

炭素飽和熔鉄における炭素と酸素の平衡におよぼす Si, Cr, および Mn の影響について*

(炭素飽和熔鉄における炭素と酸素の平衡—II)

万谷志郎**・的場幸雄***

THE EFFECT OF Si, Cr, AND Mn ON THE EQUILIBRIUM OF CARBON AND OXYGEN IN MOLTEN IRON SATURATED WITH CARBON

(Equilibrium of carbon and oxygen in molten iron saturated with carbon—II)

Siro Banya and Sachio Matoba

Synopsis:

As the further study of the previous work, (Tetu-to-Hagané, Vol. 43, 1957, p. 790) the effect of alloying element on the equilibrium of carbon and oxygen in molten iron saturated with carbon was investigated for liquid alloys containing up to 5.2% Si, 20% Cr and 40% Mn at 1400°C 1500°C and 1600°C, respectively.

It was disclosed that the addition of silicon decreased the concentration of carbon and oxygen in molten iron, and the addition of Cr or Mn increased them.

From these data, the following results were obtained.

1) The effect of an alloying element on the solubility of graphite.

$$\Delta N_C^{Si} = -0.72N_{Si} < 0.09N_{Si}$$

$$\Delta N_C^{Cr} = 0.21N_{Cr} < 0.1N_{Cr}$$

$$\Delta N_C^{Mn} = 0.11N_{Mn}$$

These functions were independent of temperature

where $\Delta N_C^X = N_C^X - N_C^C$

N_C^C = mole fraction of carbon in carbon-saturated iron

N_C^X = mole fraction of carbon in Fe-C-X liquid alloy saturated with carbon

N_X = mole fraction of alloying element dissolved in liquid alloy

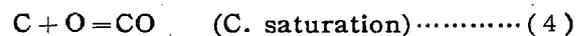
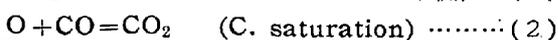
2) For the interaction parameter of oxygen and carbon in molten iron $e_O^{(C)}$, the following value was obtained approximately.

$$e_O^{(C)} = \partial \log f_O^{(C)} / \partial C\% = -0.32$$

I. 緒 言

前報 (I)¹⁾において著者等は炭素にて飽和した熔鉄中の炭素、酸素と $P_{CO}-P_{CO_2}$ の平衡関係につき報告したが、本報告ではこの系に炭素の溶解度を低下せしめる元素として Si, 増加せしめる元素として Cr, Mn を添加した場合の炭素と酸素の関係の変化につき報告する。

添加元素の濃度は Si は 5.2% まで, Cr は 20%, Mn は 40% までの範囲で, 本系のように酸素ポテンシャルの低いガス相下では酸化物の生成は認められず, したがって平衡式は $Fe-C-O$ (C. sat.) の場合と同様次の 4 式により示される。



これを相律より考察すると成分 4, 相は 3 で自由度は 3 になり, 温度, 圧力および熔鉄中添加元素の濃度を決定すれば平衡関係は決定し, この時のガス組成は (1) 式の Boudouard の平衡で与えられる $P_{CO}-P_{CO_2}$ の分圧をもち, 熔鉄中の炭素濃度はその温度における溶解度に一致する。したがって本系では厳密には各温度にて Boudouard 平衡に一致した組成のガスを坩堝内に流入しなければならぬが, 1300°C 以上の温度では, その P_{CO_2} 分圧はきわめて微少であるから, このような高温でしかも多量の黒鉛存在の下では反応速度も充分速いと考

* 本協会第 51 回 (昭31年 4 月) 第 53 回 (昭32年 4 月) 講演大会にて発表

** 東北大学工学部金属工学科 大学院学生, 工修
*** 同 教授, 工博

られ純 CO ガスのみを反応管内に流入しても少くとも坩堝内においては Boudouard 平衡が成就されて居るものと看做することが出来る。このことは前報においてすでに述べた通りである。

II. 実験方法

実験装置および方法はすでに前報 (I)¹⁾ に詳述したゆえその大略を記する。

坩堝は内径 20 mm ϕ 高さ 50 mm で灰分 0.2% 以下の黒鉛素材より作製したものである。試料は電解鉄に坩堝と同質の黒鉛を過剰に加え 1300 $^{\circ}$ C ~ 1400 $^{\circ}$ C に保持し滲炭熔融させたのち、添加元素を加え 30 分保持後、内径 20 mm ϕ の金型に鑄造した白鉄約 30~40 g を使用した。

