

# 鋼浴中酸素分析試料採取法について

松 下 幸 雄

## I. 緒 言

現場における製鋼作業は、あらかじめ炉内に装入した溶銑または冷銑の脱炭および不純物除去などの酸化製錬が主体であって、これにながしかの還元作業と成分調整とを伴なう。したがって、鋼浴中に溶解している酸素は、初期の値から漸減し、あるいは急激に減少するはずであるが、この動的な変化と最終値を適確に、しかも炉前作業の進行にマッチするように迅速につかむことが肝要である。すなわち、いかにして酸素分析試料を採取するか、またこれをいかにして分析するか2点に絞られてくる。もっとも、この酸素の値は、炉内フン囲気の酸素分圧、スラグの酸化鉄含有量、溶鋼成分などと密接な関係を有するはずであって、多数の溶解例から重相関をとり、鋼浴中酸素の回帰方程式やダイヤグラムを作製しておけば、毎回の煩雑な操作を省くことができるかもしれない。たしかに、各作業場ごとにこのような試みも行われているようであるが、炉型、鋼種、作業基準、原料事情などによって、必ずしも共通な結論が得られない恐れがある。また、このような解析を行うとしても、先に挙げた二つの問題が根幹となるし、作業場ごとに上記のダイヤグラムを作製するか、または試験溶解などの特殊な溶解を行うごとに酸素をチェックするかは別として、ここで問題とする2点を十分に吟味しておく必要がある。このうち、後者は本邦においていちじるしく高度の技術が確立され、宗宮教授の業績がたかく評価されている。これは、真空溶融法による酸素分析であって、同時に水素と窒素も定量することができる。これを次節で簡単に説明するとして、本稿の目的とするところは第1の問題であって、むしろ近時はここに焦点を合わせる研究が多く、それだけ一歩さかのぼった冶金学的な問題点を追求する傾向がたつよく、現場的に生きたテーマとなっている。

著者も、本来の研究に関連してこの点を考察する機会を得たので、その要点を以下にまとめておきたい。

## II. 鋼中酸素の定量法

もっとも広く普及しているものは、鋼中の酸素をアルミニウムで固定し $Al_2O_3$ として定量する Hertzy の迅速分析法と前記の真空溶融法である。これは、 $1,700^{\circ}C$  前後で上質な黒鉛ルツボ中において試料の真空溶解を行い、

これによって放出されるガスを捕集した後、各種の方法により化学的にまたは物理的に分析する。たとえば、筆者の研究室における装置は写真1、2および3のごとくで、それぞれ右および左手前、ならびに背後から撮影したものである。写真1では手前に6kVAトランスが見えるが、これによってa(硬質ガラス製フラスコ)内の炭素ラセン抵抗体を加熱する。この中に試料溶解用のルツボを収め、発生したガスはbの3段水銀拡散ポンプで抽出され、cの水銀滴下ポンプで捕集後、dのオルザット微量分析装置で定量する。また、写真2には排

