

爆薬を用いたBNの直接相転換に関する研究(第1報)

斜め爆轟波を利用した衝撃合成装置

黒山 豊*, 村田健司**, 伊藤憲治**, 藤田昌大***
伊東 繁***

爆薬を利用した衝撃合成・衝撃固化といった研究を行うにあたり、最適な超高压発生装置の開発は極めて重要である。従来我々は、水中衝撃波の収束を応用した超高压発生装置を開発し、粉末の衝撃固化等の実験を行ってきた。その装置を利用して衝撃合成実験も行ってきたが、最適な衝撃合成を行なう場合には、その目的にあった超高压発生装置が必要となる。筆者らは、斜め爆轟を応用した超高压発生装置を新たに設計した。本装置は、試料粉末を入れた円筒の上部に、その前面に発生した爆轟波が回り込むように工夫された爆轟装置であり、爆轟波が湾曲して試料円筒に入射し、入射圧力を増大させ、爆薬エネルギーを有効に利用しようとするものである。本報では装置特性を理解するために、爆轟速度測定と光学的観察実験を行い、斜め爆轟波の速度を調べた。その結果、斜め爆轟による爆薬エネルギーの有効利用が確認された。また低压相窒化ほう素の直接相転換を行い、wBN(ウルツ鉱型窒化ほう素)が確認できた結果を報告する。

1. はじめに

窒化ほう素(BN)が初めて合成されたのは、今から約150年前のことである¹⁾。直接転換による合成は、まずBundy²⁾らによって実現された。約12GPa, 4000Kの範囲での実験で、P-T相図およびwBNの存在とその結晶パラメータを明らかにした。室温でも10GPa以上の加圧でwBNが生成、常圧下に回収され、また2000K以上の加熱を併用すればcBN(立方晶系窒化ほう素)が同時に生成し始め、2500K以上でwBNに比して優勢となると報告されている。さらに若槻等³⁾は、結晶性の悪いhBN(六方晶窒化ほう素、単位粒径<0.1 μm)を始発物質とすれば、最低圧力5.5GPa、最低温度1100℃でhBNからcBNへの直接転換が起こることを見いだした。この転換過程ではBundyらの経過と比し

て、1)比較的低い圧力で起こること、2)wBNは生成されず、100% cBNに転換されること、3)1100℃以上の温度を与えなければ何の転換も起生しないことが特徴である。ところで、衝撃波を応用する衝撃波加圧法では簡単に超高压力が達成されるが、時間が数μ秒程度と短時間であるので、出発物質の結晶構造を反映した高压相転換が期待される。ソ連のAdadurov等⁴⁾は130kbの動的衝撃圧力下で、低压安定相からウルツ鉱型の相転移が起こることを報告した。工業的には、昭和電工(株)と日本油脂(株)両者で開発したセンターロッド円筒法によって、効率良くhBNをwBNに転移させている⁵⁾。また無機材研のグループは、rBN(菱面型窒化ほう素)のwhiskerを衝撃加圧してcBNへの転換を実現している。低压相BNから高压相BNへの転換に必要な基本条件は、出発原料の結晶性が大きい点であることが指摘されている⁶⁾。

筆者のうち黒山らは、爆薬の爆轟エネルギーを利用したBNの直接相転換に関する研究を行い、各種の衝撃合成装置を提案してきた。筆者らは、センターロッドを円筒に挿入することによって低压相BNの相転換物の回収に成功し、hBNからwBNを合成し、その結果を報告した⁵⁾。また爆薬の有効利用の一つとして、StuivingaおよびCarton等は、主爆薬である低速側の外側表面に高速側爆薬を巻き付け、主爆薬中に、ある

