

# 鉄冶金スラグについて

大阪大学工学部 荻野和巳

## 1. はしがき

鉄鋼製錬においては、溶鉱炉においても平炉、電気炉、転炉においても熔融スラグの存在のもとに銑鉄や鋼が作られる。このスラグは鉄鉱石の岩石分と銑鉄との分離のため、また銑鉄から鋼を製錬するためのおのの炉内において形成されるものであり、このスラグのコントロールによって冶金反応が円滑に進行するものであって、熔融スラグの製錬反応にはたす役割は極めて大きく、良質の銑鉄、鋼を得るためには、良質のスラグを作らねばならないといわれ、スラグの熔融状態の性状をよく知ることは鉄鋼製錬にとって不可欠な問題である。

しかし、スラグは後述するように、数種の酸化物の集合体であり、熔融状態の存在温度が高いために、その性状については従来、研究も比較的少なく、主として凝固後の色、外観、流動性などにより判断していたにすぎなかった。

しかし最近このスラグの熔融状態の性状に関する研究はとみに活発となってはきたが、いまだ十分にその性状を知りうるにまでは至っていない現状である。得られた研究結果においても統一的理解の出来ないものもあって、ますます今後の研究の発展が期待される。ここに鉄冶金スラグの構成、構造、性質などについて簡単にのべることにする。

## 2. 鉄冶金スラグの構成

鉄鋼製錬においては炉の種類や鋼種などによって種々

表 1 各種溶解炉におけるスラグ組成

溶解炉の種類	化学組成 (%)							
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
溶 鉱 炉	32	45	15	3	2.5	0.3	—	—
塩 基 性 平 炉	13	43	4	6	15	12	3	—
酸 性 平 炉	60	10	4	—	12	11	—	—
塩 基 性 転 炉	14	44	2	4.5	6	9	0.5	16.5
酸素上吹転炉	9.5	51.3	—	2.0	8	15.9	6.2	3.6
塩 基 性 電 気 炉	32	62	5	3	0.2	0.6	0.2	0.06
フェロマンガ 製錬電気炉	31	36	10	0.8	21	—	—	—

な組成のスラグが形成される。その一例を表1に示す。このようにスラグは数種の酸化物より構成されている。これらの酸化物はその性質上、塩基性、酸性、両性に分類されている。一般に塩基性酸化物は、それを構成するO<sup>2-</sup>イオンを放つものであり、酸性化物はそのO<sup>2-</sup>イオンを受け入れるものである。両性酸化物は場合によって塩基性とも酸性ともなりうるものである。このように分類された酸化物の分類すると表2のようである。

表 2 鉄冶金スラグにみられる酸化物の分類

塩 基 性	酸 性	両 性
FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MnO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
MgO	WO <sub>3</sub>	
Na <sub>2</sub> O	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
K <sub>2</sub> O		

それではこのような酸化物の集合体であるスラグは熔融状態ではどのような状態であろうか。この熔融スラグに関する知識に対しては根本的観点において著るしく相違する二説がある。すなわちその一つは F. Körber, W. Oelsen<sup>(1)</sup>, H. Schenck<sup>(2)</sup> らによって提唱されている分子説であって、熔融スラグが電氣的に中性な単独の酸化鉄および、それらの化合物からなっていると考える。これらの化合物が成分酸化物に解離し平衡すると仮定するものである。この考え方は歴史的に古く体系づけられているので現在における冶金反応を取扱う中心概念とな

っている。

他方、近年熔融スラグの性質特に電気化学的性質の測定によって熔融スラグが電氣的に中性の成分の集合体ではなくイオン解離している事実より、イオン溶液としての取扱いが Herasymenko<sup>(3)(4)</sup>, O. A. Esin<sup>(5)</sup> らによって開拓され引継いで多くの研究者によって発展されつつある。それでは、どのようなことから熔融スラグがイオン溶液であるかという

