

鐵鋼中に於ける諸元素の擴散に就て(第1報)

C の 擴 散 に 就 て

(日本鐵鋼協會第 26 回講演大會講演 昭和 16. 10. 東京)

上 村 勝 二*

DIFFUSION OF ELEMENTS IN SOLID IRON AND STEEL (1st Report:)

Katuni Uemura

SYNOPSIS:—The author determined the rate of diffusion and the heat of diffusion of carbon in solid iron and steel.

As the material, the ordinary commercial steels and high purity steels especially prepared were received in the form of forged bars about 25 mm in diameter. These bars were cut into 60 mm lengths, carefully machined to 19 mm in diameter within an accuracy of ± 0.005 mm over the entire length of each, and were ground with the 0000 emery paper in a precision lathe. Iron was electroplated onto these bars to a depth of about 0.7 mm, and then the bars were heated in vacuum at about 650°C for 1 hour to remove any occluded hydrogen. Thus degassed ironplated steel bars were machined to a uniform diameter of 20 mm, keeping as concentric as possible to the electroplated interface. The diffusion annealing treatments were carried out in a nichrome resistance furnace equipped with automatic temperature controller for the prescribed times at the desired temperatures.

An outer layer usually 0.1 mm thick was cut out from the each bar after the diffusion annealing and analyzed for carbon.

The diffusion coefficient D was calculated by the following equation

$$1 - \frac{C_c}{C_{co}} = \frac{1}{2} \left[\psi \left\{ \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right\} + \psi \left\{ \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right\} \right],$$

in which C_c is the concentration of the carbon after diffusion at distance x from the outer surface after the time interval t , C_{co} the concentration of carbon in the core steel, h the thickness of electroplated iron layer, and ψ the probability integral.

The results obtained were summarized as follows.

- (1) The rate of diffusion of carbon increases with increasing concentration of carbon in steel, at first slowly, then with increasing rapidity in a concentration range of 0.3 to 1.1 weight per cent carbon.
- (2) Impurities normally present in commercial steels do not greatly affect the rate of diffusion of carbon.
- (3) The rate of diffusion of carbon is retarded by the presence of chromium appreciably.
- (4) The heat of diffusion, which was determined graphically from the variation of coefficient of diffusion with temperature, is approximately in accordance with the Dushman-Langmuir equation.

I. 緒 言

鋼塊中の含有元素の偏析が加工、熱處理に悪影響を及ぼし、或は製品の良否を左右することは、よく知られてゐる事實である。偏析した元素はソーキングによつて、或程度まで均一化することが出来る。この均一化作業にあたつて、吾々の重要視すべきは勿論含有元素の鋼中に於ける、擴散速度である。擴散速度はソーキングの場合の如く多數の含有元素が同時に擴散するときは、これらの元素が個々單獨に擴散するときに比較すれば、各々元素相互の影響によつて、その速度は自ら異つてくることが多い。この事實は擴散の機構、或は非鐵合金に就ての一の實驗結果^{1,2)} 及筆者³⁾

が熔融アルミニウム中への諸元素の擴散速度を測定した結果より見ても明かである。鐵鋼中に含まる、諸元素の擴散速度に就ては、今までに個々の元素が單獨に擴散する場合すら、二三の元素を除いては、その測定値が少く、況やソーキングの場合の如く、多數の元素が同時に擴散する場合を取り扱つたものは極めて少い。筆者はかかる意味で普通鋼中に含まる、諸元素が個々單獨に、或は同時に擴散する速度を測定することとし、先づ最初に炭素に就て實験を行ひ、これを第1報として報告することとした。炭素の擴散は滲炭、黒鉛化或はオーステナイトよりペーライトの生成及ペーライトよりオーステナイトへの變化、その他實際上重要な役割をなすものであつて、その速度は約 20 年前 J. Runge⁴⁾が測定したのが初めである。その後 G. Tam-

* 大阪帝國大學冶金學教室

mann,⁵⁾ A. Bramley,⁶⁾ M. Paschke⁸⁾ 最近に至つて C. Wells⁹⁾ 及内藤氏¹⁰⁾ 等多くの人々によつて實測されてゐるが、未だ完全に一致を見ないのである。筆者は純鐵及普通用ひられてゐる鋼中に於ける C の擴散速度を測定して、その結果を上記の人々の實測値と比較し、同時に兩者中に於ける C の擴散速度の差の有無を確め、尙又 C の擴散に大なる影響を與ふるものと考へられる Cr を同時に擴散せしめてその影響をも調べることとした。

II. 實驗方法

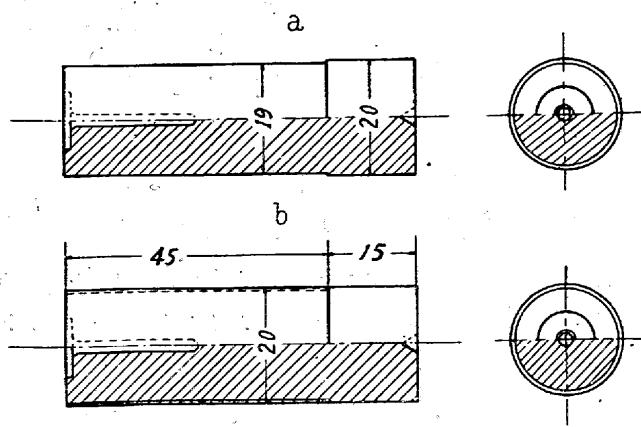
實驗方法の概要は先づ溶質である C を含む鋼と、溶媒である純鐵とを密に接觸せしむるために、鋼上に鐵鍍金を行ひ、次にこれを加熱して、鋼中の C を純鐵中へ擴散せしめた。擴散した量はこれを化學分析によつて定量し、その値から後で述べる方法によつて擴散の速度を計算した。

