

鐵鋼中に於ける酸素の定量に就て

吉 澤 英 雄

第一章 緒 言

第一節 鐵鋼中に於ける酸素の影響

鋼塊又は軟鋼は屢々化合された酸素を含み、其の存在する酸化物の量は、これを製造する際に行ふ酸化脱炭の割合に應じて居ります。一般の意見によりますと、酸素は錆の發生を促進し、熱間脆性を起すので明かに有害であると云はれて居りますが、或る技術家は、酸素の存在は鐵鋼の延性を増すといふ意見を持つて居ります。銑鐵に就いての酸素の影響も亦色々議論されて居ります。是等の問題に對して澤山の權威者によつて提出された意見を調和することは困難なことでありますが、Professor Andrews の報告書には、銑鐵中の酸化物の存在は惡影響があると述べられてあります。George H. Elliot も同様の事實を擧げて居りますが、而かも、或る有名な冶金家は、硅素 0.3 % 以上を含む鐵中には何等の酸素も含まないと云ひ、又他の人々は、酸化物は鐵に對して有益であるとして、實際に酸素を鐵中に吹き込んで其の性質の改善を企てて居ります。

American Institute of Mining and Metallurgical Engineers の集合席上で Wilford L. Stork は銑鐵に對する酸素の影響に就いての論文を読んで居りますが、これには故人の J.E. Johnson, Jr. のこの問題についての意見をも含めて、次ぎの如く述べられてあります。

酸素を含む鐵は同様の成分で酸素を含まない鐵よりも、高い温度で凝固し其の酸素は銑鐵の強度をも増します。又酸素含有の鐵は酸素を含まぬ同様の鐵に比すれば、稍多くの化合炭素を有し従つて、若しも冷剛鑄物を作るやうな場合には、酸素を含まないと同様の鐵よりは、硅素が少し多くとも冷剛現象を呈し、同一硅素量のものに對しては酸素の量が多い程この現象が著しくなります。若しも酸素量の多い鐵に滿俺が加へられると、酸素の幾分は除去され、従つて冷剛力及び強度は減殺されます。鋼が熔銑爐装入物に加へられるとき、これが酸化されそして、このやうな装入物が優秀な物理的性質を示すのは、實にこの酸素の量によるのであります。尙ほ熔鐵が試験棒又は鑄物に注入される際、高い温度で注入されるときは、取瓶に一旦冷まして注入するときよりも、澤山の化合炭素を含むものでこの事は白銑、鼠銑何れにも見られることであります。併し鐵が沸騰取瓶(製鍊の目的で最初に入れられるもの)に入れられる時は、熔鐵の熱は、取瓶の内面にある粘土と結合してゐる水分を追ひ出し、この水分は蒸氣に變じて熔鐵を沸騰させながら通り過ぎます。其の蒸氣は水素と酸素とに分解し、酸素は鐵の分子に作用するけれども水素は空中に逃げ去り、この結果としてその熔鐵は流動性を減じ、化合酸素が増加します。分析による一例を擧げて見ると次の如くであります。

	A		B			A		B	
	沸騰前	沸騰後	沸騰前	沸騰後		沸騰前	沸騰後	沸騰前	沸騰後
化合炭素	0.40%	0.64%	0.28%	0.44%	燐	0.309%	0.301%	0.350%	0.316%
黒鉛炭素	2.85	2.96	3.38	3.04	硫 黄	0.113	0.0604	0.096	0.083
満 俺	0.81	0.70	0.82	0.82	硅 素	1.98	1.90	2.04	2.03

Aに於ては、満俺と硫黄とが1と2の割合で減じて居りますが、これは硫化満俺を作るべき理論的割合であります。尙ほ硅素も酸化されて居ります。沸騰状態にある熔鐵は、満俺と硫黄とに硫化満俺となるべき機会を與へ、この硫化満俺は鑛滓となつて熔鐵の表面に浮んで來ます、實際鐵中の酸素は化合炭素の増加を來し、更に粘度を増して熔融點を高めました。日々澤山の違つた分析結果の鐵を熔かす場合に、満俺消失に對する調節は種々の装入物によつて異つて居りましたが、其の割合は各場合に於て一定で、而かもこの事は装入物を特定のものとして保つためには、考慮しなければならぬことであります。一般に鋼を入れる装入物は鋼を混じないものに比して満俺消失の割合が多いやうでした。例へば銑鐵 50 %、再熔物 50 %の装入物に於て満俺量は

装入物	熔出物	消失	消失%
満俺 80	69	11	13.7

でありました。又鋼 15 %、再熔物 40~50 %、銑鐵 45~35 %の装入物では

装入物	熔出物	消失	消失%
満俺 90	71	19	21.1

で、特別装入物の場合には満俺の消失割合が非常に高くなつて來ます。以上は數箇月間の操業の平均の結果であります。

熔銑爐中の鋼は酸化して装入物に酸素を與へますが、これは又満俺によつて除かれるので、満俺消失の割合は装入物中の鋼の量を増すと共に増大します。それは鋼の量が大になればなるほど酸化作用が大になつて、除かるべき酸素の量が多くなるからであります。15 %の鋼を含む装入物には少なくとも 0.90 %以上の満俺を含む鐵を混入して、自動車の圓筒のやうな複雑な鑛物にうまく鑛込み得るやうに、適當な流動性を與へる必要があります。此の如くでありますから鑛物の壽命も亦満俺による脱酸によつて助けられ、そしてこの事實は單に満俺によつて流動性が調節されたことから、容易に觀察することが出來ました。20 %の鋼を含む鐵は加へられた酸素が満俺によつて除かれなければ容易に冷剛することが出來、冷剛の厚さも厚く且つ硬くありますが、收縮率が比較的大であります。従つてこの冷剛作用さへも酸素を含む鐵中の満俺の量を變へて調節することが出來ます。即ち鐵中の酸素の量は、直接には鋼を加へ間接には満俺量を變じて調節されるのであります。尙ほここでは硅素については何も述べませんでした、酸素を考へぬ場合には勿論、硅素は冷剛性、強度、流動性に關係して居り、この元素も亦重要な位置にあることは忘れてはならぬことで、これを離れては以上の説も亦不合理の場合を生ずることは明かなことであります。

兎に角、更に澤山の研究資料が現れなければ、確かな説をなすことは不可能なことであります。

第二節 鐵鋼中に於ける酸素存在の状態

鐵鋼中に於ける酸素定量の満足な方法を得んがためには、酸素が如何なる可能的結合状態に存在して居るかを考へることが先づ以て大切なことであります。市場にあるすべての種類の鐵及び鋼は、炭素、硅素、滿俺、硫黄を含み、酸素は是等の中何れかと結合し又すべてと結合して居るだらうと云ふことは理論的可能性があつて、尙ほ又遊離の状態になつて存在して居るだらうと云ふことも考へられることであります。

炭素酸化物の存在は、鐵鋼が真空中で適當な温度まで熱せらるると、恐らく發散して減じてしまふであらうといふことは、Parry, Graham, Bourdoudard, Goerens, Belloc 及び其の他の人々が實際やつて示して居り、Goutal は又、銅を弱酸性銅鹽化加里の溶液(slightly acid copper potassium chloride solution)中に溶かして同様の結果を得て居ります。鐵、滿俺、硅素の酸化物は鐵鋼中に鑛滓の存在することによつてうなづかれますが、この鑛滓は主に硅酸第一鐵(ferrous silicate)と硅酸第一滿俺(manganous silicate)との結合から成り、そして是等は第一生成の結果として各々に分かれて酸化物を作り後に鹽基性酸化物と酸性酸化物との化學的親和力の理由に依つて結合して鑛滓を作ります。色々の理由から鐵の酸化物は FeO の状態になつて存在して居ると考へられるのであります。第一、かく非常に澤山の遊離の鐵の存在する所では、酸化物がたとひ最初は高級のものであつても、低級なものに還元されると想像することは至當なことであつて、この事は銅の場合に於て、最初酸化第二銅を加へても酸素は酸化第一銅として銅の中に含まるる事實から考へられます。併し推論は兎角議論の多いことは免かれぬことであります。第二に、Hilpert の實驗(Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1909, vol. xiii, 4893) に依ると、 Fe_2O_3 は熱するに従つて酸素を失ひ、 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 等を順に形成して遂に FeO にならんとする傾向を有し、而かもこれは、熔鋼のやうな非常に高い温度でなく低い温度で達せられるのであります。加ふるに、鑛滓は常に硅酸第一鐵を含み、これは又初め酸化第一鐵の存在して居たことを示して居ります。同じやうな理由で滿俺も亦 MnO の状態で存在して居るだらうと云ふ結論に達しますが、この場合にはあまり實驗資料がありません。Matwieff は(Révue de Metallurgie, 1910, 447)實驗の結果、酸化第一鐵と酸化第二鐵とは共に鋼の中に存在して居り、而かもこの両者は非常によく結合して居ると云つて居ります。酸化磷化合物の存在は、還元しですぐに磷化物となる傾向から考へると不可能なことでもあります。又二酸化硫黄は鋼を真空中に熱じて出て来る瓦斯中に認めることが出来ぬので、其の存在は考へられません。次ぎに遊離状態の酸素の存在ですが、鐵鋼が熔融状態から冷却される場合にはとても考へられぬことで、尙ほ普通酸素が高壓の下に鋼の圓筒中に蓄へられる事實は、冷たい鋼の細孔によつて酸素が吸収するであらうと云ふことを否定して居ります。以上の諸元素の外、尙ほいろいろの諸元素が含まることがあつて、この中アルミニウムは熔融鋼を一旦落付かせるために加へられるので、普通相當に含まれて居ります。バナジウム、チタニウム、銅其の他の金屬も亦時々存在して居りますが、是等は何れも一部分酸素と結合し