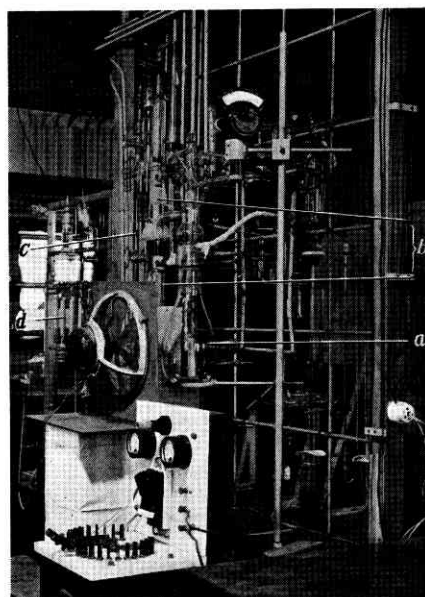


写真 1

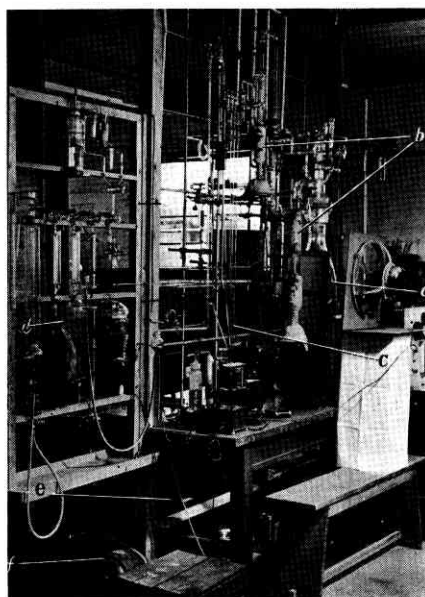


写真 2

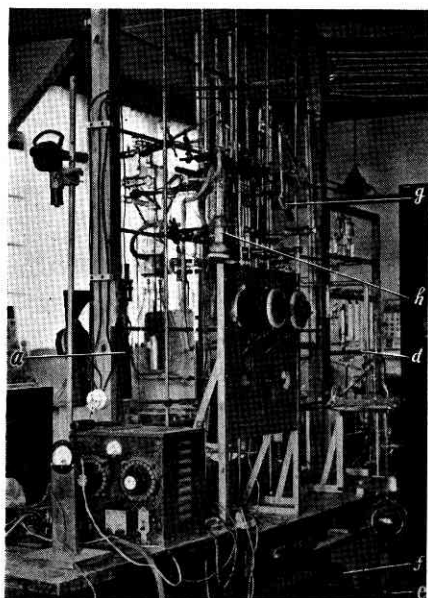
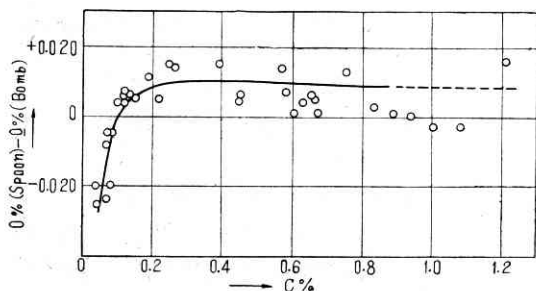


写真 3

迅速法ではないが、多年の研究によってきわめて正確な値が得られるとともに、近時迅速化への研究も進んでいる。ただし、その酸素は、炭素によって還元された、いわゆる全酸素量であって、冶金学的には酸素の活量と異なるものであるが、ここではこの差を無視して次項の議論に移る。

### III. ポンプ法とスプーン法

現在、鋼浴中酸素分析試料採取法としてもっとも慣用されているものがポンプ法とスプーン法であって、前者はポンプ状のモールド内にあらかじめ脱酸素用アルミニウム線(溶鋼に対し1%程度)を入れ、木製のフタや軟鋼または銅製のフタで覆ってから鋼浴中に浸漬して試料を汲みとる。また、後者ではスプーンを炉内のスラグで被覆してから直下の鋼浴に浸漬し、ただちに汲み上げた後スラグをはねてアルミニウム線で鎮静してからモールドに鋳込む。または、スプーンからそのままモールドに鋳込み、後者にアルミニウム線を入れておくこともある。こ



第1図 スプーン法およびポンプ法による鋼浴酸素分析値の差異

気用油回転ポンプ e と水銀滴下ポンプ補助油回転ポンプ f、写真3にはマックレオード真空計 g と水銀蒸溜器 h が見えている。当然のことながら、この方法は

の2種または3種の方法は、よく吟味すると見掛以上の差異があって、むしろスプーン法はポンプ法よりも酸素分析値が高くであるということが定説かも知れない。すなわち、真の酸素量からずれたものを定量したということになりかねない。この1例を図示したものが第1図で、ポンプ法とスプーン法によってほぼ同時に採取された試料の酸素分析値(Herty法または真空溶融法)にこのような差異がある<sup>(1)</sup>。

なお、スプーン法においては、前記いずれの脱酸方式によっても結果に有意差がないとのことであり、ポンプ法自体については、ポンプの形状、フタの材料などの影響が研究されているが、かかる差異が起り得るかどうか、またその生因をいかに解釈するかをつぎのように考えてみた<sup>(2)</sup>。

