

炭素存在下で Cr₂O₃ (Ⅲ) とホウ素から CrB 単結晶の生成岡田 繁^{*1,†}・飯泉 清賢^{*2}・工藤 邦男^{*3}・宍戸 統悦^{*4}

Preparation of CrB single crystals by the reaction between chromium oxide (Ⅲ) and boron powders in carbon

Shigeru OKADA^{*1,†}, Kiyokata IIZUMI^{*2}, Kunio KUDOU^{*3}, Toetsu SHISHIDO^{*4}

Abstract: Single crystals of CrB were obtained by the reaction between chromium oxide (Ⅲ) and amorphous boron powders at 1400 to 1700°C for 2 h in a carbon crucible under an argon atmosphere (0.15 MPa). CrB single crystals were grown at 1600 to 1700°C for 2 h with the molar ratios of starting material B/Cr₂O₃ = 3.0. The CrB crystals had maximum dimensions of approximately 3.3 mm × 0.6 mm × 0.6 mm and grew in the form of prismatic shape extending in the <001> direction of orthorhombic symmetry. As-grown CrB single crystals were subjected to chemical analysis and measurements of unit cell dimensions, Vickers microhardness and electrical resistivity. The results are as follows: Cr_{0.97}B, $a = 0.29668(7)$ nm, $b = 0.7868(2)$ nm, $c = 0.29309(9)$ nm, $Hv = 23.1(\pm 0.8)$ GPa, $\rho = 32.0(\pm 0.2) \mu\Omega \cdot \text{cm}$.

Keywords: CrB; Carbon; Crystal Data; Electrical resistivity; Vickers microhardness

要旨: アルゴンガス雰囲気 (圧力 0.15 MPa) 中で Cr₂O₃ (Ⅲ) と非晶質ホウ素粉末の熱還元反応から CrB 単結晶を得るための条件と得られた結晶について若干の性質を調べた。得られた結果を要約すると以下の通りである。黒鉛製のつぼ中では原料の配合モル比 B/Cr₂O₃ = 3.0, 加熱温度 1600 ~ 1700°C の範囲で、比較的大きな CrB 単結晶が得られる。得られた CrB 単結晶は、銀色の金属的光沢を有し、斜方晶系の <001> 方向に成長した棒状で、最大 3.3 mm × 0.6 mm × 0.6 mm の大きさである。CrB 単結晶は、酸素、炭素あるいは窒素元素を含まず、クロムとホウ素の組成変動がなく、化学量論組成を有している。CrB 結晶の化学分析と格子定数の結果は Cr_{0.97}B, $a = 0.29668(7)$ nm, $b = 0.7868(2)$ nm, $c = 0.29309(9)$ nm である。また性質は、硬さでは $Hv = 23.1(\pm 0.8)$ GPa で、電気抵抗率では $\rho = 32.0(\pm 0.2) \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の値である。

1. 緒言

クロム—ホウ素二成分系には Cr₂B, Cr₅B₃, CrB, Cr₂B₃, CrB₂, CrB₄ の 6 種類の化合物が知られている¹⁻⁵⁾。

^{*1} 理工学部理工学科, 教授, 工学博士

Department of Science and Engineering, Faculty of Science and Engineering, Professor, Dr. of Engineering

† Corresponding author: Shigeru Okada, Tel/fax: +81-3-5481-3292, E-mail address: sokada@kokushikan.ac.jp (S.Okada).

^{*2} 東京工芸大学, 工学部ナノ化学科, 教授, 博士 (工学)
Department of Nanochemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University, Professor, Dr. of Engineering

^{*3} 神奈川大学, 工学部機械工学科, 准教授, 博士 (工学)
Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Associate Professor, Dr. of Engineering

^{*4} 東北大学, 金属材料研究所, 准教授, 工学博士
Institute for Materials Research, Tohoku University, Associate Professor, Dr. of Engineering

これらの内で、一ホウ化クロム CrB (斜方晶系, 空間群 Cmcm²⁻³⁾) は常磁性で、高融点 (2100°C)¹⁾、高硬度 (21.9 ± 0.9 GPa)⁶⁾ を有し、高温強度材料として期待されている⁷⁾。また、CrB はオーステナイト系焼結ステンレス鋼に添加すると引っ張り特性と耐衝撃特性が大きく改善することが報告されている⁸⁾。