て居ります。

そこで以上を總括して見ますと、酸素は一酸化炭素、二酸化炭素、酸化第一鐵、酸化第一滿俺、鑛滓及び其の他加へらるる特殊の成分酸化物の形で存在して居ることになります。最初の四つの状態のものは鋼に及ぼす影響が明かでないけれども、一般に有害だと考へられて居ります。鑛滓中の酸素は鑛滓成分が相當違つても、機械的性質にあまり影響を及ぼさないの、あまり重要視されて居りません。これは鑛滓が鋼中に熔け込んで居ないため、一般に固溶體を作らない酸化物は鋼の性質に害を及ぼすことが少ないと云はれて居ります。若しもこの理論が正しいならば、鋼鐵使用者及び製造者の立場から、可溶性酸化物測定の方法は、不可溶性の方を考へなくとも、理論的に多くの全酸素含有量を測るよりは、もつと價值ある實際上の結果を示すことでせう。鐵鋼中に於ける酸化物の溶解度は現在冶金家として考へねばならぬ最も大切なことではあるが、この題目については色々なさねばならぬ澤山の仕事が残つて居ります。只今承認してもよいと思はれることは、先づ酸化第一鐵は或る程度まで可溶性であると云ふことであります (Law, Journal of the Iron and Steel Institute, 1907, No. 11, p. 99)。それから酸化第一滿俺は一般に不可溶性であると考へられて居りますが、Ledebur は Romanoff の論文を論じて僅かの範圍で可溶性であるといふ意見を述べて居ります。又 Ledebur は脱酸の結果生ずる硅酸は微細粒となつて懸混して居つて熔解はしないと云つて居りますが、これは勿論、外の特殊の元素が加へられて生ずる酸化物と結合しない場合であつて、少くとも酸化第一滿俺と同じ程度の不可溶のものであります。

鐵鋼中の瓦斯の存在については尙ほいろいろの議論があります。よく知られて居ることではあります。窒素と水素とは水中又は水銀中で鑽孔するときに得られますが、炭素の酸化物は是等の瓦斯中に存在して居りません。たとひ存在して居つたとしても殆んど痕跡に過ぎません。しかしこの炭素の酸化物は真空中で鐵鋼を灼熱すると何時も得られるもので、Pickard はこの事について實驗して、分析の際に色々機械的に得た瓦斯に損失があつたにも拘はらず、熱する鐵鋼の粒の小さい程其の瓦斯の量——殊に CO と CO_2 の量——は多いと云ふ結果になりました。この事實から含有されて居る炭素の酸化物は、もし始め瓦斯として存在して居るならば、Deville の云つた分子の間隙 (molecular porosity) によつて吸収されて熔解して居るに違ひありません。尙ほ反對の説明もあります。即ち鐵鋼中の他の酸化物が炭素によつて還元されて炭素酸化物を生ずるのだと Goutal は實驗の結果云つて居りますが、この點についてのもつと正しい證明を得ることは實に興味あることであります。

第二章 鐵鋼中に於ける酸素定量法

第一節 概 説

最近鐵鋼中に於ける酸素は非常に重大視されるやうになつて、其の定量法も色々と擧げられて居ります。今これを總括して分類して見ると大體次ぎの如くになります。

I 乾式法

1. 水素によつて還元し發生した水を測定するもの
2. 炭素によつて還元し生じた CO 及び CO₂ を測定するもの

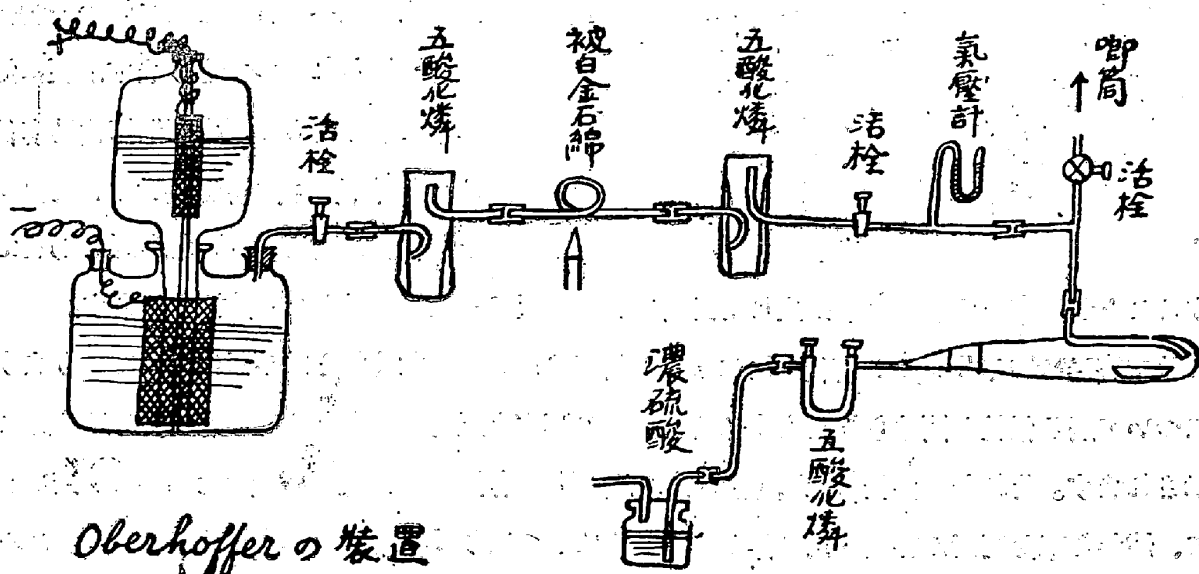
II 濕式法

種々なる化學藥品を用ふるもの

第二節 Ledebur の方法

1882 年に Ledebur は鐵鋼中に於ける酸素の定量について一つの方法を提出致しました。それは鐵鋼中の酸素を水素によつて還元し、これによつて生じた水分を五酸化磷によつて吸収させるのでありますが、この際資料を得るに相當の困難があります。油、脂肪等の有機物を除くために、鐵屑は不揮發性殘留物を含まないクロロホルム、アルコール、エーテル等で洗ひ、鍍や剝片はこの部分の酸素を定量せんとする外は完全に除去しなければなりません。更に正確な結果を得んには、最初資料を完全に乾かし有機物を取去ることが必要で、又用ふる水素は酸素を含まぬものでなければなりません。

水素は Finkener 發生機又は Kipp 發生機で作られ、或ひは弱硫酸の電氣分解も用ひられます。この水素は先づ不純物を取除くために洗淨され、酸素の痕跡をも取去るために、白金を被せた熱い白金石棉(Platinized asbestos)を入れてある陶器製管中を通過させ、そして、この管中で水素と酸素との結合によつて生じた水分を五酸化磷を含む U 字管を通して除去します。最後の五酸化磷の管が空中の濕氣を防ぐために、少しの濃硫酸の入つて居る氣泡瓶(Bubble tube)に連結しますが、これは又裝置を通過する瓦斯の速度を表はす役目をも致します。



この装置によると、鐵、モリブデン、タングステン等の酸化物は定量的に還元されるけれども、滿庵、アルミニウム、硅素、チタニウム等は少なくとも大部分測定から逃れてしまひます。

第三節 W.H. Walker 及び A. Patrick の方法

1912 年に W. H. Walker と W. A. Patrick は、殆んど總ての酸化物が還元される方法を公に

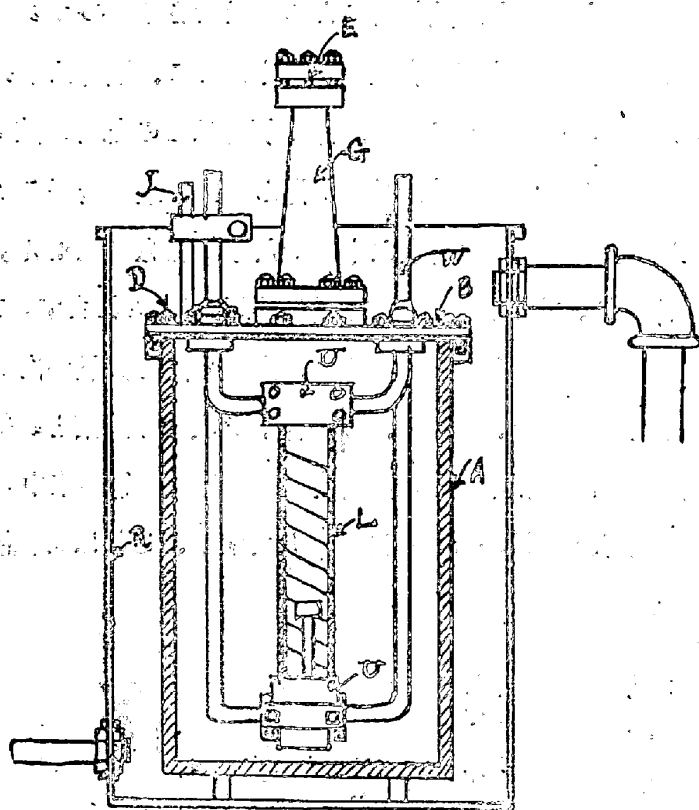
しました。これは鐵鋼を電氣爐真空爐中に熱して、其の際出て來る一酸化炭素を定量するのであります。

Bauer und Deis: —Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl.

J. Ind. Eng. Chem., 4, 799, (1912.)

8th Intern. Congr. Appl. Chem., 21, 139, (1912).

