

溶融鉛及びアルミニウム中への銅の溶解速度

森 克巳*・北原 寿朗*²・中島 邦彦*

Dissolution Rate of Copper in Lead and Aluminum Melts

Katsumi MORI, Toshiro KITAHARA and Kunihiko NAKASHIMA

Synopsis : In order to clarify the kinetic behavior of dissolution of solid copper into liquid lead and aluminum, the change in radius of cylindrical copper specimen with time was examined under static or rotating condition in the temperature range from 500 to 900°C.

It was found that the dissolution rate increases with increasing rotating speed. This fact supports that the diffusion of copper in a liquid metal is a rate-limiting step. As a result of kinetic analysis based on the film theory, the following non-dimensional correlation was obtained for each flow condition.

Under rotating condition in lead melt,

$$J_D(=k/U \cdot Sc^{2/3}) = 0.014 \cdot Re^{-0.13}$$

Under static condition in both melts,

$$Sh(=k/D) = 0.015 \cdot (Gr_m \cdot Sc)^{0.44}$$

Apparent activation energies for dissolution were calculated to be about 10 kJ/mol at 200 rpm, and 35-40 kJ/mol for static condition. These values are comparable to those estimated from the temperature dependence of physical properties of liquid metals.

Key words : reaction kinetics ; dissolution ; copper ; liquid lead ; liquid aluminum ; mass transfer.

1. 緒言

鉄スクラップのリサイクルにおいては混入している不純物の除去が重要な課題である。なかでも、混入量が比較的多い銅は、現行の酸化精錬法では除去が困難であり、その除去法の開発に強い関心が寄せられている。これまでになされた検討結果^{1)~6)}によれば、溶鉄からの銅の除去に関しては、その含有量が小さいこともあって、有効な脱銅法はまだ見いだされていないのが現状である。

Iwaseらは⁴⁾スクラップ中の銅の一部はモーターやリード線のように単体として混入していることに注目し、スクラップを溶解せずに、むしろ、固体の状態でこれを低融点の金属浴に浸漬し、銅を選択的に溶解・分離する方法、いわゆる、金属浴浸漬法を提案し、金属浴としてAlを用いて行った若干の検討結果を報告している。

このような固体金属の液体金属中への溶解現象は金属の接合の基本反応でもあり、低融点金属中への固体銅の溶解速度に関してもこれまでかなりの研究^{7)~14)}がなされている。しかし、本研究で対象とするような比較的高温での測定やアルミニウム浴についての速度論的検討は十分にはなされていない。

金属浴浸漬法での溶媒としては低融点で、鉄の溶解度が

小さく、かつ、工業的に大量に使用できる金属浴が望ましい。これらの条件を考慮して、本研究では溶融鉛、アルミニウム浴を溶媒に選定し、これらの金属浴への銅の溶解速度の定量的評価のための基礎資料を得ることを目的に、銅の溶解速度に及ぼす回転数、温度、浴組成の影響について調べ、律速段階、流動条件との関係について検討した。

2. 実験方法

実験方法は著者らの一部¹⁵⁾が酸化物の溶解速度実験で用いたものと同様で、液体金属に浸漬した固体円柱試料の半径減少量から溶解速度を求めた。用いた電気炉は900°Cにて±4°Cで約8cmの均熱帯があり、測温は溶融金属中に浸漬したPt/Pt-13%Rh熱電対で行った。

銅円柱試料(14mmφ)の中心に6mm径の孔を開け、これに直径5mmの軟鋼棒を挿入する。試料両端に取り付けた黒鉛製キャップで両者を固定し、回転装置に接続する。この結果、溶解は円柱の側面(高さ20mm)でのみ進行する。

実験では黒鉛のつば(内径30mm×高さ100mm)に約35cm³に相当する金属(Pb: 350gあるいはAl: 85g)を入れ、黒鉛、金属表面の酸化防止のため炉内に約600cm³/minのアルゴンガスを流入しながら実験温度まで昇温する。銅円柱試料を

平成5年9月3日受付 平成6年1月14日受理 (Received on Sep. 3, 1993; Accepted on Jan. 14, 1994)

* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyusyu University, 6-10-1 Hakozaiki Higashi-ku Fukuoka 812)

* 2 九州大学大学院生 (現:九州松下電器株) (Graduate Student, Kyusyu University, now Kyushu Matsushita Electric Co. Ltd.)

