

## 論 文

UDC 669.046.546 : 541.127 : 533.7 : 669.775 : 543.51

クヌーゼンセル-質量分析法による溶鉄中の  
イオウの活量係数の測定\*

一瀬 英爾\*\*・北尾 幸市\*\*\*・盛 利貞\*\*

The Determination of Activity Coefficient of Sulfur in Liquid  
Iron by Knudsen Cell-Mass Spectrometry

Eiji ICHISE, Koichi KITAO, and Toshisada MORI

## Synopsis:

The Knudsen cell mass spectrometer combination was used to determine the activity coefficient of sulfur dissolved in liquid iron. The ion current ratios of dimeric vapor specy of sulfur and monomeric vapor specy of iron were measured as a function of temperature and composition, and the activity coefficients and the interaction parameters were calculated using a modified form of the Gibbs-Duhem equation. The results were represented by the following equation:

$$e_s^{(S)} = -225/T + 0.0704$$

(Received March 18, 1974)

## 1. 緒 言

溶鉄中のSの活量係数の測定は従来数多く報告されているがこれらは  $H_2-H_2S$  混合ガスと溶鉄とを平衡させる方法によつたものである<sup>1)~11)</sup>。学振の推奨値もすでに決定されている<sup>10)</sup>。しかるにこの方法による測定には混合ガスの熱解離など実験上の困難が伴うことが明らかとなり、その詳細な検討が行なわれている<sup>12)</sup>。最近クヌーゼンセルと質量分析計とを使用して行なつた研究が報告された<sup>13)</sup>が、この場合には共存酸素の影響を受けることが述べられている。筆者らも同様にクヌーゼンセルと質量分析計との組合わせを用いて溶鉄中のSの活量係数を測定したのでその結果を報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 測定原理

質量分析計の動作原理およびこれとクヌーゼンセルとを組合わせた場合 (K-M法と略記する) の測定原理や、被測定系よりの蒸発分子種が気相で重合などの化学反応を起こさない系について、K-M法により得られるイオン強度データから GIBBS-DUHEM の関係を用いて活量を求める方法については多くの記述がある<sup>14)15)</sup>ので省略する。

Fe-S 系合金からのイオウの蒸発分子種はSおよび  $S_2$

を含んでいる。このような場合の処理法として monomer-dimer 法および次に述べる方法とがある。monomer-dimer 法は加藤ら<sup>13)</sup>が本系に対して適用している。筆者らは  $S^+$  イオンの同定に疑問を感じたので次に述べる方法を採用した。

蒸気相が重合による高次の分子種を含んでいる場合、電子衝撃によるイオン化のさいの Fragmentation (たとえば高次分子を2原子分子  $M_2$  とすれば、 $M_2 + e \rightarrow M^+ + M + 2e$ ) および多重イオン化 (たとえば、 $M_2 + e \rightarrow M_2^{2+} + 3e$ ) による単原子分子のイオン強度の寄与があるため、単原子分子のイオン強度はかならずしもその活量に比例しない。BELTON and FRUEHAN<sup>16)</sup> はもつとも高次に重合した蒸発分子種が  $An$  と  $Bm$  とであるようなA-B 2成分系の活量係数が次のようにして得られることを示した。すなわち溶体中のA, Bのモル分率を  $N_A$ ,  $N_B$ , 活量係数を  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  とすると, GIBBS-DUHEM 式は

$$N_A d \ln \gamma_A + N_B d \ln \gamma_B = 0 \dots \dots \dots (1)$$

で示され、この式の両辺から  $(N_A/n + N_B/m) d \ln \gamma_B^m$  を引くと(2)式が得られる。

$$-\left(\frac{N_A}{n} + \frac{N_B}{m}\right) d \ln \gamma_B^m = \frac{N_A}{n} d \ln \frac{\gamma_A^n}{\gamma_B^m} \dots \dots (2)$$

\* 昭和48年10月本会講演大会にて発表  
昭和49年3月18日受付

\*\* 京都大学工学部 工博

\*\*\* 日本鋼管(株)

(2)式から  $d \ln \gamma_B$  を導くと(3)式が得られる.

$$d \ln \gamma_B = - \frac{N_A}{mN_A + nN_B} d \ln \frac{\gamma_A^n}{\gamma_B^m} \dots\dots\dots (3)$$

ところで溶体中のAの活量のn乗が一定温度では  $A_n$  の分圧に比例し、質量分析計による測定では  $A_n^+$  イオンのイオン強度  $I_{A_n^+}$  に比例するので(3)式は次式におきかえられる.

