

自己アルミニウムフラックス法における $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ および Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ結晶の合成とそれら結晶の若干の性質

岡田 繁^{*1}・工藤 邦男^{*2}・山崎 貴^{*3}
金成 英夫^{*4}・宮本 正章^{*5}・Torsten LUNDSTRÖM^{*6}

Preparations of $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ and Si doped $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ type crystals by the self-aluminum flux technique, and some of their properties

Shigeru OKADA^{*1}, Kunio KUDOU^{*2}, Takashi YAMASAKI^{*3},
Hideo KANARI^{*4}, Masaaki MIYAMOTO^{*5}, Torsten LUNDSTRÖM^{*6}

Abstract: $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ and Si doped $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ type crystals were prepared by the reaction between boron, carbon and silicon powders using a molten self-aluminum flux in an argon atmosphere. The growth conditions to obtain relatively large crystals were heated at a rate of 300°C/h up to soaking temperature 1200~1500°C. After the specimen was kept at soaking time 5 h, it was cooled to 1000°C at a rate of 50°C/h and then cooled slowly to room temperature. As-grown $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ and Si doped $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ type crystals were subjected to chemical analyses and the study of oxidation in air at high-temperature, and also the measurements of crystal size, unit cell parameters, Vickers microhardness and electrical resistivity, respectively. $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ crystals were obtained together with crystals of $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ or Al_4C_3 . $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ crystals were prepared as twinned crystals of A and B phases, without accompanying $\alpha\text{-AlB}_{12}$, $\beta\text{-AlB}_{12}$ type, $\gamma\text{-AlB}_{12}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ and Al_4C_3 crystals. $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ single crystals, having a black color and metallic luster, were generally obtained in the form of a bipyramidal shape. On the other hand, the twinned crystals of $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ and Si doped $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ were yellowish brown or dark brown and semitransparent, having a nearly spherical polyhedral shape with smooth planes. Unit cell parameters, Vickers microhardness (Hv), electrical resistivity (ρ) and densities (d_m) are as follows:

$\text{AlC}_4\text{B}_{24}$; $a=0.8892(2)$ nm, $b=0.9112(1)$ nm, $c=0.5692(2)$ nm, $V=461.1(3) \times 10^{-3}$ nm³, $Hv=25.5\sim 27.4$ GPa, $d_m=2.55(1)$ g/cm³. $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$; for A phases, $a=1.2377(2)$ nm, $b=1.2627(1)$ nm, $c=0.5079(1)$ nm, $V=793.8(1) \times 10^{-3}$ nm³~ $a=1.2363(2)$ nm, $b=1.2616(1)$ nm, $c=0.5102(1)$ nm, $V=795.8(2) \times 10^{-3}$ nm³; for B phases, $a=0.6166(2)$ nm, $b=1.2635(2)$ nm, $c=1.0156(2)$ nm, $V=791.2(2) \times 10^{-3}$ nm³~ $a=0.6181(2)$ nm, $b=1.2622(1)$ nm, $c=1.0161(1)$ nm, $V=792.7(2) \times 10^{-3}$ nm³, $Hv=26.2\sim 31.1$ GPa, $\rho=2.58 \times 10^{-2}$ Ω cm, $d_m=2.59(2)$ g/cm³.

Si doped $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ (the atomic ratio of starting material, Si/B=0.004); $a=1.2291(2)$ nm, $b=1.2620(4)$ nm, $c=1.0161(1)$ nm, $V=1576.3(1) \times 10^{-3}$ nm³, $Hv=36$ GPa, $\rho=90.52 \times 10^{-2}$ Ω cm, $d_m=2.58(2)$ g/cm³.

The oxidation reaction in air of $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ and Si doped $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ type crystals starts to proceed at 710~760°C, and their oxidation products were found to be $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ and B_2O_3 phases.

Keywords: Self-Al flux method, $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$, Si doped $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ type crystal, Morphology, Unit cell parameters, Chemical analyses, Vickers microhardness, Electrical resistivity, Oxidation reaction

^{*1} 工学部土木工学科 助教授 工学博士
Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Associate Professor, Dr. of Engineering

^{*2} 神奈川大学工学部機械工学科 助手 博士(工学)
Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Research Associate, Dr. of Engineering

^{*3} 工学部電気工学科 助教授
Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Associate Professor

^{*4} 工学部土木工学科 教授 工学博士
Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Professor, Dr. of Engineering

^{*5} 工学部電気工学科 教授
Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Professor

^{*6} スウェーデン国 ウプサラ大学 オングストローム研究所 教授 理学博士
The Ångström Laboratory, Inorganic Chemistry, Uppsala University, Professor, Dr. of Science; P.O. Box 538, SE-751 21 Uppsala, Sweden

概要：アルゴン雰囲気中で、自己アルミニウムフラックス法を用いて、加熱速度300°C/h、加熱温度1200~1500°C、保持時間5時間、徐冷速度50°C/hで、原料として炭素、ホウ素あるいはケイ素粉末から $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ および Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ結晶の最適合成条件を検討した。得られた結晶については、格子定数値、組成比変化、形態と大きさ、密度、ビッカース微小硬さ、電気抵抗率、空気中での加熱による耐酸化性の諸性質を調べた。 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 結晶は、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ あるいは Al_4C_3 との混合相として得られ、単一相としては合成できない。 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶は、合成条件によって単独で得られたが、低温型の A 相と B 相の双晶である。 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 結晶はバイピラミット状の黒色の金属的光沢を示している。 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ と Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ結晶は黄褐色あるいは焦げ茶色の半透明体の外観を呈した球状に近い多面体状結晶である。得られた結晶の格子定数値、ビッカース微小硬さ (Hv)、電気抵抗率 (ρ) と密度 (d_m) は以下の通りである：
 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$; $a=0.8892(2)$ nm, $b=0.9112(1)$ nm, $c=0.5692(2)$ nm, $V=461.1(3) \times 10^{-3}$ nm³, $Hv=25.5\sim 27.4$ GPa, $d_m=2.55(1)$ g/cm³.

$\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$; A 相では, $a=1.2377(2)$ nm, $b=1.2627(1)$ nm, $c=0.5079(1)$ nm, $V=793.8(1) \times 10^{-3}$ nm³~ $a=1.2363(2)$ nm, $b=1.2616(1)$ nm, $c=0.5102(1)$ nm, $V=795.8(2) \times 10^{-3}$ nm³; B 相では, $a=0.6166(2)$ nm, $b=1.2635(2)$ nm, $c=1.0156(2)$ nm, $V=791.2(2) \times 10^{-3}$ nm³~ $a=0.6181(2)$ nm, $b=1.2622(1)$ nm, $c=1.0161(1)$ nm, $V=792.7(2) \times 10^{-3}$ nm³, $Hv=26.2\sim 31.1$ GPa, $\rho=2.58 \times 10^{-2}$ Ω cm, $d_m=2.59(2)$ g/cm³.

Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ (原料の配合比 Si/B=0.004); $a=1.2291(2)$ nm, $b=1.2620(4)$ nm, $c=1.0161(1)$ nm, $V=1576.3(1) \times 10^{-3}$ nm³, $Hv=36$ GPa, $\rho=90.52 \times 10^{-2}$ Ω cm, $d_m=2.58(2)$ g/cm³ である。

$\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ および Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ結晶の空気中での酸化は、710~760°Cから始まり、3種類の結晶とも $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ と B_2O_3 が同定できた。

1. 緒 言

電気・電子、自動車と航空機産業に使用する部品は、軽量化や耐摩耗性の要求に対して難削材などの新素材を積極的に利用している。しかし、切削・研削工具材料の発達は、それら新素材の加工時に問題が生じて、追従する形で研究開発が行われている。無機材料工具は、その構造や性質を十分に把握できないままに、焼結体工具を作製する場合が一般的である。その結果、焼結体工具の作製には長時間を要し、また、高密度焼結体を作製するためには困難な問題が多い。以上の観点から、本研究では、焼結体工具を作製するために炭化ホウ素系(ホウ炭化物)化合物を基礎とした無機材料を合成し、それを用いて工業的応用のために物性評価を検討することにした。この材料は、アルミニウム-炭素-ホウ素三成分系化合物で、熱力学的に安定な炭化ホウ素を基礎としている物質であることから比較的高い硬さが考えられる。Al-C-B 三成分系には、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ (斜方晶系, 空間群: $Cmc2_1$), $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ (斜方晶系, 空間群: $Imma$) および $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ (六方晶系, 空間群: $P6_3cm$ 又は $P6c2$ 又は $P6_3/mcm$) の3種類の化合物が報告されている¹⁻⁶⁾。これらの化合物の中で、Kohnら⁶⁾は $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 結晶を AlB_{10} 相(斜方晶系, 空間群: $Bb2_1m$)と報告しているが、Matkovichら¹⁾は AlB_{10} 相の合成には炭素の存在が必要不可欠であり、 AlB_{10} 相の存在を否定した。 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ の結晶構造は、 B_{12} 正20面体 (B_{12} icosahedra) の近似的な六方最密充填からなっているが、構造中の炭素原子が炭化ホウ素 (B_{12}BC_2) と同様に、 B_{12} 正20面体から構成されている骨格構造の中心に炭素-ホウ素-炭素鎖 (C-B-C chain) を形成している (図1)^{7), 40)}。また、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶は850°C以

