

UDC 669-988



解説

超高圧力の利用の現状とこれからの可能性

澤 岡 昭*

Present Status and Possibilities of High Pressure Utilization

Akira SAWAOKA

1. はじめに

超高圧力がどの範囲の圧力を意味するのか、定義があるわけではない。筆者の専攻する材料科学の分野では気体や液体を圧力媒体として使うことが難しい 20 kbar 以上を一般に超高圧力と呼んでいる。20 kbar は約 2 万気圧であり、SI 単位では 2 GPa(ギガパスカル) である。以下、本文ではこの GPa を使うこととする。

工業的に利用されている圧力の最高値はダイヤモンド合成の 5~6 GPa である。そこで使われている高圧装置の中の高温高圧反応室の容積は 10 cm³ 程度であり、かなり小さなものである。一方、ポリエチレン合成には 0.2 GPa の高圧が使われており、ダイヤモンド合成にくらべると 30 分の 1 であるが、反応室の容積は 10 m³ のものもあり、100 万倍と途方もなく大きい。

現在、人類が到達している最高圧力は 100~150 GPa であるが、高圧室の容積は 0.01 mm³ であり、ダイヤモンド合成にくらべ 100 万分の 1 と極端に小さい。このように発生できる圧力と高圧室の大きさの関係は、圧力が高くなるほど対数関数的に小さくなる。

これまで述べた例は、一定の圧力値を長時間保持することができる静的超高圧力 (Static Very High Pressure) についてであつた。動的超高圧力 (Dynamic Very High Pressure) の場合はどうであろうか。

高速ハンマーの打撃による金属の鍛造や塑性加工の分野では 1~2 GPa の圧力が利用されている。この方法が静的方法と著しく違う点は圧力の持続時間が ms (ミリ秒、千分の 1 秒) 程度と短い点である。高速ハンマーといつてもその速度は 10 m/s のオーダであり、衝撃波による超高圧状態は生じない。衝突速度が数百 m/s を超えると塑性衝撃波が発生し、衝撃波が通過する間、通常 μs (マイクロ秒、百万分の 1 秒) 程度、非常に高い圧力が発生する。高性能ライフル銃には弾丸速度が約 1 km/s を超えるものがある。鉄同士を 1 km/s の速度で衝突さ

せると 40 GPa の圧力が発生する。爆薬や特殊な発射装置を利用して 6 km/s の速度を得ることができる。この速度で鉄同士を衝突させると 200 GPa の非常に高い圧力が発生する。衝突による到達圧力の記録は 1~1.5 TPa (テラパスカル、千万気圧) である。100 GPa (0.1 TPa) 以上の圧力を筆者は更に極超高圧力とよんでいる。

衝撃超高圧力の発生には高圧容器を必要としないので、発生圧力の上限は装置の材料強度に依存しない。大型飛翔体を使用すれば、衝撃圧縮部分を大きくとることができます。

本解説においては、まず、工業生産の立場から見たダイヤモンド及び c-BN 合成についての現状と問題点について述べ、次いで、20 GPa の圧力を必要とすると思われる高温作動超電導体ケイ化ニオブの合成の見通し、衝突による核融合実現の可能性について述べる。

2. ダイヤモンド製造の問題点

ダイヤモンドは一番硬い物質であり、切削、研削、線引きダイス材として多量に消費されている。その量はわが国だけでも年間 2 千万カラット (4 t) にも達する。ダイヤモンドは高圧下でのみ安定な物質であるので、合成には安定領域の圧力と温度を必要とする。図 1 に炭素の相関係を示した。ダイヤモンド合成は、原理的には黒鉛をダイヤモンドが安定な圧力と温度に保てばよいのであるが、黒鉛からダイヤモンドへの原子の組み換えに大きなエネルギーを必要とするので、1~10 min 程度で転移が完了するには 10 GPa・2000°C の高圧高温を必要とする。しかし、多数回くり返し使用できる工業用超高圧力装置によつてこの条件を達成することは困難である。

ダイヤモンドを初めて近代的な手法によつて合成したのはアメリカ・GE (ジェネラルエレクトリック) 社¹⁾ とスウェーデン・ASEA (アセア) 社²⁾ であつた。前者の技術は工業生産手段へと発展し、現在のダイヤモンド生産の基本となつてゐる。この発明より 25 年が経過し、GE の

