
高純度六方晶窒化硼素 (h-BN) 粉末の開発と応用

Development and Application of High-Purity Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Powder

船橋 敏彦(Toshihiko Hunahashi) 小坂橋 寿光(Toshimitsu Koitabashi) 内村 良治
(Ryoji Uchimura) 越田 孝久(Takahisa Koshida) 吉田 昭茂(Akishige Yoshida) 小笠
原 武司(Takeshi Ogasawara)

要旨：

六方晶窒化硼素 (h-BN) は、黒鉛類似の層状構造を有するファインセラミックで、潤滑性、耐熱性、熔融金属に対する耐食性、電気絶縁性、機械加工性など多くの機能を持っている。川崎製鉄は、業容拡大の一環のとして新規事業化を目指して、高純度の h-BN 粉末の製造技術確立のための研究開発、新規用途開発などを行ってきた。その結果、製造条件の最適化により、粒径等種々の特性を有する高純度粉末の製造技術を確立し、新規用途として、化粧品用に高純度 h-BN 粉末を世界に先駆けて開発した。さらに、固体潤滑用途として、水、シリコンオイル、有機溶媒などに均一分散した塗布剤を開発し、とくに、高温での潤滑・離型性が必要な用途において使用され、高く評価されている。

Synopsis：

Hexagonal boron nitride (h-BN), whose structure is a layered structure like graphite, is a material for use as a advanced ceramics. The material of h-BN has unique and various features such as lubricity, heat resistivity, corrosion resistivity to molten metals, high electrical resistivity, and good machinability. Kawasaki Steel Corp. has endeavored to establish a production technique of h-BN powder of high purity for its new application, and now possesses optimized synthetic conditions for large-scale production of high-purity h-BN powder with controlled properties the grain size. As a very unique application, high-purity h-BN powder for cosmetics has been developed for the first time in the world. Furthermore, coating reagents, in which h-BN powder is dispersed homogeneously in water, silicon oil, and organic solvent, have been also developed for the application of a solid lubricant at high temperatures.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

Development and Application of High-Purity Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Powder



船橋 敏彦

Toshihiko Funahashi
鉄鋼研究所 耐熱無機材料研究部 主任研究員(課長)



小板橋 寿光

Toshimitsu Koitabashi
新事業本部 新素材事業推進部 主査(課長補)



内村 良治

Ryoji Uchimura
川崎炉材(株) 新素材事業部 電子材料部長



越田 孝久

Takahisa Koshida
新事業本部 新素材事業推進部 主査(課長)



吉田 昭茂

Akishige Yoshida
新事業本部 新素材事業推進部 主査(課長)



小笠原 武司

Takeshi Ogasawara
川崎炉材(株) 新素材事業部長

要旨

六方晶窒化硼素 (h-BN) は、黒鉛類似の層状構造を有するファインセラミックスで、潤滑性、耐熱性、熔融金属に対する耐食性、電気絶縁性、機械加工性など多くの機能を持っている。川崎製鉄は、業容拡大の一環として新規事業化を目指して、高純度 h-BN 粉末の製造技術確立のための研究開発、新規用途開発などを行ってきた。その結果、製造条件の最適化により、粒径等種々の特性を有する高純度粉末の製造技術を確認し、新規用途として、化粧品用に高純度 h-BN 粉末を世界に先駆けて開発した。さらに、固体潤滑用途として、水、シリコンオイル、有機溶媒などに均一分散した塗布剤を開発し、とくに、高温での潤滑・離型性が必要な用途において使用され、高く評価されている。

Synopsis:

Hexagonal boron nitride (h-BN), whose structure is a layered structure like graphite, is a material for use as advanced ceramics. The material of h-BN has unique and various features such as lubricity, heat resistivity, corrosion resistivity to molten metals, high electrical resistivity, and good machinability. Kawasaki Steel Corp. has endeavored to establish a production technique of h-BN powder of high purity for its new application, and now possesses optimized synthetic conditions for large-scale production of high-purity h-BN powder with controlled properties including the grain size. As a very unique application, high-purity h-BN powder for cosmetics has been developed for the first time in the world. Furthermore, coating reagents, in which h-BN powder is dispersed homogeneously in water, silicon oil, and organic solvent, have been also developed for the application of a solid lubricant at high temperatures.

1 緒 言

六方晶窒化硼素 (h-BN) は、天然には存在せずに人工的に合成され、現在、産業界において多岐にわたり利用されているファインセラミックスである。

h-BN は、B と N が交互に共有結合的に形成した六員環が多数結合した二次元構造体が積み重なった黒鉛類似の層状構造を有している。そのために White Graphite と呼ばれ、黒鉛に似た性質として、潤滑性、熱伝導性、耐薬品性および還元雰囲気での熱的安定性に優れている。また、その焼結体は旋盤などにより容易に加工できる性質も持っている。

黒鉛と異なる性質に関しては、黒鉛が電氣的に良導体であるのに対して、h-BN は絶縁体であり、耐酸化性については、黒鉛が空気中では 500°C 以上で酸化されるのに対して、h-BN は 900°C 付近まで酸化されない。耐熔融金属に対しては、黒鉛が多くの熔融金属と容易に反応して炭化物を生成するのに対して h-BN は高温まで

