

高炭素フェロクロムの粉碎について*

三木正義**・ストモ・スイト***・朝木善次郎***・近藤良夫****

On the Comminution of High Carbon Ferrochrome

Masayoshi MIKI, Soetomo SOESITO, Zenjiro ASAKI and Yoshio KONDO

Synopsis:

The particle size distribution and the specific surface area were measured on the comminution products of high carbon ferrochrome ground in rod- and ball-mill for 0.5 to 8 hr.

It was found that the Gaudin-Schuhmann equation (Eq. 1) can be applied for the particle size distribution in their over-micron range. On the other hand, the Charles equation (Eq. 2) on the energy-size reduction relationship did not cover the whole range of comminution carried out and the size modulus, k , and the inverse of specific surface area, $1/S$, were found to converge to their limiting values. On the other hand, the Harris equation (Eqs. 5 and 6) based on a modified logistic function fit well the energy-size reduction relationships. The limiting value of the size modulus k and the specific surface area S , were estimated as 22 to 26 μ and 2 to 5×10^4 cm^2/cm^3 , respectively.

The specific surface area estimated on the basis of size distribution did not coincide with that measured by the air permeability method. At longer grinding times, the measured values become larger than the estimated ones. This difference was supposed to be due to possible flocculation or welding during comminution which also increases with grinding time.

(Received 15 June 1967)

1. 緒 言

固体の粉碎はきわめてふるくから行なわれている操作であり、また鉱石の単体分離および製錬の予備工程に欠くことのできない操作でもある。ところが、粉碎のエネルギー効率はきわめて低いのが普通であり¹⁾、かつ粉碎によつて生ずる生成物の粒度分布はこれを自由にコントロールしようとはいいがたい現状にあつて、なお一層の解明が期待されている。

一方、粉体原料を用いて固相反応により直接に目的の金属を製造する方法として開発されたマグネシウムの Pidgeon 法²⁾や低炭素フェロクロムの Simplex 法³⁾などでは、反応原料の混合とともに、それらの粉碎と粉碎生成物の粒度分布に関する知識が、その反応を理解する上にきわめて重要である。このように粒度分布をもつ粉体の反応速度論的研究も若干の例^{4)~6)}がみうけられるが、その多くは粒度分布について単に任意の分布形を仮定しており、またその根拠も明らかでない。したがつてその粒度分布自体についての理論的、実験的解明が必要と考えられる。

粉碎操作とそれによつて生ずる粉碎生成物の粒度分布に関する研究は、従来主として、もろい材料である鉱物などについて行なわれ、その代表的な粒度分布式として

対数正規分布式⁷⁾、Rosin-Rammler 式⁸⁾、Gaudin-Schuhmann 式⁹⁾などがあげられる。これらの粒度分布式の適用に際して考慮すべきは、その式の実測値に対する適合性と表現の簡明さである。これらの式のうち、Gaudin-Schuhmann 式は式(1)で示される。

$$F(x) = \left(\frac{x}{k}\right)^m \dots\dots\dots (1)$$

ただし $F(x)$: 粒子径 x 以下の累積重量分率

k : 粒子径係数、すなわち式(1)による最大粒子径

m : 分布係数

この表現は上記3式のうちもつとも簡明であり、粒子径の大きい部分を除くとその実測値に対する適合性もすぐれている。またその理論的根拠は最近 MELOY¹⁰⁾らによつて確立されたので、今後さらにその活用が期待される。

また粉碎生成物の粒度分布が式(1)にしたがう場合には、これと粉碎仕事に関する LEWIS¹¹⁾の一般式とから、粉碎入力エネルギーと粒子径係数 k との間に CHARLES¹²⁾

* 昭和41年10月本会講演大会にて発表

昭和42年6月15日受付

** 住友化学工業(株)新居浜製造所

*** 京都大学工学部

**** 京都大学工学部 工博

は次のような関係式を導いている。

$$E = Ak^{1-n} \dots\dots\dots (2)$$

ただし E : 粉砕入力エネルギー

A, n : 定数

この式はもろい材料の比較的短時間の粉砕によく適合することが知られている。

以上述べたように、これらの式(1)および(2)は主としてもろい材料の粉砕に関するものであつて、これらに比べると金属、合金の粉砕の研究は数も少ないようにみられる。これは、金属粉の製造には粉砕のほかに、電解、沈殿、凝縮など種々の有利な方法があるためでもあるが、粉砕もすぐれた方法の1つであることはいうまでもない¹³⁾。特に比較のもろい合金であるフェアラロイでは粉砕操作がひろく用いられており、これに関する説明が重要であることは論をまたない。

