塩化物添加のもとでの金属クロムとケイ素粉末の固相反応による CrSi_2 の合成

宮本正章・高橋 聡・岡田 繁*・工藤邦男**

国土館大学工学部電気工学科, 154 東京都世田谷区世田谷 4-28-1

*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

Preparation of CrSi_2 Powders by Solid-State Reaction between Chromium and Silicon Powders with Addition of Chlorides

Masaaki MIYAMOTO, Satoshi TAKAHASHI, Shigeru OKADA* and Kunio KUDOU**

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Kokushikan University, 4-28-1, Setagaya, Setagaya-ku, Tokyo 154

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, University of Kanagawa,

3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohamashi-shi 221

**Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kanagawa,

3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohamashi-shi 221

[Received March, 16, 1995; Accepted June 16, 1995]

CrSi_2 powders were prepared by the solid-state reaction between chromium and silicon powders with 0.1–10.0 mass% chlorides at 650–900°C for 2h in an argon atmosphere, and the effect of addition of chlorides on the reaction temperature and particle size of the system was studied. When the atomic ratio Si/Cr in the starting materials was 2.0 in the presence of 5.0 mass% of KCl or 1.0 mass% of NaCl, the single phase of CrSi_2 was obtained at 900°C, 400°C lower than without the additives. When the chloride was not added, the product formed at 1300°C exhibited particles with a grain size of about 30 μm in diameter. When KCl or NaCl was added, the product formed at 900°C exhibited particles with a grain size of about 1 μm in diameter. The lattice constants of the CrSi_2 formed in the presence of chlorides were as follows: for 5 mass% KCl: $a=0.4424(2)\text{nm}$, $c=0.6360(2)\text{nm}$; for 1 mass% NaCl: $a=0.4423(2)\text{nm}$, $c=0.6359(2)\text{nm}$.

Key-words : CrSi_2 , KCl, NaCl, Solid-state reaction, Lattice constants

1. 緒 言

Cr-Si 系化合物には Cr_3Si (立方晶系), Cr_5Si_3 (六方晶系), CrSi (立方晶系), CrSi_2 (六方晶系) の 4 種類の安定相が存在することが良く知られている¹⁾. そのうち CrSi_2 は耐熱性, 耐酸化性に優れており室温から 1200 K まで p 型伝導を示す縮退型半導体として知られ, 熱電変換材料として有望視されている. CrSi_2 の合成法としては直接合成法²⁾, 酸化クロムのケイ素による熱還元法³⁾, 化学輸送法⁴⁾, アルミニウム存在下で三塩化クロムとケイ素からの合成法⁵⁾, 金属溶融法⁶⁾, CZ 法⁷⁾, 浮遊帯域法⁸⁾, が多数報告されている. 著者らはクロム粉末とケイ素粉末の固相反応から CrSi_2 粉末の合成条件を調べているが, この方法では, 単一相の CrSi_2 を得るためには 1300°C という高温での反応が必要であり, 得られた粒子も 30 μm 程度の粗粒で焼結体を作製する場合でも高温が必要となり高

密度焼結体を得るためにも困難な場合がある. そこでより低温で CrSi_2 粉末を合成するために, 金属クロムとケイ素粉末に対して, 反応助剤として少量の KCl 又は NaCl の塩化物を添加した試料を用いて固相反応を行った結果, かなりの低温度 900°C で CrSi_2 が単一相として得られることが分かった. そこで CrSi_2 の生成条件と反応助剤との効果について検討したので以下に報告する.

