



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	テルミット法に依るチタニウム-アルミニウム合金の製法に関する研究
Author(s)	幸田, 成康; Koda, Shigeyasu; 林, 敏弘 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 10, 27-40
Issue Date	1954-06-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40538
Type	departmental bulletin paper
File Information	10_27-40.pdf



テルミット法に依るチタニウム-アルミニウム 合金の製法に関する研究

幸田 成 康

林 敏 弘

(昭和29年2月28日受理)

On the Production of Titanium-Aluminium Alloys by Thermite Method

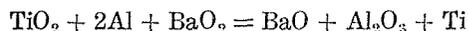
Shigeyasu KODA

Toshihiro HAYASHI

Abstract

A copper alloy containing titanium is a very excellent age-hardenable alloy, but one containing titanium and aluminium is also age-hardenable. So the authors have studied to produce a mother alloy of titanium and aluminium for this purpose by Thermite method.

The reaction of Thermite method used is as follows;



The experiment was carried on to know the effect of the mixing ratio of raw materials, the preheating temperature before reaction and the grain size of aluminium to the quantity and quality of the alloy produced, and then to obtain the best condition to produce an alloy of the maximum titanium.

The best condition was obtained when the grain size of aluminium was from -48 to 100 mesh, the preheating temperature was 200°C and the mixing ratio was in chemical equivalent. In such condition an alloy containing 61.2% of titanium was obtained with 35.8% reduction coefficient.

I. 緒 言

含チタニウム銅合金は従来優秀なる時効硬化性銅合金として知られているが、一旦チタニウムを製造して添加するため實用性がなかった。依ってチタニウムをチタニウム-アルミニウム母合金の形にて添加する事に着目し先ずテルミット法に依る此母合金の製法に着手した。

その後此合金は Ti_4 の製造原料として使用可能な事が Warren B. Blumental and Howard Smith¹⁾ に依り報告され、用途に別途の期待があるようになった。

テルミット法に依るチタニウム-アルミニウム合金の製法に關しては先に岡本氏の報告²⁾があるが、本研究では更に詳細にアルミニウムの粒度、豫備加熱温度、混合比等の變化に依る收率の増減、生成物の性状、殊に最大チタニウム含有合金の製法を研究した。なお本研究は靱性チタニウムがわが國で問題となる以前に行われたものであることを初めにお断りしておきたい。

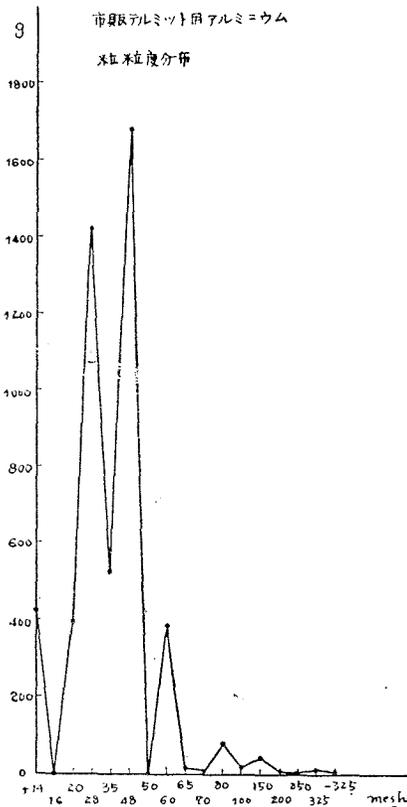
II. 試料及び實驗方法

1. 試料

用いた試料は TiO_2 , BaO_2 共にそれぞれ化學用酸化チタニウム及び化學用最純過酸化バリウムで、Al に就ては市販テルミット用アルミニウム粒を使用した。なお此等の性状は次の通りである。

(1) 酸化チタニウム中の珪素分析

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Si (%)	0.82	1.70	1.64	2.31	1.62



