

て次のごとく示される。

$$m'' (= [\%C] \cdot [\%O]) = m' - 0.00026\%P \\ \dots\dots\dots < 5\%P \dots\dots\dots (8)$$

ただし m' は純 Fe-C-O 系における炭素と酸素の積

V. 結 言

溶融鉄-磷系合金中の炭素、酸素と CO-CO₂ 混合ガス間の平衡関係を 1510, 1560, 1610°C の各温度について磷濃度 5.5% まで測定し、つぎの結果を得た。

1) 溶鉄中炭素-磷, 酸素-磷間の相互作用助係数として下記の式を得た。

$$e_C^{(P)} = \partial \log f_C^{(P)} / \partial \%P = 1.190/T - 0.608 \\ \dots\dots\dots < 4\%P \dots\dots\dots (4)$$

$$e_O^{(P)} \partial \log f_O^{(P)} / \partial \%P = +0.006 \\ \dots\dots\dots < 5\%P \dots\dots\dots (7)$$

2) 溶鉄中炭素と酸素の濃度積 m'' は磷濃度の増加とともに減少する。

終りに当り種々有益な助言を賜りました東北大学工学部金属工学科教授不破祐先生, および実験遂行に協力した仕幸三郎, 吉住英雄の両工学士に深く感謝します。

文 献

- 1) T. FUWA & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 708
- 2) F. D. RICHARDSON & W. E. DENNIS: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 175 (1953), p. 257
- 3) 後藤, 萬谷, 的場: 鉄と鋼, 47 (1961) p. 1322
- 4) T. P. FLORIDIS & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 208 (1958), p. 549
- 5) 坂尾, 佐野: 学振19委 6366 (昭36. 7)
- 6) 的場, 桑名: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1326
- 7) J. PEARSON & E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 176 (1952), p. 19
- 8) H. P. LEVENTS & A. M. SAMARIN: Doklady Akad Nauk SSSR 101 (1955) 6
- 9) D. DUTILLOY & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 428
- 10) 萬谷, 的場: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 925~932
- 11) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys
- 12) 三本木, 小泉: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 1329
学振19委 6764 (昭37.7.15)
- 13) 萬谷, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963) 4, p. 649

溶鉄中のマンガンと酸素の平衡*

郡 司 好 喜**・的 場 幸 雄***

On the Equilibrium between Manganese and Oxygen in Liquid Iron.

Kōki GUNJI and Sachio MATOBA

Synopsis:

The equilibrium of manganese and oxygen in liquid iron was studied at temperatures of 1550°C, 1607°C and 1663°C respectively. In the first place, the activity and free energy of oxygen in a binary Fe-O alloy were studied and successively those in the ternary Fe-Mn-O alloy were studied by almost same experimental procedure.

The electric iron or Fe-Mn alloys with the FeO-MnO slag in magnesia or alumina crucible were melted in the H₂-H₂O gaseous mixtures, and then the samples for the analysis of oxygen and manganese were withdrawn by means of suction.

These data obtained were summarized as follow:

1) $H_2 + O = H_2O$

$$\log K = 7,540/T - 3.46$$

2) The activity coefficient of oxygen in a binary Fe-O alloy, $\log f_O^{(O)} = (-13,340/T + 6.59) [\%O]$

* 昭和34年11月本会講演大会にて発表 ** 金属材料技術研究所 工博 *** 富士製鉄株式会社 工博
昭和37年9月22日受付

3) The contribution of manganese to the activity coefficient of oxygen in the ternary Fe-Mn-O alloy, $f_O^{(Mn)}$, was very nearly unit.

4) $FeO(\text{in slag}) + Mn = MnO(\text{in slag}) + Fe(l)$ $\log K_{Mn(s)} = 6,980/T - 2.91$

$\log K_{Mn(l)} = 6,440/T - 2.83$ (Received 22 September 1962)

I. 緒 言

溶鉄に溶解した Mn の挙動は C, Si とともに非常に重要なものとなつている。とくに溶鉄中の酸素との関係は重要であり、製鋼過程における酸化還元の指針、精錬末期および造塊時の脱酸剤などきわめて大きな役割をもっている。したがって製鋼反応の中の Mn に関する関心は強く、鋼滓と溶鉄中の Mn の関係については古くから多くの研究が見られる¹⁻⁷⁾。しかし溶鉄中の Mn と酸素の基本的関係については不明な点が多く、その全貌が明らかにされていないと言える。本研究はこの基本的関係を明らかにするために行なわれたが、先ず H₂-H₂O 混合ガスと溶鉄との反応から溶鉄中の酸素の挙動を明らかにし、これを基準として Mn と酸素の関係を明らかにした。

