

Doc No. 18-180-I-175 Rev. 1

2021年1月13日

トランスニュークリア株式会社

株式会社神戸製鋼所

バスケット用ほう素添加アルミニウム合金 (1B-A3J04-0)
に含有されるほう素化合物の相安定性に係る説明資料

1. はじめに

本図書では、バスケット用ほう素添加アルミニウム合金（1B-A3J04-0）（以下、「本アルミ合金」という）に関する実機条件での相安定性について説明する。本図書の構成を以下に示す。

2章では、本アルミ合金に含有されるほう素化合物の相安定性について、補足説明資料 1-7 別紙 1 で用いた Al-B 系状態図に関し新たに実施した文献調査に基づき説明する。

3章では、仮想的な評価として、供用期間中にほう素化合物が相変化した場合に本アルミ合金に及ぼす影響について検討した結果を説明する。

2. 本アルミ合金に含有されるほう素化合物の相安定性について

2.1 補足説明資料 1-7 別紙 1 で使用した Al-B 系状態図について

図 1(a)に、補足説明資料 1-7 別紙 1 で使用した Al-B 系状態図¹⁾を示す。この状態図では、213℃未満で安定相が AlB₂から AlB₁₂に変化する。そこで当該状態図の元文献²⁾を調査した結果、下記のように 213℃の等温線の評価に問題が認められた。

図 1(a)のベースとなる Mirkovic 等の元文献に掲載されている状態図を図 1(b)に示す。この図では、破線で示された等温線により 213℃以下で AlB₁₂が安定相になる可能性が示唆されている。Mirkovic 等は、972℃における AlB₂の分解反応の反応熱、及び Meschel 等の AlB₁₂の標準生成エンタルピー³⁾を用いて AlB₂の標準生成エンタルピーを求め、これにより 213℃の等温線の評価している。一般に、ある物質の熱力学データを実験的に求める場合には、反応の最終状態として組成が明確な均一相が得られている必要があるが、Mirkovic 等の実験では、組成不明な相が生じており^{※1}、目的の生成物 (AlB₁₂) は生成されていないと認められるため、AlB₂の標準生成エンタルピーを適切に評価できていないと判断される。なお、Meschel 等の実験では、X線回折分析（以下、「XRD 分析」という。）により結晶化された AlB₁₂の生成が確認されている。つまり元文献では、組成不明な相を AlB₁₂と熱力学的に等価として扱い AlB₂の標準生成エンタルピーを評価している。図 1(b)で 213℃の等温線が破線となっているのは、このような実験の不完全性を反映していると推察される。

※1) Mirkovic 等の元文献では、以下のとおり記述されている。XRD 分析の結果に関する記述から、AlB₂の熱分解により Al 相が得られたと判断されるが、もう一つの相は同定不可と判断される。

“The XRD analysis of the samples after the completion of the DSC experiments showed definitely that all the crystalline AlB₂ is entirely decomposed. The only phase present with clear crystalline signals was fcc-aluminum. Some small and broad X-ray signals near the peaks of AlB₁₂(cr) may indicate

the presence of AlB_{12} with very imperfect crystals, or possibly to some extent as amorphous phase. These signals, however, are not very clear.”

<和訳 (参考) >

DSC 試験の完了後のサンプルを XRD 解析したところ、全ての AlB_2 の結晶が完全に分解されていることが分かった。明確な結晶信号を有する相は、唯一 fcc 構造のアルミニウムのみであった。 AlB_{12} の結晶の X 線ピークの近傍にある小さく幅のあるいくつかの信号は、非常に不完全な結晶の AlB_{12} の存在、或いは、ある程度の非晶質相の存在の可能性を示しているかもしれない。これらの信号は、しかしながら、あまり明瞭なものではない。

2.2 Al - B 系状態図に関する文献調査

次に、 Al - B 系状態図について、バスケットの使用温度 (100~225°C程度) に着目した文献調査を実施した。この結果新たに見つかった状態図を図 2 に示す。図 2 には 3 点の状態図を示したが、いずれもバスケットの使用温度 (100~225°C程度) での安定相は AlB_2 と認められる。Cho 等⁴⁾は、Mirkovic 等の文献を引用し、実験的に確認された 972°C の等温線を採用しているが、213°C の等温線は当該の状態図において認められない。この理由を確認するため Mirkovic 等及び Cho 等の熱力学データに基づいて検討した結果を下記の 2.3 項に示す。

2.3 213°C前後での安定相の判定方法について

図 3 に、Cho 等の文献に掲載されている AlB_2 及び AlB_{12} の標準生成エンタルピーを抜粋して示す。この図には、Mirkovic 等の元文献の値もプロットされており、 AlB_{12} についてはほぼ同じ値が用いられているが、 AlB_2 については、Mirkovic 等よりも低い値が採用されている。表 1 に、Mirkovic 等及び Cho 等の AlB_2 と AlB_{12} の標準生成エンタルピーをまとめて示す。

以下に、この評価値を用いて、213°Cにおける相安定性を検討するための手順とその結果を示す。

- ① 図 4 に、ギブスエネルギーの評価図を示す。この図では、横軸を B の原子分率、縦軸をギブスエネルギーとした。なお、図 4(a)は Mirkovic 等、図 4(b)は Cho 等のデータに基づきそれぞれ評価したものである。
- ② Al 単体及び B 単体のギブスエネルギーについて、参考文献 7 の評価式を用いて計算し、上記①のグラフにプロットした。表 2 に、具体的な計算式及び計算値を示す。
- ③ 以下の式を用いて、 AlB_2 及び AlB_{12} の標準生成ギブスエネルギーをそれぞれ求めた。

