

論文

546.21-188:669.12-154;669.787

溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす Ni, Co, W, Mo, Cr および Sn の影響*

(溶鋼中の酸素の活量について—I)

的 場 幸 雄**・桑 名 武***

Effects of Nickel, Cobalt, Tungsten, Molybdenum, Chromium and
Tin on the Activity Coefficient of Oxygen in Liquid Iron.

(Activity of oxygen in liquid steel—I)

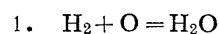
Sachio MATOBA and Takeshi KUWANA

Synopsis:

The equilibrium of oxygen in liquid iron with H₂-H₂O mixtures has been studied at 1550°C, 1607°C and 1663°C respectively.

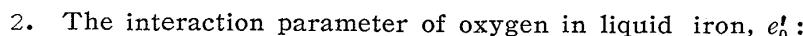
Effects of nickel, cobalt, tungsten, molybdenum, chromium and tin on the activity of oxygen in liquid iron have been studied at 1600°C.

The data obtained are summarized as follows:



$$\log K_1 [= P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot a_0] = 7,480/T - 3.421$$

$$\Delta F_i^{\circ} = -34,220 + 15.65T$$



$$e'_0 [= \partial \log f'_0 / \partial [\% O]] = -10,130/T + 4.94$$

3. The effects of alloying elements on the activity coefficient of oxygen in liquid iron:

$$e'_0^{(Ni)} = \partial \log f'_0^{(Ni)} / \partial [\% Ni] = +0.0053 \quad \underline{Ni} < 40\%$$

$$e'_0^{(Co)} = \partial \log f'_0^{(Co)} / \partial [\% Co] = +0.0080 \quad \underline{Co} < 40\%$$

$$e'_0^{(W)} = \partial \log f'_0^{(W)} / \partial [\% W] = +0.0117 \quad \underline{W} < 20\%$$

$$e'_0^{(Mo)} = \partial \log f'_0^{(Mo)} / \partial [\% Mo] = +0.0050 \quad \underline{Mo} < 10\%$$

$$e'_0^{(Cr)} = \partial \log f'_0^{(Cr)} / \partial [\% Cr] = -0.0370 \quad \underline{Cr} < 12\%$$

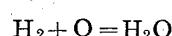
$$e'_0^{(Sn)} = \partial \log f'_0^{(Sn)} / \partial [\% Sn] = -0.0111 \quad \underline{Sn} < 14\%$$

(Received 15 June 1964)

1. 緒 言

鉄鋼製錬において、溶鋼中の酸素の活量を知ることは炭素、珪素などと同様に重要なことであり、溶鋼中の酸素に関しては古くから研究がなされている。

溶鉄中の酸素の活量の求め方はいろいろあるが、H₂-H₂O 混合ガスを用い、溶鉄と一定温度で平衡させると次式から求められる。



$$K_1 = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot a_0$$

この Fe-O 系の測定はこれまでにも数多くの研究^{1)~9)}がなされており、従来溶鉄中の酸素は低濃度では活量係数は 1 と考えられてきたが、最近の報告^{5)~9)}によれば低濃度でも Henry の法則より負に偏倚するとされて

* 昭和36年10月本会講演大会にて発表
昭和39年6月15日受付

** 富士製鉄株式会社中央研究所 工博
*** 東北大学工学部 工博

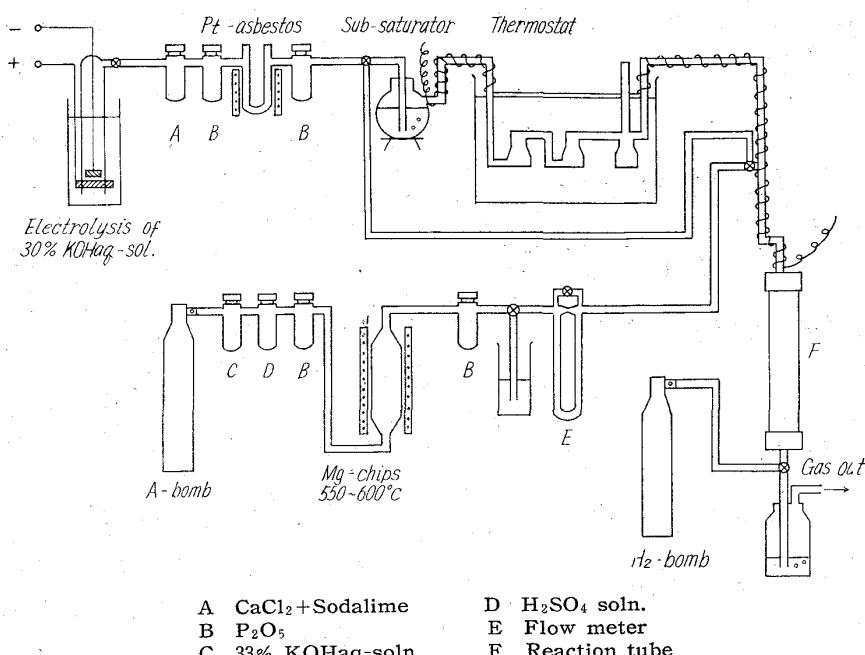


Fig. 1. Experimental apparatus.

