

窯炉用塩基性耐火物

Basic Refractories

塩濱満晴*, 玉木健之*, 後藤 潔**

Michiharu SHIOHAMA, Kenji TAMAKI and Kiyoshi GOTO

1 はじめに

塩基性れんがは塩基性スラグや高い操業温度に耐える耐火物として、転炉、二次精錬炉、取鍋、電気炉、セメントキルン等々に使用されている。厳しい操業条件に耐え得る耐火物ではあるが、多くの塩基性耐火物で主成分となるマグネシアの熱膨張率の高さに起因する耐スポーリング性の低さや、マグネシア-カーボン質れんがにおける炭素の酸化とマグカーボン反応による自己劣化など、根源的な課題も抱えている。これら乗り越え高耐用化を推し進めて来た当社における塩基性れんがの四半世紀のあゆみを振り返り、今後を展望する。

2 マグネシア-カーボン質れんが

マグネシア-カーボン質れんがは1970年代、電気炉の内張り材として有効性が認められ、その後転炉などを中心に急速に適用が拡大した¹⁾。今回は、1994年から現在までの四半世紀の技術変遷を振り返るわけだが、それ以前には主に、マグネシア-カーボン質れんがの損耗機構を明らかにすること²⁾や原料種や黒鉛量、酸化防止剤³⁾などの影響が明らかにされ、物性制御技術、用途に応じた材料設計技術を主眼に研究開発が進められてきた。1994年以降の四半世紀は、総括すると微細組織にも着眼した組織制御技術が大幅に飛躍した25年であった。今回は、そのいくつかの開発内容を紹介する。

2・1 材料開発

マグネシア-カーボン質れんがは、熱膨張係数が低く熱伝導率が高いカーボンを含むことにより高い耐スポーリング性を付与することができたが、実炉におけるスポーリング損傷は依然として課題感があった。液相炭化挙動を示すピッチは、れんが気孔中に

1 Introduction

Basic bricks that have resistance to basic slag and high operating temperatures are used in converters, secondary refining, ladle, electric furnaces, cement kiln, etc. Although they can withstand the severe operating conditions, they have less spalling resistance originated from high thermal expansion coefficient of magnesia, the main raw material of basic bricks. There are also fundamental issues such as carbon oxidation and degradation by MgO-C reaction in magnesia carbon bricks. We look back on the history of our basic bricks, which have overcome these issues and promoting high durability over a quarter-century, and look into the future.

2 Magnesita carbon brick

Magnesita carbon brick was recognized for its effectiveness as a lining material for electric furnaces in the 1970s, and its use has been rapidly expanding, especially in converters¹⁾. This paper looks back over a quarter-century from 1994 to the present, but before that, it mainly focused on elucidating the wear mechanism of magnesia carbon bricks²⁾, the effects of raw material types, graphite content and antioxidants, etc³⁾. R & D has been promoted with a focus on physical property control technology and material design technology according to applications. The quarter-century since 1994 was a time when microstructural control technology had developed significantly. We will introduce some development contents.

2・1 Development of material

Magnesita carbon brick can provide high spalling resistance by containing carbon with low coefficient of thermal expansion and high thermal conductivity. However, spalling damage in the actual service still occurred. Pitch can improve mechanical properties such as low modulus of elasticity and high strength by penetrating

