

総説
----

# メカノケミカル反応場の協奏増幅による非酸化物系セラミックス 合成プロセス

久高克也\*

## Non-Oxide Ceramic Material Processing Utilizing the Concerted Amplification of Mechanochemical Reaction Field

Katsuya Kudaka

Much attention has been paid to synthesis of inorganic compounds by a material processing utilizing various kinds of concerted amplification. The author review mechanochemical process as one of the physical methods which activate the chemical reaction. Carbides, silicides, nitrides and borides were recently synthesized by ball-milling of the elemental powder mixtures without external heat application. The mechanochemical syntheses of these compounds can be divided into ; (1) direct formation of the compounds by instantaneous reaction in case of TiC, TiB<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, ZrSi<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, etc. ; or, (2) formation of fine powder mixture by which diffusion process is promoted, followed by annealing at relatively low temperature in case of CrB<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub>, SiC, etc. The exothermic nature of the reaction system determines the reaction route for the formation of a compound. Mechanochemical synthesis of nitrides were also reported for TiN, BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, etc. Furthermore, the mechanochemical synthesis of the high melting compounds such as WC, TiB<sub>2</sub> and TiC by the reduction of oxides have been examined.

### 1. はじめに

近年、外界(Conductor)から反応場(Orchestra)への作用によって主反応(Solist)を協奏増幅する、外場制御材料プロセッシングが特に無機合成の分野で注目されている[1,2]。外界として、光・超音波・電界・磁界・プラズマ制御などと同様に、固体を機械的に処理するボールミリング、すなわちメカノケミカル(MC)プロセスも物理的に化学反応の発生を刺激する方法の一つと考えられている。MCプロセスによる反応場としての凝集粒子の微細化と組成の均一化および原料粉末の一次粒径の減少は反応に必要な拡散距離を短くし合成温度を低下させる可能性を示唆しており、高エネルギー

ギーボールミルは単に粉碎混合装置であるだけでなく、化学反応を機械的に誘起する一種の反応装置と考えることができる[3]。1930年代頃から、固体あるいは液体物質に機械的エネルギーを加えることによる物理化学的性質変化を利用して、化学反応を促進したり、新しい化学反応を起こさせるメカノケミストリーが研究されてきた[4,5]。一方、金属学の分野ではこれと無関係に1976年 Benjamin[6]がメカニカルアロイング(MA)法を開発して以来 MA による新しいプロセス、新材料の研究、開発および実用化が盛んであり、例として金属のメカニカル精錬[7]、酸化物分散強化合金(超合金)[8]、非晶質合金[9]、超導電材料[10]、高エネルギー積磁石合金[11]などの研究開発がある。

遷移元素の炭化物、ホウ化物、窒化物をはじめとする非酸化物系セラミックスは共有結合性が高

\* 東京工芸大学工学部応用化学科教授  
2000年8月8日 受理

く、高温強度や熱伝導性に非常にすぐれているが、高融点のため合成にはかなり高い反応温度を必要としてきた[12-14]。それに対し近年外部から大きな熱を加えることなしに元素混合粉末のボールミリングによる非酸化物系の高融点炭化物[15-18]、ホウ化物[18-24]、ケイ化物[25-29]、窒化物[18, 30-37]などのMC合成について数多くの報告がなされている。また酸化物原料から出発し、メカノケミカル(MC)還元反応による炭化物[38, 39]、ホウ化物[40]の合成が試みられている。これらの研究分野はメカノケミストリーとMAの境界領域といえることができる。

固相-固相MC反応は次の2つの反応経路をとるものに分けられる。(1) 目的の化合物の急速な爆発反応による直接合成、および(2) 漸進的な固相拡散による直接合成あるいは、その反応途中の未反応部分を含む微細な混合粉末を適当な低い温度で熱処理(固相反応)することによる化合物の合成、である。合成反応がどちらの反応経路をとるかは、主としてその反応系の発熱量(負の生成エンタルピー)の大きさによって決定される。ここで反応熱のしきい値は実験条件によって変化する。またTiN, BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などの窒化物のMC合成は主として固相-気相(N<sub>2</sub>あるいはNH<sub>3</sub>)反応によって進行する。

