
 論 文

 δ -鉄の酸素溶解度について*

草野昭彦**・伊藤公允***・佐野幸吉****

The Solubility of Oxygen in δ -Iron

Akihiko KUSANO, Koin ITO and Kokichi SANO

Synopsis:

Oxygen is one of the most important impurities present in iron or steel, mainly forming oxide inclusions. Therefore, it is often desirable to know the solubility of oxygen in solid iron with a reasonable accuracy, but investigations yield highly discordant results. As shown by many literatures, this is attributed to oxydizable impurities in solid iron, such as Si, Mn and Al, etc.

In the present work, we carried out the experiments in lowering the crucible very slowly under purified argon gas, using the Tammann furnace, and the equilibrium between solid iron and liquid was noted.

Then, chromium was added to liquid iron and the effect of it on the solubility of oxygen in δ -iron was also studied. These results were summarized as follows;

1. The measurement of the monotectic point in the Fe-O system showed that the concentration of oxygen was 0.16% and the temperature was 1528°C.

2. The liquidus line could be drawn by a straight line combining two points, i.e., the freezing point of purified iron (1538°C) and the monotectic point (1528°C, 0.16%O).

3. The distribution ratio of oxygen (L_0) is 0.076 in the temperature range between 1528°C and 1538°C, independent of the concentration of oxygen in liquid iron, and the solubility of oxygen is 0.012% at 1528°C.

4. The relation between the concentrations of chromium and oxygen was obtained in liquid iron at the temperature of solid-liquid interface. It has an approximately good agreement with the calculation using the values which were recommended by Japan Society of the Promotion of Science.

5. The distribution ratio of oxygen increased with increases in the concentration of chromium, and became 0.13 at 10% chromium.

6. The distribution ratio of oxygen in the Fe-O system has a good agreement with the ratio obtained in the Fe-O-Cr system by extrapolation.

(Received 9 Nov., 1967)

1. 緒 言

酸素は固体の鉄、鋼中に酸化物系介在物として存在する最も重要な不純物元素の1つである。そのため、固体鉄中の酸素の溶解度を知ることがたびたび望まれるが、その値は正確に知られていないし、また研究者により一致していない。 α -Feにおいては、SEYBOLT¹⁾²⁾、SIFERLEN³⁾⁴⁾、その他により、また γ -FeにおいてはKITCHENER⁵⁾らにより、さらに最近では井樋田⁶⁾ら、SWISHER⁷⁾らにより研究されている。

δ -Feにおいては、TANKINS⁸⁾ら、HEPWOHRTH⁹⁾らがゾーンメルティングしてつくった純鉄を H_2 - H_2O 混合ガス中にいれ、長時間一定温度に加熱することにより、そ

の平衡値から求めている。TANKINSらのデータにより計算すると、1528°Cで酸素溶解度は約0.03%、HEPWOHRTHらによると1528°Cへの外挿値として0.0088%となつている。 δ -Feだけでなく、 α 、 γ の領域においても同様に値が一致していない。この原因としてはそれぞれの論文にも述べられているように、純鉄中における不純物、特に酸素と親和力の強いSi、Al、Mnなどの不純物がひじょうに大きく影響していることがあげられる。

* 昭和42年6月本会東海支部講演会にて発表

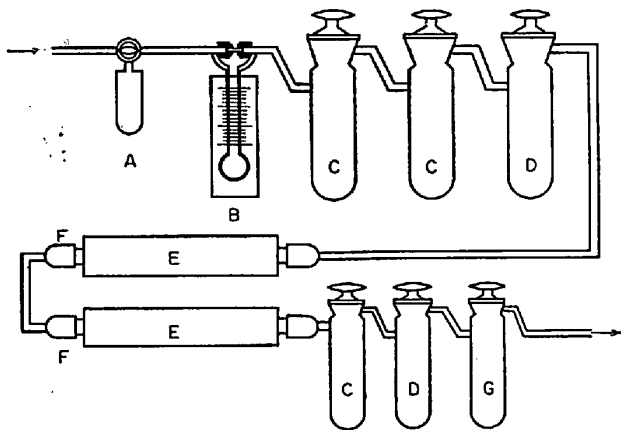
** 八幡製鉄(株)

