

衝撃圧縮法によるダイヤモンド合成

関根利守*

分光分析用黒鉛と銅粉の混合物について、その混合比および初期密度をかえて、約20から27GPaの衝撃圧縮を行なった。SEM観察や電子顕微鏡観察を通して、ダイヤモンドの合成及び冷却媒体としての銅の役割について検討した。

六方晶ダイヤモンドが観察された。黒鉛含有量4~50重量%の範囲では、銅の冷却媒体としての役割を直接示す証拠やその合成ダイヤモンドについて大きな差は認められなかった。微量の球状炭素やみみず状黒鉛などが同時に観察された。これらは局所的な空隙の存在による温度の上昇によって生じたものと考えられる。減少された量の銅粉が存在しても、冷却媒体としては有効に働いているものと考えられる。

1. 緒言

ダイヤモンド合成法は、現在高圧力を利用し熱力学的に安定な条件下で合成する方法と熱力学的には準安定な条件下で合成する気相合成法¹⁾とがある。静的な高圧力利用の場合、溶媒法²⁾と直接変換法³⁾とがある。ダイヤモンドの増大する需要量の大部分は溶媒法による合成ダイヤモンドによっている。また、電気的なあるいは大型ハンマーを用いたショックによるダイヤモンド合成の成功例⁴⁾も報告されているが、合成条件のコントロールには、更に研究が望まれる。

衝撃圧縮法によるダイヤモンドへの直接変換は、DeCari and Jamieson⁵⁾によって天然黒鉛から微量微細なダイヤモンドを得たことに始まり、現在では既に、DuPont社によって工業化され⁶⁾、ラッピング・ポリッシング用に衝撃合成ダイヤモンドは市販されている。衝撃圧縮法によるダイヤモンド合成では、一般に冷却媒体と呼ばれる金属粉に少量の炭素成分を混合することによって、黒鉛—金属混合物に対する衝撃圧力を高めると同時に、衝撃圧縮時にダイヤモンドに転換した粒子を残留温度による黒鉛化から防ぐ役割を荷なっているとされている。

炭素の相状態図及びその結合様式と同素体についてまとめておくと、Fig. 1及びTable 1のようになる。炭素は、その化学結合にSP³、SP²、SP¹の3つがあるが、それぞれ同素体としてダイヤモンド、黒鉛及びカルビンがあり、カルビンのうちチャオアイトは、衝撃圧縮による合成例が報告されている¹⁰⁾。ダイアモン

ドには、立方晶と六方晶の2種があり、両者とも衝撃圧縮法で合成できる⁶⁾。黒鉛にも六方晶と菱面体構造のもの存在するが、菱面体構造のものだけを取り出した例はない。炭化水素等炭素を含む化合物からダイヤモンド合成を行なった例⁸⁾もあり、ダイヤモンドへの転換は、少なからず出発原料の構造的要因も含めて検討されなければならない⁹⁾。瀬高⁹⁾は、炭素前駆体を出発物質にして衝撃圧縮法により、ダイヤモンドを高収率(50%以上)で回収に成功した。また、あらかじめ温度を加えておき比較的低圧力の衝撃圧縮で、立方晶のダイヤモンドを合成した例もある¹⁰⁾。これらの合成条件は、Fig. 1に示された通りである。

従来の衝撃圧縮法によるダイヤモンド合成は、比較的強力な衝撃波(衝突速度として約2 km/秒以上)を利用してきたが、本稿では、比較的弱い衝撃波を利用したダイヤモンド合成法の結果を報告したい。特に、混合試料中の衝撃状態の均一性や冷却媒体の量の変化や衝撃圧縮後の冷却媒体と接する炭素について観察した結果を報告する。

