論文・Paper

 α -AlB₁₂ 単結晶の育成条件, 酸化, 硬度及び密度

岡 田 繁・阿 刀 田 徹 三

(神奈川大学 工学部 応用化学科)

アルミニウム融液中における α -AlB₁₂ 単結晶の育成条件の検討をアルゴンふん囲気中で行った。最適育成条件は原料混合比 (原子比 (B/Al)) : 0.17~0.37, 保持温度 : 1500°~1550°C, 保持時間 : 10 時間であった。単結晶は (101) 面が発達した板状あるいは角すい塊状結晶として得られた。得られた単結晶について空気中での酸化反応を研究し, 硬度 (ヌープ微小硬度) 及び密度の測定を行った。空気中での酸化は 1000°C 付近より起こり, 酸化生成物は $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ と B_2O_3 であった。

酸化反応は 2 次反応速度式で表すことができる。その際の見掛けの活性化エネルギーは 68 kcal/mol であった。(101) 面についてのヌープ微小硬度 : 2060~2300 kg/mm², 密度 : 2.54 ± 0.01 g/cm³ を得た。

(1979 年 11 月 12 日受付)

Growth Condition, Oxidation, Hardness and Density of α -AlB₁₂ Single Crystal

Shigeru OKADA and Tetsuzo ATODA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Yokohama-shi 221)

Conditions for growing α -AlB₁₂ single crystals in molten aluminum in an argon atmosphere have been investigated.

The optimum growth conditions found are as follows :

- (1) Mixing atomic ratio (B/Al) of raw materials : 0.17~0.37.
- (2) Holding temperature (temperature at which molten aluminum was held) : 1500°~1550°C.
- (3) Holding time (time held at the holding temperature) : 10 h.

Single crystals having well-developed (101) faces were grown in both plate-like and massive pyramidal shapes.

As-grown single crystals of α -AlB₁₂ were used for the study of oxidation in air at temperatures between 1000° and 1300°C and also for measurements of Knoop-microhardness and density.

Oxidation of α -AlB₁₂ single crystal began at about 1000°C and, as oxidation products, both $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ and B_2O_3 phases were identified by the X-ray diffraction technique. The oxidation reaction rate was expressed by a second-order rate equation, and the estimated apparent activation energy was 68 kcal/mol.

Values of Knoop-microhardness on (101) faces of α -AlB₁₂ single crystals were between 2060 and 2300 kg/mm².

Density of α -AlB₁₂ single crystal was 2.54 ± 0.01 g/cm³. [Received November 12, 1979]

Key-words : α -AlB₁₂ single crystal, Knoop-microhardness, Oxidation, Crystal growth, Density

1. 緒 言

Al-B 系化合物として, AlB₂, AlB₁₀, α -AlB₁₂, β -AlB₁₂ 及び γ -AlB₁₂ の 5 種類が報告されている^{1)~9)}。これらのうち, AlB₁₀, β -AlB₁₂ 及び γ -AlB₁₂ の純相としての存

在が疑問視されている⁷⁾。 α -AlB₁₂ は結晶構造が複雑で, 解析困難とされていたが, 最近その単結晶について構造が解明された^{8), 9)}。続いて, その結晶を構成するホウ素の 20 面体構造における価電子分布のひずみに関する研

究が発表された¹⁰⁾。以上のように、 α -AlB₁₂については、構造や結合状態についての研究の進展が近年著しいが、一般的な物理的、化学的性質についての研究は少なく、したがって、その性質に関しては現在なお不明な点が多い。 α -AlB₁₂は融点も硬度も高い安定な化合物と考えられる。他方、ホウ素含有量が他の無機ホウ素化合物に比べて格段に大であること、また半導体的性質が指摘されている¹¹⁾ことなどから考えると、 α -AlB₁₂には、高温材料、熱中性子吸収用の原子炉材料あるいは耐熱性半導体¹²⁾などの特殊な工業材料としての将来性が期待できると思われる。