2. 実験方法

出発原料として市販のクロム粉末 (フルウチ化学製, 平均粒径 3 μm , 純度 99.9%), ケイ素粉末 (フルウチ化学製, 平均粒径 0.5 μm , 純度 99.9%) を用いた. これらを CrSi_2 の化学量論組成比 (Si/Cr=2.0) になるように秤量し, アルミナ製ボールミルで混合した. この場合, 純水とエタノールを 1:1 に混合した溶液で 10h 湿式混合した. 乾燥後, この混合粉末に対して KCl (小宗化学製, 純度 99.5%, 試薬特級), NaCl (小宗化学製, 純度 99.5%, 試薬特級) を 0~10 mass% になるよう添加した. これを一軸加圧成形し, $\phi 12\text{mm} \times 4\text{mm}$ の成形体を作製した. この成形体を高純度アルミナ製ボート中に入れ高純度アルゴンガス流通下で, 加熱速度 200°C/h で所定の反応温度 650~1300°C, 2h 保持を行った. 反応後は炉内で自然冷却した. アルゴンガス中に含まれている微量の酸素の除去は約 400°C に加熱した網状銅を通して行った. 反応後, めのう乳鉢を用いて粉砕し, 純水を用いて塩化物を完全に除去した後, 乾燥後, この粉末について X 線回折装置 (理学電気製, CN4037A1) により反応物の相の同定と, 格子定数値の測定を行った⁹⁾. 測定条件は, Cu $K\alpha_1$ 線を用いて, 波長 $\lambda=0.154051\text{nm}$, 管電圧 40 kV, 管電流 25 mA で行った. 相の同定には, 標準試料としてフッ化ナトリウム (小宗化学製, 試薬特級) を加えて得られた生成物の生成割合の変化を測定した. その場合, 各反応生成物は, NaF (200) の強度を 1 として生成物質の Si (111), Cr (200), CrSi_2 (111), Cr_3Si (211), Cr_5Si_3 (222) に対して各生成物質

のピーク強度比を求めて決定した。

格子定数値は単一相の CrSi_2 について測定した。内部標準試料として KCl (小宗化学製, 試薬特級) を用いた。測定条件は KCl の (422) に対して, CrSi_2 の (114) と (301) を補正し 4~5 回測定した平均値から格子定数値を求めた。

また走査型電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製, JSM-5400) により CrSi_2 の粒径と形態を観察した。

合成した CrSi_2 の組成比変化と塩化物の成分元素はエネルギー分散型 X 線回折装置 (EDX: 堀場製作所製, EMAX-2770) で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 クロム粉末とケイ素粉末からの CrSi_2 粉末の合成

金属クロム粉末とケイ素粉末の配合原子比 ($\text{Si}/\text{Cr}=2.0$) から合成した CrSi_2 粉末の X 線回折パターンを図 1 に示す。また, 反応温度とクロムケイ化物の生成割合の変化を図 2 に示す。これらから, 反応温度 900°C から CrSi_2 がわ

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the products from the Cr-Si system without chlorides addition at various temperatures. □ Si, ▽ Cr, ○ CrSi_2 , △ Cr_3Si , ◇ Cr_5Si_3 , ● NaF, reaction time: 2h.

Fig. 2. Relationship between relative X-ray intensity of the products from the Cr-Si system and reaction temperature. □ Si, ▽ Cr, ○ CrSi_2 , △ Cr_3Si , ◇ Cr_5Si_3 , reaction time: 2h.

ずかに生成し, 反応温度の上昇とともに CrSi_2 が急激に増加する傾向を示す。 CrSi_2 の単一相が得られた反応温度は 1300°C である。ただし, 反応温度 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ の過程では少量の Cr_3Si と Cr_5Si_3 が生成することが分かった。反応温度 1300°C で得られた CrSi_2 粉末の SEM 写真を図 3 に示す。これから CrSi_2 の平均粒径は $30\ \mu\text{m}$ の大きさで, その粒子間が焼結しているのが見られる。以上の結果, クロム粉末とケイ素粉末の固相反応から CrSi_2 粉末を得る条件は, 反応温度 1300°C , 2h 保持が必要であることが分かる。

3.2 KCl を用いた CrSi_2 の合成

CrSi_2 の化学量論組成比 ($\text{Si}/\text{Cr}=2.0$) に対して KCl を $0.1\sim 10.0\ \text{mass}\%$ の範囲で変化させて, 反応温度 900°C , 2h 保持の一定条件で CrSi_2 の生成状態を調べた。そのときの X 線回折パターンを図 4 に示す。これから $0.1\sim 0.5\ \text{mass}\%$ 添加では CrSi_2 の生成に対してほとんど効果が見られず, 未反応の Si と Cr 及び Cr_5Si_3 が確認される。 $1\ \text{mass}\%$ 添加では少量の Cr_5Si_3 と Si の存在が見られることと CrSi_2 の生成割合も増加している。 $5\sim 10\ \text{mass}\%$ 添加では CrSi_2 が単一相になることが分かる。反応助剤を加えない場合, CrSi_2 が単一相として得られたのは反応温度

Fig. 3. SEM photograph of the products from the Cr-Si system without chlorides addition at 1300°C , reaction time: 2h.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the products from the Cr-Si system together with KCl at various additions. □ Si, ▽ Cr, ○ CrSi_2 , △ Cr_3Si , ◇ Cr_5Si_3 , ● NaF, reaction temperature: 900°C , reaction time: 2h.

