UDC 669.781.47

ボロンの電解採取に関する二，三の実験 (I)

—KBF_4-B_2O_3 系の融点の測定—

Some Investigations of the Electrolytic Bath for Boron Reduction (I)

—The Cryoscopy of KBF_4-B_2O_3 System—

黄　仁　基*・明　石　和　夫*・江　上　一　郎*

Jen-Chi Huang, Kazuo AKASHI and Ichirô EGAMI

1. 緒　　言

戦後原子力工業に関する各種金属の採取法として溶融塩電解法が盛んに研究されている．中性子吸収断面積の大きいボロン金属も注目を集め種々な還元法の研究が行なわれているが，とくに溶融塩電解法はボロンの工業的採取に適していることが指摘されている[1]．電解浴の組成としては現在までの多くの実験結果からいくつか適当なものを挙げることができる[2]．浴成分としてホウフッ化塩を含む系の電解により，高純度のボロンを高電流効率で得ることができると報告されている[2)3)]．本実験ではホウフッ化塩として KBF_4 を選んで溶媒とし，B_2O_3 を溶質として加えた２成分系電解浴について示差熱分析法によりその液相線を決定したので簡単に報告する．

2. 実験方法

フッ化物についての熱分析のデータは比較的少ないが，その原因としては活性な溶融フッ化物に耐える適当な容器が少ないこと，融点に達する前に分解したりフッ素を発生したりして熱変化の情報がつかみにくいことなどである．試料を金属製の管に封じて示熱分析を行なった例もあるが[4]，試料によっては耐圧封管の溶接時の熱影響に問題があるように思われる．本実験では最初に自製の簡単な示差熱分析装置 (DTA) で，つぎに市販の DTA により KBF_4-B_2O_3 系の融解温度を決定し比較検討を行なった．自製の装置は図１に示した．内径 45 mm，高さ 60 mm 平底の黒鉛るつぼ内に試料約 4 g を入れた蓋つきの高さ 28 mm，内径 25 mm の半円形な黒鉛セル２コを置き，黒鉛るつぼを黒鉛棒でステンレス製オートクレーブの中につるす．温度の検出はアルメルクロメル熱電対 (径 0.3 mm) によったが，保護管は用いず，熱分析の一回ごとに熱電対を取りかえた．温度と示差温度はナショナル VR-631 X-Y レコーダで記録した．市販 DTA 装置は理学電機 8021 型で白金セルを用いた．試料には市販一級の KBF_4 と B_2O_3 を用い，所定の割合に評量調合し，120°C で１時間以上真空乾燥後，あらかじめ，150°C で２時間真空乾燥させた黒鉛るつぼ (内径 45mm，外径 60 mm，高さ 69 mm) に入れ，Ar を流したステ

