論文 ORIGINAL PAPERS

高温高圧下におけるモリブデン-炭化物系セラミックスの 固相界面反応とその接合技術への応用[†]

堀 口 昭 宏* 菅 沼 克 昭** 宮 本 欽 生***
島 田 昌 彦**** 小 泉 光 恵****

Solid-State Interfacial Reaction in Molybdenum-Carbide Systems at High Temperature-Pressure, and its Application to Bonding Technique

by

Akihiro HORIGUCHI*, Katsuaki SUGANUMA**, Yoshinari MIYAMOTO***,
Masahiko SHIMADA**** and Mitsue KOIZUMI****

Diffusion couples of molybdenum with several carbides, *i.e.* SiC, B₄C, TiC, ZrC, HfC and TaC, were heated at various temperatures ranging from 1500 to 1840°C under high pressures of 3 GPa and 100 MPa for up to 4 hr. The couples were then examined for the composition of reaction products, the growth rate of reaction layers, interfacial structures, and tensile strength. In case of Mo-transition metal carbides, Mo₂C layer was mainly formed, so that the carbides, which had supplied carbon, resulted in having the nonstoichiometric composition near the interface. The activation energy for the growth of Mo₂C layer in Mo-TiC system was 332 kJ/mol, and that in Mo-TaC system was 366 kJ/mol. In Mo-SiC system, Mo₂C layer, the mixed phase of Mo₂C and Mo₅Si₃, and Mo₅Si₃C layer were formed in order from the Mo side. In Mo-B₄C system, the mixed phase of Mo₂B and MoB, and Mo₂BC layer appeared. The decomposed graphite from B₄C was also observed between B₄C and Mo₂BC phase. The activation energy for the growth of total reaction layer in Mo-SiC system was 531 kJ/mol, and that in Mo-B₄C system was 183 kJ/mol. It can be said that the growth of reaction layers is controlled by diffusion. The orientation of crystals was observed in all reaction products except for Mo₂BC phase in Mo-B₄C system and (Mo, Ta)₂C phase in Mo-TaC system. In HIPed couples, the magnitude of tensile strength was dependent on the difference in thermal expansion coefficient between Mo and carbides. HIPed Mo-TaC couple had the best weldability among the systems examined in the present investigation.

キー・ワード：固相界面反応，炭化物系セラミックス，モリブデン，固相拡散接合，引張強度

1 緒 言

従来，セラミックスは優れた耐熱性，耐酸化性，耐磨耗性を有しているにもかかわらず，難加工性，ぜい性等の欠点のため，その用途が限られてきた。それゆえに，金属とセラミックスの両者の利点を生かす接合による両者のハイブリッド化が，研究課題として近年活発に取り上げられるようになった。種々の接合法の中で特に加圧固相拡散接合は高温における接合強度の劣化が少ないので注目を集めている。最近，著者らの一部により粉末状態のセラミックスを金属表面に高温加圧下で焼結接合するプロセスが開発された¹⁾。本研究では，この方法を核融合炉炉壁材料として有望なモリ

ブデンと SiC, TiC などの炭化物系セラミックスとの接合に応用した。

炭化物系セラミックスは，物質中最も高い融点域とアルミナより高い硬度（10～30 GN/m²）をもつ。本実験で用いた炭化物のうち SiC, B₄C などは半導体的，TiC, ZrC, HfC, TaC などは金属的な電気伝導を示す物質である。SiC には六方晶の α 型と立方晶の β 型が存在し，B₄C は六方晶構造を有し，いずれも化学量論組成をもつのに対し，遷移金属炭化物は，その組成において広い不定比性（0.5 < 炭素/金属 < 1）を示す。

Mo を含む遷移金属と非金属元素との二元系，三元系の相図の研究は盛んになされており Mo-Si-C 系と

[†] 原稿受理 昭和60年3月13日 Received Mar. 13, 1985

* 大阪大学大学院 茨木市美穂ヶ丘（現在，（株）東芝），Graduate Student, Osaka University, Mihogaoka, Ibaraki

** 大阪大学産業科学研究所 茨木市美穂ヶ丘，Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Mihogaoka, Ibaraki

*** 正 会 員 大阪大学産業科学研究所 茨木市美穂ヶ丘，Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Mihogaoka, Ibaraki

**** 正 会 員 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉，Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-aoba, Aramaki, Sendai