### 3. 溶融スラグのイオン溶液としての実証

溶融スラグは種々な研究——特に電気化学的研究，たとえば電気伝導後，電気分解，分解電圧などの測定——によって，そのイオン性が実証されている。

表 3 溶融スラグの電気伝導度の変化

	スラグ組成 (%)				$\kappa$ (ohm <sup>-1</sup> , cm <sup>1</sup> )				
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O	1600	1500	1400	1300	1200
溶鋸炉スラグの基本系 <sup>(6)</sup>	35.15	45.15	19.7		0.38	0.29			
	40.15	40.15	19.7		0.30	0.14			
塩基性平炉スラグの基本系 <sup>(7)</sup>	26.7	41.8		31.3			0.86	0.58	0.28
	23.7	38.8		38.0			1.06	0.99	0.59

たとえば電気伝導後であるが表3からあきらかなように溶融スラグの電導度は温度の上昇および塩基性酸化物の増加によって増大している。この値は代表的イオン伝導体である KCl, CaCl<sub>2</sub> などと大体よく類似しており，その温度係数も正であることからイオン性を示すことが推察される。種々は液体の電気伝導度を表4に示す。

表 4 各種液体の電気伝導度<sup>(8)</sup>

	種類	K1700° C (mho)
イオン溶液	KCl	4.1
	CaCl <sub>2</sub>	5
	CaO	3
	CaO—SiO <sub>2</sub> (CaO : 0.25~0.44 mol)	0.2~0.9
	MnO	10
	MnO—SiO <sub>2</sub> (MnO : 0.35~0.8 mol)	9.5~0.65
	FeO	324 (1500° C)
金属	Bi (液)	4×10 <sup>3</sup>
	Cu (液)	4×10 <sup>4</sup>
	Mo (固)	2×10 <sup>4</sup>

一方，電気伝導度よりイオン性が推定されたので次にこの溶融スラグを電気分解してみる。その結果電気分解後はスラグの組成が両極において明白に変化し，陰極側では塩基性酸化物の増加，陽極では酸性酸化物の増加が認められる。また電流効率の測定結果は Faraday の法則との適合性を示している。これらの事実より，溶融スラグが電氣的に中性の酸化物の集合体というより，イオン溶液と考える方が妥当と思われる。それではこのようにイオン性溶液と考えた溶融スラグはどのような構造をし，

どのようなイオンがどんな形で存在しているだろうか。

### 4. 溶融スラグの構造

すでにのべたようにスラグは数種の酸化物の集合体であるが，ほとんどの場合，SiO<sub>2</sub> を含有しているので，複雑な珪酸塩と考えることができる。溶融状態のスラグの構造を直接X線によって研究した結果は，ほとんどみられないが，固体の珪酸塩——ガラス，耐火物，鉱物など——に関する研究から推察することができる。それによると Si<sup>4+</sup> イオンが中心となった酸素四面体 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> が構造単位となって，これが含有する他成分の量によ

って種々な形に結び合って plane, ring, chain などを作っていると考えられている。たとえば2価の金属酸化物を SiO<sub>2</sub> に異った量添加したときの融体の状態を推定すると図1のようになると考えられる。金属酸化物の添

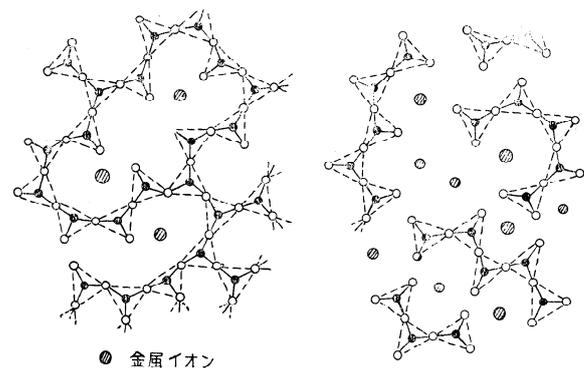


図 1 2 価の金属酸化物を SiO<sub>2</sub> に添加した場合の融液の状態

加によって SiO<sub>4</sub> 四面体の規則正しい三次元的立体網目構造は分裂され，金属酸化物の増加と共に分裂ヶ所は増加し O/Si=4 になるとついに SiO<sub>4</sub> 四面体は遊離の状態となってしまふ。

このような考え方が従来支配的であり，物性の解釈に適用されてきた。しかし最近，実験技術の向上によって，従来のこのような考え方に対して新しい説明がおこなわれるようになった。