CrB の結晶構造を図 1 に示す。これからホウ素原子はホウ素—ホウ素原子が作るホウ素単一結合のズグザク結合で c 軸方向に成長している。一方、クロム原子は 6Cr が作る三角形プリズムと 5Cr によって構成されている四角形プリズムがお互いに隣接した構造を有している。ただし、クロム原子が作る三角形プリズムの中心にはホウ素原子が存在するが、四角形プリズム中にはホウ素原子は存在しない。以上のように、ホウ素原子が構成して結晶構造は、複雑で種類も多いが、種類と構造については文献 5) で述べているので参照されると幸いである。

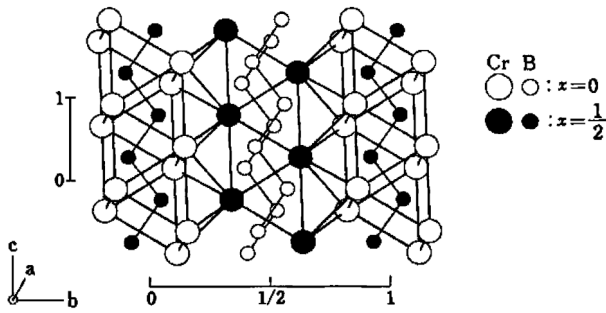


Fig. 1. The crystal structure of CrB. A perspective drawing illustrating the boundary structure of the sheets of AlB₂ type.

CrBの合成方法には元素同士の直接合成法^{3-4),9)}, クロム酸化物のホウ素あるいは炭化ホウ素による熱還元法¹⁰⁻¹¹⁾, 金属フラックス法^{5),12-13)}など発表された多くの論文がある。著者らは, 炭素存在下で酸化クロム Cr₂O₃ (Ⅲ)と非晶質ホウ素粉末の熱還元法から比較的低温度で, 単相のCrB粉末を得るための条件を検討していたが, その過程で3~4 mm程度の〈001〉(方向に成長したCrB単結晶が育成できた。従来, この方法でCrB単結晶が得られたという報告はない。そこで, 本報告では, Cr₂O₃(Ⅲ)と非晶質ホウ素粉末の反応からCrB単結晶の育成条件および得られた結晶の形態, 結晶学データ, 大きさと性質を調べた。性質としては電気抵抗率と硬さを調べたので, 以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 CrB単結晶の生成

出発原料としてCr₂O₃(関東化学製, 純度99.6%, 平均粒径1.1 μm)と非晶質ホウ素粉末(Hermann C. Starck製, 純度96.68%)を使用した。原料の配合モル比B/Cr₂O₃=1.0~7.0の範囲で, アルミナ製乳鉢中で, エタノールを用いて湿式混合した。乾燥後, 約100 MPaでφ16×4 mm程度のペレット状に成形した。成形体は蓋付きの黒鉛製るつぼ(東海カーボン製, G347)に入れ, これを電気炉内にある蓋付きの黒鉛製容器(図2)中に挿入した。ただし, 本実験では主に黒鉛製るつぼを用いたが, CrB単結晶の生成に対するるつぼ材質の影響を調べるために蓋付きの六方晶窒化ホウ素(hBN)製(電気化学工業製, N-1 Type)あるいはアルミナ製るつぼ(ニッカトー製, SSA-S)についても同様に検討した。原料ペレットの加熱は黒鉛製発熱体を用いた真空高度電気炉(富士電波工業製, ハイマルチー5000型)で行った。炉内を高純度アルゴンガス雰囲気(ガス圧力0.15 MPa)中あるいは真空(10⁻³ Pa)中とし, 加熱温度1400~1700°Cで, 2時間保持した後, 炉内で冷却した。

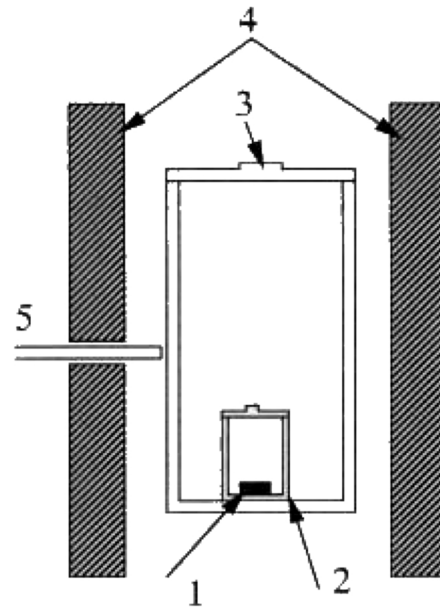


Fig. 2. Experimental apparatus for heat treatment.
1: Sample, 2: Crucible (carbon or hBN or α-Al₂O₃), 3: Carbon vessel, 4: Carbon heater, 5: Thermocouple

