解 説

金属-セラミックス間の濡れ性の制御

野 城 清*, 荻野 和己**

1. はじめに

異種材料の接合や複合材料などのいわゆる材料の複合化は先端技術の発展のために必要かつ不可欠なのである。

ところで金属と異種材料の複合化のためには界面の諸特性を把握し、界面の制御（反応の制御、濡れ性の制御）を行う必要がある。この目的のために、繊維の表面にコーティング処理を施したり、金属に合金元素を添加することが試みられている¹⁾。

熔融金属によるセラミックスの濡れ性は金属-セラミックス接合や複合材料の製造・特性の向上のために非常に重要な物性であり、近年、多くの研究者によって研究されている。

しかし熔融金属によるセラミックスの濡れ性は種々の因子、たとえば雰囲気（とくに、酸素分圧）、温度、合金添加元素、セラミックスの表面性質など、によって大きく影響されるため、その評価は非常に困難である。

本稿においては、濡れ性の評価方法について述べるとともに、著者らの結果を中心に熔融金属によるセラミックスの濡れ性に影響を与える諸因子について概説する。

2. 濡れ性の評価

濡れ性の評価方法は数多く提案されているが、終局的には面積で評価する方法および液体と固体とがその接触点においてなす角度、すなわち接触角、で評価する方法に大別される。

2.1 拡がり面積による濡れ性の評価

この方法は水平においた固体上に重量が一定の液体を滴下し、その液体が拡がった面積を求めることによって濡れ性を評価する方法で、古くからハンダ付け、ロー付け、鍍金の際の濡れ性の評価に用いられてきた²⁾。

また最近、沖らは熔融 Al 合金による SiC の濡れ性の報告を行っている³⁻⁵⁾。彼らは SiC 基板を熔融 Al 合金

中に一定時間浸漬した後、溶湯から取り出し、SiC 基板上の Al 合金の付着面積によって濡れ性を評価している。この方法は沖らによっても述べられているように、活性な金属による濡れ性の評価には有効であるが、部分濡れ ($0^\circ < \text{接触角} < 180^\circ$) を生じる系では基板を引き上げた際、その表面に熔融金属が流れ落ちずに一部残存している場合と混同する場合があります、その評価には注意をする必要があるとされており、濡れているか否かを確認するためにはその接触角を調べるのが肝要であるとされている⁶⁾。

2.2 接触角による濡れ性の評価

接触角による評価には、接触角そのもので濡れ性を評価する方法と接触角の値から得られる仕事量（付着仕事、浸漬仕事、拡張仕事）で評価する方法があるが、いずれの評価方法によっても、接触角の値を必要とする。

接触角の測定方法を以下に列挙する。

1. 静 滴 法
2. 傾 板 法
3. 毛 管 法
4. 圧力変位法
5. 浸透速度法

接触角自身は後述するように固体、液体、固-液間の、表面自由エネルギー、界面自由エネルギーによって決定される量であり、固-液間の相互作用を直接表す量ではない。したがって、濡れ性を熱力学的に評価する場合には、仕事量で評価しなければならないが、この場合には表面、あるいは界面自由エネルギーの値を必要とする。

上記の方法のうちで高温で、表面自由エネルギー、接触角を同時に精度良く求められる方法は静滴法のみである。

したがって、ここでは静滴法についてのみ述べる。

固体基板上に液体を静かに滴下した際には図 1 に示すような形状を呈する。

図 1-a に示したように接触角が 90° より小さい場合にはこの系は濡れる系であるといい、図 1-b に示したように接触角が 90° より大きい場合にはこの系は濡れない系

* Kiyoshi NOGI, ** Kazumi OGINO: 大阪大学工学部材料開発工学科 (565 吹田市山田丘 2-1)

図1 固体上の液滴の形状

a. 接触角 $<90^\circ$, b. 接触角 $>90^\circ$

であるという。

図1のような滴の形状から接触角を算出するには直接読み取る方法と計算による方法がある。

計算による方法では測定者による人為的な誤差を少なくすることができ、接触角に関する多くの報告は計算によって求められた値を採用している。

重力の影響が無視できるような小滴の場合には、滴を球の一部とみなして計算することができる。

しかし、上述のように静滴法の最大の利点は液体の表面張力と接触角を同時に精度良く求められることにあり、このためにはかなりの大きな滴（通常の金属の場合には1~2g）を採用する必要がある。この場合には滴の形状を球の一部とみなすことはできず、Laplace の式から表面張力と接触角を求めることになる。

