モリブデンシリサイド系 金属間化合物の高温酸化とペスト現象

丸 山 俊 夫*

1. はじめに

近年、航空機用および発電用ガスタービンは、その出力増加さらには変換効率の向上を図り、ひいては環境汚染の低減を目指して、稼働温度の高温化が進められており、Ni基超合金の耐熱温度である1300 Kをはるかに越える高温で使用可能な材料の開発が期待されている。その候補になる材料として、SiCおよびSi₃N₄などのセラミックスと、高融点金属のアルミ化合物やケイ化合物などの金属間化合物が研究されている。

高温材料には優れた機械的性質とともに、高い耐酸化性が要求される。耐酸化性は表面に保護性酸化皮膜を生成させることによって付与されるが、多くの場合、その酸化速度は皮膜酸化物中の物質移動によって決定される。保護性皮膜としてはCr₂O₃、Al₂O₃およびSiO₂が知られているが、1700 K以上の温度域ではSiO₂中の物質移動が最も遅く、高温材料としてSiO₂を保護性皮膜とする材料が有利である。

高融点金属シリサイドにはMoSi₂、WSi₂、NbSi₂、TaSi₂などが知られている。これらのシリサイドのなかでMoSi₂が最も耐酸化性に優れている⁽¹⁾⁽²⁾。MoSi₂は融点が2303 Kと高く、非常に優れた高温耐酸化性を有し⁽²⁾⁻⁽⁶⁾、また密度が6.24 Mg·m⁻³と比較的小さいなどの優れた特性により、次世代の超高温用金属材料として非常に有望である。しかしながら、MoSi₂は1273 K以下の低温における脆性や、1523 K以上における高温強度の不足の問題がある。またMoSi₂の非常に優れた高温耐酸化性は、非晶質SiO₂皮膜の形成に依っているが、非晶質SiO₂は熱力学的に非平衡相であり、高温酸化時にβ-クリストバライト相へ結晶化する。β-クリストバライトは冷却時の540 Kにおいてβ→α相転移を起こし、この相転移に伴う5体積%の体積収縮がSiO₂皮膜の密着性を劣化させ⁽⁷⁾、SiO₂皮膜の剝離の原因となる。酸化皮

膜中の亀裂や剝離は、再加熱時にMoの酸化を引き起こし、熱繰返し条件下におけるMoSi₂の耐酸化性を著しく劣化する。さらにMoSi₂は他の多くの金属間化合物と同様に、約800 Kという比較的低温における酸化により多結晶体が粉化する、いわゆるペスト現象を起こすことが報告されている⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾。

2. 複合化による機械的性質の改善と高温酸化

機械的性質の向上を図るため、MoSi₂は様々な強化材との複合化が研究されている⁽¹³⁾⁻⁽¹⁷⁾。表1にこれまでに試みられている強化材の種類を示す。SiCやAl₂O₃などのセラミックス系の強化材との複合化⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾のほか、低温における延性の改善のためTaやNbなどの高融点金属との複合化⁽¹⁵⁾、さらにはMoSi₂と同じ結晶構造(C11_b構造)を有するWSi₂との固溶強化の研究⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾がなされている。多くの系でこれらによる機械的性質の向上が報告されており⁽¹³⁾⁻⁽¹⁷⁾、一例として図1にAikinの結果を示す⁽¹⁴⁾。1473 KにおいてMoSi₂の降伏応力は430 MPaであるのに対し、MoSi₂+30

表1 MoSi₂への強化材⁽¹³⁾⁻⁽¹⁷⁾。

酸化物	ホウ化物	炭化物	窒化物	ケイ化物	金 属
Al ₂ O ₃ TiO ₂ ZrO ₂ HfO ₂ SiO ₂ Ta ₂ O ₅ Nb ₂ O ₅	TiB ₂ ZrB ₂ HfB ₂	TiC ZrC HfC SiC	AlN Si ₃ N ₄	 Mo ₅ Si ₃ WSi ₂	Ta Nb Mo

