

銅合金溶湯に対する脱硫処理法の比較検討

波多野隆紹 矢野敏明
辻 正博 小倉次夫

日鉱金属株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 1 (1995), pp. 44-49

Comparison of Desulfurizing Methods for Molten Copper Alloy

Takaaki Hatano, Toshiaki Yano,
Masahiro Tsuji and Tsugio Ogura

Nippon Mining & Metals Co., Ltd., Kurami

In order to search for a desulfurizing method for molten copper and copper alloys in the remelting process, oxidizing desulfurization by oxygen gas or oxidizing flux and reducing desulfurization by magnesium or basic fluxes (CaO or BaO, Na₂CO₃ system) were studied with molten Cu-8%Sn-0.1%P alloy.

In oxidizing desulfurization, a considerable loss in copper, tin and phosphorus took place. Desulfurizing effect by magnesium was small. Desulfurization reaction was not observed in addition of CaO only, while it proceeded by co-operative effects of the addition of CaO sintered with CaF₂ and strong stirring. Using CaO-NaCl fluxes desulfurization took place rapidly. In CaO-Na₂CO₃ fluxes, the degree of desulfurization was determined by the quantity of Na₂CO₃, and CaO had a suppressing effect of sulfur reversion. BaO-BaF₂ fluxes showed the highest ability of desulfurization, and the rate of desulfurization increased with increasing BaF₂ content or with stirring. In the treatment by using the basic fluxes, no losses of copper and tin were found, a certain amount of phosphorus, however, was lost after the treatment.

(Received August 4, 1994)

Keywords: desulfurization, copper alloy, oxygen gas blowing, magnesium addition, oxidizing flux, basic flux

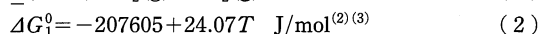
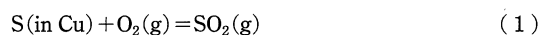
I. 緒 言

近年、地球環境保全の立場から省エネルギー、省資源の必要性が指摘されており、金属材料においてはスクラップの有効活用が求められている⁽¹⁾。この傾向は銅および銅合金に関しても同様である。廃棄製品等から回収される銅合金スクラップは1次製錬工程に戻され溶錬および電解精製を経て電気銅として再生される場合が多いが、省エネルギー、省資源を進めるためにはスクラップを選別し再溶解するプロセスが望まれる。

しかしスクラップを多用する場合不純物の混入が問題となる。不純物としては多くの元素が挙げられるが、硫黄はスクラップに付着する油分等からも容易に混入するため特に注意が必要であり、再溶解工程で硫黄を積極的に除去することが望ましい。ところが銅が準貴金属と考えられてきたためか、多量のスクラップを使用することを前提とした銅合金の脱硫に関する研究はほとんど行われていないのが現状である。そこで本研究では、熔融銅合金の脱硫処理法として可能性のあるいくつかの方法を取り上げ、再溶解工程に準じた条件下での脱硫効果を比較検討した。脱硫処理の対象合金にはCu-8%Sn-0.1%P合金を選んだ。

II. 従来の脱硫方法

酸化脱硫: 溶湯中の硫黄を酸素と反応させ、SO₂ガスとして除去する方法がある。その反応は次式で表される。



溶湯に酸素を供給する方法としては、酸素ガスを吹き込む方法および酸化性のフラックスを使用する方法がある。前者は通常の銅の精錬過程で行われている酸素吹錬法であり、最近のFukunakaら⁽⁴⁾の反応速度の解析によれば、比較的短時間で低濃度までの脱硫が可能であるとされている。後者に関しては、大石ら⁽⁵⁾が溶銅に酸化銅を添加した後、低SO₂分圧雰囲気で保持し、1 ppm以下の脱硫に成功している。工業的にはCu₂OとSiO₂の混合物をフラックスとして添加する方法が報告されている⁽⁶⁾。

還元脱硫: 硫黄をS²⁻の形態でスラグとして除去する。このための手段として、硫黄との親和力の高い元素(希土類元素、Ca⁽⁷⁾、Mg⁽⁸⁾等)を溶湯に添加する方法および塩基性フラックスを使用する方法が鉄鋼精錬で用いられる。後者は基本的には、



$$L_S = (\%S) / [\%S] = f_S \cdot a_{MO} \cdot K_3 / (f_{MS} \cdot a_O) \quad (4)$$

なる反応を利用するものである。ここで、MO はフラックス成分としてのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物を表し、 a_{MO} および a_O はそれぞれ MO および O の活量、 f_S および f_{MS} はそれぞれ S および MS の活量係数、 L_S は硫黄分配比、 K_3 は式(3)の平衡定数を示す。また、成分 i の溶湯中およびフラックス中での mass% 濃度をそれぞれ [%i] および (%i) で示す。

