Diamond/SiC 複合体の HIP 合成と超高压アンビルへの応用[†]

大 高 理^{*} 下 埜 勝^{**} 久 米 昭 一^{**}

HIP Production of Diamond/SiC Composites and their Application to High-Pressure Anvils

by

Osamu OHTAKA^{*}, Masaru SHIMONO^{**} and Shoichi KUME^{**}

Using a hot isostatic pressing (HIP) technique, diamond/SiC composites were synthesized from diamond and Si powders. At an HIP condition of 1450°C and 100MPa, a pressure much lower than that of the diamond stability field, diamond powders react with molten Si to form well-sintered diamond/SiC composites. Cubes of the composites with 15mm edge length were thereby fabricated, and an application to the second stage anvils in a Kawai-type high-pressure apparatus was attempted. The anvils were proved to be hard enough for the generation of pressures up to 30GPa. For high-pressure and high-temperature in-situ X-ray experiments using synchrotron radiation, a hybrid anvil system using 4 cubes of the composites and 4 of conventional WC was introduced and heating experiments up to 1600°C at 20GPa became possible. Because the diamond/SiC composites are transparent to X rays, the present system is applicable not only to diffraction studies but also to radiographic studies that need a larger window for an X-ray image.

Key words : Diamond composites, SiC, HIP, Sintering, High-pressure anvils, Synchrotron radiation, X-ray diffraction

1 緒 言

ダイヤモンドの合成法が確立されるとともに、¹⁾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・1500°C 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。^{2)~4)} Si を用い、比較的低い圧力のもとで作られたダイヤモンド焼結体に関し、いくつかの特許が出願されているが、実用化された例は少ない。糸等⁵⁾はダイヤモンドと焼結助剤に第 3 の成分を加えた多成分原料を HIP 処理し、ダイヤモンドを含む複合材料が合成できることを示した。一方、下埜等^{6), 7)}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溶融 Si を 100MPa 1450°C 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。

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⁸⁾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。^{9)~13)}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。

このような背景のもと、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、^{14), 15)}さらにこのアンビルを用いた高温高圧発生技術の開発により、現在までに 20GPa・1600°C の領域での実用化に成功している。¹⁶⁾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、ほとんど X 線を通さない WC アンビルとは違って、アンビルを通して高圧セル容器全体を観察することが可能である。従って粉末 X 線回折実験だけでなく、様々な高圧 X 線その場観察、特にイメージングに大変有効であると期待される。本稿では、ダイヤモンド/SiC 超高压アンビルの 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 H I P 合 成

Fig. 1 に HIP 合成の工程を示す。Si と SiC 粉末を重量比 7 : 3 で混合し、CIP (Cold Isostatic Press) により成形した後、真空中 1100°C で半焼結させて強度を持たせ、さらに必要な形状に加工することで、鋳型を兼ねた反応カプセルおよびその蓋を作製した (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

[†] 原稿受理 平成 17 年 6 月 13 日 Received June 13, 2005

^{*} 正 会 員 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻 〒560-0043 豊中市待兼山町, Dept. of Earth and Space Sci., Graduate School of Sci., Osaka Univ., Machikaneyama-cho, Toyonaka, 560-0043

^{**} 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, Dept. of Material Chemistry, Fac. of Sci. Tech., Ryukoku Univ., Seta, Ohtsu, 520-2194

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。このカプセルに粒径 $8 \sim 16 \mu\text{m}$ のダイヤモンド粉を充填し、 SiO_2 ガラス中に 800°C で真空封入したもの (Fig. 1 (B)) を HIP を用いて Ar 雰囲気中で $100\text{MPa} \cdot 1450^\circ\text{C} \cdot 30\text{min}$ の条件で反応合成した (Fig. 1 (C))。ダイヤモンドカッターでガラスおよび反応容器を大まかに切断除去した後、フッ硝酸に浸漬しガラスおよび Si を溶解させることで反応容器を完全に取り除いた。これをダイヤモンドラップ盤或いはダイヤモンドの遊離砥粒で研磨することで表面仕上げを行い、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。現在までにこのような立方体アンビルとして 1 辺 10mm および 15mm 、また複合体の機械的性質を評価するために円柱状のテストピースも作製している。

このようにして作製した複合体に含まれる相の同定を

Fig. 1. An outline of the HIP process.

