

褐鉄鉱多配合時の焼結原料に必要な核鉱石の条件

大友 崇穂*・高崎 康志*・川口 尊三*²

Properties of Core Ore Required for Sinter Mixture under Large Amounts Usage of Limonitic Ores

Takaho OTOMO, Yasushi TAKASAKI and Takazo KAWAGUCHI

Synopsis : The fluidity of melt formed in the sintering process of iron ores is an important factor for producing a high-strength sinter. When using a large amount usage of limonitic ores as core ore of the quasi-particle of sinter mix, it is predicted that the fluidity of formed melt decreases, because the solid ratio in the melt increases by an acceleration of the assimilation of the core ore with the melt.

In order to control the assimilation of limonitic ore, basic researches were conducted using a modeled briquette, which consisted of a disk-shaped iron ore core and a shell layer of fine mixture composed of Fe_2O_3 and CaCO_3 reagents. Assimilation rate of various iron ores was measured, and then solid phase ratio in the melt was calculated based on the phase diagram of $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system. According to the calculated solid phase ratio in the melt, the fluidity of melt was discussed. The results obtained are summarized as follows:

Fair linear relations were obtained between the porosity of core ore after dehydration and the combined water content of the ore. The assimilation rate of core ore at a specified temperature was represented as a function of the porosity of core ore after dehydration and the holding time at the temperature. The diameter and the apparent density of core ore influenced the calculated solid phase ratio in the melt. It was suggested that an optimal sinter structure was achieved by mixing a large and dense core ore at about 20 mass% in raw mix.

Key words: iron ore; sintering; iron ore sinter; limonitic ore; assimilation rate; fluidity of melt.

1. 緒言

我が国で使用される焼結用鉄鉱石の50%以上を輸出している豪州産鉄鉱石は、焼結性の良好な赤鉄鉱資源の枯渇化の進行に伴い、結晶水を比較的多く含有するピソライト鉱石やマランバ鉱石等の褐鉄鉱系鉱石の比率が急速に増加する傾向にある^{1,2)}。褐鉄鉱は加熱に伴う結晶水の解離により鉱石自身が多孔質化し、焼結過程で生成する融液との接触面積が増加するため、融液への同化が優先的に進行するという特徴がある。このため、融液中には同化した多数の酸化鉄粒子や鉱石粒子が存在し、それにより融液の流動性が低下することが容易に推察できる。一方、高炉スラグ需要の低迷や高微粉炭吹込み (PCI) 操業に伴う高炉通気性確保のため、主原料である焼結鉄のスラグ成分量の低下が求められている³⁾。焼結鉄中のスラグ成分量低下は融液生成量の低下を意味する。したがって、鉄鉱石の褐鉄鉱化とスラグ成分量低下は原料擬似粒子の塊成化挙動や焼結ケーキ強度に大きく影響することが予想でき、最適な原料設計法について検討する必要があると考えられる。

多孔質メソモザイク組織焼結研究会では、褐鉄鉱多配合・スラグ成分量低下時の焼結法としてMEBIOS (Mosaic

EmBedding Iron Ore Sintering) 複合造粒装入法を提案している⁴⁻⁶⁾。これは同化を抑制する緻密な粗大球と同化を促進する高CaO組成の原料を別途調整後混合装入することにより、高生産性で高品質焼結鉄の製造を指向したものである。しかし、粗大球のサイズ、密度および配合量等を決めるためには粗大球となる褐鉄鉱の同化挙動等の基礎性状についての検討が必要と考えられる。鉄鉱石の同化挙動については種々の報告があり⁷⁻¹⁰⁾、いずれも褐鉄鉱の同化速度が大きいことを指摘している。しかし、鉱石の同化速度の定量的解析や、同化に伴う融液の流動性に関する報告は少ない。

本研究では、褐鉄鉱多配合時の同化制御に関する基礎研究として、種々鉄鉱石の加熱後気孔率および同化速度の評価、および同化に伴う融液の流動性 (融液中固相割合) の変化について検討し、擬似粒子中の核粒子に求められる条件について検討した。

2. 実験方法

原料として、ヘマタイト鉱石のA鉱石、マランバ系鉱石のM, O, L鉱石、ピソライト鉱石のK鉱石、およびヘマ

原著論文: ISIJ Int. Vol. 45 (2005), No. 4, pp. 532-537

平成18年3月7日受付 平成18年5月1日受理 (Received on Mar. 7, 2006; Accepted on May 1, 2006; originally published in ISIJ Int. Vol. 45, 2005, No. 4, pp. 532-537)

* 秋田大学工学資源学部 (Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata Gakuen-cho Akita 010-8502)

* 2 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition and combined water (CW) of iron ores (mass%).