いる。

一方、溶鋼中の酸素の活量係数におよぼす合金元素の影響に関する測定を数多くの元素について研究がなされているが、一般に実用鋼には多種元素が含まれ、この点から最も重要な多元元素共存の影響についての研究は非常に少ない。

著者らは溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす多元元素共存の影響を測定することを目的とし、H₂-H₂O混合ガスを用い、最初にFe-O系、次いで溶鉄中にNi, Co, W, Mo, CrおよびSnがそれぞれ個々に共存する場合の溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす添加元素の影響についてまず測定を行なった。

2. 実験装置

実験装置は著者ら^{9,10)}がさきに使用した装置を改良したものであり、その概略図をFig. 1に示す。

2.1 ガス

水素は30% KOHの水溶液の電解により得、CaCl₂, ソーダライム, P₂O₅, 白金アスペストなどを通して精製した。

一方、混合ガスの熱分離効果を防止するためにアルゴンを加えたが、アルゴンは市販のアルゴン(A>99.99%)を用い、KOH, 濃硫酸, P₂O₅更に550~600°Cに加熱したマグネシウムを通して精製した。

2.2 水蒸気飽和器

水素は加熱した水中(第一次飽和器)を通して過剰の水蒸気分圧をあたえ、次の恒温槽中の第二次飽和器で正確に所定の水蒸気分圧を得るようにした。

2.3 反応管

反応管はFig. 2のごときものであり、反応管内のガス導入管は内径4mmのアルミナ管を用い、その外側にガス予熱のため、ニッケル線で1200~1300°Cに加熱した太いアルミナ管を用い、その中を通して坩堝の中へ挿入されている。なお導入管の先端は上下左右の移動が可能である。

2.4 坩堝

Fe-O系の測定の場合にはマグネシア坩堝または市販のアルミナ坩堝(S.S.A.)を用い、添加元素共存の場合にはマグネシヤ坩堝のみを使用した。

2.5 試料

溶解試料に用いた電解鉄はあらかじめ真空溶解铸造したものであり、配合元素には純金属を用い、ニッケルは電解ニッケル、コバルトは粒状のもの、タンゲステンは粉末、モリブデンは板または粉末、クロムは電解クロム、錫は粒状のものを使用した。これらの純度はいずれも99.5%以上である。

2.6 温度測定

光高温計は電解鉄の溶融点を1535°Cとして補正した。W, Mo, CrおよびSnが共存する場合は電解鉄のみと同様な輻射率として特に補正せず、Niが共存する場合にはSMITH & CHIPMAN¹¹⁾, Coが共存する場合にはFLORIDIS & CHIPMAN¹²⁾が測定した輻射率を用いて補正した。

なお光高温計の温度誤差は±5°C以内である。

3. 実験方法

3.1 実験操作

試料は電解鉄またはこれに添加元素を配合し、全体の量を100~130gとなし、Fig. 2のごとく装備し、H₂-H₂O混合ガスおよびアルゴンを十分通して反応管内の空気を完全に置換する。

試料の加熱溶解は20kVAの高周波電気炉により行なった。試料が溶融したら、反応管内のガス導入管をさげその先端を溶鉄中に1~2mm程度挿入し、混合ガスを溶鉄中に吹き込み、混合ガスの熱分離効果を極力避け、反応速度を促進せしめた。

平衡到達時間は予備実験の結果、1hrあれば十分と認められたが、すべて所定の条件下に2hr保持した。その後上部キャップより内部をアルゴンで置換した内径3~4mmの石英管を溶鉄中に挿入し、試料採取窓附近に

