

論 文

UDC 669.14.018.8 : 669.187.26-982 : 669.046.586.2
: 669.046.545 : 669.265'782

低リンステンレス鋼のための Fe-Cr-Si 合金の脱リン*

金子恭二郎**・佐野 信雄***・竹内 秀次****
塩見 純雄**・松下 幸雄***

Dephosphorization of Fe-Cr-Si Alloys for Low Phosphorous Stainless Steel

Kyojiro KANEKO, Nobuo SANO, Shuji TAKEUCHI,
Sumio SHIOMI, and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

In order to produce low phosphorous stainless steels with superior stress corrosion resistance, the possibility to remove phosphorus by the following two methods for ferro-silicochromium, which is an intermediate product for low carbon ferrochromium, was investigated. Firstly, the evaporation of phosphorus in vacuum was studied by using levitation technique, and secondly, the CaF_2 - CaC_2 flux was used as a dephosphorizer in a plasma melting furnace. Both methods gave the phosphorous content less than 0.01%, which is low enough for the above mentioned purpose. It was found that the higher silicon content in the alloys significantly enhanced the dephosphorization. These results also encourage the usage of chromite ore and coke with higher phosphorous contents, if the dephosphorization process is only incorporated to the conventional process for low carbon ferrochromium production.

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れ抵抗を改善するためには、そのリン含有量を 0.005% 以下に、そのためには、通常の工程を採るとして、主原料であるフェロクロム中のリン含有量を、現状の 0.03% 程度から 0.01% 以下に下げなければならないといわれている¹⁾。一方、酸化製錬を主体とした現在のステンレス鋼の製造工程におけるリン対策は、リンと酸素との親和力がクロムのそれよりも弱いために、メタルの脱リンは原理的には不可能に近く、リン含有量の低い原料（鉍石、コークス）を選択するに留まっている。したがってクロム品位が高くて、リン含有量が高いために、耐火物など以外には利用できない鉍石も存在している。

そこで、上記の二つの問題を解決するための一助として、本研究では、シリコンが鉄合金中のリンの活量を大幅に上昇させる事実注目して、低炭フェロクロムの製造工程での中間製品であるシリコクロム (Fe-Cr-Si) 合金の脱リン法を検討した。従来、シリコクロムの脱リン法としては、低炭フェロクロム鉍滓ないし CaF_2 - CaO - SiO_2 系フラックスを用いる方法²⁾が考案されているが、本研究では、主として、1) 真空処理法、2) CaF_2 - CaC_2

(-CaO) フラックス処理法の二つの方法を検討した。1) の方法ではリンを直接気化除去するが、2) ではスラグ・メタル反応によつてフラックスにリンを移行することを狙つたものである。2) の方法で上記のフラックスを利用する理由は、 CaC_2 がカルシウム化合物のなかで CaCN_2 とともに最も不安定なものの一つであること、また溶媒として選んだ CaF_2 への溶解度がかなり大きいことによる。

2. 実 験 方 法

2.1 真空処理法

真空下での脱リンの可否を最も効果的に見るために、単位体積当りの表面積がなるべく大きな小滴を対象にする浮遊溶解法 (レヴィテーション法) を利用した。実験装置およびその方法は既報³⁾と全く同じく、あらかじめ溶製した Fe-Cr-Si 合金 (Si含有量を 9~39%, 残部の Cr と Fe の重量比を、クロム鉍石の組成を念頭におき、Cr/Fe=2/1 とした) を約 0.7 g 精秤し、アルゴン雰囲気下バイコール管中で 1570°C に溶解保持し、真空ポンプで減圧し (最高真空度 10^{-3} mmHg), 所定時間ごとに落下させ、試料の重量変化およびリン含有量の変化を調べた。リンの分析はモリブデン青吸光光度法によつた。

* 昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 5 月 13 日受付 (Received May 13, 1977)

** 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo University, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

*** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo University)

**** 東京大学大学院 (Graduate School, Tokyo University)

なお、浮遊溶解には 5kW 真空管発振機を用い、周波数は試料に応じて 280~480kHz の範囲で変化させた。シリコン含有量の多いものほど、浮遊および溶解しにくいので、高い周波数を用いた。測温には二色高温計を利用した。

