

爆発衝撃加工による高度放射線遮蔽効果を有するセラミック-金属接合体の作製

崇城大学 工学科 ナノサイエンス学科
教授 友重 竜一

(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015033)

キーワード：衝撃波，高ひずみ速度加工，エネルギー利用上の安全性向上

1. 研究目的と背景

原子核反応を利用してエネルギーを取り出すシステムにおける放射線遮蔽は、エネルギーを利用する市民や現場で作業する方々の安全性を確保するための基本的で最も重要な技術と位置づけられる。特に、東日本大震災に起因する東京電力・福島第1原子力発電所における事故で崩壊した原子炉からの放射性物質により短期間で周辺環境が汚染され、それらの処理や事後の放射線防御対策が喫緊の課題となっている。ところで、稼働中の原子炉の炉心材料は常に中性子に曝されており、材料を構成する原子はその中性子により弾かれ、フレンケル欠陥（空孔と格子間原子の対）やボイドを形成したり、また転位運動を妨げたりするなど機械的性質に重大な影響を与えている[1]。炉心材は、上記の照射損傷に加えて 300°C 程度の軽水等にさらされることから熱疲労や耐熱衝撃などに優れた材料の開発が望まれている。以上の問題点を低減するには放射線遮蔽性能の高い材料の創製と、その材料特性の健全性の評価が重要となる。そのような優れた遮蔽性能を持つ材料として知られている金属単体はタングステンと鉛である。前者は高融点の脆性材料であるため加工性が乏しく、後者は優れた γ （ガンマ）線遮蔽特性を持つものの、その毒性のため使用が制限されている。また、加工性や取扱が容易な鉄鋼材料は、放射線遮蔽特性が中程度であり、他遮蔽材と組み合わせる場合が多い。三者は高い透過力がある X 線および γ 線に対する遮蔽効果に優れているが、より高い透過度をもつ中性子に対しては効果が少ないとされている。他方で、軽量高温材料であるセラミックスにおいても放射線遮蔽効果に優れた材料がある。千田らは、中性子エネルギーに対する巨視的核反応全断面積($\Sigma t(\text{cm}^{-1})$)の値から、ホウ化チタン TiB_2 セラミックスが熱中性子及び高速中性子に関して鉄を上回る遮蔽効果を有すると報告している[2]。このため、同セラミックスによる放射線遮蔽は非常に有望であるが、融点が 2920°C と極めて高く、機械加工・成形性は極めて悪い。

これに対して筆者の所属機関である崇城大学には、日本でも数少ない爆薬を理化学研究に利用する「衝撃先端技術研究センター」があり、爆薬の爆轟から生じる衝撃波を利

用した材料の合成・加工・成形の研究を盛んに行っている。爆薬は核燃料に次いで、単位量あたり極めて大きなエネルギーを発する物質であることが知られており、物質に対して超高圧力をかけることが可能である。筆者等はこれまで TiAl 金属間化合物、 Si_3N_4 セラミックス等の粉末を原料として常温下において 20 万気圧超の圧力による爆発衝撃圧縮加工を試み、円柱状の高密度成形体を得た。その結果、金属間化合物は十分な強度を有するのに対し、 Si_3N_4 粉末では粒子間結合力を高める「後焼結」が必要であり冷間加工のみでは満足な結果を得られないことを明らかにした。

また、筆者は、高温の発熱反応を伴い、少エネルギーかつ短時間プロセスである「自己伝播高温合成（燃焼合成）法」を用いて各種材料の合成と、その材料学的評価を行ってきた。例えば、原子レベルで層状構造を有し固体潤滑剤として期待される遷移元素炭硫化物の合成とその評価や、強磁場中での燃焼合成を行うほぼワンステップによる磁性体の作製を行ってきた。筆者等は、これらの実施例を基に、燃焼合成で得られる高温度を爆薬の爆発に伴う衝撃超高圧力と組み合わせた「“その場” 合成同時成形法」を確立した。例えば、本研究で取り扱う TiB_2 を含んだ TiN-TiB_2 系複合材[3]および $\text{TiB}_2/\text{TiNi/Cu}$ 系傾斜組成材料[4]の作製とその材料測定評価について報告してきた。これらの研究では直径 1~2 cm 程度の小型円柱形の材料しか得られていなかったが、近年、同方法による研究成果を進展させて、セラミックス ($\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$) /金属間化合物 (TiNi) /金属 (Cu) の三層が比較的大面積の接合体として得られるようになった。

