論 文

UDC 543 : 65.011.56 : 669.779 : 669.781

自動化学分析による鋼中リンおよびホウ素分析*

川村 和郎**・大坪 孝至**・古川 洸**

Automatic Chemical Analysis of Phosphorus and Boron in Steel

Kazuo KAWAMURA, Takashi OTSUBO, and Takeshi FURUKAWA

Synopsis:

The automatic analytical methods for boron and phosphorus in steels have been studied using Technicon Auto Analyser.

The experimental results were as follows;

(1) Phosphorus in steel was found to be automatically determined successfully by the adaptation of the established molybdenum-blue spectrophotometric procedures.

When the iron content is below 50%, however, the violent evolution of SO_2 is caused by the remaining of much amount of sodium bisulfite which was not oxidized by ferric iron and makes it impossible to determine the phosphorus content due to the turbulence of the absorption curve.

The time required for analysis of 20 samples was 3 hours and remarkably shortened as compared with that by the manual analysis (about 7 hours).

(2) Boron in steel was found to be automatically determined successfully by the adaptation of the established methylene-blue spectrophotometric procedures which involve the strong phosphoric acid decomposition and the elimination of the interference from excess HF.

The time required for analysis of 20 samples was 2 hours and remarkably shortened as compared with that by the manual analysis (about 6 hours).

(Received Feb. 21, 1974)

1. 緒 言

近年、製鉄所における現場分析用機器の自動化は電子計算機を備えた VXQ, カントバックを中心として著しい発展をしており、このことが分析所要時間の短縮および分析精度の向上に大きく貢献している。しかしながら化学分析においては新しい分析法の開発あるいは装置の改良を中心とした各種省力化のための努力は続けられているが、化学分析には各元素ごとに方法が多く、また煩雑な操作の組合せが多いため、機器分析にみられるような一貫した自動化は相当おくれしており、依然として人手に依存しているのが現状である。最近において臨床医学関係、公害関係において数多くの試料を能率的に分析処理するために自動分析装置の開発ならびに導入がさかんに行なわれているが、鉄鋼においては、最近の鉄鋼技術の進歩にともない分析に関する要求も漸次きびしくなり、微量元素の定量、分析精度の向上などますます高度な分析技術を必要とするようになっており、限られた要員でこれ以上に処理件数をあげるのはきわめて困難な状態になっていることから化学分析の自動化は非常に重要な課

題となつてきている。当所ではこうした問題に対処するために連続フロー方式のT社・オートアナライザーを導入し、これまでの手作業法では作業性および精度の点で劣るホウ素、リンについて本装置を用い、作業分析として活用させるための検討をすすめてきたが作業性および精度ともに満足しうる結果を得たので報告する。

2. オートアナライザーの構成および特長

2.1 装置の構成

本装置の外観を Photo. 1 に、フローダイアグラムを Fig. 1 に示した。

2.2 装置の特長

(1) 連続フロー方式であるが、一定間隔の空気泡により溶液が細かく分断されるため、試料溶液相互間の汚染は無視できる。

(2) コイル、チューブなどの交換が容易であるため分析成分の切換えが簡単である。

* 昭和48年10月講演大会にて発表
昭和49年2月21日受付

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所

Photo. 1. Auto-analyser apparatus.

Fig. 1. Flow diagram of auto-analyser apparatus.

(3) 比色計は対数変換回路を使用しているのでアウトプットは濃度直線である。したがってキャリブレーションは一点補正でよい。

(4) ニッケル、クロムなどの有色イオンをともなう分析では自動的に有色イオンを補正する。

(5) 分析結果は記録計に吸光度曲線として記録されると同時に、デジタルプリンターでも濃度数値として印字される。

(6) 分析処理能力は1時間当たり20~120本の9段切換えである。

3. 鋼中リンの分析について

自動化学分析による鉄鋼中のリン分析については、P. H. SCHOLLES¹⁾、松本ら²⁾によつて報告されている。前者が連続自動式に対し、後者がバッチ自動式であるが、いずれも定量法原理はモリブデン青吸光度法である。この方法にはモリブデン青発色時の条件によつて加熱発色と室温発色があるが、われわれは本装置にどの定量法を適用すれば作業分析として活用できるかを調べるために室温発色を条件とする、ISO法(案)としてフランスから提案されている硫酸ビスマス・モリブデン青法³⁾お