第 1 圖

(2) アルミニウム粒の Fe, Si 分析並に粒度

分布

(イ) Fe, Si 分析

メッシュ	~+14	-14~+28	-28~+48	-48~+100
Fe (%)	1.3	1.30	1.11	1.11
Si (%)	0.21	0.28	0.17	0.22

(ロ) 粒度分布

メッシュ篩 (標準) にて 5 kg を篩分けの結果は第 1 圖の如くであるため、實驗に當っては ~+14, -14~+28, -28~+48, -48~+100 の四群に分類使用した。此群内に於ける粒度比は次頁表の通りである。

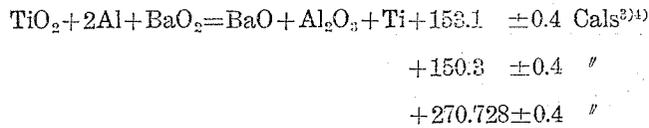
因に 14, 28, 48, 100 各メッシュの大きさはそれぞれ 1.168, 0.589, 0.295, 0.147 mm である。

2. 實驗方法

下記反應式に従い先ず化學當量に上記試料を良く混合したがその各重量は TiO_2 71.2 g, Al 48.0 g,

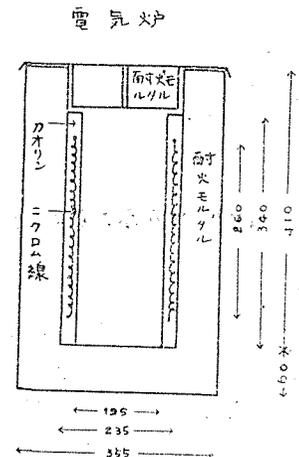
~+14		-14~+28		-28~+48		-48~+100	
メツシ	%	メツシ	%	メツシ	%	メツシ	%
+14	100	+16	0	+35	23.8	+50	0
		+20	21.7	+48	76.2	+60	77.76
		+28	78.3			+65	2.63
						+70	0.61
						+80	16.17
						+100	2.83

BaO₂ 151.0 g である。次いで Al 量を化学当量より 20%, 10% それぞれ減及び 10%, 20% それぞれ増に變化せしめて実験に供した。



実験に際しては 10% 苦汁液 (苦汁は豆腐製造用苦汁を使用) を粘結劑とし、一耗以下のマグネサイトを一種厚に裏付した拾番黒鉛坩堝をガス炉中にて乾燥後充分焼いて冷却、之を第 2 圖の如き電気炉にて各豫備加熱温度即ち室温から豫備実験にて既知の自然發大温度よりやや上の 900°C 迄 100°C 毎の各温度に加熱し之に上記混合試料を挿入温度上昇を待って着火材マグネシウムリボン屑を加えガスバーナーにて着火せしめてコバルトガラスを用いて反應を観察、ストップウォッチにて反應時間 (焰の出ている間の時間) を測定した。

又生成合金に就ては見掛けの比重の測定並に化学分析を行った。



第 2 圖

III. 實驗結果

1. アルミニウム粒度、豫備加熱温度を變化し混合比を一定にした場合

(1) 反應狀態その他

點火劑マグネシウム量決定のためその 1g, 2g, 3g を使用し實驗の結果 2g に就ては 1g 同様未反應群存在のため 1g, 3g に就て下記にその結果を示す。

