

プロジェクト名：高分子を用いた前駆体法による炭化ホウ素微粉末の低温合成

プロジェクト代表者： 小林 秀彦（理工学研究科・教授）

1 研究の背景と目的

炭化ホウ素(B_4C)は、機械的、化学的、物理的および電気的な性質に優れた材料であり、切削工具、耐摩耗材料、熱電変換材料、中性子吸収材料などに用いられる非常に重要な工業用セラミックス材料である。エネルギー分野での需要が増大することが予想されることから、原子力関連分野、熱電変換材料分野などの分野において、炭化ホウ素の優れた性質が利用されると考えられる。この炭化ホウ素粉末の工業的な製造法としては、主に炭素還元法が用いられているが、合成温度($1800\sim 2000^\circ C$)が高い、加熱中でのホウ素成分の揮発損失が多い、粉碎工程が必要であるなどの問題点を有している。

これらの問題点を解決するために、近年、ホウ酸と有機化合物から調製した高分子前駆体(ゲル)を安価で無害な前駆体として用いる炭化ホウ素粉末の低温合成法に関心が持たれており、炭素源物質である有機化合物にはグルコース、グリセリンなどのポリオール類やセルロース、ポリビニルアルコール(PVA)などの高分子が検討されている。この合成法は、分子レベルで均質な前駆体が調製でき、低温で目的物が得られるという利点がある一方、生成粉末中にカーボンが多く残存するという欠点もあり、 $1500^\circ C$ 以下で結晶性の炭化ホウ素粉末を合成した報告はない。

最近、著者らは高分子化合物のPVAとホウ酸の縮合物を前駆体とし、 $1300^\circ C$ でほぼ単一相の炭化ホウ素粉末の合成に成功しているが、出発原料の高分子に由来するフリーカーボンの残存が課題となった。そこで本研究では、ホウ酸と有機化合物から調製した高分子前駆体を用いて $1300^\circ C$ 以下で炭化ホウ素微粉末を合成することを目的とし、適切な前駆体の調製条件および熱処理方法を詳細に調査した。

2 実験結果と考察

ポリビニルアルコール(PVA)とホウ酸からの炭化ホウ素(B_4C)微粉末の低温合成

まず、前駆体中のホウ素と炭素の割合の制御と前駆体の均質性の向上を図るために大気中での2段階の熱分解操作条件を検討した。調製したPVBO前駆体と原料高分子であるPVAの熱分解温度に相違が認められ、前者は約 $400^\circ C$ で、後者は $300^\circ C$ でそれぞれ熱分解されることがわかった。これらの熱分解温度を考慮した連続的な $250^\circ C, 2h$ と $600^\circ C, 2h$ の熱分解条件は調製した前駆体中の炭素の熱分解と、 B/C 比のバランスを制御できるために、 B_4C の生成に最適であると判断した。

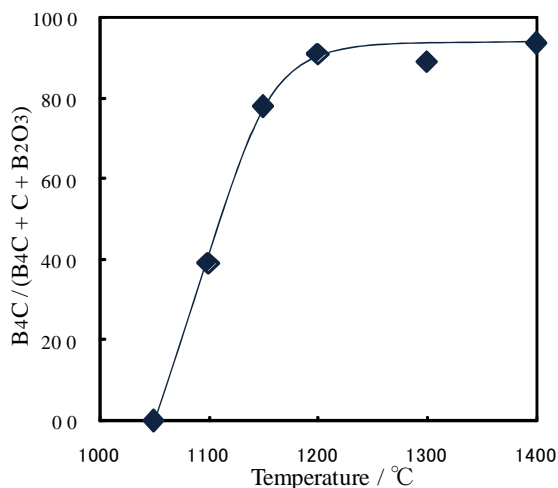


Fig.1 Change in formation rate of B_4C as a function of treatment temperature at the holding time of 2h in Ar.

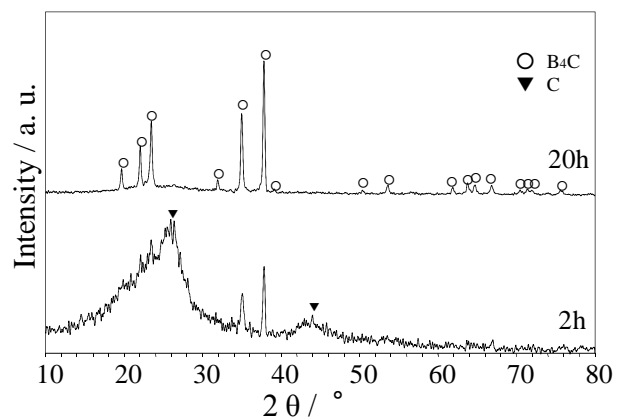


Fig.2 XRD patterns of the products at $1100^\circ C$ for 2h and 20h.

