

人工ダイヤモンド (2)

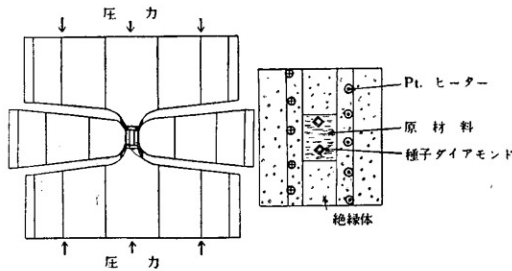
人工ダイヤモンドの合成法

天然ダイヤモンドの産状からも類推できるようにダイヤモンドを合成するためには非常に高い温度と圧力を作り出しそれに耐えるような装置が必要である。

G.E.では第4図に示したような特殊鋼製のピストン・ベルト超高压・高温実験装置を考案しこれを用いて各種の合成実験を行なった。第5図はこのピストン・ベルトの実物写真でこれでわかるように比較的小型のものである。このベルト組み合わせの上下から高压を加えるとその圧力がカプセル部分に集中され超高压がこの部分で得られる。この装置では最高10万気圧までが得られる。カプセル部分は原料・絶縁体・ヒーター等の組み合わせで構成されており加熱はこの部分で行なわれ最高3,000°Cまで出せるように作られている。このカプセル部分は写真でわかるように大変小さくしたがって合成されるダイヤモンドの量も少ない。

G.E.の研究所ではこの装置を用いて次のような各種の系についての高温・高压実験を行なった。

- (1) 石墨からダイヤモンドへ直接に転移させる方法
- (2) 炭素と酸素を含む系からの合成
- (3) MgC_2 CaC_2 などの塩状の炭化物として炭素を含む系からの合成
- (4) 熔融金属中に炭素を含む系からの合成

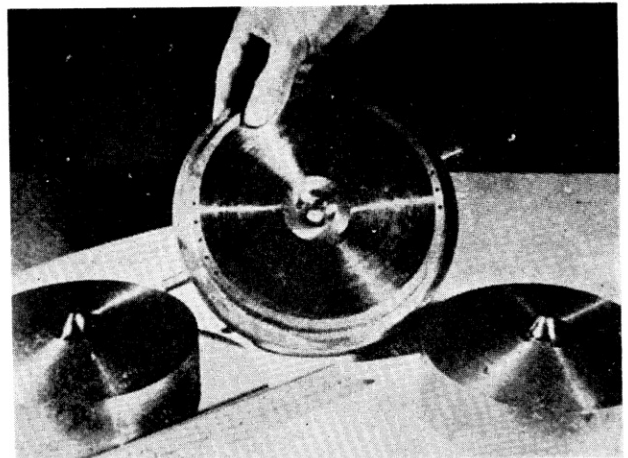


第4図 ピストン・ベルト超高压・高温実験装置
右側……カプセル内部

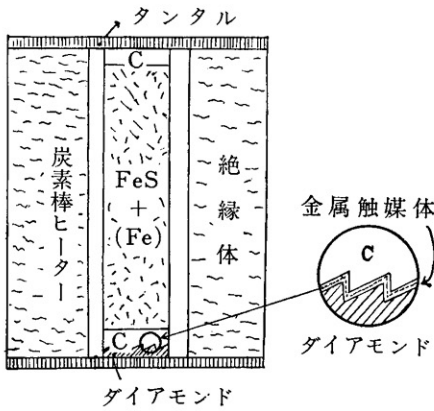
- (5) その他の各種の化学反応 たとえば 硫化炭素を高温 高压下で金属触媒と還元剤の共存の下に処理する方法 クロロホルム・四塩化炭素・青酸塩等を還元させる方法 Hannay の方法 種々の炭水化物を熱分解する方法等

これらの実験のうち(1)では種々の実験たとえば圧力12万気圧までの実験を行なったにもかかわらずダイヤモンドは合成されなかった。石墨ないし炭素から直接にダイヤモンドに転移させるためにはおそらく20万気圧 4,000°C以上の温度・圧力条件が必要であろうと想像される。(2)の系は天然ダイヤモンドにしばしば酸化物の鉱物が包有物として存在している事実からみて期待が寄せられたがただ1コの例外を除いては(高压下でLi金属によって炭酸リチウムを還元した場合)いづれも成功しなかった。例外の場合にはX線的にのみダイヤモンドの合成が認められた。第3の系からの合成の場合にも炭化リチウムの場合のみに成生物のX線写真にわずかにダイヤモンドの反射が認められたのみである。第5の方法では無定形の炭素が作られたのみでダイヤモンドの合成には全然成功しなかった。