* 技術研究所 製品プロセス研究センターマネージャー Manager, Technical Research Lab. Product R&D Center

** 技術研究所 副所長 Deputy Senior General Manager, Technical Research Lab.

浸透し低弾性率化や強度付与など機械的特性を改善するため、カーボンボンドを活用した組織制御という観点より、ピッチ添加は耐スポーリング性の改善に有効な手法である。ピッチにも軟化点など特性が異なるものが種々存在するため、要求特性に応じたピッチ種の選択が検討されてきた⁴⁾。一方、ピッチは熱負荷を受けると気孔になり耐食性を低下させる要因となることより、極少量添加で耐スポーリング性の改善効果を発現することが求められてきた。そこで、マグネシア-カーボン質れんが組織中でマグネシア粗粒子が最も大きい熱膨張量を示すことに着目して、このマグネシア粗粒子にピッチ被覆することを発案、少量添加でも耐スポーリング性の改善効果を確認した⁵⁾。また、マグネシア-カーボン質れんがは、一般にフェノール樹脂を用いて混練・成形・乾燥をすることにより優れた成形性と製品強度を有している。フェノール樹脂は固定炭素が高いため、熱負荷時の緻密性を維持できる。一方、フェノール樹脂炭は、ハードカーボンと言われるように炭化すると結晶性の低いカーボンとなるため、耐火物の弾性率を上昇させるなどマイナスの特性を付与してしまう。そこで、緻密性と耐スポーリング性を両立するために、高残炭で高結晶性のバインダーの開発が行われた。その結果、開発したバインダーは従来バインダーと比較して、焼成後においても低気孔率で低弾性率な物性を付与することが可能となった。その開発材を転炉羽口材質に適用した結果、実炉における耐用性が向上することが確認された⁶⁾。

上記の内容は、主にミクロンオーダーにおける組織制御技術となるが、2000年以降はナノオーダーにも踏み込んだ組織制御技術が検討されてきた。その一つがカーボンナノファイバーを利用したナノ技術適用のマグネシア-カーボン質れんがである⁷⁾。ナノ技術の適用は顕著な亀裂軽減効果を発揮した。これを前述のピッチコーティングしたマグネシアクリンカー（ハイブリッドマグネシア）と併用することにより、黒鉛含有率が10 mass%でも、20 mass%配合のれんがと同レベルの弾性率と耐スポーリング性が得られ、耐食性は1.5～1.7倍となった⁸⁾。

ナノ技術は更なる低黒鉛化に繋がった。ナノ技術を適用した黒鉛3 mass%の低黒鉛マグネシア-カーボン質れんがは、同黒鉛量の通常品よりも大幅に低弾性率で、耐スポーリング性は黒鉛15 mass%品並みであった。また耐FeO侵食性はマグクロれんが並みで

into pores during liquid phase carbonization. Therefore, addition of pitch is an effective method for improving spalling resistance in terms of microstructural control using carbon bonds. Pitch selection according to required characteristics have been studied⁴⁾. On the other hand, the pitch generates pores when heated and thus decrease corrosion resistance. Therefore, maximum improvement of the thermal shock resistance is required with minimum addition. Focusing on the fact that the magnesia coarse grains have the largest thermal expansion in the structure, we proposed coating the coarse magnesia grains with pitch⁵⁾. It was confirmed that spalling resistance was improved by adding a small amount of pitch. Magnesia carbon brick generally has excellent moldability and product strength by kneading, molding and drying using phenolic resin. Further, the phenol resin has high fixed carbon, so that it has a dense structure even after heating.

However, since the carbonized phenolic resin has low crystallinity and is hard, it gives negative properties such as high elastic modulus etc. In order to achieve both dense micro structure and spalling resistance, a binder with high fixed carbon and high crystallinity has been developed. As a result, by applying the developed binder, we could obtain magnesia carbon bricks with low porosity and low elastic modulus after heat compared to the conventional. As a result of applying the developed material to the converter tuyere, it was confirmed that the durability was improved⁶⁾.

The contents mentioned above are mainly micron-order microstructure control technologies, but since 2000, nano-order microstructure control technologies have been studied. One of them is magnesia-carbon bricks using carbon nanofibers and applying nanotechnology⁷⁾. Nanotechnology has significantly improved spalling resistance. By using this in combination with the above-mentioned pitch-coated magnesia clinker, the same level of elasticity and spalling resistance as bricks containing 20 mass% graphite were obtained even with 10 mass% graphite. And the corrosion resistance increased 1.5 to 1.7 times⁸⁾.

Nanotechnology has led to even lower graphitization. Magnesia carbon brick with 3 mass% graphite applied nanotechnology had a significantly lower elastic modulus than the usual product with the same amount of graphite, and spall resistance was comparable to that of 15 mass% graphite. In addition, the FeO erosion resistance was comparable to that of magnesia chromite brick⁹⁾.

