

転換が開始する。このセンターロッド法のように、金属ヒートシンクによって急速に冷却が進む場合、以上のことより推定すると、wBNからhBNの逆転換の量は微量であり、転換したwBNはほとんどそのまま回収されていると考えられている。またcBNの生成は確認されておらず、たとえ窒化ほう素(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hBN安定領域に低下し、溶融したBNはhBNとして晶出するものとされている。

円筒法において試料円筒の外周に溶媒を介して、さらに円筒を配置する二重円筒法がある²⁾。二重円筒法では発生する圧力が高くなり、普通の円筒法では困難であった難焼結材の固化やダイヤモンドの合成などが可能となっている。センターロッド法は円筒法に類似しており、多重円筒にすることにより圧力の上昇が見込まれる。本報では、銅箔の表面にhBN粉末を塗り、これを鉄製の心棒に巻き付けたものを試料円筒内に装填し、センターロッド法を改良したロールフィルム(Roll film)法により実験を行った。この方法は多重円筒法に似た効果を示すものと考えられ、高温高圧の状態を試料粉末に作用させることが期待できる。しかし、いかに高温高圧を到達しても、hBNからcBNの転換にはhBNの結晶性および冷却の方法が問題となってくる。従来は、hBNの結晶性が良いほどwBNへの転換率はよく、逆に結晶性が悪いとcBNに転換するとされているが、最近の研究では転換機構はそう簡単でないことも指摘されている³⁾。本報では、出発材料が相転換へ及ぼす影響を調べるため、昭和電工(株)製および

中国製hBNを採用した。また、単一の円筒と多重円筒の発生する圧力の違いを数値解析によって確認し、多重円筒装置特性の定性的評価も行った。これもあわせて記載する。

2. 超高压発生装置

2.1 ロールフィルムの実験方法

ロールフィルム法を利用した実験装置の概略をFig. 2に、同写真をFig. 3に示す。装置の外側は内径65mm、高さ270mmのss-400製円筒である。その中に、装置底面から30mmの高さに外径25mm、長さ220mmの銅製試料円筒の底面がくるように中心軸上に配置した。外側の円筒と、この試料円筒の間に、図に見られるように爆薬を配した。爆薬は、爆ごう速度約6500m/secの特桐(ダイナマイト)を2000g用いた。試料円筒の概略をFig. 4(a)に、断面写真を同図(b)に示す。使用した銅箔は幅200mm、長さ230mm、厚さ0.1mmのもので、hBNとエチルセルロースを混合し、それをはげによって表面に塗布した。エチルセルロースは銅箔にhBNを付着させるためのものであり、塗布した後400℃で2時間加熱し、エチルセルロースを除去した。hBNだけが付着した銅箔を鉄製の直径9.8mm、長さ270mmの心棒に巻き付け、内径21mmの銅円筒に装填した。この銅円筒の両端には高さ10mmの鉄製のふたをした。銅箔は多重に巻かれていることにより高圧を発生させる役割と試料を急冷する役割を持たせた。実験は日本油脂(株)武豊工場で行った。起爆には日本油脂(株)6号電気雷管を使用し、起爆後装置が水中に落下するようにして回収した。回収した試料は、X線回折およびTEM観察写真によりwBN、cBNの生成を調べた。

hBNのX線回折パターンをFig. 5に示す。hBNとしての結晶の発達の観点から見ると昭和電工(株)製hBN(UHP-FM)は、特に $2\theta = 50^\circ$ (X線CuK α)付近に