次に、得られた熱分解(仮焼)粉末を Ar ガス流通下で 1050~1400°C, 2h 焼成し, B₄C の生成割合を調べた。その結果を Fig.1 に示す。B₄C の生成開始温度は 1100°C であり, この時の生成割合は 39.3% であった。その後, 生成割合は 1200°C まで上昇し, 90% 前後の値で飽和した。そこで, 焼成時間の依存性を調べるために 1100°C, 20h の条件で仮焼粉末を焼成した。この際に得られた XRD パターンを Fig.2 に示す。保持時間 2h における XRD パターンでは遊離炭素を主体とする非晶質分が大きく, B₄C に帰属される回折ピークは 2 本しか現れなかった。これに対して, 保持時間 20h では遊離炭素に由来する非晶質相の回折ピークが消失して B₄C のみの回折ピークとなった。以上の結果から, 1100°C の焼成温度で保持時間を長くすることで単一相の B₄C 粉末の合成に成功した。

グリセリン-ホウ酸縮合物からの炭化ホウ素(B₄C)微粉末の低温合成

調製した前駆体の大気中での熱分解操作では, まず 250°C, 2h で前駆体中に残存している水分を除去し, 350°C, 2h で熱分解を緩やかに進行させることで前駆体を形骸化させた。この粉末を 350~850°C, 2h で熱分解して粉末中の B/C 比を制御した。その結果, 550°C の熱分解粉末が化学量論的な炭素熱還元反応式の B/C 比である 0.57 に最も近いことがわかった。

次に, 得られた熱分解(仮焼)粉末を Ar ガス流通下で 1100~1350°C, 5h 焼成し, B₄C の生成割合を調べた。その際に得られた生成粉末の XRD パターンを Fig.3 に, また各生成相のメインピーク強度から算出した炭化ホウ素の生成割合を Fig.4 にそれぞれ示す。1150°C で炭化ホウ素の生成が認められ, 1200°C 以上では炭化ホウ素の生成割合が 0.90 以上となり, ほぼ単一相の炭化ホウ素粉末が合成できた。

また, 1150~1200°C の間で炭化ホウ素の生成割合が急増していた。これは, 熱分解粉末中の酸化ホウ素と炭素のミクロレベルで均質な分散の効果と, 焼成温度の上昇による炭素成分の反応性の向上によるものである。1300°C, 5h で合成した炭化ホウ素粉末は SEM 観察から粒子の形状が等軸状で粒子径は 2~4μm であった。

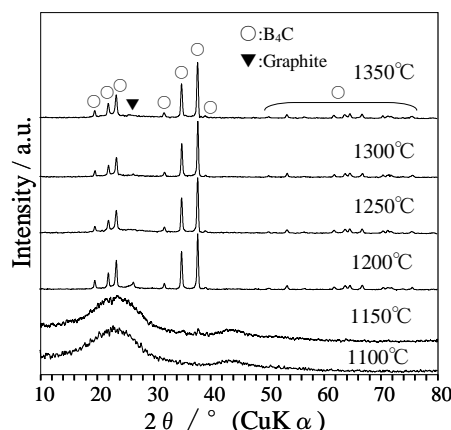


Fig.3 XRD patterns of the products obtained by heat treatment at 1100-1350°C for 5h under Ar flow.

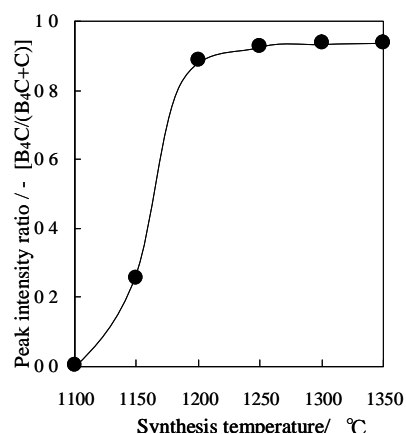


Fig.4 Relation between synthesis temperature and ratio of B₄C.

3 まとめ

ホウ酸と有機化合物から調製した高分子前駆体を用いて, 1300°C 以下で炭化ホウ素微粉末を合成することを目的に, 適切な前駆体の調製条件および熱処理方法を詳細に調査し, 以下の知見を得た。

- ① 炭素源にポリビニルアルコール(PVA)とグリセリンを用いて, 高分子前駆体の最適な調製条件を明らかにできた。
- ② 調製した各高分子前駆体を用いて, 1300°C 以下(1100~1200°C)の低温でフリーカーボンを含まない炭化ホウ素(単一相)微粉末の合成に成功した。

4 研究成果の発表

- (1) I.Yanase, R.Ogawara, H.Kobayashi, *Materials Letters* 63 (2009) 91-93
- (2) 田原, 攪上, 柳瀬, 小林, 日本セラミックス協会 2010 年年会, 2P001 (2010 年 3 月)
- (3) 柳谷, 攪上, 柳瀬, 小林, 日本セラミックス協会 2010 年年会, 2P002 (2010 年 3 月)