

CaO-K₂O-CaF₂-SiO₂系フラックス中りんの熱力学

木村 久雄*・月橋 文孝*

Thermodynamics of Phosphorus in CaO-K₂O-CaF₂-SiO₂ Melts

Hisao KIMURA and Fumitaka TSUKIHASHI

Synopsis : The effect of K₂O addition to the CaO-CaF₂-SiO₂ flux on the phosphorus partition ratio between CaO-CaF₂-SiO₂ flux doubly saturated with CaO and 3CaO·SiO₂ and carbon saturated iron melts has been investigated at 1473, 1523 and 1573K by a chemical equilibration technique. The partition ratio increases with increasing the K₂O content. The phosphate capacity of CaO-K₂O-CaF₂-SiO₂ flux was compared with various basic fluxes. The activity of K₂O in the CaO-CaF₂-SiO₂ system doubly saturated with CaO and 3CaO·SiO₂ has been determined at 1573K which ranges from 10⁻¹³ to 10⁻¹².

Key words : Thermodynamics ; steelmaking ; CaO-CaF₂-SiO₂ system ; K₂O addition ; phosphorus partition ; phosphate capacity.

1. 緒言

石灰系フラックスは、安価で精錬能が大きいことから、製鋼精錬用フラックスとして広く用いられている。石灰系フラックスに、より塩基性の酸化物を少量添加することでそのフラックスの精錬能が非常に向上することがこれまでに知られている¹⁻⁹⁾。

村木ら²⁾は、溶銑予備処理用フラックスであるCaO, 3CaO·SiO₂両相飽和組成のCaO-CaF₂-SiO₂系フラックスへのNa₂Oの添加による脱りん能への影響を調べ、Na₂Oを2mass%添加することで、そのりん分配比が約10倍になることを示した。また、月橋ら³⁾は、同系フラックスにBaOを約26mass%添加することでりん分配比が約6倍になることを示した。しかしNa₂O, BaOと同様にCaOより高塩基性の酸化物であるK₂Oの石灰系フラックスへの添加による精錬能への影響については知られていない。

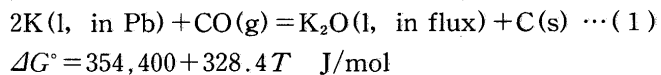
本研究では、CaO, 3CaO·SiO₂両相飽和CaO-CaF₂-SiO₂系フラックスに少量のK₂Oを添加したCaO-K₂O-CaF₂-SiO₂系フラックスと炭素飽和鉄間のりん分配比を1473, 1523, 1573Kで測定した。また、K₂Oの添加効果を熱力学的に検討するためにCaO, 3CaO·SiO₂両相飽和CaO-K₂O-CaF₂-SiO₂系フラックス中のK₂Oの活量を1573Kで測定した。

2. 実験結果および方法

内径14mm, 高さ50mmのグラファイトるつぼに炭素飽和鉄(P:約0.1mass%)約3gと試薬特級Ca₃(PO₄)₂, SiO₂,

CaF₂, K₂CO₃, および特級CaCO₃を1273Kで12時間焼成して作成したCaOを所定組成に混合した約4gのフラックス(P:0.02~2.7mass%, K₂O:0~21mass%)を入れ、所定の温度に保持した電気炉内、CO雰囲気下で1~2時間平衡させた。平衡時間は予備実験により平衡到達を確認した1時間以上とした。CaO飽和を保証するためCaO単結晶を共存させた。1573Kの一部の実験では、Pb-K合金(K:2.5mass%)10gを共存させた。試料は実験終了後Ar気流中で急冷し、フラックス相と鉄相を分離した後粉碎し、化学分析を行った。原子吸光光度法によりK, モリブデン青吸光光度法によりP, 重量法によりSiO₂を分析した。一部の試料についてはフラックス中C分析を高周波燃焼赤外線吸収法(LECO)により、CaO分析をCaO選択溶解過マンガン酸カリウム滴定法により行った。

1573Kの実験ではフラックス、炭素飽和溶鉄とPb-K合金を共存させたのでフラックス中K₂Oの活量を以下のように求めることができる。Pb-K合金とフラックス中K₂Oの反応および平衡定数は(1)式および(2)式で表される。



$$K_1 = \frac{a_{K_2O} \cdot a_C}{a_{CO}^2 \cdot P_{CO}} = \frac{a_{K_2O} \cdot a_C}{(\gamma_K \cdot X_K)^2 \cdot P_{CO}} \cdots \cdots (2)$$