II. 実験装置

Fig. 1 はこの実験に用いられた反応管を示す。反応管は内径約 50mm φ の石英管で、上部キャップは温水を通して水蒸気の凝結を防ぎ、溶解試料の採取窓および測温窓がつけてある。ガス導入管は内径約 5mm φ のア

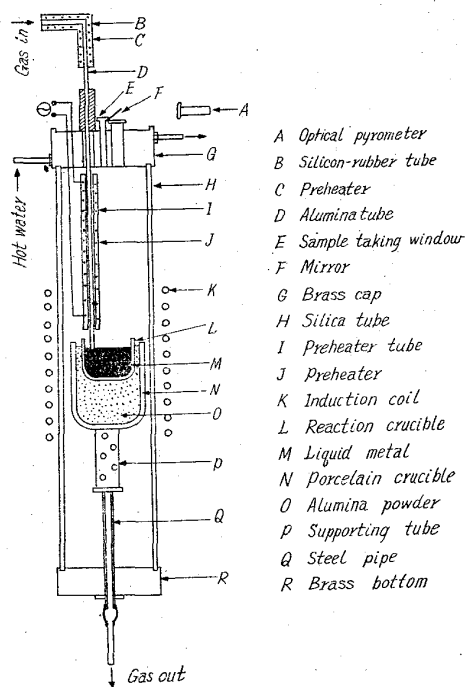


Fig. 1. Design of the reaction tube.

ルミナ管で、ガス予熱のために Ni 線を捲いて加熱した (1000~1200°C) 石英管の中を経て坩堝の中に導かれた。坩堝は内径約 25mm φ の純マグネシヤ坩堝または高アルミナ坩堝 (=98% Al₂O₃) を用い、保温と坩堝の破壊防止のために外側をアルミナ粉末で保護した。

洗滌された H₂ ガスは ±0.05°C の精度で一定温度に保たれた恒温水槽中に保持されている純水の飽和器に導き、ここで恒温槽の温度に相当する水蒸気の飽和した H₂-H₂O 混合ガスとした。このときの水蒸気の飽和度は $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.8$ まで測定誤差の範囲内で理論値に一致することが確かめられた。さらに混合ガスの熱分離を防止するため 500~550°C に加熱した Mg-chips を通して洗滌した A ガスと混合し、H₂-H₂O-A 混合ガスとして反応管に導かれた。

III. 実験方法

電解鉄または電解鉄と電解マンガ 100~150 g をマグネシヤまたはアルミナ坩堝に入れて Fig. 1 のごとく装備し、反応管を密閉して真空ポンプにより排気し、H₂ ガスを導入して反応管内を H₂ ガスで充たす。つぎに希望する割合に混合した H₂-H₂O-A 混合ガスを導入して高周波電気炉で試料を溶解し、試料が溶解した後アルミナ導管を溶鉄中に挿入して混合ガスを吹き込む。このときのガス流量は H₂ 80~120 cc/mn, A が 200~300 cc/mn で A/H₂=3~5 とした。混合ガスの予熱および溶鉄中への吹き込みによりその熱分離は完全に防止されたものと推察できる。

温度は電解鉄の融点を 1335°C として Pt-Pt-Rh 熱電対で補正した光高温計を用いて測定したが、温度測定の誤差は ±5°C であつた。

電解鉄のみを溶解するときは、混合ガスを吹込んだ状態で 30mn~1 h 反応せしめた後 4~5mm φ の石英管で溶鉄を吸引して急冷し、ガス分析用の試料を得た。Fe-Mn 合金の場合には、あらかじめ純粋な Fe₂O₃ を投入して溶融合金の表面に $xMnO \cdot yFeO$ の鋼滓を造成して置き、30~40mn 後に同じようにして試料を採取した。試料採取用の石英管は水蒸気の凝結を防ぐために 500/mn 程度の A ガスを流しつつ操作したので、外部からの酸素の侵入は全くなかつたものと思われる。つぎに冷い

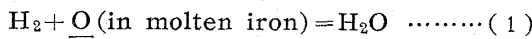
石英管を溶鉄中に挿入することによる温度降下は、溶解試料が多量であるために全く見られず、反応温度そのままに試料を採取することができた。

石英管吸引法により採取した試料は大部分健全なものであり、試料の上下の偏析もほとんどなかった。酸素分析は真空溶融法により行なつたが、試料は酸素含有量に応じて 0.5~3g を用い全捕集ガス量 1~3cc となるようにした。

