

© 1987 ISIJ

ISHIDA-WEN モデルの速度パラメーターの
決定法

論 文

村 山 武 昭*・小 野 陽 一*

Method of Determination of Parameters Included in ISHIDA-WEN's Model

Takeaki MURAYAMA and Yoichi ONO

Synopsis :

A method of determination of the rate parameters (chemical reaction rate constant, effective diffusivity in the product layer and effective diffusivity in the reaction zone) and Thiele's modulus included in ISHIDA-WEN's model is proposed. With this method, those parameters can be determined easily from reduction data. This method was examined by being applied to the reduction curve calculated by ISHIDA-WEN's model and the experimental data of gaseous reduction of iron oxide pellets. This method was useful especially in the case of smaller value of Thiele's modulus.

Key words : gas-solid reaction ; reduction ; ISHIDA-WEN's model ; rate parameter ; determination of parameters ; effective diffusivity ; chemical reaction rate constant ; Thiele's modulus.

1. 緒 言

酸化鉄のガス還元などの気固反応の解析には未反応核モデルが一般に使用されてきた¹⁾²⁾。しかし未反応核モデルが適用できるのは一般に見かけ上のことである。未反応核モデルが厳密に適用できるのは、固体反応物が非常に密で反応ガスがその内部に侵入できない場合か、あるいは生成物層細孔内拡散律速で反応界面に達したガスがただちに反応に消費されてしまう場合である。しかし、粉末をかためて作ったペレットのように固体反応物が多孔質な場合には、反応ガスは固体反応物の細孔を拡散してその内部まで侵入することができる。そのため反応ははつきりとした界面では進行せず、かなり広い範囲にわたって反応と拡散が同時に進行する。このような場合には未反応核モデルとは異なった取扱いが必要であり、並列モデル³⁾、グレインモデル⁴⁾、ISHIDA-WENモデル⁵⁾など、いろいろなモデルが提案されている。その中でISHIDA-WENモデルは解析解が得られており、他のモデルに比べて計算が容易であるという長所がある。またISHIDA-WENモデルの速度パラメーターをもとに得られるThiele数 ϕ' は未反応核モデルの適用性の一つの尺度を与える⁵⁾。ISHIDA-WENモデルには4個の速度パラメーターすなわち、ガス境膜内物質移動係数 k_f 、生成物層内有効拡散係数 D_s 、反応帯内有効拡散係数 D_{so} 、体積

基準の化学反応速度定数 k_v が含まれており、このモデルを用いて解析を行うには、これらの速度パラメーターの値を見積もる必要がある。このうち k_f については無次元相関式を用いて推算することができるが、他の D_s 、 D_{so} 、 k_v については実験で得られる反応率曲線をもとにパラメーターフィッティングによつて求めるのが通常である⁶⁾⁷⁾。このように、これらのパラメーターは容易に求めることはできず、そのためISHIDA-WENモデルは未反応核モデルほど使用されていない。

そこで本研究では、実験で得られる反応率曲線から容易に D_s 、 D_{so} 、 k_v 、 ϕ' を求める方法を考案したので報告する。

2. 原 理

2.1 ISHIDA-WEN モデル^{†5)~7)}

ISHIDA-WENモデルでは、Fig. 1に示すように固体粒子の外表面が生成物で覆われるまでの第1段階と、生成物層ができて内部に向けて反応が進行する第2段階とに分けて解かれている。ISHIDA-WENモデルの導出等については原論文⁵⁾を参照されたい。ここでは、その導出結果(概要)のみを示す。

