Si₃N₄ 粉と Fe 粉との高温反応機構

下尾 聰夫* 森内 恭彦† 岡村 清人*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 9 (1992), pp. 1030-1036

Mechanism of High Temperature Reaction between Si₃N₄ and Fe Powders

Toshio Shimoo, Yasuhiko Moriuchi and Kiyohito Okamura

Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai

The kinetics and mechanism of the reaction of Si₃N₄ with Fe were investigated. Using powdered Si₃N₄-Fe mixture, the reaction rates were measured by means of a thermobalance at temperatures from 1373 to 1673 K in Ar or N₂ gas stream. The reaction products were examined by X-ray diffraction.

The reaction of Si₃N₄ with Fe was initiated after heating to about 1350 K. The reaction product changed from Fe-Si solid solution to Fe silicide Fe₃Si, as the reaction proceeded. The reaction rates and the reaction products were independent on the atmosphere. The kinetics obeyed the nearly parabolic rate law. The formation of Fe₃Si increased the rate constant abruptly. The apparent activation energy was 533 kJ/mol in the region of Fe-Si solid solution. The reaction rates of Si₃N₄ with Fe are probably mixed-controlled by both the interfacial reaction and the diffusion through the reaction layer.

(Received February 17, 1992)

Keywords: reaction of Si₃N₄ with iron, thermogravimetric analysis, iron silicide, iron-silicon solid solution, reaction kinetics, reaction mechanism

I. 緒 言

靱性に劣る窒化ケイ素系セラミックスの利用の拡大を図るために、各種金属との複合材料の開発が行われている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。また使用条件によっては、Si₃N₄と金属材料との高温における両立性も問題となる⁽⁴⁾。この観点から Si₃N₄と金属との反応についての研究が活発に行われている。しかし実用的にも反応速度に関する知見が重要であるにもかかわらず、Si₃N₄と金属との反応についての速度論的研究はほとんどなされていない。

窒化ケイ素焼結体-金属板等のバルク試料間における反応の進行は非常に遅いので、反応速度の測定および反応相の解明に多くの困難を伴う。著者らは Si₃N₄粉末と金属粉末の混合試料を用いて加速実験を行った。前報⁽⁵⁾⁽⁶⁾において、著者らは Si₃N₄と Ni の反応についての速度論的検討を行って、反応機構および律速過程を明らかにした。

本研究は Si₃N₄と Fe の反応を対象とした。この反応系については多くの研究報告⁽⁷⁾⁻⁽¹²⁾があるが、速度論的に検討されたものは存在しないようである。したがって本研究では、熱重量分析法によって Si₃N₄粉末と Fe 粉末との反応速度を詳細に測定して、反応機構の解明を行った。

II. 実験方法

供試材の窒化ケイ素は宇部興産製の α -Si₃N₄粉末 (α 化率 $\geq 95\%$ 、平均粒径: 0.2 μm) である。不純物として 1.24%O, 100 ppm 以下の Cl, Fe および 50 ppm 以下の Ca, Al が含まれている。Fe は和光純薬工業製の試薬級粉末(純度: 99.5%以上)である。粒径の影響を調べる実験以外は、平均粒径 77 μm の鉄粉を用いた。窒化ケイ素乳鉢中で十分に混合した 2 g の Si₃N₄と 2 g の Fe との配合試料を 98 MPa で圧粉して、直径 20 mm のタブレット状に成形した。なお Si₃N₄/Fe 配合比の影響を調べる実験では、Si₃N₄および Fe の質量をそれぞれ 2~6 g の範囲で変化させた。

測定装置の熱天秤は床下秤量型自動天秤(秤量: 100 g, 感量: 0.1 mg)と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(直径: 26 mm, 深さ: 35 mm)を天秤に接続し、炉均熱部の磁製反応管内に吊す。以後、Si₃N₄-Fe 間の反応に伴う質量減少量を連続測定した。炉雰囲気は Ar あるいは N₂ であり、炉底から $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で流通させた。測定終了後、試料を炉上部の低温域に引き上げて急冷した。X線

* 大阪府立大学工学部金属工学科

† 大阪府立大学工学部学生

回折によって反応生成物の同定を行った。

III. 実験結果

1. 連続昇温実験

Fig. 1 は Si₃N₄-Fe 圧粉体を 1 K/min で連続昇温した場合の質量減少量 ΔW と温度の関係を示す。Ar および N₂ の両雰囲気とも、約 1350 K から反応が開始している。Ni と Si₃N₄ との反応開始温度(約 800 K⁽⁶⁾)と比較して、この温度は非常に高い。後述するように、この質量減少は式(1)の固溶反応および式(2)のケイ化鉄生成反応に由来する。