液体金属直上まで降ろし、約15min保持した後、試料を所定の回転数で回転させながら溶融金属中に浸漬する。所定時間浸漬後、銅試料を溶融金属より取り出し、付着した液体金属はできるだけ振り落した後、水冷する。

試料に付着しているPbは温希硝酸で、Alは温希塩酸で溶解除去した後、銅試料の直径をマイクロメーターで測定し、実験前の銅試料の半径との差から半径減少量を計算した。実験に用いた試料はいずれも純度99.9%以上の純金属である。

3. 実験結果

銅の溶解挙動を半径減少量と浸漬時間の関係でFig. 1, 2, 3に示す。Fig. 1は鉛浴中への溶解速度に及ぼす回転数を、Fig. 2, 3はアルミニウム浴中への溶解速度に及ぼす回転数並びにアルミニウム中の銅の初濃度の影響を示す。Fig. 1, 2より両金属の場合とも回転速度の増大で溶解が促進されることが明瞭であり、また、銅の初濃度の増加により溶解速度が低下している。

さらに、鉛浴ではFig. 1に見られるように浸漬時間が増大

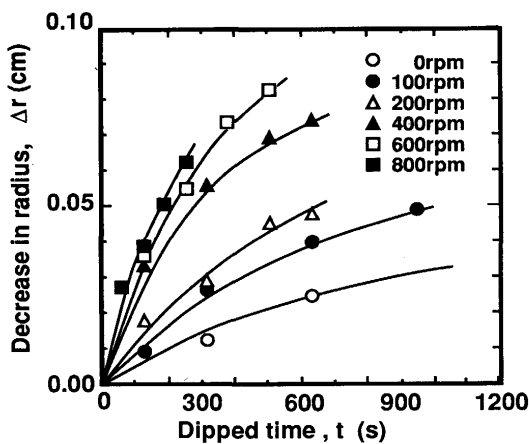


Fig. 1. Decrease in the radius with time of Cu cylinder dipped into Pb melts at 700°C.

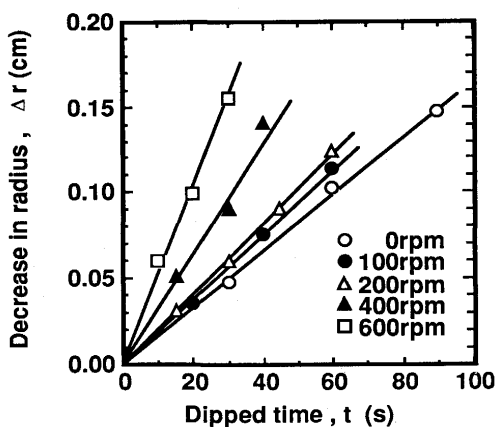


Fig. 2. Decrease in the radius with time of Cu cylinder dipped into Al melts at 700°C.

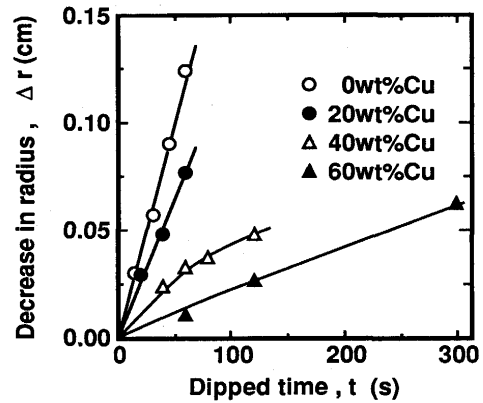


Fig. 3. Decrease in the radius with time of Cu cylinder dipped into Al-Cu melts at 200 rpm and at 700°C.

