

## 鉄の密度と凝固収縮率に及ぼすCr, PおよびTiの影響

横山 隆宏\*・上島 良之\*・水上 義正\*<sup>2</sup>・垣見 英信\*<sup>3</sup>・加藤 誠\*<sup>3</sup>

Effect of Cr, P and Ti on Density and Solidification Shrinkage of Iron

Takahiro YOKOYAMA, Yoshiyuki UESHIMA, Yoshimasa MIZUKAMI, Hidenobu KAKIMI and Makoto KATO

**Synopsis :** Densities from room temperature up to 1650°C of pure iron and ferroalloys containing Cr, P and Ti were measured by a sessile drop method. Based on the results, effects of Cr, P and Ti on solidification shrinkage were made clear. Accuracy of the present results was evaluated compared with previous studies. Change in shrinkage during solidification due to microsegregation was also discussed.

**Key words :** density ; solidifying shrinkage ; ferroalloy ; sessile drop method.

## 1. 緒言

連続鋳造において、中心偏析、内部割れ防止の観点から、解析の基礎物性値である凝固収縮率と熱収縮率に対する合金元素の影響を明確にすることは重要である。純鉄の密度と凝固収縮率については多くの報告がある<sup>1)</sup>。一方、溶融鉄合金の密度に対する合金元素の影響については、測定結果が報告されているが、必ずしも十分とは言えない<sup>1)</sup>。さらに、固体鉄合金の密度と凝固収縮率については、元素の影響はほとんど報告されていない。そこで、本研究では、実用上重要な元素であるCr, PおよびTiが、鉄の密度と凝固収縮率に及ぼす影響を明確にしたのでこれを報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 測定原理

静滴法は、水平面上に液滴を静置させ、その輪郭形状を読みとり、体積を求めて、密度を決定する方法である<sup>1)</sup>。測定試料の輪郭形状がFig. 1に示すものである場合、一般に、BashforthとAdamsが提案した(1)式により、代表長さを測定して体積Vを求める方法が知られている。

$$V = \pi b^2 x^2 / \beta \times (2/b - 2 \sin \phi / x + \beta z / b^2) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、bとβは滴の形状によって決まる常数、φは接触角、xは滴の最大半径、zは滴の最大半径部から頂点までの距離である。しかしこの方法は、試料の完全なる軸対称性を前提とするものであるが<sup>3)</sup>、実際の融体滴は完全な軸対称

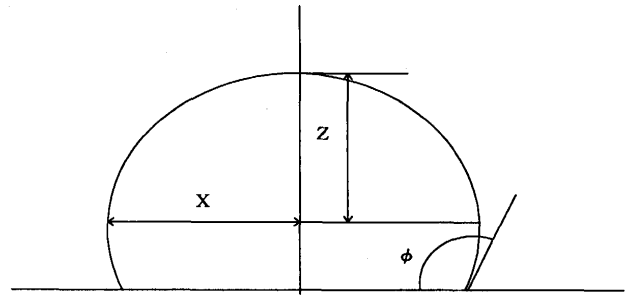


Fig. 1. Schematic drawing of a sessile drop.

であるとは言い難く、また各パラメーターを精度高く計測することも容易ではないことから、測定値には数パーセントの誤差が持ち込まれることも稀ではないと言われている<sup>17)</sup>。また(1)式は本来、濡れ難い試料台上に静置されている液滴についてのみ成立するものであって、濡れやすい(φ<90°)試料に対して適用することはできない。

そこで本研究では、室温から融体域にわたる広い温度範囲における密度を同一方法で精度高く測定することによって、信頼性の高い凝固収縮率を得るために、静滴法に基づく測定装置で撮像した試料断面形状から区分求積法で体積を求め、予め測定した重量より密度に変換する方法を用いることにした。この方法における誤差の検討結果は、すでに報告したとおりである<sup>2,3,5,18)</sup>。

## 2.2 測定方法

## 2.2.1 実験装置

用いた実験装置<sup>2-5)</sup>の概略をFig. 2 (a) (b)に示す。本装置は、炉内の試料台上に静置した試料に、水平方向から平行

平成9年2月20日受付 平成9年5月16日受理 (Received on Feb. 20, 1997; Accepted on May 16, 1997)

\* 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R&D Lab., Nippon Steel Corp., 5-3 Tokaimachi, Tokai, 476)

\* 2 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 (現:(財)金属系材料研究開発センター) (Nagoya R&D Lab., Nippon Steel Corp., now The Japan Research and Development Center for Metals)