ここで、次の気固反応を考える。

† 中間モデルとも呼ばれている³⁾。

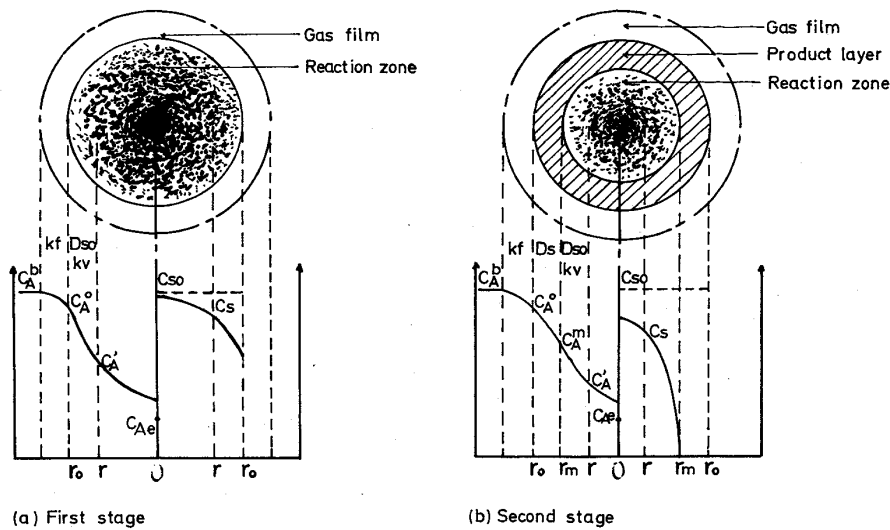
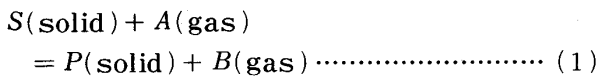


Fig. 1. Schematic representation of ISHIDA-WEN's model.



[第1段階]

総括反応速度 $\dot{n}$

$$\dot{n} = (4/3) \pi r_o^3 C_{so} (dF/dt) = \frac{4\pi r_o^2 (C_A^b - C_{Ae})}{(1/k_f) + 3/(k_v E_f r_o)} \quad (2)$$

ここで, E_f は,

$$E_f = \frac{3}{(\phi')^2} (\phi' \coth \phi' - 1) \quad (3)$$

で与えられる. また, ϕ' は Thiele 数であり,

$$\phi' = r_o \sqrt{k_v/D_{so}} \quad (4)$$

で与えられる.

反応率 F は

$$F = E_f (\theta_v / \theta_{vc}) \quad (5)$$

で与えられる. ここで θ_{vc} は第1段階の無次元終了時間であり,

$$\theta_{vc} = 1 + \frac{1}{N_{sh}} (\phi' \coth \phi' - 1) \quad (6)$$

で与えられる. ここで,

$$N_{sh} = k_f r_o / D_{so} \quad (7)$$

$$\theta_v = k_v (C_A^b - C_{Ae}) t / C_{so} \quad (8)$$

[第2段階]

総括反応速度 $\dot{n}$

$$\dot{n} = (4/3) \pi r_o^3 C_{so} (dF/dt) = \frac{4\pi r_o^2 (C_A^b - C_{Ae})}{(1/k_f) + r_o(r_o - r_m)/(D_s r_m) + 3r_o^2/(k_v E_f' r_m^3)} \quad (9)^7$$

ここで,

$$E_f' = \frac{3}{(\phi'')^2} (\phi'' \coth \phi'' - 1) \quad (10)$$

$$\phi'' = r_m \sqrt{k_v/D_{so}} \quad (11)$$

また, r_m は反応帯半径である.

反応率 F は

$$F = 1 - \zeta_m^3 + \zeta_m^3 E_f' = 1 - \zeta_m^3 + \frac{3\zeta_m}{(\phi')^2} [(\phi' \zeta_m) \coth(\phi' \zeta_m) - 1] \quad (12)$$

で与えられる. ここで,

$$\zeta_m = r_m / r_o \quad (13)$$

反応時間 θ_v は,

$$\begin{aligned} \theta_v &= k_v (C_A^b - C_{Ae}) t / C_{so} \\ &= 1 + [1 - (D_{so}/D_s)] \ln \frac{\zeta_m \sinh \phi'}{\sinh(\phi' \zeta_m)} \\ &\quad + \frac{\phi'^2}{6} (1 - \zeta_m)^2 (1 + 2\zeta_m) \\ &\quad + (D_{so}/D_s) (1 - \zeta_m) [(\phi' \zeta_m) \coth(\phi' \zeta_m) - 1] \\ &\quad + \frac{\phi'^2}{3N_{sh}} (1 - \zeta_m^3) \\ &\quad + \frac{\zeta_m}{N_{sh}} [(\phi' \zeta_m) \coth(\phi' \zeta_m) - 1] \end{aligned} \quad (14)$$

