



オキサイドメタラジーにおける界面物理化学

溝口 庄三

(財)金属系材料研究開発センター 研究開発部長

Syozo Mizoguchi

Interfacial Phenomena in So-called "Oxides Metallurgy"

1 はじめに

21世紀を目前にして、資源、エネルギー、環境など問題が山積しているにもかかわらず、世紀末特有の閉塞感が漂っている。このような地球規模の話は大きすぎて取っつきにくいことは確かであるが、何とか研究課題にまでブレイクダウンできれば、もっと見通しが利くようになる。そこで、21世紀型材料の研究開発について、ひとつの話題を提供したい。

材料は組織でもつ。つまり、物質は元素の集まりであるが、この集まりを目的に合わせて組織化したものが材料であると言われる。たとえば、群衆は人の集まりで無力であるが、集団はそれを組織化したもので強力である。金属の組織を制御する学問体系については、西沢¹⁾は1864年のSorby以来の金属組織学の歴史を振り返り、鉄の持つ絶妙な性質である相変態と、析出現象を利用した組織制御法を興味深く解説している。この組織制御法を巧みに操る人たちが材料屋である。

このように歴史のある組織制御法であるが、最近は材料の高機能化の観点からまた見直されている。平成9年度から5年間の予定でスタートした、科学技術庁と通商産業省の2つのプロジェクトがその好例である。前者は鋼を対象にしたフロンティア構造材料の開発「STX-21」²⁾であり、後者は新エネルギー・産業技術総合開発機構が公募した「スーパーメタル」の研究³⁾で、鉄だけでなくアルミニウムなど非鉄金属も対象にする。いずれも金属材料のメゾスコピックからミクロスコピックの結晶組織を極限まで微細化し、新しい機能を創出しようとするものである。

一般に、結晶微細化の原理は、第一には、いかにして新しい多数の結晶核を生成させるかであり、第二には、いかにしてそれらの結晶を成長させないでおくかである。具体的には、前者に対しては、核生成に必要なエネルギーと有

利な核生成サイトを多量に与えることであり、後者に対しては、結晶粒界の移動を阻止することである。この場合、金属の酸化物、硫化物、あるいは窒化物や炭化物などの分散粒子は、核生成サイトとしての効果も、粒界のピンニングの効果もあり好ましいことがよく知られている。高村⁴⁾はある種の酸化物が後続する各種の析出物のオリジナルなサイトとして有効であることを示し、高温の脱酸から冷却過程における変態と析出までを一貫して制御し、最終的に材料の強度や靱性を制御する“オキサイドメタラジー”を提唱した。この考え方の特徴は、鋼中の酸素や硫黄などの不純物元素も有効に活用しようとするもので、いたずらに高純度化を指向しないことである。つまり、製鋼屋と材料屋が協力すれば不純物とも共生できるわけで、21世紀型の環境調和型技術として、今後とも鋼の組織制御のための有力なシーズに間違いない。

この考え方を適用した事例については、若生⁵⁾、山本⁶⁾や大橋⁷⁾の解説があるが、本稿では、従来充分に解明されていない界面問題に絞って研究課題を提言する。

2 オキサイドメタラジーのポイント

化学工学の世界では、気体や液体のマトリクス中に、別の気体、液体、あるいは固体の微少な粒子を分散させて、化学反応を効率的に制御するのが常識である。また、材料工学の世界でも、分散強化合金やコンポジットが開発され使われている。しかし、ここで取り上げるオキサイドメタラジーは単なる分散工学ではなく、高温の液体から凝固させ加工した素材に至るまで、金属の相変態や析出現象を連続的に制御する考え方である点が新しい。つまり、端的に言えばこのポイントは、熱と加工の物理的駆動力と、構成成分の化学的駆動力を利用して、分散粒子とマトリクスの間で強力な相互作用を起こさせることである。この作用を