*** 名古屋大学工学部 工博

**** 名古屋大学工学部 理博

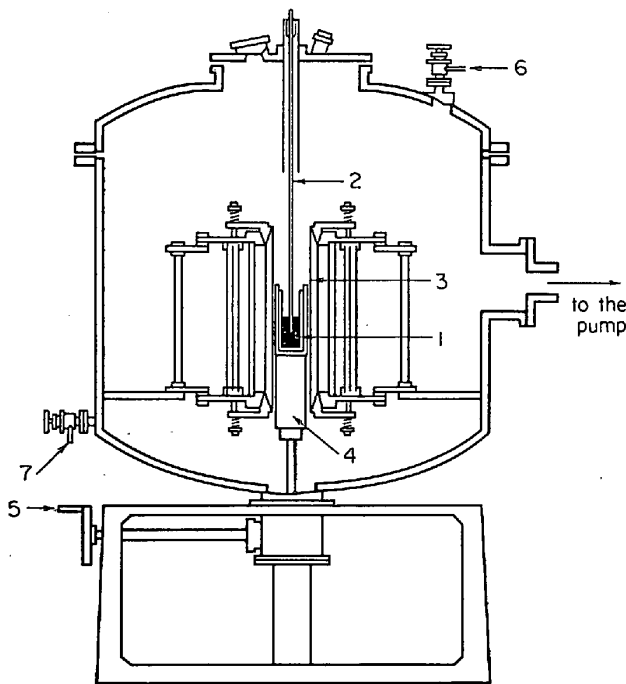
そこで著者らは、タンマン炉を用いて Ar ガス雰囲気中でルツボを下降することにより、炉の温度勾配を利用して固体-液体間の平衡を行ない、固相-液相間の酸素の分配比を求めることにより δ -Fe の酸素溶解度を決定した。また、不純物として Cr をとりあげ、溶鉄中に溶けた Cr が δ -Fe の酸素溶解度いかに影響をおよぼすか調べてみた。

2. 実験装置



A: Hg-overflow bulb
C: Silica gel
E: Mg-chip furnace
G: P_2O_5
B: Gas flow meter
D: Natronasbestos
F: Water cooling jacket

Fig. 1. Apparatus used for Ar-gas purification.



1: MgO crucible
4: Crucible supporter
6: Gas inlet valve
7: Gas outlet valve
2: Thermocouple
5: Handle
3: Heater

Fig. 2. Tammann furnace used for experiment.

実験に使用した Ar ガス洗浄装置を Fig. 1 に示す。ポンペから出た Ar ガスは水銀安全トラップ、流量計の順に通じ、シリカゲル、ナトロンカルク、五酸化リンで洗浄され、金属マグネシウムチップ炉内を通過させ不純物を除去している。Fig. 2 は用いたタンマン炉の断面図であり、炉の上蓋から 2 本の $6\phi \times 4\phi \times 600$ の一端封じの半溶融アルミナ管を装入して、一方は Pt-PtRh (13%) の熱電対の保護管とし、その熱電対は温度調節装置につなぎ、他方は PtRh (5%) - PtRh (20%) の熱電対の保護管として用いて、バーテスト、温度測定に使用している。

ルツボは $36\phi \times 26\phi \times 100$ の平底の電融マグネシアルツボ（低酸素のものは一部 $26\phi \times 22\phi \times 90$ の半溶融アルミナルツボ）を使用している。ルツボの移動は炉に付属しているハンドルにより行なう。また炉内の温度分布をあらかじめ測定して、その均熱部分を知り、つねに同じ位置にルツボをセットした。

温度調節装置は予備実験において、実験中 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内の温度範囲で温度を調整できることを確かめている。

3. 実験方法

使用した電解鉄の組成の 1 例を次に示す。

Fe > 99.95%	C < 0.005%
S < 0.005%	P < 0.003%
Mn < 0.006%	Si < 0.005%
Cu < 0.004%	

ルツボ中に電解鉄約 200~230 g (溶鉄としてルツボ中での高さは 55~60 mm) と酸素濃度調整のため少量の酸化第 2 鉄 (99% 以上) をいれ、炉内の均熱部分にセットし、炉内の空気を真空ポンプにより排気した後、Ar ガスを導入し置換して、大気圧より 3~5 mmHg だけ炉内の Ar ガスの圧力を高く保ちつつ、実験終了まで Ar ガスを一定流量流すようにした。試料が溶解した後、約 1700°C で約 40 min そのまま放置して酸素が溶鉄中に均一に溶け込むようにする。その後約 1570°C まで温度を下げ、熱電対の保護管でバーテスト、温度測定を行ないつつ徐々に温度をさげる。適当な温度 ($1540\sim 1550^\circ\text{C}$) になれば、ルツボを 10 mm 下降し、熱電対をいれた保護管でバーテストおよび温度測定を行なつてルツボの下部に固相が生じていることを確かめる。固相が生じていない場合には、ルツボをもとの位置にもどし温度をさらに少しさげて、10 mm 下降したときに必ず固相が生じるようにする。その後約 15 min 間放置し、さらにバーテストを行なつて固相面の位置を確かめ、さらにルツボを 5 mm 下降し、15 min 間放置してもう 1 度バーテス

トを行ない固相面の位置が移動していないことを確かめた後、2本の熱電対を固相面上約8 mmの位置にセットし、一方は温度調節装置につなぎ、温度調節装置をそのときの温度に合わせ始動させる。他方はメーターにつなぎ実験期間中つねに温度が測定できるようにしておく。温度調節装置が始動した後、内径3 mm ϕ の石英管で溶鉄を吸いあげ、実験開始時の試料とする。

