日本金属学会誌 第 49 巻 第 7 号 (1985) 523-528

熔融 Ag による固体酸化物の濡れ性に及ぼす溶解酸素の影響

泰 松 育* 阿 部 倫比古**
中 谷 文 忠* 荻 野 和 巳***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 7 (1985), pp. 523-528

Effect of Soluble Oxygen on the Wettability of Solid Oxides
by Liquid SilverHitoshi Taimatsu*, Michihiko Abe**, Fumitada Nakatani*
and Kazumi Ogino***

The surface tensions of liquid Ag-O alloys and the contact angles between liquid Ag-O alloys and solid oxides were measured in Ar+O₂ mixture at 1273 K by the sessile drop method. Polycrystalline alumina, single-crystal alumina and fused quartz were used as the solid oxides. Oxygen is highly surface active and the maximum surface excess of oxygen is $5.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$. The wettability of polycrystalline alumina, single-crystal alumina and fused quartz by liquid Ag-O alloys increased with increasing oxygen partial pressure. In the case of fused quartz which was most strongly wetted by liquid Ag-O alloys in high oxygen partial pressure, a reacted layer was observed in the interface. In this layer, metallic Ag particles less than 0.5 μm in size dispersed.

(Received April 5, 1985)

Keywords: surface tension, wettability of solid oxides, contact angle, surface-active element, liquid silver-oxygen alloy, alumina, fused quartz

I. 緒 言

酸素は熔融金属の表面張力や固体酸化物との界面張力を微量の添加で著しく低下させ、熔融金属による固体酸化物の濡れを促進させる作用がある。このため、濡れる方が好ましい場合、たとえば金属とセラミックスを直接接合させる際には、酸素の添加は濡れ性を増加させ、セラミックスとの密着性を向上させる。しかし、熔融金属を酸化物ルツボ中で溶解する際には、ルツボを保護するために金属中の酸素を減らし濡れにくくする必要がある。このような観点から、熔融金属による固体酸化物の濡れ性に及ぼす酸素の影響について知ることは工業的に重要であると考えられる。しかし酸素量の変化による濡れ性の変化の仕方は金属や固体酸化物の種類によってそれぞれ異なり、統一的に理解するためには多くの系について調べる必要がある。これまで熔融金属-酸素系による固体酸化物の濡れ性については Fe-O/Al₂O₃ 系⁽¹⁾⁽²⁾, Cu-O/Al₂O₃ 系⁽³⁾⁽⁴⁾, Ni-O/Al₂O₃ 系⁽⁵⁾, Co-O/Al₂O₃ 系⁽⁶⁾, Co-Fe-O/Al₂O₃ 系⁽⁶⁾で詳しい報告があるが、Cu-O/Al₂O₃ 系を除いていずれの場合も Fe 族の金属に関するものである。したがって本研究では、溶

融金属による固体酸化物の濡れ性に及ぼす酸素の影響を調べる一環として、Cu と同族元素である Ag に着目し、熔融 Ag-O 合金の表面張力ならびに多結晶 Al₂O₃、単結晶 Al₂O₃、透明石英との接触角を測定し濡れ性に及ぼす酸素の影響について検討する。

II. 実 験

1. 試 料

Ag 試料は、市販の顆粒状 Ag (半井化学, 99.99%) を高純度 Al₂O₃ ボートに入れ、浄化した H₂ 気流中で溶解し凝固させ、その鋳塊から棒状に約 2.5 g 切り出し、表面研磨後脱脂して作製した。

固体酸化物試料として多結晶 Al₂O₃、単結晶 Al₂O₃、透明石英を用いたが、そのうち多結晶 Al₂O₃ は市販の焼結 Al₂O₃ (戸田超耐火物, SA-II, 直径 25 mm, 厚さ 5 mm) をまずカーボランダム (#1500) を用いて入念に研磨したのち、酸洗、超音波洗浄後、約 1100 K で空焼して測定に供した。また単結晶 Al₂O₃ (東芝セラミックス, 直径 20 mm, 厚さ 1 mm) および透明石英 (東芝セラミックス, 直径 25

* 秋田大学鉱山学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Mining College, Akita University, Akita)