Mn の高い鉄合金中の酸素分析は、Mn の蒸着膜による CO ガスの吸着が起り非常に困難とされていた。本研究では金属錫と試料の同時溶融により蒸着膜のガス吸着を軽減する酸素分析を行なつた。予備実験の結果、約 2g の錫を同時溶融することにより、5%以上のFe-Mn合金でもその酸素定量値がほぼ一定となることが確かめられた。こうした分析法が果して真の値を与えるものかどうかという点については多少の疑問があるにしても、それに近いものであろうということだけは想像される。

IV. 溶鉄と H₂-H₂O 混合ガスの平衡

溶鉄と H₂-H₂O 混合ガスの反応は



にて表され、平衡恒数 K は

$$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1}{a_O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1}{f_O^{(O)}[\%O]} \dots\dots\dots (2)$$

ただし a_O, f_O^(O) は O の活量および活量係数を表す。

この系についての従来の研究結果では⁹⁾¹⁰⁾、溶鉄中の O は HENRY の法則にしたがい、f_O^(O) = 1 と考えられていたが、最近の精密な測定によつてその考え方は訂正され、HENRY の法則からの偏奇が確かめられた¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾。

Fig. 2 は本研究の 1550°C, 1607°C および 1663°C

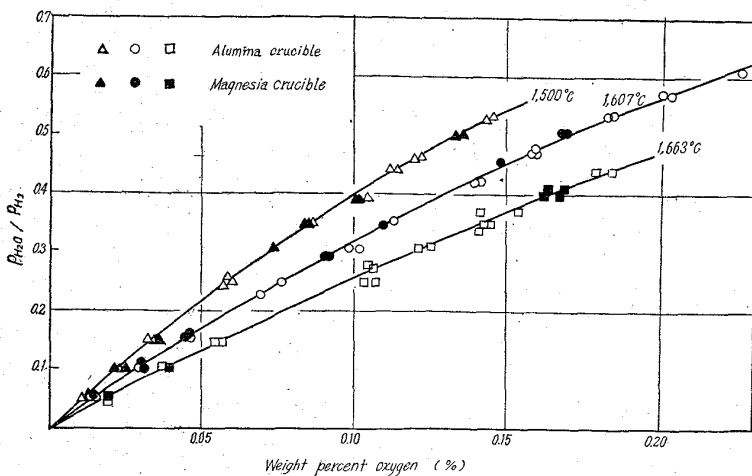


Fig. 2. Variation of oxygen content with the ratio P_{H₂O}/P_{H₂}.

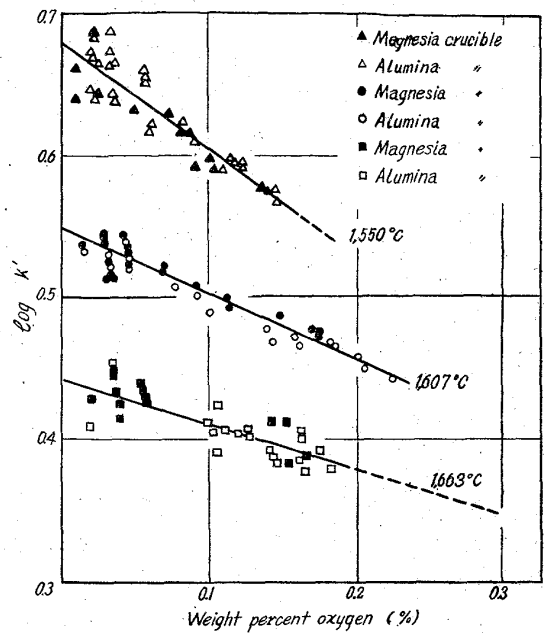


Fig. 3. Effect of oxygen concentration on equilibrium ratio, K'₁ = P_{H₂O}/P_{H₂} [%O].

の各測定温度における P_{H₂O}/P_{H₂} と溶鉄中の O との関係を示すが、両者は直線関係になく HENRY の法則から偏奇を示している。

ここで O の活量を決めるためにその基準状態を [%O] → O とし、両辺の対数をとると、

$$\log K = \log \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1}{[\%O]} \right) - \log f_O^{(O)} = \log K' - \log f_O^{(O)} \dots\dots\dots (3)$$

すなわち log f_O^(O) は見かけの平衡恒数 (実測値) log K' と真の平衡恒数 log K の差として求められる。Fig. 3 は [%O] と log K' の関係を示し、log f_O^(O) が O および温度の影響を受けることを示している。

全測定値を統計的に処理すると次式が得られる。

$$\log K' = \left(-\frac{13,340}{T} + 6.59 \right) [\%O] + \left(\frac{7,540}{T} - 3.46 \right) \dots\dots\dots (4)$$

