

希土類高ホウ化物 REB₅₀ タイプのケイ素添加と性質岡田 繁^{*1,+}, 山崎 貴^{*2}, 工藤 邦男^{*3}Syntheses and properties of rare earth higher borides REB₅₀ type doped with Si elementShigeru Okada^{*1,+}, Takashi Yamasaki^{*2}, Kunio Kudou^{*3}

Abstract: For the known binary rare earth higher borides, four types of structures have been reported, namely the REB₁₂-type (cubic *Fm3m*), REB₂₅-type (monoclinic *121* or *1m1* or *12/m1*), REB₅₀-type (orthorhombic *Pbam* or *Pba2*), and REB₆₆-type (cubic *Fm3c*) (RE = rare earth elements). There exists a ternary rare earth borosilicide phase which crystallizes in the YB₅₀-type structure. However, the information on the mechanical strength and physicochemical properties of these compounds is not complete. Chips of rare earth elements (Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu), crystalline boron and silicon powders were weighed to give the desired composition. They were thoroughly mixed in an agate mortar with ethanol. The mixed powder was pressed into a green rod under a press process of approximately 40 MPa. The single phase of REB₄₈Si₂-type (RE = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) compounds have been synthesized by the arc-melting method. Phases analysis and determination of Lattice parameters were carried out using a powder XRD. Measurements on the compounds were done using the Vickers micro-hardness and the TG/DTA of the resistance to oxidation heated in air, and the magnetic susceptibility of the powder samples was measured using a SQUID magnetometer. The values of the micro-hardness of REB₄₈Si₂ were obtained in the range of 16.3 (0.8) ~ 21.8 (0.9) GPa. The oxidation beginning temperature of REB₄₈Si₂ compounds showed not dependence on the ionic size and the melting point of the rare earth element. The magnetic transition temperature of TbB₄₈Si₂ compound appears to be slightly below 15 K.

Key words: Rare earth higher borides REB₅₀-type, Solid solution REB₅₀-type compounds doped with Si element, Arc-melting method, Vickers micro-hardness, TG/DTA, Magnetic susceptibility

1. はじめに

著者らは REB₁₂ と REB₆₆ の中間相に存在する REB₂₅ (単斜晶系 *121*, *1m1* または *12/m1*) と REB₅₀ (斜方晶系 *Pbam* または *Pba2*) (RE: 希土類元素) の2相が存在することを報告した^{1,3)}。しかし、REB₂₅ と REB₅₀ の性質について詳しくは報告をしていない。それは、これら化合物を単結晶育成あるいは高密度焼結体を作製するのがきわめて困難なためである。そのような背景で、まず、元素同士のアークメルト法による REB₅₀ の合成を試みたが、REB₅₀ の分解によって REB₁₂ 或いは REB₆₆ が生

成し、REB₅₀ 単相の焼結体を作製するのが困難であった。そこで、著者らは、REB₅₀ 組成に対して少量の炭素或いはケイ素を添加して、固溶体高ホウ化物の作製を行った。例えば、YB₅₀ の配合比に少量のケイ素を添加して、アークメルト法による化合物合成を試みた。その結果、REB₅₀ と同型の化合物合成が得られることがわかった。また、この化合物について FZ 法による Si 固溶体 YB₅₀ 単結晶育成に成功し報告した⁴⁾。本報告では、アークメルト法を用いて、Y 原子のイオン半径に比較的近い希土類元素からイオン半径の小さな希土類元素 (RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) を用いて、それらと結晶性ホウ素およびケイ素を出発原料とし、REB₅₀ タイプ及び REB_{50-x}Si_x (x = 0 ~ 10) (RE = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) の合成を試みた。その結果、Si の含有量が 1 ~ 5% 程度まで REB₅₀ type 化合物が得られたが、Si 添加なしと Si を添加した Gd では REB₅₀ タイプ化合物が得られないことがわかった。得られた REB_{50-x}Si_x (x = 2) (RE = Y,

^{*1} 国土館大学理工学部理工学科 教授 工学博士, + 投稿責任者
E-mail sokada@kokushikan.ac.jp

^{*2} 国土館大学理工学部理工学科 教授 工学修士

^{*3} 神奈川大学工学部機械工学科 教授 博士 (工学)
Faculty of Engineering, Kanagawa University, Rokkakubashi,
Kanagawa, Yokohama, 221-8686