それは，J. O'M. Bockris<sup>(9)(10)</sup> らによる溶融ケイ酸塩の粘性，密度などの精密測定によって従来考えられていた chain, plane などのような無限大のケイ酸アニオンの存在を否定し，図2に示すような，リング状の (Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sup>6-</sup> ないしは (Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)<sup>8-</sup> の独立アニオンを仮定し，これによって彼らの測定結果をうまく説明した。し

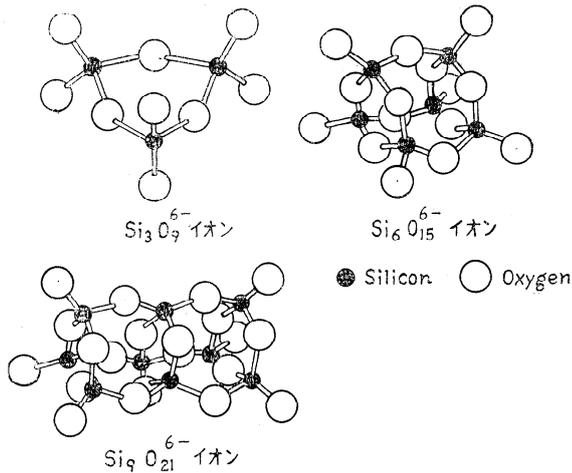


図 2 熔融ケイ酸塩における独立イオン

かし、このような独立イオン説をもってしても塩基性酸化物の含有量の多いときには問題があるとおもわれる。

このように諸説があるが熔融スラグ中に存在すると推定されるイオン種を表 5 に示す。しかし、熔融スラグが

表 5 鉄冶金スラグの熔融状態で存在する主要なイオン種

陽イオン	Na <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
陰イオン	O <sup>2-</sup>	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>6-</sup>	Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>6-</sup>	Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub> <sup>6-</sup>	Si <sub>9</sub> O <sub>21</sub> <sup>6-</sup>
		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	AlO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>4-</sup>	FeO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>4-</sup>

これらのイオンに完全に解離しているかどうかについて現在十分にわかっていないし、これらイオン種、特に存在するアニオンの形状についても明瞭とはいえない。要するにイオン説は目下、発展途上にあり今後の研究にまつところが大きい。

### 5. 熔融スラグの性質

すでにのべたように熔融スラグは冶金反応を円滑に進めるために極めて重要な役割を演ずる。たとえば粘性は耐火物のスラグによる侵食や冶金反応（溶鉄—熔融スラグ間）の遅速とも関連がありまた電気炉操業においては熔融スラグの電気伝導度は操業ときわめて密接な関係を有している。このように熔融スラグの性質の把握は冶金反応や製錬プロセスにおける諸現象の理論的解明にとって極めて必要であるが、何分実験上の困難から未だ十分にその性質が知られていない。しかしここ数年より精度の高い測定が各国で実施されつつありその全貌を明らかにする日も近いと考えられる。ここにその二三を簡単に記す。

#### 5.1 粘性

熔融スラグの粘性は実際操業ともっとも密接な関係を

有する性質の一つであるために、かなり古くから測定が実施されている。各種製錬法における熔融スラグの粘性の値と温度の関係を図 3 に示す。これら現場スラグの測定値からでは熔融スラグの構成を考察することは多成分系のため困難が多いので、現場スラグの基本系について測定が多く実施されている。

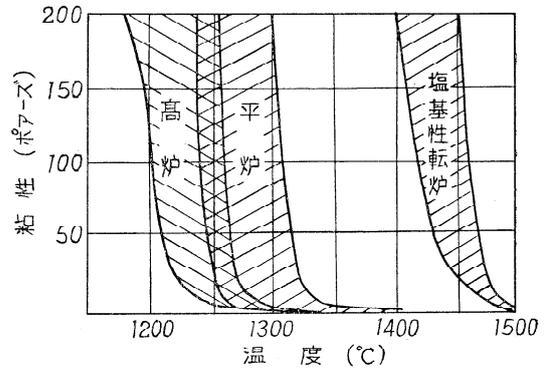


図 3 工業スラグの粘性<sup>(11)</sup>

この熔融スラグの粘性と種々な他の液体の粘性を比較すると表 6 のようになり、製鉄、製鋼スラグの基本系である CaO—SiO<sub>2</sub>、FeO—SiO<sub>2</sub> 系においては製鉄温度で 0.1~数ポアズである。

