Al₂O₃ 焼結体に対する Sn-Ti 合金のぬれ性*

横田 勝** 福田 修久***
永井 宏** 庄司啓一郎****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 4 (1989), pp. 439-444

Wettability of Sn-Ti Alloys on Sintered Al₂O₃ Plates*

Masaru Yokota**, Naohisa Fukuda***,
Hiroshi Nagai** and Keiichiro Shoji****

Wettability of Sn-Ti binary alloys containing up to 5 mass% Ti to sintered alumina plates was studied by measuring wetting angles and surface tensions at a temperature of 1373 K in various O₂ partial pressures. The interface energy and work of adhesion between them were also calculated for references. The results obtained are summarized as follows:

(1) Wetting angle of Sn-Ti alloys against sintered Al₂O₃ plates decreased abruptly with the increase of Ti content in Sn at any O₂ partial pressure in ambient atmosphere, especially at a lower P_{O₂} of 2.8 × 10⁻⁴ Pa. The minimal wetting angle was obtained for the Sn-Ti alloy containing about 1 mass% Ti and 3 mass% Ti at P_{O₂} = 2.8 × 10⁻⁴ and 2.8 × 10⁻² Pa, respectively.

(2) Surface tension (σ_{LA}) of Sn-Ti alloys showed almost no dependence on both Ti content in Sn and O₂ partial pressure in ambient atmosphere; σ_{LA} of Sn-Ti alloys containing up to 5 mass% Ti was almost constant of 4 × 10⁻¹ N/m.

(3) Wettability of Sn-Ti alloys against sintered Al₂O₃ plates could be improved by the adsorption or oxygen on the interface of liquid and solid, where the adsorption layer or the reaction layer containing Ti was not found to form on the interface between the alloys and sintered Al₂O₃ plates.

(Received December 28, 1988)

Keywords: wettability, tin-titanium alloy, sintered Al₂O₃, brazing, surface tension, interface energy, work of adhesion

I. 緒 言

セラミックスと金属またはセラミックス同士を金属ろう材で接合しようとする場合、セラミックスに対するろう材のぬれ性が重要となる。ぬれ性を評価するには便宜的に接触角の大小によってなされるが、厳密には固-液間の界面エネルギーまたは付着仕事量によってぬれ性を評価するのが妥当と思われる。ところで、このような実験を進める場合、ふん囲気中から供給される酸素などによる液体金属の表面張力や固体-液体間の界面エネルギーへの影響も無視できない。

本実験では工業用セラミックス材料として代表的な Al₂O₃ 焼結体を、またろう材としては低融点の Sn 合金を取り上

げ、ふん囲気中の種々酸素分圧下におけるぬれ性について検討した。

II. 試料ならびに実験方法

基板として用いた Al₂O₃ 焼結体(日本化学陶業(株)製, SSA-S)は寸法が 10 mm × 10 mm × 3 mm の角状板材であり、純度 99.5 mass% 以上(以後、断りの無い限り、mass% を使用する)、比重 3.9、硬度(モース) 9 の気密質焼結体である。このような母材を #325/400 のダイヤモンドホイールで平面研削した後、#120~1200 のカーボラダムおよび平均粒径 2.5 μm のダイヤモンドペーストを用いて研磨をしてからアセトン中で超音波洗浄し、乾燥後 1173 K で 3.6 ks 大気中空焼きをしてから実験に供した。

* 1986年10月粉体粉末冶金秋季大会、および Materials Research Society, (1988), Tokyo 大会においてそれぞれ一部発表

** 大阪大学工学部材料物性工学科(Department of Material Science of Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka)

*** 大阪大学工学部学生、現在: ミノルタ(株)(Undergraduate Student, Osaka University, Osaka. Present address: Minolta Co. Ltd., Osaka)

**** 近畿大学工学部金属工学科(Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Kinki University, Higashi Osaka)

このようにして得られた Al_2O_3 焼結体の表面状態の例を SEM 写真によって Fig. 1(a) に示す。

ろう材は Sn-Ti 合金を用いたが、母材の Sn および添加材の Ti は純度がそれぞれ 99.97%, 99.5% 以上のものを使用した。Sn-Ti 合金は Sn に対して Ti をあらかじめ 0.1, 0.5, 1.0, 3.0 および 5.0% となるように配合したものを Ar ガスふん囲気中でアーク溶解し、水冷された銅製金型に casting して、急冷した。これらの操作を数回繰り返して Sn-Ti 合金の濃度の均一化を図った。このようにして得られた Sn-Ti 合金のうち、一例として Ti がもっとも多い Sn-5% Ti 合金の SEM 写真を Fig. 1(b) に示す。