で与えられる. ここで,

$$\phi = r_o \sqrt{k_v/D_s} \quad (15)$$

$$N_{sh} = k_f r_o / D_s \quad (16)$$

2.2 速度パラメーターの決定法

2.2.1 ガス境膜内物質移動係数 k_f

k_f は, (17) 式で示される RANZ-MARSHALL⁸⁾ の式から求められる k_g に

$$\frac{k_g(2r_o)}{D_{AB}} = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (17)$$

(18) 式に示すように収支抵抗を加味して推算される.

$$1/k_f = 1/k_g + 4\pi r_o^2 / V_T \quad (18)^9$$

2.2.2 ϕ' , k_v , D_{so} の決定法

(5)式から第1段階の終了時には,

$$F = E_f \quad (19)$$

となる。(5), (6), (8)式より,

$$F = \frac{E_f k_v (C_A^b - C_{Ae}) t}{C_{so} [1 + (\phi' \coth \phi' - 1) / N_{sh}]} \quad (20)$$

(20)式に示すように第1段階では, 反応率 F と反応時間 t との関係は直線となる。Fig. 2 に示すように, 第2段階に移行すると(20)式の直線にはのらないので, Fig. 2 で直線からずれる直前の点を (t_c, F_c) とすると, それは第1段階の最終反応率 (F_c) と終了時間 (t_c) になる。 F_c は(19)式より E_f に等しいので, これを(3)式に代入すると, はさみうち法で ϕ' が求まる。この計算には Fig. 3 に示すような E_f と ϕ' の関係を示す図を作製しておくに便利である。図から直接 ϕ' を読み取ることが可能である。

(20)式に $F = E_f = F_c$, $t = t_c$ を代入して変形すると, (21)式を得る。

$$k_v = 1 / \{ t_c (C_A^b - C_{Ae}) / C_{so} - r_o F_c / (3k_f) \} \quad (21)$$

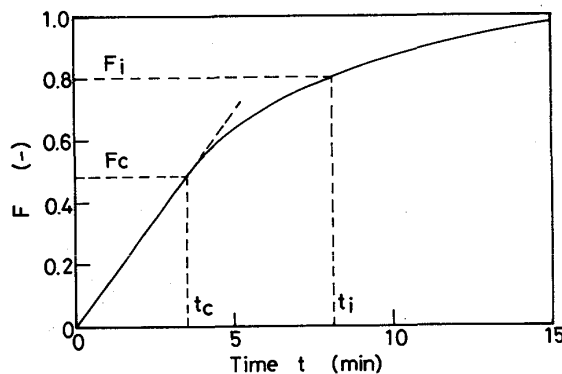


Fig. 2. Reduction curve illustrating the method of determining the values of rate parameters in ISHIDA-WEN's model.

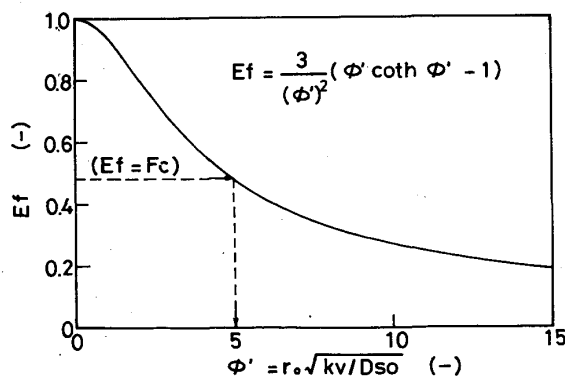


Fig. 3. Relation between effectiveness factor E_f and Thiele's modulus ϕ' .

