

特集

人工鉱物：その製法と応用

ダイヤモンド

Diamond

富森 紘*

Hiroshi Tomimori

1. はじめに

ダイヤモンドの合成は、〈人工鉱物〉のなかで、多くの科学者にとって古くから夢であり続けた。再現性のあるダイヤモンド合成方法の発表は、1955年ゼネラルエレクトリック社（以後GEと略記する）によって行われた¹⁾。静的な高圧力法によるこのダイヤモンドに、GEは人造（Manmade）という言葉に冠したが、今では合成ダイヤモンド（Synthetic Diamond）が一般的な用語となっている。

合成ダイヤモンドは、当初砥粒として商品化された。その後、ダイヤモンド合成技術の延長上で、地球上に存在しなかった立方晶窒化ほう素（cBN）が合成され、酸化アルミ、炭化けい素等の在来砥粒と対比して、ダイヤモンドとcBNを超砥粒（Superabrasive）とよぶことが定着した。なお、砥粒としてのcBNは、CBNと表記されることが多い。

静的な高圧力技術で、さらにこれら超砥粒の焼結体が開発され、またカットできる大きさで無色に近い宝石級の単結晶ダイヤモンドも開発されるに至った。

静的な高圧力法に続き、爆発法、低圧気相法などのダイヤモンド合成技術も開発された。本稿では、主にこれらの合成法、製法について述べる。

2. 静的な高圧力を利用する合成法、製法²⁾

2.1 ダイヤモンド（砥粒）

GEが最初に確立したダイヤモンドの合成条件は、ダイヤモンドが熱力学的に安定な5 GPaの高圧、1,500℃の高圧下で、溶融状態の溶媒金属（GEでは触媒と呼んでいた）を用いて、黒鉛をダイヤモンドに変換するものであった³⁾。

GEが合成に成功したのは、まずベルト型高圧装置

と呼ばれる合成装置を設計・開発し、さらに金属系のダイヤモンド合成溶媒を発見したことである。溶媒金属を使わずに、黒鉛単体に高圧・高温ををかけダイヤモンドに直接変換する方法もあるが、現在は実験室規模で行われているにすぎない。

図-1に、GEで発明されたベルト型高圧・高温発生装置を示す³⁾。現在でも、ダイヤモンド、CBNの合成や、それらの焼結体、大型で良質な単結晶の製造にこれを基本とした装置が広く使われている。ここで、ガスケットの材料は、加圧に際して容易に変形する静水圧性の良好な物質で、同時に熱・電気の絶縁物となる材料、たとえばパイロフィライト、タルク、六方晶窒化ほう素、ガラスなどが使われる。

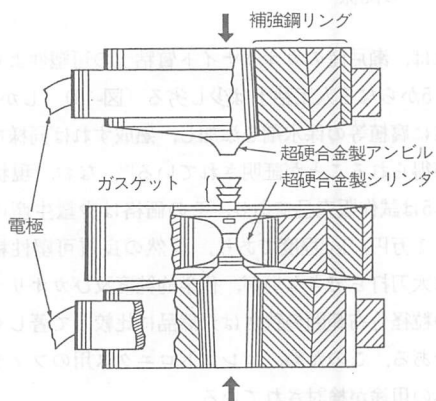


図-1 ベルト型高圧・高温発生装置

ダイヤモンドの合成において、ラフな反応の制御が許される合成反応の場合には、黒鉛と溶媒金属を組み合わせた反応物質に電流を通して、抵抗加熱する直接加熱法が用いられる。加熱のための電流は、アンビルから供給される。しかし、厳密な温度制御を必要とする合成反応や、CBNの合成、あるいは焼結体の製造には間接加熱方式が用いられる。ヒーターには、主として黒鉛が用いられるが、モリブデンのような高融

