

「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体"パラス"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-O-H流体相触媒によるダイヤモンドの生成メカニズムを明らかにするとともに、CO₂そのものがダイヤモンド合成触媒となることを実験的に証明した。酸素を全く含有しないC-Hからなる有機物からのダイヤモンド合成及び炭酸塩融体からの炭素の供給によるダイヤモンドの結晶化に成功した。天然ダイヤモンドの生成環境である上部マントルから地表へのダイヤモンドの上昇時の融食プロセスを検討した。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、0-1 μmの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》

前年度に開発したシリンダー内径44mmベルト型超高压合成装置を用いて、大型ダイヤモンド多結晶体を合成するために必要な技術開発を行った。一例を挙げると、従来流体相を封入するためにMoのダブルカプセルを使用していたが、試料のサイズが小さくなってしまった。より大きな試料を取るためには、シングルカプセルが有利である。Mo及びTaのシングルカプセルを設計・試作し、流体相を含む焼結助剤を用いてダイヤモンド多結晶体の合成実験を行い、流体相を確実に封入する技術を開発した。その結果、外径10mmの試料を高压高温処理することが可能となり、再現性良くダイヤモンド多結晶体を合成することができるようになった。

《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

ダイヤモンド中に確認されている。前年度にC, H, Oからなる各種有機酸及び水-黒鉛系からのダイヤモンド合成に成功し、合成したダイヤモンド結晶が天然ダイヤモンドと同等な八面体のモルフォロジーを持っていることを明らかにした。C-O-H流体相を用いたダイヤモンドの生成メカニズムを明らかにするため、黒鉛の代わりに炭素の同位体の ^{13}C を用いてダイヤモンド合成実験を行い、流体相の組成を分析し、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ を流体相中に確認し、炭素原料と流体相の間に交換反応が起こっていることを明らかにした(図1)。C-O-H流体の端成分である CO_2 及びC-H流体がダイヤモンド合成触媒として機能するかどうか確認するための実験を行い、何れの流体相もダイヤモンド合成触媒となることを明らかにした。天然ダイヤモンドの炭素源を明らかにすること及び新しいダイヤモンド合成法の確立を目的に、炭酸塩-Siからのダイヤモンド合成実験を7.7GPa, 1500-1800 の条件で行った。この系から再現性良くダイヤモンド結晶を合成することができた。

これらの研究の中から代表的研究の一例として、炭酸塩-Si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。(Mg,Ca) CO_3 (ドロマイト) 及びSi混合粉末をPtカプセルに封入し、7.7GPa,1500-1800 の条件で処理した。粉末X線回折法、走査型電子顕微鏡及び顕微ラマン分光法により実験生成物の評価を行い、ドロマイト組成融体からの自発核発生によりダイヤモンドの晶出を確認した。生成したダイヤモンドは最大径約30 μm の{111}面の良く発達した八面体を呈し、その一部はスピネル型双晶をなしていた。稀には{100}面の発達した六八面体結晶も観察された。今回の実験は、国内外で初めて、炭酸塩融体からの炭素の供給によるダイヤモンドの結晶化を確認したもので、天然ダイヤモンドの生成機構の解明に貢献する重要な研究成果である。

上部マントルから地表へのダイヤモンド上昇時の融食プロセス解明研究の一環として、横浜国立大学に導入したピストンシリンダー型高压装置を用い、1 GPa,1300 で二重カプセル法による酸素分圧制御下でダイヤモンド結晶の溶解実験を行った。ダイヤモンド含有岩石として良く知られているキンバライト、ランプロアイト、及びドロマイト組成の融体溶媒を用い、ダイヤモンド結晶の溶媒中への溶解プロセスを実験的に検討した。ダイヤモンドのメルト中への溶解度は、溶媒の化学組成、特に溶媒中の炭素の存在量に大きく依存することが明らかになった。ダイヤモンドの融食速度は、キンバライトがランプロアイトに比べ1オーダー高い融食速度を示した。ドロマイト組成の融体のダイヤモンドの融食は認められなかった。ダイヤモンド結晶の表面観察から、天然ダイヤモンド結晶表面に普遍的に観察される融食ピット(トライゴン)等の融食組織が、10-20分の短時間で容易に生成されることが明らかとなった。天然ダイヤモンドに認められる融食による形態変化と同様の形態変化がダイヤモンド結晶で観察された。

《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、耐熱性や耐磨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。前年度 MgCO_3 に H_2O 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の合成できることを報告した。0-1 μm のダイヤモンド多結晶体工具の切削性能は、市販品に比較し劣っていた。0-1 μm のダイヤモンド多結晶体工具の切削性能向上等を目的に、新たに技術開発したTaのシングルカプセルを用いて、0-1 μm のダイヤモンド粉末を流体相添加炭酸塩粉末上に積層し、7.7 GPa, 2300 の条件で多結晶体を合成した。図2に示すダイヤモンド多結晶体破面の走査型電子顕微鏡像から明らかなように、均質な組織を持っている多結晶体である。多結晶体の硬度はダイヤモンド単結晶と同等なビッカース硬度を持っていること、硬度測定後の多結晶体表面観察においても全くクラックの導入が認められなかったこと等が明らかとなった。これらの結果は、合成した多結晶体は韌性に富んだ高硬度材料であることを示唆している。

これらの多結晶体の切削工具特性を評価するため、三菱マテリアルで切削工具に加工した。各種形状の工具に加工したが、超精密加工用工具としても鋭利な刃先形状に加工することができた。天然ダイヤモンド単結晶を用いた超精密加工用工具と同等な工具への応用が期待される。