液滴用純 Sn ならびに Sn-Ti 合金はぬれ実験に際して重力の影響を少なくするために⁽¹⁾⁽²⁾、約 3 mm^3 ($\sim 0.02\text{ g}$) の小片に切り出し、フッ酸水溶液 (5%) で洗浄してから実験に供した。

一方、液体合金の表面張力測定にはこれら合金を約 125 mm^3 (約 1 g) の角状に切り出し、上と同様の表面洗浄を行ってから使用した。

これらぬれ実験ならびに液体合金の表面張力測定には静滴法⁽³⁾を採用した。また表面張力は Bashforth-Adams の表⁽⁴⁾を用いて算出した。用いた装置ならびに一般的操作法は別報⁽⁵⁾した通りである。

ふん囲気は真空であり、真空度を $1 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ から $1 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ までの範囲内で変化させた。したがってこれらの圧力は残留空気によるものとみなし、各真空度における酸素分圧 (P_{O_2}) は真空度 $\times 0.21$ (Pa) と評価した。

昇温速度は 0.17 K/s であり、室温から 1373 K まで加熱し、この温度で 1.8 ks 保持後 0.07 K/s で炉冷した。

この間の接触角は Al_2O_3 基板上の液滴を水平方向からカメラによりフィルム上に撮影し (倍率, $\times 2$)、その後拡大鏡 (倍率, $\times 20$) を用いて測定した。ただし、接触角が 45° 以上の場合にのみ、Bashforth-Adams の方法⁽⁴⁾を適用し、接触角が 45° より小さい場合には液滴を球の一部とみなし、次式の

$$\theta = 2 \tan^{-1}(h/x) \quad (1)$$

に示すように液滴の高さ (h) および幅 ($2x$) を、撮影されたフィルムから読み取り顕微鏡 ($1\text{ }\mu\text{m}$ 精度) を用いて直接測定した。

III. 実験結果

まず本実験に使用した Sn-Ti 合金のうち、一例として Sn-5%Ti 合金の SEM 写真を Fig. 1(b) に示したが、写真中黒色の化合物は EPMA 分析によると Sn-62.4 at%Ti 組成となり、 Sn_3Ti_5 化合物に相当する。Sn-Ti 系平衡状態図⁽⁶⁾によると Sn 基-Ti 2 元系合金では室温で $\text{Sn-Sn}_5\text{Ti}_6$ が共存することになるが、化合物として Sn_3Ti_5 が検出された。これについては後に考察する。Sn 基-Ti 合金は完全に溶解するまでは液体 Sn-(Ti 合金)-固体 Sn_3Ti_5 2 相共存状態であり、Sn 中の Ti が多くなるほど液相線は高温側に移動するが、Sn 中の Ti が 5% までの領域では本実験温度である 1373 K ではすべて液体状態になっているものと思われる。 Al_2O_3 焼結体基板上における純 Sn ならびに Sn-1%Ti 合金の形状の代表例を Fig. 2 に示す。ただし温度は 1373 K であり、ふん囲気中の酸素分圧が $2.8 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ ((a), (b)) および $2.8 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ ((c), (d)) の 2 種類の場合について示す。

このような図像をもとに純 Sn ならびに Sn-Ti 合金の Al_2O_3 焼結体に対する接触角を測定した。Fig. 3 はふん囲気中の酸素分圧 (P_{O_2}) が $2.8 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ (高真空) の場合、Fig. 4 は P_{O_2} が $2.8 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ (低真空) の場合の接触角と温度ならびに 1373 K における時間的な変化との関係を示した。まず P_{O_2} が低い場合 (Fig. 3) についてみると、純 Sn および Sn-0.1%Ti 合金では接触角は昇温中ならびに 1373 K 恒温保持中ではほとんど変化していない。ただし、これら両者の昇温中における液滴の形状変化は大きく異なる。図には示さなかったが、純 Sn の場合はその溶解とともに、球に近い対称性のある形状を示したが、Sn-0.1%Ti

Fig. 1 SEM images of sintered Al_2O_3 surface (a) and Sn-5 mass%Ti alloy (b).