1998年10月30日受理

*北海道日本油脂(株)技術開発部

〒079-0167 北海道美唄市光珠内549

TEL 01266-7-2211

FAX 01266-2-1114

**日本油脂(株)武豊工場開発1G

〒470-2379 愛知県知多郡武豊町字北小松谷61-1

TEL 0569-72-3074

FAX 0569-73-7376

***熊本大学工学部

〒860-8555 熊本市黒髪2-39-1

TEL/FAX 096-342-3741

入射角を持つ爆轟波を伝播させ、粉末を固化させるシステムを提案している⁷⁾。彼らは、斜め爆轟波が、同装置の粉末円筒容器内に発生する斜め衝撃波の傾き角を低下させ、衝撃波の圧力を高める役割を果たすと指摘している。またX線回折実験によって、粉末容器内ならびに主爆薬内の斜め衝撃波ならびに斜め爆轟波の傾きをもとめ、爆薬の組み合わせによっては、通常の高圧を達成したと報告している。

本報では、爆薬の斜め爆轟を応用した衝撃合成装置を新たに提案する。本装置は試料粉末を入れた円筒の上部にその前面に発生した爆轟波が回り込むように工夫された爆轟装置であり、爆轟波が湾曲して試料円筒に入射し、入射圧力を増大させ、爆薬エネルギーを有効に利用して衝撃合成を行わせる。原材料としては低圧相hBNを使用し、cBNの生成を最終目的とする。また提案された装置特性を知るために、爆轟速度測定、並びに光学的観測実験を行って、爆薬の斜め爆轟過程を調べた。あわせてその結果を報告する。

2. 実験装置および方法

BNの直接転換を試み、新たに提案した衝撃合成装置をFig. 1に示す。本装置は、よく知られた円筒法⁸⁾を基本としたものである。電気雷管の起爆によって発生した爆轟波は、プースターを介して主爆薬に伝爆する。爆轟波はプースターと主爆薬の間に設置されたブロックの影響によって、それを迂回するようにして主爆薬中に伝播する。ブロックを迂回してきた爆轟波は斜め爆轟波となり、その形状を維持しながら爆薬中を伝播すると期待される。その斜め爆轟波が粉末円筒容器にある入射角を持って入射し、粉末容器内に、角度を有する斜め衝撃波を発生させる。この衝撃波によって試料粉末を加圧、加温し、衝撃合成を達成させるものである。装置にはセンターロッド法を採用し、円筒中心部に発生するマッハ孔をさけた。さらに爆薬円筒

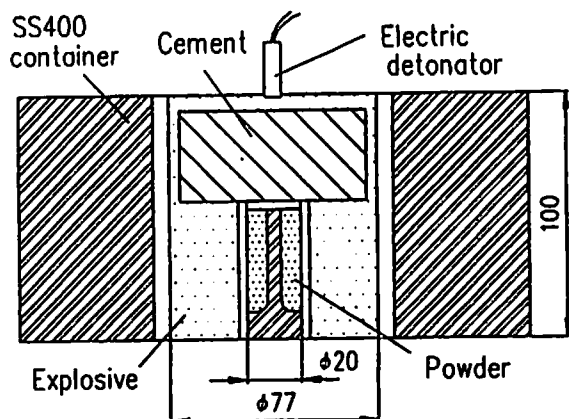


Fig. 1 A newly suggested synthesis apparatus

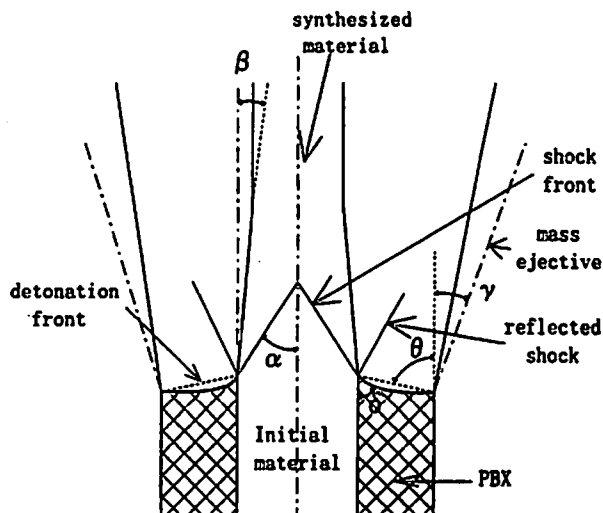


Fig. 2 A schematic illustration of the propagation of the detonation wave in the main explosives