ここで a_i , γ_i は純物質基準のiの活量および活量係数, P_{CO} はCO分圧, X_K はKのモル分率である。ここで(1)式の標準Gibbsエネルギー変化 ΔG° は(3)式, (4)式より求めた。

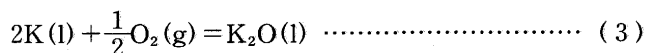
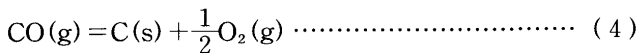


Table 1. Experimental results of the phosphorus partition ratio.

Number	Temperature (K)	P _{o2} (Pa)	(K ₂ O) (mass%)	(P) (mass%)	[P] (mass%)	(mass%P) / [mass%P]	C _{Pb31}	γ _{Pb25}
101	1473	8.59×10 ⁻¹³	0.00	0.0706	0.0858	0.823	2.68×10 ²⁶	3.96×10 ⁻¹¹
102	1473	8.59×10 ⁻¹³	0.625	0.386	0.0554	6.97	2.28×10 ²⁷	4.66×10 ⁻¹²
103	1473	8.59×10 ⁻¹³	1.13	0.734	0.0614	12.0	3.91×10 ²⁷	2.72×10 ⁻¹²
104	1473	8.59×10 ⁻¹³	1.36	0.830	0.0605	13.7	4.49×10 ²⁷	1.92×10 ⁻¹²
105	1473	8.59×10 ⁻¹³	3.03	1.88	0.0561	33.5	1.10×10 ²³	9.93×10 ⁻¹³
106	1473	8.59×10 ⁻¹³	3.16	2.60	0.0564	46.1	1.51×10 ²³	7.29×10 ⁻¹³
201	1523	1.58×10 ⁻¹²	0.00	0.0523	0.105	0.498	4.64×10 ²⁵	2.87×10 ⁻¹¹
202	1523	1.58×10 ⁻¹²	0.0626	0.115	0.101	1.14	1.06×10 ²⁶	1.26×10 ⁻¹¹
203	1523	1.58×10 ⁻¹²	0.174	0.0866	0.0997	0.869	8.07×10 ²⁵	1.66×10 ⁻¹¹
204	1523	1.58×10 ⁻¹²	0.201	0.147	0.0813	1.81	1.68×10 ²⁶	7.89×10 ⁻¹²
205	1523	1.58×10 ⁻¹²	0.259	0.317	0.109	2.91	2.70×10 ²⁶	4.91×10 ⁻¹²
206	1523	1.58×10 ⁻¹²	0.602	0.307	0.0716	4.29	3.98×10 ²⁶	3.31×10 ⁻¹²
207	1523	1.58×10 ⁻¹²	0.785	0.401	0.0751	5.34	4.96×10 ²⁶	2.68×10 ⁻¹²
208	1523	1.58×10 ⁻¹²	1.18	0.503	0.0686	7.33	6.81×10 ²⁶	1.93×10 ⁻¹²
209	1523	1.58×10 ⁻¹²	1.80	0.808	0.0666	12.1	1.13×10 ²⁷	1.18×10 ⁻¹²
210	1523	1.58×10 ⁻¹²	2.02	0.814	0.0736	11.1	1.03×10 ²⁷	1.29×10 ⁻¹²
301	1573	2.80×10 ⁻¹²	0.00	0.0245	0.112	0.219	6.90×10 ²⁴	4.00×10 ⁻¹¹
302	1573	2.80×10 ⁻¹²	0.00	0.0352	0.141	0.250	7.66×10 ²⁴	2.62×10 ⁻¹¹
303	1573	2.80×10 ⁻¹²	0.153	0.0520	0.0901	0.577	1.82×10 ²⁵	1.52×10 ⁻¹¹
304	1573	2.80×10 ⁻¹²	0.212	0.119	0.111	1.07	3.37×10 ²⁵	8.19×10 ⁻¹²
305	1573	2.80×10 ⁻¹²	0.223	0.119	0.0906	1.31	4.13×10 ²⁵	6.68×10 ⁻¹²
306	1573	2.80×10 ⁻¹²	0.361	0.274	0.118	2.32	7.31×10 ²⁵	3.38×10 ⁻¹²
307	1573	2.80×10 ⁻¹²	0.478	0.296	0.0968	3.06	9.64×10 ²⁵	2.87×10 ⁻¹²
308	1573	2.80×10 ⁻¹²	0.552	0.538	0.165	3.26	1.03×10 ²⁶	2.10×10 ⁻¹²
309	1573	2.80×10 ⁻¹²	1.00	0.800	0.136	5.88	1.80×10 ²⁶	1.13×10 ⁻¹²
310	1573	2.80×10 ⁻¹²	1.41	0.225	0.0499	4.51	1.38×10 ²⁶	1.47×10 ⁻¹²
311	1573	2.80×10 ⁻¹²	2.78	1.13	0.0986	11.5	3.50×10 ²⁶	5.82×10 ⁻¹³
401	1623	4.81×10 ⁻¹²	0.00	0.0184	0.151	0.122	1.32×10 ²⁴	2.44×10 ⁻¹¹

