報 文

廃棄物の溶流現象の解析とその応用に関する実験的研究(2)

Empirical Study on Melting Characteristics and
its Application to Melting Treatment of Waste

藤 本 忠 生 *・河 杉 忠 昭 *・藤 内 博 征 *・石 原 栄 彰 *
清 水 洽 *・阿 部 清 一 *・上 林 史 朗 *

1. は じ め に
2. 外筒回転表面溶融炉内廃棄物の溶流現象
3. 廃棄物の溶流性測定法の考案
 3. 1 溶流性測定法の必要性
 3. 2 溶流性測定法の考案
 3. 3 溶流性測定の成績と考察
 (以上の項目については、本誌9月号に掲載)

4. 廃棄物の溶流性改善に関する検討

4. 1 廃棄物の溶流性に及ぼす影響因子

(1) 溶流性に及ぼす元素成分比の影響

外筒回転表面溶融炉の処理対象となる都市ごみ、下水汚泥およびそれらの焼却灰は、灰分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO などの主成分と、他に Fe 、 Mg 、 Na 、 K などの付随成分を含む。これら無機元素成分比とその構成物質の粘性について、地球化学分野では溶岩流の研究⁵⁾、製鉄工業分野では鋳滓の金属精錬や流動性などの研究⁶⁾、ガラス工業等窯業分野では製品材料の研究⁷⁾として、理論的、実験的に多くの報告がある。従って、これらの研究成果を廃棄物の溶融処理に適用すれば、溶流性改善につながると考えられる。

なかでも、地球化学分野では、金属酸化物や岩石の成因、マグマや溶岩流の物理化学的特性に関して多くの知見が得られている。表2に、岩石と廃棄物の元素成分組成の比較を示した。この表には、陸地と海底の主な構成岩石である安山岩と玄武岩の元素成分組成⁸⁾の例と下水汚泥焼却灰、都市ごみ焼却灰、高炉スラグ⁹⁾の元素成分組成を付記した。

表から明らかなように、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO に注目すると、脱水工程で無機薬品無添加の下水汚泥焼却灰

表2 岩石と廃棄物の元素成分組成の比較

成分項目	種別 中安山岩 ⁸⁾	性海 底玄武岩 ⁸⁾	下水汚泥 焼却灰	都市ごみ 焼却灰	高炉 スラグ ⁹⁾
SiO_2	59.0	49.2	46.6	33.2	31.1
Al_2O_3	17.0	15.8	18.7	10.1	13.2
CaO	6.1	11.1	3.7	16.4	37.9
Fe_2O_3	2.4	2.2	13.3	6.1	—
FeO	4.2	7.2	—	—	0.8
Na_2O	3.6	2.7	0.8	5.7	1.2
K_2O	2.1	0.3	2.1	4.0	1.7
MgO	3.2	8.5	2.1	2.3	6.2
P_2O_5	0.3	0.2	9.8	—	—
TiO_2	0.8	1.4	—	—	1.5

注) 数値は重量%、—は測定されず

元素成分組成は、安山岩のそれとよく似ていることがわかる。又、都市ごみ焼却灰や高炉スラグの元素成分組成は、玄武岩のそれと類似することがわかる。

溶岩の粘性は温度、元素成分組成などによって著しく異なり、一般には温度が高いほど、又、 SiO_2 含量の少ないものほど粘性は小さく、その溶岩流は速やかにひろがり表面の平坦な形をつくりやすいと言われている¹⁰⁾。一方、廃棄物の溶融処理では、炉内の高温で廃棄物を溶融・溶流させるが、これは温度、炉内構造とともに廃棄物の元素成分組成に影響をうけることが経験的に知られている。

以上のことから、外筒回転表面溶融炉での廃棄物溶融・溶流という操作は、人為的、かつ効率的に、溶岩の生成、流動を模したものであるとも言える。

○ CaO/SiO_2 比と溶流性の関係：前述したように CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 は廃棄物の主要成分で、これらの