ここで右辺の第一項は酸素の活量係数を表はし、第二項は真の平衡恒数を表はすこととなる。したがつて、

$$\log K = \frac{7,540}{T} - 3.46 \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta F^\circ = -34,500 + 15.81T \dots\dots\dots (6)$$

$$\log f_O^{(O)} \left(-\frac{13,340}{T} + 6.59 \right) [\%O] \dots\dots\dots (7)$$

として表はされる。また C. WAGNER¹³⁾ の提唱

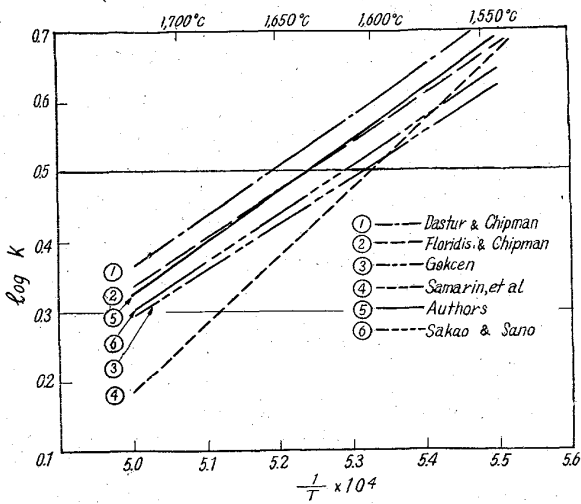


Fig. 4. Effect of temperature on equilibrium constant, $K = P_{H_2O} / P_{H_2} \cdot a_O$.

する相互作用助係数 $e_O^{(O)}$ の温度係数は,

$$e_O^{(O)} = -\frac{13,340}{T} + 6.59 \dots\dots\dots (8)$$

$\log K$ と $1/T$ の関係を従来の研究結果と比較すると Fig. 4 のようになり, A. M. SAMARIN らの結果を除いては各測定結果は非常に良く一致しており, その偏差は各研究者の測定誤差内にあることがわかる。

(8)式および Fig. 3 から $f_O^{(O)}$ は O の函数となり, 温度上昇とともに 1 に近づくことがわかる。これはこの溶液が温度上昇とともに理想的な混合状態に近づくことを意味するものである。しかし活量係数を測定した人達の結果は Fig. 5 に示すごとく非常に異つており, そのいずれが正しいものであるが判断に苦しむ所である。これは測定法の相異が大きな原因となっているものであるが, 考えられるものとして, 1) 温度測定の誤差, 2) P_{H_2O} / P_{H_2} の誤差, 3) 熱分離による誤差, 4) 試料採取の時に起る誤差, などがあげられる。この中で 4) の原因がとくに大きいように思はれるが, 溶鉄からの分析試料の採取法として, A. M. SAMARIN らは本研究と同じく 70 g の溶鉄から石英管で吸引しているのに対し, 他の二者は坩堝のままガス急冷している。すなわち比較的少量の溶鉄から吸引急冷する方法でえられた測定値が, 理想溶液からの偏奇度を大きくするのは, 少量の溶鉄を坩堝のままガス急冷する方法よりも凝固時の酸素逸出の機会を少なくするものと推察される。

V. 溶鉄中の O の活量におよぼす Mn の影響

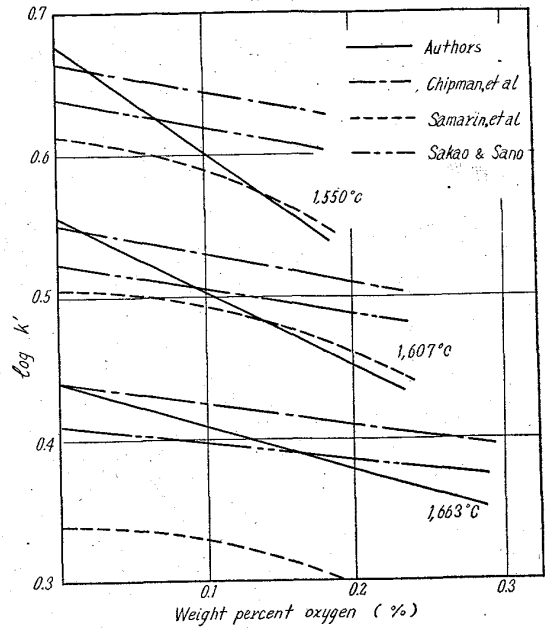


Fig. 5. Comparison of K' by several investigators.

