焼結ダイヤモンドアンビルの表面粗さが 圧力発生効率に及ぼす影響

Effect of Surface Roughness of Sintered Diamond Anvil on the Efficiency of Pressure Generation

後藤 弘匡*

八木 健彦*

西山 宣正**

Hirotsada GOTOU

Takehiko YAGI

Norimasa NISHIYAMA

High pressure generation tests were performed in order to clarify the effect of surface roughness on the efficiency of pressure generation in a multi-anvil apparatus. The efficiency of three kinds of sintered diamond (SD) anvil sets, which have differing surface roughness was compared. The following results were obtained. (1) The smaller the surface roughness of the SD anvil was, the better the efficiency of pressure generation was. (2) This effect was large at low pressures but was decreased at high pressures. The reason why these results were obtained is discussed.

[multi-anvil apparatus, sintered diamond anvil, the efficiency of pressure generation, surface roughness]

1. 緒言

二段式マルチアンビル装置は、阪大の川井グループや名大の熊沢グループによって開発・改良が行われ[1, 2], 20 GPa を超す超高压領域で精密な高温高压実験が可能な装置として国内はもとより国際的にも広く使われるようになった。これらは Kawai 型装置と総称される[3]が、アンビル材として用いられていた超硬合金の圧縮強度の限界から、長い間 26 GPa 程度が発生圧力の上限であった。近年、より高い圧縮強さを持つ焼結ダイヤモンド(Sintered Diamond, 以下、SD と略す)をアンビル材として用いる実験技術の開発が精力的に進められ、一辺 9.5 mm から 10 mm の立方体 SD アンビルを 2 段目に用いることにより室温で 40 GPa が達成され[4], 高温でも 30 GPa を超す圧力発生が可能になった[5, 6]。さらに最近では、より大きな 14 mm の立方体アンビルを用いる事により、2000 K, 43 GPa の高温高压発生も報告されるようになった[7]。このように SD アンビルは高温高压実験に非常に有用な材料であるが、SD 自身が非常に硬いため、その加工は容易ではない。当初は加工方法や加工条件が適切でなかったこともあり、加工途中でアンビルにクラックが入ったり、砥石を用い

た機械的な仕上げ研磨に大変な時間がかかるなど、大きな手間と労力を必要とした。最近では、加工方法や条件が改良され、ワイヤーカット放電加工の後、平面加工が容易な放電加工機を用いた仕上げ研磨を行う方法が一般的になり、加工に要する手間と時間が大幅に短縮されてきた。

ところで、SD アンビルの表面粗さは、加工条件や方法によって様々に変化する。アンビルの表面粗さはガスケットの流れやすさに影響を及ぼすため、アンビル表面の粗さが異なるとガスケット部分で支えられる圧力に違いを生じ、結果として圧力の発生効率や発生圧力の限界値が変化すると予想される。しかし、一般的に用いられている SD アンビルの表面粗さは、加工コストの制限からかなり粗いものがほとんどで、アンビルの表面粗さとアンビルの性能の間の関係はほとんど明らかにされていない。

そこで我々は、圧力発生効率やガスケットの流れ方と SD アンビルの表面粗さの関係を明らかにすることを目的として、異なる表面粗さを持つ数組の SD アンビルを作製し、これらのアンビルを用いて圧力発生実験を行ったので、その結果を報告する。

*〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5 東京大学物性研究所
Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa-shi, Chiba 277-8581
hgotou@issp.u-tokyo.ac.jp

**〒790-8577 愛媛県松山市文京町 2-5 愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センター
Geodynamics Research Center (GRC), Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime 790-8577

2. 実験

2.1 高圧発生実験

高圧発生実験には、2つのキュービックアンビル装置を使用した。圧力定点を用いた実験には、東大物性研に設置されているCAPRICORN 500 ton プレス（トリエンジニアリング製）を、またX線その場観察実験には高エネルギー加速器研究機構、PF、BL-14Cに設置されているMAX IIIを用いた。いずれも(100)押しであり、トランケーションが18.5 mmの超合金製のアンビルで2段目のSDアンビルを加圧する構造になっている。

