

氏に深く感謝する。(昭和 31 年 4 月寄稿)

文 献

- 1) J. L. Wyatt: J. Metals, 2 (1950) 989
- 2) J. L. Wyatt: J. Metals, 2 (1950) 1382
- 3) 森, 松下: 鉄と鋼, 38 (1952) No. 5, 6
- 4) 森, 松下: 鉄と鋼, 38 (1952) No. 6, 5
- 5) 森, 松下: 鉄と鋼, 38 (1952) No. 7, 11
- 6) 森, 松下: 鉄と鋼, 38 (1952) No. 8, 15
- 7) G. Heidtkamp, K. Endell: Glastechn. Ber., 14 (1936) 80
- 8) K. Endell, H. Hellbrügge: Angew. Chem., 53 (1940) 271
- 9) J. O'M. Bockris, J. A. Kitchner, S. Ignatowicz and J. W. Tomlinson: Trans. Farad Soc., 48 (1952) 75
- 10) A. Chrétien et W. Freundlich: Compt. rend., 233 (1951) 413
- 11) W. Schaller: Z. Erz. Metall. 7 (1954) 18
- 12) 武井: 電気化学, 23 (1955) 433
- 13) K. H. Sun: Glass Ind., 29 (1948) 73
- 14) J. O'M. Bockris, J. A. Kitchner, S. Ignatowicz and J. W. Tomlinson: Discuss. Farad Soc., (1948) 4, 265
- 15) K. Endell und G. Brinkmann: Stahl und Eisen, 59 (1939) 1319
- 16) P. Kozakevitch: Rev. Mét., 46 (1949) 572
- 17) M. G. Urbain: Compt. rend., 232 (1951) 330
- 18) A. M. Chernyshev, L. M. Tsylev i A. V. Rudneva: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk, (1953) No. 7, 1044

## 熔鋼中の水素に関する研究 (III)\*

(鋼滓含有水素の定量について)

沢 繁 樹\*\*

### HYDROGEN IN MOLTEN STEEL (III)

(Analysis of Hydrogen in Steelmaking Slag)

Shigeki Sawa. Dr. Eng.

#### Synopsis:

A study was made of vacuum heating method up to 1200°C, and vacuum fusion method up to 1800°C in a graphite or Mo crucible for determination of hydrogen content in steelmaking slag. To analyse the gas extracted by vacuum fusion of the specimen, thermoconductivity method was applied, the accuracy of which was improved by means of new type thermoconductivity cells, made from thin Cu tubes dipped in ice water which was stirred by an impeller and separated from contact with ice by a network. The following conclusions were reached:

- 1) Hydrogen in steelmaking slag could not be extracted completely by vacuum heating only up to 1200°C for complete extraction of hydrogen. It should be heated to above 1400°C or its melting point.
- 2) H<sub>2</sub>O in the specimen was quantitatively decomposed in the vacuum furnace and extracted as H<sub>2</sub> when it was melted in a graphite crucible. This fact was confirmed by extracting H<sub>2</sub> in minerals such as gypsum and actinolite.
- 3) Strong adsorption of H<sub>2</sub> caused by vaporization of reduced material of slag specimen in the vacuum furnace was found, when it was heated at high temperature in a graphite crucible. The effect was minimized, on the contrary, when a Mo crucible was used.

\* 昭和 29 年 4 月本会講演大会にて要旨発表 \*\* 日本特殊鋼株式会社研究所, 工博, 工

4) Vacuum fusion method with Mo crucible was made available for the purpose stated above.

I. 緒 論

製鋼過程における熔鋼中の水素は鋼滓の存在を無視して考えることができない。第2報<sup>1)</sup>において述べた裸の熔鋼と大気との間の水素関係は、鋼滓被覆下の製鋼作業には成立しないことは第1報<sup>2)</sup>の実作業のデータより明らかである。これは鋼滓が大気と熔鋼との中間に介在して、大気中の水蒸気あるいは熔鋼面の水素の運搬者の役目を果たし、大気、鋼滓、熔鋼間に水素に関する定常状態を形成するからであろう。このような鋼滓の性質を解くためには、その水素含有量を知る必要がある。

P. Herasymenko および P. Dombrowski<sup>3)</sup> はこの分野の稀な研究の一つを報告した。彼等は塩基性および酸性平炉ならびに塩基性電気炉の渣溶解につき、熔鋼一鋼滓間の水素平衡を論じ、Mn が関係すると結論した。本邦においても小林氏<sup>4)</sup> がいち早くこの方面の研究を進められた。従来行われた鋼滓含有水素の定量法はつぎの通りである。

1) 鋼滓を O<sub>2</sub> 気流中 800°C 加熱し生成する H<sub>2</sub>O を定量する燃焼法<sup>5)</sup>

2) 鋼滓を 900~950°C に真空加熱し、抽出気体を 700°C に加熱した Fe-Mn を通し生ずる H<sub>2</sub> を定量する方法<sup>6)</sup>

3) 鋼滓を 1200°C にて真空加熱する小林氏の方法<sup>4)</sup>

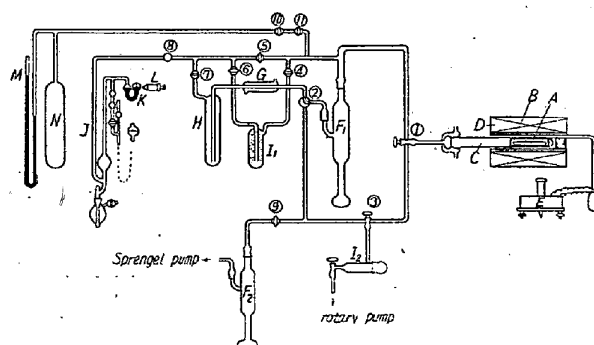
燃焼法による分析値は 24.9~208cc/100g, Herasymenko 等の<sup>2)</sup> 方法による分析値は塩基性鋼滓 7~13.4 cc/100g, 酸性鋼滓 12~16.1cc/100g で彼等は試料の吸湿防止のため粒状の試料を用いた点に特色がある。小林氏の得た値は塩基性鋼滓に対し H<sub>2</sub> 2.5~13.5cc/100g, H<sub>2</sub>O 37.5~80.0cc/100g, 酸性鋼滓に対し H<sub>2</sub> 12.6~21.4cc/100g, H<sub>2</sub>O 18.8~45.0cc/100g であった。H. Wentrup, H. Fucke および O. Rief<sup>6)</sup> は塩基性鋼滓に対し H<sub>2</sub> 10~30cc/100g, H<sub>2</sub>O 30~175cc/100g, 酸性鋼滓に対し H<sub>2</sub> 25~60cc/100g, H<sub>2</sub>O 5~60cc/100g の値を提出したが分析法の詳細は不明である。

