

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24860039

研究課題名(和文) 六方晶ダイヤモンドの弾性定数～衝撃圧縮合成・超音波計測・第一原理解析～

研究課題名(英文) Shock synthesis, ultrasound measurement, and ab-initio calculation for elastic constants of hexagonal diamond

研究代表者

谷垣 健一 (Tanigaki, Kenichi)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：40631875

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高純度の銅とグラファイトの粉末(平均粒径 $50\mu\text{m}$ )を混合して圧粉固化体を作製し、六方晶ダイヤモンドを代表とする炭素高压相の合成と常温常圧下への回収を目標とし、一段式火薬銃を用いて衝撃圧力約 $18\text{GPa}$ 、衝撃温度約 $2100\text{K}$ で衝撃圧縮実験を行った。相対密度 $0.4$ の圧粉固化体の衝撃圧縮後に回収された炭素成分のXRD結果を第一原理計算による予測結果と比較した結果、Sカーボン、Rカーボン、Wカーボンが衝撃合成され、常温常圧下に回収されたことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Recently, theoretical computational studies have proposed several structures of high-pressure phase of carbon. Although some of these proposed phases of carbon have been synthesized at high pressure, they have not been observed at normal pressure. In this study, we made mixtures of copper powder of  $50\times 10^3\text{m}$  diameter with high purity graphite powder of  $50\times 10^3\text{m}$  diameter to control shock temperature rise and to quench efficiently, and shock compressed it using powder gun. Several new peaks were observed in XRD patterns of the carbon component retrieved from the mixture of  $0.4$  relative density after shock compression ( $18\text{GPa}$ ,  $2100\text{K}$ ), which suggest existence of S-carbon, R-carbon, and W-carbon phase in the resultant carbon component at normal pressure.

研究分野：機械工学

科研費の分科・細目：機械材料・材料力学

キーワード：衝撃圧縮合成 炭素高压相

### 1. 研究開始当初の背景

(1)地球上に存在するダイヤモンドはそのほとんどが立方晶系の結晶構造(図 1(a))を持ち、これまでの多くの研究者はこの立方晶ダイヤモンドを研究対象としている。一方、隕石などからごく稀に六方晶系の結晶構造を持つダイヤモンド(図 1(b))が発見されることがある。この六方晶ダイヤモンドは、硬度や理想せん断強度、弾性定数といった機械的性質において、天然物質中で最高の値を誇る立方晶ダイヤモンドを上回ることが理論計算によって示唆されている。しかし、発見から半世紀を経た今日においても、六方晶ダイヤモンドに対する研究は主に電子線を用いた構造解析や理論計算にとどまっているのが現状である。

(2)その理由の最たるものは、実験的研究を行うに足る十分な大きさの六方晶ダイヤモンド試料が通常の方法では入手できないという点にある。天然で採取される六方晶ダイヤモンドは微細な粉末状であり、人工合成を試みるにしても六方晶ダイヤモンドは立方晶ダイヤモンドよりもエネルギー的に不安定であるため、たとえば静的な高温高压下で六方晶ダイヤモンドへの相転移を確認できたとしても、それをそのまま常温常圧下に取り出すことはできない。

(3)さらに、近年では第一原理計算により六方晶ダイヤモンド以外にも多くの炭素高压相(Zカーボン, Sカーボン, Wカーボン, Mカーボン, bct-C<sub>4</sub>など)の存在が予言されるようになり、それらの性質が大変注目を集めている。しかしこれらについても、幾つかは高压下でその存在が確認されたという程度であり、多くは常温常圧下への回収はおろか、実在するかどうかにしても不確かであるというのが現状である。

### 2. 研究の目的

(1)ダイヤモンドの人工合成は高温高压法と化学気相蒸着法が主に用いられ、高純度で欠陥が少なく、大きなサイズの立方晶ダイヤモンド結晶を成長させることを主眼に置いて研究がなされてきた。しかしこれらの静的な手法では六方晶ダイヤモンドをはじめとする不安定相を成長させて取り出すことはできない。六方晶ダイヤモンドを回収するためには、アモルファス金属を回収するときと同様に急速冷却(クエンチ)が必要不可欠であるためである。高温高压の発生と急速冷却が必要であるという点から、本研究では衝撃圧縮応力を利用した合成法が適すると考えられる。