(21)式から k_v が求まる。さらに, (4)式より(22)式を得る。 $E_f = F_c$ から ϕ' が先に求まっているので, (22)式より D_{so} が求まる。

$$D_{so} = (r_o / \phi')^2 k_v \quad (22)$$

2.2.3 D_s の決定法

(14)式を変形すると,

$$t (C_A^b - C_{Ae}) / (r_o C_{so}) = \{ r_o (1 - \zeta_m) [1 + \zeta_m + (2 / \zeta_m) (F - 1)] / 6 - [D_{so} / (k_v r_o)] \ln [\zeta_m \sinh(\phi') / \sinh(\phi' \zeta_m)] \} / D_s + \{ 1 + \ln [\zeta_m \sinh(\phi') / \sinh(\phi' \zeta_m)] \} / (k_v r_o) + F / (3k_f) \quad (23)$$

これより,

$$D_s = \{ r_o (1 - \zeta_m) [1 + \zeta_m + (2 / \zeta_m) (F - 1)] / 6 - [D_{so} / (k_v r_o)] \ln [\zeta_m \sinh(\phi') / \sinh(\phi' \zeta_m)] \} / [t (C_A^b - C_{Ae}) / r_o C_{so} - \{ 1 + \ln [\zeta_m \sinh(\phi') / \sinh(\phi' \zeta_m)] \} / (k_v r_o) - F / (3k_f)] \quad (24)$$

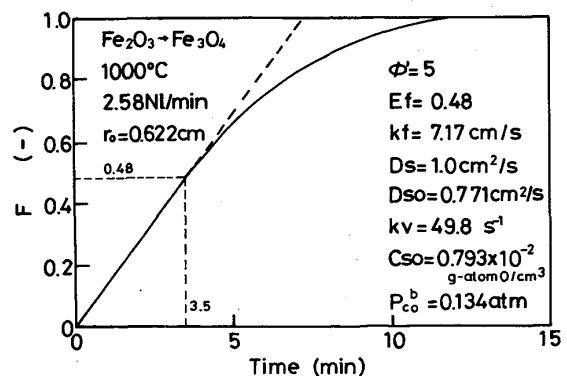
実験データから $F > E_f$ を満足するデータ (t_i, F_i) を取り出し, まず(12)式を用いて F_i に対応する ζ_m を求め, (24)式にそれらを代入すると, D_s が求まる。

3. 適用例

まず, Table 1 に示す条件を仮に設定し, (5), (8), 及び(12), (14)式によつて計算した ISHIDA-WEN モデルに従う反応率曲線を Fig. 4 に示す。このデータに上述の方法を適用してみる。まず, (t_c, F_c) を決定しなければならないが, 図より候補として, (3.6 min, 0.50),

Table 1. The condition for the calculation of the reaction curve shown in Fig. 4.

$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$
$T = 1273 \text{ K}$, $r_o = 0.622 \text{ cm}$, $P_A^b = 0.134 \text{ atm}$, $P_{Ae} = 0.0 \text{ atm}$,
$C_{so} = 7.93 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $\phi' = 5$, $E_f = 0.48$
$k_f = 7.165 \text{ cm/s}$, $D_s = 1.0 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{so} = 0.771 \text{ cm}^2/\text{s}$, $k_v = 49.8 \text{ s}^{-1}$



Simulated curve based on ISHIDA-WEN's model.

Fig. 4. Reduction curve of a hematite pellet to magnetite with CO-CO₂ gas mixture (Example 1).

(3.5 min, 0.48), (3.28 min, 0.45) が上げられる。これをもとに計算した結果を Table 2 に示す。表に示したように, (3.5 min, 0.48) の場合には, D_s は F によらず, ほぼ一定となり, D_{so} , k_v , ϕ' とも, 設定値と良く一致している。 F_c を高く見積もりすぎると, D_s は F とともに増大の傾向にあり, F_c を小さく見積もると, D_s は F とともに減少の傾向にあり, このことも, $F_c (=E_f)$ を推定する時の参考となる。このように, 第 1 段階から第 2 段階へ移行するところのデータを細かく取り, 上記の計算を行えば比較的精度良く, ϕ' , D_s , D_{so} , k_v の値を決定することができる。