多くの研究者はこれまで Laplace の式を数値的に解いた Bashforth-Adams の表⁷⁾を用いて、表面張力と接触角を求めているが、必要な寸法を読み取る際に誤差を生じやすく熟練を要求される。この点を克服するために種々の方法が提案されている⁸⁻¹⁰⁾。

ところで、濡れ性を熱力学的に検討する場合には接触角ではなく、濡れにともなう自由エネルギー変化で評価しなければならない。

濡れには図2に示すような三つの型がある。

図2-aは拡張濡れ（拡がり濡れ）であり、接触角 θ が $\theta=0^\circ$ の場合に生じる濡れである。

図2-bは浸漬濡れと呼ばれ、接触角が 90° より小さいときに生じる。

図2-cは付着濡れであり、接触角が 180° より小さいときに観察される。

図2に示した濡れの型によって、濡れが生じた際の自由エネルギー変化も(1)~(3)式に示すように異なる。

$$W_{SP} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (1)$$

$$W_{IM} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2)$$

$$W_{AD} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (3)$$

ここで、 W は濡れにともなう自由エネルギー変化、 γ_{SV} 、 γ_{LV} 、 γ_{SL} はそれぞれ固体の表面自由エネルギー、液体の表面自由エネルギー、固-液界面の界面自由エネルギーである。

図2 濡れの三つの型

a. 拡張濡れ, b. 浸漬濡れ, c. 付着濡れ

図3 固体上の液滴の平衡状態における釣り合い

ところで、図3に示すように固体上の液滴が平衡状態にあるときには、(4)式で示されているいわゆる Young の式が成立する。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (4)$$

ここで、 θ は接触角である。

(4)式を(1)、(2)、(3)式に代入することによって、(5)、(6)、(7)式が得られる。

$$W_{SP} = \gamma_{LV} (\cos \theta - 1) \quad (5)$$

$$W_{IM} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (6)$$

$$W_{AD} = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (7)$$

(5)、(6)、(7)式から明らかなように、それぞれの表面自由エネルギー変化は最終的に静滴法で測定が可能な接触角と液体の表面自由エネルギーの値で表すことができる。

3. 濡れ性に影響を与える因子

濡れ性に影響を与える主な因子としては以下のものがあげられる。

1. 金属、セラミックスの熱力学的安定性
2. 温度
3. 雰囲気（とくに、酸素ポテンシャル）
4. 固体の表面状態（表面粗さ、結晶構造）
5. 合金添加元素

以下にこれら因子の個々の影響について述べる。

3.1 金属, セラミックスの熱力学的安定性

熔融金属によるセラミックスの濡れ性が金属あるいはセラミックスの熱力学的安定性に影響されることは、以前に Naidich¹¹⁾ や McDonald ら¹²⁾ によって明らかにされている。

Naidich¹¹⁾ は従来の報告を整理し、酸化物の生成自由エネルギー変化と液体金属が酸化物を生成するときの生成自由エネルギー変化との差と液体金属-酸化物間の接触角との間には図4に示されるような関係があることを明らかにした。

図4から生成自由エネルギー変化の差が大きいほど、すなわち金属と酸化物との化学的相互作用が小さいほど、接触角の値は大きいことがわかる。

また McDonald ら¹²⁾ は図5に示したように、熔融金属と Al_2O_3 との付着の仕事は熔融金属が安定な酸化物を生成する、すなわち金属の酸化物の生成自由エネルギー変化が大きい負の値を示す場合ほど、大きい付着の仕事を示すことを明らかにした。

筆者ら¹³⁾ は種々の熔融金属-固体酸化物系の表面自由エネルギー変化(1モル当たりの付着の仕事)と固体酸化物の生成自由エネルギー変化との関係を静滴法によって求め、図6のような関係を得た。

図6から明らかなように、表面自由エネルギー変化は単純に固体酸化物の熱力学的安定性にのみ依存しているのではないことがわかる。

一般に酸化物は図7に示したように、その表面は酸素イオンが露出し、その酸素イオンは酸化物を構成する金属イオンによって内部に強く引きつけられていると考えられている¹⁴⁾。酸素イオンは通常金属イオンよりそのイオン半径は大きく、したがって酸素イオンは金属イオンより分極されやすい。この分極の程度は金属イオンのイオン半径に依存し、金属イオンのイオン半径が小さいほど分極の程度は大きくなる。