* 東京工業大学助教授；工学部金属工学科(〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)
High Temperature Oxidation and Pesting in Molybdenum Silicide based Intermetallics; Toshio Maruyama (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)
Keywords: *intermetallics, silicide, MoSi₂, Mo-Si-X, high temperature oxidation, pesting*
1996年7月4日受理

体積%TiB₂の降伏応力は850 MPaに向上している。一方、図2にCookら⁽⁴⁾が報告しているMoSi₂複合材料の熱繰返し酸化実験(1773 K, 3.3 ks→室温, 0.3 ks)の結果を示す。SiCを強化材とするMoSi₂複合材の酸化速度は、MoSi₂の酸化速度とほぼ等しいのに対し、TiB₂などのホウ化物により強化された複合材料の酸化速度は、数倍から十数倍ほど大きい。しかしながら、非酸化物系の強化材を含む複合材料の酸化では強化材が酸化し、生成した酸化物とMoSi₂上に生成するSiO₂皮膜との反応が予想される。一方、酸化物系の強化材を含む複合材では、強化材とSiO₂皮膜の反応が考えられる。いずれの場合もSiO₂皮膜の構造を変化させ、そのためSiO₂皮膜中の酸素の透過速度を変化させることより酸化速度に影響を与える。また、SiO₂と強化材の酸化物との共晶温度は1700 K付近に存在するので、この温度以上での酸化では液相酸化物が皮膜となる。

近年、黒川⁽¹⁸⁾はMoSi₂基複合材料を含む高温酸化全般の解説を行っている。この解説にも示されているように複合材の高温酸化挙動は非常に複雑であり、強化材の高温酸化に及ぼす影響は解明されていない。以下の節では黒川の解説との重複をできるだけ避け、強化材の構成元素がSiO₂皮膜の性質とベスト現象に及ぼす影響について、筆者らの研究結果を中心に解説する。

3. Mo-Si-X(X=Al, Ta, Ti, Zr および Y)の高温酸化

先に述べたように複合材料の酸化は非常に複雑である。そこで著者らは系を単純化して、強化材の構成元素を第3元素(X)として含むMo-Si-X(X=Al, Ta, Ti, Zr および Y)三元系の金属間化合物の酸化機構を検討し、第3元素(X)がMo-Si系金属間化合物の酸化速度、および酸化皮膜の密着性に及ぼす影響を検討してきた⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾。酸化実験はすべて大気中で行い、1707~2048 Kの温度範囲における等温酸化法と、1900 Kで9 ks酸化後室温まで冷却する過程を繰り返す熱繰

返し酸化法により行った。

図3に1773 Kにおける等温酸化実験の結果を示す。MoSi₂, Mo(Si, Al)₂, (Mo, Ta)Si₂, および(Mo, Ti)Si₂の傾きは両対数グラフ中で1/2と求まり、これらの試料の酸化過程が放物線速度則に従うことを示す。(Mo, Ta)Si₂および(Mo, Ti)Si₂の酸化速度は、MoSi₂の酸化速度とほぼ等しいのに対し、(Mo, Zr)Si₂と(Mo, Y)Si₂の酸化過程は放物線速度則には従わず、酸化速度はMoSi₂の酸化速度より約二桁大きい。図4に2048 Kおよび1773 Kにおける酸化後の試料表面のSEM像を示す。MoSi₂上に生成するSiO₂皮膜は、酸化温度の上昇や酸化時間の増加に伴いクリストバライト相へ激しく結晶化する。Mo(Si, Al)₂はSiO₂-ムライト(3Al₂O₃·2SiO₂)系共晶温度(1868 K)以下ではAl₂O₃皮膜を形成し、共晶温度以上ではAl₂O₃を含有するSiO₂融体皮膜を形成する。(Mo, Ti)Si₂はSiO₂-ルチル(TiO₂)系共晶温度(1823 K)以下ではルチルと非晶質SiO₂の複合皮膜を形成し、共晶温度以上ではTiO₂を含有するSiO₂融体皮膜を形成する。(Mo, Zr)Si₂は試料中に共存するZrSi₂相に沿った内部酸化により、試料表面のみならず試料中にもZrO₂, ZrSiO₄および非晶質SiO₂を生じる。また(Mo, Zr)Si₂は試料表面の酸化皮膜のみならず、試料自体にも大きな亀裂を生じ酸化皮膜の剝離が激しい。(Mo, Ta)Si₂上に生成する酸化皮膜の形態は、全温度域においてMoSi₂上に生成するSiO₂膜と非常に類似している。(Mo, Y)Si₂は(Mo, Zr)Si₂と同様に共存するYSi₂相に沿った内部酸化のため、試料自体に大きな亀裂を生じ酸化皮膜の剝離が激しい。図5に放物線速度定数の対数と酸化温度の逆数の関係、いわゆるArrheniusプロットを示す。比較のためSchlichtingが報告しているMoSi₂の結果⁽⁵⁾も併せて示す。MoSi₂と(Mo, Ta)Si₂の酸化速度は彼の結果とほぼ一致している。これはTaの酸素との親和力がSiの酸素との親和力より弱い、Siの選択的酸化により酸化皮膜と金属間化合物界面における酸素分圧はTa-Ta₂O₅系の平衡酸素分圧より低くなり、ほぼ純粋なSiO₂

