



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Fe-CrおよびFe-Cu硫化物の合成に関する研究
Author(s)	西田, 恵三; 成田, 敏夫
Citation	北海道大學工學部研究報告, 67, 127-136
Issue Date	1973-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41126
Type	departmental bulletin paper
File Information	67_127-136.pdf



Fe-Cr および Fe-Cu 硫化物の合成に関する研究

西田 恵三* 成田 敏夫*

(昭和47年11月30日受理)

On The High Temperature Syntheses of FeS-Based Sulfides in Fe-Cr-S and Fe-Cu-S Systems

Keizo NISHIDA and Toshio NARITA

(Received November 30, 1972)

Abstract

In order to obtain basic data required for the study of sulfidation of metals and alloys, sulfides in an Fe-Cr-S system as well as an Fe-Cu-S system were synthesized under various conditions and their lattice parameters as well as their solid solubilities were determined.

The results obtained show that in the Fe-Cr-S system a spinel type crystal such as FeCr_2S_4 was formed under $P(\text{S}_2)=1$ and 10^{-3} atm. Other numerous types of Cr-sulfides were produced under various temperatures and in different compositions, while, in the FeS-CrS system no spinel crystal was formed, but two-phase mixtures of FeS and CrS were noted.

The solid solubility of CuS is found to be greater than that of Cu_2S in the Fe-monosulfide.

In consideration of the dissolution states and their mechanisms of these sulfides into FeS it was suggested that the solid solubilities and dissolved states have an intimate connection with the ionic state and the lattice defect formation in FeS crystals.

緒 言

鉄鋼材料の使用温度の上昇と腐食ガスの多様化に伴い、これら材料の高温乾食による消耗損失が工学的に重要な問題となっている。この典型的な高温乾食例としては、酸化は勿論、ハロゲン腐食、バナジウムアタックの他に硫化腐食がある¹⁾。後者は他の腐食と同時に発生する場合が多いが、純粋な酸化腐食に比較して腐食速度が著しく大きいことが特色である²⁾。

従って、著者等は今迄に純硫黄ガス中における鉄基合金の硫化腐食の研究を行ない、多くの知見を明らかにすると共に鉄の耐硫化性を改善する合金元素としては Cr, Al, Si 等が有効であることを示した³⁾⁻⁸⁾。

この耐硫化性の改善はスケール中での Fe, Cr, Al, Si 等を含む複硫化物の形成に起因すると考えられ、これら複硫化物の諸性質を明らかにすることを目的としてこれまでに Fe-Cr-S,⁹⁾ Fe-Cr-Al-S, と Fe-Al-S¹⁰⁾ 系の複硫化物の合成に関する研究を行ない報告した。

しかし、高温硫化腐食によるスケール成長機構を考察する際には、上述の各種複硫化物そのものの合成による諸性質の決定のほかに、更に、FeS 中への他金属硫化物の溶解度およびその溶解状態等に関する知識が必要である。

本研究においては、従って、Fe-Cr-S 系および Fe-Cu-S 系の状態図の一部分の決定を試みた。

* 工学部附属金属化学研究施設高温化学部門

即ち、硫黄蒸気圧 1 気圧と 10^{-3} 気圧下で Fe と Cr の割合いを種々変化させて各温度で硫化を行ない、生成した硫化物相を同定すると共に、他方、FeS に対する CrS, Cu_2S および CuS 等各硫化物の溶解度を X 線微量分析法 (EPMA); X 線廻折法を用いて決定した。さらに得られたこれらの結果から Cr と Cu の FeS 中での溶解状態について種々論じた。

実験方法

(1) Fe-Cr 硫化物の合成

各種組成の Fe-Cr 粉末の一定硫黄蒸気圧下での硫化反応は横型二段炉と竪型三段炉を用いて行った^{7,9)}。所定の Fe/Cr 比に混合した金属粉末を上部炉に又必要量より過剰硫黄を下部炉にくるように石英管に装入し、管全体を 10^{-6} mmHg に減圧溶封後、硫化反応を行なわしめた。尚、硫化中のアンプル内の硫黄圧力は下部炉の温度を、Braune らのデータ¹¹⁾ を参考にしながら、制御することによって決定した。反応温度は $700\sim 1100^\circ\text{C}$, $P(\text{S}_2)=1\text{ atm}$ 並びに 10^{-3} atm である。

次に、FeS-CrS 系の相互溶解に関する実験は、先づ、各種組成の Fe-Cr 合金又は所定の組成になるように混合した Fe; Cr 粉末と、更に、それぞれの試料において FeS と CrS になるように硫黄を秤量混合し、この Fe-Cr-S 混合粉末を石英アンプルに封入し、約 450°C で 2 日間反応後、さらに反応温度を徐々に上昇させ、約 1200°C で 2 時間溶解後、 950°C , 800°C と 700°C の各温度で約 1 週間の均質化拡散焼鈍を行なった。

(2) Fe-Cu 硫化物の合成

Fe と S および Cu と S を FeS, Cu_2S および CuS の組成になるように秤量混合し、石英アンプル中でそれぞれの硫化物を作製した。次に、所定のモル比になるようにこれら各硫化物を秤量混合した後、Fe-Cr-S 系と同様に 1200°C で溶解後、約 1 週間所定の温度で均質化拡散焼鈍を行なった。

Table 1 Chemical compositions of each metal powder used for this experiment (wt %).