$$\Delta_f G(AlB_2) = \Delta_f H(AlB_2) - T \times \Delta_f S(AlB_2)$$

$$\Delta_f G(AlB_{12}) = \Delta_f H(AlB_{12}) - T \times \Delta_f S(AlB_{12})$$

ここで、

$\Delta_f G(AlB_2)$: AlB₂ の標準生成ギブスエネルギー

$\Delta_f G(AlB_{12})$: AlB₁₂ の標準生成ギブスエネルギー

$\Delta_f S(AlB_2)$: AlB₂ の標準生成エントロピー (1.017 J/mol atoms K)²⁾

$\Delta_f S(AlB_{12})$: AlB₁₂ の標準生成エントロピー (-0.445 J/mol atoms K)²⁾

T : 絶対温度

$\Delta_f H(AlB_2)$ 及び $\Delta_f H(AlB_{12})$ については表 1 に示す値をそれぞれ用いた。 $\Delta_f S(AlB_2)$ 及び $\Delta_f S(AlB_{12})$ について、Mirkovic 等は熱力学の基本的な法則に基づき検討しており妥当であると判断されるため、その値で統一した。表 3 に、 $\Delta_f G(AlB_2)$ 及び $\Delta_f G(AlB_{12})$ の具体的な計算値を示す。

- ④ Al 単体と B 単体のプロットを繋いだ線分上で、AlB₂ 及び AlB₁₂ の B 原子分率に対応する位置から、上記③で求めた $\Delta_f G(AlB_2)$ 及び $\Delta_f G(AlB_{12})$ だけ下側の位置にそれぞれプロットする。表 4 に、具体的な計算値を示す。
- ⑤ Al 単体、AlB₂ 及び AlB₁₂ のギブスエネルギーの評価点を線分で繋ぎ^{※2)}、本アルミ合金の 213°C における安定相を判定する^{※3)}。

※2) 厳密には各相のギブスエネルギー曲線に対する共通接線を用いるが、ここでは AlB₂ と AlB₁₂ の安定性評価という目的を踏まえ、近似的に線分を用いた。なお、AlB₂ や AlB₁₂ のような定比化合物のギブスエネルギー曲線は、組成の僅かな変化に対しても敏感で鋭い曲率で変化するため（刃形状の下に凸の放物線となる）^{8),9)}、共通接線の代わりに線分を用いた場合においてもその誤差は非常に小さくなる。

※3) AlB₂ 及び AlB₁₂ における B 原子の化学ポテンシャルを比較して、より低い側を安定相と評価した。

Mirkovic 等のデータを用いた評価結果である図 4(a) では、本アルミ合金の組成範囲で Al、AlB₂、及び AlB₁₂ が安定相と評価され、図 1 の状態図に描かれている 213°C の等温線が示す状態が再現された。一方、Cho 等のデータを用いた図 4(b) では、213°C において Al 及び AlB₂ が安定相と評価され、図 2 の状態図と整合する結果が得られた。

以上より、213°C 前後での安定相の判定は、評価に使用する標準生成エンタルピーに依存すると判断される。

2.4 標準生成エンタルピーの算定に基づく安定相の評価

ここでは、経済協力開発機構原子力機関（以下、「OECD/NEA」という。）における熱力学データの選定方法^{10),11)}に準じ、 AlB_2 及び AlB_{12} の標準生成エンタルピーを算定し、その結果に基づく相安定性の評価を示す。

まず、図3に示すデータについて、 AlB_2 及び AlB_{12} の標準生成エンタルピーに関する文献調査を実施した。この結果を、表5及び図5にまとめて示す。OECD/NEAでは、実測値を基にした評価値のみを対象としているため、本項の検討対象となるのは、Mirkovic等、Meschel等及びDomalski等の熱力学データである。Mirkovic等については、本図書2.1項の評価結果により除外される。また、Meschel等は AlB_2 について評価していない。よって、 AlB_2 の標準生成エンタルピーについては、Domalski等のみが検討対象となる。Domalski等は、ふっ素を用いた燃焼カロリーメトリーにより AlB_2 及び AlB_{12} の燃焼熱を測定し、これらの標準生成エンタルピーを評価している。この実験の生成物である AlF_3 （固相）及び BF_3 （気相）は、XRD分析及び赤外分光法によりそれぞれ確認されていることから、信頼できる熱力学データと判断される。 AlB_{12} の標準生成エンタルピーについては、実測値に基づいているのはMeschel等及びDomalski等である。Meschel等は、AlとBの粉体を混合後ペレット状に固めて加熱し、 AlB_{12} の生成熱を測定、その結果を用いて標準生成エンタルピーを評価している。生成物である AlB_{12} は、XRD分析により確認されていることから、信頼できる熱力学データと判断される。

次に、OECD/NEAが公開しているガイドライン¹¹⁾では、2つ以上の熱力学データが存在する場合は、以下の重み平均及び不確定度を使用することになっている。

$$\text{重み平均 } (\bar{X}) \text{ の計算式 } \bar{X} \equiv \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{X_i}{\sigma_i^2} \right)}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{\sigma_i^2} \right)}$$

$$\text{不確定度 } (\sigma_{\bar{X}}) \text{ の評価式 } \sigma_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{\sigma_i^2} \right)}}$$

ここで、 N : 文献数、 i : 文献番号（文献数により任意に割り当てられる1～ N までの整数値）、 X_i : 文献値の公称値、 σ_i : 文献値の不確定度。 AlB_{12} の標準生成エンタルピーに関する評価結果を、表5に算定値として示す。この算定値に基づき、 AlB_2 の相安定性の観点から保守側となるよう定めた評価使用値（表5参照）を用いて、本図書2.3項に示した方法でギブスエネルギーの評価を行った。なお評価温度は、バスケットの最高使用温度である225℃、及び貯蔵末期（60年後）に対応する条件として100℃を用いた。この結果を図6に示す。どちらの温度条件においても、 AlB_2 は安定相と認められる。

以上の評価結果より、本申請におけるバスケットの温度条件（100～225℃）において本アルミ合金に含有される AlB_2 は安定相と判断される。

3. ほう素化合物が相変化した場合の評価について

2章では、本申請におけるバスケットの使用温度で AlB_2 が安定相であることを示したが、本章では、仮想的に AlB_2 が全て AlB_{12} に変化するとした場合に本アルミ合金に及ぼす影響について評価する。

