

鉄の粉末冶金法

原 善 四 郎

金属粉末を圧縮成型・焼結して製品を作る粉末冶金法は他の金属加工法にくらべて、①材料歩留りが良い、②生産速度が大きい、③精度が比較的良好、④熟練を要しないという特徴をもち、特に機械小型部品の多量生産に適した加工法である。しかし、わが国の現状では、粉末冶金法の対象はW・Mo、線・板等の高融点金属材料、硬質合金工具、多孔質無注油軸承、電気接点、刷子（銅—黒鉛系）等のいわば粉末冶金法以外の方法では製造することの出来ない特殊製品の分野に限られている。

鉄粉の場合では一般鉄鋼素材にくらべて原料粉末の価格が高いこと、焼結鉄製品の機械的性質が劣ることによってその用途は特に限定されており、わが国ではもっぱら多孔質軸承の製造に利用されているにすぎない。近年諸外国の研究技術者の努力は、廉い鉄粉を作ること、および強い鉄粉焼結体を作ることに向けられ、種々の新しい方式が試みられ、多くの成果を生んだ。その結果鉄の粉末冶金法は従来の特殊製品の框を超えて広く一般機械部品の生産に利用されはじめた。筆者は電解法による鉄粉の製造に関する実験を若干行った程度で、僅かな経験と展望しか持っていないが、これらの事情のあらましをご紹介して、鉄粉製造法についてのご指導をいただくと共に、粉末冶金利用の面で金属加工・各種機械製造にたずさわの方々の多少のご参考となれば幸いである。

1 鉄粉の製造法¹⁾

機械的粉砕法——鉄の粉末冶金法は第二次大戦中にドイツで砲弾導帯を作るのにはじめて大規模に実際生産に応用された、生産量は最高月産 3500t に達した。この時鉄粉は主として鉄線や削屑をエディ・ミルで粉砕する Hametag 法で作られた。この方法では原料屑片はミル粉砕室内で相対して高速回転する 2 個のプロペラで生ずる気流に乗って相互に衝突し、粉砕が行われる。このエディ・ミルは機械的粉砕方式の中では粉砕効率が最大で、粉砕条件によって製品の粒度分布も広範囲に変えることができ、粉砕中に粉末の組成変化もない。わが国でも戦時中からドイツのこの方法によってミルの試作が行われ、戦後には完成された。西独では戦後の 1 社が操業を続け、現在月産 100t 程度、価格は 0.9RM/kg²⁾ (130 円/kg) である。

機械的粉砕法の中では、粉末同志の相互衝突による粉砕が粉砕の効率の点からも、また得られる最少粒径の点からも有利であり、エディ・ミルの他に高圧・高速循環

気流を用いるマイクロナイザーの研究が進んでいるが、まだこの方法で鉄粉が作られ商品化された模様はない。機械的粉砕法を他の方法と比較すると、原料が金属鉄であり（屑は利用できるとしても）、鉄の展延性が良いため粉砕効率が悪いので有利な方法であるとは言えない。

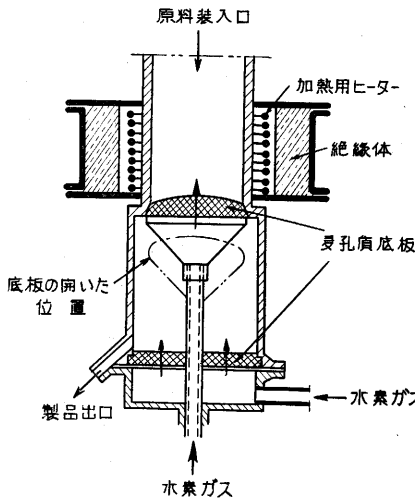
酸化物還元法——アメリカでは第二次大戦前から粉末冶金法で自動車・紡績機械等に用いる軸受・カム・歯車の製造が行われていた。その当時から原料粉末としては Höganös 法で作られたスウェーデンの海綿鉄粉が用いられた。この方法は中部スウェーデンに産出するマグネタイト鉄 (Fe 70%) を粉砕・選鉄し、ルツボに還元剤として石炭・コークス粉、脱硫剤として石灰粉を混合装入し、環状炉で 1100°C、10 日間加熱して還元を行う。鉄はケーキ状の塊となるので、これを粉砕・磁選・篩別して脈石除去と粒度調整を行う。Höganös 海綿鉄の生産は現在月産 2000t に及び、その約半分が粉末冶金用鉄粉とされ、アメリカに 5~600t/月輸出されている。価格は現在市販の鉄粉中最低で 8~10ct/lb (60~70円/kg) 程度である。この方法は鉱石からの直接還元で金属鉄という過程を経ず、富鉄を用いて選鉄が楽であるため最も廉い鉄粉を作る方法となっているものと思われる。