ここに、 $\text{Si}(\text{in Fe})$ は鉄に固溶している Si を表す。

2. 等温加熱実験

(1) 温度の影響

1373~1673 K の温度域において、Si₃N₄-Fe 圧粉体を Ar および N₂ 雰囲気下で等温加熱した場合の結果をそれぞれ Fig. 2 および 3 に示す。1523 K 以下では、質量減少が緩やかである。これに対して 1573 K の後半および 1623 K, 1673 K において、質量減少が活発である。すなわち 1523 K と 1573 K の間で反応の進行状況が急変する。これは反応生成物の変化と良く対応する (Fig. 6)。前者および後者の温度域における反応生成物はそれぞれ Fe-Si 固溶体および Fe₃Si である。式(1)および(2)の反応の化学量論から誘導した式(3)の関係を用いて、系の質量減少量 ΔW から Fe 中へ固溶した Si の平均濃度を計算した。

$$\% \text{Si} = 100 \cdot \Delta W \cdot (3M_{\text{Si}}/2M_{\text{N}_2}) / W_{\text{Fe}} \quad (3)$$

ここに、 M_{Si} および M_{N_2} は Si および N₂ の分子量であり、 W_{Fe} は初期試料中 Fe の質量である。計算結果によると、1573 K, 1623 K および 1673 K において Fe-Si 合金が

Fig. 1 Mass loss with reaction of the Si₃N₄-Fe mixture heated continuously at 1 K/min.

Fig. 2 Mass loss with reaction of the Si₃N₄-Fe mixture heated isothermally at various temperatures in Ar gas stream.

溶融する Si 濃度⁽¹³⁾に達するのは、それぞれ $\Delta W=160$, 120 および 93 mg である。したがって 1623 K および 1673 K において反応速度が急増するのは生成物が溶融するためである。ところで 1523 K と 1573 K の反応速度は雰囲気によってかなり異なっている。しかし、この理由は不明である。

(2) Fe の粒子径の影響

Fig. 4 は 1523 K における反応速度に及ぼす Fe の粒径の影響を示す。Fe の粒径が小さくなると、反応速度が増大している。これは Si₃N₄ と Fe との反応の律速過程が Fe 粒子側にあることを意味する。

(3) Si₃N₄/Fe 比の影響

1523 K での反応速度に及ぼす Si₃N₄/Fe 比の影響を

Fig. 3 Mass loss with reaction of the Si₃N₄-Fe mixture heated isothermally at various temperatures in N₂ gas stream.

Fig. 4 Effect of particle size of Fe on mass loss by Si_3N_4 -Fe reaction in Ar gas stream at 1523 K.

Fig. 5 に示す。 Si_3N_4 の質量を 2 g と一定にして Fe の配合量を増加させると、反応は促進されている。また Fe の質量を 2 g に固定して Si_3N_4 添加量を多くしても、反応が促進される。後者の結果は Si_3N_4 -Ni 系の場合⁽⁵⁾ と異なる。

3. X 線回折結果

Fig. 6 は N_2 雰囲気下での反応生成物の X 線回折結果をまとめたものである。Ar 雰囲気下でも、ほぼ同様な結果が得られたので省略した。1423 K 以下では、72 ks の反応後でも生成物は Fe-Si 固溶体の段階に止まっている。1473 K の 72 ks では、 Fe_3Si ⁽¹⁴⁾ が生成している。さらに高温になると、短時間の反応で Fe_3Si が生成されるようになる。なお、高温・長時間の反応によって Fe の回折ピークが消滅するのは Fe_3Si 相が Fe 粒子表面に形成されるためと推定される。

Fig. 5 Effect of $W_{\text{Si}_3\text{N}_4}/W_{\text{Fe}}$ ratio on mass loss by Si_3N_4 -Fe reaction in Ar gas stream at 1523 K.

Fig. 6 Temperature vs time diagram for reaction products of Si_3N_4 with Fe in N_2 gas stream.

