

遷移金属元素のホウ化物の構造と合成

飯 泉 清 賢* 久 高 克 也*

Crystal Structures and Synthesis of the Borides of Transition Metal Elements

Kiyokata IIZUMI and Katsuya KUDAKA

The borides of transition metal elements generally display a number of unique properties including high melting point, very high hardness and strength, high thermal conductivity and relatively low thermal expansion as well as high chemical stability, and then are expected as potential candidates requiring high-temperature strength and stability under severe environments. In this paper, crystal structure, classification, synthesis, application and preparation of these boride ceramics are reviewed.

1. 緒 言

遷移金属元素の炭化物、窒化物、ホウ化物などの非酸化物系化合物の開発は、従来から主として耐熱性高強度材料として実用化に向けて活発な研究が行われてきたが¹⁾、そのなかでは、金属ホウ化物は金属との両立性 (compatibility) が低いため合成、加工が難しい、複合化しにくいなどの理由でもっとも開発が遅れていた。しかし、ホウ化物の特徴としては高融点、高硬度、高強度のほか、化学的安定性、熱伝導性、電気伝導性が良好であることがあげられる。さらにホウ化物によっては、熱電子放射特性に優れる、溶融金属に対する耐食性が優れる、磁気特性に優れるなどの特性があり注目されている。また金属ホウ化物は通常の原子価の規則 (Hägg の経験則) では説明できない特異な構造を有し、基礎化学の面からも興味をもたれている。

以上の観点から金属ホウ化物の構造と分類および性質について述べ、つぎに主としてクロム系ホ

ウ化物の合成、ホウ化物系セラミックスの開発の現状について紹介する。

2. 金属ホウ化物の構造と分類²⁾⁻⁴⁾

炭化物や窒化物が代表的な侵入型化合物であるのに対し、金属ホウ化物では金属とホウ素の原子半径比が炭化物および窒化物に比べ 0.59 より大きいいため、Hägg の規則にしたがわず、したがって構造は複雑な置換型の化合物を形成する。すなわちホウ素原子の孤立状態での s^2p 外殻電子配置は、ホウ化物形成に際して $s \rightarrow p$ 遷移により安定な sp^2 混成軌道を、さらに隣接原子から電子を 1 つもらい、一層安定な sp^3 混成軌道の形成を志向し、そのためホウ化物中においては、 $M-M$ (M は金属原子をあらわす)、 $M-B$ および $B-B$ 結合の形成が可能になる。この結合形態は、金属原子と B 原子の比率によって変化し、ホウ素含有量が増えたとホウ素原子は次第に B 連鎖、 B シート、最後にホウ素原子の完全な 3 次元骨格をつくる。この結晶中のホウ素の原子配列に基づいた 2 元金属ホウ化物の構造の分類例を表 1 に示す。

もっとも安定な相、遷移金属の 2 ホウ化物の結

* 東京工芸大学工学部工業化学科
1998 年 8 月 7 日受理

表1 ホウ素原子の配列による金属ホウ化物の分類

| B原子の配列 | 組成比 | 例 | B-B間距離(nm) | 構造 |
|--------|--|--------------|------------|-----------|
| 孤立B原子 | M_4B | Mn_4B | 0.210 | |
| | M_3B | Co_3B | } | |
| | M_2B | Be_2B | | |
| B原子対 | M_3B_2 | V_3B_2 | 0.179 | → → |
| 単一鎖 | MB | FeB | 0.177 | — — — — — |
| | | NiB | 0.172 | |
| | | CrB | 0.178 | |
| 側鎖 | $M_{11}B_8$ | $Ru_{11}B_8$ | | — — — — — |
| 二重鎖 | M_3B_4 | Cr_3B_4 | 0.174 | — — — — — |
| | | | | — — — — — |
| 三重鎖 | M_2B_3 | Cr_2B_3 | 0.173 | — — — — — |
| | | | | — — — — — |
| 層状目 | MB_2 | TiB_2 | 0.175 | — — — — — |
| | | YB_2 | 0.190 | — — — — — |
| | | ReB_2 | 0.182 | — — — — — |
| | | MgB_2 | 0.178 | — — — — — |
| | | CrB_2 | 0.172 | — — — — — |
| 三次元格子 | MB_4 MB_6 MB_{12} MB_{41} | UB_4 | 0.170 | ● B, ○ M |
| | | CaB_6 | 0.174 | |
| | | ZrB_{12} | 0.175 | |
| | | CrB_{41} | | |