2.2 フラックス法

CaC₂-CaF₂ 系フラックスによる脱リン実験はプラズマ溶解装置を用いて行なつた。プラズマ溶解装置は、既報⁴⁾⁵⁾で述べたように、40kVA 移送式アークプラズマ・トーチと電氣的に正極になつた水冷銅モールド(内径100mmφ、深さ80mm)からなる。CaF₂系フラックスを耐火物のるつぽで溶解することは、耐火物の激しい侵食のために、一般に困難であり、また、高シリコン合金の溶解を一般のるつぽで行なうことも SiC の生成のために使用できなくなるので、この実験ではメタルとスラグの溶解が同時に可能な銅モールドを使用した。ガス流量は 15 l/min、電圧 60~80V、電流 300~350A で行なつた。メタル試料は電解鉄、フェロシリコン(Si=75%)、金属クロム、リン鉄(P=26.2%)を全量 1kg にして銅モールド中で溶解し、フラックスは工業用カルシウム・カーバイド(CaC₂≈83%, P≈0.02%)の粒(1~3mm径)、および CaF₂ 試薬の所定量を所定時間ごとに葉包紙につつんでメタル液面に添加し、石英管で試料を採取して分析に供した。

3. 実験結果およびその検討

3.1 真空処理法

Fig. 1 は浮遊溶解法を利用して真空処理した実験結果を示したものである。初期リン濃度が約 0.1% の場合、Si 量の増大とともに脱リン速度は大きくなる。Si をさらに 39% にした場合(シリコクロムの組成)には、リンの蒸発が沸騰するほど激しく、試料を安定に浮遊保持できなかつたので、初期リン濃度を実際のシリコクロムのリン値よりもやや高い 0.05% に下げて同様の実験を行なつた。同じ P レベルの他の実験結果と比較すると、この場合の脱リン速度も Si が高いだけより大きくなり 2min 程度で 0.006% 程度に下がっている。

真空処理中はリン蒸気はポンプと反応管の間におかれたトラップに黄リンとして凝縮し、特に蒸発の激しい間の真空度は 0.1mmHg 程度になつた。Si が低く、したがって Cr 量の多い試料では Cr の蒸発もかなり併発しており、例えば 9%Si の試料では、初期には Cr の蒸発のために、相対的に P が上昇したあと、同じ理由で上昇した Si の影響で、後期に脱リンが進行している。アルミニウムは周期律上ではリンの活量を上昇させると考え

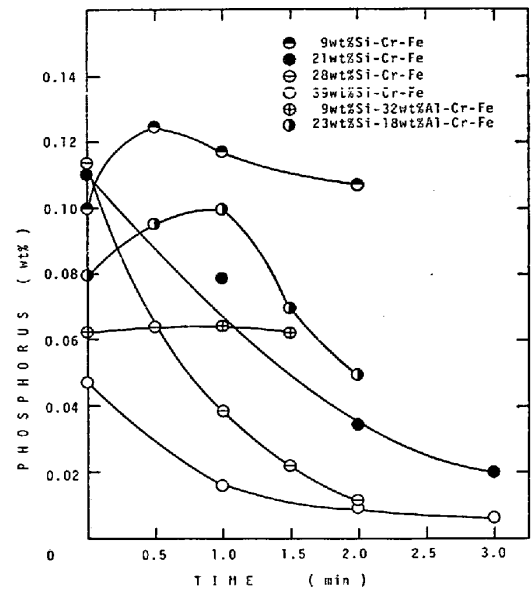


Fig. 1. Dephosphorization of droplets of Si-Cr-Fe and Si-Al-Cr-Fe alloys using levitation technique.

られ、事実、それを利用しようとした例⁶⁾があるので、2つの試料について Si 量の一部を Al で置換して実験を行なつた。Fig. 1 のなかの ⊕ および ⊙ 印と ○ 印の結果を比較すれば明らかなように、初期に Al が激しく蒸発するために、いつたん P は上昇したあと、実質的には Si-Cr-Fe 合金になつて脱リンが進んでおり、アルミニウムの添加の効果はあらわれていない。このことから、熱力学的には $e_{(P)}^{(Si)} > 0$ でも、 $e_{(P)}^{(Al)}$ にくらべればかなり小さいことが推測される。