図1 複合化によるMoSi₂の降伏応力の変化⁽¹⁴⁾。

図2 MoSi₂複合材料の熱繰返し酸化⁽⁴⁾。(1773 K, 3.3 ks→室温, 0.3 ks)

図3 Mo-Si-X系金属間化合物の等温酸化(1773 K)⁽²⁰⁾。

皮膜を形成するためである。Mo(Si, Al)₂ は SiO₂-ムライト系共晶温度以下において、Al₂O₃ 皮膜を形成し、その酸化過程は Al₂O₃ 皮膜の内側に形成される Mo₅Si₃ 層中の Al の拡散により律速される。また共晶温度以上において Al₂O₃ を含有する SiO₂ 融体皮膜を形成し、その酸化過程は Al₂O₃ を含有する SiO₂ 融体皮膜中の酸素分子の拡散により律速される。そのため Mo(Si, Al)₂ の酸化速度は、SiO₂-ムライト系共晶温度において不連続に上昇し、酸化過程の見かけの活性化エネルギーも共晶温度以下では 340 kJ・mol⁻¹ であるのに対し、共晶温度以上では 500 kJ・mol⁻¹ に変化する。(Mo, Ti)Si₂ の酸化速度は、SiO₂-ルチル系共晶温度(1823 K)においておよそ一桁不連続に上昇する。これは SiO₂-ルチル系共晶温度以上において生成する TiO₂ を含有する SiO₂ 融体皮膜中の酸素の透過能が非常に高いためである。図 6 に 1900 K における熱繰返し酸化実験の結果を示す。Mo(Si, Al)₂ 上に生成する Al₂O₃ を含有する SiO₂ 融体皮膜は、非常に優

れた密着性を有する。(Mo, Ti)Si₂ は 2 サイクルで質量が最大となり、その後単調に減少する。(Mo, Ti)Si₂ 上に生成する TiO₂ を含有する SiO₂ 融体皮膜は冷却時に多くの亀裂が生じ、激しく剥離する。この酸化皮膜中の亀裂や酸化皮膜の剥離が、再加熱時に Mo の酸化の原因となる。また MoO₃ の蒸気圧は非常に高いため MoO₃ は蒸発し、全体の質量減少を引き起こす。MoSi₂ 上に生成する SiO₂ 皮膜のおよそ半分は剥離し、(Mo, Ti)Si₂ の場合と同様に再加熱時に MoO₃ の蒸発を起こす。