*久保田鉄工㈱ Tadao FUJIMOTO, Tadaaki KAWASUGI, Hirouki FUJIUCHI,
Hideaki ISHIHARA, Koh SHIMIZU, Seiichi ABE, Fumiaki KANBAYASHI

昭和63年8月10日受理

三成分系状態図¹¹⁾を図-10に示した。

一般に、 CaO/SiO_2 比は塩基度と呼ばれ、従来から溶解炉の運転操作、レンガなど耐火物、地球化学の分野で、溶融物の融点・流動性を評価する指標の一つとして用いられている。三成分系状態図から、 CaO/SiO_2 比が0.5~1.0近辺に比較的融点の低い部分のあることがわかる。

融点の低いことと、所定温度での溶流性は必ずしも一致しないが、溶融処理では廃棄物の溶融が必要条件で、融点の低いことが極めて重要な要件である。従って、 CaO/SiO_2 比は廃棄物溶融・溶流性の指標になるが、廃棄物の構成無機成分はその種別により種々雑多で、例えば、CrやNiなど溶融困難な元素を多く含む場合もあり、 CaO/SiO_2 比や主要成分比などだけで溶流性を簡単に示すことはできない。

○ 元素成分比と溶流性の関係：粘性の低い溶融物は溶流性が高く、その粘性は、Si含量に大きく関係していることは、既往の研究から知られていることである。例として、Bottinga等¹²⁾の作成した $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ の系における SiO_2 モル分率による粘性変化を図-11に示した。図から明らかなように、 SiO_2 含量の増加とともに粘性が高くなることがわかる。

Bockris¹³⁾らは、珪酸はSiとOの強い結合により SiO_4 四面対としてOを共有し、三次元的なネットワーク構造を持つと提案し、 SiO_2 を多く含むと粘性が高くなる現象の理由づけをした。

図-10 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ の状態図¹¹⁾

図-11 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系における SiO_2 モル分率による粘性変化¹²⁾

SiとOとを主体とする化合物に、アルカリ金属酸化物 (M_2O)、或いはアルカリ土類金属酸化物 (MO) を添加すると、これら塩基性化合物は、SiとOとの間の三次元的な架橋を切断して、重合度の低下と、珪酸イオンの生成があるので、これが粘性低下に寄与すると言われている¹⁴⁾。

図-12にSzekely等¹⁵⁾の作製したスラグの粘性に及ぼす添加酸化物の影響を示した。又、Mackenzie¹⁶⁾の作製した粘性流の活性化エネルギーに及ぼす添加酸化物の影響を図-13に示した。図-12から明らかなように、スラグに Cr_2O_3 、 Al_2O_3 を添加すると粘性が高くなる。これは、CrやAlがSiとOの架橋を補強するからであると考えられる。一方、図-12、図-13から明らかなようにFe、Mg、Ca、Mn、Li、Na、K、Sr、Baなどの酸化物は、その添加率の増加に伴い、粘性を低下させることがわかる。又、図-13は、アルカリ金属

図-12 スラグの粘性に及ぼす添加酸化物の影響¹⁵⁾
(1523°C、標準的スラグの組成はFeO: 26.6%、 SiO_2 : 41.5%、 Al_2O_3 : 9.6%、CaO: 22.3%)

図-13 二成分系珪酸塩粘性流の活性化エネルギー ($E\eta$) に及ぼす添加酸化物の影響¹⁶⁾
($\eta = A \exp(E\eta/RT)$ ここで、 η : 粘性、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 A : 定数)

酸化物 (M_2O) の場合、添加率が10～12モル%付近で、アルカリ土類金属酸化物 (MO) の場合、20モル%付近で流動性がよくなることを示している。更に、熱膨脹率などの物性もこれらの添加率で急激に変化すること¹⁷⁾から、これらの塩基性酸化物がSiとOの架橋を切断し、粘性などの物性値を変化させると考えられる。

以上のことから、廃棄物の融点低下には、 CaO/SiO_2 比を0.5～1.0程度にすると調質効果があり、又、溶流性向上には、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Na_2O 、 MnO 、 CaO 、 MgO の塩基性酸化物の添加が効果的であるといえる。