均一に広範囲にわたって引き起こすための第一の条件として、酸化物に始まる各種の晶出物や析出物粒子の種類、サイズ、および、分布状態を最適化し核生成サイトの個数を増やすことであり、第二の条件として、粒子周囲の地鉄との相互作用を促す環境を整えることである。いずれも不可欠の条件であるが、後者に対する配慮をとにかく忘れがちである。そのために、適正な粒子条件を与えても効果がバラツいたり、全く効果がない場合もある。例えば、これらの粒子をとりまくマトリクスの地鉄にミクロな偏析があれば、その部分では望むような変態や析出が進行しにくくなるのは当然である。高橋⁸⁾が解説しているように、鋼の素性が決まるのは液体鉄から固体鉄の結晶が誕生する時まで遡るが、それは凝固時に結晶組織や偏析状態が決まるからである。

しかし、オキサイドメタラジの出发点は、凝固よりもさらに前段階の溶鋼の脱酸にまで遡る。何故なら、後に続く鋼の凝固、相変態や析出現象を効果的に誘起する酸化物の条件は限られており、その種類やサイズ、分布状態など、全てが最初の脱酸に始まるからである。もちろん、凝固時にはそれら酸化物粒子の存在状態が大きく変化するので、凝固条件の最適化も同じく非常に重要である。このように、凝固段階までに酸化物の分布状態が決まってしまう、後のプロセスではもはや何とも制御のしようがないので、その重要性はどれほど強調してもしすぎることはないほどである。

3 オキサイドメタラジにおける界面現象

分散粒子とマトリクスの界面では、どんな界面現象が考えられるだろうか？ それは第一に、分散粒子を種結晶とする不均質核生成にまつわる物理的な現象である。例えば、鑄物の接種剤がある。鑄鉄溶湯にマグネシウム合金を添加すると、その酸化物を核として黒鉛が生成する。また、アルミニウムの溶湯にTiB₂を添加すると、多数の微細な結晶が生成する。これらは典型的な不均質核生成の例であり、種結晶と新しい結晶間の良好な結晶整合性で説明される。溶鋼中に新しい鉄の結晶が核生成する場合も同様で、その結晶格子によく整合した結晶構造を持つ分散粒子の界面で、鉄結晶の核生成がしやすくなるのは自然である。また、固体鉄中の分散粒子を核として、新しい鉄の結晶や析出物が生成する場合も同様である。例えば、ある種の酸化物の表面に硫化物、炭化物や窒化物が核生成したり、その上にさらにフェライト結晶が核生成する場合である。

第二の界面現象としては、分散粒子とマトリクスの界面

の物理化学的な相互作用である。例えば、マグネシウムで接種処理した鑄鉄では、黒鉛の形態が鱗片状から球状に変化する。このような結晶のモルフォロジーの変化は、単なる結晶の整合性だけでは説明できない。また、凝固中に固体鉄の結晶が成長しそのフロントが分散粒子に接近するような場合、分散粒子が押し出されるのか、固体鉄に取り込まれるのかという問題がある。さらには、凝固後に固体鉄の結晶粒界が移動するような場合に、分散粒子がその移動をどの程度妨げるのかという問題もある。このような物理化学的な問題に対して、大きい影響を持つ界面物性の視点から、もう少し詳しく見てみよう。

3.1 溶鉄中の酸化物の核生成と成長

一般に溶鋼に脱酸剤を添加した時、等温変化で生じた酸化物は一次脱酸生成物であり、その後の温度低下により生成した酸化物は二次脱酸生成物である。いずれにしても、オキサイドメタラジでは微細な粒子を多数分散したいのであるが、酸化物のサイズは時間とともに大きくなるので、冷却速度に大きく依存することに注意しなければならない。Lindborgら⁹⁾の古典的な解析によれば、サブミクロンサイズの粒子を得るには秒単位の制御が必要であり、それを過ぎると急速に成長し個数も減少する。この結論のままでは、工業的には急冷法以外にはむずかしくなるが、酸化物の性質によってその挙動は大きく異なるので、界面エネルギーなど何か制御手段があるのではないだろうか？