一般に溶鉄中の O の活量におよぼす他元素の影響としては, 酸素との親和力が鉄より大きい元素は酸素の活量を下げ, 小さいものは酸素の活量を上げることが知られている。したがって Al, Si, C のごときいわゆる脱酸素元素は O の活量を下げ, 親和力の大きいほどその傾向は大きく, Ni のごとき元素は活量を上げる。

Mn は鉄よりも酸素との親和力の大きい元素として知られ, 実際に溶鋼の脱酸剤として用いられているものであるが, Mn が果して溶鉄中の O の活量にどのような影響をおよぼすかについては単なる推測が行なわれている

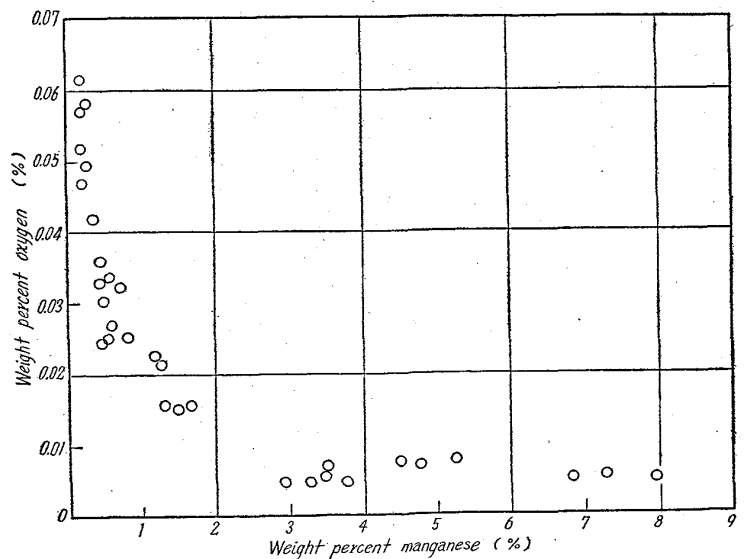


Fig. 6. Relation between manganese content and oxygen content at 1550°C.

に過ぎない。この関係をあきらかにしようとした試みは種々の測定上の困難，すなわち Mn の蒸発による反応の不正確や Fe-Mn 合金の酸素分析のむずかしさなどから失敗している¹⁴⁾¹⁵⁾。

本研究では溶鉄中への混合ガスの吹き込みおよび酸素分析法の改良などから一応の成果を収めることができた。前述せる方法で行なわれた 1550°C の測定結果を Fig. 6 に示す。

ここで溶融 Fe-Mn 合金と H₂-H₂O 混合ガスの反応の平衡恒数に相当する (2) 式の中で O の活量係数は

$$a_o = f_o[\%O] = f_o^{(O)} \cdot f_o^{(Mn)} \cdot [\%O] \dots (9)$$

ただし、 $f_o^{(Mn)}$ は Mn の O に対する相互作用係数を示す。したがって、

$$\log f_o^{(Mn)} = \log K' - \log K - \log f_o^{(O)} \dots (10)$$

から $\log f_o^{(Mn)}$ を求めることができる。ここで K' は見かけの平衡恒数、 K は O および Mn が無限小のときの真の平衡恒数で (5) 式で与えられるものである。(10) 式にしたがい実験値から $f_o^{(Mn)}$ を求めると Fig. 7 のようになる。

いろいろな工夫を加えた本研究でも完全な測定はなしえなかつたように思われる。すなわち Mn 蒸気とガス相の関係およびガス分析のいずれかにこの測定の誤差となる原因がわずかに残っていたものと推定されるのである。しかしその誤差は比較的小さく、 $\log K'$ の平均値からの偏差で $\pm 10\%$ 、 $f_o^{(Mn)} = 1$ と仮定して実測値の誤差が [%O] の負の方に偏位しているとしても 13% の誤差を与えるだけである。したがって Fig. 7 の $\log f_o^{(Mn)}$ が 0 から ± 0.1 の間に、 $f_o^{(Mn)} = 1$ の直線に平行して存在することは、 $f_o^{(Mn)}$ が正の値をとるのではなく