$$\Delta G^\circ = -468,800 + 242.6 T \text{ J/mol}^{(10)}$$



$$\Delta G^\circ = -114,400 + 85.77 T \text{ J/mol}^{(11)}$$

黒鉛るつぼを用いているのでCの活量は1, CO分圧は1気圧であるので(2)式から鉛中K濃度(X_K)よりK₂Oの活量を求めることができる。

ここでPb-K合金中のKの活量係数は, 848Kでの値, γ_K = 0.0065⁽¹²⁾, を正則溶液近似を用いて1573Kに補正して求めたγ_K = 0.066を用いた。

3. 実験結果および考察

3・1 CaO, 3CaO・SiO₂飽和CaO-K₂O-CaF₂-SiO₂系フラックスと炭素飽和鉄間のりん分配比

1473, 1523, 1573Kで, CaOおよび3CaO・SiO₂飽和CaO-CaF₂-SiO₂系フラックスへK₂Oを添加したときの, りん分配比におよぼすK₂O濃度の影響をTable 1およびFig. 1に示す。フラックス中の炭素量は1573KでK₂Oが2.8mass%で0.09 mass%であった。一部の試験でCaO, SiO₂の分析を行いCaO : CaF₂ : SiO₂比がCaOおよび3CaO・SiO₂飽和組成からずれていないことを確認した。他の試料については実験後にSiO₂の分析値にほとんど変化がないことを確認したの

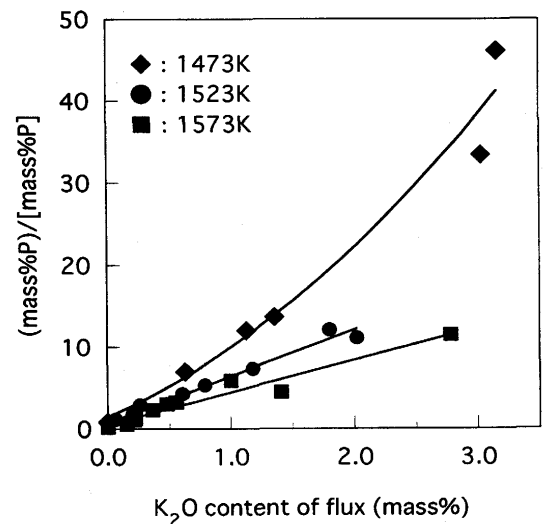
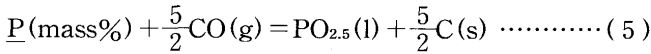


Fig. 1. Dependence of phosphorus partition ratio between CaO-K₂O-CaF₂-SiO₂ flux doubly saturated with 3CaO・SiO₂ and CaO and carbon saturated iron on K₂O content of flux at 1473, 1523, and 1573K.

で, フラックスはCaOおよび3CaO・SiO₂飽和組成であるとした。

Fig. 1に示すように, K₂O濃度の増加に伴いりん分配比は非常に増加する。例えば, 1573Kで2 mass%K₂Oを添加すると, りん分配比が約36倍となり, K₂Oを少量添加することでフラックスの脱りん能が非常に上がる。また, 温度が下がるに従いりん分配比は増加した。

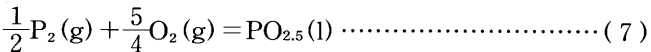
溶鉄からフラックスへの脱りん反応式は(5)式で表される。平衡定数は(6)式で表されるのでCaO-K₂O-CaF₂-SiO₂系フラックス中のPO_{2.5}の活量係数($\gamma_{PO_{2.5}}$)を求めることができる。



