

## 論 文

UDC 620.192.45 : 532.613.2 : 669.14-404

## 溶鋼に噴射した酸化物の分散におよぼす界面因子の影響\*

長谷川 正義\*\*・竹 下 一 彦\*\*\*

## Effect of Interfacial Factors on Distribution of Oxides Sprayed into Molten Steel

Masayoshi HASEGAWA and Kazuhiko TAKESHITA

## Synopsis:

For the purpose of approaching to the dispersion strengthened steel, an investigation was undertaken to study in detail the relation between the distribution of oxides, which were sprayed into molten steel by force, and interfacial factors.

The main results obtained are summarized as follows:

- 1) The distribution of oxides depends on both the contact angle of molten steel on various oxides and the interfacial tension. The oxides particle size in steel increases with the contact angle and the interfacial tension.
- 2) The effect of carbon in steel on the distribution of oxides is not remarkable. This result may indicate that carbon is less surface-active.
- 3) Addition of alloying elements which have a large standard free energy of oxide formation ( $-\Delta G^\circ$ ) is very effective in lowering the oxide particle size. This can be attributed to the selective adsorption of the alloying element in steel at the interface and the interfacial reaction of its element with sprayed oxide.
- 4) The oxide particle size shows a sharp decrease on additions of niobium, which is the most effective element in lowering the oxide particle size, but changes only slightly above 0.7 at% niobium.

## 1. 緒 言

この研究は、製鋼過程における内生的非金属介在物とは異なり、噴射によつて外部から溶鋼に微粉状の固体酸化物を強制的に添加することによる分散強化鋼への一つのアプローチであり、その可能性の検討を行なうことを目的としたものである。

すなわち溶鋼と溶鋼中の非金属介在物（この場合は酸化物）については、溶鋼を分散媒、酸化物を分散質とする1つの分散系とみなすことができ、分散相としての酸化物の挙動は、その界面の性質と密接な関係があることは容易に推察される。さらに分散相である酸化物が固体の場合、“ぬれやすさ”が酸化物の分散、凝集などに著しい影響をおよぼすと考えられる。そこで本研究においては、界面の性質に関する従来の諸データをもとに、酸化物の鋼中での分散と界面性質の相互関係について系統的

に検討した。すなわち表面張力、界面張力などの界面の性質を大きく支配する因子である酸化物の種類、合金元素の種類、あるいは溶鋼組成を種々変化させ、そのときの鋼中での酸化物の分散状態を電子顕微鏡などを用いて観察し、それらの関係についての基礎的な把握を行なった。

分散強化合金の製造はすでに各種の特徴ある方法が開発されているにもかかわらず、このような観点に立つた鑄造法による試みは皆無である。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 試料の溶製

小型高周波炉により通常の大気溶解を行ない、約 500 g の鋼塊を溶製した。なお全試料とも 0.1% Al 添加による脱酸処理を行なった。固体酸化物粉末は、金型に鑄込まれる途中の溶鋼流に 5 atm 以下の Ar ガスとともに

\* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 50 年 6 月 26 日受付 (Received June 26, 1975)

\*\* 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

\*\*\* 早稲田大学理工学部 (School of Science and Engineering, Waseda University, 4-170 Nishiokubo Shinjuku-ku Tokyo)

Table 1. Mean diameter of oxide powder measured by Blaine method.

Oxide powder	Mean diameter $\mu$
TiO <sub>2</sub>	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11
ZrO <sub>2</sub>	9
CeO <sub>2</sub>	10

に噴射することにより添加した。なお Ar ガスは溶鋼の再酸化防止のために使用したものである。また固体酸化物粉末の噴射にはプラズマ溶射用給粉器を使用している。得られた鋼塊を 1000°C で 5hr 均質化焼なましを行ない、熱間鍛伸後、所定の熱処理を施し各種試験に供した。

試料は溶鋼の表面張力、あるいは酸化物-溶鋼界面の界

面張力を種々変化させるために用いた Ti, V, Cr, Ni, Nb, Mo などの合金元素を含有している。使用した噴射用酸化物は TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> で、ブレン法により測定した酸化物粉末の平均 2 次粒子径を Table 1 に示した。なお添加前の酸化物粉末の形状はすべてほぼ球形のものである。

溶製された鋼塊内での酸化物の分布は上部から底部まではほぼ均一に分散されており、たとえば Fe 中に CeO<sub>2</sub> を噴射したときの鋼塊の上部、中部、底部の清浄度  $d_{400 \times 60}$  はそれぞれ 0.82, 0.80, 0.76 となりほとんど差はない。また熱間鍛伸(鍛伸比15)前後の酸化物の形態は TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> とともに全く変化がみられない。