表 6 種々な液体の粘性

	系	温度	η (poise)	文献
金属	Fe	1539°	6.6	(14)
	Cu	1187°	0.0325	(12)
	Hg	20	0.0155	〃
スラグ	FeO—SiO <sub>2</sub> (FeO : 0.6~1.0mol)	1400	0.4~3	(13)
	CaO—SiO <sub>2</sub> (CaO : 0.4~0.55)	1550	2~10	(9)
ガラス	Na <sub>2</sub> O—SiO <sub>2</sub> (Na <sub>2</sub> O : 0.2~0.5)	1400	10~100	(12)
水	H <sub>2</sub> O	15	0.01	(12)

一般に熔融スラグの粘性はその組成と温度によって大きく変化する。組成については SiO<sub>2</sub> の含有量の多いものほど粘度は高いが、塩基性酸化物の添加によって粘度は低下する。

今一例として CaO—SiO<sub>2</sub> 系スラグの粘性と組成の関係を図 4 に示す。スラグの粘性は主として熔融スラグを構成する陰イオンの大きさによって左右され、SiO<sub>2</sub> の多いものほどこの陰イオンの大きさが大きいので粘性が高く、塩基性酸化物の添加によって図 1 で示すように陰イオンの大きさが減じ粘性が低下すると考えられる。

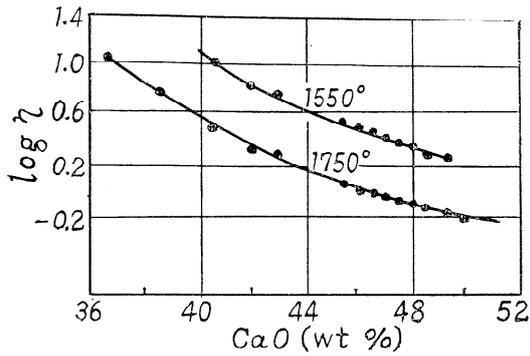


図4 CaO-SiO<sub>2</sub>系スラグの粘性と組成の関係<sup>(9)</sup>

粘性はまた温度に大きく影響され、温度の上昇によって急激に減少し Arrhenius の式  $\eta = A \cdot e^{E\eta/kT}$  の式を満足する。そのため粘性の対数と  $1/T$  の間には直線関係が成立する。

### 5.2 表面張力

液体特有の性質である表面張力は、鉄鋼製錬においても炉内の諸現象——たとえば耐火物と熔融スラグとの「るれ」、スラグの泡立ち、非金属介在物の凝集——と密接な関係を有している。また冶金反応は種々の界面反応より成立しているため、これを理解する上においても表面張力ないしは界面張力に関する知識は極めて必要である。

現場スラグに関する報告はほとんどみられないが合成された基本系スラグについては若干の報告がある。それらと一般の液体との比較を表7に示す。一般に熔融スラグの表面張力は金属融体の Fe, Cu にくらべて小さいが熔融塩、ガラス、や分子状溶液にくらべてかなり大きい値を示している。

表7 種々な液体の表面張力<sup>(15)</sup>

	液 体	表面張力 dyne/cm
分子性	ベンゼン	28.9
	エチルアルコール	22.3
金属性	Fe	1720
	Cu	1160
	Hg	485
イオン性	2FeO·SiO <sub>2</sub>	430
	MgO·SiO <sub>2</sub>	378
	CaO·SiO <sub>2</sub>	400
	Na <sub>2</sub> O·ZSiO <sub>2</sub>	278
	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	220
	NaCl	110

表面張力も他の性質と同様スラグの組成によって変化する。一般にスラグ中に多く含有している SiO<sub>2</sub> は表面張力を低める作用を与える。今スラグの基本系の表面張