(2) 溶流性に及ぼす温度の影響

溶融スラグの粘性或いは溶流性に及ぼす温度の影響について、多くの研究報告がある¹⁸⁻²⁴⁾。これらの中から、 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 、 $CaO-MgO-SiO_2$ 、 $CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2$ 、 Na_2O-SiO_2 など SiO_2 化合物の粘性と温度の関係について図示したのが、図-14である。図中の記号は各 SiO_2 化合物の種別で、この元素成分組成を表3に示す。図-14から、元素成分組成やその含有比率によって、同一温度でも粘性は大きく異なるが、何れの場合も、温度の上昇とともに指数関数的に、その粘性が低下し、100℃温度が上昇すると、粘性は約 $1/3 \sim 1/2$ に減少することがわかる。

一方、地球化学の分野でも、マグマ・溶岩流の流動性に関して多くの知見が得られている²⁵⁾。図-15に、溶岩流の代表岩石である玄武岩、安山岩と珪酸塩の温度による粘性変化を示した。図から、溶融スラグの場合と同様、100℃温度が上昇すると、粘性は約 $1/3 \sim 1/2$ に減少することがわかる。前述のように、廃棄物と天然岩石との元素成分組成はよく類似しており、廃棄物の場合にも溶融物温度と粘性の関係は同様であると推

図-14 SiO_2 化合物の粘性と温度の関係

表3 SiO_2 化合物の元素成分組成

成分項目 記号	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Na_2O	文 献
I - 1	28.0	9.2	62.7	—	—	(18)
I - 2	34.2	12.6	53.2	—	—	(19)
II - 1	24.5	—	55.0	20.5	—	(20)
II - 2	39.1	—	40.7	20.2	—	(21)
III - 1	47.5	5.8	39.5	7.3	—	(22)
III - 2	36.3	5.7	43.6	14.4	—	(19)
III - 3	37.2	5.8	49.6	7.4	—	(19)
III - 4	37.2	5.8	49.6	7.4	—	(23)
III - 5	11.3	12.1	62.0	14.6	—	(21)
IV - 1	—	—	80.4	—	19.6	(24)

注) 数値はmol%

図-15 天然の玄武岩、安山岩および単純な珪酸塩の温度による粘性変化²⁵⁾

DAA 1: $Di_{20}An_{60}Ab_{20}$, MHA: Mount Hood 安山岩, CL: Crater Lake 安山岩, NAS: $N_2O_{22.9}Al_2O_{3.10.35}SiO_{2.66.8}$, KS: $K_2O_{22.3}SiO_{3.77.7}$, DAA 2: $Di_{40}An_{40}Ab_{20}$, CRB: Columbia River 玄武岩, NS: $Na_2O_{27}SiO_{2.73}$, H: Hawaiiのソレアイト, OB: カンラン石-玄武岩, OM: カンラン石-ネフェリナイト

定され、温度上昇により溶流性が大幅に改善されることが示唆される。

4. 2 廃棄物の溶流性に及ぼす成分組成の影響

(1) SiO_2 含有率の影響

赤塚ら^{26,27)}はフィルタープレス型脱水機による下水脱水汚泥を用いて、 SiO_2 添加による廃棄物溶流性変化を検討している。フィルタープレス型脱水機による下水汚泥脱水では、一般に、下水汚泥固形物に対して30～50%の消石灰と5%の塩化第2鉄が脱水助剤として添加されるので、脱水汚泥は CaO を多く含んでいる。表4に示したように、原汚泥の CaO/SiO_2 比は7.1であるが、これに SiO_2 を添加して塩基度 CaO/SiO_2 比を0.2から7.1迄変化させた場合の溶流点M値=60、溶融点M値=30を図-16に示した。図から明らかなように、 CaO/SiO_2 比が2～7.1の範囲では溶融点、溶流点は高く調質の効果が無いが、0.8～1.4の範囲で良好な溶流性を示すことがわかる。