Fe	C 0.006	Si 0.005	Mn 0.005	P 0.004	S 0.006	Cu 0.0002	Co 0.007
Cr	C 0.02	Si 0.01	Fe 0.11	P 0.002	S 0.027	Cu 0.001	Pb 0.002
	Al 00.09	N 0.029	O 0.55	H 0.006			
Cu	Ag 0.0006	Pb 0.0001	Fe 0.0001	Ni 0.0001	Zn 0.0001	Bi trace	As trace
	S 0.0005						

Table 2 Operating conditions for an X-ray diffractometer used.

Cr-target, V-filter, 30 kV; 10 mA
 Scale factor: 2, Multiplier: 1,
 Operation: 1, Time constant: 2,
 Chart speed: 1 cm/min.
 Scanning speed: $1^\circ/\text{min}$.
 for the case of the determination of c. & a.
 Time constant: 1, Scale factor: 1,
 Chart speed: 2 cm/min.
 Scanning speed: $0.25^\circ/\text{min}$.

前述の如くにして得られた各種組成の Fe-Cr 硫化物および Fe-Cu 硫化物は EPMA 分析; X 線廻折に供された。

尚, 本実験に用いた Fe, Cu, Cr 中に含まれている不純物の分析値を Table 1 に示す。又, 硫黄は結晶性試薬特級を用いた。Table 2 は X 線廻折の測定条件を示す。X 線廻折装置は東芝製 ADG-2 型で, EPMA 装置は日本電子製 JSA-3 型でその加速電圧は 25 kv である。

結 果

一定硫黄蒸気圧下における Fe-Cr 混合粉末の硫化反応は純 Cr 硫化物の合成¹²⁾の際に観察されたのと同様に, 一度の硫化では完全に平衡に達せず, 反応物の粉碎後再硫化することによって反応を一層促進せしめうることが認められた。従って, 本実験においてはこの硫化-粉碎-再硫化の過程をこの系が完全に平衡に達するまで繰り返して行なった。

Fig. 1 と 2 は前述の如くにして得られた各種組成硫化物の X 線廻折図形の例を示す。これらの図において, $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Fe})=66.7\text{wt}\%$ の組成ではいずれも FeCr_2S_4 相⁹⁾のみであり, 一方, この組成より Fe 側では FeS 相¹⁰⁾が又 Cr 側では $\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$ ¹²⁾が生成している。Table 3 は X 線廻折より同定された硫化物相とその相対的量を示している。

これら X 線廻折図形より FeS , FeCr_2S_4 と $\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$ の格子定数が計算された。

FeCr_2S_4 相はスピネル型立方晶でその格子定数¹³⁾, a_0 , は 10.000 から 9.989 Å の範囲で温度に無関係に一定である。

一方, $\text{Cr}/(\text{Fe}+\text{Cr})=75\text{wt}\%$ 組成での $\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$ ¹⁴⁾ の格子定数 c_0 は, 16.620 Å から 17.025 Å の間で変化し, 温度の上昇と共に増加する傾向を有している。

次に, FeS 相の格子定数 a_0 と c_0 の計算から, これら a_0 と c_0 は組成によって又温度によって著しく変化することが明らかとなった。尚, a_0 と c_0 は (110) と (102) の両廻折線を用いて計算

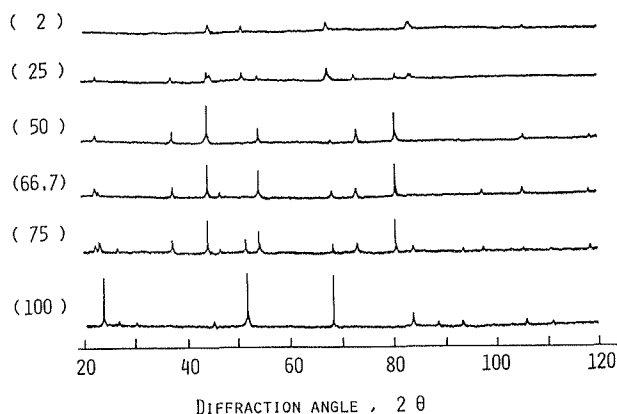


Fig. 1 X-ray patterns from sulfides synthesized from the powdered Fe-Cr mixture with various compositions at 800°C under 1 atm of sulfur vapor. Numbers in parentheses show Cr wt% in total metal weight.