これらの脱リン挙動については前報³⁾の Fe-Si 合金の脱リンにおいて詳細に考察しているので、詳述は避けるが、1) 脱リンのガス種は P₂ で、その蒸気圧は約 10⁻⁵ 気圧に達する、2) 脱リンの律速過程が減圧下とはいえ、P₂(g) の気相中での拡散である、および 3) Si の P の活量におよぼす効果が大きいという結論は、本研究の Cr-Fe-Si-P 合金にもそのまま適用されることが考えられる。Cr の P の活量におよぼす影響、すなわち $e_{(P)}^{(Cr)}$ については、二、三の研究者* が測定しているが、その値が正負いずれの値になるほど一致していないので、ほぼ 0 に近いやや小さく考えてよさそうである。事実 Fe-Si 合金の脱リン速度と比較して Cr-Fe-Si 合金の脱リン速度は若干小さい程度でほとんど相違は認められない。

3.2 フラックス法

Fig. 2 はフラックスを液面に添加しないときの、蒸発

* SCHENCK ら⁷⁾, FROHBERG ら⁸⁾, HADRY ら⁹⁾ は $e_{(P)}^{(Cr)}$ の値をそれぞれ 0.087 (ただし Cr > 11% で負の値をとる), -0.025, -0.030 としている。

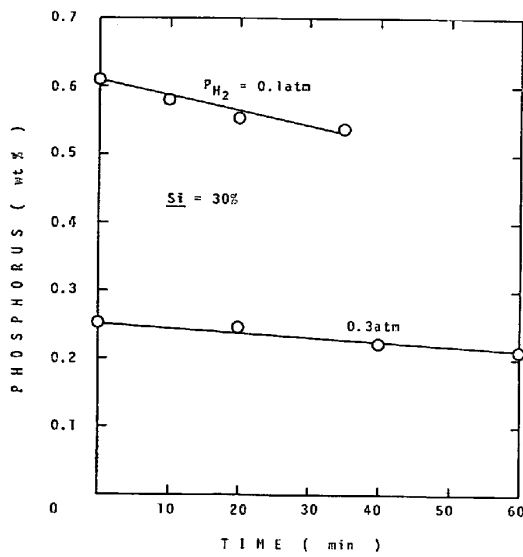


Fig. 2. Dephosphorization of 30wt% Si-Fe alloy by evaporation in a plasma remelting furnace.

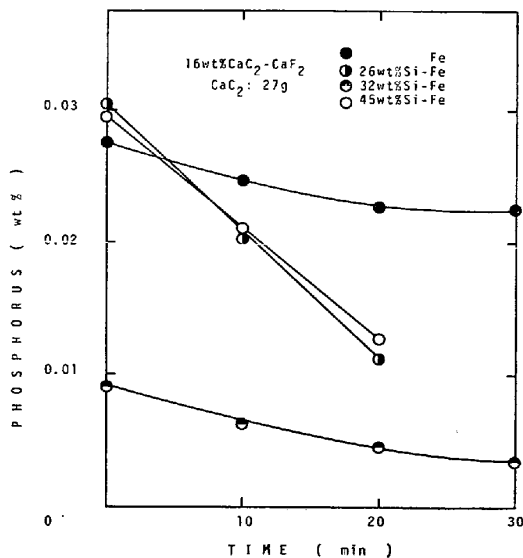


Fig. 3. Dephosphorization of iron and Si-Fe alloys with different silicon contents using 16wt% $\text{CaC}_2\text{-CaF}_2$ flux.

による脱リンの予備実験の結果である。30%Si-Fe合金を溶解して水素-アルゴンガスのプラズマ・ジェットを用いたが、メタル中リン濃度が高いにもかかわらず、既報³⁾の浮遊溶解実験ほど顕著な脱リン効果はあらわれていない。これは浮遊溶解法の実験と比較して反応界面積とメタル内攪拌が非常に小さいために、脱リン速度がおそくなったものと考えられる。このために以後はフラックスを併用して脱リンを行なった。

Fig. 3 は Fe-Si 合金を対象にフラックスを併用したときに、シリコン量が脱リンにどのように影響するかを示したもので、明らかに Si 濃度の影響がみられる。こ

の実験では 16wt% $\text{CaC}_2\text{-CaF}_2$ フラックスを Ca_2C 全量換算で 27g を 2回または 3回にわけて添加し、添加した 10 min 後にそれぞれのメタル試料を採取した。この図から Fe-Si 合金ではシリコン濃度が 26% 以上になれば、 $\text{CaC}_2\text{-CaF}_2$ 系フラックスを用いたとき、十分に脱リンが進行することが明らかである。