2.2 X線回折と化学分析

CrB単結晶の相の同定と格子定数は, Guinier-Hägg 集中法カメラと粉末X線回折装置(リガク製, RU-200)を用いた。Guinier-Hägg 集中法カメラ(XDC-700)はゲルマニウム・モノクロメータで単色化したCrKα₁線(波長λ=0.2289753 nm)を用いた¹⁴⁾。内部標準試料としてケイ素(純度99.9999%)を用いた。格子定数値の精密化は得られたCrB単結晶の2θ値をSiの2θ値で補正し, 最小二乗法で求めた¹⁵⁾。なお, CrB単結晶の成長面と成長方向は振動写真, Weissenbergカメラと四軸型自動回折計(リガク製, AFC-5R)を用いてデータを収集し決定した。

CrBの組成分析はICP発光分光分析装置(セイコー電子工業製, SPS1500VR)で, また, 結晶中の不純物元素の確認と組成比変化は表面分析計(オージェ分析)(島津製作所製, ASIX-1000型)およびエネルギー分散型X線分析装置(EDS)(堀場製作所製, EMAX-2770)で調べた。

2.3 微小硬さと電気抵抗率の測定

CrBの性質は, 硬さではビッカース微小硬度計^{16,17)}を用いて荷重200 g, 荷重時間15秒間の一定条件で(110)面上で, また, 電気抵抗率では結晶の〈001〉方向に対して直流四探針法¹³⁾で, 室温にて測定した。

3. 結果と考察

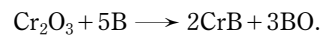
3.1 CrB単結晶の生成条件

アルゴンガス雰囲気(ガス圧力0.15 MPa)で, 加熱温度1600°C, 2時間保持, 原料の配合モル比 B/Cr₂O₃=

1.0~7.0, 黒鉛製のつぼを用いた条件で, 得られた CrB 単結晶の大きさと析出状態を調べた。各合成条件で得られた焼結体と単結晶は何れも CrB 相の回折パターンだけを示し, 他のクロムホウ化物やクロムを含む酸化物あるいは炭化物は X 線的には同定できなかった。得られた CrB 単結晶の析出状態の写真を図 3 に示す。図 3 から, CrB 結晶は焼結体上部の側面に大きさ 2~3 mm 程度まで成長した結晶が得られる場合と焼結体の内部に粒径 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 程度の粒子が緻密になっている場合とが観察される。また, 得られた CrB 結晶の大きさと原料の配合モル比との関係を図 4 に示す。これから, 配合モル比 $\text{B}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2.0\sim 4.0$ では, CrB は比較的大きな単結晶が得られることがわかる。特に, CrB の大きな

結晶が得られたのは原料の配合モル比 $\text{B}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 3.0$ の時で, 最大 $3.3\ \text{mm} \times 0.6\ \text{mm} \times 0.6\ \text{mm}$ である。この結果を基にして, 配合モル比 $\text{B}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 3.0$, 加熱温度 2 時間の一定条件で, 加熱温度を $1400\sim 1700^\circ\text{C}$ の範囲で変化させて大きな CrB 結晶を得るための条件を検討した。その結果, 加熱温度 1600°C および 1700°C では CrB 結晶の大きさに大差がない。しかし, それよりも加熱温度が低い場合には $0.05\ \text{mm}$ 以下の小さな CrB 結晶しか得られない。更に, 振動写真, Weissenberg カメラと四軸型自動回折計から CrB 単結晶の成長方向を調べたが, それは斜方晶系における $\langle 001 \rangle$ 方向である。得られた CrB は銀色の金属的光沢を有した棒状結晶 (図 3) であるが, それは (110) 面を共有するような双晶であることも確認できた。

Cr_2O_3 と非晶質ホウ素粉末から合成された CrB 単結晶の生成過程は次のことが考えられる。真空中で Cr_2O_3 と非晶質ホウ素粉末から CrB の生成反応は次式に従うことが報告¹¹⁾されている。



