

強磁場を利用した熔融金属中介在物の磁気分離

脇 憲尚*・佐々 健介*²・浅井 滋生*²

Magnetic Separation of Inclusions in Molten Metal Using a High Magnetic Field

Norihisa WAKI, Kensuke SASSA and Shigeo ASAI

Synopsis : A new method for separating inclusions from molten metal using a high magnetic field has been proposed. The principle of this method based on a magnetization force has been confirmed in experiments with Al-Si-Mn-Fe, Bi-Mn and Al-Si alloys, in which precipitated particles of intermetallic compounds and silicon imitating inclusions in molten metal were separated.

In order to measure magnetic susceptibility, the Gouy's method has been modified by using a super conducting magnet to work in a high temperature up to 1200°C. The theoretical expression of the magnetization force which is indispensable to evaluate the magnetic susceptibility has been derived. By use of the expression, the magnetic susceptibility of the intermetallic compounds used in the experiment of magnetic separation was measured over the range of liquidous to solidous temperatures.

Key words : inclusion; magnetic separation; magnetization force; magnetic susceptibility; electromagnetic processing of materials; continuous casting of steel; steelmaking.

1. 緒言

近年の超伝導マグネット技術の進歩は液体ヘリウムを使用することなく強磁場が比較的広い空間で容易に入手できる状況を生み出した。この強磁場は非磁性物質にも磁気的作用を及ぼすことが分かり、物理、化学、生物の広い分野において種々の興味深い現象が報告されるようになった¹⁾。そのため、強磁場の視点から多分野を横断的に見る“強磁場の科学”が誕生しようとしている²⁾。特に、強磁場がもたらす新現象や新機能は、材料分野において材料創製の可能性を秘めており、“強磁場の材料科学”として、その展開に期待が寄せられている³⁾。

いま、磁場中に磁性体、非磁性体を問わず物質を置くと、磁石が鉄を引きつける力として馴染み深い磁化力が働く。この力は磁場強度とその勾配および磁化率の積に比例しているため、物質の磁化率の差に基づいて混合物から特定の物質を分離することができる。これが磁気分離の基本原則である。従来の磁気分離では分離対象物は強磁性物質に限られてきたが、強磁場は非磁性物質においても磁化力を顕在化させるので、被分離物質種の拡大に繋がる。

本研究では、熔融金属中から介在物を磁気分離する可能性を探るため、介在物のモデルとして金属間化合物を融体中に晶出させ、その分離を実験で示すと同時に、介在物に作用する磁化力の理論式を導出した。さらに、高温下での磁気分離において重要となる高温での磁化率の測定を行うために、Gouy法に基づいた新たな測定法を構築して、介

在物のモデルとした数種の金属間化合物の磁化率の温度依存性を求めた。

2. 理論

磁場勾配中に置かれた物質は、磁化率 χ に比例した磁化力を受ける。熔融状態の金属から晶出した金属間化合物(介在物のモデル)を分離するためには、融体と晶出物が異なる磁化率を持つことが必要である。以下に晶出物が受ける磁化力の理論式の誘導を示す。

(1)式は磁化力の定義式である⁴⁾。

$$\vec{f} = \mu_0(\vec{M} \cdot \nabla)\vec{H}_{in} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 \vec{M} は磁気モーメントで非磁性物質では $\vec{M} = \chi\vec{H}_{in}$ と書ける。

物質内部に発生する磁場 \vec{H}_{in} は反磁場係数 N を用いて次のように表記できる。

$$\vec{H}_{in} = \vec{H}_{ex} - N\vec{M} = \vec{H}_{ex} - H\chi\vec{H}_{in} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 \vec{H}_{ex} は外部印加磁場である。

(2)式から次式が得られる。

$$\vec{H}_{in} = \frac{\vec{H}_{ex}}{1+N\chi} \dots\dots\dots (3)$$

(3)式を(1)式に代入すると、(4)式となる。

$$\vec{f} = \mu_0 \chi \left(\frac{\vec{H}_{ex}}{1+N\chi} \cdot \nabla \right) \frac{\vec{H}_{ex}}{1+N\chi} \dots\dots\dots(4)$$

ここで、 $\vec{B}_{ex} \equiv \mu \vec{H}_{ex}$ 、 $\mu \equiv \mu_0(1+\chi)$ であるので結局、(4)式は次のように書ける。

$$\vec{f} = \frac{\chi}{\mu_0(1+\chi)^2(1+N\chi)^2} (\vec{B}_{ex} \cdot \nabla) \vec{B}_{ex} \dots\dots\dots(5)$$

以後、 \vec{B}_{ex} は \vec{B} と表記する。

磁場はZ(鉛直)成分のみとすると、(5)式は次のようになる。

$$f_z = \frac{\chi}{\mu_0(1+\chi)^2(1+N\chi)^2} B_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \dots\dots\dots(6)$$

