

機関番号：16301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20740255

研究課題名（和文） ナノ多結晶ダイヤモンドアンビルを用いた超高温高压発生—鉄の融解実験への応用—

研究課題名（英文） High pressure and temperature generation using nano-polycrystalline diamond for diamond anvil cell - Application for melting experiments of pure iron-

研究代表者

大藤 弘明 (OHFUJI HIROAKI)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・助教

研究者番号：80403864

研究成果の概要（和文）：

高い硬度を誇るナノ多結晶ダイヤモンド（NPD）をレーザー加熱ダイヤモンドアンビルセルのアンビルとして使用した超高温高压発生試験を行った。NPD アンビルを用いた場合、単結晶ダイヤを用いた従来の場合に比べて、優れた高温発生効率が得られ、約 100 GPa、170 GPa の高压下においてそれぞれ 5000 K、3500 K 以上の試料加熱が可能であることが分かった。また放射光を用いたその場 X 線回折を組み合わせることで、純鉄の融解温度を決定する実験にこのシステムが有用であることを確認した。

研究成果の概要（英文）：

Laser heating in diamond anvil cell (DAC) equipped with nano-polycrystalline diamond (NPD) anvils was tested for the first time using various types of lasers. NPD-based DAC was found to provide better heating efficiency than a standard DAC with single-crystal anvils. We observed high-temperature generation exceeding 5000 K and 3500 K during laser heating of hcp-Fe sample at pressures of ~100 and 170 GPa, respectively.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2008年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 2009年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 2010年度 | 700,000   | 210,000 | 910,000   |
| 総計     | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

研究分野：高圧地球科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学・固体地球惑星物理学

キーワード：超高温高压発生、ダイヤモンドアンビルセル、ナノ多結晶ダイヤモンド

## 1. 研究開始当初の背景

実験的手法を用いて地球内部の構造を調べる上で、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) は重要なツールである。特に、100 万気圧を超えるような超高压下において、地球の地温勾配から予測される高温状態 (2500°C～) を静的に再現できるのは、レーザー加熱 DAC

のみである。しかし、そのような超高压下でのレーザー加熱 DAC における高温発生は、実質的には～3500°C程度が限界であるといわれている。この問題の本質には、ダイヤモンドアンビル自身の非常に高い熱伝導率と、試料部の小ささ（薄さ）が関係している。100 万気圧を超える高压下では、アンビル間に挟

んだ試料の厚さは10  $\mu\text{m}$  以下にまで薄くなり、断熱効率は極端に悪くなる。この問題を打開するために、これまでにガスケット材の改良が行われ、例えば、高圧下でも圧縮されにくいダイヤモンド粉末をガスケットの一部に使い、試料部の厚さを保つ方法などが試されてきたが、発生できた温度は、86 万気圧下で3200°C程度であった (Zou et al., 2001)。つまり、この問題を根本から解決し、さらなる高温発生を目指すには、ダイヤモンドアンビル自身の熱伝導の良さ (つまり断熱の悪さ) を対処する工夫が必要である。

そこで本研究では、単結晶ダイヤよりも優れた断熱特性を持つナノ多結晶ダイヤモンド (以下、NPD) が高温発生 DAC 用のアンビルとして有用かどうかの検討を行った。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、単結晶ダイヤを凌ぐ高い硬度と断熱性能を持つナノ多結晶ダイヤモンド (NPD) を LHDAC 用アンビルとして使用し、従来の限界を超える、地球の中心核条件に相当する超高温高圧発生 (135 万気圧以上、4000°C以上) の技術開発を行うことである。また、その技術を高圧下における鉄の融解実験へ応用可能かどうか検討を行った。高圧下での鉄の融点の決定は、核-マントル境界から内核における温度分布や地温勾配を明らかにすることにつながり、地球深部科学の大きな課題の一つとなっている。

## 3. 研究の方法

本研究では、通常天然単結晶ダイヤモンドの代わりに、グラファイトからの高圧下直接変換によって合成される NPD をアンビルとして使用した。レーザー加熱 DAC では、上下のアンビルを通して試料にレーザーを照射して加熱を行うため、レーザーパス付近にインクルージョン (黒斑状のグラファイト残留物) がないかなど、アンビルの選定には注意を払った。合成した NPD は、レーザー加工によって直径3.3~3.5 mm、高さ1.5~2 mm ほどの部リリアンカット形状に切り出し、研磨してアンビルに加工した。

100 GPa 程度までの実験には、キュレット径0.3 mm のフラットアンビルを使用し、それ以上の圧力条件での実験にはキュレット径0.15 mm のフラットアンビルおよび0.3/0.1 mm のベベル付きアンビルを使用した。実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL10XU ビームラインにて行い、放射光 X 線を用いて発生圧力の見積もり、および試料の状態観察を行った。また同時にルビー蛍光法を用いた発生圧力の測定が可能かどうか、単結晶アンビルを用いた場合と比較して検討を行った。

