静水圧下における炭素材料の電気抵抗;テフロン カプセル法による実験

能登 潔*・都竹卓郎*

(昭和46年4月26日受理)

Electrical Properties of Carbon Materials under Hydrostatic Pressure;
Teflon Capsule Method

Kiyoshi NOTO and Takuro TSUZUKU
Nihon University at Narashino, Funabashi, Chiba-Ken

1. はじめに

Noda 等¹⁾は黒鉛化に及ぼす圧力の影響をピストン-シリンダー型高圧発生装置を用いて研究し、無定形炭素の熱処理の際に、高圧を加えることによって黒鉛化が非常に低い温度で起こることを見出した。また、Moore 等²⁾は同様な方法で、パイロリテック黒鉛を高温で加圧することにより、黒鉛層面の配向性がよくそろった結晶を得た。ところで、これらのピストン-シリンダー型高圧発生装置を用いて電気抵抗等の物性の圧力変化を測定しようとする、固体圧縮であるために生ずる剪断力によって試料の変形が起こり、正しい結果を得ることが出来ない。また、加圧後に試料をこわさないで外部へ取り出すことも困難である。従って、種々の物性の圧力変化を測定するには、圧力媒体として液体を使用することが望ましい。

われわれは今回、液体専用の装置を新たに製作することなく、いままでの固体圧縮用のピストン-シリンダー型高圧発生装置にテフロンカプセル法を組み合わせ、30 Kb までの静水圧を発生し、パイロリテック黒鉛の電気抵抗の圧力依存性をしらべること成功したので、実験技術を中心として報告したい。

2. いままでのカプセル法

液体を封入したカプセルをシリンダー内に入れ、ピストンで圧縮することによって静水圧を得る試みは、古くは Stillman³⁾によってなされ、20 Kb までの加圧に成功している。その後、Bridgman⁴⁾は鉛およびインジウム製の金属カプセルを用いて 50 Kb までの圧力を発生させている。この場合は、鉛、インジウム金属の適当な可塑性により、液体の漏れが防止されるが、カプセル製作に手間がかかる上、加圧後取り出すときカプセルを切り開

らかねばならないので、毎回新しいカプセルを必要とする。Kulcinski⁵⁾による方法は、グラフアイト製のヒーター内部に金属カプセルを入れ、Na-K 合金を圧力媒体として使用するもので、500℃までの高温での圧力に成功している。

これに対し、Hamann 等⁶⁾によるポリエチレンカプセル法は、金属の場合より製作が容易で、カプセルを何回も使用出来る利点がある。

3. テフロンカプセル法による実験

この方法は、試料流体の内部で抵抗測定ができるように、電極の取り出し方に工夫をほどこしたもので、原理的には加藤⁷⁾の方法とほぼ同じである。われわれの使用したピストン-シリンダー型装置を Fig 1 に示す。

Fig 2 にテフロンカプセルの各部の寸法および組立図を示す。このカプセルをシリンダー内に挿入し、300 トンプレスを用いてゆっくりと荷重をかける。その時のラム圧をハイゼ社ブルドン管式圧力計で 0.1 % の精度で読み取る。

試料室のリード線を外部へ導くために、超硬のピストンに 2 mmφ の穴があけられている。リード線としては 0.3 mmφ 金メッキ (またはロジウムメッキ) ニッケル線を使用した。(引張強度の小さい銅線の使用は、加圧中に切断することがあるので適当でない)。リード線の保護と絶縁のため、ノートン社の 4 つ穴マグネシア (またはアルミナ) 保護管 0.07" φ × 0.014" φ, またはデグジット社の 6 つ穴アルミナ保護管 2 φ × 0.4 φ を使用する。(国産では 2 mmφ 以下の多穴絶縁管はないようである。) このようにして最大 6 本までのリード線を外部へ取り出すことができる。

Fig 2 のように組立てたカプセルの外側に、シリンダーとの摩擦を減少させるため、0.1 mm 厚さの鉛はくを

* 日本大学理工学部: 船橋市習志生台 1

Fig.1 A sketch of the piston-cylinder system utilized:
The inner part are made of WC-Co alloy (Tungalloy),
and the outer Ni-Cr-Mo steel.

