

## Al-Cu-B系化合物の結晶構造, 単結晶育成と硬さ

岡田 繁<sup>\*1,+</sup>, 工藤 邦男<sup>\*2</sup>, 宍戸 統悦<sup>\*3</sup>, 吉川 彰<sup>\*4</sup>, 森 孝雄<sup>\*5</sup>

## Crystal Structure, Growth and Hardness of Al-Cu-B System Compound

Shigeru Okada<sup>\*1,+</sup>, Kunio Kudou<sup>\*2</sup>, Toetsu Shishido<sup>\*3</sup>  
Akira Yoshikawa<sup>\*4</sup>, Takao Mori<sup>\*5</sup>

**Abstract:** In the Al-Cu-B system the intermediate phases  $\text{Al}_{1.00}\text{Cu}_{0.79}\text{B}_{25}$  ( $\alpha$ -tetragonal boron) (tetragonal,  $P4n2$ ) and  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$  ( $\beta$ -rhombohedral boron,  $R\bar{3}m$ ) have been reported.  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$  single crystals were prepared by the reaction between metals and element boron using a molten copper flux in an argon atmosphere. The conditions for obtaining one-phase materials of  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$  were determined. As-grown  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$  crystals were used for chemical analysis, and measurements of lattice constants, density and Vickers microhardness. The optimum mixing atomic ratios of the starting materials (B/Al and B/Cu), Soaking temperature and soaking time are B/Al=4/2, B/Cu=4/20, 1500°C, and 3 h, respectively. Under these conditions, the  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$  single crystals were obtained in the form of an irregular or rhombohedral plate: the latter crystals were bounded by  $\{001\}$  planes. The  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$  crystals had maximum dimensions of approximately 1.4 mm. The single crystals had metallic luster of silver (for  $\text{Al}_{2.8}\text{Cu}_{2.9}\text{B}_{105}$ ) or grayish brown (for  $\text{Al}_{3.7}\text{Cu}_{0.8}\text{B}_{105}$ ) color. The results of chemical analysis and the measurements of lattice constants ( $a_{hex.}$  and  $c_{hex.}$ ) and densities ( $d_m$  and  $d_x$ ) are as follows:

$\text{Al}_{2.8}\text{Cu}_{2.9}\text{B}_{105}$ ;  $a_{hex.}=1.09993(5)$  nm,  $c_{hex.}=2.39659(8)$  nm,  $d_m=2.70(2)$  g/cm<sup>3</sup>,  $d_x=2.767$  g/cm<sup>3</sup>

$\text{Al}_{3.1}\text{Cu}_{1.7}\text{B}_{105}$ ;  $a_{hex.}=1.09946(4)$  nm,  $c_{hex.}=2.39530(12)$  nm,  $d_m=2.58(1)$  g/cm<sup>3</sup>,  $d_x=2.636$  g/cm<sup>3</sup>

$\text{Al}_{3.7}\text{Cu}_{0.8}\text{B}_{105}$ ;  $a_{hex.}=1.09803(3)$  nm,  $c_{hex.}=2.39298(12)$  nm,  $d_m=2.48(2)$  g/cm<sup>3</sup>,  $d_x=2.563$  g/cm<sup>3</sup>

Average values of Vickers microhardness determined on  $\{001\}$  faces of  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$  crystals are in the range of 24.8~30.7 GPa.

**Key words:**  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$ , Flux grown, Chemical analysis, Lattice constant, Density, Microhardness

## 1. 緒 言

Al-Cu-B三成分系化合物には,  $\alpha$ -正方晶ホウ素 ( $\alpha$ -tetragonal boron) (正方晶系, 空間群  $P4_2/nm2$ ;  $a = 0.875$  nm,  $c = 0.506$  nm)<sup>[1,2]</sup> を有する  $\text{Al}_{1.00}\text{Cu}_{0.79}\text{B}_{25}$  結晶 (正方晶系, 空間群  $P4n2$ ;  $a = 0.9002(3)$  nm,  $c = 0.5069(2)$  nm) および  $\beta$ -菱面体ホウ素 ( $\beta$ -rhombohedral boron) を有する固溶体  $\text{Al}_{2.7}\text{Cu}_{2.0}\text{B}_{104}$  結晶 ( $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$  と同一の結晶構造で同じ化合物である) (菱面体晶系, 空間群  $R\bar{3}m$ ;  $a_{hex.} = 1.099$  nm,  $c_{hex.} = 2.398$  nm)<sup>[3]</sup> の2種類が報告されている。このうち  $\alpha$ -正方晶ホウ素の結晶構造を図1<sup>[2]</sup>に示すが, 単位胞中に4個の  $\text{B}_{12}$  正20面体

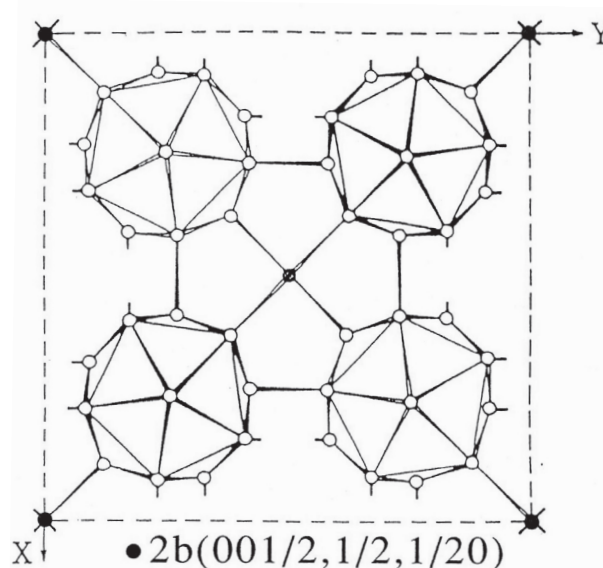


Fig. 1 The crystal structure of  $\alpha$ -tetragonal boron type<sup>[2]</sup>.

