AlC₄B₂₄ 及び Al₃C₂B₄₈ 結晶の合成

岡田 繁・工藤邦男*・日吉 博*・東 以和美**・浜野 健也・Torsten Lundström***

神奈川大学工学部応用化学科, 221 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1
 * 神奈川大学工学部機械工学科, 221 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1
 ** 理化学研究所, 351-01 和光市広沢 2-1
 *** ウプサラ大学化学研究所, Box 531, S-751 21 Uppsala, Sweden

Preparation of $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ and $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ Crystals

Shigeru OKADA, Kunio KUDOU*, Hiroshi HIYOSHI*, Iwami HIGASHI**, Kenya HAMANO
and Torsten LUNDSTRÖM***

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Rokkakubashi,
Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221

* Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Rokkakubashi,
Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221

** The Institute of Physical and Chemical Research, Hiroswa, Wako-shi 351-01

*** Institute of Chemistry, University of Uppsala, Box 531, S-751 21 Uppsala, Sweden

$\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ and $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ crystals were prepared by the reaction between carbon and boron powders using a molten aluminium flux in an argon atmosphere. The conditions for obtaining these crystals with a relatively large size were established. As-grown $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ and $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ crystals were used for the study of oxidation in air at high temperatures, and also measurements of density, unit cell dimensions and Vickers microhardness. $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ crystals were obtained together with crystals of $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ or Al_4C_3 . $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ were prepared as twinned crystals of A and B phases, without accompanying $\alpha\text{-AlB}_{12}$, $\beta\text{-AlB}_{12}$ type, $\gamma\text{-AlB}_{12}$, $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ or Al_4C_3 crystals. The optimum conditions for growing $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ single crystals and $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ crystals are the following atomic ratios of starting materials (C/B, Al/B), soaking temperature and soaking time; C/B = 9.60/24, Al/B = 144.24/24, 1500°C and 5 h for $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ and C/B = 0.24/24-0.48/24, Al/B = 144.24/24, 1300°C and 5 h for $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$, respectively. Under these conditions, $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 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 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ were yellowish brown and semitransparent, having a nearly spherical polyhedral shape with smooth planes. The largest crystals prepared have the maximum dimensions of about 2.1 mm × 2.1 mm × 2.2 mm (for $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$) and 1.1 mm × 1.1 mm × 1.2 mm (for $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$). Unit cell dimensions, Vickers microhardness (H_v) and densities (d_m) are as follows:

$$AlC_4B_{24}; a=8.892(2), b=9.112(1), c=5.692(2) (\text{\AA}), V=461.1(3) (\text{\AA}^3). H_v=2500-2690 \text{ kgf/mm}^2, d_m=2.55(1) \text{ g/cm}^3$$
$$Al_3C_2B_{48}, \text{ for } A \text{ phase, } a=12.377(2), \quad b=12.627(1), \quad c=5.079(1) (\text{\AA}), \quad V=793.8(1) (\text{\AA}^3) \sim a=12.363(2), \quad b=12.616(1), \quad c=5.102(1) (\text{\AA}), \quad V=795.8(2) (\text{\AA}^3)$$

for B phase, $a=6.166(2)$, $b=12.635(2)$, $c=10.156(2)$ (Å), $V=791.2(2)$ (Å³) $\sim a=6.181(2)$, $b=12.622(1)$, $c=10.161(1)$ (Å), $V=792.7(2)$ (Å³). $H_v=2570-3050$ kgf/mm², $d_m=2.59(2)$ g/cm³

The oxidation reaction in air of $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ and $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ crystals began to proceed at about 760°C and 710°C , respectively, and their oxidation products were found to be $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (orthorhombic system) and B_2O_3 (hexagonal system) phases.