添加元素として純金属珪素より実験室にて熔製した 50 ~ 50 の珪素鉄合金および電解 Cr 電解 Mn を使用した。試料の分析結果は Table 1 のごとくである。

CO ガスは熱硫酸に蟻酸を滴下して作り、P₂O₅, ソーダライム, アルカリ性ピルガロール溶液, 450~500 $^{\circ}$ C に加熱した金属銅の炉に通じて不純物を除去した。

熔解炉は 15 KVA 高周波炉を使用し、温度測定は光高温計により行つた。実験法は、試料を反応管内に投入し、真空に引いて後静かに CO ガスを流入する。この操作を数回行つて装置内を完全に CO ガスにて置換後ふたたび真空に引いて加熱熔解し、試料中の他のガスを追い出し、しかる後 CO ガスを流入して一定温度に保持する。

平衡到達時間は前報の純 Fe-C-O 系と同様一時間前後であることを知つたので安全を見越し 2 時間保持するようにした。

CO ガス流量は 50cc/mn, 100cc/mn, 200cc/mn に変化しても、分析誤差の範囲でよく一致した結果を得たので多くは 50cc/mn または 100cc/mn でおこなつた。平衡到達後は炉の電流を切り、N₂ ガスにて急冷すると高温の熔鉄は 10~15 秒で凝固する。凝固後の試料は

Si の高いものでは斑鉄または灰鉄に凝固したのもあつたが、多くは白鉄で充分の急冷効果を与え得たものと思う。また熔融試料から直接石英管吸引により分析試料を取つてみたものもあるが両者の値はよく一致していた。

分析は炭素は乾式燃焼法、酸素は真空熔融法によりおこなつたが、酸素分析の精度をあげるため 5~7 g の大量の試料を使用し、分析中一定でかつひくい空実験値が得られるよう長時間空焼きをおこない、一個につき 2~3 回分析をおこなつてこれを平均した。この装置の酸素分析の再現性は $\pm 0.0005\%$ O である。

III. 実験結果

以上の方法により 1400 $^{\circ}$ C, 1500 $^{\circ}$ C, 1600 $^{\circ}$ C の各温度につき、Si は 5.2%, Cr は 20%, Mn は 40% までの範囲で各組成四点につき測定をおこなつた。これらの結果を Table 2, 3 にあげる。

またこの組成範囲では酸化物の生成は認められず、Si, Cr については熔解の前後において分析誤差の範囲内で組成に変化の起らないことがたしかめられた。Mn は高温にて蒸気圧が高く、たとえば 1600 $^{\circ}$ C 2 時間で 20% Mn の場合 1% 前後の濃度低下がみられる。この際蒸発した Mn は反応管器壁に蒸着して石英管を侵蝕し、数回の熔解で反応管が破損する。また Mn 濃度の高いものは凝固後の試料が多孔質で脆く、よい分析試料がとれず、かつ酸素分析においては蒸着 Mn によるガス吸着がいちじるしく、5% Mn ですでにその影響が顕著にあらわれ、酸素分析値に正確を期しがたいなどの困難のために Mn を添加した系の測定は 1400 $^{\circ}$ C, 1500 $^{\circ}$ C 数例で中止せざるを得なかつた。Fig. 1, 3, 4, 6, 7 はそれぞれ Si, Cr, Mn を添加した場合の炭素および酸素の変化を示している。Si は熔鉄中における炭素および酸素量を低下させ、Cr, Mn はこれなどを増加させる。これらの結果はガス分析値の再現性 $\pm 0.0005\%$ O

Table 1. Composition of the samples.

		C (%)	Si (%)	Cr (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
Fe-C-Si alloys	1	4.21	1.41	—	Trace	0.025	0.022
	2	3.98	3.27	—	〃	0.029	0.026
	3	3.51	4.14	—	〃	0.026	0.021
	4	2.81	5.20	—	〃	0.027	0.024
Fe-C-Cr alloys	1	3.16	0.012	4.77	0.010	0.012	0.011
	2	3.82	0.011	9.34	0.011	0.010	0.010
	3	4.65	0.012	13.6	0.010	0.010	0.011
	4	3.74	0.010	19.6	0.010	0.012	0.012

Table 2. Experimental data of Fe-C-O-Si (C sat.) system ($O\% \times 10^{-5}$)

