

物質・材料研究機構 物質研究所 超高压グループディレクター

赤石 實

「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

これまでの天然ダイヤモンドの成因解明研究は、専らダイヤモンド単結晶や多結晶中の包有物や不純物を分析することにより、それらの生成条件や化学的環境を推定してきた。本プロジェクトでは、超高压下のダイヤモンド合成研究に残された最大の課題である天然ダイヤモンドの成因の解明を超高压実験から解明しようとするものである。成因解明過程で明らかとなる新しいダイヤモンド合成法や触媒を最大限に活用し、ダイヤモンド多結晶体の超高压合成を行い、新超硬質材料を開発し、その材料化を図ろうとするものである。多結晶体の最終目標として、天然に産出する高純度ダイヤモンド多結晶“バラス”類似の高純度ダイヤモンド多結晶体の合成を材料評価可能な大きさで実現しようとするものである。

天然ダイヤモンドはどのような環境でできたのであろうか？現在、その起源は二つに大別される。その生成環境を模式的に図 2-1 に示す。

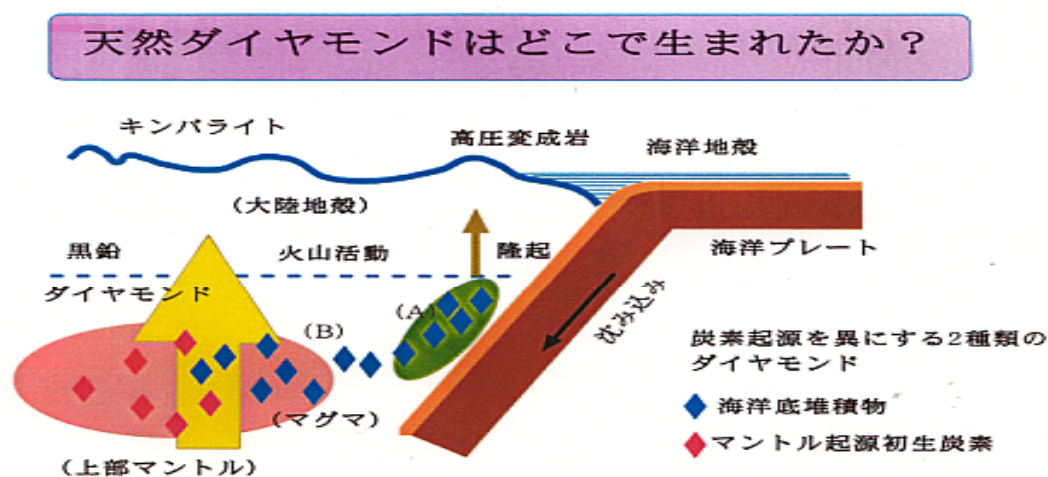


図 2-1 地球深部における天然ダイヤモンドの生成環境

一つはマンタル起源のダイヤモンドで、地球深部のキンバライトやランプロアイトと呼ばれる火山岩によって地表近傍まで運ばれてくる。もう一つは超高压変成岩とともに産出するもので、海洋底に堆積した有機物が地下深く沈み込み、有機物が分解してダイヤモンドに変換したと考えられている。これらの天然ダイヤモンドの生成条件は、二つの起源や個々のダイヤモンドによってもバラツキはあるが、おおよそ 4~6.5 GPa、900~1400°C の条件で生成したと考えられている。

地球深部からのダイヤモンドのトランスポーターであるキンバライト中には、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$  等の揮発性成分、即ち C-O-H 流体を大量に含んでいる。海洋底から沈み込んだ超高压変成岩にも、有機物の分解や海水による、C-O-H 流体系揮発性成分を含んでいる。マンタル起源のダイヤモンドも、沈み込み帯起源のダイヤモンドも何れの生成環境にも、超臨

界状態の C-O-H 流体が存在したと考えられる。天然ダイヤモンド結晶中にも、以前から C-O-H 流体の存在が確認され、CH<sub>4</sub> や CO<sub>2</sub> はこれらの流体の主要構成成分であるとともに、ダイヤモンドの炭素源とも成り得る。

