ペレットのヘマタイト結合における 極微粒子の役割りについて*

佐々木稔**・中沢孝夫**・伊藤 薫**・近藤真一***

On the Role of Fine Ore Particles in Hematite Bonding of Pellet

Minoru SASAKI, Takao NAKAZAWA, Kaoru ITO and Shinichi KONDO

Synopsis:

The pulverized Brazilian hematite ore and the ground magnetic concentrates of Swedish and Marcona ores were pelletized and fired under various conditions. By investigating the packing states of the ore particles in the dry balls and their behavior in firing processes, the followings were clarified. In the pelletizing of the hematite ore, the very fine particles (under $1\sim 2\mu$), which coated the coarser ones, contributed a great deal to the increase in the density of the green pellet. In firing, the fine particles combined the coarser ones by forming bridges between them and the bridges grew with firing time resulting in strong pellets. After the size of the bridges exceeded several microns, the strength of the pellet increased rapidly without a remarkable decrease in the porosity.

While, the fine particles in the magnetic concentrates were unable to play the important part in pelletizing by reason of the formation of the magnetic flocks, which were not broken up by grinding. The strength of the pellets, in the first stage of the oxidizing firing, depended on the size and number of the hematite bonds (i. e. the oxidation degree of the magnetite and the content of the fine particles). However, the degree of the grain growth of the hematite came to determine the strength in the latter. The formation of the compact hematite shell, which hindered the permeation of oxygen gas into the pellet, was prevented by oxidizing previously the magnetite more than fifty percent at the lower temperature range.

(Received 20 June, 1967)

1. 緒 言

最近高炉装入原料としてのペレットの評価が高まるにつれて、品質に対する要求も高度になりつつあり、それを決める要因についての詳しい検討がなされている。

さて、ヘマタイト結合になるペレットに関しては、高強度のものを得る目的から、主として原料鉱石の一層の微粉化が行なわれつつある。しかし、焼成過程で鉱粒の結合が進みペレットが強化される中での、これらの極微粒子の役割りを明確にした報告はほとんどない。ここでは、乾ボール中での鉱粒の充てん構造を調べ、さらに焼成過程での鉱粒の変化を追求して、赤鉄鉱ペレットおよび磁鉄鉱ペレットにおける極微粒子の役割りを明らかにした結果を述べることにする。

2. 実験試料および方法

2.1 原料鉱石

高純度の赤鉄鉱としてはブラジル鉱石、磁鉄鉱としてはスウェーデンおよびマルコナ磁選精鉱を選び、これを粉

砕あるいは摩砕して粒度分布をいろいろ変えた原料粉をつくつた。これらの化学組成と粒度分布は、Table 1および2に示した。なお、磁鉄鉱系原料粉の粒度分布は、試料を低温で酸化したのち沈降天秤で測定したものである。

2.2 造粒および焼成方法

造粒は直径 50cm のディスク型ペレタイザーを使用し、適正水分域で造粒時間を十分長くとり、生ボールの密度をできるだけ高くするようにした。

ペレットの焼成に使用した装置は、Fig. 1に示した。焼成方法は、まずシャモット質のバスケットに12個の乾ボールを入れ、下部の導入管をつうじてバスケット底部の孔から 1 l/min の速さで空気を流しながら、所定の速度で降下させて加熱する。所定温度で必要時間保持したあと、たたちにバスケットを吊り上げて空気中で冷却した。なお、焼成速度は結合機構を解明するためのゆ

* 昭和41年10月、42年4月本会講演大会にて発表
昭和42年6月20日受付

** 八幡製鉄(株)東京研究所

** 八幡製鉄(株)東京研究所 理博

Table 1. Chemical composition of raw ores.

Ore	T.Fe (%)	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Brazil	69.62	—	0.34	0.21	—	—
Sweden	71.50	29.65	0.45	0.30	0.10	0.38
Marcona	70.09	22.18	1.39	0.48	0.23	0.20

Table 2. Size distribution of ores for balling.