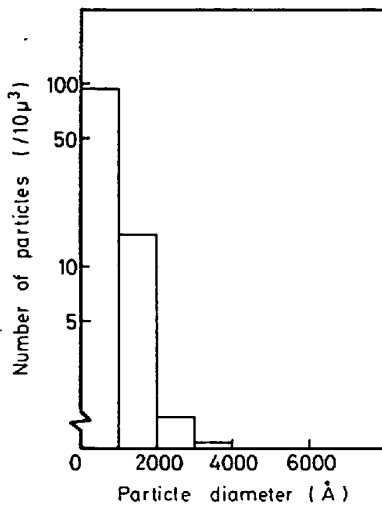
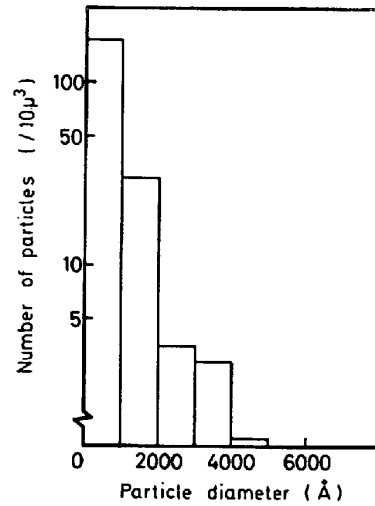
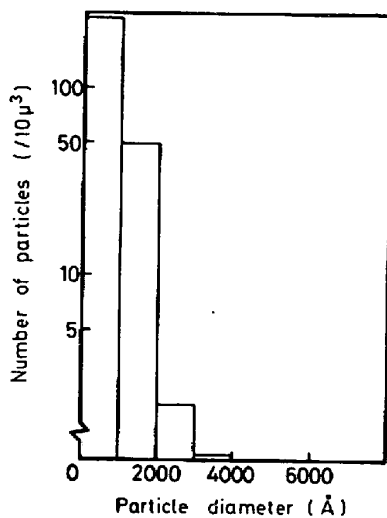
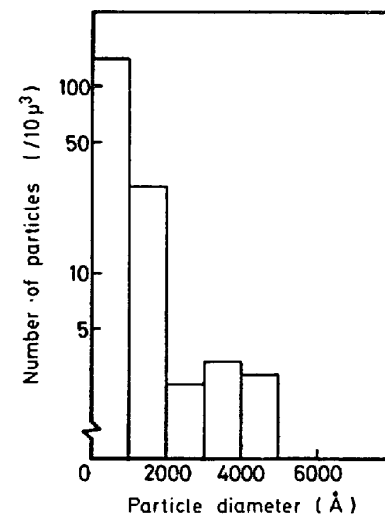
(a) The distribution of TiO<sub>2</sub> in 1.0 at% Nb steel.(c) The distribution of ZrO<sub>2</sub> in 1.0 at% Nb steel.(b) The distribution of CeO<sub>2</sub> in 1.0 at% Nb steel.(d) The distribution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1.0 at% Nb steel.

Fig. 1. Effect of sprayed oxide on its distribution in 1.0 at% niobium steel.

2.2 試験の方法

光学顕微鏡観察, および2段レプリカ法による電子顕微鏡観察(1%ブロムアルコールで腐食)によつて, 鋼中酸化物の分散状態を調べた.

粒子の分散状態を表わすパラメータとしては次の3つが考えられる.

- (1) 平均粒子径 [ $\bar{D}$ ]
- (2) 標準偏差 [ $\sigma(D)$ ]
- (3) 単位体積中の粒子の数 [ $N_V$ ]

本研究では酸化物の平均粒子径 $[\bar{D}]$ , および単位体積中の粒子数 $[N_V]$ を適宜併用して分散状態の評価を行なった. 平均粒子径, および単位体積中の粒子数の算出方法は UNDERWOOD<sup>1)</sup>により詳細に記されている. ちなみにこの方法による計算では小さい粒子の結果に誤差が大きくなる危険がある.

Table 2. Mean diameter of oxide dispersed in 1 at% niobium steel.

Oxide	Mean diameter Å
TiO <sub>2</sub>	682
CeO <sub>2</sub>	687
ZrO <sub>2</sub>	719
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	781

3. 実験結果および考察

3.1 分散におよぼす噴射酸化物の影響

4種の酸化物(TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を噴射した試料について, 鋼中での分散状態を調べた. その結果を Fig. 1 に示す. なおここで用いた溶鋼は1at%Nbを含有しており, Nbは著しく鋼中酸化物を微細化するが, その効果については4.4, および4.5節で詳細に述べる.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>噴射試料では比較的粗大な粒子も分散しているが, 他の3種については, 酸化物の粒子径はほぼ5000Å以下に分布し, 微細な分散状態が得られた. またこれらの粒子径分布より算出した平均粒子径を Table 2 に示した. 酸化物-溶鋼間の接触角は TiO<sub>2</sub><CeO<sub>2</sub><ZrO<sub>2</sub><Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2)3)</sup>であることから, 接触角が大きくなるにしたがつて鋼中酸化物の平均粒子径も増大する傾向が認められ, 酸化物の分散は界面因子により大きく支配されることが判明した. そこで酸化物の分散におよぼす界面因子について考察する.

外部から強制的に酸化物を溶鋼中に噴射するとき, 鋼中での酸化物の分散状態を検討するためには, 酸化物が溶鋼と接触する第1段階および, 酸化物が溶鋼中に内在

する第2段階, すなわち前者では気, 液, 固相の2相系後者では液, 固の2相系という2種の界面現象に分離することが必要である.

一般に粉末冶金の分野では3相系の界面現象を付着ぬれ, 拡張ぬれ, および浸漬ぬれの3種に大別し, またそれぞれのぬれが生ずる際の仕事を  $W_a, W_s, W_i$ , 液体, 固体の表面張力を  $\gamma_L, \gamma_S$ , 固体-液体界面の界面張力を  $\gamma_{SL}$ , 接触角を  $\theta$  とすると,  $W_a, W_s, W_i$  はそれぞれ次式のように定義している.

$$W_a = \gamma_S - \gamma_{SL} + \gamma_L = \gamma_L (\cos \theta - 1) \dots\dots\dots (1)$$

$$W_s = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L = \gamma_L (\cos \theta + 1) \dots\dots\dots (2)$$

$$W_i = \gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta \dots\dots\dots (3)$$

ここで  $W$  が正のとき各ぬれが起こることになる.

第1段階では, 酸化物を溶鋼中へ機械的に浸漬しているため, 上3記種のぬれのうち浸漬ぬれが生じており, したがって浸漬ぬれの仕事  $W_i$  は酸化物の分散に著しく影響をおよぼすと推察される.