1300°Cであり、反応助剤を添加したことによりかなり低温度で単一相の CrSi_2 が得られたことになる。

そこで KCl 添加量を 5 mass% と一定にして、650~900°C の反応温度で CrSi_2 の生成変化を検討した。このときの反応温度と生成物の X 線相対強度との関係を図 5 に示す。これより 650°C から CrSi_2 が生成し、700~750°C では CrSi_2 以外に未反応の Si と Cr、及び Cr_3Si と Cr_5Si_3 が生成しているが、 CrSi_2 の生成は反応温度の上昇とともに増加している。800~850°C では CrSi_2 が大部分であるが少量の Si と Cr_5Si_3 の存在が見られる。更に反応温度 900°C では CrSi_2 が単一相となる。このときの SEM 写真を図 6 に示す。これより CrSi_2 の平均粒径は 1 μm 程度であり、無添加のときより CrSi_2 が小さい粒子であることが分かる。以上の結果より KCl 添加量が CrSi_2 の化学量論組成比 ($\text{Si}/\text{Cr}=2.0$) に対して 5 mass% で、反応温度 900°C、2h 保持で CrSi_2 の単一相が得られる。これはクロムとケイ素粉末の固相反応から CrSi_2 が得られる温度よりも 400°C も低温度であることが分かる。

Fig. 5. Relationship between relative X-ray intensity of the products from the Cr-Si system together with KCl and reaction temperature. (mixing 5.0 mass% of KCl)

□ Si, ▽ Cr, ○ CrSi_2 , △ Cr_3Si , ◇ Cr_5Si_3 , reaction time: 2h.

Fig. 6. SEM photograph of the products from the Cr-Si system together with KCl at 900°C, reaction time: 2h.

3.3 NaCl を用いた CrSi_2 の合成

CrSi_2 の化学量論組成比 ($\text{Si}/\text{Cr}=2.0$) に対して、NaCl を 0.1~10.0 mass% の範囲で変化させて反応温度 900°C、2h 保持の一定条件で CrSi_2 の生成状態を調べた。そのときの X 線回折パターンを図 7 に示す。

これより NaCl 0.1 mass% では、 CrSi_2 の生成が見られるが、それ以外に未反応の Si と Cr 及び Cr_3Si と Cr_5Si_3 が共存している。NaCl 0.5 mass% では CrSi_2 の生成割合が多くなっているが、それ以外に未反応の Si 及び Cr_3Si と Cr_5Si_3 の回折ピークが観察される。NaCl 1.0~10.0 mass% の範囲での添加では CrSi_2 が単一相として得られることが分かった。

そこで NaCl 添加量を 5 mass% 一定として、650~900°C の反応温度で CrSi_2 の生成変化を検討した。このときの反応温度と生成物の X 線相対強度との関係を図 8 に示す。これより 650°C より CrSi_2 が生成し、700~750°C では CrSi_2 以外に未反応の Si と Cr、及び Cr_3Si と Cr_5Si_3 が生成しているが、 CrSi_2 の生成は反応温度の上昇とともに増加している。800~850°C では CrSi_2 が大部分であるが少量の未反応 Si の存在が見られる。更に反応温度 900°C

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the products from the Cr-Si system together with NaCl at various additions.

□ Si, ▽ Cr, ○ CrSi_2 , △ Cr_3Si , ◇ Cr_5Si_3 , ● NaF, reaction time: 2h.

Fig. 8. Relationship between relative X-ray intensity of the products from the Cr-Si system together with NaCl and reaction temperature. (mixing 1.0 mass% NaCl)

□ Si, ▽ Cr, ○ CrSi_2 , △ Cr_3Si , ◇ Cr_5Si_3 , reaction time: 2h.

