

マッド材向けコールタルバインダーの高温におけるレオロジー特性に及ぼすフェノール樹脂添加の影響

Effect of Phenol Novolac Resin Addition on the Rheological Behaviour of Coal Tar for Taphole Clay

宮島正吾*, 森川勝美**, 大坪祐二***, 松永隆志****

Shogo MIYAJIMA *, Katsumi MORIKAWA **, Yuuji OOTSUBO *** and Takashi MATSUNAGA ****

1 緒言

マッド材は高炉の出銑孔を閉塞して出銑を停止するために用いられる粘土状の不定形耐火物である。実炉では1～2min程度と極めて短い時間内に数百kgものマッド材が高炉内に充填されており、炉内で急速に加熱されることで充填体を形成するため、充填後のマッド材の状態は一般的な流し込み耐火物と比較して空隙の多い組織になる^{1,2)}。炉内にて緻密かつ亀裂の無いマッド材充填物とするためには、揮発や硬化といったバインダー特性の制御技術が特に重要となり、充填後のマッド材特性に強く影響すると考えられる

1 Introduction

A blast furnace taphole clay is known as clay-like monolithic refractory which have been used for tapping process of both molten pig iron and slag. Rapidly fulfilling process within 1～2 min of taphole clay often causes trouble of the tapping process due to the porous structure forming and crack generation^{1,2)}. Since the control of character of the binder used for taphole clay is quite important for avoiding those troubles. However there are only a few kind of research about the binder character³⁾.

Table 1 summarizes the general features of taphole

Table 1 General characteristics of taphole clay

Characteristics	Coal tar	Phenol resin solution (Novolac solution)
Handling	Easy / Stable	Poor / Unstable
Health hazard	High; Carcinogen	Medium; Corrosive
Hardening behaviour	Gradual or slow	Rapid
Taphole length	Large	Small

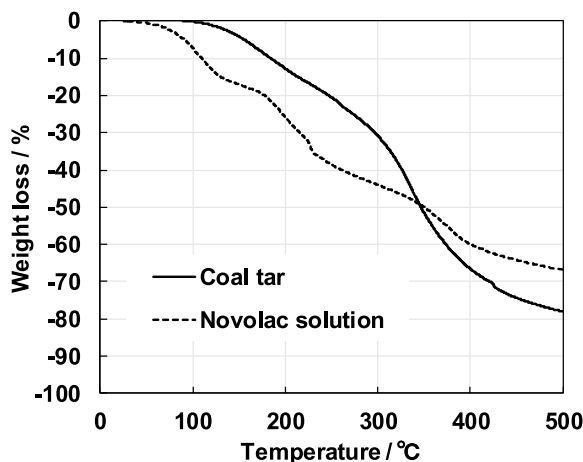


Fig.1 Weight loss behaviour of each binder for taphole clay.

* 技術研究所 共通基盤研究センター アシスタントマネージャー Assistant Manager, Fundamental Technology Research center, Technical Research Labs.
 ** フェロー, 技術研究所 所長 Fellow, Senior General Manager, Technical Research Labs.
 *** 不定形技術部 マネージャー Manager, Monolithic Refractories Technology Dept., Monolithic Refractories Manufacturing Div.
 **** 耐火物製造事業部門 不定形製造事業部 事業部長 Senior General Manager, Monolithic Refractories Manufacturing Div., Refractories Manufacturing Unit

が、バインダーが炭化する高温域まで詳細にその挙動を検討した事例は少ない³⁾。

従来からマッド材バインダーとして一般的に知られているコールタールとフェノール樹脂溶液を適用したマッド材の一般的な特徴を表1にまとめた。また、図1に、今回の検討で用いたコールタールとフェノール樹脂溶液単味のTG曲線を示す(※測定条件は表2及び表3に示す)。マッド材充填時の設定温度である60℃程度の温度域では、どちらも殆ど重量減少は認められなかった。100℃ではコールタルの重量減少が殆ど認められないのに対して、フェノール樹脂溶液の重量減少が約7%生じたことから、今回の検討で用いたフェノール樹脂溶液はコールタールに比べて揮発し易いことが分かる。また、100℃以上の温度域ではコールタールも同様に揮発が生じており、350℃近傍を境にコールタルの揮発がフェノール樹脂溶液よりも激しく生じていることが分かる。