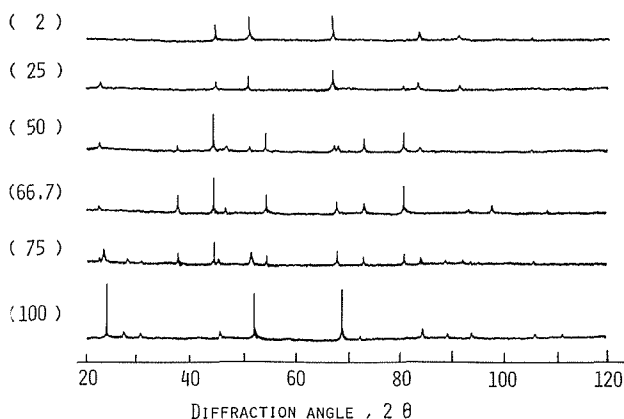


Fig. 2 X-ray patterns from sulfides synthesized from the powdered Fe-Cr mixture with various compositions at 1000°C under 1 atm of sulfur vapor. Numbers in parentheses show Cr wt% in total metal weight.

された。これらの結果を Fig.3 に示す。ここで、純 FeS の結果は Turkdogan のデータ¹⁵⁾を引用した。これより、FeS 中への Cr の溶解は a_0 を増加させ、 c_0 を減少させる。ここで、Cr/(Fe+Cr)=25 wt% 組成の試料では a_0 の値は低 Cr 組成のそれらに比較して逆の傾向を示しているが、これは後述の FeS-CrS 系の場合にも認められる如く、FeS 中への Cr の溶解状態の変化に起因するものと予想される。

硫黄蒸気圧 10^{-3} atm の条件で行なった実験の X 線廻折の一例を Fig. 4 に示す。これより、高 Cr 組成では、 1000°C では Cr_2S_3 相、又 800°C では $\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{tr})$ 相である。この結果は Cr-S 系の結果¹²⁾と一致している。又、Cr/(Fe+Cr)=66.7 wt% 組成では FeCr_2S_4 相が生成しているが、この FeCr_2S_4 相の存在組成範囲は $P(\text{S}_2)=1$ atm のそれよりもかなり縮小している。

FeS-CrS 系の X 線廻折図形の一例として 800°C の結果を Fig.5 に示す。これより、低 CrS 組成 (25 モル% CrS) では FeS 単相であるが、高 CrS 組成では FeS の外に更に CrS (又は多分 Cr_7S_8) が認められる。他の温度においてもこれと全く類似の X 線廻折図形が得られた。

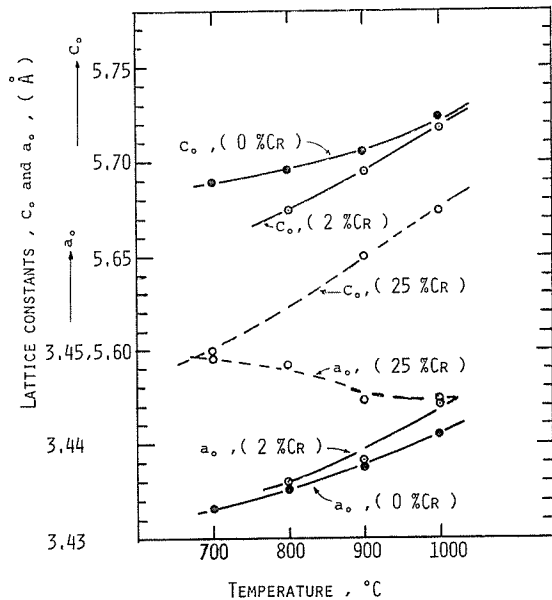


Fig. 3 Change in lattice parameters, c_0 and a_0 , of various Fe-Cr-sulfides at various temperatures. Black circles show Turkdogan's data¹⁵⁾.

Table 3 Presentation of each phase and the relative amount of Fe-Cr-sulfides identified by use of an X-ray diffractometer.

The symbols of $\gg$ & $>$ show the relative amount of each sulfide.

