

論 文

UDC 669.1-404 : 669.046.546 : 541.123.33

溶鉄中のイオウと水素-硫化水素混合ガスとの平衡*

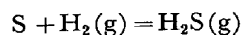
筏 祥児**・林 昭二***・鶴野 達二****

The Equilibrium between Sulphur in Molten Iron and
H₂-H₂S Gas Mixture

Shoji IKADA, Shoji HAYASHI, and Tatsuji UNO

Synopsis:

To determine the thermodynamic properties of sulphur dissolved in liquid iron, the equilibrium in the reaction



was investigated for the temperature range of 1550~1700°C and sulphur concentration up to about 2 pct., using an induction furnace.

Though these measurements have been done by many investigators, their results have scattered by such reasons as sulphur segregation in specimens and thermal diffusion of gas mixture.

After the improvement for these many problems to be solved, the following equilibrium relation was obtained.

$$\log K(=p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{S}}) = -3200/T - 0.863$$

The activity coefficient of sulphur in molten iron, that is f_{S} , decreased with the increase in sulphur concentration, however its decreasing rate became smaller with increasing temperature, indicating that iron-sulphur solution had a tendency to approach on ideal state with increasing temperature.

The relationship among f_{S} , sulphur concentration and temperature was given as follows,

$$\log f_{\text{S}} = (-286/T + 0.119) [\% \text{S}].$$

1. 緒 言

イオウが鉄鋼中に含まれると種々の悪影響を及ぼすことが知られている。したがって製鉄製鋼過程中的脱硫は重要であつて、古くから研究室、実操業で広範囲の研究が行なわれてきた。これら脱硫の問題を知る上での基礎実験として溶鉄中のイオウと H₂-H₂S 混合ガスとの平衡関係を測定し、溶鉄中のイオウの物理化学的挙動を知ることが重要なものである。そこで本研究ではまず鉄-イオウ二元系合金について H₂-H₂S 混合ガスとの平衡を測定した訳であるが、この反応平衡は溶鉄中のイオウの活量を知る上での基本となるため既に多くの研究報告がある^{1)~13)}。そしてこれらを代表する値としての学振推奨値が出されており¹²⁾一応の解決を見た訳だが、しかしな

おイオウの相互作用助係数 e_{S}^{S} には各測定者間に相当の不一致がある。考えられる測定上の問題点としてイオウ偏析によるイオウ分析誤差や H₂-H₂S 混合ガスの熱分離などがある。後者の問題については試料加熱方法を誘導加熱よりも抵抗加熱にすることにより解決できたとされているが¹²⁾¹³⁾、本研究では次の理由から誘導加熱法で行なつた。従来の結果からみるとこの H₂-H₂S 混合ガスの熱分離は低ガス比側 (3×10^{-3} 程度) ではほとんど予熱管を付けることにより、抵抗炉との差は認められないからである。また誘導炉の方が反応時間を短縮できるなどの長所があることから誘導炉でも問題はないと考えた訳である。

以上から本研究では、イオウ偏析の問題、H₂-H₂S 混合ガス調整法などに検討を加えて高周波誘導加熱法で本

* 昭和 48 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 5 月 20 日受付 (Received May 20, 1974)

** 大同鋼板(株) (Daido Steel Sheet Mtg. Co., Ltd.)

*** 名古屋工業大学 (Dept. of Metallurgy, Nagoya Institute of Technology, Gokisho-machi Showaku Nagoya 466)

**** 名古屋工業大学 工博 (Nagoya Institute of Technology)

反応平衡を測定した。そして平衡定数、イオウの相互作用助係数などについて従来の結果との比較を行なった。測定範囲は 1550~1700°C で約 2%イオウまでである。