図1に示しているように、これらの両バインダーの揮発挙動から、本報告では①100℃以下の温度域(バインダー重量減少が少なく、複雑な状態変化の影響が少ないと考えられる。)におけるレオロジー特性と、②400℃定温(状態変化が活発に生じている温度域)でのバインダーの硬化・揮発挙動の2つに評価を分け、特にコールタールに対するフェノール樹脂溶液の混合率の影響に着目して検討を行った。

clay to which coal tar and phenol novolac resin solution (Novolac solution), which have been generally known as binder, are applied. Fig. 1 shows the TG curves of the coal tar and novolac solutions used in this study. (The measurement conditions are shown in Tables 2 and 3)

In the temperature range of about 60℃ which was the set temperature in the taphole clay filling, the weight loss was hardly recognized either. At 100℃, there was almost no weight loss of coal tar, whereas the weight loss of novolac solution was about 7%. In the temperature range above 100℃, the volatilization of coal tar also occurs, and it is found that the volatilization of coal tar occurs more intensely than that of phenol resin solution around 346℃.

Therefore this research considered the two part of the temperature region for evaluation of the binder character as follow.

① Below 100℃ in this report (The decrease in binder weight is small, and the effect of complicated state change seems to be small.)

② Hardening and volatilization behavior of the binder at 400℃ constant temperature (temperature range in which the state change is actively generated)

Table 2 Common condition of the thermogravimetric measurement

Sample mass / mg	10
Atmosphere	N₂ (>99.9 vol%)
Gas flow rate / ml·min⁻¹	300
Pan and reference	α-Alumina

Table 3 Condition for the measurement mode of the thermogravimetric analysis

Measurement mode	Heating rate / °C·min ⁻¹	Temperature condition / °C	Holding time / min
Dynamic (Fig. 1)	10	~500	—
Static (Fig. 9)	100 (up to 400 °C)	~400	60

2 実験方法

評価に用いたコールタール及びフェノール樹脂溶液は、いずれもマッド材製品に用いられているものをそのまま用いた。各試料の揮発挙動は熱重量分析装置 TG/DTA7300 (日立ハイテクノロジー社製) を用いて行った。分析条件をまとめて表 2 および表 3 に示す。バインダーのレオロジー特性の評価は、応力制御型レオメーター AR2000ex (TA Instruments 社製) を用いて行った。本研究におけるレオロジー特性の評価系について、特に高温での測定系を図 2 に、測定条件をまとめて表 4 に示す。100℃以下の測定も同様の構成で行ったが、下部プレートにペルチェ素子と水冷系が導入されており、より高い精度での温度制御がなされている。

平行平板系でのレオメーターを用いた動的なレオロジー特性評価の原理を簡潔に説明すると、今、試料に角周波数 ω の周期的なせん断ひずみ γ を生じさせた場合、時間の関数としてのひずみは式 (1) によって表される。試料に生じるせん断応力 τ は、ひずみ γ

2 Experimental contents

The coal tar and novolac solutions which are used as the binder of the taphole clay product were used without further treatment. Volatilization behaviour of each sample was evaluated by using a thermogravimetric analyzer TG/DTA 7300 (manufactured by Hitachi High Technology Co., Ltd.). The conditions of thermogravimetric analysis are summarized in **Tables 2** and **3**.

The rheological properties of the binders were evaluated using a stress controlled rheometer AR 2000 ex (TA Instruments Co.Ltd.). The evaluation system of rheological properties in this study, especially the measurement system at high temperature, is shown in **Fig. 2** and the measurement conditions are summarized in **Table 4**. Though the measurement under 100 °C was also carried out in the similar composition, Peltier element and water cooling system were introduced in the lower plate, and the temperature control with higher accuracy was carried out.

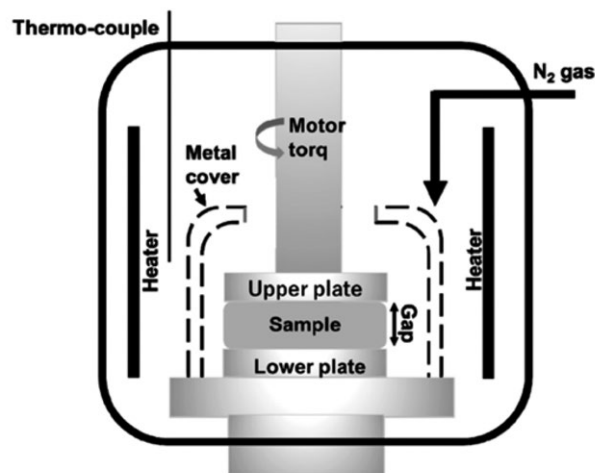


Fig.2 Schematic configuration of torsional vibration type rheometer system.