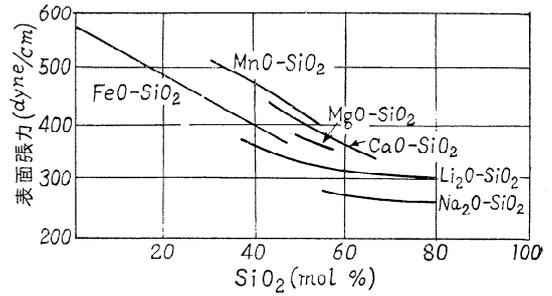


図5 種々な基本系スラグの組成と表面張力の関係<sup>(15)(16)</sup> (1570°C)

力と組成の関係を図5に示す。

一方表面張力は温度に対しては、表面張力は大きな変化を示さず一般の液体と同様わずかに温度の上昇と共に減少を示す。しかし、しばしば温度の上昇と共に増加する異常を示すことがある<sup>(15)(17)(18)</sup>。これは会合性液体において見られる現象で、熔融スラグにおいてもケイ酸アニオンが温度の上昇と共に小さなケイ酸アニオンに分解するためと考えられている。

### 5.3 電気伝導度

熔融スラグの電気伝導度については、電気炉操業のように実際操業においても極めて重要であるだけでなく液体の性質を知る一番手近な手段としてしばしば電気伝導度が測定されている。すでにのべたように熔融スラグの電気伝導度はイオン性溶液としての特性を示している。この電導度もスラグ組成によって大きく変化する。基本系についてその組成との関係を示すと図6のようになり

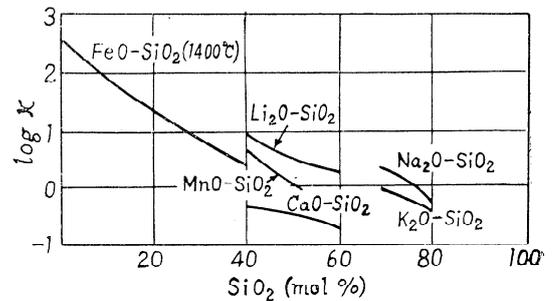


図6 種々な基本系スラグの組成と電気伝導度の関係<sup>(19)(20)</sup> (1600°C)

一般に塩基性酸化物の含有量の多い程電導度は大でかつ塩基性酸化物を構成する陽イオンの半径の小さいものの方が電導度は高い。しかし、スラグ中に FeO<sup>(20)</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>(21)</sup>, MnO などの多い場合にはその電導度は普通の組成のものにくらべてはるかに高くイオン伝導体と電子導体の値の中間の値をとり、半導体電導の存在が考えられる。

電導度は温度の上昇と共に増加することはすでにのべたが、その関係は粘性と同様 Arrhenius の式  $K = A \cdot e^{-E_k/RT}$  をほぼ満足すると考えられる。

5. 4 電気分解

溶融スラグがイオン性溶液であるため一般の水溶液のように電気分解が可能であり、電解の結果スラグの組成が陽陰両極において異なることはすでに述べた。しかし、組成の変化のみでは電解現象の正確な把握は困難であるため、陽陰両極における変化を直接とらえるための実験が実施されている。一般溶液と異なり、高温とその反応性のため、適当な隔膜もなく実験は困難であるが種々な基本系について電極反応および電流効率の測定が実施されている。

表 8 種々な基本系スラグにおける電流効率

系	MO モル%	電流効率	文献
Li <sub>2</sub> O—SiO <sub>2</sub>	20~45	98	(22)
CaO—SiO <sub>2</sub>	47~55	100	(22)
	42	133	(22)
MnO—SiO <sub>2</sub>	63	82~95	(22) (23)
	58	76~84	〃
PbO—SiO <sub>2</sub>	78	92~95	〃
FeO—SiO <sub>2</sub>	0~10	10~33	(24) (25)
	10~34	10~90	〃
	34~24	90~100	〃

それによると表 8 に示すように CaO—SiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub>, PbO—SiO<sub>2</sub>, などの系においては、ほぼ Faraday の法則に従うが、FeO や MnO の多い系においては電流効率は低い。これは電導度の所でのべたように、半導体電導の存在によるものと考えられる。

5. 5 輸率

溶融スラグがイオン性溶液である以上、一般水溶液と同様、その中に存在するイオンの輸率が問題になる。しかしイオンの輸率は溶融スラグについては水溶液にくらべて高温、反応性などから極めて困難であるのでその測定は少なく比較的低温 1300~1400°C において化学的分析法を用いて実施されている<sup>(25)(26)</sup>。しかし RI の利用によって、より高温における測定の可能性が示され、連においてさかんに実施されつつある<sup>(27)(28)</sup>。

