

論 文

熔鉄中の硫黄と H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスとの平衡\*

(熔鉄中の硫黄に関する熱力学的研究—I)

足 立 彰\*\*・森 田 善一郎\*\*\*

THE EQUILIBRIUM BETWEEN SULPHUR IN MOLTEN IRON AND H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S GAS MIXTURE

(Thermodynamic studies on sulphur in molten iron—I)

Akira Adachi, Dr. Eng. and Zen-ichiro Morita

Synopsis:

The equilibrium in the reaction between sulphur in molten iron and hydrogen gas has been studied by many investigators in various methods. In this investigation, using a carbon-tube resistance furnace and a gas-bubbling technique, the authors reestablished above equilibrium relation for the temperature range of 1550°C~1750°C and sulphur concentration up to 5%. It is, generally, considered that in such a reaction between gas mixture and a constituent in molten iron, the bubbling of gas into melt is effective for the prevention of it from thermal diffusion and may shorten the time required for equilibrium.

From the results of this experiment, the following equilibrium relation was obtained:

$$\text{H}_2(\text{g}) + \text{S} = \text{H}_2\text{S}(\text{g})$$

$$\log K_s (= P_{\text{H}_2\text{S}}/P_{\text{H}_2} \cdot a_s) = -3200/T - 0.862$$

$$\Delta F^\circ = 14640 + 3.94T$$

The values of equilibrium constant K<sub>s</sub> were in good agreement with those of J. Chipman et al. below 1600°C, while considerable differences between both values were recognized above 1600°C.

It was proved that the activity coefficient of sulphur in molten iron, that is *f<sub>s</sub>*, decreased with the increase of its concentration, and an experimental equation indicating the relationship among the *f<sub>s</sub>*, sulphur concentration and temperature was given as follows:

$$\log f_s = (233/T - 0.153) [\%S]$$

I. 緒 言

鉄鋼製錬における脱硫の重要性については今更言及するまでもなく、脱硫に関しては古来研究室から実際操業に至る迄広範囲にわたり多くの研究がなされている。硫黄を含む熔鉄の水素による脱硫反応の平衡についても、従来本邦ならびに諸外国の多くの研究者によつて研究されている<sup>1)~11)</sup>。最近では Sherman, Elvander and Chipman<sup>12)</sup>が実験方法を改良してこの反応の平衡をもとめており、現在においては彼等の結果がもつともすぐれたものとして一般に認められているようである。

しかしながら一方、最近熔鉄成分とガスとの平衡をもとめるに際し、ガスを熔鉄中に吹込ませる方法が行われている。たとえば、Gokcen<sup>14)</sup>は熔鉄中の酸素と H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスとの平衡をこの方法で研究しており、それ迄にもとめられた諸結果と異つた結果を示している。かゝる場合のごとき二種以上の混合ガスを熔融金属中に

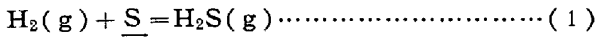
吹込ませる方法は、一般にガスの熱拡散防止のためには有効であり、また平衡到達時間を短縮することが考えられる。

Morris and Williams<sup>9)</sup> および Morris and Buehl<sup>10)</sup> は、それぞれ熔鉄中の硫黄の活量係数におよぼす珪素および炭素の影響を求めるに際し、1600°C 以下の温度においてこの方法を用いているが、前述の Sherman, Elvander and Chipman の実験では H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスをアルゴンで稀釈し予熱して熱拡散を防ぎ、熔鉄表面に吹きつける方法をとつている。

かゝる見地より、著者等は H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスを熔鉄中に吹き込ませる方法によつてこの平衡関係を再びもとめてみた。

一般にこの平衡関係は次式によつて表わされる。

\* 昭和 32 年 10 月本会講演大会において発表  
 \*\* 大阪大学工学部教授, 工博  
 \*\*\* 大阪大学工学部, 工修



$$K_S = P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot a_S = P_{H_2S}/P_{H_2} \cdot f_S [\%S] \dots \dots (2)$$

II. 実 験 方 法

1) 試料および坩堝

実験試料としては、市販の電解鉄および実験室にて調製した硫化鉄を用いた。電解鉄の化学組成は Table 1 に示す。

Table 1. Chemical composition of electrolytic iron.