Fig. 4 は 16wt% $\text{CaC}_2\text{-CaF}_2$ (CaC_2 全量 27g を 3回にわけて添加した。以後の実験の添加方法は同じ) による Cr-Fe-Si 系合金の脱リン結果である。合金の組成は Cr:Fe の比率を 2:1 と一定にし、シリコン濃度を変化させた。同図で見ると Cr-Fe-Si 系の場合も、シリコン濃度が脱リンに最も大きく影響し、特に工業シリコクロム合金の組成である $\text{Si}=40\%$ では $\text{P}=0.008\%$ 程度まで脱リンした。また、脱リン反応前後のメタル中炭素濃度の変化も示した。しかし、40%Si-40% Cr-Fe 合金の炭素溶解量は 0.01~0.03% と報告¹⁰⁾されているので、メタル中に残存する炭素は SiC としてメタル中に懸濁していると考えられる。以後の実験は 40% Si-40% Cr-Fe 合金を対象にして行なった。

Fig. 5 は添加する CaC_2 量を 27g と一定にし、溶媒としての CaF_2 量を変化させたときの脱リン結果であ

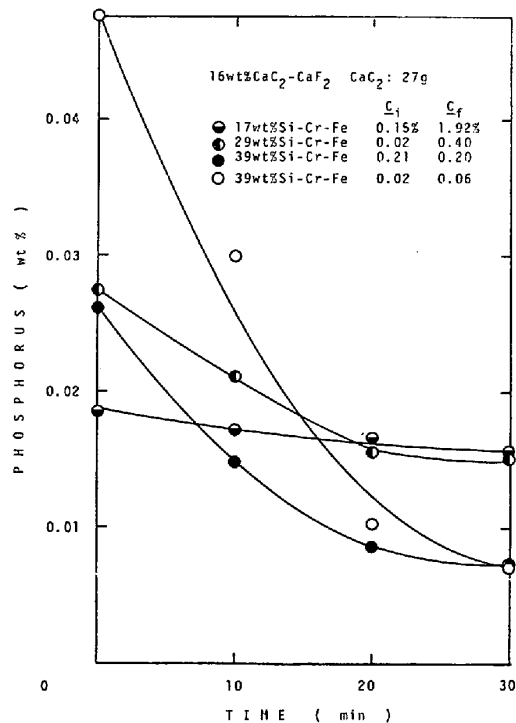


Fig. 4. Dephosphorization of Si-Cr-Fe alloys with different silicon contents using 16wt% $\text{CaC}_2\text{-CaF}_2$ flux. The ratio Cr/Fe=2 is held for each alloy. The initial and final carbon concentrations of alloys \underline{C}_i and \underline{C}_f are also shown.

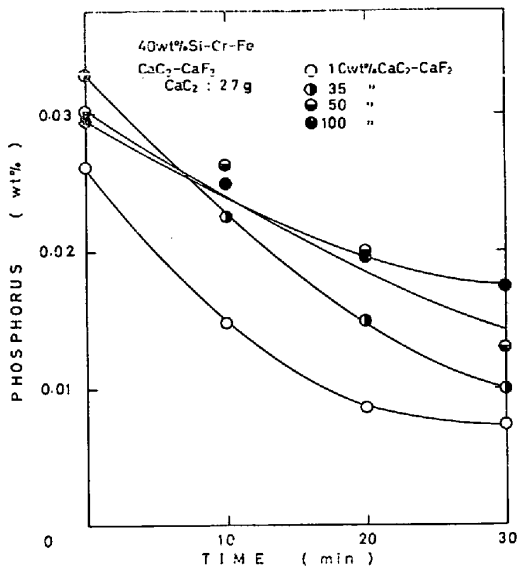


Fig. 5. Dephosphorization of 40wt%Si-Cr-Fe alloy by CaC₂-CaF₂ fluxes with different CaC₂ contents. The amount of CaC₂ added is 27 g for each alloy.

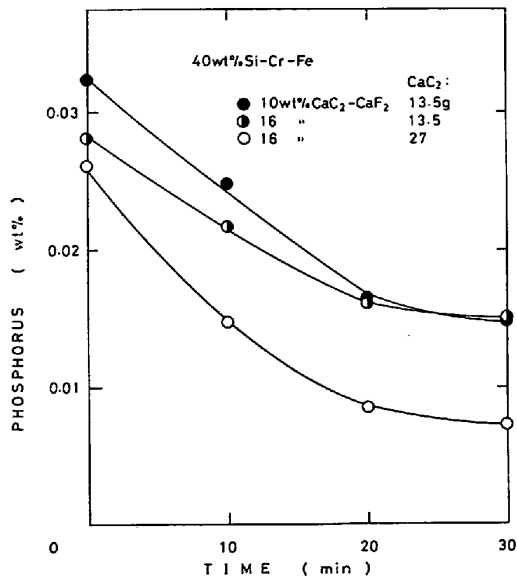


Fig. 6. Dephosphorization of 40wt%Si-Cr-Fe alloy by CaC₂-CaF₂ fluxes with different amounts of CaC₂.