Tb, Dy, Ho, Er, Lu) 化合物は、結晶学データと組成分析を調べ、空气中で加熱による酸化抵抗性をTG/DTA装置で、室温でのビッカース微小硬さ計および低温での磁化率 ($YB_{48}Si_2$, $TbB_{48}Si_2$) をSQUID装置で測定した。

2. 実験方法

出発原料は、希土類元素 (RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) (純度99~99.9%) 及び結晶性ホウ素 (純度99.5%) とケイ素 (純度99.99%) を用いた。原料の配合組成比は、RE : B : Si = 1 : 50 - x : x ($x = 0 \sim 10$) になるようにそれぞれの原料を秤量した。先の実験³⁾ から REB_{50} タイプ化合物を得るために REB_{50} の化学組成比になるように原料を混合した。それら混合物を一軸プレス (約40 MPa) でペレット状 ($\phi 6 \times 3$ mm) の圧粉体に作製した。これをアルゴン雰囲気中のアークメルト装置で合成した。合成条件は、電流100 A \times 30 V で3分間アーク熔融し、これを三回繰り返した。得られた化合物は、Ta箔で包みアルゴン雰囲気中の縦型電気炉内で1623 K, 10時間焼鈍して化合物の均質化を行った。アークメルト後のボタン状化合物は、アルミナ乳鉢で粉碎し、粉末X線回折計 (XRD) (Rigaku Co. RINT-2000) を用いて、相の同定と格子定数値を求めた。ボタン状化合物の一部は樹脂埋め後、ダイヤモンド研磨ディスクとダイヤモンドペーパーを用いて鏡面研磨した。研磨後の試料は、ビッカースダイヤモンド圧子を用いて荷重3 N, 15秒保持して数ヶ所測定し、平均値から硬さを求めた。また $REB_{50-x}Si_x$ の組成比は、エネルギー分散型X線分析 (EDS) (KEYENCE Co., PV-7750/75ME) で求めた。本実験では、 $REB_{50-x}Si_x$ ($x = 0 \sim 10$) を検討したが、単相として得られたのは $REB_{48}Si_2$ で、それら配合比条件がSiを固溶した REB_{50} -type 化合物の生成に及ぼす効果について検討した。更に粉碎にした試料は、TG/DTA装置で加熱による酸化抵抗性、SQUID装置を用いて1.8~300 Kの範囲で磁化率を測定した。得られた結果と先の結果を比較して議論した。

3. 結果および考察

$REB_{50-x}Si_x$ (RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) ($x = 0 \sim 10$) をアークメルト法で合成した場合にGdを除いて $REB_{48}Si_2$ (RE = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) が単相として得られることがわかったが、 $x = 0$ では、どの希土類元素でも目的の化合物 REB_{50} -type は合成されなく、 REB_{12} (立方晶系 $Fm\bar{3}m$) 或いは REB_{66} (立方晶系 $Fm\bar{3}c$) が、また、それらの混合相が同定されることがわかった。その時のXRDパターンを図1に示す。ただし、Gdの場合は、 GdB_4 (正方晶系 $P4/m\bar{3}m$) と GdB_6 (立方晶系 $Pm\bar{3}m$) 或いは GdB_{66} が混合相として得られることがわかった。更に、 $x = 1$ から REB_{50} type 合成が見られ、 $x = 2 \sim 5$ では REB_{50} -type の合成が可能であることがわかった。 $x =$

10では、 $REB_{50-x}Si_x$ 以外に他のホウ化物 (REB_4 或いは REB_6) の生成が確認された。ただし、希土類ケイ化物⁵⁾ やホウケイ化物 (B_4Si と B_6Si)⁶⁾ の生成はXRDから確認

