

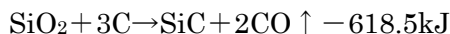
電気炉およびキュポラ溶解への冶金用 SiC の使用

鑄鉄の溶解で、フェロシリコンと加炭剤の代わりに、SiC を使用することにより、次のような冶金学的効果を発揮します。電気炉による鑄鉄の溶解で多量の鋼屑を使用する場合、SiC を用いることにより、溶解作業を容易にするだけでなく、低品位の鑄鉄を溶製する危険性を減少させ、得られる鑄鉄の品質を向上させ得る。このような効果は SiC に特有な性質によりもたらされます。

工業材料である SiC は全世界で生産され、多くの目的で使用されています。SiC は化合物であり、鑄鉄の主要合金元素である炭素とけい素より構成されています。この SiC が鑄鉄溶解には不可欠の材料となりつつあります。鑄鉄溶解時の作業性や、鑄鉄の品質に対する SiC の効果に関しては、多くの報告がなされています。これらの利点を理解するには、その理由を知ることが必要です。そこで以下に SiC の有する特有の性質について、多くの文献を引用しながら紹介したいと思います。

SiC の製造

SiC は高純度のけい砂と石油コークスから製造されます。これら高純度の材料は次のような反応をします。



この反応では、SiC の製造に伴って大量の一酸化炭素が発生します。そして、実際にこの反応は 1600℃～2500℃の高温で行われますが、SiC は溶けることはありません。そこでは、不純物は完全に熔融、除去されてしまい SiC に取り込まれることはありません。SiC の製造は、パッチ型の電気抵抗炉で行われます。

図 1 に、典型的な SiC 製造炉の構成を示します。石油コークスとけい砂の混合物中に埋没させた発熱体に通電することにより、この周囲に SiC が形成されます。この ESK 製造プロセスは、1970 年代に開発されたもので、環境汚染はありません。この方法の根本原理は、炉全体を合成樹脂製のシートで完全に覆い、発生する一酸化炭素をパイプにより取り出します。通電は、炉床に設けた電極から行います。従来から用いられてきた通電電極を側面に設置する SiC 炉では、一酸化炭素を捕集することは不可能です。一酸化炭素は炉の外表面で不完全燃焼を起こし、重大な大気汚染をひき起します。

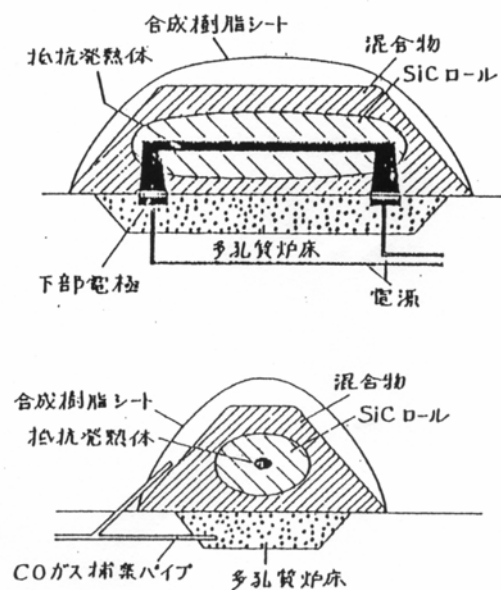


図1. ESK 法による SiC 製造炉の概要

図2に、ESK プロセスの外観写真を示します。この炉は、従来の SiC 炉に比べると極めて大きく、又野外に設置されています。従って本法では、建物やテントのような屋根構造物などは不要です。

数日間の通電により製造された SiC ロールを図3に示します。ロールは直径 3 m、長さ 30mで、170 トンもあります。この製造された SiC ロールを取り出すには、シートを取り除き、さらに、未反応のけい砂と炭素の混合物を除去します。反応が中途の層は、白い殻と呼ばれるもので、図3でも見るすることができます。これはとてもはげ落ちやすいので、容易に取り除くことができます。



図2. 合成樹脂シートで覆われた ESK 式 SiC 炉



図3. 未反応 SiO_2/C 混合物中より取出した SiC ロール (ESK法による)

