SiC/Ti 接合界面の構造と強度*

奈賀 正明**, 馮 吉才***, Julius C. Schuster****

Structure and Strength of SiC/Ti Bonding Interface*

by Masaaki Naka**, Jicai Feng*** and Julius C. Schuster****

The solid state bonding of pressureless-sintered SiC to SiC using 20 μm Ti foil was conducted at bonding temperatures ranging from 1373 to 1673 K for 0.3 to 72 ks in vacuum. For a constant bonding time of 3.6 ks, the granular TiC next to Ti and a mixture of $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ + TiC phases next to SiC were formed. Increasing the bonding temperature in 100 K intervals from 1473 K to 1773 K, the $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ single phase, Ti_3SiC_2 phase and TiSi_2 phase sequentially appeared. Fracture shear testing was used to measure bonding strength. The bonding strength was found to increase up to a maximum of 153 MPa at 1473 K. At higher temperatures it decreases to 54 MPa at 1573 K. At still higher temperatures bonding strength again increases. The highest strength of 250 MPa was measured at 1773 K. This variation of bonding strength with bonding temperature will be correlated with the microstructure observed at the interface of the joints. The SiC/Ti joint with a duplex phase of Ti_3SiC_2 + TiSi_2 shows the stable strength up to testing temperature 973 K.

Key Words: Ceramics/metal joining, Solid state bonding, Joint strength, Reaction mechanism, Interface structure, Silicon carbide, Titanium carbide, Titanium silicide

1. 緒 言

SiC は実用上高温強度材料として重要視されている代表的な非酸化物系セラミックスの一種類である。SiC/Ti についてこれまでに報告された研究は、SiC 繊維を含む Ti 基複合材料において、界面反応の初期では、TiC, Ti_5Si_3 の形成¹⁻⁴⁾、界面反応の後期において、 Ti_3SiC_2 と TiC の析出物を含む $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ の形成が報告されている⁴⁾。但し、 Ti_3SiC_2 の明確な組織は報告されていない。他方、SiC と Ti の接合の研究においては、接合条件によって Ti_3SiC_2 単一相の形成が報告されている⁵⁾。すなわち、SiC/Ti 系界面において出現する反応相はほぼ確定されているが、それらの反応温度、時間の変化特に Si および C 濃度の高い Ti_3SiC_2 出現に至る経過は明確ではない。また各反応相が界面で形成された場合、SiC/Ti 接合強度の変化もまだ完全に解明されていないなどの問題が残されており、反応生成相の形成過程および界面構造と接合強度の関係を統一的に調べる必要がある。

本報では SiC/Ti 系の接合強度に及ぼす界面構造の影響を明らかにする目的で、SiC と Ti の固相拡散接合を行った。接合後、反応生成物の同定および形成過程を解析し、接合体の室温剪断強度に及ぼす界面構造の影響ならびに破断形態について検討した。併せて、接合体の高温剪断試験を行い、耐熱性に対する検討も加えた。

2. 供試料及び実験方法

本実験に用いた SiC 素材は、焼結助剤としては数% Al_2O_3 を含んでいる京セラ製常圧焼結体（室温曲げ強度 500 MPa）である。試験片は平均粒径 30 μm のダイヤモンド板で研磨、直径 6 mm、長さ 4 mm の形状とした。接合のための加熱は、2 個の SiC 間に 20 μm 厚さの 99.6 mass% Ti 箔

を挟み、1.33 mPa の真空雰囲気中で、接合体の外側に設置した黒鉛製の発熱体に高周波印加することにより行った。接合条件としては、接合圧力を 7.26 MPa と一定にし、接合温度 1373~1773 K の間で、接合時間を 0.3~72 ks の範囲で変化させた。

接合界面における反応層の組織観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、反応相の同定及び解析は $\text{Cu}\cdot\text{K}\alpha$ 線による X 線回折、電子線マイクロアナライザー (EPMA) による各元素の定量分析によって行った。また、接合体に出現した各反応相の硬度は荷重 50 g のヌーブ硬さ測定によって行った。