1. 試片の作製 實驗には第1表に掲げたやうな5種類の鋼を用ひた。

第1表 實驗材料

試料	組成
1~9	C 1.103, Si 0.292, Mn 0.191, P 0.019, S 0.013
10~13	C 0.334, Si 0.240, Mn 0.390, P 0.015, S 0.023
14~18	C 1.138
19~22	C 0.673
23~26	C 0.228, Cr 1.327

試料 1~9 及 10~13 は普通用ひられてゐるスエデン鋼の 25 mm 径の丸棒を、又 14~18 及 19~22 は電解鐵と木炭、23~26 は電解鐵と木炭と低炭素クロム鐵とより作った 35 mm 径の鋼塊から 23 mm の丸棒に鍛造したもの用ひた。これらは何れも燒準した後、500 mm の精密旋盤を用ひて第1圖 a に示した如き寸法の圓筒狀試片に各部の直徑の誤差が 1/100 mm 以内になるやうに特に注意して仕上げ、表面は研磨紙の 40 番まで研磨した。



第1圖 試片の形狀

かやうにして作つた試片は最初はベンゼン、次に苛性ソーダ 15 g、炭酸ソーダ 160 g を水 1 l に溶かした温溶液中で充分脱脂した後、約 20% の冷鹽酸で酸洗ひを行ひ、よく水洗して、直ちにこれを陰極、徑約 85 mm 高さ約 90 mm の軟鋼管を陽極として、第2表に掲げた電鍍條件の下に、約 5 日間連續に鐵鍍金を行ひ、試片表面上に 0.7~0.9 mm の厚さの鐵鍍金層を得た。尙この場合鍍金鐵の表面に附著する水素氣泡は陰極を毎分約 150 回轉位回轉せしめて除去した。

第2表 鐵鍍金條件

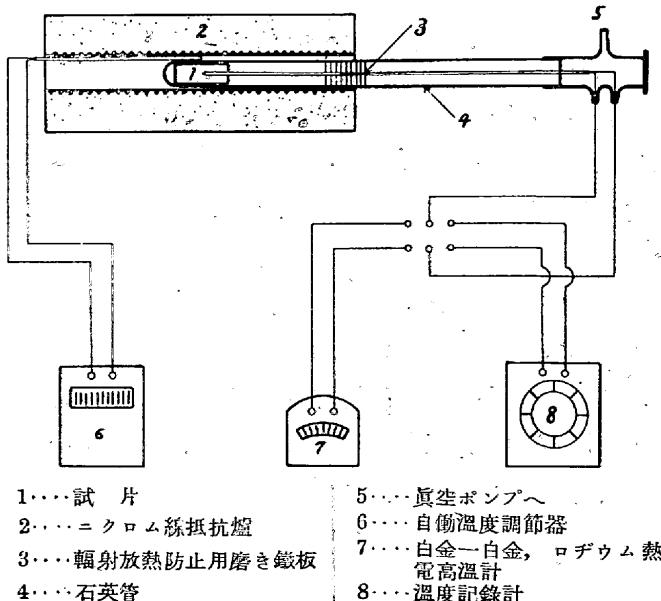
電鍍液	硫酸第一鐵.....	150 g
	鹽化第一鐵.....	75 g
	硫酸アンモニヤ.....	120 g
	磷酸アンモニヤ.....	6 g
	水.....	1 l

電鍍溫度 60°C
電流密度 0.6~0.8 amp/dm²

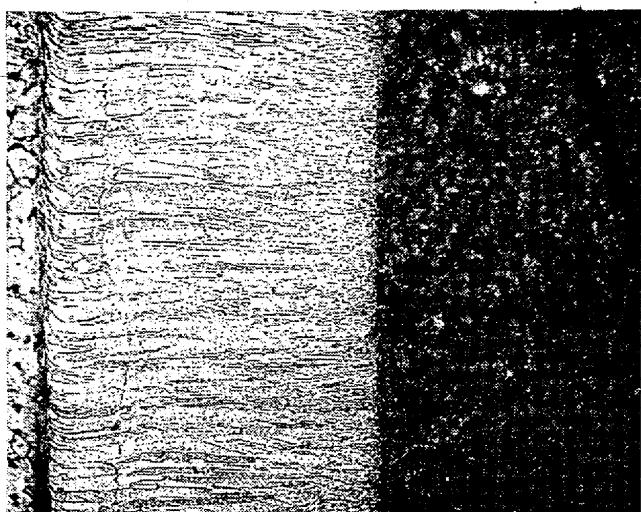
鐵鍍金を行つた試片は、次にこれを真空中で約 1 h, 650 ~700°C に加熱して軟化した後、前と同じ旋盤を用ひて、前と同一誤差範囲の下に、第1圖 b に示したやうに鐵鍍金層の厚さが約 0.5 mm になるまで仕上げた。寫眞はかやうにして作つた鐵鍍金層の組織と、これと鋼との接觸面を示したものであつて、兩者の境界には酸化被膜等の介在物の存在しないことが明かである。

2. 擴散加熱 上に述べたやうにして作つた試片は第2圖にその實驗裝置を示した如く、石英管中に收め、ニクロム線抵抗爐を用ひて、高度の真空を保ちつつ、一定溫度に一定時間加熱して、鋼中の C を鐵鍍金層中へ擴散せしめた後、試片は石英管中に收めたまま爐外へとり出し、真空中

