

염산 용액에서 니켈 Matte의 용해반응

이 학 성

울산대학교 화학공학과

(1992년 8월 17일 접수, 1992년 10월 23일 채택)

Dissolution of Nickel Matte in Hydrochloric Acid Solution

Hak-Sung Lee

Dept. of Chem. Eng., Ulsan Univ.

(Received August 17, 1992, Accepted October 23, 1992)

요 약 : 주성분이 heazlewoodite와 ferronickel로 구성된 니켈 matte로부터 니켈의 용해를 지배하는 메카니즘을 규명하기 위해서, 염산용액에서 침출실험을 수행하였다. 실험온도 범위는 50-90°C 이고, 입자의 크기는 100-160 μm 와 400-500 μm 이며, 산농도는 0.5-3.0N 이었다. Heazlewoodite의 용해속도는 ferronickel 보다 훨씬 빨랐으며, 2성분이 각각 다른 반응속도로 동시에 용해하였다. 본 실험범위에서는 중간체인 NiS가 생성되지 않았지만, 반응용액이 H₂S로 포화되면 입자표면에 NiS의 얇은 막이 생성될 가능성을 배제할 수 없다. 반응초기의 활성화 에너지는 약 10kcal/g mol 이었고, 용해반응은 입자표면에서 진행되어 시간이 경과함에 따라 입자의 크기가 감소하였으며, 니켈의 용해속도가 1.0N 까지는 염산농도에 비례하였다.

Abstract: In order to investigate the mechanism of dissolution of nickel from a matte composed essentially of heazlewoodite and ferronickel, the leaching in an aqueous solution of hydrochloric was carried out at 50-90°C, 0.5-3.0N HCl, and with the particle sizes between 100-160 μm and 400-500 μm . The leaching rate of heazlewoodite was much rapider than that of ferronickel, and the two components were simultaneously dissolved with different reaction rates. Within the experimental range, NiS, an intermediate, was not formed. However a possibility to form a thin layer of NiS on particle surface upon saturating the reaction mixture with H₂S was not excluded. At the initial stage, the activation energy was about 10 kcal/g mol. The reaction occurred at the particle surface, and consequently the particle size decreased with time. The rate of dissolution for nickel was linearly proportional to the concentration of HCl up to 1.0N.

1. 서 론

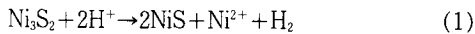
니켈은 부식에 대한 저항이 큰 金屬으로, 여러가지 합금제조에 사용되고 있으며, garnierite(NiO, MgO) SiO₂를 熔融시켜 처음으로 얻은 이후로, 현재는 (NiFe)₉S₈, Ni₃S₂, NiS, (NiFe)₃S₄ 등의 광물로부터 침

출에 의해서 얻어진다[1]. 이러한 침출공정은 크게 두가지 방법으로 나누어지는데, 첫째는 염산, 황산, 질산등의 산용액에서 침출공정, 둘째는 산용액에 FeCl₃를 추가하여 유효광물만을 선택적으로 침출하는 공정으로 분류된다[2].

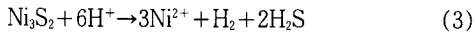
고순도의 니켈을 製造하는 工程들이 많이 개발되어

있지만[3-6], 이러한 공정들은 어떤 특지지역의 광물에만 적용하는 것이 유리하며, 광물의 조성이 달라지면 부분적인 수정 혹은 보완이 필요하게 되고, 이에 따른 정확한 침출메카니즘의 규명이 요구된다.

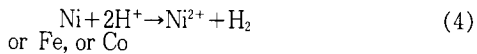
본 연구에서는 New Caledonia에서 생산되는 니켈 광석을 전처리하여 얻은 니켈matte를 사용하여 염산 용액에서 니켈의 침출에 관한 용해특성을 조사하였다. 이 니켈matte의 주성분은 heazlewoodite(Ni₃S₂)와 無晶形의 ferronickel로 구성되어 있으며, 다음과 같은 반응식으로 쓰여질 수 있다[7, 8]. 즉, heazlewoodite에 대하여,



로 되며, 식(1)과 (2)를 합하면 다음식이 얻어진다.