図 7 に SiO₂ 融体皮膜の構造の模式図を示す。SiO₂ 融体は SiO₄⁴⁻ 四面体の網目構造を有し、分子状の酸素が拡散する網目構造の空洞を含む。MoSi₂ の酸化過程は SiO₂ 皮膜を通しての酸素分子の内方拡散により律速される⁽⁵⁾⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾。この酸素分子の透過速度が非常に小さいため、MoSi₂ の酸化速度は非常に小さなものとなる。SiO₂-Al₂O₃ 系および SiO₂-ルチル系共晶温度以上において、Mo(Si, Al)₂ および (Mo, Ti)Si₂ の酸化反応の活性化エネルギーは MoSi₂ の活性化エネルギーと良く一致している。これは共晶温度以上において Mo(Si, Al)₂ および (Mo, Ti)Si₂ の酸化過程は、SiO₂ 融体皮膜中の酸素分子の拡散により律速されることを示唆している。Mo(Si, Al)₂ 上に生成する Al₂O₃ を含有する SiO₂ 融体は、Al³⁺ イオンが Si⁴⁺ イオンの位置に置き換わることにより網目構造の空洞が増加し、したがって Mo(Si, Al)₂ の酸化速度は MoSi₂ と比べ増加する。また Mysen⁽²²⁾ は SiO₂-5 mol%TiO₂ の組成の非晶質 SiO₂ 中では、ほぼ 100% の Ti は四配位の位置に存在することを報告している。Ti⁴⁺ イオンが Si⁴⁺ イオンの位置に置き換わる場合、SiO₂ 融体の構造はほぼかわらず、それゆえ (Mo, Ti)Si₂ の酸化速度は MoSi₂ の酸化速度と等しくなることが予想される。しかしながら、(Mo, Ti)Si₂ の酸化速度は Mo(Si, Al)₂ の酸化速度と良く一致し、MoSi₂ の酸化速度より約一桁大きい。これは TiO₂ を含有する SiO₂ 融体中の酸素分子の透過速度は、Al₂O₃ を含有する SiO₂ 融体中の透過速度とほぼ等しいことを示してい

図 4 酸化皮膜の表面 SEM 像⁽²⁰⁾.
(a) MoSi₂, 2048 K, 7.2 ks, (b) Mo(Si, Al)₂, 2048 K, 36 ks, (c) (Mo, Ti)Si₂, 1773 K, 72 ks, (d) (Mo, Zr)Si₂, 1773 K, 7.2 ks.

図 5 放物線速度定数と温度⁽²⁰⁾.

図 6 1900 K における熱繰返し酸化⁽²⁰⁾.

図 7 シリカ融体皮膜の構造.

る。この原因として、酸化皮膜中の酸素分圧の低いところで、Tiは Ti^{3+} イオンの状態で存在し、 Al^{3+} イオンと同様に網目構造の空洞を増加させるものと考えられる。図8に SiO_2 - Al_2O_3 二元系状態図を示す⁽²³⁾。2048 Kにおいて36 ks 高温酸化時に $Mo(Si_{0.86}, Al_{0.14})_2$ 上に生成する SiO_2 融体皮膜の組成はおおよそ SiO_2 -10 mol% Al_2O_3 であり、この組成は SiO_2 -ムライト系の過共晶組成である。冷却中に SiO_2 融体皮膜の組成は液相線に沿って変化し、含有する Al_2O_3 をムライトとして晶出する。共晶温度以下では β -クリストバライト中の Al_2O_3 の固溶度は非常に小さいため、 Al_2O_3 を含有する非晶質 SiO_2 が結晶化するためには Si^{4+} イオンの位置にある Al^{3+} イオンは拡散し、ムライトとして析出する必要がある。しかしながら、非晶質 SiO_2 中の Al^{3+} イオンの拡散速度は非常に小さいことから⁽²⁴⁾、非晶質 SiO_2 の結晶化は抑制される。この結晶化の抑制が $Mo(Si, Al)_2$ 上に生成する SiO_2 融体皮膜の優れた密着性の一因となる⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾。図9に SiO_2 -ルチル二元系状態図を示す⁽²⁵⁾。1958 Kで36 ks 酸化時に