る。CaF₂ 量が少なくなるほど脱リン効果は小さくなったが、これは CaF₂ 量の低下した場合、フラックス中のリン濃度の上昇やフラックスの物性の変化（粘性、拡散の点で不利になる）の方が、CaC₂ 濃度の上昇よりも影響が大きいことを示唆している。

Fig. 6 は CaC₂ 量を変化させたときの脱リン結果を比較したものである。フラックス組成が同一で、添加するフラックス量が増加したとき、脱リン効果も添加量にしたがって上昇した。

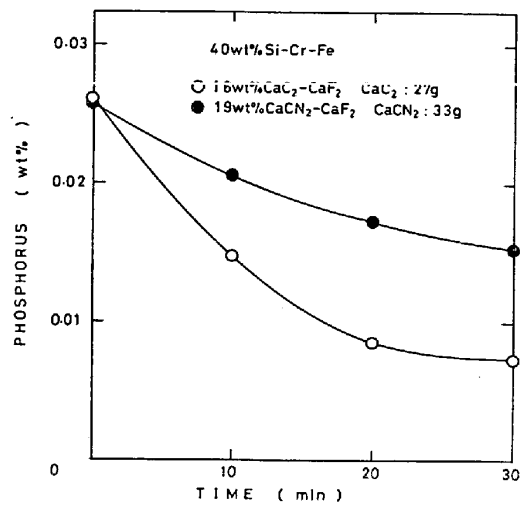
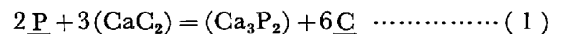


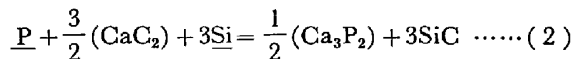
Fig. 7. Dephosphorization of 40wt%Si-Cr-Fe alloy by 16wt%CaC₂-CaF₂ and 19wt%CaCN₂-CaF₂ fluxes.

Fig. 7 は CaC₂ を CaCN₂ に置き換えて脱リンを行った結果である。CaCN₂ はメタル融点付近では分解して遊離した Ca ないし CaC₂ を生じるので、脱リン剤としても有効であると考えられる。Ca 換算量で CaC₂ と等量の CaCN₂ を添加した結果を示したが、CaC₂ に比較して著しい効果はあらわれていない。これは CaCN₂ の分解が必ずしもメタル界面では生じていないこと、および使用した工業用 CaCN₂（石灰窒素）の純度が 70% 程度であることによると考えられる。

CaF₂ に溶解した CaC₂ による脱リン反応は次式によるものと考えられる。



上記の反応では、スラグ・メタル界面でフラックス中の CaC₂ が (CaC₂) → (Ca) + 2C の反応で分解し、フラックスに溶解した金属カルシウムがメタル中のリンと化合するとされている¹¹⁾¹²⁾。しかし、本実験の高いシリコンを含んだ系では、前述のように Si=40% では許容炭素溶解量が約 0.02% と低いために、炭素は(1)式のようにメタル中に溶解せず、Si と反応して SiC を生成するといわれている¹³⁾。すなわち、全体の反応は



と考えられ、メタル中に生成した SiC は、浮上分離しにくいために、そのままメタル中の全炭素量の一部として分析されがちであり¹³⁾、Fig. 4 に示したメタル中の炭素量が炭素飽和量を越しているのはこのためであると考えられる。事実、実験後のフラックスに淡緑色の SiC が観察される。

次に、フラックスを利用したときの脱リン限界、すな

わち平衡リン濃度を 40%Si 合金を例にして計算してみる。温度を便宜上 1900K として本反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° を求めると -2.7kcal/mol が得られる。ここで $\Delta G^\circ_{\text{CaC}_2} = -23.2\text{kcal/mol}^{15}$, $\Delta G^\circ_{\text{SiC}} = -8.1\text{kcal/mol}^{15}$, $\Delta G^\circ_{\text{Ca}_3\text{P}_2} = -102.2\text{kcal/mol}^{16}$ を用いた。したがって、

$$\log [P\%] = -0.31 - 3 \log a_{\text{Si}} - \frac{3}{2} \log a_{\text{CaC}_2} + \frac{1}{2} \log a_{\text{Ca}_3\text{P}_2} - \log f_P \dots\dots\dots (3)$$

