

水中爆発によるダイヤモンドの合成

生沼仙三*, 松永猛裕*, 中山良男*, 飯田光明*, 田中克己*
 上田豊周**, 大森正義**, 細谷文夫**

水中に設置した円筒容器内での水中爆発によりダイヤモンド合成を試みた。合成試料には、爆薬等の混合物 (10 g) を用いた。生成ダイヤモンドは酸処理等により爆発生成物から分離し、X線回折により確認した。ダイヤモンド生成量に関しては爆轟圧に依存する傾向を示した。

1. はじめに

ソ連のAdaurovら¹⁾は1981年にグラファイトを衝撃圧縮する代わりに各種の炭素前駆体を爆薬に混入してダイヤモンドを合成する技術を開発した。このAdaurovらの方法は窒素ガス雰囲気中もしくは減圧下のポンプ中で爆薬と炭素前駆体を爆発させてダイヤモンドを合成する方法で、デュボン社やDeCarliら²⁾のグラファイトを衝撃圧縮する方法に比べて少量の爆薬でダイヤモンドを効率良く合成できる点が特徴である。また、1988年には、西ドイツのGreiner³⁾らおよびソ連のTitovら⁴⁾はトリニトロトルエン (TNT) とシクロトリメチレントリニトラミン (RDX) の混合爆薬、トリアミノトリニトロベンゼン (TATB) とニトログアニジンの混合爆薬より生ずる煤中よりダイヤモンドを回収している。アメリカのロスアラモス国立研究所のJohnsonら⁴⁾も1989年に同様の報告を行なっている。

このようにダイヤモンドの爆発合成はいろいろ行なわれているが、いずれも空中に設置した爆発容器内での合成である。しかしダイヤモンドの回収等の面からは大水槽内での爆発合成の方が良いと思える。そこで、その試みとして、大水槽を利用した円筒容器内での水中爆発合成を検討した。

2. 実験方法

2.1 水中爆発容器

1991年9月27日受理

*化学技術研究所

〒305 茨城県つくば市東1-1

TEL 0298-54-4792

**細谷火工(株)技術開発センター

〒197 東京都秋川市菅生大沢1847

TEL 0425-59-2578

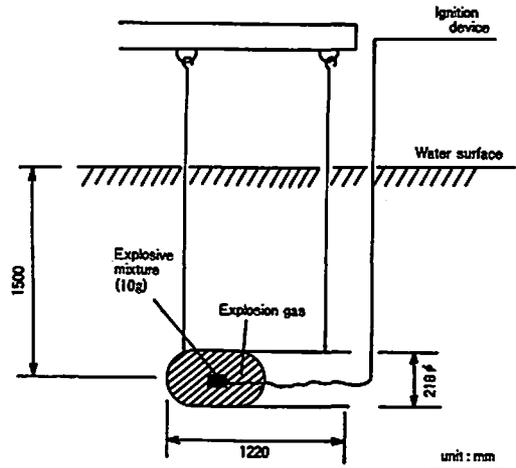


Fig. 1 Schematic diagram of an underwater explosion bomb for diamond synthesis

使用した爆発容器をFig. 1に示す。これは以前に行なった管内水中爆発^{5) 6)}において、爆発ガス等の生成物はその使用した管の外に容易に出ないことがあったので、それをもとにして製作した。水中に横向きに吊した円筒爆発容器は廃棄されたガスポンベの先端部を切り落としたもので、内径は218mm、長さは1220mm、容器肉厚は7.1mmである。

2.2 合成試料

用いた爆薬は、TNT, RDX, シクロテトラメチレントラニトラミン (HMX), またはアンホ爆薬であり、これらと2,5-ジブロムニトロベンゼン (DBNB), 2,4-ジブロムアニリン (DBA, 市販1級), グラファイト (半井化学特製No.173-11), ベンゼンまたは種ダイヤモンド等を混合し、ダイヤモンド合成試料とし

