

# wBNの爆発合成

荒木正任\*, 黒山 豊\*\*

ウルツ鉱型窒化ホウ素(以後wBN)の工業的製造条件での測定衝撃波形から転換圧力, 系の平均温度と転換率を推定し, これ迄に発表された窒化ホウ素(以後BN)の推定相図と対比して, その生成機構を検討した。その結果, 爆発衝撃を受けた粉体に特有な表面の超高温現象の解析が今後の課題であり, ダイヤモンドの合成, 焼結等の現在粉体の衝撃処理に於て最先端の課題に共通の問題であることが認識された。

## 1. 緒 言

wBNの工業生産は, 日本油脂株式会社によって1971年から行われ, 唯一の爆発合成した原料を使用した超高圧焼結体工具(商品名ウルジン)に定常的に使用されている。六方晶系窒化ホウ素(以後gBN)からBN又は等軸晶系窒化ホウ素(以後zBN)への衝撃超高圧による相転換に関する報告は多いが<sup>1)2)3)4)</sup>, 圧力と温度の両方について見積られた例は少なく, 僅かな例<sup>3)4)</sup>でも工業的な製造の条件からは遠く, 衝撃を負荷した試料の相を同定していないかその内容に疑問な点があるため, 現在工業生産されているwBNがどのような条件で合成されているか不明であった。

工業的な製造条件の把握に加えて, BN及びダイヤモンドの衝撃処理に関して, 現在最も大きな関心事である, 両者の高圧, 高温下の相についての情報を知りたいと云う要求が強い。特に静的実験<sup>5)</sup>で測定されている, zBN-gBN-液相の三重点付近の情報が殆どない。従来wBNは静的実験<sup>5)6)</sup>の結果から高圧-低温で現われる準安定相であり, 三重点に近い高圧-高温部分ではzBNが安定相であるとの見解がなされていた。従来の衝撃実験では, 理論密度に近い固体のHugoniot曲線を知りたいと云う要求からパイロリティックやホットプレスした高密度の試料に衝撃を負荷していたため, 傾向として高圧-低温の実験に偏っていた。一方, 工業生産の場合は, 生産性に重きがおかれていることから, 市販のgBN粉と金属粉を混合して金属管に装填したものに衝撃を負荷することによるので, 装填密度は低く, 従って相対的に低圧-高温で合成されて居て, 三重点の近傍を通過している可能性が認められた。

また, 10数年間にわたって相当量のwBNを生産しているが, その間の品質検査結果で, 得られた高密度相窒化ホウ素はwBNのみで, zBNは全く得られていないことが確認されている。よって本報告は, 工業生産条件での圧力-温度条件を測定することによって, 高密度相窒化ホウ素としてwBNのみが得られる条件と, 三重点付近の情報が同時に得られることを期待して行った実験とその解析の結果を報告するものである。

## 2. 理論的取扱

空隙を含まない固体に対して衝撃圧力を負荷した場合については, 広く知られているが, 粉体を容器に充填した場合は, 空隙が含まれるので理論密度を有する物体としては取扱えず, Grüneisen方程式を拡張して, 圧力に関係なく容積のみによって定まる(1)式で定義されるGrüneisen係数と密度の積が一定であると云う仮定を, 空隙を含み, 充填密度が理論密度より低い状態に迄拡張することによって取扱うことが出来る。すなわち

$$\gamma = V(\delta P / \delta E), \quad (1)$$

$$\rho_0 \gamma_0 = \rho \gamma \quad (2)$$

ただし,  $V$ は比容積,  $P$ は圧力,  $E$ は内部エネルギー,  $\rho_0$ ,  $\rho$ 及び $\gamma_0$ ,  $\gamma$ は密度とGrüneisen係数を派字の。は常温, 0気圧の状態を意味し,  $\rho_i$ は任意の密度とする。