化学反応に及ぼすMCプロセスの効果はボールミルの種類(従来の転動型、遊星型、振動型、アトライターなど)、容器とボールの大きさと材質(クロム鋼、超硬合金、PSZ、窒化ケイ素、アルミナ、石英など)、試料とボールの重量比、試料の量、回転数など実験条件によって異なるから[41]、文献に書かれている合成に必要な粉碎時間などの値を直接比較することはできない。

本稿は、上記の経路(1)をとる生成熱の大きい化合物の元素混合粉末から出発したMC合成、経路(2)をとる生成熱の小さい化合物の元素混合粉末から出発したMC合成、固相-気相反応による化合物のMC合成およびメカノケミカル還元反応を利用したMC合成についての今まで公表された研究の総括である。

## 2. 反応熱の大きい化合物の元素混合粉末からのMC合成

標準生成エンタルピー  $\Delta H_{298}$  (kJ/g · atom) [注] の絶対値が比較的大きい TiC(-92.3), TiB<sub>2</sub>(-105.3), MoSi<sub>2</sub>(-43.6), ZrSi<sub>2</sub>(-53.3), Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>(-72.4)[42, 43] など多くの化合物が元素混合粉末の断熱的ボールミリングによって直接合成されている。Yenら[26, 28] は元素混合粉末を高エネルギー振動ミル(SPEX-800型) およびPSZ容器とボールを用いてMC処理を行うことにより MoSi<sub>2</sub>, ZrSi<sub>2</sub> および Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> を合成し、これらの反応プロセスがちょうど熱的に着火された自己燃焼合成(Self-propagating High-temperature Synthesis: SHS)[44] に似ており、機械的に誘起された自己燃焼反応(Mechanically-induced Self-propagating Reaction: MSR)であることを示した。MSRプロセスはまず誘導期間が先、行し、この期間中粉末粒子は繰り返し変形され、破壊され接合され、粉末粒度および結晶粒径の減少、粉末粒子内に欠陥の蓄積を生ずるとともに、容器内温度 T<sub>c</sub> は上昇する。このために反応系のエネルギーは増加し、燃焼反応の活性化エネルギーおよび着火温度 T<sub>ig</sub> は低下する。すなわち粉碎時間とともに T<sub>c</sub> は増加、T<sub>ig</sub> は減少し(Fig.1)、それらが交わる点の粉碎時間、すなわち着火時間 t<sub>ig</sub> におい

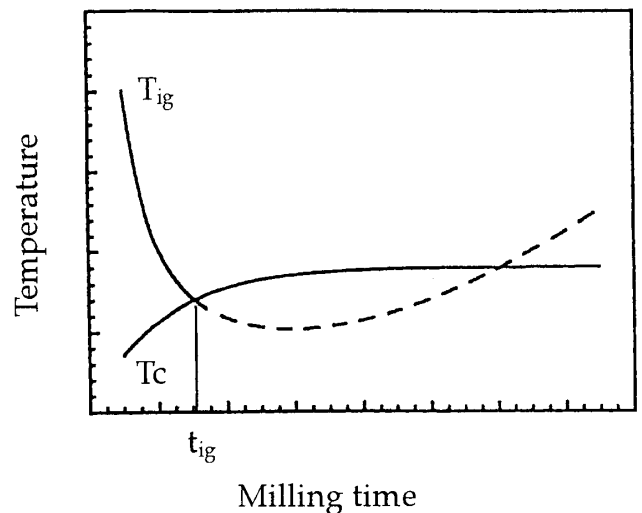


Fig. 1 Schematic variation of T<sub>ig</sub> and T<sub>c</sub> during milling.