下で単一相として生成することはなく、常に、A相とB相の2種類の相からなる intertwined crystal として合成され、それは、従来 $\beta\text{-AlB}_{12}$ ⁸⁾ と類似の化合物であると報告されている。 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は低温型と称する2相、A相(空間群: $Cmma$ 又は $Cm2a$) と B相(空間群: $Cmmm$ 又は $C222$ 又は $Cmm2$) の双晶として生成する場合と、それを約850°C以上に加熱すると高温型と称する α -正方体ホウ素型構造 (α -tetragonal boron type) (正方晶系, 空間群: $P4/nmm$ 又は $P4/n$) に転移することが報告されている¹⁾。一方、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ では、Matkovichら¹⁾はホウ素の広い固溶領域が存在する $\text{Al}_4\text{B}_{1-3}\text{C}_4$ (六方晶系, 空間群: $P6_3cm$ 又は $P6c2$ 又は $P3c1$) と報告したが、Inoueら⁵⁾は単結晶の構造解析と組成分析の結果から、その化合物は固溶領域がなく、 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ が唯一の化合物であることを指摘した。上記の化合物の内、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は比較的高い分解温度(約2200°C)⁷⁾ とホウ素含有量が他の無機ホウ素化合物に比べて際だって多いことから高い硬さを有することが考えられる。また、高温においても半導体的性質を示すことや、密度が比較的小さいことから、加工砥粒や耐熱性の半導体として、更に、中性子吸収断面積が大きいことより軽量の原子炉用炉材などの特殊な工業材料として、将来、その応用が期待できるものと思われる^{9), 10)}。このように $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は興味ある化合物であるが、結晶の物性評価や合成方法の報告はない。先に、著者らは $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶の合成と若干の性質について報告した¹¹⁾が、その他の性質については詳細に検討していない。また、金属ホウ化物の欠点である耐酸化性を向上させる手段として、Al-C-B 系化合物に第三成分の元素を添加したホウ炭化アルミニウム結晶を合成し、その化合物について

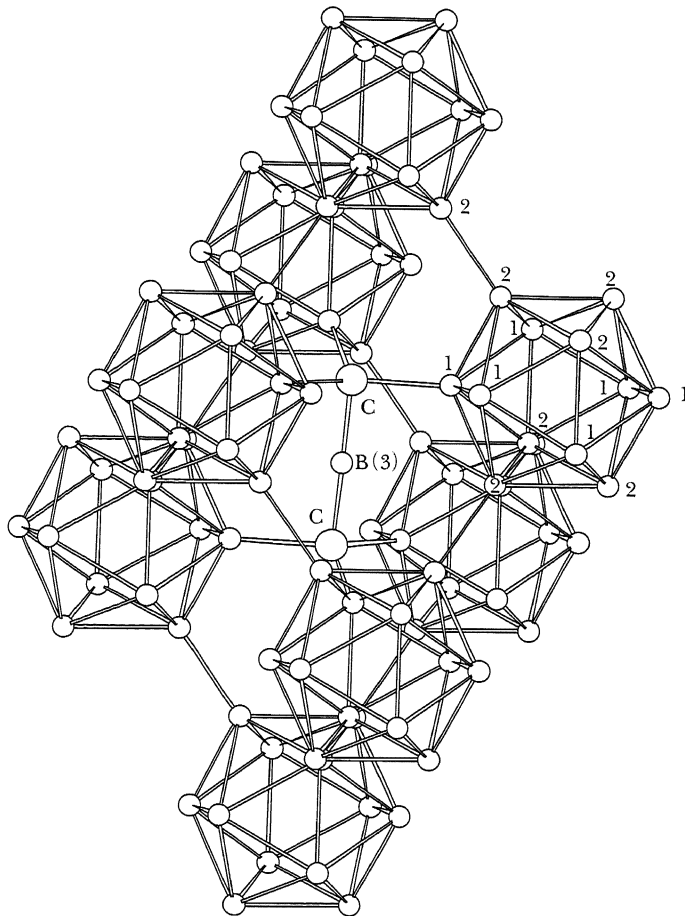


Fig. 1 Structure and interatomic distances of B_{13}C_2 (B_{12}CBC)⁴⁰.

(Crystal data)

$a_{\text{rhomb.}}$	$= 5.198(2) \text{ \AA}$
$\alpha_{\text{rhomb.}}$	$= 65.62^\circ$
$a_{\text{her.}}$	$= 5.633(1) \text{ \AA}$
$c_{\text{her.}}$	$= 12.164(2) \text{ \AA}$
s. g.	$= \text{no.166 R3m}$

$\text{B}(1)-2\text{B}(1)$	$1.773(1) \text{ \AA}$
$\text{B}(1)-2\text{B}(2)$	$1.806(1) \text{ \AA}$
$\text{B}(1)-\text{B}(2)$	$1.797(1) \text{ \AA}$
$\text{B}(2)-2\text{B}(2)$	$1.821(1) \text{ \AA}$
$\text{B}(2)-\text{B}(2)^*$	$1.732(1) \text{ \AA}$
$\text{C}-3\text{B}(1)$	$1.617(1) \text{ \AA}$
$\text{C}-\text{B}(3)$	$1.4289(3) \text{ \AA}$
$\text{C}-\text{C}$	$2.8578(6) \text{ \AA}$

*Intericosahedral B-B bond

空気中での加熱による酸化抵抗性を検討することにした。その結果、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶中にはイオン半径の比較的小さいケイ素 ($\text{Si}^{4+} : 0.39 \text{ \AA}$) が固溶することが分かった¹²⁾。また、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 結晶でも同様に元素添加による影響を調べたが、結晶中にはケイ素が固溶しないことも判った。本報告では自己アルミニウムフラックス法¹³⁻¹⁸⁾を用いて Al-C-B 三成分系或いは Al-C-B-Si 四成分系から $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ と Si 添加した $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ結晶の合成条件を検討した。さらに、得られた結晶については格子定数などの結晶学データと組成比変化、結晶の形態と大きさ、結晶の硬さ、電気抵抗率、空気中での加熱による耐酸化性の諸性質を調べた。また、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ と Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ結晶の諸性質の測定結果から、Si 添加の有無と添加量による $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶への影響を比較検討し、それらを評価したので以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 結晶の合成

原料は非晶質ホウ素粉末 (レアメタリック製, 純度 99.8%), 黒鉛粉末 (レアメタリック製, 純度 99.99%),

アルゴンガス中で 800°C , 1 時間加熱処理した), ケイ素粉末 (三津和化学製, 純度 99.99%) およびフラックスとしてチップ状の金属アルミニウム (グランジス・アルミニウム製 (スウェーデン国), 純度 99.995%) を用いた。まず、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶の合成を行った。その場合、ホウ素と黒鉛を所定の配合原子比 ($\text{C}/\text{B}=0/24 \sim 24.00/24$) (以下配合比と称す) (表 1) になるように秤量し、アルミナ製乳鉢中で乾式混合した後、これにアルミニウム 30 g とともにふた付きのアルミナ製タンマン管 (ディグサス製, 純度 99.8%) に充填した。加熱は、金属タンタルを発熱体とする電気炉中に入れ、高純度アルゴンガス雰囲気中で行った。加熱速度は $300^\circ\text{C}/\text{h}$ で、所定の加熱温度 ($1200 \sim 1500^\circ\text{C}$) で 5 時間保持した後、 1000°C まで $50^\circ\text{C}/\text{h}$ の速度で徐冷した。それ以後は炉内で室温まで放冷し、冷却後はアルミナ製タンマン管から凝固物を取り出した。これを希塩酸中で処理してアルミニウムを溶解除去した後、合成した結晶を取り出した。一方、ケイ素添加した $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ結晶の合成は上記の結果に基づいて配合比を決定した。即ち、アルミニウム, ホウ素, 黒鉛とケイ素は所定の配合比 ($\text{C}/\text{B} =$

Table 1 Preparation conditions of AlC_4B_{24} and $Al_3C_2B_{48}$ crystals from molten Al-C-B solution*

