

# 耐火物の評価解析技術の進歩

## Progress in Testing and Analytical Investigation on Refractories

神尾英俊\*, 松本成史\*\*

Hidetoshi KAMIO and Shigefumi MATSUMOTO

### 1 はじめに

本稿執筆にあたり、過去数十年間にも渡る評価解析技術を振り返り、それらの変遷や年代的傾向を俯瞰しようとしたのだが、数十年間というのは筆者らの執務経験と比較しても非常に長く、それらを一つ一つ紐解いて有効な情報を取り出して整理するのは容易ではない。近年頻繁に話題となるデータマイニングの手法はこのような手法は今回のように多くのデータからその特徴を整理するのにも適している。そこで、今回、耐火物誌の記事タイトルを用いてテキストマイニングという手法を用いて処理を実施してみた。図1が処

### 1 Introduction

In this article, we looked back on testing and analytical technologies over the past several decades and tried to give an overview of their transitions and chronological trends. However, the decades are not a short period compared to our work experience, and it is not easy to extract and organize useful information one by one. In recent years, various data mining methods such as artificial intelligence (AI) and data science have become a boom, but such a method is also suitable for organizing the features from a lot of data like this time. Thus, we tried to treat using the method of text mining using the title of articles appeared in "Taikabutsu (Journal of the Technical Association of Refractories, Japan)". Fig.1 is a bubble chart

