焼結鉄におけるガスについて

黒木 英憲**・後藤 秀人**・徳永 洋一**

Hidenori Kuroki, Hideto Goto, and Yōichi Tokunaga: Gases in Sintered Iron

This investigation was undertaken to determine whether or not the gases are enclosed in residual pores of sintered iron. The gas analysis was carried out by the vacuum-fusion method and by the solution-distillation method.

Carbonyl iron powder contains about 1600 p.p.m. of oxygen, as oxide films on powder particles. When the powder compact was sintered in hydrogen at 1200°C, the oxide film was mostly reduced within 1 min. to produce water vapour, which desorbed through the pores to the outer surface. It was suggested, therefore, that the air or nitrogen is not enclosed in residual pores. Approximately 10~200 p.p.m. oxygen were detected in sintered iron, which had been cooled to room temperature in hydrogen after sintering. These oxygen contents correspond to the variation of surface area including the inner surface of open pores, which may be explained by assuming that the inner surface of open pores was quickly oxidized in air at room temperature. However, small amounts of nitrogen were not removed by sintering in hydrogen.

From the above results it may be suggested that residual pores in sintered iron contained hydrogen of about 1 atm.

(Received March 5, 1968)

I 緒 言

焼結金属には宿命的に気孔が残存している。この気孔はいかに焼結温度を上げて、また長時間の焼結を行っても完全に除くことはできない。したがって、焼結金属の機械的諸性質を評価する際には、形成された気孔組織そのものの本質を十分に理解しておくことが必要となる。これは、特に焼結鉄を機械部品に応用する場合、きわめて重要な課題である。

一般に、焼結金属の強度が溶解金属のそれに比べて劣るのは、主として残留気孔に起因することは疑問の余地がない。事実、二・三の焼結金属では降伏点や引張り強さは気孔率を含む実験式により、ほぼ妥当な推定もできるようである^{1,2)}。しかし、衝撃試験や引張破断伸びで示される靱性と延性については、たんに気孔率だけでなく、気孔の形状や分布によっても著しい影響を受ける。気孔の形状は原料粉と加圧・焼結条件などによってある程度調整できるかも知れないが、気孔の分布を左右する因子については、まだ明確な結論は得られていない³⁾。空格子拡散による焼結機構から推定すると、気孔は粒界や試料表面から隔たった場所に残りやすいはずで、実際にその例もあるが⁴⁾、逆に焼結試片の表面で多くの気孔が偏析しているとの報告⁵⁾もなされるなど、現状ではマ

クロ的な現象に関してすら混沌としている。さらに興味あることは、Jenkins⁶⁾や藤田⁷⁾が指摘したように、気孔が消滅しないのは、その中にガスが封じ込まれ、焼結の進行とともに圧力が増すためではないかという点である。もし、気孔中でガス圧が高くなれば、焼結がほとんど停止するだけでなく、内部歪が蓄積されて、焼結体をもろくする原因となるかも知れない。また、高温の銅箔中で、Heの気泡が液体中のように自由に流動して表面で消えたという観察もある⁷⁾。したがって、焼結金属における残留気孔の問題を考察するためには、気孔内に含まれるガスについて定量的な知見を得ることが重要であるが、従来そのような報告はなされていない。本報では、まず、水素中で焼結された純鉄試料について含有ガスの挙動を検討し、上記の推論を確かめることにした。

II 実験方法

II-1 試料の焼結

使用した鉄粉は Table 1 に示す Mond 社製の水素焼鈍済みカーボニル粉である。これを 1 g ずつ 10mmφ のモールドに充填し、加圧力 1~9t/cm² の範囲で、上

* 昭和42年11月本協会秋季大会にて発表

** 九州大学工学部鉄鋼冶金学教室 福岡市箱崎町

Table 1 Mond Carbonyl Iron Powder. Type MC

C %	O %	N %	H %	Other*
0.06	0.15~0.20	0.004	0.0007	tr.