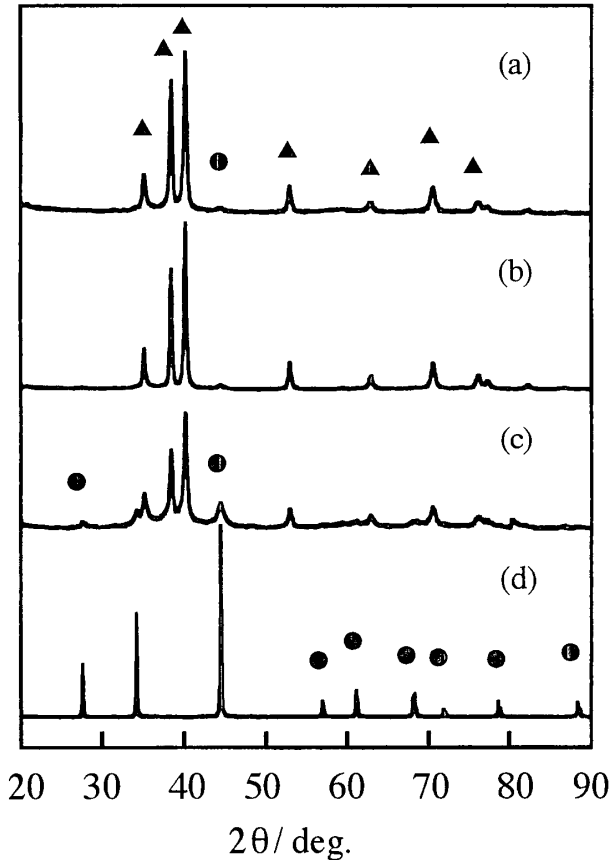


Fig. 2 XRD patterns of Ti-B(1:2) mixture of elemental powders. (a), (b), (c) and (d) show the results after milling times of 5 h, 10 h, 15 h and 15 h 10 min, respectively.

▲ : Ti, ● : TiB<sub>2</sub>

て、反応容器内の一小部分における最大局所温度が着火温度に達し(Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>では約3.25 h)その部分で発熱反応が起こり、次に反応で生成した熱は急速に伝搬し、未反応部分に点火し、短時間で元素混合粉末全体を生成物に転換させる。

Fig.2は、Ti-B(1:2)の元素混合粉末を遊星型ボールミル、超硬容器およびボールを使用して5 h - 15.17 h 粉碎を行ったときの生成粉末のX線回折図形を示す[18]。5-10 h 粉碎ではブロードになったTiのピークと2θ=44.5°の弱いTiB<sub>2</sub>のピークがみられ[Fig.2(a), (b)], 15 h ミリングではよりブロード化したTiのピークと2θ=37.0°および44.5°の弱いTiB<sub>2</sub>のピークがみ

られた。15.17 h 粉碎では爆発的な反応が生じ、TiB<sub>2</sub>の鋭いピークのみが認められた[Fig.2(c)]。15 h までの誘導期間での僅かなTiB<sub>2</sub>の生成は固相反応によるもので、また15 h と15.17 h の間で爆発的にMSR反応を生じ急速に反応を終了したと考えられる。またTi-C(1:1)の元素混合粉末を上記TiB<sub>2</sub>と同じ条件で粉碎したとき、約34.5 h までの誘導期間では、固相反応による化学量論性の低いTiCの生成がみられたが、これは侵入型化合物TiCにおいて炭素の固溶範囲が広い[45]ためと考えられる。さらに34.5 h 粉碎で爆発的なMSR反応を生じ化学量論性の高いTiC粉末が生成した。

### 3. 反応熱の小さい化合物の元素混合粉末からのMC合成

標準生成エンタルピー $\Delta H_{298}$ (kJ/g·atom)がCrB<sub>2</sub>(-41.8), CrSi<sub>2</sub>(-26.6), WSi<sub>2</sub>(-30.9)およびSiC(-33.5)[40]のように比較的小さい場合、長時間の粉碎による直接合成、あるいは反応途中の未反応部分を含む微細な混合粉末を適当な温度で熱処理することにより化合物が合成される。ただし、この場合反応の完了に必要な熱処理温度が、通常の固相反応温度に比べ著しく低い。Yenら[27]は元素混合粉末を粉碎することによりCrSi<sub>2</sub>およびWSi<sub>2</sub>のMC合成を行い、これらの反応が機械的に誘起された固相拡散反応によって進行し、30-40 hの粉碎時間で反応が完了することを示した。著者らの行ったCrB<sub>2</sub>のMC合成[22]では、Cr-B(原子比1:2)の混合粉末を遊星型ボールミル、超硬合金製の容器とボールを用い粉碎した。Cr-B(1:2)混合物の粉碎およびその後900°Cでの加熱処理による構造変化のx線回折図形をFig.3に示す。10 h 粉碎では多少無定形化したクロム(立方晶)のピーク(111)が認められ、かつクロムの格子定数は純粋のものに比べ約1%増加した[Fig.3(a)]、20 h 粉碎後CrB<sub>2</sub>の生成が認められた[Fig.3(b)]。粉碎時間の増加とともにCrB<sub>2</sub>の生成量は増加し、30 h 粉碎でx線強度比からみて混合物のほぼ半分に達した[Fig.3(c)]。Fig.1(d)は10 h 粉碎後900°C、2 h 熱処理したときのx線回