Run No.	Starting material Atomic ratio	Temp. (°C)	Time (h)	Phases identified
C-1	0/24	1500	5	α - AlB_{12} , β - AlB_{12} type
C-2	0.24/24	1500	5	$Al_3C_2B_{48}$, AlC_4B_{24}
C-3	0.48/24	1500	5	$Al_3C_2B_{48}$, AlC_4B_{24}
C-4	1.08/24	1500	5	$Al_3C_2B_{48}$, AlC_4B_{24}
C-5	2.16/24	1500	5	$Al_3C_2B_{48}$, AlC_4B_{24}
C-6	3.02/24	1500	5	$Al_3C_2B_{48}$, AlC_4B_{24}
C-7	4.00/24	1500	5	AlC_4B_{24} , $Al_3C_2B_{48}$
C-8	5.00/24	1500	5	AlC_4B_{24} , $Al_3C_2B_{48}$
C-9	6.17/24	1500	5	AlC_4B_{24} , $Al_3C_2B_{48}$
C-10	7.20/24	1500	5	AlC_4B_{24} , $Al_3C_2B_{48}$
C-11	8.00/24	1500	5	AlC_4B_{24} , $Al_3C_2B_{48}$
C-12	9.60/24	1500	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-13	10.80/24	1500	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-14	12.00/24	1500	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-15	14.40/24	1500	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-16	24.00/24	1500	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-17	0.24/24	1200	5	$Al_3C_2B_{48}$
C-18	0.48/24	1200	5	$Al_3C_2B_{48}$
C-19	1.08/24	1200	5	$Al_3C_2B_{48}$
C-20	8.00/24	1200	5	$Al_3C_2B_{48}$, AlC_4B_{24}
C-21	9.60/24	1200	5	$Al_3C_2B_{48}$, AlC_4B_{24}
C-22	10.80/24	1200	5	$Al_3C_2B_{48}$, AlC_4B_{24}
C-23	0.24/24	1200	5	$Al_3C_2B_{48}$
C-24	0.48/24	1300	5	$Al_3C_2B_{48}$
C-25	1.08/24	1300	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-26	8.00/24	1300	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-27	9.60/24	1300	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-28	10.80/24	1300	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-29	0.24/24	1400	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-30	0.48/24	1400	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-31	1.08/24	1400	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-32	8.00/24	1400	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-33	9.60/24	1400	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3
C-34	10.80/24	1400	5	AlC_4B_{24} , Al_4C_3

*boron : 2.00 g, Al : 30.00 g, carbon : 0.02~2.22 g
Al/B=144.24/24 (atomic ratio)

0.056, B/Al=0.10, Si/B=0~0.07) になるように秤量し, Si 添加量を変化させて, Si 添加 $Al_3C_2B_{48}$ タイプ結晶を得るための条件を検討した。

2.2 X線回折

得られた結晶は, 主に, 粉末 X 線回折装置 (理学電機製, RAD-γ ローターフレックス RU-200) を用いて解析した。X 線源としてグラファイト・モノクロメータで単色化した $CuK\alpha$ 線を用いて測定した。格子定数は Guinier-Hägg 集中法カメラ (XDC-1000型)^{19),20)} を用いて行い。データ処理は Line Scanner 装置 (LS-18)²¹⁾ で解析した。内部標準試料として半導体用ケイ素粉末 (純度99.9999%) を使用した。格子定数の精密化は Al_3

C_2B_{48} の A 相または B 相, AlC_4B_{24} あるいはケイ素を添加した $Al_3C_2B_{48}$ のそれぞれの 2θ 値を Si の 2θ 値で各々補正し, それを最小二乗法の計算で求めた²²⁾。単結晶の同定は振動写真, ワイセンベルグカメラとプリセッションカメラを用いて行った。

2.3 結晶状態の観察と元素分析

得られた結晶については, 形態と大きさを実体顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子製, JSM-35C) で観察した。また, 結晶中のアルミニウム, 炭素, ホウ素あるいはケイ素元素の濃度は, X 線マイクロアナライザー (EPMA; 日本電子製, JSM-35C) と表面分析計装置 (オージェ電子分光法 (AES) あるいは X 線光電子分光法 (XPS)), 島津製作所製, ASIX-1000型) を用いて分析を行った。オージェ分析の測定条件はアルゴンガスで 1 分間に 5~10 Å ずつ, 1 層について 3 分間エッチングを行い, エッチング時間と組成比を測定した後に, 50 層目について構成元素の組成比変化を調べた。なお, 結晶中の Al, B, C, Si 元素の定性分析は, ICP 発光分光分析装置 (セイコー電子工業製, SPS1500VR) を用いて行った。

2.4 ビッカース微小硬さ, 密度, 電気抵抗率および空気中での加熱による耐酸化性

結晶をエポキシ系樹脂に埋め込み, 表面を炭化ケイ素紙 #600 および #1000 で研磨した後, 1~2 μm の粒径のダイヤモンドペーストで鏡面仕上げを行った。この研磨面を水洗, 超音波洗浄後, 乾燥した。その後, 結晶表面を 5% 硝酸溶液で化学エッチングし, 硬さ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 0.98 N または 1.96 N, 荷重時間 15 秒間の一定条件で測定を行った。測定は 7~8 個の結晶で, 任意の面について行い, それぞれ 8~10 ヶ所測定し, その平均値から硬さを求めた。なお, 硬さによる結晶の測定面の異方性はほとんど見られなかった。

密度は浮遊法によって 20°C で測定した。重液としてジ・ヨードメタン ($d^{20}=3.325 \text{ g/cm}^3$) とアセトン ($d^{20}=0.790 \text{ g/cm}^3$) との混合液を用いた。測定は 7~8 回繰り返して行い, その平均値から密度を求めた。

電気抵抗率は各結晶面について直流四探針法で室温にて測定した。

結晶の空気中での加熱に対する加熱変化を熱重量測定装置 (TG) と示差熱分析装置 (DTA) を用いて調べた。試料は 16~24 メッシュにふるい分けした結晶を用いた。DTA 装置では, 標準試料として α - Al_2O_3 (純度 99.99%) を用いて昇温速度は 5°C/min で行った。また, 空気中の加熱における酸化実験は, 結晶を α - Al_2O_3 板上に乗せて, 横型管状電気炉中に入れて, 所定温度で 5 分間保持した後, 直ちに炉外に取り出して放冷した。酸化物の同定は粉末 X 線回折計で測定した。

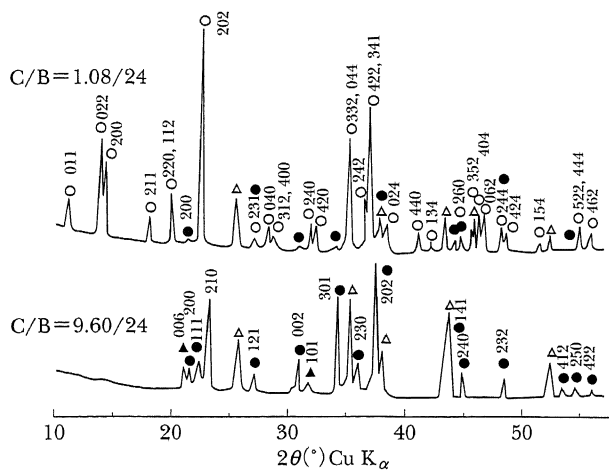


Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns (diffractometer data, $\text{CuK}\alpha$ radiation) of the products obtained from several starting materials with various compositions. The atomic ratio Al/B of the starting materials is fixed at 144.24/24. The starting materials are heated at 1500°C for 5 h. (●) $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, (○) $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$, (△) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (▲) Al_4C_3 .

3. 実験結果と考察

3.1 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶の合成

$\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶の合成条件として、Al-C-B系の原料の配合比、加熱温度と保持時間ならびにX線回折から得られた結果をまとめて表1に示す。表から、 $\alpha\text{-AlB}_{12}$ ⁸⁾, $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$, $\beta\text{-AlB}_{12}$ 型および Al_4C_3 (六方晶系)²³⁾が同定されるが、Al-B二成分系²⁴⁾ (ただし、Al-C-B系の状態図は現在不明である) から AlB_2 , $\gamma\text{-AlB}_{12}$ ²⁵⁾ および $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ ⁵⁾の生成も考えられるが同定できない。まず、原料のAl配合比 $\text{Al/B}=144.24/24$, 1500°C , 5時間保持の一定条件で、原料の配合比を $\text{C/B}=0/24\sim 24.00/24$ の範囲に変化させて結晶の生成状況を検討した。そのときのX線回折パターンを図2に示す。なお、回折パターンに示してある $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、アルミナ製タンマン管の微小破片あるいは試料の粉碎に使用したアルミナ製乳鉢からの混入と考えられるために、表1では削除してある。また、各生成物のおおよその生成割合を見るために、回折パターンから得られたピーク高さを測定し、この値から相対強度比を求めた。相対強度比の計算方法は、各生成物の全体の強度を100として、各々の回折ピークの強度比を求めてから各相の生成割合を半定量的に行った²⁶⁾。この場合、使用した回折ピークは、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ では(301), (230), (240), $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ では(020), (220, 112), (552, 444), $\beta\text{-AlB}_{12}$ 型では(202), $\alpha\text{-AlB}_{12}$ では(110), (302), (205), Al_4C_3 では(006)である。原料の配合比と得られた各生成物のX線相対強度比との関係を図3に示す。図2と図3から、 $\text{C/B}=0/24$ では、 $\alpha\text{-AlB}_{12}$ と $\gamma\text{-AlB}_{12}$ 結晶の生成を伴うことはなく²⁷⁾, α