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Al%
0.009	0.0072	0.0028	0.0083	0.0018	0.0026

また硫化鉄の S 含有量は約 26% であつた。これらの電解鉄および硫化鉄は、それぞれ粉碎して毎回実験の都度目的の S% に適宜配合した。

試料溶解坩堝は市販の半熔融のアルミナ製で、内径 20 mm、高さ 70 mm である。また混合ガスの吹込管としては、軟鋼管 (外径 10 mm、内径 6 mm、長さ 200 mm) の一端に市販の半熔融アルミナ管 (外径 6 mm、内径 4 mm、長さ約 300 mm) を接合したものをを用いた。

2) 実験装置および溶解炉

実験装置は Fig. 1 に示す。

試料の溶解炉としては炭素管抵抗炉を用いた。その構造は Fig. 2 に示す。

この炉は真空熔融酸素分析用炉を改良したもので、実験温度は 4~6 KVA 程度の電力で簡単に得られる。また水冷による冷却効果が大きく、したがって変圧器を適

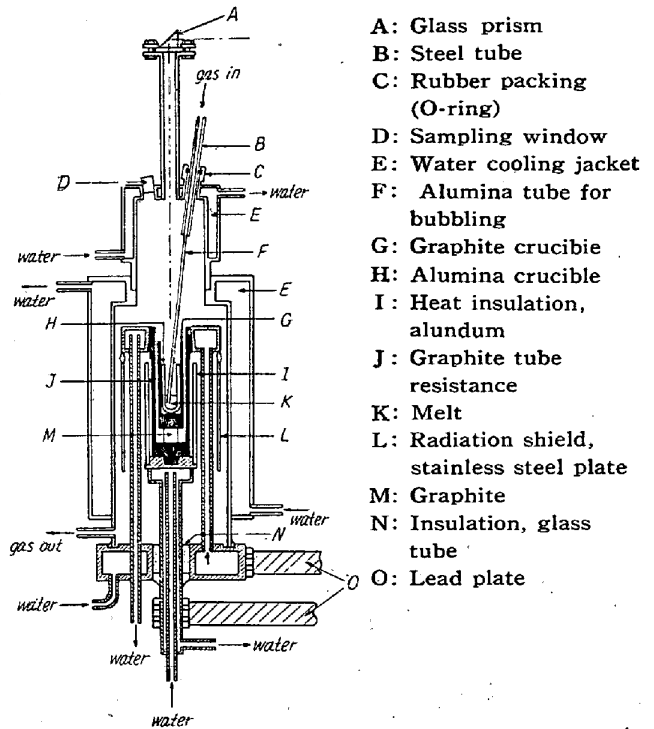


Fig. 2. Furnace for equilibrium measurements.

当に制御することにより温度を一定にたもつことが可能であり、一方試料の急冷にも効果的である。しかしながらこの炉においては炭素管発熱体が反応器内にあるために、その使用は真空または中性および還元性雰囲気の下に限られ、また本実験のごとき条件の下では CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> 等の炭素反応が附随し、純粋の平衡を得ることが困難であることが想像される。そこで本実験においては、これらの影響を出来るだけ少なくするために反応ガスは速かに系外に除くようにした。その結果、それらの影響も少いようであり、また熔鉄の汚染も無視し得る程度で、比較的満足な結果が得られた。

3) H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガス

H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスの調整法としては、H<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>S を実験時に混合させながら送入する方法や BiS<sub>3</sub> の H<sub>2</sub> による分解反応を利用して一定の混合比のガスを得る方法等があるが、これらの方法は実験時に混合比の調節が簡単におこなえるという利点のある反面、長時間の実験ではその途中に混合比が変化するというおそれがある。そこで本実験においては H<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>S をガスタンク内に混合装入する方法をとつた。また水素はボンベに充填した市販の圧縮水素を使用した。水素は濃硫酸