冶金用 SiC

SiC 製造炉中での温度分布により、中心部ではち密な粗粒となり、外周部では微粒が得られます。SiC の結晶化は、六方晶の α 変態によって起こりますが、外周部の微粒部は、少量の立方晶の β -SiC を含み、幾分か多孔質となっています。この微粒部は全体の 30~40% を占め、冶金用 SiC と呼ばれるものです。冶金用としては、製鋼キュボラ溶解用プリケット、粒状では、低周波炉やアーク炉用として、又、純酸素転炉では燃料としての用途があります。

SiC 製造炉での温度分布により、冶金用 SiC は、数パーセント程度の未反応の炭素とけい砂を含有しており、SiC 含有量は 90% 程度となります。化合物としての純粋な SiC は、70% Si、30% C ですから、90% Si で、約 4% の自由炭素を有する冶金用 SiC は、次のような組成となっています。

63% Si、31% C、残り SiO_2

選別工程により、冶金用 SiC は、90% SiC を基本として、 $87\sim 92\% \text{SiC} \pm 2\sim 3\%$ とすることができます。粒度は、最大で 20mm まで、最も一般的な $\leq 10\text{mm}$ が可能です。炉中への添加には、25kg の紙袋入りか、貯蔵庫からばら状で行います。

SiC プリケット

電気炉で SiC を粒状で用いる場合も、キュボラでプリケット状で使用しても、SiC は同様の冶金学的効果を発揮します。キュボラ溶解で粒状の SiC を用いるのは、鑄鉄への穿孔作業のように、炉内へ吹込む場合に限定されます。キュボラの炉頂から粒状の SiC を装入すると、たとえその粒度が大きくとも、機械強度の不足から良い結果は得られません。炉上部での圧縮や摩擦により、SiC の大部分は粉体化し、炉頂へ吹き上げられてしまいます。

そこで、SiC に約 20%のセメントを混合し、0.5～1kg の Si を含有するプリケットに成形します。

プリケットは、製造業者や製造炉の型式により、その重量も、SiC含有量も異なります。SiC含有量では 35～75%に変動しております。更には、純粹の冶金用か、あるいはSiCの 40%以上を占める回転炉で製造されたセラミックス用SiCの屑かで、不純物のシリカやアルミナが異なります。これら不純物は、セメントともに、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の 3 元系スラグを生成します。そこでプリケットにとって最も重要な点は、これら冶金用スラグを、相と化学組成の両面から、安定したものを形成する点にあります。キューボラ操業で特殊なスラグ形成を志す場合、これら冶金用SiCプリケットの特性が重要となります。冶金用のSiCを用いることにより、すべての操業条件は満たされます。

従って、価格面だけで特殊な SiC プリケットを選定すると、結果として不経済となります。このプリケットのスラグ形成成分は、熱風ノーライニングキューボラでの、低スラグ操業のみならず、あらゆるキューボラ操業で、プリケット中より SiC を安定に供給する働きがあります。

SiC は溶解しない

図 4 の平衡状態図によれば、SiC は通常の 1 気圧下では溶融しません。SiC は 2760℃で Si ガスと黒鉛に分解します。溶融した鉄中で SiC は少しずつ溶け出します。

SiCが溶融せず、少しずつ溶け出すことは、脱酸には重要な特性となります。合金鉄の場合には溶融しますので（フェロシリコンは約 1220℃で溶融）、溶鉄中に急速に希釈されるのに対して、SiCは長時間有効であり、この傾向は比重が $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ と低めのものに顕著です。

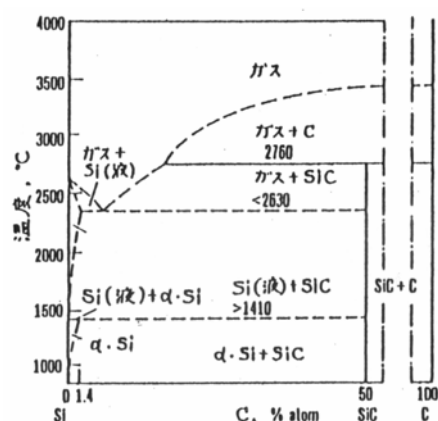


図4. C-Si 系の状態図(1気圧)