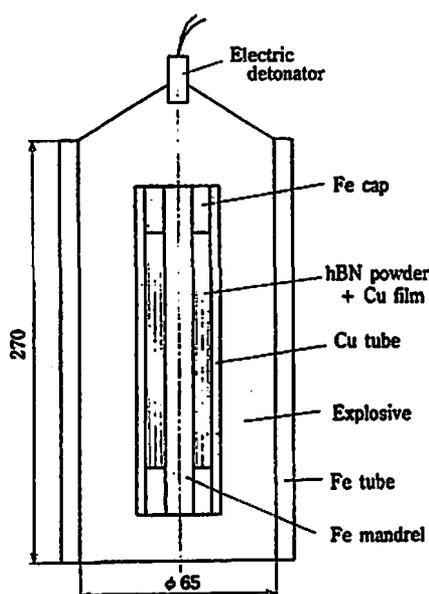


Fig. 2 An illustration of roll film experimental assembly

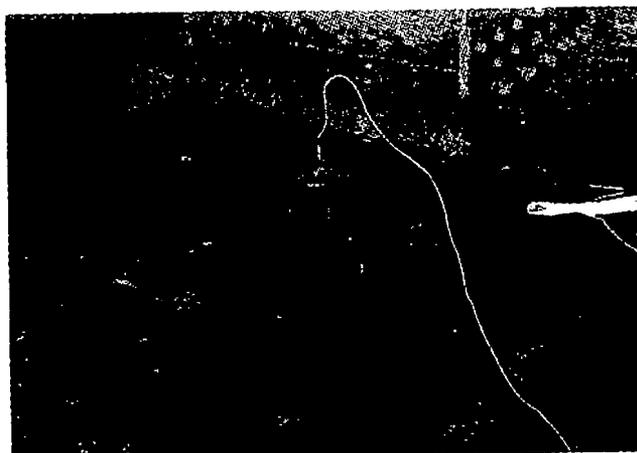


Fig. 3 A photograph of roll film assembly

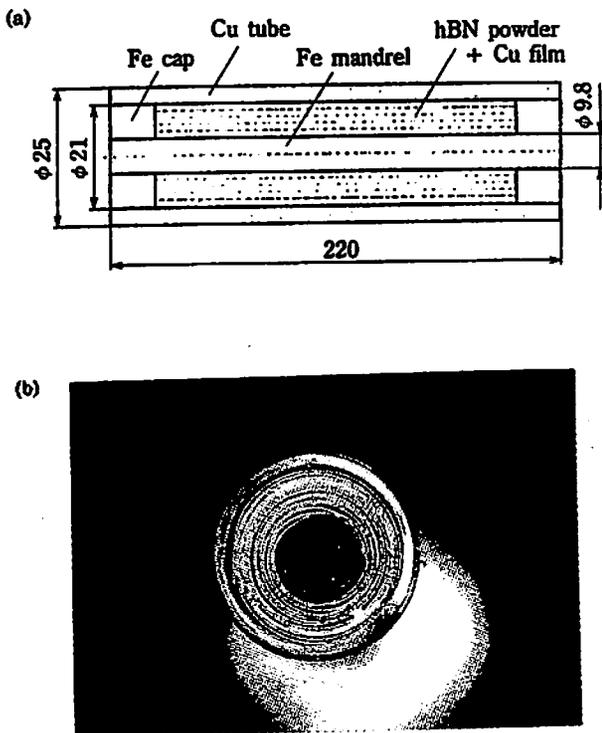


Fig. 4 An illustration of roll film tube with rolled copper thin films

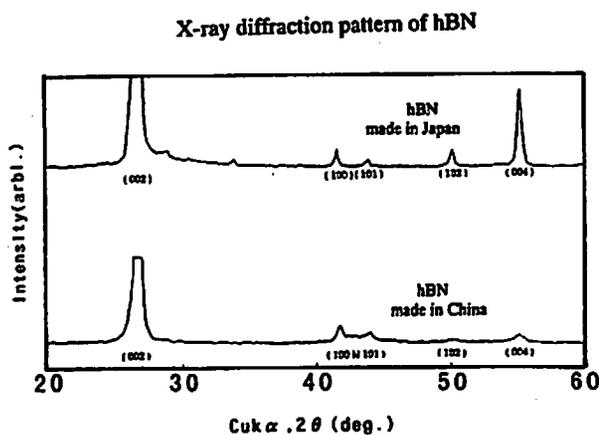


Fig. 5 Flash x-ray patterns of hBN

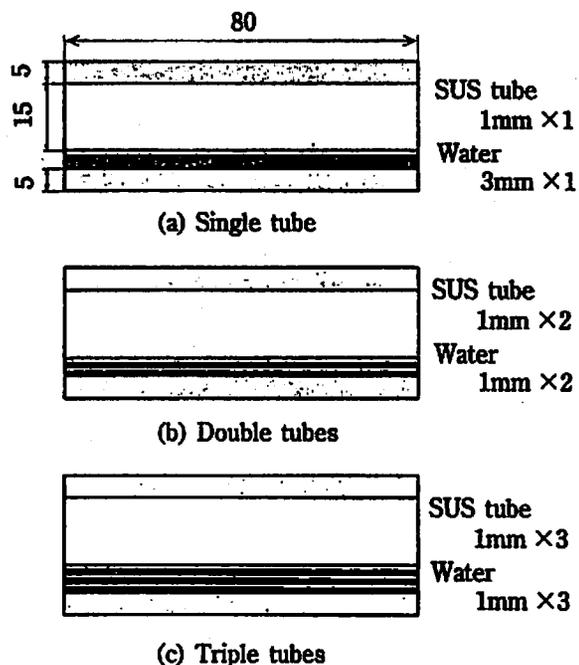
ある(102)面を表すピークから完全に三次元秩序のあるものであることがわかる。(002)と(004)のピーク比、及び(004)(102)比から面内の結晶が大変発達したものであることがわかる。また、格子欠陥の少ないことも分かる。一方、中国製hBNは、X線回折パターンより部分的に三次元秩序のあるものであり、昭和電工製のものより格子欠陥の多いものであることがわかる。すなわち、結晶面内の結晶発達度合いを示す(002)、(004)及び(100)のピークは明確で、半値幅も小さいものであるが、三次元秩序を示す(102)のピークがプロ

