

文 論

鉄 Whisker の製造に関する研究*

大 蔵 明 光**・金 子 恭 二 郎***

Study on the Production of Iron Whiskers

Akimitsu OKURA and Kyojiro KANEKO

Synopsis:

The growth of whiskers by reduction of iron oxide-iron halide mixture has been widely investigated so far, and the mechanism of growth of whiskers has been reported.

The growth condition of iron whisker by the hydrogen gas reduction of iron halide is being clarified (at the author's laboratory) with a view to the industrial use of iron whiskers.

The effect of added materials and the kind of boats used for the growth of whiskers have been especially investigated.

The results are as follows.

- 1) The addition of hematite ore was better than magnetite ore.
- 2) The addition of 15% Fe_2O_3 by volume gave good results.
- 3) It was clear that the growth of iron whiskers was not due to the presence of Fe_2O_3 but to that of Fe from the experiments using iron boats and alumina boats respectively.
- 4) Impurities from the reduction boat and from the added materials entered into the iron whiskers produced.
- 5) Long (8 cm at the most) iron whiskers could be produced by controlling the reduction gas volume and vapour pressure of FeCl_2 in the reaction vessel.

(Received Oct. 6, 1970)

1. 緒 言

ウィスカー (Whisker) は微小せいの状単結晶で、完全結晶構造に近く、金属の理論的強度に近い値を示し、電磁氣的性質もすぐれ、各種の特性をもっているのが注目されている。

ウィスカーの強度は種々の金属により異なり、またウィスカーの長さ、太さによっても異なる。なかでも鉄ウィスカー (Iron whisker) の強度は著しく大きく¹⁾引張り強さが 1300 kg/mm^2 以上のものが測定されている。これに比較して、同じ金属でも銅、銀などのウィスカーの引張り強さはかなり低く、それぞれ 331 kg/mm^2 および 176 kg/mm^2 程度である²⁾。

ウィスカーは製造が比較的困難で、結晶が微小であるから、これを直ちに利用する可能性は現在のところかなり制限されている。しかしそれでもウィスカーはすぐれた性質をもっているため諸外国ではその実用化研究が進められつつある^{3)~6)}。

ウィスカーの製造には多くの方法があり^{6)~7)}また塩化

鉄のガス還元による鉄ウィスカーの生成に関する報告も数多く行なわれている⁸⁾。

塩化鉄のガス還元による鉄ウィスカーの生成の際には、塩化鉄に混入する添加物がウィスカーの形成に大きな作用をおよぼし、とくに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を加えるとウィスカーの成長が良好に行なわれることが報告されている⁹⁾。しかし $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の添加量が具体的にいかなる場合にもつとも有効であるのかについては報告されていない。

GORSUCH¹⁰⁾は、長いウィスカーは普通成長開始時には酸化物粒であつたと思われる鉄粒群から発生しているのを観察しているが、添加酸化物がウィスカーの成長にどのような機構で影響をおよぼすのかについては明らかにしていない。結局 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は鉄ウィスカーの核ないしは、成長になんらかの役割をはたしていると結論してい

* 昭和42年4月、昭和44年9月本会講演大会にて発表

昭和45年10月6日受付

** 東京大学生産技術研究所 工博

*** 東京大学生産技術研究所

る。

塩化鉄のガス還元による鉄 whisker の成長の際、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の添加がはたす役割については、いまだ明らかにされていない点が多いので、この点の解明を試みた。

従来の報告⁷⁾⁸⁾によれば、鉄 whisker の長さは長いもので 3 cm ないし 5 cm であるとされている。著者らはさらに長い whisker の生成の可能性についても試み、鉄 whisker の製造に必要な基礎資料を得ることができたので報告する。

2. 実験装置および実験方法

whisker 製造の原料としては市販されている $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を主原料として用い、添加物として市販の Fe_2O_3 インド産赤鉄鉱、ネバタ産赤鉄鉱、キリブル産磁鉄鉱を -250 Mesh に粉砕し使用した。

$\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ および添加鉄石の化学組成を Table 1 に示した。

Fig. 1 に実験に使用した装置を示す。炉は 15 kV の模型シリコニット炉で反応管には直径 50 mm、長さ 100

cm の不透明石英管を使用した。反応部の温度は白金-白金ロヂウム 13% の熱電対により測定し、あわせて炉の温度調節は自動調節器により $\pm 2^\circ\text{C}$ の温度範囲で調節できる。

