

## 固体電解質の新しい利用

大阪大学工学部教授 幸 塚 善 作

わが国の鉄鋼業をはじめとする各種金属工業の最近の発展は全くめざましいものがある。これは生産規模の増大とともに技術の著しい進歩があったからにはほかならない。あらゆる分野で装置の自動化、能率化、作業環境の改善などによる生産性の向上、製品の品質管理などに多くの努力がはらわれてきたが、さらに今後ともこれらの努力は続けられるであろう。

ここで紹介する固体電解質を用いた電気化学的方法による溶融金属中の酸素の定量という新しい技術は、液体金属をとりあつかう各種の分野で工程の自動化、品質の管理の両面で極めて重要な意義をもつものである。たとえば転炉による製鋼反応での酸素の定量、銅の精製炉での酸素の定量などは、それぞれの炉内の反応進行度のパラメーターとしても重要であり、鋼あるいは銅の品質管理の点からも重要である。

また、溶融錫の上へとけたガラスを送り込む方法によるみがきガラス製造の場合の溶融金属錫中の酸素、原子炉冷却剤の溶融金属ナトリウム中の酸素は、ともにその濃度が増大すると表面の汚染、容器の腐蝕など好ましからざる影響が現われるので、これらのモニターとして酸素定量装置が有意義なものとなる。この方法は金属が融けている状態で直接酸素濃度が検出できるということが大きな特長であり、またその値が起電力値で示されるということは脱酸反応を自動化するなどの方向にとって極めて好都合なことである。従来ならばスプーン状のもので分析試料をとり、凝固試料の酸素分析を行なうか、さもなければ凝固試料の表面状態あるいは凝固後の破面の観察などによる現場的な経験にもとずいて工程管理の一助とされていたのである。さらにまたここで紹介する固体電解質を用

いた電気化学的方法のもう一つの特長は金属中に溶解している酸素だけの濃度が検出されるということである。従来の分析方法では懸濁している酸化物中の酸素も含んだ全酸素量が測定され、溶解酸素量だけを測定するということが不可能であった。ところが実際に脱酸反応を行なうときに知る必要があるのは溶解酸素濃度であるから、この濃度を直接起電力値で検出できるということは非常に大きな意義をもつものである。

ところでここで固体電解質を用いた酸素濃度電池の歴史および原理などについて簡単に説明する。この方面の研究は最近極めて多く、列举にいとまがないので、とくに関心をもたれる方はそれぞれの総説、集録<sup>1)</sup>あるいはそれぞれの文献を参照していただくことにして、ここでは工業的応用面の代表的なものとして工業的に溶融金属中の酸素濃度を測定する酸素メーターについて主として紹介し、他に筆者の考える新しい応用例の一つについて述べることにする。それに必要な程度の説明にとどめる。

起電力測定法に固体電解質を用いることは、かなり古くから行なわれていたのであるが、1957年 Kiukkola と Wagner が固体電解質を用いた可逆電池の起電力値から高温における酸化物、硫化物などの標準生成自由エネルギーを測定したことが一つの契機となって高温化学関係の研究分野への固体電解質の利用が大いに注目されるようになった。とくに高温において酸素イオン伝導性を示すある種の酸化物固溶体は近年燃料電池の電解質としても注目を浴びて、その物性に関する研究も各国で活発に行なわれた。

冶金学においては高温度で酸素の挙動が重要

な役割を演ずることが極めて多いから、とくに安定化ジルコニアによって代表される酸素イオン伝導体としての固体電解質の利用面が多いのは当然のことである。このような固体電解質を用いた酸素濃淡電池の原理について述べる。電池 I において、酸素に関する化学ポテンシャルが  $\mu'_{O_2}$  と  $\mu''_{O_2}$  で示されるところの左右の極からなるものとすれば、この電池の起電力 E はつぎの(1)式で表わされる。

$$O_2(\mu'_{O_2}) / \text{固体電解質} / O_2(\mu''_{O_2}) \dots\dots I$$

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} t_{ion} d\mu_{O_2} \dots\dots (1)$$

E : 電池の起電力, F : ファラデー恒数,  
 $\mu'_{O_2}$ ,  $\mu''_{O_2}$  : 左右極の酸素の化学ポテンシャル,

$t_{ion}$  : 電解質の酸素イオン輸率,

また  $\mu^0_{O_2}$  : 標準状態での酸素の化学ポテンシャル

$p_{O_2}$  : 酸素分圧 とすると

$$\mu_{O_2} = \mu^0_{O_2} + RT \ln p_{O_2} \dots\dots (2)$$

$t_{ion}$  すなわち固体電解質の酸素イオン輸率は固体電解質の種類により異なるが温度と酸素分圧によって変化するものである。これに関しては Schmalzried らによって基礎的研究が行なわれ、その結果たとえば 1000°C で、ほとんど完全な酸素イオン伝導体と考えられる、すなわち、 $t_{ion} \approx 1$  の条件をみたま温度と酸素分圧の関係は図 1 のように示されている。<sup>2)</sup> ところが各種の金属中に含まれている酸素濃度を測定しようとするときは、どの程度の酸素分圧に相当し、そ