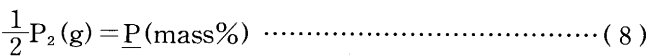
$$\Delta G^\circ = -323,000 + 462.2T \text{ J/mol}$$

$$K_5 = \frac{a_{PO_{2.5}} \cdot a_C^{5/2}}{a_P \cdot P_{CO}^{5/2}} = \frac{\gamma_{PO_{2.5}} \cdot X_{PO_{2.5}} \cdot a_C^{5/2}}{f_P \cdot [\text{mass}\%P] \cdot P_{CO}^{5/2}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

(5)式の ΔG° は(4)(7)(8)式より求めた。



$$\Delta G^\circ = -767,000 + 253.2T \text{ J/mol}^{13)}$$



$$\Delta G^\circ = -157,700 + 5.4T \text{ J/mol}^{14)}$$

また、炭素飽和溶鉄中りんの活量係数は、炭素飽和鉄中りん濃度が本研究と同じオーダーで測定されている(9)式を用いて求めた。

$$\log f_P = -\frac{386}{T} + 0.891 \quad \dots\dots\dots (9)^3)$$

PO_{2.5}の活量係数とK₂O濃度の関係をFig. 2に示す。K₂O濃度の増加に伴い、PO_{2.5}の活量係数は減少し10⁻¹⁰~10⁻¹²となった。これは、PO_{2.5}がフラックス中で強い酸性酸化物として存在していることを示している。

CaO, 3CaO·SiO₂両飽和CaO-CaF₂-SiO₂系フラックスに少量のNa₂O, またはBaOを添加したときのりん分配比が1573Kで測定されている^{2,3)}。これらを本研究結果と比較してFig. 3に示す。塩基性酸化物を添加しないCaO-CaF₂-SiO₂系フラックスと炭素飽和溶鉄間のりん分配比は文献^{2,3)}に報告されている値と本研究で得た値は必ずしも一致していない。りん分配比の絶対値はNa₂Oの添加が最も効果があるこ

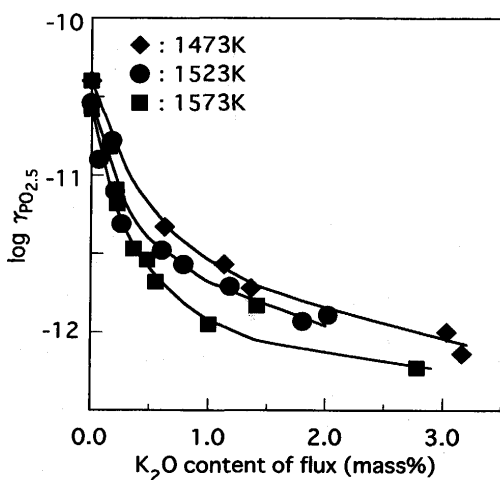
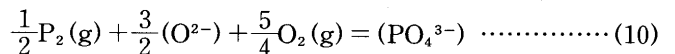


Fig. 2. Activity coefficient of PO_{2.5} in CaO-K₂O-CaF₂-SiO₂ flux doubly saturated with 3CaO·SiO₂ and CaO at 1473, 1523 and 1573K.

とになるが³⁾, 塩基性酸化物を添加しない場合のりん分配比が異なっているので、添加したときの分配比と添加しないときの分配比の比を、塩基性酸化物の添加効果として比較した。塩基性酸化物を2 mass%添加した場合、りん分配比はK₂Oでは36倍, Na₂Oで約10倍, BaOで約1.2倍となり, K₂O, Na₂O, BaOの順で塩基性酸化物添加によるりん分配比の増加効果がある。

Kawaharaら¹⁵⁾はK₂O-SiO₂, Na₂O-SiO₂, Li₂O-SiO₂フラックス中のCO₂の溶解度を1473Kで測定し, K₂O-SiO₂系のCO₂の溶解度はNa₂O-SiO₂系より大きいこと, すなわち, K₂Oの塩基性がNa₂Oより大きいことを報告している。本研究で, K₂Oを添加した方がNa₂Oを添加した場合に比べて, りん分配比の増加率が大きくなっている結果とは定性的に傾向が一致する。