注] 構成原子数の異なる化合物の生成エンタルピーの比較では単位はkJ/molではなく、kJ/g·atomあるいはkJ/N(NはAvogadro数)を使用する[3,43]

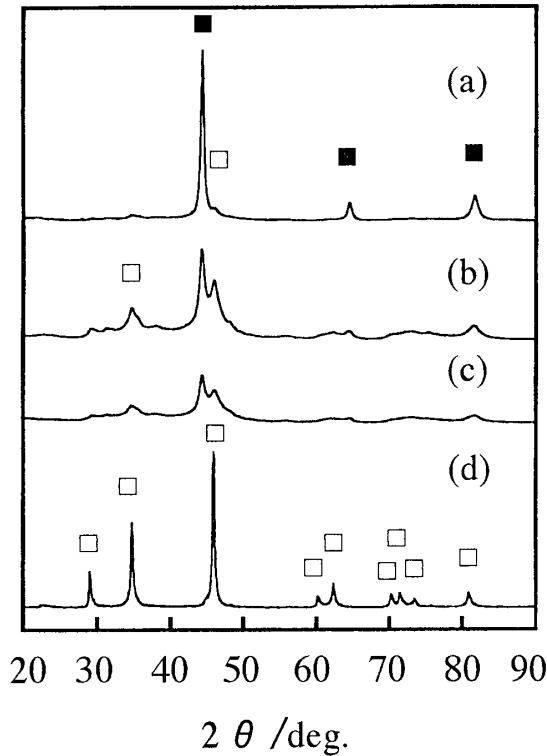


Fig. 3 XRD patterns of Cr-B(1:2) mixture of elemental powders. (a), (b), (c) and (d) show the results of after milling times of 10 h, 20 h, 30 h and as (a) and annealed at 900°C for 2 h, respectively.

■ : Cr, □ : CrB<sub>2</sub>

折図形で、完全に CrB<sub>2</sub> の単一相が生成したことを示している。CrB<sub>2</sub> の MC 合成プロセスは基本的に機械的に誘起されたクロムへのホウ素原子の固相拡散反応である。CrB<sub>2</sub> の単一相を得るに必要な熱処理温度は、Cr-B(1:2) 固相反応 [24] に比べ約 500°C も低かった。

El-Eskandarany ら [16] は Si-C(1:1) の混合粉末を Ar 雰囲気中で 300 h, MC 処理を行なった後 X 線回折により多少無定形化した β-SiC 相を認め、さらに 1500°C, 24 h 真空中で熱処理することによりシャープな β-SiC と小さな SiO<sub>2</sub> のピークを認めた。300 h 粉砕の MC 合成プロセスは (1) 0-25 h の粉砕, 接合の繰り返しによる Si/C 複合粒子の生成, (2) 25-100 h の固相拡散による β-SiC 粉末の生成, (3) 100 h 以降の完全な単一相の β-SiC 粉末の生成および β-SiC 結晶粒度の再微細化, の 3 段階で進行した。