するにつれて半径減少速度が低下してくる。200rpmで温度を変えた場合にも同様の現象が見られ、低温ほどその傾向が強かった。これに反して、アルミニウム浴では浸漬時間に対して直線的な半径減少を示している。

Cu-Pb, Cu-Al系の状態図¹⁶⁾によれば、本実験の温度範囲ではCu-Al系での銅の飽和溶解度は約70%とかなり大きいため、浴中の銅濃度の変化は測定時間内では無視できる程度であり、銅円柱の半径は浸漬時間に対してほぼ一定速度で減少したものと考えられる。鉛浴では銅の溶解度は900°Cでも5.26mass%と小さいので、測定中のバルクの銅濃度の変化が無視できなく、Fig. 1に見られるように溶解の進行につれて溶解速度の低下が見られたものと考えられる。

4. 速度解析法

Fig. 1, 2の溶解曲線からも明らかなように、溶解速度が回転数の影響を受けることより、反応は液相側境界層内での溶質の拡散律速と考えられる。そこで、溶解速度を半径減少速度 ($-dr/dt$) で表すと、境膜説に基づき溶解速度は次式で与えられる¹⁵⁾。

$$-dr/dt = (D/\delta\rho) \times (C_s\rho_s - C_b\rho_b)/100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

界面とバルクでの液体の密度を等しいと仮定すると、

$$-dr/dt = k(\rho_b/100\rho) \times (C_s - C_b) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 D は溶質の拡散係数 (cm^2/s)、 δ は境界層の厚さ (cm)、 ρ は固体銅試料の密度 (g/cm^3)、 C_s 、 C_b は溶質の界面及びバルク濃度 (mass%)、 ρ_s 、 ρ_b は界面及びバルクでの液体金属の密度 (g/cm^3)、 $k(=D/\delta)$ は物質移動係数 (cm/s)である。

銅の溶出量と浴の銅濃度の増加量とは次の関係がある。

$$\pi h(r_o^2 - r^2)\rho = \rho_b V(C_b - C_{b0})/100$$

この関係を(2)式に代入し、 r について整理すると、半径減

少速度は(3)式で与えられる。

$$-dr/dt = k(\alpha + \beta r^2) \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{ただし, } \alpha = \{\rho_b V (C_s - C_{b0}) - 100\rho\pi hr_o^2\} / 100\rho V,$$

$$\beta = \pi h / V,$$

ここで h は液体金属と接触する固体銅円柱の長さ (cm), r_o , r は初期及び t 時間後の固体銅円柱の半径 (cm), V は液体の体積 (cm³), C_{b0} は溶質の初濃度である。

(3)式の積分において, $\alpha < 0$ の場合には(4)式が³, $\alpha > 0$ の場合には(5)式が³得られる。

$$P_4 = \frac{1}{2\sqrt{-\alpha\beta}} \cdot \ln \frac{(r_o - \sqrt{-\alpha/\beta})(r + \sqrt{-\alpha/\beta})}{(r_o + \sqrt{-\alpha/\beta})(r - \sqrt{-\alpha/\beta})} = k \cdot t \dots\dots\dots(4)$$

$$P_5 = \{\tan^{-1}(\sqrt{\beta/\alpha} r_o) - \tan^{-1}(\sqrt{\beta/\alpha} r)\} / \sqrt{\alpha\beta} = k \cdot t \dots\dots\dots(5)$$

(4), (5)式の左辺の P をここでは溶解速度パラメータと称す。なお, 添え字は式番号を示す。

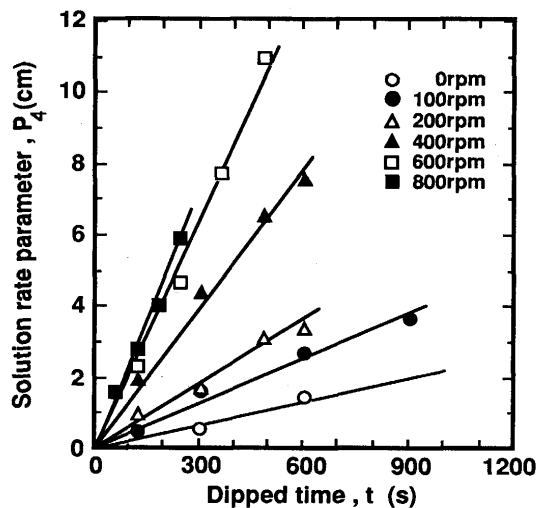


Fig. 4. Variation of solution rate parameter P_4 with time for dissolution of Cu into Pb melt under dynamic conditions at 700°C.

