

テクニカルレポート

熔融金属フラックス法による α -AlB₁₂ 単結晶の育成および基礎評価

野村明子^{1,*}, 菅原孝昌¹, 湯蓋邦夫¹, 岡田 繁², 工藤邦男³, 飯泉清賢⁴,
澤田 豊⁴, 中嶋一雄¹, 宍戸統悦¹

¹ 東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

² 国士舘大学理工学部, 154-8515 東京都世田谷区世田谷 4-28-1

³ 神奈川大学工学部, 221-8686 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

⁴ 東京工芸大学工学部, 243-0297 神奈川県厚木市飯山 1583

Molten Metal Flux Growth and Fundamental Characterization of α -AlB₁₂

Akiko NOMURA^{1,*}, Takamasa SUGAWARA¹, Kunio YUBUTA¹, Shigeru OKADA², Kunio KUDOU³,
Kiyokata IIZUMI⁴, Yutaka SAWADA⁴, Kazuo NAKAJIMA¹, Toetsu SHISHIDO¹

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

²Faculty of Science and Engineering, Kokushikan University, 4-28-1 Setagaya, Setagaya-ku, Tokyo 154-8515

³Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686

⁴Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University, 1583 Iiyama, Atsugi 243-0297

Received September 29, 2007; E-mail: nmran@imr.tohoku.ac.jp

B₁₂ icosahedral crystals have different bonding and structures than conventional solids (and even other borides crystals). Consequently, B₁₂ icosahedral crystals manifest a number of distinctive physical and chemical properties. In this paper, we report the growth of α -AlB₁₂ single crystals by molten-metal flux growth using Al as the self flux. Fundamental characterization of the crystals obtained was carried out.

Key Words: α -AlB₁₂, Single Crystal, Molten-Metal Flux Growth, Solution Growth Method, Self Flux

1. はじめに

α -AlB₁₂ は正方晶系(空間群 $P4_12_12$)[1]に属し, その構造内に特徴的な B₁₂ の 20 面体(Fig.1)を内包することが知られている。高濃度ホウ化物であることに加え, 構造内に上記のホウ素多面体を含むことから, 高温構造材料, 熱中性子吸収用の原子炉材料, 耐熱性半導体材料, 硬質材料などへの応用が期待されている。この化合物の物理的性質や化学的性質を更に正確に調べるためには質の良い単結晶が不可欠と考えられるが, 単結晶育成の方法やその育成条件の最適化に関してはほとんど検討がなされていない。本化合物の融点が 2150 °C と極めて高いため, 通常の熔融凝固法による単結晶育成は困難である。そこで本実験では, 単結晶を得る方法として熔融金属フラックス法[2,3]を選択した。フラックスからの汚染を回避するため, 熔融アルミニウムを自己フラックス[4-6]として用いた。具体的には, 不活性ガス中で Al-B 溶液(Al 大過剰)を形成させ, 熔融—徐冷の操作を施し, α -AlB₁₂ の単結晶を育成した。本レポートでは, 著者らがこれまで試みた育成条件のうち好結果の得られた典型例を示すとともに, 成長単結晶に対し試みた, 基礎的な評価の結果を紹介する。

2. 実験方法

99.99 %アルミニウムと 99.5 %ホウ素をアルミナタンマン管に入れ, アルゴン中で熔融した後徐冷し, 単結晶を育成した。冷却を終えたタンマン管を切断し, 取り出したインゴットからフラックスのアルミニウムを希塩酸で溶解して除き,

α -AlB₁₂ 単結晶を取り出し, 水洗し乾燥した。得られた単結晶試料を粉砕し, X 線回折(XRD)法を用いて結晶構造を調べた(線源: CuK α)。走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて試料表面を拡大観察した。さらに, 透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて試料の結晶構造および結晶の完全性を調べた。室温中, 荷重 100 g, 15 sec 保持の条件でスラップ硬度を測定した。また, 単結晶試料の粉末を, 空气中で 1250 °C まで 10 °C·min⁻¹ の速度で加熱し, 示差熱・熱重量分析(TG-DTA)を行った。

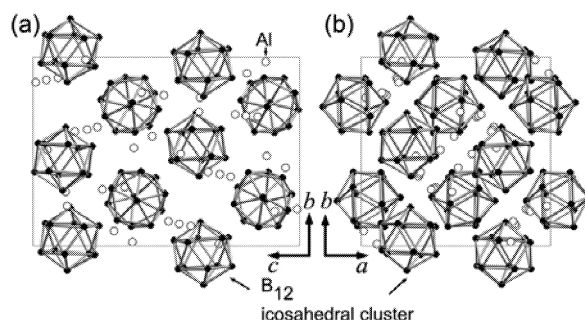


Fig.1 The arrangement of the B₁₂ icosahedral clusters and Al atoms projected parallel to (a) a-axis and (b) c-axis. B atoms, which are not contained in B₁₂ icosahedral clusters, are not shown.

