

論 文

UDC 669.162.275.2 : 669.162.263.45 : 669.046.582 : 669.775 : 669.782

還元性雰囲気下における溶鉄と共存する溶融スラグの
気相からの硫黄吸収*

佐々 健介**・長 隆郎***・井上道雄***

Absorption of Sulfur by Liquid Slags from Gas Phase in the
Presence of Liquid Iron under Reducing Atmosphere

Kensuke SASSA, Takao CHOH, and Michio INOUE

Synopsis:

The rates of sulfur transfer from gas phase to the liquid slags in the presence of liquid iron under reducing atmosphere were studied. In the present work, Ar-H₂S gas mixture was introduced over slags as CaO-SiO₂ and CaO-SiO₂-Al₂O₃-slags at 1550°C.

The results obtained are summarized as follows:

- 1) Although the sulfur transfer from Ar-H₂S gas mixture to liquid slags is independent of the presence of liquid iron, the rate of sulfur absorption of acidic slags increases gradually as the reduction of silica in those slags proceeds.
- 2) When the slags are acidic, it is observed that sulfur transfers into liquid iron through those slags and then returns to slags after the maximum concentrations are attained.
- 3) Rate of silicon transfer from slags to liquid iron increases with increasing sulfur absorption of slags from gas phase, because the reaction of sulfur absorption of slag accompanies the consumption of oxygen ions in those slags.

1. 緒 言

高炉々内反応の解析にあたつて、Si と S の挙動は古くから注目され、この両者の関係を取り扱った研究も少なくない¹⁾。最近の高炉々内の実態調査の結果²⁾もかなり注目すべき資料を提供している。

著者らは、高炉内でスラグが早くから気相より硫黄を吸収している事実にかんがみ、先に還元性雰囲気における溶融スラグの硫黄吸収について報告³⁾したが、今回は、溶鉄の共存下における SiO₂ の還元挙動との関係を明らかにする目的で、二、三の実験を試みた。

2. 実験装置および方法

本実験に用いた装置は既報³⁾のものと同一である。あらかじめ、既報と同様にして合成したスラグ 75 g を黒鉛坩堝 (内径 46 mm) 中の実験温度 1550°C に保つた Fe-C_{sat} 合金 (100 g) 上に添加した。スラグは、ほぼ 2 min 以内に完全に溶融し、その時点を SiO₂ の還元開始時とした。スラグの溶融後、黒鉛攪拌子でスラグ相のみ

を攪拌 (500 r.p.m) し、スラグの硫黄吸収を伴う時には、Ar-H₂S 混合ガスをスラグ表面上 30 mm の所からガス吹込管 (内径 8 mm) を通し、1000 cc/min で吹き付けた。この吹き付け開始時を硫黄吸収反応の開始時とみなしたので、SiO₂ の還元反応の開始時と硫黄吸収反応の開始時とは、5 min 程度の差がある。その後、一端ガラス封じの石英管で鉄試料を、鉄棒でスラグ試料をそれぞれ所定時間毎に採取し分析に供した。

分析方法は、鉄中の Si は重量法に、鉄およびスラグ中の硫黄は燃焼法によつた。また、スラグ中の鉄分析には過マンガン酸カリウム滴定法を用いた。

3. 結 果

3.1 気相より硫黄を吸収したスラグから溶鉄への硫黄吸収

一般に溶融スラグが気相から S を吸収すれば、当然共存する溶鉄にも S が移行するはずである。いま、黒鉛坩堝中で溶鉄 200 g と代表的な CaO-SiO₂ 二元系スラグ 100 g を共存させ、Ar-H₂S 雰囲気中で数時間保持する

* 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 7 月 13 日受付 (Received July 13, 1979)

** 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

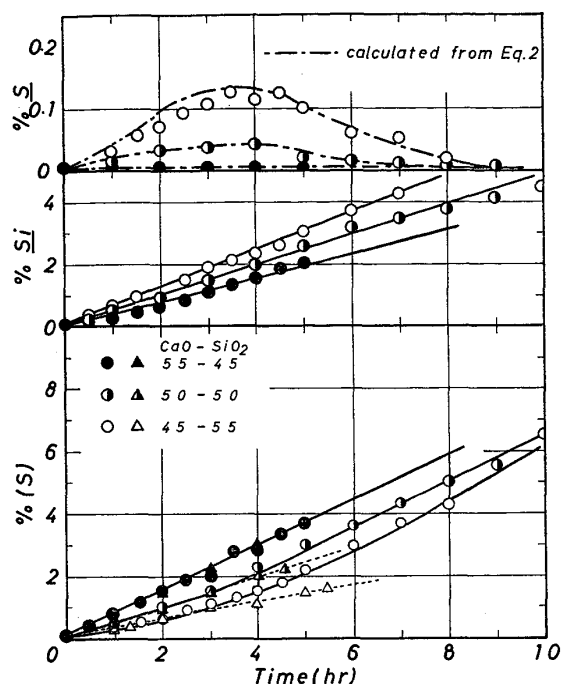


Fig. 1. Absorption of sulfur into binary CaO-SiO_2 slags from $\text{Ar-H}_2\text{S}(1\%)$ gas mixture and the reduction of silica at 1550°C . solid lines: results with Fe-C alloy, dotted lines: without Fe-C alloy.