このような酸化物の表面に液体金属が接触したときに

図4 接触角と酸化物生成自由エネルギー変化との関係¹¹⁾

は、酸素イオンが酸化物内部に引きつけられている程度、すなわち表面の酸素イオンの分極の程度、によって濡れ性に相違がみられるものと考えられる。

表1に種々の金属イオンのイオン半径の値¹⁵⁾を示す。表1から明らかなように、Caのイオン半径が最も大き

図5 付着の仕事と酸化物生成自由エネルギー変化との関係¹²⁾

図6 表面自由エネルギー変化と酸化物生成自由エネルギー変化との関係¹³⁾

図7 固体酸化物の表面構造

表1 金属イオンのイオン半径 (nm)

イオン	半径	イオン	半径
Si	0.041	Al	0.050
Mg	0.065	Zr	0.080
Ca	0.099	Be	0.035
Th	0.102		

く、CaO 表面の酸素イオンの分極の程度が最も小さいことが予想される。このことは CaO 表面のイオン性が最も大きいことに対応する。したがって、CaO の表面に液体金属がもたらされたときには CaO が熱力学的には非常に安定であるにもかかわらず、化学的な相互作用は大きく、付着の仕事は大きくなる。

このような結果は液体金属が Ag, Sn 以外においても報告されている。

以前に Humenik ら¹⁶⁾は熔融 Ni と BeO, ThO₂ との接触角はそれぞれ 152°, 132°, 熔融 Fe と BeO, ThO₂ との接触角はそれぞれ 147°, 111° といずれの場合も ThO₂ との接触角のほうが BeO との接触角よりも小さいことを報告している。

ThO₂ は BeO よりも熱力学的には安定であり、前に述べた McDonald や Naidich の考え方のみでは説明できないが、筆者ら¹⁸⁾が提案しているようなイオン半径を考慮することによって説明できる。

表1に示したように、Be²⁺ と Th⁴⁺ イオンの半径はそれぞれ、0.035 nm, 0.102 nm であり、Th⁴⁺ イオンのイオン半径のほうがほぼ3倍大きく、また先に述べた Ca のイオン半径よりもさらに大きい。したがって、ThO₂ の場合のほうが BeO の場合よりも低い接触角を示すことはイオン半径の点からきわめて妥当である。

3.2 温 度

熔融金属とセラミックスとの接触角の温度依存性については筆者らの報告^{13,17-20)}の報告をはじめ、多くの研究が発表されている²¹⁾。

いずれの報告においても温度の上昇にともない、熔融金属とセラミックスとの接触角は減少することを明らかにしているが、その減少の度合いは測定した系によって大きく相違する。

一般に、熔融金属とセラミックスとの間で反応を生ずるような系では、接触角の温度依存性は大きく、反応がない系では温度依存性は小さい¹⁸⁾。

図8, 9に熔融 Ag と種々の固体酸化物¹⁹⁾および炭化物、窒化物²¹⁾との接触角の温度依存性を示す。

図8, 9から、熔融 Ag とセラミックスとの接触角は温度の上昇にともない減少していることがわかる。

また、図8の熔融 Ag と固体酸化物との接触角の温度依存性は一部の系においては直線的な変化ではなくある温度において屈曲点をもつような変化を示した。この屈曲点は図10のエリングム図において屈曲点がみられる温度に対応し、濡れ性と3.1項で述べたセラミックスの熱力学的安定性との良好な関係を示している。

図8 熔融 Ag と固体酸化物との接触角の温度依存性

図9 熔融金属と炭化物、窒化物との接触角の温度依存性

図10 エリングム図

3.3 雰囲気

熔融金属によるセラミックスの濡れ性が雰囲気によって著しい影響を受けることはこれまでに多くの系において明らかにされている^{17,22-25)}。

筆者らは熔融純 Cu による単結晶 α-SiC の濡れ性の研究において、熔融純 Cu が単結晶 α-SiC の結晶構造を反映し六角形状に濡れ拡がることを明らかにしたが、この現象は真空度が低いほど明瞭であり、大気圧のもとでは通常の濡れ性を示す¹⁷⁾。これは酸素分圧が低い場合には SiC の表面は清浄な状態に保たれることによるものと考えられる。また筆者らの一部は酸素分圧を制御した条件のもとで熔融純 Ni による Al₂O₃ の濡れ性の測定を行い、図11に示すような結果を得た²³⁾。

図 11 溶融純 Ni とアルミナとの接触角の酸素濃度依存性

図 11 は低酸素分圧、高酸素分圧のいずれにおいても Ni と Al_2O_3 との濡れ性が改善されることを示している。低酸素分圧では Ni と Al_2O_3 との界面で Al_2O_3 の解離が生じ、高酸素分圧では界面で Ni の酸化が生じるため接触角の減少がみられる。

