

塩素—酸素混合ガスによる 鉄スクラップからの銅の選択除去

松丸 幸司*・須佐 匡裕*・永田 和宏*

Removal of Copper from Iron-based Scraps by O_2-Cl_2 Gas Mixtures

Koji MATSUMARU, Msahiro SUSU and Kazuhiro NAGATA

Synopsis : A new technique for removing copper from iron-based scrap has been proposed. When iron-based scraps containing copper were placed in atmosphere controlled by O_2-Cl_2 gas mixtures, copper was chloridized to evaporate, whereas iron was oxidized to remain in the form of solid. The evaporation rate of copper chlorides was determined by the transport of chlorides across the boundary layer. Thermodynamic and kinetic consideration gave the optimal condition for removing copper, that is, the temperature of 1100K and the gas composition of $O_2-10\%Cl_2$.

Key words : recycling ; iron-based scraps ; copper ; copper chloride ; O_2-Cl_2 gas mixture.

1. 緒言

日本の鉄スクラップの発生量は1990年度に5200万トンに達し、今後さらに増加が予想される。中でも自動車のモーターコイルや、メッキ鋼板、積層鋼板などのように鉄と銅、亜鉛、スズなどの不純物が物理的に接触しているいわゆる市中屑の増加が激しい。これらの鉄スクラップは省資源、省エネルギーの立場から100%の再利用が望まれる。しかし、不純物の多い鉄スクラップを用いて溶製した鋼材では、その不純物が高温脆化を起こす有害元素となる。また、一度溶鋼中に溶解した不純物の除去は化学的にも物理的にも困難である。

このような理由で、従来から、鉄スクラップからの不純物の除去を鉄を溶解せずに行うことが求められている。この要求に対して、M.IwaseとK.Tokinori²⁾は鉄スクラップをアルミニウム浴に浸し、鉄と銅の液体アルミニウムへの溶解度差を利用して銅を選択的に溶解させる方法を提案している。また、永田と水流³⁾は鉄スクラップを濃硝酸に浸し、鉄を不動態化させ、銅を酸化溶解させる方法を、眞嶋ら^{4,5)}はアンモニア溶液に浸し、銅を溶解させる方法について報告している。これらの方法では不純物除去に液体を用いるため攪拌を十分行う必要がある。しかし、モーターのように複雑な形状のスクラップでは液体の滞留が起こり、溶液を効率よく循環させることは困難である。さらに溶解後には、鉄に付着した汚染された溶媒の除去が必要となる。一方、液体より拡散しやすく、また粘性が低い気体を用いるならば、複雑な鉄スクラップにおいても不純物の除去がで

き、しかも不純物除去後の処理が簡単に行える可能性がある。

本研究の方法は、高温において金属は塩素と反応し液体あるいは気体の塩化物になるのに対し、金属酸化物は塩素と反応しないという性質を利用するものである。すなわち、酸素と塩素の混合比を調整することにより、鉄の表面を酸化し酸化膜を形成する一方、銅や亜鉛、スズは塩素と反応させ塩化物ガスとして除去する可能性を検討する。本研究では、複雑な形状の鉄スクラップからの銅除去をより効果的に行え、不純物除去後の処理もより簡単に行える方法として、酸素と塩素の混合ガスで処理する方法を提案する。

この目的のために、鉄スクラップ中の銅を塩化物ガスとして分離除去する方法の可能性を熱力学的に検討したあと、速度論的な実験を行い、最適条件を決定する。

2. 熱力学的検討

本研究では、鉄スクラップを溶解してその回生を行うのではなく、鉄スクラップを固体に保持したままで不純物である銅を分離除去することを試みる。一般に、金属は1000 K近傍で塩素ガス気流中にさらすと塩化し、液体あるいはガス状の塩化物となる。一方、金属酸化物は塩化されない条件がある。また金属は、塩素ガスに酸素を混合した酸素分圧の高い条件下では酸化し、表面に酸化物を形成する。したがって、塩素と酸素の分圧を調整して鉄表面だけを酸化物で覆えば、銅などの不純物元素は塩化物ガスとして分離・除去できる可能性がある。この可能性を鉄と銅の組み合わせ