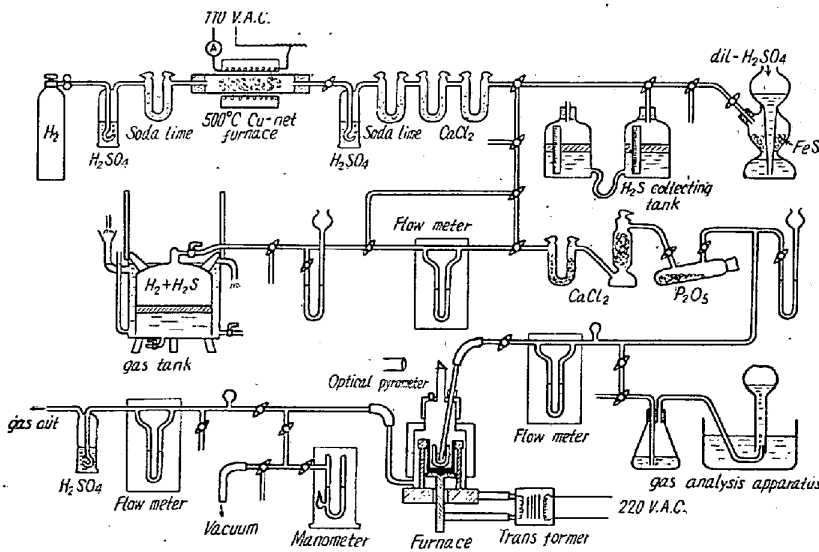


Fig. 1. Diagram of experimental apparatus.

ソーダライム、約 500°C に加熱された銅屑管、CaCl<sub>2</sub> などの浄化装置を通して洗滌後、容量約 500 l の軟鋼製ガスタンクへ導入した。また H<sub>2</sub>S はキップの装置で硫化鉄と稀硫酸によつて発生せしめ、これを捕集壺に一旦貯蔵したものを目的に応じてガスタンク内に装入した。かくしてタンク内に貯蔵された混合ガスは、均一化させるため、一昼夜以上放置後使用した。なお、ガスタンクおよび捕集壺中には硫化水素の吸収を防ぐために流動パラフィンを入れた。実験に際しては、これらの混合ガスは CaCl<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> などの管を通して微量の水蒸気を除き、流量計を通して反応系内に送入した。

4) 実験操作

試料約 20 g をアルミナ坩堝に入れ、保護用黒鉛坩堝 (内径 26 mm, 高さ 100 mm) と共に炉内に装入し、装置内を充分真空に引いた後混合ガスで置換し、流量 50 cc/mn の割合でガスを流しながら加熱溶解した。所定の温度に到達後、アルミナ管を熔鉄中に挿入、ガスを流量 300cc/mn の下に吹き込み bubbling をおこなう。4~5 時間同温度に保持、平衡に到達せしめた後熔鉄中よりアルミナ管を引き上げ、炉の電流を断ち、ガスを流しながら急冷した。試料は電流切断後 1~2 分で凝固した。

温度測定は電解鉄、電解クロムの融点で補正された光高温計でおこなった。なお測定誤差は ±10°C 以内であった。

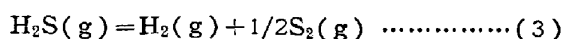
分析試料は石英管 (内径 3 mm) で採取されるかまたは急冷凝固試料より採られた。

硫黄分析は燃焼法によらず、重量法により BaSO<sub>4</sub> としてもとめた。また二、三の試料について C, Al などの分析を試みたが、それらによる汚染の影響は少くほとんど無視し得る程度であった。

混合ガスの分析は、吸収壺中の醋酸亜鉛と醋酸カドミウムの醋酸酸性溶液に H<sub>2</sub>S を吸収せしめ、沃素滴定によつて決定した。残りの H<sub>2</sub> はメスフラスコに水と置換して捕集し、その容量を決め、H<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>S の容量比をもつてその圧力比とした。