本研究では上記の背景に基づき、燃焼合成と爆発衝撃圧力を組み合わせる方法を利用して、中性子遮蔽効果に優れた TiB_2 セラミックスと X 線・ γ 線遮蔽効果に効果がある鉄鋼材料を組み合わせる接合体を作製し、従来の放射線遮蔽用材料に優る素材を創製することを最終目的とする。本報では、 $\text{TiB}_2/\text{TiNi/Steel}$ の熱間衝撃加工による作製、および得られた複合材料の特性評価について報告する。併せて、 TiB_2 と鉄鋼材料間の異種材料界面における熱膨張係数の差に起因した熱応力を緩和するため、擬弾性効果を示す Ti-Ni 系合金をインサート材として用いた応力緩和効果に

についても報告する。

2. 実験方法

2.1 熱間爆発圧接実験装置の概要

Fig. 1 に本実験装置の模式図を示す。本装置は、爆薬が爆轟する際に発生する衝撃エネルギーを利用して上部に設置した鋼製板材 (Flyer Plate : FP) を高速飛翔させ、下方にある鋼製の Base Plate (BP) 側に向けて衝突させるのが基本的な構成である。BP には、約 $15 \times 10 \times 0.2 \sim 0.5 \text{ cm}^2$ サイズで、原子炉用材料としても使われ JIS G3103 で規定される Mn-Mo-Ni 鋼に類した压力容器用鋼板を用いた。本装置の特異な点は BP 上に、下記の①および②式の左辺で示される原料混合粉末を積層させている点である。

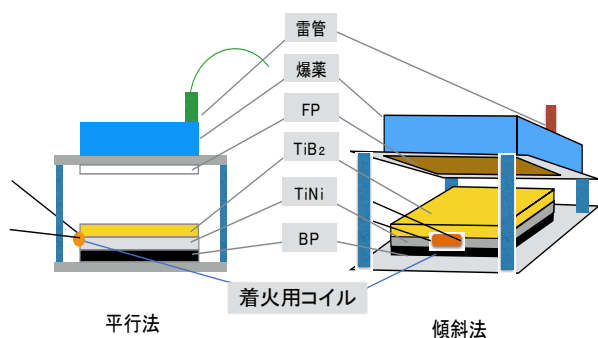


図1 熱間衝撃圧接装置の模式図
(左：平行法、右：傾斜法(傾斜角 30°))

すなわち熱間爆発圧接法とは、爆薬の発破直前に「その場」で高温の発熱反応を伴う燃焼合成法により化合物①および②を生成させ、その後、数百 $^\circ\text{C}$ の余熱下で FP の衝突による超高压を作用させて熱間で合成物と BP 素材を瞬時に接合させる方法である。なお、爆発圧接直後に FP は、自発的に脱離し複合材とは接合しない。



①式の反応では極めて活性な合成反応を示すことから、それを抑制するため、ホウ素の一部をホウ酸 H_3BO_3 に置換して合成を試みた。また、②式で生成する TiNi 相は、上述のように擬弾性効果を有する合金としても知られ、外部からの応力負荷に伴い結晶構造を変える「応力誘起変態」を起こす材料である。接合体を高温で使用する場合、TiNi 層は TiB_2 セラミックと鋼の熱膨張係数の差に起因した接合界面での熱応力を緩和させる役割を担う。また、爆発圧接実験では FP と BP を平行にした場合と、BP に対して FP を 30° 傾斜させた場合の2つの方法を用いた。また、FP から積層粉末表面までの間隔は $10 \sim 50 \text{ mm}$ とし実験を行った。

2.2 原料粉末及びその調製

上記①および②式の原料粉末には、大阪チタニウムテクノロジー製のチタン(粒径 $45 \mu\text{m}$ 、純度 99.0%)、石津製

薬のホウ素 (96%)、高純度化学研究所製のニッケル ($10 \mu\text{m}$ 、 99%)、関東化学製のホウ酸 (99.7%) を用いた。上式に従って各化合物が生成するよう原料粉末を秤量・湿式混合し、乾燥させたものを上から①、②の順で BP 上に積み、2層で合計 3 mm 厚になるよう油圧プレス機で圧粉成形した。