Fig. 2 Profiles of pure Sn ((a) and (c)) and Sn-1 mass%Ti alloy ((b) and (d)) drops on sintered Al₂O₃ plates at 1373 K in atmospheres of 2.8×10^{-2} Pa ((a) and (b)) and 2.8×10^{-4} Pa ((c) and (d)) O₂ partial pressures.

Fig. 3 Change in wetting angles between Sn-Ti alloy drops and sintered Al₂O₃ plates during heating and isothermal holding at 1373 K for 1.8 ks in an atmosphere of 2.8×10^{-4} Pa O₂ partial pressure.

Fig. 4 change in wetting angles between Sn-Ti alloy drops and sintered Al₂O₃ plates during heating and isothermal holding at 1373 K for 1.8 ks in an atmosphere of 2.8×10^{-2} Pa O₂ partial pressure.

では Sn の融点以上で液が出現し、合金と Al₂O₃ の界面をぬらしながら昇温とともに、液滴の形状は球の一部として対称性のある形状へと変化する。なおこの両者を比較して明らかのように、Sn に Ti を 0.1% 添加しただけで接触角は相対的に 20° 余り減少する。

Sn に Ti を 0.5~5% 添加した場合には、いずれも昇温中に滑らかな接触角の減少が認められ、液滴の形状は 1373 K までの昇温途中で Ti の Sn 中への溶解とともに球の一部と見なせる対称性のある形状に変化した。1373 K 恒温保持中に時間の経過とともにわずかな接触角の減少が認められ、また、総じて Sn-5%Ti 合金の接触角は高くなっている。

P_{O₂} が高い場合 (Fig. 4) の昇温中における純 Sn および Sn-Ti 合金の形状変化は P_{O₂} が低い場合とほとんど同じ傾向を示したが、対称性の良い形状を示す温度は高くなるようである。また、Sn 中の Ti が 1% 以上の場合に昇温中で、接触角が急に低下するのは、液滴表面の Ti 酸化物が崩壊し、液が流出してぬれ拡がったものと思われる。なお、これらすべての液滴の 1373 K に達した段階での形状はすべて球の一部とみなせる対称性の高い形状を示した。

Sn に Ti を 0.1, 0.5% 添加した場合には、接触角の温度依存性や時間依存性はなく、液滴が溶解してから恒温保持終了までほとんど一定値を示す。また、その接触角は Ti 添加量が多いほど減少する。

Ti 添加量が 1% 以上では接触角の温度依存性が著しくあらわれ、温度の上昇とともに接触角は大きく減少する。しかし、1373 K 恒温保持中では接触角はほとんど変化しない。

以上の接触角と Sn 中の Ti 量との関係を P_{O₂} がそれぞれ 2.8×10^{-4} および 2.8×10^{-2} Pa の 2 種類の場合についてまとめたのが Fig. 5 である。いずれの P_{O₂} の場合にも Al₂O₃ 焼結体に対する純 Sn の接触角は 120°~130° であるが、Sn に Ti を添加すると接触角は急激に減少し、P_{O₂} が低い 2.8×10^{-4} Pa の場合には Ti 約 1% で最小となった後、Ti 添加量が増加するにしたがって接触角は漸増する。一方、P_{O₂} が高い 2.8×10^{-2} Pa の場合には Ti 約 3% で最小とな

Fig. 5 Relation between wetting angle and Ti content in Sn-Ti alloys on sintered Al₂O₃ plates at 1373 K in atmospheres of 2.8×10^{-4} Pa and 2.8×10^{-2} Pa O₂ partial pressures.

った後, Ti 添加量の増加にともなって同様に接触角は漸増する. Sn 中の Ti が 1, 3 および 5% における接触角の P_{O_2} 依存性を Fig. 6 に示す. Ti 含有率が高いものほど接触角対 P_{O_2} (対数値) の関係を示す直線は右下がりとなり, Ti 含有率が高いものほど接触角の P_{O_2} 依存性が強くなることを示している.

ふん囲気中の P_{O_2} が 2.8×10^{-4} Pa および 2.8×10^{-2} Pa, 温度 1373 K における Sn-Ti 合金 (Ti; 0~5%) の表面エネルギー, ならびに次式の Young-Dupré 式

$$\sigma_{SA} = \sigma_{SL} + \sigma_{LA} \cos \theta, \quad (2)$$

(ただし, σ_{SA} : Al_2O_3 の表面エネルギー, σ_{SL} : 固-液界面エネルギー, σ_{LA} : 液体の表面エネルギー, θ : 固-液間の接触角)

から求められる Al_2O_3 焼結体と Sn-Ti 合金の界面エネルギーを Fig. 7 に示す. ここで 1373 K における Al_2O_3 の表面エネルギーは 0.777 J/m^2 を採用した⁽⁷⁾. なお, 同図には後述の界面エネルギーおよび付着仕事と Ti 含有率との関係も同時に示してある.