また本研究では鉄-イオウ二元系だけではなく将来イオウの活量に及ぼす他元素の影響を調べる上で本測定方法が妥当なものかどうかを確認する意味もある。

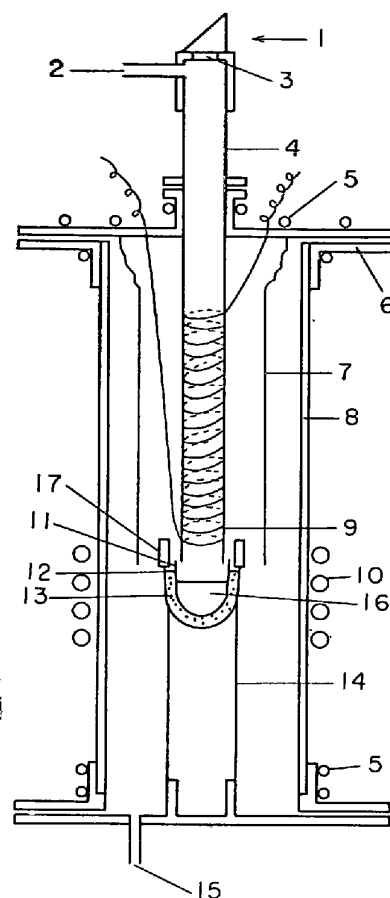
2. 実験装置及び実験方法

実験装置はガス清浄系と溶解系（反応管）とガス分析系とから成り、その概略図を Fig. 1, Fig. 2 に示した。

溶解試料は電解鉄 (99.9%Fe) と実験室で作製した硫化鉄粉 (約 32% S) とを従来の結果から推定される平衡 S 濃度より約 0.3% 高めに配合し、全量を約 75 g とした。

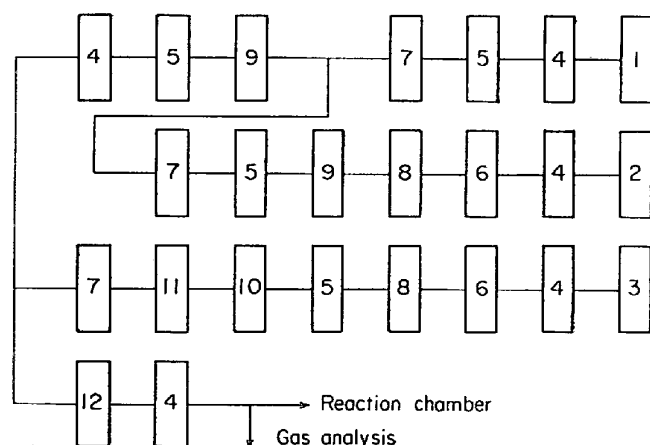
溶解用ルツボは内外ルツボとも市販の純アルミナ製 (SSA-H) (4% シリカ含) を用い、内外ルツボの間にはアルミナ粉を入れた。

用いた H_2 , H_2S , Ar などのガスは市販のボンベ入りのものを使用した。特に H_2S は Ar であらかじめ約 1 体積%に希釈されてあるものを買入れた。これは溶鉄中の S との平衡混合ガス比 p_{H_2S}/p_{H_2} が 10^{-3} 程度のために正確なガス比の制御は難しいが、あらかじめ 10^{-2} 程度に H_2S が薄められていると普通の毛細管式流量計でたやすく希望する混合ガス比が得られるということと、Ar 希釈した方が少しは混合ガスの熱分離防止に役立つと考えられ、また長時間安定した一定組成の混合ガスが期待できるなどの理由からである。そしてそれぞれ各清浄系を経て十分清浄化されたガスは流量計とガス分析に



- | | |
|-----------------------------|----------------------------------|
| 1 Optical pyrometer | 10 Induction coil |
| 2 Gas inlet | 11 Crucible (Al_2O_3) |
| 3 Glass window | 12 Protecting crucible |
| 4 Guide tube | 13 Al_2O_3 powder |
| 5 Cooling water | 14 Support tube |
| 6 Brass head | 15 Gas outlet |
| 7 Radiation shield (Mo) | 16 Melt |
| 8 Reaction tube (SiO_2) | 17 Discharge defense (porcelain) |
| 9 Preheater (Mo) | |

Fig. 2. Reaction chamber.



- | | |
|----------------------------|---------------|
| 1 ($H_2S + Ar$) cylinder | 7 Flow meter |
| 2 H_2 cylinder | 8 Sodalime |
| 3 Ar cylinder | 9 Pt asbestos |
| 4 Bleeder | 10 Cu wool |
| 5 $CaCl_2 + P_2O_5$ | 11 Mg chip |
| 6 $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ | 12 Gas mixer |

Fig. 1. Gas purifying system.