本研究は α -AlB₁₂の物理的、化学的性質を明確にすることを主目的とする研究の一環である。このためまず α -AlB₁₂の単結晶を育成し、それを諸測定用試料とすることにした。測定に使用できる程度の大きさの α -AlB₁₂の単結晶はホウ素と過剰のアルミニウムとの混合物を1000°C以上に加熱して、アルミニウムを融液とし、この融液をある時間その温度に保持後徐冷して得られることが知られている⁹⁾が、その詳しい条件は充分には検討されていない。単結晶試料を常に安定に入手するため、本研究ではまず上記の育成条件を調べることから始め、得られた単結晶について、今回は空気中での加熱による酸化の実験を行った。なお、発表されたデータが少ない硬度(ヌーブ微小硬度)及び密度の測定も併せて行った。これらについて報告する。

2. 実験

2.1 単結晶の育成法

原料として粉末とした結晶性ホウ素(三津和化学社製、純度99.5%、主な不純物としてC:0.22, H:0.01, N:0.04, O:0.02, Fe:0.04%を含む)とインゴットから小片状に切り出した塊状の金属アルミニウム(平野清左衛門商店、純度99.99%、主な不純物としてFe:0.003, Si:0.002, Cu:0.003%を含む)を用いた。

原料を所定の割合に配合し、高純度アルミナるつぽに入れた。これを炭化ケイ素を発熱体とする縦型管状炉に入れ、炉内に一定流量(150~200 ml/min)のアルゴンガスをたえず流通した。

温度測定には、Pt-Rh 6%-Pt-Rh 30%及びPt-Pt-Rh 13%の熱電対を用いた。温度調節には自動温度調節器(大倉電気社製 PG-2001型)を用い、炉を5°C/minの速度で昇温した。冷却は所定温度から1000°Cまでは約0.8°C/minの速度で行い、それ以後は炉内で室温まで放冷した後、アルゴンガスの流通を止めた。なお、徐冷速度については幾つかの予備実験を行ったが、速度を小にしても生成単結晶の大きさにそれほど著しい影響が認められなかった。上記の冷却法によっても、後記するように、幾つかの物理的、化学的性質を測定できる程度

の大きさの単結晶を得ることができたので、更に徐冷して結晶を大きく育成する試みはあえて行わなかった。

冷却後るつぽから凝塊を取り出し、それを希塩酸で処理して過剰のアルミニウムを溶解除去し、単結晶を取り出した。

2.2 酸化実験法

試料として、8~12メッシュにふるい分けした単結晶を用いた。試料の空気中における加熱変化を示差熱分析装置(真空理工社製, DT-1500型)を用いて調べた。その際、標準試料としてアルミナを用い、昇温速度を5°C/minとした。

すべての試料の同定はX線回折装置(ディフラクトメーター)(島津製作所社製, GX-2B型)を用い、主として粉末法で行った。その際、管電圧、電流をそれぞれ30 kV, 15 mAとし、Niフィルターを通し、Cu K α 線を用いた。また、実体顕微鏡並びに走査型電子顕微鏡(日立-明石製作所製, MINI-SEM)を用いて、試料の形体、表面状態などを観察した。

2.3 硬度及び密度測定法

試料として、14~16メッシュにふるい分けした単結晶を用いた。試料をエポキシ系樹脂中に埋め込み、試料表面を、初め6 μ m、次いで2~1 μ mの粒度のダイヤモンドペースト(東京ダイヤモンド社製)で研磨し、最終的には0.5 μ m粒度のダイヤモンドペーストで鏡面仕上げした。この研磨表面を中性洗剤で充分に洗浄し、次いで5~10分間水中で超音波洗浄した後乾燥し、その表面について硬度を測定した。

硬度測定には微小硬度計(明石製作所製, MVK型)を使用し、ヌーブ圧子(東京ダイヤモンド社製)を用い、荷重100 g、保持時間15秒の一定条件で測定した。測定は7~8個の試料についてすべて(101)面に対して行った。面内の所定方向とヌーブ圧子の方向を合わせ、各同一方向において、それぞれ8~10箇所について測定し、その平均値を求めた。

密度測定には浮遊法を用いた。重液としてヨウ化メチレン($d^{20}=3.3254$)とベンゼン($d^{20}=0.8799$)との配合液を用い、室温で測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 単結晶の育成

α -AlB₁₂単結晶の育成条件、すなわち、アルミニウムとホウ素との混合比、保時温度と時間及び得られた結果を表1にまとめて示した。表1に示したようにどの条件においても、 β -AlB₁₂*が α -AlB₁₂とともに生成した。

* 前記したように、 β -AlB₁₂は純相としての存在が疑問視されているが、ここで得られたものは、Kohnら⁹⁾の報告によりASTMカード(No. 12-639)に収録されたX線回折線と類似した回折線を示したので、便宜上 β -AlB₁₂と同定することにした。

Table 1. Growth condition and crystals obtained (*: single crystal).