[Received July 5, 1990; Accepted August 31, 1990]

Key-words : $\text{AlC}_2\text{B}_{24}$ single crystal, $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{18}$ crystal, Solution growth, Unit cell dimension, Density, Vickers micro-hardness, Oxidation reaction

1. 緒言

アルミニウム-炭素-ホウ素三成分系の化合物には、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ (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: $Imma$) 及び $\text{Al}_6\text{B}_4\text{C}_7$ (六方晶系, 空間群: $P6_3cm$ 又は $P6c2$ 又は $P6_3/mcm$) の3種類の相が報告されている^{1)~5)}。これらのうちで, Kohn ら⁶⁾は $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 結晶を AlB_{10} 相 (斜方晶系, 空間群: $Bb2_1m$)

と報告したが、Matkovich ら¹⁾は AlB_{10} 相の合成には炭素の存在が不可欠であり、 AlB_{10} 相の存在を否定した。 $\text{AlC}_2\text{B}_{24}$ の結晶構造は B_{12} 正 20 面体の近似的な六方最密充填からなっているが、構造中の炭素原子は炭化ホウ素 (B_{12}BC_2) と同様に、 B_{12} 正 20 面体の骨格構造中に炭素-ホウ素-炭素構造を形成している⁷⁾。また、 $\text{AlC}_2\text{B}_{18}$ 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 inter-twinned crystal として合成され、それは、従来 β -AlB₁₂⁸⁾ と類似の化合物であると報告¹⁾ されている。Al₃C₂B₄₈ は低温型と称する2相、A相(空間群: *C mma* 又は *Cm2a*) 及び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、それが約 850°C 以上の温度で高温型と称する α -tetragonal boron type (正方晶系, 空間群: *P4/nmm* 又は *P4/n*) の単一相として生成することが報告されている¹⁾。

一方、Al₄B₄C₇ は、Matkovich ら¹⁾ が Al₄B₁₋₃C₄ (六方晶系, 空間群: *P6₃/mcm* 又は *P6₂* 又は *P3d*) と報告したものであるが、この物質にはホウ素の広い固溶領域が存在すると言われている。Inoue ら⁵⁾ はこのような固溶領域は存在することはない、その単結晶の構造解析と組成分析の結果から Al₄B₄C₇ が唯一の化合物であると指摘した。

以上述べた化合物のうちで、AlC₄B₂₄ と Al₃C₂B₄₈ は比較的高い分解温度(約 2200°C)⁷⁾ と硬度を有し、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く、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材として、更に中性子吸収断面積が大きいことから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 AlC₄B₂₄ と Al₃C₂B₄₈ は興味ある化合物であるにもかかわらず、これらの結晶の合成法は元素同士の直接法^{1)~3)} が主であり、金属フラックス法による合成法は一部報告¹⁰⁾ されているが、結晶の評価についての報告は比較的少ない。したがって、本研究ではアルミニウム融液を用いて、1500°C 以下の温度で AlC₄B₂₄ 及び Al₃C₂B₄₈ 結晶の合成条件を検討し、得られた結晶については形態、大きさ、格子定数、密度などの結晶学データと空気中での加熱による酸化抵抗性及びピッカース微小硬度を測定した。それらの結果について以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 結晶の合成

原料は粉末状の結晶性ホウ素(レアメタリック製, 純度 99.8%), 炭素(グラファイトカーボン)(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)及びチップ状の金属アルミニウム(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。ホウ素と炭素を所定の各配合原子比(C/B=0/24~24.00/24)(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。これをタンタル線を発熱体とした電気炉に入れ、

Table 1. Preparation conditions of AlC₄B₂₄ and Al₃C₂B₄₈ crystals from molten Al-C-B solution*.

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

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

高純度アルゴンガス(純度 99.999% 以上)雰囲気中で加熱した。温度測定はSタイプの熱電対を用いた。温度調節は自動温度調節器を用いて、300°C/h の加熱速度で昇温した。所定の加熱温度(1200°C~1500°C)で5時間保持した後、1000°C まで 50°C/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。これを塩酸(約 6 mol/dm³)中に3~5日間放置し、アルミニウムを溶解除去して合成した結晶を取り出した。