よって所定の混合ガス比に調整された。ガス比の決定には試料溶解前に導入ガスをガス分析系に導き酢酸亜鉛酢酸カドミウムの酢酸酸性溶液に H_2S を吸収させ、ヨウ素滴定法により H_2S 量を求め、残りの Ar と H_2 は水上置換により捕集し気温気圧水温補正を施し導入ガス比を得た。実際には 5 回分析を行ないその平均値を使用した。このガス比が実験の前後でほとんど変化しないことは確認された。またガス分析の相対誤差は $\pm 2\%$ 以内であり、最高約 5.5×10^{-3} の値まで得ることができた。なお導入混合ガスの全量はどのガス比でもいつも 400 cc/min とした。

H_2S と H_2 のような比重差の大きな混合ガスでは低温のガスが急に高温部に流された時には、いわゆる熱分離を起こし H_2S の濃度勾配ができやすく混合ガス比に変動をきたす。これは混合ガス導入管に Mo 線を巻き 1050 °C に予熱することにより防止できた。この導入管 (ア

ルミナ質、内径 22 mm、加熱部長さ 20 cm) の先端と溶鉄表面間距離は 2 cm 以下に保った。また Fig. 2 でコイルと導入管先端部間の放電防止のために 17 を置いた。

試料溶解は高周波誘導炉 (出力 5 kW) で行なった。本測定では混合ガスの熱分離防止の意味からすると誘導炉より抵抗炉の方が好ましいが、本測定範囲内での両者の差は小さいこと、誘導炉の方が反応時間が短く、凝固が速いなどの理由から誘導炉を使用した。なお反応管 (内径 55 mm 長さ 50 cm) は不透明石英製である。

測温はプリズムを通して線条消失型光高温計で行なった。補正は H_2 中の純鉄、純ニッケル融点を赤色 filter を通して測定し、WIEN の放射式の $\log(\epsilon \cdot \tau)$ 項を補正值とした。ここで ϵ , τ はそれぞれ有効放射率、透過率である。補正誤差は $\pm 10^\circ C$ 以内におさえられた。

実験操作としては、まず Ar 気流中で試料を溶解し溶落して指定された温度になったら混合ガスに切換え、温度、ガス比を調節し定常状態となった時を開始とした。この時期はいつも混合ガス切換え後 10 min 程度である。5 hr 保つたら高電圧を断ちすぐに Ar に切換え、扇風機で空冷した。試料は約 1 min 以内で凝固した。

凝固試料は縦に二分し、S 分析用には S 偏析を防止する意味で切断表面から均一にシェーパーで 5~10 g 削り取り、残りは顕微鏡観察などに供した。

S 分析は燃焼容量法 (JIS 規格) で行なった。一部を重量法で行ない両方法で得た S 濃度を比較した結果、両者の相対誤差は $\pm 2\%$ 以内であった。シェーパーで削り採った試料は均一に混合されたが、ばらつきは最大 $\pm 3\%$ あった。このため分析は少なくとも 3 回行ないその平均をとった。

3. 予備実験結果

3.1 溶解試料のイオウ偏析

凝固した試料中の S 偏析を調べるために縦に二分した断面を光学顕微鏡で観察した。方法は視野内での硫化鉄介在物の面積百分率を測定する点算法によった。Fig. 3 に硫化鉄介在物量の分布状態を示した。1.52% S の試料

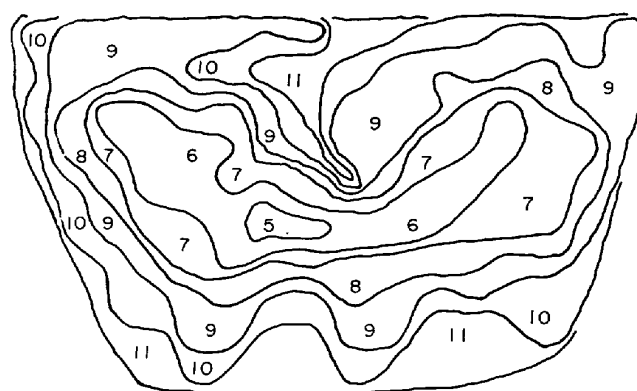


Fig. 3. An example of diagram of FeS segregation, figure represents area percentage of FeS inclusion. (S=1.52%)

であるが周辺部より中心部の方が低 S 濃度であることがわかった。なお介在物が FeS であることは XMA によって確認した。

3.2 ルツボ材の影響

本実験に使用したアルミナルツボは 4% のシリカが含まれているので溶鉄中への Si 汚染が問題となるが、代表的な試料についてモリブデン青吸光度法で Si 分析した結果 0.01% 以下であり問題にならないことがわかった。

3.3 平衡到達時間

温度、混合ガス比とも定常状態になって後何時間で平衡に達するのかを調べた。混合ガス比 2.66×10^{-3} 、温

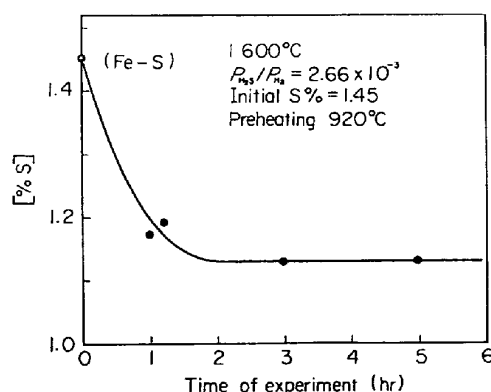


Fig. 4. Approach to equilibrium by desulphurization.