(i) -14~+28 メツシアルミニウム群

(イ) マグネシウム 1g 使用の場合

	No. 1	No. 2 (°C)	No. 3 (°C)	No. 4 (°C)	No. 5 (°C)	No. 6 (°C)	No. 7 (°C)	No. 8 (°C)	No. 9 (°C)	No. 10 (°C)
加熱開始温度	常 温	(100 +14)	(200 -2.1)	(300 +10.4)	(400 -6.7)	(500 +33.4)	(600 +10.6)	(700 +16.4)		(900 +29.6)
加熱終了温度	常 温	(100 +1.4)	(200 +9.2)	(300 +24.6)	(400 +25.5)	(500 +3.4)	(600 +5.4)	(700 +6.2)	(800 +24.6)	(900 +23.9)
加熱時間	無 し	60分	191分	93分	93分					
反応時間										
反応状況	Mgの着火せる部分より傳播的に白色を發して反應	No.1より速かに反應少しく沸騰あつたり小粒坩堝高の $\frac{2}{3}$ 迄飛散	No.2より反應に激しく盛んに坩堝上端迄小粒飛散	間歇的爆發をなし白色を上掲げて反應	未反應	未反應	未反應	未反應	未反應	未反應
反應生成物 破 碎 状 態	金屬の生成不充分にて小球小氣泡状をなし低部に少量夾雜他は黒紫色燒結體	No.1より金屬塊や大きき燒結體の硬度大	一つの氣泡狀金屬塊生成他はNo.2と同一	No.1程度						
分離採取し得た金屬重量 (g)	1.6	<1.9	<4	>1.6						
最大金屬塊重量 (g)			<1.3							

(ロ) マグネシウム 3g 使用の場合

	No. 41	No. 42 (°C)	No. 43 (°C)	No. 44 (°C)	No. 45 (°C)	No. 46 (°C)	No. 47 (°C)	No. 48 (°C)	No. 49 (°C)	No. 50 (°C)
加熱開始温度	常 温	(100 +21.4)	(200 +18.9)		(400 +42.3)	(500 +26.7)	(600 +38.1)	(700 +12.9)	(800 +6)	(900 +29.6)
加熱終了温度	常 温	(100+9)	(200 +24.9)	(300 +14.8)	(400+0)	(500 +9.1)	(600 +27.7)	(700 +11.8)	(800 +9.9)	(900 +23.9)
加熱温度	無 し	53分	69分	55分	95分			53分	45分	109分
反応時間	45 秒	25秒	27秒	41秒						47秒
反応状況	沸騰飛散極めて旺盛、中途にして爆發器壁を越えて大塊(5 mm 位)飛ぶ	反應 No. 41よりやや劣る様なるも二度爆發	爆發はないが No. 41程度の反應	器壁を越えて沸騰飛散するも No. 41から No. 44となるに従い反應程度劣つて来る	未反應	未反應	Mg 殆んど燃焼後極めて徐々に白色を上げて反應、傳播的に融融状態みられる	未反應	未反應	No. 47と同様な反應

	No. 41	No. 42 (°C)	No. 43 (°C)	No. 44 (°C)	No. 45 (°C)	No. 46 (°C)	No. 47 (°C)	No. 48 (°C)	No. 49 (°C)	No. 50 (°C)
反應生成物 破 碎 状 態	低部に大きな気泡あつて此周辺に金屬が集合している、低級酸化窒化物入り亂れて金屬分離不完全	低部に金屬集合し、氣泡を中とした相當肉厚のもの、その大いさ7~20mm程度の多數金屬の分離状況や良好	大塊一つで分離良好、他にsponge状のものも相當ある、No. 42より反應低調	低部氣泡状の部分に金屬散度にて分離状況極めて悪い						
分離採取し得た金屬重量 (g)	4.4	18.8	9.1	0.4						
最大金屬塊重量 (g)		<8.1	<4							

(ii) -28~+48 メッシュ アルミニウム群

(イ) マグネシウム 1g 使用の場合

	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15
加熱開始溫度	常 温	(100+27.4)°C	(200+12.5)°C	(300+7.8)°C	(400+21.2)°C
加熱終了溫度	常 温	(100+8.7)°C	(200+0.4)°C	(300+3.4)°C	(400+31.3)°C
加 熱 時 間	無 し	45分	118分	65分	105分
反 應 時 間	36.6 秒	38.2 秒	35秒	52秒	
反 應 状 況	瞬時に反應、沸騰して坩堝上端迄飛散	2/3量は瞬時に反應沸騰して坩堝上端を越えて飛散ややあつて反應完了	沸騰飛散し乍ら瞬時に反應後ガス発生らしく二口開いて吹く	反應激しく器上端を越えて小粒飛散沸騰す	未 反 應
反應生成物 破 碎 状 態	低部に大氣泡状に金屬生成その他狭雑-14~+28メッシュアルミニウム群より金屬生成良好	生成金屬の集合良好にして大塊一つに小粒數個のみ	No. 12 同様	金屬の生成量極めて少なく一部小氣泡状、狭雑なく微粒にて存在し分離金屬殆んどなし	
分離採取し得た金屬重量 (g)	6.3	13.5	<9.8	>0.4	
最大金屬塊重量 (g)	1.9	>7.9	>8.4		