C-O-H 流体はダイヤモンド結晶の触媒とも成り得るし、それらの炭素源ともなりうると考えられ、以前からこれらの流体が天然ダイヤモンドの成因と密接に関係していると多くの研究者によって指摘されてきた。しかしながら、これらの流体相からの高压合成実験は殆ど報告されていなかった。我々は、天然ダイヤモンドの成因解明、新しいダイヤモンド触媒によるダイヤモンド合成法の開発、及び新規触媒中からの焼結助剤の探索を目的に、C-O-H 流体からのダイヤモンドの結晶化研究を行った。超高压実験の結果、天然ダイヤモンドと同様な八面体のモルフォロジーを持つダイヤモンド結晶を再現性良く C-O-H 流体から合成することができた。

沈み込み帯における変成岩起源のダイヤモンドの生成プロセスを明らかにするため、海洋底堆積物としてマントルに沈み込む生物起源の有機物のみからダイヤモンド合成を試みた。代表的な有機物として、セルロース(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> を考えることができる。但し、セルロースは 1000 以上のグルコース分子 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> が重合した天然高分子で純粋な物質が得難い。グルコースをモデル物質として、7.7 GPa, 1500°C の条件で高压高温処理して、ダイヤモンド合成を行った。その結果、再現性良く八面体形状のダイヤモンドを合成することができることを確認する等、沈み込み帯におけるダイヤモンドの生成プロセスを解明することができた。

炭酸塩は地球上における炭素の最大の貯蔵所であり、ダイヤモンドの生成環境である上部マントルのキンバライトマグマ中にも存在することが知られている。炭酸塩を炭素源にダイヤモンドを合成しようとするれば、まず炭酸塩を熱分解させて CO<sub>2</sub> を作り、次いで CO<sub>2</sub> を炭素まで還元させなければならない。前者の反応は容易におこるが、後者の反応を起こさせるためには適当な還元剤が必要である。Si を還元剤に用い、ドロマイト CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> からダイヤモンドの高压合成に成功した。しかしながら、還元剤に用いた Si は地球深部の上部マントルにはほとんど存在せずに、珪酸塩として存在する。マグマ中におけるダイヤモンドの生成を明らかにするため、地球深部のダイヤモンドの生成環境に存在すると考えられる C-O-H 流体を還元剤に用いて、カルサイト CaCO<sub>3</sub> からのダイヤモンド合成を試みた。その結果、7.7 GPa, 1500°C の条件で再現性良くダイヤモンドを合成することができることを確認する等、ほぼマントルにおけるダイヤモンドの生成プロセスを解明することができた。

天然ダイヤモンド単結晶の成因解明研究で明らかとなった C-O-H 流体触媒の中からダイヤモンド焼結に有効な焼結助剤を探索し、最終的に高純度ダイヤモンド多結晶体の超高压合成を目指して研究を進めた。探索研究には、長い時間をさいたが、全く新しい焼結助剤を発見することができなかったので、途中で方針転換し、微粒ダイヤモンド多結晶体の合成研究に取り組んだ。炭酸塩—超臨界 C-O-H 流体を焼結助剤に用いて、粒子径数 μm から

数百 nm のダイヤモンド多結晶体の合成に成功した。これらの多結晶体の耐熱性を評価した結果、耐熱性に大変優れたダイヤモンド多結晶体であることが明らかとなった。粒子径 100nm 以下のダイヤモンド多結晶体、ナノダイヤモンド多結晶体、の合成にも取り組んだ。研究過程で、出発ダイヤモンド粉末の二次粒子の形成が、均質高硬度ダイヤモンド多結晶体合成の阻害要因となっていることを見出し、ダイヤモンド粉末の調製法を開発した。凍結乾燥法による粉末を出発物質に用いて、粒径 90nm の高硬度ダイヤモンド多結晶体の低温合成に成功した。プロジェクトの最終目標である高純度ダイヤモンド多結晶体の超高压合成にも取り組み、同多結晶体の合成法を発見し、現在特許申請中である。

