特集 —— 高圧力実験の装置及び素材の開発の現状と今後の課題 ——

様々な超硬材料を用いた川井型マルチアンビル装置による高圧力発生

High-Pressure Generation in Kawai-Type Multi-Anvil Apparatus Using Various Ultrahard Materials

入船 徹男

Tetsuo IRIFUNE

Ultrahard materials are essentially important as anvils for static high-pressure generation. Here the author reviews the use of various types of tungsten carbide and sintered polycrystalline diamond materials for higher pressure generation in Kawai-type Multi-anvil Apparatus (KMA). A recent attempt in high-pressure generation in KMA using nano-polycrystalline diamond anvils is also introduced with some future perspectives.

[*ultrahard material, anvil, KMA, tungsten carbide, sintered diamond, nano-polycrystalline diamond*]

1. はじめに

静的高圧力発生装置の一つであるマルチアンビル装置は、1個のピストンを用いるピストン-シリンダ型装置や、対向する2個のアンビルを用いるダイヤモンドアンビル装置に対して、通常4個以上のアンビルを用いるテトラヘドラル型、キュービック型、6-8型高圧装置などの総称である。このうち川井型マルチアンビル装置（Kawai-type Multianvil Apparatus：以下 KMA）とも称される、大阪大学の川井 直人 氏らにより開発された6-8型マルチアンビル装置は[1]、その後主に地球科学者により改良・発展し、現在では Mbar 領域の実験も可能になりつつある[2]。

本稿では KMA を念頭においたマルチアンビル装置による、発生圧力の拡大の歴史について触れるとともに、KMA による圧力発生におけるアンビル材料や圧力セル構成材料について概説する。なお本稿は、筆者の記憶と思い込みに基づいて記述されている部分があり、別の見解もあり得ることを最初にお断りしたい。また、超硬材料の開発・供給元に関しては、会社名の変更等もあり、時代に応じた企業名

が用いられていない部分があるとしたら、お許しいただければ幸いである。

2. 川井型マルチアンビル装置(KMA)

KMA は第一段の6個のアンビルと、第二段の頂点を切り欠いた立方体の8個のアンビルによる2段

Fig. 1. (Color online) Kawai-type multi-anvil apparatus and second-stage WC anvils.

加圧方式の高圧装置である (Fig. 1)。SKH などの工具鋼材でできた 6 個のアンビルは、通常上下のガイドブロックに固定され、中心に置かれた 8 個の第二段アンビルからなる集合体を加圧する。ガイドブロック自体は一軸プレスにより加圧され、最終的には 8 個のアンビルの中心部に置かれた、8 面体の圧力媒体中の試料に高圧力が発生する [1,2]。

KMA 用の圧力媒体としては半焼結マグネシア多結晶体が、またガスケットとして天然のパイロフィライトが用いられることが多い。KMA の発生圧力は一軸プレスによる荷重と、第二段アンビルの切欠き面のサイズ (トランケーションサイズ: Truncated Edge Length = TEL) で決まるが、実際の発生圧力は圧力媒体やガスケットの材料・形状・サイズに大きく依存する。

第二段アンビルには WC 系の超硬合金が用いられるのが一般的であるが、とりわけ 10 GPa を越える「超高压」領域ではアンビルの塑性変形が顕著になり、より高い圧力発生のためにはより硬い超硬合金を用いる必要がある。超硬合金アンビルによる圧力発生は 30 GPa 程度までに限られていたが、近年では焼結技術や原料の改良により様々な新しい超硬合金が開発され、KMA による圧力発生限界も 50 GPa 程度に引き上げられている。

一方で、より硬い材料である焼結ダイヤモンド (Sintered Diamond = SD) を、アンビル材として導入する試みが 1990 年頃より我が国で開始された。SD アンビルに適した圧媒体やガスケットの最適化など、様々な技術開発が行われた結果、現在では 100 GPa を越える圧力発生も報告されている [2,3]。また、最近では我々のグループが開発した「世界最硬」ナノ多結晶ダイヤモンド (Nano-Polycrystalline Diamond = NPD = ヒメダイヤ) を、第二段アンビルとして用いた超高压発生も試みられている。以下に、これら 3 種類の超硬材料の特徴と、それを用いた KMA による高圧発生について述べる。

