

MnO₂酸化による BaO-BaCl₂-MnO系フラックスを用いた高Mn溶鉄の脱りん

真屋 敬一*・松尾 亨*²

Dephosphorization of High Manganese Molten Iron Treated with BaO-BaCl₂-MnO Flux and Oxidation by MnO₂

Keiichi MAYA and Thoru MATSUO

Synopsis : Dephosphorization process of high manganese molten iron with BaO-BaCl₂-MnO flux by oxidation of MnO₂, including slag recycle system, was investigated in a laboratory scale test.

By using BaO-BaCl₂ flux of 100kg/t and MnO₂ of 10-15kg/t, dephosphorization yield of 70% was achieved at 1400°C, if the molten iron with manganese content of 18 mass% has carbon content of 2 mass%.

To get satisfactory dephosphorization, (BaO)/(BaCl₂) mass% ratio in the slag should be controlled to 50/50-70/30, MnO content in the slag to 20 mass%, and (BaO)/(SiO₂) mass% ratio should be larger than 15. Phosphate capacity of the slag was calculated to be $10^{22.9}$ - $10^{23.3}$.

Also, it is considered possible to use the slag repeatedly for dephosphorization by subsequent reduction of P₂O₅ in BaO-BaCl₂ slag with carbon at 1600°C.

Key words : steelmaking ; refining ; dephosphorization ; BaO-based flux ; high manganese steel.

1. 緒言

Mnを10~30mass%含有する高Mn非磁性鋼は、その競合材料である高価なNi, Crを含有するオーステナイト系ステンレス鋼と比べ、耐食性は劣るものの安定して透磁率が低く、高い強度を有するという特長がある。従って、この高Mn鋼は、リニアモーターカー用、核融合設備用の鋼材として、その需要が増大すると予想されている。一方、現在の高Mn鋼の溶製方法は、Mnを含有しない溶鋼に、高価な金属Mnを添加するのが一般的であるが、将来的な量産体制を考慮すれば、より安価に溶製する方法の開発が望まれる。

そこで、高Mn鋼のMn源として、高価な金属Mnの代替として、安価な高炭素フェロマンガンを使用することが考えられる。しかしながら、高炭素フェロマンガン中に不純物としてりんを約0.15mass%含有するため、鋼のりん含有量が高くなり、その結果、脆化¹⁾、溶接割れ感受性²⁾が問題となる。従って、高炭素フェロマンガンを添加した後の高Mn溶鉄からりんを除去する要素技術が不可欠となる。高Mn溶鉄の脱りんについては、BaCO₃系フラックス³⁾、Na₄SiO₄系フラックス⁴⁾など強塩基性フラックスによる酸化脱りん、CaC₂-CaF₂系フラックスによる還元脱りん⁵⁾などが報告されているが、Na₄SiO₄系フラックスによる脱りんでは、白煙発生等

の操業上の問題がある。また、CaC₂-CaF₂系フラックスによる還元脱りんでは、高脱りん率を得るために脱りん処理前[C]を約1mass%以下に低減しておくこと、脱りん処理後スラグの無害化処理が必須なことなど種々の制約がある。一方、BaO系フラックスによる酸化脱りんでは、このような問題がなく最も実用性の高い方法であると考えられるが、BaO系フラックスのコストは高い。そこで、本研究では、スラグの再生・再利用を前提としたBaO-BaCl₂-MnO系フラックスによる脱りんについて検討した。

本法のポイントは、スラグ中のMnOの存在により溶鉄中のMnの酸化損失を抑制しながら、BaOを多く含有する高塩基性スラグでりん酸イオンの活量を下げ、MnO₂による酸化力を用いて効率よく脱りんする点である。次いで、脱りん処理後のBaO系スラグを再生処理し、繰り返し脱りんスラグとして使用し、脱りん剤コストの低減を図るものである。

2. 実験方法

2・1 脱りん実験

MgO質のろつば(内径77mm)内にて、Table 1に示すFe-Mn-C合金2kgを大気溶解し、所定の温度(1250~1500°C)に調整した。[P]は、Mn源として高炭素フェロマンガン使

平成7年7月14日受付 平成7年11月29日受理 (Received on July 14, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所(現:関西製造所) (Corporate Research and Development Laboratories, now Kansai Plant, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 5-1-109 Shimaya Konohana-ku Osaka 554)

* 2 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Composition of hot metal. (mass%)