ここで、 f_z はZ成分の磁気体積力を表す。

試料形状を断面積S, 長さlの柱状と仮定して、試料全体が受ける磁化力を(6)式から求めると、(7)式となる。

$$F_v = \int_0^l S \frac{\chi}{\mu_0(1+\chi)^2(1+N\chi)^2} B_z \frac{dB_z}{dz} dz \dots\dots\dots(7)$$

さらに、試料内では磁化率に分布はなく、断面積Sを一定とすれば、(7)式は(8)式となる。

$$F_v = \frac{S}{\mu_0(1+\chi)^2(1+N\chi)^2} \chi \int_0^l B_z dB_z \dots\dots\dots(8)$$

質量磁化率 χ_m と体積磁化率 χ の関係 $\chi_m \equiv \chi/\rho$ と柱状形状に基づく関係 $\rho = m/Sl$ を用いると、(8)式は(9)式となる。

$$F_v = \frac{m\chi_m}{2l\mu_0(1+\rho\chi_m)^2(1+N\rho\chi_m)^2} (B_l^2 - B_0^2) \dots\dots\dots(9)$$

次に、雰囲気中に働く磁化力は試料に磁気浮力として働く。(9)式と同様にこれを誘導すると、(10)式となる。

$$F_v = \frac{m'\chi'_m}{2l\mu_0(1+\rho'\chi'_m)^2(1+N\rho'\chi'_m)^2} (B_l^2 - B_0^2) \dots\dots\dots(10)$$

ここで、 m' , χ'_m , ρ' はそれぞれ雰囲気ガスの質量、質量磁化率、密度を表す。

次に、試料と雰囲気との間の不連続面に働く磁気面積力を求めることにする。一つの不連続面に働く磁気面積力は、次のように表せる⁵⁾。

$$f_s = -\frac{1}{2\mu_0} B^2 \left[\left(\frac{\chi}{1+\chi} \right)^2 \right]_1 \dots\dots\dots(11)$$

ここで、 $[\]_1^2$ は物質2側の値と物質1側の値の差を表す。

この力がそれぞれ試料の上端($z=l$)と下端($z=0$)の2つの面に働くので、その総和は次のようになる。

$$f_s = -\frac{1}{2\mu_0} B_l^2 \left\{ \left(\frac{\chi'}{1+\chi'} \right)^2 - \left(\frac{\chi}{1+\chi} \right)^2 \right\} + \frac{1}{2\mu_0} B_0^2 \left\{ \left(\frac{\chi'}{1+\chi'} \right)^2 - \left(\frac{\chi}{1+\chi} \right)^2 \right\} \dots\dots\dots(12)$$

ここで、 χ' は雰囲気中の体積磁化率である。これを整理すると(13)式となる。

$$f_s = \frac{1}{2\mu_0} (B_l^2 - B_0^2) \left\{ \left(\frac{\chi}{1+\chi} \right)^2 - \left(\frac{\chi'}{1+\chi'} \right)^2 \right\} \dots\dots\dots(13)$$

試料の面全体に働く磁気面積力は、(13)式に断面積Sを掛け、さらに、 $\chi = \rho\chi_m$, $S = V/l$, $V = m/\rho$ の関係をを用いると、(14)式となる。

$$F_s = \frac{m}{2l\rho\mu_0} (B_l^2 - B_0^2) \left\{ \left(\frac{\rho\chi_m}{1+\rho\chi_m} \right)^2 - \left(\frac{\rho'\chi'_m}{1+\rho'\chi'_m} \right)^2 \right\} \dots\dots\dots(14)$$

(14)式が不連続面に働く力の総和である。よって、試料に働く磁化力は、磁気体積力と磁気面積力および磁気浮力の総和となり、(9)式、(10)式および(14)式より、(15)式で表せる。

$$F = \frac{(B_l^2 - B_0^2)}{2l\mu_0} \times \left[\frac{m\chi_m}{(1+\rho\chi_m)^2(1+N\rho\chi_m)^2} - \frac{m'\chi'_m}{(1+\rho'\chi'_m)^2(1+N\rho'\chi'_m)^2} \right] + \frac{m}{\rho} \left\{ \left(\frac{\rho\chi_m}{1+\rho\chi_m} \right)^2 - \left(\frac{\rho'\chi'_m}{1+\rho'\chi'_m} \right)^2 \right\} \dots\dots\dots(15)$$

(15)式は、媒体とそこにある試料の磁化率が異なる系に磁場が作用した場合、試料が媒体から受ける力を表す。密度の異なる試料物質が媒体中にあるとき、重力によって受ける力の由来に因み磁気アルキメデス力と呼ぶ。