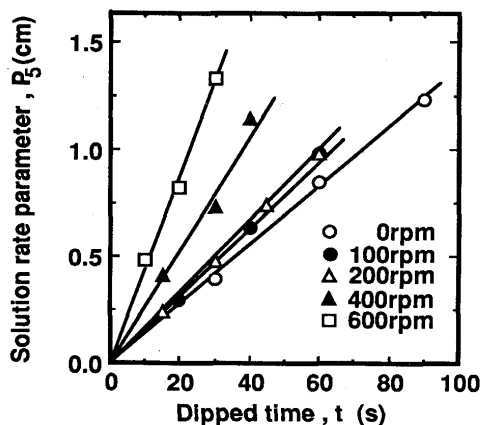


Fig. 5. Variation of solution rate parameter P_5 with time for dissolution of Cu into Al melt under dynamic conditions at 700°C.

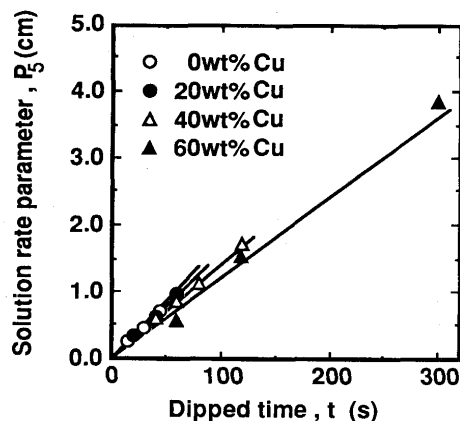


Fig. 6. Variation of solution rate parameter P_5 with time for dissolution of 70wt% Cu into Al-Cu melts at 200 rpm and at 700°C.

Table 1. Experimental conditions and dissolution rates of copper under static and dynamic conditions.

Solvent	Rotation (rpm)	Temp. (°C)	$k \times 10^3$ (cm/s)
Pb	0	500	0.77
	0	600	1.05
	0	700	2.22
	0	800	3.63
	0	900	4.75
	100	700	4.24
	200	500	5.53
	200	600	5.96
	200	700	6.40
	200	800	8.04
	200	900	9.14
Al	400	700	13.3
	600		21.7
	800		23.7
	0	700	13.8
	0	800	21.2
	0	900	28.5
	100	700	15.7
200	700	17.6	
400	700	27.1	
600	700	43.7	
Al-20Cu	200	700	15.7
Al-40Cu	200		14.2
Al-60Cu	200		12.2

本実験条件では, Cu(s), Pb(l), Al(l)の密度はそれぞれ 8.9, 10.0, 2.4g/cm³で, $r_o = 0.7$ cm, $h = 2.0$ cm, $V = 35$ cm³である。鉛浴の場合, 銅の溶解度が900°Cで5.26mass%と小さく, $\alpha < 0$ となる。アルミニウムの場合には, 銅の飽和濃度は700°Cでも64.1mass%と大きく, $\alpha > 0$ となる。そこで, 鉛浴では P_4 を, アルミニウム浴では P_5 を用いて, 溶解速度パラメータと浸漬時間の関係で結果を図示したものがFig. 4~6である。

図においていずれの場合にも良好な直線関係が見られ, (4)あるいは(5)式の関係を満足することが分かる。図に

は示さなかったが、温度を変えた場合にも同様に良好な直線関係が得られた。これらの直線の傾きは物質移動係数に相当するので、(4)、(5)式に基づき得られた物質移動係数の計算値を実験条件とともにTable 1に示す。回転数、温度の増大で物質移動係数が増加することが分かる。また、アルミニウム中の初期銅濃度が増すと、Fig. 3に見られるように拡散の駆動力である濃度差に応じて溶解速度の減少が見られるが、物質移動係数はほとんど変化しないことも分かる。

5. 考察

5.1 物質移動係数と流動条件の関係

固体-流体間の物質移動過程が物質移動律速である場合、物質移動係数と流動条件の関係は無次元相関式を用いて整理されている。強制対流条件下では、たとえば、無次元数として J_D 因子を用いると次式の関係が成り立つ¹⁷⁾。

$$J_D = (k/U) (Sc)^b = c (Re)^a \dots \dots \dots (6)$$

ここで $Re (= LU/\nu)$ はレイノルズ数、 $Sc (= \nu/D)$ はシュミット数、 L は代表長さ(cm)で、 U は周速度(cm/s)、 ν は動粘度(cm^2/s)であり、 a 、 b 、 c は定数であり、 b は $1/3 \sim 2/3$ となることが報告されている。