$$d \ln \gamma_B = - \frac{N_A}{mN_A + nN_B} d \ln \frac{I_{A_n^+} + N_B^m}{I_{B_m^+} + N_A^n} \dots\dots\dots (4)$$

Fe-S 系からの蒸発分子種は Fe, S および  $S_2$  であることが確認されたので、上記記号にしたがえば、 $A_n = \text{Fe}$ ,  $n=1$ ,  $B_m = S_2$ ,  $m=2$  となる。したがって(4)式は

$$d \ln \gamma_S = - \frac{N_{Fe}}{2N_{Fe} + N_S} d \ln \frac{I_{Fe} + N_S^2}{I_{S_2} + N_{Fe}} \dots\dots\dots (5)$$

となり、 $\gamma_S$  を Henry 基準の活量係数とすると次式が得られる.

$$\ln \gamma_S = - \int_{N_S=0}^{N_S=N_S} \frac{1 - N_S}{2 - N_S} d \ln \frac{I_{Fe} + N_S^2}{I_{S_2} + N_{Fe}} \dots\dots\dots (6)$$

この方法による場合、 $S_2$  の一部が Fragmentation を起こしても、その比率が一定と考えられるためさしつかえない.

2.2 実験装置

本研究で用いた装置は日立クヌーゼンセル型質量分析計 RM-6K である。RM-6K の基本仕様はすでに報告<sup>17)</sup>があるが筆者らの研究室に設置された装置にはイオン出射側およびコレクター側スリットにそれぞれ可変スリット MC 23 および精密可変スリット MC 123C を備え、またクヌーゼンセル加熱にはそれぞれ独立に制御することのできる、上下 2 本の輪状フィラメントを用い、電子衝撃加熱用電圧はクヌーゼンセル側を接地して熱電対による測温を容易にするなどの変更を加えたクヌーゼンセル室の概略を Fig. 1 に、また  $Al_2O_3$  製クヌーゼンセルおよび Ta 製セルホルダーを Fig. 2 に示した.

2.3 実験試料と分析方法

Table 1 に示した組成の純鉄およびこの純鉄を原料として作成した Fe-S 合金を使用した。Fe-S 合金試料は、この純鉄を Ar 雰囲気中で高周波溶解し、これに結晶 S を加えて作成した約 23% の Fe-S 母合金と上記純鉄と

を目的成分に配合し溶解したものを使用した。試料の S 含有量分析にはクーロマチック S を用いた.

2.4 実験操作

試料約 10g をセルに装入し、脱ガスしつつ昇温し、融点より少し上で約 30 分保持したのち  $^{56}\text{Fe}$  と  $^{32}\text{S}_2$  のイオン強度を測定した。以後、一定温度での測定が終わるごとに約 20°C 昇温し、温度およびイオン強度が一定

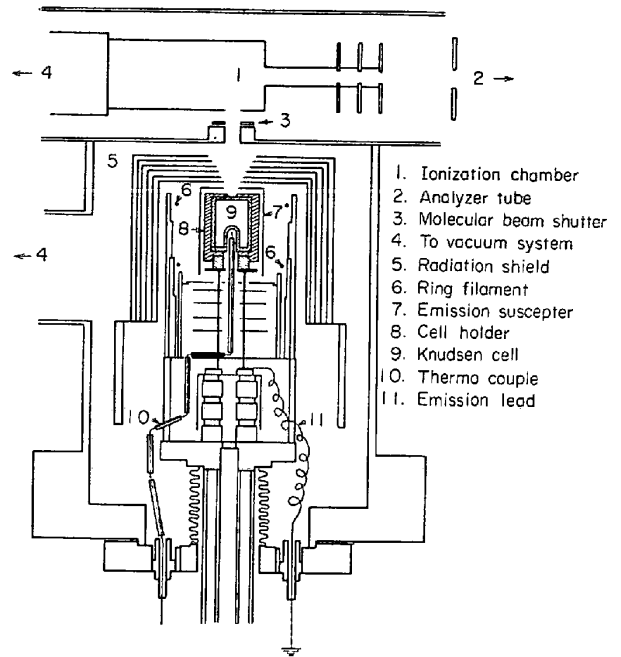


Fig. 1. Knudsen cell chamber.

