

■ シリーズ特集 ■

明日を支える資源 (67)

ジルコニウム・ハフニウムの製造と用途 — 現状と将来 —

Production and Application of Zirconium and Hafnium — Present and Future —

芝 田 隼 次*

Junji Shibata

1. はじめに

Zrがはじめて見いだされたのは、1789年Klaprothによってであるが、Klaprothはジルコン鉱石中に新しい金属酸化物が存在することを発見したのにすぎなかった。この化合物はジルコニアと命名された。1824年にBerzeliusによって金属ジルコニウムとして初めて抽出された。これは、 K_2ZrF_6 をKによって還元したものであり、かなりのC, O, Nなどを含んでいたため、その加工性は十分ではなかった。実際に靱性のあるZrが得られたのは、1914年LelyとHamburgerによってである。彼らは、塩化ジルコニウムを高純度のNaによって還元して作った。これがZrの製造法が確立されたはじめてであるといえる。

一方、Hfがはじめて発見されたのは1923年で、CosterとHevesyによってであった。多くのZr鉱石のX線スペクトル写真をとっているときにHf元素のスペクトルを発見したのであるが、これはZrの電子構造の研究を行っているときであった。ZrとHfの化学的性質はよく似ているので、このような経過で見いだされたのは自然である。Zr, Hfともに工業的に生産され利用され始めたのは1952年以降である。

ここでは、ZrとHfの製造方法、抽出分離法、高純度化法、ZrとHfの性質と用途について述べる。

2. ジルコニウム・ハフニウムの製造

2.1 資源

Zrは地殻中に0.02%含まれ、鉱石としてはジルコン(Zircon, ZnO_2SiO_2)、バデライト(Baddeleyite, ZrO_2)の2種類がある。ジルコンの多くは火成岩中に含まれるが、風化された結果として海岸や河岸に2次的に堆積した漂砂鉱床中に存在しているので、その

ような地区から採掘している。砂鉱を磁力選鉱、比重選鉱、静電分離法などによって選別して、ジルコンを精製している。このような精鉱をジルコンサンドとよぶ。金属Zrの原料として使用されるのはジルコンサンドである。日本は全量を輸入しており、ジルコンの大部分はオーストラリア、残りは南アフリカとスリランカからである。オーストラリアはジルコンの世界第一の産出国で、世界の生産量の70%を産出する。アメリカは世界第2のジルコンの生産国で、フロリダ州トレイル・リッジに多く産する。バデライトは南アフリカから輸入している。世界のジルコニウム資源の埋蔵量は約2,000万tで、オーストラリアが32%、アメリカ28%、旧ソ連14%で、これで世界の74%を占めている¹⁾²⁾。

ジルコンとバデライトの鉱物組成は表1に示されている。ジルコンとバデライトの輸入量は表2に示されている。Hfは単独鉱物としては存在せず、ジルコン鉱床中にHf/Zr=約1/50の比率で含まれている。したがって、Zrの製造過程でHfが回収される。

表1 おもなジルコニウム鉱石

鉱石名	ジルコン (Zircon)	バデライト (Baddeleyite)	
化学式	$ZrSiO_4$	ZrO_2	
分析例 (%)	ZrO_2	64.6	98.0
	SiO_2	34.2	0.4
	Fe_2O_3	0.28	0.5
	TiO_2	0.32	0.3
	Al_2O_3	0.25	0.04
結晶相	正方晶	単斜晶	
色	黄褐色	黒色	

表2 ジルコニウム原料の輸入推定量 (t)

	1993	1994	1995	95/94	輸入源
ジルコン鉱石	113,000	122,000	121,000	-0.8%	豪, 南ア
バデライト鉱石	6,800	7,000	7,500	+7%	南ア, ロシア
粗製塩類	1,520	2,320	4,250	+83%	中国, 米, 英

(粗製塩類はオキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウムなどを含む)