表6に、 AlB_2 及び AlB_{12} の硬さ及び破壊靱性値について文献調査の結果をまとめて示す。硬さについては、ヌープ硬さとビッカース硬さの両方で、 AlB_{12} の方が大きな値である。破壊靱性値についても、 AlB_{12} の方が大きな値を示している。したがって、供用期間中に AlB_2 が全て AlB_{12} に変化したと仮定しても、本アルミ合金の機械的特性が劣化することは無いと考えられる。

用語説明（参考）

用語	記号	説明
ギブスエネルギー	G	エンタルピー H から TS を引いたもので、熱力学的平衡の判定に用いられる。ここで、 T : 絶対温度、 S : エントロピー。
標準生成ギブスエネルギー	$\Delta_f G$	標準状態（1 気圧）において化合物が成分元素の単体から生成するときに生じるギブスエネルギー変化。
エンタルピー	H	内部エネルギーに圧力と体積を加えたもの。定圧変化では、エンタルピーの変化は移動した熱量に等しい。
標準生成エンタルピー	$\Delta_f H$	標準状態（1 気圧）において化合物が成分元素の単体から生成するときに生じるエンタルピー変化。
反応エンタルピー	$\Delta_r H$	生成系のエンタルピーから反応系のエンタルピーを引いたものに等しい。
エントロピー	S	ギブスエネルギーの温度依存性を示す量。
標準生成エントロピー	$\Delta_f S$	生成系のエントロピーから反応系のエントロピーを引いたものに等しい。
化学ポテンシャル	—	系の自由エネルギーへの 1 モルあたりの寄与。純物質では 1 モルあたりのギブスエネルギーに等しい。

参考文献)

- 1) H. Okamoto, "Phase Diagrams for Binary Alloys", ASM International, (2010)
- 2) D. Mirkovic, J. Grobner, R. S. Fetzer, O. Fabrichnaya, H. L. Lukas, "Experimental study and thermodynamic re-assessment of the Al-B system", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 384, Issues 1-2, p168, (2004)
- 3) S. V. Meschel, O. J. Kleppa, "Standard enthalpies of formation of AlB_{12} and Al_4C_3 by high temperature direct synthesis calorimetry", Journal of Alloys and Compound, Vol. 227, Issues 1, p93, (1995)
- 4) J. Cho, S. Kim, "Mechanical Behaviors and Stability of Al-rich Al-Mg-B Alloys", Proceedings of the 12th International Conference on Aluminum Alloys, p1757, (2010)
- 5) N. A. Belov, M. E. Samoshina, A. N. Alabin, K. Y. Chervyakova, "Effect of Copper and Magnesium on the Structure and the Phase Composition of Boron/Aluminum Composite Ingots", Russian Metallurgy, Vol. 2016, No. 1, p76, (2016)
- 6) O. N. Carlson, "The Al-B (Aluminum-Boron) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 11, No. 6, p560, (1990)
- 7) A. T. Dinsdale, "SGTE DATA FOR PURE ELEMENTS", CALPHAD, Vol. 15, No. 4, p317, (1991)
- 8) 谷口雅男、"不定比化合物の安定領域 -相分離の観測-", 熱測定、5 巻、p19、(1978)
- 9) 中平光興、"不定比化合物"、日本結晶学会誌、14 巻、p73、(1972)
- 10) 北村暁、"地層処分システムの性能を評価するための熱力学データベースの整備"、日本原子力学会誌、Vol. 62、No. 1、(2020)
- 11) H. Wanner, "TBD-3 GUIDELINES FOR THE ASSIGNMENT OF UNCERTAINTIES (Version of 1st June 1999)", OECD/NEA, (1999)
- 12) E. S. Domalski, G. T. Armstrong, "Heats of Formation of Aluminum Diboride and α -Aluminum Dodecaboride", JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards, A. Physics and Chemistry Vol. 71A, No. 4, p307, (1967)
- 13) C. E. Campbell, U. R. Kattner, "A Thermodynamic Assessment of the Ni-Al-B System", Journal of Phase Equilibria, Vol. 20, No. 5, p485, (1999)
- 14) "COST 507: Thermochemical Database for Light Metal Alloys", Vol. 2, edited by I. Ansara, A. T. Dinsdale, and M. H. Rand, European Communities, (1998)
- 15) A. A. Giardini, J. A. Kohn, L. Toman, D. W. Eckart, "Vector Hardness Properties of Boron and Aluminum Borides", Boron Synthesis, Structure, and Properties Proceedings of the Conference on Boron, p140-158, (1960)
- 16) X. Yao, "HIGH-PRESSURE, HIGH TEMPERATURE SINTERING OF POLYCRYSTALLINE CUBIC BORON NITRIDE WITH IMPROVED THERMOSTABILITY AND MECHANICAL PROPERTIES FOR

HIGH TEMPERATURE APPLICATIONS”, The University of Utah, Doctor’s thesis,
(2014)

表1 標準生成エンタルピー ($\Delta_f H$) の文献値比較

(kJ/mol atoms) ※

AlB ₂	AlB ₁₂	出典
-7.667	-11.517	Mircovic 等 ²⁾
-16.6	-11.4	Cho 等 ⁴⁾

※) 原子1モルに相当するギブスエネルギーの単位。AlB₂について Mircovic 等(元文献)の値を例にとれば、-23.000kJ/mol なので、この値をAlB₂の構成原子数(3個)で除すると-7.667kJ/mol atomsとなる。

表2 Al単体、及びB単体のギブスエネルギー (G) (213°C)

(kJ/mol)

Al単体	B単体
-15.01 ^{※1)}	-3.562 ^{※2)}

※1) Al単体のギブスエネルギー評価式⁷⁾は、以下の通りである。(単位: J/mol)

$$-7976.15 + 137.093038 T - 24.3671976 T \ln(T) - 1.884662E-3 T^2 - 0.877664E-6 T^3 + 74092 T^{-1}$$

