

材料製造プロセスにおける濡れ現象

野城 清*

Wetting Phenomena in Materials Processing

Kiyoshi NOGI

Synopsis : It is well known the wettabilities of liquids by solids play an important role in materials manufacturing including iron and steel making. Non-wetting systems are required in some cases such as deoxidation process in steel making and wetting ones are sometimes desired to fabricate high quality metal matrix composites. In this meaning it is necessary to control the wettability to produce high quality materials. In this paper, factors affecting the wettability are described and how the wetting phenomena affect in materials manufacturing process, especially in deoxidation process and solidification process of steel are reviewed.

Key words : steelmaking ; inclusion ; wettability ; solidification ; nucleation ; contact angle ; interfacial phenomena.

1. はじめに

鉄鋼製錬をはじめとして、素材の製造・加工分野において濡れ性が関与する界面現象は多く存在する。たとえば、複合材料の製造プロセス、チョクラルスキー法による半導体の製造プロセス、高圧合成法によるダイヤモンドの製造プロセス、溶鋼の脱酸プロセスなど高温における固-液間の濡れ性がそのプロセスに重要な役割を果たしている。また、酸化物系介在物を微細化することによって粒内フェライトの生成を容易にし、鋼材の靱性向上をはかるプロセスにおいても溶鋼と介在物との界面の役割は大きい。したがって、溶融金属による非金属、金属固体の濡れ性に関する研究は以前から精力的に行なわれてきており、溶融Fe合金-セラミックス(酸化物、炭化物、窒化物)系の濡れ性の研究のみでも旧ソ連、日本の研究者を中心に多くの系について測定されている¹⁾。

本稿では高温における素材の製造・加工分野における濡れ性の果たす役割として主に溶鋼の脱酸プロセスにおける濡れ性の役割を取り上げ、これまでの研究について概説する。

2. 濡れ性とは

固体上の液滴は平衡状態においてはFig. 1 a, bに示すような形状をとる。Fig. 1 (a)に示したように接触角, θ , が 90° より小さい場合には濡れる系であるといい, Fig. 1 (b)のように接触角, θ , が 90° より大きい場合には濡れない系であるという。このような表現は直感的なもので、濡れ性を熱力学的に検討するためには接触角ではなく、濡れにともな

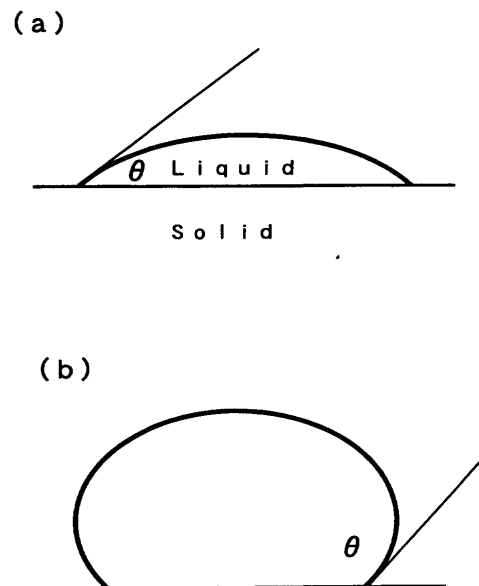


Fig. 1. Shape of liquid drop on solid.

う自由エネルギー変化で評価する必要がある。濡れにはFig. 2に示すように三つの型があり, Fig. 2 (a)は拡張濡れ(拡がり濡れ)と呼ばれ, 接触角, θ , が $\theta = 0^\circ$ の場合に生じる濡れである。Fig. 2 (b)は浸漬濡れと呼ばれ, 接触角, θ , が 90° より小さい場合に生じる濡れであり, Fig. 2 (c)は接触角, θ , が 180° より小さい場合に観察される付着濡れである。このような濡れが生じた際の自由エネルギー変化は(1)~(3)式に示すように異なる。

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

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

平成9年3月21日受付 平成9年5月16日受理 (Received on Mar. 21, 1997; Accepted on May 16, 1997)
*大阪大学接合科学研究所 (Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka Ibaraki Osaka 567)