* 関西大学工学部化学工学科教授

〒564 大阪府吹田市山手町3-3-35

2.2 ジルコニウム・ハフニウムの精錬法^{3~6)}

珪酸鋳も酸化鋳も希元素の Hf を含んでいるので、Zr を原子炉材料として用いる場合、Zr と Hf の分離が重要となってくる。Zr の精錬法として工業的に成功している方法は Kroll によって確立されたものである。Zr の精錬は、(1) ジルコニウム精鋳から四塩化ジルコニウムの製造 (2) Zr と Hf の分離 (3) 四塩化ジルコニウムの精製 (4) 四塩化ジルコニウムの Mg による還元 の 4 工程から成る。原子炉材料以外の用途に用いるには、(2) の Hf の分離工程を省くことができる。現在の Zr と Hf の工業的製錬法を図-1 に示す。

Zr と Hf の分離は後の節で述べることにして、Zr 精鋳から四塩化ジルコニウムの製造、四塩化ジルコニウムの精製、四塩化ジルコニウムの Mg による還元について先に述べる。

2.2.1 ジルコニウム精鋳からの四塩化ジルコニウムの製造

ZrSiO₄ を塩化して ZrCl₄ を製造する方法はつぎの

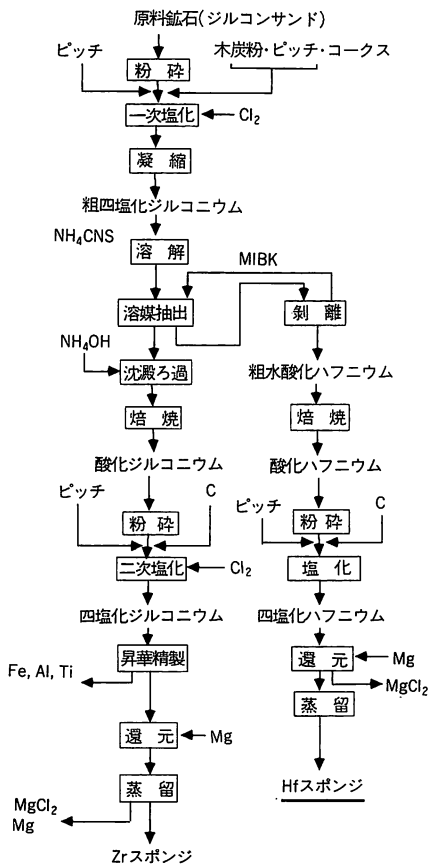


図-1 ジルコニウムおよびハフニウムの製造工程

ようである。微粉砕した ZrSiO₄ と C を十分に混合し、1,200°C 以上で直接流動塩化を行い、Zr(Hf)Cl₄(g)、SiCl₄(g) を生成させる。これを塩化炉に直結するコンデンサーに導き、Zr(Hf)Cl₄(s) を捕集する。コンデンサーの温度を調節することによって、ZrCl₄ より沸点の低い TiCl₄、SiCl₄、AlCl₃ などの不純物は除かれるが、この操作だけでは必ずしも満足できる純度の ZrCl₄ は得られない。この反応は吸熱反応であり、1,200°C 以上の高温を維持するために、ZrSiO₄ 粒子の微粉化 (2~300 μm 以下) や熱の供給方法に工夫が必要である。熱の供給方法には、誘導加熱による外熱方式、過剰の C 粉を炉中で燃焼させる内熱方法がある。