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

粉末 X 線回折により行ったところ、ダイヤモンドと SiC から構成されることが確認され、グラファイトは検出されなかった。⁶⁾ アルキメデス法により測定した密度は $3.37\text{Mg}/\text{m}^3$ であった。Fig. 2 にアンビル表面の顕微鏡写真を示す。この写真より見積もった表面積比はダイヤモンド:SiC が $55:45$ となった。この面積比から計算されるバルク密度は $3.387\text{Mg}/\text{m}^3$ となり、アルキメデス法による実測値に大変近いことから、アンビル内部にも均一にダイヤモンドと SiC が分布していると考えられる。また、この写真が示すようにダイヤモンド粒子間には直接の結合はなく、SiC のマトリックス中にダイヤモンド粒子が分散する組織となっている。本研究でのダイヤモンド/SiC 複合体の反応合成メカニズムとして以下が考えられる。Si の融点を超える温度での HIP 処理によって溶融 Si がダイヤモンド粒子間に侵入し、おそらくグラファイト化したダイヤモンド表面で次々に炭素原子と反応して SiC が生成し、これが空隙部分を埋めていく。HIP 条件を最適化することでグラファイトを無くすることができる。開発の初期段階ではダイヤモンド粉と Si 粉を混合したものを HIP 処理していたが、^{6), 7)} 現在では上述したように反応カプセル内にはダイヤモンド粉だけを入れている。

このアンビルの機械的性質として、抗折強度 1120MPa 、圧縮強度 3.4GPa 、ビッカース硬さ 37GPa 、ヤング率 706GPa 、体積弾性率 317GPa 、ポアソン比 0.12 がそれぞれ得られている。これらのデータを含め本研究で扱ったダイヤモンド/SiC 複合体の物性評価の詳細については下埜等¹⁷⁾を参照されたい。

3 超高压アンビルへの応用

3.1 室温での高压発生

HIP 合成したダイヤモンド/SiC アンビルの性能を調べるため、Kawai 式加圧の 2 段目アンビル (8 個) に 1 辺 10mm の立方体アンビルを用いて室温での加圧実験を行った。より高い圧力発生を目指し、また通常の WC アンビルとも比較するために、トランケーションは 1.5mm および 3.0mm で行った。高压 X 線回折実験は高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリーに設置されたマルチアンビルプレス MAX-III を使用した。¹⁸⁾ 圧力媒体

Fig. 2. Photomicrograph of the surface of diamond/SiC composites.

には MgO, ガスケットにはパイロフィライトを用いて, NaCl と Au 粉を重量比で 10:1 に混合したものを測定試料として圧力媒体中の試料容器 (直径 1mm) に封入した. 蓄積リングからの白色光をスリットによって縦 0.1mm 横幅 0.3mm に切り出し, 試料部分へ入射した. 回折光は縦振りゴニオメータにより, $2\theta = 6^\circ$ に固定された SSD により検出した. この光学系では回折線はアンビルを通して得られる. 測定に使用したエネルギー領域は 30 から 100keV 程度である. 得られた NaCl と金の格子定数から, それぞれの状態方程式^{19), 20)}を用いて発生圧力を決定した.

Fig. 3 に得られた X 線回折図形を示す. 試料の NaCl と金に加え, 試料室 (圧力媒体) である MgO からの弱い回折線も見られる. 回折線はダイヤモンド/SiC アンビルを通して記録されたものであるが, 240sec の露光により NaCl の最強線で 7500 カウント程度あった.

Fig. 4 にトランケーション 3.0mm および 1.5mm で加圧した場合のプレス荷重と発生圧力の関係を示す. 黒丸が本研究でのダイヤモンド/SiC アンビル, 黒三角が同じ高压セル構成で WC アンビルを用いた場合の結果である. トランケーション 3.0mm では, ここまでの荷重でアンビルの違いによる圧発生効率の大きな差異は認められない. 一方, トランケーション 1.5mm では, WC アンビルが 25GPa を超えると極端に圧発生が悪くなるのに対し (WC アンビルではその機械強度から 30GPa が限界と言われている), ダイヤモンド/SiC アンビルではこの領域でも荷重と発生圧力がほぼ直線関係を保っている. 今回のダイヤモンド/SiC アンビルによる圧発生効率は, 市販されている焼結体ダイヤモンドアンビルと同程度である.²¹⁾