さらに、接合強度はインストロン型の引張試験機により、クロスヘッド移動速度 1.7×10^{-5} m/s における室温および 973 K までの高温剪断引張試験より評価した。引張破断後、破断面を SEM により観察し、 $\text{Cu}\cdot\text{K}\alpha$ 線を用いた X 線回折法により解析を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 反応生成相の同定

本実験の最も低い接合温度 1373 K、接合時間 0.3 ks の接合条件でも、反応と元素の拡散が SiC/Ti の界面で認められ、1.8 ks の接合体の断面には明瞭な反応層が形成された。この反応層は接合時間の増加に伴って成長し、3.6 ks の接合で約 3 μm の厚さになった。Fig. 1 には 1473 K、3.6 ks における接合体の界面組織観察結果を示す。Ti, Si, C の二次電子像の解析により、SiC 側の反応相は C と Si 含有量が不均一であり、黒い粒子が白色基地の中に析出している混合相と推定される。中央部には白いコントラストの部分は未反応の Ti であるが、Ti 側の黒い塊状の相は Si を含まず、多量の C を含んでいる。この接合体に対する X 線回折により、Fig. 2 に示すように各層の相が同定された。Fig. 2 (B, C) の結果により SiC 側の反応物は立方晶 TiC ($a=0.4286$ nm) と六方晶 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ ($a=0.7456$ nm, $c=0.5170$ nm) からなる $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ + TiC の二相混合相である。なお、文献による格子定数はそれぞれ $a=0.43274$ nm⁶⁾ (TiC) および $a=0.7444$ nm, $c=0.5143$ nm⁷⁾ (Ti_5Si_3) で

*原稿受付 平成 7 年 4 月 27 日 平成 6 年度秋季全国大会で発表

**正 員 大阪大学 Member, Osaka University

***学 生 員 大阪大学 Student Member, Osaka University

**** ウィーン大学 Vienna University, Austria

Fig. 1 Microstructure and X-ray image analysis of elements in SiC joint with Ti at 1473 K for 3.6 ks.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of polished out interfaces in SiC/Ti/SiC joint bonded at 1473 K for 3.6 ks.

Table 1 Chemical composition of reaction phases in SiC/Ti system.

Phases	Composition (at%)			Crystal
	Ti	Si	C	
TiC	60.6	1.2	38.1	cubic
Ti ₅ Si ₃	64.2	34.8	1.0	hexagonal
TiSi ₂	61.6	34.9	3.4	orthorhombic
Ti ₅ Si ₃ C _x	54.9	30.6	14.2	hexagonal
Ti ₃ SiC ₂	48.0	15.3	36.7	hexagonal

Fig. 3 Microstructure and X-ray image analysis of elements in SiC joint with Ti at 1573 K for 3.6 ks.

Fig. 4 EPMA line analysis of Ti, Si and C in SiC/Ti/SiC joint at 1573 K for 3.6 ks.

ある。また、本実験の EPMA 定量分析により、この $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ ケイ化物は 5～9 at% の C を含む。この C 量は Table 1 に示す標準試料として作製した純粋な Ti_5Si_3 中の C より明らかに高い。Morozumi ら⁵⁾ はこのケイ化物を $\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{C})$ としたが、六方晶の Ti_5Si_3 と結晶構造が同じであるが、炭

素を含有するので、本研究では $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ ($0 < x \leq 1$) と表示した。一方、Fig. 2 の D に見られるごとく、微細な TiC 析出物を含む $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 中の TiC とは格子定数が異なる $a = 0.4343 \text{ nm}$ の立方晶 TiC も存在している、図中でこの TiC を TiC' とした。Ti-C 二元状態図⁹⁾によると、TiC の格子定数 a は炭素の含有量によってある範囲で変化する。本実験では、X線回折結果より、異なる炭素濃度および格子定数を持つ二種類の TiC が存在することが解る。これは Fig. 1 の組織観察とも対応し、Ti 中の塊状の TiC および $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiC}$ 中の細かく析出した TiC の二種類の TiC と対応していると考えられる。