또한 ferronickel에 대해서는 다음식이 얻어진다.



그런데 Ni₃S₂의 용해시, millerite(β-NiS)가 고체표면에서 생성되는지에 대한 많은 研究들이 진행되어 왔지만[7-10], 서로 다른 결과들을 제시하고 있으므로, 본 研究에서는 이러한 점을 감안하여 X선 회절, microprobe등의 分析機器를 사용하여 反應前後 및 中間에서 固體分析을 수행하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시료분석

본 實驗에서 사용된 試料는 New Caledonia에서 생산되는 니켈원광을 前處理하여 얻은 니켈matte를 분쇄 및 분급하여 100-160μm와 400-500μm 범위의 직경을 가지는 입자들로서, 化學的 分析에 의한 각 원소의 重量組成은 Ni 75.0%, Fe 3.1%, Co 2.4%, S 19.5% 이었다. 化學的 分析은 니켈matte를 왕수에 의해 완전 용해시킨 후, Ni, Co 및 Fe의 분석은 Varian A. A. 275의 원자흡광 분석기를 사용하였으며, 황의 함량분석은 Fisher Scientific Co.의 Model 475 Sulfur Analyser를 사용하였다.

X선회절에 의한 고체분석으로부터 니켈matte의 광물학적 종류는 heazlewoodite(Ni₃S₂)相(phase)만이 나타났으며, microprobe에 의한 분석으로부터 ferronickel의 존재를 확인하였는데, ferronickel은 無晶形相으로 존재해 있다고 추측할 수 있다. Fig. 1의 사진들에서 흰 점들을 각 원소입자들이 분포되어 있는 부분을 나타내고 있으며, 'S'사진 내의 흰점들이 있는 주위의 검은 부분에는 'Fe' 및 'Co'사진에서의 흰점들이 다소 많이 있는 것을 볼 수 있는데, 즉, 유향이 없는 부분에서는 Fe와 Co가 많이 포함되어 있으며, 니켈원소들은 'S' 사진내의 어느 부분에도 골고루 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 따라서 S가 있는 부분에서는 heazlewoodite 相을 형성하고 있지만, S가 없는 부분에서는 Ni, Fe 및 Co가 다른 相을 형성하고 있으며, X선 회절 분석에는 이러한 相이 나타나지 않았으므로 無晶形相으로 존재해 있다고 판단되며, 동시에 측정된 원소 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Composition of Nickel Matte on the Mineralogic Species from Microprobe Analysis

Phase\Element	Ni	Fe	Co	S
Heazlewoodite, wt%	71.5	0.4	2.1	25.0
Ferronickel, wt%	84.5	10.5	5.0	0.0

Table 1 및 니켈matte의 중량조성을 이용하여 물질수지를 세워서 각 相의 무게분율을 구하면,

heazlewoodite : 73.7%

ferronickel : 26.3%

로 된다. 즉, 니켈의 71.4%가 heazlewoodite 相에 포함되어 있다.

2.2. 실험장치 및 방법

침출에 대한 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 반응기는 pyrex로 만들어진 1 liter 용량의 삼각플라스크로서, 반응중에 발생하는 기체의 배출 및 증발하는 증기의 응축을 위한 냉각기, 불활성기체의 공급, 시료채취, 온도측정등을 위한 구멍이 뚫린 고무마개로 밀폐되어 있으며, 반응기바닥으로부터 전기가열기를 사용하여 대략적인 온도조절을 하고, 측면에 적의