反応せずに安定である。

以上の特徴的な性質により、h-BN は、粉末あるいは焼結体として、潤滑性が必要な用途、耐熔融金属用途、熱処理治具用途等、近年の産業界の高純度化、高精度化、多機能化といった製造技術の高度化に伴い、従来の黒鉛材料などでは対応できない分野にその適用が拡大している。

川崎製鉄は、業容拡大の一環として 1985 年前後から、ファインセラミックスの有望材料として h-BN を選び、その合成技術開発に着手し、現在までに種々の研究開発、用途開発を行ってきた。その結果、化粧品用途に高純度 h-BN 粉末を世界に先駆けて開発して実用化するなど¹⁾、また、Al の铸造・加工用途、ガラスの潤滑・離型用途などへの適用、さらには、BN 系複合セラミックスへの新規展開など²⁻⁵⁾、多くの産業分野において製造技術の向上などに大きく寄与している。

本稿では、h-BN 材料の物理的・化学的特徴を概説的に紹介する

* 平成 4 年 2 月 3 日原稿受付

とともに、粉末については、その工業的製造法の中での当社製造法の特徴の概要を述べる。さらに、h-BN 粉末の主要な新規用途例についても報告する。

2 六方晶窒化硼素 (h-BN) の特徴

2.1 結晶構造

Fig. 1 に、h-BN の結晶構造を黒鉛と比較して示す。B原子とN原子とが交互に化合して共有結合的に六員環を形成し、それらが二次元的に連結した平板状構造体が結晶構造の単位である。平板状構造体が Van der Waals 結合により積み重なった層状構造が特徴である⁶⁾。Fig. 1 から明らかのように同じ六方晶系の黒鉛と類似構造を示す。さらに付け加えれば、高温・超高压下で処理すれば、黒鉛は等方的なダイヤモンドに、同様に h-BN は cubic-BN に転移することはよく知られている。

h-BN の結晶構造の特徴は、以上述べたように、六員環の二次元構成物内の結合は共有結合的で強固であるのに対して、層間の結合は弱い Van der Waals 結合という異方性にある。結晶粒が平板状であることや、その性質として潤滑性機能を有することなどは、こうした結晶構造の異方性に起因するものである。

2.2 性質

Table 1 に h-BN の各種基礎物性値を参考のために示す⁷⁾。

2.2.1 潤滑性

層状構造を有する h-BN は、黒鉛および二硫化モリブデン (MoS_2) と同様に代表的な固体潤滑剤である。特に、h-BN の場合、黒鉛、 MoS_2 と比較して耐酸化性に優れ、 900°C までの高温下での固体潤滑剤として使用可能である。

2.2.2 耐熱性

元来、BN は熱的に安定であり、h-BN の場合、窒素加圧下での融点は 3000°C 以上で高く、特に、酸化雰囲気以外で熱的に安定である。耐酸化性という点では、黒鉛が 500°C 以上で酸化がかなり進行するのに対して、 900°C 付近まで耐酸化性を有している。

2.2.3 耐熱衝撃性

Table 1 に示すように、熱膨張係数は c 軸方向に $4.05 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、それと直角方向に $-2.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ と小さく、焼結体とした場合、

Table 1 Physical properties of h-BN

Item	Value
Theoretical density (g/cm^3)	2.28 ± 0.01
Melting point ($^\circ\text{C}$)	$3\,300 \sim 3\,400$ (under high pressure N_2)
Pressure of decomposition (Pa)	1.29 ($1\,587^\circ\text{C}$) 92.2 ($1\,887^\circ\text{C}$)
Specific heat c_p ($\text{J}/\text{mol}\cdot^\circ\text{C}$)	$6.74 + 1.67 \times 10^{-2}T$
Thermal conductivity	
· Parallel to c-axis ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	2.9
· Perpendicular to c-axis ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	62
Thermal expansion coefficient	
· Parallel to c-axis ($^\circ\text{C}^{-1}$)	40.5×10^{-6}
· Perpendicular to c-axis ($^\circ\text{C}^{-1}$)	-2.9×10^{-6}
Electrical resistivity ($\Omega\cdot\text{cm}$)	10^{13} (R.T.)
Dielectric constant	$4 \sim 5$ ($10^2 \sim 10^6$ Hz, R.T. $\sim 200^\circ\text{C}$)

熱伝導率も高いこともあって優れた耐熱衝撃性を示す。

2.2.4 機械的性質

h-BN 焼結体は、それほど高強度ではないが、黒鉛材料と同様に切削機械加工ができ、マシンブルセラミックスとしてよく知られている。したがって、複雑形状部品などに精度よく加工できる。

2.2.5 熔融金属等に対する耐食性

高温下で多くの金属と接触した場合、黒鉛は容易に反応して炭化物を生成するが、h-BN は高温まで反応せずに安定である。酸化物系の熔融ガラスにも濡れにくく、特に不活性雰囲気下で高温まで良好な耐食性を示す。