ードとなってほとんど明確でないものである。

2.2 多重円筒法の数値計算

ロールフィルム法の装置特性を定性的に評価するために、多重円筒の数値解析を行った。数値解析に用いたモデルをFig. 6に示す。装置は軸対象で解析した。計算場は長さ80mm、格子間隔 0.5×0.5 mmで、爆ごう波は同図左手より平面に伝播していく。爆薬はSafety Explosives (SEP) (旭化成工業(株)製; PETN65%, Paraffine35%; 爆速6970m/sec; 初期充填密度 1310kg/m^3)を用いて計算を行った。研究の対象となるBN粉末は相変化を伴うため、状態方程式をHugoniotデータから作成し、数値計算をすることは極めて難しく、今回の装置特性の定性的評価には、比較的状态が明らかな水を用いて計算した。各図とも心棒(SUS304)半径5mm、円筒間隔部(水部)1mm ((a)は5mm)、円筒部(SUS304)1mm、爆薬(SEP)15mm、中心部(SUS)5mmとした。各図は円筒(SUS304)の数により、(a)単一円筒、(b)二重円筒、(c)三重円筒とした。

筆者らはLagrangeの方法にEulerの方法を組み合わせたALE差分法⁴⁾を用いて数値解析した。この方法の特徴は、異なった媒質が存在しているような場も比較的容易に解析できるところにある。さらに陰解法が容易に適用でき、この場合解の安定性の条件が陽解法に比べて大きく緩和され、計算時間が短縮できるという利点もある。計算は質量、運動量、エネルギーの保存



□ Explosive (SEP)
 □ SUS ■ Water

Fig. 6 Numerical field models for simulations

則に状態方程式を組み合わせて行った。水および SUS304 については、次式で表される Mie-Grüneisen の状態方程式⁵⁾を用いた。

$$P = \frac{\rho_0 C_0^2 \eta}{(1 - s\eta)^2} \left(1 - \frac{\Gamma \eta}{2} \right) + \Gamma \rho_0 e \quad (1)$$

$$P = \frac{\rho_0 C_0^2 \eta}{(1 - S\eta)^2} \left(1 - \frac{\Gamma \eta}{2} \right) + \Gamma \rho_0 e \quad (2)$$

ここで C_0 は初期音速である。また $\mu = 1 - \rho_0 / \rho$ であり、 ρ は密度、 Γ は Grüneisen 係数である。さらに S は体積弾性率の圧力微分 K'_0 を用いて $S = (K'_0 + 1) / 4$ で表される定数である。これらの定数を Table 1 に示す。また爆薬の爆轟生成ガスには筆者らのシリンダー-膨張試験によって得られた JWL 状態方程式⁶⁾を用いた。次式に Jones-Wilkins-Lee (JWL) 状態方程式を示す。

$$P = A \left(1 - \frac{\omega}{R_1 V} \right) \exp(-R_1 V) + B \left(1 - \frac{\omega}{R_2 V} \right) \exp(-R_2 V) + \frac{\omega \rho_c e}{V} \quad (3)$$

ここで A , B , R_1 , R_2 および ω は実験的に求められる定数 (JWL パラメータ) であり、 V は爆薬の充てん密度と爆轟生成ガスの密度比 (ρ_c / ρ) である。爆薬の爆轟過程の数値シミュレーションは、伊東 (7) と同様である。爆薬の爆轟ガスの JWL パラメータを Table 2 に示す。

3. 実験結果および考察

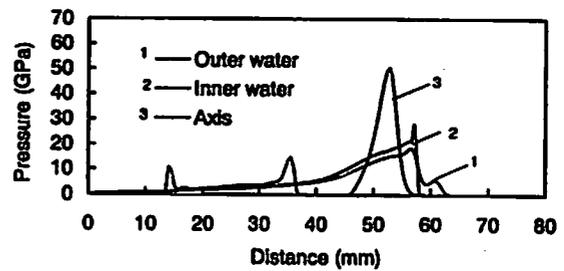
Fig. 7 に、計算開始から $9 \mu \text{sec}$ 後に得られた円筒中心軸に沿った圧力分布を示す。同図横軸は、軸方向距

