

地球惑星科学における超高压力実験の新時代



技術解説

近藤 忠*

New Era of High-pressure Experiments in Earth and Planetary Science

Key Words : High-pressure generation, Kawai-type, DAC, Laser shock

はじめに

圧力は温度と同様に物質の状態を決める上で基本的な場の状態変数の一つであるが、その発生手段は多岐にわたり、条件と目的によって大きく異なった手法が使われている。我々は地球惑星科学の立場から、特に天体内部条件を再現する目的で「高圧力高温発生」という技術に携わっている。圧力単位として、本稿では主に「GPa(=10⁹ Pa)」を用いるが、身近な圧力単位で表せば「万気圧」に変換頂ければ幸いである。自然界にある特殊な環境の再現という意味では、地球中心部の高温高圧力条件を長時間保持できる「静的超高压力発生」が1つの通過点と考えられてきた。一方で、近年の天体観測技術の進展により、太陽系以外にも恒星の周りを回る様々な惑星が発見されてきた。中でもスーパーアースと呼ばれる、地球より遙かに大きな岩石型天体の存在が明らかになり、想定される天体内部条件は、数千 GPa に及ぶことが分かっている¹⁾。また、数十億年前に起こった惑星や衛星の形成過程では、小天体の合体・成長・破壊などを含む多数の衝突現象を経験しており、実験室での再現と校正を要する重要な素過程の一つである。極短時間で高い温度と圧力を発生する「動的超高压力発生」では、火薬銃や軽ガス銃を用いて弾丸衝突を行うことによる衝撃圧縮実験が行われてきたが、その弾丸速度は典型的には秒速数 km で、

TPa (= 10¹² Pa) 領域での圧力下の現象再現や、惑星や衛星の形成過程をより深く理解するためには、地球の脱出速度以上のより高速度領域で起こるデータも不可欠となってきた。

本稿では、これらの極限環境場の再現手法として、2000年代に入って以降、新たに進展・普及してきた高温高圧力発生の実験技術に関して紹介する。

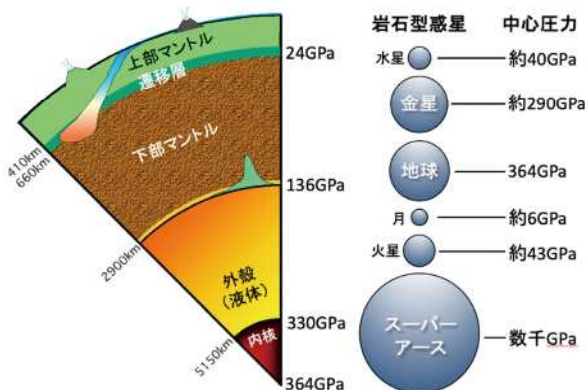


図1. 地球内部の圧力(左)と地球型惑星の中心圧力(右)

静的超高压力発生法の基礎と代表的な装置

理想的な静水圧を試料に加えるためには、パスカルの原理に従って気体や液体を媒介した圧縮を行うのが望ましい。しかし、10 GPaを超えるような圧力条件下では、室温下の物質の殆どは固化するため、試料を固体で圧縮する手法が用いられる。超高压力発生の本来的な考え方は「大きな力を加える」かつ「小さな面積で力を受ける」ことである。前者の代表例が油圧装置を用いた大型プレスによる超高压力発生で、特に 20 GPa を超えるような圧力領域での実験に用いられているのが、数百トンから数千トンの荷重を試料部に向かって集中させる「マルチアンビル型超高压力発生装置」と呼ばれる超高压力発生装置群である。超高压力発生装置内部で試料部に力を集中させる部品



* Tadashi KONDO

1964年7月生まれ
名古屋大学大学院 理学研究科 地球科学専攻博士後期課程中退 (1993年)
現在、大阪大学大学院 理学研究科 宇宙地球科学専攻 教授 博士(理学) 専門/地球惑星内部物理学
TEL : 06-6850-5793
FAX : 06-6850-5480
E-mail : tdkondo@ess.sci.osaka-u.ac.jp