図8 SiO_2 - Al_2O_3 系状態図⁽²³⁾。

図9 SiO_2 - TiO_2 (ルチル)系状態図⁽²⁵⁾。

(Mo, Ti) Si_2 上に生成する SiO_2 融体皮膜の組成は SiO_2 -5 mol% TiO_2 であり、これは SiO_2 -ルチル系の亜共晶組成である。冷却中に(Mo, Ti) Si_2 上の SiO_2 融体皮膜の組成は液相線に沿って変化し、過剰となる SiO_2 をクリストバライト相として晶出し、皮膜の密着性を劣化する原因となる。

以上のことより、酸素との親和力がSiの酸素との親和力より小さい元素(Ta)は酸化せず、ほぼ純粋な SiO_2 皮膜を形成するため、 SiO_2 皮膜の結晶化およびそれに伴う剥離の抑制には効果がないこと、またSiより酸素との親和力が非常に強い元素(ZrおよびY)を添加すると、第3元素の内部酸化により酸化速度は著しく増加することを明らかにした。さらに複合材の酸化において、強化材の酸化物は $MoSi_2$ 上に生成する SiO_2 皮膜と反応し、 SiO_2 とその酸化物の共晶温度以上では、酸化皮膜中に液相が生じる。 SiO_2 皮膜の結晶化とそれに伴う皮膜の剥離を抑制するには、生じる液相の組成が SiO_2 と酸化物系の過共晶組成である必要がある。

4. $Mo-Si-X$ ($X=Al, Ta, Ti, Zr$ および Y)のペスト現象

$MoSi_2$ は多くの金属間化合物と同様に、約700 Kから1000 Kの中温域における酸化により多結晶体が粉化する、いわゆるペスト現象を起こすことが報告されている⁽⁸⁾⁻⁽¹²⁾。図10に $MoSi_2$ および $Mo(Si, Al)_2$ のペスト現象の様子を示す⁽²⁶⁾。アーク溶解法により作製した多結晶 $MoSi_2$ は、773 Kで288 ks 酸化後には、粒径がおおよそ1 mmから0.1 mmの粉末状になるのに対し、 $Mo(Si, Al)_2$ は加速酸化されるが粉化せず原形を保っている。 $MoSi_2$ のペスト現象の主因に関しては、McKameyら⁽⁸⁾は $MoSi_2$ の粒界において MoO_3 が生成する際の体積増加に伴う応力としており、ChouとNieh⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾およびBerztsissら⁽¹¹⁾は SiO_2 および MoO_3 が粒界において生成する際の応力と報告している。またTolpygoとGrabke⁽¹²⁾は、 $NbAl_3$ のペスト現象は、 $NbAl_3$ の粒界近傍における $NbAl_2$ への相変化に伴う体積減少が原因と報告している。しかしながら、従来の研究は組織観察などからペスト現象の機構を推測しており、未だにペスト現象の機構は解明されていない。そこで著者らは、金属間化合物に特有のペスト現象の機構の解明、およびその抑制方法を見出すことを目的として、 $Mo-Si-X$ のペスト実験を行っている。ペスト実験はすべて大気中、673 Kから973 Kの温度範囲で行った。

図11に各温度において288 ksの等温酸化における質量増加と温度の関係を示す。ここで1700 K以上の結果は著者らの高温酸化実験の結果⁽¹⁹⁾⁻⁽²¹⁾を用いている。600 Kから900 Kにおける比較的低温域で $MoSi_2$ の質量増加は著しく、特に773 Kにおける酸化増量は、同試料の2000 Kにおける酸化増量の約6倍と、ペスト現象の激しさがわかる。また $Mo(Si, Al)_2$ もペスト現象により773 Kを中心とした温度域で加速酸化するが、 $MoSi_2$ のペスト現象に比べ非常に穏や

図10 アーク溶解後と 773 K で20回繰り返し酸化後の MoSi₂ および Mo(Si, Al)₂ の形態⁽²⁶⁾.

図11 288 ks 等温酸化後の MoSi₂ および Mo(Si, Al)₂ の質量変化⁽²⁶⁾.

図12 Mo-Si-X 系金属間化合物のペスト挙動(773 K)⁽²⁶⁾.

