alpha} \left( \frac{\partial \ln K_s}{\partial T} \right)_P \quad (7.17)$$

(7.14)式において、最後の項を無視すると第7.1表に示された値を使って  $\delta$  の計算によって求めることができる。第7.1表の値を使って (7.14), (7.15)式によって求めた  $\delta$  の値は 0.578 である。従来から衝撃圧縮曲線の解析に経験的に使われてきた値は  $\delta = 1$  で  $\delta/V = \delta_0/V_0$  とするものである。<sup>14)</sup> Anderson によれば、この見積りは比較的 low pressure 領域 ( $P/K_0 < 0.2$ ) では適当であるが、より high pressure 領域 ( $0.2 < P/K_0 < 1$ ) では 0.5 以下とすべきであると主張している。<sup>15)</sup> 熱力学的測定値を用いた  $\delta$  の値はその中間的な値を取っている。

$\delta$  を定数とすれば、(7.13)式より

$$\delta = \delta_0 \left( \frac{V}{V_0} \right)^\delta \quad (7.18)$$

を得る。また (7.16) と (7.12) より

$$\theta = \theta_0 \exp \left\{ \frac{\delta_0}{\theta} \left[ 1 - \left( \frac{V}{V_0} \right)^\delta \right] \right\} \quad (7.19)$$

を得る。以上の関係式を使うことにより、衝撃圧縮のデータから等温圧縮曲線と衝撃圧縮時における温度を繰返し法で計算できるが、ここでは超音波測定から得られた状態方程式を(7.9), (7.10)式に直接適用し、熱的な寄与を分離することを試みた。

$k_0, k_0'$  は定数なので、 $-\int P dV$  は直接計算することができる。計算はMurnaghanの状態方程式で表現された本研究の結果とDrickamerの結果について行なった。Murnaghan-Birchの状態方程式の積分を実行し数値計算をすると、同程度の値の4つの項の和と差になり、誤差が大きくなったので省略した。Debye関数はGirifalcoの本の巻末の表から求めた。<sup>20)</sup> これらの結果を第7.4表に示した。 $\Delta P_T$  は熱的エネルギーから求めた熱圧力であり、 $P_H - P_C$  は圧縮曲線上の差である。本研究で決定したMurnaghan形式の状態方程式では $\Delta P_T$  の値と $P_H - P_C$  の値は $V/V_0$  が0.85以上ではひどく一致していない。これに対してDrickamerの値は低圧力部分の一致は悪いが高圧力域では少し良い。第7.3表からわかるように、

本研究で決定したMurnaghan形式の各体積における圧力とDrickamerのそれは大きな差を示しているが、それぞれの式による熱的エネルギーの寄与は差が小さい。従って熱圧力の大体の値はそれぞれの平均値程度とみてよい。衝撃圧縮によって投入されるエネルギーはP-V曲線上の三角形の面積で表わされ、等温圧縮の曲線の面積を差引いた部分が熱的エネルギーである。すなわち、等温圧縮曲線の曲率の微少な違いは熱エネルギーの差としてはあまり影響しない。従って格子の熱エネルギーから熱圧力への変換はGrüneisen  $\gamma$  の体積依存性の効果を強く受けるが、それでもその寄与は多くても10~20%程度であると思われる。第7.3表の最後の欄に示した  $P_H - P_{M-B}$  の値は、本研究で決定したMurnaghan-Birch形式の状態方程式による圧力とHugoniot圧力との差である。この値は熱圧力の値によく一致していることがわかる。

## 7.4 考察

Miller による値を Murnaghan の式及び Murnaghan-Birch の式に適用すると衝撃波の値と一致あるいはより高い圧力値を与えてしまう。本研究で得た値はその意味では正しい状態方程式を決定できたと言える。

Murnaghan の状態方程式 (7.1) を  $P$  について Taylor 展開すると次のように表わせる<sup>21)</sup>

$$\begin{aligned} \frac{V}{V_0} = & 1 - \frac{P}{K_0} + \frac{1}{2}(1+K_0')\left(\frac{P}{K_0}\right)^2 - \frac{1}{6}[1+3K_0'+2(K_0')^2-K_0K_0'']\left(\frac{P}{K_0}\right)^3 \\ & + \frac{1}{24}[1+6K_0'+11(K_0')^2+6(K_0')^3-4K_0K_0'' \\ & - 6K_0K_0'K_0''+K_0^2K_0''']\left(\frac{P}{K_0}\right)^4 + \dots \quad (7.20) \end{aligned}$$

ここで  $K_0'$ ,  $K_0K_0''$ ,  $K_0^2K_0'''$  などの量が同程度の大きさであるとするれば,  $P/K_0$  が 0.1 以下では (7.20) 式は急速に収束して全く正しい状態方程式を与えることができる。本研究では  $P/K_0$  を  $2/3$  程度まで適用した。しかしながら, 第 7.3 表からもわかるように, 高圧領域では衝撃圧縮による圧力を越えてしまう。このことは明らかに高次の寄与を無視しているこ

とによる。従って LiF の状態方程式に Murnaghan 形式を適用できる領域は  $V/V_0$  が少なくとも 0.8 以下、精度良く適用するには  $V/V_0 < 0.85$  とすべきである。

これに対して Murnaghan-Birch 形式の状態方程式は、衝撃圧縮の解析値とよく一致しているが、 $V/V_0$  が 0.80 を越えた領域では Drickamer の値よりも小さな圧力値を示す。前にも述べたように Drickamer 超高压装置は静水圧性が悪く、そのような装置から得られる体積の値は静水圧の場合よりも小さく観測される。Drickamer の圧縮の値は 250 kbar 以上の測定を行なっているので、Murnaghan 形式の状態式でも信頼できるとすれば、Murnaghan-Birch 形式の状態方程式は  $V/V_0$  が 0.80 以上では低い圧力値を与える傾向があることになる。

従って、有限歪理論による Murnaghan 形式あるいは Murnaghan-Birch 形式の状態方程式は  $V/V_0$  が 0.80 以下の領域に対しては 1% 以下の誤差内で LiF の状態方程式として採用できる。そして、それらの状態方程式に対しては、本研究で示したような高い圧力領域での超音波測定によってパラメータ

を決定することが必要である。より高い圧力領域の完全な状態方程式の決定は $k_0'$ のようなもつと高次の係数を測定する必要がある。本研究で得られた超音波測定技術は30 kbar程度までの領域であるので、体積弾性率のLiFより小さな物質に対してはそのような量の測定が可能であると思われる。また圧力測定の精度を高めることでLiFについても $k_0'$ の値が求められる可能性は大きいと思われる。

LiFの静的圧縮値と衝撃圧縮値を比較した場合に、Debyeの理論による格子の熱圧力が低圧領域では低く計算され、高圧領域では高く計算された。このことはDebye温度の体積依存性、及びGrüneisen定数の体積依存性、本研究では無視したこれらのパラメーターの温度依存性などの再検討は必要なことである。しかしながら、非静水圧的效果を受けて圧縮性が強く現われていると思われるDrickamerの値に対して、熱圧力効果が小さくしか現れないことは非常に興味深いことである。この現象に対しては2通りの解釈が成り立つ。

(1) 投入された熱エネルギーが格子振動として蓄

えられず、何らかのエネルギーの散逸効果が存在する。

(2) 衝撃圧力による圧縮は固体を静的圧縮よりももっと圧縮性の物質として圧縮する。

(1) の現象に対しては、投入されたエネルギーがフォトンとして放出されることが考えられる。また、第8章で述べるように、固体内の電気分極、格子欠陥の増大によるイオンの運動などとしてエネルギーが蓄えられることも充分考えられることである。(2) に対しては、第6章で行なったフラッシュX線回折の結果からも充分考えられることである。すなわち単結晶のX線回折からは圧縮方向に対して大きな収縮が観測された。また多結晶体のX線回折からは、(200)面と(111)面の収縮の割合が異なることが示された。これらのことから衝撃圧縮が静水圧縮とはひどく様子が異なるものであることが推測される。また第4章で述べたように、高次の弾性定数が測定法、特に一軸圧縮と静水圧縮とで差が見られることも、この現象の一つの裏づけと考えられる。これらの異常性はLiFに固有の現

象というよりも、一般的現象と予想される。従って衝撃圧縮によって固体の状態方程式の精密な研究を行なう際には、このような現象に対する注意を忘れてはならない。そのためには高い精度を有する静的圧縮下の研究と常に対比することが必要である。そして動的圧縮下の固体の状態を記述するためには、力学的エネルギー及び熱的エネルギーだけでなく、分極あるいはイオンの巨視的運動エネルギーなども含めた状態方程式が必要であると思われる。

