特集 —— 高圧装置技術の最新動向——実験室から生産現場まで ——

ダイヤモンド合成用超高圧装置の最近の動向

Recent Advances in High Pressure Apparatus for Diamond Synthesis

角谷 均

Hitoshi SUMIYA

Recent progress of the technology of large-scale high pressure apparatus have permitted us to produce synthetic diamond powders in larger quantities at a lower cost. The advances in high-pressure and high-temperature control technique have enabled the commercialization of high-purity large synthetic diamond crystals. In this article, recent advances and future prospects in the high-pressure apparatus technology for synthetic diamonds are described.

[*high pressure apparatus, synthetic diamond, static pressure, industrial production*]

1. はじめに

ダイヤモンドは熱力学的に高圧下で安定であるため、その合成は通常、5–6 GPa 以上の静的な超高圧下で行われる（以下、静的超高圧合成法と記す）。衝撃圧縮や爆縮など、動的超高圧を発生させて合成する方法や、低圧下の準安定状態下でメタンガスなどの気相から合成する方法（CVD 法）もあるが、現在生産されている合成ダイヤモンドのほとんどは、静的超高圧合成法によるものである。この静的超高圧合成法としては、溶媒（触媒）を用いた溶解度差法と温度差法、そして無触媒（直接変換）法が知られている。溶解度差法は、グラファイトとダイヤモンドの溶媒に対する溶解度を利用してダイヤモンドを合成する方法で、粉末状のダイヤモンドの製造に使われている。大きさが数ミリ以上の大粒の単結晶ダイヤモンドの合成は、温度差によって生じるダイヤモンドの溶媒に対する溶解度差を駆動力とした温度差法が用いられる。いずれも、5–6 GPa、1300–1500°C の超高圧高温条件が必要である。合成ダイヤモンドの工業生産には、低い製造コストと高い生産性が求められ、上記の超高圧高温の安定発生や、試料室の大容量化、超高圧容器の寿命向上といった生産技術開発に重点が置かれる。これらの要となる

のが超高圧装置技術である。ここでは、合成ダイヤモンドの工業生産に用いられる超高圧装置の現状と今後の動向について述べる。

2. 静的超高圧発生法

静的超高圧の発生は、アンビル（ピストン）で試料体に静的外力を与えることによって行われる。超高圧の発生のためには、その圧力に耐える高強度のアンビルが必要である。通常は超硬合金（WC-Co）が用いられるが、その強度は 4.5 GPa 以下で、ダイヤモンド合成に必要な 5–6 GPa の圧力に耐えられない。そこで、アンビル先端にテーパをつけて円錐形としたものが利用される。円錐形とすることで、アンビル先端から離れるにしたがって圧力の受ける面積が増え、応力が分散される。このため、アンビルの破壊がある程度抑えられ、より高い圧力発生が可能となる（Fig. 1(a)）。テーパ角の最適化によりアンビルの耐圧は、単純な円柱の場合の 2–3 倍になる。このような、アンビルの形状による補強はマッシュサポート（質量支持）と呼ばれる。さらに、アンビルの斜面にも応力を加え、アンビル先端部に均等に応力がかかるように工夫される。この方法はラテラルサポートまたは応力支持と呼ばれる

Fig. 1. Fracture preventing mechanism of anvil: (a) massive support and (b) lateral support.

(Fig. 1(b)). これによりテーパ部からの破壊も抑制され、さらに高い圧力を安定発生できるようになる。

ダイヤモンド合成用の超高压装置の加圧部にはほとんど、これらの機構によるアンビル破壊対策が用いられている。加圧部の形式としては様々な種類があり、大きくはアンビル・シリンダ型（ベルト型、ガードル型など）、マルチアンビル型（テトラヘドラル型、キュービック型、分割球型など）、アンビル対向型（ソーサ型、トロイダル型など）の3タイプに分けることができる。次にそれぞれの詳細について述べる。特に合成ダイヤモンドの工業生産に用いられている主なものをピックアップして解説する。