Low graphite magnesia carbon bricks for converters

あった⁹⁾。

このナノ技術を適用した転炉用低黒鉛マグネシア-カーボン質れんがを、“FANON-CRD”として上市した¹⁰⁾。

これらの様々な組織制御技術によって、特にマグネシア-カーボン質れんがの耐スポーリング性を向上させることが可能となり、実炉にて使用された際の剥離損傷に伴う損耗速度の急激な上昇や操業トラブルなどが軽減されてきた。しかしながら、さらなる溶損速度低減による耐火物原単位を削減するというニーズは依然として大きかった。耐用性を向上させるためには、様々な機構で起こる溶損に対する抵抗性を上げることが必要であった。基礎的な材料設計技術はすでに先人たちの努力により網羅的に検証されており改善の余地が小さかった。また、一般に使用前後のマグネシア-カーボン質れんがには物性差が存在するが、これは使用中に受ける繰返し熱負荷によって組織劣化が進行することが要因であり、この組織劣化を抑制することが耐用性の向上に寄与することも実証されていた¹¹⁻¹³⁾。そこで耐火物の基礎に立ち返り、耐用性を向上させるために極限まで緻密化しつつ、かつ組織劣化が小さいマグネシア-カーボン質れんがの開発を指向した。その方法として、配合設計技術、耐火物製造プロセスを抜本的に見直し、各種影響因子を踏まえ徹底した最適化を図った。図1に当時当社で主流であった製品と開発品の見掛け気孔率を示す。開発品は、1400℃熱処理後で7%を下回る気孔率であり、

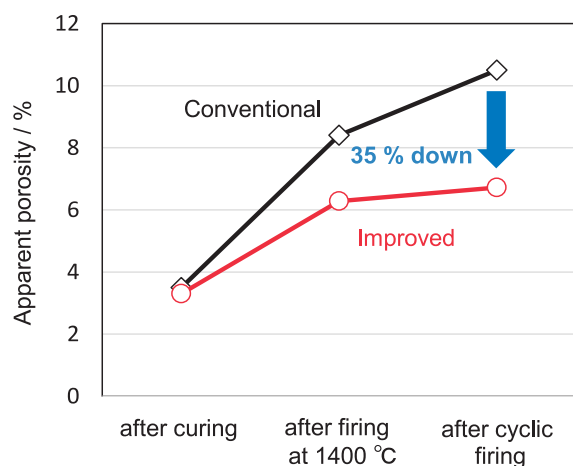


Fig.1 Changing behavior of porosity after curing, firing at 1400 °C for 3 h and cyclic firing at 1400 °C for 10 times.

using this nanotechnology were placed on the market as “FANON-CRD”¹⁰⁾.

Various microstructure control techniques have made it possible to particularly improve spalling resistance, and have reduced abrupt increases in wear rate and troubles caused by peeling damage when used in actual services. However, the need to reduce the specific refractory consumption remained large. In order to improve durability, it was necessary to increase resistance to chemical erosion caused by various mechanisms. Basic material design technology has already been exhaustively verified by the efforts of its predecessors, and there is little room for improvement. In addition, there is a difference in physical properties between magnesia carbon bricks before and after use on actual services. The cyclic heat during service leads to degradation of the structure. It was also demonstrated that suppressing this structural degradation contributes to improved durability¹¹⁻¹³⁾. Therefore, in order to improve the durability, we demand to make the structure as dense as possible and to suppress the structural degradation. We drastically revised the material design and refractory manufacturing process, and made thorough optimization in consideration of various effects. **Figure 1** shows apparent porosity between a conventional product and the developed product. The developed product has porosity of less than 7 % after firing at 1400 °C, and the increase in porosity is very slight even after cyclic firing.

After the cyclic firing, porosity of the developed product was reduced by about 35 % compared to a conventional brick. This development was achieved through collaboration with users. During the development

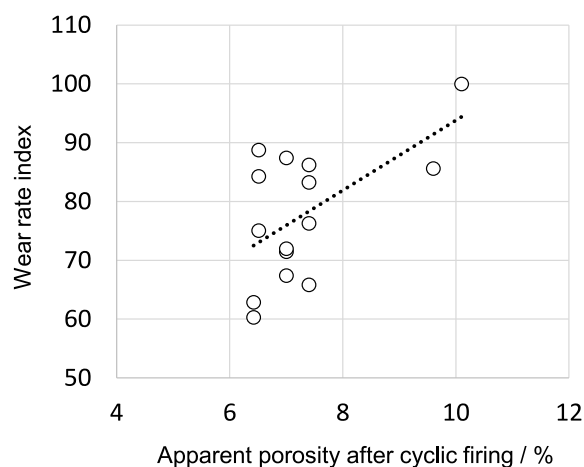


Fig.2 Relationship between apparent porosity after cyclic firing and wear rate index.