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 A 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・モノクロメーターで単色化した Cu K α 線(波長 $\lambda=1.541743(\text{\AA})$)を用い、X線の管電圧、管電流をそれぞれ 40 kV, 80~120 mA, スリット系は 1°-1°-0.15 mm-0.45 mm の条件で測定した。格子定数は Guinier-Hägg 集中法カメラ(XDC-1000 型)^{11),12)}を用いて、石英のモノクロメーターで単色化した Cu K α_1 線(波長 $\lambda=1.540598(\text{\AA})$)で測定した。内部標準試料として半導体用ケイ素粉末(純度 99.9999%, $a=5.431065(\text{\AA})$)を使用した。X線回折強度は Guinier-Hägg フィルムを用いて、Line Scanner 装置(LS-18)で測定した¹³⁾。格子定数の精密化は Al₃C₂B₄₈ の A 相又は B 相、あるいは AlC₄B₂₄ の 2θ 値

は (110), (302), (205) で, Al₄C₃ では (006) であった. 原料の配合比と得られた名生成物の X 線相対強度比との関係を図 2 に示した. 図 1 と図 2 から, C/B = 0/24 では, AlB₂ と γ -AlB₁₂ 結晶の生成を伴うことなく¹⁹⁾, α -AlB₁₂ と β -AlB₁₂ 型の混合相が得られることが分かった. C/B = 0.40/24 ~ 8.00/24 に変化させると AlC₄B₂₄ と Al₃C₂B₄₈ の混合相が生成したが, 配合比の増加とともに Al₃C₂B₄₈ の生成割合は急激に減少する傾向を示した. 更に, C/B = 9.60/24 ~ 24.00/24 に変化させると AlC₄B₂₄ と Al₄C₃ の混合相が得られたが, AlC₄B₂₄ 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した. これらの化合物の中で, β -AlB₁₂ 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¹¹⁾もあり, 結晶構造中に少量の異種元素が置換あるいは侵入したためと思われる. したがって, 本報では, この相を便宜上 β -AlB₁₂ 型と称することにした. また, β -AlB₁₂ 型の組成と結晶中に含有したと考えられる元素の確認は現在検討中である.

以上のように, 上記の合成条件の範囲内では,

Fig. 3. 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.

AlC₄B₂₄ → ● ← Al₃C₂B₄₈

AlC₄B₂₄ と Al₃C₂B₄₈ の結晶がそれぞれ単一相として得ることができなかったが, 配合比 C/B = 0.48/24 又は 9.60/24 の付近で, Al₃C₂B₄₈ 又は AlC₄B₂₄ の生成割合がそれぞれ最大となることが分かった. そこで, 加熱温度 (1200 ~ 1500 °C) と原料の配合比 (Al₃C₂B₄₈ では C/B = 0.24/24 ~ 1.08/24, AlC₄B₂₄ では C/B = 8.00/24 ~ 10.80/24) を変化させて, 各結晶が単一相として生成するための合成条件を検討した (図 3). 図から, Al₃C₂B₄₈ 結晶は, 原料の配合比 C/B = 0.24/24 ~ 0.48/24, 加熱温度 1200 ~ 1300 °C の範囲で, 単独で得られることが分かった. 一方, AlC₄B₂₄ 結晶は, C/B = 9.60/24 ~ 10.80/24, 加熱温度 1500 °C で, Al₃C₂B₄₈ との混合相として得られることはなかったが, Al₄C₃ 結晶との混合相として得られることが分かった. Al₄C₃ は黄色の透明体を呈した c 面の良く発達した薄い六角形の板状結晶であるために, バイピラミット状の黒色の金属的外観を呈した AlC₄B₂₄ 結晶 (図 4) と容易に識別あるいは分離が可能であった. また Al₃C₂B₄₈ は黄褐色の半透明体の外観を呈した球状に近い多面体の結晶であった (図 4). AlC₄B₂₄ と Al₃C₂B₄₈ は intergrowth (連晶) として得られることはなかった. 結晶の最大の大きさは, AlC₄B₂₄ では 1.1 mm × 1.1 mm × 1.2 mm (加熱温度 1500 °C, 配合比 C/B = 9.60/24, Al/B = 144.24/24) で, Al₃C₂B₄₈ では 2.1 mm × 2.1 mm × 2.2 mm (加熱温度 1300 °C, 配合比 C/B = 0.24/24 ~ 0.48/24, Al/B = 144.24/24) であった.

