金属融剤を用いたクロムホウ化物結晶の合成

岡田 繁・工藤邦男*・飯泉清賢**・久高克也**

神奈川大学工学部応用化学科, 221 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

*神奈川大学工学部機械工学科, 221 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

**東京工芸大学工学部工業化学科, 243-02 厚木市飯山 1583

Preparation of Chromium Boride Crystals Obtained from High-Temperature Metal Solutions

Shigeru OKADA, Kunio KUDOU*, Kiyokata IIZUMI** and Katsuya KUDAKA**

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University,
3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221*Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kanagawa University,
3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221

**Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Polytechnics, 1583, Iiyama, Atugi-shi 243-02

[Received March 7, 1994; Accepted June 14, 1994]

Chromium boride crystals were obtained by the high-temperature metal (copper, lead or tin) solutions using chromium metal and boron powders as starting materials in an argon atmosphere. CrB and CrB₂ crystals were obtained as a single phase, however, Cr₃B₄ and Cr₂B₃ were obtained invariably as a phase mixture for various atomic ratios of the starting material in molten metal solutions. The largest CrB and CrB₂ crystals were obtained from Cu solution. CrB crystals were obtained in the form of pillar shape extending to *a*-axis or *c*-axis and thin plates with well-developed {010} faces, and CrB₂ crystals were obtained in the form of nearly spherical polyhedron. The largest crystals prepared had the maximum dimensions of about 0.12 mm × 0.13 mm × 3.30 mm for CrB and 30 μm for CrB₂. The results of unit cell dimension and chemical analysis of CrB and CrB₂ crystals are also present.

Key-words : Chromium boride, Molten metal solution, Crystal size, Morphology

1. 緒 言

クロム-ホウ素 2 成分系には o-Cr₂B, t-Cr₂B, Cr₃B₃, CrB, Cr₃B₄, Cr₂B₃, CrB₂, CrB₄ の 8 種類の化合物が知られている^{1)~5)}. これらの内で, CrB, Cr₃B₄ 及び CrB₂ は耐熱性, 耐薬品性, 耐摩耗性に優れ, 金属的な電気伝導性を示す化合物であるために各分野から期待されている. クロムホウ化物の合成方法には, 金属クロムとホウ素の直接合成が, 広く用いられているが, 上記のような組成比の異なるクロムホウ化物を単一相として得るためには, 直接合成では困難な場合が多い^{3), 4), 6)}. そこで, 本報告では著者らの過去の研究結果から, クロムホウ化物を単一相として得る方法として金属融剤法が適していると考えて実験を行った. 使用した金属融剤は報告例のない, 銅, 鉛及びスズを用いて, クロム-ホウ素 2 成分系の化合物を単一相として得るための合成条件を金属融剤ごとに検討した. その結果, それぞれの金属融剤から CrB 及び CrB₂ は, 結晶の大きさ

の異なる単一相として得られた. 特に, 銅融剤を用いた場合には比較的大きな CrB と CrB₂ 結晶が単一相として得られたので, その合成条件を調べた. また, 各金属融剤から得られた CrB と CrB₂ 結晶は形態と大きさの変化を調べ, 格子定数値と組成分析の測定を行った. 得られた結果について以下に報告する.

2. 実験方法

原料としては金属クロム粉末 (レアメタリック製, 純度 99.9%, 200 mesh 以下), 非晶質ホウ素 (レアメタリック製, 純度 96.8%), 金属融剤として粒状の銅 (三津和化学薬品製, 純度 99.99%), 粒状の鉛 (キシダ化学製, 純度 99.99%) と粒状のスズ (昭和化学製, 純度 99.99%) を所定の配合原子比 (以下配合比と称する) (表 1) になるように混合し, 高純度アルミナ製タンマン管 (純度 99.8%) に充填した. なお, 金属融剤量は予備実験の結果から表 1 のように定めた. これをアルゴンガス雰囲気中で, 加熱処理して結晶を合成した. 加熱温度は 1200~1500°C, 5~50 時間保持し, 徐冷速度は室温まで 50°C/h の一定条件で行った. 冷却後, 結晶を取り出すために過剰の金属融剤を酸溶液で処理して結晶を取り出した. 得られた結晶については粉末 X 線回折計と Guinier-Hägg 集中法カメラで相の同定と格子定数値を測定した. 結晶の大きさや形態は走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-35C) と実体顕微鏡で調べた. 結晶の組成分析は ICP 発光分光分析装置 (島津製作所製, ICP-50 型) で, 結晶中の不純物あるいは組成比の変化は X 線マイクロプローブ (EPMA; 日本電子製, JSM-35C) で検討した.