本研究では、酸素ガス吹き込み法および Cu_2O と SiO_2 から成る酸化性フラックス添加法について検討した。また、銅の合金元素としても使用されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾Mg による脱硫法および塩基性フラックス(CaO 系、 Na_2CO_3 系および BaO 系)による脱硫法についても検討した。

III. 実験方法

1. 溶解および分析

実験には高周波溶解炉を用い、一般的な銅および銅合金の再溶解工程に準じて炉の上部は大気に開放し、溶湯の酸化を防止するために木炭片で溶湯の表面を被覆した。溶解原料にはスクラップ、電気銅、電解スズおよび P-Cu 合金を用い、溶湯成分の Sn および P 濃度が 8 および 0.13 mass% になるようにこれらの配合比を調整した。また、CuS 1 級試薬を添加することにより、溶湯時の硫黄濃度を 0.004~0.005 mass% 程度に調整した。化学組成の分析のため、内径 4 mm のシリカチューブで約 10 g の溶湯を吸い上げて水中急冷し、分析用試料とした(以下吸い上げ法)。化学成分のうち、S は燃焼赤外線吸収法で、Sn, P および Mg は湿式分析で定量した。

2. 脱硫処理

(1) 酸化脱硫

酸素ガスの吹き込み：2 kg の原料を内径 60 mm のアルミナるつぼ中で木炭片とともに溶解し、溶湯温度を 1523 K に保持した。その後、木炭片を完全に除去した後、ランスを介して 20 vol% O_2 -Ar ガスを $5 \times 10^{-4} m^3/min$ の流量で溶湯中に 60 min 間吹き込み、溶湯成分の濃度変化を調べた。ランスには外径 6、内径 4、長さ 500 mm の高純度アルミナ管を用い、先端を約 20 mm 溶湯中に浸漬した。

酸化性フラックスの添加：フラックスには Cu_2O と SiO_2 粉末をモル比で 4:1 に混合したものをを用いた。溶解温度は 1573 K ($4Cu_2O \cdot SiO_2$ の液相線温度⁽¹¹⁾) とした。2 kg の原料を内径 60 mm のカーボンるつぼ中で溶解し、1573 K に保持した。そして、20, 40 または 100 g の 3 水準の重量のフラックスを添加し、フラックス添加後 30 min 間の溶湯成分の濃度変化を調べた。フラックス添加直後には、カーボン棒を用いて攪拌を行った。木炭による溶湯の被覆は行わなかった。

(2) Mg 添加

640 g の原料を内径 40 mm のアルミナるつぼ中で木炭片とともに溶解し 1523 K まで昇温した。そして、溶湯重量に対して 0.067 mass% (モル濃度で 0.0045 mass% S の 20 倍) の Mg を添加し、1523 K で 30 min 間静置した後るつぼ中で徐冷した。脱硫処理前の溶湯試料の採取は吸い上げ法で行い、処理後の試

料は凝固後のインゴットから採取した。また、インゴットから 20 mm × 20 mm × 10 mm のブロック片を切り出し、焼鈍と圧延を繰り返して厚さ 0.4 mm の板に加工した後、Mg と S との反応生成物の残留状況を把握するために組織を SEM 観察した。

(3) 塩基性フラックスの添加

実験条件を **Table 1** に示す。アルミナるつぼ中に、630~2000 g の原料を木炭片とともに挿入して溶解し、1473 K または 1523 K に保持した。その後、フラックスを添加して 30 min 間の溶湯成分の濃度変化を調べた。

用いたフラックスは CaO - CaF_2 、 CaO - $NaCl$ 、 CaO - Na_2CO_3 、 BaO - BaF_2 の各系の 4 種類である。フラックスには粉末状の 1 級試薬を所定の組成に調整して用いたが、 CaO - CaF_2 系は焼結することによって脱硫力が大幅に向上すると報告されているため⁽¹²⁾、焼結を行ったものも検討に加えた。この場合、試薬を調整後少量の水を加えて成型し、1523 K で 2 h 加熱後粉砕した。また、 CaO - $NaCl$ 系の実験を除いて、溶湯/フラックス界面の酸素濃度を下げることがを目的としてフラックスに木炭の粉末を混合した。混合量はフラックスに対して 5 mass% である。さらに、 CaO - CaF_2 系および BaO - BaF_2 系ではフラックス添加後に攪拌を行う検討も行った。この実験では、外径 6、内径 4、長さ 500 mm の高純度アルミナ管の先端をるつぼの底部まで浸漬し、Ar ガスを $5 \times 10^{-4} m^3/min$ の流量で溶湯中に吹き込んだ。