次にルツボをあらかじめ決められた条件に従って、一定の距離だけ下げ、所定の時間そのまま放置し、その後さらにこの操作をくり返し、こうして生じた固相部の酸素分析が可能となる量である8 mmの厚さになるまで固-液平衡を保持する。固-液平衡による8 mmの厚さの固相試料がとれた後に、温度調節に使用していないほうの熱電対の保護管でバーテストを行なつて固相の位置を確認し、3 mm ϕ の石英管でサンプリングして実験終了時の試料とする。

次にFe-S 1~2 g を試料投入管を用いて溶鉄中に投入し、ただちにルツボを温度が低い炉内の下部に下げ、温度調節装置、電源を切つて試料を炉冷させる。ここに用いたFe-Sは電解鉄粉と硫黄粉末をよくかきまぜ、700°C、Ar-H₂ (約30:1)の雰囲気中で約1hr加熱したもので、約20% Sの組成である。

試料を縦方向に真中から切断すると固-液界面が肉眼でもはつきりわかるが、さらに確認のためサルファプリントをした。これがPhoto. 1であり、その界面の顕微鏡写真がPhoto. 2である。これにより実験終了時の固-液界面がはつきり見分けられる。生じている固-液界面より下の厚さ8 mmの固相部からその中央部5 mmを切断し、固相部分の試料とした。酸素分析は固相部分、液相部の開始時、終了時の試料それぞれについて2~3個を真空溶融法を用いて行なつた。

FeO-O-Cr系については、電解鉄、所定の酸化第2鉄、電解クロム(99.7%)をルツボに装入し、Fe-O系におけると同様の実験を行なつた。Crの分析はクロム濃度が1%以下のものはジフェニルカルバジット法、1%以上のものは容量法により、それぞれの試料につき2~4個分析した。さらに凝固温度をはつきりさせるため、別の試料でいろいろのFe-Cr-O系において冷却曲線を描き、凝固面における温度を求めた。

4. 実験結果および考察

4.1 液相線について

Fe-O系において温度と飽和酸素濃度との

関係はくわしく研究されているが、酸素濃度が0.16%以下の範囲における液相線はきわめてあいまいなもので正確に調べられていない。

そのため著者らは、まず0.022%、0.14%の酸素濃度の試料を用いて冷却曲線を描き、偏晶温度を求めた。その結果は(1528 $\pm$ 1)°Cとなつた。さらに液相線を次のようにして求めた。

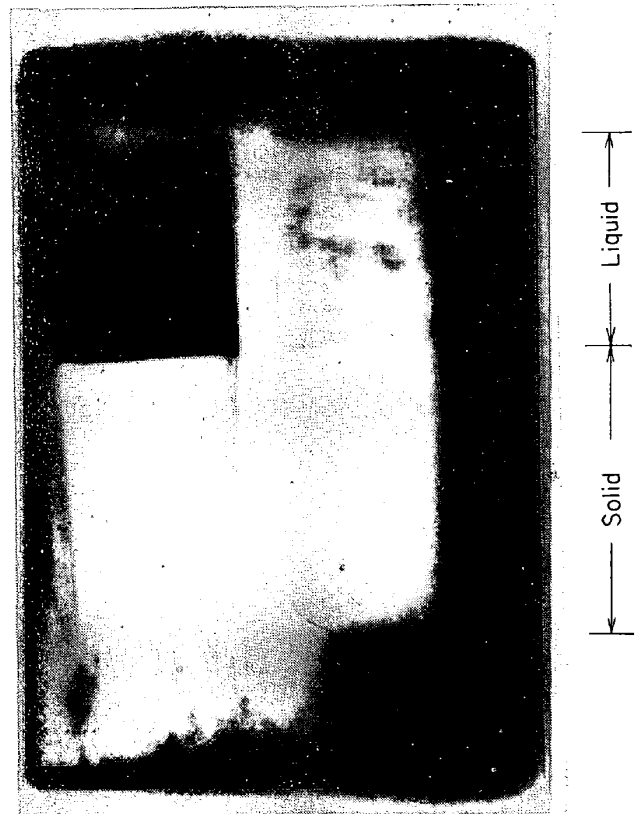


Photo. 1. Macro photograph of sulphur print (left) and its specimen (etched by 1% H₂SO₄, right).