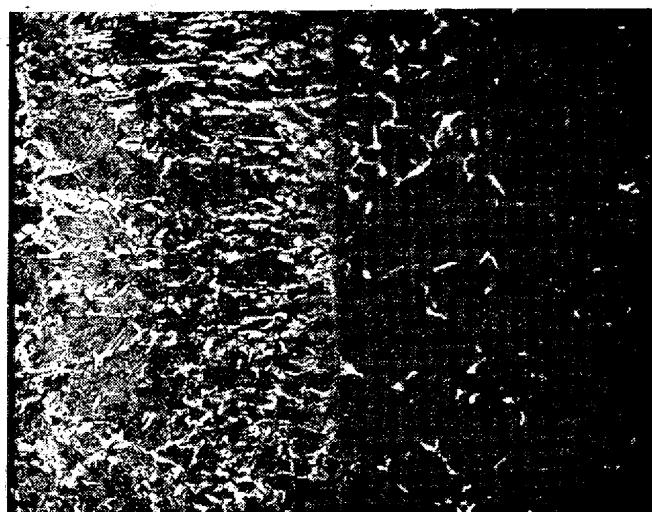
第2圖 實驗裝置



顯微鏡組織圖一2



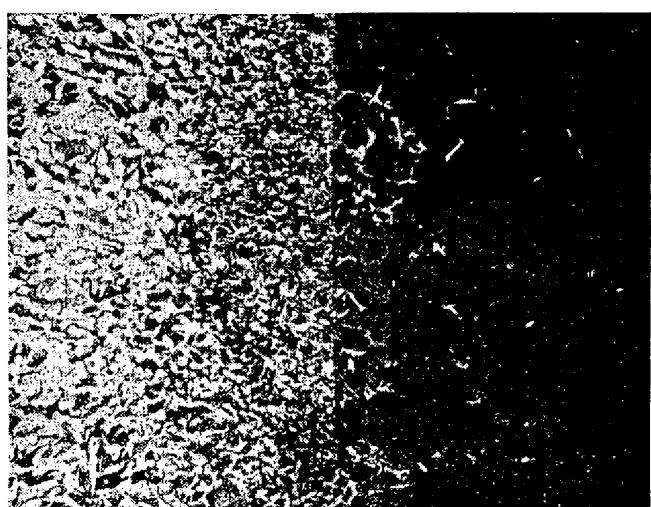
擴散前



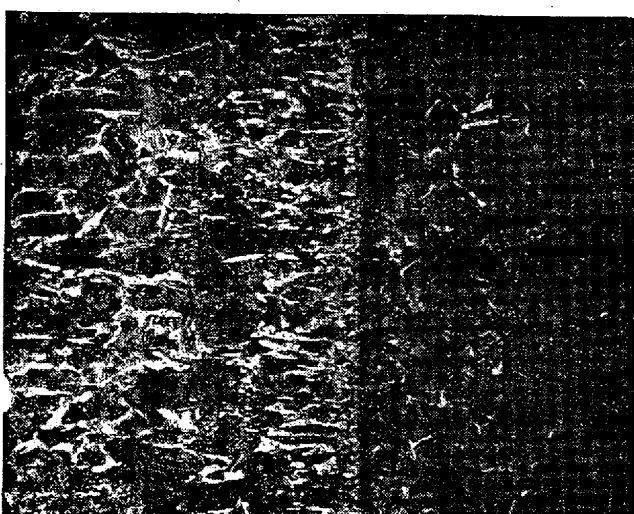
試料2



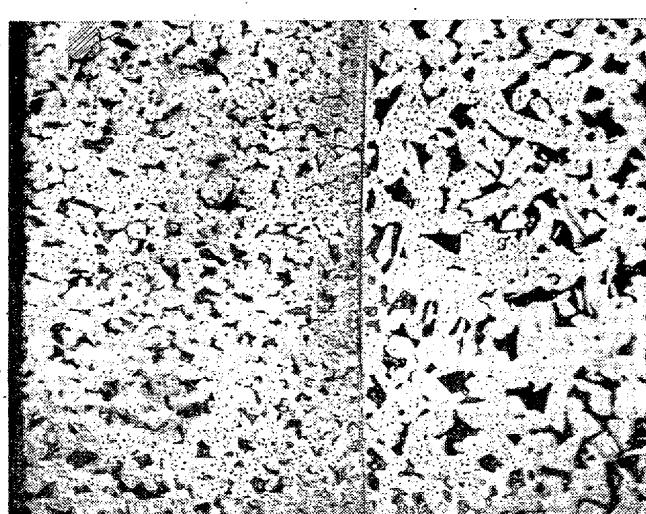
試料3



試料6



試料9



試料10

で常温まで冷却した。擴散温度は 800°C から 1,000°C までの間で數種の温度を選び、その温度誤差は ±2°C 以内であつた尙實験條件を一定にするために、温度上昇は A_{c1} より約 15 min 分で擴散温度に達するやうに電流を調節した。次に擴散時間は C の分析値の正確を期する目的で、 C の少い鋼に對しては相當量の C を擴散せしめる必要上相當長く最長 2 日としたが、 C の多い鋼に對してはその必要を認めないために擴散温度の高低に従つて 3~12 h の範囲にとつた。寫真は擴散後の組織の例を示す。

3. 分析試料の採取 常温に冷却した試片は三度同じ旋盤を用ひて、同一精度の下に、鐵鍍金層の表面から厚さ約 0.1 mm だけ削り取り、これから得た約 2 g の削り粉について、日本標準規格によつて C 量を定量して擴散した C 量を求めた。

III. 擴散係数の算出

今、面を境に二つの物質が接觸してゐて擴散が起る場合に、擴散係数を濃度に無関係と假定すれば、擴散の法則は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

の如く熱の傳導と同じ微分方程式で表はされる。

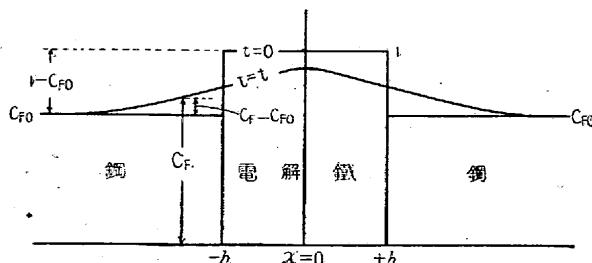
この式の一般解は

$$C = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(x + 2\xi\sqrt{Dt}) e^{-\xi^2} d\xi \quad \dots \dots \dots \quad (2)^{(1)}$$

$$\xi = \frac{\alpha - x}{2\sqrt{Dt}} \text{ 或は } \alpha = x + 2\xi\sqrt{Dt}$$

となる。茲に D は擴散係数、 C は t 時間後 x なる部分の濃度である。

次に、第3圖に示したやうに、厚さ $2h$ なる電解鐵が左右に無限にある鋼に挿まれて擴散が起る場合に、電解鐵及鋼中の Fe の濃度を夫々 1 及 C_{FO} とすれば、 t 時間後の Fe の濃度曲線は $t=t$ 曲線のやうになり、 $x=0$ 附近では Fe の濃度 C_F は一定となる。



