論文

陽極酸化皮膜を用いた ガスケット絶縁技術の開発

Development of Technique for Electrical Insulation of Metallic Gasket
using Anodic Oxide Coating

長壁 豊隆^{1,*}

Toyotaka OSAKABE^{1,*}

加藤 義博²

Yoshihiro KATO²

本元 悟²

Satoru HONMOTO²

桑原 慶太郎²

Keitaro KUWAHARA²

In this article, we describe an unique technique for electrical insulation of metallic gasket to perform simultaneous measurements of electrical resistivity and neutron diffraction under high pressure. The anodic oxide coating was adopted as the insulation layer of the aluminum (JIS A2017) gasket used in the hybrid-anvil device for neutron diffraction. In the feasibility tests of the coated gaskets, maximum pressure of about 6 GPa was generated without electrical breakdown of the coating or disconnection of Au leads.

[*electrical resistivity, neutron diffraction, simultaneous measurement, hybrid-anvil, aluminum gasket, insulation, anodic oxide coating*]

1. はじめに

強相関伝導系化合物において、高圧力が誘起する相臨界領域では秩序変数のゆらぎが顕著になり、僅かな外場の変化で相転移のような非常に大きい応答が得られるなど、有用な機能の発現も期待できる。この臨界領域の物性を探索する上で、結晶構造や磁気構造などの秩序構造を知ることは不可欠であり、低温高圧下单結晶中性子回折実験が威力を発揮する。さらに、これに加えて電気抵抗測定を同時に行うことができれば、同一の試料環境下で圧力誘起相臨界領域の構造-磁性-伝導を一度に調べることが可能になり、極めて重要な実験研究の手段となる。また、

これにより、測定を個別に行って結果を比較する際に常に付きまとう曖昧さを排除できる。筆者は、研究用原子炉 JRR-3 において、低温および 10 GPa 程度までの高圧力下で単結晶中性子磁気回折実験を可能にするハイブリッドアンビル技術を開発し、本誌で報告した[1]。現在、上記の同時測定を目指して、ハイブリッドアンビルを用いた高圧電気抵抗測定のための技術開発を行っている。本稿では、この技術開発において最も重要なガスケット絶縁技術の開発について報告する。

¹ 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4 日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター

Quantum Beam Science Center, Sector of Nuclear Science Research, Japan Atomic Energy Agency, 2-4 Shirakata-Shirane, Tokai-mura, Ibaraki 319-1195

² 〒310-8512 茨城県水戸市文京 2-1-1 茨城大学大学院 理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, 2-1-1 Bunkyo, Mito, Ibaraki 310-8512

* Electronic address: osakabe.toyotaka@jaea.go.jp

2. ハイブリッドアンビル用ガスケット絶縁技術

2.1 ハイブリッドアンビル

Fig. 1a, b にハイブリッドアンビル（以下，HA）の概略図を示す。この HA は、透明で高強度なサファイアアンビルあるいはサポート式 SiC アンビルと高強度で抗折力にも優れている超硬合金（WC）アンビルを組み合わせ、対向アンビルとしている。この HA で最も重要な部分は、WC アンビルのキュレット面中央に設けた窪みである。加圧時に試料室周辺のガスケットがアンビルの窪みに引っかかるため、ガスケットの変形が強く抑制される。これにより、ガスケットとしては軟質なアルミ合金（JIS A2017，引張り強度 0.38 GPa）の使用が可能になる。ダイヤモンドアンビルセル（DAC）でよく使用される SUS301 やインコネル，レニウムなどの硬いガスケット材では低い荷重でサファイアが割れて

しまうが、アルミ合金の使用によりこれを防ぐことが出来る。それと同時に、ガスケットを透過する中性子ビームの吸収も最小限にできる。さらに、WC アンビルの窪みがあるので、平面キュレットのアンビルに比べて試料空間が大きいなどの特徴がある。JRR-3 の角度分散型装置を使用した通常の中性子回折実験では、中性子散乱面が水平面になるので、観測したい試料の逆格子面をアンビルキュレット面と一致させ、Fig. 1a の矢印で示した中性子ビームパスで測定を行う。これまでに、サファイア-WC の HA で 7 GPa，サポート式 SiC-WC の HA で 10 GPa での磁気回折実験の実績がある[2]。HA では WC アンビルが導体であることから、次節以降で紹介するガスケット絶縁層や試料の計測端子等の電極は、Fig. 1b の様にサファイアアンビル側に設けている。HA の加圧には銅ベリリウム製クランプ式小型高圧力セル[1]を使用しており、圧力値の決定は透明な下側アンビルを通したルビー蛍光法により行っている。

Fig. 1. (a) Illustration of the sapphire-WC hybrid-anvil device. (b) Enlarged view of the device. The sizes in the figures are actual size of the device used in the experiments described in this article.