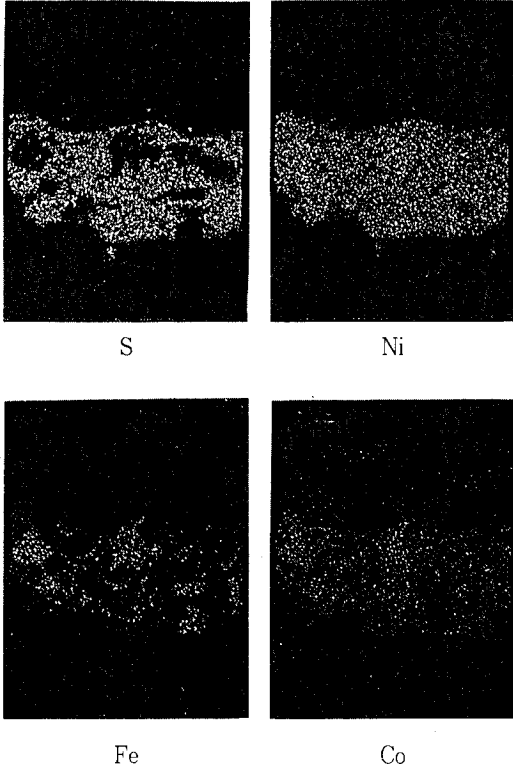


Fig. 1. Microprobe picture of matte.

선램프를 설치하여 이것의 자동 on-off에 의해 정확한 온도유지를 시도하였다. 교반은 teflon으로 만들어진 magnetic bar를 사용하여 회전속도를 300-1200rpm 정도로 조절할 수 있으며, 대부분의 경우 1200rpm(최대회전속도)을 유지하였다. N₂기체를 100ml/min으로 반응기에 주입하여 반응중에 발생하는 H₂ 및 H₂S기체를 제거하였으며, 이때 용액의 증기는 냉각기에서 응축되어 다시 반응기 내부로 환류되었다. 니켈matte는 1liter의 반응용액에 대해서 80mg을 주입하였는데, 이는 반응이 진행함에 따라 수소이온농도의 감소를 무시할 수 있고, 니켈의 분석을 용이하게 하기 위해서였다. 즉, 채취한 시료를 묻혀서 분석할 경우 오차의 범위가 컸으며, 이때 마다 표준용액을 제조해야 하는 번거로움이 있기 때문이었다.

반응중에 분석을 위해 채취한 시료는 각각 5ml로서 반응용액에 비해 무시할 만한 양이며, 50-90℃의 온도범위 및 0.1-3.0N의 염산농도범위에서 침출 실험을 수행하였다.

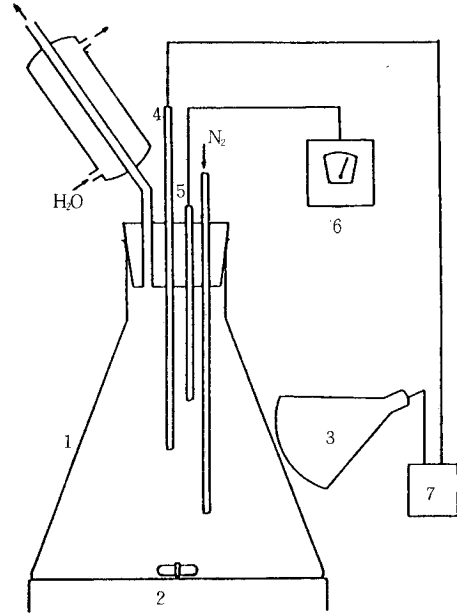


Fig. 2. Experimental apparatus.

- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1. Reactor | 2. Electric heater |
| 3. IR lamp | 4. Contact thermometer |
| 5. Electrode | 6. Potentiometer |
| 7. Thermocontroller | |

3. 결과 및 고찰

3. 1. 고체의 분석

반응중에 침출된 니켈matte의 성분과 조성은 microprobe에 의해서 분석되었으며, Table 2에 고체의 분석결과를 나타내었다.

용액의 분석으로부터 6시간 후에 니켈의 약 57%가 용해되었으며, 2성분의 고체내에 여전히 포함되어 있었고, 입자의 크기는 감소되어 있었다. 또한 X선회절에 의한 고체분석에서는 반응전 상태와 같은 heazlewoodite相만이 나타났으므로, 새로운 相의 출현이나 기존 相의 사라짐은 없었다. 이 입자들의 표면상태를 조사하기 위해 전자현미경에 의한 사진을 찍어본 결과, 용해가 진행될수록 입자표면이 주글주글하게 주름이 지는 것을 볼 수 있다. 따라서 니켈matte의 침출반응은 입자표면에서 일어나고, 두 성분의 용해속도가 다르다는 것을 알 수 있다.