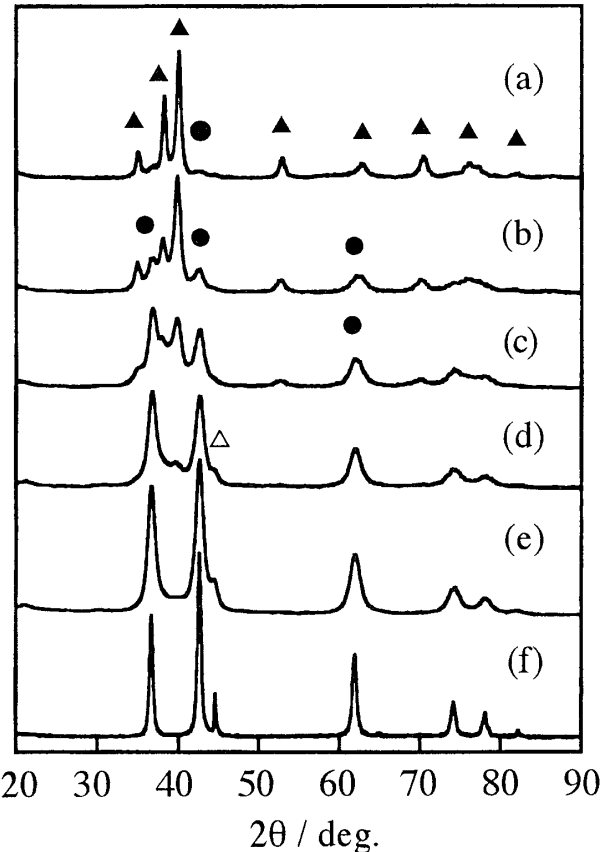


Fig. 4 XRD patterns of Ti milled in nitrogen atmosphere. (a), (b), (c), (d), (e) and (f) show the results after milling times of 10 h, 20 h, 30 h, 40 h, 60 h and as (e) and annealed at 900°C for 2 h, respectively.

▲ : Ti, ● : TiN, △ : Fe

#### 4. 固相-気相あるいは液相反応における MC 合成

固相-気相反応の例として TiN, BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> などの報告がある。著者らは TiN の MC 合成 [18] において、窒素ガス流入システムを備えた高エネルギー型水平回転式ボールミル (シモロイヤー, CM 01-1/21) を使用し、鋼製容器とボールを用い、ボールと試料の重量比 10:1 で回転数 1400 rpm で窒素気流中で Ti 粉末を 60 h まで粉砕した粉末の X 線回折図形を Fig.4 に示す。10 h 粉砕では Ti のブロード化したピークと 2θ = 42.6° の TiN の非常に弱いピークがみられ [Fig. 4(a)], 20 h 粉砕ではっきりした TiN のピークがみられ [Fig.4(b)], 粉砕時間が増加するにしたがって Ti のピークの次第に弱くなり [Fig.4(c)-

(d)], 60 h 粉碎で Ti のピークは消え, TiN のピークのみとなる [Fig.4(e)]. ただし 40 h 粉碎後では媒体から混入した弱い Fe のピークがみられる. TiN の MC 合成プロセスはミリングにより絶えず生成する新鮮な Ti 粒子の破面と窒素ガスとの表面反応と窒素原子の金属チタンあるいは非化学量論的 TiN への拡散反応によって進行すると考えられる.

Nikolov ら [35] は特殊設計したボールミルを用い, アンモニアガス中でホウ素粉末を 200 h ミリングして得たナノ結晶構造の粉末を 1000°C, 24 h 加熱処理することによって hex-BN を合成した. また Si 粉末を NH<sub>3</sub> ガス中で 200 h 粉碎した後 800°C, 2 h 熱処理により Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を合成した. Shaw ら [36] および Li ら [37] も Si 粉末の NH<sub>3</sub> および N<sub>2</sub> 雰囲気中での MC 処理およびその後の N<sub>2</sub> 雰囲気中での熱処理により粉末の窒化反応が促進されることを示している.

Cohen [46] がダイヤモンドより硬い物質として予想した  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相を得る方法として Fahmy ら [47] は MC プロセスを用いた. すなわちステンレス鋼の容器およびボールの高エネルギー振動ミルを用いてボールと黒鉛粉末の重量比を 16:1-35:1 の範囲で, 窒素は液体窒素あるいは液体アンモニアの形で容器に注入し, 容器は強制ファンで 30-60°C に空冷しながら 20-24 h 粉碎し, X 線回折, エネルギー損失スペクトル (EELS) およびフーリエ変換赤外スペクトル (FTIR) により  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相の生成を確認した.

## 5. 還元反応を利用した MC 合成

種々の金属—銅, 亜鉛, チタン, ガドリニウム, ユーロピウム, サマリウム, バナジウムなどの, メカノケミカル還元法による金属の精練が研究されている [48]. これらの反応プロセスにおいて, 金属酸化物あるいは塩化物原料粉末はマグネシウム, カルシウム, アルミニウム, ナトリウム, などの還元性金属の 1 つとともに高エネルギーボールミルで粉碎混合を行い, 外部から加熱することなく還元反応を進行させる. この反応は比較的容易に進行するが, 問題は反応にともなう副生成物

の分離である. その点で, 還元剤としてカルシウムとマグネシウムが適していると考えられる.