(f_P はヘンリー基準(重量%)の P の活量係数, その他の活量はすべてラウール基準)

ここで a_{CaC_2} については MITCHELL¹¹⁾ が測定しており (Fig. 8), 本研究で利用したフラックス組成は (CaC₂) 飽和に近いので $a_{\text{CaC}_2} \approx 1$ と考えてよい。Ca₃P₂ については特に脱リンが著しいときには, 実験終了後に赤色 Ca₃P₂ がフラックス中に見られ, 空気中に放置すると直ちに水分と反応して悪臭 (PH₃) を放出しながら退色することから, CaF₂-CaC₂ フラックスの Ca₃P₂ 溶解度はあまり大きくないと考えられるので, ここでも $a_{\text{Ca}_3\text{P}_2} = 1$ と仮定する。a_{Si} は Fe-40%Si では a_{Si} = 0.44¹⁵⁾, また f_P については $e_P^{11)$ の値が Si = 33% および 50% でそれぞれ 0.093, 0.068 と求められているので³⁾, 内挿して $\log f_P = 3.28$ とする。また $f_{\text{Si}}^{\text{Ca}} = 1$ とする¹⁷⁾。さらに, $f_{\text{Cr}}^{\text{Cr}}$ については Cr = 24% までの広い濃度範囲で与えている SCHENCK ら⁷⁾ の値を Cr = 40% まで外

挿して $\log f_{\text{Cr}}^{\text{Cr}} = -0.042$ と仮定する。これらの値を (3) 式に代入すると, [P] = 0.0080% と計算される。

このように非常におおまかな計算ではあるが, 計算値が測定された最終リン濃度とかなりよく一致することがわかる。(Fig. 4)。計算では $a_{\text{CaC}_2} = 1$ としたので, CaC₂ に関するかぎり P の値が低く見積られている。CaC₂ 含有量の低いフラックスではそれだけ P 値は高くなることになるが, CaC₂-CaF₂ 系の a_{CaC_2} がかなり正に偏倚しているため (Fig. 8), その補正程度はあまり大きくはない。一方, $a_{\text{Ca}_3\text{P}_2} = 1$ としたことはフラックス中のリン濃度を最大に評価していることになるが, この系の $a_{\text{Ca}_3\text{P}_2}$ については情報が無いので, 逆に, 計算値と実測値がほぼ一致することから, Ca₃P₂ の溶解度に近いところで実験をしていたと いつてもよいかと思われる。

以上のように実験末期には熱力学的平衡が達していると考え, 添加したフラックスとメタル中のリンの関係について, つぎのリンの物質収支の式から定性的に考察を加える。

$$P_i \cdot m_M = P_f \cdot m_M + (P_f) \cdot m_S \dots\dots\dots (4)$$

- P_i : メタル中の初期リン濃度
- P_f : メタル中の最終リン濃度
- (P_f): フラックス中の最終リン濃度
- m_M : メタルの重さ
- m_S : フラックスの重さ

ここでフラックス中の初期リン濃度は 0 とした。リンの分配比を $K = (P_f) / P_f$ とすれば上式は

$$P_f = \frac{P_i}{\left(1 + \frac{m_S}{m_M} \cdot K\right)} \dots\dots\dots (5)$$

になる。Fig. 9 はフラックス中のリンとメタル中のリンの分配の関係を定性的に示したものである。この図を見ると, リンの分配比 K はフラックス中の CaC₂ 濃度とともに増大するが, Fig. 8 の状態図¹¹⁾ で見ると, 固体

