

超高压プロセスによる天然ダイヤモンド単結晶・多結晶の成因解明 —新超硬質材料の合成と開発—

物質・材料研究機構 物質研究所 赤石 實

1. はじめに

天然ダイヤモンド単結晶の成因を明らかにするため、天然ダイヤモンド単結晶中に存在するC-O-H流体相がダイヤモンド合成触媒として機能するかどうか調べた。その結果、これらの流体相がダイヤモンド合成触媒となることを初めて明らかにした。また、これらの流体相の端成分であるCO₂及びH₂Oもダイヤモンド合成触媒となること、酸素を全く含まないC-H系や炭酸塩のSiによる還元によりダイヤモンドが合成できることを確認した。これらの実験結果により、基本的な天然ダイヤモンドの生成プロセスをほぼ解明することができた。新超硬質材料の合成の一環として、炭酸塩-C-O-H流体相を焼結助剤に使用し、高硬度微粒ダイヤモンド多結晶の合成を試み、サブミクロンの粒子径からなる高硬度微粒ダイヤモンド多結晶の合成に成功した。同多結晶の超硬質材料としての特性を評価するため、切削工具に加工し、超精密加工及び通常の切削加工を行った。その結果、耐摩耗性に優れた新規工具材料であることが明らかとなった。

2. 天然ダイヤモンド単結晶の成因解明

2-1 C-O-H流体相からのダイヤモンドの結晶化

天然ダイヤモンド単結晶中に包有物として存在し、その成因に重要な役割を果たすと指摘されてきた¹⁻⁵⁾C-O-H流体相に着目し、C-O-H流体相が全く新しいダイヤモンド合成触媒として機能するかどうか調べることにした。C-O-H流体相を高圧高温条件下で実現するため、高温条件下で分解してCO₂とH₂Oを主として生成するシュウ酸二水和物、マロン酸、コハク酸等の有機酸をC-O-H流体相源に用いた。これらの有機酸と高純度黒鉛粉末またはカプセルをMoダブルカプセルまたはPtカプセルに充填し、7.7 GPa、1300-2000℃の条件で高圧高温処理を行った。処理後の回収試料からダイヤモンドの生成を明瞭に確認することができた⁶⁻⁷⁾。何れの有機酸からも、CO₂/H₂Oの組成比は異なるが、C-O-H流体相が確認された。これらの有機酸及び黒鉛の不純物分析から、ダイヤモンド合成金属触媒不純物が全く存在しなかったこと、Moはダイヤモンド合成触媒として機能しないこと等から、有機酸から分解生成したCO₂及びH₂OからなるC-O-H流体相が、新しいダイヤモンド合成触媒となることが明らかとなった⁶⁾。C-O-H流体相は、[H]/[O]=2の水を中心に、その比が2よりも小さい酸化性流体と2よりも大きな還元性流体に分類される。我々の実験結果から、水⁸⁻⁹⁾はもちろん、CO₂のような酸化性流体¹⁰⁾から[H]/[O]=6と大きい還元性流体¹¹⁾までダイヤモンド合成触媒となることが明らかとなった。酸素を全く含まないC-H系の有機物からもダイヤモンドの生成を確認することができた¹²⁾。C-O-H流体相から結晶化したダイヤモンド結晶は高温から低温まで結晶の形態は、天然ダイヤモンドのそれらと全く同等な埋め残しのない八面体の形状をしていた。

上記のように、酸化性から還元性まで各種C-O-H流体相が、ダイヤモンド合成触媒となることを世界で初めて明らかにした。これらの流体相触媒は、GEによる金属系触媒¹³⁾、