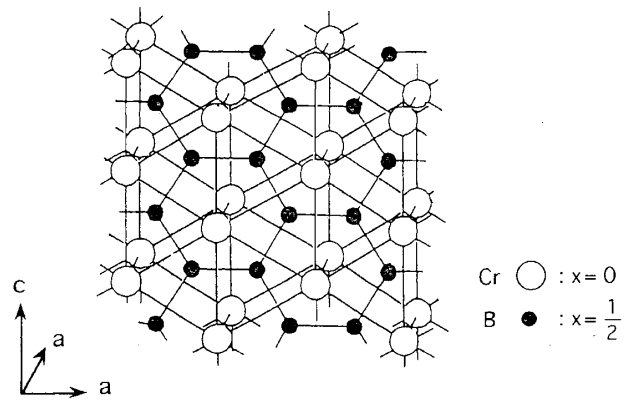
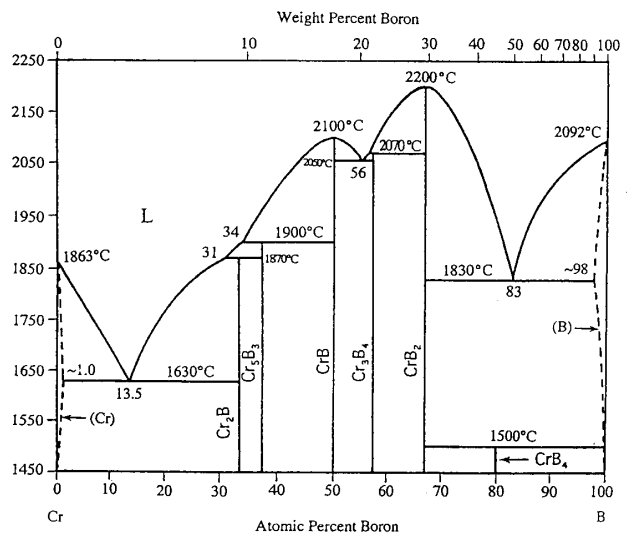
図1 CrB_2 の結晶構造, AIB_2 型の層構造を示す透視図

図2 Cr-B系状態図

晶構造ではB原子は六角形の網状シートに配列され、そして各B原子は金属原子の三角プリズムの中心に配置され、金属原子は単純な六方晶組織を形成する。図1³⁾はクロム2ホウ化物結晶の層構造の透視図である。Bシートは π 電子をもったグラファイト構造に相当し、Bシート内のB-B σ 結合、Bシート間のB-B π 結合およびM-B結合とM-M結合が存在するが、原子間距離から考えてホウ化物の高融点、高強度に貢献しているのはB-B共有結合とM-B結合(遷移元素とホウ素の電気陰性度の差から考えて約95%共有結合)であると考えられる。またM-M金属結合の存在により高い導電性が解釈される。

ホウ素は、外殻電子配置の特異性により、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属および希土類金属を含む150種以上のホウ化物を形成し、

化学組成は M_5B から MB_{100} の多岐にわたっているが、このうち一般的に形成されやすいのは M_2B , MB , MB_2 , MB_4 , MB_6 , MB_{12} の6種類であり、さらに工業的に利用されているのは主として MB_2 と MB_6 の2種類である。

3. 遷移金属ホウ化物の合成

遷移金属ホウ化物は金属に似た外観を示し、高融点、高硬度で、高い導電率をもち、一般に金属間化合物に似た性質を有し、炭化物、窒化物などの侵入型化合物と同様に、その物性および応用の面で各分野から興味をもたれている¹⁾⁶⁾。ここでは主な例としてクロムホウ化物をとりあげ、遷移金属ホウ化物の合成法について紹介する。

図2のクロム-ホウ素系2元状態図⁷⁾に示すように、クロムホウ化物は他の金属ホウ化物と同様

表2 各種クロロホルム化物の結晶系と融点

| Phases | Crystal system | mp. (°C) |
|--------------------------------|----------------|-----------|
| Cr ₂ B | Ortho. | 1870 |
| Cr ₅ B ₃ | Tetra. | 1900 |
| CrB | Ortho. | 2100 |
| Cr ₃ B ₄ | Ortho. | 2070 |
| Cr ₂ B ₃ | Ortho. | ———— |
| CrB ₂ | Hexa. | 2200 |
| CrB ₄ | Ortho. | 1400-1600 |
| CrB ₆ | Tetra. | ———— |