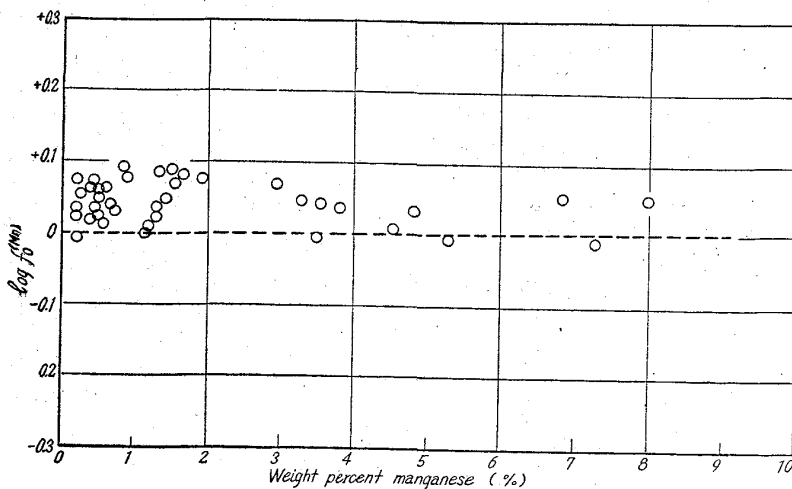


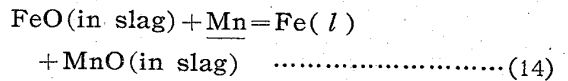
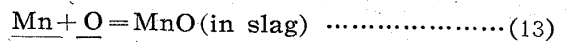
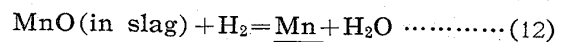
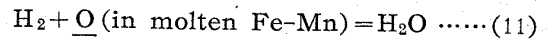
Fig. 7. Effect of manganese concentration on $\log f_o^{(Mn)}$.

実際はほとんど $f_o^{(Mn)} = 1$ に近いことを意味するものであろう。これまではわずかに負の値をとるかあるいは 1 であると推測されて来た $f_o^{(Mn)}$ の値は、近似的に 1 として大過ないと考えられる。

VI. 溶鉄の Mn による脱酸平衡

溶鉄の Mn による脱酸平衡に関しては従来 2, 3 の研究があり 1 応の成果がえられているが、本研究の結果からこれを検討してみる。

鋼滓, H₂-H₂O 混合ガスと平衡する溶融 Fe-Mn 合金との間にはつぎの反応が起る。



この研究は、マグネシヤ坩堝中に溶融した Fe-Mn 合金の表面に FeO-MnO 鋼滓を造り、溶融合金中に H₂-H₂O 混合ガスを吹き込んで反応せしめた。したがって鋼滓の還元、Mn の蒸発が連続して進行して行き、上記の反応が完全に平衡状態になることは期待できない。しかしながら溶鉄表面に鋼滓が存在している間は上記の反応がほぼ平衡に近い状態にあると推測できるので、この近似平衡の状態を一応平衡状態と仮定する。全溶解の中から鋼滓の存在が確認できたものについてのみこの仮定を適用し考察を加える。なお残留鋼滓は常に少量であるのみならず蒸着物の混合も見られたのでその組成決定は行なわなかつた。

溶融 Fe-Mn 合金と平衡する FeO-MnO 鋼滓中の FeO, MnO がほぼ理想溶液として挙動することは、従

来多くの人達によつて確められており、それぞれの活量は分子率 N_{FeO} , N_{MnO} で表はすることができる。また溶鉄中の Mn については F. KÖRBER-W. OELSEN, 大谷, 三本木¹⁶⁾によつて研究され $f_{Mn} = 1$ なることが確かめられており、Mn と O の相互作用については $f_o^{(Mn)} = 1$ として大過ないことが本研究で確認された。

マンガニ恒数と呼ばれる反応 (14) の平衡恒数は、

$$K_{Mn} = \frac{a_{MnO}}{a_{FeO} \cdot a_{Mn}} = \frac{N_{MnO}}{N_{FeO} \cdot [\%Mn]} \dots (15)$$

と表わされ、2, 3 の研究が行なわれてい

る。本研究では鋼滓の組成を決定することができなかつたので、つぎのようにしてこれを求めた。

$$\text{FeO}(l) = \text{Fe}(l) + \text{O} \dots\dots\dots (16)$$

$$K_O = \frac{[\%O]}{a_{\text{FeO}} N_{\text{FeO}}} \dots\dots\dots (17)$$

これを (15) と組合せると FeO-MnO 鋼滓の場合には

$$[\%O] = \frac{K_O}{1 + K_{\text{Mn}}[\%Mn]} \dots\dots\dots (18)$$

K_O の値については $a_{\text{FeO}} = N_{\text{FeO}} = 1$ のときの値と¹⁷⁾して

$$\log[\%O] = -\frac{6,320}{T} + 2.734 \dots\dots\dots (19)$$

が与えられている。これらの関係を用い 1550°C における測定値を処理すると $K_{\text{Mn}} = 8.37$ がえられる。

この研究に用いられた鋼滓はすべて固体であるので、液体の鋼滓についてはつぎのような溶融のエネルギーを考慮する¹⁸⁾。

$$\text{FeO}(s) = \text{FeO}(l) \dots\dots\dots (20)$$

$$\Delta F^\circ = 8,000 - 4.83T \dots\dots\dots (21)$$

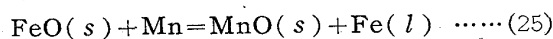
$$\text{MnO}(s) = \text{MnO}(l) \dots\dots\dots (22)$$

$$\Delta F^\circ = 10,500 - 5.19T \dots\dots\dots (23)$$

また J. B. GERO-T. B. WINKLER-J. CHIPMAN³⁾ は溶融鋼滓と平衡する溶鉄の K_{Mn} をつぎのように与えている。

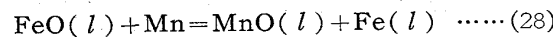
$$\log K_{\text{Mn}} = \frac{6,440}{T} - 2.95 \dots\dots\dots (24)$$

