高温域における Cr_2O_3 の炭素還元

下 尾 聰 夫* 岡 本 龍 幸**
安 藤 繁* 木 村 弘*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 12 (1987), pp. 1145-1151

Reduction of Cr_2O_3 with Solid Carbon at High Temperatures

Toshio Shimoo*, Tatsuyuki Okamoto**, Shigeru Ando*
and Hiroshi Kimura*

The rate of reduction of Cr_2O_3 by solid carbon has been investigated at high temperature from 1743 to 1993 K, and under an argon atmosphere. The rate of reduction has been determined from the mass loss measured by means of the thermo-balance. The physical situation of the reduction product has been examined by microscopic observation.

The powder of Cr_2O_3 in a graphite crucible as a reductant was hardly reduced, when the reduction product was solid carbide. The reduction was accelerated by continuous formation of Cr-C melt at high temperatures.

The reduction rate of Cr_2O_3 by powdered graphite decreased with increasing the particle sizes of both Cr_2O_3 and graphite. In the case of fine powder of Cr_2O_3 , the reduction product was formed around the graphite particle. The reduction was controlled by the diffusion of carbon or chromium in the product layer. The reduction of coarse particle of Cr_2O_3 proceeded topochemically and the graphite particle was not coated by the product. The reduction rate was analysed by means of the equation for rate controlled by gas diffusion through the porous product layer formed around Cr_2O_3 .

(Received April 3, 1987)

Keywords: reduction of Cr_2O_3 , solid carbon, high temperatures, thermogravimetry, reaction kinetics, rate-determining step

I. 緒 言

クロム鉱石の溶融還元によるフェロクロムおよび Fe-Cr 合金の製造プロセスの開発が試みられている。しかし溶融還元挙動について十分に解明されているとは言えないのが現状であり、とくにその基礎反応について詳細に調べる必要がある。この観点から、著者らはスラグ中酸化クロムの固体炭素による還元の反応機構について検討してきた⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。

溶融還元製錬法の一つとして、鉱石および炭材の粉末吹き込み法による還元が試みられている。この場合、溶融還元域の高温におけるクロム鉱石の炭素還元についての知見が必要とされている。クロム鉱石はクロマイトを主成分とし、脈石成分として MgO , Al_2O_3 等を含有していて、複雑な組成および構造を有するので、炭素還元機構の解明には多くの困難を伴うと考えられる。したがって、まずクロム鉱石の基本成分である Cr_2O_3 の炭素還元という単

純な反応系を設定し、その反応機構について明らかにすることにした。従来より、 Cr_2O_3 の炭素還元については数多くの研究報告があり、真空中⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾あるいは大気圧下⁽⁸⁾で検討されてきたが、いずれも比較的低温における固相還元に関するものである。

本研究では 1743 K~1993 K の高温域および Ar 雰囲気中において Cr_2O_3 粉末の炭素還元速度を測定し、とくに溶融還元温度域での反応機構について検討した。

II. 実 験 方 法

試料の Cr_2O_3 粉末は平均粒径 3×10^{-7} m の試薬特級品である。なお Cr_2O_3 粒径の影響を調べる実験では上記粉末を 98 MPa の圧力で加圧成形し、1873 K で焼結したものを粉砕して得た平均粒径 1.5×10^{-4} , 3.7×10^{-4} および 7.8×10^{-4} m のものを使用した。還元剤は平均粒径 5.8×10^{-5} m に粉砕した灰分 0.1% 以下の人造黒鉛を用いた。黒鉛粒径の影響を調べる場合、 1.5×10^{-5} , 7.1×10^{-5} および $13.6 \times$

* 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

** 大阪府立大学大学院生 (Graduate Student, University of Osaka Prefecture, Sakai)

10^{-5} m のものも実験に供した。実験は二通り行なった。 Cr_2O_3 粉末のみを黒鉛のつばに入れて還元する実験および Cr_2O_3 と黒鉛粉末の混合物の還元実験である。この混合物は粉末をメタノールでスラリー状にし、十分に攪拌混合したものである。炭素配合比の影響を調べる実験以外は、20% C (質量百分率) の試料を用いた。

