

技術解説

ダイヤモンド粒子の焼結

川	井	直	人*
野	津	幸	夫**
中	島	正	志***

ダイヤモンドがさぶれの石で、それが巖^{いわお}となるならば、国歌もわれらが賛辞とならん。

はじめに

四属元素である Sb, Ge, Si, および Cのうち、最も軽い炭素で出来ているダイヤモンドの結晶は、強い共有結合性を持ち、他の物質に比べて異常に高い硬度と、銅の4倍もの高い熱伝導性を持つ物質であって、古来宝石として、また研摩加工材料として重宝されてきた。

またこの物質の融点は、常圧下で摂氏4千度と甚だ高い。

ところが、ダイヤモンドの結晶には[111]面にそう劈開性^{いんげんせい}があって、この面を境として結晶が分離し易く、対圧強度は抜群であるが剪断応力に対しては強い抵抗を示さない。したがって機械力学的な応力場で、激しい変動応力にさらされる時、結晶が破壊するというのが泣きどころであった。

そこでダイヤモンドの微結晶を高温で焼結した時に得られる集合体の獲得とその使用が考えられた。集合体中で微結晶はあらゆる方向をとり、相互に強く密着して、剪断応力と衝撃力に強く、単結晶のように分離することがないので、岩石の切断や、ボーリングのビットなどに使用され、今までの工業用単結晶ダイヤモンドを凌ぐ材料となり得るわけである。

さて、この集合体を得ようとするれば、微粒の

* 川井直人 (Naoto KAWAI), 大阪大学, 基礎工
学部, 教授, 理学博士, 高圧物理・地球物理

** 野津幸夫 (Yukio NOTZU),

*** 中島正志 (Tadashi NAKAJIMA),

ダイヤモンド単結晶を集合させ、ちょうど陶土の粒子の時のように高温で焼結しなければならぬ。

かりにこの高温を、たとえばアーク燈のようなもので獲得したとしても、最高の温度に到する以前にダイヤモンド粒子は石墨になってしまふ。

高温に加えるに超高压をもってする時、はじめて、ダイヤモンド粒子の焼結の可能性が生じるのだが、実際に粒子の集合体を現実にすることは容易ではなかった。

天然物でしかも焼結体となったダイヤモンドは、南アメリカや、アフリカからも発見されていて、ステュワルタイト、バラス、またはカーボナードなどと言う名で呼ばれている。線引ダイヤモンドや特殊工具に應用されていたが、産出数が少なく、希少価値が高すぎた。

ダイヤモンド粒子がうまく焼結すると、これがカーボナードにとってかわって、新しい工具として活躍する。

また、この超硬度の、超高靱性の新材料を、圧力発生チップにして固体圧縮を行うと、今まで使用してきたやわらかいタングステンカーバイトではとうてい発生できなかった。一桁以上も高い超高压力を発生することも可能となる。

超高压を能率よく発生させるためにも、この焼結体が必要不可欠になるのである。

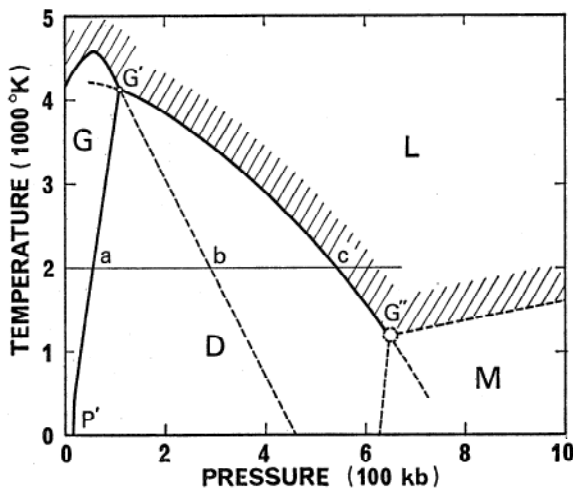
以下に数年前から私達が実行してきたダイヤモンド焼結法の実例を紹介する。方法には2種類あって、その一つは超高压高温下でダイヤモンド粒子を接触面において直接に結合一体化させる方法で、筆者などによって①直接法と名づけられた方法である。

他の一つは、コバルトを共存させかつダイヤモンドが安定な圧力温度領域で融解させることにより、ダイヤモンドを新しく既存のダイヤモンド粒子表面と粒子間隙に析出させながら粒子粒子を結合させる方法で、筆者などはこれを②間接法または液相焼結法と命名した。