(ロ) マグネシウム 3g 使用の場合

	No. 51	No. 52 (°C)	No. 53 (°C)	No. 54 (°C)	No. 55 (°C)	No. 56 (°C)	No. 57 (°C)	No. 58 (°C)	No. 59 (°C)	No. 60 (°C)
加熱開始温度	常 温	(100 +33.2)	(200 +15)	(300 +27.2)	(400 +22.7)	(500 +4.6)	(600 +15.5)	(700 +40.3)	(800 +7.4)	
加熱終了温度	常 温	(100 +28)	(200 -1.9)	(300 -3.7)	(400 +2.3)	(500 +4.1)	(600 +10.8)	(700 +3.3)	(800 +6.4)	(900 +4.1)
加熱時間	無 し	65分	68分	79分	61分	49分	102分	62分		
反応時間	58秒	25秒	39秒	39秒		70秒			40秒	29秒
反応状況	少量は僅かに飛散あつて傳播的に白色を上げて他は極めて僅か器壁を越える程度に沸騰飛散	No. 51より相當激しい反應で沸騰器壁を越えて小球盛んに飛散	No. 52より更に激しい反應で反應時間中沸騰或る温度迄は温度の高くなり、粒度の小になる程反應が激しくなる傾向がある	No. 53よりやや劣る反應	僅かに反應せる模様なるも不明	白色を上りて静かに燃焼	No. 56よりやや盛んな反應燃焼	No. 57より更に盛んな反應燃焼	No. 58より激しい反應燃焼	No. 59より更に激しい反應燃焼
反應生成物 破 碎 状 態	上部より小球状金属あり下部に進むに従い気泡状並に狭雑され金属量相當とかわれるに分離不充分	上部より小球あり下部に至り気泡の連続である様な塊がある相當ある	金属の生成充分で上部より小球に生成させる金属も下部に全く狭雑分離不能	金属の生成少なくしかも狭雑のため分離不完						
分離採取し得 金属重量た (g)	6.9	26.3	<1.4	>1.3						
最大金属塊重 量 (g)		>4.9								

以上の實驗結果中反應時間並に分離採取し得た金属重量を各温度に對して圖示するとそれぞれ第3圖、第4圖の如くなる。

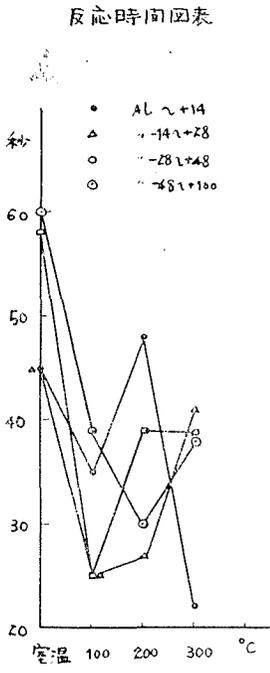
なお以上の實驗より點火劑としてはマグネシウム 3g 使用が判然と有利であるため以下の驗に於ては凡て 3g を使用する事とした。

	No. 31	No. 32 (°C)	No. 33 (°C)	No. 34 (°C)	No. 35 (°C)	No. 36 (°C)	No. 37 (°C)	No. 38 (°C)	No. 39 (°C)	No. 40 (°C)
反應生成物 破 碎 狀 態	小球及び気泡状に狭雑して分離全く不完全	金屬の集積なく小気泡状のもの全體に見え大いさ5mm程度、分離全く不完全	No. 31より金屬の生成状況進んでいて気泡状の金屬の肉厚が大になつて來ているがなお分離不完全	No. 32より金屬の生成塊大きき8mm程度のものもあるが低部に於てsponge状に狭雑して分離不完全						
分離採取し得た金屬重量(g)	1.6	1.1	<2.7	2.2						
最大金屬塊重量(g)										