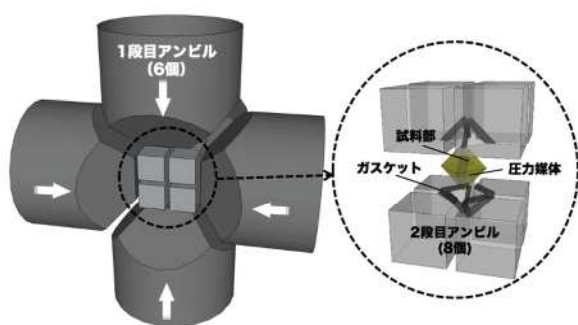


図2. 川井型超高压発生装置の構成図

をアンビルと呼ぶが、多数のアンビルを組み合わせて設計されたマルチアンビル型高圧力発生装置は日本のお家芸とされ、大阪大学・名古屋大学・東京大学などで精力的に開発が行われ²⁾、独自の加圧機構を持った装置も試されてきた³⁾。静的な高圧力実験の中では比較的大きな体積とも言える、数 mm³の試料を扱えることも本装置の大きな魅力である。中でも、大阪大学・基礎工学研究科の故川井直人博士の開発となる高圧力発生装置^{4,5)}は、川井型 (Kawai-type) と呼ばれ、世界的に普及した装置である (図2)。

一方、「小さな面積で力を受ける」高圧力発生装置の代表が、舶来の高圧力発生技術として国内に普及した「ダイヤモンドアンビルセル (DAC)」である (図3)。手のひらに載る小型の高圧力発生装置で、小さな面積に力を集中させるという点で、圧力発生の視点としてはマルチアンビル型高圧力発生装置とは対極にある装置である。単結晶ダイヤモンドの極めて高い強度と、広い波長領域に対する観察窓としての利点を持つ DAC は、100 GPa を超える高圧力下の物質の様々な挙動を顕微鏡下で観察できるだけでなく、小型で設計の自由度も高いことから、初期の頃より様々な測定手法と組み合わせて用いられている⁶⁾。試料部における温度・圧力の均質性や、扱える試料容積はマルチアンビル型に劣るものの、静的な高圧力発生法としては、現時点で唯一、地球中心核の温度圧力条件が再現できる装置である。

高圧力発生に用いられる、アンビル・圧力媒体・ガスケットの素材や形状には、マルチアンビルでも DAC でも先人達の膨大な試行錯誤の結果として実現されたノウハウが蓄積されている。圧力媒体やガスケットは加圧下で大きな変形を起こすため、塑性流動することを前提に圧縮の設計が行われる。最も高い材料強度が必要とされるアンビルには、試料部

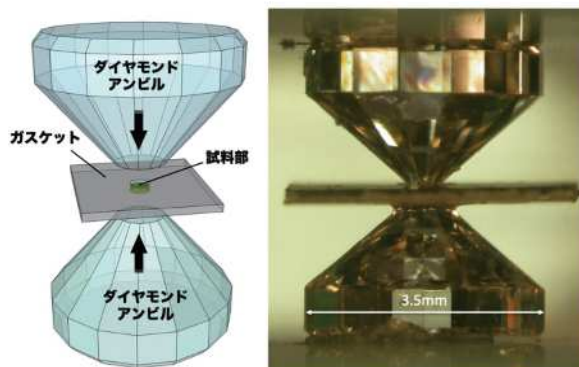


図3. ダイヤモンドアンビルセルの構成と実際の写真

で発生している圧力を受け止め、外側の1気圧に近い領域との圧力差を吸収するという重要な役割がある。また、高圧力下にある物質は機械的強度が向上することも加えて、1気圧で測定されているアンビル素材の材料強度以上の圧力発生が可能となっている。このため、一般に高圧力発生限界はアンビル材の機械的強度に大きく依存し、力を受ける部分と1気圧に晒されている部分との差応力が材料強度を超えるような条件や、不均質な加圧を行うと、容易にアンビルの破壊が起こってしまう。つまり、無限の荷重を持つプレスを用いても、無限の圧力を発生できる訳では無い。かつては、大きな荷重こそ高圧力発生に不可欠と考えられて、国内でも1万トンを超える油圧装置もいくつか稼働していたが、現在、マルチアンビル型の大型油圧装置を有する国内の機関では、数百トン～数千トン程度までのプレスの使用が主流となっている。また、DAC で用いられる単結晶ダイヤモンドのアンビル材にも実用的なサイズの限界があり、一般には素材が大型化すると内部の欠陥などの影響もあり、大型化に伴う材料強度の確保には難しい点もある。これらの限界を突破する観点から、高圧力発生の開発には様々な進展が起こっている。