と Fig. 1 に示すようにスラグの硫黄吸収反応は溶鉄が共存する場合、スラグのみのときとはことなり、 CaO/SiO_2 比が 1 より小さいときは時間の経過とともに速くなる傾向を示し、さらにスラグを通して S の溶鉄への移行が認められる。しかし、反応の進行とともに溶鉄へ移行した S は再びスラグ相にもどる。このような挙動は、反応時間の経過とともに溶鉄中に Si が増加することと、スラグ成分の蒸発などによる組成の変化を考えると理解できる。詳細は後で述べる。

次に、 Al_2O_3 20 wt-% と一定にした $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系スラグを用いて同様の測定をしたところ Fig. 2 に示すように、二元系スラグと同様、溶鉄へも S が移行し、塩基度の小さいほど溶鉄への S 移行が大きい。

3.2 還元性雰囲気と非還元性雰囲気下における S 吸収

さきに、前報³⁾でスラグのみの S 吸収反応は還元雰囲気の場合に速くなることを明らかにした。そこで、溶鉄と共存する場合について同様に雰囲気の違いによる S 吸収反応について検討を加えた。

実験方法としては、非還元雰囲気下のときは坩堝に電融マグネシヤ坩堝を、攪拌子に L 形の厚さ 2 mm 幅 8 mm の Mo 製攪拌子を用いたほかは、すべて還元雰囲気の時と同じである。スラグとしては $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系スラグを用い Al_2O_3 と MgO を 15 wt% と一

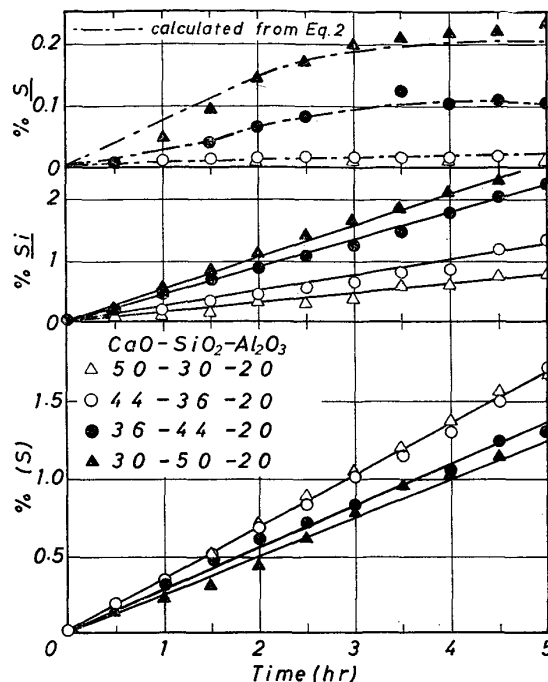


Fig. 2. Absorption of sulfur into ternary $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ slags and the reduction of silica at 1550°C under the atmosphere $\text{Ar-H}_2\text{S}(1\%)$ gas mixture.

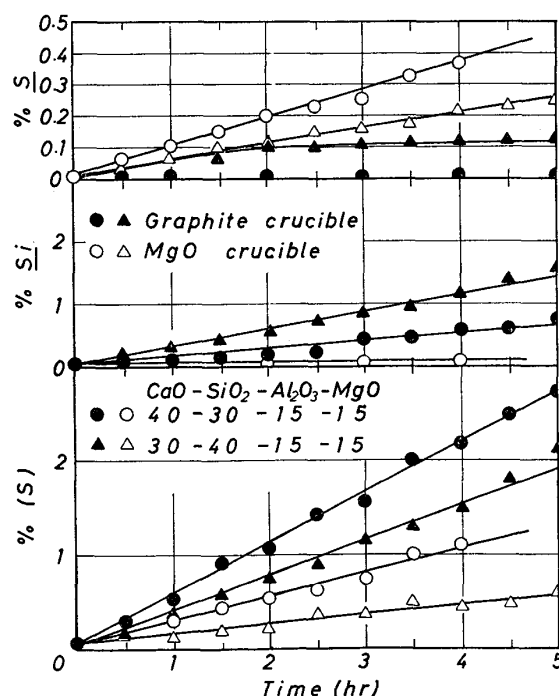


Fig. 3. Absorption of sulfur into liquid slags in graphite and MgO crucibles at 1550°C under the atmosphere $\text{Ar-H}_2\text{S}(1\%)$ gas mixture.

定にし、 CaO と SiO_2 の濃度を変えた場合の結果を Fig. 3 に示した。

スラグの S 吸収反応は還元雰囲気の場合にいずれも速

く、また、スラグのみの結果と同様に塩基性スラグの方が速い。S の溶鉄への移行は、非還元雰囲気下のとき大きく、溶鉄中の S は直線的に増加している。これに対し、還元雰囲気下での溶鉄への S の移行は、前述の CaO-SiO₂ 系や CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグの場合と同じ挙動を示し、S 吸収量が小さくても酸性スラグからの移行が大きく、S 吸収量の多い塩基性スラグからの移行はみられない。

以後の測定は、比較的スラグ組成の変動がまだ小さいと考えられる 2 h を測定時間とし、溶鉄およびスラグをおのおの 100 g と 75 g 用いて測定した結果である。