3. 結果と考察

3.1 育成に関する条件

Fig.2 に AlB_{12} 単結晶の育成装置や原料の充填状況を模式的に示す。実験にはアルミナ 99.5 % 以上の高純度緻密質アルミナセラミックス (ニッカトー社製, SSA-S) のタンマン管 (径 30 mm × 高さ 150 mm) を用いた。SSA-S 性材質のものは、熱伝導が良く、耐食性、耐熱衝撃性に優れており、今回の実験においては原料にアルミニウム金属を用いているため、るつぼからの不純物混入の低減の面からも好適であると考えられる。タンマン管には原料のアルミニウム (板片)、ホウ素 (粉末) を交互に入れ、B と Al の原子比を 3 : 10 となるようにした。熔融は高周波加熱炉 (発生周波数: 200 kHz, 最高出力: 40 kW) を用いて行った。Al-B 系状態図 (Fig.3) を参考に、1500 °C まで 2 h かけて昇温し (図中に出発組成と保持温度の関係を ◆ で示した)、溶液を形成させ、同温度で 3 h 保持、その後 1000 °C までおよそ 20 °C・h⁻¹ で徐冷、最後に炉冷した。典型的な成長条件を Table 1 にフローシートの形でまとめる。Fig.4 はるつぼを縦方向に切断し、斜め上から観察したものである。単結晶の成長は、Fig.4 に示すように大部分が溶液表面近傍 (a) で起こり、一部が溶液中で起こった。 $\alpha\text{-AlB}_{12}$ と Al (フラックス) の室温における密度はそれぞれ 2.56 g・cm⁻³ と 2.70 g・cm⁻³ であり、フラックスの方がわずかながら大きいため、このような結果になったと考えられる。

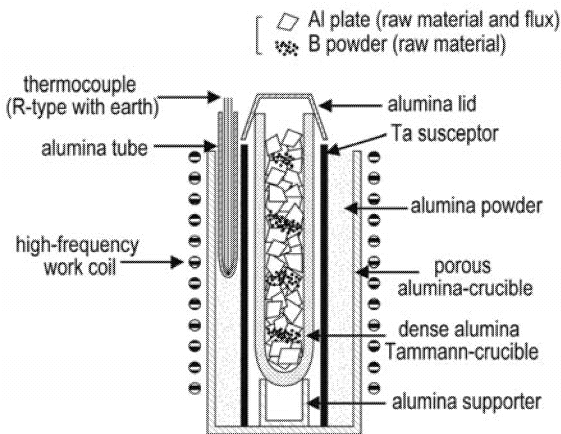


Fig.2 Schematic arrangement of the growth part.

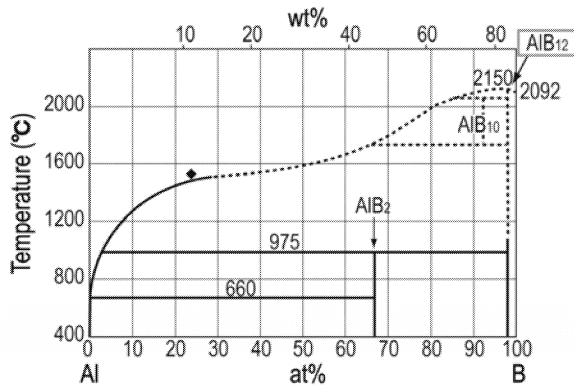


Fig.3 Phase diagram of Al-B system.

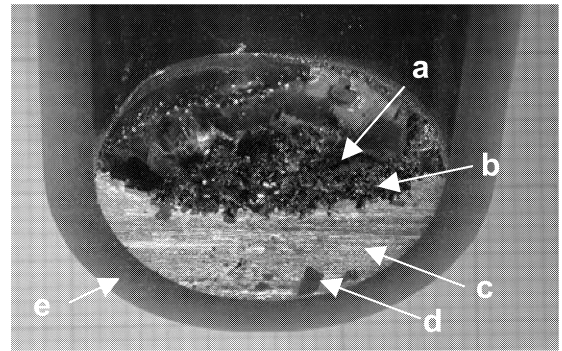


Fig.4 Crosssectional view of the solidified ingot including grown crystals and flux metal of aluminum. (a) extracted $\alpha\text{-AlB}_{12}$ crystals on the surface of solidified mass, (b) surface of solidified mass, (c) solidified flux material of Al, (d) extracted $\alpha\text{-AlB}_{12}$ crystals in the solidified mass and (e) alumina tammann-crucible.

