

論 文

UDC 669.046.545 : 669.046.582 : 541.127

固体石灰による溶鉄の脱磷反応速度*

荒谷 復 夫**・三本木 貢 治**

Kinetic Study of Dephosphorization of Liquid Iron with Solid CaO

Fukuo ARATANI and Koji SANBONGI

Synopsis:

A kinetic study is made of dephosphorization of liquid iron-phosphorus alloy with solid CaO and oxidizing gas. Iron-phosphorus alloy is melted in CaO crucible at 1600°C and then phosphorus in molten iron is oxidized by H₂-H₂O gas mixture ($p_{H_2O}/p_{H_2} \approx 0.20-0.65$).

The results are summarized as follows.

- 1) The maximum value and the minimum value of oxygen content of molten Fe-P alloy appear during dephosphorizing.
- 2) Dephosphorization reaction is divided into three periods; at the first period, chemical reaction is rate limiting step, in the second period, dephosphorization rate depends on the rate of oxygen supply from gas to molten iron, and transport of phosphorus in solid CaO is rate limiting step in the final period.

(Received Sept. 17, 1971)

1. 緒 言

スラグ-メタル間の反応で進行する脱磷反応において、CaO は直接脱磷反応に 参与するばかりでなく、スラグの塩基性成分としても重要な役割を持ち、前報¹⁾において基礎的事項として固体石灰と溶鉄中の磷、酸素間の平衡に関する測定を行なった。一方実操業において脱炭反応ならびに吹錬時間の短縮と関連して石灰の滓化を促進することに大きな努力の払われている現状を考えると、固体石灰による溶鋼の脱磷という問題のみならず、脱磷反応に対する固体石灰と滓化された石灰の相違、ならびに脱磷方法の改善に対する基礎的知見を得るという点からも固体石灰による脱磷速度に関する研究は重要である。従来吉井ら²⁾³⁾、川合ら⁴⁾によつて測定が行なわれているが、速度およびその機構の解明は十分とは言えない。このため本論文においては CaO りつぼを用いて、固体石灰による溶鉄の脱磷速度を測定し、脱磷反応速度ならびにその機構について検討を行なった。

2. 実 験 方 法

実験は Fe-P 合金を CaO りつぼ中において溶解し、所定の温度に到達後、Ar-H₂-H₂O 雰囲気中で溶鉄中の磷の酸化を行ない、石英管吸引試料を採取する。

実験装置はガス洗浄・調整系と反応系より成る。酸化

性ガスとしては H₂-H₂O 混合ガスを用い、ガス洗浄・調整系は前報¹⁾に示した装置をそのまま使用した。反応炉は ±5°C で 6 cm の均熱帯を持つ SiC 抵抗炉を使用し、その概略図を Fig. 1 に示す。H₂-H₂O 混合ガスは反応管上部より溶鉄面上 3 mm の高さに設置したガス導入管(内径 10 mm)で溶鉄面に吹きつけている。また測温は溶鉄面直上、ならびにるつぼ底に設置した 2 本の熱電対 (Pt-6%Rh-Pt-30%Rh) にて行なった。使用したるつぼは炭酸カルシウム特級試薬より実験室で作成した CaO りつぼで外径 38 mm, 内径 30 mm, 深さ 45 mm のものである。るつぼの製作にあたってはプレス圧力 1 t/cm² で加圧成形したものを 1700~1800°C で 1 hr 焼成し、焼成による形状の変化を少なくすることに留意した。

実験は Ar-H₂ 雰囲気下、CaO りつぼ中で 190 g の Fe-P 合金を溶解、所定の温度に到達後 Ar-H₂-H₂O 雰囲気に切りかえる。雰囲気切りかえた直後に試料採取孔より石英管により試料を採取(時間 $t=0$)、以後 5~10 min ごとに溶鉄試料を採取し、磷および酸素について分析を行なった。使用した実験条件はつぎのとおりであ

* 昭和44年10月本会講演大会にて発表
昭和46年9月17日受付

** 東北大学選鉱製錬研究所(現川崎製鉄(株)技術研究所)工博

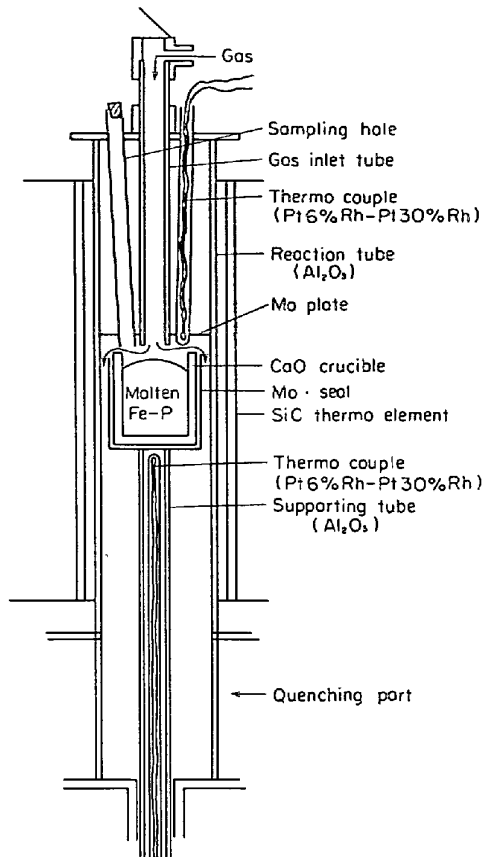


Fig. 1. Reaction chamber.