Fを測定することにより、(15)式に基づいて物質の磁化率 χ_m を求めることができる。しかし、(15)式の右辺の[]内の第3項の面積力は、非磁性物質では $|\rho\chi_m| \ll 1$ と見なすことができるので、体積力に比べて小さい。また、磁気浮力の項も酸素以外の気体では χ'_m は小さい上、気体の質量が固体の質量に比べて十分小さいので無視できる。測定物質が非磁性物質の場合、結局(9)式を用いればよいことになる。一方、強磁性物質の磁化率を求める際には(15)式において磁気浮力の項は無視できるものの、他の項については考慮する必要がある。

磁場印加の方向を鉛直上向きとすると、磁場勾配が正の位置では強磁性物質と常磁性物質は鉛直上向きに、反磁性

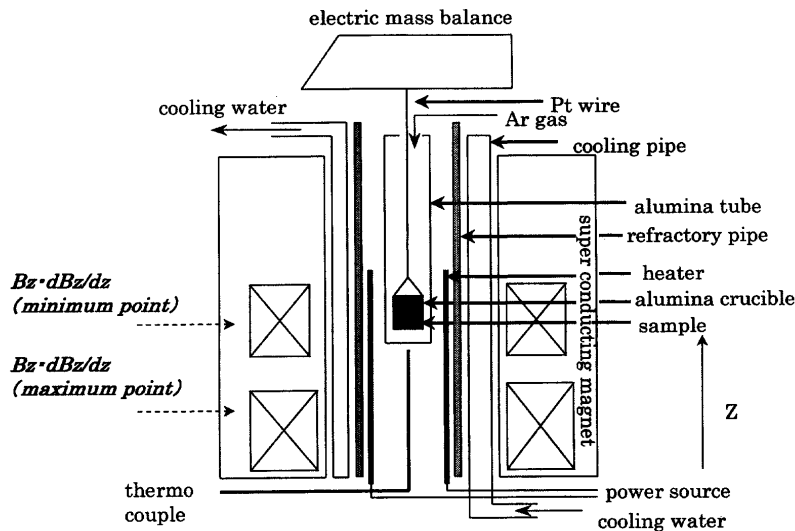


Fig. 1. Experimental apparatus for measurement of magnetic susceptibility.

物質は鉛直下向きに力を受ける。磁場勾配が負の位置ではそれぞれ逆方向に力を受けることになる。この磁化力により、磁化率の異なる物質を分離することが可能であり、これが磁気分離の原理である。

従来、介在物の分離には浮力 $(\rho_f - \rho_p)g$ が用いられてきた。これを磁気分離の原理式である(5)式と比較すると、 $(\rho_f - \rho_p)$ に相当するものが $\chi/\mu_0(1+\chi)^2(1+N\chi)^2$ であり、物性値と介在物の形状で決まる定数となっている。一方、 g に相当するものが $(\vec{B} \cdot \nabla)\vec{B}$ でベクトル量である。ベクトル g はその大きさと方向を変えることができないが、 $(\vec{B} \cdot \nabla)\vec{B}$ は大きさ、方向ともに変化させ得る操作変数である。これが磁化力に基づく介在物分離の特徴である。

3. 実験

3.1 高温での磁化率の測定

磁気分離実験に先立ち、そこで必要となる高温での磁化率を測定することにした。Fig. 1に磁化率測定のために構築した実験装置の概略図を示す。実験には最大磁束密度5.5Tを発生する超伝導磁石を用いた。1200°Cまで昇温可能なSiC発熱体を一端を封じたアルミナ製反応管の周りに配し、炉芯管に入れた。この炉芯管を直径90mmのボア内に設置した水冷管内に挿入し、炉芯管の熱による磁石の損傷を防いだ。次に、反応管内をArガスで置換した後、Arのガスカートーンで上部開放端からの空気の流入を阻止し、試料の酸化を防止した。なお、温度制御は反応管の直下に置いた熱電対によって行った。

アルミナ坩堝の中に試料を入れ、それをさらに反応管の中に入れた上、磁場勾配が最大となる位置にPt線を用いて電子天秤につるした。磁場を印加した状態で試料を加熱しながら試料の質量を電子天秤で測定し、次に冷却しながら同様に測定した。容器および雰囲気ガスの磁化に伴う影

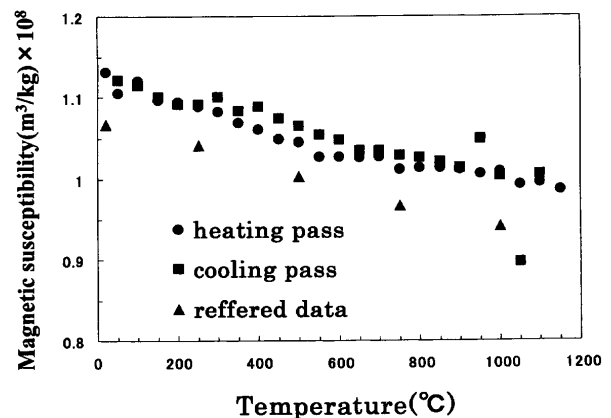


Fig. 2. Temperature dependence of magnetic susceptibility of Ta.