## 7.5 本章のまとめ

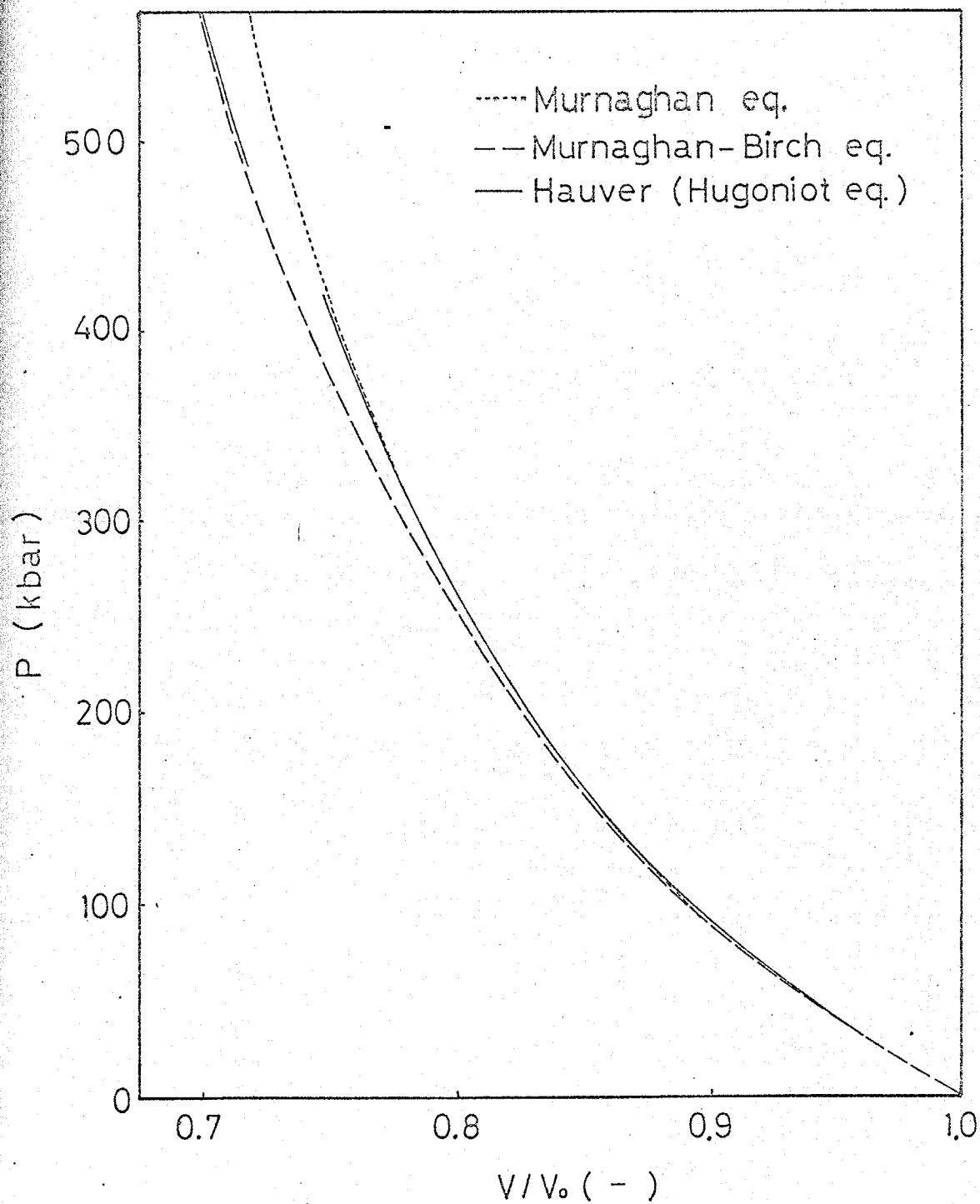
第1節は緒言であり，本章においてLiFの現象論的状態方程式を決定し，衝撃圧縮との比較を行なうことについて述べた。

第2節では，本研究の第4章で得られたLiFの超音波測定の結果から，Murnaghan形式とMurnaghan-Birch形式の状態方程式を決定し，既往のデータと比較検討した。

第3節では，第2節の結果を用いて衝撃圧縮における熱的な寄与のDebyeの比熱理論を用いた見積りの方法を示し，計算を行なった。

第4節では，LiFのMurnaghan形式及びMurnaghan-Birch形式の状態方程式について，超音波による弾性定数の測定，Drickamerによる静的圧縮下のX線回折研究，衝撃圧縮曲線の結果を総合的に考察し，その適用限界を1%以下の誤差では $v/v_0 = 0.80$ と決定した。更に衝撃圧縮における熱圧力の見積りを行ない，衝撃圧縮に伴う異常性がわかった。このことから，固体の状態方程式の研究には静的

圧縮下の研究と動的圧縮下の研究が常に対比されなければならぬことがわかった。そして衝撃圧縮による状態方程式の研究には、分極やイオンの巨視的運動、エネルギー散逸の機構などを含めた状態方程式を考えなければならぬことがわかった。



第7.1図 本研究で得られた等温圧縮曲線と  
衝撃圧縮曲線の比較

第7.1表 計算に使用した物性値

密度	$\rho_0$	2.639	[g·cm <sup>-3</sup> ]
格子定数	$a_0$	$4.027 \times 10^{-8}$	[cm]
熱膨張率	$\alpha$	$9.78 \times 10^{-5}$	[deg <sup>-1</sup> ]
Grimmisen 定数	$\gamma_0$	1.60	[ - ]
膨張率の温度依存性	$(\frac{\partial \alpha}{\partial T})_P$	$52.44 \times 10^{-8}$	[deg <sup>-2</sup> ]
体積弾性率の温度依存性	$(\frac{\partial K_0}{\partial T})_P$	-0.203	[kbar·deg <sup>-1</sup> ]
Debye 温度	$\theta_0$	769	[K]
分子量	M	25.94	[g·mole <sup>-1</sup> ]
気体定数	R	8.31	[erg·mole <sup>-1</sup> ·deg <sup>-1</sup> ]

第7.2表 等温体積弾性率とその圧力係数の計算結果

	本研究	Miller <sup>4)</sup>	Drickamer <sup>5)</sup>
$K_{SC} = -V(\frac{\partial P}{\partial V})_S$	695 kbar	696.4 kbar	-
$K'_{SC} = (\frac{\partial K_S}{\partial P})_{T,P=0}$	4.81	5.14	-
$K_{T0} = -V(\frac{\partial P}{\partial V})_T$	665 kbar	665.7 kbar	650 kbar
$K'_{T0} = (\frac{\partial K_T}{\partial P})_{T,P=0}$	4.81	5.24	4.7

第7.3表 LIFの圧縮における体積と圧力の関係

V/V <sub>0</sub>	THIS WORK		MILLER ET AL.		DRICKAMER	HAUVER
	M	M-B	M	M-B		
0.95	38.7 kb	38.6 kb	39.2 kb	39.1 kb	37.7 kb	39.2 kb
0.90	91.2	90.3	93.6	92.5	88.6	92.0
0.85	163.9	160.0	170.7	165.7	158.6	164.3
0.80	266.1	254.7	282.0	267.0	256.4	265.0
0.75	414.4	384.4	446.6	408.0	396.3	409.1
0.70	630.4	564.3	696.4	607.0	601.1	-
0.65	959.7	817.9	1087.3	851.1	909.1	-

M ; MURNAGHAN EQUATION

M-B ; MURNAGHAN-BIRCH EQUATION

H ; HUGONIOT EQUATION

第7.4表 衝撃圧縮における熱的寄与に對する計算結果

V/V <sub>0</sub> [ - ]	THIS WORK (M)			DRICKAMER (M)			THIS WORK (M-B) PH-PC [kbar]
	EH-EC [10 erg] [ K ]	T [kbar]	PT [kbar]	EH-EC [10 erg] [ K ]	T [kbar]	PT [kbar]	
0.95	0.023	293	0.1	0.032	295	0.1	0.6
0.90	0.192	320	0.9	0.233	325	1.0	1.7
0.85	0.740	402	3.4	0.855	416	3.9	4.2
0.80	2.102	588	9.8	2.355	617	10.9	10.4
0.75	5.092	950	24.3	5.593	1007	26.7	24.7

EH-EC; Hugoniot エネルギー から力学的圧縮のエネルギーを引いたもの

T ; 衝撃圧縮中の温度

$\Delta P_2$  ; 熱エネルギーから計算された熱圧力

$P_H - P_0$  ; 衝撃圧力と等温圧縮の圧力の差

## 参考文献

- 1) W.H.Overton, Jr.; J. Chem. Phys., 37, 116 (1962).
- 2) D.H.Chung; J. Appl. Phys., 38, 5104 (1967).
- 3) O.L.Anderson; J. Phys. Chem. Solids, 27, 547 (1966).
- 4) R.A.Miller and C.S.Smith; J. Phys. Chem. Solids, 25, 1279 (1964).
- 5) G.Leibfried and W.Ludwig; in "Solid State Physics" 12, p275, Acad. Press, Lond. (1961).
- 6) H.G.Drickamer, R.W.Lynch, R.L.Clendenen and E.A.Perez-Alburne; "Solid State Physics", 19, Acad. Press, NY (1966).
- 7) G.E.Hauver and A.Melani; Bull. Am. Phys. Soc., 15, 1617 (1970).
- 8) H.Takeuchi and H.Kanamori; J. Geophys. Res., 71, 3985 (1966).
- 9) J.N.Shapiro and L.Knopoff; J. Geophys. Res., 74, 1435 (1969).
- 10) V.L.Altshuler, M.N.Pavlovskii, L.V.Kuleshova and G.V.Simakov; Soviet Physics-Solid State, 5, 203 (1963).
- 11) L.Knopoff; in "High Pressure Physics and Chemistry" 1, edited by R.S.Bradley, p227, Acad. Press, New York (1963).
- 12) S.C.Slater; Phys. Rev., 89, 744 (1940).
- 13) J.S.Dugdale and D.K.C.Macdonald; Phys. Rev., 89, 832 (1953).
- 14) L.V.Al'tshuler; Soviet Physics USPEKHI, 8, 52 (1965).
- 15) O.L.Anderson; J. Geophys. Res., 73, 5187 (1968).
- 16) L.Knopoff and J.N.Shapiro; J. Geophys. Res., 74, 1439 (1968).
- 17) R.Ruppin and R.W.Roberts; Phys. Rev., B3, 1405 (1971).
- 18) R.W.Roberts and R.Ruppin; Phys. Rev., B4, 2041 (1971).
- 19) R.G.McQueen, S.P.Marsh, J.N.Taylor, J.N.Fritz and W.J.Carter; "High-Velocity Impact Phenomena" edited by R.Kinslow, Acad. Press NY (1970).