※2) B単体のギブスエネルギー評価式⁷⁾は、以下の通りである。(単位: J/mol)

$$-7735.284 + 107.111864 T - 15.6641 T \ln(T) - 6.864515E-3 T^2 + 0.618878E-6 T^3 + 370843 T^{-1}$$

表3 AlB₂、及びAlB₁₂の標準生成ギブスエネルギー ($\Delta_f G$) (213°C)

(kJ/mol atoms)

AlB ₂	AlB ₁₂	参照
-8.161	-11.30	Mircovic 等 ²⁾
-17.09	-11.18	Cho 等 ⁴⁾

表4 AlB₂、及びAlB₁₂のギブスエネルギー (G) (213°C)

(kJ/mol atoms)

AlB ₂	AlB ₁₂	参照
-15.54	-15.74	Mircovic 等 ²⁾
-24.47	-15.63	Cho 等 ⁴⁾

表5 AlB₂の標準生成エンタルピー ($\Delta_f H$) に関する文献調査結果
(kJ/mol atoms)

$\Delta_f H(AlB_2)$	$\Delta_f H(AlB_{12})$	評価方法	出典
-7.667	—	実験	Mirkovic 等 ²⁾
—	<u>-11.4±1.2</u> ^{※1}	実験	Meschel 等 ³⁾
<u>-22.3±4.2</u>	<u>-15.4±3.2</u>	実験	Domalski 等 ¹²⁾
-19.1	-27.8	計算	Campbell 等 ¹³⁾
-28.6	-15.3	計算	COST 507 ¹⁴⁾
—	-11.9±1.1	算定値	—
<u>-18.1</u> (-22.3±4.2)	<u>-13.0</u> (-11.9-1.1)	評価使用値 ^{※2}	—

※1) Meschel 等の不確定度には、測定結果の標準偏差 σ に相当する値 (± 0.6) が使用されているが、本申請では OECD/NEA のガイドラインに準じ、約 95% の信頼水準となる 2σ として使用した。

※2) 算定値の不確定度の範囲で、AlB₂ の相安定性の観点から保守側になる値をギブスエネルギーの使用値とした。具体的には、AlB₂ の標準生成エンタルピーは上限値、AlB₁₂ では下限値を使用した。

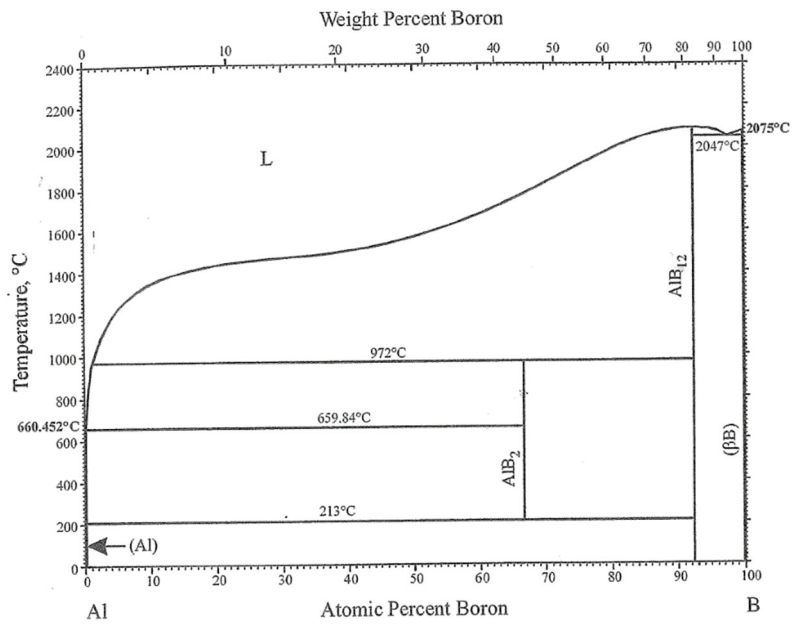
表6 ほう素化合物の機械的特性

ほう素化合物	ヌープ硬さ ^{※1} (-)	ビッカース 硬さ ^{※1} (GPa)	ビッカース 硬さ ^{※1} (-)	破壊靱性値 K _{IC} 値 (MPa・m ^{1/2})
AlB ₂	960 ¹⁵⁾	19 ¹⁶⁾	1938 ^{16), ※3}	1.5 ¹⁶⁾
AlB ₁₂	2210~2445 ^{15), ※2}	27 ¹⁶⁾	2754 ^{16), ※3}	2.8 ¹⁶⁾

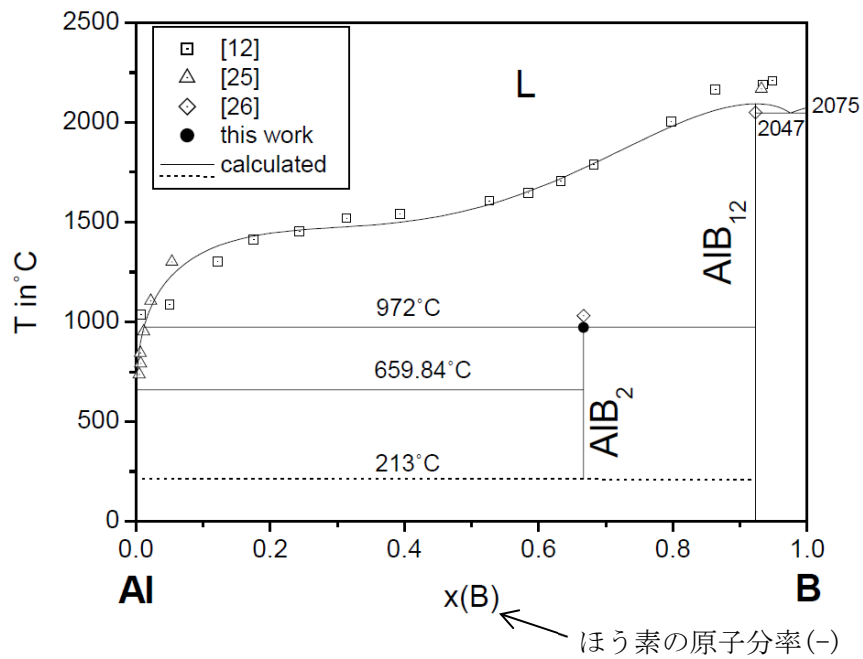
※1) ヌープ硬さとビッカース硬さの最も大きな違いは試験に用いる圧子の形状である。どちらも四角錐形状だが、前者は菱形、後者は正方形の断面形状である。ヌープ硬さ試験は、脆い材料の評価に適しているとされている。

