

Al - Mg - B 系高ホウ化物結晶の作製

田中 実^{*1)} 東 以和美^{*2)}

Crystal growth of Boron-rich compounds in the Al-Mg-B system

Minoru Tanaka^{*1)}, Iwami Higashi^{*2)}

The crystal growth of boron-rich compounds of the Al-Mg-B system from high temperature Al solutions was studied. The purities of starting materials were as follows: Al, 4N; Mg, 4N; B, 99.5%. Each of the mixtures with an excess quantity of Al was placed in an alumina crucible, and heated by an electric furnace in an argon atmosphere. The crystals were grown by cooling high temperature aluminum melts, which had been soaked for 2 or 3 h at 1500 . The grown crystals were separated by dissolving an excess of aluminum metal with hydrochloric acid. The boron-rich crystals thus obtained were examined by Video microscope, SEM, EDX, XRD and chemical analysis, etc. The crystals were AlMgB_{14} , $\text{Al}_{-1.4}\text{Mg}_{-0.4}\text{B}_{22}$ ($\alpha\text{-AlB}_{12}$ type) and $\alpha\text{-AlB}_{12}$.

キーワード：高ホウ化物，アルミニウム-マグネシウム-ホウ素

Keywords: Boron-rich compounds, Aluminum-Magnesium-Boron

1. はじめに

ダイヤモンドや $c\text{-BN}$ 等の高硬度材料は、砥粒や加工部材として切削研磨加工など幅広い分野において利用されている。これら材料の製造は、高温高压などの特殊な条件下での製造が一般的である。高ホウ化物もまたダイヤモンドや $c\text{-BN}$ 等に匹敵する高硬度特性をもち、これらの代替材料として期待される⁽¹⁾。

高ホウ化物材料は、その結晶が図1の様なホウ素原子12個からなる正20面体ユニットが3次元的に配列した構造を持つために、耐熱性、高硬度などの優れた特性をもち⁽¹⁾。

本研究では、高融点かつ高硬度、化学的耐久性の高い材料として汎用性のある高ホウ化物、アルミニウム（マグネシウム）ボライドに注目した。さらに中でも高硬度特性が優れていると言われている AlMgB_{14} が主結晶相となるように原料調合を検討し、高温高压などの特殊な条件を使わない雰囲気炉を用いたアルミニウムフラックス法で作製を試みたので報告する⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。

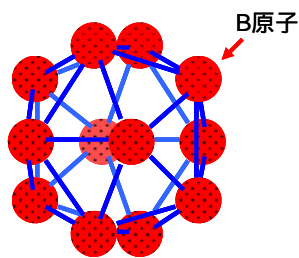


図1 高ホウ化物結晶中 B_{12} 正20面体構造ユニット

2. 実験方法

2.1 高ホウ化物結晶の作製

アルゴンガス雰囲気炉 (Ar (99.9%以上) 中) にて、高純度金属原料を高純度アルミナルツボ (99%) に入れて、アルミニウムフラックス法 (図2) で高ホウ化物であるアルミニウム (マグネシウム) ボライドを作製した。開始原料は、Al (99.99%), Mg (99.99%), B (99.5%) で総量 50 ~ 100g であった。過剰量のアルミニウムと、マグネシウムおよびホウ素のそれぞれの原料を調合し、1500 で溶融、2 ~ 3 時間保持した後、 $-7.5 \sim -15\text{K/min}$ の降温条件により目的高ホウ化物結晶を析出成長させた。冷却後、析出結晶とアルミニウムの混合物を塩酸処理により、アルミニウムを溶解し、結晶を分離・回収した (図3)。