更に, wBNの工業生産に於ては, gBNと金属粉を混合したものを被衝撃体として使用するのので, その条件を計算に含めなければならない。混合材料に関する取扱いは, 次式によって推定される<sup>7)</sup>。

$$V = \sum m_i V_i(P) \quad (3)$$

$$E = \sum m_i E_i(P) \quad (4)$$

ここで $m_i$ は混合材料成分の*i*番目の質量比,  $V_i$ と $E_i$ は同様に比容積と内部エネルギーである。

$$C_{v1} = 3n_1 k [4D_3(X) - 3X / (\epsilon - 1)] \quad (5)$$

昭和62年12月25日受理

\*日本油脂株式会社武豊工場 化学研究所

\*\*日本油脂株式会社武豊工場 第7製造課  
〒470-23 愛知県知多郡武豊町西門 82番地  
TEL 0569-72-1221 内線227

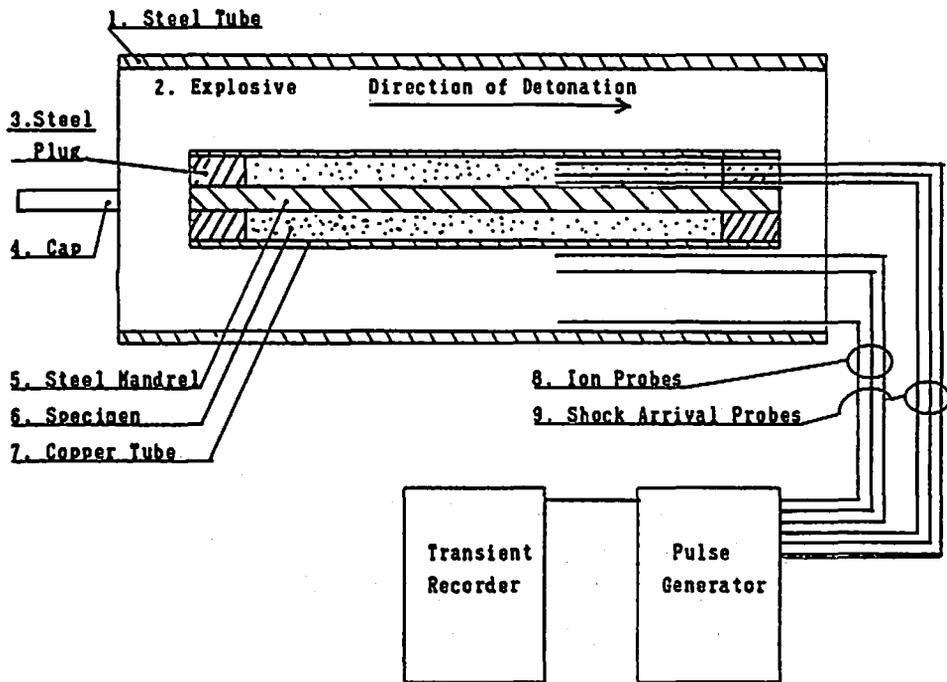


Fig. 1 Experimental set up for shock configuration measurement

で与えられ、 $C_{1i}$ は*i*番目の成分の比熱、 $n_i$ はグラム当りの原子数、 $k$ はボルツマン定数を意味する。また、 $D_3(X)$ は、

$$D_3(X) = (3/X^2) \int_0^x z^2 dz (e^z - 1) \quad (6)$$

ただし、 $x = \theta/T$

によって得られる<sup>7)</sup>。ここで $\theta$ はデバイ温度、 $T$ は温度を意味する。

衝撃波速度または物質速度(粒子速度と呼ばれることもある)並びに構成物質の物性と既知の衝撃波要素の測定値を上記の熱力学的取扱いと、公知のHugoniot方程式と組み合わせることによって衝撃状態下の圧力-温度を求めることが出来る。

本実験では、爆薬の爆発速度と混合材料中の衝撃波の傾きを測定して衝撃波速度を求め、それから物質速度と圧力を計算する、という手順を踏んでいるので、衝撃は速度と物質速度の関係を予め知っている必要があった。そのため、Coleburnらによる測定値<sup>1)</sup>を真密度を有するgBNの衝撃加圧下の値として用い、それに(7)式による、空隙を有する試料に圧力を負荷した場合の補正を施した<sup>8)</sup>。

$$\rho/\rho_0 = [1 + (1 + \gamma/2)PK_0] / [1 + (\gamma\rho_0/2\rho_{0d})PK_0] \quad (7)$$