(211)面での回折角の測定値から Fe の格子定数を計算して、反応時間との関係を示したのが Fig. 7 である。純鉄(α鉄)の格子定数は $d/\text{nm}=2.86640$ である⁽¹⁵⁾。本実験値の $d/\text{nm}=2.8763$ はこの値とほぼ等しい。Fe への Si の固溶反応が進行するために、時間の経過とともに d は減少している。

以上の X 線回折結果から、Fe と Si_3N_4 の反応は Fe 中への Si の拡散による Fe-Si 固溶体層の成長→Fe-Si 過飽和固溶体層の形成→ケイ化鉄の出現という経過をたどることは明らかである。また反応温度が高くなるにつれて、この経過は短時間側へずれる。なお、本実験時間内では Fe_3Si より高 Si のケイ化鉄は生成するに至っていない。

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Fe}$ 比を変化させた試料についても X 線回折を行った。これは 1523 K で 7.2 ks 反応させたものであり、質量変化曲線を Fig. 5 に示した。 Si_3N_4 添加量が多くなると、7.2 ks の反応でも Fe_3Si が生成した。6 g の Si_3N_4 添加で

Fig. 7 Relation between lattice constant d of Fe reacted with Si_3N_4 in N_2 gas stream and reaction time.

は Fe-Si 固溶体が消滅して、Fe₃Si のみが生成する。Si₃N₄ 添加によって反応が促進される (Fig. 5) ので、反応途中で反応層の Si 固溶量が過飽和となり、Fe₃Si へと変化したと考えられる。一方 Fe 添加量が多くなると、Fe の回折パターンが強くなるのみであり、Fe₃Si は生成しなかった。

IV. 考 察

1. 反応生成物についての検討

鉄の窒化においては、発生期の N が鉄に侵入して Fe-N 固溶体、Fe₁₆N₂、Fe₄N、Fe₂₋₃N および Fe₂N などの窒化鉄を生成する⁽¹⁶⁾。Si₃N₄ と Fe の反応によっても、発生期の N が過渡的に生成する可能性がある。しかし 1373~1673 K の本実験温度では、上記の窒化鉄は存在しない⁽¹⁷⁾。当然ながら X 線回折結果にも窒化鉄の回折パターンが存在していなかった。したがって Fe-N 固溶体のみを生成することになるが、γ-Fe への窒素の固溶度は 2.1×10^{-2} (1673 K) ~ $2.4 \times 10^{-2}\%$ (1373 K) と僅かである⁽¹⁸⁾。以下の検討では、窒素の固溶反応については考慮に入らなかった。

実験結果から明らかなように、Fe と Si₃N₄ との反応生成物は Fe-Si 固溶体および Fe₃Si の両者である。また時間の経過とともに Si の Fe への固溶反応が進行し、過飽和固溶体から Fe₃Si へと変化する。この経過は高温であるほど促進される。純粋な固体 Si を基準状態とする Raoult 基準の活量 a_{Si} を用いた Si の固溶反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° は式 (4) で示される⁽¹⁹⁾。また Fe₃Si の生成反応の ΔG° は式 (5) で示される⁽¹⁹⁾。

上記の反応の平衡窒素圧 p_{N_2} と温度との関係を Fig. 8 に示す。1.01 × 10⁵ Pa (=1 気圧) の窒素雰囲気下では、Si₃N₄ が分解して純粋な Si ($a_{\text{Si}}=1$) を生成するためには 2159 K 以上の高温を必要とする。Fig. 1 によると、N₂ 雰囲気下では約 1350 K から反応が開始している。したがって Si₃N₄ の分解によって純粋な Si を生成して、これが Fe へ固溶する 2 段階の反応機構はありえない。すなわち Si₃N₄ と Fe の直接反応によって Fe-Si 固溶体を生成する。図から明らかなように、本実験温度域でも Fe-Si 固溶体が十分に生成される。

Fig. 8 によると、窒素雰囲気下で Fe₃Si の生成が開始する温度は 1390 K である。しかし X 線回折結果によると、実際に Fe₃Si が生成する温度は 1473 K 以上である。Fe-Si 固溶体から結晶構造が異なる化合物 Fe₃Si が出現する際に、核生成と成長の過程を伴う。この過程がある程度の速度で進行するためには、熱力学的な Fe₃Si の生成開始温

Fig. 8 $\log p_{\text{N}_2}$ -temperature diagram for formation of Fe-Si solid solution and Fe silicide Fe₃Si.

