

プラズマジェットの高金反応への応用 (II)

—ボロンの溶解とその 2, 3 の性質—

On Application of Plasma Jet to Metallurgical Reaction (II)
—The Melting of Boron and its Some Properties—

石塚隆一*, 明石和夫*, 江上一郎*, 小倉正夫*

Ryuichi ISHIZUKA, Kazuo AKASHI, Ichirō EGAMI and Masao OGURA

1. はじめに

高融点半金属であるボロンの諸性質については、一般的にはあまりよく知られていないこともあってその用途もごく限られた範囲にある。その一つとして、たとえば熱中性子吸収断面積が大きいことを利用した原子炉の制御剤があげられているが、超硬高融点ホウ化物の原料および合金用添加剤としても有望である。今後高純度ボロンの工業的生産法の開発と諸性質の解明によってその利用面が広く開拓されることが期待されている。

本報はとくに製造履歴の異なるボロンをアルゴンプラズマジェットにより溶解するための予備的な焼成処理結果およびプラズマ溶解にともなうボロン含有率、結晶形の変化ならびに不純物の挙動、顕微鏡組織などについて簡単に報告する。

2. 実験方法

プラズマジェット発生装置ならびにその諸特性などについては、前回¹⁾²⁾でも報告したので省略する。実験試料としては、おのおの製法の異なる市販ボロン A (79.72%), B (86.99%), および自製ボロン C (80.78%), D (69.28%) を十分に真空乾燥して使用した。いずれの試料もボロン含有率が比較的低く、不純物としてはボロンの酸化物ならびに 1% 以下の Fe, Si, Al, Cu などを含むが、とくに電解法で得られた B, C の試料には C が、また、 BCl_3 の Zn 還元で得られた D 試料にはボロンの低級塩化物、Zn などが含有されている。

各試料は約 1.5 gr づつに加压成形(成形圧約 5 t/cm², 寸法 10 mmφ×12 mm)して黒鉛ポートに入れ、アルゴン気流中で 1,000°C~1,400°C で 1 時間焼成を行なったのち、直径 30 mm の水冷銅をつば上へのせアルゴンを作動ガスとする直流アーク移送式プラズマジェットを用いて所定条件にて溶解を行なった。溶解後の試料は常温まで冷却し裏返して同様な手順で再溶解した。

溶解終了後の試料はそれぞれ縦に二分し、一方を組織検査、X線マイクロアナライザによる不純物の定性分析、マイクロピッカース硬度の測定用とし、他方は鋼製乳鉢にて粉碎してX線回折および化学分析に供した。以

下に述べる結果は、おもに A および B 試料を中心にまとめたものである。

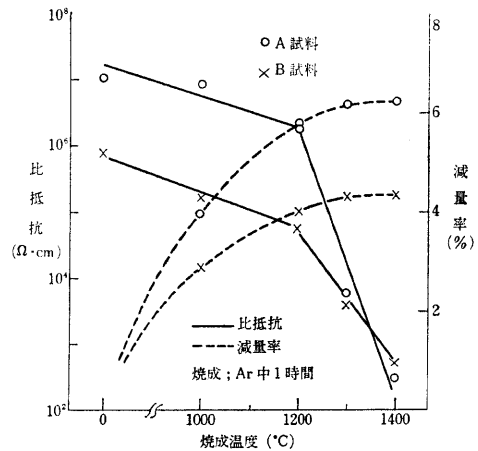


図 1 焼成後の比抵抗と減量率

3. 実験結果

(1) 焼成後の比抵抗と減量率 加压成形して得た、試料 A, B を各温度で焼成後その比抵抗と減量率について示したのが図 1 である。A, B 両試料とも高温になるほど減量率は大きく、ほぼ 1,300°C でその値が一定となる。また比抵抗は 1,300°C 以上の温度で急激に低下することからボロンの焼結が進行していることがうかがわれる。この値がほぼ 10⁴ 以下になるとプラズマジェットを発生させて試料上に集中させることが比較的容易になる。なお、D 試料は 1,300°C で焼成した結果、20.2% の減量を示した。これは蒸気圧の小さいボロンの低級塩化物ならびに Zn などの不純物が揮散したためと考えられる。また、製造履歴の異なるそれぞれの試料は焼成により比抵抗、減量率ともかなりの差を生じた。

(2) 溶解前後の X 線回折と不純物の分析 溶解前後の試料について X 線回折を行なった結果の一例として A 試料につき示したのが図 2 である。A, B 試料にはボロンの酸化物として B₂O₃ およびわずかの B₂O が存在し、これが 1,400°C の焼成で B₂O₃ の回折線は消失して B₂O が最大ピークを示す。さらにプラズマ溶解することによ