実験装置はタンマン炉と自動電子天秤 (秤量 100 g, 感量 0.1 mg) から成っている。測定雰囲気は Ar であり、炉底より $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で流通させた。 Cr_2O_3 量が 5 g となるように秤量した試料を黒鉛のつば (内径 26 mm, 深さ 50 mm) に入れて天秤に接続し、所定温度に調整した炉均熱部に吊す。 Cr_2O_3 還元に伴う CO 発生による質量減少量を連続測定して、還元曲線を求めた。なお毎回の測定以前に空るつばを用いてブランク値を測定したが、その値は無視した。測定終了後の試料は還元生成物の顕微鏡観察および化学分析に供した。

III. 実験結果

熱力学的検討によると、 Cr_2O_3 と固体炭素との反応による還元生成物は温度および雰囲気中の $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比に応じて変化する⁽⁹⁾。本実験条件は Ar 雰囲気であり、また 1743 K ~ 1993 K の高温域である。このような場合には、高温である程、順次 Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 の炭化物および金属 Cr が生成され易くなる。

Cr_2O_3 と黒鉛との接触点において直接還元が開始するが、一旦 CO が形成されると、以後の還元は気相を介して進行すると考えられる。すなわちソリューション・ロス反応を伴う見掛け上の直接還元が進行するようになる。

いずれにせよ、総括的には反応の化学量論的關係から、 Cr_2O_3 の還元率 %R は式 (5) によって表わされる。

$$\%R = \{W_m \cdot (M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}/3M_{\text{CO}})/W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}\} \times 100 \quad (5)$$

ここに、 W_m : 熱天秤で測定した系の質量減少量

M_i : 成分 i の分子量

$W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$: 初期試料中の Cr_2O_3 の質量

%R と反応時間との関係によって表わした還元曲線を用いて、実験結果を評価した。

1. 黒鉛のつば中での Cr_2O_3 の還元

Cr_2O_3 粉末のみを黒鉛のつばに入れて、1793 K ~ 1993 K の各温度に保持して還元を行なった結果を Fig. 1 に示す。還元速度におよぼす温度の影響は非常に大きい。1793 K では還元の進行は緩慢であり、10.8 ks 後においても僅か %R = 7.0 に過ぎない。なお図示しなかったが、1743 K においては還元はほとんど進行していない。1893 K で

Fig. 1 Reduction curves of Cr_2O_3 at various temperatures.

は約 %R = 50 において還元曲線は屈曲し、それ以後において還元が促進されている。高温である程、屈曲点は低還元率へ移行している。1993 K においては僅か 1.3 ks の短時間で %R = 100 に達している。

測定終了後の試料断面の観察結果によると、るつば底は激しく侵食されていて金属光沢を有する生成物が存在していた。したがって融体を生じながら Cr_2O_3 還元が進行していることは明らかである。

Fig. 2 は還元生成物の顕微鏡写真を示す。1793 K および 1843 K では、試料は収縮しスポンジ状となり、るつば底から容易に剥離した。黒鉛に密着した白色の層は還元生成物である。1793 K では %R = 7.0 と低還元率であるために、生成物は薄く不連続な層となっている。1893 K では生成物層が未還元層と複雑に入り組んでいる。

黒鉛が炭化物で覆われると、式 (4) の反応に代って下記の反応が起る。

したがって Cr 炭化物と金属 Cr が共存する状態となる。Cr-C 系状態図⁽¹⁰⁾によると、約 1783 K において炭化物と Cr は共晶熔融する。1893 K で得られた還元生成物の炭素分析値は 4.1 ~ 4.7% であり、共晶組成に近い。したがって生成物は熔融していて、Cr-C 溶体中炭素による還元が進行する。

黒鉛のつば中で Cr_2O_3 を還元する場合、Cr-C 融体の生成が大きな影響をおよぼす。融体が存在しえない 1743 K では、事実上還元は進行しなかった。一方 1943 K 以上の高温では、融体が早期にかつ十分に生成されるために還元が著しく促進される (Fig. 1)。また熔融状態を維持するためには、還元消費される融体中炭素がるつば壁から供給される必要があるため、この点からも高温を必要とする。ところで Cr_2O_3 の高温還元は Fe_2O_3 のそれと反応機構が大きく異なっている⁽¹¹⁾。 Fe_2O_3 の還元では中間生成物の

Fig.2 Optical micrographs of reduced samples.