$K_0$ は体積弾性率、 $\rho_{0d}$ は空隙を有する固体の圧力0での密度である。

### 3. 実験方法

Fig. 1は本実験で衝撃波形および爆速を測定した系の図で、試料部分は断面図、測定器部分はブロックダ

イヤグラムで示してある。試料-爆薬の構成は、工業的にwBNを生産する場合の1例をそのまま用いている。各要素の仕様をTable 1に示す。

試料のgBNと鉄粉の混合比は、gBN20wt.%：鉄粉80wt.%としたが、これは体積比にするとgBN46.5 vol.%：鉄粉53.5vol.%になる。また、試料の銅管への装填密度は $3.78\text{g/cm}^3$ で、この値はgBN、鉄粉共に真密度で充填したとする場合の72%に相当する。更に、鉄粉は100%の装填密度で装填され、gBNは空隙を伴って装填されたと考える場合のgBNの真密度に対する装填率は54.4%となり、相当低い密度で装填されていることになる。ただし、Table 1に記載されているように、gBNに対して鉄粉は十分に粗く、熱力学的解析を行うには、gBNのみが空隙を持っているとする解析法は妥当と考えられるので、以下の解析はその様な考え方でされている。

爆轟波形と爆速を測定するためのイオンプローブは、2本のエナメル被覆線を平行に並べて先端を切断し、ラッカーコーティングを施したものとした。

Fig. 2は試料混合粉末中に挿入した衝撃波感知ピンの構造を示す図で、注射針先端を塞ぐCu板と注射針中に挿入されたエナメル被覆線の先端のポリエステルフィルムによる絶縁は、衝撃波の到達によって破壊され、パルスジェネレータ中のコンデンサーを放電させてトランジェントレコーダーに衝撃波到達時間の記録を可能とする。本実験では、衝撃波感知ピンの本数

Table 1 Descriptions for components of the shock measurement assembly

Components	Sizes	Remarks
Steel tube	76 <sup>0</sup> ·D·X68 <sup>1</sup> ·D·X400 <sup>L</sup>	Commercial welded tube
Explosive	68 <sup>0</sup> ·D·X400 <sup>L</sup>	Dynamite; D. V.=5.9Km/s
Copper tube	25 <sup>0</sup> ·D·X21 <sup>1</sup> ·D·X220 <sup>L</sup>	Commercial extruded tube
Steel plug	21 <sup>0</sup> ·D·X9 <sup>1</sup> ·D·X20 <sup>L</sup>	Bored commercial steel rod
Steel mandrel	φ 9X220 <sup>L</sup>	Commercial steel rod
gBN powder	Average size 5 μm	UHP-M by Showa-Denko
Iron powder	# 100 pass	Commercial electrolysed