[C]	[Si]	[Mn]	[P]
2-5	tr.	10-30	0.05/0.06

Table 2. Composition of slag after dephosphorization. (mass%)

(P ₂ O ₅)	(MnO)	T. Fe	(SiO ₂)	(BaO)	(BaCl ₂)
1.0	15	1.5	10	43.5	29

用時を想定して設定した。次いで、BaO-BaCl₂系スラグ100 kg/tを初期一括添加し、MgOパイプにてArガスを0.1~0.2 Nl/min吹き込み溶鉄攪拌しながら、酸化剤MnO₂を10~30 kg/t分割添加した。また、一部の実験では、塩基度調整のためにスラグにSiO₂を配合した。スラグ原料は市販の薬品級を使用した。

2.2 BaO系スラグ中のP₂O₅還元実験

BaO系スラグの再生・再利用を目的とするスラグ中P₂O₅の還元除去試験を実施した。Table 2に示す脱りん処理後のBaO系スラグ組成に相当する混合物500gを黒鉛るつぼ（内径90mm）に装入し、1600℃に制御されたタンマン炉内で大気雰囲気溶融させた。さらに3~5 mmのグラファイト粒を5 g添加し、スラグ中のP₂O₅の還元状態およびその他の成分の推移を採取したスラグの組成分析を行って調査した。なお、本論文ではスラグ中重量濃度、メタル中重量濃度をそれぞれ（ ），[]を用いて表した。

3. 結果

3.1 BaO-BaCl₂-MnO系スラグによる脱りん

3.1.1 精錬挙動

1400℃において60mass%BaO-BaCl₂フラックスを100kg/t、MnO₂を15kg/t添加したときのFe-18mass%Mn-2mass%C合金中のりんと硫黄濃度の経時変化をFig. 1に示す。MnO₂添加とともに脱りんが進行し、添加終了後に若干復りんしたが、約15~20分後に定常状態となった。本条件にて、脱りん率約70%、りん分配比、(P)/[P]約15が得られた。また、同時に脱硫も進行し、脱硫率約90%、硫黄分配比、(S)/[S]約100が得られた。[Mn]は、脱りん前後にて約0.5mass%低下した。これは、MnO₂がスラグ中にて解離する際に発生する酸素、もしくは大気中の酸素により溶鉄中Mnが酸化したものと考えられる。

3.1.2 スラグ中のBaO濃度の影響

前述と同条件でフラックス中のBaOの割合を変えて行った実験における、脱りん率におよぼす(BaO)の影響をFig. 2に示す。なお、(BaO)は実験後のスラグの分析値である。(BaO)が高くなるほど脱りん率は向上した。これは、スラグ中のBaOの活量が増大するためと考えられる。しかしながら、(BaO)が70mass%以上の場合、逆に低下した。

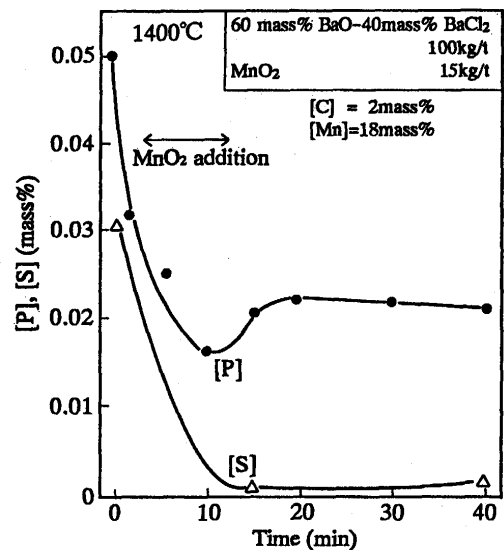


Fig. 1. Dephosphorization behaviour of high manganese molten iron with BaO-based slag.

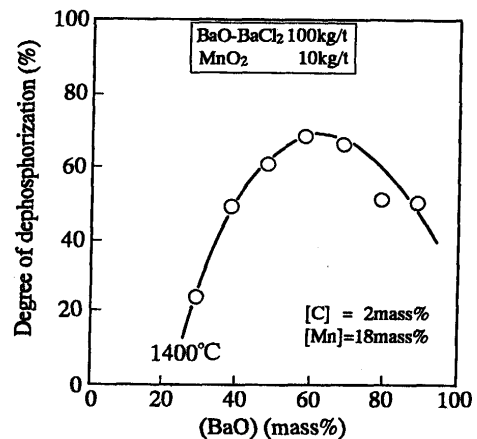


Fig. 2. Effect of (BaO) on degree of dephosphorization.