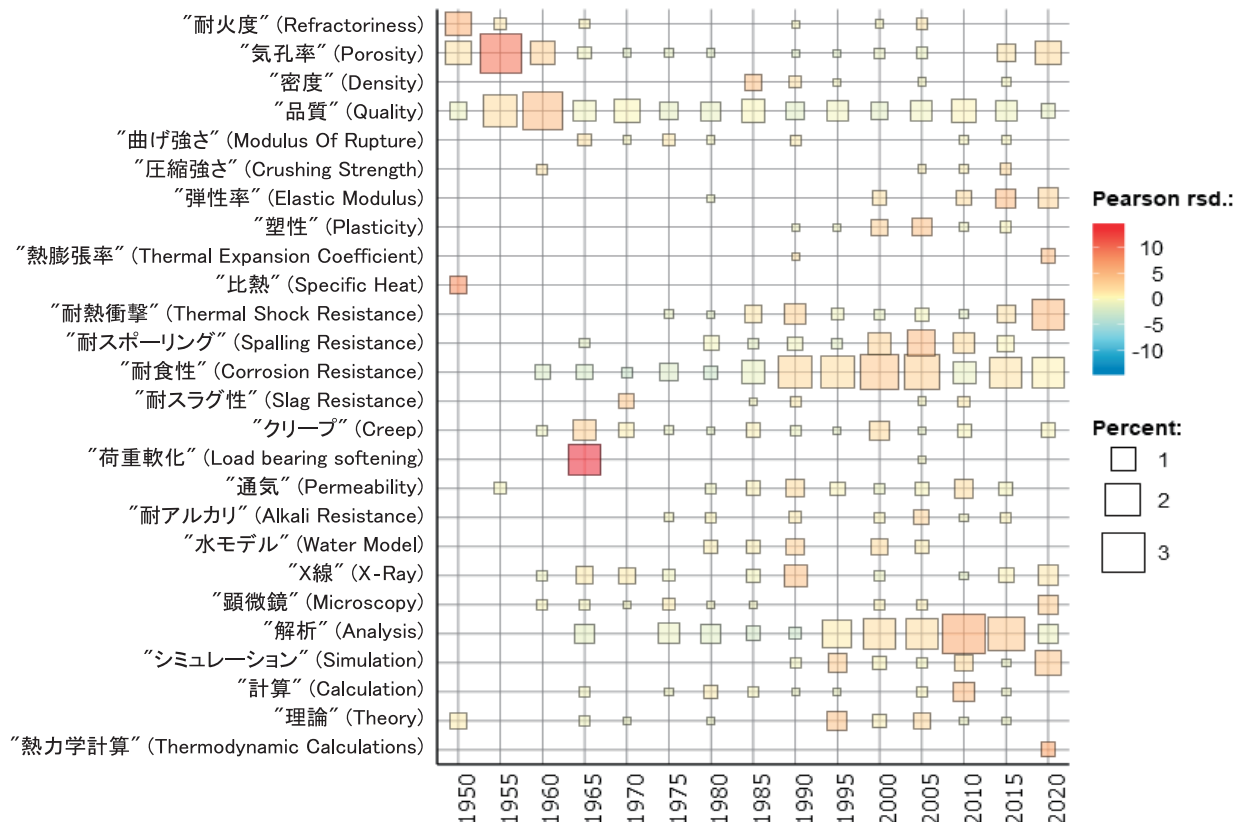


Fig. 1 Cross tabulation map obtained by text mining of article titles appeared in the "Taikabutsu" journal in the duration from 1950 to 2020.

\* 技術研究所 共通基盤研究センター マネージャー Manager, Technical Research Lab. Fundamental Technology Research Center  
 \*\* 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, Technical Research Lab. Fundamental Technology Research Center

理により得られた年代と各キーワードのヒット件数との関係を示したバブルマップである。バブルの大きさは単語のカウント数に比例しており、色はキーワードと年代との間にある直線的な相関関係の程度を示すものだが、ここではバブルの大きさに着目する。

1950～1960年頃は“耐火度”、“気孔率”、“品質”、“比重”、“比熱”が多くカウントされている。耐火物の最も基本的な要求である高温下で溶けないことや緻密であることが強く注目された結果と判断される。1965年頃は“荷重軟化”のカウントが上がっているが、これは荷重軟化試験装置について、測定精度向上の検討や、試験方法の統一化の検討が学術振興会を中心としてなされ、それに関連した報告が多く寄せられたことによる。

1985～2020年については“耐食性”のカウントが高く、また、ほぼ同じ年代においては熱衝撃による割れに関連する“耐熱衝撃”、“耐スポーリング”のカウントが高くなっている。1995年以降は“解析”のカウント数も上がっているが、“解析”の中身は多くが使用后解析もしくは数値解析であった。このような1985年以降に増加した評価手法はいずれも耐火物の使用環境に強く関わるものである。

1950～1960年頃に多かった耐火物の基礎特性の評価から使用時損傷や劣化の評価に時代とともに感心が移行していったようにうかがえる。以降はこれら様々な検討の中で、筆者らが特に注目した技術を取り上げて説明する。

## 2 不定形耐火物の施工性に関する評価解析技術

不定形耐火物はユーザーに渡ってから実際に使用されるまでに施工のための多くの操作を必要とする。これらの操作において不具合が発生すると良好な施工体が得られない場合もあるため、所定のレベルの施工性を確保することは非常に重要である。施工性に関する評価として、流し込み材の流動性、可使・硬化時間、乾燥性、耐消化性、マッド材の押出し特性、吹付材の圧送性、接着性、焼付け補修材の熱間流動性など多くの手法があるが、ここでは、近年の検討の中で技術的に大きく変化が見られた、乾燥プロセス評価とスラリー中の粒子の分散性評価について取り上げる。

that shows the relationship between the year obtained by processing and the number of hits for each keyword, and it can be easily recognized which technology became a focus of attention in each half decade. Size of bubble is proportional to the word count, and the color indicates the degree of linear correlation between the keyword and the year, but here we focus attention on the bubble size.

Around 1950 to 1960, “refractoriness”, “porosity”, “quality”, “specific gravity”, and “specific heat” were abundantly. This is considered to be the result of an intensive attention on the infusibility at high temperatures and the denseness, which are the most basic requirements for refractories. At around 1965, the “load bearing softening” count increased. Thus, the study of improvement in measurement accuracy and the examination of standardization of test methods were thrust mainly by the JSPS (Japan Society for the Promotion of Science), and many reports on the subject were published.