2.2.2 四塩化ジルコニウムの精製

MIBK による溶媒抽出系においては、Hf は有機相中に抽出されるが、Al, Ti, Si, Cd などの大半の不純物は Zr と共に水溶液中に残る。これらの不純物が Zr 中に入ると原子炉材料として用いられるときに、原子炉中で高温水蒸気による腐食や熱中性子の吸収などを起すために除去が必要である。この目的のために、Hf を含まない Zr 溶液から Zr を選択的に沈殿させる方法がとられる。すなわち、Zr 溶液に Zr/SO₄ のモル比が 5/2 になるように SO₄²⁻ を添加し、加熱して pH を 1~1.5 に調節して塩基性硫酸ジルコニウム (Zr₅O₈(SO₄)₂·14H₂O) の結晶を沈殿させる。不純物は溶液中に残る。濾過ケーキを直接 NH₄OH で中和して水酸化ジルコニウム (ZrO₂·nH₂O) とし、これを 800°C 以上で焙焼することにより純度の高い ZrO₂ 粉を得ることができる。この方法によって得られる ZrO₂ 粉は 20~30 μm 以下の粒子径を持つ微粉である。

ZrO₂ の塩化は、ZrSiO₄ の場合と同じように、C と混合して流動塩化を行い、ZrCl₄ に変換する。反応温度は 850°C 以上である。コンデンサーで捕集された ZrCl₄ の純度は高く、精製の必要がないので、このまま気化して還元できる。

2.2.3 四塩化ジルコニウムの Mg による還元

ZrCl₄ の Zr への還元操作はバッチ反応で行われる。還元容器上部に ZrCl₄ を置き、上部を加熱して ZrCl₄ をガスとし、これを容器底部で溶融した Mg と反応させる。還元反応は ZrCl₄ + 2 Mg → Zr + 2 MgCl₂ にしたがって進行するが、ZrCl₄ の還元に必要なとされる Mg 量は化学量論量のおよそ 1.3~1.5 倍である。還元反応終了時に副生した MgCl₂ と過剰の Mg を 10⁻⁴ mmHg 以上の高真空で 900~950°C に保ちながら蒸留分離する。

還元操作のバッチの大きさは通常 1 t 程度であるが、

3t ぐらいまでは可能である。MgCl₂の蒸留は最近では3バッチ程度を一度に行う方法がなされている。MgCl₂, Mgを除去したスポンジ状Zrは最初プレスで大塊に切断し、さらに必要な大きさまでクラッシャーで破砕し、不活性雰囲気中で保管する。

以上が従来から行われてきたMIBK抽出法(Zr-Hf分離)とクロール法(ZrCl₄のMg還元)からなる原子炉用Zrの標準的製造方法であり、現在50~60%の原子炉用Zrはこの方法で製造されている。溶媒抽出法によるZr-Hfの分離操作は以下に詳しく述べる。

2.3 ジルコニウム・ハフニウムの分離法⁷⁾⁸⁾

ZrからのHfの分離は、原子炉材料として用いる高純度のZr金属を得るために必要な多くの操作のうちの一つである。溶媒抽出工程へ供給される溶液の種類は、ジルコン砂の前処理によるが通常、塩化物、硝酸塩もしくは硫酸塩溶液である。塩化物溶液にはチオシアン酸塩-MIBK (methyl-iso-butyl-keton)法、硝酸溶液にはTBP (tri-butyl-phosphate)法、硫酸塩にはアミン (tri-octyl-amine)法が用いられる。MIBKではHfが選択的に抽出され、TBPおよびTOAではZrが選択的に抽出される。

2.3.1 塩酸-チオシアン酸塩-MIBK

塩酸溶液中からのHfの優先的な抽出とZrからの分

離のためのプロセスが開発され、プラントがアメリカで建てられた。このプロセスはOak Ridgeで開発され、U.S.Bureau of Minesによって操業された。Hfはヘキソン(MIBK)によって塩酸溶液中に溶存したチオシアン酸ハフニルとチオシアン酸ジルコニルの混合物からチオシアン酸ハフニウムとして優先的に抽出される。プロセスのフローシートを図-2に示す。