この反応で, Peshev ら¹¹⁾は加熱温度 1300°C から CrB が生成し, 1600°C で遊離ホウ素を含まない CrB 粉末になることを報告している。また, この反応過程で生成した酸化ホウ素 (BO) は加熱温度の上昇とともに徐々に揮発することも報告している。以上より, 本実験ではアルゴン雰囲気 (ガス圧力 $0.15\ \text{MPa}$) 中で, Cr_2O_3 と非晶質ホウ素から CrB を合成しているために, 真空中と比べて, 高温で生成した BO が揮発し難いことが考えられる。また, 高温で蓋付きの黒鉛製のつぼを用いているために, Cr_2O_3 の一部が分解して生成した酸素と反応して一酸化炭素 (CO) あるいは二酸化炭素 (CO_2) が生成するか, あるいは蒸気圧の比較的高い Cr_2O_3 から揮発したクロム酸化物¹⁸⁾の生成や, それらの気相物質と BO ガスの混合気体の状態となる。従って, 黒鉛製のつぼ内の CrB 焼結体の周囲は, 上記に示した混合気体相の雰囲気状態となり, この気体が CrB 焼結体の上部を核として CrB 単結晶が生成したものと考えられる。そこで, つぼの材質を変えて CrB 結晶の生成に対する影響を調べることにした。即ち, 蓋付きの hBN 製および Al_2O_3 製のつぼを用いて, Cr_2O_3 と非晶質ホウ素 (配合モル比 $\text{B}/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 3.0$) 粉末の成形体から大きな CrB 結晶が生成するかどうかを加熱温度 $1600\sim 1700^\circ\text{C}$, 2 時間保持で実験を行った。その結果, Al_2O_3 製のつぼを用いた場合には大きな CrB 結晶は得られなく, 緻密になった CrB 焼結体を得られるだけである。一方, hBN 製のつぼでは図 5 に示すように, 黒鉛製のつぼを用いて加熱処理した場合と同様に, 焼結体上部の側面に $1.0\sim 1.2\ \text{mm}$ 程度の CrB の針状結晶が生成していた。この結晶の成長方向は複雑で種々の結晶面が重なり合って成長しているのが観察された。また, 本実験では

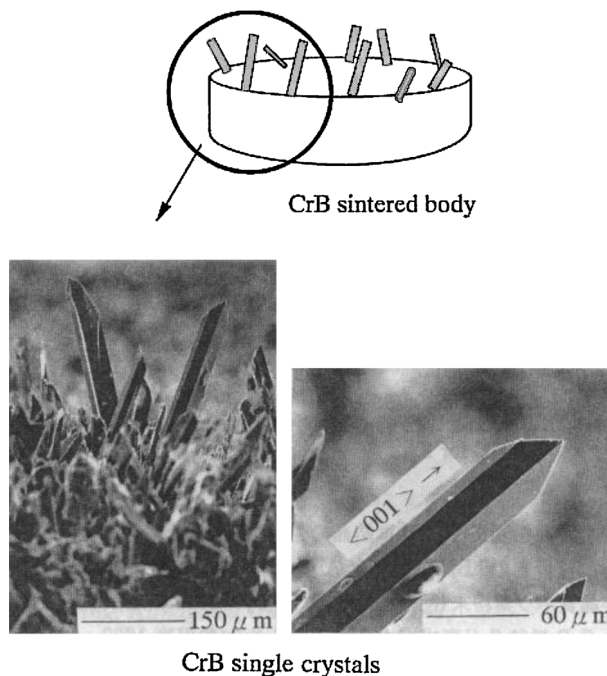


Fig. 3. Schematic of the grown CrB crystals in the carbon crucible. The starting materials are heated at 1600°C for 2 h.

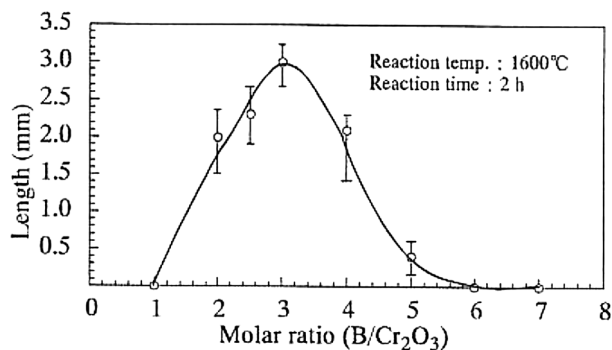


Fig. 4. Relation between length of CrB single crystal and molar ratio ($\text{B}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) in several starting material grown at 1600°C for 2 h. (in carbon crucible)