これは、スラグ中に高融点（融点1923℃）のBaO量が増加し、スラグの液相線温度が高くなり固相が析出することにより、反応性が低下したためと考えられる。以上より、最適な(BaO)/(BaCl₂)比は、50/50~70/30であることが判った。

3.1.3 スラグ中のMnO濃度の影響

脱りん率におよぼす(MnO)の影響をFig. 3に示す。(MnO)が高くなるほど脱りん率は向上した。これはスラグ中のMnOの活量が増大しスラグの酸化力が増大するためである。一方、(MnO)が20mass%以上では、脱りん率はほとんど向上しなかった。これは、(MnO)の増加によるスラグの塩基度低下の効果が酸化力の増大効果を上回るためと考えられる。

3.1.4 スラグ中SiO₂濃度の影響

脱りん率におよぼす(SiO₂)の影響を、塩基度、(BaO)/(SiO₂)を尺度としてFig. 4に示す。塩基度が高いほど、高い脱りん率が得られた。例えば、脱りん率50%以上を得る

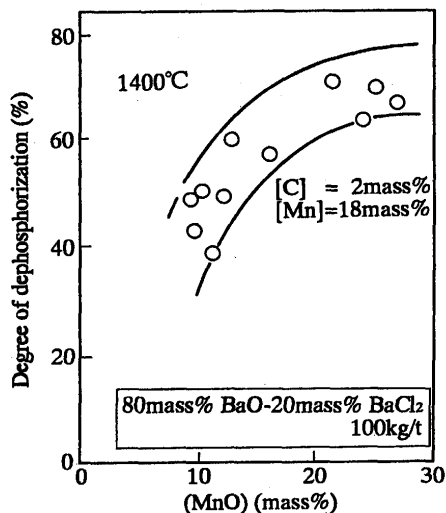


Fig. 3. Effect of (MnO) on degree of dephosphorization.

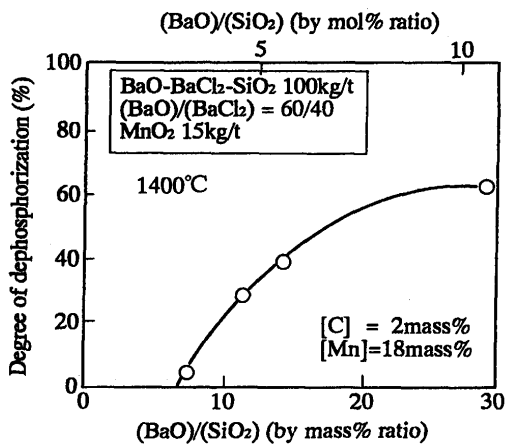


Fig. 4. Effect of slag basicity on degree of dephosphorization.

ためには、塩基度を約15以上と高い値に維持する必要がある。このことから、BaO系スラグの脱りん能は、酸性酸化物SiO₂の含有量に非常に敏感であることがわかる。(BaO)が50～70mass%の場合には、(SiO₂)を約4%以下に抑制することが重要である。

3・1・5 溶鉄中炭素濃度の影響

脱りん率、(MnO) におよぼす [C] の影響をFig. 5に示す。[C]が高いほど、高い脱りん率が得られた。また、[C]が高いほど (MnO) は低下した。これは、同じCO分圧、溶鉄中Mnの活量のもとでは炭素の活量の増大に伴い、スラグ中MnOの活量が低下するためと考えられる。

3・1・6 溶鉄中Mn濃度の影響

脱りん率、(MnO) におよぼす [Mn] の影響をFig. 6に示す。[Mn]が高いほど、脱りん率は低下した。これは、(MnO) の増加は見られたものの、[Mn]-(MnO) で決まるスラグ-溶鉄界面の酸素分圧が [Mn] の増加により下がっているためと推定される。

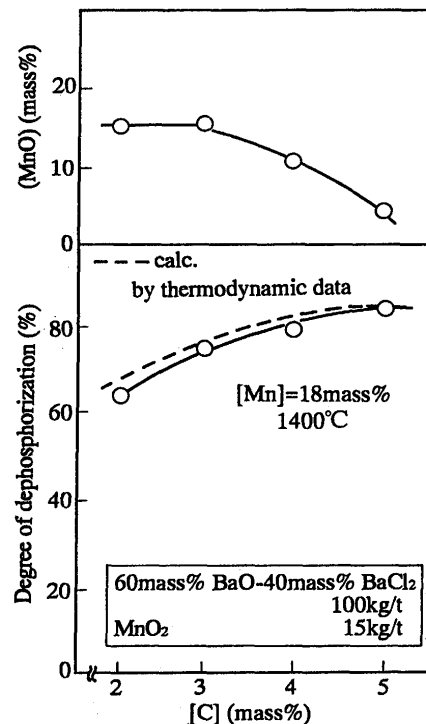


Fig. 5. Effect of [C] on degree of dephosphorization.