Si%	1.42			3.27			4.14			5.20			
Temp.	Heats No.	C%	O%										
1600°C	F 1	5.02	206	G 1	4.37	174	H 1	4.17	111	I 1	3.87	89	
	2	4.92	157	3	4.47	138	2	4.18	89	2	3.97	98	
	3	4.98	179	4	4.45	136	3	4.33	98	3	3.78	91	
	4	5.09	194	5	4.47	141	4	4.17	94	4	3.93	71	
	5	4.93	212	6	4.50	132	5	4.17	100	5	3.97	70	
	6	4.98	188	7	4.35	120	6	4.22	84	6	3.98	86	
	7	5.01	196				7	4.10	77				
	Average	4.99	190		4.44	140		4.19	93		3.92	84	
1500°C	J 1	4.79	165	K 4	4.27	106	L 1	3.97	94	M 2	3.69	77	
	3	4.91	145	5	4.21	144	2	3.92	107	3	3.66	78	
	6	4.81	243	6	4.21	148	3	3.92	90	4	3.70	88	
	7	4.82	179	7	4.17	155	4	3.93	116	5	3.64	99	
	8	4.84	177	8	4.19	106	5	4.03	119	6	3.56	97	
	9	4.91	164	9	4.27	135	6	4.08	114	7	3.58	83	
	10	4.84	179	10	4.24	115	7	4.09	106	8	3.63	87	
	11	4.78	236	11	4.16	130	8	3.97	105	9	3.61	81	
	Average	4.84	186		4.21	130		3.99	106		3.63	86	
	1400°C	N 1	4.60	174	O 1	4.00	126	P 1	3.66	104	Q 1	3.44	93
		4	4.59	203	4	4.10	151	2	3.76	105	2	3.33	85
5		4.65	214	5	3.93	167	3	3.60	97	3	3.31	98	
6		4.51	150	6	4.00	116	4	3.74	98	4	3.48	126	
7		4.42	206	7	3.97	136	5	3.78	110	5	3.36	97	
8		4.51	196	8	3.92	149	6	3.74	153	6	3.38	83	
9		4.50	205	9	3.98	114	7	3.70	103	7	3.40	87	
Average		4.54	193		3.99	137		3.70	110		3.39	96	

Table 3. Experimental data of Fe-C-O-Cr (C sat.) system. ($O\% \times 10^{-5}$)

Cr%	4.77			9.34			13.6			19.6		
Temp.	Heats No.	C%	O%									
1600°C	CA 2	5.81	371	CB 2	6.00	390	CD 2	6.37	498	CE 3	6.80	621
	4	5.79	375	3	6.10	456	3	6.37	470	4	6.81	562
	5	5.80	332	4	6.13	328	4	6.43	414	5	6.88	602
	6	5.83	339	5	6.04	412	5	6.47	415	6	6.82	442
	7	5.80	389	6	6.15	399	6	6.42	420	7	6.82	505
	8	5.79	312	7	6.09	393						
	9	5.81	341									
	Average	5.80	351		6.09	396		6.41	443		6.84	546
1500°C	CF 1	5.57	306	CG 1	5.81	338	CH 1	6.07	443	CI 1	6.65	537
	2	5.52	357	3	5.82	364	2	6.22	432	2	6.60	539
	3	5.52	287	4	5.84	364	3	6.24	390	4	6.63	546
	4	5.46	373	5	5.79	357	4	6.17	463	5	6.66	536
	5	5.56	316	6	5.84	449	5	6.22	386	6	6.63	533
	6	5.50	347	7	5.80	332	6	6.18	419	7	6.60	445
	7	5.53	343							8	6.68	435
	Average	5.52	324		5.82	367		6.18	422		6.64	505
1400°C	CJ 1	5.21	309	CK 1	5.62	302	CL 2	6.02	407	CN 1	6.43	418
	2	5.35	275	2	5.67	384	3	5.93	344	2	6.41	433
	3	5.39	247	3	5.67	332	4	6.03	393	4	6.43	486
	4	5.39	346	4	5.65	315	5	6.01	362	5	6.42	424
	5	5.30	282	5	5.67	335	6	6.00	369	6	6.39	477
	6	5.36	295	6	5.65	320	7	6.01	381	7	6.39	446
	Average	5.33	292		5.66	331		5.99	376		6.41	447

に比較し、その分析値が低いため、実験誤差が大きく、各点につき 10 回前後熔解をおこない、これを統計的に処理することにした。

IV. 考 察

1. 炭素の溶解度におよぼす Si, Cr, Mn の影響
 炭素にて飽和した熔鉄に Si, Cr, Mn を添加した際の炭素の溶解度の変化は Fig. 1, 3, 4 のごとくであるが、Si による溶解度の変化は多くの報告があるので²⁻⁶⁾別に 1500°C における諸家の結果を比較のため、Fig. 2 に示した。Cr, Mn の場合は Fig. 3, 4 に示すごとくである。これらの値を比較すると著者らの測定値は一般に従来の値より高い傾向はあるが、Si の場合は、