つぎに第2段階では, 酸化物が溶鋼中に内在している状態の場合で, そこには酸化物を分散質, 溶鋼を分散媒とする1つの分散系が存在し, 酸化物の分散, あるいは凝集が必然的に生ずる. 溶鋼中において酸化物の凝集する現象は, 固体-液体界面が消失して, 固体-固体界面が形成される変化であるから, そのときの表面自由エネルギー変化を  $\Delta\gamma$  とすると,

$$\Delta\gamma = \gamma_{SS} - 2\gamma_{SL} \dots\dots\dots (4)$$

$\gamma_{SS}$ : 固体-固体界面の界面張力

となる. ここで  $\Delta\gamma$  が負であれば溶鋼中の酸化物は凝集し, 正であれば分散, あるいは自然懸濁することになる. このことは(4)式の  $\Delta\gamma$  も浸漬ぬれの仕事  $W_i$  と同様に酸化物の分散に寄与する因子と考えることができる.

以上のことより界面張力, または接触角は,  $W_i, \Delta\gamma$  ともに影響をおよぼす. すなわちそれらが小さくなることにより酸化物の微細化は一層促進されるわけで, 本結果はこれとよく一致したことを示している.

なお CeO<sub>2</sub> は他の3種の酸化物と比較して最も微細に分散したため, 以後の実験では主にこれを噴射酸化物として使用した.

3.2 酸化物の分散におよぼす溶融合金の表面張力の影響

溶融合金の表面張力が異なる3種の Fe-Ni 合金中に CeO<sub>2</sub> を噴射したときの分散状態を調べた. その結果を Photo. 1 に示し, また算出した合金中の CeO<sub>2</sub> の平均粒子径も併記した. Fe 中の  $1\mu$  以下の微細な CeO<sub>2</sub> は Ni 量が増すとしだいに消滅し, Ni 中ではほとんどみられ

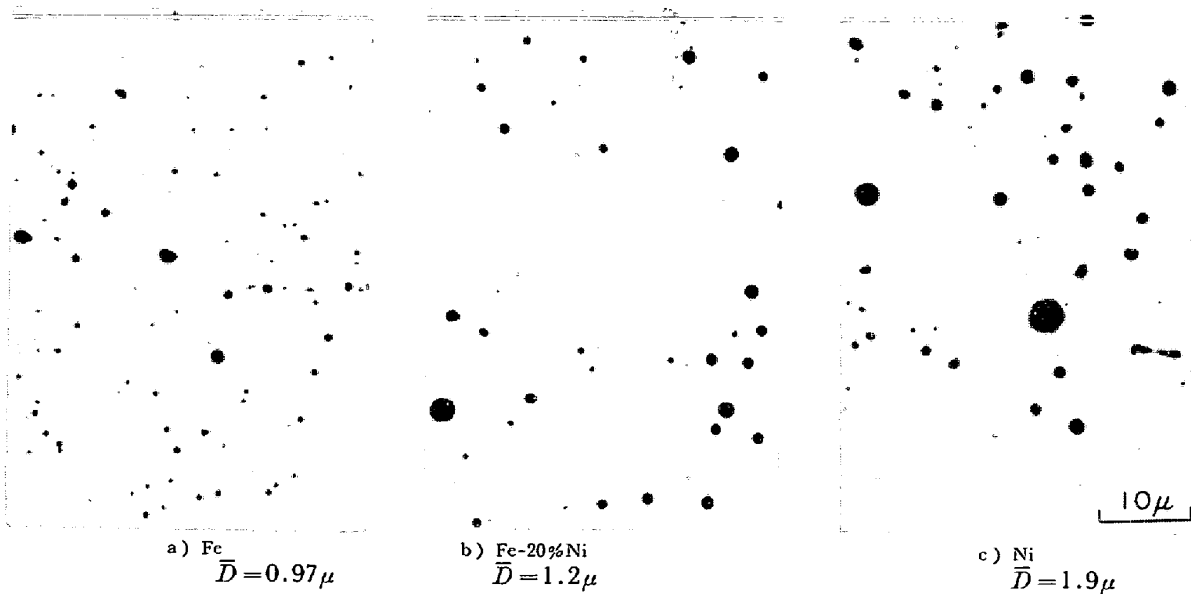


Photo. 1. Effect of surface tension of molten alloy on the distribution of cerium oxide.