Oxide Composition mole %	Log $p_{O_2}$ atm				
	-25	-20	-15	-10	-5
85ZrO <sub>2</sub> 15CaO					
80ZrO <sub>2</sub> 20Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *					
99ThO <sub>2</sub> 1Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
96ThO <sub>2</sub> 4Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
90ThO <sub>2</sub> 10Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
85ThO <sub>2</sub> 15Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
90ThO <sub>2</sub> 10La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
85ThO <sub>2</sub> 15La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
75ThO <sub>2</sub> 25Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
75ThO <sub>2</sub> 5CaO					

図-1. 1000°C で各種酸化物固溶体が  $t_{ion} > 0.99$  なる条件をみたま酸素分圧 ( $t_{ion}$  は酸素イオン輸率)

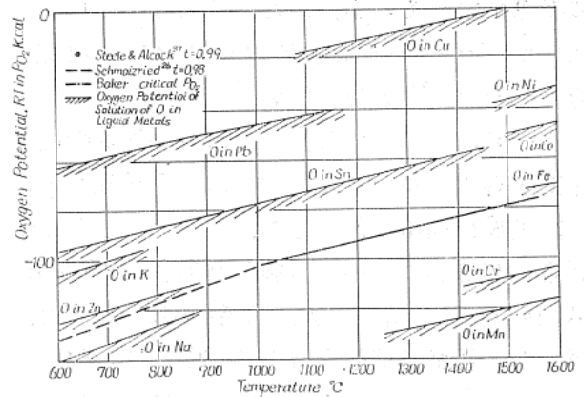


図-2. ZrO<sub>2</sub>-CaO 固体電解質が利用できる範囲

の場合  $t_{ion} \approx 1$  という条件が果してみたまされているだろうかということを知るために図 2 を示す。<sup>3)</sup> ただし、これは溶融金属がその金属の酸化物と共存する場合の酸素分圧値であり、ここで問題とするような酸化物が析出するほど酸素濃度の多くない、かなり小さい酸素濃度の場合には図 2 の線よりも、ある程度低い ( $RT \ln a_0$  だけ低い値、ただし  $a_0$  は金属中の酸素の活量で、それは濃度に対応する値と考えてよい。)となる。 $t_{ion} \approx 1$  という条件をみたま場合は(2)式が(3)式のように変形される。

$$E = (\mu''_{O_2} - \mu'_{O_2}) / 4F = RT \ln (p''_{O_2} / p'_{O_2}) / 4F \dots\dots (3)$$

(3)式の意味するところは一方の酸素分圧が既知ならばこの酸素濃淡電池の起電力値から他方の極の酸素分圧が決定し得るということである。

ZrO<sub>2</sub> (+CaO) で示される安定化ジルコニアを固体電解質として用いた場合、Cu, Pb, Ni, Co, Sn, K 中の酸素を定量する場合は  $t_{ion} = 0.98$  以上の範囲内であるので測定可能であり、Mn, Cr, Na 中の酸素は測定不可能であることが図 2 からわかるであろう。また Fe, Zn の場合は酸素濃度がある程度大であるならば可能であるが酸素濃度が極端に少なくなると、かなり電子伝導を考慮しなければならなくなり、(3)式での計算値が、かなり誤差をもってくるようになる。ただし ThO<sub>2</sub> (+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) で示される安定化トリヤを固体電解質として使用するならば  $t_{ion} \approx 1$  として差支えないことから実際に前述の如く原子炉の冷却剤としての Na 中の酸素の定量

に実用化されている。また図2には示されていないが  $\Delta g$  中の酸素も  $ZrO_2(+CaO)$  で測定できることは云うまでもない。

そこで、このような熔融金属中の酸素の定量を工業的に使用する前に数年前から研究室規模では実験に利用されてきた。その一つとして筆者ら<sup>4)</sup>が溶銅について実験した場合の装置の概略図を図3に、起電力測定結果を図4に示した。図4中の数値は試料番号と溶銅中の酸素濃度を ppm で示したものである。この結果にもとず