Specific Surface Area 1900cm²/g

Average Particle Size 4μ

* Si; 0.001~0.002%

下押しにより成形した。この際、ガス成分の混入をできるだけ避けるために、潤滑剤は用いていない。焼結炉は多孔アルミナ質炉芯管（内径 32mm, 長さ600mm）のまわりに保温剤として粒状アルミナをつめた不完全マッフル型モリブデン線炉であり、これに露点 -42°C 以下の水素を約 70ℓ/hr の割合でとおした。圧粉体は25個ずつモリブデンボートに並べて、2~3秒で炉の加熱中心部に送り込み、所定の焼結が終了すると、試料入口とは反対側に設けた水冷帯にボートを押し出した。ここで浄化装置から直接流入する低露点の水素雰囲気中で、5分以内に室温まで冷却した。つぎに試料装入口を閉じ、試料出口から水素を点火せずに大量に流出させ、なるべく酸化を避けつつ試料を取り出して、すばやく秤量し、ガス分析に供した。なお、一部の実験では、焼結後の試料を大気にさらさないで分析装置に連結させたが、この方法は後述する。

II-2 ガス分析

現在鉄鋼のガス分析によく採用される真空溶融法は、特に酸素については精度が高く、標準分析法ともみなされているが、反面、水素および窒素量に若干低く現われる傾向があるといわれる^{8,9)}。本実験では酸素と水素については真空溶融法、窒素は酸溶解法を採用することにした。以下に両分析法の概略を述べる。

まず真空溶融法は、あらかじめ試料溶解用黒鉛ルツボを十分に脱ガスするために、10⁻⁴mmHg 真空中で 2200°C×6hr 加熱して、空試験値を 0.01ml/10min 程度まで下げる。ついでルツボを 1850°C に保持、同じ真空系にセットされている秤量済みの試料を投入して溶融し、発生するガスを抽出捕集する。ここで試料中に含まれていた水素と窒素はそのまま出てくるが、酸素は黒鉛ルツボと反応して一酸化炭素になっている。捕集ガスのうち、水素は加熱酸化銅にとおして水とし、これを五酸化リンに吸収、酸素は同じく酸化銅により炭酸ガスとし、液体窒素で凝縮させる。両操作に伴ってそれぞれ捕集ガスの圧力低下が起こるから、これを測定して試料中の水素と酸素量が求められる。最後に、全抽出ガス量から水素と一酸化炭素量を差し引いたものを窒素量とする。本分析法の欠点は、まず分析可能な捕集ガス量に制限があるため、焼結鉄のように特に酸素のみを多量に含む試料では、捕集ガス中で占める窒素と水素の割合が著しく少くなり、結果として両ガス成分の分析精度が悪くなる。

しかも溶解鋼の場合と同様に、水素に関しては、分析装置内で真空中に保持されているうちに、吸着しないしは固溶している分が一部除かれてしまう。また、水素と窒素については、抽出不完全や蒸着金属膜へのガス吸着などにより、負誤差を生じる傾向が強い。結局、捕集ガスそのものに関する分析精度はどの成分についても数 p.p.m. 程度であるが、実際に焼結鉄に含まれる量を問題にする場合、酸素以外はあまり信頼できない。

酸溶解法による窒素の分析は、ほぼ JIS 法に準じて行なった。すなわち、試料の削り屑 2~5g を秤量し、塩酸で加熱分解した溶液に、水酸化ナトリウムを加えて水蒸気蒸留する。かくして試料中の窒素はアンモニア水として分離抽出されるから、これをネスラー試薬を用いて比色定量する。なお、この方法で分析される窒素は焼結鉄中で固溶しないしは化合物の形になっているものに限られ、分子状の窒素は一切含まれない。

II-3 気孔率の測定

焼結試料における通気孔ないし閉気孔率はスチレン浸法により測定した。すなわち、スチレン・モノマー液中に試料を浸して、0.1mmHg 程度の低圧に30分保持し、ふたたび常圧に戻すと、通気孔の99%以上はスチレン液で浸透される。ここで、試料表面に付着したスチレンを軽く拭きとったのち、空気中および水中で秤量して各気孔率をつぎのように求める。

$$\text{全気孔率 } P = 1 - A / (B - C) \rho_{Fe}$$

$$\text{通気孔率 } P_0 = (B - A) / (B - C) \rho_s$$

$$\text{閉気孔率 } P_c = P - P_0$$

A : 試料の重量

B : スチレンを含む試料の空気中における重量

C : スチレンを含む試料の水中における重量

 ρ_{Fe} : 鉄の真密度 (7.86g/cc) ρ_s : スチレンの常温密度 (0.91g/cc)

II-4 表面積の測定

後述するように、圧粉体および焼結体のガス分析結果を考察する際には、通気孔内面を含めた試料の全表面積が問題になる。本実験で採用した測定法¹⁰⁾の原理は吸着分子1個が固体表面を被覆する面積と、単分子層吸着膜形成に必要な分子数との積を全表面積とするもので、比表面積Aはつぎのように与えられる。

$$A = S \times (V_m / 22,400) \times 6.02 \times 10^{23} \text{ cm}^2 / \text{g}$$