得られた結晶はタンマン管の内壁部分の全体に多く生成し, 融液の中心部にはほとんど結晶の生成は認められなかった. このことは, Al 融液の密度が $d^{25} = 2.699$ g/cm³²⁰⁾ であり, 結晶の密度が $d = 2.55$ g/cm³ (AlC₄B₂₄) 又は $d = 2.59$ g/cm³ (Al₃C₂B₄₈) であることから, これらの結晶と Al 融液の密度差がほとんどないために, 結晶がタンマン管内壁の全体に生成したものと考えられ

AlC₄B₂₄

Al₃C₂B₄₈

Fig. 4. Microphotographs of AlC₄B₂₄ single crystal and Al₃C₂B₄₈ crystals.

る。以上の結果から $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 及び $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ の比較的大きな結晶の生成割合の多い合成条件は、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ では加熱温度 1300°C 、配合比 $\text{C/B}=0.24/24\sim0.48/24$ で、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ では加熱温度 1500°C 、配合比 $\text{C/B}=9.60/24$ であった。

3.2 結晶学的特性

$\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 及び $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ について振動写真、ワイセンベルグ写真及びプリ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則から $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 結晶の可能な空間群の判定を試みた²¹⁾。 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ のラウエ群は mmm であり、 hkl 反射について消滅則の規則性を検討すると、 $(h+l)$ が奇数のときに、消滅が観測された。このことから空間格子は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た。この結果から、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、 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ は単結晶で得られたことが分かった。図5に $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ のプリセッション写真を示した。

一方、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶についても単結晶の解析用カメラを用いて同様に検討したが、単結晶は得られないことが分かった。このことは Matkovich ら¹¹⁾が指摘したように、 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ は、単結晶として得られたのではなく、低温型のA相とB相との双晶として得られたことを示唆している。

Fig. 5. A precession photograph of an $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ single crystal, Cu K, Ni filter.

3.3 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ と $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶の格子定数と密度の測定

3.3.1 $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ 結晶の格子定数と密度

各合成条件で得られた $\text{AlC}_4\text{B}_{24}$ の格子定数は、 $a=8.892(2)$, $b=9.112(1)$, $c=5.692(2)$ (Å), $V=461.1(3)$ (Å³) の一定値であり、これは Perotta ら³⁾の報告した格子定数の値、 $a=8.881(1)$, $b=9.100(2)$, $c=5.690(1)$ (Å), $V=459.8(1)$ (Å³) と良好な一致を示した。また、実測密度の測定値は $d_m=2.55(1)\text{g/cm}^3$ であり、Kohn ら⁶⁾が報告した値 $d_m=2.537\text{g/cm}^3$ と良く一致を示した。

3.3.2 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶の格子定数と密度

$\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 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確定できたので Guinier-Hägg フィルムを用いて格子定数を測定した。表2に、原料の配合比を $\text{C/B}=0.24/24\sim4.00/24$ (Run No. C-2, C-4~7) で、得られた結晶相について格子定数値を求めた。この結果から、原料の配合比 C/B が増加するに伴って、A相では、 $a=12.377(2)$, $b=12.627(1)$, $c=5.079(1)$ (Å), $V=793.8(1)$ (Å³) から $a=12.363(2)$, $b=12.616(1)$, $c=5.102(1)$ (Å), $V=795.8(2)$ (Å³) で、B相では、 $a=6.166(2)$, $b=12.635(2)$, $c=10.156(2)$ (Å), $V=791.2(2)$ (Å³) から $a=6.181(2)$, $b=12.622(1)$, $c=10.161(1)$ (Å), $V=792.7(2)$ (Å³) の範囲内で変化していた。 $\text{Al}_3\text{C}_2\text{B}_{48}$ 結晶のA相における格子定数の文献値は、例えば、Peshev ら¹⁰⁾は $a=12.298(1)\sim12.382(1)$, $b=12.620(1)\sim12.635(1)$, $c=5.0767(5)\sim5.0785(3)$ (Å), $V=788.4(1)\sim793.9(1)$ (Å³) で、Matkovich ら¹¹⁾は、 $a=12.34$, $b=12.63$, $c=5.08$ (Å), $V=791.7$ (Å³) 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は、例えば、Peshev ら¹⁰⁾