の外側に爆轟波が通過後にその外部から反射で戻ってくる膨張波の進入をできるだけ遅らせるために、4分割した板厚50mmのSS-400製の反射円筒を配した。主爆薬中を伝播する爆轟波系をFig. 2に概念的に示す。図に示されるように、爆薬中を伝播する爆轟波は通常の円筒法に比べ、傾斜角(θ)を持って粉末容器等の側壁と干渉し、爆轟波の伝播につれて、容器は変形する。一方、図に示すように、容器内の試料粉末中を衝撃波が伝播し、その伝播する衝撃波後方の圧力を上昇させ、これによって、相変換による合成や衝撃固化がなされる。ここで、 α は粉末容器中に発生する斜め衝撃波の角度、 β は粉末円筒容器の変形角度、 γ は円筒外側容器中の変形の角度である。装置の外観をFig. 3に示す。

爆薬の斜め爆轟波の伝播過程を定性的に知るために、円筒形状爆薬を厚さ20mmで軸に沿って切り出し

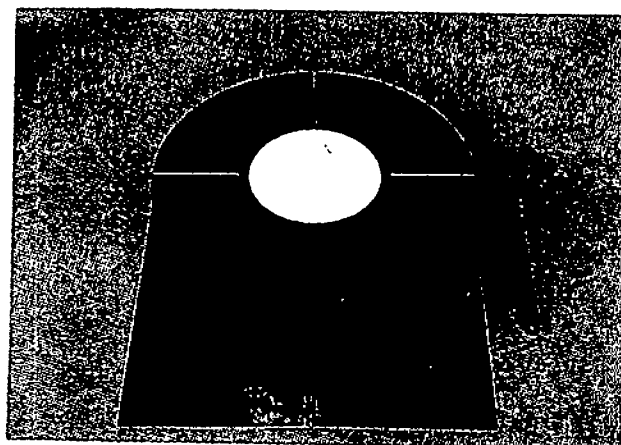


Fig. 3 A photograph of the experimental assembly

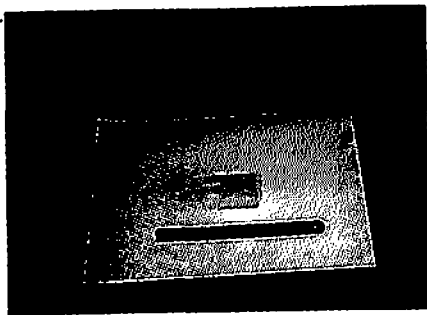
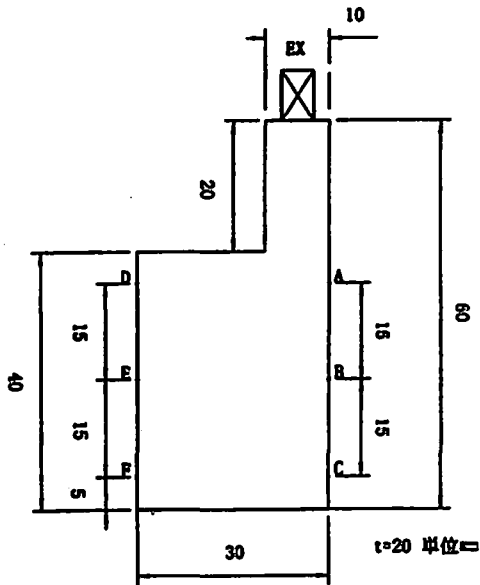


