

Title	炭素融液からのダイヤモンドの生成
Author(s)	都賀谷, 素宏
Citation	大阪大学低温センターだより. 1990, 70, p. 8-11
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10144
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

炭素融液からのダイヤモンドの生成

基礎工学部 都賀谷 素 宏 (豊中4683)

1. はじめに

その昔、ラマン効果を発見した Raman は、ダイヤモンドの成因にも興味を示し、天然ダイヤモンドは地球内部に炭素融液が存在し、それが結晶化したものであるというその成因論をかたくに主張したそうである。しかし、長年にわたる数多くの研究者による、例えばダイヤモンド中の不純物・包有物や転位の分布あるいは、その成長機構についての研究から天然ダイヤモンドは地下 130 km より深い上部マントル層の高温高压下で、炭素を含む珪酸塩の溶液相 (マグマ) から析出・成長した後、地表に運ばれたものであるというのが、現在では定説となっている¹⁾。

また、同様な溶液相からの成長過程を利用したものが、高温高压下の人工ダイヤモンド合成法 (この場合、鉄属金属の溶液相) であることは周知のとおりである。このように炭素の高压多形としてダイヤモンドが存在するためであろうか、炭素の高压高温挙動が、いろいろな分野でその研究対象に取り上げられて来た。

我々は、高压下での特に超高温状態にある炭素の挙動に関心を持ち、黒鉛及びダイヤモンドの融解実験を通じて、炭素の圧力・温度相図、液体炭素の性質及び融液から生成したダイヤモンドに関する研究を行って来た。

本稿では、“炭素融液からダイヤモンドを作る”という観点から研究の一端を紹介したい。

2. 炭素の相図

炭素融液からダイヤモンドを析出させるには、どの位の圧力と温度が必要か。

図 1 は、約 30 年程前に Bundy²⁾ (世界初のダイヤモンド人工合成に成功した GE 社の研究グループの 1 人) によって与えられた炭素の相図である。この相図が、現在まで一番よく利用されて来た。しかし、最近の黒鉛及びダイヤモンドの動的・静的圧縮による高压高温実験の結果は、ダイヤモンドの融解曲線が Bundy の描いた負の勾配ではなく、正の勾配をもつ可能性を示した³⁾。また、我々のダイヤモンド及び黒鉛の融解実験の結果は、この融解曲線の勾配が正であることを支持するとともに⁴⁾、黒鉛の融解曲線が Bundy のものよりゆるやかな曲率をもち、且つ黒鉛-ダイヤモンド-液体の三重点が、高温・高压側 (4700K, 15GPa) にずれることを示唆して

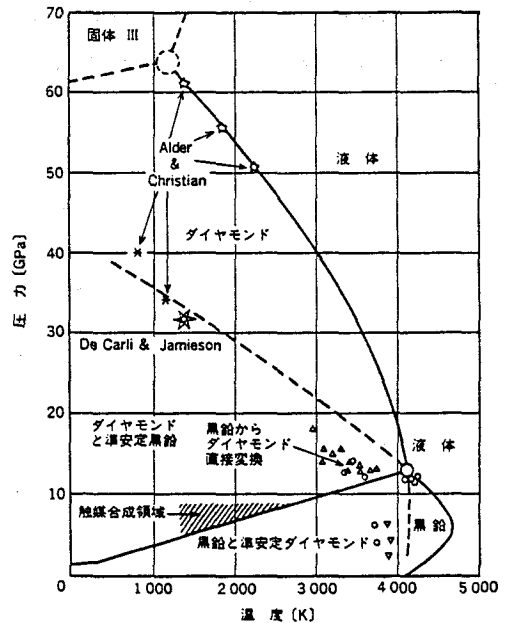


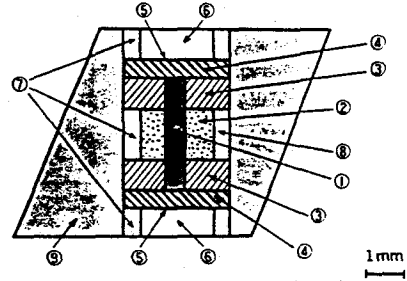
図 1 炭素の相図 (Bundy, 1963)

いる。融液からダイヤモンドを生成するには、この三重点以上の圧力と温度、即ち $T > 4700\text{K}$, $P > 15\text{GPa}$ が必要であると考えられる。また、上に述べた最近のダイヤモンドの融解曲線に関する知見は、地球内部の温度分布から推定して、マントル内に炭素が単独で存在したとしてもそれが融けた状態にある可能性は殆どない。それ故、炭素融液の存在を前提とする Raman のダイヤモンド成因論は、この意味でも採択されないといえそうだ。

3. 炭素融液の生成

炭素融液を生成するための炭素源（試料）として黒鉛とダイヤモンドを使った。

図2は、実験に使った6-8型高压装置の八面体高压セル中の黒鉛の試料構成を示す。加熱は、コンデンサーバンクの放電電流を試料自身に流し、そのジュール発熱により瞬間的に加熱した。黒鉛試料（図中①）を取り囲む炉壁材（図中②）には、電気絶縁性及び耐熱性があり、その炉壁材の融解により溶液相を作らないように、同じ炭素であるダイヤモンドを使った。電流は、上下の黒鉛電極（図中③④）を通じて黒鉛試料に流される。この時、黒鉛試料の他に黒鉛電極及び炉壁ダイヤモンドの一部も融けた。ダイヤモンド安定領域にある準安定黒鉛から炭素融液を生成する場合の問題は、温度上昇とともに固相間反応により安定相のダイヤモンドに変換しはじめ、その電気抵抗が増大することである。