我々が発見した無機塩系非金属触媒¹⁴⁾に次いで、第3の範疇に属するものである。黒鉛-C-O-H流体相系からのダイヤモンドの生成過程を調べた結果、この系からのダイヤモンドの生成には、低温になるほどダイヤモンドの生成に長い時間（潜伏期間）が必要であることが明らかとなった¹⁵⁾。カザフスタンの変成岩中に産出するマイクロダイヤモンドの生成推定条件は¹⁶⁾、C-O-H流体相からのダイヤモンドの合成条件に極めて近い。変成岩起源のダイヤモンドは、炭素源と推定される植物起源の有機物が沈み込み帯とともに地下に沈み込む過程でC-O-H流体相が生成し、有機物から生成した炭素がC-O-H流体相に溶解して、流体相からダイヤモンドが結晶化したものと推定される。

2.2 炭酸塩の還元によるダイヤモンドの結晶化

ダイヤモンドのカーボンソースは、2.1で既に記載した有機物起源とマントル起源に分類される。マントル起源の炭素源としては、地球深部に普遍的に存在する炭酸塩が極めて有力な候補物質である。炭酸塩の酸化還元反応によるダイヤモンドの結晶化プロセスのモデル実験として、ドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)-Si混合粉末を7.7 GPa, 1500-1800°Cの条件で処理し、ダイヤモンド合成を試みた。その結果、Siを12, 18, 24 mol%添加した何れの試料からもダイヤモンドの生成を確認することができた¹⁷⁾。ダイヤモンド結晶がデオプサイド($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)と炭酸塩鉱物からなる急冷相集合体中に存在することから、炭酸塩からダイヤモンドが直接結晶化したと考えられる。上記モデル実験に加えて、最近、炭酸塩を還元性C-O-H流体で還元して、ダイヤモンドの合成を高圧高温条件下で試みた。その結果、再現性良くダイヤモンド結晶を合成することができた¹⁸⁾。これらの実験結果から、上部マントルで生成したと考えられるダイヤモンド結晶は、その炭素の起源を炭酸塩とし、炭酸塩が地球深部に普遍的に存在するC-O-H流体によって還元を被ることにより形成された可能性を示唆している。

3. 新硬質材料の合成

10年以上前に数多くの無機塩系ダイヤモンド合成触媒を発見し¹⁴⁾、これらの無機塩の中からダイヤモンド焼結に有効な焼結助剤を探索した結果、アルカリ土類金属の炭酸塩が焼結助剤となることを見い出した。炭酸塩を助剤とするダイヤモンド多結晶体は、市販の金属を助剤とする多結晶体に比較し、たいへん耐熱性に優れている¹⁹⁻²⁰⁾。今回全く新しいダイヤモンド合成触媒、C-O-H流体相を見い出すことができたので、これらの流体相がダイヤモンドの焼結に有効な焼結助剤となるかどうか調べた。残念ながら、現在まで、焼結助剤となる流体相を見い出すことは出来なかった。

上記炭酸塩を助剤とするダイヤモンド多結晶体は、たいへん優れた硬質材料であるが、炭酸塩融体の粘性が高いため、その粒子径が約5 μm に限定されている。現在、靱性の向上や鋭利な刃先形状を持つ工具材料として、微粒ダイヤモンド多結晶体が求められている。炭酸塩に CO_2 や H_2O の揮発性成分を添加することにより、炭酸塩の融点及び粘性を低くすることが可能であることは良く知られている²¹⁾。これらの流体相を炭酸塩に添加することにより、炭酸塩の融点及び粘性は低下し、従来と同様な温度でダイヤモンド多結晶体の合成を試みれば、微粒ダイヤモンド多結晶体の合成が可能となると推定した。

炭酸マグネシウムにシュウ酸二水和物粉末を0.1 mol添加し、炭酸マグネシウム-シュウ酸二水和物混合粉末を作製した。同混合粉末上に0-1 μm の天然ダイヤモンド粉末を積

層し、Taカプセルを用いて、7.7 GPa, 1800-2300℃の条件で10-30分間処理した。2200-2300℃の条件で巨視的にも微視的にも均質なダイヤモンド多結晶体を合成することができた。多結晶体のヴィカース硬さを測定した結果、ダイヤモンド単結晶と同等な70 GPa以上であった。この高硬度多結晶体は、粒内破壊を主体とした組織を持ち、その粒子径1 μm以下であった²²⁾。