From 1985 to 2020, the “corrosion resistance” count is high, and in almost the same period, the “thermal shock” and “spalling resistance” counts related to cracking due to thermal shock are high. Since 1995, the number of “analysis (analytical method)” has increased, but the contents of the “analysis” were mostly post-use analysis or numerical analysis. It seemed that the attention shifted from the basic characteristics of refractories at the period from 1950 to 1960 to the evaluation of damage and deterioration during use. In the following, we will discuss and explain the technologies that attracted us particularly among aforementioned various studies.

## 2 Testing and analytical technologies on the execution of unshaped refractories

Unshaped refractories product requires many steps of the execution for construction before actually using. Since a sound completion of execution may not be expected if any of small problem occurred in the steps, it is very important to secure the degree of perfection in each step at a predetermined level. As the indicator determining the degree, there are the flowability of castable refractories, pot life / curing time, drying property, slaking resistance, extrusion properties of mud materials, pumpability and adhesiveness of spray materials, and the hot fluidity of baking repair materials. Here, we will discuss on the drying process and the dispersibility of particles in the slurry, which have been significantly improved in recent years.

## 2・1 乾燥プロセス評価

流し込み材の乾燥時に昇温速度が速いと、内部の水蒸気圧が高まり材料の破壊に至る爆裂を起こすことがある。材質間の耐爆裂性の優劣については材料の通気率や爆裂試験による爆裂発生温度によりある程度は判断することが可能だが、内部の水分状態や水蒸気圧を知ることであれば、より詳細な設計が可能となる。1980年代には流し込み材内部の水蒸気圧を外部に伝達して圧力センサーで計測する手法が開発された。この手法により、それまで知ることができなかった内部蒸気圧を直接測定することが可能となった<sup>1)</sup>。これにより、爆裂発生時の内部蒸気圧、昇温パターンが内部蒸気圧に及ぼす影響など内部蒸気圧に関する様々な検討が行えるようになった。さらに、水蒸気の拡散、水の蒸発・凝縮、液水の移動を考慮した数値解析とも組み合わせた検討が行われ、内部蒸気圧をできるだけ抑制した状態で乾燥時間を短縮可能な昇温パターンが提案されている。

## 2・2 スラリー中の粒子の分散性評価

近年の流し込み材緻密化は高性能分散剤の効果によるところが大きい。微粉と水で構成される流し込み材中のスラリーはいわゆる濃厚系スラリーであるが、濃厚系スラリーにおいては微粉の分散状態を直接評価するのは容易ではないため、流し込み材微粉部の分散性については流動性の良否と傾向が一致するとの仮定のもとで議論がなされることが多かった。近年は濃厚系スラリーの微粉の分散状態を評価可能な手法について流し込み材スラリーへの適用が検討されている<sup>2)</sup>。超音波減衰スペクトルを解析する手法、パルスNMRによって粒子表面の拘束水の状態を調べる手法、スラリーに光を照射したときの透過光から凝集状態を調べる手法が適用され、アルミナ微粉、シリカ微粉、セメント粉末を組み合わせた粉末の分散性が評価されている。これらの手法の中には分散状態の経時変化を追えるものもあり<sup>3)</sup>、混練後の流動性低下過程における分散状態の経時変化についても説明が期待される。図2は分散剤を含むセメントスラリーの遠心沈降分析法による測定結果とレーザー回折・散乱法による測定結果の比較した事例である<sup>2)</sup>。両者は類似する結果であり、当該スラリー中のセメント粒子は一次粒子に近い状態で存在していると推察されている。

## 2・1 Drying process

If the rate of temperature rise is high when the castable refractories is dried, the internal water vapor pressure inside of the castables increases resulting in the explosive spalling. The superiority or inferiority of the explosion resistance among the materials to be used can be judged with a certain degree of accuracy based on both air permeability and the explosion occurrence temperature in the explosion test of the material. However, if the moisture state and the water vapor pressure inside the castables are able to defect, more detailed design can be realized. In the 1980s, a method was developed in which the internal water vapor pressure was transmitted to the outside and measured with a pressure sensor. By using this method, it was possible to measure directly the internal vapor pressure that could not be known so far<sup>1)</sup>. As a result, various studies on internal vapor pressure can be conducted. It was clarified the effect of the heating pattern on the internal vapor pressure and that at the time of explosion. Further, combined with numerical analysis considering water vapor diffusion, water evaporation / condensation, and liquid water movement, a heating pattern was proposed that can shorten the drying time while keeping the internal vapor pressure as low as possible.