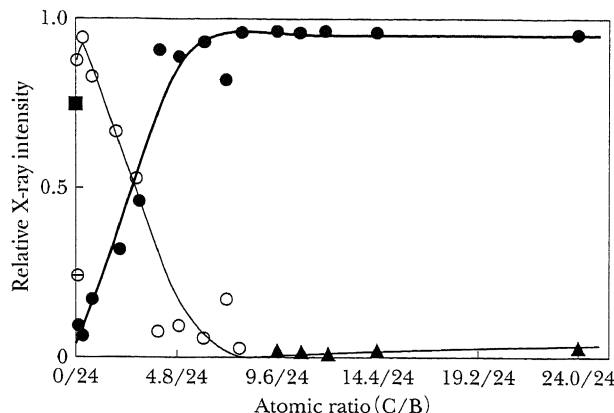


Fig. 3 Relative X-ray intensity of each phase in the products obtained from several starting materials with various carbon contents. The atomic ratio Al/B is fixed at 144.24/24. The starting materials are heated at 1500°C for 5 h. (●) $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, (○) $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$, (■) $\alpha\text{-AlB}_{12}$, (⊕) $\beta\text{-AlB}_{12}$ type, (▲) Al_4C_3 .

AlB_{12} と $\beta\text{-AlB}_{12}$ 型の混合相が得られることが判った。 $\text{C/B}=0.40/24\sim 8.00/24$ に変化させると $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の混合相が生成したが、配合比の増加とともに $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の生成割合は急速に減少する傾向を示す。更に、 $\text{C/B}=9.60/24\sim 24.00/24$ に変化させると $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と Al_4C_3 の混合相が得られたが、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ の生成割合は配合比の増加とともにわずかに減少する傾向を示す。これらの化合物の中で、 $\beta\text{-AlB}_{12}$ 型が生成した原因については現在不明であるが、この結晶が純粋なAl-B系融液から生成しないという報告¹⁾もあり、結晶構造中に少量の異種金属が置換あるいは侵入したためであることが考えられる。従って、本報告では、この相を便宜上 $\beta\text{-AlB}_{12}$ 型と称することにした。また、 $\beta\text{-AlB}_{12}$ 型の組成と結晶中に固溶したと考えられる元素の確認は現在検討中である。

上記の合成条件の範囲内では、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ がそれぞれ単一相で得ることができなかったが、 $\text{C/B}=0.48/24$ と $9.60/24$ の付近で、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ と $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ の生成割合がそれぞれ最大となることが判った。そこで、加熱温度 ($1200\sim 1500^\circ\text{C}$)と原料の配合比 ($\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ では $\text{C/B}=0.24/24\sim 1.08/24$, $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ では $\text{C/B}=8.00/24\sim 10.80/24$)を変化させて、各結晶が単一相で生成するための合成条件を検討した (図4)。図から、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶は、原料の配合比 $\text{C/B}=0.24/24\sim 0.48/24$, 加熱温度 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ で、単独で得られることが判った。一方、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 結晶は、 $\text{C/B}=9.60/24\sim 10.80/24$, 加熱温度 1500°C で、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ との混合相としては得られないが、 Al_4C_3 結晶との混合相として得られる。 Al_4C_3 は、黄色の透明体を呈したc面の発達した薄い六角形の板状結晶で、バイピラミット状の黒色の金属的外観を呈した $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 結晶 (図5-A)と容易に識別あるいは分離できる。また、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は黄褐色の半透明体の外観を呈した

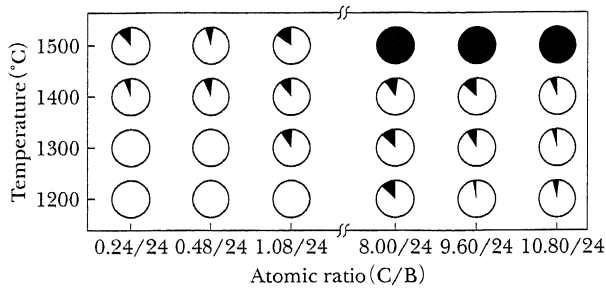


Fig. 4 Relation between mixing atomic ratio of starting material (C/B), degree of formation determined by mean of relative X-ray intensity and soaking temperature. The mixing atomic ratio C/B and Al/B of 0.24/24~1.08/24 and 144.24/24 or 8.00/24~10.80/24 and 144.24/24.

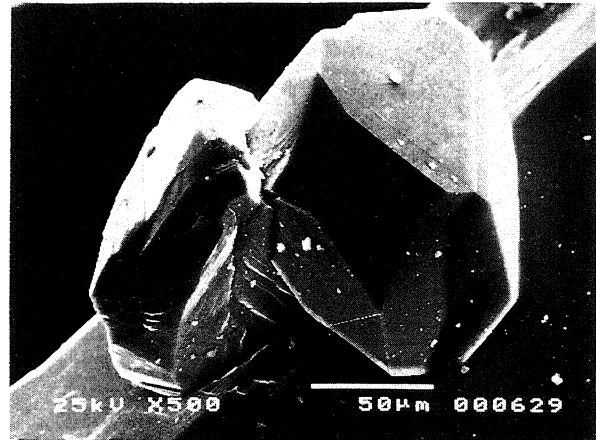
$\text{AlC}_4\text{B}_{24} \rightarrow \bullet \leftarrow \text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$

球状に近い多面体状結晶である (図5-B)。結晶の大きさは、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ では $1.1 \times 1.1 \times 1.2 \text{ mm}^3$ (加熱温度 1500°C , 配合比 C/B=9.60/24, Al/B=144.24/24), $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ では $2.1 \times 2.1 \times 2.2 \text{ mm}^3$ (加熱温度 1300°C , 配合比 C/B=0.240/24~0.48/24, Al/B=144.24/24) である。

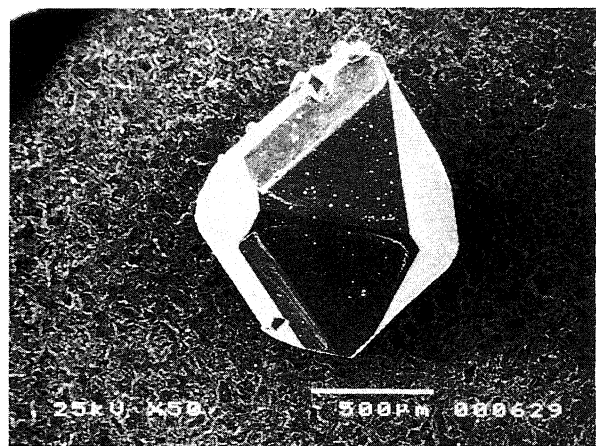
得られた結晶はタンマン管の内壁部分の全体に生成し, Al 融液の中心部には結晶の生成は認められなかった。これは, Al 融液の密度が $d^{25} = 2.699 \text{ g/cm}^3$ ²⁸⁾ で, 結晶の密度が $d = 2.55 \text{ g/cm}^3$ ($\text{AlC}_4\text{B}_{24}$) と $d = 2.59 \text{ g/cm}^3$ ($\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$) であることから, これら結晶と Al 融液の密度差がほとんどないために, 生成結晶がタンマン管内壁の全体に認められたものと考えられる。

3.2 結晶学的特性

$\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ と $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ について振動写真, ワイセンベルグ写真とプレセッション写真を用いて単結晶の同定を行った。各写真の回折斑点の対称性と消滅測から $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 結晶の可能な空間群の判定を試みた²⁹⁾。 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ のラウエ群は mmm であり, hkl 反射について消滅測の規則性を検討すると, $(h+l)$ が奇数のときに, 消滅が観察された。これらより空間格子は B 底面心であることが確認できた。更に, $h0l$ 反射では $(h+l)$ が奇数のとき, $h00$ 反射では h が奇数のとき, $0k0$ 反射では k が奇数のとき, $00l$ 反射では l が奇数のとき, それぞれの回折斑点が消滅している。これから, 空間群は斜方晶系に属する $Bb2_1m$ (No. 36) であることが判明した。これは文献¹⁾の結果と一致しており, $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ は単結晶で得られることが判った。図6に $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ のプレセッション写真を示す。一方, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ についても単結晶の回折用カメラを用いて検討したが, 単結晶は得られないことが判った。この結果は, Matkovich ら¹⁾が指摘しているように, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は, 単結晶として得られることはなく, 低温型の A 相と B 相との双晶として得られることを示唆している。



A



B

Fig. 5 SEM photographs of $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ (A) and $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ (B) crystals.

