



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物のMg熱還元によるTiB<sub>2</sub>の生成反応

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-03-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 平井, 伸治, 土屋, 美智昭, 片山, 博 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/786">http://hdl.handle.net/10258/786</a>

## TiO<sub>2</sub>- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合物のMg熱還元によるTiB<sub>2</sub>の生成反応

その他（別言語等） のタイトル	Formation of TiB <sub>2</sub> by Magnesium -thermic Reduction of TiO <sub>2</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mixture.
著者	平井 伸治, 土屋 美智昭, 片山 博
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	41
ページ	61-69
発行年	1991-11-11
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/786">http://hdl.handle.net/10258/786</a>

# TiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物の Mg 熱還元による TiB<sub>2</sub> の生成反応

平井伸治・土屋美智昭・片山 博

## Formation of TiB<sub>2</sub> by Magnesium-thermic Reduction of TiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixture.

Shinji Hirai, Michiaki Tsuchiya and Hiroshi G. Katayama

### Abstract

Experiments were conducted in order to elucidate the formation mechanism of TiB<sub>2</sub> by the simultaneous magnesium-thermic reduction of TiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixture. TiB<sub>2</sub> was formed at 897 K or more, and its X-ray diffraction intensity increased with increasing temperature. In addition to MgO and MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, which were main by-products, Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and (Mg, Ti)O were produced at lower temperature and at higher temperature, respectively. In the magnesium-thermic reduction of TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O was identified at 1273 K or more, and its X-ray diffraction intensity increased to a maximum at 1373 K, but finally disappeared at 1573 K. In reduction of short time period, however, the formation of Ti<sub>2</sub>O was observed even at 1573 K. On the other hand, in the magnesium-thermic reduction of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the formation of boron could not be identified by X-ray diffraction, but weak diffraction peaks of B<sub>4</sub>C were detected. It was inferred from these results that amorphous boron had been formed. Thermodynamic consideration clarified that TiO<sub>2</sub> is easily reduced to TiO with magnesium, but the additional reduction of TiO to Ti is difficult at higher temperature. Therefore, since the formation of boron precedes in the simultaneous magnesium-thermic reduction of TiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixture, it was concluded that TiB<sub>2</sub> is finally formed according to the next reaction: TiO + Mg + 2B = TiB<sub>2</sub> + MgO.

## 1. 緒 言

TiB<sub>2</sub>セラミックスは、高融点 (3123 K)、高硬度 (Hv: 3370 kg/mm<sup>2</sup>) を有し、化学薬品や 1273 K以下の溶融アルミニウム、亜鉛、鉛等に対して優れた耐食性を有することから、耐摩耗性材料、高温耐食性材料として注目されている<sup>(1)(2)</sup>。さらに電気伝導性 (0.03×10<sup>-5</sup> Ω/m) を有することから、その焼結体の放電加工が可能であり、またアルミニウム電解用の電極材料等への用途も期待されている。

これらの原料となる TiB<sub>2</sub> 粉末の合成法は次のように分類される。

- (1) 金属チタンと非晶質ホウ素との直接反応法
- (2) ハロゲン化物を原料とした気相析出法
- (3) 酸化物、炭化物を原料とした熱還元法

## (4) その他

(1)の直接反応法は、急激な発熱反応を伴うことから自己燃焼合成法として知られているが、副生成物として TiB が生成した場合は、その融点 (2503 K) が低いため TiB<sub>2</sub> は融着塊となり、また TiB が生成しない場合でも多孔質体となり<sup>(3)</sup> 微細な粉末の合成は困難である。そこで、微細な TiB<sub>2</sub> 粉末を得るには反応熱や反応速度の制御が必要となるが、その一方法として非晶質 B と Ti の混合粉末を Ar あるいは H<sub>2</sub>-Ar 雰囲気中、873 K の比較的低温にて加熱し、予め低結晶性の TiB<sub>2</sub> 前駆体あるいは TiH<sub>2</sub> 前駆体を形成させることにより、その後の高温加熱時の急激な TiB<sub>2</sub> の生成反応を抑制することが提案されている<sup>(4)</sup>。また、Ti 粉末の代わりに TiN 粉末を使用しても、反応熱や反応速度を抑制することができ、微細な粉末の合成に効果的である<sup>(5)</sup>。

