

「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。

天然ダイヤモンド単結晶の成因解明に重要なC-O-H流体相からのダイヤモンドの結晶化過程を明らかにするため、反応時間を変化させて、流体相系からダイヤモンド合成に必要な長い潜伏期間の存在理由等の合成メカニズムを解明した。天然ダイヤモンドの成因解明研究により明らかとなったC-O-H流体相を炭酸塩に添加し、これらを焼結助剤に用いて、サブミクロンの粒子径を持つダイヤモンド多結晶体の合成を試みた。その結果、均質かつ高硬度微粒ダイヤモンド多結晶体の合成に成功した。微粒ダイヤモンド多結晶体を通常の切削工具及び超精密加工用工具に加工し、高Si-Al合金の高速切削及びAl合金の超精密加工を行った。その結果、開発工具は市販の工具と比較し、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》

超高压装置の試料空間は、圧力媒体、黒鉛ヒーター、流体相封入カプセル等から構成される。流体相を封入可能なシングルカプセルを既に開発した。このカプセルを最大限有効に活用することにより、同じ超高压装置を用いて、大きな直径のダイヤモンド多結晶体の合成や一度に合成可能な多結晶体の数を増やすことが可能となる。このため、種々のカプセルを設計し、大きな直径の多結晶体の合成や多結晶体の枚数を増やすことを試みた。

《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。今までの我々の実験結果から、天然ダイヤモンド単結晶の一部は、C-O-H流体相から結晶化したことや炭素原料に¹³Cを用いた実

験から流体相と炭素の間に交換反応が起こっていること等が明らかとなった。C-O-H流体相からダイヤモンドが結晶化するまでの長い潜伏期間の存在理由等のメカニズムを明らかにするため、7.7 GPa, 1600 の条件で反応時間を変えた実験を行った。出発物質として、 ^{13}C 及びシュウ酸二水和物を用いた。20mgの両粉末をPtカプセル封入し、上記条件で処理した。 ^{13}C と ^{12}C の交換反応は、非常に短時間に起こり、 $^{13}\text{CO}_2 / ^{13}\text{CO}_2 + ^{12}\text{CO}_2$ は、6時間でほぼ一定の値80%に到達する。この値は、出発物質の $^{13}\text{C} / ^{13}\text{C} + ^{12}\text{C}$ から計算した値82.2%に極めて近い。この違いはマスペクトル強度比の仮定によるものに起因すると考えられる。流体相の組成分析後、処理試料をX線粉末回折計及び光学顕微鏡を用いて調べた。その結果、6時間処理試料には全くダイヤモンドは認められなかったが、8時間処理後初めて少量のダイヤモンドが確認できた。反応時間とともにダイヤモンドの生成量は増加し、17時間処理試料では、出発炭素は完全にダイヤモンドに変換していた。8時間未満の間がダイヤモンドが結晶化するまでの潜伏期間である。出発物質の炭素は極めて短時間の30分で結晶性の黒鉛に変換する。これらの黒鉛結晶は、長い潜伏期間の間殆ど同じ大きさであった。

上記の実験結果から、炭素-シュウ酸二水和物系からのダイヤモンドの結晶化過程は以下のように推定される。 ^{13}C の炭素が ^{12}C からなるシュウ酸二水和物の分解生成物のC-O-H流体相に溶解するとともに、 ^{13}C と ^{12}C の同位体が比較的短時間に平衡になる。この溶解過程で炭素出発物質は、速やかに黒鉛結晶に再結晶化する。再結晶化後黒鉛は容易にダイヤモンドに変換しない。その理由は明らかではないが、流体相中への炭素の溶解が、ダイヤモンドが析出するに十分な過飽和度に到達するのに長い時間を必要とする。この長い時間がC-O-H流体相からのダイヤモンドの結晶化に必要な潜伏期間であると考えられる。

《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》

炭酸塩を助剤とするダイヤモンド多結晶は耐熱性に大変優れている。しかしながら、熔融炭酸塩の粘性が高いため、ダイヤモンド粉末への溶浸が困難で、5 μm 以上の比較的大きな粒子径のダイヤモンド多結晶の合成に限定されていた。これまで水を炭酸塩に添加した炭酸塩-超臨界水を焼結助剤に使用し、1 μm 以下の微粒ダイヤモンド多結晶を合成してきた。これらの微粒ダイヤモンド多結晶の性能向上を目的に炭酸塩に添加する流体相を検討した結果、炭酸塩にシュウ酸二水和物を添加することにより、1 μm 以下の粒子径からなる高硬度微粒ダイヤモンド多結晶を合成できることが明らかとなった。さらに微細な粒子からなるダイヤモンド多結晶の合成を目的に、例えば、炭酸マグネシウム 1 molにシュウ酸二水和物を0.1mol添加した混合粉末上に、0-0.25 μm の天然ダイヤモンド粉末を積層し、7.7GPa, 1800-2300 の条件で処理した。処理後の試料を研削後、光

