

電解法による鋼中硫化物の定量に関する研究

(昭和 26 年 10 月本會講演大會にて講演)

中 村 正 十*

STUDIES ON DETERMINATION OF THE SULPHIDES IN STEEL BY ELECTROLYTIC METHOD

Masato Nakamura

Synopsis:

Sulphides in steel were presumed to exist as iron sulphide and manganese sulphide, and the former had an influence on the brittleness of steel at high temperatures. In practice, desulphurization was carried out and the remaining sulphur was converted into manganese sulphide by addition of manganese.

Several methods which had been heretofore published for determination of these two sulphides were considered to be unreliable. In this investigation the electrolytic method was adopted, and from its residue, iron sulphide and manganese sulphide could be determined respectively.

In the analysis of some low carbon steels containing several amounts of manganese and sulphur, generally satisfactory results were obtained.

I. 緒 言

鋼中の硫化物は鋼質と密接な関係がある。鋼質に悪影響をもつのは硫化鉄又は硫化鉄を含む介在物で、これが鋼の脆性の一つの原因になる。この悪影響を避けるために脱硫操作によつて硫黄含有量を出来るだけ少くし、又マンガンを追加して無害な硫化マンガンの形にすることが行われている。

これら鋼中の硫化物は現在サルファープリントや顕微鏡検査によつて硫化鉄と硫化マンガンを判別している。その量的な関係は二、三の熱力學的計算による報告¹⁾²⁾及び實驗的報告⁴⁾⁵⁾があるが、いづれも確實でない。

この点を明らかにするため先づ分析方法の研究を行つた。

分析方法の研究に先立ち鋼中に存在する硫化物の種類について検討した。硫化鉄と硫化マンガンは普通の炭素鋼に存在することは明らかである。特殊鋼に於ては、モリブデン鋼中の硫化モリブデン、鉛快削鋼中の硫化鉛、チタン鋼中の硫化チタン等が知られている。普通の炭素鋼に含まれる元素の中で、上記2つの外硫黄との親和力が大きく硫化物の存在が懸念されるのは銅とアルミニウムである。しかし佐野博士⁶⁾の與えた式によれば、[Cu] 1% の場合 [FeS]/[Cu₂S] は 1200°C で約 10⁵ となるが、銅が更に少く温度が高ければ、この比は更に大きく

なるので硫化銅は存在しないとみてよい。

硫化アルミニウムは井上氏⁷⁾の得た關係から考察すると、1200°C で [S]=0.1%, [Al]=0.8% でも [Al₂O₃] は [FeS] の 0.1% 存在するにすぎず、これ又考慮に入れる必要はない。

今回は先づ普通の炭素鋼について研究を進めることにした。その中に含まれている硫化物は前記のように硫化鉄と硫化マンガンの形であるが、單純な FeS, MnS の形のものとは異なることは珍しい。分析法の検討に用いた硫化物及び酸化物の合成法並にそれらの組成、純度は第 1 表に示す通りである。

II. 電解液の組成及電解條件の決定

鋼試料を溶解し硫化物を残渣として摘出するのに、電解法を用いた。電解法には次のような文献がある。

Fitterer⁴⁾ は 3% FeSO₄·7H₂O, 1% NaCl の電解液を用いて MnO, MnS, FeS, SiO₂ の定量を行つているが、本法は電解中多量の水酸化鐵の沈澱を生じ分析操作を困難にさせる。又電解残渣の處理は、クエン酸ソーダと硫酸第 1 鐵の水溶液で MnO を溶解し、残渣中のマンガンを定量して硫化マンガンを算出しているが、検討の結果この方法は疑わしい點があつた。Klinger⁵⁾等はクエン酸ソーダ、臭化カリ及び沃度カリを用い、窒素氣流