以上の人々の業績をみると、鋼滓の水素分析法には、試料の採取法、採取した試料の吸湿防止法、抽出温度、等にそれぞれ特色があるが、上記分析値を相互に比較し得る普遍性をもち得るか疑問なきを得ない。著者は鋼滓の含有水素はその熔融点以上に真空加熱せねば完全に抽出されがたいことを認めたので、真空融熔法を試験した。

II. 鋼滓中の水素の抽出温度

a) 1200°C 以下の真空加熱により発生する水素

Fig. 1 は鋼滓を 1200°C 以下に加熱して生成する H<sub>2</sub>O および H<sub>2</sub> を定量する目的にて製作した装置の略図である。試料を Ni ボートに収め、透明石英管内に収納して真空加熱する。水銀拡散ポンプにより発生気体を真空瓶内に蓄積し、その圧を特殊の真空計 J によつて測定する。J は McLeod 型ゲージであるが水蒸気を含む気体の圧を測るために、被圧縮気体の全圧を数 mmHg 以下に止めて H<sub>2</sub>O の凝結を防ぎ、その圧を測微計 L を備えた水銀マンメーター K によつて正確に測る。この方法によれば振動の多い場所でも容易に微小圧力の変化を測定することが可能である。つぎに気体を循環させて P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> により H<sub>2</sub>O を除去しふたたび測圧して H<sub>2</sub>O を算出し、残余の気体は水銀滴下ポンプにより捕集して Orsat 装置により分析した。



A	Ni boat	J	Manometer compressor
B	Mo plate	K	Hg precision manometer
C	Silica tube	L	Microscope
D	Pt wound furnace	N	Standard gas tank
E	Pyrometer	M	Manometer
F <sub>1</sub> F <sub>2</sub>	Hg diffusion pump		
G	Cooler		
H	Gas vessel		
I <sub>1</sub> I <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		

Fig. 1. Apparatus for extracting hydrogen from steelmaking slag by vacuum heating up to 1200°C.

軸受鋼還元滓を 15 mmφ の金型に鑄込み、高温に保ちつつ試料が崩壊する前に Ni ボートに収めて石英管に入れて、排気する。徐々に加熱温度を高めつつ抽出気体量およびその組成を調べると Fig. 2 のごとくである。すなわち 400°C 附近より H<sub>2</sub>O および H<sub>2</sub> が発生し、CO<sub>2</sub> は 400°C 以上から生じ温度の上昇とともに増加する。CO は 600°C を越して発生し、950°C 以上より急増する。H<sub>2</sub> の発生は 1200°C までの真空加熱によつてなお停止する様子がなく、H<sub>2</sub> を完全に抽出するには一

層高温度に加熱するか、さらに長時間の抽出が必要と思われる。

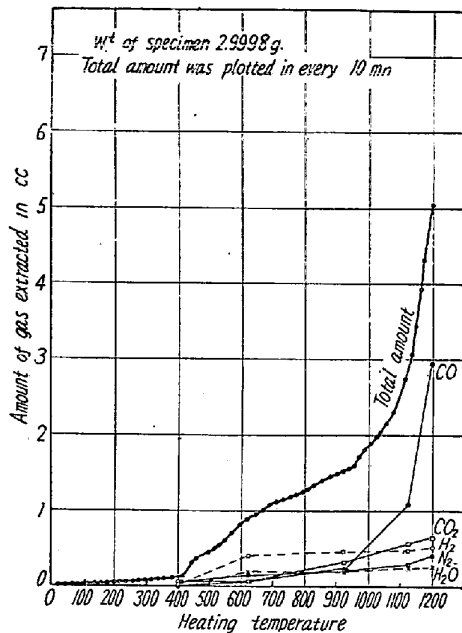


Fig. 2. Gas extracted from basic reducing slag by vacuum heating.

b) 鋼の真空熔融装置による鋼滓中の水素定量の可能性

鋼滓を 1200°C 以上に真空加熱するには実際上かなり困難がある。よつてさきに報告した鋼の水素迅速定量装置<sup>7)</sup>を用い、試料を黒鉛坩堝中にて真空熔融し、この際発生する気体の H<sub>2</sub>% は極めて少いが熱伝導度法によつて精度よく分析した。ただし CO の外に 1% 内外の CO<sub>2</sub> を伴うから、KOH によつて CO<sub>2</sub> を除去して熱伝導度装置に送つた。

鋼滓には H<sub>2</sub>O として抽出される成分を含むが、この

ような条件で真空熔融すると、H<sub>2</sub>O は坩堝その他の C と反応して定量的に H<sub>2</sub> として抽出される事がつぎのように証明された。鋼滓類似の組成をもつ含水標準試料として天然石膏、陽起石および石綿の美麗なる結晶（東大 宗宮教授の御好意による）6~11mg を黒坩堝中にて真空熔融した。（1500~1850°C）その結果は Table 1 に示すとおり、試料が少量のため若干の分析誤差は免れないが、石膏および陽起石より H<sub>2</sub> として抽出された水素は分子式より計算した理論値と一致した。石綿は著しく理論値と異なるが、灼熱減量より求めた H<sub>2</sub> 0.285% と真空熔融分析値 0.27% とほぼ一致する点より考えて恐らく鉱物自体の組成が理論値と異なるものと考えられる。これらの鉱物は灼熱すると H<sub>2</sub>O を発生するが、鋼の真空熔融分析装置において試料より発生する H<sub>2</sub>O が黒鉛と反応して定量的に H<sub>2</sub> として抽出されることは注目すべきである。このことはさきに<sup>7)</sup> 触れて置いた処である。

c) 真空炉の温度降下による水素吸収と再加熱による放出特性の検討

鋼滓中の水素の抽出温度を決定するに当り、真空炉を排気温度 1800~1900°C より試験温度たとえば 1200°C まで降下させたとき、真空炉が気体の吸着能をもち、試料より発生した気体の一部を吸蔵し、炉温の上昇に伴つてその一部が排出される現象はすでに指摘<sup>8)</sup> した処である。もし H<sub>2</sub> に関して同様の現象があれば、試料より発生した H<sub>2</sub> の一部が見掛け上より高温まで抽出されないという誤つた結論を導く恐れがある。この点を検討するため真空炉を 1850°C において長時間排気し、炉温を 1000°C として Mond Ni を坩堝内に投入する。Ni より発生する H<sub>2</sub> を抽出し、炉温を 100°C 宛階段的に上

Table 1. Analysis of hydrogen in several minerals including water of crystallization by vacuum fusion in graphite crucibles.

Specimens	Molecular formula	Theoretical H <sub>2</sub> %	No. of analysis	Mean H <sub>2</sub> % analysed	Range of H <sub>2</sub> %
Gypsum	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	2.32	6	2.30	2.15~2.47
Actinolite	H <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Mg <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub>	0.246	5	0.23	0.21~0.26
Crysotile	H <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	1.44	5	0.27	0.23~0.29

Table 2. H<sub>2</sub> extracted from vacuum furnace during every 15 min at the indicated temp. which was elevated after Mond Ni specimen was dropped in the crucible at 1000°C.

