

論 文

UDC 669.162.282 : 622.341.1-188 : 669.162.263

ペレットの還元過程における金属鉄殻の生成
および融着について*

成 田 貴 一**・前 川 昌 大***

Formation of Metallic Iron Shell and Its Mutual Cohesion
during the Reduction of Iron Ore Pellets

Kiichi NARITA and Masahiro MAEKAWA

Synopsis:

An investigation has been carried out on the behavior of pellets during the reduction in the lower part of blast furnace. Pellets samples taken from an industrial blast furnace were large and very hard masses, whose section showed a zonal structure; a spherical envelope of metallic iron was formed in the external part of each pellet and unreduced core remains in the central part.

When pellets become such a large mass with unreduced ore in the blast furnace, this core must be reduced by direct reduction in the liquid state after melting of this mass. In consequence, the blast furnace performance becomes undesirable, with an increase of coke rate, for example.

We have studied therefore, in the first step, on the properties of pellets samples taken from the blast furnace and, in the second step, on the condition on metallic iron shell formation and its mutual cohesion in order to obtain the fundamental data. The results obtained are as follows:

(1) The chemical analysis and microscopic investigation into the pellets taken from the blast furnace shows that the shell consists of much metallic iron, a little wustite and slag. Its melting point is 1560°C. On the other hand, the core consists of much wustite, and small amounts of metallic iron and slag. Its melting point is 1360°C.

(2) When a pellet prereduced to wustite is reduced by reducing gas containing 30% CO + 70% N₂ at 1200°-1250°C during 30-60 minutes, a dense metallic iron shell of about 1.5 mm in thickness is formed.

(3) Strong mutual cohesion takes place among pellet particles, by heating pellets having metallic iron shell in the atmosphere of N₂ at 1250°-1300°C during 30-60 minutes under a load of 1.0 kg/cm².

1. 緒 言

ペレットが高炉に装入されたのち、銑鉄とスラグに分離するまでの過程でおこる現象はきわめて複雑であり、ガス還元にもともなう体積の増加および減少、粒子の破壊など比較的低い温度領域における現象と軟化、融着、スラグの溶融、分離、鉄の浸炭および溶融など高温領域における現象とに大別される。前者についてはこれまでに数多くの研究がおこなわれているが、後者についての研究は少なく、たとえば江本ら¹⁾のコークス存在下での1450°CまでのCOガスによる還元、HAVERKAMP²⁾らのペレットの溶融時の挙動、斧ら³⁾の軟化溶融帯での収縮および圧損、中谷ら⁴⁾の小型シャフト炉における初期

溶融帯でのペレットの挙動等に関する研究などが報告されているにすぎない。これは実験室的検討で高温領域における現象を定量的に把握することがむずかしいことによるものと考えられる。しかしながら最近実炉の解体による炉内の状況および装入物性状に関する調査研究^{5)~10)}が行われるようになり、高温領域におけるペレットの挙動をペレットの性質、還元条件などの面から深く追求することが要求されるようになった。これは高温でのペレットの性状が高炉の軟化溶融帯の通気抵抗などに関連して、生産性、燃料比および棚吊り、スリップの発生などの炉況に影響をおよぼすためである。

高温帯におけるペレットの挙動に対しては、脈石成分の組成、鉄酸化物およびmetallic Feの軟化点、溶融点、

* 昭和46年10月本会講演大会にて発表 昭和51年7月26日受付 (Received July 26, 1976)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

*** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd.)

焼結性、種々の温度における粘度、表面張力などの物性値ならびにペレットの気孔率、気孔半径の分布が関与するので、基礎的には、上記諸因子についてのデータをもとにして考察することが必要であるが、本研究では基礎的研究にさきだち、実際の高炉の高温領域から採取した集塊状のペレット試料について冶金学的見地から調査するとともに、実験室的にペレットの集塊状化の条件を決定し、その実験結果をもとにして高炉の高温領域におけるペレットの挙動について検討をおこなった。

2. 高炉炉内試料の調査

2.1 試料

高炉の羽口ブローパイプ破損時、羽口先端部に存在していた装入物の大塊を酸素-アセチレンによつて溶断して、その1部を試料として用いた。なおこのとき破損した羽口ブローパイプからかなり多量のコークスが噴出していたので、このとき採取した試料は羽口レベルよりも上のレベルから、コークスの噴出時に急激に降下したものと推定される。

羽口ブローパイプ破損時に高炉内に滞留していたペレットの装入前のおもな特性値はつぎのとおりである。

T.Fe : 59.59%, FeO : 0.14%, SiO₂ : 4.6%, CaO : 5.7%, Al₂O₃ : 2.2%, CaO/SiO₂ : 1.24, 圧潰強度 : 360 kg/p, 気孔率 : 25.7%, 粒度 (-5 mm) : 6.3%.

これらの値から判断して、このペレットは高炉に通常装入されているものであり、とくに品質上問題となるものではない。

2.2 調査方法

高炉炉内から採取した集塊状の試料は、直径が約 40 cm の大きいものであったので、あらかじめ適当な大きさに高速切断機を用いて切断し、さらに旋盤により直径 15 mm φ、高さ 20 mm の円筒型試料を調整し、光学顕微鏡による鉱物組織の観察、X線マイクロアナライザーによる定性および定量分析、融点測定などをおこなった。なお融点の測定にさいしては試料の断面をよく観察して、metallic Fe にまで還元が進んでいる部分と wustite にまで還元が進んでいる部分とに分けて試料を採取し実験に供した。



Photo. 1. Macrostructure of massive pellets taken from blast furnace.