この式の温度係数は熱力学的検討によつて非常に信頼のおけるものとしているので、本研究で得られなかつた温度係数としてこの値を用い測定結果を整理するとつぎのようになる。



$$\log K_{\text{Mn}(s)} = \frac{6,980}{T} - 2.91 \dots\dots\dots (26)$$

$$\Delta F^\circ = -31,930 + 13.27T \dots\dots\dots (27)$$



$$\log K_{\text{Mn}(l)} = \frac{6,440}{T} - 2.83 \dots\dots\dots (29)$$

$$\Delta F^\circ = -29,470 + 12.95T \dots\dots\dots (30)$$

測定結果の多い $K_{\text{Mn}(l)}$ につき各研究者の結果を比較すると Fig. 8 のごとくなり、著者らの結果が比較的妥当であることが分る。

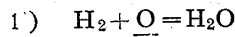
Fig. 9 は溶鉄中の Mn と O の関係を示すが、J. CHIPMAN らの値は前述の関係から $K_{\text{Mn}(s)}$ に変換したものである。また H. A. SLOMAN-E. LI. EVANS の熱力学的計算による関係を示したが、これは全く著者らの実験結果と一致している。

以上のようにしてえられた K_{Mn} を用いて溶鉄の Mn

による脱酸平衡図を作ると Fig. 10 がえられる。

VII. 結 言

1550°C, 1603°C および 1663°C において H₂-H₂O 混合ガスと溶鉄および溶融 Fe-Mn 合金の平衡反応からつぎの結果をえた。



の平衡恒数は

$$\log K = \frac{7,540}{T} - 3.46$$

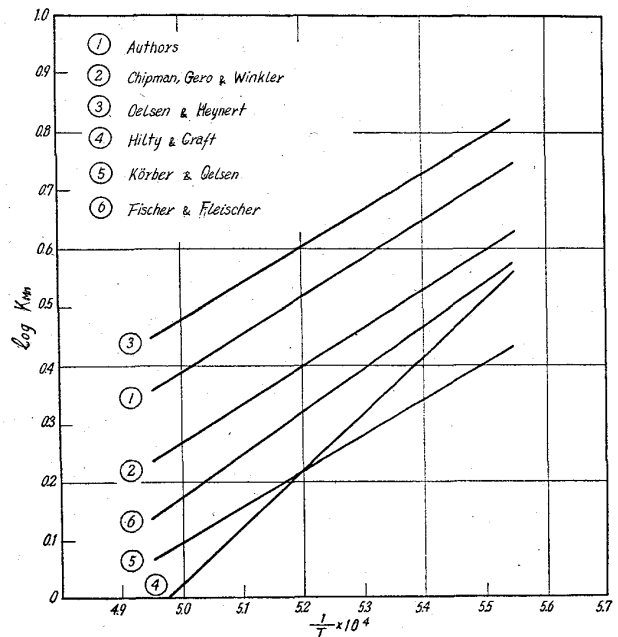


Fig. 8. Effect of temperature on log K_M studied by several investigators.

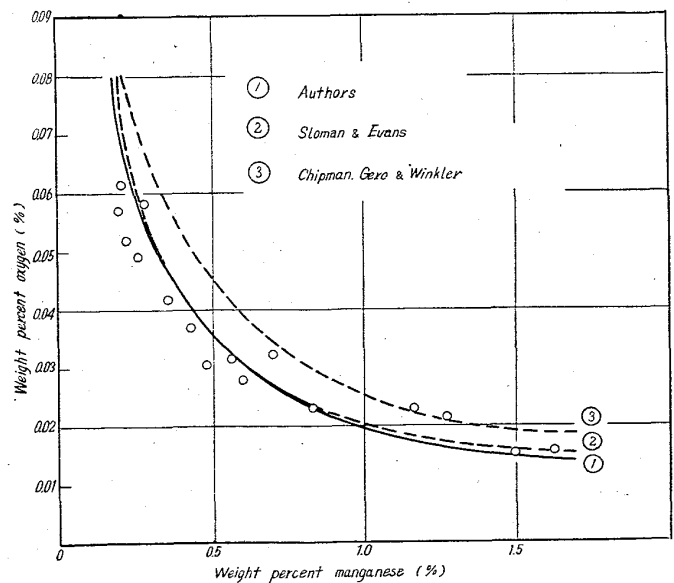


Fig. 9. Limiting oxygen content of Fe-Mn alloys under solid slag containing only FeO and MnO at 1550°C.