2.2.6 電気的性質

黒鉛が電気的に良導体であるのに対して、h-BN は優れた絶縁性を示し、絶縁耐力も高い。高純度であれば、高温でも優れた絶縁特性を有している。誘電率も Table 1 に示すように低く、電子部品関係へも種々適用されている。

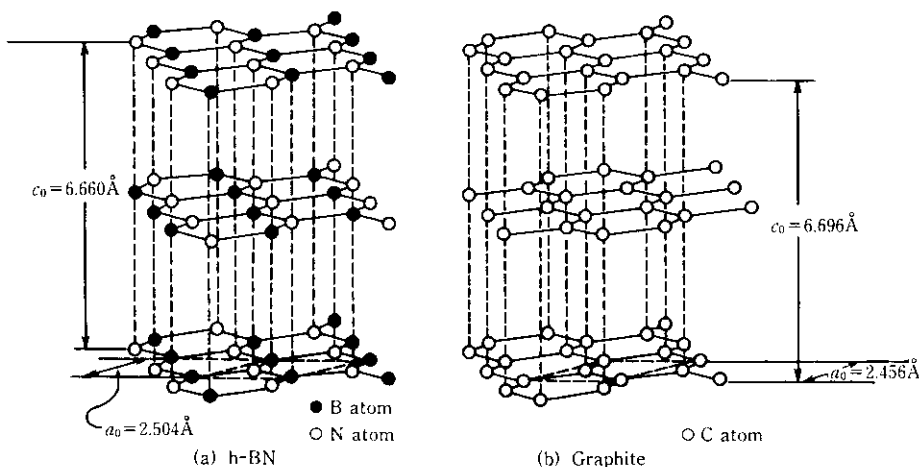
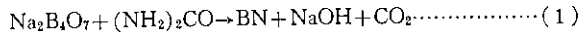


Fig. 1 Crystal structures of h-BN and graphite

3 六方晶窒化硼素 (h-BN) 粉末の製造法

3.1 従来製造法および新規開発製造法

h-BN 粉末の製造法としては、いままでに多くの方法が提案されている。工業的に行われている方法としては、硼酸 (H₃BO₃)、あるいは硼砂 (Na₂B₄O₇) 等の硼酸塩をアンモニア中、もしくは、尿素 ((NH₂)₂CO) 等の窒素含有の有機化合物とともに加熱して B-N 結合を生成するものである^{7,8)}。例えば、硼砂と尿素とからの h-BN 粉末の製法の場合、全反応式は下記の (1) 式ようになる。



その他、工業的製造法ではないが、特殊な高純度 h-BN の製法としてハロゲン化硼素とアンモニアから CVD(化学蒸着法)によるコーティング処理法などが知られている⁹⁾。

Table 2 に工業的に採用されている h-BN 粉末の主要製造法を示す。製法 I の場合、硼酸は温度を上げると溶融し、NH₃ との反応表面積が小さくなる。それを防ぐために、不活性な充填材としてリン酸カルシウム (Ca₃(PO₄)₂) などを配合して反応を促進させている⁷⁾。しかし、この製法の場合、高純度な h-BN 粉末を得るためには、不活性充填材から混入する Ca および P を除去する洗浄工程が必要であり、製造プロセスが複雑になり、純度的にも限界があると考えられる。同様な問題は、Table 2 に示す製法 II の場合においても、原料の硼砂 (Na₂B₄O₇) からの Na を除くための洗浄工程が必要であり⁷⁾、製造プロセス上あるいは品質上の問題点になり得ると推測される。

以上の従来製造法に対して、川崎製鉄で新規開発した製造法は、Table 2 に示すように、アルカリ、P などの不純物となって残留するような成分を含む材料は避け、極度高純度な原料を採用している。したがって当社製造法の場合、窒化 (nitritization) 工程と結晶化 (crystallization) 工程との間に、製法 I, II のような粉砕・洗浄工程を必要とせず、製造プロセスが短く、単純であり、しかも本質的に高純度な製法といえる。

3.2 結晶化および高純度化

窒化 (nitritization) では、1000°C 以下の NH₃ あるいは N₂ 中の熱処理により、結晶化度の低い h-BN が合成される。すなわち、Fig. 1 に示した結晶構造の点から述べると、平板状構造体の二次元的な広がりも乏しく、また、c 軸方向の積み重なり方も不規則な段

階の結晶であり、B₂O₃ 成分等の不純物成分のかなりの残留が認められる。

h-BN 粉末としての基本評価特性は純度と粒径であるが、これらの特性は、Table 2 に示す結晶化 (crystallization) 工程の熱処理温度に強く依存する。当然、粒径は結晶化度に強く影響され、粒径とともに結晶化度も重要な評価項目の一つである。結晶化度は、通常、結晶子の L_a、L_c の値によって評価される。すなわち、L_a は平板状構造体の二次元的な広がり程度の度を示し、L_c は C 軸方向の積み重なり程度の度を示す。L_a および L_c は X 線回折の半価幅の広がりから次の (2) 式により求められる¹⁰⁾。