5) P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> の補正

H<sub>2</sub>S は高温において熱解離する。したがつて以上のごとくして常温で測定された P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> を本実験のごとき高温にたいしてそのまま用いることが出来ず、補正をしなければならない。すなわち H<sub>2</sub>S の解離平衡はつぎのごとく表わされる<sup>7)10)12)</sup>,

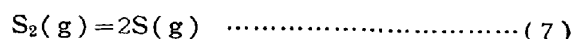


$$K_1 = P_{H_2} \cdot P_{S_2}^{1/2} / P_{H_2S} \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta F^\circ = 21680 - 11 \cdot 81T \dots\dots\dots (5)$$

$$\log K_1 = -4740/T + 2 \cdot 58 \dots\dots\dots (6)$$

かくして生じた分子状の S<sub>2</sub> ガスは、高温ではさらに原子状の S に解離する。この解離平衡は次式によつて表わされる<sup>10)15)</sup>。



$$K_2 = P_{S^2} / P_{S_2} \dots\dots\dots (8)$$

$$\Delta F^\circ = 86500 - 29 \cdot 20T \dots\dots\dots (9)$$

$$\log K_2 = -18900/T + 6 \cdot 38 \dots\dots\dots (10)$$

そこで P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> は以上の式を利用して各実験温度にたいして補正された。なおこの補正は (3) および (7) 式はいずれも均一気体反応であるから解離速度が速くガスが熔鉄と接触する際には完全に解離平衡に達するものとしておこなわれた。

III. 実験結果

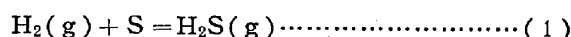
以上の方法で 1550°C, 1600°C, 1650°C, 1700°C, 1750°C の各温度につき、0~5% S の濃度範囲内で実験をおこなった。

それらの実験結果は Table 2 に総括される。

IV. 考察

1) 熔鉄中の硫黄と水素ガスとの反応の平衡恒数

熔鉄中の硫黄と H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガスとの平衡は一般に つぎの式で示される。



$$K_s = P_{H_2S} / P_{H_2} \cdot a_s = P_{H_2S} / P_{H_2} f_s [\%S] \dots\dots (2)$$

ただし K<sub>s</sub> はこの反応の平衡恒数、a<sub>s</sub> は熔鉄中の硫黄の活量、f<sub>s</sub> は Henry の法則を基準にした場合の硫黄の活量係数、[%S] は熔鉄中の硫黄の重量パーセント濃度である。

いま (2) 式において a<sub>s</sub> の代りに [%S] を用いて

$$K's = P_{H_2S} / P_{H_2} [\%S] \dots\dots\dots (11)$$

とすれば、K<sub>s</sub> と K's との間にはつぎの関係が成立する。

$$K_s = K's / f_s \dots\dots\dots (12)$$

Fig. 3 は本実験において得られた各実験温度における P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub> と [%S] との関係を示す。実験点には多少バラツキが認められるが、Sherman, Elvander and Chipman などがすでに明らかにしているごとく、それらの間には直線関係からの背違が認められ、熔鉄中の硫黄原子の間には相互作用が存在することを示している。また (11) 式を用いて log K's と [%S] との関係

Table 2. Equilibrium data at various temperatures.