Specimens	wt. g	1000°C	1100°C	1200°C	1300°C	1400°C	1500°C	1600°C	1700°C	1800°C	1900°C
Mond Ni	2.40	1.32	0.005	0.004	0.007	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.03
Ditto with Al	3.44	2.32	0.029	0.022	0.046	0.003	0.00	0.00	0.00	0.014	0.07

昇させ、各温度に 15mn 宛保持して発生する気体を抽出し H<sub>2</sub> を定量する。その結果は Table 2 のとおりである。

すなわち Mond Ni 単独の場合および Mond Ni を Al 箔に包んだ場合、何れも 1000°C において大部分の含有 H<sub>2</sub> が抽出される。Mond Ni は 1320°C 附近で熔融し、熔融とともに CO および少量の H<sub>2</sub> が抽出される。1100~1300°C 間に抽出される微量の H<sub>2</sub> は Mond Ni 空洞部の分子状 H<sub>2</sub> が徐々に抽出されるためであろう。1400~1700°C 間では真空炉からあらたに H<sub>2</sub> は抽出されない。1800~1900°C にて抽出される H<sub>2</sub> は、炉を長時間低温度に保つたために炉内壁に附着してきたグリースの影響および炉温を最初の排気温度以上に高めたためである。これを要するに、1850°C にて排気した真空炉を 1000°C とし、炉内に多量の H<sub>2</sub> を発生せしめたが、炉温を逐次上昇せしめても、1400~1700°C において炉から H<sub>2</sub> は発生しない。1800~1900°C にて少量 H<sub>2</sub> が発生するが、次節の実験結果と対比して、真空炉の H<sub>2</sub> 吸着ならびに放出の特性が鋼滓の水素抽出温度の決定に障害を与えないと認められる。

d) 鋼滓含有水素の抽出温度

i) 塩基性酸化滓

塩基性酸化滓の粒 905mg を秤取し、1150°C に保つた黒鉛坩堝中に投入する。水素の発生がほとんど停止したとき温度を上昇する。かかる操作を繰返し温度を次第

に上昇させて H<sub>2</sub> の発生状況を調べた。Table 3 はその結果である。

塩基性酸化滓は 1500°C 程度の真空熔融によつて水素を抽出することが可能である。1200°C および 1150°C の真空加熱を通算 200mn 行つているが、この間に抽出された H<sub>2</sub> は全量の 66.8% に過ぎない。

ii) 塩基性還元滓

Cr-Mo 鋼の出鋼直前の鋼滓を試料として、抽出温度をそれぞれ 1200°C および 1800°C、1300~1350°C および 1800°C、1400~1450°C および 1800°C として H<sub>2</sub> の抽出状況を調べた。Table 4 はその結果を示す。試料の加熱温度 1450°C 以下のとき、加熱の当初はやや速やかに H<sub>2</sub> が抽出されるが、時間の経過とともに H<sub>2</sub> の抽出速度が減少し、終にはその温度における一定速度に達する。もしこの最後の抽出速度が長時間にわたつて変わらないとして、各温度における鋼滓含有水素の完全抽出に要する時間を計算するとつぎのとおりである。

温度°C	1200	1300~1350	1400~1450
所要時間(h)	52	22.5	2.2

iii) 酸性鋼滓

仕上期の酸性鋼滓につき 1200~1250°C において H<sub>2</sub> が完全に抽出されなくなるまで 70mn 抽出した後温度を 1650~1700°C に上昇させた。その結果はつぎのごとくであつた。

Table 3. Extraction of H<sub>2</sub> in basic oxidizing slag at successively elevated temperatures by a vacuum furnace.

Temp. °C	Time mn	Total gas cc	H <sub>2</sub> cc	H <sub>2</sub> * extracted cc	Temp. °C	Time mn	Total gas cc	H <sub>2</sub> cc	H <sub>2</sub> * extracted cc
1150	20	.46	.249	.234	1400	10	1.10	0.21	.011
"	20	.93	.080	.065	"	10	1.28	0.22	.012
"	20	.58	.033	.018	"	10	.93	0.18	.008
1200	30	1.79	.043	.022	1450	10	1.44	.024	.014
"	30	.54	.081	.060	"	10	1.30	.022	.012
"	30	.19	.036	.015	"	10	1.16	.020	.010
"	30	.10	.021	.000					
"	30	.20	.036	.015					
1300	20	7.89	.016	.001	1500	10	6.45	.019	.005
"	10	4.08	.013	.006	"	10	2.21	.019	.005
"	10	6.49	.053	.046	"	10	1.51	.016	.002
"	10	3.28	.033	.026	"	10	1.03	.015	.001
"	20	2.07	.034	.019	"	10	.84	.014	.000
"	10	0.77	.015	.007	"	10	.78	.015	.001
					"	10	.78	.013	.001
1350	10	1.23	.020	.010	Wt. of specimen		905mg		
"	10	1.63	.020	.010	H <sub>2</sub> cc/100g		63.4		
"	10	1.23	.018	.008					

\* Blank values subtracted

Table 4. Extraction of H<sub>2</sub> in basic reducing slag at various temperatures by a vacuum furnace.

Extracting temp. °C	1200 1800	1300/1350 1800	1400/1450 1800
H <sub>2</sub> extracted at lower temp.	39.9 (110)	102.5 (110)	191.0 (100)
" at higher temp.	154.2 (60)	94.5 (60)	17.0 (25)
Total amount in cc/100g	194.1	197.0	208.0

( ) means extracting time in mn.

1200~1250°C 70mn 抽出にて 12.9cc/100g

1650~1700°C 14mn 抽出にて 32.9cc/100g

計 45.8cc/100g

e) 考 察

以上の実験にて明らかな通り、鋼滓含有水素 (H<sub>2</sub> および H<sub>2</sub>O) は 400°C 以上の真空加熱によつて発生するが、分析の実用的速度にて抽出するためには 1400°C 以上すなわち、ほぼ鋼滓の熔融点以上に真空加熱することが必要である。Herasymenko および Dombrowski の行つた数 mm 大の粒状試料を 950°C にて真空加熱する方法で、鋼滓含有水素を完全に抽出することは望めないと思われる。小林氏のように微粉状鋼滓を 1200°C にて長時間真空加熱すれば、水素の完全抽出は不可能ではない。けれども試料取扱中の吸湿を防ぐことが問題となる。

III. 熱伝導度式水素計の精度向上について

ここまで使用してきた水素計は、鋼中の水素の迅速定量として現場作業に適するよう装置の簡易化と操作の迅速化を主眼に設計した。この装置でも抽出気体の H<sub>2</sub> を精度よく分析できるが、研究室の用途に H<sub>2</sub> の微量分析に適する装置を設計製作した。数度の試作改良を経て到達した水素計は Fig. 3, Fig. 4 および Fig. 5 に示すとおりである。その要点は

i) 熱伝導度発信器を魔法瓶中の氷水槽に入れ、槽内に孔隔壁を設けて発信器外壁に氷片が直接接触することを避け、攪拌器により槽内の水を流動せしめた。発信器は薄肉銅管を使用した。これにより指示応答の迅速化および安定化は極めて満足すべきものとなつた。一日を通じて 0 点の変動は 0.01mV 以内である。