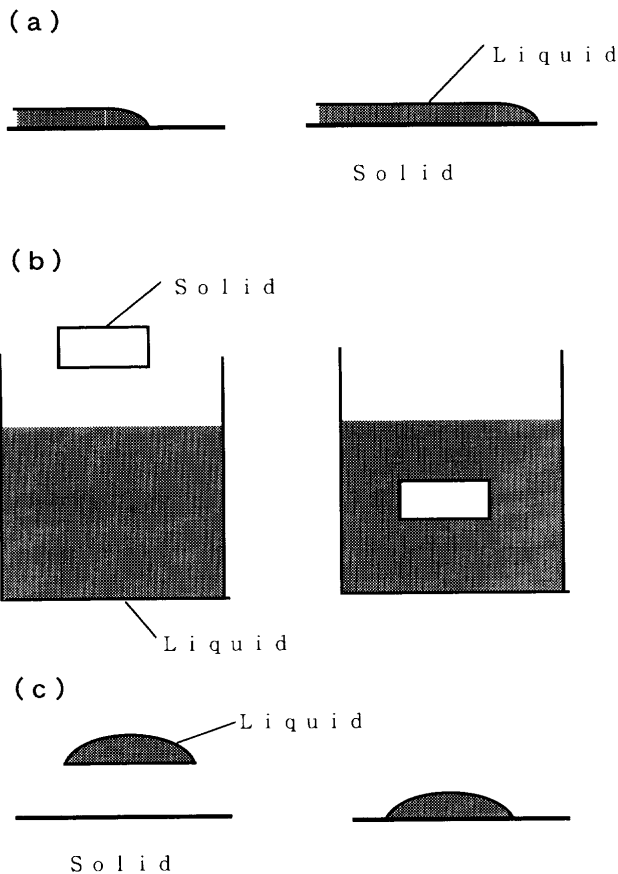


Fig. 2. Three types of wetting.

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

ここで、Wは濡れにともなう系の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。

上記の各表面(界面)自由エネルギーのうち、液体の表面自由エネルギーは精度の良い測定が可能であり、また固体の表面自由エネルギーも精度は高くないが測定は可能であるが、固-液界面の界面自由エネルギーについては測定することができない。しかし、平衡状態においてはこれら表面(界面)自由エネルギーと接触角、 θ 、の間では(4)式で示されるYoungの式が成立する。

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

(1)、(2)、(3)式と(4)式を組み合わせることによって、(1)、(2)、(3)式は以下に示す(5)、(6)、(7)式で表すことができる。

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

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

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

先に述べたように、液体の表面自由エネルギー(表面張力)は容易に測定が可能であり、また接触角も液滴の形状から

Table 1. Wetting phenomena observed in iron and steel making and in raw material production²⁾.

Interface	Phenomenon
Liq. metal / solid oxide	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Corrosion of refractory. ◦ Inclusion in liquid steel. ◦ Fabrication of metal matrix composite. ◦ Solidification of liquid steel.
Liq. metal / graphite, carbide, nitride	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Reaction between liquid iron and cokes. ◦ Fabrication of metal matrix composite. ◦ Corrosion of nozzle. ◦ Metallizing. ◦ Fabrication of synthetic diamond.
Liq. metal / solid metal	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Solidification. ◦ Soldering and brazing. ◦ Liquid phase sintering. ◦ Fabrication of semiconductor.
Liq. oxide / solid metal	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Enameling. ◦ Brazing.
Liq. oxide / solid oxide	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Corrosion of refractory.

測定できるため、(5)~(7)式の値は計算できることになる。

3. 素材の製造・加工分野においてみられる濡れ性

Table 1 に鉄鋼製錬および素材の製造・加工分野において濡れ性が関与する現象の一例を示す²⁾。

Tableからもわかるように、多くの分野において濡れ性が関与しているが、分野によって濡れる方が望ましい場合と濡れない方が望ましい場合とがある。例えば、複合材料の製造プロセスにおいては溶融金属と強化材料(粒子、繊維)とは濡れることが望まれるが³⁾、一方、溶鋼の脱酸プロセスにおいては溶鋼と脱酸生成物とは濡れないことが望まれる⁴⁾。したがって、高品質の素材を製造・加工するためには濡れ性を制御することが不可欠である。