圖の如き容積 325 c.c. の Arsem 型真空爐が推賞され、砲金の筐 A は水套 R の内部に据り、蓋

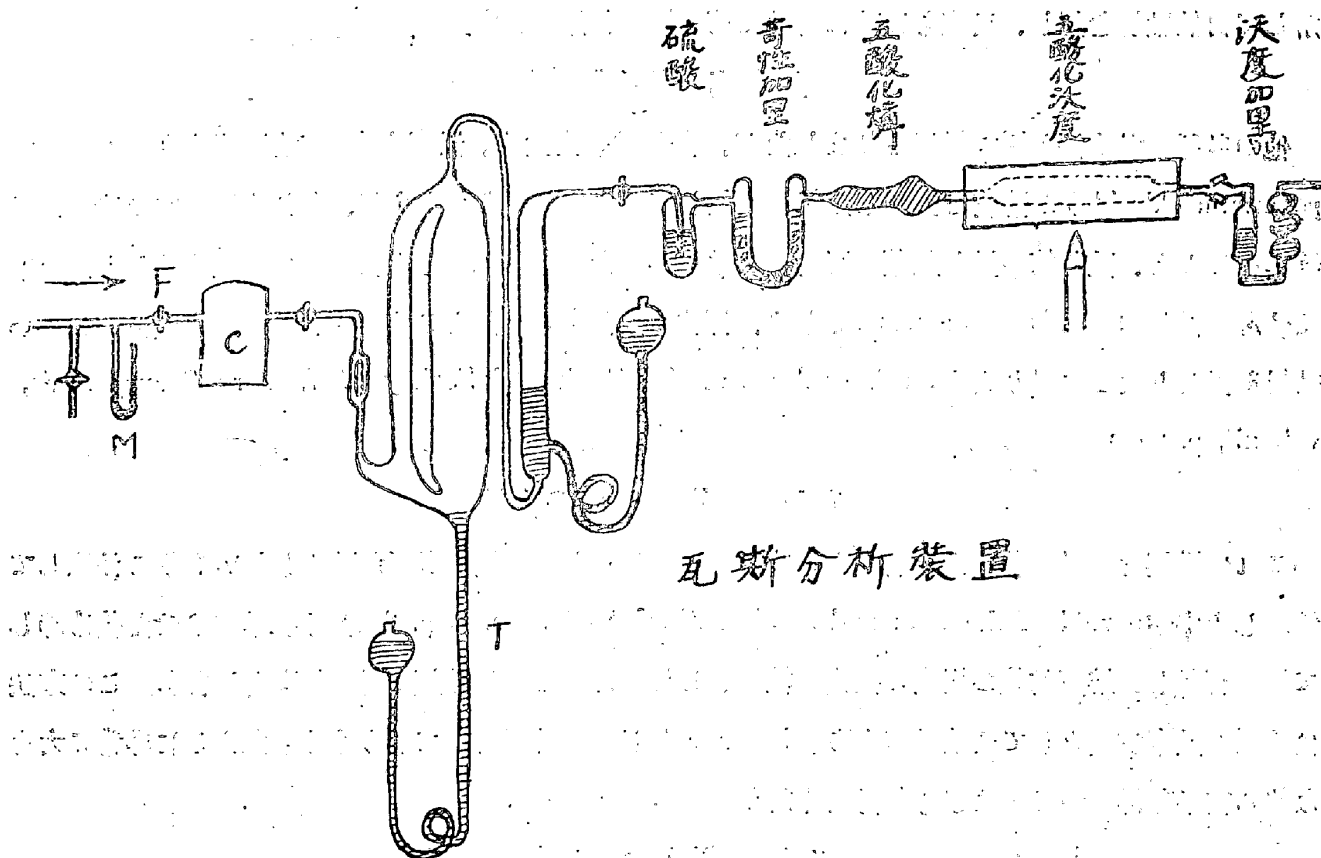


電氣真空爐

B は 18 箇の螺子 D によつて筐に固定され、そして接目は鉛の座金で洩らぬやうになつて居ります。それから窓管 G は、6 箇の螺子で蓋に結び付けられ、接目は亦鉛の座金で洩らぬやうになつて居ります。雲母の窓 E が窓管の頂上に備へられ、W なる真空管は其の中へ水を通すことの出来るもので、電極として作用致します。この電極の間に黒鉛加熱器 L が U なる締金で据え付けられ、資料を入れた坩堝が圖に示されてあるやうな臺の上に支へられ、そして爐の一番熱い部分に置かれるのであります。更に爐を真空にするために、小型廻轉式油唧筒が Geryk 唧筒と共に用ひられ、これによると 15 分以内で 0.01 耗(水銀柱)まで真

空にすることが出来ます。爐の中に生じた瓦斯は次の装置で一酸化炭素として分析されます。

圖に於て容器 C は Toepler 唧筒 T によつて排氣され、圖の如く爐と結び付けられて居ります。今爐について居る活栓が開けられたとすると、大氣の壓力と爐内の壓力との差が M なる氣壓計によつて示されます。それから活栓 F が開けられ、容器 C と唧筒 T とが爐から來た瓦斯で滿されます。そして、爐から來た瓦斯の容積變化に伴ふ壓力變化はやつぱり M なる氣壓計で示されます。このやうにして溫度の變化による誤謬なしに、爐の中にあつた瓦斯を完全に分析に用ふることが出来ます。先づ瓦斯は、濃硫酸、固體苛性曹達、固體五酸化磷を通して不純物を除き、それから -130°C に熱した五酸化沃素を含んで居る管の中を通過させて一酸化炭素を炭酸瓦斯に變化させますが、その時同時に等量の沃素を遊離致します。この沃素は 10 %の沃度加里溶液に吸収させ、最後にチオ硫酸曹達 (Sodium Thiosulphate) の百分の一規定溶液で滴定を行います。



瓦斯分析装置

第四節 Poucel の方法

これは鐵鋼を鐵屑の形にして鹽素の氣流中に熱し、すべての鐵分を FeCl_3 として飛散せしめて取除いてしまつたのであります。残留物は炭素を除いた後に測られたのですが、其の残留物の成分が不確かの上に、酸化物がこの處理によつて侵されないといふ假定の下でやつたので、これはあまり信頼することが出来ません。最も大なる原因の一つは、鹽素によつて飛散されない炭素が酸化物に作用してこれを還元し、その結果一酸化炭素として酸素を失ひ、同時にこれに相當した量の鐵分を鹽化鐵として失ふことになります。この事は金屬鹽化物を作る際に其の金屬を炭素と共に鹽素の氣流中に熱するといふ重要な方法のあることから、明かに判定される損失であります。この方法は Ledebur によつて手厳しく批判され、(Journal of the Iron and Steel Institute, 1895, No. II. p. 580) Ledebur 自身の方法によるのに比すれば、鐵鋼中に存する酸素の半分も測定されないと云はれて居ります。

第五節 Troilius の方法

この方法は鐵鋼を鹽化第二鐵の中性溶液で處理するのであります。反應が完結したときに、鐵の硫化物、燐化物、酸化物及び幾分の硅酸から成つて居る残留物を濾別し、水及び稀硫酸で洗ひ、灼熱して秤量し、硅酸は酌量されます。この方法は、酸素を酸化第二鐵の形で秤量する利益があり、而かもこれは等量の酸素から作られる水より非常に重いのであるが、Pickard は實驗の結果、酸化物は幾分どうしても試薬に侵されて逃げ去ることを證明しました。酸化第一鐵は非常に能動的の化合物であります。今この酸化第一鐵が炭酸瓦斯中で約 1000°C に熱して作られたとすると、これは常溫で水を分

解して自然燃焼を起し、又直ちに酸に溶けて第一鐵鹽を作ります。

第六節 他の濕式法

他の數種の濕式法が屢々提出されましたが、是等は、臭素水、沃素水或ひは銅鹽化加里 (Copper potassium chloride) の溶液で處理した後、灼熱し秤量するのでありますが、何れも殘留物の成分の不確かなことと、酸化第一鐵が試藥の影響を受けるか否か分からぬこととによつて信頼することが出来ません。併し Tonnel と Carnaham とは、澤山の方法を試みたところ最後に述べたものが一番よい結果を得たと云つて居ります。(Proceedings of the Engineers' Society of Western Pennsylvania, vol. xii, p. 295)

第七節 Tucker の方法

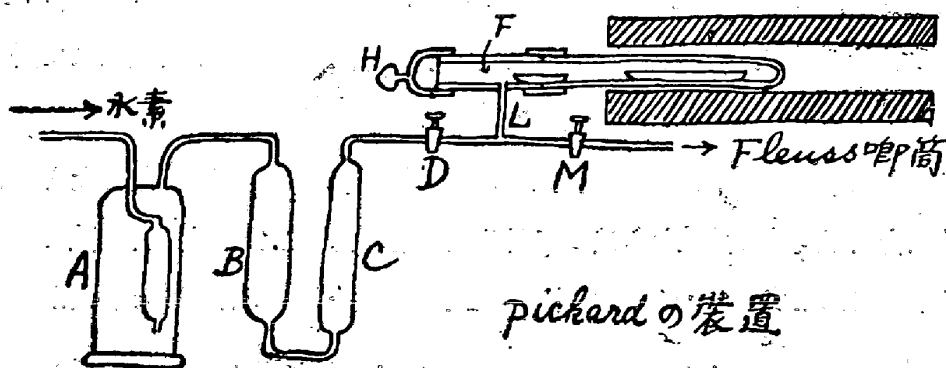
これは鐵鋼を正確に約一匁を秤量し、木炭で裏付けをした坩堝で表面が酸化しないやうに注意して熔解します(Journal of the Iron and Steel Institute, 1881, No. I, p. 205)。十分熔融させた後冷却して再び秤量し、熔解前後の炭素の損失を検べ、これによつて除かれた酸素量を決定します。この方法は普通の酸素定量としては缺點があり、Romanoff は激しく批評して居ります。加ふるに非常に大きな値の結果を得るので疑はざるを得なくなります。