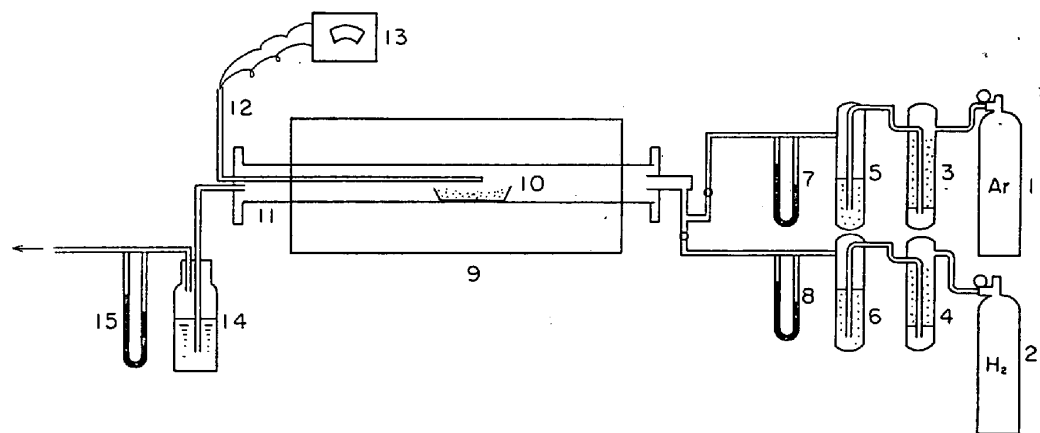
還元温度は実験的に求めた whisker 生成のもつとも良好な温度範囲 $650^\circ\text{C} \sim 670^\circ\text{C}$ を選んで実験を行なった。なお FeCl_2 の蒸気圧と whisker の生成量との関係を調べるために、最適温度を含む $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で実験を行なった。反応容器には Degussa 製アルミナボート、西村工業製アルミナボート、また普通市販されている亜鉛鉄板を塩酸処理して亜鉛を除いた鉄板製ボート、ニッケル板製ボート、18-8 ステンレス鋼板製ボートの 5 種についてそれぞれ実験を行なった。

添加物の量は、それぞれ重量割合で 1%、10%、20%、30%、40%、50% で、添加量が whisker の生成におよぼす影響を調べた。

以上の実験はいずれの場合も、 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (添加物混入の場合もそれを混入する) をボートに入れ、炉内に装入して、アルゴンガス中で昇温し、所定の温度に達して

Table 1. Chemical composition of adding materials.

Components Kind of materials	T. Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Mn	P	S	Cu
Chemical Fe ₂ O ₃	70.0									
Indian Fe ₂ O ₃	63.50	4.08	2.46	0.14	0.20	0.11	0.16	0.039	0.007	0.005
Kiribl Fe ₂ O ₃	61.70	2.09	4.80	0.17	0.50	0.13	0.09	0.075	0.022	0.009
Nevata Fe ₂ O ₄	60.90	5.93	1.55	1.25	1.37	0.09	0.05	0.219	0.09	0.022
Lonpin Fe ₂ O ₃	59.80	5.13	3.07	0.39	0.53	0.14	0.41	0.054	0.023	0.060
FeCl ₂		SO ₄ 0.02	Zn 0.02	Cu 0.01	Fe ⁺³ 0.3					



1: Argon gas 2: Hydrogen gas 3.4: PO₅ 5.6: H₂SO₄ 7.8: Flow meter 9: Electric furnace
10: Materials in a boat 11: Quartz pipe 12: Therm couple 13: Therm meter 14: Trap 15: Flow meter

Fig. 1. Schematic of experimental apparatus.

から水素ガスに切換えて還元を行なつた。

3. 実験結果

1) ボートの種類と添加物の量との関係

Degussa 製アルミナボート中で $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のみを還元した場合には、実体顕微鏡でウiskアーの生成は観察されなかつた。しかし $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に添加物として Fe_2O_3 をそれぞれ 1%~50% 添加すると、ウiskアー生成量に差はあるが、それぞれウiskアーの生成が観察された。反応温度は 670°C である。

Fig. 2 に異なつた二種のボートと添加量、ウiskアーの生成状況を示した。この結果からもわかるように添加量 15% の場合がウiskアーの生成がもつとも良好であり、西村工業製アルミナボートの場合もほぼ同様の結果を得た。生成ウiskアーの写真を Photo. 1, 2 に示す。

Fig. 2 中には鉄製ボートを用いた場合の実験も示してある。図中からもわかるごとくウiskアーの生成量は、鉄製ボートを用いたとき、添加量の多少に左右されることなく生成し、アルミナ系ボートに添加物を加えた場合

の最高値にほぼ等しい値を示している。以上の実験結果によれば、アルミナ系ボートの場合には添加物の混入が必要であることがわかる。添加物として Fe_2O_3 を混入

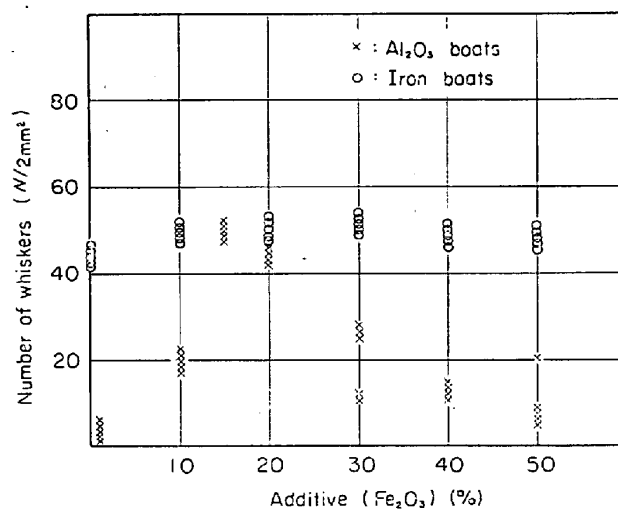


Fig. 2. Number of grown whiskers vs. amount of additive Fe_2O_3 (N is number of growth whisker per 2mm^2 in the boat at the reducing temperature of 670°C).