3. 超硬合金 (WC)

KMA 用アンビルとしては、その開発当初から主に WC 焼結体の超硬合金が用いられてきた。WC 系の超硬合金は、原料となる WC の粒子サイズや、焼結助剤の Co を始めとした様々な金属や炭化物の量や組み合わせにより、性質の異なる多数の製品が開発されている。しかし KMA が本格的に我が国の

複数の研究室で稼働を始めた、1970 年代・1980 年代においては、製品による特性の違いについてはあまり注意が払われていなかった。

当時は主に大阪大学基礎工学部 (後に伊藤 英司氏の異動に伴い岡山大学温泉研究所、現惑星物質研究所)、東京大学物性研究所、名古屋大学理学部の 3 つの拠点を中心に KMA による実験が行われていた。これらの拠点で用いられていた主な WC アンビルは、タンガロイ製の G1-F, F, 日立金属製の WH05, WH10 などを中心であったと記憶している。とりわけタンガロイの F は当時としてはトップレベルの硬度と適度な靱性を有し、伊藤 英司 氏のグループが世界に先駆けて KMA による 25 GPa 領域の発生を達成したのは、この WC アンビルを用いていたことがその理由の一つであったと思われる。

筆者は 1990 年代初頭に、当時手に入る様々な超硬合金のうち、高い硬度を有するものを選び、KMA を用いた圧力発生試験とアンビルの塑性変形を系統的に調べた。この結果、15 GPa 程度までの圧力範囲ではどの WC アンビルを用いても、発生圧力にはあまり差がないことがわかった。しかし、これ以上の圧力では主にアンビルの硬度に応じて大きく発生圧力効率が異なり、とりわけ 20 GPa を越える領域ではその差は極めて大きいことが明らかになった ([4], Fig. 2)。

Fig. 2. Performance of various WC anvils based on phase transitions in some reference materials [4].

超硬合金の硬度はロックウェル硬度(HR)で示されることが多いが、20 GPa以上の領域では硬度に応じたアンピルの塑性変形が著しく、これに応じて圧力発生効率の違いが顕著になる。一方で、超硬材料の一般的性質として、硬い材料ほど靱性が低くなる傾向があり、KMAによる高圧実験においては目的に応じた超硬合金を選択することが重要である。

筆者の属する愛媛大学地球深部ダイナミクス研究センター(GRC)では、硬度と破壊靱性の公表値を参考にして、いくつかの超硬合金をアンビル材として使い分けている。25 GPa程度までの圧力領域ではロックウェル硬度のAスケール(HRA)値を参考に、HRA=93.5前後のもので抗折力(TRS)が3.5–4.0 GPa程度のもの(例えばタンガロイF、フジロイF0など)を、また25 GPa以上の圧力が必要な場合はHRA=94以上のもの(フジロイTF05、住友电工ハードメタルのイゲタロイBL130、など)を用いている。後者の領域での繰り返し使用のためには、特に抗折力が重要な指標となる。GRCの我々のグループでは25–30 GPa領域では、硬度(HRA=94.2)はやや劣るがTRSが比較的高い(2.8 GPa)BL130を、また30 GPa領域の圧力が必要な実験の場合にはTRSはやや劣る(1.5 GPa)ものの、高い硬度(HRA=95.1)を有するTF05を、割れることを覚悟で利用することが多い。

ごく最近フジロイにより、超微粒かつほぼバインダレスの極めて高い硬度(ビッカース硬度:Hv=27 GPa, HRA>95)を有するWC合金(TJS01)の開発が発表された。TRSの公表値も2.6 GPaと比較的高い値を示している。我々のグループではこの新しい超硬合金によるアンビルを用い、SPRing-8におけるX線その場観察実験によりその発生圧力を評価した。この結果従来最も高い圧力を記録した同社TF05等と比べ、大幅に圧力発生効率が向上することを確認した(Fig. 3)。またガasketや圧媒体のサイズを最適化することにより、50 GPa領域の圧力発生も可能であることが明らかになった[5]。一方、ドイツのバイエルン地球科学研究所(BGI)のグループでは、同じ製品を用いたテーパー付きのアンビルにより、60 GPa領域の圧力発生も報告している[6]。高温実験での利用可能性などまだ検討すべき課題もあるが、KMAによる50 GPa領域のルーチン的な実験のために高いポテンシャルを有する素材であると思われる。

Fig. 3. Performance of the latest WC anvils based on in situ X-ray measurements [5].

