抵抗炉法による高温単結晶X線回折 実験について

Resistance heater systems for the high temperature
single crystal X-ray diffraction experiments

末野 重穂 (Shigeho Sueno)*

Abstract

The previously reported resistance heaters for the high-temperature single crystal X-ray diffraction study can be classified into two groups based on the characteristics of heater element employed. The elements which are able to use in the open air constitute one group. Platinum or nicrome wire resistance heaters belong to this group and these heaters are suitable for relatively low temperature experiments below 1100°C. Graphite heater and Tantalum heater constitute the other group and these heater elements are stable only under the vacuum or in the inert gas atmosphere. The elements in this group can generate temperatures higher than 2000°C. Two selected designs of heaters were described from each group. A high-temperature cement and a method for mounting sample crystal are also described.

はじめに

物質における熱膨張・熱転移・熱分解などの諸現象を研究する上で、高温単結晶X線回折実験は最も有力な手法の一つである。しかしながら、X線カメラや回折計上の試料を加熱する方法を考えるに当たってカメラや回折計の機械的制約や、データ収集上の幾何学的制約のためその加熱方式には色々な制限が生じる。加熱方式を検討するに当たって考慮すべき条件としては次のようなものがある。

- 1) 温度の安定性
- 2) X線データーの収集範囲
- 3) 最高到達温度
- 4) 温度測定精度
- 5) 雰囲気調節
- 6) 試料着脱と準備の容易性
- 7) カメラ・回折計の幾何学的制約

上記の条件を実験目的と照合して加熱方式を検討すべきである。これまでに発表されている加熱法としては抵抗炉法、熱風法、レーザー法、炎加熱法などがある。本編では、これらの加熱法のうち抵抗炉法について述べる。

* 筑波大学地球科学系

抵抗炉の形態と発熱体の種類

高温X線実験は R. W. James (1925) によって試作された高温X線カメラに始まり、以来数百種を越えると思われるX線試料加熱用抵抗炉が製作され報告されているが、その大部分は粉末X線回折実験を目的としたものである。これらの報告のうち1963年までのものは、H. J. Goldschmidt (1964) によってまとめられており、写真法としては85種、回折計法としては76種が載せられている。これらの加熱法のうち大部分は白金線又はニクロム線のコイルからなる小型発熱体を試料結晶の極く近くに設置して加熱する方式であり、コイルの素材の種類と形状及び試料近辺への設置の状態によって炉の性能とデーター収集条件が異っている。コイル以外では、ニッケルの薄板 (foil) を発熱体を使用して $\text{CuK}\beta$ X線に対する吸収フィルターを兼用させているもの (Steward, 1949) や、タンタル (Ta) のリボンを真空中又は不活性ガス中で発熱体に用いて 2000°C の高温を得ているもの (Austin *et al.*, 1956; Wilson, 1960), Pt-Pt(Rh) の熱電対の接点上に試料を直接接着して電流をパルス状に流して、加熱と温度測定を同時に行なうもの (Aruja *et al.*, 1956) などがある。

一般加熱実験用の抵抗炉

一般に抵抗炉を高温X線実験に応用する場合、使用上の取り扱いやすさと融点の高いことから白金線を発熱体として用いることが多い。白金線を利用する場合、試料が到達し得る最高温度は、小型炉においては 1400°C が限度である。特に 1100°C 以上では白金線自体の温度は 1500°C 近くなるため白金の気化が激しくなり、気化した白金が試料表面に蒸着してしまうなどの現象がおこる。しかしながら先に述べた抵抗炉法以外の加熱法と比較すると、 1100°C 以下での実験では温度の安定性、長時間実験の可能性、価格の安い事、使用するX線データー収集法に合せた炉の設計が容易なことなどの多くの優れた点があり、一般的な高温実験には最も適した方法といえる。