(iv) -48~+100 メッシ アルミニウム群

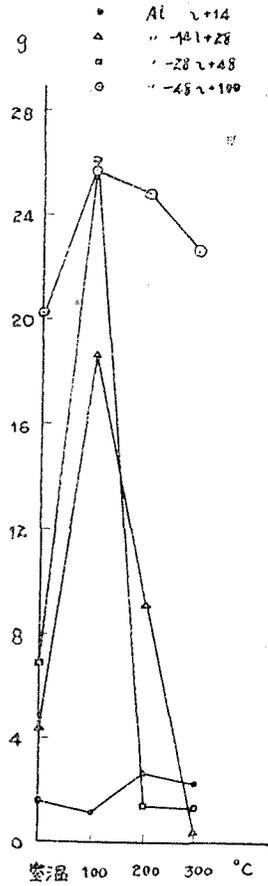
	No. 21	No. 22 (C.)	No. 23 (°C)	No. 24 (°C)	No. 25 (°C)	No. 26 (°C)	No. 27 (°C)	No. 28 (°C)	No. 29 (°C)	No. 30 (°C)
加熱開始溫度	常 溫	(100 +10.7)	(200 +24.9)	(300 +18.7)	(400 +24)	(500 -11.9)		(700 +84.3)	(800 +42.8)	(900 -19.5)
加熱終了溫度	常 溫	(100 +6.4)	(200 -4.4)	(300 -6.2)	(400 +14.6)	(500 +37.8)	(600 +5.4)	(700 +0.9)	(800 +8.8)	(900 -9.7)
加 熱 時 間	無 し	80分	55分	75分		57分				
反 應 時 間	60秒	39秒	30秒	38秒	80秒	102秒	90秒	80秒	50秒	48秒
反 應 状 況	反應猛烈小球盛んに器壁を越えて沸騰のため飛散、粒度の小になるに従つて反應激しくなる	No. 21より更に激しい反應	No. 22より更に激しい反應で10mm程の球迄器壁を越えて飛散する程沸騰	No. 23より更に激しい反應で端上端を越えて飛散する程沸騰金屬slagの二層が見られる	傳播的に白色を上上げて燃焼内部熔融状態ある一般に400°Cを越えると反應が弱まる傾向がある	バーナーなくしてMg發火No. 25よりやや激しい反應	バーナーなくしてMg發火No. 25程度の反應	バーナーなくしてMg發火No. 25よりやや激しい反應	バーナーなくしてMg發火相當に激しく燃焼して一部熔融状態迄進んだ模様	バーナーなくしてMg發火No. 29より少しく激しい反應
反應生成物 破 碎 狀 態	金屬塊大きく分離良好上部に氣泡を伴つた大塊	低部に大塊あり分離良好	No. 22同様	大塊一個他は小球殆んど低部に集合している						
分離採取し得た金屬重量(g)	20.4	25.8	25	>22.8						
最大金屬塊重量(g)	7.6	17.8	17.9	21.6						

