極低温下の圧力校正

藤井源四郎*・毛利信男**

永野弘*・箕村茂*

*東京大学物性研究所 東京都港区六本木 7-22-1

**北海道大学理学部 札幌市北 8 条西 5 丁目

(1969年9月2日受理)

Pressure Calibration under Low Temperature

Genshiro FUJII*, Nobuo MŌRI**, Hiroshi NAGANO*

and Shigeru MINOMURA*

*The Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Roppongi 7, Minato-ku, Tokyo, 106, Japan

**Faculty of Science, Hokkaido University, Nishi 5-chome, Kita 8-jo, Sapporo-shi, Japan

(Received September 2, 1969)

This paper reports three types high pressure apparatus to be used at very low temperature and their pressure calibration.

High pressure apparatus used here are (1) Direct piston displacement type apparatus (2) Clamp type high pressure apparatus (3) Helium gas pressure type apparatus.

Pressure transmitting medium used a talc for type (1) apparatus and an oil-kerosene mixture for type (2) apparatus.

Pressure calibration was determined by four methods: for type (1) apparatus at 4.2°K, from the transition point of Bismuth (I-II) and from the pressure dependence of transverse magneto resistance in Bismuth, for type (2) apparatus at 1.5°K, from the change in the transition temperature of a tin manometer and at 300°K~77°K, with the help of a manganese resistance gauge.

1. ま え が き

極低温 4.2°K 以下のもとの、高圧力(10~40kbar)*を発生させる際に問題となることは、静水圧 (Hydrostatic Pressure) を伝達する適当な流体圧力媒体が存在しない事である。最も融解温度の低い液体ヘリウムでさえも、絶対零度で約 25 bar で固化する。4.2°K では 140 bar で、20.4°K では 1,800 bar でそれぞれ固化する。そこで極低温領域では、固体圧力媒体が使用される。固体媒体を低温度で使用する場合は問題は、媒体がもろく (brittle) なることである。次に問

題となることは装置材料の低温強度である。鋼は多くの場合、低温脆性がある。一般に、低炭素、高ニッケル鋼は、低温度においても十分に延性 (ductility) がある。また鋼-ベリリウム合金も適し、更に非磁性である利点をもっている。著者らは、極低温度で使用する高圧力装置として、(i) ピストンによる直接加圧装置¹⁾, (ii) 小型のクランプ型高圧装置²⁾, (iii) ヘリウムガス圧装置³⁾ の三種類を製作した。

(i) の装置には、圧力媒体として、タルク (talc) 固体圧力媒体を用いた⁴⁾。(ii) の装置には、高絶縁トランス油とケロシンを 1:1 の体積比で混合した液体圧力媒体を用いた²⁾。この混合油圧力媒体は、極低温度においても、氷のようにはならず、ゼリー状を呈し、

*1bar=0.98692 atm

1kg/cm²=0.96784 atm

かなりの静水圧性が期待できるからである。(iii)の装置には固体ヘリウム圧力媒体を用いる。

以下、この装置の詳細と、室温から液体ヘリウム温度までの圧力較正について報告する。

2. 高圧力発生法

極低温において、高圧力を発生させるには、次の三種類の方法がある。

第一の方法は、ピストンによる直接加圧法である。この方法は長いステンレスのパイプを引張りメンバーに、ロット棒を圧縮メンバーに使用して、液圧プレスによって、4~6 ton の荷重を試料に与える方法である。増圧するために、圧張メンバーの先に、アルミナのアンビル (Alumina Anvil) を用いる(図1, 図2)。パイロフェライト(葉ろう右)ピレット (Pyrophyllite Pellet) は Anvil の支持と、試料のはみ出しを防ぐために使用する。Pyrophyllite Ring は外径 3φ, 内径 1.5φ 厚さ 0.17 mm に作る。その中へ、径1.5φ, 厚さ 0.17 mm のタルク円板 (talc disk) を入れる。試料は薄くロールして、talc disk でサンドイッチする。リード線は、銅をアマルガムにして、接触抵抗を減らしている (図3)。

Fig. 1 Diagram of direct piston displacement system.