2. 実験方法

これまでに調べられた様々な結晶性及び密度をもつ黒鉛および炭素に関しての粒子速度と衝撃波速度の関係をFig. 2に示した。この関係から相転移開始条件を見積ると、初期密度の低下につれてその転移圧は低下していくが、最低でも約20GPaの衝撃圧力、約1.5 km/秒の粒子速度が必要条件になる。しかし、金属—炭素混合物も出発物質にした場合には、その混合物に対する衝撃圧力は、その金属の衝撃インピーダンスに依って粒子速度が1.5 km/秒以下でも、衝撃圧力として20GPa以上を得ることができる。

今回使用した出発物質は、銅粉(レアメタリック社

昭和63年1月6日受理

*無機材質研究所

〒305 茨城県つくば市並木1-1

TEL 0298-51-3351(内線351)

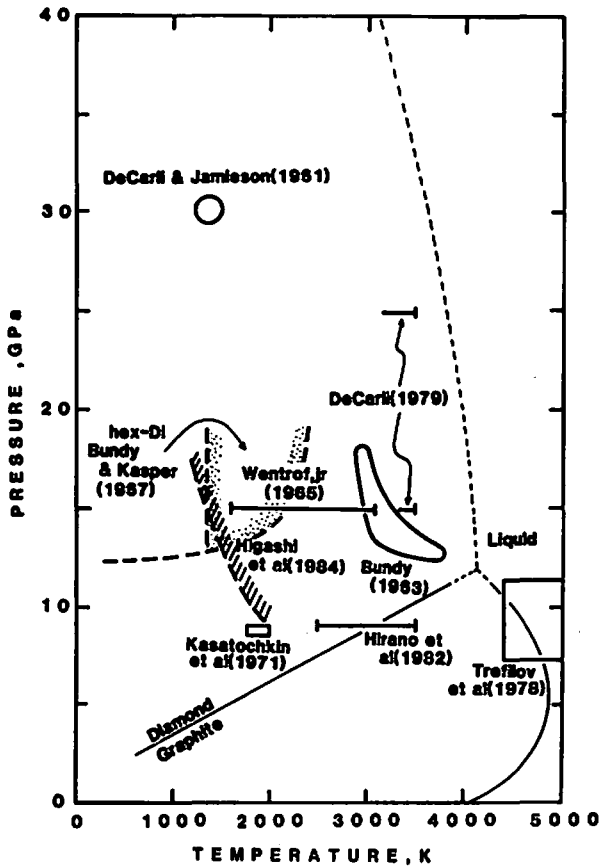


Fig. 1 Phase diagram of carbon and conditions showing syntheses of diamond from various carbon sources by static and shock pressures. The phase boundary for the diamond-graphite equilibrium is after Kennedy and Kennedy (1976)¹¹⁾.

製、300メッシュ以下)と結晶性の良い高純度な分光分析用黒鉛(日本カーボン社製)の混合物で、黒鉛の量は、4、10、20、33および50重量%のものである。成形圧力は0.1~0.5 GPaの範囲であった。Fig. 3に0.25GPa及び0.5GPaで圧成形した20重量%黒鉛混合体の破断面のSEM像を示した。空隙が不均一に分布していることが見られる。

衝撃波は、一段式火薬銃法で発生させ、約50gの飛翔体を衝突させることによって得た。銃口は30mmで飛翔体および試料容器はステンレス鋼(SUS304)製であった。試料容器は、外径24mm、内径12mmであった。飛翔体の厚みは2mmであった。試料の厚みは、4重量%黒鉛を含む混合物の場合約4mmとし、それ以外の混合物で約2mmとした。圧力の推定は、衝突直前の飛翔体の速度をマグネトフライヤー法¹³⁾で実測し、自由表面速度近似およびインピーダンスマッチ法で行なった。ステンレス鋼、銅及び黒鉛に対するユゴニオはMarsh(1980)¹²⁾から採用した。試料厚み2mmの場合には、試料圧力は試料容器の圧力と平衡になったと仮定して見積った。実験方法の詳細については、既に報告した¹⁴⁾ので、それを参照されたい。温度については、黒鉛量が少量の場合には、銅に対する推定温度で比較することもできるが、黒鉛が多い場合には、この方法は有効でなく、今回は見積らなかつた。実験条件は、Table 2にまとめた。