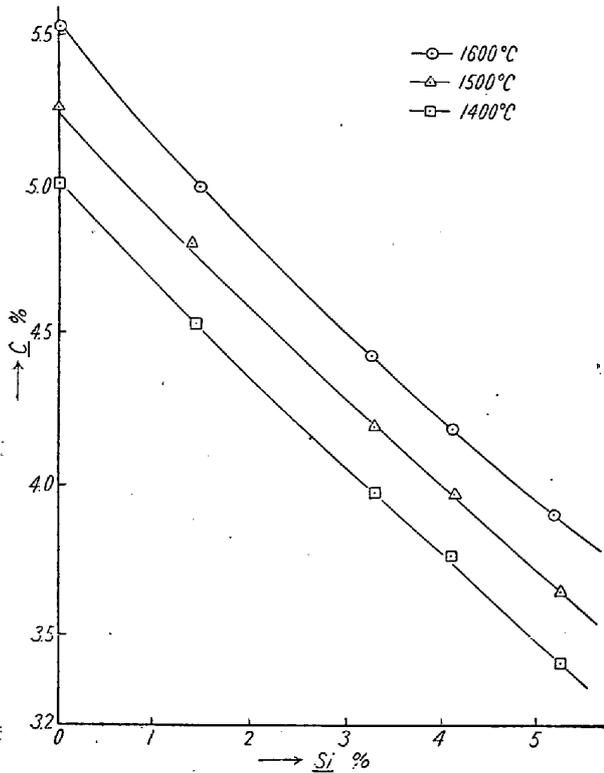


Fig. 1. Solubility of graphite in Fe-C-Si alloys.

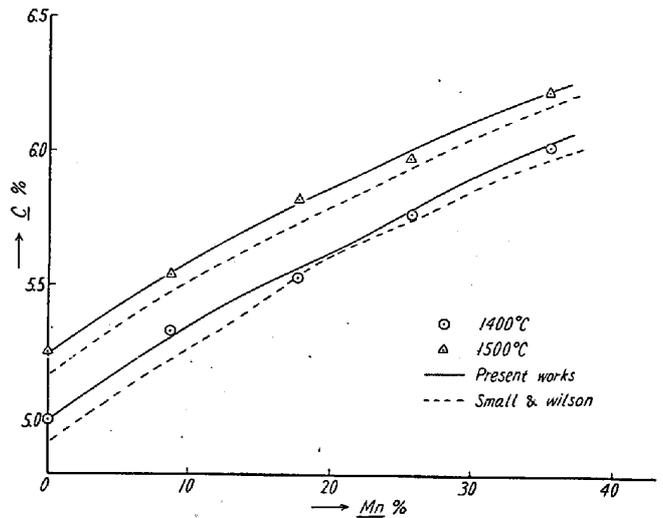


Fig. 3. Solubility of graphite in Fe-Mn-C alloys.

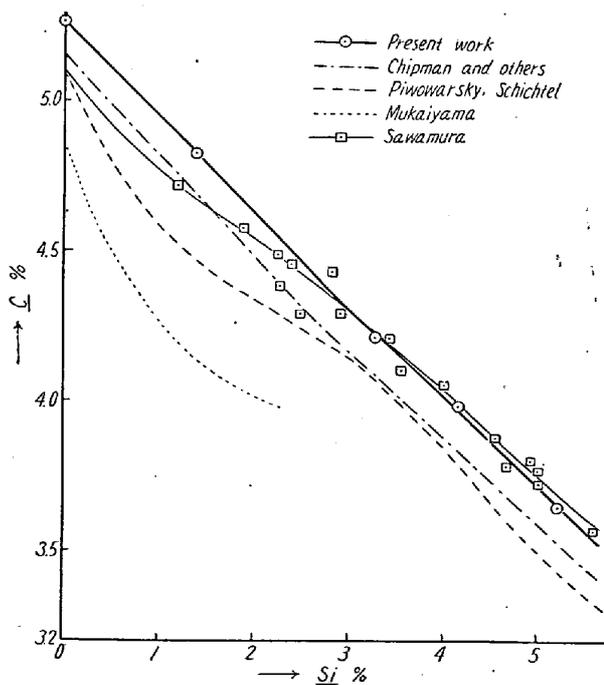


Fig. 2. Solubility of graphite in Fe-Si-C alloys at 1500°C.