金属基複合材料の製造や金属-セラミックス接合にとってこの結果のもつ意味は大きく、筆者らは酸化性および強還元性雰囲気において Ni と Al_2O_3 との接合を試み、還元性雰囲気での接合強度は酸化性雰囲気での接合強度よりも著しく高いことを明らかにした²⁶⁾。

John らは溶融 Al と Al_2O_3 との接触角の測定を制御された酸素分圧の下で行い、図 12 に示すように接触角は雰囲気中の酸素分圧に大きく依存し、従来の溶融 Al と Al_2O_3 との接触角の報告にみられる著しい相違は測定時の酸素分圧の相違によることを明らかにした²⁷⁾。

この結果が複合材料の製造に与える意義は大きく、厳密に制御された雰囲気のもとで操業を行う必要があることを示している。

3.4 固体の表面状態

3.3 項においても簡単に述べたように、濡れ性は固体の表面状態によって著しい影響を受ける。

溶融金属-セラミックス系において、固体の結晶構造を反映した濡れは残念ながら前述の筆者らの報告¹⁷⁾のみであるが、溶融金属 (In)-固体金属 (Ge) 系においては以前に報告されている^{28,29)}。

筆者らは溶融純 Cu による単結晶 α -SiC の (0001) 面の濡れ性を種々の温度、真空度のもとで測定を行い、以下に述べるような結果を得た。

溶融純 Cu による単結晶 α -SiC の濡れの測定において、図 13 に示した凝固後の試料の外観から明らかなように単結晶 SiC 上の Cu は円形状に濡れ拡がっているのではなく、明らかに六角形状の拡がり呈しているこ

図 12 溶融純 Al とアルミナとの接触角の酸素分圧依存性

図 13 α -SiC 単結晶の (0001) 面上の Cu の形状

表 2 溶融純 Cu による単結晶 α -SiC の濡れ

温度 (K)	雰囲気 (Pa)	濡れ	温度 (K)	雰囲気 (Pa)	濡れ
1,371	10^{-3}	◎	1,440	10^{-3}	○
1,393	10^{-3}	◎	1,473	10^{-3}	×
1,393	10^{-2}	◎	1,393	10^{-1}	○
1,393	10^{-1}	○	1,393	10^5Ar	×

◎：明瞭な六角形状の濡れ，○：六角形状の濡れ，
×：通常の濡れ

とがわかる。またこの六角形の各辺は単結晶 SiC の各辺と平行になっている。このような特異な濡れ現象は表 2 に示すように限定された測定条件においてのみ観察されたが、この詳細については原論文¹⁷⁾を参照されたい。

このように溶融金属によるセラミックスの濡れ性が固体の表面構造を反映する場合があるのみならず、濡れ性は表面の粗さによっても影響される。

接触角と固体の表面粗さとの関係については Wenzel の式³⁰⁾が成立するとされている。

$$\cos \theta' = R \cos \theta \quad (8)$$

ここで、 R ；表面粗さ係数（粗い表面をもった試料の表面積/平滑な表面をもった試料の表面積）、 θ ；真の接触角、 θ' ；見かけの接触角。

(8)式によれば濡れる系、接触角が 90° より小さい、では表面積が粗いほどよく濡れ、濡れない系、接触角が 90° より大きい、では反対に表面が粗いほど濡れないことを表している。筆者らが熔融純 Fe-Al₂O₃ 系において測定した結果、(8)式は定性的には成り立つことが明らかとなったが、表面粗さ係数、 R 、の評価を実際に測定に供する試料に対して行うことが困難であることが明らかとなった³¹⁾。

しかし、表面の粗さによって接触角が異なることは明らかであり、この点に関して今後さらに多くの研究が望まれる。

3.5 合金添加元素

Ti などの活性金属を合金元素として添加することによってセラミックスの濡れ性は著しく改善されることは多くの研究者によって報告³²⁻⁴¹⁾されている。

Ti は O, N, C との反応性が高く、これら元素で構成されている酸化物、窒化物、炭化物セラミックスと反応し、熔融金属とセラミックスとの界面で安定な Ti の化合物が形成されるために濡れ性が改善されるとされている。

このような Ti の効果を利用して、金属とセラミックスを接合するためのロー材が開発されている。

合金元素の添加による濡れ性の改善は先に示した(4)式から予想されるように熔融金属の表面張力を著しく減少させる表面活性元素を添加することによっても可能な場合がある。この一例として Li の添加による熔融 Al