3.3 SiO₂ 還元におよぼす硫黄吸収とスラグ組成の影響

いま、三種類の CaO-SiO₂ 二元系スラグを用い、黒鉛坩堝中で溶鉄と共存させ Ar あるいは Ar-H₂S (1.0 vol%) 混合ガス雰囲気下でスラグからの Si 還元速度を測定した結果を図示すると Fig. 4 となる。図から明らかにようにスラグが気相から S を吸収すると、S 吸収を伴わない場合に比べ、いずれのスラグ組成においても Si の還元速度が大きくなることが明らかである。もちろん、このときでも Si の還元は SiO₂ 濃度の高いほどいちじるしいことはいうまでもない。

3.4 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元系スラグの硫黄吸収と

SiO₂ の還元

次に同様にして、Ar-H₂S (1.0 vol%) 混合ガスを用い、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 三元系スラグを対象としてスラ

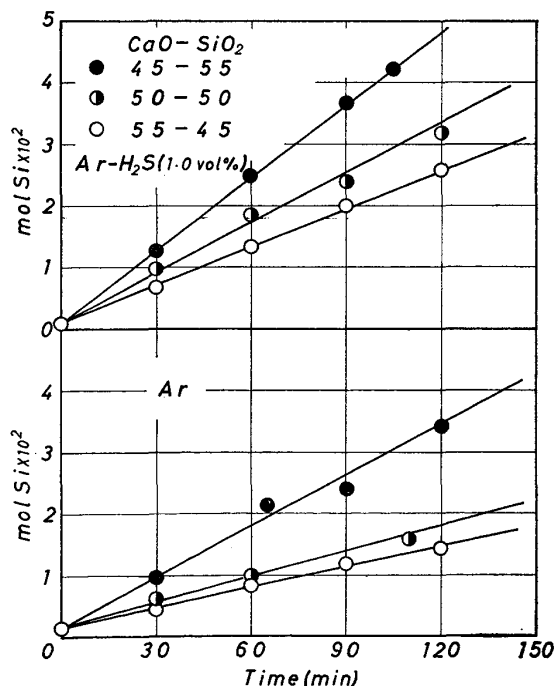


Fig. 4. Effects of slag composition and atmosphere on the reduction of silica at 1550°C.

グの S 吸収とこのときのスラグからの SiO₂ 還元速度を測定した。スラグの組成は Table 1 に示すとおりである。まず、CaO の活量を一定 (0.02) にとり SiO₂ の活量 a_{SiO_2} を変化させたときの S の挙動を求めると、Fig. 5 に示すように、S の濃度はいずれも直線的に増加し、 a_{SiO_2} が大きいほど速いことがわかる。このことは、前報³⁾のスラグのみの場合と同様である。また、いずれの場合でも本実験範囲内では溶鉄中への S の移行は認められない。一方、SiO₂ の還元は、当然のことながら、 a_{SiO_2} の増加にともない速くなり二元系スラグにみられたようにスラグの S 吸収を伴う方が速くなる。

これに対し、 a_{CaO} が小さく 0.005 のときには Fig. 6

Table 1. Chemical composition of slags (%).

Slag	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	a_{CaO}^*	$a_{\text{SiO}_2}^*$
A	55	45	—	0.02	0.20
B	49	41	10	0.02	0.10
C	42	33	25	0.02	0.05
D	39	27	34	0.02	0.03
E	34	19	47	0.02	0.01
F	41	49	10	0.005	0.50
G	36	46	19	0.005	0.30
H	31	37	32	0.005	0.20
I	28	22	50	0.005	0.10
J	44	44	12	0.01	0.20
K	35	40	25	0.006	0.20
L	26	30	44	0.003	0.20

* The values of a_{CaO} and a_{SiO_2} are data of R. H. REIN et al.⁴⁾

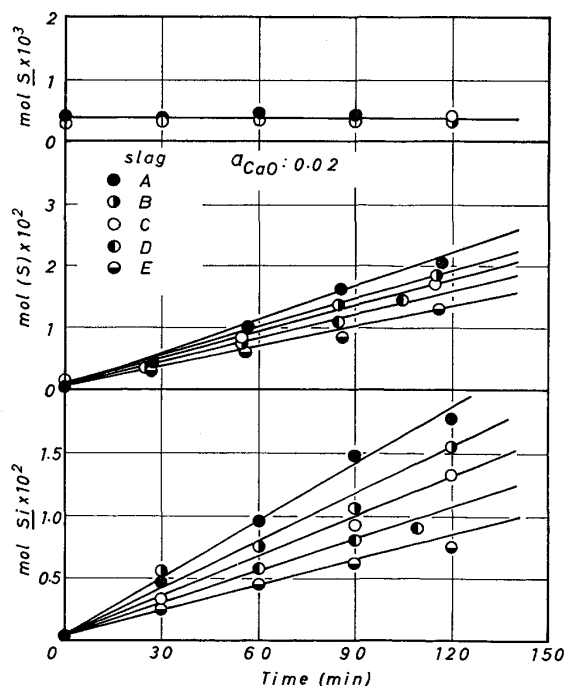


Fig. 5. Effects of a_{SiO_2} on the absorption of sulfur into liquid slags and the reduction of silica at 1550°C under the atmosphere Ar-H₂S (1%) gas mixture.