かである。

図12に 773 K における Mo-Si-X (X=Al, Ta, Ti, Zr および Y) の酸化増量を示す。酸素との親和力が Si より強い Ti および Y 系の酸化速度は、Mo(Si, Al)₂ と同様に非常に遅く、また酸素との親和力が Si より弱い Ta 系の酸化速度は、MoSi₂ の酸化速度と同様に非常に大きい。288 ks 酸化時に Ta 系は MoSi₂ と同様に粉化するのに対し、Ti, Zr および Y 系は、Al 系と同様に粉化せず、酸化後も原形を保っていた。Al と同様に酸素との親和力が、Si の酸素との親和力より大きい第 3 元素を添加するとペストが抑制されているようである。

MoSi₂ と Mo(Si, Al)₂ の場合を例にして、熱力学的な観点から定量的に考えてみる。図13に Mo-Si 系状態図⁽²⁷⁾ と 800 K における Mo と Si の活量を示す。ここでは図中に示すように各二相共存領域を Mo 側より領域 1 から 4 とし、また各二相共存領域における Mo および Si の活量を求めた。各領域における Mo および Si の活量に対応した平衡酸素分圧と温度の関係を図14に示す。これは Mo の酸素に対する親和力は、Si の親和力に対し非常に小さいため領域 1 (Mo-

図13 Mo-Si 系状態図⁽²⁷⁾ と 800 K における Mo と Si の活量。

Mo₃Si 二相共存領域)においてさえ、Mo は酸化しないことを示している。粒界の優先的酸化による酸化物の生成がペストの原因であるとする、このことは、Si の粒界酸化では非晶質 SiO₂ だけが生成し、その体積増加に伴い発生する応力が、MoSi₂ に亀裂が生じる主因であることを示唆している。同様な熱力学的考察は Mo(Si, Al)₂ のペスト現象は、粒界における Al の選択的な酸化に伴う体積増加が主因であることを示唆する。これより予想される MoSi₂ および Mo(Si, Al)₂ のペスト現象の反応式を以下に示す。

図14 異なる2相領域における平衡酸素分圧(26)。

MoSi₂ は粒界における SiO₂ の生成に伴う 85.6 体積% の体積増加のため、試料内部に大きな応力を生じベスト現象が激しいのに対して、Mo(Si, Al)₂ は粒界酸化による Al₂O₃ の生成に伴う体積増加が約 5 体積% と比較的小さく、これが Mo(Si, Al)₂ のベスト現象が穏やかな原因であると考えられる。

そこで、MoSi₂ と Mo(Si, Al)₂ を 773 K で 36 ks 酸化し、その組織観察を行った⁽²⁸⁾。この程度の酸化では両試料はともに初期形状を保っており、その破断面を走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、予想に反して粒界では酸化物の生成は認められず、試料調製時から存在したと考えられる亀裂や気孔にのみ酸化物が生成していた。また、その酸化物は初期の金属間化合物の組成から、やや Mo が不足した組成の金属イオンを含む非晶質酸化物 (Mo-Si-O や Mo-Si-Al-O) と板状の MoO₃ 単結晶であった。また、酸化物の生成した部分の金属間化合物に Mo₅Si₃ 相は認められない。このことは、773 K 程度の温度では粒界での物質移動は極めて遅く、熱力学的な考え方は成り立たず、亀裂や気孔を通しての直接的な酸素の供給ですべての金属元素が同時に酸化していることを示している。以上のことから、著者はベストに対する第 3 元素の効果は非晶質酸化物 (Mo-Si-X-O) の粘性などの塑性変形能が重要な因子と考えているが、ベストの機構解明にはさらなる研究が必要である。

ベストの抑制には保護皮膜による酸素の供給速度の減少が重要なことは明らかである。最近、Cockeram ら⁽²⁹⁾ はアルカリ金属の塩類を MoSi₂ の表面にコーティングして、アルカリシリケートガラスを生成させることにより、ベストが抑制されることを示している。