\* 3 工業技術院名古屋工業技術研究所 (National Industrial Research Institute of Nagoya, Agency of Industrial Science and Technology)

光線を照射し、そのシルエット像をCCDカメラを介して画像解析装置に取り込むことにより密度と表面張力を求めるものであって、光源とカメラは図中紙面に垂直方向に配置した。

2.2.2 供試料

測定に用いた純鉄、Cr鋼、Fe-P合金、Fe-Ti合金の組成をTable 1に示す。本試料の作成は次のとおりである。電解鉄を原料として真空溶解炉で溶解し、Al脱酸、成分調整を行った後、溶鋼を鉄製サンプラー(直径30mm、高さ55mm)により採取した。これを、Fig. 2 (b)に示す直径5mmのコマ状に旋盤加工したものを試料とした。Al脱酸は、測定中におけるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいは、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の発生を防止するために行ったものである。試料は、十分脱脂、脱水、乾燥した後、測定前後に秤量した。なお、測定精度の確認のために、試薬特級の水銀についても常温における密度測定を行った。

2.2.3 実験手順

光源、試料台、カメラの光学系の軸合わせをレーザー光

線を用いて行った後、水平度を調整した表面研磨マグネシア試料台(直径20mm、厚さ5mm)上に試料を置いた。次に、油回転ポンプにより炉内を排気した後、約10°C/分で昇温、約300°Cにおいて炉内に精製Arガスを導入し、これ以降、600ml/minの流量でArガスを流しつつ昇温し、測定を行った。融点近傍では昇温、降温速度を1.5°C/minに下げ、試料形状の変化を観察して溶融、凝固を確認した。撮像は、室温から1650°Cまで、固体域では100°C毎、融体域では25°C毎に行い、同一温度に少なくとも2分間保持して十分熱平衡を保った後行った。機械加工のままの試料はほぼ完全な軸対象の形状であるので、昇温時の固体域においては一方向のみから撮像した。溶融後は、軸対象からの偏倚を考慮して、試料台を回転させ、6方向から昇温時、降温時の両方で撮像した。

2.3 密度と凝固収縮率の算出方法

撮像した試料像は画像解析装置に取り込んだ後二値化処理を行った。ここで、発光する試料と背景の境界部において横方向のx軸に対する輝度の変化の微分が最大となる位置を特定し、この位置の輝度を二値化のしきい値とした。これにより明確な試料の輪郭像を得た。この輪郭像から区分求積法により体積を計算し、固体域では昇温時は1方向の測定値および降温時は6方向の平均値を、融体域では6方向の平均値をその温度における体積とした。実験前後に秤量した試料重量からこれを密度値に換算した。

得られた密度と温度の関係から(2)式で定義される凝固収縮率 $\Delta\rho_{L-S}$ を求めた。

$$\Delta\rho_{L-S} = (\rho_S - \rho_L) / \rho_S \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $\rho_S$ 、 $\rho_L$ はそれぞれ固相線温度 $T_S$ 、液相線温度 $T_L$ における密度であって、固相域と液相域それぞれで測定値を最小二乗法で直線近似し、 $T_S$ 、 $T_L$ に外挿して求めた。なお、 $T_L$ 、 $T_S$ の合金濃度依存式は、Fe-P合金とFe-Ti合金については文献6)、高Cr合金については文献7)に示す式を用いた。

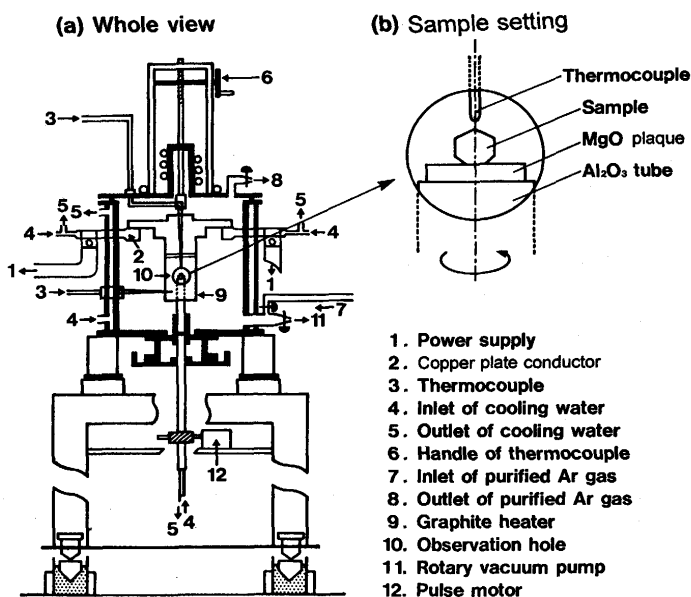


Fig. 2. Schematic view of experimental apparatus.