さらに繰返し加熱後においても気孔率の上昇が非常に軽微である。また繰返し加熱後に着目すると、従来品と比べ約 35 % の気孔率低減効果が得られた。この開発はユーザーの協力があってはじめて成し得たものであり、開発過程では随時実炉で試用して頂いた。転炉で使用された際の溶損速度指数を図 2 に示す。

材料影響だけではなく操業改善による効果も含まれるが、従来品と比べると平均して約 30 % 損耗速度が低減し、耐火物原単位削減に貢献することができた。なお、緻密化すると耐スポーリング性が低下することが懸念されるが、本開発品は、これまでに蓄積してきた組織制御技術により必要十分な耐スポーリング性を有しており、実炉での剥離損傷によるトラブルは起きていない。

2・2 製造プロセス

一種の装置産業ともいえるマグネシア-カーボン質れんがの製造プロセス面での検討は当然ながら永続的に行われている。この 25 年間に当技術誌でも取り上げられたものをあげると、センサーシステムによる配合性状の制御^{14,15)}や、大型形状 MgO-C れんがの CIP 化^{16,17)}、秤量から混練設備の自動化と品質保証体制の構築¹⁸⁾などがあり、生産技術構築と適切な設備投資により生産性向上、品質安定化や性能向上に寄与してきた。そして、当社創業 100 周年の節目の年となった 2019 年に、新たに成形から塗装、梱包、出荷までの一貫生産ラインを備前工場に竣工し稼動開始した。新設したプレスは、高出力と自動運転、自動制御機構を備え高い生産性を有し、より一層の品質安定化が可能となった。この新設プレスと、塗装、梱包ラインの整備によって生産上弾力性を確保し、ユーザーのあらゆるニーズに迅速に対応できるようになった。

3 マグネシア-クロム質れんが、及びクロムフリーれんが

マグネシア-クロム質れんがは主に製鋼プロセスにおける各種二次精錬炉 (RH, AOD 等) の内張り耐火物として使用され、その特性として高耐食性、高耐スポーリング性が要求されている。また、セメント製造のためのロータリーキルン等にも使用されているが、ある条件下で六価クロムが生成するため、クロムフリー

process, we used them in actual service at any time. The wear rate index in a converter is shown in Fig. 2. Although the effect of the improvement of the operation method is included, it was improved by about 30 % on average compared with the conventional brick, and it was possible to contribute to the reduction of the specific refractory consumption. Although there is a concern that spalling resistance will decrease with densification, this developed product has sufficient spalling resistance by the structure control technology accumulated so far, and there is no trouble due to peeling damage in the actual service.

2・2 Manufacturing process

The study of the manufacturing process of magnesia carbon brick, which is a type of process industry, is of course permanent. The articles that have been featured in this technical journal in the last 25 years are: control of kneading and mixture properties by sensor system^{14, 15)}, cold isostatics pressing of large sized MgO-C bricks^{16, 17)}, automation from weighing to kneading and establishment of quality assurance system¹⁸⁾. Technology construction and appropriate capital investment have contributed to productivity, quality stabilization and performance improvement. In 2019, a milestone year of our 100th anniversary, a new integrated production line from shaping to painting, packing and shipping was completed at our Bizen plant and started operation. The newly installed press that has large capacity, automatic operation, and automatic control system, has high productivity, and can further stabilize quality. With the new pressing machine and the improvement of the painting and packing lines, the production capacity is obtained, and it is possible to respond quickly to all user needs.

3 Magnesite chromite brick and chromium free brick

Magnesite chromium bricks are mainly used as lining refractories of various secondary refining furnace (RH, AOD, etc.) in steelmaking processes, and high corrosion resistance and high thermal shock resistance are required for them. Although they are also used in rotary kilns for cement production, demand for chromium-free bricks is increasing because of the formation of hexavalent chromium under certain conditions.