第二の方法は、高圧ヘリウムガス法である。そのブロックダイアグラムを図4に示す。油圧により発生した圧力を、ピストン面積比 15 : 1 の増圧機により増圧し、さらにピストン面積比 1 : 1 のガス分離機により、油とヘリウムガスを分離する。この高圧ヘリウムガスを、ベリリウム銅製の小型高压容器へ導き、10 kbar 位のガス圧を発生させる方法である。ヘリウムガス圧縮系と、ベリリウム銅の小型高压容器は、ステンレスチューブ (外径 $\frac{1}{8}$ in, 内径 0.025 in) により配管した。

第三の方法は、クランプ法である。これは、常温で高压容器に圧力を発生させて、これをクランプし、そのまま冷媒に沈潜する。図5に、クランプ容器の断面を示す。まず試料を固定し、電極プラグをネジ込む。圧力伝達媒体を、試料室へ入れ、ピストンをその押し棒で押す。所定の圧力をゲージ (Heise Gauge) で読み取り、クランプ用ナットを締め、ピストンを固定する。このようにして、高压容器の中へ、高圧力状態 (~ 10 kbar) を保ったまま、自由に持ち運びができる。

- (1) Compression member.
- (2) Tension member.
- (3) Flange (upper)
- (4) Nut.
- (5) Bolt.
- (6) Alumina anvil.
- (7) Cu-Be cylinder.
- (8) Pyrophyllite pellet.
- (9) Superconducting magnet (Nb-Ti)
- (10) Cu-Be jacket.
- (11) Flange (lower)

Fig. 2 Direct piston displacement apparatus.

- (1) Cu. lead wire.
- (2) Talc disk.
- (3) Sample.
- (4) Pyrophyllite ring.
- (5) Pyrophyllite pellet.
- (6) Alumina anvil.

Fig. 3 Sample arrangement for direct piston displacement apparatus.

Fig. 5 Cross section of high pressure clamp bomb.

Fig. 4 Block diagram of the helium gas high pressure system.

3. 圧力シール

高圧シールには、基本的には、図6に示すように、二つの方法がある。図6(a)はヘリウムガス圧装置に採用した、Cone-in-cone⁹⁾法である。これは、60度と59度のデーパーのconeにより、線接触で圧力を止める方法である。図6(b)は、内圧よりも大きな圧力を、ガスケットに発生させて、圧力漏れを防止するもので、Bridgmanの非支持の原理⁶⁾と呼ばれる方法である。マッシュルーム断面積と、ガスケットの断面積に、差をつけることにより、ガスケット内の圧力が、まわりより高くなり、圧力漏れを防いでいる。ガスケットは、燐青銅、テフロン、燐青銅のサンドイッチ構造にしてあり、初圧をテフロンでおさえ、高圧力は燐青銅リングでシ

(a) Cone-in-cone seal.

Fig. 6 High pressure seal.

- (1) Piston.
- (2) Cylinder.
- (3) Mushroom.
- (4) Gasket.
- (5) Pressure medium.

(b) Bridgman's unsupported area seal

Fig. 6 High pressure seal.

ールした。クランプ型高压容器の電極プラグのシールも、非支持の原理で行なった。この部分は、Oリングと隣青銅リングを併用した。クランプ型高压容器は、高压力状態を保ったままで、1週間放置しておいても、圧力リークは認められなかった。

4. 装置の製作

4.1 ピストンによる直接加压装置

ステンレスは、熱伝導率が低く、かつ降伏点は4°Kで、約 $8,400 \text{ kg/cm}^2$ と高い。更に、ヘリウム温度で延性があり、装置材料として使用されている。体心立方型金属では、温度の低下に伴い、延性は減り、脆性的 (brittle) に破壊するのに反して、面心立方型金属は、低温度まで比較的延性を失わない。オーステナイト鋼は面心立方型なので、低温においても比較的靱性 (stiffness) を持っている。この理由で4~6 ton 荷重の液プレスの圧縮と引張りのメンバー材料として、ステンレス鋼 (SUS 27) を使用した。外径40φ、肉厚5 mm、長さ750 mmのパイプを引張メンバーに、径30φ、長さ750 mmのロッド棒を圧縮メンバーとした。この高压装置の許容荷重は、ピストンの座屈で決まる。オイラーの式⁸⁾によると、座屈荷重 F_B は

Fig. 7 Direct piston displacement apparatus.