MC 還元反応を応用した化合物合成の研究は数が少ないが, WC, TiB<sub>2</sub>, TiC 合成についての報告がある. WC は生成熱が小さく, 硬度が著しく高いため元素混合粉末から出発した MC 合成は通常不可能である. El-Eskandarany ら [38] は WO<sub>3</sub>, マグネシウムおよび炭素の混合粉末を遊星型ボールミルを用いて 70 h 以上のミリングを行い, MC 還元反応により WC と MgO の混合粉末を得, これを HCl および H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の混合液で酸処理することにより単一相の WC 微粉末を得たと報告している. しかし, G.-L. Tan ら [39] は WO<sub>3</sub>, マグネシウムおよび炭素の混合粉末を回転数 250 rpm のミリングにより MC 反応を進行させ, 副生成物 MgO を塩酸処理で除去し, 粒径 4-20 nm の WC, W<sub>2</sub>C および WC<sub>1-x</sub> の混合粉末を得たと報告している. また著者ら [40] は, TiO<sub>2</sub>-B-Ca (モル比 1:2:1) 混合粉末を遊星型ボールミルを用いて, 試料とボールの重量比を 1:7.5, 回転数 500 rpm, Ar 雰囲気中で粉碎した. 粉碎時間 1 h では未反応の TiO<sub>2</sub> と Ca の X 線回折ピークだけを示し, 1.5 h では TiB<sub>2</sub> と CaO のピークのみが確認された (Fig.5). すなわち TiO<sub>2</sub>+2B+2Ca=TiB<sub>2</sub>+2CaO の反応熱 (-642 kJ) によって誘起された爆発的な燃焼反応 (MRS) が粉碎時間 1 h と 1.5 h の間の 30 分の間に生じたことを示している. 著者らは全く同じ方法で TiC の合成も行った [40]. このプロセスは金属元素粉末でなく酸化物を原料としている点で経済的に有利である.

## 6. あとがき

以上, 主として非酸化物系高融点物質のメカノケミカル反応場の協奏増幅を利用した合成について述べてきたが, この MC プロセスは酸化物系セラミック材料 (例えば硬質および軟質磁性材料, 圧電材料, 電池材料) についても研究されている. また他の反応場, 例えばソノケミカル (超音波) 反応場の協奏増幅を利用した材料の合成などの研究も広くおこなわれている. 著者らの昨年発表した”

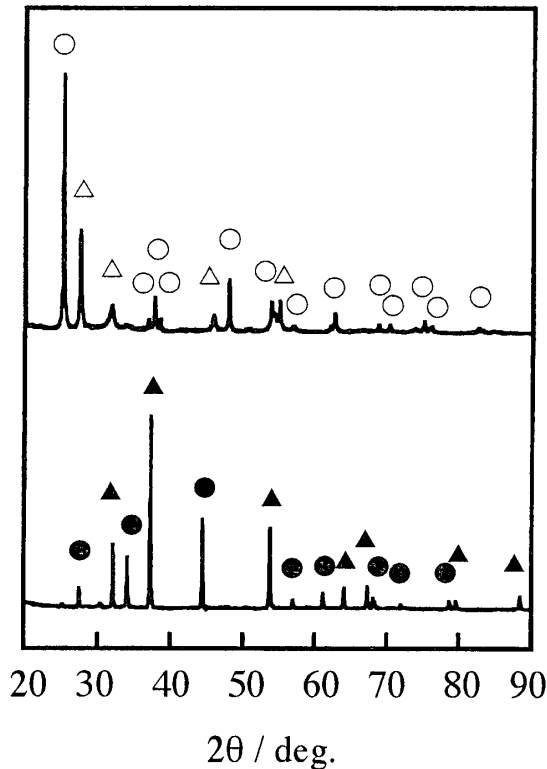


Fig. 5 XRD patterns of  $\text{TiO}_2\text{-B-Ca}(1:2:2)$  mixtures after milling for 1 and 1.5 h.  
 ○ :  $\text{TiO}_2$ , △ : Ca, ● :  $\text{TiB}_2$ , ▲ : CaO

エマルジョン-炭化法によるチタン酸バリウムの高純度球状微粉末の合成” (東京工芸大学紀要, 1999) も超音波反応場の協奏増幅を利用した合成反応の一例である。このように「反応場制御による新しい材料プロセッシング」が無機合成の分野で注目されつつあるが、まだ学問としての体系は未完成である。これからが楽しみである。