3・1・7 溶鉄温度の影響

脱りん率、[Mn] 減少量、(MnO) におよぼす溶鉄温度の影響をFig. 7に示す。低温ほど、脱りん率が高かった。これは、発熱反応である脱りん反応が、同一酸素分圧では低温ほど進行することによる。また、同じ理由で低温ほどMnの酸化損失が認められた。ただし、1330℃以下では、溶鉄温度が低下しても脱りん率が向上しなかった。これは、低温処理のためスラグの流動性が低下し、脱りん反応が平衡まで進行しなかったためと考えられる。

3・2 BaO-BaCl₂-MnO系スラグの再生・再利用

3・2・1 方法

BaO系スラグは一般的な脱りんスラグであるCaO系スラグと比較して高価であるため、スラグコストを低減すべく、BaO系スラグの再生・再利用を含めた脱りんプロセスを考案した。本プロセスの流れは以下のとおりである。

- ①BaO系スラグによる高Mn溶鉄の脱りんを行う (Fig. 8 (I))。
 - ②脱りん処理後のBaO系スラグには、処理前スラグ成分に加え、MnO、Fe₂O₃、SiO₂、P₂O₅が含有される。
 - ③スラグ中P₂O₅を除去するため、電気炉等の再生炉にスラグを装入し、還元促進のため脱りん処理よりも高い温度にて、炭素源と接触させる (Fig. 8 (II))。この還元工程では、P₂O₅以外にMnO、Fe₂O₃も還元される。
- なお、この再生工程でスラグが溶融し流動性を有するためには、BaO系にBaCl₂を配合することが望ましいと考えられる。炭素源としてはコークス等の炭材が使用できるが、再生用に準備した溶鉄中の炭素も使用できる。

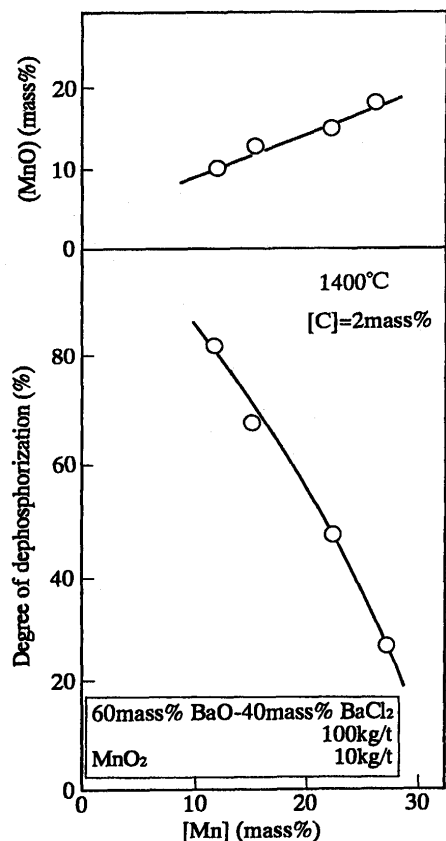


Fig. 6. Effect of $[Mn]$ on degree of dephosphorization.

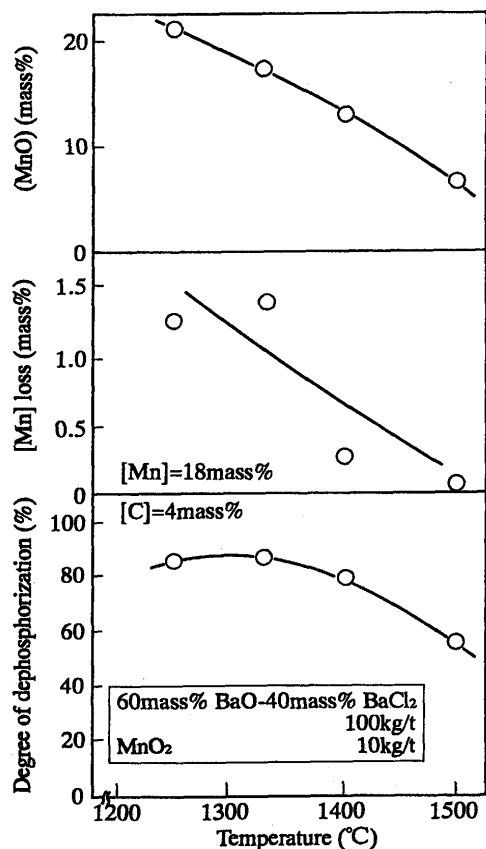


Fig. 7. Effect of temperature on degree of dephosphorization, $[Mn]$ loss, and (MnO) .