最近、柴田ら¹⁰⁾は共焦点走査型レーザー顕微鏡を用いて、溶鋼表面の酸化物粒子の挙動を直接観察し、酸化物の種類によって極めて風変わりな振る舞いをするという興味深い事実を明らかにした。例えば、アルミニウム脱酸鋼の1μm程度の角張ったアルミナ粒子は、遠方ではお互いに全く無関係に動いているが、約50μmの距離に近づくと両者は突然強く引き合い合体しようとする。こうして次々に接着してクラスターとなる。他方、Mn-Si脱酸鋼のマンガンシリケート粒子は球状で、通常は接近しても全く相互作用が見られないが、凝固が進行するにつれて集積した多数の小球が、ごく最終段階になると突然合体して一つの大きな球となる。両者ともに何とも不思議な現象であるが、もともとアルミナ粒子は特にクラスターになりやすいことや、マンガンシリケートは球状で粗大化しやすいことなど良く知られており、それらを説明する重要な観察結果である。もちろん、これは溶鋼表面の現象であり表面張力の影響がありうるが、これほど強い遠達力は説明しにくいとされている。しかし、このような粒子間の相互作用については、まだ十分には理解されておらず、今後の研究が大いに期待される。その結果、長い間の懸案事項である、連続鑄

造のノズル詰まり問題も一挙に解決するかも知れない。

いずれにしても、微細な分散状態を作り出したいオキサイドメタラジーの観点から言えば、このような粒子の合体挙動は望ましくない。しかし、粒子間力についての何か新しい理論が確立されれば、制御手段も自ずから見つかるであろう。

Guzow¹¹⁾によれば、ガラス融体での不均質核生成は界面エネルギーの影響を強く受け、サイトの大きさに依存するという“Size Effect”がある。すなわち、曲率半径の小さなサイトはエネルギーが高く不利である。したがって、界面エネルギーに応じて有効な核生成サイトのサイズがあることになる。これを理解することも、酸化物のサイズを制御する一つの手段になりうる。

そもそも微細な粒子にとっては、その挙動に対する物性値として、表面エネルギーの寄与が非常に大きくなることは当然である。その効果を上手に利用している例として、化学工業における界面活性剤があり、分散粒子の重要な制御手段である。それに比べて高温冶金反応においては、表面活性元素の利用は全く不十分であり今後の重要な研究課題である。

3.2 鉄の凝固界面における粒子や気泡の挙動

進行する凝固界面と、その前面に位置する酸化物粒子や気泡との相互作用については、Uhlman and Chalmers¹²⁾の古典的な研究以来、粒子と凝固界面間に働く力の釣り合いから、捕捉されるか押し出されるかの限界条件を求めた多くの研究がある。その中でも、Poetchke and Rogge¹³⁾の構築した理論は、Korberら¹⁴⁾のモデル実験結果をよく説明する詳細なものである。それによると、凝固界面が粒子に接近した時、その間にできる狭いチャンネルから、液体が流出するための粘性抵抗が逆に界面への吸引力となる。この力は界面の進行速度や形状に大きく依存するが、関連する力の釣り合い条件から捕捉される限界の界面進行速度が求められる。

さらに、Mohanty¹⁵⁾らは、溶銅中に溶解した水素の凝固界面での濃縮度と、チャンネルから水素が拡散する速度を解析した。すなわち、チャンネル内の濃縮速度が、拡散して流出する速度より大きいと水素が過飽和になり、界面にある異物質を核生成サイトとして水素気泡が生成し、凝固界面に捕捉されてボイドとなる。伝熱解析によると、界面前方に熱伝導度の低い粒子があると、その断熱効果で影に入った部分の等温線が前方に飛び出し、一旦、界面形状が凸に隆起する。いわゆるBumpである。さらに界面が接近すると、今度は溶質元素の濃縮効果で固相線温度が降下し、界面の凸部の形状は再び窪んで先端部分が凹状となる。そ