Table 1 Properties of bricks for AOD

Sample name		A	B
Chemical composition / mass%	MgO	67.0	57.3
	Cr ₂ O ₃	21.0	38.0
	Fe ₂ O ₃	5.0	2.4
	Al ₂ O ₃	4.9	1.7
Bulk density / g·cm ⁻³		3.30	3.39
Apparent porosity / %		12.8	14.1
Crushing strength / MPa		125	126
H.M.O.R. at 1480°C / MPa		16.5	12.7
Corrosion resistance (wear index)		100	78
Spalling resistance (peeling cycle)		4.0	5.5

れんがの要求も高まっている。

ここでは、当社のここ四半世紀あまりのマグネシア-クロム質れんがの開発について、れんが中の「成分の制御による高性能化」という視点より、幾つかの事例を振り返る。

マグネシア-クロム質れんがは1990年代の半ば頃、AOD 炉のネック箇所（主に羽口周辺部）向けに開発された。有用成分である Cr₂O₃ と MgO の含有比率を上げることにより、耐食性や耐スポーリング性を高めようとした。表 1 に品質例を示す。

また RH 炉向けは、耐スポーリング性等の特性向上のために少量含有される CaO と SiO₂ の比率（塩基度）を調整し、焼成中に析出する二次スピネルを制御する手法がとられた¹⁹⁾。表 2 に品質例を示す。

2000 年代に入った頃より、世界的な環境保護への意識の高まり、使用後の耐火物に有害物質である六価クロムの発生の可能性があることが忌避されるようになり、Cr₂O₃ を含有しない、いわゆるクロムフリーれんがが盛んに開発されている。ここでは表 3 にその一例として MgO-TiO₂-Al₂O₃ 質れんがの品質例を示す²⁰⁾。一部の用途ではマグネシア-クロムれんがに替わって工程的に使用されている²¹⁾。

また、RH 炉などの二次精錬炉において、特に温度補償や鋼清浄化のためのアルミニウムを大量投入する処理はマグネシア-クロムれんがへの影響が大きく、その損傷を軽減するには三二酸化物のなかで最も還元され易い Fe₂O₃ を選択的に除去することが有効である²²⁾。この手法を応用したタイプのマグネシア-クロムれんがが開発されており、表 4 にその一例を示す。

Table 2 Properties of bricks for RH degasser

Sample name		C	D
Chemical composition / mass%	MgO	70.7	70.4
	Cr ₂ O ₃	21.7	21.6
	SiO ₂	0.4	0.4
	CaO	0.4	0.9
Bulk density / g·cm ⁻³		3.17	3.18
Apparent porosity / %		15.2	15.7
Crushing strength / MPa		47	36
H.M.O.R. at 1480°C / MPa		4.8	4.8
Spalling resistance (peeling cycle)		7.5	11.0

Here, we look back at some examples of the development of magnesia chromite bricks in our company over the last quarter century from the viewpoint of improvement by controlling composition in bricks.

Magnesia chromite bricks were developed for the neck part (mainly around tuyere) of AOD in the middle of 1990's. By increasing the content ratio of Cr₂O₃ and MgO, corrosion resistance and thermal shock resistance were improved. Table 1 shows properties of usual (A) and improved (B) bricks.

Thermal shock resistance and other properties were also improved by controlling CaO and SiO₂ content (i.e. basicity)¹⁹⁾. Table 2 shows properties of another usual (C) and improved (D) bricks.

In the 2000s, the possibility of the generation of hexavalent chromium, a toxic substance, in refractories after use was avoided due to the increase in awareness of global environmental protection, and chromium free bricks have been actively developed. Table 3 shows an example of the quality of MgO-TiO₂-Al₂O₃ brick²⁰⁾. In some applications, magnesia chromite bricks were replaced by the brick²¹⁾.

In secondary refining furnace such as RH furnace, much aluminum addition to steel for temperature compensation and steel cleaning damage magnesia chromite bricks seriously. In order to reduce the damage, it is effective to remove Fe₂O₃, which is the most easily reduced among sesqui-oxides²²⁾. An example is shown in Table 4.