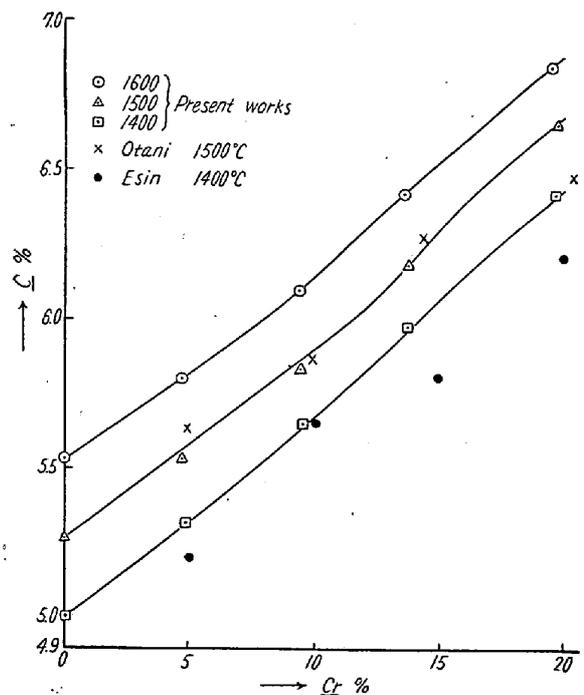


Fig. 4. Solubility of graphite in Fe-C-Cr alloys.

Chipman⁴⁾, 大谷⁶⁾, Mn は Small & Wilson⁴⁾, Cr は大谷⁷⁾ の値によく一致しており, 著者らの場合ガス相をも考慮した測定であると言える。

つぎに Fe-C-X 系で第3元素の濃度が N_X (mole fraction) の時の炭素の濃度を N_C^X , 同一温度で第3元素の入らない Fe-C 系の炭素の濃度を N_C^C としてその差 $\Delta N_C^X = N_C^C - N_C^X$ を取り ΔN_C^X と N_X との関係を示したのが Fig. 5 である。Turkgodan¹⁴⁾ により示されているごとく, ΔN_C^X は実験誤差の範囲内で, 温度に無関係に N_X のみの函数として近似的に次式により示すことが出来る。

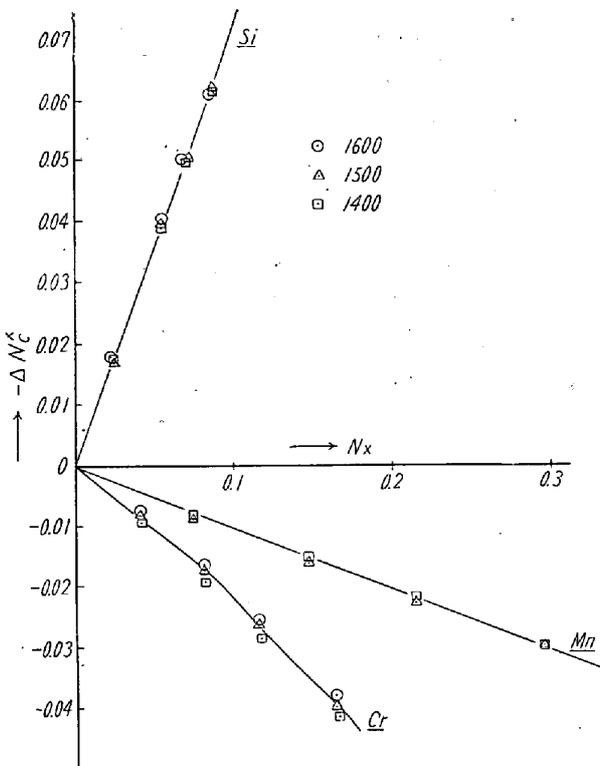


Fig. 5. Relation between $-\Delta N_C^X$ and N_X

$$\Delta N_C^{Si} = -0.72 N_{Si} < 0.09 N_{Si} \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta N_C^{Cr} = +0.21 N_{Cr} < 0.1 N_{Cr} \dots\dots\dots (6)$$

$$\Delta N_C^{Mn} = +0.11 N_{Mn} \dots\dots\dots (7)$$

これらの各式により任意の温度における各系の炭素の濃度変化をもとめることが出来る。

上述のごとく炭素の溶解度を変化せしめる第3元素の影響は, Fe-C, Fe-X 系の液体構造, 原子半径, 各原子間の作用エネルギーなどにより左右され, 炭素の溶解度を大きく変化せしめるものほど, その活量におよぼす影響は大きい。稀薄溶液における i 元素の活量係数におよぼす j 元素の影響は Wagner⁹⁾ によれば, $\epsilon_i^j = \partial \ln f_i / \partial N_j$ により示されるが, 炭素飽和においては, 活量の基準を純炭素にとると, この式は特殊形として近似的に