Fig. 4 An experimental assembly for measurement of detonation velocity

た形状をもつ平面爆薬を用いて、爆薬中を伝播する爆轟速度を測定した。また、光学的観察実験によって爆轟波の伝播過程を観察した。それらの実験装置を Fig. 4, Fig. 5 にそれぞれ示す。爆轟速度の測定実験に用いた爆薬は、高性能爆薬 HMX (High Melting Explosives) 系 PBX (Plastic Bonded Explosives) (日本油脂

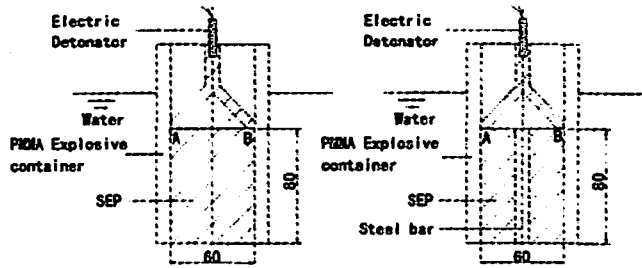


Fig. 5 An experimental assembly for high speed photograph

(株)製、充填密度； 1740kg/m^3 、爆轟速度； 8300m/s) で、重さは 50.65g である。速度測定にはよく知られた抵抗線プローブを用いた。図に示すように、プローブを 15mm 間隔でAからFまで配した。A, B, CとD, E, Fの2系列で速度を測定した。実験は、日本油脂(株)武豊工場で行った。光学観察実験は、熊本大学衝撃エネルギー実験所の爆轟室で行った。また光学的観察には、旭化成工業(株)製のSEP (Safety Explosives；PETN65%，パラフィン35%，初期充填密度 1300kg/m^3 、爆速； 7000m/sec)を用いた。爆轟波の観察は、知られたシャドウグラフ法を用い、イメージコンバータカメラ (IMACON790; フレーミング速度 2000 万駒/sec, 最大ストリーク速度 1.0mm/nsec)を用いて、ストリーク撮影ならびに駒撮り撮影によった⁹⁾。

BNの直接相変換の実験において、粉末部には昭和電工(株)製hBN (商品名UHP-FM) および電解鉄粉 (Fe-S100；福田金属箔粉工業(株)製)を、重量比hBN：Fe = 1：4で混合したものを充填率55%で充填した。また実験は前述の高性能爆薬を用いた。起爆は日本油脂(株)製の6号電気雷管を用いた。実験は装置の上部中心から起爆し、起爆後急冷するため水中に装置が落下するようにした。実験後回収した試料から鉄粉を除去した後、X線回折によりBNの生成状況を調べた。hBNのX線回折パターンをFig. 6に示す。hBNとして

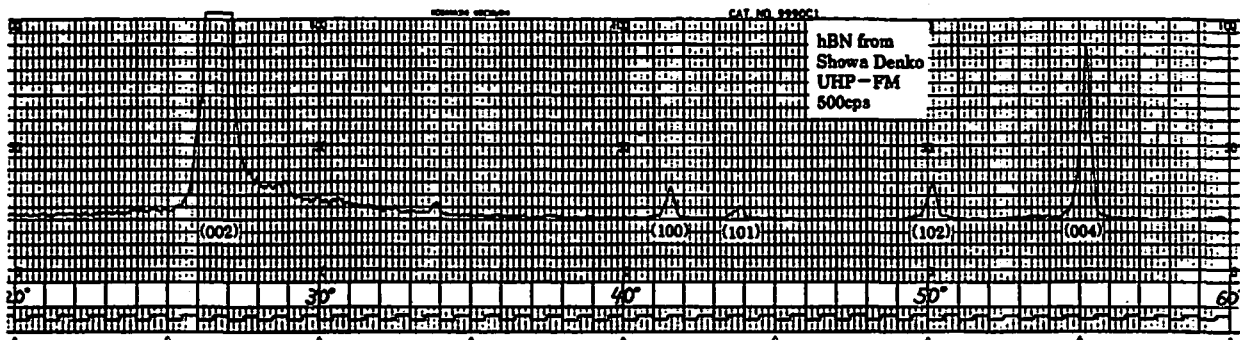


Fig. 6 A flash x-ray patterns of Showa Denko hBN

の結晶の発達の見点から見ると、供試材料hBNは、特に $2\theta = 50^\circ$ (X線CuK α)付近にある(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。