種々のフラックスの脱りん能は, その定量的な尺度であるフォスフェイトキャパシティー¹⁶⁾を用いて比較することができる。本実験では, フラックス中りん濃度が小さいのでフラックス中にりんは主にPO₄³⁻で存在すると考えられ¹⁷⁾, 脱りん反応は(10)式で表される。



フラックスのフォスフェイトキャパシティーは(11)式で定義される。

$$C_{PO_4^{3-}} \equiv \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{3/4}} = K_{10} \cdot \frac{a_{O^{2-}}^{3/2}}{f_{PO_4^{3-}}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで $a_{O^{2-}}$: O²⁻イオンの活量, $f_{PO_4^{3-}}$: PO₄³⁻の活量係数, (%PO₄³⁻): フラックス中のPO₄³⁻の濃度(mass%)である。(4)式よりCO分圧から酸素分圧を, (8), (9)式より炭素飽和鉄中りん濃度からりん分圧を求めることができるので,

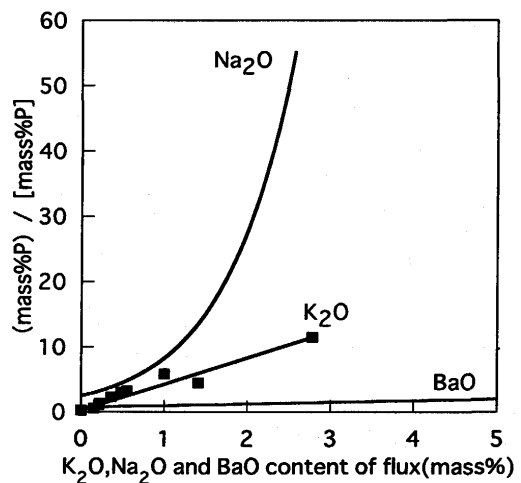


Fig. 3. Enhancement of phosphorus partition ratio by K₂O, Na₂O and BaO addition for CaO-CaF₂-SiO₂ flux saturated with 3CaO·SiO₂ and CaO at 1573K with $P_{O_2} = 2.80 \times 10^{-12}$ Pa.

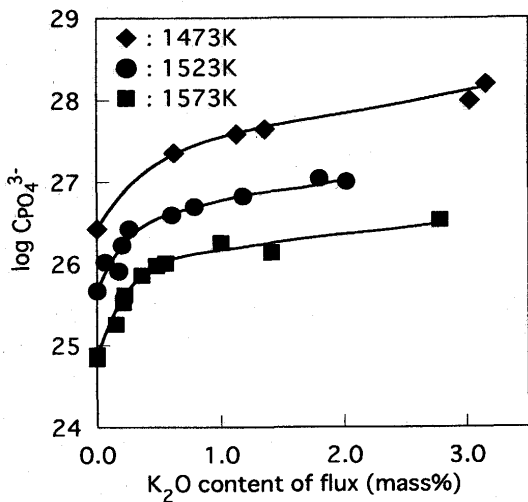


Fig. 4. Phosphate capacity in CaO-K₂O-CaF₂-SiO₂ flux doubly saturated with 3CaO · SiO₂ and CaO at 1473, 1523 and 1573K.

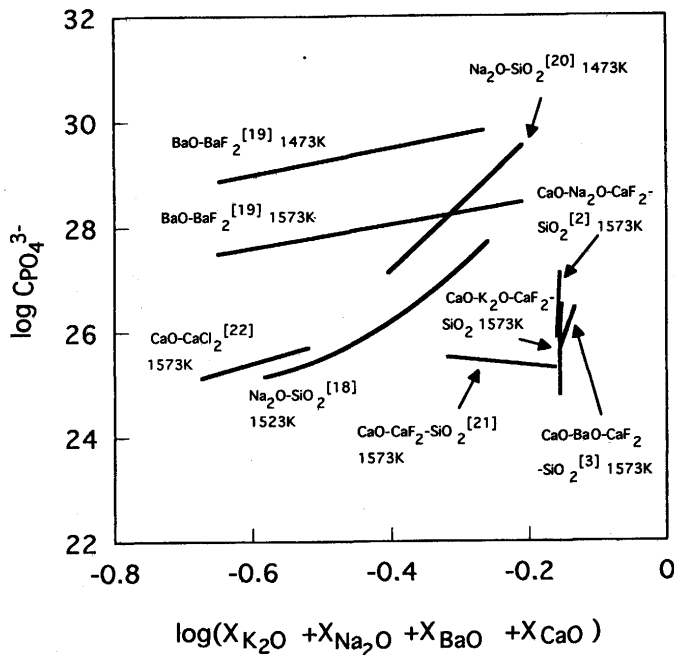


Fig. 5. Phosphate capacities of various flux systems.