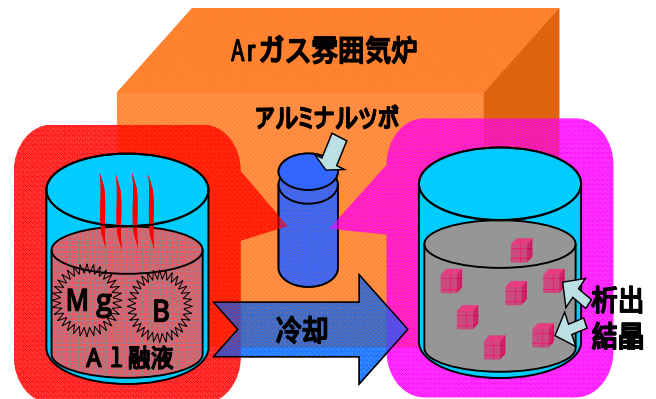


図2 アルミニウムフラックス法

*1) 材料グループ

*2) 千葉工業大学

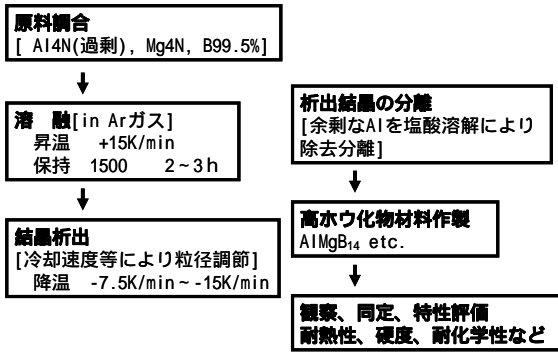


図3 実験手順

2.2 高ホウ化物結晶の同定, 特性評価

得られた高ホウ化物結晶は, ビデオマイクロスコープ (VMS), SEM, EDX や X 線回折 (XRD) などにより結晶形状観察, 化学分析や結晶同定をおこなった。また硬度, 耐熱性, 耐薬品性など特性評価をおこなった。

3. 結果と考察

3.1 高ホウ化物結晶混合相

図4, 5 にアルミナルツボ中の析出結晶と塩酸処理後の結晶の VMS 写真を示す。冷却後のアルミ中に高ホウ化物が析出している状況などがわかる。



図4 アルミナルツボ中の析出結晶

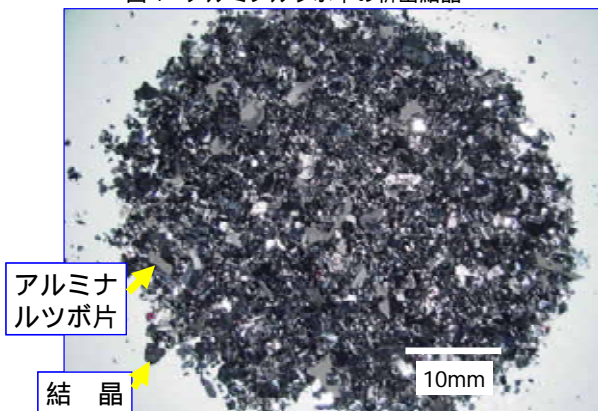


図5 塩酸処理後の結晶

表1 に調合割合, 総量, 溶融・冷却の作製条件を示す。次に得られた高ホウ化物結晶相の割合および結晶サイズを表2 に示す。この結果から, 析出結晶は主に $Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{22}$ や $AlMgB_{14}$ であった。 $Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{22}$ の結晶は, 比較的少量の

マグネシウムを含むアルミニウム融液から得られた。一方, $AlMgB_{14}$ の結晶はより多量のマグネシウムを含むアルミニウム融液から得られた。マグネシウムの添加量により $AlMgB_{14}$ 90%程度割合の結晶相を作製し, 冷却速度の制御により 0.5~2.0mm サイズの結晶を作製した。結晶サイズは1500 での保持時間が長く, 冷却速度が遅いほど大きくなる傾向があった。

表3 に示すように, $Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{22}$ 結晶は, $-AlB_{12}$ 構造であり, 純粋な Al-B の二成分系に少量のマグネシウムを導入することで, $-AlB_{12}$ 構造の単結晶相に近いものを得ることができた。一方, $AlMgB_{14}$ 結晶を主成分として作製することは, $Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{22}$ に比べ困難であった。マグネシウムは高温で蒸気圧が高く非常に揮発しやすい, その一方で $AlMgB_{14}$ は $Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{22}$ に比べ Al-Mg-B 融液中により高濃度のマグネシウムが取り込まれるようにする必要がある。

表1 合成条件

試料名	Al Mg B (mol ratio)	総量 (g)	1500 保持時間(h)	降温速度 (K/min)
12-3-H	504:12:88	109	3	-15
14-3-H	518:14:88	104	3	-15
20-2-H	509:20:88	55	2	-15
20-2-L	509:20:88	62	2	-7.5
20-3-H	509:20:88	112	3	-15
30-2-L	509:30:88	63	2	-7.5
40-2-L	564:30:88	63	2	-7.5
50-2-L	550:30:88	63	2	-7.5