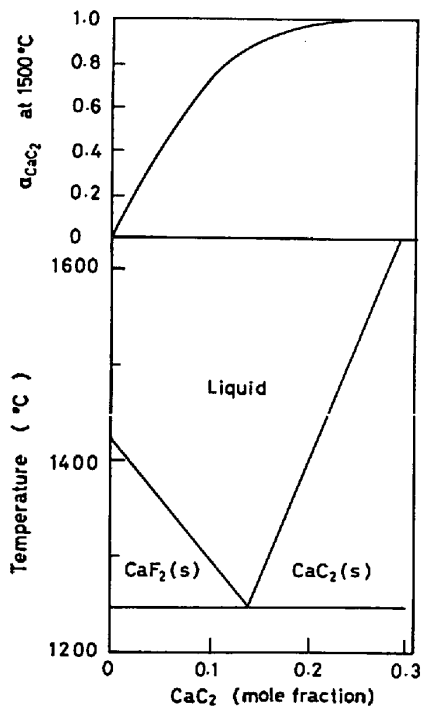


Fig. 8. Phase diagram for CaF₂-CaC₂ system and the activity of CaC₂ after A. MITCHELL¹¹⁾.

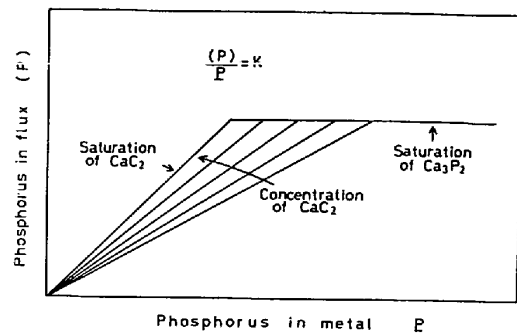


Fig. 9. Diagram representing the phosphorous distribution between metal and flux as a function of CaC₂ concentration.

の CaC_2 が共存する CaC_2 濃度以上になると一定になる。また、フラックス中で Ca_3P_2 が飽和すれば (P) 値は上限に達する。

実験結果を (5) 式と Fig. 9 を用いて考察する。まずフラックス組成は同一であるが、添加フラックス量が 2 倍になった場合を比較すると (Fig. 6), K の値は同一で m_S が 2 倍になるので、 m_M は一定なので、 $\frac{P_f}{P_i}$ は $\frac{1}{2}$ 近くまで下がる。つぎに、添加した CaC_2 が同量でフラックス組成が異なるとき (Fig. 5 および Fig. 6), CaC_2 量を m_C としてフラックス中の CaC_2 濃度 C_{CaC_2} を $C_{\text{CaC}_2} = m_C / m_S$ と書けば、(5) 式は

$$\frac{P_f}{P_i} = \frac{P_i}{\left(1 + \frac{m_C}{m_M} \cdot \frac{K}{C_{\text{CaC}_2}}\right)} \dots\dots\dots (6)$$

に変形される。(6) 式のなかで、 K/C_{CaC_2} は、 K と C_{CaC_2} が飽和濃度以下ではほぼ比例すると仮定すれば一定になり、 m_C および m_M はともに変わらないので、 $\frac{P_f}{P_i}$ はほぼ等しくなる。 CaC_2 がフラックスの溶解度を越えれば K は一定になり、フラックス中の Ca_3P_2 濃度も飽和すれば、 m_S が一定である以上、過剰に CaC_2 を添加する意味はなくなる。

4. 考察および結論

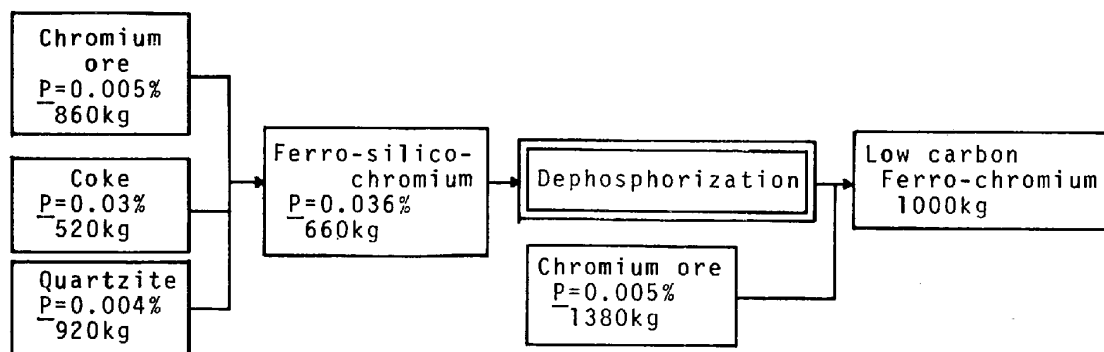
以上に述べた二つの方法によつて、シリコクロムのリン含有量を確実に 0.01% 以下に下げ得る見通しが得られた。真空法では固体リンが回収できる利点があるのに反して、真空処理設備を必要とする。一方フラックス法では必ずしも安価でない CaF_2 を必要とし、また、脱リン後のフラックスは放置すれば PH_3 を発生するために、環境対策上、事後の酸化処理をしなければならないが、処理設備そのものはそれほどコスト高にはならないと考えられる。どちらの方法を採るかについては十分な総合的検討の必要があるが、ここでは両方の実験結果を念頭