本格的な人工合成に成功したのは第4の方法のみである。これについて少し詳しく紹介してみたい。G.E.では最初溶融Al, Ag, Fe等の系につ



第5図 人工ダイヤモンドの合成装置

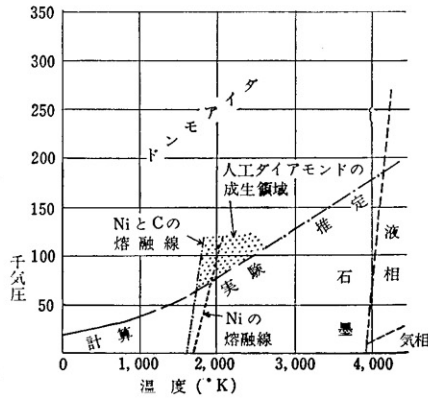


第 6 図 人工ダイヤモンドの合成に初めて成功ときの
カプセル内の材料配置図

いて圧力 5 万気圧までの実験を温度・圧力条件を変えていろいろと行なったが いずれの場合にも石墨しか作ることができなかった。(かつて 1894年にフランスの化学者 Moissan は 同種の実験を Fe について行ない ダイヤモンドの合成に成功したと発表した。これは 一般にも広く知られた有名な話であるが 当時の実験装置では 圧力はせいぜい 10,000 気圧位しか得られていなかったはずであり この実験からみても Moissan の発表は 間違いであったことがわかる) ついで 種子ダイヤモンド結晶を 鉄および炭素を含んだ鋼鉄と共に 圧力 53,000 気圧・温度 1,300°C で 16 時間加熱した結果 2 コの新たなダイヤモンド片が得られた。この種の実験は くりかえして行なわれたが 十分な成功を見ることができなかった。

その後 いん石中のダイヤモンドが Ni 含量が高いということからヒントを得て ある種の金属が触媒の働きをなすであろうとの考えの上に立った実験を行なった。その際のカプセル内の材料の配置は 第 6 図に示したようにカプセルの両端に Ta の金属盤を置いたのである。

このカプセルを 95,000 気圧・1,600°C で約 10 分間加圧・加熱した結果 Ta の金属盤上に炭化タンタルが形成され その上にダイヤモンドの微細結晶の薄い層が形成されたのである。同じ実験がくりかえし行なわれ また触媒として Ta のほかに Cr. Mn. Co. Ni. Pb. Pt. その他が使われて いずれもみごとな成功を見たのである。温度・圧力条件も 1,200~2,400°C 55,000~100,000 気圧にわたって種々行なわれ成功している。こうした実験をいろいろくりかえして行なった結果 ダイヤモンドが晶出するための条件 晶出過程などについて 次の



第 7 図 ダイヤモンドと石墨の状態図

諸点が明らかとなってきた。

1. ダイヤモンドが人工的に合成できる温度・圧力条件は 第 7 図に示したようにダイヤモンドの熱力学的に安定な範囲内に限られる
2. 温度は炭素で飽和した触媒金属の熔融温度以上でなければならない
3. 触媒金属として Cr. Mn. Fe. Co. Ni. Ru. Rh. Pb. Os. Ir. Pt. Ta. がつかえる 触媒金属の存在が人工ダイヤモンド合成には必須である
4. 種子ダイヤモンドのあるなしにかかわらず 触媒の存在によって合成することができる
5. 温度・圧力条件がダイヤモンドの安定領域内深く入るほど ダイヤモンドの核形成速度および結晶成長の速度は増し 結晶粒の大きさは小さくなる
6. ダイヤモンドは非常に早い速度 最低1分間に0.1mmの速度で成長する
7. 炭素からダイヤモンドへの実際の転移のプロセスは第 6 図の右側に示したように 金属触媒の薄膜を通して行なわれる
8. 温度勾配を適当に変えることによって 成長を促進することができる
9. 原材料としての炭素としては カーボンブラック・砂糖からとった木炭等もつかえるが 市販の石墨が最も良い結果を与える
10. しばしば 原料の混合物中に存在する異種物質が ダイヤモンド結晶粒中に包有されることがある