Run No.	Mixed raw material			Temp. (°C)	Time (hr)	Crystals obtained			
	Al(g)	B(g)	B/Al (Atomic ratio)			α -AlB ₁₂ * Size (mm)	Shape	β -AlB ₁₂ Size (mm)	Shape
A-1	40.0	1.12	0.07	1500	10	0.9×0.8×0.3	plate	1.2×1.2×1.0	pyramid
A-2	40.0	1.60	0.10	1500	10	1.6×0.9×0.3	plate	1.4×1.4×1.0	pyramid
A-3	40.0	2.72	0.17	1500	10	2.4×2.0×0.2	plate	0.3×0.3×0.2	pyramid
A-4	40.0	4.00	0.25	1500	10	2.1×2.0×0.4	plate	0.4×0.2×0.2	pyramid
A-5	40.0	6.00	0.37	1500	10	2.5×2.1×0.4	plate	0.2×0.2×0.2	pyramid
A-6	40.0	9.94	0.62	1500	10	0.5×0.2×0.1	plate	0.6×0.6×0.4	pyramid
B-1	40.0	6.00	0.37	1200	10	small	—	small	—
B-2	40.0	6.00	0.37	1300	10	0.2×0.1	plate	0.2×0.1	pyramid
B-3	40.0	6.00	0.37	1400	10	0.4×0.2×0.2	plate	0.2×0.2×0.1	pyramid
B-4	40.0	6.00	0.37	1450	10	0.6×0.4×0.3	plate	0.3×0.2×0.2	pyramid
B-5	40.0	6.00	0.37	1550	10	3.5×1.5×0.6	plate	0.2×0.2×0.1	pyramid
B-6	40.0	6.00	0.37	1600	10	3.6×3.0×0.7	plate	0.7×0.4×0.3	pyramid
C-1	40.0	6.00	0.37	1550	1	1.5×0.8×0.4	plate	small	—
C-2	40.0	6.00	0.37	1550	2	3.2×1.2×0.4	plate	small	—
C-3	40.0	6.00	0.37	1550	5	2.9×2.0×0.5	plate	small	—
C-4	40.0	6.00	0.37	1550	15	3.3×2.1×0.6	plate	0.3×0.2	pyramid
C-5	40.0	6.00	0.37	1550	25	3.7×1.8×0.9	plate	0.7×0.6	pyramid
C-6	40.0	6.00	0.37	1550	50	3.6×2.4×1.8	prism	0.9×0.6	pyramid

Color ; α -AlB₁₂ , black metallic
 β -AlB₁₂ , translucent brownish yellow

Fig. 1. Relation between mixing atomic ratio of raw materials, B/Al, and degree of formation of crystal besides crystal length.

○ : α -AlB₁₂, ● : β -AlB₁₂

Fig. 3. Relation between reaction time and crystal length at B/Al=0.37.

○ : α -AlB₁₂, ● : β -AlB₁₂

Fig. 2. Relation between reaction temperature and crystal length at B/Al=0.37.

○ : α -AlB₁₂, ● : β -AlB₁₂

β -AlB₁₂ は黄かっ色の半透明状外観を有し、黒色の金属的外観を示す α -AlB₁₂と容易に識別が可能であった。両者の大体の生成割合を知るために、両者のX線回折ピークの相対強度比を比較した。すなわち、両者ともに(202)面についてのディフラクトメーターで記録された回折ピーク面積の和を100とし、それに対する各々の面積比を求めた。このようにして、原料のアルミニウムとホウ素との混合比に対する、 β -AlB₁₂と α -AlB₁₂との大体の生成割合(便宜上生成率と称す)、また結晶の大きさなどの関係を求め、これをまとめて図1に示した。また結晶の大きさと保持温度並びに時間との関係を図2、図3に示した。なお結晶の大きさとして、数個の結晶についてこれらの最大りよう長の平均を求めた。