まき真空グリースを均一にぬる。圧力媒体としては高圧絶縁油を使用しているが、これらの摩擦抵抗による力の損失は約1%で非常に小さい。

加圧中に、試料室の液体が漏れないようにするために特に注意しなければならない点は

- ① 円筒状カプセル容器にキャップがびっちりとはまるようにテフロンを加工すること。
- ② リード線の取り出し口に Fig. 2 のようなハンダの玉をはめこむこと。

上記の点に注意すれば、ほぼ毎回漏れなしに実験に成功することができる。

4. 圧力下における電気抵抗の測定

以下にテフロンカプセル法を用いた抵抗測定を2例示す。Fig. 3は圧力校正のためにBi-Ⅱの変態(25.4 K⁸⁾)を観測したものである。変態点における鋭い抵抗減少から充分よい静水圧を発生していることがわかる。また、0.08 mmφの二重絹巻マンガニン線を全抵抗が約100Ωになるようにコイル状にまき、その変化を測定す

ることによって、試料室内の圧力は荷重に対してほぼ直線的に変化することが確かめられた。

2800℃で焼鈍処理されたパイロリテック黒鉛（PG 2800）の圧力による抵抗変化をFig. 4に示す。四端子状に切り出した試料にアラルダイト系銀ペーストを用いて電極をつけた。（または金ペーストを使用してもよい）Fig. 4で重要な点は、加圧と減圧との間にヒステリシスがほとんどないことである。また、加圧終了後に測定試料を原形のまま取り出すことができる。これらの点は、どうして試料に剪断力がかかってしまう固体圧での測定に比べて、明らかに優れている。

また、適当な圧力媒体（たとえば、イソペンタン、シリコン油）を選ぶことによって 400°C ⁹⁾ ぐらいまで温度をあげることも可能である。

以上、主として技術的観点からの報告であるが、今後いろいろな活用の仕方を検討中である。

最後に、種々技術上の御示教をいただいた日立中研の加藤義喜氏に感謝致します。

Fig. 2 Teflon capsule : (a) set-up (b) parts

Fig. 3 Electrical resistance of bismuth changing with pressure: A sharp drop due to phase transition is observed.

Fig. 4 Pressure dependence of electrical resistance of pyrolytic graphite: No hysteresis is produced.

文 献

- 1) T. Noda: Carbon **6**, 125(1968)
- 2) A. W. Moore, A. R. Ubbelohde and D. A. Young: Proc. Roy. Soc. A **280**
- 3) F. M. Stillman: Engineering **69**, 183(1900)
- 4) P. W. Bridgeman: Proc. Am. Acad. Arts & Sci. **74**, 399(1941), *ibid* **74**, 21(1940)
- 5) G. L. Kulcinski: Phys. Rev. **179**, 676(1969)
- 6) H. David and S. D. Hamann: Disc. Faraday Soc. **22**, 199(1956)
- 7) 加藤義喜: 「超高圧下での無機結晶の合成」(1970)
- 8) G. C. Kennedy and P. N. LaMori: J. Geophys. Res., **67**, 851(1962)
1968年のNBS会議ではBi I - IIの転位圧力として25.50Kbを採用している。秋本俊一, 科学, **39**, 244(1969)
- 9) D. Lazarus: Progress in Very High Pressure Research, John-Wiley, P. 45 (1961)

ノート

X線回折の際の吸収の補正

富塚 功*・白井 澄*・渡辺 治*

(昭和47年6月10日受理)

Transparency Factor for X-ray Diffractometry

Isao TOMIZUKA, Kiyoshi SHIRAI and Osamu WATANABE

National Research Institute for Metals:
2-3 Nakameguro, Meguro, Tokyo

デフラクトメーター法によるX線回折強度の測定では試料の吸収が小さい場合には、その内部での散乱も無視できないので、これを補正しなければならない。これについては既にMilberg¹⁾が報告を行なっているが、彼の扱っているのはX線の発生点やスリット系の位置で規定される入射X線束および散乱X線の受光可能な帯域のそれぞれの中心線が、試料の表面で交わっている場合に限られていた。しかし現実にはX線発生点の位置がターゲットの交換の際に若干移動するなどの理由で、この条件が満たされていない場合がしばしばある。本報はこのような場合の補正法について考察したものである。

既にMilberg¹⁾が述べているように、試料の単位体積当りの吸収のない場合の仮想的な散乱強度を I_0 、試料の吸収係数を μ 、試料内のX線の通る道程の長さを s とすれば試料中の体積 dV から散乱してくるX線の強度 dI は

$$dI = I_0 \exp(-\mu s) dV \quad (1)$$

実測される強度 I は、これを積分して

$$I = I_0 \int_V \exp(-\mu s) dV \quad (2)$$

となる。この積分の範囲 V は、試料のX線の照射域にも受光可能域にも含まれている部分を意味するが、試料が十分に厚ければ、前項で述べた中心線の交点が試料表面

* 金属材料技術研究所：目黒区中目黒2-3

Fig. 1 Geometrical relationship between the region irradiated by a source and that subtended by a receiver. Case I. Irradiating beam is displaced by B toward the receiver.

より上にあれば(Ⅰの場合とする)、図1のHIJH、試料表面より下にあれば(Ⅱの場合とする)、図2のHIJ KLHで囲まれた部分、試料が薄ければさらにこれらの範囲のうち実際に試料のある部分ということになる。試料の幅が入射X線束および受光可能帯に対して十分あれば積分の結果は表1ようになる。