による黒鉛の濡れ性の改善があげられる⁴²⁾。

Li は熔融 Al の表面張力を著しく減少させる元素として知られている⁴³⁾が、図 14 に示すように黒鉛との接触角も減少させる⁴²⁾。

このように表面活性元素を添加して濡れ性を改善した場合には、Ti などの界面活性元素を添加した場合とは異なり、界面に異相を形成せずに濡れ性を改善することも可能であるため、他の系においても積極的な研究が望まれる。

3.6 そ の 他

熔融金属によるセラミックスの濡れ性の制御は上記の方法以外にもセラミックスの特性を利用することによって可能な場合がある。

ZrO₂ は高温で酸素イオン導電性を示す酸化物であることが知られているが、筆者らはこの特性を利用して ZrO₂ の濡れ性の改善を行った^{44,45)}。

方法の原理は ZrO₂ と熔融金属とを両極として直流の電位を与えることによって、ZrO₂ と熔融金属との界面から酸素を強制的に除去したりあるいは界面に酸素を移動させるという非常に簡便な方法であるが、濡れ性の改善には有効である。筆者らはこの方法を金属と ZrO₂ との接合に適用し良好な結果を得ている⁴⁶⁾。

ここに述べた方法は新しいアイデアのもとで濡れ性の制御を行った例であるが、濡れ性の制御は複合材料の特性、金属-セラミックス接合対の強度に直接影響するため、今後さらに種々の方法の開発に全力を尽くすべきときであると考ええる。

4. 熔融金属による繊維の濡れ性

複合材料の製造における濡れ性の重要性については先に述べたが、濡れ性は固体材料の表面性質や不純物によって著しく影響されるため、粒子や繊維など実際に複合材料に用いられる材料の濡れ性を評価する必要がある。しかし粒子、繊維のいずれもその表面積が小さく、濡れ性の評価にもっとも適した静滴法を適用することは困難であり、繊維の濡れ性を測定した例は筆者らの報告⁴⁷⁾以外にはみられない。

筆者らはまたこのような微小試料の濡れ性の評価のために次のような方法を提案している⁴⁸⁾。

図 15 に示すように水平に設置した固体基板上の熔融金属滴に測定試料を垂直に浸漬し、試料と熔融金属とのなす角度を実測する方法である。同一の試料を用いてこの方法と従来の静滴法と比較した結果、接触角は測定の誤差内で一致し、本方法を粒子、繊維の濡れ性の評価に

図 14 熔融 Al-Li 合金と黒鉛との接触角

図 15 垂直浸漬法による接触角の測定原理

適用できることを明らかにした。

5. お わ り に

近年、複合材料の製造や金属-セラミックス接合の際に、熔融金属によるセラミックスの濡れ性が重要な役割を果たすことが認識され、多くの解説、抄録が報告されるようになってきた⁴⁹⁻⁵⁴⁾。