戦時中アメリカではスウェーデンからの海綿鉄粉の輸入が途絶したので、鉱石・圧延スケールを原料とする海綿鉄粉製造法が研究された。還元の方法は回転炉法による（戦前から鉱山局が回転炉による海綿鉄の製造法を研究していた）。これは Kallig & Rennefelt 法として完成され NY-100 粉という名前でも市販されている。価格はスウェーデン海綿鉄と同程度である。

ドイツでは圧延スケールを粉砕・選鉄し、石炭・石灰粉と混合して団鉄とし、垂直炉で海綿鉄を作る Linzer 法が中間規模試験の段階にある。

これら鉱石から還元する方法では、還元速度が問題になる。これを早めるため、既に硫化鉄の焙焼に工業的に応用されている流動法を利用することが試みられている。フランスでは鉱石粉を高速・高圧還元気流中に浮遊させて還元する方法がとられ、月産数 t の規模で試験されており、ドイツでは垂直炉の底に置いた多孔質鉄板を通して水素ガスを吹き上げ、それに鉱石粉を流動させ外部から加熱して還元する方法が研究中である³⁾。アメリカでも垂直炉中での流動還元が試みられている⁴⁾。

海綿鉄粉よりさらに廉い鉄粉を作る方法は今後この方



第1図 流動法による還元炉略図

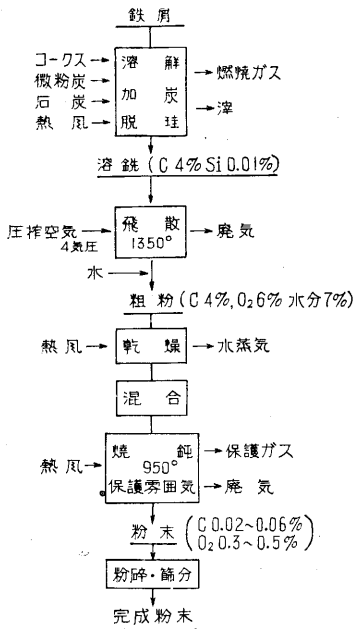
の生産は500t/月に達している。価格も海綿鉄に次いで安く、0.8R M/kg (110円/kg) である。DPG-S粉は高周波炉で溶かした鉄をダイスを通して押し出し、高圧水流で吹き飛ばし、続いて高速回転円盤に衝突させて、さらに飛散させて粒化する。鉄の代りに平炉鋼を原料にすると融点

向に発展するのではないかと考えられる。

溶鉄飛散法——海綿鉄に次いで生産の多いのはドイツで発達した溶鉄飛散法 (CPG-S粉, DPG-SC粉, RZ粉) である。RZ粉

の生産は500t/月に達している。価格も海綿鉄に次いで安く、0.8R M/kg (110円/kg) である。DPG-S粉は高周波炉で溶かした鉄をダイスを通して押し出し、高圧水流で吹き飛ばし、続いて高速回転円盤に衝突させて、さらに飛散させて粒化する。鉄の代りに平炉鋼を原料にすると融点