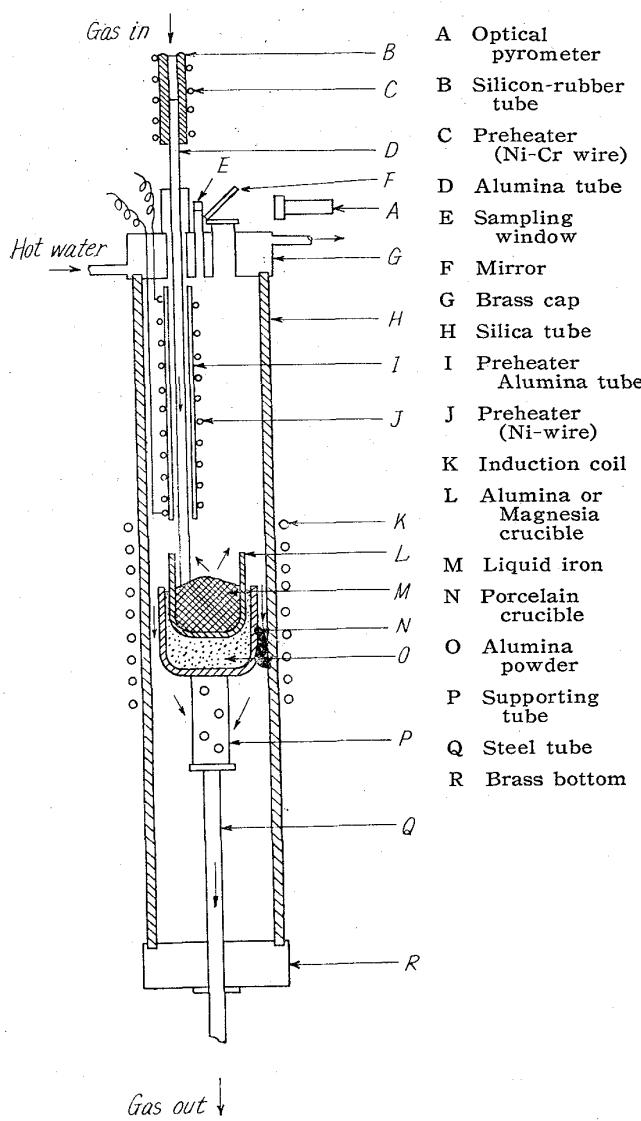


Fig. 2. Reaction tube.

アルゴンを吹きつけて反応管内に空気が混入するのを避けながら溶鉄を約 10 g 吸上げ採取し、その後温度およびガス比 (P_{H_2O}/P_{H_2}) などの溶解条件を変化して溶解を続行した。この場合のガス流量は水素 70~120cc/min アルゴン 300~350 cc/min であり、反応管内は大気圧に保つた。

3.2 試料の化学分析と酸素定量

吸上げ試料はいずれも表面をエメリー紙できれいに磨き、酸素分析は真空溶融法で行ない、添加元素の分析法としては Ni はジメチルグリオキシム法、Co は α -ニトロソ β -ナフトール法、W はシンコニン法、Mo は α -ベンゾイン法、Cr は過マンガン酸カリ酸化容量法、Sn はヨウ素滴定法により行なつた。

4. 実験結果

本実験で Fe-O 系において温度は 1550~1663°C の

範囲、ガス比 (P_{H_2O}/P_{H_2}) は 0・049~0・575 の範囲で行なつた。

また添加元素として Ni, Co, W, Mo および Sn が共存する系では温度は 1600°C , ガス比は多くの場合 0.245 附近で行なつた.

一方、Cr が共存する系では温度は 1550~1650°C の範囲、ガス比は 0.044~0.078 の範囲で測定した。

Fe-O 系の結果は Fig. 3~Fig. 5, 添加元素が共存する系は Fig. 6~Fig. 11 に示される。

5. 考察

5.1 Fe-O 系における酸素の活量および活量係数

溶鉄中の酸素と H_2-H_2O 混合ガス間の平衡関係は(1)式により示される。



本系ではガス相と溶鉄相とは互いに平衡状態にあり、一定温度において溶鉄中の酸素はガス比 (P_{H_2O}/P_{H_2}) に対応する。

Fig. 3 はこの関係を示したものである。本測定結果によれば (P_{H_2O}/P_{H_2}) と O 濃度との関係は各温度とも直線的ではなく、O濃度が高くなるにしたがつて負に偏倚する。すなわち Fe-O 系ではO濃度が 0~0.19% の全範囲にわたつて Henry の法則にしたがわない。

