

MnO含有スラグとFe-C-P-Si-S系溶鉄との反応速度

柴田 悦郎*・孫 海平*²・森 克巳*²

Kinetics of Reactions between MnO Based Slag and Fe-C-P-Si-S Alloy

Etsurou SHIBATA, Haiping SUN and Katsumi MORI

Synopsis : The kinetics of reaction between MnO based slag and Fe-C-P-Si-S alloy was examined at 1450°C and the results were analyzed using a kinetic model. MnO in the slag was found to be a good agent for desulfurization, and oxidation of other impurities in the iron alloys; Phosphorus and silicon present in the metal did not affect the rates of decarburization and desulfurization, but the reduction rate of MnO in the slag increased. Dephosphorization rate was more rapid with increasing the initial content of sulfur in the metal, while the rate was suppressed as the content of silicon in the metal increased. These results were well simulated by a kinetic model developed for a slag-metal reaction. The present modeling study suggested that decarburization was controlled by the chemical reaction at slag-metal interface, and the other reactions were controlled by the mass transports in slag and/or metal phases.

Key words : MnO ; slag ; kinetics ; desulfurization ; dephosphorization ; decarburization ; modeling.

1. 緒言

製鋼プロセスにおいて、スラグ-溶鉄間ではC, P, Si, S, Mnに関する反応が同時に進行している。これらの反応を詳しく理解することは製鋼プロセスの改善のために重要なことであり、特に諸元素の動的挙動を明らかにすることは溶銑予備処理へのコンピューターシミュレーションの適用等に必要不可欠である。

例えば、Kawaiら¹⁾はCaO含有スラグによる溶鉄の同時脱りん、脱硫反応速度について調べている。Kitamuraら²⁾は低SiO₂系のMnOおよびCaO含有スラグを用いた場合のスラグ-溶鉄間の反応速度を調べているが、MnOの影響について十分に検討されていない。MnO含有スラグと溶銑との反応機構を解明することはMnOの還元によるマンガン合金鉄の節減という点で非常に重要である。

そこで、本研究ではMnO含有スラグによる高炭素溶鉄の同時脱炭、脱りん、脱珪、脱硫反応速度におよぼすスラグおよびメタル組成の影響を調べ、同時反応モデルによる速度論的解析を試みた。

2. 実験方法

実験にはシリコニット電気抵抗炉を使用した。実験装置は文献³⁾に示されているものと同様である。約120gのメタル試料を入れた丸底アルミナるつぼ(内径35mm)を炉内に設置

し、アルゴン雰囲気中で試料を加熱溶解する。所定温度に保持した後初期メタル分析用試料をシリカチューブで吸引採取する。次にあらかじめ溶製した所定組成のスラグ試料約20gを鉄製スラグホルダーに入れメタル浴直上で溶融させる。スラグが完全に溶融しているのを確認した後、スラグホルダーの底面を溶融メタルに接触させて溶解することによりスラグをメタル上に添加する。この時を反応開始時間として以後、約10分間適当な時間間隔でメタル分析用試料を採取する。実験終了時にはるつぼごと水冷してスラグ試料を採取した。

メタル試料は電解鉄、黒鉛、りん鉄、フェロシリコンおよび硫化鉄を所定量配合し、高周波誘導炉で溶製したものを使用した。スラグ試料は試薬の一酸化マンガン、炭酸カルシウム、無水珪酸、フッ化カルシウム及び一酸化鉄を所定量配合し、鉄るつぼまたは、白金るつぼ中で溶製したものをを用いた。実験は全て1450°Cで行った。

実験に使用したスラグ試料の組成をTable 1に示す。

Table 1. Composition of initial slags (mass%).