サブミクロンの粒子径からなる高硬度ダイヤモンド多結晶体は、市販のダイヤモンド多結晶体とは全く異なり、たいへん耐熱性に優れている。高硬度かつ耐熱性に優れた微粒ダイヤモンド多結晶体を切削工具に応用したならば、従来の多結晶体とは全く異なる分野に応用できるのではないかと考えて応用分野を検討した。その結果、超精密加工工具としての応用がその一つであることが明らかとなった。この工具には専ら天然のダイヤモンド単結晶が使用されてきた。多結晶体は単結晶と異なり、結晶方位依存性がないため、複雑形状の工具を作製することができる等多くの利点が期待される。多結晶体工具を用いて精密加工を行った結果、工具摩耗及び被削材の表面粗さとも単結晶工具と遜色のない結果が得られた。超精密加工ばかりでなく、自動車産業に大量に使用されている高 Si-Al 合金やオイルビットへの応用を考えた時に必要な花崗岩の切削テストを行った。その結果、何れの切削においても、比較品に用いた市販のダイヤモンド多結晶体よりも優れた切削性能を示した。

## 2. 研究構想

圧力は温度とともに物性や相境界を規定する重要な熱力学的パラメーターである。一般に、物質を加圧していくと原子間距離が小さくなり、高压下ではより緻密な構造の高密度相に相転移する。圧力誘起の相転移を高温高压条件下で起させた場合、高压相の多くは常温常圧下に凍結される。この高温高压条件下で合成された代表的な物質がダイヤモンドである。ダイヤモンド合成法の確立は、20 世紀における超高压下の合成研究における最大の研究成果と言える。良く知られているように、ジェネラルエレクトリック社（以下 G.E. と略記）の研究者たちが、Fe, Co, Ni などの 12 種類の単体金属元素やこれらの合金の存在のもとに、5~6GPa、1500℃（圧力スケールは現在のもの）の高压・高温条件下で黒鉛からダイヤモンドを合成できることを 1959 年に Nature に発表した。彼等がダイヤモンド合成に成功した要因を検討してみると、まず第一に挙げなければならないのが、ベルト型超高压装置と呼ばれている超高压発生装置を設計・開発し、比較的大容量の試料空間において超高压・高温条件を安定に長時間発生させることに成功したことである。第二の要因として、前記金属系ダイヤモンド合成触媒を発見したことである。

彼等の研究成果が学術的にたいへん優れているばかりでなく、これらは工業化されて、

ダイヤモンド粒子に限っても、現在年間 10 億カラット以上も大量生産されていると推定されている。今や合成ダイヤモンドは各種産業分野で、オイルビット、カッター、トイシ、切削工具、ダイシングブレードなどとして世界中で大量使用され、我々の豊かな生活はこれらの基盤材料によって支えられている。

従来のダイヤモンド単結晶や多結晶は、Fe, Co, Ni などの金属を触媒や焼結助剤に用いて、上記超高压高温条件で合成されたものであるが、天然ダイヤモンドの生成環境である上部マントルにはこれらの金属は単体では存在しないと考えられている。金属以外のダイヤモンド合成触媒を探索すべく、G.E.の研究者をはじめ多くの研究者が取り組んできたが、再現性のある研究結果は皆無であった。我々は、1990 年に世界で初めて炭酸塩、硫酸塩および水酸化物からなる無機塩触媒を発見し、再現性のあるダイヤモンド合成法を 7.7 GPa、2200°C の領域で確立した。これらの非金属触媒を発見したばかりでなく、G.E.によるダイヤモンド合成触媒発見以後、全く発見されていなかった元素型触媒として、リン元素がダイヤモンド合成触媒となることを明らかにした。