なお塙堀の材料すなわちマグネシヤまたはアルミナによる差異は認められなかつた。

今、各測定値について見掛けの平衡恒数 K'_1 を求め、
 $\log K'_1$ と O 濃度との関係を求める Fig. 4 のごとく
 なる。

図によれば各温度とも $\log K_1'$ は O₂ 濃度とともにほぼ直線的に減少することが知られる。したがつて各測定値

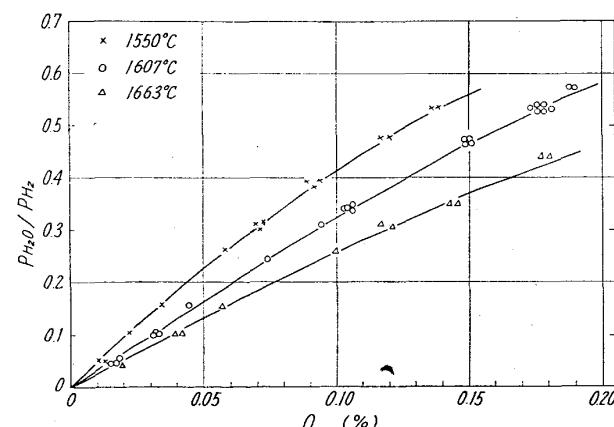
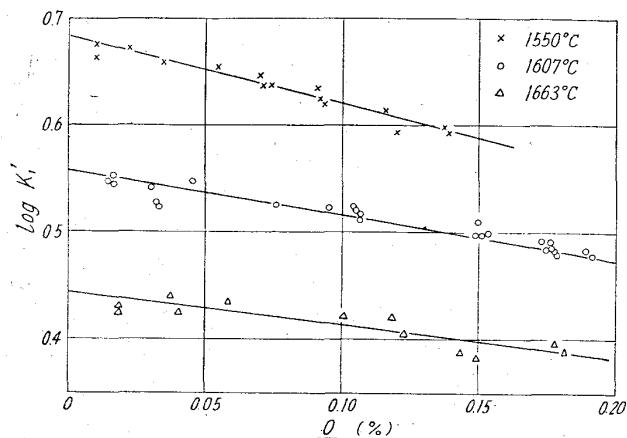
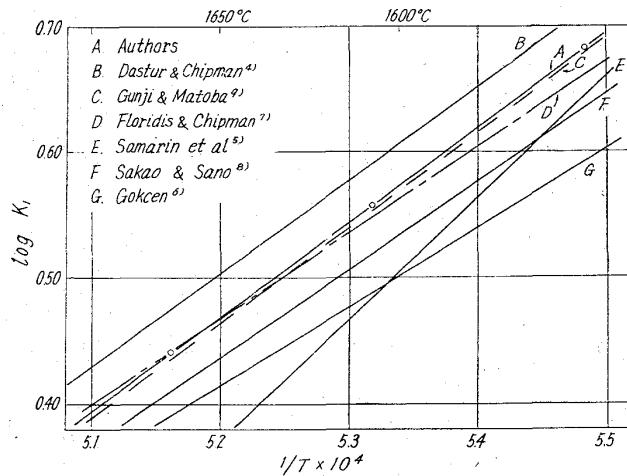


Fig. 3. Relation between P_{H_2O}/P_{H_2} and O in liquid iron.

Fig. 4. Relation between $\log K'_1$ and $\% \text{O}$.Fig. 5. Effect of temperature on K_1 .

を統計的に処理し、 O の活量の基準を無限稀釈溶液にとると、 O 濃度が零における K'_1 が直の平衡恒数 K_1 となり、 $a_0 = [\% \text{O}] \cdot f_0$ で表わされる。したがつて O 濃度 $0 \sim 0.19\%$ 、温度 $1550 \sim 1663^\circ\text{C}$ の範囲においては測定結果から(1-a)および(1-b)式が得られる。

$$\log K_1 = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} \cdot a_0 = 7,480 / T - 3.421 \quad \dots \dots \dots (1-a)$$

$$\Delta F_1^0 = -34,220 + 15.65T \quad \dots \dots \dots (1-b)$$

Fig. 5 は $\log K_1$ と絶対温度の逆数($1/T$)の関係を示したものである。また同図には他の測定者の結果も比較のため掲げた。

次に Fe-O 系における酸素の活量係数 f_0 は(2)および(3)式により求められる。

$$K_1 = K'_1 / f_0 \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\log f_0 = \log f'_0 + \log f_0^{(\text{H})} = \log K'_1 - \log K_1 \quad \dots \dots \dots (3)$$

ここで f'_0 は酸素自身による影響であり、 $f_0^{(\text{H})}$ は O の活量係数におよぼす水素の影響である。厳密には溶鉄中

の O は H による影響を考えねばならないが、 H の影響はきわめて小さいものと推定され、 $f_0^{(\text{H})} = 1$ と仮定すれば次式が成立する。

$$\log f'_0 = \log K'_1 - \log K_1 \quad \dots \dots \dots (4)$$

かくして得られた $\log f'_0$ と O 濃度との関係を求める各温度において $\log f'_0$ は O 濃度とともに直線的に減少し、温度が高くなるにしたがい、減少の度合が小となる。このことより Fe-O 系では高温になるほど Henry の法則にしたがう溶液に近づくものと考えられる。