Slag	MnO	CaO	SiO ₂	CaF ₂	FeO	CaO/SiO ₂
A	--	29.4	32.1	8.8	29.7	0.92
C	39.6	22.0	23.8	9.2	5.4	0.92
F	20.6	27.1	29.7	18.4	4.2	0.91
I	--	39.0	42.8	18.2	--	0.91
K	36.7	27.6	27.0	8.8	--	1.00
L	37.0	--	44.4	19.0	--	--

平成8年2月1日受付 平成8年3月4日受理 (Received on Feb. 1, 1996; Accepted on Mar. 4, 1996)

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higasi-ku Fukuoka 812)

* 2 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

Table 2. Composition of initial metals (mass%) and the parameters determined by modeling calculation.

No.	C	P	Si	S	$k_{\rho m}$	$k_{\rho s}$	k_c	$B_p/10^8$	$B_{Si}/10^9$	$B_{Mn}/10^4$	$B_S \times 10^2$
					$g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$						
A-5	3.75	0.090	0.163	0.107	0.09	0.050	0.10	0.020	0.80	--	0.05
C-4	3.70	--	0.373	0.071	0.16	0.018	0.12	--	0.17	1.5	1.7
F-4	3.74	--	0.382	0.069	0.06	0.030	0.10	--	0.40	1.4	0.3
I-6	3.70	--	--	0.113	0.07	0.018	0.12	--	--	--	0.004
K-5	3.80	0.097	0.167	0.098	0.09	0.015	0.12	2.0	8.0	6.0	0.3
K-6	3.74	--	--	0.103	0.07	0.015	0.12	--	--	5.0	0.6
K-7	3.79	0.088	--	0.101	0.10	0.013	0.12	1.0	--	5.5	0.6
K-8	3.64	0.101	--	0.474	0.10	0.012	0.10	1.0	--	4.5	1.2
K-9	3.80	0.097	--	0.071	0.10	0.012	0.10	0.6	--	4.5	0.5
L-6	3.91	--	--	0.092	0.10	0.015	0.10	--	--	8.5	0.02

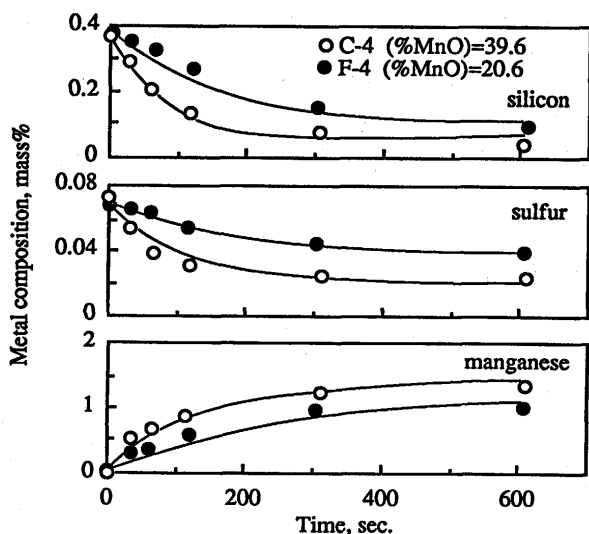


Fig. 1. Effect of MnO content on desiliconization, desulfurization, and the reduction of MnO.

3. 実験結果

Table 2 にメタルの初期組成と後述する速度解析により決定した種々のパラメーターの値を示す。メタルの初期組成は、Cは約 4 mass%であり、Sを0.069~0.474mass%と変え、さらにPまたはSiを添加したものである。

MnO含有スラグを用いた場合の反応時のメタル中の成分変化の概略を以下に示す。Cはほぼ一定速度で減少する。Siは初期に急速に減少した後ほぼ一定濃度になる。Pは初期にわずかに減少した後復りんが起る。Sは初期では比較的速く減少し、その後ゆっくりと減少する。Mnは初期に急増した後、ゆっくりと増加する。

Fig. 1 ~ 4 のメタル中のC, P, Si, S, Mnの濃度変化を示す線は速度解析による計算結果を示したものであり、上述したようなメタル中の成分の変化挙動を良く再現している。