Table 1 Mie Grüneisen parameters of SUS304 and water

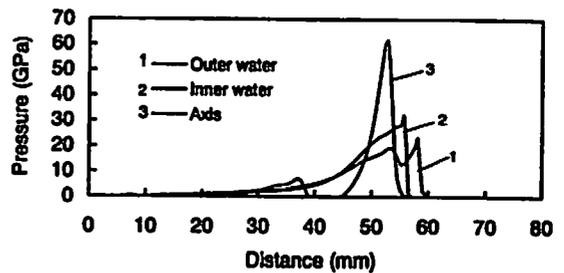
Material	SUS304	Water
ρ_0 (kg/m ³)	7896.0	1000.0
c (m/s)	4569.0	1489.0
s	1.49	1.786
γ	2.17	1.65

Table 2 JWL parameters of SEP

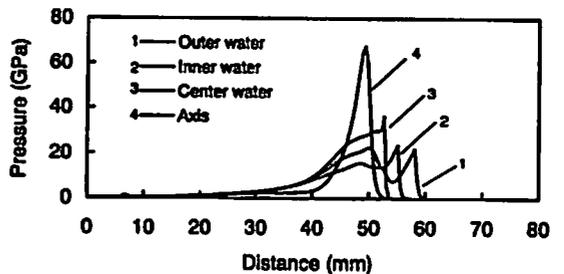
A (GPa)	B (GPa)	C (GPa)	P_{cj} (GPa)
364.99	2.3097	0.0928	15.910
R_1	R_2	ω	E_0 (J/kg)
4.30	1.00	0.28	2.16×10^6



(a) Single tube



(b) Double tubes



(c) Triple tubes

Fig. 7 Pressure distribution at the center of the multi-stage tube

離、縦軸は圧力値を示す。同図 (a), (b), (c) はそれぞれ単一円筒、二重円筒、三重円筒に対応している。同図の直線 1 は、outerwater を示し、これは多重円筒のもっとも外側に接した箇所を表す。二重円筒の場合、直線 2 は、innerwater を示し、これは多重円筒と、中心棒 (axis と表示されている；直線 3 で記される) との間隔部を指す。また三重円筒の場合、外側からそれぞれ、innerwater (直線 2)、centerwater (直線 3) と表示されている。なお中心部は直線 4 で記されている。中心部での圧力は、三重円筒の場合、単一円筒に比べておよそ 1.4 倍の圧力、また中心部に、最も近い円筒間隔部では約 1.3 倍となること、同図からわかる。Fig. 8 は、同一条件で得られた圧力の等高値を示す。色が濃く見えるところが高圧力に対応している。多重円筒になるにつれて、円筒間隔部の高圧力領域が広がるのが定性的にわかる。このように、実験装置と数値解析のモデルでは円筒の材質および厚さ、試料部の媒

