

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：16301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760640

研究課題名(和文) 六方晶ダイヤモンドのバルク焼結体合成と物性評価

研究課題名(英文) Synthesis of pure sintered body of hexagonal diamond and its characterization

研究代表者

大藤 弘明 (Ohfuji, Hiroaki)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・准教授

研究者番号：80403864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：六方晶ダイヤモンド単相よりなる純粋なバルク焼結体の合成を目指し、主にマルチアンビル高圧装置を用いた実験的研究を展開してきた。出発物質に極めて結晶性・配向性の良いグラファイトを用い、圧力25 GPa、温度1100～1500 の条件下で直接変換合成を行うと、未反応のグラファイトの残留物や立方晶ダイヤを全く含まない六方晶ダイヤの単相焼結体を得ることに成功した。同試料は、厚さ数～数十nmの層状ユニットよりなる層状組織をなす緻密な焼結体で、立方晶ダイヤと同等かそれを凌ぐ高い圧入硬度を有することから、新規硬質材料として期待される。

研究成果の概要(英文)：We performed a series of high pressure and high temperature experiments using a large-volume press to synthesize a pure, single-phase hexagonal diamond sintered body. Our study demonstrated that single-phase hexagonal diamond, which includes neither traces of unreacted graphite starting material nor cubic diamond, can be obtained at 25 GPa and 1100-1500C through direct conversion of highly-oriented, highly-crystalline graphite. The sample consists of extremely thin layered units (a few to several tens of nm) and is as dense as cubic diamond. Since our preliminary hardness measurements provided very high indentation hardness values comparable to or exceeding that of cubic diamond, this nano-sintered body of pure hexagonal diamond would have potential application as a novel ultra-hard material.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：六方晶ダイヤモンド 高圧実験

### 1. 研究開始当初の背景

六方晶ダイヤモンドは、グラファイトやダイヤモンド(立方晶)とは異なる結晶構造を持つ炭素の準安定相として古くから知られ、炭素質隕石中や隕石衝突孔など自然界においてもその産出が報告されている。六方晶ダイヤは、立方晶ダイヤ同様、最密充填した sp<sup>3</sup> 共有結合炭素よりなり、その構造は後者(立方晶相)でイス型配座をとるシクロヘキサン環の一部が、前者ではフネ型の配座へ変型したものと解釈できる。近年、第一原理計算などの理論予測によって、六方晶ダイヤが立方晶ダイヤを凌ぐ体積弾性率 (B<sub>0</sub>: ~463 GPa) や剪断強度を持ち、地球上で最も硬い物質である可能性が次々と提示され、大きな話題を呼んでいる。しかしながら、これらの物性値を直接決定する実験的アプローチは、六方晶ダイヤ単相からなる試料が得られていなかったことから行われていなかった。

### 2. 研究の目的

本課題では、六方晶ダイヤ単相からなるバルク焼結体の高圧合成法の確立を目指して、グラファイトからの変換メカニズム、プロセスの全容解明と合成に最適な圧力・温度条件を模索することを目的とする。さらに合成された六方晶ダイヤ単相試料の物性(微細組織や硬度、機械特性)などについても評価を行う。

### 3. 研究の方法

単相バルク焼結体の合成を目指して、3000 トンマルチアンビル装置を用いた高温高圧実験を行った。圧力を 15~25 GPa の間で加熱温度は 800~2500 の間で変化させて、様々な条件下で、合成実験を行った。出発物質には、有機フィルムの熱分解によって得られる高配向熱分解グラファイト(HOPG)を用いた。HOPG シートはロシアの製造メーカーより購入したが、配向性(モザイクスプレッド値)の異なる複数の製品を入手し、出発物質の配向性の程度が六方晶ダイヤへの相転移メカニズム、および微細組織に及ぼす影響についても考察を行った。

回収試料の評価には、回収相の相同定のために微小部 X 線回折装置、およびラマン分光装置を用い、さらに詳細な相同定(微量の未反応グラファイト残留や立方晶ダイヤの有無)、および微細組織観察のためには透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。TEM 観察試料は、収束イオンビーム加工機(FIB)を用いて作成した。

### 4. 研究成果

実験の結果、圧力 25 GPa、加熱温度 1100~1500 の条件において六方晶ダイヤモンド単相よりなるバルク試料(2 mm、高さ 1 mm)の合成に成功した(図 1・2)。図 3 に同圧力、800~2100 の範囲で合成を行った回収試料の X 線回折パターンを示す。800 で