Fig. 6 Relation between wetting angle and logarithm of oxygen partial pressure in atmospheres for Sn-Ti alloy drops on sintered Al_2O_3 plates at 1373 K.

Fig. 7 Influence of Ti addition to Sn on surface tension of liquid Sn-Ti alloys, work of adhesion and interface energy between liquid Sn-Ti drops and sintered Al_2O_3 plates at 1373 K in atmospheres of 2.8×10^{-2} Pa and 2.8×10^{-4} Pa O_2 partial pressures.

Sn-Ti 合金の σ_{LA} は P_{O_2} がいずれの場合も誤差の範囲内 ($\pm 0.05 \text{ N/m}$) で同一とみなすことができ, また Ti 添加量を変えてもほとんど変化していない. この傾向は Allen らの結果⁽⁸⁾と一致する. 一方, σ_{SL} と Ti 添加量との関係は Fig. 5 に示した接触角と Ti 添加量との関係と類似しており, σ_{SL} はわずかな Ti 添加によって急激に減少し, P_{O_2} がそれぞれ 2.8×10^{-4} および 2.8×10^{-2} Pa において Ti 約 1% および 3% で最小となった後, Ti 添加量の増加と共に漸増する.

最後に, 固-液界面における SEM 観察ならびに EPMA 分析の結果を一例として 1373 K で 1.8 ks 恒温保持後, 炉冷 ($\sim 0.07 \text{ K/s}$) した Sn-5%Ti の場合について Fig. 8 に示す. Fig. 8 (a) はふん囲気中の P_{O_2} が 2.8×10^{-4} Pa, (b) は

Fig. 8 SEM images of sectional surfaces perpendicular to the interface between Sn-5 mass%Ti alloys and sintered Al_2O_3 plates after heating at 1373 K for 1.8 ks in atmospheres of 2.8×10^{-4} Pa (a) and 2.8×10^{-2} Pa (b) O_2 partial pressures.

2.8×10⁻² Pa の場合であり、これら両者に共通している点は Sn-5%Ti 合金と焼結 Al₂O₃ 界面に反応相が現れていないことが挙げられる。固-液界面およびその近傍における組織については後に考察する。

IV. 考 察

Fig. 5 で示したように、Sn 中の Ti 添加量が 1 mass% を境にして Ti 量が少ない場合にはふん囲気中の酸素分圧が低いほうが接触角は小さく(良く濡れる)、Ti 量が 1% 以上では逆にふん囲気中の酸素分圧が高いほうが接触角は小さくなる。すなわち Sn 中の Ti 添加量が 1% 以下では焼結 Al₂O₃ に対する Sn-Ti 合金のぬれ性は主として Ti の挙動によって律速され、Ti 添加量が 1% 以上ではふん囲気中の酸素の挙動が大きく影響していることが予想される。このような関係は Fig. 6 から認められるように、Sn 中の Ti 添加量が小さい 1 mass% では接触角と P_{O₂}(対数値)の直線の勾配が小さく、接触角に対する酸素分圧の影響が小さいことを示している。

一方、Ti 添加量が多い 5% の場合には接触角と P_{O₂}(対数値)の直線の勾配は大きく、Sn 中の Ti 添加量が増すとふん囲気中の酸素分圧の影響を大きく受けることを示している。一般に熔融金属に対して酸素は表面活性元素とされているが⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾、Fig. 7 の Sn-Ti 液体合金の表面張力と Ti 添加量との関係、またはふん囲気中の酸素分圧との関係から本実験での Al₂O₃ に対する Sn-Ti 合金のぬれ性については、Ti および O ともに表面活性元素の役割はないものとみなせる。このように Ti および O の存在のもとに Sn が Al₂O₃ に対してぬれやすいのは、これらの元素が固-液間の界面活性元素として作用しているものと予想される。ふん囲気中の酸素分圧が 2.8×10⁻⁴ Pa と 2.8×10⁻² Pa 2 種類の場合における固-液界面エネルギー(σ_{SL})と Ti 添加量との関係はすでに Fig. 7 に示したとおりであり、σ_{SL} はふん囲気中の酸素または添加 Ti 量に大きく影響されることはすでに述べた。