第八節 Müller の方法

酸素の量は脱酸の際の炭素、滿俺、硅素の損失量によつて決定されますが、この結果は次の二つの理由に關する假説によつて説明され、一方を取るか他方を取るかによつて非常に違つた數字を得るのであります。即ち一方では 0.089 % 他方では 0.394 % の酸素量を得て居ります。この方法は實驗室内での測定の積りではなかつたので一般的になることは出来なかつたのであります。それは一般に滿俺によつて鐵鋼を脱酸するときには、加へられる滿俺の量によつてこれに相應した反應を起すと認められて居るからであります。

第九節 Ledebur 法の修正法

Ledebur が鐵鋼中に於ける酸素の定量に關する方法を提出して以來、これに修正を加へられた澤

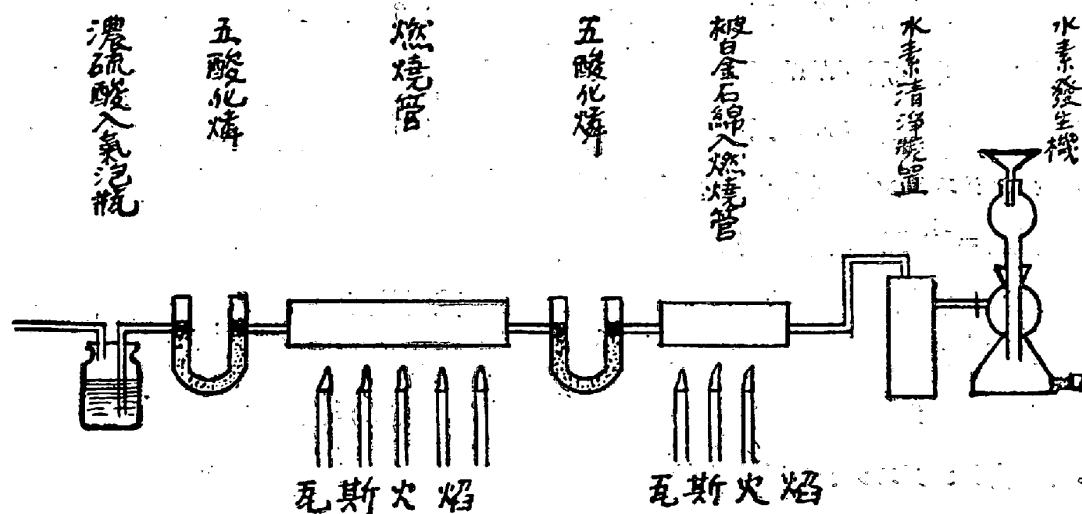


山の装置が現はれて來ました。Pickard は次のやうな装置を彼の實驗に用ひました。先づ酸素の少しも含まない水素は Kipp の装置の中で稀硫酸(1:6 のもので硝酸、酸化窒素を含まぬもので、100 立方

又空中の濕度の訂正法を考へましたが、これは單に空のまま熱するか、又は空中の濕度を別に測定すれば出來、兩者とも其の結果は非常によく似寄つて居りますが、後者の方は早くやることが出來ます。濕度の測定は次ぎの如くやると非常に便利であります。即ち三途活栓 B によつて閉ぢられてゐる容器 A は、活栓と標

湿度測定器

水銀溜



Ledeburの装置

驗室の空氣を F から D を下げることによつて A に導き入れ、それから靜かに吸収管を開いてやります。この時吸収管の増加した量が即ち濕度を決定するものであります。

1920 年に Oberhoffer は水素發生に電氣分解を應用した裝置を提出しました。この際用ひられた電流は 7~10 ボルトで $4 \sim 4\frac{1}{2}$ アンペアでありました。全體の裝置を示すと上圖の如くなります。

第三章 既往實驗資料

第一節 Ledebur の實驗

Ledebur は自分の提出した裝置で澤山の實驗を試み、更に鐵合金其の他の金屬にも及ぼして見ました。この方法は鐵鋼中に於ける酸素の定量のみならず、如何なる程度まで試料が錆びたかを測定し、或ひは金屬タングステン、金屬モリブデン其の他鐵と化合する元素中の酸素の測定にも用ふることが出来ました。

1. 軟鋼中に於ける酸素定量

試料=40瓦

番號	酸素量%
1	0.018
2	0.020
3	0.016
4	0.015

} 同一物質
} 同一物質

2. 鑄鐵鑄屑に於ける錆の定量

鑄屑は細粗混合して居つたので篩で三つの部分に分けて實驗されました。

試料=15瓦

細粗	酸素量%
最細屑 6.795 瓦	2.6
中細屑 4.747 瓦	2.6
最粗屑 3.456 瓦	2.5

3. タングステン鐵の酸素定量。

試料=10 瓦 粉狀資料

番號	酸素量%
1	0.056
2	0.050

4. 粉狀タングステンの酸素定量

試料=30 瓦

番號	酸素量%
----	------

1	0.044
2	0.043

5. 金属タングステン及び金属モリブデンの酸素定量

試料=10瓦宛

物質	番 號	酸素量%
タングステン	1	0.46
"	2	0.52
モリブデン	1	0.22
"	2	0.59

第二節 Pickard の実験

Pickard は水素還元法を用ひ、其の豫備試験に於て、鉄鋼に關係ある色々の物質について試験を行ひ次の如き結果を得ました。

1. 一酸化炭素及び二酸化炭素の還元(CaCO_3 による実験)

この還元は困難であります、水素が非常に澤山(容積にて 100 と 1 の割合)に存在して居るとき、僅かに完全に行はれます。温度は少くとも 1000°C を必要とし、又少くとも半時間の加熱を必要とします。

實驗 番 號	摘 要	CaCO_3 の 量 瓦	換算した る 3CO_2 立方寸	秤量酸 素 量 瓦	CO_2 とし ての酸素 瓦	水に還元された CO_2 としての酸素 %
1	1200°C にて 30 分	0.0729	16.3	0.0149	0.0233	64.0
2	同 鋼共存	0.2430	54.3	0.0487	0.0779	62.6
3	1100°C にて 15 分	0.0490	11.0	0.0069	0.0156	44.2
4	1200°C にて 30 分	0.0866	19.4	0.0167	0.0276	60.5
5	$1050\sim 1100^\circ\text{C}$ にて 60 分	0.0641	14.4	0.0128	0.0205	62.5
6	$950\sim 1000^\circ\text{C}$ にて 30 分	0.0081	1.8	0.0026	0.0026	99.7

水素気圧 1—5 水銀柱 500 耗

" 6 水銀柱 780 耗

2. 水素による酸化第二鉄の還元(注意乾燥したる鐵丹にて)

完全還元は 900°C に於て 15 分

鐵丹	檢出水分	酸素量
0.0941瓦	0.0319瓦	0.0284瓦
0.0800	0.0276	0.0245

3. 水素による酸化滿俺の還元(MnO_2 89.8 %のものにて)

單に加熱するばかりでは僅かに酸化第一滿俺に還元するに過ぎませんでした、而かも前以て水素中で灼熱したスチデン鐵の鐵屑と接觸して灼熱しても、何等それ以上の還元が進みませんで

した。

試料の量	實驗操作	秤量水分	MnO ₂ より MnO に還元されて得た水分
0.3081瓦	水素中にて單に灼熱のみ	0.0558瓦	0.0572瓦
0.2777	同	0.0526	0.0515
0.1982	還元スキデン鐵と共に灼熱	0.0371	0.0368

以上の結果にも拘はらず、Matwieff は、鐵鋼中によく起るやうに MnO と FeO と混合したものは 300°C で容易に滿俺に還元されると、實驗によつて示して居ります。

4. 水素による鑛滓の還元

單に水素中で熱した時は勿論、スキデン鐵と接觸してやつても、何等の還元を認めることが出来ませんでした。

5. 試料の厚さ

これは非常に重要なことであります。

試料 1. — 鹽基性平爐鋼棒(炭素 0.55%)

實驗番號	試料の状態	秤量酸素	實驗番號	試料の状態	秤量酸素
1	約 0.1 耗厚さの鑛屑	0.019%	5	約 0.7 耗厚さの鑛屑	0.013%
2	同	—	6	同	0.008
3	約 0.15 耗厚さの鑛屑	0.019	7	鑛屑より篩分した細末部	0.020
4	同	0.017			

試料 2. — 他の鹽基性平爐鋼棒

炭素 0.17 % 硫黄 0.025 % 滿俺 0.38 % 燐 0.022 % 硅素 0.025 %

實驗番號	試料の状態	秤量酸素	實驗番號	試料の状態	秤量酸素
1	鑛屑よりの平均試料	0.014%	4	最も厚い部分	0.002%
2	細末部	0.025	5	出来るだけ細末にしたもの	0.027
3	同	0.026			

6. 鑛屑の空中よりの酸素吸収

鑛屑はほんの少しではあるが空中から酸素を吸収します、即ち水素中で灼熱した鑛屑を冷却したる後直ちに秤量したものと、これを天秤室内に一夜を留置して秤量したものでは 20 瓦の鋼で 0.0015 瓦の増加を示しましたが、これ以上は増しませんでした。この増加は P₂O₅ を入れた硅酸管中でもう一度排氣作用を行ふと完全に除かれます。即ちこれは酸素定量で最初に行はれる方法であります。

7. 種々なる鐵鋼中の酸素定量

試料番號	炭素量	製造法	酸化物としての存在酸素	
1	0.10%	鹽基性平爐	0.038	0.036%
2	0.20	同	0.031	0.028
3	0.30	同	0.030	0.027
4	0.44	同	0.029	0.025

5	0.55	同	0.020	0.020
6	0.75	同	0.025	0.026 0.027
7	0.013	スチデン棒鐵	0.358	0.352
8	—	鑄造軟鼠鉄鐵	0.009	0.006