$$F_B = \pi^3 / 4 l^2 \cdot E (r_e^4 - r_i^4)$$

で与えられる。ここで E はヤング率 ($21 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$), l は圧縮メンバーの全長, r_e はピストンの外径, r_i は圧縮メンバーの内径である。これにより $r_e = 30 \text{ mm}$, $r_i = 0$, $l = 1,000 \text{ mm}$, と設計すると座屈荷重は約 13 ton となった (図 7)。

4.2 クランプ型高压装置

高压容器は、磁気的な測定実験にも使用するので、非磁性である銅-ベリリウム合金を使用した。銅-ベリリウム合金は、面心立方型であり、低温で延性や靱性にあまり変化がなく、降伏点や引張り強さが増加する。本装置の銅-ベリリウム合金は、ベリリウム 2.0 重量パーセント、ニッケル 0.35%, コバルト 0.35% である。この非磁性で、機械的強度の高い銅-ベリリウム合金の高压容器は、 $310 \pm 5^\circ \text{C}$ の温度で、約 2.5 時間の熱処理をして、Rockwell C 硬度約 42 であった。

高压容器の耐圧強度は主に容器の外径、内径の比率により、最大剪断応力説によれば、単肉シリンダーの耐圧強度 P_R は

$$P_R = F_S / 2 \cdot (1 - R_0^2 / R_i^2)$$

である。ここで $2R_0$ は内径, $2R_i$ は外径寸法で F_S はせん断応力である。 R_i/R_0 を 3 以上にとっても耐圧はそれ程あがらない。 R_i/R_0 を 3 から 4 にしても、弾性抵抗はわずか 5% 増加するだけであるが、シリンダーの重量は 87% も増えてしまう。製作した高压容器の外径は、30φ、内径は 8φ、長さ 170 mm である (図 8)。

Fig. 8 High pressure clamp bomb.

4.3 ヘリウムガス圧装置

装置材料には、クランプ型高压装置と同じ、銅-ベリリウム合金を熱処理して使用した。図 9 に、ヘリウムガス圧高压容器を示す。容器の外側には、ドハース振動を測定するために、コイルをまく溝をつけた。

Fig. 9 High pressure helium gas bomb.

4.4 作動状態

4.1, 4.2, 4.3 で述べたような装置を製作した。しかし、本研究には、ヘリウムガス圧装置は採用しなかった。これらの装置は、現在ヘリウム温度での高压物性実験の使用に十分堪えている。

5. 実験結果および討論

5.1 クランプ型高压容器の圧力較正

クランプ型高压容器の圧力較正は、次の二種の方法で行なった。すなわち、(i) 室温から窒素温度までは、マンガニン線の圧力による抵抗変化高より決定し、(ii) ヘリウム温度では、錫の超電導転移温度の圧力変化より決定した。

5.1.1 マングニン線の圧力による抵抗変化

マンガニン線の圧力係数は、フリーピストンゲージであらかじめ較正し、室温 (20°C) では

$$\Delta R / R_0 \Delta P = (2.00 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$$

であった。Itskbivich によると、マンガニン線の圧力係数の温度変化は、室温と液体窒素温度で、1.012 倍後の方が大きいことが測定されているが、現クランプ容器の圧力較正においては、この差異は無視し得る大きさである。温度の測定は、銅-コンスタンタン熱電対で行なった。熱電対の起電力の圧力変化は、液体窒素温度で、 $\pm 0.004 \text{ mV}$ 内で不変であった。図 10 に室温 (20°C) でクランプした

時の結果を示す。横軸にクランプ荷重、

縦軸にはマンガニン線の圧力による抵抗の変化高の比と、それより換算した圧力を示す。ここで①は、最初の実験結果で、②は数回の実験の後の結果である。この差異は、ピストンの圧力シールに使用したテフロンおよび隣銅の摩擦抵抗によるものである。図 11 に

Fig. 10 Pressure dependence of manganine gauge at room temperature (20°C).

Fig. 11 Temperature dependence of manganine gauge at constant clamp load.

は、室温 (20°C) で一定荷重でクランプした高压容器を温度変化させた時の抵抗の変化高とそれより換算した圧力を示す。AおよびBは、それぞれ、4 ton および 3 ton でクランプしたものである。①および②は、図 10 と同様である。横軸に温度を、縦軸に温度によるマンガニン線の抵抗変化高の比、およびそれより換算した圧力を示す。グラフの析点、が、圧力媒体に用いた高絶縁トランス油と、ケロシンの混合油の固化点と思われる。各圧力について、析点を結んだのが鎖点である。媒体が固化する以前の温度領域では、各圧力に対して、温度係数がほぼ一定で、約 20bar/°C であ

Fig. 12 Pressure dependence of manganine gauge at constant temperature.