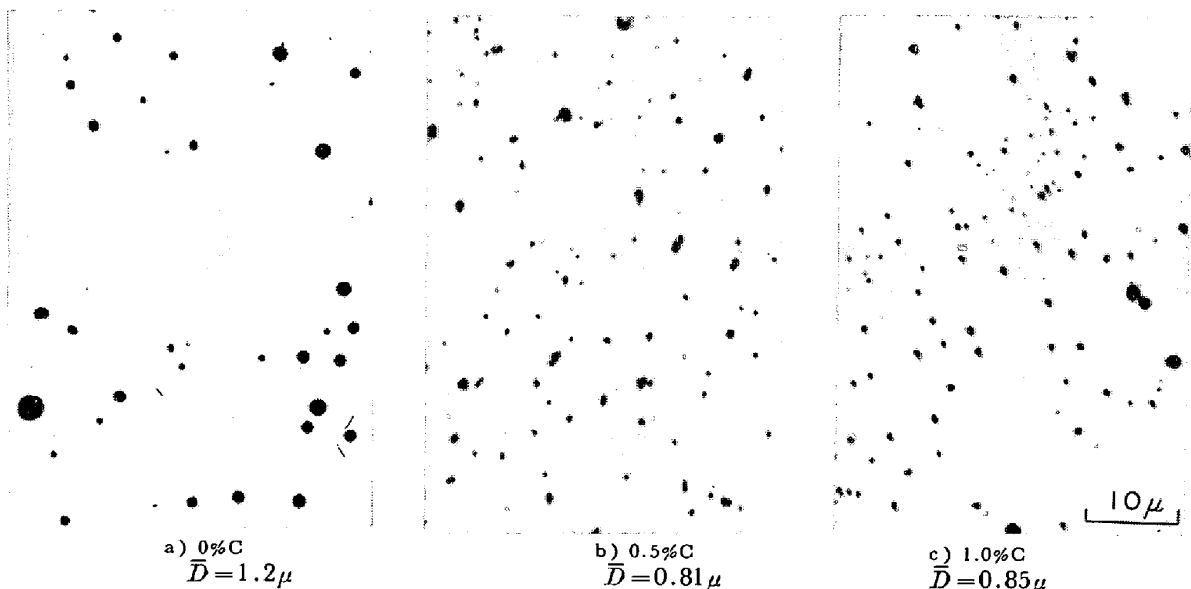


Photo. 2. Effect of the adsorption of carbon at a molten iron-cerium oxide interface on the distribution of cerium oxide in steel.

なくなる。一方  $2 \sim 3 \mu$  程度の  $\text{CeO}_2$  の分散量を比較した場合、Fe 中では少ないが、Ni 中では大半を占めるようになる。以上の結果は溶融合金の表面張力が合金中の酸化物分散に影響をおよぼすことを示している。

FRASER ら<sup>4)</sup>によると、 $1600^\circ\text{C}$  における Fe, および Ni の表面張力はそれぞれ  $1813 \text{ dyn/cm}$ ,  $1999 \text{ dyn/cm}$  であることが示されており、また KINGERY ら<sup>5)</sup>は、Fe の表面張力は Ni 量に対しほぼ直線的に増加することを報告している。したがって以上のことから合金中の酸化物分散と溶融合金の表面張力とはほぼ相関性があると推察される。

しかし溶融合金の組成は、表面張力のみでなくそのほ

かの界面因子、たとえば酸化物-溶融合金の界面張力、および接触角を変化させるため、合金中の酸化物の分散と界面現象の関係はさらに総合的に検討する必要がある。

浸漬ぬれの仕事  $W_i$  と付着ぬれの仕事  $W_a$  の間には (1), (3) 式より次のような関係が成り立つ。

$$W_i = W_a - \gamma L \dots \dots \dots (5)$$

KINGERY らによると、表面張力は Ni 量の増加にともない増大するが、付着ぬれの仕事  $W_a$  はほぼ  $900 \text{ erg/cm}^2$  から  $520 \text{ erg/cm}^2$  まで減少するという。このことは (5) 式によつて示された浸漬ぬれの仕事  $W_i$  が Fe-Ni 系全組織範囲において負の値になることを示している。

一方、LIVEY ら<sup>6)</sup>が示した酸化物の表面張力の概算法

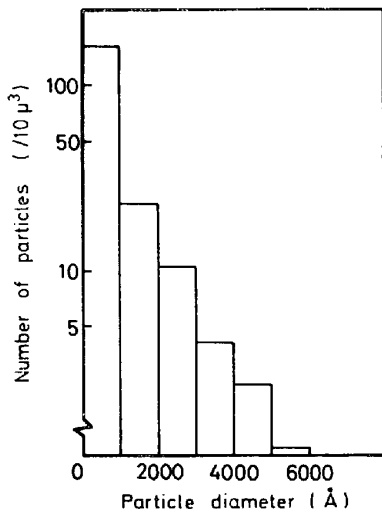
を  $CeO_2$  に適用し、その表面張力を算出すると約 670 dyn/cm となり、凝集の際の表面自由エネルギー変化  $\Delta\gamma$  は、

$$\begin{aligned} \Delta\gamma &= \gamma_{SS} - 2\gamma_{SL} = 2W_i - 3/2\gamma_s \\ &= 2(W_i - 500) \end{aligned}$$

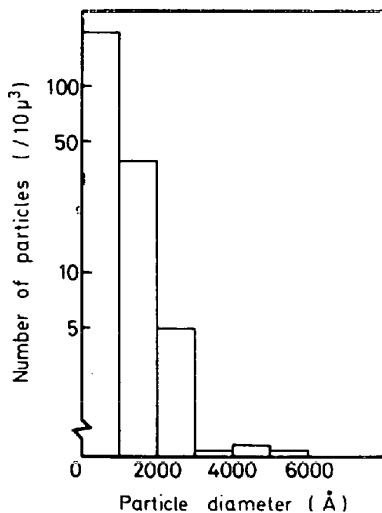
となる。

$W_i < 0$  より  $\Delta\gamma < 0$  となり、 $CeO_2$  は Fe-Ni 系合金中で自然懸濁することがない。したがって  $CeO_2$  は常に凝集の傾向を示し、Ni 量が増加するほどその傾向は大きくなり、本研究はよい一致を示した。

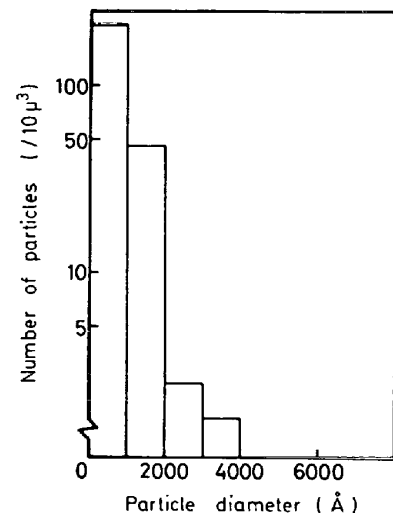
溶鋼中に酸化物を微細に分散させるには、 $W_i > 0$ 、および  $\Delta\gamma > 0$  の条件を満たすことが必要で、そのために酸化物-溶鋼界面の界面張力を著しく低下させるか、接触角  $\theta$  を  $90^\circ$  以下にすればよい。



(a) The distribution of  $CeO_2$  in 0.97 at% Cr steel.