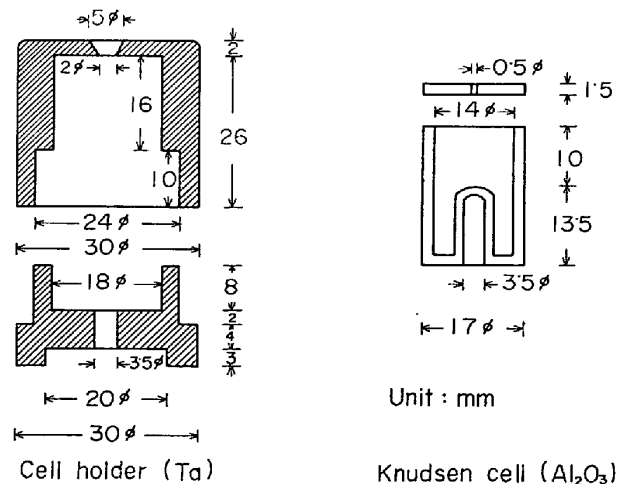


Fig. 2. Knudsen cell and cell holder.

Table 1. Chemical analysis of pure iron (%).

C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Ti	V	Al	O	N
0.002	0.005~0.010	<0.01	0.005~0.01	<0.01	<0.01	<0.005	<0.001	<0.003	<0.005	0.0014

になるのをまつて測定を行ない約 1650°C まで測定を繰返したのち温度を下げて1~2点測定を行なつた。測定は対象イオンピークをとらえて、シャッターを開閉しピーク高さの差をそのイオン強度とした。この間の所要時間は約2hrであつた。また測温に用いたRt-Rh(30:6)熱電対はこの間安定に動作した。しかし毎回測定を終了後先端を数mm切り取つて熱接点を更新した。測定中のクヌーゼンセル室の真空度は $(4\sim6)\times 10^{-6}$ torr, イオン源室では $(5\sim7)\times 10^{-7}$ torrであつた。

イオン化電圧は30volt, イオン化室温度は200°C一定とした。出射スリット幅は0.006mm, 検出器入射スリット幅は0.05mmで, このときの分解能 $m/\Delta m$ は約2000であつた。

### 3. 実験結果

1550°Cから1650°Cの実験温度範囲において, クヌーゼンセルの空焼時に強いイオン流を示す質量数のイオンはつぎのとおりであつた。28(CO<sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 32(X, O<sub>2</sub><sup>+</sup>), 33, 34, 36, 41(Hydrocarbon) 44(CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, H. C.) 55~57(H. C.)。ここで質量数32にあるXはその位置, すなわちO<sub>2</sub>ピークからの距離と分解能との関係からS<sup>+</sup>と考えられ, またシャッターを閉じたときにも比較的多量に存在することからイオン化室のS蒸気による汚染によるものと考えられる。しかしシャッターを閉じたときに現われるピークとシャッターを開けたときに現われるピークとでは出現電圧が異なるなど不可解な挙動を示したため本実験ではSの活量測定に使用しなかつた。

Fe-S合金を装入した場合同じ温度範囲で新たに検出されたピークはFe<sup>+</sup>に対応する54, 56, 57, S<sub>2</sub><sup>+</sup>に対応する64, 66そして32のXのピークの相対的增加が認められた。

同位体比によりFeおよびS<sub>2</sub>ピークの同定を行なつた。質量数54および56におけるイオン強度の比 $^{54}I^+ / ^{56}I^+$ はつねにほぼ0.06であつた。一方 $^{54}\text{Fe}$ と $^{56}\text{Fe}$

との天然同位体比は $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}=0.0637^{18)}$ である。また $^{66}I^+ / ^{64}I^+ = 0.09$ に対して $^{66}(\text{S}_2) / ^{64}(\text{S}_2) = 0.0887^{18)}$ である。これらから56および64のイオンはそれぞれ $^{56}\text{Fe}^+$ および $(^{32}\text{S})_2^+$ であると考えた。また質量数64にはSO<sub>2</sub>も共存するがこれは本装置の分解能( $m/\Delta m \cong 2000$ )では分離できない。しかしSO<sub>2</sub>もまた64と66とに同位体があり, その天然同位体比は $^{66}(\text{SO}_2) / ^{64}(\text{SO}_2) = 0.462^{18)}$ であるので $^{66}I^+ / ^{64}I^+$ が0.09ということからSO<sub>2</sub>の存在は無視し得ると考えてよい。

$I_{\text{Fe}^+}$ と $I_{\text{S}_2^+}$ との比を $1/T$ に対して示したのがFig. 3である。各S濃度で最小二乗法により求めた $\ln(I_{\text{Fe}^+} / I_{\text{S}_2^+})$ と $1/T$ との関係式から各直線の勾配と, 1550, 1600, 1650°Cにおける $\ln(I_{\text{Fe}^+} / I_{\text{S}_2^+})$ の値とを求めTable 2に示した。以上の結果を用いて(6)式の積分を行なうためにえがいたのがFig. 4~6である。最小二

