

409 Diamond/SiC 複合体の HIP 合成と超高圧アンビルへの応用

大阪大学[院] ○大高理 龍谷大学 下埜勝、久米昭一

HIP production of diamond/SiC composite and the application to high-pressure anvils

Osamu OHTAKA, Masaru SHIMONO and Shoichi KUME

1 緒 言

ダイヤモンドの合成法が確立されるとともに、その粉末の焼結に関する実験が数多く試行された結果、優れた特性を持つ焼結体が開発され、工具として広く利用されるようになった。現在までに金属バインダーや SiC バインダーを用いたダイヤモンド焼結体が実用化されているが、いずれも固体圧縮装置を用いてダイヤモンドの安定な温度圧力条件（約 5GPa・1400℃以上）で合成されるため、それらの大きさや形状に限界がある。一方、下埜等はよりマイルドな条件でのダイヤモンド焼結体の合成法の確立を目的に研究を進め、HIP(Hot Isostatic Press)を用いてダイヤモンド粉と熔融 Si を 100MPa・1450℃の条件で反応させることでダイヤモンド/SiC 複合体（ダイヤモンド粒子同士の結合はない）の合成に成功した^{1),2)}。

高圧科学の分野では近年、マルチアンビル高圧発生装置を用いた Kawai 式加圧の 2 段階アンビルに焼結ダイヤモンドを使用することで到達可能な圧力範囲を拡大する試みがなされている。そこでは市販のダイヤモンド焼結体を使用されているが、前述したようにその大きさや形状に限界があることに加え、消耗品であるアンビルとしては大変高価であり、研究者が気軽に使用できるものではない。このような背景の下、我々は下埜等が開発したダイヤモンド/SiC 複合体を Kawai 式加圧の 2 段階アンビルに用いた高温高圧実験のルーチン化を目標に研究を行ってきた。まず室温での加圧実験により高圧アンビルとして十分機能することを確認し^{3),4)}、さらに昇温実験により、現在のところ、20GPa、1500℃の領域での実用化に成功している⁵⁾。ダイヤモンド/SiC アンビルは X 線透過率が高いという特徴を持つことから、WC アンビルとは違ってアンビルギャップを気にせず試料部分を観察することが可能であり、様々な X 線その場観察実験に大変有効であると期待される。発表では、ダイヤモンド/SiC 複合体の HIP 合成、およびこれをアンビルに用いた高温高圧実験、特に放射光を用いたその場観察実験について最近の結果を報告する。

2 HIP 合成

Figure 1 に HIP 合成の工程を示す。Si と SiC 粉末を CIP(Cold Isostatic Press)により整形後、真空中 1100℃で半焼結させ反応カプセル及びその蓋を作成した(Fig.1 (A))。カプセルは外側が円柱状、内側が立方体アンビルの形状になっている。生成物の形状はこの反応カプセルの内側

の形状と同じであり、この形状を変えることで少々複雑な複合体の合成も可能である。また、生成物のサイズも制御しやすいため、仕上げの研磨量を少なくすることができる。このカプセルにダイヤモンド粉を充填し、SiO₂ ガラス中に 730℃で真空封入したもの(Fig.1 (B))を大阪立産総研設置の HIP を用いて Ar 雰囲気中で 100MPa・1450℃・30 分の条件で合成した(Fig.1 (C))。これを表面仕上げした後、トランケーション(3mm)をつけた(Fig.1 (D))。写真のアンビルは 1 辺 15mm である。

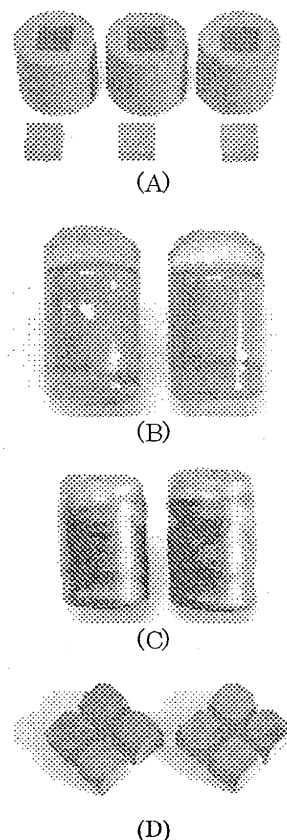


Figure 1. An outline of the HIP process.

(A) Sample capsules made of a mixture of Si and SiC powder. The shape is cylindrical outside and cubic inside. (B) The capsules glass-sealed in vacuum. (C) The assemblage after HIP. (D) The final shape of diamond/SiC cubes with the edge length of 15 mm.