今相互作用助係数 e'_0 を求めると次式のごとくなる。

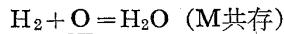
$$e'_0 [= \partial \log f'_0 / \partial [\% \text{O}]] = -10,130 / T + 4.94 \quad \dots \dots \dots (5)$$

以上の結果を郡司、的場⁹⁾の結果と比較すると、高温による実験誤差を考慮するとほぼ近い結果が得られた。

なお坂尾、佐野⁸⁾は 1600°C で $e'_0 = -0.17$ 、FLORIDIS & CHIPMAN¹¹⁾は -0.2 を得ているが、著者らの値は -0.47 で他の測定者の値より影響が大きくなっている。

5.2 溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす添加元素の影響について

溶鉄中の O の活量係数におよぼす添加元素 M の影響 $f_0^{(M)}$ は次のごとくして求められる。



$$K_1 = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} \cdot a_0 = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} \cdot [\% \text{O}] \cdot f'_0 \cdot f_0^{(M)} \\ = K''_1 / f'_0 \cdot f_0^{(M)} \quad \dots \dots \dots (6)$$

(6)式で $P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} \cdot [\% \text{O}]$ は添加元素 M が共存する場合の見掛けの平衡恒数 K''_1 であり、実測により求められる。

したがつて添加元素共存下において、酸素の活量係数 f_0 は次式のごとくなる。

$$\log f_0 = \log f'_0 + \log f_0^{(M)} = \log K''_1 - \log K_1 \quad \dots \dots \dots (7)$$

したがつて添加元素 M の影響 $f_0^{(M)}$ は(7)式から次式のように求めることができる。

$$\log f_0^{(M)} = \log K''_1 - \log K_1 - \log f'_0 \quad \dots \dots \dots (8)$$

次に(8)式によつて、添加元素として Ni, Co, W, Mo, Cr および Sn がおののおの個々に共存する場合の影響について示す。

5.2.1 Ni の影響

本実験は Ni 濃度が $0 \sim 70\%$ の濃度範囲、 1600°C において測定したものであり、その結果を Fig. 6 に示す。

図によると $\log f_0^{(\text{Ni})}$ は Ni 濃度が約 40% まではほぼ直線的に増加するが、それ以上の濃度になると曲線になることが知られる。また同図には WRIEDT & CHIPMAN¹²⁾らの値も示してあるが傾向はほぼ同様である。

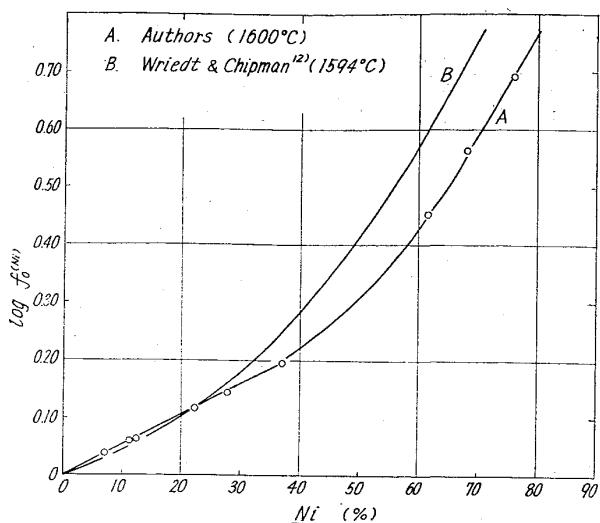


Fig. 6. Effect of nickel on the activity coefficient of oxygen.

今本験結果より相互作用助係数 $e_0^{(Ni)}$ を求めると次式のごとくなる。

$$e_0^{(\text{Ni})} [= \partial \log f_0^{(\text{Ni})} / \partial [\% \text{Ni}]] = +0.0053$$

Ni < 40% (9)

また Ni を分子率で表わした場合は次式のごとくなる。

$$\log f_0^{(\text{Ni})} = +0.55N_{\text{Ni}} \quad N_{\text{Ni}} < 0.4 \dots \quad (10)$$

この系で WRIEDT & CHIPMAN¹²⁾ は $e_0^{(Ni)} = +0.006$ 坂尾, 佐野¹³⁾は $+0.005$, さらに後藤, 万谷, 的場¹⁴⁾ は CO-CO₂混合ガスとの平衡関係より $e_0^{(Ni)} = +0.005$,