Table 1. Chemical composition of samples (mass%).

alloys	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Cr	Ni	Cu	N	O
pure iron	<0.002	0.002	0.01	<0.001	0.001	0.002	-	0.008	0.003	0.002	0.001	0.0074
Fe-9.0%Cr	0.12	0.02	0.50	0.01	0.006	0.006	-	9.0	0.06	-	0.001	0.0074
Fe-12.8%Cr	0.20	0.26	0.65	0.01	0.003	0.003	-	12.8	0.14	-	-	-
Fe-0.05%P	<0.002	0.004	0.01	0.050	0.001	0.002	0.002	-	-	-	0.001	0.0055
Fe-0.1%P	<0.002	0.004	0.01	0.107	0.001	0.001	0.002	-	-	-	0.001	0.0037
Fe-1%P	<0.002	0.004	0.01	1.0	0.001	0.001	0.002	-	-	-	0.001	0.0028
Fe-0.15%Ti	<0.002	0.001	0.01	0.001	0.0003	0.01	0.137	0.0018	0.001	-	0.001	0.0018
Fe-0.5%Ti	<0.002	0.002	0.01	0.001	0.0003	0.02	0.536	0.0018	0.001	-	0.001	0.0018

### 3. 実験結果

#### 3.1 室温における密度

本実験の測定精度を検証するために、室温における純鉄と水銀の密度を測定した。その結果純鉄は7.85(20°C)、水銀は13.57(25°C)であった。本測定結果は過去の報告値(純鉄7.87(20°C)<sup>13)</sup>、水銀13.5336(25°C)<sup>22)</sup>とよく一致しており、室温において本方法は十分精度のある方法であることが確認できた。

#### 3.2 室温から1650°Cにおける純鉄の密度と凝固収縮率

室温の $\alpha$ 相域から融体域にわたる純鉄の密度の測定結果をFig. 3に示す。図中の記号 $\circ$  $\triangle$  $\square$  $\diamond$ はそれぞれ1連の測定結果を表しており、合計4回の測定を行った。いずれの測定でも、変態点における密度の不連続が明瞭に検出できた。 $\alpha$ 相域において若干ばらつきがあるものの、高温下の $\gamma$ 相域、 $\delta$ 相域、液相域における測定値の標準偏差はそれぞれ0.035, 0.024, 0.044の程度であり、良好な精度であった。

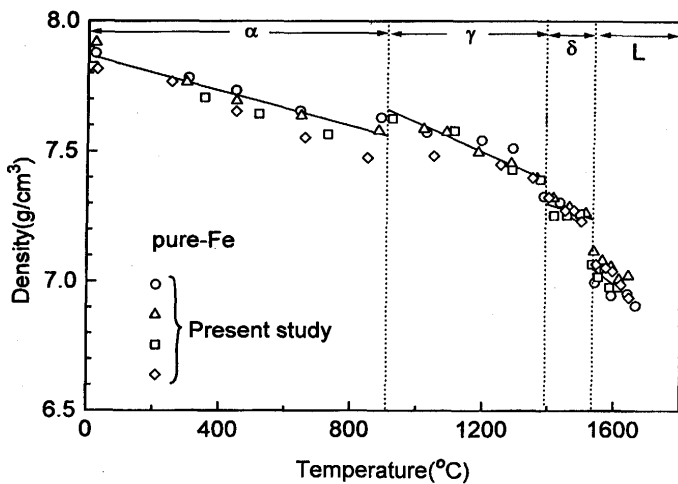


Fig. 3. Dependence of temperature on the density of pure iron.

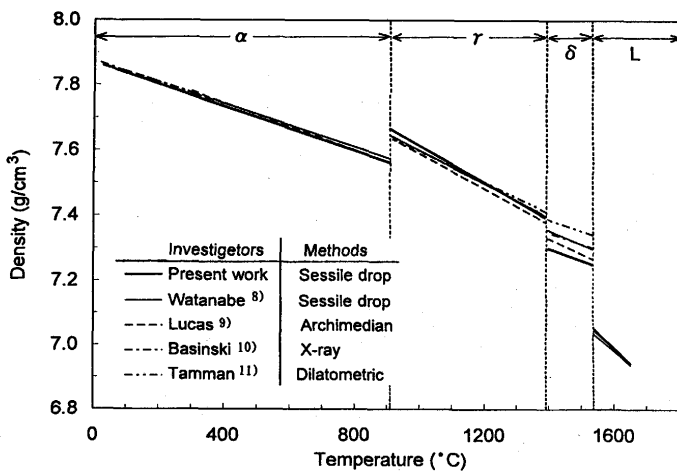


Fig. 4. Dependence of temperature on the density of pure iron.