(2)の気相析出法では、TiCl<sub>3</sub>-BCl<sub>3</sub> 混合ガスを1500 K 以上にて加熱し、あるいは Ti と BCl<sub>3</sub> を900 K 以上にて反応させており、いずれも微粒の TiB<sub>2</sub> が得られる<sup>(6)</sup>。その他、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-TiCl<sub>4</sub> 混合ガスのレーザーによる励起加熱を利用した合成法<sup>(7)</sup> や BCl<sub>3</sub>-TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> 混合ガスのレーザーによる誘電破壊で誘起される気相反応を利用した合成法<sup>(8)</sup> も報告されている。

(3)の熱還元法では、TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を出発原料として、Mg を還元剤として用い、TiO<sub>2</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mg = 1:1:5~7 の混合物から比較的低温にて TiB<sub>2</sub> 粉末を合成することができる<sup>(1)(9)-(11)</sup>。また、TiO<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C-C 混合物のボロン/炭素熱還元によっても合成することができる<sup>(1)(2)(12)(13)</sup>。

その他の合成法として、Ti 粉末-B 粉末-Al チップの混合物を Ar 雰囲気中にて1273 K 以上に加熱し、熔融アルミニウム中で Ti と B を反応させることにより TiB<sub>2</sub> 単結晶を製造する方法が提案されている<sup>(14)</sup>。また、低温における合成法として、Ti と B の混合粉末の288 ks に及ぶメカニカルアロイングによる合成法も報告されている<sup>(15)</sup>。さらに有機溶剤中、383~403 K にて TiCl<sub>4</sub> と BCl<sub>3</sub> の混合物と金属 Na の反応によっても非晶質 TiB<sub>2</sub> を合成することができる<sup>(16)</sup>。

以上の TiB<sub>2</sub> 合成法のうち(3)の熱還元法は、他の方法に比べて原料費が安価で、しかも比較的低温で反応が進行し、また、直接反応法に比べて微粒子が得られるという特徴を有する。しかし、TiB<sub>2</sub> の他に副生成物が生成するために、反応後に脱炭処理や希酸水溶液中における洗浄等の精製処理を要する。したがって、副生成物の生成を出来るだけ抑え、精製処理を容易にするためにも、TiB<sub>2</sub> の生成過程を解明することが是非とも必要である。そこで本研究では、熱還元法の中でも原料費が安価な TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物の Mg による同時還元法を取り上げ、その反応過程について検討した。また、TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物の複雑な還元過程を明らかにするための基礎的知見を得るために、TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> それぞれ単一系の Mg による還元過程についても検討した。

## 2. 試料および実験方法

原料として、平均粒径 2 μm の TiO<sub>2</sub> (アナターゼ型98.5%) と250~400 μm の B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (95%)

を用いた。これらはいずれも試薬特級品であり、473 K にて1.8 ks 乾燥した後使用した。また、還元剤は -75 μm の Mg 粉末 (99.96%) を用いた。

原料粉末の混合は、次の方法で行った。TiO<sub>2</sub> と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をモル比 1 : 1 に配合した後、エタノールを加えて十分攪拌し、次いで徐々にエタノールを蒸発させながらペースト状にし、最後に473 K にて3.6 ks 乾燥した。その後、Mg 粉末を TiO<sub>2</sub> : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Mg = 1 : 1 : 5 になるように配合し、さらに乳鉢を用いて混合した。次に、この混合粉末を約0.5 g 秤量し、内径 8 mm の金型を用い、294 MPa の荷重を加えてタブレットを作製した。

還元装置には、最高使用温度1773 K の縦型管状電気炉を用い、反応管上方に試料昇降用ガラス管を取り付けた。試料は内径15 mm、深さ16 mm の黒鉛るつぼに入れ、反応管の上端に吊り下げた後、試料昇降用ガラス管を気密に連結させた。次に反応管内に Ar ガスを導入し始めてから1.8 ks 以上経過した後に試料を徐々に降下させ、炉の中心部に到達した時点還元開始時刻とした。873~1573 K 間の各温度にて所定時間経過後、試料を吊り上げ、十分冷却させた。得られた生成物について X 線回折 (CuKα 線, 40 kV, 20 mA) を行い、各相の生成量を Si を内部標準試料とした相対回折強度 ( $I/I_s$ ) を用いて評価した。その際、タブレットを十分粉碎した試料に対して10 wt % の Si 粉末 (99.999%) を加えて乳鉢にて入念に混合した後 X 線回折を行い、Si (200) の回折強度で補正した。

なお、TiO<sub>2</sub> と Mg のモル比 1 : 2 あるいは B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Mg のモル比 1 : 3 の混合物圧粉体についても同様の還元実験を行い、TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> それぞれの還元過程について検討を加えた。

### 3. 結果および考察

#### 1. TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物の Mg 還元

Fig. 1 は、1173~1573 K 間の各温度において3.6 ks 還元後の反応生成物の X 線回折パターンを示したものである。各温度とも TiB<sub>2</sub> の生成が確認されたが、温度の上昇と共にその回折強度も増大している。また、副生成物として MgO と MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は全ての温度において同定され、その他、1123 K では Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、1373 K では MgO に Ti が固溶した (Mg, Ti)O と推定されるものも同定された。なお、未反応の TiO<sub>2</sub> や B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は同定されず、また、同定不能であった unknown ピークは、マグネシウムボライド (MgB<sub>2</sub>, MgB<sub>4</sub>, MgB<sub>6</sub>) や低級ホウ化チタン (Ti<sub>2</sub>B, TiB) ではないことを確認している。次に、主要な生成相である TiB<sub>2</sub>、MgO、MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等の相対回折強度と還元温度との関係を Fig. 2 に示す。還元時間は1173 K 以上では3.6 ks、1123 K 以下は1.8 ks とした。TiB<sub>2</sub> の生成は873 K から確認され、その回折強度は温度の上昇と共に増大した。また、MgO や MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の回折強度も温度と共に増大した。1373~1473 K 間に見られる TiB<sub>2</sub> の回折強度の急激な増大は、Mg の沸点が1378 K であることを考慮すると、この温度以上では液相-固相反応から気相-固相反応となるために TiB<sub>2</sub> の生成反応が促進されたものと推定される。1073 K

以下の低温側では、Mg が残留したが、その相対回折強度は温度の上昇と共に減少し、1123 K にて完全に消滅した。Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> は1123 K 以下の低温側において生成し、一方、(Mg, Ti)O は1473 K 以上の高温側において生成した。

次に、還元温度を1573 K 一定にして還元時間の影響を調べた結果、TiB<sub>2</sub>、MgO、MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、(Mg, Ti)O 等の回折強度は0.9 ks 以後はほとんど変化しなかった。したがって、この温度では

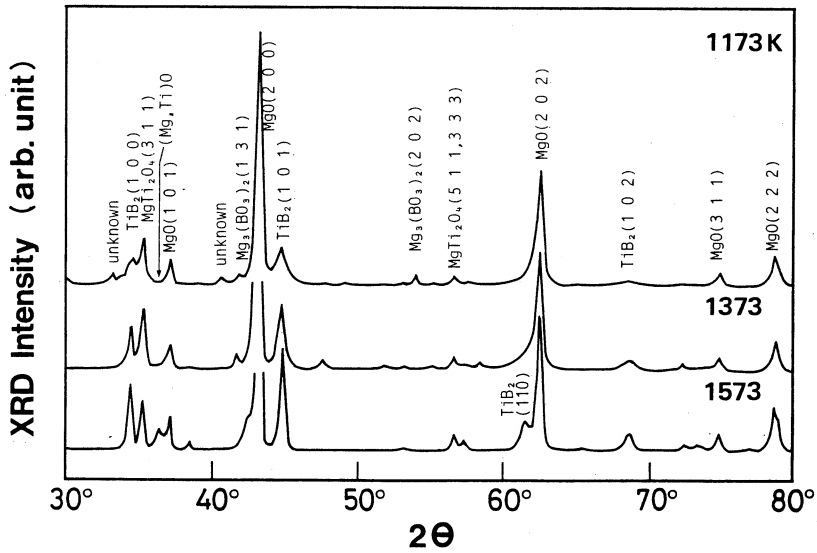


Fig. 1 X-ray diffraction patterns.

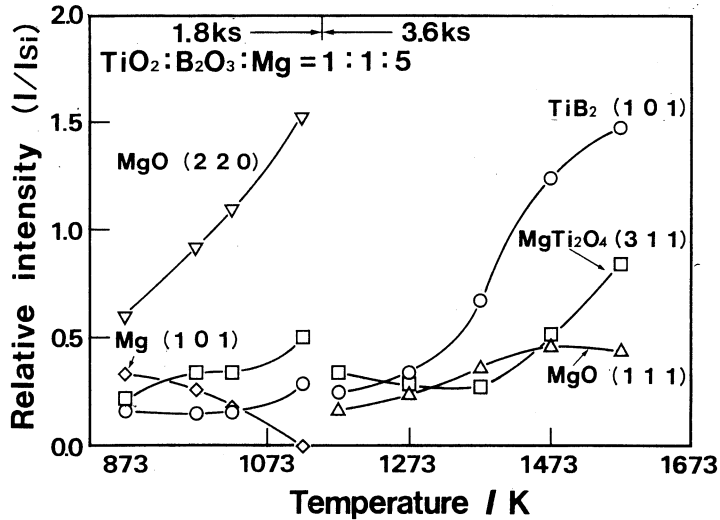


Fig. 2 Change in the relative X-ray diffraction intensities of TiB<sub>2</sub>, MgO, MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Mg with temperature.

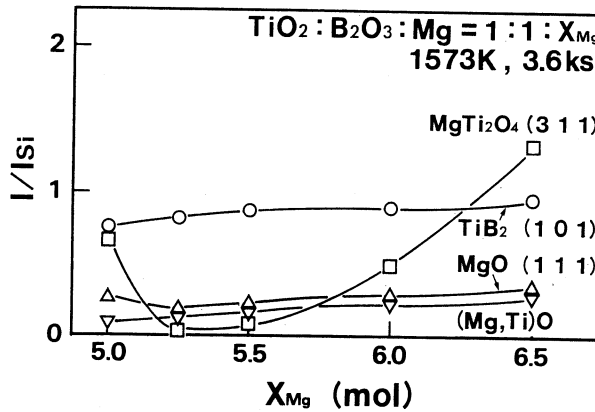


Fig. 3 Change in the relative X-ray diffraction intensities of TiB<sub>2</sub>, MgO, MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (Mg, Ti)O with the amount of added Mg.

反応は0.9 ks 以内の短時間のうちにほぼ終了したことがわかった。

さらに、還元温度を1573 K、時間を3.6 ks 一定として、各生成相の相対強度に及ばず Mg 配合比の影響を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。本反応系における Mg の当量配合比5モルから Mg 量を増加させると、5.5モルまでは TiB<sub>2</sub> の相対回折強度が緩やかに増大し、反対に MgO と MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の回折強度は減少した。5.5モル以降は TiB<sub>2</sub> の回折強度はほとんど変化しないが、MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のそれは増大した。すなわち、Mg を過剰に配合しても Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> までの還元には止まり、TiB<sub>2</sub> の生成を促進するには至らなかった。

ところで、1573 K にて3.6 ks 還元実験を行った試料について、副生成物を除去するために0.1 規定 HCl 水溶液を用い1.8 ks 煮沸した。次いでイオン交換を用いて十分洗浄、ろ過したものを乾燥させ、X線回折を行った。その結果、MgO、MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は完全に HCl 水溶液に溶出し、それらのピークは消滅したが、微弱な (Mg, Ti)O の回折ピークは残留した。洗浄液の濃度を変化させても、そのピークの消滅には効果が見られなかった。したがって、本研究にて設定した洗浄条件では (Mg, Ti)O の除去は難しいことから、還元時に前もって (Mg, Ti)O の生成を抑えておく必要があると判断した。そして、その方策として、還元実験を2回に分けた2段階還元を試みた。TiO<sub>2</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mg = 1:1:3 の混合物を用いて1回目の還元実験を行った後、さらに Mg のみを3モル加えて2回目の還元実験を行った。2回の還元実験は、それぞれ1573 K にて1.8 ks 行った。1回目の還元実験後の試料には、X線回折により (Mg, Ti)O の生成が認められたが、2回目の還元実験後には (Mg, Ti)O は完全に消滅した。なお、Fig. 3において Mg を当量配合比5モルよりも過剰に配合しても、TiB<sub>2</sub> の生成を促進するには至らなかったが、その原因は還元温度が Mg の沸点以上にあるため還元完了の前に Mg が蒸発して終わったためと考えられる。結局、2段階還元は Mg の浪費の防止と反応の完了に有効であることが判明した。

## 2. TiO<sub>2</sub>のMg還元

Fig. 4は、TiO<sub>2</sub>とMgをモル比1:2に配合し、還元時間を3.6 ks一定とした場合の各生成相の相対回折強度と還元温度の関係を示したものである。1173 KではMgOが同定され、その相対回折強度は温度の上昇と共に徐々に低下している。一方、1173 Kを超えるとTi<sub>2</sub>Oが生成し、その回折強度は1373 Kにて最大に達した。なお、このTi<sub>2</sub>Oは、Ti-O系状態図<sup>(17)</sup>によると、高温時において酸素を固溶限近くまで固溶したαTi相から冷却時に形成されたものである。1373 Kを超えると、Ti<sub>2</sub>Oの回折強度は低下し、1573 Kでは消滅に至り、代わってMgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と(Mg, Ti)Oの回折強度が増大し始めた。すなわち、高温側ではTiO<sub>2</sub>のαTi相への還元は起り難く、むしろTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはTiOまでの還元止まることが知られる。

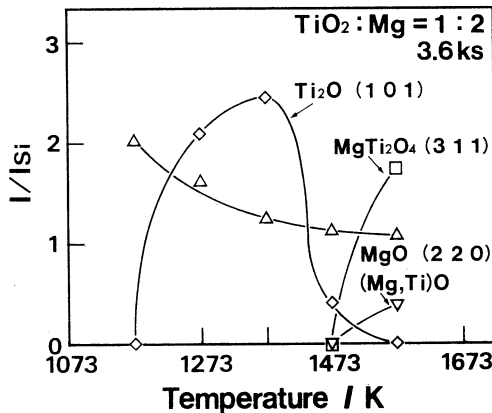


Fig. 4 Change in the relative X-ray diffraction intensities of Ti<sub>2</sub>O, MgO, MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (Mg,Ti)O with temperature.

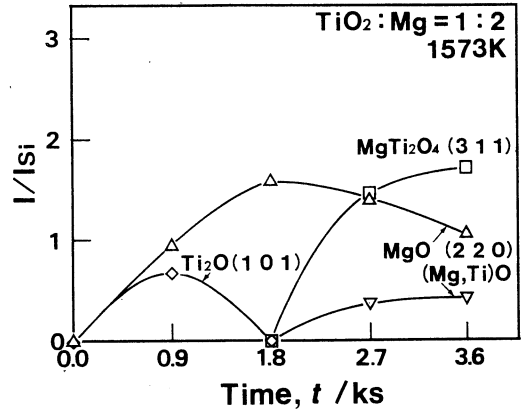


Fig. 5 Change in the relative X-ray diffraction intensities of Ti<sub>2</sub>O, MgO, MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (Mg,Ti)O with time.

Fig. 5は、還元温度を1573 K一定とした場合の各生成相の相対回折強度に及ぼす還元時間の影響を示したものである。Ti<sub>2</sub>Oは、0.9 ksの短時間還元では生成するが、1.8 ks後には完全に消滅し、代わってMgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>および(Mg, Ti)Oが増大し始めている。すなわち、高温側ではTiO<sub>2</sub>からαTiへの還元は、初めある程度進行するが、そのαTiは長時間後には再酸化されてMgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>および(Mg, Ti)O相を生成することがわかる。

## 3. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のMg還元

Fig. 6は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とMgをモル比1:3に配合し、還元時間を3.6 ks一定とした場合の各生成相の相対回折強度と還元温度の関係を示したものである。反応生成物としてMgOの他に複酸化物のMg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、さらにB<sub>4</sub>Cが同定された。Bが同定されないのにB<sub>4</sub>Cが同定されたのは、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のMg還元により非晶質のBが生成し、それがるつぼの黒鉛と反応してB<sub>4</sub>Cを生成したためと推定される。



## 4. 熱力学的検討

以上3つの反応系の結果を整理すると次のようになる。

- ①TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物の Mg 還元では、高温ほど TiB<sub>2</sub> の回折強度が増大した。  
 ②TiO<sub>2</sub> の Mg 還元では、Ti<sub>2</sub>O (高温では酸素を固溶した α Ti 相) の回折強度は、1373 K まで

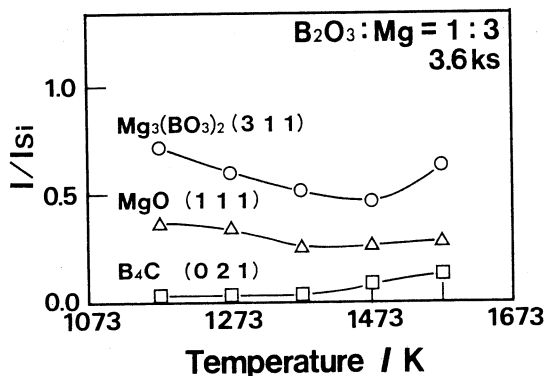


Fig. 6 Change in the relative X-ray diffraction intensities of Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MgO and B<sub>4</sub>C with temperature.

は増大したが、それ以上の高温では低下し、1573 K では消失した。しかし、1573 K の短時間の還元では Ti<sub>2</sub>O の生成が確認された。

③B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Mg 還元では、1173 K 以上の温度で B<sub>4</sub>C の生成が確認され、非晶質の B が生成したことが推測された。

以上の知見を基に、TiB<sub>2</sub> の生成反応について各反応の標準生成自由エネルギー変化 (ΔG°) から考察した。Turkdogan が収録した熱力学データ<sup>(18)</sup>を用いて求めた各反応の ΔG° を Fig. 7 に示す。TiO<sub>2</sub> の Mg による還元反応は、次の反応(1)および(2)に従って TiO<sub>2</sub> から

Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, さらには TiO まで容易に進行する。



$$\Delta G^\circ / \text{J} = -229990 + 20.21 T \quad (922 \sim 1363 \text{ K})$$

$$\Delta G^\circ / \text{J} = -349700 + 106.98 T \quad (1363 \sim 1943 \text{ K})$$



$$\Delta G^\circ / \text{J} = -137110 + 7.32 T \quad (922 \sim 1363 \text{ K})$$

$$\Delta G^\circ / \text{J} = -256820 + 94.10 T \quad (1363 \sim 1943 \text{ K})$$

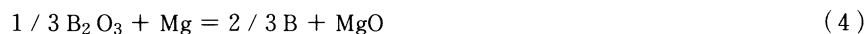
しかし、TiO の Ti への還元反応(3)は、低温側で容易に進行するが、高温側では進行し難くなる。



$$\Delta G^\circ / \text{J} = -95270 + 43.221 T \quad (922 \sim 1363 \text{ K})$$

$$\Delta G^\circ / \text{J} = -214970 + 129.99 T \quad (1363 \sim 1943 \text{ K})$$

これは、②に述べたように高温域の還元では Ti<sub>2</sub>O の生成量がむしろ減少し、長時間後には消失した結果と良く対応する。一方、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Mg による還元反応(4)は、いずれの温度においても比較的容易に起り得る。



$$\Delta G^\circ / \text{J} = -200290 + 47.27 T \quad (922 \sim 1363 \text{ K})$$

$$\Delta G^\circ / \text{J} = -319990 + 125.68 T \quad (1363 \sim 2273 \text{ K})$$

実際に③に述べたように、この反応は必ず進行しているものと推定される。そこで、TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物の Mg 還元では、初め、反応(1)および(2)による TiO<sub>2</sub> の TiO への還元と、反応(4)による B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の B への還元が起り、その後反応(5)に従って TiB<sub>2</sub> を生成するものと考えられる。



$$\Delta G^\circ / \text{J} = -379780 + 63.72 T \quad (922 \sim 1363 \text{ K})$$

$$\Delta G^\circ / \text{J} = -499490 + 150.50 T \quad (1363 \sim 1943 \text{ K})$$

なお、Ti-B 系状態図<sup>(19)</sup>によれば、Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>、TiB 等の低級ホウ化物が存在するが、これらは本実験の生成物中には検出されなかった。この原因は反応(2)より反応(4)が先行し、常に B 過剰側からホウ化チタンの生成が進行したためと考えられる。

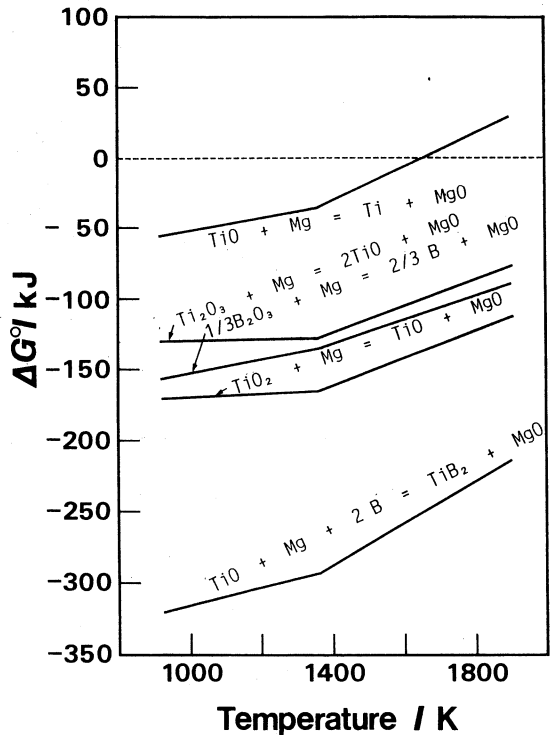


Fig. 7 Temperature dependence of  $\Delta G^\circ$ .