昭和 55 年 8 月 6 日受付 (Received Aug. 6, 1980) (依頼解説)

* 東京工業大学工業材料研究所 理博 (Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta Midori-ku Yokohama 227)

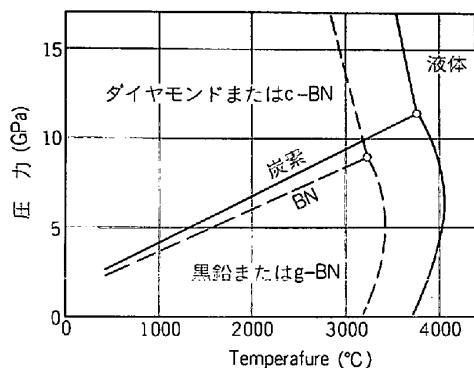


図1 炭素と窒化硼素(BN)の相関係図。○印は低圧相、高圧相、液体が共存する3重点を示す。

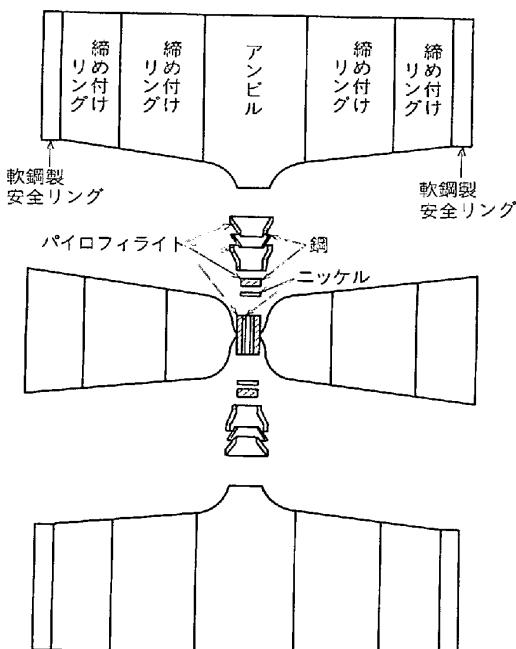


図2 ベルト型超高压発生装置。上下のアンビルに荷重をかけてシリンダー内の圧力媒体を圧縮する。ニッケル製のヒーターを内蔵している。

2つの基本特許の有効期限がすでに過ぎた。この2つの特許とはベルト型超高压装置と金属溶媒の使用である。

ベルト装置を図2に示す。シリンダーの穴が中心より外側へと、ゆるやかに広がつておらず、その形状に合わせて上下から、2個のアンビル（円柱形以外の加圧用ピストンを慣習的にこう呼んでいる）をさし込む。シリンダーとアンビルの間にはパイロフィライト（葉ろう石）などの塑性変形しやすいパッキング材をはさみ込む。このパッキング材はシリンダー中に発生する圧力を封止すると共に、このパッキング材の圧縮反撥力によつてシリンダーとアンビルの曲面部の破壊を側面から保護する。このパッキング材をガスケットと呼び、この採用が6GPa工業用超高压装置誕生のキーポイントとなつた。シリンダーとアンビルには圧縮強さの大きな炭化タングステン（超硬合金）を使用する。この合金は圧縮に強いが引張

りに弱いので、シリンダーは多重のスチールリングで締めつけてある。この様子が、ベルトで締めつけているように見えるので、ベルト装置と呼ばれる由来となつた。過去20年間、ベルト装置に代わる装置のくふうがわが国はじめ、世界各国で行われてきた。しかし、わが国のダイヤモンド粉末またはBN焼結体の生産を行つている6社のすべてがベルト装置を基本としたものを使つていて推定できることより、この装置がいかに優れているかが分かる。