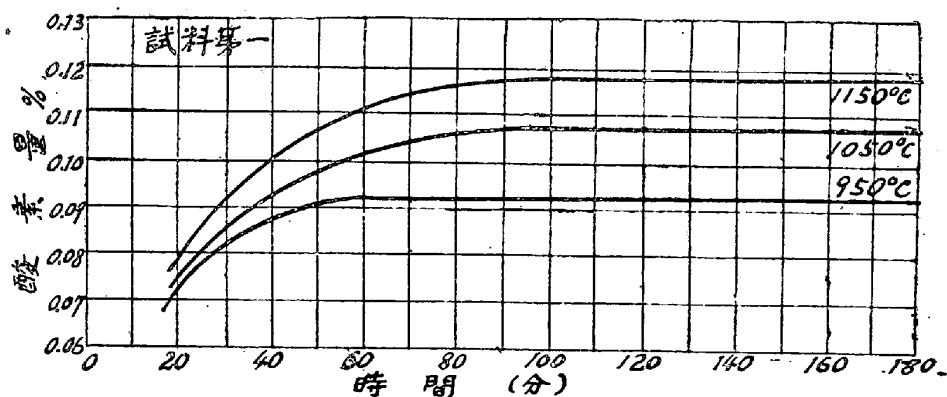
第三節 Oberhoffer の實驗

私共は鐵鋼中に於ける酸素定量についての彼の努力を Stahl und Eisen 紙上で屢々認めることが出来ます。そして彼はこの題目について熱心な研究家であつて、又今までの彼の實驗中には信頼すべき資料の澤山にあることを一般から認められて居ります。彼は豫備試験から着々と實驗を續け、最近に至つてやうやく満足な結果を得て居ります。

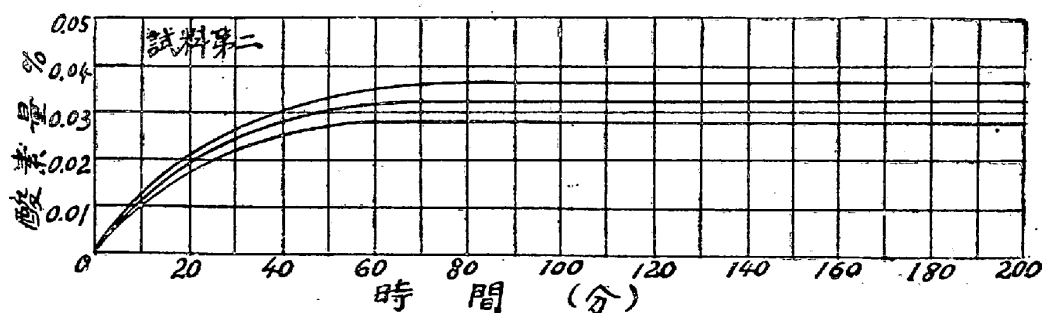
澤山の實驗家によると、滿俺硅素が澤山存在して居る場合には其の鐵鋼を單に水素氣流中で灼熱しても其の酸化物の還元は困難なことでありますが、併し次ぎの三つの可能性が考へられます。

1. 還元のために鐵の熔融點以上の溫度を得ること。
2. 低い熔融點を有し鐵の熔融點をも下げる合金を利用すること。
3. 炭素によつて酸化物の還元を行ひ、瓦斯分析の際の裝置を用ひて一酸化炭素二酸化炭素を測定すること。

この中第一の方法は 1500°C 以上の熱に耐えるやうな爐管及び舟形皿を得る困難があるので採用することが出来ません。併し第三の方法は信頼し得るもので、1916 年に瓦斯分析裝置が改良されてから、この問題に對して興味を興へるやうになつて來ました。Oberhoffer は第二の方法を用いたものであつ



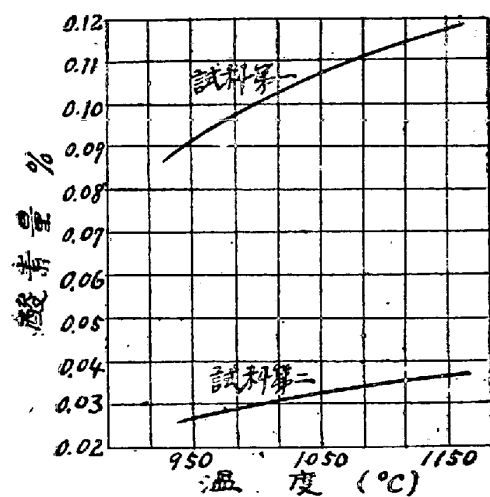
第一圖



第二圖

て、次ぎの線圖は其の結果を表はして居ります。試料は Thomas 試料を用ひ、試料第一は脱酸前、試料第二は脱酸後のものであります。又試料第一に於ける最大酸素量は 0.118 % で 120 分間で秤量され、試料第二では 0.035 % で 120 分間で秤量されました。

Oberhoffer は熔融點降下の合金を用ふる前に色々の合金の熔融點を測つて見ました。

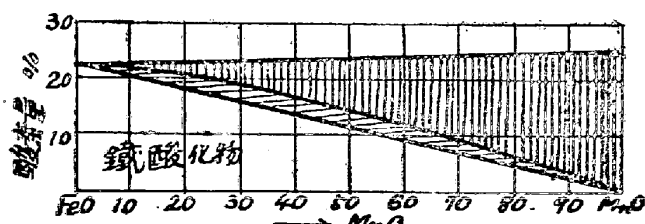
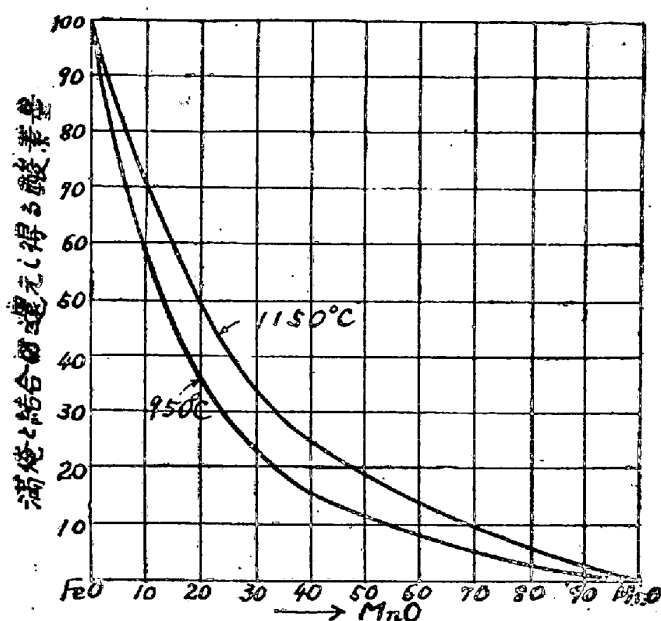


第三圖

1. 純粹の FeO 1390°C
2. 75 % FeO と 25 % MnO 1470°C
3. 50 " 50 " 1513°C
4. 25 " 75 " 1650°C で僅かに凝塊

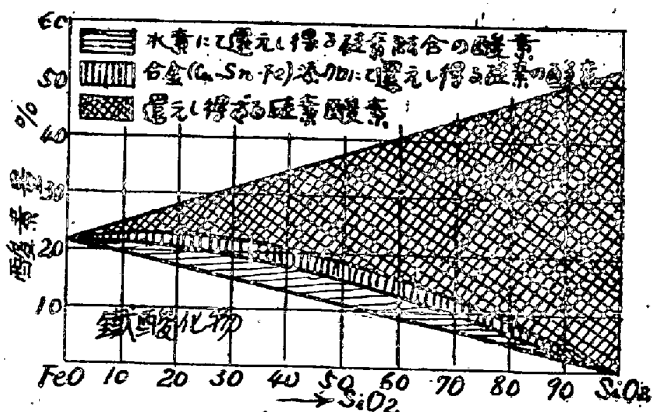
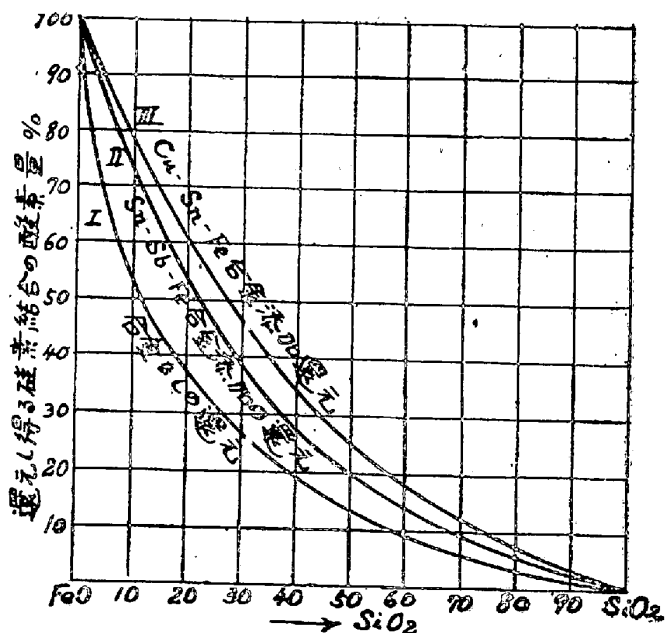
實際の實驗に於ては錫-アンチモン-合金、硅酸のある場合には銅-錫-合金を用ひました。