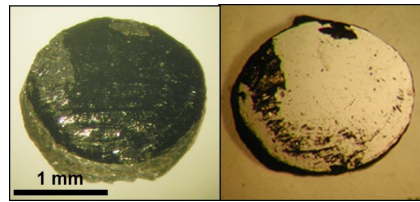


図 1. 25 GPa, 1300 の条件より回収された六方晶ダイヤモンドの単相焼結体。全体的な外観(左)と反射光源下の研磨表面(右)。

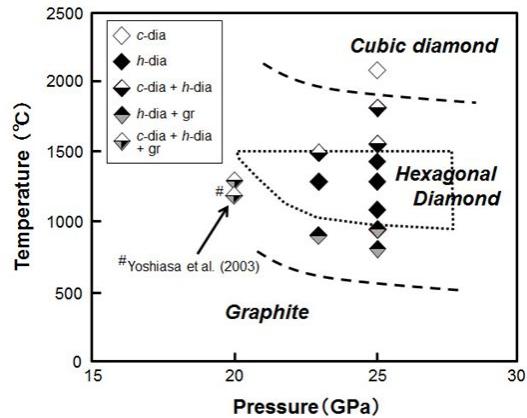


図 2 合成実験の温度圧力条件と得られた回収相。

合成した試料では、出発物質のグラファイトが残留しているが、1100-1500 の合成試料では、六方晶ダイヤのブロードなピークのみが認められた。一方、より高温下で合成を行った場合、徐々に立方晶ダイヤが生成し始め、2100 では、完全に立方晶ダイヤ単相へ相転移する様子が観察された。

X 線回折パターンにおいて、立方晶ダイヤモンドの回折ピークは、どれも六方晶ダイヤのピークに重なるため、微量の立方晶ダイヤモンドの生成については X 線回折の結果からだけでは確認できない。そこで FIB を用いてそれぞれの合成試料から薄膜を切出し、TEM による組織観察と電子回折を用いたより厳密な相同定を行った。

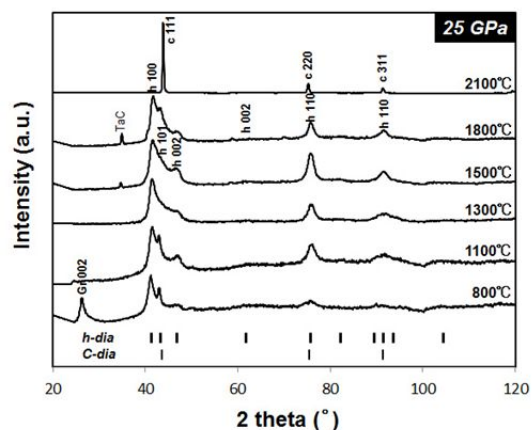


図 3. 25 GPa, 800~2100 の条件で合成した試料の X 線回折パターン。

TEM 観察の結果、いずれの温度条件で合成した試料も全体として出発物質のグラファイトの積層に由来する層状組織をなすこと

が分かった(図4)。また、比較的低温(800 )および高温(1800 )からの回収試料の観察の結果、出発物質の高配向グラファイトと生成相である六方晶ダイヤモンドおよび立方晶ダイヤモンドの格子間に以下の共軸関係があることを確認した。

$$\text{Gr}[001]//h\text{-Dia}[100]^*/c\text{-Dia}[111]$$

この結果は、出発物質の高配向グラファイトから六方晶ダイヤモンド、立方晶ダイヤモンドへの相転移がそれぞれマルテンサイト(無拡散)相転移によって進行したことを示唆する。一方、1100~1500 で合成された試料は、未反応のグラファイトの残留や立方晶ダイヤモンドの生成がサブミクロンレベルにおいても認められず、六方晶ダイヤモンド単相よりなることが分かった。また、TEM でより高倍の観察を行ったところ、六方晶ダイヤモンド焼結体は、厚さ数 nm~10 nm ほどの極めて薄い単結晶層の集合よりなることを観察した(図4)。いずれの層も六方晶ダイヤモンドの[100]<sup>\*</sup>方位を積層方向へ向けているが、それと直交する方向(側方方向)への結晶方位はほぼランダムであった。各層状ユニット間は、ナノ(原子)レベルで複雑に噛み合っており、またオープクラックなども認められないことから、高い粒界結合力を持つことが期待される。