次式により示される¹⁰⁾。

$$\epsilon_C^X = -\partial \ln N_C / \partial N_X \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式を用い Si, Cr, Mn 添加による炭素の活量係数におよぼす影響を炭素飽和につきもとめるとつぎのとおりである。

$$\epsilon_C^X = -\partial \ln N_C / \partial N_X$$

Si	3.4
Cr	-0.99
Mn	-0.46

すなわち Cr は Mn にくらべて約二倍の影響があることがわかる。

2. 炭素飽和熔鉄の酸素量におよぼす Si, Cr の影響

炭素飽和熔鉄に Si を添加した場合の酸素量の変化は Fig. 6 に示すごとく, Si 濃度の増加とともに酸素量は低下する。この場合の酸素分析値の再現性に比較して測定値が非常に低いため, 測定結果にはかなりのばらつきはあるが, Si=0% では温度のたかい程酸素量は多く, Si=1.42, 3.27% では大きい差はなく, Si=4.14, 5.20% では温度の高いほど, むしろ酸素量は低くなっている。

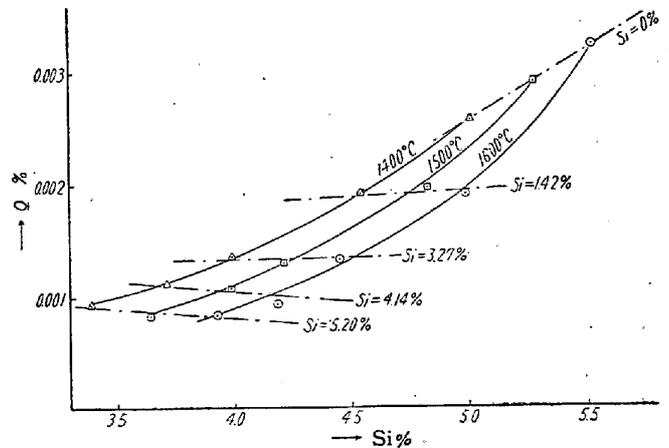


Fig. 6. Oxygen content in Fe-Si-C alloys saturated with carbon.

Cr 添加による影響は Fig. 7 に示すごとく酸素量を増加せしめ, 同一 Cr 濃度については温度のたかいほど酸素量は多く, Cr 量が増すと温度勾配は大きくなる傾向を示す。Mn も酸素量を増加せしめる傾向を察知することが出来たが, 前述の理由により十分な結果は得られなかつた。

以上の測定値と前報 (I)¹⁾ の純 Fe-C-O (C sat.) 系の値より $C=3.4\sim 7\%$ の範囲における酸素の活量係数を推測出来る。本系のように固相として炭素相が存在すれば, 一定温度ではガス相中の $P_{CO}-P_{CO_2}$ の分圧は一定の値を示し, したがって酸素の活量は一定であり, 前

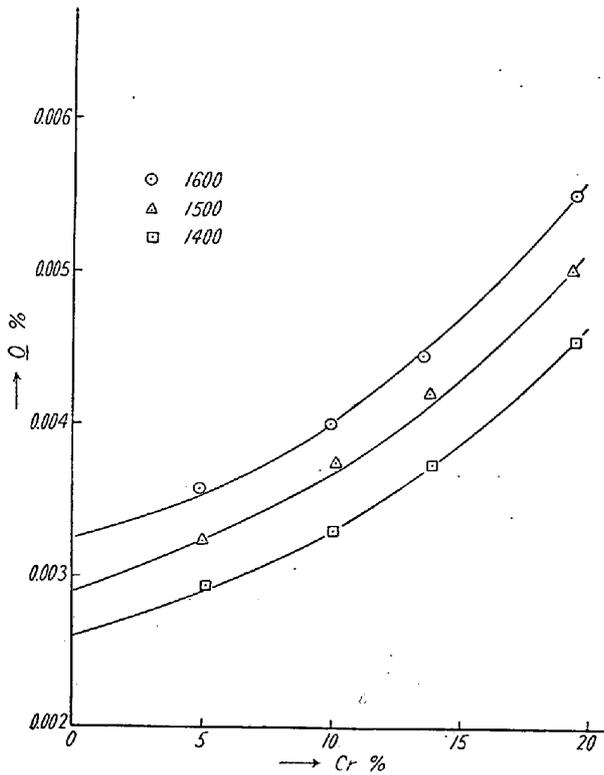


Fig. 7. Oxygen content in Fe-C-Cr saturated with graphite.

