

ダイヤモンドの作り方と高圧力技術

(株) STARSHIP代表取締役 工学博士 荒木正任

Dr.Masatada Araki
President
Starship Ltd



ダイヤモンド合成の歴史と現状

ダイヤモンドは宝石の王、地球上で最も硬い、高屈折率の透明な材料、炭素であるのに透明である等々、際だった特徴から、合成対象として多くの試みがなされてきた。古くはインドの藩王が、所有するダイヤモンド全部を坩堝で溶かし、大きなダイヤモンドを作ろうとして、黒い炭になるか燃えてしまったと言う気の毒な笑い話もある。近代科学的な試みとして、ハネーとモアッサンの実験が有名である。

ハネーは1880年、骨油やパラフィンを封入した鉄の塊を反射炉の中で高温に熱した。多くは鉄塊からガスが噴出し、爆発する物もあったが、幾つかは回収できた。冷却した鉄塊を開くと、ガスが噴出し、少量の液体と壁にこびりついた黒い塊の中に透明な硬い物が埋まり、正にダイヤモンドと思えたとしている。得られたダイヤモンド状の物は、最初の人工ダイヤモンドとして現在も大英博物館にある(展示番号BM87756)。20世紀に入って、再現実験が成功しない、合成機構が不明などから、天然品を合成品として持ちこんだのだろう、と言われたが、近年の解析では、いわゆるハネーダイヤモンドは、天然ダイヤモンドでは少ないタイプダイヤモンドで、表面模様が天然の物と違うなどから、合成に成功したのではないかとされた。しかし、方法が極めて危険で、80回中3回しか成功していない、少量しか得られないことなどから、工業的手法とはなり難い。

モアッサンは、同じ頃、鉄の中に炭素を溶かし、一旦熔融に近い状態として水中で急冷すると冷却時に鉄が膨張し、炭素が高い圧力を受けてダイヤモンドに変換したとした。突りのない実験を繰り返すことにうんざりした助手が、天然ダイヤモンドを入れ、惑わされたモアッサンが有頂天になったとされるが、1960年頃追試が行われ、炭化けい素(SiC)や酸化アルミニウム(アルミナ: Al₂O₃)が得られ、モアッサンの作った物と、非常によく似た形状、色、結晶特性であり、作れないと断定はできないが、モアッサンの作った物はダイヤモンドではないと、ほぼ確定的な結論が出た。

工業的に有用な方法でダイヤモンドが実際に合成されたのは、1955年米国のゼネラル・エレクトリック社(GE)による。スウェーデンのアセア社(ASEA)が先に成功していたが、特許出願が遅れて驚に油揚げをさらわれる結果となったと言われる。これにより、ダイヤモンドの世界的な販売網を持つ、英国のデビアス社(DeBeers)の株が大暴落したが、合成されたダ

ある。現在、宝石にもなる高品質の物を合成できるが、コストが問題で、高級な合成ダイヤモンドは、電子材料に使用される。

爆薬の数10万気圧の爆発衝撃を利用する方法が、1960年代初頭、原理的には米国スタンフォード大学の日本人を祖父とするドカーリ教授、工業的な方法は米国デュボン社のコーワンとホルツマンによって開発された。GE法(以後静圧法)によると、色こそ黄色や緑色であるが一応透明な天然ダイヤモンド似た物が得られ、荒い粉は砥石に、細かい粉は研磨に使われる。デュボン法(以後衝撃法)によるダイヤモンドは灰白色でセメントの粉のように見え、価格は静圧法による物より一般に高く、特殊な研磨に使用される。

この10年程度の間に進展した方法が、気相合成法で、器具やエネルギーによってCVD法(化学的蒸着法)とPVD法(物理的蒸着法)に分かれる。原理的にはメタンと水素の混合ガスを高熱、低圧下で分解させ、基盤にダイヤモンドを堆積させる方法で代表される。ダイヤモンドの薄膜を作るのに適し、工具の表面被覆や、電子材料への応用が検討されているが、ブロック状のダイヤを作るのには適していない。

現在静圧法による合成ダイヤモンドが最も多く生産され、西側諸国では年間3~4億カラットを使用すると言われるが、中国で同程度の量を生産していて、かなりの部分を米国、ヨーロッパ、日本に輸出しているため、全世界では実際にどの程度の量が生産され、消費されているか、正確にはわからない。

静圧法で合成されるダイヤモンドは、殆どが粒径が数100ミクロン以下であるので、切削工具として使用する場合、金属粉を加え、合成と同様な装置と方法で焼結される。よく似た材料で、同様な合成、焼結方法で作られる立方晶系窒化ほう素(cBNまたはzBN)があり、ダイヤモンドでは鉄系材料の加工が困難であるのに対し、鉄系材料の研削や切削に効果があるので、広く利用されるようになってきたが、稿を改めて説明したい。

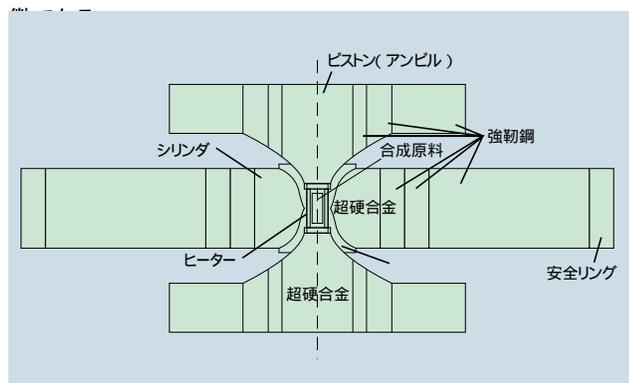
静圧法によるダイヤモンドの合成

第1図は、ダイヤモンド合成に使用される高圧高温装置または超高压装置の断面図で、油圧プレスで上下のアンビルが加圧されると、先端がシリンダ内に押し込まれ、内容物は圧縮されて数万気圧を発生する。その状態で材料を包囲するヒーターに、アンビルを電極として通電して1,000度Cを越える高温を発生し、原料炭素は混合された溶融触媒と呼ばれる金属に一旦溶け