第 8 図 人工ダイヤモンドの結晶粒

11. できたダイヤモンドの結晶の形は 生成温度に応じて変化し 低温では六面体 中間温度では六面体・六面体と八面体との聚形・斜方十二面体 高温では八面体が主となる
12. 最後にとくに注意をひかれる点は 合成に際して 温度・圧力条件を同時に上昇させるのではなく まず圧力をあげ 一定圧に保った後に温度を上昇させる すなわち 一定時間高温に保持した上で 温度のスイッチを切るが その後もなお加圧の状態を暫時維持するという方法がとられている点である
13. なお 触媒金属として上述のように 各種の金属が使われるが 実際には Ni が最も良く使われているようである

さて このようにして人工的に作られた人類最初の合成ダイヤモンドの1例を **第8図** に示す。この結晶は1959年末にG.E.の研究所から直接筆者に送られてきたもので 合成に成功した最初のころのものに比べると 技術が進歩しているためか 大形で且つ良好な結晶状態のものが得られており また結晶の形も八面体が主となっているから おそらくかなり高温の領域で作られたものであろう。しかし いずれにしても写真にのせたスケールからわかるように 合成ダイヤモンドの結晶は はなはだ微細で $1/6 \sim 1/10$ mm 直径程度のものばかりである。いままでに作られた最大のものでも径 1.2mm ぐらいということである。

天然および人工ダイヤモンドの特性の違い

このようにして 長い間の夢であったダイヤモンドの人工合成に成功したのであるが できあがったダイヤモンドは どのような特性を持っているのであろうか？

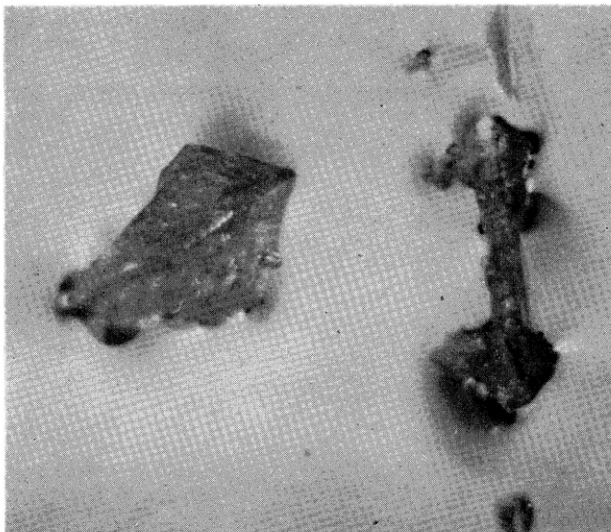
天然ダイヤモンドとの区別が全く不可能であろうか？ 最初 G.E. の研究所から人工ダイヤモンドの合成成功のニュースが発表されたとき 合成ダイヤモンドは結晶学的にもX線的にも また化学成分の上からみても 天然ダイヤモンドと全く同一物で 両者を鑑別することができず 工業的用途の面では 人工ダイヤモンドのほうが効率が高いと発表された。しかし そのできかたからみても 両者の間に非常に大きな違いがあり この相違は両者の特性に影響を与え得るほどに大きいものであるから 当然なんらかの相違が両者の間に認められてしかるべきだと予測できる。

その後 Lonsdale 及び Milledge はX線的に Tolansky 及び筆者は結晶面の表面構造についてG.E.製・スウェーデン製の人工ダイヤモンドの詳細な研究を行なった。

幸いにして 前者の研究室には ぼう大な天然ダイヤモンドについてのX線の研究結果があり 後者の研究室では 過去10数年にわたる天然ダイヤモンドの表面構造についての精力的な研究成果の蓄積があった。したがって 天然および人工ダイヤモンドの特性の相違が これらの研究の結果 はっきり浮きぼりされてきたのも当然である。そこで これらの研究成果をもとにして両者の特性の差を以下に述べてみよう。

1. 結晶の形・色など

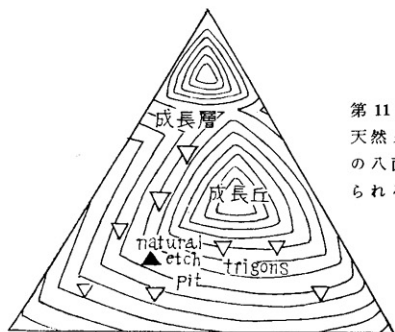
ダイヤモンドは天然で普通 自形結晶として産する。八面体のものが一番普通で 次いで十二面体の結晶が多い。六面体・四面体の結晶をとることもあるが ひん度は非常に低い。 **第2図** (地質ニュース No. 80 9 頁参照) に示したように 面はしばしば湾曲しており また八面体の結晶のうち平行な一組の八面体面が とくに大きく