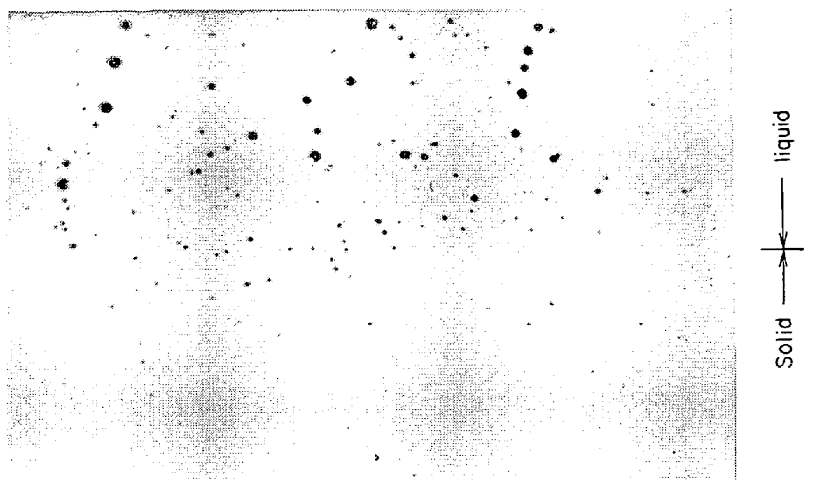


Photo. 2. Micro photograph of the liquid-solid interface.
 $\times 100(2/3)$

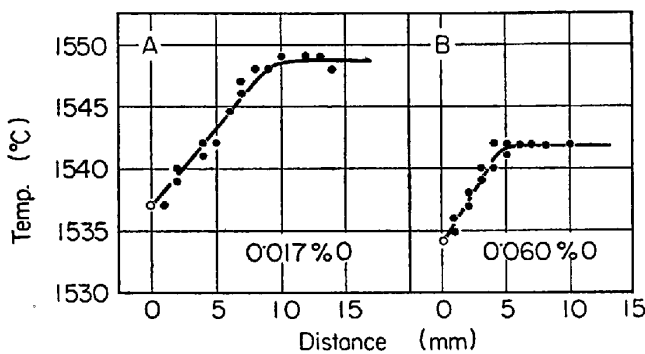


Fig. 3. The temperature distribution in liquid iron; white circles indicate the extrapolated value.

実験方法に述べたようにして、固-液平衡状態をつくり、固相面から1 mmずつ熱電対を移動して液相中の温度分布を測定した。その結果の代表的な1つを Fig. 3 に示す。この図からわかるように、固相面から約 5~10 mm 離れて温度はほぼ一定となり、固相面からこの一定温度までは、ほとんど直線的に温度が上昇する。それゆえ固相面すなわち距離 = 0 へ直線を外挿して、その外挿値を固-液平衡温度とする。

一方、液相の酸素濃度は 3 mm φ の一端封じの石英管の最下部に穴をあけ、固相面付近の溶鉄を採取した。この試料の酸素濃度を分析して、固-液平衡における液相酸素濃度とした。また液相中において、試料採取位置による酸素濃度の相異を調べるため、試料採取管として直径約 2 mm の穴をあけた 3 mm φ の一端封じの石英管を用いた。試料採取時にこの石英管の一端をルツボの底につけ、穴の付近の溶鉄を吸いあげた。穴の位置と溶鉄の酸素濃度との関係は次のようになった。

最下端よりの穴の位置 (mm)	酸素濃度 (%)
2	0.0615
25	0.0625
40	0.0614

中央部分 (25 mm) の酸素濃度がやや大きい、実験誤差内でほとんど一致している。そのため、固相面近くの液相の試料採取位置が少し異なっても、液相の酸素濃度はほとんど変化しない。前述の液相内の温度分布からもわかるように、固相面と液相内の最高温度との差は約 10°C であるので、液相中での酸素濃度は実験誤差内でほとんど一定であると考えられる。

以上のようにして求められた固-液平衡温度と、その酸素濃度との関係を Fig. 4 に示す。図中の直線は実験値を基にして、最小 2 乗法により求めたものである。実験値は少しばらつくが、温度測定の誤差に原因があると思う。この実験において、純鉄の溶融点は約 1538°C となった。

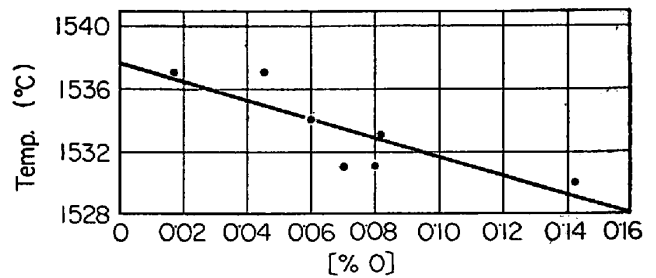


Fig. 4. The liquidus line determined by the extrapolation of the temperature distribution in liquid phase.

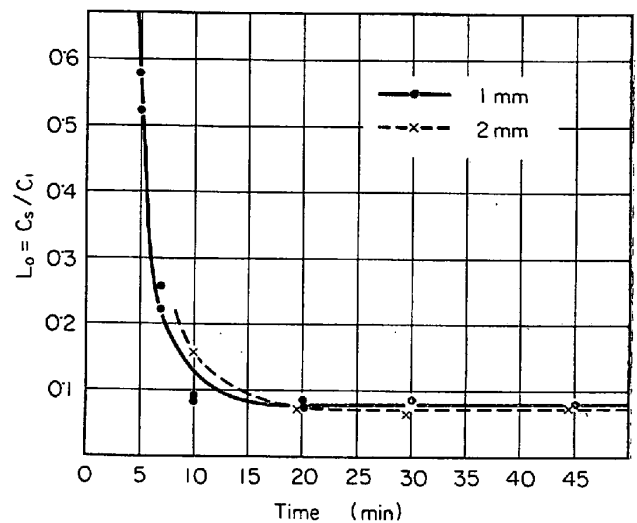


Fig. 5. The effect of the holding interval on the distribution ratio of oxygen.