の結果、粒子は凝固界面にくるまれた状態になる。これをEngulfmentという。この場合、曲率の大きい凝固界面では、BumpやEngulfmentは不安定となることは容易に想像できる。事実、向井ら¹⁶⁾はデンドライト界面は平滑界面に比べて、粒子の捕捉が不均一になることを示した。また、柴田ら¹⁰⁾の直接観察結果は、このような凝固界面と粒子の相互作用を明確に裏付けた。

これらの解析結果をまとめると、粒子の捕捉限界速度を低下させる、つまり、捕捉を促進する因子は以下のようになる。

- (1) 粒子、または、気泡のサイズが大きい
- (2) 粒子、または、気泡の熱伝導度が小さい
- (3) 3相間の界面エネルギーバランス < 0、
つまり、固体鉄/粒子間E < (溶銅/粒子間E + 溶銅/固体鉄間E)
- (4) 溶銅の粘性大 (物性値であるが、溶質成分の濃縮により変化する)
- (5) 溶質元素の界面濃縮大 (濃縮するほどチャンネル形状が深く流出しにくくなる)
- (6) 凝固界面の曲率 ≤ 0 (粒子は凹部で安定、凸部は不安定)

小さい粒子ほど捕捉の限界凝固速度が大きくなることは、明らかに捕捉が難しいことを意味し、オキサイドメタラジーにとっては望ましくないところである。しかし、粒子が液体か固体かによる相互作用の違いや、凝固の3相界面でのエネルギーバランスの影響は、もっとはっきりさせるべきである。その結果によって適当な表面活性元素の利用や、最適な組成の酸化物を得るための脱酸元素の選定をすることができる。

結局、大中¹⁷⁾や向井¹⁸⁾らは、凝固界面近傍の微少な粒子や気泡に作用する力を、以下のように整理している。

- マクロな力 (1) 速度勾配による力 (2) 粒子の回転による力 (3) 浮力 (重力)
- (4) 粘性力
- ミクロな力 (5) van der Waals 力 (6) 界面エネルギー勾配力 (7) 非連続体粘性力
- (8) 静電力

特に、向井¹⁶⁾は、界面エネルギー勾配によるマランゴニ効果を定量的に計算し、その重要性を明確に指摘している。そのモデル実験によれば、凝固シェル前面での界面張力勾配により、粒子が急激に進路を曲げてシェルに向かって吸引される様子が明確に観察されている。実際にも、横山ら¹⁹⁾は、チタンキルド銅とアルミキルド銅の酸化物介在物が、凝固シェルに捕足される挙動を比較し、チタンキルド銅の酸化物の方が高速度でシェルに吸引されると結論づけた。

これらの力の他に、Asakura and Oosawa²⁰⁾は1964年、コロイド液体中の微粒子の相互作用として、Entropy力ともいべきユニークな新概念を発表した。この考え方は、その後も発展し、最近もいくつかの研究報告がある。Dinsmore²¹⁾は、大小2つの剛体球の混合溶液の中での粒子間力を考察している。今、大小の粒子半径をそれぞれ R 、 r とすると、 $R < x \leq R + r$ の領域は、剛体球の仮定から小さい粒子が接近できない制限領域である。そうすると、大きい粒子同士が接触すると上記の領域は重複しあい、その重複した領域の分だけ、制限領域が減少することになる。つまり、小さい粒子の接近できる領域が増えるわけで、結局、系のEntropyが増加する。したがって、大きい粒子同士が合体する方が、系はより安定するのである。また、容器の壁や凹凸部でも粒子の衝突によりEntropy増大効果が現れるので、粒子が特に集積しやすい場所となる。

ところで、以上はアルミナのような固体粒子に適用できる剛体球モデルであるが、マンガンシリケートのような液体粒子の衝突時には界面が容易に変形するので、このようなEntropy増大効果はないはずである。むしろ、界面エネルギーバランスが支配するであろう。また、サイズ分布を持つ混合粒子の系ではどうなるのであろうか？連鎖的な効果がありそうで興味深いのが、これらについて報告されたものはまだ見あたらない。今後は、高温の溶鉄中の酸化粒子の場合に、Entropy効果と界面エネルギー効果がどの程度の影響を持つのか、さらに理論的に発展することが期待される。