Ore	T.Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CW
A	67.69	0.74	0.98	2.08	1.12
M	63.91	0.05	2.42	0.81	4.79
O	65.08	0.01	0.86	0.34	5.79
L	62.66	0.02	1.59	0.96	7.36
K	56.70	0.67	5.50	2.60	10.83

CW: Combined water

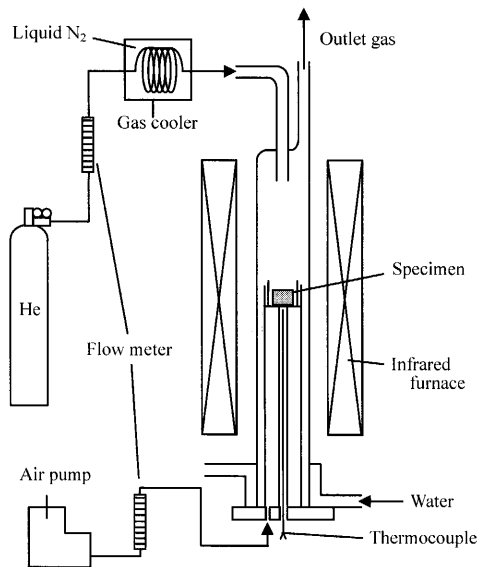


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

タイト試薬、炭酸カルシウム試薬を使用した。Table1に鉄鉱石の化学組成を示す。なお、結晶水含有量は約25gの鉄鉱石を900°Cで1h、N₂気流中(0.2cm³/min)で保持後の重量減少率で表した。これらの原料を用い、鉄鉱石の加熱後気孔率の測定および鉄鉱石の同化速度測定の実験を行った。なお、O鉄鉱石は加熱後気孔率の測定のみを使用した。

鉄鉱石の加熱後気孔率の測定では、各鉄鉱石をダイヤモンドカッターおよびエメリー紙により直径6mm、高さ2mmに加工した円盤状鉄鉱石を試料とした。鉄鉱石の同化速度の測定では、上記サイズに加工した各鉄鉱石をヘマタイト試薬と炭酸カルシウム試薬の混合粉で包み込む型に加圧成形(9.8MPa)した直径10mm、高さ6mmのブリケットを試料とした。なお、生成する融液をCaO-Fe₂O₃系の完全融体とするため、混合粉のCaO濃度はCaO-Fe₂O₃2元系¹¹⁾の共晶組成である20mass%とした。

Fig. 1に装置の概略を示す。円盤状鉄鉱石またはブリケットを白金ルツボ(内径12mm、高さ10mm)に装入後、さらに石英ルツボ(内径14mm、高さ15mm)に入れ、赤外線加熱炉内の熱電対直上にセット後、空気流通下(0.5Ncm³/min)において200°C/minの速度で所定の温度まで昇温・保持後、液体窒素で冷却したHeガスを試料上部より吹付け(0.02Nm³/min)冷却した。

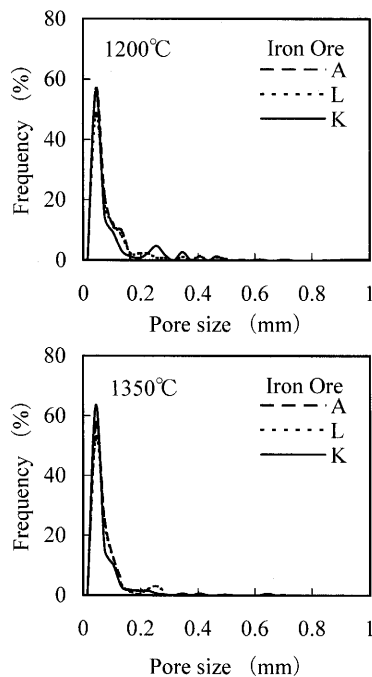


Fig. 2. Size distribution of pores observed by microscopy at a magnification of 200 after heating up to 1200 and 1350°C.