Fig. 1に、高圧発生実験を行う際に使用した試料部の構成を示す。SD(SYNDIE15121)アンビルは、デビアス製のφ15 mm、高さ12 mmの円柱から削りだした一辺9.5 mm(±5 μm)の正六面体であり、加圧面として頂点の一つを一辺1.5 mmの正三角形になるように削り落としてある。焼結ダイヤモンドの加工は、放電加工機（マイクロスパーク 200-MKII；TOOL MASTARES CO. LTD (ENGLAND)製）を使用して行った。SD アンビルの仕上げ面の粗さは、加工電流を調節することによって様々に変えることが出来る。本研究では、円柱状のSDを、まず荒削りにより一辺約9.52 mmの立方体に加工した後、加工電流を最も小さくした場合と中程度にした場合の2通りの条件で表面を仕上げることににより、表面粗さの異なる2種類のアンビル（以下、それぞれ

Fig. 1. The standard cell assemblage used for this high pressure generation tests in this study. ; (a) the assembled MA8 system, (b) gasket, and (c) the cross section of the pressure medium.

「Smooth」及び「Standard」と呼ぶ)を作成し、実験に使用した。なお、加工最終段階（アンビル表面を仕上げる段階）における加工速度は、Smoothアンビルの場合で約0.5 μm/h、Standardアンビルの場合で約90 μm/h（約1.5 μm/min）程度であった。これらの条件で加工を行った際の表面仕上げに要する時間は、一面あたり

Fig. 2. SEM images, surface roughness curves, and surface roughness parameters of SD anvils, where Ra is average roughness and Ry is maximum height of irregularities.

Smooth アンビルの場合で約 7~8 時間, Standard アンビルの場合で約 5 分程度であった。また, 比較のため, 従来から当研究室で用いられている外注加工のアンビルを使用した実験も行った。素材はデビアス製の同一の物である。加工条件は明らかでないが, 後述するように表面は粗い。以下では, これを「Rough」と呼ぶ。

圧媒体には, 高压実験に広く用いられている 10 wt.%CoO を混ぜた, 美濃窯業製の半焼結マグネシア (空孔率 25%) を用い, また, SD アンビルの隙間を埋めるガスケットには, パイロフィライトを使用した。圧媒体およびガスケットは, CAMM3 (Roland 株式会社製) を用いて, 図 1(b), (c) の様な形状・寸法 ($\pm 10 \mu\text{m}$) に加工して実験に用いた。

圧力のキャリブレーションは, 以下の 2 通りの方法を用いた。一つは, ZnS (15.5 GPa), GaP (23 GPa) の圧力定点を電気抵抗変化を測定することにより行う方法, もう一方は, 試料室にあらかじめ入れておいた NaCl [8] または Au [9] の体積変化を粉末 X 線回折法で測定し, 圧力を決定する方法である。

2.2 焼結ダイヤモンドアンビルの表面粗さ

3 種類の SD アンビルの表面状態を定量化するため, 表面粗さの測定を行った。測定は, 触針式の表面粗さ計 (SV-524 改, ミットヨ株式会社製) を用いて行った。測定された粗さ曲線の例と, 粗さ曲線から計算 (JIS B 0601 に準拠) された算術平均表面粗さ (Ra), 及び, 最大高さ (Ry) を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より, 表面粗さは, Rough が最も大きく, Standard, Smooth の順に小さくなっていることがわかる。

3. 結果および考察

3.1 圧力発生効率

圧力発生効率の測定結果を Fig. 3 (a)~(c) に示す。(a) は室温で ZnS, GaP の圧力定点が観測された時の荷重を測定した結果, (b) は室温で試料室内に発生している圧力と荷重の関係を放射光を用いて測定した結果, (c) は室温で所定の圧力まで加圧後, 約 2000 K まで加熱し, 高温を保持したまま加圧を続けた時の発生圧力と荷重の関係を測定した結果についてそれぞれ示している。

図 3(a)~(c) より, 圧力発生効率は表面粗さの小さい方が良くなっている事と圧力発生効率に及ぼす表面粗さの影響は低荷重側ほど大きい事が見て取れる。以下では, 圧力発生効率の差が最も大きい Smooth アンビルと Rough アンビルを使用した場合について主に議論していくことにする。

Fig. 3. Pressure calibration curves for various SD anvil sets with truncated anvil edge size of 1.5 mm. (a) Pressure calibrated by using semiconductor-to-metal transitions in ZnS and GaP. (b) The pressure calibrated by using the volume change of a pressure standard material (NaCl) using *in-situ* x-ray diffraction system, at room temperature. (c) The pressure calibrated by using the volume change of a pressure standard material (Au) using *in-situ* x-ray diffraction system at 2000 K.