- ①：黒鉛試料
- ②：ダイヤモンド粉末
- ③：黒鉛電極（筒状）
- ④：黒鉛電極（円板状）
- ⑤：タンタルはく
- ⑥：銅電極
- ⑦：パイロフィライト（筒状）
- ⑧：パイロフィライトあるいはhBN（筒状）
- ⑨：圧力媒体（パイロフィライト, MgO）

図2 八面体高压セル中の黒鉛の試料構成

ダイヤモンドへの変換速度と昇温速度は競合関係にあり、相対的に昇温速度が遅ければ、このダイヤモンド変換により電流が遮断された状態になる。それ故、実験では $10^6 \sim 10^7 \text{K/s}$ の速度で昇温を行った。

反応過程を試料の電気抵抗変化との対応でみるために、図3には、各圧力での黒鉛試料の投入エネルギー（積算電力）に対するその抵抗変化を示した。例えば、18GPaで最初の極小を経た後の抵抗の立ち上がりは、準安定黒鉛のダイヤモンドへの固相反

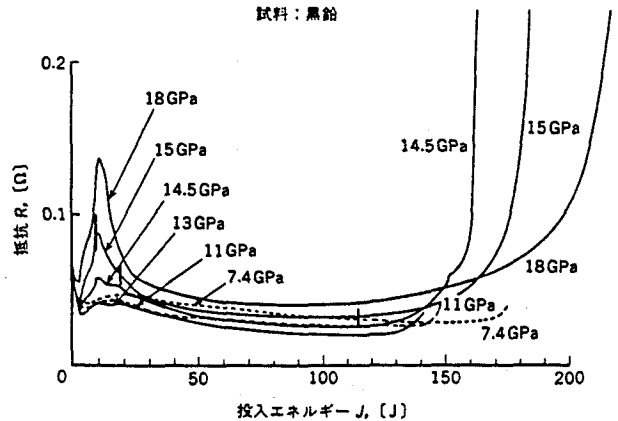


図3 黒鉛の投入エネルギーに対する電気抵抗変化の圧力依存性

応であり、これに続く抵抗の減少は、昇温速度が速いためダイヤモンドに変換されずに残った黒鉛が、ダイヤモンドの安定領域内でいわゆる準安定的融解を起こしたことによる⁶⁾。さらに投入エネルギーが増加すると、融けた領域が例えば黒鉛電極部にまで拡がり、その抵抗が下がる。冷却が始まるとダイ

モンドの析出により抵抗が図の様に増大する。

一方、ダイヤモンドを炭素源とした場合には、直接通電を行なえるようにボロンを添加した半導体ダイヤモンドを使った。

4. 炭素融液から生成したダイヤモンド

黒鉛及びダイヤモンドのいずれを融解した場合も、融液から直接ダイヤモンドを凝固させるには、15GPa以上の圧力が必要であった。析出するダイヤモンドの量は、圧力の増加とともに増える傾向にある。炭素融液が凝固した部分は、おおよそ楕円体形状をしており、殻とその中身の2相に分かれている。殻の部分は、透明な放射状組織をもつダイヤモンドの微結晶の集合体であり、その中に黒鉛が放射状の組織を示して析出していた。殻の内側に黒鉛が析出する理由は、ダイヤモンドより液体炭素の方が、密度が小さい、言いかえると、ダイヤモンドの融解曲線が、正の勾配をもつことに起因すると考えられる。即ち、生成された液体コアが表面から冷却され、ダイヤモンドに凝固し殻を形成していく過程で内部に残留する液体の圧力が減少し、結果的に黒鉛の安定領域もしくは、それに近い圧力下で凝固が起こるためと考えられる。



図4 炭素融液から析出したダイヤモンド

図4に、18GPaで炭素融液から析出したダイヤモンドのSEM写真を示す。この組織は、天然に産出する過飽和の溶液相中で成長した球状のバラスタイプ多結晶ダイヤモンドの組織と似ている。

現在、融液を経たダイヤモンドのキャラクタリゼーションを行いつつあるが、急冷凝固のためか、結晶の乱れが幾分多いように思われる。今後、窒素不純物の濃度やその存在形態（Voiditeの有無）又、その細長い微結晶の結晶成長方位などを調べたい。

参考文献

- 1) 砂川一郎 “宝石は語る” 岩波新書
- 2) F. P. Bundy, J. Chem. Phys., 38, 618 (1963)
- 3) J. W. Shaner, J. M. Brown, C. A. Swenson and R. G. McQueen, J. de Physique, C8, 235 (1984),
M. S. Weathers and W. A. Bassett, Phys. Chem. Minerals, 15, 105 (1987)
- 4) M. Togaya, *New Diamond*, Vol. 4, No. 3, 13 (1988).

M. Togaya, *Proc. of the First Int. Conf. on New Daiamod Science and Technology*, (1988)
in press.

5) M. Togaya, *Proc. of 12 AIRAPT and 27 EHPRG Conf.* (1989) in press.

お 知 ら せ

・低温センター運営委員の一部交代について

退 任 山 田 朝 治 教 授 (3月31日)

退 任 堀 茂 徳 教 授 (3月31日)

新 任 片 岡 俊 彦 教 授 (4月1日)

新 任 佐 分 利 敏 雄 教 授 (4月1日)

・低温センター職員の一部交代について

配置換 三 谷 康 範 氏 (4月1日) 工学部電気工学科助手へ

新 任 綿 森 道 夫 氏 (4月1日) 工学部博士課程修了後助手に採用

低温センター運営組織は次号に掲載します。