研 究

鉄系圧粉体の焼結時の寸法変化におよぼす黒鉛の特性の影響

高田 仁輔^{☆1}, 河合 伸泰^{☆2}^{☆1} 神戸製鋼所, [(現) 神鋼リサーチ(株), 〒651-22 神戸市西区高塚台1-5-5].^{☆2} 神戸製鋼所, [(現) 福井工業大学機械工学科, 〒910 福井市学園3-6-1].

Effect of Graphite Properties on Dimensional Change of Fe-Based Powder Compacts during Sintering

Jinsuke Takata^{☆1} and Nobuyasu Kawai^{☆2}^{☆1} Kobe Steel Ltd., [Present Address: Shinko Research Ltd., 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku, Kobe 651-22].^{☆2} Kobe Steel Ltd., [Present Address: Department of Mechanical Engineering, Fukui Institute of Technology, 3-6-1 Gakuen Fukui 910].

Received August 31, 1995

SYNOPSIS

The effect of graphite properties on the dimensional change of Fe-2mass% Cu-0.8mass%C-0.75mass% zinc stearate was examined by using two kinds of natural graphite, flaky graphite of 0.5-35 μm and amorphous graphite of 3-9 μm . The compacts were sintered in endogas. Their sintering behaviors were correlated with the properties of graphite.

As the size of graphite decreased, the compacts shrank and the dimensional change varied according to $0.27 \log(B/A)\%$ when graphite was replaced from A to B μm . Finely divided flaky graphite showed a rapid carburization, which led to the acceleration of sintering and the suppression of copper growth. When flaky graphite was divided to 0.5 μm , however, the dimensional change did not obey above formula at all. In this case, the compact expanded at the temperature ranging from about 150 to 450°C and the carburizing rate markedly decreased above 970°C, with a large fraction of the graphite remaining after sintering. Amorphous graphite of 9 μm also showed a similar expansion in the early sintering stage, but the carburizing rate did not decrease. Such behaviors led to a remarkable shrinkage by liquid generation due to the ternary monotectoid-eutectic reaction above the melting point of copper.

KEY WORDS

dimensional change, iron based powder, graphite, sintering, carburization.

1 緒 言

鉄系焼結品の特性の向上をはかる上で、黒鉛は最も効果的で廉価な副原料の1つである。機械的性質と黒鉛の特性との関係については、不純物である随伴鉱物の浸炭速度¹⁾、疲労強度や衝撃値^{2, 3)}への影響、粒度の強度への影響⁴⁾、種々の炭素粉の粉末冶金用原料としての適用性⁵⁾、低合金鋼粉での添加成分と黒鉛と

の界面現象上での問題^{6, 7)}などの報告がある。

一方、黒鉛は焼結過程での寸法変化への影響も顕著で、その制御には黒鉛の量⁸⁻¹⁰⁾だけでなく、等級の変化による対応が経験的におこなわれているが、これに関する報告は見当たらない。

ところで、天然黒鉛は鱗片状、鱗状、土状に分類され、一般に前二者が結晶質黒鉛、後者が無定形黒鉛と

呼ばれている¹¹⁾。粉末冶金用には鱗片状(Flaky)を用い、変成岩中に数mass%程度存在する。これを浮遊選鉱の後、水と捕集剤である灯油の入ったボールミルにより湿式粉碎精練し、さらに酸やアルカリによる化学処理で随伴鉱物を除去して純度を上げることもある。土状(Amorphous)も脈理をなした鱗片状や鱗状に比べて、結晶が小さいだけで結晶構造をもつ。原石は土塊状で85mass%程度の炭素分をもち、同様に精練される。

本稿では、Fe-Cu-C-ステアリン酸亜鉛系の焼結における寸法変化挙動の解明の一環として¹²⁻¹⁶⁾、鱗片状黒鉛を主体に土状黒鉛の影響についても検討した。

2 実験方法

2.1 実験条件

実験方法は既報とほぼ同様で、使用した粉末は水アトマイズ鉄粉(神戸製鋼製, 300M)、電解銅粉(福田金属箔粉工業製, CB20)、黒鉛粉およびステアリン酸亜鉛粉(日東化成製, Zn-st と省略)である。