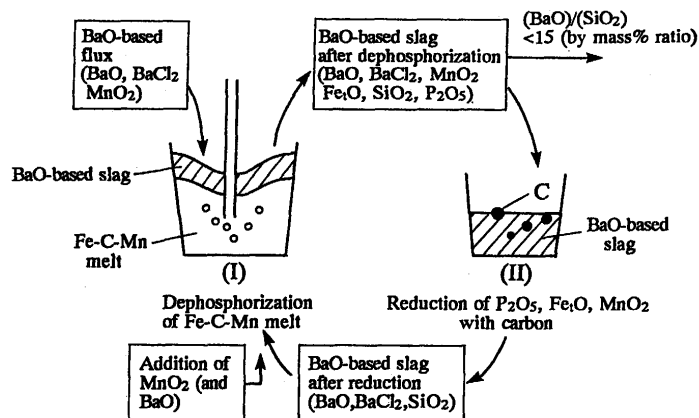


Fig. 8. Slag recycle process.

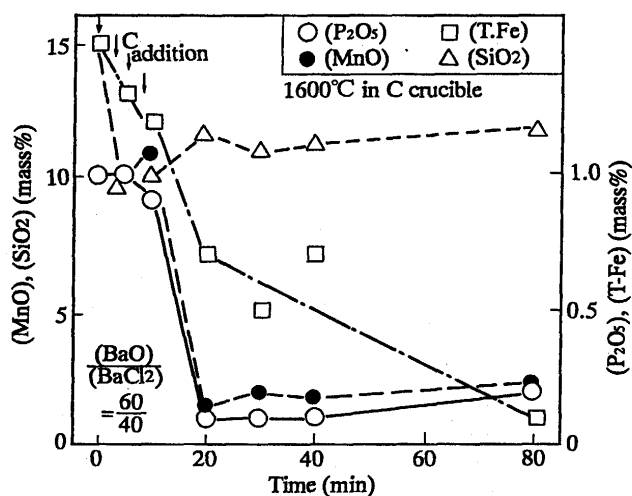


Fig. 9. Reduction behaviour of BaO-based slag after dephosphorization treatment.

④再生処理を施したBaO系スラグに、再び酸化剤 MnO_2 を添加し、高Mn溶鉄の脱りんスラグとして使用する。

3.2.2 脱りん処理後のBaO系スラグ中 P_2O_5 の還元実験

前述のTable 2に示すBaO系スラグの還元実験の結果をFig. 9に示す。 (P_2O_5) は1.0mass%から0.1mass%まで低減され、スラグの再生が十分可能であることが判った。また、スラグ中 MnO および FeO は還元され、実験後には、スラグ中およびスラグ下に、還元生成したFe-Mn粒鉄が存在した。その粒鉄の重量は約42gであり、そのMn濃度は約80%、りん濃度は約3.6%であった。ここで、この粒鉄の重量については、粒鉄の収集を完全に実施することが困難であったため若干の誤差を含むが、これらの値を用いて検討すれば、スラグから除去されたりんのほぼ全量が、還元後には粒鉄中に移行したことが判った。

一方、スラグ中 SiO_2 は炭素還元されなかった。従って、本プロセスでは再生・再利用を繰り返す毎に、スラグに SiO_2 が蓄積されることになる。従って、BaO系スラグの再利用回数を増やしスラグ原単位を低減するためには、スラグへの SiO_2 の混入をできるだけ抑制する必要がある。すなわち、

脱りん処理前の徹底脱Si, および脱りん処理の前工程にて存在するSiO₂含有スラグの徹底除滓などが重要となる。

4. 考察

4・1 高Cr溶鉄の脱りんと比較

高Mn溶鉄の酸化脱りんについて, 既に研究されている高Cr溶鉄の脱りんと比較して考察する。例えば, 高Cr溶鉄の脱りんは, 最も安価な脱りんスラグであるCaO系スラグを用いて, 最適条件を選択すれば脱りんは可能である⁹⁾。しかしながら, 同様のCaO系スラグを用いて高Mn溶鉄の脱りん実験を種々実施したが, りんの除去は困難であった。