3・2 高温高压 X 線回折

室温での加圧実験によって, 本実験のダイヤモンド/SiC アンビルが超高压アンビルとして十分使用できるこ

Fig. 3. Energy dispersive X-ray diffraction spectra of NaCl and Au powders at various loads. Eight cubes of diamond/SiC composite anvils with truncation edge length of 3mm are used. 2θ angle, calibrated using NaCl at ambient condition, is 6.017° .

Fig. 4. Generated pressure plotted against applied load using the anvils with the truncation edge length of 3.0mm (upper) and that for 1.5mm (lower) determined from the equation of state of NaCl (solid circles). Pressures obtained using WC anvils are also shown by solid triangles for comparison.

とが分かったので, 次に高温発生技術の開発を行った. ダイヤモンド/SiC アンビルは絶縁体 (比抵抗 19 ~ 37 kΩm) 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 (比抵抗 18Ωm) 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. Fig. 5 にアンビル構成と, 放射光実験での入射および回折 X 線を矢印で示す. 放射光実験としては前述の 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 WC 4 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.

Fig. 6 に高温発生用に開発した高压セル構成を示す.

Fig. 5. 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 inside 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.

Fig. 6. A schematic illustration of the high-pressure and high-temperature cell. The arrow indicates the direction of X-ray beams.

ダイヤモンド/SiC 複合体は WC に比べて高い熱伝導率を持つ (ダイヤモンド/SiC : 305W/mK, WC : 67W/mK). そこで効率のよい加熱を実現するために, 圧力媒体としてセルの上下および試料室を挟む部分に熱伝導性の悪い LaCrO_3 を用いている. また X 線の“窓”部分には Co-doped MgO (少しでも熱伝導性を悪くするために Co を添加している), 試料容器は純粋な MgO を用いた. 熱電対を試料室中心部に通すことで, 試料部分の測温を行った. ヒーターには Re 箔を使用し, 試料室を取り巻きかつ X 線パスに入らないように設置した. このヒーターは直接 WC アンビルへつながっている. 図には示していないが, このセルの外側のガスケットにはパイロフィライトを用いた. 各部品のサイズは使用するトランケーションサイズで異なるが, 例えばトランケーション 3.0mm で用いる場合, 中央部の Co-doped MgO や試料容器となる MgO の高さは 2.1mm となる.

試料には NaCl : Au (10 : 1 重量比) を用いた. 発生圧

力は, NaCl と Au 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. Fig. 7 に高温高压下で得られた X 線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.

Fig. 8 に室温で 15GPa から荷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 20GPa・1600°C 程度までの条件で X 線回折実験がルーチン化できた.²²⁾ この程度の条件で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.

4 ま と め

Si/SiC カプセルにダイヤモンド粉末を封入し, 100 MPa・1450°C の条件で HIP 処理することでダイヤモンド/SiC 複合体を反応合成した. この複合体中にグラファイトは検出されなかった. このダイヤモンド/SiC 複合体をマルチアンビルプレスでの Kawai 式加圧の 2 段目アンビルに使用し, 高温高压発生を試みた. 室温での加圧実験では 30GPa を越える圧発生が達成され, この複合体が超高压アンビルとして十分機能することが分かった. さらに, 高温発生を試み, 20GPa・1600°C 程度までの条件での X 線回折実験がルーチン化できた.

Fig. 7. Energy dispersive X-ray diffraction spectra of NaCl and Au powders at various temperatures.

Fig. 8. Variation of pressure by heating at a constant load determined from the equation of state of NaCl.