$$L_a, L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots\dots (2)$$

- λ: 波長
- β: ピークの半価幅
- θ: 回折角
- k: 定数
- L_a: (110) 面
- L_c: (002) 面

Fig. 2 に結晶化工程の熱処理温度に対する粒径、結晶子の L_a、L_c の変化を示す¹¹⁾。BN の結晶化の程度を示す粒径、結晶子の L_a、

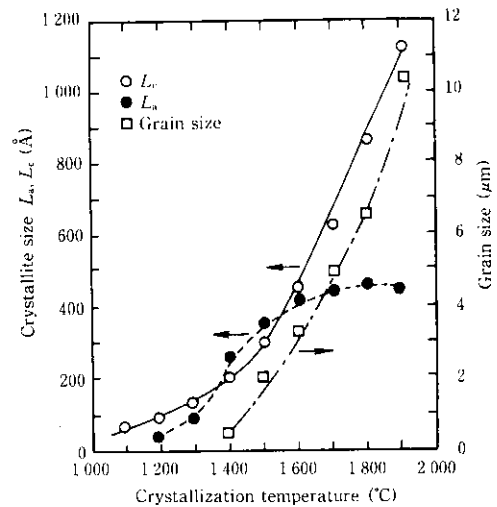


Fig. 2 Effects of crystallization temperature on the crystallite size and grain size of h-BN powder

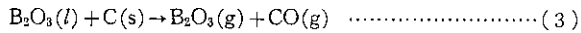
Table 2 Production methods of h-BN powder

	Raw materials	Outline of production process	
I (Conventional)	• Boric acid (H ₃ BO ₃) • NH ₃ • Calcium phosphate (Ca ₃ (PO ₄) ₂) etc.	Mixing→Nitritization→Grinding→ Washing→Drying→Crystallization→ Grinding→h-BN powder	• Contamination of Ca, P • Long and complex process
II (Conventional)	• Borax (Anhydride) (Na ₂ B ₄ O ₇) • NH ₃ • Urea ((NH ₂) ₂ CO)	Mixing→Nitritization→Grinding→ Washing→Drying→Crystallization→ Grinding→h-BN powder	• Contamination of Na • Long and complex process
III (Kawasaki Steel's method for HP grade*)	• H ₃ BO ₃ or B ₂ O ₃ • N ₂ • Inorganic compound with N((NH ₂) ₂ CO) etc.	Mixing→Nitritization→Crystallization→ Grinding→h-BN powder	• Fitness to high purity powder • Short and simple process

* HP grade: High purity powder

L_c とも熱処理温度に強く依存する。低温度では、層間の重なり方が不規則で乱層構造となっているが、高温になるにしたがって炭素の黒鉛化と同様な粒成長が起こり、規則性の高い六方晶になる。Fig. 2 から明らかのように熱処理温度を変えることにより、広範囲に純度および粒径を制御することが可能で、種々の特性を持つ h-BN 粉末が得られる。

Fig. 3 は、炭素を少量添加した場合における純度、結晶子 L_c の熱処理温度依存性を示す¹¹⁾。炭素を添加することにより、高純度で結晶子の小さい粉末が製造できる。炭素の添加効果としては、次の(3)式の反応により液相成分の B_2O_3 が気相に揮散・除去されるので、粒成長が抑制されるものと推測される。



高純度化は、主として、Table 2 に示した窒化後の水等による洗浄 (washing) 工程により達成される。Photo 1 に、水等の洗浄による B_2O_3 などの可溶性成分の溶解・除去に伴う高純度化過程を示す。Photo 1 の a は洗浄前、b は洗浄後についての結晶粒子の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真とエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX)

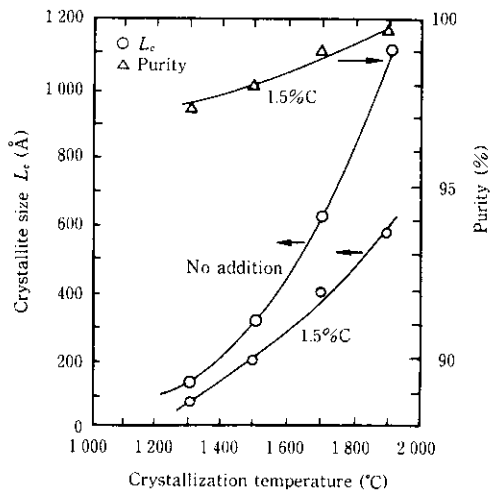


Fig. 3 Effects of crystallization temperature on the crystallite size and grain size of h-BN powder containing carbon

結果である¹²⁾。Photo 1a の写真の記号 1 は結晶粒子間、2 は結晶粒子端、3 は結晶粒子表面を示す。EDX 分析の分析位置は、いずれも結晶粒子間 (写真の矢印の位置) である。Photo 1a の洗浄前の EDX の元素分析から明らかのように、板状の一次結晶の集合した粒子間からは O の強いピークが検出され、この強度は粒子表面からの O のピークよりも明らかに高かった¹²⁾。ところが、b の洗浄後の粒子間からの O のピークは全く消失している。

以上の結果から、水等の洗浄により、窒化後の反応生成物である非品質の B_2O_3 成分等の溶解・除去が行われ、高純度な h-BN 粉末が得られることがわかる。

高純度化は以上の洗浄工程によって主に達成されるが、結晶化工程の 1500°C 以上の高温においては、不純物の B_2O_3 などは蒸気圧が高く、こうした不純物の蒸発・揮散によって、さらに高純度な粉末が得られる。