この高Mn溶鉄と高Cr溶鉄の脱りんの差を明らかにするため, 以下のように検討した。

一般に (1) 式に示す脱りん反応において, スラグの脱りん力を表す指標, フォスフェイト・キャパシティ ($C_{PO_4^{3-}}$)⁷⁾ は, (2) 式のように定義される。ここで, P_{O_2} は酸素分圧, K_p は (3) 式に示す反応の平衡定数⁸⁾ である。

$$1/2P_2 + 3/2O^{2-} + 5/4O_2 = PO_4^{3-} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$1/2P_2 = P \log K_p = 6370/T + 1.00 \quad \dots\dots\dots (3)$$

りん分配比を $(PO_4^{3-})/[P]$ として表現すれば, (2) 式, (3) 式より (4) 式が導かれる。すなわち, 温度とスラグ組成が決定すれば K_p と $C_{PO_4^{3-}}$ が一定となるので, りん分配比は, 溶鉄中 1 mass% ヘンリー基準におけるりんの活量係数 f_P と $P_{O_2}^{5/4}$ の積に依存することになる。

$$(PO_4^{3-})/[P] = f_P \cdot P_{O_2}^{5/4} \cdot K_p \cdot C_{PO_4^{3-}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

まず, 高Mn溶鉄と高Cr溶鉄における f_P の差について, 熱力学的検討を行った。その結果 [C] の関数として Fig.10 に示す。ここで, 溶鉄中 [Mn], [Cr] の値をともに 16 mass%, [P] の値を 0.05 mass% とし, 高 [Mn], 高 [Cr], かつ本

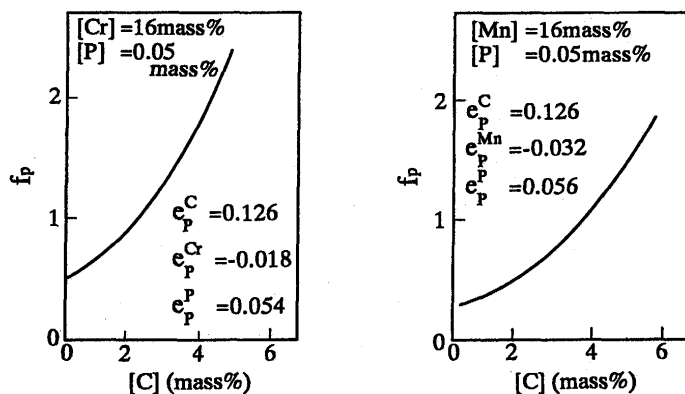


Fig. 10. Effect of [C] on activity coefficient of phosphorus in Fe-C-Cr melt and in Fe-C-Mn melt.

実験 [C] 条件 (2 mass%) で適用し得る相互作用助係数がないため, 便宜上, 同図に示した希薄溶液対象の相互作用助係数⁹⁾ を使用して f_P を求めた。高Mn溶鉄の f_P は, 同一 [C] で比較すると, 高Cr溶鉄の f_P の約 0.6 倍の値であった。すなわち, (4) 式より, f_P の差から考えれば, 高Mn溶鉄におけるりん分配比は, 高Cr溶鉄の分配比の約 0.6 倍の値となることが推定される。

次に, 高Mn溶鉄と高Cr溶鉄の脱りん時における P_{O_2} におよぼす [C] の影響を, C-CO 平衡, Mn-MnO 平衡, Cr-Cr₂O₃ 平衡に従い学振推奨平衡値⁹⁾ を用いて熱力学計算を行った。その結果を Fig.11 に示す。ここで, 溶鉄中 [Mn], [Cr] の値はともに 16 mass% とし温度を 1500°C とした。なお, Cr, Mn, C の活量計算については, 高 [Mn], 高 [Cr], かつ高 [C] 域にて適用し得る起電力測定法による実験式¹⁰⁻¹²⁾ を使用した。