2.3 調査結果

2.3.1 マクロ組織

高炉炉内から採取した集塊状ペレットのマクロ組織は、Photo. 1 に示したように、zonal structure を呈しており、Photo. 1 の白色部は金属鉄を示し、個々のペレット粒子の外周部には金属鉄殻が形成されていることがわかる。そうして各ペレットの金属鉄殻が互いに融着して全体としてひじょうに強固な集塊を形成している。いつぼうペレットの核芯は肉眼的にはほとんど metallic Fe はみられず、酸化物の段階にあることがわかる。

ペレットが高炉内において、上記のような集塊になると、未還元の状態にあるペレットの核芯には還元ガスがほとんど到達しなくなり、ガス還元の色度はひじょうに遅くなる。したがつてこの核芯の鉄酸化物が metallic Fe にまで還元されるためには、集塊状ペレットが熔融温度にまで加熱され、核芯が流出してコークスとの接触または C 飽和溶鉄との接触が必要である。

2.3.2 化学組成

金属鉄殻および核芯に分けて採取した試料の化学分析結果を示すと Table 1 のとおりであり、未還元の核芯では、ほとんどすべての Fe は wustite 相として存在しており、metallic Fe は約 4.02% にすぎない。いつぼう金属鉄殻では、Fe の約 90% は metallic Fe にまで

Table 1. Chemical composition of pellets taken from blast furnace.

	T.Fe	FeO	M.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	C	Mn	P	S	Si (+SiO ₂)
Unreduced core	69.35	70.48	4.02	2.89	1.60	3.65	0.62	—	—	—	—	—
Metallic iron shell	80.04	8.80	75.24	—	—	—	—	0.20	0.16	0.036	0.149	1.56

還元されており、wustite は 8.8% にすぎない。金属鉄殻の C 量は 0.2% であり、浸炭の程度は小さい。なお Si 量は 1.56% であるが、これは分析試料採取時、metallic Fe の部分のスラグが混入し、スラグ中の SiO₂ 成分の Si が Si の定量値に加算されたうたがもあり、Si の定量値がすべて metallic Fe 中に固溶した Si とは考えられない。

2.3.3 光学顕微鏡的組織

Photo. 2 はペレットの核芯、中間および外周部のそれぞれ 2ヶ所(左, 右)の光学顕微鏡的組織を示したものであり、核芯はほとんど大部分が wustite 相であり、球状化した wustite 粒子の間にスラグ相、少量の metallic Fe 相ならびに気孔が観察される。いつぼう外周部は大部分が metallic Fe 相であり、その間に少量の wustite 相、スラグ相ならびに気孔が認められる。中間部は metallic

Fe 相の多い部分と wustite 相の多い部分がみられる。いずれにしても高炉炉内から採取したペレットは気孔が少なく、緻密であることが特徴である。さらに光学顕微鏡的組織の特徴として、metallic Fe 相と wustite 相が明確に分離し、wustite 粒子はほぼ球状に、また metallic Fe の相境界もなめらかな状態を呈しており鉄粒子が凝集している。これは約 1000°C の比較的低い温度におけるペレットの還元実験でみとめられる wustite 粒子のまわりに金属鉄が縁状に生成している組織とひじように異なっている。したがって実炉から採取した本試料では wustite 粒子の一部分が metallic Fe にまで還元されたのち wustite と metallic Fe とがそれぞれ凝集して分離する程度の高い温度にまで加熱されたものと推定される。

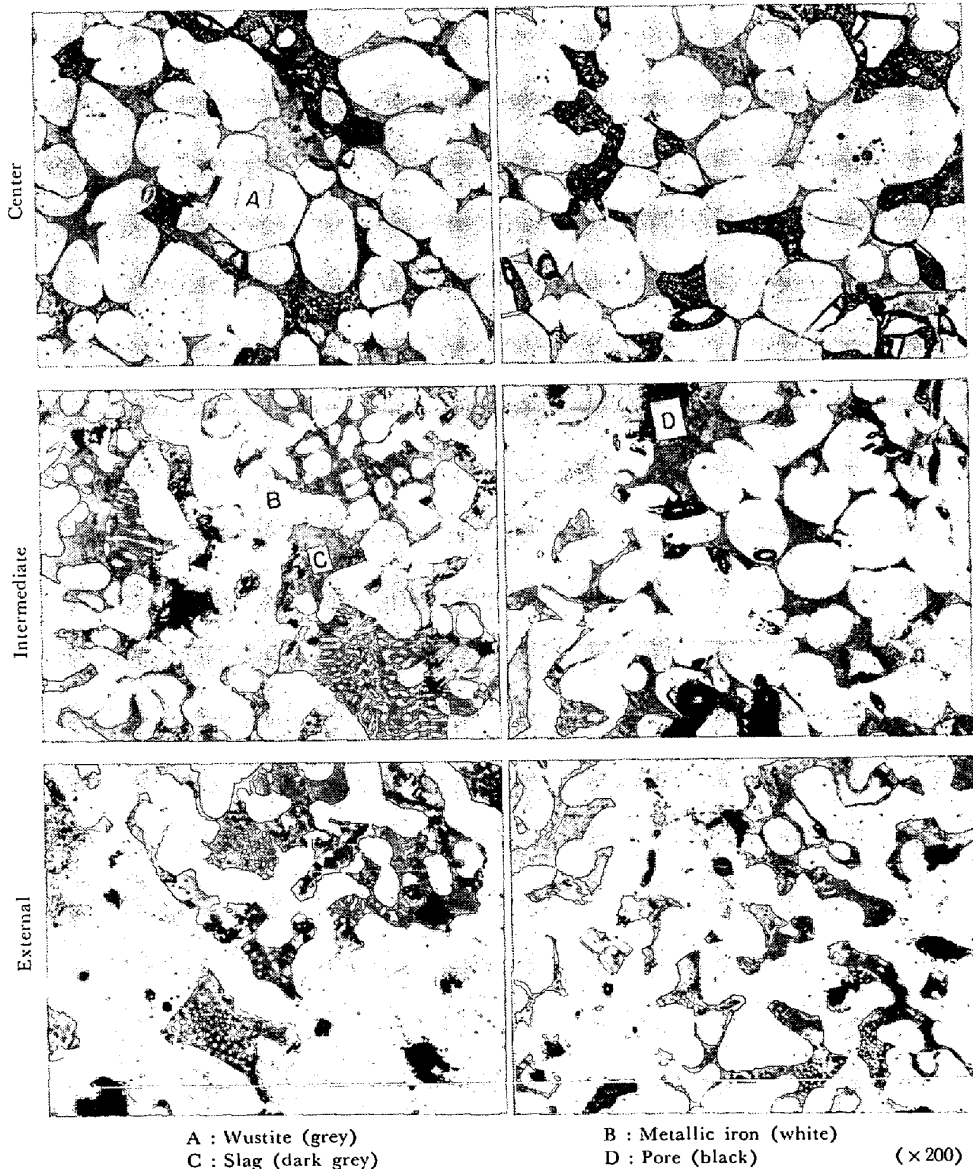


Photo. 2. Microstructure of massive pellets taken from blast furnace.