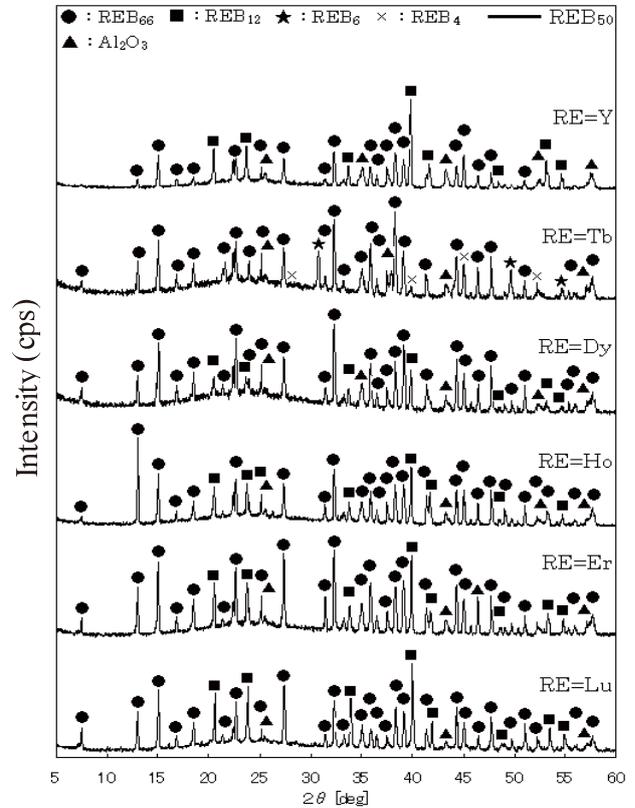


Fig. 1 XRD patterns of REB_{50} -type compounds obtained from arc-melting method.

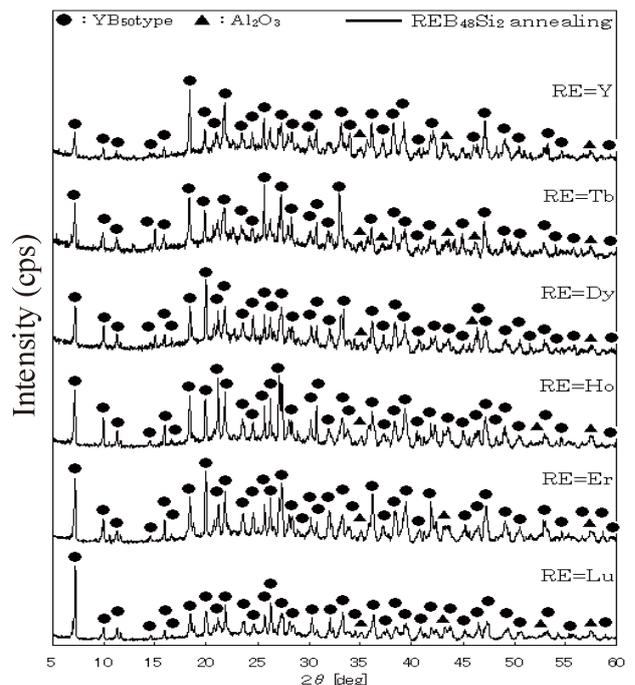


Fig. 2 XRD patterns of REB_{50} -type compounds doped with Si element obtained by arc-melting method.

Table 1 Lattice parameters and chemical analyses of REB₄₈Si₂ compounds.

Formula unit	YB ₄₈ Si ₂	TbB ₄₈ Si ₂	DyB ₄₈ Si ₂	HoB ₄₈ Si ₂	ErB ₄₈ Si ₂	LuB ₄₈ Si ₂	YB ₄₄ Si _{1.0} ⁴⁾
Crystal system	orth.	orth.	orth.	orth.	orth.	orth.	orth.
Lattice parameters							
<i>a</i> (nm)	1.652(1)	1.656(1)	1.701(1)	1.663(1)	1.657(1)	1.653(1)	1.6674(1)
<i>b</i> (nm)	1.779(1)	1.765(1)	1.756(1)	1.772(1)	1.747(1)	1.758(1)	1.7667(1)
<i>c</i> (nm)	0.918(1)	0.940(1)	0.936(1)	0.961(1)	0.953(1)	0.945(1)	0.95110(7)
<i>V</i> (nm ³)	2.698(1)	2.747(1)	2.796(1)	2.832(1)	2.759(1)	2.746(1)	2.8017(1)
Chemical Composition* Y _{1.1} B ₄₈ Si _{1.2} Tb _{1.1} B ₄₈ Si _{1.0} Dy _{1.1} B ₄₈ Si _{1.2} Ho _{1.2} B ₄₈ Si _{1.0} Er _{1.0} B ₄₈ Si _{0.7} Lu _{1.1} B ₄₈ Si _{1.0} YB ₄₄ Si _{1.0} ⁴⁾							