*大阪ダイヤモンド工業(株)本社主幹
〒593 堺市鳳北町2-80

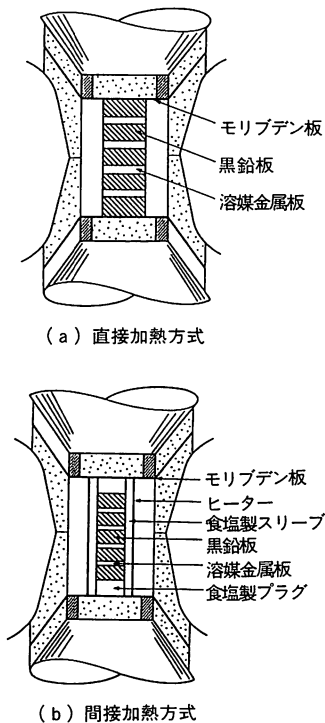


図2 ダイヤモンド合成用反応室の構成例

点金属も用いられる。図-2は、直接および間接加熱方式によるダイヤモンド合成用の反応室の構成例である。

反応室には、たとえば図-2に示したように、円板状の黒鉛と溶媒金属を積み重ねて充填する、あるいは、粉末混合物を充填してもよい。ここで、炭素源として合成条件の下で容易に黒鉛化する形態のものを使うこともできる。反応室内の圧力が5.5～6 GPaとなるように加圧、大電流を通して1,400～1,500℃に加熱して溶媒金属を溶かす。この状態を一定時間保持して反応を完結させた後、加熱電流を断って反応室内の温度を下げ、最後に圧力を下げる。このように昇温、冷却操作は、通常、ダイヤモンドの安定領域内で行われる。

ソーブレード用とよばれる良質の結晶を作る場合には、結晶核の数を少なくし、相互の干渉を避ける必要がある。そこで、黒鉛-ダイヤモンド平衡線に近接して温度幅で約50℃、圧力換算では約0.3GPaの狭い領域に反応条件を保つ方法や、好ましくない核形成をさけるために、黒鉛安定領域内で昇温して溶媒金属を先に溶かして炭素で飽和させ、次いで圧力を上げてダイヤモンド安定領域内で反応させる方法が採られる。現在量産されている、合成ダイヤモンドの代表的な溶媒金属は、Fe-Ni-Mn、Co-Fe、Fe-Ni等の合金である。

通常のダイヤモンド合成反応で得られた生成物は、溶媒金属中に直径0.5mm以下のダイヤモンド粒子が散在した固まりとなっている。このなかには、未反応の黒鉛も含まれている。これからダイヤモンドを分離するためには、金属は鉱酸を用いて溶解除去し、黒鉛は濃硫酸、濃硝酸、過塩素酸、クロム酸などの組み合わせを煮沸するか、炭酸ソーダ、炭酸カルシウム、酸化鉛などの存在下で加熱する方法を用いて除去する。

得られたダイヤモンド粒は、それぞれの用途に適した形状へのソーティングと篩分が行われる。一般的に電着用砥粒では脱磁処理、レジソンドホイール用砥粒にはニッケルまたは銅メッキが施こされる。

2.2 ダイヤモンド焼結体

ダイヤモンドの微粒子を焼結して、方向性のない多結晶体の工具素材を開発する試みは、1960年代から行われ1970年代初頭、超硬合金製の基体上に同時焼結によって取り付けられた複合焼結体が開発された⁴⁾。

ダイヤモンドの焼結は、ダイヤモンドが熱力学的に安定な領域（一般的に5～7 GPa, 1,400～1,500℃）で行われ、コバルトを主成分とする金属を焼結助剤とした液相焼結法によるものが主流となっている。

液相焼結法は、反応室内における焼結助剤の配置状況から、混合法と溶浸法とがある。前者は微粉末のダイヤモンドを原料とする場合や大型製品を作るのに適しており、ダイヤモンド粒子と焼結助剤金属粉末とを混合して反応室へ仕込んで焼結する。この方法では、焼結中に金属の集合した箇所が生じやすいこと、また焼結助剤金属量が不足すると未焼結部分が生じ、多すぎると粒間が広がって強度が低下するので、最適な原料調製、焼結条件の範囲が狭いのが欠点である。

一方、溶浸法は、焼結助剤金属を板状や円筒状の塊の形でダイヤモンド粉末層に接して反応室内に配置し溶融金属をダイヤモンドの粒間へ溶浸させて焼結する方法で、焼結に必要な融液量のみがダイヤモンド層に供給されるので、ダイヤモンド粒子間が小さく、また、強固な焼結体を得るための条件範囲が比較的広い利点がある。その上、超硬合金の塊を融液源として用いた場合には、同時焼結によってダイヤモンドと超硬合金が一体化した複合焼結体が得られる利点もある。

従来よりも高い圧力(7.7GPa)と温度(2,150℃)を発生できる超高压装置が開発された結果、アルカリ、アルカリ土類金属の炭酸塩⁵⁾、水酸化物および硫酸塩⁶⁾がダイヤモンド合成の触媒となることが明らかにされた。さらに、アルカリ土類金属の炭酸塩を焼結助