IV. 実験結果および考察

1. 酸化脱硫

Fig. 1 に酸素ガス吹き込みによる溶湯中の S, P および Sn 濃度の時間変化を示す。酸素ガス吹き込み開始後 5 min 以内に P は 0.01 mass% (分析下限) 以下まで急激に低下した。S の低下は P が 0.01 mass% 以下まで低下した後に開始しているが、0.001 mass% まで到達するのに 45 min 間を要した。このとき Sn は初期濃度の 1/2 以下まで減少しており、Cu も酸化によって失われた。脱硫速度はガスの酸素分圧および供給量に依存する⁽⁴⁾ので、酸素濃度の高いガスを使用し吹き込み量を大きくすれば処理時間を短縮することは可能である。しかし、実操業で例えば 5 t の溶湯を処理すれば、金属成分の酸化損耗量は Sn だけで 200 kg を超え、原料コストの著しい増大および操業能率の低下が予想される。

Fig. 2 に、 Cu_2O - SiO_2 系フラックスを添加したときの S および P 濃度の時間変化を示す。フラックス添加直後に P は減

Table 1 Experimental conditions for desulfurization using basic fluxes.

System	CaO or BaO content (mass%)	mass(g)		Crucible I. D. (mm)	Temperature (K)
		Melt	Flux		
CaO - CaF_2	95~100	1000	50	60	1523
CaO - $NaCl$	10~50	630	100	40	1523
CaO - Na_2CO_3	0~100	2000	20	90	1473
BaO - BaF_2	60~100	2000	20	90	1473

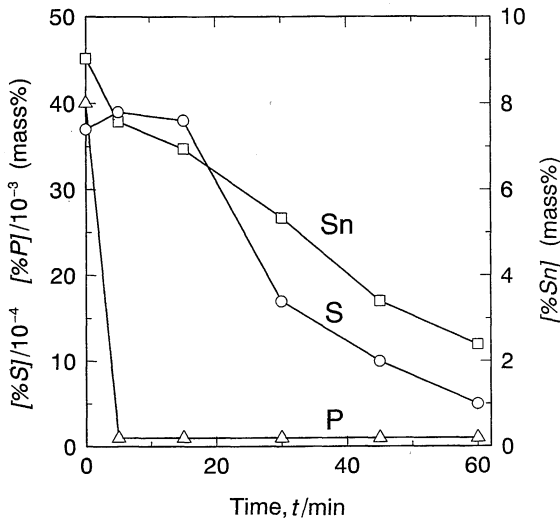


Fig. 1 Changes in S, P and Sn contents with time during oxygen gas blowing.

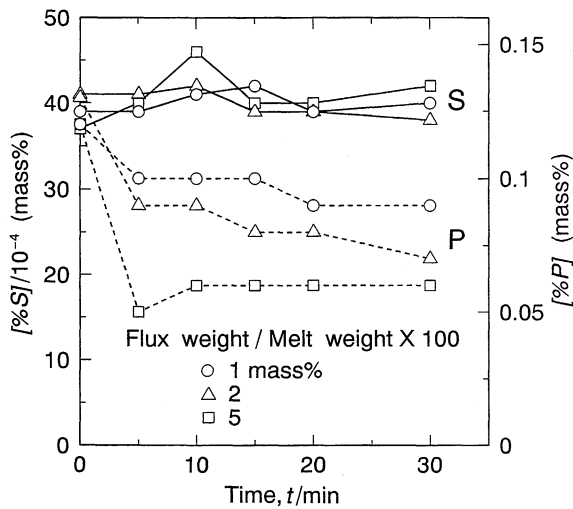


Fig. 2 Changes in S and P contents with time during desulfurization by using a Cu₂O-SiO₂ flux.

少し、減少量はフラックス添加量が増すと大きくなっているが、脱硫が進行する傾向は認められない。この実験ではカーボンのつぼを使用しているが、アルミナるつぼを使用すれば溶湯の酸化効率は大きくなると予想される。しかし、酸素の供給源が異なるだけでガス吹き込み法と脱硫原理は同様であるため、脱硫が進行する条件が選択できたとしても金属成分の酸化損耗が問題になる。

2. Mg による脱硫

Table 2 に溶湯成分の濃度を Mg 添加処理前後で比較して示す。脱硫率は16%と小さく、添加した Mg の約 20 mass% が溶湯中に残留している。Sn および P 濃度は変化していない。

Fig. 3 は、処理後の凝固インゴットを板に加工して、圧延方

Table 2 Concentration changes of S, P, Sn and Mg in melts with Mg addition (mass%).