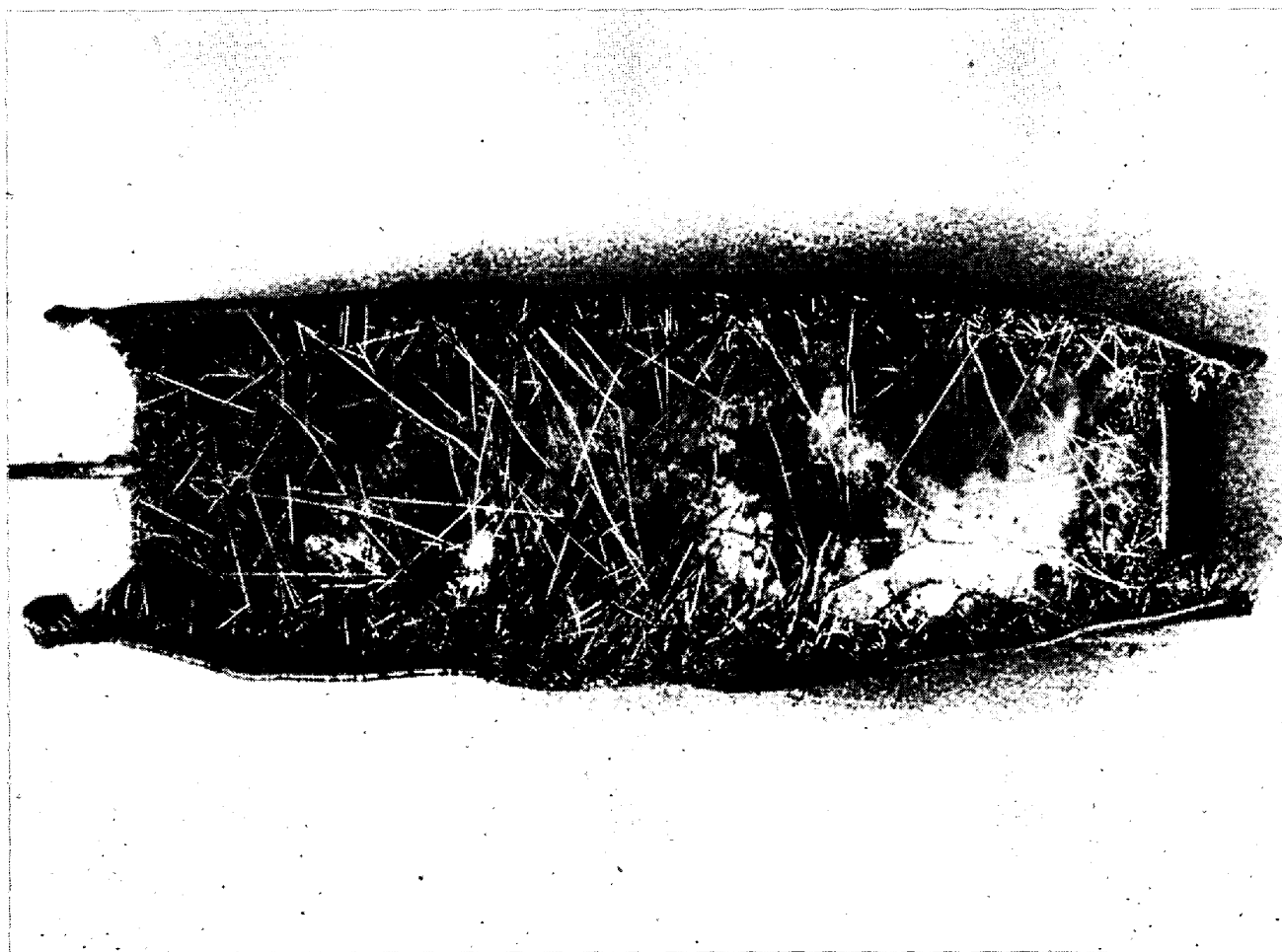


Photo. 1. Growth of iron whiskers from FeCl_2 in iron boat, 670°C . Mag. $1\times$