$P(\text{S}_2)=1$ atm							
Cr wt% in total metal weight	0	2	25	50	66.7	75	100
Temp. $^{\circ}\text{C}$							
700	FeS	FeS	FeS $>\text{FeCr}_2\text{S}_4$	FeCr_2S_4	FeCr_2S_4	FeCr_2S_4 $>\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$	$\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$
800	FeS	FeS	FeS $>\text{FeCr}_2\text{S}_4$	FeCr_2S_4 $\gg\text{FeS}$	FeCr_2S_4	FeCr_2S_4 $>\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$	$\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$
900	FeS	FeS	FeS $>\text{FeCr}_2\text{S}_4$	FeCr_2S_4 $>\text{FeS}$	FeCr_2S_4	FeCr_2S_4 $>\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$	$\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$
1000	FeS	FeS	FeS $\gg\text{FeCr}_2\text{S}_4$	FeCr_2S_4 $>\text{FeS}$	FeCr_2S_4	FeCr_2S_4 $>\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$	$\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$
1100	FeS	FeS	FeS	FeS $>\text{FeCr}_2\text{S}_4$	FeCr_2S_4	FeCr_2S_4 $>\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$	$\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$
$P(\text{S}_2)=10^{-3}$ atm							
800	FeS	FeS	FeS $>\text{FeCr}_2\text{S}_4$	FeCr_2S_4 $>\text{FeS}$	FeCr_2S_4	FeCr_2S_4 $>\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{tr})$	$\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{tr})$
1000	FeS	FeS	FeS $\gg\text{FeCr}_2\text{S}_4$	FeS $>\text{FeCr}_2\text{S}_4$	FeCr_2S_4	Cr_2S_3 $>\text{FeCr}_2\text{S}_4$	Cr_2S_4

ここで、FeS-CrS 系では高 CrS 組成 (2)

でも FeCr_2S_4 相が形成されない。

次に、これら X 線廻折の結果から、(110) と (102) の各廻折線を用いて、FeS の格子定数 a_0 と c_0 が計算された。この a_0 と c_0 の CrS 組成および温度依存性を Fig. 6, 7 および 8 に示す。これより、一般に CrS の増加は c_0 の値を大幅に減少させるがその変化は特に複雑である。そして、950°C で認められた約 10 モル % CrS 組成と 30~40 モル % CrS 組成での不連続性は温度の低下と共に低 CrS 組成側に変移すると共に消失している。

一方、FeS- Cu_2S 並びに FeS-CuS 系の X 線廻折結果は、いずれの場合にも、FeS からの廻折線は明瞭に同定されたが、他の硫化物相からの廻折線はその強度が弱く、かつ、ピーク数が少ないため X 線廻折法によっては他の硫化物相の結晶系を同定出来なかった。しかし、この異相は EPMA 分析によれば CuFeS_2 相であると思われる。更に、FeS- Cu_2S 系では数モル % Cu_2S 組成で金属銅の析出が認められた。

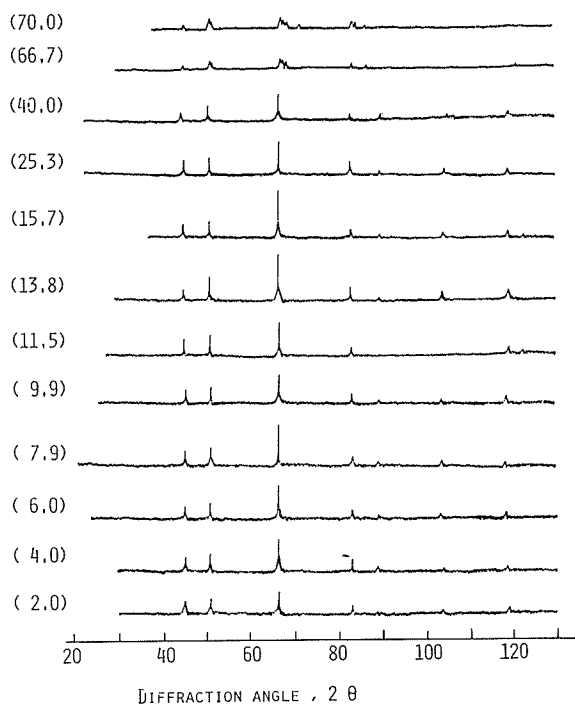


Fig. 5 X-ray patterns from sulfides synthesized from Fe-Cr-S mixtures with various FeS-CrS compositions at 800°C. Numbers in parentheses show CrS mole %.

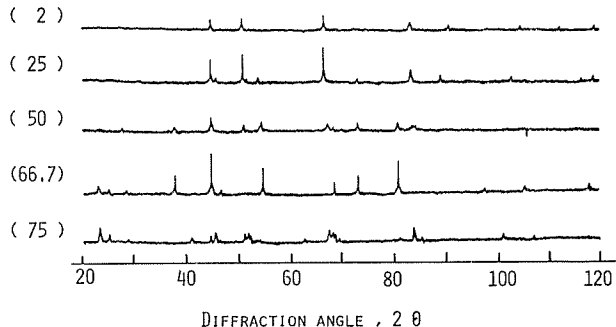


Fig. 4 X-ray patterns from sulfides synthesized from the powdered Fe : Cr mixture with various compositions at 1000°C under 10^{-3} atm of sulfur vapor. Numbers in parentheses show Cr wt% in total metal weight.