4. 濡れ性の制御

4.1 濡れ性に影響する因子

一例として、溶融金属によるセラミックス(酸化物、窒化物、炭化物)の濡れ性に影響する因子を列挙すると、

- (1) 金属、セラミックスの熱力学的安定性
- (2) 温度

- (3) 雰囲気(特に、酸素分圧)
- (4) 固体の表面状態(表面粗さ、結晶構造)
- (5) 合金添加元素
- (6) その他

など多くの因子がある。これら濡れ性に影響をおよぼす種々の因子のうち特に、金属、セラミックスの熱力学的安定性と雰囲気酸素分圧の影響は顕著である。

濡れ性におよぼす熔融金属やセラミックスの熱力学的安定性についてはMcDonaldら⁵⁾やNaidich⁶⁾によって種々の液体金属/固体酸化物系の付着の仕事、接触角と金属、酸化物の生成自由エネルギー変化との関係が論じられている。いずれの報告^{5,6)}も貴な液体金属(酸素との親和力が弱い)や熱力学的に安定な固体酸化物では濡れにくく、酸素との親和力の大きい非な液体金属や固体酸化物が熱力学的に不安定であれば濡れやすいことを明らかにしている。筆者らはさらに濡れ性には固体酸化物の熱力学的安定性のみならず酸化物を構成する金属のイオン半径⁷⁾や表面の結晶構造⁸⁾なども影響することをあきらかにした。

また濡れ性の測定において同一の系、同一の測定温度であっても測定者によって大きく異なる最大の理由は雰囲気酸素分圧の相違である。Johnらは熔融Al/Al₂O₃系の濡れ性の温度変化を種々の酸素分圧下で測定し、従来の測定値の相違は測定者によって雰囲気酸素分圧が相違していたことで説明できることを明らかにした⁹⁾。これは溶鉄/酸化物系においても同様で、Table 2¹⁰⁻¹⁹⁾に示すように溶鉄とAl₂O₃との接触角はこれまでも多くの研究者によって報告されているが、ほぼ同一の温度であるにもかかわらず大きな相違がみられる。著者らは以前に溶鉄の表面張力およびAl₂O₃との接触角におよぼす酸素の影響について検討し、溶

鉄中の酸素は表面張力のみならず、接触角にも大きな影響を与えることを明らかにしており⁴⁾、Table 2の結果についても酸素の影響が大きいものと考えている。

4・2 溶鋼の脱酸プロセスにおける濡れ性の役割

鋼中の非金属介在物は鋼の品質に悪影響をおよぼすことが知られており、溶鋼の脱酸時に生成する脱酸生成物を除去するために多く研究が行われ、対策も施されているが、溶鋼の脱酸過程は溶鋼と固体あるいは液体の酸化物との異相間の界面現象であり、当然界面化学的な現象としてとらえることができるが、これまでこのような観点からの検討はあまり行われていないのが現状である。

溶鋼の脱酸プロセスは以下のような素過程に分けることができる²⁰⁾。

- 1) 脱酸元素の溶鋼中への溶解と酸素との反応
- 2) 脱酸生成物の核生成
- 3) 核の成長と凝集
- 4) 脱酸生成物の浮上
- 5) 脱酸生成物の溶鋼からの分離

実際の脱酸過程は上記の各素過程が段階的に生ずるのではなく、当然並行して生じている¹⁰⁾。溶鋼と脱酸生成物である固体酸化物との間の界面自由エネルギーや濡れ性(付着の仕事、接触角)が関与する素過程は上記の²⁻⁵⁾であり、ここではこれら素過程の界面化学的な取り扱いについて述べる。

4・2・1 脱酸生成物の核生成

均質核生成理論によれば、半径 r (cm)の球形の脱酸生成物が生成する場合の熱力学的自由エネルギー変化 ΔG (erg/nucleus)は溶鋼と脱酸生成物との間で界面を形成するのに必要なエネルギーと脱酸生成物の生成による自由エネルギー変化の項で表される。

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{SL} + 4/3\pi r^3 \Delta G_V \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 γ_{SL} は(1)式~(4)式と同じ物理的意味をもつ溶鋼と脱酸生成物との界面自由エネルギー((erg/cm²))、は酸化物の生成による体積自由エネルギー変化(erg/cm³)である。

したがって、生成した核が安定に存在しうる臨界半径、 r^* およびその時の生成自由エネルギー変化の値は(9)、(10)式で示される。

$$r^* = -2\gamma_{SL}/\Delta G_V \dots\dots\dots (9)$$

$$\Delta G^* = 16/3\pi\gamma_{SL}^3(\Delta G_V)^{-2} \dots\dots\dots (10)$$

(9)式から同一の脱酸生成物が生成する場合には ΔG_V は同じであるから溶鋼と固体酸化物との界面自由エネルギー、 γ_{SL} が小さいほど臨界半径は小さくなる、即ち核生成が起こりやすいことがわかる。

4・2・2 核の成長と凝集

脱酸生成物の成長については比較的単純な仮定に基づいた考え方が多く提出されているが、実際の脱酸生成物の成長は種々の機構によって生ずると考えられる。これまでに、

Table 2. Contact angle between liquid Fe on Al₂O₃.