表 9 種々な基本系の輸率

系	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	温度	輸率	文献
CaO—SiO <sub>2</sub>	55~60	1450±5	$n_{Ca} = 0.8 \sim 1.1$	(27)
CaO—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	〃	$n_{Ca} = 0.96 \sim 1.02$	(27)
2FeO·SiO <sub>2</sub>		1200~1400	$n_{Fe} = 0.95 \sim 1.03$	(26)
FeO—SiO <sub>2</sub>	42	1400	$n_{Fe} = 1.0$	(25)
	34.5	1300	$n_{Fe} = 0.9$	(28)
	14	1400	$n_{Fe} = 0.2$	(28)

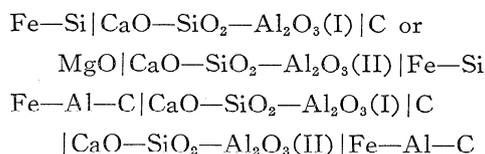
それらによると、普通の基本系スラグ CaO—SiO<sub>2</sub>, CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO—SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>>34%) においては、表 9 に示すように一般に陽イオンの輸率が 1 であり、陽イオンの単独電導を示すことが認められている。溶融スラグ中に陽イオンが 2 種類存在するときは両イオンの輸率の和が 1 になることも実験的に認められている。一方、電導度、電流効率でのべたように FeO, MnO の高いスラグ系ではやはりイオンの輸率は低く純 FeO ではほぼ 0 に近く、輸率の値からも電子伝導性が実証される。

5. 6 熱力学的性質

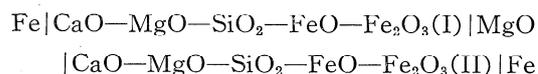
溶融スラグや溶鉄の構成成分の活量は冶金反応を支配すると考えられる。すなわち分析濃度のうち反応にあつかる濃度がどの割合であるかをすることは真の反応の姿を知る上に極めて重要である。

溶融スラグの構成成分の活量は種々な方法によって決定できるが、いづれの方法も実験的困難を伴うため正確な結果をうることは容易でない。このためいまだ現存にいたるも高炉スラグ、平炉スラグの構成成分の活量に関する資料はきわめて乏しいが、鉄鋼製錬に関係深い主なスラグ系中の成分の活量をスラグのイオン性を利用して電池を構成して求めている興味深い実例を次に示しておく。

高炉スラグの基本系である CaO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系に対しては



の複合電池によって SiO<sub>2</sub> 又は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量が求められている<sup>29) 30)</sup>。平炉系スラグについても



なる複合電池によって FeO の活量が測定されている<sup>31)</sup>。

さらに溶融スラグを中間電解質とした濃淡電池たとえば

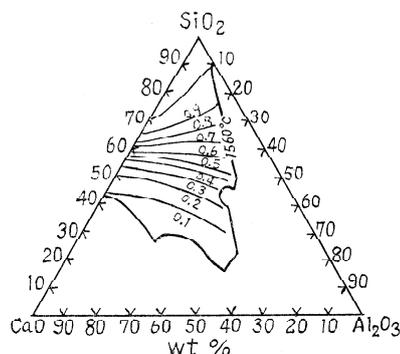


図 7 CaO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系溶融スラグ中の SiO<sub>2</sub> の活量<sup>32)</sup> (1550°C)

Fe—X | X' を含む溶融スラグ | X  
 のような電池によって溶鉄中の X 成分の活量の測定がな  
 されている。

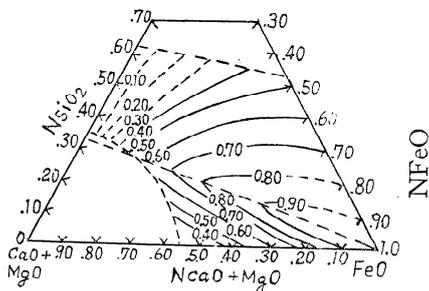


図 8 FeO—CaO(+MgO)—SiO<sub>2</sub> 系溶融  
 スラグ中の FeO の活量<sup>33)</sup>

溶融スラグ系の活量の一例として CaO—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系中の SiO<sub>2</sub> および FeO—CaO—SiO<sub>2</sub> 系中の FeO の活量の測定結果を図 7. 8 に示す。これら活量の正確な測定ならびに、これを自由に利用して製錬反応の真相を究めることができるのは今後の研究にまつところが大きい。