響を取り除くため、磁場印加下でつばに試料を入れた状態と入れていない状態の両方で質量を測定し、その差をもって試料に働く磁化力と重力の合力とした。磁場印加下と無磁場下での試料の測定値の差が試料に働く真の磁化力であるので、この値を用いて(9)式あるいは(15)式より磁化率を算出した。

まず、本測定方法を評価するために標準試料としてTaの磁化率を測定した。その結果をFig. 2に示す。文献値⁶⁾と比較すると、6.5%の精度内で本測定の妥当性が確かめられる。

次に、次節で述べる磁気分離の実験に用いた合金であるAl-11.5mass%Si-2mass%Mn-2mass%Feを650°Cで40分間保持した時に、晶出、沈殿した金属間化合物(Al-10mass%Si-17mass%Mn-13mass%Fe)を試料底部より切り出し、Fig. 3にその磁化率の温度依存性を示した。融点の630°C付近から昇温に伴って徐々に磁化率が増加し、降温過程でも昇温の軌道に沿って融点付近まで磁化率の減少が見られる。一般に多くの常磁性物質は融点を超えると磁化

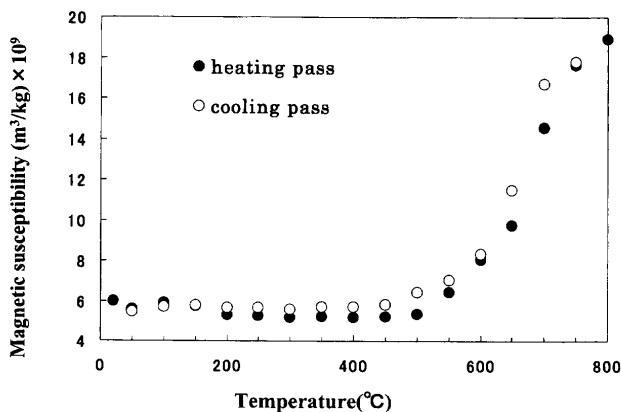


Fig. 3. Temperature dependence of magnetic susceptibility of Al-Si-Mn-Fe alloy.

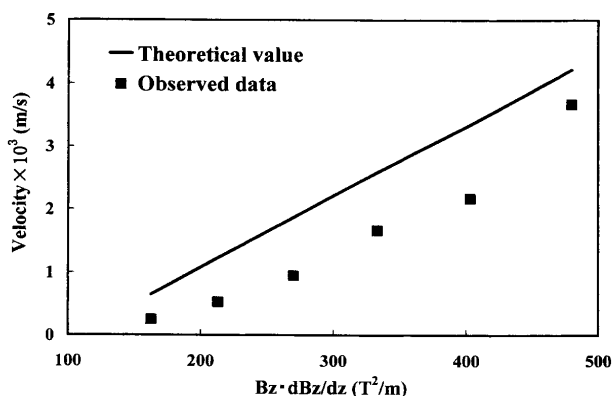


Fig. 4. Comparison between theoretical value and observed data on magnetic migration velocity of a graphite particle in liquid paraffin.

率が減少するが、この物質は上昇している。なお、単体ではLaが融点以上で磁化率が上昇すると報告されている⁷⁾。

3.2 磁気分離実験

モデル実験では内径28mm深さ200mmのガラス製試験管内に磁化率 $\chi_p = -1.58 \times 10^{-6}$ (-), 密度 $\rho_p = 855 \text{ kg/m}^3$ の流動パラフィンと粒子径0.5mm, 磁化率 $\chi_G = -2.07 \times 10^{-4}$ (-)⁸⁾ の黒鉛粒子を入れ、その試験管の底を印加磁場と磁場勾配の積が最小 (Fig. 5に示す実験装置図の $B_z \cdot dB_z/dz$ の min.point) 位置に設置した。所定時間磁場中に保持した後、試験管を取り出し黒鉛粒子の移動距離を測定し、黒鉛粒子の移動速度を求めた。

粒子の移動速度として重力と磁化力を考慮すると、粒子の移動速度は(16)式となる。

$$u = \frac{d^2}{18\eta} \left\{ (\rho_p - \rho_G)g + \frac{\chi_p - \chi_G}{\mu_0} \left(B_z \cdot \frac{dB_z}{dz} \right) \right\} \dots\dots\dots (16)$$

