

住友電工 ○角谷 均

愛媛大学 入船徹男、栗尾文子

## 1 緒 言

現在市販されているダイヤモンド多結晶体は、主として Co などの鉄族金属からなる結合材（バインダー）が含まれている。この結合材はダイヤモンドの粒界に介在し、機械的特性や耐熱性に多大な影響を及ぼす。結合材なしにダイヤモンド多結晶体を得るための有効な方法の一つとして、グラファイトやグラッシーカーボン、アモルファスカーボンなどの非ダイヤモンドを出発物質として、14-18GPa、3000K 以上の超高压高温下で直接的にダイヤモンドに変換させ、同時に焼結させるプロセスが知られている。しかしこれまで報告されているのは、衝撃圧縮加熱<sup>1)</sup>、静的超高压下での直接通電加熱<sup>2), 3), 4), 5)</sup>、ダイヤモンドアンビルでのレーザー加熱<sup>6), 7)</sup>によるもので、未変換グラファイトや未焼結部の残留が避けられず、100%ダイヤモンドの均質に十分焼結した多結晶体は得られていない。

最近、われわれは、グラファイトを 15GPa 以上の超高压で、間接加熱により 2000℃以上の高温下で保持することで、バルク状の均質に焼結したバインダレスダイヤモンド多結晶体を得た。この多結晶体は、粒径が 100nm 以下の非常に微細なダイヤモンド粒子からなり、硬度がダイヤモンド単結晶と同程度の非常に強固な多結晶体であることがわかった<sup>8)</sup>。

今回、このバインダレスダイヤモンド多結晶体の微細構造を TEM により詳細に調査し、直接変換メカニズム、多結晶体の組織形成過程について考察した。

## 2 実験方法

出発物質には、市販の高純度グラファイトロッド (99.9995%, Nilaco Co. Ltd.) を用いた。グラファイトの粒径は数ミクロン (1~10 μm) 程度である。これを、愛媛大学地球深部研の 2000ton プレス駆動 Kawai-type マルチアンビル装置で、圧力 18GPa、温度 2300-2500℃、保持時間 15s~600s で超高压高温処理した。加熱は Re tube ヒータを用いた間接加熱によった。

得られた試料の表面を、ダイヤモンド電着砥石で研磨し、FIB (Focused ion beam) により 10×10×0.1 μm の薄板を切り出し、高分解能 TEM (Hitachi, H-9000) により組織・微細構造観察、電子線回折を行った。加速電圧は 300 kV とした。

## 3 結果

Figure 1 に代表的なダイヤモンド多結晶体試料の TEM 写真と視野 400nm の電子線回折像を示す (a; ×50000, b, c; ×200000)。Figure 1-a に見られるように、このダイアモン

ド多結晶体は、Fig. 1-b に示すような微細で均質な組織部 (Fig. 1-a の A 部) と、Fig. 1-c に示すような層状構造の断面と思われるラメラ組織部 (Fig. 1-a の B 部) とが混在した組織をもつ。均質部のダイヤモンド粒子の大きさはいずれも、10~50nm 程度で、ラメラ組織部の各帯状構造の大きさは幅 10~20nm 長さ 100-200nm で、少し湾曲、あるいは折れ曲がっている。均質部の電子線回折図形は cubic 構造のダイヤモンド (以下 c-dia) の回折のみでグラファイトなどの他の相は見られない。また、その c-dia 回折図形は、Fig. 1-b のようなリングパターンを示し、各粒子はランダムな方位を向いていることがわかる。これに対しラメラ組織部は、c-dia の対称性のある回折斑点があり、c-dia の (111) 回折斑点が集中する方向から、TEM 像で見られる層状ダイヤモンドの層方向は c-dia の <111> 方向であることがわかる。また、一部の試料にはこの c-dia の (111) 回折斑点付近、同径軸方向に弱い hexagonal diamond (以下 h-dia) の (100) 回折斑点が見られる。

## 4 考察

今回調査した試料 (計 6 個) はいずれも、微細で均質な組織部と層状構造の断面と思われるラメラ組織とが混在している。均質部のダイヤモンド粒子は粒径 10~数十 nm と非常に微細で、かつ各粒子のサイズがよく揃っている (Fig. 1-b)。この均質部の電子線回折は、同心円上の任意の位置にある、いわゆるリングパターンを示す (Fig. 1-b) ことから、この部分を構成する粒子は、かなり微細な cubic 構造のダイヤモンド (c-dia) で、それぞれランダムな方位を向いていると考えられる。出発物質に用いている graphite の粒径は数ミクロンで、ダイヤモンド粒子がその 1/100 程度と極めて微細であること、各粒子の方位がほとんどランダムであることから、均質部のダイヤモンド粒子は、graphite 構造の炭素原子の結合が完全に切れて、diffusion 過程を経てダイヤモンドに変換したものと考えられる。一方、ラメラ組織は、電子線回折の結果から層状のダイヤモンドが積み重なったものの断面であり、層方向は c-dia の <111> 方向に対応すると考えられる。このラメラ構造は、巨視的には非直線的で湾曲あるいは折れ曲がっている (Fig. 1-a, c) ことから、一つの結晶内のすべり変形による microtwin 構造とは異なる。一部の試料において、このラメラ構造部の電子線回折図形には、c-dia の (111) 回折線付近、同一径方向に、弱い h-dia の (100) 回折線が見られる。これは、c-dia の (111) 面と h-dia の (100) 面は共軸関係にあり、h-dia→c-dia 変換は martensitic な変態によることを示している。同様の共軸関係が衝撃圧縮による実験でも観察されて