		+325 mesh content (%)	—325 mesh content (%)	—10 μ content (%)
a	I	32.2	67.8	8.8
	II	20.1	79.9	12.5
	III	14.2	85.8	17.8
	IV	8.3	91.7	21.5
	V	6.6	93.4	24.7
	VI	3.1	96.9	27.1
b	I	50.2	49.8	7.6
	II	45.6	54.4	10.1
	III	39.4	60.6	13.7
	IV	22.1	77.9	19.6
	V	19.7	80.3	21.4
	VI	14.4	85.6	25.4
c	I	31.5	68.5	9.2
	II	24.4	75.6	16.3
	III	21.6	78.4	19.8
	IV	17.7	82.3	22.9
	V	15.6	84.4	25.6
	VI	11.8	88.2	32.4
	VII	4.9	95.1	43.9

a) Brazil ore b) Sweden ore c) Marcona ore

Fig. 1. Experimental apparatus for firing of pellet.

るやかな昇温と長時間の保持, およびある種の焼成炉で行なわれるような急速な昇温と短時間の保持などの条件を考慮して選定した。

3. 赤鉄鉱ペレットのヘマタイト結合

ブラジル鉱石を粉砕してつくつたペレットは, 焼成過程において赤鉄鉱ペレットに典型的に現われる結合状態を示す。したがってこれを詳細に検討することにより, ヘマタイト結合における極微粒子の役割りを明らかにすることができる。以下にその結果を述べる。

3.1 原料ボールの性状

Fig. 2 に原料の生ボールとそれを 105°C で乾燥した乾ボールの性質を示した。生ボールおよび乾ボールの強度は原料粉中の -10μ 含有量と直線的比例関係をもっているが, これは URICH ら¹⁾の結果ともよく一致する。ここで乾燥時の収縮 (体積収縮率にして 1~2% 以下) を無視して生ボールの見かけ密度が乾ボールのそれに等しいと仮定したときの, 鉱粒の間隙を埋める結合水の飽和度を計算してみると 97~99% になるので, これらのボールはいずれも capillary 域で造粒されたことがわかる。したがって, 細粒側での粒度分布が異なる原料を使用して一定の水分飽和度で造粒した場合には, 生および乾ペレットの強度は -10μ 含有量に比例すると考えても, 実際上差しかえないと思われる。なお, 生ボールの含水比を見ると, -10μ 含有量が増えるにつれて下が

Fig. 2. Physical properties of wet and dry balls of Brazil ore.

1) dry ball 2) fired at 1200°C 3) fired at 1250°C 4) fired at 1300°C 5) fired at 1350°C
a) reflection b) transmission (3/5)

Photo. 1. Microstructure of dry ball and fired pellets of Brazil ore.

っているが、それが 25% を越すと頭打ちの傾向を呈するようになる。また、乾ボールの見かけ密度も同様で、その最高到達密度は約 4.1 g/cc と真密度の約 80% で、これは広い粒度分布をもつ一般の実用粉体の最高充てん率²⁾に近いものである。

さて、Photo. 1-1) の反射、透過の 2 つの写真を見てわかるように、乾ボールは大、中、小の鉱粒がいずれも 1μ 以下の極微粒子群で被覆された状態で充てんされており、従来考えているような大きな鉱粒の間隙をより小さな鉱粒で順々に埋める構造はとっていない。なお、透過写真で見られる角状の空隙は研磨の際の鉱粒脱落孔である。この結果から、造粒は見かけ上極微粒子によって 1 種の slime coating を受けた鉱粒が水で結合されて行なわれるもののように思われる。したがって、生ボールおよび乾ボールの性質には、含有量のかなり少ない(おそらく数% 以下の)極微粒子が非常に大きく影響するのも当然と考えられる。

3.2 焼成条件とペレットの性質

ペレットの焼成実験を行なうにあたっては、実際の shaft 型の炉で行なわれるゆるやかな昇温焼成、travelling grate 型の炉における急速昇温焼成、および結合機構を解明するための保持時間の長い焼成、これらの 3 つを考慮して条件を設定した。すなわち、昇温時間を 10~120 min, 所定温度での保持時間を 20 min とするものと、昇温が 10 min で保持時間を 10~60 min とする 2 つの系列の実験を行なつて、昇温および保持時間が焼成ペレットの性質におよぼ

す影響を調べた。Fig. 3 にはブラジル鉱石 II (−325 mesh が 79.9%) を原料としてつくつたボールの焼成結果を示した。

まず昇温時間の影響をみると、気孔率はほとんど変わらないのに圧壊強度は昇温時間の長いものほど高値を示している。これは昇温速度によつてペレット内での酸化鉄粒子の結合状態にちがいのあることを示唆するものである。また、昇温時間が 120 min のものは高温域で強度が低下しているが、その原因はペレットの表面に肉眼でやつと認められるほどの微小な亀裂が存在することによるものであり、そしてこれはつぎに述べる保持時間が長い場合でも同様である。そこで閉鎖孔を測定してみると、これらは亀裂があるにもかかわらず保持温度が同一

Fig. 3. Relation between crushing strength and firing conditions (Brazil ore-II).