$\log f_0^{(\text{Ni})} = +0.54N_{\text{Ni}}$ なる値を得ており、いずれも著者らの結果とよく一致することが知られる。

5・2・2 Co の影響

本実験では Co 濃度が 0~40% の範囲で測定したものの、その結果を Fig. 7 に示す。図によれば、

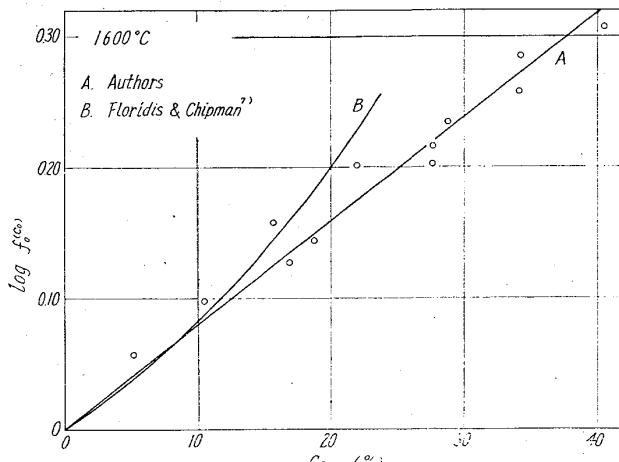


Fig. 7. Effect of cobalt on the activity coefficient of oxygen.

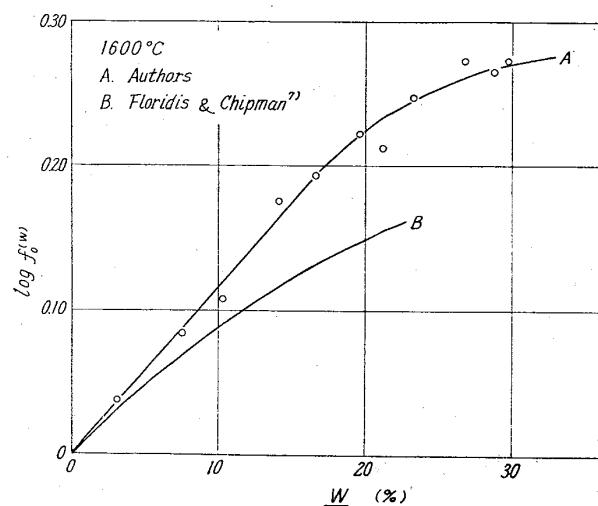


Fig. 8. Effect of tungsten on the activity coefficient of oxygen.

$\log f_0^{(\text{Co})}$ は Co 濃度が 40% まではほぼ直線的に増加することが知られる。

今、相互作用助係数 $e_0^{(Co)}$ を求めると次式のごとくなる。

$$e_0^{(\text{Co})} [= \partial \log f_0^{(\text{Co})} / \partial [\% \text{Co}]] = +0.0080$$

Co < 40% (11)

$$\log f_0^{(\text{Co})} = +0.83N_{\text{Co}} \quad N_{\text{Co}} < 0.4 \dots \quad (12)$$

この系で FLORIDIS & CHIPMAN¹⁷⁾は $e_0^{(Co)} = +0.007$, 坂尾, 佐野¹⁸⁾は +0.009 なる値を得ている.

5・2・3 Wの影響

本実験においては W濃度が 0~30% の範囲で測定したものであるが、その結果を Fig. 8 に示す。図によれば $\log f_0^{(W)}$ は W濃度が 20% まではほぼ直線的に増加するが、それ以上の濃度では増加の度合が小さくなり曲線となる。今、相互作用助係数 $e_0^{(W)}$ を求めると次のとくなる。

$$e_0^{(W)} [= \partial \log f_0^{(W)} / \partial [\%W]] = +0.0117 \\ W < 20\% \dots\dots (13)$$

$$\log f_6^{(W)} = +3.41 N_W \quad N_W < 0.07 \dots \dots (14)$$

なお FLORIDIS & CHIPMAN⁷⁾ はこの系で $e_0^{(W)} = +0.0085$ なる値を得ているが、著者らの結果はやや大きい値である。

5・2・4 Mo の影響

本実験においては Mo 濃度が 0~30% の範囲で測定したが、その結果を Fig. 9 に示す。図によれば Mo は W と同様な傾向を示し、Mo が約 10% までは $\log f_0^{(Mo)}$ は直線的に増加するが、それ以上の濃度になるとほとん