Table 1 Flowsheet of the growth procedure.

- Starting materials:
- Al : B (atomic ratio) = 10 : 3
- ↓
- Melt in alumina crucible by hf furnace (in an atmosphere of Ar)
- ↓
- Keep at 1500 °C for 3 h
- ↓
- Cool down to 1000 °C at a rate of 20 °C・h⁻¹
- ↓
- Furnace cool
- ↓
- Ingot (single crystals + flux)
- ↓
- Dissolve flux material (Al) in dil. HCl
- ↓
- Single crystals

3.2 $\alpha\text{-AlB}_{12}$ 単結晶の評価

本実験で得られた $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の単結晶は Fig.5 の SEM 像に示す如く、六角板状あるいはそれを半切したような外観を呈した。単結晶は最大で、差し渡し径が約 3 mm である。どの単結晶も黒色で金属的光沢を示す。粉末 XRD の結果、これらの単結晶は $\alpha\text{-AlB}_{12}$ であると同定された。結晶構造は正方晶系であり、格子定数 $a = 10.16$ nm, $c = 14.28$ nm である。Fig.5 の単結晶の、平らな最も発達した面は {011} 面である。この発達面に対して電子線を垂直入射し、電子線回折測定を行った。得られた [011] 入射の回折パターンを Fig.6 に示す。すぐれた結晶性を示す規則的でシャープな回折斑点が観測される。{011} 面に対するヌープ硬度は約 2300 kg・mm⁻² である。更に、熱化学的な性質を調べた。TG-DTA の結果を Fig.7 に示す。DTA 曲線のベースラインは 1000 °C までの昇温でわずかに蛇行しながら推移するが、この温度を超えると吸熱側の方向へ次第にシフトした。TG 曲線に注目すると、酸化による重量増加は 1000 °C から始まり、1200 °C において約 1 % と小さい

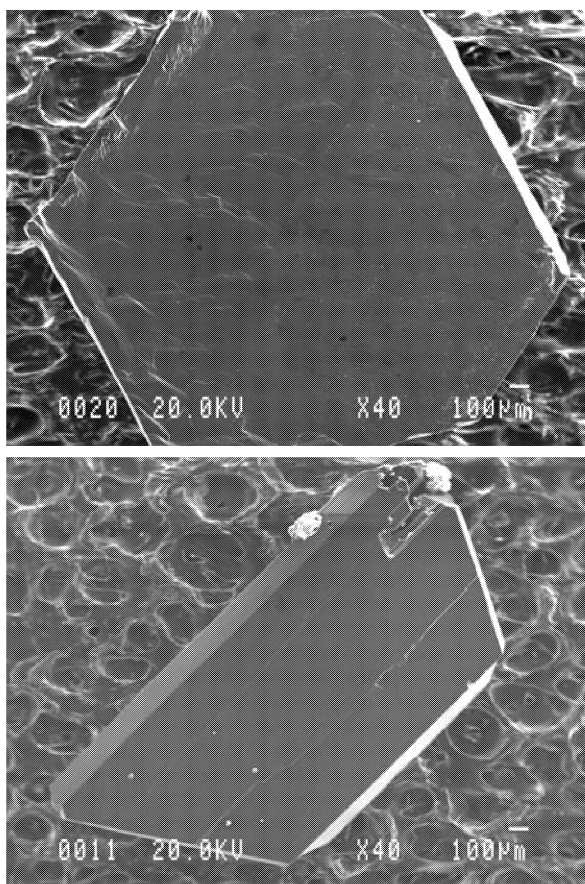


Fig.5 SEM photographs of the single crystal α -AIB₁₂.

値である。XRD の結果、酸化による生成物は $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (斜方晶系) と B_2O_3 (六方晶系) の二相である。

4. まとめ

高濃度ホウ化合物の一種で、その構造内に特徴的な B_{12} の 20 面体を内包する α -AIB₁₂ の単結晶を、熔融アルミニウム自己フラックス法により育成した。B と Al の原子比が 3 : 10 となるように原料を秤量し、るつぽに充填した後、1500 °C まで昇温し、溶液を形成させ、同温度で 3 h 保持、その後 20 °C・h⁻¹ で 1000 °C まで徐冷、最後に炉冷して室温へ、という工程で最大 3 mm の黒色六角板状の α -AIB₁₂ 単結晶(正方晶系、格子定数 $a = 10.16 \text{ nm}$, $c = 14.28 \text{ nm}$)を育成できた。単結晶の多くは溶液表面近傍に析出した。SEM を用いた試料表面の拡大観察および TEM による試料の結晶構造、結晶の完全性の観察により、得られた単結晶は高い結晶性をもつことが確認された。{011} 面に対するスラブ硬度は約 2300 kg・mm⁻² である。TG-DTA 測定によれば、酸化による重量増加は 1000 °C から始まり、1200 °C において約 1 % である。酸化生成物は $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (斜方晶系) と B_2O_3 (六方晶系) の二相から成っている。