たとえば、平板、円柱及び壁面に対する平行流についての研究結果をまとめた平田¹⁷⁾は $b = 2/3$ として、層流、乱流の場合に分けて次の関係式を与えている。

層流では

$$J_D = 0.664 (Re)^{-0.5} : (10^2 < Re < 2 \times 10^3) \dots \dots \dots (7)$$

乱流では

$$J_D = 0.037 (Re)^{-0.2} : (10^3 < Re < 10^5) \dots \dots \dots (8)$$

本実験と同様に回転円柱試料を用いた金属-金属系での溶解実験結果に基づき、小坂ら⁷⁾は(8)式と同様の関係式を得ている。

$$J_D = 0.065 (Re)^{-0.25} : (2 \times 10^2 < Re < 10^4) \dots \dots \dots (9)$$

本実験結果を $J_D (= k/U \cdot Sc^{2/3})$ と Re 数の関係でFig. 7に示す。なお、計算に用いた物性値をTable 2に示す。図には比較のために種々の液体金属中への銅の溶解速度に関する文献値^{7)~11)}及び上記の関係式も併示した。

鉛浴の場合、500~900°Cと比較的高温度での本実験結果は低温での結果^{7)~9)}や(8)、(9)式の相関式に比べてほぼ一致している。しかし、アルミニウム浴に関する本実験結果は他の金属浴での結果と比較してもかなり大きい J_D 値である。物性値の精度の問題も考えられるが、(2)式で界面とバルクの密度差を無視したことや本実験条件が比較的小さい Re 数の領域であったため、後述するようにアルミニウム浴で

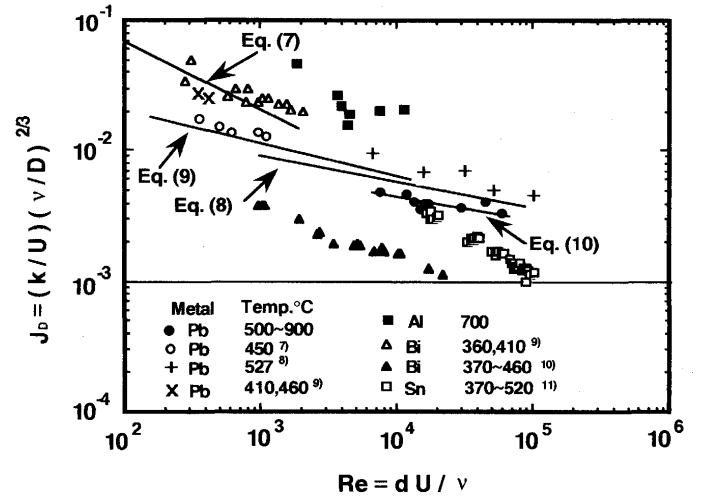


Fig. 7. Non-dimensional correlation between J_D and Re for dissolution of rotating copper cylinder in liquid metal bath.

Table 2. Physical properties of liquid metals¹⁸⁾.

Metal	Density (g/cm^3)	Diffusivity of Cu (cm^2/s)	Viscosity ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)
Pb	*1	$0.269 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-12,400/RT)^{19)}$	$0.5078 \cdot \exp(8,142/RT)$
Al	$2.70 - 0.33 \cdot 10^{-3}T$	$1.05 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-23,800/RT)$	$0.2565 \cdot \exp(13,080/RT)$
Cu	$8.75 - 0.657 \cdot 10^{-3}T$		$0.5287 \cdot \exp(23,850/RT)$
Sn	$7.33 - 0.63 \cdot 10^{-3}T$	$0.18 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-17,600/RT)$	$0.4670 \cdot \exp(5,833/RT)$
Bi	$10.714 - 1.222 \cdot 10^{-3}T$	*2	$0.5035 \cdot \exp(5,192/RT)$

* 1) $10.665 - 1.264 \cdot 10^{-3}(T - T_m) + 10.084 \cdot 10^{-8}(T - T_m)^2$. T_m is melting point
 * 2) Diffusivities of Cu in Al-Cu alloys and Bi were estimated from viscosities by using Stokes-Einstein relation.
 * 3) The estimation of viscosities of Al-Cu alloys was made based on the equation by Hirai²⁰⁾.