Table 3 Properties of a Cr free brick compared with a magnesia chrome brick

Sample name		E	F
Chemical composition / mass%	MgO	56.5	90.0
	Cr ₂ O ₃	29.1	-
	Al ₂ O ₃	5.6	4.6
	TiO ₂	-	3.0
Bulk density / g·cm ⁻³		3.21	3.17
Apparent porosity / %		16.2	11.0
Crushing strength / MPa		62	93
H.M.O.R. at 1480°C / MPa		6.5	5.3
Corrosion resistance (wear index)		100	68

4 まとめ

以上、塩基性れんがのあゆみを振り返ったが、今後も組織制御技術などを駆使し耐用性の向上を含めたユーザーのニーズを満足できる製品開発を引き続き行っていく必要がある。ただし、専門家の分析を見れば当然であるが、世界的に急激に環境配慮へのニーズが高まっており、この対応を怠れば企業としての存続が認められない状況にある。マグネシア-カーボン質れんがは熱伝導率の高さゆえに内張りされた炉体の熱拡散が大きいこと、使用中に酸化され温室効果ガスの排出源となっていることは紛れもない事実である。マグネシア-クロム質れんがにおいても六価クロム生成の課題があり、製品品質だけではなく環境に配慮した技術・製品開発を行っていく。

文献

- 1) 片岡慎一郎：耐火材料, **157** 15 (2009).
- 2) 高長茂幸：耐火物, **44** [4] 211-218 (1992).
- 3) 阿南健二：耐火物, **53** [4] 178-184(2001).
- 4) 波多江 英一郎, 駿河 俊博, 吉富 丈記, 浅野 敬輔, 大塚 健二：耐火物, **52** [3] 131 (2000).
- 5) 古川 邦男, 北井 恒雄, 下司 誠, 前川 明慶：耐火物, **49** [8] 464 (1997).
- 6) 塩濱 満晴, 田中 雅人, 吉富 丈記, 田村 佳洋, 多喜 徳雄, 斉藤 吉俊：耐火材料, **162** 28-35 (2014).
- 7) 淵本 博之, 駿河 俊博, 保木井 利之, 浅野 敬輔：耐火物, **56** [3] 124 (2004).
- 8) 吉田 章二, 坪井 聡, 保木井 利之, 浅野 敬輔：耐火材料, **152** 54-61 (2004).
- 9) 淵本 博之, 保木井 利之, 吉富 丈記, 浅野 敬輔：

Table 4 Properties of a less Fe₂O₃ brick compared with a conventional magnesia chrome brick

Sample name		G	H
Chemical composition / mass%	MgO	64.3	74.4
	Cr ₂ O ₃	24.7	24.2
	Fe ₂ O ₃	5.3	0.3
Bulk density / g·cm ⁻³		3.19	3.18
Apparent porosity / %		16.2	15.5
Crushing strength / MPa		95	87
H.M.O.R. at 1480°C / MPa		5.7	6.9
Corrosion resistance	(wear index)	100	75
	(penetration index)	100	75

4 Summary

We have reviewed the history of basic brick above, it is also necessary to continue developing products that can satisfy customer needs, such as improved durability by making full use of structure control technology. However, as a matter of course according to the analysis by experts, the need for environmental consideration is rapidly increasing worldwide, the need for a low-carbon, recycling-oriented society is rapidly increasing. If this is not done, the company will not be able to survive.

Magnesia carbon bricks have high heat conductivity and heat loss of furnaces lined with the bricks is huge. Also, the bricks are oxidized during use and release greenhouse gas. It is necessary to consider and cope with the issue immediately. There is a problem of hexavalent chromium formation in magnesia-chromium brick, and in the future, we will carry out development considering not only product quality but also environment.

References

- 1) S. Kataoka: Taika-zairyo, **157** 15 (2009).
- 2) S. Takanaga: Taikabutsu, **44** [4] 211-218 (1992).
- 3) K Anan: Taikabutsu, **53** [4] 178-184 (2001).
- 4) E. Hatae, T. Suruga, J. Yoshitomi, K. Asano and K. Ohtsuka: Taikabutsu, **52** [3] 131 (2000).
- 5) K. Furukawa, T. Kitai, M. Geji and A. Maekawa: Taikabutsu, **49** [8] 464 (1997).
- 6) M. Shiohama, M. Tanaka, J. Yoshitomi, Y. Tamura, N. Taki and Y. Saito: Taika-zairyo, **162** 28-35 (2014).
- 7) H. Fuchimoto, T. Suruga, T. Hokii and K. Asano: Taikabutsu, **56** [3] 124 (2004).
- 8) S. Yoshida, S. Tsuboi, T. Hokii and K. Asano: Taika-zairyo, **152** 54-61 (2004).
- 9) H. Fuchimoto, T. Hokii, J. Yoshitomi and K. Asano: Taika-zairyo, **153**, 38-42 (2005).