Mo-B-C³⁾系では固溶体がほとんど形成されず, 化学量論組成比をもつ化合物が形成されるのに対し, Mo-Ti-C^{4,5)}, Mo-Zr-C⁶⁾ および Mo-Ta-C^{7,8)}系では幅広い固溶域をもった化合物が形成される. 一方, 異種材料の固相界面反応は, 金属-金属, 金属-炭化物間等につき研究されている. しかし, 高圧下での異種材料の固相界面反応は, 一部金属-金属の系で研究されているだけで, 高圧力による拡散の活性化体積への影響などが報告されているが, 金属とセラミックスの系は調べられた例は今までほとんどない.

本研究では, 金属 Mo と炭化物系セラミックス (SiC, B₄C, TiC, ZrC, HfC, TaC) を選り高圧力下 (3GPa, 100MPa) での固相界面反応による反応相の同定を行い, モリブデンと炭化物系セラミックスの接合性と接合強度を評価した. 以下にその結果を報告する.

2 実験方法

2.1 出発原料

実験に用いた Mo 棒と炭化物系セラミックス (β -SiC, B₄C, TiC, ZrC, HfC, TaC) の純度, 遊離炭素量, 粒径および製造元を Table I に示す. Mo 棒 (5 ϕ mm) は厚さ 2~3mm に切断し表面を SiC 研磨紙 #600 で仕上げた.

Table I. Characteristics of Mo rod and starting powders used in the present study.

	Purity (wt%)	Free C (mol%)	Particle size (μ m)	Manufacturer
Mo rod	99.98	—	—	—
β -SiC	99.1	—	0.25~0.28	Ibiden Co., Ltd.
B ₄ C	97.5	—	1~7	H.C. Starck Co., Ltd.
TiC	99.2	0.5	2~6	H.C. Starck Co., Ltd.
ZrC	98.8	4.2	3~5	H.C. Starck Co., Ltd.
HfC	99.1	6.0	3~4	H.C. Starck Co., Ltd.
TaC	98.6	1.6	<2	H.C. Starck Co., Ltd.

2.2 高圧焼結法による拡散対 (接合体) の作製

本実験では, 拡散対の高圧加熱処理を行うと同時に炭化物粉末の高圧焼結を行った. 高圧焼結法には, 固体圧縮法 (略称 HPHP) と熱間静水圧縮法 (略称 HIP) を用いた. HPHP 処理には神戸製鋼所製正六面体型超高压発生装置を用いた. 成形した Mo 板と炭化物粉末を BN 製のキャプセルに詰めした後, Fig.1 (a) に示すパイロフェライト製高圧セルに組み込んだ. 加熱は黒鉛ヒーターに通電して行い, 加熱温度の測定には熱電対 Pt/Rh (Rh 20~40%) を用いた. HPHP における加熱処理条件は, 最初 3 GPa まで昇圧した後 5 分以内に目的温度まで昇温し, この状態で所定時間保持した後 0.5 $^{\circ}$ C/sec で徐冷し, その後に降圧した. HIP による加圧加熱処理には神戸製鋼所製 HIP 装置を用いた. BN 製キャプセルに詰めるまでの手順は前述

(a) High pressure hot-pressing (HPHP) using cubic type press, (b) Hot isostatic pressing (HIP).

Fig. 1. High pressure cell assemblies.

した HPHP の場合と同様に行い, そのキャプセルを Mo (0.05 mm 厚) のシートで包みパイロックス管に真空封入した (Fig.1 (b)). 封入試料を HIP 装置のホットゾーン中央部に置き, アルゴンガス圧縮により加圧した. 温度測定には W/Re (Re 3~25%) 熱電対を用いた. HIP における加圧加熱処理条件は, 最初パイロックスガラスの軟化温度 (720 $^{\circ}$ C) まで 40 分で昇温後加圧を行い, 所定の HIP 処理をした後, 0.2 $^{\circ}$ C/sec の速度で徐冷した.