鑄鉄溶解での鋼屑使用の増加

1965 年から 1979 年までの西ドイツにおける鑄鉄溶解原料の変遷を図 5 に示します。図より、鑄鉄の生産量はほぼ一定であるのに対して、戻り材の配合量が減少していることがわかります。1974 年以降には銑鉄の使用量も減少傾向です。一方、1970 年代には鋼屑の使用量が増加しています。これは、銑鉄の配合率が 36%から 24%へ低下したのに対して、鋼屑の配合率は 19%から 30%へと増加がありました。これらの傾向は、

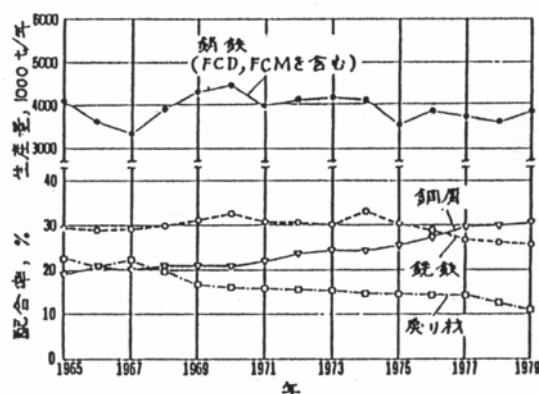


図5. 西ドイツにおける 1965～1979 年での鑄鉄溶解での原料地金配合率の変遷

図5ではそれほど顕著には認められませんが、この図には普通鑄鉄だけでなく可鍛鑄鉄、球状黒鉛鑄鉄も含まれているためです。しかし、1977年からの統計によれば、銑鉄は大部分が鑄に置き換えられていることは明白です。

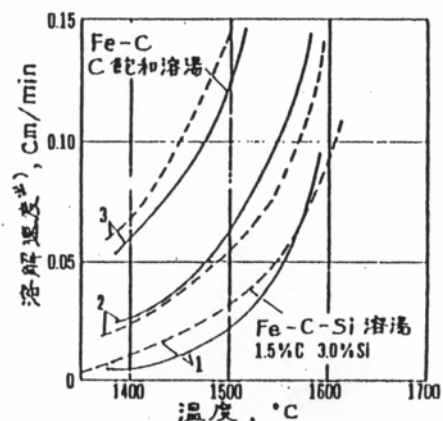
SiC は加炭および加けいに働く

鑄鉄溶解で鋼屑を多量に使用する場合には、Si と C の添加量を増す必要があります。SiC はこれら両元素を含んでいます。鑄鉄溶解での SiC の使用量は、鑄鉄への Si の必要添加量によって決まり、C 量は、SiC 添加によって、Si 量の約 1/2 が増加します。キューボラ溶解で鋼屑を大量に使用する場合には、SiC には加炭作用も考慮しなければなりません。

SiC の溶け方

溶融鉄中での SiC の溶ける速度を、溶湯温度、湯の攪拌、炭素飽和度の関係で図6に示します。これからわかるように、これらの要因は、すべての SiC が溶鉄に溶ける速度に影響します。

図7には、SiC の溶鉄への溶ける速さを、溶鉄中の C、Si の濃度との関係で示します。これより、溶鉄中の C、Si 量が増すにつれて、SiC の溶ける速さが低下することがわかります。また、溶鉄中の炭素量が、その飽和値に近づくと、炭素の影響は、Si よりも著しく強くなることもわかります。そこで、ルツボ型の低周波炉溶解の場合には、まず SiC を炉に装入し、次に鋼屑を装入します。これは単に、SiC の溶けやすさだけの問題ではなく、鋼屑への脱酸効果も増大するためです。銑鉄や戻り材の装入は最後にすべきです。



1. タンマン炉 (タンマン炉)

2. 高周波管状炉 (450 kHz)

3. 高周波アーク炉 (30 kHz)