#### (1) ポンプ法によって鋼浴試料を採取する場合

まず、とくに木製のフタを使用した場合を考えると、これがポンプ中の空気によって燃焼し、つぎの反応が生ずるのであろう。



ただし、[ ] は凝縮状態を示す。このほか、次式に従って [C] が鋼浴に溶解することも考えられる。



しかし、これらの現象は、鋼浴酸素 (O によって表わし、単位容積当りのモル類を  $C_0$  とする) に対していちじるしい影響をおよぼさないとしておく。

さて、ポンプ中の空気と溶鋼とが急速に置換され、溶鋼が酸化されるが、酸素の侵入速度を  $\omega_0$  とすれば、これは溶鋼成分の平均速度と酸素の拡散速度との和である。

$$\omega_0 = u + D_0^{(O)}$$

ただし、 $u$  は溶鋼成分の平均速度であって、 $u = \sum \gamma C_T \omega_T / \sum \gamma C_T$  によって表わすことができる。なお、 $C_T$  は  $\gamma$  成分のモル濃度 (たとえば前記の  $C_0$  など)、 $\omega_T$  は成分の移動速度 (たとえば前記の  $\omega_0$  など) である。また、 $D_0^{(O)}$  は  $u$  に相対的な酸素の拡散速度である。すなわち、単位時間、単位容積当り  $C_0 \omega_0 = C_0 u + C_0 D_0^{(O)}$  だけの酸素増加が考えられる。しかし、これはポンプの長軸 ( $z$  軸) の方向のみに注目し、 $x, y$  方向を無視している。

さらに、上記の酸素侵入のほか、比較的低温度のポンプと、その周囲の溶鋼との間における熱のフラックス、および溶鋼の粘性流動などに関連して、つぎの(1)反応が進行し、同時にポンプ中のアルミニウムが溶解して脱酸反応(2)が行われる。



ここで、このおのおのの反応速度を  $v_1, v_2$  とし、とくに溶鋼の単位容積について  $\dot{v}_1, \dot{v}_2$  とかけば、化学反

応によって単位時間、単位容積当り ( $\dot{v}_1 + 3\dot{v}_2$ ) だけの酸素減が考えられる。したがって全体としては

$$\partial C_0 / \partial t = C_0'' + C_0 A_0^{(n)} - \dot{v}_1 - 3\dot{v}_2 \quad (3)$$

このほかに、炉外にポンプを取り出す際に、スラグによって溶鋼が酸化されるかも知れないし、ポンプ内における溶鋼の凝固過程 (生成した  $Al_2O_3$  が浮上して偏析する) も無視できないかも知れないが、ひとまず(3)式に限っておく。

さて、 $C_0 A_0^{(n)}$  は荒い近似として酸素の化学ポテンシヤル  $\mu_0$  の勾配に比例するから

$$C_0 A_0^{(n)} = -\alpha (\partial \mu_0 / \partial z)_T \quad (4)$$

ここで、 $\alpha$  は正の比例係数、 $T$  は溶鋼の平均温度であるが、酸素の活量を  $a_0$  として  $\mu_0 = \mu_0^\circ + RT \ln a_0$  ( $\mu_0^\circ$ : 基準状態における酸素の化学ポテンシヤル、 $R$ : 気体恒数) を利用すれば

$$C_0 A_0^{(n)} = -(\alpha RT / a_0) (\partial a_0 / \partial z)_T \quad (5)$$

つぎに、(1)および(2)反応の親和力をそれぞれ  $A_1, A_2$  とし、(1)反応が平衡からいちじるしくへだたらなると仮定すれば

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= L_{11} A_1 + L_{12} A_2 \\ v_2 &= L_{21} A_1 + L_{22} A_2 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ここで  $L_{ij}$  はマクロ係数であるが、(2)反応は急速に進行するため、ほとんど平衡状態に近くなるから  $A_2 \approx 0$  と考えると

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= L_{11} A_1 \\ v_2 &= L_{21} A_1 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

ただし、 $v_2 \approx 0$  したがって  $L_{21} \approx 0$  とすれば上記第2式は不要であるが、形式上残しておいても一向差支えない。

さらに、(1)反応において炭素の活量を  $a_c$  とし、 $CO$  が  $1 \text{ atm}$  であるとすれば

$$A_1 = RT \ln K_1 a_c a_0 \quad (8)$$

ただし、 $K_1$  はこの反応の平衡恒数であって、 $K_1 = 1 / a_c^\circ a_0^\circ$  によって表わすことができる。ここで、添字  $e$  は平衡状態を示すものである。

さて、この溶鋼中酸素の増減に関して定常状態が実現されると考えても無理ではないから、 $\partial C_0 / \partial t = 0$  において  $C_0$  を解くことができる。

$$C_0 = [(\alpha RT / a_0) (\partial a_0 / \partial z)_T + \{(L_{11} + 3L_{21}) RT / v\} \ln K_1 a_c a_0] / u \quad (9)$$