Temperature / K	Contact Angle (deg.)	Atmosphere	Ref.
1823	141	Vac.	10
1823	121	H ₂	10
1823	129	He	10
1873	137	H ₂	11
1873	122	Ar	12
1873	118	Ar	12
1873	118	H ₂	13
1823	138	Ar	14
1803	134	Ar	15
1823	128	He	16
1873	132	He	17
1873	140	Ar	18
1823	141	H ₂	19
1873	137	Ar	4

報告されている脱酸生成物の成長機構に関する主な考え方を以下にまとめる。

- 1) ブラウン運動による凝集成長²¹⁾
- 2) 拡散による成長²²⁾
- 3) 粒子間の相互作用による成長²⁰⁾
- 4) 浮上途上での凝集と成長²³⁾

この他にも2)と4)が組合わさったとする考え方や強制的な攪拌下での凝集と成長のモデルがある。

これらの考え方のうち、界面化学的なアプローチは

- 3) 粒子間の相互作用による成長、
- 4) 浮上途上での凝集と成長のモデルである。

Lindburgらは脱酸生成物の成長速度として(11)式を提案している²⁰⁾。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2 \gamma_{SL} V_m C_o D}{RT (C_p - C_o) r^2} \left(\frac{r}{r_{cr}} - 1 \right) \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 V_m ；脱酸生成物のモル容積、 C_o ；溶鋼と脱酸生成物との界面における溶鋼中の脱酸生成物の構成成分の濃度、 C_p ；脱酸生成物中の構成成分の濃度、 D ；溶鋼中の脱酸生成物の構成成分の拡散係数、 r_{cr} ；(12)式で表される脱酸生成物の平均半径

$$r_{cr}^3 = \frac{4}{9} \cdot \frac{2 \gamma_{SL} V_m C_o D}{RT (C_p - C_o)} t \quad \dots\dots\dots (12)$$

(12)式からあきらかなように、脱酸生成物の平均半径は溶鋼と脱酸生成物の界面自由エネルギー、 γ_{SL} が大きいほど大きい、すなわち凝集しやすいことがわかる。

一方、溶鋼中の脱酸生成物の凝集が浮上途上における体積拡散による焼結による²⁴⁾とすると、焼結に要する時間、 t は(13)式で表される²⁵⁾。

$$t = X^5 R / r^2 K \gamma_{SL} D_v \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで、 X ；粒子結合部の半径、 K ；幾何学的形状因子(10~100)、 D_v ；体積拡散係数

(13)式から焼結による凝集に要する時間は界面エネルギーが大きいほど短く、短時間で凝集が進行することがわかる。

一方、Kozakevitch²⁶⁾によれば溶鋼中の脱酸生成物間の相互作用力としてvan der Waals力のみを考慮すると、2枚の平板状の脱酸生成物の凝集にともなう自由エネルギー変化、 ΔG_{coh} は(14)式で与えられる。

$$\Delta G_{coh} = \gamma_{SS} - 2 \gamma_{SL} \quad \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 γ_{SS} は脱酸生成物間の界面自由エネルギー(14)式と(4)式とから(15)式が得られる。

$$\Delta G_{coh} = \gamma_{SS} - 2 \gamma_{SV} + 2 \gamma_{LV} \cos \theta \quad \dots\dots\dots (15)$$

(15)式で ΔG_{coh} が負であれば脱酸生成物の凝集が自発的に生じ、正であれば凝集しないことになる。現在、 γ_{SS} 、 γ_{SV} の値を精度良く求める方法がないため、熱力学的な観点から脱酸生成物の凝集の有無を論じることはできないが、同一の脱酸生成物を考えた場合に接触角、 θ の値が大きいほど $\cos \theta$ は-1に近づき、凝集には有利な状況になるといえる。