る : Ar; 500ml/min, H₂; 100ml/min, $p_{H_2O}/p_{H_2}=0.2 \sim 0.65$ で測定温度は 1600°C, 炉温の制御は $\pm 7^\circ\text{C}$ の精度で行なつた. また磷分析は 発光分光分析法で行ない, その誤差は分析値の $\pm 1.8\%$ 以内であり, また酸素分析はアルゴン送気クーロン滴定法で行ない, その誤差は $\pm 1\%$ 以内であつた.

3. 実験結果

3.1 予備実験

反応系ならびに Ar の不活性をたしかめるため, Ar 雰囲気下ならびに Ar を吹き入れた場合の溶鉄中の酸素濃度変化を測定した結果を Fig. 2 に示す. Fig. 2 より, いずれの場合についても Ar による溶鉄中の酸素濃度に対する影響は認められず, 脱磷反応速度の測定に使用できることが示された. つぎに抵抗炉を使用したことによる溶鉄中の磷および酸素の濃度分布を検討するため, CaO りつぽ中で脱磷を行なわせ, りつぽ底よりそれぞれ 0.5cm, 2.5cm の上下 2 水準より溶鉄試料を同時に採取, 分析した結果を Fig. 3 に示す. 同図より上下にほとんど差異は認められず, サンプリグ法を用いて十分に測定を行なうことが示されたので, 以後実験試料は溶鉄相内中央付近より所定の時間ごとに採取し, 溶

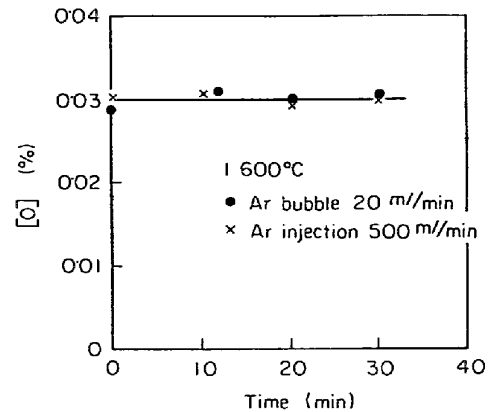


Fig. 2. The effect of Ar atmosphere on oxygen content in liquid iron.

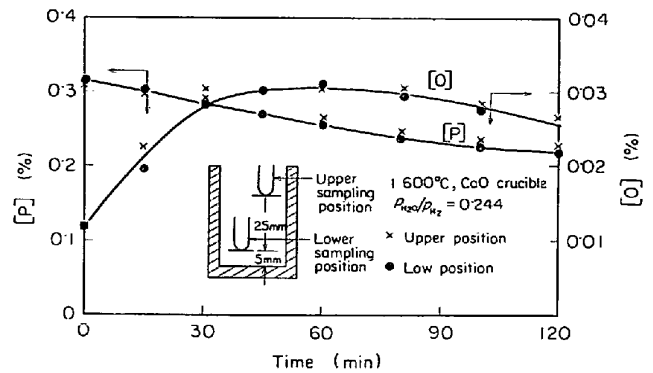


Fig. 3. The change of the contents of oxygen and phosphorus in liquid iron during dephosphorization with solid CaO.

鉄中の磷および酸素濃度の変化を追跡した.

3.2 気相より溶鉄への酸素の供給速度

固体石灰による脱磷速度の研究においてガス相より溶鉄への酸素の移動は重要な 1 ステップと考えられる. このため H₂-H₂O 混合ガスより溶鉄への酸素の供給速度ならびにこれに対する溶鉄中の磷の影響について測定を行なつた. また測定方法はアルミナのつぼを使用した場合は脱磷速度の測定と同一である.

実験結果を Fig. 4 に示す. 図より明らかなごとく酸素濃度の増加は気相の酸化ポテンシャルが高いほど速やかである. Fig. 3 に示すとおり溶鉄中の酸素濃度に偏析はないとみなせたので, 反応速度式を求めるにあたっては境界膜説が使用できるものと考え, 以下の解析を行なつた.

本測定における反応の素過程としてはつぎの 3 つが考えられた.

- i) 気相側より溶鉄-気相界面への酸素の移動
- ii) 気相-溶鉄界面における化学反応
- iii) 気相-溶鉄界面より溶鉄中への酸素の移動

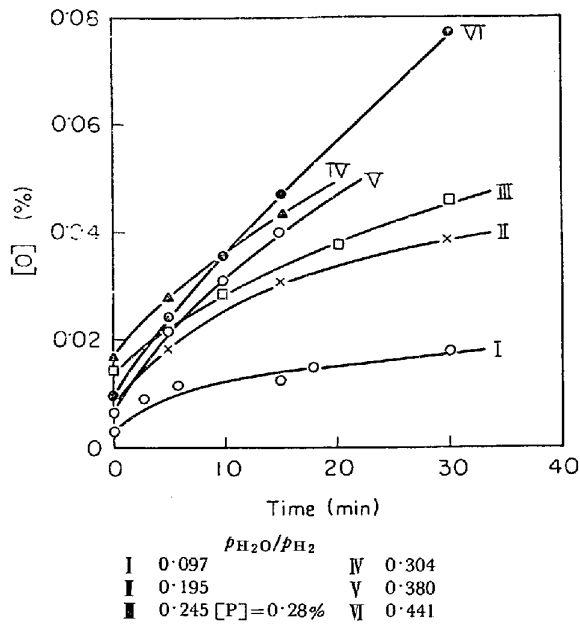


Fig. 4. The change of oxygen content in liquid iron at 1600°C.