3.3 h-BN 粉末の特性

Table 3 に、川崎製鉄の h-BN 粉末の主要品種についての特性を示す⁴⁾。結晶化温度を変えることにより、高純度で、粒径の大きな潤滑・離型用途から、粒径が非常に小さく、活性な焼結体用途まで、種々の特性を有する粉末が製造・供給でき、多様な需要に合わせた適用が可能となっている。Photo 2 に潤滑・離型用途と焼結体用途について、h-BN 粉末の電子顕微鏡写真を示す。

Table 3 Properties of Kawasaki Steel's h-BN powder

Application	Lubricant and mould release agents	Raw material for ceramics	High purity powder for cosmetics
Grade	HP*1	FS*2	SHP*3
Purity (BN%)	>98	>94	>98.5
Average particle size (μm)	5~15	0.1~0.5	3~6
Surface area (m^2/g)	3~10	25~90	4~10
Tap density (g/cm^3)	0.2~0.6	0.2~0.6	0.3~0.4
True density (g/cm^3)	2.26	2.26	2.26
Appearance	White powder	White powder	White powder

*1 HP: High purity grade *2 FS: Fine ceramics grade
*3 SHP: Super-high purity grade

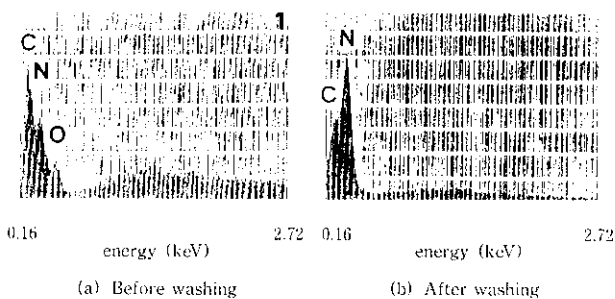
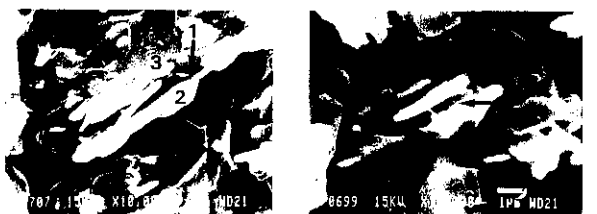


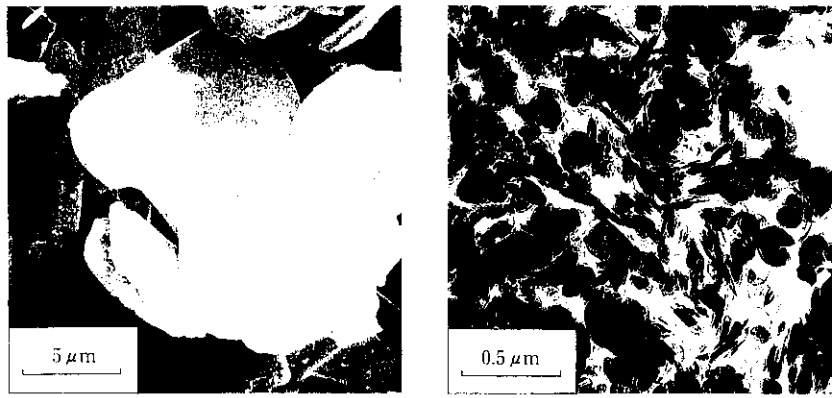
Photo 1 Electron-microscopic photographs (SEM image) and EDX spectra of h-BN powder before and after washing in H_2O

4 六方晶窒化硼素 (h-BN) 粉末の応用

h-BN 粉末の利用展開は、スプレー等粉末加工品も含めて、Table 4 に示すように種々の産業分野の多様な用途に対して行われている。

粉末の主要用途としては、熱特性改善のための樹脂成形品やシリコンゴム等への充填材 (フィラー)、焼結体などのファインセラミックス用の原料、高温用途のグリースへの添加材などがある。さらに、粉末を水、有機溶媒、油等に分散した粉末加工品については、Al 合金、ガラスなどの鋳造の際の離型剤、Al 合金の押出成形時の潤滑・離型剤、種々の金属の浸炭、酸化抑制剤等に適用され、製造技術の高度化に伴って従来の黒鉛材料などでは機能不十分な用途においてその利用が拡大している。

これらの用途の中で、本節では新規に開発した分野について述べる。



(a) Lubricant and mould release grade (HP)—SEM image

(b) Raw material for ceramics grade (FS)—TEM image

Photo 2 Electron-microscopic observations of Kawasaki Steel's h-BN powder

Table 4 Applications of h-BN powder

Powder and processed products	Applications
h-BN powder	<ul style="list-style-type: none"> • Active filler for silicon rubber, resin and plastics • Additive to oils and high-temperature grease • Boron source for preparation of other boron compounds • Raw material for h-BN ceramics and c-BN materials • Raw materials for various h-BN system composite ceramics • Additive to various cosmetics
h-BN dispersion solvent	<ul style="list-style-type: none"> • Solid lubricant for high-temperature bearings • Mould release for die casting glass and metals • Agents to prevent carburization and oxidation of various metals
h-BN spray	<ul style="list-style-type: none"> • Lubricant for high-temperature surfaces • Mould release agents for high-temperature molten substance • Mould release agents for press-formed products