ただし、 $v$  はポンプ中の溶鋼の容積とする。かくして、 $Al_2O_3$  として固定された酸素 (すなわち、真の酸素量) を  $C_0'$  とすれば、酸素分析値  $C_0''$  は

$$C_0'' = C_0' + C_0 \quad (10)$$

### (2) スプーン法によって鋼浴試料を採取する場合

溶鋼を炉外に汲み出す際に、溶鋼はほとんどスラグによって包まれるが、炉内における採取の深さが前法と必然的に異なること (本法では、比較的浅い位置で採取す

ることになる)、またスラグによる酸化作用などを無視しておく、汲み出す途中において一部露出した溶鋼表面をとおして、あるいはアルミニウム脱酸のための除滓時、またはモールド注入に際して空気酸化が行われるから、モールド内空気酸化 (空気のまき込み) および凝固過程などを無視しておく、ほぼ第1のポンプ法と類似の形式によって  $C_0'$  (スプーン法における諸量にプライムを添える) を与えることができる。

$$C_0' = [(\alpha' RT' / a_0') (\partial a_0' / \partial z)']_T + \{(L_{11}' + 3L_{21}') RT' / v\} \ln K_1 a_c a_0' / u \quad (11)$$

ただし、 $v, a_c, a_0, u$  などには大差がないと考えている。また、酸素分析値  $C_0''$  は

$$C_0'' = C_0' + C_0' \quad (12)$$

### (3) 両法による酸素分析値の差

ここにおいて、 $(C_0'' - C_0')$  を計算するのであるが、つぎの二つの場合を想定してみよう。

(a) 鋼浴の  $C\%$  が比較的たかく、少なくとも  $0.1\%$  を超える場合

(b)  $C\%$  が  $0.1\%$  を割って、鋼浴がいちじるしく酸化されている場合

まず (a) については、 $a_0$  がいちじるしくたかくないために、(7)式において  $v_1 \approx v_1'$  とおいてもよいから  $L_{11} \approx L_{11}'$  となる。また、 $v_2$  と  $v_2'$  については、(2)反応が急速に進行することによって、事実上等しいと考えてよいから  $L_{21} \approx L_{21}'$  となる。すなわち、両法における平均温度差を無視すると、 $C_0$  または  $C_0'$  の分子第2項にはいちじるしい差がない。したがって

$$\begin{aligned} C_0'' - C_0' &= \{(\alpha' RT' / a_0') (\partial a_0' / \partial z)'\}_T \\ &\quad - (\alpha RT / a_0) (\partial a_0 / \partial z)_T \} / u \\ &\approx (\alpha RT / a_0) \{(\partial a_0' / \partial z)'\}_T - (\partial a_0 / \partial z)_T \} / u \end{aligned} \quad (13)$$

ただし、 $\alpha$  および  $T$  のおのおのの差を考えないこととする。さて、両法における酸素の拡散機構を比較すると、ポンプ法においては、溶鋼と空気が急速に置換され、ボーリングおよびアルミニウム脱酸に伴って溶鋼内拡散という過程を経るが、スプーン法においては、溶鋼表面をとおして空気酸化が進むから、 $a_0$  がいちじるしくたかくない限り、 $(\partial a_0' / \partial z)'\gg (\partial a_0 / \partial z)_T$  でなければならぬ。また、 $\alpha > 0$  であるから

$$C_0'' > C_0$$

なお、 $C\%$  の増加に伴って  $a_0$  が減少すれば、 $C_0'$  と  $C_0$  との差がやや増大するかも知れないが、 $a_0$  の勾配の項がより強く効いて、しかもその差が  $C\%$  によってほとんど変化しなければ、 $C_0'$  と  $C_0$  との差もほぼ  $C\%$  に無関係になろう。

つぎに (b) については、 $a_0$  がいちじるしくたかくないために、 $(\partial a_0' / \partial z)'\approx (\partial a_0 / \partial z)_T$  と考えても無理ではないから、逆に  $C_0$  または  $C_0'$  の分子第1項が相殺される。し

たがって、 $T'=T-\Delta T (\Delta T > 0)$  とおき、(1)反応の親和力の差異を考えなければ

$$C_0' - C_0 = \{ (L_{11}' + 3L_{21}') (T - \Delta T) - (L_{11} + 3L_{21}) T \} R \ln K_1 a_c a_o / \nu u \quad (14)$$