よび加熱発色を条件とするJIS法⁴⁾について比較検討を行なった。

3.1 ISO法(案)による検討

3.1.1 試薬

(1) 亜硫酸ナトリウム溶液

亜硫酸ナトリウム (NaHSO_3) 30 g を水で溶かし 1 l とする。

(2) モリブデン酸アンモニウム溶液

モリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 10 g を水で溶かし 1 l とする。

(3) 硫酸ビスマス溶液

金属ビスマス 1.25 g を硝酸 5 ml と硫酸 140 ml でもつて加熱溶解し冷却後水で 1 l とする。

(4) 硫酸ヒドラジン溶液

硫酸ヒドラジン ($\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) 10 g を水で溶かし 1 l とする。

(5) 標準リン溶液 (0.01 mg P/ml)

リン酸カリウム (KH_2PO_4) 0.220 g を水で溶かし 500 ml メスフラスコに移し水で標線までうすめる。この原液を正確に水で 10 倍にうすめる。

3.1.2 試料溶液の調製

試料 1.0 g を 200 ml ビーカーにとり硝酸 (1+1) 10 ml および過塩素酸 (60%) 10 ml を加えて加熱分解しビーカー内部が透明になり、過塩素酸がビーカー壁を伝わつて逆流する程度に 5～6 分間保持する。放冷後、水約 40 ml を加えて塩類を溶かし、ロ紙 (No 5A) を用いて 100 ml メスフラスコにろ過し水で洗浄後、水で標線までうすめ自動分析用試料溶液とする。

3.1.3 分析方法

ISO 法 (案) についての細目検討を行ない、最適条件を Fig. 2 に示したマニホールドとした。

ISO 法 (案) では Fig. 2 からわかるように加熱部分が Fe^{3+} などの還元時のみであるため、あらゆる鋼種について溶液の流れは常に安定している。またモリブデン青発色時における過塩素酸の影響も試料溶液中に過塩素酸 (60%) 5～10 ml 添加しても吸光度の変化はなかつた。

3.1.4 分析結果

Fig. 2 に示したマニホールドでもつて各種試料について分析した結果を Table 1 に示した。

Table 1 に示した分析結果から明らかなように分析精度および有色イオンの補正については満足しうる結果であるが、本法の唯一の問題点としてヒ素の影響がわずかなではあるが現われることである。この問題については、JIS 法でなければ解決することは難しいと考え、本法ではこれ以上の検討は行なわなかつた。

3.2 JIS 法による検討

3.2.1 試薬

(1) 亜硫酸ナトリウム溶液

亜硫酸ナトリウム (NaHSO_3) 50 g を水で溶かし 1 l とする。

(2) モリブデン酸アンモニウム溶液

モリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$

Fig. 2. Manifold for phosphorus analysis by the ISO proposal method (ISO/SC 102/SC 2, N159F).

Table 1. Auto-analytical results of phosphorus in steel by adaptation of the ISO proposal method. (ISO/TC 102/SC 2 N 159F)

Sample	P standard value (%)	P determined (%)				
JSS 430-1	0.014	0.0158	0.0161	0.0160	As 0.021	
BCS 218-2	0.024	0.0284	0.0281	0.0283	As 0.036	
JSS 461-1	0.025	0.0249	0.0253	0.0251	As 0.009	
JSS 654-1	0.021	0.0203	0.0197	0.0201	Ni 19.80	Cr 24.71
JSS 154-1	0.015	0.0148	0.0145	0.0146	Ni 0.51	Cr 1.95
JSS 509-1	0.011	0.0113	0.0115	0.0111	Ni 2.56	Cr 2.74
JSS 653-1	0.038	0.0381	0.0377	0.0383	Ni 13.67	Cr 22.50

20 g を水 400 ml に溶かし硫酸 (1+1) 600 ml を加えて混合する。

(3) 硫酸ヒドラジン溶液

硫酸ヒドラジン ($\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) 0.2 g を水で溶かし 1 l とする。

(4) 標準リン溶液 (0.01 mg p/ml)