図1から明らかなように、原料の混合比(原子比(B/

Al)) が 0.17~0.37 の範囲では、生成結晶の 55~65% が α -AlB₁₂ であった。残部は β -AlB₁₂ である。 α -AlB₁₂ 単結晶の大きさは 2.1~2.5 mm で比較的大きく成長した。これに対して β -AlB₁₂ の大きさは 0.2~0.4 mm でかなり小さい。すなわち、この混合比の範囲では β -AlB₁₂ の成長はかなり抑制されていると見られる。なお、この場合は他の場合によく見られたような α -AlB₁₂ と β -AlB₁₂ との連晶形成 (intergrowth) が認められなかった。また、混合比 (B/Al) が 0.1 以下と 0.62 の場合には、 α -AlB₁₂ の生成率は 30~40% とより低い値を示した。これらの場合、 α -AlB₁₂ 単結晶の大きさも β -AlB₁₂ と同様に著しく小さく、しかも α -AlB₁₂ と β -AlB₁₂ との連晶形成 (intergrowth) が多く見られた。

保持温度について見ると、図 2 に示したように 1400°C 以下では α -AlB₁₂、 β -AlB₁₂ の両者ともに結晶が小さいうえに、両者の連晶を形成 (intergrowth) している場合が多かった。1500°C 以上では、 α -AlB₁₂ 単結晶は 2 mm 以上の大きさに急激に成長したが、 β -AlB₁₂ は 0.2~0.5 mm の範囲の小ささとどまった。

保持時間について見ると、 α -AlB₁₂ 単結晶は一般に 10 時間以内で時間とともに著しく成長する傾向が認められた。例えば、図 3 に示したように 1550°C の保持温度の場合、 α -AlB₁₂ 単結晶は 10 時間後に 3.0~3.5 mm 程度に大きく成長した。しかし、それ以上の時間では大

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of both α -AlB₁₂ and β -AlB₁₂.

α -AlB₁₂

β -AlB₁₂ (1 div.=0.1 mm)

Fig. 5. Microphotographs of α -AlB₁₂ single crystals and β -AlB₁₂ crystals.

きさにあまり変化がなく、かえって β -AlB₁₂ と連晶を形成 (intergrowth) する傾向が認められた。

保持条件が 1500°C 以上、10 時間であった場合の α -AlB₁₂ 結晶の生成率は一般に 40~65% の範囲であった。育成の最適条件としては、原料の混合比 (原子比 (B/Al)) : 0.17~0.37, 保持温度 : 1500~1550°C, 保持時間 : 10 時間を指定することができよう。

以上のようにして得られた α -AlB₁₂ 単結晶と、その際共生した β -AlB₁₂ の X 線回折パターンを図 4 に示した。また、両者の実体顕微鏡写真を図 5 に示した。

α -AlB₁₂ 単結晶は黒色の金属的光沢のやや粗な面を持った板状や、2, 3 の平面が発達した角すい塊状結晶として成長した。多くの場合、(101) 面が良く発達していた。 β -AlB₁₂ は黄かっ色の比較的滑らかな面を持った、やや半透明状の結晶として得られた。 α -AlB₁₂ 単結晶はるつぽ内の全域にわたって成長したが、 β -AlB₁₂ はるつぽ壁面や底面に多く生成した。

なお、本実験においては、まれに AlB₂ の板状結晶の生成は認められたが、AlB₁₀ や γ -AlB₁₂ に相当する相は X 線的に見いだされなかった。

3.2 α -AlB₁₂ 単結晶の酸化

まず α -AlB₁₂ の酸化過程を空气中で TGA 及び DTA 法で追求した。その結果を図 6 に示した。図に見るように、1000°C 以上において TGA 曲線には明らかな重量増が、また DTA 曲線には吸熱ピークの発現が認められ

Fig. 6. DTA and TGA curves of α -AlB₁₂ single crystal heated in air.