文 献

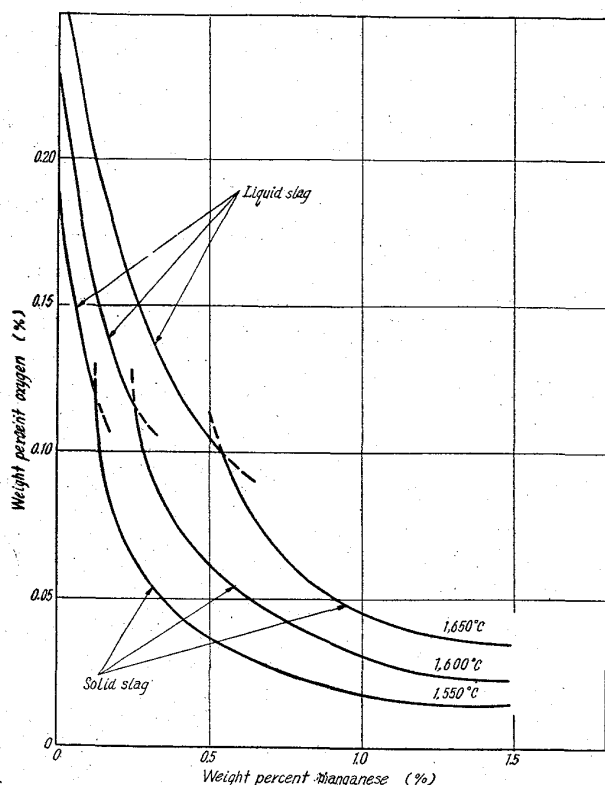
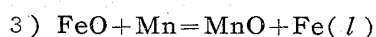


Fig. 10. Limiting oxygen content in Fe-Mn alloys under slags containing only FeO-MnO.

にて表わされ、無限稀薄溶液を基準とするOの活量係数

$$f_{\text{O}}^{(0)} \text{ は } \log f_{\text{O}}^{(0)} = \left(-\frac{13,340}{T} + 6.59 \right) [\% \text{O}]$$

2) 溶鉄中のOの活量におよぼすMnの相互作用係数 $f_{\text{O}}^{(\text{Mn})}$ は1として大過ないことがわかった。



のマンガン恒数がつぎのごとくえられた。

$$\log K_{\text{Mn}(s)} = \frac{6,980}{T} - 2.91$$

$$\log K_{\text{Mn}(l)} = \frac{6,440}{T} - 2.83$$

終りに、熱心に研究に協力された富士製鉄小野修二郎、郷農雅之、石川島播磨重工富田恭造、愛知製鋼鈴木三千彦、大沼英助の各氏に深甚の謝意を表す。

- 1) F. KÖRBER u. W. OELSEN: Mitt. K. W. Inst. 14 (1932), p. 181
- 2) W. KRINGS u. H. SCHACKMANN: Z. anorg. allg. chem. 202 (1931), p. 99, 206 (1935), p. 337
- 3) J. CHIPMAN, J. B. GERO & T. B. WINKLER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 341
- 4) D. C. HILTY & W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 425
- 5) H. A. SLOMAN & E. LI. EVANS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 169 (1951), p. 150
- 6) W. OELSEN u G. HEYNERT: Arch. Eisenhüttenw., 26 (1955), p. 567
- 7) W. A. FISCHER u H. J. FLEISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 1
- 8) N. DASTUR & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 185 (1949), p. 441
- 9) N. A. GORCEN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 206 (1956), p. 1558
- 10) A. M. SAMARIN, V. V. AVERIN & A. I. Polyakov: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Tekh. Nauk. (1955) No.3, p. 90
- 11) T. P. FLORIDIS & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 212 (1958), p. 594
- 12) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 金属誌, 23 (1959), p. 667, 674
- 13) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, (1952)
- 14) J. CHIPMAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 180 (1955), p. 97
- 15) V. V. AVERIN, R. A. KRASEV, A. I. POLYAKOV & A. M. SAMARIN: Izv. AKAD. Nauk, SSSR, Otdel. Tekh. Nauk. (1956) No.11, p. 52
- 16) 三本木貢治, 大谷正康: 鉄と鋼, 40 (1954), p. 1106
- 17) Basic open-hearth steelmaking (1951), p. 627
- 18) H. SCHENCK, N. G. SCHMAHL u A. K. BISWAS: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 517