《天然ダイヤモンド生成プロセスに関するワークショップ》

本年度は研究の進行状況等を判断し、ワークショップは開催しなかった。

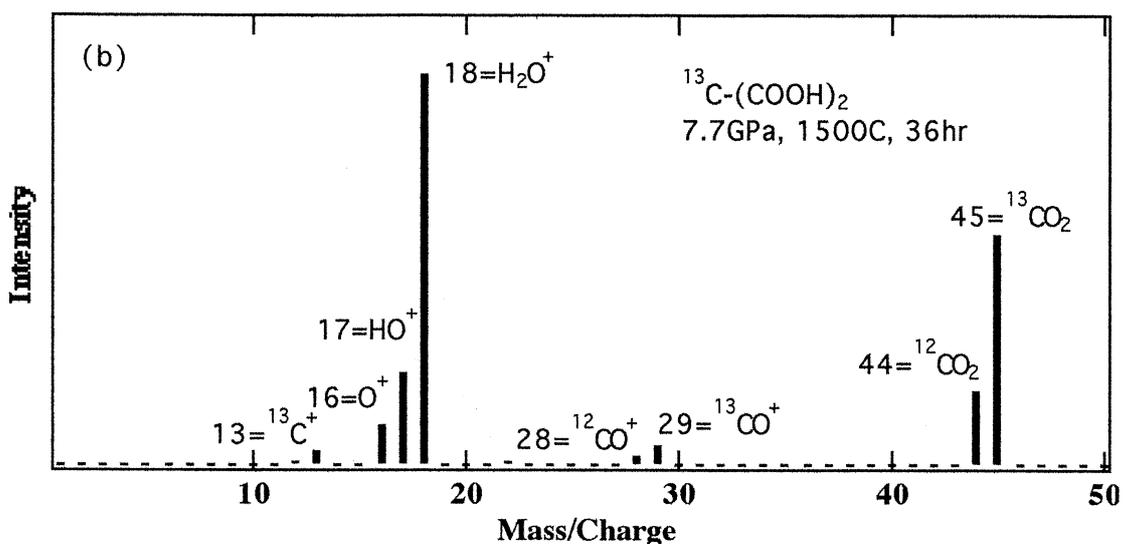


図1 ^{13}C - シュウ酸無水和物をPtカプセルに封入後、7.7GPa、1500、36Hr処理した。処理後のカプセル中の流体相のマススペクトルを示す。

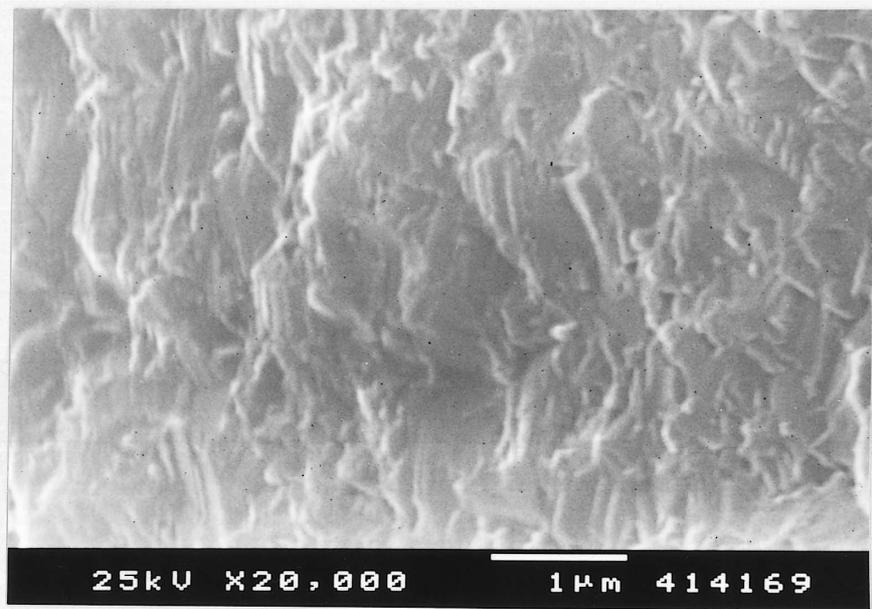


図2 ダイヤモンド多結晶破面の二次電子像。多結晶は、粒径0-1 μ mのダイヤモンド粉末を炭酸塩一流体相上に積層し、7.7GPa、2300 $^{\circ}$ C、10minの条件下で合成した。

3. 主な研究成果の発表（論文発表）

赤石 實、"非金属触媒を用いたダイヤモンドの合成と焼結"、New Diamond, 53,13 (1999).

T. Grande, M. Ishii, M. Akaishi, S. Aasland, H. Fjellvag and S. Stolen, "Structural Properties of GeSe₂ at High Pressures", Solid State Comm., 145, 167 (1999).

T. Taniguchi, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Sintering of cubic boron nitride without additive at 7.7 GPa and above 2000 $^{\circ}$ C", J. Mater. Res., 14, 162 (1999).

S.M. Hong, M. Akaishi and S. Yamaoka, "High Pressure Synthesis of Heat-Resistant Diamond Using Diamond-TiC_{0.6} Powder Mixture", J. Am. Ceram. Soc., 82, 2497 (1999).

H. Kanda, M. Akaishi, and S. Yamaoka, "Synthesis of diamond with the highest nitrogen concentration " Diamond and Related Materials, 8, 1 441 (1999).

K. Sato, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Spontaneous nucleation of diamond in the system of MgCO₃-CaCO₃-C at 7.7 GPa", Diamond and Related Materials, 8, 1900 (1999).

M. Akaishi and S. Yamaoka, "Crystallization of diamond from C-O-H fluids under high pressure and high temperature conditions", J. Crystal Growth, 209, 999 (2000).