Table 1 Three allotropes of carbon

allotrope	bonding	polymorphy	coordination number	structure
diamond	sp ³	cubic	4	zinc blend
		hexagonal (lonsdaleite)	4	wurtzite
graphite	sp ²	hexagonal	3	hexagonal
		rhombohedral	3	rhombohedral
carbyne (chaoite)	sp ¹	α	8	hexagonal
		β	8	hexagonal

衝撃処理後、試料容器から取り出した試料は、硝酸処理で銅を除去し、エタノールで洗浄後の炭素成分について粉末X線回折、電子顕微鏡観察、電子線回折によって相の同定を行なった。また、一部の試料については、同-黒鉛の接触面を観察するため、硝酸処理前及び硝酸でエッチングした試料のSEM観察を行な

た。

3. 実験結果

黒鉛を4重量%含む銅混合物の場合、衝突速度0.655km/秒から1.88km/秒の時(衝撃圧力として約10~35GPa)の実験結果については、別に報告した¹⁴⁾ので詳しくは省略する。試料容器中の試料に衝撃波が

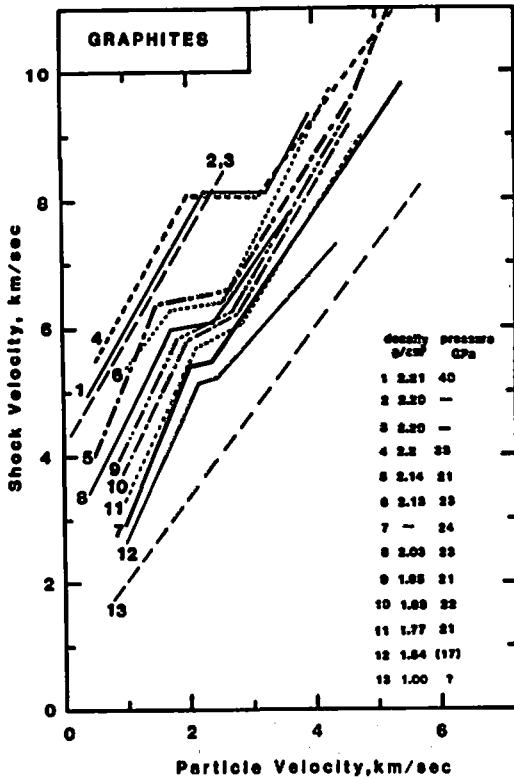


Fig. 2 A relationship between particle velocity and shock velocity of graphite or various carbons with different densities. Data after Doran (1963), Coleburn (1964), Gust and Young (1979), and Marsh (1980)¹²⁾.

均一にかかっているかどうか、あるいはその事がダイヤモンドの合成に影響を与えているかどうか調べるために、Fig. 4に示したような、衝撃圧縮軸に垂直及び周方向にそれぞれ7つずつ分割を試み、それぞれ別個にダイヤモンドの同定を行なった。それぞれいづれの部分にも微量であるが、ダイヤモンドが同定された。従って、試料内の衝撃波のかかり方は、少なくとも使用した条件及び方法では、ダイヤモンドの合成に大きな影響を及ぼしていないと思われる。

得られたダイヤモンドの典型的な電子線回折図形をFig. 5に示した。測定した面間隔値は、Table 3に与えられているように、六方晶ダイヤモンドに良い一致を示す。しかし、立方晶ダイヤモンドの回折線とオーバーラップするピークもあり、立方晶ダイヤモンドを含まないとは断定できない。