高Mn溶鉄の脱りんを決定する P_{O_2} は, C-CO 平衡の遅れにより Mn-MnO 平衡により決まる P_{O_2} と考えられ, その最大の P_{O_2} は, MnO の活量が 1 であるときの値 (約 $4 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-8}$ Pa) である。その値は, 高Cr溶鉄の脱りんにおける最大の P_{O_2} (約 $8 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-7}$ Pa) の約 0.05 倍の値である。すなわち, (4) 式において, $P_{O_2}^{5/4}$ の観点から考えれば, 高Mn溶鉄におけるりん分配比は, 高Cr溶鉄のりん分配比の約 $(0.05)^{5/4}$ 倍の値となると推定される。

以上より, f_P と $P_{O_2}^{5/4}$ の積を考慮すれば, 同一温度で同一スラグを用いた場合, 高Mn溶鉄のりん分配比は, 高Cr溶鉄のその約 0.01~0.02 倍の値となる。

本研究において, BaO 系スラグによる高Mn溶鉄の脱りんのりん分配比の最高値 ($(P)/[P] = 15$, 1400°C, 50~70 mass% BaO) が, 上記計算のように BaO 系スラグによる高クロム溶鉄のそれ ($(P)/[P] = 15 \sim 20$, 1450°C, 20~40 mass% BaO)¹³⁾ の約 0.01~0.02 倍の値ではなく, 実際はやや小さい程度であったのは以下のふたつの理由による。ひとつは, 脱りん温度の差 (50°C) のためである。たとえば, 田淵らの BaO-BaF₂ 系スラグの結果¹⁴⁾ では温度が 50°C 低いと $C_{PO_4^{3-}}$ が約 1 桁大きくなると報告している。もうひとつの理由は, スラグの脱りん能の差のためである。1400°C での高Mn溶鉄の脱りんにおける BaO-BaCl₂-MnO 系スラグ (50~70

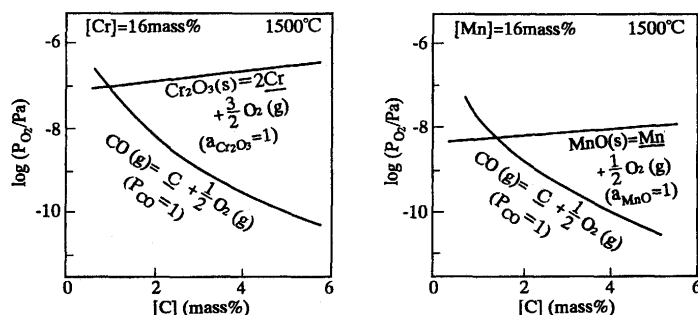


Fig. 11. Effect of [C] on oxygen potential in Fe-C-Cr and in Fe-C-Mn.

mass%BaO)の $C_{po_4}^{3-}$ が、後述するように1450°Cでの高Cr溶鉄の脱りんに用いたBaO-BaCl₂-Cr₂O₃系スラグ(20~40 mass%BaO)のそれに比べて大きいと考えられる。なお、本研究結果にて(BaO)が30~40mass%と低い場合にはりん分配比は1~5と低く、上記計算の結果により近い結果であった。

4・2 溶鉄中炭素濃度の影響

前述の脱りん率と[C]の関係(Fig. 5)に関して、りんの活量係数におよぼす炭素の影響を考慮して、脱りん率を推算した結果を同図に破線にて付け加えた。ここで、[C]が5 mass%の時の脱りん率を基準として、[C]が低下した場合の脱りん率の傾向を、実験結果と比較した。なお、酸素分圧は、便宜上、一定とした。計算結果は、実験結果と同傾向で、[C]の低下に伴い脱りん率は低下したが、実験結果よりやや高めの値を示した。実際には、低[C]であるほど(MnO)が高く酸素分圧が高くなると考えられるが、このような結果となった原因は、炭素とりんの相互作用に加え、前述のように(MnO)の増加によるスラグの塩基度の低下の効果が大きいと考えられる。

4・3 フォスフェイト・キャパシティ

本実験のBaO-BaCl₂-MnO系スラグの $C_{po_4}^{3-}$ を(2)式に従って計算した。なお、岩瀬ら¹⁵⁾の方法で得た1450°CでのBaO-BaCl₂-Fe₂O₃系スラグ(40mass%BaO)における(T. Fe)と P_{O_2} の関係¹³⁾を用いて、(T. Fe)から P_{O_2} を決定した。ただし、適用温度、BaO濃度が本実験と若干異なるため、得られた P_{O_2} の信頼性は低い可能性がある。本実験では、酸化剤としてMnO₂を添加したが、脱りん平衡時には(MnO)と(T. Fe)が平衡状態にあると考え、 P_{O_2} を(T. Fe)にて決定した。(T. Fe)は0.6~1.2mass%であり、その P_{O_2} は $5.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-8}$ Paであった。 $C_{po_4}^{3-}$ の計算結果をTable 3に示す。参考として、高Cr溶鉄の脱りんスラグであるBaO-BaCl₂-Cr₂O₃系スラグの値¹³⁾も併記した。MnOを含有するBaO系スラグの $C_{po_4}^{3-}$ は $10^{22.9} \sim 10^{23.3}$ であり、Cr₂O₃を含有するBaO系スラグのそれより大きくなった。これは、MnOがCr₂O₃に比べ強塩基であるため、スラグの $C_{po_4}^{3-}$ を上昇させたことによると考えられる。