※) 焼結 SiC 丸棒の直径の減少より算出

図6. 温度、攪拌、炭素飽和度による溶鉄への SiC の溶解速度

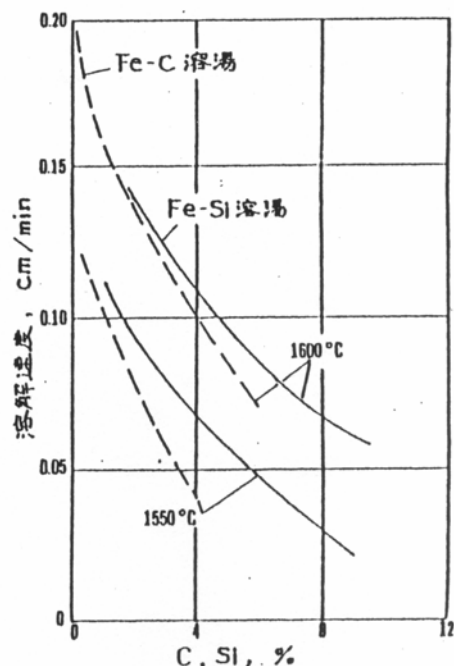


図7. Fe-Si、Fe-C 溶湯への SiC の溶解速度に対する Si と C 量の影響 (タンマン炉による)

図8に、SiCの溶け終わるまでの時間と、粒径の関係を示します。この結果は、これまでに考えられていたこととは逆で、SiCの粒径が増すにつれて、溶ける速さも増し、その結果としてSiCの溶け終わるまでの時間が減少することを示しています。この現象は次のように説明できます。すなわち、すべてのSiCの表面は薄い 1/1000 ミリ程度のSiO₂の膜で覆われています。この被膜は、溶鉄とSiCが直接に接触し合うのを防ぎます。SiCの粒が大きい場合、同等の小粒のSiC群よりも、この被膜の量は少なくなるわけです。

このような関連は、SiC に少量のフラックスを添加することにより、その溶け出し速度が加速されることから、化学的に証明されています。炉中ではこのフラックスの作用をスラグが代行します。

図 9 に、SiC の粒径とその品位 (SiC 含有量) が脱酸速度に及ぼす影響を示します。ここで $t_{0.5}$ とは、純鉄溶湯に SiC を添加した場合、その溶解酸素量が 1/2 に低下するまでの時間を表します。この半減時間は、SiC の溶けやすさと反応速度の逆数となります。

この場合、SiC の粒径が小さいと、その溶ける速さや反応速度は、粒径の増大によって促進されます。しかし更に SiC の粒径が増加すると、この傾向は逆になります。この領域では、SiC の表面性状が反応を支配しているものと考えられます。また図 9 では、 $t_{0.5}$ に対する SiC の品位の影響は認められていません。しかし、SiC の品位と粒径には相関があり、粒径はその調整法にも依存します。

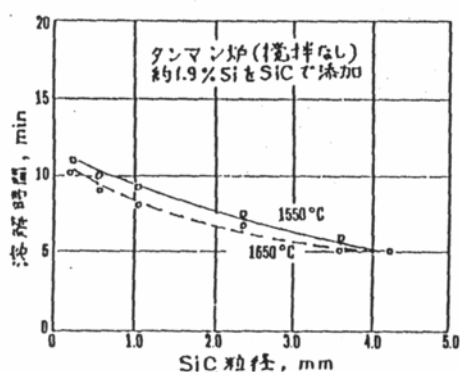


図8. 溶鉄への SiC 粒の溶解時間

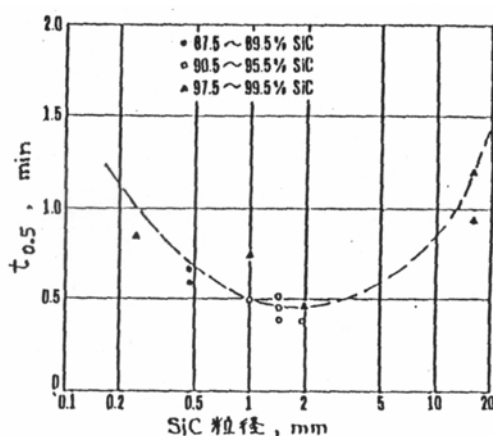


図9. 溶解の脱酸時間に及ぼす SiC 粒径の影響

$t_{0.5}$ に対する SiC 粒径の影響は 20mm まで調査されていますが、この大きさが冶金用 SiC の製造上の上限になります。微粒を含まない品位 92% の SiC の粒径 1~8mm のものと、品位 90% で粒径 0~10mm のものは、冶金的作用はほぼ同等であることが知られています。この範囲内の粒径の SiC には、溶けやすさと反応性の点からも最適な性状です。