剤とする、耐熱性に優れたダイヤモンド焼結体も開発された⁷⁾。

2.3 ダイヤモンド単結晶

大粒のダイヤモンド単結晶の合成技術は、GEで開発された温度差法⁸⁾によるのが主流で、工業化は住友電工が先鞭をつけた。

図-3に、ダイヤモンド単結晶の合成方法を示す⁹⁾。

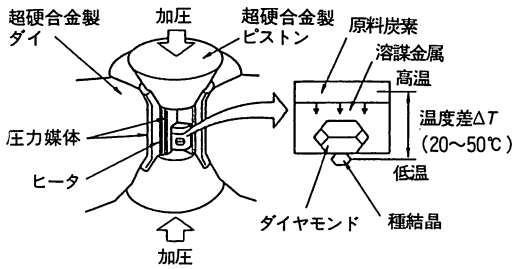


図-3 ダイヤモンド単結晶の合成法（温度差法）

炭素源と種結晶の間に数十°Cの温度差を設けた状態でダイヤモンドが熱力学的に安定な条件（約5.5 GPa, 1,300°C以上）で数十時間保持する。FeやNiなどの溶媒金属が融解し、溶媒上部で炭素が溶解・拡散して下方の低温部で過飽和となり、種結晶上にダイヤモンドとして析出・成長させる。これまでに合成された世界最大のものは、De Beersの14.2カラットとされる¹⁰⁾。

単結晶ダイヤモンドを普通に作れば、数十～200ppmの窒素を孤立置換型不純物として含むため琥珀色を呈するが、AlやTi, Zrなどを窒素ゲッターとして溶媒金属に添加する方法で、窒素不純物量が0.1ppm以下の良質な高純度ダイヤモンド単結晶を安定合成する技術が確立された⁹⁾。紫外から遠赤外の広い範囲にわたって透明で、しかも結晶内の歪や欠陥が少ない結晶性のすぐれたダイヤモンドであり、光学部品としての応用分野が期待されている。

最近、少量ではあるが合成であることを伏せたダイヤモンドが、宝石市場に出回り始めた¹¹⁾。これまでもカソードルミネッセンス法¹²⁾など単結晶中の不均質性、不完全性を検知することにより天然と合成ダイヤモンドを区別する方法はあった。天然ダイヤモンド特有の415nmの吸収端の検出および遠紫外線蛍光像を組み合わせた、簡易な合成ダイヤモンドの検出器が開発され、宝石鑑定業者が導入を始めた¹³⁾ことは、合成単結晶ダイヤモンドの波紋が宝石小売市場に及んできた証左である。

2.4 ダイヤモンドの分類

一般にダイヤモンドの主要不純物は窒素であり、その含有量や存在形態によりダイヤモンドは表1のようにIa, Ib, IIa, IIbの4つのタイプに分類されている。

表1 ダイヤモンドの分類

	I型		II型		
	Ia型	Ib型	IIa型	IIb型	
天然ダイヤモンドの産出量割合	98%	0.1%	1～2%		
不純物 (ppm)	N	2×10^3 薄板状に析出	$10^2 \sim 10^3$	$1 \sim 10^1$ 分散	～1
	他		溶媒金属 $10^3 \sim 10^5$		B 100
色	無色/黄色	緑色/褐色	黄色	無色	青色
電気抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)	$10^4 \sim 10^8$	$10^4 \sim 10^6$	10^{16}	10^{16}	$10 \sim 10^4$
熱伝導率($\text{w/cm} \cdot \text{°C}$)	9	9	20	20	
		合成砥粒	合成単結晶		

天然ダイヤモンドのほとんどはIa型で、数千ppmもの窒素が(110)面に平行に板状に析出している。通常の高圧合成ダイヤモンドの窒素は、孤立した状態で炭素原子を置換しておりIb型に属する。可視領域の600nm近傍から光の吸収がはじまり、400nm（紫色）では急速に強くなる。これが、合成ダイヤモンドが黄緑～琥珀色に着色している理由である。

IIa型は、不純物、とくに窒素の含有量が1ppm以下と少ない高純度結晶を指す。この高純度という意味は、吸収スペクトルの紫外域の吸収端がダイヤモンド固有の値225nmをとり、赤外域(6～13 μm)で窒素不純物による吸収が見られないといった程度をいうもので、化学的に高純度という意味ではない。前項で述べた、高純度ダイヤモンド単結晶は、タイプIIaに属し、無色に近い。