\*1 国士舘大理工学部, + 投稿責任者

\*2 神奈川大工学部

\*3 東北大金属材料研究所

\*4 東北大多元物質科学研究所

\*5 物性機構

( $B_{12}$  icosahedra) を含んでいる。それら単独ホウ素原子の周りに4面体状に配位している。また、金属原子はそれらの構造の隙間に入っている。これと同型のグループとして  $B_{50}$  ( $B_{48}B_2$  または  $4B_{12} \cdot 2B$ ) およびそれに少量の炭素や窒素原子が混入した  $B_{48}B_2C_2$  や  $B_{48}B_2N_2$  などの存在が報告されている。一方、 $\beta$ -rhombohedral boron タイプ構造のホウ素原子は、 $B_{12}$  icosahedron,  $B_{28}$  condensed icosahedron と単独ホウ素原子からなっているが、このうち、 $B_{28}$  condensed icosahedron は1個の  $B_{10}$  unit と3個の  $B_6$  half-icosahedron とが結合したものである。 $B_{12}$  icosahedron は  $\beta$ -rhombohedral boron の菱面体格子の原点と各稜の中心にあり、 $B_{28}$  ( $1B_{10} + 3B_6$ ) は菱面体の単位胞あたり2個存在している。これらホウ素原子が作るホウ素多面体の外部の隙間に金属原子が侵入するような構造からなっている。その時の結晶構造を図2<sup>[4]</sup>に示す。このように、 $\beta$ -rhombohedral boron の結晶構造に金属原子が固溶した化合物は、 $CrB_{41}$ ,  $CuB_{23}$ ,  $CuB_{28}$ ,  $MnB_{23}$ ,  $FeB_{49}$ ,  $ScB_{28}$ ,  $GeB_{90}$ ,  $SiB_{36}$ ,  $ZrB_{51}$ ,  $ZnB_{22}$ ,  $NiB_{48.5}$  などの多数の報告がある<sup>[46]</sup>。これら化合物は1970年に発表されて以来、現在までに金属を固溶した2成分系  $\beta$ -rhombohedral boron 型の結晶構造についての研究が活発に行われている。 $\beta$ -rhombohedral boron 型化合物は耐熱性、耐食性、耐摩耗性に優れているために高強度材料として、また、ホウ素含有量が他の無機ホウ素化合物に比べて多いことより熱中性子吸収材あるいは半導体的性質が指摘されていることより耐熱性半導体材として、将来期待ができるものと思われる。著者らは、こ

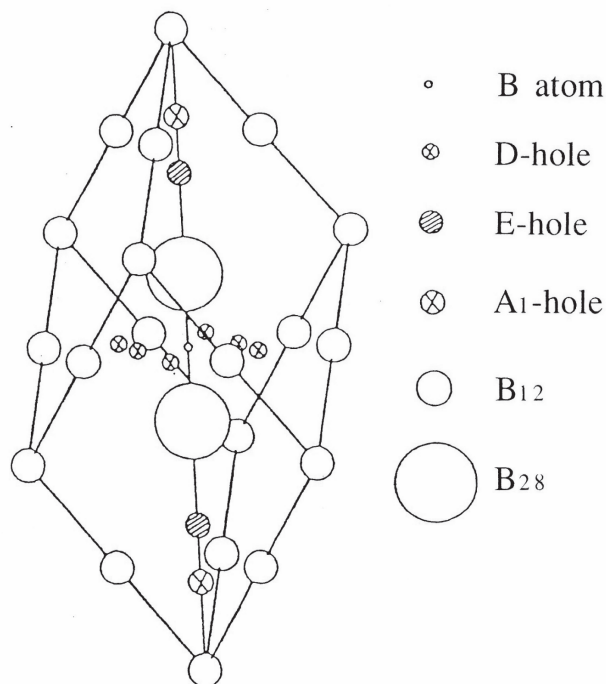


Fig. 2 The crystal structure of  $\beta$ -rhombohedral boron type<sup>[4]</sup>.