(b) The distribution of  $CeO_2$  in 1.0 at% V steel.



(c) The distribution of  $CeO_2$  in 0.98 at% Ti steel.

Fig. 2. Effect of alloying element, which causes the decrease of the interfacial tension, on the distribution of cerium oxide.

### 3.3 分散におよぼす炭素の影響

実用鋼中に含有されている炭素の噴射した酸化物の分散におよぼす影響を検討するため、溶鋼中の C 量を、0, 0.5, 1.0 wt% と変化させたときの酸化物の分散状態を調べた。Photo. 2 に光学顕微鏡組織を示し、あわせて  $CeO_2$  の平均粒子径も示した。なお 3 試料とも、実験方法で示した通り、0.1% Al 添加による脱酸処理を行なっているため、O 濃度は低く、O の酸化物分散におよぼす影響は小さい。したがって本実験においてその影響については無視できるものと考えられる。

Photo. 2 に示されているごとく、溶鋼中の C 量による  $CeO_2$  の分散状態には大きな変化は認められず、 $CeO_2$  の平均粒子径もほぼ等しい値を示した。このことは溶鋼の表面張力、および酸化物-溶鋼界面の界面張力にほとんど変化がなかつたと考えられ、C の吸着による表面張力、および界面張力の低下への寄与が小さいことを示している。

### 3.4 分散におよぼす合金元素の影響

Fig. 2(a) から (c) までに 1at% の Cr, V および Ti を含有する鋼中における  $CeO_2$  の粒子径分布を示した。縦軸に算出された単位体積中の粒子数 ( $N_V$ )、横軸は  $CeO_2$  の粒子径 ( $D$ ) である。Fig. 2 より明らかのように、1at% Cr 鋼について、 $CeO_2$  の粒子径は 0 から 6000Å の広い範囲にあり、1000Å 以下の  $CeO_2$  は約  $170/10\mu^3$  となる。しかし合金元素が V, Ti, Nb と酸化物生成傾向が大きくなるにしたがって、分散した  $CeO_2$  粒子径分布の範囲は狭くなると同時に、1000Å 以下の微細な粒子は極度に増加する。ちなみに 1at% Nb

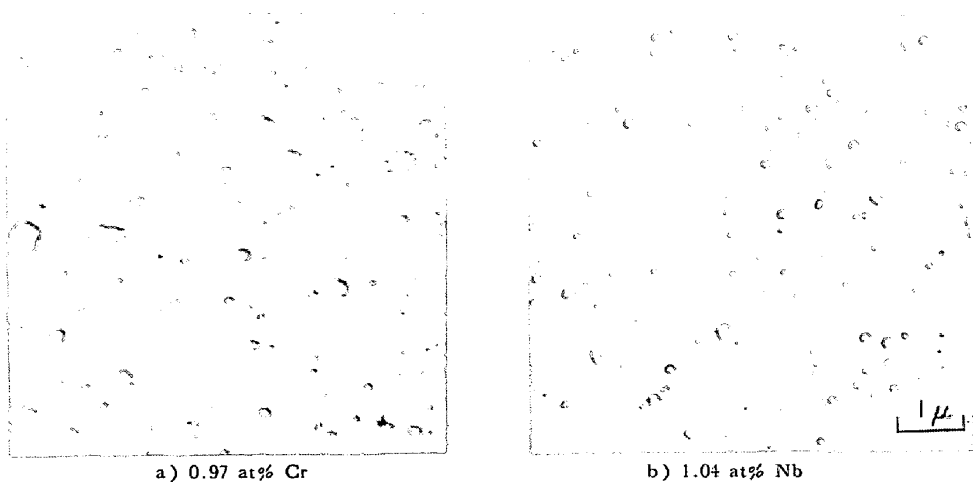
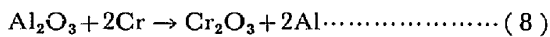
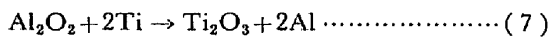


Photo. 3. Effect of chromium and niobium on the distribution of cerium oxide in steel.

鋼中における  $1000 \text{ \AA}$  以下の粒子を算出すると、その数は約  $270/10 \mu^3$  にいたる Fig. 1(b). 以上のことから、溶鋼に同量の合金元素を含有した場合、噴射した酸化物の分散状態は、合金元素の種類により異なることが明らかとなった。

Photo. 3 に 1at%Cr, および 1at%Nb を含有する溶鋼に噴射した  $\text{CeO}_2$  の分散状態を示す代表的な電子顕微鏡写真を示した。

粉末冶金における ARMSTRONG ら<sup>8)</sup>の研究によれば、Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  系の界面張力は、置換型の添加元素 Ti, あるいは Cr により、一定の添加量以上で急激に低下するという。たとえば Ni 中に Cr を約 10 wt% 添加することにより、Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  界面の界面張力は約  $1500 \text{ dyn/cm}$  から約  $700 \text{ dyn/cm}$  まで低下するという結果を報告している。この原因は Ti, あるいは Cr が溶融 Ni と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の界面に吸着された後、界面で次のような反応を起こし単分子層を形成するためと推論している。



このような置換反応を起こす金属の添加による界面張力の著しい低下は、前記の浸漬ぬれの仕事  $W_i$ , および溶鋼中の酸化物凝集の際の表面自由エネルギー変化  $\Delta\gamma$  が界面張力  $\gamma_{SL}$  に依存することから、明らかにこれら 2 量に著しく影響をおよぼすことが考えられる。したがってこのことから固体酸化物粉末を溶鋼に噴射するときにも、その分散は、置換反応を起こす金属を溶鋼に添加することにより調整できるものと推察される。