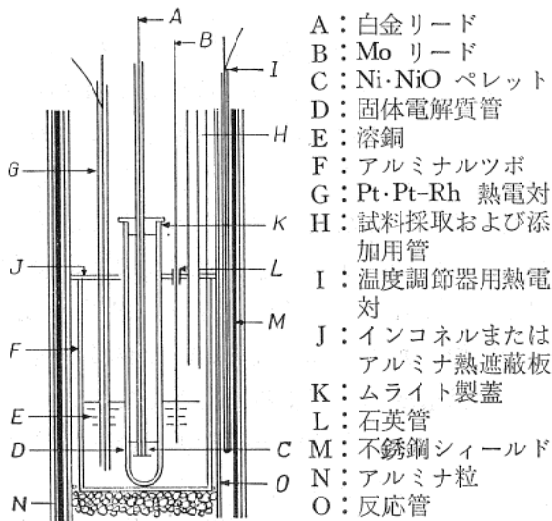


図-3. 溶銅中の酸素測定用実験装置

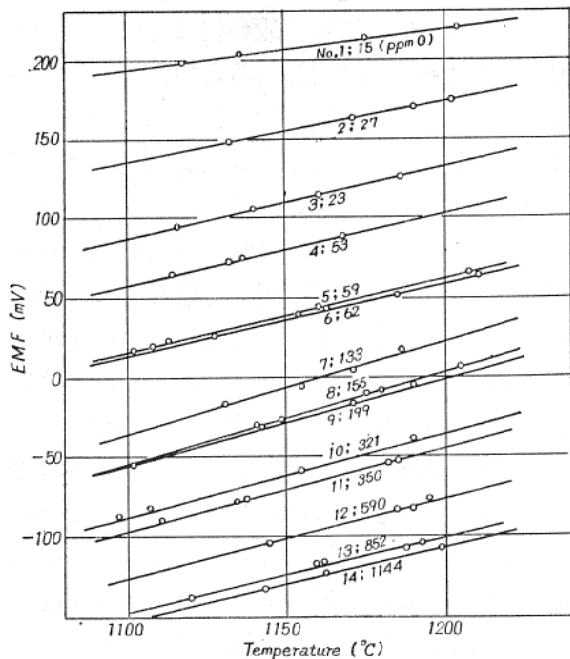


図-4. Ni·NiO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/O (in Cu) なる酸素濃淡電池の EMF と温度の関係

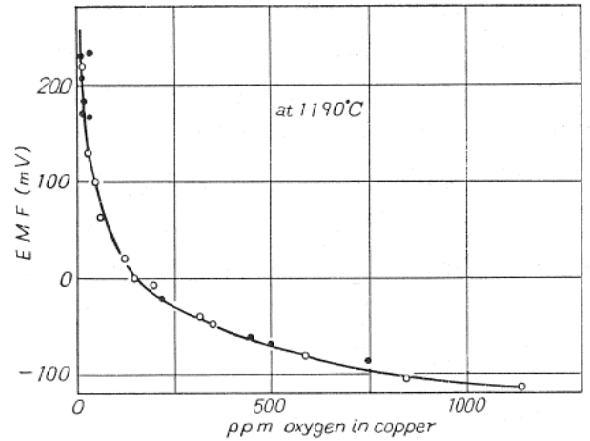
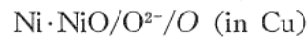


図-5. Ni·NiO/ZrO<sub>2</sub>(+CaO)/O (in Cu) なる酸素濃淡電池の EMF と酸素濃度との関係 (at 1190°C)

いて 1190 °C における溶銅中の酸素濃度と起電力値との関係を求めると図5のような結果を得た。この電池の構造はつぎの通りであり、測定起電力は溶銅中の酸素濃度に対応することが示される。



さてこのように研究室規模では極めて便利に且つ精度よく熔融金属中の酸素濃度が測定できることが明らかにされたがこれを工業的に使用する場合、どのような問題点が考えられるだろうか。まず第一には安定化ジルコニアなど固体電解質が高価なこと、および熱衝撃に極めて弱いということ、さらには熔融金属およびスラグなどによる浸蝕ということが重要な問題である。このような問題が工業的に利用する場合の大きな障害となった。これらの問題について世界各国で数年間にわたって精力的な検討が加えられ、最近漸く工業化へのメドがつき、工業的商業ベースで製品として販売されるまでに到ったのである。まずこれまでに行なわれた中間試験的な実験例のいくつかの概要を紹介する。Fitterer は熔融スラグとともに存在する溶銅中の酸素濃度の測定に、このような固体電解質を用いる方法としてつぎのようなことを考えた。<sup>5)</sup> 図6の上の図は熔融スラグの下の溶銅をサンプリングするための鉄砲型の装置で、この先以下の図のような安定化ジルコニアのついた酸素濃淡電池をとりつけるというものである。また