更に、我々は非金属ダイヤモンド合成触媒を焼結助剤に使用し、ダイヤモンド多結晶合成を 7.7 GPa、2200°C の条件で試みた結果、炭酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属の炭酸塩が、有効な焼結助剤として機能することを明らかにした。炭酸塩を助剤とするダイヤモンド多結晶は、従来の金属を助剤とするダイヤモンド多結晶に比較して、その耐熱性が 500°C 以上も向上した。その切削性能は、従来の金属を助剤とするダイヤモンド多結晶工具では不可能であった、難削材料の WC-Co 系超硬合金を切削可能とするなどたいへん優れている。

この優れた切削特性に三菱マテリアル（株）が注目し、昨年度機構第 1 号の技術移転として、機構から同社に技術移転された。ただ焼結助剤の存在はどうしても多結晶の特性を低下させる。我々はダイヤモンドに次ぐ硬さをもつ立方晶窒化ほう素において、高純度かつ緻密な透光性多結晶を焼結助剤を全く使用せずに、常圧相の六方晶窒化ほう素からの直接変換反応を利用して合成することに成功した。この透光性多結晶の技術も住友電工（株）に技術移転されている。

我々の研究結果からも明らかのように、より高い圧力と温度が発生可能な超高压合成装置の開発は、長い間懸案であった非金属触媒を用いたダイヤモンド合成法の確立、耐熱性ダイヤモンド多結晶の開発など創造的研究成果の源泉となった。さらに高い圧力と温度が発生可能な超高压合成装置を開発することにより、従来と全く異なる斬新な研究成果を挙げる機会は格段と増加するものと考えられる。このような視点で、物質・材料研究機構物質研究所では、10 GPa 領域の超高压合成装置の開発を精力的に進めた結果、研究開始時に 10 ml と比較的大きな試料空間に 10 GPa の超高压力を発生可能な装置を開発した。現在では、室温条件下 12 GPa の超高压の安定発生可能な装置開発に成功している。

我々の身近な高温高压実験室として地球がある。地球深部起源の天然ダイヤモンドは、宝飾用鉱物として珍重されているばかりでなく、地球深部物質の貴重な情報を地表にもた

らすトランスポーターとして地球の内部構造の解明など地球科学にとっても極めて重要な物質である。我々材料科学を研究対象とする研究者にとって、ダイヤモンドが他の物質にない優れた物理的・化学的性質を有するため、そのダイヤモンドが生成した環境の探索・再現は重要な材料科学の研究課題である。この地球深部起源のダイヤモンドの成因解明に多くの研究者たちが取り組み、ダイヤモンド単結晶中の包有物、微量不純物、揮発性成分などを分析して、ダイヤモンドの生成圧力・温度、共存鉱物、生成年代などを明らかにしてきた。その結果、ダイヤモンドは地表から 150~250 km の地球深部、ダイヤモンドによっては 400 km (10 GPa を越える圧力) を越えるものもあると推定されている。しかしながら、高压実験科学からのアプローチがほとんどなされていないことや発生圧力が十分高く比較的大きな試料空間の取れる超高压合成装置が開発されていなかったため、ダイヤモンド生成推定条件の実験的検証に欠けていた。これらの理由により、地球深部起源のダイヤモンドの成因は未解明のままであった。我々は、比較的大きな試料空間に 10 GPa を越える圧力発生可能な超高压合成装置を開発し、従来からダイヤモンド合成研究に携わり、天然ダイヤモンドの成因と深く関係する無機塩系ダイヤモンド合成触媒を発見するなど、天然ダイヤモンドの成因解明研究に着手する条件が整ってきた。我々は、この条件を有効に活用し、挑戦的かつ学術的な基礎研究テーマである“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”に5年前に着手することにした。成因解明研究の構想を図 3-1 にポンチ絵で示す。

成因解明研究を開始するにあたり、天然ダイヤモンドの成因と密接に関係すると考えられる C-O-H 流体に注目して、これらの流体がダイヤモンドの合成触媒として機能するかど

