

「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

(物質・材料研究機構物質研究所 主幹研究員)

「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発展させて、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”類似の新硬質材料の開発を目指す。

天然ダイヤモンド単結晶の成因解明に重要な地球深部のマグマ中におけるダイヤモンドの結晶化過程を明らかにするため、地球深部に普遍的に存在する炭酸塩を炭素源に用い、炭酸塩の還元によりダイヤモンド合成を試みた。その結果、再現性良くダイヤモンドを合成することができた。天然ダイヤモンドの成因解明研究により明かとなった新ダイヤモンド合成触媒である C-O-H 流体相添加炭酸塩を焼結助剤に用い、粒子径 2-4 μm から 0-0.1 μm の粒子径からなるダイヤモンド粉末を高圧高温焼結した。その結果、数 μm の粒子径からなるダイヤモンド多結晶はもちろんのこと、粒子径 100 nm のダイヤモンド多結晶を低温合成することに成功した。これらのダイヤモンド多結晶を切削工具に加工し、昨年度に引き続き、高 Si-Al 合金の高速切削及び Al 合金の精密加工を行った。その結果、高速切削において、数 μm の粒子径の多結晶開発工具は市販の工具に比較し、たいへん優れた切削性能を示すことが明らかとなった。

2. 研究実施内容

《超高压実験技術》

超高压合成装置の試料空間は、限定されているため、より大きな試料を作製するためには、いろいろと工夫をしなければならない。黒鉛ヒーター等の形状を変更しないで、試料カプセルのみ幾何学的形状を変えて、大きな試料を合成することを試みた。具体的には、流体相添加焼結助剤の流体相封入カプセルの厚みを可能な限り薄くすることを行った。従来 10 mm ϕ の直径の試料を加圧していたが、今回 11.2 mm ϕ と面積で 25%程大きな試料を高圧処理することができるようになった。合成試料は、従来の試料カプセルで合成したものと同様なダイヤモンド多結晶を合成することができた。

《天然ダイヤモンドの生成プロセスの解明》

天然ダイヤモンド単結晶の生成プロセスは、地質学者たちの研究結果から、沈みこみ帯におけるダイヤモンドの生成とマグマ中におけるダイヤモンド生成に分類される。前者については、平成

12年度までに黒鉛等を出発物質に用い、C-O-H 流体相からダイヤモンドの結晶化に成功する等、ほぼその成因を解明することができた。後者のマグマ中におけるダイヤモンドの生成については、モデル実験として、地球深部に普遍的に存在する炭酸塩を炭素源に用い、炭酸塩をSiやSiCによる還元によって、ダイヤモンドが合成できることを既に報告している。これらの還元剤はダイヤモンドの生成環境の地球深部の上部マントルには殆ど存在しないため、上部マントルに普遍的に存在するC-O-H 流体や珪酸塩鉱物を還元剤に用いたダイヤモンド合成法を確立することが必要である。

還元剤としてC-O-H 流体を用いた炭酸塩からのダイヤモンド合成について、以下に記載する。炭酸塩として炭酸カルシウムを用い、還元性C-O-H 流体源としてステアリン酸の熱分解生成物を用いた。ステアリン酸は高温高压下では、次の反応により、 $C_{18}H_{36}O_2 \rightarrow 2H_2O + 8CH_4 + 10C$ と CH_4 に富んだ還元性のC-O-H 流体を簡単に生成する。カルサイト、ステアリン酸、水がモル比で8:1:12になるように白金カプセルに密封し、7.7 GPa, 1500°Cの条件で0.5~48時間保持した。

高压高温保持後の試料のX線回折図形を調べた結果、0.5 hr 後にはカルサイトのピークは弱くなり、代わりに黒鉛とともに $Ca(OH)_2$ のピークが強く現れた。24 hr 後には少量のダイヤモンドが確認され、48 hr 後にはダイヤモンドのみとなり黒鉛はなくなった。素反応は省略するが、炭酸カルシウムとステアリン酸からのダイヤモンドの生成反応は系全体としては、次の反応で表される。

$CaCO_3 + CH_4 \rightarrow Ca(OH)_2 + 2C + H_2O$ この反応では、 $CaCO_3$ は CH_4 により還元され、C, $Ca(OH)_2$, H_2O が生じたと言える。