* 日本鋼管 K. K. 川崎製鐵所技術研究所

第1表 分析法の検討に用いた試料の合成法

試料	合成法	組成又は純度	
硫化鉄	H ₂ 還元電解鉄に H ₂ S を 1200°C 3hr. 通ずる	FeS=95.6, S=34.9	
硫化マンガン	MnCO ₃ を 1200°C に加熱しつゝ H ₂ S を 2.5hr. 通ずる	MnS=100, S=37.0	
酸化マンガン	MnCO ₃ を N ₂ 気流中で 1200°C 3hr. 加熱	MnO=99.7	
珪酸マンガン	SiO ₂ と MnCO ₃ を N ₂ 中で 2.5hr. 加熱し, 未反応の MnCO ₃ を 1:1HCl で分解	MnO·SiO ₂ =96.7, Mn=40.9	
MnC·MnS	MnO と MnS を 1:1 の割合にませ N ₂ 中 1200°C 2.5hr. 加熱	MnS=26.1, S=9.6	
MnS·FeS	MnS と FeS を混ぜ, N ₂ 中で A は 1200°C 3hr. B は 1300°C 2hr. 加熱	S _{FeS}	S _{MnS}
		A B	32.2 19.8

第2表 電解液の硫化物に対する作用
電解液 II に試料 20mg を入れ常温 6hr. 攪拌

No.	電解液			硫化物溶解率 (%)		
	主成分 (II 中)	沈澱抑制剤	pH 調節剤	pH	硫化鉄	硫化マンガン
1	緑ばん 40g, 鹽化第一鉄 20g	ナシ	NaOH	5.0	1.5	3.2
2	同上	クエン酸アンモン 3g	NH ₄ OH	5.0	2.2	69.7
3	同上	酒石酸ソーダ 10g	NaOH	4.5	5.0	38.0
4	緑ばん 40g	グリセリン 10g	NaOH	5.5	5.0	32.5
5	同上	クエン酸ソーダ 3g	NaOH	5.0	—	31.0
6	同上	// 5g	NaOH	5.0	30.0	30.0
7	同上	// 50g	NaOH	5.0	—	10.5
8	同上	// 150g	NaOH	5.0	9.2	8.9
9	クエン酸ソーダ 150g, KI 8g, KBr 12g		NaOH	5.0	1.0, 2.3	2.7, 0.0
10	No. 9 の電解液を鉄を陽極として 10A·hr. 電解後濾過せるもの		NaOH	5.0	7.2	44.1
11	同じく 20A·hr. 電解		NaOH	5.0	2.9	2.3
12	同じく 30A·hr. 電解		NaOH	5.0	3.3	0.0
			NaOH	5.0	3.0	1.7

中で電解操作及残渣処理を行つている。

即ち電解液としては先づ電解中分析を妨害する沈澱を生じないこと、硫化物を侵さないこと及び後にも述べるが試料たる陽極が一樣に溶解して凹凸を生じないことなどの条件が必要である。このような条件のうち電解液の硫化物に対する作用を第2表に示す。第2表の結果によれば、No. 8 の緑ばん 4%, クエン酸ソーダ 15% の電解液が最も硫化物を溶解しないし又水酸化鉄の沈澱も起らない。しかしこの溶液で実際に電解して見ると、陽極たる試料の溶解が非常に不均一である。そして電解残渣中の硫黄量は試料の溶解量から計算した値より遙かに低い。これはクエン酸鉄ソーダの生成によつて陽極が不動態となり、溶解し易い部分だけ溶解したためであつて硫黄は溶解せずに残つた山の部分に多く偏析していることが判つたのである。

この現象をさけるため臭素イオンと沃度イオンを添加して行つてみた。硫化物に対する作用は第2表 No. 9~12 に示す通りであつて 10A·hr. の電解によつて約 4g の鉄イオンが電解液に入り硫化物に対する溶解性は極めて少い。鉄の入らない No. 9 の電解液も電解中鉄イオンが入つて来るため實際上試料中の硫化物を侵さなかつた。