まず、Fig. 3(a)において、圧力定点が観測された時の荷重を比較すると、ZnS(15.5 GPa)の場合、Smooth アンビルでは約 104 ton, Rough アンビルでは約 124.5 ton であり、Smooth アンビルを用いた方が約 20 ton 低い荷重で圧力定点が観測された。また、GaP(23 GPa)の場合は、Smooth アンビルで 211 ton, Rough アンビルで 226 ton であり、Smooth アンビルの方が約 15 ton 低い荷重で圧力定点が観測されている。これらの結果より、いずれの場合も表面がなめらかな Smooth アンビルを用いた方が圧力発生効率は良い事がわかる。

次に、Fig. 3(b)において、例えば、荷重が 100 ton の時に試料室内に発生している圧力値を比較してみると、Smooth アンビルの場合は約 16.8 GPa であるのに対し、Rough アンビルでは約 11.7 GPa であり、Smooth アンビルの発生圧力値が Rough アンビルのそれより約 5.1 GPa (1.4 倍) 高かった。一方、荷重が 400 ton の時の発生圧力値を比較すると、Smooth アンビルでは 30.6 GPa であるのに対し、Rough アンビルでは 29.7 GPa でほとんど両者の間に差がない事がわかる。これらの結果より、加える荷重が低い場合は、表面粗さの小さいアンビルを用いた方が圧力発生効率は良いが、荷重が大きくなるにつれて試料室内に発生する圧力の差は徐々に小さくなり、最終的には、両者の間にほとんど差がなくなる事がわかる。

以上の結果から、およそ 25 GPa 以下の圧力領域をターゲットにした実験を行う場合には、同じ荷重で高い圧力が得られる、表面粗さの小さなアンビルセットを用いる方が良いと考えられるが、(i) 同じ荷重を加えた時の表面粗さの違いによる発生圧力の差は、高圧力側になるほど小さくなる事、(ii) Fig. 3(b)を見ると、400 ton 以上の荷重を加えて更に高圧力を発生させる事が可能であったとすれば（本研究で使用した一辺 9.5 mm の SD アンビルでは、400 ton 以上の荷重を加えると一段目の WC アンビルが破壊してしまう可能性が高くなるため、本研究では、これ以上の荷重をかけなかった）、Rough アンビルの圧力発生効率が Smooth アンビルを上回る可能性が考えられる事、更に、(iii) アンビルの表面を加工するために要する労力は表面粗さを小さくすればするほど増大する事などを考え合わせると、30 GPa ~ 40 GPa 以上の高圧力を発生させる事を目的とする場合には、表面粗さの大きいアンビルを用いる方が効果的であると考えられる。

ところで、Fig. 3(c)を見ると、圧媒体内部を加熱した場合には高荷重側においても Standard アンビルの圧力発生効率が Rough アンビルと比べて極端に悪くなっていない傾向が現れている。このような傾向が現れる原

Fig. 4. Photographs of pressure medium and gasket in the recovered SD anvil set. (a) Rough anvil set. (b) Smooth anvil set.

因は特定できていないが、加熱によって圧媒体のひずみが一部解放された事が圧力発生に何らかの影響を与えたのではないかと推測される。

3.2 ガスキットの厚さ

Fig. 4 に、室温で 400 ton まで加圧後、回収した圧媒体とガスキットの断面写真を示す。この写真より、Smooth アンビルを用いた方が、Rough アンビルを用いた場合よりもガasketが薄くなっている事や圧媒体である MgO がアンビルの隙間に流れ出している事がわかる。

Fig. 5 に室温で加圧後に回収したガasketの厚さの測定結果を示す。ガasketの厚さは、圧媒体に最も近い位置で測定した。また、回収前に加えた荷重は、それぞれ 155, 280, 400 ton である。いずれの場合も、ガasketの厚さは、アンビルの表面粗さが小さくなればなるほど薄くなっており、隣り合うアンビルの間の距離が小さくなっている事がわかる。また、Fig. 6

Fig. 5. Variation of gasket thickness with press load.