鉄鉱石の加熱後気孔率の測定では、保持温度を1200, 1250, 1300, 1350°Cとし、保持時間を0minとした。加熱処理後、試料を樹脂に埋め込み、試料中央部で高さ方向に切断・研磨後、光学顕微鏡観察および画像解析を行った。画像解析においては200倍の顕微鏡組織に存在する気孔の面積率を測定し、その値を加熱後気孔率とした。また、4μm以上の気孔について直径の測定も行った。

鉄鉱石の同化速度の測定では、保持温度を1250, 1300, 1350°Cとし、保持時間を0minから10minの間で変化させた。加熱処理後、白金ルツボごと樹脂に埋め込み、試料中央部で高さ方向に切断・研磨後、光学顕微鏡観察および画像解析を行った。画像解析においては10倍の顕微鏡組織に見られる残留鉄鉱石の面積測定結果より等価円直径を算出し、その変化より同化量と結晶水含有量との関係式を導出した。さらに、得られた算出式に基づき、加熱前の鉄鉱石直径を2mmから15mmの間で変化させた際の同化量を算出後、融液中Fe₂O₃濃度を求め、CaO-Fe₂O₃系状態図¹¹⁾に基づき融液中の固相割合を算出した。

3. 結果および考察

3.1 鉄鉱石の加熱後気孔率および気孔径

Fig. 2に本研究で使用した鉄鉱石の中で結晶水含有量が最小、最大および中間程度のA, KおよびL鉄鉱石を1200および1350°Cまで加熱した際の気孔径を示す。1200°Cではいずれの鉄鉱石においても0.02mm付近にピークが見られ、LおよびK鉄鉱石では0.2mm以上の気孔も存在する。また、

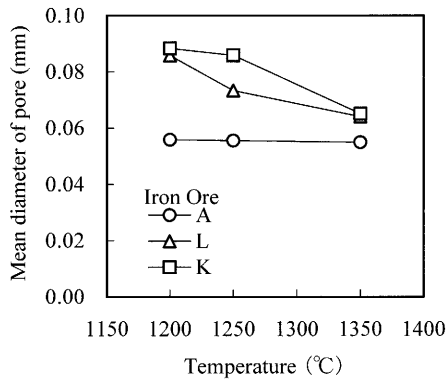


Fig. 3. Relation between heating temperature and mean diameter of pores observed after heating.

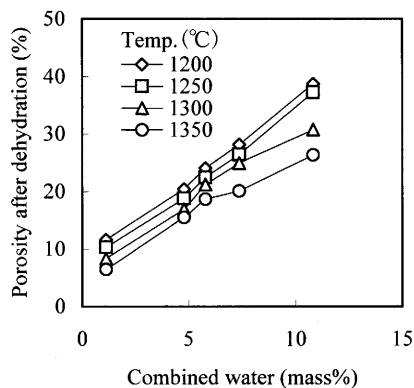


Fig. 4. Relation between combined water content and porosity of ores after dehydration.

1350°Cではピークを示す気孔径は1200°Cの場合と大きな差は見られないが、0.2 mm以上の粗大気孔が減少する傾向がみられる。

Fig. 3にA, KおよびL鉄鉱の平均気孔径を加熱温度に対して示す。いずれの温度においても、結晶水含有量が高い鉄鉱ほど平均気孔径が大きい。これは結晶水の解離による粗大気孔の生成によるものである。またA鉄鉱では温度による差異はほとんど見られないが、LおよびK鉄鉱では昇温に伴い平均気孔径が減少し、特にK鉄鉱では1250°C以上の温度域で急激に減少することがわかる。