マルチアンビル型高圧力発生装置の進展

地球惑星科学的に用いられるマルチアンビル型装置の成果の多くは、その高精度な温度・圧力制御と、回収試料の分析に十分な試料体積を確保できる優位性を活かした代表的な鉱物のマントル条件での構造相転移探索と安定相の合成であった。しかし、下部マントル条件に入る約 25 GPa に至る代表鉱物の相転移は、2000 年代に入る頃には、ほぼやり尽くし

たと言っても良い状況となった。地球科学的には、次の大きな目標が核-マントル境界 (136 GPa, 約 4000 K) までの精密な高圧力実験である。それまで高圧力発生のアニビル材として主に用いられてきた素材は、超硬合金 (WC: タングステンカーバイド) と呼ばれる金属であるが、近年ではより高い強度を持つ素材が商業的に入手できるようになっている。また、装置の加圧精度も高荷重時の金型変形も考慮した設計を取り入れるなど⁷⁾、飛躍的に向上してきた。その結果、従来の超高合金製アニビルの発力発生限界である約 25 GPa を超えて、65 GPa もの超高圧力発生が実現している⁸⁾。最も高い圧力発生が期待されるアニビル素材としては、ダイヤモンド焼結体があるが、大変高価な素材のために重点領域研究「地球中心核」が行われた 1990 年初頭から圧力発生部品としての基本特性が集中的に調べられてきた。筆者が学生時代にダイヤモンド焼結体を用いた高圧力発生を試みていた頃は、下部マントル条件に相当する 30 GPa 程度の圧力を出すのにも苦労したが⁹⁾、その後の岡山大グループの精力的な開発や、新しい焼結ダイヤモンド素材の導入により、最高圧力は実に 120 GPa にも及んでおり¹⁰⁾、核-マントル境界条件の精密な高温高圧力実験は、もう目の前のように思える。川井型に代表される装置は、「二段式加圧」と呼ばれる加圧手法で、試料と接するアニビルを高圧容器に封入するか、二段目のアニビル背面を一段目のアニビルで加圧することによって、材料強度を向上させる利点がある。より高い圧力発生にはこのような加圧の多段化は有効な方法であるが、扱える試料サイズが激減する短所とのトレードオフがあり、三段式加圧の試行は幾つかあるが、実用的には二段加圧止まりである。

もう一つの重要な高圧力装置の流れとして、マルチアニビル型に試料の変形機構を組み込んだ実験技術の開発が進んできている。これは、高圧力実験の基本思想である、「高い静水圧性を実現する」という理念からは異なる方向での実験であり、マントル対流や沈み込む海洋地殻などの想定の下、超高封圧下での試料の塑性変形実験や、応力下での相転移現象など、動的な地球観を理解する上で大変重要な研究となってきた。近年では、D111 型¹¹⁾ と呼ばれる、川井型の二段目の一方向の圧縮を、他軸と独立に行える機構を有した変形装置が、放射光施設のプレス

にも組み入れられ、下部マントル条件を想定した 30 GPa 領域での変形実験が進められている¹²⁾。

ダイヤモンドアニビルセルの進展

筆者の学生時代には、地球科学分野で DAC を扱える研究者はごく僅かであったが、現在では殆どの高圧地球科学に携わる大学・研究機関で利用されている。また、近赤外～赤外領域の高出力レーザーを集光した微小部の加熱方法は、DAC との整合性が良く、両面加熱型と呼ばれる、試料の両側のダイヤモンドからレーザーを照射する方式が定着しており (Laser-heated diamond anvil cell: LHDAC)、東工大などの継続的な技術開発の結果、2010 年には日本人研究者が、地球中心の条件となる 360 GPa・5500 K もの高温高圧力条件を初めて実現した¹³⁾。その後の、レーザー DAC を用いた地球深部の研究は飛躍的に発展し、SPRING-8 などの放射光施設で、LHDAC は標準的な高温高圧力実験の一つになっている。