3.1 MnO濃度の影響

Fig. 1 にスラグ中のMnOの濃度が39.6mass%のCスラグを用いた場合(C-4)と20.6mass%のFスラグを用いた場合(F

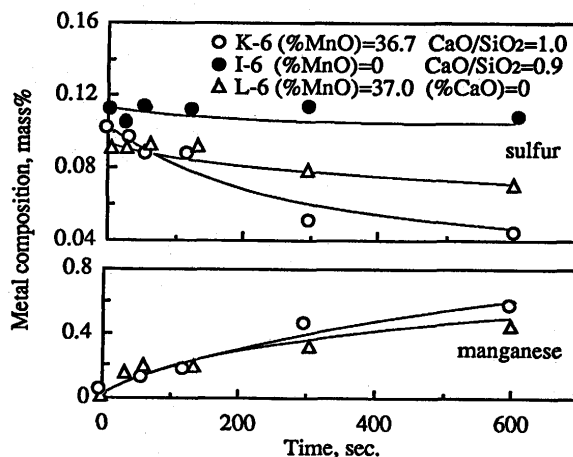


Fig. 2. Effect of MnO and CaO on desulfurization and the reduction of MnO.

-4)でのメタルの組成の経時変化を示す。酸化剤であるスラグ中のMnO濃度が高いC-4の方が脱珪反応及びMnOの還元反応が促進されているのがわかる。一般的にスラグ中の酸化剤が増加すると反応界面での酸素ポテンシャルも増加するために、脱硫反応は抑制される傾向にあるが、ここでは、逆にC-4の方が脱硫反応が促進されている。脱炭反応については両者にはほとんど差はみられなかった。

3.2 MnOとCaOがおよぼす影響

スラグ中のMnO濃度が36.7mass%のKスラグ、MnOを含有していないIスラグ、CaOを含有していないLスラグを用いた場合(K-6, I-6, L-6)のメタル中のS, Mnの濃度変化をFig. 2に示す。Kスラグ、IスラグともにCaO/SiO₂は約1であるが、K-6の方が大幅に脱硫反応が促進されており、MnOが塩基性酸化物として働いて脱硫反応に影響をおよぼしたと考えられる。L-6では、反応初期ではSの濃度の変化はみられないが、後期では脱硫反応が進行している。これはMn濃度の上昇によるMnSの生成反応が起こるためと考えられる。

3.3 MnOとFeOの比較

MnOを含有しているKスラグとFeOを含有しているAスラグを用いた場合(K-5, A-5)のメタル組成の経時変化をFig. 3に示す。MnOよりもFeOの方が酸化力が強いので、脱炭、

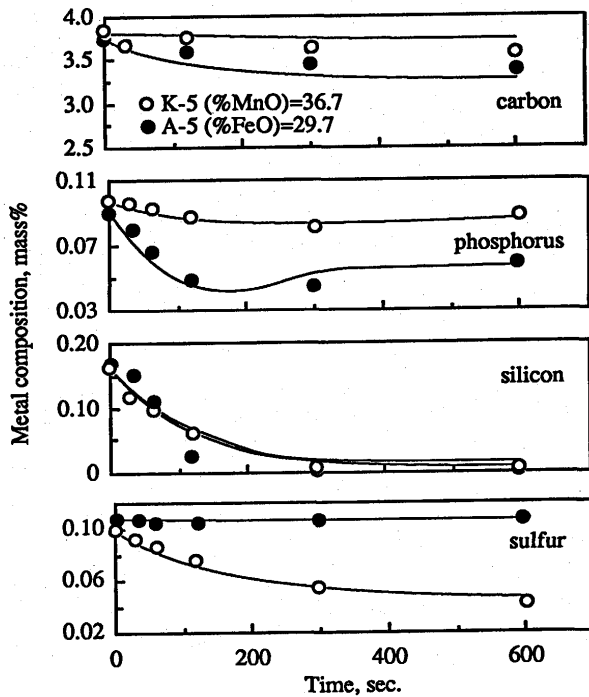


Fig. 3. Comparison of the decarburization, dephosphorization, desilicization and desulfurization rates by MnO and FeO slag.