上記の素過程に対する反応速度式はそれぞれ次式で示される。

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{A}{V} k_1 (p_{H_2O} - p_{H_2O}^*) \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{A}{V} k_2' (k_2'' p_{H_2O}^* - k_2''' \cdot p_{H_2} \cdot [O]^*) \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{A}{V} k_3 ([O]^* - [O]) \dots\dots\dots (3)$$

ここで k_1, k_2', k_3 はそれぞれ素過程 i), ii), iii) の速度定数 (min^{-1}), A は界面積 (cm^2), V は溶鉄の体積 (cm^3), また *印は界面における分圧, 濃度を示すサフィックスである。また k_2'', k_2''' は反応, $H_2(g) + [O] = H_2O(g)$ の平衡定数 K_G とつぎのような関係にある。

$$K_G = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot [O]} = \frac{k_2'''}{k_2''} \dots\dots\dots (4)$$

ここで H_2 の拡散係数の値は Ar, H_2O に比較して 10 倍程度であるから⁵⁾ $p_{H_2} \approx p_{H_2}$ とみなすと (1), (2), (3) 式の関係より, 定常状態の酸素供給に関する総括反応速度式はつぎのようになる。

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{A}{V} k_g \left\{ \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot K_G} - [O] \right\} \dots\dots\dots (5)$$

ここで

$$\frac{1}{k_g} = \left\{ \frac{1}{k_1 K_G \cdot p_{H_2}} + \frac{1}{k_2 \cdot K_G \cdot p_{H_2}} + \frac{1}{k_3} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

$$k_2 = k_2' \times k_2'''$$

(3) 式を積分形に変形し, $A/V \cdot k_g = k_g'$ とすると

$$2.303 \log \left\{ \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot K_G} - [O] \right\} = k_g' \cdot t + C \dots\dots\dots (7)$$

が得られる。

$\log \left\{ \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot K_G} - [O] \right\}$ と t の関係により実験結果を整理すると Fig. 5 のごとくなる。Fig. 5 より 30 min 程度まで各測定結果は気相の酸化ポテンシャルに存在せず一定の勾配を持つ直線として近似でき, k_g' が分圧に依存しないことより(6)式の右辺第一項, 第二項は小さいものと考えられる。以上の結果よりこの測定においては, 酸素供給の律速段階として溶鉄相内の移動が考えられる。また溶鉄中の磷の影響は $[P]=0.28\%$ ではほとんど認められなかった。

律速段階について伊藤ら⁵⁾ は, 高周波溶解炉を用いて 2000ml/min のガス流速下で行なつた測定より, 溶鉄表面に酸化鉄皮膜を生成しない場合には気相側における拡散が律速段階になるとしている。これは測定条件が異なっているので直接比較できないが, 律速段階と測定条件の関係をj得るためには, なお詳細な検討が必要と思われる。しかしながらつぎに行なつた脱磷過程での溶鉄中の酸素濃度は平衡値に比較して低く, 酸素供給のための駆動力を考えるとこの測定の範囲内にあるので, 脱磷速度測定の基礎としてはこれで十分と考え, これ以上の測定は行なわなかつた。

3.3 脱磷速度の測定

溶鉄に吹きつけているガス流量を変化させた場合の溶鉄中の磷濃度の変化を Fig. 6 に示す。同図よりガス流量 500~960 ml/min の範囲では脱磷速度に対する影響は認められなかつた。

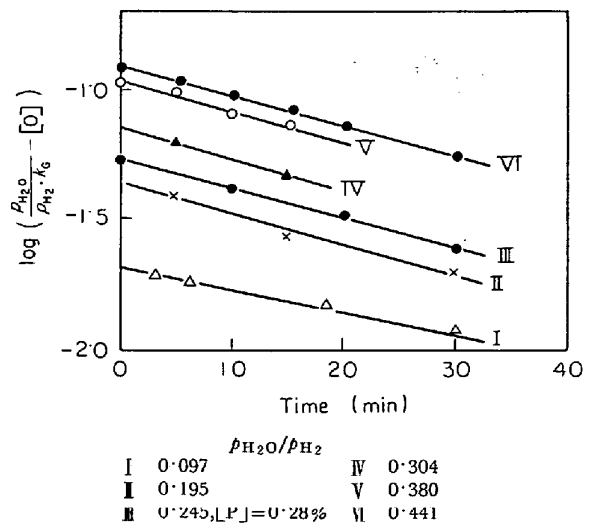


Fig. 5. The relation between $\log \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot K_G} - [O] \right)$ and reaction time at 1600°C.