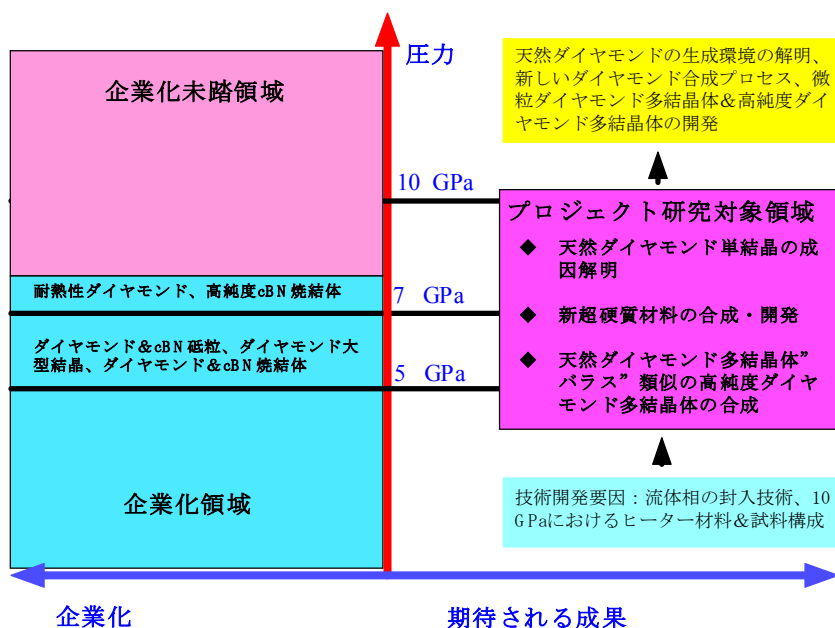
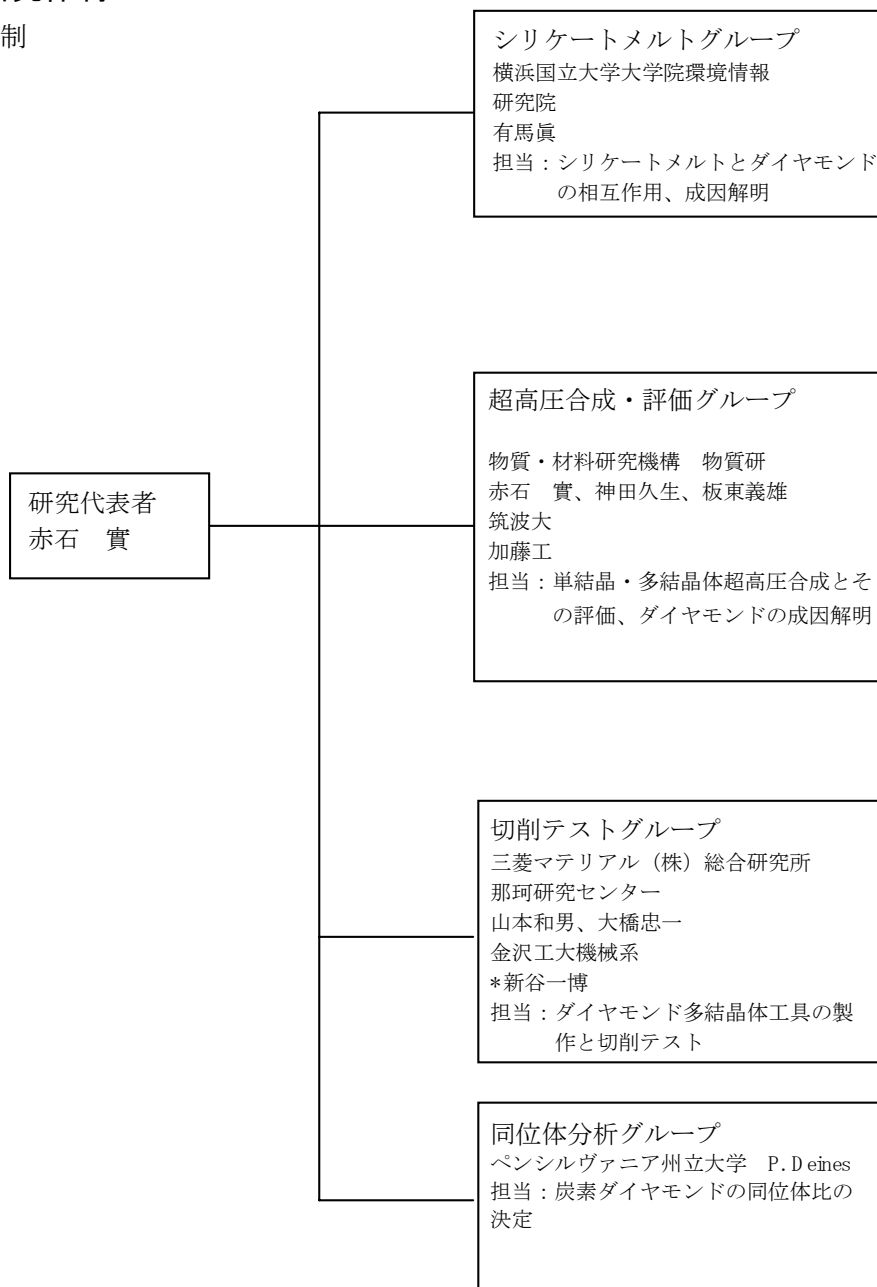