## 2・2 Dispersibility of particles in slurry

The densification of the castable refractories in recent years rely largely on the effect of the high performance dispersant. The slurry in the castable materials composed of fine powder and water is a so-called thick slurry. Since it is not easy to directly examine the dispersion state of the fine powder in the thick slurry, the dispersibility of the fine powder in the castable refractories has been discussed under the assumption that the tendency in degree of high and low of the flowability is valid also in the tendency of the dispersibility. In recent years, methods that can directly detect the dispersion state of fine powder in the thick slurry have been studied for application to the castable refractories<sup>2)</sup>. A method for analyzing the ultrasonic attenuation spectrum, a method for investigating the state of confined water on the particle surface by pulsed NMR (Nuclear magnetic resonance), and a method for examining the agglomeration state from the transmitted light when the slurry is irradiated with light are applied to the powder mixture of the alumina fine powder, silica fine powder and cement powder. The dispersibility of powders in combination with dispersants has been evaluated. Among them, there is a method to be able to trace back the change in the dispersion state with time<sup>3)</sup>. Thus it is expected to elucidate that the change in the dispersion state in the course of the fluidity lowering after kneading. Fig.2 shows an example of comparison on the measurement results of centrifugal sedimentation analysis of cement slurry containing a dispersant with those by the method of laser diffraction / scattering. Both results are similar, and it is

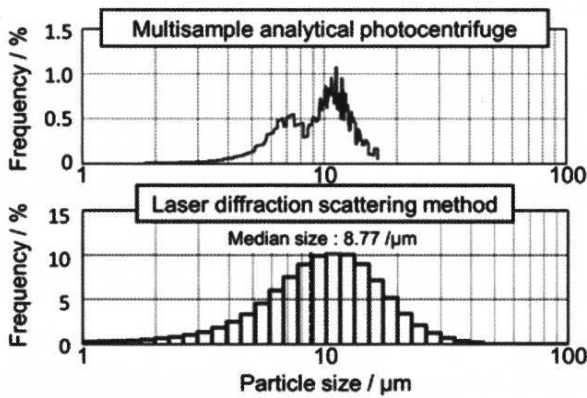


Fig. 2 Comparison of measurement results of particle size distribution by centrifugal sedimentation analysis (upper) and laser diffraction / scattering (bottom) methods for cement slurry containing dispersant.

### 3 耐熱衝撃性に関する実験的評価と解析

多くの耐火物にとって、耐熱衝撃性は最も重要な具備特性の一つである。耐熱衝撃性の評価は、様々な手法があるが、ここでは、近年多用されている画像処理を利用した変形計測を利用した手法、機械的拘束など実炉条件を模擬した実験手法、および材料の非線形性を考慮した数値解析手法について紹介する。

#### 3.1 計測技術 (デジタル画像相関法)

高温対象物の変位計測は、変位計支持部材の熱変形等により高精度な計測が難しい。デジタル画像相関法 (Digital Image Correlation Method, "DICM") を適用すると、高温計測における問題を解決できる<sup>4-6)</sup>。変形前と変形後に撮影した試料の画像を多数の領域に分割し、画像処理により各領域の移動量を算出する。この手法では、10000点程度の多点計測も容易に実施できる。ズームレンズを使用すれば、カメラを熱影響の少ない場所に設置できるので、計測器の耐熱性や支持部材の熱変形の影響も生じにくい。耐火物の計測では、亀裂の検出によく用いられる。また、ひずみ分布図の元のデータは多点の数値データであるため、試料全体の亀裂程度の総合評価として数値化することも比較的容易である。種々の不定形耐火物の熱衝撃試験で発生した亀裂程度について各種物性値を支配因子として回帰分析し、有効な耐熱衝撃性評価式が調査された事例<sup>7)</sup>がある。

presumed that the cement particles in the slurry are present in a state close to primary particles.