にクロムに対するホウ素の割合によって多くの生成相が存在し、表2に示すようにそれらの結晶系や融点などの性質はさまざまである⁴⁾。クロムホウ化物の合成方法は、他の遷移金属ホウ化物同様に多数の報告がある。

a) 溶融による直接合成法⁸⁾ 金属粉末とホウ素粉末の混合物をアルゴン不活性雰囲気中あるいは真空中で溶融、1800-2500°Cの高温に加熱保持して、直接合成する方法であるが、加熱炉としてアーク炉、炭素抵抗炉、アークイメージ炉あるいはプラズマジェット炉などを持ちいて加熱する。この方法は不純物相を多く含む場合があるので、反応後に生成した結晶を取り出す方法が問題となる。この方法でCr₂B、CrBおよびCrB₂の単結晶が得られている。

b) 固相反応による直接合成法⁹⁾¹⁰⁾ 金属とホウ素粉末の混合物をアルゴン不活性雰囲気中あるいは真空中で金属およびホウ素の融点以下で、かつ固体拡散がおきる温度、例えばクロムホウ化物の場合1400°C付近における固相反応による合成法であるが、この方法ですべてのホウ化物の単一相の生成物を得ることは難しい。図3は反応温度1400°Cにおける金属クロム-ホウ素混合原子比と生成ホウ化物の相対X線強度の関係を示したもので、この方法でCr₂B、CrBおよびCrB₂においてのみ単一相の生成粉末が得られた。

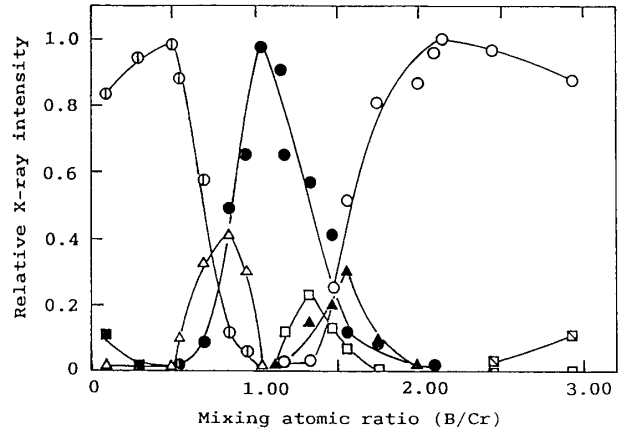


図3 原料の混合比 (B/Cr) と X 線相対強度比から求めた CrB₂ 生成量の関係
 反応温度：1400°C，反応時間：2 時間
 ■：Cr，○：Cr₂B，△：Cr₅B₃，●：CrB，
 □：Cr₃B₄，▲：Cr₂B₃，○：CrB₂，□：CrB₄

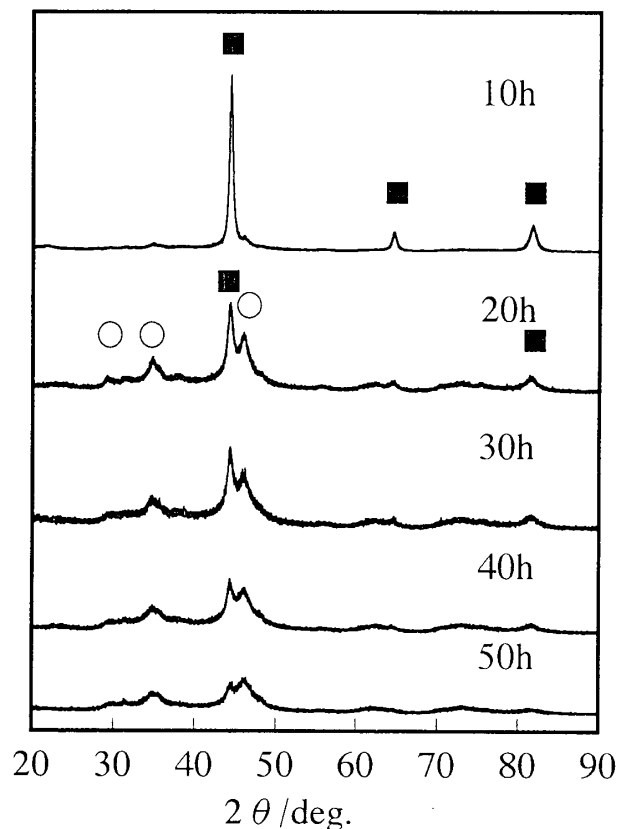


図4 10-15 時間混合粉碎した Cr-B 系混合粉末の X 線回折図形
 ■：Cr，○：CrB₂

c) 金属酸化物のホウ素による還元合成法 金属酸化物をホウ素で還元するとともに、余剰のホウ素との固相反応によりホウ化物を生成させる方法で、この方法における生成条件、特に反応温度