- 20) L.A. Gilifalco; "Statistical Physics of Materials", John-Wiley & Sons, New York (1973).
- 21) D.C. Wallace; "Thermodynamics of Crystals", John Wiley & Sons, New York (1972).

## 第8章 衝撃圧縮に伴う

## 2, 3の問題

## 8.1 緒言

衝撃圧縮は、数%の誤差では静的圧縮からの状態方程式とよく合う結果をもたらした。しかしながら、その衝撃波前面の大きな剪断力の存在は否定できないはずである。また衝撃波通過後の希薄波の効果はよくわかっていない。通常の固体衝撃波に関係する研究では、等エントロピー断熱線に沿って圧力が緩和されるとされている。これは流体力学の仮定であるが、実験と理論の間にはかなりの差が見られている。<sup>1-3)</sup>

衝撃波の圧力立上り部の後、すなわち一様な圧縮状態の部分でも、第6章に述べたように微視的

な観測ではかなりの異常性が検出できた。衝撃圧縮に伴う異常性はいくつかの物性測定においてしばしば見られる。例えばハロゲン化アルカリ金属を衝撃圧縮した場合には大きな電気分極が観測される。<sup>47)</sup> また金属では圧力に比例した異常熱起電力の発生<sup>48)</sup>、うず電流の発生<sup>49)</sup>など異常現象は数多く発見されている。このような現象は静的圧縮においては見られないものである。すなわち、原子あるいはイオンが高速で流動を起すことによって生ずる現象と考えられる。

本章においては、このような衝撃圧縮に伴う異常現象に関していくつかの実験を行なったが、その実験方法と結果について述べ考察を加える。第2節では結晶構造に異方性のある $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電気抵抗の衝撃圧縮下の測定、第3節ではLiF単結晶の衝撃圧縮後回収した試料についてのX線的研究について述べる。

## 8.2. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の衝撃圧縮下の電気抵抗

### 8.2.1 はじめに

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は六方晶系に属し、酸素イオンが六方最密充填された格子の八面体の隙間の $\frac{2}{3}$ をイオンが占める構造を持っている。従って衝撃波の伝播方向がC軸に垂直な方向と平行な方向でその物性に違いが生ずる可能性がある。

また $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の衝撃圧縮曲線は1Mbar以上ではLos Alamos 科学研究所において求められており、<sup>10</sup>1Mbar以下では東北大学の庄野らによって得られている。<sup>11</sup>しかしながら、その2つの曲線は連続的に結びつけることができそうになり。すなわち1Mbar前後の圧力で何らかの相転移が生じている可能性があるが、その解釈に確定的なものは未だない。第8.1図に両者のデータを示す。

このような2つの見地から、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電気抵抗の衝撃圧縮下の測定を試みた。本節では爆薬を用いた平面衝撃波の発生と、その下での電気抵抗

の測定技術の詳細について述べ、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  単結晶の圧縮軸方向依存性について述べる。

### 8.2.2 実験方法

爆薬による平面衝撃波の発生には爆薬レンズを用いる方法とマウストラップ法と呼ばれる方法がある。マウストラップ法は厳密な平面波の発生には十分な注意を要するが、広い平面の衝撃波の発生には爆薬量が少なく済む利点があり、工業的には利用しやすい方法である。

本実験ではマウストラップ法を用いた。第8.2図にその例を示す。原理は点の起爆から→線→面と順次起爆する方法である。雷管による点の起爆によって、アルミニウム板に裏打ちされたシート爆薬に一次元爆轟波が伝播する。その爆轟波によってアルミニウム板は飛行を始めるが、爆轟波速

度に合わせた角度（ここでは $12^\circ$ を用いている）を持たせることでアルミニウムは一本の線として飛行する。そのアルミニウム板の衝突によって、広い平面を持つ下シト爆薬を線で起爆する。あとは同様な過程を経て面状に飛行するアルミニウム板の衝突によって主爆薬を起爆する。ここで用いた爆薬は爆速 $9.1 \text{ km/sec}$ の高性能のもの（日本油脂製 NYP-21）である。この爆薬によって $3.2 \text{ mm}$ 厚さの鉄板又は $1.5 \text{ mm}$ 厚さの銅板を加速し、試料物体との平面衝突によって平面衝撃波の発生を行なうことができる。

第8.3図に試料構成及び測定回路構成の略図を示す。試料は厚さ $1.5 \text{ mm}$ の銅板上にエポキシ樹脂で固定されている。その銅板と試料背面の銅製の電極の間に、コンデンサー（ $2 \mu\text{F}$ ）に蓄えられた $90 \text{ V}$ の電圧がかかっている。試料に導電性が生じると、その電流に比例した電圧が $50 \Omega$ の負荷抵抗に発生し、同軸ケーブルで運ばれてデジタル波形記録計に記録される。試料は天然のヘマタイト単結晶を $5 \text{ mm}$ 角、厚さ $1.5 \text{ mm}$ に切断したものを用い

た。結晶軸はC軸に平行な方向とそれに垂直な方向の2種類を用いた。ラウエ写真によって結晶軸の偏差は $1^\circ$ 以下であることを確認した。衝撃波による空気のイオン化による誤差を防ぐために、試料部分はイオン化しにくいと言われているプロパンガスを充填している。実験は日本油脂武豊工場の防爆消音室で行なった。

### 8.2.3 実験結果及び考察

第8.4図にデジタル記針計に示された波形の例を示す。この出力電圧から電気抵抗への換算は次の式によって行なえる。

$$R_s = R_0 [(V_0/V_x) - 1] \quad (8.1)$$

$V_0$ は充電電圧,  $V_x$ は観測電圧,  $R_0$ は有効出力抵抗,  $R_s$ は試料の抵抗である。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は常温常圧では絶縁体であるが、衝撃圧縮下では数kbarの圧力ですでに数k $\Omega$ の導電性を示している。この導電性の原因として考えられることは、

- (1) 結晶内の欠陥によるイオン伝導,
- (2) 温度増加によるMott転移,
- (3) 電気分極による充電電流,

などであるが本実験だけからはいずれとも決定し難いが、本実験では外部雑音信号を抑制するために90Vという高い圧電を使用したので、(1)による効果が最も予想されるものである。(2)では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の束縛された電子がバンドギャップを越えるに充分な温度は数1000K以上と思われるために除いてよいであろう。(3)についてはその電気容量は僅かであれば、回路のインピーダンスから考えて0.1 $\mu\text{sec}$ 以下でその寄与は終了するものと思われる。

第8.5図に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の衝撃圧縮下の比抵抗の変化を示す。横軸の圧力は銅板中に発生した圧力であり、試料の圧力ではない。試料のHugoniot圧縮曲線はまた確定的ではないのでここでは銅板中の圧

力で示した。本実験に用いたデジタル記録計は時間分解能が悪く  $0.1 \mu\text{sec}$  である。従って出力電圧を試料内部の衝撃分極によるものと純粹な体積抵抗と分離することが困難であった。衝撃波による分極効果は出力波形の立上り部分に影響するが、出力の最大値は体積効果のみによるものと解釈した。

図から解るように結晶軸の依存性はあまり明確ではないが、C軸に垂直な方向の抵抗が小さいように思われる。1.5 Mbar を超える圧力では極端に電気抵抗が下がっていることが解る。これは 1 Mbar 前後で見られる相変態に対応していると思われるが、金属化した状態であるのかどうかは精密な Hugoniot 曲線との対応、更にこのデータから得られる温度による寄与の見積りがなければ断定できないと思われる。川井らによれば、室温における静的圧縮で数 Mbar で金属化したと言われているが、その圧力発生装置に関しては種々の問題があると思われる。衝撃圧縮下の精密な Hugoniot 測定によって正確な圧力と温度の決定が必要である。

## 8.3 衝撃圧縮を受けたLiF単結晶の回収

### 8.3.1 はじめに

単結晶が衝撃圧縮を受けた場合に結晶格子がどのように変形しているかについで前章で述べた。そこでは、従来言われてきた純静水圧的圧縮による変形という定説には疑問が残ることが指摘された。単純に考えれば、静水圧縮を受けた物質は常圧にそのまま回収される筈である。Al'tshulerらはNaCl, KClの単結晶を数100 kbarまで圧縮した後回収し、X線回折によって単結晶に異常が見られないと報告している<sup>12)</sup>。

本節では、LiF単結晶試料を280 kbar及び480 kbarまで圧縮し、回収した試料についてのX線回折の実験について述べる。従ってここで得られる結果は衝撃波及び希薄波の影響の複合されたものと考えられる。