た。また、1000°C 以下では両曲線ともほとんど変化が見られなかった。これらの結果から α -AlB₁₂ の酸化は 1000°C 付近から開始されるものと考え、改めて 900°C ~ 1300°C 範囲の各所定温度での加熱酸化生成物を X 線的に検討した。その結果、1100°C、2 時間以上における加熱生成物として、斜方晶系に属する $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ と六方晶系の B_2O_3 が同定された。

Al_2O_3 - B_2O_3 系の平衡状態図^{(13),(14)}からは $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 相の外に、同じく斜方晶系に属する $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 相の生成も予期されるが、本実験においては酸化生成物として、この相の存在は X 線的に認められなかった。酸化生成物の X 線回折パターンを α -AlB₁₂ のそれとともに図 7 に示した。

以上により、 α -AlB₁₂ の酸化は次式のごとく進行するものと結論した。

また、 α -AlB₁₂ 単結晶の酸化に伴う表面状態の変化の観察を SEM によって行った。その写真を図 8 に示した。写真に見るように 1000°C、30 分間の加熱により、結晶表面は径が 0.2~0.3 μm 程度の球状の白色酸化物で覆われた。1100°C、30 分間の加熱では表面の球状物の多くが連結して大きい網目状に変化した。網目のすき間の面はなお球状物で覆われていた。1300°C、60 分間の加熱では全体が 5~10 μm の白色針状の酸化生成物となっているのが観察された。この白色針状結晶についてエチルアルコールで処理して共存する B_2O_3 を除去した後、X 線回折を行った。その結果、この結晶は斜方晶系に属する $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 相であることが確認された。

3.3 α -AlB₁₂ 単結晶の酸化反応の速度論的検討

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of oxidation products of α -AlB₁₂ single crystals heated at 1100°C and 1300°C for 2 h in air.

● : $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (Orthorhombic)
○ : B_2O_3 (Hexagonal)

Fig. 8. Scanning electron microphotographs of α -AlB₁₂ single crystals oxidized in air.

α -AlB₁₂ 単結晶を空气中で加熱し酸化すると、3.2 節に記したように、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ と B_2O_3 に変化すると結論される。この酸化反応を次のように速度論的に検討

した。試料 $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の加熱温度範囲を $1150^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$ と定め、この範囲の各所定温度まで試料を加熱して所定時間酸化反応させた後急冷した。試料 $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の分解率 (α) はすべて X 線的に決定した。すなわち、 $\alpha\text{-AlB}_{12}$, $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 及び B_2O_3 の混合物についての検量線をあらかじめ作成し、これと $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の最高相対強度を示す (202) 面からディフラクトメーターによる回折ピーク面積と、 $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ の最高相対強度を示す (120) 面からのそれとに基づく相対強度比、すなわち、

$$(I_{9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3}/I_{\alpha\text{-AlB}_{12}} + I_{9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3})$$

とから $\alpha\text{-AlB}_{12}$ の分解率 (α) を決定した。このようにして求めた分解率と各温度における時間との関係をプロットして、図 9 に示したような滑らかな曲線を得た。この曲線に対する速度式を検討した結果、次式が適合することが分った。

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = Kt$$

ここで、 K は 2 次反応速度定数、 t は時間である。

$\alpha/(1-\alpha)$ の値を時間の関数としてプロットして図 10 に見るような良い直線関係を得た。すなわち、本酸化反応は酸化生成物の核の発生と成長を律速段階とすると考

Fig. 9. Relation between reaction time and degree of decomposition (α) of $\alpha\text{-AlB}_{12}$ single crystal heated at $1150^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$.

Fig. 10. The respective relations between reaction time and $\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$ determined on oxidation of $\alpha\text{-AlB}_{12}$ single crystals at different temperatures.

Fig. 11. Arrhenius plot for the oxidation of $\alpha\text{-AlB}_{12}$ single crystal in air.

Table 2. Knoop-microhardness and density of $\alpha\text{-AlB}_{12}$ single crystal.

Single crystal	Crystal system	Knoop hardness (kg/mm^2)	Density (g/cm^3)
$\alpha\text{-AlB}_{12}$	Tetragonal	2060 - 2300	2.54 ± 0.01
		(crystal face : (101),	$2.557 \pm 0.003^{(4)}$
		Load : 100g)	$2.55^{(7),8)}$
		2400 $\pm$ 25*	$2.65 \pm 0.08^{(9)}$

* : J.F.Ruderer and W.H.Duckworth

Engineering properties of Selected Ceramic Materials.