** V は測定中にサンプリングによつて 10% 減少するが, 初期段階を取扱うので一定とみなせる。

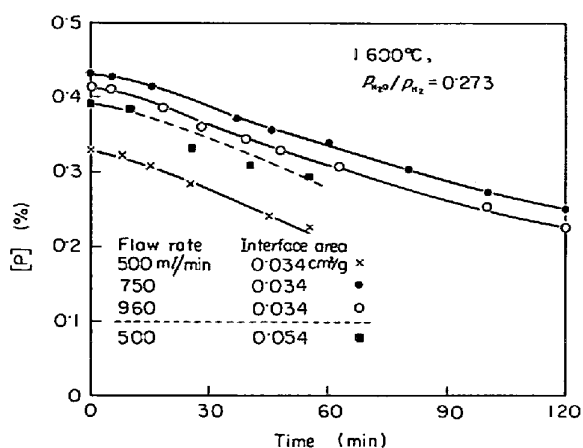


Fig. 6. The effect of gas flow rate on the change of phosphorus content in liquid iron during dephosphorization with solid CaO.

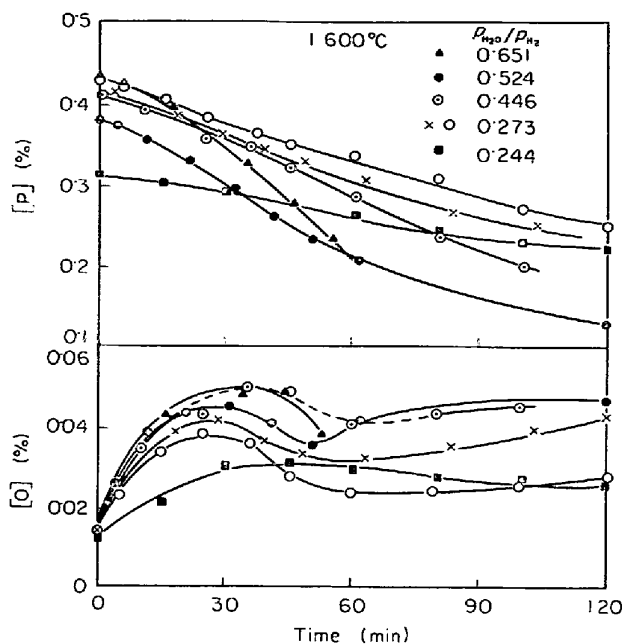


Fig. 8. The effect of oxygen potential of gas on the change of the contents of oxygen and phosphorus in liquid iron during dephosphorization with solid CaO.

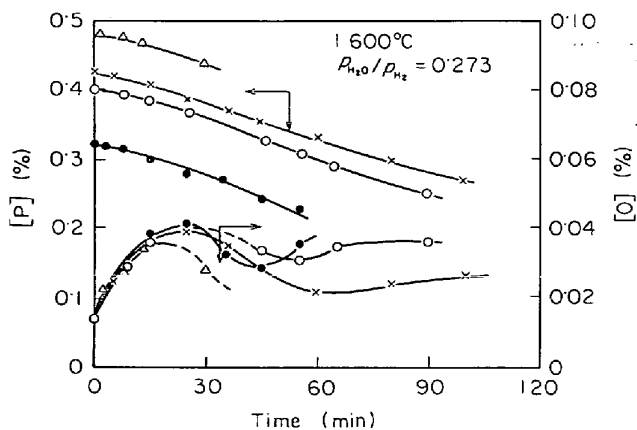


Fig. 7. The effect of initial concentration of phosphorus in liquid iron on the change of oxygen and phosphorus contents in liquid iron during dephosphorization with solid CaO.

気相の酸化ポテンシャル一定の条件下において溶鉄中の初期燐濃度が脱燐速度におよぼす影響を調べた結果が Fig. 7 である。Fig. 7 より初期燐濃度 0.2~0.5% の範囲ではその影響は認められない。またこの際に溶鉄中の酸素濃度は反応の進行に従って増加、極大に達し、その後極小を経て再び増加している。酸素の極大値については燐濃度との関係はあまり明確ではなく、ほぼ同一の値であったが極小値は溶鉄中の燐、酸素平衡の平衡値にほぼ対応している。気相の酸化ポテンシャルを $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.24 \sim 0.65$ の範囲で変化させた場合の溶鉄中の燐および酸素濃度の変化を Fig. 8 に示す。脱燐速度は初期において酸化ポテンシャルが異なっても同一であるが、中期では酸化ポテンシャルが大きくなるほど早くなっている。また後期には脱燐速度はおそくなつて脱燐曲線は全体としてゆるい曲線を示した。このときの酸素濃度の

変化は Fig. 7 と同様初期には溶鉄中の燐との平衡値を越えて増加しているが、脱燐速度が気相の酸化ポテンシャルに依存する時期では溶鉄中の酸素は減少してほぼ平衡値に達し、その後徐々に増加している。