Table 2に示したように、黒鉛の量を増やした実験は、銅の冷却媒体としての役割を検討したものである。初期密度は2.83 g/cm³から5.70 g/cm³まで変えたが、衝撃圧力は約20GPaと約26GPaではほぼ一定とした。これらの試料から、粉末X線回折法及び電子線回折法で調べた結果、ダイヤモンドが、4重量%黒鉛を含む試料同様、同定された。Fig. 6には、試料の内面の一部を研磨した面のSEM像とそれを硝酸でエッチングし銅を一部除去し、銅と接して衝撃圧縮を受けた黒鉛のSEM像を示した。その接触面近傍にダイヤモンド粒子が見出されるものと期待していたが、明瞭な形を認めることは出来なかった。

Table 2 Shock conditions on graphite-copper mixtures

Run #	graphite content (wt%)	initial density (g/cm ³)	impact velocity (km/sec)	initial pressure (GPa)	capsule pressure (GPa)
S 015	4	7.14	1.00	13	21
S 022	4	6.80	1.01	13	21
S 086	10	5.70	1.24		27
S 093	20	5.28	1.19		25.5
S 094	20	4.09	0.970		20
S 095	20	3.69	1.20		26
S 085	33	3.49	1.19		25.5
S 092	33	4.07	1.22		26.5
S 091	50	2.83	1.00		21

電子顕微鏡観察では、微量の球状炭素粒子がほぼすべての試料から検出された(Fig. 7(a)及び(c))。これらは初期圧成形体において、空隙の不均一分布が認められたように、その空隙の所では局部的に相当の高温が発生し、黒鉛の準安定な融点を越えたものと思われる。

この球状粒子の見つかる頻度は、圧力の増大とともに多くなる。大きさは、大きいもので0.2~2μm程度であった。また、この球状粒子の内部構造は、Fig. 7(c)に示したように巻き付けられたような構造を示すが、これが、ダイヤモンド粒子の再黒鉛化の過程で生じた

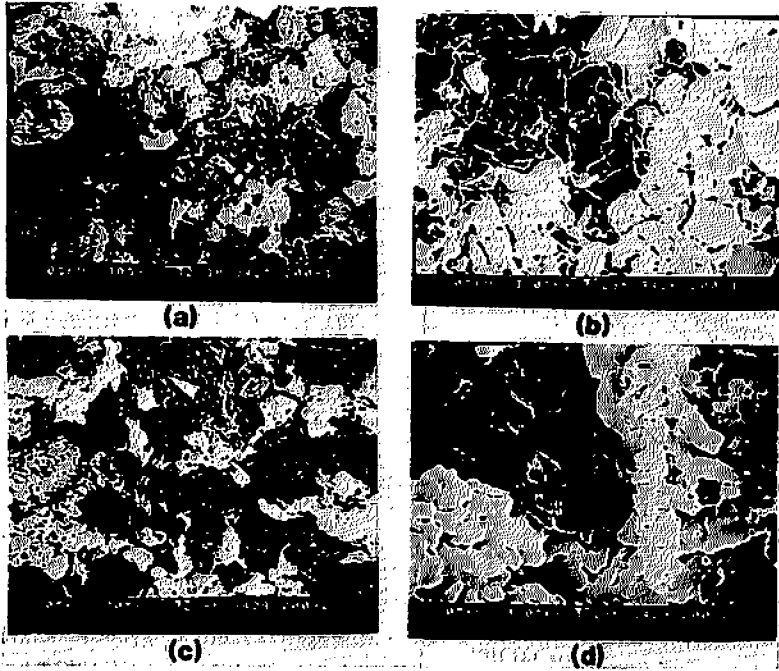


Fig. 3 SEM image of crashed surfaces of starting pressed mixtures of graphite (black area) and copper (white area). (a) and (b) are pressed at 0.25 GPa, and (c) and (d) at 0.5 GPa. Scale = 430 μm wide in (a) and (c), and 43 μm wide in (b) and (d).