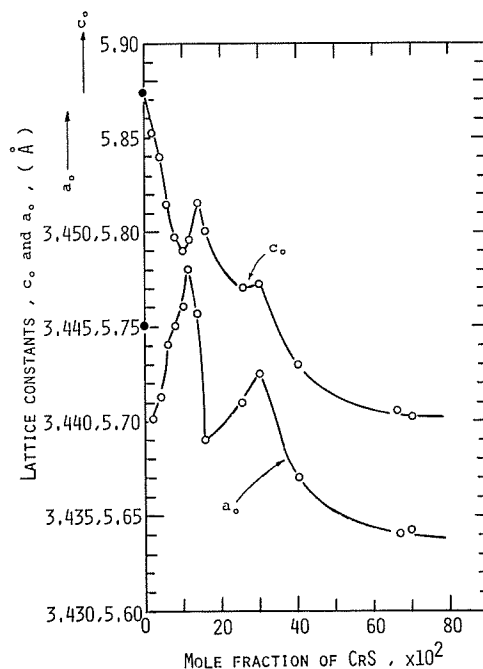


Fig. 6 Change in lattice parameters, c_0 and a_0 , of FeS with various CrS compositions (synthesized at 950°C and quenched).

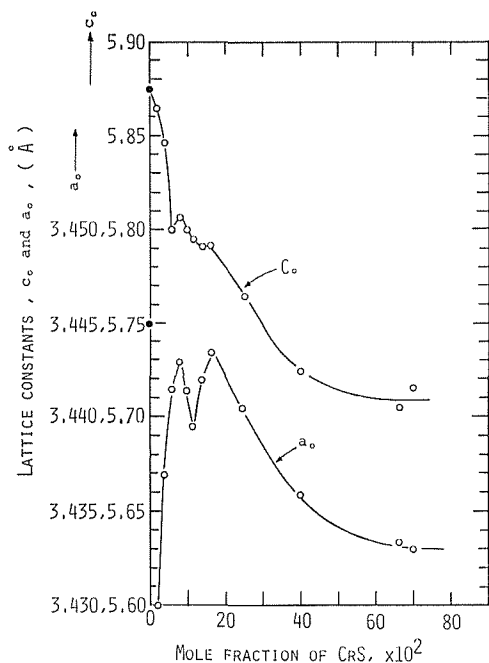


Fig. 7 Change in lattice parameters, c_0 and a_0 , of FeS with various CrS compositions (synthesized at 800°C and quenched).

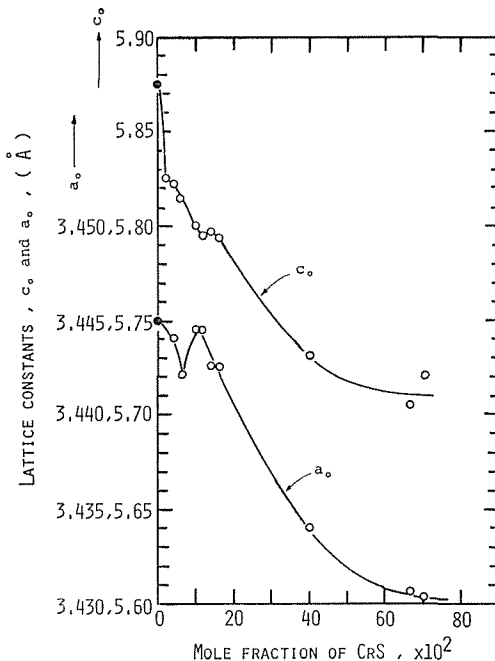


Fig. 8 Change in lattice parameters, c_0 and a_0 , of FeS with various CrS compositions (synthesized at 700°C and quenched).

次に、FeS-Cu₂S 系および FeS-CuS 系における FeS 相の a_0 と c_0 の値を (110) と (102) の両廻折線を用いて計算した。これらの結果の一例を Fig. 9 に示す。これより、FeS への CuS の添加は Cu₂S のそれよりも a_0 と c_0 をより高濃度組成にまで変化させることが認められる。

EPMA を用いて、FeS 中に固溶した Cr と Cu の X 線強度を測定した。これらの結果を Fig. 10 と 11 に示す。FeS 中の Cr の強度は CrS 組成と共に増加するが約 10% と約 30% CrS 組成に折れ曲りが生じている。この組成は前述の X 線廻折による FeS の格子定数の変化と対応している。一方、X 線廻折結果では FeS と CrS の 2 相共存であると考えられる高 CrS 組成でも Cr からの X 線強度は直線的に増加しているが、この理由は現在明らかでない。FeS 素地中に CrS が非常に微細に析出しており、EPMA 分析ではこれらの平均的値を示していることもその一因ではないかと考えられる。これに対して、FeS-Cu₂S 又は CuS 系では FeS 中の Cu からの X 線強度には明瞭な組成的限界が示されている。そしてその限界の組成は FeS-Cu₂S 系では温度に依存せず 1.4 モル%、FeS-CuS 系は温度に依存して 700°C での 5.3 モル%から 900°C での 6.6 モル%まで変化している。