調製法は 3.1.1(5) に同じ

3.2.2 試料溶液の調製

調製法は 3.1.2 に同じ

3.2.3 分析方法

JIS 法についての細目検討を行ない、最適条件を Fig. 3 に示したマニホールドとした。

Fig. 3 の条件は普通鋼および低合金鋼を対象にしたマニホールドであるために超合金鋼等に適用すれば後述するようにモリブデン青発色時において亜硫酸ガスが発生し、溶液の流れを不規則にする。またモリブデン青発色

時における過塩素酸の適正な濃度範囲は Table 2 の結果から明らかなように、試料溶液中に過塩素酸 (60%) 5 ml 以上の存在は分析値を低下させる。したがって試料溶液調製時における過塩素酸白煙の処理時間は一定時間とする必要がある。

3.2.4 分析結果

Fig. 3 に示したマニホールドでもつて各種試料について分析した結果を Table 3 に示した。

Table 3 に示した分析結果から明らかなようにと素の影響がなくなり、分析精度および有色イオンの補正についても満足できる結果であった。ただ先にも述べたように本法に用いたマニホールドは普通鋼、低合金鋼を対象にしたものであり、これを高合金鋼、超合金鋼などに適用すれば試料溶液中の鉄存在量が少ないためにモリブデン青発色時に Fe^{3+} の還元消費されずに残留した亜硫酸ナトリウムが加熱分解によつて亜硫酸ガスを発生し、

Fig. 3. Manifold for phosphorus analysis by the JIS method (JIS G1214-1969).

Table 2. Effect of the amount perchloric acid added on analysis of phosphorus.

HClO ₄ added (ml)		P analytical results (%)				
		10	13	15	17	20
Sample						
NBS 32e	p 0.008 (%)	0.0076	0.0079	0.0074	0.0069	0.0060
JSS 230-1	p 0.011 (%)	0.0114	0.0111	0.0107	0.0098	0.0084
JSS 154-1	p 0.015 (%)	0.0147	0.0149	0.0144	0.0139	0.0121
JSS 654-1	p 0.021 (%)	0.0213	0.0213	0.0209	0.0201	0.0183
NBS 121C	p 0.028 (%)	0.0277	0.0279	0.0275	0.0267	0.0259

Table 3. Auto-analytical results of phosphorus in steel by adaptation of the JIS method (JIS G 1214-1969)

Sample	P standard value (%)	P determined (%)			
JSS 430-1	0.014	0.0137	0.0135	0.0137	As 0.021
BCS 218-2	0.024	0.0241	0.0243	0.0238	As 0.036
JSS 461-1	0.025	0.0246	0.0244	0.0249	As 0.009
NBS 55e	0.003	0.0032	0.0029	0.0030	As 0.007
NBS 32e	0.008	0.0080	0.0076	0.0083	Ni 1.17 Cr 0.68
JSS 230-1	0.011	0.0111	0.0114	0.0110	—
NBS 121c	0.028	0.0276	0.0280	0.0285	Ni10.51 Cr17.58
JSS 654-1	0.021	0.0209	0.0204	0.0207	Ni19.80 Cr24.71
JSS 509-1	0.011	0.0107	0.0110	0.0107	Ni 2.56 Cr 2.74
JSS 653-1	0.038	0.0381	0.0376	0.0380	Ni13.67 Cr22.50

Fig. 4. Recording chart of phosphorus analysis of Cr-steel.

これが溶液の流れを不規則にし、結果として Fig. 4 に示したBあるいはCタイプの吸光度曲線となる。したがって本法では鉄含有率 50% 以下の試料については定量不可能である。

3.2.5 作業性

現在、当所におけるリンの作業分析は鋼種によつて二つの方法を使い分けしている。すなわち普通鋼については学振法⁶⁾を用いており、その分析処理能力は35~40本/日・人である。一方、クロム、ニッケルなどを含む合金鋼についてはJIS法を用いているが、有色イオンを補正する操作が加わっているために、その分析処理能力は15~20本/日・人であり普通鋼に比べ作業性が劣る。

今回、本装置を用いた検討結果では普通鋼については40~50本/日・人であり、著しい作業能率の向上とはなら

ないが、合金鋼については普通鋼と同等の40~50本/日・人の処理能力を発揮することができるので作業能率の向上に貢献できる。ただ先にも述べたように今回は普通鋼、低合金鋼を対象にした検討であつたが、高合金鋼超合金鋼などの依頼試料比率が大であれば、これらの試料を対象にした分析条件を設定することにより普通鋼と同様の作業性が期待できるものと考えらる。