1) 直接法

第1図はグラファイト (G), ダイヤモンド (D), 金属的ダイヤモンド (M) および炭素の液体 (L) の存在領域を示す圧力温度平衡曲線で、斜線ほどこした部分が液体で図の中でも上部の高温の部分を示めており、低温領域では圧力の低い部分にグラファイト、次いでダイヤモンドおよび金属ダイヤモンドの安定領域がある。G' はグラファイト、ダイヤモンドおよび炭素の液体が共存する三重点である。

また G'' はダイヤモンド、金属ダイヤモンド、および炭素の液体が共存する三重点である。また同図で P' と G' を結ぶ曲線はダイヤモンドとグラファイトが共存するところで、かつてサイモンによっても確認された曲線である。



第1図

さてたとえば温度を 2000°K に固定し圧力を零から高圧側にむかって変化させてみる。この時の圧力対温度の関係は 2000°K を通り横軸に平行な一本の直線となり、この直線が a、でサイモンの曲線をまた b でグラファイトの融解曲線をさらに c でダイヤモンドの融解曲線とまじわる。

一方、ダイヤモンドの微粒子を集合させて、圧力媒体 (MgO) 中に入れ超高压装置の中で圧縮させると、粒子内に発生する圧力は意外にも不均一であって、粒子と粒子が点接触をしているところは、圧力媒体における平均圧力よりも遙かに高くなっているし、粒子粒子の間隙に発生する圧力は理論的には零気圧でもありうることになり、媒体中のヒーターに通電して温度を 2 千度 c にする時、圧力はすでに書いた横軸に平行な直線上に分布していると考えられる。圧力が 0 ~ a までのところではダイヤモンドはグラファイトに変態してしまうので高温では、隙間にグラファイトが発生する。

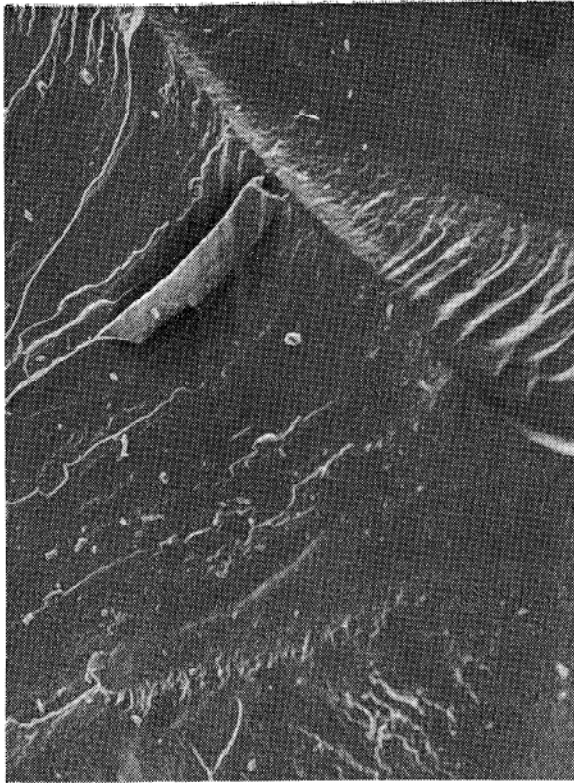
また粒子同志が点接触をするところで圧力は異常に高まって c を超える圧力になると接点のダイヤは融けて液体になり、そののち冷えるとき、固体となってダイヤモンド自身が発生する。

加熱を 2000°C 以上の高温に数分間保持し、のち冷却してのち、圧力をおろし実験室に取り出したところ、2000°C 以下で粒子間隙に発生していたグラファイトが消滅し、ミルクホワイトのダイヤモンド微粒子の集合体が得られた。2000°C の加熱で、それ以下で生じていたグラファイトが粒子間隙から蒸発し、冷却時には、そこに新しくダイヤモンドとして沈着したとも考えられる。

圧力下でダイヤモンドの融点は低下し $(\frac{dT_m}{dp} < 0)$ ほぼ 3000°K にまでさげると 2000°C は T_m のほぼ 3 分の 2 に対応しているので塑性変形が容易に生じ、グラファイトが蒸発したのちに出来ていた空間は急速に閉じられてしまう結果、密度が高く、ポアーの無い白磁に近い焼結体を得られたと思える。これを得るために必要とした圧力は 100 kbar (10 万気圧) であった。ヒーターとしてはモリブデン箔を円筒にしたものが使用された。このようにして焼結されたダイヤの表面 (破面) は第 2 図に示してある。またヌーブ硬度の測定結果 6000 (kg/mm²) 以上の硬度を有することが明らかとなった。