図 3-1 大容量超高压合成装置による本プロジェクトの研究構想

うか確認することとした。超高圧装置が安定していたこともあり、研究に必要な技術開発も平行して行い、同流体を用いたダイヤモンド合成法を確立することとした。この研究に着手することにより、圧力、温度、酸素分圧、共存化学種、炭素源などの天然ダイヤモンド単結晶・多結晶の生成環境を実験室で再現することが可能となり、長い間人類の懸案であったダイヤモンドの生成プロセスが解明されると考えた。解明研究の他の分野への波及効果として、地球深部での炭素循環過程が推定され、炭素を通した地球の生成過程の解明への貢献も期待される。学術的に重要であるばかりでなく、新しいダイヤモンドの合成法や天然にのみ産出する理想的なダイヤモンド多結晶とも言えるバラス（放射状組織を有する高純度透光性多結晶で硬度と靱性に優れている）類似の高純度ダイヤモンド多結晶の合成法をはじめ、新規ダイヤモンド多結晶が合成され、次世代新超硬質材料の開発が可能になると考えた。実際、研究期間中に従来に無い微粒ダイヤモンド多結晶の合成に成功し、これらの多結晶を切削工具に応用した場合、超精密加工等の新規分野に応用可能であることが明らかにした。終了直前になり、高純度透光性ダイヤモンド多結晶の合成法を2つ程発見することができた。特許出願中のため、残念ではあるが、詳細は省略する。

### 3. 研究体制

#### (1) 体制



### 4. 研究期間中の主な活動

#### (1) ワークショップ・シンポジウム等

特に開催しなかった。



## 5. 主な研究成果

(1) 論文発表 (国内 4 件、海外 16 件)