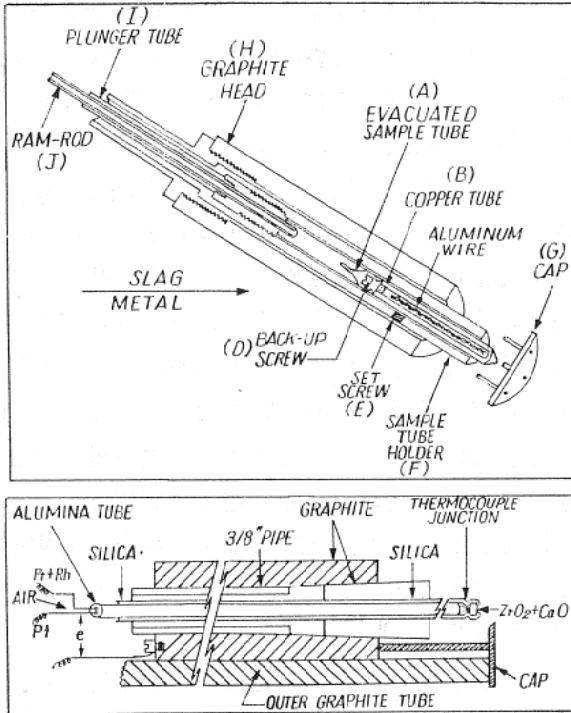


図-6. 鉄砲型の試料採取器と酸素定量装置

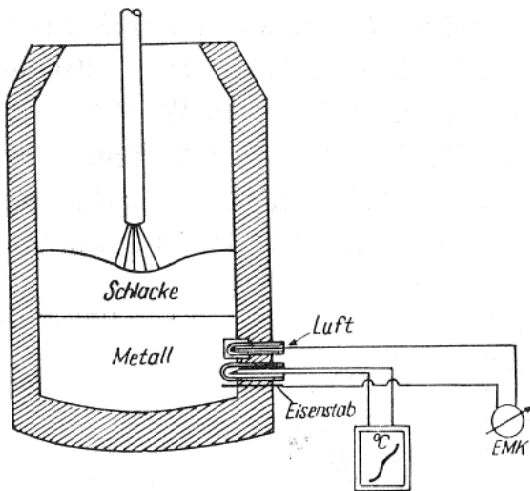


図-7. 試験用3 t 転炉での酸素濃度の測定

Ulrich ら<sup>6)</sup>は図7に示すように中間規模の転炉の底部に気孔率の大きいジルコニアで保護した安定化ジルコニアを用い、リード線としてはFe線を用いた電池で、ある時間酸素濃度を連続測定することに成功した。

このような中間規模での試験も数多く行なわれたが、現在工業的に溶鋼中の酸素を測定するために使用されようとしている装置についてつきに述べる。<sup>7)</sup>写真1は  $Cr \cdot Cr_2O_3 / O^{2-} / O$  (in molten steel) なる構造からなるもので最近USAで市販されているものであり、これは写真2

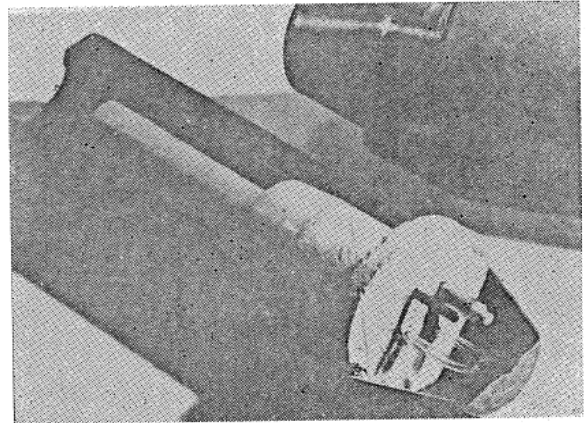


写真-1. 溶鋼中の酸素測定用電池 (鋼製キャップをかぶせてある)



写真-2. 溶鋼中の酸素測定器

のように携帯用のものとして売り出され図8のような測定結果を示している。安定化ジルコニアを固体電解質として使用しているが、その熱衝撃に弱いこと、高価なことに対する処置として石英の細管の先端にごく小さい(約3mmφ×4mm高さ)ジルコニアの円柱形のものをつけることで解決している。この石英管とジルコニ

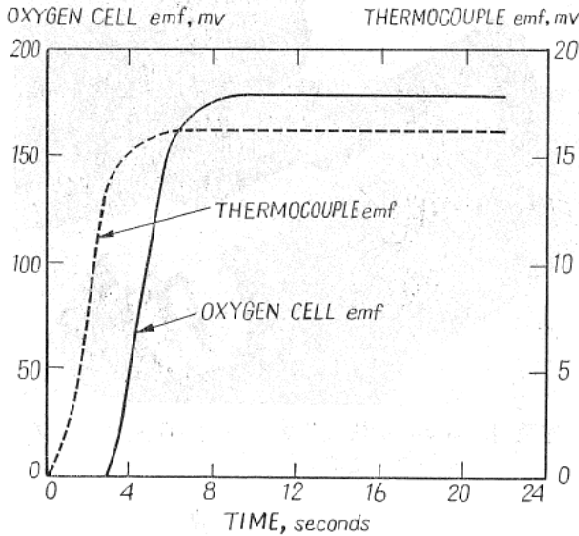


図-8. 溶銅中の酸素濃度の測定結果

アデस्कとの接合法としては融着する方法と特殊の接着剤でつける方法が行なわれている。

また酸素標準極としては  $\text{Cr} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  焼結体を用いる方法と空気・白金極を用いる方法があるが電池の構造その他はほとんど変わりはない。それら2種類の標準極の長所短所について考察するに、空気極の場合は温度に関係なく  $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$  という安定した標準値を示すが、ジルコニアおよびそれと石英との接合部分の permeability に敏感であること、空気吹込による温度低下、また電池の尖端まで常に空気を送り込むために装置が煩雑となること、さらに測定起電力値が大きくなるから、それによる分極効果が大きくなることによる誤差などの欠点を有する。それに対して  $\text{Cr} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  を用いる場合は空気の場合と全く逆の長所短所を有するものであり、筆者も溶銅中の酸素濃度の測定に際して  $\text{Ni} \cdot \text{NiO}$  標準極を工業的に使用することを以前に提案していた<sup>8)</sup>が、溶融金属中にそれらを浸漬して、どの程度の時間を経て、その温度における平衡酸素分圧を示すだろうかということに不安をもっていた。しかしながら、これについては図8などに示すように10秒以内に安定な測定値が得られることが確認された。