れらの高ホウ化物を含めて、結晶育成、構造、物理化学的および機械的な性質について研究を行っている<sup>[7-11]</sup>。一般に  $\beta$ -rhombohedral boron 型化合物では、 $Al_{27}Cu_{20}B_{104}$  結晶の合成は、元素同士のアークメルト法による直接合成が報告されている。しかし、金属フラックス法を用いた  $Al_xCu_yB_{105}$  結晶の単結晶育成に関する詳細な報告例がない。そこで、本報告では、金属Cuセルフフラックス法を用いて、少量のアルミニウムとホウ素から  $Al_{27}Cu_{20}B_{104}$  と同型の固溶体  $Al_xCu_yB_{105}$  単結晶の育成条件の検討を行った。また、得られた  $Al_xCu_yB_{105}$  単結晶については、格子定数と組成比との関係を明らかにするとともに、結晶の大きさ、形態および色調などを調べた。さらに機械的性質としてビッカース微小硬さを調べたので、以下に報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 結晶の合成方法

出発原料として粒状の銅（純度99.99%）、チップ状のアルミニウム（純度99.99%）および粉末状の結晶性ホウ素（純度99.8%）を用いた。原料と融剤を所定の各配合原子比（以下配合比と称する）で、アルミナ製乳鉢中で乾式混合した。表1に原料と融剤の配合条件を示す。

Table 1 Preparation conditions of  $Al_xCu_yB_{105}$  crystals from molten Al-Cu-B system flux\* at 1500°C for 3 h.

Run No.	Composition of raw material		Phase detected
	B/Al	B/Cu	
Al-1	4/0	4/20	$Al_xCu_yB_{105}$
Al-2	4/0.5	4/20	$Al_xCu_yB_{105}$
Al-3	4/1	4/20	$Al_xCu_yB_{105}$
Al-4	4/2	4/20	$Al_xCu_yB_{105}$
Al-5	4/3	4/20	$Al_xCu_yB_{105}$
Al-6	4/4	4/20	$Al_xCu_yB_{105}$
Al-7	4/6	4/20	$Al_xCu_yB_{105}$
Al-8	4/7	4/20	$Al_xCu_yB_{105}$ , $\alpha$ - $AlB_{12}$ , $\beta$ - $AlB_{12}$ type
Al-9	4/8	4/20	$\alpha$ - $AlB_{12}$ , $\beta$ - $AlB_{12}$ type
Al-10	4/9	4/20	$\alpha$ - $AlB_{12}$ , $\beta$ - $AlB_{12}$ type
Al-11	4/10	4/20	$\alpha$ - $AlB_{12}$ , $\beta$ - $AlB_{12}$ type
Cu-1	4/4	4/18	$Al_xCu_yB_{105}$
Cu-2	4/6	4/16	$\alpha$ - $AlB_{12}$ , $\beta$ - $AlB_{12}$ type
Cu-3	4/8	4/14	$\alpha$ - $AlB_{12}$ , $\beta$ - $AlB_{12}$ type
Cu-4	4/10	4/12	$\alpha$ - $AlB_{12}$ , $\beta$ - $AlB_{12}$ type
Cu-5	4/12	4/10	$\alpha$ - $AlB_{12}$ , $\beta$ - $AlB_{12}$ type
Cu-6	4/14	4/8	$\alpha$ - $AlB_{12}$ , $\beta$ - $AlB_{12}$ type
Cu-7	4/16	4/6	$\alpha$ - $AlB_{12}$ , $\beta$ - $AlB_{12}$ type
Cu-8	4/18	4/4	$\alpha$ - $AlB_{12}$ , $\beta$ - $AlB_{12}$ type
Cu-9	4/20	4/2	$\alpha$ - $AlB_{12}$ , $\beta$ - $AlB_{12}$ type
Cu-10	4/2	4/10	$Al_xCu_yB_{105}$
Cu-11	4/2	4/20	$Al_xCu_yB_{105}$
Cu-12	4/2	4/30	$Al_xCu_yB_{105}$

\* Al: 0~12.5 g, Cu: 2.90~58.8 g, B: 1.00 g

これらを高純度アルミナ製タンマン管に充填し、一定流量の高純度アルゴンガスを流通した縦型電気炉内で加熱した。300°C/hで所定の加熱温度まで昇温し、所定の加熱温度(1200~1550°C)で、一定時間(1~20時間)保持した後、1000°Cまで50°C/hの一定の徐冷速度で冷却した。それ以後は室温まで炉内で放冷した。冷却後、結晶を取り出すために濃硝酸で処理し、得られた結晶は純水でろ過洗浄した。

## 2.2 X線回折計, 結晶の観察と組成分析

生成物の同定は回転対陰極型粉末X線回折装置(XRD)(RIGAKU, RU-200)で、グラファイトモノクロメーターで単色化したCuK $\alpha$ 線(波長 $\lambda = 0.1541743$  nm)を用いて、40 kV, 80~120 mAで、スリット系は1°-1°-0.15 mm-0.45 mm, 走査速度2°/min, 時定数1 sの条件で測定した。格子定数はGuinier-Hägg集中法カメラ(XDC-700)を用いて、管電圧と管電流は35 kV, 28 mAで、ゲルマニウムモノクロメーターで単色化したCrK $\alpha_1$ 線(波長 $\lambda = 0.2289753$  nm)で測定した。内部標準試料として金属シリコン(純度99.9999%,  $a = 0.5431065$  nm)を使用した。X線回折強度の測定はGuinier-Häggフィルムを用いて、Line Scanner装置(LS-18)によってデータを収集した。格子定数値の精密化はAl $_x$ Cu $_y$ B $_{105}$ の $2\theta$ 値をSiの $2\theta$ 値で補正し、それを最小2乗法の計算によって求めた。また、ワイセンベルグカメラと四軸型自動回折計(リガク製, AFC4型)によって結晶面の方位と単結晶データを収集した。結晶の大きさ, 色調, 形態および表面状態は実体顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM; 日本電子製, JSM-35C)で観察し, ICP発光分光分析(島津製作所製, ICP-50型)とEPMA(日本電子製, JSM-35C)を用いて組成および結晶内の不純物元素の分析を行った。