謝辞

本研究課題は東北大学金属材料研究所金属ガラス総合研究センターの全国共同利用研究に採択されたものである。本研究は科研費(C)の援助を受け実施した。研究を進める上で、

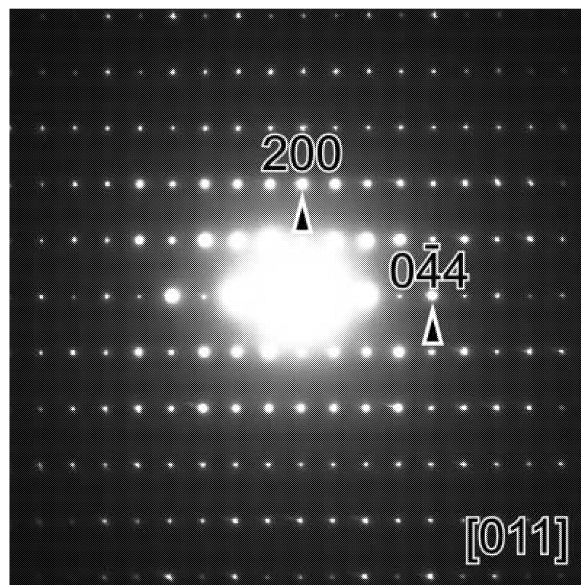


Fig.6 Electron diffraction pattern of the α -AIB₁₂, which was taken with the incident beam parallel to [011] α -AIB₁₂.

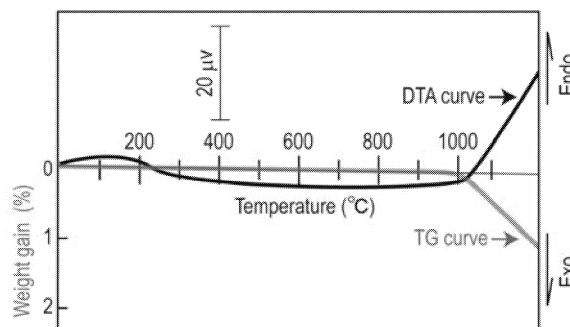


Fig.7 TG-DTA curves of the α -AIB₁₂.

元千葉工業大学教授の東以和美博士の有益なご助言を得た。東北大学金属材料研究所の村上義弘、伊藤俊両技術職員には技術面で様々のご支援を得た。記して感謝申し上げたい。

References

- 1) J. S. Kasper, M. Vlasse, R. Naslain, *J. Solid State Chemistry*, **1977**, *20*, 281.
- 2) T. Shishido, S. Okada, J. Ye, A. Nomura, K. Nakajima, *Crystal Letters*, **2005**, *30*, 163 [in Japanese].
- 3) T. Shishido, S. Okada, J. Ye, A. Nomura, K. Nakajima, *J. Flux Growth*, **2007**, *2*, 14 [in Japanese].
- 4) S. Okada, T. Atoda, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **1980**, *88*, 547 [in Japanese].
- 5) I. Higashi, T. Ishi, T. Narukawa, Y. Iimura, M. Tanaka, T. Sugawara, T. Shishido, *Abstract book of the 13th International Conference on Crystal Growth*, **2001**, 180.
- 6) A. Nomura, K. Obara, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, T. Shishido, K. Nakajima, *Abstract book of the 1st Technical Conference of Tohoku University*, **2005**, 101 [in Japanese].

コラム フラックス法とエメラルド

フラックス法は、小さくても価値の高い単結晶の育成に適している。エメラルド ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Cr}$) は、古来から人気のある緑色宝石であり、5月の誕生石である。その結晶の育成には、酸化モリブデン (MoO_3) や五酸化バナジウム (V_2O_5) をベースとしたフラックスが多く用いられている。例えば、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ フラックスからは、六角柱に見えるエメラルド結晶が成長する (mm サイズ)。詳しく見ると、それらは十二角柱であることが多い。フラックス法では、自形の発達した結晶を得ることができる。

(手嶋勝弥, 大石修治)