4.1 化粧品用途

株式会社資生堂との共同開発により、世界で初めて化粧品用途に h-BN 粉末を実用化した¹⁾。一般に、化粧品用途に使用される粉末として、従来からタルク、マイカ、セリサイドなどの粘土鉱物、二酸化チタン (TiO₂)、酸化亜鉛などの無機粉末や球状ナイロン、PMMA などの有機物粉末が知られている。Table 5 に、これら代表的な粉末の特性比較例を示す¹⁾。球状ナイロンやタルクは、動摩擦係数が小さく、滑沢性は良好であるが、隠蔽力 (カバール: hiding power) は小さい。一方、TiO₂ は、隠蔽力には優れるが、滑沢性は不十分である。粒子形状で比較すると、マイカ、タルクは 10~20 μm の板状であるのに対し、TiO₂ は 0.05 μm の粒状である。これらの粉末は化粧品の製造過程において適宜選択され、配合されるが、形状、大きさの異なる粒子の均一な分散・混合は困難で、特定成分の粉末の偏在が発生しやすい。これに対して、Table 5 に示した滑沢性、カバール等の化粧品用粉末に必要な特性をバランスよく保有する粉末が開発できれば、こうした問題は解決し、化粧品とし

Table 5 Properties of h-BN powder for cosmetics (compared with conventional powder)

Property	Powder h-BN (SHP grade*)	Conventional powders			
		Nylon	Mica	Talc	TiO ₂
Particle shape	Plate	Sphere	Plate	Plate	Grain
Particle size (μm)	3~6	4~5	10~20	10~20	0.05
Coefficient of dynamic friction	0.15	0.33	0.43	0.30	0.50
Hiding power (cm ² /g)	84.5	16	22.7	18.6	209
Adhesion property (mg/cm ²)	0.068	0.018	0.038	0.048	0.032

* SHP grade: Kawasaki Steel's super-high purity powder

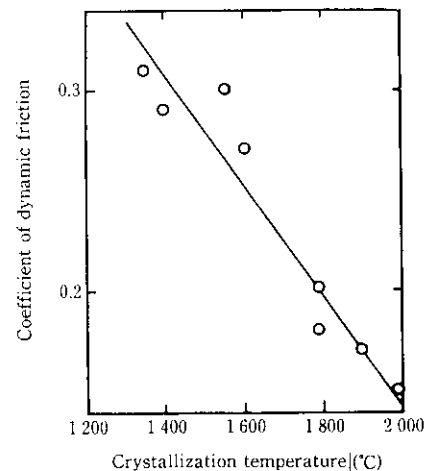


Fig. 4 Effect of crystallization temperature on the coefficient of dynamic friction of h-BN powder

での機能性の大幅な向上が期待できる。

Fig. 4 に示すように¹⁾、h-BN 粉末は従来から焼成 (結晶化) 温度を高くすれば、滑沢性の指標である動摩擦係数の小さな粉末が得られることは知られていたが、さらに、化粧品用途に使用するため

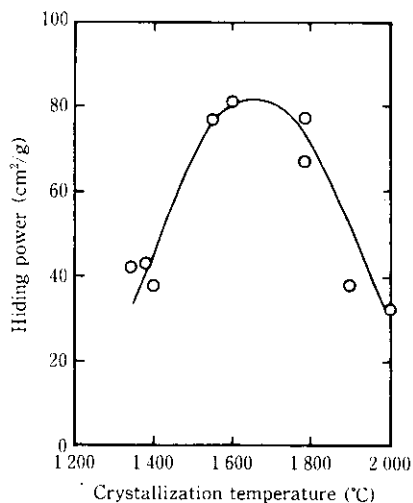


Fig. 5 Effect of crystallization temperature on the hiding power of h-BN powder as cosmetics use

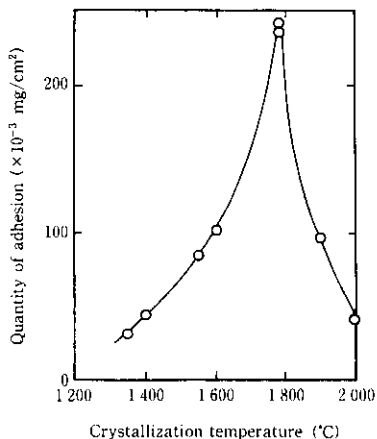


Fig. 6 Effect of crystallization temperature on the quantity of adhesion of h-BN powder as cosmetics use