(A) 1793 K, 10.8 ks. %R = 7.0.

(B) 1843 K, 10.8 ks, %R = 53.1.

(C) 1893 K, 5.4 ks, %R = 51.9.

Dark areas of photos (A), (B) was filled with resin.

FeO が約 1673 K で溶融するために、酸化物融体の固体炭素による還元として進行する。

2. Cr_2O_3 と黒鉛粉末の混合試料の還元

上述の還元方式では Cr_2O_3 と黒鉛との接触状態が悪く、速やかな Cr_2O_3 還元を達成するためには、還元生成物が熔融状態を維持しうる高温を必要とした。 Cr_2O_3 と炭素粉末の混合試料を用いた実験では、例えば 1273 K の低温においても還元が進行している⁽⁸⁾。以下に混合試料を用いて 1743 K 以上の高温での還元実験を行なった。

Cr_2O_3 と炭素粉末の混合試料とこれを 98 MPa の圧力で圧粉成形して得られたタブレット(直径 20 mm)について、還元性の比較を行なった。いずれの試料も質量は 6.25 g であり、炭素配合率は 20% (質量百分率) である。両者の還元曲線を Fig.3 に示す。還元曲線の形状はジグモイド型であり、誘導期、促進期および停滞期の 3 期から成っている。なお高温での還元であるために、誘導期は極く短時間に過ぎない。しかし後に示すように、実験条件によっては誘導期が長時間におよぶ場合もあった。粉末と圧粉体試料との間において、還元速度の差はほとんど存在していない。とくに反応初期ではタブレット試料はるつば底の一部と接触しているのみで、一方粉末試料はるつば壁とも接触しているので、後者のるつばとの接触面積は著しく大きい。しかし還元曲線に差が認められないことは黒鉛のるつばとの反応が無視できて、専ら試料に配合した黒鉛粒子との反応によって Cr_2O_3 還元が進行していることになる。以下の還元実験はすべて粉末試料を用いて行なった。

Fig.4 および 5 は還元速度におよぼす試料中炭素配合率

Fig.3 Reduction curves of powder and tablet of Cr_2O_3 -C mixtures at 1893 K.

Fig.4 Effect of carbon percentage in sample on reduction rate of Cr_2O_3 at 1843 K ($r_o = 3 \times 10^{-7}$ m, $r_c = 5.8 \times 10^{-5}$ m).

Fig.5 Effect of carbon percentage in sample on reduction rate of Cr_2O_3 at 1943 K ($r_o = 3 \times 10^{-7}$ m, $r_c = 5.8 \times 10^{-5}$ m).

(質量百分率)の影響を示す。0%における結果は黒鉛をつば壁との反応による還元が非常に遅いことを意味している。とくに 1843 K の低温では、測定時間内においてはジグモイド型還元曲線の誘導期にとどまっている。炭素配合率が増加すると、誘導期が短くなるとともに還元が促進されている。各実験温度で生成する炭化物 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 に対する黒鉛粉末の当量配合比はそれぞれ 23.3% および 21.8% である。図より 20% 程度までは黒鉛配合量の増加によって還元は著しく促進されている。しかし上記当量配合比以上の過剰配合はほとんど速度に影響をおよぼさない。1843 K (Fig.4) では測定終了後の試料はすべて収縮した焼結体状となり、つば底とのみ接触して容易に剥離した。一方 1943 K (Fig.5) では炭素配合率 20% 以下の試料の還元生成物は熔融し、つば底に強く凝固付着していた。配合黒鉛の残留している 30% 試料の還元生成物の性状は 1843 K の場合と同様である。

Fig.6 は温度の影響を示す。試料中炭素配合率は 20% である。当然ながら、高温であるほど還元は速やかに進行

Fig.6 Reduction curves of Cr_2O_3 with carbon at various temperatures ($r_o = 3 \times 10^{-7}$ m, $r_c = 5.8 \times 10^{-5}$ m).