### 3 Testing and analytical technology of thermal shock resistance

Thermal shock resistance is one of the most important properties for the refractories. The thermal shock resistance is examined in various ways, here, we introduce the method using the deformation measurements with an image processing, which has been used frequently in recent years, the experimental simulation of the actual furnace conditions such as mechanical constraints, and a numerical analysis taking into account the nonlinearity of the materials behavior.

#### 3.1 Digital image correlation method (DICM)

It has been difficult to measure the displacement of a high-temperature object with high accuracy due to thermal deformation of the displacement meter supporting member. Applying the digital image correlation method ("DICM"), the problem can be solved<sup>4-6)</sup>. Images of a sample taken before and after deformation are divided into a number of regions, and the amounts of movement of each region are calculated by image processing. With this method, multipoint measurements of about 10,000 can be easily performed. If the zoom lens is used, the camera can be installed in the position without little thermal influence, so that the heat resistance of the measuring instruments and the thermal deformation of the support parts are less likely to be required. It is often used to detect crack in the refractories. In addition, since the original data of the strain distribution chart is multipoint numerical data, it is relatively easy to calculate numerically the overall detection of the degree of cracking of the entire sample. The regression analysis of the degree of cracking in the thermal shock test of various castable refractories using various physical property values as controlling factors has been conducted, and effective thermal shock resistance evaluation formulas have been investigated<sup>7)</sup>.

### 3・2 耐熱衝撃性評価（摺動装置，拘束スポーリング試験）

耐火物の耐熱衝撃性は空冷，水冷，溶銑浸漬等の方法で外部部材からの拘束力のない条件下で行われるのが一般的である。しかし，スライディングノズル(SN)プレートレンがは押さえ金物や摺動装置の面圧による外力を受け，また，各種窯炉の内張材は窯炉鉄皮による拘束力を受ける。実炉において拘束下で使用される耐火物はラボ評価においても拘束条件下で熱衝撃試験を行うべきである。当社ではSNプレートレンがの評価用に実炉と同サイズの摺動試験装置を保有している。この試験機を用いて，レンがの拘束位置が熱応力によって発生する亀裂位置に及ぼす影響<sup>8)</sup>や，熱膨張率，弾性率等の各種物性値と亀裂程度の関係<sup>9)</sup>について調査がなされている。

内張レンがや内張用のキャストブルについては，加熱面に平行な亀裂（“平行亀裂”）が問題とされる。非拘束条件下で実施される多くの耐熱衝撃試験では加熱面に垂直な亀裂（“垂直亀裂”）が主体となり，平行亀裂は顕著には表れないため，その発生機構の詳細が分からなかった。当社では，この問題を解決するため拘束下で実施可能な熱衝撃試験装置を作製した。図3は非拘束及び拘束条件下で実施した熱衝撃試験で得られたDICMによるひずみ分布である<sup>10)</sup>。また，拘束条件の差異に着目すると，非拘束条件下では加熱面に垂直な亀裂が大きく開いているのに対して，拘束条件下では加熱面に平行な亀裂（“平行亀裂”）が大きく開いていることが確認できる。平行亀裂の発生は加熱時であることや，載荷する応力が高いほど亀裂進展が顕著に起こることが示されている。

### 3・3 FEM（材料非線形解析，メゾスケール解析，クラック解析）

耐火物は室温においても応力-ひずみ曲線は非線形な挙動を示し，その変形挙動は複雑である。高温下ではその非線形挙動はより一層顕著になる。これらの各特性が耐火物の実際の使用における応力や変形に及ぼす影響を正しく推定するのは容易ではなく，材料開発を難しくしている。変形量を定量的に取り扱い，複雑な特性を示す耐火物の変形や応力を予測する手法として，非線形有限要素解析の適用が検討されている。アルミナ-マグネシア質流し込み材につい