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

A phase					
Run No.	Starting material C/B*	Unit cell dimensions(Å)			
		a	b	c	v (Å ³)
C-2	0.24/24	12.377(2)	12.627(1)	5.079(1)	793.8(1)
C-4	1.08/24	12.365(1)	12.622(1)	5.097(1)	795.5(1)
C-5	2.16/24	12.365(2)	12.619(2)	5.098(1)	795.5(2)
C-6	3.02/24	12.364(1)	12.619(1)	5.100(1)	795.5(2)
C-7	4.00/24	12.363(2)	12.616(1)	5.102(1)	795.8(2)
B phase					
Run No.	Starting material C/B*	Unit cell dimensions(Å)			
		a	b	c	v (Å ³)
C-2	0.24/24	6.166(2)	12.635(2)	10.156(2)	791.2(2)
C-4	1.08/24	6.171(2)	12.621(1)	10.160(1)	791.3(2)
C-5	2.16/24	6.179(1)	12.622(2)	10.160(1)	792.4(1)
C-6	3.02/24	6.178(2)	12.622(2)	10.160(2)	792.3(2)
C-7	4.00/24	6.181(2)	12.622(1)	10.161(1)	792.7(2)

*atomic ratio

は $a=6.1459(9)\sim 6.1916(6)$, $b=12.620(1)\sim 12.635(1)$, $c=10.1549(7)\sim 10.161(1)$ (Å), $V=788.4(1)\sim 794.1(2)$ (Å³) で, Matkovich ら¹⁾は $a=6.17$, $b=12.63$, $c=10.16$ (Å), $V=791.7$ (Å³) の値を報告している. 本実験のA相とB相の格子定数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, 結晶中のアルミニウム, ホウ素及び炭素の各元素をXPS スペクトル分析で詳しく検討した. その結果, Al₃C₂B₄₈ 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 付近に見られる炭素 (C_{1s}) 原子のピーク強度が Al (Al_{1s}; 1410 eV 付近) とホウ素原子 (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た. また, 結晶中に含有すると思われる遊離元素 (Al, C, B) を EPMA で調べたが, その痕跡が見られなかった. これから, 炭素原子がより多く Al₃C₂B₄₈ 結晶の構造中に置換あるいは侵入したために単位胞が大きくなり, それによって体積が膨張したのではないかと推察した. また, Al₃C₂B₄₈ 結晶の実測密度は $d_m=2.59(2)$ g/cm³ の値で, 出発原料の配合比に関係なくほぼ一定の値であった. この値は Matkovich ら¹⁾が報告している値 $d_m=2.600$ g/cm³ と良好な一致を示していた.

3.4 AlC₄B₂₄ と Al₃C₂B₄₈ 結晶のビッカース微小硬度

AlC₄B₂₄ と Al₃C₂B₄₈ 結晶のビッカース微小硬度はそれぞれ $H_v=2500\sim 2690$ kgf/mm² と $H_v=2570\sim 3050$ kgf/mm² の値であり, Al₃C₂B₄₈ 結晶の方がやや高い値を示していた. これらの値は Lynch ら²²⁾が報告した値と良く一致している.

また, 両結晶は, 先に著者らが報告した α -AlB₁₂ のヌープ微小硬度 ($H_k=2060\sim 2300$ kgf/mm²)¹⁹⁾ より高いが, Al_xCu_yB₁₀₅ ($x=2.8\sim 3.7$, $y=2.9\sim 0.8$) のビッカース微小硬度 ($H_v=2530\sim 3130$ kgf/mm²)²³⁾ とでは同程度の値であった. これらの硬度値の違いはホウ素原子がなす三次元骨格クラスター (B₁₂ 正 20 面体) 間の結合力の強さの相違を反映しているものと思われる.