は自然対流が生じ易く、その影響が加味された結果とも考えられる。このことはTable 1に見られるように200rpm以下では溶解速度への回転数の影響が小さく、かつ、物質移動係数も静止試料の場合と同程度であることから予想される。

鉛浴に関する本実験結果から J_D 因子と Re の相関式として(10)式が得られた。

$$J_D = 0.014 (Re)^{-0.13} : (7.5 \times 10^3 < Re < 6.0 \times 10^4) \dots \dots \dots (10)$$

一方、静止円柱を用いた実験では、固液界面に接する溶液とバルク液体間の密度差、もしくは温度差による自然対流が発生する。このような条件下での物質移動係数については一般に次の無次元相関式が報告されている。

$$Sh = c (Gr_m \cdot Sc)^a \dots \dots \dots (11)$$

ここで、 $Sh (= kh/D)$ はシャーウッド数、 $Gr_m (= gh^3 \cdot \Delta\rho/\nu^2)$ はグラスホフ数、 $\Delta\rho = (\rho_s - \rho_b)/\rho_b$ は浮力係数である。 a は定数である。

例えば、球状試料に関する自然対流について、平田¹⁷⁾は次式を報告している。

$$10^3 < (Gr_m \cdot Sc) < 10^9 \text{では}$$

$$Sh = 2 + 0.55 (Gr_m \cdot Sc)^{1/4} \dots \dots \dots (12)$$

$$10^9 < (Gr_m \cdot Sc) < 10^{12} \text{では}$$

$$Sh = 0.10 (Gr_m \cdot Sc)^{1/3} \dots \dots \dots (13)$$

また、円柱試料を用いた小坂ら⁷⁾は種々の金属系についての結果から(13)式と同様の関係式を得ている。

ここで、 ρ_s にPb-Cu, Al-Cu系での銅の溶解度から加減則を仮定して得られる推定値を、 ρ_b , ν には金属浴の密度、動粘度を用いて Gr_m を算出し、(11)式の無次元相関を調べた結果をFig. 8に示す。鉛浴の場合、500°Cから900°Cへの温度上昇によって銅の溶解度は0.37mass%から5.26mass%へと増加する。この結果、 $Gr_m \cdot Sc$ の値は10倍程度変化するが、溶解度差が小さいので、 $Gr_m \cdot Sc$ の絶対値は層流域にある。図には他の溶媒金属についての研究結果^{11)~14)}も併示したが、低温度でのWardら¹²⁾の結果とはほぼ一致している。

アルミニウム浴の場合は銅の溶解度は700°Cでの64.1mass%から900°Cでの74.4mass%と大きいですが、温度による密度の相対的変化量が小さいので、 $Gr_m \cdot Sc$ 値の変化量は小さい。しかし、界面とバルクでの濃度差、すなわち、密度変化が大きいため、 $Gr_m \cdot Sc$ の絶対値は大きく、いわゆる乱流域にあると考えられ、自然対流がかなり容易に惹き起こされるものと思われる。

静止条件下でのPb, Al浴への溶解についての本実験結果は次式の無次元相関式にまとめられる。

$$2.5 \times 10^7 < (Gr_m \cdot Sc) < 3.0 \times 10^{10} \text{で}$$

$$Sh = 0.015 (Gr_m \cdot Sc)^{0.44} \dots \dots \dots (14)$$

以上のように、回転、静止両試料について従来の文献値と同様の無次元相関式が得られたことから本実験条件の範囲内では銅の溶解速度は液相中の銅の拡散律速と見なせる。

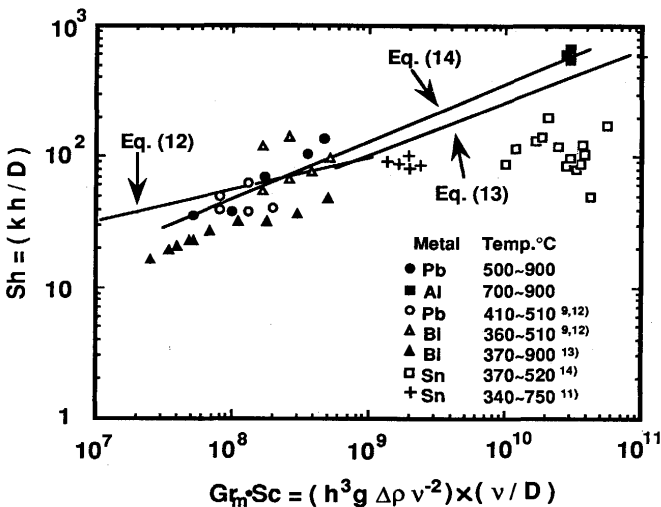


Fig. 8. Non-dimensional correlation between Sh and $Gr_m \cdot Sc$ for dissolution of copper cylinder in liquid metal bath under static condition.