Element	Before addition	After addition
S	0.0049	0.0041
P	0.12	0.12
Sn	8.31	8.35
Mg	—	0.012

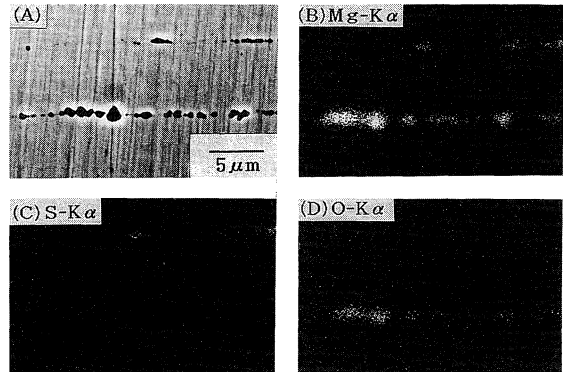


Fig. 3 A secondary electron image (A), and characteristic X-ray images, (B), (C) and (D), of a rolled plate desulfurized by Mg addition. Observations were made on a cross section parallel to the rolling direction.

向と平行な断面を観察した結果である。Mg-S または Mg-O 系の非金属介在物が認められたが、Cu-S 系のは認められなかった。すなわち、Mg と S の反応は十分に進行しており、脱硫率が不十分であった理由は、反応生成物である MgS が浮上分離しなかったためであると考えられる。梨和ら⁽⁸⁾によれば N₂ ガスの吹き込みを併用することにより MgS の浮上は促進される。しかし、処理工程を複雑化させることになる。

3. 塩基性フラックスによる脱硫

(1) 脱硫挙動

CaO-CaF₂ 系: CaO-CaF₂ は溶銑脱硫の実操業においてよく利用されている系であり⁽¹³⁾、東口ら⁽¹⁴⁾が報告している最適組成は CaO-5 mass%CaF₂ である。そこで、この組成での脱硫能力を CaO 単独の場合と比較した。

Fig. 4 に、溶湯中の S 濃度の時間変化を示す。CaO 単独では Ar ガスを吹き込んでもほとんど脱硫は進行しない。また、CaO-CaF₂ 系では、焼結フラックスを使用し、Ar ガスを吹き込んで攪拌すると脱硫が進行するが、焼結フラックスを使用しても攪拌を行わないと脱硫は進行しない。しかも、フラックス添加量を溶湯の 5 mass% としても S の到達レベルは 0.002 mass% 程度である。したがって、本 CaO-CaF₂ 系フラックスは、溶銅に対しては、実用上有効な脱硫力を示さないと判断される。

CaO-CaF₂ 系で脱硫反応に寄与するのは CaO であり、CaF₂ は CaO 表層に低融点部分(滓化相)をつくることにより⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾、反応速度の増大に寄与する⁽¹⁴⁾。溶銑脱硫で CaO-CaF₂ 系は実

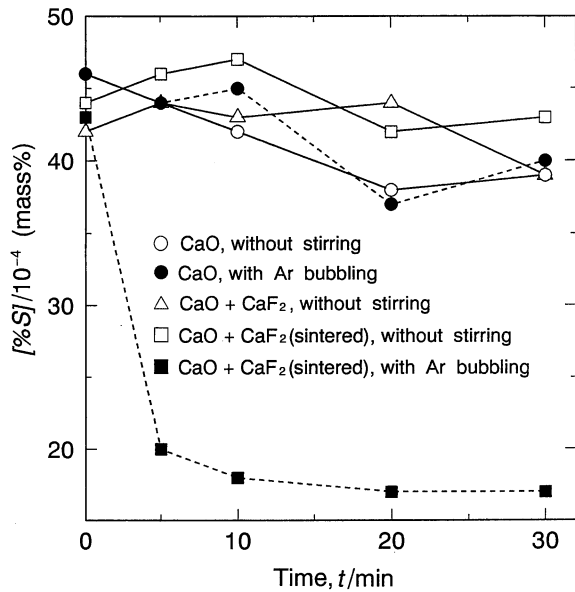


Fig. 4 Change in S content with time during desulfurization by using a CaO-CaF₂ flux.