ダイヤモンド／SiC 複合体では、X線により高压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。高压アンビルとして、キュービック型装置の第一段アンビルやバ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。

トーメイダイヤモンド(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の亀井川氏に、HIP 合成では大阪府産総研の宮本、稲村氏に、さらに高压実験では大西、久保、有馬、福井、板倉（以上阪大）、高岡（同志社大）氏の方々にお世話になった。ここに謝意を表します。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）。

参 考 文 献

- 1) F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, Jr., *Nature (London)*, **176**, 51 (1955).
- 2) H. D. Stromberg and D. R. Stephens, *Ceram. Bull.*, **49**, 1030 (1970).
- 3) H. T. Hall, *Science*, **169**, 868 (1970).
- 4) R. Berman and F. Simon, *Zeit. Electrochem.*, **59**, 333 (1995).
- 5) S. Kume, K. Suzuki and H. Yoshida, in *Physical Properties of Composites*, proceedings of 125th TMS Annual Meeting Symposium, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, USA, p.53 (1996).
- 6) M. Shimono, K. Kazehaya and S. Kume, *J. Soc. Mat. Sci. Japan*, **47**, 990 (1998) (in Japanese).
- 7) M. Shimono and S. Kume, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 752 (2004).
- 8) N. Kawai and S. Endo, *Rev. Sci. Instrum.*, **41**, 1178 (1970).
- 9) S. Endo, Y. Akahama and W. Utsumi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1419 (1987).
- 10) E. Ohtani, N. Kagawa, O. Shimomura, M. Togaya, K. Suito, A. Onodera, H. Sawamoto, A. Yoneda, S. Tanaka, W. Utsumi, E. Ito, A. Matsumuro and T. Kikegawa, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 922 (1989).
- 11) O. Shimomura, W. Utsumi, T. Taniguchi, T. Kikegawa and T. Nagashima, In Y. Syono and M. H. Manghnani (Eds.), "High Pressure Research in Mineral Physics : Application to Earth and Planetary Sciences, Geophysical Monogr. Vol. 67", p.3 (1992) Terra Scientific Publishing, Tokyo/AGU, Washington, D. C.
- 12) T. Irifune, K. Kuroda, N. Nishiyama, T. Inoue, N. Funamori, T. Uchida, T. Yagi, W. Utsumi, N. Miyajima, K. Fujino, S. Urakawa, T. Kikegawa and O. Shimomura, In Y. Syono and M. H. Manghnani (Eds.), "High Pressure Research in Mineral Physics : Application to Earth and Planetary Sciences, Geophysical Monogr. Vol. 67", p.3 (1998) Terra Scientific Publishing, Tokyo/AGU, Washington, D. C.
- 13) E. Ito and A. Kubo, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **12**, 104 (2002) (in Japanese).
- 14) M. Shimono, T. Wada, S. Kume and O. Ohtaka, In Vincenzini P. (Ed.), "CIMTEC 2002, 10th International Ceramics Congress Advances in Science and Technology Vol. 32, Part C", p.525 (2003) Techna Srl, Italy.
- 15) O. Ohtaka, M. Shimono, N. Ohnishi, H. Fukui, H. Takebe, H. Arima, T. Yamanaka, T. Kikegawa and S. Kume, *Phys. Earth Planet. Int.*, **143-144**, 587 (2004).
- 16) O. Ohtaka, N. Ohnishi, K. Kubo, H. Arima, H. Fukui, T. Yamanaka, K. Miyamoto, S. Inamura, T. Kikegawa and M. Shimono, *High Pressure Research*, **25**, 11 (2005).
- 17) 下 埜 勝, 大 高 理, 粉 体 お よ び 粉 末 冶 金, **52**, 747 (2005).
- 18) F. Funamori, T. Yagi, N. Nishiyama, T. Harada, T. Kikegawa, K. Sato, T. Kato, T. Kubo, M. Toma, S. Ozaki and A. Ohsawa, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **10**, 222 (2000) (in Japanese).
- 19) D. L. Decker, *J. Appl. Phys.*, **42**, 3239 (1971).
- 20) O. L. Anderson, D. G. Isaak and S. Yamamoto, *J. Appl. Phys.*, **65**, 1534 (1989).
- 21) H. Gotou, T. Yagi, N. Nishiyama, *Rev. High Press. Sci. Technol.*, **12**, 236 (2002).
- 22) O. Ohtaka, K. Kubo, H. Arima, Y. Itakura, H. Fukui, T. Kikegawa, Y. Katayama, M. Shimono and A. Yoshiasa, *Proceedings of Joint 20th AIRAPT – 43th EHPRG*, CD-ROM (Karlsruhe/Germany 2005).