これらの測定値から得た、密度 $\rho$ と温度 $T$ の1次回帰式を(3)~(6)式に示す。

$$\alpha\text{相域: } \rho_{\alpha} = 7.87 - 3.39 \times 10^{-4}T \quad (25 \sim 911^{\circ}\text{C}) \quad \dots\dots (3)$$

$$\gamma\text{相域: } \rho_{\gamma} = 8.18 - 5.66 \times 10^{-4}T \quad (911 \sim 1392^{\circ}\text{C}) \quad \dots\dots (4)$$

$$\delta\text{相域: } \rho_{\delta} = 7.81 - 3.65 \times 10^{-4}T \quad (1392 \sim 1536^{\circ}\text{C}) \quad \dots\dots (5)$$

$$\text{液相域: } \rho_L = 8.49 - 9.34 \times 10^{-4}T \quad (1536 \sim 1650^{\circ}\text{C}) \quad \dots\dots (6)$$

密度 $\rho$ の単位は $\text{g}/\text{cm}^3$ 、温度 $T$ は $^{\circ}\text{C}$ である。固体域における測定結果を他の研究者による測定結果<sup>8-11)</sup>と比較して、Fig. 4に示す。本測定結果は、 $\alpha$ 相域、 $\gamma$ 相域において従来の測定値とほぼ一致している。 $\delta$ 相域においては、従来の報告値よりも若干低い値であるが、 $\delta$ 相域は報告者による差が大きいため、直ちに、本結果の誤差とは断定できない。液相域においても過去の報告の中で本測定と同じ静滴法を用いた渡辺ら<sup>8)</sup>の結果とよく一致している。純鉄の凝固収縮率の測定結果をTable 2に示す。本実験結果は $2.5 \pm 0.4$  vol%であった。過去の報告値と比較して本実験結果は妥当と考えられる。

#### 3.3 鉄の密度に対する合金元素の影響

##### 3.3.1 Crの影響

9%Cr合金、13%Cr合金について室温から融体域まで密度を測定した結果をFig. 5とFig. 6に示す。9%Cr合金は5回、13%Cr合金は3回の測定を行った。13%Cr合金の固液共存域以外では、9%Cr合金、13%Cr合金両方ともに、測定値の標準偏差はそれぞれ0.03から0.04であり、十分良好な測定精度であった。

##### 3.3.2 Pの影響

Fe-0.05%P, 0.1%P, 0.15%P合金の、室温から融体域までの密度の測定結果をFig. 7に示す。本実験で測定した純鉄の密度と比較すると融体域においては両者はほぼ同じ密度値が得られたが、 $\delta$ 域においてはFe-P合金の方が密度が1% (0.08 $\text{g}/\text{cm}^3$ )高いことが分かった。

##### 3.3.3 Tiの影響

Fe-0.15%Ti合金の室温から融体域までの密度の測定結果をFig. 8に示す。本実験で測定した純鉄の密度と比較す

Table 2. Solidifying shrinkage of pure iron (vol%).

authors	solidifying shrinkage
K.Ogino et al. <sup>12)</sup>	2.21
A.A.Vertman et al <sup>25)</sup>	2.65
P.J.Wray <sup>24)</sup>	3.16
A.S.Basin et al. <sup>23)</sup>	3.29
L.D.Lucas <sup>9)</sup>	3.34 $\pm$ 0.6
S.Watanabe et al. <sup>8)</sup>	3.56
Present authors	2.5 $\pm$ 0.4

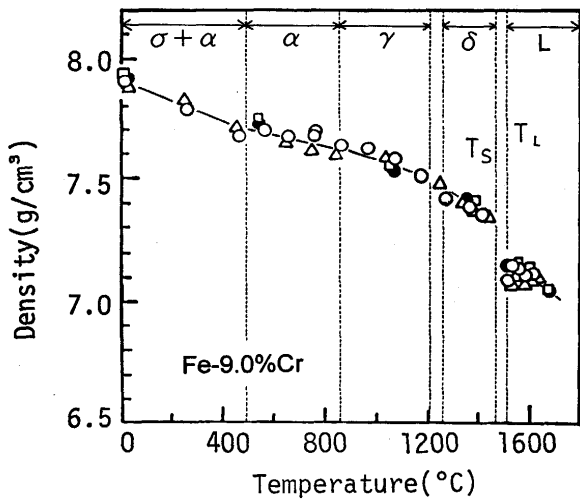


Fig. 5. Dependence of temperature on the density of Fe-9%Cr alloy.