Fig. 4に鉄鉱の加熱後気孔率を結晶水含有量に対して示す。同一鉄鉱では温度上昇に伴い加熱後気孔率が低下し、その程度は結晶水含有量が高い鉄鉱ほど大きい。一方、いずれの温度においても加熱後気孔率は結晶水含有量が高いほど大きく、結晶水含有量の増加に伴い直線的に増加している。したがって、各温度での加熱後気孔率 (P_{Temp}) は結晶水含有量 (CW) の一次関数とした次式で表される。

$$P_{1200} = 2.80CW + 7.87 \dots \dots \dots (1)$$

$$P_{1250} = 2.78CW + 6.45 \dots \dots \dots (2)$$

$$P_{1300} = 2.36CW + 6.35 \dots \dots \dots (3)$$

$$P_{1350} = 2.03CW + 5.30 \dots \dots \dots (4)$$

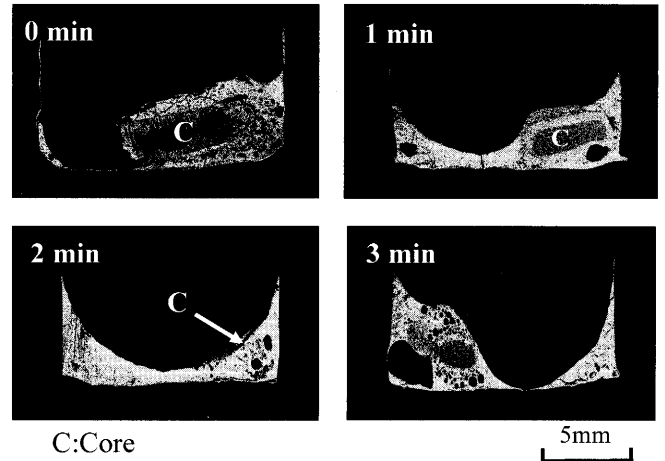


Fig. 5. Macro-structure of specimen after heating at 1300°C. (Core ore: Ore L)

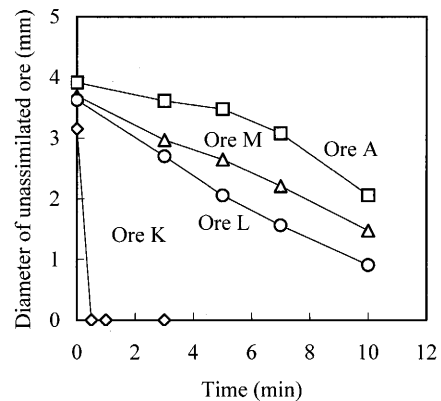


Fig. 6. Changes in diameter of equivalent circle of unassimilated core ore at 1250°C.

3.2 鉄鉱の同化速度

Fig. 5にL鉄鉱を核とし、1300°Cで所定の時間保持したブリケット試料のマクロ組織を示す。なお、図中の時間は保持時間である。保持時間0 minでは融液中に比較的大きな核鉄鉱(図中C)が見られ、時間経過に伴い融液への溶融同化が進行し、3 min 経過後には核鉄鉱は存在しない。また、鉄鉱種や温度により同化挙動が異なることが見られた。

Fig. 6に1250°Cに加熱したブリケット試料に残留した鉄鉱の面積から算出した等価円直径を示す。保持時間0 minでは、A鉄鉱の等価円直径は原料鉄鉱の等価円直径(3.91 mm)にほぼ等しく、ほとんど溶融同化していない。その他の鉄鉱での等価円直径は原料鉄鉱の等価円直径(3.91 mm)より小さく、1250°Cに達した時点で溶融同化が進行しており、その程度は結晶水含有量が高い鉄鉱ほど大きい。この結果は、鉄鉱の同化速度は結晶水含有量の増加に伴い大きくなるというこれまでの報告⁷⁻¹⁰⁾と一致する。さらに、いずれの鉄鉱においても時間経過に伴い等価円直径が直線的に減少し、その程度はA, M, L鉄鉱に比べ、K鉄鉱で大きい。