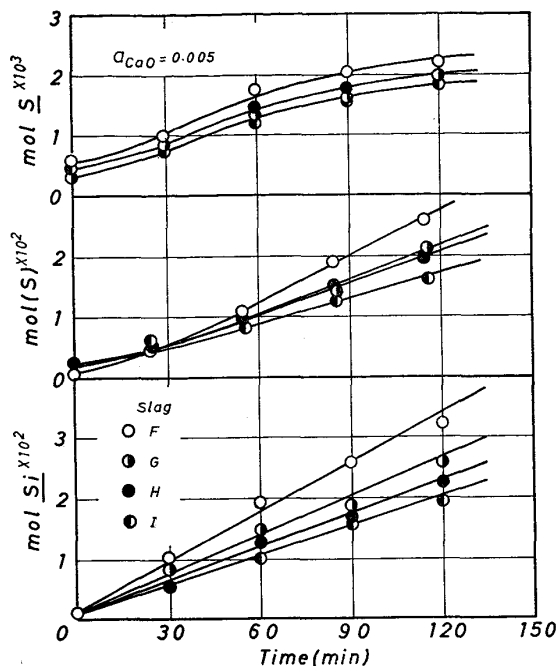


Fig. 6. Effects of a_{SiO_2} on the absorption of sulfur into liquid slags and the reduction of silica at 1550°C under the atmosphere Ar-H₂S (1%) gas mixture.

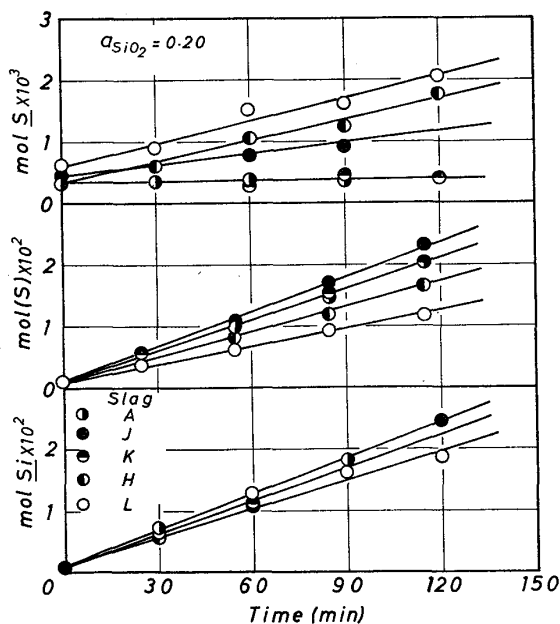


Fig. 7. Effects of a_{CaO} on the absorption of sulfur into liquid slags and the reduction of silica at 1550°C under the atmosphere Ar-H₂S (1%) gas mixture.

に示すように、スラグのS吸収は、前述と同様に a_{SiO_2} の増加にともない大きくなる。しかし、いずれのスラグにも溶鉄中にSの移行が認められ、 a_{SiO_2} の増大とともにその移行量は大きくなる。

次に a_{SiO_2} が 0.20 のとき、 a_{CaO} の変化に伴うスラ

グのS吸収は、Fig. 7 に示すように、いうまでもなく a_{CaO} の大きいほど速く、SiO₂ の還元速度は a_{CaO} の値によらずほぼ一定である。また、 a_{CaO} が小さいときには溶鉄へSが移行することが明らかである。

3.5 硫化水素ガス濃度の影響

いま、代表的な二元系スラグとして CaO-SiO₂ 系スラグを対象とし、気相中の硫化水素濃度 (vol%) を変えたときのスラグのS吸収ならびに SiO₂ の還元への影響を求めた。

まず、1550°C において CaO-SiO₂ (55-45) スラグを例にとると、Fig. 8 にみられるように H₂S 濃度の増加とともにS吸収速度は大きくなり、また、溶鉄中にもスラグ相を通し硫黄の移行がみられる。一方、Si の挙動についてみると、SiO₂ の還元反応もまた H₂S 濃度の増加にしたがい速くなる。

次に、三元系スラグの一例として CaO-SiO₂-Al₂O₃ (40-40-20) スラグを用い、1550°C において同様の測定を試みると、Fig. 9 に示すように、二元系スラグと同様に H₂S 濃度の増加にともないスラグのS吸収も、また SiO₂ の還元反応も速くなり、H₂S 濃度が 1.41 vol% では溶鉄にもSの移行が見られた。

3.6 温度の影響

CaO-SiO₂ (55-45) スラグについて、アルゴンおよび Ar-H₂S (1.0 vol%) 混合ガス雰囲気の下で SiO₂ の還元ならびにSの挙動におよぼす温度の影響を測定した結