2.3.4 溶融温度

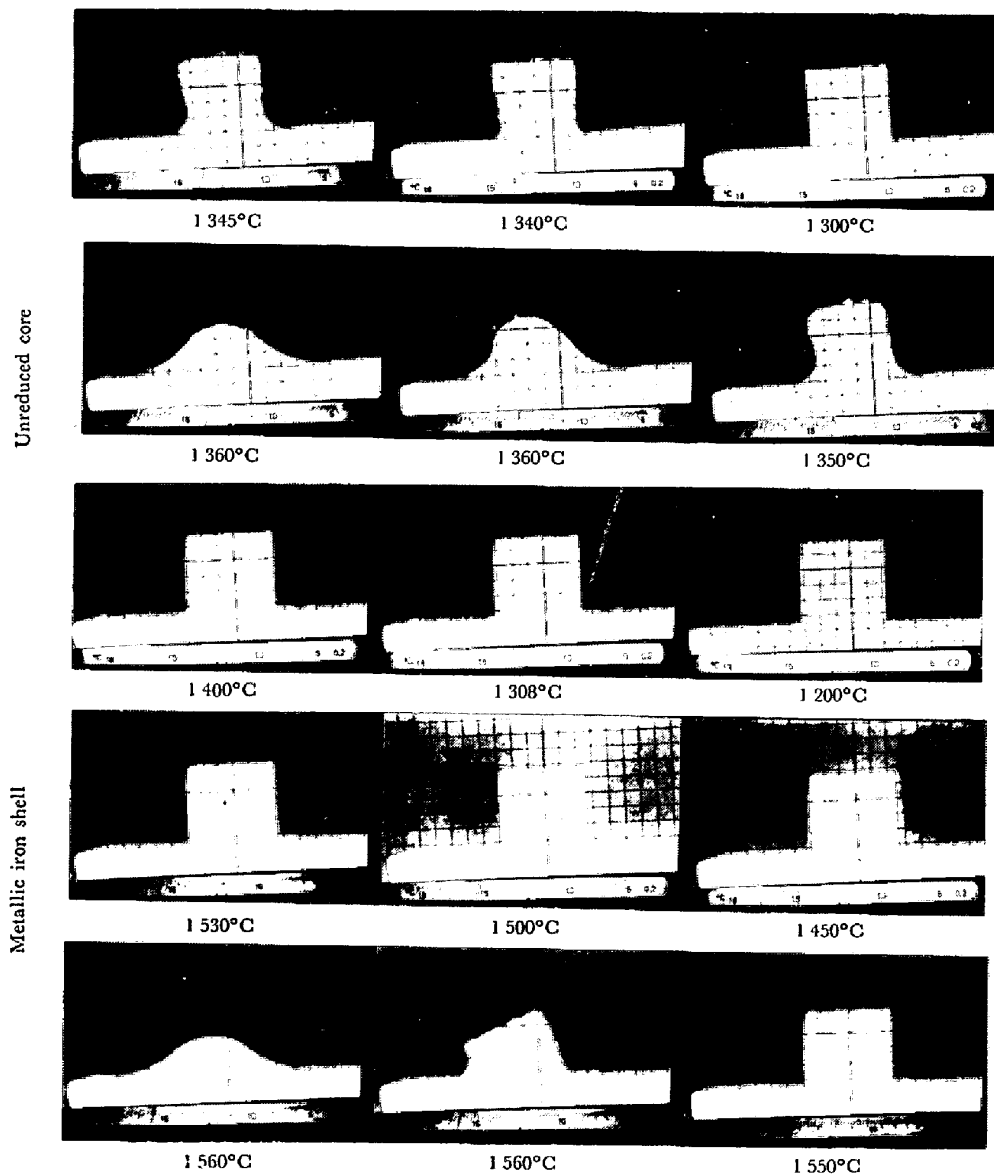
高炉炉内から採取したペレットの核芯と金属鉄殻の各部分に分けて加熱顕微鏡を用いて、つぎに示す方法にしたがつて溶融温度を調べた。おのおのの試料を微粉碎して2 mm ϕ \times 2 mm の円筒型ブリケットに成形し、これを電気炉内に置いたのち、Ar 雰囲気中で1000°C までは約10°C/min、1000°C 以上では約3°C/min の昇温速度で加熱しながら、試料の溶融状態を観察し、必要に応じて写真撮影をおこなった。溶融温度としては、試料が半球状になる温度を採用した (Photo. 3)。

この実験結果によれば、核芯部の半球点は1360°C であり、これは wustite の最低溶融温度1371°C に近く金属鉄殻部の半球点は1560°C であり、これは metallic Fe の溶融温度に近いことが明らかにされた。したがつ

て集塊状化ペレットが、たとえば1400°C の温度域に降下した場合、金属鉄殻は固体の状態にあるが、その内部に液相を包含するような状態が生ずることになる。HAVE-RKAMP らは不活性ガス雰囲気中での部分還元鉱石の溶融実験を行ない、部分還元鉱石では周辺の金属鉄と核芯部の残留 magnetite は、それらの間にある wustite よりも溶融点が高いので、wustite 部分が溶融しても固体状態にとどまり、この部分の溶解は最後になることを示している²⁾。このように、ペレットの溶融過程は予備還元の状態と密接な関係がある。

2.3.5 X線マイクロアナライザーによる解析

Photo. 2 に示した光学顕微鏡的組織にみられる metallic Fe, wustite およびスラグの各相が共存する部分を X線マイクロアナライザーで走査した結果を Fig. 1 に



(×20/23)

Photo. 3. Melting point of reduced pellets taken from blast furnace.