2.3 反応相の同定

反応生成相の同定は, 破断またははく離後の Mo-炭化物界面に平行に試料を順次研磨し, その面につき X 線回折測定をすることにより行った. 格子定数の測定には Si 焼結体を外部標準に用いた.

2.4 微細組織および元素分布の観察

加熱処理を終えた拡散対は界面に垂直に切断してダイヤモンドペースト (10 μ m) およびアルミナ研磨紙 (8~1 μ m) を順次用いて断面を研磨した. ついで電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) により界面の微細組織, 反応生成層の厚さおよび元素分布を観察した.

2.5 引張試験

高圧加熱処理を終えて接合できた試料については, 附着物を取り除き, Mo 面をアルミナ研磨紙 (3 μ m) で研磨して平行面を出した. つぎに, 試料を治具にエポキシ系樹脂で接着し, インストロン型引張試験機を用い, クロスヘッド・スピード 0.5 mm/min で引張強度を調べた. また, 破断場所を光学顕微鏡で観察し, X 線回折法で破断の相を同定した.

3 結果および考察

3・1 Mo-TiC 系の反応

Mo と TiC の拡散対の断面組織例を Fig. 2 に示す。図中(a)は 3GPa-1700℃-4 hr (HHP) で接合を行った試料界面の SEM 写真である。反応層は Mo 側に Mo_2C (六方晶; 斜方晶低温型 $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ を示す X 線回折ピーク¹⁰⁾の分離が認められなかったもので六方晶とした) が生成し, Mo_2C および TiC の C が一部抜け Mo が固溶した $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_{1-x}$ の入り組んだ組織が観察された。TiC 母材の格子定数が $a=0.433 \text{ nm}$ であるのに対し, この者では $a=0.430 \text{ nm}$ である。Fig. 2 (b)は 100 MPa, 1700℃, 4 hr で HIP 処理した接合試料界面の SEM 写真である。100 MPa の場合, Mo_2C の C が 3GPa の接合に比べ厚く生成した。 Mo_2C の

(a) Heated at 1700°C under 3 GPa for 4 hr.
(b) Heated at 1700°C under 100 MPa for 4 hr.

Fig. 2. Scanning electron microphotographs of reaction layers in Mo-TiC diffusion couples.

Fig. 3. EPMA profile of Mo-TiC diffusion couple heated at 1840°C under 3 GPa for 0.5 hr.

TiC に最も近い側に $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_{1-x}$ と思われる相が 2~3 μm の厚さで見られるが HHP の場合よりその厚さは薄い。HHP で見られた TiC の粒界に存在する $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}_{1-x}$ は HIP 試料では認められなかった。Fig. 3 に 3GPa-1840℃-0.5 hr (HHP) の Mo-TiC 拡散対の元素分布を示す。また, 反応生成相を界面に平行に研磨して X 線回折測定を行った結果 Mo_2C の (002), (004) 面からの回折ピークが非常に強く結晶粒が配向しているのがわかった。また, 3GPa-1840℃-0.5 hr (HHP) 加熱処理した試料の反応相 Mo_2C の格子定数は $a=0.301 \text{ nm}$, $c=0.477 \text{ nm}$ であった。

反応生成層 (明確に見分けられる Mo_2C 相のみ) の厚さ (d) を加熱時間 (t) の平方根に対してプロットした結果を Fig. 4 に示す。この結果は

$$d = (kt)^{1/2} + a$$

Fig. 4. Growth of reaction layer with time at various temperatures under 100 MPa in Mo-TiC diffusion couple.

の拡散放物線則に従っている。したがって, 反応層の成長が拡散律速であるのが分る。ここで a は定数, k は速度定数である。この k の値を絶対温度 T の逆数に対してプロットし, その直線のこう配より反応層成長のみかけの活性化エネルギー (Q) および k_0 を次式より求めると,

$$k = k_0 \exp(-Q/RT)$$

$$Q = 332 \text{ kJ/mol}, k_0 = 1.59 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$$

が得られた (Fig. 5)。また, Fig. 6 には同じ 1700℃での 100 MPa および 3 GPa の圧力の異なる条件での反応相の成長を示すものである。3 GPa の試料は 100 MPa の試料のものに比べ約 1/7 の成長速度であることがわかった。TiC, Mo_2C 共に C 原子は金属原子と比較して原子半径が小さく C の拡散は格子間拡散機構であると考えられる。この C 原子が隣接格子間位置にジャンプするとき, 常圧下よりも高圧下では活性化位置での体積増加による仕事が大きく, 移動に關す

Fig. 5. Arrhenius-type plots of parabolic rate constant, K , for reaction layer growth in Mo-carbide diffusion couples.