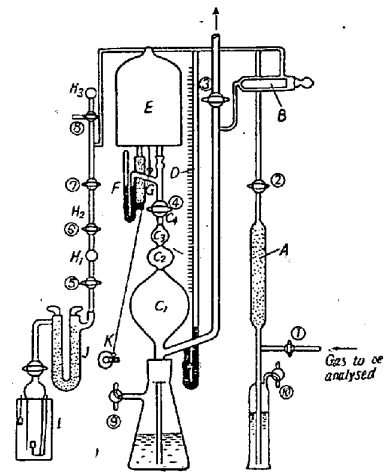
ii) 熱伝導度の測定を一定の低圧にて行うこととした。この圧力は若干の変化にかかわらず指示変化の僅少な 100mmHg とした。

iii) 抽出気体に微量含まるべき CO<sub>2</sub> をアスカライトによつて除去し、大型 McLeod 圧力計 (約600cc) により総量を測り、ただちに水素計に気体を導入する構造とした。この水素計の構造は将来報告する予定の鋼のガ

ス完全迅速分析装置の母体となつており、その作動は極めて精密である。

IV. 試料より発する蒸着物による分析障害について

a) 黒鉛坩堝による陽起石の連続分析



- A Ascalite
- B P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- C McLeod type manometer
- D Manometer scale
- E Duer vessel including conductivity cell
- F Manometer
- H Standard gas vessel
- I H<sub>2</sub> generator
- J CaCl<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- K Stirler

Fig. 3. Hydrogen meter by thermoconductivity method.

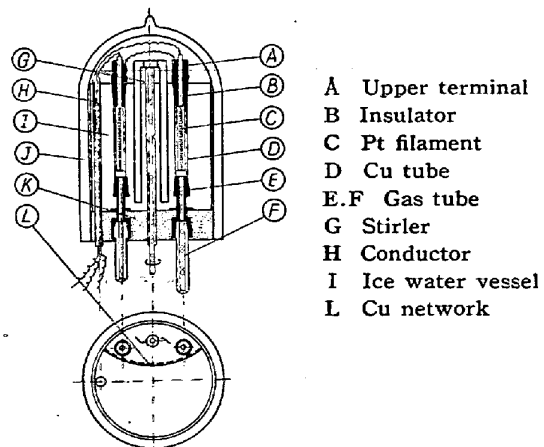


Fig. 4. Thermoconductivity cell.

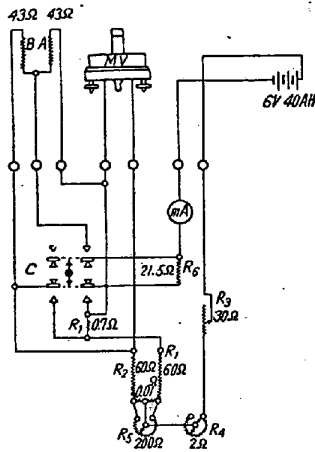


Fig. 5. Electric connection of hydrogen meter.

黒鉛坩堝を用いて数個の陽起石試料を逐次熔融抽出すると、分析値は一つの傾向をもつて変動する。その様子は最初の試料の H<sub>2</sub> 値がやや低く、2~3 個目がやや高く、爾後漸減の傾向がある。

試料分析順	1	2	3	4	5
H <sub>2</sub> % (平均)	0.231	0.243	0.257	0.232	0.204

この傾向は試料投入前の長時間排気の影響および試料よ

り生ずる蒸着物のゲッタ作用に基くものと考えられる。

b) 黒鉛坩堝による酸化滓の連続分析

前節の陽起石におけると同様の条件で塩基性電気炉の酸化期鋼滓試料を連続的に分析した。Table 5 はその結果である。表中A, B, Cの三系列は試料の碎片を逐次黒鉛坩堝に投入分析した結果を示し、H<sub>2</sub> 定量値は第1回目の試料が高く、分析順序とともに低減する。真空炉の外壁を空冷の代りに水冷するとDのごとくこの傾向が一層強く表われる。このことは器壁に主として附着する蒸着物のゲッタ作用を明白に示すものである。Eは試料を Al 箔に包んだ場合Fは試料投入前に Sn を予め坩堝に加えた場合で、ともにゲッタ作用が軽減される。A ~ Fの各系列はそれぞれ試料が相異なるから系列間の分析値は比較されないが、同一系列内において同一塊より破碎した試料の分析値が分析順序とともにこのように低減することは分析法として望ましくない。その対策として真空炉の排気速度を一層高めることと、黒鉛坩堝の代りに Mo 坩堝を用いて鋼滓の還元を抑え、蒸着物を少くする方法が考えられる。

V. Mo 坩堝による真空熔融

Table 5. Hydrogen analysis of basic oxidizing slags by vacuum fusion in the graphite crucible.