Hayashiら²⁷⁾は脱酸生成物の挙動を解析するためのモデル実験を行うとともに脱酸生成物同士のHamaker定数を計算し、接触角、 θ の値が大きいほど凝集には有利な状況になるとしている。

4.2.3 脱酸生成物の浮上

静止浴中の脱酸生成物の浮上速度はストークス則にもとづいて(16)式で与えられる。

$$v = 2 gr^2 \Delta d / 9 \eta \quad \dots\dots\dots (16)$$

ここで、 v ；脱酸生成物の浮上速度、 g ；重力加速度、 Δd ；溶鋼と脱酸生成物との密度差、 η ；溶鋼の粘度

(16)式が成立するためには以下の条件を満足する必要がある。

- (1) 溶鋼は無限に拡がった圧縮性流体である、
- (2) 脱酸生成物は球状である、
- (3) 溶鋼と脱酸生成物との間には滑りが無い、
- (4) Reynolds数は1以下である

(16)式に溶鋼と脱酸生成物との界面性質の寄与を考慮すると(17)式が得られる。

$$v = 2 gr^2 \Delta d / 9 \eta \cdot (3 \eta + \beta r) / (2 \eta + \beta r) \quad \dots\dots\dots (17)$$

ここで、 β ；摩擦係数($0 \leq \beta \leq \infty$)

摩擦係数と付着の仕事の値との定量的な関係はこれまで明らかにされていないが、摩擦係数の大きさは液体と固体との相互作用の大きさに比例することから、定性的には摩擦係数の大小は付着の仕事の大小に関係すると考えられる。

(17)式から、溶鋼と脱酸生成物との付着の仕事が小さい場合、すなわち濡れない場合には浮上速度が大きくなることがわかる。このような界面性質(濡れ性)が浮上速度におよぼす影響については上記の式以外にもProkhorenkoらの式も提案されているが、この場合も付着の仕事が小さい(濡れない)場合には浮上速度が大きくなる。

4.2.4 溶鋼からの介在物の排出

溶鋼からの介在物の除去過程を熱力学的に取り扱った報告としてはKozakevitch²⁶⁾、Mathewら²⁸⁾の研究が挙げられる。

Kozakevitchによれば溶鋼表面から平板状の脱酸生成物が排出される場合の自由エネルギー変化、 ΔG_{rem} は(18)式で表わされる。

$$\Delta G_{rem} = 2 \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - (\gamma_{SV} + \gamma_{SL}) = W_{ad} \quad \dots\dots\dots (18)$$

(18)式からあきらかなように、脱酸生成物が排出される

場合の自由エネルギー変化、 ΔG_{rem} は付着の仕事に相当するため、付着の仕事が小さいほど排出にはエネルギー的に有利であることには間違いないが、しかし付着の仕事が負の値をとることはないため自発的には排出は起こらない。また溶鋼表面には通常スラグが存在するため(18)式ではなく、スラグの存在を考慮したモデルの確立が必要である。

4・3 界面現象を利用した鋼の清浄化

Alの脱酸時にTeを添加すると脱酸生成物である Al_2O_3 の排出がいちじるしく促進されることが報告されている^{4,29,30)}。また脱酸生成物が Al_2O_3 以外の $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ や ZrO_2 の場合にも同様のTeの効果が報告されている⁴⁾。

著者らはTeの効果を界面化学的な面から検討し、脱酸生成物の排出には濡れ性が大きく影響することをあきらかにしている⁴⁾。溶鉄中のTeは表面活性元素としてよく知られているOやSよりもさらに表面活性元素として作用するのみならず、溶鉄と固体酸化物(脱酸生成物)との界面自由エネルギーを減少させること、さらにはOやSが溶鉄と固体酸化物との接触角を減少させるかあるいは影響しないのに対し、溶鉄中のTe、Seは接触角をいちじるしく増大させるため、例えば、溶融純鉄と Al_2O_3 との付着の仕事、 500erg/cm^2 はTeの添加によって 7erg/cm^2 にまで減少することをあきらかにした。

溶鋼中の脱酸生成物は溶鋼の温度差や溶鋼内の物質移動による対流によって、Fig. 3の模式図のように溶鋼表面に浮上する。溶鋼表面に浮上した脱酸生成物は溶鋼と脱酸生成