本研究は以上のような見地から、Simplex 法の原料である高炭素フェロクロムについて、ロッドミルおよびボールミルによる粉砕を行ない、その粉砕生成物の粒度分布を測定して Gaudin-Schuhmann 式への適合性を検討し、あわせて粉砕入力エネルギーと粉砕生成物の粒度分布との関係についても考察することとした。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

本研究で用いた試料は日本電工(株)富山工場から送付をうけた3種類の高炭素フェロクロムで、Table 1にその組成と密度を示した。これらの試料は BUNGARDT¹⁴⁾らの平衡状態図によると、 $K_1((\text{FeCr})_{23}\text{C}_6)$ および $K_2((\text{FeCr})_7\text{C}_3)$ 相から成り、両炭化物相の粉砕性に差がなければ、ほぼ均一な試料とみなすことができる。これらの試料はあらかじめロールクラッシャーで8メッシュ以下に破碎して実験に供した。試料の粒度分布を2.2に述べるふるい分け法および沈降法によつて測定した結果を Fig. 1 に示した。これらの粒度分布は式(1)を満足し、また回帰直線の勾配から求められる分布係数 m はいずれの試料もほぼ同一の値を示した。また試料2の粒径係数は他に比べて若干大きいようであるが、回帰から

Table 1. High carbon ferrochrome.

Feed	Chemical composition (%)			Density (g/cm ³)
	Cr	C	Si	
1	60.3	8.6	0.8	6.89
2	58.8	8.2	2.8	6.82
3	58.2	7.3	5.5	6.84

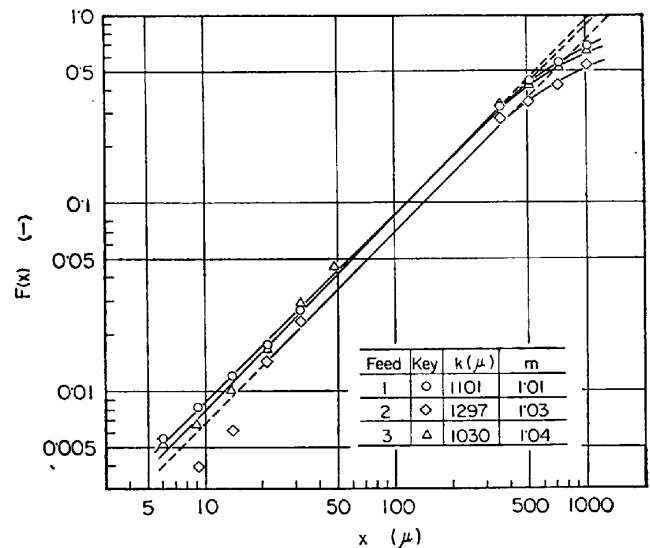


Fig. 1. Particle size distribution of feed materials.

の偏差平方和から求められる $\log k$ の分散 $\hat{V}(\log k) = 0.02009$ を用いて試料2と3の k の差を検定すると

$$t_0 = \frac{\log 1297 - \log 1030}{\sqrt{0.02009}}$$

となり有意な差は検出されなかつた。

2.2 装置および実験方法

Fig. 2 に粉砕ミルを示す。このミルは高張力鋼製で、図に示す中蓋を設け、粉砕中に試料が頸部にこぼれでることを防いだ。このミルをロッドミルとして用いるときには、径 16.3 および 13.3 mm、長さいずれも 160 mm のクロム鋼ロッドをそれぞれ 25 本および 22 本を装入し、またボールミルとして用いる際には、径 25.4, 20.7 および 15.1 mm の3種類の軸受用ボールを各 70 個装入することとした。試料とこれらのロッドまたはボールを装入したミルをモーターと中間2段減速機によつて駆動される回転装置にのせ、一定速度で所定時間回転し粉砕を行なつた。

粉砕終了後、試料の取り出しの際には生成物の飛散な

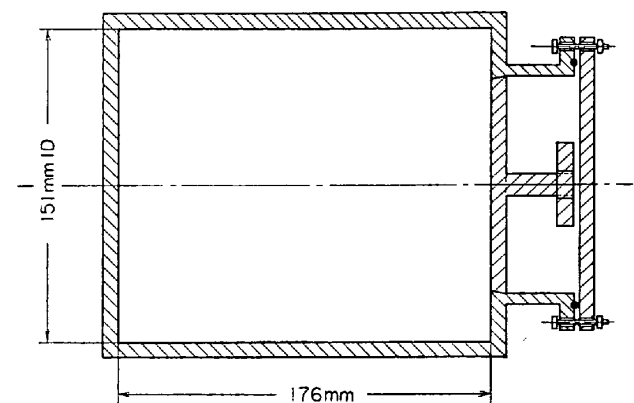


Fig. 2. Grinding mill.