これらの電解液について pH と電流密度を變えて、試料たる陽極の溶解状況を調べた結果を第3表に示す。

第3表の結果から、pH=4~4.4 電流密度 3A/dm² とし電解液は4回使用出来ることが判る。

この条件で鋼試料を電解し、電解残渣中の硫黄を定量した所キルド鋼については 93~96% の摘出率を示し殆んど完全に鋼中の硫化物を電解残渣として摘出することが出来た。

第3表 電解による鋼試料の溶解状況

(A) 電流密度と pH を変えた場合

電流密度		pH			
		3	4	5	6
1	A/dm ²	均一	不均一	不均一	不均一
2	〃	均一	均一	不均一	不均一
3	〃	均一	均一	均一	不均一
4	〃	均一	均一	均一	不均一

(B) 電流密度 3A/dm² で、電解液使用回数と pH を変えた場合、使用回数1とは 10A・hr. 電解したもの 以下同様

回数	pH					
	4.0	4.2	4.4	4.6	4.8	5.0
0	均一	均一	均一	均一	均一	均一
1	〃	〃	〃	陰極若干凹凸	若干凹凸	相當凹凸
2	〃	〃	〃	陰極反對側凹凸	相當凹凸	凹凸
3	〃	〃	〃	側凹凸	凹凸	凹凸
4	〃	陰極反對側下部不均一		相當凹凸		全面凹凸

III. 硫化鐵, 硫化マンガン分離定量法の研究

電解残渣には硫化物の外に、炭化物、磷化物、窒化物及び金屬成分が含まれている。これらの種々の混合物から硫化鐵と硫化マンガンを生分離定量する方法を、合成試料について検討した。

A. 硫化鐵定量法

先づ合成した硫化鐵及び硫化マンガンについて pH の影響を検討した。即ち FeS 及び MnS の溶解積⁶⁾及硫化水素の水に対する溶解度を組合せると次式が得られる。

$$[H^+]^2/[Mn^{++}] = 8 \times 10^{-9}, [H^+]/[Fe^{++}] = 1 \times 10^{-4}$$

これから計算すると pH=5 に於て兩者の分離が最もよい。即ち Fe⁺⁺ は 4×10⁻³mg/100cc しか存在出来ないが、Mn⁺⁺ は 80mg/100cc 存在出来る。

それ故種々の pH=5 の緩衝液を使つて見たが、その中でクエン酸アンモン—アンモニア溶液が最もよく硫化マンガンを生分離し、硫化鐵を侵さなかつた。この検討の結果は第4表に示す通りである。

第4表 クエン酸アンモン溶液の酸化物に対する作用 (試料約 20mg, 溶液 25cc, 水素氣流中)

クエン酸アンモン濃度 (%)	pH	温度 (°C)	時間 (分)	溶解率(%)	
				FeS	MnS
10	5.0	100	10	4.4	79.5
25	5.0	100	10	5.0	95.8
35	5.0	100	10	25.0	95.0
5	4.0	70	20	7.0	55.8
5	4.0	70	20	—	71.7
10	5.0	100	32	24.1	100.0
10	5.0	100	20	—	91.9
25	3.2	100	10	37.2	—
25	4.0	100	10	4.9	95.8
25	4.6	100	10	—	94.0
25	5.0	100	10	5.0	95.8
25	5.3	100	10	—	72.7
25	5.6	100	10	—	58.3
25	6.0	100	10	1.3	43.3
25	4.0	100	20	35.0	—
25	5.0	100	20	22.2	100.0
25	6.0	100	20	—	54.5
25	4.0	100	5	—	41.2

第4表の結果 pH=5 の 25% クエン酸アンモン溶液を用い水素氣流中で 100°C 10 分間處理することにした。

實際の電解残渣中に存在すると思われる他の化合物の

第5表 クエン酸アンモン溶液の硫化マンガン及び他のマンガン化合物に対する作用

試料	MnO・MnS	MnS・FeS (A)	MnS・FeS (B)	MnO	Mn ₃ C	MnO・SiO ₂
溶解率(%)	94.1	83.5 *	21.0 *	99.0	96.6	94.7