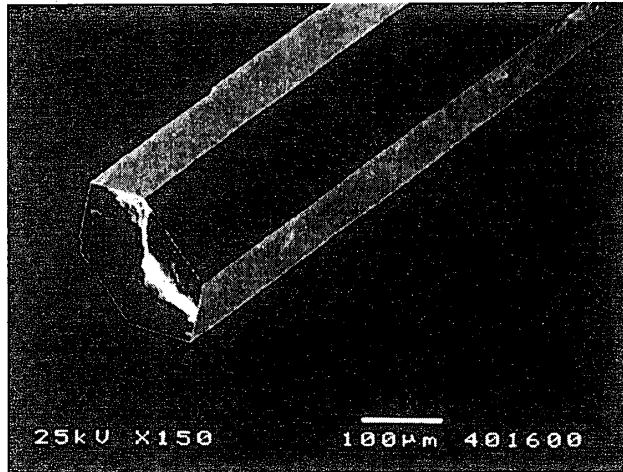


図5 CrB₂単結晶のSEM写真

は出発物質である金属酸化物粉末の粒度などの性質に大きく依存する。クロムホウ化物の場合、P. Peshevら¹¹⁾およびA. Karsevら¹²⁾はそれぞれ1500および1800°CでCrB₂の単一相粉末を得ているが、著者らはギ酸クロム(III)5水和物の熱分解によって得られた酸化クロム微粉末¹³⁾を出発物質とすることにより、反応温度1000°CでCrB₂の単一相微細粉末を得た¹⁴⁾。これに類似の方法として金属酸化物の炭素と炭化ホウ素による還元法がある¹⁵⁾。

d) メカノ合成 炭化物やケイ化物の合成法として、元素粉末の粉碎によるメカノケミカル合成、すなわちメカノ合成法が多数報告されている^{16)~19)}。すなわち粉碎によって生じた機械的エネルギーの急速な解放に伴う温度上昇による元素間の相互拡散の促進により固相反応が進行する。ホウ化物についてはTiB₂のメカノ合成が報告²⁰⁾²¹⁾されている。著者らはCrB₂合成を目的として、金属クロム粉末と無定形のホウ素粉末(原子比1:1)を、遊星型ボールミルにより10~50時間混合粉碎したが、図4に粉碎粉末のx線回折図形を示す。粉碎時間の増加とともにCrB₂のピークが大きくなるとともに粒子の微細化によるラインブロードニングがみられる²²⁾。

e) 単結晶の育成 単結晶育成法にはアークペルヌイ法¹³⁾、フローティング・ゾーン・メルト法¹⁴⁾²⁵⁾、CVD法^{16)~28)}、チョクラルスキー法¹⁹⁾などがあるが、もっとも容易な方法は金属融剤法³⁰⁾で

ある。金属融剤法では育成する結晶あるいはその結晶に相当する成分と融剤をルツボに入れて加熱処理し、均一に溶融した後、徐冷して単結晶を得る方法である。したがって、分解溶融する化合物や転移点をもつ化合物の場合、また融点が高過ぎて都合の良いルツボがない場合に、融剤を適当に選ぶことによって分解温度、転移点および融点以下の低温で溶融状態から単結晶を作成することができる。著者らはこの方法でCrB、Cr₃B₄、Cr₂B₃およびCrB₂の単結晶³¹⁾³²⁾および(Mo_xCr_{1-x})AIBと(Mo_xW_{1-x})AIBの複合ホウ化物の単結晶³³⁾を得た。図5にCrB₂単結晶のSEM写真を示す。

4. 遷移金属ホウ化物系セラミックスの作製

代表的な遷移金属の2ホウ化物の諸特性を表3⁴⁾に示す。この表には比較のためにCrB、 α -MoB、 α -WBおよびLaB₆の特性も記載してある。これらの優れた特性を利用して硬質耐摩耗材料、真空蒸着用ボート、研磨研削材料、電気電子材料、熱電子放射材料などの広い分野へのホウ化物の応用が始まっているが、これらはセラミックスの形態で利用されることがもっとも多い。しかし、金属ホウ化物は融点が非常に高く、また共有結合性部分の多い結合のため固相拡散温度が高く、一般に難焼結性物質といわれている。したがって金属ホウ化物の焼結は一般にホットプレスの使用を必要とする。ホウ化物の応用分野の拡大のためには常圧焼結でホウ化物セラミックスの作製ができないかが問題点の一つである。

