

The observation of B₄C ceramics by SEM

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2007-12-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 星月, 久昇, 松浦, 和成, 光藤, 誠太郎, 出原, 敏孝, 北野, 彰洋, 石橋, 淳一, 西, 裕士, HOSHIZUKI, H, MATSUURA, K, MITSUDO, S, IDEHARA, T, KITANO, A, ISHIBASHI, J, NISHI, H メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10098/1309

B₄C セラミックスの SEM 観察

The observation of B₄C ceramics by SEM

星月久昇, 松浦和成, 光藤誠太郎, 出原敏孝

北野彰洋¹, 石橋淳一¹, 西 裕士¹,

H.Hoshizuki, K.Matsuura, S.Mitsudo, T.Idehara,

A.Kitano¹, J. Ishibashi¹, H. Nishi¹, I. Shibahara¹

福井大学遠赤外領域開発研究センター

Research Center for Development of Far-Infrared Region

University of Fukui,

3-9-1, Bunkyo Fukui 910-8507, Japan

¹核燃料サイクル開発機構 敦賀本部

¹*Tsuruga Head office, Japan Nuclear Cycle Development Institute*

1Shiraki Tsuruga-shi, Fukui 919-1279, Japan

Abstract

Boron carbide (B₄C) is one of advanced materials and is being used in a wide range of applications. The unique feature of this material is its large neutron-absorbing cross-section. Some of its most prominent applications are controlling rods in nuclear reactors and radiation protection. 24 GHz microwave processing for B₄C ceramics were performed under flowing argon gas using the sintering system. The sintered samples were characterized by the density and SEM micrographs of fracture surface. The SEM shows the sintering process for small pores occur at the early stage of sintering below the temperature 2100 °C.

1. はじめに

制御棒材を形成する B_4C ペレットは、高温・中性子照射等過酷な条件下におかれるため、照射損傷・変形が生じ、これが制御棒寿命の制限因子になっている。現在、制御棒長寿命化のためにシュラウド管を用いたペレットの固定化が研究されつつある。しかし、別の観点から、 B_4C ペレット自体の改良による長寿命化の方策を探ることも重要であり、シュラウド管を用いずに長寿命化が達成できれば構造が簡素化されて有益である。本研究では、新たな高出力ミリ波セラミックス焼結法の技術を応用して、 B_4C ペレットの高密度化・高強度化を達成し、シュラウド管無しでの制御棒長寿命化を目指す。高出力ミリ波セラミックス焼結法とは、ジャイロトロン光源を用いた遠赤外高出力新技術の一つであり、従来より短時間で高密度・高強度・緻密な構造をもつセラミックスを焼結することができる画期的な方法である。本研究では、 B_4C 粉末からの高出力ミリ波セラミックス焼結により、最適条件下で4～5倍程度の寿命延長を達成することを目標としている。

2. 炭化硼素 (B_4C)について

B_4C は酸およびアルカリ水溶液に対する耐食性に優れるが、対酸化性に劣るという弱点がある。しかし、極めて高い硬度を持ち、ダイヤモンドおよびcBNに次ぐ超硬物質である。 B_4C の用途としては、高硬度を利用した硬質材料の研磨、ラッピング用の遊離砥粒、サンドブラストノズル、粉碎機の衝撃版、ライナー、線引きダイス、乳鉢などが上げられ、また、鋼の表面硬化処理および原子炉の制御棒に応用されている。表1に B_4C の物性値を示す。¹⁾

表1 B_4C の物性値

密度	2.52 (g/cm ³)
融点	2430 (°C)
ポアソン比	0.21
ヤング率	4.6×10^6 (kgf/mm ²)
曲げ強度 (室温)	3400 (kgf/mm ²)
硬度 (Hv)	4200 (kgf/mm ²)
熱伝導率	0.07 (cal/cm・s・°C)
熱膨張係数	5.2×10^{-6} (°C ⁻¹)