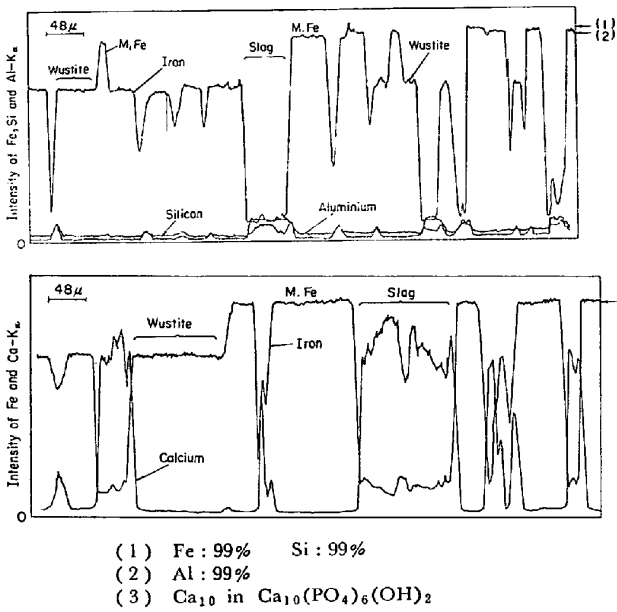


Fig. 1. Change of intensity of Fe, Al, Si and Ca-K_α on the section of pellets taken from blast furnace.

示す。Fig. 1によれば、Fe, Si, Al, Ca の分布から3相が明確に区分できる。Fig. 1に示したX線マイクロアナライザーの結果からスラグ中の SiO₂ 量は約 28%, Al₂O₃ 量は約 16%, CaO 量は約 36% であり、このスラグ中に FeO が約 1.4% 溶解していることが推定される。

3. ペレットの金属鉄殻の生成および融着の再現実験

つぎに高炉炉内から採取したペレットと類似の zonal structure を有する集塊状のペレットを実験室で再現し、その生成条件を推定する実験を試みた。

3.1 供試試料

供試ペレットは神戸製鉄所の原料を用いてバッチキルンにより焼成したものであり、その化学組成および物理特性値はつぎのとおりであつた。

T.Fe : 59.95%, FeO : 0.36%, SiO₂ : 4.50%,
 CaO : 5.60%, Al₂O₃ : 2.15%, MgO : 1.34%, CaO/
 SiO₂ : 1.24, 気孔率 : 28.9%, 圧潰強度 : 245 kg/p,
 粒度 : 13 mm.

このペレットを CO-CO₂ 混合ガス (CO : 60%, CO₂ : 40%) 雰囲気中、900°C で 4 h 加熱し Fe 酸化物が wustite になるように予備還元したのち、金属鉄殻の生成の実験に用いた。

3.2 実験結果

3.2.1 ペレットの金属鉄殻の厚さ

wustite まで予備還元したペレット約 100g を内径 65

mm φ の耐熱鋼製 (SUS 42) の反応管に入れ、CO-N₂ 混合ガス (CO : 30%, N₂ : 70%) を 15 l/min 流して、900°, 1000°, 1100°, 1150°, 1200° および 1250°C で、それぞれ 10~120 min 還元すれば、ペレットは Photo. 4 に示したように、いずれもおおむねトポケミカルに FeO-metallic Fe の還元が進行している。

Photo. 4 において、ペレットの表面に近い白色の部分 は酸化鉄が metallic Fe にまで還元された部分であるがこの金属鉄殻の厚さは 1000°C よりも 1100°C の場合のほうが同一時間では大きくなるが、さらに温度が高くなり、1150°~1200°C になると殻の厚さは小さくなり、また殻の部分は Photo. 5 に示したように金属鉄のシタリングにより緻密化する。1250°C では殻の厚さはいちじるしく小さくなり、また時間の経過とともにほとんど増加しないことがわかる。

3.2.2 ペレットの還元率

Fig. 2 は内径 47 mm φ のアルミナ磁製管内に、wustite まで予備還元した4個のペレットを Pt 線で作つたかごに入れてつるし、種々の温度で 3h, CO-N₂ 混合ガス (CO : 30%, N₂ : 70%) を 2 Nl/min 流して還元した場合の還元曲線を示したものである。Fig. 2 によれば 900°C から 1100°C までは、還元温度が高くなるにしたがつて還元速度は大きくなるが、1200°C の還元では時間が約 80 min 以後になると、還元速度が小さくなり、

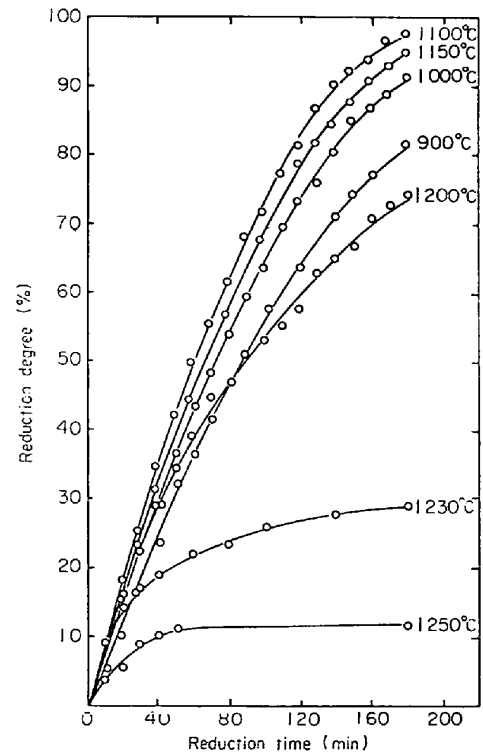


Fig. 2. Relation between reduction time and reduction degree.