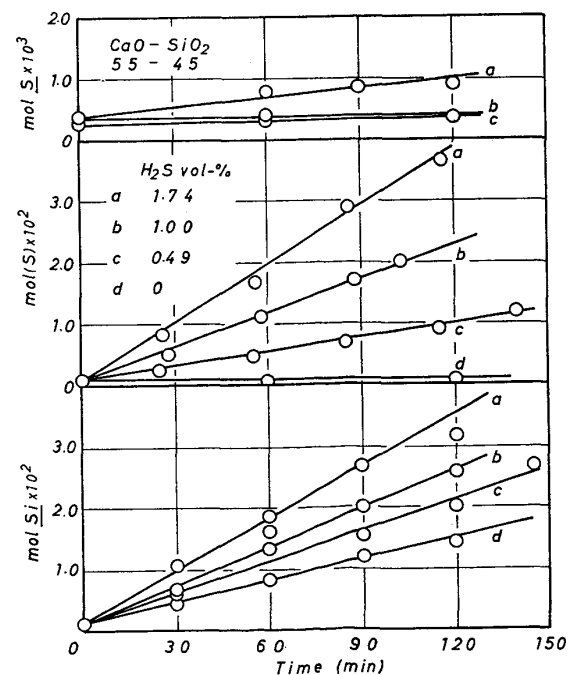


Fig. 8. Effects of concentration of H₂S on the absorption of sulfur into binary CaO-SiO₂ slag and the reduction of silica at 1550°C.

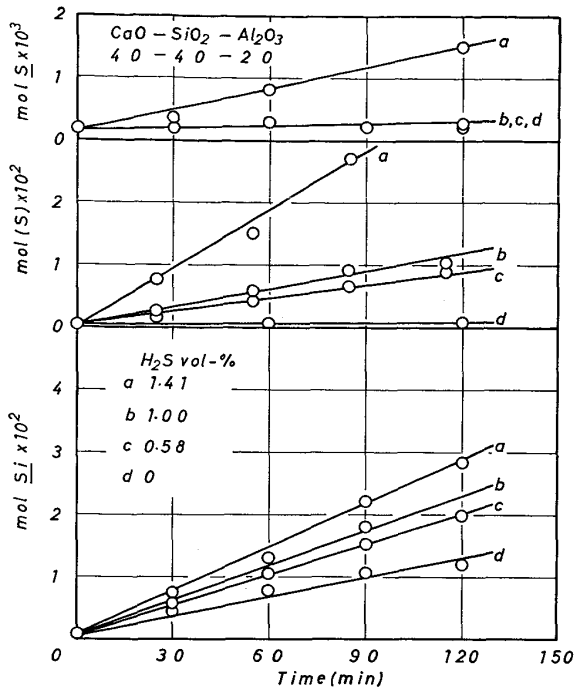


Fig. 9. Effects of concentration of H_2S on the absorption of sulfur into liquid ternary $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ slag and the reduction of silica at $1550^\circ C$.

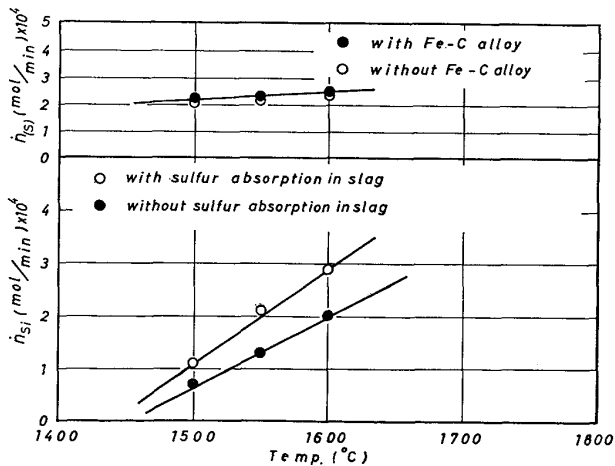


Fig. 10. Effects of temperature on the rate of sulfur absorption into liquid slags and the reduction of silica.

果を示すと Fig. 10 のように、スラグの S 吸収速度は溶鉄と共存してもスラグのみの場合と同様に温度の影響は小さい。一方、 SiO_2 の還元反応は温度の上昇とともに速くなるが、この傾向は、わずかながら S 吸収を伴う場合が大きい。

4. 考 察

4.1 スラグの気相からの硫黄吸収におよぼす共存する溶鉄の影響

前報³⁾ に示したように本実験条件下では H_2S 濃度の

かわりに分圧 p_{H_2S} をとると、S 吸収速度式は(1)で表すことができる。

$$\dot{n}(S) = k \cdot p_{H_2S} (a_{CaO} + \beta a_{SiO_2}) \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 k は速度定数 ($mol \cdot min^{-1} \cdot atm^{-1}$)、 β は比例定数 (—) である。

したがって、溶鉄の共存はスラグの気相からの硫黄吸収に対して影響をおよぼさないはずである。Fig. 1 に示したように、溶鉄が共存しても S 吸収速度は、実際にはスラグのみの場合とほぼ同じである。しかし酸性スラグでの S の経時変化は直線的ではなく、反応の進行とともに S 吸収速度はスラグのみの場合より速くなる傾向を示す。これは、いつたん、スラグに吸収された S が溶鉄へ移行するが、時間の経過とともに再びスラグ中に戻ること、 SiO_2 還元に伴うスラグ組成の変化に起因するものである。これに対し、スラグのみの場合には、前報³⁾ で報告したように黒鉛坩堝壁に SiC が形成しスラグの還元反応を抑制するので、溶鉄が共存するスラグに比べて組成の変化はほとんど起こらない。