Table 1 Experimental results

Experimental number	1	2	3	4	5	6
Composition	8.5 g HMX/1.5 g GRA /0.5 g PA	8 g HMX/2 g DBNB /0.25 g PA	8 g HMX/2 g DBNB /0.5 g DIA/0.25 g PA	10 g TNT/0.5 g DIA	5.6 g AN/2.4 g HMX /1 g BN	8 g RDX/2 g DBA /0.5 g PA
Charge weight, g	10	10	10	10	10	10
Density, g/cm ³	1.92	1.91	1.86	1.64	—	1.76
Dimensions:						
Diameter, mm	20	20	20	20	—	20
Length, mm	16.6	16.6	17.1	19.4	—	18.1
Initiator type	Cap6	Cap6	Cap6	Cap6	Cap6	Cap6
Booster type	1 g Tetryl	1 g Tetryl	1 g Tetryl	1 g Tetryl	1 g Tetryl	1 g Tetryl
KHT calculations:						
CJ Pressure, GPa	32.6	30.8	27.2	18.2	—	24.4
CJ Temperature, K	2907	3192	3120	3261	—	3116
Recovered diamond, g	0.05	0.18	1.05	0.35	0	0.03
Diamond yield, g	0.05	0.18	0.55	0	0	0.03

GRA:graphite, PA:paraffin, DBNB:2,5-Dibromonitrobenzene, DIA:Diamond powder, AN:ANFO explosive, DBA:2,4-dibromoaniline, CJ:Chapman-Jouguet condition

た。種ダイヤモンドを混入させた理由は、それがダイヤモンド生成に影響を及ぼすか否かを検討するためである。使用したダイヤモンドは、デュボン社製の衝撃合成ダイヤモンド(平均粒径 $0.25\mu\text{m}$)である。爆薬その他は市販の通常のものである。これら試料の内、TNT入り試料の場合は、単にその混合物を圧縮成形したものを用いた。アンホ爆薬入り試料の場合はそれを薄いポリ塩化ビニリデンシート(旭化成製, サランラップ)に包んで用いた。他のHMXおよびRDX爆薬入りの場合は、バインダーとしてパラフィン(融点 $51\sim 53^\circ\text{C}$)を用い、これを少量のベンゼンに溶解し、それに爆薬入り試料を加えてよく混合し、ベンゼンを蒸発除去した後、圧縮成形して用いた。

2.3 爆発合成

水中爆発合成では、上に述べた円筒容器内に水を満たし、容器の中心軸の底から 200mm の位置にダイヤモンド合成用試料爆薬(10g)をセットし、円筒容器を水深 1500mm に沈めて爆発させた。この場合、その合成試料にはあらかじめテトラニトロメチルアニリン(テトリル)ペレット($9\text{mm}\phi\times 11\text{mm}$, 1g)と6号電気雷管を装着し、それを薄いポリ塩化ビニリデンシート(旭化成製, サランラップ)で包み防水した。この爆発により円筒容器は前後に大きく振れるがもとの位置に戻った時を見計らってその開口部を上向きにしてすばやく水中から引き上げた。

また、この水中爆発合成との比較のため、従来から行なわれている空中設置の減圧爆発容器内での合成も行なった。使用した爆発実験容器は旭化成製のMARK-T1型、容量 0.21m^3 である。

2.4 分離、精製および確認

爆発生成物の回収に際しては、少量の硫酸カルウムアルミニウムを加えて生成物を凝集、沈殿させ、ろ紙を使って分離した。分離回収したものの中には、雷管体の銅片やグラファイト、その他の不純物が多量に含まれているので、大きな銅片等の不純物をフルイを使用して除いてから、王水(体積比で濃塩酸3, 濃硝酸1)で処理(50°C)し、ついで塩素酸ナトリウムと硝酸の混合物による処理⁷⁾又はプラズマリアクター(ヤマト製, PL-302型)処理⁸⁾によりグラファイトを酸化して除去⁷⁾し、更に電気炉中で熔融アルカリ処理(300°C)⁹⁾を行った後、水洗、ついで酸で中和し、再び水洗し、乾燥した。