Table 2. Microprobe Analysis of the Leached Matte (basis : 70°C, 1N Acid Concentration, 400 μm < dp < 500 μm)

rxn. time (hr)	mineralogic species	Ni wt. %	Fe wt. %	Co wt. %	S wt. %
0	heazlewoodite	71.5	0.4	2.1	25.0
	ferronickel	84.5	10.5	5.0	0.0
1	heazlewoodite	73.3	0.2	1.8	24.7
	ferronickel	85.6	9.3	5.1	0.0
6	heazlewoodite	73.1	0.2	1.7	25.0
	ferronickel	85.1	9.5	5.2	0.0

3.2. 염산농도의 영향

0.1-3.0N 사이의 산농도에 대한 용해곡선을 Fig. 3에 나타내었으며, 산농도가 증가할수록 초기 용해속도는 증가하였지만, 주어진 농도에서 시간이 지날수록 니켈의 용해속도는 감소하였다. 이러한 용해속도의 감소는 니켈matte의 반응면적 감소와 큰 반응성을 가진 물질의 감소 및 반응중 발생한 기체의 저항에 의한 H⁺이온의 이동속도의 감소 등이 원인으로 판단된다. 따라서 이러한 영향을 무시할 수 있는 영역, 즉 반응시작 3분 후에 시료를 채취하여 산농도의 영향을 Fig. 4에 나타내었는데, 니켈의 용해속도가 1.0N 까지는 산농도에 비례(즉, 1차반응)하였지만, 그 이상에서는 비례하지 않았다. 즉, 3.0N 산농도의 경우,

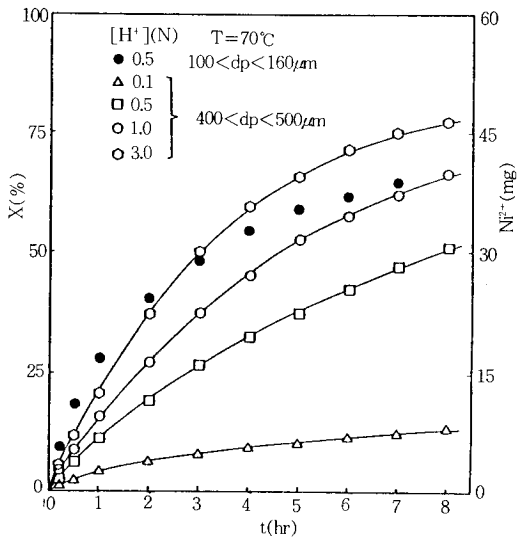


Fig. 3. Effect of acid concentration on the conversion.

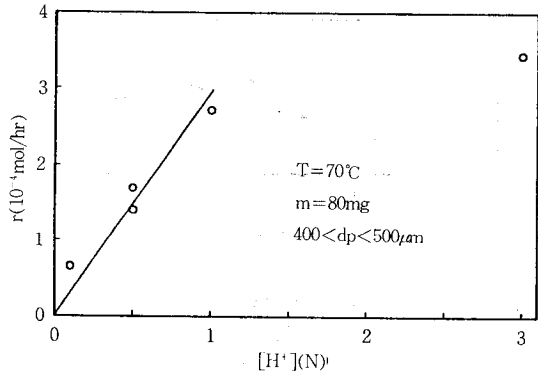


Fig. 4. Effect of acid concentration for initial leaching rate of nickel.

H₂S 및 H₂의 생성속도가 이들의 용해 및 제거 속도 보다 빠르기 때문이라고도 판단된다.

한편, 고체의 90% 이상이 용해되었을때는 반응기에 남아있는 모든 고체가 magnetic bar에 붙어 있었으며, 이것은 X선회절에 의한 분석결과로부터 heazlewoodite相을 발견하지 못하였다. 즉, 염산용액에서 heazlewoodite가 ferronickel 보다 용해속도가 빠르다는 것을 알 수 있다.