(11)式よりフوسفエイトキャパシティーを計算できる。1473, 1523, 1573KでのフوسفエイトキャパシティーをFig. 4に示す。フラックス中りん濃度のフوسفエイトキャパシティーに及ぼす影響については本研究では調べていないので、K₂Oの添加量とフوسفエイトキャパシティーの関係としてFig. 4を示した。少量のK₂O添加によりフوسفエイトキャパシティーは非常に大きくなる。

本研究で得た1473, 1523, 1573KのCaO-K₂O-CaF₂-SiO₂系フラックスのフوسفエイトキャパシティーをこれまでに測定されている種々のフラックスのフوسفエイトキャパシティーと比較してFig. 5に示す。K₂Oを添加したCaO-CaF₂-SiO₂系のフوسفエイトキャパシティーは、1473

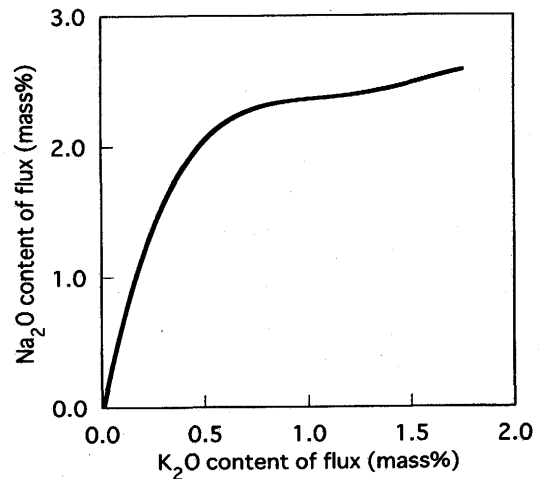


Fig. 6-(a) Relationship between the addition of Na₂O and K₂O to CaO-CaF₂-SiO₂ flux at 1573K.

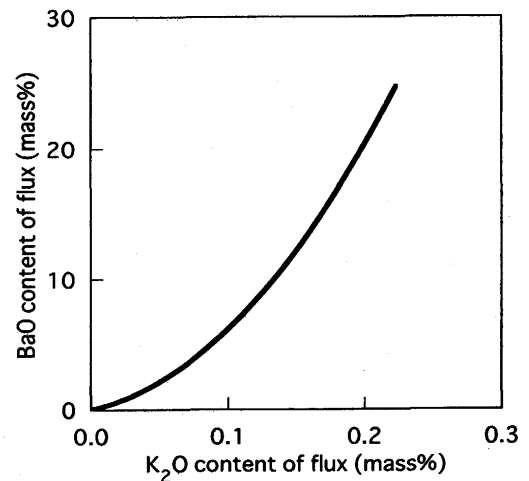


Fig. 6-(b) Relationship between the addition of BaO and K₂O to CaO-CaF₂-SiO₂ flux at 1573K.

Kで $10^{26} \sim 10^{28}$, 1523Kで $10^{25} \sim 10^{27}$, 1573Kで $10^{24} \sim 10^{26}$ であり、Na₂O-SiO₂系、BaO-BaF₂系に比べると小さいが、K₂Oの添加は石灰系フラックスの脱りん能を上げるのに有効であることがわかる。

塩基性酸化物であるK₂O, Na₂OおよびBaOの添加のりん分配比に及ぼす影響が明らかとなったので添加の影響について比較した。前述のように、K₂O, Na₂O, BaOを添加した実験で、これらを添加しないときのりん分配比は一致していないので、添加した場合と添加しない場合の分配比の比を比較することで塩基性酸化物成分の添加効果を検討した。添加した場合としない場合のフوسفエイトキャパシティーの比が同じになるK₂O添加量とNa₂O添加量、K₂O添加量とBaO添加量の関係をFig. 6 (a), (b)に示した。図から例えば、0.2mass%K₂Oを添加した場合、BaOで20mass%、Na₂Oで1.0mass%を添加したときのりん分配比の増加率に相当する。このことからK₂Oの添加による脱りん能向上の効