る。固化した後の温度係数は、各初圧に対して異なり、初圧の低いものほど、固化後の温度係数は比較的大きく、固化温度もそれ程明確ではなく、おそらくゼリー状になっていると思われる。図12には、一定温度における圧力曲線を示す。横軸には、室温 20°C における高压容器内の圧力を、縦軸には、各温度におけるマンガニン線の抵抗変化高および換算圧力を示した。測定は、室温 (20°C) から 20°C ずつ温度を下げて行き、室素温度まで測定した。さらに 4.2°K の圧力曲線は外挿により求めた。各温度における最大誤差は、± 100 bar である。

5.1.2 錫の超電導転移温度の圧力依存性

試料に用いた錫は、厚さ 0.2 mm, 150°C で 2 時間、アルゴンガス中で焼鈍した。まず圧力をかけずに、超電導転移温度 $T_c(O)$ を測定し、次いでクランプ荷重を与えて、超電導転移温度 $T_c(P)$ を測定した。試料へは、10 mA の電流を流した。温度測定は、ヘリウムの蒸気圧から決定した。図13に、超電導転移温度の、圧力による変化の一例として、室温で、4 ton の荷量を高压容器内にクランプした時の、超電導転移温度の変化 ΔT_c を示す。 ΔT_c は Swenson⁹⁾ によると、次式で表わせる。

$$\Delta T_c = T_c(P) - T_c(O)$$

Fig. 13 Pressure dependence of T_c for Tin.

Fig. 14 Pressure dependence T_c vs Load for Tin.

$$=4.74 \times 10^{-3} P + 3.6 \times 10^{-10} P^2$$

図 13 より, $\Delta T_c = 0.201^\circ \text{K}$ となる。この結果から Swenson の式により, 圧力を計算すると, $P = 4.24 \text{ kbar}$ が得られた。図 14 に, 室温でのクランプ荷重と, ΔT_c のグラフを示す。これによると, ヘリウム温度では, 室温で約 4 kbar までのクランプ圧力は, 零圧力である。

5.2 ピストンによる直接加圧装置の圧力較正

5.2.1 ビスマス (I-II) の相転移

固体圧力媒体を用いる超高压力の圧力較正では, ピストンとシリンダー間の摩擦やガスケットの内部での摩擦のため, 加えられた全荷重とアンビル断面積の比からは, 真の発生圧力を得ることは困難となる。そこで普通, 純金属の第 1 種あるいは第 2 種相転移の温度・圧力依存性を基準とする圧力定点を用いて行なわれる。ビスマスは, 室温において 25.4 kbar の圧力によ

り, ビスマス I 相よりビスマス II 相へ相移する¹⁰⁾。現在, 室温での圧力定点として, Bi (I-II) 転移に対する 25.4 kbar が用いられている。

Compy と Alers¹¹⁾は, この圧力定点を低温度で確立することを試みた。彼らは, 塩化銀媒体中に, ビスマス試料をうめ込め, 0°K から 4.2°K までの温度範囲で, Bi (I-II) 転移の P - T 曲線に対して, ピストンによる直接加圧装置を用い, 電気抵抗の変化を測定することにより決定した。転移圧力は温度の低下にともない, 直線的に増大し, 4.2°K において約 38 kbar の圧力で Bi (I-II) 転移が測定された (図 15)。

著者らは, 4.2°K 下で, タルクを媒体とする Drickamer 型高压セル¹²⁾の圧力測定により, Compy と Alers のデータを基準として, 圧力較正を行なった。試料のビスマスは, 薄くロールして, 長さ 1.3 mm, 幅 0.1 mm, 厚さ 0.02 mm に加工し, talc disk にサンドイッチした。

実験結果は, Bi (I-II) 転移を起こすのに, 300°K と 4.2°K のもとでそれぞれ, 液プレス荷重 2 ton および 1 ton を要した。すなわち 4.2°K においては, 室温の $1/2$ の荷重で, 約 1.5 倍高い圧力が発生された結果となった。