第一圖と第六圖とを比較すると合金添加法が何れもよい結果を示して居ることが分かります。即ち試料第一では、第

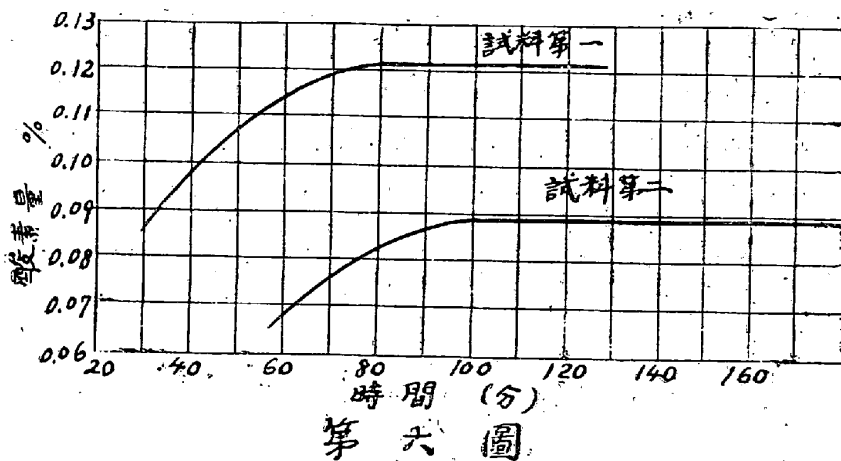


水素にて還元し得る満飽酸化物
合金添加により還元し得る満飽酸化物

第四圖



第五圖



第六圖

六圖で最大が 0.126 % で第一圖より 0.008 % の増加であつて試料第二では第六圖で 0.089 % で第一圖より 0.052 % を増して居ります。上の結果から見ると酸素は脱酸前には鐵と結合して居りますが、脱酸後は滿俺と結合することが判斷されます。結

論として彼は下記の如く述べて居ります。

1. 脱酸の前後に定量された酸素量は、還元の時間及び温度の大なるほど大きな結果を得ます。
2. MnO と FeO 及び MnO と SiO₂ との混合物では、水素氣流中に於て 1150°C では MnO 及び SiO₂ の酸素が僅かに還元されるに過ぎません。
3. 熔解點降下の合金を使用したとき
 - (a) 鐵と滿俺と化合するすべての種類の中にある酸素は何れも還元されます。
 - (b) 鐵と硅素との化合物に於ては、硅素が 20 % 以下の場合には其の中の酸素は 93 % まで還元されます。

第四章 我が實驗室に於ける實驗

第一節 装 置

最初私は水素還元法と炭素還元法との二つの方法を行はんと思ひましたが、實驗と費用に制限されて遂に水素還元法を用ふることになりました。この方法に於ては、其の結果の正確度は主として用ふる水素の純度に依るものですから、電氣分解による水素發生機が推賞されて居ります。この場合には非常に澤山の種類の電解質が用ひられ、硫酸又は鹽基を少量入れた水が普通用ひられて居ります。今二三の電解方程式を書いて見ます。

硫酸溶液	$\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{--}$
陰極	$\text{H}^+ + \text{H}^+ = \text{H}_2$
陽極	$2\text{SO}_4^{--} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$
苛性加里溶液	$\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$
陰極	$2\text{K}^+ + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH} + \text{H}_2$
陽極	$2\text{OH}^- + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
水酸化バリウム溶液	$\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}^{++} + \text{OH}^- + \text{OH}^-$
陰極	$\text{Ba}^{++} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$
陽極	$2\text{OH}^- + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

陰極として白金板を用ひ、陽極としては、白金線を亞鉛と水銀の アマルガム中に 没して用ふるとき (酸素を吸収するために)、非常に純粋な水素が實驗室で得られ、更に精製した水酸化バリウムを用ふると、尙ほ純粹のものが得られます。(Baker, Jour. of Chem. Society, vol. LXXXI, 1902, p. 400) 普通稀硫酸又は鹽基を電氣分解して得らるる水素は、多少(1~2%)の酸素を含んで居りますからこれを除去しなければなりません。尙ほ電氣分解に要する電流電圧を知るためにこれに関する資料を少しばかり挙げて見ます。

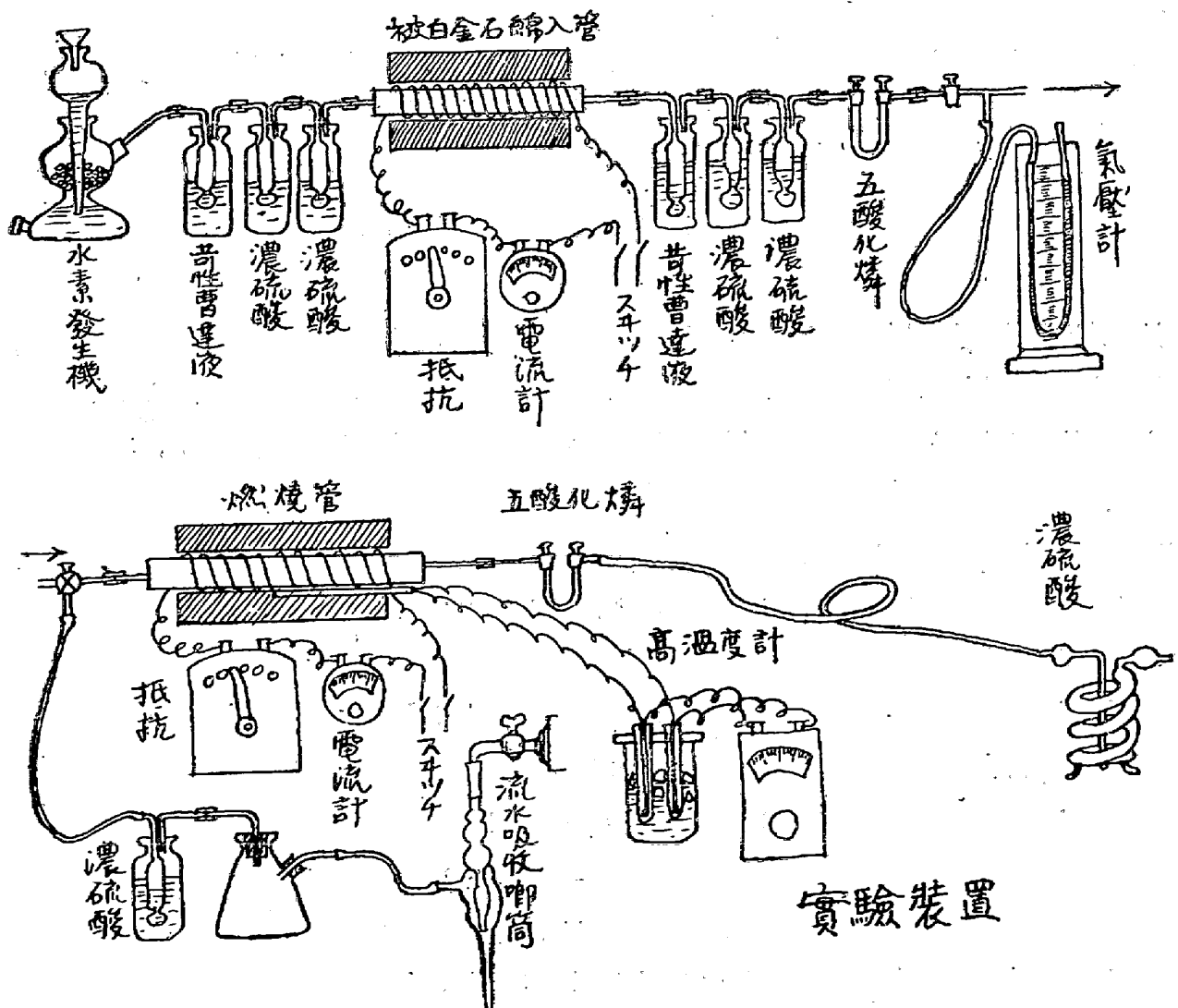
$$\text{水の生成熱} = 68,400 \text{ カロリー} = \frac{68,400}{0.239} = 285,714 \text{ ボルト・クーロン}$$

$$(1 \text{ ジュール} = 1 \text{ ボルト・クーロン} = 0.239 \text{ カロリー})$$

$$\text{水素の電解壓} = \frac{285,714}{2 \times 96,540} = 1.48 \text{ ボルト (實際は } 1.9 \sim 4 \text{ ボルトを用ふ)}$$

用ふる硫酸、苛性曹達又は苛性加里の溶液は普通 10~20 % とします。

最初私は Oberhoffer に倣つて電解水素發生器を作りましたが、適當な裝置が無かつたためにこれ



を用ふることが出来ず、止むなく Kipp の装置を用ふことに致しました。發生器から出た瓦斯は先づ苛性曹達溶液、濃硫酸を通して不純物を除き、それから出来るだけ含有酸素を除くためニクロム線を捲いた電氣爐中に配置された陶器製管中を通過させます。この管は被白金石綿を含み常に約 800°C 位に赤熱されて居るために、酸素がある場合には、酸素と水素と合成して水を作るのであります。この際用ひた被白金石綿は石綿を二鹽化白金 (PtCl_2) のアルコール溶液に浸潤させて灼熱分解したものであります。

酸素と水素との合成によつて出来た水分は先づ濃硫酸を通過させ、それから五酸化磷を含む U 字管を通過させて吸収させます。これに加ふるに私は、苛性曹達の溶液を以てしました。それは硫酸の蒸氣が混入して來ることを恐れたからであります。

さて以上の如くして完全に清淨された乾燥水素は熔融石英製の燃焼管中に入ります。これは白金捲電氣爐中にあつて、この中で試料が熱せらるるもので、含有酸素によつて發生した水分は五酸化磷を含む秤量管に吸収されます。尚ほ外氣からの影響を避けるために、秤量管の次ぎに濃硫酸を含む氣泡瓶を連ねましたが、これは又全装置を通過して居る水素の通過する速度を知ることが出来ました。各器具は鬚付油やアラビヤ糊を用ひて出来るだけ瓦斯漏洩を防ぎ、又護謨管にもアラビヤ糊を塗つて十分の注意を致しました。装置の配置は圖の如くであります。