さらにまたスラグによる浸蝕を防止するために図6で示したような複雑な装置も考えられたが、現在では写真1に示すような鋼製のキャップをかぶせた状態で、すばやくスラグ相を通過させるという実に簡単且つ確実な方法で解決されている。これはさらにジルコニアなどの熱衝撃を緩和する作用も果たしており実に巧妙な方法である。溶銅の場合は石英、ジルコニアともに浸蝕されることは当然であるが、測定時間が、わずか数秒という短時間なのであまり問題とならないというわけである。溶銅以外にフェロアロイ中の酸素濃度の測定にも利用され、さらに铸铁中の酸素濃度をこのような方法で測定し、それと凝固組織との関係について述べた報告もみられる。<sup>9)</sup>

つぎに溶銅中の酸素の定量について述べる。この場合は、あらゆる点で溶銅の場合に比して有利である。まず安定化ジルコニアは1000ppm以下の酸素濃度の溶銅には殆んど浸蝕されないため連続測定が可能である。ただし1000ppm以上の酸素濃度になると使用温度によって多少の差異はあるが、数時間でかなり浸蝕されるので、このような高酸素濃度の場合は注意しなければならない。熱衝撃に対しても溶銅の場合よ

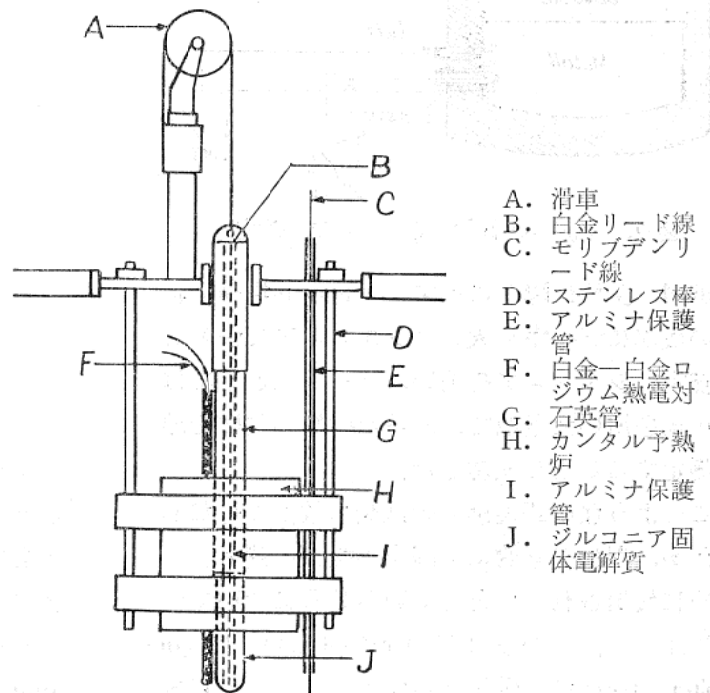


図-9. 溶銅中の酸素測定器予熱装置

り、かなり低温度になるから当然溶鋼の場合よりは条件がゆるくなる。図9のような予熱装置を用いるならば安定化ジルコニア管をそのまま使用しても銅中の酸素濃度の連続測定が可能であるという報告もある。<sup>10)</sup> また電池細部の構造については不明だが、実際の工業的な铸造工程で図10および写真3のように使用された例も報告されている。<sup>11)</sup> さらにまた写真4のような溶鋼用の装置をそのまま溶銅に用いて図11のような結果も得られている。<sup>12)</sup>

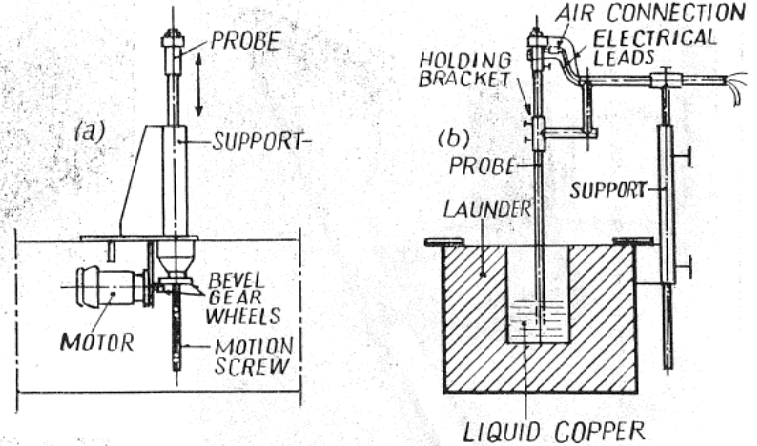


図-10. 溶銅中の酸素測定装置  
(a) モーターによる昇降  
(b) 手動による昇降

以上はすべて固体電解質として安定化ジルコニアを用いた方法であるが、これ以外に三本木、大谷<sup>13)</sup>が世界でもつとも早く、このような電気化学的方法による溶鋼中の酸素濃度の測定に試みたマグネシアあるいはアルミナを用いること、あるいはまた最近 Fischer<sup>14)</sup>が推奨しているシリカ過剰のムライトを用いることも考えられる。マグネシアおよびアルミナはイオン輸率を1として定量的に利用はできないようである。ムライトは Fischer によれば、とくに高温、低酸素分圧のもとで安定化ジルコニアおよびトリアなどよりも有効に使用できるとしている。このようなムライトが使用できるとなれば価格的な面からも、また耐熱衝撃性の点からも有利であり、大いに関心のもたれるところであるが、筆者らの現在までの研究によれば、安定化ジルコニアなどのような安定な平衡起電力は得られず、今後さらに検討され改善されない限り使用できないように考えられる。