2.3 熱間衝撃圧接実験

上記の成形粉末に着火用金属製コイルを接触させ、これに通電することにより燃焼合成が開始される。燃焼合成の特徴でもある 2000°C 程度 (①式の場合) の高温を伴った化学反応は自己伝播的に他端まで進行する。反応終了直後は、十分な高温を維持しており、この高温状態にある化合物に対して爆薬を電気雷管により発破し、衝撃圧接実験を行った。なお、本実験で使用した硝酸エステルを主成分とする可塑性爆薬 SEP の爆轟速度は約 6900 m/sec であり、その薬量を $31.5 \sim 67.5 \text{ g}$ と変化させた。この時の圧力は約数万～十万気圧と見積もられている。この衝撃圧力を利用し、燃焼合成終了後から爆薬の発破までの時間間隔を 15 秒から 50 秒まで変化させて衝撃加工実験を行った。なお、爆発圧接実験は崇城大学 衝撃先端技術研究センターで実施した。

2.4 接合材料の評価

得られた接合材の切断面を光学および透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察すると共にエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を用いて元素分布の観察も行った。また、各層の反応生成物を X 線回折装置 (XRD) で同定した。ビッカース硬度計による測定では、試料上の三カ所を選び、セラミック相から鉄鋼材料側まで 0.1 mm 間隔で測定した。硬さを測定した。また、短冊状に切り出した接合体を大気中 500°C に保持した電気炉中に挿入し、 5 分間保持した後に常温の水中に落下させることを 1 セットとした耐熱衝撃性試験を行い、TiNi 層による熱応力緩和効果を評価した。この実験後に剥離や割れの発生具合を、電子顕微鏡を用いて観察した。

3. 実験成果

3.1 衝撃圧縮複合材の外観

図 2 に爆発衝撃加工後に得られた複合材の外観を示す。同図左の写真ではセラミック層に数本のしわに相当するものが見られる。これは、高温における流動性を持ったセラミックス層が衝撃加工を受けたことに起因するものと思われる。一方、右図は断面の様子を示している。端部が BP から跳ね上がるような箇所があるものの、ほぼ全面的に接合していることを確認した。この傾向は平行法を用いた各種実験条件においては概ね同じであった。

3.2 FP の角度と試料表面までの距離の影響

30° 傾斜させた傾斜法と平行法で FP を飛翔させた場合、平行法において常に良好な接合が行えることがわかった。傾斜法の場合、FP が斜めから衝突するため、合成終了直後

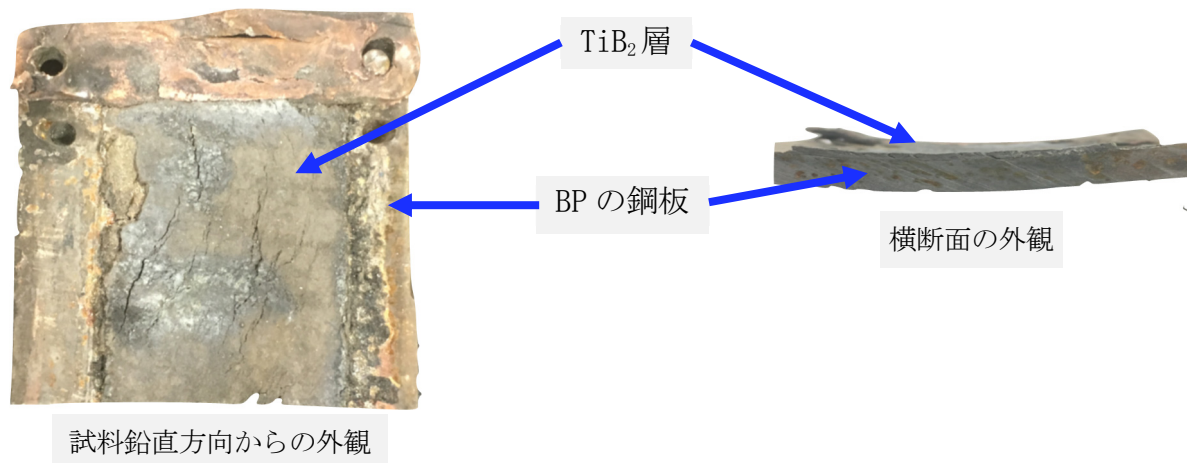


図2 熱間爆発衝撃加工で得られた積層型複合材料の外観

の試料を噴出するため複合材を得ることができなかった。また、FPから試料表面までの距離を10~50mmとして条件を変えて実験を行ったところ、30mm程度の距離を設けた場合に良好な接合材が得られた。これは、飛翔距離が短いと衝撃圧力として不十分であり、ある程度速度まで飛翔板が加速する必要があること、また、飛翔距離を長く取りすぎると速度が減衰することに起因していると推察している。

