製鋼過程の鋼中の水素に関する実験室的研究*

不 破 祐**

本多光太郎先生の偉大な業績を記念して設けられたこの講演を行なう光栄を、鉄鋼製錬を専攻する者が担ったら、当然鉄鋼業の能率的生産性で世界的に優位にある今日の日本の鉄鋼業が努力し、何を改良し、何を開発し、今日の優位にたったか、その依ってきた所以を客観的に解析して語るべきではないかと考えたが、その主題にはもっと適切な方がおられるので、的場幸雄先生のご指導のもとに製鋼過程の水素に関して行なった一連の実験結果に基づいて報告することとした。

最近金属と水素に関する問題が水素脆性、遅れ破壊、stress corrosion などとの関連で大きな注目を浴びているが、鉄鋼を酸に浸すと水素が発生し、その水素を鋼が吸収すると、鋼の靱性が低下することはすでに 110 年以上前に認められている。表 1⁽¹⁾に示すように、この時代には水素の含有量は鉄鋼との体積比で示されている。

その後行なわれた多くの研究も鉄鋼を酸処理するか、水素中で加熱して人為的に水素を吸収させて、その性質を研究している。

わが国で鋼中の水素が問題になったのは、鋼材の白点の原因に、水素説が紹介されてからであろう。昭和 10 年に俵 国一先生によって特殊鋼材製造の研究を目的に、日本学術振興会第 19 小委員会が設立されている。この委員会は金属材料、金属製錬の専門家だけでなく、現場技術者から大学の物理、物理測定、物理化学、分析化学などの広範な分野からの専門家で構成され、大きな業績⁽²⁾を残したが、41 年前に材料の研究を製錬にまでさかのぼって行なわれた俵先生の慧眼に敬服する(この委員会は戦後学振製鋼 19 委員会と改称して現在も活動している)。

製鋼過程で溶鋼中に水素が溶解する機会は種々あり、かくて吸収された水素が鋼材の種々な欠陥の原因となっている。

製鋼炉内の製錬過程の鋼溶中の水素の挙動については、わが国では矢嶋⁽³⁾の報告などがあり、以来炉床、取鍋、出鋼樋など溶鋼とふれる耐火物を十分乾燥するか、造滓剤、脱酸剤などの添加物を予め加熱して水分を除去し、溶鋼中の水素低減の方策がとられた。

図 1 は小林⁽⁴⁾が酸性平炉で出鋼前の溶鋼中の水素量を測定し、その月平均と、大気中の湿度の月平均との間に、高い相関のあることを示した歴史的論文である。小林の偉業は造滓剤や脱酸剤などの添加物中の水素を予め定量し、これらの水素が全部溶鋼中に含まれても、それ以上の水素が鋼溶中に含まれている事実を見出し、添加物からの水素は副原因で、主要な原因は燃焼ガスや空気中の水蒸気が炉内でスラグを介して溶鋼に吸収されることを明らかにしたことである。澤⁽⁵⁾は酸性高周波炉と塩基性電弧炉内で出鋼前の溶鋼中の水素含有量と、大気中の湿度が酸性平炉の場合と同様の相関があり、この同じ現象は児玉、宮元⁽⁶⁾も認めている。さらに澤はこれらの溶鋼中の水素量はスラグでおおわれているのに、大気中の湿度の月平均の平方根と直線関係を示すことを見出している。

今日平炉製鋼は上吹き転炉製鋼に代わり、注入には注入管を用いたり、あるいは脱ガス処理を積極的に行なっており、外気中水蒸気に起因する諸問題の解決に努力している。

溶鋼中の水素に関する実験室的研究は、製鋼作業上溶鋼が気体水素に直接ふれることは少ないが、第 1 段階として気体水素との平衡論的研究から始められた。

1. 溶鉄の水素溶解度

19 世紀後半の研究につづき、Sieverts は 1907 年に固体鉄の水素溶解度⁽⁷⁾を測定し、さらに 1911 年初めて溶鉄の水素溶解度⁽⁸⁾を測定している。以来金属のガス吸収を容積変化から直接測定する方法を Sieverts 法と呼んでいる。

この方法はガスの吸収量を測定する温度で、その熔融金属に吸収されない不活性ガスで、ガス吸収測定時と同じ条件下で反応管を含む一定容器の容積 (hot volume)

** 東北大学教授；工学部金属工学科

* 第 21 回本多記念講演(昭和 51 年 4 月 4 日、東京、東京大学)

Experimental Studies of Hydrogen in Steelmaking Processes ; Tasuku Fuwa (Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)
1977 年 8 月 15 日受理

表1 前世紀時代の鉄の水素吸収測定.

年 代	研 究 者	試 料	前 処 理	水 素 吸 収 量	
				体 積 比	ppm
1867	T.Graham	軟鉄線	水素中で赤熱後冷却	0.42~0.46	4.76~5.21
1873	J.Parry	鉄	水素溶解度が温度上昇とともに増加		
1873	L.Troost & P.Hautefeuille	銑 鉄 鉄 鋼 鋳 鋼	水素中で 48 hr 加熱 800°C で 170 hr 抽出	0.70 0.16 0.10	7.94 1.82 1.13
1875	L.Cailletet	鉄 片	稀硫酸で処理した鉄片が水素を吸収する		
1892	G.Neumann & F.Straintz	還元鉄	一度酸化し水素還元	9.38~19.17	106.4~217.5
1899	G.P.Boxter	還元鉄	酸化鉄を 900°C まで加熱, 水素還元	0	0
1900	E.Heyn	鋳 鉄	水素中で 730°C から 1000°C まで加熱し急冷	0.16	1.82

図1 出鋼前の溶鋼の水素量と湿度(室蘭地区)との関係。(小林佐三郎:学振19委, 1940)

を測定し、次に吸収量を測定するガスを導入して、飽和吸収させ、そのガス導入量と hot volume の差より、そのガス溶解度を求める方法である。

この Sieverts 法には次の問題点がある。(a)測定値の相対精度を上げるために、反応管内容積を小さくすることに限界がある。(b)hot volume 測定用不活性ガスと水素との熱伝導度の差違から生ずる反応管内の温度分布の相違に起因する hot volume 測定値の誤差は避けられない。(c)溶融金属の蒸発およびその蒸着金属が水素を吸着するために生ずる誤差。(d)水素と坩堝材の耐火物との反応による誤差。(e)水素の石英製反応管透過のおそれなど考えられ、測定上困難な問題が多く、溶鉄中水素溶解度の絶対値を求めることは極めて難しい。