** 秋田大学鉱山学部学生, 現在: 山岡工業株式会社 (Undergraduate Student, Akita University, Akita. Present address: Yamaoka-Kogyo Co. Ltd., Akita)

*** 大阪大学工学部冶金工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

mm, 厚さ 3 mm) はいずれも鏡面仕上げしたものをそのまま使用した。

2. 実験装置ならびに方法

測定に使用した電気炉の概略を Fig. 1 に示す。測定装置は SiC 棒状発熱体を用いた水平調節可能な電気炉と、カメラ (日本光学, ニコマート FTN) にペローズを介して 200 mm 望遠レンズを装着した写真撮影装置から構成されている。

まず炉の均熱部に校正した水準器を用いて固体酸化物試料を水平に設置後、試料滴下装置内に Ag 試料を装入し、炉の低温部に位置させた。ついで純 Ag の測定では脱水した Ar-5% H₂ 混合ガスを、また Ag-O 合金の測定では Ar-O₂ 混合ガスを Fig. 2 に示す回路で炉内に流入し、約 7.2 ks 間置換したのち昇温した。所定温度に到達後、低温部の試料滴下装置を固体酸化物試料直上に移動させ、溶解後静かに滴下した。金属滴が試料台上に静止するとただちに写真撮影を行い、0.3 ks 間隔で 2.4 ks 間撮影したのち試料を急冷した。

表面張力および接触角の値は撮影したフィルムより試料滴の形状を計測し算出した。計算に際しては Bashforth と Adams の表⁽⁷⁾を用いる方法は表の検索が繁雑であるため、静滴の釣り合いに関する Laplace の方程式を Runge-Kutta 法により数値計算し、測定した滴の形状に一致するように収束計算した時の値をその静滴の表面張力および接触角の

値とした。この方法による数値計算結果は Bashforth と Adams の表による計算値と一致した。

なお、Ar-O₂ 混合ガスの酸素分圧測定は ZrO₂-11 mol% CaO 固体電解質酸素プローブを用いて行ったが、Ar ガスはガス自体に酸素に対する緩衝能力がないため、酸素分圧が高い場合にはガス流速の影響を受けないが、低い場合には流速の変動により酸素分圧が変化する⁽⁸⁾⁽⁹⁾。本実験の場合、酸素分圧が 10 Pa 付近では若干のガス流速依存性が認められた。したがって酸素分圧が 10~100 Pa の測定ではガス流速に依存しない領域である $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ のガス流速で、また酸素分圧が 100 Pa 以上ではガス流速依存性が認められなかったので $1.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ のガス流速で測定を行った。

III. 結 果

1. 熔融 Ag-O 合金の表面張力

熔融 Ag-O 合金の表面張力を種々の酸素分圧に調整した Ar-O₂ ガス中、1273 K で静滴法によって測定した。熔融 Ag 中の酸素含有量は Sievert の法則に従うので⁽¹⁰⁾、熔融 Ag の表面張力を酸素含有量のかわりに 雰囲気酸素分圧の平方根で整理した結果を Fig. 3 に示す。それぞれの表面張力値は Ar-O₂ ガス中の酸素と平衡して一定値を示した 1.2 ks 以後の測定値を平均したものである。表面張力の計算に必要な密度値は文献値間⁽¹¹⁾に良好な一致が見られるので、本実験の滴の形状と試料重量から直接求める密度の値は滴の回転対称性の検討に用い、表面張力の計算には Lucas の測定値 $9.29 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ⁽¹¹⁾を用いた。

熔融 Ag の表面張力は気相の酸素分圧の増加にしたがって、純 Ag の場合の $892 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ から急激に低下し、酸素分圧が $7 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上になるとほとんど酸素分圧に依存せず一定となった。本測定結果は Bernard と Lupis⁽¹²⁾の測定結果と非常に良く一致したが、Eremenko と Naidich⁽¹³⁾の測定結果とは一致しなかった。