また遷移金属ホウ化物の焼結体は耐熱性、高強度の点では優れているが、一般にもろく、セラミックスの脆性をいかに克服するかも問題点の一つである。以下に遷移金属ホウ化物の焼結の問題点克服の二三の実例を紹介する。

a) 共晶点を利用して作製した複合高強度セラミックス 多成分よりなる複合物質において、各成分の結晶構造がおおきく異なり、互いに固溶しにくいときの状態図は共晶型であり、共晶温度は各成分の融点より大幅に低下する。したがって、複合物質の組成を共晶組成付近に選べば焼結温度

表3 代表的にニホウ化物の諸特性

| ホウ化物 | 結晶系 | 融点 (K) | 密度 (kg/m ³) | マイクロ硬度 (GPa) | 熱伝導度 (W/(m·K)) | 電気抵抗 (nΩ·m) | 熱膨脹係数 (×10 ⁶ /K) |
|------------------|-----|--------|-------------------------|--------------|----------------|-------------|-----------------------------|
| TiB ₂ | 六方晶 | 3063 | 4.53 | 33.0 | 64.4 (3000K) | 90 | 4.6 (300-1300K) |
| ZrB ₂ | 六方晶 | 3473 | 6.09 | 22.1 | 58.2 (300K) | 97 | 5.9 (300-1300K) |
| HfB ₂ | 六方晶 | 3523 | 11.2 | 28.4±4.9 | 51.0 (300K) | 106 | 6.3 (300-1300K) |
| VB ₂ | 六方晶 | 2673 | 5.06 | 27.5 | 42.3 (300K) | 227 | 7.6 (300-1300K) |
| TaB ₂ | 六方晶 | 3310 | 12.62 | 24.5 | 15.9 (300K) | 325 | 8.2 (300-1300K) |
| MoB ₂ | 六方晶 | 2623 | 7.99 | 11.8 | - | 450 | 7.7 (300-1300K) |
| NbB ₂ | 六方晶 | 3273 | 7.00 | 25.5 | 23.8 (300K) | 257 | 8.0 (300-1300K) |
| CrB ₂ | 六方晶 | 2473 | 5.60 | 20.6 | 31.8 (293K) | 300 | 10.5 (300-1300K) |
| CrB | 斜方晶 | 2373 | 6.11 | 12.3 | 20.1 (293K) | 455 | - |
| α-MoB | 正方晶 | 2823 | 8.67 | 23.0 | - | 450 | - |
| α-WB | 正方晶 | 3073 | 15.73 | 36.3 | - | - | - |
| LaB ₆ | 立方晶 | 2803 | 4.72 | 27.2 | 47.7 (293K) | 150 | 6.4±0.5 (293-1073K) |

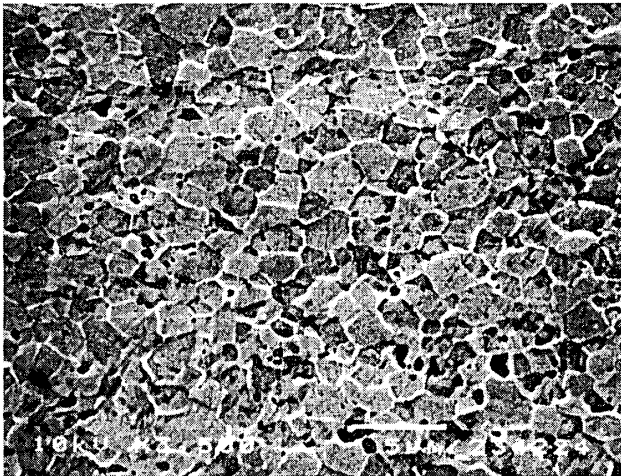


図6 1700°Cにおけるホットプレスにより作製したCr_{0.4}Mo_{0.6}B₂セラミックスのSEM写真 (KOH水溶液中で電解エッチング)