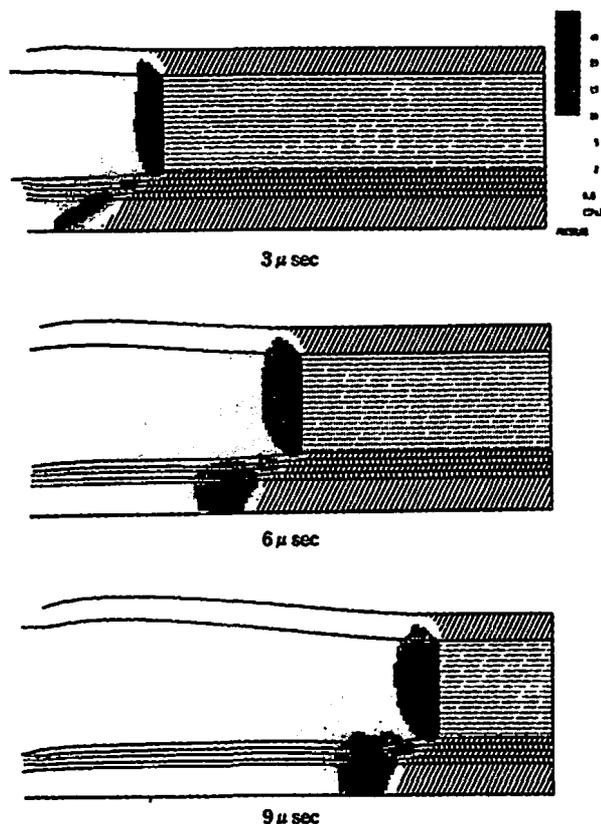


Fig. 8 A time history of pressure map for 3 stage tube

質など相違する点が多いが、これらの結果より、円筒数の増加にともなう圧力上昇が期待される。

結晶性の良い昭和電工製hBNを出発原料として、実

験後回収された試料を3倍重量のKOHと混合したものを350℃まで加熱したもので、中和水洗乾燥後のX線回折パターン結果をFig. 9に示す。同図中の○、□はそれぞれhBN, wBNの結果を示している。同図よりwBNの明確な相転移が起こっていることが明確である。またhBNの格子定数 $d=3.347 \text{ \AA}$ で、hBNのJoint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) 標準値⁸⁾ $d=3.3281 \text{ \AA}$ とは異なることが確認された。これは衝撃加圧によってhBNにひずみが発生した結果と考えられる。部分的に三次元秩序のある中国製hBNを出発原料として、実験後回収された試料を3倍重量のKOHと混合したものを350℃まで加熱したもので、中和水洗乾燥後のX線回折パターンをFig. 10に示す。図中の記号は○、□、△はそれぞれhBN, wBN, cBNの存在を示している。すなわち、wBN(100) (101) (102) ピークは、wBNのJCPDS結晶面間隔の標準値と完全に一致するがwBN(002)とcBN(111)との間にピークが存在している。このピークは前出のJCPDSの結晶面間隔の標準値より明らかに強い吸収強度を示しており、cBN(111)と同じ位置にピークを持つCuの含有量も0.03wt%の含有量であり金属を含有していることに起因するとは考えにくいことよりwBNとcBNの混在を示している。ピーク的位置についてはwBNとcBN共に衝撃合成したものは比較的ブロードなピークを与え、wBN(002)とcBN(111)とが近接しているためその分離が困難なことより現れたものである。生成物の粒径は、あとのTEM写真から推察して30nm程度である

```

MEASUREMENT DATE: 07. 5. 6          DATA DRAWING DATE: 05-05-1997
FILE NAME: 0134189                   SHOOTING NO: 11
SOURCE: Cu                             TUBE: JEM-30
VOL. and CUR: 30KV 30mA                2nd CURV.: 175 CPS/INCH-DEG
SLIT: CS 1 RD .3 SS 1                  WIDTH: .09 DEG
SCAN SPEED: 2 DEG/MIN.                  S.C. REDUCTION: EXECUTION
STEP/SAMPL.: 02 DEG                     OUTPUT FILE:
RESET TIME: 0 SEC
SAMPLE NAME: No.0420
OPERATOR:

```

hBN
made in japan

X-ray diffraction pattern of the recovered sample

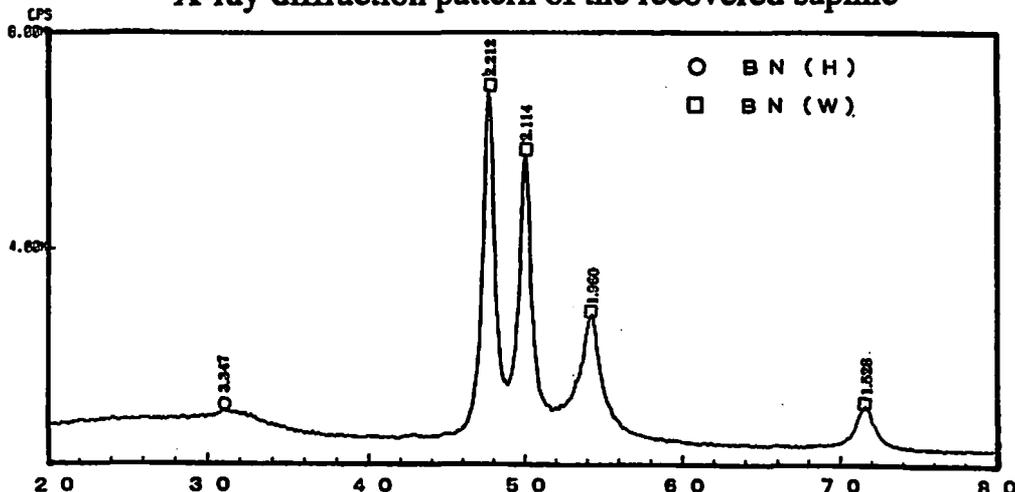


Fig. 9 An x-ray pattern for BN using Showa Denko hBN

MEASUREMENT DATE : 97. 3. 11
 FILE NAME : 0946103
 TARGET : C
 VOL. and CUR : 50KV 35mA
 SLITS : DS 1 AS 3 SS 1
 SCAN SPEED : 2 DEG/MIN.
 STEP/SCAN : .02 DEG
 PRESET TIME : 0 SEC
 SAMPLE NAME : No. KBN-1
 OPERATOR :
 DATA DRAVING DATE : 03-11-1997
 SHOOTING NO. : 11
 THRESH. INTEN. : 345 CPS
 2-th. DERIV. : 176 CPS/(DEG*DEG)
 WIDTH : 09 DEG
 S.C. REDUCTION : EXECUTION
 OUTPUT FILE :

hBN
 made in China

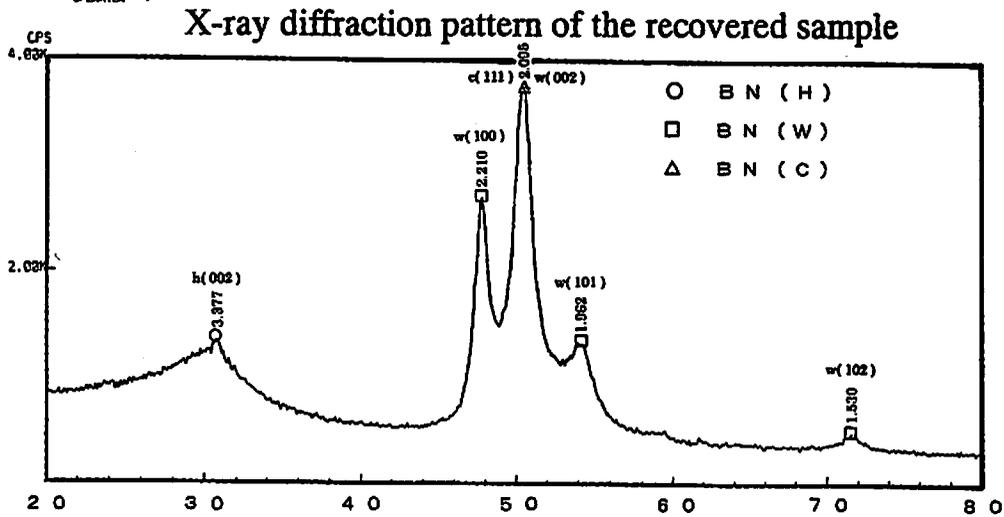
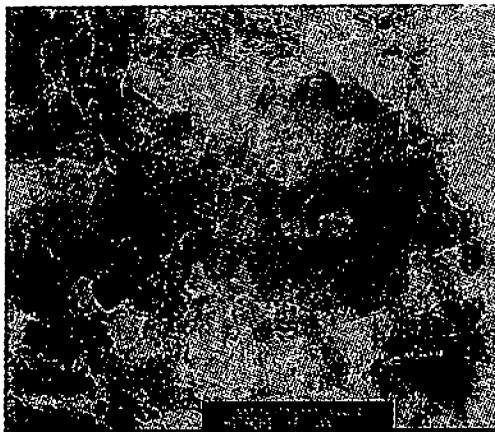
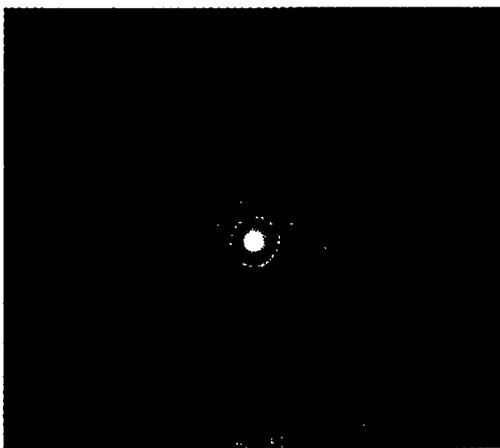


Fig. 10 An x-ray pattern for BN using China hBN



a. Bright field 30 nm



b. SAD pattern

う。また同様に、hBNのピークも確認されている。これは未転換のものか、逆転換のものかは結論が出ていない。実験後に回収された円筒容器の熔融状態から、実験においてBNの熔融温度以上の温度は発生していると推定できる。

次に、Fig. 11に実験後回収されたBNのTEM写真を示す。同図は30万倍の倍率で観察された。同図(a)は、粒子の重なりが比較的少ないところを撮影した結果を示す。その電子回折像は、同図(b)に示すようにリング状パターンであり、リング半径(r)から結晶面間隔が求まる。結果をTable 3に示す。しかしながら同表のd=2.095 ÅはwBN⁹⁾の(d=2.114 Å)とは異なり、