Fig. 4. Relation between -10μ content of raw ores and the physical properties of fired pellets (Brazil ore).

他のペレットに比べて閉鎖孔率が高くなっている。焼成過程で空孔の閉鎖が進んだヘマタイト結合ペレットは、冷却中に熱応力による歪みが生じて亀裂を発生したものと推定される。

一方、保持時間については、昇温 10 min という条件下ではペレットの圧壊強度の向上にそれほど大きな効果は見られず、保持時間を 10 min から 60 min にのばしても数 10 kg 程度高くなるにすぎない。したがって、酸化鉄粒子の結合状態におよぼす保持時間の影響は少ないと考えられる。

さて、原料粉鉱石中の極微粒子が生および乾ペレットの性質に重要な役割りを果たしていることはすでに前節で述べたが、焼成ペレットについても同様のことが予想される。そこで、焼成ペレットの気孔率および圧壊強度と原料鉱石中の -10μ 含有量の関係を調べてみると、Fig. 4 に昇温 10 min, 保持 20 min の例を示したように、これらの間には各温度ごとに直線関係が得られ、やはり 10μ 以下の極微粒子の存在が決定的であることがわかる。

3.3 焼成過程における極微粒子の挙動と結合機構

これまで述べたように、乾ペレット中での極微粒子の存在状態および焼成ペレットの諸性質と原料鉱石中の

-10μ 含有量の関係から赤鉄鉱を原料とするペレットのヘマタイト結合において極微粒子の果たす役割りは決定的であると考えられる。そこで、各温度における焼成ペレットの極薄研磨薄片をつくつてその顕微鏡組織を克明に調べたが、以下それについて述べる。

Photo. 1 には、原料鉱石の -10μ 含有量が 17.8% のものを昇温 10 min, 保持 20 min で $1200\sim 1350^\circ\text{C}$ において焼成したペレットの顕微鏡写真を示した。 1200°C では、乾ボールにおいて大小の鉱粒を被覆したりあるいはその空隙に充てんしていた 1μ 以下の極微粒子は完全になくなり、それらが焼結し、たがいに連結した $2\sim 3\mu$ の微結晶に成長して、大小の鉱粒を結びつけているのが観察される。ペレット内の空隙は乾ボールに比べていちじるしく減少しているが、空孔はまだ小さく、その形も角張ったままの状態にあるのが、透過写真からよくわかる。 1250°C になるとそれらの微結晶は成長して数 μ になるが、粗粒の形状にはあまり大きな変化が現われていない。

焼成温度がさらに高くなると、粗粒を連結する小結晶は 20μ 以上になり、同時に空孔の断面はほぼ円形を示すようになる (Photo. 1-4, 5)。しかし、測定結果では閉鎖孔が非常に少ないので、これら空孔のほとんどは外部につうじた管状のものになつていると思われる。なお赤鉄鉱ペレットの焼成が進むと粗粒間に $2\sim 3\mu$ から 10 数 μ の粒子が現われて粗粒の橋渡しをすることを URICH らりは見出しているが、上述の乾ボールおよび焼成ペレットの薄片観察によつて、この小粒の生成、成長機構は解明されたものと考えられる。

このように、大小の鉱粒を被覆していた原料中の極微粒子群から小結晶が生成、成長し粗粒を結合してペレット強度を保っていることがわかつたので、つぎに各温度で焼成したペレットについて強度の担い手になっているこれら小結晶の粒径を測定した。その結果を Table 3 に示したが、ペレットの気孔率と圧壊強度もあわせて記した。これを見ると、ペレットの強度を決定的に左右するのは気孔率であるが、粗粒を結合している小結晶の大きさ（数ではなく）もかなりの程度まで影響することがわかつた。KNUDSEN⁹⁾ は等球粉を原料とした焼結体（ただし脆性破壊を起こすもの）の強度を気孔率および結晶粒径の関数として求めたが、構成粒子の粒度分布が広い酸化鉄ペレットの場合には、結晶粒径と粗粒を結合している小結晶のそれにおき代えて考えるならば、ペレットの強度は気孔率とその結晶粒径で決まると見なしてもよいであろう。