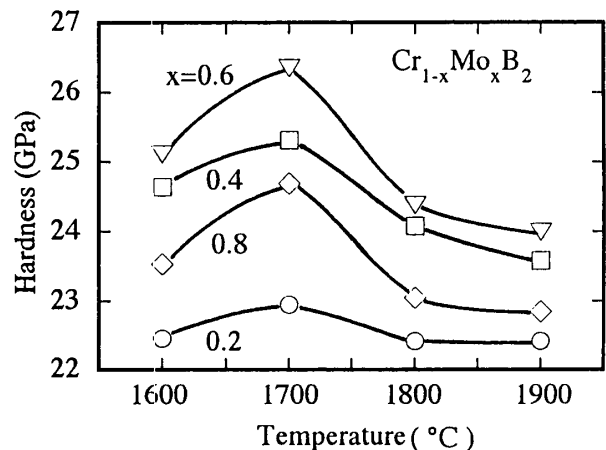


図7 Cr_{1-x}Mo_xB₂セラミックスの硬度, Mo量(X)およびホットプレス温度の関係

はかなり低下するはずである。この原理を使ってTiB₂ (融点 2900°C) と TiC (融点 2800°C) から焼結温度 1600-1700°C で TiC/TiB₂ (組成 TiB₂ 40%, 融点 2350°C) の複合物質が得られたという報告があり³⁴⁾³⁵⁾, さらにこの方法は TiB₂-TiN系, TiB₂-B₄C系, ZrB₂-HfC系などについて広く研究されている³⁶⁾。しかしこの方法は組成が共晶組織付近に限定され一般に応用されていない。

b) 二元系2ホウ化物系セラミックス 遷移金属の2ホウ化物に他の2ホウ化物を添加, 固溶させることにより焼結性および性質の改良が期待される。I. G. Talmyら²⁷⁾²⁸⁾は市販のNbB₂と

CrB₂粉末を種々の割合で混合, 1400-2100°Cの温度, 228 hまでの時間でも無加圧焼結を行い, NbB₂-CrB₂固溶体生成の活性化エネルギー (96 kcal/mol)を求めた。さらに NbB₂-CrB₂系セラミックスの焼結は 1800-2100°Cの温度でホットプレスにより行い, 80 mol % CrB₂のセラミックスの場合硬度と曲げ強度はそれぞれ 29.4 GPa と 130 MPaであった。またこれらのセラミックスは 1200°Cまでの温度で良好な酸化抵抗を示した。

著者ら³⁹⁾は CrB₂-MoB₂系セラミックスにおいて, 1400°Cでの Cr-Mo-B 3元系平衡状態図⁴⁰⁾に基づいて MoB₂のモル比 0.2-0.8の範囲, 1600

-1900°Cの温度でホットプレスを行い, 組成 $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ において Mo の x 値は 1600-1800°C で約 0.6, 1900°C で約 0.8 まで固溶することを示した. 図 6 は組成 $\text{Cr}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{B}_2$, ホットプレス温度 1700°C で得られた焼結体の SEM 写真である. 図 7 は $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 焼結体の硬さと Mo 量との関係を示したもので, 焼結体の硬さは Mo 量が増加するに従って増加し, Mo 量が 0.6, 焼結温度が 1700°C で最大約 26.5 GPa を示した.

c) 反応ホウ化焼結法によるホウ化物系サーメットの作製⁴¹⁾ ホウ化物系サーメットは, ホウ化物は金属との濡れ性が悪く適当な結合金属がなく, また添加金属と反応して強度の低い第 3 相を形成するため, 高強度のホウ化物サーメットを得ることが困難であった. これを可能にしたのが反応ホウ化焼結法で, 焼結中にホウ素源となる物質と金属結合相との反応を積極的に進行させ, 最終的には出発原料とは異なるがサーメットとしては理想的な, 新たに形成された 3 元系ホウ化物相と金属結合相のほぼ 2 相からなる焼結体を得られた. この方法により開発された Mo_2FeB_2 -Fe 系⁴²⁾, Mo_2NiB_2 -Ni 系⁴³⁾ および WCoB -Co 系⁴⁴⁾ サーメットは耐食性, 耐熱性に優れ, 高温ならびに腐食の厳しい環境下で使用される耐摩耗部品としての用途が期待されている.

d) ホウ化物粉末の焼結におけるメカノケミカル効果の利用 メカノケミストリー (mechanochemistry) は, 固体の粉碎における化学的エネルギーと機械的または力学的エネルギーとのやりとりによって起こる現象を扱う化学の一分野で, 新しい材料開発において積極的な応用が期待されている⁴⁵⁾⁻⁴⁷⁾. 強力粉碎機の粉碎におけるメカノケミカル効果は, 「合成」の項で述べたような混合元素粉末に対するメカノ合成 (MS) と, 元素粉末あるいは化合物粉末に対する機械的摩砕 (MG) による活性化効果である⁴⁸⁾. 著者らは遷移金属ホウ化物焼結体の作製において特に MG によるメカノケミカル効果の影響について研究している⁴⁹⁾²¹⁾. 金属クロム粉末と無定形ホウ素粉末間の固相反応による 2 ホウ化物の合成において, 遊星型ボールミルによる混合粉碎を 20-40 h 行ったが, 20 h 以上