3.3. 입자크기의 영향

니켈의 침출반응이 입자의 표면에서 일어나는지를 조사하기 위해 2가지의 입자크기 즉, 100 μm-160 μm 및 400 μm-500 μm 사이의 직경을 가진 입자들에 대해서 용해실험을 행하였으며, 큰 입자와 작은 입자의 형상인자(φ)는 같고, 또 같은 전화율(X)에 대해서 입자들의 형상인자는 같다고 가정하여 이들의 반응속도비에 전화율을 곱한 값과 전화율에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. A₂/A₁는 큰 입자와 작은 입자의 표면적비를 나타내며, 이 실선은 니켈의 용해속도가 완전히 표면적에 비례할 경우이며, 반응 속도는 다음과 같이 나타내어진다.

$$r = k\phi A [H^+] \tag{5}$$

Fig. 5로부터, 반응초기에 니켈의 용해속도는 입자의 표면적에 비례함을 알 수 있으며, 반응이 점차 진행됨에 따라 큰 입자에 대한 작은 입자의 반응속도의 비는 감소하는데, 이러한 원인은 반응중에 발생한 H₂S 및 H₂기체의 생성에 의한 고체표면의 이들 기체의 저항막으로 인한 수소이온의 이동속도의 감소이거

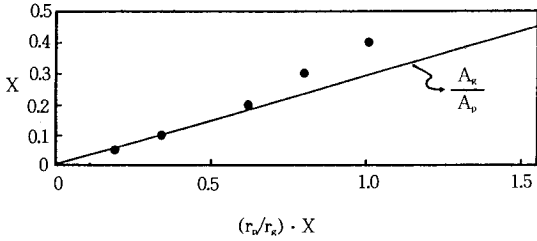


Fig. 5. Effect of particle size on the dissolution rate.
 A_s/A_p : ratio of the surface area of large particle(400–500 μm) to small particle(100–160 μm)
 γ_p/γ_r : ratio of the reaction rate of small particle to large particle.

나, 두 성분의 용해 속도 차이에 기인한 형상인자의 변화로 판단된다.

3. 4. 반응초기에서 활성화에너지의 계산

반응초기를 제외한 순간에서는 반응중에 발생한 기체의 영향, 혹은 형상인자의 변화등으로 인하여 온도에 의한 반응속도의 변화를 정확하게 실험하기가 어렵다. 따라서 이러한 영향을 배제할 수 있는 반응초기 상태에서, 2가지의 입자크기에 대해 0.5N, 50–90 $^{\circ}\text{C}$ 사이에서 온도의 효과를 측정하였으며, 반응시작 3분후에 시료를 채취하여 용액을 분석하였다.

Fig. 6에 나타난 바와 같이 활성화에너지는 약 10 kcal/g mol로서, 이 값은 전적으로 반응현상에 의존되며, 확산현상에 좌우되기에는 너무 큰 값이다[8]. 또한 고전적인 표현방식에 의하면,

$$r_s/A = K\phi[H^+] = K_0\phi\exp(-E/RT)[H^+] \quad (6)$$

이고, Fig. 6으로부터 $K_0\phi$ 를 계산할 수 있다. 즉,

$$K_0\phi = 4.4 \times 10^2 \text{ g mol/hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{N}$$

따라서 반응초기의 속도식은 다음과 같이 쓰여질 수 있다.

$$r_s/A = 4.4 \times 10^2 \exp(-10,000/RT)[H^+] \quad (7)$$

(g mol/hr \cdot cm 2)

3. 5. H₂S 및 교반속도의 영향

반응중에 발생한 기체에 의한 용해속도의 영향을

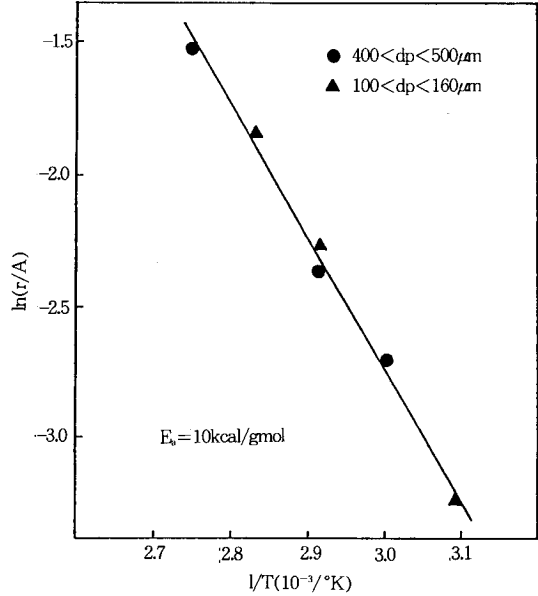


Fig. 6. Plot of Arrhenius equation for initial dissolution.