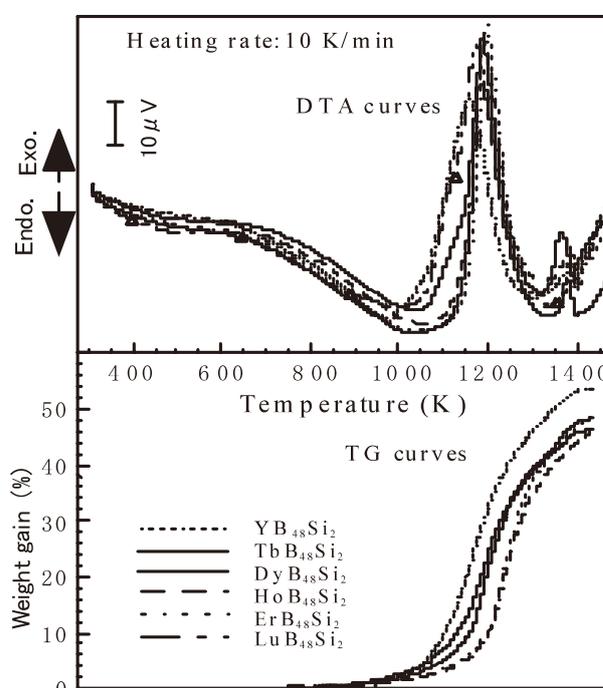
*EDS results

できなかった。以上より、 $x = 1 \sim 5$ では固溶体REB_{50-x}Si_xが得られることが理解できた。また、 $x = 2$ の場合で得られた化合物のXRDパターンを図2に示す。どの場合でもREB₅₀タイプの回折ピークだけが確認できる。ただし、XRDパターンには少量のAl₂O₃が確認されているが、これは粉碎時にアルミナ製乳鉢を用いていることから、これが混入したものである。

以上のようにして得られたREB₄₈Si₂ (RE = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Lu)の格子定数値と化学分析の結果を表1に示す。その格子定数値は、YB₄₈Si₂では $a = 1.652$ (1) nm, $b = 1.779$ (1) nm, $c = 0.918$ (1) nm, $V = 2.698$ (1) nm³で、HoB₄₈Si₂では $a = 1.663$ (1) nm, $b = 1.772$ (1) nm, $c = 0.961$ (1) nm, $V = 2.832$ (1) nm³で、LuB₄₈Si₂では $a = 1.653$ (1) nm, $b = 1.758$ (1) nm, $c = 0.945$ (1) nm, $V = 2.746$ (1) nm³である。EDSによる化学分析の結果は、RE_{1.2-1.0}B₄₈Si_{1.2-0.7}の範囲内である。また、先に報告したYB₅₀³⁾とYB₄₄Si_{1.0}⁴⁾の格子定数値は、YB₅₀では $a = 1.66251$ (9) nm, $b = 1.76198$ (11) nm, $c = 0.94797$ (3) nm, $V = 2.7769$ (3) nm³で、YB₄₄Si_{1.0}では $a = 1.6674$ (1) nm, $b = 1.7667$ (1) nm, $c = 0.95110$ (7) nm, $V = 2.8017$ (1) nm³である。格子定数は希土類元素に関係なく比較的近似しているが、ケイ素固溶するREB₄₈Si₂では体積がやや大きくなる傾向を示している。また、希土類元素のイオン半径が小さくなると体積も少し小さくなる傾向を示している。従って、この系の化合物は希土類元素のイオン半径或いはケイ素固溶したREB₅₀化合物と密接な関係があると推定できる。また、REB₄₈Si₂ (RE = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Lu)の組成比の結果からREB₄₈Si₂中に希土類元素とSiは多く含有しないことがわかった。

ビッカース微小硬さの結果は表2に示す。これからYB₄₈Si₂では21.8 (0.9) GPaで、ErB₄₈Si₂とDyB₄₈Si₂では16.3 (0.8) GPaであり、YB₄₈Si₂より約25%柔らかくなっている。なおREB₄₈Si₂化合物の硬さは、希土類元素のイオン半径が大きくなると硬くなる傾向が見られる。