ここで、Sは表面上に吸着分子の最密充填を想定した場合の1個あたりの被覆面積であるが、本実験ではメタンガスを-196°Cで吸着させたので、 $S = 15.4 \text{ \AA}^2$ を用いた¹⁰⁾。また、 V_m は試料表面で単分子層吸着膜を形成するのに必要なメタンガス量(cc/g)であり、これはB.E.T. 式柴田表面積測定装置を用い、試料10個について測定を行なった。

Ⅲ 実験結果ならびに考察

Ⅲ-1 圧粉体のガス含有量

Fig. 1 は、圧粉体の気孔率ならびに酸素量に及ぼす成形加圧力の影響を示す。これより、圧粉体に含まれる気孔は容積比として99.5%以上が通気孔であって、成形加圧力が高くなってもこの比率はほとんど変わらない。したがって、このガス分析結果では、閉気孔によって封じ込められた空気の量は問題でなく、大部分は粉末粒子の表面で酸化ないしは吸着している酸素を示すものと思われる。Fig. 1 の酸素量が加圧力とともにわずかに増加する傾向を見せるのは、圧粉の際、粒子どうしの摩擦によって新しい金属面が露出し、そこに酸化膜が形成されるためであろう。なお、Table 1 に示す原料粉の酸素量は、加圧しない粉末のままでは分析中に粉末が飛散するなど、正確な値が得がたいので、圧粉体の分析値を平均している。

かくして鉄粉の酸素量を 1600p.p.m. とし、すべて粉末の表面で Fe_3O_4 を形成していると仮定¹¹⁾すれば、酸化膜の厚さはつぎのように算出できる。

$$d = (0.0016/1900)/(5.2 \times 0.28) = 58 \text{ \AA}$$

ただし、ここでは鉄粉の比表面積：1900 cm^2/g 、 Fe_3O_4 の密度：5.2 g/cm^3 、 Fe_3O_4 中の酸素量：28%の各値を用いている。

Fig. 1 Effect of compacting pressure on relative porosity and oxygen content of green compact.

Fig. 2 Effect of compacting pressure on oxygen content of compacts sintered for 1 hr in H_2 .

なお、真空溶融法による圧粉体のガス分析結果では、成形圧力のいかに問わず、水素は 4~8p.p.m. である。窒素は真空溶融法ではほとんど検出されないが、酸溶解法によると 45p.p.m. 程度含まれている。

Ⅲ-2 焼結鉄における酸素量の変化

圧粉体で形成される気孔は、ほとんど試片外部に通じた通気孔であるから、水素焼結中における酸素量の変化では、水素による酸化物の還元速度が焼結の進行によっていかに影響を受けるかということが問題になる。そこで、還元速度の小さい低温度範囲において、密度の異なる圧粉体を 1 hr ずつ焼結した場合の還元挙動を検討してみた。結果を Fig. 2 に示す。まず 500°C 程度の水素中加熱では、通常酸化鉄還元の場合と同様、気孔内拡散を律速段階として粉末粒子表面の酸化膜還元が進行するため、気孔の少ない高圧圧粉体において還元が遅れている。この傾向は、700°C 以上の焼結体でも同様に現われるはずであるが、結果は全く逆である。つまり、700°C 以上では水素による還元速度がきわめて大きく、1 hr も経過するとはほぼ完全に還元は終了してしまうから、焼結試料で示される酸素分析値は別の意味をもつことになる。この点は以下の実験結果により、しだいに明らかになる。

Fig. 3 は低、中および高压で成形された各圧粉体を

Fig. 3 Effect of sintering temperature on oxygen content of compacts sintered for 1 hr in H_2 .