Exp. No.	wt. of specimen mg	Condition of extraction		Gas extracted cc		Blank cc	H <sub>2</sub> cc	Temp. factor %	H <sub>2</sub> %	Remarks
		Temp. °C	Time mn	Total	H <sub>2</sub>					
A-1	118.8	1600	25	10.45 <sub>8</sub>	0.25 <sub>7</sub>	0.09 <sub>1</sub>	0.16 <sub>8</sub>	90.1	0.011 <sub>2</sub>	Vacuum vessel air cooled
A-2	88.2	"	30	9.76 <sub>7</sub>	0.12 <sub>9</sub>	0.10 <sub>9</sub>	0.02 <sub>0</sub>	"	0.001 <sub>8</sub>	
A-3	103.4	"	35	9.18 <sub>5</sub>	0.15 <sub>5</sub>	0.12 <sub>1</sub>	0.02 <sub>8</sub>	"	0.002 <sub>2</sub>	
B-1	43.6	1600	30	7.22 <sub>3</sub>	0.11 <sub>6</sub>	0.03 <sub>8</sub>	0.07 <sub>8</sub>	92.9	0.014 <sub>8</sub>	Ditto
B-2	91.7	"	30	10.98 <sub>6</sub>	0.11 <sub>5</sub>	0.03 <sub>8</sub>	0.07 <sub>6</sub>	"	0.006 <sub>9</sub>	
B-3	81.2	"	30	10.63 <sub>9</sub>	0.08 <sub>0</sub>	0.03 <sub>8</sub>	0.04 <sub>2</sub>	"	0.004 <sub>3</sub>	
B-4	48.6	"	30	9.48 <sub>3</sub>	0.06 <sub>3</sub>	0.03 <sub>8</sub>	0.03 <sub>0</sub>	"	0.005 <sub>1</sub>	
B-5	53.9	"	30	10.55 <sub>9</sub>	0.05 <sub>8</sub>	0.03 <sub>8</sub>	0.02 <sub>0</sub>	"	0.003 <sub>1</sub>	
C-1	49.3	1600	20	5.23 <sub>1</sub>	0.27 <sub>3</sub>	0.10 <sub>8</sub>	0.17 <sub>0</sub>	90.1	0.027 <sub>7</sub>	Ditto
C-2	127.7	"	20	16.22 <sub>0</sub>	0.19 <sub>2</sub>	0.10 <sub>8</sub>	0.08 <sub>4</sub>	"	0.005 <sub>3</sub>	
C-3	45.1	"	20	4.71 <sub>2</sub>	0.12 <sub>7</sub>	0.10 <sub>8</sub>	0.01 <sub>9</sub>	"	0.003 <sub>4</sub>	
C-4	95.5	"	20	8.34 <sub>5</sub>	0.13 <sub>6</sub>	0.10 <sub>8</sub>	0.02 <sub>8</sub>	"	0.002 <sub>4</sub>	
D-1	71.3	1600	30	7.61 <sub>9</sub>	0.07 <sub>1</sub>	0.00 <sub>3</sub>	0.06 <sub>3</sub>	90.4	0.007 <sub>7</sub>	Vacuum vessel water cooled
D-2	171.8	"	30	14.30 <sub>5</sub>	0.02 <sub>0</sub>	0.00 <sub>3</sub>	0.01 <sub>7</sub>	"	0.000 <sub>8</sub>	
D-3	73.2	"	30	10.61 <sub>4</sub>	0.00 <sub>6</sub>	0.00 <sub>3</sub>	0.00 <sub>3</sub>	"	0.000 <sub>3</sub>	
D-4	57.2	"	30	8.13 <sub>2</sub>	0.01 <sub>6</sub>	0.00 <sub>3</sub>	0.01 <sub>3</sub>	"	0.001 <sub>8</sub>	
D-5	64.3	"	30	12.34 <sub>0</sub>	0.01 <sub>1</sub>	0.00 <sub>3</sub>	0.00 <sub>8</sub>	"	0.001 <sub>0</sub>	
E-1	55.4	1600	25	9.19 <sub>3</sub>	0.07 <sub>1</sub>	0.03 <sub>2</sub>	0.03 <sub>9</sub>	91.0	0.005 <sub>7</sub>	Vacuum vessel air cooled specimen was covered with Al foil
E-2	61.9	"	35	4.42 <sub>0</sub>	0.08 <sub>6</sub>	0.04 <sub>5</sub>	0.04 <sub>1</sub>	"	0.005 <sub>4</sub>	
E-4	111.3	"	32	6.44 <sub>6</sub>	0.10 <sub>6</sub>	0.04 <sub>1</sub>	0.06 <sub>5</sub>	"	0.004 <sub>7</sub>	
E-5	111.7	"	30	6.40 <sub>5</sub>	0.09 <sub>9</sub>	0.03 <sub>8</sub>	0.06 <sub>1</sub>	"	0.004 <sub>4</sub>	
F-1	52.1	1400	22	6.61 <sub>5</sub>	0.11 <sub>1</sub>	0.02 <sub>9</sub>	0.08 <sub>2</sub>	89.8	0.012 <sub>6</sub>	
F-2	21.4	"	20	3.68 <sub>2</sub>	0.06 <sub>2</sub>	0.02 <sub>6</sub>	0.04 <sub>0</sub>	"	0.006 <sub>9</sub>	
F-3	58.7	"	20	7.30 <sub>4</sub>	0.06 <sub>8</sub>	0.02 <sub>6</sub>	0.04 <sub>2</sub>	"	0.005 <sub>7</sub>	
F-4	50.5	"	20	6.37 <sub>3</sub>	0.05 <sub>5</sub>	0.02 <sub>6</sub>	0.02 <sub>9</sub>	"	0.004 <sub>6</sub>	

a) 装 置

排気速度の影響については別の機会に譲り、黒鉛坩堝の代わりに Mo 坩堝を用いるとやや満足すべき結果が得られた。Mo 坩堝による真空炉の構造は Fig. 6 の通りである。炉体、発熱部、保温部は従来の炭素螺旋炉と同一である。黒鉛製の坩堝容器の代わりに Mo 製の容器を設け内部に Mo 坩堝、Mo 円筒および Mo 濾斗を入れる。炉の最高温度は約 1700°C で、それ以上に温度を高めると Mo が変形することがある。Mo は高温高真空中にて H<sub>2</sub>O と反応して  $Mo + 3H_2O = MoO_3 + 3H_2$  により H<sub>2</sub>O を分解する。しかし鋼滓は Mo をよく濡らすから、Mo の表面は少量の鋼滓によつて被覆され、鋼滓の表面より発する H<sub>2</sub>O は Mo と反応せずに抽出されることがある。この装置で陽起石試料 10 個を分析した平均値は 0.215%、範囲 0.201~0.228% で黒鉛坩堝の場合と比較して約 10% 低値を与える。

抽出気体中の H<sub>2</sub>O を H<sub>2</sub> に変化させるには、Herasymenko および Dombrowski 両氏に倣つて Mn による H<sub>2</sub>O の分解反応を利用するのが簡便である。内径 20mm 全長 250mm の石英管容器に電解 Mn を詰め、外部より炉で加熱する。Fig. 7 は装置の接続図である。

b) Mn の温度の選定

青山、岡両氏<sup>9)</sup>によると  $Mn + H_2O = MnO + H_2$  の平衡恒数は 1048~1460°C においてつきのごとく測定されている。

$$\log K_p = 8504/T - 2.035$$

各温度の Mn に平衡する P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> は P<sub>H<sub>2</sub></sub> + P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1 atm に  
おいて

温度 °C	1460	1341	1271
P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2.55 × 10 <sup>-4</sup>	5.87 × 10 <sup>-5</sup>	1.80 × 10 <sup>-5</sup>
	1161	1048	
	4.85 × 10 <sup>-6</sup>	8.61 × 10 <sup>-7</sup>	

と報告され、1048°C より低温域ではこの反応は一層右辺に進行し、Mn による H<sub>2</sub>O の分解はほぼ完全と見做される、これを分析装置に用いるには、反応速度が問題である。よつて Mn の温度を 500°, 600°, 700° および 800°C に保ち、既知容の室温飽和水蒸気を通せしめて生成する H<sub>2</sub> を捕集し、H<sub>2</sub>O の分解率を求めた。その結果は水蒸気の秤量が誤差を生ずる恐れはあるが、Table 6 のように 500~800°C に保つた Mn 層を 1 回通過させれば H<sub>2</sub>O の分解はほぼ定量的であると認められる。