Fig. 6. Growth of reaction layer with time at 1700°C under 100 MPa and 3 GPa in Mo-TiC diffusion couple.

Table II. Reaction products in Mo-carbide couples, activation energy (Q) and rate constant (k_0).

	Reaction products	Q (kJ/mol)	k_0 (m²/s)
SiC	Mo ₂ C, Mo ₅ Si ₃	531	4.6×10^2
B ₄ C	Mo ₂ B, MoB Mo ₂ BC, C	138	1.4×10^{-7}
TiC	Mo ₂ C (Ti, Mo)C _{1-x}	332	1.6×10^{-8}
ZrC	Mo ₂ C	—	—
HfC	Mo ₂ C	210	1.3×10^{-7}
TaC	(Mo, Ta) ₂ C	—	—
	(Ta, Mo)C _{1-x} : 3 GPa	336	5.2×10^{-8}
	Mo ₂ C (Mo, Ta) ₂ C : 100 MPa	—	—

る活性化エネルギーが増大する。このため高圧力により拡散が抑制されると考えられる。

また, Table II には, 各系で生成した反応相と, Q , k_0 をまとめて示す。ZrC, HfC, TaC の反応組織は TiC の場合に類似しており, Mo₂C 相が見られた。ま

た, Q に関して TiC, TaC の系は Mo₂C 中の C の拡散の寄与が大きいと考えられる。¹¹⁾

3・2 Mo-SiC 系の反応

加熱処理した Mo と β -SiC の拡散対の断面組織例を Fig. 7 に示す。また, Fig. 8 に 3 GPa-1 740°C-4 hr の Mo-SiC 拡散対の EPMA による線分析結果を示す。反応生成相は 3 相組織から成る (Fig. 7 (a))。SiC 側から Mo₅Si₃C (六方晶), つぎに Mo₅Si₃ (正方晶) と柱状に Mo₂C (六方晶) が入り組んだ層, さらに Mo₂C が生成しているのがわかった。また, 反応生成層を界面に平行に研磨して X 線回折測定をしたところ Mo₅Si₃C, Mo₅Si₃, 柱状でない Mo 側の Mo₂C 共 (002) および (004) 面からの回折ピークが非常に強く, (002) 面となす角が 35° 以上の格子面からの回

(a) Heated at 1700°C under 3 GPa for 4 hr.

(b) Heated at 1700°C under 100 MPa for 1 hr.

Fig. 7. Scanning electron microphotographs of reaction layer in Mo-SiC diffusion couple.

Fig. 8. EPMA profile of Mo-SiC diffusion couple heated at 1740°C under 3 GPa for 0.5 hr.

折ピークはほとんど観察されなかった。このことから配向した反応相が形成されるのがわかった。100 MPa-1700°C-1 hr の場合の反応生成部分も3相組織であり (Fig. 7(b)), HPHP の場合とほぼ同様な反応相が生成したが, Mo_5Si_3 と Mo_2C の入り組んだ相は比較的薄く, $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ が厚く生成するのがわかった。しかし, 同様に界面をX線回折測定すると $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ に関しては最強ピークが (112) 面で, ついで (102) 面となり, HPHP の場合と少し異なる。 Mo_5Si_3 では (002), (004) 面からのピークがわずかに強いが, (002) 面となす角が大きな格子面からの回折ピークも見られ, 配向はほとんどしていなかった。 Mo_2C は (002) 面からのピークが非常に強く HPHP の場合と同様であった。格子定数は, HPHP と HIP の各場合について,

	$\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$	Mo_5Si_3	Mo_2C
HPHP	$a=0.729$ $c=0.508$	$a=0.965$ $c=0.491$	$a=0.300$ $c=0.474$
HIP	$a=0.731$ $c=0.502$	$a=0.962$ $c=0.491$	$a=0.300$ $c=0.474$