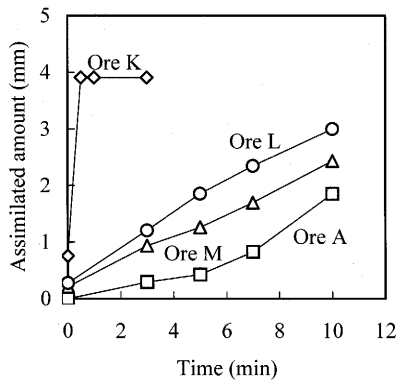


Fig. 7. Changes in assimilated amount of ore at 1250°C. (Assimilated amount=3.91=equivalent circle diameter of unassimilated core ore (mm))

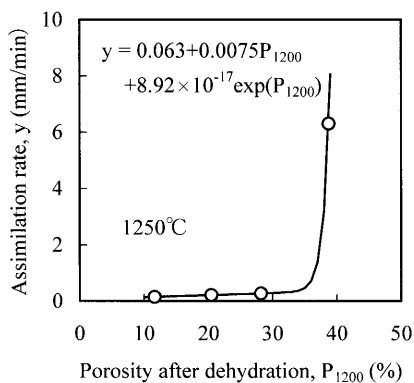


Fig. 8. Relation between porosity of core ore after dehydration at 1200°C and assimilation rate at 1250°C. (Assimilation rate=(assimilated amount) / (holding time))

Fig. 7に加熱前の鉱石の等価円直径 (3.91 mm) と Fig. 6に示した加熱後の鉱石の等価円直径の差を 1250°Cでの“同化量”として示す。いずれの鉱石においても時間経過に伴い同化量は直線的に増加し、K 鉱石では 30 s で同化量が 3.91 mm に達し、溶融同化が終了したことがわかる。また、直線の傾き、即ち同化速度は結晶水含有量の大きい鉱石ほど大きい。以上のように、各鉱石での同化量は保持時間に対し直線的に変化することから、同化量は同化速度、即ち直線の傾きと時間との積と 0 min での同化量、即ち切片の和として表すことができる。

Fig. 8, 9 に Fig. 7 より求められる各鉱石での同化速度 (傾き) と 0 min での同化量 (切片) を加熱後気孔率に対して示す。なお、試料は 1250°C で保持したが、粉層部での融液生成は 1205°C で生じる¹¹⁾ ことより、加熱後気孔率は前述した測定結果での 1200°C の値 (P_{1200}) を用いた。Fig. 8, 9 より、測定点が少ないという問題はあるが、1250°C での同化速度 (mm/min) は

$$y = 0.063 + 0.0075P_{1200} + 8.92 \times 10^{-17} \exp(P_{1200}) \dots\dots\dots (5)$$

と近似でき、0 min での同化量 (mm) は

$$z = 0.027(P_{1200}) - 0.34 \dots\dots\dots (6)$$

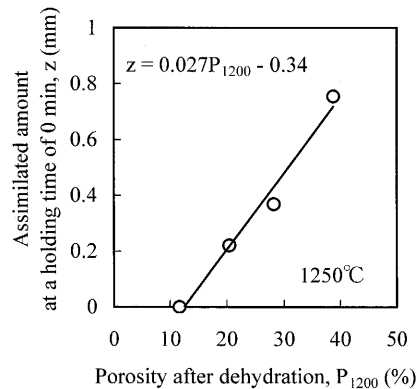


Fig. 9. Relation between porosity of core ore after dehydration at 1200°C and assimilated amount at a holding time of 0 min.

と近似できた。したがって、1250°C での同化量は加熱後気孔率 (P_{1200}) と時間 (t) の関数とした次式で示される。

$$\begin{aligned} \text{同化量 (mm)}_{1250} &= (0.063 + 0.0075(P_{1200}) \\ &+ 8.92 \times 10^{-17} \exp(P_{1200}))t + (0.027(P_{1200}) - 0.34) \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

同様に 1300, 1350°C での同化量は以下のように表すことができた。なお、1350°C では保持時間 0 min において L および K 鉱石が完全に溶融同化したため、A および M 鉱石の結果より算出式を導出した。

$$\begin{aligned} \text{同化量 (mm)}_{1300} &= (0.89 - 0.057(P_{1200}) \\ &+ 0.021(P_{1200})^2 + 3.3 \times 10^{-17} \exp(P_{1200}))t \\ &+ (0.065(P_{1200}) - 0.72) \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{同化量 (mm)}_{1350} &= (0.056(P_{1200}) - 0.12)t \\ &+ (0.071(P_{1200}) + 0.42) \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