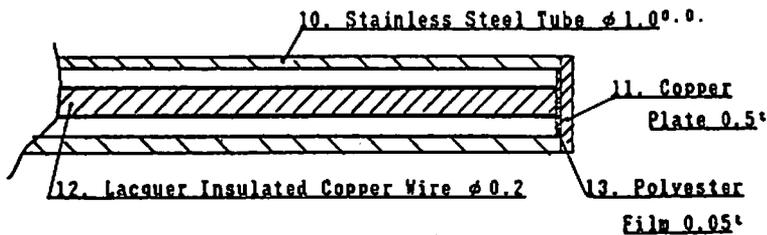


Fig. 2 Cross sectional view of a shock arrival Probe

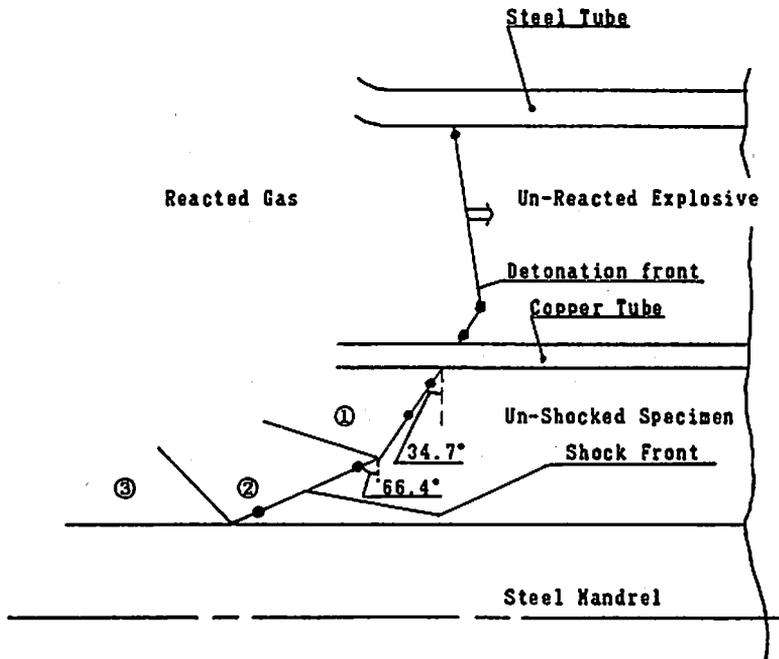


Fig. 3 Measured shock configuration

は4本、平均間隔は1.5mmとした。

#### 4. 結果

Fig. 3に、前項に示す方法によって測定された爆轟波形を示す。現実の衝撃波面の形状は、なだらかな曲線であろうと推定されるが、今回の実験目的の主旨は

工業的な製造条件を把握することであるので、図には各ピンに衝撃波が到達した時間から、2本の折れ曲った直線からなるものと単純化して表し、また、各種の要素をその仮定に基づいて求めた。従って、実際の値はその2点を含む領域に広がっていると考えられる。

Table 2 Shock parameters for gBN and iron

Material	Pressure Range	C <sub>0</sub> Km/s	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	γ <sub>0</sub>
gBN <sup>1)4)</sup>	< 12.5 GPa	2.831	1.94	—	2.18*
	12.5 GPa <	4.672	0.322	—	1.04*
	22.5 GPa <	2.0	1.7	—	1.09**
Iron <sup>7)</sup>	40 GPa <	3.574	1.92	-0.068	1.69

\*γ<sub>0</sub>=2S-1の関係から、pBN(パイロリテックBN)のS<sub>1</sub>によって求めた。表中のC<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>の値はホットプレスしたgBNのものであるので対応していないが、それらによるとγ<sub>0</sub>の値として適当でないの上によった。

\*\*γ<sub>0</sub>=β・K<sub>0</sub>・V<sub>0</sub>/C<sub>0</sub>より求めた。ただし、βは体積膨張率、K<sub>0</sub>は体積弾性率、C<sub>0</sub>は定積比熱である。

Table 3 Calculated results for shocked gBN

Region	Pressure GPa	Temperature Kelvin	Residual Temperature Kelvin
①	40.9	3,685	1,147
②	5.6	1,450	851
③	9.7	1,975	903

また、本実験における実際の流れは3次元の流れであり、2次元の記述が可能であるが、更に単純化するため、鋼マンドレルの半径が4.5mmであり、試料外形が11mmと半径比が約1/2であることから1次元近似を採用した。

それらの仮定を基に試料軸に直角な面に対する衝撃波の傾きを求めると、試料外周部で34.7°、内部で66.4°となり、測定した爆速5.9km/sから衝撃波速度は試料外周で4.85km/s、内部で2.36km/sであることが分った。