報 (I)¹⁾ ですでにえられている。今酸素の活量係数 f_0 を (10) 式のごとく定義すれば

$$a_0 = f_0 O\% \dots\dots\dots (10)$$

測定値より $C = 3.4 \sim 7.0\%$ の範囲における f_0 の値をもとめ得る。

次に f_0 の値は多元系稀薄溶液における近似解として C. Wagner⁹⁾ によると (11) 式のごとく分解される

$$f_0 = f_0^{(O)} \cdot f_0^{(C)} \cdot f_0^{(X)} \dots\dots\dots (11)$$

- $f_0^{(O)}$: —Fe-O 系における酸素の活量係数
- $f_0^{(C)}$: —酸素の活量係数におよぼす炭素の影響
- $f_0^{(X)}$: —酸素の活量係数におよぼす第3元素の影響

(11) 式の関係は稀薄溶液における多元系の近似式としてあたえられたものであるが、(11) 式に従来の測定値を代入して f_0 の値をもとめ (10) 式より酸素量を計算した結果と、本実験にてもとめられた酸素量とを 1600 °C につき比較してみたものが Table 4 である。計算の基礎データとして $f_0^{(O)}$ の値は多くの測定者により $f_0^{(O)} = 1$ なることがしられており、この項を消去し、 $f_0^{(Si)}$ は Gokcen & Chipman¹⁵⁾ の測定値を Chipman が再計算した値¹⁰⁾、 $f_0^{(Cr)}$ は Chen & Chipman¹⁰⁾¹¹⁾ の値を用いた。 $f_0^{(C)}$ の値は著者等の前報 (I)¹⁾ でえられた値が温度により変わらないとして計算をおこなつた。

Table 4 によれば、計算値、実験値いづれも Fe-C-Si-O (C. sat.) 系では Si は酸素量を減少せしめ、Fe-C-Cr-O (C. sat.) では、Cr は酸素量を増加せしめ、その傾向は一致しているが、数値は一致せず、とくに高濃度でいちじるしくことなつた値を示している。このことは炭素飽和でしかも添加元素濃度のたかい本系のような場合 (9) 式は成立しない。すなわち (9) 式で省略されている 2 次以上の項も無視できないことを示しているものである。

それ故きわめて簡略化した近似計算として第 3 元素添加による影響を X として

$$f_0 = f_0^{(C)} \cdot X \dots\dots\dots (11)$$

(10) 式により $C = 4.5 \sim 5.3\%$ の範囲 (前報でもとめられている範囲) で 1400°, 1500°, 1600°C の温度につき X の値をもとめると、 $X = 0.9 \sim 1.1$ のあいだにばらつき一定の傾向を示さない。それ故 $X = 1$ として $C = 3.4 \sim 7\%$ の範囲の $f_0^{(C)}$ の値をもとめ、これと C% との関係を示したものが Fig. 8 である。Fig. 8 における各点は多少のばらつきはあるが、前報 (I) の各点と $f_0 = 1$ とを結んだ直線の近くにあり、この勾配は酸素の活量係数におよぼす炭素の影響を示す相互作用係数 $e_0^{(C)}$ の

Table 4. Comparison between experimental and calculated values of oxygen contents in Fe-C-Si and Fe-C-Cr system saturated with carbon at 1600°C

	Alloying element X%	C%	$f_0^{(C)}$	$f_0^{(X)}$	f_0	O%	
						Calculation	Experiment
Fe-C-Si	1.42	4.99	0.025	0.94	0.0024	0.0023	0.0019 ₀
	3.27	4.44	0.037	0.86	0.0032	0.0017	0.0014 ₀
	4.14	4.19	0.045	0.83	0.0037	0.0014	0.0009 ₃
	5.20	3.92	0.055	0.79	0.0044	0.0012	0.0008 ₄
Fe-C-Cr	4.77	5.80	0.014	0.60	0.0083	0.006 ₄	0.0035 ₁
	9.34	6.09	0.011	0.43	0.0047	0.011 ₃	0.0039 ₆
	13.6	6.41	0.008 ₉	0.34	0.0030	0.017 ₆	0.0044 ₃
	19.6	6.84	0.006 ₅	0.37	0.0017	0.031 ₁	0.0054 ₆