- 耐火材料, **153** 38-42 (2005).
- 10) 田中 雅人, 波多江 英一郎, 吉田 章二, 神尾 英俊, 保木井 利之, 浅野 敬輔: 耐火材料, **154** 66-67 (2006).
 - 11) 東 崇広, 駿河俊博, 吉富丈記, 大塚健二, 安藤秀征, 大和次夫: 第 89 回精錬用耐火物専門委員会報告集, 1-11 (1999).
 - 12) 梅田真悟, 池本正, 松井泰次郎: 耐火物, **59** [10] 544-551 (2007).
 - 13) 梅田真悟, 今川浩志, 池本正, 松井泰司郎: 耐火物, **61** [2] 76-81 (2009).
 - 14) 八木琢夫: 耐火材料, **157** 17-18 (2009).
 - 15) 上野治幸, 八木琢夫, 上出希安, 井上敦: 耐火物, **48** [6] 335-343 (1996).
 - 16) 東崇広, 駿河俊博, 吉富丈記, 大塚健二, 安藤秀征, 大和次夫: 耐火材料, **147** 11-19 (1999).
 - 17) 堀誠, 江上雅之: 耐火材料, **148** 56-57 (2000).
 - 18) 松永宇生, 松下謹二, 平尾保考, 原田久士: 耐火材料, **142** 48-55 (1995).
 - 19) 池末明生, 鹿野弘: 耐火物, **44** [11] 643 (1992).
 - 20) 大崎博右, 清水公一, 尾花豊康, 保木井利之, 浅野敬輔, 竹内公彦: 耐火材料, **148** 35-41 (2000).
 - 21) 中森義巳, 菅野司, 向所実, 成田力也, 土成昭弘, 古川邦男, 北井恒雄: 耐火物, **49** [8] 478-479 (1997).
 - 22) 玉木健之, 後藤潔, 森川勝美: 耐火材料, **166** 52-58 (2018).
 - 10) M. Tanaka, E. Hatae, S. Yoshida, H. Kamio, T. Hokii and K. Asano: Taika-zairyo, **154** 66-67 (2006).
 - 11) T. Azuma, T. Suruga, J. Yoshitomi, K. Ohtsuka, H. Ando and T. Yamato: Proceedings of the 89th meeting of refractory committee for steel refining, Technical Association of Refractories Japan, 1-11 (1999).
 - 12) S. Umeda, T. Ikemoto and T. Matsui: Taikabutsu, **59** [10] 544-551 (2007).
 - 13) S. Umeda, H. Imagawa, T. Ikemoto and T. Matsui: Taikabutsu, **61** [2] 76-81 (2009).
 - 14) T. Yagi: Taika-zairyo, **157**, 17-18 (2009).
 - 15) H. Ueno, T. Yagi, M. Kamiide and A. Inoue: Taikabutsu, **48** [6] 335-343 (1996).
 - 16) T. Azuma, T. Suruga, J. Yoshitomi, K. Ohtsuka, H. Ando and T. Yamato: Taika-zairyo, **147** 11-19 (1999).
 - 17) M. Hori and M. Egami: Taika-zairyo, **148** 56-57 (2000).
 - 18) T. Matsunaga, K. Matsushita, Y. Hirao and H. Harada: Taika-zairyo, **142** 48-55 (1995).
 - 19) A. Ikesue and H. Shikano: Taikabutsu, **44** [11] 643 (1992).
 - 20) H. Osaki, K. Shimizu, T. Obana, T. Hokii, K. Asano and K. Takeuchi: Taika-zairyo, **148**, 35-41 (2000).
 - 21) Y. Nakamori, T. Kanno, M. Mukaijo, R. Narita, A. Tsuchinari, K. Furukawa and K. Kitai: Taikabutsu, **49** [8] 478-479 (1997).
 - 22) K. Tamaki, K. Goto and K. Morikawa: Taika-zairyo, **166** 52-58 (2018).