## 6. 結 言

鉄冶金スラグを中心として溶融スラグの構成、構造、諸性質などについて簡単に述べたが、この方面の研究はまだ日が浅く、溶融スラグの真相を知るまでにいたっていない。スラグコントロールによる製錬反応の円滑なコントロールを行うため、今後溶融スラグの本質を究めるための詳細な研究がきわめて重要であることを強調して結びとする。

## 文 献

- 1) F. Körber and W. Oelsen ; Mitt, K. W. I. Eis-enforsch., 14 (1932) 181.
- 2) H. Schenck ; Phy. Chimie der Eisenhüttenpro-zesse Bd II (1934) 21.
- 3) P. Herasymenko ; Trans. Faraday Soc., **34** (1938) 1245.
- 4) P. Herasymenko and G. E. Speight ; J. Iron and steel Inst. **166** (1950) 169.
- 5) O. A. Esin, Natures of liquid slags as Electro-lyte (in Russian) (1946).
- 6) A. E. Martin and G. Derge, Trans, A. I. M. E.

- 154 (1943) 105.
- 7) W. A. Fischer and Hvom Ende ; Arch, Eisee-hüttenw. 21 (1951) 412.
- 8) J. O'M. Bockris, et al. Diss. Faraday Soc., (1948) No. 4, 265.
- 9) J. O'M. Bockris and D. C. Lowe ; Proc, Roy.-Soc, 226A (1954) 423.
- 10) J. O'M. Bockris, et. al. Trans. Faraday Soc., 51 (1955) 1734, 52 (1956) 299.
- 11) physique et chimie des laitiers ; I. R. S. I. D. (1954).
- 12) International Critical table.
- 13) H. Schenck ; M. G. Froberg and W. Rohbein Arch. Eisenhüttenw. 32 (1961) 521.
- 14) 鉄鋼便覧 (1963) p. 14.
- 15) physical chemistry of melts (1953) p. 35.
- 16) P. Kozakevitch ; Rev. Met. 46 (1949) 505, 572.
- 17) 足立, 荻野, 鳥谷, 日本金属学会誌 23(1959)463.
- 18) R. E. Boni, G. Derge, J. Metals 7 (1956) 59.
- 19) J. O'M. Bockris. et al ; Trans Faraday Soc, 48 (1952) 75.
- 20) H. Inouye and J. chipman ; ibid. 49 (1953) 796.
- 21) 森, 日本金属学会誌 42 (1956) 1024.
- 22) J. O'M. Bockris, et al ; Trans. Faraday Soc., 48 (1952) 536.
- 23) 足立, 荻野, 電気化学 32 (1964) No. 2. 145
- 24) O. A. Esin and P. M. Shurygin, Doklad, Akad., Nauk. S. S. S. R. (1954) 1145.
- 25) M. T. Simnad and G. Derge J. Metals 6 (1954) 1386.
- 26) T. Baak ; ActaChenrica Scand., (1954) No. 2.
- 27) O. A. Esin, A. K. Kirianov ; Izvest. Akad., Nauk. S. S. S. R. O. T. N. (1955) No. 12, 28.
- 28) O. A. Esin, A. K. Kirianov ; ibid. (1956) No. 8, 20.
- 29) 三本木, 大森, 日本金属学会誌 21 (1957) 296.
- 30) O. A. Esin, L. K. Gavrilov, and B. M. Lepin-skii ; Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. **88** (1953) 713, **91** (1953) 1187.
- 31) O. A. Esin, B. M. Lepinskii and V. P. Musi-kin ; Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. O. T. N. (1954) No. 12, 121.
- 32) C. R. Taylor, and J. Chipman ; Trans A. I. M. E. T. P. (1942) 1499.
- 33) D. A. R. Kay and J. Taylor ; Trans. Faraday Soc. **56** (1960) 1372.