しかしながらこれらの問題点は実験装置を改良し、精度を上げることができた⁽⁹⁾。

その主な改良点の1つは図2に示すように、反応管を透明石英製水冷二重壁管にして、管内の空間をマグネシウム

A: 溶鉄, B: ライムルツボ, C: マグネシア粒 (20~30 mesh), D: アルミナ環, E: ベリリア環, F: 石英ルツボ, G: アルミナ円板, H: 水冷キャップ, I: コイル, J: 石英製ガス導入管, K: 温度計

寸法単位 (mm)

反 応 室: 内径 40×H.150

石英ルツボ: 外径 38×H.70

ライムルツボ: 外径 20×H.50

試 料 重 量: 50 g

図2 水素溶解度測定用反応管。

ア粒 (20~30 mesh), アルミナやベリリア製の円板などで充填し、気体の占める容積をできるだけ小さくした。次に二重壁内の冷却水出口の水温を $35 \pm 1^\circ\text{C}$ になるように流量を調整することにより、反応管内の温度勾配を一定に保ち、冷却水により反応管壁に蒸着した金属の局部加熱を防ぎ、蒸発金属と水素との反応や透明石英の水素透過を防止して、測定値の再現性を $\pm 2.3 \text{ ml}$ から ± 0.9

ml 以下に改善した。本実験装置の hot volume は 1450~1650°C で 50~45 ml 程度であった。

坩堝および充填用耐火物の材質、形状は測定結果の精度および測定値の再現性に大きく影響する。市販の Al_2O_3 坩堝、 BeO 坩堝、自製の MgO 坩堝や CaO 坩堝および充填用耐火物の測定結果におよぼす影響につき試験した結果、水素吸収曲線の一例を図 3 に示すが、一般に坩堝の材料またはその材質中の不純物が水素により還元されると、一定値を示さない。図 3 から自製の CaO 坩堝が最も安定した値を示したので、大部分の測定には自製の CaO 坩堝を使用し、充填材には MgO 粒を使用した。

図 3 水素吸収におよぼす坩堝材の影響。

熔融金属中の水素が水化物を生成せず、単純に溶解する場合の反応式は式 (1) で示され、またこのような金属ではガス相中の水素の分圧 (p_{H_2}) と水素溶解度 [%H] の間には Sieverts の法則が成立することがよく知られている。したがって無限希薄溶液に活量の基準をとれば、熔融金属中の水素の活量係数 $f_{\text{H}}^{(\text{H})} = 1$ となり、水素の活量は $a_{\text{H}} = [\% \text{H}]$ となるため、平衡定数は式 (1a) で示される。

$$K = a_{\text{H}} / \sqrt{p_{\text{H}_2}} = [\% \text{H}] / \sqrt{p_{\text{H}_2}} \quad (1a)$$

同様に溶鉄合金中の水素の溶解度を [%H']、鉄合金中の水素の活量を a_{H} とすれば

$$K = a_{\text{H}} / \sqrt{p_{\text{H}_2}} = [\% \text{H}'] f_{\text{H}}^{(\text{H})} f_{\text{H}}^{(j)} / \sqrt{p_{\text{H}_2}} \quad (2a)$$

ここに $f_{\text{H}}^{(j)}$ は鉄合金中の水素の活量係数におよぼす合金成分 j の影響。また定義により $f_{\text{H}}^{(\text{H})} = 1$ 。

したがって $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ のもとでは $\log f_{\text{H}}^{(j)}$ は次式で示される。

$$\log f_{\text{H}}^{(j)} = \log [\% \text{H}] - \log [\% \text{H}'] \quad (3)$$

いくつかの温度で溶鉄の水素溶解度を測定すると、式 (1) の平衡定数 K と標準自由エネルギーは次式で示される。

$$\log K (= \log ([\% \text{H}] / \sqrt{p_{\text{H}_2}})) = -1900/T - 1.577 \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = 8690 + 7.21 T \quad (4a)$$

$$\Delta H^\circ = 17400 \pm 600 \text{ cal/g} \cdot \text{mol} \quad (4b)$$

従来溶鉄の水素溶解度については多くの報告があるが、本実験値は最近行われた測定値^{(10)~(12)}とも、また Sieverts の訂正值⁽¹³⁾ともよく一致し、溶解熱も Weinstein, Elliott⁽¹⁰⁾ の値とよく一致している。

水素溶解度に及ぼす合金元素の影響については、18 元素⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾をそれぞれ加えて測定した。図 4 はこの 18 元素についての影響と Weinstein, Elliott⁽¹⁰⁾ による Mn, S, 染野, 長崎, 門井⁽¹⁶⁾による Be の影響を示したものである。この図が示すように合金元素を添加すると、水素の溶解度は合金元素によって異なるが、ある濃度まで直線的に増加または減少し、それ以上の合金元素の濃度では直線関係を示さなくなる。この濃度が何によって定まれ、また合金元素の影響がある濃度以上で水素溶解度がより大きくなったり、より小さくなったり、あるいはその影響がある濃度で逆になったりするか、その理由についての説明は今後の研究に待たねばならない。しかしこの直線関係を示す濃度範囲で、水素溶解度におよぼす合金元素の影響は Wagner⁽¹⁷⁾ や Chipman⁽¹⁸⁾ により提唱された多成分系の活量を近似的に取扱った相互作用母係数 $e_i^{(j)} = \partial \ln \gamma_i / \partial N_j$, または相互作用助係数 $e_i^{(j)} = \partial \log f_i / \partial C$ で比較できる。ここに N は各成分のモル分率、 γ は Raoult の法則に基準をおいた場合の活量係数、 C は各成分の重量百分率濃度、 f は Henry の法則に基

図 4 1610°C における溶鉄の水素溶解度におよぼす添加元素の影響。(水素 1 気圧)

準をおいた場合の活量係数, M を各成分の原子量とすると両種のパラメーターの間には次の関係⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾がある。

$$\varepsilon_i^{(j)} = 230 \cdot (M_j/M_i) \cdot e_i^{(j)} + (M_i - M_j)/M_i$$

ただし M_i は溶媒の原子量を示す。

図 5 は 21 元素につき水素の活量係数に及ぼす合金元素 j の影響を示したものである。これらの図から明らかのように、一般に化学的に活性で、水素との化学親和力の強い元素ほど水素溶解度をより大きく増加させる傾向があり、水素溶解度の増減と合金元素の物理化学的性質との間に密接な関係があることが推察される。

