

パルス通電焼結技術を利用した導電性電子材料の焼結品質 および焼結形状の制御に関する研究

材料環境部
川上雄士, 円城寺隆志
佐賀大学理工学部
三沢達也
福岡工業大学工学部
鹿谷昇

熱電子放射特性にすぐれ、高融点物質の中で最も仕事関数が小さく、高熱電子放射材料として注目されている六ホウ化ランタン (LaB_6) を、これまで培ってきたパルス通電焼結 (Pulsed Current Sintering) 技術を用いて、試作・開発を行った。 LaB_6 は、焼結性が悪く、焼結体を得ることは困難であったが、 1850°C のパルス通電焼結において、真密度比80%以上の焼結体を得ることができた。得られた焼結体は、市販品の電極と同様に放電することができ、およそ半年間の使用に耐えることが可能であった。

1. はじめに

六ホウ化ランタン (LaB_6) は、赤紫色の金属光沢を持つ材料で、密度 $4.76\text{g}/\text{cm}^3$ 、融点 2720°C 、室温での比抵抗 $8.9 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ の物性を有し、熱電子放射特性にすぐれ、高融点物質の中で仕事関数が $2.3 \sim 2.6\text{eV}$ と最も小さく、高輝度熱電子放射材料として注目されている¹⁾。 LaB_6 を高エネルギー密度プラズマ生成、各種イオン注入装置の熱電子放出電極材料として用いた研究が行われているが^{2,3)}、 LaB_6 のバルク体は硬くて脆いため電極形状への加工が困難で、価格が高いこと等が問題となっている。 LaB_6 の原料粉末自体は、 100g あたり数千円程度で販売されている。これら市販の粉末原材料を用いて目的とする電極材料を安価に製造する技術を確認するため、これまで行ってきたパルス通電焼結の技術を用いて試作・開発を行ったのでその結果について報告する。

2. 実験方法

LaB_6 の原材料粉末として、高純度化学製 $\text{LaB}_6\text{-K}$ (LaI01PB)、日本新金属製 $\text{LaB}_6\text{-0}$ (粗粒)、 $\text{LaB}_6\text{-F}$ (細粒) の3種類の粉末を用いた。表1にそれぞれの原材料粉末の平均粒径などを示す。焼結には(株)SPSシンテックス製SPS-3.20MK-IV (平成13年度日自振補助物件) を用い、真空雰囲気、成型・焼結圧力 40MPa 、焼結温度 $1400 \sim 2000^\circ\text{C}$ 間の種々の温度で保持時間 $10 \sim 20\text{min}$ の条件で焼結実験を行った。

表1 原材料粉末の粒径

粉末原材料名	平均粒径 (μm)	標準偏差
LaI01PB	7.04	0.225
$\text{LaB}_6\text{-0}$	18.36	0.448
$\text{LaB}_6\text{-F}$	6.16	0.472

焼結する試料の形状は、 $\phi 20\text{mm} \times 4\text{mm}$ (およそ 5g) のバルク体である。焼結中の寸法変化のモニタリング、焼結後の見かけ密度測定を行い、適正な焼結温度の選定を行った。

3. 結果および考察

適正な焼結条件を調査するために、 $1400 \sim 2000^\circ\text{C}$ の温度範囲で、パルス通電焼結を行った。

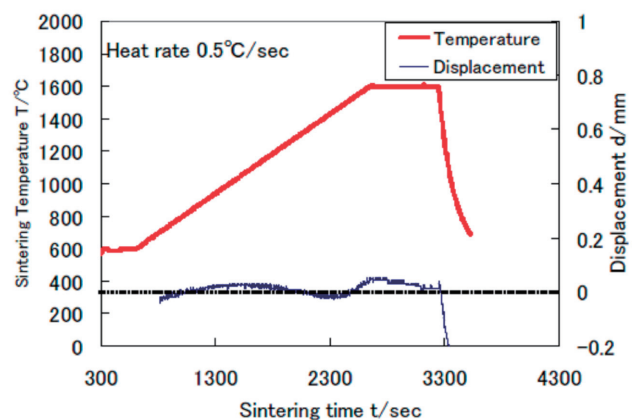


図1 焼結時の収縮の様子 (焼結温度 1600°C)