3.成形体の性質

(1) 充填の均一性

緻密で均一な微細構造物をもつ焼結体を作るためには、均一に粒子を充填した成形体を作る必要がある。充填が不均一であると、密につまった領域で焼結が早く進行し早く収縮する。一方、充填の低い領域では遅れて収縮するので、すでに緻密化してしまった領域に囲まれることになり、周りから引っ張り応力を受けることになる。ゆるく充填していた領域で気孔が収縮しようとする、それに反する力がまわりから働くので気孔の収縮速度を低下させてしまう。つまり、よく焼結して気孔の少ない領域に囲まれた気孔の多い領域からなる焼結体になってしまい、全体として焼結密度も低いものになってしまう。また、充填が不均一であると、成形体中の空隙の大きさに広い分布を生じる。この分布は焼結の中期段階まで残り、連続した気孔断面の大きさの分布も広くなる。中期段階では気孔断面の径の小さい部分でできる。したがって、気孔断面の大きさに広い分布があると、大きい閉気孔を生じることになり、後期段階における緻密化速度は小さくなってしまい、緻密な焼結体をつくることは困難になる。成形体中に充填の不均一の生じる原因は、粉体自体と成形方法の二つにある。粉体による原因は広い粒径分布や凝縮粒子などである。一方、成形方法による原因は、加圧成形の場合では、粉体粒子同士や粒子とダイスの壁の摩擦により外からかけられた圧力が成形体内に均一に伝わらないことによる。

(2) 成形体の密度の影響

一般に、成形密度が大きいほど得られる焼結体の密度は大きい。また、収縮率も小さくなり製品の寸法精度も良くなる。これは成形密度をおおきくすることにより除去すべき空隙の総量を減らすほかに、成形体中の空隙の大きさを小さくすることによる。また、同一の粉体では、成形密度が大きいほうが一般に充填の均一性は大きい。

一般に広く用いられている成形法は加圧成形である。成形圧力を大きくするとある圧力までは密度は大きくなるが、それを越えると圧力を増しても密度はあまり大きくなり、むしろ、成形体中にクラックなどを生じ逆効果になる。

4 焼結結果

4-1 密度変化

プレス成形した試料を焼結温度を変化させながら，常圧，アルゴン雰囲気中でミリ波焼結した。温度と相対密度の関係をグラフにして図 1 に示す。

(相対密度＝理論密度 (B_4C は 2.52g/cm^3) に対する密度の割合)

実験は 1700°C ～ 2200°C の範囲で焼結を行った。その結果， 2200°C で焼結した時，最高の相対密度 82.5% の焼結体を得た。この結果は常圧焼結法としてはよい結果であるといえる。また図 3 から焼結温度の上昇とともに密度が上昇していることが確認できる。特に 2000°C を超えた温度では相対密度が急激に上昇している，このことから緻密化は 2000°C 付近から起こることがわかる。 1700°C では焼結前の試料と変わらない相対密度を表している。

本研究の目標としているのは相対密度 90% 以上であり，現在の状態では到達していない。しかしながらこれ以上の温度で焼結させると， B_4C 自体が融解してしまう恐れがあるので焼結温度を上げることは望めない。他の方法によって相対密度を上げる必要がある。