Table 1. Approach to equilibrium by sulphurization.

Run	Heating temperature ($^\circ C$)	Time of experiment (hr)	Initial S %	$(p_{H_2S}/p_{H_2}) \times 10^3$		Final S %	Expected equilibrium S %
				Observed	Corrected		
B-1	1600	6.5	0.35	2.16	2.02	0.44	0.66
B-2	1600	5.0	0.25	1.35	1.27	0.32	0.41
B-3	1600	5.0	0.00	0.70	0.67	0.09	0.22

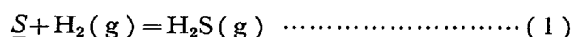
度 1600°C, 初期 S 濃度 1.4% で行なった. その結果, Fig. 4 のように平衡 S 濃度より 0.3% ほど高いと 3 hr 程度で平衡に達することがわかった. 低濃度側より平衡に近づく場合には Table 1 に示すように 5 hr 保持で約 0.1% S 増す程度で加硫は脱硫に比しかなり遅かった. したがってほとんどの試料は予想平衡 S % より高めに配合された訳である. 以上から溶解保持時間は 1550, 1600, 1650°C で 5 hr, 1700°C で 3 hr とした.

3.4 混合ガスの熱分離防止対策

本実験では高周波誘導加熱であるから高温部分が溶解試料部だけに限られた抵抗炉のように高温部範囲が広くない. 抵抗炉の場合は炉自体でガス予熱ができるから混合ガスの熱分離を防止できる. そこで誘導加熱では別にガス予熱装置が必要になるが, この予熱温度と溶解温度 1600°C における見かけの平衡定数 K' (後述) との関係測定した. その結果を Fig. 5 に示す. 導入ガス比が 2.66×10^{-3} の場合であるが約 800°C 以上に予熱することによって K' は一定値を示し, 熱分離の影響を除去しうることがわかった. このことにより実験はすべて 1050°C に予熱して行なった. なお, 吉田, 万谷, 不破⁷⁾ もガス比 1.69×10^{-3} で行ない 1000°C 以上に予熱することにより熱分離を防止できるとした. また彼らは Ar 希釈しても見かけの平衡定数には変化がないとし, このことは本実験の Ar 希釈 (50~130 cc/min) が測定上なら支障をきたさないことの裏付けである.

4. 実験結果及び考察

本研究で行なった溶鉄中のイオウと H_2 - H_2S 混合ガスとの平衡は一般的に次の反応式で表わされる.



$$K = p_{H_2S}/p_{H_2} \cdot a_S = p_{H_2S}/p_{H_2} \cdot f_S \cdot [\% S] \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで K はこの反応の平衡定数, a_S は溶鉄中のイオウの活量, f_S は Henry 基準でのイオウの活量係数, $[\% S]$ は溶鉄中のイオウの重量%濃度である.

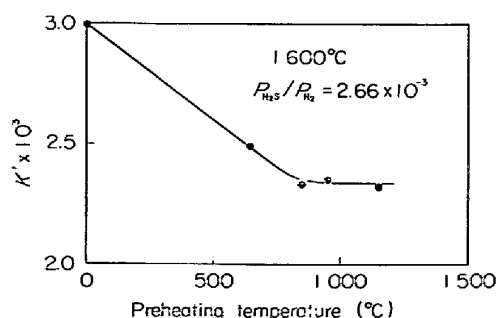
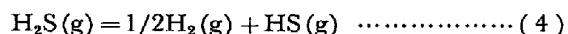


Fig. 5. Relation between preheating temperature and K' (Gas flow rate 400 cc/min).