一般に、ダイヤモンドは電気絶縁体であるが、天然ダイヤモンドのなかには、まれに、半導体特性をもつものがある。ほう素を100ppm近く含有するp型半導体で、IIb型と呼ばれる。II型ダイヤモンドが合成できるようになり、さらなるダイヤモンドの用途拡大が期待されている。

2.5 cBN砥粒

cBNは、1957年GEによってアルカリ金属、アルカリ土類金属などの存在下でhBNを5～8 GPa, 1,500～2,000°Cのダイヤモンド合成条件とほぼ同じ圧力・温度条件に保つ方法で合成された¹³⁾。

cBNの合成において、原料のhBNと触媒(上記金属

又はそれらの窒化物)は、混合または層状配置で反応室内に装填する。触媒は、空气中で不安定なものが多く、酸素があると変換反応を妨害するため、より高い圧力・温度を必要とすることから、装填操作は窒素雰囲気中で行われる。

ダイヤモンドの合成の場合と違って、BNには導電性がないので、加熱は間接加熱または傍熱方式が用いられ、ヒーター材料には黒鉛または高融点金属が用いられる。反応操作は、ダイヤモンド合成の場合と同様に、昇圧-昇温-一定時間保持-降温-降圧のサイクルで行われる。

反応生成物は、約300℃のアルカリ溶融によってhBNを溶解除去し、cBNを回収する。cBNとhBNの分離には、過塩素酸カリウムの硫酸溶液、ふっ化ナトリウムの硫酸溶液も用いられる。

2.6 cBN焼結体

cBN焼結体もやはりGEにより、1971年に開発された¹⁴⁾。現在市販されているcBN焼結体は、大別して、cBNを85~95vol%含有するものと、40~60vol%含むものがある。前者は、Ni系やCo系の金属を焼結助剤に用いてcBNどうしの結合を形成し、耐熱合金、高速度鋼、焼結合金の切削に適している。後者は、結合剤にTiの窒化物や炭化物などからなるサーメットが用いられ、焼入鋼の切削に適している。

cBN粒子どうしが直接結合した構造の焼結体を得るには、主として液相焼結が用いられる。緻密な組織の焼結体を得るためと、シャンクへのろう付けを容易にするためとの理由から、WC-Co系超硬合金の基体に接してcBN粒子の層を配置し、5.5GPa、1,500℃程度の圧力と温度とを加えて、超硬合金に由来する融液によってcBN層の溶浸焼結を行うと同時に、cBN層と超硬合金基体との接合が行われる。

3. 動的高圧力を利用する合成法¹⁵⁾

火薬類の爆発を利用してダイヤモンドを合成しようという試みはかなり以前からなされてきたが、最初に工業化したのはデュボンであった¹⁶⁾。

図-4にデュボンの爆発法によるダイヤモンド合成法を示す¹⁷⁾。炭素と金属粉の混合体を金属管に装填し、両端を栓で閉じて拘束する。金属管の軸を同心円の中心として別の金属管がある距離を置いて包囲し、さらにその外側に接触して管状の爆薬を配置する。管状の爆薬は、その端面に設けられた円板状の爆薬の中央に接触する電気雷管が起爆されると、起爆された側と反

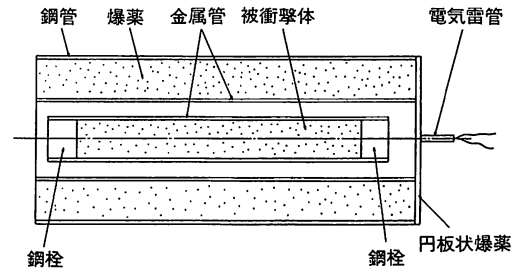


図-4 爆発法によるダイヤモンドの合成

対側の端に向かって爆発していく。それによって、管状の爆薬の内面に接した金属管は高速で管の内径を縮める方向に投射され、試料を装填した金属管の外面を衝撃し、試料内部に爆発の進行方向に進行する衝撃波を誘起する。

高圧負荷時間は約 10^{-6} s程度であるとされ、得られるダイヤモンドは10~20nmの一次粒子が集合してできた0.1~数10 μ mの2次粒子からなる多結晶体で、高硬度材のラッピングに多用される。