第二節 操 作

先づ本試験に先立つて全装置を正規の位置にして空試験を致しました。

先づ試料なしに磁性舟形皿を燃焼管中に入れ全装置の最初と最後の栓を閉ぢて全装置の空氣を水流吸收唧筒で除くのですが私の場合には水銀柱 50 耗まで低壓にすることが出来ました。それから水素發生器の前の栓を靜かに開いて全装置に水素を満し再びこの栓を閉ぢて低壓にします。かく繰返へすと約三回の後始めて水素氣流を連續的に全装置に通過させるのであります。今假りに最初と最後の栓の間の容積を V 立とすると三回排氣を繰返した後の全装置中の空氣は標準状態で $\left(\frac{50}{760}\right)^3 V$ となります。それですからその中の酸素の重量は

$1.293 \times \frac{23}{100} \left(\frac{50}{100}\right)^3 V = 0.000085V$ であります。全装置の容積は 2 立より多くはありませんからこの操作に依つて可なり満足に空氣を排除する事が出来るわけであります。

水素氣流を通すこと 15 分間にして二つの電氣爐を熱し始めます。試料を熱する爐の方を 1000° より 1100° に熱すること 60 分にして水素氣流中に冷却しまして秤量管を取りはづして秤量いたします。其結果は秤量管の重量の變化は ± 0.0005 瓦以下にすることが出来ました。秤量管はなるべく小さなものを選び使用しました。

そこで本試験にとりかかりました。

試料は株式會社大島製鋼所の鹽基性平爐鋼で炭素は約 0.5 % のもので脱酸前、脱酸後、アルミニウム及び硅素添加後の三種類を採りました。試料は平削機で細かにしましたがこの際厚さは出来るだけ

0.5 耗以下にしました。油に觸れぬやうに注意し乾燥器の中に蓄へて置きました。

試料は 5,0000 瓦を豫め水素氣流中に高温に焼いた磁性舟形皿に取り之を燃焼管中に入れ空試験の場合の如く空氣を排除し水素を流通せしめる事 15 分間にして二つの電氣爐を熱し始めまして所要の溫度に所要の時間保持して後水素氣流中に爐を冷却し、然る後に秤量管を取りはづして注意して之を秤量しました。

第三節 實驗の結果

實驗結果は次表の通りです。

試料種類	溫度(攝氏)	時間(分)	酸素量(%)	試料種類	溫度(攝氏)	時間(分)	酸素量(%)
脱酸前	900°	15	0.08 ₀	脱酸前	1000°	60	0.14 ₇
"	"	"	0.07 ₆	"	"	"	0.15 ₂
"	"	"	0.07 ₈	"	"	"	0.16 ₀
"	"	平均	0.07 ₈	"	"	平均	0.15 ₃
"	"	30	0.09 ₄	"	"	90	0.15 ₂
"	"	"	0.09 ₃	"	"	"	0.15 ₅
"	"	"	0.09 ₅	"	"	"	0.16 ₁
"	"	平均	0.09 ₄	"	"	平均	0.15 ₆
"	"	60	0.09 ₆	"	1100°	15	0.12 ₅
"	"	"	0.10 ₁	"	"	"	0.12 ₅
"	"	"	0.09 ₉	"	"	"	0.12 ₄
"	"	平均	0.09 ₉	"	"	平均	0.12 ₅
"	"	90	0.10 ₀	"	"	30	0.13 ₄
"	"	"	0.09 ₈	"	"	"	0.13 ₆
"	"	"	0.09 ₉	"	"	"	0.13 ₆
"	"	平均	0.09 ₉	"	"	平均	0.13 ₅
"	1000°	15	0.08 ₀	"	"	60	0.15 ₆
"	"	"	0.08 ₁	"	"	"	0.16 ₀
"	"	"	0.08 ₄	"	"	"	0.15 ₈
"	"	平均	0.08 ₂	"	"	平均	0.15 ₃
"	"	30	0.10 ₇	"	"	90	0.15 ₉
"	"	"	0.12 ₅	"	"	"	0.15 ₇
"	"	"	0.11 ₉	"	"	"	0.16 ₁
"	"	平均	0.11 ₄	"	"	平均	0.15 ₉

試料種類	溫度(攝氏)	時間(分)	酸素量(%)	試料種類	溫度(攝氏)	時間(分)	酸素量(%)
脱酸後 (滿庵添加)	900°	15	0.04 ₆	脱酸後 (滿庵添加)	900°	平均	0.08 ₈
"	"	"	0.04 ₉	"	"	60	0.08 ₀
"	"	"	0.04 ₈	"	"	"	0.09 ₁
"	"	平均	0.04 ₇	"	"	"	0.08 ₉
"	"	30	0.08 ₇	"	"	平均	0.08 ₇
"	"	"	0.08 ₂	"	"	90	0.09 ₁
"	"	"	0.08 ₅	"	"	"	0.08 ₈

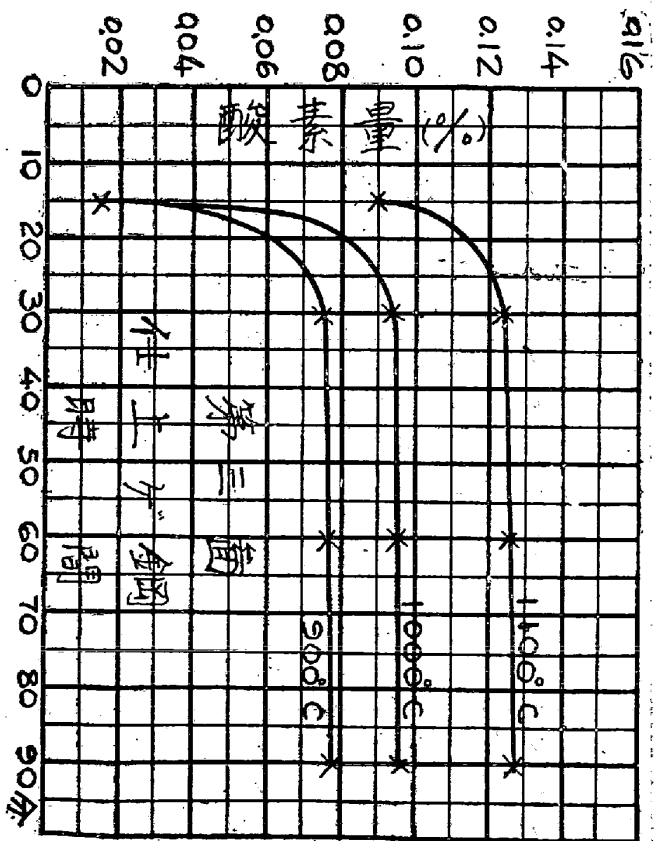
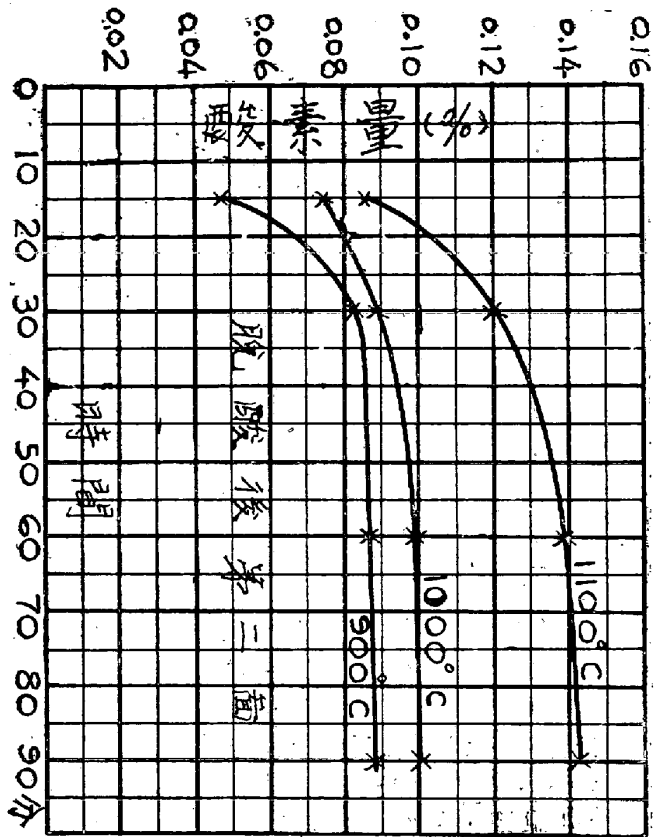
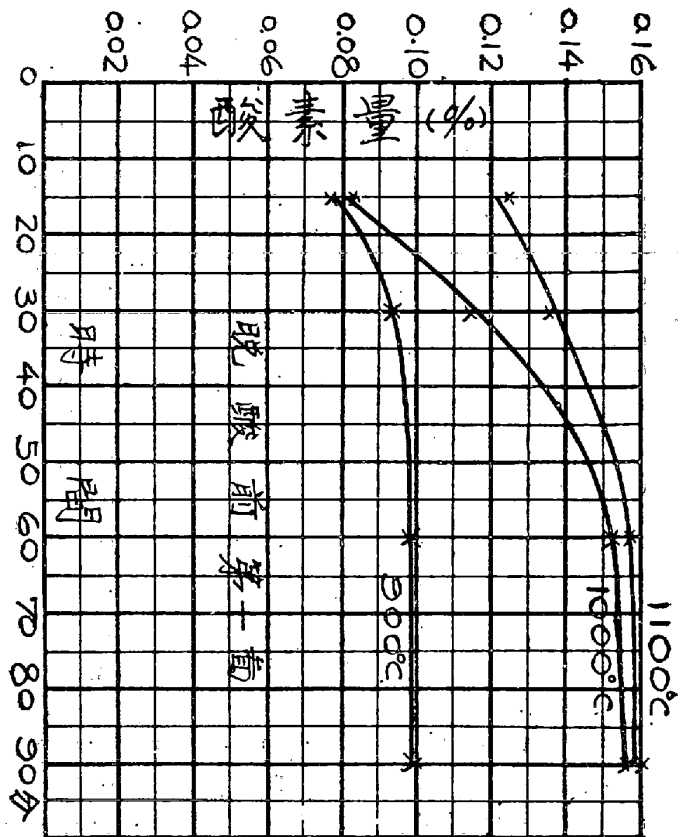
試料種類	温度(攝氏)	時間(分)	酸素量(%)
脱酸後 (滿俺添加)	900°	30	0.09 ₀
"	"	平均	0.09 ₀
"	1000°	15	0.07 ₆
"	"	"	0.07 ₄
"	"	"	0.07 ₇
"	"	平均	0.07 ₆
"	"	30	0.08 ₉
"	"	"	0.09 ₀
"	"	"	0.09 ₀
"	"	平均	0.09 ₀
"	"	60	0.09 ₈
"	"	"	0.10 ₂
"	"	"	0.10 ₂
"	"	平均	0.10 ₀
"	"	90	0.09 ₉
"	"	"	0.10 ₅
"	"	"	0.10 ₂