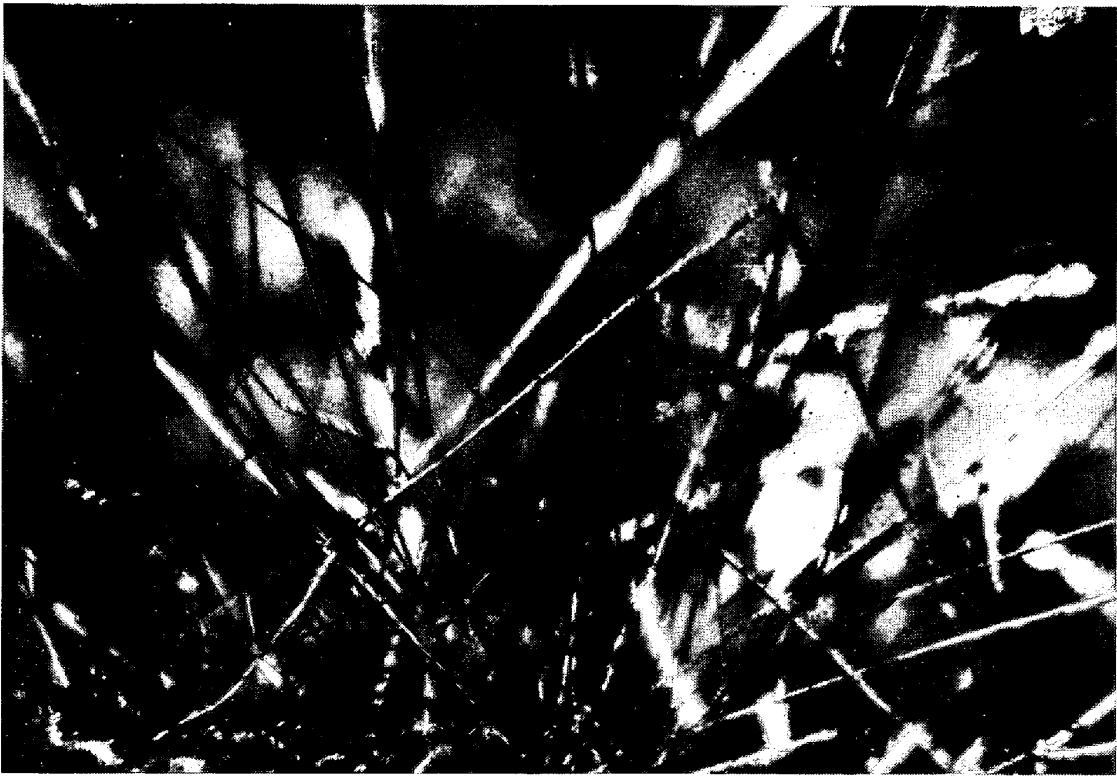


Photo. 2. The iron whiskers on the wall of iron boat. 670°C. Mag. 20× (3/4)

する場合、その混入量の増大にともなつてウィスカの生成傾向も大きくなるが、15%の混入量を最高値としてそれ以上増加しても生成量は増加せず、むしろ逆に減少の傾向を示している。

ニッケル板製ボート、ステンレス鋼板製ボートも鉄製ボートとほぼ同様の生成傾向を示した。

2) 添加物の種類の影響

とくにアルミナ系ボートには添加物としての酸化鉄が必要であることが明らかとなつたが、その酸化鉄の形態によつてウィスカの生成状態が異なるか否かを知る必

要から、Table 1 に示した銘柄の鉄鉱石をそれぞれ使用し実験を行なつた。その結果を Fig. 3 に示す。

キリブル産赤鉄鉱、インド産赤鉄鉱を添加物として使用した場合はほとんどウィスカの生成量に差はなく、30~40本/mm² であり、試薬の Fe₂O₃ につぐ良好の値を示している。

磁鉄鉱であるところのネバタ産鉄鉱石は、他の赤鉄鉱に比較し、ウィスカの生成量が著しく少なく、長さ、太さも赤鉄鉱系に比較し短く、細い傾向を示した。

3) 反応温度およびガス流量の影響

反応ガス流量と生成量との関係については明らかな関

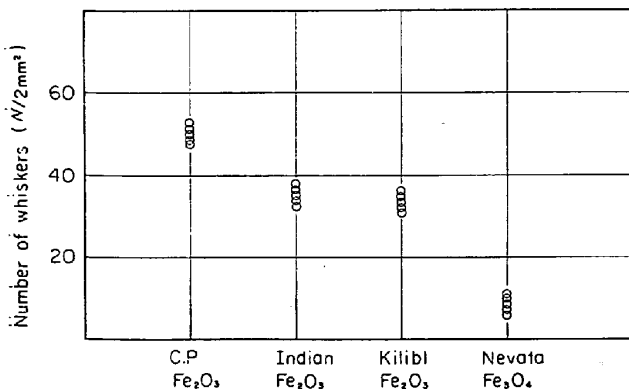


Fig. 3. Number of grown whiskers vs. additive materials (each mixed ore : 15 wt %, FeCl₂nH₂O : 20g reducing Temperature 670°C, hydrogen flow rate 300cc/min).

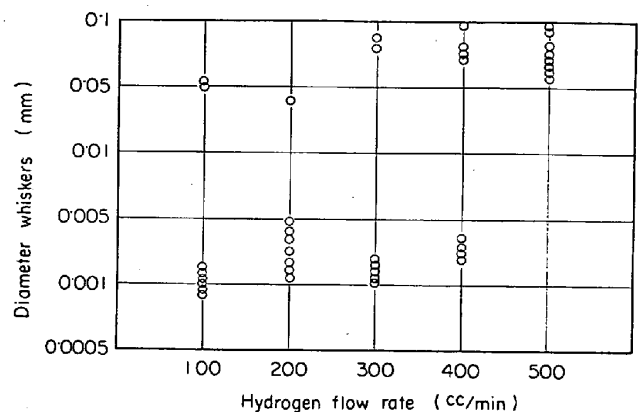


Fig. 4. Distribution of diameter of iron whiskers vs. reduced gas flow rate (FeCl₂nH₂O : 20g, reduced temperature 670°C).