4. 鋼中ホウ素の分析について

自動化学分析計を鉄鋼中のホウ素分析に適用した報告はほとんど見当らず R. WILLIS⁶⁾が炭素鋼中のホウ素をカーミン吸光度法を用いて適用している程度である。しかしこの方法は濃硫酸を用いているために秤量ポンプの調整あるいは分析操作上とくに注意を要するという難

点がある。

したがって、われわれはホウ素定量法として一般化している JIS のメチレン青-ジクロロエタン抽出吸光度法⁷⁾ を本装置に適用するための検討を行なった。

4.1 試薬

(1) 硫酸アルミニウム溶液

硫酸アルミニウム $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \sim 18\text{H}_2\text{O}]$ 300 g を水で溶かしリン酸 (85%) 10 ml を加え、水で 1 l とする。この溶液を目孔 0.5μ 以下のろ過材を用いてろ過する。

(2) メチレン青溶液

メチレン青 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3 \cdot \text{SCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 0.374 g を水で溶かし水で 1 l とする。この溶液を目孔 0.5μ 以下のろ過材を用いてろ過する。

(3) 1,2-ジクロロエタン ($\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$)

4.2 試料溶液の調製

従来法では硫酸 (1+6) 60°C 溶解によつて Sol-B および In-Sol-B に分別定量していた。しかしこの方法では切削試料の形状あるいは試料組成等によつて溶解時間が異なるために微細な BN を含む試料などでは、これが Sol-B として定量される傾向にあり、そのため Sol-B と Insol-B の分配の再現性がよくない。また Insol-B をろ紙 (No 5C)-ろ紙バルブによつてろ別する際に微細な BN などは、その一部を損失させてしまい、結果として Total-B の低値となる。これらの問題を解決するために、これまでに鋼中ホウ素の状態分析法についての検討を行ない、その結果から Total-B 量とヨウ素・メタノール溶解残渣中の B 量との差をもつて Effective-B と表示することが適切であることが判明した⁸⁾。したがって、これまでの検討結果にもとづき切削試料およびヨウ素・メタノール溶解残渣の分解法に強リン酸を用いたホウ素定量法の検討を行ない⁸⁾ 試料の溶液化を次のような方法で調製することにした。

(1) Total-B 分析用試料溶液の調製

試料 0.5 g を 100 ml 石英ビーカーにとり混酸 (リン酸 9 + 硫酸 1) 10 ml を加えて加熱分解し、試料溶液が透明かつ白煙状態 (溶液温度 $280 \sim 300^\circ\text{C}$) で 10~15 min 強熱する。放冷後、水約 40 ml で粘着液を溶かし 100 ml ポリエチレン製メスフラスコに移し、これにフッ化水素酸 (5%) 10 ml を加えて水で標線までうすめ自動分析用試料溶液とする。

(2) Insol-B 分析用試料溶液の調製

試料 0.5 g を 100 ml の介在物分析用三角フラスコにとりヨウ素・メタノール溶液 (14%) 50 ml を加え室温にて磁気攪拌しながら溶解する。溶解後、目孔 0.3μ 以

下のセラフィルタあるいはニュークルポアフィルタのようなろ過材を用いて吸引ろ過し、残渣をメタノールで 4~5 回洗浄する。この残渣およびろ過材を 100 ml 石英ビーカーに移し、混酸 (リン酸 9 + 硫酸 1) 10 ml, 重クロム酸カリウム 1 g を加え、ろ過材の原形がなくなるまで静かに加熱分解する。ろ過材を完全に分解したなら Total-B 分析法と同様に強熱板上にて白煙処理を 10~15 分間行なう。以下 Total-B 分析法に準じて操作する。