脱りん反応はともにA-5の方が大幅に促進されている。脱珪量については初期Si濃度が約0.17mass%と比較的低く、また、Siは酸素との親和力が強いので、両者の差はあまりみられなかったが、反応初期の脱珪速度はA-5の方が速いことがわかる。脱硫反応はA-5では進まなかったが、K-5では急速に進行している。上述の結果はスラグ中のMnOは酸化剤であると同時に効果的な脱硫剤であることを示している。

3・4 P, Siの影響

Fig. 4にFe-C-Sのメタルと、それにPおよびSiを添加したメタル(K-6, K-7, K-5)を使用した結果を示す。脱炭、脱硫反応には明確な差はみられず、P, Siの添加による効果はほとんどみられない。メタル中へのMnOの還元はP, Siのような酸化される成分が存在する方が反応が促進されている。また、Siが共存すると酸素との親和力が強いSiの優先酸化のため脱りん反応は抑制されている。

また、メタル中の初期S濃度が高いと、カソード反応である脱硫反応が促進され、それに伴ってアノード反応であるメタル中への酸素の移行も促進され、脱りん反応が増大する結果も得られた。

4. 反応速度の解析

4・1 スラグ-メタル間の反応に関する熱力学的検討

スラグ-メタル間では、次に示す反応が相互に関係し合いながら同時に進行すると考えられる。それぞれの反応の平衡定数(K)も同時に示している。脱りん反応の平衡関係を

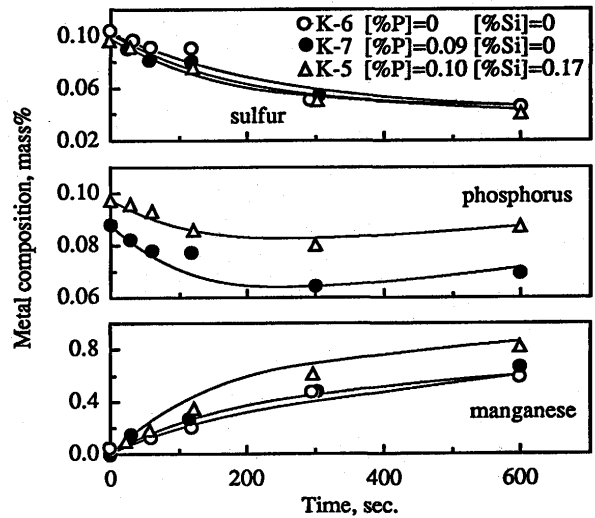
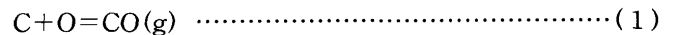
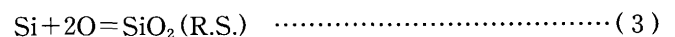


Fig. 4. Effect of P and Si on the desulfurization and dephosphorization and the reduction of MnO.

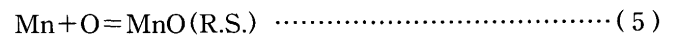
については水渡ら⁴⁾によって求められた(10)式の関係を用いた。



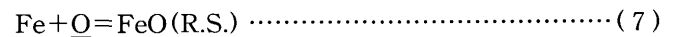
$$\ln K_c = \ln \frac{P_{\text{CO}}}{a_c a_o} = \frac{2670}{T} + 4.611^{5)} \quad \dots\dots\dots (2)$$



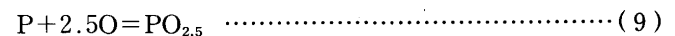
$$\ln K_{\text{Si}} = \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} a_o^2} = \frac{66083}{T} - 26.5^{6)} \quad \dots\dots\dots (4)$$



$$\ln K_{\text{Mn}} = \ln \frac{a_{\text{MnO}}}{a_{\text{Mn}} a_o} = \frac{38570}{T} - 18.7^{6)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