試料種類	温度(攝氏)	時間(分)	酸素量(%)
脱酸後 (滿俺添加)	1000°	平均	0.10 ₂
"	1100°	15	0.05 ₈
"	"	"	0.08 ₄
"	"	"	0.08 ₆
"	"	平均	0.07 ₆
"	"	30	0.12 ₁
"	"	"	0.11 ₉
"	"	"	0.12 ₇
"	"	平均	0.12 ₂
"	"	60	0.14 ₇
"	"	"	0.14 ₁
"	"	"	0.13 ₁
"	"	平均	0.14 ₀
"	"	90	0.14 ₉
"	"	"	0.13 ₉
"	"	"	0.15 ₁
"	"	平均	0.14 ₆

試料種類	温度(攝氏)	時間(分)	酸素量(%)
仕上り鋼 (硅素及びアル ミニウム添加)	900°	15	0.01 ₃
"	"	"	0.01 ₆
"	"	"	0.01 ₁
"	"	平均	0.01 ₅
"	"	30	0.07 ₆
"	"	"	0.07 ₄
"	"	"	0.07 ₉
"	"	平均	0.07 ₆
"	"	60	0.07 ₆
"	"	"	0.07 ₈
"	"	"	0.07 ₇
"	"	平均	0.07 ₇
"	"	90	0.07 ₆
"	"	"	0.07 ₉
"	"	"	0.07 ₉
"	"	平均	0.07 ₈
"	1000°	15	0.01 ₈
"	"	"	0.01 ₄
"	"	"	0.01 ₇
"	"	平均	0.01 ₅
"	"	30	0.09 ₄
"	"	"	0.08 ₉
"	"	"	0.10 ₅
"	"	平均	0.09 ₅

試料種類	温度(攝氏)	時間(分)	酸素量(%)
仕上り鋼 (硅素及びアル ミニウム添加)	1000°	60	0.09 ₄
"	"	"	0.09 ₆
"	"	"	0.09 ₅
"	"	平均	0.09 ₅
"	"	90	0.09 ₄
"	"	"	0.09 ₇
"	"	"	0.09 ₅
"	"	平均	0.09 ₅
"	1100	15	0.09 ₈
"	"	"	0.09 ₀
"	"	"	0.08 ₆
"	"	平均	0.09 ₁
"	"	30	0.12 ₁
"	"	"	0.12 ₇
"	"	"	0.12 ₅
"	"	平均	0.12 ₄
"	"	60	0.12 ₆
"	"	"	9.12 ₅
"	"	"	0.12 ₅
"	"	平均	0.12 ₅
"	"	90	0.12 ₆
"	"	"	0.12 ₈
"	"	"	0.12 ₅
"	"	平均	0.12 ₇

以上の結果を圖示すれば次の如き曲線を得ます。



尙ほ試料の熔融點降下の合金として、錫-銅-鐵-合金（錫 67.5 %、銅 19.5 %、鐵 13 %）を用ひましたが、此の合金の熔融點は約 800°C で試料は之に依つて 1000°C 前後で熔けたやうでした此の合金は黒鉛坩堝の中で出来るだけ酸化を防ぎ、熔融狀態から直ちに水中に冷却して得ましたが、尙ほ酸化物包含せるを以て、豫め水素氣流中に高熱して含有酸素を追出して使用しました。此の合金を使用して實驗した結果は次表の通りです。

試料種類	温度(攝氏)	時間(分)	酸素量(%)	試料種類	温度(攝氏)	時間(分)	酸素量(%)
脱酸前	1100	90	0.20 ₅	仕上げ鋼	1100	90	0.16 ₀
"	"	"	0.19 ₆	"	"	"	0.15 ₉
"	"	"	0.20 ₅	"	"	"	0.17 ₀
		(平均)	0.20 ₂			平均	0.16 ₈

今合金を用ひたものと然らざるものと 1100°C 90 分のものを比較して見ると次の如くなります。

試料種類	合金を使ぜざるもの	合金を使せるもの
脱酸前	0.15 ₀ %	0.20 ₂ %
仕上げ鋼	0.12 ₀ %	0.16 ₈ %

以上の實驗結果を見るに先づ合金を附加せざる場合の各試料の實驗結果を比較して見ると、脱酸前の試料に於ては 900°C にて得たる酸素量は他の試料に比して多量であります。又 1000°C に於ける値は 900°C のものに比して急に増して殆んど或る時期の後には 1100°C のものと極めて近く接近して居ります。この點は他の試料と大いに趣を異にして居ります。(第一圖、第二圖、第三圖) 即ち脱酸前の試料は大部分還元し易き FeO であることが分かります。Oberhoffer の實驗と對照して見ますと FeO は比較的低温で水素のみによつて完全に還元されます。

滿庵にて脱酸せる即ち脱酸後の試料に於ては一部の酸素は MnO となつて存在します。尙ほ FeO も可なり存在して居ることが分かります。900°C と 1000°C との曲線は第一圖の如く著しい距りはありません。之は MnO が加はつた爲めにこの温度では還元しない爲めと思ひます。之が 1100°C となると急に曲線は上昇します。即ちこの温度にて初めて還元したことを思ひます。即ち MnO が加はると FeO の還元温度が次第に高まるものと思はれます。

仕上げ鋼の曲線を見ると、1100°C に於ける酸素量は他のものに比してずつと減少して居ります。即ち FeO の量はずつと減少したことがわかります。又 1000°C と 1100°C との曲線は第二圖の場合の如くに接近して居ります。

以上の結果より脱酸劑を加へると FeO の量は減少致しますが或る程度以上は減少しないことがわかります。

又 FeO に MnO や SiO₂ 等が加はりますと、次第に FeO の還元が困難になる様に思はれます。

尙以上の曲線を比較すると脱酸前のものは他のものに比して酸素量一定の値に達するに長い時間を要して居ります。之に反して仕上げ鋼の曲線を見ますと、前者に比して約半分の時間にて一定の値に達して居ります。此の事は還元せらるべき量が少ない爲め速かに一定の値に達すると思はれます。

次ぎに合金を加へたる場合酸素検出量は増加して居ります。即ち MnO や SiO_2 等が還元せられたものと思はれます。今此の量を全酸素量と假定致しまして、前述の水素のみに依る結果を FeO と假定致しますと、脱酸前のものも仕上げ鋼の場合も全酸素に対する FeO の割合は略同一であります。

第四節 結 論

1. Oberhoffer の實驗に従つて實驗をしました。
2. 酸素量は温度の高い程、時間の長い程完全のものを得られますが、而かも 1100°C で 90 分以上は殆んど一定のものとなるやうです。
3. 酸素は脱酸前は大部分鐵と結合して FeO の形になつて居りますが、滿俺鐵によつて脱酸されると一部の酸素は滿俺と結合して MnO となり FeO が還元されます。アルミニウム、硅素鐵が加へられると幾分の酸素が又此等の元素と化合します。而して FeO は尙ほ存在し普通の脱酸劑にては此程度以上には減少し難いものと思はれます。
4. 此の殘存せる FeO は MnO , SiO_2 等の存在の爲めに還元しにくくなります。
5. 熔融點降下の合金を用ひた場合には好結果を得まして、酸素量が増しました。即ち SiO_2 , MnO 等が還元しました。
6. 合金を使用して得たる酸素量と然らざる場合の酸素量との比は各試料について略一定の値になりました。
7. 脱酸の程度の高い試料程酸素量は短時間に一定の値に達します。

本實驗は期間が制限せられた爲めに十分の實驗が出来ず、不完全の點や不徹底の點のあることは誠に遺憾であります。

終りにこの論文を編するに當つて色々の文獻を参考としましたが、こゝに其の主なるものを擧げて其の著者に對して心からの感謝を捧ぐると共に、この實驗に對して色々御指導下された俵先生及び田中先生に厚く御禮を申述べて置きます。尙ほ又、株式會社大島製鋼所の工學士伊澤藤吉氏が、御多忙中にも拘はらず、試料を御採取下さいました事に對して、厚く感謝の意を表して置きます。

Bauer O. & Deis E.:—Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, 1922.

Ledebur E.:—Leitfaden für Eisenhütten-laboratorien, 1900.

Krug:—Die Praxis des Eisenhüttenchemiker.

Orth:—Die Eisenhüttenchemie.

Pickard:—Modern steel analysis.

Wedding:—Eisenprobirkunst.

Carnegie Scholarship Memoirs of the Iron and Steel Institute, Vol. V, 1913, p. 70.

The Foundry Trade Journal, 1919, p. 502.

The Foundry, 1921, p. 759.

The Foundry, 1912, p. 429.

Stahl und Eisen, 1921, S. 1449.

Stahl und Eisen, 1920, S. 812.

Stahl und Eisen, 1919, S. 165.

Stahl und Eisen, 1919, S. 196.

Stahl und Eisen, 1882, S. 193.

Stahl und Eisen, 1925, S. 73.

以上 (終)