直径15mm、高さ10mmの反応室を持つ標準的な装置は500tプレスによつて駆動させることができる。アンビルやシリンダーの素材である炭化タングステンの価格が異常に高騰した結果、5GPaで稼動した場合、2000回以上の加圧に耐えることが要求されている。コンクリートや石材切断用回転砥石に使用されているメタルボンド用ダイヤモンドには100メッシュ程度で粒形がよく発達したものが必要とされている。このダイヤモンドの合成には6GPaに近い圧力を必要とする。5GPaでは2000回耐える装置は6GPaで使用すると半分の1000回程度で破損する。耐久性を向上させるための努力が、ダイヤモンドなどの生産を行つている企業で行われていると想像できるが、企業のノウハウに属するものなので公表されていない。ダイヤモンドの生産コストの低減には高圧装置の大型化がまず考えられる。しかし、超硬合金の強度が大型化によつて急激に低下する問題がネックとなっている。超硬合金は粉末原料を焼結して製造するものなので、焼結体が大きくなる程、内部の欠陥を焼結体の外へ除去することが難しくなる。しかし、これらの困難を克服して2000tプレスに対応する装置を操業させている企業もある。何よりも、炭化タングステンに代わる鋼材が開発されれば問題は一挙に解決する。しかし、超高压装置に使用されるアンビル材の量はわずかなものであり、鋼材メーカーの手によつて開発される見通しは暗い。

新しい溶媒の使用によつて、ダイヤモンド合成の圧力を低下させることができないだろうか。必要な圧力を4GPa、できれば3.5GPaに低下させることができれば、炭化タングステンの替わりに工具鋼（例えばSKD51）を使つた装置が実用化されるであろう。ダイヤモンドが生成する圧力と温度は溶媒がニッケルの場合5.2GPa, 1400°Cであり、インコネルでは4.4GPa, 1150°Cである³⁾。最近、成蹊大学の尾崎義治助教授は遷移金属元素の4元系溶媒を使うことによつて、ダイヤモンドの生成条件を4.0GPa, 1100°Cに低下させたと報告している。一般に圧力・温度が低いほど生成するダイヤモンドの粒が小さく、結晶粒の発達が十分でないとの欠点があるので、この点も克服できれば、超硬合金を使わないで行うダイヤモンド生産が可能である。

3. c-BN粉末と焼結体の製造

c-BN (cubic BN, 立方晶窒化硼素) はダイヤモンド類似の結晶構造をもち、ダイヤモンドに次ぐ硬度をもつ物質である。天然に存在しない物質であるが、その低圧相は黒鉛に似た結晶構造と特質をもつていてことより、ダイヤモンドに相当する高圧相があるはずとの予想に基づいて実験を行った結果、1957年GE社のBUNDYらによつてベルト装置を使って合成されたものである⁴⁾。BNの相関係は図1から分かるように炭素によく似ている。ダイヤモンドを高温の鉄と接触させると鉄の炭化物 (Fe_3C , セメンタイト) が生成するので鋼材の切削材として適当でない。BNは炭素にくらべると鉄との反応性が乏しく、鋼材用切削材として需要が年々高まっている。c-BNはアルカリ土類金属やシリコン、アルミニウム等を溶媒として合成する。ダイヤモンドにくらべ、合成圧力・温度をわずか低くとることができると、工業的に1mm程度の粒を合成することが困難である。結晶成長の過程で双晶(ツイン)ができやすく、生産できる結晶粒の大きさは数百ミクロンが限度とされている。ダイヤモンドの場合、mm級の製造が可能であり、特別の工夫によつてカラット級(8mm)のものの育成に成功しており、更に大粒なものの育成が試みられている。これらについては他で述べたので参照願いたい。

近年、c-BN粉末と各種セラミックとの混合物を超高圧力下で焼結したものが切削工具として開発され、販売されている。図3に示すようにいずれも厚さ2mm程度の超硬板の上にはり合わせてある。セラミックとしてはTiN, TiB₂, TiC, SiC, Al₂O₃などが選ばれている。c-BNとセラミックとの割合は体積比が1:1程度で、更にわずかのアルミニウム、コバルトなどの金属が添加されている。溶媒を使用して超高圧下で合成したc-BNをセラミックと混合して、もう一度超高圧下で焼結するので2度、超高圧操作が必要となり、コストは非常に高いものとなる。

筆者らは日本油脂の荒木正任氏らとc-BNの代わりに、爆発衝撃波を利用して合成したw-BN(ウルツ鉱型窒化硼素)を使って優れた焼結体を得た^{5),6)}。爆薬衝撃法は大量生産に向いており、需要が増えればw-BNの価格をc-BNの数分の1以下にすることができ、今後の発展が期待できる。