※2) 結晶方位により値が異なるため、範囲標記とした。

※3) 文献値から換算して求めた値。JIS R 1610 を参考に、GPa 単位の値を 102 倍した。

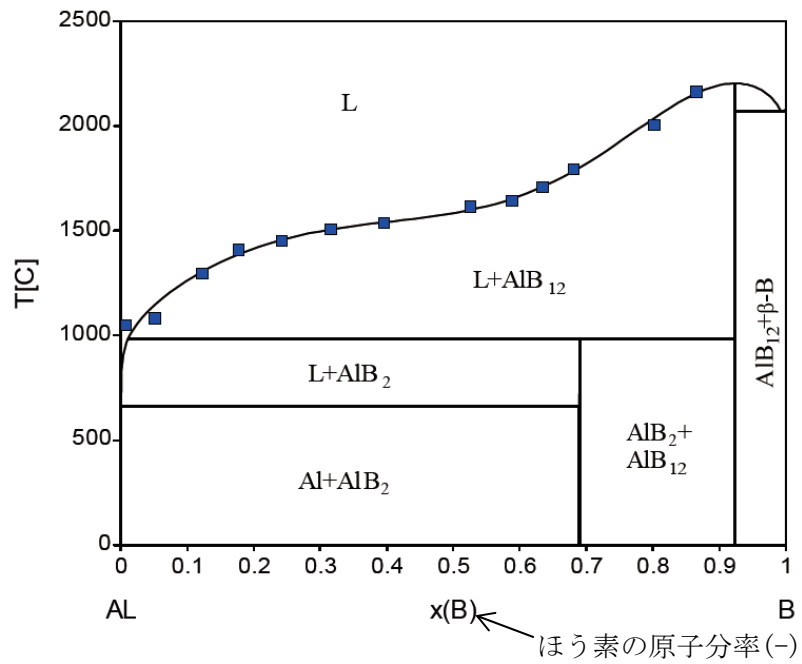


(a) Okamoto¹⁾ (補足説明資料 1-7 別紙 1-4 図の再掲)

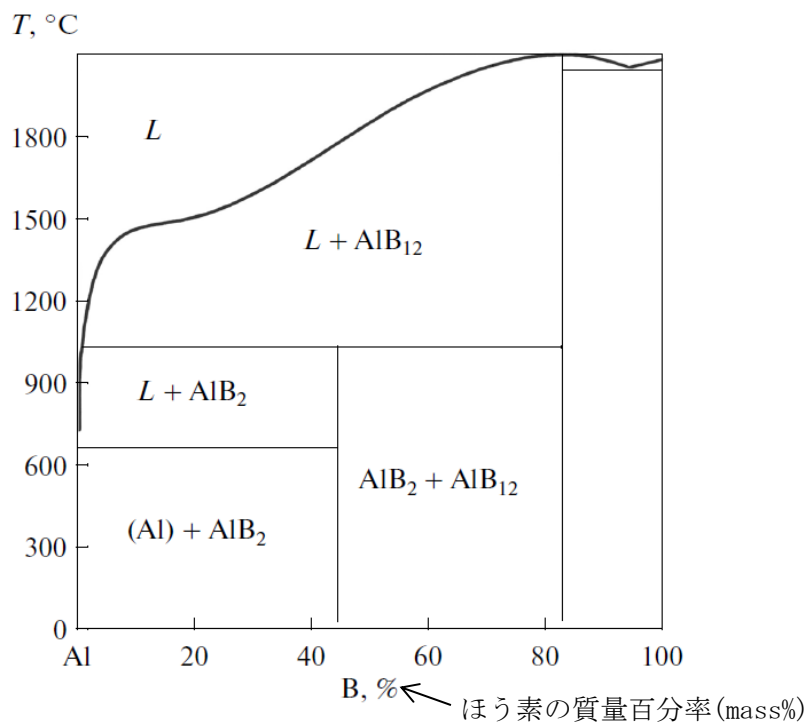


(b) Mirkovic 等²⁾ ((a)の元文献)

図1 Al-B系状態図 (その1)