Table 4 Conditions for rheological evaluation

Temperature / °C	~100	400
Plate type	Flat	
Plate diameter / mm	40	25
Oscillation strain / %	1	
Oscillation frequency / Hz	10	1
Gap length / μm	1000	
Atmosphere	Air	N ₂ (3L · min ⁻¹)

に対して時間遅れの無い弾性的な応力成分 (2) と、ひずみに対して時間依存性をもつ粘性的な応力成分 (3) の2つに分けることができる。なお、 τ_0 , γ_0 は、最初に試料へ与えられた応力またはひずみであり、 δ は位相角である。これらの和が実際の試料に生じる応力と考えられ、式 (4) のように記述できる。このとき、 G' と G'' をそれぞれ式 (5), (6) のように表現すると、Euler の式を用いて式 (7) のように簡潔に記述できる。なお、実際の試験では検出されたトルク値からせん断応力や G' , G'' に換算されている。本検討で採用した **図 2** のような測定系から得られる結果は、昇温時のサンプル漏出や状態変化の影響を受けるため、結果の解釈には注意が必要である。なお、本論文では、各パラメーターの基礎となるトルク変化挙動のみを検討した。

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 \sin \omega t \quad (2)$$

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (0 < \delta < \frac{\pi}{2}) \quad (3)$$

$$\tau = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta\right) \gamma_0 \sin \omega t + \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta\right) \gamma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (4)$$

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (5)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (6)$$

$$G^* = G' + iG'' \quad (7)$$

3 結果と考察

3・1 100°C以下の温度域でのレオロジー特性

図 3 (a)～(f) に、20°C, 60°C, 100°Cにおける各バインダーの振動せん断応力と振動せん断速度の関係の温度依存性を示す。また、**図 4 (a)～(c)** に、**図 3** の各プロットに対して、非線形流体の流動方程式として知られる下記の Herschel-Bulkley 方程式について、

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}^n \quad (8)$$

降伏値 $\tau_0=0$ の場合における、べき乗則と呼ばれる関係を適用して求めたみかけ粘度 μ を示す。更に、**図 4 (d)** に、べき乗則を適用して求めたべき乗指数 n をそれぞれ示す。べき乗則では、べき乗指数 n によっ

There are brief explanation of the principle of rheological evaluation as equation (1) to (7). Only the torque change behaviour -which is base of those parameter- was discussed in this paper.

3 Results and discussion

3・1 Rheological properties at temperatures below 100°C

Figure 3 (a) - (f) show the temperature dependence of the relationship between the vibrational shear stress and vibrational shear rate of each binder at 20°C, 60°C and 100°C. And, **Fig. 4 (a) - (c)** show the apparent viscosity μ obtained by applying a relationship called a power law

(The case of $\tau_0 = 0$ of Herschel-Bulkley equation, known as the nonlinear fluid flow equation) for each plots of **Fig. 3**.

In addition, **Fig. 4 (d)** show the flow behaviour

て非線形流体としての振る舞いが大まかに分けられており、 $n=1$ でNewton流体、 $n>1$ ではDilatant流体、 $n<1$ では擬塑性流体に分類される。なお、Herschel-Bulkley方程式における n の訳語については統一されていない状況と考えられるため、本報告ではべき乗指数で統一する。(英語表記では“Flow behaviour index”で共通している様子である。)

図3(a)～(f)より、いずれのバインダーも両対数プロットで一定の傾きを有する直線的な関係を示しており、概ね線形流体に近い振る舞いがみられた。一方、ノボラック樹脂溶液を含む混合バインダーについて、100℃では高せん断ひずみ速度側でせん断応力の増加が見られた。図4(a)より、20℃における各バインダーのみかけ粘度はコールタールに対するフェノール樹脂溶液の分率上昇に伴い増加し、フェノール樹脂溶液分率40～80mass%ではコールタール単味に対して約2倍のみかけ粘度を示した。一方、フェノール樹脂溶液単味のみかけ粘度は、もとより20℃でコールタール単味と同等となるよう調整されており、本測定結果からもコールタール単味と同等のみかけ粘度を示していることが分かる。図4(b)に示す60℃における各バインダーの粘度から、フェノール樹脂溶液の分率80mass%まで直線的のみかけ粘度が増加しており、20℃でのみかけ粘度の上昇に及ぼすフェノール樹脂溶液分率の影響は異なっていた。また、60℃ではコールタール単味のみかけ粘度に対してフェノール樹脂溶液単味のみかけ粘度は約2倍となっていた。図4(c)に示す100℃におけるみかけ粘度の傾向も60℃の傾向と同様であった。