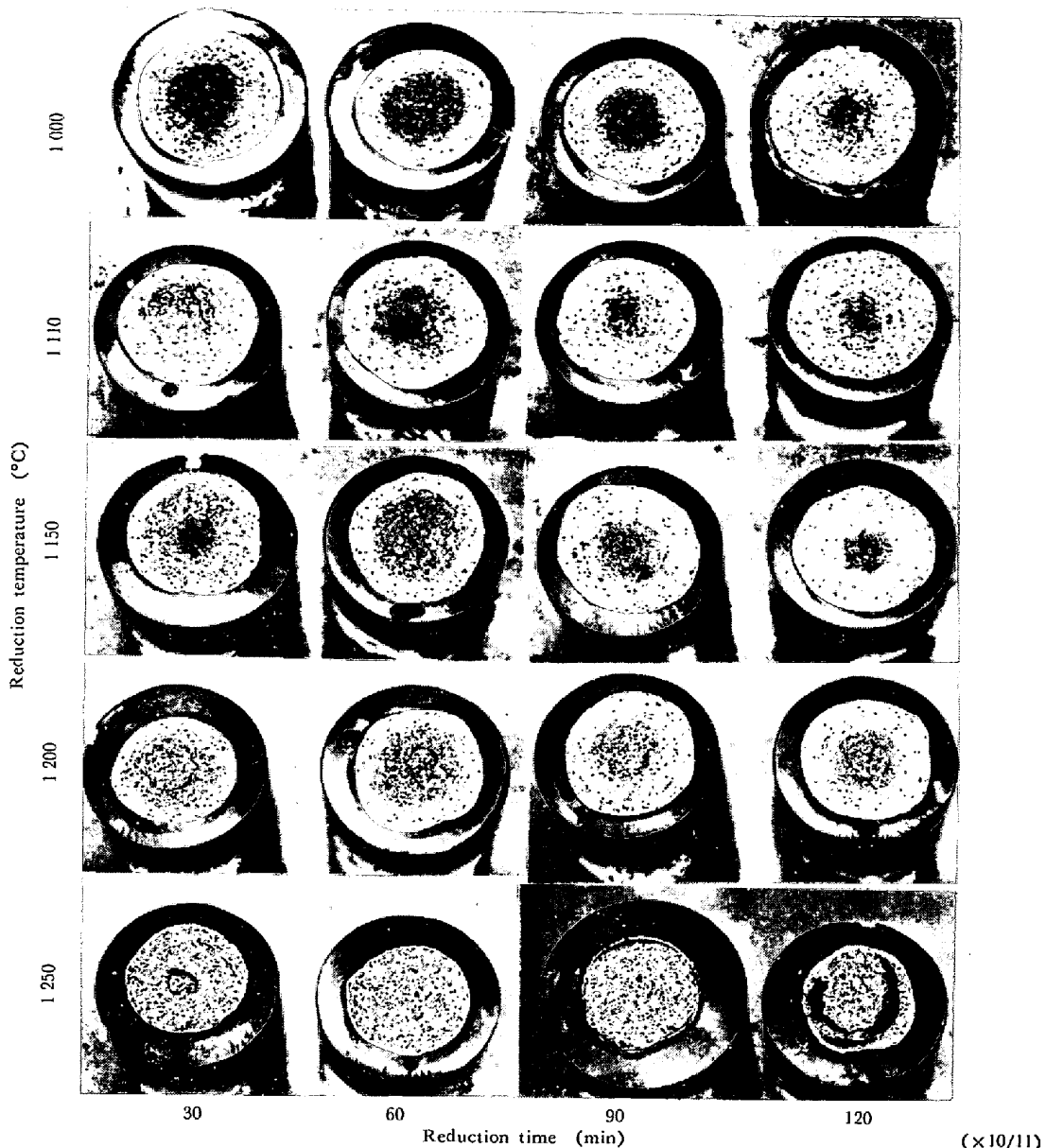


Photo. 4. Macrostructure of reduced pellets.

900°C の場合の還元曲線よりも低くなる。さらに還元温度が 1230°C になると還元速度はいちじるしく小さくなり、1250°C では還元率は 50 min で約 10% となり、50 min 以後は還元率はほとんど変化せず還元停滞が起こる。

Fig. 2 に示した還元実験の結果から、ペレットの wustite→metallic Fe へのガス還元は 900~1200°C の温度範囲においては時間の経過とともに進行し、metallic Fe の生成量は比較的にやく増加していくが、1230°C 以上の温度においては、ペレットの外周部の金属鉄殻がシンタリングするとともに、スラグおよび wustite 相の軟化による緻密化によつて、ペレット内部へ還元ガスが透過しにくくなるため、還元が停滞するものと考えられる。江本¹⁾らによると脈石成分をほとんど含まない純酸

化物ペレットを還元した場合、1300°C の高温でも還元がよく進行するが、本実験におけるように脈石成分を約 14% 含むペレットでは、高炉炉内においては約 1200°C の温度領域までにガス還元されずに残留した未還元の酸化鉄（主として wustite）は溶解したのちに、(1) または (2) の反応式にしたがつて、metallic Fe にまで還元されることになると考えられる。