抽出、洗浄、剥離操作は開放されたスプレーカラム抽出装置で行われる。抽出工程への供給液はチオシアン酸塩錯体として存在するZrとHfを含む塩化物溶液から構成されている。1塔目のカラム抽出装置の上部に供給される水溶液は、チオシアン酸で飽和させたMIBKと向流で接触される。有機相は4塔目の抽出カラムの底部から入る。4塔目の抽出カラムから出る抽残液は塩化ジルコニウムを含み、Hfは含まれない(Hf 30ppm以下)。抽残液はチオシアン酸塩回収のための抽出カラムに送られ、MIBKに抽出される。Hfと少量のZrを含む抽出後の有機相は、Zr除去のための洗浄工程を経てHfの剥離工程へ送られる。この操作は3塔の洗浄カラムで行われ、洗浄液は3.6~3.9N HClである。HfとZrを含む洗浄済水相は、抽出工程へ供給される。

Zrを含まない洗浄された有機相は、剥離カラム中でHfが5N H₂SO₄で剥離され回収される。得られ

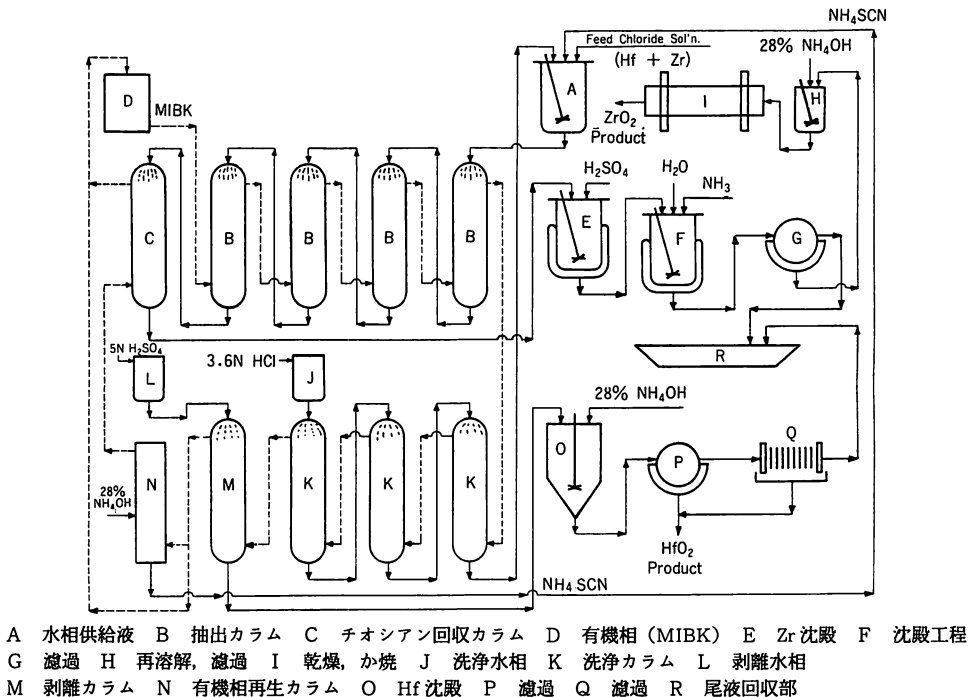


図-2 塩酸-チオシアン酸塩-MIBK法

た硫酸ハフニウム溶液は、28% NH₄OHを添加して pH 9～10でバッチ沈澱処理して、水酸化ハフニウムに変える。こうして得られる水酸化ハフニウムに含まれる Zr は 2% 以下である。剥離された有機相の一部は、SCN⁻を除去するために28% NH₄OHと接触され、この有機相はジルコニウム抽残液からチオシアン酸塩を回収するために供給される。有機相の再生過程で生成した NH₄SCN は、抽出工程の供給液に使用される。チオシアン酸塩を十分に含んだ有機相は抽出工程へ戻される。