BaO系スラグの $C_{po_4}^{3-}$ に関しては、田淵らが³⁾10~30mass% BaO-BaF₂系スラグで1400°Cでは $10^{24.5}$ から $10^{25.5}$ と報告しており、¹⁴⁾、本結果はそれに比べて小さかった。その理由として、本スラグにはBaOより塩基性の低いMnO、Cr₂O₃、Fe₂O₃などを多く含有していること、媒溶剤としてBaF₂ではなくBaCl₂を含有していること、さらに、前述で見積もられた P_{O_2} の信頼性が低いことなど挙げられる。

その他の要因として、りんの活量係数を計算する際に、希薄溶液対象の相互作用助係数を、高[Cr]、高[Mn]、高

Table 3. Phosphate capacity of BaO-based slags.

Slag	Metal	Phosphate capacity
BaO-BaCl ₂ -MnO system (BaO)/(BaCl ₂) = 50/50 - 70/30 (MnO) = 20 mass% at 1400°C	Fe-C-Mn	$10^{22.9}$ — $10^{23.3}$
BaO-BaCl ₂ -Cr ₂ O ₃ system (BaO)/(BaCl ₂) = 20/80 - 40/60 (Cr ₂ O ₃) = 6 mass% at 1450°C	Fe-C-Cr	$10^{22.3-13}$ — $10^{22.7}$

[C]の領域にまで外挿して求めたために生じた誤差が考えられる。

5. 結言

スラグの再生・再利用を前提としたBaO-BaCl₂-MnO系スラグによる高Mn溶鉄の脱りんについて以下の知見が得られた。

(1) BaO-BaCl₂系スラグ100kg/tおよびMnO₂10~15kg/tの使用により、炭素を2 mass%含有する18mass%Mn溶鉄からりんを約70%除去できた。

(2) スラグの最適組成は、(BaO)/(BaCl₂)比にて、50/50から70/30であり、(BaO)/(SiO₂)比にて15以上であり、(MnO)は約20mass%であることが判った。

(3) 脱りん処理後のBaO系スラグを1600°Cにて炭素還元し、P₂O₅を還元生成した粒鉄中に除去することにより、再生できた。

文 献

- 1) 沢 繁樹：日本金属学会会報，18 (1979)，573.
- 2) 福味純一，宮脇芳治，半明政之，石川 勝，宮原 忍，村上勝彦：鉄と鋼，69 (1983)，S285.
- 3) 藤田正樹，片山裕之，山本 明，松尾充高：鉄と鋼，74 (1988)，816.
- 4) 国定京治，岩井彦哉：鉄と鋼，74 (1988)，1778.
- 5) 例えば，原島和海，福田義盛，梶岡博幸，中村 泰：鉄と鋼，72 (1986)，1685.
- 6) 例えば，松尾 亨，真屋敬一，亀川憲一：鉄と鋼，78 (1992)，231.
- 7) C. Wagner：Metall. Trans., 6B (1975)，405.
- 8) G. Urbain：Mem. Sci. Rev. Metall., 56 (1959)，529.
- 9) 製鋼反応の推奨平衡値，学振製鋼第19委員会編，日刊工業新聞社
- 10) M. Ohtani：Sci. Rep. RITU, A9 (1957)，426.
- 11) K. Sanbongi and M. Ohtani：Sci. Rep. RITU, A5 (1953)，263.
- 12) M. Ohtani：Sci. Rep. RITU, A8 (1956)，337.
- 13) 松尾 亨，亀川憲一，阪根武良：鉄と鋼，75 (1989)，454.
- 14) 田淵 敏，佐野信雄：鉄と鋼，71 (1985)，687.
- 15) M. Iwase, E. Ichise, N. Yamada and K. Nashida：ISS Trans., 4 (1984)，47.