今 (2) 式のように a_S の代りに $[\% S]$ を用いて見かけの平衡定数を K' とすると,

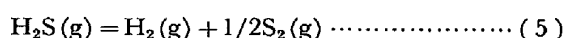
$$K' = p_{H_2S}/p_{H_2} \cdot [\% S] \quad \dots\dots\dots (3)$$

H_2S は高温において $HS(g)$ や $S_2(g)$, $S(g)$ などに熱解離する. したがって常温で測定された導入混合ガス比 p_{H_2S}/p_{H_2} を高温においてそのまま適用できないので補正を施す必要がある. 本実験では H_2S の解離反応における標準自由エネルギー変化の式は BAN-YA & CHIPMAN が数式化した次式を採用した⁹⁾.



$$K_{(4)} = p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{HS}/p_{H_2S}$$

$$\Delta G^\circ = 40\,090 - 15.40T$$



$$K_{(5)} = p_{H_2} \cdot p_{S_2}^{1/2}/p_{H_2S}$$

$$\Delta G^\circ = 21\,530 - 11.73T$$



$$K_{(6)} = p_{H_2} \cdot p_S/p_{H_2S}$$

$$\Delta G^\circ = 74\,000 - 26.33T$$

なおいずれの反応も均一気体反応であるから解離速度は速くガスが溶鉄と接触する際には完全に解離平衡に達しているものとした. inlet gas では $p_{H_2S} + p_{H_2} + p_{Ar} = 1$ (atm) が成立ち, この p_{H_2S} と p_{H_2} を (4) (5) (6) に代入しその時の p_{HS} , p_{S_2} , p_S をそれぞれ求め,

$$\{inlet\ p_{H_2S} - (p_{HS} + p_{S_2} + p_S)\} / inlet\ p_{H_2}$$

を補正混合ガス比とした. この方法は簡便法であるが, BAN-YA & CHIPMAN がコンピュータで計算した値とは

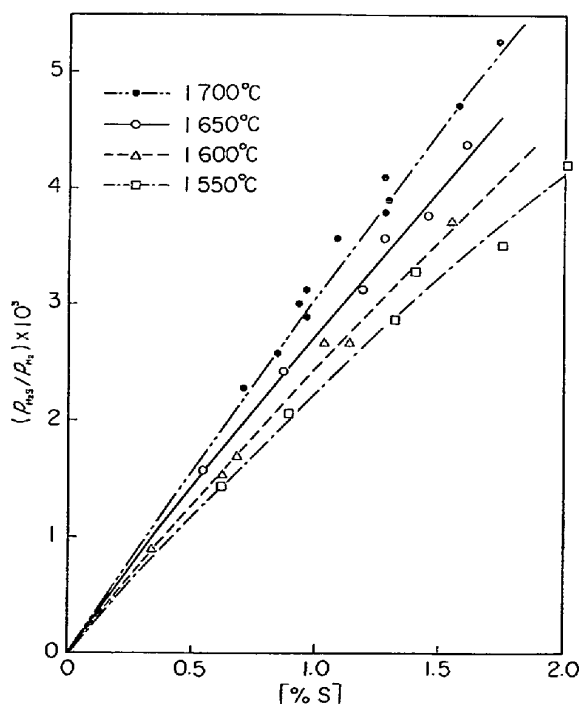


Fig. 6. Between p_{H_2S}/p_{H_2} and $[\% S]$.

とんど近い値を得ることができる。例えば BAN-YA らが計算した 2.13×10^{-3} , 5.90×10^{-3} の各ガス比はそれぞれ本方法では 2.13×10^{-3} , 5.937×10^{-3} となる。(1600°C の場合)

次に補正された混合ガス比 p_{H_2S}/p_{H_2} と平衡イオウ濃度 [%S] との関係を反応温度 1550, 1600, 1650, 1700°C, [%S] が約 2% までについて測定した結果を Fig. 6 に示した。

この図から高温程一定 p_{H_2S}/p_{H_2} に対する [%S] が低いことから, a_s は温度上昇につれて増していくことがわかる。また [%S] の増加につれて p_{H_2S}/p_{H_2} と [%S] とは直線関係からずれてくる。これは溶鉄中のイオウ原子間の相互作用が無視できなくなってきたことを意味し, この場合は負に偏っていることからイオウ原子間には引力が働いていることがわかる。

(2) 式から各温度でそれぞれ,

$$K = K'/f_s \quad (7)$$

が成立するが, イオウの無限希薄溶液では $f_s = 1$ であり, そうすると $K = K'$ となるので, $\log K'$ と [%S] との関係を Fig. 7 に示してみると, 両者の間にはだいたい直線関係がある。この直線を最小二乗法で求め [%S] = 0 への外挿値から $\log K$ が得られる。各温度での $\log K$ を絶対温度の逆数でプロットすると Fig. 8 のよ