4. 焼結ダイヤモンド(SD)

焼結ダイヤモンド(以下SD)は超硬合金に比べて、圧倒的に高い硬度を有する(Hv=~50–100 GPa:超硬合金は硬いものでHv=~25–27 GPa程度)が、比較的割れやすい(TRS<~2 GPa)。SD製アンピルのKMAへの応用は、1980年代末の大谷栄治氏らによるKEKでの実験や、近藤忠氏らの名古屋大学での実験に遡る。また1990年代半ばには船守展生氏らや筆者ら、また伊藤英司氏・丹下慶範氏・山崎大輔氏らが参入し、KMAを用いたより超高压を目指した技術開発と、その結果をもとにした様々な先端的研究成果があげられてきた[3]。

当初はDe Beers製のSYNDIEがほぼ唯一のSDアンビル用素材であったが、一辺10 mmの立方体が一個30万円程度の価格で、普通の研究室ではとても手が出ない代物であった。愛媛大学の我々のグループでは、代替品としてオーストラリア国立大学のA.E. Ringwoodらが開発したSi(SiC)バインダーを用いた新たな材料(Advanced Diamond Composite, ADC)を用いた実験を試みた。SYNDIEに比べると硬度・強度ともに劣る印象が強かったが、価格が3分の1程度であったことに加え、高いX線透過率を持つというメリットもあり、30 GPa領

域での X 線その場観察には十分実用的であった[3]。ADC の代理店 ANU Tech が、その後経営に行き詰って取扱いをやめたのは残念である。

SYNDIE には手を出せなかった我々は、地元の業者を通じて住友電工ハードメタル(以下住友電工)に KMA 用の SD の開発を依頼し、相対的に安価ではば SYNDIE に匹敵する製品(WD700)が 1990 年代末には利用可能になった。ちょうどこの頃 De Beers が SYNDIE の生産中止を通告してきたが、住友電工のこの製品により SD を用いた技術開発と研究を継続できたのは幸いであった。また、追ってトーメイダイヤ(株)によりバインダーの少ない SD が開発され、そのポテンシャルの高さが期待されたが、残念ながらこの製品も諸般の事情により供給中止になってしまった。ただしその後、同様にバインダー含有率の少ない SD が、住友電工において生産されている。

このように KMA に利用可能な SD の選択肢はあまり大きくなく、また価格を考慮すると現実的なサイズとして、一辺 14 mm の立方体が用いられている。とりわけ 1990 年代末に SPring-8 において 1500 トンプレス(SPEED-1500)が設置されてからは、このサイズの SD アンビルがデフォルトとなっている。SD アンビルを用いた KMA による圧力発生技術の開発は我が国の独断場となっており、SPring-8 の供用開始後 20 年で圧力限界は飛躍的に上昇した[3]。しかしながら、この成果は SD 自身の品質向上というよりは、以下に述べるように高压装置の改良と、SD に適した高压セルの開発によるところが大きい。

SD を用いた超高压発生には、第一段アンビルの精密なアラインメント調整が重要であり、このためには第一段アンビルを金型に固定する分割球(分割柱)型ではなく、6 個の第一段アンビル位置が調整可能な DIA 型装置(Fig. 4)が必要であることは、近藤忠氏らが SD 実験の初期の段階で明らかにした。従ってこの種の実験は DIA 型装置を有する限られた実験室や、KEK の 500 トン加圧装置(MAX-80)を利用して行われ、30 GPa 程度までの実験が可能になった[3]。

SPring-8 における SPEED-1500 の設置により、より高荷重下での実験が可能になり、SD を用いた KMA による圧力発生領域の飛躍的上昇が期待された。しかし DIA 型装置では、ガイドブロック自身の弾性変形により、上下方向の第一段アンビルによ

Fig. 4. (Color online) Schematic illustrations of split-sphere (a) and DIA (b) type guide blocks.