3.3 融液流動性の検討

(7) 式から (9) 式で表される同化量に基づき、各鉱石の同化量を算出後、融液中の Fe_2O_3 濃度を求め、CaO- Fe_2O_3 系状態図¹¹⁾ に基づき融液中の固相割合を算出し、融液の流動性について検討した。なお、固相割合の算出では以下の仮定を設定した。

- 1) 試料擬似粒子は球状核鉱石を粉原料が被覆した同心球状の二層構造とし、同心球構造を保ったまま粉原料部で初期融液が生成する。
- 2) 核鉱石は上記の実験で使用した A, M, L, K 鉱石とし、鉄鉱石中の不純物の含有量は無視し、鉱石の固体部分は Fe_2O_3 100% とする。なお、各鉱石の同化部分の体積は加熱後気孔率 (P_{1200}) に基づき算出した。
- 3) 核鉱石直径は、2, 3, 6, 9, 12, 15 mm とする。
- 4) 粉原料組成 (初期融液組成) は、CaO- Fe_2O_3 系の共晶組成である CaO 20 mass%¹¹⁾ とする。
- 5) 擬似粒子全体の CaO 濃度はか焼後の鉱石重量基準で 10 mass% とする。

6) 保持温度は 1250, 1300, 1350°C とし、保持時間は焼結反応を考慮して 5 min までとする。

また、核鉱石の見掛け密度を各鉱石の加熱後気孔率と鉄鉱石の真密度 (4.8 g/cm³ と仮定) より算出した。その結果、A, M, L, K 鉱石の見掛け密度は、それぞれ 4.24, 3.82, 3.45, 2.94 g/cm³ となる。

Fig.10 に核鉱石の直径を 6 mm とした際の 1250 および 1350°C での固相割合の算出結果を示す。1250°C においては、A 鉱石では 1 min 経過後から固相割合が増加するのに対し、その他の鉱石では時間の経過に伴い、固相割合が増加することがわかる。これは A 鉱石では同化速度が小さいため、1 min 経過後に Fe₂O₃ 濃度が状態図の液相線に達することを意味している。また、L, K 鉱石では 0 min においても固相が存在し、1250°C に達した段階で Fe₂O₃ 濃度が固液共存状態の領域に達していることを意味している。また、1250°C での固相割合は、保持時間にかかわらず結晶水含有量の高い鉱石ほど大きい。A, M, L 鉱石では時間経過に伴い 5 min までは増加するのに対し、K 鉱石では約 20 s 経過後から一定になる。これは K 鉱石が約 20 s で完全に溶融同化したためである。したがって、1250°C では K 鉱石以外では同化が終了しないため、保持時間が同じ場合には鉱石の結晶水含有量の増加に伴い固相割合が増加することになる。

一方、1350°C では K 鉱石では 0 s, L 鉱石では約 25 s, M 鉱石では約 1 min 経過した時点で鉱石が完全に溶融同化するため固相割合が一定になり、その値は結晶水含有量が高いほど小さい。これは同化量が同じ場合においても結晶水含有量が高い鉱石ほど加熱後気孔率が大きいため、融液中に移動する Fe₂O₃ 量が低下するためである。また、A 鉱石では保持時間の経過に伴い固相割合が増加し、約 3 min 経過後に完全に溶融同化し、固相割合が最も高くなる。したがって、結晶水含有量が高い鉱石を使用した際に低温で生成する融液の流動性が悪く、高温になって一気に流動するという経験的に認識されている現象は、低温では同化の急速な進行により融液中の Fe₂O₃ 濃度が急速に上昇し、それにより固相割合が増加するため融液の流動性が低下するのに対し、高温では鉱石の溶融同化が終了し、融液中の Fe₂O₃ 濃度の上昇がないため固相割合が低下し、それにより融液の流動性が上昇することに起因すると説明できる。