5・2 物質移動係数に及ぼす温度の影響

物質移動係数の対数と温度の逆数の関係をFig. 9に示す。いずれの場合にも、よい直線関係が見られ、アレニウスの関係が満たされていることが分かる。直線の傾きから計算される物質移動の見かけの活性化エネルギーをTable 3に示す。鉛浴の場合、200rpmの回転試料では見かけの活性化エネルギーは9.5kJ/molであり、静止試料で38.6kJ/molと、回転条件下に比べて活性化エネルギーの増加が見られた。しかし、Wardら¹²⁾による静止試料についての結果は本実験と比べて若干小さな温度依存性を示している。アルミニウム浴の場合、静止試料の活性化エネルギーは34.7kJ/molで、鉛の場合とほぼ同程度であった。三宅ら¹⁰⁾¹³⁾は液体ビスマス中への銅の溶解実験で、活性化エネルギーは回転試料の場合、約10kJ/molであったが、本実験結果と同様に静止試料では約25kJ/molと大きくなることを報告している。

物質移動係数が(6)あるいは(11)式の無次元相関式で与えられる場合、粘度及び拡散係数はともにアレニウス型の温度依存性を示すので、 k の温度依存性は粘度、拡散係数及び浮力係数の温度依存性から推算することができる。すなわち、回転試料の場合には(15)式が、静止試料では(16)式が成り立つ。

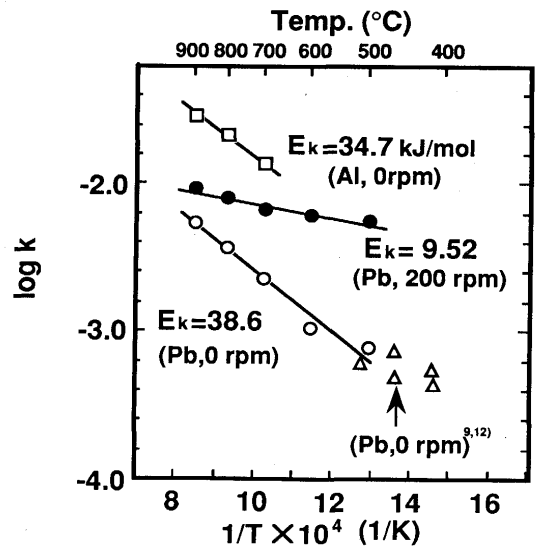


Fig. 9. Temperature dependence of mass transfer coefficient k of copper into Pb and Al melts under static and dynamic conditions.

Table 3. Activation energies for dissolution of copper into liquid metals under static and dynamic conditions.

	$E_k^{obs.}$	$E_k^{cal.}$	$E_v^{17)}$	$E_D^{17)}$	$E_{\Delta\rho}$
Pb (Dynamic)	9.5	12.2	7.3	12.4	—
Pb (Static)	38.6	29.2	7.3	12.3	43.2*
Al (Static)	34.7	25.3	11.7	23.8	15.4*

* Values estimated on the base of phase diagrams⁷⁾

$$E_k = (a + b) E_v + a \cdot E_D \dots\dots\dots (15)$$

$$E_k = a E_{\Delta\rho} + a \cdot E_v + (1 - a) E_D \dots\dots\dots (16)$$

ここで、 E_k は物質移動係数の活性化エネルギー(kJ/mol)、 E_v は粘度の活性化エネルギー、 E_D は拡散の活性化エネルギー、 $E_{\Delta\rho}$ は浮力の温度依存性による寄与である。

(10)、(14)式に基づいて推算した物質移動係数の見かけの活性化エネルギー値をTable 3に併示した。

鉛浴での回転条件下での見かけの活性化エネルギーは約10kJ/molで、計算値 $E_k^{cal.}$ ともほぼ一致している。このことは溶解過程が液相中の溶質の拡散律速であることを支持している。