2.2 ガスケット絶縁層

2.2.1 アルミナ-エポキシ絶縁層

DAC を使用して高圧電気抵抗測定を行う場合、通常、金属ガスケットの表面にアルミナやダイヤモンドの粉末あるいはそれらとエポキシ系接着剤の混合物を固着させることで、絶縁層を形成する事が多い[3,4]。まず我々も、既に確立しているこの方法でハイブリッドアンビル用の A2017 ガスケットの絶縁を試みた。熱膨張率の小さいエポキシ系接着剤であるスタイキャスト 1266 とアルミナ粉末を 1 : 1.326 の重量比で混合し、これをガスケットの表面に塗布して約 60°C で 1 時間程度硬化させ、その後、アンビルにセットして軽く荷重をかけて室温で 24 時間固化させた。Fig. 2 に、アルミ合金部分の厚さが約 0.26 mm，アルミナ-エポキシ混合物絶縁層の厚さが約 50 μm としたガスケットの加圧試験の結果を示す。リード線として直径 25 μm の金線をガスケットに配線し、断線とガスケットへのショートを確認しながら加圧を行っている。荷重 1 トン付近で圧力が抜けており、絶縁層なしの A2017 ガスケットに比べて圧力発生効率も低下している。また、荷重 1～1.5 トンで試料室が大きく変形していることが判る。Fig. 2 では判らないが、荷重 2.1 トン、発生圧力 4.4 GPa でリード線が断線している。Fig. 3a に加圧前のガスケットを、Fig. 3b に上記の加圧

試験後のガスケットを示す。絶縁層部分が大きく変形しているが、地のアルミ合金部分も同様に変形していた。アルミナ-エポキシ混合物絶縁層が加圧下で滑り、それに伴い、ガスケットの素材としては軟

質なアルミ合金も流れてしまうためと考えられる。アルミ合金部分や絶縁層の初期厚さを変えても絶縁層の滑りや、試料室の変形、リード線断線の傾向は改善できなかった。さらに、絶縁層のエポキシ接着

Fig. 2. Generated pressure, electrical resistivity of Au lead and diameter of the sample chamber vs. applied load for the A2017 gasket with and without the electrical isolation layer made of Al₂O₃ (alumina) powder + epoxy (Stycast-1266) mixture.

Fig. 3. (a) Photograph of the pre-indented A2017 gasket with the alumina-epoxy mixture. (b) Photograph of the pressurized gasket.

剤には多量の水素が含まれるため、中性子散乱実験において非干渉性ノイズが大幅に増えるという問題もある。

2.2.2 陽極酸化皮膜絶縁層

硫酸などの電解質溶液の中に入れた金属を陽極として通電すると、酸化された金属が金属表面に皮膜として残る場合がある。この皮膜は陽極酸化皮膜と呼ばれる。HA ではガスケットにアルミニウム合金を使用しているが、このアルミニウムの陽極酸化処理によって形成される多孔質の酸化アルミニウム皮膜は一般にアルマイトと呼ばれ、硬質で耐摩耗性に優れ、高い絶縁性を示すことが知られている。筆者等は、アルミナ-エポキシ混合物に比べてより強固な絶縁層として、このアルマイト皮膜を利用することを考案した。アルミナ-エポキシ混合物の様に多量の水素を含まないので、絶縁層由来の非干渉性ノイズが少ないという利点もある。しかし、厚い皮膜形成を期待して A2017 ガスケットに硬質アルマイト処理を行ったが、形成できる皮膜厚さは $6\sim 8\mu\text{m}$ が限度であり、加圧により皮膜が容易に破れてショートすることが判った。実際、JIS 規格では、A2017 は難アルマイト材に分類されている。参考に、Table 1 にアルミニウム展伸材の材質による硬質アルマイト皮膜の分類を示す[5]。この分類により皮膜硬さや耐摩耗性が規定されており、2 種-(a), (b)の材質では、合金中の成分である Cu あるいは Zn や Mg が皮膜形成を妨げるため、良質で厚

い皮膜の形成が困難で、皮膜自体の性能も下がっている。筆者等は、本研究の過程で、アルマイト処理の電解液に特殊な樹脂を添加することで、難アルマイト材にも厚い皮膜の形成が可能な新しいアルミ陽極酸化皮膜処理（ミタニライト）があることを知り、A2017 ガスケットに適用した[6]。Fig. 4a にミタニライト処理を行った A2017 ガスケットを、Fig. 4b に硬質アルマイトおよびミタニライト皮膜付き A2017 ガスケットの断面を示す。ミタニライト皮膜の厚さは $80\mu\text{m}$ 程度で、硬質アルマイトに比べて 10 倍以上あることが判る。皮膜硬さはアルミニウム材質によって異なるが、例えば A6061 材に対して、一般的な硬質アルマイトが HV $\sim$ 330 であるのに対し、ミタニライトでは HV $\sim$ 450 となっている[6]。感覚的な表現になってしまうが、筆者等が使用している A2017 材の場合、作業に使う針先で強く押しても皮膜を貫通したり、皮膜が剥がれてしまう事はない。

ミタニライト皮膜付きガスケットの準備は次の様

Table 1. Classification of alumite coatings for materials of wrought aluminum alloy.