図 5 1600°C における溶鉄中の水素の活量に及ぼす添加元素の影響。

すでに溶鉄中の硫黄、炭素、窒素などの活量係数に及ぼす合金元素の影響について多くの研究報告が提出され、相互作用母係数と元素周期律表との関係性、effective free electron との関係、類似元素との比較などが活発に行なわれている。

Fe-H-j 3 元素系における相互作用母係数と元素の周期律との関係については Ohtani, Gokcen⁽²¹⁾ により示されているが、先に得た結果に基づいて示すと図 6 のようになる。図中黒丸は著者らの測定値で、各元素についての実線は他の測定結果を示している。この Fe-H-j

系の場合は、これまで報告されている Fe-C-j 系や Fe-N-j 系に見られるほど明かではないが、かなりの周期律との関連が認められる。

Effective free electron との関連性につき Weinstein, Elliott⁽¹⁰⁾ は同一の effective free electron 数をもつ元素は近似的に同程度の相互作用母係数を示すとしている。したがって同族の元素は類似の相互作用母係数を示すことになるが、IVa, Va 族についてしかあてはまらない。これらの元素は水素吸収にすべて発熱を伴うものである。図 7 は Engel, Johnston⁽²²⁾ が示した各元素中で水素がどんな形態をとるか示したものであるが、図 5 と比較して、元素が水素を吸収する時発熱を伴うものは、溶鉄の水素溶解度を増加し、吸熱を伴うものは水素溶解度を増加させるものも減少させるものもあり、

図 6 原子番号と相互作用母係数 ε_H^j 。

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	n	H																H	He
II	He	Li																	
III	Ne	Na																	
IV	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu							
V	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag							
VI	X	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au							
VII	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm								

Be	B	C	N	O	F	Ne
BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	OH ₂	HF	
Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	SH ₂	HCl	
Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
ZnH ₂	GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	SeH ₂	HBr	
Cd	In	Sn	Sb	Te	I	X
CdH ₂	InH ₃	SnH ₄	SbH ₃	TeH ₂	HI	
Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Re
HgH ₂	TlH ₃	PbH ₄				

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
2 3	2 3	2 3	2 3		2 3	2	2 3	2 3	2 3	2 3	2 3	2 3	2 3

図 7 (枠内の数字：イオンの価電子数) 周期律表上における水素化合物あるいは水素と固溶体を作る元素の分布。(N.N. Engel, J.E. Johnston)

covalent bonding により水化物をつくる元素はすべて水素溶解度を減少させる傾向を示している。

Chipman と Corrigan⁽²³⁾ によれば、相互作用母係数の温度依存性について、溶鉄への水素溶解の自由エネルギー変化は活量の規準を無限稀薄溶液にとれば、次式により求まる。

$$1/2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{H}(\text{in liquid iron alloys}) \quad (2)$$

$$\Delta G_{\text{H}} = RT \ln a_{\text{H}} = RT \ln N_{\text{H}} + \Delta G_{\text{H}}^{\text{EX}}$$

ここに $\Delta G_{\text{H}}^{\text{EX}}$ は過剰部分モル自由エネルギーで、合金元素の濃度を N_j とすれば

$$\Delta G_{\text{H}}^{\text{EX}} = RT \ln \gamma_{\text{H}}^{(j)} = RT \varepsilon_{\text{H}}^{(j)} N_j \quad (5)$$

過剰部分モルエンタルピーを $\Delta H_{\text{H}}^{\text{EX}}$ 、過剰部分モルエントロピーを $\Delta S_{\text{H}}^{\text{EX}}$ とし、前述の $\varepsilon_{\text{H}}^{(j)}$ が N_j に無関係に一定の範囲では

$$(\partial H_{\text{H}}^{\text{EX}} / \partial N_j) x_{\text{Fe} \rightarrow 1} = \mu_{\text{H}}^{(j)}$$

$$(\partial S_{\text{H}}^{\text{EX}} / \partial N_j) x_{\text{Fe} \rightarrow 1} = \sigma_{\text{H}}^{(j)}$$

Chipman と Corrigan は $\mu_{\text{H}}^{(j)}$ 、または $\sigma_{\text{H}}^{(j)}$ と $\varepsilon_{\text{H}}^{(j)}$ との間にはそれぞれ直線関係が成立し、前述同様水素溶解度を増加させる元素ほど溶解熱を大きく変化せしめることを示した。

著者らが行った 18 元素については、坩埚材を還元する炭素、scum をつくり易い Ti, Zr, 蒸発し易い Cr など元素によって正確度も異なり、相互作用母係数の温度依存性が明らかでない系もあるが、明瞭な温度依存性を示した C, Al, Ni, V, Nb, Ti, Zr について同様の計算を行うと

$$\mu_{\text{H}}^{(j)} = 1.38 \times 10^4 \varepsilon_{\text{H}}^{(j)} \text{ cal}$$

$$\sigma_{\text{H}}^{(j)} = 5.5 \times \varepsilon_{\text{H}}^{(j)} \text{ cal/deg.}$$

が得られた。

2. スラグの水蒸気溶解度

鉄鋼の製錬には不純物を除去するためスラグが参与する。「よい鋼をつくるためにはよいスラグを作れ」という諺があるほどで、脱硫、脱磷、脱酸に関してはおびただしい研究がある。

スラグ中の水素は前述のように白点の問題に関連してわが国では早くから研究が始められている。

小林⁽²⁴⁾ はニッケル坩埚中に 60 mesh 程度に粉碎したスラグを真空中で 1200°C に加熱し、細粉を用うることにより定量時間の短縮をはかり、沢⁽²⁵⁾ はスラグのガスを完全に定量するには溶解することを必要とし、初めに黒鉛坩埚中で、後にモリブデン坩埚中に改め、おそらく世界で最初の真空熔融法によるスラグの水素を定量している。沢はモリブデン坩埚の使用により空実験値を小さくでき、錫を添加して熔融温度を下げ、酸素と結合して抽出される水素を Fe-Mn で H_2 に分解し、熱伝導法で定量するなど巧みな独特な装置を開発し、スラグ中の水