が低から飛散は容易になり製造能力は増すが、鉄粉にするには脱炭雰囲気での焼鈍が必要となる (S C粉)。R Z粉は溶鉄流を圧搾空気



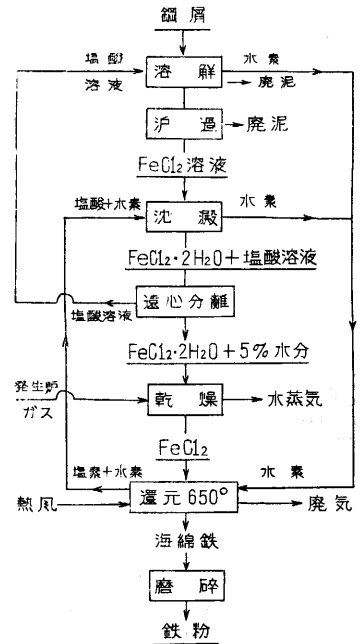
第2図 RZ法系統図

も今ではRZ法の工場だけが操業している。

物理化学的方法——戦前からドイツI.G染料会社で発展させたカーボニル法は高周波磁芯に使うような高純度鉄粉を作ることができるが、高圧COガスを使用して膨大な設備を要し、製品価格は極めて高くなる (1.5\$/kg (独))。したがって一般機械部品の原料粉末としては問題にならない。

電解法も高純度鉄粉をカーボニル法より安く作ることができるが、他の鉄粉の価格に比べればずっと高いので用途は限定される。アメリカTacomaで年間4000tの工場が操業している。

硫酸鉄・塩化鉄・磷酸鉄のような塩類の分解による鉄粉製造法も研究され、磷酸鉄・硫酸鉄の分解で高純度・微粒 (0.01~0.1μ) 鉄粉を作ることができる。この鉄粉の価格はカーボニル粉よりさらに高いが、極微粒であることからこの鉄粉をかためて永久磁石が作られている。



第3図 塩化物法系統図

塩化鉄の分解法は工業的に発展しうる可能性がある。鉄屑を塩酸で溶解して FeCl₂ 溶液とし、これから FeCl₂ 結晶を晶出させ、水素還元して鉄粉を作る。塩酸および水素は循環的に使用され原理的には塩酸・水素の添加は不要である。ドイツで20t/月の製造試験設備が作られている。FeCl₂ の水素還元 (650°C) の際生成する塩酸蒸気に耐える材料の問題が解決されると高純度鉄粉をかなり安く作れるのではないかと期待される。

鉄粉の製造法としては機械的粉砕法・酸化物直接還元法・溶鉄飛散法・物理化学的方法が実際に用いられ、あ

第1表 各種鉄粉の性質

粉末の種類	化学組成							粒度分布				
	C	Si	Mn	P	S	O	その他	0.4 mm 以上	0.3~0.4 mm	0.15~0.3 mm	0.06~0.15 mm	0.06 mm 以下
Hametag	0.03~0.07	0.05	0.26	0.05	0.05	0.2	—	4.8	11.3	35.7	39.2	8.0
Höganös, MH-100	0.1	SiO ₂ 0.3	—	0.015	0.015	0.8	—	—	—	1	48~75	51~24
R Z	0.02~0.06	0.05	0.12	0.04	0.04	0.4	—	4.1	13.3	38.5	31.3	12.8
Carbonyl (U.S.A.)	0.005~0.03	—	—	—	—	0.1~0.2	N 0.005~0.05	—	—	—	—	100
電解鉄 (U.S.A.)	0.005	0.01	0.027	0.002	0.005	0.5	Cu 0.01 Zn 0.09	—	—	—	3.4	96.6
" (Gardam)	0.04	0.01	0.24	—	0.024	1.00	Mo 0.10	—	—	—	28.4	71.6

るいは試験中であるが、流動還元および塩化物法などに今後の研究の方向が向けられるべきではないかと考えられる。ここに各種の製造法による粉末の性質の差をしめす。(第 1 表)

2 鉄粉焼結体の機械的性質⁵⁾

鉄粉を圧縮成型・焼結した時の機械的性質はどの程度になるであろうか。これはもちろん原料粉末の種類と加工条件によって変り一概に言うことはできないが、工業的生産の場合には圧縮・焼結の条件はおのずから限られたものとなつてくる。例えば圧縮成型時の圧力を極端に大きくすると型の消耗が激しく、プレスは大型の水圧プレスをいざるを得なくなり、その場合は成型速度が落ちてくる。この点から通常圧力は $4\sim 8\text{t/cm}^2$ 、成型速度 $5\sim 50$ 個/分程度の能力のプレスが用いられる。焼結温度を高くすると炉の寿命が短くなり、焼結時間を長くすると生産速度が落ちる。通常 1200°C 、1 時間が用いられる。この条件で鉄粉を焼結した場合には焼結体の強度は低級鉄 (見掛比重 5.4g/cc) 乃至並級可鍛鉄 (見掛比重 6.5g/cc) の程度である。

