

アルミナグラファイト浸漬ノズルと低炭素鋼の反応速度

笹井 勝浩*・水上 義正*

Rate of Reaction between Alumina Graphite Immersion Nozzle and Low Carbon Steel

Katsuhiko SASAI and Yoshimasa MIZUKAMI

Synopsis : A kinetic study has been made on reactions between the alumina graphite refractory containing SiO_2 and molten steel by measuring mass losses of the refractories heated at 1100–1600°C and Si contents of molten steel immersing the refractories in at 1600°C.

The results are summarized as follows.

- 1) Rate of reaction in the refractory, namely carbothermic reduction rate of SiO_2 , is controlled by the diffusion of SiO and CO gases through refractory pores.
- 2) Rate of reaction between the refractory and molten steel is controlled by the diffusion of SiO and CO gases through oxide layer formed at refractory–molten steel interface.
- 3) Rate of reaction between the refractory and Ti killed steel is higher than that of reaction between the refractory and Al killed steel. This is because gas permeability of oxide layer formed at refractory–Ti killed steel interface is higher than that at refractory–Al killed steel interface.

Key words : refractory ; immersion nozzle ; carbothermic reduction ; silica ; gas diffusion through pores ; gas permeability of oxide layer.

1. 緒言

著者らは、前報¹⁾において、シリカを含有するアルミナグラファイト浸漬ノズルと溶鋼間の反応機構を平衡論の観点から明らかにした。この研究の過程で、耐火物・溶鋼間反応の速度がAl脱酸溶鋼に比べてTi脱酸溶鋼で速くなる傾向が認められたが、この鋼種依存性の機構を明らかにするためには、さらに速度論の観点から検討する必要がある。

本研究では、耐火物と溶鋼間の反応機構をより明確にするため、耐火物内部のガス生成反応と耐火物・溶鋼間反応の速度を各々測定し、両者を比較することにより、耐火物・溶鋼間反応全体の律速機構について検討した。

2. 実験方法

2・1 耐火物加熱実験

Table 1 に示すアルミナグラファイト質耐火物を10mm×10mm×120mmの形状に加工し、実験に使用した。まず、耐火物をタンマン炉内の均熱帯上部に吊るし、1000°Cで20 min予熱した。なお、後述するように予熱温度では質量減少及び気孔率増加は生じていない。その後、耐火物をタンマン炉内の均熱帯位置まで下げ、加熱実験を開始した。所定の時間加熱した耐火物はタンマン炉内の均熱帯上部で冷却

Table 1. Compositions and properties of refractories used in this test.

Type	Chemical composition (%)			Apparent porosity (%)	Bulk density (g/cm ³)
	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃		
A	23	16	61	20.4	2.40
B	23	30	47	18.3	2.29

し、炉外に取り出した。実験温度は1100°C～1600°Cの範囲で変化させた。タンマン炉内はArガス雰囲気とし、耐火物中黒鉛の空気酸化を防止した。加熱実験前後の各耐火物の質量を測定し、質量減少量を求めた。さらに、実験前後の耐火物から10mm角の試料を切り出し、JIS法(JIS R 2205)に基づき見掛け気孔率を測定した。また、実験前後の耐火物組織を光学顕微鏡により観察した。

2・2 耐火物浸漬実験

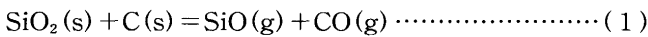
加熱実験と同様タンマン炉を使用し、内径40mm×外径50mm×高さ150mmのアルミナ製のつばに電解鉄500gを入れ、Ar雰囲気中で溶解した。所定量のAlまたはTiを添加し成分調整を行った後、加熱実験と同様の方法で予熱した耐火物を溶鋼中に6 cm浸漬した。以降所定の時間間隔で石英管により溶鋼を採取し、Al、Ti、SiおよびCの分析に供した。溶鋼温度は1600°C一定で、初期Al濃度とTi濃度は0.03～0.20%の範囲で変化させた。一部、C濃度を高めた水

準の実験も行った。実験後の耐火物は長さ方向に垂直な断面で切断し、耐火物組織および表層付着物を光学顕微鏡で観察した。また、特徴的な部分については、EPMA分析を実施した。