3. アンビル・シリンダ型装置

アンビル・シリンダ型は、試料体（反応セル）をシリンダの中に配置し、対向したアンビルで加圧するタイプで、一回当たりの合成容積量を大きくとることができる。アンビル、シリンダとも高い圧縮・引張強度、適度な靱性が要求されることから、WC-Co 系超硬合金が用いられている。Fig. 2のようにアンビルがストレートな単純な形状のもの（ピストン・シリンダ型）は、圧力の発生効率が高く、径方向の圧力分布が比較的均一で試料体の反り変形が少ないという特長をもつ。しかし、3 GPa 以上の高压発生が困難で、ダイヤモンドの合成には利用できない。そこで、先述のように円錐台形のアンビルが適用されることになる。マッシュサポートに加え、加圧中にガasketを通じてシリンダと相互に押し合うことによるラテラルサポートの概念も用いられているため、5 GPa を超える高压を繰り返し安定して発生できる。試料室容積を大きくとることができるので、加熱ヒーターや断絶材などのセル構成部材の設計の自由度が高く、5–6 GPa、千数百度の高压

高温条件を長時間安定保持できるセル設計が可能である。このため、ダイヤモンドや cBN の工業的生産に用いられている装置は、このタイプを基本としたものが多い。

その中で最も一般的なものは、Fig. 3, Fig. 4 に示すようなベルト型[1]と呼ばれる装置である。これは、米国 GE 社の Hall らにより開発されたもので、1950 年代の世界初のダイヤモンド合成成功[2]に大きく貢献した装置である。NIMS の物質研究所に導入されているフラットベルトと呼ばれる装置[3]もこのタイプに属する。他に、ガードル型[4]など、アンビルやシリンダの形状の違う幾つかのタイプが知られている。何れもシリンダ内周には、アンビルのテーパ形状に近い傾斜が形成されている。シリンダやアンビルは超高压発生時に外周が膨らんで破壊することが多いため、Fig. 4 のように、焼嵌めや押し嵌め、線材による張力巻きなどの手法で、シリンダとアンビルの外周から予め圧力を加えて補強しておく必要がある。このタイプの超高压装置は、溶解度差法によるダイヤモンド粉末の生産の他、温度差法による単結晶ダイヤモンドの合成にも利用されている[5]。ダイヤモンド製造メーカーは、装置技術の詳細は開示していないが、アンビルやシリンダ形状、反応セルの形状や部材構成など、各社独特の様々な工夫が施されているようである。

4. マルチアンビル型高压装置

4 個以上のアンビルが同期して駆動し、試料体を等方的に圧縮する構造をもつものをマルチアンビル型と呼ぶ。各方向から均一に加圧するため、試料体に静水圧に近い高压を発生させることができる。マルチアンビルの駆動形式には、①各アンビルをそれぞれ独立した油圧シリンダで駆動するタイプ、②アンビルを駆動油の中に置くタイプ、③一つの油圧シリンダで補助機構によりアンビルを同期させるタイプの、3 つの種類がある。

①の形式の高压装置としては、4 本の油圧シリンダでアンビルを駆動させて正四面体状の試料体を圧縮するもの（テトラヘドラルアンビル）[6]と、6 本の油圧シリンダでキュービック形状の試料体を圧縮するもの（キュービックアンビル）が知られている（Fig. 5[7]）。それぞれのアンビルを各油圧ユニットで同期進行させる必要があるため扱いが難しく作業性に問題があるが、5–6 GPa 領域では比較的大

Fig. 2. Piston-cylinder type apparatus.

Fig. 3. Belt type apparatus.

Fig. 4. Exploded assembly of belt type apparatus [1].

Fig. 5. Multianvil apparatus: (a) tetrahedral anvil apparatus and (b) cubic anvil apparatus [7].

きな容積を確保でき、ダイヤモンド粉末の生産に用いられている。近年、中国で安価なダイヤモンド粉末が大量に生産されるようになったが、その製造にはこのような六方押プレスによるキュービックアンビル装置が用いられている[8]。中国国内ではこの装置が数千台稼動しているそうである。

②の形式は、球体を六分割または八分割した形状のアンビル（分割球）の中心に試料体を配し、すべてのアンビルをゴム殻で包んで駆動油に浸けて圧縮するというものである[9]。ASEA 社が初めてダイヤモンドを合成したのもこのタイプで、その時の装置を Fig. 6 に示す[10]。日本でも以前、高圧実験に利用された[9]が、操作性の難点から国内では現在、ほとんど使われていない。一方、ロシアでは Fig. 7 に示すような BARS と呼ばれる分割球高圧装置がダイヤモンド単結晶の合成に用いられている[11]。八分割したスチールの分割球の中に 6 個の超硬合金製アンビル、その中に立方体の試料体が配される。これらの八分割球体をゴム殻で覆い、Fig. 7 のようにチャンバー内にセットして、球体とチャンバー間の隙間に油を送り込んで加圧する。米国の GEMESIS 社は、この装置を用いて宝飾用の合成ダイヤモンド単結晶を製造している[12]。最近 GEMESIS 社は、この装置を何十台も導入したと報告されている[13]。

③のマルチアンビルは、上記の六分割アンビルを一つの油圧シリンダで加圧する方式で、6 個の分割アンビルの加圧軸の方向で(100)タイプと(111)タイプの 2 種類がある (Fig. 8)。(100)タイプとして広く用いられている高圧装置 (DIA 型キュービックアンビル装置[14]) は、上下に組み込まれた 45°の

Fig. 6. Split sphere anvil apparatus [10].