조사하기 위해서, H₂S기체를 염산용액에 30분 동안 충분히 주입시켜 거의 포화상태에 이른 다음 반응을 시작하였으며, 3분후에 시료를 채취하여 용해된 니켈 농도를 분석하고, H₂S를 주입하지 않은 상태와 반응속도를 비교하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 나타난 바와 같이 H₂S기체에 의한 니켈의 용해속도는 명백한 차이를 나타내었으며, 입자주위에 이러한 기체의 저장막으로 인해서 반응물 H⁺이온, 혹은 생성물 Ni²⁺이온의 확산속도의 감소에 의한 원인으로 생각된다.

Table 3. Influence of H₂S on the Dissolution Rate for Nickel

reaction condition	80 $^{\circ}\text{C}$, 0.5N, 100–160 μm	
	without H ₂ S	with H ₂ S
reaction rate (10 ⁻⁵ g mol/hr \cdot cm 2)	16.0	10.3

그런데 반응전에 반응용액이 H₂S로 포화되었을 경우, NiS의 용해에 관한 반응식 (2)는 다음과 같이 쓰여질 수 있다[11].





이 식들로부터 H₂S의 포화용액에서는 고체입자의 표면에 NiS의 얇은 막이 형성될 수도 있음을 암시하여 주며, 고-액계면에 S²⁻의 농도가 높을수록 니켈의 용해속도가 느려짐을 알 수 있다. 또한 용액의 농도에 비해 고체량이 충분히 많이 주입되어 H⁺이온이 부족할 경우에도 NiS의 생성 가능성이 있다. 그리고 교반속도의 영향을 조사하기 위해서, 0.1N 및 1.0N의 산농도에서 회전수가 300rpm, 600rpm 및 1200rpm인 경우에 대해 니켈의 용해속도를 실험하였지만, 이러한 범위에서는 Table 4에 나타난 바와 같이 니켈의 용해속도에 거의 차이가 없었다. 즉, 본 실험의 범위(0.1-1.0N의 산농도)에서는 교반효과가 충분하여 니켈의 용해속도가 반응물 혹은 생성물의 확산속도에 영향을 받지 않으며, 완전히 반응속도에만 의존하는 것으로 판단된다.

3. 6. 반응 kinetics

반응식(1)과 (2)로부터 NiS의 존재를 알 수 있지만, 침출된 고체의 분석결과로부터 NiS가 전혀 나타나 있지 않음을 알 수 있는데,

1) NiS의 반응속도가 생성속도보다 훨씬 빨라서 NiS가 생성되자마자 사라져거나,

2) 혹은 NiS가 전혀 생성되지 않은 경우로 생각할 수 있지만

3.5.항에서 처럼 Ni₃S₂의 반응속도가 충분히 늦어질 때, 즉 반응용액이 H₂S로 포화된 상태가 될 때는 NiS의 생성가능성을 암시하므로, 1)의 경우로 판단된다.

ferronickel 용액에 대한 반응식(4)는 비가역이며, 고-액계면에서 일어나는 것으로 추정된다[11]. 그리고 용해 kinetics에 영향을 미치는 현상을 다음과 같이 열거할 수 있다.

- 1) 반응에 의해 생성되는 기체의 제거
- 2) 고체표면을 향해서 H⁺이온의 액상에서의 이동과 고-액계면에서 Ni²⁺이온의 액상을 향한 이동
- 3) Ni₃S₂와 ferronickel의 화학반응속도

교반속도가 충분히 빠르고, 반응기내에서 난류가 형성되면 2)항은 무시할 수 있으며, 반응초기에서는 3)항에 주로 의존되지만, 반응이 진행할수록, 즉, H₂S의 포화농도에 도달된 후 1)항에 의한 영향을 무시할 수 없으며, 불활성기체를 충분히 공급하여 반응중에 발생한 기체를 제거하는 것이 유리한 것으로 판단된다.