度より高温に加熱する必要がある。すなわち 1390~1473 K の温度範囲では、本実験時間の 72 ks を越えて長時間の反応を行わせると、Fe₃Si を生成すると考えられる。

Si₃N₄-Fe の反応については、多数の報告が存在する。両者の間の反応開始温度および反応生成物は試料の性状および雰囲気等によって大きく変化する。古くは Glemser らによると、窒素雰囲気下で Si₃N₄-Fe 混合粉末を加熱すると、973 K において反応が開始する⁽⁷⁾。真空中での窒化ケイ素焼結体-Fe の反応において、Fe-Si 固溶体が 1473 K で形成されたとの報告⁽⁸⁾がある。また真空中での Si₃N₄-Fe 混合粉末の反応においては、873 K で窒素ガスの放出が認められている⁽⁹⁾。また Schuster ら⁽¹¹⁾によると、10⁵ Pa の Ar 雰囲気下で Fe-Si 固溶体および Fe₃Si の生成が開始する温度は 1393 K である。本実験結果によると、Ar 雰囲気下で Fe₃Si の生成が開始する温度は N₂ 雰囲気下の場合と同じ 1473 K であった。この温度は上記の報告値より高温である。これは反応時間が異なるためと考えられる。ちなみに Weitzer と Schuster⁽¹⁰⁾ の反応時間は 216 ks であり、本実験時間より著しく長い。反応時間が長くなると、1473 K 以下でも Fe₃Si が生成しうことは Fig. 6 から予想される。田中らは Si₃N₄ 焼結体と Fe における反応層の形成を Ar 気流中、1373 K で確認している⁽¹²⁾。この温度は本実験での反応開始温度の 1350 K (Fig. 1) と近い。また本実験結果から、この反応層を構成するのは Fe-Si 固溶体であると推定される。

ところで Si₃N₄-Fe 反応において、Fe₃Si 以外のケイ化鉄も生成されう。Fe-Si 系状態図⁽¹³⁾によると、Fe への Si の固溶が進むと Fe-Si 固溶体 → Fe₃Si → Fe₅Si₃ → FeSi → FeSi₂ と変化する。Suganuma ら⁽⁸⁾は Fe₅Si₃ の生成を報告している。Weitzer らは Si₃N₄-Fe 反応系の平衡相として、

1173 K において Fe, Fe₃Si, Fe₅Si₃, FeSi および FeSi₂ として 1423 K において Fe-Si 固溶体, Fe₃Si, Fe₂Si, FeSi および Fe₂Si₅ も確認している⁽¹⁰⁾. すなわち Si₃N₄ と Fe との反応の進展とともに, Fe への Si の固溶による固溶体層の発達→過飽和固溶体の形成→ケイ化鉄の出現という経過をたどることになる. さらにケイ化鉄は順次 Si について高級化すると考えられる. 本実験温度および反応時間では Fe-Si 固溶体および Fe₃Si の生成段階に止まっている.

2. 反応機構および速度解析

X 線回折結果, 反応速度に及ぼす Fe の粒径の影響から考えて, Fe-Si 固溶体あるいは Fe₃Si 層が Fe 粒子表面に形成されることは明らかである. すなわち Si₃N₄ 粒子と Fe 粒子の接触点で式(6)~(9)の連続反応が進行し, Fe 表面に反応層が形成される. 反応層の形成後に反応が続行するためには, 反応層を通しての Si および Fe の固体拡散が起こる必要がある. すなわち下記の過程を経て, 反応が進行するようになる. この反応機構の模式図を Fig. 9 に示す.

① Si₃N₄-反応層界面での化学反応過程

② 反応層-Fe 界面での化学反応

③ Si₃N₄-反応層界面から反応層-Fe 界面への Si の拡散

④ Fe-反応層界面から反応層-Si₃N₄ 界面への Fe の拡散
なお式(6)および(7)の反応に関与する Fe は④の拡散過程によって供給される. 一方, 式(8)および(9)の反応に関与する Si は③の拡散過程によって供給される.

一般に固体拡散の速度が遅いので, Si₃N₄ と Fe の反応速度は③と④の過程によって支配される可能性が大きい. 本研究では, Si₃N₄-Ni 系⁽⁵⁾⁽⁶⁾と同様に拡散律速と仮定して, 式(10)の放物線則を用いて速度解析を行った.

$$\Delta W / W_0 = k^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (10)$$

N₂ 雰囲気下, 7.2 ks の速度データに対して, 式(10)を適

Fig. 9 Schematic illustration of the reaction mechanism between Si₃N₄ and Fe.