#### 参考文献

- 協奏増幅プロセス研究会(編):”外場制御材料プロセッシングに関するワークショップ資料”, 11月(1999).
- 北沢宏一, 石垣隆正, 目義雄, 伊ヶ崎文和:”協奏増幅を利用した材料プロセッシング”, 粉体粉末冶金協会講演概要集, (2000), p.85-101.
- P. G. MacCormick, F. H. Froes:”The fundamentals of mechanochemical processing”, JOM, 49(11), 61-65 (1998).
- 久保輝一郎:”メカノケミストリー概論”, 東京化学同人, (1971);”無機物のメカノケミストリー”. 総合技術出版, (1987).
- 新宮秀夫(編):”異分野に学ぶメカノケミストリー”, 金属, 69, 1023-82 (1999).
- B. S. Benjamin:”Mechanical alloying”, Sci. American, 234, 40-48 (1976).
- A. Z. Juhasz, L. Opoczky, ”Mechanical activation of minerals”, Ellis Horwood Ltd., New York, (1990).
- C. C. Koch, ”Processing of metals and alloys”, Structural Science and Technology - A Comprehensive Treatment, ed. R. W. Cahn, VCH, Weinheim, Germany, (1991), p.193.
- A. W. Weeber, H. Bakker:”Amorphization by ball milling. A review”, Physica B, 153, 93-135 (1988).
- C. Politis:”Amorphous superconducting  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  and  $\text{Nb}_3\text{Ge}_{1-x}\text{Al}_x$  powders prepared by mechanical alloying”, Physica, 135 B, 286-89 (1985).
- P. G. MacCormick:”Handbook on the physics and chemistry of the rare earth”, ed. K. A. Gschneidner, L. Eyring, 24 (1997), p.27.
- R. Kieffer and F. Benesovsky:”Hartstoffe”, Springer-Verlag, Vienna, (1963).
- A. W. Weimer(ed.):”Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing”, Chapman & Hall, London, (1997).
- Y. G. Gogotsi and R. A. Andrievski (ed.):”Materials science of carbides, nitrides and borides”, Kluwer Academic Publishers, London, (1999).
- L. L. Ye, M. X. Quan:”Synthesis of nanocrystalline TiC powders by mechanical alloying”, Nanostructured Mater., 5, 25-31 (1995).
- M. S. El-Eskandarany, K. Sumiyama, K. Suzuki:”Mechanical solid state reaction for synthesis of  $\beta\text{-SiC}$  powders”, J.Mater.Res.,10, 659-67 (1995).
- N. Q. Wu, G. X. Wang, J. M. Wu, Z. Z. Li, M. Y. Yuan:”Investigation of TiC formation during ball-milling of elemental titanium and carbon”, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 15, 287-93 (1997).
- K. Kudaka, K. Iizumi, T. Sasaki:”Mechanochemical Syntheses of titanium carbide, diboride and nitride”, J. Ceram. Soc. Japan, 107, 1019-24 (1999).
- A. Calka, A. P. Radinski:”Formation of  $\text{TiB}_2$  by mechanical alloying”, J. LessCommon Metals, 161, L 23-L 26 (1990).
- A. P. Radinski, A. Calka:”Mechanical alloying of high melting point intermetallics”, Mater. Sci. Eng., A 131, 1376-79 (1991).