Fig. 12 は FeS-CrS 系の 800°C における見掛けの密度の組成依存性の変化を示す。この密度測定はピクノメーターを又媒体としては蒸留水を用いて行なった。これにより、FeS への CrS の添加は密度を減少させる傾向を有していることが明らかとなった。

考 察

FeCr₂S₄ 相は $P(S_2)=1 \text{ atm}$ および 10^{-3} atm いずれにおいても、Cr/(Fe+Cr)=66.7 wt% の組成で形成されたが、FeS-CrS 系では形成されない。この事は硫黄蒸気圧と Cr のイオン価状態に

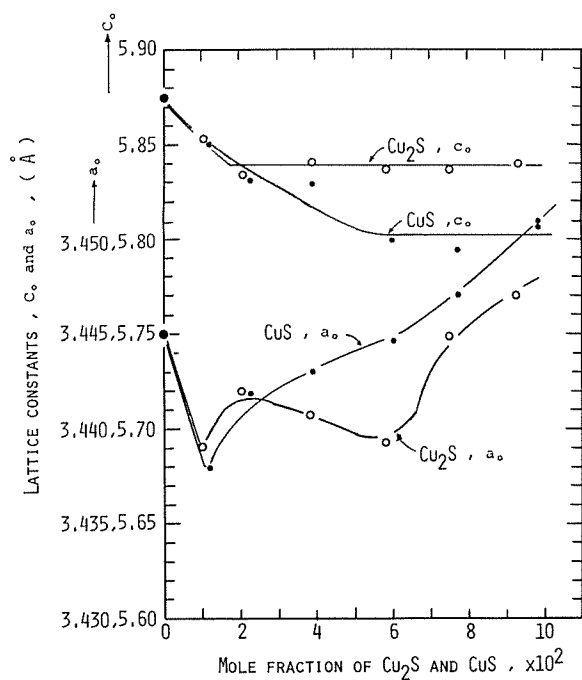


Fig. 9 Change in lattice parameters, c_0 and a_0 , of FeS with various Cu_2S and CuS compositions (synthesized at 900°C and quenched).

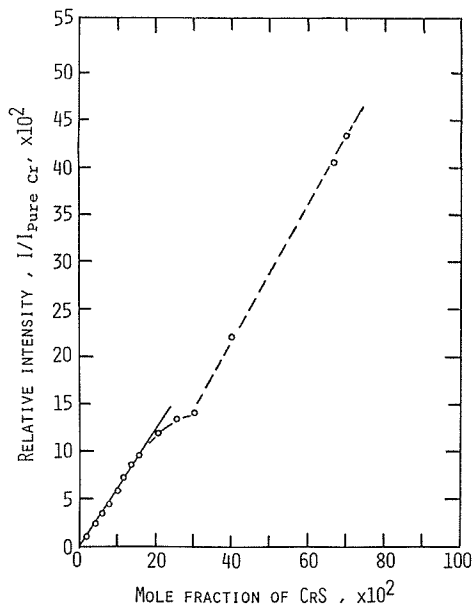


Fig. 10 Change in relative x-ray intensities from Cr in FeS with various CrS compositions.

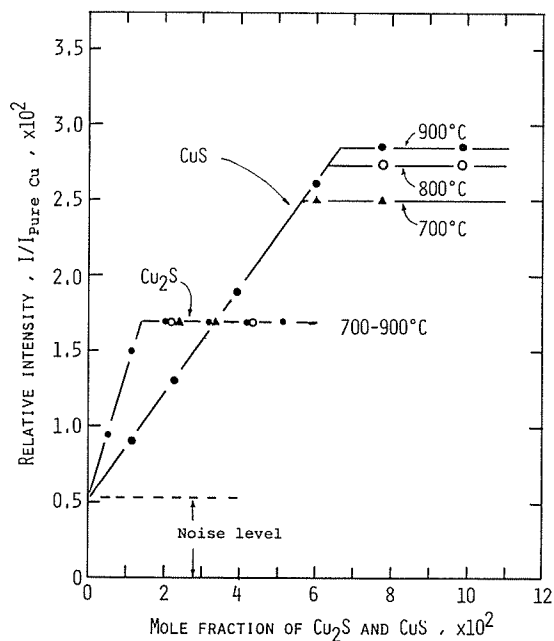


Fig. 11 Changes in relative x-ray intensities from Cu in FeS with various Cu_2S and CuS compositions, respectively.