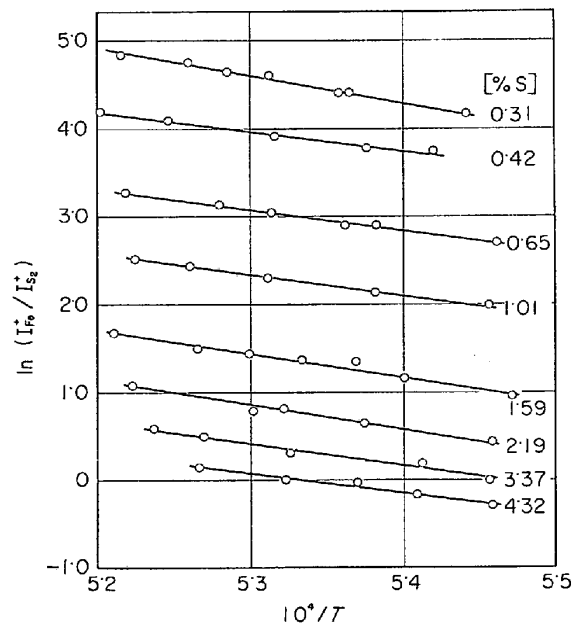


Fig. 3. Experimental values of the ion current ratio for the Fe-S system.

Table 2. Ion intensity ratio obtained from lines in Fig. 3.

%S	$\ln(I_{\text{Fe}^+} / I_{\text{S}_2^+})$			Tangent of line $\times 10^2$
	1550°C	1600°C	1650°C	
0.31	4.029	4.485	4.917	-31.12
0.42	3.542	3.875	4.191	-22.73
0.65	2.649	2.990	3.314	-23.30
1.01	1.900	2.242	2.565	-23.33
1.59	0.944	1.332	1.701	-26.52
2.19	0.335	0.735	1.113	-27.29
3.37	-0.032	0.310	0.635	-23.41
4.32	-0.336	-0.016	0.288	-21.87

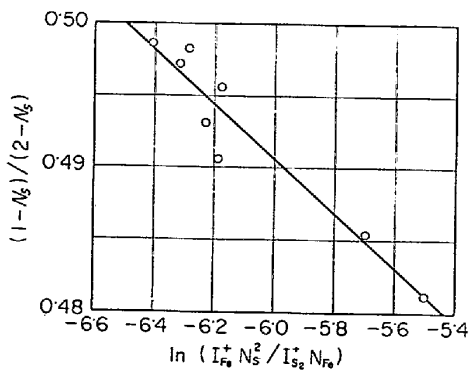


Fig. 4. Integration curve for the Fe-S system at 1550°C.

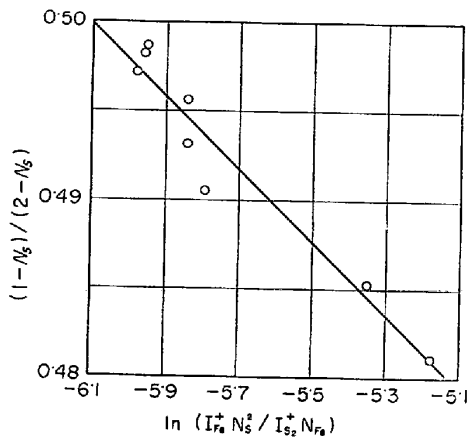


Fig. 5. Integration curve for the Fe-S system at 1600°C.

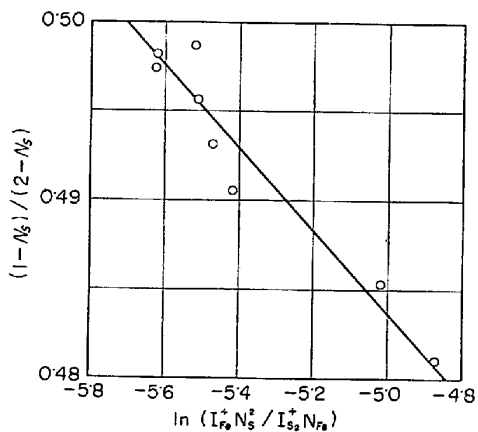


Fig. 6. Integration curve for the Fe-S system at 1650°C

乗法により求めた直線を図に示した. 直線はそれぞれ次式で与えられる.