Table 3. Size of "bridging" grains and properties of fired pellets.
(Pulverized Brazil ore-II)

Time for attaining the holding temp.	Holding temp. (°C)	Size of "bridging" grains (μ)	Properties of pellets	
			Porosity (%)	Crushing strength
	(dry ball)		25.6	0.78 kg
10 min	1200	2 ~ 3	20.4	230
	1250	3 ~ 4	19.8	389
	1300	5 ~ 8	17.9	525
	1350	10 ~ 15	16.4	622
60 min	1100	2 ~ 3	23.2	100
	1150	3 ~ 4	22.4	150
	1200	5 ~ 7	20.2	312
	1250	7 ~ 10	19.1	545
	1300	15 ~ 20	17.0	633
	1350	20 ~ 30	16.0	728

Fig. 5. Relation between -10μ content of raw ore and apparent density of dry balls (magnetite ore).

4. 磁鉄鉱ペレットのヘマタイト結合

スエーデン磁選精鉱を摩鉱してつくつたペレットは、磁鉄鉱ペレットのもつとも典型的な結合機構を示す。それに対してマルコナ磁選精鉱ペレットは高温域において一部スラグ結合に変わるといふ特殊なものである。ここでは前者を中心に焼成過程での結合機構と極微粒子の役割りを述べることにしたい。

4.1 原料ボールの性状

Fig. 5 に -10μ 含有量と乾ボール密度の関係を示した。スエーデンおよびマルコナ磁石ペレットは原料粉中の極微粉の量が増えても、ボール密度にほとんど変化が現われない。前章で述べた赤鉄鉱（ブラジル）ペレットに比べてこのように違う原因は、磁選精鉱を原料とする造粒では充てん機構が異なるためと思われる。

そこで、原料ボールの充てん構造を明らかにする目的で種々の方法を試み、比較的低温域で酸化してヘマタイト化し、透過光で観察できるような試料をつくつて調べるのがもつともよいことがわかった。700°C で 1hr 酸

化したペレットの極薄薄片の透過写真が Photo. 2-1 b) である。もちろん、ある程度焼結が進んでいて原料ボールの組織とは若干違つていることを考慮しなければならないが、大きさの揃つた空孔が多く存在すること、極微粒子が多数凝集したと思われる小粒が粗粒間に介在することなどの点は、赤鉄鉱の乾ボール (Photo. 1-1 b) を参照) とまったく異なるものである。磁選精鉱を原料とした造粒で極微粒子がある集団をなして充てんされるのは、残留磁化にもとづく磁気凝集体が造粒過程で単位粒子として挙動するためと考えられる。磁選精鉱を摩鉱してそのまま沈降天秤で測定してみると、細粒子の増加は全然現われてこない。こうした事実からも極微粒子が磁気凝集体を形成していることが推定される。

以上のごとく、磁選精鉱の造粒においては原料粉中の極微粒子は磁気凝集体を形成して充てん密度を高める役割りを果たしえず、原料粉の摩鉱の効果はきわめて少ない。なお、この造粒機構については、今後さらに詳しく検討する必要があると考えられる。

4.2 磁鉄鉱ペレットの結合強化機構

磁鉄鉱ペレットが酸化気流中で焼成されると、マグネタイトの鉱粒は酸化されてヘマタイトの多結晶体粒子になるとともに、鉱粒表面は非常に荒れた状態に変わる。ヘマタイトの焼結は内部拡散機構で進むので等球粉の場合ならば温度一定のときには焼結速度（空隙の減少速度）は粒径の $2/3$ 乗に逆比例する。もちろん、粒度分布のあるマグネタイト鉱粒の酸化物が焼結する速度は理論的に解くことはできないが、分布がこれと同じく密なヘマタイトに比べれば、見かけの焼結速度ははるかに速いことになるであろう。磁鉄鉱ペレットの焼結性がよく、高強度のものが得られやすい理由はここにある。

さて、酸化気流中であれば磁鉄鉱ペレットのヘマタイ

Fig. 6. Change of FeO content and the physical properties of pellets fired at low temperature range (Sweden ore).

