研 究

ガラス状炭素のダイヤモンドへの変換についての2,3の観察*

中 重 治**, 平 野 真 一**
下 野 和 昭**, 武 田 保 雄**

Shigeharu Naka, Shin-ichi Hirano, Kazuaki Shimono and Yasuo Takeda: Some observations on the formation of diamond from glassy carbon.

Glassy carbon preheated at 2000°C was exposed under 90 kb and 65 kb at high temperatures in order to elucidate the processes of the graphitization and the formation of diamond from the carbon with the characteristic bond nature under high pressure and temperature conditions. In the present work, the process of the diamond formation as the stable phase was followed by the X-ray diffraction method and the scanning electron microscopic observation. The diamond well developed with the {111} face was found to form on a graphite grain, which had been grown as a meta-stable phase under high pressures and temperatures.

(Received, August 2, 1978)

I ま え が き

ダイヤモンドは、いろいろな形態の炭素物質あるいは有機物を高温高压下で処理することにより合成されるが、そのダイヤモンド化は、出発原料の性質に依存することが知られている^{1,2)}。

ガラス状炭素材は、無孔性炭素材の要求より近年わが国で開発された炭素材であり、高い強度及び硬度、耐摩耗性、気液体不透過性、耐熱性などの諸性質を有する³⁾。その構造は、微小な黒鉛層が炭素-炭素結合によって三次元的に結びつけられたものであり、 sp^2 混成軌道を形成する黒鉛類似構造を有する部分と sp^3 混成軌道を形成するダイヤモンド類似の結合の部分とを相合わせて含むものであり、処理温度の増加に伴い黒鉛類似構造部分が増加するといわれている⁴⁾。

本実験では、ガラス状炭素を 2000°C で処理したものを出発原料とし高温高压下で処理することによって、独特の炭素結合をもつガラス状炭素の黒鉛化及びダイヤモンドへの変換についての観察を行なった。

II 実 験 方 法

II-1 高温高压処理

粒度 250~325 mesh の GC-20、(東海カーボン K.K. 製、2000°C 処理) 約 90 mg をガードル型高压発生装置^{5,6)}内の試料室内に充てんし、室温において所定の圧 (90±10 kb または 65±5 kb) まで昇圧した後、試料中に直接電流を流す直接通電加熱法⁷⁾ により加熱を行なった。加熱処理は所定の電力値において、値が変化しないように制御

Fig. 1 Pressure cell arrangement.

しながら 5 分間行ない、その後電源を切って急冷した。

圧力補正は、試料の中心部分の補正に $2\phi \times 4$ (mm)、全体の補正に $4\phi \times 7$ (mm) に成形した塩化銀を圧力媒体として感圧金属 (Bi I-II 25.5 kb, V-VI 77±3 kb, Tl II-III 36.7±0.3 kb, Ba I-II 55±2 kb) を挿入し転移に伴う抵抗変化を検出することによって行なった。中心部分の測定における抵抗変化の開始点と終了点の荷重の差、及び全体の測定での開始点と終了点の荷重の差より荷重に対する圧力とその分布を見積ると 90 kb では 90±10 kb, 65 kb では 65±5 kb となった。

昇温は、最初電圧を約 1 V まで上げ約 30 秒放置し、そ

* 昭和53年5月本協会春季大会にて一部発表、昭和53年8月2日受理

** 名古屋大学工学部人工結晶研究施設、〒464 名古屋市千種区不老町1

の後所定の電力値（処理温度）に達するまで約30秒程度の間隔で約0.1~0.3 V 電圧を上げるという操作を行なった。電力と処理温度の関係は、次のようにして求めた。あらかじめ試料室にクロメル-アルメル 熱電度対を挿入し、電力-温度曲線を求め、この電力-温度曲線の補正には、加圧加熱処理の場合と同一試料室配置の圧力室にて同一操作により銀及び金の融点を測定する方法をとった。銀及び金の融点の圧力依存性については、既報の文献値より求めた⁸⁾。

以上のガラス状炭素による実験の他に比較実験として、セイロン産鱗片状天然黒鉛をハロゲンガス中で 2800°C にて処理したものを用い、同様の加圧加熱処理操作を行なった。