衝撃波速度をU<sub>3</sub>、物質速度をU<sub>p</sub>とすると、公知のHugoniot方程式より、

$$P + P_0 = \rho_0 U_3 U_p \quad (8)$$

であり、P<sub>0</sub>を初期圧力、ρ<sub>0</sub>を試料の初期充填密度とすると、あとは、物質速度U<sub>p</sub>さえ分れば負荷された衝撃圧力を導くことが出来る。U<sub>3</sub>とU<sub>p</sub>の関係については、多くの材料について

$$U_3 = C_0 + S_1 U_p + S_2 U_p^2 \quad (9)$$

の関係があることが知られて居る。gBN及び鉄の値とGrüneisen係数をTable 2に示す。

鉄に関する(9)式の関係は、厳密にはTable 2中に記載されているように40GPa以上でないで成り立たないが、40GPa未満でもポーラスなBNに比べれば鉄の体積歪みの圧力による差は僅かなので、鉄については全圧力領域でTable 2のデータを用いて計算した。

Table 3にFig. 3中の①、②、③の各領域の圧力及び温度を上記の方法で求めた結果を示す。その際、反

射衝撃の圧力を求めるには次式<sup>7)</sup>を用いた。

$$P_2 = [P_H / (\gamma / V_2) \{ (P_H - P_1) (V_0 - V_2) / 2 \}] / \{ 1 - (\gamma / V_2) (V_1 - V_2) / 2 \} \quad (10)$$

ここで、P<sub>2</sub>は反射衝撃波の圧力、P<sub>H</sub>は本来のHugoniot曲線上のV<sub>2</sub>での圧力で、添え字の2は反射波の要素を意味する。

計算の手順は、(7)式から装填密度比が54.4%のgBNのHugoniot曲線を求め、(3)式によって既知の真密度のFeのHugoniotとのHugoniot曲線を合成した。それを用いて衝撃波の速度から発生圧力を推定し、その圧力でのBN及びFe各々の内部エネルギー、温度を計算した。

本実験の繰り返し回数は1回のみであり、誤差の推定は行っていない。しかし、爆速の違う爆薬を使用した実験で、同傾向の衝撃波形が得られている。

表中に示された残留温度は、例えば領域①の部分について言えばgBN部分は空隙が多いため内部エネルギー増が大きく、衝撃によって3,685Kに追加熱されるが、混合された鉄粉は真密度を有するものとして扱っているため、622Kにしかならないので、それがヒートシンクとなってgBNを冷却し、1,147Kで平衡温度に到達することを意味する。領域②の圧力は5.6GPaであり、動的、静的負荷のいずれによってもgBN→zBN転換圧力には遠い。しかし、領域②は試料を納めた管の軸中心に位置する鋼棒5に隣接するため、通過した衝撃波は反射して昇圧し、圧力9.7GPaの領域③を形成して、最終的には40.0GPa、3.685K

を負荷される領域①と9.7GPa, 1,975Kを負荷される領域③に分れる。

Table 4に回収された試料につき、領域①の部分と領域②の部分のgBN→wBN転換率を測定した結果を示す。転換率は、塩酸によって鉄粉を溶解除去した後、残存したwBNとgBNの混合物を熔融KOHで処理し、