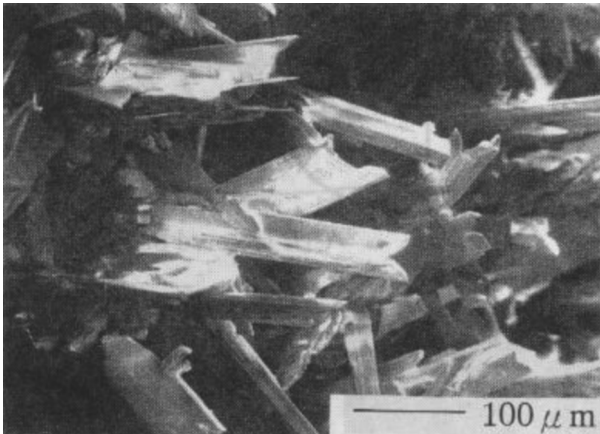


Fig. 5. SEM photograph of the grown CrB crystals in the hBN crucible. The starting materials are heated at 1700°C for 2 h.

CrB の融点 ($\text{mp} : 2100^\circ\text{C}$)¹⁾より低温度で CrB 単結晶を生成しているのが、CrB の融解からの結晶成長は考え難いことがいえる。以上より、 Cr_2O_3 と非晶質ホウ素粉末から大きな CrB 単結晶が生成するのはるつぼ材質とるつぼ内の雰囲気によって影響されることがわかった。また、大きな CrB 単結晶が成長する機構については、現在のところ、明らかにすることができなかった。更に、上記のるつぼを用いて、炉内の雰囲気を真空 (10^{-3} Pa) 中で検討したが、いずれのるつぼからも大きな CrB 結晶を成長することがなく、緻密になった CrB 焼結体を得られるだけである。

3.2 CrB 単結晶の格子定数と組成分析

大きく成長した CrB 単結晶の結晶学データと化学分析の結果を表 1 に示す。得られた結果と文献値とを比較すると次の通りである。 Cr_2O_3 とホウ素との熱還元反応あるいは金属フラックス法から合成した CrB 結晶の格子定数値は、それぞれ $a=0.2978$ nm, $b=0.7871$ nm, $c=0.2935$ nm⁹⁾ と $a=0.2978$ (7) nm, $b=0.7870$ (1) nm, $c=0.29346$ (7) nm¹²⁾ であり、また、金属クロムと非晶質ホウ素粉末の固相反応から得られた CrB 粉末の格子定数値は、 $a=0.29723$ (1) nm, $b=0.78647$ (5) nm, $c=0.29303$ (3) nm¹³⁾ で、本実験で得られた結果と比較的によく一致している。

黒鉛製のるつぼから得られた CrB 単結晶の化学分析の結果を表 1 に示すように、得られた CrB は化学量論組成を有していることがわかる。また、得られた CrB 結晶の構成元素および不純物元素は、結晶中に含有する可能性のある酸素、炭素と窒素元素をオージェ分析で調べた。その結果、CrB 結晶内部では構成元素の変動は見られなく、不純物元素の痕跡も結晶内部には存在しないことも確認できた。

3.3 CrB 結晶の硬さと電気抵抗率

得られた CrB 結晶のビッカース微小硬さは、(110)面

Table 1 Basic structural data and chemical analysis of CrB crystal

Formula unit	CrB
Crystal system	Orthorhombic
a (nm)	0.29668 (7)
b (nm)	0.7868 (2)
c (nm)	0.29309 (9)
V (nm ³)	0.06842 (3)
D_x (g cm ⁻³)	6.097 (3)
D_m (g cm ⁻³)	6.06 (4) ^{a)}
Space group	$Cmcm^{2,3)}$
Z	4
Cr (mass%)	82.0
B (mass%)	17.6
Total (mass%)	99.6
Chemical composition	$\text{Cr}_{0.97}\text{B}$

a) Pycnometric method

上では $Hv=23.1(\pm 0.8)$ GPa の値である。これは金属フラックス法で合成した CrB 単結晶の (100) 面または (001) 面上での測定値 $Hv=19.2\text{--}23.0$ GPa の文献値¹²⁾ と比較的よく一致している。また、測定面の違いによる硬さの異方性は見られない。これは図 1 に示してある CrB の結晶構造から、ホウ素原子が構成しているホウ素—ホウ素単結合の距離からも推定できる。