II-2 試料観察

処理した試料について、その中心部分約 20 mg を採取して観察に用いた。粉末X線回折測定は、CuK α 線を用い 2θ で 38~58° の範囲を 1°/min の走査速度で行なった。試料の黒鉛化度は、高純度 Si を用いて 1/4°/min の走査速度で走査し、黒鉛の 002 回折線位置とその半価幅より測定した。また試料粉末に金蒸着し、走査型電子顕微鏡にて最高10,000倍の倍率下で形態及び表面模様の観察を行なった。

III 実験結果及び考察

試料内に直接電流を流すことにより、試料の抵抗変化とそれに対応する内部変化を知ることができ、電圧を徐々に上げることにより、途中の段階での電圧-電流関係についての情報も得ることができた。

Fig. 2 に出発原料をガラス状炭素とした場合の例として、圧力条件 65 kb での処理温度 a) 1800°C, b) 2200°C,

90 kb として処理温度 c) 1600°C, d) 2200°C, e) 2800°C の電圧-電流の関係図を示す。また比較実験としての出発原料を天然黒鉛を用いた場合の 90 kb ではほぼ e) と同様の操作で加熱処理を行なったものを f) に示す。昇温は、Fig. 2 に示すように段階的に電圧を上げ放置するというをくり返した。

b) d) e) に見られるように、電圧値が 1.8 V 付近で放置時間の間に図中、のこぎり歯状の曲線を示していることからわかるように電流値が 20~60 A 減少するという現象が見られた。この現象は、電圧値が 1.95 V 付近まで観測された。f) に示すように天然黒鉛を出発原料とした場合には、この現象は観測されなかった。またガラス状炭素を原料とした場合の a)~e) の曲線では、電圧曲線が電流曲線の下側にあるが、f) に示されるように天然黒鉛を原料とした場合は、その関係が逆転する。これは両者の抵抗の違いを表わすものである。

e) に示される 90 kb, 2800°C の場合は、後述のX線回折図形で示すように、ダイヤモンド生成が見られた。この曲線を天然黒鉛を原料とした場合の f) と比較すると、天然黒鉛の場合は、すでに報告⁹⁾ されているような急激な電圧の増加と電流の減少が見られた。ガラス状炭素を出発原料とした場合は、そのような現象は見られなかった。この原因としてガラス状炭素では急激にダイヤモンドが生じず、その生成量も多くないこと、及びガラス状炭素の黒鉛化の進行による抵抗減少とダイヤモンドが生成することによる抵抗増加が同時に生じ、合成抵抗としてはほとんど一定になっていたものと考えられる。

Fig. 3 にそれぞれの圧力条件下で Fig. 2 の a)~e) に示されたような加熱処理過程を経た試料についての、 2θ で 38~58° の回折角範囲でのX線回折図形を示す。

Fig. 2 Relationship between current and voltage of charged GC-20 and natural graphite.

Fig. 3 X-ray diffraction profiles on GC-20 treated under various temperatures and pressures.

Fig. 4 Scanning electron micrographs of starting GC-20 grains and treated specimens under 90 kb at 2200°C and 2800°C.

a) starting material (GC-20)

b) treatment under 90 kb at 2200°C

c) treatment under 90 kb at 2800°C

d) treatment under 90 kb at 2800°C

出発原料では、黒鉛化が進行していない乱層構造の二次元的な格子に関連する広がった10バンドが見られるだけであるが、65 kb の圧力条件下で 1800°C に処理した a) では、10バンドが三次元的な黒鉛構造をもつ100, 101の回折線への分離を示す。b) の 65 kb, 2200°C 処理では、鋭い004回折線が現われ100, 101回折線の分離も明確に

なる。90 kb の圧力条件下・処理温度 1600°C の c) では、小さな004回折線が見られ、三次元構造の100, 101回折線が現われてきている。d) の 2200°C では、黒鉛化の進行が観察されるが、その100と101の回折線の分離は明確ではない。2800°C の処理温度 e) では、黒鉛構造による回折線は消失し、ダイヤモンドの 111 回折線とまだ同定

のできない3つのピーク(図中 N.P.)が現われ、ダイヤモンドが生成していることを示している。

90 kb・2400°C 処理では、002回折線から求めた c_0 長は約 6.71 Å と天然黒鉛と類似の格子定数となり、黒鉛化がほぼ完了していた。この天然黒鉛類似相の生成に付随してダイヤモンドの生成が始まっていた。