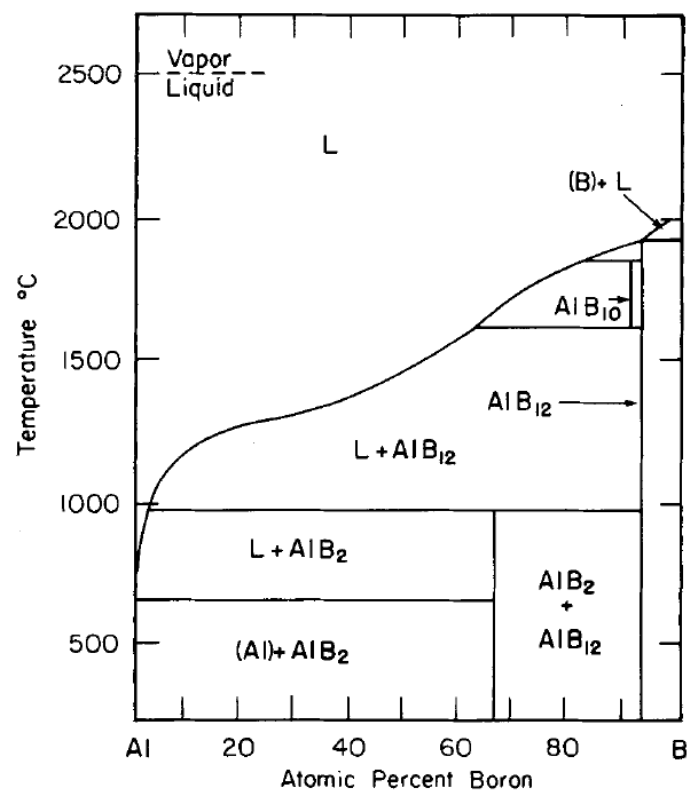


(a) Cho 等⁴⁾



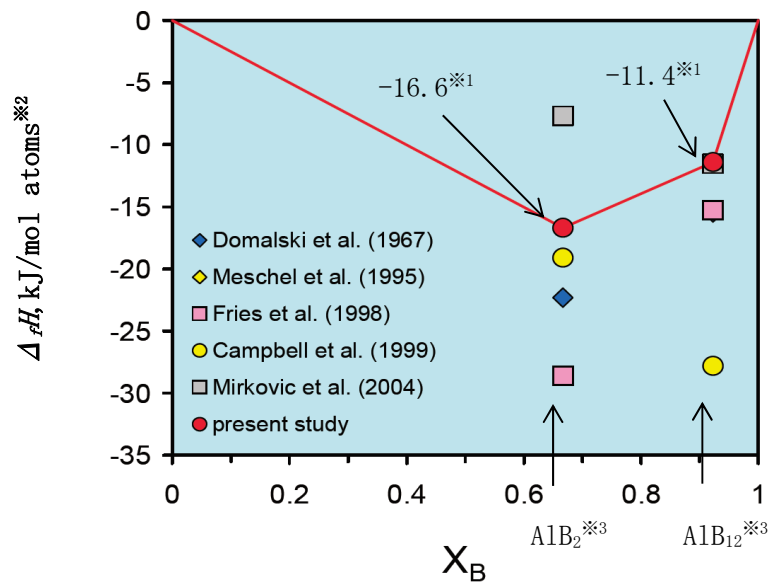
(b) Belov 等⁵⁾

図 2 (1/2) Al-B 系状態図 (その 2)



(c) Carlson 等⁶⁾

図2 (2/2) Al-B系状態図 (その2)