Fig. 6. The volume of pressure medium (MgO) extruded into the gaps of SD anvils when compressed to 400 ton.

にどの程度の量の圧媒体がアンビルの隙間に流れ出したかを測定した結果を示す。Fig. 6 に示されている体積は、400 ton まで荷重を加えた後、減圧し、回収した試料からアンビルの隙間に流れ出した圧媒体の厚さと長さを測定し、これらの測定結果から算出したものである。Fig. 6 より、アンビルの表面が滑らかなになればなるほど、より多くの圧媒体がアンビルの隙間に流れ出していることがわかる。

Fig. 4～6 より得られた結果は、表面が滑らかなアンビルを用いた方が、トランケーションで囲まれた空間 (Fig. 1(a)で圧媒体をセットしている部分)が、より小さくなるので、圧媒体と一緒に試料がアンビルの隙間に流れ出さないように試料室の大きさを十分に小さくしなければならない、という事を示唆している。試料室を小さくすると、(i)試料室内に組み込む加熱用電気炉の製作作業や、温度あるいは電気抵抗を測るための配

線を行う作業がより細かく面倒になり、(ii)DAC では難しいと思われる、同時に複数の試料の測定を行ったり大量の試料を回収出来る、というマルチアンビルの利点が損なわれる可能性がある。また、Fig. 5, 6 の結果からも推測されるように、表面の滑らかなアンビルを用いた場合には、粗いアンビルを用いた場合よりも多量の圧媒体が SD アンビルの隙間に薄く、広く流れ出してしまうため、X 線回折パターンが測定しにくくなる、といった弊害が生じる。

以上のような観点からすると、アンビルの表面をある程度滑らかに研磨することは、加圧初期段階でガスケットや圧媒体を硬く押し固めてくれるため、圧力発生効率が良くなるという利点がある反面、必要以上にアンビルの表面を滑らかにしてしまうと、実験を行う準備が面倒になったり、X 線回折パターンの観察を行いつづけてしまう可能性があるため、特に X 線その場観察実験を必要とする場合には注意が必要になると思われる。

また、Fig. 5 をみると、Rough、及び、Standard アンビルでは、荷重が増加するにつれてガスケットの厚さがほぼ直線的に減少しているのに対し、最も表面粗さの小さい Smooth アンビルの場合には、荷重が 255 ton を越えた付近から荷重の増加割合に対するガスケットの厚さの変化の割合が急激に小さくなっている事がわかる。後者の傾向は、Fig. 3(b)の Smooth アンビルの場合に見られる、圧力発生効率の変化の割合が 200 ton 前後から小さくなっている様子とほぼ対応している。このような傾向は、(i)ガスケットが薄くなれる厚さには限界があり、この限界は多量の圧媒体が流れ出し易い方が早く訪れ、また、(ii)ガスケットの厚さが変化なくなると圧媒体内の試料部に発生する圧力値も変化しにくくなる可能性がある、事を示していると考えられる。

上述の二つの可能性を含め総合的に考えると、今後、さらなる高圧力の発生を狙う場合には、表面を適度に粗くしたアンビルを用いる方が、高圧力を発生させる可能性という点のみならず、研磨にかかる労力とコストなどの点からみてもより効果的であると思われる。しかしながら、上述(i), (ii)の現象を逆手にとって考えれば、例えば、表面の滑らかなアンビルを用いる場合に必要以上にガスケットが流れ出してしまう事を防ぎながら、圧力を保持する工夫 (例えば、適度に滑らかに研磨したアンビルのトランケーションの周りにテープを付ける、ガスケットが必要以上に流れないように途中で流れ止めをつける、ガスケットそのものの量を減らす等)を行うことによって、「滑らかなアンビルを