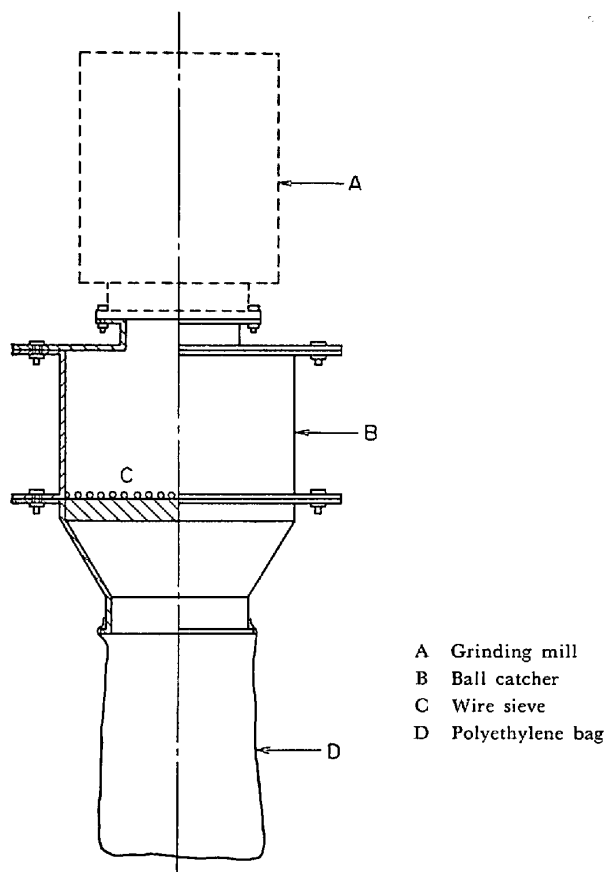


Fig. 3. Ball catcher.

どによるロスに伴いやすい。とくにボールミルではこの可能性が大きいので、これを防ぐため Fig. 3 に示す捕集器を作製し使用することとした。

粒度分布の測定にはふるい分け法と沈降法とを併用した。すなわち主として 170 メッシュ (88μ) 以上の沈降速度の比較的大きい粗粒部分は JIS 標準ふるいをを用い、ロータップ振とう機によりふるい分けを行なった。また 170 メッシュ以下の微粒部分についてはアンドレアセンビベットによる沈降法を採用し $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽内で沈降分析を行なった。さらに比表面積の測定は水渡一荒川式恒圧通気装置を用いる空気透過法¹⁵⁾によった。

試料の粉碎時間は 0.5, 1, 2, 4 および 8 hr の 5 水準とし、計 15 回の実験順序はランダム化した。

実験手順の概要は次のとおりである。

試料 300 g をリフルサンプラーを用いて採取し、ロッドまたはボールとともにミルに装入して 75 rpm の速度で所定時間粉碎する。終了後試料をとりだして重量を測定してロスのないことを確かめてから、ポリエチレン袋に入れデシケーターに保存する。また終了ごとにミルおよびロッドまたはボールの重量を測定してそれらの摩耗をも検討したが重量減少はみとめられなかった。

粒度分布および比表面積測定用試料の縮分は、飛散を

さけるため円錐四分法によった。ふるい分け法には 100 g の試料を用い、100, 120, 150 および 170 メッシュの標準ふるいについて各ふるい上の試料重量が一定になるまで約 8 hr ふるい分けを行なった。沈降法では試料の比重、濡れ性などを考慮して分散媒として体積百分率エチルアルコール 60%, グリセリン 40% の溶液 (25°C における粘度 0.114 poise, 密度 0.995 g/cm^3) を採用した。懸濁液の固体濃度は約 10 g/l であり、この懸濁液中の試料の分散状態について顕微鏡による確認を行なった。またこの分散媒中での 170 メッシュの試料の沈降終端速度は 0.2 cm/sec 、粒子に関するレイノルズ数は 1.5×10^{-2} で、沈降はストークスの法則に従うものとみなされる。所定時間ごとに採取した懸濁液から分散媒を分離するには、この液について 3000 rpm, 20 min の遠心分離を行ない、その上澄液を沈降管の液面から所定の深さまで静かに吸い上げ、これと同量のエチルアルコールで置換し、攪拌して均一懸濁液とし遠心分離をくり返す。この洗浄法を 6 回くり返してグリセリンを除いた後 100°C で乾燥、秤量した。比表面積の測定は 4 g の試料を厚さ 4.7 mm 、空隙率 $0.37 \sim 0.39$ の層に充填し、層両端の圧力差を 40, 50 および 60 cm 水柱に変え、 22.5 cm^3 の空気の試料層通過時間を測定することによつて求めた。