4.3 分析方法

JIS 法のメチレン青-ジクロロエタン抽出吸光度法をそのまま本装置に適用するうえで問題となつた点は主として、(1): 過剰のフッ化水素酸が存在するためにガラス器具などが腐食される。(2): かりに(1)の問題が解決されても水洗操作が入ることによつて乳液液化し、そのためジクロロエタン抽出層と水溶液層の分離ができず水洗効果が発揮できない。(3): この定量法の難点である低抽出率の問題を本装置のなかでいかに工夫を加えるか。の三点である。(1)(2)についてはホウ素定量法の検討結果⁸⁾をもとに解決することができた。すなわち過剰のフッ化水素酸を硫酸アルミニウム溶液によつてマスクし、ホウ素錯体のみを直接ジクロロエタンに抽出する方法を本装置に適用することにした。(3)のジクロロエタンによるホウ素錯体の抽出技術については単純なミキシングコイルでもジクロロエタンを一定量かつ球滴形で送入することができれば、その効果はあるがこの状態を安定化させるための調整が難しい。したがってこの抽出を安定化させるために同じミキシングコイルに直径 2.5 mm のガラスビーズを充填したものを抽出器として使用することにした。これらの諸検討をもとに最適条件を Fig. 5 に示したマニホールドとした。

Fig. 5 に示した分析条件でもつて試料溶液を連続的に定量すれば、本来なら吸光度曲線は Fig. 6 に示した B 曲線のように試料間の分離が明確に示されるべきであるが、この条件では A 曲線となつてしまう。これは抽出前までは一定間隔の空気泡によつて試料相互間の汚染がなく分断されていたものがホウ素錯体の抽出にガラスビーズ入りの抽出器を使用したためにこの分断がこわれてしまうためである。したがって本法では試料間にブランク溶液を入れて定量することにした。その結果、吸光度曲線は C 曲線に示されるごとく明確に分離される。

またブランクの吸光度については過剰のフッ化水素酸を硫酸アルミニウム溶液によつて完全にマスクすれば無視できる程度の値になるが反面、試料の吸光度が相対的に低下するために本法では相対吸光度が最大となる条件に硫酸アルミニウム濃度を設定している。

Fig. 5. Manifold for boron analysis.

Fig. 6. Recording chart of boron analysis.

4.4 分析結果

Fig. 5 に示したマニホールドでもつて各種試料について分析した結果を Table 4 に示した。

硫酸 (1+6) 60°C-メチレン青ジクロロエタン抽出水洗法による従来法では検量線の彎曲化あるいは分析者の熟練度などの誤差要因があつて精度的には満足されるものではなかつたが、本法では Table 4 から明らかなように Total·B、Insol·B とともに個人差がなく高精度の分

析結果が得られている。Total·B について従来法と本法との比較では、実用鋼においては方法間の差がなく一致した結果であるが試験用鋼では従来法の分析値が低値となつている。このことは鋼中ホウ素の状態分析法の検討において明らかにするが⁸⁾、試験用鋼中に存在する BN が微細であり、また他の析出物、介在物などが共存していないためにロ紙 (No 5 C)-ロ紙パルプによつてロ別する際に BN の一部がロ過流れによつて損失するためであ

Table 4. Analytical results of boron of various samples.

Method Sample		The present method				H ₂ SO ₄ (1+6) 60°C	
		Total·B (%)		Insol·B (%)		Total·B (%)	Insol·B (%)
		Analyst·A	Analyst·B	Analyst·A	Analyst·B		
Experimental Steel	Fe-B-O	0·0054 0·0052 0·0052	0·0053 0·0052	0·0012 0·0012 0·0010	0·0011 0·0011	0·0048	0·0007
	Fe-B-N	0·0045 0·0045 0·0044	0·0044 0·0045	0·0031 0·0030 0·0031	0·0029 0·0030	0·0037	0·0017
	Fe-B-C	0·0058 0·0057 0·0057	0·0059 0·0056	0·0011 0·0010 0·0010	0·0011 0·0011	0·0047	0·0002
Commercial Steel	W	0·0063 0·0061 0·0064	0·0064 0·0062	0·0038 0·0039 0·0037	0·0036 0·0038	0·0060	0·0036
	H	0·0025 0·0025 0·0026	0·0024 0·0026	0·0026 0·0025 0·0025	0·0025 0·0024	0·0026	0·0020
	F 4	0·0047 0·0046 0·0046	0·0046 0·0046	0·0037 0·0039 0·0039	0·0039 0·0038	0·0046	0·0037
	F 5	0·0047 0·0049 0·0047	0·0048 0·0049	0·0022 0·0020 0·0022	0·0021 0·0020	0·0048	0·0021
	S	0·0041 0·0041 0·0040	0·0039 0·0040	0·0026 0·0024 0·0024	0·0025 0·0025	0·0040	0·0018
	T	0·0059 0·0056 0·0058	0·0059 0·0058	0·0042 0·0043 0·0042	0·0041 0·0042	0·0055	0·0031