## 8.3.2 実験方法

衝撃波の発生は前節で述べたのと同じ方法を採用した。試料回収のためにはモーメントトラップと呼ばれる方法が必要である。第8.6図にその回収ステンレス・カプセルとモーメントトラップの略図を示す。試料は厚さ  $0.5\text{mm}$  直径  $8\text{mm}$  に切断したLiF単結晶を用いた。LiF単結晶はフラッシュX線に用いたのと同じものである。円板に垂直な方向を  $\langle 100 \rangle$  軸として、衝撃波はこの方向に伝播させた。

衝撃インピーダンスの高い物質中に、LiFのようなインピーダンスの小さい薄板が置かれた場合には、その圧力は第8.7図のように反射を繰返して容器圧力と同一になる。容器はステンレス (SUS 27) であるので、鉄板を  $1.5\text{ km/sec}$ ,  $2.2\text{ km/sec}$  で衝突させた場合の圧力はそれぞれ  $280\text{ kbar}$ ,  $480\text{ kbar}$  である。実験はこの条件で行なわれた。

回収されたカプセルは旋盤で注意深く削り、ニッケル箔が露出した所で止め、ピンセットでニッ

ケル箔を取除く。完全に無傷で回収できた。

### 8.3.3 実験結果及び考察

回収された試料は透明で数 $mm$ 角程度のひび割れが生じている。肉眼の観察ではひび割れ以外はもとの単結晶の状態とほとんど変化がないように見られる。第8.8図に実験前と後のラウエ写真を示す。圧力の違いはほとんど変化を示さなかつたので省略した。このラウエ写真はタンクステン管球で40kV 15mA, 7分間の露出である。フィルムはホラロイドASA 3000のものを用いた。X線は試料面に垂直方向から照射した。

この結果からみると,  $LiF$ の結晶軸方向はほぼ保存され, わずかに擾乱が見られる。この試料を一部取り出し, 衝撃波伝播方向とそれに垂直な方向でのワイゼンベルグ写真を第8.9図に示す。回

折線は両方とも点とはならずほぼ同じような結果を示した。回折線の拡がりから推定されることは、例えば(200)面に圧縮方向にかかわらず、約 $10^\circ$ の乱れがあるということである。すなわち、肉眼では衝撃圧縮を受ける前と変化がないように見られるが、X線的にはその結晶軸方向に約 $10^\circ$ の乱れを持つ結晶であり、その乱れは衝撃波伝播方向すなわち圧縮方向に無関係であることが解った。

単結晶が衝撃圧縮後このような乱れを持つに至った原因はいくつか考えられる。

- (1) 衝撃波前面の大きな剪断力及びそれに伴う流動,
- (2) 衝撃圧縮が純静水圧でない,
- (3) 希薄波に伴う流動,

前に述べた Al'tshuler の研究<sup>12)</sup>では第8, 10図に示すようなプロセスを推定している。しかし図のような状態が純粹に存在する訳ではなく、緩和的な定常化が加圧及び減圧の過程で同時に起っていると考えるべきである。いずれにしても結晶の配向性が完全に保たれる訳ではなく、かなりの乱れを伴

うことの方が自然であると思われる。本実験の結果はこのことの証明であると考えられる。

衝撃圧縮下のフラッシュX線回折の結果は、このような衝撃圧縮中の異常を示しているものと考えられる。しかしながら第6章の結果では、観測された瞬間がいずれの状態のものであるかの情報が得られていない。この情報は高速のX線検出器を開発して、X線放射のタイミングを測定することが必要である。更に、その測定を行ないながら種々の状態を観測することで、衝撃圧縮下の固体の状態に対する正しい議論が行なえると思われる。

## 8.4 考察

衝撃圧縮に伴う異常性は相転移の問題に関して興味ある報告がある。<sup>(13,14)</sup> Al'tsauler は  $\text{NaCl}$  の 300 kbar 付近の相転移 ( $\text{NaCl}$  構造 -  $\text{CsCl}$  構造) が衝撃圧縮の結晶軸に対する方向性に依存することを報告している。<sup>(13)</sup> Keeler は  $\text{NaCl}$  の相転移に対して第 8.11 図のような報告を行なっているが、その詳細は明らかでない。物質速度の衝撃波速度の折曲りが相転移に伴うものであるが  $\langle 100 \rangle$  方向への圧縮よりも  $\langle 111 \rangle$  方向への圧縮の方が低い圧力で相転移を起すことを示している。第 6 章で述べた  $\text{LiF}$  のフラッシュ X 線回折の結果では (200) 面は (111) 面よりも大きな収縮を示した。また第 4 章では、高次の弾性定数の実験的決定の際に一軸圧縮による値は静水圧縮による値よりも大きいことが分った。これら 3 つの事柄は  $\text{LiF}$  が圧力の非静水圧成分に対して異常を示すことの証明である。衝撃波前面において生じる大きな剪断力によって原子は急速に流動すると見られるが、その方向によって応答が異な

り、原子間結合の切断にも差が現われる。

LiF の Hugoniot 圧縮曲線から 420 kbar 付近で相転移の存在が推測されるが、他のハロゲン化アルカリの傾向からみて、NaCl 型 - CsCl 型の相転移であると思われる。Hauver の研究よりも数年前に行なわれた Al'tshuler, Komer らの研究ではこの折れ曲りは検出されていなり。このことはこの相転移が発見試料の状態あるいは圧縮方向性に強く依存していると考えられる。

NaCl 型から CsCl 型への相転移に対しては結晶の安定性として古くから興味を持たれている。<sup>15,16)</sup> そこでは歪による自由エネルギーの表現から、特定の弾性定数の結合形式が正でなければならないことから結晶の安定性の議論がなされ、剪断不安定性と呼ばれている。衝撃波前面の圧力の立上り部分では、大きな剪断応力の存在が考えられるために、静的圧縮の実験あるいは理論と直接対応させることはできないと思われる。むしろ逆に、そのような研究と衝撃圧縮下の相転移の研究とを比較検討することで衝撃圧縮の本質的な性格が解明できる

と思われる。

第8.12図にグラファイト型BN出発試料の結晶性の違いによる物質速度と衝撃波速度の関係を示した。<sup>(4)</sup> グラファイト型BNは衝撃圧縮によってウルツ鉱型BNに相転移するが、その場合には各結晶軸がそろった結晶性の良い物質を選ぶことが必要である。このことは結晶の剪断不安定性の問題と同時に、衝撃圧縮状態が極めて短い時間であるためにイオンの拡散を必要とする反応に対して時間的な遅れを生ずることを示している。従って、衝撃波による物性研究においては出発試料物質の選定は極めて重要な因子である。例えば立方晶BNは衝撃圧縮によって合成できにくいものとされてきたが、グラファイト型BNを2度、3度と衝撃処理することで容易に合成された報告<sup>(7)</sup>からも推測できる。

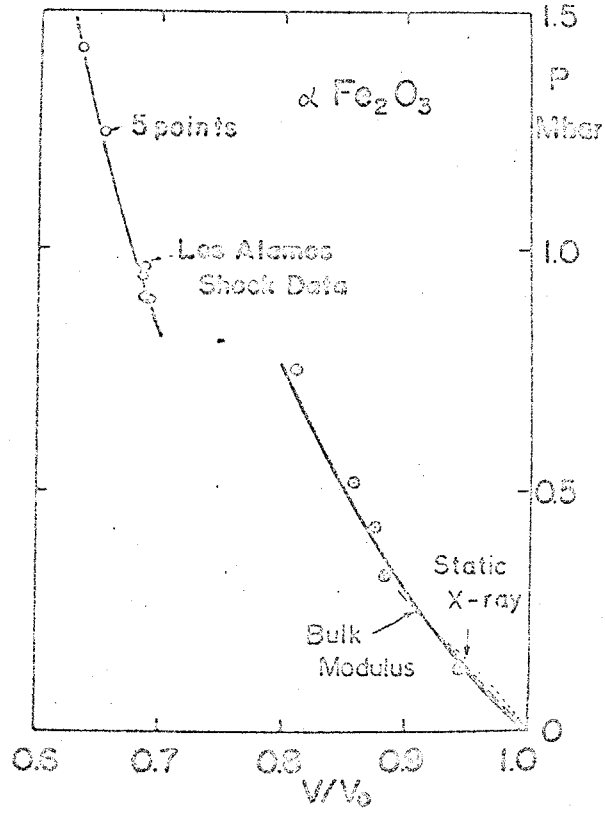
## 8.5 本章のまとめ

本章では、衝撃圧縮下の種々の物性研究においていくつかの異常な現象が観測されることから、衝撃圧縮下の電気抵抗の測定と回収試料のX線回折実験から考察を試みた。

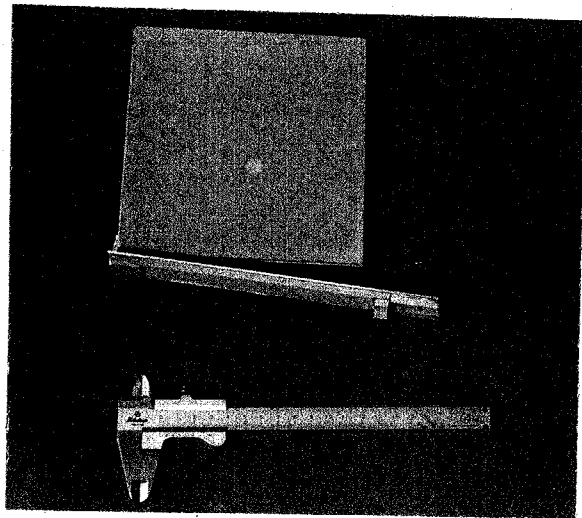
第2節では、異方的結晶構造を持つ $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の衝撃圧縮下の電気抵抗の測定について述べた。絶縁体であるべき $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は衝撃圧縮下で低い抵抗を示し、1 Mbar以上の圧力下では金属的と思われる導電性を示すことがわかった。電気抵抗の結晶軸方向の依存性は僅かではあるがC軸方向に平行な方向がより導電性である傾向がみられることがわかった。