Fig. 9. SEM photograph of the products from the Cr-Si system together with NaCl at 900°C, reaction time: 2h.

では CrSi_2 が単一相となる。このときの SEM 写真を図 9 に示す。これから CrSi_2 の平均粒径は $0.8 \mu\text{m}$ 程度である。以上の結果からクロムとケイ素粉末に対して NaCl 添加の効果は KCl の添加よりも少ない添加量で CrSi_2 の生成に対して効果があることが分かる。

3.4 CrSi_2 に対する塩化物添加の効果

金属クロムとケイ素粉末でのアルゴンガス流通下で 2h 保持の固相反応によって CrSi_2 を合成する場合、 850°C より低温ではクロムとケイ素粉末の反応からクロムケイ化物の生成は見られない。また、 $850\sim 900^\circ\text{C}$ になると Cr_3Si 、 Cr_5Si_3 、 CrSi_2 の生成が始まる。更に高温になると未反応ケイ素が存在するために、まず Cr_3Si が減少するとともに Cr_5Si_3 の相に変化し、同時に CrSi_2 も増加してくる。 1100°C 以上になると Cr_5Si_3 に未反応のケイ素が反応して CrSi_2 に変化する。これは未反応のケイ素があらかじめ定めた量 $\text{Cr/Si}=1/2$ のすべてを消費してなくなるまで続き、 1200°C では CrSi_2 が単一相に近づき、 1300°C では CrSi_2 が単一相となることが明らかになった。以上の結果から CrSi_2 が単一相になるためには 1300°C の温度が必要である。

これに対して KCl を反応助剤として 5 mass% 添加した場合に、 650°C からクロムとケイ素の反応が始まり、反応温度が高くなるにつれて無添加の場合と同様の反応が進行し、 900°C では CrSi_2 が単一相となる。反応後、純水洗浄により KCl が除去された CrSi_2 の試料についての格子定数値は無添加の場合との差異が認められない。したがって、KCl 添加は CrSi_2 の反応助剤としてのみ作用していると推察される。この場合、反応直後の水洗前の試料に対して、液相の存在を確認するために、 800°C 、 900°C の各反応温度で 15 min 保持の試料について、X 線回折で相の同定を行った。試料中には KCl との反応で生成すると思われる CrCl_2 、 CrCl_3 、 K_2CrCl_4 、 K_3CrCl_4 、 $\text{K}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ について調べたが、その存在は確認できなかった。また NaCl についても同様の条件でクロム及びケイ素の塩化物の存在を確認する実験を行ったが、その存在は認められなかった。

これより、添加した KCl 及び NaCl がそれぞれの融点 (KCl: 776°C , NaCl: 800.4°C)¹⁰⁾ で液相となり、これがクロムとケイ素の粒子間に存在しクロム-塩素系あるいはケイ素-塩素系¹¹⁾ の化合物が中間的に生成するため、それが駆動力となって CrSi_2 が生成したと思われる。また、KCl 及び NaCl の融点近くで CrSi_2 の生成割合が急激に増加しているのに対応している。

3.5 CrSi_2 の格子定数値

KCl 5 mass% 添加、反応温度 900°C 、2h 保持で合成した CrSi_2 の格子定数値は $a=0.4424(2)\text{nm}$ 、 $c=0.6360(2)\text{nm}$ で、NaCl 1 mass% 添加、反応温度 900°C 、2h 保持で合成した CrSi_2 の格子定数値は $a=0.4423(2)\text{nm}$ 、 $c=0.6359(2)\text{nm}$ である。また塩化物無添加、反応温度 1300°C 、2h 保持で合成した格子定数値は $a=0.4427(2)\text{nm}$ 、 $c=0.6366(2)\text{nm}$ である。Chang¹⁾ は金属同士の直接合成から合成した CrSi_2 の格子定数値 $a=0.4425(2)\text{nm}$ 、 $c=0.6363(5)\text{nm}$ を報告している。