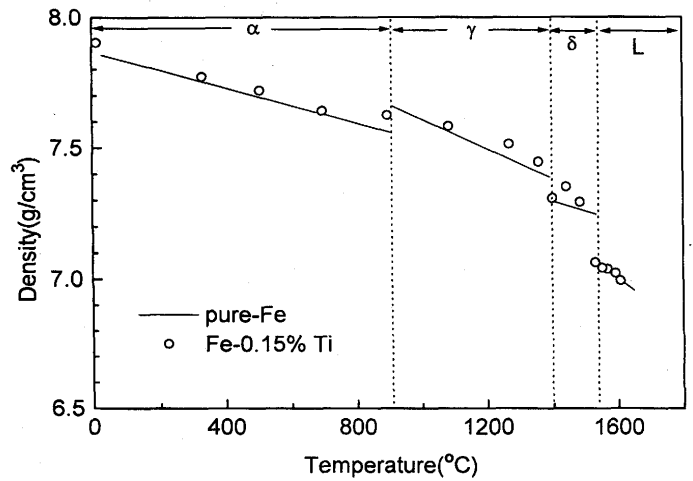


Fig. 8. Dependence of temperature on the density of Fe-Ti alloys.

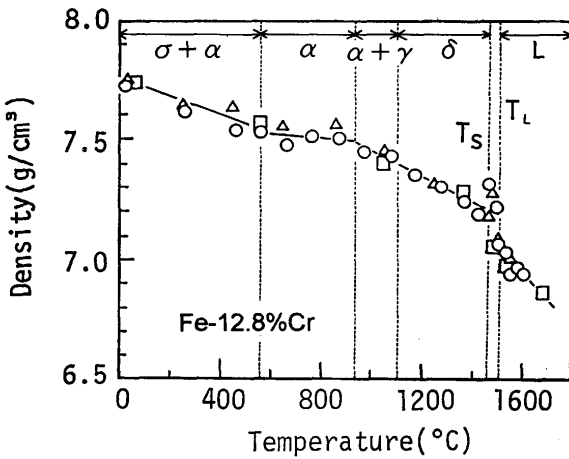


Fig. 6. Dependence of temperature on the density of Fe-12.8%Cr alloy.

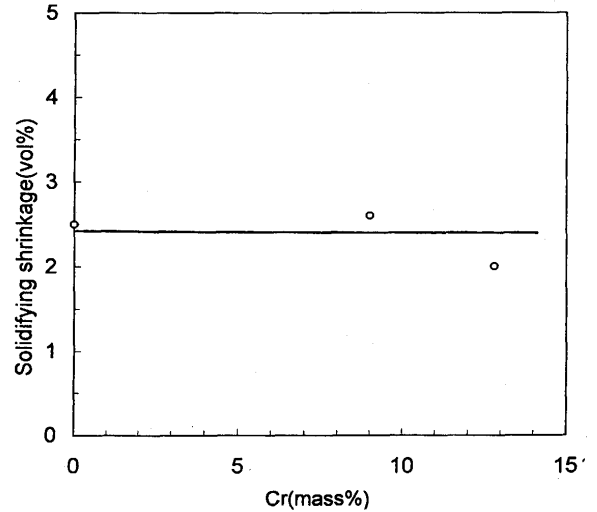


Fig. 9. Solidifying shrinkage of Fe-Cr alloy.