第3節ではLiF単結晶を衝撃圧縮した後回収した試料の線回折実験の結果について述べた。単結晶は外観的には透明で不変化であるようにみられたが、X線では結晶軸方向に約 $10^\circ$ の乱れを持つことがわかった。その原因について衝撃圧縮に伴う問題として考察した。

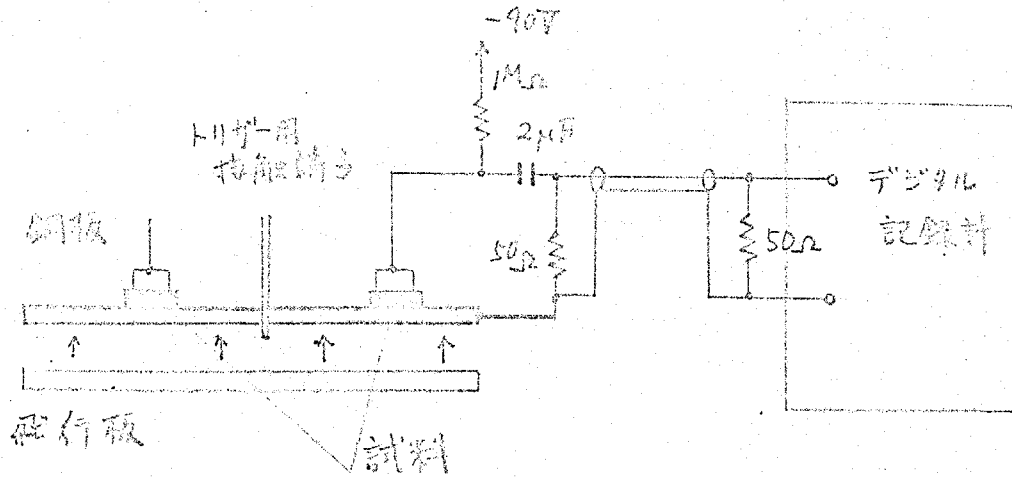
第4節では、衝撃圧縮に伴う相転移の異常性について考察した。そこでは結晶の剪断不安定性の問題について衝撃波研究が極めて有効な手段であることが示された。



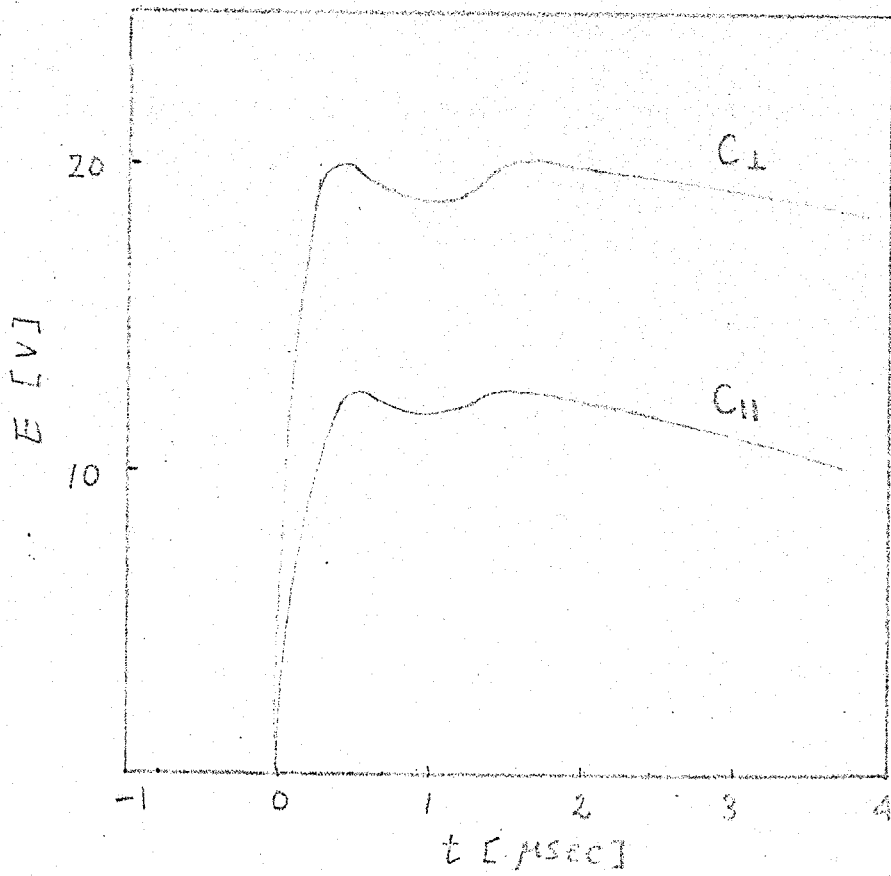
第8.1図  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の衝撃圧縮曲線