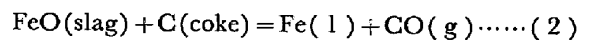
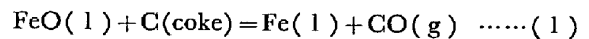
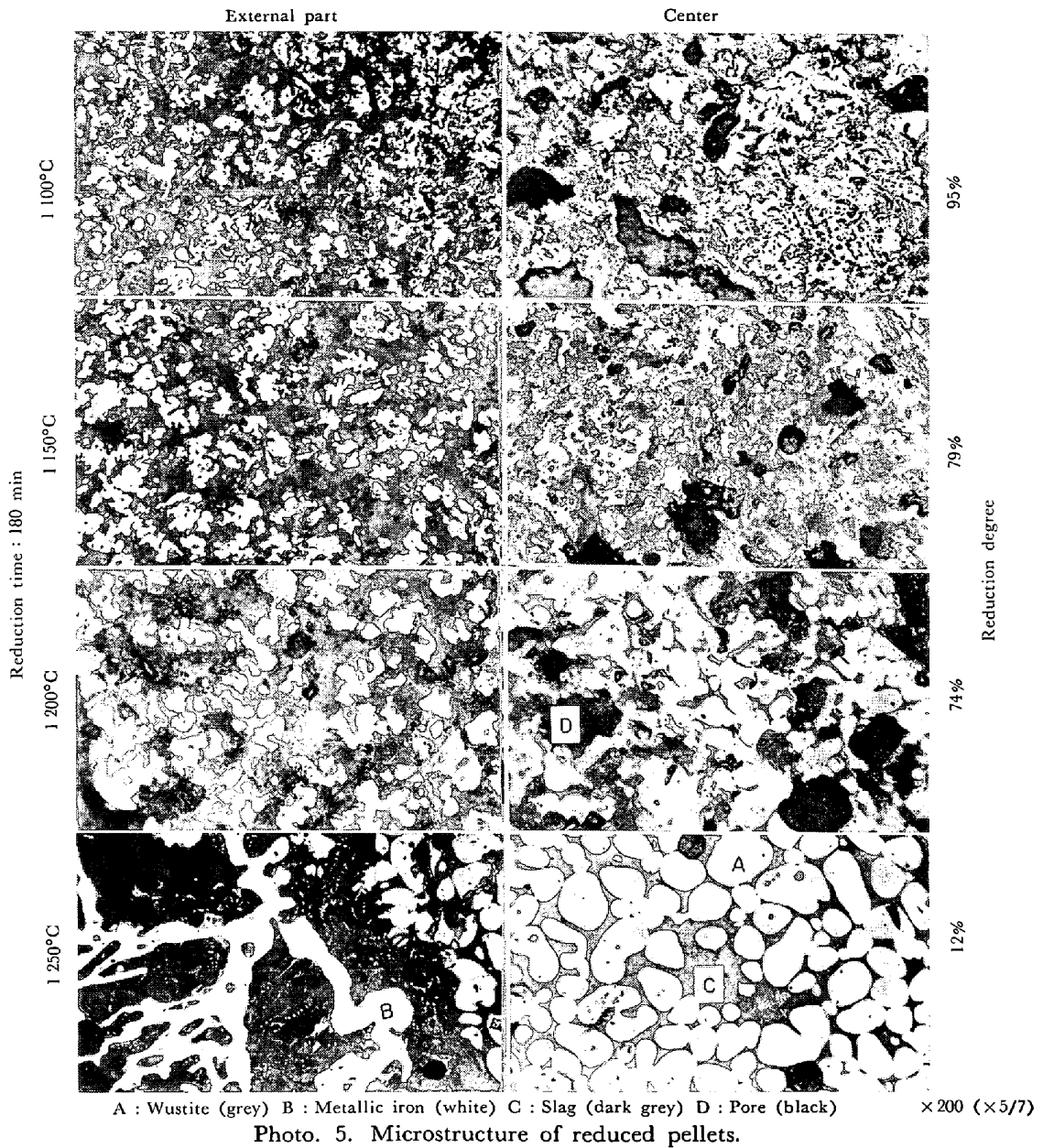


Photo. 5 は種々の条件下で還元されたペレットの断面の光学顕微鏡的組織を示したものであり、ペレットの外周部では酸化鉄はほとんどすべて metallic Fe にまで還元されているが、核芯は wustite の段階にあることが認められる。また Photo. 5 によると、還元温度が高くな



るにしたがつて、殻部の metallic Fe はシンタリングしだいに metallic Fe の結晶粒は粗大化することがわかる。とくに 1250°C の場合は Photo. 4 に示したように metallic Fe はペレットの表面をコーティングするようなフィルム状になっており、これを 200 倍で観察すれば Photo. 5 のように metallic Fe が連続しているため、還元ガスはこのフィルムを通過してペレットの内部に透過することは困難となり、還元の進行は停止するものと考えられる。

3.2.3 還元後のペレットのみかけ比重

Fig. 3 は種々の条件下で還元したのち、JIS M8716 により測定したみかけ比重を示したものである。還元温度が 900°~1100°C の範囲では、みかけ比重は温度によってほとんど変わらず 2.4~2.6 であるが、1200°C では

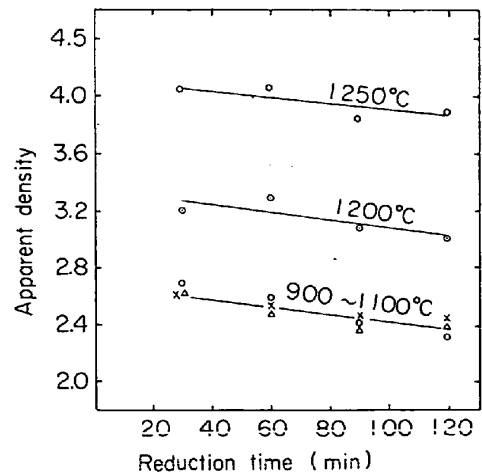


Fig. 3. Relation between reduction temperature and apparent density.

3.0~3.2, 1250°Cでは 3.8~4.0 となり, 1200°C 以上ではみかけ比重の温度依存性はいぢるしく大きくなる. このことは1200°C 以上でペレットのシンタリングの程度が大きく, その結果ペレットが緻密化し, 気孔が減少することを示している. また Fig. 4 から定温で還元する場合, ペレットのみかけ比重は還元時間が長くなるにともなつて小さくなるのがわかる.

