研 究

HIP 合成ダイヤモンド/SiC 複合焼結体の物性評価と高圧発生用アンビルへの応用

下 埜 勝^{☆1}, 大 高 理^{☆2}^{☆1} 龍谷大学理工学部物質化学科, 〒520-2194 大津市瀬田大江町横谷 1-5.^{☆2} 大阪大学大学院宇宙地球科学専攻, 〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1.

Characterization of HIP-fabricated Diamond/SiC Compound and Its Application to High Pressure Anvil

Masaru Shimono^{☆1} and Osamu Ohtaka^{☆2}^{☆1} Dept. of Material Chemistry, Fac. of Sci. Tech., Ryukoku Univ., 1-5 Yokotani Ooe-cho Seta, Ohtsu 520-2194.^{☆2} Dept. of Earth and Space Sci., Graduate School of Sci., Osaka Univ., 1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka 560-0043.

Received June 27, 2005

SYNOPSIS

Diamond grains of various sizes and also the mixed powders of diamond and Si made up in various proportions in different proportions were prepared as the starting materials for synthesis experiments. Respective material was charged in a capsule consisted of Si and SiC and HIPed at 1450°C and 200 MPa for 30 min. After the capsule was removed by mechanical and chemical treatments, their physical properties were measured. By comparison of the density and the bulk modulus, the sample whose starting material was diamond of 12 μm without additive showed the best values. These values were close to those of the material obtained by means of the solid compression of diamond and SiC (ADC). Microscopic observation and XRD revealed that the obtained samples was a sintered compound of diamond and SiC whose hardness was comparable to that of ADC.

The compound was used to make high-pressure anvils. The prepared test anvils were strong enough to generate high pressures and temperatures up to 17 GPa and 700°C. The transparency to X-ray is another advantage of this anvil. Its further use is expected in high pressure research such as in situ observations of physical properties under compression.

KEY WORDS

hot isostatic pressing, diamond, silicon carbide, high-pressure anvils, elastic properties

1 緒 言

ダイヤモンドの合成はダイヤモンドの熱力学的に安定な超高压下(例えば1500°C 5 GPa)で行われている。市販されているダイヤモンド/SiCの焼結体も超高压下でダイヤモンドにSiを溶浸させて反応焼結させたものといわれている¹⁾。

準安定領域においてダイヤモンド焼結体を合成する場合、原料や生成物がダイヤモンドと類似の結晶構造を持つ材料の組み合わせでダイヤモンドのグラファイト化がおり難いと考えられたので同じ結晶構造をもつダイヤモンドとSiの混合粉末をHIP処理した。その結果、ダイヤモンドの周囲にSiCが生成してダイヤモンド粒子間を埋め、全体として強固なダイヤモンド/SiC複合焼結体(以下Dia/SiCと記す。)を作るのに成功した²⁾。

その後、我々は出発原料をダイヤモンド粉末単味とした合成ならびに複合焼結体の各種物性測定を行った。ここでは合

成後の回収・加工方法、焼結体の物理的性質、機械的性質、熱的性質と実用テストとして超高压発生用アンビルに用いた実験結果を報告する。

2 合成方法

ダイヤモンド粉末単味およびダイヤモンドとSiの混合粉末をSi(70 wt%)/SiC(30 wt%)から成る鋳型を兼ねた反応容器(Fig.1(A))に緻密に充填し真空雰囲気中でガラス管内に封入したもの(Fig.1(B))をHIP処理した。処理後の試料(Fig.1(C))はダイヤモンドカッターでガラスと反応容器を大まかに切断除去後、フッ硝酸に浸漬しガラスとSiを溶解あるいはダイヤモンド砥石を用いて焼結体のみを回収した。焼結体は必要に応じてダイヤモンドラップ盤やダイヤモンドの遊離砥粒を用い仕上げ加工を行った。仕上げ加工後の焼結体の一例をFig.1(D)に示した。

Fig.1 Appearance of capsule samples before and after HIP and sintered Dia/SiC composite samples. (A) Containers of starting materials for cubic and disc-shaped samples. (B) Glass capsules before HIP. Sample containers are vacuum-sealed inside the capsule. (C) Glass capsules after HIP. (D) Polished samples of rod, disc and cubic shapes after sintering.