Table 4 Conversion rate for each pressure region

Region	Conversion rate
①	65 %
②	63 %

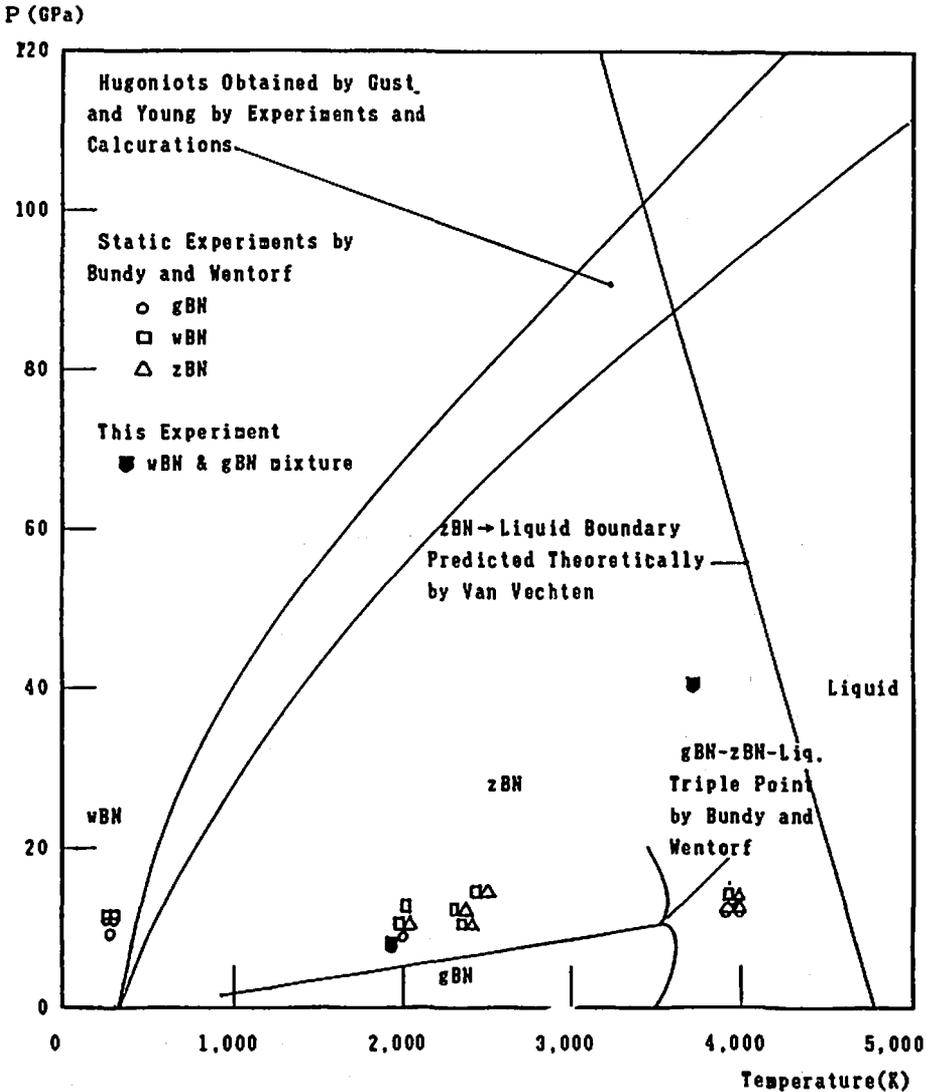


Fig. 4 Experimental results superimposed on known phase diagram for boron nitride system obtained experimentally and theoretically

wBNとgBNの分解速度の差によって残存したwBNの量を処理前の混合物の量で割って求めた。極く微細な粒のwBNや粗粒の場合でも表面ではある程度KOHによって多少は溶解されている可能性があるので、実転換率は表の値より僅かに高いのではないかとと思われる。

### 5. 考 察

Fig. 4にBundyら<sup>9)</sup>及びVanVechten<sup>9)</sup>によって報告されたBNの相図に、本実験による計算値<sup>9)</sup>を記入したものを示す。Bundyらによる相図は、gBN→zBNまたはgBN→wBNの無溶媒直接転換実験において、温度を見積る手段として静的な高圧負荷とコンデンサ放電による温度上昇を投入エネルギーから計

算したもの、Van Vechtenによる相図は電子モデルに基づいて計算したもので、いずれもその精度については問題がある。反面、動的実験による結果をこのような熱平衡を前提とする相図に併記するについても大きな問題があるが、理解し易さと検討の便のためにこのような方法をとった。

興味深いことは、まず、本実験の領域①ではBundyらの実験結果によるzBN-液相境界を越えていること、領域③ではBundyらが無溶媒直接転換によるgBN→wBNまたはgBN→wBN転換が起きるとしている斜線を引いた領域に極めて近いことである。ただし、本報告で求めた温度はBN粉体の平均温度であり、実際には粉体に衝撃を负荷した場合は表面で非常な高温が発生し、粉体の個々の粒中心では真密度を有する固体に衝撃を负荷した状態と同様な温度が発生しないことに十分に気を付けなければならない<sup>10)</sup>。すなわち、40.9GPaの領域①で約1,500K、9.7GPaの領域②で約500KにしかならないことがFig. 4に記入されたGustらの計算結果から分る。なお、云うまでもなく、本報告の計算温度よりGustらによる温度の方が同一圧力で低いのは、Gustらの実験はgBNの真密度に近い初期密度のpBNに衝撃を负荷したのに対して、本報告の方法はgBNの真密度に対して54.4%の密度のものに衝撃を负荷したことによって内部エネルギーが大きくなったためである。