## 4. 研究成果

NPD を DAC 用アンビルに使用するにあたり、アンビルを通した光学観察やスペクトル測定による発生圧力の見積もりが可能かどうか、検討を行った。その結果、単結晶アンビルの場合に比べて、透光性 (透明度) や試料部の視認性は多少下がるものの、メガバル領域までの高圧下においても試料部の様子を明瞭に観察できることが分かった。一方、ルビー蛍光法を用いた圧力測定は、~60 GPa 程度までは有効であるものの、ダイヤモンドドラマン法による圧力の見積もりは NPD アンビル自身の強い蛍光により使用できないことが明らかとなった (図1)。

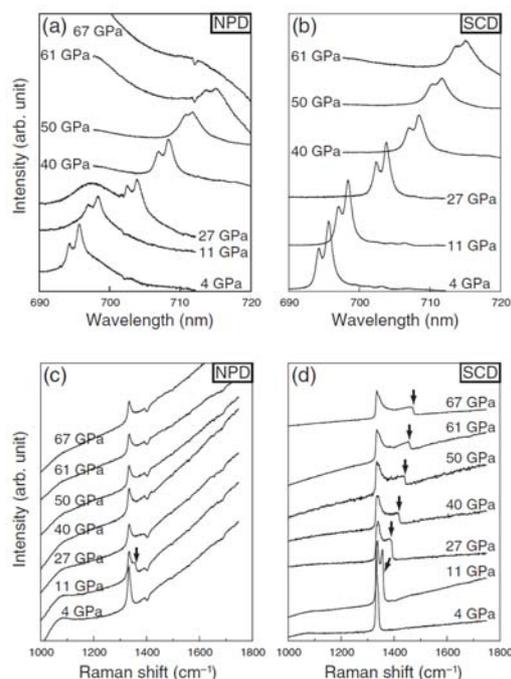


図1. 高圧下において NPD (左) と単結晶 (右) アンビルを通して得られたルビー蛍光スペクトルとダイヤモンドのラマンスペクトル

ダイヤモンドドラマン法は、メガバル領域までオフラインで (放射光 X 線回折を用いずに) 測圧可能な唯一の方法であったが、NPD アンビルの場合には使用できず、60 GPa を超える実験における圧力測定には、放射光の利用が必須となるのは、予想していなかった残念な事実である。

NPD アンビルの断熱性能とレーザー加熱による高温発生効率を確認するために、同一先端径 (0.3mm) の NPD アンビル、および単結晶アンビルを用いて同一試料部構成で加熱実験を行った。その結果、約 100 GPa の高圧下において、前者を用いた場合は 5000 K 以上、後者を用いた場合で~2800 K 程度の高温発生を観察し、両者のレーザー加熱効率に明確な差があることを確認した (図2)。

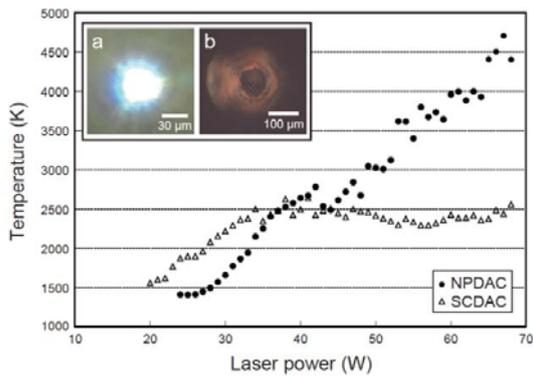


図2. 100 GPaの圧力下においてNPDおよび単結晶(SCD)アンビルを通して行ったレーザー加熱の加熱効率の違い。

特に、この実験を行った当初このようなメガバル条件下において5000Kを超える高温を発生させた研究例はほとんどなく、地球中心核条件における実験的研究を進める上で、NPD-LHDACが高いポテンシャルを持つことを再認識した。

また加熱中の試料について放射光X線での場観察を行った。NPDは多結晶体であるがゆえ、加圧軸に平行にX線を入射した場合、アンビル自身からの強いダイヤモンドの回折が検出されるが、これらのピークに重ならない回折角領域では、試料や圧力媒体に由来するピークも明瞭に観察された。約100 GPaでの加熱実験では、ちょうど3000 Kの温度条件で試料由来の回折線の強度の明らかな減衰が認められ、NPDアンビルを用いた場合でもその場X線観察から純鉄の融解温度を決定することが十分可能であることが分かった(図3)。

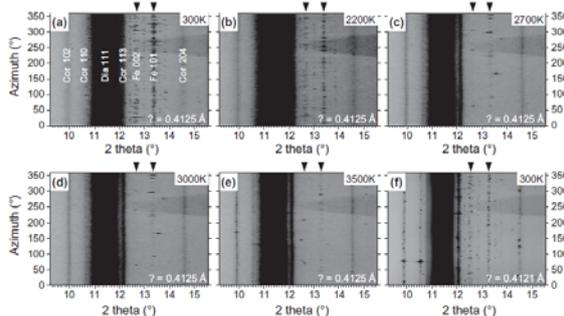


図3. 約100 GPaにおけるレーザー加熱前(a)、加熱中(b-e)および加熱後(f)の純鉄(Fe)および $Al_2O_3$ 圧力媒体(Cor)の回折ピークの変化。