3.5 結晶の酸化

AlC₄B₂₄ と Al₃C₂B₄₈ 結晶は, TG と DTA を用いて空气中での加熱を行い酸化抵抗性を調べた (図 6). これより, AlC₄B₂₄ 結晶は約 760°C から, また, Al₃C₂B₄₈ 結晶は約 710°C から酸化が始まり, 1200°C の温度における重量増加率は AlC₄B₂₄ では約 10% で, Al₃C₂B₄₈ では約 7% であった. これから, Al₃C₂B₄₈ と AlC₄B₂₄ 結晶は同程度の酸化抵抗性であることが分かった. AlC₄B₂₄ と Al₃C₂B₄₈ 結晶は, 先に著者らが報告した α -AlB₁₂ と Al_xCu_yB₁₀₅ ($x=2.8\sim 3.7$, $y=2.9\sim 0.8$) 結晶と同様に, B₁₂ 正 20 面体の骨格構造から構成されている高級ホウ化物であり, それらの高級ホウ化物の方が遷

Fig. 6. DTA and TG curves of AlC₄B₂₄ and Al₃C₂B₄₈ crystals heated in air.

移金属ホウ化物 (ホウ素原子がなす対 (M₃B₂), ジグザグ鎖 (MB), 二重鎖 (M₃B₄), あるいは三重鎖 (M₂B₃) など) よりも空気中での酸化抵抗性が高いことが言われている²⁴⁾. このことは本実験の結果と矛盾しない. しかしながら, 高級ホウ化物の中でも炭素を含まない α -AlB₁₂ 結晶より本研究で得られた結晶の方が酸化抵抗性がやや低かった¹⁹⁾. また, Al₃C₂B₄₈ と AlC₄B₂₄ の両結晶について, 空気中の酸化反応後に生成した酸化物を X 線回折計によって同定した. その結果, 両結晶は α -AlB₁₂ 結晶の場合と同様に 9 Al₂O₃·2 B₂O₃ (斜方晶系) と B₂O₃ (六方晶系) が同定された¹⁹⁾. その場合, AlC₄B₂₄ 及び Al₃C₂B₄₈ 結晶の構造中に含まれている炭素は, 空気中の酸素によって酸化され, 結晶から一酸化炭素として除去されたものと考えられる.

4. 総 括

アルミニウム融液中で, アルミニウムと炭素とホウ素の反応により, 1500°C 以下の合成温度で, AlC₄B₂₄ と Al₃C₂B₄₈ を比較的大きな結晶として合成するための条件の検討を行った. 得られた結晶について, 結晶学的評価を行い, 形態, 大きさ, 格子定数, 密度, ビッカース微小硬度, 空気中での加熱による酸化抵抗性を測定した. 得られた結果について以下に要約する.

(1) AlC₄B₂₄ 結晶は Al₄C₃ との混合相として得られ, 単一相としては合成できなかったが, 結晶の形態と色調からそれらを容易に識別あるいは分離が可能であった. 一方, Al₃C₂B₄₈ 結晶は合成条件によって単独で得られることが分かった. 比較的大きな結晶と生成割合の多い条件は, AlC₄B₂₄ では加熱温度 1500°C, 配合比 C/B=9.60/24, Al/B=144.24/24 で, Al₃C₂B₄₈ では加熱温度 1300°C, 配合比 C/B=0.24/24~0.48/24, Al/B=144.24/24 であった.

(2) Al₃C₂B₄₈ は黄褐色の比較的滑らかな面を持った, 半透明体の外観を呈した球状に近い多面体状の結晶で, その大きさは最大 2.1 mm×2.1 mm×2.2 mm で