$$\frac{1-N_S}{2-N_S} = -0.0189 \ln \frac{I_{Fe}^+ N_S^2}{I_{S^+} N_{Fe}} + 0.377 \quad (1550^\circ\text{C}) \quad (7)$$

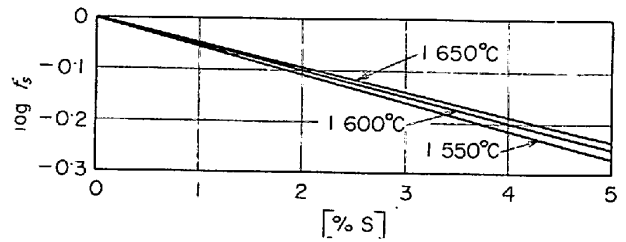


Fig. 7. Activity coefficient of sulfur in liquid iron with S of Henrian 1% as the Standard state.

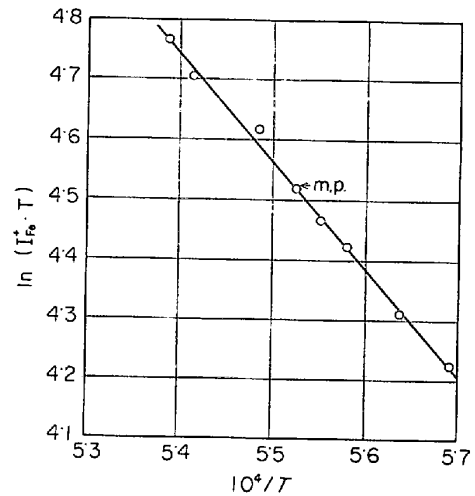


Fig. 8. Experimental results for pure iron.

$$\frac{1-N_S}{2-N_S} = -0.0206 \ln \frac{I_{Fe}^+ N_S^2}{I_{S^+} N_{Fe}} + 0.375 \quad (1600^\circ\text{C}) \quad (8)$$

$$\frac{1-N_S}{2-N_S} = -0.0216 \ln \frac{I_{Fe}^+ N_{S_2}^+}{I_{S^+} N_{Fe}} + 0.376 \quad (1650^\circ\text{C}) \quad (9)$$

これを(6)式にしたがつて積分すれば活量係数が得られる. これを Fig. 7 に示した. さらにそれを  $N_S$  で微分すれば相互作用母係数  $\epsilon_S^{(S)}$  が得られる.

$(1-N_S)/(2-N_S)=y$ ,  $\ln(I_{Fe}^+ N_S^2 / I_{S^+} N_{Fe})=x$  とおけば (7)~(9) 式は  $y=ax+b$  の形となる. (6)式の積分は

$$\ln \gamma = - \int_{N_S=0}^{N_S} y dx = - \int_{N_S=0}^{N_S} (ax+b) dx = \left[ -\frac{a}{2} x^2 - bx \right]_{N_S=0}^{N_S}$$

$$x = \frac{1}{a} \left\{ \frac{1-N_S}{2-N_S} - b \right\} \text{ を代入し, さらに } \epsilon_S^{(S)} = \lim_{N_S \rightarrow 0}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_S}{\partial N_S} \text{ であるから } \epsilon_S^{(S)} = 1/8a \quad (10)$$

となる. また

Table 3. Interaction parameter of sulfur in liquid iron.

Temperature (°C)	1 550	1 600	1 650
$\epsilon_s^{(S)}$	-6.6	-6.1	-5.8
$e_s^{(S)}$	-0.053	-0.049	-0.047

$$e_s^{(S)} = 0.00434 \left\{ (\epsilon_s^{(S)} - 1) \frac{55.85}{32.06} + 1 \right\} \dots\dots\dots (11)$$

(10)式の a に (7)~(9)式の係数を入れて  $\epsilon_s^{(S)}$ ,  $e_s^{(S)}$  を求めた. その結果を Table 3 に示す.

また相互作用助係数の温度依存は次式で表わされる.

$$e_s^{(S)} = -225/T + 0.0704 \dots\dots\dots (12)$$

ついで鉄の蒸発熱を測定した.

鉄の蒸気圧,  $P_{Fe}$  は次式で与えられる.

$$P_{Fe} = K \cdot T \cdot I_{Fe^+} \dots\dots\dots (13)$$

ここで  $T$  はクヌーゼンセルの温度 (°K),  $I_{Fe^+}$  は鉄の一つの同位体のイオン強度,  $K$  は, その同位体に関する, 同位体存在率, イオン化断面積および二次電子増倍管の増幅率ならびにセルのオリフィス断面積やセルとイオン源との相対的な関係から定まる幾何学的因子などを含む定数である.