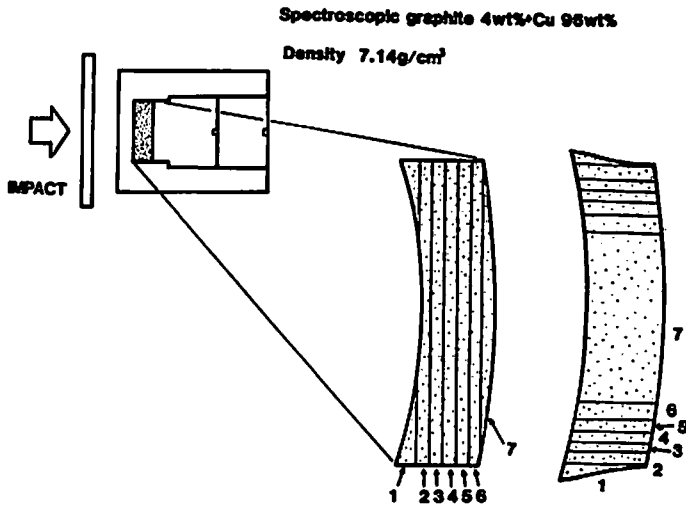


Fig. 4 A diagram illustrating vertical and radial separations of shocked samples (run # S 015 and S 022) at an impact velocity of about 1 km/sec. The initial sample size of 12 mm (O. D.) \times 4 t changed to about 13 mm (O. D.) \times 3.5 mm t.

ものか、それとも黒鉛のダイヤモンド化の過程で生じたものかは、判定困難である。黒鉛粒子の中には、シェア構造を示したもの (Fig. 7(a)) もわずかにあった。また、まれにはみみず状黒鉛も検出された (Fig. 7(b)) が、大部分の黒鉛は、出発物質の黒鉛粒子と大きな差

は認められなかった。

また、黒鉛の量を4重量%から50%まで変化させても生成したダイヤモンド粒子の大きさには、大きな差はなく、おおきいものでせいぜい0.5 μm 程度であった。Fig. 8に示したように形は薄い板状のものがほと

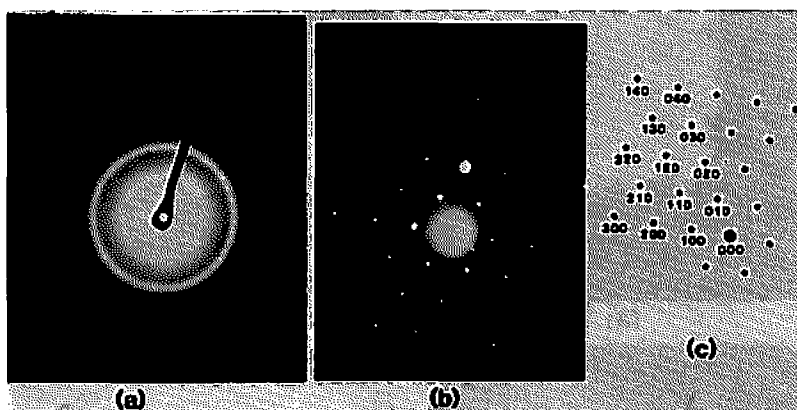


Fig. 5 Electron diffractions of polycrystalline(a) and nearly single crystal(b) of diamonds with hexagonal indexing as shown in (c) along the c-axis. The d values measured are given in Table 3. The size of the nearly single crystal was about 0.5 μ m.

Table 3 Electron diffraction data for shock-recovered diamonds from spectroscopic graphite

	reported*	I**	observed d _{hkl} (nm)	
	d _{hkl} (nm)		spot	ring
100	0.219	s	0.218	0.217
002	0.206***	s		0.208
101	0.192	m		
102	0.150	w		
110	0.126***	ms	0.127	0.127
103	0.177	m		0.173
200	0.109	—	0.110	
112	0.1075***	m		0.109
201	0.105	w		
203	0.0855	w		
210	0.0826	w	0.0823	0.0825
300	0.0726	—	0.0722	

* Bundy and Kasper³⁾, a=0.252 nm and c=0.412 nm.