用されているが、CaO-CaF₂系状態図⁽¹⁶⁾での共晶温度が1623 Kであるのに対し溶銑温度域は1573~1673 Kであり⁽¹⁷⁾、滓化が比較的容易に進行するためであると思われる。一方、本実験温度は1523 Kと低いため滓化が困難であり、焼結および激しい攪拌といった処理を併用しないと脱硫が進行しなかったと考えられる。

CaO-NaCl系：NaClはフラックスを低融点化する目的で混合した。Fig. 5に溶湯中のS濃度の時間変化を示す。フラックス添加後に機械的な攪拌は行っていないが、いずれの組成でもSは5 min間ではほぼ最低値まで達している。脱硫後のSは

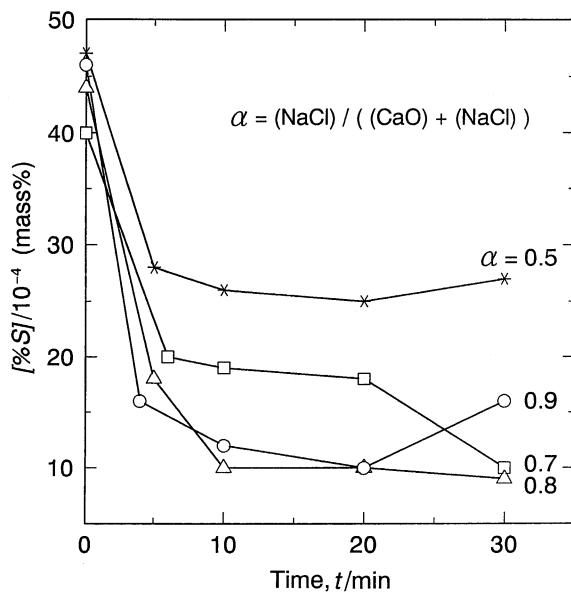


Fig. 5 Change in S content with time during desulfurization by using a CaO-NaCl flux.

NaClの重量比(α)が大きくなるに従い低下する傾向が認められるが、この原因として次の2つの要因が考えられる。i) CaO-NaCl系の状態図は報告されていないがNaCl添加量が大きくなるほど溶解するCaO量が多くなることが考えられ、これにより全体としての脱硫能が向上した。実験終了後のつぼ内部を観察すると、NaCl添加が80 mass%以上ではフラックスが溶解した様子を示しており、70 mass%以下ではCaOの粉末が残留していた。ii) CaO-CaCl₂系で確認されているように⁽¹⁸⁾、水蒸気との反応(2NaCl+H₂O=Na₂O+2HCl)でNa₂Oが生成した。後述するようにNa₂Oの脱硫力はCaOよりも著しく大きい。本系のフラックスでは、添加直後から実験終了までHClガスの発生が認められた。上記i)およびii)のうちいずれが主であるかは、本実験の範囲では不明である。

CaO-Na₂CO₃系：Na₂CO₃(融点1124 K⁽¹⁹⁾)は溶銑の脱硫剤として古くから使用されているものであり、またCaOの脱硫力を改善する有力な添加剤としても使用されている⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、そこで、CaO量0~100 mass%の組成範囲で実験を行った。

Fig. 6に溶湯中のS濃度の時間変化を示す。フラックス添加後に機械的な攪拌は行っていないが、Sは2.5 min間ではほぼ最低値まで達している。CaOの重量比(β)が増加するに従い脱硫後のSは増加し、90 mass%以上では脱硫は進行しない。ただし、Na₂CO₃のみではSは一旦最小値に達した後再び増加(復硫)するが、CaOを添加すると復硫が抑制される。

Fig. 7はNa₂CO₃-CaO系フラックス中のNa₂CO₃の溶湯に対する重量比(フラックス全量は溶湯に対して1 mass%に固定)と脱硫率 η_s との関係を示したものであり、Na₂CO₃単独の系での実験結果も示してある。 η_s は次式で定義した。

$$\eta_s(\%) = ([\%S]_0 - [\%S]_{\min}) / [\%S]_0 \times 100 \quad (5)$$

ここで、 $[\%S]_0$ はフラックス添加前のS濃度を、 $[\%S]_{\min}$ はフラックス添加後の最低S濃度を表す。

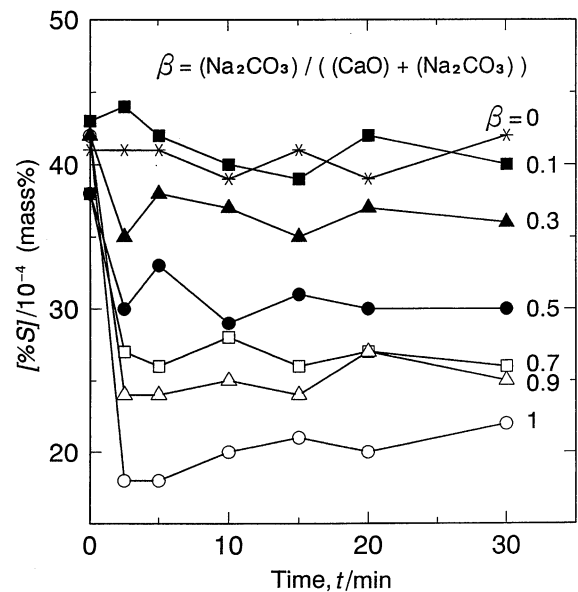


Fig. 6 Change in S content with time during desulfurization by using a CaO-Na₂CO₃ flux.