4. 考 察

4.1 溶鉄中の酸素の挙動について

Fig. 7, Fig. 8 より脱燐過程において溶鉄中の酸素濃度には極大、極小が現われることが認められた。また高周波溶解炉を用いて溶鉄の攪拌が十分行なわれていると考えられる条件下で測定を行なつた吉井ら³⁾、川合ら⁴⁾の結果にもこの現象は観察されている。しかしながら、従来この現象について十分な考慮が払われておらず、原因の解明はなされていない。本研究では Fig. 4 に示すように、Fe-P 合金への気相からの酸素の供給は脱燐を行なわない場合には単調に平衡に向かつての結果が得られており、Fig. 7, Fig. 8 に現われた極大、極小は脱燐反応の進行にともなつて現われる現象であることがわかる。

極大値についてみると、Fig. 7, Fig. 8 では燐濃度との関係は明りようではなかつたが、気相の酸化ポテンシャルの増加につれてその値は高値側に移行する。また極小値は溶鉄中の燐とほぼ平衡関係にあつた。以上のことより固体石灰による脱燐反応の機構は 3 期に分けて考えるべきであり、極大は初期および中期を律速する二つの

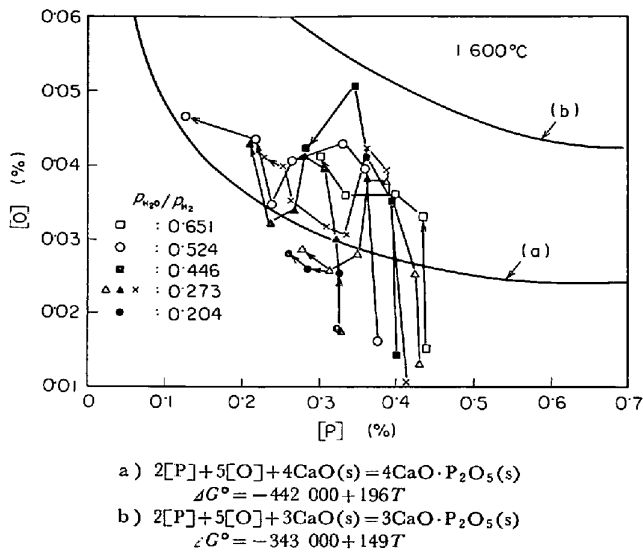


Fig. 9. The relation between phosphorus and oxygen contents in liquid iron during dephosphorization with solid CaO.

反応抵抗が等しくなった点と考えられる。

4.2 脱磷反応生成物について

本測定における脱磷反応生成物は CaO-P₂O₅ 系状態図⁶⁾より tetracalcium phosphate であることが推定され、平衡測定においては、万谷ら⁷⁾、ならびに著者ら⁸⁾によつて確認されている。本実験においては脱磷開始後 60 min, 120 min の時点で溶鉄をるつぽごと急冷し、るつぽ-メタル界面を削りとつて X 線回析を行ない tetracalcium phosphate が生成していることを確認した。また脱磷過程における溶鉄中の磷、酸素の変化と平衡との関係を示したのが Fig. 9 である。同図からも脱磷生成物は tetracalcium phosphate であると考えられる。

るつぽ-溶鉄界面における脱磷生成物の生成状態について EPMA による反射電子線像の観察、ならびに EPMA 分析を行なつた。Photo. 1-a は 120 min で急冷した試料のるつぽ断面におけるメタル-るつぽ界面付近の反射電子線像である。また Photo. 1-b は Photo. 1-a と同一場所の磷に関する X 線像である。この写真より磷の分布は CaO るつぽ壁のかなり深くまで侵入しており、ミクロ的にはその分布は局在しているが、マクロ的にはるつぽ壁の断面写真 (Photo. 2) に示すように、るつぽ壁に平行な層状を示している。本研究ではこのミクロ的な分布に関する十分な説明は得られなかつたが、鉄に関する線分析を行なつた結果相対強度より推算して 1% 以下であり、鉄は脱磷反応にはほとんど影響を与えないと考えられる。