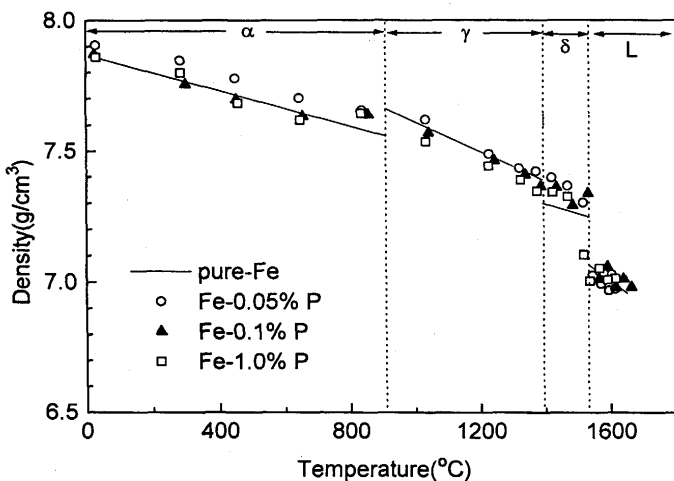


Fig. 7. Dependence of temperature on the density of Fe-P alloys.

ると、融体域においては両者はほぼ同じ密度であるが、 $\delta$ 域においては、Fe-Ti合金の方が密度が $0.8\%$  ( $0.06\text{g/cm}^3$ ) 高いことが分かった。

### 3.4 凝固収縮率に対する合金元素の影響

#### 3.4.1 Crの影響

Fe-Cr合金の凝固収縮率の測定結果をFig. 9に示す。9%Cr合金は $2.6\text{ vol}\%$ 、13%Cr合金は $2.0\text{ vol}\%$ の凝固収縮率であった。純鉄の凝固収縮率が $2.5 \pm 0.40\text{ vol}\%$ であるので、0~13%Crの範囲で、凝固収縮率は純鉄と変わらず、Crの影響はほとんど無視できる程度であることが分かった。

#### 3.4.2 PおよびTiの影響

Fe-P合金およびFe-Ti合金は、Fig.10に示すように、合金元素の添加濃度の増加に伴って凝固収縮率が大きくなることが分かった。特に0.05%以上のP濃度では、凝固収縮率が純鉄の $2.5\%$ から $3.8\%$ まで増加することが分かった。Ti

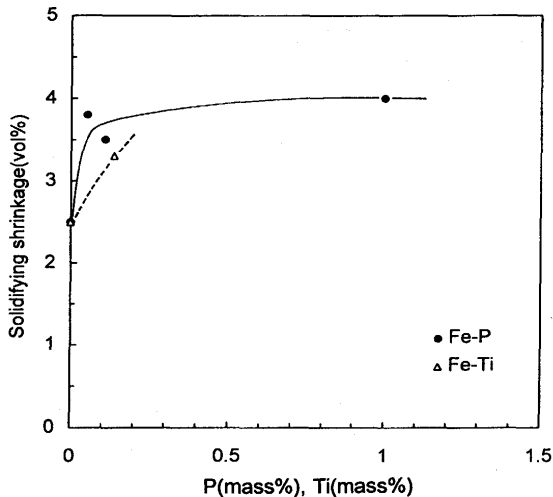


Fig. 10. Solidifying shrinkage of Fe-P and Fe-Ti alloys.

についても0.15%の添加で凝固収縮率が純鉄の2.5%から3.3%まで増加する。これは、前述のとおり、 $\delta$ 相の密度がPおよびTiの添加により増加することによる。

## 4. 考察

### 4.1 測定精度の評価

本測定結果の絶対誤差(真値からのずれ)と相対誤差(ばらつき)を評価する。

#### 4.1.1 絶対誤差

撮像画像上の寸法と実寸法の換算に用いる3種類の基準球(真円ベアリング球, 直径5.550, 6.336, 7.931mm)について, それぞれ連続して9回の撮影を行って画像の直径を測定したところ, その標準偏差は $\pm 0.1\%$ であり, 9回の平均値の標準偏差は $\pm 0.03\%$ と見積もれる。すなわち, 真値からのずれはほとんど無視できる。これは, 室温における水銀, および純鉄の密度の測定値が, 0.3%以下の誤差の範囲で過去の報告値と一致していることから, 十分良好な正確さであると考えられる。

#### 4.1.2 相対誤差

相対誤差は, 1) 試料の軸対象からのずれに起因する誤差, 2) 画像解析時の原画像の二値化処理時の誤差, が考えられる。1)については, 液滴の歪みに起因するもので, 水銀, 溶鉄ともに6方向からの密度測定結果から,  $\pm 0.5\%$ の標準偏差であった。従って6回の平均値の標準偏差は $\pm 0.2\%$ と見積もることができる。2)については, 同一撮像を用いて, 二値化のしきい値を繰り返し測定して得た標準偏差の範囲で変化させて, 密度の測定値に対する影響を検討した。その結果, 密度の測定値の標準偏差は $\pm 0.1\%$ 程度であった。両者を合わせても, 本実験結果の標準偏差は高々 $\pm 0.3\%$ 程度と考えられる。これは, 純鉄の高温における密度測定値の標準偏差が $\pm 0.5\%$ であったことから納