試料の固体生成物のうち、 $CaCO_3$ と $Ca(OH)_2$ を酸処理により除去し、残存する黒鉛とダイヤモンドをSEM観察した。その結果、大きさ数 μm の丸みを帯びた黒鉛結晶と大きさ数十 μm の鋭利な稜と平滑な面をもつ八面体のダイヤモンド結晶が確認された。

上記のように、炭酸カルシウムと還元性流体から生成した CO_2 と CH_4 は互いに還元、酸化されることにより、共に炭素を析出する。この析出した炭素が処理条件により黒鉛またはダイヤモンドとして結晶化する。今回の炭酸塩の還元によるダイヤモンド合成の条件は地質学者たちの推定条件に比べて高い圧力条件である。そこで、同じ系の実験を低い圧力条件の5.5 GPa, 1200°C, 1 hrの条件で行い、酸化還元反応が起こるかどうか確認した。この条件でも酸化還元反応は急速に進み、炭酸塩は水酸化物と黒鉛に容易に変換した。このことから、ダイヤモンドの核形成に長い潜伏期間は存在するものの、低い圧力条件でもダイヤモンドは生成すると考えられる。今後、実験的に検証していく予定である。

《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1molに0.1 molのシュウ酸二水和物を添加した混合粉末を焼結助剤に用いて、これまでに0-1, 0-0.25 μm の出発ダイヤモンド粉末を用い、高压高温条件下でのダイヤモンド多結晶体の合成してきた。これらの多結晶体は、従来困難とされてきた精密加工用工具等、新硬質材料として広い分野への応用が期待される。これらのダイヤモンド多結晶体に加えて、粒径2-4 μm 及び0-0.1 μm のダイヤモンド粉末を用いて、同様な方法で多結晶体の合成を行った。種々の粒子径からなる多結晶体の耐熱性を真空中で評価した。

2-4 μm のダイヤモンド粉末を従来と同様な方法で脱シリケート処理を行い、処理粉末を

MgCO₃-シュウ酸二水和物混合粉末上に積層し、7.7 GPa, 1800-2400°Cの条件で焼結した。何れの条件でも焼結体を合成することができたが、2200°C以上の条件でヴィカース硬さ 70 GPa 以上の高硬度多結晶体を合成できることが明らかとなった。多結晶体には何れの条件でもダイヤモンド粒子に異常粒成長は認められなかった。切削工具への応用を目的に、2200°Cの条件で合成した多結晶体を真空中、900, 1100, 1300, 1400°Cの条件で各 30 min 処理し、耐熱性を評価した。その結果、1300°Cまで硬度の低下も多結晶体へのクラックの導入も全く認められなかった。しかしながら、1400°C処理後の多結晶体の硬度は、正確な測定が出来ない程低くなった。処理前と 1300°Cまで処理試料の X 線回折図形を図 1 に示す。また、熱処理後の多結晶体の破面の SEM 像を図 2 に示す。図 2 に示す処理後の組織は、処理前の組織と殆ど違いはなかった。多結晶体の組織を反映して、熱処理後もダイヤモンド多結晶体のヴィカース硬さは、70 GPa 以上と非常に高硬度であった。小さい粒子径の多結晶体についても、耐熱性を評価した。その結果、0-0.25 μm の場合、1300°Cまで熱処理すると、処理前の硬度に比較し、10GPa 以上の硬度の低下が認められた。他の粒子径の多結晶体の耐熱性については、紙面の都合上省略する。

さらに微細な粒子からなるダイヤモンド多結晶体の合成を目的に、0-0.1 μm のダイヤモンド粉末を 7.7 GPa, 1800-2200°Cの条件で行った。ダイヤモンド粉末は従来と同様な方法で脱シリケート処理を行った。1800-1900°C回収試料は、何れも層状割れや縦割れが多く、炭酸塩中の流体相の量比に拘わらず、割れのない多結晶体を合成することができなかった。2000°C回収試料には、助剤側ダイヤモンドに異常粒成長が認められ、2100°C以上の条件では助剤側及び Ta 側にダイヤモンドの異常粒成長が認められた。100 nm クラスのダイヤモンド粒子からなるダイヤモンド多結晶体の合成を試みたが、目的とする多結晶体を合成することは出来なかった。その理由として、脱シリケート処理したダイヤモンド粉末が二次粒子を形成していて、ダイヤモンド粉末中へ炭酸塩が均質に溶浸できないこと等が考えられる。