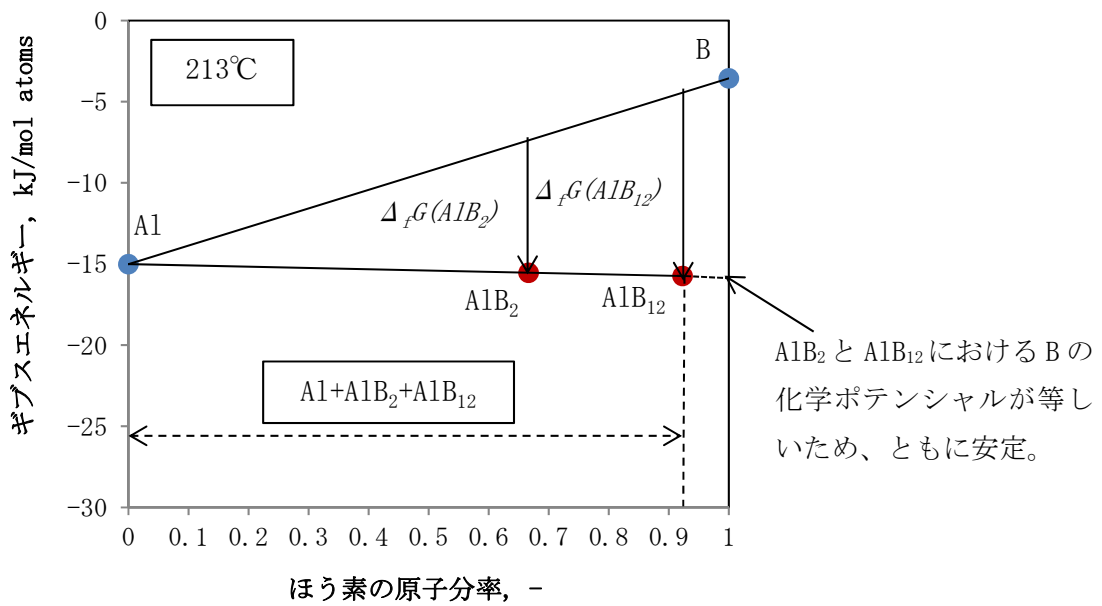
注) 本図は、参考文献4に対して以下の点を追記・修正して掲載した。

※1) 本図における読み取り値を追記した。

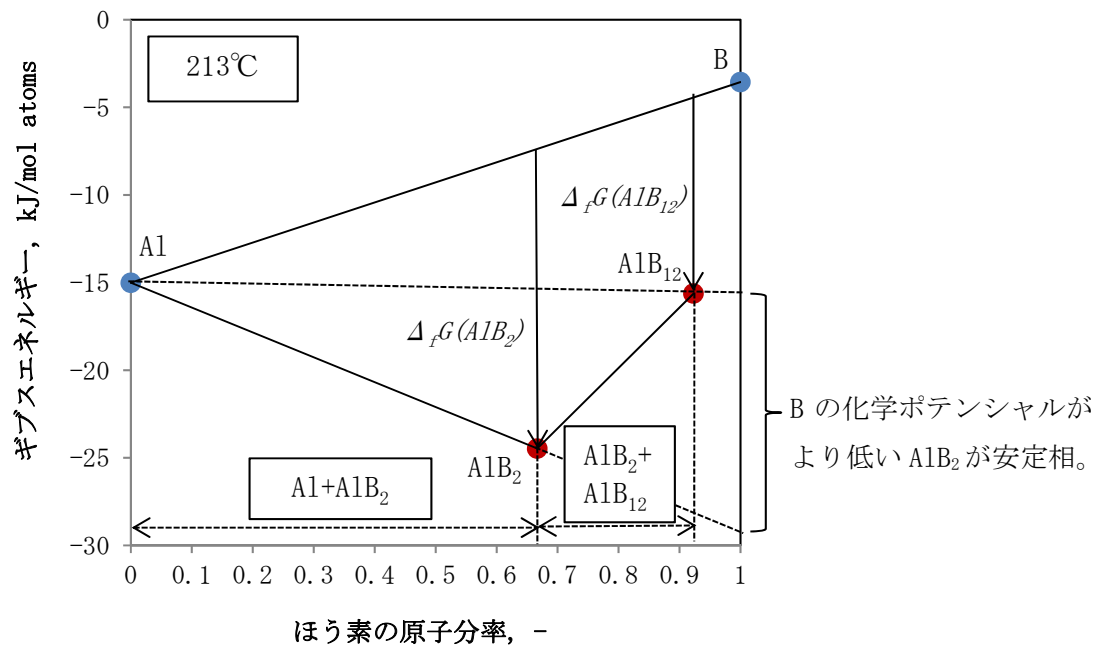
※2) 標準生成エンタルピーの単位を修正した。

※3) ほう素化合物の化学式を追記した。

図3 AlB₂とAlB₁₂の標準生成エンタルピー⁴⁾



(a) Mircovic 等²⁾ のデータを用いたケース



(b) Cho 等⁴⁾ のデータを用いたケース

図4 文献値に基づくギブスエネルギーの評価

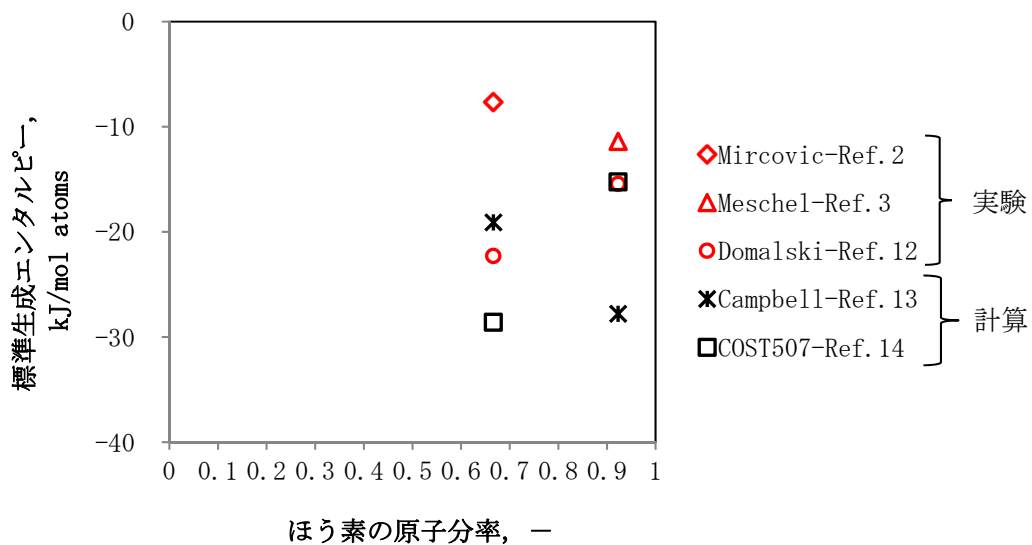


図5 標準生成エンタルピーに関する文献調査結果

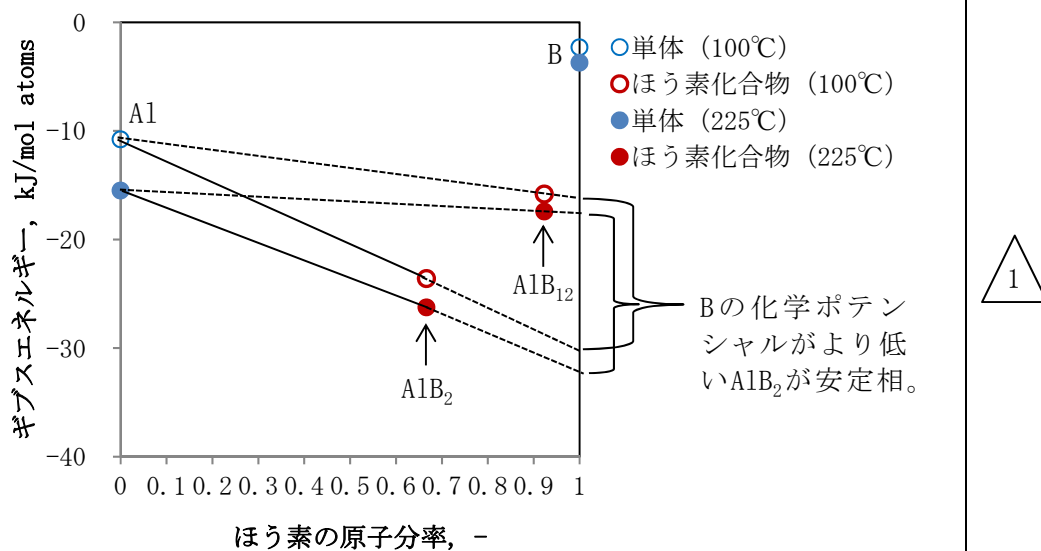


図6 バスケットの温度条件におけるほう素化合物のギブスエネルギー評価

参考文献の引用箇所抜粋集（参考）

今回の資料で参照した論文の主要な引用箇所を抜粋して以下に示す。

- Meschel 等³⁾の文献からの引用箇所

(2. Experimental and materials より抜粋)

true binary compound. We prepared AlB_{12} in the calorimeter. The X-ray diffraction pattern of our sample matched well the pattern of the α tetragonal form in the ASTM Powder Diffraction File. We found no evidence of any unreacted elements or of other phases such as AlB_2 or $\beta\text{-AlB}_{12}$.