$\ln(I_{Fe^+} \cdot T)$  を  $1/T$  に対して示したのが Fig. 8 である. 図の直線は鉄の融点での屈折を示さなかつたので, 実験温度範囲で蒸発熱一定としてその値を求めると, 見掛上  $82.4 \text{ kcal/g} \cdot \text{atom}$  ( $1484 \sim 1584^\circ\text{C}$ ) となつた.

#### 4. 考 察

いくつかの試料についてイオン強度比測定実験前後で S 含有量を分析した. その結果 S 含有量は 10~15% 減少しているものが多かつた. 変化のほとんどないものもあつた. 本実験では装置内を高真空に保つため脱ガスしながらきわめて徐々に試料の加熱溶解を行なうため, 試料の S 含有量としては実験後の値を用いることにした. また実験後の試料の上下方向で上部はつねに下部に比べて S 含有量が数%減少していた. これは分析試料の採取方法からみて, いわゆる Surface depletion にもとづくものというよりは凝固時の偏析にもとづくものと考えた. なお昇温時に測定したイオン比に比べて降温時のイオン比が僅かに増大することがあつたが, ほとんどの場合はほぼ一致しており, 測定中の濃度変化は大きくないものと考えられる.

オリフィス径 ( $0.5 \text{ mm } \phi$  と  $0.7 \text{ mm } \phi$ ) と S 含有量減少傾向およびイオン比増大傾向との関係を調べたが, この2種のオリフィスでは差は認められなかつた.

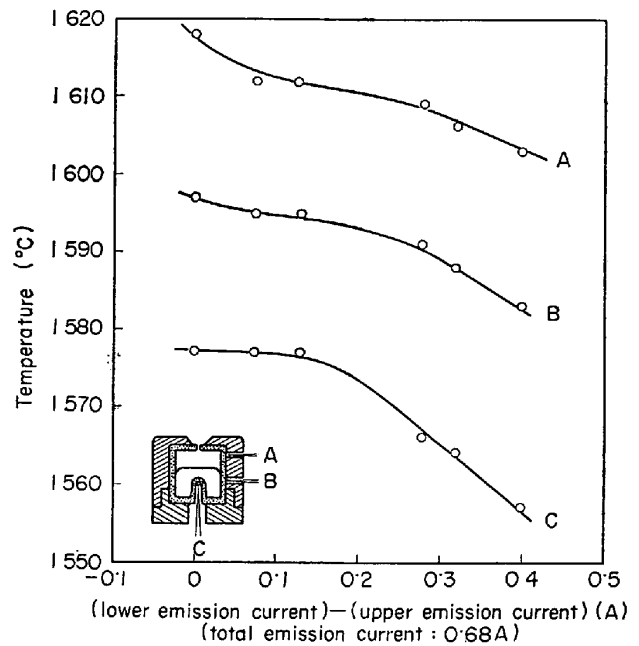


Fig. 9. Heating characteristic of the cell by a pair of ring filaments.

クヌーゼンセル内の温度は均一であることが望まれるが, 本装置のように加熱が側方から行なわれ, しかも分子ビーム取り出しのため上部ラジエーションシールド中央部が欠けているのでオリフィス付近の温度は低下しやすい. このため試料蒸気がオリフィス付近で凝結しオリフィスをふさいでしまうのを防ぐため上部をやや高温に (上部側面で测温) 加熱しなければならない<sup>19)</sup>. 本装置の加熱特性を Fig. 9 に示した. これは全エミッション電流を  $0.68 \text{ A}$  に保つて上下フィラメントからのエミッション電流の分配をかえた場合の結果である. 図から下エミッションが  $0.1 \text{ A}$  大きいところで温度差がもつとも小さくなっているが, この条件ではセルのふたのうら側に試料蒸気の凝結が見られた. この条件から上エミッションを増加していくと上・下エミッションの等しいところで凝結がなくなつたのでこの条件で実験を行なつた. Fig. 9 に示した C 点の温度をつぎに述べる方法で補正しセルの温度とした. 温度補正は純鉄を加熱し, 融点における昇温停滞を熱電対指示および  $I_{Fe^+}$  から確認した. この停滞の再現性は良好であつた. 冷却時の過冷後の温度回復は顕著であつたが再現性に乏しく, しかもつねに加熱時の停滞点を下廻つていたので, 加熱時の停滞点をもつて真の融点とした. 補正値は  $29^\circ\text{C}$  であつた.