ここにおいて、 $L_{21} \approx L_{21}'$  には変わりがないから

$$C_0' - C_0 = \{ (L_{11}' - L_{11}) T - (L_{11}' + 3L_{21}') \Delta T \} R \ln K_1 a_c a_o / \nu u \quad (15)$$

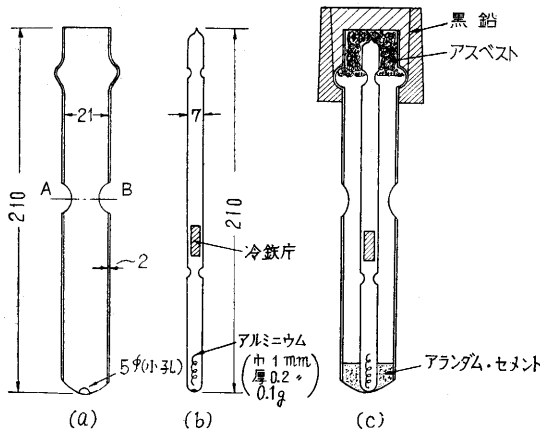
ここで、 $A_1/RT = \ln K_1 a_c a_o > 0$ 、 $L_{11}' > 0$ 、 $L_{21}' \geq 0$  であるが、 $L_{11}$  と  $L_{11}'$  との相対的大小については、両法における平均温度差によって、 $v_1 > v_1'$  と考えれば  $L_{11} > L_{11}'$  となるから

$$C_0' < C_0$$

なお、 $C\%$  がさらに低下してゆくと、 $a_o$  の増大がいちじるしく、これが対数項に効くために、 $(L_{11}' - L_{11})$  を考慮するまでもなく  $C_0$  と  $C_0'$  との差が急激に大きくなるはずである。ただし、技術的にみた場合、(1)のボイリング反応がいちじるしく(2)反応に先行するようなことがあれば、おのずから別個の問題となる。

#### IV. 真空採取法

前記のように、従来の試料採取法では、鋼浴の炭素含有量にもよるが、空気酸化とかボイリング現象の懸念があって、これらの不当な介入を回避する技術的工夫とか習練を要する。すなわち、明らかに誤った酸素分析値が出ることもあり得る。そこで、真空採取という新しい方法が考えられ、とくに酸素試料向けとして日本製鋼所で研究された結果、たとえば第2図のごとき装置が考案さ



第2図 鋼浴酸素試料用の真空採取器 (単位 mm)

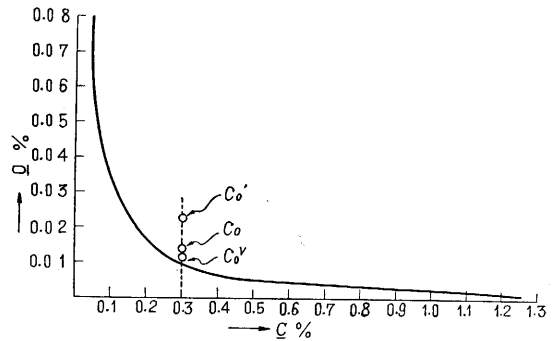
れ、この普及改良型が各所で実地試験に供されている<sup>(3)</sup>。この図で、(a)、(b) はそれぞれ不透明石英管製の保護管、吸引管であって、後者の下方先端に、あらかじめ径 1 mm 以下の小孔を明けて硬質ガラスで封じてある。この中は一旦排気した後 50~80 mmHg のアルゴン・ガスを封入するとともに、脱酸用のアルミニウム線とチル用

の冷鉄片 (これは溶鋼が深部まで侵入することを防ぐ) を収めている。AB は吸引試料を破断する位置を示し、(c) は全体の組立図である。これを黒鉛管で保護した鉄管製のハンドルに取り付けて試料を吸引するが、あらかじめ先端に木製のフタを被せ、溶鋼面に達するまでスラグとの接触を防ぐ。