2. 熔融 Ag-O 合金と固体酸化物間の接触角

1273 K における熔融 Ag-O 合金と多結晶 Al₂O₃、単結晶 Al₂O₃ および透明石英間の接触角を Fig. 4 に示す。多結晶 Al₂O₃ の場合、接触角は純熔融 Ag の場合の 160° から酸素分圧の増加にしたがって減少し、約 10^4 Pa 以上ではほぼ一定になる傾向があった。それに対して単結晶 Al₂O₃ の場合は酸素分圧の増加にしたがって 130° からゆるやかに低下し、多結晶 Al₂O₃ に比べていずれの酸素分圧下でも相対的に 20°~30° 低い値を示した。透明石英の場合は酸素分圧の増加に対する接触角の変化の仕方が単結晶 Al₂O₃ の場合と

Fig. 1 Apparatus for measurements of surface tension and contact angle.

Fig. 2 Schematic diagram of gas circuit.

Fig. 3 Surface tension of liquid Ag-O alloys at 1273 K.

Fig. 4 Contact angles between liquid Ag-O alloys and solid oxides at 1273 K.

よく似ているが、低下の仕方がやや大きく、約 10^4 Pa 以上の酸素分圧で接触角が 90° 以下になった。測定を行った多結晶 Al_2O_3 、単結晶 Al_2O_3 、透明石英の中で、どの酸素分圧下においても最も接触角が高いのは多結晶 Al_2O_3 で、単結晶 Al_2O_3 と透明石英はいずれも多結晶 Al_2O_3 に比べて接触角が低く、酸素分圧が 4×10^3 Pa 以上では透明石英が最も濡れやすかった。

3. 熔融 Ag-O 合金と固体酸化物間の付着の仕事

濡れ性を評価するためには、単に接触角の比較のみならず、付着の仕事を算出し付着力を評価する必要がある。液体と固体を引き離すのに必要な付着の仕事、 W_{ad} ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) は液体金属の表面エネルギー、 γ_l ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) と接触角、 θ (degree) によって

$$W_{ad} = \gamma_l (1 + \cos \theta) \quad (1)$$

Fig. 5 Works of adhesion between liquid Ag-O alloys and solid oxides at 1273 K.

と表わされる。Fig. 5 に各酸素分圧下での熔融 Ag-O 合金と多結晶 Al_2O_3 、単結晶 Al_2O_3 および透明石英間の付着の付着を示す。いずれの固体酸化物の場合も熔融 Ag-O 合金との付着の仕事は酸素分圧が高くなるにつれて著しく増加するが、特に酸素分圧が 5×10^3 Pa 以上では透明石英が最も大きな値を示した。また多結晶 Al_2O_3 と単結晶 Al_2O_3 を比較すると、単結晶 Al_2O_3 の方がどの酸素分圧下でも相対的に $200 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度大きかった。

4. 凝固後試料の界面観察

測定後急冷した試料を Ag/固体酸化物界面に対して垂直になるように切断し、研磨したのち、光学顕微鏡を用いて観察した結果、多結晶および単結晶 Al_2O_3 の場合にはどの酸素分圧下で実験を行った試料においても界面に明瞭な反応層は認められず、非常に平滑な界面を呈していた。しかし高酸素分圧下で最も接触角が低い透明石英の場合は、酸素分圧が 7×10^3 Pa 以上になると Ag/透明石英界面に厚さ $5 \sim 7 \mu\text{m}$ の薄茶色の反応層の存在が認められた。この

Fig. 6 Relation between the surface tension of liquid Ag-O alloys and $\ln(P_{\text{O}_2}/\text{Pa})$.

層を詳しく調べるために EPMA (日本電子, JXA-733) を用いて観察した結果を Fig. 6 に示す. Ag と透明石英の間に存在する反応層内には $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微細な粒が観察された. この粒には対応する特性 X 線から Ag が多量に含まれており, また反応層内の基底部分には Si および O が存在していた. さらにこの反応層の基底と析出粒の組成を明らかにするために, 加速電圧 10 kV で, できる限りビーム径を小さくして析出粒の認められない基底部分と最も大きな析出粒の 2 箇所の定量分析を行った. 得られた相対 X 線強度を原子番号補正, 吸収補正ならびにけい光補正し定量化した. その結果, 反応層内の基底部分は SiO_2 , また析出粒は Ag で, 反応層は SiO_2 に微細な Ag 粒子が分散した層であることが明らかになった.