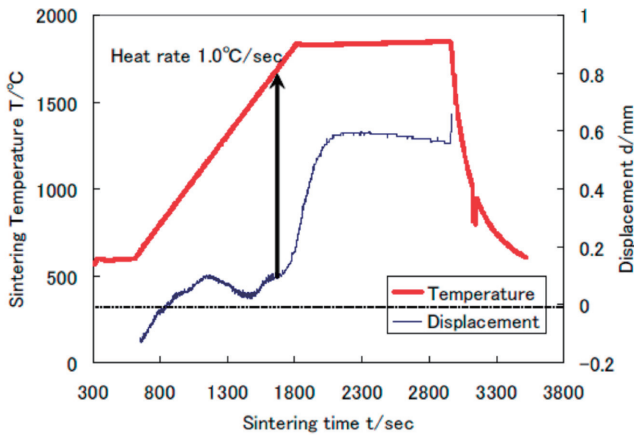


図 2 焼結時の収縮の様子 (焼結温度 1850°C)

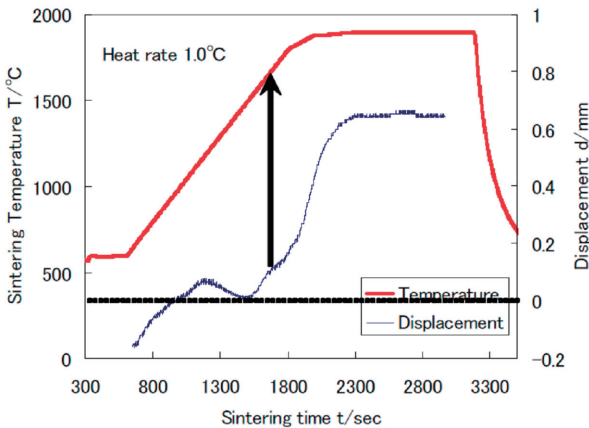


図 3 焼結時の収縮の様子 (焼結温度 1900°C)

図 1～3 に、各温度における焼結の挙動を示す。ここで、モニタリングしている Z 軸の変位を焼結進行の指針として評価を行った。各図中の破線は、Z 軸変位が 0 の値を示しており、図中青線がこの破線より上にある部分において焼結による収縮が起きていることを示している。図 1 の 1600°C の焼結温度では、焼結による収縮が全く見られず、焼結が起こっていないことがわかる。次に、図 2 と図 3 の焼結温度 1850°C と 1900°C で 20 分間保持焼結した試料では、両焼結条件とも、1750°C を越えたあたり (矢印位置) から、急激な収縮が起きていることが確認され、焼結が進行していることがわかる。しかしながら、1900°C での焼結体は、焼結後試料取り出し時に、グラファイト製の焼結型と固着して、試料を取り出すことができなかった。また、焼結温度 2000°C では、焼結中に溶融が起きたものと思われる噴出物が確認された。これらの結果から、適正な焼結温度は 1850°C

表 2 焼結体の見かけ密度測定結果

原材料名	焼結条件	見かけ密度 (g/cm ³)	真密度比 (%)
LaB ₆ -K	1850x20min 40MPa	4.10	86.8
LaB ₆ -F	1830x10min 40MPa	3.84	81.4
	1850x10min 40MPa	3.83	81.0
LaB ₆ -O	1850x20min 40MPa	4.07	86.2

とし、その温度条件で 3 種類の原材料粉末の焼結を行った。合わせて、焼結時間を 10 分間に短縮した条件、焼結温度を 1830°C に下げた条件でも実験を行った。これらの条件で得られた焼結体の寸法を測定し、さらに重量測定から見かけ密度の計算を行い、真密度との比較を行った結果を表 2 に示す。表より、どの原材料を用いても、示す焼結条件の範囲においては、真密度比 80% 以上の焼結体を得られることがわかった。図 4 に最も密度の高い焼結体を得られた LaB₆-K の電子顕微鏡写真を示す。一部気孔がみられるが、パルス通電焼結により緻密化している様子がわかる。また、X 線回折により調べた結果、LaB₆以外の組成がないことが確認された。この原材料と焼結条件で得られる焼結体を電極材料として高エネルギー密度プラズマ生成装置 (長野高専電子制御工学科)、プラズマ窒化反応装置の電子ビーム励起プラズマ源 (豊田工業大学 X 線レーザープラズマ工学研究室) で熱電子放射のカソード材料としての試用実験を行った。カソードとして装置に設置するにあたり、機器形状に合うようにリング形状に加工する必要があったので、今回はダイヤモンド工具を用いて、機械加工を行い実験に供した。LaB₆材は、非常に硬く、脆い材料であるが、本焼結体は十分機械加工に耐えるほどの強度を有していた。