ガラスライニングした反応器で、70g Zr/l と 1 N の遊離硫酸を含む塩化ジルコニルから Zr が沈澱回収される。硫酸ペンタジルコニル (Zr₂O₅(SO₄)₂ · x H₂O) が沈澱するように、Zr : 硫酸塩 = 2.5 : 1 の比で H₂SO₄ が加えられる。90°C の温度で、溶液は水で約 10 倍に希釈され、最終的には NH₄OH で pH 1.4 に調整される。もし、適切な温度、Zr/SO₄ 比、pH が維持されたならば、99.98% の沈澱率が得られる。硫酸ジルコニウム沈澱物は、約 400°C で乾燥され、700°C より高温で焼成される。得られた酸化ジルコニウム中の平均 Hf 量は約 40 ppm である。

2.3.2 硝酸-TBP

TBP による硝酸溶液からの Zr の抽出法は以前から知られていたが、最近まで TBP 抽出法でうまく操作しているプラントはなかった。その主な原因は、抽出操作への供給溶液中にシリカが存在しているからで、抽出反応で 2 相を攪拌する際にゲルが形成された。しかしながら、シーブプレートパルスカラムを用いることにより、シリカを含む供給液を連続的に処理できるプロセスが開発された。Eldorado Nuclear は、30 フィートの高さで 30 インチの直径を持つ Mixco カラムを用いることによって、Port Hope 精油所にこのプロセスを導入した。約 2 年間の操業の後、Zr の需要減のためにプラントは閉鎖された。

原料はジルコン砂で、Zr 基準として約 2% の Hf を含んでいる。ジルコン砂は、強アルカリ存在下で 750°C まで加熱された後、反応生成物に含まれるケイ酸ナトリウムを除去するために水で洗浄される。12N HNO₃ で溶解され、最終的に遊離酸濃度約 7.5N で、約 100 g Zr/l を含む溶液が得られる。この溶液は抽出、洗浄、剥離の各 1 塔からなる溶媒抽出プロセスに送られる。

100g Zr/l を含み、比重 1.4 で 7～8 g/l の Si と約 2g Hf/l を含む供給液は、40 フィートの高さの抽出パルスカラムに供給される。この供給液は、硝酸で事

前に平衡に達せられたケロシン希釈の 50% TBP 溶液を連続相とした有機相と接触する。O/A 比は 4/1 である。2 番目の洗浄カラムからの洗浄済液は、Zr と Hf の回収効率を上げるために抽出カラムへ送られる。水相が連続相である洗浄カラムに入った洗浄供給液は 4.5N の HNO₃ である。抽出カラムから得られる抽残液は、主に Hf を含み、1～3g Zr/l を含んだ約 5～6N の遊離硝酸である。洗浄された有機相は、3 番目の剥離カラムへ送られ、水で剥離されて硝酸ジルコニウム溶液となる。これは次工程で蒸発、再結晶される。生成物は、Zr 基準で 200 ppm 未満の Hf を含んでいる。濃縮された硝酸ジルコニルに 70% HF を添加し、ZrF₄ が得られる。濾過、乾燥してガス状 HF を用いて、すべての酸化物とオキシふっ化物を ZrF₄ に変換し、この生成物は Ca で還元して Zr インゴットを作る。

1968年にこのプロセスは、最終的に 800 万ドルをかけたプラントにまでスケールアップされた。スケールアップされたプラントは、1 年間に金属 Zr を 300t 処理する能力を持つ。Mixco カラムは抽出装置として採用された。これらのカラムの周期的な清掃が、沈澱した Zr の除去のために必要である。

2.3.3 硫酸-TOA

日本鉱業（現日鉱金属）は硫酸浸出液にアミン抽出法を適用し、Zr を抽出して Hf を抽残液に残す方法を開発した。他の抽出剤と比べて、アミン（TOA）は化学的に安定で、水に対する溶解度が低く、Zr を優先的に抽出し Hf との分離係数が 20 と大きく、ほとんどの不純物元素を同時に分離できるという特徴を持っている。有機相はトリデシルアルコールを含むケロシン希釈のトリオクチルアミンやトリイソオクチルアミンのような 3 級アミンである。プロセスは図-3 に示されるように、8 段の抽出、10 段の洗浄、1 段の剥離工程からなり、用いられる装置はミキサーセトラである。Zr が有機相に抽出され、Hf が抽残液中に残る。有機相に抽出された Hf の洗浄が分離のために重要な工程で、洗浄液には希硫酸が用いられる。洗浄済液は Zr を再抽出するために抽出工程に回される。剥離液は pH 7.5 の NaCl 水溶液である。剥離された有機相は Na₂CO₃ 水溶液で処理されて、遊離のアミンに再生される。