圧力条件による相違を求めるため、a) 65 kb・1800°C と c) 90 kb・1600°C を比較すると、90 kb の場合処理温度が 65 kb の場合よりも低いが、004回折線を比較するとより黒鉛化が進行している。逆に 65 kb, 90 kb での 2200°C 処理温度の b) d) を比較すると、004 回折線が 65 kb の場合の方が鋭くなっており、また10バンドの分離もより明確で黒鉛化が 90 kb の圧力条件よりも進行している。

ダイヤモンドは 90 kb の圧力条件でのみ生じたが、2200°C において 65 kb の圧力条件での処理の方が黒鉛化が進行することを考え合わせると、安定相としてのダイヤモンドの生成が観察された 90 kb・2800°C とダイヤモンドの生成が観察されなかった 90 kb・2200°C の間の処理温度での準安定相としての黒鉛化についてのより詳細な実験及び検討が必要と思われる。

Fig. 4 に走査型電子顕微鏡写真を示す。a) に出発原料のガラス状炭素、b) は 90 kb の圧力条件下で 2200°C の加熱処理、c) d) は 90 kb の圧力条件下で 2800°C の加熱処理における処理試料についてである。

ガラス状炭素は、その名前が示す通りガラス状の破断面をもっており、その表面はなめらかである。90 kb・2200°C で処理を行なったものは、ほとんど層状の形態をもった粒となっている。Fig. 3 のX線回折線図形からは黒鉛化がかなり進行した段階であることが示されており、走査型電子顕微鏡による層状を示す形態観察とよく一致している。

90 kb・2800°C では c) に示されるように層状の形態を

もった粒からダイヤモンドの八面体の {111} 面が多数、配向をもって生成している様子が見られる。d) はこの一部を拡大したものであるが、{111} 面の発達段階がよくわかる。その一辺の長さは約 20~50 μm の範囲にわたっている。

IV 結 言

ガラス状炭素を一定の圧力下 (65 kb, 90 kb) で高温処理すると、昇温の段階から天然黒鉛と異なった特徴的な挙動を示すことがわかった。ガラス状炭素では、準安定相としての黒鉛生成と安定相としてのダイヤモンド生成が高温下で同時に進行する状況を反映した結果を得、その観察を行なうことができた。

90 kb・2800°C の条件下で八面体のダイヤモンドが生成しており、{111} 面の配向が見られた。その一辺の長さは 20~50 μm であった。

ガラス状炭素を用いることによって、同一圧力室にて黒鉛化の進行とダイヤモンド化についての実験を行ない、準安定相としての黒鉛化に付随してダイヤモンドの生成が起こることを見出した。

文 献

- 1) R. H. Wentorf, Jr.: J. Phys. Chem., **69** (1965b), 3063.
- 2) F. P. Bundy: J. Chem. Phys., **38** (1963), 618.
- 3) S. Yamada, H. Sato: Nature, **193** (1962), 261.
- 4) T. Noda, M. Inagaki: Bull. Chem. Soc. Japan, **37** (1964), 1534.
- 5) 中, 堀, 野田: 日本化学会誌, No. 4 (1972), 722.
- 6) 中, 武田, 堀井: 昭和51年度本協会春季大会講演概要, p. 120.
- 7) S. Naka, K. Horii, Y. Takeda and T. Hanawa: Nature, **259** (1976), 38.
- 8) L. H. Cohen and W. Klement, Jr. and G. C. Kennedy: Phys. Rev., **145** (1966), 519.
- 9) 中, 諏訪, 堀井: 昭和52年度本協会秋季大会講演概要, p. 140.

新 入 正 会 員

(昭和53年12月20日現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年度	会員番号	専 門	勤 務 先	現 住 所
石 川 恒 夫	京 都 大	昭40	02096	化学, 金属学	525 滋賀県草津市西浜川2-3-1 石原産業中央研究所 07756(2)3574	525 草津市野村町221 07756(3)8719
野 田 龍 彦	早稲田大	昭37	45016	金属材料	174 東京都板橋区舟渡4-10-1 日本金属技術研究所 03(966)4211	232 横浜市南区平楽136 045(261)8966
鷹 取 一 雅	大 阪 大	在学中	31098	焼 結	565 吹田市山田上 大阪大学産業科学研究所小泉研究室 06(877)5111	564 吹田市垂水町2-6-26 吉川荘 06(384)4409
水 谷 郁 郎	神 戸 大	昭28	62037	顔 料	670 姫路市延末81 山陽色素㈱ 0796(92)3366	679-21 姫路市船津町563 07933(2)1413