3. 実験結果および考察

粉碎生成物の粒度分布について粒子径 x 以下の累積重

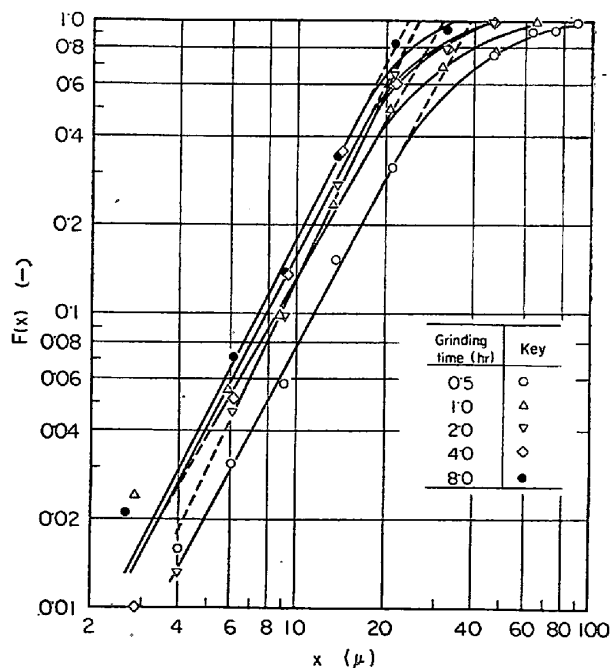


Fig. 4. Particle size distribution of comminution product of feed 1 ground in rod mill.

量分率 $F(x)$ の対数を粒子径 x の対数に対して打点した。その例として Fig. 4 に試料 1 のロッドミル粉砕結果を示す。この図にみられるように、累積重量分率の小さい部分 ($F(x) < 0.5$) では $\log F(x)$ と $\log x$ との間に直線関係があり、Gaudin-Schuhmann 式の成立することがわかる。そこで各試料の実測値から最小 2 乗法によつて m および k を求め、これらをそれぞれ Table 2 および Table 3 に示した。

Table 2 に示す m の値について、試料および粉砕時間をそれぞれ 3 水準および 5 水準の因子とみなして分散分析を行なうとロッドミルの粉砕では試料間に有意水準 1% で有意差が見いだされ、粉砕時間については有意差は検出できなかった。またボールミルの粉砕ではいずれも有意とならなかった。そこで m はいずれの場合も粉砕時間により変化しないものとみなし、各試料の m の平均値

Table 2. Distribution modulus, m (—).

a) Rod mill grinding

Feed	Grinding time (hr)				
	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
1	1.90	1.79	2.15	1.94	1.97
2	1.55	1.68	1.94	2.00	1.93
3	1.52	1.55	1.35	1.58	1.51

b) Ball mill grinding

Feed	Grinding time (hr)				
	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
1	1.78	1.64	1.94	1.85	2.14
2	1.47	1.66	1.75	1.66	1.95
3	1.37	1.69	2.00	1.74	1.52

Table 3. Size modulus, k (μ)

a) Rod mill grinding

Feed	Grinding time (hr)				
	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
1	38.4	30.9	25.7	25.6	23.5
2	42.0	33.8	27.2	24.3	24.0
3	40.7	34.2	29.2	25.4	27.6

b) Ball mill grinding

Feed	Grinding time (hr)				
	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
1	26.2	29.9	27.8	28.3	23.2
2	53.4	33.9	29.7	29.8	25.7
3	52.8	32.3	25.4	24.5	27.3

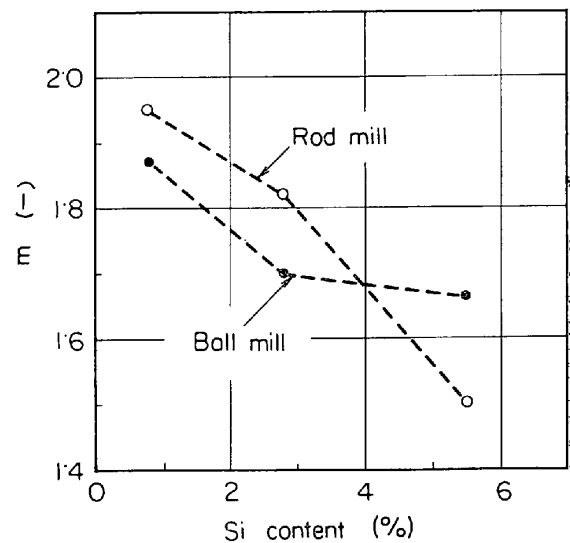


Fig. 5. Relationship between distribution modulus and silicon content.