3. ジルコニウム・ハフニウムの高純度化

Hf の高純度化については検討されていないが、Zr の高純度化の試みは近年多く見られる。それらはコー

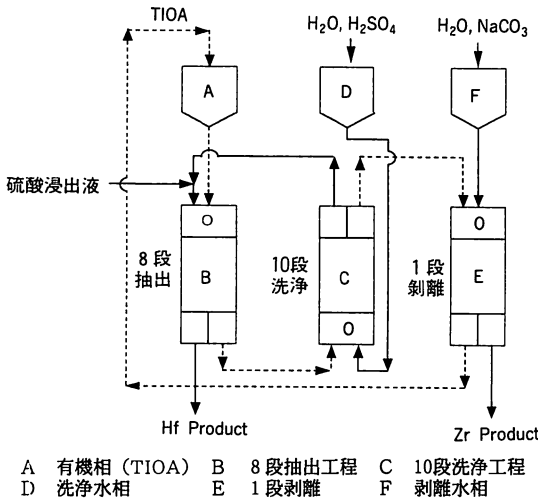


図-3 硫酸-TIOA抽出法

ルドクルーシブル法⁹⁾、溶融塩電解精製¹⁰⁾、水素プラズマ溶解法¹¹⁾、カルシウム処理¹²⁾、電子ビーム溶融法¹³⁾などである。

コールドクルーシブル法は浮遊誘導溶解法とも呼ばれ、スリットの入った銅製水冷坩堝中で金属を浮揚溶解する方法である。金属を坩堝と接触せず浮揚溶解できるため、溶解中に坩堝からの不純物汚染を防止できる。溶解原理は高周波誘導加熱であるために、融点の高い金属を溶解できる。原理は1930年代から知られていたが、近年金属の高純度化に適用する研究が盛んである。Zrをこの方法で高純度化する研究が月橋らによって検討され、Zrからの脱酸素や脱窒素に効果を見いだしている。窒素含有量が0.017~0.019mass%であるZrを 10^{-2} Pa程度の真空下で浮揚溶解して、窒素量を0.0010~0.0018mass%に減じている。

溶融塩電解精製では、Zrは浴組成としてNaCl-K₂ZrF₆が最もよく、ついでNaCl-KCl-ZrCl₂が不純物除去に適している。前者では溶融塩電解後にZrに含まれる不純物のうちFeは15,000分の1、Crは350分の1、Niは2,240分の1、Cuは1,000分の1に減じることが可能である。

水素プラズマ溶解法は、通常Arがプラズマガスとして用いられるが、プラズマガスに水素を添加する方法で、非金属不純物だけでなく、金属不純物の除去が可能であることが見いだされてきた。プラズマガスとしてAr+H₂混合ガスを用い、Zr-1%Fe合金をプラズマ溶解すると脱鉄が1次反応にしたがって進行し、脱鉄速度はプラズマガス中の水素濃度の増加とともに大きくなる。たとえば、9.3kPa、Ar-50%H₂の条

件の場合、プラズマ溶解処理によってFe濃度は1%から1ppmに減少した。母金属よりも蒸気圧の高い金属不純物ほど除去されやすい傾向がある。この結果は、電子ビーム溶解の場合に期待される結果と類似しているが、水素プラズマ溶解の場合には常圧でさえも脱不純物が進行する。

カルシウム処理では、Caと酸素の親和力が強いことを利用して、Zrから脱酸素を行うことができる。石灰または鉄坩堝中の溶融したCa中にZr片を浸せきして1,200°Cで精製を行い、Zr中の酸素を0.110%から0.015%まで減じることができる。