4.2 δ-鉄の酸素溶解度

実験時間 (温度調節時間) をできるだけ少なくするという観点から、まず、ルツボを 1 mm 下降し、5, 7, 10, 20, 30, 45, 60, 90 min といういろいろの時間間隔でそのまま放置し、固-液界面に凝縮されてくる酸素を拡散させ、規定の時間だけたてば、ルツボを 1 mm だけ下降させるという操作を行なつて、固相酸素濃度におよぼす放置時間の影響を調べた。これは厳密には凝固速度でないが、 s mm の厚さを x mm の間隔において凝固させていく場合を記号で s mm/ x min として表わすこととする。この結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 は固相濃度のかわりに、酸素の固相-液相間の分配比 (L_0)

$$L_0 = \frac{C_s}{C_l} \quad \dots\dots\dots (1)$$

C_s : 固相の酸素濃度

C_l : 液相の平均酸素濃度 (実験開始時および終了時の液相酸素濃度の平均値)

をとり、 L_0 と間隔時間との関係を示している。なお、Fig. 5 には 2 mm の下降距離についても併示した。

この図からわかるように 1 mm の下降距離の場合に

は、10~12 minの時間間隔ですでに平衡に達していると思われるが、2 mmずつ下降させた場合には、約20 min以上放置しなければ平衡に達しないと思われる。0.5 mmずつの下降距離についても行なつたのであるが、値はばらつき、分配比と放置時間との間に一様な関係を見つげ出すことができなかった。その理由としては、0.5 mmという距離はきわめてわずかであり、ハンドルの回して下降させるこの実験では、正確に0.5 mmを下降させることはむずかしいためだと考えられる。

つぎに、1回の下降距離と分配比 (L_0) との関係を求めたのが Fig. 6 である。放置時間としては、おのおのが平衡に達するに十分な時間として、Fig. 5を参考にし

1~3 mm 45 min
4~5 mm 60 min

とした。このことから放置時間を長くしても、1回の下降距離の大きさにより影響をうけ、2~3 mmまでの下降距離の大きさではその影響は小さいが、4~5 mmとなる

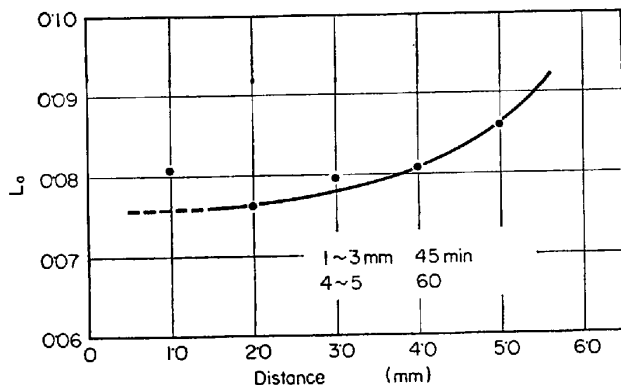


Fig. 6. The relation between the distribution ratio of oxygen and the one-step lowering distance of the crucible.

とその影響をうけるようになる。実験時間およびFig. 5 Fig. 6 から考えると1回につき下降距離は2 mmが適当であると思われる。

これまでの実験は液相酸素濃度が比較的高い範囲 (0.08~0.14%) において行なつた値であるが、分配比が液相酸素濃度により変化するかどうかを調べるため、低酸素濃度のものについても行なつてみた。その結果をFig. 7に示す。液相線はFig. 4の値を使用した。この実験においても液相の温度は液相線を求めた方法と同じようにして求められるが

- (1) 温度調節装置をかけること。
- (2) 実験時間を短くすること。
- (3) 温度測定誤差

を考慮してFig. 4の液相線を使用して、実験により求めた液相濃度に対応させて固相濃度の点をプロットしたものである。この図からもわかるように、分配比はほとんど液相酸素濃度に依存せず、固相線は直線となり、1528°Cにおける δ -鉄の酸素濃度は0.012, 分配比 $L_0 = 0.012/0.16 = 0.075$ となる。Fig. 6からの値は $L_0 = 0.076$ となり、以上の結果から1528°Cにおける δ -鉄の飽和酸素濃度は0.012, 分配比 $L_0 = 0.076$ となる。