を求めてこれを試料の Si 含有率に対して打点して Fig. 5 を得た。 m は Si 含有率の増加とともに減少している。

Table 3 に示す k の値は粉砕の進行とともに減少するが、この k の値について試料および粉砕時間を因子として上と同様の分散分析を行なうと、粉砕時間についてはいずれも有意差がみとめられたが、試料間についてはロッドミルでは有意差が検出され、ボールミルでは検出されなかった。すなわちロッドミル粉砕においては k は試料の Si 含有率とともに増加の傾向がある。

以上の検討から、特にロッドミルの粉砕では試料の Si 含有率の上昇は m を減少させ、 k を増加させる傾向がみられる。従来よく高炭素フェクロム中の Si はその粉砕性を改善するといわれるが、本実験のような微粉砕の場合には上記のようにこれと一致した傾向はみとめられず、また、この傾向はボールミルについては明らかではなく、これらを総合すると現段階ではむしろ両者の間に明らかな関係はなおみとめたいとみるのが妥当であろう。

さて 1 で述べたように粉砕生成物の粒度分布が式 (1) の Gaudin-Schuhmann 式に従うときには、粉砕の入力エネルギーと粉砕生成物の粒子径係数との間に式 (2) が成立することが知られている。この入力エネルギーが粉砕時間に比例するとみなして粉砕時間の対数と k の対数との関係を示したのが Fig. 6 である。図にみられるように粉砕時間約 2 hr 以下、 k 約 30μ 以上の範囲では式 (2) の直線関係がほぼ成立するが、それ以上粉砕時間が長くなるとは式 (2) は成立せず、粉砕の進行は緩慢となり k はついにはある限界値 k_{∞} に収斂することを予想させる。

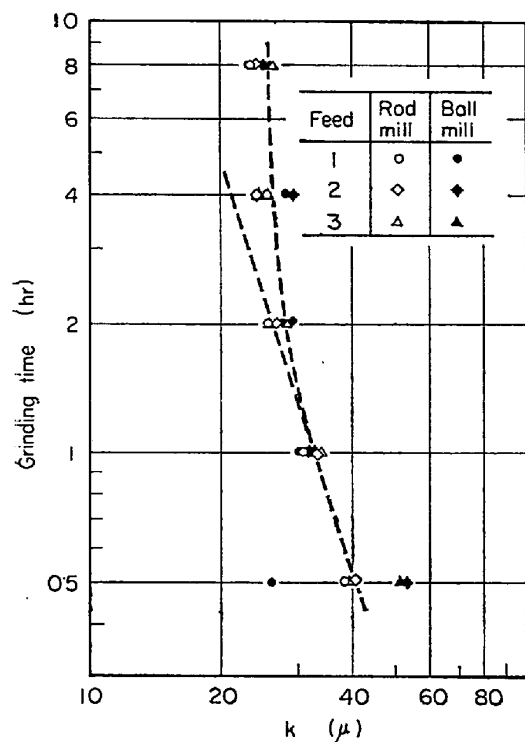


Fig. 6. Energy-size reduction relationship due to Eq. (2).

また粉碎生成物の粒度分布が式(1)に従うときには、その比表面積と粒子径係数との間には

$$S = \frac{6}{k} \frac{m}{m-1} \quad \text{..... (3)}$$

なる関係が容易に導けて、両者の間には逆比例の関係があるから式(2)は

$$E = A' \left(\frac{1}{S} \right)^{1-n} \quad \text{..... (4)}$$

の形で示すこともできる。粉碎時間の対数と比表面積の逆数の対数との関係を示したのが Fig. 7 で、この場合も Fig. 6 と同様に、粉碎の進行とともに比表面積もまたある限界値 S_∞ に収斂することがわかる。