次に、溶鉄への S 移行について考えると、さきに、H. SCHENCK ら⁹⁾ は炭素飽和溶鉄とスラグ間の S 分配値を求め(2)式を提出した。

$$\log (S) / \underline{S} = 0.09 + 1.22B^2 + 0.085 \underline{Si} \dots\dots (2)$$

ただし、 $B = CaO/SiO_2$ (S)、 $\underline{S}$ 、 $\underline{Si}$ はそれぞれスラグおよび溶鉄中の S と Si 濃度 (wt%) である。

いま、本実験結果をもとにして(2)式により $\underline{S}$ の経時変化を求め図示すると Fig. 1, 2 の一点鎖線となり実測値とかなりよい一致が見られる。

4.2 SiO_2 の還元反応におよぼすスラグの気相からの硫黄吸収の影響

周知のごとく SiO_2 の還元反応速度は、 SiO_2 の濃度あるいは活量に比例し、また、スラグ-黒鉛界面積の影響も受ける^{6)~8)}。ところで、スラグ中の a_{SiO_2} におよぼす共存する硫黄の影響は明らかでなく、むしろ、F. D. RICHARDSON ら⁹⁾ が指摘しているようにスラグ中の CaS は a_{SiO_2} に影響しないという結論も出されている。一方、硫黄を含むスラグの物性値、たとえば、溶鉄との界面張力などの測定値はいまなお乏しく、 SiO_2 の還元速度との関係を裏付けることはむずかしい。

さて、本実験結果によれば、スラグが気相より硫黄を吸収すると SiO_2 還元反応は速くなることが明らかとなった。いま、 SiO_2 の還元反応を総括的に(3)式で表すと周知のようにその速度は a_{SiO_2} に比例する。



ここで、Ar および Ar- H_2S (1.0 vol%) 混合ガス下で測定したすべての結果を SiO_2 の還元速度 $\dot{n}_{Si}$ と a_{SiO_2}

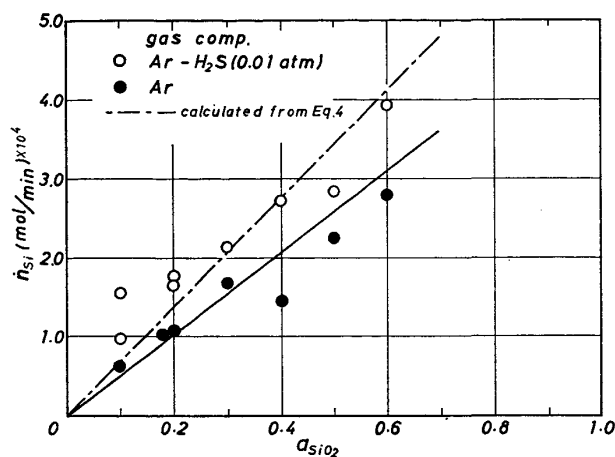


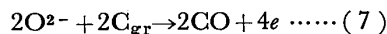
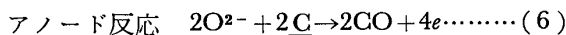
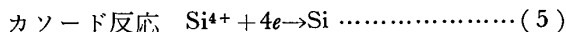
Fig. 11. Relation between a_{SiO_2} and the rate of silica reduction at 1550°C.

の関係でプロットしてみると Fig. 11 のようになる。いずれもよい直線関係が成り立ち、明らかに SiO_2 の還元速度は a_{SiO_2} に比例している。ここで、本実験条件において、 $p_{\text{H}_2\text{S}}$ を考慮した SiO_2 の還元速度式は、Fig. 11 の結果も考え合せると、(4)式で表すことができる。

$$\dot{n}_{\text{Si}} = (5.20 \times 10^{-4} + \alpha \cdot p_{\text{H}_2\text{S}}) a_{\text{SiO}_2} \quad (4)$$

ただし、 α は比例定数である。 α については後で検討する。

一方、 SiO_2 の還元反応は、電気化学的に表わせば(5)～(7)で示される。



ここで、芦塚⁹⁾らの研究により、 SiO_2 の還元反応はアノード反応により促進されることが明らかにされている。これは、みかたを変えれば O^{2-} イオンの消失反応を促進すると SiO_2 の還元反応も促進されることを意味する。

ところで、スラグが気相を通して硫黄を吸収する反応もまた前報³⁾で示したように O^{2-} イオンとの反応であるから、S吸収反応の進行に伴い O^{2-} イオンが消費されることになる。したがって Si の還元も促進されることになることとみることができる。

ここで、S吸収と SiO_2 還元との関係をさらに詳しく検討してみよう。いま、 SiO_2 の総括還元速度 $\dot{n}_{\text{Si}}$ は(4)式で表されるが、S吸収速度を $\dot{n}_{(\text{S})}$ として表すと(4)式は(8)式となる。

$$\dot{n}_{\text{Si}} = 5.2 \times 10^{-4} a_{\text{SiO}_2} + \kappa \cdot \dot{n}_{(\text{S})} \quad (8)$$