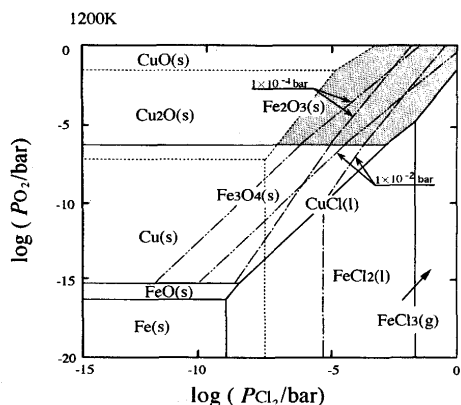


Fig. 1. Phase diagram for the Fe-Cl-O and Cu-Cl-O systems.
 —: Fe-Cl-O, - - - - : Cu-Cl-O,
 ·····: Partial pressure of FeCl₃,
 - · - · - : Partial pressure of FeCl₂.

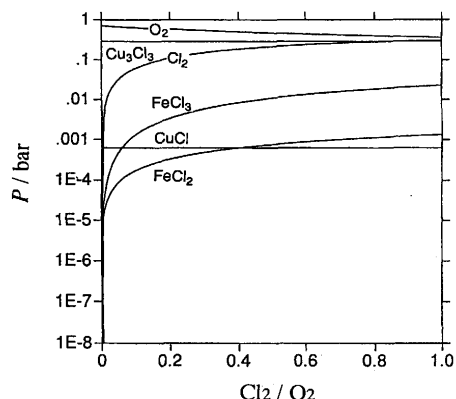


Fig. 2. Equilibrium partial pressures of gas species at 1200K as function of the ratio Cl₂:O₂.

せについて熱力学的に考えてみる。

Fig. 1 は1200KにおけるFe-Cl-O系(実線)とCu-Cl-O系(破線)の塩素-酸素ポテンシャル図^{6,7)}を示す。図中の斜線部分の領域では、鉄はFe₂O₃として、銅は液体塩化物として安定である。この領域は温度を下げるにより拡大する。しかし、この領域においても塩化鉄の蒸気は生成する。その平衡蒸気圧をFig. 1 に示す。一点鎖線はFeCl₃ガスの分圧を、二点鎖線はFeCl₂ガスの分圧を表している。Fig. 2 に全圧1 bar, 1200Kにおいて塩素と酸素の混合比を変えた場合に平衡する鉄および銅の塩化物の分圧を示す。液体の塩化銅と平衡するガスはCuClとCu₃Cl₃で、その分圧はCuClで6.3×10⁻⁴bar, Cu₃Cl₃で0.27barある。この分圧は塩素濃度が増えれば一定であり、特にCu₃Cl₃の分圧は他に比べて大きく活発な蒸発が期待できる。一方、塩化鉄ガスとしてはFeCl₂とFeCl₃がある。鉄をO₂-10%Cl₂混合ガスと反応させた場合、FeCl₃の分圧はFig. 1 に示すように著しく低く、Cu₃Cl₃の500分の1程度である。また、FeCl₂の分圧はさら

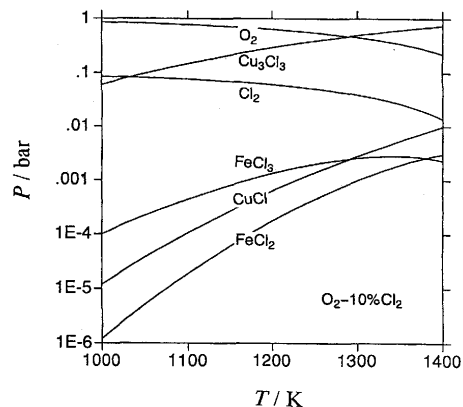


Fig. 3. Equilibrium partial pressures of gas species in O₂-10%Cl₂ gas mixture as function of temperature.