上記各アルミニウム群に於てマグネシウム 3g を使用し反應せしめた場合の反應時間並に生成金屬量を各溫度に對し圖示すれば第5圖、第6圖となる。



第 5 圖

分離球取し得た金属重量
 図表



第 6 圖

(2) 見掛けの比重

(i) マグネシウム 1g 使用の時得られた生成金属に就て

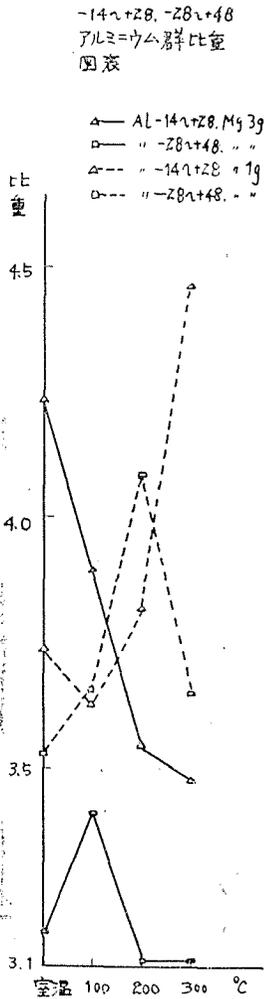
	-14~+28 アルミニウム群				-28~+48 アルミニウム群			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14
比 重	3.74	3.63	3.82	4.47	3.53	3.66	4.09	3.65

(ii) マグネシウム 3g 使用の時得られた生成金属に就て

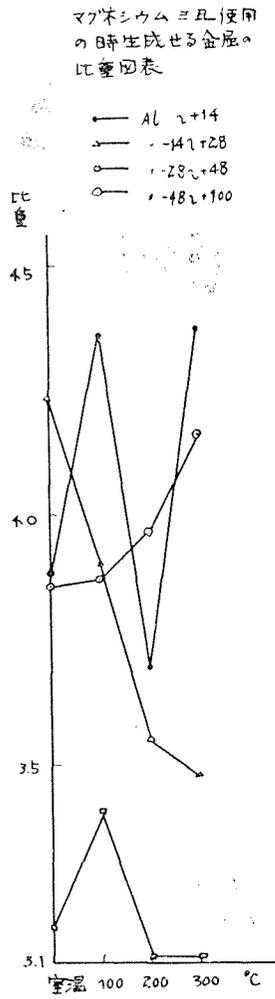
	~+14 アルミニウム群				-14~+28 アルミニウム群			
	No. 31	No. 32	No. 33	No. 34	No. 41	No. 42	No. 43	No. 44
比 重	3.88	4.37	3.70	4.38	4.24	3.90	3.55	3.48

	-28~+48 アルミニウム群				-48~+100 アルミニウム群			
	No. 51	No. 52	No. 53	No. 54	No. 21	No. 22	No. 23	No. 24
比 重	3.17	3.41	3.11	3.11	3.86	3.87	3.97	4.17

以上の結果を圖示するとそれぞれ第7圖，第8圖となる。



第 7 圖



第 8 圖

(3) 化學分析

生成金屬量中 5g 以上のものに就きその最大金屬塊に就いて化學分析を行った結果を次に示す。

(i) マグネシウム 3g 使用の場合

		～+14 アルミニウム群				-14～+28 アルミニウム群			
		No. 31	No. 32	No. 33	No. 34	No. 41	No. 42	No. 43	No. 44
金 属 重 量 (g)		1.6	1.1	<2.7	>2.2	4.4	18.8	7.1	0.4
分 析 値 (%)	Ti						56.83	48.80	
	Al						40.82	47.60	
	Fe						0.71	0.98	
	Si						1.27	0.89	

		-28～+48 アルミニウム群				-48～+100 アルミニウム群			
		No. 51	No. 52	No. 53	No. 54	No. 21	No. 22	No. 23	No. 24
金 属 重 量 (g)		6.9	26.3	<1.4	>1.3	20.4	25.8	25	>22.8
分 析 値 (%)	Ti	14.95	19.45			57.44	54.69	61.19	59.13
	Al	33.88	19.56			37.96	40.52	31.64	33.69
	Fe	2.09	1.95			2.41	2.21	1.23	2.30
	Si	28.04	32.60			1.11	0.68	1.63	1.30

上表中 No. 51, No. 52 は共に Si 量 30% 前後に達しその由来に就て考察するに試料酸化チタニウム及びアルミニウム並に裏付用マグネサイトは何れも相當に量を有すると共にその分布一様でない上此等は反應に際して極めて沸騰攪拌盛んであったためと考えたい。

