

プロジェクト名：粒子形態の異なる炭化ホウ素粉末の緻密化挙動の解明

代表者：攪上 将規（理工学研究科・助教）

1 研究の背景と目的

炭化ホウ素（ B_4C ）は優れた物性（高硬度、低比重、高融点）および機能性（中性子吸収能）を有する工業的に重要な非酸化物セラミックスである。特に、実用セラミックスの中で最高の硬さと軽量性を有する。このため、耐摩耗部材や比剛性の高い軽量部材として期待されている。

B_4C 粉末の低温合成を目指して、我々は有機化合物（ポリオール）を炭素源として用いた熱炭素還元法によるアプローチを行ってきている。これまで、ポリオールとしてグリセリン、マンニトール、ポリビニルアルコール（PVA）を用いてホウ酸（ H_3BO_3 ）-ポリオール縮合物を調製、これを大気中で熱分解することで得られた前駆体を用いて 1250°C の低温（工業的な熱炭素還元法では 2000°C 以上）で残存フリーカーボンをほとんど含まない結晶性 B_4C 粉末の合成に成功している。

ポリオールを出発原料として得られた B_4C 粉末は、ポリオールの種類、大気中熱分解によって得られる酸化ホウ素（ B_2O_3 ）と炭素からなる前駆体の構造によって異なる粒子形態や粒成長挙動が見られた。そこで本研究では、異なるポリオールから得られた前駆体粉末またはその圧粉体からの焼成における B_4C 生成挙動およびその粒成長形態を調査した。

2 実験方法

ホウ素源としてホウ酸、炭素源であるポリオールとして、グリセリン、マンニトール、PVA を用いた。ホウ酸 - グリセリン縮合物は原料を直接混合、ホウ酸 - マンニトールおよびホウ酸 - PVA 縮合物は水溶液を混合し、加熱攪拌、乾燥することで縮合物を調製した。得られた縮合物を熱炭素還元反応（ $2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO$ ）の化学量論比（ $C/B_2O_3 = 3.5$ ）となるように大気中で熱分解（ $400 \sim 600^\circ\text{C}$ ）することで前駆体を得た。また、得られた前駆体を粉碎後、直径 5mm の粉体金型成形用ダイスを用いて一軸加圧（98MPa, 1min）により圧粉体を作製した。得られた前駆体粉末あるいは圧粉体をグラファイトボートに入れ、シリコニット炉を用いて、Ar ガス流通下（200mL/min）、焼成温度 1250°C 、保持時間 5h、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で焼成して生成物を得た。

生成物中の生成相の同定には粉末 X 線回折（XRD）を、前駆体粉末および生成物の形態観察には走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた。

3 結果と考察

前駆体の分散形態 前駆体粉末を温水洗浄することで B_2O_3 を除去し、炭素の構造を観察することでその分散形態を比較した。Fig.1 にグリセリン、マンニトール、PVA から調製された前駆体の温水洗浄後の SEM 写真を示す。高分子である PVA およびホウ酸と架橋構造を形成するグリセリンから調製された前駆体は、 B_2O_3 と炭素からなる分散構造を形成していることがわかった。PVA から得られた前駆体は炭素マトリクス中に B_2O_3 の球状粒子が存在している球状構造を、グリセリンから得られた前駆体は B_2O_3 と炭素が連続して存在する共連続構造をもち、両者とも B_2O_3 と炭素がナノオーダーで分散していた。一方、低分子縮合物であるマンニトールから調製された前駆体の SEM 写真からは B_2O_3 と炭素の分散形態を観察することができず、明確な分散構造を形成していなかった。このように、ポリオールの種類によって異なる B_2O_3 - 炭素分散形態を形成することが明らかになった。

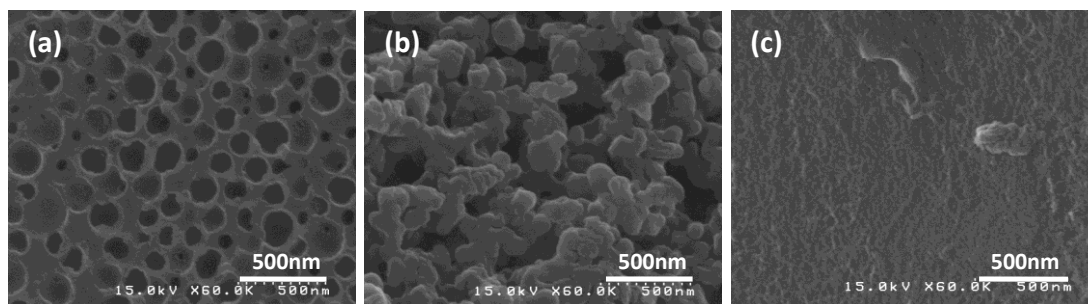


Fig.1 SEM images of precursors prepared from (a) PVA, (b) glycerin, and (c) mannitol after removal of B_2O_3 by washing in hot water.