3 高温高圧 X 線その場観察

ダイヤモンド/SiC アンビルは絶縁体であり、高温発生にはヒーター電極用のリードを必要とする。そこで本研究では、電極用の WC アンビルと組み合わせる、いわゆ

るハイブリッドシステムを使用した。Figure 2 にアンビル構成と、放射光実験での入射及び回折 X 線を矢印で示す。放射光実験としては KEK-PF の MAX-Ⅲ を用いた X 線回折実験を行った。縦型ゴニオを持つこの装置の場合、回折実験では最低 1 個のアンビルが X 線に対して透明であればよいが、ラジオグラフィー実験等の可能性も踏まえ、ダイヤモンド/SiC 4 個と WC4 個を試料部がアンビルを通して見えるように組み合わせた構成を用いた。試料には、NaCl:金(10:1 重量比)を使用した。圧力媒体は主に LaCrO_3 、また X 線の“窓”部分には MgO 、ヒーターには Re を用いた。ガスケットにはパイロフィライトを用いた。圧力は、NaCl と金の状態方程式により決定した。温度は W-Re 熱電対を用いて測定した。Figure 3 に高温高圧下で得られた回折図形の例を示す。試料にもよるが、数分間の露光で数千カウントの強度が得られている。Figure 4 に室温で 15 GPa から加重一定のもとで昇温した場合の圧力変化を示す。加熱による圧抜も数 GPa 程度である。現時点で 20 GPa, 1500°C 程度までの条件で X 線回折実験がルーチン化できた。この程度の条件であれば、ブローアウトがなければ、アンビルを繰り返し使えることも確認された。

ダイヤモンド/SiC アンビルでは、高圧セル内の広い部分を観察できる。今後その高い X 線透過率を生かして、回折実験に加え、X 線ラジオグラフィー実験（液体の粘性測定、吸収法による液体や非晶質の密度測定、変形実験、拡散実験、単結晶成長の観察など）にも使用していきたいと考えている。さらに、HIP 処理ではより大きな試料や様々な形状の試料の合成が可能である。高圧アンビルとして、キュービック型装置の第一段アンビルやパリーエジンバラ装置のアンビルなどの製作も試みたいと考えている。

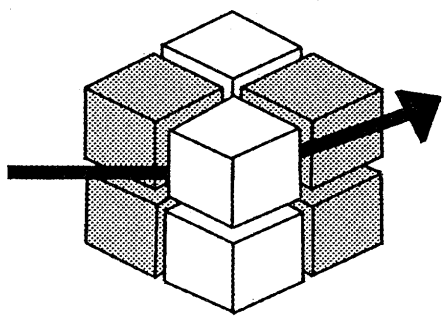


Figure 2. An illustration showing the present hybrid anvil system. Solids cubes are the diamond/SiC anvils and open WC anvils. Since the diamond/SiC anvils are transparent to X rays, almost the entire part of the high-pressure cell can be observed with X-ray beams. Four (or two) WC anvils are used for the electric leads to supply power to the heaters. The arrow indicates the incident and diffracted X-ray beams.

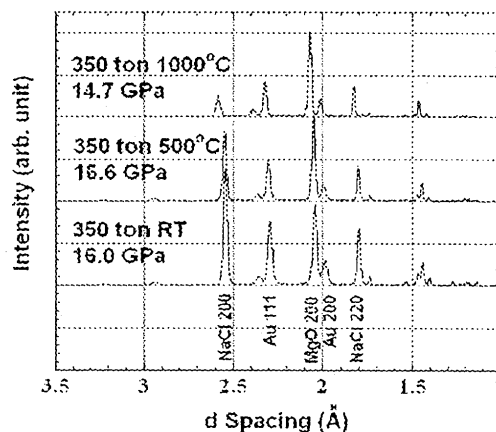


Figure 3. Energy dispersive X-ray diffraction spectra of NaCl and Au powder at various temperatures.

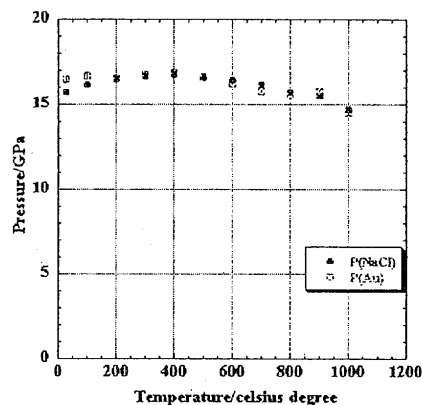


Figure 4. Relation between generated pressure and temperature at constant load.

謝辞

トーマイダイヤモンド（株）の細見氏には原料のダイヤモンド粉末を提供していただいた。放射光実験では PF の亀卦川氏に、HIP 合成では大阪府産総研の宮本、稲村氏に、さらに高圧実験では大西、久保、有馬、福井、板倉（以上阪大）、高岡（同志社）氏の歴代の院生の方々にお世話になった。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) Shimono et al., J.Soc.Mat.Sci.Jpn., **47**, 990 (1998).
- 2) Shimono and Kume, J.Am.Ceram.Soc., **87**, 752 (2004).
- 3) 大高等 第 43 回高圧討論会要旨集 p105 (2002).
- 4) Ohtaka et al., PEPI, **143-144**, 587 (2004).
- 5) Ohtaka et al., High Pressure Research, in press