Fig. 4に得られたデータと(16)式によって求めた計算値との比較を示す。この図から磁化力に基づいて粒子を移動させることが可能であり、現実のものであることが分かる。なお、実測値が計算値よりやや小さな値となっているが、これは粒子位置の測定上の誤差によるものと考えられる。

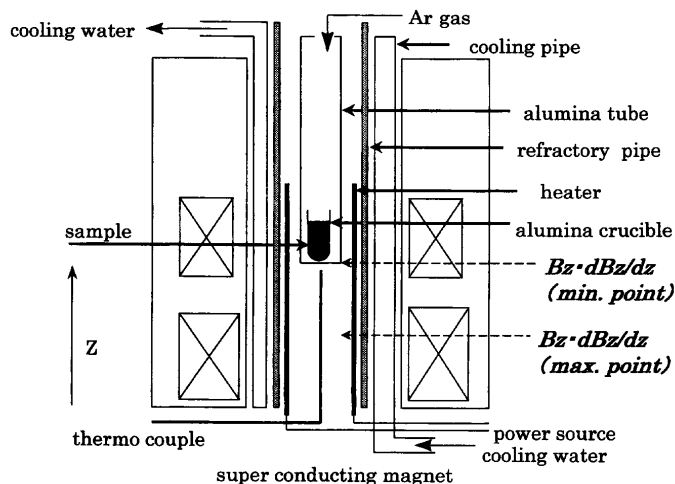


Fig. 5. Experimental apparatus for magnetic separation.

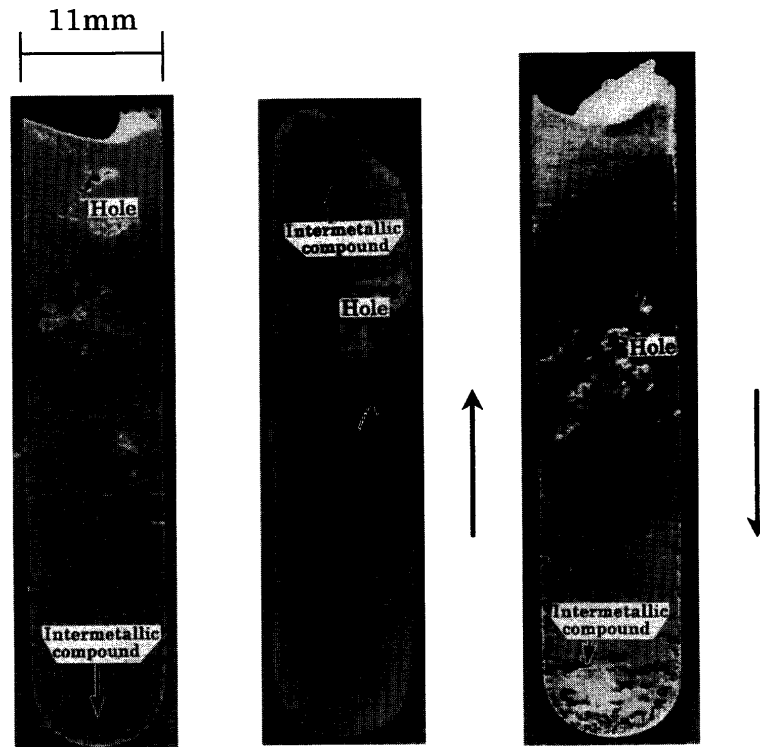
Table. 1. Observed magnetic susceptibility.

sample	temperature(°C)	magnetic susceptibility (m³/kg)	
		matrix	precipitate
Al-11.5%Si-2%Mn-2%Fe alloy	650	6.9×10^{-9}	1.14×10^{-8}
Bi-4%Mn alloy	300	-3.93×10^{-10}	3.06×10^{-5}
Al-18%Si alloy	600	6.94×10^{-9}	-1.33×10^{-9}

溶融金属のモデル実験に用いた装置の模式図を Fig. 5 に示す。反応管内に試料を装填したタンマン管を入れ、試料を融点以上に加熱し完全に融解させた後、磁場印加下で徐冷し、共晶温度付近で一定温度に所定時間保持した。次に、温度をさらに下げ、試料が完全に凝固してからタンマン管から取り出し、切断研磨して表面を観察した。なお、試料は磁場勾配最大と最小の所に設置したもの、および磁場を印加しないものの3条件で作製した。