## 2.3 硬さと密度の測定

硬さ測定はビッカース微小硬度計(明石製作所製, MVK-D型)を使用し, 荷重4.9 N, 保持時間15秒間の一定条件で行った。測定は7~8個の単結晶を用いて, 成長面の大きい{001}面に対して7~8ヶ所を測定した。その平均値から決定した。密度測定には浮遊法で行った。重液としてヨウ化メチレン( $d^{20} = 3.3254$ )とベンゼン( $d^{20} = 0.8799$ )との混合液を用いて, 室温で測定した。また, 理論密度は格子定数と組成分析の結果から求めた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 Al $_x$ Cu $_y$ B $_{105}$ の単結晶育成

加熱温度1500°C, 加熱時間3時間保持, 銅融剂量B/Cu = 4/20(配合原子比)の一定条件で, 原料のAlの配合原子比をB/Al = 4/0~4/10(Run No. Al-1~A-11)の範囲に変化させて, X線回折計によって結晶の生成相を同定した。その結果を表1に, また, その代表的な

回折パターンを図3にそれぞれを示す。これらから, Al $_x$ Cu $_y$ B $_{105}$ ,  $\alpha$ -AlB $_{12}$ と $\beta$ -AlB $_{12}$ 型が生成したが, CuB $_x$ ( $x = 23, \sim 28$ )<sup>[5]</sup>,  $\gamma$ -AlB $_{12}$ あるいはAl $_{1.00}$ Cu $_{0.79}$ B $_{25}$ <sup>[12]</sup>の結晶はXRDでは同定できなかった。しかし, 実験条件によっては六方晶系に属するAlB $_2$ の銀色を呈した六角形の薄い板状結晶が確認できる場合もある。原料の配合比B/Alと各生成相との関係から, B/Al = 4/0~4/6では $\beta$ -rhombohedral boron型Al $_x$ Cu $_y$ B $_{105}$ が単一相として得られるが, B/Al = 4/7~4/10ではAl $_x$ Cu $_y$ B $_{105}$ と他の生成相( $\alpha$ -AlB $_{12}$ あるいは $\beta$ -AlB $_{12}$ 型)<sup>[12]</sup>との混合相であるか, あるいはAl $_x$ Cu $_y$ B $_{105}$ が生成しない場合である。Al $_x$ Cu $_y$ B $_{105}$ の結晶の大きさは, B/Al = 4/0~4/3では最大1.4mmで, B/Al = 4/4~4/6では配合比と共に漸次小さくなる傾向である。これらの合成条件で, Al融剤を含まない出発原料, すなわち, 表1のRun No. Al-1の場合で, Alを含有したAl $_x$ Cu $_y$ B $_{105}$ 結晶が得られた理由として次のことが考えられる。ホウ素を含む銅融剤が高温度でアルミナ製タンマン管壁を還元し, それによって生成したAlが反応に関与したものと推察できる。このことは, 後で述べる化学分析の結果からも指示される。更に, 同加熱温度と同保持期間で, AlおよびCu融剤量を変化させて, Al $_x$ Cu $_y$ B $_{105}$ の生成条件を検討した。表1には原料の配合比と得られた結果を示す。これらから, Al $_x$ Cu $_y$ B $_{105}$ は

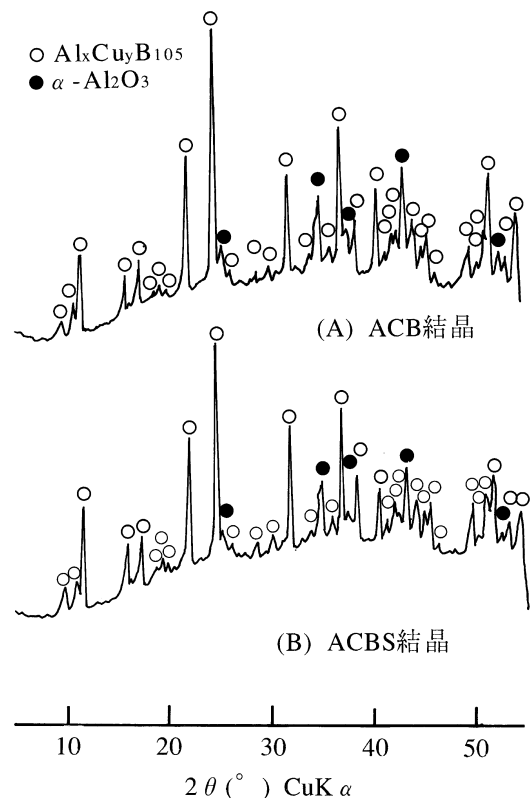


Fig. 3 Powder X-ray patterns of the products (○: Al $_x$ Cu $_y$ B $_{105}$ , ●:  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$ ) obtained by heating the starting material at 1500°C for 3 h. The mixing atomic ratios B/Al and B/Cu of 4/2 and 4/20 (A) or 4/8 and 4/20 (B), respectively.