物との付着の仕事が大きい場合にはFig. 3 (a)のように、再度溶鋼中へ巻き込まれるが、溶鋼と脱酸生成物との付着の仕事が小さい場合にはFig. 3 (b)のように、溶鋼と脱酸生成物との界面で滑りが生じ、溶鋼表面に取り残される。表面にスラグが存在する場合には溶融スラグと脱酸生成物との付着の仕事が大きい場合表面に取り残されスラグ中へ溶解するが、表面にスラグが存在しない場合^{4,29,30)}にはこのような現象が溶鋼の脱酸時に生じるものと考えられる。

鋼の清浄化における界面現象の役割の脱酸の種々の段階で多かれ少なかれあるものと考えられるが、ここで述べたようなTeの役割については脱酸生成物の溶鋼からの分離の段階がもっとも大きいものと考えられる。

4・4 溶鋼の凝固過程における濡れ性の役割

溶鋼の凝固は主に溶鋼中の介在物や鑄型壁を核とした不均質核生成であり、その凝固組織は最終製品の特性に大きく影響することが知られている。介在物が凝固の際に核となり得るか否かは溶鋼と介在物間の界面自由エネルギー、濡れ性が重要な要因である。

不均質核生成における核の生成頻度、 I は(19)式で与えられる。

$$I = N_s S_0 \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G}{kT}\right] \cdot \exp\left[\frac{16\pi \cdot f(\theta) \delta_{SL} T_0^2}{3k \Delta T^2 \cdot H_s^2 T}\right] \dots (19)$$

ここで、 N_s : 単位面積当たりの介在物と接触する溶鋼の原子数、 S_0 : 単位体積当たりの介在物の表面積、 k : ボルツマン定数、 h : プランク定数、 T : 絶対温度、 ΔG : 晶出の自由エネルギー変化、 $f(\theta)$: (20)式で与えられる平衡角関数、 H : 凝固の潜熱、 T_0 : 平衡凝固温度、 ΔT : 過冷却温度である。

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \dots \dots \dots (20)$$

ここで、 θ は介在物-溶鋼-固体鉄との三相界面における接触角

(19)式から核生成の頻度が大きくなるためには接触角、界面自由エネルギーが小さくなればよいことがわかる。

また中江らはAl-Si合金にSrを添加することによりSiが微細化しその機会的性質が向上する理由として、Srの添加が固-液界面の界面自由エネルギーを大きく変化させることによるとしている³¹⁾。このような合金の凝固組織におよぼす濡れ性、界面自由エネルギーの影響については古くから多くの研究が行われている³²⁾が、その詳細については省略する。

5. まとめ

材料の製造プロセスにおいては種々の固-液界面が存在し、界面における濡れ性や界面自由エネルギーが最終製品の特性に大きく影響するといわれているが、本稿でも述べ

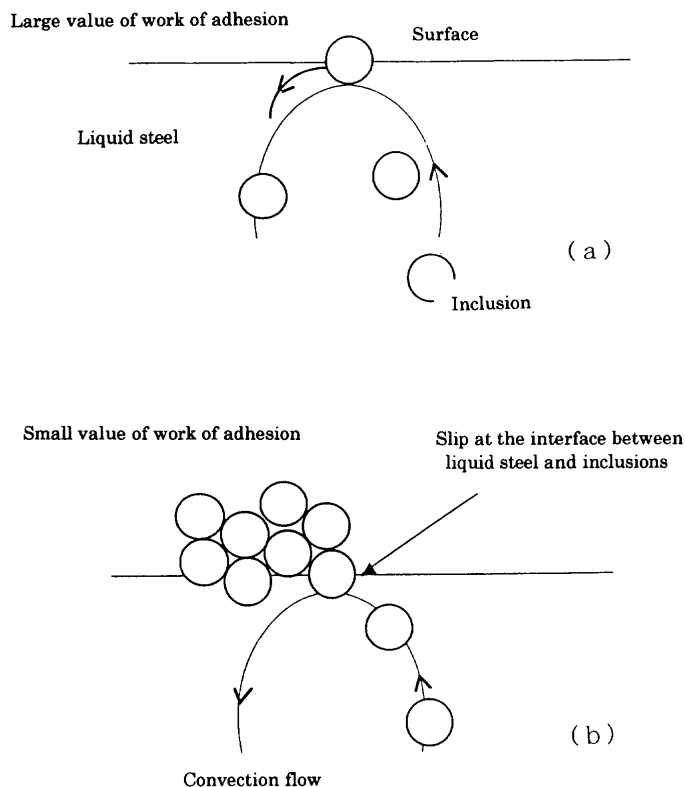


Fig. 3. Schematic illustration of removal of inclusions from molten steel.