第3圖 擴散係数算出の説明図

圖から解るやうに

$t=0$ のとき

$$\begin{aligned} -h < x < +h \text{ で} & \quad C_F - C_{FO} = 1 - C_{FO} \\ x < -h, x > h \text{ で} & \quad C_F - C_{FO} = 0 \end{aligned}$$

となり、従つて(2)式の積分項の 0 でない範囲は

$$x + 2\xi\sqrt{Dt} \text{ が } \pm h \text{ 間に限られる。}$$

$$\text{即ち } x + 2\xi\sqrt{Dt} = \pm h$$

$$\xi = \frac{\pm h - x}{2\sqrt{Dt}}$$

間だけが(2)式の積分項が 0 でなく $1 - C_{FO}$ である。

故に

$$\begin{aligned} C_F - C_{FO} &= \frac{1 - C_{FO}}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{-h-x}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi \\ &= \frac{1 - C_{FO}}{2} \left[\Psi \left\{ \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right\} + \Psi \left\{ \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right\} \right] \end{aligned}$$

$$\frac{C_F - C_{FO}}{1 - C_{FO}} = \frac{1}{2} \left[\Psi \left\{ \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right\} + \Psi \left\{ \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right\} \right]$$

但 Ψ は確率積分である。

今 C の濃度を C_c 、元の鋼中のそれを C_{co} とすれば、

$$1 - C_F = C_c, \quad 1 - C_{FO} = C_{co}$$

$$\frac{C_F - C_{FO}}{1 - C_{FO}} = \frac{1 - C_c - (1 - C_{co})}{C_{co}} = \frac{C_{co} - C_c}{C_{co}} = 1 - \frac{C_c}{C_{co}}$$

故に

$$1 - \frac{C_c}{C_{co}} = \frac{1}{2} \left[\Psi \left\{ \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right\} + \Psi \left\{ \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right\} \right] \quad (3)$$

第3圖に於て中央即ち $x=0$ では左右對稱であり、對稱面を通つて擴散は行はれないから、左右切り離しても差支ない。よつて本實験のやうに無限にある鋼の表面に鐵鍍金をした場合もこの解を用ひることが出来る。又前に述べたやうに $x=0$ 即ち鐵鍍金層の表面に近い部分では C の濃度が一定であるから、この部分を削り採つて分析すればよい譯である。

以上は平面境界によつて接觸してゐる場合であつて、本實験に於ては鋼と鐵鍍金層とは圓周境界を以て接觸してゐるが、前に述べたやうに h 即ち鐵鍍金層の厚さは約 0.05 cm であつて、半径に比較すれば極めて小さい故に、平面境界とみなして(3)式によることにした。尙計算に用ひた h の値は重量の増加より求め、又 x の値は重量の減少から求めた分析試料採取層の半分をとつた。次に(3)式から明かにやうに、これを直接解いて D を求ることは困難であつて、實際には次に例示するやうな圖式解法から D を求めた。

擴散係數算出の一例

試料 24, 擴散溫度 910°C, 擴散時間 1日

$C_c = 0.098\%$

$C_{co} = 0.228\%$

$h = 0.05148 \text{ cm}$

$x = 0.00490 \text{ cm}$

$t = 1.0 \text{ day}$

(3) 式の左邊は

$$1 - \frac{C_c}{C_{co}} = 1 - \frac{0.099}{0.228} = 0.56579$$

今, $D = 0.0020 \text{ cm}^2 \cdot \text{day}^{-1}$ と假定すれば, 右邊は

$$\frac{1}{2} \left\{ \psi(0.52076) + \psi(0.63040) \right\} = \frac{1}{2} (0.53855 + 0.62735) = 0.58295$$

又, $D = 0.0023 \text{ cm}^2 \cdot \text{day}^{-1}$ と假定すれば, 右邊は

$$\frac{1}{2} \left\{ \psi(0.48558) + \psi(0.58781) \right\} = \frac{1}{2} (0.50774 + 0.59419) = 0.55097$$

となる. 次に第4圖に示したやうに, 縦軸に

$$\frac{1}{2} \left[\psi \left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \psi \left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right],$$

横軸に D をとり, 上に計算した2點を結ぶ直線と左邊の値 0.56579 を縦軸にとつた水平線との交點より $D = 0.00216 \text{ cm}^2 \cdot \text{day}^{-1}$ を求めた. 但 D と

$$\frac{1}{2} \left[\psi \left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \psi \left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

との関係は實際には稍々曲線になるのであるが, 後者の値が $1 - C_c/C_{co}$ の値になるべく近いような2つの D を選めば, 直線とみなしても差支がない. 圖中×印は上例より求めた D より逆に計算した.

$$\frac{1}{2} \left[\psi \left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \psi \left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

の値を示したもので, 誤差の極めて小さいことが解る.