表2 結晶相比率および結晶サイズ

試料名	結晶相比率	大きさ(mm)
12-3-H	$Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{12} \gg AlMgB_{14}$	1.0~2.0
14-3-H	$Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{12} > AlMgB_{14}$	1.0~2.0
20-2-H	$AlMgB_{14}, Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{12}$	0.5~1.0
20-2-L	$AlMgB_{14}, Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{12}$	0.5~2.0
20-3-H	$AlMgB_{14}, Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{12}$	1.0~2.0
30-2-L	$AlMgB_{14}, Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{12}$	0.5~2.0
40-2-L	$AlMgB_{14}, Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{12}$	0.5~2.0
50-2-L	$AlMgB_{14}, Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{12}$	0.5~2.0

(ルツボ浸食)

表3 Al-Mg-B 高ホウ化物結晶

Al-Mg-B
少量 Mg $Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{22}, (-AlB_{12}) [-AlB_{12}]$
- AlB_{12} : 斜方晶, 銀赤鉄絨色
- AlB_{12} : 正方晶, 銀赤鉄絨色
多量 Mg $AlMgB_{14}$
$AlMgB_{14}$: 斜方晶, 銀黒色

3. 2 $Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{22}$ 結晶

マグネシウムが少量添加（表1, 2のMgモル比が12, 14）の条件で析出する結晶のVMS写真を図6に, SEM写真と結晶モデルを図7(1), (2)に示す。斜方晶系の銀赤鉄鉱色で, 成長した結晶の形は平面に平行に B_{12} 正 20 面体ユニットが配列した構造をしている。図7では結晶の平面と(100)面が平行になっている。Al や Mg の原子は B_{12} 正 20 面体ユニット間の 11 種類のサイトに統計的に分布している^{(2), (4)}。 $Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{22}$ ($-AlB_{12}$ タイプ) 結晶, $-AlB_{12}$ 結晶の微小部 XRD 結果を図8に示す。

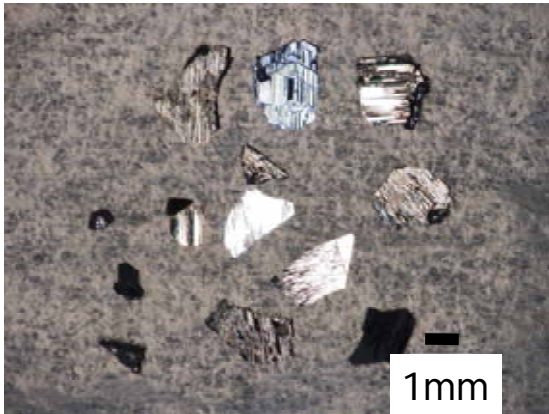
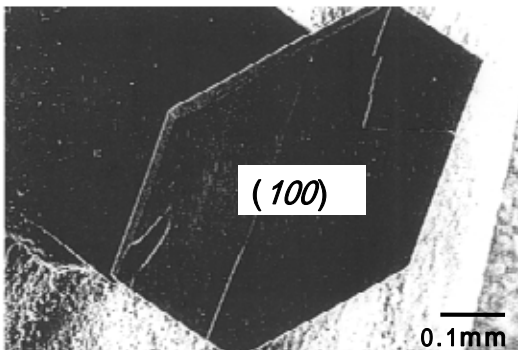


図6 $Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{22}$ 結晶

(1)



(2)

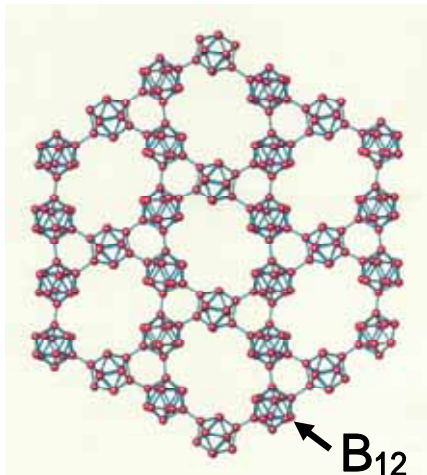


図7 $Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{22}$ 結晶

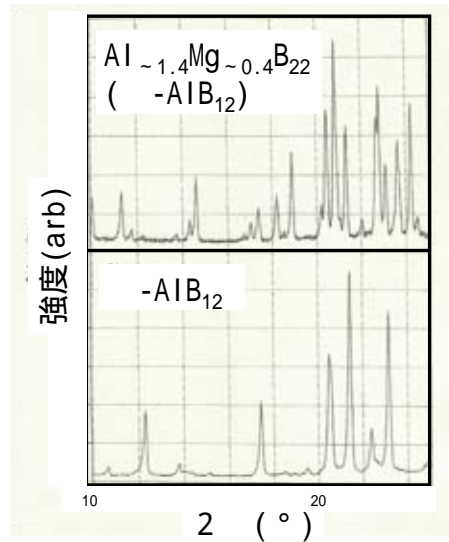


図8 $Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{22}$, $-AlB_{12}$ 結晶の微小部 XRD (12-3-Hよりピックアップ)