二次粒子の形成を抑制するため、脱シリケート処理の最終段階でのダイヤモンド粉末の濾過・乾燥行程を凍結・乾燥法に変更し、ダイヤモンド粉末を調製した。粉末調製法の詳しいことは省略するが、従来法を濾過・乾燥法、新規調製法を凍結・乾燥法とする。凍結・乾燥法による 0-0.1 μm のダイヤモンド粉末を MgCO₃-シュウ酸二水和物混合粉末上に積層し、7.7 GPa, 1700°Cの条件で焼結した結果、図 3 に示す多結晶体破面の SEM 像から明らかなように、均質な高硬度多結晶体を合成することができた。従来法では、何れの温度条件でも異常粒成長のない高硬度多結晶体を合成することは出来なかった。粉末調製法を変えることにより、大幅に低い焼結温度で異常粒成長の全くない粒子径約 100nm のナノダイヤモンド多結晶体が合成可能となった。線引きダイス、超精密加工用バイト等の分野への応用が期待される。

前項記載の 2-4 μm の出発ダイヤモンド粉末から合成したダイヤモンド多結晶体、0-1 及び 6-12 μm のダイヤモンド粉末と炭酸塩を助剤に用いて合成した多結晶体をスローアウェイトタイプの切削工具に加工し、高 Si-Al 合金、A390(Al-17%Si-4.5%Cu-0.55%Mg)、の高速切削(1000 m/min)を行った。比較のために市販の 3 種類の金属助剤を用いたダイヤモンド多結晶体工具も用いた。切削試験の結果、工具の逃げ面磨耗幅に関しては、炭酸塩を助剤とする全てのダイヤモンド多結晶体工

具は、金属助剤を用いた市販の工具よりも耐摩耗性に優れていた。炭酸塩助剤工具の中では、 $2\text{--}4\ \mu\text{m}$ の工具が最も磨耗が少なく、次いで $0\text{--}1$ 、 $6\text{--}12\ \mu\text{m}$ の順であった。被削材の面粗さについても、 $2\text{--}4\ \mu\text{m}$ の多結晶工具が最も優れていた。

自動車産業等で大量に使用されている材料の切削テストの結果、今回試作した $2\text{--}4\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド多結晶工具が、耐摩耗性、仕上げ面粗度とも最も優れた性能を示した。

我々が合成した $0\text{--}1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド多結晶を精密加工用工具に加工し、従来と異なった被削材、S3M($\text{Al}\text{--}3.7\sim 4.7\%\text{Mg}\text{--}0.005\%\text{Si}\text{--}0.004\%\text{Fe}\text{--}0.001\%\text{Cu}$)、を切り込み $5\ \mu\text{m}$ 、送り $5\ \mu\text{m}/\text{rev}$ で精密加工した。比較のために、同一工具形状に天然ダイヤモンド単結晶も加工し、精密加工を行った。500 km 加工後も $0\text{--}1\ \mu\text{m}$ の多結晶工具は、単結晶工具と同等の仕上げ面粗度を示していた。被削材の面粗度と加工長の関係を図4に示す。今回被削材に用いた S3M は、ハードディスクの磁気ディスクやレーザープリンターのポリゴンミラー等に広く使用されている材料である。

切削テストからも明らかなように、今回試作合成した中粒ダイヤモンド多結晶は、A390 の高速切削に優れた切削性能を示し、微粒ダイヤモンド多結晶は、S3M の精密加工に単結晶工具と殆ど遜色のない性能を示すことが明らかとなった。これらのダイヤモンド多結晶は、耐摩耗性に優れた新規工具材料として、広い分野での応用が期待される。