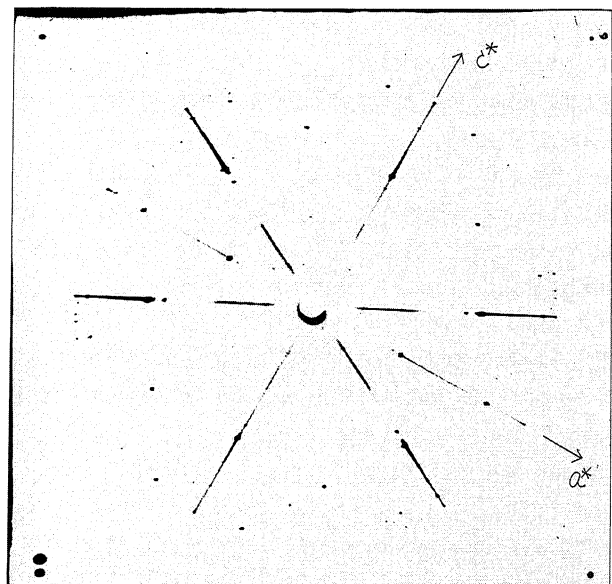


Fig. 6 A precession photograph of an $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ single crystal. CuK α , Ni filter.

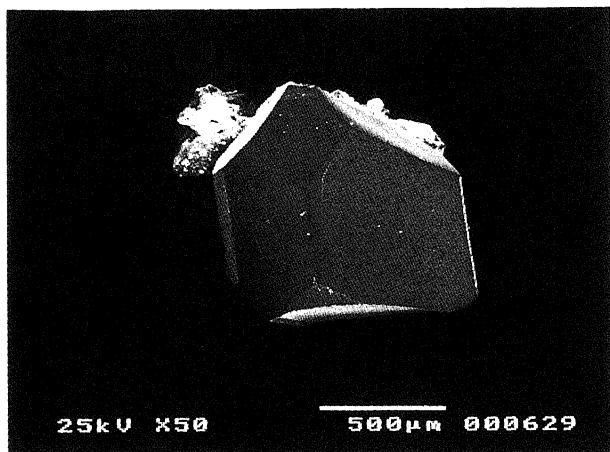


Fig. 7 SEM photograph of Si doped $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ type crystal.

3.3 ケイ素添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ結晶の合成

上記の結果から、加熱温度 1500°C 、5 時間保持で、原料の配合比 ($\text{B}/\text{Al}=0.10$, $\text{C}/\text{B}=0.056$) を一定にし、ケイ素量の配合比を $\text{Si}/\text{B}=0\sim 0.07$ に変化させて、Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ結晶を合成した。得られた結晶は X 線回折より同定した。配合比 Si/B の変化では、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ結晶と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の二相が同定できた。それ以外の Al-B 系、Al-C 系、Al-C-Si 系、Al-Si 系、B-Si 系、Si-C 系および $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ以外の Al-B-C 系化合物は、本実験では確認できない。得られた Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの結晶形態は、図 7 に示すように鋭角で多面体状である。また、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶の色調は、配合比 $\text{Si}/\text{B}=0$ の時、黄褐色で、配合比 $\text{Si}/\text{B}=0.01$ までは焦げ茶色に変化する。更に、配合比 $\text{Si}/\text{B}=0.015$ 以上では黄褐色に変化し、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶の色と同じになることが判った。以上のようにして得られた結晶はいずれも図 7 と同じ形態である。結晶の大きさは、配合比 Si/B に関係なく $1.8\times 1.8\times 1.8\text{ mm}^3\sim 2.1\times 2.1\times 2.2\text{ mm}^3$ 程度である。

3.4 格子定数と密度の測定

3.4.1 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ の格子定数と密度

各合成条件で得られた $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ の格子定数は、 $a=0.8892(2)\text{ nm}$, $b=0.9112(1)\text{ nm}$, $c=0.5692(2)\text{ nm}$, $V=461.1(3)\times 10^{-3}\text{ nm}^3$ の一定値であり、これは Perotta ら³⁾の報告している格子定数値、 $a=0.8881(1)\text{ nm}$, $b=0.9100(2)\text{ nm}$, $c=0.5690(1)\text{ nm}$, $V=459.8(1)\times 10^{-3}\text{ nm}^3$ と良好な一致を示している。また、実測密度の測定値は $d_m=2.55(1)\text{ g/cm}^3$ で、Kohn ら⁶⁾が報告している値 $d_m=2.537\text{ g/cm}^3$ と良く一致している。

3.4.2 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の格子定数と密度

$\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の格子定数値は各合成条件で得られた結晶について測定した。その場合、本実験で得られた結晶が低温型の A 相と B 相の双晶であることが判ったので Guinier-Hägg フィルムを用いて格子定数値を測定した。表

2 に、原料の配合比を $\text{C}/\text{B}=0.24/24\sim 4.00/24$ の範囲で、得られた結晶相の格子定数値を求めた。格子定数は、配合比 C/B が増加するに伴って、A 相では、 $a=1.2377(2)\text{ nm}$, $b=1.2627(1)\text{ nm}$, $c=0.5079(1)\text{ nm}$, $V=793.8(1)\times 10^{-3}\text{ nm}^3$ から $a=1.2363(2)\text{ nm}$, $b=1.2616(1)\text{ nm}$, $c=0.5102(1)\text{ nm}$, $V=795.8(2)\times 10^{-3}\text{ nm}^3$ で、B 相では、 $a=0.6166(2)\text{ nm}$, $b=1.2635(2)\text{ nm}$, $c=1.0156(2)\text{ nm}$, $V=791.2(2)\times 10^{-3}\text{ nm}^3$ から $a=0.6181(2)\text{ nm}$, $b=1.2622(1)\text{ nm}$, $c=1.0161(1)\text{ nm}$, $V=792.7(2)\times 10^{-3}\text{ nm}^3$ の範囲内で変化している。 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶の A 相における格子定数の文献値では、例えば、Peshev ら¹⁰⁾は $a=1.2298(1)\sim 1.2382(1)\text{ nm}$, $b=1.2620(1)\sim 1.2635(1)\text{ nm}$, $c=0.50767(5)\sim 0.50785(3)\text{ nm}$, $V=788.4(1)\times 10^{-3}\sim 793.9(1)\times 10^{-3}\text{ nm}^3$ で、Matkovich ら¹⁾は $a=1.234\text{ nm}$, $b=1.263\text{ nm}$, $c=0.508\text{ nm}$, $V=791.7\times 10^{-3}\text{ nm}^3$ の値を報告している。これらの値は本実験値の範囲内である。一方、B 相における格子定数の文献値では、例えば、Peshev ら¹⁰⁾は $a=0.61459(1)\sim 0.6196(6)\text{ nm}$, $b=1.2620(1)\sim 1.2635(1)\text{ nm}$, $c=1.0155(1)\sim 1.0161(1)\text{ nm}$, $V=788.4(1)\times 10^{-3}\sim 794.1(2)\times 10^{-3}\text{ nm}^3$ の範囲内で変化することを報告している。本実験の A 相と B 相の格子定数値は原料の配合比の増加とともに規則的に変化しているが、文献値の範囲内である。このように格子定数値と体積が変化した原因を調べるために、結晶の構成元素であるアルミニウム、ホウ素と炭素を XPS スペクトル分析で検討した。その結果、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶は、原料の配合比 C/B の増加とともに、XPS スペクトルの 285 eV 付近に見られる C 原子 (C_{1s}) のピーク強度が Al 原子 (Al_{1s} ; 1410 eV 付近) と B 原子 (B_{1s} ; 190 eV 付近) のピーク強度比より相対的に大きくなる傾向を示していた。また、結晶中に含有すると思われる遊離元素 (Al, C, B) の存在を EPMA で調べたが、それらの元素は確認できなかった。以上より、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶の構造中に C 原子が侵入あるいは置換したために単位胞 (単位格子) が大きくなり、それによって体積が膨張したのではないかと推察される。また、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶の実測密度は $d_m=2.59(2)\text{ g/cm}^3$ の値で、出発原料の配合比に関係なくほぼ一定の値である。この値は Matkovich ら¹⁾が報告している値 $d_m=2.600\text{ g/cm}^3$ と良好な一致を示している。