3. 実験結果

3.1 加熱実験の反応機構

Fig. 1は加熱実験後の耐火物断面を光学顕微鏡により観察した一例である。耐火物断面は2層からなり、内層には鱗片状の亀裂を有するSiO₂が存在するが、外層ではSiO₂はほとんど消失し、多数の気孔が形成されている。これは、前報¹⁾で述べたように、(1)式に基づき耐火物中のSiO₂がCにより還元され、SiOガスとCOガスを生成するためである。



耐火物の質量減少量 $\Delta W(\text{g})$ の経時変化をFig. 2に示す。質量の減少は1200°Cで始まり、その速度は温度の上昇に伴い増大する。これは、(1)式の反応が1200°C以上で右向き

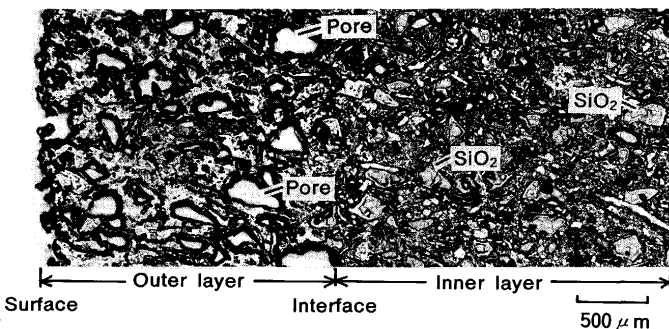


Fig. 1. Microstructure of Type B refractory heated at 1600°C for one hour.

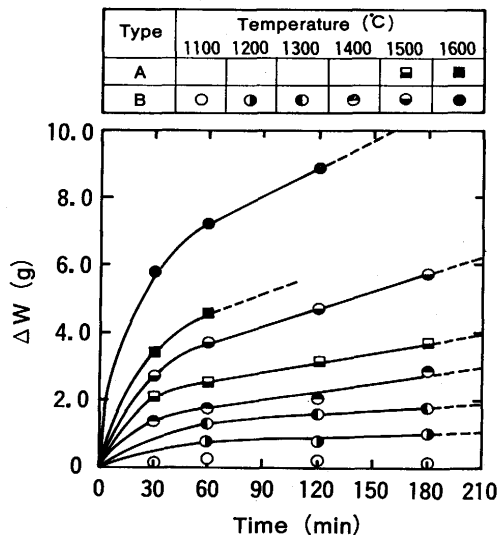


Fig. 2. Changes in mass losses of the heated refractories with time.

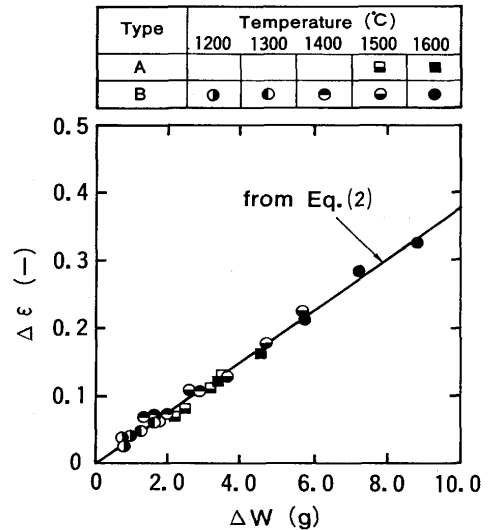


Fig. 3. Relationship between mass losses of the heated refractories and apparent porosities.

に進行することを示す。Miller²⁾、京田³⁾らは1300°C以上でSiO₂の分解が進むと報告しており、本実験結果とほぼ一致する。

Fig. 3に質量減少量と気孔率増分 $\Delta\epsilon(-)$ の関係を示す。気孔率は(1)式の反応により消失したSiO₂とCの体積分だけ増大する。この場合、耐火物の質量減少量と気孔率増分の間に(2)式の関係が成立する。

$$\Delta\epsilon = \Delta W \cdot (M_{\text{SiO}_2} / \rho_{\text{SiO}_2} + M_{\text{C}} / \rho_{\text{C}}) / \{(M_{\text{SiO}_2} + M_{\text{C}}) \cdot V\} \dots (2)$$

ここで、Mは分子量、 ρ は密度(g/cm³)、Vは耐火物の体積(cm³)、添字は物質を表す。本実験で得られた質量減少量と気孔率の関係は(2)式と良く一致し、このことから耐火物の質量減少と気孔率増加は(1)式の反応に起因することが分かる。