IV. 實驗結果

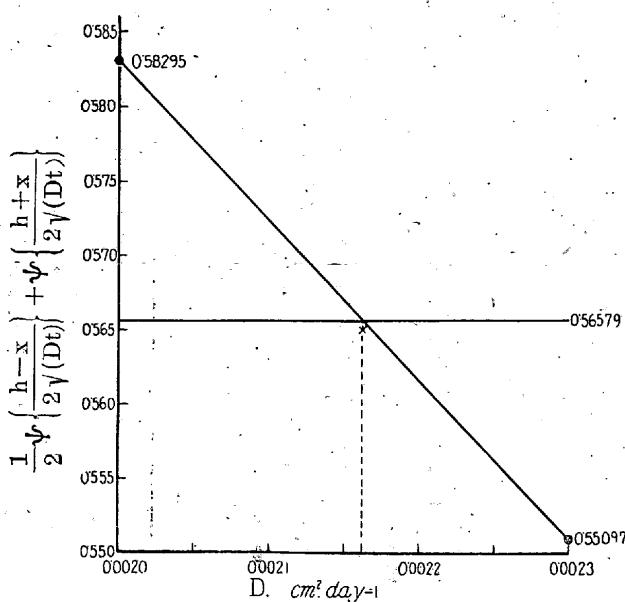
擴散係數 第3表はかやうにして求めた5種類の鋼中に於ける C の種々の溫度の擴散係數と, これが算出に用ひた數値を, 又第5圖は擴散係數と溫度との關係を示したものである.

第3表 擴散係數とこれが算出に用ひた數値

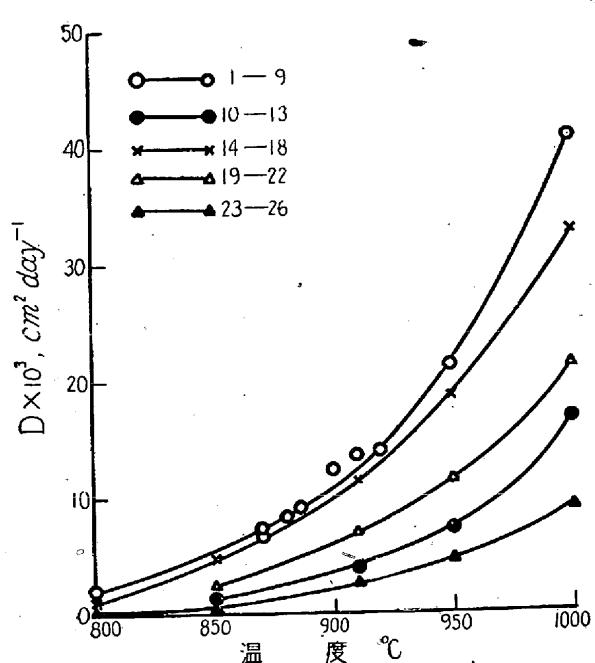
試料	溫度 °C	時間 day	$h \times 10^3$ cm	$x \times 10^3$ cm	C_c %	C_{co} %	$D \times 10^3$ $\text{cm}^2 \cdot \text{day}^{-1}$
1	800	0.950	4.248	4.29	0.544	1.103	2.1
2	870	0.710	5.011	5.38	0.676	"	7.0
3	870	0.125	4.814	5.53	0.261	"	6.6
4	885	0.125	5.009	6.17	0.317	"	8.8
5	900	0.700	5.076	5.64	0.779	"	12.9
6	910	0.125	4.906	5.10	0.436	"	13.5
7	920	0.125	5.079	4.99	0.435	"	14.1
8	950	0.125	4.840	4.92	0.564	"	21.6
9	1000	0.125	4.929	3.94	0.691	"	40.8
10	850	2.000	4.804	7.78	0.230	0.334	1.8
11	910	1.000	4.945	6.25	0.193	"	3.9
12	950	0.850	4.579	5.00	0.234	"	7.4
13	1000	0.700	4.879	2.81	0.250	"	16.7
14	800	2.000	4.939	5.72	0.619	1.138	1.6
15	850	0.800	5.273	5.21	0.633	"	5.0
16	910	0.125	4.758	5.65	0.427	"	11.4
17	950	0.125	4.903	5.02	0.515	"	18.9
18	1000	0.125	5.142	8.91	0.652	"	32.9
19	850	0.900	5.076	5.06	0.287	0.673	2.3
20	910	0.200	4.647	5.38	0.269	"	1.7
21	950	0.125	3.760	6.77	0.327	"	11.8
22	1000	0.080	4.300	4.81	0.313	"	21.5
23	800	1.900	5.016	7.69	0.051	0.228	0.4
24	910	1.000	5.148	4.90	0.099	"	2.2
25	950	0.550	4.813	4.38	0.121	"	5.1
26	1000	0.500	5.270	3.76	0.133	"	9.2

圖から明かなやうに, 何れの場合も擴散速度は溫度の上昇に従つて著しく増大する. 今5種類の鋼中に於ける擴散速度を比較してみると, 約1.1%の C を含むスエデン鋼の試料 1~9 中に於ける擴散速度はこれと略同量の C を含む純鐵と C よりなる試料 14~18 中に於ける速度より稍大きいが, まづ大差のないものとみてよい. しかるに C 量の低い試料, 即ち 19~22 及 10~13 にあつては擴散速度は試料中の C 量の少くなる程低下する. この事實は C の擴散速度がその濃度によつて影響を受けることを示したものであつて, その程度は第6圖に示したやうに C 量の低いときより高い場合程著しい傾向があり, C. Wells⁹ 等の研究結果とよく一致してゐる.