配合比  $B/Al = 4/2$ ,  $B/Cu = 4/20$  と  $B/Al = 4/4$ ,  $B/Cu = 4/18$  で単一相として得られる。それ以外の条件では,  $Al_xCu_yB_{105}$  が生成しないか,  $\alpha-AlB_{12}$  あるいは  $\beta-AlB_{12}$  型が主体的に得られる。また, 加熱温度と加熱保持時間を上記の条件で,  $Al$  融剂量  $B/Al = 4/2$  の一定条件で, 原料の銅の配合比を  $B/Cu = 4/10 \sim 4/40$  に変化させて,  $Al_xCu_yB_{105}$  の生成条件を検討した。その結果を表 1 に示す。これから, どの合成条件でも  $Al_xCu_yB_{105}$  が単一相として得られることが理解できた。以上の合成実験から,  $Al_xCu_yB_{105}$  が単一相として得られる条件, すなわち, 原料の配合比を  $B/Al = 4/2$ ,  $B/Cu = 4/20$  に定めて加熱温度  $1200 \sim 1550^\circ C$ , 加熱保持時間  $1 \sim 20$  時間で変化させて結晶の生成条件を検討した。その結果, すべての条件で,  $Al_xCu_yB_{105}$  が単一相として生成したが, 結晶の大きさは加熱温度の高いほどあるいは加熱保持時間が長いほど大きくなる。すなわち  $1500 \sim 1550^\circ C$ , 3 時間保持では  $Al_xCu_yB_{105}$  結晶の大きさは最大  $1.4 \text{ mm}$  である。

### 3.2 結晶の析出状況

$Al_xCu_yB_{105}$  単結晶は, タンマン管の壁面や上部に多く析出したが, 融剤の中心部と底部にはほとんど生成が見られない。これは  $Al_xCu_yB_{105}$  結晶の密度が  $d_m = 2.5 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$  で,  $Cu$  融剤の密度が  $d^{1083} = 8.3 \text{ g/cm}^3$  であるので, 結晶の密度の方が小さいため  $Cu$  融剤の上部に浮いたもの推察できる。また, タンマン管の壁面に多く結晶が析出したのは, 冷却過程で容器の壁が  $Cu$  融剤よりも温度が低く, 容器の内壁には凹凸面が存在するため, そこが自然に核発生源となり, 固化の潜熱を放出しながら壁から融剤内に向かって結晶化が進行したものと推察できる。得られた結晶の実体顕微鏡写真と SEM 写真を図 4 に示す。 $Al_xCu_yB_{105}$  結晶の形態は図 4-A に示すように, 不定形融合体が大部分で, それ以外に  $\{001\}$  面の発達した菱面体状結晶 (図 4-B) や薄い板状の結晶も得られる。 $Al_xCu_yB_{105}$  結晶は, いずれも金属的外観を呈しているが,  $Al$  含有量の少ないときは銀色,  $Al$  含有量の多いときは灰褐色である。一方,  $\alpha-AlB_{12}$  結晶は黒色の金属的外観のやや粗い面を有した板状, あるいは平面が発達したような面を有している。 $\beta-AlB_{12}$  型結晶は黄褐色の比較的滑らかな面を有した半透明体結晶として得られる。したがって, 3 種類の結晶が混在しても外観と色からそれぞれを選別することが可能である。

### 3.3 結晶の組成分析

加熱温度  $1500^\circ C$ , 加熱保持時間 3 時間,  $Cu$  融剂量  $B/Cu = 4/20$  の条件で, 原料の  $Al$  の配合比を変化させた場合に, 得られた  $Al_xCu_yB_{105}$  結晶の化学分析の結果を表 2 に示す。これらのうちで, Run No. Al-1 では  $Al$  を含まない原料から  $Al$  を含有した  $Al_xCu_yB_{105}$  結晶が得られている。これは 3.1 項で説明したようにホウ素を含む銅融剤がアルミナ製タンマン管 ( $Al_2O_3$ ) を還元し, それ融剤と反応して  $Al_xCu_yB_{105}$  結晶が成長したものと推察し

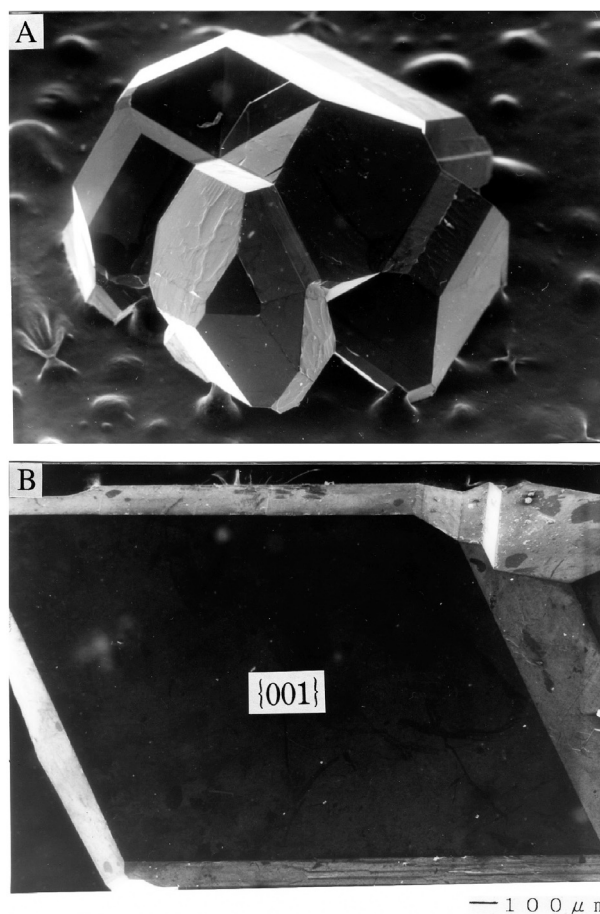


Fig. 4 The crystals of  $Al_xCu_yB_{105}$ .