に置き、現在の低炭フェロクロム製造工程中にシリコクロムの脱リン工程を挿入した場合のリンバランスについて以下に考察してみる。

シリコクロムの製造には Table 1 に示すような、クロム鉱石、珪石、コークスから直接製造する一段法と、あらかじめ製造した高炭フェロクロム (一次メタル) と珪石、コークスを混ぜて製造する二段法が採用されている。ここでは、簡単のために、一段法のみを原単位を文献¹⁸⁾をもとに計算し、それぞれの代表的なリン含有量とともに、Table 1 に示した。ELYUTIN ら¹⁹⁾によれば、シリコクロムから低炭フェロクロムを製造する脱珪工程では脱リン率 50% なので (全装入原料中のリンのうち 50% がメタル以外に分布する) 緒言で述べた 0.01% 以下のリンを含む低炭フェロクロムを製造するためには、鉱石中リン濃度を 0.005% とすれば、シリコクロムのリン含有量は現在の 0.036% から 0.02 に下げなければならない。また、脱珪工程での脱リン率が 20% とすれば、0.008% に、全く脱リンしないとすれば、シリコクロムの P は 0.005% まで下げておかなければならないことになる。本実験の結果はいずれにしても、これらの要請を十分に満足していることがわかる。

一方、上述した極低リンステンレス鋼の製造のためのいわば、生産量の限られた目的とは別に、現行の量産されているリンレベルの低炭フェロクロム ($P < 0.04\%$) を製造する工程に、上述したシリコクロムの脱リン工程を付加した場合を考えると、シリコクロムの脱リン率とのかねあいではあるが、シリコクロムの製造に使用するコークス、クロム鉱石 (脱珪工程に使用される鉱石と合わせて全使用鉱石量の約 40%) に含まれるリン含有量には、極言すれば、制約がないことになる。すなわち、リン含有量が高いために利用できないクロム鉱石や品位の低下しているコークスの使用をも可能にすることになり省資源的にも意義が大きいと考えられる。このような原

Table 1. Proposed manufacturing process for low carbon and low phosphorous ferrochromium production.



料対策の面からも、最近のステンレス鋼製造技術の著しい発展のために、高炭素フェロクロムに対して生産量が低下している（全フェロクロムの15%程度）低炭フェロクロムの製造法を再評価することを提案したい。

文 献

- 1) 中村 泰: 日本金属学会会報, 15(1976), p. 387
- 2) 河村隼人, 草間文彦: 特許公告, 昭 41-1232
- 3) 塩見純雄, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1520
- 4) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 62(1976), p. 43
- 5) 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1244
- 6) 山川 理, 山村和昭: 特許公告, 昭54-14457
- 7) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, and H. GITZARD: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 597
- 8) M. G. FROBERG, J. F. ELLIOTT, and H. G. HADRY: ibid., 39(1968), p. 587
- 9) H. G. HADRY, M. G. FROBERG, and J. F. ELLIOTT: Met. Trans, 1(1970), p. 1867
- 10) 菊池浩介: 日本金属学会誌, 20(1956), A-37
- 11) A. MITCHELL: Trans. AIME, 242(1968), p. 2507
- 12) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, 63(1977), S 102
- 13) 塩谷周三, 清水定雄: 鋼管技報, 9(1951), p. 9
- 14) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for steelmaking vol. 1 (1960), Addison-Wesley Pub.
- 15) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for steelmaking vol. 2 (1963), Addison-Wesley Pub.
- 16) P. C. CHOSH and E. G. HESS: Science and Culture, 28(1962), p. 386, Calcutta
- 17) 鈴木 鼎, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 56(1970), p. 20
- 18) 日本鉄鋼協会: 鉄鋼製造法, 第一分冊, (1970), p. 466
- 19) V. P. ELYUTIN, Yu. A. PAVLOV, B. E. LEVIN, and E. M. ALEKSEEV: Production of Ferroalloys, (1957), The state scientific and Technical Pub. house, Moscow, p. 176