し、誘導期も短縮されている。%R = 100 の時点で、1843 K 以下の試料はスポンジ状となり、また 1893 K 以上の還元生成物は融体となっていた。

還元速度におよぼす Cr_2O_3 および黒鉛粒径の影響をそれぞれ Fig.7 および 8 に示す。いずれの場合も粒径の増加は還元速度を遅くする。同様な結果は他の反応系においても得られている⁽⁸⁾⁽¹²⁾。

Fig.7 Effect of particle size of Cr_2O_3 , r_o on reduction rate at 1893 K ($r_c = 5.8 \times 10^{-5}$ m).

Fig.8 Effect of particle size of carbon, r_c on reduction rate at 1893 K ($r_o = 3 \times 10^{-7}$ m).

IV. 考 察

Cr_2O_3 と黒鉛配合試料の還元について、反応機構の検討および速度解析を行なう。

Fig.9 は 1893 K における還元生成物の顕微鏡写真を示す。微細な Cr_2O_3 試料 ($r_o = 3 \times 10^{-7}$ m) と粗粒試料 ($r_o = 7.8 \times 10^{-4}$ m) とでは、還元生成物の状態は全く異なっている。すなわち微細試料の場合には主として黒鉛粒の周囲に白色の還元生成物が形成されていて、還元の進行とともに黒鉛粒径が減少し生成物層が厚くなっている。なお Cr_2O_3 粒と黒鉛粒を攪拌混合する際に生じた黒鉛微粒子は早期に

Fig.9 Optical micrographs of reduced samples. (A) $r_o = 3 \times 10^{-7}$ m, $r_c = 5.8 \times 10^{-5}$ m, $\%R = 25$. (B) $r_o = 3 \times 10^{-7}$ m, $r_c = 5.8 \times 10^{-5}$ m, $\%R = 75$. (C) $r_o = 7.8 \times 10^{-4}$ m, $r_c = 5.8 \times 10^{-5}$ m, $\%R = 50$. (D) $r_o = 7.8 \times 10^{-4}$ m, $r_c = 5.8 \times 10^{-5}$ m, $\%R = 75$. gray particle: graphite, white phase: carbide, dark gray particle: Cr_2O_3 . Carbide is formed around graphite particle in photo (A) and around Cr_2O_3 particle in photo (C), respectively. Space between particles was filled with resin.

酸化消滅し、微細な白色の還元生成物となって点在している(A)。このような還元状況は以下のように説明できる。

黒鉛粒と比較して Cr_2O_3 粒は著しく微細であるので、黒鉛粒の周囲に多数の Cr_2O_3 粒子が取り巻いている。接触点で開始する直接還元および以後のガス還元によって生成した炭化物は黒鉛粒を被覆することになる。

$\%R = 75$ の時点では、生成物は緻密であり、滑らかな面を形成しているので、半熔融状態近くになっていると思われる(Fig.9(B))。なお $\%R = 100$ では完全に熔融し、生成物はるつぼ底に存在していた。

一方、粗粒試料では Cr_2O_3 粒子の周囲に白色の還元生成物層が存在していて、トボケミカルに還元が進行している。 $\%R = 50$ では生成物層は多孔質であり、また大部分の黒鉛粒子は炭化物によっては覆われていないで露出している(C)。 $\%R = 75$ まで還元された状態では、 Cr_2O_3 粒子に付着している生成物層は緻密であり、一部にはるつぼ底に熔融滴下しているのが観察された(D)。

Fig.9(A), (B) と同一試料(20% C 配合)を 1893 K で還元した場合の生成物中炭素濃度は $\%R = 50, 75$ および 100 の還元率においてそれぞれ 13.8, 8.2 および 3.3% と定量された。還元の進行とともに濃度は減少していて、試料中黒鉛粒子が還元消費されている。 $\%R = 100$ における炭素濃度 3.3% の Cr-C 合金は 1893 K において熔融している⁽¹⁰⁾。

以上の結果から、次の反応機構が考えられる。本実験条件下で生成しうる炭化物 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 の当量配合比はそれぞれ 23.3 および 21.8% C である。この値以下の配合比率の試料では $\%R = 100$ に達する以前に炭素粒子を消費し尽すことになる。したがって、それ以後では式(1)と(6)あるいは式(2)と(7)の反応の組み合わせによる連続反応が進行して、生成物中炭素を減じることになる。粗粒の Cr_2O_3 還元の場合には、この状況が概ね該当すると思われる。しかし微細な Cr_2O_3 の場合、炭素の周囲は炭化物によって覆われるので、炭素が残留していても比較的早期より上記連続反応に基づいて Cr_2O_3 の還元が進行する。