* FeS は安定、MnS 部分の溶解率

第6表 種々の硫化物及び酸化物の混合試料中の硫化鐵の分析結果

No	混合試料成分 (mg)					分析値 (mg)	
	S _{FeS}	S _{MnS}	MnO	MnO・SiO ₂	Mn ₃ C	S _{FeS}	差
1	2.5	19.2	0	0	0	2.7	+0.2
2	4.2	9.0	1.8	8.5	3.5	3.8	-0.4
3	3.0	7.9	9.4	3.3	3.3	2.9	-0.1
4	4.1	4.4	9.3	10.0	1.3	3.8	-0.3

第7表 グリコロール溶液の作用
(試料 20mg に 16% グリコロール溶液—pH6, —15cc を加えた H₂ 中で 100°C 5分間処理)

試料	FeS	MnS	MnO·MnS	FeS·MnS	MnO	Mn ₃ C	Mn	MnO·SiO ₂
溶解率 (%)	0.3 0.7	0.4 0.0	0.0 0.0	0.6 0.6	99.8	77.4 81.1	100	1.9 1.9

第8表 電解残渣中の硫化物及珪酸マンガンを對する鹽素の作用 (CO₂ 氣流中 15 分間煮沸)

鹽酸濃度	1:100	1:40	1:20	1:10	1:4	1:1
分解率						
電解残渣	76.4	75.5	80.5	98.2	100	100
珪酸マンガ	0.10	0.20	0.29	0.39	1.84	2.5

上記溶液に對する溶解性については、合成試料によつて検討した、その結果を第5表に示す。

即ち FeS と MnS と結合したものから MnS のみを分解することは困難である。しかし第5表に示したようにクエン酸アンモン溶液は他のマンガ化合物をよく溶解するから、この溶液で處理した後 1:10 の鹽酸で硫化物を分解すれば、發生する硫化水素は硫化鐵及びクエン酸アンモンによつて分解しなかつた硫化マンガンであつて、この中には他のマンガ化合物はないから鹽酸溶液中のマンガンを定量して先の硫化水素の値より引き硫化鐵を算出すればよい。第6表は合成試料について検討した結果で計算値とほぼ一致している。

B. 硫化マンガ定量法

硫化鐵を定量する際、硫化マンガンは分解してしまうので同一試料をもう1回電解し、その残渣について硫化マンガンを定量することにした。その方法はグリコロール溶液によつて硫化物以外のマンガ化合物を分解し、その残渣からマンガンを定量して硫化マンガンを算出した。

第7表はグリコロール溶液のマンガ化合物に對する作用を示し、第8表はグリコロール溶液に分解されない珪酸マンガ等化合物を分解することなく、硫化マンガのみを分解するような鹽酸の濃度について検討した結果である。

この結果第7表記載のグリコロール溶液を用いて電解残渣を處理し、その残渣を 1:10 鹽酸で處理しその濾液からマンガンを定量して硫化マンガンを算出する。

硫化鐵の場合と同様に、種々の混合試料から硫化マンガンを定量してみた。その結果は第9表に示す通りで、計算値とほぼ一致した。以上の方法を第1法とする。

IV. 和田、石井兩氏の電解液による硫化鐵定量法

酸化物系介在物の定量に用いた和田、石田兩博士⁹⁾の電解液は硫化マンガンの約 70% を溶解するが、硫化鐵はその 2.2% を侵すのみである。それ故この電解液を用いて硫化鐵を定量してみた。電解液は鞣ばん 40g, 硫酸 30g, 鹽化第1鐵 20g, クエン酸アンモン 3g を 1l の水溶液としアンモニア水で pH を 5 としたものである。この電解液は安價であり連続的に使用するときには 10 回位使用出來た。但し電解中の pH の調節は pH 4 位の電解液を滴下し過剰の液はサイフォンで濾過して除去することにした。その略圖を第1圖に示す。硫化鐵の定量は第Ⅲ項に従つて行つた。これを第2法とする。