このように, 本実験では鉄浴の温度は C 点の熱電対の指示を補正することによつて得られるが, クヌーゼンセル上部の真温度は測定が不可能で, しかもセルホルダーの上下温度差のとり方によつても, 変化すると考えられ

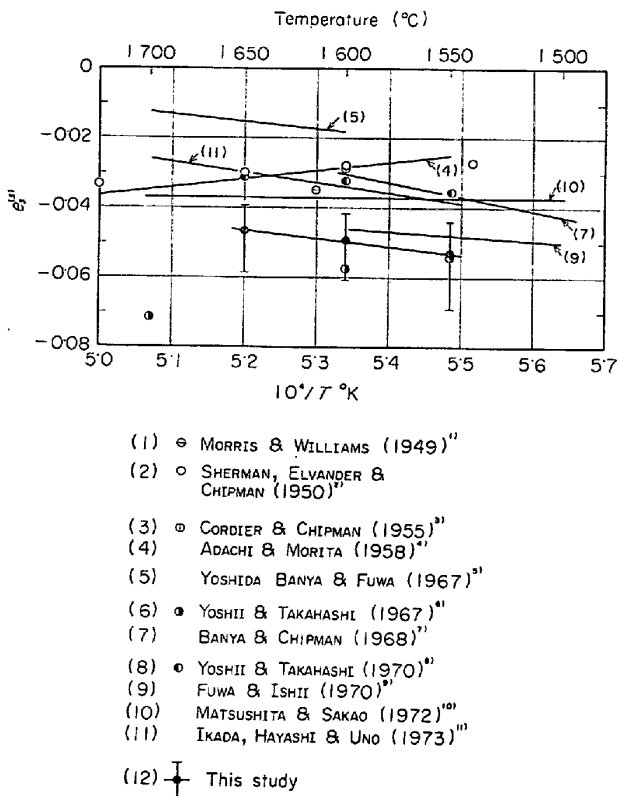


Fig. 10. Interaction parameters of sulfur in liquid iron.

る。したがって本装置の温度特性を知るために鉄の蒸発熱の測定を行なった。鉄の蒸発熱としては従来、 $91.3 \pm 2.2 \text{ kcal/g} \cdot \text{atom}$  ( $1625^\circ\text{C}$ )<sup>20)</sup>,  $93.3 \text{ kcal/g} \cdot \text{atom}$  ( $1394^\circ\text{C} \sim \text{in. p.}$ ),  $91.4 \text{ kcal/g} \cdot \text{atom}$  ( $\text{m. p.} \sim 1680^\circ\text{C}$ )<sup>21)</sup>,  $64 \sim 76 \text{ kcal}$  ( $1540^\circ \sim 1600^\circ\text{C}$ )<sup>17)</sup>,  $93.9 \text{ kcal/g} \cdot \text{atom}$  ( $1487^\circ \sim 1536^\circ\text{C}$ )<sup>18)</sup> などの値が報告されており、また“Thermochemistry for Steelmaking”<sup>22)</sup> 所載の数値より計算すれば  $89.2 \text{ kcal}$  となる。これらの値にくらべて筆者らの得た値はすこし低いが、本研究を行なった時点での装置の温度特性を示すものとして報告した。

本研究で得られた  $e_s^{(S)}$  の値を従来の報告値とともに示したのが Fig. 10 である。図から明らかなように本実験結果は従来の値にくらべるとすこし低い値を示す。さきに述べたように本研究では実験前後で試料中の S 濃度が多少減少し、著しいものでは減少量が  $10 \sim 15\%$  に達するものがあつたが、試料の S 濃度としては実験終了後の値を用いた。したがって相互作用助係数を決定するための Fig. 4~6 の  $N_s$  はイオン強度比測定実験中の実際の値より低く見積られている危険がある。この S 濃度の違いが  $e_s^{(S)}$  の値に及ぼす影響を検討した。この違いが試料の S 濃度に対して相対的に一定であるとし、その割合をもつとも高く見積つて  $10\%$  とする。

実験した濃度範囲およびこの相対変化量では、Fig. 4

~6 のプロットの縦座標は約  $10\%$  拡大される。一方、横座標の間隔は変化がほとんどないので直線 (式 (8)~(10)) の勾配  $a$  の絶対値は約  $10\%$  大となる。したがって相互作用助係数  $e_s^{(S)}$  の絶対値は約  $10\%$  減少する。このため、たとえば  $1600^\circ\text{C}$  の  $e_s^{(S)}$  の値は  $-0.044$  程度となる。実際には  $10\%$  もの差はないと考えられるから、 $1600^\circ\text{C}$  の  $e_s^{(S)}$  の値は  $-0.049$  から  $-0.044$  の間にあると考えてよい。このような修正をほどこすと、ほぼ不破<sup>9)</sup> の値と一致する。