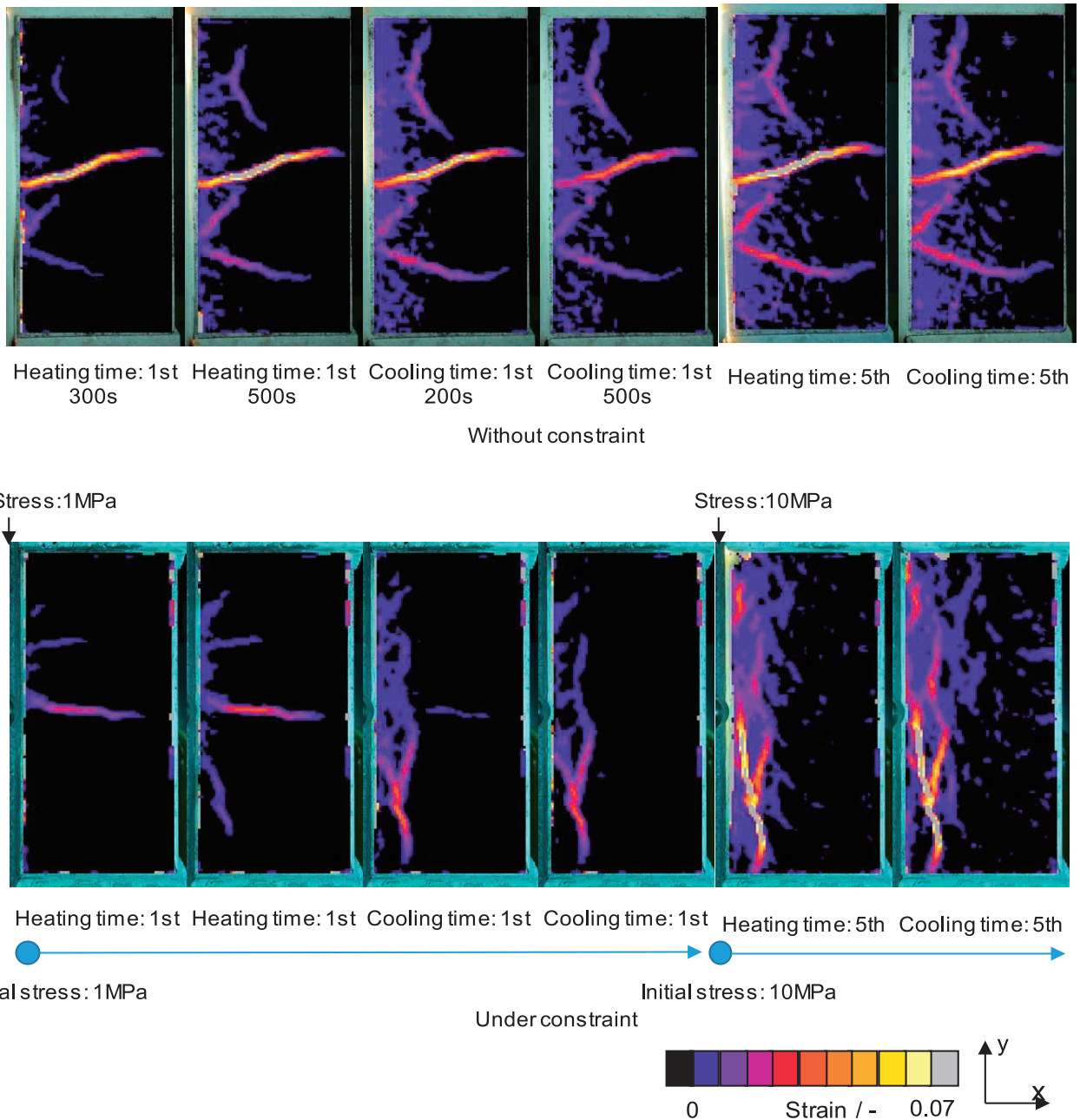
### 3・2 Testing of thermal shock resistance