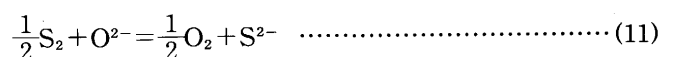


$$\ln K_{\text{Fe}} = \ln \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}} a_o} = \frac{15408}{T} - 6.97^{6)} \quad \dots\dots\dots (8)$$



$$\log C_P = \log \frac{(\%P)}{a_P a_o^{2.5}} \\ = 22.09\Delta + \frac{30790}{T} - 28.574 + \log \left\{ \frac{(\%P)}{N_{\text{PO}_4^{3-}}} \right\} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで、aは活量、 P_{CO} はCOガスの分圧、Nはモル分率である。 Δ はスラグの光学塩基度でDuffy⁷⁾が求めた値を用いて計算した。脱硫反応は分子論的表示で表すとMnOおよびCaOによる二つの反応が考えられるため、(11)式のようにイオン式を考えると、この反応の平衡関係はサルファイドキャパシティー(C_s)を用いて(12)式で示される。さらに、スラグの脱硫能を表すために水渡ら⁴⁾による変換式を用いると(13)式が得られる。



$$\log C_s = \log \frac{(\%S) P_{O_2}^{1/2}}{P_{S_2}^{1/2}} = 13.5 \times \frac{1.79(\%CaO) + 1.24(\%MnO)}{1.66(\%SiO_2) + 0.33(\%Al_2O_3)} - \frac{6911}{T} - 1.649^8) \dots\dots\dots (12)$$

$$\log C_s' = \log \frac{(\%S) a_o}{a_s} = \log C_s - \frac{769}{T} + 1.30 \dots\dots\dots (13)$$

C, Si, Mn, P, S, Oの活量はmass%表示でHenry基準で表す。FeO(R.S.), SiO₂(R.S.), MnO(R.S.)は正則溶液モデルでの基準状態を意味する。それらの活量係数は正則溶体近似に基づく次式から求めた。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} N_j^2 + \sum_k (\alpha_{ik} + \alpha_{jk} - \alpha_{ji}) N_j N_k \dots\dots\dots (14)$$

ここで、i, j, kはスラグ中の成分(FeO, MnO, CaO, SiO₂, CaF₂, Al₂O₃, P₂O₅)、γはRoult基準の活量係数を表している。相互作用エネルギー(α)はBan-ya⁹⁾によって求められたものを用いた。

4・2 速度論的検討

スラグーメタル間の反応速度に関する種々の研究結果^{1,2,9,10)}によると脱炭反応は化学反応律速、他の成分の反応速度は反応界面での化学反応の進行は十分速く、総括反応速度は、スラグ層中、または、メタル層中の拡散過程によって支配されると考えられる。従って、本研究においても同様に律速過程を仮定すると、各成分の濃度変化は次式で与えられる。

$$-\frac{d[\%C]}{dt} = \frac{Ak_c}{W_m} \left\{ f_c [\%C] a_o^* - \frac{P^*_{co}}{K_c} \right\} \dots\dots\dots (15)$$

$$-\frac{d[\%i]}{dt} = \frac{Ak_i}{W_m} \left\{ [\%i] L_i^* - (\%i) \right\} \dots\dots\dots (16)$$

(i=Si, Mn, P, S)

$$-\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{Ak_m \rho_m}{W_m} \left\{ [\%O] - \frac{a_o^*}{f_o} \right\} \dots\dots\dots (17)$$

$$-\frac{d(\%FeO)}{dt} = \frac{Ak_s \rho_s}{W_s} \{ (\%FeO) - L_o^* a_o^* \} \dots\dots\dots (18)$$

ここで、Aは反応界面積で、るつぼの断面積の値を用いた。Wは重量、ρは密度、Lはスラグーメタル間の分配値、fはHenry基準の活量係数である。添字m, sはメタル、スラグを、*は界面での量を意味する。k_iはi成分の総括物質移動係数を表しており、メタル層中の物質移動係数、k_m、スラグ層中の物質移動係数、k_s、との間に次式の関係が成り立つ。ここでは計算を簡単にするために各成分のメタル層中の物質移動係数およびスラグ層中の物質移動係数はそれぞれ等しいと仮定した。

$$\frac{1}{k_i} = \frac{L_i^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \dots\dots\dots (19)$$