IV. 考 察

1. 熔融 Ag 表面における酸素の吸着

表面における溶質成分の吸着量と表面張力の関係は, 希薄溶液の場合, Gibbs の等温吸着式によって,

$$\Gamma = -\frac{d\gamma_1}{d\mu_0} \quad (2)$$

と表わされる. ここで Γ は表面過剰量 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$), γ_1 は液体の表面張力 ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$), μ_0 は溶解した酸素の化学ポテンシャル ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) である. 熔融 Ag 中の酸素は Sievert の

法則にしたがって溶解する⁽¹⁰⁾ので, R をガス定数, T を絶対温度とした時, 式 (1) は

$$\Gamma = -\frac{2}{RT} \cdot \frac{d\gamma_1}{d \ln P_{\text{O}_2}} \quad (3)$$

となる.

式 (3) を用いて熔融 Ag 表面における酸素の表面過剰量を求めるために熔融 Ag の表面張力を $\ln P_{\text{O}_2}$ に対して整理した結果を Fig. 7 に示す. 図中の破線は最大傾斜に相当し, 最大表面過剰量を与える. この部分より酸素分圧が高くなると傾斜はゆるやかになるが, このような傾向は熔融金属に対する表面活性元素の吸着の際の一般的傾向である. 図中の破線部の傾きより最大表面過剰量を計算すると $5.8 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$ であった. この値は Eremenko と Naidich の測定値 $30 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$ (1273 K)⁽¹³⁾ とは全く異なるが, Bernard と Lupis の測定値 $4.8 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$ (1253 K), $4.5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$ (1381 K)⁽¹²⁾ とほぼ一致する.

Kozakevitch と Urbain⁽¹⁾ は熔融 Fe に対する O, S, Se の吸着を検討し, O, S, Se は電気二重層を形成しながら表面の第一層に並び, その配列は固体鉄カルコゲン化物の結晶面の中で, O, S, Se のみで形成する最稠密な面の配列であるとした. このモデルは熔融 Fe 以外に同じ鉄族である Ni, Co に対する酸素の吸着の際にもよく当てはまることをすでに著者らは報告した⁽⁵⁾⁽⁶⁾. このモデルを Ag-O 系に

Fig. 7 X-ray microanalysis of Ag-O alloy/fused quartz interface having reacted at 1273 K in oxygen pressure of $2.84 \times 10^4\text{ Pa}$.

(a) Secondary electron image. (b) O-K α image. (c) Si-K α image. (d) Ag-L α image.

適用すると、相当するカルコゲン化合物は Ag_2O である。 Ag_2O は赤銅鉱型構造であるため、酸素のみで形成する最稠密面は (100) 面である。 Ag_2O の格子定数は $0.473 \text{ nm}^{(14)}$ であるから、この結晶面 1 m^2 当りに並んでいる酸素のモル数を計算すれば、 $7.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ である。この計算値は測定値が表面張力の微分量であるため誤差が大きいことを考慮すれば測定値とほぼ一致しているものと思われる。

一方 Ag と同族元素である Cu について検討すると、 Cu_2O は Ag_2O と同じ赤銅鉱型構造であるため、酸素のみで形成する最稠密は Cu_2O の (100) 面である。格子定数は $0.427 \text{ nm}^{(14)}$ であるから、モデルによる計算値は $9.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ となり、報告されている測定値、 $5.72 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ (1381 K)⁽¹⁵⁾ とは少し異なるが、 $9.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ (1423 K)、 $10.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ (1503 K)、 $11.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ (1573 K)⁽¹⁶⁾ とよく一致する。

Kozakevitch と Urbain のモデルでは酸素の吸着の場合、相当する金属酸化物の構造が同じ金属では同じ吸着形態になることが予想される。したがって、同族元素である Ag と Cu は、酸化物 Ag_2O と Cu_2O の構造が同じであるため、酸素の吸着の仕方が類似しているものと考えられる。