3.4.3 ケイ素添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの格子定数と密度

$\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は低温型と称する 2 相、すなわち、A 相と B 相の双晶として生成する場合と、それが約 850°C 以上の温度で高温型と称する α -正方晶系型の単一相として生成する場合とが報告されている¹⁾。これらの内で、低温型の $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は一般に $\beta\text{-AlB}_{12}$ 型と称して、A 相と B 相の双晶として格子定数値を報告している。そこで、本報告でも低温型の $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶を $\beta\text{-AlB}_{12}$ 型結晶として格子定数値を測定することにした。図 8 に配合比 Si/B と格子定数値の関係を示す。これより、得られた

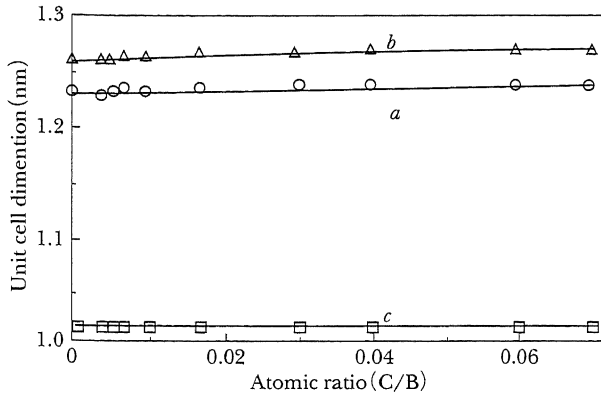


Fig. 8 Relation between atomic ratios (Si/B) and unit cell parameters of $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ type crystals.

結晶の格子定数値は、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ では、 $a=1.2302(1)$ nm, $b=1.2621(1)$ nm, $c=1.0161(1)$ nm, $V=1577.7(2) \times 10^{-3}$ nm³ で、配合比 Si/B を増加して得られた Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプでは、 $a=1.2291(2)$ nm, $b=1.2620(4)$ nm, $c=1.0161(1)$ nm, $V=1576.3(1) \times 10^{-3}$ nm³ であり、両者とも同程度の値である。このように $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ に Si 添加しても、その結晶構造の体積にはほとんど影響を与えないことが判った。Kohn ら⁸⁾は、 $\beta\text{-AlB}_{12}$ 型の格子定数値は $a=1.234$ nm, $b=1.263$ nm, $c=1.016$ nm, $V=1583.5 \times 10^{-3}$ nm³ であることを報告している。この値は、本実験で得られた $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ と Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプとは比較的良好一致している。なお、配合比 Si/B の増加にともない、Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプは、 B_{12} 正 20 面体の B 原子に Si 原子が置換固溶、あるいは B_{12} 正 20 面体構造をもつ骨格クラスター間の隙間に Si 原子が侵入固溶した場合とが考えられる。さらに、各元素の原子半径の大きさ (Al: 1.43 Å, C: 0.91 Å, B: 0.98 Å, Si: 1.32 Å)³⁰⁾ が異なるために格子定数値に影響を与えるものと推察されるが、その値にはほとんど変化が見られなかった。これは、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の結晶構造中の B 原子に Si 原子が置換固溶、あるいはホウ素原子が作る骨格クラスター間の隙間に Si 原子が侵入固溶しても、添加 Si の含有量が少ないために、格子定数値に影響を与える程度の量ではなかったものと考えられる。また、Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの実測密度は $d_m=2.58(2)$ g/cm³ の値で、出発原料の配合比変化で得られた結晶には関係なくほぼ一定値である。

3.5 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ とケイ素添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの組成比

各合成条件で得られた $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ と Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの構成元素である B, Al, C と Si 原子をオージェ分析で調べた。結晶表面はアルゴンでエッチングして測定したが、各元素の組成比が 20 分間以上でのエッチング時間で安定し、B, Si, Al, C の順序で測定強度が小さくなっていく。図 9 に、エッチング時間 50 分間の場合を例と

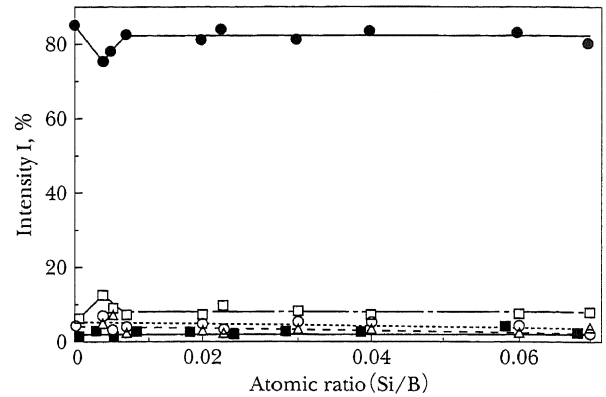


Fig. 9 Relation between atomic ratios (Si/B) and intensity of elements in $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ type crystals obtained by Auger electron spectroscopy.

(●) B, (□) Si, (○) Al, (■) O, (△) C.

して、配合比 Si/B と結晶の組成比変化を示す。図より、配合比 Si/B=0.004~0.005 では B 原子が減少するとともに、Si 原子が増加する傾向が見られる。一方、配合比 Si/B=0.009 以上に増やすと、Si 原子が減少する傾向が見られる。これらから、自己 Al フラックス法で合成した $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ に対して Si 固溶量が少ないことは、元素同志の直接合成ではなく、自己 Al フラックス法の功罪であるといえる。Al-B-C-Si 四成分系の状態図の詳しい報告例はないが、Al-Si 系の状態図³¹⁾より、Al に対する Si の固溶量は 1.5 ± 0.1 at% と非常に少ない。このことは高ホウ化物である β -菱面体型ホウ素 $\text{B}_{2.89}\text{Si}$ のように Si 含有量が少ないという結果³²⁾ と比較的良好一致している。逆に、Si 添加量を増やすと $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶中に Si の固溶量が減少する原因は、熱力学に比較的稳定な SiC ³³⁾, SiB_x ($x=3, 6, 12$)³⁴⁾ や SiB_4 ³⁵⁾ などの化合物が優先的に生成したためであると思われる。しかし、合成後、これらの化合物は、X 線回折から同定できなかった。これは、粉末状の SiC や SiB_x が生成したとしてもきわめて少量であるためと推察される。現在のところ、Al-B-C 系フラックス中に Si がどのくらい溶解するかを測定することは不可能であるが、配合比 Si/B が少ない場合にだけ、少量の Si が $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶中に固溶するものと考えられる。ICP 発光分光分析による定性分析の測定結果からも、図 9 と同様な傾向を示している。

3.6 結晶の硬さ

配合比の変化で得られた $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ と Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ結晶のビッカース微小硬さを調べた。 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は、それぞれ $H_v=25.5\sim 27.4$ GPa と $H_v=26.2\sim 31.1$ GPa の値であり、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の方がやや高い値を示している。これらの値は Lynch ら³⁶⁾ が報告した値とよく一致している。また、両結晶は、著者らが先に報告した三次元骨格クラスター (B_{12} 正 20 面体)

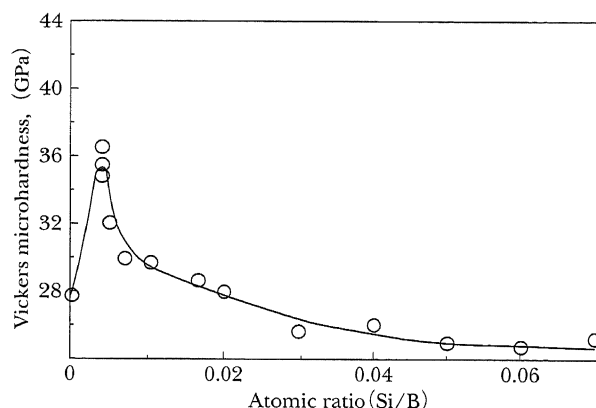
Table 2 Unit cell parameters of $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ crystals

A phase						
Run No.	Starting material		Unit cell parameters (nm)			
	C/B*	a	b	c	V ($\times 10^{-3} \text{ nm}^3$)	
C-2	0.24/24	1.2377(2)	1.2627(1)	0.5079(1)	793.8(1)	
C-4	1.08/24	1.2365(1)	1.2622(1)	0.5097(1)	795.5(1)	
C-5	2.16/24	1.2365(2)	1.2619(2)	0.5098(1)	795.5(2)	
C-6	3.02/24	1.2364(1)	1.2619(1)	0.5100(1)	795.5(2)	
C-7	4.00/24	1.2363(2)	1.2616(1)	0.5102(1)	795.8(2)	

B phase						
Run No.	Starting material		Unit cell parameters (nm)			
	C/B*	a	b	c	V ($\times 10^{-3} \text{ nm}^3$)	
C-2	0.24/24	0.6166(2)	1.2635(2)	1.0156(2)	791.2(2)	
C-4	1.08/24	0.6171(2)	1.2621(1)	1.0160(1)	791.3(2)	
C-5	2.16/24	0.6179(2)	1.2622(2)	1.0160(1)	792.4(1)	
C-6	3.02/24	0.6178(2)	1.2622(2)	1.0160(2)	792.3(2)	
C-7	4.00/24	0.6181(2)	1.2622(1)	1.0161(1)	792.7(2)	