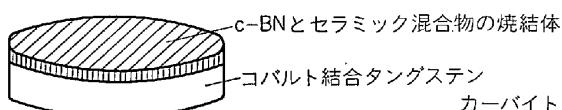


図3 切削チップ用2層焼結体。炭化タングステン円板上にc-BNとセラミック混合物を高压焼結したもの。4~6等分して、ペイト・シャンク先にろう付けする。

ダイヤモンドやc-BN粉末を超硬基板の上に置いて、高压下で加熱すると超硬合金の炭化タングステンの結合材として添加したコバルトが融けてダイヤモンドまたはc-BN層にしみ込んで結合材となる。このタイプの焼結体は8年前GE社によつて開発され、ダイヤモンド焼結体は特に優れた工具材として広く使われている。

わが国で開発されたc-BNやw-BNとセラミックスの複合焼結体はフライス加工にも使うことができる。じん性に優れた工具として高い評価をうけている。

これら高压焼結体を製造する上の最大の困難は、いかにしてひび割れのない均一な焼結体を得るかどうかということである。図2に示したベルト装置のヒーター内に代表的なセラミックであるアルミナ(Al_2O_3)やマグネシア(MgO)を入れて高压下で焼結してみると、例外なく、ヒーターから取り出した焼結体は層状にばらばらに割れる。粉体を上下方向に強く圧縮した状態で焼結を行い、温度を下げた後、減圧のためアンビルを逆行させると、ヒーターの周囲の圧力媒体が膨張して、焼結体を周囲からしぶるような力が働き、ばらばらに割れてしまうと考えられる。粉末状のダイヤモンドやc-BNを合成するにはばらばらになつても構わない。しかし、切削工具のような過酷な条件で使用する焼結体としては、マイクロクラック1本でもその存在が許されない。ベルト装置の中に静水圧力を発生して焼結すればひび割れは起こらない。このために開発されたものが溶融食塩を圧力媒体として使用する方法である。その例を図4に示す。焼結原料をチタンまたはジルコニウムのカプセルに封入し、ヒーターの中に食塩でカプセルを囲うようにセットする。食塩は大気圧下では800°Cで溶融するが、圧力を増してゆくとその温度は上昇し、5GPaで約1450°Cとなり、実際のc-BNの焼結を行う圧力温度条件下では食塩は液体であり、カプセルは等方的に圧縮される。焼結終了後、まず温度を下げて食塩を固化させた後に、徐々に圧力を下げる。この時、前に述べたようにヒーターを

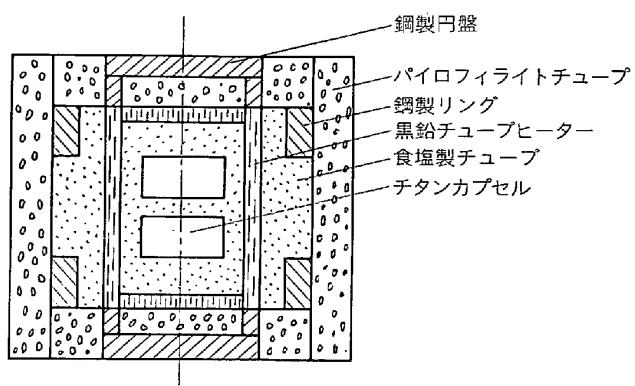


図4 食塩セル。このセルをベルト型またはガードル型装置で加圧する。上下方向に圧縮しながら通電すると食塩が溶けて静水圧力が得られる。焼結はチタンカプセルの中で行う。

周囲からしづく込む力が働くが、食塩は軟らかい物質であり、この応力は食塩の変形によつて緩和され、カプセル内の焼結体を無事に回収することができる。このようにして製造したc-BN焼結体の円板（直径12mm、厚さ2.5mm）の末端市場価格は2万円以上であり、最も価格の高いセラミック工具の10倍以上である。現在はこの高価格が原因となって、急速に需要が増えてゆく状況はない。しかし、このBN工具に合つた工作機械の普及と共に、セラミック工具の10倍の寿命をもち、しかも超精密加工用工具として高圧型BN複合焼結体の占める重要性は増してゆくであろう。