素だけでなく溶鋼中の水素も定量して現場溶解の銅種選定にも利用した。

Walsh⁽²⁶⁾ はモリブデン板の円筒を高周波誘導加熱し、アルミナ坩埚内でスラグをアルミニウム箔で還元し、スラグ中の水素を H_2 として定量した。そしてスラグ中の水素はスラグと接する外気中の水蒸気分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ の平方根、 $\sqrt{p_{\text{H}_2\text{O}}}$ に比例することを明らかにし、この事実は今井、大井、江見⁽²⁷⁾ により、また福島、井口ら⁽²⁸⁾ によっても追認されている。また凝固後のスラグに Scholze⁽²⁹⁾ は初めて赤外線吸収スペクトル分析を採用し、スラグ中の H が O と結合した吸収を認め、スラグ中に水酸基または O-H 結合として溶解しているものと考えた。同様のことが今井ら⁽³⁰⁾、福島ら⁽²⁸⁾ によっても繰返えされた。したがってスラグ中の水素は酸素と結びついて存在するので、また熔融スラグは予備実験の結果 H_2 と反応させても水素は溶解せず⁽²⁸⁾、水蒸気と接して初めて水素を溶解するので、慣習的に水素溶解度と呼ばれているが、水蒸気溶解度の方が適当と考えるので以下スラグについては水蒸気溶解度と呼ぶことにする。

図 8⁽²⁸⁾ は以下の報告に用いたスラグの水素定量用熔融炉で、真空容器内にモリブデン抵抗炉を内蔵し、その中のアルミナ坩埚中でスラグ中の水素分をアルミニウムにより還元して H_2 とし、Sprengel ポンプでガスを捕集し、マイクロ・オルザットで定量した。

合成スラグを一定温度で熔融し、一定圧の水蒸気と平衡させた後、水冷銅器中で急冷して、前述の定量装置で水素を定量した。

1550~1600°C の炉で熔融できる合成スラグの組成には制限があるが、前述のような急冷試料採取器を使用することにより、冷却中気泡生成を防止し得る。

最初に CaO-SiO_2 2 元系について 5 組成の合成試料につき水蒸気溶解度を測定したが、図 9 のようにメタ珪酸塩の組成に最小値を有する水蒸気溶解度曲線が得られ

図 8 スラグ中の水蒸気定量用反応管。

図9 CaO-SiO₂ 系の水蒸気溶解度.

た。スラグの水蒸気溶解度曲線に最小値があることは今井ら⁽²⁷⁾の研究結果にも認められている。

この CaO-SiO₂ 2 元系につき、図 10 に示すように、水蒸気溶解度の温度依存性が酸性側と塩基性側で逆になる事実と、水蒸気溶解度曲線に最小値が存在することから、Tomlinson⁽³¹⁾ が提唱したように、3 種の酸素の存在形態を考え、酸性側と塩基性側で、次のように水蒸気溶解に異なる反応機構が考えられる。

図10 CaO-SiO₂ 系スラグの水蒸気溶解度に及ぼす温度の影響.

酸性側

塩基性側

強塩基性側

ここに Fincham, Richardson⁽³²⁾ が示したように Si と二重結合した酸素 -O- を (O⁰)、単結合した酸素 -O⁻ を (O⁻)、そして自由酸素イオンを (O²⁻) で表わすと式(6)～(9)は次のように表すことができる。

これらの 3 種の酸素の分布状態は珪酸塩の組成によって決まるもので、水素の溶解機構に寄与する仕方がそれぞれ異なる。この酸素の分布状態により水蒸気溶解度曲線に最小値が生ずるものと考えられる。

次に CaO-SiO₂ 2 元系に 14 種の酸化物^{(28)(33)～(36)}をそれぞれ添加して 1550°C 以下で熔融し得る 3 元系領域で水蒸気の溶解度を測定した。一例を図 11 に示す。

いずれの系にも溶解度曲線に最小値が認められ、本研究に使用した酸化物 MeO を添加すると、最小値を示す組成がすべて酸性側に移行し、最小値は酸化物によって上下する。一例として CaO-SiO₂ 系に 10 モル% の MeO を加えた 3 元系の水蒸気溶解度を図 12 に示す。

水蒸気溶解度の最小値を示す組成が酸性側に移行する

図11 CaO-SiO₂-MnO 系の水蒸気溶解度。(単位 ppm) 図12 CaO-SiO₂-MeO 系の水蒸気溶解度。(MeO 10 mol% 添加)

度合いで、CaO-SiO₂ 系に添加する酸化物の影響を比較するために、水蒸気溶解度最小値を示す組成がすべて CaO-SiO₂ 2 元系のメタ珪酸塩の組成に一致するように CaO 当量 $a, b, \dots$ を求める。すなわち

$$B = \frac{\sum N_{\text{CaO}}}{\sum N_{\text{SiO}_2}} = \frac{(N_{\text{CaO}} + aN_{\text{BO}} + bN_{\text{B'O}} + \dots)}{N_{\text{SiO}_2}} = 1$$

ここに BO, B'O, ……は塩基性酸化物、その組成はすべてモル分率 N で表わす。

この CaO 当量とイオン酸素引力 $I = 2Z^+/a^2$ の関係を図 13 に示す。ここに Z^+ は陽イオンの価電子数、 a は両イオン間の距離をあらわす。この図において Mg^{2+} はアルカリ土類金属イオンの直線から離れている。

図 14⁽⁸⁷⁾ は 3 元系で $N_{\text{CaO}} : N_{\text{SiO}_2} : N_{\text{MeO}}$ (または $N_{\text{Me}_2\text{O}} = 0.45 : 0.45 : 0.10$) の水蒸気溶解度を CaO 当量に対し図示したもので、CaO 当量の増大に伴い、アルカリ金属酸化物系では水蒸気溶解度が増加するが、アルカリ土類金属酸化物系では逆に減少する傾向を示す。水蒸気吸収に関しては MgO の CaO 当量は 1 で、図 13、図 14 から MgO の特徴には興味がある。この特徴を

図 13 CaO 当量とイオン酸素引力との関係。

図 14 CaO 当量と $N_{\text{SiO}_2} = 0.45, N_{\text{CaO}} = 0.45, N_{\text{Me}_2\text{O}}$ (or $N_{\text{MeO}} = 0.10$) での水蒸気溶解度との関係。

MeOSiO_2 中のイオン伝導の活性化エネルギー、粘性の活性化エネルギーなどの物性値と比較しても同様な関係は認められないが、酸化物の生成自由エネルギー (1500 °C) と比較すると、図 15 のように同一傾向が認められる。