ただし、 κ は比例定数である。

次に(8)式における定数 κ について考えてみる。本実験条件におけるS吸収反応は(9)式で表すことができ

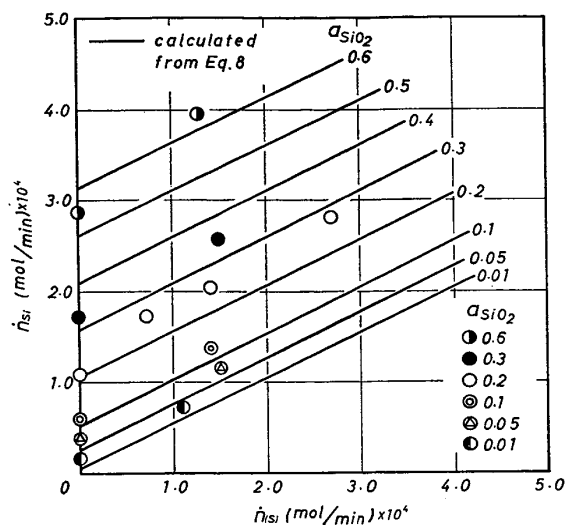
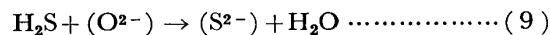
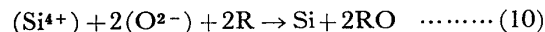


Fig. 12. Relation between the rate of sulfur absorption into liquid slags and the rate of silica reduction at 1550°C.

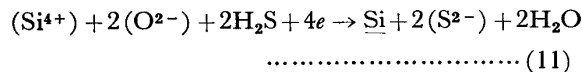
る。



一方、 SiO_2 還元反応は O^{2-} イオンと反応する成分を R とすると(10)となり

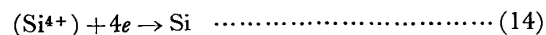
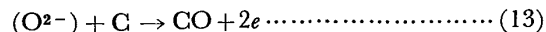
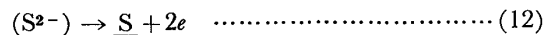


ここで、S吸収を伴う本実験条件では、RはCのほかにも H_2S をとることができ、(11)式をうる。



(11)式より、2モルのS吸収は1モルのSiの還元を伴うことがわかる。したがって、(8)式の κ を0.5とみることができる。

いま、 $\kappa=0.5$ として(8)式の関係 a_{SiO_2} をパラメータとして示すと Fig. 12 のごとく実測値は(8)式関係をほぼ満足していることがわかる。しかし、 $a_{\text{SiO}_2} < 0.2$ のスラグでは、実測値がそれぞれ相当する直線より大きい値を示しているが、これは吸収の増加とともに溶鉄にもSが移行するためと考えられる。ここで、スラグから溶鉄中にSiとともにSも同時に移行する場合について考えてみよう。この種の研究には、L. D. KIRKBRIDE¹⁰⁾の報告があり、彼等は Si と S の間には等モル関係が成立することを明らかにしている。これはスラグ相を通した溶鉄中へのS移行反応を次のように考えると説明がつく。すなわち、



(12)～(13)の一連の反応により溶鉄中にSの移行と同時にSiの移行が起こるのであるが、スラグ全体の電氣的

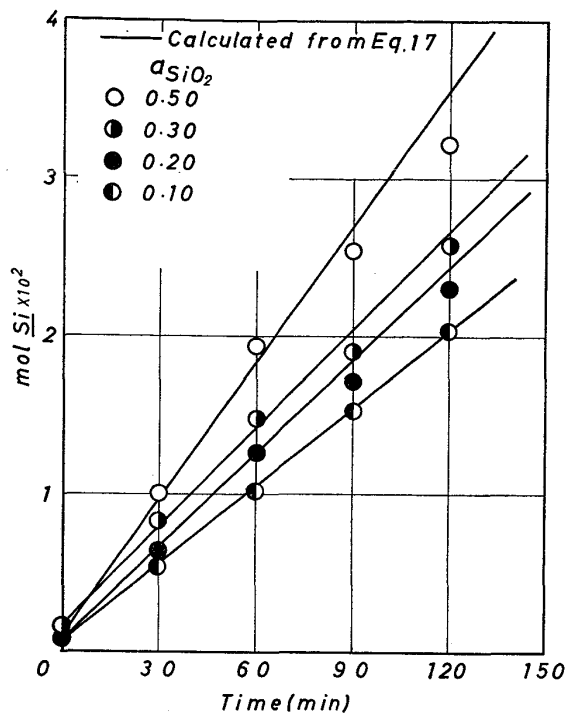
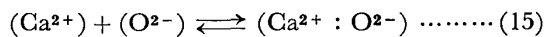
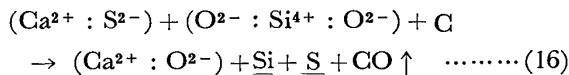


Fig. 13. Reduction of silica calculated from Eq. 17.