接合条件 1573 K, 3.6 ks の接合体の断面について EPMA 面分析および各元素の線分析結果をそれぞれ Fig. 3 と Fig. 4 に示す。SiC に接する界面側には明るい層状の単一相と前述の $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiC}$ 混合相が認められる。EPMA 面分析により、SiC/ $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiC}$ の界面における単一相は Si の濃度が高く、C の濃度が低い反応相である。各元素の定量化のために、日本電子の XM-86PACZAT 定量分析プログラムにより評価した。各元素の標準の特性 X 線強度として、Ti は純 Ti, Si は純 Si, C は Fe_3C 中の C を用いた。その結果、この反応相は 12.8~16.6 at% C と 28.9~31.5 at% Si から成り、X 線回折結果と合わせて判断すると $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ の単一相である。なお、 x はこの相の領域で最大 1 である。

Fig. 5 には 1773 K, 3.6 ks における SiC/Ti/SiC 接合体の界面観察の結果を示す。各元素の二次電子像と定量分析により、界面には、二つ相が存在している。黒い塊状の相は 61.6 at% Si と 34.9 at% Ti および 3.4 at% C を含む TiSi_2 であるが、灰色の反応相は 35.2~38.1 at% C と 14.7~16.5 at% Si を含み、三元状態図⁹⁾と X 線結果から Ti_3SiC_2 (T 相) と同定される。X 線回折により格子定数を測定したところ、 $a = 0.3069 \text{ nm}$, $c = 1.767 \text{ nm}$ の六方晶 Ti_3SiC_2 (文献によれば $a = 0.3062 \text{ nm}$, $c = 1.7637 \text{ nm}$ ¹⁰⁾) と $a = 0.8274 \text{ nm}$, $b = 0.8534 \text{ nm}$, $c = 0.4795 \text{ nm}$ の斜方晶の TiSi_2 (文献によれば $a = 0.8269 \text{ nm}$, $b = 0.8553 \text{ nm}$, $c = 0.4798 \text{ nm}$ ¹¹⁾) も確認された。

Fig. 5 Microstructure and X-ray image analysis of elements in SiC joint with Ti at 1773 K for 36 ks.

3.2 界面反応模式

反応相形成の過程及びメカニズムを理解するために 3.6 ks の一定接合時間において界面相の接合温度による変化結果を検討した。接合温度 1473 K では、SiC と Ti が反応して TiC と $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ を生成し、C の拡散が速いので TiC が Ti 側に優先成長するが、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ は SiC 側に成長する。SiC 側から Si と C が形成された $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 層に拡散すると共に、Ti 側から Ti が TiC 内を通り $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ に拡散する。次に $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 層の中に Ti が過剰となり、TiC が析出する。すなわち、SiC/Ti 界面には塊状の TiC と $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiC}$ 混合相が観察される。界面は Fig. 6 (a) に示すごとく、SiC/ $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiC}$ /Ti+TiC/Ti のような層構造を形成している。

接合温度を 1573 K に上げると、層状の $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ が SiC/ $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiC}$ の界面に新たに形成され、界面構造は SiC/ $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ / $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiC}$ /Ti+TiC/Ti に変わる (Fig. 6 (b))。この変化の原因としては、TiC と $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ の二相共存可能な濃度以上に C および Si が SiC 側から拡散して来るためである。SiC/Ti 界面において $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiC}$ の混合相および TiC の出現はこれまでに SiC 繊維を含む Ti 基複合材料の研究で報告されているが¹⁻⁴⁾、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 相のみの単一相の形成は本研究において見出されたものである。これまでの界面反応の過程の各反応相の出現時間は用いた Ti の厚さにより変化し、Ti の厚さが厚くなれば、同一温度でも長時間側に移行するが、出現する反応相の順列は本質的に変わらない。

さらに接合温度 1673 K の接合体では、Ti が全部反応して消失したが、SiC 側より Si と C が $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ へ供給され

Fig. 6 Change of reaction phases in SiC/Ti/SiC joint with bonding temperature for a constant bonding time of 3.6 ks.