係はえられないが、ガス流量とウィスカの径との間には一定の関係がある。これらの結果を Fig. 4 に示す。ガス流量の増加にしたがつてウィスカの径も増大する傾向を示している。この場合の基準としてはウィスカの長さ 5 mm 以上で 2 mm² あたりを対称として図示した。

図から明かなごとく、反応ガス流量が 400cc/min 以上になるとほとんどのウィスカは 0.06 mm 以上となる。

FeCl₂nH₂O の反応完了時間を次のごとく設定した。すなわち、FeCl₂nH₂O の反応炉前後のガス流量の差が零になった時点完了時点とし、この時点と温度との関

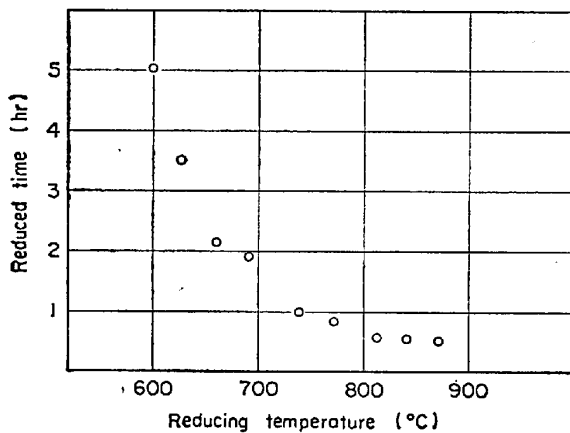


Fig. 5. Relation between reducing temperature and finish time by the hydrogen gas reducing of FeCl₂nH₂O (FeCl₂nH₂O : 20g, flow rate: 300cc/min).

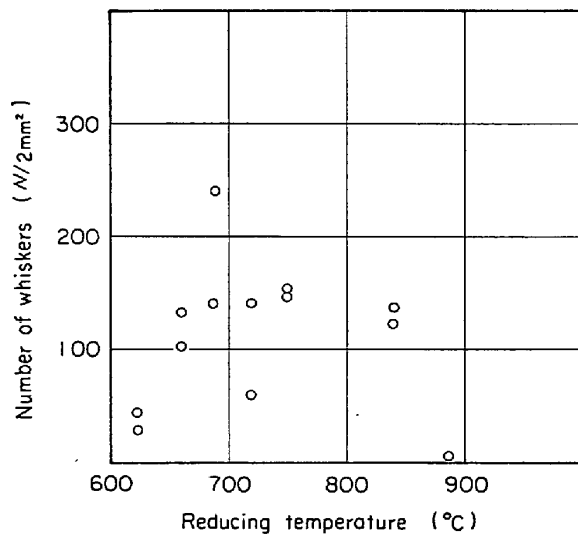


Fig. 6. Relation between the number of whisker grown uper 10 mm in length 0.003 mm in width and reducing temperature (FeCl₂nH₂O : 20g; H₂ flow rate : 300cc/min).

係について調査し、その結果を Fig. 5 に示した。図に示したごとく一定の関係があり、温度上昇とともに反応完了時間は短くなり、950°C においては 約30 min で完了するが、600°C においては 5hr を要する。

Fig. 6 に各温度と長さ 10 mm, 径 0.003 mm 以上のウィスカの生成分布を示した。

650°C ~ 750°C の温度範囲に多くのウィスカが分布していることが図からもわかる。

Fig. 7 にウィスカの生成量と FeCl₂ の蒸気圧との関係を示した。ここで使用した蒸気圧は流動法によつて求めた値を使つているので見かけの蒸気圧である。

蒸気圧は温度上昇にしたがつて高くなるが、ウィスカの生成量は蒸気圧が高くなるにしたがつて低下し、もつとも多くを生成する範囲は、FeCl₂ 蒸気圧 10 mmHg の範囲であることがわかる。

4) ウィスカの形状について

反応ガス量、反応温度によつても若干異なるが、700°C, 300cc/min の条件下で製造した代表的ウィスカを X線回析により調べ、その結果を Table 2 に示した。

一つのポート中には種々の断面形状のウィスカを生成する。比較的長い 4cm ~ 8cm のウィスカの成長方向は <110> で、またその断面形状は板状を呈している。一方 4cm 以下のウィスカには <100> 方向のものが多く、断面形状は短形か、あるいは正 4 角形を呈している。