Table 1 に A-H 粉の鱗片状黒鉛と X, Y 粉の土状黒鉛の特性を示す。鉄系焼結品に用いられる鱗片状黒鉛は、一般に数-10 数 μm であるが、特に粒度の影響を検討するために極端な粒径のものまで準備した。最小は特殊塗料用の平均粒径 0.5 μm の A 粉で、比表面積と揮発分が最高で、また最大は Cu 系焼結品において潤滑性能向上の目的で用いられる 35 μm の H 粉である。灰分は化学処理した G 粉が最低で、C 粉が最高である。土状黒鉛は鉛筆やゴム製造の原料が主とした用途である。これらは South Western 社製の C 粉を除いて、いずれも日本黒鉛工業製である。

配合は標準の Fe-2mass%Cu-0.8mass%C-0.75mass%Zn-st 系の外、Fe-3mass%C 系で黒鉛の浸炭性を検討した。

Fig.1 Standard condition of sintering.

試験片は490MPaで両押成形した5×5×30mmの圧粉体で、寸法変化は加圧方向に対し直角方向の長さ30mmを対象に、多機能型熱膨張計¹⁷⁾または、焼結途中で冷却した試験片をマイクロメータで測定した。

焼結条件は、標準配合の試験片には吸熱型ガス(32.0 vol% H_2 -24.0 vol% CO -0.3 vol% CO_2 -0.1 vol% CH_4 -bal. N_2)に準じた混合ガスの雰囲気下で、Fig. 1 に示す露点およびヒートパターンでおこなった。他の配合の場合は高純度Ar中で、-35 $^{\circ}\text{C}$ の露点で実施した。

焼結挙動は熱膨張測定や急冷試験片の結合C量から検討すると共に、黒鉛の特性としては黒鉛化度および熱天秤による重量変化を調べた。

2.2 黒鉛化度の測定

黒鉛化度の測定には幾つかのモデルがあるが、ここではFranklinの方法¹⁸⁾を用いた。これは炭素の六方網平面の積み重なりは、秩序ある黒鉛的積み重なりの部分と、無秩序な積み重なりやの乱層構造の部分との混じったものと仮定している。後者の未黒鉛化部分が全体に対して占める割合を p とすると、X線回折により観察される(00 ℓ)回折線から測定される面間隔 $d_{(002)}$ (nm)との間に式(1)の関係があり、黒鉛化度は $1-p$ で表される。

$$d_{(002)} = 0.3440 - 0.0086(1-p^2) \quad \text{..... (1)}$$

Table 1 Properties of natural graphite powders.

Kind	Powder	Grade	Mean particle size* ¹ μm	Specific surface* ³ m^2/g	Ash content mass%	Volatile matter mass%
Flaky	A	USSP	0.5 * ²	370	0.8	4.0
	B	CPM-4	4	13.7	1.5	0.8
	C	SW1651	5	11.3	3.9	1.1
	D	UCP	6	14.1	1.4	0.7
	E	CPN	8	10.7	1.1	0.3
	F	CPB	10	7.9	1.5	0.4
	G	ACP	12	9.1	0.5	0.5
	H	CB-150	35	6.1	0.7	0.2
Amorphous	X	APB	3	11.5	1.3	2.1
	Y	GA-150	9	8.0	1.4	2.1

*¹ Sedimentation analysis,

*² SEM observation,

*³ BET method

Photo.1 Scanning electron micrographs of graphite powders.

3 結 果

3.1 黒鉛の特性

走査型顕微鏡による黒鉛の外観をPhoto.1に示す。鱗片状黒鉛はF粉で見られるように特有の六角板状をもち、その網平面から層状に剝離する。これは黒鉛結晶において強い共有結合である網平面内の炭素原子間の結合に比べ、網平面間はファンデルワールス結合のため、粉砕により平面上の剝離が優先する。しかし、粉砕が進むとA粉のように、平面の破壊も同時に進行して粒状となり凝集し易くなる。

一方、Y粉は鱗片状のような自形をもたず、塊状と微粉が混在する。鱗片状では潤滑性を有する網平面が圧粉体密度の向上にも寄与するが、 $0.5\mu\text{m}$ まで微粉化したり、土状黒鉛ではこの効果は期待できない。