鉄粉焼結体の機械的性質特に抗張力と見掛比重との間に高度の相関がある。抗張力は見掛比重に比例し、伸びは見掛比重とともに二次的に増加するので以下特に見掛比重について述べる。

戦時中からより強い焼結体を作るにはどうしたらよいか競って研究された。

通常工業的に使用される圧力範囲で成型したのでは、 1400°C 、32 時間という焼結を行ってやっと見掛比重が 7.81g/cc (理論値の 99%) に達し、理論値に近い 7.86g/cc にするためには 64 時間という長時間を要した (Kelly)

逆に通常の焼結条件 1 時間、 1100°C では最初の成型圧力を 10ton/cm^2 にして見掛比重はやっと 7.5g/cc (理論値の 95%) であり、 8ton/cm^2 の圧力でこれと同程度の見掛比重にするには焼結温度を 1400°C にしなければならない。成型圧力 25ton/cm^2 、焼結温度 1400°C にしてはじめて 1 時間で見掛比重は 7.84g/cc に達した (Balke)。

焼結体の機械的性質を良くするために仕上げ成型ともいべき Coining を行う場合がある。 25ton/cm^2 の圧力で成型し、 1100°C 、1 時間の焼結後、 25ton/cm^2 で Coining したら、理論値に近い見掛比重の製品を得た (Balke)。

成型—焼結—Coining—焼結 をくりかえして見掛比重を上げることが試みられた (Rostoker)。成型圧力 6.7kg/cm^2 、 900°C ・1 時間の予備焼結と焼鈍、 1250°C ・2 時間の本焼結をくりかえした実験では次第に見掛比重は上り、5 回で 7.47g/cc に達した。この方法では成型・焼結の条件は工業的に可能な条件となっても生産速度が

低下するのは当然である。

焼結体の見掛比重を上げる一方法としてさらに圧縮成型と加熱とを同時に行わせる高温圧縮法がある。鉄粉の場合にもこれが試みられた。高温圧縮法は型材料 (900°C 以上では黒鉛または炭化物、 $500^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ では高速度鋼) の高温強度の点から高温になるほど圧力の制限がある。例えば 500°C では 8ton/cm^2 までかけることができるが、 900°C では 0.4ton/cm^2 しかかけることができない。鉄粉では粉末による差異はあるが見掛比重を 7.5g/cc にするには 800°C で 0.9ton/cm^2 、 500°C では 5ton/cm^2 の圧力をかけねばならず、理論値に近くするには 800°C で 1.2ton/cm^2 、 500°C で 6ton/cm^2 が必要となる (Goetzel)。これは高温圧縮法としてかなり厳しい条件である。さらに一般に高温圧縮法の作業能率は通常の焼結法にくらべればずっと落ちるので、見掛比重がその硬度に関係して製品の寿命を制するような硬質合金工具の製造の場合などでは実用になっているが、鉄粉の場合には実用的とは言い難い。

3 焼結鋼

鉄粉に炭素を添加して焼結し、最終製品の組成を鋼にして機械的性質を上げることが行われている。鉄粉を予め浸炭したり、または鉄鉄・鋼粉を用いても良いが、粉末自身の強度が高すぎて成型に高圧力を要し、焼結しても見掛比重が上らない。たとえ組織に多少の不均一性は残っても鉄粉から出発する方がよい。原料粉末の酸素含有量が多いと添加炭素の損失があり、発生する CO_2 のため気孔が多くて強度が劣る。圧縮成型は添加する黒鉛が減磨剤の役をして鉄粉だけの場合よりも容易となり、 8ton/cm^2 の圧力で良い。焼結は二段に行い、最初 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ で $5\sim 25$ 分の短時間焼結を行って炭素の鉄中への拡散を半ば進行させた後、 8ton/cm^2 の圧力で Coining をして寸法を出し、続いて長時間の焼結で拡散を充分進行させる。焼結中に脱炭が起らないように炉内雰囲気制御しなければならない。この方法で電解鉄を原料にした実験では炭素 0.9%、抗張力 56kg/cm^2 、伸び 6% となり、焼入で抗張力は 77kg/cm^2 まで増加した (Stern)。焼結後高温圧縮をすれば性質はさらに改善される。溶鉄飛散法による粉末に黒鉛を添加し、成型・焼結後高温圧縮した実験では抗張力 $77\sim 84\text{kg/cm}^2$ 、伸び 6~8% に達した (Kieffer & Hotop)。