第9図 人工ダイヤモンドの樹枝状結晶の例



第10図 人工ダイヤモンドの樹枝状結晶の干渉写真



第 11 図
天然ダイヤモンド
の八面体面上にみ
られる表面構造

天然ダイヤモンドには白ないし無色透明の結晶が多くかつ結晶の形も八面体のものが他の形のものよりも圧倒的に多く現われる事実からみると天然ダイヤモンドが一般に人工のものよりも高温側で晶出しているものと推測される。

形態的にみて人工ダイヤモンドが天然ダイヤモンドととくに異なる点は天然ダイヤモンドには全くみられない樹枝状結晶が人工ダイヤモンドにはしばしば認められることである。第9図と第10図に示した2つの例のような結晶形をもつものが人工ダイヤモンドにはしばしば認められる。第10図は干涉写真でこれからわかるようにこれらの結晶はC軸方向に数個の未完成の八面体結晶が平行連晶してつくられている。

つまり一種の樹枝状結晶でこの種の形は結晶が急激に成長した場合にしばしば作られる形態である。

すなわちこの種の結晶が人工ダイヤモンドにはしばしばみられ天然ダイヤモンドには全くみられないということは前者がはなはだ急速に成長した事実後者が地質学的長時間をかけて成長したと推測されることとまことによく対応しているものだといえよう。

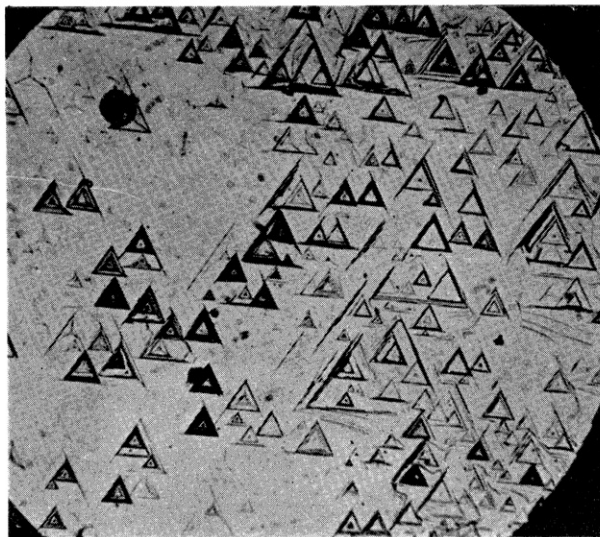
発達して板状の形を示すものもある。

無色透明のこの種板状結晶はポートルートストーンと称して面上に肖像のレリーフをほったりしてブローチその他に用いられとおとばれている。また単独の自形結晶として現われず多数の微細結晶の粒状集合体・隠微晶質集合体として産するものもありこれらは工業的にボルトとかカーボナードと呼ばれる。これらは多数の結晶粒の集合体であるためダイヤモンド特有の劈開が個々の個体間で相殺されそのため単結晶よりも磨耗に対して強く工業用途として歓迎されている。この種微晶の集合体は天然によく産するがいわゆる樹枝状結晶に類する形態をもつ結晶は天然ダイヤモンドには全くみあたらずまたいままでに産出の報告もない。

人工ダイヤモンドは多くは微細な八面体・十二面体・六面体などの結晶形をとりまたしばしば不定形をなしている。既述のように結晶の形は晶出温度に応じて変化し低温で六面体中間温度で六面体・六面体と八面体との聚形・斜方十二面体高温で八面体が主となっている。興味をひかれる点は人工ダイヤモンドの色もまた晶出温度に応じて変っていることで低温では黒色中間温度で暗緑色・淡緑色・黄色高温で白ないし無色透明となっている。