A: Irregularly shaped crystals, B: The crystal of rhombohedral form.

Table 2 The results of the chemical analysis of  $Al_xCu_yB_{105}$  crystals.

Run No.	Composition of raw material		Chemical composition			
	atomic ratio	mass%	(Al <sub>x</sub> Cu <sub>y</sub> B <sub>105</sub> )			
	B/Al	B/Cu	Al	Cu	B	
Al-1	4/0	4/20	5.4	13.0	81.1	Al <sub>2.8</sub> Cu <sub>2.9</sub> B <sub>105</sub>
Al-2	4/0.5	4/20	5.7	9.1	83.9	Al <sub>2.9</sub> Cu <sub>1.9</sub> B <sub>105</sub>
Al-3	4/1	4/20	6.1	9.2	84.4	Al <sub>3.1</sub> Cu <sub>2.0</sub> B <sub>105</sub>
Al-4	4/2	4/20	6.3	8.2	84.4	Al <sub>3.1</sub> Cu <sub>1.7</sub> B <sub>105</sub>
Al-5	4/3	4/20	6.4	7.3	84.7	Al <sub>3.2</sub> Cu <sub>1.5</sub> B <sub>105</sub>
Al-6	4/4	4/20	6.8	5.1	87.7	Al <sub>3.3</sub> Cu <sub>1.0</sub> B <sub>105</sub>
Al-7	4/6	4/20	7.5	3.9	86.4	Al <sub>3.7</sub> Cu <sub>0.8</sub> B <sub>105</sub>

Soaking temperature:  $1500^\circ C$ , Soaking time: 3 h.

た。また, 生成結晶の化学組成は, 原料の  $Al$  の配合量の増加とともに規則的に増加している。さらに,  $Cu$  の配合量, 加熱温度および加熱保持時間の変化で得られた  $Al_xCu_yB_{105}$  結晶の組成比は, EPMA で調べたが, 表 2 に示してある範囲内 ( $Al : 2.8 \sim 3.7$ ,  $Cu : 2.9 \sim 0.9$ ) で変化している。以上の結果から, 本実験で得られた固溶体  $Al_xCu_yB_{105}$  結晶の組成は  $Al_{2.8}Cu_{2.9}B_{105}$  から  $Al_{3.7}Cu_{0.8}B_{105}$  結

晶の範囲内で存在していることが理解できる。また、得られた結晶中には小さな密閉気孔が見出される場合があるが、その中に融剤の金属AlあるいはCuがインクルージョンとして存在することもある。しかし、それ以外に結晶中には不純物の検出はなく、純度の高い結晶である。

### 3.4 Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>結晶の格子定数と密度

Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>の格子定数は各合成条件で得られた結晶で測定した。表3には、Alの配合比B/Al = 4/0~4/6 (Run No. Al-1~Al-7)の範囲内で変化させて、得られたAl<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>の格子定数と密度の測定値を示す。これから、格子定数は化学組成Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>のCu含有量(y)の減少にともなって、 $a_{hex.} = 1.09993(5)$  nm,  $c_{hex.} = 2.39659(8)$  nmから $a_{hex.} = 1.09803(3)$  nm,  $c_{hex.} = 2.39298(2)$  nmの範囲で変化している。また、化学組成Al<sub>2.7</sub>Cu<sub>2.0</sub>B<sub>104</sub>を有する結晶の格子定数の文献値<sup>[1]</sup>は $a_{hex.} = 1.099$  nm,  $c_{hex.} = 2.398$  nmで、本実験で得られたAl<sub>3.1</sub>Cu<sub>2.0</sub>B<sub>105</sub>結晶 (Run No. Al-3)の場合とよく一致している。このように、Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>結晶のCu含有量の減少とともに格子定数は小さくなる傾向を示しているが、これはβ-rhombohedral boron型構造中におけるCuのイオン半径がAlのそれに比べて大きいということに関連している<sup>[13]</sup>。さらに、β-BoronとAl<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>および他の金属原子を固溶した2成分系β-rhombohedral boron型結晶の格子定数を比較すると次の通である。純Boronの格子定数は、 $a_{hex.} = 1.09251(2)$  nm,  $c_{hex.} = 2.38143(8)$  nm<sup>[3]</sup>で、金属原子を固溶した2成分系β-rhombohedral boron型相では、例えば、CuB<sub>23</sub> ( $a_{hex.} = 1.0985(1)$  nm,  $c_{hex.} = 2.3925(2)$  nm), CuB<sub>28</sub> ( $a_{hex.} = 1.09703(4)$  nm,  $c_{hex.} = 2.38898(12)$  nm), MnB<sub>23</sub> ( $a_{hex.} = 1.09875(5)$  nm,  $c_{hex.} = 2.39937(28)$  nm), ScB<sub>28</sub> ( $a_{hex.} = 1.09620(7)$  nm,  $c_{hex.} = 2.40752(27)$  nm), CrB<sub>41</sub> ( $a_{hex.} = 1.09637(2)$  nm,  $c_{hex.} = 2.38477(4)$  nm), SiB<sub>36</sub> ( $a_{hex.} = 1.100(1)$  nm,  $c_{hex.} = 2.390(2)$  nm), ZrB<sub>51</sub> ( $a_{hex.} = 1.09564(5)$  nm,  $c_{hex.} = 2.40201(13)$  nm), FeB<sub>49</sub> ( $a_{hex.} = 1.09514(8)$  nm,  $c_{hex.} = 2.3861(2)$  nm), ZnB<sub>22</sub> ( $a_{hex.} = 1.100(4)$  nm,  $c_{hex.} = 2.404(8)$  nm), GeB<sub>90</sub> ( $a_{hex.} = 1.09588(8)$  nm,  $c_{hex.} = 2.38622(11)$  nm), NiB<sub>48.5</sub> ( $a_{hex.} = 1.09615(5)$  nm,  $c_{hex.} = 2.38544(7)$  nm)<sup>[4,6]</sup>で、Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>の場合と同様に金属原子を固溶した2成分系β-rhombohedral boron型相の方が、β-Boronよりも格子定数値が大きくなっている。これはβ-rhombohedral boron型結晶の基本構造からも理解できるように、単位胞の大きさはほとんどホウ素原子の骨格構造によって決まるが、この構造にAlあるいはCu原子が固溶するとわずかに膨張することが理解できる。