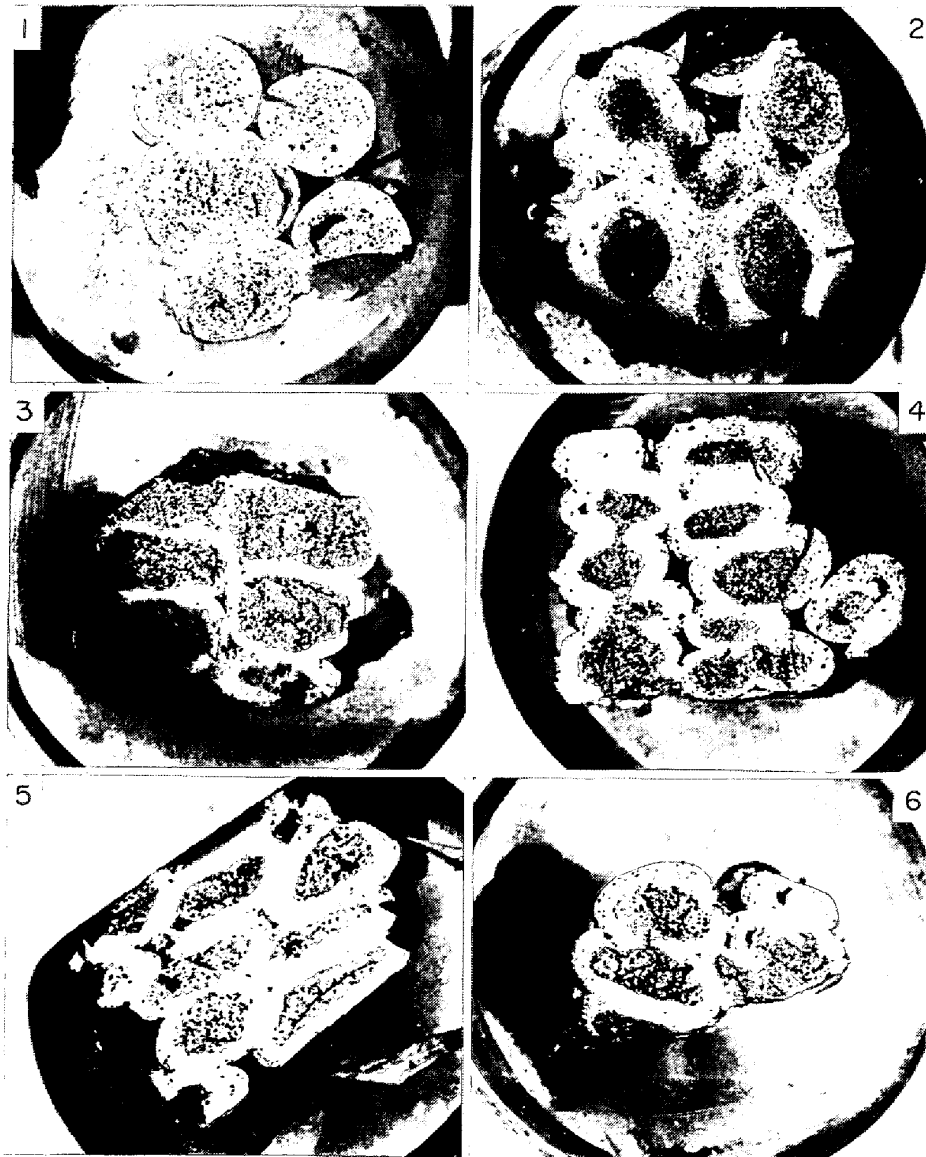
3.2.4 金属鉄殻を有するペレットの融着実験結果

金属鉄殻を有するペレットの融着実験は以上の実験結果をもとにして, wustite まで予備還元したペレットを CO-N₂ 混合ガス (CO : 30%, N₂ : 70%) を 15 l/min 流して, 1200°C で 60 min 間還元し, 厚さ約 1.5 mm

の金属鉄殻を有するペレットを作成して, このペレットを用いておこなつた.

金属鉄殻を有するペレット約 100 g を内径 60 mm φ の耐熱鋼製 (SUS 42) の反応管内に入れ, N₂ 雰囲気中で所定の荷重, 温度および時間のもとで加熱した. このときの実験条件は Photo. 6 に示したとおりである.

Photo. 6 は実験の結果得られた融着ペレットの断面の巨視的組織を示したものであり, これによると, 荷重 0.8 kg のもとで, 1200°C で 30 min 加熱した場合, ペレットの融着の程度は小さく, 金属鉄殻と未還元核芯の境界も明瞭ではない. しかしながら荷重 1 kg/cm² のもとで, 1250°C で 30 min 加熱した場合には, 金属鉄殻



Experimental condition : Atmosphere : N₂

No.	1	2	3	4	5	6
Load (kg/cm ²)	0.8	0.8	1.0	1.0	0.5	1.0
Temperature (°C)	1200	1200	1250	1300	1300	1300
Time (min)	30	90	30	10	30	90

(×20/23)

Photo. 6. Zonal structure of pellets after cohesion test.

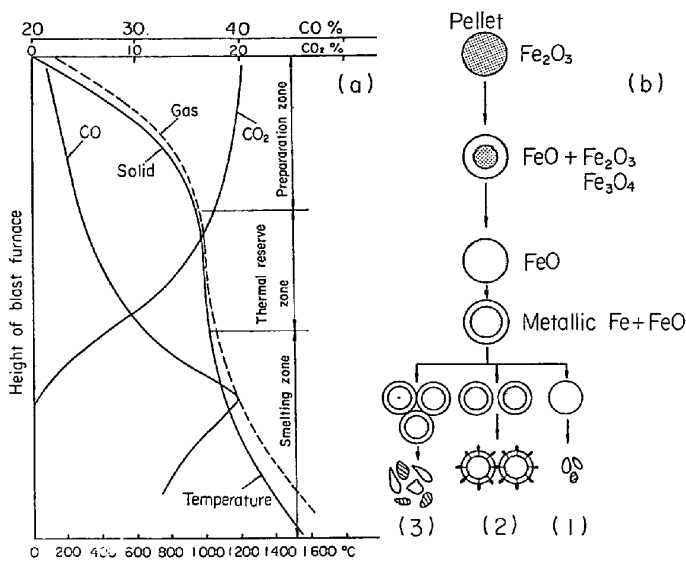


Fig. 4. Schematic reduction process of pellets in the blast furnace.