그런데 본 실험의 영역에서의 1)항의 영향을 조사하기 위해서 반응시간에 따라 형성인자가 일정하다고 가정하면서 입자직경의 변화를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$f(t) = (d_0 - d) / d_0 = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad (11)$$

Fig. 3으로부터 계산결과를 Fig.7에 나타내었는데, 400-500μm크기의 입자에 대해서 입자직경의 변화가 거의 선형으로 변함을 볼 수 있으며, 이것은 1)항에 의한 영향을 무시할 수 있다는 것을 의미하지만 작은 입자, 즉 100-160μm의 직경을 가진 입자는 1)항의 영향을 받는 것으로 생각된다. 또한 니켈 matte의 용해에는 2가지 이상의 반응이 존재하지만, 총괄반응속도는 다음과 같이 쓰여진다.

$$r = k\phi A [H^+]^n \quad (12)$$

그런데 Fig. 4에 나타난 바와 같이 H⁺농도가 1.0N까지는 H⁺에 비례하여 n값은 1이지만, 1.0N 이상에서는 n값은 0에 가깝다. 그러므로 H⁺농도가 1.0N까지의 경우에 대해서 kφ 값을 구하여 Fig. 8에 나타내었는데, 어떤 일정한 값을 나타내지 않고 계속해서 감소하였다. 이것은 두 반응이 동시에 진행되

Table 4. Influence of Rotational Speed on the Dissolved Nickel

reaction time, hr	Ni ²⁺ , mg/1 (H ⁺ =0.1N)			Ni ²⁺ , mg/1(H ⁺ =1.0N)		
	300rpm	600rpm	1200rpm	300rpm	600rpm	1200rpm
0.05	0.10	0.11	0.10	0.84	0.84	0.82
0.5	1.3	1.2	1.4	5.3	5.3	5.4
1	2.7	2.6	2.6	9.8	9.8	9.6
2	3.7	3.9	3.9	16.4	16.8	16.5
4	5.4	5.7	5.6	26.8	27.4	27.1
6	6.9	7.2	7.0	34.6	35.1	34.7
8	8.0	8.3	8.2	39.8	40.0	40.3

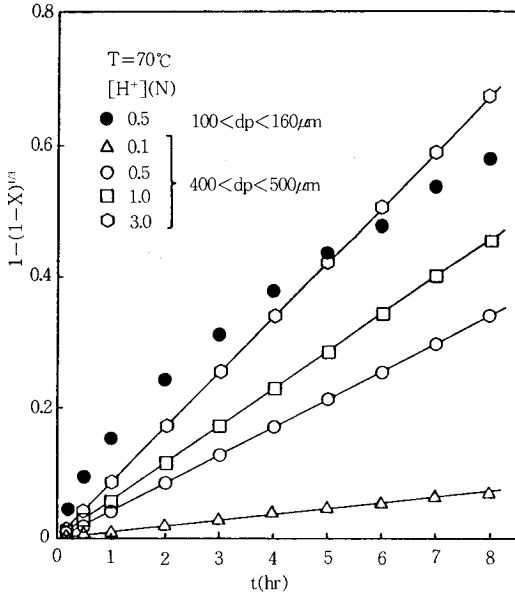


Fig. 7. Variation of $1-(1-X)^{1/3}$ as function of time.