Heat No.	Temp. (°C)	Time (h)	Final S%	$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \times 10^3$		$K_s' \left( = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}[\%S]} \right) \times 10^3$	-log K's	-log fs
				Observed	Corrected			
A-1	1550	5	2.78	5.99	5.88	2.11	2.676	0.061
A-2	"	"	2.74	5.35	5.25	1.92	2.717	0.102
A-3	"	"	1.05	2.42	2.39	2.28	2.642	0.027
A-4	"	"	3.35	6.67	6.54	1.95	2.710	0.095
A-7	"	"	4.21	8.12	7.93	1.88	2.726	0.111
A-8	"	"	3.66	6.98	6.83	1.87	2.728	0.113
A-11	"	"	2.84	6.03	5.91	2.08	2.682	0.067
A-12	"	"	4.05	8.48	8.28	2.04	2.690	0.075
A-13	"	"	3.71	7.68	7.51	2.02	2.695	0.080
A-14	"	"	1.64	3.53	3.48	2.12	2.674	0.059
A-15	"	"	1.70	4.19	4.12	2.42	2.616	0.001
A-17	"	"	2.33	5.04	4.95	2.12	2.674	0.059
B-2	1600	4.5	2.11	5.67	5.51	2.61	2.583	0.011
B-3	"	5	3.03	6.98	6.77	2.23	2.652	0.080
B-4	"	4.5	1.75	4.05	3.95	2.26	2.646	0.074
B-5	"	5	1.49	3.88	3.79	2.54	2.595	0.023
B-6	"	4	3.88	8.59	8.29	2.14	2.670	0.098
B-7	"	5	3.11	7.29	7.06	2.27	2.644	0.072
B-9	"	"	3.24	6.75	6.55	2.02	2.695	0.123
B-10	"	"	3.00	6.61	6.41	2.14	2.670	0.098
B-11	"	"	3.76	8.17	7.90	2.10	2.678	0.106
C-1	1650	5	1.28	3.51	3.39	2.65	2.577	0.047
C-2	"	4.5	1.50	3.78	3.65	2.43	2.614	0.084
C-4	"	"	1.93	5.03	4.83	2.50	2.602	0.072
C-5	"	"	2.10	5.54	5.31	2.53	2.597	0.067
C-6	"	5	3.37	8.10	7.70	2.29	2.640	0.110
C-7	"	4.5	4.14	9.63	9.10	2.20	2.658	0.128
C-8	"	5	4.66	10.71	10.09	2.17	2.664	0.134
C-9	"	"	0.18	0.518	0.498	2.77	2.558	0.028
C-10	"	"	0.59	1.74	1.69	2.87	2.542	0.012
C-11	"	4.5	2.02	4.81	4.62	2.29	2.640	0.110
C-13	"	5	2.12	5.07	4.87	2.30	2.638	0.108
C-14	"	"	2.72	6.87	6.56	2.41	2.618	0.088
C-15	"	4.5	4.07	9.53	9.01	2.21	2.656	0.126
C-16	"	"	4.96	10.52	9.92	2.00	2.699	0.169
D-1	1700	4.5	1.31	3.92	3.72	2.84	2.547	0.062
D-2	"	"	1.35	4.30	4.07	3.01	2.521	0.036
D-4	"	"	2.08	5.97	5.61	2.70	2.569	0.084
D-5	"	"	2.05	6.38	5.98	2.92	2.535	0.050
D-6	"	"	2.94	7.97	7.42	2.52	2.599	0.114
D-7	"	"	2.68	8.38	7.79	2.91	2.536	0.051
D-8	"	"	3.81	9.58	8.85	2.32	2.635	0.150
D-9	"	5	0.88	2.72	2.59	2.94	2.532	0.047
D-11	"	4.5	1.72	5.03	4.75	2.76	2.559	0.074
D-12	"	"	2.63	7.21	6.75	2.57	2.590	0.105
D-13	"	"	2.65	7.62	7.10	2.68	2.572	0.087
D-14	"	"	3.45	9.08	8.41	2.44	2.613	0.128
D-16	"	4	3.20	8.91	8.25	2.58	2.588	0.103
E-2	1750	4.5	0.98	3.66	3.39	3.46	2.461	0.021
E-3	"	5	1.60	5.27	4.83	3.02	2.520	0.080
E-4	"	"	2.27	6.64	6.04	2.66	2.575	0.135
E-5	"	"	1.97	7.33	6.64	3.37	2.472	0.032
E-6	"	4.5	2.72	7.98	7.21	2.65	2.577	0.137
E-7	"	"	2.57	8.03	7.25	2.82	2.550	0.110
E-10	"	"	4.15	12.69	11.12	2.68	2.572	0.132
E-11	"	"	0.177	0.674	0.614	3.47	2.460	0.020
E-12	"	5	0.60	2.32	2.17	3.62	2.441	0.001
E-13	"	"	1.42	4.89	4.49	3.16	2.500	0.060
E-14	"	"	1.58	5.97	5.45	3.45	2.462	0.022
E-15	"	4.5	2.08	7.25	6.57	3.16	2.500	0.060
E-16	"	5	2.23	7.86	7.10	3.18	2.498	0.058
E-17	"	4.5	2.92	9.23	8.26	2.83	2.548	0.108
E-18	"	5	3.44	9.98	8.88	2.58	2.588	0.148