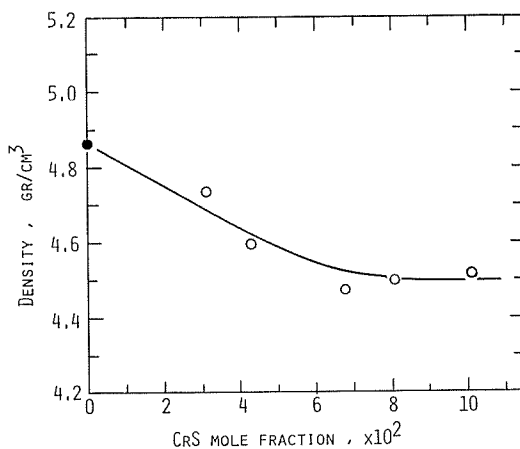


Fig. 12 Change in an apparent density of FeS-CrS solid solution.

密接な関係を有するものと思われる。即ち、 FeCr_2S_4 相はスピネル構造を有するため、Cr 原子の全部又は一部分が Cr^{3+} になることが必要であるが、硫黄蒸気圧の増加は Cr^{2+} を Cr^{3+} にする役割を果たしていると考えられる。尚、Cr-S 系の状態図¹²⁾ では $P(\text{S}_2)=1 \text{ atm}$ では $\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$ 、 $P(\text{S}_2)=10^{-3} \text{ atm}$ では $\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{tr})$ 又は Cr_3S_4 であり、いずれも Cr は Cr^{3+} の状態をとっていると考えられる¹⁷⁾。前述の FeCr_2S_4 相の形成機構は Fe-Cr 合金の硫化反応によって成長するスケール中でのこのスピネル相の形成に対して著者等が提案した機構をまさしく証明していると思われる。現在、この FeCr_2S_4 相の正確な分解圧は不明であるが、Fe-Cr 合金の硫化物スケール中での層及び相構造^{6,7)}、即ち、 FeCr_2S_4 相は Cr_3S_4 相より合金側の低硫黄蒸気圧側に形成されている事から Cr_3S_4 相の分解圧と直接関係あるものと思われる。

一方、FeS-CrS 系に関しては、高温では全率固溶体が形成されると考えられているが、本実験の温度範囲では高 CrS 組成では FeS と CrS の 2 相に分離することは明らかである。

FeS 中への Cr の固溶による FeS の格子定数の変化は Cr の固溶状態とその機構が非常に複雑であることを示しており、特に 10 モル% CrS 組成については不明な点が多い。しかし、低 CrS 組成に対しては次のように考えられる。

FeS と CrS はともに S 副格子は完全で、金属イオン副格子位置に空孔を有している^{14),16),17)}。従って、FeS と CrS によって形成される FeS 側の固溶体も又 FeS と類似の欠陥構造を有するものと思われる。ここで、本実験の結果によれば、FeS への Cr の固溶は格子定数、 c_0 の著しい減少と a_0 の増加、そして密度の減少を示した。この事は純 FeS で硫黄蒸気圧を増加し、FeS 結晶中に陽イオン空孔を導入した際に見られる挙動^{13),15),16)} と全く同一である。従って、FeS 中への Cr の固溶は陽イオン空孔を導入すると考えられ、この際、Cr は Cr^{3+} として導入される可能性が大きいと思われる。Cr/(Fe+Cr)=10 wt% 組成での c_0 と a_0 の変化はこの Cr の溶解状態の変化を示すものであろう。

次に、FeS- Cu_2S 系又は CuS 系の FeS の格子定数、 c_0 は前述の FeS-CrS 系の低 CrS 組成に対するそれと類似の挙動を示す。これらの結果を比較して Fig. 13 に示す。

ここで、FeS に対する Cu_2S と CuS の溶解度の著しい差は次のように考えられる。EPMA の結果によれば、 Cu_2S 及び CuS 系において、FeS 中に固溶した Cu 1 個当りの X 線強度は若干 Cu_2S の方が大きいが大體等しいと見做しうる。従って、 Cu_2S および CuS 系いずれにおいても溶解した Cu の状態は同一と考えられる。しかし、溶解量は CuS の方が Cu_2S より約 4 倍大きい。この事は CuS は $2\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ の反応によ

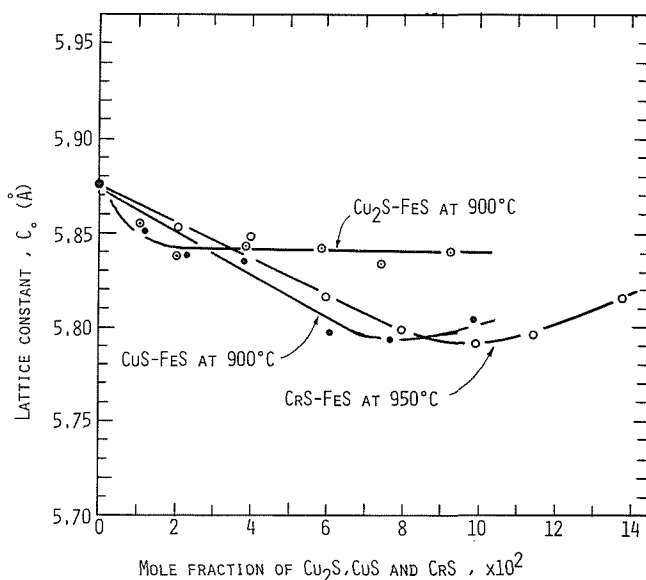


Fig. 13 Comparison between lattice parameters, c_0 , of FeS with various compositions of Cu_2S , CuS and CrS , respectively (synthesized at specific temperatures and quenched).