3.2 浸漬実験の反応機構

Al脱酸溶鋼およびTi脱酸溶鋼に浸漬した耐火物表面の顕微鏡写真をFig. 4に示す。浸漬実験においても耐火物外層のSiO₂は消失しており、多数の気孔が形成されている。さらに、耐火物・溶鋼界面には、Al脱酸溶鋼の場合アルミナ系の酸化膜が、Ti脱酸溶鋼の場合チタニア系の酸化膜が観察される。

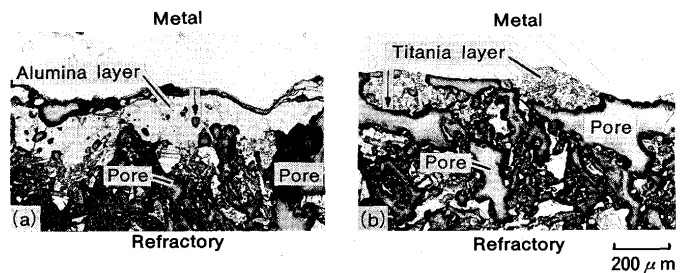


Fig. 4. Micrographs of the refractory-Al killed steel and the refractory-Ti killed steel interfaces.
(a) 0.03%Al-killed steel (b) 0.20%Ti-killed steel

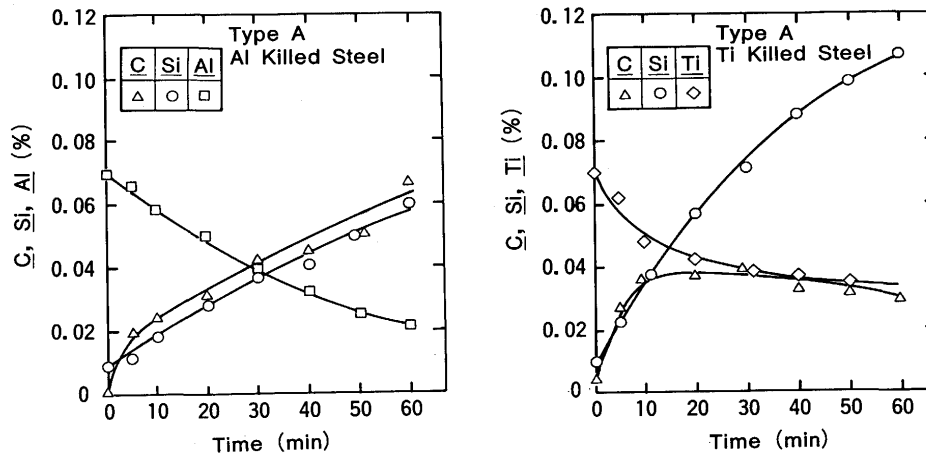
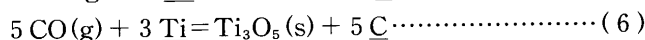
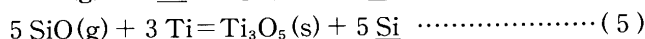
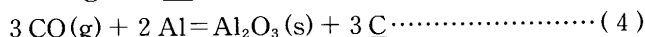
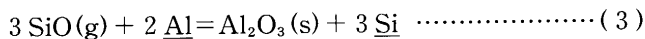


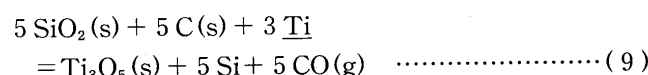
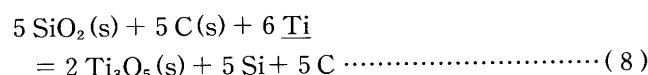
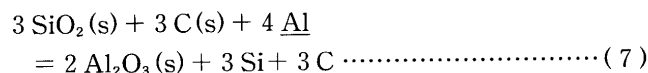
Fig. 5. Changes in \underline{C} , \underline{Si} , and \underline{Al} contents of molten steel immersing the refractory in with time.