ここで、 $10^{-6}$ sec単位の短時間に相平衡が成立つとした場合、本実験の場合部分的にはzBNが生成しても不思議でない条件であるが、それが見られない理由は、やはりこの程度の時間では熱力学的相平衡が成立たず、wBNの場合力学的な格子歪によって相転移が起こると云う考え方が妥当であろう。その考え方の妥当性は、Satoら<sup>11)</sup>のrBN(rhombohedral BN:菱面体BM)に衝撃を负荷した場合、zBNが得られるとの報告からも裏付けられる。

一方、zBNは、常圧、高温下では1,823KでgBNに転換するが、結晶によってはその温度でも1乃至6時間転換しないものもあるとされ、1,873K以上では急速に転換するとされる。ただしその定量的な値は発表されていない<sup>12)</sup>。wBNの場合は、結晶内に多くの空孔や欠陥を含み、それらがドライビングフォースとなってzBNより急速にgBNへの転換が進むと考えられるが、その速度については同様に明確な測定値がない。示差熱分析によれば、大気中では約1,000Kで酸化及びwBN→gBN転換が開始し、窒素中では約1,300K以上でwBN→gBN転換が開始する<sup>13)</sup>。これから推定すると、この報告で取扱う場合のように、金属ヒートシンクによって急速に冷却が進む場合、wBN→gBN転換の量は僅少であり、転換したwBNは殆どそのま

ま回収されていると考えられる。

しかし、この際更に考えを進めて置く必要がある。と云うのは、前に述べたように、BN粒子や鉄粉の表面では、系の平均より、僅かに高い温度を発生していることで、それによりBN粒子表面は仮想的なVan Vechtenの固相-液相境界を越えて溶融している可能性が高い。とすると、冷却過程でzBN安定領域を通過することによってzBNが得られてもよい筈であるが、鉄ヒートシンクを無限熱媒体と仮定し、1次元の伝熱モデルによって概略計算を試みた処、 $10^{-6}$ sec単位で圧力が減衰するのに対して約4,000KのBNを約600Kの鉄ヒートシンクで冷却する場合、1,500Kになるのに $10^{-3}$ secを要し $10^{-5}$ secではBNの温度は数Kしか下がらない。即ち、例えBNが衝撃によって高温、高圧で溶融したとしても、溶融状態のまま圧力はgBN安定領域に低下し、溶融したBNはgBNとして晶出することになる。従って現在の衝撃方法によってgBNを出発原料として高圧相BNを合成する場合、zBNを得ることはなんらかの新しい手法を用いない限り無理であろう。

Akashiら<sup>14)</sup>は、hBNに数回の衝撃を负荷して2回目以降の衝撃でzBNが混合成分として得られることを報告しているが、zBNを製造するための工業的手法とはならない。また、爆発衝撃によってダイヤモンドやzBNを焼結しようとする試みがなされているが、この加熱によるダイヤモンド→グラファイトまたはzBN→gBNの逆転換を防止する手段を講じない限り良好な焼結体は得られないものと考えられる。例えば、ダイヤモンドを爆発焼結する場合、粗粒のダイヤモンドを使用する方法もその配慮の一例と云えよう。現在、粉体に衝撃を负荷した場合の粒の表面と中心部の温度分布について理論的、実験的な検討の試みがなされているが<sup>10)15)</sup>、ダイヤモンド、zBNに限らず、爆発衝撃を利用して粉体を処理する場合、この問題は避けて通れない問題である。また、ダイヤモンド合成に関して、静的超高压実験で液相からの析出実験が試みられ<sup>16)</sup>、興味ある報告がなされている。これらの結果も踏まえて、今後の発展を期待する。