(ii) マグネシウム 1g 使用の場合

		-14～+28 アルミニウム群				-28～+48 アルミニウム群			
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14
金 属 重 量 (g)		1.6	<1.9	<4	1.6	>6.3	13.5	<9.8	>0.4
分 析 値 (%)	Ti					45.05	50.60	53.25	
	Al					51.88	41.60	38.80	
	Fe					0.56	1.54	1.68	
	Si					0.95	0.96	1.26	

(4) 酸化チタニウム還元率

生成金属量, 分析値から酸化チタニウムの還元率を求めると次表の如くである。

(i) マグネシウム 3g 使用の場合

	-14~+28 アルミニウム群		-28~+48 アルミニウム群		-48~+100 アルミニウム群			
	No. 42	No. 43	No. 51	No. 52	No. 21	No. 22	No. 23	No. 24
生成金属重量 (g)	18.8	9.1	6.9	26.3	20.4	25.8	25	>228
Ti (%)	56.83	48.80	14.95	19.45	57.44	54.69	61.19	59.13
全チタニウム量 (g)	10.7	4.4	1.0	5.5	1.7	14.1	15.3	13.5
上記チタニウム量を酸化チタニウムに換算せる重量 (g)	17.8	7.4	1.7	8.5	19.5	23.5	25.5	22.5
還元率 (換算酸化チタニウム量 / 使用酸化チタニウム 71.2 g) (%)	25.0	10.4	2.3	11.9	27.4	33.0	35.8	31.6

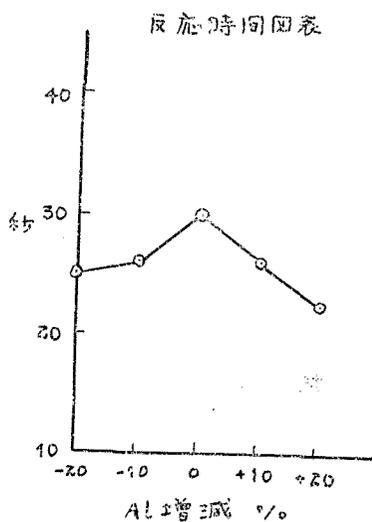
2 アルミニウム粒度, 豫備加熱温度を一定にし混合比を變化せしめた場合

上述 1, アルミニウム粒度, 豫備加熱温度を變化し混合比を一定にした場合の結果に基き次の条件にて実験を行った。即ちアルミニウム粒度 -48~+100 メッシュ, 豫備加熱温度 200°C, 混合比反応式を満足するアルミニウム量を中心として 20% 減, 10% 減及び 10% 増, 20% 増, 点火剤マグネシウム 3g 使用である。

(1) 反応状態その他

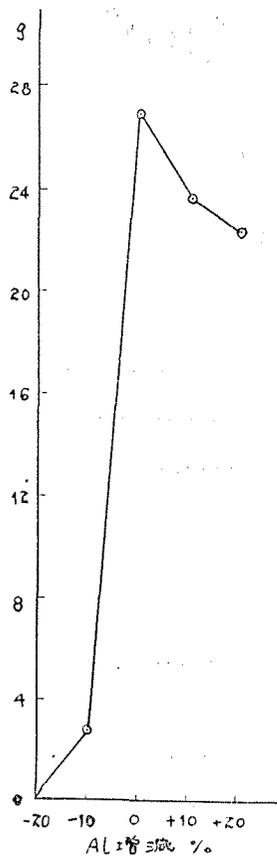
	No. 61	No. 62	No. 63	No. 64
混合比(%)減(-)増(+)	-Al 20	-Al 10	+Al 10	+Al 20
加熱開始温度	(200+9.6)°C	(200+2)°C	(200+18.5)°C	(200+19.5)°C
加熱終了温度	(200-7.6)°C	(200+1)°C	(200-11.2)°C	(200+1.4)°C
加熱時間	65分	60分	65分	60分
反応時間	25秒	<26秒	26秒	225秒
反応状況	瞬時に反応沸騰し器壁を越えて小粒飛散並に泡立ちす	No. 61 より少しく激しい反応 bubble も同様	Al の増加と共に反応激烈となる, 器壁を越えて 10 mm 大の粒飛散	No. 63 より反応やや劣る
反応生成物 破 碎 状 態	金属の生成極めて少なく存在する金属は殆んど小球状	No. 61 より金属生成量多きも粒状雑にして集合状態悪い	金属生成量増加し集合やや良好なるも未だし, 金属破面針状にて粗	No. 63 同様
分離採取し得た金属重量 (g)	0.3	2.3	23.7	22.4
最大金属塊重量 (g)			16.7	9