3.3 溶鉄中の固体鉄結晶の不均質核生成

液体中に固体結晶が生成する現象については、何らかの異質の物質を核とする不均質核生成が普通である。その方が均質核生成に比べて、はるかに低いエネルギーですむからである。溶鉄中の固体鉄の核生成については、Bramfit²²⁾は20種類の核生成物質と晶出する鉄双方の結晶整合性を調べて、それらの中で、TiNとTiCがフェライト結晶核として非常に有効であることを見だし、結晶間の整合性を表す一般的な数式に整理した。この有名な研究以降、多くの研究者がこの考え方を継承している。

オキサイドメタラジーでは、結晶の個数ばかりでなく、その形態や異方性が問題となる。その理由は、粒子を均一に多数分散させることはもちろんのこと、粒子とマトリクスの相互作用を促進したいからで、結晶の形態や異方性が重要な因子である。すなわち、結晶の核生成ばかりではなく、成長の問題も等しく重要視する。そのためには、単に、結晶の整合性だけではなく、界面物性にももっと注意を払う必要がある。界面エネルギーは核生成のための臨界サイ

ズに対して非常に大きな影響を及ぼすが、核生成後の結晶の成長も同様であり、生成した結晶の形態を大きく変化させる。

Skaland²³⁾は球状黒鉛鉄の接種効果を、巧妙な二つの理屈で説明する。まず第一に、黒鉛のhcp型結晶の底面である(001)面と、その核となるhcp型酸化物の(001)面が良い整合性を持つ場合に、核生成しやすいという理屈である。第二に黒鉛の球状化は、黒鉛の特定の結晶面が優先的に成長することを阻止することで説明する。すなわち、鋳鉄中に含まれるSは界面活性作用があり、黒鉛結晶のエネルギーの高い側面（プリズム面）に吸着してそのエネルギーを下げるので、側面が底面より早く成長する。その結果として、底面が平板状に広がった鱗片状となる。逆に、Sが低いと側面よりも底面の方がエネルギーが低いので、スクリュエ転位などを使って底面が優先的に成長し棒状になる。その結果、中心の核からあらゆる方向に伸びた小さな棒の集合体、つまり、見かけ上の球となる。

鋳鉄の接種剤として有名なMgやCa合金は、巧まずしてこの二つの作用をおよぼす。まず、MgやCaは不純物のSと反応してMgSやCaSを生成する。それを芯にしてhcp型のMgOSiO₂酸化物が生成し、その(001)面は黒鉛の(001)面との結晶整合性が良く、ここで黒鉛が核生成する。同時に、MgやCaの強力な脱硫作用のため、核の周囲では局所的にS濃度が低下するのでその界面活性作用も低下し、上述のように底面が優先的に成長する。その結果、MgOSiO₂酸化物を核として、四方八方に向かって多数のプリズム型黒鉛結晶が成長して球状化する。このように、新しい結晶の核生成と同時に、その形態にも非常に大きな作用を及ぼすのが界面活性成分なのである。

3.4 固体鉄中の新たな鉄結晶の核生成

この現象には2種類ある。 δ 鉄から γ 鉄、あるいは、 γ 鉄から α 鉄が生成する場合などのいわゆる相変態と、同じ α 鉄から新たな α 鉄が生成する場合のようないわゆる再結晶である。前者ではMnSや炭化物、窒化物などが核となり、後者ではその他に転位などが核の役割を果たしている。各種の析出物を核とする場合、さらにその核となっている酸化物の制御にまで遡る必要があり、ここで再びオキサイドメタラジーの問題となる。転位にしても十分な密度を確保するためには、析出物による転位のピン止め効果により加工歪みを蓄積しなければならない。

結晶の核生成と同様に、新しく生まれた結晶の成長も重要な問題である。 γ 鉄から α 鉄が生成するような、いわゆる相変態では2つの制限条件がある。第1の条件は、核生成サイトである析出物と α 結晶の整合性であるが、第2の