つきに Mn の温度を 500°, 600°, 700°C および 800°C に保ち既知量の H<sub>2</sub> を通過せしめてその吸収作用を

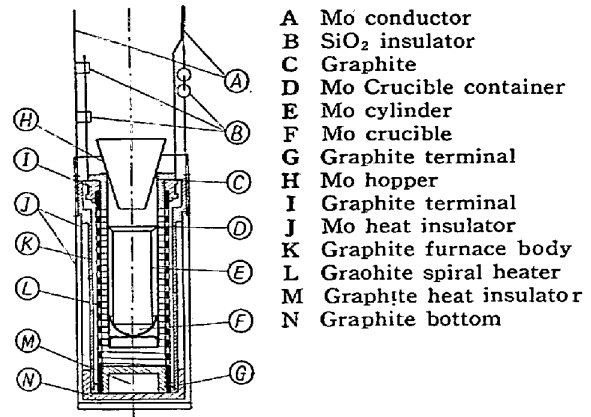
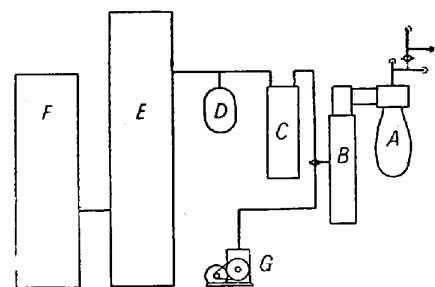


Fig. 6. Vacuum furnace



- A Vacuum furnace
- B Hg diffusion pump
- C Mn heated at 700°C
- D Gas vessel
- E Sprengel pump
- F Thermo conductivity hydrogen meter
- G Rotary pump

Fig. 7. Vacuum fusion apparatus for analysing hydrogen in steelmaking slags.

Table 6. H<sub>2</sub>O + Mn = H<sub>2</sub> + MnO reaction.

Temp. of Mn °C	Decomposed H <sub>2</sub> O %	
	Range	Mean
500	95.6~104.0	100.5
600	98.1~104.0	100.6
700	99.3~101.8	100.5
800	100.6~101.6	100.9

検討した。Mn の温度 600°C および 700°C において H<sub>2</sub> の吸収作用は認められない。800°C においては平均 1.8% (3回) 範囲 1.3~2.3% H<sub>2</sub> が吸収される。これは Mn の蒸着によるゲッタ作用である。また Mn の温度を 500°C まで下げると吸収作用が認められた。これは温度降下による吸着能の表われであろう。これを要するに Mn は 600~700°C の一定温度に保持することが必要である。そうすれば H<sub>2</sub>O を定量的に H<sub>2</sub> に変換することが可能である。

c) Mo 坩堝による陽起石の連続分析

Table 7. Hydrogen analysis of actinolite by vacuum fusion in Mo crucible.

Exp. No.	Wt. of specimen mg	Condition of extraction		Gas extracted cc		Blank cc	H <sub>2</sub> cc	Temp. factor %	H <sub>2</sub> %
		Temp. °C	Time mn	Total	H <sub>2</sub>				
A-1	28.5	1600	30	1.28 <sub>9</sub>	0.99 <sub>3</sub>	0.08 <sub>9</sub>	0.90 <sub>4</sub>	89.5	0.25 <sub>3</sub>
A-2	27.7	〃	30	1.25 <sub>9</sub>	0.92 <sub>4</sub>	0.08 <sub>9</sub>	0.83 <sub>5</sub>	〃	0.24 <sub>1</sub>
A-3	25.2	〃	30	1.04 <sub>8</sub>	0.85 <sub>5</sub>	0.08 <sub>9</sub>	0.76 <sub>6</sub>	〃	0.24 <sub>3</sub>
A-4	23.4	〃	30	1.05 <sub>4</sub>	0.79 <sub>4</sub>	0.08 <sub>9</sub>	0.70 <sub>5</sub>	〃	0.24 <sub>1</sub>
A-5	32.6	〃	30	1.53 <sub>9</sub>	1.15 <sub>1</sub>	0.08 <sub>9</sub>	1.06 <sub>2</sub>	〃	0.26 <sub>0</sub>
B-1	26.8	1600	30	1.40 <sub>9</sub>	1.08 <sub>0</sub>	0.22 <sub>1</sub>	0.85 <sub>9</sub>	90.4	0.25 <sub>3</sub>
B-2	27.6	〃	30	1.39 <sub>1</sub>	1.02 <sub>0</sub>	0.22 <sub>1</sub>	0.79 <sub>9</sub>	〃	0.23 <sub>4</sub>
B-3	33.2	〃	30	1.46 <sub>9</sub>	1.17 <sub>2</sub>	0.22 <sub>1</sub>	0.95 <sub>1</sub>	〃	0.23 <sub>1</sub>
B-4	29.1	〃	30	1.33 <sub>9</sub>	1.03 <sub>3</sub>	0.22 <sub>1</sub>	0.81 <sub>2</sub>	〃	0.22 <sub>5</sub>
B-5	27.6	〃	30	0.95 <sub>6</sub>	0.89 <sub>2</sub>	0.04 <sub>5</sub>	0.84 <sub>7</sub>	91.0	0.24 <sub>9</sub>
B-6	30.7	〃	30	1.03 <sub>9</sub>	0.93 <sub>7</sub>	0.04 <sub>5</sub>	0.89 <sub>2</sub>	〃	0.24 <sub>6</sub>
B-7	31.6	〃	30	1.21 <sub>1</sub>	0.94 <sub>4</sub>	0.04 <sub>5</sub>	0.89 <sub>9</sub>	〃	0.23 <sub>1</sub>
B-8	36.5	〃	30	1.30 <sub>1</sub>	1.12 <sub>3</sub>	0.04 <sub>5</sub>	1.07 <sub>6</sub>	〃	0.24 <sub>0</sub>
B-9	36.4	〃	30	1.23 <sub>3</sub>	1.15 <sub>8</sub>	0.04 <sub>5</sub>	1.11 <sub>3</sub>	〃	0.24 <sub>8</sub>

Table 7 は Mo 坩堝による陽起石の分析結果である。分析値の変動が少く、抽出気体中の H<sub>2</sub> 濃度が高い。陽起石の水素分析値は 14 回平均 0.242% であり、黒鉛坩堝による 48 回平均 0.243% および Table 1 の理論値 0.246% と分析誤差内で一致する。

d) Mo 坩堝における鋼滓蒸着物の影響

黒鉛坩堝を用いた場合に生じた鋼滓蒸着物のゲッタ作用が Mo 坩堝の使用によつて軽減されるか否かをたしかめるためつぎの実験を行なつた。

坩堝中に投入された試料は熔融して含有水素を放出するが、一方 Mo と反応して僅小ながら還元され、構成成分の金属蒸気を発生し、また炭化物および酸化物の蒸気を生ずる。試料投入後の時間経過とともに真空炉の器壁はこれら蒸着物により次第に黒色を呈する。黒鉛坩堝の場合と同様に試料投入後の時間経過とともに蒸着物の

量を増しその H<sub>2</sub> 吸着作用も大きくなると予測される。よつて Mo 坩堝中にまず鋼滓を熔融し、発生する気体を 30mn 抽出し、ついで陽起石試料を逐次投入分析して、その水素分析値に障害を与えるか否かを検討した。

Table 8 によると、酸化滓、還元滓の何れの場合も第 2 番目の陽起石試料までは分析障害が認められない。酸化滓の場合は第 3 番目の陽起石すなわち鋼滓投入後 105mn に投入した陽起石試料以後は明らかに水素値が低く、累積した蒸着物の影響が認められる。鋼滓投入後およそ 100mn は蒸着物の影響は無視される。1 試料の抽出時間を 30mn とすれば、引続き 3 個の鋼滓試料を同一の Mo 坩堝にて分析することが可能である。

VI. 鋼滓試料の採取、取扱と分析値の再現性

a) 鋼滓試料の採取と取扱

Table 8. Effect of getter action of vaporized slag on hydrogen analysis of actinolite specimens.