$N_{\text{CaO}} : N_{\text{SiO}_2} : N_{\text{MeO}}$ (または $N_{\text{Me}_2\text{O}} = 0.45 : 0.45 : 0.10$) での 3 元系の水蒸気溶解度と陽イオン半径との関係を図 16 に示す⁽³⁸⁾が、アルカリ金属酸化物を含む 3 元系では陽イオンの半径が大きくなるに従って水蒸気溶解度が増大しているが、アルカリ土類金属酸化物を含む 3 元系では 2 価イオンの bridging effect がより大きく影響するためか、陽イオン半径が 1 Å 以下では水蒸気溶解度に影響がなく、1 Å 以上でその影響がアルカリ金属酸化物の場合と逆に、陽イオン半径が大きくなるに従って

図 15 酸化物の生成自由エネルギーとイオン酸素引力との関係。

図 16 CaO-SiO₂-Me₂O, CaO-SiO₂-MeO 系の $N_{\text{SiO}_2} = 0.45, N_{\text{CaO}} = 0.45, N_{\text{Me}_2\text{O}}$ (or $N_{\text{MeO}} = 0.10$) での水蒸気溶解度と陽イオン半径との関係。

て水蒸気溶解度は減少している。今後の研究に待たれる問題である。

3. ガス-スラグ-メタル系

炉内の大気中の水蒸気がスラグを通じて溶鉄中に水素として移行することは既述の通りである。

この系を実験室で採りあげた。従来この種の実験ができなかった理由は、熔融スラグを長時間保持し得る坩堝が得られなかったためである。現在もスラグの組成に制限はあるが、最近緻密なマグネシア坩堝が得られ、スラグによる坩堝の侵食を防ぐために、予め MgO を加え CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグにつき実験を行なった⁽³⁹⁾。

この実験に用いた反応管を図 17 に示す。アルゴン気流中で鉄約 450 g を溶融し、図中スラグホルダー C に保持するスラグを希望の時に加え、スラグが十分溶融鉄をおおったところで、一定水蒸気分圧を持つ水蒸気アルゴン混合ガスにきりかえる。

スラグは図 18 のような採取器により、また溶鉄試料

図 17 反応管部概略図。

図 18 スラグ採取管。(銅製、外径 8 mm)

は Zr を真空封入した石英製サンプラーで採取し、それぞれ水素を定量した。

前述のように CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 系スラグは雰囲気中の水素を溶解しないので、アルゴン気流中で溶解し、1600°C に保持した溶鉄をこの系のスラグでおおった後、アルゴンをアルゴン水素混合ガスに切りかえても、図 19 に示すようにスラグ中の水素も、溶鉄中の水素も増加しない。

図 19 溶融スラグ中の水素濃度および溶鉄中の水素濃度変化。(雰囲気ガスをアルゴンからアルゴン-水素に換えた場合)
(38.5% CaO-31.5% SiO₂-15% Al₂O₃-15% MgO)

この場合スラグを加えずに、アルゴンをアルゴン水蒸気混合ガスにきりかえると、図 20 のように酸素も水素も増加して、ある値になると水素が低下する。これは溶鉄中の酸素が混合ガスの水蒸気分圧と容易に飽和しやすいためである。

次にスラグで溶鉄をおおった後にアルゴン水蒸気混合ガスにきりかえると、図 21 のように溶鉄中では水素のみが増加し、このスラグは水蒸気による溶鉄の酸化を防止する。

しかしこのスラグに FeO を少量加えると図 22 に示すように溶鋼中の水素は直ちに、また酸素も増加する。図 12 にも示したように FeO はスラグの水蒸気溶解度を増

図 20 溶鉄中の水素、酸素濃度変化。
(スラグのない場合)

図 21 溶融スラグ中の水素濃度および溶鉄中の水素、酸素濃度変化。
(38.5% CaO-31.5% SiO₂-15% Al₂O₃-15% MgO)

図 22 (FeO)を含んだ溶融スラグ中の水素濃度および溶鉄中の水素、酸素濃度変化。
(CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-2 mol% FeO)

大するが、この場合もスラグの水蒸気吸収速度も早く増加している。

以上の結果から図 20 では

図 21 では

図 22 では以上の反応の外に、スラグが FeO を含むため、ガス-スラグ界面で

スラグ-メタル界面で

の諸反応が起こり、溶鉄中の酸素も図 22 のように水素とともに上昇する。

本実験で得られた傾向は製鋼現場においては、既によく認められている事実と非常によく対応している。

このスラグ相の厚さを変えた実験から、この系ではスラグ中の水素移行より速かにスラグ-メタル反応が進行することを示している。

4. 注入時の外気湿度と残留水素

溶鋼に水素が含まれる一つの機会は製鋼炉からの出鋼時、あるいは取鍋からインゴットケースへの注入時に空気に触れる間である。この空気中の湿度が、つまりある水蒸気分圧をもった外気に溶鋼がさらされる場合、溶鋼中に水素として溶け込む。これらの水素は凝固中に、また凝固後に鋼塊から外へ逸出するが、一部の水素は鋼塊に残留する。

この鋼塊から逸出するものは逸出させ、残留する水素量が溶鋼の化学組成で異なるものかどうかを実験室で採り上げた⁽⁴⁰⁾。

残留水素に及ぼす溶鋼の化学組成の影響を確かめるために、他の条件をできるだけ同一条件で操作する必要がある。

水蒸気を含む空気中で注入する代りに、水蒸気圧一定の窒素・水蒸気混合ガス中に溶鉄を一定温度、一定時間保持した直後、窒素気流中で凝固させることにした。予備実験の結果、一定温度に保持する時間と残留水素の間には直線関係が成立することを確認し、次の手順で実験を行なった。

使用した実験装置を図 23 に示す。窒素を精製し、流量 25 ml/min の窒素気流中で同一寸法 (内径 18 mm, 深さ 45 mm) のマグネシア坩堝中で溶解試料 (径 15 mm, 高さ 25 mm) を、高周波誘導加熱、15 min 後に熔融する。次に漸次昇温して 5 min 後に 1550°C にし、この温度に保持、さらに 5 min を経て、予め 25 ml/min の窒