(2) CaO 含有率の影響

表5に示すベルトプレス型脱水機による下水脱水汚泥試料を用いて、溶流度に及ぼす CaO 添加の影響を検

表4 試料の元素成分組成

成分項目	割合
SiO_2	6.6 7
Al_2O_3	1 0.7 9
CaO	4 7.4 7
Fe_2O_3	5.1 0
MgO	1.2 2
K_2O	0.1 1
Na_2O	0.2 8
P_2O_5	6.2 9
その他	2 2.0 7

注) 数値は固形物基準重量%

表5 試料の元素成分組成

成分項目	割合
SiO_2	4 6.6 0
Al_2O_3	1 8.7 0
CaO	3.7 0
Fe_2O_3	1 3.3 0
Na_2O	0.8 0
K_2O	2.0 6
MgO	2.1 3
P_2O_5	9.8 0
その他	2.9 1

注) 数値は固形物基準重量%

図-16 廃棄物の溶流性（溶融点，溶流点）に及ぼす SiO_2 含有率の影響²⁶⁾

討し図-17の成績を得た。ベルトプレス型脱水機による下水汚泥脱水では、有機系脱水助剤を下水汚泥固形物に対して重量比0.5～1.5%添加するが、燃焼するので溶流性への影響はない。図-17からわかるように、溶流性は操作温度が1,400℃以上の時、 CaO/SiO_2 比=0.5～1.5の範囲で極めて良好である。

(3) Al_2O_3 含有率の影響

表5の試料に Al_2O_3 を添加し、溶流度に及ぼす Al_2O_3 添加の影響を調べ、図-18の成績を得た。一定の CaO/SiO_2 比のもとで Al_2O_3 含有率が増加すると、 Al_2O_3 が SiO_2 のネットワークを補強するように働き溶融処理が益々困難になる様子がよくわかる。

(4) Fe_2O_3 含有率の影響

表5の試料に Fe_2O_3 を添加した場合の溶流度に及ぼす Fe_2O_3 添加の影響を調べ、図-19の成績を得た。図

図-17 廃棄物の溶流性に及ぼす CaO 含有率の影響

図-18 廃棄物の溶流性に及ぼす Al_2O_3 含有率の影響

図-19 廃棄物の溶流性に及ぼす Fe_2O_3 含有率の影響

から、 Fe_2O_3 含有率を増加させると溶流性が改善されるが、 Fe_2O_3 含有率が20%以上になると操作温度が $1,350^\circ\text{C}$ 以下の時、再び溶流度は低下することがわかる。

4. 3 溶流性測定の際棄物溶融処理への応用

Crを主体とする無機成分を多量に含有する工場排水汚泥は、融点が高く難溶流性汚泥である。これを溶融処理し、Crを溶融スラグ中に封じ込むことを目的として、一部下水汚泥を混合し、溶流度測定からその最適混合割合を検索し、その溶融処理について種々の検討を行った。

(1) 供試汚泥

供試工場排水汚泥と下水汚泥の元素成分組成を表6に示した。この工場排水汚泥は、 Cr_2O_3 と FeO の二つを主成分とするので、 Cr_2O_3 と FeO の二成分系であると仮定すると、成分比は3:7となり、その融点は $2,100^\circ\text{C}$ となる。実際は、多成分系であるため融点はこれより幾分低いと想像できるが、工場排水汚泥単独では、外筒回転表面溶融炉による溶融処理は困難である。

(2) 溶流性測定成績

下水汚泥に工場排水汚泥を10%, 20%, 30%, 40%, 50%にそれぞれ混合し、混合汚泥の溶流度を測定し、

この成績を図-20に示した。尚、約5mgの微量サンプルをとりPt-Rh線を用いたHot-Thermocouple法²⁸⁾による溶融温度測定成績を表7に示した。溶流性測定成績より実際の溶融炉運転は混合比30%以内、主燃焼室温度 $1,350^\circ\text{C}$ 以上が適当であると判断できる。