加熱炉の形状は、X線データー収集に使用するX線カメラは回折計によって異なるが、半球状又は板状のヒーターのすぐ上に試料をのせて加熱するもの (Lynch and Morosin, 1971; Smith, 1959) 馬蹄型ヒーターで試料を半円状に囲み加熱するもの (Brown *et al.*, 1973), 円筒状のヒーターの内部に試料を差し入れ加熱し、回折X線は円筒に設けたすきまから取り出すもの (Lefkowitz and Megaw, 1963; Iwai *et al.*, 1971) などが用いられてきた。半球状又は板状のヒーターは、炉自体の妨害によってX線データー収集範囲がほぼ半分に減少してしまうことや試料のマウントに手間がかかること及び 1000°C 以上の実験では、気化した白金が試料に蒸着してしまい長時間の実験を行うと蒸着した白金からの回折線が試料からの回折データを妨害するなどの欠点がある。円筒状ヒーターは、ワンゼンベルグ法、振動写真法に適し、温度の安定性や試料のマウントの容易上など優れた点が多いが、試料を円筒内に挿入し、又試料の周囲の円筒にX線取り出し窓があけてある関係から試料よりも試料を装置しているシリカ棒の方がより高温となり、最高温近くでの実験ではシリカ棒が軟化してしまうことがおこったり、又試料への白金の蒸着がおこるなどの難点がある。馬蹄型ヒーターはプリセッションカメラ法や四軸回折計に適しており、温度の安定性の点では円筒型より若干劣るが、X線の取り出し角度の大きいこと、白金蒸着が妨げること、試料のマウントの容易なこと、ヒーター自体の製作の容易なことなどの優れた点が多い、以下に筆者らが製作し、多くの高温X線構造解析実験に使用した馬蹄型ヒータを例にとって論ずる。このヒータの詳細は

第1図

馬蹄型発熱体の詳細図。

(A)は発熱体内部の白金線。片方づつ二往復折り曲げてある。上から見ると菱形をなす。(B)は高温セメントでコーティングした完成品。試料の左右の凸部分が重要。a: Pt-Rh (13%) 線, b: 熱伝対, c: 試料, d: 上部から見た発熱体の断面図。

るヒーターの外形の形状によりヒーターの性能が大きく左右される。試料の両形のヒーター部は回折X線を取り出すのに必要なスペースをあけてあるが出来るだけ試料に近かつけた方がよい。その間隔は2mm位が適当である。形状を整える時最も重要なことは、第一図に示してあるように試料に最も近い部分を「こぶ状」にもりあがらせておくことである。このこぶの存在のため試料附近の温度分布が、試料位置において最高温度が得られるようになり、その結果気化した白金蒸気は試料に蒸着せず、試料保持棒の部分(試料より低温になっている)に蒸着する。いわば保持棒部分が、一種のコールドトラップの役割とはたすこととなる。

このヒーター部分はアルミ製の保持用具に高温セメントで固定し、白金線の両端はアルミ筒内でテフロンコーティングした銅線に圧着端子で接続してある(第2図)。アルミ製保持筒はプリセッションカメラ又は四軸回折計の χ サークルに固定して使用するが固定後でも保持筒が望遠鏡状に伸縮自在に作ってあるので、試料交換の時や高温実験を行なわない時にはヒーター部分を邪魔にならない位置まで移動させておくことが出来る。温度測定は馬蹄型発熱体の折れ曲がりの部分に設置してある熱電対で行なうが、このような温度分布に差の大きな発熱体では熱電対の電流値の直接の読みと試料温度には30~40%の差があるので、使用に先き立って熱伝対電流値と試料温度の関係を、色々の物質の熔融点を利用して補正しておくことが絶対必要である。この補正は、高い温度での実験を長時間行ったあとにも、再びおこなっておく方がよい。またアルミ製保持筒は伸縮できるようになっているが、再び伸ばした時に発熱体の位置が、初めに補正曲線を作った位置にいつも正確にくるように高精度で工作しておくことが必要である。この加熱システムはプリセッションカメラに取りつけた場合は回折X線の撮影を全く妨害することがなく、温度精度も $\pm 1 \sim 2\%$ 程である。又四軸回折計に取りつけた場合も四軸の回転を妨げることなく常温におけるデータ収集と同様に 2θ 角 75°

既に発表してあるが(Brown *et al.*, 1973), ここでは白金蒸着の妨御, 試料のマウント法などの既発表の論文でははぶいた事項について述べるので, 既報の論文と併せて読んでいただきたい。

馬蹄型ヒーター発熱体の詳細は第一図に示す。発熱体内部は、0.5~0.6 mm の Pt (Rh 13%) 線 13 cm を試料両側に二回づつ折り曲げて作ってあるが、X線の取り出し角を大きくするためと加熱の効率をよくするため折り曲げた白金線が菱形の配置にしてある(第1図)。この白金線コイルは Zircomia cement と Zircoa Bond 6* の混合物である高温セメントで数回重ね塗りをして形を整えてある。この際 Zirconia cement は水簾して細粒のものを使用する。この高温セメントのコーディングによ

* Zircoa Corporation of America, P. O. Box 39217, Solon, Ohio 44139 U. S. A. で販売しているが必要な方は筆者に連絡されたい。