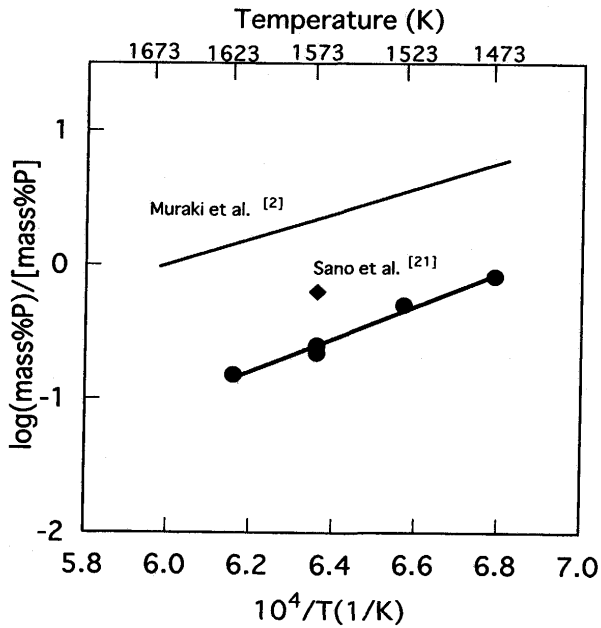


Fig. 7. Temperature dependence of phosphorus partition ratio.

Table 2. Experimental results of the activity of K₂O.

Number	Temperature		[K]		a_{K_2O}
	(K)	(K ₂ O) (mass%)	(mass%)	(mass%)	
303	1573	0.153	0.115		6.63×10^{-13}
304	1573	0.212	0.217		6.52×10^{-13}
312	1573	0.396	0.215		2.30×10^{-12}
313	1573	0.407	0.202		2.03×10^{-12}
308	1573	0.552	0.270		3.60×10^{-12}

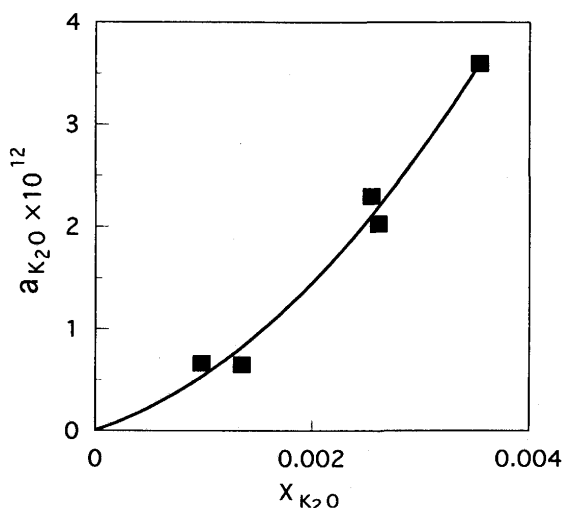


Fig. 8. Activity of K₂O in CaO-K₂O-CaF₂-SiO₂ flux saturated with 3CaO·SiO₂ and CaO at 1573K.

果は他の塩基性酸化物の添加効果に比べて大きいことがわかる。

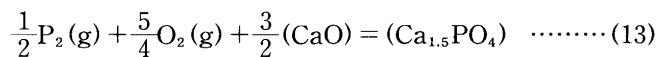
K₂Oを添加していないCaO, 3CaO·SiO₂両飽和CaO-CaF₂-SiO₂系フラックスと炭素飽和溶鉄間の1473K~1623K

での平衡りん分配比の温度依存性をFig. 7に示す。村木ら²⁾らは同じCaO, 3CaO·SiO₂飽和CaO-CaF₂-SiO₂系フラックスと炭素飽和溶鉄間の平衡りん分配比を1473~1673Kで測定しており、本研究と同じ実験を行った。その結果を比較のためFig. 7に示す。村木らのりん分配比は本実験より約10倍大きい。また、1573Kでのりん分配比は、Sanoら²¹⁾により測定されておりその値は0.63となっている。同じ条件で実験を行ったこれらの結果と本実験結果の違いについては不明である。

Fig. 7に示した平衡りん分配比の温度関数は(12)式で表される。

$$\log \frac{(\text{mass}\%P)}{[\text{mass}\%P]} = \frac{13,400}{T} - 9.17 \quad \dots\dots\dots (12)$$