Fig. 10 Application of the parabolic rate law to data shown in Fig. 3.

用したのが Fig. 10 である. 1523 K 以下では, プロットは放物線則をほぼ満足する. 1573 K では, 反応初期と後期において直線の勾配が異なっている. この理由は次のように考えられる.

X 線回折結果によると, 1573 K では Fe₃Si が生成している. すなわち反応途中で固溶体相から Fe₃Si が析出したと考えられる. 化合物相の形成を伴う拡散は反応拡散と称されている. 固溶体と結晶構造が異なる化合物相が出現するので, 核生成と成長の過程が含まれる. したがって均一固溶体を形成する拡散の場合と比較して, 拡散係数の値が異なる. これを反映して Fig. 10 の 1523 K の直線が屈曲したと推定される. Si₃N₄-Ni 系においても, 反応層が固溶体からケイ化物へと変化すると, 放物線速度定数 k が急増した⁽⁶⁾.

直線の勾配より求めた k のアレニウス・プロットを Fig. 11 に示す. Ar と N₂ の両雰囲気中の k の値はほぼ同じ

Fig. 11 Arrhenius plots for rate constant k of the parabolic rate law.

である。活性化エネルギーとして、 $E=533$ kJ/mol が得られた。式(3)による計算結果では、放物線則を適用した組成範囲は Fe-Si 系 α 固溶体域である。この固溶体における相互拡散の活性化エネルギーは $E=190\sim 240$ kJ/mol と報告されている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。この値と比較して本実験値は著しく大きい。これは放物線則を近似適用できたが、反応層の成長が拡散過程による単一律速ではないことを示唆している。すなわち以下に検討するように、界面反応の抵抗が無視できない。

Fe-Si 系の相互拡散係数⁽²¹⁾は Ni-Si 系のそれ⁽²²⁾より 1~2 桁大きい。ところで金属粉の粒子径が異なるとは言え、Si₃N₄-Fe 系の反応開始温度(1350 K)が Si₃N₄-Ni 系のそれ(800 K)より著しく高い。田中ら⁽¹²⁾も Si₃N₄-Fe 系の反応層形成温度が Si₃N₄-Ni 系のそれより高いことを報告している。Si₃N₄-Ni 系と比較して、Si₃N₄-Fe 系は反応性の点で劣ると考えられる。したがって Si₃N₄-Ni 系では、界面反応速度>拡散速度が成立し、拡散律速となる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。一方、Si₃N₄-Fe 系においては反応層での拡散が容易であるが、界面反応は進行し難い。そのために界面反応の抵抗が大きくなり、拡散と反応の混合律速となる。これが本実験で得られた E が Fe-Si α 固溶体相中における相互拡散の E より大きくなった理由であると考えられる。

各種 Cu 基インサート金属を用いた Si₃N₄ セラミックスと金属接合界面での反応層成長において、 $E=318\sim 539$ kJ/mol の値が得られている⁽²³⁾。また Si₃N₄ セラミックスと Ni における反応層成長のための活性化エネルギーは $E=436$ kJ/mol である⁽²²⁾。これらの E 値は本実験値の $E=533$ kJ/mol に近い大きさである。高島らは⁽²²⁾相互拡散の E と大きな差が生じる原因として、Si₃N₄ からの Si の供給に要する E が加算されることを挙げている。これは本実験対象の Si₃N₄-Fe 系と同様に、Si₃N₄ セラミックス焼結体-Ni 間の反応が拡散と界面反応によって混合律速されていることを暗示している。

Fig. 5 の速度データに対して式(10)を適用したのが Fig. 12 である。Fe 添加量を増加させた場合には、プロットは一本の直線関係を概ね満足し、しかも k が大きくなっている。これは Si₃N₄ と Fe との接触面積が大きくなるためである。Si₃N₄ 添加量が増加すると、後半の勾配が大きくなる屈曲した直線関係が得られた。Si₃N₄ 量の増加によって、反応の前・後期とも k が大きくなっている。これは Si₃N₄ と Fe の接触点が増加して、式(6)、(7)の界面反応が促進されるためと考えられる。なお、反応の後半の k が大きくなる理由は拡散律速の立場からも説明できる。X 線回折結果によると、Si₃N₄ 添加量が多い試料では Fe₃Si が生成していた。反応途中で反応層が固溶体からケイ化鉄へ変化して、Fig. 10 の 1573 K の場合と同様に直線の勾配が大きくなったと考えられる。一方、Fe 添加量が増加しても反応生成物は Fe-Si 固溶体であった。したがってプロットは一本の直線関係を満足する。

Fig. 12 Application of the parabolic rate law to data shown in Fig. 5.