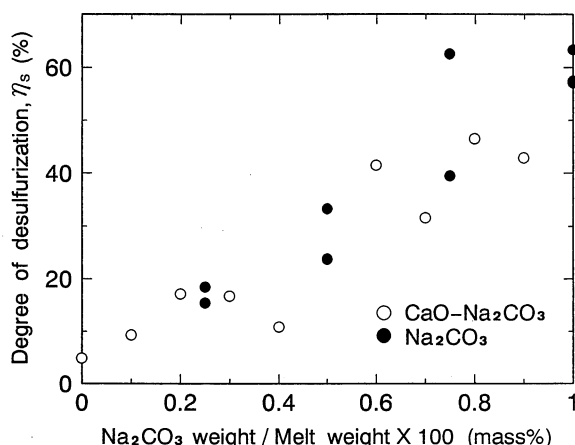


Fig. 7 Relationship between weight ratio of Na_2CO_3 to melt and degree of desulfurization for $\text{CaO-Na}_2\text{CO}_3$ and Na_2CO_3 systems. The ratio of $\text{CaO+Na}_2\text{CO}_3$ to melt is kept to be 1 mass%.

Na_2CO_3 - CaO 系フラックスの η_s は CaO の有無によらず Na_2CO_3 の量により決定される。したがって、 Na_2CO_3 の脱硫能は CaO と比較して著しく大きいといえる。井上と水渡⁽²²⁾の溶銜での $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系スラグの実験結果によれば、 CaO の Na_2O 当量は 0.3 であり、 CaO は SiO_2 と結合して Na_2O の活量を上昇させる効果を持つ。本実験結果では CaO の Na_2O 当量はほとんど 0 に近いが、 CaO 添加により復硫が抑制された。復硫の原因には、 Na の酸化損失⁽²³⁾ または後述する P_2O_5 の生成による Na_2O の活量低下⁽²⁴⁾ が考えられる。フラックスを添加すると Na を含有するヒュームが発生したが約 5 min 間で収まり、ヒュームが収まってから復硫が開始した。したがって、

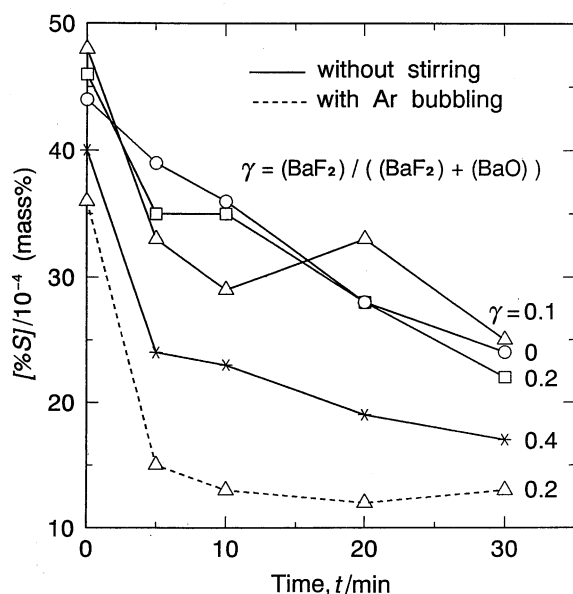


Fig. 8 Change in S content with time during desulfurization by using a BaO-BaF_2 flux.

復硫の主要因は P_2O_5 の生成であり、 CaO は P_2O_5 と結合することによって Na_2O の活量低下を防ぎ、復硫を抑制したと推察される。

BaO-BaF₂ 系： BaO および BaF_2 の融点は、それぞれ 2196 K および 1553 K であり⁽¹⁹⁾、添加後の BaO-BaF_2 系フラックスを観察すると部分的に熔融する状況が認められた。

Fig. 8 に、溶湯中の S 濃度の時間変化を示す。攪拌なしで行った実験では、 BaF_2 の重量比 (γ) が大きいほど 30 min 後の S が低い。また、いずれの組成でも 30 min を経過して S はさらに低下する傾向を示しており、この傾向は BaF_2 の比が小さいほど顕著である。Ar ガスを吹き込んで攪拌を加えると、5 min 間で S はほぼ最低値まで達し、攪拌なしのときと比較して低い値を示している。