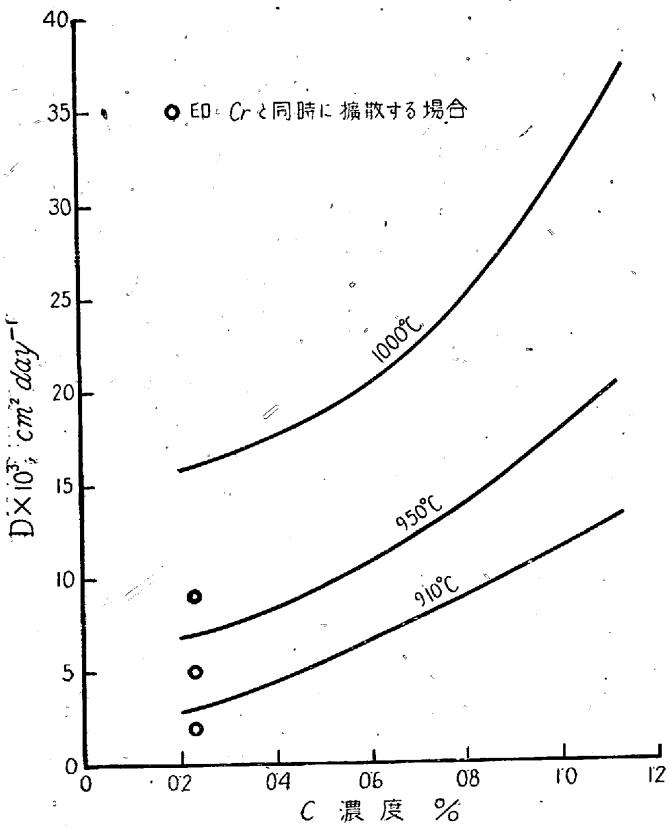
又 Cr の影響に就ては試料 23~26 中の C 量が稍低いために, 直接比較してみると困難であるが, しかし,



第4圖 擴散係數算出の一例



第5圖 擴散係數と溫度との關係



第6圖 擴散係數と炭素濃度との關係

第6圖から明かなやうに、Crを含む場合のCの拡散速度は拡散係数-C濃度曲線に合致せずに、これより遙かに下位に位置するのであつて、これよりCrは相當著しくCの拡散を妨げるものとみて差支ない。

次に本実験結果と前記数氏の測定値とを比較してみると後で第8圖に示すやうに、試料1~9及14~18中に於け

るCの拡散速度はこれと略同量のCを含む炭素鋼とアルムコ鐵とを熔接した試片に就て求めた、M. Paschke等⁸⁾の實測値より相當高く、同様の試片より求めたC. Wells等⁹⁾の値より低温度で小さく、高温度で大きくなる傾向がある。又試料19~22はこれと同様のC濃度の場合のC. Wells等の値より相當小さく、内藤氏¹⁰⁾がこれと略同様のC量のもの、即ち0.62~0.98% C, 0.08~0.09% Si, 0.07~0.08% Mn, 0.008~0.012% S, 0.010~0.012% Pの組成を有する鋼の脱炭より求めた値に略等しい。

擴散熱 擴散係數は溫度の函数であつて、Dと絕對溫度Tとの間には次式のやうな關係が大體成立するものである。

$$D = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \dots \dots \dots (4)$$

但

A 常數 e 自然對數の底數

Q 擴散熱 R 氣體常數

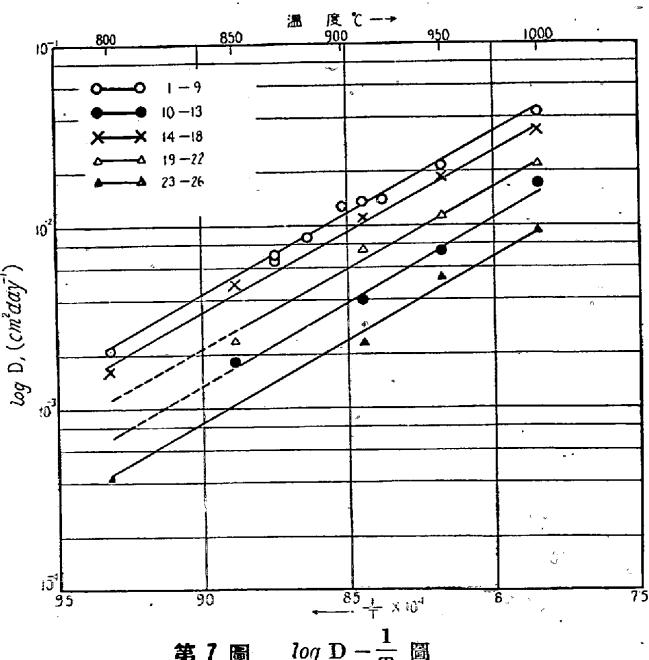
(4) 式を書きかへると

$$\ln D = \ln A - \frac{Q}{RT}$$

$$\log D = \log A - 0.4343 \frac{Q}{RT} \quad \dots \dots \dots (5)$$

となり、 $\log D$ と $1/T$ は直線的關係にあり、擴散熱Qはこの直線の勾配から求められる。

本實験の實測値の $\log D$ と $1/T$ との間には第7圖に示したやうに、略直線的の關係がなりたつので、その勾配から擴散熱を求めて見たのが、第4表の左の欄に掲げた數値