断面形状が 6 角形、3 角形を呈するウィスカの多く

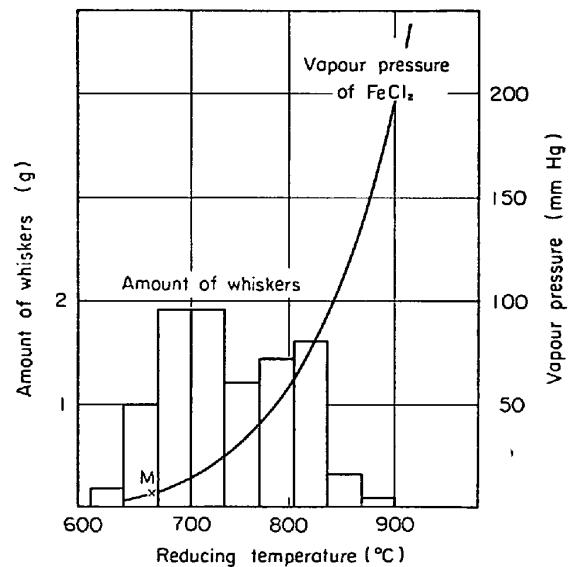


Fig. 7. Relation between the amount of whisker growth and reduced temperature, and vapour pressure of iron chloride (M : melting point of iron chloride).

Table 2. An example of the growth direction and the shapes of iron whiskers.

Sample No	Direction index	Face index	Cross-section shape	Width (μ)	Shape of tip
24	(110)	(100)	Plate	50×200~300	Point
36	(100)	(100)	Square	80×80	Square
44	(110)	(100)	Plate	40×200~300	Point
47	(100)	(100)	Plate	10×50	Point
49	(100)	(100)	Rectangle	15×30	Rectangle
52	(100)	(100)	Square	30×30	Square
53	(100)	(100)	Rectangle	60×150	Rectangle
56	(100)	(100)	Rectangle	70×100	Rectangle
57	(100)	(100)	Square	100×100	Square

は<111>の成長方向をもっている。これらの形状の異なるウィスカの生成機構については後に考察を試みる。

5) 反応について

ウィスカの成長が気相成長であると考えたと FeCl₂ の蒸気と反応性ガスとの間の化学反応がウィスカ成長の鍵をにぎることになる。

FeCl₂ 分子の内部エネルギーが熱平衡分布の状態にあると仮定すると、内部エネルギーの高い状態にある分子のみが反応し、生成系に移行する。エネルギー平衡分布は E₀ の反応エネルギーより高い状態にまで広がっていると考えることができる。

高エネルギー分子が、分子の振動数に比例する速度 K_e で生成系に移つていくとすると、分子に含まれる基準振動子の数を S、この分子エネルギーを ϵ 、 $\epsilon + d\epsilon$ をもつ確率は Poisson 分布式

$$F(\epsilon)d\epsilon = 1/(S-1)! \cdot (\epsilon/RT)^{S-1} \exp(-\epsilon/RT) d\epsilon/RT \dots\dots\dots (1)$$

であたえられる。

一方 S 個の縮退した基準振動のうちの 1 個が E₀ 以上のエネルギーをもち、残りの (S-1) 個の振動子に ($\epsilon + E_0$) 以下のエネルギーが分配される。

その確率は、 $\{(\epsilon - E_0)/\epsilon\}^{S-1}$ であることが統計力学的に示される。

これをもとに K_e をつぎのようにとると、

$$K_e = \begin{cases} 0 & \epsilon < E_0 \\ V\{(\epsilon - E_0)/\epsilon\}^{S-1} & \epsilon \geq E_0 \end{cases} \dots\dots\dots (2)$$

になる。ただし V は S 個の振動子に共通の振動数である。Poisson 分布式と(2)式とから速度定数を計算すると

$$K^\infty = \int_0^\infty K_e F(\epsilon) d\epsilon \dots\dots\dots (3)$$

$$= \frac{V}{(S-1)!} \int_{E_0}^\infty (\epsilon - E_0/RT)^{S-1} \exp(-\epsilon/RT) d\epsilon/RT = V \exp(-E_0/RT) \dots\dots\dots (4)$$

となる。

また、VON'T HOFF の式に従つて K_p を求めてみると、

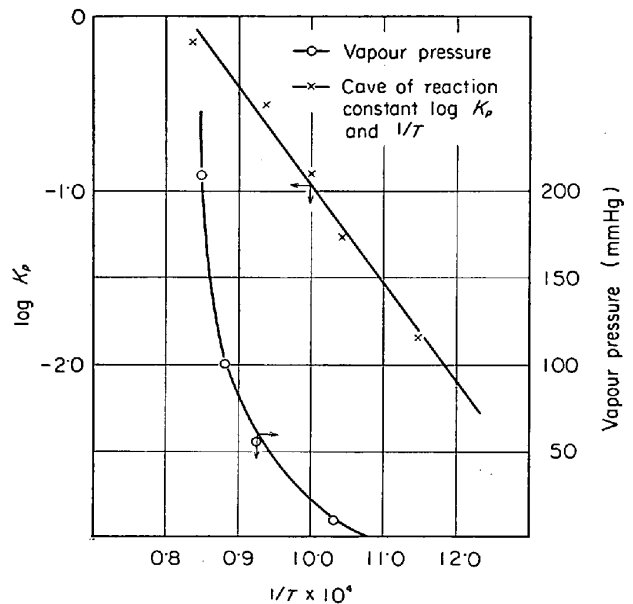


Fig. 8. Relation between the reaction constant log K_p and 1/T×10⁴ and vapour pressure cave of FeCl₂.

