超 高 圧 圧 縮 の 窒 化 ホ ウ 素 へ の 影 響

(昭和41年2月7日受理)

久 高 克 也・今 野 照^{*1}

六方晶系窒化ホウ素は黒鉛と同じく超高压圧縮により、その耐酸性が低下することを見出した。しかし黒鉛の場合と違って、高压圧縮処理の窒化ホウ素は高压高温圧縮処理のものに比べより耐酸性が低下している。

未処理の窒化ホウ素、高压および高压高温圧縮をした窒化ホウ素のX線回折図形より、それらのX線ラインプロファイルを検討した。すなわち高压圧縮により窒化ホウ素結晶の3次元の秩序は低下するが、高压高温圧縮によってはc軸方向に圧縮残留応力をもつ高い秩序の層構造の結晶を生ずる。このような高压における構造変化の黒鉛との違いは、窒化ホウ素と黒鉛の結晶構造の相違により説明される。

1 緒 言

窒化ホウ素にはダイヤモンドに似た立方晶構造¹⁾、黒鉛に似た規則正しい層格子をもつ六方晶構造²⁾、さらにカーボンブラックに類似の turbostratic 構造^{3)*2} の三つの構造が知られている。

ところで人造黒鉛を超高压下で圧縮すると残留応力および構造変化を生じ、黒鉛の酸化温度が低下することが見出された⁴⁾。六方晶系窒化ホウ素においてもその結晶構造の類似性から、超高压圧縮により黒鉛と同じような現象が期待される。

立方晶系窒化ホウ素を六方晶系窒化ホウ素より高压高温下で合成する際¹⁾、立方晶系窒化ホウ素と未反応六方晶系窒化ホウ素の分離は、六方晶系窒化ホウ素をフッ化ナトリウムの硫酸溶液により加熱溶解除去する⁵⁾。本研究においては、高压ならびに高压高温圧縮をおこなった六方晶系窒化ホウ素（以下単に窒化ホウ素と呼ぶ）につき、フッ化ナトリウムの硫酸溶液中の溶解度ならびにX線回折像のラインプロファイルの変化を検討し、窒化ホウ素への超高压圧縮の影響を考察した。

2 窒化ホウ素の結晶構造と結合

窒化ホウ素は黒鉛に類似した六方晶構造をしているが、厳密には黒鉛が図1に示すように炭素原子の半分は隣合った層の六角リングの中心の間に存在するように、六角網状層が積重なっているのに対し、窒化ホウ素では原子の六角リングがホウ素と窒素原子が向い合うように直接積重なった構造をしている²⁾。

層の中の B-N 間距離は $1.446 \text{ \AA}$ ²⁾ であり、一重結合としての原子間距離の計算値 $1.58 \text{ \AA}$ よりかなり小さく、B-N 結合における二重結合性を示している⁶⁾。

図1 黒鉛 (a) および窒化ホウ素 (b) の結晶構造

ところで、ボラゾール $B_3N_3H_6$ は無機ベンゼンと呼ばれ、右に示すようなベンゼンに似た構造をもつが、Pauling⁷⁾ はここにおける B-N 間距離は $1.44 \text{ \AA}$ で二つの Kekule 構造よりの計算値 $1.33 \text{ \AA}$ よりかなり大きいことから、不共有電子がN原子についている構造を考え、各結合の部分イオン性を 22% 程度として計算し、B-N 結合数 1.28 を得、これから B-N 原子間距離 $1.44 \text{ \AA}$ と良い一致を得た。

ボラゾールと窒化ホウ素における B-N 原子間距離のほぼ同じことから窒化ホウ素における B-N 結合数も大体 1.28 前後と考えられる。この値は黒鉛の C-C 結合数 1.55⁸⁾ より小さいが、これは窒化ホウ素が黒鉛に比べ二重結合性が低く、部分イオン性の大きな結合を有していることを示している。したがって層間の結合もファンデルワールス結合のほかに、わずかの部分イオン性の存在が考えられ、このことから窒化ホウ素結晶の層間距離が $3.330 \text{ \AA}$ と黒鉛の $3.368 \text{ \AA}$ に比べ小さいこと、および層構造において必ずホウ素原子と窒素原子が向い合っていることが解釈される。