ここで合金元素の種類による酸化物分散状態の相違が界面での置換反応によつて生じた界面張力の低下に起因するものであると仮定すると、分散状態は合金元素の酸化

物生成標準自由エネルギーと何らかの相関関係が存在すると思われる。そこでこのことを確認するため分散状態を表わすパラメータの 1 つである  $\text{CeO}_2$  の平均粒子径を Fig. 2 の粒子径分布より算出し、合金元素の酸化物生成標準自由エネルギーとの関係を求め Fig. 3 に示した。Fig. 3 より明らかなように標準自由エネルギーの減少にもない  $\text{CeO}_2$  の平均粒子径はほぼ直線的に低下する傾向を示した。

以上の結果、および前節の結果より、噴射した酸化物の鋼中における微細化には、C より置換反応を起こす金属を添加した場合の方が効果的であることが判明した。

3.5 分散におよぼす二オブ量の影響

前節では合金元素の種類により鋼中酸化物の分散が異なることを示した。そして酸化物の分散は、合金元素、あるいは不純物元素の界面への吸着量、および界面での置換反応の起こりやすさに依存するため、合金元素の含有量によつても分散は影響を受けることが予想される。

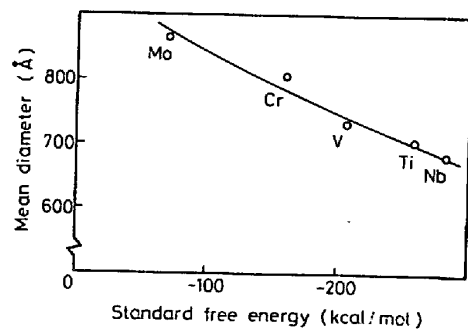
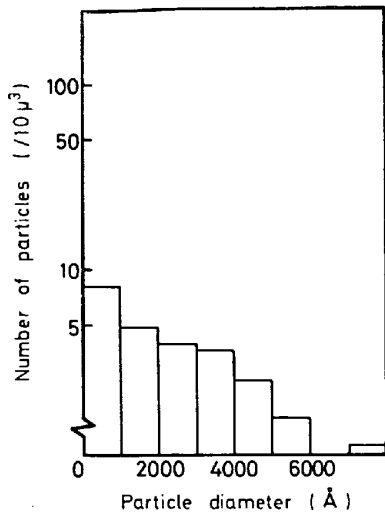
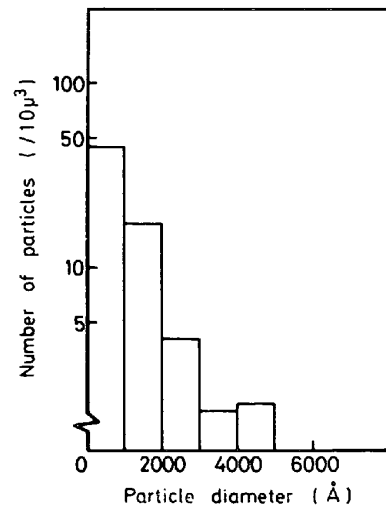


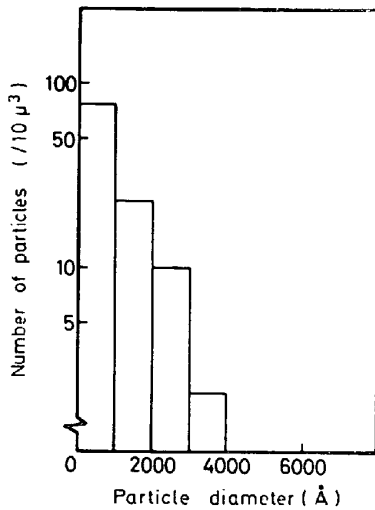
Fig. 3. Relation between mean diameter of cerium oxide and standard free energy of oxide formation (at  $1600^\circ\text{C}$ ) of alloying element in steel.



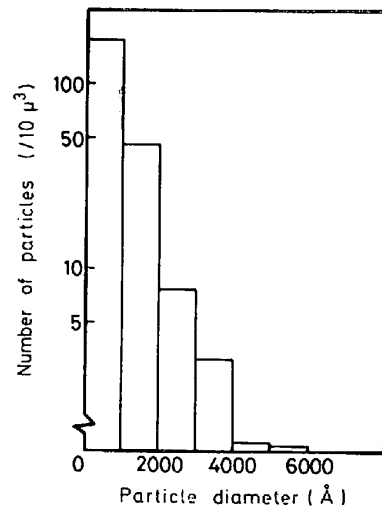
(a) The distribution of CeO<sub>2</sub> in steel.



(b) The distribution of CeO<sub>2</sub> in 0.18 at%Nb steel.



(c) The distribution of CeO<sub>2</sub> in 0.3 at%Nb steel.



(d) The distribution of CeO<sub>2</sub> in 1.51 at%Nb steel.

Fig. 4. Change in the distribution of cerium oxide with niobium content.