超高圧力発生では、アニビル先端形状の工夫によって 600 GPa 以上に至っているが¹⁴⁾、近年、強度的に優れるダイヤモンドのナノ多結晶体¹⁵⁾ を用いた発力発生や、川井型のように DAC を二段式加圧として構成した、更なる高圧力発生実験が行われている。アニビル材を高圧容器内に含めることは、素材の材料強度を向上させる点でも有効と思われるが、海外では実に 1 TPa 以上の圧力発生¹⁶⁾の報告がある。ただでも小さい DAC の先端に数ミクロンのミニチュア DAC を設置するという極微小世界の高圧力発生であり、扱える試料にも選択肢が限られている。

この領域での高圧力発生実験には根本的な問題が存在しており、それは発生圧力をどれだけ正しく知ることができるかという圧力スケールに関係している。国内でも二段式 DAC 実験が行われた結果、海外で報告されている圧力発生には懐疑的な意見もあり¹⁷⁾、今後の信頼性の高い圧力スケールの確立が望まれる。

動的な高圧力発生法の進展

静的な高圧力発生では長時間の高温高圧力条件が保持できるのに対し、nsec ~ μsec の短時間ではあるが、より高い高温高圧力発生手段として「動的な高圧力発

生法」がある。具体的な方法には、爆発現象の他に火薬銃や軽ガス銃を用いた飛翔体衝突法が主に用いられてきた。静的な高圧力発生と同様、ガス銃を用いた多段式の飛翔体加速法も一般的で、実用的には二段式の軽ガス銃が普及している。衝撃圧縮法の基本は、非常に高いエネルギーを限られた空間でごく短時間に解放する過程にある。先に述べたように、高圧力発生は小さな面積に大きな力を集中させることは直感的に分かりやすい。もう次元広げて考えると、熱力学的な定義となる、自由エネルギーを体積で微分した量である。即ち小さな体積にエネルギーを集中させる手法は一般的に高圧力発生に使える。大阪大学・吹田キャンパスにあるレーザー科学研究所では、数100 TW/cm²クラスの大型レーザーを基礎科学用に共用しており、我々もレーザーを用いた衝撃圧縮を地球惑星科学的に応用する開発を続けてきた(図4)。これは高強度のレーザーパルスを物質に照射することにより、試料表面のプラズマ発生の反作用となる衝撃波を用いる圧縮法である。条件によっては数千GPaもの圧力発生が可能で、物質科学的研究手法として活用が期待できる¹⁸⁾。DACで初期加圧した試料を更にレーザー圧縮する手法では、実に100 TPa領域に至る(1 TPa = 1000 GPa)高圧力発生を示唆している¹⁹⁾。