金属クロム製造を目的とした炭素還元の研究によると、反応初期には炭化物を生じるが、後期になると炭化物と Cr_2O_3 との間において反応が進行するようになる⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。後者の反応については同様な気相を介した機構が考えられている。

Cr と炭化物は約 1773 K で共晶熔融する⁽¹⁰⁾ ので、最終的に還元生成物は融体となり、とくに高温では生成物粒子が凝集して滴下し、るつぼ底に溜っていた。30% 炭素の試料では $\%R = 100$ においても炭素粒子が残留しているので、1893 K の高温でも生成物は熔融しないで、スポンジ状を呈していた。

微細な Cr_2O_3 試料と粗粒試料では反応機構が全く相違

している。微細試料では炭素粒の周囲に緻密な生成物層が形成され、式(1)と(6)あるいは(2)と(7)の反応の組み合わせによって還元が進行する。Fig.4, 5および8の結果はいずれも律速過程が式(6), (7)の反応側にあることを示唆する。次の諸過程が考えられる。

- (i) 粒子間気孔を通しての CO , CO_2 の移動
- (ii) 生成物層における C , Cr の移動
- (iii) 界面反応, 式(6), (7)

Cr_2O_3 の還元反応は(ii)の固相拡散の過程によって律速されている可能性が大きい。この場合、放物線則が適用できて、球形試料では次式が成立する。

$$\{1-(1-x)^{1/3}\}^2 = k'_c \cdot t \quad (9)$$

ここに k'_c は定数であり、また x は炭素粒の反応率である。 x は炭化物生成反応の化学量論より計算した。炭化物として Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 の両者が考えられるので、化学量論比として平均値を用いた。

$$x = W_m \cdot (81M_c/69M_{\text{CO}} + 27M_c/21M_{\text{CO}}) / 2W_c \quad (12)$$

ここに W_c は初期試料中に配合された炭素の質量である。

Fig.6 に示した結果に対して式(9)の速度式を適用したのが Fig.10 である。いずれのプロットもかなり広範囲に直線性が成立している。各直線は原点を通らずに、90~150 s の間で時間軸と交差している。これは還元の誘導期に相当すると考えられる。高温の場合、反応率が大きくなるとプロットは直線関係から上方へ湾曲している。これは生成物が熔融、離脱するようになるためと推定される。

Fig.11 は k'_c のアレニウス・プロットを示す。良好な直線関係を満足していて、これより見掛けの活性化エネルギーを求めると 239 kJ/mol である。ところで $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系スラグの炭素還元⁽²⁾において、黒鉛に密着した緻密な生成物層が形成されている場合、放物線則が適用できることを示した。また活性化エネルギーとして 229 kJ/mol が得られた。上記本実験値はこの値とほぼ等

Fig.10 $(1-(1-x)^{1/3})^2$ vs time plots at various temperatures ($r_o = 3 \times 10^{-7}$ m, $r_c = 5.8 \times 10^{-5}$ m).

Fig.11 Temperature dependence of rate constant, k'_c ($r_o = 3 \times 10^{-7}$ m, $r_c = 5.8 \times 10^{-5}$ m).

しい。さらに Cr 炭化物中の拡散の活性化エネルギー 167~188 kJ/mol⁽¹⁶⁾ に比較的近い値である。以上の検討から、微細な Cr_2O_3 粒の還元は黒鉛粒周囲に形成された生成物層における固体拡散速度によって支配されていると結論できる。

粗粒試料では、還元が Cr_2O_3 粒の表面から内部へ、すなわちトポケミカルに進行している。炭材内装ペレットの還元ではクロマイト粒子がトポケミカルに還元され、気孔内拡散および化学反応の混合律速として解析されている⁽¹²⁾。 Cr_2O_3 粒子の周囲に形成された還元層の気孔率および気孔径は高温であるほど小さくなり、気孔内拡散の抵抗が大きくなると考えられる。高温域で還元を行なった本実験結果については、式(13)の気孔内拡散律速式を用いて速度解析を行なった。

$$3-2R-3(1-R)^{2/3} = k'_c \cdot t \quad (13)$$

ここに R は Cr_2O_3 の還元率(=% R /100)である。

Fig.12 は上記速度式の適用例を示す。誘導期を経た後、% $R = 70 \sim 80$ までの間において良好な直線関係が成立している。高還元率域においてプロットは直線関係より下方

Fig.12 $3-2R-3(1-R)^{2/3}$ vs time plots at 1893 K ($r_c = 5.8 \times 10^{-5}$ m).