図4(d)より、各温度におけるバインダーのべき乗指数について、20℃ではいずれのバインダーも1に近く、線形流体に近い特性を示していることが分かった。一方、60℃ではコールタール及びフェノール樹脂溶液単味ではべき乗指数が増加する傾向がみられたものの、これらを混合することによってべき乗指数が低下しており、Newton流体に近くなっていることが分かった。100℃ではフェノール樹脂を20mass%添加した場合に最もべき乗指数が高く約1.5を示し、図3(b)からも高周波側で応力が急増するなどDilatant流体としての特性がみられたが、フェノール樹脂溶液分率の上昇に伴いべき乗指数は低下してコールタール及びフェノール樹脂溶液単味の値である約1.2程度となった。

index “ n ” obtained by applying the power law, respectively. In the power law, the behaviour as a nonlinear fluid is roughly divided by the n , and it is classified into Newton fluid for $n = 1$, Dilatant fluid for $n > 1$, and pseudo-plastic fluid for $n < 1$. From Fig. 3 (a) - (f), both binders showed a linear relationship with a constant slope on a logarithmic plot, and almost linear fluid behaviour was observed. On the other hand, for the mixed binder containing novolac solution, the shear stress increased at 100℃ on the high shear strain rate side. Fig. 4 (a)-(c) show a tendency of the increase of apparent viscosity with increase of novolac solution content in binder at each temperature. Fig. 4 (d) shows n of the binder at 20℃ was close to 1 for all binders, indicating characteristics close to linear fluid. This tendency is similar to n at 60℃ except coal tar. The n value of each binders were tend to increase at 100℃ and maximum value of near 1.5 with 20 mass% of novolac solution. The increase of oscillation stress at high frequency shown in Fig. 3 (b) will affected such a higher n value at 100℃. Fig. 5 shows a semi-logarithmic plot of the apparent viscosity versus the reciprocal temperature for the temperature dependence of the apparent viscosity obtained in Fig. 4 (a) - (c). Table 5 shows the apparent activation

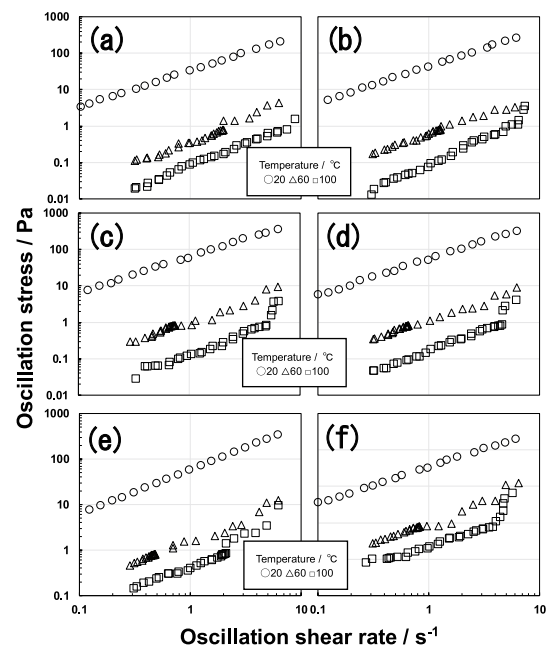


Fig.3 Temperature dependence of oscillation stress-strain rate curve of coal tar with novolac solution.
(a) 0 mass%,(b)20 mass%,(c)40 mass%,(d)60 mass%,(e)80 mass%,(f)100 mass%

図5に、図4(a)～(c)で求めたみかけ粘度の温度依存性について、みかけ粘度と絶対温度の逆数の片対数プロットを示す。また、これらのプロットに対して式(9)に示すAndrade式

$$\mu = Ae^{U/RT} \quad (9)$$

を適用した際の傾きから得られたみかけの活性化エネルギーを表5に示す。なお、(9)式において μ はみかけ粘度、 A は流体によって決まる定数、 U は活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。100℃以下の温度域において、温度上昇に伴うみかけ粘度の低下に対するみかけの活性化エネルギーは、フェノール樹脂溶液60mass%までは約70kJ・mol⁻¹前後と見積もられたが、60mass%以上で低下がみられ、80、100mass%では同等の約56kJ・mol⁻¹まで低下したことから、100℃以下において、コールタールに含まれるフェノール樹脂溶液の分率が60mass%以上になると、温度によるみかけ粘度の変化が生じ易くなっていることが推察された。