(3) 溶融炉による溶融処理成績

下水処理場内に建設した2500型（炉内径2.5m）外筒回転表面溶融炉を用いて溶融試験を行い表8の成績を得た。

この2500型炉は、下水汚泥200~250kg/hr（固形物）の溶融処理能力を保有している。試験時には溶融炉排熱を乾燥用熱源として利用する循環球媒体型乾燥装置をプラント内で直結したため、その能力不足で、150kg/hr（固形物）の下水汚泥しか溶融できなかったが、乾燥機的能力を増強するか乾燥機を切りはなし溶融炉の単独運転をすれば200~250kg/hr（固形物）の処理は可能である。

5. ま と め

溶融処理は、処理対象廃棄物の灰分を溶融・溶流させるので、廃棄物の溶流性測定は、溶融炉の設計と運転操作の最適化に極めて重要な情報を提供する。ここ

表6 供試汚泥の元素成分組成

項目	下水汚泥	工場排水汚泥
灰分	56.6 %	72.4 %
発熱量	2570 Kcal/kg(固形物)	380 Kcal/kg(固形物)
C	22.0 %	5.7 %
H	3.2 %	2.5 %
N	3.2 %	1.0 %
燃焼性-S	0.77 %	0.69 %
燃焼性-Cl	0.21 %	0.34 %
Cd	3.8 mg/kg	14 mg/kg
T-Cr	140 mg/kg	6.93 %
Pb	230 mg/kg	940 mg/kg
Zn	0.19 %	16.9 %
As	5.5 mg/kg	10 mg/kg
CN	0.2 mg/kg	0.22 %
K	0.26 %	0.06 %
Na	0.19 %	0.52 %
Mn	420 mg/kg	710 mg/kg
Mg	0.76 %	0.46 %
Cu	430 mg/kg	1.4 %
FeO	3.9 %	24.8 %
CaO	3.68 %	2.07 %
SiO ₂	29.0 %	5.01 %
Al ₂ O ₃	8.92 %	3.38 %

(注) 数値は固形物基準重量比

図-20 溶流度に及ぼす汚泥混合比の影響

表7 汚泥混合比と溶融温度

汚泥混合比※	溶融温度※※
10 %	1100℃
20 %	1200℃
30 %	1260℃
40 %	1340℃
50 %	1480℃

※： $\frac{\text{工場排水汚泥中灰分}}{\text{工場排水汚泥中灰分} + \text{下水汚泥中灰分}} \times 100$

※※： Hot-Thermocouple法²⁸⁾による。

表8 汚泥混合物の溶融処理運転成績

供試汚泥	下水汚泥	工場排水汚泥
脱水ケーキ含水率	445kg/hr	124kg/hr
灰分量	73%	75%
乾燥汚泥量	68kg/hr	22kg/hr
乾燥汚泥含水率	181kg/hr	17%
溶融処理量	150kg/hr(固形物)	
溶融スラグ量	90kg/hr	
補助燃料消費量	25ℓ/hr	
主燃焼室ガス温度	1400~1450℃	
熱出口ガス温度	450~480℃	

では、外筒回転表面溶融炉に適した溶流性測定法を考案し、この測定法を用いて、廃棄物の溶融炉での処理性を実験的に予測できることを明らかにした。

地球化学、製鉄工業、窯業など他分野での研究成果をもとに、廃棄物の溶流性に及ぼす元素成分比や温度の影響を種々検討した。廃棄物の融点低下には、 CaO/SiO_2 比を0.5~1.0程度にすると調質効果があり、又、溶流性向上には、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Na_2O 、 MnO 、 CaO 、 MgO の塩基性酸化物の添加が効果的であることがわかった。又、温度の溶流性に及ぼす影響については、元素成分組成によって、同一温度でも粘性は大きく異なるものの、いずれの場合でも温度上昇とともに指数関数的に低下することがわかった。よって、廃棄物の場合にも、同様な関係で溶融物温度が上昇すると、粘性は低下し、溶流性が大幅に改善されることが示唆された。

廃棄物中の SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 含有率を変化させて、溶流性測定を行い、溶流性に及ぼす元素成分組成の影響を種々検討した結果、溶流性は、 CaO/SiO_2 比が0.5~1.5の範囲で、又、 Fe_2O_3 含有率の増加に伴い、極めて良好になることを実験的に明らかにした。