4. 低圧気相合成法

ダイヤモンドの気相合成の研究は、1950年代から始まり¹⁸⁾、1982年、熱フィラメント法による追試可能な合成法が最初に明らかにされた¹⁹⁾。

図-5に、熱フィラメント法の装置の概念図を示す。

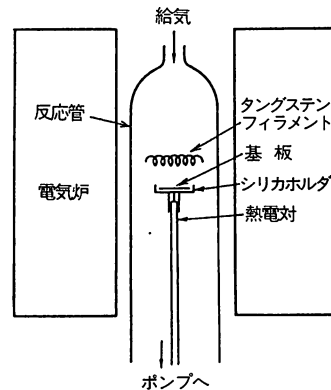


図-5 熱フィラメント法の概念図

2,000℃以上に加熱したフィラメントを用いて水素とメタンの混合ガス系を励起し、ダイヤモンドの合成を行うもので、合成条件は、基板温度700~1,000℃、圧力10~100Torr、メタン濃度1%以下であった。

気相の励起法には、大別して

- 1) 熱フィラメント法
- 2) マイクロ波、高周波、直流によるプラズマ励起

法

3) 燃焼炎法

などがある。また、炭素源としての反応ガスも、炭化水素だけでなく、酸素や窒素を含む有機化合物、一酸化炭素などが、また炭素源のガスに混合されるダイヤモンド生成を助けるガスも、水素のほかに酸素も使われるようになり、さらに水素への水や酸素の添加とそれぞれ多様化してきた。

気相法によれば、大面積のダイヤモンドも作ることができるのでダイヤモンドが持つ、優れた熱伝導度を生かした応用開発が進展している。また、複雑・微細形状にはコーティングで対応できるから、工具などへの展開も進められている。さらには、タイプIIダイヤモンドつまり、半導体あるいは特異な光学特性を持つダイヤモンドの合成が可能であり、これまでになかった、ダイヤモンドの用途が開かれることが期待されている。

5. 超砥粒および応用製品の生産規模

表2は、ダイヤモンド工業協会（アメリカ）が推算した超砥粒関連製品の生産規模である²⁰⁾。合成ダイヤモンドは、年に約5億カラット（100トン）生産され、それらを主原料とした超砥粒工具等の最終製品は、35億ドルに達する。参考までに、通産統計によると、1996年の日本のダイヤモンド（超砥粒）工具の生産は、約940億円である。なお、最終製品の統計には、天然ダイヤモンドを使用するものが10パーセント弱を占める。

表2 超砥粒および関連製品の生産規模

(1995年全世界の推算値)

ダイヤモンド砥粒	505百万カラット
CBN砥粒	40百万カラット
焼結体（ダイヤモンド、CBN）	242百万ドル
CVDダイヤモンド	25百万ドル
最終製品（ダイヤモンド工具等）	35億ドル

ちなみに、1993年の天然ダイヤモンドの産出量²¹⁾は、約110百万カラット（22トン）、うち53パーセントが宝石用で残りが工業用であった。天然ダイヤモンドの産出量では、過去10年オーストラリアの台頭が著しく、全世界の39パーセントを産出するに至っている。

6. おわりに

一国の工業用ダイヤモンド消費量は、その国の工業

力のバロメーターといわれる。工業用ダイヤモンドとして続々開発された新素材は、ダイヤモンド工具業界の成長を刺激し、日本を含む太平洋地域のダイヤモンド工具の生産金額は、全世界の1/3を占めるに至った。

日本の総発電量に占める原子力の比重が高まるなか原子炉の廃止措置も具体的な日程に上ってきた。原子力施設のデコミッションングでは、コンクリート廃棄物を放射性と非放射性とに区分管理でき、かつ効率的な処理・処分可能な解体工法が求められている。ダイヤモンドワイヤーソーによる解体工法は、コンクリート構造物の廃棄量を増大させずに、取り扱いやすい解体ブロックとして取り出すことができ、切断速度、振動、騒音等の点で優れているとともに大断面積切断、狭隘な場所での切断も可能である²²⁾。

近年、石油井の軟〜中硬質岩の掘削ではローラーコンビットに変わって焼結ダイヤモンドビットが急速に普及しており、掘削能率の向上に大きく貢献している。さらに、地熱井の硬質岩コアリングに普及しているサーフェissetダイヤモンドコアビットの2倍以上の掘削長、掘進率を示す焼結ダイヤモンド製トリコーンビットも開発されている²³⁾。

これまでに、エネルギー・資源関連業界とダイヤモンド工具の繋がりは深かったが、21世紀初頭にはさらに堅固な繋がりとすることを期待してやまない。

ダイヤモンドの合成法は多岐にわたり、それらの合成法・製法に紙幅を割いたため、応用については詳述できなかった。ダイヤモンドの応用分野は工具に止まらず幅広く、類書を参考にして頂ければ幸甚である。