次に実験データに本解法を適用してみる。実験データの場合, Fig. 5 に示すように反応初期にシグモイド形になる場合があるが, その部分は ISHIDA-WEN モデルでは表現できない。その場合, 解析にあたり, ISHIDA-WEN モデルの原点を決める必要がある。ISHIDA-WEN モデルでは, 第一段階では反応率と時間とが直線関係にあるので, 低反応率の直線部分を外挿すると, ISHIDA-WEN モデルの原点 (t_0 , 0) が求まる。Fig. 5 の場合, このようにして t_0 を求めると $t_0 = 0.3$ min であった。反応時間の測定値から t_0 を差し引き, それを t として, あと

Table 2. Example of determination of the parameters k_v , D_s , D_{so} , and ϕ' . (Example 1. Refer to Fig. 4.).

Case	I	II	III
t_c (min)	3.28	3.5	3.6
F_c (-)	0.45	0.48	0.50
E_f (-)	0.45	0.48	0.50
ϕ' (-)	5.44	5	4.73
k_v (1/s)	53.2	49.8	47.8
D_{so} (cm ² /s)	0.695	0.771	0.825

t (min)	F (-)	D_s (cm ² /s)	D_s (cm ² /s)	D_s (cm ² /s)
4.045	0.55	3.782	0.936	0.402
4.474	0.60	2.275	0.999	0.601
4.947	0.65	1.777	1.003	0.699
5.473	0.70	1.541	0.998	0.756
6.063	0.75	1.415	0.998	0.798
6.736	0.80	1.335	0.999	0.829
7.523	0.85	1.279	1.001	0.854
8.484	0.90	1.238	1.002	0.873

は同様にパラメーターを決定すると, Table 3 に示すように (t_c , F_c) = (2.2 min, 0.260) の時, パラメーターの最適値が得られた。なお, このようにシグモイド形になる場合には, 第一段階の直線の引き方が問題になる。第一段階が短い場合には直線部分の判定は困難であり, この方法は使えない。第一段階が比較的長い場合には, かなり任意性は残るが, できるだけ直線と思われる部分に最小自乗法等を適用して直線を引くという方法もある。どうしても直線が引けない場合には, 還元データをもとに, t_0 , t_c , F_c を適当に変化させてフィッティングをするという方法もある。

Fig. 6~8, Table 4~6 には ϕ' の値が大きい場合に本解法を適用した例を示す。紙面の関係上, 表には採用したデータのすべてを表示していないが, 表で D_s の代表値 (Representative value) とあるのは, D_s の平均値である。 ϕ' が大きくなると E_f が小さくなり (t_c , F_c) の決定が困難になる。この場合, F の値による D_s の増減傾向だけではパラメーターの最適値を決定するのは困

Table 3. Example of determination of the parameters k_v , D_s , D_{so} , and ϕ' (Example 2).

Case	I	II	III
$t_c + t_0$ (min)	1.0	2.2	3.0
F_c (-)	0.099	0.26	0.36
E_f (-)	0.099	0.26	0.36
ϕ' (-)	29.3	10.4	7.2
k_v (1/s)	186	67.2* ²	46.7
D_{so} (cm ² /s)	0.0818	0.233* ²	0.343

$t + t_0$ (min)	F (-)	D_s (cm ² /s)	D_s (cm ² /s)	D_s (cm ² /s)
5	0.550	1.63	0.501	0.217
6	0.624	1.33	0.509	0.263
7	0.685	1.12	0.493	0.282
10	0.825	0.897	0.483	0.322
13	0.919	0.849	0.495	0.352
15	0.961	0.850	0.506	0.367
17	0.987	0.853	0.508	0.373

D_s^* (cm ² /s)	0.992	0.504* ²	0.317
Δt (min)	0.274	0.0707	0.478
Δt_r (-)	0.0291	0.00847	0.0425