黒鉛のX線回折結果をFig.2に示す。D粉では鋭い回折線を示し、六方晶の外、粉砕によって生じた菱面体晶¹⁹⁾も観察される。A粉では結晶粒の微細化に伴うピーク高さの減少、拡幅化が進むことにより回折線の重複が目立つようになり、また、低角度側では無定形特有のバックグラウンドの上昇が現れる。一方、Y粉も同様のパターンを示すが、回折線はむしろA粉より明確である。

標準Siによる回折線図形の補正後のD、AおよびY粉の(002)線の面間隔は、各 0.3363 、 0.3378 、 0.3373nm で、黒鉛化度は各 0.86 、 0.65 、 0.71 となり、A粉は粉砕により無定形化が進行し、土状よりも低下した。

黒鉛2gを H_2 中、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した時の熱天秤の結果をFig.3に示す。F粉は約 250°C 以降ほぼ直線的に減少し、 1000°C では $2.4\text{mass}\%$ の減量を示した。一方、A粉とY粉は 100°C 付近から減少し始め、前者の方が勾配が大である。途中で僅かな勾配の変化があるものの、顕著な変化はみられず 1000°C では各 6.2 と $4.8\text{mass}\%$

Fig.2 X-ray diffraction patterns of graphite powders.
h : hexagonal, r : rhombohedral

%の減量を示した。これらの値はTable 1の揮発分よりも高いが、三者の傾向は一致する。なお、揮発分は、黒鉛粉を入れた蓋付き磁性るつぼをさらに黒鉛るつぼに入れ、大気中 850°C で7min間急熱して測定した。

Fig.3 Thermogravimetric curves of graphite powders heated at 10°C/min in H_2 .
Sample weight:2g

3.2 寸法変化

標準条件下で圧粉体の寸法変化におよぼす黒鉛の粒径あるいは比表面積の影響をFig.4に示す。直線から著しく外れた $0.5\mu m$ の A 粉を除いて、寸法は粒径の減少または比表面積の増加と共に収縮する。この関係は Table 1 での灰分、黒鉛の種類が異なってもほぼ成立する。実線によると黒鉛の粒径を A から B μm への変更した時、寸法変化の变化量% は式(2)で求められる。

$$\Delta D.C. = 0.27 \log(B/A) \quad \text{----- (2)}$$

Fig.4 Influence of graphite powders on dimensional change of compacts after sintering.

3.3 熱膨張挙動

標準条件下における主な熱膨張曲線をFig.5に示す。まず、曲線1-3はFig.4における両端と中央の4, 10, 35 μm の鱗片状黒鉛である。既報ではG粉について述べてきたが、上記もほぼ同一結果なので、ここでは簡単に曲線2のF粉について説明する。約 $120^\circ C$ の a 点で潤滑剤の溶融による小さな膨張があり、b 点の $500^\circ C$ 付近から雰囲気浸炭による膨張、約 $720^\circ C$ の c 点での A_1 変態による収縮を経て、 γ -Fe 域の d 点から黒鉛

の浸炭による膨張、 $1083^\circ C$ の Cu 融点の e 点からの銅膨張、f 点からの恒温加熱での収縮、g 点付近で雰囲気からの復炭、h 点から $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が起こる。

粒径の影響が顕著に出るのは d 点で、B, F, H 粉の各々は約 915, 940, $960^\circ C$ と粒径の増大にしたがい高温側にずれると共に、d 点以降の勾配および膨張量は減少し浸炭は遅延する。この結果、e 点からの銅膨張は粒径が大きいほど増大し、また、冷却過程の g 点から起こる復炭による勾配の緩慢の程度も著しくなる。

一方、A 粉と Y 粉は曲線 4, 5 のように、曲線 1-3 とはかなり異なったパターンを示すが、これは焼結初期から始まる膨張に起因する。両者とも $150^\circ C$ 付近

Fig.5 Dilatometric curves under standard conditions.