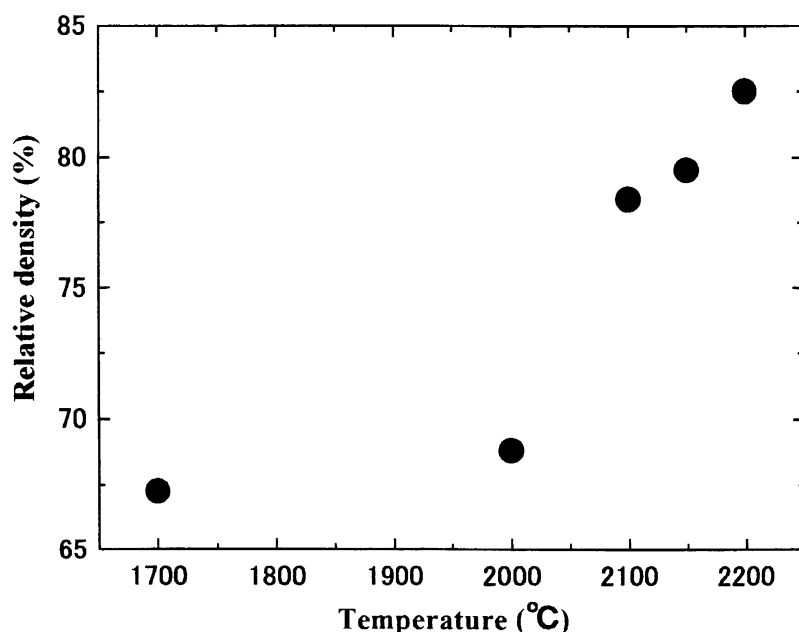


図 1 焼結温度と相対密度

4-2 走査型電子顕微鏡による観察

密度が上がらない原因を調べるために、SEM（走査型電子顕微鏡）による焼結体の観察を行った。1700℃、2000℃、2200℃で焼結したものを割り、その破断面を3000倍に拡大し、その粒成長や気孔の状態について観察をした。

写真1より、1700℃で焼結したものは原料粉末の粒径2 μm を保持したままであり緻密化が進行していない。この結果は先の図1に示した焼結温度と相対密度の結果と一致するものである。2000℃では一部の粉体が結合し始め、さらに2200℃で焼結したものは粒どうしが結合し界面を形成している、また粒成長しているものを多く観測することができる。一方で、大きな気孔が数多く点在し、これが原因で密度の低い焼結体になっていることがわかる。

このように大きな気孔が形成される原因はプレス成形によって生じた密度の不均一が原因であると考えられる。特にその様子が顕著に表れている試料表面の様子を写真2に示す。写真2の左側からプレスにより圧力が加えられている。試料表面から50 μm 程度に層状の緻密な部分が観測される。これはプレス成形により加圧する際に圧力分布を生じてしまい、それが原因で成形密度も不均一になってしまう顕著な部分である。さらにホットプレスなどと異なり、無加圧での焼結では、その特性を最も受けやすいとされている。すなわち、粒度、分布、凝集状態、さらにそれらに基づく成形体の均一性、不均一性がそのまま焼成体に受け継がれる。一度成形体に導入された粉末の充填の不均一は、密な部分は早く焼結して更に密となり、粗な部分には大きな空孔が形成されて容易には消せない。