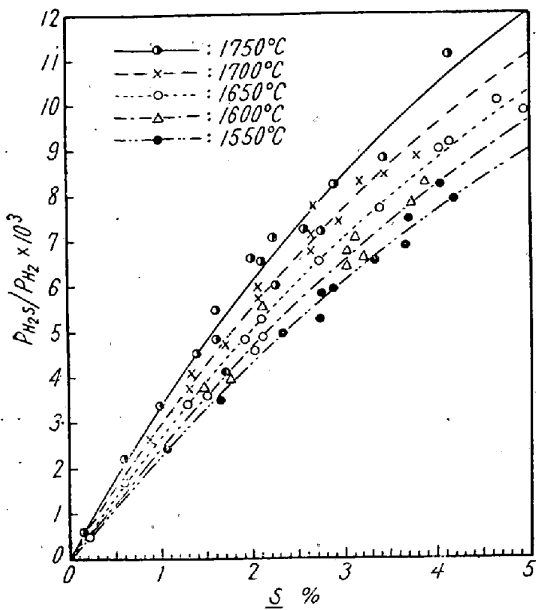


Fig. 3. Equilibrium relation between PH<sub>2</sub>S/PH<sub>2</sub> and sulphur concentration in molten iron at various temperatures.

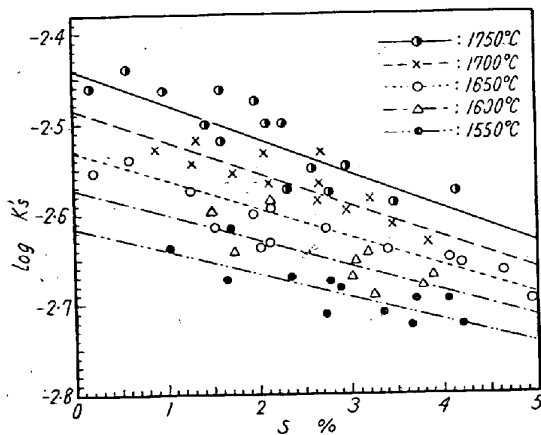


Fig. 4. Variation of log K's with sulphur concentration at various temperatures.

を示すと Fig. 4 のごとくなる。この関係は大体において直線で表わされ、log K's は [%S] の増加と共に減少する。またその度合は高温になる程いちじるしい。また S の無限稀釈においては  $K_s = K's$  と見做され、したがって Fig. 4 において log K's を 0% S まで外挿すれば各温度における log K<sub>s</sub> の値をもとめることが出来る。かくしてもとめた log K<sub>s</sub> を絶対温度の逆数に対して示せば Fig. 5 のごとくなる。図中実線は著者らのもとめた関係を示し、破線は Sherman, Elvander and Chipman の結果を表わす。すなわち 1500°C~1600°C の温度範囲内では、著者らの結果と Chipman などの結果は大体において一致しているが、それよりも高温

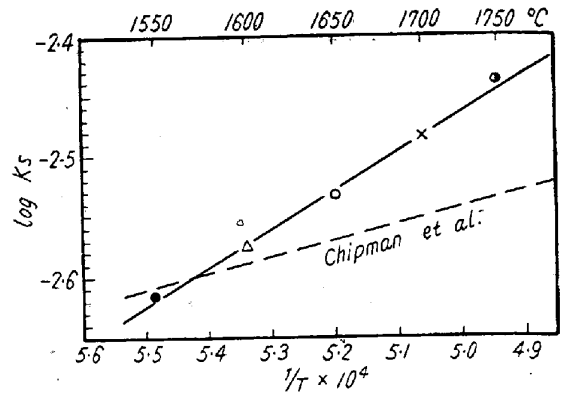


Fig. 5. Effect of temperature on log K<sub>s</sub>.