であった (単位は nm)。

この系においては, 生成した反応層全体の厚さ変化より求めた, 複相からなる反応層生成の活性化エネルギー (Q) と速度定数 (k_0) は,

$$Q=531 \text{ kJ/mol}, k_0=4.58 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{s}$$

であった。

3.3 Mo-B₄C 系の反応

Mo と B₄C の拡散対の断面組織例を Fig. 9 に示す。(a)は 3GPa-1840°C-0.5 hr (HPHP) の接合試料界面の SEM 写真である。反応生成物として, Mo 側から Mo₂B (正方晶) と MoB (正方晶) が界面と垂直な方向に入り組んだ相が柱状に生成しており Mo 側に近いほど Mo₂B の量が多くなっている。最も B₄C 側に近いところに Mo₂BC (斜方晶) が生成しているのがわかる。写真では明確でないが Mo₂BC と B₄C の間には黒鉛が確認できた。HIP の場合も HPHP と同様な組織をしている。また, Fig. 10 に HPHP 処理した Mo-B₄C 拡散対の EPMA による線分析結果を示す。反応層のX線回折では Mo₂B は (002) および (004) 面からのピークが強く, また MoB は (200) 面からのピークが非常に強かった。この場合も, それぞれの面に沿って結晶粒が配向した反応相が形成されているのがわかった。

反応生成相の格子定数は, HIP で処理 (100 MPa-1700°C-1 hr) した場合, 下記のとおりであった (単位は nm)。

	Mo_2BC	MoB	Mo_2B
HIP	$a=0.308$ $b=1.730$	$a=0.311$	$a=0.554$

(a) Heated at 1840°C under 3 GPa for 0.5 hr.
(b) Heated at 1700°C under 100 MPa for 4 hr.

Fig. 9. Scanning electron microphotographs of reaction layer in Mo-B₄C diffusion couple.

Fig. 10. EPMA profile of Mo-B₄C diffusion couple heated at 1840°C under 3 GPa for 0.5 hr.

$$c=0.305 \quad c=1.697 \quad c=0.474$$

この系においては, SiC の場合と同様, 反応層全体の厚さ変化より求めた活性化エネルギー (Q) と速度定数 (k_0) とは,

$$Q=138 \text{ kJ/mol}, k_0=1.42 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

であった。この活性化エネルギーの値はCamconob G. B.¹²⁾と Zpik A. P.¹²⁾ がそれぞれ Mo₂B 中の B の拡散における活性化エネルギーとして報告している値, 100 kJ/mol と 184 kJ/mol の中間値となっていることから, Mo-B₄C 系の反応層の生成には Mo₂B 中の B の拡散の寄与が大きいと思われる。

3.4 引張試験

接合できた試料については引張試験の結果と, その破断場所, また接合することができなかった試料につ

Table III. Fracture strength and fracture position in Mo-carbide systems.

Ceramics	Fracture strength (MNm ⁻²)		Fracture position	
	HHPH	HIP	HHPH	HIP
SiC	—	5	SiC-Mo ₅ Si ₃ C	within SiC
B ₄ C	—	—	B ₄ C-Mo ₂ BC	B ₄ C-Mo ₂ BC
TiC	24	22	within Mo ₂ C	within TiC, Mo ₂ C
ZrC	9	43	within Mo ₂ C	within ZrC, Mo ₂ C
HfC	9	50	within Mo ₂ C	within Mo ₂ C
TaC	4	81	within (Mo, Ta) ₂ C	within Mo ₂ C

HHPH; 3GPa-1 840°C-0.5 h HIP; 100 MPa-1 700°C-1 h

いては、そのはく離場所を Table III に示す。加熱処理条件は HHPH の場合 3GPa-1 840°C-0.5 hr (Mo-SiC 試料では 1 740°C) で、HIP の場合 100 MPa-1 700°C-1 hr である。

Mo-B₄C 以外の系では Mo₂C が Mo と接したところに生成し、Mo は長さ方向に〈110〉の弱い集合組織を有していた。Mo-Mo₂C 界面では、Mo₂C の配向性から考えて Burgers の関係 (110)_{Mo}//(0001)_{Mo₂C} が保たれ、格子の整合性が良いと考えられる。また、Mo₂C と母材遷移金属炭化物間には接合されていたが、SiC と Mo₅Si₃C、B₄C と Mo₂BC 間の接合性は悪く、この界面で常にはく離が起こった。