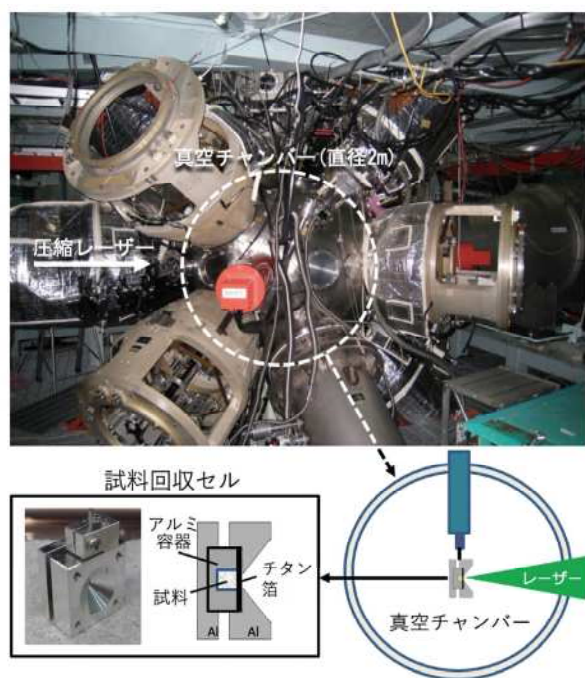


図4. 高強度レーザー実験用真空チャンパー (GXII) と試料回収実験の構成

動的な高圧力発生の応用としては、主に二つの用途があり、衝撃圧縮による高温・高圧力発生と、衝突・破壊現象の模擬である。衝撃圧縮法では、圧縮下の物質の密度や圧力が、物質の結晶構造などが分からなくても得られる利点があり、現在用いられている多くの高圧力下での圧力スケールの基準データがこの方法で得られている。また惑星科学的な観点では、天体間衝突による破壊現象や、クレーターの形成過程等の理解で重要な応用がある。また、隕石中に発見されている高圧変成鉱物の生成過程の理解の基礎データとしても重要である。

大型レーザーを用いた施設は、本来の目的がレーザー核融合の基礎科学的検証など、高い高温高圧力発生の実現が前提となっているため、高温高圧力実験の観点からは相性が良い。特に数百GPa・5000 K以上の条件を要する地球核の研究には重要な手段となる。我々も地球核研究の観点から、数百GPaの圧縮下における液化した純鉄の音速測定や²⁰⁾、地球核形成過程の機構の一つである重力不安定の模擬として、10¹³ Gもの加速度場(重力場)での液体鉄合金の挙動を調べた²¹⁾。

また、レーザーを用いた圧縮では、飛翔体を標的に衝突させる必要が無いので、試料の汚染の観点からも有効である。動的な高圧力実験では一般に強い衝撃波を経験した試料は破壊されて飛散するため、最高温度圧力条件に至った領域を回収することは容易ではない。我々は、圧縮状態にある試料の「その場観察」を諦めることによって、試料の殆どを回収する目的で隕石衝突の模擬実験を行ってきた。これは試料の表面に強度の高いチタン箔を密着させることで衝撃後の試料飛散を防止する方法である。チタンが厚いと十分な衝撃を試料に伝達できず、チタンが薄いと試料の最も重要な高い衝撃を受けた領域が飛散するため、厚みには最適解が存在する。衝撃を受けている試料の表面近くには等圧核と呼ばれる均質な高温高圧力の領域が形成され、この領域がチタンと試料の境界にぎりぎり達するのが理想的である。事前の計算である程度の設計は可能であるが、実際には照射されるレーザーの強度にも誤差があるため、試料が飛散するか、十分な衝撃波が試料に達しないことも多い。幾度かの試行の結果、我々はガス銃の実験では困難な、秒速10 kmを超える衝撃履歴を受けた試料を、位置情報を残したままほぼ回収するこ

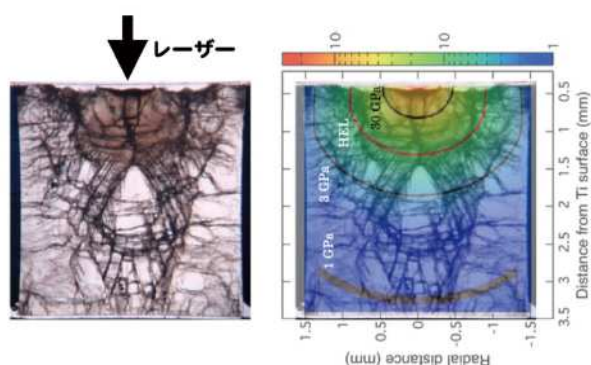


図5. レーザー衝撃を受けたかんらん石の回収試料断面の光学写真(左)とiSALEによる圧力推定(右)

とに成功した²²⁾。図5にはその例として、単結晶かんらん石に秒速10 km程度の衝突を模擬したレーザー照射を行い回収した試料断面の光学顕微鏡写真を示す。近年、このような物質中の衝撃波伝搬をシミュレートできる精度良い計算コード(iSALE)が利用でき、回収試料内部の同心円状層構造が、衝撃波伝搬の圧力減衰とよく一致することが分かった。これらは隕石中の高圧相生成条件の制約、新たな衝撃変性の指標を提案できる可能性がある。