空気中での加熱によるTG/DTAの酸化抵抗性は図3

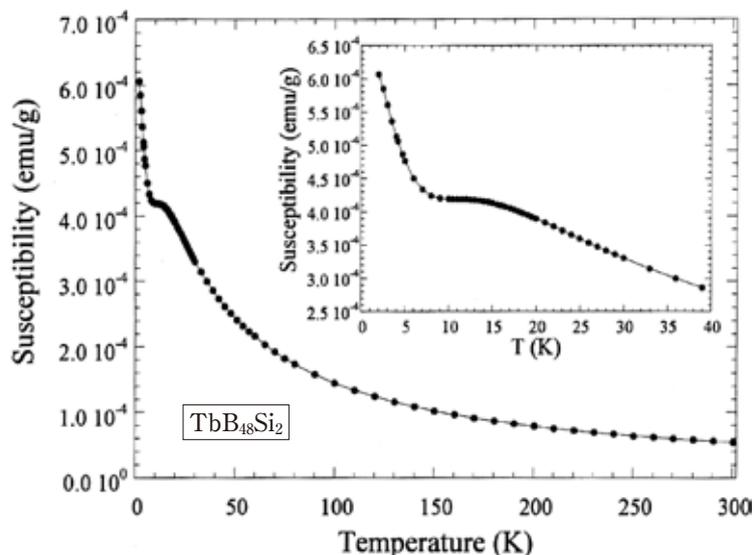
**Fig. 3** TG/DTA curves of REB₄₈Si₂ compounds heated in air.**Table 2** Vickers micro-hardness of REB₄₈Si₂ compounds.

Compounds	Micro-hardness (GPa)
YB ₄₈ Si ₂	21.8(0.9)
TbB ₄₈ Si ₂	17.8(0.4)
DyB ₄₈ Si ₂	16.3(0.8)
HoB ₄₈ Si ₂	16.5(0.7)
ErB ₄₈ Si ₂	16.3(0.4)
LuB ₄₈ Si ₂	16.6(0.7)

に示す。これらから、TG曲線において酸化の開始温度は、REB₄₈Si₂のY, Tb, Dy, Ho, ErとLuでは、791 K, 819 K, 727 K, 523 K, 511 Kと855 Kである。これらの結果から本実験の酸化抵抗性は希土類元素のイオン半径の大

Table 3 Results of the TG/DTA measurements for $REB_{48}Si_2$ compounds.

Compounds	Oxidation start (K)	Exothermic maximum (K)	Weight gain (mass%)	Oxidation products
$YB_{48}Si_2$	791	1158, 1385	54	YB_{50}, B_2O_3, SiO_2
$TbB_{48}Si_2$	819	1186, 1369	49	TbB_{50}, B_2O_3, SiO_2
$DyB_{48}Si_2$	727	1187, 1377	47	DyB_{50}, B_2O_3, SiO_2
$HoB_{48}Si_2$	523	1193, 1385	48	HoB_{50}, B_2O_3, SiO_2
$ErB_{48}Si_2$	511	1195, 1390	51	ErB_{50}, B_2O_3, SiO_2
$LuB_{48}Si_2$	855	1176, 1400	50	LuB_{50}, B_2O_3, SiO_2

**Fig. 4** Magnetic susceptibility of $TbB_{48}Si_2$.

きさや融点に依存しないことが理解できた。また、DTA 曲線では2ヶ所の大きな発熱ピーク (1180 Kと1380 K 付近) が観察された。これらは $REB_{48}Si_2$ 化合物が、酸化されて酸化物が生成したためを推察した。これらを確認するために1473Kにおける酸化後の生成物をXRDで調べた。どの試料でも、 REB_{50} タイプ、 B_2O_3 と SiO_2 が同定できた(表3)。この結果から、 $REB_{48}Si_2$ 中のホウ素とケイ素原子の一部が酸化によって B_2O_3 と SiO_2 を生成している。 B_2O_3 と SiO_2 相の生成は、 $REB_{48}Si_2$ の表面層にはガラス相を生成し、結晶の内部まで酸化を生成しないように働いている。 B_2O_3 と SiO_2 の生成はホウケイ化物の内部まで酸化が進まないように抑制効果として働いている。従って、 B_2O_3 と SiO_2 相の生成初期はガラス相或いは非晶質相となっていることが推察できる。このことは、反応初期においてXRDでの確認ができなく、XRDパターンでも $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ 付近にバックグラウンドの高まりから示唆される。