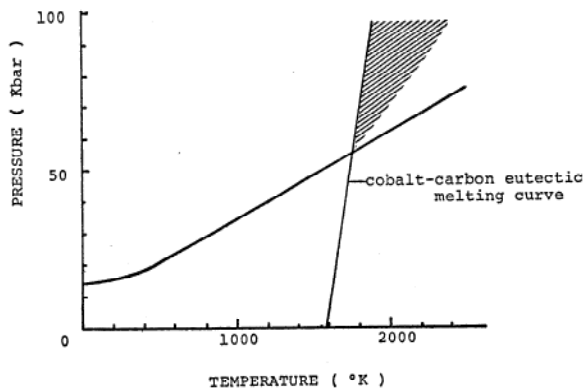
2) 間接焼結法 (液相焼結法)

第 3 図にはダイヤモンドとグラファイトの境



第2図

界面、およびコバルトの融点の圧力変化曲線を一緒に投影して示してある。斜線をほどこした分野ではコバルトは液体になっており、はじめの人工ダイヤモンド微粒子は安定にダイヤモンドとして存在するところである。



第3図

はじめに圧力を先に上昇し、のちヒーターに電流を通じて高温にしたけれどもコバルトが融解するまでに、ダイヤモンド粒間隙で圧力の低いところにはグラファイトがダイヤモンドから分解して発生した。温度が上昇してPとt条件が斜線をほどこした領域にくるとコバルトは液

体となり、炭素を溶かし込むので、グラファイトは液中に溶けてしまう。この領域はダイヤモンドの安定境で、液体がダイヤモンドを含みうる飽和濃度が低いため、炭素はダイヤモンドとして析出し、はじめに溶かしたグラファイトが殆んどダイヤモンドに変換されてしまうまで析出が続く。このとき、ダイヤはグラファイトの位置していた間隙に沈着するか、間隙を取り囲むダイヤモンドの表面に、エピタクシアルに成長するので、間隙は単時間のうちに収縮し、コバルトはせばまり続ける間隙から追い出され焼結体の外部に大いそぎで押し出されてしまう。この結果出来た粒子は指を組み合わせた状態（インターフィンガー）にすきまなく隙間をうめる格好で焼結が終了する。残留したコバルトの体積はたんに小さいばかりかあるコバルトのグレインと隣りにあるグレインの間にはダイヤモンドが介在してグレイン同志はおのおのが独立になってしまっている。

第4図はこのようにごく僅かのの間隙中に残存したコバルトグレインの電顕写真である。



第4図

溶融コバルトの存在下でインターフィンガー状になって焼結することの出来たダイヤモンドの結合体は8000ヌーブ硬度を持ち、ハンマーで打ちすえても破壊することのない靱性を持っているので、新しい超硬工具材料として有望である。またこれをアンビルにした圧力発生装置で更に高い圧力を発生させることが可能である。

間接焼結法の変形ともいうべき別の方法が次に述べるごとく可能である。ダイヤモンドの微結晶をコバルトを含むタングステンカーバイト

の仮焼結体中に入れて、圧力媒体中にて圧縮と同時にヒーターによって加熱する。そしてダイヤモンドと WC およびコバルトの共存状態の（共晶点である）1550℃で焼結する方法を試みた。この場合、共晶点でコバルトの液体が発生し、ダイヤモンドの結晶粒界にそっと液体が移動する。もともとコバルトの液体とダイヤモンドとのぬれ性（Wetness）は大変良好であるので、コバルトが高温で溶けさえすれば、そしてダイヤモンド粒子が1μよりも小さくなければ、液は粒子集合体の表面のすべてに行きわたり、粒子の間隙において前に述べたようにダイヤモンドを新しく析出するので、間接焼結を容易に進行させることが出来る。この場合内部に焼結ダイヤモンドが、それを包むようにして WC-Co の鞘ができ、両者は会合面で相互に密着する。

WC-Co からコバルトの液体を抽出する方法は次に述べるごとく実用面ですぐれた点がある。

(1) この場合、間接法で出発物質であるコバルトの分量に気を配る必要が全くなく、焼結に必要なコバルトの液体が自動的に WC-Co から抽出されて、ダイヤモンド粒子の表面にはこぼれる。

(2) 焼結体は 8000 のヌープ硬度を持ち、靱性に富み新しい超硬工具の材料となるが、その整形に対し、強い抵抗を示し切断、研磨は極めて難しい。外部に WC-Co の鞘がかぶせてある場合、鞘に加工や研磨がほどこせるし、鞘に他の金属を貼りつけて、整形を容易ならしめることが出来る。