つぎに、Fe-O系に対しClausius-Clapeyronの式

$$L_f = RT^2 \frac{d(\ln a_{Fe})}{dT} \quad \dots\dots\dots (2)$$

L_f : 純鉄の溶融熱 cal/mol

R : ガス定数 1.98 cal/mol °K

T : 絶対温度 °K

a_{Fe} : 鉄の活量

を適用する。酸素濃度はきわめて低いので、

$$a_{Fe} = N_{Fe} \quad \dots\dots\dots (3)$$

となる。(3)を(2)に代入して積分すると

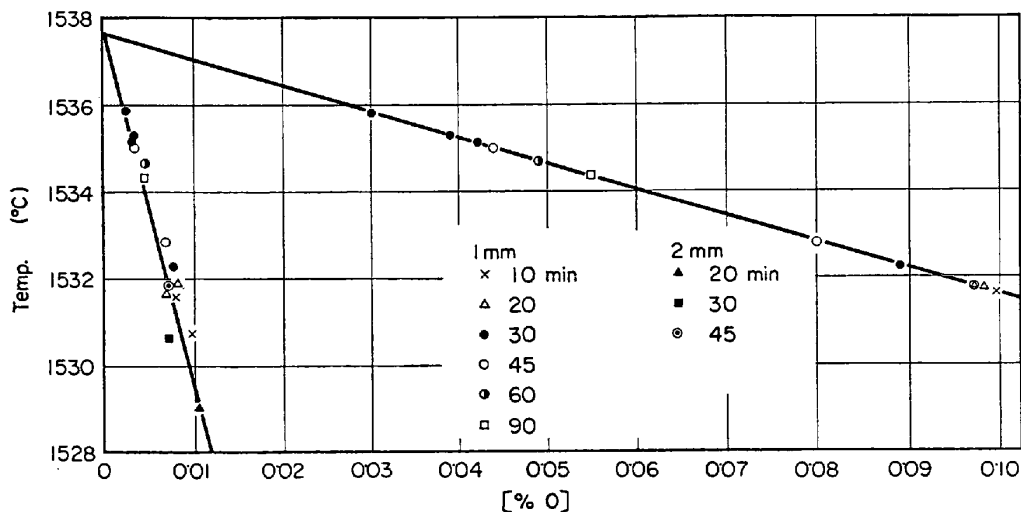


Fig. 7. The relation between the concentrations of oxygen in solid and liquid phase.

$$\frac{L_f(T_0 - T)}{RT_0T} = \ln \frac{N'_{Fe^{10}}}{N_{Fe}} \dots\dots\dots (4)$$

T_0 : 純鉄の溶融温度

N'_{Fe} : 温度 T における固相中の鉄のモル分率

N_{Fe} : 温度 T における液相中の鉄のモル分率

となる。(4)式を使用して本研究において求められた状態図から純鉄の溶融熱を求めると

$$L_f = 3440 \text{ cal/mol}$$

となる。実験値は $3630^{11)} \text{ cal/mol}$ であり、上で求めた計算値は実験値とよく一致している。

4.3 Fe-Cr-O 系における固相酸素濃度

つぎに、固体鉄中に酸素と親和力の大きな元素が不純物としてはいつている場合には、それが酸素溶解度にいちじるしく影響する(酸化物として存在するので全量分析では酸素濃度がいちじるしく大きくなる)ことはいろいろの論文^{7)~10)}にも述べられているが、それらの元素がどれだけ影響するかということについては述べられていない。それゆえに、ここでは不純物元素としてクロムを取りあげ、 δ -鉄の酸素溶解度におよぼすクロムの影響を調べた。クロムを選んだ理由としては

(1) 鉄中のクロムの固相-液相の分配比が比較的1.0に近いこと

(2) 液相でのクロムの挙動が低クロム濃度についてはすでに知られていること

以上の2点からである。

実験条件は前述の Fe-O 系についての知見から、2 mm の距離を 30 min 間隔で下降させる 2 mm/30 min が最も適当であると考え、すべてのクロム濃度について 2 mm/30 min の条件とした。

Fe-Cr-O 系における凝固温度はわからないので、別にいろいろのクロム濃度で酸素を飽和させた溶鉄の冷却曲線を描くことにより凝固開始温度を求めた。Fig. 8 は液相のクロム濃度と凝固開始温度との関係を示す。クロム濃度が 3~6% で凝固温度はほぼ一定で約1510~1511°C である。

つぎに溶鉄におけるクロム濃度とその飽和酸素濃度に対する学振の推奨式¹²⁾から、Fig. 8 をもとにしてそれぞれの凝固温度において、酸素とクロム濃度の関係を計算した。この関係を示したのが Fig. 9 であり、さらに本実験の固-液平衡面付近における液相中のクロムと酸素濃度の関係を同時に示した。なお、この曲線はそれぞれのクロム濃度に応じた凝固点における値であるから等温曲線ではない。この図からわかるように実験値は計算値より少し小さな値となつてはいるが、推奨式の通用温度範囲は 1550°C 以上であることを考えると、この実験値は

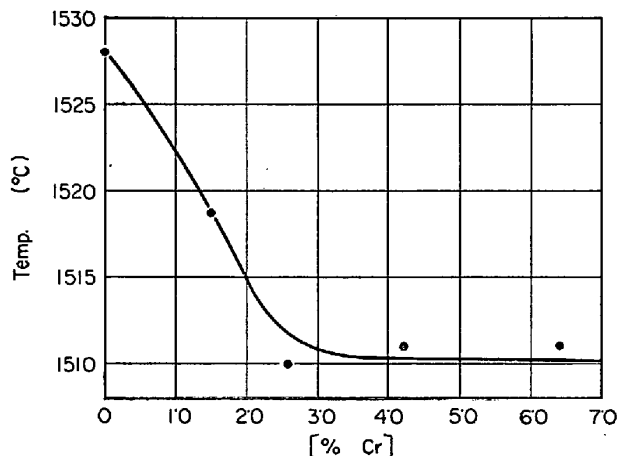


Fig. 8. The relation between the freezing temperature and the concentration of chromium in the Fe-Cr-O system.