鉄粉を原料にして焼結鋼にすれば強度を上げることができるが、焼結は炉内雰囲気調節を行う必要があり、高温圧縮の条件は鉄粉の場合より厳しい。現在焼結鋼の強度は通常の鋼より劣るので、あまり強度は必要とせず、耐摩耗性と精度が要求される歯車・カム・プッシング・測定工具部品等の多量生産に応用されている。

4 鉄—鋼複合体 (Cemented steel)⁶⁾

焼結鉄鋼の機械的性質が悪く、特に抗張力はある程度

あっても伸びの悪い大きな原因は気孔の存在による。この気孔を他の低融点金属で埋めたら機械的性質の改善がはかれるのではないかと、銅-鉄複合体が試験された。最初鉄の銅中への溶解のため表面が汚なく問題にされない時代もあったが、銅合金を用いてこれが解決され戦後この方法が急速に進展しつつある。この方法の利点はまず鉄粉だけの時と違って、気孔を減らすための努力は必要がなくなり、気孔は溶解した銅が簡単に埋めてくれるので成型・焼結の条件がずっと楽になる。成型圧力は配合する銅の量、つまり埋めらるべき気孔の程度によって異なるが 7ton/cm^2 以下で充分で、繰返し圧縮の必要もない。焼結は鉄・銅粉の圧縮成型体の上に同様に圧縮成型した銅合金をのせ、 $1100\sim 1150^\circ\text{C}$ に加熱すると、溶解した銅合金が毛細管現象で成型体の気孔中に浸みこんで行く。銅合金の溶解開始前に鉄粉からのガス発生が終了するように予備加熱をすれば本焼結時間は鉄粉だけの時のように長くする必要はない。

さらにこの鉄-銅複合体は熱処理が可能である。鉄中に溶解する銅・銅中に溶解する鉄がそれぞれ析出して時効硬化性がある。銅粉を使えば、焼入性もあるので強度はさらに上る。表面に銅層が生成するので、耐蝕性も銅合金には劣るが鉄鋼よりは良い。クロム・ニッケル・メッキは容易に行える。表面銅層を削りとれば浸炭も通常の鉄鋼同様に行うことができる。

面白いことには、いくつかの成型体を組み合わせて同時に銅合金を浸透させて1個の製品に仕上げることができるので、一度の圧縮成型では成型不可能な複雑な形状の部品を作ることができる。これは粉末冶金法の大きな欠点である形状制限を広い範囲に解除する。

この鉄-銅複合体は、製造法も楽で、かつ機械的性質が良好であるので、今後の鉄粉末冶金はこの方向に大きく前進することが予想される。

他の金属加工法による鉄鋼部品とは小型で、かつ多量生産の場合は対抗することができ、銅合金部品とはさらに有利に競争することができよう。

銅-鉄複合体の機械的性質を各種金属材料のそれとくらべて次にかかげる(第2表)。

第2表 焼結鉄製品の機械的性質

材 料	抗張力 (kg/mm^2)	伸び (%)	衝激値 ($\text{kg}\cdot\text{m}$)
銅(鑄造)	23	40	6.9
銅(焼結)	14	10	0.4
電解鉄(溶解・鑄造)	28	50	4.1
アームコ鉄	35	30	2.7
0.6%炭素鋼	64	20	6.9
鉄(焼結)	24	15	0.7
鉄:80-20:銅複合体	37	3	1.6
0.2%炭素鋼:80-20:銅複合体(水冷)	80	3	—
0.6%炭素鋼:80-20:銅 " (油冷)	68	4	—
1.1%炭素鋼:80-20:銅 " (油冷)	71	2	—

鉄粉の粉末冶金法は、原料粉末価格の低下と、製品強

度の向上の二方向に上述したような成果を生んで、近年焼結鉄鋼部品の製造は年々増加し、1953年アメリカでは6500tonを生産した、用途も従来の自動車・紡績用機械から農業・家庭用機械・工具・玩具・事務用機械・電話機・時計等の部品製造に拡大しつつある。