5. おわりに

1700 K あるいはそれ以上の温度で使用可能な構造材料と

して、高融点金属間化合物が期待されている。本稿では現在最も有望視されている MoSi₂ 系に焦点を絞り説明した。一般に構造材料は機械的性質を第一に考慮して設計されるのが普通であるが、このような高温では高温酸化(腐食)も極めて重要な因子となってくる。特に、高温強度の観点からは複合化は避けられない状態であることから、強化材の選択はその酸化への影響も考慮して行うことが必要となる。さらにベストという金属間化合物特有の現象も重なり、強度の分野と化学の分野の研究者の協力がこれまで以上に求められる。

文 献

- (1) K. Kurokawa, H. Matsuda and T. Nagai: Proc. IUMRS-ICAM'93, Tokyo, (1993), 19.
- (2) A. K. Vasudevan and J. J. Petrovic: Mater. Sci. and Eng., **A155**(1992), 1.
- (3) E. W. Lee, J. Cook, A. Khan, R. Mahapatra and J. Waldman: J. Met., **43**(1991), 54.
- (4) J. Cook, A. Khan, E. Lee and R. Mahapatra: Mater. Sci. and Eng., **A155**(1992), 183.
- (5) J. Schlichting: High Temp.-High Press., **14**(1982), 717.
- (6) P. J. Mescher: Metall. Trans., **23A**(1992), 1763.
- (7) P. L. Gai-Boyes, M. A. Saltzberg and A. Vega: J. Solid State Chem., **106**(1993), 35.
- (8) C. G. McKamey, P. F. Tortorelli, J. H. DeVan and C. A. Carmichael: J. Mater. Res., **7**(1992), 2747.
- (9) T. C. Chou and T. G. Nieh: JOM, December, (1993), 15.
- (10) T. C. Chou and T. G. Nieh: J. Mater. Res., **8**(1993), 214.
- (11) D. A. Berztsiss, R. R. Cerchiara, E. A. Gulbransen, F. S. Pettit and G. H. Meier: Mater. Sci. and Eng., **A155**(1992), 165.
- (12) V. K. Tolpygo and H. J. Grabke: Scripta Metall. et Mater., **28**(1993), 747.
- (13) D. E. Alman, K. G. Shaw, N. S. Stoloff and K. Rajan: Mater. Sci. and Eng., **A155**(1992), 85.
- (14) R. M. Aikin Jr.: Mater. Sci. and Eng., **A155**(1992), 121.
- (15) R. B. Schwarz, S. R. Srinivasan, J. J. Petrovic and C. J. Maggiore: Mater. Sci. and Eng., **A155**(1992), 75.
- (16) S. Bose: Mater. Sci. and Eng., **A155**(1992), 217.
- (17) K. Sadananda, C. R. Feng and H. Jones: Mater. Sci. and Eng., **A155**(1992), 227.
- (18) 黒川一哉: 日本金属学会会報, **32**(1993), 668.
- (19) K. Yanagihara, T. Maruyama and K. Nagata: Mater. Trans., **JIM**, **34**(1993), 1200.
- (20) K. Yanagihara, T. Maruyama and K. Nagata: Intermetallics, **3**(1995), 243.
- (21) T. Maruyama, K. Yanagihara and K. Nagata: Corros. Sci., **35**(1993), 939.
- (22) B. O. Mysen: Earth-Sci. Rev., **27**(1990), 281.
- (23) S. Aramaki and R. Roy: J. Am. Ceram. Soc., **42**(1959), 644.
- (24) G. H. Frischat: J. Am. Ceram. Soc., **52**(1969), 625.
- (25) R. C. DeVries, R. Roy and E. F. Osborn: Trans. Brit. Ceram. Soc., **53**(1954), 531.
- (26) K. Yanagihara, T. Maruyama and K. Nagata: Intermetallics, **4**(1996), S133.
- (27) "Binary alloy phase diagrams", Ed. by T. B. Massalski, American Society for Metals, (1986).
- (28) K. Yanagihara, K. Przybilski and T. Maruyama: Oxid. Met. in press.
- (29) B. V. Cockeram, G. Wang and R. A. Rapp: Oxid. Met., **45**(1996), 77.