いずれにせよ本実験条件下での Si₃N₄ と Fe との反応は単一の過程によって律速されているのではなく、界面反応と拡散過程の両者によって混合律速されていると結論できる。一般に、界面反応過程および拡散過程を律速段階とする場合、それぞれ直線則および放物線則が成立する。本研究で放物線則が近似適用できたことは拡散過程の抵抗が相対的に大きいことを示唆する。ちなみに Si₃N₄ の酸化においても、混合律速であるにもかかわらず、放物線則がほぼ成立することが報告されている⁽²⁴⁾。

V. 結 言

Ar および N₂ 雰囲気において、Si₃N₄-Fe 圧粉体の反応速度を測定し、反応機構について検討した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) Ar, N₂ の両雰囲気とも、約 1350 K から反応が開始した。反応速度の温度依存性が大きい。とくに反応生成物が熔融する温度域では、速度は急増した。
- (2) 本実験時間(72 ks)内では、反応生成物は 1473~1573 K を境にして低温域で Fe-Si 固溶体、そして高温域で Fe₃Si であった。反応生成物は雰囲気によって差がなかった。反応の進行とともに、Fe-Si 固溶体→Si 過飽和固溶体→Fe₃Si へと変化すると考えられる。
- (3) 反応速度は見掛け上放物線則に従った。Fe₃Si が生成されると、速度定数が大きくなった。また Ar, N₂ 両雰囲気における速度定数はほぼ等しかった。Fe-Si 固溶体が生成する領域での見かけの活性化エネルギーは 533 kJ/mol であった。
- (4) Si₃N₄-Fe 系における反応層の成長は固体拡散と界面反応によって混合律速されていると推定した。

文 献

- (1) T. Okamoto: ISIJ International, **30**(1990), 1033.
- (2) K. Suganuma: ISIJ International, **30**(1990), 1046.
- (3) G. Elssner and G. Petzow: ISIJ International, **30**(1990), 1011.
- (4) 平井敏雄, 松田敏紹: 高温学会誌, **3**(1977), 146.
- (5) 下尾聰夫, 木矢拓見, 岡村清人: 日本金属学会誌, **55**(1991), 796.
- (6) 下尾聰夫, 小林康裕, 岡村清人: J. Ceram. Soc. Japan, **100**(1992), 808.
- (7) O. Glemser, K. Beltz and P. Naumann: Z. anorg. allg. Chem., **291**(1957), 51.
- (8) K. Suganuma, T. Okamoto, Y. Miyamoto, M. Shimada and M. Koizumi: Mater. Sci. Technol., **2**(1986), 1156.
- (9) 黒川一哉, 新谷光二, 高橋平七郎, 池田拓史: 日本金属学会春期講演大会概要, (1991), 205.
- (10) F. Weitzer and C. Schuster: J. Solid State Chem., **70**(1987), 178.
- (11) J. C. Schuster, F. Weitzer, J. Bauer and H. Nowotny: Mater. Sci. Eng., **A105/106**(1988), 201.
- (12) 田中智雄, 黒川一哉, 新谷光二, 永井忠雄: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1991), 404.
- (13) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1984), 472.
- (14) JCPDS, 35-0519.
- (15) JCPDS, 06-0696.
- (16) 日本鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧 I 基礎, 丸善, (1981), p. 569.
- (17) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1984), p. 469.
- (18) 日本鉄鋼協会編: 鉄鋼便覧 I 基礎, 丸善, (1981), p. 159.
- (19) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 5.
- (20) 三谷裕康, 大西正己, 川口 勝: 日本金属学会誌, **31**(1967), 1342.
- (21) 大西正己, 三谷裕康: 金属表面技術, **19**(1968), 146.
- (22) 高島敏行, 山本 強, 成田敏夫: セラミックス論文誌, **98**(1990), 36.
- (23) 中尾嘉邦, 西本和俊, 才田一幸, 堅田寛治: 溶接学会論文集, **7**(1989), 537.
- (24) K. L. Luthra: J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), 1095.