3. 実験結果と考察

銅融剤を用いた場合 加熱温度 1500°C, 10 時間保持, 銅融剤量 Cu/Cr=16.36 の一定条件で, ホウ素配合比 B/Cr=1.0~3.0 で検討した. そのときの X 線回折から得られたクロムホウ化物の生成割合の変化を図 1 に示す. 図

Table 1. Preparation Conditions of Chromium Boride Crystals from Molten Metal Solutions

Run No.	Composition of starting materials (atomic ratio)		Temperature (°C)	Phases identified
	Cr	B metal solution(Cu, Pb, Sn)		
1	1.0	16.36(Cu)	1500	CrB, unknown (1)
2	1.1	16.36(Cu)	1500	CrB
3	1.2	16.36(Cu)	1500	CrB
4	1.3	16.36(Cu)	1500	CrB, Cr ₃ B ₄
5	1.4	16.36(Cu)	1500	CrB, Cr ₃ B ₄
6	1.5	16.36(Cu)	1500	CrB, Cr ₃ B ₄
7	1.6	16.36(Cu)	1500	CrB, Cr ₃ B ₄
8	1.7	16.36(Cu)	1500	Cr ₃ B ₄ , CrB, CrB ₂
9	1.8	16.36(Cu)	1500	Cr ₃ B ₄ , CrB, CrB ₂
10	1.9	16.36(Cu)	1500	Cr ₃ B ₄ , CrB, CrB ₂
11	2.0	16.36(Cu)	1500	CrB ₂ , Cr ₃ B ₄ , CrB
12	2.2	16.36(Cu)	1500	CrB ₂ , Cr ₃ B ₄ , unknown (2)
13	2.4	16.36(Cu)	1500	CrB ₂ , unknown (2)
14	2.5	16.36(Cu)	1500	CrB ₂ , unknown (2)
15	2.6	16.36(Cu)	1500	CrB ₂
16	2.8	16.36(Cu)	1500	CrB ₂
17	3.0	16.36(Cu)	1500	CrB ₂
18	1.0	5.01(Pb)	1500	CrB
19	1.5	5.01(Pb)	1500	Cr ₃ B ₄ , Cr ₂ B ₃
20	2.0	5.01(Pb)	1500	CrB ₂
21	2.5	5.01(Pb)	1500	CrB ₂
22	3.0	5.01(Pb)	1500	CrB ₂
23	1.0	7.66(Sn)	1500	CrB
24	1.5	7.66(Sn)	1500	CrB
25	2.0	7.66(Sn)	1500	CrB ₂ , Cr ₃ B ₄
26	2.5	7.66(Sn)	1500	CrB ₂
27	3.0	7.66(Sn)	1500	CrB ₂

The starting materials for Run Nos. 1 to 17 of 2.00 g Cr, 0.415 to 1.247 g boron and 40.0 g Cu; the starting materials for Run Nos. 18 to 22 consist of 2.00 g Cr, 0.415 to 1.247 g boron and 40.0 g Pb; the starting materials for Run Nos. 23 to 27 consist of 2.00 g Cr, 0.415 to 1.247 g boron and 40.0 g Sn. The time for which the raw material was kept at this temperature was 10 h in all cases.

Fig. 1. Relative X-ray intensity of each phase in the products obtained from several starting materials with various atomic ratios (B/Cr). The atomic ratio Cu/Cr is fixed at 16.36. The starting materials are soaked at 1500°C for 10h.

○: CrB, ⊙: Cr₃B₄, ●: CrB₂,
△: unknown (1), ▲: unknown (2).

1と表1から、ホウ素配合比 B/Cr=1.0では CrB と未知物質 (unknown(1)) が混合相として得られたが、ホウ素配合比 B/Cr=1.1~1.2では CrB が単一相として得られた。また、ホウ素配合比 B/Cr=1.3~1.6では CrB と Cr₃B₄ が混合相として得られたが、ホウ素配合比 B/Cr=1.7~2.0では CrB, Cr₃B₄ と CrB₂ が混合相として得られた。更に、ホウ素配合比 B/Cr=2.2では CrB₂ と Cr₃B₄ が混合相として得られたが、ホウ素配合比 B/Cr=2.4~3.0では CrB₂ が単一相として得られることが分かった。以上の結果から、上記の合成条件では CrB, Cr₃B₄ 及び

CrB₂ の3種類のクロムホウ化物が生成したが、その内で CrB と CrB₂ がそれぞれ単一相として得られることが分かった。ただし、o-Cr₂B, t-Cr₂B, Cr₅B₃, Cr₂B₃ と CrB₄ の化合物、又はβ-菱面体型ホウ素にクロム元素が固溶した CrB₋₄₁⁷⁾ や Cu-B 系 (CuB_x (x=23~28)^{8),9)} 及び Cr-Cu-B 系化合物 (現在のところ報告例はない) も予期されたが X 線回折からは同定できなかった。