(2)衝撃圧縮法による六方晶ダイヤモンドの合成については、Sekine らの報告例がある。Sekine らは原料として分光分析用黒鉛と銅の

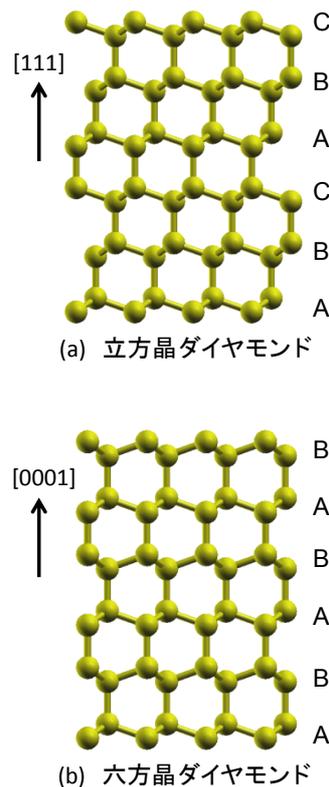


図1 (a)立方晶ダイヤモンド(ABC積層)と(b)六方晶ダイヤモンド(AB積層)

粉末の混合体を用い、一段式火薬銃で飛翔体を高速衝突させることにより、不拡散変態により六方晶ダイヤモンドが生成されると報告した。しかし回収された六方晶ダイヤモンドは最大で直径  $1\mu\text{m}$  以下という微細なものであったため、その機械的性質を精密に調査することは不可能であった。そこで本研究では、レーザー超音波法を用いて弾性定数を測定することが可能な直径  $10\mu\text{m}$  程度の六方晶ダイヤモンドをグラファイトから衝撃合成し、第一原理計算によって算出される弾性定数との比較を行うことを第一の目的とする。

(3)また、衝撃圧縮によって六方晶ダイヤモンド以外にも様々な高压相が生成されるにもかかわらず、過去の研究が行われていた当時ではそれらの構造が正しく認識されていなかったために、見落とされていた可能性も考えられる。本研究ではグラファイトを出発材料とし、六方晶ダイヤモンド以外の様々な炭素高压相の衝撃合成もその目的とする。

### 3. 研究の方法

(1)縦型一段式火薬銃の構成を図2に示す。上部の火薬燃焼室にライフル用無煙火薬を充填し、銃用雷管で着火する。燃焼ガスの圧力で隔壁版が破られることにより飛翔体 ( $\phi 15$ )

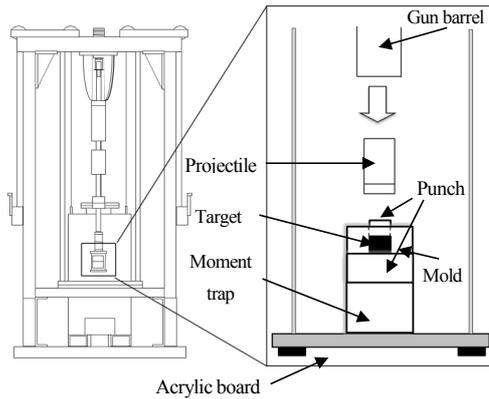


図2 縦型一段式火薬銃の構成

が垂直下向きに高速で発射される。飛翔体は円盤状の金属片とポリカーボネート製のサボ部からなり、サボ部には磁石が内挿されている。銃身部分に間隔をあけて設置されたコイルを飛翔体が通過すると、磁石によりコイルに電流が発生する。各コイル間の電流信号をオシロスコープで計測し、その立ち上がり時刻の差とコイル間隔から飛翔体の速度を決定することができる。本装置では火薬の充填量により飛翔体の速度を調整することが可能であり、最高速度 1 km/s 以上を実現可能である。

(2) 衝撃圧縮による高压相の合成においては、衝撃圧力、および衝撃時に瞬間的に発生する温度(衝撃温度)が重要なパラメータとなる。衝撃圧力は飛翔体速度からインピーダンスマッチング法により求め、衝撃温度はターゲットの初期密度と衝撃圧力から推定される。出発原料であるグラファイトの衝撃インピーダンスは小さいため、大きな衝撃圧力を発生させることは一般的に困難である。しかし、高い衝撃インピーダンスを持つ金属粉末を少量のグラファイトと混合することにより、グラファイトのみを衝撃圧縮した時よりも高い圧力を発生させることができる。また、圧力解放後の炭素相が金属部分に急冷されることにより、一旦は生成された高压相がグラファイトや立方晶ダイヤモンドなどの安定相に転換することを防ぐことができる。