4.3 反応機構について

本実験で取り扱つた気相-溶鉄相-固体石灰による脱磷

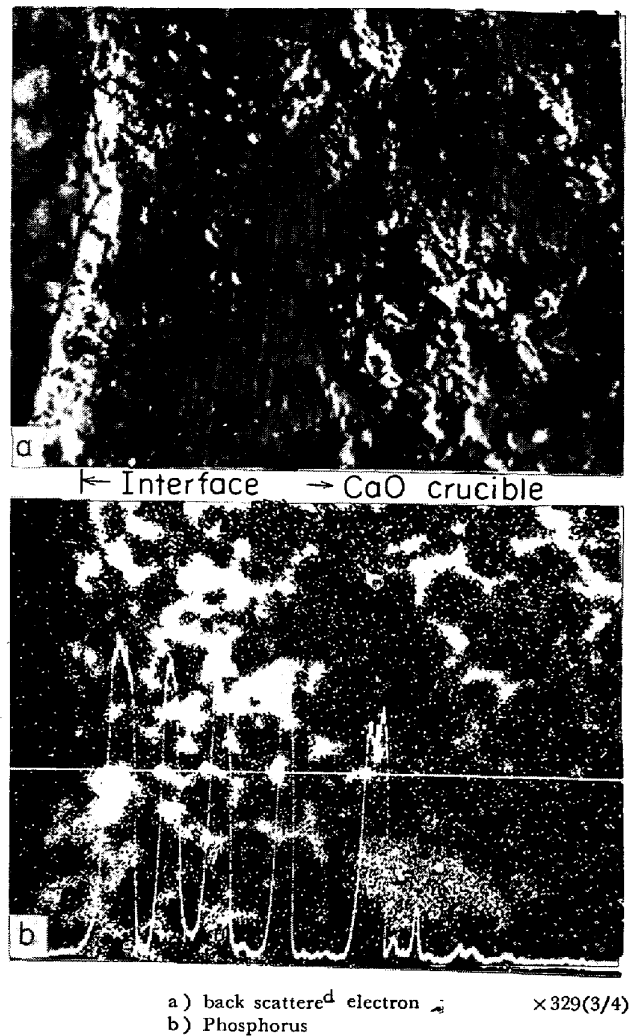


Photo. 1. Electron beam scattering image for dephosphorization product.

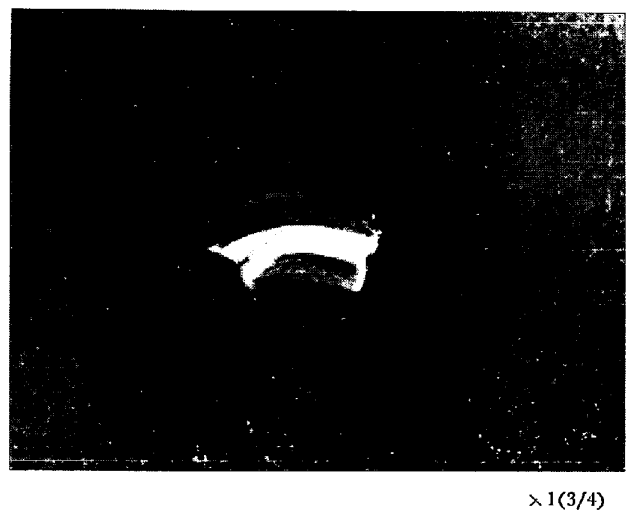


Photo. 2. CaO crucible after dephosphorization.

反応においてはつぎの素過程が考えられる。

- i) 気相より溶鉄への酸素の供給
- ii) 溶鉄中の磷および酸素の反応界面への移動

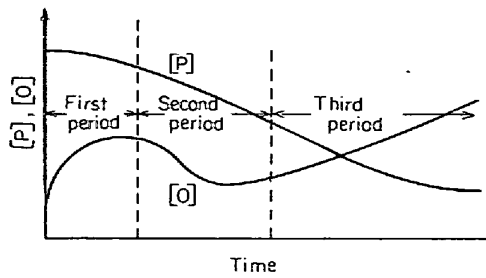


Fig. 10. Schematic pattern of dephosphorization curve.

iii) 溶鉄-るつぽ界面での化学反応

iv) るつぽ相中の生成物あるいは反応物の移動

前述したように、脱磷反応の特徴としてイ) 脱磷の進行に伴う現象として酸素濃度に極大、極小が出現する。

ロ) 脱磷曲線は全体としてゆるいS字形を示し、気相の酸化ポテンシャルに依存するのは、この曲線の中央付近である。ハ) 初期磷濃度の影響はない。が得られた。

これらの知見に基づいて総括的に脱磷速度と見てみると、その機構は反応の進行につれて変化すると考えられ、ここでは脱磷曲線を Fig. 10 のごとく三期に分けて考察する。

4.3.1 初期について

この期間は溶鉄中の酸素含有量が溶鉄中の磷との平衡値を越えて極大まで増加する時期であり、脱磷速度は初期磷濃度に依存していない。これらのことよりこの時期では気相より溶鉄への酸素の供給ならびに溶鉄中における磷および酸素の移動は律速段階にならないと考えられる。また固体石灰中の生成物、反応物の移動は反応の開始した直後であり、未反応の CaO が十分に界面に存在するので律速段階とはなりにくい。したがってこの時期では化学反応が律速段階となつていことが考えられる。

化学反応律速についてさらに検討を行なうために、溶鉄中の酸素含有量を気相と平衡させた条件下であらかじめ 0.04% の脱磷を行ない、るつぽ表面に脱磷生成物を生成させておいた場合と、生成物のない場合についての脱磷曲線の差異について測定を行なつた。その結果を Fig. 11 に示す。生成物があらかじめ存在している溶解においては生成物のない溶解と比較して初期に脱磷が進行しており、この時期における化学反応律速の妥当性を示すものである。

4.3.2 中期について

この期間は酸素濃度が極大より減少して、ついには溶鉄中の磷との平衡値まで低下して脱磷の進行している期間である。この期間では気相の酸化ポテンシャルの影響

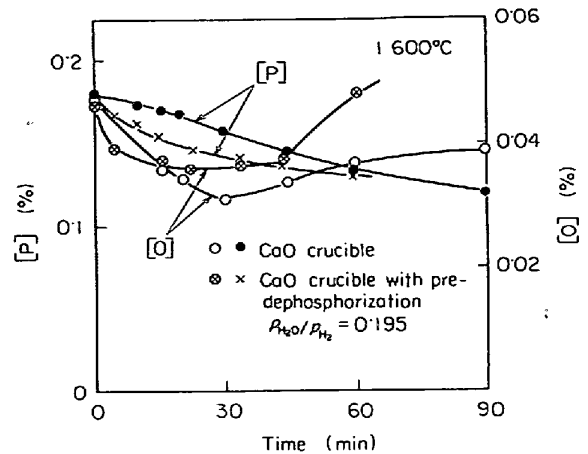


Fig. 11. The change of oxygen and phosphorus contents in liquid iron during dephosphorization in CaO crucible with predephosphorization at 1600°C.