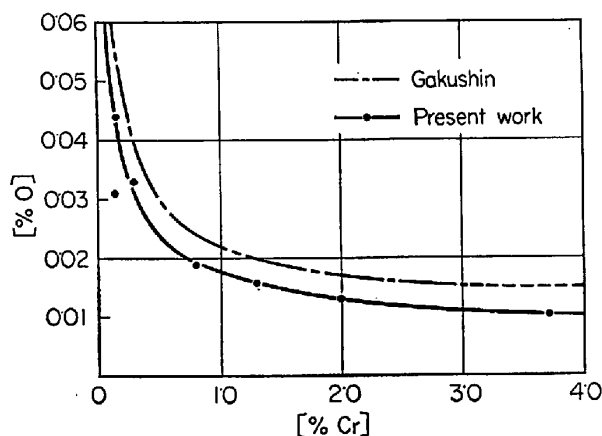


Fig. 9. The relation between the concentrations of chromium and oxygen in liquid iron at the solid-liquid interface.

妥当なものであると考えられる。

つぎに Fe-O 系と同様に Fe-Cr-O 系においても L_0 をとり、 $\log L_0$ と固相のクロム濃度との関係を Fig. 10 に示した。Fig. 10 からわかるようにクロム濃度が高くなるにつれて、 L_0 もしだいに大きくなるが、1% Cr 以上ではあまり大きく変化しない。しかしきわめて低いクロム濃度では L_0 は少量のクロムが添加されることにより大きく変化する。ここでクロム濃度がきわめて低い場合には、この関係は Fig. 11 となり、[%Cr]=0 すなわち Fe-O 系の値と合わせてほぼ直線となり、Fe-O 系における $L_0=0.076$ なる値は、このことから妥当であると思われる。

1528°C における δ -鉄の飽和酸素濃度について各研究者の値と実験方法を Table 1 に示す。

TANKINS らの値については HEPWORTH らが批判しているように

Table 1. The comparison between the present work and the other experimentations.

Investigator	Experimental method			Solubility at 1528°C
	Specimen	Atmosphere	Equilibration time	
E. S. TANKINS and N. A. GOKCEN	Spiral foil 1/4 mm thickness	H ₂ -H ₂ O	About 5hr	0.032
M. T. HEPWORTH, R. P. SMITH and E. T. TURKDOGAN	Rod 1/3inch-dia 1, 5inch-long	H ₂ -H ₂ O-Ar	10~24hr	0.0088
Present work	Liquid-solid equilibrium			0.012

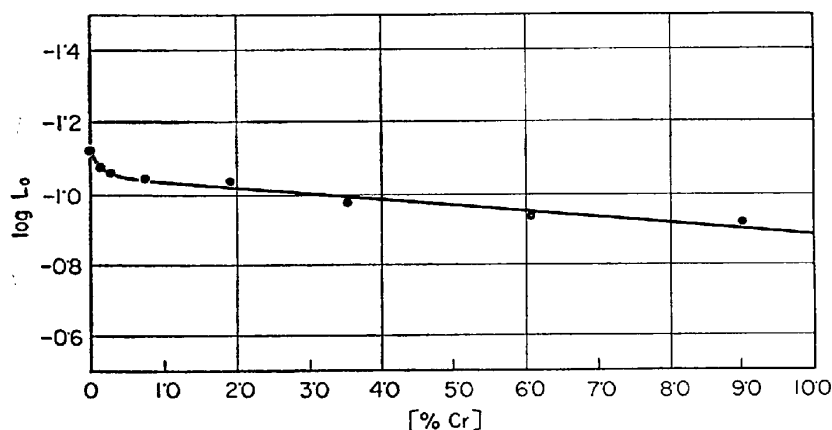


Fig. 10. The effect of the concentration of chromium in solid phase on the distribution ratio of oxygen.

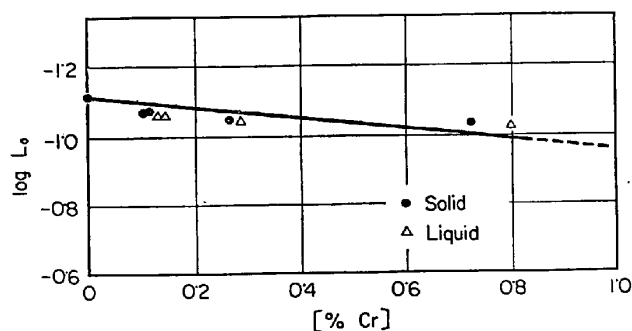


Fig. 11. The effect of the low concentrations of chromium in solid and liquid phase on the distribution ratio of oxygen.