第2図

馬蹄型抵抗炉の全体図 (Brown *et al.*, 1973)。
右側の円錐型部分は発熱体部のカバーで、Kapton
マイラーが張ってある。

きない極く弱い散漫散乱X線を完全単色化X線による長期間露出によって検出し、温度変化に伴う散漫散乱X線の変化から結晶中の欠陥や不完全性の動きを調べることである (Jagodzinski and Korekawa, 1973)。グラファイト発熱体は、振動写真法カメラとワイゼンベルグカメラに応用してある。散漫散乱X線を検出し撮影するためには、通常の露出の100倍以上の露出を行うが、写真のバックグラウンドを低くしてS/N比を高める必要がある。第3図にカメラ本体の概要を示す。第4図はグラファイトの発熱体であるが、入射光はグラファイト筒の先端部近くに設けた穴を通してビームストッパーに入る。電流はグラファイト筒の後端の「割り」の片方から入って先端部を廻って後端部の「割り」の他方に流れる。グラファイト筒の先端部は最も電気抵抗が大きいので、最も高温に発熱する。試料は先端部から筒内へ挿入して入射光の通過する位置におく。回折したX線は、厚さ0.5 mmのグラファイト壁を透過してフィルムに記録される。この際、回折X線のグラファイトによる吸収は、CuK α 線で数%以内である。最高到着温度は2000℃以上である (Al₂O₃の融点以上)。温度の安定性も非常によく、長時間実験も可能である。このグラファイト発熱体の特長は、他の抵抗発

まで回折X線強度を測定できる。四軸回折計において使用した場合の温度精度は、 λ サークルの回転によってヒーターも回転するため、 $\pm 2\%$ 程となっているので相転移温度の測定など温度の正確さを必要とする時は λ サークルを固定しておいた方がよい。

超高温用抵抗炉

白金線やニクロム線のように空気中でも高温で使用できる発熱体のほかに、タングステン線やタンタル線などのように真空中又は不活性ガス中でのみ使用できる発熱体材料がある。これらの材料は、真空中でのみ使えるという難点はあるものの白金線などよりもはるかに高温までの使用が可能であり、主に粉末回折用抵抗炉に設計され使用されてきたが、単結晶実験においても Lynch and Morosin (1971) のシステムのように半円球のベリリウムの真空シールドでヒーター部分をおおって真空状態をつくるなどすれば、優れた加熱システムを作ることが可能である。タングステンやタンタルと同様にグラファイトも超高温用の優れた発熱体材料である。以下に筆者らが製作したグラファイトを用いた高温カメラについて述べる (Adihart *et al.*, 1982)。このカメラの目的は、通常のX線実験では感知で

第3図
グラファイト発熱体を使用した超高温用カメラ
(Adlhart *et al.*, 1982)

第4図
第三図の超高温用カメラで用いたグラファイト製円筒型発熱体。

熱材料と異なり回折X線を妨げることがない点で、工夫次第でプリセッション法、ワイゼンベルグ法、または回折計法にも応用できる可能性がある。また空気中での使用を可能するためには、グラファイトの表面を金属薄膜か Al_2O_3 , B_4C などのセラミックでコーティングすることが考えられるが実用には至っていない。

試料の保持

高温単結晶X線回折実験を行うためには、単結晶試料を耐熱性セラミックファイバーの先端部になんらかの方法で固定しなければならない。その方法としては、高温セメントで接着する方法、シリカキャピラリー中に試料を封じ込める方法、機械的な手段で試料を固定する方法などがある。高温セメントを使用する方法が最も一般的に用いられ、1300℃程度までの高温では有効な方法であるが、この温度を越えると試料とセメントが反応しはじめることもあり注意を要する。使用されるセメントは300℃以下の低温では、エポキシセメントで充分であるが、それ以上の温度ではアルミナセメント、ジルコニヤセメント又は非晶質物質を用いた高温セメントを用いる必要がある。これらのうちアルミナセメントやジルコニヤセメントは試料と反応しない場合は1800℃までの高温での使用に耐えるが、セメント部分にX線が照射した場合は粉

末回折線を生じ試料からの回折データと重なりがおこるなどの妨害が生ずる。非晶質セメントとしてはシリカウールやアルミナウールをある程度砕いたものと Zircoa Bond 6 との混合物が優れた性能を示し、1200℃までの使用に耐える。このセメントの場合はX線が照射しても妨害が少なく、単結晶回折実験に最も適している (Brown *et al.*, 1973)。但し、1000℃以上での実験では、セメントとして用いた非晶質物質が徐々に再結晶化してしだいに粉末回折線を生ずる場合もある。上に述べた何れの高熱セメントも固化するまでに数時間かかる。従って、試料の特定の方位を試料保持用ファイバーと平行して接着しようとする場合（特にカメラ法では重要）には、通常の接着剤で接着し希望の方位をゴニオメーターヘッド上で得た後に結晶リマウント用機器（例えば Charles Supper 社製 Crystal Transfer Device, カ