そこで本節では、酸化物を効果的に微細に分散させた Nb を合金元素に選び、Nb 量を 0~3.46 at% まで変化させたときの鋼中酸化物 (CeO<sub>2</sub>, および ZrO<sub>2</sub>) の分散について検討を加えた。

鋼中の Nb 量増加による CeO<sub>2</sub> の分散状態の変化を Fig. 4 (a) から (d) に示した。なお Nb 量が 1.04 at% のときの粒子径分布はすでに Fig. 1 (b) に示してある。Nb 量が 0 at% の場合の CeO<sub>2</sub> 粒子径分布は 0~1 μm まで広範囲におよぶが、単位体積中の粒子数は他の Nb を含有した試料と比較して少ない。また Nb 量が 1 at% 付近まで増加するにしたがって、粒子径の分布範囲は狭くなり、とくに 1.04 at% Nb を含有した試料については、大半の粒子径が 2000 Å 以下となる。一方単位体積中の粒子数については、Nb 量増加により著しく増加する傾向にある。さらに Nb 量を増すと、再び粒子径の分

布範囲は広くなり、単位体積中の粒子数も若干少なくなる。

なお粒子径分布は省略したが、ZrO<sub>2</sub> を噴射した試料についても、Nb 量増加による粒子径分布、および粒子数の変化は、CeO<sub>2</sub> を噴射した試料の場合とほぼ同様の傾向を示した。

Photo. 4, および Photo. 5 に CeO<sub>2</sub>, および ZrO<sub>2</sub> を噴射した試料の Nb 量による分散状態の相違を示した。Nb 量が増加するにしたがって粗大な酸化物の数が減少し、1000 Å 以下の酸化物の数が増加していることが観察される。

つぎに粒子径分布よりそれぞれの鋼中酸化物平均粒子径を算出し、Nb 量との関係を求めた。その結果を Fig. 5 に示す。CeO<sub>2</sub>, および ZrO<sub>2</sub> を噴射した試料とも、酸化物平均粒子径は Nb 量増加にともなって急激に低下

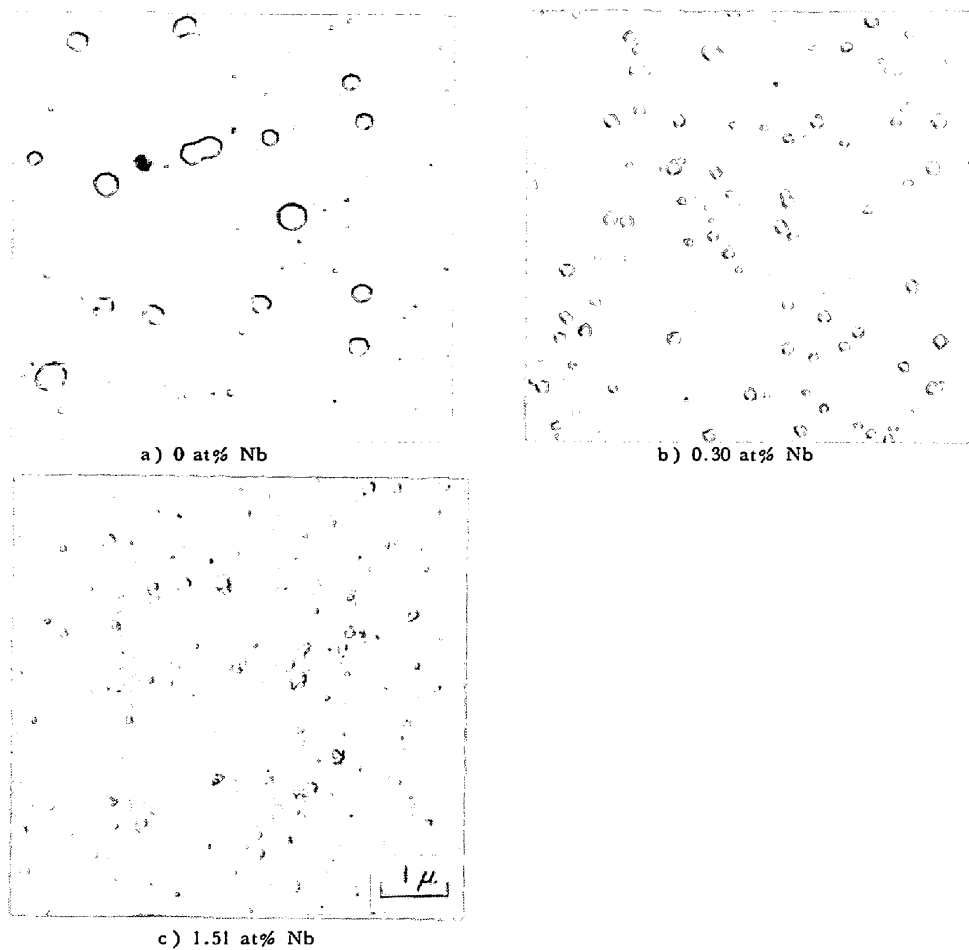


Photo. 4. Effect of niobium content on the distribution of cerium oxide in steel.

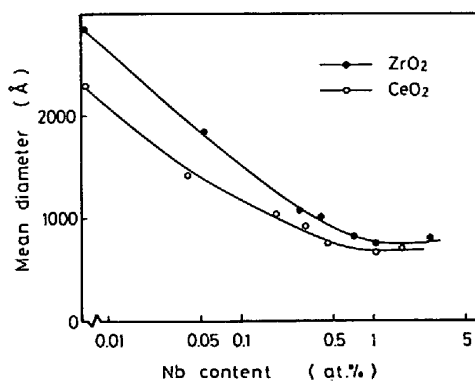


Fig. 5. Relation between mean diameter of oxide (cerium oxide, zirconium oxide) and niobium content in steel.