図 23 鋼中の残留水素に関する実験装置。

素中に一定水蒸気分圧を飽和させた混合ガスにきりかえ、この気流中に溶鉄を 1550°C に 30 min 保持し、電力を切ると同時に再び 25 ml/min の窒素気流に切りかえる。電力を切る 40 sec 前、径 5 mm 高さ 7 mm のアルミニウム(溶鉄に対し 1.0~1.1%)を溶鉄に添加脱酸する。窒素気流中で 10 min 間炉内冷却後、試料を炉外に取り出し、坩堝からのぞいて一定場所に放置、15 min 後秤量して学振真空加熱法により水素を定量した。

1.3% C 鋼につき水蒸気分圧を 0.012~0.029 atm に変えて行なった結果を図 24 に示す。上記の条件で残留水素と水蒸気分圧 p_{H_2O} atm の間には直線関係があり、次の実験式で表わされる。[H] ppm = $7.06\sqrt{p_{H_2O}}$

図 24 水蒸気分圧と残留水素の関係。

次に表 2 に示すような鋼種につき 1550°C、水蒸気分圧を 0.029 atm で同様の実験を行ない、残留水素を測定した。表中の化学組成は凝固後の化学分析値で、溶解試料は水蒸気により一部酸化されている。一般に炭素は溶鉄への水素溶解度を減少させるが、表 2 から分かるように(0.5C と 1.3C、また D1 と D6)、炭素は水素の拡

表 2 鋼中の残留水素。
($p_{H_2O}=0.029$ atm, 1550°C)

	% C	% Si	% Mn	% Ni	% Cr	H, ppm
0.5 C	0.22	0.36	0.29	—	—	0.72
1.3 C	0.98	0.35	0.18	—	—	1.20
B 2	0.01	0.02	0.12	0.99	—	0.85
C 1	0.02	0.02	0.11	4.89	—	0.93
D 1	0.02	0.02	0.13	11.11	—	1.11
D 6	1.17	0.36	0.40	9.87	—	2.17
M 1	0.48	0.42	12.90	—	—	3.30
Cr 1	0.05	0.41	0.14	—	12.9	3.39
Cr 2	0.03	—	—	—	16.0	1.99
NC 1	0.30	—	—	1.58	0.64	1.49
NC 2	0.15	—	—	9.41	17.95	4.51
MC	0.33	—	0.58	—	1.36	1.66

散逸出を妨げるので、残留水素は高炭素鋼の方が高くなっている。

また組成が α 相から ($\alpha+\gamma$) 領域に入ると、残留水素が高くなる。これは水素の溶解度は α 相より γ 相の方が大きいためと考えられる。

5. 鋼塊・鋼片加熱中の水素

次に鋼塊は均熱炉で加熱され、分塊ロールにかけられた後、圧延される前にさらに加熱炉で加熱される。連続鋳造したものも加熱炉で加熱されるが、これらの過程で鋳造組織が破壊される前後の鉄鋼が加熱炉内の雰囲気でどのように水素が変化するか、実験室で採りあげたが、明らかな傾向は得られなかった。

6. 鋼材中の水素

鋼材の水素は通常学振法(真空加熱法)か真空溶融法で定量されるが、真空加熱法で定量するといろいろの問題を提供する。その主なものは抽出温度と抽出率に関連している。

前述の学振法制定⁽⁴¹⁾当時には水素の拡散は α 鉄中の方が γ 鉄中より速いと考えられたことと、また温度を上げると抽出ガス中に CO が増加して、水素の分圧が低下するので、抽出ガス中の水素分圧が高い条件で定量する方が精度が高いという考えから、800°C が抽出温度として決定された⁽⁴¹⁾。しかし抽出ガスをオルザット法で定量する限り、CO の存在は決して精度を低下させることにはならない⁽⁴²⁾し、加熱温度 800°C では十分水素を抽出できないことは以下に示す表からも明らかである⁽⁴³⁾。

試料の大きさにもよるが、試料が小さすぎると試料調整の過程に水素が逸出するおそれがあるので、真空溶融法で小さな試料中の水素を定量するには問題がある。これに比し、真空加熱法は試料として大きなものや板状も線状の試料も定量できるので、特に水素が逸出し易いものには大きな試料を用うる便利さがある。

試料の履歴が抽出量にどんな影響を及ぼすかは、試料の組成、形状、処理の仕方によって異なる。

表 3 は主として炭素鋼の 2.54 cm 角材で 20 年以上経過したものゝを鍛造して径 15 mm の丸棒に仕上げ、高さ 40 mm の円筒試料に加工、5 年を経過した試料の水素定量値で、水素の抽出には学振法の 800°C、1 hr では不十分なことを示し、1000°C 加熱が望ましいことを示す。

20% Ni 鋼や 1% Mn 鋼は 1000°C 加熱で十分水素を定量出来るが、Armco 鉄のように介在物が多い鉄や珪素鋼に到っては 1000°C でも長時間の加熱抽出が必要なることを示す。

表 4 は 0.3% 炭素鋼の丸棒を酸化膜のみエメリー紙で除いたものを、1000°C に加熱し、ガスを捕集し、1 hr

表3 水素の抽出率と加熱温度との関係.

試 料	重 量(g)	H, ppm	抽 出 率 (%)			1000°C でさらに 100%抽出するに 要する時間(hr)
			3 hr 800°C	2 hr 900°C	3 hr 1000°C	
アーク溶鉄	32.84	1.40	63.0	76.2	88.7	4
0.1% C	32.13	2.56	79.6	87.7	97.2	1
0.3% C	30.61	1.43	75.8	84.5	100.0	—
0.5% C	36.07	1.01	65.2	84.5	100.0	—
0.7% C	30.23	0.92	41.8	71.0	100.0	—
0.9% C	30.10	1.20	77.6	86.7	100.0	—
1.3% C	27.38	0.70	50.7	74.3	100.0	—
20.0% Ni	57.70	0.73	69.8	85.7	100.0	—
1.0% Mn	38.30	8.77	92.9	94.5	100.0	—
珪素鋼	24.19	13.98	4.6	10.7	28.0	75

表4 炭素鋼中の水素. (0.3% C, 64.15 g)

試料の 処理方法	無し	H ₂ 1000°C 1 hr	H ₂ (w) 1000°C 1 hr
H, ppm Time, hr	0.24 3	0.83 2	0.87 3

に 0.02 ml 以上のガスが抽出されなくなるまで捕集し (それまでの時間と捕集された水素量は表示), その試料を水素中で 1000°C に 1 hr 加熱した場合と, 0.01 atm の水蒸気を含む水素, H₂(w), 中で 1000°C に 1 hr 加熱した場合の差を比較したものである. 炭素鋼については差は認められない.