** intensity, s=strong, m=medium, ms=medium strong, w=weak.

*** reflections coincident with or overlapped by those of cubic phase of diamond.

んどであった。

4. 考 察

衝撃圧縮法によるダイヤモンド合成は、その転移機構に2通りの考え方がある。1つは、マルテンサイトの転移機構であり、機械的変位によってダイヤモンドが生成されるという固相反応である¹⁵⁾。この機構では、普通の六方晶黒鉛からは、六方晶ダイヤモンドが、また、菱面体構造の黒鉛からは立方晶ダイヤモンドがそれぞれ容易にできるとされる。また、圧縮の過程で60°回転したいずれが起きれば、六方晶黒鉛からも立方晶ダイヤモンドが得られる。一方、もう1つの考え方は、拡散による衝撃圧縮中の核形成及びその成長機構

である¹⁵⁾。どちらの機構の場合にも圧力パルスの持続時間が1 μ 秒程度であり、時間的制約を受け大きなダイヤモンドの結晶を得ることは、期待出来ない。

最近、これらの各転移機構を一步進めたモデルが提案された。それによれば、衝撃波によって生じた黒鉛中の格子欠陥とか液相や気相を通した高速の拡散が重要な役割をはたすと考えられている¹⁵⁾¹⁶⁾。

本実験結果によれば、結晶性の良い黒鉛から六方晶ダイヤモンドが同定されたことから、マルテンサイトの転移機構で説明するのに有利である。同時に、微量ではあるが、球状粒子やみみず状炭素が観察されたことから少なくとも一部の黒鉛は、準安定な黒鉛の融解

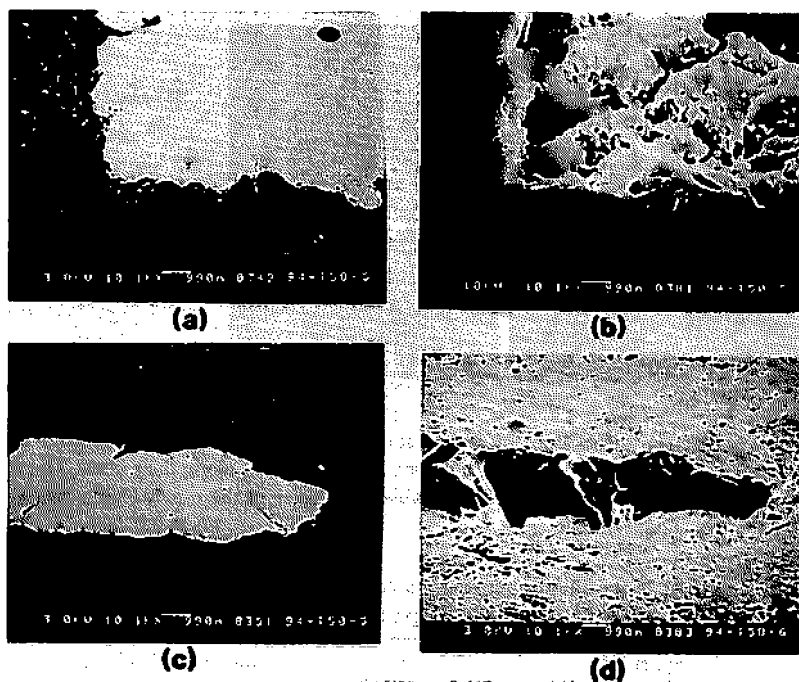


Fig. 6 SEM image of polished surfaces (a and c) of shocked mixtures of graphite and copper and of etched areas (b and d) of the same locations, respectively. Scale=about $13\mu\text{m}$ wide.