2. 熔融 Ag-O 合金による固体酸化物の濡れ性

多結晶 Al_2O_3 、単結晶 Al_2O_3 、透明石英いずれの場合も、Fig. 4 に示したように気相中の酸素分圧が高くなるにしたがって、熔融 Ag による濡れ性は増加する。またこれまで測定されてきた Fe-O/ Al_2O_3 系⁽¹⁾⁽²⁾、Ni-O/ Al_2O_3 系⁽⁵⁾、Co-O/ Al_2O_3 系⁽⁶⁾、Cu-O/ Al_2O_3 系⁽³⁾⁽⁴⁾、Ni-O/MgO 系⁽¹⁹⁾ においても、酸素量の増加にしたがって濡れ性は増加する。これらのことから、熔融金属による固体酸化物の濡れ性が、気相中の酸素分圧または熔融金属中の酸素量の増加によって増大することは一般的な現象であると考えられる。しかし、同じカルコゲン族の表面活性元素である、S、Se、Te は固体酸化物の濡れ性を増加させず、かえって低下させる傾向がある⁽¹⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。したがって、表面活性元素がかならずしも熔融金属による固体酸化物の濡れ性を増加させるとはいえない。つまり、液体と固体間の接触角は液体の表面張力、固体の表面張力および固-液界面張力の釣り合いで決定されるため、表面活性元素が固体酸化物の表面張力に影響しないと仮定すれば、熔融金属の表面張力の低下に比べてより大きく熔融金属-固体酸化物界面張力が低下しなければ接触角の低下、すなわち濡れ性の増加は起こらない。前述したように、表面では酸素は金属酸化物の形態で吸着するので、固体酸化物との界面でも同様の形態で吸着するものと考えられる。S、Se、Te の場合は、吸着した硫化物、セレン化物、テルル化物は一般には固体酸化物と反応しにくい (FeS の場合は CaO と反応しやすい) が、酸素の場合は、吸着した酸化物が固体酸化物と反応するため、反応に伴って激しく界面張力が低下する。このこ

とが酸素が特に熔融金属による固体酸化物の濡れ性を増加させる原因であると考えられる。実際にこれまで報告されている例では、Fe-O/ Al_2O_3 系では FeAl_2O_4 ⁽⁶⁾、Ni-O/ Al_2O_3 系では NiAl_2O_4 ⁽⁶⁾、Co-O/ Al_2O_3 系では CoAl_2O_4 ⁽⁶⁾、Cu-O/ Al_2O_3 系では CuAlO_2 ⁽³⁾、Ni-O/MgO 系では NiO-MgO 固溶体⁽¹⁹⁾ が反応層として確認されている。しかし、本研究の場合、熔融 Ag-O 合金と透明石英間の冷却後の反応層は銀酸化物の拡散した層ではなく、Ag 粒子が SiO_2 基地に分散した層であった。この反応層の成因については詳しくはわからないが、Ag が金属状態のまま SiO_2 中に拡散するとは考えにくい。最初吸着した Ag_2O が SiO_2 と反応し、その後何らかの機構で Ag_2O が還元されて Ag が析出したのであろうと思われる。また、 Al_2O_3 の場合は、多結晶、単結晶いずれの場合でも、測定範囲の酸素分圧下 (最高 $5.59 \times 10^4 \text{ Pa}$) では反応層は認められなかった。しかし Knox と Baker⁽²⁰⁾ は最高 $2.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ まで酸素分圧を変化させて熔融 Ag による単結晶 Al_2O_3 の濡れ性を観察した際に、反応生成物は同定できなかったが界面に反応層が存在したことを報告している。したがって酸素分圧をより高くすれば、やはり界面に反応層が生じるようになるものと思われる。このことは Ag_2O が SiO_2 に比べて Al_2O_3 と反応しにくいことを表わしており、高酸素分圧下では Al_2O_3 の方が濡れにくかった事実とよく対応している。