低温で緻密な成形体を得るためには密度分布が均一な成形体を作らなくてはならないと考えられ、今後、成形方法について検討する必要がある。

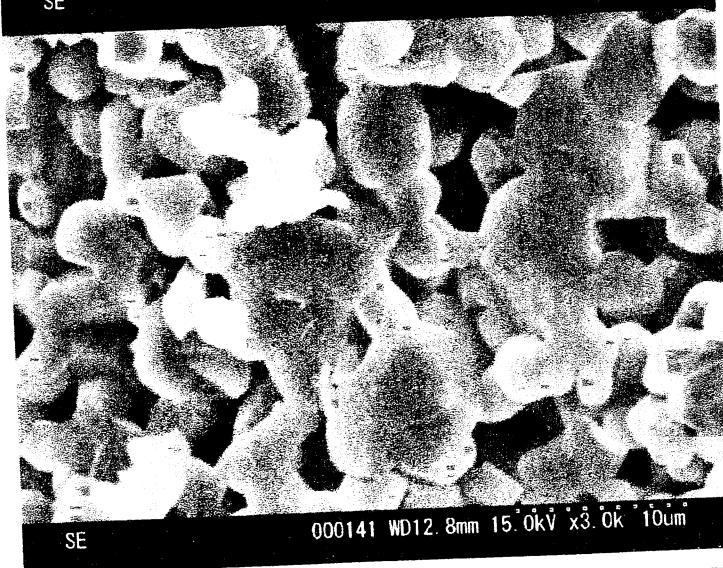
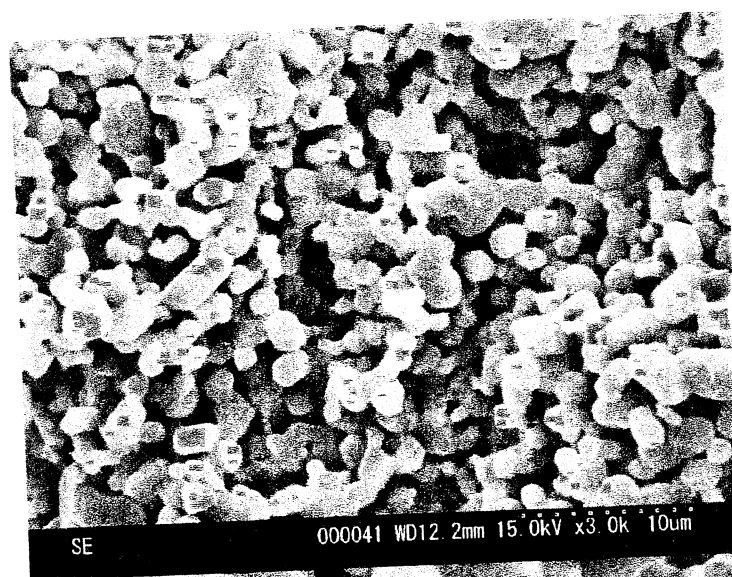


写真1 上 : 1700°C 中 : 2000°C 下 : 2200°C
(3000 倍)

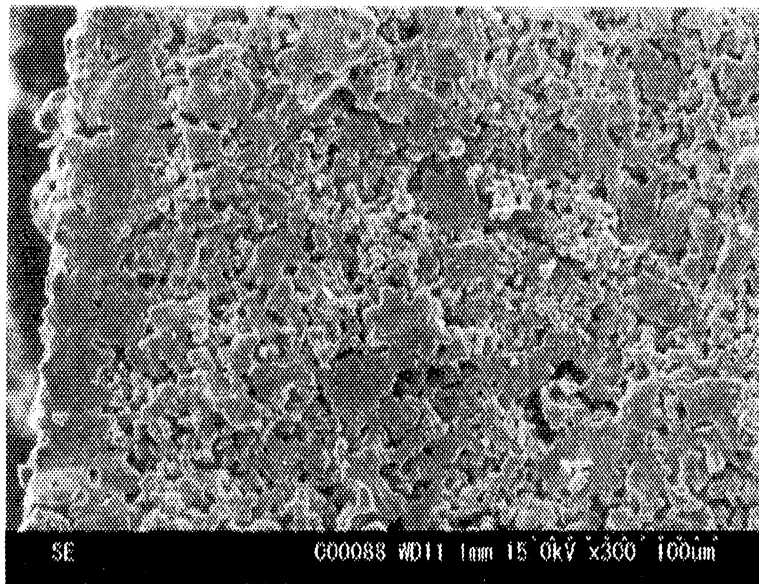


写真2 表面 (300倍)

5 まとめ

放射温度計を用いることにより, 2000°C を超える焼結を行うことが可能となった。

2200°C での焼結で相対密度 82.5%の焼結体を得た。これは常圧での焼結ではよい結果である。しかし目標の密度には到達しなかった。これ以上の温度での焼結は難しい, そのため他の方法を用いて密度を上げる必要がある。

SEM による焼結体の観察では, 粒成長が進んでいるにもかかわらず, 大きな気孔がまだ残っていた。このことから成形時の密度の不均一がそのまま焼結体の密度の不均一として現れてと考えられる。この問題に対して, 鋳込み成形によって成形することで, 解決できるのではないかと考えている。

References

- 1) 哲 薫, 河本邦仁:セラミックスー基礎と応用(1996)102.
- 2) 星月久昇 他:遠赤外領域開発研究第4巻(2003)179-185.
- 3) 松浦和成 :福井大学工学部物理工学科 卒業論文(2004)