700~1300°C で 1 hr ずつ焼結した場合の酸素量の変化を示す。A₃ 変態点を過ぎると急激に酸素がふえることは注目されるが、 α , γ それぞれの領域において、いずれも酸素量は焼結温度とともに確実に減少する。この現象はもちろん鉄粉の還元挙動からは説明できない。酸素量は成形加圧力によって顕著に影響を受けることから想像すると、むしろ焼結の進行、つまり気孔率の変化が問題になりそうである。これを確かめるため、焼結温度による気孔率の変化をプロットすると Fig. 4 が得られ、曲線の形は前述の酸素量の変化に酷似していることがわかる。つまり、 α 域 850°C 付近では著しい焼結が進み、1300°C の焼結にも匹敵した低い気孔率を示す。したがって、これまで述べてきた酸素分析値は気孔の内面に形成された酸化物の量を現わすことになる。しかも、Fig. 4 からわかるように、焼結温度により、酸素量は大きく増減するにもかかわらず、閉気孔率（全気孔－通気孔）はほとんど変わってないし、また 5~9 t/cm² 加圧、1300°C 焼結の例に見るように、成形加圧力により焼結体の閉気孔率が変わっても酸素量に差異が見られないことなどから考え合わせると、酸化物の形成が問題になるのは、むしろ通気孔だけに限られてくるようである。そこで、改めて酸素分析値を焼結試料の通気孔率に対してプロットし直してみると、Fig. 5 に示すように、両者の間には良

Fig. 4 Effect of sintering temperature on relative porosity of compacts sintered for 1 hr in H_2 .

好な相関関係がある。しかも同一の気孔率でも、高温で焼結されるほど酸素量は低くなっている。これは高温焼結によって気孔の球状化が進み、比表面積が小さくなったためと思われるが、この点については、またあとで触れることにする。さらに Fig. 5 では通気孔率がゼロになっても、なお 10~20 p.p.m. の酸素が残っているが、これは炉内雰囲気気の微量酸素が鉄中に平衡固溶しているか、もしくは原料鉄粉の微量不純物 SiO_2 などによるものであろう。特に前者については、いかに高純度の水素をとおしたとしても、たとえば焼結炉の炉壁などに用いている鋼材表面が還元されるため焼結ないし冷却雰囲気において、常に若干の酸素が混入してくる恐れがある。極端に炉況が悪い場合には、最低酸素量が 50 p.p.m. 程度に達することも経験している。いずれにせよ、注意して焼結すれば酸素量 10 p.p.m. 程度の高純度鉄が得られることは注目すべきであって、最近ではこれを利用して、ガス分析用の標準試料を作製する試みも¹²⁻¹⁴⁾ 報告されている*。

* カーボニル鉄粉を 1 t/cm² で加圧成形し、水素中 1000°C × 15 hr + 1300°C × 6 hr 焼結、さらに冷間加工と水素中焼鈍を行なって酸素量 14 p.p.m. の高純度鉄を得た。また原料鉄粉にアルミナを添加すると酸素量の異なる標準試料が得られる¹³⁾。

Fig. 5 Relation between open porosity and oxygen content. Compacts were sintered for 1 hr in H_2 .

以上の結果から考えると、焼結鉄は水素中で常温まで冷却されているにもかかわらず、大気中に取り出せば、ごく短時間で通気孔内面において酸化されることになる。そこで、試料を全く大気にさらさないようにして焼結炉からガス分析装置に移すならば、気孔率の多少によらず、常に低い酸素量を示すはずである。これを確かめるため、Fig. 6 に示すような袋付きコックを用いて実験を行なった。この場合、焼結後の試料を外部から磁石で誘導しなければならないので、焼結用ポートはモリブデンでなく、石英製を使用している。まず、同一条件で成形・焼結した試料の半数を、あらかじめ水素を充満させたコック内に投入し、これを排気したのち擦り合わせ部分から

Fig. 6 Sampling apparatus for gas analysis.

はずして、ガス分析装置の真空系に接続する。残りの試料は上述の試料の重量補正ならびに酸素量の比較を行なうため、一たん大気中に取り出して秤量し、分析に供した。得られた結果は Fig. 7 である。大気にさらした方の試料では成形加圧力の増加、つまり通気孔率の減少に伴って明らかに酸素量は減少しているが、袋付きコックを用いた方では、ほぼ一定の酸素量を示している。ただし、Fig. 7 では、これまでの結果に比べて全体的に酸素量が高い。この理由は不明であるが、使用した石英ポートに起因するのか、または偶然に炉況が悪かったためかも知れない。

III-3 焼結鉄の表面酸化膜

本研究は、焼結鉄の気孔にガス成分、特に酸素が封じ込められるものとして実験を行なったのであるが、結果は予想に反して、たんに原料鉄粉の還元ならびに焼結鉄の通気孔内面における後酸化の挙動を追ったに過ぎない。ここで、もう少し表面酸化膜の問題について検討を続けよう。

本実験で用いたカーボニル鉄粉では、 Fe_3O_4 が約 60 Å 程度の膜厚で粒子表面をおおっていると思われる。Mc Kewan¹⁵⁾によれば、 Fe_3O_4 の水素還元速度として 500°C において 1.9 mg/cm²/min を与えているから、これを上記カーボニル鉄粉の酸化膜に適用してみると、還元に

Fig. 7 Effect of compacting pressure on oxygen content of compacts sintered in H_2 and kept in vacuum or exposed to the air.