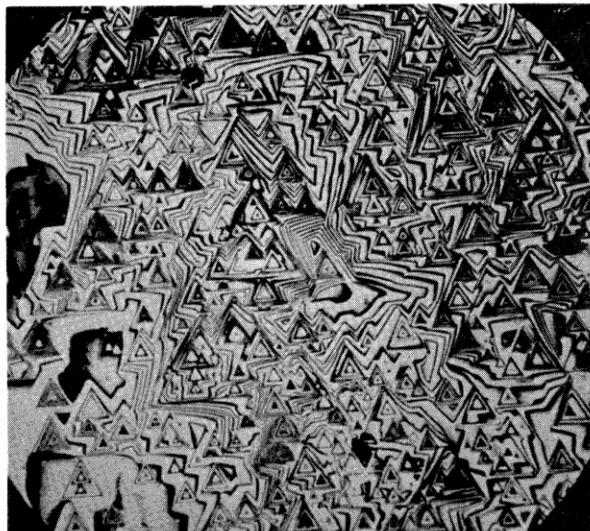
2. 結晶面の表面構造

ダイヤモンドの結晶面といえはまず普通の人々は鏡のようにまっ平でその上にデコボコなど1つもないものと想像するであろう。しかし結晶の面というのはダイヤモンドの結晶にかぎらずあらゆる種類の結晶がデコボコの全くない平坦な平面上でできているものではない。たとえ肉眼では鏡のように平坦で完全なものにみえてもこれを反射顕微鏡とくに位相差装置のついた顕微鏡で観察すると複雑な各種の表面構造が



第 12 図

trigons の顕微鏡写真



第 13 図

trigons の干涉写真

みえる。(このことについては 地質ニュース No.28・44 に赤鉄鉱の場合について紹介した)

それは 結晶によっては山や谷のある地形図の等高線と全く同じような模様であり 他の結晶では三角形・四角形・六角形などの規則正しい形をもった等高線模様である。これらは 実は結晶成長の あるいは他の溶液などによって結晶面が溶解された最終の段階を示している模様である。つまり 結晶の成長はその結晶面に平行な2次元的な成長層のひろがり と その積み重なりによって行なわれる。

成長があるところで止まったとすると 何十枚・何百枚・何千枚もの成長層がそのままの形で残り それらの稜がこの面に垂直に光を当てて観察した場合 1本1本の等高線としてあらわれてくるわけである。結晶面が溶解した場合も性質的にはこれと全く同じである。したがって 結晶面の表面構造を詳細に観察することによって その結晶の成長の機構を読みとることができる。

有名な Frank の渦巻成長説が実証されたのも この種の表面構造の詳細な研究結果によるものである。

さて 天然ダイヤモンドの結晶面の表面構造については S.Tolansky 教授とその門下生によって過去10数年にわたり詳細な研究が精力的に進められてきている。その結果は「Microstructures of Diamond Surfaces」という書物にまとめられている。これらの研究結果から 八面体面・十二面体面・六面体面の三主要面上の表面構造の特長を抜き書きしてみよう。

まず 一番よく発達する 八面体面上には 第11図に模式的に示したような種類の表面構造がみられる。

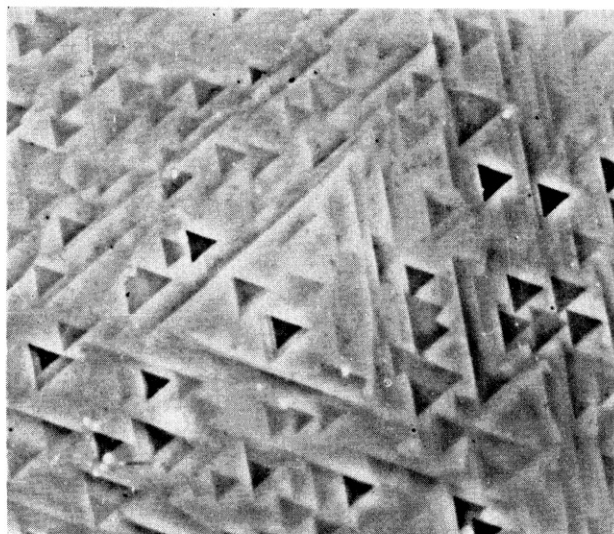
成長層及び成長丘は 八面体の面に平行な層で 八面体面と同方位の三角形をもち その稜は普通湾曲している。この種の成長丘は一面上に数個 時に10数個観察できる。trigon と称する模様は 三角形のくぼみで 八面体面の三角形とは逆方位をもっている。(第12・