3 評価方法

生成物の物性評価は次の方法による。

①密度: アルキメデス法。②抗折強度: 直径5 mmの丸棒をスパン距離20 mmで三点曲げ。③圧縮強度: 直径5 mm, 長さ10 mmの丸棒を使用した。④弾性特性(ヤング率, 体積弾性率, ポアソン比): 超音波パルス法により15 mmの立方体の音速(縦波: 12 MHz, 横波: 10 MHz)を求め算出。⑤熱定数(比熱容量, 熱伝導率): 直径10 mm厚さ3 mmのディスクを用いレーザーフラッシュ法により熱拡散率と比熱容量を求め熱伝導率を算出。⑥熱膨張率: 直径5 mm, 長さ15 mmの丸棒を用い, 押し棒式熱膨張計を使用。⑦組織観察: 光学顕微鏡, 走査電子顕微鏡で観察。⑧高圧アンピルの実用試験: 高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー(PF)に設置されたマルチアンピルプレス MAX-III(最大荷重 700 ton f)を使用。

4 実験結果と考察

4.1 原料中のダイヤモンド含有率と焼結体

原料中のダイヤモンド含有率の違いが機械的性質, 組織, 収縮率にどのような影響を与えるかを調べた。原料にはSi(平

Fig.2 Relationship between diamond content in starting material and bending strength, compressive strength.

Fig.3 Relationship between bending strength and areal proportion occupied by diamond, SiC and Si in photomicrography of HIPed products.

均粒径: 13 μm)とダイヤモンド(平均粒径: 25 μm)を用いた。HIP処理は1450°C, 200 MPa, 30分で行った。Fig.2に原料中のダイヤモンド含有率と抗折強度・圧縮強度, Fig.3に組織組成比と抗折強度, Fig.4に焼結体の組織(粒状で灰色の物はダイヤモンド, その周りの灰色はSiC, 白く観察されるのはSi), Fig.5に収縮率を示した。ダイヤモンド含有率の増加につれて抗折強度, 圧縮強度とも大きくなった。組織はダイヤモンド含有率の増加につれてSiが大幅に減少したが, SiCはそれほど変化は見られなかった。抗折強度の高いものはSiが減少する傾向が見られた。焼結体の収縮率は原料中のダイヤモンド含有率により大きく異なるが, 90 wt%以上含有するものは2%程度の収縮率となった。

以上のことから, 精度良く作られた反応容器にダイヤモンド粉末単味を緻密に充填することで得られた焼結体は未反応Siが殆どなく, 抗折強度, 圧縮強度とも高い最終製品に近い寸法, 形状の物を得ることが出来た。また収縮による変形が小さいことから仕上げ加工が少なく済むと結論づけられた。

Fig.4 Photomicrographs of micro-structures of HIPed products. Products are obtained by the use of starting materials with different diamond contents.

Fig.5 Relationship between diamond content in starting material and contraction rate of HIPed product.

ダイヤモンド粉末単体を原料とする試料でも SiC をバインダーとした焼結体のできることが判明したが、この SiC をつくる Si は反応容器から供給されたと思われる。

4.2 ダイヤモンド粒径の違いと焼結体

原料のダイヤモンド粒径が焼結体にどのような影響を与えるか調べた。ダイヤモンドは平均粒径 3, 12, 18, 25 μm を反応容器に緻密に充填し、1450°C, 200 MPa, 30分でHIP処理を行った。Fig.6に焼結体の組織、Table 1に密度、抗折強度の測定結果を示す。原料ダイヤモンドの粒径の小さい 3, 12 μm の場合には Si が観察されないのに対し、18, 25 μm の場合には Si の存在 (Fig.6の白い部分) が認められた。3 μm 試料の密度はやや低い抗折強度が高いのはダイヤモンド粒子間の隙間が小さく未反応 Si が残存していないためと考えられる。18, 25 μm は充填性は良いがダイヤモンド粒子間に大きな隙間が出来やすい

Fig.6 Photomicrographs of micro-structures of HIPed products. Products are obtained by the single use of diamond with different grain size.

Table 1 Density and bending strength of HIPed products obtained by the use of starting materials with different average grain size of diamond.

Average grain size (μm)	Density (kg/m^3)	Bending strength (MPa)
3	3.35	1009
12	3.37	1120
18	3.36	862
25	3.36	739

ためにその部分で未反応 Si が残存し抗折強度が低い結果となった。12 μm は充填性も良く粒子間の隙間もそれほど大きくないために溶浸した Si がダイヤモンド表面で SiC を作りやすく未反応 Si が残存しにくいためであろう。

4.3 12 μm ダイヤモンドを原料にした焼結体の物性測定結果

4.2の結果をふまえて平均粒径 12 μm のダイヤモンド粉末単体を反応容器に緻密に充填し 1450°C, 100 MPa, 30分でHIP処理を行った焼結体の密度、弾性特性、機械的性質、熱定数の測定結果を Table 2 に示す。参考のために超高圧合成 Dia/SiC (ADC)³⁾、超高圧焼結ダイヤモンド (Dia/Co) (PCD)、超硬合金 (WC/Co)⁴⁾、SiC⁵⁾ についても併記した。