顕微鏡、SEM、ヴィカース硬度計、粉末X線回折計を用いて調べた。異常粒成長粒子の全く認めらや像質の一層の向上と応用計測を進めた。図は、光導波路断面の屈折率分布を計測した例で、中央の矩形部分が導波路、右辺が基板、上下および左辺が導波路形成後に堆積させたクラッド層である。等高線は屈折率の分布を表しており、導波路中心部が最も屈折率が高い。等高線1間隔は0.03%の屈折率差に対応し、1間隔内の白-黒はその0.03%の間の値を濃淡で表示している。この計測では、1/100波長(RMS)以下の計測精度が得られており、サブミクロン領域の屈折率分布を初めて高精度に可視化することができた。この計測技術は、従来の位相にて合成した、粒径1 μ m以下の微粒ダイヤモンド多結晶体の硬質材料としての特性を評価するため、スローアウエタイプの切削工具及び超精密加工用工具を試作した。これらの開発工具を用い、高Si-Al合金、A390(Al-17%Si-4.5%Cu-0.55%Mg)及びAl合金、ADC12(Al-10.8%Si-2.5%Cu)を被削材料に使用して、切削テストを行った。A390及びADC12は、各々自動車産業において多用されている代表的なアルミニウム合金とVTRのドラムヘッド等に使用されている。比較のために、市販の金属系助剤を用いたダイヤモンド多結晶体及び天然ダイヤモンド単結晶を用いて、同一工具形状の工具を作製した。開発工具は比較工具に比較し、工具の逃げ面摩耗は少なく、被削材の表面粗さも小さい値を示した。図2にスローアウエタイプの切削工具の逃げ面摩耗の切削時間依存性を示す。この図から明らかのように、市販の多結晶体工具は、限界逃げ面摩耗幅0.2mmに切削時間40分までに何れも到達してしまった。多結晶体の粒径が大きくなるに従い、限界摩耗幅に到達する切削時間は長くなることが明らかとなった。一方、開発工具は多結晶体の粒子径が1 μ m以下と小さいにも拘わらず、60分間切削後も限界摩耗幅には到達せずに、耐摩耗性に優れていることが明らかとなった。開発工具は逃げ面摩耗に優れているばかりでなく、被削材の表面粗さも比較品の比べ、約1/3程度と良好な被削面が得られることが明らかとなった。切削テスト結果から、微粒ダイヤモンド多結晶体は、耐摩耗性に優れた新規工具材料であることは明らかである。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

- M. D. Shaji Kumar, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Formation of diamond from supercritical H₂O-CO₂ fluid at high pressure and high temperature", J. Crystal Growth, 213, 203-206(2000)
- L. Sun, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Formation of diamond in the system of Ag₂CO₃ and graphite at high pressure and high temperatures", J. Crystal Growth, 213, 411-414(2000)
- S. Yamaoka, M. D. Shaji Kumar, M. Akaishi and H. Kanda, "Reaction between

carbon and water under diamond-stable high pressure and high temperature conditions", *Diamond and Related Mater.*, 9, 1480-1486 (2000)

M. Akaishi, M. D. Shaji Kumar, H. Kanda and S. Yamaoka, "Formation process of diamond from supercritical fluid under high pressure and high temperature conditions", *Diamond and Related Mater.*, 9, 1945-1950 (2000)

G. Davies, H. Smith and H. Kanda, "The self-interstitial in diamond", *Phys. Rev. B* 62, 1528-1531 (2000)

M. D. Shaji Kumar, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Effect of fluid concentration on the formation of diamond in the CO₂-H₂O-graphite system under HP-HT conditions", *J. Crystal Growth*, 222, 9-13 (2001)

M. Akaishi, Y. Hosokawa, K. Kawamura and Y. Noguchi, "Synthesis of fine-grained polycrystalline diamond and its properties", *Proceedings of the 8 th NIRIM International Symposium on Advanced Materials*, 33-34 (2001)

M. Akaishi, M. D. Shaji Kumar, H. Kanda and S. Yamaoka, "Formation of diamond from C-O-H fluids under HP-HT conditions", *Proceedings of the 8 th NIRIM International Symposium on Advanced Materials*, 43-44 (2001)

K. Yamamoto and T. Ohashi, "Cutting performance of sintered diamond With MgCO₃", *Proceedings of the 8 th NIRIM International Symposium on Advanced Materials*, 89-90 (2001)