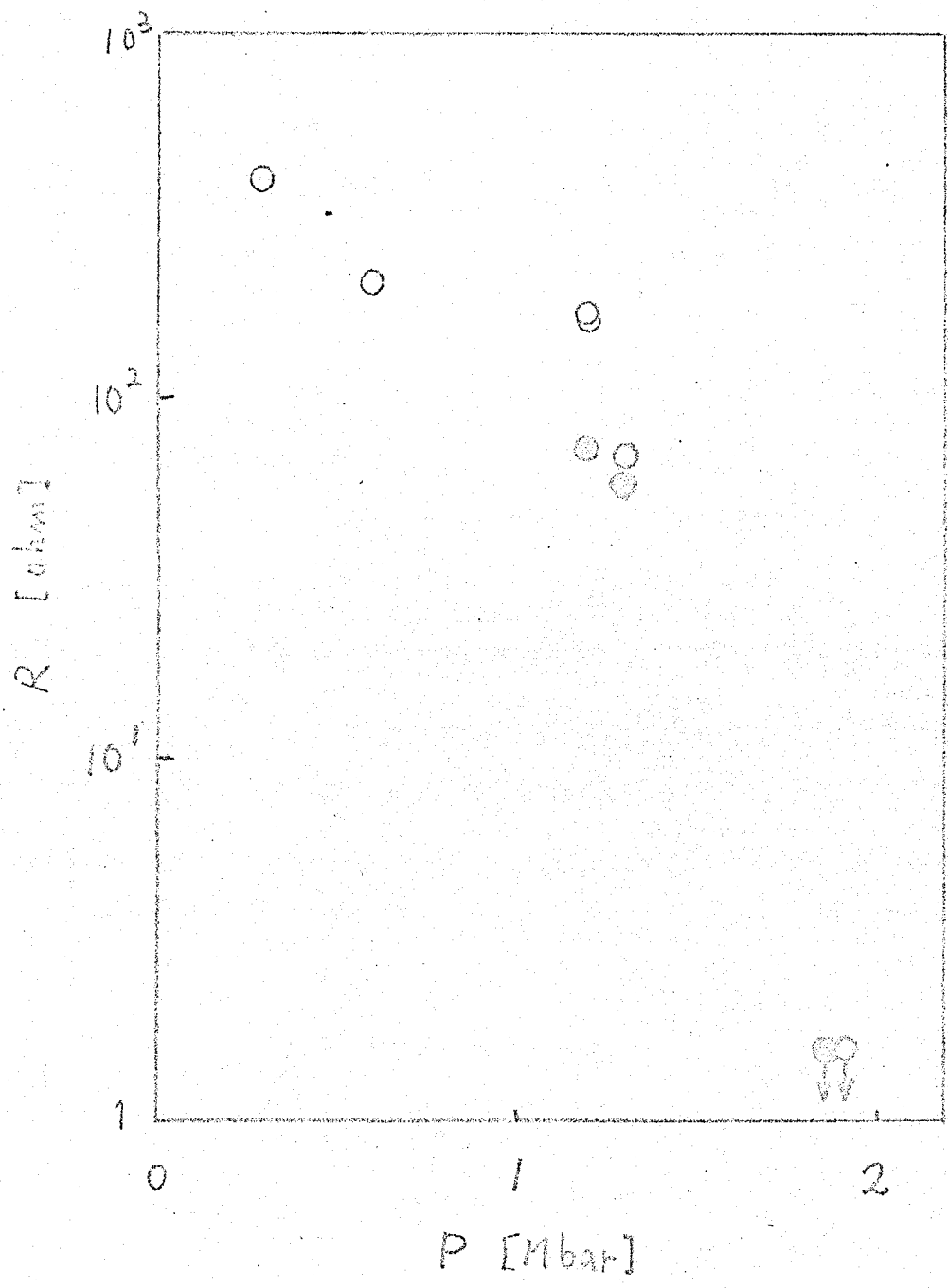
第8.2図 マウストラップ法による平面衝撃波発生時の試料構成外観



第8.3図 衝撃圧縮下の電気抵抗測定回路構成  
この回路は独立に2回路あり、同時に異なる材料  
に117の測定が行われる。



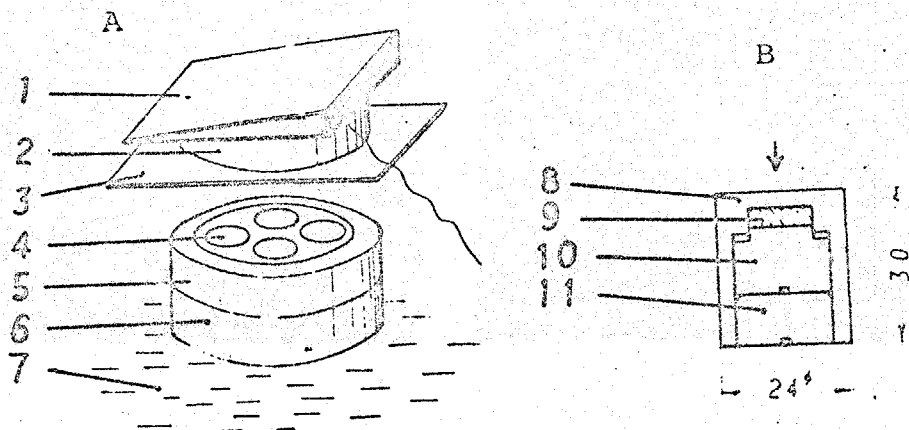
第8.4図 出力電圧波形の例 (1Mbarの圧縮中)



第8.5図 衝撃圧線下の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の電気抵抗

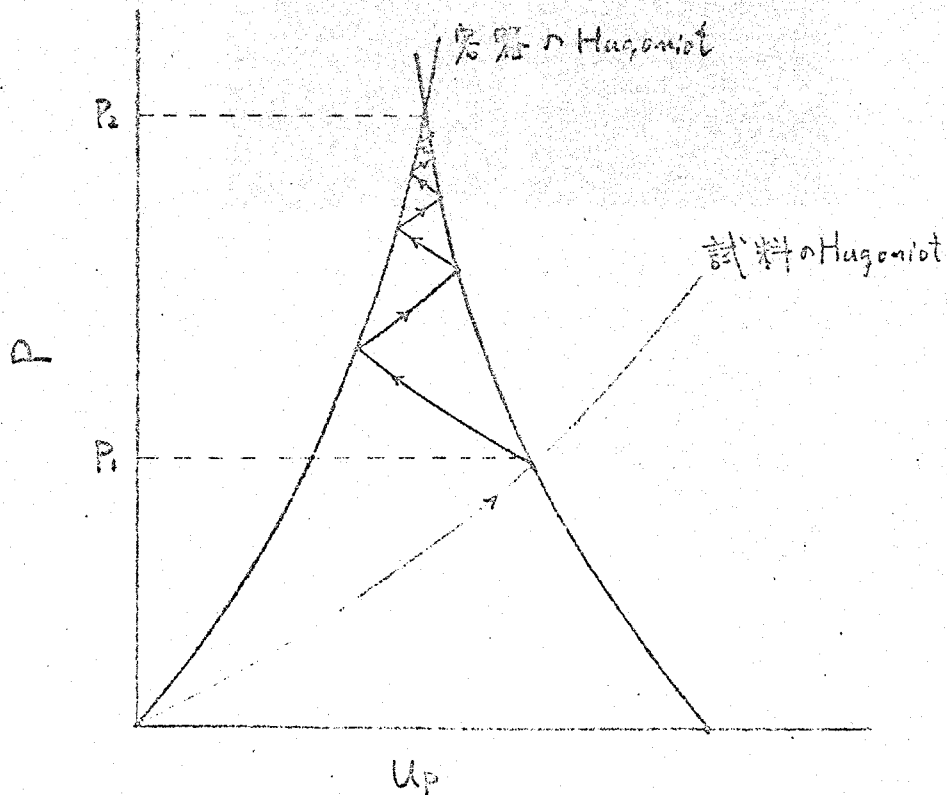
2 Mbar 近傍の値は 普通状態で抵抗零に近い。

- C 軸に垂直方向
- C 軸に平行方向

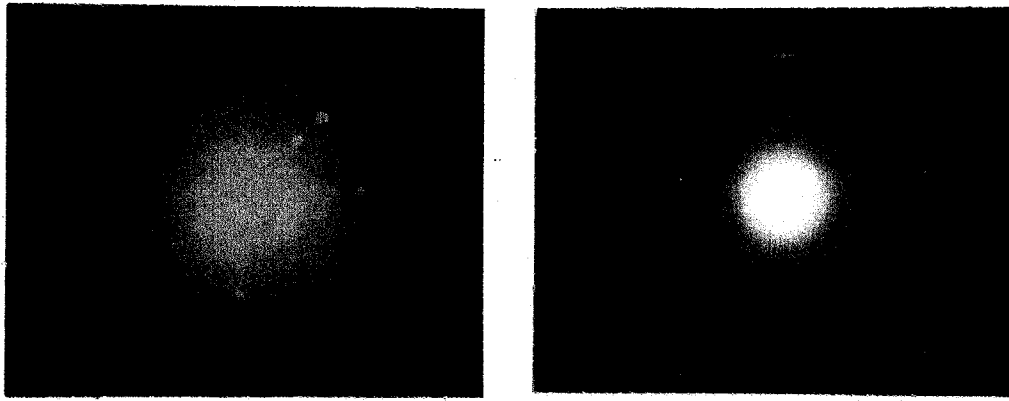


第8.6圖 マウストラップ法による衝撃圧縮と  
その試料の回収方法

- 1: 平面衝撃波発生装置, 2: 爆薬, 3: 石竹板
- 4: 試料容器, 5: エキタムトラップ用円筒
- 6: エキタムトラップ用円板, 7: 水層
- 8: ステンレス容器, 9: 試料, 10, 11: ネジ