には、カバー力およびフィット感を付与する必要があった。Fig. 5 に結晶化温度と隠蔽力(カバー力)との関係を示す¹⁾。1600~1800°Cに隠蔽力の最大値があることがわかった。Fig. 6 に結晶化温度とフィット感の指標である付着量との関係を示す¹⁾。1800°C付近での焼成粉末が最大付着量を示している。Fig. 4の結果は、結晶化温度の上昇とともに粒子径が大きくなり、潤滑性が増加して動摩擦係数が小さくなったと考えられる。しかし、Fig. 5および6の結晶化温度による隠蔽力、付着量の極大化現象については、その詳細な理由は不明であるが、ある粒度分布を有するh-BN粉末の微粉側の影響、粒子の凝集・分散状況の違いなどが複雑に絡み合った結果と推測される。

Table 5に、従来の化粧品用粉末と比較して1800°Cで焼成した粉末の特性を示す。滑沢性は、従来最良の球状ナイロンやタルクよりもさらに良好であり、カバー力はTiO₂には及ばないが、マイカやタルクよりも大きく、また、フィット感は優れている。

以上、化粧品用途の粉末については、h-BN粉末の有するシーズと株式会社資生堂を筆頭とする化粧品業界のニーズとが適合した結果開発されたものであり、他の化粧品用粉末に比べて理想的な体質

顔料とされている¹⁾。さらに、「純白色」という特長も生かして、当初のファンデーションから他の種々な製品への新規展開が図られている。

4.2 固体潤滑用途

h-BN粉末は層状構造を有する固体潤滑剤として、黒鉛、二硫化モリブデン(MoS₂)とともによく知られている。h-BNの固体潤滑機能の特徴は、黒鉛およびMoS₂と異なり高温でも潤滑機能を失わないことである。Fig. 7は、各種固体潤滑剤について空气中で測定した摩擦係数μの温度依存性を示す¹³⁾。常温におけるμはほぼ同一で、いずれも0.2以下であるが、400°C以上の高温では差が生じている。黒鉛やMoS₂はFig. 7の斜線部分に示すように400~500°Cでμの増加が認められる。一方、h-BNは600°Cでも低いμの値を保持している。黒鉛は約450°C、MoS₂は約400°Cから酸化が起これ、これに伴い表面状態が変化し、μが増加すると考えられる。h-BNの場合は、Fig. 8に示す詳細な酸化挙動データ¹⁴⁾が

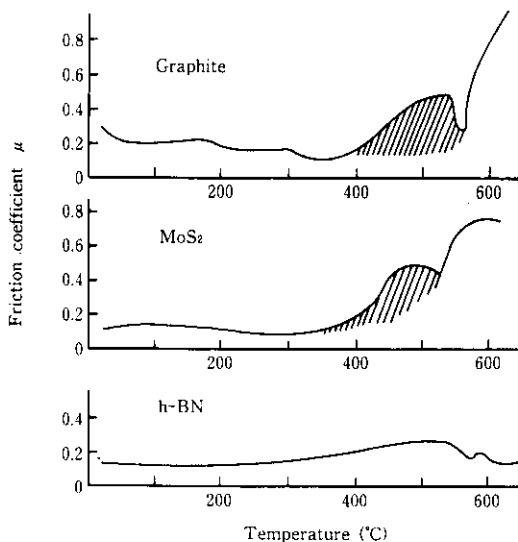


Fig. 7 Temperature dependence of the friction coefficient of various solid lubricants

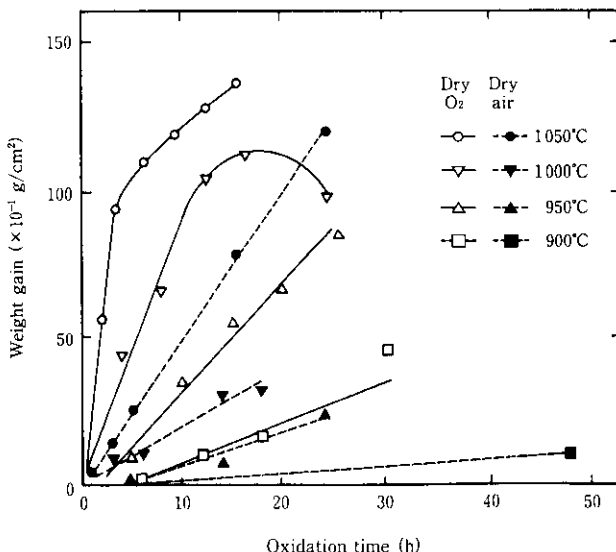


Fig. 8 Effects of oxidation temperature and time on the weight gain by oxidation of h-BN powder

ら明らかのように酸化は 900°C から始まっており、900°C 付近までは高潤滑特性を保持すると考えられる。

h-BN 粉末の高温潤滑特性および熔融金属に対する耐食特性を活かした用途として、Al 合金などの熱間押出加工時の高温潤滑用途や Al ダイキャストの金型中子離型用途などがある。実用上の簡便性から、h-BN 粉末を水、有機溶媒などに分散した塗布剤、スプレータイプが望ましい。従来の黒鉛-有機バインダー系塗布剤の場合、Al と黒鉛との反応による浸炭に起因する製品欠陥や有機バインダーの分解ガスによる作業環境の悪化などの問題があった。この対策として、Al に濡れにくい h-BN 粉末を用いて無機バインダーと組み合わせた水系潤滑離型剤を開発した¹⁵⁾。無機バインダーとして水溶性リン酸塩、コロイド状シリカ等を用い、水溶媒に均一に分散したものである。また、水系のものが適用できない用途に対しては、シリコンオイル溶媒に h-BN 粉末を均一に分散した油系潤滑離型塗布剤も開発した¹⁶⁾。これらの水、油系の潤滑離型剤は、スプレーとともに高温での潤滑・離型機能が必要な用途分野において幅広く使用され、各種製品の製造技術の向上に貢献している。