3 実 験

3.1 高压実験

高压装置は Girdle 型装置⁹⁾ を著者らが改良したものを使用し、窒化ホウ素を 50 kbar^{*3}、室温での高压圧縮ならびに 50 kbar、

*1 Katsuya KUDAKA, Hiroshi KONNO 三菱金属鉱業株式会社中央研究所：大宮市北袋町。

1) R. H. Wentorf, *J. Chem. Phys.*, **26**, 956 (1957)；今野 照，久高克也，工化，**68**, 1016 (1965)。

2) R. S. Pease, *Acta Cryst.*, **5**, 356 (1952)。

3) J. Thomas, Jr., N. E. Weston, T. E. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4619 (1963)。

*2 各六角網状層は平行に存在するが、正規の六方晶構造からずれた乱層構造。

4) 久高克也，今野 照，的場敏夫，工化，**69**, 2336 (1966)。

5) A. Hérôld, B. Marzluf, P. Péris, *Compt. Rend.*, **246**, 1866 (1958)。

6) C. A. Coulson, "Valence", Clarendon Press, London (1953)；訳本，岩波，p. 340。

7) L. Pauling, "The Nature Chemical Bond", Cornell Univ. Press, New York (1960)；訳本，共立，p. 272。

8) 前出 6)，p. 284。

9) W. B. Wilson, *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 331 (1960)。

*3 $1 \text{ kbar} = 10^9 \text{ dyne/cm}^2 = 1,019.7 \text{ kg/cm}^2$

1500°C での高压高温圧縮をおこなった。圧力と温度の較正ならびに試料の反応容器内への挿入法はすでに報告した方法に従った¹⁰⁾。

窒化ホウ素は昭和電工製窒化ホウ素粉末 (99.5%) をもちいた。窒化ホウ素の原料粉末の平均粒径は約 0.5μ で、図2に透過法により撮影した電子顕微鏡写真を示す。

図2 窒化ホウ素原料粉末

3.2 窒化ホウ素の強酸における溶解性試験

窒化ホウ素は一般に耐酸、耐アルカリ性が強く、濃硫酸、濃カセイソーダ溶液にも浸されないが、フッ化ナトリウムの硫酸溶液に溶解する⁹⁾。ここでは未処理の窒化ホウ素 (B-1)、高压処理した窒化ホウ素 (B-2)、および高压高温圧縮した窒化ホウ素 (B-3) を約 100 mg、フッ化ナトリウムの濃硫酸溶液中で 400~500°C で 15 分間加熱せしめ、それらの溶解量を測定した。ここでフッ化ナトリウムの濃硫酸溶液は 95% 硫酸 20 ml 中にフッ化ナトリウム 1.0, 2.0, 3.0 および 4.0 g の濃度のものをもちいた。

3.3 X線回折実験

試料 B-1, B-2 ならびに B-3 の窒化ホウ素を粉末とし⁴⁾、粉末試料はX線ディフラクトメーター⁵⁾により、 $\text{CuK}\alpha$ (Ni フィルター) 線をもちい、加速電圧 35 kV、電流 15 mA にて走査速度 $1^\circ/\text{min}$ および $0.25^\circ/\text{min}$ で数回ずつX線回折図形を記録せしめた。

一般にディフラクトメーターによるX線回折図形は 1) 非対称になり易い、2) 拡がり易い、3) 2θ に相当する点から少し離れた点に極大が現われ易い傾向があるが¹¹⁾、本実験の目的は B-1, B-2 および B-3 の窒化ホウ素試料の相対的变化をみることであり、したがって窒化ホウ素の (002), (004) の回折線の 2θ より窒化ホウ素の六方格子の c_0 パラメーター、(100), (110) の回折線の 2θ より a_0 パラメーターの値の小数点以下3桁までの変化を測定し、またX線ラインプロファイルの相対的变化を検討した。

10) 今野 照, 久高克也, 小原資郎, 高橋修一郎, 的場敏夫, 応用物理, 34, 896 (1965); 久高克也, 今野 照, 的場敏夫, 工化, 69, 365 (1966).