V. 分析試料及分析結果

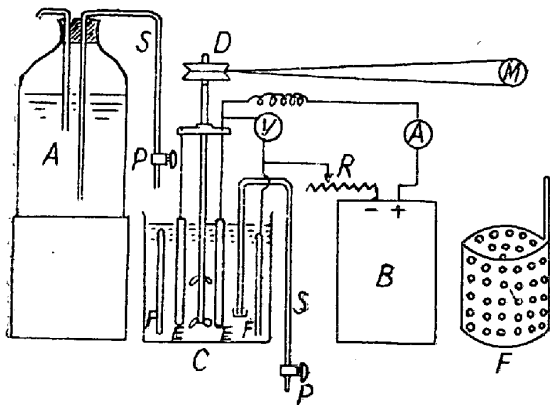
高周波電氣爐で軟鋼約 50kg を溶解し温度を約 1600 °C とし硫化鐵とフェロマンガを加えて種々のマンガ

第9表 混合試料中の硫化マンガンの定量

No	混 合 試 料 (mg)				分 析 値	
	S _{MnS}	S _{FeS}	MnO	MnO·SiO ₂	S _{res}	差
1	1.81	4.50	0	0	1.90	+0.07
2	1.84	3.98	1.9	8.8	1.99	+0.15
3	1.27	2.22	9.4	10.0	1.23	-0.04

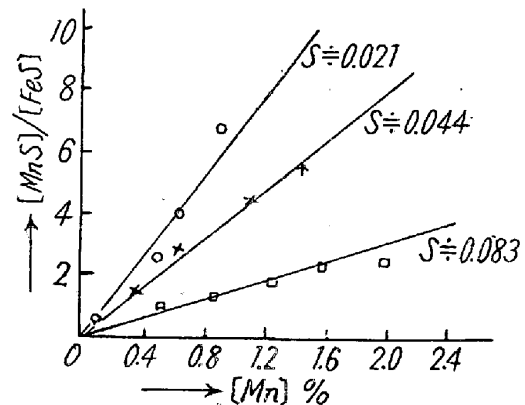
第 10 表 試料の化学成分及び硫化物分析結果

No	化 学 成 分						全 S に 對 する %		
	C	Si	Mn	P	S	Cu	S _{FeS} (第 1 法)	S _{MnS} (第 2 法)	S _{FeS} (第 2 法)
1	0.07	0.03	0.37	0.018	0.052	0.33	39.0	60.6	31.3
2	0.07	0.03	0.62	0.018	0.045	0.32	25.2	74.5	25.4
3	0.07	0.04	1.10	0.029	0.044	0.33	22.1	81.7	28.5
4	0.10	0.04	1.43	0.031	0.044	0.38	13.7	84.0	17.3
5	0.11	0.05	2.17	0.033	0.043	0.33	0.9	94.0	0.
6	0.15	0.05	2.99	0.036	0.041	0.31	0.0	100	0.
7	0.06	0.06	0.12	0.030	0.024	0.26			58.0
8	0.07	0.12	0.30	0.040	0.022	0.26			54.4
9	0.08	0.10	0.50	0.048	0.021	0.26			30.1
10	0.08	0.12	0.72	0.050	0.021	0.25			19.9
11	0.09	0.12	0.91	0.028	0.021	0.26			12.7
12	0.10	0.13	1.26	0.032	0.021	0.26			0.
13	0.07	0.15	0.19	0.033	0.083	0.30			67.5
14	0.09	0.16	0.53	0.039	0.085	0.29			43.3
15	0.09	0.21	0.85	0.037	0.083	0.30			39.1
16	0.09	0.23	0.24	0.033	0.082	0.31			34.0
17	0.08	0.23	1.57	0.036	0.093	0.31			29.6
18	0.10	0.24	2.00	0.042	0.084	0.31			29.5
19	0.09	0.27	2.53	0.043	0.080	0.30			27.3
20	0.09	0.28	0.84	0.024	0.235	0.33			69.2
21	0.10	0.11	1.23	0.033	0.130	0.26			26.2