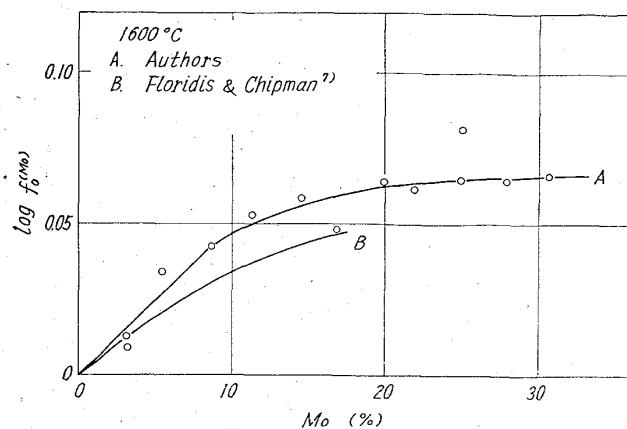


Fig. 9. Effect of molybdenum on the activity coefficient of oxygen.

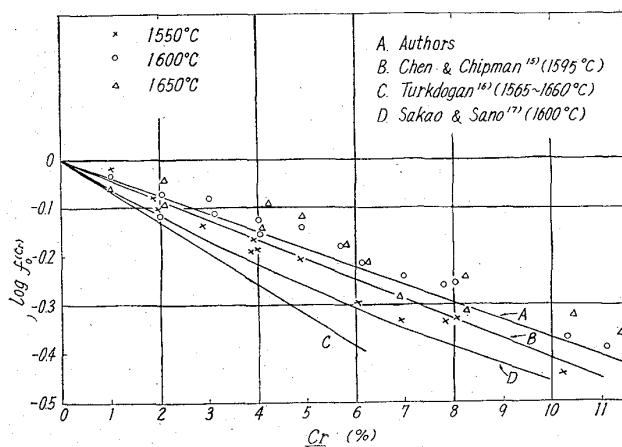


Fig. 10. Effect of chromium on the activity coefficient of oxygen.

ど変化が認められなくなる。今、相互作用助係数 $e_0^{(Mo)}$ を求めると次式のごとくなる。

$$e_0^{(Mo)} = \frac{\partial \log f_0^{(Mo)}}{\partial [\% Mo]} = +0.0050 \quad Mo < 10\% \dots (15)$$

$$\log f_0^{(Mo)} = +0.89N_{Mo} \quad N_{Mo} < 0.05 \dots (16)$$

なお、FLORIDIS & CHIPMAN⁷ はこの系で $e_0^{(Mo)} = +0.0035$ なる値を得ており、著者らの値の方がやや大きい。

5・2・5 Cr の影響

本実験においては Cr 濃度が 0~12% の範囲 1550°C, 1600°C, および 1650°C の各温度で測定したが、その結果を Fig. 10 に示す。図によれば測定点に多少バラツキは認められるが、 $\log f_0^{(Cr)}$ は Cr 濃度とともにほぼ直線的に減少する。温度による差異は全体的に判然とはしない。

今温度による差がないものと仮定し、各測定値より相互作用助係数を求めると次式のごとくなる。

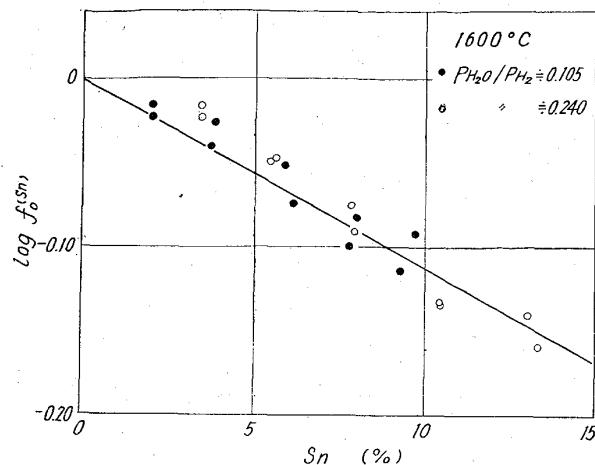


Fig. 11. Effect of tin on the activity coefficient of oxygen.

$$e_0^{(Cr)} = \frac{\partial \log f_0^{(Cr)}}{\partial [\% Cr]} = -0.0370 \quad Cr < 12\% \dots (17)$$

$$\log f_0^{(Cr)} = -3.48N_{Cr} \quad N_{Cr} < 0.12 \dots (18)$$

本系についてこれまでにも多数の測定があるが、CHEN & CHIPMAN¹⁵によれば $e_0^{(Cr)} = -0.041$, TURKDOGAN¹⁶は -0.064 、また坂尾、佐野¹⁷は Fig. 10 に示すように曲線を得ている。