から急に立ち上った後、ゆるやかな膨張を続け、前者は約 450℃から収縮の傾向を示す。また、Cu融点では前者の鋭い膨張に対し、後者は著しく収縮する。

3.4 寸法変化と浸炭挙動

焼結中における寸法変化の推移を、浸炭の観点から検討する。Fig. 6 は標準条件での焼結の途中から、Ar 気流中へ引出し徐冷した試験片の結果である。

Fig. 6aはBとF粉の結果で、僅かにずれた軌跡を示す。先ず、700℃までの結合C量の増加と膨張は、雰囲気からの浸炭により鉄粉表面に生成した Fe_3C （セメントナイト）の微粒子によるものである¹³⁾。それを過ぎると A_1 変態での $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ による Fe_3C の

Feへの固溶や、焼結の開始により著しく収縮する。 A_3 変態を越えると鉄粉粒子の内部も一様に $\gamma\text{-Fe}$ となり、黒鉛による浸炭が急速に進んで膨張すると同時に、焼結による収縮も促進される。結合C量は1090℃で最高となり、以降恒温加熱中に脱炭と収縮が起こり、冷却過程で復炭した。

黒鉛の粒径の影響は、浸炭、寸法変化の両挙動とも微粉の方が常に先行する形で現れ、B粉では1020℃から収縮に入るのに対し、F粉は1060℃を越えてから起こり、この差が焼結後まで持続する。このように微粉ほど焼結が促進され、Cu膨張が抑制され、見掛け上黒鉛添加量の増加と類似の挙動となる。

Fig. 6 Relation between combined carbon and dimensional change of compact cooled from each temperature under standard condition.

Fig. 7 Carburizing behavior of Fe-3C compacts sintered in Ar.

焼結初期から膨張し

たA粉とY粉の結果をFig. 6bに示すが、曲線の形態はFig. 6aと比べかなり異なる。両者とも600℃×5minでは、Fig. 6aの倍以上膨張するが、700℃への膨張は小さい。また、920℃へかけては全く収縮しないが、極大値となるA粉の920℃、Y粉の970℃を過ぎると収縮する一方となる。これは初期膨張による鉄粉同志の接点の減少と、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態での収縮による接点の回復が、焼結の遅延と促進に関与したものと考えられる。

結合C量の推移はA粉では、970℃以降で急速に停滞し、1090℃までの間に0.11mass%しか増加せず、B、F粉の0.58、0.62mass%に比べはるかに少ない。このため1090℃からは大きなCu膨張が引き起こされる。一方、Y粉での浸炭はB、F粉より遅いが、A粉のような停滞がなく、1090℃からは著しく収縮する。A、B、F、Y粉の焼結後の残留黒鉛量は0.29、0.02、0.01、0.05mass%で、A粉だけが多量の黒鉛を残留した。

3.5 黒鉛の鉄粉への固溶挙動

$\gamma\text{-Fe}$ 域の2、3の温度における鱗片状黒鉛の固溶挙動を調べる。各温度でのCの固溶限以上の黒鉛を添加したFe-3mass%C系をAr中で40℃/minで昇温し、所定時

間保持後、水冷した試験片の結合Cの結果をFig. 7に示す。γ領域に入ってから所定温度到達までに加熱温度950℃の場合で約1min, 1100℃で約5min要するために保持時間0minですでに浸炭が進行しているが、いずれの温度でも微粉ほど浸炭が進む。950℃では30minでも増加の傾向があるが、1100℃では5minまでに一気に進行し、微粉ほど短時間に飽和する。より大きな粒径の関係についても同傾向の報告がある²⁰⁾。

4 考 察

特異な焼結挙動を示すY粉とA粉について考察する。

まず、Fig. 6bにおいてY粉は1090℃からは著しく収縮するが、これはFe-Cu-Fe₃C擬3元系の偏共晶反応^{10, 12)}で生じた融液による液相焼結に起因している。Tabeshfarら²¹⁾は液相が粒界と微細気孔に浸透する際の駆動力、濡れによるエネルギー損失を計算し、粒界での液相厚さと微細気孔の半径が同じオーダーであれば、液相Cuは後者に優先的に浸透することを示している。Y粉では焼結初期の膨張によりFe粒子間隙が拡大し、また浸炭も十分に進行してしているので溶融Cuは濡れにくくなるため、毛管現象によって粒界に浸透できずに微細気孔に存在し、擬3元系の偏共晶反応を引き起こしたものと考えられる。同様の現象は圧粉体密度が低い場合でも生じた²²⁾。

つぎに、A粉を用いた場合に生じる約150から450℃までの膨張と、970℃以降で生じる浸炭速度の著しい低下の原因について、黒鉛の特性との関連で述べる。

鉄系圧粉体の熱膨張測定で現れる膨張は、鉄粉自体の線膨張や変態を除くと、合金元素の鉄粉への拡散、化合物の生成、毛管現象による融体の鉄粉粒界への浸透、気体発生による内圧の上昇、などにより引き起こされる。このうち焼結初期のこのような低い温度で起こる可能性のあるものは、融体の浸透と気体の発生であるが、前者はFig. 5の曲線1-3にみられるようにZn-stの溶融では小さな膨張を示すだけであるので、後者が原因と思われる。