電子ビーム溶融法は比較的古い技術であり、高融点金属の高純度化に適用した報告がある。偏析を利用した帯域溶融の効果と高真空時の蒸気圧差を利用した効果が知られている。Zrの高純度化には後者の効果が非常に大きいと言われている。電子ビーム溶融法のZrへの適用は、99~99.9%のZrを原料として、その純度を1桁から2桁高めることにある。含まれる不純物には、酸素や窒素の侵入型不純物とFe、Alなどの蒸気圧の高い金属不純物、Ta、Wのような蒸気圧の低い金属不純物がある。1,000ppm程度の酸素と40ppm程度の窒素を含んだZr原料を電子ビーム溶融処理すると、脱酸素はZrOのような低級酸化物の蒸気圧が低いためにうまく進行しない。溶けはじめの部分より後端部では酸素と窒素の減少が認められる。

4. ジルコニウム・ハフニウムの用途¹⁾²⁾⁸⁾

4.1 ジルコニウム金属の用途

Zrの金属としての特性は、1) 耐食性に優れていることである。たとえば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸その他の有機酸、アルカリ水溶液に対して優れた耐食性をもつ。2) 熱中性子の吸収断面積が0.18バーンと非常に小さく、実用材料ではAl、Mgについて小さい。3) 構造用材料としても適した強度をもっている。特に合金にすると高温強度が増す。密度6.5g/cm³、融点1,852°C、沸点3,580°C、比熱0.069cal/(g・°C)、熱膨張係数 $5.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、熱伝導度0.05cal/g/°C/secである。

このような特性から、Zrは約90%がウラン燃料の被覆管材、炉心構造材として用いられ、10%が化学品製造装置の耐食材料、残りは写真閃光電球や超伝導材料(Nb-Zr, Nb-Zr-Ti)や耐熱金属材料(W-Zr-Nb)として利用される。Zrは鋼の脱酸、脱窒、脱硫作用の強い金属で、炭化物や窒化物も作りやすいので、

鉄鋼に微量添加して性質を改善するのに用いられる。原子炉用に使われるのは、ジルカロイといわれる合金で、その組成はたとえばジルカロイ-2では、Sn1.2~1.7%、Fe0.07~0.20%、Ni0.03~0.08%、Cr0.05~0.155%である。

4.2 ジルコニウム酸化物の用途

ジルコニア (ZrO_2) は融点 $2,715^\circ C$ で高温でも溶けた金属と反応しない。沸点約 $3,730^\circ C$ であり、 $1,170^\circ C$ 以下で単斜晶系でそれ以上では正方晶系の無色の結晶である。密度は5.56 (単斜晶系)、6.10 (正方晶系)で、硬度8~8.5モース、比熱0.127 ($200^\circ C$)、0.157 ($1,000^\circ C$)、0.175cal/g ($1,400^\circ C$)、屈折率が大きく、融点が高く、耐食性が高いので窯業原料に適する。このような性質から、耐火物 (56%)、研磨研削材 (8.4%)、圧電体や圧電アクチュエーターなどの電子材料 (11%)、窯業顔料 (5.7%)、ガラス添加剤 (5.4%)、酸素センサー材料 (5.5%) などに用いられる。最近では、触媒材料としての利用、たとえば自動車触媒の担体としての利用が進んでいる。安定化ジルコニアは、 ZrO_2 にCaOやMgOや Y_2O_3 の酸化物を数%加えたもので、 ZrO_2 単体では $1,170^\circ C$ 付近で結晶構造が変わり、その際に3.5%程の体積変化を伴い割れの原因となるが、上記の酸化物を添加すると広い温度範囲で cubic 相となり、割れが発生しなくなる。安定化ジルコニアは耐火物、ファインセラミックス、センサーの用途に使われる。