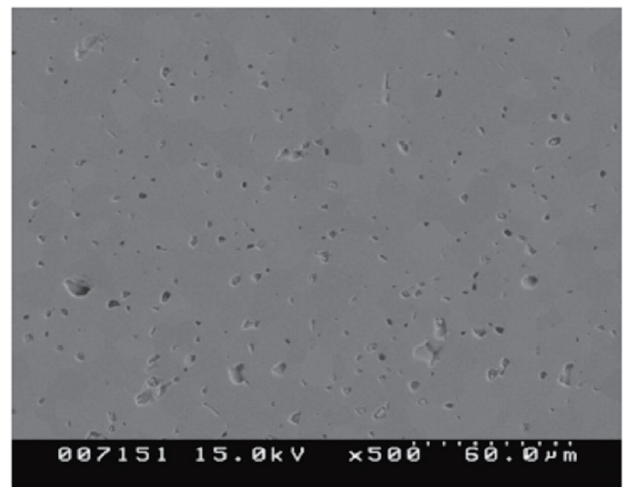


図 4 LaB₆-K 1850°C 焼結品の組織写真

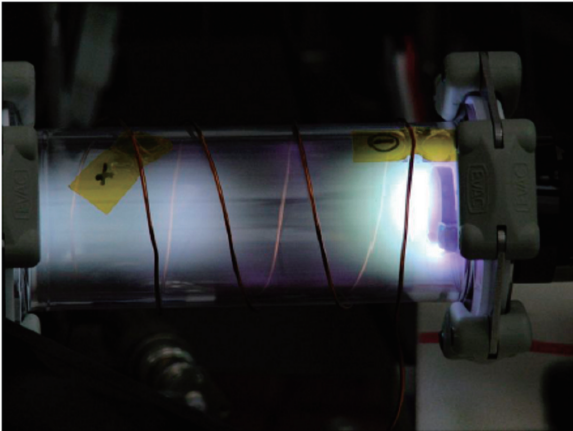


図 5 LaB₆-K 高エネルギー密度プラズマ生成装置の電極材としての放電の様子

図 5 に最適焼結条件で作製後、機械加工によって電極形状に仕上げたLaB₆焼結体を、高エネルギー密度プラズマ生成装置の電極として用いたプラズマ発生実験において、放電している様子を示す。これら電極材は、市販の電極材料と同様に放電をすることが可能で、およそ半年間の実験室での使用が可能であった。

4. おわりに

難焼結材であるLaB₆の焼結において、パルス通電焼結技術を適用して電極材を得る研究を行い、次のようなことがわかった。

- (1) 適正な焼結温度は1830～1850℃であり、それ以上の高温領域では原材料の熔融が発生し、それ以下の低温領域では十分な密度が得られない。
- (2) 得られた焼結体は、X線回折の結果、LaB₆以外の組成は確認されなかった。
- (3) 得られた焼結体は、真密度比80%以上の緻密なものであった。
- (4) 本焼結体は、熱電子放出電極として十分に使用できる。

焼結時の問題点としては、高温での焼結のため、グラファイトシートの離型剤を用いても、焼結型・パンチとの反応によって試料取り出し時に破損が発生したことがあげられる。今後は、加工レスで電極材として使用できるようなリング状の焼結体を得るための焼結方法（焼結型形状）を検討する。

参考文献

- 1) 理化学事典第4版
- 2) Ezumi, Plasma Phys. 48, No. 5-7, 435 - 439 (2008)
- 3) Hara, et.al. Japanese Journal of Applied Physics Vol. 46, No. 44, 2007, pp. L1077-L1079