に小さい。塩素濃度をさらに低くするとその比が大きくなり、銅の蒸発量を変えずに鉄の蒸発量を抑えることができる。しかし、塩素分圧が10⁻⁴barより低くなるとFig. 1 に示したように液体のCuClが安定な領域からはずれて固体のCuOが生成する領域になってしまう。したがって、塩素分圧は低い方がよいが下限がある。

Fig. 3 にO₂-10%Cl₂混合ガスで温度を変化させた場合の各ガス種の分圧を示す。温度を下げると各塩化物ガスの分圧は小さくなる。1200Kから1000Kに温度が変化すると、Cu₃Cl₃の分圧は約5分の1に減少するが、FeCl₃の分圧は約14分の1になる。このことは、温度が低いほど鉄と銅の分離には望ましいことを示している。しかし、温度が低くなると蒸発速度は遅くなる。温度はできるだけ低い方がよいが、銅の分離は速やかに行えるのが好ましいので、反応温度には下限がある。

3. 実験方法

試料として銅板(10mm×10mm×3mmと10mm×10mm×1mmの2種類)、鉄板(10mm×10mm×1mm)、およびこの鉄板に直径1mmの銅線を2巻きしたものを用いた。厚さ3mmの銅板は30分以上の長時間の実験を行う場合に用いた。試料の純度はともに99.99%である。試料を#1000のSiC研磨紙で研磨した後、表面積と質量の測定を行った。表面積の測定は幾何学的に行った。

Fig. 4 に実験装置の概略図を示す。内径27mmの透明石英管内に試料を磁製ボートに乗せて入れ、窒素ガスで炉内を置換した後、抵抗炉で加熱した。反応温度は734~1200Kとした。所定の温度に達した後、O₂-Cl₂混合ガスを300ml/minで流して反応を開始した。O₂とCl₂ガスの混合比は浮き子式流量計により流量を調整して決定した。15~90min反応させた後、抵抗炉から石英管ごと試料を取り出し、石英管内を窒素ガスで置換しながら空冷した。反応中に生成した有毒

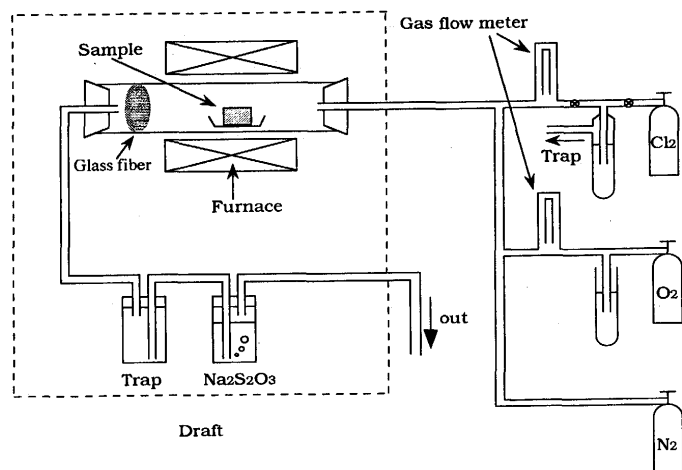


Fig. 4. Diagram of experimental apparatus.

物質を排出しないために、塩化物ガスは透明石英管の出口付近につめたガラスウールに付着させ回収した。石英管の出口付近はファンにより冷却した。また、未反応の塩素ガスは脱塩素剤であるチオ硫酸ナトリウムの水溶液に吸収させ除去した。

反応後の試料では、塩化銅、酸化鉄および未反応の銅と鉄が容易に分離できたので、それぞれの質量を別々に測定した。反応生成物はX線回折で同定し、試料の表面と断面の観察および組成分析は電子線マイクロアナライザー(EPMA)により行った。

4. 結果

4.1 反応速度の温度依存性

1200K, O₂-10%Cl₂混合ガス中に、30min鉄板を保持した場合、一面Fe₂O₃で覆われていることがX線回折とEPMAにより確認された。鉄板は温度を変化させても、その形態に違いは見られない。

一方、反応後に残存する銅がCuClであることをX線回折により確認した。また、反応中の蒸発種は、他に比べて分圧の高いCu₃Cl₃であると考えた。Fig. 5にO₂-10%Cl₂混合ガス中に、30min保持した銅板の様子を示す。銅板はポット上に水平に乗せ温度を734~1100Kの温度範囲で変化させた。1100K以上では銅は全て反応し塩化銅として蒸発した。1000K以下の温度では、銅板は蒸発出来なかった塩化銅の一部が凝固してポット下部に残存しており、この量は温度が低いほど多い。このことは、塩化銅の蒸発速度が温度が低いほど、金属銅が液体塩化銅になる速度より遅くなることを意味している。