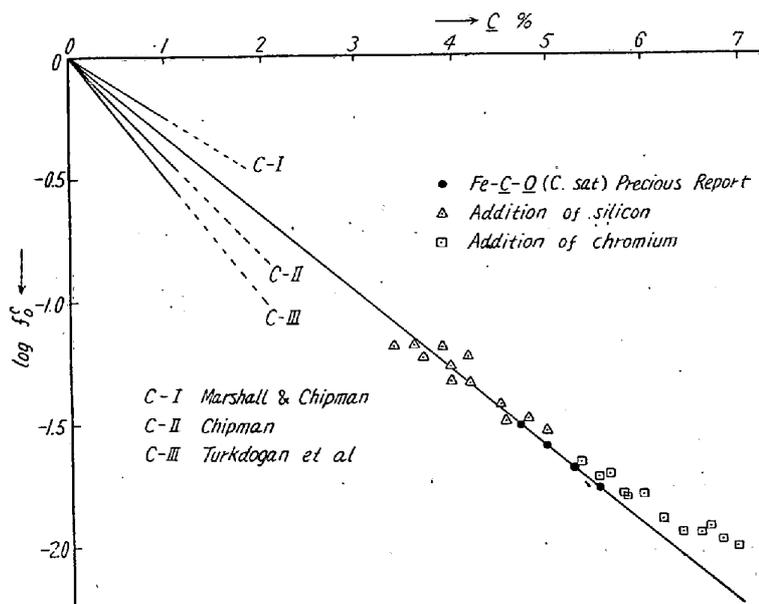


Fig. 8. Effect of carbon on the activity coefficient of oxygen.

値を示す。この値として

$$e_O^{(C)} = \partial \log f_O^{(C)} / \partial C\% = -0.32 \dots \dots (12)$$

-0.32 をえた。Fig. 8 中 C-I は Marshall & Chipman¹²⁾の値, C-II は Chipman の再計算値¹⁰⁾, C-III は Turkdogan¹³⁾の推測値を示したもので、これらの値に比較して充分妥当な値と思われる。しかしこの場合 Si, Cr などの影響を無視した点にはなお問題があり、多元系脱酸平衡の問題は今後の研究にまつべきものである。

V. 結 言

以上を総括すればつぎのごとくである。

1. 純 Fe-C-O (C. sat.) 系に Si, Cr, Mn を添加した場合の溶解度の変化をもとめた。これより炭素飽和における炭素の活量係数におよぼす Si, Cr, Mn の影響をもとめた。

添加元素	$\epsilon_C^X = \partial \ln N_C / \partial N_X$
Si	3.4
Cr	-0.99
Mn	-0.46

2. 炭素飽和熔鉄に Si を添加すれば酸素量は減少し Cr, Mn は増加せしめる。

3. 以上の値より熔鉄中の酸素の活量係数におよぼす炭素の影響を示す相互作用係数として次式を推測した。

$$e_O^{(C)} = \partial \log f_O^{(C)} / \partial C\% = -0.32$$

擧筆するに当り、東北大学助教授不破祐氏および実験遂行に協力された野崎洋彦、鶴沼功工学士に謝意を表す

る。(昭 33—2月寄稿)

文 献

- 1) 的場幸雄, 万谷志郎, 鉄と鋼, **43** (1957) 790
- 2) E. Piwowarsky & K. Schichtel: Archiv Eisenhüttenwesen **3** (1929/30) 139
- 3) 向山幹雄: 鉄と鋼, **18** (1932) 1062
- 4) J. Chipman, R. M. Alfred, L. W. Gott, R. B. Small, D. W. Wilson, C. N. Thomson D. L. Gnersey & J. C. Fulton: Trans, Amer. Soc. Metals **44** (1952) 1215
- 5) 沢村宏, 沢村淳: 鉄と鋼, **38** (1952) 6~1
- 6) 大谷正康: 日本金属学会誌, **20** (1956) 99
- 7) 大谷正康: Sci. Rep. R. I. T. U. A-8 (1956) 337
- 8) O. A. Esin & H. A. Vatolin Izvest Akad, Nouk SSSR (1954) (from Abstract. Tetsu to Hagané **40** (1954) 154)
- 9) C. Wagner: Thermodynamics of Alloys (1952) p. 53
- 10) J. Chipman: J. Iron & Steel Inst, **180** (1955) 97
- 11) H. M. Chen & J. Chipman: Trans Amer. Soc. Metals **38** (1947) 70
- 12) S. Marshall & J. Chipman: Trans Amer. Soc. Metals **30** (1942) 695
- 13) E. T. Turkdogan, L. S. Davis, L. E. Leake, & C. G. Stevens: J. Iron & Steel Inst. **181** (1955) 123
- 14) E. T. Turkdogan & L. E. Leake: J. of Iron & Steel Inst. **179** (1955) 39
- 15) N. A. Gokcen & J. Chipman: Trans A.I.M.E. **197** (1953) 173