一方、静止試料の場合、粘度や拡散の温度依存性のほかに浮力係数の温度依存性の寄与のために、見かけの活性化エネルギーの増加が予想される。Table 3で見かけの活性化エネルギーの実測値と計算値は同程度であること、物質移動係数が(14)式の無次元相関式で表されることから、静止条件下でも溶解過程も拡散律速と見なすことができる。

なお、温度が高くなると、上述の物質移動係数の増加とともに、溶解度、すなわち、拡散の駆動力も増大するので、溶解速度はFig. 9に見られるより一層大きく促進される。

6. 結言

静止または回転条件下での固体銅の溶融鉛、アルミニウム中への溶解速度に及ぼす回転数、温度、浴組成の影響について調べ、以下の結果が得られた。

1) 溶融鉛、アルミニウム中への固体銅の溶解速度に及ぼす回転数の影響が明瞭であることより、溶解過程は溶質の拡散律速であることが分かる。

2) 鉛、アルミニウム浴への溶解速度は温度の上昇とともに増加しており、鉛浴の場合、回転試料の物質移動の活性化エネルギーは9.5kJ/molで、静止試料の場合には密度差に

よる浮力係数の温度依存性の寄与により見かけの活性化エネルギーは鉛浴で38.6kJ/mol、アルミニウム浴で34.7kJ/molと増大した。

3) 鉛浴の回転試料の場合の物質移動係数は下記の無次元相関式で与えられる。

$$J_D = 0.014 (Re)^{-0.13} : 7.5 \times 10^3 < Re < 6.0 \times 10^4$$

4) 静止試料の場合の物質移動係数は鉛、アルミニウムについての結果より次の無次元相関式で与えられる。

$$Sh = 0.015 (Gr_m \cdot Sc)^{0.44} : 2.5 \times 10^7 < (Gr_m \cdot Sc) < 3.0 \times 10^{10}$$

文 献

- 1) H.Schenck and W.Spieker : Arch. Eisenhüttenw., **30** (1959), p.641
- 2) 王 潮, 長坂徹也, 日野光元, 萬谷志郎 : 鉄と鋼, **77** (1991), p.644
- 3) 松尾 亮 : 鉄と鋼, **75** (1989), p.82
- 4) M.Iwase and K.Tokinori : Steel Research, **62** (1991), p.235
- 5) 循環性元素分離部会 中間報告書, Vol.1 (日本鉄鋼協会 特基研究会 循環性元素分離部会編), (1993)
- 6) A.W.Cramb and R.J.Fruehan : Iron and Steelmaker, (1991), p.61
- 7) 小坂岑雄, 襄輪 晋 : 鉄と鋼, **52** (1966), p.1748
- 8) D.A.Stevenson and J.Wulff : Trans. Met. Soc. AIME, **221** (1961), p.279
- 9) A.G.Ward and T.W.Taylor : J. Inst. Metals, **86** (1957), p.36
- 10) 三宅正宜 : 日本金属学会誌, **28** (1964), p.111
- 11) Y.Shoji, S.Uchida and T.Ariga : Weld. J., **60** (1981) 1, p.19-s
- 12) A.G.Ward and T.W.Taylor : J. Inst. Metals, **85** (1956), p.145
- 13) 三宅正宜, 佐野忠雄 : 日本金属学会誌, **26** (1962), p.386
- 14) 川勝一郎, 山口 洋 : 日本金属学会誌, **31** (1967), p.1387
- 15) 中島邦彦, 内藤博之, 磯本雅裕, 岸本 誠, 森 克巳 : 鉄と鋼, **78** (1992), p.1674
- 16) Binary Alloy Phase Diagrams, ed. by T.B.Massalski, (1986), p.106, p.946 [Amer. Soc. Metals]
- 17) 平田 彰 : 化学工学, **28** (1964), p.528
- 18) Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures, ed. by Y. Kawai and Y. Shiraishi, (1988), [ISIJ]
- 19) J.W.Gorman and G.W.Preckshot : Trans. Met. Soc., AIME, **214** (1958), p.367
- 20) 平居正純 : 鉄と鋼, **78** (1992), p.61