*4 高压および高压高温圧縮をした塊状窒化ホウ素は脆く、非常に粉砕され易かった。

*5 試料 B-1 および B-2 では Debye-Scherrer 回折写真の回折線は全体にぼやけて位置を確定することができず、本実験ではすべてディフラクトメーターをもちいた。

11) 仁田 勇, “X線結晶学(上)”, 丸善 (1959) p. 287.

なお格子定数の測定の補正のため、大きな結晶よりなるシリコンのX線回折図形を測定した。

4 結果および考察

4.1 フッ化ナトリウムの濃硫酸溶液中の窒化ホウ素の溶解度

前記実験条件において濃硫酸溶液中のフッ化ナトリウムの濃度に対する溶解量の変化の結果を図3に示す。一般にフッ化ナトリウムの濃度が大きくなるにしたがって、窒化ホウ素の溶解量も大きくなるが、3種の窒化ホウ素試料の中で B-2 が最も溶解度が大きく、次に B-3, B-1 が最も溶解度が小さかった。

図3 フッ化ナトリウムの濃硫酸溶液中の窒化ホウ素の溶解量

黒鉛においても超高压処理により酸化温度が低下する現象がみられるが⁴⁾、高压高温圧縮黒鉛は高压圧縮黒鉛に比べ酸化温度の低下は大きい。しかし窒化ホウ素においては、高压圧縮窒化ホウ素が最も酸への溶解量が大きくなっている。このことは超高压圧縮による窒化ホウ素結晶の構造変化は、黒鉛の場合と異なっていることを示している。

4.2 X線回折

図4は (100), (101), (102) および (004) 付近のX線ラインプロファイルの変化を示す。また表1に各回折線の見掛けの半価幅、表2に格子定数を示す。Thomas ら³⁾は窒化ホウ素の3次元的秩

図4 $\text{CuK}\alpha$ 線による窒化ホウ素のX線ラインプロファイル (a): B-1, 未処理, (b): B-2, 高压処理, (c): B-3, 高压高温処理

表1 各回折線の半価幅^{*6} B (°2θ)

回折線	B-1	B-2	B-3
(100)	0.32	0.33	0.23
(101)	1.0	1.1	0.29
(102)	1.0	—	0.32
(004)	0.48	0.48	0.24

表2 窒化ホウ素の格子定数

試料	a_0	c_0
B-1	2.503	6.663
B-2	2.504	6.668
B-3	2.504	6.658

序の尺度を(102)の回折線^{*7}の強さおよび(100)と(101)の分離の程度によった。これからB-3は非常に完全な3次元的秩序を有しており、その回折線の強度比はPease²⁾の測定した強度比と大体一致している。またB-1, B-2の3次元的秩序は低いが、B-2はB-1よりさらに秩序は低い。

この場合窒化ホウ素の原料粉末は平均0.5μで粒子のこまかさによるラインプロファイルへの影響はない。また高圧による(004)の広がりにはみられず、不均一な微視的歪は無視する。したがって3次元的秩序の低下の原因としてはturbostratic構造と積層不整^{*8}による場合が考えられる。一般に積層不整のラインプロファイルへの影響は(00l)と(hk0)には影響を及ぼさず(hkl)のみの線の広がりをもたらす¹²⁾。またturbostratic型欠陥によってはすべての回折線の広がりはあるが、(00l)と(hk0)の相対積分強度は変化せず、(hkl)の相対積分強度は極度に減少、あるいは消滅する³⁾。B-1, B-2をB-3と比べると(100)と(004)は多少広がりを示しているが、(101)の大きな広がり(102)の積分強度の減少が特徴的である。このことからB-1とB-2における結晶構造の3次元的秩序の低下はturbostratic構造と積層不整の両方によるが、B-1とB-2の(004)、(100)の半価幅はあまり変化しないのに対し、B-2の(102)、(101)の広がりが大きく、