条件は、その後の成長段階での γ 鉄と α 鉄の結晶整合性である。これは有名なK-S方位関係といわれ、 α 鉄が成長するために満足しなければならない条件である。このため鉄の結晶の核生成は、液体からよりも固体からの方が障壁が高く、多くのエネルギーが必要となるので過冷却しやすいといえる。

さらに、核生成物質の周囲の γ 鉄マトリックスの状態も、 α 鉄の生成と成長に対して強い影響力を持つ。例えば、MnS析出物の変態促進作用である。成長しつつあるMnS析出物は、その周囲からMnとS原子を吸収するが、拡散速度の遅いMnは供給が追いつかず濃度の希薄帯ができやすい。Mnは γ 鉄を安定化する、いわゆる、オーステナイトフォーマーであるからその希薄帯は γ 鉄を不安定にし、結局、 α 鉄の生成に有利な環境を作り出すことになる。

したがって、どうすれば多数の微細なMnS粒子を、均一に析出させられるかという問題は非常に重要である。この分野にもまたオキサイドメタラジーの考え方が必要であり、適正な組成とサイズの酸化物を、均一に分布させるための製鋼技術が望まれる。この問題について、上島ら²⁴⁾、若生ら²⁵⁾は、各種の脱酸剤を添加して凝固させ、冷却中に析出するMnS粒子の挙動を詳細に調べた。その結果、最も広範囲に使われるアルミニウム脱酸は、MnSの析出にとっては最も核生成作用が低いこと、逆に、チタンやジルコニウム脱酸が好ましいことがわかった。チタン脱酸では生成したチタニアがマンガンシリケートと適度に複合した酸化物を形成しているのに対して、アルミニウム脱酸では、マンガンシリケートが完全に還元されてアルミナ単独の粒子となっていた。適度に複合したマンガンシリケート酸化物は、溶鉄の温度で液体でありS原子をその中に溶解している。温度が下がってくるとその中のS溶解度が下がってくるため、MnSとして晶出してエンブリオとなるものと考えられる。結局、MnSが析出しやすい酸化物は、マンガンシリケートのように高温でSの溶解度の高い、いわゆる、サルファイドキャパシティの高い酸化物であることが分かった。

このようなMnS粒子は、続いて複合析出してくる他の炭化物や窒化物の核としても作用する。もしこれらの析出物が相変態で生成する α 鉄と結晶整合性が良いと、MnS粒子の周囲のMn希薄帯による相変態促進効果との相乗効果が生まれることになる。

次に、同じ α 鉄の中に新しい α 鉄結晶を生成させる再結晶の場合、部分的に再結晶核が急激に成長すると混粒となり、材料としての均質性が損なわれ加工時に問題となる。したがって、ここでもまた、結晶を均一に核生成させた後、その粒界の移動を妨げるような、析出物効果に期待するオ

キサイドメタラジーの課題がある。この問題も結局、核生成作用があって、しかも、粒界の移動を抑制するような析出物を利用することにつきる。したがって、 α 鉄との結晶整合性ばかりではなく、結晶粒界の構造に関わる析出物のピン止め作用を理解した上で、適正な析出物の種類、サイズ、分布を決めなければならない。結晶粒界も立派な界面である以上、このような場合の界面エネルギー問題も重要なテーマである。

3.5 鋼材の加工中における粒子のサイズ、組成、空間分布の変化

実際の材料は凝固後に熱間加工、さらには、冷間加工を受けて、全体の形状が薄く長く変形する。したがって、製鋼段階で折角調整した粒子も加工によって変化する。従来から大型介在物の場合は、鋼鉄のキズ問題として広く研究され、熱間変形挙動はその組成に大きく依存するというBernardら²⁶⁾の優れた整理がある。