Fig. 5 に Al 脱酸溶鋼および Ti 脱酸溶鋼への耐火物浸漬実験における溶鋼中成分の経時変化の一例を示す。Al 脱酸溶鋼では、時間の経過と共に溶鋼中の \underline{C} と \underline{Si} は増加し、反対に \underline{Al} は減少する。Ti 脱酸溶鋼でもほぼ同様の傾向を示すが、Al 脱酸溶鋼と異なる点は実験途中で溶鋼中 \underline{C} の上昇が停滞することである。

以上の結果は、前報¹⁾で述べたように(1)式で示される SiO_2 の C 還元反応により耐火物中で SiO ガスと CO ガスが生成し、これらのガスが気孔内を拡散した後、耐火物・溶鋼界面で(3)式～(6)式に基づき溶鋼中の \underline{Al} または \underline{Ti} と反応するためだと推定される。



この場合、耐火物と Al 脱酸溶鋼間の反応は(7)の式の総括反応式に、耐火物と Ti 脱酸溶鋼間の反応は(8)式または(9)式の総括反応式にしたがう。



浸漬実験では、実験初期に耐火物表層の黒鉛が溶鋼中に直接溶解すること、これに伴い \underline{C} 濃度が高くなると、 \underline{Ti} 濃度が低下する実験後半で SiO ガスの一部が溶鋼中 \underline{C} と反応し、厳密には溶鋼中の成分変化は各反応式の物質収支を満足しない。このため、実験初期10minの急激な \underline{C} 濃度増加は黒鉛の直接溶解に、また実験開始40min以降の \underline{C} 濃度低下は SiO ガスと溶鋼中 \underline{C} との反応に起因することを考慮して物質収支を検討した結果、耐火物・Al 脱酸溶鋼間では(7)式の反応

が、耐火物・Ti 脱酸溶鋼間では \underline{C} 濃度が上昇しない(9)式の反応が主に起こっているものと考えられる。

4. 考察

耐火物・溶鋼間反応は①耐火物内部の反応と②耐火物・溶鋼界面の反応に分けて考えることができる。さらに、各々の反応は次のような素過程からなる。

①耐火物内部の反応

a) (1)式で示される SiO_2 の C 還元反応

b) SiO ガス、 CO ガスの耐火物気孔内における拡散

②耐火物・溶鋼界面の反応

c) 耐火物・溶鋼界面の酸化膜における SiO ガス、 CO ガスの拡散

d) 溶鋼中から耐火物・溶鋼界面への $\underline{\text{Al}}$ 、 $\underline{\text{Ti}}$ の物質移動

e) (3)式～(6)式で示される耐火物・溶鋼界面の化学反応

f) 耐火物・溶鋼界面から溶鋼中への $\underline{\text{C}}$ 、 $\underline{\text{Si}}$ の物質移動

上記素過程の内、最も遅い過程が耐火物・溶鋼間反応全体の律速過程となる。以下では加熱実験の結果を基に耐火物内部の反応に関する律速過程を検討し、その上で加熱実験と浸漬実験の反応速度を比較することにより、耐火物・溶鋼間反応全体の律速過程を明らかにする。

4.1 耐火物内部の反応に関する律速機構の検討

4.1.1 化学反応律速の速度式導出

本研究の対象となる耐火物は SiO_2 の C 還元反応により反応層の気孔率が増加するため、トポケミカル反応が起こり易い条件になっている⁴⁾。実際、Fig. 1 からも分かるように、内層の SiO_2 にも一部気孔が形成されているものの、全体的にはトポケミカル反応が進行していると見なせる。そこで、同心円状に移動する仮想の反応界面を考え、速度式を導出する。

耐火物の質量は(1)式の反応により減少するため、質量減少量は(10)式となる。

$$\Delta W = \pi \cdot \ell \cdot \gamma \cdot A_{SiO_2} \cdot (r_0^2 - r_1^2) \cdot (1 + M_c / M_{SiO_2}) \dots (10)$$

ここで、 r_0 は耐火物の半径(cm)、 r_1 は反応界面の半径(cm)、 ℓ は耐火物長さ(cm)、 γ は耐火物の嵩密度(g/cm³)、 A_{SiO_2} はSiO₂の含有率(-)である。

一方、耐火物内部の反応速度が化学反応、すなわちa)の過程により律速される場合、耐火物の質量減少速度は(11)式で表される。

$$d\Delta W / dt = 2 \pi \cdot r_1 \cdot \ell \cdot k \cdot (a_{SiO_2} \cdot a_c - p_{SiO} \cdot p_{CO} / K) \cdot (M_{SiO_2} + M_c) \dots (11)$$

t は時間(s)、 k は反応界面における(1)式の右向き速度定数(mol·cm⁻²·s⁻¹)、 a は活量、 p はガス分圧(atm)、 K は(1)式の平衡定数である。(10)式を用いて(11)式の微分方程式を解くと(12)式が得られる。

$$1 - (1 - \alpha)^{0.5} = k_R \cdot t \dots (12)$$

ここで、 k_R (1/s)は次式で与えられる。

$$k_R = \pi \cdot r_0 \cdot \ell \cdot k \cdot (a_{SiO_2} \cdot a_c - p_{SiO} \cdot p_{CO} / K) \cdot (M_{SiO_2} + M_c) / \Delta W_0 \dots (13)$$