Exp. No.	Specimen	Wt. mg	Time	Extraction		Gas extracted cc		Blank cc	H <sub>2</sub> cc	Temp. correction %	H <sub>2</sub> %
				Temp. °C	Time mn	Total	H <sub>2</sub>				
A-1	Actinolite	10.57	10 <sup>10</sup>	1550	20	.45 <sub>6</sub>	.36 <sub>9</sub>	.06 <sub>0</sub>	.30 <sub>9</sub>	92.9	.24 <sub>2</sub>
A-2	Oxidizing slag	498.68	10 <sup>30</sup>	〃	30	.49 <sub>7</sub>	.37 <sub>6</sub>	.09 <sub>1</sub>	.28 <sub>5</sub>	〃	.004 <sub>7</sub>
A-3	Actinolite	13.66	11 <sup>04</sup>	〃	30	.60 <sub>5</sub>	.51 <sub>6</sub>	.09 <sub>1</sub>	.42 <sub>5</sub>	〃	.25 <sub>8</sub>
A-4	〃	6.22	11 <sup>37</sup>	〃	30	.32 <sub>3</sub>	.28 <sub>0</sub>	.09 <sub>1</sub>	.18 <sub>9</sub>	〃	.25 <sub>4</sub>
A-5	〃	18.27	12 <sup>18</sup>	〃	30	.66 <sub>6</sub>	.57 <sub>8</sub>	.09 <sub>1</sub>	.49 <sub>6</sub>	〃	.22 <sub>5</sub>
A-6	〃	16.84	13 <sup>20</sup>	〃	35	.66 <sub>5</sub>	.57 <sub>5</sub>	.10 <sub>5</sub>	.47 <sub>0</sub>	〃	.23 <sub>1</sub>
B-1	Actinolite	10.03	14 <sup>15</sup>	1550	20	.46 <sub>0</sub>	.37 <sub>3</sub>	.07 <sub>0</sub>	.30 <sub>3</sub>	93.5	.25 <sub>4</sub>
B-2	Reducing slag	397.42	14 <sup>40</sup>	〃	30	.21 <sub>5</sub>	.15 <sub>9</sub>	.12 <sub>5</sub> *	.03 <sub>4</sub>	〃	.000 <sub>7</sub>
B-3	Actinolite	7.76	15 <sup>10</sup>	〃	25	.38 <sub>1</sub>	.31 <sub>8</sub>	.08 <sub>0</sub>	.23 <sub>8</sub>	〃	.25 <sub>6</sub>
B-4	〃	5.31	15 <sup>45</sup>	〃	20	.28 <sub>8</sub>	.23 <sub>1</sub>	.07 <sub>0</sub>	.14 <sub>1</sub>	〃	.25 <sub>8</sub>

\* Including blank value of Sn container.



鋼滓は吸湿しやすいから試料の採取、保存および分析操作の間の吸湿をできるだけ防ぐ必要がある。炉内よりスプーンにて採取した酸化滓は、手早く破碎し15mmφ×50mmの硝子製秤量瓶に入れ、栓をしてP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を入れた乾燥瓶に蓄える。還元滓は粉塵化しやすいから、Sn箔製の5mmφ×25mmの底を封じた容器を上記秤量瓶に入れて置き、破碎したまだ粉塵化しない熱い塊状の試料を手早くSn箔容器に入れ、上部を封じ、秤量瓶に栓をしてP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>乾燥瓶に蓄える。試料を秤量瓶から大気中に出すのは、試料を真空炉の試料装入器に入れる直前の数secにすぎない。Fig. 8は秤量瓶、乾燥瓶を示す。

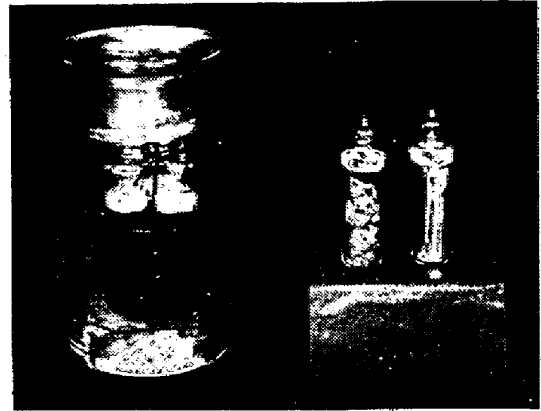


Fig. 8. Slag specimen, weighing bottle and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> desiccator.

Table 9. Reproducibility of analysis.