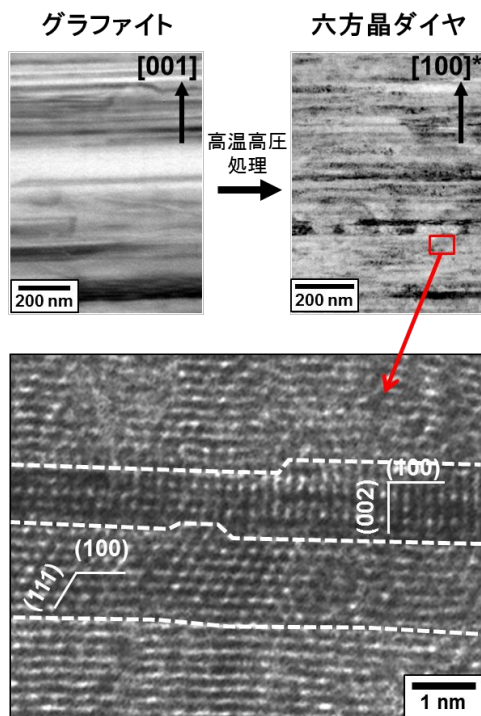


図4. 1300 で合成した六方晶ダイヤモンド単相試料の微細組織。各層状ユニットの境界は原子レベルで複雑に噛み合っている(下図)

1300 で合成した六方晶ダイヤモンド単相焼結体について両端を鏡面研磨後、エタノール中でアルキメデス法による密度測定を行ったところ、3.57(6) g/cm<sup>3</sup>という値(括弧内は標準偏差)が得られた。これは、立方晶ダイヤモンドの密度(3.52 g/cm<sup>3</sup>)と同等であり、合成試

料が空隙や内部クラックを含まない緻密な焼結体であることを示している。一方、X線回折ピークの精密フィッティングより求めた六方晶ダイヤモンドの常温常圧下における格子定数は、 $a=2.4975$  ,  $c=4.1781$  であり、これは2例のみ報告のある先行研究の結果と比較して、 $a$ 軸方向にやや小さく、 $c$ 軸方向にわずかに大きい。これらの値を用いて求められる結晶格子密度は、3.5342 g/cm<sup>3</sup>と立方晶ダイヤモンドを上回る値であった。

また、ヌーブ硬度試験機を用いた六方晶ダイヤモンドの圧入硬度測定も試験的に行ったところ、硬度値にだいたいの幅があるものの、最高で160 GPa前後の値が得られ、これはナノ多結晶ダイヤモンドの硬度値(~140 GPa)をも上回る結果である。しかしながら、構成粒子が極めて細粒なため弾性変形による効果(圧痕が付きにくい)を考慮する必要があり、信頼できる硬度値を得るには、手法の改良が必要であると考えている。耐摩耗性能などのその他の機械特性に関しては、現在測定を進めているところである。

以上のように、本研究では、これまで不可能とされてきた炭素の準安定相である六方晶ダイヤモンドの単相バルク焼結体の合成に初めて成功した。そのキーポイントは、結晶性・配向性の極めて良い出発試料を使用した点、および(先行研究に比べて)比較的高圧(23~25 GPa)、低温(1100~1500 )の条件で合成を行った点であるといえる。このうち、はマルテンサイト相転移によってのみ得られる六方晶ダイヤモンドのための良質なテンプレートを提供し、立方晶ダイヤモンドの核形成(グラファイトからの拡散型相転移)を抑制する上で重要であり、は未変換のグラファイトの残留を防ぎ(低圧条件では残留しやすい)、かつ立方晶ダイヤモンドの生成を抑制する(高温条件では生成しやすい)ための必要条件である。先行研究(Yoshiasa et al., 2003)では、このの条件を満たさなかったために、六方晶ダイヤモンドの単相試料が得られなかったと考えられる。

本研究で得られた六方晶ダイヤモンドの機械特性の詳細については、現在も調査中であるが、試験的に行ったヌーブ硬度測定の結果は、ナノ多結晶ダイヤモンドに匹敵する凌ぐ値が得られ、新規の超硬度材料としての工業利用も期待される。すでに今回合成された六方晶ダイヤモンド単相焼結体の物質特性およびその合成方法について国内、および外国特許を申請済みで、特にPCT外国特許出願分に関しては、日本学術振興会(JST)より金銭的サポートを受けており、本物質・合成手法の産業利用という点においても高い評価を受けている。

5. 主な発表論文等  
〔雑誌論文〕(計6件)