Fig. 6に1200K, O₂-10%Cl₂混合ガス中に保持した鉄板と銅板の質量変化を示す。鉄は厚さ1mmのものでポット上に水平に乗せ、銅板は厚さ3mmのものでポットの底に立てて置いた。鉄板の質量は酸化により時間に対して直線的に増

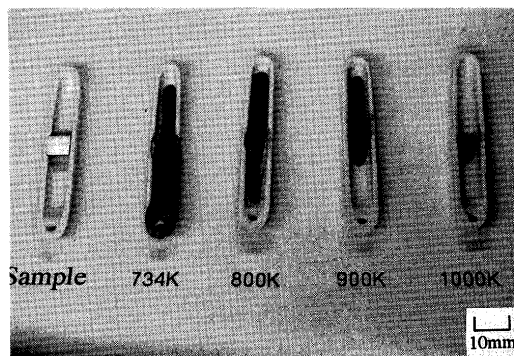


Fig. 5. Change of copper after placed for 30 min in O₂-10%Cl₂ gas mixture at 734K, 800K, 900K and 1000K.

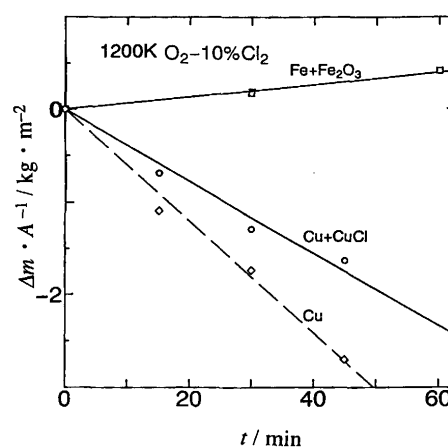


Fig. 6. Mass change of Fe and Cu plates in O₂-10%Cl₂ gas mixture at 1200K.

加している。見かけの酸化速度は $1.2 \times 10^{-4} \text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ である。破線が残っていた銅板の質量変化、実線は残っていた銅と塩化銅の質量変化の合計を示す。いずれも時間に対して直線的に減少している。銅板の質量減少速度は $1.0 \times 10^{-3} \text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ である。実線から90min後の試料について塩化銅ガスとして蒸発した割合を求めると80%程度になる。

4.2 ガス組成の影響

Fig. 7は酸素分圧と塩素分圧の比を変えた場合の鉄と銅の質量変化を示す。温度は1100Kで15min反応させた。O₂-5%Cl₂混合ガスでは鉄も銅もほとんど塩化していない。O₂-20%Cl₂混合ガスでは銅の質量変化はO₂-10%Cl₂混合ガスの場合と同程度に見えるが、前者では塩化速度が速く塩化銅が液体状態で残存していたのに対し、後者では未反応の銅の存在が確認された。一方、鉄の酸化はO₂-20%Cl₂混合ガス中の方が速い。

4.3 鉄板に銅線を巻いた試料の反応状態

Fig. 8は鉄板に直径1mmの銅線を2巻きした試料を、1200K, O₂-10%Cl₂混合ガス中で反応させた場合の断面写真である。鉄板はポット上に水平に乗せたが、写真は試料下

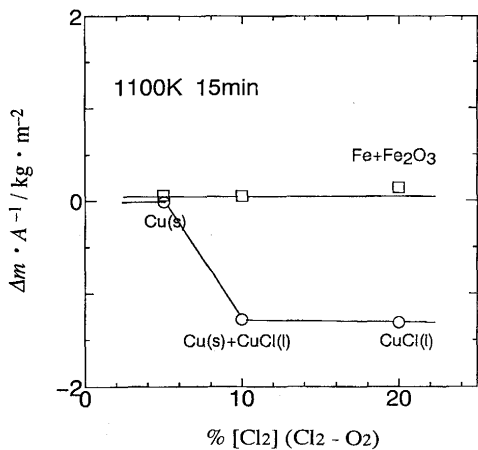


Fig. 7. Mass change of Fe and Cu plates for 15 min at 1100K as function of Cl₂ partial pressure.