るので、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x/\text{SiC}$ 界面で六方晶の Ti_3SiC_2 が形成される。この Ti_3SiC_2 相は Ti 箔を用いた SiC 接合体において報告されていたが⁵⁾、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ の形成過程を経ることが本研究により明らかになった。また、拡散の進行により Fig. 6(c)に示すように、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{TiC}$ 混合相が消失し、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 単相の中に微細な Ti_3SiC_2 も形成され、界面における相順列は $\text{SiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x + \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{TiC}/\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ である。

より高い温度1773 Kの接合体では、Ti が反応して消失し、過剰の SiC があるので、反応の進行するとともに $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 相も消失し、接合体の界面には Fig. 6(d)に示すように TiSi_2 と Ti_3SiC_2 のみが認められ、接合層全体は Ti-Si-C 系状態図に示すごとく SiC 側の $\text{SiC} + \text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{TiSi}_2$ 三相領域の平衡状態に近づいていることを示す。但し、接合層全体の厚さがあまり増えていないこと、および TiSi_2 の形状は1473 K の形と比べて不規則であることから、組織の一部分は液相を経由して形成されていることを示している。すなわち、接合層中の組成は平衡状態に近づき、 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + \text{液相}$ が形成され、この液相は冷却中に Ti_3SiC_2 と TiSi_2 を生成する。なお、これまでの平衡過程への組織変化は本実験のごとく SiC 同士を Ti 箔で接合した場合の高温長時間でのみ生じるもので、SiC 接合体の高温長時間の信頼性解明に重要である。

本実験で出現した反応相は全部で4種類あるが、その出現相の数は接合条件によって異なる。1373~1773 K の温度域で層状の各単相生成の開始曲線を調べ、その結果を Fig. 7 に示す。低温側より $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 単相の生成開始曲線、次に Ti_3SiC_2 の生成開始曲線を示す。その後、図中に示す TiSi_2 の開始曲線のところで TiSi_2 が生成し、系全体は平衡条件に近づくことを示している。なお、点線以上の領域は液体が形成される範囲と考えられる。

Fig. 7 Bonding temperature versus bonding time diagram for reaction products of SiC/Ti system.

3.3 常温接合強度

接合体の常温接合強度と接合体の界面構造との依存性について検討するために接合時間を3.6 ksと一定にし、接合温度を変化させて接合を行った。Fig. 8は SiC/Ti/SiC 接合体の室温剪断強度と接合温度との関係を示したものである。接合体の強度は1373 K で約44 MPa であるが、接合温度の増加に伴い上昇し、1473 K で153 MPa となる。温度を1473から1573 K に増加させると、接合体の強度は逆に急激に低下し、1573 K で54 MPa になる。温度を1573 K より高くすると強度は再び上昇し、1773 K で250 MPa の最高

Fig. 8 Joining temperature dependence of strength of SiC/Ti/SiC joints bonded for a constant bonding time of 3.6 ks.

Fig. 9 Schematic representation of crack propagation.

値を示す。破断面および破壊位置を観察したところ、1473 K よりも低温の試験片には、Fig. 9 にクラック伝播の模式図で示すように、破断面は SiC と接合層の界面から生じ、SiC 側の界面に沿って拡大している。1573 K の接合体では、クラックは反応層中で発生し、接合層を横切り反対側の界面に拡大している。1673 K よりも高温の接合体には、クラックは接合層に近くの SiC 中で発生し、SiC 自体に進行している。

Fig. 10 は接合時間を 3.6 ks と一定とし、接合温度 1373～1573 K における接合体の破断後の反応層側におけるマク

Fig. 10 Microphotographs of the fracture shear surfaces at elevated temperature for 3.6 ks. (a) 1373 K, (b) 1473 K, (c) 1573 K.