このように分離、精製したものについての確認は、X線回折($\text{CuK}\alpha$ 線)および透過型電子顕微鏡観察によった。

3. 結果

水中爆発によるダイヤモンドの合成結果をTable1

に示した。本実験では、グラファイトの酸化除去過程でダイヤモンドと一緒に侵されることが予想される⁹⁾。したがって、ダイヤモンド収量は、グラファイト除去過程での消失量を考慮する必要があるが、その量を推定するのは困難である。このため、種ダイヤモンドを使用している実験では、ダイヤモンド収量は回収ダイヤモンド量から種ダイヤモンド量を差し引いた量とした。回収ダイヤモンド量が種ダイヤモンド量を下回っている実験番号4の場合には、明らかに種ダイヤモンドが消失している。このような場合にもダイヤモンドが生成しているかもしれないが、ここではダイヤモンド収量は無いとした。

Fig.2は、回収したダイヤモンドの透過型電子顕微鏡による写真の一例(実験番号2の試料)であり、Fig.3は同試料の反射電子回折像である。この電子回折像にはダイヤモンド構造の結晶面(111), (220), および(311)にもとづく回折リングがみられる。

Fig.4の上の曲線(A)は、回収ダイヤモンドのX線回折図の一例(実験番号2の試料)であり、その回折図にもダイヤモンド特有のピーク即ち回折角 $43.9, 75.4, 91.6^\circ$ にピークが認められる。参考のためにソ連製の爆発合成ダイヤモンドの回折図(同図下の曲線B)を示した。両方の回折図とも 81.2 および 98.0° に不純物によると思われるピークはあるが、小さいピークなので一応純度は高いと言える。

水中爆発によるダイヤモンド合成との比較のために行った減圧爆発容器(6Torr)内での合成では、Table1の実験番号2と同じ組成および密度の試料 140g , 50g , および 10g を用いたが、その3回の実験ともダイヤモンドは得られなかった。

4. 考察

ダイヤモンドの合成条件を検討するために、チャップマンジュゲ(CJ)点の圧力および温度をTable1に示したが、これは分子間ポテンシャルモデルによる改良型木原-疋田の状態式(KHT)により計算したものである。ダイヤモンド安定領域とグラファイト安定領域の境界を示す平衡線には下式のKennedy-Kennedyの式¹⁰⁾がある。

$$P = 1.94 + T/400 \quad (1)$$

ここにPは圧力(GPa), Tは温度($^\circ\text{C}$)である。田中ら¹¹⁾は、Adaurovらの爆発合成結果をCJ点における温度と圧力の関係で整理し、この場合(1)式によく一致するとしている。Greiner³⁾やTitovら¹³⁾はそれより高い $23\sim 26.1\text{GPa}$ ($2336\sim 2994\text{K}$)および $18\sim 19\text{GPa}$ (3500K)の領域で合成している。本実験の結果も同様にCJ点の圧力と温度の関係で整理しFig.5に示した。この図中、実験番号4のダイヤモンド混入の

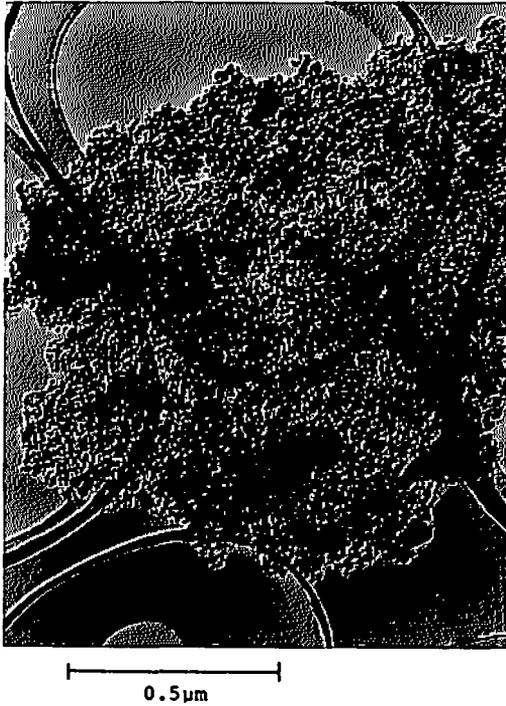


Fig. 2 Transmission electron micrograph observed in diamond powders recovered from experimental number 2 (Photo by courtesy of Dr. T. Sekine)