* 日本代理店；株式会社三啓

タログ No. 7105)* で別のゴニオメータヘッド上の高温用シリカファイバーの先端に高温セメントで接着しなおす。セメントが固化した後、始めの接着剤（例えばレークサイトセメント）を小型ハンダゴテで軟化させてとりさるなどの手順が必要である。始めに用いる接着剤は溶媒で溶かすタイプのものでなく、熱で溶けるタイプのものであるべきである。何故なら、高温セメントが固化した後で、始めの接着剤と溶媒を用いて溶かそうとすると高温セメントまで溶けてしまうからである。抵抗炉による加熱法では、発熱体が試料のごく近くに接近している場合が多く、従って試料方位をゴニオメータヘッドを用いて自由に調節できないことが多い（ $\pm 5^\circ \sim 7^\circ$ が限度）ので前述の手順であらかじめ希望結晶方位がほぼ正確に試料保持用ファイバーと一致するように接着しておくべきである。

高温回折実験では、試料保持用ファイバーも耐熱性の材料を用いなければならない。1000°C 以下の実験ではシリカガラスファイバーが最も便利であるが、1100°C 近くになるとシリカガラスが軟化してしまうのでセラミック製ファイバーが、高温耐熱性の結晶のウィスカーを用いざるを得ない。セラミックファイバーは多結晶体であり粉末回折線を生じるので、単結晶ウィスカーの方が試料の回折線への妨害が少なくよい。

試料が高温で酸化しやすい場合や、雰囲気調節する必要がある場合は、試料をシリカキャピラリー中に入れ内部を真空にするか、雰囲気調節のための手段をこうずる必要がある。シリカキャピラリーは1100°C 前後までは安定して使用できるが、それ以上の温度では軟化してしまう。試料をキャピラリー中に封入する場合も、試料方向をキャピラリーの伸長方向に一致させておく事がカメラ法の場合には必要であるので、前述の手順で試料を定方位に高温セメントで接着したシリカファイバーをそのままキャピラリー中に挿入して真空封入するのがよい。1100°C 以上の高温実験を行なうには白金抵抗炉は不向きであり、抵抗炉法で超高温実験を行なうには真空装置を備えた特殊カメラにタングステン発熱体やグラファイト発熱体を装置して用いるより方法がないが、この種の高温カメラの設計は数が少ない。これから発展させるべき分野である。

文 献

- Adlhart, W., N. Tzafarss, S. Sueno, H. Jagodzinski, and H. Huber (1982) An X-ray camera for single-crystal studies at high temperatures under controlled atmosphere. *J. Appl. Cryst.*, **15**, 236—240.
- Aruja, E., J. H. Welch, and W. Gutt (1959): X-ray analysis technique for very high temperatures. *J. Sci. Instr.*, **36**, 16—20.
- Austin, A. E., N. A. Richard, and C. M. Schwartz (1956): High temperature X-ray diffraction Camera. *Rev. Sci. Instr.*, **27**, 860—862.
- Brown, G. E., S. Sueno, and C. T. Prewitt (1973) A new single-crystal heater for Precession camera and four circle diffractometer. *Amer. Mineral.*, **58**, 619—697.
- Goldschmidt, H. J. (1964) High temperature X-ray diffraction techniques. I. *U. Cr., Comission on Crystallgr. Apparatus, Bibliogr.* 1.
- Iwai, S., H. Tagai, M. Kato, and T. Shimamune (1971) A high temperature furnace for Weissenberg camera. *Bulletin of the Tokyo Institute of Technology*, No. **103**, 105—110.
- Jagodzinski, H., and M. Korekawa (1973) Diffuse X-ray scattering by lunar minerals. *Proc. Fourth Lunar Sci. Conf.*, **1**, 933—951.

* 日本代理店：株式会社三啓

- James, R. W. (1925): The influence of temperature on the intensity of reflexion of X-rays from rocksalt. *Phil. Mag.*, **49**, 585—602.
- Lefkowitz, I., H. D. Megaw (1963) A device for taking X-ray photographs of single crystals at high temperatures. *Acta Cryst.*, **16**, 453—457.
- Lynch, R.W., and B. Morosin (1971) A hemispherical furnace for high temperature single crystal X-ray diffraction studies. *J. Appl. Crystl*, **4**, 352—356.
- Smith, J. V. (1959) The crystal structure of proto-enstatite, MgSiO_3 . *Acta Cryst.*, **12**, 515—519.
- Steward, E. G.(1949): A β -filter furnace for elevated temperature single-crystal X-ray diffraction. *J. Sci. Instr.*, **26**, 371—372.

(昭和57年12月17日受理)