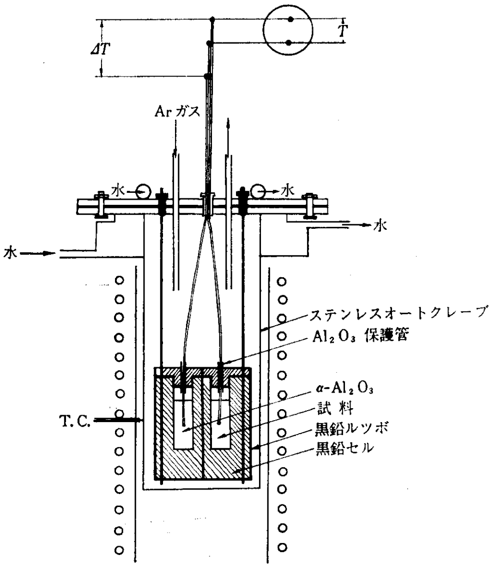

図 1　自作の DTA 装置

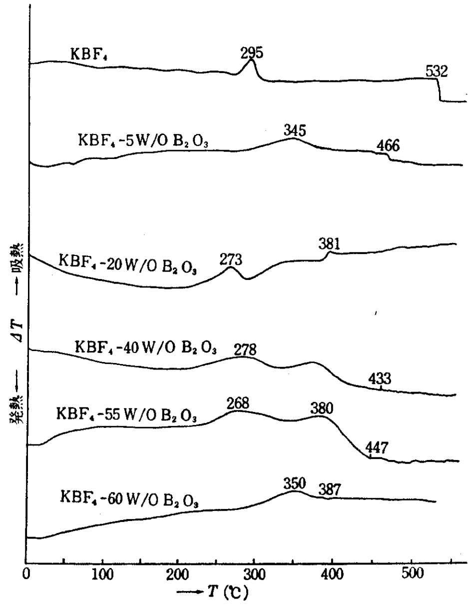

図 2　自作 DTA 装置による KBF_4-B_2O_3 系の DTA 曲線例

* 東京大学生産技術研究所　第４部

研　究　速　報

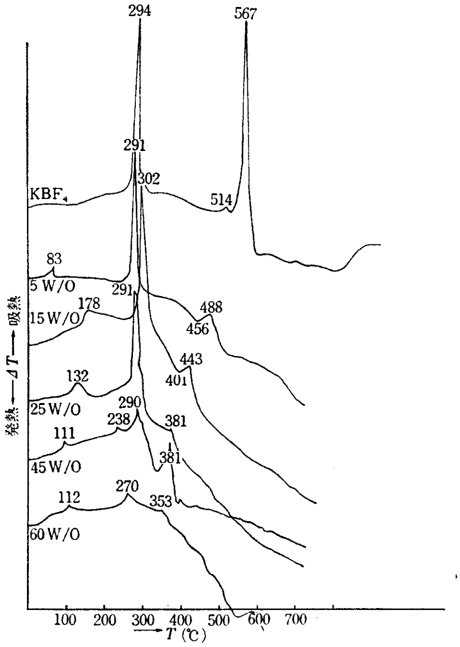

図 3　市販 DTA 装置による KBF_4-B_2O_3 系の DTA 曲線例

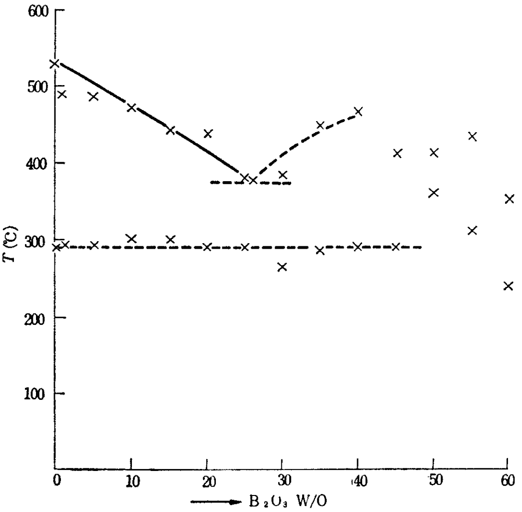

図 4　KBF_4-B_2O_3 系（自作 DTA 装置による）

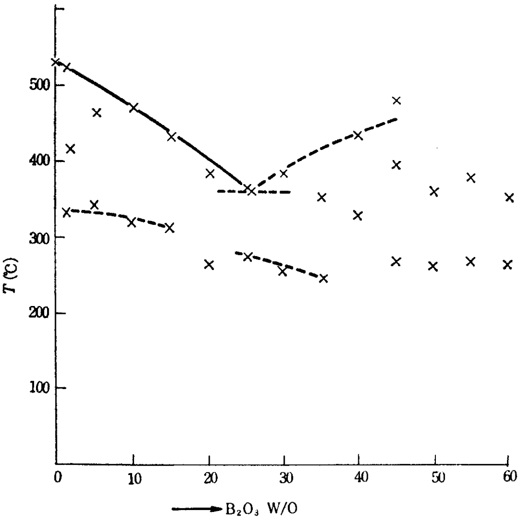

図 5　KBF_4-B_2O_3（市販 DTA 装置による）

ンレス製オートクレーブ中で 600℃ に 1 時間を保持し冷却してから取出し，砕いて熱分析に供した．熱分析はいずれも Ar 雰囲気中で行ない，加熱速度は自製装置では 15℃/min，市販装置では 10℃/min とした．

3.　実験結果と考察

自製した装置による KBF_4 DTA の曲線の数例を図 2 に示す．この結果より 532℃ を融点としたが，それをたしかめるために，アルミナ製るつぼおよび黒鉛ルツボに KBF_4 を入れ Ar を吹き付けながら加熱と冷却の両方の場合について肉眼観察を行なった結果，その融点は，約 530℃ と推定された．市販装置で行なった DTA 曲線は図 3 に示す．固相のピークは自製装置の結果と一致しているが，融点らしいピークは 567℃ に出ている．これは KBF_4 の全熱分析時に検出した温度と一致している[2] が肉眼でたしかめた融点は 530℃ であるため，KBF_4 は溶融直後に 567℃ で KF と BF_3 に分解するのではないかと思われる．試料の熱重量分析 (TGA) 曲線と示差熱重量分析 (DTG) 曲線もこのことを裏書きしているようである．この結果は Oblonchik らが電気伝導度変化から推定した結果[5] とも一致する．また，567℃ の分解温度の直前に融点に相当すると考えられるピークが小さく出ている．