$t_0 = 0.3$ min

* : Representative value

* 2 : Optimum value used for the calculation of reduction curve in

Fig. 5

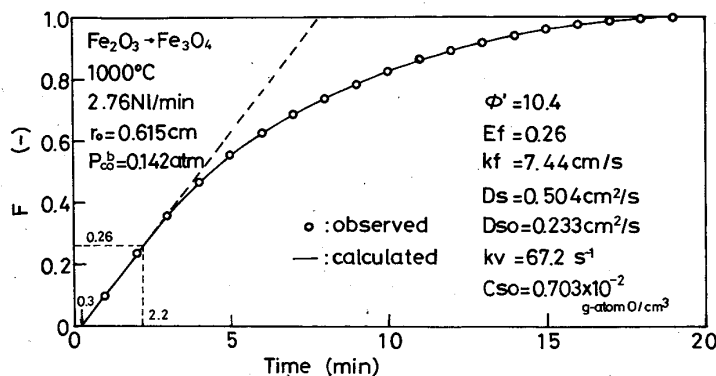


Fig. 5. Reduction curve of a hematite pellet to magnetite with CO-CO₂ gas mixture (Example 2).

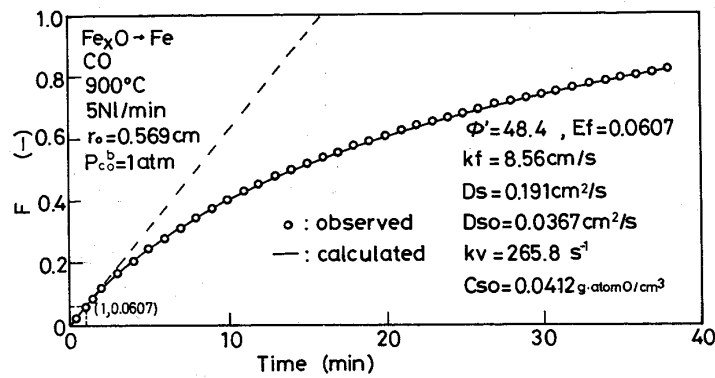


Fig. 6. Reduction curve of a wustite pellet to iron with CO gas (Example 3).

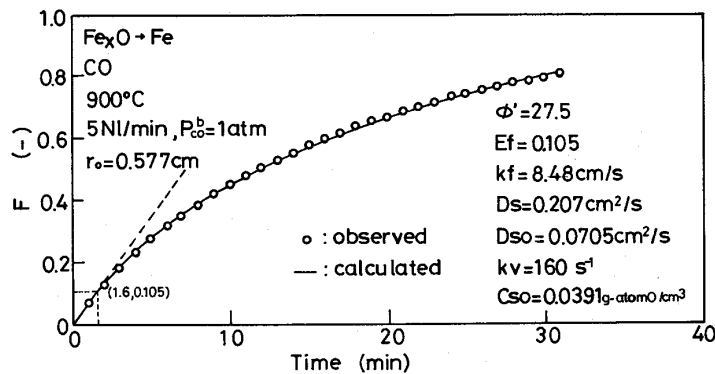
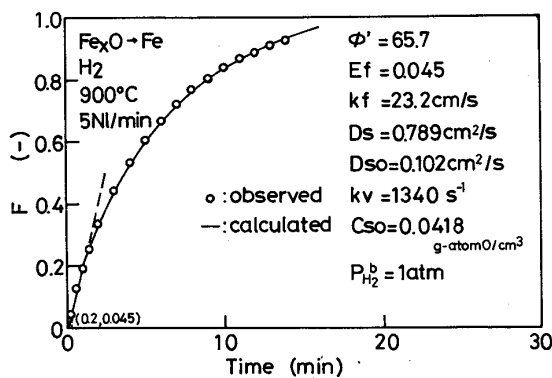


Fig. 7. Reduction curve of a wustite pellet to iron with CO gas (Example 4).

Fig. 8. Reduction curve of a wustite pellet to iron with H₂ gas (Example 5).Table 4. Example of determination of the parameters k_v , D_s , D_{so} , and ϕ' (Example 3).