浮遊法による実測密度は $d_m = 2.70(2)$  g/cm<sup>3</sup> (Run No. Al-1)から $d_m = 2.48(2)$  g/cm<sup>3</sup> (Run No. Al-7)の範囲で規則的に変化している(表3)。また、格子定数値と組成分析の結果から計算で求めたX線密度(理論密

**Table 3** Lattice constants and densities of Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub> crystals.

Run No.	Composition (Al <sub>x</sub> Cu <sub>y</sub> B <sub>105</sub> )	Lattice constants (nm)		Density (g/cm <sup>3</sup> )	
		$a_{hex.}$	$c_{hex.}$	$d_x^*$	$d_m^{**}$
Al-1	Al <sub>2.8</sub> Cu <sub>2.9</sub> B <sub>105</sub>	1.09993(5)	2.39659(8)	2.767	2.70(2)
Al-2	Al <sub>2.9</sub> Cu <sub>1.9</sub> B <sub>105</sub>	1.09981(2)	2.39636(18)	2.647	2.60(1)
Al-3	Al <sub>3.1</sub> Cu <sub>2.0</sub> B <sub>105</sub>	1.09982(4)	2.39568(15)	2.671	-
Al-4	Al <sub>3.1</sub> Cu <sub>1.7</sub> B <sub>105</sub>	1.09946(4)	2.39530(12)	2.636	2.58(1)
Al-5	Al <sub>3.2</sub> Cu <sub>1.5</sub> B <sub>105</sub>	1.09905(5)	2.39531(14)	2.618	-
Al-6	Al <sub>3.3</sub> Cu <sub>1.0</sub> B <sub>105</sub>	1.09891(6)	2.39512(16)	2.561	2.50(2)
Al-7	Al <sub>3.7</sub> Cu <sub>0.8</sub> B <sub>105</sub>	1.09803(3)	2.39298(12)	2.563	2.48(2)

\* Density calculated from X-ray measurement

\*\* Flotation in a mixture of methylene iodide and benzene

**Table 4** Vickers microhardness of Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub> crystals.

Run No.	Compound (Al <sub>x</sub> Cu <sub>y</sub> B <sub>105</sub> )	Indentation plane	Vickers microhardness
			(GPa)
Al-1	Al <sub>2.8</sub> Cu <sub>2.9</sub> B <sub>105</sub>	{001}	25.4-28.9
Al-2	Al <sub>2.9</sub> Cu <sub>1.9</sub> B <sub>105</sub>	{001}	25.8-30.1
Al-3	Al <sub>3.1</sub> Cu <sub>2.0</sub> B <sub>105</sub>	{001}	25.0-30.7
Al-5	Al <sub>3.2</sub> Cu <sub>1.5</sub> B <sub>105</sub>	{001}	24.8-30.4
Al-7	Al <sub>3.7</sub> Cu <sub>0.8</sub> B <sub>105</sub>	{001}	25.0-30.4

Load: 4.9 N, Load time: 15 sec

度)は $d_x = 2.767$  g/cm<sup>3</sup> (Run No. Al-1)から $d_x = 2.563$  g/cm<sup>3</sup> (Run No. Al-7)である。このように同じ合成条件で得られたAl<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>結晶の理論密度は実測密度よりもやや高い値を示している。この原因はAl<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>結晶中に存在する小さな密閉気孔によるものと推察できる。