(4), (8), (11)式を用いて(12)式よりフォスフェイトキヤパシティーの温度関数を求め、これより求められる(13)式の反応のエンタルピー変化 ΔH° は -708kJ/mol となった。村木ら²⁾はこの値を報告しているが、その報告で用いられている(8), (9)式のデータは本研究で用いたデータと異なるので、本研究で用いた(8), (9)式の値により、村木らのフォスフェイトキヤパシティーを再計算した。その結果得られた(13)式の ΔH° は -628kJ/mol となり本研究結果に近い値となった。



3・2 CaO-K₂O-CaF₂-SiO₂系フラックス中のK₂Oの活量

1573Kでの、CaO-K₂O-CaF₂-SiO₂系フラックス中K₂O濃度とPb中K濃度から求めたK₂Oの活量の関係をTable 2およびFig. 8に示す。(2)式により求めたK₂Oの活量は、 10^{-13} ~ 10^{-12} であり非常に小さく、理想溶液から負に大きく偏倚している。しかし、このように活量が小さくても、CaOの活量が1であるCaO-CaF₂-SiO₂系フラックスにK₂Oを添加することによりフラックスの塩基性が大きくなり、脱りん能を向上させるのに非常に効果があると考えられる。

4. 結言

CaO-K₂O-CaF₂-SiO₂系フラックスと炭素飽和鉄間のりん分配比を1473, 1523, 1573Kで測定し、以下のことが明らかとなった。

(1) CaO-CaF₂-SiO₂系フラックスに少量のK₂Oを添加することにより、りん分配比は非常に大きくなる。

(2) りん分配比に対するK₂O, Na₂O, およびBaOの添加効果を比較し、K₂O, Na₂O, BaOの順でりん分配比の増加率を大きくするのに効果がある。

(3) 1573KでのCaO-K₂O-CaF₂-SiO₂系フラックス中のK₂Oの活量は、K₂Oが³⁾0.55mass%で約 3×10^{-12} と非常に小

さい。

文 献

- 1) F.Tsukihashi, A.Tagaya, and N.Sano : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **28** (1988), 164.
- 2) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄 : 鉄と鋼, **71** (1985), 693.
- 3) 月橋文孝, 中村右英, 折本 隆, 佐野信雄 : 鉄と鋼, **76** (1990), 1664.
- 4) Nassaralla and R.J. Fruehan : Metall. Trans. B, **23B** (1992), 117.
- 5) J.J. Pak and R.J. Fruehan : Metall. Trans. B, **22B** (1991), 39.
- 6) W.H. van Niekerk and R.J. Dippenaar : ISIJ Int., **33** (1993), 59.
- 7) H.Iwai and K.Kunisada : ISIJ Int., **29** (1989), 135.
- 8) H.Suito and R.Inoue : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), 47.
- 9) S.R.Simeonov and N. Sano : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), 1116.
- 10) I hsan Barin : Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1993), 734 ; 762 ; 1093.
- 11) E.T.Turkdogan : Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, (1980), 5.
- 12) R.Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M.Gleiser and K.K. Kelley : Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys, Am. Soc. Met., Metals Park, (1973), 1060.
- 13) E.T. Turkdogan and J.P.Pearson : J. Iron Steel Inst., **175** (1953), 393.
- 14) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking, Steelmaking Data Sourcebook, Gordon and Breach Science Publishers, New York (1988), 259.
- 15) T. Kawahara, K. Yamagata, N. Sano : Steel Res. **57** (1986), 160.
- 16) C. Wagner : Metall. Trans. B, **6B** (1975), 405.
- 17) A. Tagaya, H. Chiba, F. Tsukihashi, N. Sano : Metall. Trans. B, **22B** (1991), 499.
- 18) 井上 亮, 水渡英昭 : 鉄と鋼, **71** (1985), 212.
- 19) 原 徹, 月橋文孝, 佐野信雄 : 鉄と鋼, **76** (1990), 352.
- 20) 月橋文孝, 松本文明, 兵藤達哉, 行延雅也, 佐野信雄 : 鉄と鋼, **71**, (1985), 823.
- 21) N.Sano, F.Tsukihashi, A.Tagaya : ISIJ Int., **31** (1991), 1345.
- 22) 寺島清隆, 橋本雅裕, 井上博文, 徳田昌則, 大谷正康 : 鉄と鋼, **68** (1982), S960.