ここで分離を試みた試料のマトリックスと晶出物の磁化率を前節で述べた方法を用いて、保持温度にて測定し、Table 1に示した。また、それぞれの試料の断面の写真を Fig. 6~8に示した。Fig. 6のAl-Si-Mn-Fe系合金においては、晶出した金属間化合物はマトリックスのAlと同じ常磁性体である。磁場を印加しない状態では晶出物は沈殿しており、マトリックスより密度が大きいことが分かる。磁場勾配が最大(正)の位置では金属間化合物は重力に逆らい上方向に力を受けて上部に偏析している。逆に磁場勾配が最小(負)の位置では下部に位置している。Fig. 6に示したケースでは金属間化合物の磁化率がマトリックスより大きいため、この様に化合物が分布したものと考えられる。

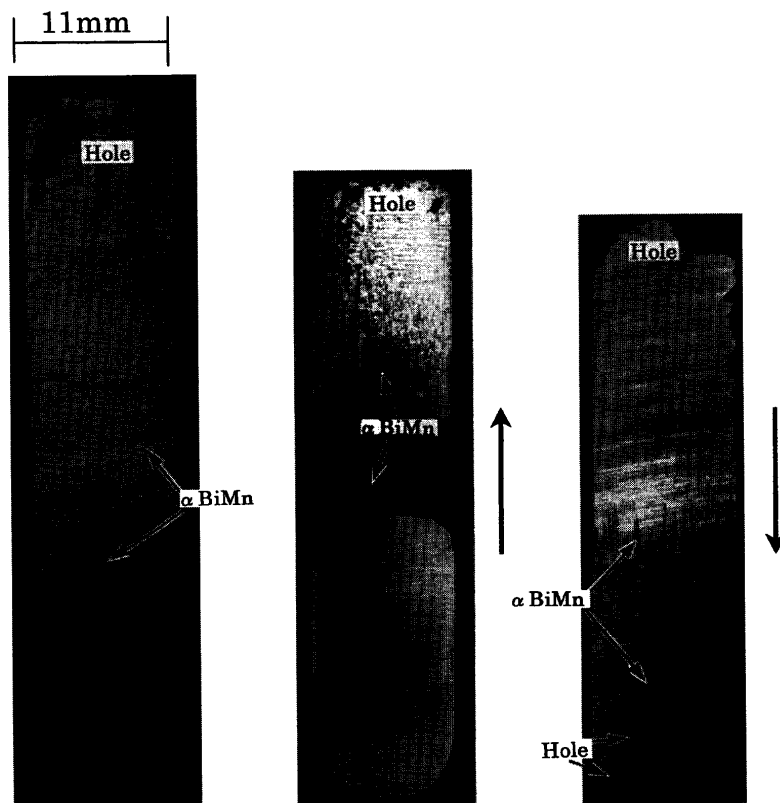
Fig. 7に示したBi-Mn系合金においては、磁場を印加しない状態で強磁性体の αBiMn が上部に集中していることから、この金属間化合物はマトリックスよりも密度が小さいことが分かる。磁場勾配が最大(正)の位置では強磁性体の晶出物は上部に強く引っ張られ、試料に空洞ができて



(a) Without magnetic field (b) With maximum magnetization force (c) With minimum magnetization force

← : Direction of magnetization force for the precipitated intermetallic compound

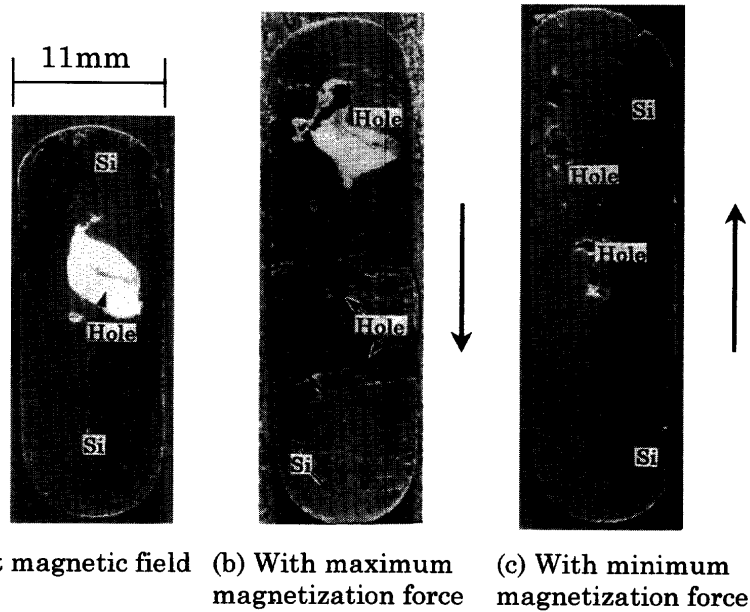
Fig. 6. Macro structures of Al-11.5mass%Si-2mass%Mn-2mass%Fe alloy.



(a) Without magnetic field (b) With maximum magnetization force (c) With minimum magnetization force

← : Direction of magnetization force for α BiMn

Fig. 7. Macro structures of Bi-4mass%Mn alloy.