1. F. Isobe, H. Ohfujii, H. Sumiya, T. Irifune (2013) Nano-layered diamond sintered compact obtained by direct conversion from highly oriented graphite under high pressure and high temperature. Journal of Nanomaterials, 2013, 380165. 査読有  
DOI: 10.1155/2013/380165
2. Y. Kojima, H. Ohfujii (2013) Structure and stability of carbon nitride under high pressure and high temperature up to 125 GPa and 3000 K. Diamond and Related Materials, 39, 1-7. 査読有  
DOI: 10.1016/j.diamond.2013.07.006
3. L. Fang, H. Ohfujii, T. Irifune (2013) A novel technique for the synthesis of nanodiamond powder. Journal of Nanomaterials, 2013, 201845. 査読有  
10.1155/2013/201845
4. L. Fang, X. Chen, H. Ohfujii, T. Irifune, G. Sun, B. Chen, S. Peng (2013) Formation of diamond powders from melamine under high pressure and high temperature. Chinese Physics C, 37, 088002. 査読有  
DOI:10.1088/1674-1137/37/8/088002
5. H. Ohfujii, S. Okimoto, T. Kunimoto, F. Isobe, H. Sumiya, K. Komatsu, T. Irifune (2012), Influence of graphite crystallinity on the microtexture of nano-polycrystalline diamond obtained by direct conversion. Physics and Chemistry of Minerals, 39, 543-552. 査読有  
DOI: 10.1007/s00269-012-0510-3
6. L. Fang, H. Ohfujii, T. Shinmei, T. Irifune (2011) Experimental study on the stability of graphitic C3N4 under high pressure and high temperature. Diamond and Related Materials, 20, 819-825. 査読有  
DOI: 10.1016/j.diamond.2011.03.034

〔学会発表〕(計10件)

1. 大藤弘明, 高温高压下におけるグラファイト - ダイヤモンド相転移と組織化メカニズム, 日本結晶学会, 2013年10月13日, 熊本大学(招待講演)
2. 大藤弘明, ナノ多結晶ダイヤモンドの生

成メカニズムと微細組織. 日本機械学会講習会, 2013年6月28日, 東京(招待講演)

3. 大藤弘明, 元木健介, 磯部太志, 入船徹男, 角谷均, 六方晶ダイヤモンドの单相バルク焼結体合成と組織評価, 第53回高压討論会, 2012年11月7日, 大阪大学(大阪)
4. 大藤弘明, 山下智晴, グラファイト - 六方晶ダイヤモンドの相転移メカニズム - グラファイトの結晶性と静水圧性の影響 -, 日本鉱物科学会 2012 年年会, 2012年9月19日, 京都大学
5. H. Ohfujii, H. Takeuchi, Experimental study on the martensite-like phase transition mechanism of graphite to hexagonal diamond, Joint 2012 COMPRES Annual Meeting and High-Pressure Mineral Physics Seminar-8, Lake Tahoe, USA (July 9-13, 2012)
6. 大藤弘明, 山下智晴, グラファイト 六方晶ダイヤモンドの相転移メカニズムの実験的考察 - グラファイトの結晶性と静水圧性の影響 -, 日本地球惑星科学連合 2012 年大会, 2012年5月24日, 幕張メッセ(千葉)
7. H. Ohfujii, Phase transition mechanism and microtexture evolution through graphite-diamond transition under high pressure and high temperature, 9th International Workshop on Water Dynamics, Tohoku Univ., 2012年3月8日(招待講演)
8. 大藤弘明, 竹内洋貴, グラファイトからの六方晶ダイヤモンド直接変換合成と相転移メカニズム, 第52回高压討論会, 2011年11月10日, 沖縄キリスト教学院(沖縄)
9. 大藤弘明, 竹内洋貴, グラファイトからの六方晶ダイヤモンド直接変換合成と相転移メカニズム, 日本鉱物科学会 2011 年年会, 2011年9月11日, 茨城大学
10. 大藤弘明, 竹内洋貴, グラファイトからの六方晶ダイヤモンド直接変換と相転移メカニズム, 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 2011年5月25日, 幕張メッセ(千葉)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況（計2件）

名称：六方晶ダイヤモンドの単相バルク焼結体の製造方法  
発明者：大藤弘明，入船徹男  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2012-180427  
出願年月日：2012年8月16日  
国内外の別：国内

名称：六方晶ダイヤモンドの単相バルク焼結体の製造方法  
発明者：大藤弘明，入船徹男  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：PCT/JP2013/052768  
出願年月日：2013年2月6日  
国内外の別：外国

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大藤 弘明 (OHFUJI, Hiroaki)  
愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・准教授  
研究者番号：80403864