(3) 本研究では、過去の研究例よりも結晶性が良く粒形の大きいグラファイト粉末(平均粒径  $50 \mu\text{m}$ )を銅粉末(平均粒径  $50 \mu\text{m}$ )と 1:20 の質量比で混合し、これを静的圧縮して成型した圧粉固化体を作製した。この圧粉固化体を衝撃圧縮用金型に入れ、上部にタングステンのパンチを設置し、一段式火薬銃によって飛翔体を加速、衝突させることによって衝撃圧縮した。衝撃圧縮後、回収した金型から切削加工により圧粉固化体を取り出す。硝酸に 24 時間浸すことによって銅を溶解し、メンブ

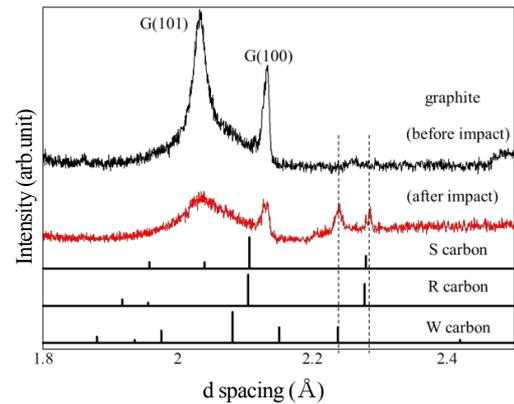


図3 衝撃前(上部黒線)および衝撃後(上部赤線)のグラファイトのXRDスペクトルと、常圧での値に補正されたSカーボン、Rカーボン、WカーボンのXRDスペクトル(下部)との比較

レンフィルターによって炭素成分のみを回収し、XRD分析を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 銅の真密度を  $\rho_{\text{Cu}}$  とすると、相対密度約  $0.7\rho_{\text{Cu}}$  の圧粉固化体に対して衝撃圧縮を行うことで六方晶ダイヤモンドが回収された例がある。本研究では過去よりも大きなサイズの六方晶ダイヤモンドを得るために、粒径の大きなグラファイト原料を用いるが、これによって微視的な圧力や温度の条件が変わる可能性がある。そこで、本研究では  $0.4\rho_{\text{Cu}} \sim 0.9\rho_{\text{Cu}}$  の範囲で相対密度を変化させた。低い相対密度は衝撃温度を高くし、より不安定な高压相を生じさせる可能性がある。

(2) 相対密度  $0.4\rho_{\text{Cu}}$  の圧粉固化体を飛翔体速度 700m/s、衝撃圧力約 18 GPa、衝撃温度 2100 K で衝撃圧縮し、その後回収された炭素成分のXRD分析結果と、原料グラファイト単体でのXRD分析結果の比較を図3上部に示す。ただし、横軸は使用した特性X線の波長を用いて面間隔  $d(\text{Å})$  としてある。衝撃圧縮後の炭素成分のXRDスペクトルには衝撃圧縮前には見られなかったピークが観察された。これらはグラファイト、立方晶ダイヤモンド、六方晶ダイヤモンド、銅、タングステンのいずれのピークとも一致しない。そこで、シミュレーションにより予測されている炭素高压相との比較を行った。第一原理計算によるSカーボン、Rカーボン、Wカーボンの予想スペクトル位置を図3下部に示す。ただし、第一原理計算によるこれらのXRDスペクトルは高压下のものであるため、常圧下では面間隔が広がることを考慮しなければならない。これらの構造では全ての原子間の結合が  $sp^3$  結合であることから、弾性異方性は小さいと考え

られる。そこで、これらを等方体とみなし、第一原理計算により算出された体積弾性率を用いて常圧下での XRD パターンに補正した。比較によりこれらのピークは W カーボン, S カーボン, R カーボンの予想ピークとほぼ一致することがわかった。これにより、相対密度 0.4 の銅の圧粉固化体とグラファイトの衝撃圧縮によって、S カーボン, R カーボン, W カーボンが合成され、これらの混合物が未反応のグラファイトと共に常温常圧下に回収されたことが示唆された。本成果により、これまで理論的に予測するしかなかったこれらの炭素高压相の機械的特性について、実験的に調査することが可能になると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

①石田嵩教, 谷垣健一, 堀川敬太郎, 小林秀敏

衝撃圧縮による六方晶ダイヤモンドの合成  
関西学生会学生員卒業研究発表会

2012 年 3 月 17 日

大阪工業大学

②石田嵩教, 谷垣健一, 堀川敬太郎, 小林秀敏

M&M2014 材料力学カンファレンス

2014 年 7 月 18~21 日 (採択済み)

火薬銃を用いたグラファイトの衝撃圧縮による高压相の合成

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 なし

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

谷垣 健一 (TANIGAKI, Kenichi)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号 : 40631875

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし