人造カーボナードと高密度相

窒化ほう素合成の最近の進歩

澤 岡 昭*
Akira SAWAOKA

Key Words: Powder Metallurgy, Cutting, Very High Pressure,
Diamond, Carbonado, Boron Nitride, Sintering

1. 最強材料カーボナード

少なくとも圧縮強さと硬さという点ではダイヤモンドにまさる物質はない。それゆえ、ダイヤモンドは研削材、研磨材、線引きダイスなど工業材料として多量に使われている。ダイヤモンドの欠点は特定の結晶面でへき解しやすく、ショックに弱いことである。

ブラジルにカーボナードという鉱物が産出する。数 μm の微小なダイヤモンド結晶が強固にかたまった多結晶体であり、ねばりがありショックに強い。工具材として理想的な素材であるが、産出量が限られており、天然品のため組織が均一でない。寸法の大きな人造カーボナードを合成することができればその用途はきわめて広い。銅より高い熱伝導率をもつダイヤモンドの厚膜が得られれば超 LSI (高密度集積回路) の基板として威力を発揮することであろう。

ダイヤモンドはどの程度の圧縮に耐えられるだろうか。欠陥や転位のない完全な結晶についての $\langle 111 \rangle$ 方向の圧縮強さは 300 GPa と計算されている。実際には図 1 に示すようなダイヤモンドアンビル装置によって 170 GPa の圧力発生の報告がなされている⁽¹⁾。この圧力の見積りの方法に疑問があるが、100 GPa の達成には問題はないと考えている。ダイヤモンドアンビル装置は結晶ダイヤモンドを使うので、試料室は 0.01 mm^3 と極端に小さい。大形のカーボナードが製造できれば、 1 cm^3 の圧力媒体の中に 100 GPa の圧力が発生できるマルチアンビル装置の開発が可能となるであろう。1 GPa は 10^4 kg/cm^2 である。

2. 人造カーボナード

ソ連のモスクワ高圧物理研究所の故フェルシャージン所長が 10 年前来日したとき、人造カーボナードの成功について語った。その後、人造カーボナードアンビルによる 100 GPa 達成を報告している⁽²⁾。ソ連の報告は一般に実験手法の具体的な記述がなく、天然のカーボナードに匹敵するものが合成されたかどうか現在も明らかでない。

図 2 に炭素と窒化ほう素の相関係を示した。炭素の低压相である黒鉛をダイヤモンドが安定である温度・圧力に保てばダイヤモンドへ転移するは

図 1 ダイヤモンドアンビルによる超高压力の発生

図 2 炭素 (C) および窒化ほう素 (BN) の相関係

* 東京工業大学工業材料研究所 (〒 227 横浜市緑区長津田町 4259)。

ずであるが 1600°C 程度の温度では容易に転移が進行しない。ニッケルなどの金属溶媒を使用すると短時間でも容易に数百 μm の結晶粒が生成する。このようにして合成したダイヤモンド粉末に高温高压を作用させて人造カーボナードをつくることができないだろうか。実用的な高温高压装置の限界である 1700°C, 7 GPa の範囲でダイヤモンド粉末を焼結させる試みがアメリカやわが国で行われてきた。その結果、圧縮強さが 6 GPa とタングステンカーバイト級のものが合成されているが、カーボナードの値にははるかに及ばない。

ダイヤモンド粉末を圧縮すると、荷重は粒と粒の接点で支えられることになる。粒の接触部に十分な圧力が作用するが、ダイヤモンドは硬く変形しづらいので粒と粒のすきまはほぼ大気圧にさらされており、高温に保つとこの部分が黒鉛にもどってしまう。このような現象のため、ダイヤモンド粉末を高温高压下で焼結すると必ず黒鉛が析出して焼結体の強度は十分なものとならない。

ソ連の人造カーボナード製法は黒鉛をダイヤモンドと液相の三重点である 3700°C, 12 GPa 付近に数分保ち、ダイヤモンドへ直接転換させることにより多焼結体を得る方法であると伝えられている。この実施には 10 GPa の圧力と 3000°C の高温発生技術が必要とする。現在のわが国やアメリカの技術レベルでは、実用寸法の装置によるこの条件の達成は不可能である。科学技術庁で総合研究テーマとして、昭和 55・56 年度にこの温度・圧力を 10 cm^3 中に発生できる技術を開発することを計画している。ソ連の人造カーボナードは石油掘削用ボーリングビットとして生産されているということであるが性能、製法はいっさい公開されていない。

3. 高密度相窒化ほう素

ダイヤモンドにつぐ硬さを持ち、それに匹敵する圧縮強さをもつと予想される物質がジंकブレンド型窒化ほう素である。この物質の結晶の対称性が立方晶 (cubic) であることより c-BN と呼ばれている。c-BN を鉄と接触させて 1000°C に加熱しても鉄とほとんど反応しない。ダイヤモンドの場合、鉄と反応して炭化物が生成する。したがって c-BN は特に鋼材の切削にすぐれている。近い将来、工業ダイヤモンドの 1/3 程度が c-BN

におきかわることであろう。

c-BN は天然に産出しない。図 2 から分かるように炭素と窒化ほう素の相関係はよく似ており、高温高压下で溶媒を使用して微結晶を合成することができる。この結晶粉末を高压下で焼結すると、ダイヤモンドの場合と同様、粒と粒のすきまに低压相の黒鉛型窒化ほう素 (g-BN) が析出して高強度な焼結体を得ることができない。

微粉末 g-BN を出発原料とすれば 1500°C, 6 GPa の条件で容易に c-BN に直接転換する。この温度・圧力条件は工業化が可能なものである。この直接転換によって得られる焼結体は非常に硬く、ビッカース硬さが 7000 kg/mm^2 以上のものを得ることができる。しかし、筆者らの実験では焼結体の圧縮強さは 2 GPa 程度で十分に強いとはいえない。この理由として、g-BN が c-BN に転移するとき起こる 40% もの体積減少に固体の圧力媒体の変形が追従できなく、媒体中の応力の分布が一様でなくなり、焼結体にクラックが発生するためと考えている。

g-BN に一軸性の大きな応力をかけるとウルツ鉱型窒化ほう素 (w-BN) が生成する。w-BN と c-BN の密度差はわずか 1% 以下であり、高温高压下で安定な c-BN に転換させても密度変化による体積減少はほとんどない。この方法によって、きわめて大きな圧縮強さをもつ焼結体を得ることができることがわかった。実際には w-BN は爆発衝撃波を使って合成しており、一次結晶粒径が 0.1 μm 以下の微細な粉末として得られている。焼結体の強度は w-BN の 60~80% が c-BN に転換した程度のものがいちばん大きい。現在までのところ、10 GPa 程度の強度のものが得られている。衝撃合成 w-BN 粉末は表面が酸化されており、数%の酸化物を含んでいる。酸素を含まない w-BN と c-BN の混合相焼結体が合成できれば 20 GPa 程度の圧縮強さが期待でき、カーボナードにつぐ機械的強度をもった焼結体の誕生となる。筆者らは w-BN を出発原料として得られる高密度相窒化ほう素焼結体をウルジン (Wurzin) と名づけ⁽³⁾、より性能の高いウルジンの合成に努力している。

(原稿受付 昭和 55 年 4 月 26 日)

文 献

- (1) Mao, H.H. and Bell, P.M., *Science*, 200 (1978), 145.
- (2) Vereshagin, L.F., ほか 3 名, *Proc. 4th Int. Conf. High Pressure*, (1975), 860, The Physico-chemical Soc. Japan.
- (3) Sawaoka, A., ほか 2 名, *High-Pressure Science and Technology*, 1 (1979), 986, Plenum Press.