高温での SiC の耐酸化性

SiC 表面の SiO_2 被膜は、酸化性のガスから SiC を保護する重要な要素です。図 10 から、SiC の酸化被膜の成長速度は、非常に遅いことがわかります。例えばわずか $63 \mu\text{m}$ の SiC は、その 6% が酸化されるのに、 1500°C の純酸化ガス雰囲気下で 9 時間もかかります。このような状況は表面被膜の性状に依存するものと言わざるを得ません。

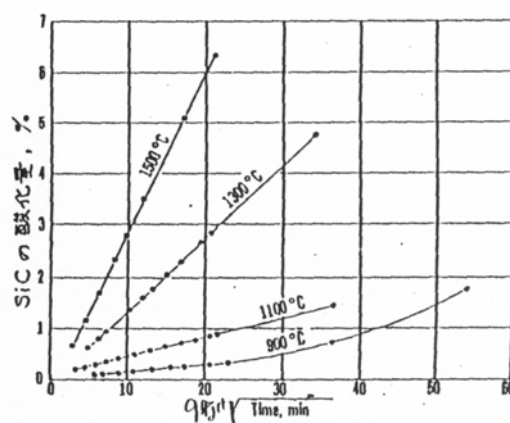


図 10. 純酸素中における SiC の酸化速度 ($63 \mu\text{m}$ 径の SiC による)

このように SiC は、耐酸化性に優れているので、キューボラ炉内や電気炉内で酸化されることはほとんどありません。極めて耐酸化性が良い例として、キューボラ操業での棚つり時に、SiC が残存しています。従って、合金鉄が炉内で溶解し、溶滴となって表面積が急増すると、酸化損失が増すのに対し、SiC は酸化による損失はほとんど起こりません。

SiC は水と反応しない

冶金用 SiC は水と反応しないため、どこにでも保管することが可能です。これとは反対に、ある種の合金鉄、たとえば粉体のシリコン・マンガン合金は、水と反応して水素ガスを発生します。

SiC の脱酸能

一方、SiC は溶融したスラグや金属中の溶解酸素と強力に反応し、適当な燃焼熱を放出します。生成した SiO₂ が連続的に除去されるためです。この脱酸反応には、以下の因子が重要になります。

SiC 中の Si と C の酸化ポテンシャルの温度依存性は逆で、これが冷風キューボラでも、熱風キューボラでも SiC が優れた脱酸剤として作用する理由です。更に、溶ける速度が遅く、比重が小さいので、SiC の特性が長時間持続する事があげられます。

鑄鉄溶解での脱酸は、よく C、Si の歩留まりをもって論じられます。ルツボ型の低周波炉溶解では、これら元素の歩留まり 85～95%、又はそれ以上となりますが、歩留まりは使用する鋼屑の品質に依存しています。一方、キューボラ溶解で歩留まりを問題にするのはほとんど無意味です。操業方法が、冷風、二段送風、酸素富化、熱風、酸性キューボラ、塩基性キューボラ、水冷ノーライニング操業等々それぞれの操業法によって歩留まりが異なるからです。

更には、スラグの脱硫能力も、脱酸に依存することを銘記すべきです。スラグの脱硫は SiC の脱酸作用により高められます。また、炉のライニング材は、鋼屑の錆のような金属酸化物と反応して、低融点の化合物を形成し耐火物を損傷させます。SiC はこれら金属酸化物を還元し、耐火物の損傷を防止します。このような例は、ルツボ型の低周波炉に SiC を用いた場合、特に可鍛鑄鉄での溶解、あるいはノーライニングの熱風キューボラでサイホン式の出湯方法に多く報告されています。