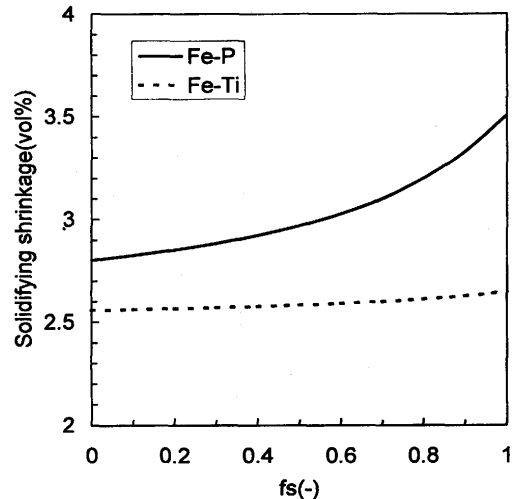


Fig. 11. Change in solidifying shrinkage of Fe-P and Fe-Ti alloys during solidification.

得できる。従って, 本実験の密度の絶対誤差と相対誤差を合わせた測定誤差は, 標準偏差で $\pm 0.5\%$ 程度であると考えられる。

### 4.2 凝固収縮率の妥当性

一般に, 金属は, 分子性結晶やイオン性結晶に比べて融解に伴う体積変化は小さく, 純金属の体積変化率は, 融解前の結晶構造が体心立方の場合は約2.5%, 面心立方あるいは六方最密では3.8~6.3%となることが示されており<sup>14,15)</sup>, 荻野ら<sup>12)</sup>は $\delta$ 鉄は体心立方構造であることから, 従来の体積変化率3.0%以上の報告値は少し大きすぎると指摘している。従って, 本実験結果の純鉄の凝固収縮率2.5 vol%は妥当な値であると考えられる。

### 4.3 凝固中のマイクロ偏析による凝固収縮率の変化

実際の鋳片では偏析により液相の濃度が変化する。そこで, PとTiの凝固偏析の影響による凝固収縮率の変化を検討する。まず, 凝固時における樹間の溶鋼へのPとTiの濃縮をClyneとKurzらのマイクロ偏析解析式(7)式~(9)式<sup>16)</sup>を用いて算出した。

$$C_L = C_0 (1 - (1 - 2\Omega K_0) f_s)^{\frac{K_0 - 1}{(1 - 2\Omega K_0)}} \dots\dots\dots (7)$$

$$\Omega = \alpha (1 - \exp(-1/\alpha)) - (1/2)\exp(-1/(2\alpha)) \dots\dots\dots (8)$$

$$\alpha = D_s t_s / L^2 \dots\dots\dots (9)$$

ここで,  $C_L$ は境界層中の溶質濃度,  $C_0$ は凝固前の液相の溶質濃度,  $K_0$ は平衡分配係数,  $f_s$ は固相率,  $D_s$ は固相内拡散係数,  $t_s$ は部分凝固時間,  $L$ は1次デンドライトアーム間隔の1/2幅である。 $C_0 = 0.01\%$ ,  $t_s = 1.55$  s,  $L = 300$   $\mu$ m, Pについて $D_s = 6.3 \times 10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ <sup>21)</sup>,  $K_0 = 0.23$ <sup>20)</sup>, Tiについて $D_s = 2.1 \times 10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ <sup>21)</sup>,  $K_0 = 0.4$ <sup>19)</sup>として計算した最終凝固部の凝固偏析度 $C_L/C_0$ はPでは4.5, Tiでは2.4であり, Pの偏析度が顕著でTiの約2倍大きい。この結果と, Fig.10を用いて各固相率における凝固収縮率を見積もった結果をFig.11に示す。0.01%のPの添加により, 凝固開始時

2.5%であった凝固収縮率は凝固末期には3.5%まで増加すると推定される。これは、凝固末期にはPが4倍以上偏析すること、凝固収縮率に対するPの影響が0~0.05%Pの範囲で顕著に大きいことによる。一方、0.01%のTi添加ではほとんど凝固収縮率は変化していない。これは、凝固偏析度がPの1/2程度であり、凝固収縮率の濃度変化率も1/5程度であり、結局両者合わせてもPの1/10程度の影響しか現れないためである。