21. 朴容浩, 橋本等, 中村守, 阿部利彦, 渡辺龍三: "Ti-B系混合粉末のボールミリングにおける化合物形成過程と相形成", 日本金属学会誌, 57, 952-56 (1993).
22. K. Iizumi, K. Kudaka, D. Maezawa, T. Sasaki: "Mechanochemical Synthesis of chromium borides", J. Ceram. Soc. Japan, 107, 491-93 (1999).
23. K. Kudaka, K. Iizumi, T. Sasaki, S. Okada: "Mechanochemical synthesis of molybdenum diboride", J. Alloys & Compds., to be published.
24. 飯泉清賢, 久高克也: "クロム-無定形ホウ素混合粉末の固相反応およびメカノケミカル工程を経由してのホウ化クロムの合成", 日本化学会誌, 2000, 369-380.
25. S. Patankar, S-Q. Xiao, J. Lewandowski, A. H. Heuer: "The mechanism of mechanical alloying of MoSi<sub>2</sub>", J. Mater. Res., 8, 1311-16 (1993)
26. B. K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara: "Influence of powder composition and milling media on the formation of molybdenum disilicide by a mechanically induced self-propagating reaction", J. Am. Ceram. Soc., 79, 2221-23 (1996)
27. B. K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara, N. Sakakibara: "Reaction synthesis of refractory disilicides by mechanical alloying and shock reactive synthesis techniques", Mater. Sci. Eng., A 239-240, 515-21 (1997).
28. B. K. Yen, T. Aizawa, J. Kihara: "Reaction synthesis of titanium silicides via self-propagating reaction kinetics", J. Am. Ceram. Soc., 81, 1953-56 (1998)
29. K. Kudaka, K. Iizumi, T. Sasaki, H. Izumi: "The effect of milling media on the reaction kinetics of the mechanochemical formation of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc., to be published.
30. A. Calka: "Formation of titanium and zirconium nitrides by mechanical alloying", Appl. Phys. Lett., 59, 1568-69 (1991).
31. A. Calka, J. S. Williams: "Synthesis of nitrides by mechanical alloying", Mater. Sci. Forum, 88-90, 787-84 (1992)
32. A. Calka, J. S. Williams: "Nanocrystalline to microcrystalline transformation of ball-milled vanadium carbon mixtures: the effect of temperature and pressure", Scripta Metallurgica et Materialia, 27, 999-1004 (1992).
33. M. S. El-Eskandarany, K. Sumiyama, K. Aoki, K. Suzuki: "Morphological and structural evolutions of nonequilibrium titanium-nitride alloy powders produced by reactive ball milling", J. Mater. Res., 7, 888-93 (1992)
34. Z.-H. Chen, T.-P. Perng: "Instant formation of TiN by reactive milling of Ti in nitrogen", Mater. Sci. Forum, 234/238, 73-78 (1997).
35. J. I. Nikov, A. Calka, J. S. Williams: "The effect of milling condition on micro/macrostructural transformations during milling of B and Si in nitriding environment: formation of BN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", Non-Structured Mater., 6, 401-04 (1995)
36. L. L. Shaw, Zhenguo, R. Ren: "Mechanically enhanced reactivity of silicon for the formation of silicon nitride composites", J. Am. Ceram. Soc., 81, 760-64 (1998).
37. Z. L. Li, J. S. Williams, D. J. Llewellyn, M. Giersig: "Mechanochemical reaction and formation of an amorphous nitride phase during ball milling of Si in NH<sub>3</sub>", Appl. Phys. Lett., 75, 3111-13 (1999).
38. M. S. El-Eskandarany, M. Omori, M. Ishikuro, T. J. Konno, K. Takada, K. Sumiyama, T. Hirai, K. Suzuki: "Synthesis of full-density nanocrystalline tungsten carbide by reduction of tungstic oxide at room temperature", Metallur. Mater. Trans. A, 27 A, 4210-13 (1996).
39. G.-L. Tan, X.-J. Wu: "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline tungsten carbide powders", Powder Metallurgy, 41, 300-02 (1998).
40. 佐々木健, 泉正臣, 北原健司, 飯泉清賢, 久高克也: "メカノケミカルレドックス反応によるチタンホウ化物の合成", 日本セラミックス協会秋季シンポジウム講演予稿集, (2000), p.25.
41. M. N. Rahaman: "Ceramic Processing and Sintering", Marcel Dekker, Inc., New York, (1995), p.42-54.
42. O. Kubashewski, C. B. Alock and P. J. Spencer: "Materials Thermochemistry, 6th ed.", Pergamon Press, New York (1993).
43. S. V. Meschel, O. J. Kleppa: "Standard enthalpies of formation of NbB<sub>2</sub>, MoB and ReB<sub>2</sub> by high-temperature direct synthesis calorimetry", Metallur. Trans. A, 24 A, 947-50 (1993).
44. 宮本欽生: "反応焼結における最近の進歩: 自己燃焼焼結", セラミックス, 22, 489-95 (1989).
45. Y. Choi, S.-W. Rhee: "Equilibrium in the reaction of Ti and C to form substoichiometric TiC<sub>x</sub>", J. Mater. Sci. Lett., 13, 323-25 (1994).

46. M. L. Cohen: "Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids", Phys. Rev., B 32, 7988-91 (1985).
47. Y. Famy, T. D. Shen, D. A. Tucker, R. L. Spontak, C. C. Koch: "Possible evidence for the stabilization of  $\beta$ -carbon nitride by high-energy ball milling", J. Mater. Res., 14, 2488-99 (1999).
48. P. G. McCormick: "Application of mechanical alloying to chemical refining", Materials Trans., JIM, 36, 161-167 (1995).