4. 超高圧力による新材料合成の可能性

これまでに述べたように合成ダイヤモンドとc-BNは20年以上も前に登場したものであり、その合成技術は工業的にもほぼ完成したと言えよう。この20年間にダイヤモンドやc-BNに匹敵する新材料は生まれたか、超高圧を使えば何か新奇なものが得られるだろうとの期待のもとに世界中で精力的に研究が行われてきた。新物質が続々と高圧装置の中から誕生した。その数は500を超えているかもしれない。いずれも科学的には興味ある物質である。特にこの成果の地球科学への寄与はばかり知れないものがある。しかし、残念ながら、直接に工業材料として利用されたものはない。今後も更に新物質の誕生が続き、1980年代に、今までのもの合わせて1000に達することであろう。その中から、有用な工業材料は生まれるであろうか。可能性は十分にあると思われる。その代表的なものが超電導材料である。スズ化ニオブ(Nb₃Sn)は最も多く使われている超電導材料であり、絶対温度8K以下の温度で電気抵抗が零の超電導性を示す。ワイヤーに加工され、超電導マグネットとして、列車の磁気浮上や核融合炉、MHD発電炉に利用されている。8K以下の温度でしか作動しないため、冷却用寒材として多量の液体ヘリウムを必要とする。液体ヘリウムは現在、1l当たり2000円程度でアメリカから輸入されているが、重要な天然資源であり、戦略物資として輸入量、価格が産出国などによつてコントロールされる心配が十分にある。ヘリウムを使わない、高温作動超電導体の開発は、ヘリウム資源をもたないわが国の将来に重要な課題である。液体水素の沸点は20Kであるので、少なくともこの温度以上で作動する超電導体がほしい。最近、蒸着法で得られたゲルマニウム化ニオブ(Nb₃Ge)の薄膜が15Kの転移温度を示した。薄膜でしか得られないという欠点があるが、画期的な成果であった。理論的な予測によればスズ化ニオブと結晶構造が同じケイ化ニオブ(Nb₃Si)が合成できれば、その転移温度は20K以上とされている。この合成には少なくとも10GPa以上の超高圧力を必要とする。たぶん20GPa前後の圧力を必要とするだろう。1cm³の圧力媒体の中に20GPaの超高

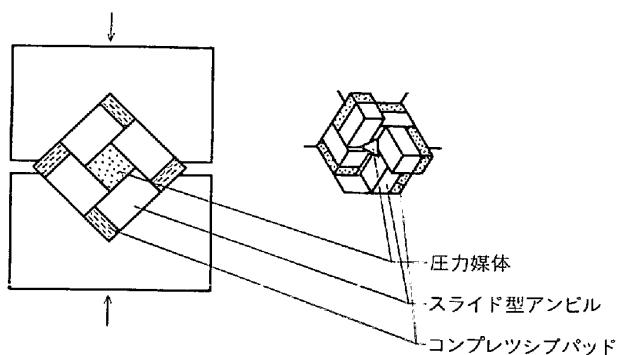


図5 スライド式超高圧装置の模式図。上下方向にプロックに荷重をかけるとパッドが縮み、アンビルがスライドしながら中心部の固体圧力媒体を圧縮する。

圧を発生する技術はすでにわが国で定着している。世界で最も早くこの水準に達した大阪大学の川井直人教授が一昨年夏に他界されたのは誠に残念なことである。名古屋大学の熊澤峰夫助教授のグループは独自に開発したスライド式超高圧装置によつてこの値を達成している。装置の概略を図5に示す。名古屋大学は推力15000tの能力をもつ。超高圧力発生用としては世界最大級のプレスを保有している。筆者が11年前、モスクワ高圧物理研究所を訪問した時、50000tプレス用5階建のビルが建設中であつた。5年前にプレスが完成したとのことであつたが、それによる成果を待たず、推進役であつたフェルシャーギン所長が3年前に他界され、国際会議でのプレスの噂を聞かなくなってしまった。船艦大和のような存在になつているのかも知れない。

1cm³の圧力媒体の中には、その10分の1の反応室容積をもつヒーターを仕込むことができる。最初に述べたように高圧室を微小容積にしてダイヤモンドをアンビルとすれば100GPaの発生が可能である。レーザー光線をダイヤモンドアンビルを通して高圧反応室に集中させてやることによつて、1000°Cに試料を加熱することができる。この場合の最高圧力は半分の50GPaが限界である。ダイヤモンドアンビル装置を図6に示す。