る第二段アンビルの加圧が、水平方向の第一段アンビルによる加圧をわずかに上回ることが知られていた。1000 トン領域の高荷重下ではこのわずかな加圧の不均等が、とりわけ減圧過程でのブローアウトを引き起こす原因と考えられた。この不均等加減圧を解消するため、SPEED-1500 の後継機である SPEED-Mk.II が導入され[7]、更にそのガイドブロックが後に GRC の MADONNA 型に交換され、より理想に近い加減圧が可能になっている[8]。

このような高压装置の改良とともに、SD 実験に見合ったガスケット及び加圧セルの見直しが行われた。KMA のガスケットは、圧力媒体内の高い圧力を封止するとともに、側方支持(lateral support)の原理によりアンビル強度を上げる重要な働きをする。超硬合金アンビルを用いた従来の KMA 実験では、天然のパイロフィライトがガスケット材料として適当であることが知られているが、より高い圧力を封止するためには「生の」パイロフィライトでは柔らかすぎる。また、同様に圧力媒体の材料も SD 実験に最適な材料が望まれる。これらの最適化により、SD 実験の到達圧力は 80 GPa 領域に達するに至った[9]。

一方で SD による 100 GPa 領域の発生には、アンビル自体の形状も重要であることが明らかにされた。このような領域ではアンビルの弾性変形に伴う圧力発生効率の低下や、X 線その場観察の困難さが問題になる。伊藤 英司・山崎 大輔 氏ら岡山大のグループはテーパー付きアンビルの導入によりこれらの問題を軽減し[2,10]、最近では 120 GPa を越える圧力発生も報告している(Fig. 5)。

Fig. 5. Chronological change of the maximum pressure available in KMA with SD anvils [5].

5. ナノ多結晶ダイヤモンド

筆者らはKMAを用いた高温高圧下でのグラファイトの直接変換により、純粋な多結晶ダイヤモンド焼結体の合成に成功した[11]。得られたダイヤモンドは10–20 nm程度のナノサイズのダイヤモンドからなり、高い透光性を示すとともに単結晶の硬度（通常スプー硬度：Hk = 60–120 GPa程度）を凌ぐ、極めて高い硬度を有することが明らかになった（Hk = 130–145 GPa）。その後このナノ多結晶ダイヤモンド（NPD）の大型化に取り組み、現在では直径・長さともに1 cm程度のNPDバルク体の合成が可能になっている[12]。

NPDはSDに比べてはるかに高い硬度を有するとともに、これと同程度の靱性を持っており、WC及びSDに次ぐ「第三世代」のアンビル材としてKMAへの応用が期待される。GRCでは2009年に世界最大のKMA（BOTCHAN-6000）を導入し、上記のように1 cm程度の円柱試料の合成が可能になっている。ルーチン的に合成可能なサイズを考慮して、直径9 mm程度のNPDから一辺6 mmの立方体をレーザーにより切り出し、これをKMAの第二段アンビルとして用いた圧力発生試験を行いつつある（Fig. 6）。

NPD製アンビルを加圧するために、当初は超硬合金アンビルとSDアンビルを組み合わせた6-6加圧方式を用いた。しかし、先端部のSDアンビルの強度の問題により、比較的低荷重でのブローアウトが生じた。ブローアウトに際して、SDアンビルは粉々に破壊されたが、NPDアンビルは原型をとど

Fig. 6. Some examples of NPD rods and anvils.

Fig. 7. Performance of NPD anvils relative to SD anvils based on in situ X-ray measurements [13].

め、また無傷のまま回収されたものもあった。NPDアンビルを用いた発生圧力は50 GPa程度に留まったが、SDアンビルに比べて高い圧力発生効率が認められた。

上記のブローアウトは再現性よく起こったため、6-6の先端部を焼嵌めした超硬合金アンビルに変更した。この結果、加圧可能な荷重は倍以上に上昇し、NPDアンビルを用いたKMAにおいて90 GPa近い圧力発生を確認した（Fig. 7）。同じセル構成でSDアンビルを用いた場合の圧力発生は55 GPa程度に留まっており、NPDのKMA用アンビルとしての高いポテンシャルが示された[13]。

このような高い圧力発生効率に加え、NPDの高いX線透過率は、アンビルを通じてのX線回折実験や試料部のイメージングが可能であることも示された。100 GPa領域ではSDアンビルにおいても弾性変形の影響が大きく、アンビル間の隙間が狭くなるためX線その場観察が困難になる。金属などのバインダーを含まないNPDは、このような超高压