たように濡れ性は種々の因子によって大きく異なるため、その真の役割については現時点では必ずしも明確にはされておらず、説明が困難な現象は全て濡れ性の責任に転嫁されている感すらある。さらに高品質な材料を製造するためには濡れ性をはじめとする固-液界面の基礎的な研究を行う必要があるものと考えられる。

文 献

- 1) B.J.Keene : NPL Rept.DMM(D), **65** (1991) Jan.
- 2) 荻野和己 : 日本金属学会会報, **32** (1993), 135.
- 3) 例えば, 小橋 真, 長 隆郎 : 日本金属学会誌, **55** (1991), 79.
- 4) 例えば, K.Ogino, K.Nogi : Can. Metall. Q., **22** (1983), 19.
- 5) J.E.McDonald and J.G.Eberhardt : Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), 512.
- 6) Ju.V.Naidich : Prog.Surf.Membr.Sci, **14** (1981), 353.
- 7) 野城 清, 大石恵一郎, 荻野和己 : 日本金属学会誌, **52** (1988), 72.
- 8) K.Nogi, M.Tsujimoto, K.Ogino : Acta Metall. Mater., **40** (1992), 1045.
- 9) H.John and H.Hausner : J.Mater. Sci.Lett., **5** (1986), 549.
- 10) M.Humenik and W.D.Kingery : J.Am.Ceram. Soc, **37** (1954), 18.
- 11) K.Ogino, K.Nogi and O.Yamase : Trans. Iron Steel Inst. Jan., **23** (1983), 234.
- 12) 荻野和己 : 電気製鋼, **52** (1981), 262.
- 13) 荻野和己, 足立 彰, 野城 清 : 鉄と鋼, **59** (1973), 1237.
- 14) B.G.Chernov : Izv.V.U.Z. Chernaya. Metall., (1983) June, 4.
- 15) A.Staronka and W.Gotas : Arch. Eisenhüttenwes., **50** (1979), 237.
- 16) B.C.Allen and W.D.Kingery : Trans. Metall. Soc. AIME, **215** (1959), 30.
- 17) N.A.Vatolin, V.F.Ukhov, O.A.Esin and E.L.Dubinina : Trudy Inst. Metal. Sverdlovsk : **20** (1969), 42.
- 18) P.Kozakevitch and L.D.Lucas : Rev. Metall., **65** (1968), 589.
- 19) S.I.Popel, L.A.Smirnov, B.V.Tsarevskii, N.K.Dzhemilev and A.I.Pastukhov : Russ. Metall., (1965), 46.
- 20) U.Lindburg and K.Torsell ; Trans. Metall. Soc. AIME, **242** (1968), 94.
- 21) 宮下芳雄 ; 日本鋼管技報, **4** (1965), 41.
- 22) E.T.Turkdorgan ; J. Iron Steel Inst., **9** (1966), 914.
- 23) 松下幸雄, 佐野信雄, 塩見純雄 ; 鉄と鋼, **51** (1965), 19.
- 24) 大井 浩, 関根 稔, 河西悟郎 ; 鉄と鋼, **59** (1973), 1078.
- 25) W.D.Kingery and M. Berg ; J.Appl.Phys., **26** (1955), 1205.
- 26) P.Kozakevitch ; Mem.Etud. Sci. Rev. Metall., **68** (1971), 636.
- 27) 林 焯, 川島康宏 : 材料とプロセス, **8** (1995), 292.
- 28) P.M.Mathew, M.G.Frohberg and M.L.Kapoor ; Arch.Eisenhüttenwes., **46** (1975), 371.
- 29) 堀筈健男, 新名恭三, 佐藤 匡, 若林正邦 : 鉄と鋼, **59** (1973), 816.
- 30) 澤 繁樹, 渋谷正悟, 池田雅宣 : 日特技報 : **11** (1976), 1.
- 31) 中江秀雄, 宋 基敬, 藤井英俊 : 軽金属, **42** (1992), 287.
- 32) 例えば, 大橋徹郎, 為広 博, 高橋 学 : まてりあ, **36** (1997), 159.