5 電解鉄粉について

筆者は先に電解鉄の製造法について二三の実験を行った。上に述べたように現在では電解鉄粉は海绵鉄やRZ粉に比べて高価である。その大きな原因は電解鉄の析出採取が必然的に水素の析出を伴い電流効率が低いことにある。後にも述べるが細かい粉末を得ようとすれば水素の析出を多くせねばならず電流効率はさらに低下する。電解法で廉い鉄粉を得ようとしても無理であり、むしろ電解法は高純度の鉄粉を比較的廉く作るという方向にむかうべきであると考えられる。

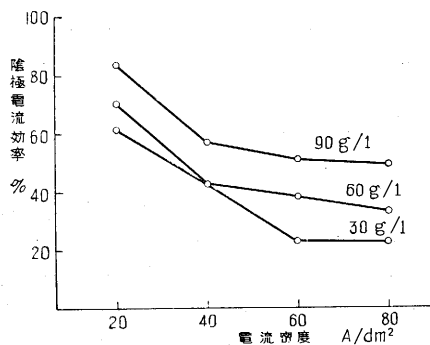
機械的性質よりも鉄の純度と関係した物理的性質がとくに要求されるので粉末冶金法による製造が適当な特殊製品の部門がある。例えば小型直流電動機電磁極片には、初導磁率が高い純鉄焼結体が用いられる。小型で渦流損があまり問題にならず、複雑な形状でも一度に成型できるので珪素鋼板組合せよりも粉末冶金法が有利である。Al-Ni-Fe, Al-Ni-Fe-Co系永久磁石の製造の場合鑄造では溶解の際の材料の不純化、鈴巢・偏析による磁束の不均一性、結晶粒が粗いために材料強度が悪く複雑な形状が不可能である等の理由で、これ等の欠陥を除くことのできる粉末冶金法は有利である。これ等の例ではいずれも原料の純度が製品の物理的性質を敏感に支配するので、電解鉄はこうした方面に今後も利用されるであろう。

電解鉄粉の製造法はわが国では戦時中電気試験所比留間氏が中間規模の製造試験を行い、イギリスでも研究されており(G. E. Gardam)⁶⁾、アメリカでは上述したように実際生産に入っている。筆者は、まず安定した電解条件を求めて、電解条件による析出物の形状の差異を調べた。鉄の電解の際起る厄介な現象は水酸化物の沈澱を生ずることである。例えば硫酸第一鉄溶液に硫酸アンモンを加えると空気中では安定であるが、これに少量の硫酸を加えて電解をはじめると、陰極に鉄が析出する。しばらくすると透明な薄緑色の液が濁って次第に黒褐色から緑色の多量の沈澱を生じてくる。筆者は実験によって陰極の周囲で水素イオンの放電によりOHイオンが局部的に増加して水酸化第一鉄を生じ、これが極めて不安定であるため溶解積の少ない水酸化第二鉄沈澱となり、これはHイオン濃度の高いところへきても溶解せず次第に増加して行くのであることを確かめた。そこでこの沈澱生成を防ぐためには電解液をよく攪拌し、pHを低く(2.4以下)に保てばよいと考えた。筆者は硫酸の添加によってpHを低くしたが、さらに実際工業的に行う場合には、

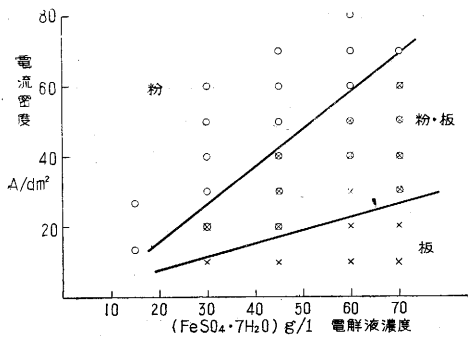
陰極における水素の析出に対応して陽極で酸素を析出させなければ、電解液中の鉄分濃度が次第に増加して電解条件が変わってくる。Gardam は鉄陽極と並列に不溶解性陽極を用いている。そうすれば電解液の pH の保持は一応楽になるわけである。