3. 3 $AlMgB_{14}$ 結晶

マグネシウムが多量添加（表1, 2のMgモル比が20~50）の条件で析出する結晶のVMS写真を図9に, SEM写真と結晶モデルを図10(1)~(3)に示す。斜方晶系の銀黒色で, $Al_{-1.4}Mg_{-0.4}B_{22}$ と同様に, 結晶の形は平面に平行に B_{12} 正 20 面体ユニットが配列した構造をしている^{(3), (4)}。図10(1), (2)では結晶の平面と(001)面が平行になっている。Al や Mg の原子は図10(3)に示した B_{12} 正 20 面体ユニット間のサイトに配置している。 $AlMgB_{14}$ 結晶の XRD 結果を図11に示す。

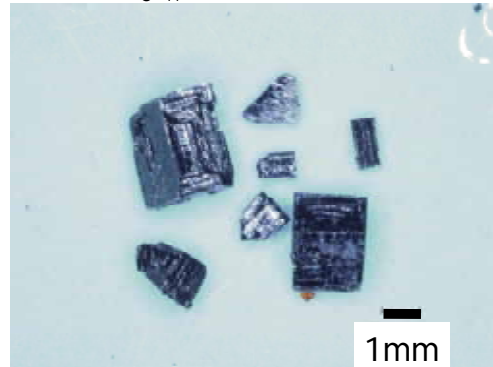


図9 $AlMgB_{14}$ 結晶

(1)

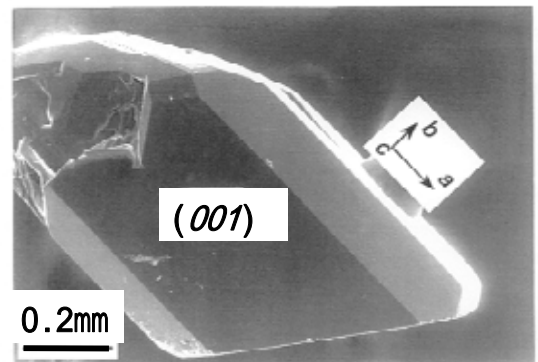
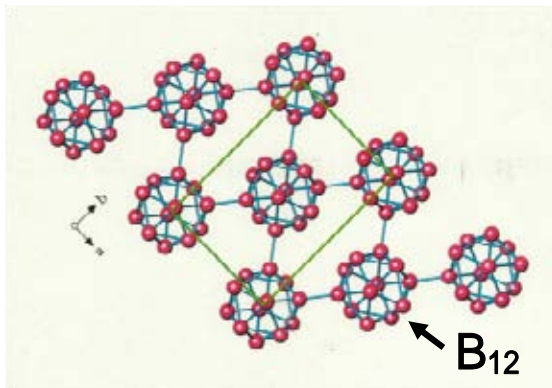


図10 $AlMgB_{14}$ 結晶

(2)



(3)