3. 結果および考察

3.1 爆轟速度測定実験

各測定点に爆薬の爆轟波が到達した時刻をFig. 7に示す。各測定点の距離はあらかじめわかっているため、それらから伝播する爆轟波の速度がわかる。A点を出発原点とした時、爆轟波はB点には $1.835 \mu\text{sec}$ 遅れで到達し、C点には $3.595 \mu\text{sec}$ 遅れで到達する。一方、A点と爆薬の軸方向に同じ距離にあるE点へは $1.86 \mu\text{sec}$ 遅れで到達する。それぞれの測定点間の速度を図中にあわせて示すが、A-B間では 8170m/sec 、B-C間では 8520m/sec とBC間で高い値がでていますが、点A-C間では平均およそ 8330m/sec で、あらかじめ行った爆速測定値と極めてよく一致する。爆轟波がB及びC点に到達した時刻における、D-E-F線上での爆轟波の到達の様子を同図に併せて示す。またそれらの点と、B、C点とを結んだ直線を同図左側に示すが、そのなす角度はそれぞれ、 θ が $53 \sim 60^\circ$ であることがわかる。ところで、爆速測定の際に用いた抵抗線プローブの測定誤差を考慮すれば、爆薬中の爆速は、ほぼ一定で定常的に進行していると推測される。また軸上を伝播する爆轟波の軸線に対する角度は、速度測定から、およそ δ は、 $\cos^{-1}(7400/8200 \sim 8400) = 25.50^\circ \sim 28.8^\circ$ であった。

3.2 爆轟波伝播観測実験

爆薬幅60mmのSEP爆薬を用いて得られた、斜め爆轟を示す写真結果をFig. 8に示す。同写真下部には、中心部に幅10mmの鋼板を設置した結果を示す。上部の写真結果より、爆轟波が装置上部に設置されたメタルを迂回し、入射し、大きく湾曲し、伝播している様子が明らかである。図中の細線は、爆轟波の速度Dx

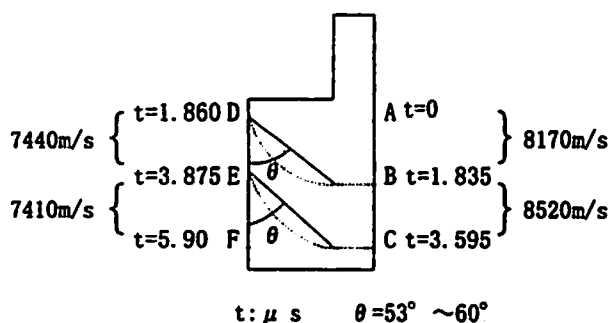
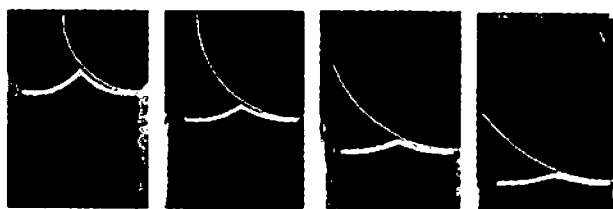
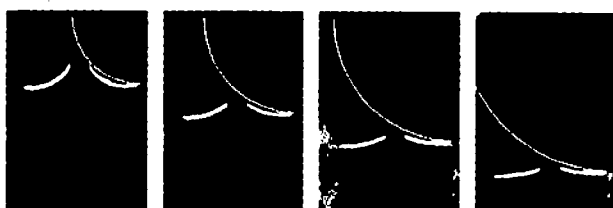