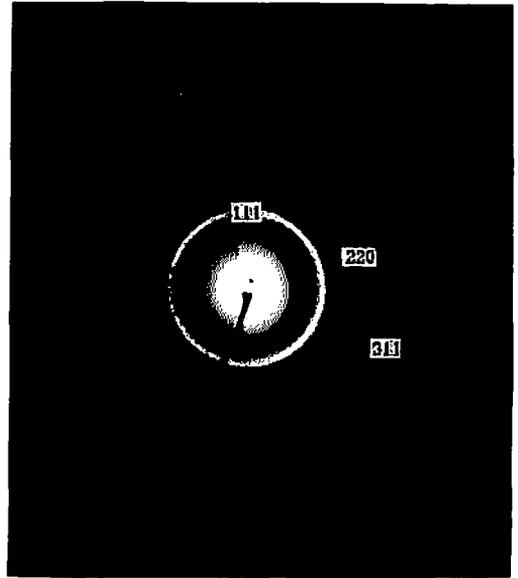


Fig. 3 Electron diffraction pattern observed in diamond powders recovered from experimental number 2 (Photo by courtesy of Dr. T. Sekine)

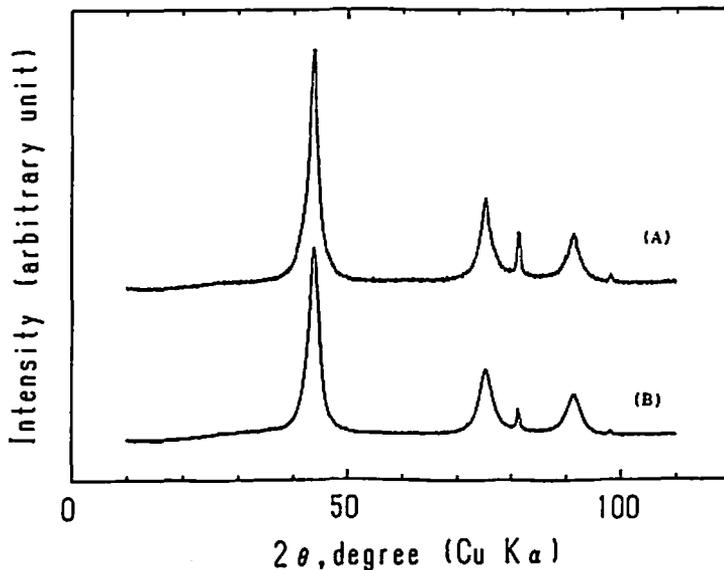


Fig. 4 x-ray diffraction pattern. A: Diamond of experimental number 2. B: USSR ultra fine diamond (40-60Å)

TNT試料からは混入したダイヤモンドより少量のダイヤモンドが得られている。この試料のCJ点の圧力はAdaurovらより高く、Titovらとほぼ同じであり、

ダイヤモンド-グラファイト平衡線を大きく超えてダイヤモンドの生成領域にある。従ってダイヤモンドは生成するはずであるが、このTNT試料のような鈍感

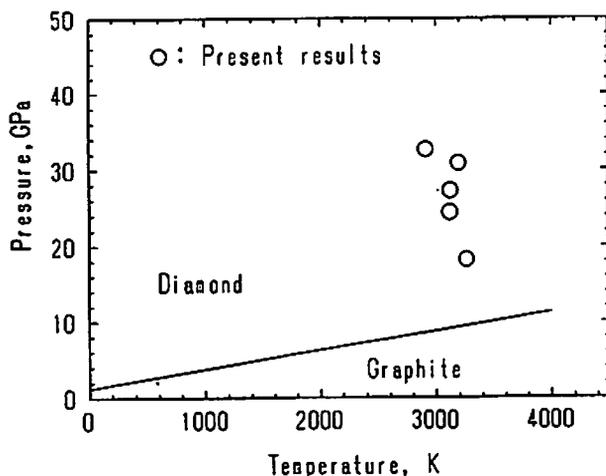


Fig. 5 Calculated pressure vs temperature (Chapman Jouguet condition) for synthesis of diamond in the table 1. The solid line in the figure is a phase boundary for the diamond graphite equilibrium

なものは本実験のような小規模の実験では理想的爆轟状態のCJ点圧力に達しないので、上述のような結果になったのであろう。実験番号5でもダイヤモンドは得られていないがこれも同じような理由のためであらう。