次に本実験によるwBN合成の圧力について検討する。本実験による衝撃波形からの推定圧力は、領域③で9.7GPaであり、Bundyら<sup>5)</sup>のgBN→zBNまたはgBN→wBN直接転換圧力より僅かに低い。それにもかかわらず、収率が63%に達する40GPa領域と同程度の転換率を得ているのは一見奇異に感じられる。考えられる理由は、まず、Bundyらの実験が行われた頃の圧力定点が現在の圧力定点より高めであり、実際以上に圧力が高く見積られていた(例: Bi高圧定点は

当時8.7GPa, 現在7.5GPa) こと, 衝撃波角度測定誤差により, 実際以下に圧力を低く見積っていること等が考えられる。

今後の問題として, 本実験は工業スケールでのwBN生産方法そのままの被衝撃体にプローブを差込んで衝撃波形を測定したものであり, 測定精度は良くない。従って, 以後より高い精度での測定を実施して更に定量的な論議を可能としたい。

最後に, 相転換に関する討議と圧力温度計算について御教示を賜った東京工業大学工業材料研究所近藤建一助教授に深甚な感謝の意を表す。

#### 文 献

- 1) N. L. Coleburn and J. W. Forbes, J. Chem. Phys. 48, 555 (1968).
- 2) 特許公告公報 特公昭52—45680他.
- 3) L. N. Dulin et al., Fiz. Tverd. Tela 11,1252 (Sov. Phys.-Solid State 11, 1016 (1960)).
- 4) W. H. Gust and D. A. Young, Phys. Rev. B 15, 5012 (1977).
- 5) F. P. Bundy and R. H. Wentorf, J. Chem. Phys. 38, 1114 (1963).
- 6) F. R. Corigan and F. P. Bundy, J. Chem. Phys. 63, 3812 (1975).
- 7) R. G. McQueen et al., in High-Velocity Impact Phenomena, edited by Ray Kinslow (Academic Press, New York and London, 1970) P. 293.
- 8) G. A. Simons and H. H. Legner, J. Appl. Phys. 53 (2), 943 (1982).
- 9) J. A. Van Vechten, Phys. Rev. B7, 1479 (1973).
- 10) K. Kondo et al., J. Mat. Sci. 20, 1033 (1985).
- 11) T. Sato et al., J. Am. Cer. Soc. 65, 162 (1982).
- 12) R. C. DeVries, General Electric Technical Information Series No. 72CRD178 (1972).
- 13) 社内報告 昭和46年.
- 14) T. Akashi et al., Jap. J. App. Phys. 15, 891 (1976).
- 15) 谷口尚他, 第28回高圧討論会講演要旨集(1987) p.268.
- 16) 都賀谷素宏 第28回高圧討論会講演要旨集 (1987)p.142.

---

### Explosively induced shock synthesis of wBN

by Masatada ARAKI\* and Yutaka KUROYAMA\*

The Pressure and the temperature under the condition of the industrial production by explosively induced shock loading to the graphite like modification of boron nitride (gBN) was estimated through a shock wave configuration measurement.

The pressure and the temperature were different by the region of the shocked material and pressures and the temperatures of the two regions were estimated as 40.9 GPa, 3, 685 K and 9.7 GPa, 1.975 K. Transforming ratio from gBN to wBN was 65 % and 63% for each region respectively.

The reason why zBN was not obtained was considered that the surfaces of the gBN powders was exposed to extreme high temperature which exceeds mean temperature by the calcuration and the pressure rapidly attenuated to the gBN stable region where no zBN can be crystallized. On the other hand, cores of the powders are heated to lower temperature than the calcuration where mechanical transformation from gBN to wBN occurs. Thus synthesized wBN is kept even after the pressure is decayed for the temperature is lower than wBN→gBN reverses conversion temperature.

(\*Taketoyo Plant, Nippon Oil & Fats Co., Ltd. Nishimon 82, Taketoyo, Chita, Aichi 470—23)