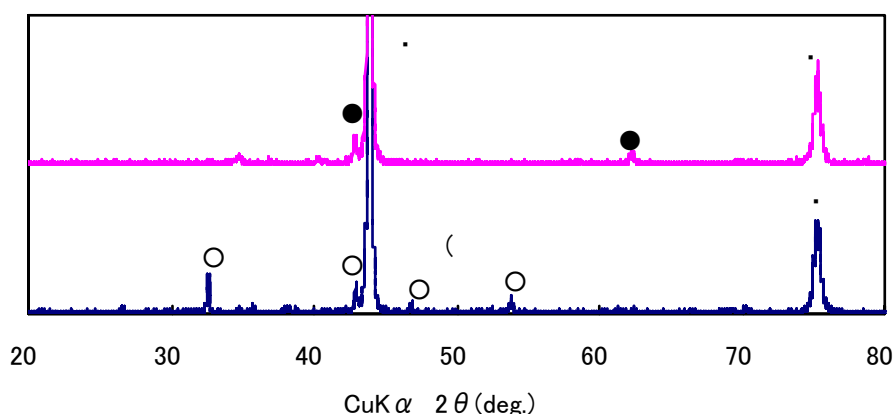


図1 ダイヤモンド多結晶体の加熱処理前後の X 線回折図形、図中◆;ダイヤモンド、●;MgO、○;MgCO₃

(A): 加熱処理前、焼結条件; $2\text{--}4\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド粉末を $7.7\ \text{GPa}$, 2200°C , 30 分、