この方法にもとづく酸素分析値を  $C_0^v$  とすると、同じ製錬時期にはほぼ同時に採取した試料につき、つぎの関係があるようである (ただし、いちじるしく低炭素の試料は考えない)。

$$C_0' > C_0 \geq C_0^v \quad (16)$$

これを分り易くするため、すでに述べた(1)反応の平衡曲線図中に併せてプロットしてみると第3図のように



第3図 鋼浴中の酸素と炭素の関係

なる。これは 1,600°C 近傍における溶鋼中酸素と炭素との平衡関係を示すから、 $C_0^v$  の値がきわめて平衡曲線に近接していることが分る。ここで、酸素分析試料を採取しようとしている鋼浴に着目し、信頼度のたかい結果をいかにして判定し、かつ試料採取法を合理化するかの問題を考える<sup>(4)</sup>。

鋼浴は平面的にスラグで被覆されているから、とりあえず両者の界面に直角な  $x$  方向につき、温度勾配にもとづく熱的フラックスおよび溶鋼成分の拡散を考えるが、簡単のために鋼浴を Fe-C-O 系とし、Si または Mn などの効果を無視しておく。したがって、鋼浴内の化学反応は先の(1)式に限られる。なお、鋼浴の粘性流動も考えないこととする。

ここにおいて、ある  $T$  という温度における鋼浴のエントロピー生成を  $\sigma[S]$  とすると、 $T\sigma[S] > 0$  であるとともに、製錬の進行に伴ない、これがある極小値に向かって推移しなければならない。この一般的な値を求めてみると、つぎのようになる。

まず、熱的フラックスを  $W$ 、この親和力を  $A^h$  とする。この後者は、温度勾配を利用して次式で与えられる。

$$A^h = -(1/T) (\partial T / \partial x) \quad (17)$$

つぎに、C および O 原子の密度をそれぞれ  $\rho_c$ 、 $\rho_o$  と

する。これは溶鋼の単位容積につき  $C_c \cdot g\text{-mol}$  の C 原子を含むとして、 $C_c \cdot 12 = \rho_c$  という意味である。同様にして  $C_o \cdot 16 = \rho_o$  である。また、C および O 原子の拡散速度をそれぞれ  $A_c$ 、 $A_o$  とすると、 $\rho_c A_c$  および  $\rho_o A_o$  が拡散フラックスである。さらに、この親和力を C および O 原子に対しおのおの  $A_c^{+d}$ 、 $A_o^{+d}$  とすると次式のような関係がある。

$$\left. \begin{aligned} A_c^{+d} &= F - (\partial \mu_c^+ / \partial x)_T \\ A_o^{+d} &= F - (\partial \mu_o^+ / \partial x)_T \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

ここで、 $F$  は重力の作用を示し、 $\mu_c^+$ 、 $\mu_o^+$  は単位質量当りの化学ポテンシャルであって、これらは  $\ln$  それぞれつぎのようになる。

$$\left. \begin{aligned} \mu_c^+ &= \mu_c / 12 = (\mu_c^\circ + RT \ln a_c) / 12 \\ \mu_o^+ &= \mu_o / 16 = (\mu_o^\circ + RT \ln a_o) / 16 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

ただし、すでに述べたとおり  $\mu_c^\circ$  および  $\mu_o^\circ$  は  $T$  のみの函数、 $R$  は気体恒数、 $a_c$  および  $a_o$  は各原子の活量である。

さらに、先に述べた脱炭反応の速度を  $\dot{v}$  (ただし、単位容積当り)、その親和力を  $A$  としておく。なお、一酸化炭素の化学ポテンシャルを  $\mu_{co}$  とすると

$$A = \mu_c + \mu_o - \mu_{co} \quad (20)$$

したがって、前記の  $\sigma[S]$  は次式のようになる。

$$T\sigma[S] = A^{th}W + A_c^{+d}\rho_c A_c + A_o^{+d}\rho_o A_o + A\dot{v} \quad (21)$$

ここで、各フラックスと親和力との間には、平衡からいちじるしく隔っていないという条件の下で、線型関係を書き下した後若干の基本知識を利用して整理すると

$$\left. \begin{aligned} \rho_c A_c &= -a_{co}^+(A_c^{+d} - A_o^{+d}) + a_{cw}^+ A^{th} \\ \rho_o A_o &= a_{co}^+(A_c^{+d} - A_o^{+d}) - a_{cw}^+ A^{th} \\ W &= a_{cw}^+(A_c^{+d} - A_o^{+d}) + a_{ww}^+ A^{th} \\ \dot{v} &= \beta^+ A \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