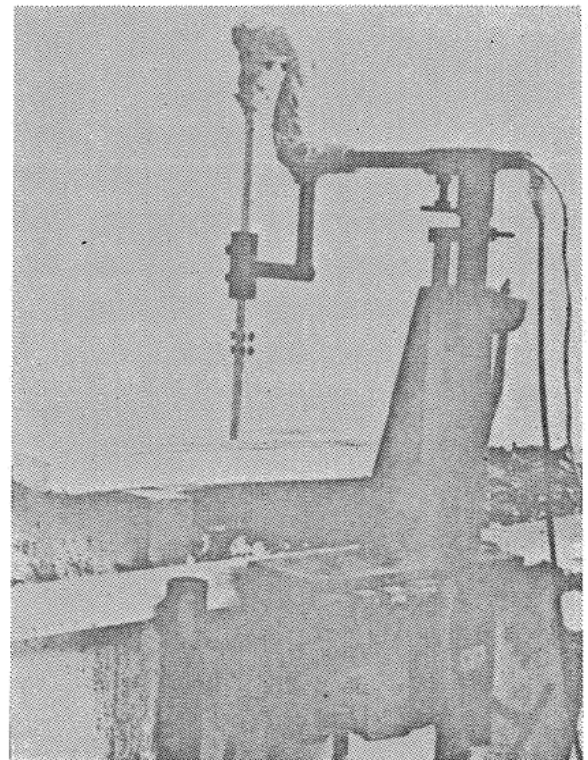


写真-3. 溶銅中の酸素測定装置

これ以外の固体電解質の冶金学への利用としては、すでに筆者らも集録<sup>1)</sup>として述べているように金属酸化物などの標準生成自由エネルギーの測定、気相中の酸素分圧の測定、クーロマチックな利用として酸素ポンプによる気相中の酸素量の増減を可能とし、また最近 Sandler<sup>15)</sup>は Catalytic な極と Non-Catalytic な極を併用することによって空気中のメタンガス濃度が測定できることを報告している。また金属および非化学量論的組成の金属酸化物中の酸素濃度の

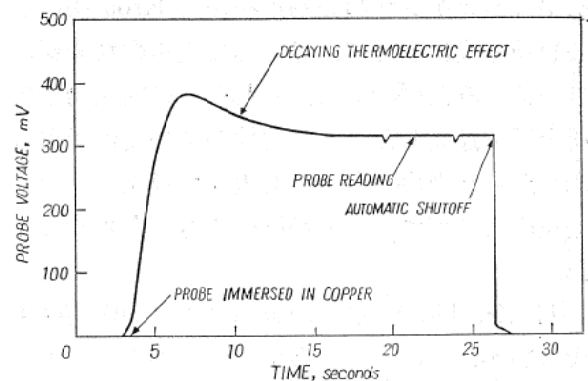


図-11. 溶銅中の酸素測定結果 (Leigh 社製溶鋼用のもの使用)

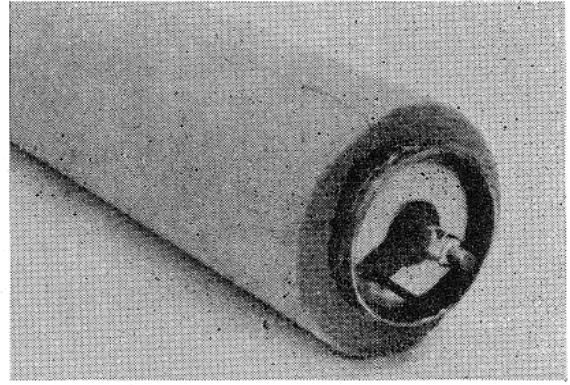
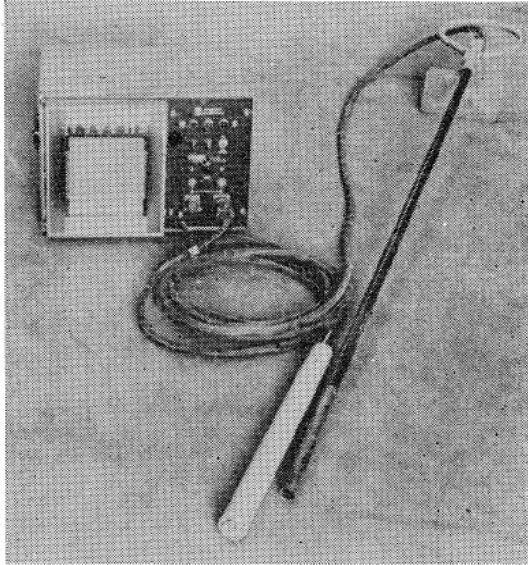