上記反応時間並に生成金属量を Al の増減に對し圖示すれば第 9 圖, 第 10 圖となる。



第 9 圖

分析値採取し得る金属重量図表



第 10 圖

(2) 化學分析

生成金属量中 5 g 以上のものに就きその最大金属塊に就て化學分析を行った結果を次に示す。

		No. 61	No. 62	No. 63	No. 64
混合比 (%)		-Al 20	-Al 10	+Al 10	+Al 20
減(-)増(+)					
金属重量 (g)		0.3	2.8	23.7	22.4
分析値 (%)	Ti			18.89	15.40
	Al			35.62	36.41
	Fe			1.73	1.71
	Si			32.73	30.07

左表中 No. 63, No. 64 の Si 量は前述の場合と同様に考える。

(3) 酸化チタニウムの還元率

生成金属量, 分析値から酸化チタニウムの還元率を求めると次表の如くである。

	No. 61	No. 62	No. 23	No. 63	No. 64
混合比 (%) 減(-) 増(+)	-Al 20	-Al 10	化学當量	+Al 10	+Al 20
金属重量 (g)	0.3	2.8	25	23.7	224
Ti (%)			61.19	18.89	15.40
全チタニウム量 (g)			15.3	4.5	3.4
上記チタニウム量を酸化チタニウムに換算せる重量 (g)			25.5	7.5	5.8
還元率(換算酸化チタニウム量/使用酸化チタニウム 71.2g) (%)			35.8	10.5	8.1

IV. 結 言

緒言に於て既に述べた如くアルミニウム粒度，豫備加熱温度，混合比等の變化に依る生成チタニウム合金の收量，性状殊に最大チタニウム含有合金の製法を研究したがテルミット反應は瞬時に反應進行するためその條件を究明することは極めて困難であつて結言としては次の諸點を述べるに止め度い。

1. 着火劑マグネシウムリボン層 1g, 2g, 3g 使用に於ては 3g 使用の時生成合金量が大である。

2. 上述反應に於てはどんな粒度に於ても又 Al 量の増減に於ても常温から生成合金は存在する。

3. 生成金属の性状に關しては粒度，豫備加熱温度，混合比の變化に對し一定の傾向は認められない。

4. 反應時間の短い場合に Ti 含有率大で従つて Al 量は減少する。

5. 實驗アルミニウム粒度に於ては最小群の -48~+100 メッシュ，豫備加熱温度は 200°C 混合比は化学當量に於て收量 25g，含有率 61.19%，還元率 35.8% にして最高の状態を示し反應も著しい。

6. 400°~900°C に於ては何れの粒度に於ても燃焼程度で紫黒色の低級酸化物，窒化物と思われる生成物のみしか得られない。若し生成物ある場合も金属以外は此生成物である。

文 献

- 1) Warren B. Blumenthal and Howard Smith: "Titanium tetrachloride", Industrial and Engineering Chemistry, p. 249, Feb. 1950
- 2) 岡本正三: 金属の研究, 第十四卷 第二號
- 3) J. W. Mellor: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. VII, p. 10
- 4) : Einführung in die Physikalische Chemie der Eisen Hütten Progressse.
- 5) 岡本正三, 依田連平: 日本金属學會誌, B. 第十四卷 第5號