このように粉碎に限界の存在することは多くの研究者¹⁶⁾¹⁷⁾によつて明らかにされており、これを考慮した粉碎エネルギー式も田中¹⁸⁾、HARRIS¹⁹⁾などによつて提唱されている。このうち HARRIS の式は変形ロジスティック関数²⁰⁾にもとづいたもので

$$\frac{B}{E} = \left[\frac{S_\infty}{S} - 1 \right]^h \quad \text{..... (5)}$$

ただし S : 粉碎生成物の比表面積

E : 粉碎の入力エネルギー

S_∞ : $E = \infty$ における S の漸近値

B : 定数, $S = S_\infty/2$ における E の値

h : 定数

で示され、田中の式は式(5)の導出において E/S を一

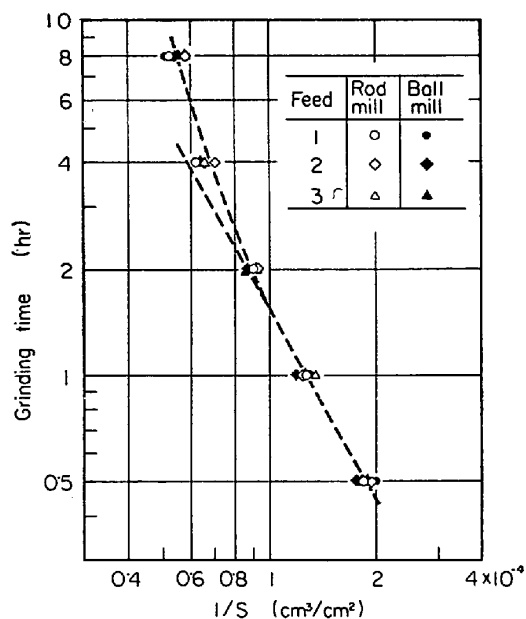


Fig. 7. Energy-size reduction relationship due to Eq. (4).

定と考えた場合に当たる。式(5)は式(3)を用いて k を変数にとると

$$\frac{P}{E} = \left[\frac{k}{k_\infty} - 1 \right]^q \quad \text{..... (6)}$$

ただし k_∞ : $E = \infty$ における k の漸近値

P : 定数, $k = 2k_\infty$ における E の値

q : 定数

となる。いま粉碎の比較的初期で $k \gg k_\infty$ の場合には、

$$\frac{P}{E} = \left[\frac{k}{k_\infty} \right]^q \quad \text{..... (7)}$$

となり

$$E \propto k^{-q} \quad \text{..... (8)}$$

から式(2)を導くことができる。この意味で式(6)は式(2)の一般形と考えることもできよう。そこで次に k および S の測定値についてそれぞれ式(6)および(5)を用いて検討することを試みた。それにはまずこれらの式の k_∞ , S_∞ の値を推定しておかねばならない。これらを推定するには、粉碎の入力エネルギーが時間 t に比例するとみなして、たとえば等比級数的に変化する $t_1, t_2, t_3, \dots$ に対応する比表面積の測定値を $S_1, S_2, S_3, \dots$ とし、これらの逆数をグラフの縦軸および横軸にそれぞれ $1/S_1$ と $1/S_2, 1/S_2$ と $1/S_3, \dots$ のように打点する。これらの点から推定される回帰直線と原点をとる勾配 45° の直線との交点が $1/S_\infty$ を与える。 $1/S$ のかわりに k を用いると同様にして k_∞ が求められる。こうして求めた S_∞ および k_∞ の値をそれぞれ Table 4 および 5 に示した。さらにこれらの S_∞ あるいは k_∞ の値を用いて $\log t - \log [(S_\infty/S) - 1]$ または $\log t - \log [(k/k_\infty) - 1]$ のプロ

Table 4. S_{∞} (cm^2/cm^3).

Feed	Rod mill grinding	Ball mill grinding
1	3.97×10^4	5.20×10^4
2	2.10×10^4	2.78×10^4
3	3.63×10^4	2.36×10^4

Table 5. k_{∞} (μ).

Feed	Rod mill grinding	Ball mill grinding
1	22.9	—
2	21.6	27.4
3	25.9	25.4

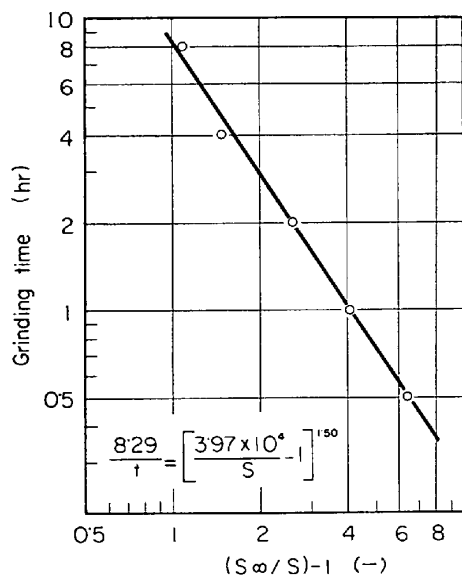


Fig. 8. Energy-size reduction relationship due to Eq. (5).