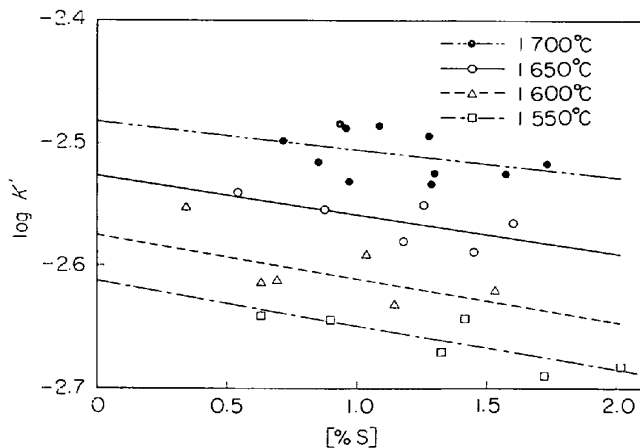


Fig. 7. Effect of sulphur on $\log K'$.

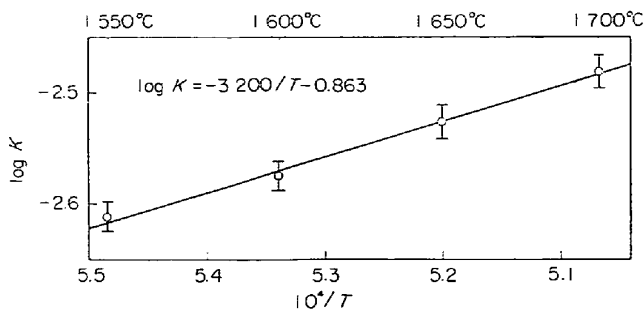


Fig. 8. Temperature dependence of $\log K$.

うに, ほぼ直線関係になる。この関係式を最小二乗法で求めると,

$$\log K = -3200/T - 0.863 \quad (8)$$

と表わせた。

次に溶鉄中のイオウの活量係数は, (7) 式を対数で表わし各 [%S] での $\log K'$ が測定されているので, $\log f_s$ と [%S] との関係で表わすと Fig. 9 のようになる。これらの間には [%S] 測定範囲内でほぼ直線関係が認められる。この直線の勾配は Fig. 7 の直線の勾配と同じものであり高温程ゆるやかである。したがって温度上昇につれてイオウ原子間の相互作用が弱まる傾向にあり, つまり高温程理想溶液に近づくことを意味している。この場合のイオウ原子間の相互作用助係数 $e_s^{(s)}$ は次のように表わされる。

$$e_s^{(s)} = \partial \log f_s / \partial [\%S] \quad (9)$$

よって,

$$\log f_s = e_s^{(s)} \cdot [\%S] \quad (10)$$

$e_s^{(s)}$ は Fig. 9 における各直線の勾配であるから各温度での $e_s^{(s)}$ の値を求めた。これらの値を前に得られた $\log K$ の値とともに Table 2 に示した。

$e_s^{(s)}$ と絶対温度の逆数との関係を直線関係にあるとすると最小二乗法から,

$$e_s^{(s)} = -286/T + 0.119 \quad (11)$$

となる。これが Fig. 11 の 9 であり黒丸が Table 2 の $e_s^{(s)}$ 値である。

また, (10), (11) を組合せると,

$$\log f_s = (-286/T + 0.119) [\%S] \quad (12)$$

となる。この式は本測定範囲内で成立すると考えられる。

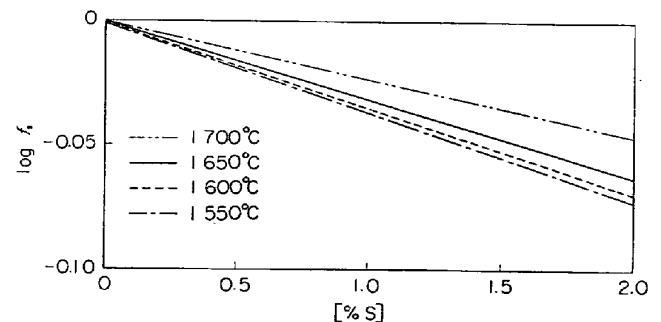


Fig. 9. Effect of sulphur on $\log f_s$.