表5は表中に示す化学組成の Ni 鋼を予め水素を真空抽出したものについて前記同様に水素中と H₂(w) 中で 1000°C に 1 hr 加熱した場合の水素量を比較したもので, Ni 5% 以下では両処理の差は認められないが, Ni 11% 以上になると水素処理したものより H₂(w) 処理し

た試料の方が残留水素も増加し, 定量時間も長かったている.

表6は Mn 鋼の線材について同様の実験を行ったもので, Mn 鋼は両処理による差がより明らかになっている. 表7は珪素鋼の丸棒について行なったもので, 両処理の差は明らかで, 表8の珪素鋼板にいたっては, この両処理の差が温度の上昇とともにさらに明瞭になっていることを示している.

この理由を明らかにするために珪素鋼板につき 2, 3 の処理を行なって比較した.

表9の D は原動機コア用, T は変圧器用珪素鋼板で, 10×10 cm の鋼板を縦, L は圧延方向に長さ 10 cm, 幅 1 cm に切断した試料 10 枚, S 横, C は圧延方向に直角に長さ 10 cm, 幅 1 cm に切断した試料 10 枚を 1 年間放置した後, 酸化膜のみを除いて定量した水素含有量を示す. C 方向に切断した試料は残留水素も少なく, 短時間に捕集されているが, L 方向に切断した試料は残留水素

表5 ニッケル鋼中の水素.

試 料 (17×17) g		化 学 組 成				試 料 の 処 理 方 法					
						無 し		H ₂ , 1000°C		H ₂ (w), 1000°C	
		% Ni	% C	% Si	% Mn	H, ppm	hr	H, ppm	hr	H, ppm	hr
A	63.68	0.58	0.05	0.11	0.18	0.26	3	0.58	1	0.67	2
B	63.51	1.05	0.05	0.05	0.26	0.20	2	0.99	1	0.99	2
C	62.78	5.00	0.05	0.08	0.22	0.41	1	0.68	1	0.68	2
D	63.63	11.28	0.05	0.11	0.35	0.57	3	2.57	2	2.73	3
E	57.62	19.72	0.05	0.09	0.30	0.78	5	2.73	1	2.86	3

表6 マンガン鋼中の水素.

試 料 (5 mm φ) g		化 学 組 成			試 料 の 処 理 方 法					
					無 し		H ₂ , 1000°C		H ₂ (w), 1000°C	
		% Mn	% C	% Si	H, ppm	hr	H, ppm	hr	H, ppm	hr
R 38	36.88	0.20	0.25	0.047	1.53	4	0.44	1	0.43	7
R 43	39.16	0.56	0.26	0.095	2.01	4	0.40	2	1.33	8
R 44	38.29	0.98	0.26	0.054	4.05	4	0.68	5	2.13	7
R 46	38.33	1.97	0.25	0.173	4.84	7	0.70	2	2.35	17

表7 珪素鋼中の水素.

試 料 (15 mm ϕ) g	化 学 組 成			試 料 の 処 理 方 法							
	% Mn	% C	% Si	無 し		H ₂ , 1000°C		H ₂ (w), 1000°C		H, ppm	hr
				H, ppm	hr	H, ppm	hr	H, ppm	hr		
51	38.29	0.15	0.04	3.16	0.85	4	0.82	2	1.64	5	
52	40.38	0.30	0.03	3.27	0.69	4	0.88	3	1.33	6	

表8 珪素鋼板中の水素. (T 508, 縦方向試料)

試 料		800°C				900°C				1000°C	
		H ₂		H ₂ (w)		H ₂		H ₂ (w)		H ₂ (w)	
H, ppm	hr	H, ppm	hr	H, ppm	hr	H, ppm	hr	H, ppm	hr	H, ppm	hr
4.08	14	0.47	2	0.66	5	0.85	3	1.19	7	1.63	7

表9 珪素鋼板中の水素.

試 料	処 理 セ ズ				酸 処 理			
	横		縦		横		縦	
	H, ppm	hr	H, ppm	hr	H, ppm	hr	H, ppm	hr
D 485	3.12	6	7.38	21	7.28	4	3.91	4
D 492	1.44	3	8.10	17	10.31	5	2.98	5
D 513	3.92	4	8.23	24	4.99	6	4.15	5
T 516	3.31	4	6.04	14	7.29	4	3.25	3

が高く、水素の抽出にもはるかに長時間を要している。いずれも 1000°C に加熱、水素を抽出し、捕集ガス中に水素が含まれなくなるまで抽出をつづけるが、これらの水素抽出後の試料を HCl や H₂SO₄ で処理しても C 方向と L 方向でこれらの試料中の水素含量にそれほど差は認められない。しかし 70°C の 4% HNO₃ 中で 20 min 処理すると抽出時間には差がないが、残留水素はむしろ C 方向に切断した試料中に、L 方向の試料中より高い水素が含まれている。

図 25 は試料 No.412 および No.492 につき、C 方向、

図 25 水素の抽出曲線。(珪素鋼板)

L 方向の水素定量値と、70°C、4% HNO₃ 処理後の残留水素を示すが、前述の傾向が明らかに示されている。

表 9 および図 25 の結果から、両試料の表面積は同一であるが、異なる点は結晶粒界の切断面積が C 方向が L 方向より大きいということである。

したがって L 方向の試料には水素量が常が高く、抽出に長時間を要するのに、一度水素を抽出してしまった試料の硝酸処理による水素の浸入は C 方向の試料より少ないことである。逆に C 方向の試料には水素量が少なく、抽出時間も短い、酸処理による水素の浸入は L 方向の試料よりはるかに大きい。

この事実から珪素鋼板の水素の逸出及び侵入には結晶粒界断面が大きな役割を演じていることは注目値する。

次にこの試料を水素中で加熱したものより H₂(w) 中で加熱したものに、より高い水素が定量され、抽出時間も長くなる。酸処理した試料は、HCl、H₂SO₄ では差違が認められないのに、酸化性の HNO₃ 処理したものに、H₂、H₂(w) で加熱したものの差以上の差違が認められること。Ni などより酸化し易い Mn や Si を含む鉄合金にこの傾向が著しい事実から、水素の存在には必ず酸素が関連していることを考慮すべきである。