ところで次式に示す Gibbs の式が液体表面の吸着を検討する際に広く用いられており、Allen らは固-液界面の吸着にも適用している⁽⁹⁾；

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln a} \quad (3)$$

ここで、Γ：表面または界面の吸着過剰量、σ：表面または界面エネルギー、a：活性成分の活量、R：気体定数、T：絶対温度。

上式は単一の活性元素についてのみ適用可能であり、2 種類以上の表面または界面活性成分を含む溶液の表面または界面エネルギーを与える式は見出されていないが、荻野ら⁽¹³⁾は Fe-S-O 系について限られた条件下でのみこの問題を解決している。いずれにしてもこのような場合には溶質元素相互の影響は無視し得ず、この問題を解決するには

さらに多くの熱力学的データをそろえる事が先決と思われる。したがって、ここではふん囲気中の酸素分圧を一定とした場合の Sn 中 Ti の界面吸着についてのみ検討することにした。

まず Sn 中への Ti の溶解は Henry の法則にしたがって進行すると考えると式(3)は

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma_{SL}}{d \ln C} \quad (4)$$

ここで、C：Sn 中における Ti の溶解度。

上式を積分して

$$\sigma_{SL} = -\Gamma RT \ln C + \alpha \quad (\alpha: \text{積分定数}) \quad (5)$$

これより σ_{SL} 対 ln C の関係から Γ を求めることができる。σ_{SL}-ln C の関係を Fig. 9 に示す。ふん囲気中の P_{O₂} が 2.8×10⁻⁴ Pa の場合、Sn 中の Ti が約 0.2 at% 以上で界面エネルギーは一定値を示し、Ti の吸着は飽和することになる。0.2 at% Ti 以下での直線を最小自乗法によって求めると

$$\sigma_{SL} = -4.06 \ln C - 2.5 \quad (6)$$

式(5)および(6)より Γ=9.3×10¹⁸ Ti atoms/m² となる。一方、多結晶 Al₂O₃ の酸素最密充填面では、その酸素イオン数は 15.3×10¹⁸/m²⁽¹⁴⁾とされている。したがって固-液界面における Al₂O₃ 上への Ti の吸着は TiO 単分子層の化学吸着や中性 Ti 原子の物理吸着が考えられるが、この場合の吸着機構を論ずるにはさらに精密な実験と検討が必要と思われる。

ふん囲気中の P_{O₂} が高い場合の P_{O₂}=2.8×10⁻² Pa では Γ=8.0×10²² Ti atoms/m² となった。この場合には Ti の化学吸着が優先している可能性が高い。すなわち、後述のように Fig. 8(b)中の E で示したような、微細な化合物が検出されたが、これは Sn 中の Ti が外部から供給される

Fig. 9 Relation between interface energy and logarithm of Ti content for the system of liquid Sn-Ti alloy drops and sintered Al₂O₃ plates at 1373 K in atmospheres of 2.8×10⁻² Pa and 2.8×10⁻⁴ Pa O₂ partial pressures.

酸素と結合し、 Al_2O_3 表面に酸化物の形で吸着し、 Al_2O_3 と複合酸化物⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾を形成し、金属中へ離散したものと考えられるが、結論を下すには至らなかった。

最後に、固-液界面およびその近傍における組織について検討する。Fig. 8(a)の合金中には粗大な化合物(A; Sn: 37.5%, Ti: 62.5%で Sn_3Ti_5 に相当)が局在し、それに取り囲まれるように形状がAとは異なった化合物(C)が見出された。この部分の分析値はSn: 39%, Ti: 61%となり、Aと同一の化合物と見なしして良さそうであり、1373 Kで恒温保持後、炉冷中にまず、Cの部分が形成し、Sn中の過飽和Tiが棒状の Sn_3Ti_5 となったとも考えられる。また前に述べたように、液滴用Sn-Ti合金はSn- Sn_3Ti_5 混相であると述べたが、平衡状態図⁽⁶⁾のSn- Sn_3Ti_5 とならなかった原因については明らかにすることができなかった。なお、Fig. 8(a)中の液滴表面(D)の部分に化合物らしき相が認められるが、分析の結果ではBの部分と同一のSn単相であり、定性的であるが、酸素もほとんど検出されず、研磨後処理の汚れと判断した。