Mori ら⁵⁾ はアルミニウム存在下での合成法により合成した CrSi_2 の格子定数値 $a=0.4428\text{nm}$ 、 $c=0.6372\text{nm}$ を報告し、岡田と阿刀田⁶⁾ は金属融液法により合成した CrSi_2 単結晶の格子定数値 $a=0.4426(2)\text{nm}$ 、 $c=0.6375(2)\text{nm}$ を報告している。

Nowtony¹²⁾ は CrSi_2 の格子定数値 $a=0.4420\text{nm}$ 、 $c=0.6349\text{nm}$ を報告し、西田¹³⁾ は CrSi_2 の格子定数値 $a=0.4430(2)\text{nm}$ 、 $c=0.6360(10)\text{nm}$ を報告している。塩化物を添加して合成した CrSi_2 の格子定数値は、これらの文献値と比較的よく一致している。

更に塩化物を添加して各条件で合成した CrSi_2 の単一相については水洗後、EDX (エネルギー分散型 X 線回折装置) による成分分析を行ったが、クロム又はケイ素の塩化物は検出されなかった。また CrSi_2 についてはクロムとケイ素原子の組成比の変動も見られなかった。したがって本実験で合成した CrSi_2 中には添加した塩化物は固溶せず、また、組成比の変化もみられないと考えられる。

4. 結 論

KCl 及び NaCl の塩化物を添加して、金属クロム粉末とケイ素粉末間の固相反応で CrSi_2 の合成を行った。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 塩化物を添加することは非常に有効であり、無添加では CrSi_2 の出現には 900°C 以上の反応温度が必要であるが、塩化物を添加することによって CrSi_2 の出現する反応温度は 650°C からである。

(2) 無添加で単一相の CrSi_2 を得るには 1300°C という高温が必要であるが、クロムとケイ素の化学量論組成比に対して KCl では 5 mass%、NaCl では 1 mass% 添加することにより無添加の場合より反応温度を 400°C 低くして CrSi_2 の単一相が得られる。

(3) 無添加 1300°C 、2h 保持の反応で得られた CrSi_2 の粒径は粗く、平均粒径では約 $30 \mu\text{m}$ であった。一方、KCl や NaCl を添加した 900°C 、2h 保持から得られた CrSi_2

の平均粒径は約 $1\ \mu\text{m}$ である。

(4) KCl を 5 mass% 添加して合成した CrSi_2 の格子定数値は $a=0.4424(2)\text{nm}$, $c=0.6360(2)\text{nm}$ で, NaCl を 1 mass% 添加して合成した CrSi_2 の格子定数値は $a=0.4423(2)\text{nm}$, $c=0.6359(2)\text{nm}$ である。

(5) 添加した塩化物は, CrSi_2 の生成反応において組成比と結晶構造に影響を与えない。

文 献

- 1) Y. A. Chang, *Trans. AIME*, **242**, 1509 (1968).
- 2) K. Tamura and T. Takeda, *Powder and Powdermetallurgy*, **9**, 7 (1962).
- 3) 武井 武, 阿嶋千尋, “新しい工業材料の科学”, 金原出版 (1967) p. 94, p. 99.
- 4) J. J. Nickl and J. D. Koukoussas, *J. Less-Common Metals*, **23**, 73 (1971).
- 5) T. Mori, N. Kawakami, M. Takenouchi and T. Mitamura, *Denki Kagaku*, **46**, 490-93 (1978).
- 6) 岡田 繁, 阿刀田徹三, 日化, **1983**, 746-48.
- 7) B. K. Voronov, L. D. Dudkin and N. N. Trusova, *Kristallografiya*, **12**, 1527 (1964).
- 8) I. Nishida, *J. Mater Sci.*, **7**, 1119 (1972).
- 9) B. D. Cullity 著, 松村源太郎訳, “X 線回折要論”, アグネ (1961).
- 10) “化学便覧, 基礎編 I”, 日本化学会編 (1977) pp. 70-73.
- 11) “化学便覧, 基礎編 I”, 日本化学会編 (1977) p. 89.
- 12) Cited from R. Kieffer, F. Benesovsky and H. Schrob, *Z. Metallkunde*, **44**, 439 (1953).
- 13) 西田勲夫, 材料科学, **15**, No. 2, 72-75 (1978).