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研 究 速 報

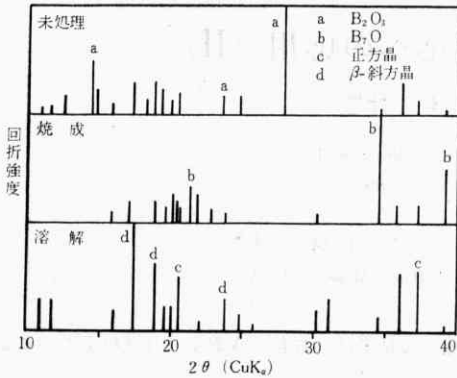


図 2 溶解前後試料の X 線回折

り、各試料ともほぼ β-斜方晶が最大ピークに変わり、正方晶およびわずかの B₂O の存在も認められた。C 試料の無定形に近いものも、同様に变化して完全結晶質となる。そのほか不明なピークも認められ、とくに D 試料についてはそれが著しい。また、各試料につきプラズマ溶解前後のおもな不純物を分析した結果、Si、Al については、C、D 試料で溶解後わずかの減少が見られた。また Fe、Cu は溶解後の試料でわずかの増加が認められたが Fe は粉碎時に混入したものと思われ、Cu についてもやはり溶解時に使用した銅のつぼより混入したものと考えられる。

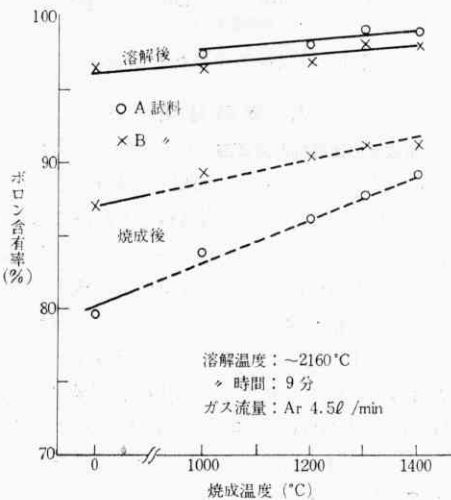


図 3 焼成および溶解後のボロン含有率

(3) 溶解によるボロンの含有率と回収率 図3は各温度で焼成したA、B試料の焼成後とプラズマ溶解後のボロン含有率を示したものである。焼成試料をプラズマ溶解することにより、ボロン含有率はかなり向上するが、焼成にともなう上昇も著しい。また、溶解時間が数分間程度でボロン含有率は10~20%も上昇し、それ以後は時間とともにわずかずつ向上した。また、A試料の場合、

溶解後つぼおよびその周囲の器壁にかなりの灰白色粉末が付着したが、これらを分析した結果つぼ上のは約70%、器壁について約40%のボロンを含むことがわかった。B試料についてもごくわずかの器壁への付着が見られた。

溶解によるボロンの回収率については、溶解条件により約40~90%の範囲を示した。とくに回収率に影響をおよぼす因子としては、装置の入力の増加(プラズマ温度の上昇、すなわち溶解試料温度の上昇を意味する)、ガス流速などがあげられるが溶解時間の長さも考慮に入れるべきである。

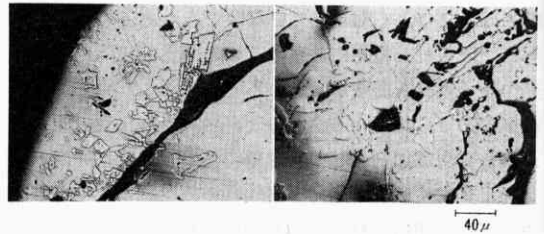


写真 1 溶解試料の顕微鏡組織

(4) 溶解ボロン組織と硬度、不純物の挙動 プラズマ溶解により、得られたB、D試料の顕微鏡組織を写真1に示す。いずれも析出相と思われる部分と地の二相から成りこれはA、C試料にも共通している。一般的に析出相の部分は試料の周辺に集中し不均一であり、ボロン含有率の高いもの程小さく細かに分布している。また凝固時に生じるとと思われる割れ目もかなり多く認められる。これら析出相と地についてピッカース微少硬度を測定した結果を表1に示す。いずれの試料も析出相と思われる部分が地よりも硬度が高い。さらにC試料(ボロン% 97.8)の析出相と地についてX線マイクロアナライザによる不純物の定性分析を行なった結果を図4に示す。これよりSi、Fe、Cuについては、析出相にくらべて地の部分に多く固溶していることがわかった。しかし、これら二相間の不純物(C、Oも含めて)の分布と硬度との関係についてはさらによく検討する必要がある。写真1に見られるようなA試料の割れ目についてはSiが多く、Alの偏在も認められ、Feはほとんど変化がなくむしろ