Fig.11 に保持温度を 1300°C、保持時間を 2 min とした場合の融液中固相割合の算出結果を鉱石の見掛け密度に対して示す。鉱石径が 2 mm の場合では、いずれの鉱石においても 2 min 以内に溶融同化が終了するため、鉱石密度の大きい (結晶水含有量が小さい) 鉱石ほど融液中固相割合が高くなる。鉱石径が 3 mm および 6 mm の場合では鉱石密度の増加に伴い融液中の固相割合は増加し、特定の鉱石密度以上になると固相割合は減少する。これは鉱石密度が特定値より小さい場合には 2 min 以内に鉱石の溶融同化が終了

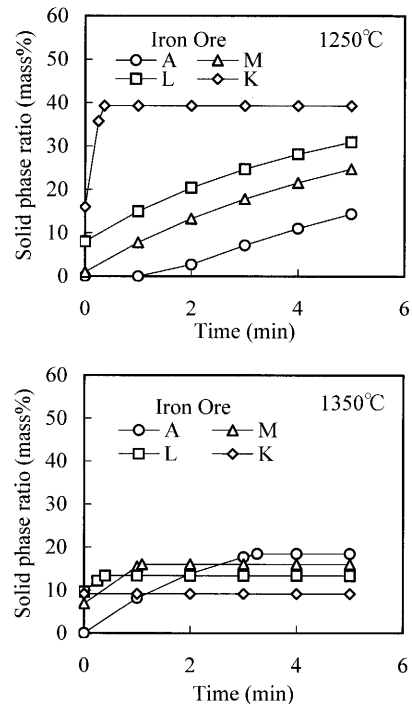


Fig. 10. Changes in calculated solid phase ratio in melt with holding time. (Diameter of core ore : 6 mm)

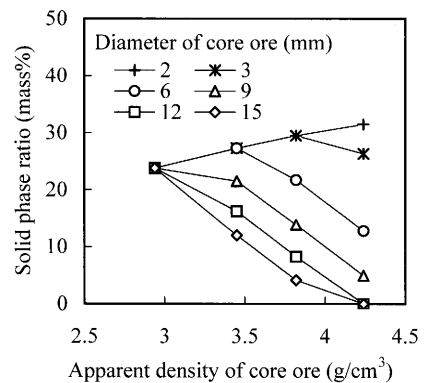


Fig. 11. Relation between apparent density of core ore and calculated solid phase ratio in melt. (Temp: 1300°C, Holding time: 2 min)

するため、鉱石密度の増加に伴い融液中固相割合が増加するのに対し、鉱石密度が特定値以上では溶融同化は終了しないため、鉱石密度の増加に伴い同化量が低下し、融液中固相割合が減少するものである。鉱石径が 9 mm 以上の場合では鉱石密度の増加に伴い鉱石の同化量が低下するため、融液中固相割合が減少する。

一方、融液の流動性が確保できる固相割合を 10 mass% と仮定し、これを達成できる鉱石径を評価すると、鉱石密度が約 4.2 g/cm³ では鉱石径が 9 mm 以上、鉱石密度が約 3.8 g/cm³ では鉱石径が 12 mm 以上の場合に融液の流動性が確保でき、鉱石密度が約 3.5 g/cm³ 以下では鉱石径が 15 mm でも融液流動性の確保が困難になるといえる。したがって、融液の流動性を確保するためには、MEBIOS 法の様に焼結原料中に緻密で粗大な鉱石を配置する必要があるといえ

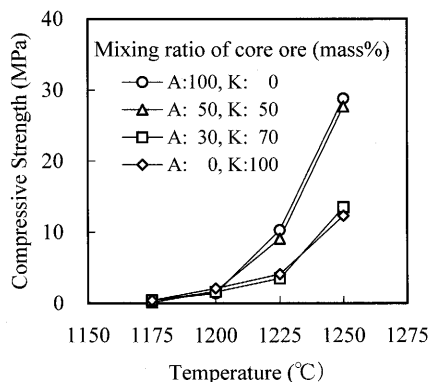


Fig. 12. Changes in compressive strength of packed bed specimen of quasi-particles with heating temperature.¹²⁾ (Core ore: 40 mass%, $\text{CaO/SiO}_2=2$)