おわりに

物質に大きな圧力を加えると、我々の見慣れた物質に対する常識が大きく変わること気付く。圧力下の物質は、高密度化し、融点を上げ、強度を上げ、結晶構造や電気的・磁気的性質を連続的・不連続的に変化させるといふ、魅力的な研究要素が多数ある。産業利用という観点からは、一定のサイズ以上の試料が得られることが前提となると思われるため、日常生活の中にこれらの技術が反映されることはすぐには想像できないが、宇宙時代の到来と共に人類が地球外に進出する時代には、もう少し身近な極限環境技術の一つになっているかも知れない。

参考文献

1. Valencia, D. et al., The role of high-pressure experiments on determining super-Earth properties, *Astrophys Space Sci*, 322: 135-139 (2009).
2. 草場啓治, 日本におけるマルチアンビル型高圧装置の創世記, 高圧力の科学と技術, 14, 305-311(2004).
3. 熊沢峰夫, 原理的に新しい超高压発生装置 - MA型装置の機構と将来性 -, 高圧力, 9, 2397-2404 (1971).
4. 川井直人, 極超高压力における新技術, 生産と技術, 20, 2-8 (1968).
5. Kawai, N. and Endo, S., The generation of ultrahigh hydrostatic pressure by a split sphere apparatus, *Rev. Sci. Instrum.*, 4, 425-428 (1970).
6. Jayaraman. A., Diamond anvil cell and high-pressure Physical investigations, *Rev. Mod. Phys.* 55, 65-108 (1983).
7. 伊藤英司 他, 新しい6軸加圧装置の製作, 高圧力の科学と技術 Vol. 18, No. 3 (2008).
8. Ishii, T., et al., Pressure generation to 65 GPa in Kawai-type multi-anvil apparatus with tungsten carbide anvils, *High Press. Res.*, 37, 507-515 (2017).
9. Kondo, T., et al., Ultrahigh-pressure and high-temperature generation by use of the MA8 system with sintered-diamond anvils, *High Temp.-High Press.*, 25, 105-112 (1993).
10. Yamazaki, D. et al., High-pressure generation in the Kawai-type multianvil apparatus equipped with tungsten-carbide anvils and sintered-diamond anvils, and X-ray observation on CaSnO_3 and $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, *Comptes Rendus Geoscience*, 351, 253-259 (2019).
11. Hunt, S.A., et al., Deformation T-Cup: A new multi-anvil apparatus for controlled strain-rate deformation experiments at pressures above 18 GPa, *Rev. Sci. Instrum.*, 85, 085103 (2014).
12. 西原遊 他, D111型装置を用いた高圧変形実験による地球深部レオロジーの研究、高圧力の科学と技術, Vol. 30, No. 2, 78-84 (2020).
13. Tateno, S. et al., The structure of iron in Earth's inner core, *Science*, 330, 359-361 (2010).
14. Janei, Z., et al., Single crystal toroidal diamond anvils for high pressure experiments beyond 5 megabar, *Nature Comm.*, 9:3563 | DOI: 10.1038/s41467-018-06071-x (2018).
15. Irifune, T. et al., Ultrahard polycrystalline diamond from graphite, *Nature*, 421, 599 (2003).

16. Dubrovinskaia, N. et al., Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond, *Sci. Adv.*, 2:e1600341 (2016).
17. Yagi, T. et al., Review: high pressure generation techniques beyond the limit of conventional diamond anvils, *High Pressure Research*, 40, 148-161(2020).
18. 尾崎典雅 他, 高強度レーザーを用いた超高压凝縮物性研究の開拓, 高圧力の科学と技術 Vol. 17, No. 4 (2007).
19. Jeanloz, R. et al., Achieving high-density states through shock-wave loading of precompressed samples, *PNAS*, 104,9172-9177 (2007).
20. Sakaiya T., et al., Sound velocity and density measurements of liquid iron up to 800 GPa: Universal relation between Birch's law coefficients for solid and liquid metals, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 392, 80-85 (2014).
21. Sakaiya, T., et al., Measurements of Rayleigh-Taylor instability growth of laser-shocked iron-silicon alloy, *High Pressure Research*, 39, 150-159 (2019).
22. Nagaki, K. et al. Recovery of entire shocked samples in a range of pressure from ~100 GPa to Hugoniot elastic limit, *Meteoritics & Planetary Sci.*, 51, 1153-1162 (2016).