ダイヤモンドアンビル装置によつて20GPa以上の圧力と高温を得ることができる。しかし、ケイ化ニオブの合成実験をこれによつて行うのは極めてむづかしい。ケイ化ニオブの合成にはダイヤモンドのように溶媒を使用するか、非常に高い圧力下で溶融して固化させる方法が有効であると筆者は考えている。この種の実験には、ダイヤモンドアンビル装置の反応室はあまりにも微小であり、20GPa、1cm³のスケールの装置がこの研究に適している。

ケイ化ニオブの合成についての努力はわが国でも積極的に開始されており、成功の可能性が十分にあると考えている。

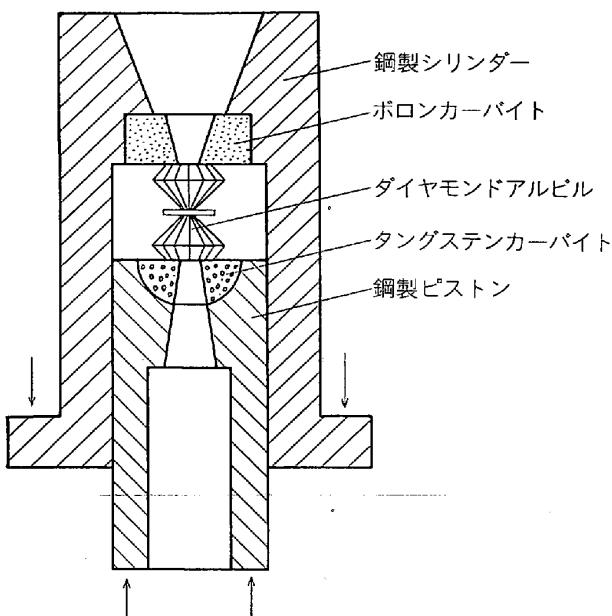


図6 ダイヤモンド・アンビル装置。アンビルの間にインコネルやジルコニウム板をはさむ。この板の中心部に直径 0.2 mm 程度の穴があけてあり、圧力媒体を入れる。上下方向に光、X線を通過させて測定を行う。

5. 衝撃合成と衝撃極超高压力の利用

静的圧力ばかりでなく、衝撃圧力によるケイ化ニオブの合成の研究が行われている。衝撃法ではわずか $1 \mu\text{s}$ 間という短時間であるが、容易に 100 GPa の圧縮を行うことができる。黒鉛を衝撃圧縮するとダイヤモンドが生成する。衝撃圧縮は不連続的に起こるため、強いせん断力が働き、原子や分子配列の乱れが生じ、エントロピーが増大するため、断熱圧縮にくらべるかに高温が発生する。黒鉛を単純に 70 GPa に圧縮すると 3400°C に達する。このような高温を伴う圧縮法では、正常なダイヤモンドが生成するが、衝撃温度を抑制した圧縮法では六方晶の特異なダイヤモンドが生成する。温度抑制は、黒鉛と銅や鉄粉との混合物を衝撃することによって行う。衝撃波が黒鉛と金属との境界で反射しながら徐々に圧力が上昇するので、圧縮による内部エネルギーの増加が小さく、温度上昇が抑制される。

黒鉛型窒化硼素を衝撃圧縮すると六方晶ダイヤに相当する w-BN のみが生成し、条件を変えてみても、正常なダイヤモンドに相当する c-BN は生成しない。この違いはダイヤモンドが 1 種類の元素からなり、c-BN が 2 種類の元素からなっている違いによるものと考えている。これらについて詳しくは別の解説を参照されたい¹⁾。

衝撃圧縮が持続する μs オーダーの時間では、原子の組み換えが十分に起こらないことが BN の実験から明らかである。ニオブとケイ素を原子量比 3:1 に混合した合金に衝撃波を通過させると、スズ化ニオブ型以外の未知の相が生成して、18K という高い転移温度を示すこと

が、東北大学庄野安彦助教授によつて明らかにされている。

最近、無機材質研究所の瀬高信雄博士は、ガラス質低密度炭素を非常に高温が発生する条件で衝撃圧縮すると、その 50% 以上がダイヤに転換することを見出した。従来の予測に反する結果であつた。高密度ガス状態になつた炭素が急冷過程でダイヤモンドになつたと予想されている。