ただし、 $a_{co}^+$ 、 $a_{cw}^+$ 、 $a_{ww}^+$  および  $\beta^+$  は、いずれも単位質量当りで考えたマクロ係数 (比例係数) である。これらの関係を利用して  $\sigma[S]$  を書き変えると

$$\begin{aligned} T\sigma[S] &= -a_{co}^+(\partial \mu_o^+ / \partial x - \partial \mu_c^+ / \partial x)_T \\ &\quad - 2(a_{cw}^+ / T)(\partial T / \partial x)(\partial \mu_o^+ / \partial x) \\ &\quad - \partial \mu_c^+ / \partial x)_T + (a_{ww}^+ / T^2)(\partial T / \partial x)^2 \\ &\quad + \beta^+ A^2 > 0 \end{aligned} \quad (23)$$

ここで、(16)式にもどってみると、 $C_o^v$  の値が  $\underline{C}$  と  $\underline{O}$  との平衡曲線にきわめて近接していることは  $A \approx 0$  を示すから、 $\sigma[S]$  の第 4 項はほとんど無視できるほど小さい。すなわち、 $\sigma[S] \rightarrow \min.$  の必要条件を満たすから、 $C_o^v$  の値はたしかにもっとも信頼度がたかいようである。しかも一方において、いわゆる平衡酸素含有量 ( $C_o^\circ$ ) に比べて、真の酸素量 ( $C_o'$ ) が常に過剰に存在するという過剰酸素量の考え方も無視することができない。たしかに、 $C_o'$  や  $C_o$  が  $C_o^\circ$  より大きな値であっても、 $C_o'$  ではないということが証明できないからである。たとえ

ば、(23)式において、 $\beta^+ A^2$  の第 4 項がある有限な正の値 ( $\beta^+$  は必ず正である)をとるとしても、 $\sigma[S] \rightarrow \min.$  という条件が満たされるかも知れない。すなわち、つぎの条件が満足されるかどうかによって、酸素分析値、言いかえるとその試料採取法の妥当性を判定することができる。

$$\partial \sigma[S] / \partial x = 0 \quad (24)$$

これを具体的に考えてみると、鋼浴の深さ方向において、炭素原子や酸素原子の濃度勾配が全くなくなって、拡散平衡が成立するかどうか疑問であるし、またその方向において、温度勾配が消滅して熱平衡に達することがあり得るかどうかも疑わしい。幸いにして、鋼浴中における温度分布については、測定の実績もあるし、また新しい観点から測定を行うことも可能である。さらに、スプーン法にはやや難があるとしても、酸素濃度の勾配も求め得るはずである<sup>(9)</sup>。なお、同時に炭素濃度についても全く同じことがいえる。

### V. 結 言

これらを要約すると、鋼浴中酸素分析試料採取法については、酸素分析法自体に関する検討はともかくとし、相互の酸素分析値を比較する場合に、その当否の比較が問題となるが、いわゆる  $\underline{C}$  と  $\underline{O}$  の化学平衡曲線を絶対的な基準にとることは必ずしも妥当ではない。

すなわち、熱力学的にいて、鋼浴内における脱炭反応のみでなく、これに伴う炭素および酸素原子の拡散現象、ならびに鋼浴内における温度の不均一性も考慮に入れて検討してゆくことが必要であろう。とりあえず、製錬末期に近い若干の時期において、ポンプ法と真空採取法とを比較することが考えられるが、簡便なスプーン法が、ほぼスラグ直下の溶鋼を採取している点も考慮し、この方法の特性を生かすように研究することも意義があろう。

終りに、本稿の基礎となった前記二つの仮刷り (文献、(2)および(1)につき、多くの方々から貴重なご意見を頂いているが、とくに宗宮教授、故芥川教授、丹羽教授、前川博士、中川義隆氏、堀川一男氏、中村正十氏、下川博士、藤井毅彦氏の諸氏に厚く感謝する。(1958. 5. 21)

### 文 献

- (1) 住友金属和歌山製造所：学振資料 19 委 4565
- (2) 松下幸雄：学振資料 19 委 4700
- (3) 日本製鋼所室蘭製作所：学振資料 19 委 4562  
前川，中川：鉄と鋼，**43**(1957)9, 958
- (4) 松下幸雄：学振資料 19 委 4800
- (5) 日本製鋼所室蘭製作所：学振資料 19 委 4944  
前川，守川，中川，井上：鉄と鋼，**44**(1958)3, 251