(The American Ceramic Society, 1966)

Fig. 12. Knoop indentation on (101) face of α - AlB_{12} single crystal.

えられるので、実験結果をいろいろな2次反応速度式について検討した結果、N. Avrami¹⁴⁾の2次反応式に基づく反応式¹⁵⁾により最も良く表すことができた。図10に示した直線の傾斜より速度定数値を求め、これの温度に対する依存性を見るため、アレニウスプロットを行った。

これを図11に示した。図に示したように $\log K_1$ と $1/T$ との間に良い直線関係が成立した。直線の傾きより求めた見掛けの活性化エネルギーは 68 kcal/mol であった。

3.4 α - AlB_{12} 単結晶の硬度及び密度

α - AlB_{12} 単結晶の硬度（ヌープ微小硬度）と密度の測定結果を文献値とともに表2に示した。

前にも記したように硬度測定は単結晶の(101)面について面内のいろいろな方向で測定した。その時のヌープ圧痕の写真を図12に示した。測定値は方向により多少異なり、2060~2300 kg/mm² であった。

密度は 2.54 ± 0.01 g/cm³ であった。両測定値とも文献値とかなり良く一致した。

4. 総 括

アルミニウム融液中でホウ素とアルミニウムとの反応により、 α - AlB_{12} 単結晶が育成される条件の検討をアルゴンふん囲気中で行った。育成した単結晶について、空気中での加熱による酸化反応の検討を行い、また硬度及び密度を測定した。得られた結果の要約は次のごとくで

ある。

(1) α - AlB_{12} 単結晶の最適育成条件は原料の混合比（原子比 (B/Al)）：0.17~0.37，保持温度：1500°~1550°C，保持時間：10 時間であった。この条件では α - AlB_{12} は β - AlB_{12} と連晶形成 (intergrowth) することなく、単相として取り出すことができた。 α - AlB_{12} 単結晶は(101)面が発達した板状あるいは角すい塊状結晶として成長した。

(2) α - AlB_{12} 単結晶の酸化は 1000°C 付近から起こり、酸化生成物は $9 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ と B_2O_3 であることを認めた。この酸化反応は酸化生成物の核生成と成長とに基づく2次反応速度式に従って進み、その見掛けの活性化エネルギーは 68 kcal/mol と見積もられた。

(3) α - AlB_{12} 単結晶の(101)面の硬度（ヌープ微小硬度）は 2060~2300 kg/mm²，結晶の密度は 2.54 ± 0.01 g/cm³ であった。

文 献

- 1) H.J. Becher, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **308**, 13 (1961).
- 2) E.J. Felten, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5977 (1956).
- 3) J.A. Kohn, G. Katz and A.A. Giardini, *Z. Krist.*, **111**, 53 (1958).
- 4) J.A. Kohn and D.W. Eckart, *Analyt. Chem.*, **32**, 296 (1960).
- 5) G. Will, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2335 (1963).
- 6) J.A. Kohn and D.W. Eckart, *Z. Krist.*, **116**, 134 (1961).
- 7) V.I. Mathovich, J. Economy and R.F. Gieses, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2337 (1964).
- 8) I. Higashi, T. Sakurai and T. Atoda, *J. Solid State Chem.*, **20**, 67 (1977).
- 9) J.S. Kasper, M. Vlase and R. Naslain, *J. Solid State Chem.*, **20**, 281 (1977).
- 10) T. Ito, I. Higashi and T. Sakurai, *J. Solid State Chem.*, **28**, 171 (1979).
- 11) J. Lagrenaudie, *J. Chim. Phys.*, **52**, 34 (1955).
- 12) I.E. Campbell and E.M. Sherwood, "High-Temperature Materials and Technology" (1967) p. 349.
- 13) P.J.M. Gielisse and W.R. Foster, *Nature*, **196**, 69 (1962).
- 14) K.H. Kim and F.A. Hummel, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 487 (1962).
- 15) N. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **8**, 212 (1940).
- 16) 山口 修, 中村至誠, 清水 澄, 日化, **1979**, 5.