磁化率測定は REB_{50} タイプ^{7,8)}と同様に $YB_{48}Si_2$ では低温度で常磁性的な振る舞いをしてしているが、 $TbB_{48}Si_2$ では図4に示すように磁気転移温度が15 K以下⁹⁾で僅かに発生している。それ以外の $REB_{48}Si_2$ は低温度で常磁性的な振る舞いを呈していた。

4. ま と め

原料の配合組成比を $RE : B : Si = 1 : 50 - x : x$ ($x = 0 \sim 10$)になるように調製し、アークメルト法で REB_{50} と $REB_{48}Si_2$ ($RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$)化合物の合成を行った。得られた $REB_{48}Si_2$ ($RE = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$)化合物は、組成比と格子定数値を調べた。更に、室温でビッカース微小硬さ、空気中での加熱による酸化抵抗性と低温度での磁化率を測定した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) アークメルト法では REB_{50} -type化合物は得られなく、 REB_{12} と REB_{66} (あるいは REB_6 と REB_4)が生成した。
- (2) 原料の配合比が $RE : B : Si = 1 : 50 - x : x$ ($x = 1 \sim 5$)で $REB_{48}Si_2$ ($RE = Y, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$)化合物が単相として得られるが、Gdでは $REB_{48}Si_2$ 化合物が得られなかった。
- (3) 微小硬さは、 $YB_{48}Si_2$ では21.8 (0.9) GPaで、 $ErB_{48}Si_2$ と $DyB_{48}Si_2$ では16.3 (0.8) GPaであった。 $REB_{48}Si_2$ の微小硬さは、希土類元素のイオン半径が大きくなると、高くなる傾向である。
- (4) TG/DTAを用いて $REB_{48}Si_2$ の空気中での加熱によ

る酸化抵抗性を調べた。TGから、酸化開始温度は、REB₄₈Si₂のY, Tb, Dy, Ho, ErとLuでは、791 K, 819 K, 727 K, 523 K, 511 Kと855 Kである。TG/DTAから、酸化開始温度、酸化重量増および発熱ピーク温度は、希土類元素のイオン半径の大きさや融点に依存していない。

- (5) 低温度での磁化率は、YB₄₈Si₂では常磁性的な振る舞いを有しているが、TbB₄₈Si₂では磁気転移温度が15K以下で僅かに発生している。TbB₄₈Si₂以外のREB₄₈Si₂では常磁性的な振る舞いを呈している。

5. 謝 辞

本実験の一部は、神奈川大学工学部機械工学科修士学生福田 茂君の協力を得ました。ここに感謝の意を称します。

参 考 文 献

- 1) 岡田繁, 森 孝雄, 田中高穂, *Ceramic Data Book* 2001, Vol.29 (2001) pp.53.
- 2) T. Tanaka, S. Okada, Y. Yu, Y. Ishizawa, *J. Solid State Chem.*, 133 (1997) 122.
- 3) T. Tanaka, S. Okada, Y. Ishizawa, *J. Alloys Compd.*, 205 (1994) 281.
- 4) T. Tanaka, S. Okada, Y. Ishizawa, *J. Solid State Chem.*, 133 (1997) 55.
- 5) 浜野健也, 中川善兵衛, 岡田 繁 他, 窯業の事典, 朝倉書店, 1995年9月, pp.536.
- 6) V. I. Matkovich et, *Boron and Refractory Borides*, Springer-Verlag, New York 1977, pp.332.
- 7) T. Mori, T. Tanaka, *J. Alloys Compd.*, 288 (1999) 32.
- 8) T. Mori, *J. Appl. Phys.*, 95 (2004) 7204.
- 9) K. Kudou, S. Fukuda, S. Okada, T. Mori, K. Iizumi, T. Shishido, Y. Mantani, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, No.12 (2007) 7803.