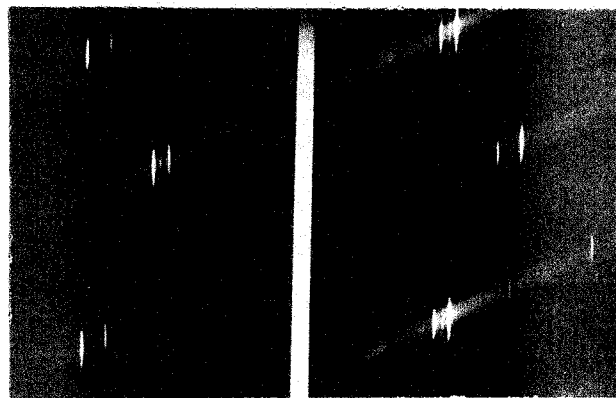


第8.7圖 試料と容器との界面での反射を利用した  
圧縮方法による圧力の決定法

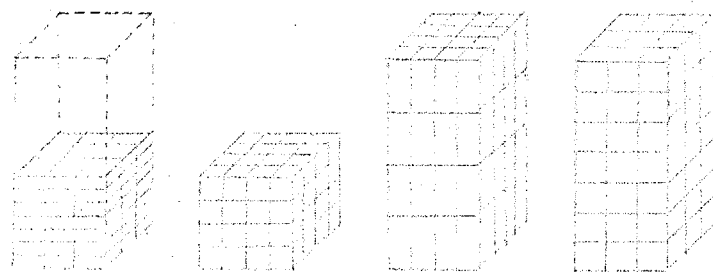


第8.8回 LiF単結晶のラウエ写真

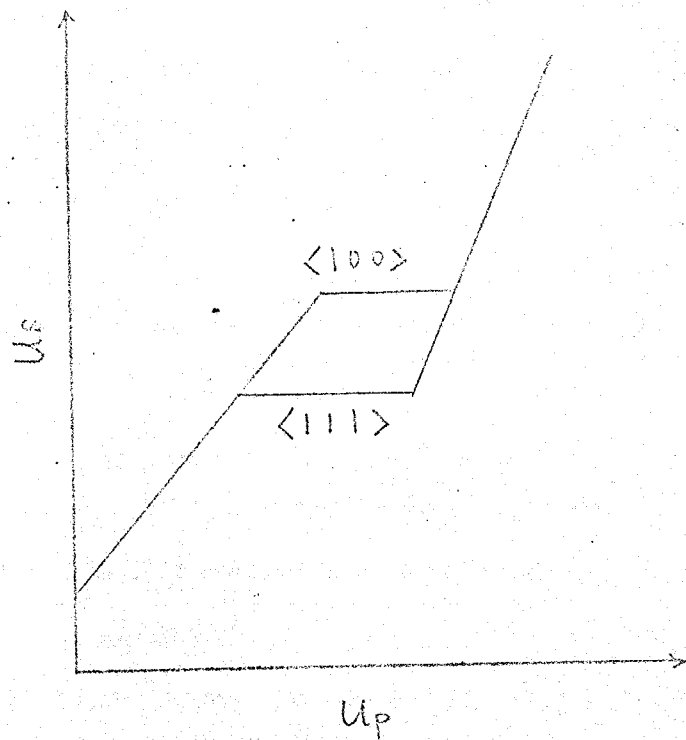
- (a) 衝撃圧縮前
- (b) 衝撃圧縮後



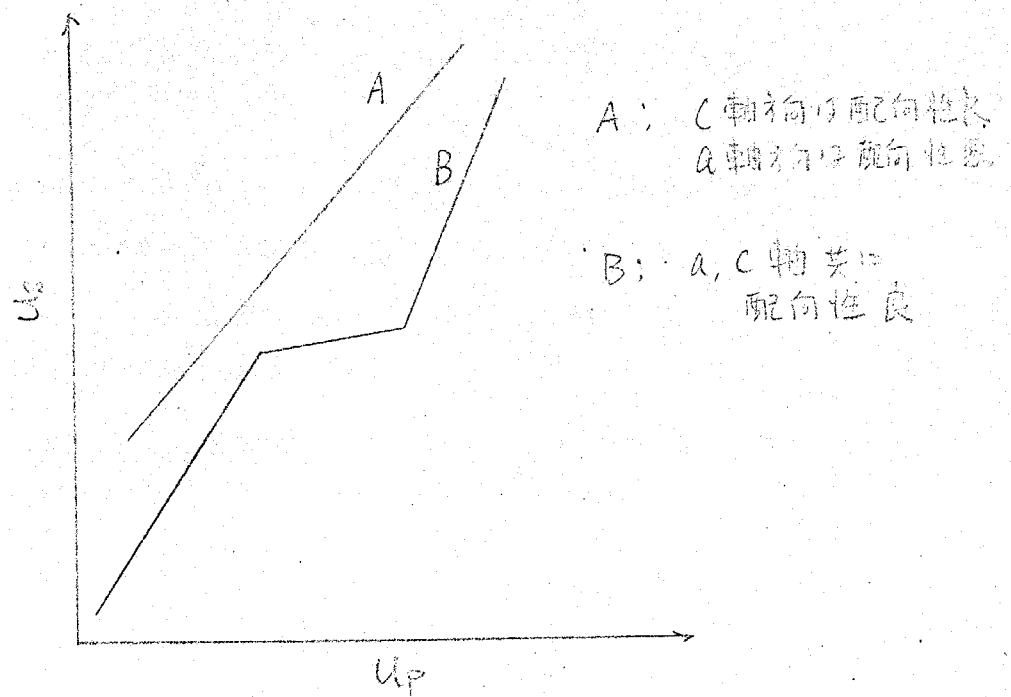
第8.9回 衝撃圧縮を受けたLiF単結晶のワイスンベック写真



第8.10回 Alkshuler等の考えた衝撃圧縮R<sub>0</sub>減圧の過程、各立方体は結晶格子を意味してはいる。



第8.11図  $\text{NaCl}$  の相転移に向けた衝撃圧縮の方向依存性<sup>14)</sup>



第8.12図  $\text{BN}$  の相転移に向けた出発試料の違いによる様子

## 参考文献

- 1) D.R.Curran; J. Appl. Phys., 34, 2677 (1963).
- 2) M.vanThiel and A.Kusubov; "Proc. Symp. on Accurate Characterization of High Pressure Environment", NBS Special Publications (1968).
- 3) P.J.A.Fuller and J.H.Proc; Brit. J. Appl. Phys., 15, 751 (1964).
- 4) R.K.Linde, W.J.Murri and D.G.Doran; J. Appl. Phys., 37, 2527 (1966).
- 5) A.G.Ivanov, E.Z.Novitskii, V.N.Mineev, Yu.V.Lisitsyn, Yu.N.Tyunyaev and G.I.Bezrukov; Soviet Physics JETP, 26, 28 (1968).
- 6) V.V.Yakushev, O.K.Rozanov and A.N.Dremin; Soviet Physics JETP, 27, 213 (1968).
- 7) V.N.Mineev, Yu.N.Tyunyaev, A.G.Ivanov, E.Z.Novitskii and Yu.V.Lisitsyn; Soviet Physics JETP, 26, 728 (1968).
- 8) W.J.Murri, D.R.Curran, C.F.Petersen and R.C.Crewdson; in "Advances in High Pressure Research", 4, Acad.Press, Lond. (1974).
- 9) J.Y.Wong, R.K.Linde and R.M.White; J. Appl. Phys., 40, 4137 (1969).
- 10) R.G.McQueen and S.P.Marsh; "Compendium of Shock Data"; 1, edited by M.van Thiel, UCRL-50108 (1970).
- 11) Y.Shyono, T.Goto, J.Nakai and Y.Nakagawa; "Proc. 4th Int. Conf. on High Pressure", Kyoto, p466 (1974).
- 12) L.V.Al'tshuler, M.I.Brazhnik, V.N.German and L.I.Mirkin; Soviet Physics-Solid State, 9, 2417 (1968).
- 13) L.V.Al'tshuler, L.V.Kuleshova and M.N.Dulovskii; Soviet Physics-Solid State, 9, 2417 (1968).
- 14) R.N.Keeler; 私信
- 15) M.Born; Proc. Cambridge Phil. Soc., 36, 160 (1940).
- 16) O.L.Anderson and H.H.Demarest, Jr.; J. Geophys. Res., 76, 1349 (1971).
- 17) 明石 保 ; 第16回高压讨论会講演要旨集, 名古屋 (1975) P131

## 第9章 総括

### 9.1 本研究の工業的応用

#### 9.1.1 はじめに

本研究の工業的応用は種々考えられる。本研究では静的及び動的超高压力という極端条件を実験室的規模で作り出すことに成功した。このことは新しい材料の開発に対しての有力な武器であろう。また本研究で開発された超音波技術は工業計測に最も適した方法と思われる。フラッシュX線回折の技術はエネルギーの新しい利用法を示すものと考えられる。以下ではこれら3つの項目に分けて考察する。

### 9.1.2 超高压力発生技術の応用

静的超高压力の発生は本研究においてなされた方法以外にも数多くあり、工業的にすぐれたものも数多い。例えばダイヤモンドの合成にはもっぱらベルト型装置がその主流である。本研究では静水圧力にその特徴がある。従って粉体の静水圧成形圧力を超高压領域まで拡大することで、その密度増加、強度増加の効果は大きい。例えば硬度の大きい粉末(高压相BN, ダイヤモンド)あるいは小さな剪断応力で配向を生ずるために種々の物性低下をもたらす可能性のある電子材料等には、かなり有効であると考えられる。

本研究に用いた圧力シール方法は工業的に利用できると思われる。なぜならば30kbarほどの超高压力ではOリング使用は実用的ではなく、ブリッジマンシールはその構造が複雑で部品の消耗も激しい。本研究によるシール方法では、ピストンは単純な円柱でも角柱でも差支えなく、ただシリンダー内の圧縮性の円筒と共に圧縮するだけで

ある。このことは近代産業のオートメーション化に耐える方法であると思われる。

動的超高压力，ここでは衝撃波によるものがその大部分であるが，その工業的利用は多い。ダイヤモンド，高压相BNの合成は実用化され，研削材，研磨材として普及している。二段式軽ガス衝撃装置は現在のところ工業的応用は考えにくい。

しかしながら，より高い圧力下において有用な新物質が合成されるようなことがあれば，必然的にその利用が考慮されるであろう。

一つの可能性として検討されていることはエネルギー科学，産業への適用である。核融合炉として最も可能性が高いとされ，活発に研究されているのはトカマク型の高温プラズマ閉込め方式とレーザー爆縮の方式である。しかしながら，その燃料としての重水素等を注入するための高速加速器としての検討はなされるべきであろう。また速度30 km/sec程度の固体重水素の正面衝突は，直接核融合を起すとも言われている。この方面への研究は重要な課題であると思われる。

### 9.1.3 超音波測定技術の応用

本研究において開発された時間間隔平均化法は工業計測に対して極めて有効であると考えられる。本装置の主な特徴は、(1)  $1\mu\text{sec}$  以下の高い分解能を有する、(2) 完全自動化された測定が行なえる、(3) 測定時間が1分以下でほとんどリアルタイムである。(4) 統計平均による高い安定度を有することなどである。

$1\mu\text{sec}$  以下の高い分解能を有することは、音速に対する微少な条件変化、例えば温度、圧力、測定試料中の水分、空孔率、流体の流速などの測定器として有効なことを示している。すなわちこれらのパラメーターに対する校正を行なっていればセンサーとしての使用法が考えられるわけである。工業における粘度-水系の管理は微妙であり、職人的勘に頼っているのが現状である。このような複雑な粘弾性をもつ物質系に対し、超音波の情報は極めて有用であり、その微少変化を検出して配合比、混練度、押し出し圧力等の自動制御情報と

して使えると思われる。

(2)~(4)の特徴は、このシステムがそのまま生産管理の自動制御センサーとして利用できることを示している。本装置では、あらかじめパルスエコーを捨てる位置を設定しておけば、大きな音速変化に対しても何ら調節を施すことがなく、高い分解能で測定できる。そしてカウンタが計測を行なっている時間、例えば本研究で用いた条件では  $1\text{msec}$  以下の分解能の場合で1分程度の間の振動は平均化される。このことは生産管理の面から長所としてみることができるであろう。

#### 9.1.4 フラッシュX線技術の応用

本研究で開発されたフラッシュX線発生装置は数GWのエネルギーをX線以外の形で放出することも可能である。例えば高出カレーザーの電源として、プラズマ工学的エネルギー源として有効である。従来型のコンデンサーバンクとの大きな違いは、極めて小さい時定数とインピーダンスにあると思われる。またその立上りの良さは恐らく種々の利用法が考えられるであろう。