写真-4. 溶鋼用の Leigh 社製酸素測定装置 (溶鋼中の酸素測定に使用)

微量調整, 合金およびスラグ中の成分の活量の決定をはじめ各種混合物中の熱力学的諸量の決定, また動学的利用としては各種融体中の酸素の拡散係数の決定, あるいは熔融金属と各種ガスとの反応の速度論的研究など多方面に利用されている。従来の実験方法に比して極めて簡便で且つ再現性のよい信頼性のある実験結果が得られることが実証されている。今後さらに各分野で新しい利用法が開発されてくることを期待している。

このような多くの利用については, それぞれの文献を参照していただくこととして, ここでは筆者が夢みているつぎのような新製錬法について紹介する。

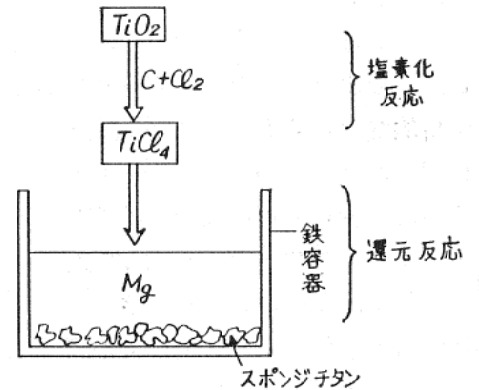
Ti, Zr, Th, V などの金属の製錬法として, それぞれの金属の酸化物を Al, Na, Ca, Mg などで直接還元する方法が以前に何回も試みられたが, どうしても加工性のよい金属が得られず, 結局はハロゲン化物の過程を経る Kroll 法などの製錬方式によって, はじめて実用的な金属が日のめをみたのである。それぞれの酸化物を各種金属で還元したときに靱性のよい金属が得られなかった理由のもっとも大きな問題は, その金属中に残留する酸素が原因であるとされてきた。

Ti, Zr, Th, V などの金属は酸素の固溶度が大きい, このような金属の酸化物を酸素との結合力がそれら金属より大きい金属で還元しても, 還元生成金属中に微量の酸素が残留するた

めに靱性を示さないのである。これらについては詳細な熱力学的説明がなされている。筆者はここで一つの新しい製錬法として, つぎのような方法を提案している。

安定化ジルコニアなど固体電解質として作用する耐火物容器内に金属マグネシウムを溶解し図12の下の図のように容器の外側の極と内側の金属マグネシウムからなる極との間に適当な電位を負荷した状態は図12の上の図に示すような

従来のクロール法



新しい直接製錬法

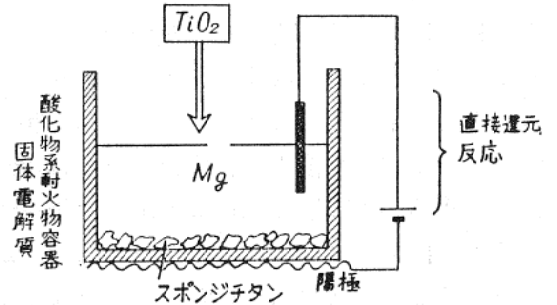


図-12. 金属チタニウムの製錬法の比較図

通常の金属マグネシウムを溶解しただけの状態よりも強い還元脱酸条件にあると考えることができる。ゆえにこのような金属マグネシウム中に酸化物を添加するならば酸素含有量の少ない Ti, Zr, Th, V などの金属が直接製造できるだろうという考えにもとづくものである。図12では従来のクロール法と新製錬法の原理を比較している。このような新しいテルミット電解還元法ともいべき製錬方法が工業的に利用できるならば、画期的なものでさらに新しい応用も考えられるであろう。しかしながら、そのような方法が成功するためには解決しなければならない問題がいくつか存在する。たとえば金属チタニウムの新しい製錬法として使用するためには、どのような固体電解質が必要であるかについて考えてみる。まず金属マグネシウムに浸蝕されずに1000°C近くの温度で  $p_{O_2} < 10^{-30} \sim 10^{-40}$  atm. のような極めて低い酸素分圧下で、ある程度の酸素イオン輸率を示し、それが利用できること。この条件は大変難しい問題で、安定化ジルコニアなど現在使用されている固体電解質では不十分で新しい固体電解質の開発が必要になるかもしれない。これ以外にも容器の外側の極、リード線など細部に関する検討も必要であろうが、何よりも問題は前述の通り、極低酸素分圧下で、かなり酸素イオン伝導性を示す固体電解質が存在し、実際に対極との間に適当な電位を与えたときに金属マグネシウム溶体が極めて強い還元脱酸性を示すことができるか否かということを確認することが先決である。このような新しい画期的な製錬法を夢にみて、私達の研究室では固体電解質に関する各方面からの基礎的研究を続けている次第である。

以上、すべては酸素イオンの伝導体と考えられる酸化物系固体電解質の冶金学的利用だけに限ったものであるが、燃料電池としての利用も近年大変関心もたれていることは多くの文献にもみられる通りである。

