

「極限環境状態における現象」
平成9年度採択研究代表者

赤石 實

(無機材質研究所 総合研究官)

「超高压プロセスによる天然ダイヤモンド

単結晶・多結晶体の成因解明」

1. 研究実施の概要

超高压合成技術を駆使し、非金属触媒を用いたダイヤモンド合成研究を進展させて、天然ダイヤモンド単結晶・多結晶体の成因を解明する。成因解明研究を通して、天然に産出する高純度ダイヤモンド多結晶“バラス”類似の新硬質材料を合成し、次世代硬質材料の開発を目指す。成因解明を目的に、天然ダイヤモンドの生成環境に存在すると考えられている、C-H-O 流体相を中心に新しいダイヤモンド合成触媒を高圧高温条件下で探索した結果、3種類の有機酸及び水が新しいダイヤモンド合成触媒となることを明らかにした。非金属触媒である炭酸塩に水を添加し、これを焼結助剤に使用し、微粒ダイヤモンド多結晶体の合成法を確立した。今後、新しいダイヤモンド合成触媒の探索、出発物質の検討、生成機構の解明、高純度多結晶体の合成研究を推進する。

2. 研究実施内容

《超高压実験技術》

流体相のダイヤモンド合成に及ぼす影響を明らかにするため、流体相のカプセル封止技術は必要不可欠である。高温条件では Mo のダブルカプセルが使用可能であるが、減圧途中でカプセルにクラックが導入されるため、流体相の化学種を回収・分析することができない。流体相の化学種を特定するためには、試料カプセルを破損することなく回収することが必要である。このため、試料を白金カプセルに封入する技術を確立した。前年度購入した流体相分析装置を用いて、回収カプセルに真空チャンバー中で穴を開けて、カプセル中に存在する流体相を分析する技術を確立した。

7.7GPa 領域と同等な Mo ダブルカプセル用いたダイヤモンド合成・焼結実験を10GPa 領域で行うため、大容量超高压合成装置開発を行い、10 GPa 領域の超高压合成装置を開発した。前年度横浜国立大学に導入した大口径ピストンシリンダー高

圧発生装置を用いて、マントルに相当する温度、圧力、酸素分圧制御下でシリケートメルト中へのダイヤモンド結晶の溶解条件・溶解度データの集積を開始した。

《天然ダイヤモンドの生成プロセス解明》

天然ダイヤモンド結晶中の包有物の分析から、C, H, O からなる各種流体相がダイヤモンド中に確認されている。天然ダイヤモンドの生成環境を明らかにするためには、これらの流体相がダイヤモンドの生成にどのように関係するか明らかにすることが必要不可欠である。C, H, O からなる各種有機酸、水及び水添加炭酸塩～黒鉛系からのダイヤモンド合成実験を 7.7 GPa, 1300～2000℃, 0.5～360 時間の条件で行った。合成したダイヤモンドの形態観察、流体相の分析等を行った。

これらの研究の中から代表的研究の一例として、無水シュウ酸～黒鉛系からのダイヤモンド合成について以下に簡単に紹介する。シュウ酸二水和物がダイヤモンド合成触媒となることを前年度明らかにしたが、水の存在の有無がダイヤモンド合成触媒としての能力にどのように影響するか明らかにするため、無水シュウ酸～黒鉛を 7.7 GPa, 1300～2000℃の条件で処理した。1600～2000℃の高温条件では、Mo のダブルカプセルを使用し、1600℃以下の低温条件では Pt カプセルを使用した。無水シュウ酸はシュウ酸二水和物に比較し、同一条件における生成ダイヤモンド量を比較すると、触媒能は無水系の方が高い傾向が認められた。1500℃, 42 hr 処理試料の黒鉛は完全にダイヤモンドに変換していた。ダイヤモンド結晶は良く結晶面の発達した八面体形状で、その大きさは何れも 20 μm 以下であった。これらの結晶形態は、天然ダイヤモンドのそれらと非常に良く一致している。さらに低温の 1300℃の条件でも、240 hr 処理後約 10%以下の黒鉛がダイヤモンドに変換することを確認した。この温度条件は、天然ダイヤモンドの生成温度条件とほとんど同じである。

無水シュウ酸～黒鉛系における生成流体相の化学種を明らかにするため、Pt カプセルを使用し、7.7 GPa, 1500℃, 36 hr の条件で処理試料を流体相分析装置で分析した結果、CO₂ 及び H₂O を明瞭に確認することができた。この分析結果から、無水シュウ酸が高圧・高温条件下でこれらの流体相に分解し、C-O-H 流体相を形成していることが明らかとなった。既存のダイヤモンド合成触媒、金属系及び非金属無機塩、と全く異なる C-O-H 流体相がダイヤモンド合成触媒となることを確認することができた。無水シュウ酸の他にマロン酸もダイヤモンド合成触媒として機能することが明らかにした。

《天然ダイヤモンドの生成プロセスを利用した新硬質材料の開発》

炭酸塩を焼結助剤とするダイヤモンド多結晶体は、耐熱性や耐摩耗性に優れていることは既に明らかとなっている。しかしながら、これらの多結晶体の粒子径は、炭酸塩融体の粘性が高いため、5～10 μm 以上の粗粒に限定されていた。炭酸塩

に H₂O を添加すると、炭酸塩の融点及びダイヤモンドの生成温度が 300℃以上低下することを確認した。2200℃と同一焼結温度では、融体の粘性が著しく低くなり、炭酸塩融体が容易に微粒ダイヤモンド粉末中に溶浸し、微粒ダイヤモンド多結晶体の合成が可能となると考えられる。MgCO₃ に H₂O を添加し、これらの粉末上に微粒ダイヤモンド粉末を積層し、ダイヤモンド多結晶体の合成を試みた結果、粒径 2~4 μm 及び 0~1 μm のダイヤモンド多結晶体を合成することができた。

これらの多結晶体を三菱マテリアルで切削工具に加工し、超硬合金を被削材に用いて切削テストを行った。比較材として金属焼結助剤を用いた市販のダイヤモンド多結晶体工具による切削テストも行った。その結果、粒径 2~4 μm のダイヤモンド粉末を出発物質に使用した多結晶体試作工具は、工具の耐摩耗性及び被削材の面粗さともに市販の工具に比較し、たいへん優れていることが明らかとなった。しかしながら、0~1 μm のダイヤモンド多結晶体工具の切削特性は、市販の物と比較し、劣っていた。その特性向上に向けてダイヤモンド多結晶体の合成条件の再検討や新たな焼結助剤の探索が必要であることが明らかとなった。

3. 主な研究成果の発表（論文発表）

- M. Akaishi and S. Yamaoka, "Growth of diamond: a new diamond forming catalyst for diamond synthesis ", p. 3 in Proc. 6th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater. (1999).
- S. M. Hong, M. Akaishi and Yamaoka, "Nucleation of diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature", J. Crystal Growth , 200, 326 (1999).
- Y. Wang, M. Akaishii and S. Yamaoka, "Diamond formation from graphite in the presence of anhydrous and hydrous magnesium sulfate at high pressures and temperatures" , Diamond and Related Materials, 8, 73 (1999).
- S. Yamaoka and M. Akaishi, "Growth of Diamond under HP/HT Water Condition", p.1 in Proc. 6th NIRIM Int. Symp. Adv. Mater. (1999).