を受けて脱磷曲線は変化している。このことよりこの時期では気相から溶鉄への酸素の供給が律速段階になつていと考えられる。

ここで 3.2 に示した気相より溶鉄相への酸素供給速度の測定結果と脱磷実験結果の比較検討を行なつてみた。溶鉄中の酸素濃度の変化は(5)式よりつぎのように示される。

$$\frac{d[\%O]}{dt} = k_g' \left\{ \frac{p_{H_2O}}{K_G \cdot p_{H_2}} - [O] \right\} \dots\dots\dots (5)$$

ここで供給された酸素はすべて磷の酸化に消費されるから

$$\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{5M_O}{2M_P} \cdot \frac{d[\%P]}{dt} \dots\dots\dots (8)$$

(M_O, M_P はそれぞれ酸素、磷の分子量)

したがって(5)式はつぎのようになる。

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{62}{80} k_g' \left\{ \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot K_G} - [O] \right\} \dots (9)$$

Fig. 8 に示した酸素濃度の変化を、この時期では $[\%O] = \text{一定}$ とみなして、その値として極小値をとると* (9) 式の右辺は定数となる。したがって溶鉄中の磷濃度の変化を求めるために(9)式を積分するとつぎのようになる。

$$-[\%P] = \frac{62}{80} k_g' \left\{ \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot K_G} - [O] \right\} t + C \dots (10)$$

C: 積分定数

(10) 式に 3.2 の結果より求めた $k_g' = 0.026$ を代入し、実験結果と比較すると Fig. 12 のごとくなる。同図にお

* 厳密には溶鉄中の酸素濃度を代入すべきであるが、ここでは(9)式の積分を可能にするため酸素濃度を一定とみなしてその値として極小値を用いた。極小値は溶鉄中の磷とほぼ平衡にあり、極小値を用いることによって生ずる誤差は $\pm 0.01[\%P]$ 程度である。

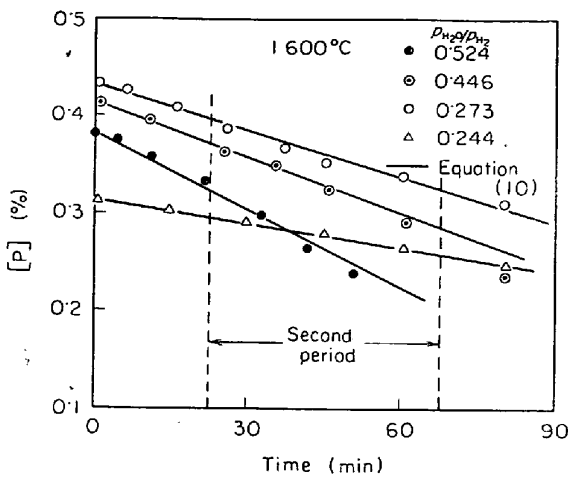


Fig. 12. The comparison with equation (10) and change of phosphorus content in liquid iron during dephosphorization.

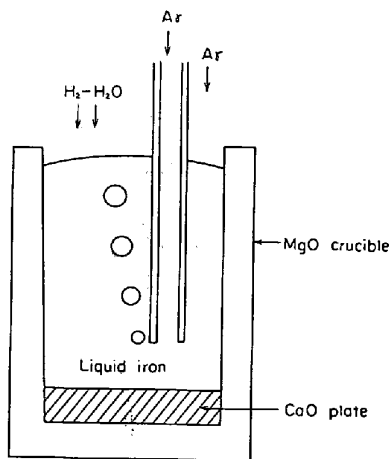


Fig. 13. The schematic sketch of the crucible with CaO plate.

いて実線が(10)式よりの計算値であり、 p_{H_2O}/p_{H_2} が高くなるにつれて初期の影響が現われるようであるが、実験結果とよく一致しており、酸素供給律速の妥当性を示している。

4.3.3 末期について

この期間は酸素濃度が極小より徐々に増加している時期で、溶鉄中の酸素濃度は磷との平衡値より高くなっており、反応に対する他の抵抗が酸素の供給抵抗をうわまわつた時期と考えられる。これについては従来丹羽ら⁹⁾によつて固体石灰中の物質移動が律速段階となることが予想されていたが、本実験においてこれを確認するため、CaOと溶鉄の接触面積を小さくし、早期にこの時期が現われるような条件下での測定を行なつた。すなわち Fig. 13 に示すようにマグネシアのつぼの底に CaO

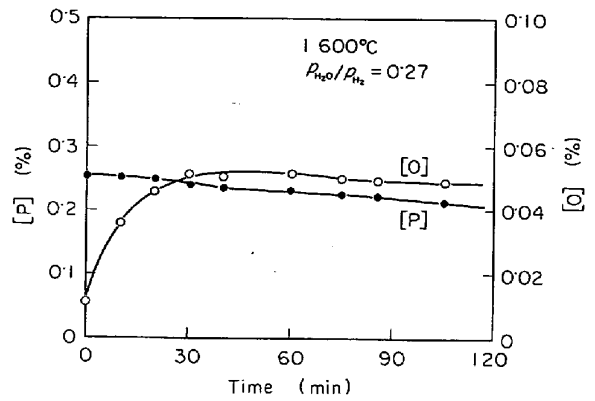


Fig. 14. The change of phosphorus and oxygen contents in liquid iron during dephosphorization with CaO plate.