Table 2 Microhardness and thermal expansion coefficient of reaction phases in SiC/Ti joints.

substance	SiC	Ti	TiC	TiSi ₂	Ti ₅ Si ₃ C _x	Ti ₃ SiC ₂
HV(kg/mm ²)	2900	412	2900	768	1030	1148
$\alpha(10^{-6}/K^{-1})$	4.7	9.9	8.2	12.5	---	9.2

ロ破断組織を示したものである。破面組織は温度により若干異なり、1373 K の破断面は非常に平坦であり、黒く見える反応層の上に白く見えるブロック状のものが少し付着している。EPMA 点分析によると、この部分から Ti と C が検出され、X線回折の結果と合わせると TiC である。1473 K の場合では、細かな凹凸が多くなり、TiC の付着量が増えた。Fig. 10C の接合温度 1573 K の接合体破面については、白く見える部分は反応層の界面であり、黒く見える部分は SiC 側の破断面である。両界面とも 1373 K の破断面のように平坦であり、少量の Ti₅Si₃C_x が SiC 側の破断面に付着している。Table 2 に示す各相の硬さの比較から、出現する化合物の中で TiC の硬度が最も高い。また、SiC と TiC の熱膨張係数の差が小さいこと、両者は整合性の良い結晶学の共軸関係を有することから¹²⁾、SiC と TiC の界面構造は理論的に高い強度が得られる接合体である。しかしながら、実際には 1573 K およびこの以下の温度で接合した接合体は SiC/TiC の界面構造が得られず、SiC/Ti₅Si₃C_x+TiC あるいは SiC/Ti₅Si₃C_x からになっているから、界面強度すなわち接合強度はこの TiC の量によって制御される。接合温度 1373 K の接合体の界面では、TiC の形成量は反応が不十分で少なく、界面において高い接合強度を与える SiC と TiC 間の接合界面部分も少なく、接合強度は低い。接合温度 1473 K の接合体では、界面における TiC の量が 1373 K より多く、高い剪断強度が得られる。接合温度 1573 K の場合では、反応模式図から明らかなごとく、界面において Ti₅Si₃C_x 単一相が形成されると SiC と Ti₅Si₃C_x が直接する。すなわち、強い接合強度を与える SiC と TiC の界面部分がなくなること、および SiC との接合強度の弱い SiC と Ti₅Si₃C_x の界面部分が生成するため低い接合体強度を与えると考えられる。一方、最大強度が得られる接合温度 1773 K の接合体では、界面組織は Fig. 6 の d に示すごとく、不連続の TiSi₂ が Ti₃SiC₂ の中で存在している。この高強度が得られる原因としては SiC と Ti₃SiC₂ とは整

Fig. 11 Testing temperature dependence strength of SiC/Ti/SiC joints bonded at 1773 K for 3.6 ks.

合性の良い結晶学の共軸関係を存在するほかに⁹⁾ Ti_3SiC_2 と TiSi_2 が混合する形態と関係している可能性もある。

3.4 高温接合強度

接合温度1773 K、接合時間3.6 ksの接合条件で Ti_3SiC_2 と TiSi_2 の混合相を持ち、室温において最高強度が得られた接合体について高温接合強度を測定した。その結果を Fig. 11 に示す。接合強度は試験温度約1000 Kまで安定である。試験温度による接合強度変化は小さく、常温から373 Kまでは少し上昇し、これ以上の温度でも、あまり変化しない。加熱温度973 Kにおいても277 MPa以上の値が保たれ、接合体を優れた耐熱性を示した。なお、破断位置は室温の場合と同じであり、反応層近傍のSiC母材の中で破断した。

4. 結 言

真空中において接合温度1373~1773 K、接合時間0.3 k~72 ks、圧力7.26 MPaの条件で常圧焼結SiCをTi箔を用い固相接合し、界面における反応相および形成過程、界面構造について検討するとともに、室温および高温における剪断引張試験を行い、接合強度と界面の関係を検討した。得られる結果は以下の通りである。