鉛及びスズ融剤を用いた場合 表1から、両融剤とも CrB と CrB₂ が単一相で得られたが、それらの結晶の大きさは 5~10 μm 程度と小さい。一方、これらの融剤から Cr₃B₄ あるいは Cr₂B₃ も生成したが、これらの結晶は銅融剤の場合と同様に単一相としては得られなかった。また、それら以外のクロムホウ化物、Pb-B 系と Cr-Pb-B 系化合物 (両者とも現在のところ報告例はない)、Sn-B 系と Cr-Sn-B 系化合物 (両者とも現在のところ報告例はない) は X 線回折から同定できなかった。

また、結晶の大きさは、銅融剤から得られたクロムホウ化物の方が鉛又はスズ融剤から得られた結晶より大きい。これは、高温での金属融剤中への各元素の溶解度の違いで理解することができる。Cu-B 系状態図¹⁰⁾ から、銅中にホウ素の溶解量は 0.29 at% であるのに対して、Pb-B 系及び Sn-B 系の状態図¹⁰⁾ から、鉛及びスズ中にホウ素の溶解量が極端に少ないことから推察できる。

銅融剤から得られた CrB 結晶の写真を図2 (A) (棒状結晶) と図2 (B) (板状結晶) に示す。これから、CrB は比較的大きな結晶が得られたが、それは a 軸又は c 軸方向に成長した最大 0.12 mm × 0.13 mm × 3.30 mm の棒状結晶あるいは {010} 面のよく発達した最大 0.03 mm × 0.50 mm × 1.80 mm の板状結晶であった。一方、銅融剤から得られた CrB₂ 結晶の SEM 写真を図3 に示す。これから、CrB₂ は最大で 30 μm であり、その形態は {1100}, {1101} と {0001} 面が現れた六方多面体状結晶であった。

CrB 及び CrB₂ が単一相として得られた結晶を用いて格子定数値と化学分析の測定を行った。その結果、格子定数値は先の文献値¹¹⁾ (CrB: a=0.2977(2) nm, b=0.7862(3) nm, c=0.2931(1) nm; CrB₂: a=0.2973(1) nm, c=0.3074(1) nm) と比較的良好に一致していた。また、化学分析では、各融剤から得られた CrB と CrB₂ 結晶は組成比変化がほとんどなく、化学量論組成を有していることが分かった。

Fig. 2. Microphotographs of CrB crystals. CrB crystals obtained from molten copper solution. The starting materials are soaked at 1500°C for 10h.

(A): Pillar crystals, (B): Plate-like crystals.

Fig. 3. SEM photograph of CrB_2 crystals. CrB_2 crystals obtained from molten copper solution. The starting materials are soaked at 1500°C for 10h.

4. 結 論

アルゴンガス雰囲気中，銅，鉛及びスズの金属融剤中で，金属クロム粉末と非晶質ホウ素の反応からクロムホウ化物結晶を合成した．得られた結果は以下のとおりである．

(1) 銅，鉛及びスズ融剤から得られたクロムホウ化物の中で， CrB と CrB_2 結晶は単一相として合成できる．

(2) 鉛及びスズ融剤から得られた CrB と CrB_2 結晶は $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度の大きさである．

(3) 銅融剤から得られた CrB と CrB_2 結晶の大きさは， CrB 結晶では最大 $0.12\ \text{mm} \times 0.13\ \text{mm} \times 3.30\ \text{mm}$ で， a 軸又は c 軸方向に成長した棒状結晶，あるいは $\{010\}$ 面のよく発達した板状結晶であるが， CrB_2 結晶では最大 $30\ \mu\text{m}$ で，球状に近い六方多面体状結晶である．

文 献

- 1) G. V. Samsonov, "Plenum Press Handbook of High-Temperature Materials", Vol. 2, Plenum Press (1964) p. 81.
- 2) S. Andersson and T. Lundström, *Acta Chem. Scand.*, 22, 3103-09 (1968).
- 3) T. Lundström, *Arkiv Kemi*, 31, 227-30 (1969).
- 4) C. N. Guy and A. A. Uraz, *J. Less-Common Metals*, 48, 199-204 (1976).
- 5) S. Okada, T. Atoda, I. Higashi and Y. Takahashi, *J. Less-Common Met.*, 113, 331-39 (1985).
- 6) 飯泉清賢，吉川展和，河野恵子，岡田 繁，久高克也，T. Lundström，日化，1992, 1320-25.
- 7) S. Andersson and T. Lundström, *J. Solid State Chem.*, 2, 603-11 (1970).
- 8) I. Higashi, T. Sakurai and T. Atoda, *J. Less-Common Metals*, 45, 283-92 (1976).
- 9) S. Andersson and T. Lundström, *J. Solid State Chem.*, 10, 219-24 (1974).
- 10) T. B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagrams", Vol. 1, Second ed., The Materials Information Society (1990) pp. 474-539.
- 11) S. Okada, T. Atoda and I. Higashi, *J. Solid State Chem.*, 68, 61-67 (1987).