しかし、われわれが対象とする系の濡れ現象は程度の大小はあるが、反応をともっており、濡れ性の制御と同時に反応性の制御を行うことが材料の複合化にとって望まれる。

参 考 文 献

- たとえば、森田幹郎：金属，48 (1978)，2-4.
- たとえば，M.L. Ackroyd, *et al.*：Met. Technol., 2 (1975)，73-85.
- 沖 猛雄，長 隆郎，日比野淳：日本金属学会誌，49 (1985)，1131-1137.
- 沖 猛雄，長 隆郎，日比野淳：軽金属，35 (1985)，663-669.
- 沖 猛雄，長 隆郎，日比野淳：軽金属，35 (1985)，670-677.
- R.J.K. Wassink：ソルダリング イン エレクトロニクス，竹本 正，藤内伸一訳，日刊工業新聞社，東京 (1986)，pp. 32-33.
- F. Bashforth & J.C. Adams：An Attempt to Test the Theories of Capillary Action, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1883).
- C. Maze & G. Burnet：Surf. Sci., 24 (1971)，335-342.
- Y. Rotenberg, L. Boruvka & A.W. Neumann：J. Colloid Interface Sci., 102 (1984)，424-434.
- 原田幸明，村松裕治：日本金属学会誌，52 (1988)，43-49.
- Ju. V. Naidich：Kontakhtie Iavlenia v Metallicheskih Rasplavakh, Naukova Dumka, Kiev (1972)，pp. 62-68.
- J.E. McDonald & J.G. Eberhardt：Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965)，512-517.
- 野城 清，大石恵一郎，荻野和己：日本金属学会誌，52 (1988)，72-78.
- W.A. Weyl：Ceram. Age, 60, 5 (1952)，28-38.
- L. Pauling：The Nature of Chemical Bond, 小泉正夫訳，Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1960)，466p.
- M. Humenik & W.D. Kingery：J. Am. Ceram. Soc., 37 (1954)，18-23.
- 野城 清，池田幸治，嶋田脩造，荻野和己：日本金属学会誌，52 (1988)，663-669.
- 野城 清，荻野和己：日本金属学会誌，52 (1988)，786-791.
- 野城 清，大西慶治，荻野和己：軽金属，38 (1988)，588-592.
- 野城 清，中川大隆，荻野和己：高温学会誌，16 (1990)，20-26.
- たとえば，S.K. Rhee：J. Am. Ceram. Soc., 53 (1970)，639-641.
- 荻野和己，野城 清，越田幸男：鉄と鋼，59 (1973)，1380-1386.
- 荻野和己，泰松 斉：日本金属学会誌，46 (1982)，871-876.
- 野城 清，倉智哲馬，荻野和己：鉄と鋼，74 (1988)，648-655.
- 荻野和己，泰松 斉，中谷文忠：日本金属学会誌，46 (1982)，957-962.
- 野城 清，中西宏之，酒巻利典，荻野和己：鉄と鋼，75 (1989)，1126-1131.
- H. John & H. Hausner：J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986)，549-551.
- A.A. Berg：J. Electrochem. Soc., 110 (1963)，908-914.
- J.I. Pankove：J. Appl. Phys., 28 (1957)，1054-1057.
- R.N. Wenzel：Ind. Eng. Chem., 28, 9 (1936)，988-994.
- 野城 清，荻野和己：高温学会誌 (投稿予定).
- B.C. Allen & W.D. Kingery：Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959)，30-37.
- R. Standing & M. Nicholas：J. Mater. Sci., 13 (1978)，1509-1520.
- Ju. N. Chuvashov, V.S. Juravlev & Ju. V. Naidich：J. Phys. Chem., 50 (1976)，993-995.
- Ju. V. Naidich, Ju. N. Chuvashov & V.S. Juravlev：Adgezia Rasplavov i Paika Materialov, vip. 1, Naukova Dumka, Kiev (1976)，pp. 50-53.
- Ju. V. Naidich, V.S. Juravlev & V.G. Chuprina：Poroshk. Metall., No. 11 (1973)，40-46.
- A. Milner：J. Inst. Met., 93, 10 (1964)，48-52.
- Ju. V. Naidich & V.S. Juravlev：Ogneypori, No. 1 (1974)，50-53.
- 奈賀正明，岡本郁男：高温学会誌，11 (1985)，148-154.
- T. Iseki & T. Yano：Mater. Sci. Forum, 34-38 (1988)，421-427.

- 41) 野城 清, 池田幸司, 荻野和己: 日本金属学会誌, 54 (1990), 掲載予定.
- 42) 野城 清, 大西慶治, 荻野和己: 軽金属, 38 (1988), 588-592.
- 43) G. Lang, *et al.*: *Aluminium*, 50 (1974), 731-734.
- 44) 野城 清, 武田裕之, 荻野和己: 日本金属学会誌, 53 (1989), 927-935.
- 45) K. Nogi, H. Takeda & K. Ogino: *Mater. Trans. JIM*, 31, 1 (1990), 83-90.
- 46) 野城 清, 武田裕之, 阪下元貴, 荻野和己: 鉄と鋼, 75 (1989), 259-266.
- 47) 野城 清, 上坂伸哉, 荻野和己: 日本金属学会誌, 53 (1989), 828-833.
- 48) K. Nogi, Y. Ohsugi & K. Ogino: *ISIJ Int.*, 30 (1990), 64-69.
- 49) Ju. V. Naidich: *Prog. Surf. Membr. Sci.*, 14 (1981), 353-484.
- 50) 中江秀雄: 軽金属, 39 (1989), 136-146.
- 51) 長 隆郎, 沖 猛雄: 日本金属学会会報, 28 (1989), 285-293.
- 52) 野城 清, 荻野和己: 表面, 27 (1989), 481-488.
- 53) 濡れ (上) 特集号, *Boundary*, 4, 1 (1988), 2-29.
- 54) 濡れ (下) 特集号, *Boundary*, 4, 2 (1988), 36-79.