る。一方, Insol·B については F 4, F 5 および W 試料のみが方法間の差が小さく, 他の試料はすべて従来法の分析値が低値を示している。実用鋼中に存在する Insol·B の組成については鋼中ホウ素の状態分析法の検討においてほとんどは B N であることが判明しており⁸⁾, この B N のうち微細なものが従来法では口過時における口過洩れあるいは試料の溶解条件によつて Sol·B 化するために Table 4 のような結果になるものとする。

4.5 作業性

従来法においては鋼種あるいは切削試料の形状によつて溶解時間が異なり, また定量法における複雑さも加わつて分析処理能力は Sol·B, Insol·B も含めて 20本/日・人が最大限であつた。しかし, これまでの検討結果にもとづく本装置の適用により, Total·B については切削試料の形状あるいは鋼の組成に左右されることなく短時

間に分解することができ, また定量法の簡略化によつて 50~60本/日・人の分析処理が可能となつた。Insol·B については試料の形状あるいは鋼の組成によつて溶解時間は一定ではないが普通鋼で 1 時間程度であり 30~40本/日・人の分析処理は可能である。ただ本法では Insol·B の分離にヨウ素・メタノール溶解法を用いているために高合金鋼のような試料には適用できないが, これについては今後の検討課題としたい。

5. ま と め

T 社オートアナライザーを用いて鋼中リンおよびホウ素分析についての検討実験を行ない次の結論を得た。

(1) リン分析についてはモリブデン青を定量法の原理とする二つの方法について検討を行なつたが室温発色を条件とするフランスから提案されている ISO 法(案)

ではヒ素の影響がわずかにあり作業分析法として適用することはできない。

(2) 加熱発色を条件とする JIS 法の検討結果ではヒ素の影響は解消されたが超合金鋼のような試料では溶液中に鉄存在量が少ないために加熱発色時に Fe^{3+} の還元消費されずに残留した亜硫酸ナトリウムが加熱分解によつて亜硫酸ガスを発生し、これが溶液の流れを不規則にするために試料組成の条件として鉄含有率が 50% 以上必要である。

(3) リン分析における試料溶液中の過塩素酸の濃度は分析値変動の要因となるため常に同一条件で溶液の調製をしなければならない。

(4) ホウ素分析についてはメチレン青-ジクロロエタン抽出法を用いた検討結果から、過剰のフッ化水素酸を硫酸アルミニウム溶液によつてマスクし、ホウ素錯体のみをガラスビーズ入りミキシングコイルを用いて直接ジクロロエタンに抽出する方法を本装置に適用した。

(5) 切削試料およびヨウ素・メタノール溶解残渣の分解に強リン酸分解法を用いて Total·B, Insol·B をそれぞれ定量し、その差をもつて Sol·B とした。

(6) 分析精度についてはリンおよびホウ素ともに従来の手作業法に劣らず優れており、とくにホウ素については分析誤差要因が減少し、Sol·B, Insol·B 分配の変動はなくなった。

(7) リン分析の作業性についてはクロム、ニッケル等の有色イオンを自動的に補正することにより能率向上されたことが特長であり、またホウ素分析については試料の溶液化に強リン酸分解法を用いたことと、定量法の改善、簡略化により分析処理能力を著しく高めることができた。

文 献

- 1) P. H. SCHOLLES and C. THULBOURNE: Analyst, 88(1963), p. 702
- 2) 松本, 田口, 小野: 鉄と鋼, 57(1971), p. 567
- 3) ISO 鉄鉍石委員会, 分析専門委員会資料
ISO 分 631 ISO/TC 102/SC2 N159F
- 4) JIS G 1214 (1969)
- 5) 吉野, 小野寺: 学振19委-5041 (1958)
- 6) R. R. WILLIS: Brit. Steel Corp. Res. Rep. GS/RO/TECH/78/1/71/C
- 7) JIS G 1227 (1969)
- 8) 川村, 大坪, 古川: 鉄と鋼, 60(1974)13, p.1944