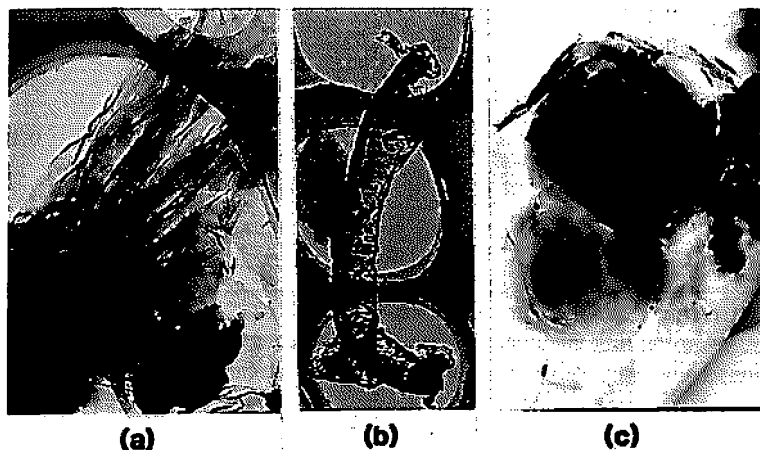


Fig. 7 TEM (transmission electron microscopy) observations of graphite from shocked spectroscopic graphite : (a) grain showing sheared structure (scale= $2.8\mu\text{m}$ high), and spherulites at the bottom, (b) earthworm-shaped graphite (scale= $3.3\mu\text{m}$), and (c) spherical grains showing radically disordered graphite structure (scale= $0.8\mu\text{m}$ high).

曲線より高温の環境にさらされたことを示し、液相の関与した核形成・成長機構も完全には否定できない。

黒鉛以外の炭素前駆体、ガラス状炭素及びフッ化黒鉛を炭素源に用いた比較的弱い衝撃圧縮によるダイヤモンド合成の結果¹⁴⁾によれば、ダイヤモンドへの転換

率は、結晶性の良い黒鉛の場合が最も高く(約8%)、このことは、マルテンサイトの転移機構に因するものと思われる。

また、ほぼ一定の衝撃圧力下で黒鉛-銅混合比を4~50重量%まで変化させても、ダイヤモンドが同定さ



Fig. 8 TEM observation of diamond (at the center) from shocked spectroscopic graphite. Scale=2.8 μ m high.

れ、大きさにも差が認められなかったことは、この衝撃圧縮下では、銅の冷却媒体としての役割はそれ程大きな差として現われなかったのかも知れない。Morris(1980)¹⁷⁾による黒鉛だけの場合と黒鉛-コバルト混合物の場合の比較では、ダイヤモンドへの転換率には差があり、コバルトが冷却媒体として作用しているのが認められている。また、得られたダイヤモンドの平均粒形は、黒鉛からだけの場合大きく、コバルト混合物の場合小さい、従って、黒鉛だけの場合、大きい粒子のダイヤモンドだけが黒鉛化から生き残り、より小さな収率を示し、一方、コバルトが共存した場合、効果的な急冷が得られ小さい粒子のダイヤモンドまでが生き残れたと考えられる。同様なことが、銅の場合にも考えられるが、銅の場合には、熱伝導性や熱容量の違いから、比較的少量でも効果的に働いたために黒鉛を多くしても差が顕著でなかったものと考えられる。

5. 結 論

分光分析用黒鉛と銅粉との混合物からの、比較的弱い衝撃圧縮によるダイヤモンド合成で、銅の冷却媒体としての役割は、銅の量を半分程度まで減少させても大きな差が認められなかった。これは、初期圧成形体における空隙の分布からくる局所的な温度上昇は、避けられないが、ダイヤモンド合成において、銅が増圧剤であると同時にきわめて有効な冷却媒体(温度コントローラー)となっているもの示唆される。