上述の水中爆発でダイヤモンドが生成した試料からは、Adaurovらのように空中設置の爆発容器の減圧下でも同様にダイヤモンドは得られるように思えたが、その減圧下の実験（比較実験参照）では全く得られていない。これについては、それを理由づけるだけの根拠は得られていないが水中爆発ではダイヤモンドを含むガスが水中で急冷され、ダイヤモンドからグラファイトへの逆転換が起こらないのに対し、減圧下ではそれが起こるからのように思われる。DeCarli¹²⁾は、空中で爆発させた爆薬の爆発生成物を水中に打ち込んで回収した煤からはダイヤモンドを回収できないと報告しているが、これは空中でその逆転換が起こったことによると考えられている¹¹⁾。

ダイヤモンド生成の圧力依存については、Table 1の各々のダイヤモンド収量をその合成時のCJ点圧力で整理しFig. 6に示した。図中、各○印の上に付けた数字はTable 1の実験番号を示す。この図によればCJ圧力が高いほどダイヤモンド収量が多い。中でも種ダイヤモンドいり試料からのダイヤモンド収量が多いので、種ダイヤモンドの効果があるように思える。しかし、本実験のようなダイヤモンドの精製法では一緒に生成するグラファイトを酸化除去する過程でダイヤモンドも侵される⁹⁾、実際に本実験において

は種ダイヤモンド自身が減量している、などのことがあるからこの結果については更に検討が必要であらう。

合成したダイヤモンドが細かい粉末であることは透過電子顕微鏡写真でも分かるが、上述のX線回折で得た回折パターンから下式のHallの式¹⁴⁾によって粒径を求めてみた。

$$\beta \cos \theta = K \lambda / D + 2\gamma \sin \theta \quad (2)$$

ここで、Dは結晶子の大きさ (Å), Kは定数, λ はX線の波長 (Å), β は歪に基づく回折線幅, θ は回折角, γ は歪である。この関係から $\beta \cos \theta - \sin \theta$ をプロットし、 $\sin \theta = 0$ へ外挿した切片の値から結晶子の大きさを求めた結果、その大きさは79.2Åであった。Greiner³⁾やTitov¹³⁾らの爆発合成ダイヤモンドは平均粒径40~60Åであるから、これと同程度の粒径である。しかしながら、本実験における水中爆発合成では、ろ紙や遠心分離器によって容易に回収し得たことから、本水中爆発合成ではその小さな結晶が凝集し合った状態のものが回収されているのであろう。

5. まとめ

大水槽内に横向きに設置した円筒容器内でダイヤモンド合成を行った。使用した円筒容器は廃棄されたガスボンベの先端部を切り落として製作したもので、その内径は218mm、長さは1220mmであり、設置水深は1500mmである。ダイヤモンド合成試料には、爆薬にHMX, RDX, TNT, 又はアンホ爆薬を用い、これらとグラファイト, 2,5-ジブロムニトロベンゼン, 2,4-ジブロムアニリン, 又はベンゼン等を混合したものを用いた。この水中爆発によるダイヤモンド合成では、

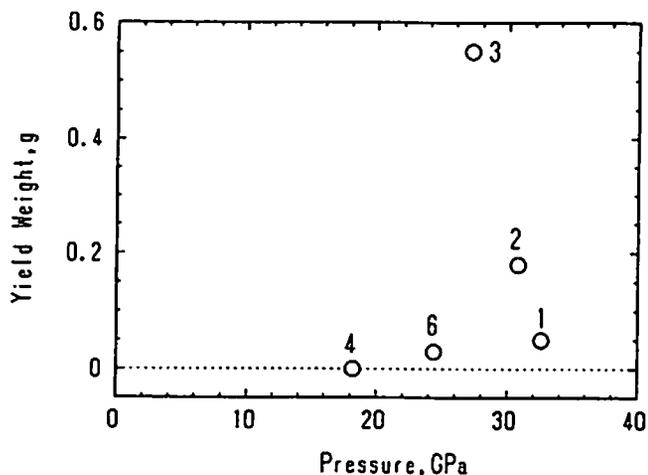


Fig. 6 Diamond yield vs calculated pressure (Chapman Jouguet condition) in the Table 1. The numbers on the open circles represent experimental numbers