4.3.1 弾性特性

ヤング率、体積弾性率、ポアソン比は密度と音速測定結果より算出された。

Dia/SiC 複合焼結体と PCD のポアソン比は大差ないがヤング率、体積弾性率とも PCD が大きい。この特性が後で述べる超高圧発生装置のアンビルに利用され 50 GPa 以上の超高圧の

Table 2 Characterization of HIP-fabricated Dia/SiC compound.

Property		Dia/SiC (HIP)	Dia/SiC ³⁾ (ADC)	Dia/Co (PCD)	WC/Co ⁴⁾	SiC ⁵⁾
Density	k g/m ³	3370	3377	4300	14500	3150
Poisson ratio		0.12	0.1	0.13		0.13
Young's modulus	GPa	706	735	947	572	396
Bulk modulus	GPa	317	305	430		173
Bending strength	MPa	1119		1250	1911	850
Compressive strength	GPa	3.4			4.6	
Hardness	GPa	37* ¹		75.5* ²	14* ¹	28* ²
Specific heat	J/(kg·K)	6.1×10 ²		4.67×10 ²		8×10 ²
Thermal conductivity	W/(m·K)	305		419	71	80
Thermal expansion coeff.	/K	3.6×10 ⁻⁶		5.9×10 ⁻⁶		3.9×10 ⁻⁶

* 1 : Vickers hardness

* 2 : Knoop hardness

発生を可能にしたものと考えられる。同じくアンビルに使用されているWC/Coに比べDia/SiC複合焼結体の値が大きい。もし体積弾性率が圧力発生に関与する要素であればDia/SiC複合焼結体のアンビルとしての用途が開かれると期待された。

4.3.2 機械的性質

抗折強度、圧縮強度は金属 (Co) を含む PCD や WC/Co に比べ靱性の乏しいSiCとの複合焼結体のために低い値を示した。硬さはダイヤモンド含有率が少ないためにPCDの約半分程度となった。

4.3.3 熱的性質

HIP 法による Dia/SiC の比熱容量は PCD に比べて大きな値となった。これは構成成分のSiCの影響であると考えられる。熱伝導率はSiCの影響でPCDより低い値を示した。熱膨張率がCoを含むPCDやWCに比べて小さい値を示したのは熱膨張率の小さいダイヤモンドとSiCで構成されているためと考えられる。

4.3.4 フッ硝酸中での腐食試験

HIP 処理後の焼結体を取り出す方法の一つとしてガラスカプセルと反応容器の一部を大まかに切断除去後、フッ硝酸中に浸漬してガラスと反応容器のSiを溶解することで焼結体のみを取り出すことができるが、この処理によって焼結体がどの程度腐食されるか調べた。試験液: HF(40%)+HNO₃(20%)+H₂O(40%)に試験片: 10×10×10 mm を 30℃で14時間浸漬した。その結果、腐食量は -0.32 g/(m²·h) となった。Fig.7に試験後の試験片表面組織とX線回折図を示す。試験前後の表面組織にほとんど違いは見られなかったがX線回折から試験前に存在したSiの小さなピークは試験後には見られなくなった。このことから焼結体の表面近傍に存在した未反応Siが試験液

Fig.7 Photomicrograph of micro-structures and XRD of sample after corrosion test.

により腐食されたものと思われる。腐食された表面の凹凸はほとんど無視できる程度で仕上げ加工で完全に除去できた。

4.3.5 アンビルの実用化試験

HIP 合成したダイヤモンド/SiC 複合焼結体を2段階アンビルとした圧力発生の実用化試験をした。加圧6-8型方式(川井式⁹⁾)によった。用いたのは20~30μmのダイヤモンドの遊離

Fig.8 Assemblage of second-stage anvil.

Fig.9 Relationship between load and generated pressure in case of 10 mm anvil with truncation of 3 mm.