熔融銀を用いた Rachev ら⁽²⁵⁾ の $\text{BaO-BaCO}_3\text{-BaF}_2$ 系に対する実験結果によれば、 BaF_2 比が増加するほど sulfide capacity は減少する。本実験では 30 min 以内で脱硫反応が平衡に達していないため、30 min 後の S は反応速度をも反映したものである。 BaF_2 比の増加による S の低下には、 BaF_2 による熔融相の増加による反応速度の上昇の寄与が大きいと推察される。

(2) 脱硫能力の比較

本実験フラックスの脱硫能を比較するために、30 min 間の脱硫処理後の S 分配比 L_s を次式より求めた。

$$L_s = (\%S)_{30} / [\%S]_{30} \\ = ([\%S]_0 - [\%S]_{30}) \cdot W/w / [\%S]_{30} \quad (6)$$

ここで、 W は溶湯重量、 w はフラックス添加重量であり、濃度への添字はフラックス添加後の時間を表す。ここで L_s は、フラックスおよび溶湯の重量変化を無視し、溶湯-フラックスの系内で S の物質収支が保たれると仮定して、実用的見地から求めた 30 min 後のフラックス中と溶湯中の S 濃度の比である。

L_s とフラックス組成との関係を Fig. 9 に示す。 BaO-BaF_2

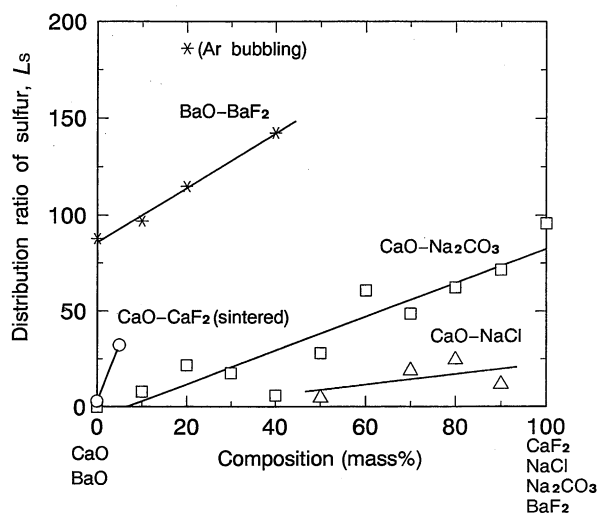


Fig. 9 Plots of distribution ratio of sulfur against composition for different flux systems.

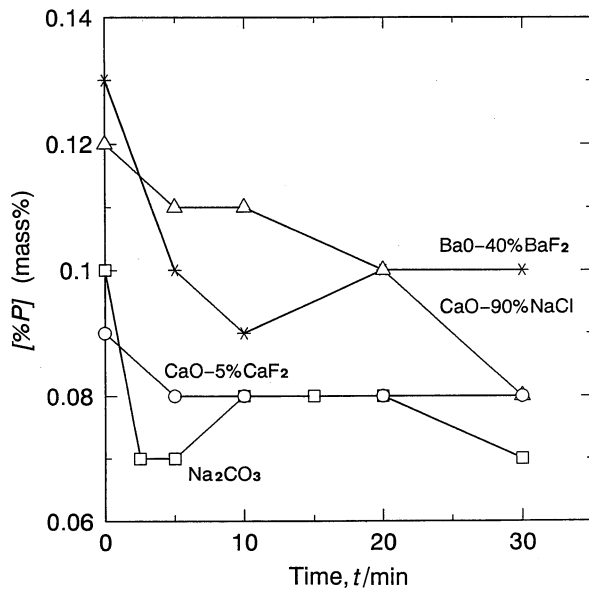


Fig. 10 Changes in P content with time during desulfurization by using basic fluxes.

系の L_S が最も高い。ただし、反応速度、コスト、安全性⁽²⁶⁾等を総合すれば、 Na_2CO_3 を用いた処理が最も実用的であると考えられる。

(3) Sn および P 濃度の変化

再溶解工程での銅合金の脱硫においては S 以外の合金成分は変化しないことが望ましい。本実験合金の場合は Sn および P の減少が問題になる。例えば、福山ら⁽²⁷⁾は Na_2CO_3 による粗銅の微量 Sn 除去の可能性について述べており、鉄鋼精錬では脱硫と脱りんが同時に生じることが知られている。