Case	I	II	III	
t_c (min)	0.8	1.0	2.0	
F_c (—)	0.049	0.0607	0.1167	
E_f (—)	0.049	0.0607	0.1167	
$\phi'(-)$	60.2	48.4	24.7	
k_v (1/s)	333.3	265.8* ²	131.1	
D_{so} (cm ² /s)	0.0297	0.0367* ²	0.0696	
t (min)	F (—)	D_s (cm ² /s)	D_s (cm ² /s)	D_s (cm ² /s)
10	0.402	0.196	0.186	0.137
15	0.518	0.200	0.192	0.154
20	0.607	0.197	0.191	0.159
25	0.679	0.196	0.190	0.162
30	0.740	0.195	0.190	0.164
35	0.789	0.192	0.187	0.164
D_s^* (cm ² /s)	0.199	0.190* ²	0.150	
Δt (min)	0.146	0.0704	0.606	
Δt_r (—)	0.0121	0.0102	0.0367	

* : Representative value

*2 : Optimum value used for the calculation of reduction curve in Fig. 6

難で、最終的には求めたパラメーターを使用して反応率曲線を求め、実験データからのずれが最小となるときのパラメーターを最適値とした。この尺度として次に示される平均残渣 Δt 及び平均相対残渣 Δt_r を用いた。

$$\Delta t = (1/N) \sum_{i=1}^N |t_{ci} - t_{di}| \dots\dots\dots (25)$$

$$\Delta t_r = (1/N) \sum_{i=1}^N |(t_{ci} - t_{di}) / t_{di}| \dots\dots\dots (26)$$

ここで、 N はデータ数、 t_{ci} , t_{di} はそれぞれ反応率 F_i の場合の反応時間の計算値及び測定値である。たとえば、Table 5 の Case I と Case II とでは、 Δt_r にはあまり差がないが、 Δt の方は、Case II の方がはるかに小さく、

Case II の D_s の値の方が適当であることがわかる。 Δt_r の方を使用した方がよい場合もある。場合に応じて Δt と Δt_r を使い分けるとよい。 ϕ' が大きい場合には、第一段階の期間が短くなるので、パラメーターの決定が難しい。もつとも、 ϕ' が大きい場合には未反応核モデルが近似的に適用できるので、未反応核モデルを適用して求めた D_s の値も ISHIDA-WEN モデルの D_s の値と大差がない¹⁰⁾。従つて、未反応核モデルによる解析結果も参考になる。ちなみに Fig. 8 (Table 6) の場合、未反応

Table 5. Example of determination of the parameters k_v , D_s , D_{so} , and ϕ' (Example 4).

Case	I	II	III
t_c (min)	1.0	1.6	2.2
F_c (—)	0.0655	0.1052	0.1403
E_f (—)	0.0655	0.1052	0.1403
ϕ' (—)	44.8	27.5	20.3
k_v (1/s)	256	160*2	115
D_{so} (cm ² /s)	0.0424	0.0705*2	0.0926
t (min)	F (—)	D_s (cm ² /s)	D_s (cm ² /s)
10	0.449	0.273	0.208
15	0.575	0.269	0.220
20	0.664	0.250	0.212
25	0.734	0.238	0.206
30	0.791	0.230	0.201
D_s^* (cm ² /s)	0.252	0.207*2	0.184
Δt (min)	0.249	0.122	0.207
Δt_r (—)	0.0190	0.0159	0.0221

*: Representative value

*2: Optimum value used for the calculation of reduction curve in Fig. 7

Table 6. Example of determination of the parameters k_v , D_s , D_{so} , and ϕ' (Example 5).