第7圖 $\log D - \frac{1}{T}$ 圖

である。尚表に擴比較のために A. Bramley, C. Wells 及内藤氏等の測定値をも附け加へた。

第4表 擴散熱 cal/g-atom

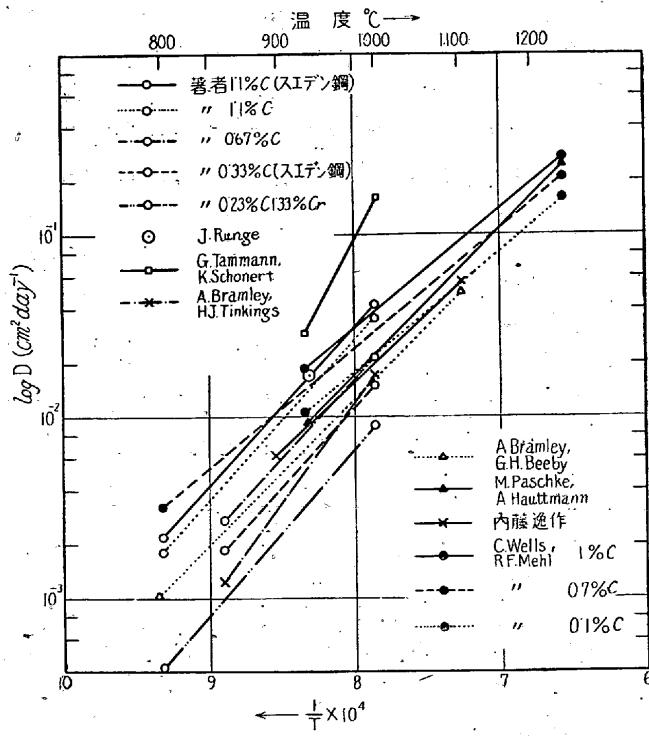
試 料	log D-1/T 圖より	Dushman-Langmuir 式より
1~9	39,800	800°C 34,500 870 34,000 870 34,000 885 34,000 900 33,500 } 33,800 910 33,500 920 34,000 950 33,500 1000 33,000
10~13	41,400	850 36,500 910 36,500 } 36,400 950 36,500 1000 36,500
14~18	39,700	800 35,000 850 34,000 910 34,000 } 34,100 950 34,000 1000 34,000
19~22	40,000	850 36,000 810 35,000 } 35,200 950 35,000 1000 35,000
23~26	40,300	800 38,500 910 38,000 } 37,900 950 37,500 1000 37,500

A. Bramley 30,000

内 藤 36,000

C. Wells 31,000~33,000

又第8圖は前に述べたやうに、前記數氏の測定値の $\log D \sim 1/T$ 圖を示したものである。

第8圖 $\log D \sim 1/T$ 圖の比較

次に實測した擴散係数の誤差を調べるために、Dushman-Langmuir¹²⁾ の提出した次の式から Q を計算し、これと

$\log D \sim 1/T$ 圖より求めた上記の Q とを比較してみることにした。

$$D = \frac{Q}{Nh} \cdot \frac{e^{-\frac{Q}{RT}}}{\delta^2} \quad (6)$$

h..... Planck 常數

δ..... 飛躍距離 (jump distance)

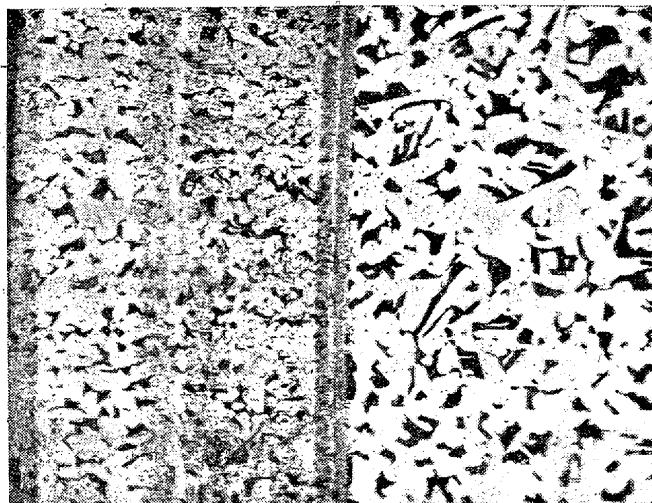
D, Q, N, e, R, T, ... 前に同じ

但 D の單位は cm^2/s である。又 δ はオーステナイト中の一つの C 原子の安定な位置からこれに最も近い他の安定な位置までの距離であつて

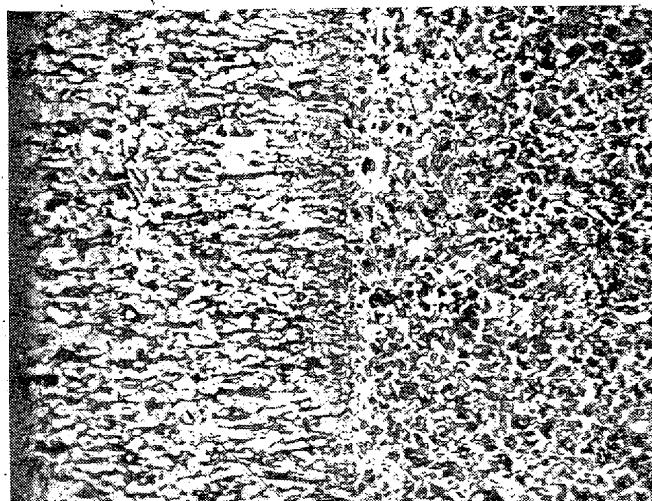
$$\frac{1}{\sqrt{2}} \times 3.62 \times 10^{-8} cm = 2.56 \times 10^{-8} cm$$

をとつた。かやうにして求めた Q の値は第4表右欄に示したやうに、 $\log D \sim 1/T$ 圖から求めた値と大差はない、實測した擴散係数は著しい誤差のないものとみることが出来る。