4. 多結晶体工具の切削テスト

微粒ダイヤモンド多結晶体の高硬度材料への応用を目指して、これらの多結晶体を切削工具に加工し、通常の切削テスト及び超精密加工を行った。被削材料として、自動車産業に多用されているアルミニウム合金や精密機械部品として電気製品に使用されているVTRドラム用材料を用いた。比較のために、市販のダイヤモンド多結晶体工具及び超精密加工用工具に用いられている単結晶ダイヤモンド工具を用いた。紙面の都合もあり、ここでは超精密加工の結果を簡単に記載する。

超精密切削加工には、鋭利な刃先が得られ耐摩耗性に優れている単結晶ダイヤモンドが用いられている。しかし、劈開性を示すダイヤモンド単結晶は脆く加工中にチップングを示すことがあり、特性が安定しないという問題があった。一方、従来の多結晶体は優れた高硬度材料であるが、粒子径が数μm以上に限定され、超精密加工に要求される鋭利な刃先が得られない。今回合成された微粒ダイヤモンド多結晶体を超精密加工用工具に加工したところ、図1(a)に示すように、鋭利な刃先を持つ工具に加工することができたので、超精密加工への可能性を評価した。被削材には、VTRドラムヘッド等に使用されているアルミ合金ADC12を用いた。試験条件を省略し、結果を記載する。

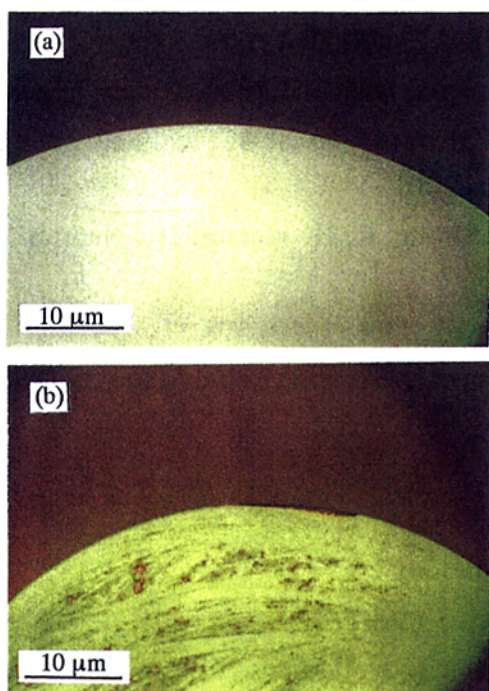


図1 超精密加工用工具刃先の光学顕微鏡写真。(a); 使用前、(b); 80 km加工後

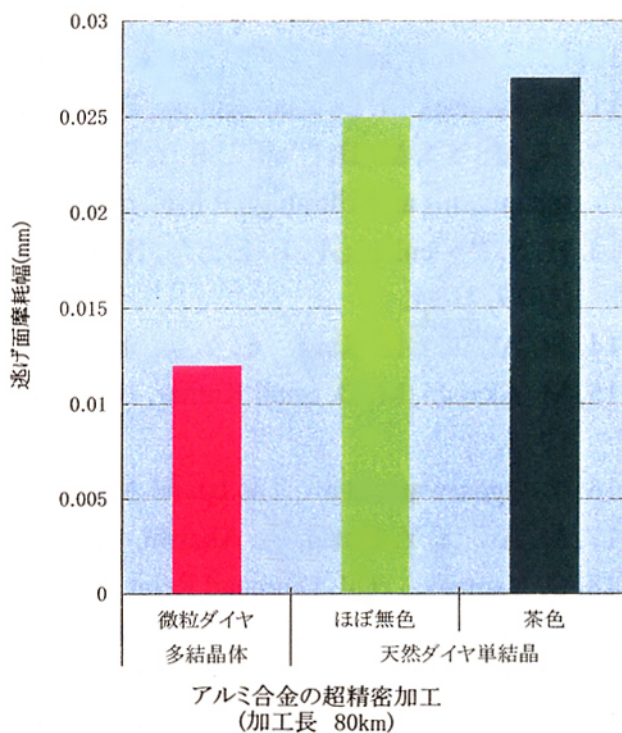


図2 80 km加工後の工具の逃げ面摩耗幅被削材；ADC12(Al-10.8%Si-2.5%Cu)