$$[\text{Fe}] \cdot [2\text{HCl}] / [\text{FeCl}_2] \cdot [\text{H}_2] = K_p \dots\dots\dots (5)$$

$$d \ln K_p / dT = 0 / RT^2$$

$$Q = E \text{ とおくと}$$

$$d \ln K_p / dT = E / RT^2$$

$$K_p = \gamma \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (6)$$

となる。

この結果(4)式と(6)式とはまったく同型となり、ARRHENIUS の式と一致する。

ここで ln K_p と 1/T を図示すると Fig. 8 に示す結果を得る。これから活性化エネルギーを求めると、E = 25.6 kcal/mol となる。

また、 γ の値を計算すると $7.0 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1} \text{ l mol}$ となり、(6)式に代入して

$$K_p = 7.0 \times 10^{10} \exp(25600 \text{ cal} / RT) \dots\dots\dots (7)$$

をうる。

4. 考 察

4.1 ポートの種類と添加物

ポートの種類と添加物の影響について考察をする。Fig. 2 に示したごとく鉄板製ポートの場合ではウイスキアの生成量が添加量に左右されることなくほぼ一定値を示している。

アルミナ系ポートの場合は添加鉱石 15~20% にもつとも良好なウイスキアの生成範囲があることがわかる。

このようなウイスキア生成の差違は反応初期の核の形成と、形成以後の成長の機構が問題となるのでこの点について考察をおこなう。すなわち FeCl_2 の水素ガス還元による鉄ウイスキアの成長は、ポート壁に吸着した FeCl_2 蒸気、あるいはすでに吸着し反応をおえているところのウイスキアの核に吸着した FeCl_2 の蒸気は水素の到着と同時に反応をおこし、Fe となりその表面のもつとも結晶を組むのにてきたところ（エネルギーの高いところ）に組みこまれ成長していくと考えられる。そこで結晶の核の形成がどのようにしてできるかが問題となる。多くの文献では生成させようとする物質側の表面に露呈した転位、結晶粒界の不整、双晶とうが核になりうることを指摘している。この考え方にもとずくとアルミナ系ポートの場合は、結晶の格子常数のちがひ、転位（セラミックス内の転位）の存在形態のちがひによつてウイスキアの生成素地としては不相当であるといえる。

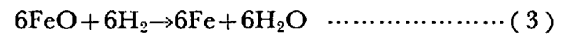
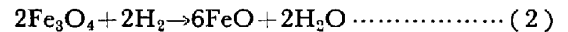
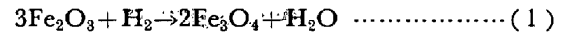
したがつて、アルミナ系ポートにおいては FeCl_2 の反応によつて生成した Fe が壁面に二次元的に形成され、ウイスキア生成のための核形成を容易にしていると考えられる。

実験の際にはポート中の FeCl_2 の量がポートの容積によつて制限される。たとえば 20 g の $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中の鉄量 5.6 g は、使用したアルミナ系ボードの表面積に比較し、きわめて少なく、ポート壁面に薄膜状の二次元的な鉄を形成するのに消費され、ウイスキアの成長には供給されていない。したがつて顕微鏡観察ではウイスキアの核となりうる立方体あるいは三角錐、多角柱状の鉄が壁面に観察される。

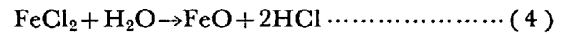
アルミナ系ポートでも酸化鉄を混入することにより、二次元的素地の形成を補い、きわめて良好に成長する。しかし Fig. 2 に示したごとく混入比が 15% 程度においてもつともその影響が大きい。すなわち鉄量にして約 2 g、20%混入で約 3 g となり Fe_2O_3 添加の場合は、その Fe のすべてが二次元的鉄の形成と核形成に供給されることがわかる。

混入酸化鉄は溶解した FeCl_2 中に点在し、反応開始と

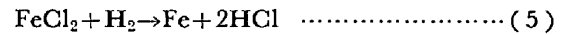
ともに、



この過程を経て鉄になる。しかし (1) の反応において H_2O の生成をともなうので、(2) 式以降の反応よりも



(4) の反応が先行する。一方、



(5) の反応も進行し、ウイスキア生成に必要な Fe が出来る。この場合ウイスキアの成長は反応容器前後の H_2 流量差から $P_{\text{HCl}} < P_{\text{H}_2}$ の条件においてもつとも良好であるといえる。

Fig. 3 からみて Fe_2O_3 系鉱石が有利であることは酸化鉄の被還元性の点からみてもあきらかである。とくに Fe_3O_4 系鉱石の還元実験からも知られるごとく、 Fe_3O_4 鉱石は $400^\circ\text{C} \sim 570^\circ\text{C}$ の温度範囲においてもつとも還元性がよく、 700°C 以上においてはきわめて悪い。すなわち (2) 式に従つて FeO を生成する反応過程を経ると還元率 100% に到達するのに長時間を要するというのである。したがつて、ウイスキアの生成に寄與する点が少ない。すなわち未還元状態が続くため FeCl_2 自身の Fe による核形成が先行し、 Fe_2O_3 系鉱石と異なり核形成に寄與しないので、添加の効果が現われないといえる。