て、僅かに低い温度の部分でダイヤモンドとして析出する。通常5万2千気圧以上の圧力、1,200度C以上の温度、5~10分の時間で合成される。第1図の高压高温装置が最も代表的でベルト装置と呼ばれるが、これ以外にも数種ある。原理的には10万気圧でも発生できるが、材料強度や寿命から、工業的には6万気圧、1,800度C程度が上限と考えられる。

この方法でダイヤモンドを生産している企業は、日本では東名ダイヤモンド、米国のGE、英国のDeBeersがあり、中国では、1回当たりの生産量が5~10カラットという容積の少ない型の装置が全国に4,000台あり、うち約2,800台が稼働している。現在ベルト装置では数千トンから1万トン程度のプレス出力で、数十~数百カラット/パッチの生産が可能と考えられる。

第2図は、静圧法で合成されたダイヤモンドの顕微鏡写真であるが、面、稜、角が現われる、いわゆる単結晶であることが特



第1図 ベルト装置



第2図 静圧合成法によるダイヤモンド $100\mu\text{m}$

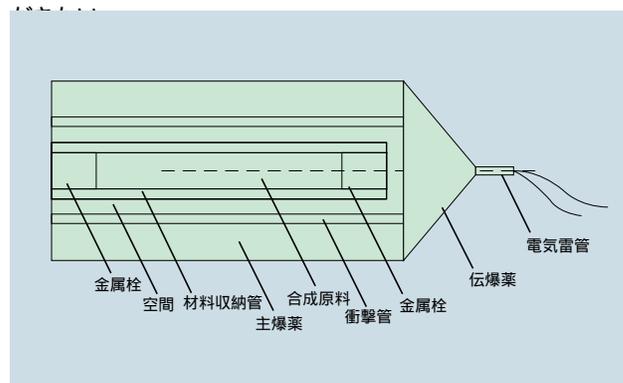
衝撃法によるダイヤモンドの合成

第3図は、爆薬の爆発圧力でダイヤモンドを合成するための仕組みを示す断面図である。爆発は雷管に始まり、伝爆薬を伝って主爆薬に達し、図の右から左へと進行して、円筒状の爆薬内面に接した鉄や銅製の円筒を絞るように、内側に高速で飛ばす。爆薬の爆発速度が4,000~5,000m/秒、金属管が内側に飛ばす速度は2,000m/秒前後にも達し、金属管は内側の炭素と鉄や銅の金属粉を混合した材料を詰めた金属管に衝突する。それによ

り、材料内に衝撃波が発生し、爆発速度と同じ速度で右から左へ進行し、炭素の数10%がダイヤモンドに転換する。その際40万気圧以上の圧力、3,000度C前後の温度が約1/100万秒かかると見積られる。衝撃でダイヤモンドが合成された際に達した高温は、圧力が瞬時に常圧に戻っても、殆ど低下しない。処が、ダイヤモンドが常圧で不安定なので、高温によって元のグラファイトに戻ってしまう。一方金属粉は加圧による温度上昇は数100度C程度で、ダイヤモンドの熱を奪って1,000度C以下にし、グラファイトになるのを防ぐ。他に、炭素は圧縮されやすく、高い圧力に到達させることが困難なのを、圧縮されにくい金属を混ぜて、高い圧力に到達させるという機能もある。最も困難な部分は、金属管を破裂させたり、材料を管から噴きださせずに回収することで、かなり経験的要素があるため相当数のトライアンドエラーによって、適切な条件を設定する。条件が設定されると、高価な装置を必要とせず、爆発当たりのダイヤモンド取得量は爆薬量に略比例するので、大量量を爆発させることができる場所があれば、生産は比較的容易と考えられる。しかし、爆薬を取り扱うことの危険と、静的合成法と共通に、大量の水、酸、アルカリを精製に使うための環境対策は、十分考慮する必要がある。

衝撃合成ダイヤモンドは、不定形であることが特徴で、静圧法の単結晶ダイヤモンドと違い、へき開性がないため、研磨に使用したときの寿命が長く、研磨面が綺麗だとされる。

気相合成法については、紙面の都合などから割愛していた



第3図 ダイヤモンド衝撃合成法

ダイヤモンド合成に代表される高圧力技術の将来

以前、高圧力技術「極限領域技術」などと言われたが、現在当たり前前の技術になりつつある。ただし、衝撃ダイヤモンド合成は完成した技術と考えて良いが、衝撃焼結の工業的な成功にはまだ到達していない。静圧法も、例えば、添加物無しでダイヤモンド粉を焼結してより高品質の塊体を作り、切削工具や高硬度の治具などを作るには、10万気圧前後の圧力を要し、現段階では工業的な対象にならない。

ダイヤモンド以外の対象については、高圧力技術は難焼結性のセラミックや金属の焼結に有効であろうと考えられるが、静圧法ではコストの高さ、衝撃法では亀裂発生が一般化することを阻んでいる。それらが解決されて、ダイヤモンドやcBNの合成と焼結の高品質化と低価格化、高圧力技術のより広い対象へ