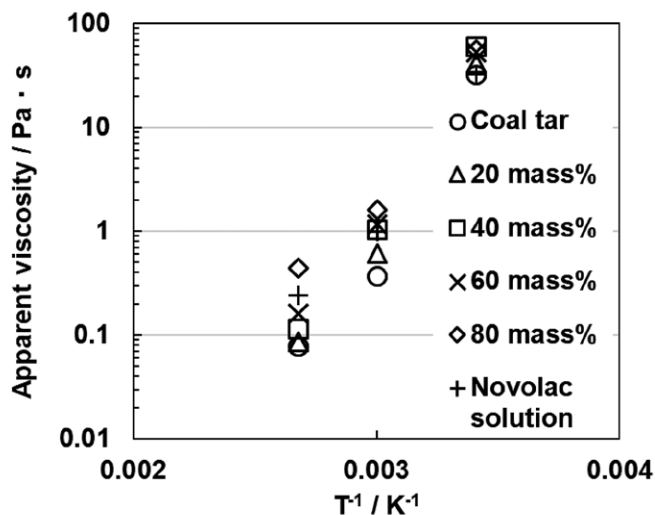


Fig.5 Temperature dependence of apparent viscosity of each binder.

Table 5 Apparent activation energy derived from Fig.5

Mass% of novolac solution in coal tar / mass%	0	20	40	60	80	100
Apparent activation energy / kJ · mol ⁻¹	69.5	71.0	71.6	66.4	56.0	56.5

energies obtained from the slopes of Fig. 5 by applying the Andrade equation (9). In Equation (9), μ is the apparent viscosity, A is a constant determined by the fluid, U is the activation energy, R is the ideal gas constant, and T is the absolute temperature. In the temperature range below 100℃, the apparent activation energy for the apparent viscosity change with temperature change was estimated to be about 70 kJ · mol⁻¹ up to 60 mass% of the novolac solution, but it decreased to about 56 kJ · mol⁻¹ at 80,100 mass%.

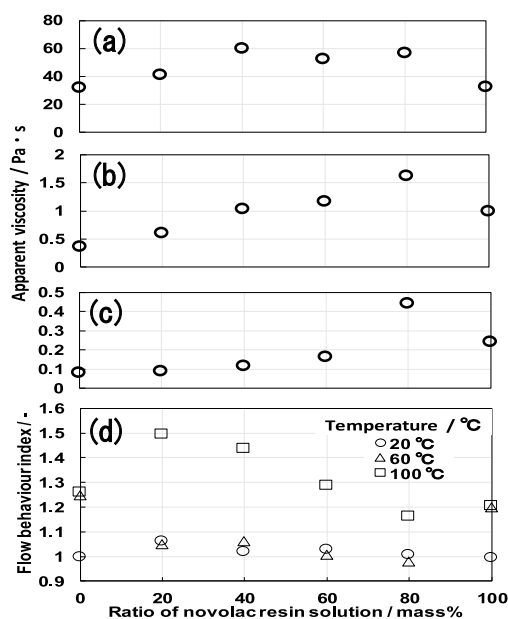


Fig.4 Effect of mass% of novolac solution on apparent viscosity of coal tar at (a)20℃, (b)60℃, (c)100℃, with (d)flow behaviour index.

3・2 400℃定温での硬化・揮発挙動

図6(a)に、400℃定温評価による各バインダーの振動せん断トルクの経時変化を示す。また、コールタール評価時のサンプル近傍の温度変化を併せて右軸基準でプロットした。各バインダーが加熱されることで状態変化を生じた結果、揮発に伴う濃縮による粘度上昇及び硬化に寄与する化学反応が進行して振動せん断トルクが上昇すると考えられるため、これらの曲線は各バインダーの硬化挙動を示していると考えられる。先述の通り、レオメーターを用いた高温評価では、サンプルの状態変化、体積変化に伴う検出トルクへの影響に注意が必要であるが、概ね各バインダーの硬化傾向の違いはみられた。また、コールタール以外には示していないが、サンプル近傍の雰囲気温度の変化は、今回のサンプル組成の変化の影響を殆ど受けないことが分かった。