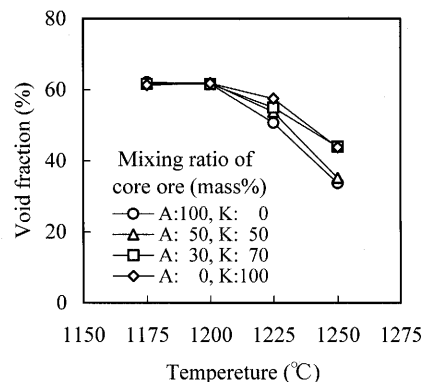


Fig. 13. Changes in void fraction of packed bed specimen of quasi-particles with heating temperature.¹²⁾ (Core ore: 40 mass%, $\text{CaO/SiO}_2=2$)

る。しかし、前述したように、この計算結果はCaO濃度20 mass%の粉層を用いたブリケットでの実験で得られた同化速度式に基づくものであり、同化速度に対するCaO濃度の影響について検討することが今後の課題と考えられる。

Fig. 12, Fig. 13は著者らが報告¹²⁾した約2 mmのAおよびK鉱石を核とした擬似粒子を用いたルツボ実験での塊成体の圧縮強度および空隙面積率を示したものである。試料は核鉱石割合を40 mass%、塩基度(CaO/SiO_2)を2.0一定、擬似粒子全体のCaO濃度を8(核鉱石:A鉱石)および10(核鉱石:K鉱石)とした擬似粒子であり、これらを単独および混合した場合の結果である。1250°Cでの強度(Fig. 12)に着目すると、核鉱石がA鉱石のみの場合(図中A: 100%)はK鉱石単独の場合(図中A: 0%)に比べ圧縮強度が高い。また、A鉱石およびK鉱石を核とした試料を質量比1:1で混合した場合(図中A: 50%)の強度はA鉱石単独の場合と同等であり、質量比3:7で混合した場合(図中A: 30%)にはK鉱石単独の場合と同等の強度である。一方、1250°Cでの空隙面積率(Fig. 13)は、核鉱石としてA鉱石のみを使用した場合(図中A: 100%)にはK鉱石のみを使用した場合(図中A: 0%)に比べ小さく、A鉱石を50 mass%混合した場合(図中A: 50%)の空隙面積率はA鉱石単独の場合と同等であり、30 mass%混合した場合(図中A: 30%)にはK鉱石単独の場合と同等である。したがって、良好な焼結体構造を維持するためのA鉱石を核とした擬似粒子の配合量は50 mass%といえる。即ち、原料中にA鉱石のような緻密な核鉱石を20 mass%(核鉱石割合40 mass%の擬似

粒子を50 mass%混合)程度配合した原料を使用することで良好な焼結体構造を維持できることを示唆しており、いかにして褐鉄鉱を緻密な粗大球とすることが課題と考えられる。

4. 結言

褐鉄鉱多配合時の同化制御に関し、褐鉄鉱の同化速度および融液中固相割合の算出結果に基づく融液の流動性について基礎的な研究を行い、焼結原料中に緻密で粗大な鉱石を配置することにより融液の流動性が確保でき、良好な焼結体構造を維持できることが確認できた。

文 献

- 1) Y.Hida and N.Nosaka: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 960.
- 2) T.Inazumi: *Energy Resour.*, **17** (1996), 581.
- 3) K.Yamaguchi: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4** (1999), 666.
- 4) S.Kamarov, E.Kasai, K.Nushiro and M.Nakano: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 582.
- 5) C.Kamijo, M.Matsumura and T.Kawaguchi: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 586.
- 6) T.Usui, T.Kawaguchi, E.Kasai, F.Tsukihashi, M.Nakano, K.Nushiro, Y.Yamagata and K.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 606.
- 7) S.Sato, T.Kawaguchi, M.Ichidate and M.Yoshinaga: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 39.
- 8) E.Kasai, W.Shengli and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 56.
- 9) Y.Hida, J.Okazaki, K.Ito and S.Hirakawa: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 59.
- 10) N.Oyama, K.Nushiro, K.Igawa and K.Sorimachi: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 1.
- 11) B.Phillips and A.Muan: *J. Am. Ceram. Soc.*, **41** (1958), 445.
- 12) T.Otomo and Y.Takasaki: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 1107.