ただし、 α は反応率(-)、 ΔW_0 は耐火物中のSiO₂が全量反応した場合の質量減少量(g)で、各々(14)式、(15)式である。

$$\alpha = \Delta W / \Delta W_0 \dots (14)$$

$$\Delta W_0 = \pi \cdot r_0^2 \cdot \ell \cdot \gamma \cdot A_{SiO_2} \cdot (1 + M_c / M_{SiO_2}) \dots (15)$$

したがって、測定値が(12)式を満足するならば、 $1 - (1 - \alpha)^{0.5}$ と t の間に直線関係が成立し、耐火物内部の反応は化学反応律速となる。

4.1.2 拡散律速の速度式導出

耐火物内部の反応が気孔内のガス拡散、すなわちb)の過程により律速される場合、定常状態を仮定すると耐火物の質量減少速度は(16)式で与えられる。

$$d\Delta W / dt = -2 \pi \cdot \ell \cdot \{M_{SiO} \cdot D_{eff, SiO} \cdot C_{SiO} + M_{CO} \cdot D_{eff, CO} \cdot C_{CO}\} / \ln(r_1 / r_0) \dots (16)$$

D_{eff} は気孔内ガス拡散係数(cm²/s)、 C は反応界面におけるガス濃度(mol/cm³)である。気孔内ガス拡散係数に与えるガス種の影響は小さいと考えられるため、 $D_{eff, SiO} = D_{eff, CO}$ とする。さらに、(1)式の化学量論的關係 $C_{SiO} = C_{CO}$ と(10)式を用いて(16)式の微分方程式を解くと、(17)式が得られる。

$$(1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha) + \alpha = k_D \cdot t \dots (17)$$

ここで、 k_D (1/s)は次式で与えられる。

$$k_D = 4 \pi \cdot \ell \cdot D_{eff, CO} \cdot C_{CO} \cdot (M_{SiO_2} + M_c) / \Delta W_0 \dots (18)$$

よって、耐火物内部の反応速度が気孔内のガス拡散に律速されるならば、測定値は(17)式を満足し、 $(1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha) + \alpha$

と t の間に直線関係が成立する。

4.1.3 測定値に対する速度式の適用

Fig. 6とFig. 7は耐火物の加熱実験結果を(12)式及び(17)式にしたがって図示したものである。(12)式で示される化学反応律速で整理したFig. 6では直線関係が成立しない。しかし、(17)式で示される気孔内のガス拡散律速で整理したFig. 7では、良好な直線関係が成立する。したがって、耐火物内部の反応速度は耐火物気孔内におけるSiOガス、COガスの拡散によって律速されることが分かる。

Fig. 7の直線の傾きから気孔内ガス拡散律速の速度定数 k_D を求め、アレニウスプロットした結果をFig. 8に示す。Type Bの耐火物では k_D と T^{-1} の間にはほぼ直線関係が成立し、活性化エネルギーは345kJ/molと求まる。Fig. 7からType AとType Bの耐火物は反応の律速機構が同じであるため、両者

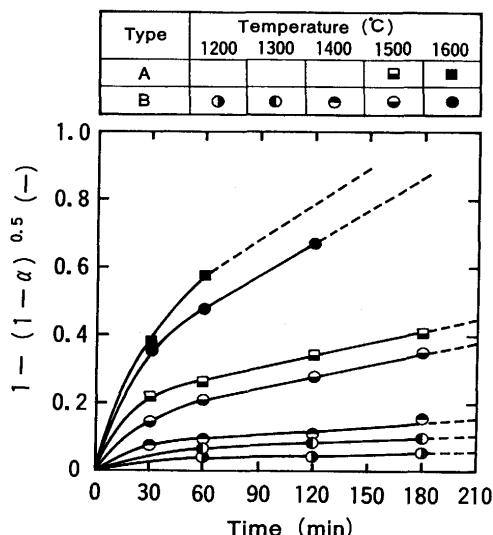


Fig. 6. Relationships between $1 - (1 - \alpha)^{0.5}$ and time (α : fractional reaction).