### 3.5 Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>結晶の硬さ

Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>結晶の{001}面に対するピッカース微小硬さを測定した結果を表4に示す。配合比の変化で得られた各結晶の硬さは、どの場合でも同程度の値である。Al<sub>2.7</sub>Cu<sub>2.0</sub>B<sub>104</sub>およびそれと同型のAl<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>結晶の硬さの報告は見られないが、β-rhombohedral boron型構造を有する純Boronの硬さの値は $H_k = 25.3$  GPa<sup>[14]</sup>で、本実験で得られたAl<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub> (x: 2.8~3.7, y: 2.9~0.9)結晶の方がやや高い値を示している。このことはCarlssonとLundström<sup>[15]</sup>が報告している2成分系β-rhombohedral boron型固溶体結晶の硬さの値と同様な傾向を示し、本実験の結果と矛盾していない。

## 4. 結 論

銅融剤中で、銅、アルミニウムとホウ素の各元素との反応で、β-rhombohedral boron型固溶体Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub> (Al: 2.8~3.7, Cu: 2.9~0.9)結晶を単一相として合成する条件をアルゴンガス雰囲気中で実験を行った。得られた結晶については結晶構造、化学分析、格子定数、密度とピッカース微小硬さを測定した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1) Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>B<sub>105</sub>結晶の合成条件は、原料の配合比B/Al

= 4/2, B/Cu = 4/20, 加熱温度1500°C, 加熱保持時間3時間である。この条件ではAl-B系, Cu-B系および $\text{Al}_{1.00}\text{Cu}_{0.79}\text{B}_{25}$ の結晶は生成しなく,  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$ 結晶は単一相で得られる。

- (2)  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$ 結晶の大きさは, 最大1.4 mmで, 不定形融合体あるいは{001}面の発達した菱面体状である。結晶の色はAl含有量の少ない場合( $\text{Al}_{2.8}\text{Cu}_{2.9}\text{B}_{105}$ 結晶)には銀色で, Al含有量の多い場合( $\text{Al}_{3.7}\text{Cu}_{0.8}\text{B}_{105}$ 結晶)には灰褐色で, それぞれ金属的光沢を呈している。
- (3)  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$ 結晶の格子定数値と密度は,  $a_{\text{hex.}} = 1.09993$  (5) nm,  $c_{\text{hex.}} = 2.39659$  (8) nmから $a_{\text{hex.}} = 1.09803$  (3) nm,  $c_{\text{hex.}} = 2.39298$  (2) nmで,  $d_m = 2.48$  (2)  $\sim d_m = 2.70$  (2)  $\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲内である。
- (4)  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$ 結晶の組成分析の結果は,  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$  (x : 2.8~3.7, y : 2.9~0.9) で,  $\text{Al}_{2.8}\text{Cu}_{2.9}\text{B}_{105}$ から $\text{Al}_{3.7}\text{Cu}_{0.9}\text{B}_{105}$ の範囲内で存在している
- (5)  $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$ 結晶のビッカース微小硬さは $H_V = 24.8 \sim 30.7$  GPaの範囲内である。

**謝辞:** 本研究を纏めるに当たって, 実験と議論を頂きました東京工芸大学工学部飯泉清賢先生およびウプサラ大学オングストローム研究所のトルステン ルンドストローム教授に感謝申し上げます。

## 参 考 文 献

- [1] R. Mattes, L. Marosi and H. Neidhard, *J. Less-Common Metals*, 20, 223 (1970).
- [2] I. Higashi and Y. Takahashi, *J. Less-Common Metals*, 108, 177 (1985).
- [3] B. Callmer, *Acta Cryst.*, B33, 1951 (1977).
- [4] S. Okada, T. Atoda and I. Higashi, *J. Solid State Chem.*, 68, 61 (1987).
- [5] I. Higashi, T. Sakurai and T. Atoda, *J. Less-Common Metals*, 45, 283 (1976).
- [6] T. Lundström and L.-E. Tergenius, *J. Less-Common Metals*, 82, 341 (1981).
- [7] T. Mori, H. Borrmann, S. Okada, K. Kodou, A. Leithe-Jasper, U. Burkhardt and Yu. Grin, *Phys. Review*, B 76, 064404 (2007).
- [8] S. Okada, T. Shishido, T. Mori, K. Iizumi, K. Kudou and K. Nakajima, *J. Alloys Compds.*, 458 (2008) 297.
- [9] S. Okada, T. Mori, K. Kudou, T. Shishido and T. Tanaka, *J. Phys.*, 176 (2009) 012008.
- [10] R. Sahara, T. Shishido, A. Nomura, K. Kudou, S. Okada, V. Kumar, K. Nakajima and Y. Kawazoe, *J. Phys.*, 176 (2009) 012018.
- [11] T. Mori, T. Shishido, K. Nakajima, S. Okada, K. Kudou, K. Kiefer and K. Siemensmeyer, *J. Phys.*, 200 (2010) 012127.
- [12] 岡田 繁, 阿刀田徹三, 窯協, 88, 547 (1980).
- [13] R. C. Weast eds. "Handbook of Chemistry and Physics" CRC Press (1985) p.F164.
- [14] H. Werheit, R. Franz and I. Higashi, *J. Less-Common Metals*, 117, 169 (1986).
- [15] J.-O. Carlsson and T. Lundström, *J. Less-Common Metals*, 22, 317 (1970).