と未還元核芯の境界はかなり明瞭になり、さらに 1 kg/cm² のもとで、1 300°C、10 min、0.5 kg/cm² のもとで、1 300°C、30 min および 90 min となるとペレットの融着はいちじるしく進行し、また金属鉄殻と未還元核芯の境界が明瞭になつてくる。

4. 考 察

ペレットの高炉炉内における還元過程は、Fig. 4 に示したように、まずペレットの全鉱球が一様に wustite になり、ついで下部帯に降下するにともない、ペレットの外周部から wustite→metallic Fe の還元が進み、金属鉄殻の生成がはじまる。wustite→metallic Fe の還元は巨視的にはトポケミカルに進むので、ある時点においては wustite の核芯が残留していることになり、このような状態にあるペレットはその後におかれる条件によつてつぎの3種の過程を経る可能性が考えられる。

(1) 還元ガスによる wustite→metallic Fe の還元が継続して進行し、ペレットの全鉱球が一様に metallic Fe まで還元されたのち、metallic Fe への浸炭の程度に相応した温度にまで昇温して熔融し、金属鉄とスラグに分離する。

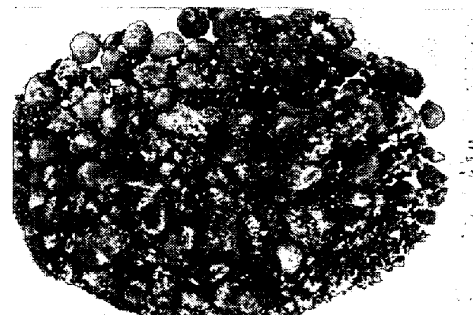
(2) wustite の核芯を有するペレットが wustite および初期スラグの融点まで加熱され、ペレット内部の wustite および初期スラグが熔融して、金属鉄殻をとおして外部に流出する。このようにしてペレットから分離した wustite および FeO を多量に含有する初期スラグはコークス床を流下する間に metallic Fe にまで還元される。

(3) wustite の核芯を有するペレットが集合し、荷重下で金属鉄殻が融着して大きい集塊を形成する。この場合は、各ペレットの核芯部の wustite およびスラグは熔融したとしてもペレットの外部に流出できないので、集塊状のペレット全体が熔融するまで還元されない。

Fig. 4 (b)の(1), (2), (3)は上述の(1), (2), (3)の場合を模式的に図示したもので、炉内サンプルの実例より求めたものである。本稿で調査した集塊状のペレットは、集塊状化の再現実験結果をもとにすれば、(3)過程を経て生成したものと考えられる。この場合が高炉操業において最も重大な問題となるが、実験室で得られたペレットの集塊状化条件 (wustite まで予備還元したペレットを CO-N₂ 混合ガス (CO : 30%, N₂ : 70%) により 1 200°C で 60 min 還元し金属鉄殻を生成させ、さらにこのペレットを荷重 0.5~1.0 kg/cm² のもとで 1 300°C において 30 min 間加熱する) は高炉炉内にみられるものであるので、ペレットの被還元性、炉内分布状態によつては、ペレットが高炉炉内で集塊状化する可能性のあることを示すものである。

しかしながらこの現象はペレットと焼結鉱との混合装入ならびにペレットの炉内分布の改善、さらに高温において還元停滞を起こしにくいようにペレットの化学成分 (例えば MgO, CaO/SiO₂) を調整することなどにより防止できると考えられる。すなわち Photo. 7 はペレットと焼結鉱との混合装入による荷重還元実験により得られた試料の外観を示したものであるが、これによれば金属鉄殻を有するペレット粒子間に焼結鉱の粒子が混在するので、ペレット粒子相互の融着は生じ難くなつている。

またペレットを高炉に装入する場合、アーマ・プレート⁹⁾を十分に活用してペレットの炉内での偏在を防止すれば、集塊化を防ぐことができると考えられる。



Reduction condition⁹⁾ :
 temperature 200~1 100°C
 gas CO 30%+N₂ 70%
 15 l/min
 Sample : pellets 50%, sinter 50%
 size 10~16mm

Photo. 7. Pellets and sinter mixture after reduction test under load.

つぎにペレットを小粒化すれば、比較的高い温度領域における wustite→metallic Fe の還元速度が大となるので、集塊状化温度に加熱されるまでに、核芯まで metallic Fe にまで還元され溶融後の FeO (l) の C による直接還元率は低くなると考えられる。

5. 結 言

以上の調査ならびに実験結果によれば高炉炉内において金属鉄殻を生成したのち、条件によつては wustite の核芯を有する状態でペレットの相互融着が起こり、集塊状化することが明らかにされた。集塊状化したペレットは還元ガスおよび固体コークスとの接触が困難となるのでガス還元および還元鉄の浸炭がおくれ、したがってペレットがより高い温度帯に降下しないと銑鉄とスラグの溶融分離が起こらないという高炉操業の上で好ましくない現象が問題となる。

しかしながらこの現象はペレットと焼結鉱の混合使用、ペレットの炉内分布の改善、ペレット成分の調整ならびにペレットの小粒化によつて、比較的容易に防止できるものと考えられるが、これらの防止対策については、今後さらに検討する必要がある。

文 献

- 1) 江本房利, 館 充: 鉄と鋼, 56 (1970) 10, p. 1301
- 2) K. D. HAVERKAMP, H. P. SCHULZ, M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 39(1968) 5, p. 319
- 3) 斧 勝也, 肥田行博, 重見彰利, 児玉惟孝: 鉄と鋼, 61 (1975) 6, p. 777
- 4) 中谷文忠, 渡辺正次郎, 吉永真弓, 中村文夫: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, S287
- 5) V. N. MURAV'EV, N. I. EFANOVA, I. D. BALON, I. Z. BUKLAN, N. M. MISHCHENKO: Stal in English, (1970) 8, p. 591
- 6) V. N. MURAV'EV, V. Ya. LYADOVA, N. I. EFANOVA, I. D. BALON, N. M. MISHCHENKO: Stal in English, 1970, 10, p. 768
- 7) 神原健二郎, 萩原友郎, 重見彰利, 近藤真一, 金山有治, 若林敬一, 平本信義: 鉄と鋼, 62(1976) 5, p. 535
- 8) 下村泰人, 西川 潔, 有野俊介, 片山 力, 肥田行博, 磯山 正: 鉄と鋼, 62 (1976) 5, p. 547
- 9) 佐々木稔, 斧 勝也, 鈴木 明, 奥野嘉雄, 吉沢謙一, 中村 隆: 鉄と鋼, 62 (1976) 5, p. 559
- 10) 佐々木寛太郎, 羽田野道春, 渡辺雅男, 下田輝久, 横谷勝弘, 伊東孝夫, 横井 毅: 鉄と鋼, 62 (1976) 5, p. 580