以上製鋼過程で溶鋼、鋼材に水素が溶解する場合、水蒸気が関係し、鋼材中の水素も酸素に深い関連を持つ事実を現象として紹介した。

鉄中の水素を材料学者がとりあげる場合、水素の挙動を内部摩擦によって調査し、格子中に固溶している水素の拡散や、転位と水素との関係を調べたりしているが、鋼中の酸素を無視してよいであろうか。水素そのものの移動には酸素が関連し、この酸素がどんな形で、たとえば酸化物介在物として関連するのか否か、溶解酸素が関連するのか、また同様に鋼中の硫黄との関連も含めて考慮してほしいものである。

7. む す び

本日の光栄をにのうために昭和10年以降の先輩方の輝かしい業績を再び学ぶ機会を与えられ、多岐にわたっておびただしい研究が行われていることに改めて敬意を表し驚異を感じた。これらの研究成果はその後発展し、新たに得られた知見で見直すとき、研究題目の宝庫であると感じた。

最後に私の学生時代から今日もなお終始変らぬ絶大な御指導を賜っている的場幸雄先生に心から感謝申し上げます。また若い日に終始激励をたまわった俵 国一先生に、学会、学振を通して御指導頂いた多くの先生方、先輩方に謝意を表します。また本研究の遂行に共同実験者として多数の卒業生の方々が献身的協力をして下さったことに対し、特に東北大学工学部の萬谷教授、井口助教授、金研の二瓶技官、大同製鋼の佐藤昭喜氏に心から御礼申し上げます。

また本講演につき種々御教示頂いた東北大学工学部の西沢泰二教授に感謝申し上げます。

文 献

- (1) 板岡 隆：熔鋼ト水素（文献輯録）（Term Paper in 1947）.
- (2) 日本學術振興会：学振19小委員会報告書，I卷（1935）～X卷（1941）.
- (3) 矢嶋忠和：鉄と鋼，**23**（1937），40.
- (4) 小林佐三郎：日鋼報告，15-82，（1940）；学振19小委報告，X，（1941）.
- (5) 澤 繁樹：鉄と鋼，**41**（1955），416.
- (6) 児玉藤雄，宮元康雄：第3回品質管理大会講演要旨，**21**（1953）.
- (7) A.Sieverts：Z.Phys.Chem.，**10**（1909），129.
- (8) A.Sieverts：Z.Phys.Chem.，**A 77**（1911），59.
- (9) 野崎彦彦，萬谷志郎，不破 祐，的場幸雄，小野健二：鉄と鋼，**52**（1966），1823.
- (10) M.Weinstein and J.F.Elliott：Trans.Met. Soc. AIME，**227**（1963），382.
- (11) 郡司好喜，的場幸男，小野清雄：日本金属学会誌，**28**（1964），58.
- (12) 加藤栄一，福田重美，西 義雄：鉄と鋼，**51**（1965），1830.
- (13) A.Sieverts，G.Zöpf and H.Moritz：Z.Phys. Chem.，**A 183**（1939），19.
- (14) 萬谷志郎，不破 祐，小野健二：鉄と鋼，**53**（1967），101.
- (15) 萬谷志郎，不破 祐：鉄と鋼，**60**（1974），1299.
- (16) 染野 檀，長崎久彌，門井邦夫：日本金属学会誌，**31**（1967），729.
- (17) C.Wagner：Thermodynamics of Alloys，Addison Wesley Press，（1952）.
- (18) J.Chipman：J.Iron Steel Inst.，**180**（1955），97.
- (19) H.Schenck，M.G.Frohberg and E.Steinmetz：Arch. Eisenhüttenw.，**31**（1960），31.
- (20) C.H.P.Lupis and J.F.Elliott：Trans.Met. Soc. AIME，**233**（1965），257.
- (21) M.Ohtani and N.A.Gokcen：Trans. Met. Soc. AIME，**218**（1963），533.
- (22) N.N.Engel and J.E.Johnston：Proceedings on Hydrogen in Metals，Paris，（1972），60.
- (23) J.Chipman and D.A.Corrigan：Application of Fundamental Thermodynamics to Metallurgical Process，（1967），23.
- (24) 小林佐三郎：鉄と鋼，**24**（1938），227.
- (25) 澤 繁樹：鉄と鋼，**42**（1956），638.
- (26) J.H.Walsh，J.Chipman，T.B.King and N.J.Grant：J.Metals，**8**（1956），1568.
- (27) 今井光雄，大井 浩，江見俊彦：鉄と鋼，**48**（1962），111.
- (28) 福島 勤，井口泰孝，萬谷志郎，不破 祐：Trans. ISIJ，**6**（1966），225.
- (29) H.Scholze：Glass Tech. Ber.，**32**（1959），81；142.
- (30) 今井光雄，大井 浩，江見俊彦：鉄と鋼，**50**（1964），878.
- (31) J. W. Tomlinson：J. Soc. Glass Tech.，**40**（1956），25 T.
- (32) C.J.B.Fincham and F.D.Richardson：Proc. Roy. Soc.，**A 223**（1954），40.
- (33) Y.Iguchi，S.Ban-ya and T.Fuwa：Trans. ISIJ，**9**（1969），189.
- (34) Y. Iguchi and T. Fuwa：Trans. ISIJ，**10**（1970），29.
- (35) 井口泰孝，不破 祐：学振19委-No.9286，（1971）.
- (36) 有馬慶治，井口泰孝，不破 祐：学振19委-No.9572，（1973）；鉄と鋼，**59**（1973），S 51.
- (37) Y.Iguchi，S.Ban-ya and T.Fuwa：Proceeding of Physical Chemistry of Ferrous Metallurgy，Sheffield，（1971），28.
- (38) Y.Iguchi and T.Fuwa：Proceeding of Hydrogen in Metals，Paris，（1972），424.
- (39) Y.Iguchi and T.Fuwa：Metal-Slag-Gas Reactions and Processes，Toronto，（1974），8.
- (40) 的場幸雄，不破 祐：鉄と鋼，**47**（1961），362.
- (41) 日本學術振興会：学振19小委報告，VIII（1939）.
- (42) 的場幸雄，不破 祐：東北大学選鉱製錬研究所彙報，**9**（1953），241.
- (43) 的場幸雄，不破 祐，佐藤昭喜：学振19委-No.2317，（1951）.