用いた時に低荷重時に圧力発生効率が良くなる」という利点を高荷重領域にまで広げ、かつ、単純に表面を粗くしたアンビルを用いた場合よりも更に高い圧力を発生させうる可能性があると考えられる。

4. 結論

本研究では、圧力発生効率に及ぼす SD アンビルの表面粗さの影響を明らかにするため、表面粗さの異なる 3 種類の SD アンビルを用いて圧力発生実験を行い、圧力発生効率の比較を行った。本研究で得られた結論は、以下の通りである。

(1) 圧力発生効率は、表面粗さの小さいアンビルを用いた方が良くなる傾向があり、この傾向は、10~25 GPa の間で特に顕著に現れた。しかし、発生圧力が 30 GPa に近づくと、圧力発生効率に及ぼすアンビルの表面粗さの効果は、ほとんどなくなる事がわかった。したがって、25 GPa 程度までの高圧力実験を行う場合には、同じ荷重で高い圧力が得られる、表面の滑らかなアンビルを用いる方が効果的であるが、30 GPa 以上の圧力を発生させる場合には、圧力発生効率やアンビル表面を研磨する労力等を考え合わせると、表面を粗く仕上げたアンビルを用いる方が効果的であるといえる。

(2) アンビルの表面を滑らかに研磨すればするほど、トランケーションで囲まれる空間が、より小さくなる。そのため、圧媒体内に組み入れる加熱用電気炉の作製や配線作業など、実験を行う前準備が面倒になったり、アンビルの隙間に多くの圧媒体が流れ出す事が原因で X 線回折パターンが観察しづらくなってしまうといった弊害が生じるので注意が必要である。

(3) アンビルの表面粗さが最も小さい Smooth アンビルを用いた場合、加圧に伴ってガスケットの厚さが薄くなりづらくなると共に、試料室内に発生する圧力値の伸びも頭打ちになった。この結果は、(i)ガスケットの厚さが変化しにくくなると試料部に発生する圧力も変化しにくくなる、(ii)表面が滑らかになればなるほどこの現象が早く現れる、という二つの可能性を示唆し

ている。

(4) 表面が滑らかに研磨されたアンビルを用いて高圧力実験を行う場合には、ガスケットの流れ出しを適度に防ぎながら圧力を保持する工夫を行う事によって、表面が滑らかなアンビルを用いることによる圧力発生効率の上昇効果とマルチアンビルの持つ様々な利点を同時に生かしながら、更に高い圧力を発生させることが出来るようになる可能性があると考えられる。

謝辞

本研究の遂行に当たり、株式会社シンテックの田中義孝氏から、焼結ダイヤモンドの研磨技術に関してご指導・ご助言を頂きました。また、表面粗さの測定に際しては、東葛テクノプラザに設置されている表面粗さ測定装置を使用させて頂きました。この場を借りて深くお礼申し上げます。

参考文献

- [1] N. Kawai, S. Endo: Rev. Sci. Instrum., **41**, 1178 (1970).
- [2] M. Kumazawa: High Temp.-High Pressures, **2**, 243 (1973).
- [3] 八木健彦: 超高圧の世界 (岩波書店, 2002).
- [4] E. Ohtani, N. Kagawa, O. Shimoura, M. Togaya, K. Suito, A. Onodera, H. Sawamoto, M. Yoneda, S. Tanaka, W. Utsumi, E. Ito, A. Matumuro, T. Kikegawa: Rev. Sci. Instrum. **60**, 922 (1989).
- [5] T. Kondo, H. Sawamoto, A. Yoneda, M. Kato, A. Matsumoto, T. Yagi: High Temp.-High Pressures, **25**, 105, (1993).
- [6] N. Funamori, T. Yagi, T. Uchida: Geophys. Res. Lett., **23** (9), 953-956 (1996).
- [7] 久保敦, 伊藤英司, 桂智男, 山田均, 西川治, 宋茂双, 新名亨, 船越賢一: 高圧力の科学と技術, **11**, 97 (2001).
- [8] D. L. Decker: J. App. Phys., **42**(8), 3239-3244 (1971).
- [9] O. L. Anderson, D. G. Isaak, S. Yamamoto: J. Appl. Phys. **65**(4), 1534-1543 (1989).

[2002 年 5 月 27 日受理]