この時点での気体の発生源の1つとして、黒鉛と吸熱ガス中のCO₂、H₂OおよびH₂との反応を考慮した場合、前二者は既報¹³⁾でも述べたように低温では進行せず、また、後者もCH₄の生成により気体のモル数が半減するので、いずれも内圧上昇の原因とはなり得ない。気体発生源の他の1つには黒鉛の揮発分が考えられ、Fig. 3での100℃付近からの重量減少が対象になる。黒木ら²³⁾はステアリン酸カルシウムを潤滑剤に用い

たときに起こる約430℃の著しい膨張は、潤滑剤の分解、蒸発のガスの流出を、高粘性の融液が妨害したことによる内圧の上昇であるとしている。Zn-stも同様のことが考えられるが、この分解、蒸発は初期膨張よりも高温の約300-400℃¹³⁾で起こるので、気体発生源とはなり得ない。しかし、450℃付近からの収縮はこの融液の消滅と関連があるのかも知れない。

ところで、黒鉛の揮発分はTable 1における鱗片状黒鉛のように、粒径が小さくなるにしたがい増える傾向にあり、石炭などのように内蔵している揮発分とはかなり異質のものと予想される。先述したように、黒鉛の湿式粉碎工程では灯油が使用されているが、その付着分は大気中500-600℃で加熱除去され、揮発分としては残存しないとされている。

一方、黒鉛は強い酸化剤溶液中で湿式酸化された場合、OやHは=O, OH, COOHなどの基として炭素に結合した酸化黒鉛(黒鉛酸)を生じ、これは熱的に非常に不安定な物質で、150℃以上でCO₂, CO, O₂などを放出して分解することが知られている²⁴⁾。衝撃粉碎がおこなわれたA粉では、揮発分が急増していることから類似の化合物が生成しているか、または、黒鉛の活性点へのガスの吸着が推察されるが明らかでない。

黒鉛の反応は固体表面の至る所で均一に進行するのではなく、活性点と呼ばれる表面の特殊な点において進行するものとされている。人造黒鉛の高温酸化は黒鉛化度の低い部分が活性点になり、また黒鉛単結晶でも端面(edge plane)が活性点となり、基底面(basal plane)よりも反応速度が高い²⁵⁾。Bacon²⁶⁾は人造黒鉛をボールミルで長時間粉碎すると、黒鉛構造の割合が減少して、無定形炭素に近づくことを述べており、A粉の場合もFig. 2でも示したように、同様の現象と考えられる。黒鉛化度が低下し、また、微粉のため端面も増加し、鉄粉との接触点も増えているので浸炭速度の増大が予想される。実際、Fig. 6bでのA粉の970℃までの浸炭速度は、Fig. 6aのBおよびF粉に比べて大であるが、それ以降で著しく低下している。

この急低下の原因としては、黒鉛の酸化と分散状態が考えられ、いずれも鉄粉との接触界面の問題である。吸熱型ガスは既報¹³⁾でも示したように、高温になるに伴い酸化性となる。活性点が多いA粉はそれだけ酸化速度も大きいと考えられるが、焼結後には多量の黒鉛が残留しているので、量的な減少が浸炭減速の直接の原因になるほどの酸化は生じていない。したがって活性点が酸素に吸着され、鉄粉との接触が妨害された

27) ことも考えられる。

一方、三浦ら⁵⁾は超微粉のカーボンブラックを添加した圧粉体では、鉄粉粒子表面を均一に覆うというよりも、むしろ鉄粉粒子間隙に凝集した形で存在する場合が多いと報告している。Photo. 1 で示したようにA粉も凝集し易く、同様の状況にあったとすると、焼結前半には接触面積の大きな均一被覆粉が急速に鉄粉に固溶消滅し、その後は接触面積の小さな凝集粉だけとなったと考えられる。