砥粒で仕上げ加工し3mmのトランケーションを取った10mmと15mmの立方体アンビルであった。Fig.8に組み立て途中の2段階アンビルを示す。8個のアンビル中央部にトランケーション部分がくるようにし、そこに酸化マグネシウムで作った試料室および圧力マーカーとしてNaClとAuの粉末を封入した。加熱実験をする場合はさらにこの中にヒーターと熱電対を組み込んだ。アンビル間にはパイロフィライトからなるガスケットを取り付け、さらに外周を0.5mm程度のガラスエポキシ樹脂板で固定した。組み立てた2段階アンビルはプレス装置の1段階アンビルにセットし装置を組み上げた。

X線回折には連続X線を用い、試料に照射された回折X線が検出器に届くように位置調整し実験を行った。

(1) 室温での昇圧試験結果

10mmのアンビルを用いた場合、Fig.9に見られるようにプレス荷重450tonで15.8GPaの圧力の発生が確認できた。同じ条件で行った超硬合金(WC/Co)では14.7GPaであった。15mmのアンビルではプレス荷重160tonで14.7GPaの圧力が発生した。

Table 3 Generation of high pressure and temperature in case of 15 mm anvil with truncation of 3 mm.

Load (Ton)	Pressure (GPa)	Temperature (°C)
150	10	1050
200	12	600
300	17	700

(2) 高温高圧試験結果

15mmのアンビルを用いて行った高温高圧発生実験ではTable 3に示すように高圧での加熱が充分に行えることが確認された。以上の試験結果より、HIP処理により合成されたDia/SiC複合焼結体は高温高圧でのX線によるその場観察実験に充分使用に耐えることがわかった。

これまで高圧下でのX線回折その場観察にはWC/Coがもっとも多く使われてきたが、X線を透過しない欠点があった。これに代わるPCDやADCは発生圧が高く、透過度も優れているが製作が困難で価格も高い。これに対しHIP法によるDia/SiC複合焼結体はADCと同様にX線の透過性が優れている。また最終製品に近い寸法形状の焼結体を得ることができるため後加工が少なくて済み、固体圧縮装置で合成されたものよりも製造コストを安くすることが出来る。今後の利用増加が予想される。

5 ま と め

HIP法で合成したDia/SiC複合焼結体の製造法と焼結体の特徴をまとめる。結果を総括すると次の通りである。

- (1) HIP処理によりDia/SiC複合焼結体を合成した。粒径12 μ mのダイヤモンドを出発原料とした場合、固体圧縮法によって作られる焼結体と同じ程度の強度をもった焼結体を得られた。これによって同種の焼結体の作成コストは低く抑えられる見通しがついた。
- (2) HIP処理の際に使用したカプセル、反応容器を化学的に除去できる手法を開発した。
- (3) 焼結による体積収縮が小さいので、最終製品に近い寸法、形状の焼結体を作成でき、整形等の後処理が簡単になった。
- (4) 物性測定の結果を考慮して実用材料としての用途を選択し、高圧アンビルとして用いることとした。一辺10および15mmの立方体を作り、圧力発生実験を行った結果、17GPa・700°Cの高圧・高温状態をつくることに成功した。

謝 辞

本研究の一部は、平成12～14年度文部科学省科学研究費補助金(基盤研究(B)(1))、平成16年度文部科学省科学研究費補助金(基盤研究(B)(2))の援助を受けて行った。放射光実験は

高エネルギー加速器研究機構・物質構造研究所・PF 共同利用によって行われた(課題番号: 2002G063, 2004G033)。本研究の遂行にあたり, トーメイダイヤモンド(株)の細見 暁氏には原料のダイヤモンド粉末の提供をしていただいた。放射光実験ではPFの亀掛川 卓美氏に, HIP合成では大阪府立産業技術総合研究所の宮本 敬, 稲村 偉氏に, また論文をまとめるのに際し, 久米 昭一氏にお世話になった。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) K.Uehara: "Diamond Compact", Rev. High Pressure Sci. Technol., 4(1995)68-75.
- 2) M.Shimono and S.Kume: "HIP Sintered Composites of C(Diamond)/SiC", J. Am. Ceram. Soc., 87(2004)752-755.
- 3) Y.Higo, Y.Hanayama, et al.: "Elastic Properties of Sintered Diamond Composites for Multianvil High-Pressure Apparatus", Special Issue of The Review of High Pressure Science and Technology, 11(2001)150.
- 4) Seramikk Kogaku Hando-bukku, Gihoudoshuppan, (1993)2191.
- 5) H.Yamauchi and H.Hasegawa: " β -SiC Ceramics Fabrication Method and Properties", Uchida Rokakuho, (1988)361-371.
- 6) N.Kawai and S.Endo: "The Generation of Ultrahigh Pressures by a Split Sphere Apparatus", Rev.Sci.Instrum, 41(1970)1176-1181.
- 7) O.Ohtaka, M.Shimono and S.Kume: "HIP Production of Diamond/SiC Composite and the Application to High-Pressure Anvils", Journal of the Society of Material Science (in press).