下での X 線その場観察実験においても、有望な新しい超硬材料であるといえよう。

NPD 製アンビルのサイズに関しては、現在の BOTCHAN-6000 の能力では、1 辺 7-8 mm 程度の立方体の作製が限界である。それでも一辺 6 mm の立方体を用いた前述の圧力発生試験に比べると、印加可能なプレス荷重は大きく増加し、現在のセル構成のままで 100 GPa 程度の圧力発生は十分可能であると思われる (Fig. 7)。しかし、NPD の極めて高い硬度を十分に活用するためには、ガスケット及び圧媒体の形状や材質を含め、高圧セルの抜本的な見直しが必要である。これらの点が解決されれば、KMA によるマルチメガパール領域での精密実験も夢ではなくなるであろう。また、NPD の高い透光性を利用することにより、輻射スペクトルの測定に基づく温度決定や、超音波法やブリルアン散乱法による弾性波速度測定など、様々な測定が可能になるかもしれない。

6. おわりに

冒頭にも書いたように、本稿は筆者の曖昧な記憶に基づいて書かれた部分もあり、一方的な思い込みに基づく部分も少なくないと思われる。また、参考文献も時間の都合上十分に網羅できず、我田引水的是ではあるが私の解説文をいくつか挙げておいたので、詳細はそれをご参考いただければ幸いである。WC や SD 製品の硬度や抗折力などの数値は、各社のパンフレットや WEB 情報に基づいているが、必ずしも同じ条件での測定結果や、同様な数値の取り扱いではない。従ってあえて表として対比させておらず、参考値程度と考えていただければ幸いである。

最後に、本来ならば関係者個人に謝辞を述べるべきであるが、多数にわたるため本稿では割愛させていただいた。日本高圧力学会の会員をはじめとし、本稿に関連した多数の研究者・技術者・学生の皆様に深く謝意を表す。また、超硬材料の製品導入に当

たり、製作・加工会社及び代理店等の関係者には大変お世話になった。地球深部科学をはじめとした超高圧科学・技術分野において、我が国の研究者が世界をリードし多大な成果をあげているのも、これらの方々のご協力のお陰であり、心よりお礼申し上げる。

参考文献

- [1] N. Kawai, S. Endo: *Rev. Sci. Instrum.*, **41**, 1178 (1970).
- [2] E. Ito: in *Treatise on Geophysics* 2, ed. D. Price (Elsevier, 2007), pp. 197-230.
- [3] 入船徹男: 高圧力の科学と技術, **19**, 62 (2009).
- [4] T. Irifune, Y. Adachi, K. Fujio, E. Ohtani, A. Yoneda, H. Sawamoto: in *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, eds. Y. Syono, M.H. Manghnani (TERRAPUB/AGU, 1992), pp. 43-50.
- [5] T. Kunitomo, T. Irifune, Y. Tange, K. Wada: *High Pressure Res.*, **36**, 97 (2016).
- [6] T. Ishii, L. Shi, R. Huang, N. Tsujino, D. Druzhbin *et al.*: *Rev. Sci. Instrum.*, **87**, 024501 (2016).
- [7] T. Katsura, K. Funakoshi, A. Kubo, N. Nishiyama, Y. Tange, Y. Sueda *et al.*: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **143-144**, 497 (2004).
- [8] 入船徹男: 高圧力の科学と技術, **20**, 2 (2010).
- [9] Y. Tange, T. Irifune, K. Funakoshi: *High Pressure Res.*, **28**, 245 (2008).
- [10] D. Yamazai, E. Ito, T. Yoshino, N. Tsujino, A. Yoneda *et al.*: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **228**, 262 (2014).
- [11] T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya: *Nature*, **421**, 599 (2003).
- [12] T. Irifune, F. Isobe, T. Shinmei: *Phys. Earth Planet. Inter.*, **228**, 255 (2014).
- [13] 國本健広, 入船徹男: 高圧力の科学と技術, **26**, 144 (2010).

[2018 年 1 月 5 日受付, 2018 年 2 月 9 日受理]

© 2018 日本高圧力学会