1. S. M. Hong, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Nucleation of diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature", *J. Crystal Growth*, **200**, 326-328 (1999).
2. Y. Wang, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Diamond formation from graphite in the presence of anhydrous and hydrous sulfate at high pressure and high temperature", *Diamond and Related Mater.*, **8**, 73-77 (1999).
3. H. Kanda, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Synthesis of diamond with the highest nitrogen concentration", *Diamond and Related Mater.*, **8**, 1441-1443 (1999).
4. K. Sato, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Spontaneous nucleation of diamond in the system of  $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-C}$  at 7.7 GPa", *Diamond and Related Mater.*, **8**, 1900-1905 (1999).
5. S. M. Hong, M. Akaishi and S. Yamaoka, "High pressure synthesis of heat-resistant diamond using diamond-TiC0.6 powder mixture", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2497-501 (1999).
6. M. Akaishi and S. Yamaoka, "Crystallization of diamond from C-O-H fluids under high pressure and high temperature conditions", *J. Crystal Growth*, **209**, 999-1003 (2000). (Priority communication)
7. 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).
8. M.D. Shaji Kumar, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Formation of diamond from supercritical  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  fluid at high pressure and high temperature", *J. Crystal Growth*, **213**, 203-206 (2000). (Priority communication)
9. L. Sun, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Formation of diamond in the system of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  and graphite at high pressure and high temperatures", *J. Crystal Growth*, **213**, 411-414 (2000). (Priority communication)
10. A.T. Collins, H. Kanda and H. Kitawaki, "Color changes produced in natural diamond by high pressure, high temperature treatment", *Diamond and Related Mater.*, **9**, 113-122 (2000).
11. M. Akaishi, M.D. Shaji Kumar, H. Kanda and S. Yamaoka, "Formation process of diamond from supercritical  $\text{H}_2\text{O-CO}_2$  fluid under high pressure and high temperature conditions", *Diamond and Related Mater.*, **9**, 1945-1950 (2000).
12. M.D. Shaji Kumar, M. Akaishi and S. Yamaoka, "Effect of fluid concentration on the formation of diamond in the  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -graphite system under HP-HT conditions", *J. Crystal Growth*, **222**, 9-13 (2001). (Priority communication)
13. M. Akaishi, M. D. Shaji Kumar, Hisao Kanda and S. 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).
14. S. Yamaoka, M.D. Shaji Kumar, H. Kanda and M. Akaishi, "Thermal decomposition of glucose and diamond formation under diamond-stable high pressure-high temperature conditions", **11**, 118-124 (2002).
15. S. Yamaoka, M.D. Shaji Kumar, H. Kanda and M. Akaishi, "Formation of diamond from  $\text{CaCO}_3$  in a reduced C-O-H fluid at HP-HT", *Diamond and Related Mater.*, **11**, 1496-1504 (2002).
16. M. Arima, Y. Kozai and M. Akaishi, "Diamond nucleation and growth by reduction of

carbonate melts under high-pressure and high-temperature conditions”, *Geology*, **30**, 691-694, 2002.

17. 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**, 13-19 (1999).
18. 赤石 實、“高圧・高温：マグマの世界の材料合成”、*マテリアルインテグレーション*, **13** (8), 50-54 (2000).
19. 山岡信夫、赤石 實、“超臨界 C-O-H 流体を溶媒とするダイヤモンド合成”、*NEW DIAMOND*, No65, pp8-12 (2002).
20. 山岡信夫、赤石 實、“天然ダイヤモンドの成因の実験的検証—炭酸塩と有機物からのダイヤモンド合成—”、*NEW DIAMOND*, No66, pp6-10 (2002).
21. Arima, M., Experimental study of growth and resorption of diamond in kimberlitic melts at high pressures and temperatures. Extended Abstract, 7th International Kimberlite Conference, Cape Town, 32-34, 1998.

(2) 特許出願 (国内 3 件、申請中 3 件)

1. 赤石 實、微粒ダイヤモンド焼結体の製造法。出願番号 2000-384523 (出願日平成 12 年 12 月 18 日)
2. 有馬 眞、赤石 實、古財佑介、ダイヤモンド粉末の合成法、出願番号特願 2001-009324 (出願日平成 13 年 1 月 17 日)
3. 赤石 實、細川安良、川村啓吾、山岡信夫、山田裕久、高硬度微粒ダイヤモンド焼結体の製造法。出願番号 2002-030863 (出願日平成 14 年 2 月 7 日)
4. 赤石 實、川村啓吾、透光性超微粒ダイヤモンド焼結体とその製造法、特許申請中
5. 赤石 實、川村啓吾、高純度高硬度超微粒ダイヤモンド焼結体とその製造法、特許申請中
6. 赤石 實、川村啓吾、高硬度超微粒ダイヤモンド複合焼結体とその製造法、特許申請中

(3) 受賞

日本セラミックス協会学術賞 (平成 11 年 5 月)

(4) その他の特記事項

昨年度耐熱性ダイヤモンド多結晶体の特許が三菱マテリアルに技術移転された。