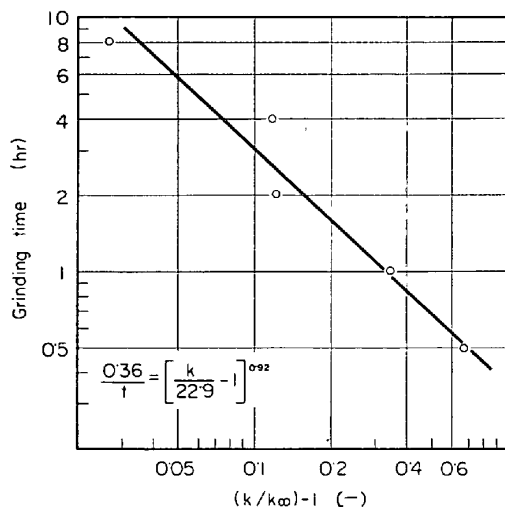


Fig. 9. Energy-size reduction relationship due to Eq. (6).

ットを求めると両者の間に比較的良好な直線関係が得られた。その1例を試料1のロッドミル粉碎についてFig. 8

および Fig. 9 に示した。またこれらの図にみられるように Fig. 8 の回帰線からのバラツキに比べ、Fig. 9 のそれは若干大きく、これは主として沈降法による粒子径係数の測定精度よりも空気透過法による比表面積の測定精度の方がすぐれていることを示すものであろう。

このように粒子径係数および比表面積は粉碎入力エネルギーの関数として示すことができたが、次にこれら両者の関係について考察することとしよう。粉碎生成物の粒度分布について Gaudin-Schuhmann 式が成立する場合には、これら両者の間に式(3)の関係が成立するはずである。ところがこの式を用いて Table 2 および 3 に示した m と k から S を計算すると、この計算値 $S_{(s)}$ は Fig. 10 に示すように短時間の粉碎では比表面積の実測値 $S_{(p)}$ とかなりよく一致するが、粉碎時間が長くなると $S_{(p)}$ は $S_{(s)}$ の数倍の値を示すようになる。このような両者の差異はたとえば石英や長石¹⁷⁾のようなもろい材料の粉碎にはほとんどみられない金属の粉碎についての特異な現象のように考えられる。すなわち金属の粉碎においては、粉碎の進行とともに粒子相互の衝突や圧縮による溶接あるいは圧着がおこることが知られており¹⁸⁾、これらの粉碎速度と凝集速度が等しくなればそれ以上の粉碎はもはや進行しなくなり、粉碎限界に到達する。そこでこのような粉碎限界に比較的近い状態での粉碎生成物はそれぞれの粒子が互いに独立に存在するよりもむしろ何個かの粒子がそれぞれ局部的に接合しあつたような凝集状態を保っているものと考えられる。事実、光学顕微鏡による観察によつてこれを確認することができる。そこで沈降法によつて測定される粒子径係数は、特に粉

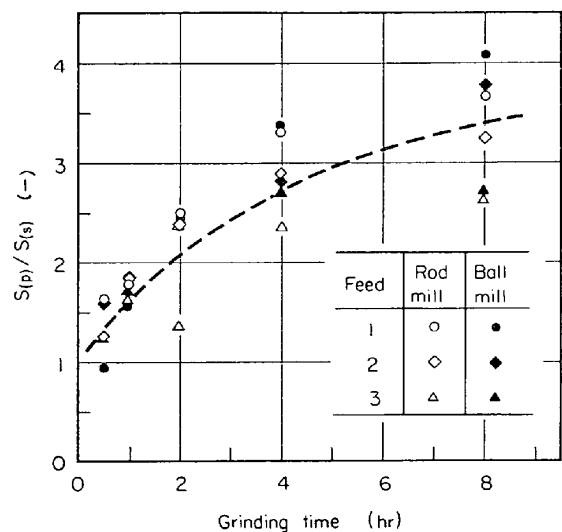


Fig. 10. Ratio of specific surface areas estimated by sizing and measured by permeability method.

砕時間の比較的長い場合には、主としてこの局部的に接合しあつた何個かの粒子群の径をあらわし、これに対し透過法によつて測定される比表面積は主としてこれら粒子群を構成する個々の粒子の表面積をあらわしているものとみなすことができる。Fig. 10 の縦軸に示した S_{cp}/S_{cs} はこの凝集度をあらわす 1 つの測度と考えることができる。

石英¹⁶⁾や長石のようなもろい材料の S_{∞} の値が $4 \sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ と推定されるのに対し、Table 4 に示す本試料の S_{∞} の値がほぼこの $1/100$ であることもこれを裏づける一つの証拠となろう。また SVENSSON²¹⁾ らの測定結果を用いて HARRIS²²⁾ の計算したフェロシリコンの S_{∞} は $3.6 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ であつて Table 4 の結果とよく一致した。