ト結合は上述の機構で進むが、ペレットが強化される機構は焼成条件によってそれぞれ異なる。すなわち、低温域でのペレット強度がマグネタイトの酸化度とヘマタイト微結晶の再結晶に依存すること、急速焼成した場合の未酸化マグネタイト核の残留による強度低下、酸化と焼

結を2段階に分けて行なうときの強度のいちじるしい向上という現象が、強化機構の違いを現わしている。これらについて以下に実験結果を述べる。

4.2.1 低温域におけるペレットの強化機構

Fig. 6 には、昇温過程でのペレット強度を調べる目的から行なつた、昇温 30 min, 保持時間ゼロの 1000°C 以下での焼成結果を示す。ペレット中の FeO は 400°C から次第に減少し、この付近からマグネタイトの酸化が起こつてヘマタイト結合が始まることを現わしている。以後温度が高くなり酸化度も上がるにつれてペレットの強度も増しているが、この間原料粉中の極微粉含有量の多いものほど強度が高いので、ペレット強度は鉍粒を結合する hematite bond の数に依存すると考えられる。

さて、気孔率が変わらないにもかかわらず、600~800°C で強度がいったん停滞したあと、900~1000°C でふたたび向上するのは非常に興味深い。そこで、-10 μ 含有量が 25.4% のものについてペレットの組織変化を Photo. 2-2)~6) で調べてみると、600~800°C では大小の鉍粒は表面から相当に厚く酸化層ができていますが、もとの粒子の外形をとどめている。しかし、900°C になるとマグネタイトの酸化はほぼ終了して鉍粒はいずれも円味を帯びており、さらに粗粒内部には小さな空隙が多数認められるようになる。後者は酸化を受けて生成したヘマタイト微結晶の粒成長が進行して鉍粒の外形が変わつたものであるが、同時にその粒成長過程で、マグネタイトがヘマタイトになるときの密度変化によって発生する空隙が寄り集まり、顕微鏡下で観察できるほどの大きさの空隙に成長したのである。

1) dry ball 2) fired at 600°C 3) fired at 700°C 4) fired at 800°C 5) fired at 900°C 6) fired at 1000°C
a) reflection b) transmission (3/5)

Photo. 2. Microstructure of fired pellets of Sweden ore.

H; hematite shell, M; magnetite core (4/7)

Photo. 3. Macrostructure of fired pellets of Sweden ore.

以上の事実を総合すると、600～800°C で強度が停滞する原因は、個々の鉱粒内部で酸化が進んでも鉱粒間の接触面積がほとんど増加しないことにあり、900°C 付近でペレットの気孔率の変化なしに強度のいちじるしい上昇が現われるのは、ヘマタイト微結晶の粒成長が急速に進んで鉱粒間の接触面積が増えたためと考えられる。

4.2.2 急速焼成した場合のペレット強度

travelling grate 型焼成炉での焼成に近い条件として所定温度に到達させるまでの時間を10 min、保持20 minを選び、種々の実験を行なった。以下にスウェーデンおよ

びマルコナ鉱石の -10μ 含有量が異なる、それぞれ2つの例をあげて述べることにする。Fig. 7に示したように、両者は強度が極大となる温度が存在する。しかし、その温度は両者でいちじるしく違っている。

Photo. 3に、スウェーデン鉱石ペレットの巨視的組織の1例を示したが、外側にはヘマタイトの殻が生成し内部にはマグネタイトの核が残留している。この2重構造の形成は、COOKE⁵⁾らが明らかにしたように生成したヘマタイト層が密な殻になって内部の未酸化マグネタイトへの酸素供給を阻害するからである。この殻は焼成保持温度の高いものほど薄くしかもち密である。したがって、ペレットの強度に極大が現われるのは、強

度を定める殻の厚さとち密さが温度に関して逆の傾向を示すためと考えられる。

マルコナ鉱石の場合は 1250°C をすぎるとふたたび強度が上がっているが、これはすでに報告⁶⁾したごとく、随伴する脈石中の MgO が Fe_2O_3 の酸素解離圧を高め、分解生成した FeO と脈石が反応してスラグ融液ができる結果、液相を介しての焼結が急速に進行してペレットの気孔率を下げるからである。