*: atomic ratio

を有する $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の微小硬さ ($H_k=21.0\sim 23.5 \text{ GPa}$)²⁷⁾ よりは高いが, $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$ ($x=2.8\sim 3.7, y=2.9\sim 0.8$) の微小硬さ ($H_v=25.8\sim 31.9 \text{ GPa}$)³⁷⁾ とでは同程度の値である。これら硬さの違いは B 原子がなす三次元骨格クラスター間の結合力の強さの相違に反映しているものと思われる。一方, Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプについて, 配合比 Si/B の変化とビッカース硬さ (H_v) の関係を図10に示す。図より, 硬さは, 配合比 Si/B=0 の場合に得られた $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ では $H_v=28 \text{ GPa}$ 程度であるのに対して, 配合比 Si/B=0.004 の場合に得られた結晶では $H_v=36 \text{ GPa}$ と最も高くなる。さらに, 硬さは, 配合比 Si/B=0.005~0.01 で得られた結晶では $H_v=29\sim 32 \text{ GPa}$ で, 配合比 Si/B=0.017~0.07 で得られた結晶では $H_v=25\sim 26 \text{ GPa}$ で, ほぼ一定値となる。このように配合比 Si/B が多いときに得られた結晶は $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の場合とほぼ同程度の硬さであることが判った。Si 添加量を Si/B=0.017~0.07 に増やすと Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの硬さが, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の硬さに近づいた原因は, 先に述べた組成比の測定からも明らかのように, Si 添加量を増やすと, 熱力学的に安定な SiC , SiB_x や SiB_4 など³³⁾⁻³⁵⁾ の化合物が優先的に生成することが考えられる。そのために $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の結晶構造中に Si の固容量が少なくなったものと推察される。このことは結晶の色調の違いとオーグメン分析の測定結果からも支持される。また, 配合比 Si/B=0.004 の時, 結晶の硬さが高くなった原因は, B_{12} 正20面体中の B 原子の位置を Si 原子によって置換固溶, あるいは三次元骨格クラスター間の間隙に Si 原子が侵入固溶したことが考えられる。その場合, B 原子よりも Si 原子の方が原子半径が大きい³⁰⁾ ことから, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$

Fig. 10 Relation between atomic ratios (Si/B) and Vickers microhardness of $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ type crystals.

の結晶構造中にひずみを与え, そのために結晶の硬さが大きくなったものと思われる。

3.7 結晶の電気抵抗率

各合成条件で得られた $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ と Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの電気抵抗率 (ρ) を調べた。これらの中で, $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ は結晶が小さくて測定が不可能であった。 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶の電気抵抗率は $\rho=2.58 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ で, Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの電気抵抗率は, 配合比 Si/B=0.004 の時, $\rho=90.52 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ である。これより, 電気抵抗率は, Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの方が $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ より一桁大きくなること判った。Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの電気抵抗率は, 配合比 Si/B=0.04 では $\rho=7.02 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ で, 配合比 Si/B=0.07 では $\rho=2.94 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ であり, 配合比 Si/B が多くなると $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の電気

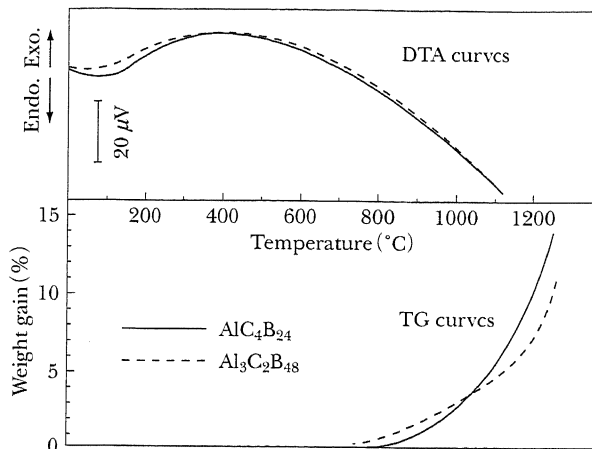


Fig. 11 DTA and TG curves of $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ and $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ crystals heated in air.

抵抗率に近づく。このように Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの電気抵抗率は、結晶の硬さの場合とよく対応し、硬さの測定結果と同様な原因で起こっているものと考えられる。なお、一般に工具材料の主成分に用いられている原料の電気抵抗率³⁸⁾は、SiC では $\rho = 36 \times 10^{-2} \sim 66 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, TiC では $\rho = 13 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, ZrC では $\rho = 4 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, NbC では $\rho = 3.2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, TaC では $\rho = 1.8 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ であると報告されている。これらの材料と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ および Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの電気抵抗率を比較すると、配合比 Si/B=0.004 で得られた結晶では SiC に近い、配合比 Si/B=0.04 で得られた結晶では TiC, また、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ および配合比 Si/B=0.07 で得られた結晶では NbC に相当している。

3.8 結晶の加熱による耐酸化性

$\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は TG-DTA 装置を用いて空気中での加熱による酸化抵抗性を調べた (図11)。これより、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ は約760°Cから、また、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は約710°Cから、それぞれ酸化が始まり、加熱温度1200°Cにおいて重量増加率は、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ では約10%で、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ では約7%であった。これから、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は同程度の酸化抵抗性であることが判った。先に著者が報告した $\alpha\text{-AlB}_{12}$ ²⁷⁾あるいは $\text{Al}_x\text{Cu}_y\text{B}_{105}$ ³⁷⁾ 結晶と同様に $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は、 B_{12} 正20面体の骨格構造からなっている高ホウ化物であり、それらのようにホウ素含有量が多い高ホウ化物の方が遷移金属ホウ化物 (M: 遷移金属, ホウ素原子がなす対 (M_3B_2), ジグザグ鎖 (MB), 二重鎖 (M_3B_4), 三重鎖 (M_2B_3)) よりも空気中での加熱による酸化抵抗性が高いことが言われている³⁹⁾。このことは本実験の結果と矛盾しない。

さらに、Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの空気中での加熱による酸化抵抗性を調べた。 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ と Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプについて、それぞれ加熱温度1200°Cで酸化した

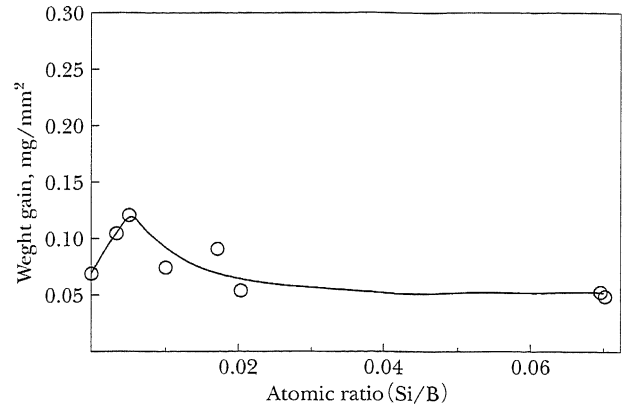


Fig. 12 Relation between atomic ratios (Si/B) and the weight gain of $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ type crystals heated in air at 1200°C for 5 min.

時の重量増加量との関係を図12に示す。図より、重量増加量は、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ では0.068 mg/mm², 配合比 Si/B=0.004~0.005 で得られた Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプでは最も高く0.122 mg/mm² である。配合比 Si/B=0.02~0.07 で得られた Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプでは0.06 mg/mm² 程度で、重量増加はほぼ一定であり、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ と同様な酸化抵抗性である。配合比 Si/B=0.004の時に得られた結晶では重量増加が最も高くなった理由は、オージェ分析の測定結果から、B 原子が減少し、Si 原子が増加したために、酸化抵抗性が低くなったものと思われる。このように Si が少量固溶した $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ では空気中での加熱による酸化抵抗性がやや低くなることが判った。なお、現在、加工分野で使用されている超硬工具やサーメット工具と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ および Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプとの酸化抵抗性を比較すると次のことが言える。加熱酸化による重量増加量は、超硬工具 (P-10) では0.27 mg/mm² で、サーメット工具では0.10 mg/mm² 程度である。これらに対して、配合比 Si/B=0.005付近で得られた Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプではサーメット工具の空気中の加熱による耐酸化性と同程度であることが判った。また、配合比 Si/B=0.01以上で得られた結晶は、サーメット工具より加熱による耐酸化性が優れていることが判った。さらに、Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの空気中の加熱による酸化開始温度を TG-DTA によって調べた。 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ と Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプは約710°Cから酸化が始まり、両者とも大差が見られない。また、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ および Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプについて、空気中の加熱酸化後に生成した酸化物を X 線回折で同定した。その結果、3種類の結晶とも $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (斜方晶系) と B_2O_3 (六方晶系) が同定された²⁷⁾。Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの場合、酸化物として SiO_2 相の生成も予測されたが同定できなかった。これは、Si 含有量が $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶中に少量であるか、ケイ素がケイ酸塩ガラスとして生成するた