図7は、図6の各トルク曲線の微分曲線について、第一ピークを硬化開始時間と定義し、ノボラック樹脂溶液の分率との関係をプロットしており、初期硬化時間をy、ノボラック樹脂溶液の分率をxとしてコールタール単味を除いて近似曲線を得ると、以下の式

$$y = 1150x^{-0.1576} \quad R^2 = 0.9866 \quad (10)$$

で表されるべき乗の関係がみられ、少なくとも400℃におけるコールタールの硬化挙動に対して、ノボラック樹脂溶液の添加は硬化促進の作用が強いことが分かった。また、本研究の評価条件では、ノボラック樹脂溶液単味の硬化開始時間が最も速く、554sとなり、コールタール単味の硬化開始時間1026sに対して約半分となった。

図8は、図7で示した硬化開始時間を過ぎた後のトルク上昇挙動について、10min、20min、30min経過後の到達トルクをノボラック樹脂溶液分率に対してプロットしている。図8におけるコールタール単味（ノボラック樹脂溶液0mass%）を除いたプロットに対して振動トルクをy、ノボラック溶液分率をxとして近似曲線を当てはめたところ、以下の式(11)；10min、式(12)；20min、式(13)；30minに示すような指数関数型のトルク増加作用がみられ、硬化開始時間後の到達トルクに対する何らかの化学反応の寄与が予想された。

3・2 Hardening and volatilization behavior at a constant temperature of 400℃

Figure 6 (a) shows the change with time of the vibration shear torque of each binder by the constant temperature evaluation at 400℃. The temperature change in the vicinity of the sample during coal tar evaluation was plotted on the right axis basis. As the state change is generated by heating each binder, the chemical reaction which contributes to viscosity rise and hardening by the concentration with volatilization progresses, and the vibration shear torque seems to rise, and these curves seem to show the hardening behavior of each binder. Fig. 7 shows relationships between initial hardening time and novolac solution ratio in the binder. The initial hardening

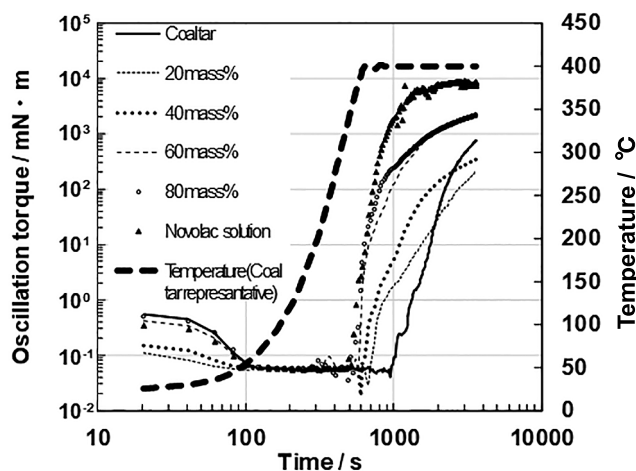


Fig.6 Hardening behaviour of mixed binders at 400℃

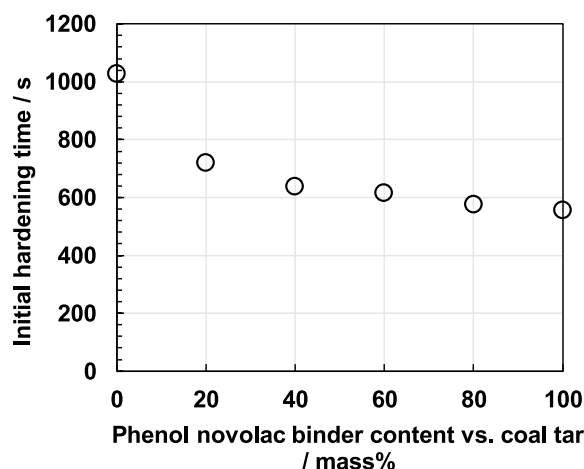


Fig.7 Initial hardening time of each binder.