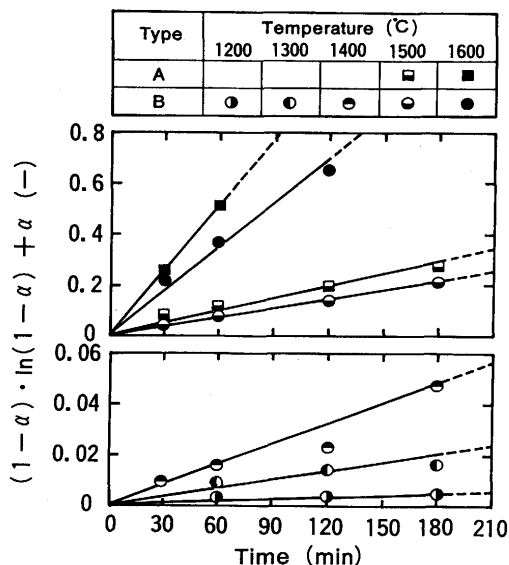


Fig. 7. Relationships between $(1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha) + \alpha$ and time (α : fractional reaction).

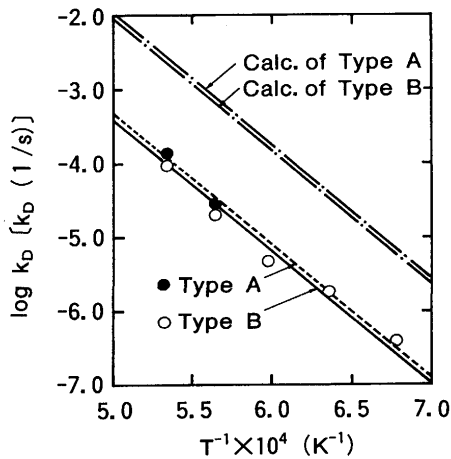


Fig. 8. Comparison between calculated k_D and observed one (k_D : rate constant in case of gas diffusion controll through pores in refractory).

の活性化エネルギーは一致するものと考えられる。この値はガス拡散が律速する場合の活性化エネルギーとしては大きい、(18)式から分かるように k_D に C_{CO} の温度依存性が含まれているためである。

4.1.4 気孔内ガス拡散律速における速度定数の推定

耐火物の気孔内ガス拡散係数は(19)式で示される。

$$D_{eff} = D \cdot \epsilon \cdot \xi \dots\dots\dots (19)$$

D は自由空間におけるガス拡散係数(cm^2/s)、 ϵ は気孔率(-)、 ξ は迷路度係数(-)である。迷路度係数は気孔内ガス拡散に対する抵抗を示し、理論的に(20)式が求められている⁵⁾。

$$\xi = \epsilon^{0.5} \dots\dots\dots (20)$$

また、自由空間におけるガスの拡散係数は、Birdら⁶⁾の式により推定できる。したがって、 ϵ が分かれば D_{eff} を求めることができる。なお、反応がトポケミカルに進行する場合、ガス拡散層の気孔率は SiO_2 全量反応後の値を示し、(2)式と(15)式からType Aの耐火物で41.2%、Type Bの耐火物で55.6%と求まる。

一方、耐火物内部の反応速度が気孔内のガス拡散に律速される場合、反応界面で(1)式の化学反応は平衡状態にある。化学量論的關係 $C_{SiO} = C_{CO}$ および $a_c = 1$ が成立すれば、反応界面におけるCOガス濃度は(21)式となる。

$$C_{CO} = a_{SiO_2}^{0.5} \cdot \exp\{-\Delta G^0 / (2 R \cdot T)\} / (R' \cdot T) \dots\dots\dots (21)$$

ここで、 R ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)、 R' ($atm \cdot cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)は共に気体定数、 T は絶対温度(K)である。よって、(1)式の反応の標準生成自由エネルギー変化 ΔG^0 (J/mol)⁷⁾と a_{SiO_2} から C_{CO} を推定できる。

以上の結果から、(19)式、(20)式、(21)式を(18)式に代入すれば k_D を求めることができる。Fig. 8の一点鎖線は各

耐火物に関して k_D を計算し、アレニウスプロットしたものである。なお、 SiO_2 の活量は1.0と仮定した。実験値と計算値の間には1桁程度の違いがあるが、両者の傾きは同じであり前述した k_D の活性化エネルギーは理論値と一致している。なお、 k_D の絶対値が異なる原因として、ガス拡散層に SiO_2 が一部残留し、気孔率が SiO_2 全量反応時の値よりも小さくなること、さらに Al_2O_3 を含む耐火物では SiO_2 の活量が低下することなどが考えられる。