5・2・6 Sn の影響

本実験は 1600°C で行なつたものであるが、測定に際し、Sn が高濃度になると Sn の蒸発が大となり、また石英管吸上げの際に溶鉄中の H 放出のためか、吸上げ試料に気孔が生じやすく、健全なる試料が得にくく実験が困難であった。しかし H_2-H_2O 混成ガス中に多量のアルゴンを加え、 $H_2:A = 1:5$ 程度になると Sn 濃度が 14% 位まではよい吸上げ試料が得られるようになった。この測定結果を Fig. 11 に示す。図によれば $\log f_0^{(Sn)}$ は Sn 濃度が 14% まではほぼ直線的に減少することが知られる。今、相互作用助係数 $e_0^{(Sn)}$ を求めると次式のごとくなる。

$$e_0^{(Sn)} = \frac{\partial \log f_0^{(Sn)}}{\partial [\% Sn]} = -0.0111 \quad Sn < 14\% \dots (19)$$

$$\log f_0^{(Sn)} = -2.25N_{Sn} \quad N_{Sn} < 0.07 \dots (20)$$

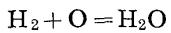
従来この系の測定は行われていないようであるが、この結果より溶鉄中の Sn は脱酸元素と同様な挙動を示すことが推定される。

6. 結 言

溶鉄中の酸素と H_2-H_2O 混合ガス間の平衡関係を測定し、次の諸結果を得た。

(1) Fe-O 系において溶鉄中の酸素と H_2-H_2O 混合

ガス間の平衡関係を 1550～1663°C の温度範囲で測定し平衡恒数、標準自由エネルギーおよび酸素の相互作用助係数を次のとく得た。



$$\log K_1 [= \text{P}_{\text{H}_2\text{O}} / \text{P}_{\text{H}_2} \alpha_0] = 7,480/T - 3 \cdot 421$$

$$\Delta F^\circ_1 = -34,220 + 15 \cdot 65 T$$

$$e'_0 [= \partial \log f'_0 / \partial [\% \text{O}]] = -10,130/T + 4 \cdot 94$$

(2) 1600°Cにおいて、溶鉄中の酸素の活量係数におよぼす Ni, Co, W, Mo, Cr (1550～1650°C) および Sn の影響を求め次の結果を得た。

$$e'_0^{(\text{Ni})} = +0 \cdot 0053 \quad \underline{\text{Ni}} < 40\%$$

$$e'_0^{(\text{Co})} = +0 \cdot 0080 \quad \underline{\text{Co}} < 40\%$$

$$e'_0^{(\text{W})} = +0 \cdot 0117 \quad \underline{\text{W}} < 20\%$$

$$e'_0^{(\text{Mo})} = +0 \cdot 0050 \quad \underline{\text{Mo}} < 10\%$$

$$e'_0^{(\text{Cr})} = -0 \cdot 0370 \quad \underline{\text{Cr}} < 12\%$$

$$e'_0^{(\text{Sn})} = -0 \cdot 0111 \quad \underline{\text{Sn}} < 14\%$$

終りに臨み、本研究遂行にあたり終始有益な助言を賜りました東北大学工学部金属工学科不破祐教授、同学萬谷志郎助教授ならびに科学技術庁金属材料技術研究所郡司好喜室長に深く感謝致します。

また実験遂行下さつた八幡製鉄株式会社神保昌平工学士ならびに富士製鉄株式会社高橋孝平工学士に謝意を表します。

文 献

- 1) J. CHIPMAN: J. Amer. Chem. Soc., 55 (1933), p. 3131
- 2) M. G. FONTANA & J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 24 (1936), p. 313

- 3) A. M. SAMARIN & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 125 (1937), p. 331
- 4) M. N. DASTUR & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 185 (1949), p. 441
- 5) V. V. AVERIN, A. Y. POLIAKOV & A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk. SSSR, No. 3 (1955), p. 90
- 6) N. A. GOKCEN: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 206 (1956), p. 1558
- 7) T. P. FLORIDIS & J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 549
- 8) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 671
- 9) 郡司好喜, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 758
- 10) 的場幸雄, 郡司好喜, 桑名 武: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328
- 11) D. B. SMITH & J. CHIPMAN: J. Metals, 4 (1952), p. 643
- 12) H. A. WRIEDT & J. CHIPMAN: J. Metals, 8 (1956), p. 1195
- 13) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 30
- 14) 後藤和弘, 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 138
- 15) H. CHEN & J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 38 (1947), p. 70
- 16) E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 178 (1954), p. 278
- 17) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 236