同じ Al_2O_3 の場合でも多結晶 Al_2O_3 の方がどの酸素分圧下でも $20^\circ \sim 30^\circ$ 高い接触角を示したが、これは表面粗さの差が原因であると考えられる。一般に固体の表面粗さが大きくなるほど液体との接触角は高くなると言われており、実際に、熔融 Fe/ Al_2O_3 系で Al_2O_3 の表面粗さの増加にしたがって接触角は高くなると報告されている⁽²¹⁾。したがって、多結晶体の場合、粒界や気孔が存在し、単結晶に比べて表面粗さが大きいため全体的に接触角が高くなったものと考えられる。

V. 総 括

熔融 Ag による固体酸化物の濡れ性に及ぼす酸素の影響を調べるために、静滴法によって熔融 Ag-O 合金の表面張力および多結晶 Al_2O_3 、単結晶 Al_2O_3 および透明石英との接触角を測定した。測定後の試料の付着状況を調べるために、Ag と固体酸化物間の界面を EPMA を用いて観察および分析を行った。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 酸素は熔融 Ag の表面張力を微量で著しく低下させ、表面活性元素として作用する。

(2) 測定から得られた最大表面過剰量は $5.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ で、この数値から、酸素は熔融 Ag 表面に Ag_2O の形で吸着するものと考えられ、同族元素である Cu に対する挙動と類似している。

(3) 熔融 Ag による多結晶 Al_2O_3 、単結晶 Al_2O_3 および

透明石英の濡れ性は酸素分圧が高くなるほど増加し、高酸素分圧下 ($>4 \times 10^3$ Pa) では透明石英が最も濡れやすい。

(4) 測定を行った酸素分圧範囲 ($<5.59 \times 10^4$ Pa) では、Ag と多結晶 Al_2O_3 および単結晶 Al_2O_3 の界面には反応層は認められなかったが、透明石英との界面には $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微細な Ag 粒子が分散した層が存在した。

文 献

- (1) P.Kozakevitch et G.Urbain : Mém. Sci. Rev. Mét., **58** (1961), 517.
- (2) 荻野和巳, 野城 清, 越田幸男: 鉄と鋼, **59** (1973), 1380.
- (3) A.C.D. Chaklader, A. M. Armstrong and S. K. Misra : J. Amer. Ceram. Soc., **51** (1968), 630.
- (4) T.E.O'Brien and A.C.D.Chaklader : J. Amer. Ceram. Soc., **57** (1974), 329.
- (5) 荻野和巳, 泰松 斉 : 日本金属学会誌, **43** (1979), 872.
- (6) 荻野和巳, 泰松 斉, 中谷文忠 : 日本金属学会誌, **46** (1982), 957.
- (7) F.Bashforth and S.C.Adams: *An Attempt to Test the Theories of Capillary Action*, Cambridge University Press, London, (1883).
- (8) T.H.Etcell and S.N.Flengas : Met. Trans., **3** (1972), 27.
- (9) 泰松 斉, 金児紘征, 上谷順則, 中谷文忠 : 日本金属学会誌, **46** (1982), 951.
- (10) C.H.P.Lupis and J.F.Elliott : Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 929.
- (11) L. D. Lucas : *Physicochemical Measurements in Metals Research*, Part 2, Ed. by R.A.Rapp, John Wiley and Son Inc., New York, (1970), 219.
- (12) G. Bernard and C.H. P. Lupis : Met. Trans., **2** (1971), 2991.
- (13) V.N.Eremenko and Yu.V.Naidich : *The Role of Surface Phenomena in Metallurgy*, Ed. by V.N. Eremenko, Consultants Bureau, New York, (1963), 65.
- (14) 桐山良一, 桐山秀子 : 構造無機化学 I, 第 3 版, 共立出版, (1979), 108.
- (15) B.Gallois and C.H.P.Lupis : Met. Trans. B, **12B** (1981), 549.
- (16) 門間改三, 須藤 一 : 日本金属学会誌, **24** (1960), 377.
- (17) 荻野和巳, 野城 清, 山瀬 治: 鉄と鋼, **66** (1980), 179.
- (18) K.Nogi and K.Ogino: Can. Met. Quart., **22** (1983), 19.
- (19) 泰松 斉 : 未発表
- (20) B.E.Knox and E. H. Baker : J. Mater. Sci., **7** (1972), 476.
- (21) 荻野和巳, 野城 清 : 鉄と鋼, **59** (1973), S112.