反応界面で平衡が成り立っている場合、各成分の界面濃

度は共通の酸素ポテンシャルで支配されているので、反応式の平衡関係からスラグーメタル間の分配値は次式で与えられる。

$$L_{Si}^* = \frac{(\%Si)}{[\%Si]^*} = B_{Si} a_o^{*2} = \frac{K_{Si} M_{Si} f_{Si} \sum \frac{MO_x}{M_{MO_x}}}{\gamma_{SiO_2}} a_o^{*2} \dots\dots (20)$$

$$L_{Mn}^* = \frac{(\%Mn)^*}{[\%Mn]^*} = B_{Mn} a_o^* = \frac{K_{Mn} M_{Mn} f_{Mn} \sum \frac{MO_x}{M_{MO_x}}}{\gamma_{MnO}} a_o^* \dots\dots (21)$$

$$L_P^* = \frac{(\%P)^*}{[\%P]^*} = B_P a_o^{*2.5} = C_P f_P a_o^{*2.5} \dots\dots\dots (22)$$

$$L_S^* = \frac{(\%S)^*}{[\%S]^*} = \frac{B_S}{a_o^*} = \frac{C'_S f_S}{a_o^*} \dots\dots\dots (23)$$

$$L_o^* = \frac{(\%FeO)^*}{a_o^*} = \frac{K_{Fe} M_{FeO} \sum \frac{MO_x}{M_{MO_x}}}{\gamma_{FeO}} \dots\dots\dots (24)$$

ここで、Bは見かけの平衡定数であり、温度およびスラグ組成で決まる値である。Mは分子量、MO_xはスラグ中の酸化物成分を表している。

スラグーメタル界面への酸素の供給と消費が釣り合うことから、各成分の移動速度間には次の関係が成り立つ。

$$\frac{2W_m}{M_{Si}} \frac{d[\%Si]}{dt} + \frac{W_m}{M_{Mn}} \frac{d[\%Mn]}{dt} + \frac{5W_m}{2M_P} \frac{d[\%P]}{dt} + \frac{W_m}{M_c} \frac{d[\%C]}{dt} = \frac{W_m}{M_o} \frac{d[\%O]}{dt} + \frac{W_s}{M_{FeO}} \frac{d(\%FeO)}{dt} + \frac{W_m}{M_s} \frac{d[\%S]}{dt} \dots\dots\dots (25)$$

(25)式において、k_mρ_m、k_sρ_s、k_c、B_{Si}、B_{Mn}、B_P、B_S、L_oの値が与えられれば、スラグ、メタル組成に対応する反応界面での酸素の活量が計算される。この値を(15)～(18)式に代入することで、各成分のdt時間での濃度変化が計算される。

計算では、k_mρ_m、k_sρ_s、k_c、B_{Si}、B_{Mn}、B_P、B_Sをパラメーターとし、従来の研究結果を参考にして種々の値を用いて各濃度変化を計算し、実測結果とできるだけ一致するようにパラメーターの値を決定した。なお、計算の簡略化のためにパラメーターの値は反応の起こっている間変わらないとした。L_oの値は(24)式から計算される値を直接使用した。

4・3 決定したパラメーターについての検討

Table 2に上述の方法によって得られたパラメーターの値を示している。Fig. 1～4の実線はTable 2のパラメーターの値を用いて計算した曲線であるが実測値との対応も比較的良好である。

森ら¹¹⁾はスラグー溶鉄間の酸素の移行速度の研究から酸素のメタル中の物質移動係数k_mρ_mの値は0.13(g・cm⁻²・s⁻¹)が得られたと報告している。また、他の研究結果¹²⁾と比較してもTable 2に示す本解析によって決定したk_mρ_mの値は妥当であると考えられる。k_sρ_sの値は篠崎ら¹⁰⁾によるMnO系スラグからの溶鉄へのMnの移行速度の結果から得られた値、

0.0013~0.010 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), より高い値となっている。本実験で用いたスラグはCaF₂を含有しているため粘度の低下による物質移動係数の増大があったと考えられる。