電極の位置による電流密度の不均一を防ぐため、陰極は径 10mm、長さ 50mm の丸棒（銅）を用い、陽極は外径 70mm、高さ 50mm の鋼管を用いてその中心に陰極をおいた。電解槽は恒温槽に浸して温度を 20°C に保った。

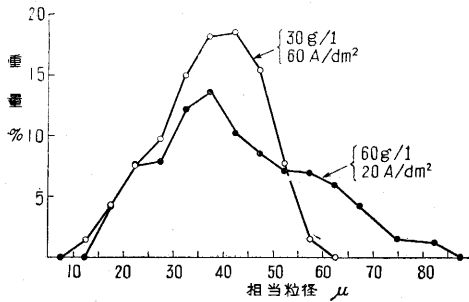
電解液組成は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を 15~90 g/l、の範囲で変え $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と等量加えた。電流密度は 10~80 A/dm² の範囲で変化させた。電流効率は析出鉄粉を水洗後比重瓶に集めて重量を測定し、電流×時間量とから計算して求めた。



第 4 図 鉄粉電解における陰極電流効率



第 5 図 電解鉄粉の形状



第 6 図 電解鉄粉の粒度分布 (沈降天秤による)

求められた電流効率は第 4 図のようになる。電解液濃度が低く、電流密度が大きいほど電流効率は悪い。水素が発生するので、この場合ほど粉末が生成しやすくなる。

第 5 図には析出物の形状を図示した。電解液濃度が高く、電流密度の低い場合は板状析出物となり、電解液濃度が低く、電流密度が大きいほど粉末になりやすい。

析出鉄粉について沈降天秤法によって粉末の粒度分布を求めた。粒度分布の一例を第 6 図にかかげる。FeSO₄・7H₂O の濃度が 30~70g/l、電流密度 20~60A/dm² の範囲では粒度は相当直径 10~60μ で、30~50μ が 50% を占める。電流密度が大きく、電解液濃度が低くなるほど分布は鋭い山を作る傾向がある。

Gardam は FeSO₄・7H₂O、約 50g/l、pH2.2~2.8 の電解液、21~25A/dm² で電解を行い、電流効率は 50% を得ている。前述のように鉛製不溶解陽極を鉄陽極と並列して用い、事実上 pH の維持は酸の添加なしに行われたと称している。粉末の洗滌に特に注意し粉泥を水洗後、1%硫酸で洗い、再び水洗後少量の 10% 枸橼酸を混合後数分放置し、薄いアンモニア水で中和し、水洗後真空中で乾燥し、アセトンにひたしてさらに乾燥するという手順をとって粉末の酸化を防いでいる。不純物は C 0.04% O 1.00%、S 0.024% で、粒度は 14~124μ で、42~65μ が約 50% を占める。価格は週 1ton の生産で 12~16d/lb (160~170円/kg) となると推定している。

Tacoma の電解鉄粉工場では塩酸で鉄屑を溶解し、不溶解性陽極で電解採取する方式を取っている。FeCl₂ を用いた方が製品の純度が良くなるという。この電解液で析出した電解鉄板をコンパウンド・ミルで粉砕して鉄粉を作る方法も試験されており (Trask)、実際操業では価格は 15~17cents/lb (120~130円/kg) になるという。

電解鉄粉の製造においては電解液として何を選ぶか、その純度に対する影響、および直接粉末を析出させるのが良いか、それとも板状に析出させその後機械的粉砕を行った方がよいか、その経済性の比較が今後の問題となるであろう。(1955. 1. 20)

文 献

- 1) H. B. Buchholtz; Stahl u. Eisen, 69 (1949) p. 247~255.
- 2) 窪田治夫; 粉末冶金技術研究会資料 No. 6. (1954)
- 3) H. Siepman; Stahl u. Eisen, 73 (1953). p. 360~364.
- 4) M. Tenenbaum & C. M. Squarey; American Iron & Steel Institute Yearbook, 1951. p. 208~240
- 5) C. G. Goetzel; Treatise on Powder Metallurgy 1949.
- 6) D. W. Lenel; Iron Age, August 23. 1951. p. 63~65.
- 7) 比留間光一; 電気化学 Vol. 16. (1948). p. 109.
- 8) G. E. Gardam; Symposium on Powder Metallurgy Special report No. 38, Iron & Steel Institute (London), 1947. p. 3~7.