酸化物系以外のものとしては  $F^-$  イオンの伝導体としての  $CaF_2$  および  $S^{2-}$  イオンの伝導を示す  $CaS$  も冶金学の研究に利用されている。

前述の如く金属中の酸素濃度を定量するため

に安定化ジルコニアを用いた酸素濃度電池が利用できたことから考えて、酸素と同様に金属中のガス成分として重要な水素、窒素などについても同様の原理が利用できないだろうかということは当然考えられるところであるが、現在のところ、このような目的に使用できる固体電解質は見当たらないようである。

最後に筆者が上記のような研究を通しての経験から得たわが国での大学および企業での開発研究に対する考え方についての私見を述べてみる。

さきにも述べたように、このような固体電解質を用いた電気化学的方法による溶銅中の酸素を定量するというを世界で最初に提案したのは東北大学の三本木、大谷両先生であり、これはすでに特許にもなっていることである。これがそれ以上、工業的に利用されなかったのは安定化ジルコニアのようなよい固体電解質が当時知られていなかったもので、やむを得なかったと考えざるを得ないかもしれない。ところが、それからかなり年を経て現在より数年前には研究室の規模では溶銅中の酸素の定量には十分使用できることが筆者ら自身も実験によって確認した。その時に当然工業的にも利用し得ることが予想され、筆者らもあらゆる機会をみつけて企業の方にも紹介してきた。このような原理を工業的に利用しようという努力はUSA、カナダなどでは、その当時からかなり積極的に取組まれてきたが、わが国では残念ながらある時期までは積極的な開発努力が足りなかったようである。

これには我々大学人にも責任はある。当然我々が大学で実験室的規模で可能なことを確認したならば、それを工業的に使用するための研究へと発展させるべきであり、そのために種々たるべき方法もあったであろうと、今になってみれば悔まれるところである。ただこのような開発研究は、どちらかといえば企業がとりくむべき性質のものであり、大学ではもっとアカデミックな基礎研究の方に力を入れるべきであると私は考えていた。

現在もその考え方に変わりはないが、当時も



専ら企業に PR することのみに努力してきた。実際問題として大学でそのような開発研究をやるためには研究費、大型の設備など大きな障害を克服しなければならない。このような考え方から、あらゆる機会に PR してきたが、自分自分の力不足のためもあり、企業では強い関心は示してもらえなかった。企業では十分実現性の見通しが無い限り、なかなか研究にとりくまないことは当然であろう。それ故 USA などで成功しそうだということを知って、はじめて研究を開始するというものも多いだろう。もっともそれ以外に企業では多くの開発課題の中で、どれを自社で開発し、他は他社の開発するものを使用しようというような判断は、いろんな多面的な考慮からくだされることであろう。我々にとっては甚だ、はがゆい次第であるが企業側にたってみれば現在のわが国の企業では、この状態もやむを得ないと理解できないこともない。このようなことから考えても大学で、もう少し工業化への研究を重ね、工業化への見通しを、かなり裏付けるだけのデータを示すべきなのかもしれない。また新技術開発事業団その他利用できる組織もあるし、またよい意味での産学協同の研究組織がうまくわが国で育つことがもっとも望まれることであろう。

以上すべての開発研究がそうだということでは決してないが、わが国での開発研究の一面として、私見を述べた次第である。

## 文 献

- 1) 幸塚, 森山: 日本金属学会会報, Vol. 10 (1971), 28; 松下, 後藤: 日本金属学会会報, Vol. 5, (1966), 133; C. B. Alcock: Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems (1967) など
- 2) B. C. H. Steele and C. B. Alcock: Trans. AIME, Vol. 233, (1965), 1359
- 3) R. Littlewood: Canad. Met. Quarterly, Vol. 5, (1966), 1
- 4) 幸塚, 鈴木, 大石, 森山: 日本金属学会誌, Vol. 32, (1969), 1132
- 5) G. R. Fitterer: J. of Metals, Aug. (1966), 961
- 6) K. H. Ulrich and K. Borowski: Arch. für Eisenhüttenw., **39** (1968), 259
- 7) C. K. Russell, R. J. Fruehan and R. S. Rittiger: J. of Metals, Vol. 23, No. 11 (1971), 44; D. A. Dukelow, J. M. Steltzer and G. F. Koons: J. of Metals Vol. 23, No. 12 (1971), 22
- 8) 幸塚: 大阪冶金学会誌, Vol. 10, (1969), 40
- 9) C. Henschel and R. W. Heine: AFS Cast Metals Research J. (Sept. 1971), 93
- 10) 大石, 山口, 森山: 日本鋳業会誌, Vol. 88 (1972), 103
- 11) J. Dompas and J. Van Melle: J. inst. Metals, Vol. 98, (1970), 304
- 12) W. T. Thompson and P. Tarassoff: Canad. Met. Quarterly, Vol. 10 (1971), 315
- 13) 三本木, 大谷: 特許公報, 昭40-27480
- 14) W. A. Fischer und D. Janke: Arch. für Eisenhüttenw., 40 (1969), 707
- 15) Y. L. Sandlar: J. Electrochem. Soc., Vol. 118- (1971), 1378