し、Nb 量が 0.7 at% 付近以後次第に一定値を示すようになる。しかし両者の中で低下の様相は若干異なり、低 Nb 側では平均粒子径は ZrO<sub>2</sub> 噴射の方が約 500 Å 大きい、高 Nb 側に移行するにしたがつてその差はほとんどみられなくなる。

以上の結果より、噴射した酸化物の鋼中での微細化は

合金元素量の増加によつて著しく促進されることが判明した。すなわちこのことは界面張力の低下が合金元素の酸化物-溶鋼界面への吸着量に大きく依存することを示しており、さきの ARMSTRONG らの結果と類似した傾向を示している。

#### 4. 結 論

微粉状の固体酸化物を溶鋼に噴射する方法による分散強化鋼の可能性について検討を行なつた結果、種々の知見を得ることができた。

(1) 本方法によつて添加した酸化物の鋼中での分散は、界面因子すなわち溶鋼の表面張力、酸化物の表面張力、および酸化物-溶鋼界面の界面張力に影響を受けるが、とくに酸化物-溶鋼界面の界面張力により受ける影響は大である。すなわち界面張力の低下により、酸化物が溶鋼中に浸漬される際に生ずる浸漬仕事、あるいは溶鋼中で酸化物が凝集する際の表面自由エネルギー変化が増大するため、鋼中酸化物は微細化する。

(2) 実用鋼中に含有される炭素の酸化物分散への影響は小さく、また炭素量増加による分散状態の明白な変



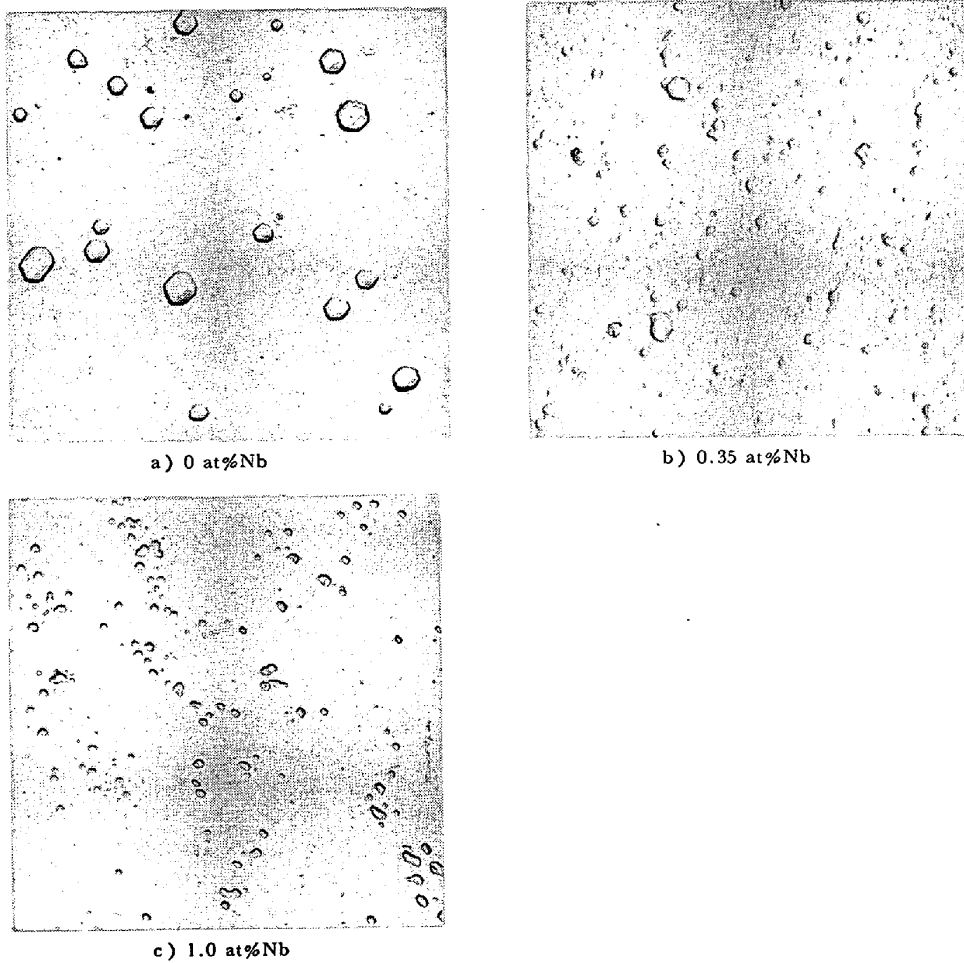


Photo. 5. Effect of niobium content on the distribution of zirconium oxide in steel.

化は認められない。

(3) Cr, V, Ti, あるいは Nb などの合金元素を含有した溶鋼に酸化物を噴射した試料では、微細な酸化物を分散させることが可能である。これは上記の合金元素添加による界面張力の低下によるもので、この低下は、溶鋼中の合金元素の界面への吸着、引き続いて起こる合金元素と酸化物の置換反応に起因すると推論できる。

(4) 得られた微細な鋼中酸化物の平均粒子径は約  $700 \text{ \AA}$  である。この程度の微細な酸化物が分散すれば、分散強化鋼としてその役割を十分果たし得るものと考えられる。

終わりに、本研究の遂行にあたり終始熱心に協力された中山傑、菊地良輝両君に感謝する。

#### 文 献

- 1) R. E. UNDERWOOD: Quantitative Stereology, Addison-Wesley Publ. Co., (1970)
- 2) D. T. LIVEY and P. MURRAY: J. Amer. Ceram. Soc., 39(1956), p. 363
- 3) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: JISI, 186 (1957), p. 167
- 4) M. E. FRASER, W-K. LU, A. E. HAMIELEC, and R. MURARKA: Met. Trans., 2 (1971), p. 817
- 5) W. D. KINGERY and M. HUMENIK, Jr.: J. Amer. Ceram. Soc., 37(1954), p. 18
- 6) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59(1955), p. 557
- 7) 門間, 須藤: 日本金属学会誌, 24(1960), p. 167
- 8) W. M. ARMSTRONG, A. C. D. CHAHLADER, and J. F. CHARKE: J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962), p. 115