Fig. 5 にスラグ中の初期(MnO+CaO)/SiO₂比(mass%)に対してパラメーターBの値をプロットした図を示す。B_{Si}, B_{Mn}については明確な影響はみられないが, B_P, B_Sは(MnO+CaO)/SiO₂比が増加すると大きくなっていることがわかる。このことから, MnOおよびCaOはスラグの脱りん, 脱硫能を高めると考えられる。著者らと同様の速度解析を行った Kitamuraら²⁾はFeO/(FeO+MnO)比が増加するとB_P, B_Sは増加し, B_{Mn}は減少すると報告しており, スラグ中のMnOの濃度がB_P, B_S, B_{Mn}におよぼす影響が本研究とは異なる結果となっている。これは, Kitamuraら²⁾の実験では固液共存のスラグがFeOの増加に伴って融点が増加し, スラグの溶融化が進んで反応性が向上したためと考えられる。

Table 2 に示す各成分のパラメーターBの値の妥当性を確かめるために, Fig. 6 において(20)~(23)式から最終スラグ組成を用いて計算した理論値B(theo.)と, パラメーターB(para.)の値とを比較検討した。理論値とパラメーターとの一致は比較的良く, 本解析で得られたパラメーターの値は妥当であると考えられ, 本速度解析モデルも合理的である

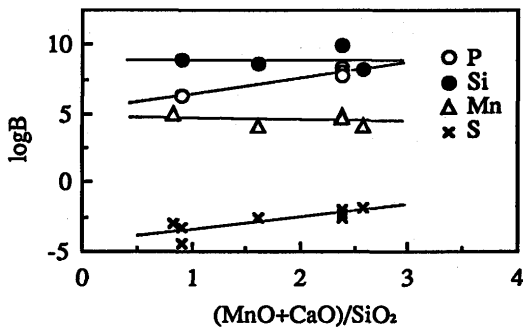


Fig. 5. Effect of (MnO+CaO)/SiO₂ ratio on parameter B.

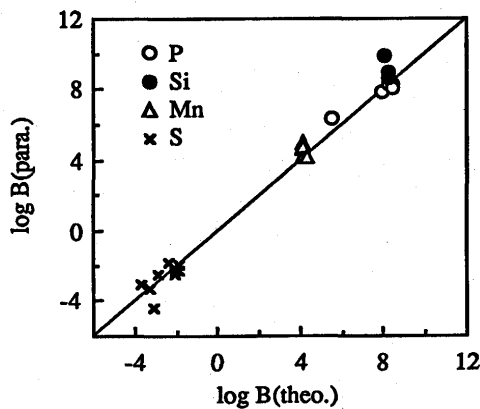


Fig. 6. Comparison of the values calculated from equilibrium data, B(theo.), with those from modeling calculation, B(para.).

と考えられる。

4.4 反応速度の律速段階

Si, Mn, P, Sの移動過程におけるメタル, スラグ層内の抵抗の寄与を比較する。移動過程における全抵抗(R)は(19)式で表される総括物質移動係数 k_i の逆数で与えられる。

$$R = \frac{1}{k_i} = \frac{L_i^*}{k_m \rho_m} + \frac{1}{k_s \rho_s} \quad (26)$$