(1) SiC/Ti界面には立方晶のTiC、六方晶の $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ と Ti_3SiC_2 および斜方晶の TiSi_2 の4種類反応相が形成される。

(2) 低温及び高温短時間での接合では、塊状のTiCはTi側に、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ +TiCの混合相はSiC側に生成し、さらに接合時間の増加すると共に $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 相がSiC側に単一界面層として形成され、高温長時間接合では Ti_3SiC_2 がSiC/ $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ の界面で出現する。また、反応の進行によりTiが消失するとともに、TiCと $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ も次々に消滅し、接合層は Ti_3SiC_2 と TiSi_2 の混合組織となる。

(3) 3.6 ksの接合体の接合強度は接合温度1373から1473 Kの間で温度の増加すると共に上昇し、1473 Kで153 MPaとなる。温度を1473から1573 Kに増加させると、接合体の強度は逆に急激に低下し、1573 Kで54 MPaに下がる。温度を1573 Kより高くすると、強度が再び上昇し、1773

Kで250 MKaの最大値に達する。これらの接合強度の変化は界面に形成される生成相と関連し、1573 K付近の強度低下はSiC側界面における層状の $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 単一相の形成による。

(4) Ti_3SiC_2 と TiSi_2 の二相より接合層が成立つ接合体の耐熱性は高く、試験温度973 Kにおいても277 MPa以上の剪断強度が保たれる。

参 考 文 献

- 1) E.P. Zironi and H. Poppa: Micro-Area Auger Analysis of a SiC/Ti Fibre Composite, *J. Mater. Sci.*, 16 (1981), 3115-3121.
- 2) 恩沢忠男, 鈴木暁男, 金鐘勲: SiC繊維強化チタン金属基複合材料の界面反応, 溶接学会論文集, 8-2 (1990), 286-291.
- 3) P.R. Smith, C.G. Rbodos, and W.C. Reuelos: Interfacial Evaluation in a Ti-25Al-17Nb/SCS-6 Composite, *Proc. Int. Conf. on Interfaces in Metal-Ceramics Composites*, S.K. Choi, L. Froyen, M.T. Brabebs, Eds., TMS (1990), 35-58.
- 4) P. Martineau, R. Pailler, M. lahaye, R. Naslain: SiC Filament/Titanium Matrix Composites Regarded as Model Composites, *J. Mater. Sci.*, 19 (1984), 2749-2770.
- 5) S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi and K. Hamazuma: Bonding Mechanism Between Silicon Carbide and Thin Foils of Reactive Metals, *J. Mater. Sci.*, 20 (1985), 3976-3982.
- 6) P. Capkova, P. Karen and L. Dobiasova: Determination of Molar Ratio in AB_{1-x} Rocksalttype Compounds by X-ray Powder Diffraction Method Application to TiC_{1-x} , *Crystal Research and Technology*, 21-6 (1986), 735-740.
- 7) J. Quakernaat and J.W. Visser: Lattice Dimensions of Low-Rate Metalloid-Stabilized Ti_5Si_3 , *High Temp. High Pressures*, 6 (1974), 515-517.
- 8) J.L. Murray: Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, ASM. International (1987), 47-51.
- 9) J.J. Nickl, K.K. Schweitzer and P. Luxenberg: Gas Phase Deposition in The System Ti-Si-C, *J. Less Common Met.*, 26 (1972), 335-353.
- 10) T. Goto and T. Hirai: Chemically Vapor Deposited Ti_3SiC_2 , *Mater. Res. Bull.*, 22 (1987), 1195-1201.
- 11) W. Jeitschko: Refinement of The Crystal Structure of TiSi_2 and Some Comments on Bonding in TiSi_2 and Related Compounds, *Acta Cryst.*, Sec. B. 33B (1977), 2347-2348.
- 12) 岩本信也, 宗宮重行: 金属とセラミックスの接合, 内田型鶴園 (1990), 184.