鑄鉄溶解における冶金用 SiC 固有の効果

鑄鉄の品質に対して、SiC は2つの重要な効果があります。それは、Si と C 添加材として黒鉛凝固核作用を有し、さらには不純物含有量が少ないことです。

冶金用 SiC の核作用

電気炉やキュボラでの鑄鉄の溶解に加炭、加けい材として冶金用 SiC を使用すると、鑄鉄に特別の予備接種を施した効果が得られます。ここで重要なことは、この接種効果のフェーディングが遅い点にあります。これらの効果は次のことをもたらします。

- ・共晶凝固の過冷を減少させ、共晶セル数を適度に増加させる。
- ・チル深さを減少させる。
- ・黒鉛の形と分布を改良する。

これらの結果、引張強さの増加、比較硬さの減少、切削性の向上、肉厚感受性の減少等の効果が得られます。SiC の核作用は、溶解に鋼屑を多く使用した場合に顕著であり、通常とは逆になります。

SiC を使用することによって、引け巣の発生（過剰接種による共晶セル数の増大が原因）を減少させることが可能です。例えば、アーク炉による鑄鉄の溶解で、原料に自動車ボディ用鋼板屑、フェロシリコン、加炭材などを用いると、引け巣が発生しやすいことが知られています。この場合、アーク炉による溶解、ルツボ型低周波炉による溶湯の保持、出湯時の接種が行われています。

この問題を解決するには、アーク炉溶解で、フェロシリコンと加炭材の一部を SiC に変えることです。しかし接種によるザク巣の発生は残ります。そこで接種を取りやめることにより、ザク巣も発生しなくなります。それ以来、加けい、加炭源として冶金用 SiC を用い、無接種で鑄造することが行われています。

同様にして、SiC は鑄鉄の成熟度を改善します。従って、鑄物を作る際に C%を高め、従来よりも高 CE の化学組成を選択することができます。

SiC を鑄鉄溶解に使用することは、これまでに数多く行われてきましたが、SiC の核作用に関しては、いまだその機構は解明されておりません。従って従来から知られているように、SiC に核作用があるという技術的な結果に対してではなく、SiC そのものに対する研究がなされるべきと考えます。

冶金用 SiC の不純物

冶金用 SiC の化学組成を表 1 に示します。表には主要元素から微量元素まで、最近の分析結果を記載しました。鑄鉄の配合原料に鋼屑の比率が増すにつれて、しばしば未知の不純物元素量が増加することがありますから、冶金用 SiC の純度は重要です。表から、冶金用 SiC は Si と C の添加材として有用なことがわかります。

成 分	平均値%	範 囲 %
SiC	90	88 to 93
C,free	4	2 ~ 5
Si,free	0.1	0.1 ~ 0.3
Al _{lattice}	0.2	0.1 ~ 0.3
Fe	0.3	0.2 ~ 0.5
CaO	0.3	0.1 ~ 0.5
MgO	0.1	0.05 ~ 0.2
Al ₂ O ₃	0.5	0.1 ~ 1
SiO ₂	2.5	2 ~ 3
As	<0.002	
Cd	0.005	
Co	0.003	
Cr	0.005	
Cu	<0.01	
H	0.01	
Mo	<0.02	
Mn	0.01	
N	0.03	
Ni	0.05	
P	0.002	
S	0.07	
Sb	<0.001	
Se	<0.0001	
Sn	<0.001	
Te	<0.0001	
Ti	0.05	
V	0.05	

表 1. 冶金用 SiC の化学組成 (%)

また、冶金用 SiC の純度（不純物量）からみて、他の添加材よりもはるかに不純物量が少ないことは明らかです。

以上のような事実より、半還元鉄（スポンジ鉄）は極めて不純物が少ないので、SiC とは良い組合せとなります。高純度球状黒鉛鑄鉄や、可鍛鑄鉄は半還元鉄に、SiC、戻り材の配合をすることにより溶製することができます。このような配合は、半還元鉄の豊富なラテンアメリカや、その他の国では既に実施されています。