Table 2. Equilibrium constant and interaction parameter of sulphur in liquid iron.

°C	1550	1600	1650	1700
$\log K$	-2.612	-2.576	-2.527	-2.482
$e_s^{(s)}$	-0.036	-0.035	-0.032	-0.023

次に得られた平衡定数 K と相互作用助係数 $e_s^{(s)}$ について確率誤差を用いて誤差範囲を求めてみた。 K と $e_s^{(s)}$ の誤差は最小二乗法で求めた各温度での直線 ($\log K' = A \cdot [\% S] + B$, $e_s^{(s)} = A$, $\log K = B$) からの各測定点 (x_i , y_i) = ($[\% S]$, $\log K'$) の残差を使うと A , B の確率誤差 ϵ_A , ϵ_B は,

$$\epsilon_A = 0.6745 \sqrt{\frac{n}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \cdot \frac{\rho^2}{n-2}}$$

$$\epsilon_B = 0.6745 \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \cdot \frac{\rho^2}{n-2}}$$

となる。ここで $\rho^2 = \sum (y_i - \bar{y})^2$, $\bar{y} = Ax_i + B$, $i = 1, \dots, n$, n は測定数である¹⁴⁾。各温度について求めた ϵ_A , ϵ_B を Table 3 に示し, これらを Fig. 8, 11 に図示した。

以上の結果を従来の測定値と合わせて $\log K$ は Fig. 10 に $e_s^{(s)}$ は Fig. 11 にそれぞれ示した。本研究の $\log K$ は足立, 森田の結果⁵⁾とほとんど一致し, 学振推奨値にも近い¹²⁾。 $e_s^{(s)}$ は測定者間のばらつきがかなり大きい。学振推奨値は抵抗加熱で行なった各測定結果を平均したもので温度によらず -0.037 である。本研究結果は抵抗炉で行なった吉井, 高橋の結果¹⁰⁾と, 誘導加熱で

Table 3. Probable error of $e_s^{(s)}$ and $\log K$, ϵ_A and ϵ_B , respectively.

°C	1 550	1 600	1 650	1 700
ϵ_A	0.009	0.013	0.011	0.012
ϵ_B	0.013	0.013	0.014	0.015

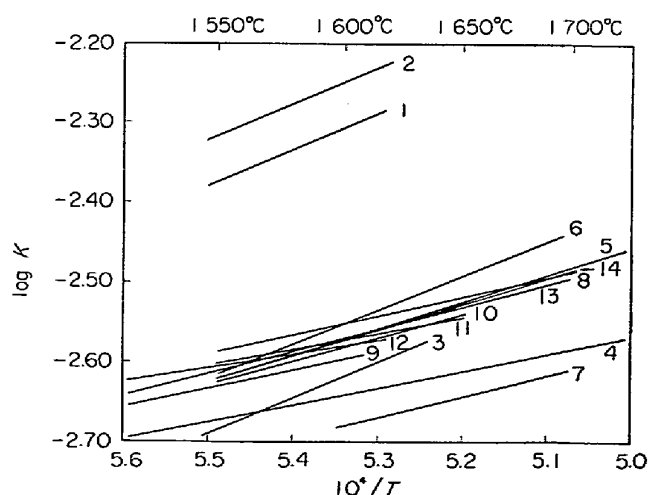


Fig. 10. Temperature dependence of $\log K$.

1. J. CHIPMAN, *Ta Li*¹⁾ 2. U. MATOBA, T. UNO²⁾ 3. J. WHITE, H. SKELLY³⁾ 4. J. CHIPMAN, et al.⁴⁾ 5. A. ADACHI, Z. MORITA⁵⁾ 6. T. YOSHII, K. SASAKI⁶⁾ 7. T. FUWA, K. YOSHIDA, S. BAN-YA⁷⁾ 8. T. YOSHII, M. TAKAHASHI⁸⁾ 9. S. BAN-YA, J. CHIPMAN⁹⁾ 10. T. YOSHII, M. TAKAHASHI¹⁰⁾ 11. F. ISHII, T. FUWA¹¹⁾ 12. F. ISHII, T. FUWA¹¹⁾ 13. Y. MATSUSHITA, H. SAKAO¹²⁾ 13. This work

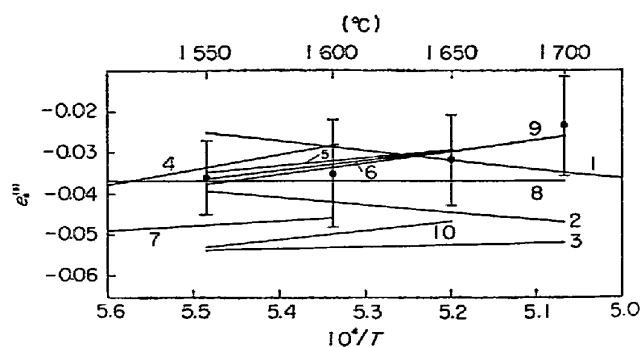


Fig. 11. Temperature dependence of $e_s(s)$.