表 1 ピッカース硬度測定結果

Hv (荷重 700 gr)

試料	ボロン%	析出相	地	任意
A-1	93.28	3604	2737	—
-2	97.60	2749	2313	2925
-3	98.72	3703	2800	2799
B-1	96.71	3205	3018	2963
-2	98.05	2996	2833	2980
-3	98.23	—	3381	3470
C-1	94.06	3763	2789	3818
-2	98.31	—	—	2941

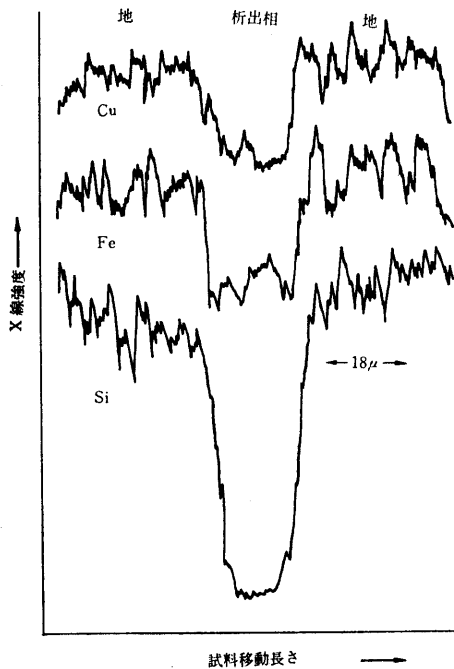


図 4 溶解試料の X 線マイクロアナライザ

周辺に多いことがわかった。

4. まとめ

製造履歴の異なる四種のボロン粉末を出発原料として加圧成形、焼成の予備処理を行なった試料につき、アルゴンプラズマジェット溶解を行ない、かなりボロンの含有率を向上させることができた。無定形に近い粉末原料も、最終的には β 斜方晶、正方晶および B_2O_3 の混合による多結晶体へと変化する。溶解ボロンの組織は、析出相と思われるものと地の二相から成り、この両者の硬度と不純物の分布に差を生じた。しかし、これについてはさらに詳しく検討する必要がある。また溶解後の冷却時に生じたと思われる組織の割れ目および介在物中には、Si, Al が多く、Fe はその周辺に偏在していることがわかった。

終りに、X 線マイクロアナライザの分析に御協力いただきました当研究所の米岡俊明技官に厚くお礼を申し上げます。
(1968 年 11 月 28 日受理)

文 献

- 1) 明石, 石塚, 江上: 生産研究, 20, 3 (1968)
- 2) 石塚, 明石, 江上: 生産研究, 20, 11 (1968)

p.28 よりつづく

に相当するピークがはっきりでない傾向があるので、主として KBF_4 高濃度側の液相線を描いた。また B_2O_3 の量が増すと溶解後の試料のふくれが著しくセルからあふれ、試料ホルダと熱電対の保護管をおかす危険が大きいため、市販の DAT 装置の場合は B_2O_3 の限度は 60 W/o にとどめた。なお KBF_4 は $567^\circ C$ で分解するらしいことがわかったので、 $650^\circ C$ および $845^\circ C$ に保持し減量実験を行なった。その結果は、図 6 のとおりでかなりいぢるしい減量がみとめられるので、分解が進行していると考えられる。

以上、 KBF_4 - B_2O_3 系の液相線主として KBF_4 側を決定したが、電解では溶媒の KBF_4 の分解をなるべく小さくするため浴温はあまり高くすることは好ましくないし、また B_2O_3 の濃度が大きいと浴の粘性が急増して悪影響を及ぼすので、その意味からも KBF_4 側の最低融点

に相当する約 $380^\circ C$ の B_2O_3 25 W/o 近辺が一応電解浴として適当な組成の上限と考えられる。なおこの系におけるボロンの還元機構などについては次回の報告にゆずる。

終わりに、DTA 装置の使用につき多大の便宜とご教示賜った本所山辺教授、高井技官に厚く謝意を表する次第である。
(1968 年 11 月 28 日受理)

文 献

- 1) Roy M. Adams: Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes., Interscience Publishers(1964) p. 239
- 2) 明石和夫, 江上一郎: 生産研究 15, No. 11, 427~435 (1963)
- 3) 河村和孝, 明石和夫: 金属材料技術報告, 10, No. 21, 91~106 (1967)
- 4) 日本化学会編: 実験化学講座 4, p. 78, 丸善
- 5) V. A. Obolonchik, A. A. Semenov-Kobzar: Vysokotemp. Neorgan. Soedin., Akad. Nauk Ukr. SSR, CHEM. ABST. Vol 65, 3129 f (1966)