このことは, ピストンの中心面と 18 度の翼に対する荷重比率が, 室温と極低温下で, 著しい差異が生じている事を意味している。

その原因として, (i) Pyrophyllite Pellet とピストン翼のサポートの変化, (ii) talc 媒体の内部摩擦の変化が考えられる。

5.2.2 ビスマスの磁気抵抗の圧力依存性

半金属ビスマスは, ホールと電子の間に, わずかのエネルギー・オーバーラップが存在する。圧力下においては, エネルギー・オーバーラップが正の値から零になり, 負の値に変化する。すなわち, 半金属相から半導体相へ, 高次の相転移が圧力によって誘起される。最近, Brandt らは, “integral method¹³⁾”により Bi の電荷濃度の圧力依存性を求めている。この方法は

$$\int_0^\infty \delta(H) dH \sim N$$

の近似式を利用する方法である。ここで $\delta(H)$ は電気伝導度, H は磁場, N は電荷濃度である。

各圧力のもとで, $\int_0^\infty \delta(H) dH$ より電荷濃度 N を求め, $N(P)/N_0$ を計算する。ここで $N(P)$ は圧力下の電荷濃度, N_0 は 1 bar のもとでの電荷濃度である。

Brandt らによると, 15 kbar の圧力下での Bi 電荷濃度の比, $N(P)/N_0$ は 0.2 である。

Fig. 15 Phase change of Bismuth (Compy and Allers¹¹⁾)

Fig. 16 Pressure dependence of δ on H for a polycrystalline Bismuth.

この結果は、著者らが、クランプ型高压装置で行なった、de-Heas 振動の圧力依存性の実験結果と定性的に一致している¹⁴⁾。

著者らも、“integral method”により Bi の電荷濃度の圧力依存性を実験により求めた。5.2.1 と同じ高压セルを Nb-Ti 線の超電導マグネットの中へ組み入れて磁気抵抗の測定を行なった。磁場の較正は、シーメンス磁気抵抗素子を用いて、20kG まで行なった。図16に Bi の電気伝導度の磁場依存性を、1 bar と 0.6 ton 荷重下で測定した結果を示す。これより電荷濃度比は、0.7 となった。これより逆に発生圧力を求めると、約 3 kbar である。この結果は、Bi(I-II) 転移か

ら決めた圧力スケールと著しく異なる。今後更に実験をより精度よく行なって、Brandt らのデータとの比較を行わなければならない。

6. む す び

極低温下で使用する高压装置として、クランプ型高压装置と、ピストンによる直接加压装置を使用して、圧力較正を行なった。更に高压力までの圧力較正を行なうためにはクランプ型高压装置のシリンダー部を、自緊法による2重構造としたり¹⁵⁾、あるいは、ピストンによる直接加压装置においては、アンビルをタンガロイ製に変えることなどにより、可能である。

参 考 文 献

- 1) J.W. Stewart: *Modern Very High Pressure Techniques*, Butterworth, London (1962)
- 2) E.S. Itskevich: *Cryogenics* 4 (1964) 365
- 3) J.E. Schirber: *Phys. Rev.* 140 (1965) A2061
- 4) J. Witting: *Z. Phys.* 195 (1966) 215
- 5) J.H. Perry: *Chemical Engineers Handbook*, McGraw-Hill (1950)
- 6) P.W. Bridgman: *The Physics of High Pressure*, G. Bell and Sons (1968)
- 7) C.A. Swenson: Technical Report MIT (1954)
- 8) S. Timoshenko: *Strength of Material* Van Nostrand, New York (1941)
- 9) L.D. Jennings and C.A. Swenson: *Phys. Rev.* 112 (1958) 31
- 10) F.P. Bundy: *Phys. Rev.* 110 (1958) 314
- 11) E.M. Compy and P.B. Alers: A.S.M.E. Publication 64-WA/PT 12 (1965)
- 12) A.S. Balchan and H.G. Drickamer: *Rev. Sci. Instr.* 32 (1961) 308
- 13) N.B. Brandt and N. Yu. Minima: *Soviet Phys. J.E.T.P. Lett.* 7 (1968) 205
- 14) S. Minomura, S. Tanuma, G. Fujii and H. Nagano: *Phys. Lett.* 29 A (1969) 16 Soviet-Japanese Conference on Low Temperature Physics, Nobosibirsk, U.S.S.R. (1969)
- 15) E.S. Itskevich *et. al.*: *Cryogenics* 7 (1967) 359