Fig. 7 Results for the detonation velocity

Non steel bar



Steel bar



2 μsec 4 μsec 6 μsec 8 μsec

Fig. 8 High speed photographs of propagating of the detonation wave

時間(同一速度爆轟波伝播曲線)を半径として、A点を基準として爆轟波の到達距離を模式的に描いたものである。爆轟波は定常的に伝播し、かつ、両側から伝播してくる爆轟波は中心で衝突しても、得られた結果の範囲内では正常反射のようにみられる。それに引き替え、中心に鋼板を持つ装置では、鋼板と衝突するところで、わずかではあるが細線(同一速度爆轟波伝播曲線)からのずれが確認されるが、いずれにしても斜め爆轟現象が確認された。このように、提案した装置では斜め爆轟が発生し、それが円筒粉末部にある入射角をもって入射していると考えられる。

3.3 衝撃合成実験

装置内に発生し、伝播する爆轟波の様子を表す前出のFig. 2の幾何学より、粉末部に発生する圧力は、次式で与えられることが直ちに理解できる。

ここで β は粉末部円筒部の強度と爆薬の爆轟圧によって基本的に決定され、爆轟波の円筒部への入射角に大きな影響を受けないことが前出のStuivingaらのX線可視化実験で明らかになっている。彼らの実験でもその差は 1° 程度である(爆薬の爆轟速度、円筒部材質Al)。また θ が小さくなるにつれて、粉末中を伝播する衝撃波の交差角 α は、大きくなること定性的に理解でき、Stuivingaらの実験によっても、 θ が 34.5° の時、 α は 36° ($\theta = 90^\circ$)から 42° 程度に増加することが報告されている。これらのことより、 θ が小さくなると($\alpha - \beta$)は大きくなることが考えられる。従って、式(2)より計算される up は大きくなり、結果として式(1)から得られる圧力値が大きくなる。つまり、斜め爆轟を利用した場合の方が通常の円筒方式に比べ発

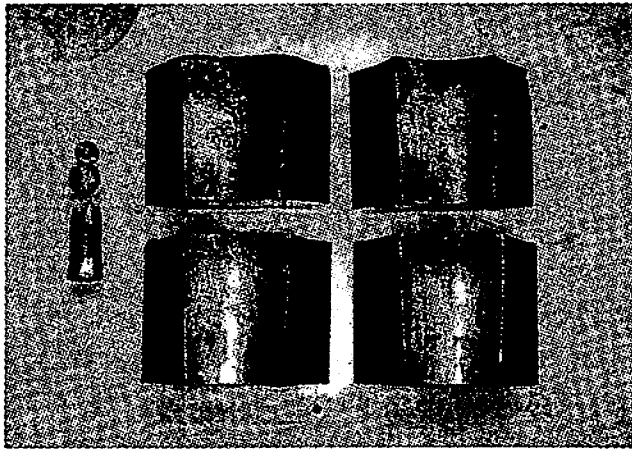


Fig. 9 Photographs just after exposing of the detonation wave in explosive

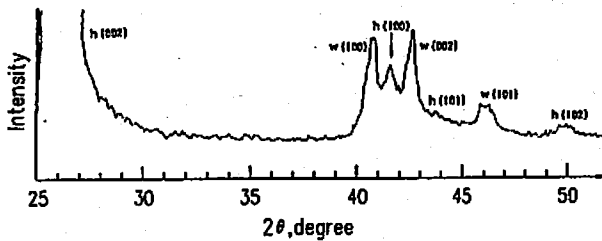


Fig. 10 A flash x-ray patterns of sample of BN using Showa Denko hBN

生圧力が高いことが推察される。

実験後の反射円筒の写真及び、試料管の写真をFig. 9に示す。反射円筒は4分割されているにもかかわらず大きな変形が生じている。試料管の上部が破壊しているのは、爆薬の膨張によって、膨張波による大きな引っ張りが作用したためと考えられる。昭和電工(株)製hBNを用いて得られたX線回折結果をFig.10に示す。wBNの(100)ピークと(002)ピークはほぼ同じ強度を有している。またhBNの(100)のピークが小さいことから相変換が有効に行われていることが分かる。しかしながら、cBNの生成は確認できなかった。