以上のように、初期膨張および浸炭速度の低下には、黒鉛の微粉化に伴う活性点の増加が関与していることも推察される。

4 結 論

Fe-2mass%Cu-0.8mass%C-0.75mass%Zn-st系の焼結時の寸法変化におよぼす黒鉛の影響を調査した。実験は吸熱型ガスの雰囲気下で、平均粒子径0.5-35 μm の鱗片状黒鉛を主体に、3-9 μm の土状黒鉛についても検討した。

- (1) 黒鉛の微粉化に伴い寸法は収縮し、粒径AからB μm への変更により、寸法変化は $0.27 \log(B/A) \%$ だけ変わるが、0.5 μm の鱗片状はこの関係に従わない。
- (2) 鱗片状黒鉛の微粉化は、浸炭速度の向上により焼結の促進、銅膨張の抑制に作用する。しかし、0.5 μm の場合は150℃付近から膨張が起こり、970℃以上で浸炭速度が著しく低下する。
- (3) 0.5 μm 鱗片状黒鉛による焼結初期で起こるこの膨張は、100℃付近から発生する黒鉛の揮発分の離脱が、内圧の増大に関与したものと考えられる。また、この揮発分の増加および浸炭速度の低下は、微粉化による黒鉛の活性点の増加に起因すると推察される。
- (4) 寸法変化の制御には、従来から用いられている鱗片状黒鉛の数-10数 μm が適当である。一方、土状黒鉛は焼結過程で膨張、収縮の程度が顕著であるため、寸法の安定性の上で問題が残る。

文 献

- 1) N. Dautzenberg, J. Hewing: Powder Metall. Int., 25 (1977) 16.
- 2) G. T. Brown, P. K. Jones: Int. J. Powder Metall., 6 (1970) 29.
- 3) B. E. Perkins: Metals Australia, (1971) June 105.
- 4) K. Feneberger, A. R. Feichtiger: Metal Powder Report, 39 (1984) 157.
- 5) 三浦秀士, 本田忠敏, 徳永洋一: 粉体および粉末冶金, 36 (1989) 357.
- 6) 高田仁輔: 粉体粉末冶金協会, 秋季大会講演概要集, (1991) 104.
- 7) J. Takata, H. Takigawa, S. Okamoto, T. Matsushita, T. Hanaoka: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, MPIF, 5 (1992) 251.
- 8) S. T. Rothman, N. L. Peterson, C. M. Watten, L. S. Nowick: J. Appl. Physics, 39 (1968) 5041.
- 9) T. Krantz: Int. J. Powder Metall., 5 (1969) 35.
- 10) 三谷裕康, 真島一彦, 花立有功, 日本金属学会誌, 39 (1975) 168.
- 11) 粉体工業会: 粉体工学便覧, 日刊工業新聞社発行, (1990) 849.
- 12) 高田仁輔, 河合伸泰: 粉体および粉末冶金, 41 (1994) 1150.
- 13) 高田仁輔, 河合伸泰: 粉体および粉末冶金, 41 (1994) 1157.
- 14) 高田仁輔, 河合伸泰: 粉体および粉末冶金, 41 (1994) 1553.
- 15) 高田仁輔, 河合伸泰: 粉体および粉末冶金, 42 (1995) 827.
- 16) 高田仁輔, 河合伸泰: 粉体および粉末冶金, 42 (1995) 1430.
- 17) 高田仁輔, 河合伸泰: 粉体および粉末冶金, 41 (1994) 1012.
- 18) R. E. Franklin: Acta Cryst., 4 (1951) 235.
- 19) H. P. Boehm, R. W. Conghlin: Carbon, 2 (1964) 1.
- 20) V. A. Dymchenko, Yu. F. Morozov: Perspectives in Powder Metallurgy, MPIF, 3 (1968) 295.
- 21) K. Tabeshfar, G. A. Chandwick: Int. Powder Metall. Conference, Florence-Italy, (1982) 693.
- 22) 高田仁輔: 粉体粉末冶金協会, 秋季大会講演概要集, (1988) 146.
- 23) 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 33 (1986) 187.
- 24) G. R. Hennig, Progress in Inorganic Chemistry, Interscience, 1 (1959) 138.
- 25) G. R. Hennig: Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker, 2 (1966) 1.
- 26) G. E. Bacon: Acta Cryst., 5 (1952) 392.
- 27) P. Ulf. Gummeson: Perspectives in Powder Metallurgy, MPIF, 3 (1968) 304.