4.3 BN 系複合セラミックスの用途

h-BN 粉末を各種セラミックスに均一分散した複合セラミックスとして、BN-X 複合セラミックスが開発されている。この複合セラミックスの特徴は、X 成分である Si_3N_4 、 AlN 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 のセラミックスの長所に h-BN の耐熱性、耐食性、快削性などの性質を付与した点にあり、多様な要求に対して、種々の組み合わせにより対応することが可能となった。

BN-X 複合セラミックスの製法には、主としてスリップキャスト成形と常圧焼結法を適用し、h-BN 粉末原料としては、Table 3 に示した非常に微細で活性な FS グレードを用いて、独自の均一分散・複合化技術により製造している²⁻⁵⁾。この複合セラミックスは以下の用途を中心に、現在、川崎炉材において積極的に新規展開が図られている⁴⁾。

(1) 熔融金属鑄造部品

- ・水平連鑄用ブレー克林ダ
- ・ルツボ
- ・ノズル
- ・鑄型

(熔融金属: SUS, 鋼, Au, Ag, Al, Cu 合金)

(2) 熱処理用治具

- ・マッフル
- ・敷板
- ・モールド

(処理材料: SUS, Al, ガラス)

5 結 言

六方晶窒化硼素 (h-BN) は、黒鉛類似の層状構造を有するフェインセラミックスで、潤滑性、耐熱性、熔融金属に対する耐食性、電気絶縁性、機械加工性など多くの機能を持っている。本報では、高純度 h-BN 粉末の新規な製造法の研究開発、利用分野拡大のための用途開発について報告した。これらの結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 硼酸あるいは無水硼酸と尿素などの高純度窒素含有化合物を窒素中で熱処理することにより、高純度 h-BN 粉末の製造法を確立した。
- (2) 結晶化温度を変えることにより、h-BN 粉末の結晶化度および粒径が広範囲に制御可能で、種々の特性を有する粉末が製造できる。
- (3) 高純度化は、水等の洗浄により主として達成されるが、これは、h-BN 結晶粒間に存在する B_2O_3 等の水可溶残留組成物の洗浄・除去によることを微構造組織の観察・分析により明らかにした。
- (4) 株式会社資生堂との共同開発により、化粧品用途に高純度 h-BN 粉末を世界で始めて実用化した。結晶粒径などを化粧品用途に最適化した粉末は、ナイロン、マイカ、チタニアなど従来の化粧品用粉末と比べて、滑沢性、隠蔽力、付着性等、いずれも優れており、理想的な体質顔料との評価を得た。
- (5) 高温固体潤滑離型用途として、水、シリコンオイル、有機溶媒などに h-BN 粉末を均一分散した塗布剤、スプレー等の粉末加工品を開発・供給し、Al 合金の熱間押出成形・ダイキャスト、ガラスの熱間成形など、高温での潤滑・離型機能が必要な用途分野において幅広く使用されている。

参 考 文 献

- 1) 大野和久, 熊谷重則, 斎藤 力, 鈴木福二, 越田孝久, 船橋敏彦, 内村良治: 色材研究発表会講演要旨集, (1988), 170-171
- 2) 磯村敏一郎, 福田利明, 小笠原一紀, 船橋敏彦, 内村良治: 鉄と鋼, 75 (1989) 9, 1612-1619
- 3) 川崎製鉄㈱: セラミックス製品カタログ, (1988)
- 4) 川崎炉材㈱: ファインセラミックスカタログ, (1990)
- 5) 磯村敏一郎, 船橋敏彦, 内村良治: 川崎製鉄技報, 21 (1990) 4, 17-22
- 6) A. Lipp, K. A. Schwetz, and K. Hunold: *Journal of European Ceramic Society*, 5 (1989), 3-9
- 7) 松尾 正: 化学工業, (1976) 10, 1066-1073
- 8) 西川 洋: 化学工業, (1989) 9, 803-809
- 9) 丹治宏彰: FC Report, 4 (1986) 2, 7-15
- 10) 斎藤 聖, 潮 真澄: 窯業協会誌, 77 (1969) 5, 151-163
- 11) 越田孝久, 小笠原武司, 佐々木王明: 窯業協会年會講演予稿集, (1987), 737-738
- 12) 前田榮造, 越田孝久, 船橋敏彦, 鈴木敏子: 日本セラミックス協会年會講演予稿集, (1989), 427
- 13) R. F. Deacon and J. Goodman: *Proc. Roy. Soc. A*, 243 (1958), 464
- 14) 小田耕平, 吉尾哲夫: セラミックス基礎討論会予稿集, 29 (1991), 227
- 15) 川崎製鉄㈱: 特開昭 63-270798
- 16) 川崎製鉄㈱: 特開平 2-117992