得られた CrB 結晶の電気抵抗率は、(110) 面上では $\rho=32.0(\pm 0.2)\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の値である。CrB 結晶の電気抵抗率の文献値¹⁹⁾ は $\rho=45.5\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であり、本実験で得られた値とよく一致し、金属的な導電性を有していることが理解できる。

4. ま と め

アルゴンガス雰囲気 (ガス圧力 0.15 MPa) 中で、 Cr_2O_3 と非晶質ホウ素粉末の反応から CrB 単結晶を得るための条件と得られた単結晶について若干の性質を調べた。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) 黒鉛製のるつぼ中では原料の配合モル比 $\text{B}/\text{Cr}_2\text{O}_3=3.0$ 、加熱温度 1600~1700°C の範囲で、比較的大きな CrB 単結晶が得られる。得られた CrB 単結晶は、銀色の金属的光沢を有し、斜方晶系の $\langle 001 \rangle$ 方向に成長した棒状で、最大 3.3 mm \times 0.6 mm \times 0.6 mm の大きさである。
- 2) Al_2O_3 製のるつぼでは大きな CrB 結晶は得られなく、緻密になった CrB 焼結体を得られる。hBN 製のるつぼでは CrB 焼結体上部の側面に 1.0~1.2 mm 程度の CrB の針状結晶が生成するが、CrB の成長方向は複雑で種々の結晶面が重なり合って成長している。
- 3) CrB 単結晶は、酸素、炭素あるいは窒素元素を含まず、クロムとホウ素の組成変動がなく、化

学量論組成を有している。

- 4) CrB 結晶は，硬さでは $Hv = 23.1 (\pm 0.8) \text{ GPa}$ で，電気抵抗率では $\rho = 32.0 (\pm 0.2) \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の値である。

参 考 文 献

- 1) T. B. Massalski, "*Binary Alloys Phase Diagrams*", Vol. 1, 2nd ed., The Materials Information Society (1990) pp. 471.
- 2) S. Andersson, T. Lundström, *Act Chem. Scand.*, 22, 3103 (1968).
- 3) T. Lundström, *Arkiv Kemi*, 31, 227 (1969).
- 4) C. N. Guy, A. A. Uraz, *J. Less-Common Metals*, 48, 199 (1976).
- 5) S. Okada, T. Atoda, I. Higashi, Y. Takahashi, *J. Less-Common Metals*, 113, 331 (1985).
- 6) S. Okada, K. Iizumi, M. Miyamoto, K. Kudaka, *Bulletin Science Engineering Research Laboratory, Kokushikan Univ.*, No. 10, 1997, 33.
- 7) G. V. Samsonov, I. M. Vinitskii, "高融点化合物便覧", 日ソ通信社 (1977), pp. 451.
- 8) 鎌田成智, 山中雅和, 徳永洋一, 粉体および粉末冶金, 38, 712 (1991).
- 9) 飯泉清賢, 平成11年度博士論文 (東海大学大学院).
- 10) A. Karsev, *Poroshk, Metall.*, 13, 1 (1973).
- 11) P. Peshev, G. Bliznakov, L. Leyaravska, *J. Less-Common Metals*, 13, 241 (1967).
- 12) S. Okada, T. Atoda, I. Higashi, *J. Solid State Chem.*, 68, 61 (1987).
- 13) 岡田 繁, 工藤邦男, 飯泉清賢, 久高克也, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 102 [9] 893 (1994).
- 14) R. D. Deslattes, A. Henins, *Phys. Rev. Lett.*, 31, 972 (1973).
- 15) B. I. Nöläng, Institute of Chemistry, Box 531, S-751 21 Uppsala, 1990, private communication.
- 16) S. Okada, T. Mori, T. Shishido, K. Iizumi, K. Kudou, K. Nakajima, *P. Rogl, J. Alloy. Compds.*, 442 (2007) 320.
- 17) S. Okada, T. Shishido, T. Mori, K. Iizumi, K. Kudou, K. Nakajima, *J. Flux Growth*, Vol.2, No.1, (2007) 29.
- 18) "理化学辞典", 第4版, 岩波書店 (1992) pp. 494.
- 19) G. Samsonov, I. M. Vinitskii, "*Handbook of Refractory Compounds*", IFI/Plenum, New York (1980) pp. 235.