(3. Results and discussion より抜粋)

The experimental results are summarized in Table 1. The heat effects associated with reactions (1) and (2) are given in kilojoules per mole of atoms as the averages of five to seven consecutive measurements with the appropriate standard deviations. The last column shows the standard enthal-

Table 2

Comparison of the standard enthalpies of formation reported in this study with experimental values in the published literature and with predicted values from the semiempirical model of Miedema and coworkers

Compound	Reference	Method	ΔH_f° (kJ (mol of atoms) ⁻¹)	
			Experimental	Predicted
AlB_{12}	Domalski and Armstrong [5]	Fluorine bomb calorimetry	-19.8 ± 3.5	+9
	Domalski and Armstrong [6]	Fluorine bomb calorimetry	-15.4 ± 3.2	
	Kant and Moon [4]	Vapor pressure-mass spectroscopy	-11.9 ± 1.3	
	<u>This work</u>	<u>Direct synthesis calorimetry</u>	<u>-11.4 ± 0.6</u>	



- Domalski 等¹²⁾の文献からの引用箇所

JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards—A. Physics and Chemistry Vol. 71A, No. 4, July-August 1967

Heats of Formation of Aluminum Diboride and α -Aluminum Dodecaboride¹

Eugene S. Domalski and George T. Armstrong

Institute for Basic Standards, National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234

(April 24, 1967)

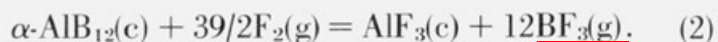
The energies of combustion of AlB_2 and $\alpha\text{-AlB}_{12}$ were measured in a bomb calorimeter using fluorine as the oxidant. Major problems of this investigation were the assessment of the state and distribution of impurities in the samples and the establishment of the stoichiometry of the aluminum boride phase. We obtain $-16 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $-48 \pm 10 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the heats of formation of AlB_2 and $\alpha\text{-AlB}_{12}$, respectively. The uncertainties cited are the overall experimental errors. Their magnitudes are chiefly due to uncertainties in the impurity correction applied and the uncertainties in the heats of formation of the combustion products.

(6. Products of Combustion より抜粋)

The white powder present in the combustion bomb as a result of burning the aluminum borides in fluorine was identified by its x-ray diffraction pattern as aluminum trifluoride. Previous work [5,6] has estab-

Boron trifluoride was identified as a combustion product in an infrared spectrometer. Samples from

(9.2. The Heats of Formation of Aluminum Diboride and α -Aluminum Dodecaboride より抜粋)



(9.3. Sources of Error より抜粋)

would tend to cancel. Errors incurred as a result of

performing the heat measurements, such as the error from calibration or combustion experiments, losses in sample preparation, analysis for the amount of unburned $\alpha\text{-AlB}_{12}$, incomplete fuse combustion, etc., are adequately covered by using two times the standard deviation of the mean, (entry 11, tables 5 and 6).



- Giardini 等¹⁵⁾の文献からの引用箇所

Table I. Knoop Hardness Numbers (100 g load) for Al, AlB₂, AlB₁₀, α-AlB₁₂, β-AlB₁₂, γ-AlB₁₂, and B

Phase	Plane	Average KHN ₁₀₀	Maximum KHN ₁₀₀	Minimum KHN ₁₀₀	Average variance, %
Al	polycrystalline	19	19	19	± 0.1
<u>AlB₂</u>	(00.1)	<u>960</u>	1085	900	3.1
<u>AlB₁₀</u>	(010)	2610	2785	2490	0.7
	(101)	2785	2850	2725	0.8
	(111)	2550	2760	2350	0.9
	(110)	<u>2445</u>	2500	2390	0.6
<u>α-AlB₁₂</u>	(101)	<u>2380</u>	2450	2320	0.7
	(221)	<u>2210</u>	2250	2170	1.0
	(100)-(010)*	2450	2575	2360	0.8
β-AlB ₁₂	(101)-(011)*	2525	2610	2430	0.7
	(201)-(021)*	2870	2990	2660	1.1
γ-AlB ₁₂	(100)	2355	2410	2270	0.6
B**	(10.1)	2314	2580	2110	0.5
B	polycrystalline	2460	2480	2415	—

* Polysynthetic twinning.

** Beta-rhombohedral phase.



- Yao¹⁶⁾の文献からの引用箇所

Table 2-1. Typical physical properties of reaction products in PCBN materials. Data collected from the references.^{114, 137-142}

Properties	Lattice	ρ	E	σ flex	K _{IC}	HV	T _m	T.C.	α
Unit		g/cc	GPa	MPa	MPa m ^{1/2}	GPa	°C	Wm ⁻¹ K ⁻¹	10 ⁻⁶ K ⁻¹
<i>Diamond</i>	<i>Cubic</i>	3.52	950	1050	3.4	115	3800	2200	1
(ref.)									
cBN	Cubic	3.49	870	650	5.0 ± 0.5	65	3097	800	1.15
<u>AlB₂</u>	Hex.	3.19	448	-	<u>1.5 ± 0.3</u>	<u>19</u>	980*	-	-
<u>AlB₁₂</u>	Tetra.	2.6	405	-	<u>2.8 ± 0.2</u>	<u>27</u>	2092	5	-
AlN	Hex.	3.20	305	302	4.4	11	2054	110	5
Al ₂ O ₃	Cubic	3.97	393	445	4.0 ± 0.5	21	2047	39	8.4
TiB ₂	Hex.	4.52	560	450	6.0 ± 2.0	33	3225	90	6.6
TiN	Cubic	5.4	465	400	5	18	2950	66	9.4
TiO ₂	Tetra.	4.25	270	426	6.0 ± 2.0	11	1893	12	8.5

* - Peritectic decomposition and partial melting.