第 1 圖 電解装置の略圖

- A: pH 4 の電解液約 3l
- S: サイフォン P: ピンチコック
- 以上第 1 法には不要
- B: 直流電源 C: 1l ビーカー
- D: 攪拌器 E: 試料
- F: 銅製陰極 R: 摺動抵抗



第 2 圖 [MnS]/[FeS] と [Mn] との関係

ン及び硫黄含有量の試料を作つた。鑄型は内径 45mm 高さ 150mm でこれから 20×8×150mm の試料を作つた。これらの試料の化学成分及び硫化物の分析結果を第 10 表に示す。

VI. 分析結果の考察

A. 平衡定数の比較

鋼中の硫黄とマンガンとの反応は (1) 式で表わされる。



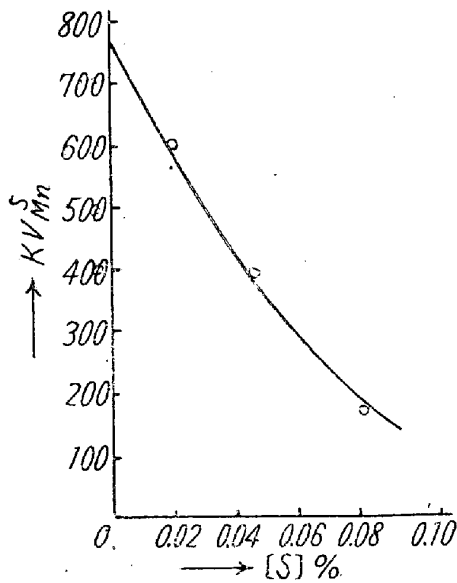
従つて (1) 式の平衡が成立しているならば、[Mn] と [MnS]/[FeS] の間に直線的関係がある筈である。しかし実験結果は第 2 圖に示す通りで硫黄含有量によつて別々の直線になつた。さて硫黄の活量はマンガンによつて減少することが知られているから、逆に硫黄によつてマンガンもまたその活量が減少する筈である。そして純鉄中のマンガンは理想的であるとされているから、硫黄量 0 のときマンガンの活量係数を 1 とする。硫黄の影響を考慮したマンガンの活量係数を γ_{Mn}^S とすれば

$$K = \frac{[MnS][Fe]}{[FeS]\gamma_{Mn}^S[Mn]} \dots \dots \dots (2)$$

$K\gamma_{Mn}^S$ と [S] の関係 (第 3 圖) から $K=750$ を得た。(1) 式の平衡定数については、柴田博士¹⁾、佐野博士²⁾、

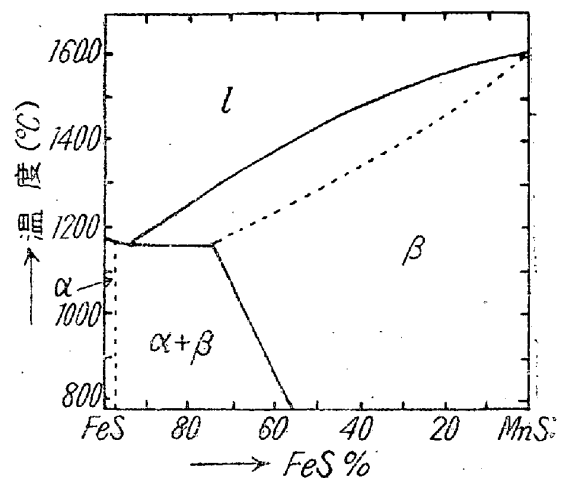
第 11 表 FeS+Mn=MnS+Fe の反應の平衡定數

著 者	柴 田	佐 野	Mc Cance	鶴 野
1150°C		261 (計算)	730 (計算)	866 (計算)
1200"		137 "	372 "	450 (原報)
1300"		72.1 "	183 "	213 (計算)
1500"	8.4 × 10 ⁴ (原報)	21.3 "	40.5 (原報)	55.6 "
1600"	4.6 × " "	12.3 (原報)	27.0 "	32.5 "
1700"	2.7 × " "	10.6 "	18.7 "	23.3 "