融点が極めて高く、溶融処理困難な工場廃水汚泥について、下水汚泥との最適混合割合を、この溶流性測定法で検索し、その結果を用いて実用規模の外筒回転表面溶融炉で溶融処理を行ったところ、溶融処理が可能であることがわかった。

謝 辞

本研究と論文作成にあたり、御懇篤なる御指導を賜った大阪大学工学部環境工学科橋本奨教授に深甚の謝意を表します。

参 考 文 献

- 綿抜邦彦著：地球は宝石箱—地球化学への招待—，培風館，p157 (1981)
- 白石 裕：スラグの物性と利用，日本金属学会会報，**19**，(10)，693 (1980)
- 高橋克明，三浦嘉也著：ガラスハンドブック，朝倉書店，p635~647 (1975)
- A. A. ベウス，L. I. グラボフスカヤ，N. V. チホノバ著，藤森夏樹訳：環境の地球化学概論，現代工学社，p14 (1980)
- 廃棄物の処理・再利用編集委員会編：廃棄物の処理・再利用—資源化へのアプローチ—，産業技術調査会，p237 (1978)
- 市川 渡著：地学通論(上巻)，廣川書店，p165 (1957)
- 日本鋳物協会編：鋳物便覧 改訂4版，丸善，p1201 (1986)
- Bottinga, Y. and Weill, D. F.: The Viscosity of magmatic silicate liquids, A model for calculation, *Am. J. Sci.*, **272**, 438 (1972)
- Bockris, J. O., Mackenzie, J. D. and Kitchener, J. A.: Viscous flow in silica and binary liquid silicates, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1734 (1955)
- 浦辺徹郎著：岩波講座地球科学 5 地球表層の物質と環境，岩波書店，p185 (1979)
- 南条道夫，早稲田嘉夫：非鉄製錬における溶錬スラグの物性と実操業との係わり，日本金属学会会報，**19**，(10)，716 (1980)
- Mackenzie, J. D.: The discrete ion theory and viscous flow in liquid silicates, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1488 (1957)
- 文献14)と同じ，p186
- Johannsen, F. and Brunion, H.: Untersuchungen zur Viskosität von Rennschlacken, *Zeitschr. Erzbergbau und Metallhüttenwesen*, **12**, p221—219 and p272—279 (1959)
- Machin, J. S., Yee, T. B. and Hanna, D. L.: Viscosity studies of system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: III, 35, 45, and 50% SiO_2 , *Am. Ceramic Soc. Jour.*, **35**, 322 (1952)
- Machin, J. S. and Yee, T. B.: Viscosity studies of system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: IV, 60 and 65% SiO_2 , *Am. Ceramic Soc. Jour.*, **37**, 177 (1954)
- Staronka, A. and Choma, E.: Badanie lepkości zuzli 3—5 składnikowych typuwielkopieci owego oraz proba interpretacji strukturalnej, *Zeszyty Akad. Nauk. Gorniczo-Hutniczejw Krakowie*, **215**, 33 (1968)
- Machin, J. S. and Hanna, D. L.: Viscosity studies of system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: I, 40% SiO_2 , *Am. Ceramic Soc. Jour.*, **28**, 310 (1945)
- Hofmann, E.: Viskositätsverhalten von synthetischen Schlacken in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur, *Stahl und Eisen*, **79**, 846 (1959)
- Heidtkamp, G. and Endell, K.: Ueber die Abhängigkeit der Dichte und der Zähigkeit von der Temperatur im Systeme Na_2-SiO_2 , *Glastech. Ber.*, **14**, 89 (1936)
- 文献14)と同じ，p199
- 赤塚 仁，阿部清一，上林史郎：下水汚泥灰分の溶融性の評価，化学工学協会第19回秋季大会研究発表講演要旨集，p62 (1985)
- 茨城県鹿島下水道事務所，久保田鉄工(株)：脱水ケーキ有効利用に関する調査報告書，p.18~26，昭和60年3月
- 太田ら：Hot-Thermocouple法の高温度化学への応用，日本金属学会会報，**19**，(4)，239 (1980)