4.2 耐火物・溶鋼間反応全体に関する律速機構の検討

浸漬実験における溶鋼中Si濃度増分 ΔSi (%)の経時変化をFig. 9に示す。溶鋼中のSi濃度増分に対するC濃度増分とAl濃度増分の影響が見られないことから、d)またはf)の過程が耐火物・溶鋼間反応全体の律速過程になるとは考え難い。また、高温における化学反応は、一般に速やかに進行すると考えられるため、e)の過程も律速過程から除外することができる。さらに、加熱実験の結果からa)の過程も耐火物・溶鋼間反応全体の律速過程にはなり得ない。したがって、耐火物・溶鋼間反応全体の律速過程は、b)またはc)のいずれかの過程であると考えられる。

耐火物・溶鋼間反応全体がb)の過程に律速される場合、耐火物の反応率は(17)式で計算できる。さらに、溶鋼浸漬部の耐火物中で生成するSiガスとCOガスのみが溶鋼中に吸収されるものと仮定すれば、b)の過程が律速する場合の溶鋼中Si濃度増分 ΔSi_b (%)は(22)式で示される。

$$\Delta Si_b = 100 \cdot \alpha \cdot \Delta W_0 \cdot h \cdot M_{Si} / \{(M_{SiO_2} + M_C) \cdot W_s \cdot \ell\} \dots\dots (22)$$

ここで、 W_s は浸漬実験における溶鋼量(g)、 h は耐火物の浸漬深さ(cm)である。加熱実験で得られた k_D を用いて ΔSi_b を計算し、Fig. 9に示す。図から明らかなように $\Delta Si \leq \Delta Si_b$ となっており、耐火物・溶鋼間反応の速度はb)の過程が律速する場合の反応速度以下になっている。したがって、耐火

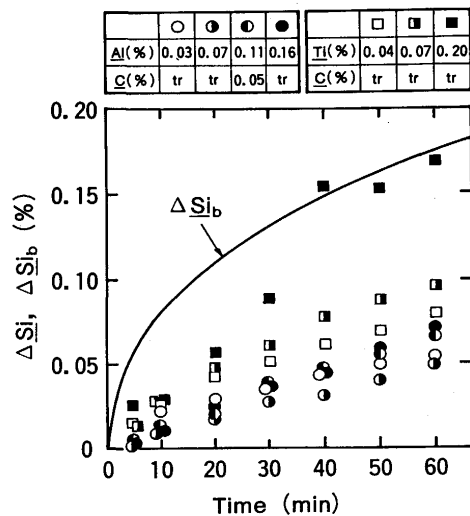


Fig. 9. Comparison between increase in Si content of molten steel and calculated one from the diffusion model through pores in the refractory.

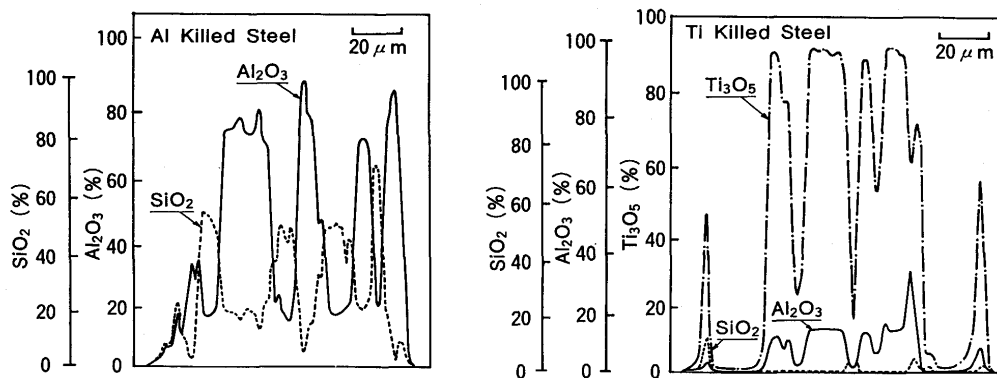


Fig. 10. Results of EPMA line analysis on the oxide layers formed on surface of the refractories immersed in Al killed steel and Ti killed steel.