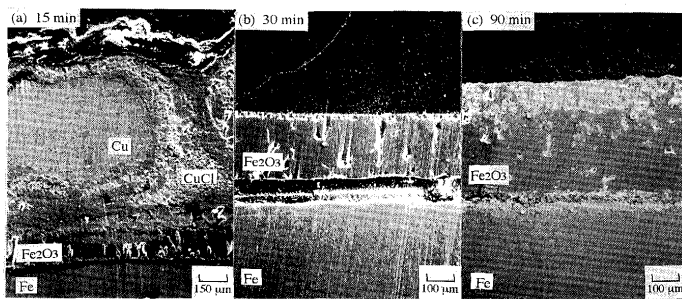


Fig. 8. Scanning electron micrographs for cross section of samples placed for 15, 30 and 90 min in O₂-10%Cl₂ gas mixture at 1200K.

部の銅線部分を示している。Fig. 8 aは15min反応させた場合で、未反応の銅線を含んだ塩化銅の層と鉄板の間に酸化鉄の層が生成している。Fig. 8 bは30min反応させた場合で、鉄板の上に酸化鉄の層が生成している。銅線は見あたらない。しかし、酸化鉄層を剥がして鉄板の地の表面を観察すると、一部に銅が析出していた。断面観察では検出されなかったのが銅の層は非常に薄いといえる。90min反応させるとFig. 8 cに示すように、酸化鉄の層がさらに成長している。すなわち、銅線は酸化鉄と鉄板の間に残存する銅以外、30 min以内にすべて塩化したことが分かる。

5. 考察

5・1 塩化銅の蒸発速度

試料の質量変化は酸化物の生成による質量増加と塩化物の蒸発による質量減少の和として表せる⁹⁾。このような場合、反応の速度定数を求める計算式は以下になる。酸化物の成長は拡散律速であり、その成長速度は放物線則により、

$$d\Delta m dt = k_d / \Delta m \quad \dots \dots \dots (1)$$

と表せる。ここで、 Δm は単位面積当たりの質量増加量、 k_d は放物線速度定数 k_p の2分の1である。一方、蒸発速度が常に一定であるとすれば蒸発による減量速度は、

$$d\Delta m / dt = -k_e \quad (k_e: \text{蒸発速度}) \quad \dots \dots \dots (2)$$

と表せる。したがって、酸化物の成長と塩化物の蒸発とが同時に起きるならば、全体の質量変化速度は

$$d\Delta m / dt = k_d / \Delta m - k_e \quad \dots \dots \dots (3)$$

と表せる。この式を積分して、 $t=0$ のとき $\Delta m=0$ とおけば、次式が得られる。

$$t = \frac{k_d}{k_e^2} \left[-\frac{k_e}{k_d} \Delta m - \ln \left(1 - \frac{k_e}{k_d} \Delta m \right) \right] \quad \dots \dots \dots (4)$$

塩化物の蒸発速度が遅い場合、反応初期は酸化物の生成の方が速く質量は増加の傾向にある。しかし、酸化膜が厚くなるとともにその成長速度は低下するので、やがて成長速度と蒸発速度が等しくなり、酸化膜の厚さは一定となる。すなわち、定常状態においては

$$\Delta m = \Delta m_s - k_e \cdot t \quad \dots \dots \dots (5)$$

となり、直線的に質量が減少するようになる。ここで Δm_s は定常状態における酸化膜の厚さである。塩化物の蒸発速度が速い場合は、質量増加はほとんどない。

銅の場合、酸化膜の質量増加は無いので塩化物の蒸発のみ考慮すればよい。そこで、以下に塩化銅の蒸発速度を求める。

銅板が塩素と反応し、塩化物のガスとして蒸発する過程は次のように分けられる。

- (1) ガス境膜層中の塩素の拡散
- (2) 反応界面での塩化反応
- (3) ガス境膜層中の塩化銅の拡散

本研究の質量変化が時間に対して直線的であることから、界面化学反応律速かガス側の物質移動律速が考えられる。銅板の場合、塩化銅が残存し塩素の分圧に銅板の蒸発量が影響されることから、ガス境膜層中の塩化銅の拡散が律速と考える。