Case	I	II	III
t_c (min)	0.1	0.2	1.0
F_c (—)	0.0225	0.045	0.194
E_f (—)	0.0225	0.045	0.194
ϕ' (—)	133	65.7	14.4
k_v (1/s)	2679	1340*2	250.6
D_{so} (cm ² /s)	0.0492	0.102*2	0.393
t (min)	F (—)	D_s (cm ² /s)	D_s (cm ² /s)
2	0.333	0.294	0.320
3	0.443	0.353	0.455
4	0.533	0.395	0.527
5	0.605	0.420	0.553
6	0.666	0.439	0.569
7	0.718	0.452	0.577
8	0.765	0.448	0.595
9	0.803	0.512	0.596
10	0.837	0.533	0.598
11	0.864	0.544	0.589
D_s^* (cm ² /s)	0.438	0.789*2	0.518
Δt (min)	0.843	0.0746	0.333
Δt_r (—)	0.131	0.0106	0.0451

*: Representative value for each case

*2: Optimum value used for the calculation of reduction curve in Fig. 8

核モデルの混合律速の解法で求めた D_s の値は $D_s = 0.781 \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、これに対して本法の最適値は $D_s = 0.789 \text{ cm}^2/\text{s}$ となり、かなり近い。

上でも述べたように、本法は ϕ' が大きい場合には適用が難しい。データの精度にもよるが、 ϕ' がおおむね 20 以下であれば、 F_c の値も比較的大きく、本法の適用が可能である。 $\phi' > 20$ の場合には、本法の適用にあたって、還元率曲線上で直線を引くかわりに、データフィッティング法で t_c , F_c を決定する方法が考えられる。同じデータフィッティング法でも、従来のように k_v , D_s , D_{so} の三つのパラメーターを一つの還元率曲線から決定する方法よりも精度が良いと考えられる。

4. 結 言

ISHIDA-WEN モデルの速度パラメーターを実験で得られた反応率曲線から容易に求める方法を示した。この方法は、均一モデル的に反応が進行する第 1 段階が長い場合に、すなわち Thiele 数 ϕ' が小さい場合に特に有用である。

記 号

C_A^b , C_{Ae} : それぞれガス A のバルク濃度及び平衡濃度 (mol/cm³)

C_{so} : 固体反応物の初濃度 (mol/cm³)

D_{AB} : A-B 二成分系ガスの分子拡散係数 (cm²/s)

D_s : 生成物層内有効拡散係数 (cm²/s)

D_{so} : 反応帯内有効拡散係数 (cm²/s)

E_f , E_f' : それぞれ (3), (10) 式で定義されるパラメーター (—)

F : 反応率 (—)

k_f : 収支抵抗を加味したガス境膜内物質移動係数 (cm/s)

k_g : RANZ-MARSHALL の式で推算されるガス境膜内物質移動係数 (cm/s)

k_v : 体積基準の化学反応速度定数 (1/s)

N_{sh} , N_{sh}' : それぞれ (16), (7) 式で定義されるパラメーター (—)

$\dot{n}$: 総括反応速度 (mol/s)

P_A^b : ガス A のバルク分圧 (atm)

Re : レイノルズ数 (—), r_m : 反応帯外半径 (cm), r_o : ベレット半径 (cm), Sc : シュミット数 (—), t : 反応時間 (min) or (s), V_T : ガス流量 (cm³/s)

ギリシャ文字

ϕ , ϕ' , ϕ'' : それぞれ (15), (4), (11) 式で定義される Thiele 数 (—)

θ_v : 無次元反応時間 (—)

θ_{vc} : 無次元第 1 段階終了時間 (—)

ζ_m : 無次元反応帯外半径 (—)

文 献

- 1) T. YAGI and Y. ONO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **8** (1968), p. 377
- 2) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1099
- 3) 原 行明: 鉄と鋼, **57** (1971), p. 1441
- 4) H. Y. SOHN and J. SZEKELY: Chem. Eng. Sci., **27** (1972), p. 763
- 5) M. ISHIDA and C. Y. WEN: AIChE J., **14** (1968), p. 311
- 6) 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, **66** (1980), S57
- 7) 小野陽一, 村山武昭: 学振 54 委-No. 1539, 反速-100 (昭和 55 年 11 月)
- 8) W. E. RANZ and W. R. MARSHALL: Chem. Eng. Progr., **48** (1952), p. 141
- 9) H. W. ST. CLAIR: Trans. Metall. Soc. AIME., **233** (1965), p. 1145
- 10) 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, **71** (1985), S819