第 3 圖 $K_{T_{Mn}}^S$ と [S] との関係

第 4 圖に示した FeS-MnS 系平衡状態圖と第 5 圖に示した Mn/S と S_{FeS} との関係から硫化物の熔融し始める温度と Mn/S との関係が得られる。これを第 6 圖に示す。



第 4 圖 MnS-FeS 系平衡状態圖(柴田)

McCance³⁾等の報告がある。又鶴野博士¹⁰⁾の硫化鐵及び硫化マンガンの水素による還元平衡からも計算出来る。これらの値を第 11 表の(原報)と記した欄に掲げた。又 Gianque¹¹⁾の與えた(3)式及び(4)式により反應系の比熱の値¹²⁾から自由エネルギー函数 $(\Delta F^\circ - \Delta E_0^\circ)/T$ を計算し、これとある温度の平衡定數とを組合せて $\Delta E_0^\circ/\Delta F^\circ/T = -RT \ln K = \Delta(F^\circ - E_0^\circ)/T + \Delta E_0^\circ/T \dots (3)$
 $(F^\circ - E_0^\circ)/T = (H^\circ - E_0^\circ)/T - (S^\circ - S_0^\circ)$

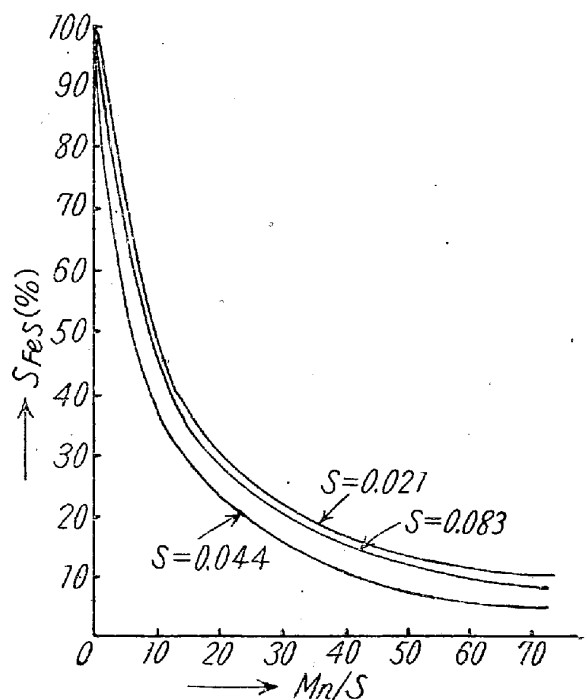
$$= \left(\int_0^T C_p dT \right) / T - \int_0^T C_p d \ln T \dots (4)$$

を求め、任意の温度に於ける平衡定數を計算出来る。第 11 表の(計算)と記した値はこの様にして得た値である。

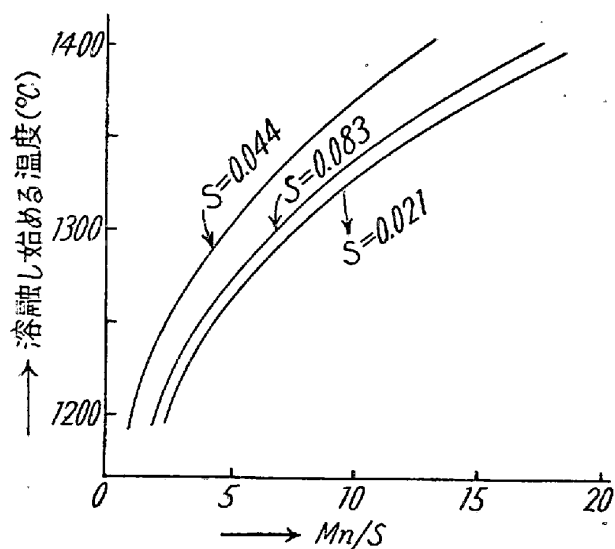
これにより鶴野、Mc Cance 兩氏の値はほぼ一致しているが佐野氏の値は低い。又分析値より得た値は 1150°C 位の値になる。このことから、硫化マンガンの大部分は冷却の途中で生成したものと考えられた。