蒸発速度 k_e は以下の式により定義される。

$$k_e = k(C_s - C_b) \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここで、 k は物質移動係数、 C_s は界面の成分Aの濃度、 C_b は境界層外の成分Aの濃度である。ここで、物質移動係数を求めるために水平平板上の層流物質移動モデルを仮定する^{9,10)}。Fig. 9に水平平板上の濃度境界層のモデルを示す。流れに平行におかれた平板上界面から流体へ向けて成分Aの濃度境界層が形成される場合、物質移動速度は濃度境界層における濃度勾配に依存する。このとき拡散係数や他の物性値は一定である。非圧縮性流体の二次元境界層流れにおける拡散

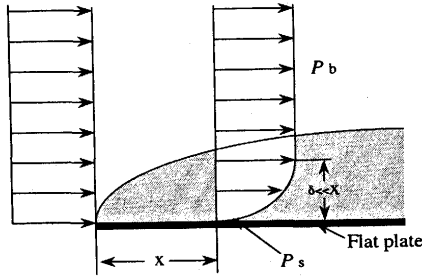


Fig. 9. Boundary layer of level surface.

成分の質量保存の式は以下のようになる。

$$u \frac{\delta C_A}{\delta x} + v \frac{\delta C_A}{\delta y} = D \frac{\delta^2 C_A}{\delta y^2} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、uはx方向の成分Aの速度成分、vはy方向の成分Aの速度成分、Dは気体中の成分Aの拡散係数、C_Aは気体中の成分Aの濃度である。この式を以下の境界条件により解く。

$$\begin{aligned} y=0 : C_A &= C_s \\ y=\infty : C_A &= C_\infty \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

その結果、無次元化した解として、以下の式が得られている。

$$Sh = 0.664 Sc^{1/3} Re^{1/2} \dots\dots\dots (9)$$

ここで、Shはシャウウッド数、Reはレイノルズ数、Scはシュミット数であり、それぞれ以下の式によって定義されている。

$$Sh = \frac{kl}{D} \dots\dots\dots (10)$$

$$Re = \frac{wl}{\nu} \dots\dots\dots (11)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \dots\dots\dots (12)$$

ここで、lは代表長さ、wは代表速度、νは動粘性係数である。式(9)に式(10)から式(12)を代入して物質移動係数を求めると、

$$k = 0.664 \frac{D^{2/3}}{\nu^{1/6}} \left(\frac{w}{l} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (13)$$

となる。さらに、式(6)において、濃度Cを理想気体の状態方程式により分圧に換算し、式(13)により求めた物質移動係数を代入すると

$$k_e = 0.664 \frac{M}{RT} \frac{D^{2/3}}{\nu^{1/6}} \left(\frac{w}{l} \right)^{1/2} (P_s - P_b) \dots\dots\dots (14)$$

となる。ここで、Mは成分Aの分子量、Rは気体定数、Tは

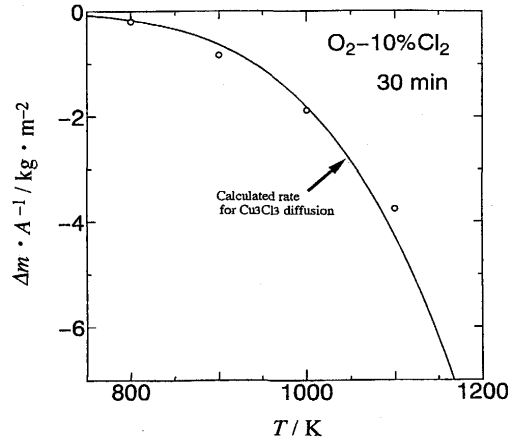


Fig. 10. Mass change of Cu plates placed for 30 min in O₂-10%Cl₂ gas mixture as function of temperature.