Fig. 7. BARS type split sphere anvil apparatus [13].

Fig. 8. (100) type and (111) type multianvil apparatus.

傾斜をもつガイドブロックによって、上下の2個のアンビルの動きに同期して側面の4個のアンビルが動く仕組みになっている (Fig. 8(a))。 (111)タイプは六分割アンビルを2組に分けて、上下方向から試料体を圧縮するものである (Fig. 8(b))。一つのアンビルを押す力は(100)タイプよりも圧力の発生効率は $\sqrt{3}$ 倍よくなる。この(111)タイプでは、分割球を抱いた対向マルチアンビル型装置[15,16]もある。これらのタイプの装置で、六分割アンビルの内部に Fig. 9 のようにさらに8個の立方体超硬アンビルを組み込んだ6-8型の二段加圧装置が知られており、川井型二段式装置と呼ばれている。8個の立

方体の内部アンビルの角に三角形の切り欠きがあり、この面で正八面体の試料体を加圧する。内部アンビルに超硬合金を用いた場合で25 GPaまでの超高压を安定して発生できる。Fig. 10は、分割球あるいは分割柱を抱いた(111)タイプの対向6-8型二段式マルチアンビル装置である。これらは主として高压科学の研究用に利用されており、今のところ工業用には使われていない。グラファイトからの直接変換によるナノ多結晶ダイヤモンドの合成[17]はこのマルチアンビル型高压装置が用いられている。

Fig. 9. Kawai-type 6-8 two-stage multianvil apparatus.

Fig. 10. 6-8 two-stage apparatus with (a) split sphere anvils and (b) split column anvils set in cylinder block.

5. アンビル対向型高圧装置

二つのアンビルが対向して配置されているタイプには、ブリッジマンアンビルやダイヤモンドアンビル、ソーサー型やトロイダル型などの種類がある。ブリッジマンアンビルやダイヤモンドアンビルは、高圧物理や地球科学等の研究用途に限られ、工業的には利用されていない。ダイヤモンドの工業生産に用いられているものが、ソーサー型やトロイダル型と呼ばれる装置で、旧ソ連諸国で発展した[18]。これらは、対向型アンビルの先端中央部分に窪みを設け、そこに試料体を配置し、加圧するというものである (Fig. 11)。Fig. 11(a)に示すように、試料体部分にのみ窪みを設けたソーサー型と呼ばれる装置は 5-6 GPa の圧力発生が可能である。また、Fig. 11(b)のようにアンビルと同心円状に、幾つかくぼみを設けたものがトロイダル型装置である。同心円状の窪みには圧力を封止するためのセラミックが配置され、8 GPa を超える高圧発生が可能である。試料部の体積は数 cc 程度であるが、加圧減圧を早く

Fig. 11. Opposed piston apparatus for diamond synthesis.

行うことができ、ストロークが小さくて装置全体もコンパクトである。特にソーサー型は、試料セットが簡単で、ポンポンと手早く処理することができる。このような高圧装置は、ロシアやウクライナなどの旧ソ連諸国における工業用ダイヤモンド粉末の製造の主流となっている。

6. ダイヤモンド合成用装置の遷移

以上のように現在、ダイヤモンドの合成によく使用されている装置は、ベルト型装置とキュービックアンビル装置で、一部で、分割球装置やトロイダル装置が用いられている。粉末のダイヤモンドの合成には、それほど高い合成技術は必要なく、いかに低コストで多量に製造するかが重要である。かつてはベルト型装置を大型化し、1 バッチあたりの合成量を増やすことに重点化された。世界のダイヤモンド粉末・砥粒メーカーが競って 1 万トンを超える大型プレスを開発、導入してきた。しかし、あまり大きすぎる高圧装置は扱いにくく、実用に至らないことも多い。或るメーカーは 3 万トンプレスを導入したが、それに対応する大型の超合金製のシリンダが作製できず、生産には結局 1 万トンを利用していた。一方、1990 年ごろより、装置製造費や人件費の安い中国が、中小型のキュービックプレスを多数並べて、安いダイヤモンド粉末を大量生産するようになった。これによって、ベルト型やガードル型装置で先行していたダイヤモンド粉末メーカーは、撤退を余儀なくされた。粉末状ダイヤモンドに限れば、現在の世界の生産量 (年間 20 億カラット) の 70% は中国のキュービック装置によるものと言われている。なお、ダイヤモンドの焼結体の作製には、単に超高压高温を発生するだけでなく、変形やクラックに対応するためにさまざまな工夫が必要となってくる。