においては可成り開きが認められる。また著者らのもとめた関係を式で表わせばつぎのごとくなる。

$$\log K_s = -3200/T - 0.862 \dots \dots \dots (13)$$

したがってこの場合の自由エネルギー変化はつぎのごとくなる。

$$\Delta F^\circ = 14640 + 3.94T \dots \dots \dots (14)$$

さらに、この (14) 式と前述の H<sub>2</sub>S の解離反応の (5) 式とを組合せれば、S<sub>2</sub> ガスが熔鉄中に溶解する場合の自由エネルギーの変化が求まる。すなわち

$$1/2 S_2 = S \dots \dots \dots (15)$$

$$\Delta F^\circ = -36320 + 7.87T \dots \dots \dots (16)$$

2) 熔鉄中の硫黄の活量係数

熔鉄中の硫黄の活量係数は (12) 式より次式として求められる。

$$\log f_s = \log K's - \log K_s \dots \dots \dots (17)$$

すなわち log K's の実験値および前述の log K<sub>s</sub> の値より、log f<sub>s</sub> としてもとめることが出来るわけであり Fig. 6 はかくしてもとめた log f<sub>s</sub> と [%S] との関係を示す。これらの間には、S の実験濃度範囲内ではほぼ直線関係が成立する。すなわち f<sub>s</sub> は S 濃度の増加とともに減少し、その度合は温度の高いほど大きい。

この場合の硫黄原子間の相互作用助係数  $e_s^{(S)}$ 、および

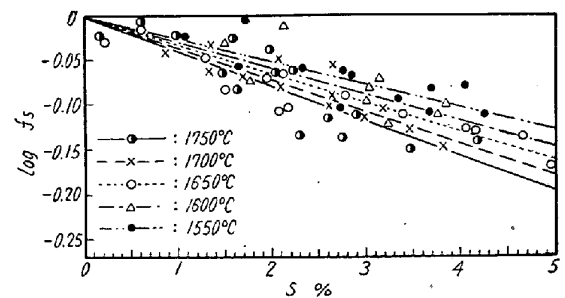


Fig. 6. Relationship between log f<sub>s</sub> and sulphur concentration at various temperatures.

相互作用母係数  $e_S^{(S)}$  はつぎのごとく表わされる<sup>13)</sup>.

$$e_S^{(S)} = \partial \log f_S / \partial [\% S] \dots\dots\dots (18)$$

$$e_S^{(S)} = \partial \ln f_S / \partial N_S \dots\dots\dots (18')$$

ただし  $N_S$  は  $S$  の分子率である.

また  $e_S^{(S)}$  と  $\epsilon_S^{(S)}$  との間にはつぎの関係が存在する.

$$e_S^{(S)} = \frac{0.2425}{32 \cdot 06} \cdot \epsilon_S^{(S)} \dots\dots\dots (19)$$

さらに (18) および (18') 式より次式がみちびかれる.

$$\log f_S = e_S^{(S)} [\% S] \dots\dots\dots (20)$$

$$\ln f_S = e_S^{(S)} N_S \dots\dots\dots (20')$$

すなわち  $e_S^{(S)}$  は Fig. 6 における各線の勾配であり、したがつてこの図より各温度における  $e_S^{(S)}$  の値をもとめることが出来る. Fig. 7 はかくしてもとめた  $e_S^{(S)}$  と温度との関係を示す.