絶対温度、P_sは界面における成分Aの分圧、P_bは境界層外の成分Aの分圧である。すなわち、蒸発速度は反応ガスの流速wの平方根と界面での分圧P_sに比例する。

1200K、O₂-10%Cl₂混合ガス中における塩化物の物質移動係数を式(13)より計算すると、k=0.6×10⁻² m·s⁻¹となる。ここで、拡散係数Dは式(15)で表されるChapman-Enskogの式¹¹⁾により計算し、D=9.6×10⁻⁵m²·s⁻¹である。

$$D = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3(1/M_A - 1/M_B)}}{\rho \sigma_{AB}^2 \Omega_{P,AB}} \dots\dots\dots (15)$$

また、動粘性係数νは1.0×10⁻³m²·s⁻¹、流速uは9.0×10⁻³m·s⁻¹、代表長さlは1.0×10⁻²mである。したがって、銅の蒸発速度は式(14)より、k_e=4.6×10⁻³Kg·m⁻²·s⁻¹となる。ここで、分子量MはCu₃Cl₃で297、P_sはCu₃Cl₃の平衡蒸気圧の0.27bar、P_bは0とした。ここで求めた銅の蒸発速度は、Fig. 6より求めた銅の蒸発速度k_e=1.0×10⁻³kg·m⁻²·s⁻¹と極めて良い一致を示す。また、Fig.10に示すように銅の蒸発量は温度が低くても式(14)により計算された値と良い一致を示す。ここで計算により得られた蒸発量は、式(14)から反応時間30minにおける値である。以上により銅の蒸発は塩素のガス層中への物質移動によって律速されていると結論できる。したがって、銅の質量減少量は塩化銅の平衡蒸気圧が高い方が大きく、塩化銅が安定な領域ならば塩素の分圧によらない。

5・2 鉄の腐食速度

鉄の場合、酸化物の質量増加が無視できなくなる。式(14)より1200KでO₂-10%Cl₂混合ガスとの反応における塩化鉄の蒸発速度を求めると、k_e=1.3×10⁻⁵kg·m⁻²·s⁻¹となる。ここで、MはFeCl₃で162、P_sは1.3×10⁻³bar、P_bは0とした。また、鉄の放物線速度定数k_pの文献値¹²⁾である4.8×10⁻⁵kg²·m⁻⁴·s⁻¹から、k_dを2.4×10⁻⁵とすれば、酸化物の成長と塩化物の蒸発とが同時に起こる場合、式(4)より30min後の

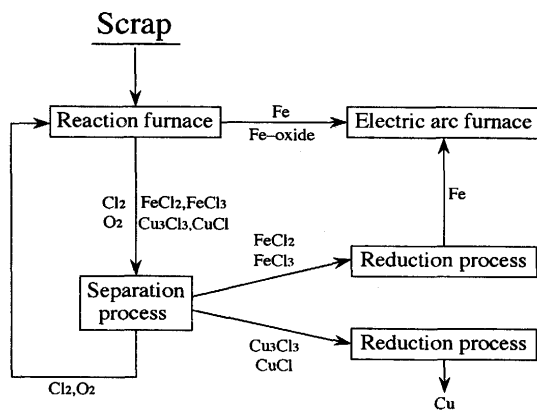


Fig. 11. Flowchart of a scrap disposer process.

鉄の質量変化 Δm は $0.28\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ となる。これは、Fig. 6 に示した質量変化 $\Delta m=0.18\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ に極めて良い一致を示す。したがって、鉄の腐食をできるだけ抑えるためには塩化鉄の平衡蒸気圧は低い方が良く、そのためには、反応温度と塩素分圧は低い方が良い。

5.3 最適条件

本研究で最適条件とは、鉄の腐食による反応が最も少なく、銅の蒸発が最も活発に行われる条件である。熱力学的考察より鉄スクラップから効率よく銅を分離するには温度と塩素分圧は低い方が良い。一方、速度論的考察から銅の重量減少速度は式(14)により求められ、反応温度は高い方が良く塩素分圧によらない。逆に、鉄は酸化物と反応ガスとの界面の塩化物の平衡蒸気圧が低い方が良く、反応温度と塩素分圧は低い方が良い。実際には、Fig. 5 に示したように銅の蒸発は1000K以下で非常に遅くなる。一方、鉄の酸化は1200Kの方が1100Kより激しくなっているため、最適温度は1100Kであると判断できる。また、Fig. 7 に示したようにガス組成を変化させ塩素分圧を少なくすると銅の蒸発が大きく変化して、塩素分圧が5%では銅はほとんど蒸発しない。逆に、20%に濃度を上げると鉄の酸化が促進される。このことから最適ガス組成は O_2 -10% Cl_2 混合ガスであると判断できる。