生成物の生成相および形態 Fig.2 に、各ポリオールから調製した前駆体粉末および前駆体圧粉体を $1250^{\circ}C$ - 5h で焼成して得られた生成物の XRD パターンを示す。PVA およびグリセリンでは、圧粉体と粉末からの焼成で大きな違いは見られなかった。これは、Fig.1(a), (b)からもわかるようにどちらの前駆体粉末もナノオーダーの分散構造を有していることから、圧粉体からの焼成においてもその接触面積に大きな変化がなかったためと考えられる。一方マンニトールでは、圧粉体からの焼成では B_4C の生成が観察されなかった。上述したように、マンニトールから調製した前駆体では B_2O_3 - 炭素の分散構造が形成されていない (Fig.1(c))。そのため、焼成過程で B_2O_3 融液体が圧粉体中を埋めるような形でガラス質になり、熱炭素還元反応により生成する CO ガスの放出を妨げたために B_4C 生成反応が進行しなかったと考えられる。

Fig.3 に各圧粉体の焼成により得られた生成物の SEM 写真を示す。PVA では細かい結晶が多く生成し、粒成長が進行することで微粒子同士が密にくっついた粒子を形成していた。これは前駆体中のドメインサイズが小さく (Fig.1(a))、接触界面が増加して核生成サイトの数が多くなったためと考えられる。一方、グリセリンから調製された前駆体は PVA と比較するとドメインサイズが大きく (Fig.1(b))、核生成サイトが少ないためより大きい粒子が生成する。そのため物質移動が起こりにくく、表面拡散によるネック成長が進行したと予想される。これらのことから、 B_4C 粉末の生成挙動には前駆体の B_2O_3 - 炭素分散形態が大きく影響しており、その前駆体構造にはポリオールの性質が関与していることがわかった。

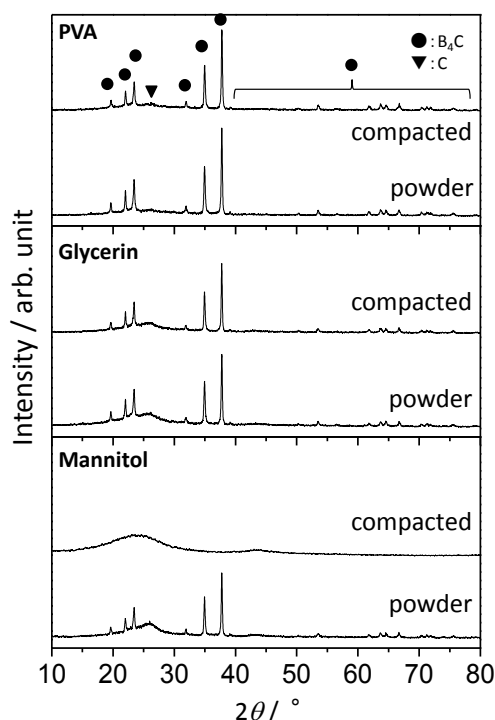


Fig.2 XRD patterns of products obtained by heat treatment at $1250^{\circ}C$ for 5 h in an Ar flow.

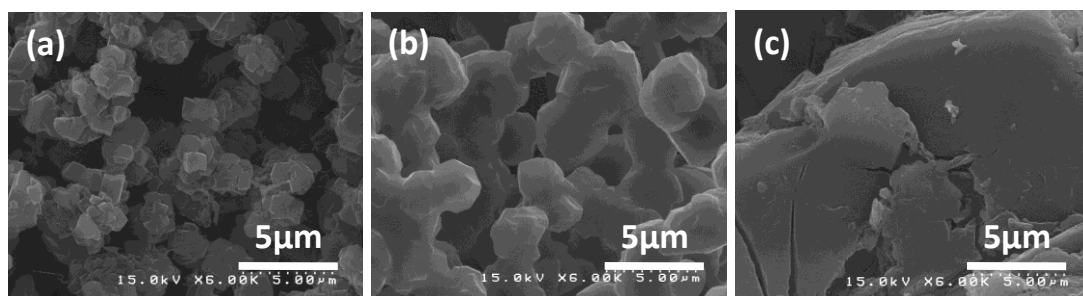


Fig.3 SEM images of products obtained by heat treatment of compacted precursors prepared from (a) PVA, (b) glycerin, and (c) mannitol at $1250^{\circ}C$ for 5 h in an Ar flow.