て S を FeS に供給出来、従って FeS に陽イオン空孔を導入出来ると考えられ、そしてこの空孔がそれに伴って形成される Fe^{3+} が Cu の溶解を助長していることによるものと考えられる。 Cu_2S から供給される Cu は Cu^+ であり、この Cu^+ の FeS への溶解は原子価制御の考え方から FeS 中の空孔を減少させねばならず、従って、 Cu_2S は FeS に固溶しにくいと考えられ、そしてその溶解度は FeS の固有空孔濃度に支配されると思われる。

しかし、現在、FeS 中の Cu の溶解状態については、Fe 原子と置換形で固溶するか、又は FeS の空孔を埋める形態で固溶するかの判定は不明である。本実験に用いた FeS の空孔濃度は小さく、そして、他方、高 Cu_2S 組成では金属銅が析出していることより、これら両者の形態での溶解が予想される。

FeS 中への他金属硫化物の溶存形態については、直接そのイオン価状態を測定出来る他の手段、例えば、NMR, ESR および Mössbauer を用いてさらに一層検討されるべきであろう。

総 括

Fe-Cr-S 系および Fe-Cu-S 系の硫化物合成に関する実験を行なった結果を要約すると次の様である。

(1) 各種組成比の Fe; Cr 粉末を $P(\text{S}_2)=1\text{ atm}; 10^{-3}\text{ atm}$ 下で $700^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ の間で硫化し、得られた硫化物の X 線廻折より、FeS, FeCr_2S_4 , $\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{rh})$, $\text{Cr}_2\text{S}_3(\text{tr})$ と Cr_3S_4 が固定された。

(2) FeCr_2S_4 相の存在組成範囲は蒸気圧の減少および温度の増加と共に減少する。

(3) FeS-CrS 系に関する結果によれば、 FeCr_2S_4 相は形成されず、又、高 CrS 組成では FeS と CrS の二相からなる。そして、FeS 中への CrS の溶解機構は温度及び CrS 組成に依存して著しく変化し、そして複雑である。

(4) FeS 中への CuS の溶解度は Cu_2S のそれよりも大きい。

(5) FeS 中の Cr, Cu の補正濃度曲線が EPMA を用いて決定された。いずれも X 線強度は濃度に対して直線的に変化する。

(6) FeS 中への CrS と Cu_2S ; CuS の溶解機構が FeS 中に存在する又は導入される欠陥構造にもとづいて考察された。

謝 辞

本実験を遂行するに当り助力された小川良平、射場真行の両工学士に対して感謝します。

参 考 文 献

- 1) 梶山: “金属材料の加熱と酸化” 昭和30年, 誠文堂.
- 2) S. Mrowec, T. Walec, and T. Werber: *Oxidation of Metals*, 1 (1969), 93.
- 3) K. Nishida: *Trans. ISIJ*, 8 (1968), 156.
- 4) K. Nishida: *Trans. ISIJ*, 10 (1970), 421.
- 5) T. Narita and K. Nishida: “Extended abstract” The 5th ICMC in Tokyo (1972), p. 305.
- 6) 成田, 西田: 第17回 (1970), 第18回 (1971) 腐食防食討論会予稿集, p. 201; 205 および p. 267; 271.
- 7) 西田, 成田: 高温酸化および高温腐食シンポジウム予稿集 (1971), p. 28.
- 8) 成田: 北海道科学研究費報告書, 第12巻 (1970), 130.
- 9) 西田, 青木: 北大工学部研究報告, 第48号 (1968), 109.
- 10) 西田, 青木: 北大工学部研究報告, 第48号 (1968), 121.

- 11) H. Braune, S. Peter and V. Neveling : Z. Naturforschung, **5** (1958), 32.
- 12) K. Nishida, K. Nakayama and T. Narita : Corrosion Sci., 印刷中.
- 13) D. Lundqvist : Arkiv für Kemi Mineralogi och Geologi, **17 B** (1943), No. 12, p. 4.
- 14) F. Jellinek : Acta Cryst., **10** (1957), 620.
- 15) E. T. Turkdogan : Trans. AIME, **242** (1941), 169.
- 17) 井垣 : 金属学会会報, **10** (1971), 493.
- 18) G. Hägg and I. Sucksdorff : Z. phys. Chem., **B22** (1933), 444.