5.4 実用化への見通し

実用化に向けて問題点は反応容器と廃ガスの処理である。本方法は塩素ガスを用いるので完全密閉型にしなければならない。酸素分圧が高く塩化される恐れがない反応容器としてシリカの耐火物を使うことができる。また、廃ガスには塩素、酸素の他、塩化銅などの塩化物ガスが存在する。金属塩化物のガスは凝縮する温度が異なるので、炉の温度を調整することにより容易に分留することが可能である。したがって、不純物の金属塩化物ガスを廃ガスから別々に回収することができる。分留した金属塩化物は水素還元

より精錬できる。Fig.11にスクラップ処理のプロセスを示す。鉄スクラップ中の不純物は塩素と酸素の混合ガスにより塩化物のガスとなり分離される。分離後、残存する鉄は電気炉で精錬する。塩化物ガスを含む廃ガスは分留され、分離により減少した塩素ガスと酸素ガスだけ補充して、再び鉄スクラップと不純物の分離に使用される。

6. 結言

鉄スクラップから銅を分離除去する方法として、酸素と塩素の混合ガスで処理する方法を提案した。酸素と塩素の混合ガス中における鉄と銅の反応を速度論的に解析し、最適条件を決定することを目的として実験を行い、以下の結果を得た。

- (1) 734K~1200K, O_2 -5, 10, 20% Cl_2 混合ガス中では、鉄は酸化鉄の生成と塩化鉄の蒸発が同時に起る。銅は塩化銅の状態での蒸発が活発に起る。
- (2) 鉄と銅を分離するための最適な温度とガス組成は、1100K, O_2 -10% Cl_2 である。
- (3) 直径1 mm, 長さ60mmの銅線を鉄板に巻いた試料では、1200K, O_2 -10% Cl_2 混合ガス中で30min程度反応させると銅線は蒸発し鉄と分離できる。この場合、鉄と酸化鉄との界面に銅が析出するが、その量は蒸発量に比べてごくわずかである。
- (4) 銅の分離の反応は鉄と銅の形状によらない。

文 献

- 1) 小山政夫：材料とプロセス, 6 (1993), 960.
- 2) M.Iwase and K.Tokinori: Steel Research, 6 (1991), 235.
- 3) 永田和宏, 水流 徹：特許平3-108947.
- 4) 真嶋 宏, 仁後 悟, 平藤哲司, 栗倉泰弘, 岩井正雄：資源と素材, 109 (1993), 191.
- 5) 真嶋 宏, 仁後 悟, 平藤哲司, 栗倉泰弘, 岩井正雄：資源と素材, 109 (1993), 337.
- 6) M.W.Chase, Jr., C.A.Davies, J.R.Downey, Jr., D.J.Frurip, R.A.McDonald and A.N.Syverud: JANAF Thermochemical Tables 3rd ed. Part I, The American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, Michigan, (1985).
- 7) M.W.Chase, Jr., C.A.Davies, J.R.Downey, Jr., D.J.Frurip, R.A.McDonald and A.N.Syverud: JANAF Thermochemical Tables 3rd ed. Part II, The American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, Michigan, (1985).
- 8) 金属材料の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会編, 丸善, 東京, (1982), 184.
- 9) 城塚 正, 平田 彰, 村上昭彦：化学技術者のための移動速度論, オーム社, 東京, (1966), 124.
- 10) M.J.McNallan and W.W.Liang: Journal of the American Ceramic Society, 64 (1981), 302.
- 11) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot: Transport Phenomena, John Wiley & Sons Inc., New York, (1960), 508.
- 12) 金属材料の高温酸化と高温腐食, 腐食防食協会編, 丸善, 東京, (1982), 73.