13・14 図) trigon は底の平坦なものと三角錐状のくぼみとがあり その大きさも 深さもさまざまである。

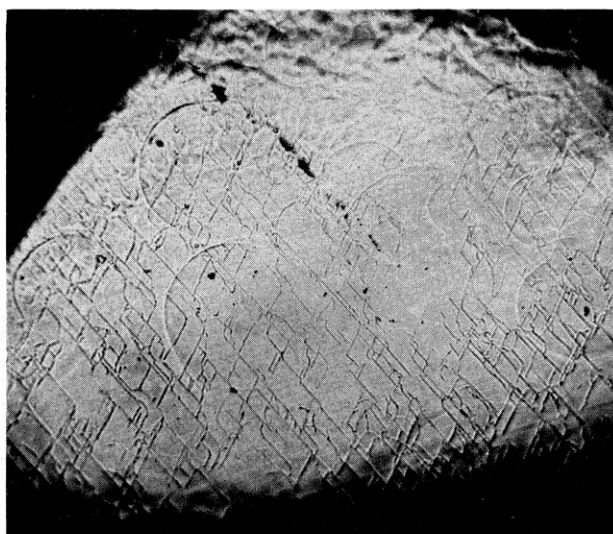
数Å程度のはなはだしく浅いものから 数千ないし数万Å位の深いものまで存在する。(Åは1cmの1億分の1) trigonはどのように平坦にみえる八面体面でも 詳しく観察すれば必ず存在し これのみられない八面体面はない。その成因については 古くから対立する2説があり 最近では Frank と Tolansky の間で数年にわたってこの成因論につき鋭い意見の対立が続いている。すなわち Tolansky は三方向からひろがってきた成長層の埋め残しの場所に trigon が作られるという いわば成長説の立場に立ち Frank は 渦巻転位点を出発点として進んだ etching によって trigon が形成されたという etching 説の立場をとっている。前者は豊富な表面構造の観察結果 及び天然でつくられた etching による三角形の穴が trigon とは逆方位であるという事実によって成長説を唱え 後者は trigon の形態的解析と ダイヤモンドをキンバレー岩の粉末と共に 1,000°C前後に加熱しつつ etching をした結果 trigon と同方位の etched pits が作られたという 実験結果をもととして etching 説を主張している。

両者の議論は 毎年英国でひらかれるダイヤモンド学会での恒例行事のような形すらとっているのであり いまだに最終的な結論が出されていない。しかし後述のように人工ダイヤモンドの観察結果からみると どうやら Tolansky のほうに軍配が上がりそうである。いずれにしても これらの観察結果からわかるように ダイヤモンドの成長は 主として八面体の面に平行な成長層の発達・ひろがり 及び積み重なりによって行なわれているもののだといえ その他の面は八面体面上の成長層の稜がつみ重なって構成されているものと考えられる。

ダイヤモンドの結晶構造から 理論的に考えてみても 成長層は主として八面体面上にのみ発達し 他の面上で



第14図 trigons および成長丘の位相差顕微鏡写真



第15図 網状・円卓状構造 天然ダイヤモンドの{110}面

は余り発達しないであろう（少なくともダイヤモンドが安定な条件下で成長した場合には）と予測できるのである。なお八面体面上には人工ダイヤモンドでみられるようないわゆる骸晶状構造はほとんど見られない。

斜方十二面体面上には普通八面体面との稜に平行な条線が認められる。これは八面体面上に発達した成長層の稜の積み重なりでできているものでこの面がそれに平行な成長層によって作られるのではなく八面体面に平行な成長層の稜によって作られるのであることがわかる。このほかに第15図に示したような円卓状の構造・網状構造・首飾り状構造などがみとめられる場合もある。これらの特殊な表面構造の成因についてはそれぞれに解釈が与えられているがここではふれないことにする。

六面体面は天然ダイヤモンドには非常にまれにしか出現しない。筆者がコンゴ産のもの約50個の六面体結晶について表面構造を観察した結果第16及び第17図に示したような2種類の表面構造しか認められずいずれも表面がたいへん粗である。第16図は天然のetchingによって作られたものであり第17図の構造は恐らく河川による運搬の途中の衝撃によって劈開により小部分がとり去られて作られた構造であろう。いずれにしても天然のダイヤモンドの六面体面は常に粗でデコボコがはげしく明瞭な成長層の存在ましてや渦巻成長層の存在は全く認められない。

なおFrankの渦巻成長説が発表されて以後多数の研究者によって渦巻成長層が天然ダイヤモンド結晶について探求されたがいまだその存在は認められていないのである（続）
（技術部 地球化学課 砂川一郎技官）



←
第16図
天然ダイヤモンドの
六面体面上の模様



→
第1図
天然ダイヤモンドの
六面体面上の模様