本実験で用いた遷移金属炭化物は、Mo と反応して Mo₂C 相、一部の系で固溶相を形成し、比較的良好な接合状態を示した。これには、遷移金属炭化物の熱膨張係数が Mo に近いこともひとつの効果をもつと考えられる。Table IV にこれらの熱膨張係数を示す。この中で Mo に最も近い熱膨張係数をもつ TaC の接合体が最も高い引張強度値を示した。

Table IV. Mean values of thermal expansion coefficient (α) for Mo and carbides at the temperature range from room temperature to 1 273 K.

	$\alpha(\times 10^{-6}/K)$
Mo	5.8
TiC	8.1
ZrC	7.0
HfC	7.0
TaC	6.5

4 結 論

Mo と炭化物系セラミックス (SiC, B₄C, TiC, ZrC, HfC, TaC) の拡散対を 3GPa の固体圧縮および 100 MPa のガス圧縮下、1 500~1 840°Cにおいて加熱保持し生成した反応相の同定、反応層成長のみかけの活性

化エネルギーの算出、一部の試料についての引張試験を行い、接合強度の測定を行った。その結果、次のことが分った。

(1) Mo-炭化物系セラミックス拡散対にはすべての系で反応相が生成する。

(2) 反応生成相は、Mo-B₄C 系の Mo₂BC および Mo-TaC 系の (Mo, Ta)₂C(HHPH) 以外すべて配向している。

(3) 反応生成層の成長は、拡散律速であり、高圧力下では反応速度が小さくなる。

(4) Mo-B₄C 系の場合を除いて Mo と接する相は Mo₂C で、その配向している方位と Mo の組織より整合性の良い Burgers の関係が存在すると思われる。

(5) 反応生成層と炭化物の接合性は非金属炭化物の場合良くないが遷移金属炭化物では良好である。

本研究を遂行するにあたり、一部文部省科学研究補助金昭和58年度、エネルギー特別研究核融合および特定研究経費「エネルギー変換材料に関する研究」の補助を受けた。また、この研究に対し有益な助言をいただいた大阪大学産業科学研究所岡本平教授に深甚の謝意を表す。

(昭和59年12月7日 第23回セラミック材料部門委員会にて講演)

参 考 文 献

- 1) K. Suganuma, T. Okamoto, M. Shimada and M. Koizumi, High Temp. Sci. (1985)に掲載予定.
- 2) F. J. J. van Loo, F. M. Smet and G. D. Rieck, High Temp.-High Press., **14**, 25 (1982).
- 3) E. Rudy, F. Benesovsky and L. Toth, Z. Metallk., **54**, H.6, 345 (1963).
- 4) V. N. Eremenko and T. Ya. Velikanova, Poroshkovaya, Metallurgiya, **5** [17], 3 (1963).
- 5) エル・ベ・カテリニコフ, エス・エス・パシルイコフ, ゼ・ゲ・ガリアクバロフ, ア・イ・カンタノフ, “超高温点材料便覧”, p. 119 (1969) 日・ソ通信社.
- 6) T. C. Wallace, C. P. Gutierrez and P. L. Stone, J. Phys. Chem., **67**, N4, 789 (1963).
- 7) E. Rudy, Z. Metallk., **54**, H.4, 213 (1963).
- 8) E. Rudy, C. E. Brukl and S. Windisch, J. Am. Ceram. Soc., **51**, 239 (1968).
- 9) Y. Minamino, T. Yamane, M. Koizumi, M. Shimada and N. Ogawa, Z. Metallk., **73**, 124 (1982).
- 10) S. Edmund K., “The Refractory Carbides”, p. 112 (1967) Academic Press, New York and London.
- 11) C. J. Rosa, Metall. Trans. A, **14A**, 199 (1983).
- 12) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニスキー, “超高温点化合物便覧” p. 227 (1976) 日・ソ通信社.
- 13) A. Kumar and B. L. Eyre, Acta Met., **26**, 569 (1978).