めに確認できなかったかの何れかであると思われる。また、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の結晶構造中に含まれている C 原子は、加熱によって空気中の酸素と反応し、それら結晶中から CO (一酸化炭素) あるいは CO_2 (二酸化炭素) として除去されたものと考えられる。

4. 総括

アルゴン雰囲気中、加熱速度 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 、加熱温度 $1200\text{--}1500^\circ\text{C}$ 、保持時間 5 時間、徐冷速度 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ で、自己 Al フラックス法を用いて Al-C-B 三成分系或いは Al-C-B-Si 四成分系から $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ および Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ結晶を得るための最適合成条件の検討を行った。得られた結晶については、格子定数値、組成比変化、形態と大きさ、密度、ビッカース微小硬さ (Hv)、電気抵抗率 (ρ)、空気中での加熱による耐酸化性の諸性質を調べた。得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1) $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 結晶は、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ あるいは Al_4C_3 との混合相として得られ、単一相としては得られない。 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ は結晶形態と色調から他の化合物と容易に識別あるいは分離ができる。 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶は、合成条件によって単独で得られるが、低温型の A 相と B 相の双晶である。

(2) 配合比 Si/B=0~0.07 で、Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプ結晶を得るための合成条件を検討した。

(3) $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ はパイピラミット状の黒色の金属的光沢を有した結晶である。 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は黄褐色の半透明体の外観を呈した球状に近い多面体状結晶である。Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの色調は、配合比 Si/B=0 の時、黄褐色で、配合比 Si/B=0.01 までは焦げ茶色で、配合比 Si/B=0.015 以上では黄褐色に変化する。Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの結晶形態は鋭角で球状に近い多面体状である。

(4) $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ は単結晶で得られるが、その格子定数値は $a=0.8892(2)$ nm, $b=0.9112(1)$ nm, $c=0.5692(2)$ nm, $V=461.1(3) \times 10^{-3}$ nm³, 微小硬さは $H_v=25.5\text{--}27.4$ GPa である。低温型の A 相と B 相の双晶で得られた $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の格子定数値は、A 相では、 $a=1.2377(2)$ nm, $b=1.2627(1)$ nm, $c=0.5079(1)$ nm, $V=793.8(1) \times 10^{-3}$ nm³ から $a=1.2363(2)$ nm, $b=1.2616(1)$ nm, $c=0.5102(1)$ nm, $V=795.8(2) \times 10^{-3}$ nm³ で、B 相では、 $a=0.6166(2)$ nm, $b=1.2635(2)$ nm, $c=1.0156(2)$ nm, $V=791.2(2) \times 10^{-3}$ nm³ から $a=0.6181(2)$ nm, $b=1.2622(1)$ nm, $c=1.0161(1)$ nm, $V=792.7(2) \times 10^{-3}$ nm³ で、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の微小硬さは $H_v=26.2\text{--}31.1$ GPa である。配合比 Si/B を変化させて得られた Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの格子定数値は、 $a=1.2291(2)$ nm, $b=1.2620(4)$ nm, $c=1.0161(1)$ nm, $V=1576.3(1) \times 10^{-3}$ nm³ で、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ の格子定数値と同程度である。配合比 Si/B=0.004 で得られた Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの微小硬さは、 $H_v=36$ GPa で最も高い値である。

(5) 電気抵抗率は、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶では $\rho=2.58 \times 10^{-2}$ Ω cm で、Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプでは、配合比 Si/B=0.004 の時、 $\rho=90.52 \times 10^{-2}$ Ω cm である。

(6) $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ および Si 添加 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ タイプの空気中での加熱酸化は、 $710\text{--}760^\circ\text{C}$ から始まり、3 種類の結晶とも $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (斜方晶系) と B_2O_3 (六方晶系) が同定できた。

参考文献

- 1) V. I. Matkovich, J. Economy, R. F. Gieses Jr., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2337 (1964).
- 2) G. Will, Acta Crystallogr., **B25**, 1219 (1969).
- 3) A. J. Perotta, W. D. Townes, J. A. Potenza, Acta Crystallogr., **B25**, 1223 (1969).
- 4) G. V. Samsonov, V. A. Neronov, V. N. Lamikhov, J. Less-Common Metals, **67**, 291 (1979).
- 5) Z. Inoue, H. Tanaka, Y. Inomata, J. Mater. Sci., **15**, 3036 (1980).
- 6) J. A. Kohn, G. Katz, A. A. Giardini, Z. Kristallogr., **111**, 53 (1958).
- 7) V. I. Matkovich, "Boron and Refractory Borides", Springer-Verlag, Berlin, New York (1977) pp. 103.
- 8) J. A. Kohn, D. W. Eckart, Analyt. Chem., **32**, 296 (1960).
- 9) P. S. Kisly, T. A. Prikhna, L. S. Golubyak, J. Less-Common Metals, **117**, 349 (1986).
- 10) P. Peshev, G. Gyurov, M. Khristov, J. Less-Common Metals, **117**, 341 (1986).
- 11) 岡田 繁, 工藤邦男, 日吉 博, 東 以和美, 浜野健也, T. Lundström, 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**[12] 1330 (1990).
- 12) 工藤邦男, 岡田 繁, 日吉 博, 宮本正章, 引地康夫, T. Lundström, 材料, **43** [485] 223 (1994).
- 13) Y. Zhang, S. Okada, T. Atoda, T. Yamabe, I. Yasumori, Yogyo Kyokai-shi, **95** (1987) 374.
- 14) S. Okada, K. Kudou, Y. Yu, T. Lundström, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, **33** (1994) 2663.
- 15) S. Okada, K. Kudou, Y. Yu, T. Lundström, Jpn. J. Appl. Phys., Series 10 (1994) 136.
- 16) S. Okada, Y. Yu, T. Lundström, K. Kudou, T. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, **35** (1996) 4718.
- 17) S. Okada, K. Iizumi, K. Kudaka, K. Kudou, M. Miyamoto, Y. Yu, T. Lundström, J. Solid State Chem., **133**, 36 (1997).
- 18) S. Okada, T. Tanaka, A.-L. Jasper, Y. Michiue, V. N. Gurin, J. Solid State Chem., **154**, 49 (2000).
- 19) S. Okada, K. Hamano, I. Higashi, T. Lundström, L.-E. Tergenius, Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**, 687 (1990).
- 20) B. Caller, L.-E. Tergenius, J. O. Thomas, J. Solid State Chem., **26**, 275 (1978).
- 21) K. E. Johansson, T. Palm, P.-E. Werner, J. Phys. E., **13**, 1289 (1980).
- 22) B. Caller, J. Solid State Chem., **23**, 391 (1978).
- 23) ICDD カード No. 11-629.
- 24) E. J. Felten, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5977 (1956).
- 25) I. Higashi, J. Solid State Chem., **47**, 333 (1983).
- 26) S. Okada, T. Atoda, I. Higashi, Y. Takahashi, J. Less-Common Metals, **113**, 331 (1985).
- 27) 岡田 繁, 阿刀田徹三, 窯業協会学術論文誌, **88**, 547 (1980).

- 28) 岩波書店, “理化学辞典”, 第3版 (1976) p. 296.
- 29) International Tables for Crystallography, Vol. A, Ed. by T. Halm and D. Reidel, Dordrecht, Holland (1983).
- 30) 結晶工学ハンドブック編集委員会編, “結晶工学ハンドブック”, p. 54 (1981) 共立出版.
- 31) J. L. Murray, A. J. Mcalister, Bull. Alloy Phase Diagrams, 5(1) (1984).
- 32) T. Lundström, 9th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, p. 53, (1987).
- 33) 結晶工学ハンドブック編集委員会編, “結晶工学ハンドブック”, p. 713 (1981) 共立出版.
- 34) R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, Bull. Alloy Phase Diagrams, 5 (5) (1984).
- 35) R. Tremblay, R. Angers, Ceramic International, 15, 73 (1989).
- 36) J. F. Lynch, C. G. Ruderer, W. H. Duckworth, “Engineering Properties of Selected Ceramic Materials”, The American Ceramic Society (1966) 5.1.3-1.
- 37) 岡田 繁, 東 以和美, 高橋保夫, L.-E. Tergenius, T. Lundström, セラミックス協会学術論文誌, 96, 666 (1988).
- 38) 大谷茂樹, 石沢芳夫, “セラミックデータブック”, p. 191 (1982).
- 39) 岡田 繁, 阿刀田徹三, 未発表.
- 40) H. Bolmgren, T. Lundström, S. Okada, American Institute of Physics, 231, 197 (1991).