更に話題は飛躍するが衝撃技術の核融合への応用について述べ、本稿を閉じることとしよう。核融合は、その原料となる物質にローソンの条件を満足する状態を与えてやれば遂行することができる。ローソンの条件とは、重水や三重水素の温度-密度-時間に関するもので、最も有望視されているトカマク炉は密度が低いが、プラズマ持続時間を 1 s 程度保つて臨界条件をこえようとするものであり、レーザー(またはイオンビーム)による方法は、時間は $\text{ps} (10^{-12} \text{s})$ と極端に短くとも、温度と密度を非常に高めて行う方法であり、衝撃圧縮の一種である。

筆者らが現在可能性を検討している方法はこの 2 つの方法の中間の温度-密度-時間によつて核融合を達成しようとするもので、単純に物体の衝突によつて行うものである。タングステンやモリブデンのような重金属を速度 50 km/s 以上で固化した核融合物質に衝突させることによつてローソンの条件を満足することができる。従つて当面の検討すべき問題はいかにして、高速飛翔体を得るかということである。筆者は現在、2 段軽ガス式発射装置を使用して、直径 15 mm の飛翔体を 6 km/s に加速する実験を行つてゐる。ガスによる加速の限界は 10 km/s 程度であり、これ以上の速度を得るには別の手段を考えなければならない。その有力な方法は電磁力を利用する方法である。筆者らは圧縮軽ガスによつて加速した飛翔体を、更に電磁的に加速する方法を提案し、昭和 55 年度より、科学技術庁の総合研究の一環として、モデル装置の製作を行う計画である。当面は 1 g の飛翔体を圧縮ヘリウムガスを使って 5 km/s に加速し、それを、500 kJ の電気エネルギーによつて 15 km/s に加速するものである。重金属同士を 15 km/s で衝突させると、2 TPa の極超高压力が発生する。

6. おわりに

GE 社によるダイヤモンド合成法の確立は 1955 年であつた。これからの 10 年間、超高压力技術開発は圧倒的な経済の優位性に立つてアメリカの独壇場であつた。わが国における超高压力の本格的な研究は、1963 年ごろより京都大学、東京大学、大阪大学、東京工業大学、小松ダイヤモンド、東芝製作所、神戸製鋼所などで始められ、オイルショックまでの 10 年間に超高压を手がけた機関は 20 を超える規模となつた。この間、実際にさまざまな装置が開発された。特に多アンビル型のものでは世

界をリードするに到り、地球科学、物質科学の分野では著しい成果をあげた。オイルショック直後、超高圧力研究を中止してしまつた企業がいくつかあるが、現在ではこの種の研究がわが国で定着し、安定して内容が充実しつつある。これまで述べたことは静水圧力に関するものである。

衝撃超高圧力に関しては事情が異なる。極言すれば、衝撃技術は軍事技術と表裏一体をなしている。第2次世界大戦後、わが国では軍事研究に反発するあまりに、応用可能な多くの研究の芽をつみとつてしまつた。アメリカ、ソ連、フランスなどで全く常識化している飛翔体加速技術に永い空白期間の後に、物質科学の研究手段として、1970年に入つて本格的な研究が東北大学、熊本大学、東京工業大学、京都大学、化学技術研究所などによつて開始された。これと前後して、爆発による成形、圧接などの衝撃加工法の開発が日本油脂、旭化成によつて行われた。

このようにわが国の静的及び動的超高圧力はそれぞれ

約20年と10年の経験を経たと言えよう。これに続く1980年代には新しいエネルギー開発技術の一翼を担うものとして、超高圧力が重要な役割を果たすこと期待して小文を閉じることとする。

文 献

- 1) F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. M. STRONG, and R. H. WENTORF: Nature, 176 (1955), p. 51
- (2) H. LIANDER: ASEA Jour., (1955), p. 97
- 3) F. P. BUNDY: J. Chem. Phys., 35 (1961), p. 383
- 4) R. H. WENTORF, Jr.: J. Chem. Phys., 26 (1957), p. 956
- 5) 澤岡 昭: 材料科学, 17 (1980), p. 155
- 6) A. SAWAOKA and S. SAITO: High-pressure Science and Technology, ed. by K. D. TIMMERHAUS and M. S. BARBER. 1 (1979), p. 986 [Plenum Pub.]
- 7) 澤岡 昭: 固体物理, 14 (1979), p. 477