中性を考えると(12)式における S^{2-} と中性を保っていた Ca^{2+} および(14)式の Si^{4+} と中性を保っている O^{2-} との反応(15)を考えねばならない。



いま、全体の反応をまとめると(16)式となる。



したがって、Sの移行量とSiの移行量の間には等モル関係が成立する。

いま、この考えをもとにして(8)式にスラグ相を通した溶鉄へのS移行を考えると、Sの溶鉄への移行速度を $\dot{n}_S$ とすれば(8)式は(17)式となる。

$$\dot{n}_{Si} = 5.2 \times 10^{-4} a_{SiO_2} + 0.5 \dot{n}_{(S)} + \dot{n}_S \dots\dots\dots (17)$$

$\dot{n}_{(S)}$ および $\dot{n}_S$ に測定値を代入し時間 t における Si の溶鉄への還元量を求め図示すると Fig. 13 の実線となる。各プロットは実測値を示しているが、実測値と計算値はよく一致することがわかる。

また、(17)式における $\dot{n}_{(S)}$ は前報³⁾ で示したように(18)式で表わすことができるので(17)式は(19)式となる。

$$\dot{n}_{(S)} = \gamma \cdot p_{H_2S} \dots\dots\dots (18)$$

$$\dot{n}_{(Si)} = 5.2 \times 10^{-4} a_{SiO_2} + 0.5 \gamma p_{H_2S} + \dot{n}_S \dots\dots\dots (19)$$

ここで γ はスラグ組成により定まる定数である。

CaO-SiO₂ (55-45) スラグについて、前報³⁾ より γ は 2.1×10^{-2} (mol·min⁻¹·atm⁻¹) となり、この値を(19)式

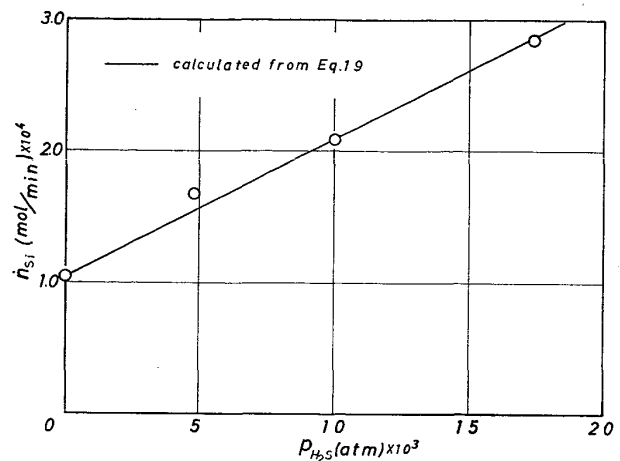


Fig. 14. Rate of silica reduction calculated from Eq. 19.

に代入すると Fig. 14 の実線となる。これより実測値と計算値は非常によく一致することがわかる。

ここで、(19)式の導出からわかるように(4)式における α は(19)式の右辺第二項の係数 $0.5\gamma/a_{SiO_2}$ に等しい、 γ はスラグ組成により定まる値であるが、いま、CaO-SiO₂ (55-45) スラグについて求めた値³⁾ $\gamma = 2.1 \times 10^{-2}$ を用いると $\alpha = 1.05 \times 10^{-2}$ (mol·min⁻¹·atm⁻¹) となる。この値を(4)式に代入して、 $p_{H_2S} = 0.01$ 気圧に対して示すと Fig. 11 の一点鎖線となり実測値をほぼ満足する。

このようにスラグが気相からSを吸収する場合 Si₂O の還元反応は促進されるが、これはSとO²⁻の反応によるものとみなすことができる。一方、同様にスラグ相を通し溶鉄へ移行するSの反応も SiO₂ の還元反応を促進する。

5. 結 言

黒鉛坩堝を用い還元性雰囲気下における CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグと溶鉄の共存のもとで、スラグの気相を通したS吸収反応、SiO₂の還元反応およびスラグ-溶鉄間のSの挙動について一連の実験を試み次の成果を得た。

1) スラグのS吸収速度は溶鉄が共存しても、しなくても本質的にはかわらない。ただ、SiO₂の還元にとまなうスラグ組成の変化が酸性スラグでは大きいので、S吸収速度は溶鉄を伴う場合時間の経過とともに速くなる。

2) スラグのS吸収量の増加とともに一部の系では溶鉄にもSの移行が見られる。それも時間の経過とともに溶鉄中のSi濃度の増加およびスラグの組成が変わることによりSは再びスラグ中に戻る。

3) SiO_2 の還元速度はスラグのS吸収量および溶鉄中へのSの移行量の増大にともない大きくなる。これは、スラグのS吸収反応がスラグ中の O^{2-} イオンとの反応でありスラグ中の O^{2-} イオンを消費することおよびSの溶鉄への移行により生じた Ca^{2+} と O^{2-} との反応による O^{2-} 消費によるとみなすことができる。

文 献

- 1) 例えば, W. OELSEN und H. MAETZ: Arch. Eisenhüttenw., 8 (1943), S 283
- 2) 例えば, 下村泰人, 西川 潔, 有野俊介, 片山力, 肥田行博, 磯山 正: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 547
- 3) 佐々健介, 安藤道英, 長 隆郎, 井上道雄: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2299
- 4) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 415
- 5) H. SCHENCK, M. G. FLOWBERG, und T. E. GAMMAL: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), S 471
- 6) 吉井周雄, 谷村 亨: 鉄と鋼, 51(1965), p. 833 p. 1824
- 7) 芦塚正博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1437, p. 1447
- 8) 川合保治, 森 克巳, 坂口光司: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1447
- 9) R. A. SHARMA and F. D. RICHARDSON: JISI, 197(1962), p. 373
- 10) L. D. KIRKBRIDE and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 87