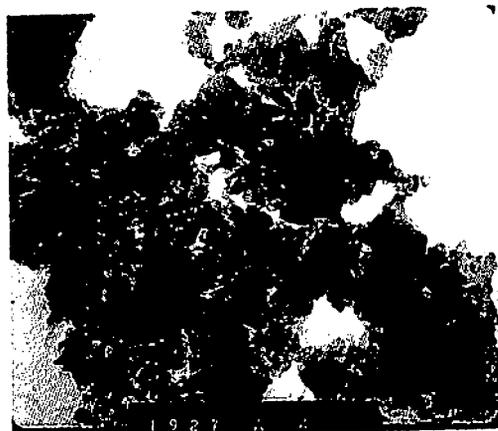
Table 3 JCPDS values for wBN

測定値 (Fig. 10b) L λ = 9.4mm · Å リング状		JCPDS標準値* w-BN	
r (mm)	D (Å)	hkl	d (Å)
4.25	2.21	100	2.211
4.05	2.09	002	2.114
4.08	1.96	101	1.959
6.15	1.53	102	1.528
7.35	1.28	110	1.277
7.09	1.19	103	1.188
8.06	1.09	112	1.093

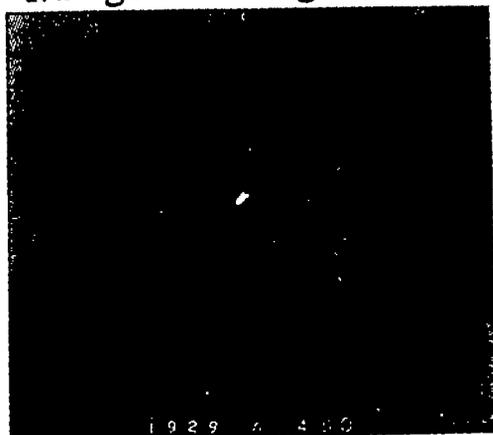
* ; 参考論文 (9)

Fig. 11 TEM photographs of the recovered sample (high enlargement)

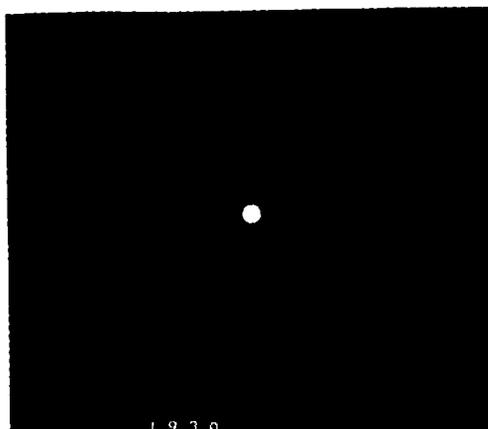
先に述べたように、試料のX線回折パターン結果と同じように、本実験装置を用いてcBNが回収されたことを示す。Fig. 12に、低倍率明視野像、暗視野像及び電子回折像を示す。電子回折像の解析結果をTable 4に示す。hBN(002)面のスポットがwBNのリングより内側に現れる位置の明視野像(同図(a))、ならびに(002)面の暗視野像(同図(b))を観察することによって、試料のBN粉には一部hBN粉が混在していること



a. Bright field image 0.2 μm



b. Dark field image 0.2 μm



c. SAD pattern

Fig. 12 TEM photographs of the recovered sample (low enlargement)

Table 4 JCPDS values for hBN

測定値 (Fig. 11c) Lλ = 13.3mm · Å スポット		JCPDS標準値* h-BN	
r (mm)	D (Å)	hkl	d (Å)
3.09	3.41	002	3.3281

* ; 参考論文 (9)

がわかる。hBNは明視野像では周りより暗く見え、暗視野像では周りより白く見える粒子に相当し、そのサイズはこの写真の場合約30nmである。

4. まとめ

ロールフィルム法を利用した実験を行った。銅箔の表面にhBNを塗布し、これを心棒に巻き付け、試料円筒内に装填した。銅箔はhBNの冷却作用および多重に巻くことにより、円筒法で言う多重円筒の役割をしている。試料には、三次元結晶性の極めて良い昭和電工(株)製hBNおよびその結晶性の比較的悪い中国製hBNを採用した。提案された装置の定性的評価のため、数値計算を行った。また実験後回収された試料のX線回折パターン並びにTEM写真観察を行った。これらのことから、次のことが明らかになった。