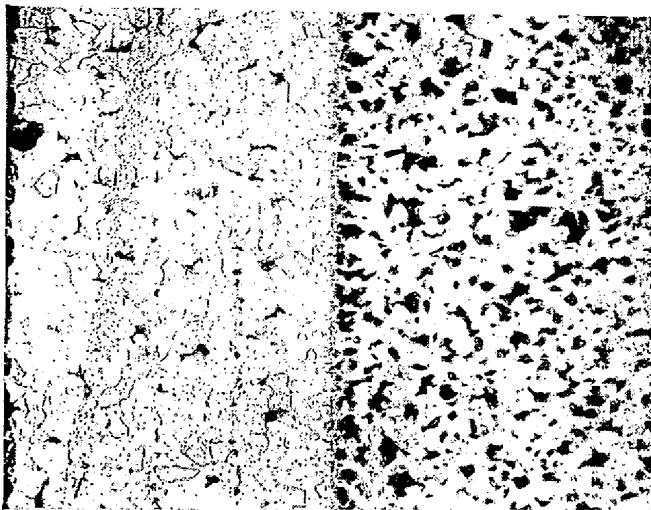
第9圖



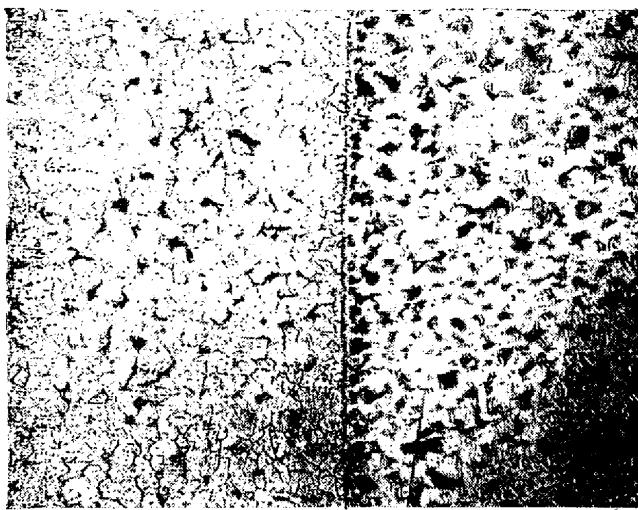
試料 13



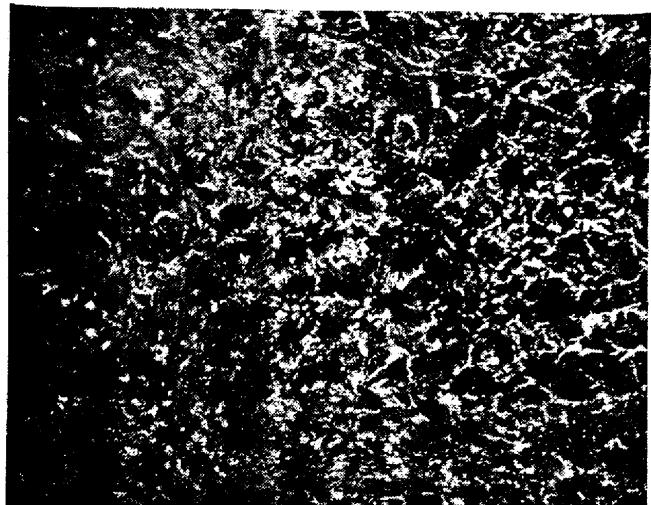
試料 19



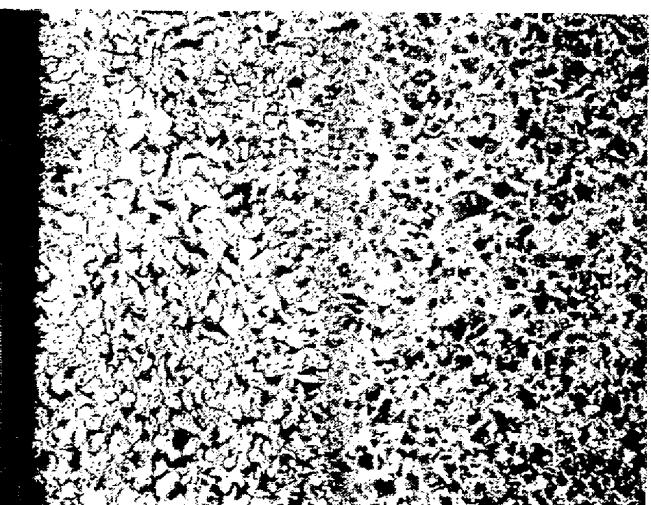
試料 25



試料 26



試料 18



試料 22

V. 結 言

以上5種類の鋼中に於けるCの擴散速度を測定し、尙これより擴散熱を算出した結果は

1. 純鐵中のCの擴散速度は炭素鋼中の速度より稍小さいが、大差は認められない。
2. Cの擴散速度は元の鋼中のC濃度の影響を受けるものであつて、濃度の高くなるに従つて速度は大となる。又その程度はC濃度が高くなる程著しくなる。
3. CはCrと一緒に擴散すれば、その速度は相當小さくなる。
4. 實測したCの擴散速度はM. Paschke等の測定値より相當大きく、又C. Wells等の値より高溫度で高く、低溫度で低い傾向があり、内藤氏の値と略一致してゐる。
5. $\log D \sim 1/T$ 圖より求めた擴散熱はDushman-Langmuir式より算出した値と大差なく、A. Bramley及C. Wells等の値より相當大きく、又内藤氏のそれより稍高い。

最後に本實驗中終始御指導を賜つた西村秀雄先生並びに故山口珪次先生に深く感謝し、又鐵鋼報國會の御援助に對して感謝の意を表する。

参考文獻

- ¹⁾ Freche, H. R.: A. I. M. M. E. Inst. of Metals Division, **122**, (1936) 324.
- ²⁾ Mehl, R. F., F. N. Rhines: Metals Technology, **6**, (1936) Aug., 1.
- ³⁾ 上村勝二: 鐵と鋼, **26**, (昭15) 813
- ⁴⁾ Runge, J.: Z. anorg. allgem. Chem., **115**, (1921) 293
- ⁵⁾ Tammann, G., K. Schönert: Z. anorg. allgem. Chem. **122**, (1922) 27
- ⁶⁾ Bramley, A., H. J. Jinkings: Iron and Steel Inst. Carnegie Scholarship Memoirs, **15**, (1926) 16, 126
- ⁷⁾ Bramley, A. G. H. Beeby: Iron and Steel Inst. Carnegie Scholarship Memoirs, **15**, (1926) 71, 15
- ⁸⁾ Paschke, M., A. Hauttmann: Arch. Eisenhüttenwes., **9**, (1935) 305
- ⁹⁾ Wells, C. R. F. Mehl: Metals Technology, **7**, (1940) Aug., 1
- ¹⁰⁾ 内藤逸策: 日本金屬學會誌, **5**, (1941) 25
- ¹¹⁾ Frank, Mises: Differentialgleichungen der Physik II. Braunschweig, 1935, S. 534
- ¹²⁾ Dushman, S., J. Langmuir: Phys. Rev., **20**, (1922) 113