4. 結 言

高炭素フェロクロムのロッドミルおよびボールミルによる粉碎について、主として粉碎生成物のアンドレアセンピペットによる粒度分布の測定と、空気透過法による比表面積の測定により検討した。その結果を要約すると次のとおりである。

1) $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ および $(\text{CrFe})_7\text{C}_3$ 相から成る高炭素フェロクロム粉碎生成物の粒度分布は Gaudin-Schuhmann 式に従うとみなすことができる。

2) Gaudin-Schuhmann 式の分布係数 m は粉碎時間による有意な変化を示さず、試料の Si 含有率の増加とともに減少する。しかしこれと粒子径係数 k とによつて総合的にさだまる粉碎性と試料組成との間には明りような関係を見出すことはできなかった。

3) 粉碎生成物の粒子径係数あるいは比表面積の逆数と粉碎の入力エネルギーとの間には式 (2) で示される CHARLES の式は成立せず、 k および $1/S$ は粉碎の進行とともにそれぞれの限界値 k_{∞} および $1/S_{\infty}$ に収斂する。このような粉碎限界を考慮した変形ロジスティック関数にもとづく HARRIS の式は CHARLES の式の一般形と考えられ、 k および S はこの式 (6) および式 (5) をそれぞれ満足した。

4) このようにして推定される高炭素フェロクロムの S_{∞} の値は $2 \sim 5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ であつて、SVENSSON らのフェロシリコンについての測定値 $3.6 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ とよく一致した。

5) 高炭素フェロクロムの粉碎生成物については粒子径係数と比表面積との関係式 (3) は必ずしも成立せず、粉碎限界に近づくほど粒度分布から計算される比表面積とその実測値との差異は大きくなる。これは金属の粉碎

に伴つておこる溶接や圧着などのため、このように粉碎限界に近い粉碎生成物ではそれぞれの粒子が互いに独立に存在するよりも、むしろ何個かの粒子が互いに局部的に接合しあつた凝集状態で存在する傾向があるためと考えられる。

本研究を遂行するに際し、測定に尽力いただいた佐竹政蔵君、計算および図表の作成に助力いただいた渡辺昌子さんに謝意を表する。

文 献

- 1) たとえば森, 吉田: 詳論化学工学, 単位操作 I, 朝倉書店 (1962), p. 80
- 2) L. M. PIDGEON and J. A. KING: The Physical Chemistry of Process Metallurgy, Butterworths Co., (1961), p. 197
- 3) C. G. CHADWICK: J. Metals, 13 (1961), p. 806
- 4) 久保, 田中: 日本化学雑誌, 78 (1957), p. 1020
- 5) 宮城: 窯業協会誌, 59 (1951), p. 132
- 6) H. SASAKI: J. Amer. Ceram. Soc., 47 (1964), p. 512
- 7) B. EPSTEIN: Indust. Eng. Chem., 40 (1948), p. 2289
- 8) P. ROSIN and E. RAMMLER: J. Inst. Fuel., 7 (1923), p. 29
- 9) A. M. GAUDIN: Trans. AIME, 73 (1926), p. 253
- 10) T. P. MELOY and A. M. GAUDIN: Trans. AIME, 223 (1962), p. 40
- 11) J. A. HOLMES: Trans. Inst. Chem. Eng., 35 (1957), p. 125
- 12) R. J. CHARLES: Trans. AIME, 208 (1957), p. 80
- 13) たとえば M. QUATINETZ, R. SCHAFER and C. SMEAL: Ultrafine Particles, John Wiley and Sons, Inc., (1963), p. 271
- 14) K. BUNGARDT, E. KUNZE and E. HORN: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 193
- 15) 水渡, 荒川, 高橋: 工業化学雑誌, 59 (1956) p. 307
- 16) J. H. BROWN, S. R. MITCHELL and M. WEISSMAN: Trans. AIME, 217 (1969), p. 203
- 17) Y. KONDO and A. M. GAUDIN: Trans. AIME, 229 (1964), p. 292
- 18) 田中: 化学工学, 18 (1954), p. 160
- 19) C. C. HARRIS: Cement, Lime and Gravel, 38 (1963), p. 162
- 20) たとえば KEMPTHORNE et al.: Statistics and Mathematics in Biology, Iowa State College Press, (1954), p. 119
- 21) J. SVENSSON and J. MURKES: International Mineral Dressing Congress, Stockholm, (1957), p. 37
- 22) C. C. HARRIS: Trans. Inst. Min. Metall. (London), in press