B. Mn/S と硫化鐵含有量との關係

鋼の高温脆性の 1 つの原因は、高温に於て硫化物が熔融するためであると考えられる。それ故先づ純粹の Fe-Mn-S 系について考えて見た。



第 5 圖 S_{FeS} % と Mn/S との関係



第6圖 鋼中の硫化物が溶融し始める温度と Mn/S との関係

普通鋼材は 1200~1300°C で歴延或は鍛造されるから第6圖より 1300°C で加工する場合は Mn/S が 6~9 であれば硫化物は溶融せず赤熱脆性は起らない。又 1200°C の場合は Mn/S は約 3 で充分である。従来硫化物による赤熱脆性を防止する爲には硫黄の約 10 倍量のマンガンが必要とされているが、このことはこのような點を考えればほぼ正しいものと思われる。

VII. 總 括

電解法によつて普通の炭素鋼中の硫化鐵と硫化マンガンを定量する方法を研究し、分析結果に就て検討した。

a) 電解液としてはクエン酸ソーダ 150g, 臭化カリ 12g, 沃度カリ 8g を 1l の水溶液とし pH を 4~4.4 とした電解液及び綠ばん 40g, 硫安 30g, 鹽化第 1 鐵 20g, クエン酸アンモン 3g を 1l とし pH を 5 とした 2 つの電解液を用い、 $3\text{A}/\text{dm}^2$ で約 10A·hr. 電解する。

b) 硫化鐵の定量は電解残渣をクエン酸アンモン溶液で處理して硫化マンガンを分解し、硫化鐵を定量した。

c) 硫化マンガンの定量は電解残渣をグリコロール溶液

で處理して硫化マンガンを以外のマンガン化合物を分解し、残りのマンガンを定量して求めた。

d) 得られた分析結果について先づ $\text{FeS} + \text{Mn} = \text{MnS} + \text{Fe}$ の反應式の平衡定数を算出し、従來の値と比較した處、硫化マンガンの大部分は冷却の途中で生成したものと考えられた。

e) 次に硫化物による鋼の熱脆性を防ぐためマンガンは硫黄の何倍必要かを調べた。その結果従來いわれている様に Mn/S が約 10 位で脆性を示さない結果になった。

終りに御指導を賜つた當研究所の菊池所長、原田化學研究課長、高野分析係長及び御助言を頂いた堀川技師はじめ研究所の諸氏に厚く御禮申上げる。

(昭和 27 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) 柴田善一: 金屬の研究 1927, 4, 40
- 2) 佐野幸吉: 同上 1936, 13, 430
- 3) McCance: J. Iron and Steel Inst., Sp. Rep. 1938, 22, 371
- 4) G. R. Fitterer: Trans. Amer. Inst. Met. Eng., Iron and Steel Divis., 1931, No. 44, 601
- 5) P. Klinger u. W. Koch: Arch. Eisenhüttenw. 1937/38, 11, 569
- 6) 昭和 25 年 4 月 本會講演會に於て講演
- 7) 井上道雄: 名大工研報, 1949, II-1, 45
- 8) 高木: 定性分析化學, 50 頁
- 9) 和田, 石井: 科研報告, 昭和 24 年, 24, 322
- 10) 鶴野達二: 金屬學會分科會報告, 1946, II, 第 6 分科會 16 頁
- 11) W. F. Gianque: Jour. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 4808
- 12) 河合正雄: 製鋼理論化學, 昭和 21 年, J. P. Coughlin: Jour. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 5445