Si 源としての冶金用 SiC

Si源として冶金用SiCを特徴づけているのは、アルミニウム含有量が低い点にあります。表 2 より、冶金用SiC中には、その結晶格子に約 0.2%アルミニウムが溶け込んでいます。これをAllatticeと表現しています。また、アルミナとして、更に 0.2%程のアルミニウムが含有されていますが、これはSiO₂同様にスラグを形成します。これに対してフェロシリコン中には、2 %またはそれ以上のアルミニウムが含有されています。低アルミニウムのフェロシリコンは、通常材よりも高価な材料です。アルミニウムは、鑄型又は装入材料中の水分と反応して、溶鉄中に水素ガスを吸収し、これが鑄物にピンホール欠陥を誘発します。殊に球状黒鉛鑄鉄では少量のアルミニウムが黒鉛の形状をも悪化させます。

Si 添 加 材	Al %
フェロシリコン	(FeSi75) 2.0% 以下
低Alフェロシリコン	(FeSi75Al1) 1.0% "
フェロシリコン	(FeSi90) 2.5% "
低Alフェロシリコン	(FeSi90Al1) 1.0% "
冶金用 SiC	Allattice 0.2% AlAl ₂ O ₃ 0.2%

表2. フェロシリコンと冶金用 SiC 中の Al 含有量

加 炭 材	固定炭素 %	S %	Nppm	Hppm
電 極 黒 鉛	99	0.05	150	100
か焼石油コークス	98	1.5	6000	1500
ピッチコークス	98	0.4	7000	2000
冶 金 用 SiC	31	0.07	300	100

表3. 各種加炭材の N.S.H 含有量

加炭材としての冶金用 SiC

鑄鉄溶解で冶金用 SiC を加炭、加けい材として用いると、C と Si の比はおおよそ 1 : 2 です。加炭材として冶金用 SiC をみると、硫黄、水素、窒素などの含有量が、通常に加炭材に比較して低いことがわかります（表 3）、ことに硫黄の含有量は 0.07%と低く、球状黒鉛鑄鉄の製造に適しています。

冶金用 SiC の窒素含有量は、300ppm 程で、か焼石油コークス 6,000ppm、ピッチコークスは 7,000ppm です。加炭材中の窒素を調べた報告によると、加炭材の多くはこれ以上に窒素を含有しています。窒素は、適量では好ましい合金元素ですし、窒素の害を中和するには、チタン等の特殊添加物もあります。しかし、窒素が多いとか、その値が変動することは危険です。

冶金用 SiC 中の水素量は 100ppm 程度で、か焼石油コークスは 400～1,500ppm、ピッチコークスでは 2,000ppm です。鑄鉄中の過剰ガスがピンホールを生成するのは、常に頭の痛い問題です。SiC や電極黒鉛のようにガス含有量が少ない加炭材は貴重です。

図 11 に誘導炉で溶解した鑄鉄中の窒素量と鋼屑の配合率、加炭、加けい材の種類の間係を示します。上方の曲線は石油コークスとフェロシリコン、下方の曲線は SiC と電極黒鉛で成分調整を行ったものです。後者の組合せだけが、窒素ガスによるピンホール欠陥が発生しないことがわかります。

自動車会社の鑄造工場での、31t ルツボ型低周波誘導炉で、地金配合と C、Si、S、N の物質収支を表 4 に示します。ここでか焼石油コークスと SiC の組合せが、電極黒鉛と SiC の代わりに用いられていますが、原価低減の目的で、しばしばこのような組合せが行われます。

か焼石油コークスが窒素を多量に含有していることから、SiC を Si 源として使用することにより、加炭量の 1/3 はこれで捕えることが利点です。この実例は、誘導電気炉を使用する鑄造工場の典型的なものです。鑄造不良に対して SiC がいかに有効か、おわかりいただけたと思います。

表 4. 地金の配合率と物質収支の一例
(自動車会社の鑄造工場内 31t ルツボ型低周波炉)