$$y = 1.365e^{0.0765x} R^2 = 0.9593 \quad (11)$$

$$y = 8.653e^{0.0655x} R^2 = 0.9454 \quad (12)$$

$$y = 25.11e^{0.0565x} R^2 = 0.9439 \quad (13)$$

図9(a)に、400℃定温条件における各バインダーの熱重量減少挙動を、図9(b)に重量減少速度曲線を示す。図9(a)の右軸に、コールタール単味(ノボラック樹脂溶液 0mass%) サンプルを評価した際のサンプルパン温度を代表曲線として示すが、本低温試験条件では試験開始後10minで概ね400℃に達して安定していることが分かる。このとき、図9(b)からも明らかなように、400℃までの昇温の際に活発な揮発に伴う重量減少が生じるが、400℃到達以降は揮発挙動が収束していることが分かる。一方、図6で示されるように、レオメーターを用いた400℃定温評価においても、熱分析と同様に400℃到達までに、おおよそ10min程度を要していること、図7で示されるように、今回検討したバインダーの硬化開始時間はいずれも試験開始からおおよそ10min後以降であり、その後、トルクが上昇することから、硬化開始時間に対しては揮発挙動の影響が考えられ、硬化開始時間後のトルク増加挙動に対しては何らかの化学反応の影響が示唆された。

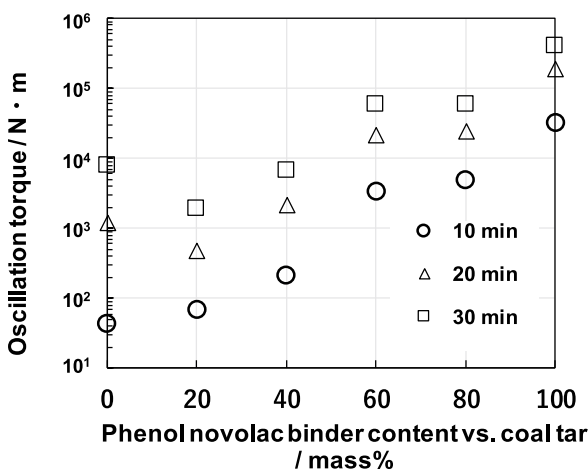


Fig.8 Change of oscillation torque after initial hardening time of each binder.

time was derived from differential curves (no figure) of Fig. 6. Increase of novolac solution ratio in the binder showed power law relationship described as equation (10), indicated that novolac solution acts as drastic accerlator for hardening behaviour of the coal tar. Hardening time of novolac solution was 554 sec as a half of coal tar.

Figure 8 showed the torque increase behaviour after the initial hardening time. (After 10 min (eq.(11)), 20 min (eq.(12)), and 30 min (eq.(13)). Those exponential relationships shown in equation (11)-(13) indicated that some kind of chemical reaction would be affected to the increase of torque.

$$y = 1.365e^{0.0765x} R^2 = 0.9593 \quad (11)$$

$$y = 8.653e^{0.0655x} R^2 = 0.9454 \quad (12)$$

$$y = 25.11e^{0.0565x} R^2 = 0.9439 \quad (13)$$

Figure 9 (a) and (b) shows weight loss curves and time dependence of weight loss rate of each binders for 400℃ constant respectively. Both result showed the drastic weight loss were also terminated within 10 min and the temperature increase to 400℃.

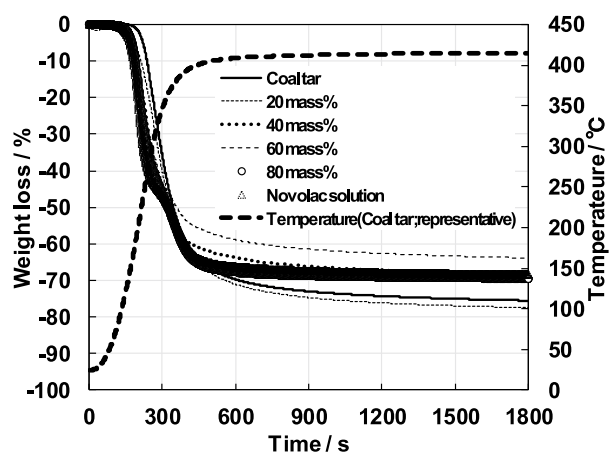


Fig.9(a) Weight loss curves of each binder at 400℃.