(1) 爆薬に爆ごう速度6970m/secのSEPを使用し、厚さ1mmのSUS円筒と水を交互に重ねた多重円筒のモデルを用いた数値解析を行うことにより、円筒数が増加するに従って、各円筒間隔部での圧力は高くなることが分かった。三重円筒の場合単一円筒に比し中心部でおよそ1.4倍、中心部に近い円筒間隔部で1.3倍の圧力が得られた。

(2) 出発原料として、結晶性の良い昭和電工(株)製hBNを用いた場合、実験後回収された試料のX線回折パターンから、wBNのみへの相変化が確認された。

(3) 出発原料として、格子欠陥を含み部分的に三次元秩序がある中国製hBNを用いた場合、実験後回収された試料のX線回折パターンから後に述べるように、wBNとcBNの混在しているような結果が得られた。さらに30万倍の倍率でTEM写真を行った。またその電子回折像はリング状パターンであり、リング半径(r)から結晶面間隔を求めた。d=2.09(Å)のピークは、wBN(002)とcBN(111)との間のピークで、cBNとwBNの混在したものが回収されたことが明らかになった。

5. 謝 辞

本研究は火薬工業技術奨励会補助を得て行われた研究の一部である。ここに感謝の意を表します。無機材研の関根利守氏には多大な提言・援助を得た。ここに併せて感謝の意を表します。

文 献

- 1) 荒木正任, 黒山 豊, 工業火薬, 49-4, 250-256, (1988).
- 2) E.I.Dupon and Nemoarth Company, 特許公報昭 47-34597, 広告昭和47年(1972年)8月31日
- 3) 佐藤忠夫, 関根利守, 平成5年度衝撃波シンポジウム講演論文集, pp223-226, (1994)
- 4) A.A.Amesden, H.M.Ruppel and C.W.Hirt, "Sale : A simplified ALE computer program for fluid flow at all speeds," LA-8095, UC-32 (1980).
- 5) C.L.Marders etc. "LASL DATA CENTER FOR DYNAMIC MATERIAL PROPERTIES" Univ. California Press (1980).
- 6) 伊東 繁, 吉良章夫, 長野司郎, 藤田昌大, 火薬学会誌, 56-5, 188-194, (1995).
- 7) 伊東 繁, 久保田士郎, 長野司郎, 外本和幸, 藤田昌大, 千葉 昂, 機論, 61-588, B, 2981-2986, (1995).
- 8) Powder diffraction File Sets 33-34, JCPDS, International Center for Diffraction Data, USA, p.696, (1989).
- 9) Powder diffraction File Sets 25-26, JCPDS, International Center for Diffraction Data, USA, p.790, (1984).



On a direct phase transition of boron nitride using explosives II The characteristics of a roll film techniques assembly for synthesis

Yutaka KUROYAMA*, Kenji MURATA**, Kenji ITOH**, Shiro KUBOTA***
Masahiro FUJITA****, and Shigeru ITOH****

In order to accomplish a best shock synthesis, the ultra-high pressure generating set-up is of great importance. In this paper, a new ultra-high pressure generating set-up is devised according to the rolled film method based on the multi-cylinders principle. The set-up is described as follows: the original material for shock synthesis was painted on a metal ribbon, and then rolling it into cylinder shape; the rolled ribbon is inserted into a circular tube and the lateral of the tube is surrounded with the explosive. As the explosive is detonated, the metal ribbon in the container is accelerated sequentially leading to the shock wave propagation. Consequently, in the interface of ribbons and the central part a high pressure expects to be obtained. A numerical analysis was carried out for the detonation process with respect to multi-cylinders. The basic features of this set-up are evaluated. The highest pressures at the central part in double and triple tubes are compared with that in single tube case. It is understood that in triple tube the pressure is risen 40% approximately. Moreover, on the pressure appeared in the medium between the multi-cylinders near the central part, it is seen that in the triple tube the pressure has an increase of about 30% compared to that in single tube case. Although the numerical calculation did not directly simulate the rolled film method, it could give us a qualitative understanding on the basic features of this set-up. Using the set-up, the experiment on direct phase transition of BN was carried out. The phase transition is greatly affected by the conditions of the initial hBN material. When using hBN from China, which exhibits many peaks and many crystal defaults in the X-ray diffraction pattern, the formation of cBN has been confirmed from X-ray diffraction curve and TEM optical photos of the recovered sample.

(*Hokkaido NOF, Koshunai 549, Bibai, Hokkaido 079-0167, Japan

**NOF Taketoyo Plant, Taketoyo 61-1, Chita, Aichi 470-2379, Japan

***Department of Mining Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University,
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

****Department of Mechanical Engineering & Materials Science, Faculty of Engineering,
Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan)