Si₃N₄ と Mo との反応の速度論

下尾聡夫・小林康裕*・岡村清人

大阪府立大学工学部材料工学科, 593 堺市学園町 1-1

*大阪府立大学大学院生, 593 堺市学園町 1-1

Kinetics of Reaction between Si₃N₄ and Mo

Toshio SHIMOO, Yasuhiro KOBAYASHI* and Kiyohito OKAMURA

Department of Metallurgy and Materials Science, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi 593

*Graduate Student, University of Osaka Prefecture, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi 593

[Received March 15, 1993; Accepted June 16, 1993]

The kinetics and the mechanism of the reaction between Si₃N₄ and Mo have been investigated in N₂ or Ar stream at temperatures from 1273 to 1573 K. Using a Si₃N₄-Mo powder mixture, the reaction rates were determined with a thermobalance, and the reaction products were examined by X-ray diffraction. The reaction between Si₃N₄ and Mo began after heating to about 1450 K in N₂ stream or about 1250 K in Ar stream. In Ar stream, MoSi₂ was also produced in addition to both Mo₃Si and Mo₅Si₃ which were the reaction products in N₂ stream, whereas Mo nitrides were not detected even in N₂. At higher temperatures and on prolonged heating, the silicide changed from Mo₃Si to MoSi₂ via Mo₅Si₃. The initial rate followed a linear rate law, and the rate constant k_1 in N₂ was smaller than that in Ar. Furthermore, the activation energies were 600 kJ/mol in N₂ and 344 kJ/mol in Ar. From a detailed analysis of the kinetic data, an interfacial reaction may be considered as the rate-determining step. At a late stage of the reaction, the kinetics apparently followed a parabolic rate law, and the rate constant k_p and the activation energy were significantly changed, depending on the kind of Mo silicide formed as the reaction layer. These results suggest that the reaction rate is probably mixed-controlled by both a interfacial reaction and a solid state diffusion through the reaction layer.

Key-words : Si₃N₄, Mo, Thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, Mo silicide, Reaction kinetics, Reaction mechanism

1. 緒 言

窒化ケイ素セラミックスは高温用構造材料として重要であるが、靱性が劣るという欠点を有している。そのために、各種金属及び合金との接合体としての利用が行われている。接合時においては、程度の差はあるが、Si₃N₄-金属界面に固溶体あるいは化合物からなる反応層が必ず形成される。また、接合体を高温で使用中に、この反応層が更に成長することが考えられる。反応層の生成と成長は接合体の強度に重要な影響を与えるので、従来より種々の観点から反応層についての検討がなされている^{1)~3)}。しかし、その成長の速度及び反応機構に関する研究は不十分である。著者らは粉末混合物を用いて、Si₃N₄ と Ni^(4),5)、Fe⁽⁶⁾

あるいは Cr^(7),8) との間の反応について速度論的な研究を行うとともに、反応生成物についても明らかにしてきた。

Mo は Mo 基耐熱合金の主成分であるのみならず、各種耐熱合金の成分としても重要である。また Mo と Si₃N₄ の熱膨張係数の差が小さいので、接合部の残留応力が少ないという利点を示す⁹⁾。このような観点から、Si₃N₄ と Mo との反応は興味ある研究対象である。しかし反応生成物についての検討^{2),10),11)}及び高圧下での Si₃N₄ と Mo との接合実験¹²⁾が行われているにすぎず、研究報告は比較的少ない。とくに、速度論的な検討はなされていないようである。本研究では、Si₃N₄ 粉末と Mo との反応速度を熱天秤によって測定して反応機構の解明を行うとともに、反応生成物についても詳細に調べた。

2. 方 法

供試材の Mo は和光純薬工業製の粉末（平均粒径：10.0 μm）である。一方、窒化ケイ素は宇部興産製の α-Si₃N₄ 粉末（平均粒径：0.2 μm）である。2 g の Mo 粉末と 2 g の Si₃N₄ 粉末を窒化ケイ素乳鉢中で十分にかくはん・混合した後、直径 20 mm のタブレット状に圧粉・成形した。

実験装置の熱天秤は床下秤量型のアナログ式自動記録天秤（秤量：100 g、感量：0.1 mg）と SiC を発熱体とする抵抗炉（シリコニット炉）から構成されている。

タブレット試料を装入したマグネシアるつぼ（内径：26 mm、深さ：30 mm）を天秤に接続して、所定の温度に調整された炉の均熱部のアルミナ反応管（内径：40 mm）中に吊した。以後、反応の進行に伴う系の質量変化を連続測定した。雰囲気は Ar あるいは N₂ であり、炉底から 2.5×10^{-5} m³/s の流量で反応管内を流通させた。なお流通ガス中に含まれる微量酸素はるつぼ直下の位置まで反応管内に充填された活性炭によって除去された。測定終了後、るつぼを炉上部の低温域に引き上げて、Ar あるいは N₂ 気流中で急冷した。試料を粉末 X 線回折法に供して、生成物の同定を行った。

3. 実験結果

3.1 連続昇温実験

Fig. 1. Mass loss with reaction of Si_3N_4 -metal mixture heated continuously at 1 K/min.

図1は Si_3N_4 -Mo圧粉体を1 K/minの昇温速度で加熱した場合のTGA曲線を示す。Ar雰囲気中では、質量減少が約1250 Kから開始している。一方、 N_2 雰囲気では、質量減少の開始温度は約1450 Kと高温側へずれている。後述するように、この質量減少はMoケイ化物の生成に基づいている。参考として Si_3N_4 -Ni⁵⁾、 Si_3N_4 -Fe⁶⁾及び Si_3N_4 -Cr⁸⁾系のTGA曲線も併示した。前二者の反応系では、本研究対象の Si_3N_4 -Mo系と異なり、Arと N_2 の両雰囲気における反応開始温度の差は小さい。なお、 Si_3N_4 -Cr系では、ケイ化物以外にCr窒化物が生成するために、反応開始温度及びTGA曲線の形態が雰囲気によって大きく相違する。このように反応開始温度に及ぼす雰囲気の影響は反応系によって様々であるが、その理由は明らかでない。

3.2 等温加熱実験

N_2 及びAr雰囲気中において、 Si_3N_4 -Mo圧粉体を1273~1573 Kの各温度で等温加熱した場合のTGA曲線をそれぞれ図2及び図3に示す。Ar雰囲気では1373 K以上で、また N_2 雰囲気では1473 K以上で反応の進行が活発になっている。また質量減少は反応初期に大きく、その後、次第に緩慢になっている。なお、 N_2 雰囲気におけるTGA曲線はいずれの温度でも質量減少を示している。これはMoと N_2 雰囲気との間で、質量増加をもたらすMo

Fig. 2. Mass loss with reaction of Si_3N_4 -Mo mixture heated isothermally at various temperatures in N_2 stream.

Fig. 3. Mass loss with reaction of Si_3N_4 -Mo mixture heated isothermally at various temperatures in Ar stream.

窒化物の生成反応が進行しないことを意味する。

ところで粉末粒子表面に形成されている酸化層が関与する反応が質量減少速度に影響を及ぼすことが考えられる。この場合、微細で比表面積が大きく、しかも1.24%Oを含有する Si_3N_4 粉末⁴⁾における酸化層の影響が重要である。しかし、既報⁴⁾のごとく、この影響は無視できるので、TGA測定された質量減少速度は Si_3N_4 とMoとの反応速度と評価しても差し支えない。

3.3 X線回折結果

N_2 及びAr雰囲気において、1273~1573 Kの各温度で72 ksの反応を行わせた試料のX線回折結果をそれぞれ図4及び図5に示す。 N_2 雰囲気では、1423 Kにおいてケイ化物 Mo_3Si の回折ピーク¹³⁾が現れている。高温の1573 Kでは、 Mo_5Si_3 の回折パターン¹⁴⁾が認められるが、 MoSi_2 のそれ¹⁵⁾は存在しない。一方、Ar雰囲気では、 Mo_3Si のピークが1323 Kで既に出現している。更に温度が高くなるにつれて、ケイ化物は順次 $\text{Mo}_3\text{Si} \rightarrow \text{Mo}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{MoSi}_2$ と変化している。ところで両雰囲気下とも、 Si_3N_4 の回折パターンは全ての温度において存在するが、Moの回折パターン¹⁶⁾は1523 K以上において消滅している。これはMo粒子の周囲にケイ化物層が生成することを示唆する。

図6及び図7はX線回折結果をまとめたものである。

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of original powders of Si_3N_4 (A) and Mo (B), and of Si_3N_4 -Mo mixture heated at 1273 K (C), 1373 K (D), 1423 K (E), 1473 K (F), 1523 K (G) and 1573 K (H) in N_2 stream for 72 ks. Peaks (a) and (b) are Mo_3Si and Mo_5Si_3 , respectively.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of original powders of Si₃N₄ (A) and Mo (B), and of Si₃N₄-Mo mixture heated at 1273 K (C), 1323 K (D), 1373 K (E), 1423 K (F), 1473 K (G), 1523 K (H) and 1573 K (I) in Ar stream for 72 ks. Peaks (a), (b) and (c) are Mo₃Si, Mo₅Si₃ and MoSi₂, respectively.

Mo ケイ化物が Si について高級化する要因として、反応温度のみならず反応時間も重要であることが分かる。また N₂ 雰囲気の場合と比較して、Ar 雰囲気でのケイ化物の生成条件は低温で短時間側へずれている。

Fig. 6. Temperature vs. time diagram for reaction products of Si₃N₄ with Mo in N₂ stream.

Fig. 7. Temperature vs. time diagram for reaction products of Si₃N₄ with Mo in Ar stream.

4. 考 察

4.1 反応生成物について

X 線回折結果によると、N₂ 雰囲気での反応生成物は Mo₃Si と Mo₅Si₃ であり、また Ar 雰囲気での反応生成物は Mo₃Si, Mo₅Si₃ 及び MoSi₂ である。このようにケイ化物のみが同定され、N₂ 雰囲気でも窒化物の生成が認められなかった。これは Si₃N₄-Mo 系の反応について報告されている従来の結果と矛盾するものではない。すなわち Schuster ら^{10),11)}は Ar 雰囲気中での反応によってケイ化物 Mo₃Si 及び MoSi₂ の生成を確認している。また菅沼ら¹²⁾は高圧力下において Si₃N₄ と Mo を接合させた場合に、界面に Mo₃Si 層が成長することを確認している。更に、Okamoto²⁾によると、Si₃N₄ と Mo との間ではケイ化物を生成する反応のみが進行すると報告している。ちなみに、Mo-Si 系状態図¹⁷⁾によると、Mo₃Si, Mo₃Si₂ 及び MoSi₂ が存在している。後の状態図¹⁸⁾では、Mo₃Si₂ は Mo₅Si₃ に変更されている。ところで Mo への Si の固溶限界は 1588 K においても 0.27 mass% にすぎない¹⁷⁾。したがって本実験温度域の 1273~1573 K では、Mo-Si 固溶体生成反応の進行は無視できる。

いずれにせよ、ケイ化物 Mo₃Si, Mo₅Si₃ 及び MoSi₂ の生成反応及び標準自由エネルギー変化 ΔG° はそれぞれ (1) 式、(2) 式及び (3) 式で示される¹⁹⁾。

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 122500 - 102.5T/\text{K} \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 412500 - 311.0T/\text{K}$$

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 349900 - 207.2T/\text{K}$$

上記の諸反応の平衡窒素圧 p_{N_2} と温度との関係を図 8 に示す。 $p_{\text{N}_2} = 101 \text{ kPa}$ (=1 気圧) の雰囲気では、Mo₃Si, Mo₅Si₃ 及び MoSi₂ はそれぞれ 1195, 1327 及び 1689 K 以上で生成される。本実験温度域では、Mo₃Si と Mo₅Si₃ が生成されることになり、X 線回折結果によっても確認されている (図 4)。しかし Mo₃Si 及び Mo₅Si₃ の生成温度域はそれぞれ 1423 及び 1473 K 以上と、上記の温度より高温側へずれている。これは Mo と Si₃N₄ の反応速度が遅

Fig. 8. $\log p_{\text{N}_2}$ vs. temperature diagram for formation of Mo₃Si, Mo₅Si₃, MoSi₂ and Mo₂N.

く、X線回折によって同定されうる量のケイ化物が生成されていないためと考えられる。ケイ化物生成反応が進行していたことは熱力学的に Mo_3Si が生成されうる1273 Kにおいて、わずかながら質量減少が認められた(図2)ことによって裏付けられる。ところで、Ar 雰囲気中では Si_3N_4 -Mo 界面付近の N_2 分圧が低いために、ケイ化物が生成されやすくなる。図6と図7を比較すると、 Mo_3Si と Mo_5Si_3 は N_2 雰囲気の場合より低温の1323 Kにおいて生成している。また N_2 雰囲気での生成に対して熱力学的に1689 K以上の高温を必要とする MoSi_2 も1523 Kにおいて生成している。

ところでMo-N系状態図¹⁷⁾によれば、 Mo_2N 及び MoN が存在する。これら窒化物の生成反応及び ΔG° は(4)式及び(5)式で示される¹⁹⁾。なお、 MoN 生成の ΔG° は報告されていない。

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -30300 + 7.33T/\text{K}$$

Mo_2N の分解圧 p_{N_2} と温度との関係を図8に併示した。 Mo_2N は4134 K以下の温度域で安定に存在しうることが分かる。しかし、X線回折結果によると、 N_2 と Ar の両雰囲気とも MoN を含めた窒化物は確認されていない。また上記の窒化反応は質量増加をもたらすが、TGA 曲線にそのような兆候が存在していない。更に N_2 雰囲気中で Mo 粉末を加熱して TGA 測定を行ったが、質量増加が観察されなかった。なお Si_3N_4 -Cr 系の場合⁸⁾と同様に、Mo 粒子表面に生成した窒化物が直ちに Si_3N_4 と反応して消滅することが考えられる。すなわち Mo_2N が生成する場合には、次の反応が進行しうる。

$$\Delta G^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 612200 - 357.0T/\text{K}$$

N_2 雰囲気中で反応(6)式が進行するためには、1715 K以上の高温を必要とする。したがって本実験温度域では反応(6)は進行しない。以上の検討より、窒化物は生成されないか、あるいは生成されたとしても量的に無視しうる程度である。また1573 K以下の本実験温度域における Mo への N の溶解度も100 at.ppm (=0.15mass%) 以下とわずかである²⁰⁾。したがって、以下の速度解析では、窒化物及び Mo-N 固溶体の生成による質量増加を無視して検討を進めた。

4.2 速度解析

Si_3N_4 -Ni⁵⁾ 及び Si_3N_4 -Cr^{7),8)} 系では、反応の進行とともに反応機構と律速過程が変化した。すなわち反応初期では、(7)式の直線則が成立して、界面反応律速と推定された。

$$100 \cdot \Delta W / W_0 = k_1 \cdot t \quad (7)$$

反応後期では、反応速度は金属粒子の周囲に形成された反応層を通しての固体拡散過程によって支配されるようになり(8)式の放物線則が適用できた。

$$100 \cdot \Delta W / W_0 = k_p^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (8)$$

他の反応系の場合^{4)~8)}と同様に、本実験対象の Si_3N_4 -Mo 系でも、反応の進行とともに Si_3N_4 ではなく Mo の X

線回折パターンが消滅した。これは Mo 粒子の周囲にケイ化物層が形成されることを示唆している。この推定は Bennett と Houlton²¹⁾による研究結果によっても裏付けられる。すなわち彼らは Mo 基合金と Si_3N_4 との反応において、Mo が Si_3N_4 中へ移行するのではなく、Si と N の両者が合金中へ拡散することを確認している。この際、Si は合金表面に濃縮して Mo と結合する一方で、N は内部へ拡散浸透している。ちなみに、著者らは Si_3N_4 -Ni⁴⁾ と Si_3N_4 -Fe⁶⁾ 系の反応速度に及ぼす金属粉の粒径及び Si_3N_4 と金属の配合比の影響について検討した結果から金属粉の周囲に反応層が形成されると推定した。

このように、Mo 粒子の周囲にケイ化物層が形成されるので、 Si_3N_4 -Ni^{4),5)} 及び Si_3N_4 -Cr 系^{7),8)} と同様な機構によって Si_3N_4 -Mo 系の反応も進行すると考えられる。すなわち Si_3N_4 粉末と Mo 粒子との接触点で、反応が開始する。この反応によって供給される Si 原子は速やかに表面拡散して、Mo 粒子表面を覆う。時間が経過すると、ケイ化物が反応層として Mo 粒子内部へ向かって成長する。その結果、反応が続行するためには、反応層を通しての Si 及び Mo 原子の拡散が必要となる。この反応機構の模式図を図9に示す。

① Si_3N_4 -反応層界面での反応

② 反応層-Mo 界面での反応

③ Si_3N_4 -反応層界面から反応層-Mo 界面への Si の拡散

④ 反応層-Mo 界面から Si_3N_4 -反応層界面への Mo の拡散

①の界面反応に必要な Mo は④の拡散過程によって供給され、一方②の界面反応に必要な Si は③の拡散過程によって供給される。

図2に示した N_2 雰囲気での TGA 曲線の反応初期の部分を拡大したのが図10である。プロットは(7)式の直線則をほぼ満足している。なお、Ar 雰囲気の場合にも、同様に直線則が成立していた。図11は直線則の速度定数 k_1 の Arrhenius プロットを示す。Ar 雰囲気における k_1 の値は N_2 雰囲気のそれより大きい。一方、Ar 雰囲気における見

Fig. 9. Schematic illustration of reaction mechanism between Si_3N_4 and Mo.

Fig. 10. Application of linear rate law to data shown in Fig. 2.

Fig. 11. Arrhenius plots for rate constant k_l of linear rate law.

掛けの活性化エネルギーは $E=344$ kJ/mol であり, N₂ 雰囲気での $E=600$ kJ/mol と比較してかなり低い値である. k_l 及び E の値が雰囲気によって異なる理由を以下に検討する.

反応初期に Mo₃Si が生成される場合には, 反応(1)式の速度 r は(11)式で示される.

$$r = k_f \cdot a_{\text{Mo}}^3 \cdot a_{\text{Si}_3\text{N}_4}^{1/3} - k_b \cdot a_{\text{Mo}_3\text{Si}} \cdot p_{\text{N}_2}^{2/3} \quad (11)$$

ここに, k_f 及び k_b は正及び逆反応速度定数である. また a_i は成分 i の Raoult 基準の活量であり, 純物質での場合, その値は 1 となる. 更に反応(1)式の平衡定数 K が(12)式で与えられることを考慮して, (11)式は(13)式に変形できる.

$$K = k_f / k_b \quad (12)$$

$$r = k_f (1 - p_{\text{N}_2}^{2/3} / K) \quad (13)$$

結局, 直線則の速度定数 k_l は(14)式で与えられる.

$$k_l = k \cdot k_f (1 - p_{\text{N}_2}^{2/3} / K) \quad (14)$$

ここに, k は定数である.

Ar 雰囲気では $p_{\text{N}_2} \approx 0$ Pa であるので, (14)式の右辺第2項の影響は無視できる. 一方, N₂ 雰囲気では, $p_{\text{N}_2}^{2/3} / K$ の項は k_l の値に影響を及ぼす. このことを反映して, N₂ 雰囲気の k_l が Ar 雰囲気の k_l より小さくなったと考えられる. ところで, (1)式の反応の ΔG° の温度依存式から, 高温になると K の値が大きくなることが分かる. そのため図11の結果のように, 低温域では N₂ 雰囲気の k_l は

Fig. 12. Application of parabolic rate law to data shown in Fig. 2.

Fig. 13. Arrhenius plots for rate constant k_p of parabolic rate law.

Ar 雰囲気の k_l より小さいが, 温度が高くなると両者の値は次第に接近する. したがって Ar 雰囲気の場合と比較して, N₂ 雰囲気での k_l の温度依存性が大きくなり, 見掛けの活性化エネルギー E の値が大きくなったと推定される.

図2に示した N₂ 雰囲気下での結果に対して放物線則を適用したのが図12である. 1323 K では, 直線則が成立した反応初期を除いて, プロットは直線関係をほぼ満足している. 1373 K 以上では, プロットは勾配が異なる直線が交差した関係を満足している. Ar 雰囲気下での結果についても, プロットは同様な関係を満足した. これは図6及び図7から明らかなように, 時間の経過とともに反応層を構成する Mo ケイ化物が Si について高級化するためである. したがって, Mo ケイ化物の種類が異なると, 反応の化学量論比及び拡散定数の値も相違する. その結果, 反応の進行とともに, 放物線速度定数 k_p の値すなわち直線の勾配が変化したものと推定される. なお図12において, プロットがいずれの直線関係も満足しない時間範囲が認められるが, これはケイ化物の種類が変化する過渡期である.

k_p の Arrhenius プロットを図13に示す. k_p の値は温度域 (すなわちケイ化物の種類) 及び雰囲気によって複雑に変化している. 反応層における拡散律速であり, かつ反応層を形成するケイ化物が同じである場合には, 本来 N₂ と

Ar の両雰囲気での k_p の値は等しいはずである。しかし図から明らかなように、 N_2 雰囲気での k_p の値は Ar 雰囲気でのそれより 1~2 けたも小さくなっている。これは見掛け上、放物線則が成立しているが、純然たる固相拡散律速でなく、界面反応との混合律速であることを示唆する。すなわち、本実験で求めた k_p は固相拡散と界面反応の両抵抗が加わった総括速度定数である。したがって k_p の値には上記のごとく、 N_2 雰囲気よりも Ar 雰囲気において、界面反応が速やかに進行することを反映している。また Mo 中に Si が拡散してケイ化物を生成する際の $E=326$ kJ/mol (Mo_5Si_3), 154 kJ/mol ($MoSi_2$)²²⁾ 及び Mo 中の各種金属の拡散の $E=320\sim460$ kJ/mol²³⁾ と比較して、本実験で得られた活性化エネルギー、 $E=500\sim1000$ kJ/mol は大きい値である。とくに低温の Mo_3Si 生成域における E の値が 1018 kJ/mol (Ar) 及び 1000 kJ/mol (N_2) と非常に大きくなっている。これは反応温度によって総括速度定数 k_p に対する界面反応の抵抗の寄与が変化するためと考えられる。すなわち低温域では界面反応が遅く、界面反応の抵抗が大きいので、 k_p の値が小さい。一方、高温では界面反応の速やかな進行によって、その抵抗が小さくなるので、 k_p が大きくなる。以上が総合されて、 E の値が大きくなったと推定される。

5. 結 言

N_2 及び Ar の両雰囲気下で、 Si_3N_4 -Mo 粉末混合物における反応生成物及び反応機構について調べた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 等温加熱実験によると、反応開始温度は Ar 雰囲気では約 1250 K であったが、 N_2 雰囲気では約 1450 K と高温側へずれた。

(2) TGA 測定によると、質量減少を伴う反応のみが進行した。

(3) N_2 雰囲気では Mo_3Si 及び Mo_5Si_3 が生成した。Ar 雰囲気では、更に $MoSi_2$ が生成した。高温、長時間の反応によって、Mo ケイ化物は Si について高級化した。なお、Mo の窒化物は生成されなかった。

(4) 反応初期において、直線則が成立した。 N_2 雰囲気での速度定数 k_1 は Ar 雰囲気でのそれより小さい。 N_2 及び Ar 雰囲気での見掛けの活性化エネルギーはそれぞれ

600 及び 344 kJ/mol であった。律速段階は界面反応過程であると考えられる。

(5) 反応の後半においては、見掛け上、放物線則が適用できた。ケイ化物の種類が異なると、速度定数 k_p の値は変化した。Ar 雰囲気と比較して、 N_2 雰囲気での k_p は小さい。見掛けの活性化エネルギーの値は 498~1018 kJ/mol の範囲であった。 Si_3N_4 と Mo の反応は反応層における固相拡散過程と界面反応過程によって混合律速されると推定した。

文 献

- 1) G. Ellsner and G. Petzow, *ISIJ International*, **30**, 1011-32 (1990).
- 2) T. Okamoto, *ISIJ International*, **30**, 1033-40 (1990).
- 3) K. Suganuma, *ISIJ International*, **30**, 1046-58 (1990).
- 4) 下尾聰夫, 木矢拓見, 岡村清人, 日本金属学会誌, **55**, 796-804 (1991).
- 5) 下尾聰夫, 小林康裕, 岡村清人, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 808-14 (1992).
- 6) 下尾聰夫, 森内恭彦, 岡村清人, 日本金属学会誌, **56**, 1030-36 (1992).
- 7) 下尾聰夫, 小林康裕, 岡村清人, 日本金属学会誌, **57**, 561-67 (1993).
- 8) 下尾聰夫, 小林康裕, 岡村清人, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 675-80 (1993).
- 9) O. M. Akselsen, *J. Mater. Sci.*, **27**, 1989-2000 (1992).
- 10) J. C. Schuster, *J. Mater. Sci.*, **23**, 2792-96 (1988).
- 11) J. C. Schuster, F. Weitzer, J. Bauer and H. Nowotony, *Mater. Sci. Eng.*, **A105/106**, 201-06 (1988).
- 12) 菅沼克昭, 高木光司, 宮本欽生, 小泉光恵, 岡本 平, 仲田博彦, セラミックス論文誌, **96**, 1051-56 (1988).
- 13) JCPDS, 04-0814.
- 14) JCPDS, 34-0371.
- 15) JCPDS, 06-0681.
- 16) JCPDS, 04-0809.
- 17) M. Hansen, "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill Book (1958) p. 966, p. 973.
- 18) F. A. Shunk, "Constitution of Binary Alloys, Second Supplement", McGraw-Hill Book (1969) p. 524.
- 19) E. T. Turkdogan, "Physical Chemistry of High Temperature Technology", Academic Press (1980) p. 5.
- 20) G. Qi, W. M. Small and T. Debroy, *Met. Trans. B*, **22B**, 219-24 (1991).
- 21) M. J. Bennett and M. R. Houlton, *J. Mater. Sci.*, **14**, 184-96 (1979).
- 22) ゲ・ヴェ・サムソフ, "高融点化合物便覧", 日・ソ通信社 (1977) p. 230.
- 23) 日本金属学会編, "金属データブック", 丸善 (1984) p. 26.