4.3 ハフニウム金属の用途

HfはZrと反対に熱中性子吸収断面積が110バーンと高く、耐食性や耐熱性や機械的強度がZrと同様に優れているので、原子炉の制御材料として最高の特性を示す。密度 $13.4g/cm^3$ 、融点 $2,130^\circ C$ 、沸点 $4,600^\circ C$ 、比熱 $0.034cal/(g \cdot ^\circ C)$ 、熱伝導度 $0.056cal/^\circ C/cm/sec$ である。原子炉の制御棒材、金属材料の切断・溶接用電極チップ、超強力耐熱合金の添加剤、化学プラントや装置の耐食材料、X線管や高圧放電管の陰極材などの用途に用いられる。原子炉の制御材料の用途では、Hf中のZrは4.5%以下である必要がある。

5. おわりに

日鉱金属がZr製錬をやめて以来、国内ではZrスポンジの製造は行われておらず、半製品を輸入する体制になっている。核燃料被覆管については、素管または途中管を輸入して、それ以降の加工工程を国内で行っている。燃料棒端栓は棒素材を輸入し、チャンネルボッ

クスはジルカロイ板を輸入して加工している。日本における金属Zrの年間使用量は400~450t、金属Hfの使用量は数tと思われる。近年トラブルがあるものの原子力発電の増加、耐食性材料、超伝導材料、耐熱金属材料としての用途の増加が見込まれ、Zrの需要は増加するものと考えられる。Zr酸化物についても、排ガス浄化触媒、通信機用フィルターや積層コンデンサーのような電子材料、酸素センサー材料としての用途が増加するものと考えられる。

溶媒抽出分離に関する最近の研究はいくつか見られ、これらは参考文献に掲げた^{14~19)}。

参考文献

- 1) 工業レアメタル, No.112, pp.54-56 (1996)
- 2) 新金属データブック '96, pp. 231-253, pp. 413-416 (1996)
- 3) 高橋光男, 宮崎英男; エネルギー・資源, Vol.6 No.5, pp.475-480 (1985)
- 4) 希少金属と先端技術, 日刊工業新聞社, pp. 225-233 (1982)
- 5) レアメタルの精製技術に関する調査報告書, 公害資源研究所, pp.81-90 (1985)
- 6) 日本化学会編; 金属の化学, 大日本図書, pp.186-189 (1956)
- 7) G. M. Ritcey and A. W. Ashbrook; Solvent Extraction, Principle and application to process metallurgy Part 2, Elsevier, pp.543-552 (1979)
- 8) 西村山治; 日本学術振興会第69委員会資料, pp.2.1-2.49 (1981)
- 9) 月橋文考, 佐野野雄; 日本学術振興会第69委員会資料, pp.60-65 (1993)
- 10) 京野 巖, 宮崎英男; 日本学術振興会第69委員会資料, pp.1-6 (1994)
- 11) 一色 実; 日本学術振興会第69委員会資料, pp.38-50 (1994)
- 12) 月橋文考, 佐野野雄; 日本学術振興会第69委員会資料, pp.31-32 (1989)
- 13) 三村耕司; 未踏科学技術協会, レアメタル研究会第1回シンポジウム, pp.69-79 (1989)
- 14) Chun Wang and Deqian Li; ISEC'96, pp.243-248 (1996)
- 15) S. V. Chizhevskaya, O. A. Sinigrigova, A. M. Chekmarov and M. Cox; ISEC'96, pp.683-687 (1996)
- 16) N. V. Deorkar and S. M. Khopkar; ISEC'90, pp.467-472 (1990)
- 17) M. R. EL-Sourougy, A. Ibrahim and H. F. Aly; ISEC'90, pp.729-733 (1990)
- 18) O. A. Sinigrigova, V. P. Lanin, N. M. Chikirda, O. A. Blinova and V. A. Babloeva; ISEC'93, pp.250-256 (1993)
- 19) D. Suriyachat and P. A. Distin; ISEC'93, pp.265-272 (1993)