KBF_4-B_2O_3 系の部分的な液相線を図 4 と図 5 に示したが，自製の装置で B_2O_3 が増すと融点

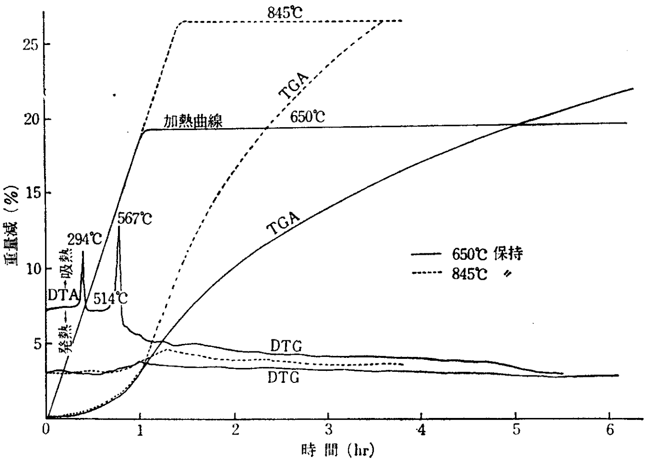

図 6　KBF_4 の TGA を DTG 曲線

(p. 31 へつづく)

周辺に多いことがわかった.

4. ま と め

製造履歴の異なる四種のボロン粉末を出発原料として加圧成形，焼成の予備処理を行なった試料につき，アルゴンプラズマジェット溶解を行ない，かなりボロンの含有率を向上させることができた．無定形に近い粉末原料も，最終的には β 斜方晶，正方晶および B_7O の混合による多結晶体へと変化する．溶解ボロンの組織は，析出相と思われるものと地の二相から成り，この両者の硬度と不純物の分布に差を生じた．しかし，これについてはさらに詳しく検討する必要がある．また溶解後の冷却時に生じたと思われる組織の割れ目および介在物中には，Si，Al が多く，Fe はその周辺に偏在していることがわかった．

終りに，X線マイクロアナライザの分析に御協力いただきました当研究所の米岡俊明技官に厚くお礼を申し上げます．
(1968 年 11 月 28 日受理)

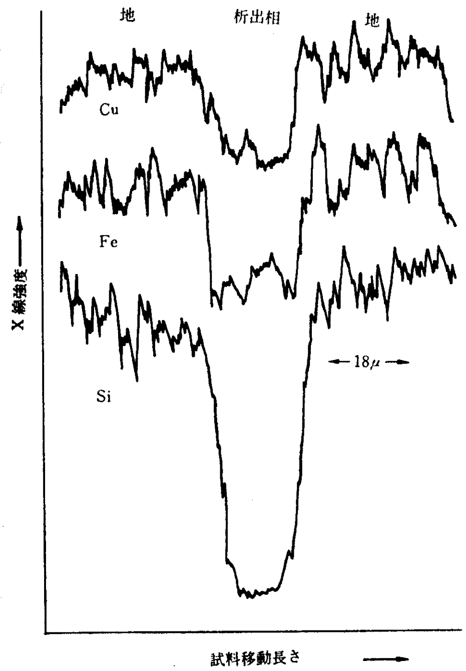

図 4　溶解試料のX線マイクロアナライザ

文　献

1) 明石，石塚，江上：生産研究，**20**，3 (1968)
2) 石塚，明石，江上：生産研究，**20**，11 (1968)

---

p. 28 よりつづく

に相当するピークがはっきりでない傾向があるので，主として KBF_4 高濃度側の液相線を描いた．また B_2O_3 の量が増すと溶解後の試料のふくれが著しくセルからあふれ，試料ホルダと熱電対の保護管をおかす危険が大きいので，市販の DAT 装置の場合は B_2O_3 の限度は 60 W/o にとどめた．なお KBF_4 は 567°C で分解するらしいことがわかったので，650°C および 845°C に保持し減量実験を行なった．その結果は，図 6 のとおりでかなりいちじるしい減量がみとめられるので，分解が進行していると考えられる．

以上，KBF_4-B_2O_3 系の液相線主として KBF_4 側を決定したが，電解では溶媒の KBF_4 の分解をなるべく小さくするため浴温はあまり高くすることは好ましくないし，また B_2O_3 の濃度が大きいと浴の粘性が急増して悪影響を及ぼすので，その意味からも KBF_4 側の最低融点に相当する約 380°C の B_2O_3 25 W/o 近辺が一応電解浴として適当な組成の上限と考えられる．なおこの系におけるボロンの還元機構などについては次回の報告にゆずる．

終わりに，DTA 装置の使用につき多大の便宜とご教示賜わった本所山辺教授，高井技官にに厚く謝意を表する次第である．
(1968 年 11 月 28 日受理)

文　献

1) Roy M. Adams: Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes., Interscience Publishers(1964) p. 239
2) 明石和夫，江上一郎：生産研究 **15**，No. 11，427～435 (1963)
3) 河村和孝，明石和夫：金属材料技術報告，**10**，No. 21，91～106 (1967)
4) 日本化学会編：実験化学講座 4，p. 78，丸善
5) V. A. Obolonchik, A. A. Semenov-Kobzar: Vysokotemp. Neorgan. Soedin., Akad. Nauk UKr. SSR, CHEM. ABST. Vol 65, 3129 f (1966)