エネルギーを何らかの形で蓄え、短い時間に放出する方法は、通常では予想できない現象を起すことがある。火薬あるいは爆薬などは化学的エネルギーのこの方法による良い利用例である。電気エネルギーはコンデンサーに蓄えることで本研究のような大出力X線実験が可能になった。このような方法を工業的生産手段として考えると、まず予想されるのは材料工学上の焼結への応用である。特に長時間の加熱によって物性が変化してしまうような物質を短い時間で焼結することは重要であ

るし、エネルギーの節減による利益は大きいであろう。圧粉体に大きな電場が掛った場合のその物質の挙動は明確ではない。しかしながら、その粉体は極端に激しく活性化されることは予想されることである。永久双極子を持つ部分は急速に回転しようとするのであるし、常誘電性の部分でも電荷を蓄えようとして結晶内のイオンは激しく運動するであろう。もしイオンの運動の共鳴周波数と一致させたエネルギーを投入すれば、その効果は最も有効であると思われる。

レーザー爆縮による核融合の可能性は真剣に検討されている。アメリカの研究計画は軍事機密の中に隠されていて詳細は不明であるが、多数の超大出力レーザーによって可能と言われている。新しい試みとして考えられることは、衝撃圧縮とレーザーとの組合せである。衝撃圧縮下のフラッシュX線回折技術はそのような研究の基礎技術としての可能性を持っておりと考えられる。

## 9.2 総括

物質の状態方程式は種々の分野の研究において極めて重要な情報であり、従来から静的及び動的超高压を利用した研究が進められてきた。静的圧縮下においては体積の測定に限らず多くの物性測定が行なわれてきたが、その圧力領域は数100kbarまでに限定されている。これに対して動的圧力は数10Mbarにも達し得るが、静的圧力とはひどく様子が異なっている。本論文は従来の研究が巨視的測定法に頼ってきたことに注目して、静的及び動的超高压下の物質の微視的測定方法を明らかにし、LiFの状態方程式の研究に適用することで圧縮方法に伴う異常な振舞いを明らかにしたものである。本論文は9章からなっている。

第1章『緒論』では高压科学の目的を明らかにし、その手段となる静的及び動的超高压力の発生技術とその差違について明らかにした。また現段階における圧力決定の曖昧さと困難さについての考察から固体の状態方程式の研究の重要性を明ら

かにした。更にこれらの考察から本研究の目的を明らかにした。すなわちそれは、静的及び動的超高圧下の物質の状態の $\Delta F$ を対象として微視的に観察することによって、その超高圧力状態の本質的な特性を明らかにすることである。

第2章『既往の研究』では、 $\Delta F$ の状態方程式の既往の研究を分析し、本研究の方向と意義を明らかにした。更に、状態方程式の研究において背景となる理論を整理し、それぞれの長所及び短所を明らかにした。

第3章『新しい超音波測定装置の開発』では、超高圧下の超音波測定を行なうために必要となる高分解能を有する装置の試作について述べた。この装置の原理を時間間隔平均化法と名付け、従来の測定方法の分析を行なって本装置の特長を明らかにした。本装置を使用した蒸留水の音速測定から精度に対する検討を行ない、測定の時間分解能が $0.4 \mu\text{sec}$ 以下であることを明らかにした。

第4章『超高圧下の音速測定』では $\Delta F$ 単結晶の $30 \text{ kbar}$ までの圧力下での音速測定について述べ

た。最初に、実験に必要な超高静水圧の発生技術について述べ、種々の圧力媒体における静水圧性について3種類のゲージによって検討を加えた。更に、この超高静水圧力の発生技術と前章で明らかにした時間間隔平均化法をLiF単結晶の音速測定に適用し、LiFの弾性定数の圧力効果を明らかにした。そこでは $C_{11}$ の圧力効果の直線性からの偏差が見られることがわかった。この結果からLiFの高次弾性について考察し、文献値と比較することによって静水圧下の実験値と1軸圧縮による実験値との差が明らかとなった。このことからLiFの1軸圧縮に対する異常性について考察を加えた。また30kbarまでの高い圧力領域では4次の弾性定数の寄与が現われる可能性が示された。

第5章『フラッシュX線回折装置の開発』では、衝撃圧縮を受けている物質の微視的観察のために必要な装置の試作について述べた。最初に、衝撃圧縮による状態方程式の研究における本装置の必要性とその主な条件を明らかにした。本装置の試作に当たって、従来の研究を分析し、フラッシュX

線回折の基本的な考え方を明らかにして望ましい装置を決定した。それはブルムライン回路と呼ばれる回路方式であり、その機能について解析した。またフラッシュX線回折に要求される高感度X線検出装置についての考え方を明らかにした。試作した装置は直径20mm、長さ6mのブルムライン伝送線を主体とし、パルス中80 nsec以下、最大出力3.5 GWでX線を放射できる。本装置について出力波形の測定、放射遅延時間の測定、X線強度の測定を行ない、本装置の最適運転条件を明らかにして理論的条件との対応について考察した。更に試作した高感度X線検出装置について述べた。従来の高感度写真フィルムと本検出装置とによる常温常圧下のフラッシュX線回折実験の結果を示し、80 nsec以下の短時間でX線実験が可能なることを明らかにした。最後に本装置系を全体として考察し、衝撃実験に適用される可能性を明らかにした。

第6章『衝撃圧縮下におけるフラッシュX線回折』では、LiF単結晶と多結晶試料の衝撃圧縮下

のX線回折実験について述べた。最初に衝撃超高压の発生と測定機構を明らかにし、本研究に用いた二段式軽ガス衝撃装置の概略と基本的操作について述べた。本装置を用いて超高压の発生を行ない、飛行体速度、接触端子による飛行体の平面性の検討、衝撃波速度の測定を通して本装置の特性を明らかにした。その結果から、飛行体速度の再現性は良好であるが、飛行体の平面は悪いことがわかった。これらのことから本装置の改良方法について考察した。更に二段式軽ガス衝撃装置とフラッシュX線回折装置とによって衝撃圧縮下のX線回折を行ない、LiF単結晶では $\langle 100 \rangle$ 方向の圧縮に対して $(200)$ 面間距離の異常な収縮が観測された。またLiF多結晶試料の結果では $(111)$ 面と $(200)$ 面の面間距離の収縮に差が見られることが示された。これらの事実と従来の衝撃圧縮下の研究及び静的圧縮下のX線回折の研究と比較検討し、衝撃圧縮に伴う異常性を明らかにした。

第7章『LiFの状態方程式』では、本研究で得られた体積弾性率とその圧力微分係数の値を用い

て現象論的状態方程式を決定した。その結果を既往の超音波測定からの結果，静的圧縮下のX線回折，衝撃圧縮曲線と比較検討した。また本研究で得られた状態方程式とDebyeの比熱の理論により，衝撃圧縮曲線の解析を試みた。その結果，LiFの衝撃圧縮曲線は熱圧力の項が小さく現われていることがわかった。その成因について衝撃圧縮に伴う問題として考察した。

第8章『衝撃圧縮に伴う2, 3の問題』では，衝撃圧縮下の電気抵抗の測定と衝撃圧縮を受けたLiF単結晶の回収試料についてのX線回折の結果について述べた。電気抵抗の測定は $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を選び，その結晶軸方向に対して導電性が異なる傾向がみられることがわかった。また1 Mbar以上の圧縮下では金属的な導電性を示すことがわかった。回収LiF単結晶は外観的には透明で変化を受けなかったように見られたが，X線回折では圧縮軸によらず約10°の結晶軸の乱れが存在することがわかった。更に，衝撃圧縮に伴う相転移における異常性についての報告を総合的に考察した。そこでは

結晶の剪断不安定性の問題について、衝撃波による研究が極めて有力な手段であることが示された。

第9章『総括』では、まず静的及び動的超高压力という極端条件についての工業的応用について考察した。また本研究で開発された超音波測定技術の工業計測への応用、フラッシュX線回折技術のエネルギー科学、産業への利用について考察した。最後に、本研究について総括し、結論をまとめた。

## 謝 辞

本研究は1973年4月から1976年3月までの3年間、東京工業大学工業材料研究所超高温材料部門において行なわれました。この間終始御指導頂きました斎藤進六教授、寺沢誠司教授、澤岡昭助教授に深く感謝致します。

泉宮重行教授、比企能夫助教授、丸茂文幸助教授には本論文をまとめるに当って有益な御助言を頂きました。工学部電力工学講座の妹尾義文氏にはフラッシュX線回折装置の試作に当って、また原子炉工学研究所の丸山忠司氏には高次弾性について、精密工学研究所の遠藤信行氏には電子回路について有益な御助言を頂きました。斎藤澤岡研究室の鈴木健之助手、吉永善子技官、伊藤清氏、真下茂氏には大変お世話になりました。科学技術庁無機材質研究所の福長脩氏、赤石実氏、成溪大学の尾崎義治助教授には多くの御助言を頂きました。日本碍子株式会社の相馬隆雄氏には二段式軽ガス衝撃装置について御教示頂き、日本油脂株式

会社の荒木正任氏，大日本塗料株式会社の四宮鬼次氏には実験に際し御便宜を計って頂きました。ここにあわせて厚く御礼申し上げます。

最後に，本論文をまとめるに当って公私にわたって支えとなった毒光子に深く感謝致します。