## 5. 結言

静滴法により、純鉄および鉄合金の密度と凝固収縮率の測定を行い、以下の結論を得た。

(1)室温から融体域にわたる広い温度範囲における純鉄の密度を測定し、下記の値を得た。また、純鉄の凝固収縮率として、2.5%を得た。

$$\alpha\text{相域}:\rho_{\alpha}=7.87-3.39\times 10^{-4}T(25\sim 911^{\circ}\text{C})\cdots\cdots(3)$$

$$\gamma\text{相域}:\rho_{\gamma}=8.18-5.66\times 10^{-4}T(911\sim 1392^{\circ}\text{C})\cdots\cdots(4)$$

$$\delta\text{相域}:\rho_{\delta}=7.81-3.65\times 10^{-4}T(1392\sim 1536^{\circ}\text{C})\cdots(5)$$

$$\text{液相域}:\rho_{L}=8.49-9.34\times 10^{-4}T(1536\sim 1650^{\circ}\text{C})\cdots(6)$$

密度 $\rho$ の単位は $\text{g}/\text{cm}^3$ 、温度 $T$ は $^{\circ}\text{C}$ である。

(2)密度と凝固収縮率に対するCr、PおよびTiの影響を定量化した。Crは0~13%の範囲で、凝固収縮率は変化せず、純鉄とほぼ同一であることが分かった。Pは0.05%以上添加することにより、凝固収縮率が3.8%まで増加した。また、Tiも0.15%添加することにより、凝固収縮率が3.3%まで増加した。これらは、 $\delta$ 相の密度がPおよびTiの添加により増加するためであることが分かった。

(3)Pを0.01%含有する場合、凝固収縮率は凝固開始時は2.5%であるが、凝固末期では3.5%まで増加することが

分かった。一方、Tiを含有する場合、凝固中の凝固収縮率の変化はPの1/10程度の影響であり、ほとんど無視できることが分かった。

## 文 献

- 1) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会編, 東京, (1971), 2.
- 2) 加藤 誠, 生田史朗, 河合達志, 長谷川二郎: 名工試報告, **31** (1982) 10, 277.
- 3) 加藤 誠, 生田史朗, 久保和明, 長谷川二郎: 名工試報告, **36** (1987) 6-7, 152.
- 4) 加藤 誠, 長沼勝義, 山田 守, 生田史朗: 名工試研究発表会第39回予稿集, (1985) 135.
- 5) 加藤 誠, 垣見英信: 材料とプロセス, **2** (1989), 148.
- 6) 上島良之, 小松伸行, 溝口庄三, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **73** (1987), 1551.
- 7) A.A.Howe: Ironmaking Steelmaking, **15** (1988), 134.
- 8) 渡辺俊六, 津 安英, 高野勝俊, 白石 裕: 日本金属学会誌, **45** (1981), 242.
- 9) L.D.Lucas: Mem. Sci. Rev. Met., **69** (1972), 479.
- 10) Z.S.Basinski, W.Hume-Rothery and A.L.Sutton: Proc. Roy. Soc. London, A, **229** (1955), 459.
- 11) G.Tammann and G.Bandel: Arch. Eisenhuettenw., **7** (1934), 571.
- 12) 荻野和己, 西脇 醇, 細谷陽三: 日本金属学会誌, **48** (1984), 996.
- 13) 金属データブック改訂3版, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1993), 10.
- 14) T.Gorecki: Z. Metallk., **65** (1974), 426.
- 15) S.Cho: Z. Metallk., **71** (1980), 47.
- 16) T.W.Clyne and W.Kurz: Met. Trans.A, **12A** (1981), 965.
- 17) 向井楠宏, 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, **31** (1976), 925.
- 18) 加藤 誠: 高温におけるスラグ及びメタルの物性測定, コンパス社, (1987), 280.
- 19) 第3版鉄鋼便覧I, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1981), 193.
- 20) 中村 泰, 江阪久雄: 鉄と鋼, **67** (1981), S140.
- 21) 「鉄鋼の凝固」付録 鉄鋼の凝固現象に関するデータ集, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1977), 付32.
- 22) 理科年表, 東京天文台編, (1984), 437.
- 23) A.S.Basin, Ya.L.Kolotov and S.V.Stantus: High Temp.-High Press., **11** (1979), 465.
- 24) P.J.Wray: Met. Trans., **5** (1974), 2602.
- 25) A.A.Vertman and E.S.Filippov: Izv. VUZov. Chern. Met., **4** (1964), 19.