溶湯中の Sn 濃度はいずれのフラックス系でも減少する傾向は認められなかった。ところが、Fig. 10 に示すように本実験で試みたすべてのフラックス系で脱りんが認められた。脱りん生成物の P_2O_5 はフラックスの塩基度を低下させ脱硫効率をも下げる。脱りんを抑制するためには溶湯/フラックス界面の酸素濃度を下げなければならない。酸素濃度の低下は式(4)からも明らかのように脱硫効率を高める効果も有している。

V. 結 論

再溶解工程での銅および銅合金の脱硫処理の可能性を調べるため、酸素ガスまたは酸化性フラックスによる酸化脱硫および Mg または塩基性フラックス(CaO, Na_2CO_3 , BaO 系)による還元脱硫に関する実験を、Cu-8%Sn-0.1%P 合金溶湯を用いて行った。実験結果より以下の知見を得た。

(1) 酸化脱硫では Cu, Sn および P の損耗が著しく、Mg 添加の脱硫効果は小さい。

(2) CaO 単独では脱硫は進行しないが、CaO に CaF_2 を共添して焼結し、攪拌を加えると脱硫が可能になる。また、

CaO に NaCl を混合して熔融状態で使用すると急速に脱硫が進行する。

(3) CaO- Na_2CO_3 系フラックスの脱硫率は Na_2CO_3 量によって決定され、CaO は復硫を抑制する。

(4) BaO-BaF₂ 系フラックスの脱硫力は大きく、BaF₂ の量比の増加および攪拌によって脱硫速度は大きくなる。

(5) 塩基性フラックスによる処理では Cu, Sn の損耗はないが P が減少する。

本稿の執筆に際し貴重なご助言を賜った東北大学 水渡英昭教授および東北学院大学 須藤一教授(日鉱金属(株)顧問)に深く感謝します。

文 献

- (1) 中村 崇：日本金属学会会報，30(1991)，706.
- (2) F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes: J. Iron Steel Inst., 171(1952), 165.
- (3) K. Sudo: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A, 2(1950), 519.
- (4) Y. Fukunaka, K. Nisikawa, H. S. Sohn and Z. Asaki: Metall. Trans. B, 22B(1991), 5.
- (5) 大石敏雄, 西 隆之, 近藤康裕, 小野勝敏：日本金属学会誌，53(1989)，593.
- (6) 新日本鑄造協会：鑄造用金属材料の溶解技術，(1973)，209.
- (7) 音谷登平, 形浦安治：カルシウム鋼，丸善，(1981).
- (8) 梨和 甫, 山口 進, 鷹野雅志, 若見紀元：住友金属，27(1975)，207.
- (9) 山口 洋, 山口周一：伸銅技術研究会誌，23(1984)，109.
- (10) 鈴木竹四, 熊谷誠司, 桑原萬平：伸銅技術研究会誌，27(1988)，115.
- (11) A. S. Berezhnoi, L. I. Karyakin and I. F. Dudavskii: Doklady Akad. Nauk S. S. R., 83(1952), 401.
- (12) 大井 浩, 江島彬夫, 中戸 参：鉄と鋼，57(1971)，S360.
- (13) 上田 満, 飯田孝道, 森田善一朗, 若林一男, 伊藤孝：石膏と石灰，236(1992)，20.
- (14) 東口方也, 本吉 実, 松永 久, 児玉文男, 大矢龍也：鉄と鋼，64(1978)，A21.
- (15) 拝田 治, 江見俊彦, 数土文夫, 山田純夫, 馬田 一：川崎製鉄技報，14(1982)，1.
- (16) J. Mukerji: J. Am. Ceram. Soc., 48(1965), 212.
- (17) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛：鉄と鋼，67(1981)，2138.
- (18) 井上博文, 重野芳人, 徳田昌則, 大谷正康：鉄と鋼，68(1983)，210.
- (19) 化学大辞典編集委員会：化学大辞典縮刷版，共立出版，(1963).
- (20) 成田貴一：鉄と鋼，57(1971)，411.
- (21) 成田貴一, 富田昭津, 広岡和峰, 佐藤義智：鉄と鋼，56(1970)，S381.
- (22) 井上 亮, 水渡英昭：鉄と鋼，68(1982)，417.
- (23) 土居定雄, 森 克己：九州大学工学部集報，64(1991)，181.
- (24) 山口 周, 後藤和弘：日本金属学会誌，48(1984)，43.
- (25) I. P. Rachev, F. Tsukihashi and N. Sano: Metall. Trans. B, 22B(1991), 333.
- (26) 堀口 博：公害と毒・危険物，三共出版，(1977)，231.
- (27) 福山博之, 霜鳥 潤, 藤澤敏治, 山内陸文：日本金属学会誌，57(1993)，905.