4.2.3 予備酸化焼成法におけるペレット強度

焼成ペレット中に未酸化のマグネタイト核を残さないためには、低温域で予備酸化することが必要である。スウェーデン鉱石の原料粉中の -10μ 含有量が7.6および25.4%の2種類のペレットについて、600, 700, 800°C まで30 min かけて昇温しながら酸化（その酸化度は Fig. 6を参照）し、以後1250°Cまで10 minで上げてそのまま20 min保持した結果、焼成ペレット中の FeO 含有量はいずれも0.5%以下になった。したがって、低温域において酸化度ですくなくとも50%以上予備酸化しておけば、高温域での酸化は十分に進むものと考えられる。

以上、適正な予備酸化条件がわかったので、つぎにスウェーデンおよびマルコナ鉱石の原料粉粒度の異なるペレットにつき、700°C まで30 minで昇温し、以後の昇温時間を10 min、所

Fig. 7. Relation between holding temperature and crushing strength of fired pellets without preliminary oxidation (magnetite ore).

定温度での保持時間を20 minとして焼成した。結果は一括して Fig. 8 に示した。ペレット強度は焼成温度に対して直線的に上昇し、しかも原料粉中の -10μ 含有量が多いものほど高くなっている。これは前章で述べた赤鉄鉱ペレットに似た傾向であるが、 -10μ 含有量に対する依存性はそれに比べるとはるかに低く、やはり磁気凝集体を単位として造粒されたことの影響が大きく現われたものと考えられる。なお、マルコナ鉱石の場合に高温でペレット強度のいちじるしい増加が起こるのは、発生した融液を介して液相焼結が行なわれ、ペレットのち密化が急激に進むためである。

5. 結 言

赤鉄鉱および磁鉄鉱を原料とするペレットにつき、代表的ないくつかの鉱石を選んで造粒、焼成し、鉱石粒子の挙動と変化を調べ、結合機構と其中的極微粒子の役割りを明らかにした。

5.1 ブラジル鉱石を原料とした赤鉄鉱ペレットでは、

(1) 原料粉中の極微粉含有量は、一定水分域で造粒されたボールの密度と強度を決定する。乾ボールの構造から、極微粒子の多くは造粒過程において大小の鉱粒表面を被覆した、一種の *slime coating* の状態で充てんされると推定された。

(2) これらの極微粒子は、焼成ペレットの性質に決定的な影響をおよぼすが、焼結の初期では極微粒子群から生成した $2\sim 3\mu$ の微結晶で大小の鉱粒が結合され、焼結が進むにつれてそれらは粒成長し数 μ 前後の微粒子となるが同時に空孔の急激な減少を伴ってペレット強度は向上すること、さらに中小の鉱粒まで含めたヘマタイトの結晶成長が起こる時期に入ると気孔率の目立つた減少なしに強度が飛躍的に高まることが確かめられた。

5.2 スエーデンおよびマルコナ 磁選精鉱を原料とする磁鉄鉱ペレットでは、

Fig. 8. Relation between holding temperature and crushing strength of fired pellets with preliminary oxidation.

(1) 原料粉中の極微粒子は造粒時に小さな集団をなして充てんされるが、これは残留磁化によって形成される磁気凝集体が単位粒子として挙動するためと考えられる。

(2) 比較的低温域では、ペレット強度は最初原料粉中の極微粉含有量とマグネタイトの酸化度に依存するが、ヘマタイト微結晶の粒成長が進むとその進行度によって規制されるようになる。昇温過程で予備酸化したものは高温域での焼成によって高強度のペレットになるが、原料中の極微粉含有量は強度にあまり大きな影響を与えない。

文 献

- 1) D. M. URICH and T. M. HAN: Agglomeration, Ed. by H. A. KNEEPER (1962), p. 669 [Intersci. Pub.]
- 2) 久保, 水渡: 粉体 (1962), p. 208 [丸善]
- 3) F. P. KNUDSEN: J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959), p. 376
- 4) R. L. COBLE: J. Appl. Phys., 32 (1961), p. 789
- 5) S. R. B. COOKE and T. E. BAN: Trans. AIME, Min. Eng., (1952), p. 1053
- 6) 佐々木, 中沢, 近藤: 鉄と銅 (投稿中)