4. まとめ

低压相BNの相転換を目的として、斜め爆轟波を利

用した衝撃合成装置を提案した。装置の特色は、主爆薬中を伝播する爆轟波を斜めにし、その内部に配された試料管での斜め衝撃波の傾き角とを低下させ、粉末中を伝播する衝撃波の背後圧力・温度を高めようとするものである。装置をシミュレーションした平面爆轟実験の光学的観察によって、斜め衝撃波が観察された。また爆速測定実験においても、同様に斜め爆轟が生じているのが確認された。面内の結晶が大変発達し、格子欠陥の少ない低压相BNを用いた同装置の回収実験では、wBNの回収が見られたが、cBNの生成は確認できなかった。衝撃加圧のピーク圧力、作用温度、時間および急冷の方法ならびに出発原材料の影響等も検討することが今後必要であろう。

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。実験の一部は熊本大学工学部附置衝撃エネルギー実験所で行われた。実験に際しては、同実験所の石谷氏に負うところが多い。また無機材研の関根利守氏には、貴重な提言を頂いた。ここに合わせて謝意を表します。

文 献

- 1) W.H.Balmain ; Phil. Mags., 21, 170-172 (1892)
- 2) F.P.Bundy and R.H.Wentrof, J.Chem. Phys. 38, 114 (1963)
- 3) 若槻雅男, 市瀬多章, 青木寿男, 前田 豊 ; 第14回高压討論会講演要旨集, 75, 78, 80 (1972)
- 4) 例えばRS, Pease : Acta Cryst., 5, 356-360 (1952)
- 5) 荒木正任, 黒山 豊, 工業火薬, 49-4, (1988), 250-256
- 6) 関根利守, 無機材研, 私信による
- 7) E.P.Carton, H.J.Verbeek, M.Stuivinga, J.Schoonman, J.Appl. Phys. 81 (7), April, 1997, pp.3038-3045
- 8) R.Pümmer, Explosivverdichtung pulvriger Substanzen, Springer-Verlag, Berlin, 1987
- 9) 伊東 繁, 久保田士郎, 吉良章夫, 長野司郎, 藤田昌大, 火薬学会誌, 55-5, (1994), 202-208

On a direct phase transition of boron nitride using explosives (I)
A newly developed assembly for synthesis by applying oblique detonation

Yutaka KUROYAMA*, Kenji MURAYAMA**, Kenji ITOH**
Masahiro FUJITA*** and Shigeru ITOH***

During the studies on shock synthesis and shock compaction using explosives, the development of the ultra-high pressure generating apparatus is of great importance. At a time before, we designed an ultra-high pressure generating apparatus to conduct the experiment on shock compaction of powders by employing the converged underwater shock wave technique. Although this apparatus has been used for the shock synthesis experiment, it is still necessary to look for the new type high pressure generating apparatus in order to achieve the best objective on the shock synthesis. Therefore, the authors newly developed a ultra-high pressure generating apparatus by utilizing the oblique detonation technique. The main feature of the set-up is that letting the detonation wave at the upper end of the powder-packed cylinder pipe propagate in a radiating way, then, a curved detonation wave is formed and impinges upon the sample cylinder, as a result, the incident pressure is increased and the explosive energy is efficiently used. In this paper, to make clear the features of the apparatus, we investigated the velocity of the oblique detonation by the velocity measurement and optical observation experiment. The results showed that the oblique detonation efficiently made use of the energy of explosives. In addition, the experiment on the direct phase transition from the low-pressure phase of BN was done and the result on the confirmation of wBN is reported.

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

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

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