しかし、ここで問題にするのは、もっと微細な粒子の挙動である。鉄マトリックスの変形に対して、粒子群はどのような挙動をするのだろうか？ 当然、硬質粒子は破壊されてさらに細かく広く分散するであろうし、軟質粒子は変形方向に長く延びて異方性のある分布となるであろう。均一に分散させるためには、粒子の組成など物性の制御が重要であるとともに、粒子分散材料としての塑性加工の研究も興味深い。

4 まとめ

従来、材料にとって有害として忌避されてきた非金属介在物も、その組成、サイズ、個数、空間分布などを適正に制御できれば、非常に有効な材質制御手段になることが分かってきた。問題は正確に制御することである。G.スティックス²⁷⁾のいうように、世はまさにナノテクノロジーの時代である。今後、ナノメーターサイズの微粒子を思うままに制御できたとしたら、夢のような材料の開発も可能となるだろう。そのためには今までにない研究手法として、材料屋も上流の脱酸や凝固の製鋼工程までさかのぼってみることも、また、製鋼屋も下流の圧延・加工工程まで降りてみることも大事ではないだろうか？ そのキーワードは界面エネルギーである。21世紀の風景は、そこから見えてくるかもしれない。

参考文献

- 1) 西沢泰二：ふえらむ，1(1996)，108.
- 2) 金属材料技術研究所：「フロンティア構造材料研究セ

- ンター」パンフレット, (1997) 7 月
- 3) 通商産業省基礎産業局製鉄課: 鉄鋼界, (1996)12月, 18.
 - 4) J.Takamura and S.Mizoguchi: Proc. 6th Int. Iron and Steel Congress, ISIJ., Nagoya, October, Vol. 1 (1990), 591.
 - 5) 若生昌光: まてりあ, 35(1996), 1311.
 - 6) 山本広一: ふえらむ, 2(1997), 351.
 - 7) 大橋徹郎, 為広博, 高橋学: まてりあ, 36(1997), 159.
 - 8) 高橋忠義: ふえらむ, 1(1996), 257.
 - 9) U.Lindborg and K.Torssell: Trans. Metallurgical Soc. AIME, 242(1968), 94.
 - 10) 柴田浩幸, 江見俊彦: まてりあ, 36(1997), 809.
 - 11) I. Gutzow: Contemp. Phys., 21(1980), 121.
 - 12) D.R. Uhlman and B. Chalmers: J. Applied Physics, 35(1964), 2986.
 - 13) J. Poetschke and V. Rogge: J. Crystal Growth, 94 (1989), 726.
 - 14) C. Korber, G. Rau, M. D. Gosman and E. G. Cravalho: J. Crystal Growth, 72(1985), 649.
 - 15) P. S. Mohanty, F. H. Samuel and J. E. Gruzlesky: Metallurgical Trans. A, 24A(1992), 669.
 - 16) 向井楠宏, Wei Lin: 鉄と銅, 80(1994), 533.
 - 17) 大中逸雄: 日本学術振興会, 製銅第19委員会資料, 19委-11545. (1995) 1 月
 - 18) 向井楠宏: 鉄と銅, 82(1996), 8.
 - 19) 横山隆宏, 上島良之, 笹井勝浩, 水上義正, 垣見英信, 加藤誠: 鉄と銅, 83(1997), 563.
 - 20) S. Asakura and F. Oosawa: J. Chem. Physics, 22 (1954), 1255.
 - 21) A.D. Dinsmore, A.G. Yodth and D.J. Pines: Nature, 383 (1996), 239.
 - 22) B.L. Bramfit: Metallurgical Trans., 1(1970), 1987.
 - 23) T. Skaland, O. Grong and T. Grong: Metallurgical Trans. A, 24A(1993), 2321.
 - 24) 上島良之, 湯山英俊, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と銅, 75(1989), 501.
 - 25) 若生昌光, 澤井隆, 溝口庄三: 鉄と銅, 78(1992), 1697.
 - 26) G. Bernard, P.V. Ribout and G. Urbain: CIT Revue de Metallurgie, (1981) May, 421.
 - 27) G. スティックス: 日経サイエンス, (1996)6月号, 128.

(1997年11月10日受付)