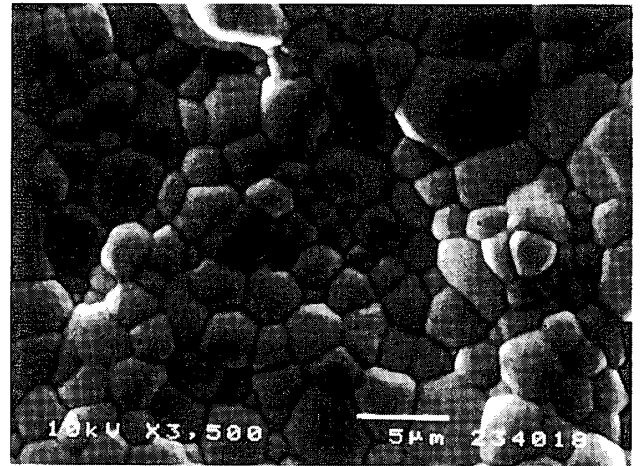


図 8 遊星型ボールミルで 40 時間粉碎, 1800°C で常圧焼結した CrB_2 セラミックスの SEM 写真

の混合粉碎だけで CrB_2 が生成した. さらに混合粉碎粉末をプレス成型し 1700-1900°C で常圧焼結を行ったが, 混合粉碎時間 30 h, 焼結温度 1900°C の常圧焼結で, 硬度 16.7 GPa の焼結体を得られた. 図 8 は 30 h 粉碎, 1900°C 常圧焼結のセラミックスの SEM 写真で, 粒度 2-6 μm の緻密な微細構造を示している. またこの方法により機械的性質に優れた CrB_2 - MoB_2 系焼結体を得られている⁵⁰⁾.

5. おわりに

以上, 金属ホウ化物の構造と分類, 合成, ホウ化物系セラミックスの作製, 構造材料としての性質などについて述べたが, その物性に関してもまだ不明な点が多く, ホウ化物の利用もまだ緒にいたばかりである. しかしながら反応ホウ化焼結法の利用やメカノケミカル効果の利用により, 常圧焼結による大型あるいは複雑な形状のセラミックスの作製が可能になり, またセラミックスの複合化などによりホウ化物の利用の可能性は着実に増加しつつある. 新しい開発が期待される夢の多い材料である.

文献

- 1) M. Srinivasan and W. Rafaniello, "Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing" ed. by A. Weimer, Chapman & Hall, London (1997).