いる<sup>9)</sup>。また、2000℃以下の低い合成温度で得られる多結晶体には h-dia が多く見られること<sup>10)</sup>を考慮すると、このラメラ組織は一度 h-dia が graphite から martensitic な変態により生成 (2H(Hexagonal) graphite → 1H graphite → h-dia) し、これがさらに martensitic な転移過程を経て c-dia に変換した結果、形成されたものと思われる。graphite → h-dia 変換においては、h-dia(100)//g(001)の関係があり<sup>11)</sup>、出発物質の層状グラファイト結晶から h-dia の層状構造が形成され、次に c-dia(111)//h-dia(100)の関係を保った状態で、層状の c-dia に変換したと考えられる。

#### 4 結論

グラファイトから超高圧高温下直接変換により得られたバインダレスダイヤモンド多結晶体の微細構造をTEMにより調査し、以下の結果が得られた。

- ①数十 nm 以下の微細なダイヤモンド粒子からなる微細均質組織と、層状ダイヤモンドが積み重なったラメラ組織とからなる複合組織を有する。
- ②微細均質組織のダイヤモンド粒子は方位がランダムで、合成温度とともに粒成長する。層状構造のダイヤモンドは出発物質のグラファイトの形状に対応した方位で配向している。
- ③微細均質組織部は拡散相転移過程 (graphite → cubic diamond)、ラメラ組織部は martensitic 相転移過程 (Graphite → hexagonal diamond → cubic diamond) を経ていると考えられる。

#### 参考文献

- 1) P. S. DeCarli, J. C. Jamieson, *Science*, **133**, 1821 (1961).
- 2) F. P. Bundy, *J. Chem. Phys.*, **38**, 631 (1963).
- 3) M. Wakatsuki, K. Ichinose and T. Aoki, *Japan. J. Appl. Phys.*, **11**, 578 (1972).
- 4) S. Naka, K. Horii, Y. Takeda and T. Hanawa, *Nature*, **259**, 38 (1976).
- 5) A. Onodera K. Higashi and Y. Irie, *J. Mater. Sci.* **23**, 422 (1988).
- 6) H. Yusa, K. Takemura, Y. Matsui, H. Morishima, K. Watanabe, H. Yamawaki and K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1843 (1998).
- 7) H. Yusa, *Diamond and Relat. Mater.*, **11**, 87 (2002).
- 8) T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue and H. Sumiya, *Nature*, **421**, 599 (2003).
- 9) A. V. Kurdyumov, N. F. Ostrovskaya and A. N. Pilyankevich, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram* **27**, 32 (1988).
- 10) T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya and K. Funakoshi, *Physics of Earth and Planetary Interiors* (2003), in press.
- 11) F. P. Bundy, J. S. Kasper, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3437 (1967).

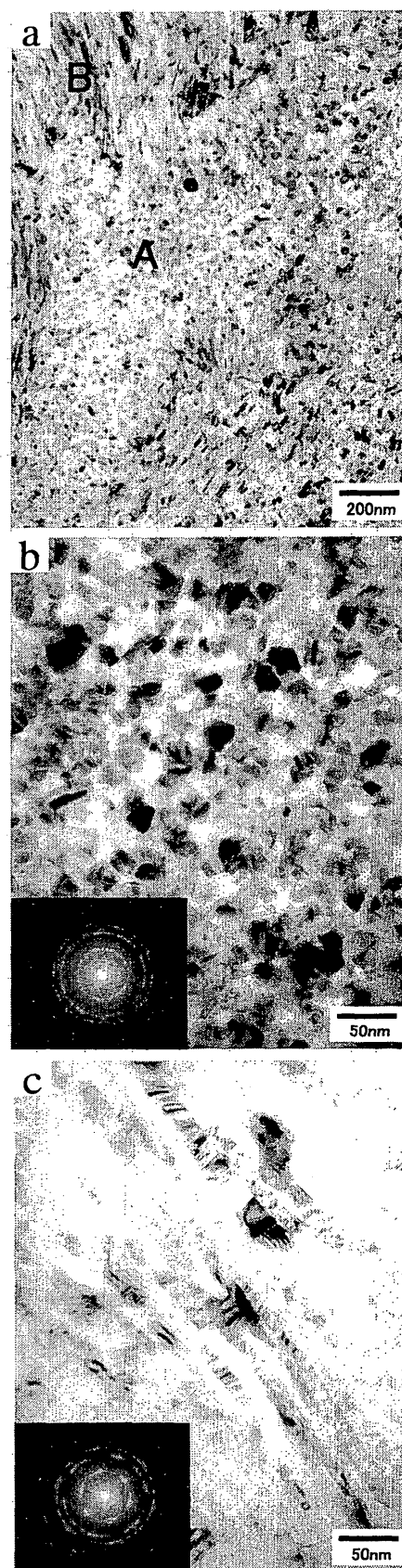


Fig. 1 (a) ; Transmission electron micrograph of a polycrystalline diamond ( $\times 50000$ ). (b) and (c) ; Transmission electron micrographs ( $\times 200000$ ) and electron diffraction patterns from two different regions of "A" and "B" shown in Fig. (a)