アルミナ系ポートに比較し鉄板製ポートの場合は二次元的な鉄薄膜の形成は必要なく、素地としての鉄板面に核を生成し、ウイスキアは成長する。しかし市販鉄板を 800°C で熱処理した後ポートを製作し、ウイスキアを生成せしめるとあまりよい生成分布を示さなかつた。この熱処理をした鉄板を再び圧延し、使用した場合にはウイスキアのよい生成分布を示した。これらの事実から類推をすると熱処理によつて、鉄板内の歪みあるいは結晶不整などが取除かれたため、ただちに鉄板面がウイスキアの核になりえなかつた結果といえる。

4.2 ガス流量、蒸気圧とウイスキアの形状

ガス流量とウイスキアの形状についてみると、反応ガス $100\text{cc}/\text{min}$ 、 $200\text{cc}/\text{min}$ においては比較的小径のウイスキアが成長するのに比し、 $400\text{cc}/\text{min}$ の流量になると大径のウイスキアが生成する傾向にある。

顕微鏡観察によると壁面に生成した多くの核が観察される。これは鉄の供給によつて以後ウイスキアに成長するもので、この段階で、すでにウイスキアの形状（太さ、断面形状）が規定されていると考えられる。

Fig. 7 に FeCl_2 の蒸気圧と温度、ウイスキアの量の関係を示したが、ウイスキアの成長は FeCl_2 の蒸気圧にき

わめて深い関係をもっていることがわかる。すなわち、 FeCl_2 の融点は 677°C であり、その温度以上では温度上昇とともに蒸気圧は高くなる。しかしウイスキーの成長量は蒸気圧に比例的に増加することなくむしろ低下している。この原因については FeCl_2 の蒸気が反応管内に充満し炉内の温度勾配により、低温部には再結晶して付着する。もし 800°C あるいは 900°C におけるごとく高い蒸気圧の場合、未反応のまま炉外に搬出される。そのためにウイスキーの成長に寄与しない。

実験結果によると $677^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 近傍でもつとも多くの FeCl_2 分子がウイスキーの成長に寄与する臨界範囲があるといえる。

4.3 ウイスキーの形状

ウイスキーの成長方向と断面形状とは密接な関係がある。これは二次元的な核生成が最後まで影響し、最終のウイスキーの形状を決定する。生成ウイスキーを電解研磨法により 2μ の厚さの試料を作成し、電子顕微鏡により観察したが転位の存在は確認できなかつた。このことは、とりもなおさずウイスキーの成長の機構が問題となるわけで、今日までの理論で述べられていたラセン転位で説明することが困難となる。最近 VLS (Vaper liquid solid process) 法によつてウイスキーの成長機構を説明していることが試みられているが、鉄ウイスキーの場合は先端成長であることからこの理論は適用できない。

実験途中でボート内を顕微鏡で観察すると、ウイスキーの核となりうる二次元的層が観察できる。壁面に種々の形状をした立方体、三角柱、多角柱を呈する鉄核が存在し、その中には鉄核が互に接着して双晶に類する形をもつもの、また中心部が凹状を呈する立方体が観察される。これらはいずれも以後鉄分子、あるいは原子の供給があればウイスキーとして成長するものである。

5. 結 論

以上の結果をまとめると

1) 鉄板製ボートの場合には添加物としての酸化鉄 (Fe_2O_3) を混入しなくてもウイスキーの生成は良好におこなわれる。

2) アルミナ系ボートの場合には酸化鉄を混入しないと FeCl_2 中の Fe はボート壁面の二次元層の形成に消費され、ウイスキーの成長に寄与しない。

3) 酸化鉄 (Fe_2O_3) の混入は重量パーセントで 15~20 が最適である。

4) ガス流量の制御によつてウイスキーの太さの調節が可能である。

5) ウイスキーの生成は温度に対する依存性もあるがむしろ温度変化にともなう FeCl_2 蒸気圧に左右され、10 mmHg 近傍がもつとも良好である。

おわりに、本研究は工学博士故笹部高雄教授が生前示唆されたものである。なお実験遂行にあつて多くの助言を受けた工学博士館充教授に感謝する。

文 献

- 1) Z. GYULAI: Z. Phys., 138 (1957), p. 317
- 2) S. S. BRENNER: J. Appl. Phys., 27 (1956), p. 1484
- 3) Carborundum Co. reports, 4 (1965), p. 72
- 4) S. S. BRENNER: J. Metals, 11 (1962), p. 809
- 5) エズーロフ著「強さと硬さ」東京図書 (1965)
- 6) ラビンヴィッチ著「金属の構造と強さ」東京図書 (1965)
- 7) 橋口: 固体物理, (1966), p. 12
- 8) P. D. GORSCH: AIME, (1959), p. 771
- 9) A. W. COCHARDTETC: Naturwissenschaften, 42 (1955), p. 342
- 10) R. S. WAGNER and W. ELLIS: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1053
- 11) G. W. SEARS: Acta Metallurgica, 3 (1955), p. 361