3.3 合成終了後から発破までの時間の影響

発破までのインターバルが短い場合(15~20秒)、接合が行われず複合材を得ることができなかった。これは反応終了後間もない合成物が高温度を有していることから、衝撃圧力に耐えられない軟らかさであったことに原因があったと考えられる。発破までの時間を40~45秒後とした

場合、複合材は得られたものの、TiB₂とTiNiの2層間に跨る界面に垂直な方向へのクラックが生じていた。一方、50秒の条件では、そのようなクラックも確認されない健全な積層材を得ることができた。図3には、その50秒の条件で得られた複合材の光学顕微鏡による断面写真を示す。界面の一部に空隙が観察されるものの三層の界面は強固に結合していることがわかる。また、TiB₂層に黒い細孔が見えることから若干多孔質であることがわかる。

3.4 爆薬量の影響

爆薬の量を少なくして実験を行った場合、目的の複合材は得られず、本実験条件では67g程度の量が必要であることがわかった。いずれの実験もFPの面積は同一にしたことから、薬量の違いは爆薬の高さ(厚さ)を変化させていることになる。さらに、爆薬の厚みが圧力負荷時間と比例することが知れていることから、強固な接合強度を有する複合材を作製するには、衝撃圧力の負荷時間がある程度長くなければならないことを示唆している。

3.5 複合材料の物性評価

上記の結果から導かれた最適条件で作製した試料の物性を評価した。図4は、得られた試料のうち、良好に接合した複合材を選出し、その断面に鏡面研磨を施した面上で試験したビッカース硬度試験の結果を示す。測定は、図中の三本の矢印で示される方向に沿って、それぞれ0.1mm間隔で測定した。図中の測定値を示す丸印の色は矢印の色に対応している。衝撃圧力負荷後のTiB₂、TiNi、鋼材の硬度実測値(平均値)は、それぞれ12、5、2.5 GPaであった。TiB₂の硬度値は約33GPa [5]とされていることから、セラミックス層の硬さは不十分であることがわかる。図3に示した光学顕微鏡観察結果でもTiB₂層内に細孔が分布していたことから、これらが同物質の硬度低下の要因一つと考えられる。一方で、少量の細孔でこれほどの硬度低下を示すことは考えにくいので、当該サンプルを用いて透過型電

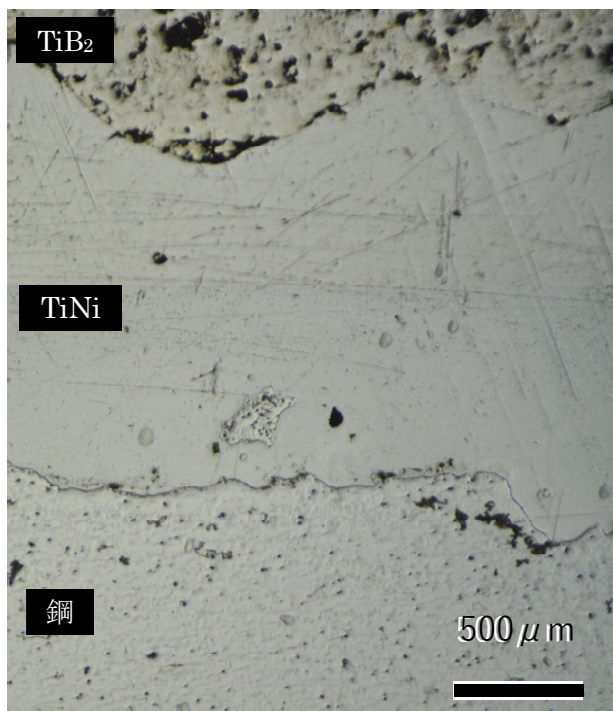


図3 光学顕微鏡による接合体の断面写真

子顕微鏡付属の EDS 分析を行った。その結果、図 5 に示すように TiNi 相を構成する一部の金属 Ni が TiB₂ セラミックス層側へ浸入しているのが観察された。この発生原因の詳細は調査中であるが、TiB₂ 結晶粒間に金属 Ni が入り込んだことにより見かけ上、セラミックス相の結合強度が低下したとも考えられる。