へ偏倚している。これは生成物層の緻密化・融体化が起こり (Fig.9(d)), ガスの拡散が困難になるとともに, 式(13)の適用の前提条件を満足しなくなるためと考えられる。ところで本来 k'_0 と $1/r_0^2$ との間に比例関係が成立するはずである。しかし Fig.12 の結果に基づく, この関係が得られない。この理由の一つは Cr_2O_3 粒子に存在する細孔あるいは割れのため, 反応に関与する有効粒子径が r_0 と異なるからである⁽¹³⁾。

V. 総 括

Ar 雰囲気下, 1743 K 以上の高温で, 固体炭素による Cr_2O_3 の還元速度を測定した。

黒鉛るつぼ中で Cr_2O_3 を還元した場合, るつぼ壁と Cr_2O_3 との間に生成物層が形成される。この生成物が Cr-C 融体として溶融する高温では還元が迅速に進行する。一方, 生成物が固相となる温度では事実上還元が起らなかった。

つぎに Cr_2O_3 と黒鉛粒の配合試料を用いて還元を行なった結果は以下の通りである。

(1) 黒鉛粒子の添加量が増加すると, 還元が著しく促進される。しかし炭化物生成の当量配合比以上の過剰配合は還元速度に影響をおよぼさない。

(2) 黒鉛および Cr_2O_3 粒子の粒径 (r_c および r_o) の増大はいずれも還元速度の低下をもたらす。

(3) $r_o \ll r_c$ の場合には, 還元生成物は黒鉛粒の周囲に形成される。早期より CO 発生反応はブードワ反応から炭化物と CO_2 との反応へ変化する。速度式として放物線則が適用できて, 緻密な生成物層を通しての固相拡散が律速

段階である。

(4) $r_o \geq r_c$ の場合には, 酸化物粒子の周囲に生成物層が形成され, 還元がトポケミカルに進行する。黒鉛粒が生成物によって被覆されていないので, 還元末期までブードワ反応が進行する。 Cr_2O_3 粒子側の気孔内拡散律速式を適用することができた。

文 献

- (1) 下尾聰夫, 磯部 勤, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, 50(1986), 168.
- (2) 下尾聰夫, 磯部 勤, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, 50(1986), 646.
- (3) 下尾聰夫, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, 50(1986), 811.
- (4) 下尾聰夫, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, 51(1987), 439.
- (5) H.Tagawa and H.Nakajima: Bull. Chem. Soc. Japan, 35(1962), 1239.
- (6) 殿村一男, 西村山治, 近藤良夫: 水曜会誌, 15(1966), 502.
- (7) 北田泉三, 宮下文彬, 宮谷義六, 三宅敏夫, 松岡山彦, 上山純生: 日本金属学会誌, 40(1976), 187.
- (8) 片山 博: 日本金属学会誌, 40(1976), 993.
- (9) 片山 博: 日本金属学会会報, 16(1977), 851.
- (10) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1984), 446.
- (11) 月橋文孝, 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, 68(1982), 1880.
- (12) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, 71(1985), 1607.
- (13) Y.Maru, Y.Kuramasu, Y.Awakura and Y.Kondo: Met. Trans., 4(1973), 2591.
- (14) 北田泉三, 宮下文彬, 宮谷義六, 三宅敏夫, 金子豪: 日本金属学会誌, 44(1980), 728.
- (15) 北田泉三, 宮下文彬, 宮谷義六, 三宅敏夫, 金子豪: 日本金属学会誌, 45(1981), 1236.
- (16) P.ギルダンク: 技術者の拡散入門, 平野賢一, 岡田健 訳, 共立出版, (1984), 88.