さらに高圧下における高温発生および鉄の融解温度の決定を目指して、ベベル付きのNPDアンビルを用意して繰り返し実験を行った。その結果、約170 GPaにおける2回の実験では、約3500 Kまでの高温発生を確認したが、2回とも加熱中にアンビルが激しく破損し、それ以上の加熱実験は不可能であった。アンビルの破損は、どちらの場合もベベル部を起点として発生していた。そこで、次にベベル部のテーパ角度を $10^\circ$ から $7^\circ$ へ

と緩くしたものを作成し2回の実験を行った。その結果、1回目の実験では、加圧中、約150 GPa付近でベベル部を起点にアンビルの破損が発生し、2回目の実験では約2000 K程度までの加熱(昇温)中に同じくベベル部からアンビルが破損し、結果の改善には至らなかった。NPDアンビルではキュレット径を100  $\mu m$ 以下と小さくした場合、キュレット先端への応力集中が顕著になり、その結果、150 GPa超の圧力領域(かつ特に高温条件下)でアンビル先端の塑性変形が進み、破壊へとつながると考えられる。これら一連の実験に使用したNPDアンビルは、ナノダイヤモンドの粒径が100~200 nmとオリジナルのもの(ヌーブ硬度~140 GPa, Irifune et al., 2003)よりも5倍~10倍程度粒径が大きく、硬度および靱性が低い可能性が考えられる。現在出発物質の厳選によるNPD微細組織のコントロールを試験しており、近い将来より高硬度、高靱性のNPDアンビルを作成することは可能であるといえる。

本研究では、100 GPaの実験においては、単結晶ダイヤモンドアンビルを凌ぐNPDの断熱効率(高温発生効率)を確認し、X線回折を用いた鉄の融解温度の決定におけるNPDアンビルの有効性を確認し、その成果を国際会議および国際誌へ発表した。一方、より高圧条件では、応力集中部によるアンビル先端の破壊のため目的としていた超高温発生には至らなかったが、新規硬質材料として広く応用が期待されているNPDのポテンシャルを具体評価し、問題点を明確にした点においては、重要かつ初めての成果であり、今後の展開が期待される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

1. H. Ohfujii, T. Okada, T. Yagi, H. Sumiya, T. Irifune (2010) Application of nano-polycrystalline diamond to laser-heated diamond anvil cell experiments. *High Pressure Research*, 30, 142-150.
2. H. Ohfujii, T. Okada, T. Yagi, H. Sumiya, T. Irifune (2010) Laser heating in nano-polycrystalline diamond anvil cell. *Journal of Physics: Conference Series*, 215, 012192.
3. H. Ohfujii, K. Kuroki (2009) Origin of unique microstructures in nano-polycrystalline diamond synthesized by direct conversion of graphite at static high pressure. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 104, 307-312.

4. T. Okuchi, H. Ohfuji, S. Odake, H. Kagi, S. Nagatomo, M. Sugata, H. Sumiya (2009) Micromachining and surface processing of the super-hard nano-polycrystalline diamond by three types of pulsed lasers, Applied Physics A., 96, 833-842.
5. S. Odake, H. Ohfuji, T. Okuchi, H. Kagi, H. Sumiya, T. Irifune (2009) Pulsed laser processing of nano-polycrystalline diamond: A comparative study with single crystal diamond, Diamond and Related Materials, 18, 877-880.

〔学会発表〕(計5件)

1. H. Ohfuji, S. Okimoto, T. Kunimoto, T. Irifune, Influence of graphite crystallinity on the microstructure of polycrystalline diamond obtained by direct conversion, IMA 2010, Budapest, Hungary (August 2010)
2. 大藤弘明, 沖元信祐, 國本 健広, 種々のグラファイト形成体を用いたナノ多結晶ダイヤモンド合成, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23 日, 幕張メッセ (千葉)
3. 大藤弘明, 黒木清, グラファイト-ダイヤモンド相転移プロセスと微細組織-局所応力とグラファイト結晶度の影響-, 日本鉱物科学会 2009 年年会・総会, 2009 年 9 月 9 日, 北海道大学
4. H. Ohfuji, Laser heating in “nano-polycrystalline” diamond anvil cell –Application for melting experiments of iron-, Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50, July 29, 2009, Tokyo
5. 大藤弘明, Experimental study on the graphite-diamond phase transition –Influence of local stress state and crystallinity of graphite 日本地球惑星科学連合 2009 年大会 2009 年 5 月 16 日 幕張メッセ (千葉)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ehime-u.ac.jp/~grc/ohfuji.html>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

大藤 弘明 (OHFUJI HIROAKI)

愛媛大学・地球深部ダイナミクス研究センター・助教

研究者番号：80403864