^{*6} 回折線の広がり、装置による因子を補正しなければならないが、ここでは各試料間の相対的比較が問題であるので補正はこなわなかった。

^{*7} (102)の積分強度は黒鉛型の六方晶構造において、その3次元的秩序に非常に敏感である。

^{*8} この場合の積層不整としては左に示すようなB或はN原子の上にN或はB原子がくるべきであるのに、こないで反対側に1原子ずれてくるような積み重ね方の不整が考えられる。佐藤亮一郎, “積層不整と回折現象”, 短期研究会講演, 物性研, 1月(1966)。

12) U. Hoffman D. Wilm, Z. Elektrochem., 42, 504 (1936)。

B-2ではB-1より積層不整の密度は高いといえることができる。

また格子定数は a_0 はあまり変化していないが、 c_0 は大きな変化を示している。すなわちB-2ではB-1におけるよりも0.005Å大きくなっているのに対し、B-3ではB-1より0.008Å減少している。これは黒鉛の高圧処理においては高圧圧縮、高圧高温圧縮いずれも c_0 の減少をもたらすこと⁴⁾と対称的な結果である。すなわちB-1を均一な巨視的歪のない状態にあると考えると、B-3では圧縮残留応力が生じたと考えることができる。しかしB-2では引張り残留応力と考えるより3次元的秩序の低下のための c_0 の増大³⁾と考える方が妥当である。

4.3 超高圧圧縮の窒化ホウ素への影響

明らかに高圧圧縮ならびに高圧高温圧縮により窒化ホウ素の耐酸性は低下する。これは窒化ホウ素の結晶構造の変化および内部歪によるもので、その変化の過程は次のように解釈される。

turbostratic構造および積層不整により3次元的秩序の低い窒化ホウ素を高圧圧縮をおこなうと積層不整の密度はさらに多くなるとともに格子定数 c_0 は大きくなる。これは図1の窒化ホウ素の構造からわかるように、直接向い合ったホウ素、窒素原子のπ電子がc軸方向に圧縮され接近することにより大きな反撥力を生ずる。黒鉛の場合に比べ直接向い合った原子対の数は2倍であるので、その反撥力は黒鉛の場合に比べ非常に大きいと考えられる。この反撥力を緩和するため直接向い合った原子対の数を少なくするように積層不整の密度の増加を生じ3次元的秩序は低下するが、この秩序の低下のため c_0 は増大する。この窒化ホウ素の結晶格子の活性化のため耐酸性が低下する。

さらに高圧高温下の圧縮では高温における焼鈍効果で原子の易動性を生じ、秩序の低い高エネルギーの層構造は層の再配列により秩序の高い低エネルギーの層構造に変わるとともに、高温における圧力効果により圧力を取り去った後でも c_0 の減少、すなわち一様な圧縮残留応力を生じ、この残留応力が窒化ホウ素の耐酸性を低下させる原因と考えられる。高圧高温下の圧縮による c_0 の減少は黒鉛⁴⁾におけると同じ現象であるが、黒鉛と異なり秩序の高い六方晶構造を生じるのは、窒化ホウ素には菱面体構造が存在しない²⁾ことによると考えられる。一般に高温における焼鈍により完全な結晶構造をつくるが、窒化ホウ素の場合、この温度は2000°C以上必要である³⁾。しかし50kbarの超高圧下では1500°Cの温度でほとんど十分な焼鈍効果を生じて完全な結晶構造を生ずる。

終りに本研究に際し御鞭撻頂いた三菱金属鉱業中央研究所 的場敏夫第三研究部長、ならびにX線回折実験について矢吹立衛氏、三菱原子力工業研究所白石 敏氏の御協力に対し深く感謝する。