一方、Fig. 8(b)中では界面付近で稀にTi濃度の高い部分(F: Sn: 88.2%, Ti: 11.8%)が認められたが、TiはSn中、Eで示すような微細な円形粒子Sn: 66.5%, Ti: 17.9%, Al: 15.6%)を形成しているのが認められたが、これらが複合酸化物か3元系化合物か不明である。ただ、(a)の固-液界面性状は比較的滑らかなのに反して、(b)の場合には乱れており、合金中のAlを含む微細粒子の形成と関連があるように思われる。

なお、上記酸素分圧がいずれの場合も固-液界面でTi酸化物の形成は認められなかったが、 TiO_2 - Al_2O_3 間には複合酸化物 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ (Alterate)を形成すること⁽¹⁵⁾、 SnO_2 - TiO_2 間には相互に固溶体を作ること⁽¹⁶⁾が本実験のSn-Ti-Oと Al_2O_3 のぬれの挙動に深く関連しているように思われる。とくにTi量が多い場合には吸着と同時に、EPMA観察では認められなかったが、上記のような反応が生じて界面の構造が変わり、現象をますます複雑にしているものと思われる。

V. 結 言

ふん囲気中の酸素分圧(P_{O_2})を種々変化させた場合におけるSn-Ti合金の Al_2O_3 焼結体に対するぬれ性について実験と検討を行った。得られた主な結果は次の通りである。

(1) Al_2O_3 焼結体に対するSn-Ti合金の接触角は、Sn中のTi添加量の増加とともに急激に減少する。とくに P_{O_2} が低い場合($P_{\text{O}_2}=2.8 \times 10^{-4}$ Pa)にこの傾向は顕著であり、接触角はTi約1 mass%で最小になった後、Ti添加量の増加とともに漸増する。一方、 P_{O_2} が高い場合($P_{\text{O}_2}=2.8 \times 10^{-2}$ Pa)にはTi約3%で接触角は最小となる。

(2) Si-Ti合金の表面張力はTi添加量およびふん囲気中の酸素分圧依存性がほとんど認められず、いずれの場合にも1373 Kでは約 4×10^{-1} N/mの一定であった。

一方、Sn-Ti合金と Al_2O_3 焼結体の界面エネルギー(σ_{SL})はTi添加量およびふん囲気中の酸素分圧に対して著しい依存性を示した。すなわち、 σ_{SL} はTiの添加量とともに急激に低下し、 $P_{\text{O}_2}=2.8 \times 10^{-2}$ Paおよび 2.8×10^{-4} Paの場合にはそれぞれTi約1%およびTi約3%で最少値を示した。

(3) Sn-Ti合金の Al_2O_3 焼結体に対するぬれ性はTiの界面活性効果によって改善される事が考えられるが、固-液界面にはTiの関与した反応相は検出されなかった。

文 献

- (1) E. B. Dismukes: J. Phys. Chem., **63**(1959), 312.
- (2) 横田 勝, 野瀬正照, 高ノ由重, 三谷裕康: 日本金属学会誌, **44**(1980), 770.
- (3) 例えば, B. S. Ellefson and N. W. Taylor: J. Amer. Ceram. Soc., **21**(1938), 193.
- (4) F. Bashforth and J. C. Adams: *An Attempt to Test the Theory of Capillary Action*, London, (1883).
- (5) 横田 勝, 藤井孝浩, 永井 宏, 庄司啓一郎: 粉体および粉体冶金, **35**(1988), 543.
- (6) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Corp., Inc., (1958), 1197.
- (7) S. K. Rhee: J. Amer. Ceram. Soc., **55**(1972), 300.
- (8) B. C. Allen and W. D. Kingery: Trans. Met. Soc. AIME., **215**(1959), 34.
- (9) G. Bernard and C. H. P. Lupis: Met. Trans., **2**(1971), 2991.
- (10) 荻野和巳, 野城 清, 越田幸男: 鉄と鋼, **59**(1973), 1380.
- (11) 森田善一郎, 笠間昭夫: 日本金属学会誌, **40**(1976), 787.
- (12) 泰松 斉, 荻野和巳, 中谷文忠: 日本金属学会誌, **50**(1986), 176.
- (13) 荻野和巳, 野城 清, 細井千秋: 鉄と鋼, **69**(1983), 1989.
- (14) C. R. Kurkjian and W. D. Kingery: J. Phys. Chem., **60**(1956), 961.
- (15) S. M. Lang, C. L. Fillmore and L. H. Maxwell: J. Research Natl. Bur. Standards, **48**(1952), 301.
- (16) N. N. Paduow: Naturwiss., **43**(1956), 396.