謝 辞

本研究の遂行に当り、始終お世話になった無機材質研究所、瀬高信雄所長、赤石實主任研究官、および東京工業大学工業材料研究所、近藤建一助教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 無機材質研究所研究報告書第39号(1984)
- 2) Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M., and Wentorf, R. H., Nature 176, 51 (1955) など
- 3) Bundy, F. P., J. Chem. Phys. 38, 631 (1963), Bundy, F. P. and Kasper, J. S. J. Chem. Phys. 46, 3437 (1967) 及び Naka, S., Horii, K., Takeda, Y., and Hanawa, T. Nature 259, 38 (1971)
- 4) Honda, H. and Sanada, Y. Carbon 1, 127 (1964) 及び U. S. Patent # 3, 632, 242
- 5) De Carli, P. S. and Jamieson, J. C. Science 133, 182 (1961) 及び De Carli, P. S. High Pressure Science and Technology, 6th AIRAPT Conf. Vol. 1, 940 Penum (1979)
- 6) U. S. Patent # 3, 401, 019
- 7) Wentrof, R. H. J. Phys. Chem. 69, 3063 (1965) 及び Kasatochkin, V. I., Shterenberg, I. E., Slesarev, V. N. and Nedoshivin, Yu. N. Soviet Phys. Dokl. 15, 930 (1971)
- 8) Hirano, S., Shimono, K., and Naka, S. J. Mat. sci. 17, 1856 (1982) 及び 東 浩二, 小野寺昭史, 木貝俊治, 第25回高压討論会要旨集, 76(1984)
- 9) Setaka, N. and Sekikawa, Y. J. Mat. Sci. 16, 1728 (1981) 及び Trefilov, V. I. and Savvakina, G. I. Soviet Phys. Dokl. 24, 489 (1979)
- 10) Trefilov, V. I., Shterenberg, I. E., Slesarev, V. M., and Nedoshivin, Yu. M. Soviet Phys. Dokl. 23, 269 (1978)
- 11) Kennedy, C. S. and Kennedy, G. C. J. Geophys. Res. 81, 2469 (1976)
- 12) Doran, D. G. J. Appl. Phys. 34, 844 (1963), Colburn, N. L. J. Chem. Phys. 40, 71 (1964), Gust, W. H. and Young, D. A. High Pressure Science and Technology, 6th AIRAPT Conf., Vol. 1, 944, Penum (1979) 及び Marsh, S. P. LASL Shock Hugoniot Data p. 658 University of California Press (1980)
- 13) Kondo, K., Sawaoka, A., and Saito, S. Rev. Sci. Instrum. 48, 158 (1977)
- 14) Sekine, T., Akaishi, M., Setaka, N., and Kondo, K. J. Mat. Sci. 32, 3615 (1987)
- 15) De Carli, S. P. and Jamieson, J. C. (1961)⁵⁾, Wheeler, E. J. and Lewis, D. Mat. Res. Bull. 9, 687 (1975), Kertesz, M. and Hoffmann, R. J. Solid State Chem. 54, 313 (1984) など
- 16) De Carli, S. P. (1979)⁵⁾, Kleiman, J. Heimann, R. B., Hawken, D. and Salansky, N. M. J. Appl. Phys. 56, 1440 (1984) など
- 17) Morris, D. G. J. Appl. Phys. 51, 2059 (1980)
- 18) Setaka, N. and Sekikawa, Y. J. Am. Cer. Soc. 63, 238 (1980)

Diamond synthesis by shock compression

by Toshimori SEKINE*

Mixtures of graphite and copper with several ratios and with different initial densities were subjected to shock compression at pressures of 20 to 27 GPa, in order to investigate the relationship between the role of cooling medium copper and the shock formation of diamond by means of SEM and electron microscopy techniques.

Hexagonal polymorphy of diamond was observed from the shocked spectroscopic graphite. A direct observation for the role of the cooling medium was not observed, and a significant change was not detected in mixtures with graphite contents ranged between 4wt% and 50 wt%. This is probably due to that copper may play an effective role even in a reduced amount present. Hexagonal diamond may suggest a martensitic transformation mechanism, although spherical and earthwormshaped graphite also were observed.

(*National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukuba 305, Japan)