RDX, またはHMXを用いた試料からダイヤモンドは得られたが、アンホ爆薬を用いた試料からは得られなかった。この結果をCJ点の圧力で整理したところ、ダイヤモンド生成量は圧力が高いほど多くなることを示した。また、このダイヤモンドが生成した試料を使って、空中設置の減圧爆発容器内で爆発合成をおこなったが、この場合はダイヤモンドは得られなかった。この理由としては、水中爆発ではダイヤモンドを含む爆発ガスが水により急冷されるのでダイヤモンドはグラファイトに逆転換しないが、減圧下ではそれが起こるためと考えた。このようにして得られたダイヤモンドは非常に細かい粉末であった。

付 記

本研究においては、無機材質研究所の関根利守氏、当化学技術研究所の藤原修三、青木勝敏、および吉田正典、並びに田中一三氏にご助言、ご協力をいただいた。ここに付記して感謝いたします。

文 献

- 1) G. A. Adaurov, A. V. Ananin, T. V. Bavina, et al. (alphabetical): USSR patent, Inventor's Certificate No. 902, 364 (1981)
- 2) P. S. De Carli and J. C. Jamiesson: *Sience*, 133, 1821 (1961)
- 3) N. R. Greiner, D. S. Philips, J. D. Johnson and F. Volk: *Nature*, 440 (1988). N. R. Greiner, R. Helmes, "Chemistry of Detonation Soot: Diamonds, Graphite and Volatiles", *Proceedings*

of Ninth Symposium (international) on Detonation, ONCR 113291-7, p. 1170 (1989)

- 4) J. D. Johnson: "Carbon in Detonations" *Proceedings of Ninth Symposium (international) on Detonation*, ONCR 113291-7, p. 417 (1989)
- 5) 田中一三, 生沼仙三, 中山良男: *工業火薬*, 49, 348 (1988)
- 6) 生沼仙三, 田中一三, 中山良男, 飯田光明, 石川昇: *化学技術研究所報告*, 82, 341 (1987)
- 7) 長尾修一: *日本特許公報*, 昭54-109498
- 8) 藤原修三: *日本特許公報*, 昭63-289000
- 9) 伊藤醇一, 荒木正任: *日本特許公報*, 昭52-45680
- 10) C. S. Kennedy, and G. C. Kennedy.: *J. Geophys. Res.*, 81, 2467 (1976)
- 11) 田中克己, 生沼仙三, 飯田光明, 中山良男, 松永猛裕: "爆轟法によるダイヤモンド合成" *ニューダイヤモンド*, 6, 30 (1990)
- 12) P. S. De Carli: *Proceeding of 2nd Workshop on Industrial Application Feasibility of Dynamic Compaction Tecnology*, Ed. by a. Sawaoka, TIT, p. 267 (1988)
- 13) V. M. Titov, V. F. Anisichkin, and I. Yu. Malkov: *Proceedings of Ninth Symposium (international) on Detonation*, "Synthesis of ultra fine Diamond in Detonation Waves", p. 407 (1989)
- 14) W. H. Hall: *Proc. Phys. Soc. (London)*, 62, 741 (1949)

A Synthesis of diamonds by Underwater Explosion

by Senzo OINUMA*, Takehiro MATSUNAGA*, Yoshio NAKAYAMA*
Mitsuaki IIDA*, Katsumi TANAKA*, Toyochika UEDA**
Masayoshi OMORI**, Fumio HOSOYA**

Diamond was synthesized by using an underwater explosion of explosive mixture of various kinds placed in a cylindrical bomb with an open end. In underwater explosion in the bomb, the explosion product pulsates with motions of expansion and contraction, and finally stops the motion in the bomb. As a result, the products in the bomb were recovered easily after explosion. The diamond was separated from the solid explosion products by acid treatments. The powders were confirmed to be diamonds by X-ray diffraction patterns and electron diffraction pattern. It was indicated that yield of the diamond depended on the detonation pressure.

(*National Chemical Laboratory for Industry, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305

**Technology development Center, Hosoya Kako Co., Ltd. 1847, Osawa Sugao, Akigawa City 197.)