80 km切削加工後多結晶体工具の光学顕微鏡写真を図 1 (b)に、工具の逃げ面摩耗幅の測定結果図 2 に示す。摩耗幅は、微粒ダイヤモンド多結晶体で0.012 mmとダイヤモンド単結晶の0.025-0.027 mmの約半分であった。被削材の仕上げ平均面粗さ(Ra)の測定した。その結果、微粒ダイヤモンド多結晶体は単結晶とほぼ同等の面粗度0.064 μ mを示した。これらの結果から、微粒ダイヤモンド多結晶体が、超精密加工用工具として使用できる可能性が高いことが明らかとなった²³⁾。

5. おわりに

シンポジウムにおいて、予稿には記載できなかった珪酸塩及び炭酸塩融体中におけるダイヤモンドの溶解、通常の切削の切削テスト結果、同位体分析の結果、今後の展望について、時間の許す限り発表する予定である。

参考文献

1. C. E. Melton, A. A. Giardini, *Am. Miner.*, **59** (1974) 775.
2. C.E. Melton, A. A. Giardini, *Nature*, **263** (1976) 309.
3. M. Schrauder, O. Navon, *Nature*, **365** (1993) 42.
4. S. E. Haggerty, *Nature*, **320** (1986) 34.
5. P. Deines, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44** (1980) 943.
6. M. Akaishi, S. Yamaoka, *J. Crystal Growth*, **209** (2000) 999.
7. M. D. Shaji Kumar, M. Akaishi, S. Yamaoka, *J. Crystal Growth*, **213** (2000) 203.
8. S. M. Hong, M. Akaishi, S. Yamaoka, *J. Crystal Growth*, **200** (1999) 326.
9. S. Yamaoka, M. D. Shaji Kumar, M. Akaishi, H. Kanda, *Diamond Relat. Mater.*, **9** (2000) 1480.
10. L. Sun, M. Akaishi, S. Yamaoka, *J. Crystal Growth*, **213** (2000) 411.
11. M. Akaishi, M. D. Shaji Kumar, H. Kanda, S. Yamaoka, *Diamond Relat. Mater.*, in press.
12. M. Akaishi, M. D. Shaji Kumar, S. Yamaoka, UHPM workshop 2001, Fluid/Slab/Mantle Interactions and Ultrahigh P Minerals, August 30-31, 2001.
13. H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf Jr., *Nature*, **184** (1959) 1094.
14. M. Akaishi, H. Kanda, S. Yamaoka, *J. Crystal Growth*, **104** (1990) 578.
15. M. Akaishi, M. D. Shaji Kumar, H. Kanda, S. Yamaoka, *Diamond Relat. Mater.*, **9** (2000) 1945.
16. Y. Ogasawara, et al., *The Island Arc*, **9** (2000) 400.
17. M. Arima, Y. Kozai, M. Akaishi, *Geology* (submitted).
18. S. Yamaoka, et al, *Diamond Relat. Mater.* (in preparation).
19. M. Akaishi, H. Kanda, S. Yamaoka, *J. Hard Mater.*, **3** (1992) 75.
20. M. Akaishi, S. Yamaoka, F. Ueda, T. Ohashi, *Diamond Relat. Mater.*, **5** (1996) 2.
21. P. J. Wyllie, O. F. Tuttle, *J. Petrol.*, **1** (1960) 1.
22. M. Akaishi, et al., *Diamond Relat. Mater.* (in preparation).
23. T. Ohashi, et al., *Diamond Relat. Mater.* (in preparation).