- 2) 久高克也, 化学と工業, 17 (1963) 694.
- 3) 岡田 繁, 神奈川大学工学研究所所報, No.9(1986)103.
- 4) 高木研一, 金属, No. 1 (1993) 23.
- 5) S. Okada, K. Iizumi, M. Miyamoto and K. Kudaka, Bulletin Sci. & Res. Lab., Kokushikan Univ., No. 1 (1997) 23.
- 6) K. Upadhyaya, J. Yang and W. Hoffman, Am. Ceram. Soc. Bull., 76 (1997) 51.
- 7) P. K. Lialo and K. E. Spear, Bull. Alloy Phase Diagram, 7 (1987) 232.
- 8) K. Schwetz, P. Ettmayer, R. Kieffer and A. Lipp, J. Less-Common Metals, 33 (1973) 295.
- 9) 飯泉清賢, 吉川展和, 河野恵子, 岡田繁, 久高克也, T. Lundström, 日本化学会誌, 1993, 818.
- 10) K. Iizumi, N. Yoshikawa, K. Kudaka, S. Okada and T. Lundström, Proc. 11th Inter. symp. on Boron, Borides and Related Compds., Tsukuba, 1993, JJAP Ser. (1994) p 156.
- 11) P. Peshev, G. Glinakov and L. Leyaroska, J. Less-Common Metals, 13 (1967) 241.
- 12) A. Karsev, Poroshk. Metall., 13 (1973) 1.
- 13) K. Iizumi, Y. Fukuchi, K. Kudaka, M. Ogawa and S. Okada, 35th IUPAC Congress Abstract (1995) p 1388.
- 14) K. Iizumi, K. Kudaka and S. Okada, J. Ceram. Soc. Japan, 106 (1998) 931.
- 15) P. Peshev, J. Etourneau and R. Naslain, Mat. Res. Bull, 5 (1970) 319.
- 16) G. Le Caer, E. Bauer-Grosse, A. Pianelli, E. Bouzy and P. Matteazzi, J. Mater. Sci., 25 (1990) 4726.
- 17) A. Calka, A. P. Radinski, R. A. Shanks and A. P. Pogany, J. Mater. Sci. Lett., 10 (1991) 734.
- 18) L. L. Ye and M. X. Quan, NanoStructured Mater., 5 (1995) 25.
- 19) P. Matteazi and G. Le Caer, J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991) 1382.
- 20) A. Calka and A. P. Radinski, J. Less-Common Metals, 161 (1990) L 23.
- 21) A. P. Radlinski and A. Calka, Mater. Sci. & Eng., A 134 (1991) 1376.
- 22) 前沢大輔, 飯泉清賢, 久高克也, 岡田繁, 日本セラミックス協会秋季講演会要旨集 (1998) p. 328.
- 23) F. W. Vahldiek, J. Less-Common Metals, 10 (1967) 202.
- 24) T. Tanaka, T. Akahane, E. Bannai, S. Kawai, N. Tsuda and Y. Ishizawa, J. Phys. C Solid State Phys., 9 (1976) 1235.
- 25) N. Nakano, Y. Kumashiro and E. Sakuma, J. Less-Common Metals, 65 (1979) 27.
- 26) S. Motojima, Y. Takahashi and K. Sugiyama, J. Cryst. Growth, 44 (1978) 106.
- 27) B. Armas, J. H. E. Jeffes and M. G. Hocking, J. Cryst. Growth, 44 (1978) 609.
- 28) S. Okamoto, A. Kawai, K. Kobayashi, M. Takata and T. Yamashita, J. Am. Ceram. Soc., 66 (1983) c 78.
- 29) B. Bressel, B. Chevalier, J. Etourneau and P. Hagenmuller, J. Cryst. Growth, 47 (1979) 429.
- 30) I. Higashi, S. Sakurai and T. Atoda, J. Solid State Chem., 20 (1977) 67.
- 31) 岡田繁, 工藤邦男, 飯泉清賢, 久高克也, 日本セラミックス協会学術論文誌, 102 (1994) 893.
- 32) S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, K. Kudaka, I. Higashi and T. Lundström, J. Cryst. Growth, 166 (1996) 429.
- 33) S. Okada, K. Iizumi, K. Kudaka, K. Kudou, M. Miyamoto and T. Lundström, J. Solid State Chem., 133 (1997) 36.
- 34) H. Holleck, H. Leiste and W. Schneider, "High Tech Ceramics", ed. by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1987) p.2609.
- 35) K. Iizumi, M. Yashima, Y. Inoue, Y. Sawada and K. Kudaka, 32nd IUPAC Congress, Stockholm (1989) p 4072.
- 36) 渡辺忠彦, 徳永洋一, 日本金属学会会報, 25 (1986) 1018.
- 37) T. G. Talmy, E. J. Wuchina, J. A. Zaykoski and M. M. Opeka, Material Res. Soc. Symp. Proc., 365 (1995) 81.
- 38) T. G. Talmy, E. J. Wuchina, J. A. Zaykoski and M. M. Opeka, Material Res. Soc. Symp. Proc., 365 (1995) 81.
- 39) 飯泉清賢, 鹿田学, 久高克也, 岡田繁, 粉体および粉末冶金, 44 (1997) 222.
- 40) Yu. B. Kuzma, V. S. Telegus and D. A. Kovalyk, Powder Metallurgy, 77 (1969) 79.
- 41) 高木研一, まてりあ, 36 (1997) 1139.
- 42) M. Komai, Y. Yamasaki, K. Takagi and T. Watanabe, "Sintering '91", ed. by A. Chakladerand and J. Lund, Trans. Tech. Publications (1992) p 531.
- 43) 駒井正雄, 高木研一, まてりあ, 33 (1994) 1515.
- 44) 駒井正雄, 儀部剛彦, 高木研一, 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 38.
- 45) 久保輝一郎, "メカノケミストリー概論"第2版, 東京

- 化学同人 (1978).
- 46) 仙名 保, 日本金属学会会報, 32 (1993) 131.
- 47) L. Shaw, Z. Yang and R. Ren, J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998) 760.
- 48) C. H. Lee, T. Fukunaga and U. Mizutani, Mater. Sci & Eng., A 134 (1991) 1334.
- 49) 久高克也, 飯泉清賢, 特許出願中, 出願番号 特願平 10-292707 (1998)..
- 50) 前沢大輔, 岩崎大輔, 佐々木健, 飯泉清賢, 久高克也, 岡田繁, 神奈川県産学公交流研究発表会要旨集(1998) p.52.