#### 4. 結 論

本研究では、TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物の Mg による同時還元により TiB<sub>2</sub> を合成する際の反応過程について検討した。得られた結果を以下に要約する。

- (1) TiB<sub>2</sub> の生成は、873 K 以上で確認され、その X 線回折強度は高温ほど増大した。また、副生成物として常に MgO および MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が生成し、その他、低温側では Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、高温側では (Mg, Ti)O も生成した。
- (2) TiO<sub>2</sub> の Mg 還元では、1273 K 以上で Ti<sub>2</sub>O (還元温度では高酸素の  $\alpha$  Ti) が同定され、1373 K でその回折強度は最大に達したが、1573 K では消滅した。ただし、0.9 ks の短時間還

元では、1573 K でも Ti<sub>2</sub>O の生成が確認された。

- (3) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Mg 還元では、B の生成を X 線回折によって同定できず、非晶質として生成すると推定された。なお、生成物中には少量の B<sub>4</sub>C が同定され、これは非晶質の B が黒鉛るつぼと反応して生成したものと考えられる。
- (4) 熱力学的検討の結果、TiO<sub>2</sub> の Mg 還元では、TiO<sub>2</sub> から TiO までの還元は容易に起こるが、さらに TiO から αTi への還元は、高温側では起こり難いことがわかった。また、TiO<sub>2</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合物の Mg 還元では、まず B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の B への還元と、TiO<sub>2</sub> の TiO への還元が起り、次いで反応  $\text{TiO} + \text{Mg} + 2\text{B} = \text{TiB}_2 + \text{MgO}$  により TiB<sub>2</sub> が生成するものと推察した。

### [文 献]

- (1) 阿刀田徹三：チタニウム，ジルコニウム，21 (1973)，145.
- (2) J. J. Kim and C. H. McMurtry: *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 6 (1985)，1313.
- (3) J. B. Holt, D. D. Kingman and G. M. Bianchini: *Mat. Sci. Eng.*, 71 (1985)，321.
- (4) H. Itoh, T. Matsudaira, S. Naka and H. Hamamoto: *J. Mat. Sci.*, 24 (1989)，420.
- (5) T. Matsudaira, H. Itoh, S. Naka, H. Hamamoto and M. Obayashi: *J. Mat. Sci.*, 23 (1988)，288.
- (6) J. Brynestad, C. E. Bamberger, D. E. Heatherrly and J. F. Land: *High Temp. Sci.*, 19 (1985)，41.
- (7) J. D. Casey and J. S. Haggerty: *J. Mat. Sci.*, 22 (1987)，737.
- (8) 大山俊之，西澤 博，石井忠浩，武内一夫：レーザー科学研究，10 (1988)，72.
- (9) 西山勝廣：粉体粉末冶金協会講演概要集，秋季 (1983)，172.
- (10) 石橋 昇，星野浩邦，飯田武揚，三田村 孝：日本セラミックス協会昭和63年度年会講演予稿集，(1988)，35.
- (11) 平井伸治，土屋美智昭，片山 博：日本金属学会講演概要，春期 (1990)，364.
- (12) J. K. Walker: *Advanced Ceram. Mat.*, 3 (1988)，601.
- (13) 平井伸治，土本克知，片山 博：日本金属学会講演概要，春期 (1991)，324.
- (14) 岡田 繁，阿刀田徹三：神奈川大学工学部研究報告，23 (1985)，37.
- (15) A. Calka and A. P. Radlinski: *J. Less - Common Met.*, 161 (1990)，L 23.
- (16) J. J. Ritter: *Advanced in Ceram.*, 21 (1987)，21.
- (17) J. L. Murray and H. A. Wriedt: *Binary Alloy Phase Diagrams vol. 2*, Ed. by T. B. Massalski, ASM, (1987)，1793.
- (18) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, N. Y., (1980)，5.
- (19) J. L. Murray, P. K. Liao and K. E. Speart: *Binary Alloy Phase Diagrams vol. 1*, Ed. by T. B. Massalski, ASM, (1987)，392.