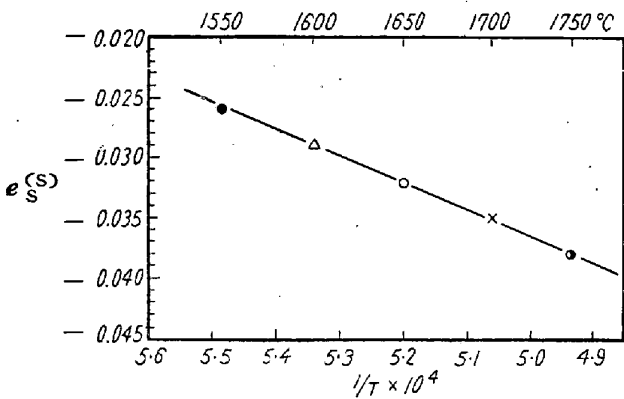


Fig. 7. Effect of temperature on  $e_S^{(S)}$

すなわち  $e_S^{(S)}$  と絶対温度の逆数とは、実験温度範囲内ではほぼ直線関係を有し、これを式で表わせばつぎのごとくなる.

$$e_S^{(S)} = 233/T - 0.153 \dots\dots\dots (21)$$

またこれよりもとめた 1600°C における  $e_S^{(S)}$  の値は -0.029 で、Chipman などの値、-0.028 とよく一致している. この (21) 式と (20) 式とを組合せれば Fig. 6 の関係を示す実験式が得られる.

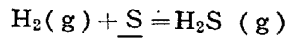
$$\log f_S = e_S^{(S)} [\% S] = (233/T - 0.153) [\% S] \dots\dots\dots (22)$$

この式は、1550°C ~ 1750°C において、0~5%  $S$  濃度範囲では成りたつものと考えられる.

### V. 結 言

炭素管抵抗炉および混合ガス吹込法を用いて 1550°C ~ 1750°C における  $H_2$ - $H_2S$  混合ガスと熔鉄中の硫黄との平衡関係を 0~5%  $S$  の濃度範囲においてもとめることが出来、比較的満足な結果が得られた. すなわち

1) その平衡関係は次式によつて示される.



$$\log K_S = -3200/T - 0.862$$

$$\Delta F^\circ = 14640 + 3.94T$$

2) 平衡恒数  $K_S$  は、1600°C 附近の温度では Chipman などの値と大体において一致しているが、それ以外の温度においては可成り開きがある.

熔鉄中の硫黄の活量係数  $f_S$  は  $S$  濃度の増加とともに低下する. また  $f_S$  と温度および  $S$  濃度との関係は次式によつて表わされる.

$$\log f_S = (233/T - 0.153) [\% S]$$

(昭 33-2 月寄稿)

### 文 献

- 1) 的場幸雄・鶴遊達二: 鉄と鋼, **28** (1942) 641
- 2) J. Chipman and Ta Li: Trans. Amer. Soc. for Metals, **25** (1937) 435
- 3) Maurer, Hammer und Möbius: Arch. Eisenhüttenw., **16** (1942) 159
- 4) J. White and H. Skelly: J. Iron & Steel Inst., **155** (1947) 201
- 5) J. A. Kitchener, J. O'M. Bockris and A. Liberman: Discuss. Far. Soc., No. 4 (1948) 49
- 6) J. P. Morris and A. J. Williams: Trans. Amer. Soc. for Metals, **41** (1949) 1425
- 7) C. W. Sherman, H. I. Elvander and J. Chipman: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **188** (1950) 334
- 8) J. P. Morris and R. C. Buehl: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **188** (1950) 317
- 9) T. Rosenqvist and E. M. Cox: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **188** (1950) 1389
- 10) J. A. Cordier and J. Chipman: J. Metals, **7** (1955) 905
- 11) C. W. Sherman and J. Chipman: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **194** (1952) 597
- 12) Basic Open Hearth Steelmaking, A I.M.E., (1951) 571
- 13) C. Wagner: Thermodynamics of Alloys
- 14) N. A. Gokcen: J. Metals, **8** (1956) 558
- 15) G. St. Pierre and J. Chipman: J. Amer. Chem. Soc., **76** (1954) 4786