要する時間はわずか 0.1sec ということになる。しかし、実際の圧粉体では、還元生成物である水蒸気の気孔内拡散に遅れを伴うから、若干の時間を要するであろう。これを 1200°C の焼結温度で検討した結果が Fig. 8 である。すなわち、1g の鉄粉を 5t/cm² で円板状に成形した試料では、ほぼ 1 min 以内の曝熱でほとんど大部分の酸化物は還元されてしまう。それ以後は、いわゆる焼結の進行によって通気孔が減少するので、見かけ上、酸素分析値が徐々に減少していくだけである。

焼結鉄の酸素分析値が、通気孔による後酸化の量だけを意味するのであれば、通気孔内面まで含めた焼結体の全表面積によって、酸素量は定まってくるはずである。Fig. 9 は比表面積による酸素量の変化を示したもので、確かに両者の間ではほぼ直線関係が満足されている。しかし、同一の比表面積でも 800°C 焼結体の酸素量は、1200°C のそれに比べ、常に高い値を示すことが注目される。この理由は、一般に言われているように、還元温度が低いほど、表面が活性化するためであろう。表面積の測定の際、メタン分子の吸着は既に形成された酸化膜上において行なわれるため、水素中焼結により露出した金属鉄表面の活性度、すなわち、原子的な不規則性までは再現できず、800°C 焼結体では、見かけ上小さい比表面積が表われていると考える。

最後に、代表的な焼結試料について、通気孔内面における酸化膜の厚さを推定してみよう。試料は 5t/cm² で加圧成形、1200°C×1hr の焼結を経れば、酸素量 50p.p.m., 比表面積 290cm²/g が実測されるから、これより先述の原料鉄粉の場合と同様に計算すれば、膜厚として

Fig. 8 Reducing of oxygen content at 1200°C in H₂, specimens compacted at 5t/cm².

Fig. 9. Relation between specific surface area and oxygen content. Compacts sintered for 1hr in H₂.

12Å が得られる。過去において焼結鉄の表面酸化膜を測定した例は見あたらないが、高純度鉄について、常温で形成される酸化膜を偏光法により実測した結果によると、大気中で15~20Å¹⁶⁾, また 1 atm の酸素中で 18Å¹⁷⁾ の厚さになると報告されている。

III-4 水素ならびに窒素分析値

Table 2 に水素分析値の1例を示す。既に述べたように真空溶融法による水素の定量は精度が悪く、負誤差を生じやすいことに留意しなければならない。高圧成形で閉気孔率を高めた焼結体、たとえば Fig. 4 の 9t/cm² 成形試料では10%前後の閉気孔が存在する。この中に 1 atm の水素ガスが封じ込められていると仮定すれば、水素含有量として約 1.5 p.p.m. に相当し、これは Table 2 の分析値とあながちかけ離れた値ではない。水素雰囲気で焼結する以上、焼結鉄の閉気孔中には 1 atm 程度の水素は含まれていて当然である。元来、水素は原子状で鉄格子中に侵入型として固溶しているが、固定することなく容易に結晶格子中を移動通過できるので⁸⁾,

Table 2 Hydrogen Contents of Sintered Irons (p.p.m.) Analysis by Vacuum-fusion Method.

Sintering °C×1hr	Compacting Pressure ; t/cm ²				
	1	3	5	7	9
800	1.1	0.9	0.5	0.6	0.7
1200	0.7	0.7	0.5	1.7	1.4

Fig. 10 Effect of compacting pressure on nitrogen content. Specimens are green and sintered compacts. ($1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ in H_2).