物・溶鋼間反応はb)の過程よりむしろc)の過程，すなわち耐火物・溶鋼界面の酸化膜におけるSiOガス，COガス拡散の影響を強く受けているものと考えられる。

4.3 鋼種依存性の検討

Fig. 9から溶鋼中のSi濃度増分はAl脱酸溶鋼に比べてTi脱酸溶鋼の方が大きく，耐火物・溶鋼間反応の速度は鋼種依存性を示すことが分かる。これは，前述したように耐火物・溶鋼間反応の速度が主にc)の過程に影響されることを支持する結果であり，鋼種依存性は酸化膜の性状の違いに起因しているものと考えられる。

Fig. 4に示した耐火物・溶鋼界面における酸化膜の状態を詳細に観察すると，Al脱酸溶鋼の場合全ての耐火物は全体的に緻密な酸化膜に覆われている。これに対し，Ti脱酸溶鋼の場合多孔質な酸化膜が耐火物表面を断続的に覆っており，耐火物表面の露出割合が高いものほど，溶鋼中のSi濃度増分は大きい。

Fig. 10はAl脱酸溶鋼およびTi脱酸溶鋼に浸漬した後の耐火物表面に形成された酸化膜(Fig. 4の→印部)をEPMAにより線分析した結果である。Al脱酸溶鋼における酸化膜はAl₂O₃リッチな高融点組成の部分とSiO₂リッチな低融点組成の部分からなっている。また，Ti脱酸溶鋼における酸化膜はTi₃O₅を主成分とする高融点組成の部分からなっている。なお，酸化膜中のSiO₂は耐火物表層黒鉛の直接溶解に伴い未反応のまま残留したのと考えられる。

以上の結果から，Al脱酸溶鋼における酸化膜は固液共存状態にあり耐火物表面を全体的に覆っているため，耐火物内部を拡散してきたガスの溶鋼中への移動を阻むのに対し，Ti脱酸溶鋼における酸化膜は固相状態で耐火物表面を断続的に覆っているため，ガス移動の抵抗としては比較的小さいものと考えられる。したがって，耐火物・溶鋼間反応の速度はAl脱酸溶鋼に比べてTi脱酸溶鋼で速くなるものと推定される。

5. 結言

シリカを含有するアルミナグラファイト質耐火物と溶鋼間の反応機構を速度論の観点から明らかにするため，加熱実験により耐火物内部の反応速度を，浸漬実験により耐火物・溶鋼間反応の速度を測定し，両者を比較検討することにより以下の結論を得た。

(1)加熱実験における質量減少量には，気孔内ガス拡散律速の速度式が適用できる。また，速度定数のアレニウスプロットは直線関係を満足し，その温度依存性は気孔内ガス拡散律速の反応モデルにより説明できる。したがって，耐火物内部の反応は生成したSiOガス，COガスの気孔内拡散に律速される。

(2)浸漬実験では耐火物・溶鋼界面に酸化膜が生成し，その結果溶鋼中のSi濃度増分は耐火物気孔内のガス拡散律速における計算値に比べて小さくなっている。これは，耐火物・溶鋼間反応の速度が酸化膜におけるSiOガスおよびCOガスの拡散に律速されるためだと推測される。

(3)耐火物・溶鋼間の反応速度は，Al脱酸溶鋼に比べてTi脱酸溶鋼の方が速く，鋼種依存性を示す。これは，鋼種により耐火物・溶鋼界面に生成する酸化膜のガス透過性が異なること，すなわちAl脱酸溶鋼の場合緻密で固液共存状態の酸化膜が耐火物表面全体を覆うのに対し，Ti脱酸溶鋼の場合多孔質で固相状態の酸化膜が耐火物表面を断続的に覆っていることに起因する。

文 献

- 1) 笹井勝浩，水上義正，山村英明：鉄と鋼，79 (1993)，p.1067
- 2) P.D.Miller, J.G.Lee and I.B.Cutler: J.Amer. Ceram. Soc., 62 (1979), p.147
- 3) 京田 洋，南波安利，塚本 昇：耐火物，36 (1984)，p.324
- 4) 川合保治：鉄冶金反応速度論，(1978)，p.94 [日刊工業新聞社]
- 5) E.E.Peterson: Chemical Reaction Analysis, Prentice-Hall, (1965), p.121
- 6) R.B.Bird, W.E.Stewart and E. N. Lightfoot: Transport Phenomena, (1960), p.511 [John Wiley and Sons, Inc.]
- 7) 鉄鋼便覧 I, 基礎 (日本鉄鋼協会編), (1981), p.14 [丸善]