Alumite coatings	Wrought aluminum alloy
Type1	A1080, A1070, A1050, A1100, A3003, A3004, A5005, A5N01, A6061, A6063, A6N01
Type2-(a)	A2011, A2014, A2017, A2024
Type2-(b)	A5052, A5056, A5083, A7075, A7N01

Fig. 4. (a) Photograph of the A2017 gasket with the electrical isolation layer of mitanilite coating. (b) Photograph of the cross section of the A2017 gaskets with the alumite coating (upper side) and the mitanilite coating (lower side).

に行っている。普通、安定した加圧のためには、厚めのカセットを加圧下の最適厚さ近くまで十分に仮押しする必要がある。我々の加圧条件では、A2017 カセットを使用する場合、5 GPa で厚さ 0.15 mm, 10 GPa で 0.1 mm 程度になるため、中性子回折実験では、初期厚 0.4~0.5 mm 程度のカセットを仮押しして 0.2 mm 程度にしている。ミタニライト皮膜を付ける場合、仮押ししたカセットを多めに用意し、一度の陽極酸化処理でこれらに皮膜付けする事が望ましい。しかし、サファイアアンビルは加圧によって割れてしまう事が多い為、加圧条件が変わってカセットに無駄が出てしまう。そのため、筆者等は、先に大きめの板材に皮膜を付け、必要に応じてカセット形状に切り出すという方法を取っている。切り出したカセットについて、旋盤で WC 側を研削して、全体を 0.25 mm 程度に薄くすると同時に WC アンビルの窪みにあたる中心部分に突起を設けている。その後、カセットの平坦部分の厚さが 0.2 mm 以下になり、また、突起部分が WC アンビルの窪み形状に変形する最低限の荷重で皮膜を剥がさない様に仮押ししている（この

ため、側面サポートはほとんどできない）。その後、中心に試料室として直径 1 mm 程度の穴をドリルで開け、直径 1.5 mm, 刃先 60 度のエンドミルで試料室周辺のエッジを 0.05~0.1 mm の深さで落とす [4]。この状態では試料室の内壁にアルミニウムが露出しているため、エポキシ接着剤を極薄く内壁に塗布している。Fig. 5 に、アルミナ-エポキシ混合物絶縁層付きカセットと同条件で行ったミタニライト皮膜付きカセットの加圧試験の結果を示す。荷重 2.3 トン、発生圧力 5.8 GPa でカセットへのショートが発生したが、それ以下の圧力ではリード線の断線もなく、試料室の形状も安定していた。また、絶縁層なしの場合と比べても圧力発生効率が落ちていないことが判る。参考に、この加圧試験のものではないが、上記の方法で準備した加圧前のカセットを Fig. 6a に、荷重 1.9 トン、発生圧力 4.7 GPa まで発生させた後のカセットを Fig. 6b に示す。加圧後も試料室の大きな変形がないことが判る。

Fig. 5. Generated pressure, electrical resistivity of Au lead and diameter of the sample chamber vs. applied load for the A2017 gasket with and without the mitanilight coating.

Fig. 6. Photograph of the pre-indented A2017 gasket with the mitanilight coating. (b) Photograph of the pressurized gasket.

3. ミタニライト皮膜付きガスケットを用いた電気抵抗測定例

HA と上記のミタニライト絶縁層ガスケットを用いた電気抵抗測定の実例として、充填スクッテルダイト化合物 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の実験を紹介する。この物質は、常圧下では金属状態であり、約 6.5 K で、 $(1, 0, 0)$ 構造の非磁性秩序相に相転移する。この物質を加圧すると転移が抑制され、約 2.5 GPa の臨界圧力（以下、 P_c ）以上で絶縁体となることが知られている[7]。一方、HA を用いた低温高圧下单結晶中性子回折実験により、 P_c 以上で Pr 当たり $2.0 \mu_B$ の $(1, 0, 0)$ 構造の反強磁性相が現れることが明らかになった[8]。ここでは詳しい解説はしないが、高圧力下で、フェルミ面のネスティングと一致した波数ベクトル $k = (1, 0, 0)$ という構造を維持したまま、 $\Gamma_1 - \Gamma_4^{(1)}$ 擬四重項基底状態が内包する電気 16 極子と磁気双極子という秩序パラメータ間のスイッチングが生じていると解釈できる。