焼結の進行中あるいはその後の冷却に際して、気孔内で H_2 として圧縮されるとは考えがたい。

焼結鉄における窒素の挙動については若干の問題がある。まず、圧粉体に封じ込められる空気中の窒素と、鉄粉表面に吸着されている窒素は、焼結初期で急速な水素還元が進行するので、水蒸気とともに放出されてしまう。しかし、鉄粉粒子内に固溶されている窒素は、水素焼結の雰囲気中でも容易に除かれただけでなく、場合によっては雰囲気中に含まれる微量の不純物窒素によって、逆に窒化されることもあり得る。Fig. 10 に示した圧粉体の窒素量は成形圧力のいかんを問わず、40~50 p.p.m. であり、これは鉄粉に固溶しない表面吸着している原子状窒素を示すものと思われる。ついで、 $1200^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ の焼結を行なった場合、低圧成形の焼結試料では脱窒が起こり、窒素量は 20 p.p.m. 程度まで低下するが、他方、 $6\text{t}/\text{cm}^2$ 以上の高圧成形体になると、確実に窒素量は増加し、圧粉体のそれを越える傾向すら見える。焼結中に窒化が起こるという事実は、本実験に用いた不完全マッフル型炉で、炉材内に含まれた空気の水素置換が不十分であること¹⁸⁾を意味するが、なぜ高密度の焼結鉄においてのみ窒化が進むのか、その詳細な機構については今後の検討を要する。なお、Fig. 10 で示したように、水素雰囲気厳重に管理して焼結すると、成形加圧力によらず、いずれも窒素量は 10 p.p.m. 程度まで下がる。ただし、これは緻密なアルミナ炉芯管を使った完全マッフル型水素炉で得られた結果である。いずれにせよ、焼結鉄に含まれる 10~60 p.p.m. の窒素量は真空溶解ないしルツボ炉鋼のそれに近い値であるといえよう¹⁹⁾。

IV. 結 論

焼結鉄の残留気孔にガス成分が封じ込められるのでは

ないかと予想して、これをガス分析により検討した。

使用したカーボニル鉄粉は、約 1600 p.p.m. の酸素分析値を示すが、この酸素は粉末表面に形成された Fe_3O_4 によるものと思われる。圧粉体を水素中 1200°C で焼結すると、粉末表面の酸化膜は加熱直後 1 min 以内ではほぼ完全に還元されてしまうので、閉気孔の形成により、その中に酸素が閉じ込められるとは考えがたい。同じことが窒素についても言える。しかし、焼結後、水素中で室温まで冷却した試料をガス分析してみると、10~200 p.p.m. の酸素が含まれている。この酸素量は通気孔内面を含めた試料表面積の変化によく対応するから、明らかに焼結後に酸化していることを意味する。この酸化膜の厚さを推定した 1 例として $12\text{\AA}$ の値が得られた。結局、焼結鉄の閉気孔にはせいぜい 1 atm 程度の水素が含まれているに過ぎない。なお、鉄粉中に固溶している窒素は水素焼結に際しても容易に除去されず、焼結雰囲気中に微量の窒素が残っている場合には、むしろ窒化される傾向さえ見られる。これは特に高密度焼結体において顕著である。

最後に、本研究にあたり、種々ご指導をいただいた九州大学工学部鉄鋼冶金学教室木下禾大教授に対し、厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 木下、徳永、谷口：粉体および粉末冶金，14(1967)，213.
- 2) M. Eudier : Powder Metallurgy, 9 (1962), 278.
- 3) I. Jenkins : Powder Metallurgy, 13 (1964), 68.
- 4) B.H. Alexander and R.W. Balluffi : Acta Met., 5 (1957), 666.
- 5) R. Margerand and M. Eudier : Powder Metallurgy, 12 (1963), 17.
- 6) 藤田：粉体および粉末冶金，14(1967)，323.
- 7) R.S. Barnes and D.J. Mazey : Proc. Roy. Soc., A275 (1963), 47.
- 8) 神森：鉄と鋼，54(1968)，69.
- 9) H.A. Sloman : Iron and Steel Inst. Spec. Rep. No. 58 (1956), 44.
- 10) 慶伊富永：吸着，共立全書157(1965)，97.
- 11) H.R. Nelson : Nature, 139 (1937), 30.
- 12) F. Cooke, S. Hall and C.E.A. Shanahan : J. Iron and Steel Inst., 203 (1965), 186.
- 13) 新見、堂谷、植元、藤山、柳生：学振19委8192(1966).
- 14) 山口、鈴木：学振19委8191(1966).
- 15) W.M. McKewan : Trans. AIME, 221 (1961), 140.
- 16) A.B. Winterbottom : J. Iron and Steel Inst., 165 (1950), 9.
- 17) J. Kruger and H.T. Yolken : Corrosion, 20 (1964), 29t.
- 18) 土方、三好、鈴木、北村：還元炉および焼結炉・粉末冶金技術講座5，日刊工業新聞社(1964)，98.
- 19) 今井、石崎：鉄鋼と合金元素 上巻，誠文堂新光社(1966)，606.