← : Direction of magnetization force for Si

Fig. 8. Macro structures of Al-18mass%Si alloy.

いる。一方、磁場勾配が最小（負）の位置では晶出物は下方向に力を受けて下部に集中している。

Fig. 8に示したAl-Si系合金においては、Table 1に示したようにマトリックスのAlは常磁性体で、晶出物のSiは反磁性体である。磁場を印加しない状態ではSiは側面にも多少析出しているものの、ほとんど底部に沈殿している。磁場勾配が最大（正）の位置では無磁場下と同様にSiは下部に位置している。なお、この図において中央部のマルで囲んだところの黒色部は凝固中に生成したホールである。一方、磁場勾配が最小（負）の位置ではSiは重力に逆らい、そのほとんどが上部に集積している。

以上、介在物を模擬した金属間化合物が磁化力によって理論予測のとおり移動したことは、金属間化合物と同様に非磁性物質である介在物を磁化力によって熔融金属から分離できる根拠を与える。

4. 鋳片表面性状改善への磁化力利用の可能性

溶鋼中のAl₂O₃粒子の移動速度を、磁化力を駆動力としてストークス則に基づいて求めると、次式となる。

$$u = \frac{d^2(\chi_f - \chi_p)}{18\eta\mu_0} B \frac{dB}{dz} \dots\dots\dots(17)$$

Table 2に示した物性値を用いて1600°Cで、Al₂O₃粒子が溶鋼中を重力に無関係な水平方向に移動する速度を、粒子径を変化させて計算した結果をFig. 9に示す。磁化力が重力に匹敵する磁場とその勾配の積の値は、この系では19.2 T²/mとなる。したがって、点線は重力場での粒子の移動速度と見ることが出来る。磁場とその勾配の積が

Table. 2. Physical properties.

Viscosity η	$5.5 \times 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$ ⁹⁾
Volumetric magnetic susceptibility of molten steel χ_f	1.86×10^{-3} ⁸⁾
Volumetric magnetic susceptibility of Al ₂ O ₃ χ_p	-4.8×10^{-6} ¹⁰⁾

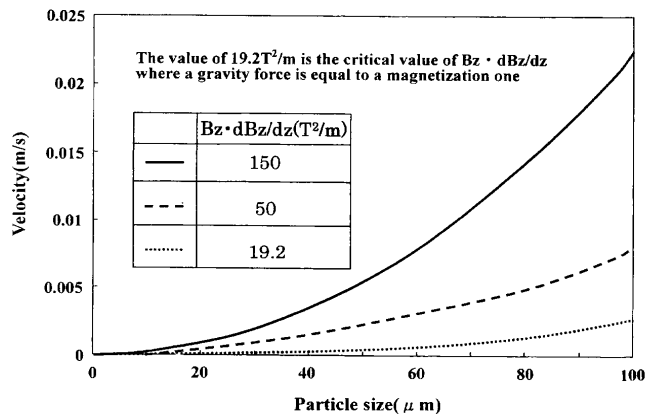


Fig. 9. Magnetic migration velocity of a Al₂O₃ particle in molten steel.

150 T²/m, 50 T²/mの場合、重力は磁化力よりも小さく、磁化力によって粒子を重力に抗して逆方向に移動させることが可能であることが分かる (Fig. 6参照)。ちなみに、第3章で述べた磁気分離の実験に用いた超伝導磁石は最大磁束密度5.5 Tで、磁場とその勾配の積は173 T²/mであった。次に、溶鋼中のAl₂O₃粒子に働く重力と均衡する磁化力を得るのに必要な磁束密度の値を、磁場勾配は磁場の値に比例するとの仮定に基づいて、本実験で採用した超伝導磁石

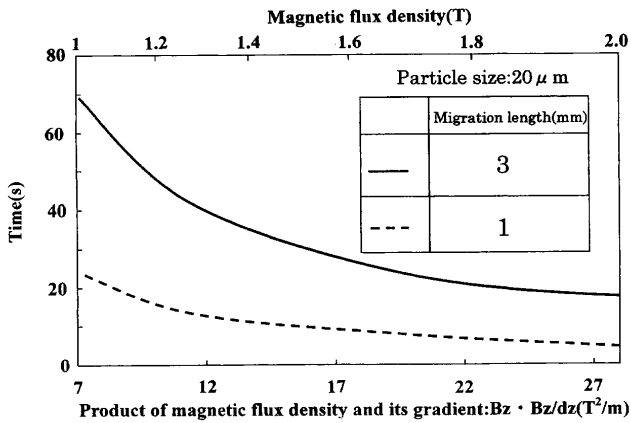


Fig. 10. Magnetic migration time of a Al_2O_3 particle in molten steel.