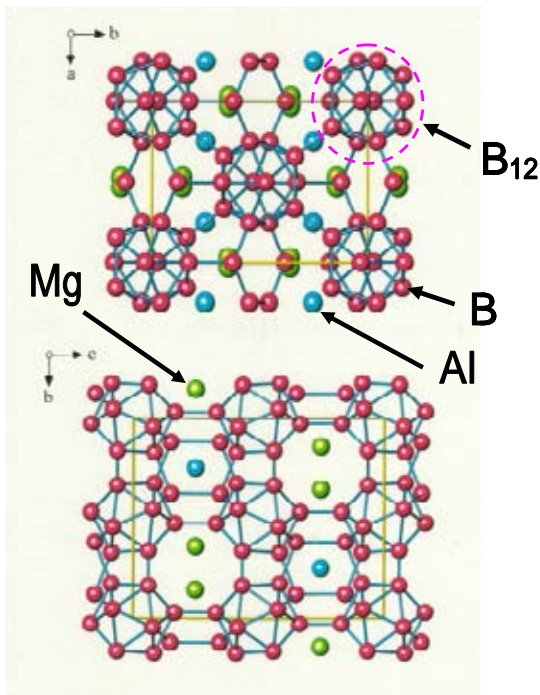


図 10 AlMgB₁₄ 結晶

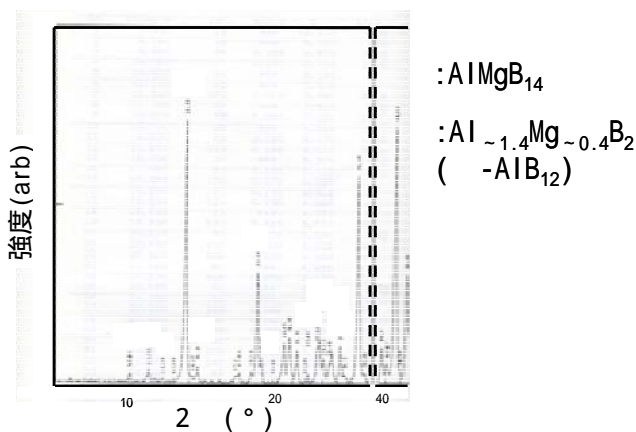


図 11 AlMgB₁₄ 結晶の XRD (20-3-H より)

3.4 AlMgB₁₄ 結晶の特性

AlMgB₁₄ 結晶の諸特性を調べた結果を表 4 に示した。耐熱性に関しては、大気中では 1000 以上で分解を始めるが、アルゴン雰囲気では耐熱性が高くおよそ 2030 付近で分解した。硬度は、約 20 GPa であり、ダイヤモンド等に準ずる程度の値であった。しかし、若干脆さに課題があった。耐化学性(耐水性、耐酸性)は良く、特に変化がなかった。

表 4 AlMgB₁₄ 結晶特性

耐熱性	2000 -2100	アルゴン雰囲気中保持分解
硬 度	20(最大24)GPa	(脆さにやや問題)
耐化学性	耐水性：純水 80 保持	
	耐酸性：濃塩酸・濃硫酸	室温保持 24時間変化無し

4. まとめ

高純度金属を開始原料とした Al-B 系に Mg を加えた Al-Mg-B 系において、高融点かつ高硬度、化学的耐久性の高い材料として汎用性のある高ホウ化物、アルミニウム(マグネシウム)ボライドの作製を試みた。作製は常圧で、アルゴンガス雰囲気中の電気炉を用いた簡易手法であるアルミニウムフラックス法で行うことができた。AlMgB₁₄ が主結晶相となるように原料調合・作製条件を調べ、AlMgB₁₄ 90%程度の割合で、0.5~2.0mm サイズの結晶を作製した。

今後こうした高ホウ化物材料の利用用途として、加工部材や砥粒として使用する場合、副結晶の影響、粒径の均一化、材料の持つ諸特性(硬さ・脆さ・耐熱温度)を考慮した検討をしなければならない。

(平成 19 年 6 月 29 日受付, 平成 19 年 7 月 23 日再受付)

文 献

- (1) 東以和美:「ホウ化物の化学」,セラミックス 37 No.4 pp.251-254 (2002).
- (2) I.Higashi, T.Ishii, T.Narukawa, Y.Imura, M.Tanaka, T.Sugawara and T.Shishido: "Crystal Growth of -AlB_{12} and -AlB_{12} from High-Temperature Al Solutions", ICCG-13/ICVGE-11, p.180 (2001).
- (3) I.Higashi, T.Ishii, Y.Imura, M.Tanaka, T.Sugawara and T.Shishido: "Growth of B_{12} Icosahedral Crystals of Al-Mg-B System", ICCG-13/ICVGE-11, p.181 (2001).
- (4) I.Higashi, T.Shishido, T.Ishii, Y.Imura, M.Tanaka and T.Sugawara: "Study of Crystal Growth of Boron-Rich Compounds in the Al-Mg-B system", ISBB'02, p.53 (2002).
- (5) 田中実, 東以和美:「Al-Mg-B 系高ホウ素化合物の作製」, 日本セラミックス協会第 19 回秋季シンポジウム講演予稿集, p.104 (2006).