結言

マッド材の充填特性の改善を最終目的としたバインダー評価の一検討として、100℃以下の低温または400℃定温でのレオロジー特性や硬化・揮発特性の評価を行ったところ、次の知見を得た。

(1) 100℃以下の温度域のレオロジー特性

20℃、60℃、100℃における各バインダーの振動せん断応力 - 振動せん断ひずみ速度曲線に対してべき乗則の適用を行い、みかけ粘度とべき乗指数 (Flow behaviour index) を求めたところ、ノボラック樹脂溶液のmass%と温度に応じてみかけ粘度とべき乗指数が変化し、特に100℃ではダイラタント流体特性が発現する傾向がみられた。各バインダーのみかけ粘度の温度依存性については、Andrade式で概ね表現することができた。みかけ粘度と絶対温度の逆数の片対数プロット上にて、Andrade式で近似される直線の傾きから求めたみかけの活性化エネルギーは、ノボラック樹脂溶液60mass%以上で低下したことから、みかけ粘度の温度変化が生じ易くなった。

(2) 400℃定温での硬化・揮発特性評価

レオメーターを用いた400℃定温条件でのトルク変化挙動及び熱重量変化の挙動を評価することによって各バインダーの硬化挙動の評価を試みた。レオメーター及び熱分析のどちらも雰囲気温度が400℃に到達するまで10min程度を要しており、トルク上昇の変曲点から求めた硬化開始時間は10min以降であるのに対し、熱重量変化の挙動は試験開始から400℃到達までの10minまでに概ね収束していた。一方、硬化開始時間後のトルク上昇挙動を硬化開始時間後の30minまで評価したところ、指数関数型のトルク上昇挙動がみられた。以上の結果から、各バインダーの硬化開始時間は揮発の影響を受け、続くトルク上昇挙動については何らかの化学反応が寄与している可能性が示唆された。

文 献

- 1) 松永隆志, 片岡 稔, 多喜田一郎:耐火物, **55** [8] 375-380 (2003).
- 2) 山中広明, 藤原 茂, 安藤貞一, 内藤文雄, 次田安宏, 石橋種三, 和田信之:耐火物, **35** [11] 623-627(1983).
- 3) S.Miyajima: Proceedings of UNITECR 2019, 14-A-11 (2019).

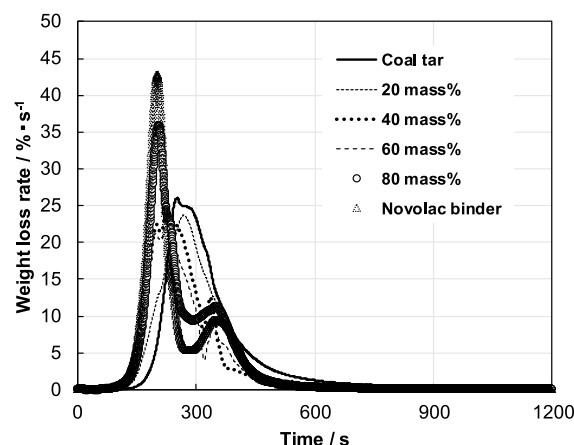


Fig.9(b) Time dependence of weight loss rate change of each binder at 400℃.

Conclusion

(1) Rheological behaviour below 100℃

High ratio of novolac solution in the binder changed the flow properties from Newtonian to Dilatant. Temperature dependence of apparent viscosity almost explained by Andrade equation. Above 60mass% of novolac solution decreased activation energy of apparent viscosity change of binder.

(2) Hardening behaviour at 400℃ constant

In this study, both evaluation of torque increase and weight loss behaviour at 400℃ demanded 10 min for reaching temperature from room temperature to 400℃. All initial hardening time derived from differential of Fig. 6 were above 10min (Clearly shown in Fig.7) while weight loss behaviour were terminated within 10min. Further, torque behaviour after initial hardening time were tend to be exponential. Those results would imply the affection of weight loss for initial hardening time and progress of some chemical reaction for torque increase behaviour.

Reference

- 1) T. Matsunaga, M. Kataoka, I. Takita: Taikabutsu, **55** [8] 375-380 (2003).
- 2) H. Yamanaka, S. Fujiwara, T. Ando, F. Naito, Y. Tugita, T. Ishibashi, N. Wada: Taikabutsu, **35** [11] 623-627 (1983).
- 3) S. Miyajima: Proceedings of UNITECR2019, 14-A-11 (2019).

本論文は以下の報文に加筆・再構成して転載したものである。

宮島他：第9回鉄鋼用耐火物研究会講演会報告集，耐火物技術協会 (2021) pp.42-51.

This paper is reprinted with some additions and reconstructions to the following paper:

Miyajima et al.: Proceedings of the 9th Symposium on Refractories for Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2021) pp.42-51.