の仕様から推算すると約1.7Tと求まる。現在、1T程度の磁場の適用が生産現場でも検討されており¹²⁾、鋼の連続鋳造現場において1.7Tという値は、決して非現実的な値ではない。

次に、Fig.10には20 μm の Al_2O_3 粒子が1mmおよび3mmの距離を重力とは関係しない水平方向に移動するのに要する時間を磁場とその勾配の積を変化させて示した。下側の横軸に示した磁場とその勾配の積の値から、上述した方法で磁束密度を推算し、上側の横軸に示した。この図からも、磁化率を用いた介在物の分離が非現実的なものではないことが分かる。

更に、溶鋼は常磁性であり、 Al_2O_3 等介在物のほとんどは反磁性であるので、連続鋳造においてモールド側壁より強磁場を印加した際には、溶鋼からモールド方向に正の磁場勾配ができる。したがって、この磁場下では介在物を鋳片表面から内部に押し返すことが可能と推測でき、鋳片の表面品質改善につながる事が期待できる。

5. 結言

(1) 高温での非磁性物質の磁化率を簡便に測定する方法を構築して、TaおよびAl-10mass%Si-17mass%Mn-13mass%Fe化合物とAl合金との混合物の磁化率温度依存性を求めた。

(2) 磁化率を利用した熔融金属からの非磁性物質の介在物除去の可能性について、融体から晶出する金属間化合物をモデルにして検証した。そして、非磁性物質である金属間化合物が融液から磁気分離可能であることを初めて実証した。

(3) 溶鋼中の Al_2O_3 介在物の除去に磁気分離を用いるフィージビリティ・スタディーを行い、その実現の可能性を示した。

(4) 鋳片表面品質改善に磁化率を用いる新たな方法を提案した。

粒子に作用する磁化力の理論式導出にあたり、貴重な御助言を賜りました東北大学流体科学研究所の上野和之氏に厚く感謝いたします。

本研究費の一部は科学研究費補助金「特定領域研究(B)課題番号：10211203」によるものであることをここに記し、深謝いたします。

記号

- B_{ex}, B : 外部から印加した磁束密度 [T]
 d : 粒子の直径 [m]
 f : 単位体積あたりの磁化力 [N/m^3]
 F : 試料全体に作用する磁化力 [N]
 F' : 雰囲気ガスに働く磁化力 [N]
 H_{ex} : 印加磁場の強度 [A/m]
 H_{in} : 試料内部に作用する磁場の強度 [A/m]
 l : 試料の長さ [m]
 m : 測定試料の質量 [kg]
 m' : 試料体積に相当する雰囲気ガスの質量 [kg]
 M : 磁化 [A/m]
 N : 反磁場係数 [-]
 S : 試料の断面積 [m^2]
 η : 粘性係数 [$\text{N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$]
 μ : 透磁率 [H/m]
 μ_0 : 真空の透磁率 [H/m]
 ρ : 試料の密度 [kg/m^3]
 ρ' : 雰囲気ガスの密度 [kg/m^3]
 χ_m : 試料の質量磁化率 [m^3/kg]
 χ : 試料の体積磁化率 [-]
 χ_G : 黒鉛の体積磁化率 [-]
 χ_P : 流動パラフィンの体積磁化率 [-]
 χ'_m : 雰囲気ガスの質量磁化率 [m^3/kg]
 χ' : 雰囲気ガスの体積磁化率 [-]
- 添え字: 0, lは試料の下端と上端, f, Pは熔融金属と粒子を表す。

文献

- 1) K.Kitazawa: *Kagaku-Kogyo*, **10** (1997), 1.
- 2) 浅井滋生: 材料電磁プロセッシングの新展開, 文部省科学研究費補助金「特定領域研究(B)」平成10年度発足特定領域申請書, (1998).
- 3) S.Asai: *J. Jpn. Inst. Met.*, **61** (1997), 1271.
- 4) 太田恵造: 電磁気工学の基礎I, 共立全書, 東京, (1973), 19.
- 5) 今井 功: 電磁気学を考える, サイエンス社, 東京, (1990), 159.
- 6) K.Becker and E.Best: *Gmelins Handbuch*, vol. 50, Verlag Chemie, Berlin, (1969), 385.
- 7) 磁性体ハンドブック, 近角聡信ら編, 朝倉書店, 東京, (1975), 443, 449.
- 8) R.Jmeyer, E.H Erich Pietsch and A.Kotowski: *Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie*, vol. 2, Kal-Christian Buschbeck Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Berlin, (1968), 626.
- 9) 改訂3版金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1993), 16.
- 10) 化学便覧基礎編改訂2版, 日本化学会編, 丸善, 東京, (1975), 1235.
- 11) M.Nara, Y.Kishimoto and K.Sorimachi: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1.