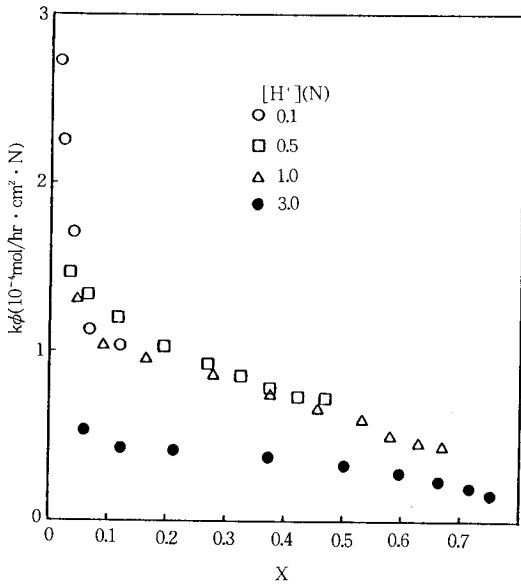


Fig. 8. Variation of rate constant as function of conversion.

면서, 빠른 반응의 비율이 점차 감소해가는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 New Caledonia에서 생산된 니켈원 광을 전처리하여 얻은 니켈matte의 침출실험을 염산 용액에서 수행하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. 니켈matte는 heazlewoodite phase 약 73.7%, 無晶形의 ferronickel이 26.3%로서 구성된 복합체이며, 침출반응시 이러한 두성분이 각각 다른 반응속도로 동시에 용해하였고, heazlewoodite의 용해속도는 ferronickel 보다 훨씬 빨랐다.

2. H⁻이온의 공급이 충분할때, 즉, 반응용액의 농도에 비해 주입된 니켈matte의 양이 상대적으로 적을때는 중간체인 NiS가 고체입자 표면에 생성되지 않지만, 반응용액의 수소이온농도에 비해 주입된 니켈matte의 양이 많아서 고체입자 주위의 용액이 H₂S로서 포화된 상태에 접근할 경우는 이러한 기체의 저항막에 의해 니켈의 용해속도가 감소하며, 고체입자 표면에 NiS의 얇은 막이 생길수 있다.

3. 반응초기(반응시작후 3분동안)의 활성화에너지는 약 10kcal/g mol이었고, 니켈의 용해반응은 완전히 matte 입자의 표면에서만 일어났으며, 반응시간이 경과함에 따라 입자의 크기가 감소하였고, 동시에 總括반응속상수(kφ)도 감소하였으며, 니켈의 용해속도는 1.0N까지의 염산농도범위에서 염산농도에 선형적으로 비례하였다.

Nomenclature

- A : surface area of particle, cm²
- A_x : surface area of particles with diameters 400 - 500 μm
- A_p : surface area of particles with diameters 100 - 160 μm
- d : diameter of particle, μm
- d₀ : initial diameter of particle, μm
- E : activation energy, kcal/g mol
- k : reaction rate constant
- N : normality, g equivalent/l
- n : order of reaction
- R : ideal gas law constant, 1.99 cal/g mol · °k
- r : reaction rate, g mol/hr · N

T : temperature, °K
 t : time, hr
 X : conversion
 ϕ : shape factor

참고문헌

1. C. Duval, "Traité de Micro Analyse Minérale", Tome 3, 345, Press Sci. Ints., Paris(1956).
2. A. R. Burkin, "The Chemistry of Hydrometallurgical Processes", 107, E & F. N. Spon. Ltd., London(1966).
3. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Techonlogy", 3rd ed., 15, 787, John Wiley Sons, New York(1981).
4. M. C. Jha, J. R. Carlberg, and G. A. Meyer, *Hydrometallurgy*, 9, 349(1983).
5. E. J. Michal. S. O. Fekete and H. J. Roorda, U. S. Patent, 4,214, 901(1980).
6. N. F. Dyson and T. R. Scott, *Hydrometallurgy*, 1, 361(1976).
7. L. A. Sinev, T. A. Soboleva, and E. A. Shamro, *Tsvetn. Metall.*, 4, 35(1975).
8. A. Bascoul, Ph. D. Dissertation, 95, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, France(1981).
9. M. Pierre, F. Jung, G. Thauvin, and J. P. Henon, "Examen Metallographique de Mattes Nic-keliferes", Etude 71255/3500/05/RAF, Centre de Recherches, Paris(1982).
10. M. Pierre and J. Woodhead, "Examen Micrographique de Matte de Nickel", Etude 70,015 B, Centre de Recherches, Paris(1981).
11. H. S. Lee, Ph. D. Dissertation, 32, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, France(1984).