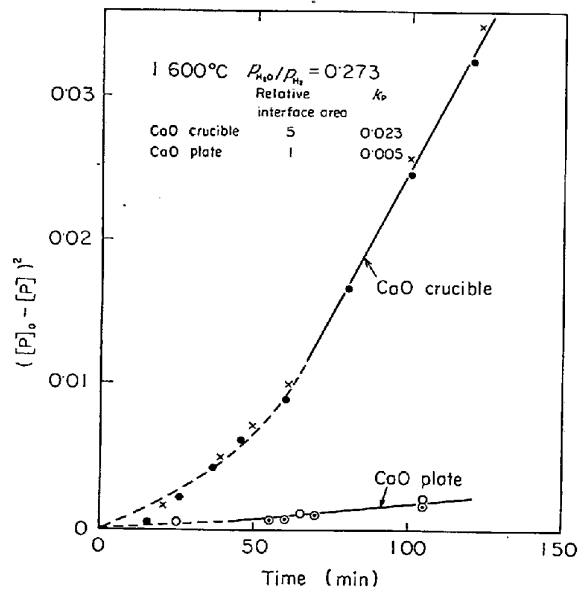


Fig. 15. The relation between $([P]_0 - [P])^2$ and reaction time at 1600°C.

板をおき、溶鉄中に Ar を吹きこみながら磷の濃度変化を求めた。このときの CaO と溶鉄の接触面積は CaO のつぼによる測定の場合の 1/5 である。また MgO による脱磷が進行しないことは予備実験で確認している。

CaO 板を使用したときの実験結果を Fig. 14 に示す。同図においては酸素濃度の変化に極大、極小は現われなかつたが、これは CaO-溶鉄間の界面積が 1/5 になつたため脱磷反応による酸素消費量を気相からの酸素の供給がうわまわつたためと考えられる。

末期について固体石灰中の物質移動が律速段階になると考え、ここでは金属の高温酸化など厚膜中の物質移動の解析に使用される放物線則で考えてみると⁹⁾、溶鉄中の磷に関する“mass balance”より次式が示される。

$$([P]_0 - [P])^2 = A \cdot k_p t + C \dots\dots\dots (11)$$

k_p : みかけの放物線定数 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$), A : るつぼ-溶鉄間の界面積, C : 積分定数, $[P]_0$: 初期磷濃度, $[P]$: 時間 t における溶鉄中の磷濃度

実験結果を(11)式に基づいて $([P]_0 - [P])^2$ と t の関係として示したのが Fig. 15 である. すなわち末期において CaO るつぼでの測定ならびに CaO 板での測定の双方とも $([P]_0 - [P])^2$ と t の間に直線関係が得られ, 図中に示すようにその勾配はメタル-ルツボ界面の変化と対応している. したがって末期は放物線則で説明でき, CaO るつぼ壁中における物質移動が律速段階として考えられる. また移動する物質は Photo. 1-a より未反応の CaO が界面付近に存在するにもかかわらず, 生成物は内部深くまで分布することより, 磷が生成物中を移動することが推察される.

5. 結 言

水素-水蒸気混合ガスを酸化剤として固体石灰による脱磷速度を測定してつぎのような結果を得た.

- i) 脱磷速度は初期磷濃度に依存しない.
- ii) 脱磷反応速度は中期に気相の酸化ポテンシャルの増加によつて促進され, 酸化ポテンシャルの高い場合に

は脱磷曲線は全体としてゆるい S 字形を示す.

iii) 脱磷反応進行中における溶鉄中の酸素濃度の変化には極大, 極小が現われ, これは脱磷反応に付随する変化である.

iv) 脱磷反応は全反応期間を単一機構では説明できず, 化学反応, 酸素供給および固体石灰中の物質移動の 3 期に分けて説明することができた.

本研究を遂行するにあたり終始有益なるご援助を賜わつた東北大学選鉱製錬研究所, 大森康男教授, 大谷正康教授ならびに磷分析に協力いただいた小林セツ技官, EPMA 分析に協力いただいた佐藤雄孝技官に深く感謝いたします.

文 献

- 1) 荒谷, 大森, 三本木: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 143
- 2) 吉井, 満尾: 学振 19 委, 6211 (1961)
- 3) 吉井, 三浦: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 521
- 4) 川合, 中島: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1188
- 5) 伊藤, 佐野: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 17
- 6) G. TRÖMEL and W. FIX: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 745
- 7) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 673
- 8) 丹羽: 学振 19 委, 6199 (1961)
- 9) 笛木, 栗原: 金属学会会報, 8 (1969), p. 21