あった。AlC₄B₂₄ はバイピラミット状の黒色の金属的外観を呈した結晶で、その大きさは最大 1.1 mm×1.1 mm×1.2 mm であった。

(3) AlC₄B₂₄ は単結晶として得られ、その格子定数は $a=8.892(2)$, $b=9.112(1)$, $c=5.692(2)$ (Å), $V=461.1(3)$ (Å³) であり、密度は $d_m=2.55(1)$ g/cm³ で、ピッカース微小硬度値は $H_v=2500\sim 2690$ kgf/mm² であった。一方、Al₃C₂B₄₈ は A 相と B 相の双晶として得られたが、その格子定数は、A 相では $a=12.377(2)$, $b=12.627(1)$, $c=5.079(1)$ (Å), $V=793.8(1)$ (Å³) から $a=12.363(2)$, $b=12.616(1)$, $c=5.102(1)$ (Å), $V=795.8(2)$ (Å³) の範囲の値で、B 相では $a=6.166(2)$, $b=12.635(2)$, $c=10.156(2)$ (Å), $V=791.2(2)$ (Å³) から $a=6.181(2)$, $b=12.622(1)$, $c=10.161(1)$ (Å), $V=792.7(2)$ (Å³) の範囲の値を持ち、密度は $d_m=2.59(2)$ g/cm³ で、ピッカース微小硬度値は $H_v=2570\sim 3050$ kgf/mm² であった。

(4) AlC₄B₂₄ と Al₃C₂B₄₈ 結晶の空気中での酸化はそれぞれ約 760°C と約 710°C から開始し、酸化後の生成物は両者とも 9 Al₂O₃・2 B₂O₃ (斜方晶系) と B₂O₃ (六方晶系) であった。

謝 辞 本研究を遂行するに当たって、種々有益な御助言を賜った元神奈川大学教授・故阿刀田徹三博士、並びに実験の一部を手伝って頂いた元本大学の学生福原 徹君に感謝致します。

文 献

- 1) V.I. Matkovich, J. Economy and R.F. Gieses, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2337-40 (1964).
- 2) G. Will, *Acta Crystallogr.*, **B25**, 1219-22 (1969).
- 3) A.J. Perotta, W.D. Townes and J.A. Potenza, *Acta Crystallogr.*, **B25**, 1223-29 (1969).
- 4) G.V. Samsonov, V.A. Neronov and Lamikhov, *J. Less-Common Metals*, **67**, 291-96 (1979).
- 5) Z. Inoue, H. Tanaka and Y. Inomata, *J. Mater. Sci.*, **15**, 3036-40 (1980).
- 6) J.A. Kohn, G. Katz and A.A. Giardini, *Z. Kristallogr.*, **111**, 53-56 (1958).
- 7) V.I. Matkovich, "Boron and Refractory Borides", Springer-Verlag, Berlin, New York (1977) p.103.
- 8) J.A. Kohn and D.W. Eckart, *Analyt. Chem.*, **32**, 296-98 (1960).
- 9) P.S. Kisly, T.A. Prikhna and L.S. Golubyak, *J. Less-Common Metals*, **117**, 349-53 (1986).
- 10) P. Peshev, G. Gyurov and M. Khristov, *J. Less-Common Metals*, **117**, 341-48 (1986).
- 11) S. Okada, K. Hamano, I. Higashi, T. Lundström and L.-E. Tergenius, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 687-91 (1990).
- 12) B. Callmer, L.-E. Tergenius and J.O. Thomas, *J. Solid State Chem.*, **26**, 275-79 (1978).
- 13) K.E. Johansson, T. Palm and P.-E. Werner, *J. Phys. E.*, **13**, 1289-91 (1980).
- 14) B. Callmer, *J. Solid State Chem.*, **23**, 391-98 (1978).
- 15) JCPDS カード No. 11-629.
- 16) E.J. Felten, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5977-81 (1956).
- 17) I. Higashi, *J. Solid State Chem.*, **47**, 333-49 (1983).
- 18) S. Okada, T. Atoda, I. Higashi and Y. Takahashi, *J. Less-Common Metals*, **113**, 331-39 (1985).
- 19) 岡田 繁, 阿刀田徹三, 窯協, **88**, 547-53 (1980).
- 20) 岩波書店, "理化学辞典", 第3版 (1976) p.296.
- 21) International Tables for Crystallography, Vol. A, Ed. by T. Halm and D. Reidel, Dordrecht, Holland (1983).
- 22) J.F. Lynch, C.G. Ruderer and W.H. Duckworth, "Engineering Properties of Selected Ceramic Materials", The American Ceramic Society (1966) 5.1.3-1.
- 23) 岡田 繁, 東 以和美, 高橋保夫, L.-E. Tergenius, T. Lundström, セラミックス論文誌, **96**, 666-71 (1988).
- 24) 岡田 繁, 阿刀田徹三, 未発表.