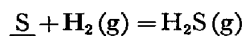
1. A. ADACHI, Z. MORITA⁵⁾ (R) 2. T. YOSHII, K. SASAKI⁶⁾ (H. F.) 3. T. YOSHII, M. TAKAHASHI⁸⁾ (H. F.) 4. S. BAN-YA, J. CHIPMAN⁹⁾ (R) 5. T. YOSHII, M. TAKAHASHI¹⁰⁾ (R) 6. F. ISHII, T. FUWA¹¹⁾ (H. F.) 7. F. ISHII, T. FUWA¹¹⁾ (R) 8. Y. MATSUSHITA, H. SAKAO¹²⁾ (R) 9. This work (H. F.) 10. E. ICHISE, K. KITAO, T. MORI¹³⁾ (Knudsen cell mass spectrometer)
H. F.: High frequency heating, R: Resistance heating

行なつた石井, 不破¹¹⁾の値によく一致した。なお抵抗加熱の場合でも BAN-YA & CHIPMAN⁹⁾と石井, 不破¹¹⁾のそれぞれの結果はかなりの隔りがあり $e_s^{(s)}$ にはなおもこれといつて信頼できる結果がないのが現状である。本研究結果から見る限りにおいて $e_s^{(s)}$ が温度に対して右上りであることは誤差を考慮しても妥当な傾向と思われる。つまり高温程理想溶液に近づくと考えられる。

5. 結 言

高周波誘導加熱法で溶鉄中のイオウと H_2-H_2S 混合ガスの平衡を測定した。従来からの問題点としてイオウ偏析や混合ガスの調整法, 混合ガスの熱分離などについて検討を加えて, 反応温度 1 550, 1 600, 1 650, 1 700°C, 平衡イオウ濃度約 2%の範囲まで測定した。

その結果, この反応平衡は次のように表わせた。



$$\log K (= p_{H_2S}/p_{H_2} \cdot a_S) = -3200/T - 0.863$$

また溶鉄中のイオウの活量係数 f_S は $[\% S]$ 増加に対して減少するが, 高温程その程度が少くなり, いわゆる高温程理想溶液の傾向が強いことを示した。

その関係式は,

$$\log f_S = (-286/T + 0.119) [\% S]$$

と表わせた。

これらの結果は従来のものとよく一致した。

本研究の遂行において御助言いただいた名古屋工業大学佐野幸吉学長, 名古屋大学井上道雄教授, 坂尾弘教授, そして名古屋工業大学平尾次郎助教授に心から感謝致します。

文 献

- 1) J. CHIPMAN and Ta LI: Trans. ASM, 25(1937), p. 435
- 2) 的場幸雄, 鵜野達二: 鉄と鋼, 28(1942), p. 651
- 3) J. WHITE and H. SKELLY: JISI, 155 (1947), p. 201
- 4) C. W. SHERMAN, H. J. ELVANDER, and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 188(1950), p. 334
- 5) 足立 彰, 森田善一郎: 鉄と鋼, 44(1958), p. 637
- 6) 吉井周雄, 佐々木賢治: 学振 19-8131(1966-5月)
- 7) 不破 祐, 万谷志郎, 吉田浩二: 学振 19-8130(1966-5月)
- 8) 吉井周雄, 高橋護: 学振 19-8528 (1967-5月)
- 9) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc, AIME, 242(1968), p. 940
- 10) 吉井周雄, 高橋護: 学振 19-9038 (1970-1月)
- 11) 石井不二夫, 不破祐: 学振 19-9095 (1970-5月)
- 12) 松下幸雄, 坂尾弘: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1535
- 13) 石井不二夫, 不破祐: 鉄と鋼, 59(1973), p. S 421
- 14) 一瀬正巳: 誤差論, (1953), p. 34 [培風館]
- 15) 一瀬英爾, 北尾幸市, 盛利貞: 鉄と鋼, 60(1974), p. 2119