メタルおよびスラグ層内の抵抗の全抵抗に対する比率は次式で表される。

$$R_m^i = \frac{L_i^*}{k_m \rho_m R} \quad (27)$$

$$R_s^i = \frac{1}{k_s \rho_s R} \quad (28)$$

ここで, R_m^i はメタル層内の抵抗比, R_s^i はスラグ層内の抵抗比を表している。iはSi, Mn, P, Sを表している。

Fig. 7 にFeO含有スラグを用いた場合(A-5)とMnO含有スラグを用いた場合(K-5)での, R_m^i の経時変化の計算結果を示す。両者とも R_m^i は反応中約1となっており, 脱珪反応速度はメタル層内の移動過程に支配されていることがわかる。Pについては, A-5では, 反応初期においてはFeOの濃度が高く, 反応界面での酸素ポテンシャルが高いために L_P^* も高い値となっている。そのため, R_m^P が大きくなっているが, 反応の進行とともに酸素ポテンシャルが低下するので R_m^P も減少している。また, K-5では R_m^P は比較的lowく, 脱りん反応速度にはスラグ層内の抵抗の寄与が大きいことがわかる。Sについては, A-5ではスラグの脱硫能が低いので L_S^* の値も低く, 反応中 R_m^S は小さくなっているが, K-5では, スラグ層内とメタル層内の抵抗は同程度となっている。 R_m^{Mn} は比較的大きく, 反応速度はメタル層内の移動過程にほとんど支配されると考えられる。

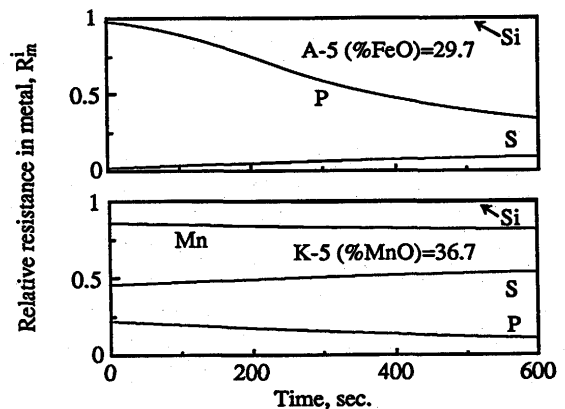


Fig. 7. Relative resistances in metal for dephosphorization, desiliconization, desulfurization, and the reduction rate of MnO.

5. 結言

MnO含有スラグとFe-C-P-Si-S系溶鉄との反応速度を調べ、同時反応モデルによる速度論的解析を試みた。得られた結果は以下のとおりである

(1) MnOは酸化剤であると同時に効果的な脱硫剤であることが知られた。

(2) メタル中のP, Siの共存は脱炭, 脱硫反応には影響を及ぼさなかったが, MnOの還元を促進させた。脱りん反応はSiが共存すると抑制された。

(3) 脱硫量が増加すると脱りん反応が促進された。

(4) 速度解析から得られたパラメーターのBと熱力学データから得られた理論値のBとの一致は良く, 解析モデルの合理性が確かめられた。

(5) MnO含有スラグでは, 脱りん反応はスラグ層内, 脱珪およびMnOの還元反応はメタル層内の移動過程で支配されることがわかった。Sの移動に対してはスラグ層内とメタ

ル層内の抵抗が同程度であり, 脱硫反応は混合律速になることがわかった。

文 献

- 1) Y.Kawai, R.Nakao and K.Mori: Trans. ISIJ, **24** (1984), 509.
- 2) S.Kitamura, N.Sato and K.Okohira: Trans. ISIJ, **28** (1988), 364.
- 3) 篠崎信也, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, **67** (1981), 70.
- 4) 水渡英昭, 井上 亮: 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学, 鉄鋼基礎共同研究会, 融体精錬反応部会編, (1985), 82, 59.
- 5) 製鋼反応の平衡推奨値, 日本学術振興会製鋼第19委員会編, (1984), 49.
- 6) S.Ban-ya: Trans. ISIJ, **33** (1993), 2.
- 7) J.A.Duffy: Ironmaking and Steelmaking, **17** (1990), 410.
- 8) 講座・現代の金属学, 製錬編1, 鉄鋼製錬, 日本金属学会編, (1979), 52.
- 9) K.Mori, Y.Kawai and Y.Fukami: Trans. ISIJ, **28** (1988), 315.
- 10) 篠崎信也, 森 克巳, 川合保治: 鉄と鋼, **68** (1982), 72.
- 11) 森 克巳, 日和佐章一, 川合保治: 日本金属学会誌, **44** (1980), 1282.
- 12) K.M.Klein, H.Abratis, H.Maas and M.Wahlster: Arch. Eisenhüttenw., **45** (1974), 9.