(1) 酸化性不純物が含まれていて、それより20~30 ppm の余分の酸素を含む可能性がある。

(2) 1/4 mm の厚さの箔を急速に冷却していないので、酸素の吸収、放出が起こる。

(3) 体積に比べ箔の表面積が大であるので、真空溶融法では酸素分析が困難などの疑問点がある。

HEPWORTH らの値は本実験より低くなっている。HEPWORTHらはきわめて純度の高い鉄を使用して、低酸素濃度側から酸素を拡散させているのに対し、本実験で

は液相から直接に固-液平衡により固相を生ぜしめ、その固相を分析している。そのため液相に混入していた微量の不純物はきわめて少なくなり不純物の影響も小さい。本実験において不純物が固-液平衡条件下で生ぜしめた固相中にどれだけ混入しているかを、Si, Alについて調べた。その結果はつぎのようである。

不純物 分析方法 結果

Al アルミノン吸光光度法 trace

Si 比色分析 0.003%以下

Al, Si ともに用いた吸光光度法では正確に定量できないほど少ない。このこと

から本実験においては、Al, Siが酸素溶解度におよぼす影響はほとんどないとみられる。

本実験は液相から直接に固相を生ぜしめているが、HEPWORTHらの実験は低酸素濃度から酸素を拡散させたものであり、しかも 1450°C, 1510°C の2点の測定値から 1528°C に外挿した値であるので、本実験の値より少し低い値になったと思う。

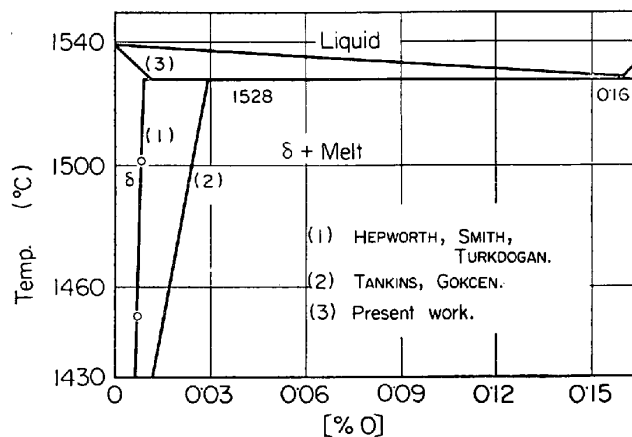


Fig. 12. The phase diagram of Fe-O system to compare the present work with the other investigations.

最後に各研究者および本実験により Fe-O 系の状態図は Fig. 12 のようになる。

5. 結 言

タンマン炉を用い、アルゴン雰囲気中で固-液平衡を保ちつつ、ルツボを下降して液相から直接固相を生ぜしめ、その固相を分析することにより δ -鉄の酸素溶解度を測定した。さらに溶鉄中にクロムを添加し、酸素溶解度におよぼすクロムの影響を調べた。その結果をまとめるとつぎのようになる。

(1) Fe-O 系において偏晶点は酸素濃度が 0.16%, 温度は 1528°C である。

(2) 液相線は純鉄の凝固温度 (1538°C) と偏晶点 (1528°C, 0.16%O) を結ぶ直線である。

(3) 1528°C から 1538°C の温度範囲で分配比 L_0 は液相酸素濃度に関係なく一定となり, $L_0=0.076$ となる。さらに 1528°C における酸素固溶度は 0.012% となる。

(4) 液相におけるクロム濃度と飽和酸素濃度の関係については、凝固温度において学振の推奨式から計算した値と本実験値がほぼ一致する。

(5) クロム濃度が増加するとともに酸素の分配比は増加して、10%Cr で $L_0=0.13$ となる。

(6) 低クロム濃度において, $[\%Cr] \rightarrow 0$ への外挿値は Fe-O 系において求められた値と一致する。

文 献

- 1) A. U. SEYBOLT: J. Metals, 200 (1954), p. 641
- 2) ibid: Trans. Met. Soc. AIME, 215 (1959), p. 298
- 3) R. SIFFERLEN: Compt. Rend., 240 (1955), p. 2526
- 4) R. SIFFERLEN: ibid, 244 (1957), p. 1192
- 5) J. A. KITCHENER, J. O' M. BOCKRIS, M. GLEISER and J. W. ENANS: Acta Met., 1(1953), p. 93
- 6) 井樋田, 石井, 上田, 郡司: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 394
- 7) J. H. SWISHER and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 426
- 8) S. TANKINS and N. A. GOKCEN: Trans. Amer. Soc. Metals, 53 (1961), p. 843
- 9) M. T. HEPWORTH, R. P. SMITH and E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1278
- 10) O. KUBASCHEWSKI and E. EVANS: Metallurgical Thermochemistry, (1956), p. 42
- 11) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, (1963), p. 788
- 12) 佐野, 坂尾: 学振19委-8357, 8358 (1967)