$e_s^{(S)}$  の温度依存性は正負それぞれ報告されているが、本研究結果のように高温ほどその絶対値が小になるのが合理的であると考えられる<sup>23)</sup>。

さいごに、Fig. 4~6 において、測定点のばらつきが大きいため、このデータから直線回帰を求めたとき、その勾配から定まる相互作用助係数の信頼限界を検討した。

まずこのデータに直線回帰を適用することの可否について回帰分析を行なった結果、各温度においていずれも回帰による変動は高度に有意であることが判つた。さらに得られた回帰係数の寄与率を求めたところ  $90 \sim 92\%$  となつたのでこの回帰係数 ((7)~(9)式) を用いてよいと考えられる。さらにこの回帰係数の一次の係数  $a$  の標準偏差から  $e_s^{(S)}$  の値の  $90\%$  信頼区間を求めると次のようになった。

	1550°C	1600°C	1650°C
$a$ の標準偏差	0.00242	0.00226	0.00250
$e_s^{(S)}$ の $90\%$ 信頼区間	-0.0436 -0.0688	-0.0413 -0.0608	-0.0391 -0.0588

Fig. 10 には上記  $90\%$  信頼区間をつけて示した。

## 5. ま と め

クローゼンセル質量分析法により、溶鉄中の S の相互作用助係数を測定し次の結果を得た。

$$e_s^{(S)} = -225/T + 0.0704$$

質量分析計を購入する段階で有益な御助言を賜つた京都大学浅野満助教授、早稲田大学加藤栄一教授、東京工業大学佐多敏之教授、東北大学白石裕教授、京都大学竹崎嘉真教授、名古屋大学松本元一助教授およびこの研究の遂行に当り種々御教示いただいた加藤教授および同研究室の皆様、またデータの統計的処理を御指導いただいた関西大学松村嘉高教授に厚く御礼申し上げます。また実験に協力された修士課程学生山内隆君、4 回生西村修君に感謝します。

本研究は文部省科学研究費 A8318~68318 の助成を受けて行なわれた。

## 文 献

- 1) J. P. MORRIS and A. J. WILLIAMS : Trans. ASM, 41 (1949), p. 1425
- 2) C. W. SHERMAN, H. I. ELVANDER and J. CHIPMAN : Trans. AIME, 188 (1950), p. 334
- 3) J. A. CORDIER and J. CHIPMAN : J. Metals, 7 (1955), p. 905
- 4) 足立, 森田 : 鉄と鋼, 44 (1958), p. 637
- 5) 吉田, 万谷, 不破 : 鉄と鋼, 53 (1967), p. 783
- 6) 吉井, 高橋 : 学振 19 委 8528 (1967. 5. 10)
- 7) S. BANYA and J. CHIPMAN : Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 940
- 8) 吉井, 高橋 : 学振 19 委 9038 (1970. 1. 23)
- 9) 不破, 石井 : 学振 19 委 9095 (1970. 5. 12)
- 10) 松下, 坂尾 : 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1535
- 11) 筏, 林, 鵜野 : 鉄と鋼, 59 (1973), p. S 420
- 12) 石井, 不破 : 鉄と鋼, 59 (1973), p. S 421
- 13) 加藤, 工藤, 南 : 学振 19 委 9409 (1972. 5. 24)
- 14) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN : J. Phys. Chem., 71 (1967), p. 1403
- 15) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN : Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 113
- 16) G. R. BELTON and R. J. FRUEHAN : Met. Trans, 2 (1971), p. 291
- 17) 斎藤, 白石, M. ISMAIL : 学振 19 委 9484 (1972. 9. 28)
- 18) 日本化学会編, 実験化学講座 続14 質量スペクトル (1966), p. 568, [丸善(株)]
- 19) 加藤, 古川 : 早稲田大学鑄物研究所・鑄研報告 No. 27 (1973. 1. 20)
- 20) R. B. REESE, R. A. RAPP and G. R. STPIERRE : Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 1719
- 21) S. W. GILBY and G. R. ST. PIERRE : Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1749
- 22) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER : Thermochemistry for Steelmaking, vol. 1 (1960), p. 57, [Pergamon Press]
- 23) J. CHIPMAN and A. CORRIGAN : "Application of Fundamental Thermodynamic Principles to Metallurgical processes", (1964), p. 23, (Gordon and Breach Science Publishers)