この場合の超高圧装置としてベースとなるのは、内容積が大きく、円盤状の焼結体を多くとれるベルト型やガードル型であろう。また、高品質な単結晶ダイヤモンドの育成には、超高圧を安定維持して温度を高精度にコントロールすることが重要である。これにも上下に温度差を設けやすいベルト型やガードル型のようなタイプが向いている。工業用単結晶ダイヤモンドの量産には、このタイプをベースとした装置が用いられている。最近では、ロシアや東欧、米国の一部メーカーでは、装飾用単結晶の合成にBARS型の分割球装置が使われている。しかし、低コストで量的供給の要求される工業用単結晶ダイヤモンドの製造には適さないであろう。

7. 最後に

高圧合成ダイヤモンドの各メーカーは合成の基礎研究はもとより、歩留や収量向上などの生産技術、高圧装置の大型化や制御精度向上などの装置技術の開発にも鎬を削っていると思われる。ダイヤモンドの合成方法及び関連技術情報はノウハウの積み上げでもあり、非公開が原則となっているため、各社の現状の技術レベルや開発動向の詳細は不明である。旧社会主義諸国、特に中国での合成ダイヤモンド粉末生産の急激な発展は、先行メーカーにとっては脅威であり、生き残るためには特に超高圧装置技術の更なる高度化、あるいは大幅なステップアップが必要と思われる。今後の合成ダイヤモンドビジネスの展開を大きく左右するのは、この超高圧装置技術の開発力と言えるであろう。

参考文献

- [1] H.T. Hall: Rev. Sci. Instrum., **31**, 125 (1960).
- [2] H.B. Bovenkerk, F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M.

- Strong, R.H. Wentorf, Jr.: Nature, **184**, 1094 (1959).
- [3] O. Fukunaga, S. Yamaoka, M. Akaishi, H. Kanda, T. Osawa, O. Shimomura, T. Nagashima: in *High pressure Research in Mineral Physics*, eds. M.H. Manghnani, Y. Shono, (Terra Scientific Publ., Tokyo / American Geophysical Union, Washington, D. C., 1987), p. 17.
- [4] W.B. Daniels: US Patent 3137896 (1964).
- [5] H. Sumiya, S. Satoh: Diam. Relat. Mater., **5**, 1359 (1996).
- [6] H.T. Hall: Rev. Sci. Instrum., **29**, 267 (1958).
- [7] C.M. Sung: High Temperature-High Pressure, **29**, 253 (1997).
- [8] C.M. Sung: New Diamond and Frontier Carbon Technology, **13**, 47 (2003).
- [9] N. Kawai, S. Endo: Rev. Sci. Instrum., **41**, 1178 (1970).
- [10] B. von Platen: in *Modern Very High Pressure Techniques*, ed. R.H. Wentorf (Washington, DC: Butterworths, 1962), pp. 118-120.
- [11] J.E. Shigley, E. Fritsch, J.I. Koivula, N.V. Sobolev, I.M. Malinovsky, Y.N. Pal'yanov: Gems Gemmol., **29**, 228 (1993).
- [12] R. Abbaschian, H. Zhu, C. Clarke: Diam. Relat. Mater., **14**, 1916 (2005).
- [13] Rapaport Diamond Report, 2008年8月3日号, p. 43.
- [14] J. Osugi, K. Shimizu, K. Inoue, K. Yasunami: Rev. Phys. Chem. Japan, **34**, 1 (1964).
- [15] N. Kawai, M. Togaya, A. Onodera: Proc. Japan Acad., **49**, 623 (1973).
- [16] 川井直人, 小野寺昭史: 応用物理, **43**, 259 (1974).
- [17] 角谷均, 入船徹男: SEI テクニカルレビュー, **172**, 82 (2008).
- [18] M.I. Eremets: *High Pressure Experimental Methods* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1996), pp. 34-48.

[2009年7月20日受付, 2009年8月5日受理]

© 2009 日本高圧力学会