1μ以下の微結晶の場合、粒子の全表面積が大きくなり過ぎて、この方法では各部分にコバルトの液体を充分に送ることが出来なかつたので、一部分8000ヌープ硬度があったが他の部分のヌープ硬度は1300以上に上げられなかつた。

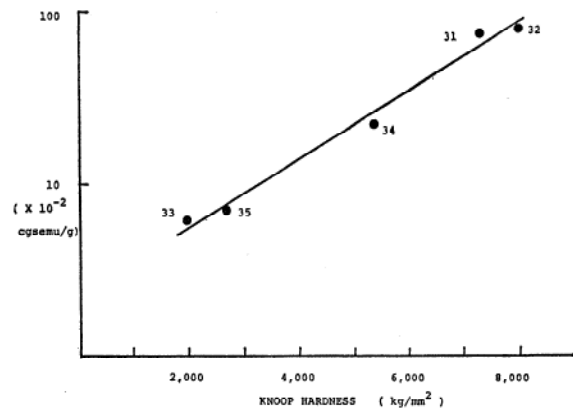
全体としては均質な焼結体を得られるのは人工ダイヤモンドの粒子が大きくて、出発粒子のグレインサイズが #300 以上のものに限られた。

ダイヤモンド焼結体の残留磁気について

コバルトを融解して超高压高温で焼結を行ったダイヤモンドの焼結体はかなり強い残留磁気を有し、無定位磁力計によって容易に確認出来る。実際に測定を行ったところ $10^{-1} \sim 10^{-2}$ CGS emu/gr のオーダーの強度で第1表に示した通りである。またこの残留磁気は交流消磁法によって減衰させることが出来る。そしてはじめの強度の半分になる時に加えるピーク交流磁場の強度をもって残留磁気の抗磁力の大きさを推定することが可能である。

表1 Intensity of the remanence.

Specimen	Intensity ($\times 10^{-2}$ CGS emu/gr)	Knoop hardness (kg/mm ²)
31-0211	75.7	7,300
32-0825	77.0	8,000
33-0213	6.1	2,000
34-0704	21.4	5,400
35-1014	6.9	2,700
41-1217	3.5	
51-0414	1.7	



第5図

第1表および第5図に示されたように、ヌープ硬度の大きさと残留磁気および、抗磁力の大きさとには明瞭な相関関係があつて、前者が大きければ大きいほど後者の値も大きい。

この関係は次に示すごとく、ダイヤモンドの粒子間に残留する金属コバルトのグレインの大きさと、特性に支配されて出来たものと思われる。

コバルトは強磁性体で、金属原子のスピンは相互に平行である。ダイヤモンド粒子間に点在するコバルトグレインの体積が大きい時、グレイン中には90度および180度の磁壁が無くなりグレイン自身が単磁区構造を示すようになる。

磁壁を有する場合の残留磁気は一般に弱く、その抗磁力も小さい。反対に単磁区構造を有すグレインの残留磁気は強く、その抗磁力も強大である。(ネールの熱ゆらぎの磁気余効果の理論による)。簡単にこの理由を次に説明してみよう。磁壁の存在するグレインでは、グレイン中を磁束がトロイダル状にグレイン中にとじこもって外部に静磁氣的エネルギーを伴ってもれにくい。これに反し磁壁の存在しないグレインでは、その中に磁束がとじこもらず、すべてがポロイダル状に大きい静磁氣エネルギーを伴って、その外側にもれるからであり、大きい反磁界を加えなければ磁化が反転せず、したがって消磁しにくいからである。

電子顕微鏡の観察から、高い残留磁気と抗磁

力を持ち、良く焼結してヌープ硬度の高いダイヤモンドの焼結体中で、コバルト粒子は微小体積を持ち、相互に独立に点在している。したがってこれらが単磁区構造を有する磁気粒子を考えることは甚だ自然な解釈となる。

一方、ヌープ硬度の低い、大体積のコバルト粒子で、焼結時にプール状にダイヤモンド粒子を排除して焼結体中にとじこもるか、焼結体の外部に押し出されて存在しているものは、当然磁壁を持ち、大きい残留磁気も抗磁力を持つことが出来ない状態にある。

残留磁気の原因としてはキューリー点を直過した後に作用磁場の方向に受ける然残留磁気と、キューリー点以下、常温あたりで非静水圧力下で受けて出来る圧残留磁気の2種があり、今のところ、そのどちらが主役を演じているかは不明であるが、残留磁気の測定により、硬度を推察することが出来て、試料の焼結程度を切削によって決定する以前に予知出来て便利である。