Specification of steel	Sampling time	Specimen wt mg	Extraction		Gas extracted cc		Blank cc		Temp. correction %	H <sub>2</sub> cc/100 g	Deviation	
			Temp °C	Time mn	Total	H <sub>2</sub>	Sn	Furnace			cc/100 g	with mean %
SCr <sub>90</sub>	R	560.39 633.90	1600 //	30 //	.30 <sub>2</sub> .28 <sub>4</sub>	.24 <sub>0</sub> .22 <sub>6</sub>	.02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub>	.06 <sub>3</sub> .03 <sub>5</sub>	92.5 92.5	25.8 24.7	1.1	4.4
	R	400.63 773.62	1600 //	40 //	.43 <sub>8</sub> .44 <sub>9</sub>	.32 <sub>4</sub> .39 <sub>0</sub>	.02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub>	.17 <sub>3</sub> .10 <sub>6</sub>	93.5 93.5	30.2 31.7	1.5	4.9
SUP <sub>6</sub>	R	512.09 441.95	1600 //	30 //	.30 <sub>4</sub> .22 <sub>7</sub>	.23 <sub>3</sub> .17 <sub>4</sub>	.02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub>	.02 <sub>9</sub> .02 <sub>9</sub>	92.5 92.5	32.8 25.8	7.0	24.0
	T	708.02 738.31 601.95	1600 // //	30 // //	.25 <sub>4</sub> .25 <sub>5</sub> .25 <sub>0</sub>	.19 <sub>5</sub> .18 <sub>9</sub> .20 <sub>6</sub>	.02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub>	.07 <sub>0</sub> .07 <sub>0</sub> .07 <sub>8</sub>	94.1 94.1 93.7	13.7 12.3 16.5	4.2	24.0
	T	805.51 656.54 1007.77	1600 // //	20 // //	.23 <sub>6</sub> .25 <sub>5</sub> .37 <sub>9</sub>	.18 <sub>7</sub> .21 <sub>8</sub> .29 <sub>0</sub>	.02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub>	.03 <sub>0</sub> .08 <sub>1</sub> .08 <sub>1</sub>	94.5 94.1 94.1	15.8 16.5 17.5	1.7	10.2
SCM <sub>085</sub>	O	207.83 234.02	1500 //	25 //	.44 <sub>7</sub> .50 <sub>4</sub>	.33 <sub>4</sub> .43 <sub>2</sub>	— —	.02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub>	94.8 94.8	142. 166.	16.	10.4
	R	645.55 518.57	1600 //	30 //	.36 <sub>6</sub> .30 <sub>6</sub>	.28 <sub>2</sub> .21 <sub>5</sub>	.02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub>	.06 <sub>7</sub> .03 <sub>3</sub>	92.1 92.1	27.6 28.4	0.8	2.9
SH <sub>95</sub>	T	700.37 778.55	1600 //	30 //	.33 <sub>0</sub> .46 <sub>7</sub>	.27 <sub>7</sub> .36 <sub>3</sub>	.02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub>	0.00 0.08 <sub>4</sub>	93.5 93.2	34.0 30.7	3.8	10.2
	O	241.37 186.17	1500 //	40 //	.38 <sub>7</sub> .34 <sub>7</sub>	.31 <sub>8</sub> .26 <sub>4</sub>	— —	.12 <sub>8</sub> .10 <sub>7</sub>	95.9 95.9	75.4 80.8	5.4	6.9
SH <sub>85B</sub>	R	586.02 651.72	1600 //	30 //	.31 <sub>6</sub> .28 <sub>5</sub>	.24 <sub>9</sub> .21 <sub>4</sub>	.02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub>	.07 <sub>8</sub> .05 <sub>5</sub>	96.9 96.9	24.6 20.4	4.2	18.6
	R	576.86 658.20 592.48	1600 // //	30 // //	.40 <sub>9</sub> .37 <sub>8</sub> .32 <sub>5</sub>	.32 <sub>3</sub> .30 <sub>3</sub> .25 <sub>3</sub>	.02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub>	.10 <sub>1</sub> .06 <sub>4</sub> .02 <sub>7</sub>	93.2 93.2 93.2	33.4 30.7 32.2	2.7	8.4
	T	516.21 489.28	1600 //	30 //	.59 <sub>3</sub> .35 <sub>5</sub>	.45 <sub>5</sub> .31 <sub>0</sub>	.02 <sub>2</sub> .02 <sub>2</sub>	.17 <sub>8</sub> .05 <sub>6</sub>	93.0 93.2	46.0 44.2	1.3	4.0
	O	241.37 186.17	1500 //	40 //	.38 <sub>7</sub> .34 <sub>7</sub>	.31 <sub>8</sub> .26 <sub>4</sub>	— —	.12 <sub>8</sub> .10 <sub>7</sub>	95.9 95.9	75.4 80.8	5.4	6.9

O : Oxidizing R : Reducing T : Tapping

b) 分析値の再現性

Table 9 は塩基性電弧炉による構造用合金鋼の溶解中に採取した鋼滓試料 12 種について Mo 坩堝による真空熔融法による水素定量結果である。同時に採取した 2~3 個の試料を分析し、分析値の偏差と平均値に対する偏差の比率を求めた。偏差の比率は 2.9~24% に達し分析の精度はまだ満足でない。Mo 炉は高温排気ができないから空値が比較的大なることと、試料秤取量が小なるためである。その対策についてはなお研究中である。ここに注目すべきは、このような分析誤差にもかかわらず、鋼滓含有水素量は試料によつて極めて大きな変化を示していることである。

VII. 結 論

鋼滓含有水素を定量する目的にて 1200°C までの真空加熱法、黒鉛坩堝を用いる真空熔融法および Mo 坩堝による真空熔融法を試みた。抽出気体の定量にはこの目的のために熱伝導度式水素計を試作し所望の精度が得られた。得られた知見を列記するとつぎのとおりである。

- 1) 鋼滓含有水素を真空加熱して抽出するためには、鋼滓をおよそ、その熔融点以上に加熱する必要がある。
- 2) 黒鉛坩堝を用いた鋼の真空熔融装置によつて試料を真空加熱すると、試料より発生する H<sub>2</sub>O は定量的に H<sub>2</sub> として抽出される。
- 3) 鋼滓試料を真空熔融する際に発生する蒸着物は、試料の水素分析の障害となる。Sn はこの作用を軽減する。
- 4) Mo 坩堝を用いると前記の分析障害は著しく軽減される。試料投入後 100mn は分析障害作用を無視される。
- 5) Mo 坩堝を用いるとき H<sub>2</sub>O を H<sub>2</sub> に変換するた

め Mn を用いた。Mn の温度は 600~700°C が適当である。

6) 熱伝導度式水素計を改良した。とくに発信器部を薄肉銅管製とし、氷水槽内に氷片と隔離して設け、かつ攪拌装置によつて冷水を流動せしめた。これによつて指示の応答の迅速性と再現性および安定性は著しく向上した。

7) 試料の採取および取扱法を定め分析値の再現性を検討した。分析精度はなお満足でないが、鋼滓相互の比較には使用可能である。

本研究は村上武次郎先生の御懇篤な御指導の下に、大河原社長、玉置研究部長、石原製鋼部長、佐々木技術部長、森脇研究課長各位の御指導によつて行われたものである。実験試料は宗宮尙行先生の御好意によつた。ここに各位に深甚の謝意を表する次第である。実験は森俊雄君の多大の助力に負うもので併せて謝意を表する。

(昭和 31 年 3 月寄稿)

文 献

- 1) 沢 繁樹: 鉄と鋼, **41** (1955) 1166
- 2) 〃 : 鉄と鋼, **41** (1955) 416
- 3) P. Herasymenko & P. Dombrowski: Arch Eisenhuttenwesen **14** (1940) 109
- 4) 小林佐三郎: 鉄と鋼, **24** (1938) 227
- 5) 日本學術振興会: 特殊鋼の製造に関する研究 V
- 6) H. Wentrup, H. Fucke u. O. Rief: Stahl u Eisen **69** (1949) 117
- 7) 沢 繁樹: 鉄と鋼, **38** (1952) 1026
- 8) 〃 : 鉄と鋼, **38** (1952) 567
- 9) S. Aoyama & Y. Oka Sci Rep. Tohoku Imp. Univ **22** (1933) IV 824