配 合 地 金	配合量 kg	%	配合地金 中の炭素 量 %	地金中の 炭素量 %	配合地金 中の Si 量 %	地金中の Si 量 %	配合地金 中の S 量 %	地金中の S 量 %	配合地金 中の N 量 %	地金中の N 量 %
戻 り 材	1150	27.77	3.58	0.9942	2.60	0.722	0.055	0.015	0.0055	0.0015
鉄 鉄	600	14.49	3.80	0.5506	2.40	0.347	0.050	0.007	0.0050	0.0008
鋼 屑	2250	54.33	0.20	0.1087	0.10	0.054	0.030	0.016	0.0040	0.0020
SiC (0~9mm)	91	2.20	30.00	0.5720	63.00	1.232	0.025	0.001	0.0300	0.0006
石油コークス(3~9mm)	50	1.21	98.00	1.0285	—	—	1.500	0.015	0.6000	0.0036
合 計	4141	100.00		3.2540		2.355		0.054		0.0085
目標組成*				3.55~3.60		2.55~2.65		0.05~0.06		0.007~0.008

*0.6% Mn ; 0.03~0.04% P ; 0.08~0.12% Cr ; <0.005% Al

計算の基礎 : 石油コークス C の歩留まり 85~99%
 冶金用 SiC C " 26~30% (SiC 90% 中の C 8%)
 Si " 56~63% (" Si 7%)
 SiC SiC 82~93%

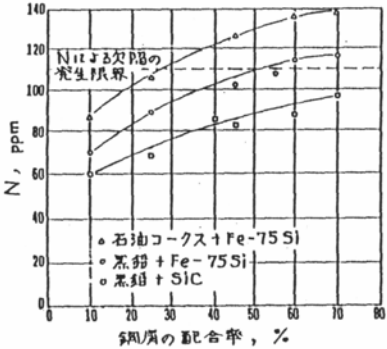


図 11. ルツボ型低周波炉による鋼屑の配合率と C、Si 源による溶鉄中の N 量(FC25)

結 言

鑄鉄溶解において、フェロシリコンと加炭材の代わりに、冶金用 SiC を用いることは、電気炉でもキュポラの場合にもいくつかの冶金学的利点が得られます。加炭、加けいには脱酸と同様に多くの要因があります。

- SiC は溶融しない。
- SiC の比重は鉄よりも小さい。
- SiC の高温での酸化ガス耐性。
- SiC は C と Si の化合物である。

上記のような4つの根本的な特性によって、冶金用 SiC は加炭、加けい材としての接種効果を有し、かつ不純物が少ないことから、SiC 特有の冶金的効果を発揮します。

SiC を単に、Si と C の含有量だけで評価するのは早計です。地金の配合に、鋼屑を多く用いるような場合には単に、加炭、加けいだけを考慮することなく、溶解技術を駆使して、鑄鉄の材質の向上と不良低減に取り組むべきでしょう。

参 考 文 献

- ¹⁾ Benecke, Th.: The use of metallurgical silicon carbide - a guide to literature on application techniques. {Publ.: Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, Munich 1978
- ²⁾ Winnacker, K.; Küchler, L.: Chemische Technologie. Vol. 2, 4. Ed. Munich 1981.
- ³⁾ Kleffer, R.; Eitlmayer, P.; Gupel, E.; Schmidt, A.: Mat. Res. Bull. 6 (1969) No. 4, Spec. Ed., p. 153/85.
- ⁴⁾ According to Stalstatliches Bundesamt, Wiesbaden
- ⁵⁾ Minowa, S.; Kosaka, M.: Tetsu to Hagane 50 (1964) p. 1175/81.
- ⁶⁾ DE - PS 22 15 266
- ⁷⁾ Benecke, Th., Delays, J.: In: Compte-rendu du congrès international sur la physico chimie de l'élaboration de la fonte et de l'acier. Versailles 1978.
- ⁸⁾ Wiebke, G.: Ber. Dt. keram. Ges. 37 (1960) No. 5, p. 219/26.
- ⁹⁾ Esghem, J. van; Devos, G.: Fond. Belge 42 (1972) No. 2, p. 26/27.
- ¹⁰⁾ Caspers, K.-H.: Glasserel 62 (1975) No. 6, p. 166/89.
- ¹¹⁾ Coates, R. B.: Brit. Foundrym. 72 (1979) No. 8, p. 176/96.