参考文献

- 1) Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M., Wentorf, Jr. R. H.; Manmade Diamonds, Nature, 176(1955), 51~54
- 2) 細見 暁; 静的な高圧力利用の合成法, ダイヤモンドツール (1987, 木下直治監修), 日経技術図書, 31~47
- 3) Bovenkerk, H. P., Bundy, F. P., Hall, H. T. et al; Preparation of Diamond, Nature, 184(1959), 1094~1098
- 4) Wentorf, Jr. R. H.; Diamond Tools for Machining, USP 3745623(1973)
- 5) Akaishi, M., Kanda, H., Yamaoka, S.; Synthesis of diamond from graphite-carbonate systems under very high temperature and pressure, J. Crystal Growth, 104(1990), 578~581
- 6) Akaishi, M.; New non-metallic catalysts for the synthesis of high pressure high temperature diamond, Diamond and Related Materials., 2(1993), 183-189

- 7) Akaishi, M., Kanda, H., Yamaoka, S. ; Synthesis of Sintered Diamond with Calcium Carbonate and its Physical Properties, J. Hard Mater., 3(1992), 75-82
- 8) Wentorf, Jr. R. H. ; J. Phys. Chem. 75(1971), 1833
- 9) 角谷 均, 佐藤周一, 西林良樹, 郷田 靖 ; 高純度ダイヤモンドの開発, 住友電気, 145(1994/9), 113~117
- 10) Koivula, J. I., Kammering, R. C. ; Gems & Gemology (Winter/1990), 300
- 11) Welbourn, C., Cooper, M., Spear, P. ; the synthetic detectors, Diamond International, Jan./Feb. (1997), 67~71
- 12) Ponahlo, J. ; Cathodoluminescence of gemstones and ornamental stones, Analysis Magazine, 23, 1(1995), 30~33
- 13) Wentorf, Jr., R. H. ; Abrasive Material and Preparation Thereof, USP 2947617(1960)
- 14) Wentorf, Jr., R. H. ; Cubic Boron Nitride/Sintered Carbide Abrasive Bodies, USP 3767371 (1973)
- 15) 荒木正任 ; 動的高圧力利用の合成法, ダイヤモンドツール (1987, 木下直治監修), 日経技術図書, 69~78
- 16) Cowan, G. R. ; USP 1016647(1968)
- 17) Balchan., A. S. et al ; 特公昭47-34597
- 18) Eversole, W. G. ; USP 3030187/3030188(1985)
- 19) Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M., Setaka, N. ; Jpn. J. Appl. Phys., 21, L183(1982)
- 20) ダイヤモンド工業協会(アメリカ) ; <http://www.industry.net/idaa>
- 21) 米国鉱山局 ; Minerals Yearbook, US Department of the Interior Bureau of Mines
- 22) 宮尾英彦ら ; ワイヤーツーによるコンクリート構造物切断技術, デコミッションング技報, No. 10, 6(1994), 23~32
- 23) 唐沢廣和, 大野哲二 ; PDCビットによる地熱井掘削能率の向上, 地質ニュース, No. 477, 5(1994), 55~58

「コンパクト版 エネルギー・資源ハンドブック」発行のご案内

本学会で編纂し、昨年11月にオーム社より発行しました「エネルギー・資源ハンドブック」(編集委員長 ; 上田 耕造)は、各界よりその内容を高く評価されております。

この度、本ハンドブックをより多くの方々にご利用いただくために、机上版(B5判・上製・本体価格38,000円(税別))から、ハンディな縮刷版(A5判並製1,388ページ)へとコンパクト化し、購入しやすい価格(15,000円(税別))で発行することになりました。

コンパクト版につきましても、研究・開発や計画立案の参考資料として、また学習・教育用として、是非、各部署・個人でのご購入をご検討下さるようお願い申し上げます。

主要目次

第I部 エネルギー資源編

1編 基礎編 / 2編 資源供給 / 3編 エネルギー需要 / 4編 システム・技術 / 5編 エネルギーにおける諸問題 / 6編 将来の技術と社会システム / 7編 エネルギーシステムのモデル化と分析 / 8編 エネルギー関連情報源, 国際機関とその動向

第II部 非エネルギー資源編

1編 基礎編 / 2編 資源供給 / 3編 資源の利用形態, システム / 4編 問題と対策
付録 資料

●発行 平成9年9月下旬予定(全国の書店で購入出来ます。)

●問合せ先 〒101 東京都千代田区神田錦町3-1

株式会社 オーム社 販売課

電話 (03) 3233-0641 (代表) FAX (03) 3293-6224