次に、積層材の小片を 500℃ に保持した炉内から水中へ落下させる高温差試験を 50 回まで実施したところ、大気中での実験であったことから表面に酸化物の形成が認められたが、急激な温度変化に伴うクラックや剥離の発生はあまり確認されなかった。また、各層の膨張と収縮に起因した界面の熱応力による層間剥離は抑制され TiNi 層が

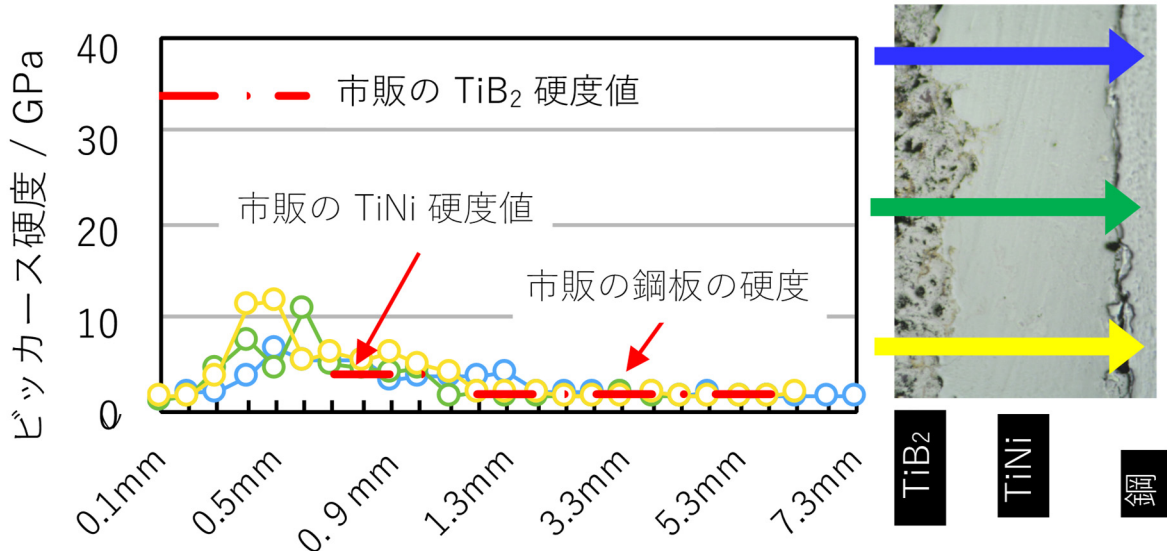


図 4 複合材料のビッカース硬度試験結果

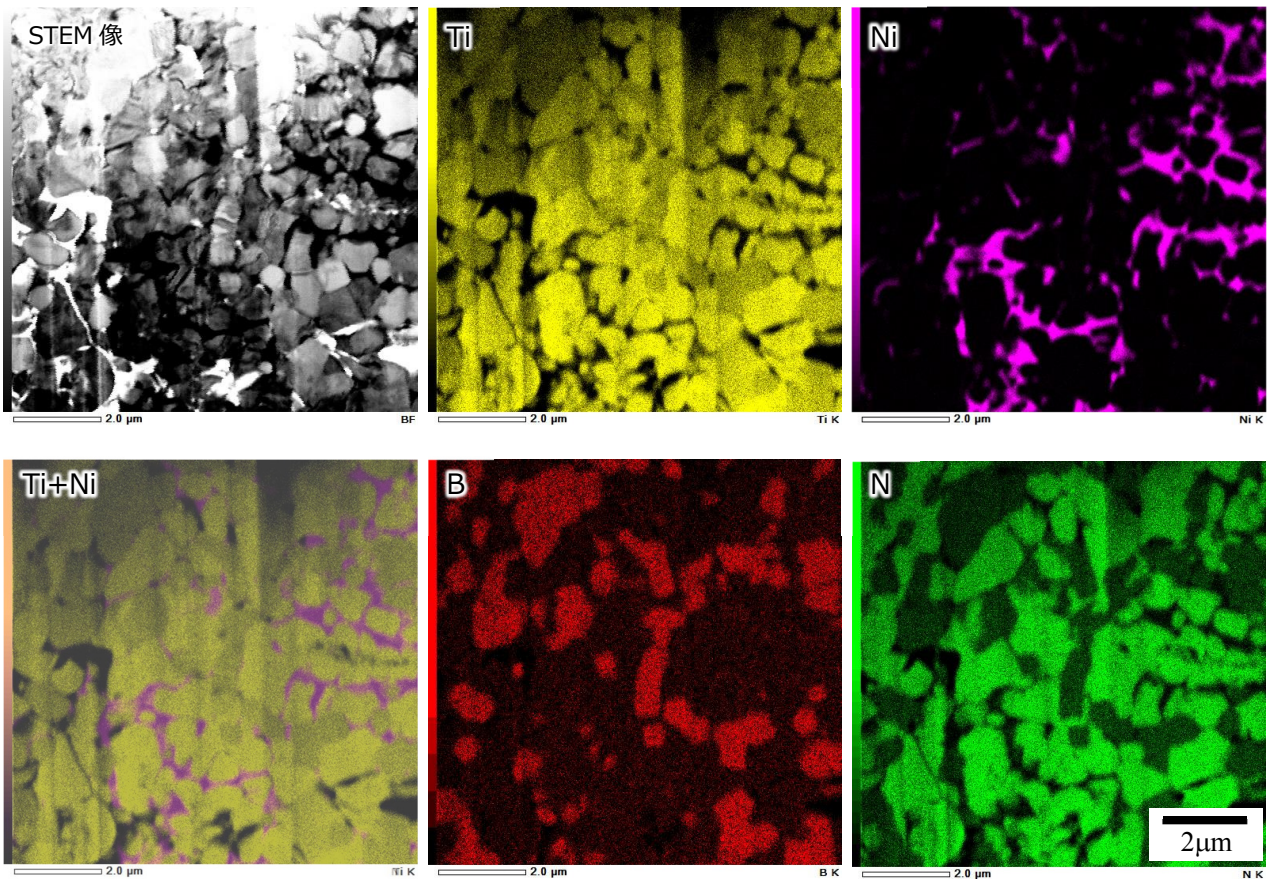


図 5 複合材中のセラミックス層内の STEM 観察および EDS による元素マッピングの結果

熱応力の緩和に効果があることが示された。

4. 結言

熱間爆発圧接法を用いて TiB₂/TiNi/Steel 系積層型複合材料の作製を試みた。上述の結果から、爆薬量 67g 程度、反応終了後から 50 秒後に平行法で発破する条件で健全な積層材が得られることを明らかにした。同条件で作製した試料を高温度落差試験に供したところ 50 回まで実施して大きな剥離やクラックの発生は認められなかった。今後の課題として、TiB₂層をより緻密化させる実験条件を見い出すと共に、同試料に擬似的中性子照射実験を施し、放射線遮蔽効果について評価を行っていく予定である。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団平成 27 年度一般研究開発助成を受けて行われたものです。また、本研究内容の一部を平成 30 年度公益財団法人天田財団の国際会議等参加助成を受けて発表した。併せて、ここに深い感謝の意を表します。本研究を遂行するにあたりご協力頂きました共同研究者の物質・材料研究機構の井誠一郎博士および久留米工業高等専門学校の森園靖浩教授、ならびに崇城大学学生の中村拓海氏、田中拓真氏、園田佳奈子氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- [1]長谷川, 三島 編, 「原子炉材料ハンドブック」, 日刊工業新聞社, p. 372 (1977)
- [2]千田他、船舶技術研究所報告, 第 36 巻(4), (1999) 29-48
- [3] R. Tomoshige, A. Murayama, T. Nshitani and T. Matsushita, International Journal of Self-Propagating High Temperature Synthesis, Vol. 14(4), (2005) 329-336
- [4] R. Tomoshige, S. Ii, M. Fujita and A. Chiba, Materials Science Forum, Vols. 706-709, (2012) 793-798.
- [5] A MEMS Clearinghouse® and information portal for the MEMS and Nanotechnology community, <https://www.memsnet.org/material/titaniumborideti2bulk/> (参照 2017-11-18)