電気抵抗測定に使用した試料は縦横約 0.5 mm、厚さ約 0.2 mm であり、V 字型に曲げた直径 25 μm 金線の屈曲点をタングステンニードルで試料に押し付けて小型パルス電源（仁木工芸製 SP-UT-D）によりスポット溶接し、測定端子を形成した。このため、擬似的な 4 端子法での測定となっている[4]。下側のサファイアアンビルのキュレット面中心に端子側を下にして試料を固定し、上側の WC アンビルをガスケットごと被せてセットしている。Fig. 7

Fig. 7. Photograph of a $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ sample with spot-welded Au leads.

に、下側のサファイアアンビルを通して観測した試料を示す。高圧力セルの冷却には無冷媒式の 1 K 冷凍機を使用し、電気抵抗計測用の AC ブリッジ（Linear Research 社製 LR-700）と温度制御用の LakeShore 社製 LS340 とを LabVIEW 上の自動測定プログラムで制御した。Fig. 8 に、高圧力下で測定した $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ の電気抵抗の温度依存性を示す。加圧と共に非磁性転移が抑制され、3.6 GPa では 10 K 付近から電気抵抗が急激に上昇する様子が明瞭に観測されている。同時測定ではないが、この電気抵抗測定における加圧条件は上記の HA を用いた高圧下中性子回折実験と完全に同一であり、反強

Fig. 8. Temperature dependence of the electrical resistivity of $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ under pressure up to 3.6 GPa.

磁性相転移温度と絶縁体への転移温度が一致していることから、絶縁体転移が反強磁性秩序に起因していることを改めて確認できた。なお、この測定では、加圧した高圧力セルを室温から 1 K 程度まで繰り返し温度変化させているが、ミタニライト皮膜の絶縁が破れたり皮膜自体が剥がれたりすることはなかったため、熱膨張・収縮のサイクルにも強いと考えられる。

4. おわりに

本稿では、高圧力下で中性子回折との同時測定を目指した電気抵抗測定技術、特に、アルミニウム合金ガasketの陽極酸化皮膜絶縁技術について紹介した。現時点では、この絶縁方法に 100% の再現性がなく、3 GPa 以下でもガasketが流れて下地のアルミが表面に現れ、ガasketにショートする事もあるため、加圧条件の最適化を進めている。また、より硬質な A7075 に皮膜処理することも検討している。ミタニライト処理では、アルミニウム合金だ

けでなく SUS 等にも陽極酸化皮膜の形成が可能とのことなので[6]、DAC 領域の圧力下での電気抵抗測定にも応用できる可能性がある。

謝 辞

本稿で紹介した陽極酸化皮膜付きガasketの製作において、株式会社グッドアイの甲斐氏および有限会社アドバンス・マシン・工場の鈴木氏には多大なご協力を頂きました。また、原子力機構先端基礎研究センターの立岩氏には、対向アンビルを用いた電気抵抗測定技術についてご教授頂きました。各氏に深く感謝致します。本稿の執筆に際し、科学研究費補助金（基盤研究（C）（23540431））の助成を受けています。

参考文献

- [1] 長壁豊隆, 山内宏樹, 奥地拓生: 高圧力の科学と技術, **20**, 72 (2010).
- [2] H. Yamauchi, T. Osakabe, E. Matsuoka, H. Onodera: J. Phys. Soc. Jpn., **81**, 034715 (2012).
- [3] J. Gonzalez, J.M. Besson, G. Weill: Rev. Sci. Instrum., **57**, 106 (1986).
- [4] J. Thomasson, Y. Dumont, J.-C. Griveau, C. Ayache: Rev. Sci. Instrum., **68**, 1514 (1997).
- [5] 日本工業規格 JISH8603 「アルミニウム及びアルミニウム合金の硬質陽極酸化皮膜」
- [6] 株式会社グッドアイ (<http://www.goodeye2003.com>)
- [7] H. Hidaka, I. Ando, H. Kotegawa, T.C. Kobayashi, H. Harima, M. Kobayashi, H. Sugawara, H. Sato: Phys. Rev. B, **71**, 073102 (2005).
- [8] T. Osakabe, K. Kuwahara, D. Kawana, K. Iwasa, D. Kikuchi, Y. Aoki, M. Kohgi, H. Sato: J. Phys. Soc. Jpn., **79**, 034711 (2010).

[2014 年 12 月 26 日受付, 2015 年 2 月 5 日受理]

© 2015 日本高圧力学会