(B): 加熱処理後、処理条件;真空中、 900 , 1100 , 1300°C 各 30 分間。

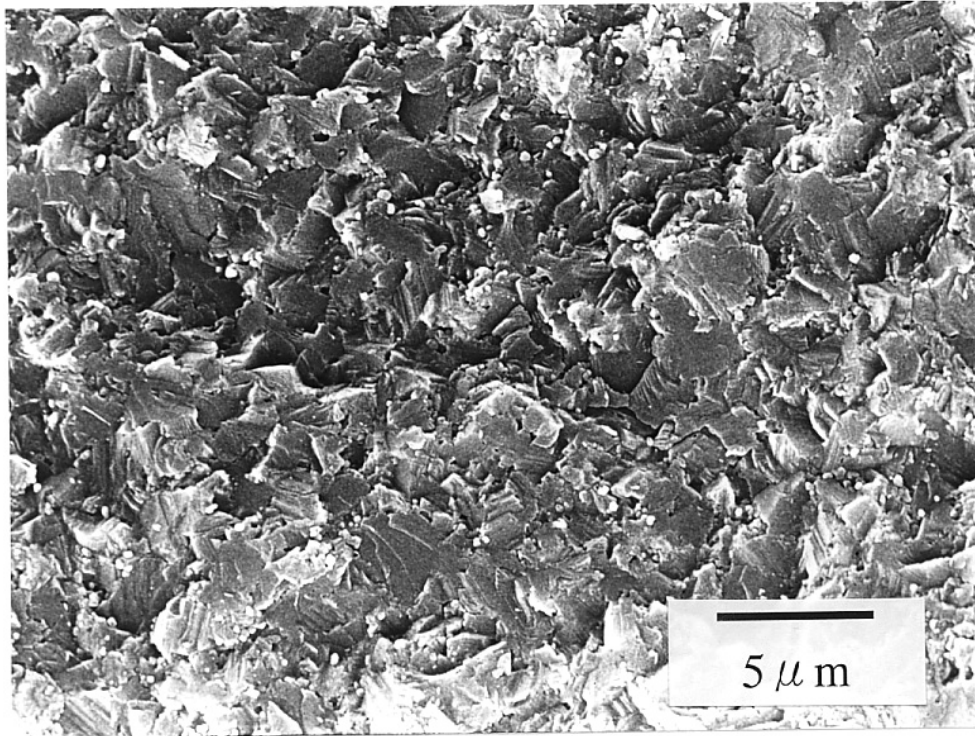


図2 図1の加熱処理後試料破面の二次電子像、組織中に割れ等はほとんど認められない。

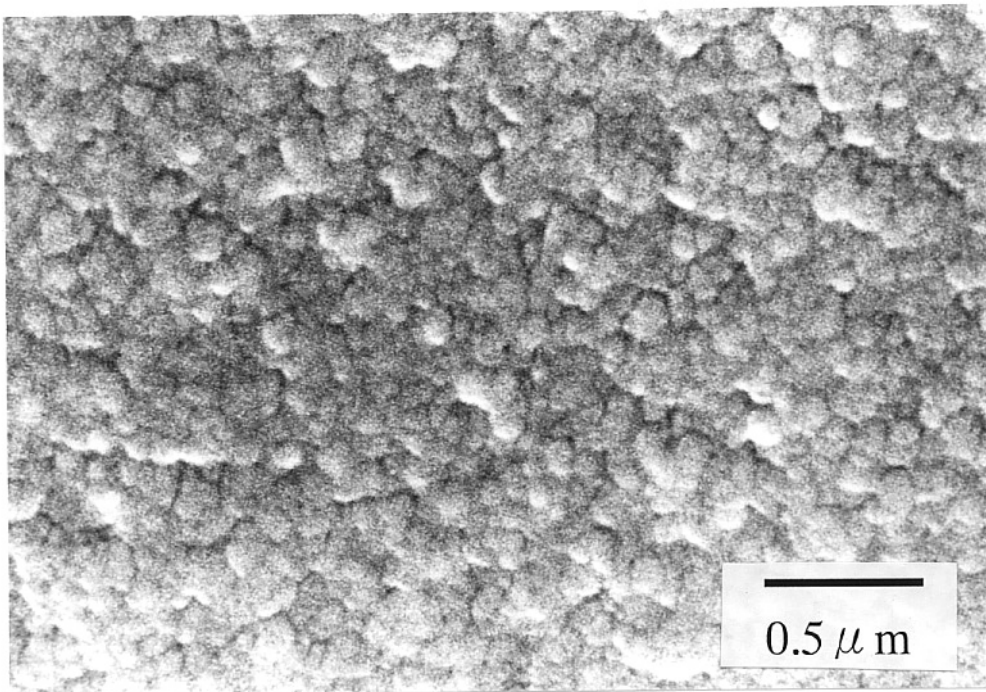


図3 ダイヤモンド多結晶破面の二次電子像、多結晶体の合成条件:出発物質(0-1 μm のダイヤモンド粉末、MgCO₃-0.1 mol%OAD)、7.7 GPa, 1700°C, 30 min.

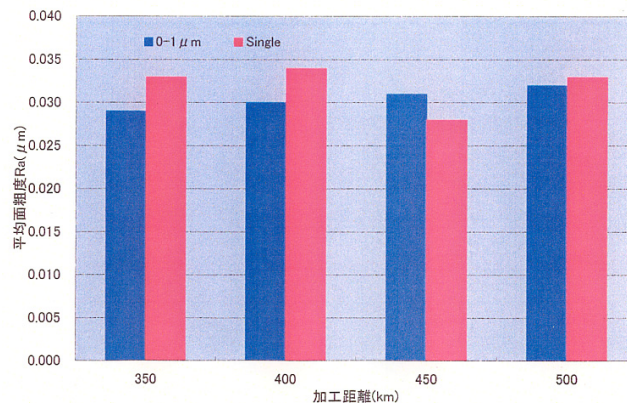


図4 多結晶体及び単結晶バイトによる S3M の精密加工における被削材の平均面粗さに及ぼす加工距離の影響

3. 研究実施体制

(1) 超高压合成・評価グループ

- ・ 代表者名

赤石 實(物材機構 物質研 主幹研究)

- ・ 研究項目

超高压実験技術、天然ダイヤモンド生成プロセス解明、天然ダイヤモンド生成プロセスを利用した新硬質材料の開発、単結晶・多結晶体の微細構造解析

(2) シリケートメルトグループ

- ・ 代表者名

有馬 眞(横浜国立大学大学院環境情報研究院 教授)

- ・ 研究題目

天然ダイヤモンド生成プロセス解明、シリケートメルトとダイヤモンドの相互作用

(3) 切削テストグループ

- ・ 代表者名

山本和男(三菱マテリアル総合研究所那珂研究センター 主任研究員)

- ・ 研究題目

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、ダイヤモンド多結晶体工具の作製と切削テスト、切削テストの総合評価

(4) 同位体分析グループ

- ・ 代表者名

Peter Deines (Pennsylvania State Univ. Professor)

- ・ 研究題目

炭素の同位体比の決定

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- Minoru Akaishi, M.D.Shaji Kumar, Hisao Kanda, Shinobu Yamaoka, “Reactions between carbon and a reduced C-O-H fluid under diamond-stable HP-HT condition”, *Diamond and Related Materials*, 10, 2125-2130 (2001).
- Shinobu Yamaoka, M.D.Shaji Kumar, Hisao Kanda, Minoru Akaishi, “Crystallization of diamond from CO₂ fluid at high pressure and high temperature”, *J. Crystal Growth*, 234, 5-8 (2002).
- Shinobu Yamaoka, M.D.Shaji Kumar, Hisao Kanda, Minoru Akaishi, “Thermal decomposition of glucose and diamond formation under diamond-stable high pressure-high temperature conditions”, *Diamond and Related Materials*, 11, 118-124 (2002).

(2) 特許出願

国内出願 1件