The thermal shock resistance of the refractories is generally examined by a method such as air cooling, water cooling, immersion in molten pig iron, or the like under the condition that there is no external constraint force. However, the SN plate brick receives the constraint force due to the surface pressure of the holding steel frame and the sliding device, and the lining material for various furnaces receives also the constraint force from the furnace shell wall. Refractories used in an actual furnace under constraint should be tested the thermal shock resistance under constraint conditions in laboratory test. We have a sliding test device of the same size as the actual machine for testing of the SN plate bricks. This tester is used to investigate the effect of the constraint position of the brick on the position of cracking caused by the thermal stress<sup>8)</sup> and to correlate various physical properties such as thermal expansion coefficient and elastic modulus with the degree of cracking<sup>9)</sup>.

For bricks and castables lined the furnaces, cracks parallel to the heated surface ("parallel cracks") are problematic. In many thermal shock tests conducted under unconstrained condition, cracks perpendicular to the heated surface ("vertical cracks") were mainly contained, and parallel cracks did not appear abundantly, so the details of the behavior of their occurrence could not be well understood. In order to solve this problem, we have created a thermal shock testing apparatus that can be operated under constraint. Fig.3 shows the strain distribution by the DICM obtained in thermal shock tests performed under both unconstrained and constrained conditions<sup>10)</sup>. Focusing on the difference in both conditions, it can be confirmed that under the unconstrained condition, the vertical crack is largely opened, whereas under the constraint condition, the parallel crack is largely opened. The state of the crack at each stage of heating and cooling can be grasped in detail, and it is shown that the parallel crack is initiated at the time of heating and that the crack growth occurs more seriously as the applied stress is higher.

### 3・3 Finite element analysis (material nonlinearity, mesoscale analysis, crack analysis)

The stress-strain curve of the refractories is non-linear even at room temperature, with exhibiting a complicated deformation behavior. At high temperatures, the non-linear behavior becomes more pronounced. It is not easy to estimate correctly the effect of each property on stress and deformation in actual use of the refractories. This makes material development difficult. The application of nonlinear finite element analysis is being studied as a method for predicting the deformation and stress of refractories exhibiting complex characteristics by treating the amount of deformation quantitatively. Alumina-magnesia castables have been studied enthusiastically from



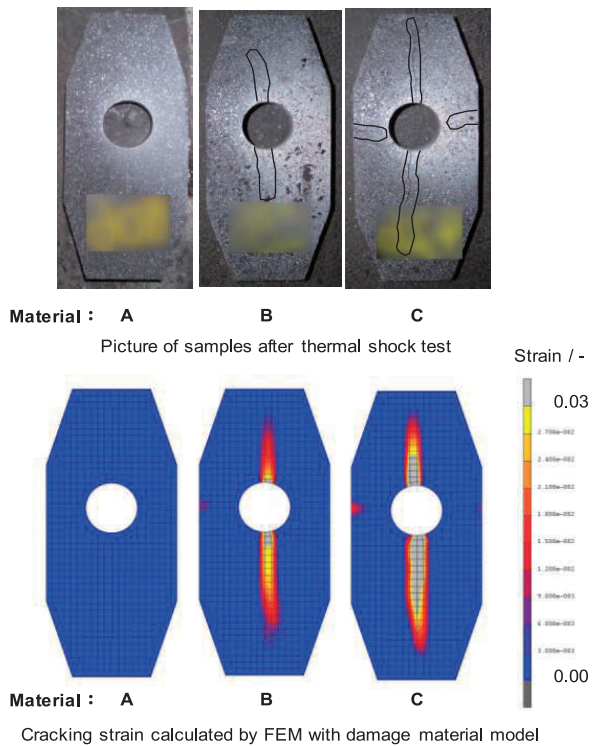
**Fig. 3 Strain distributions obtained in thermal shock resistance tests conducted under unconstrained (upper) and constrained (bottom) conditions<sup>10</sup>.**

ては 1990 ～ 2000 年代に検討され、実炉使用時の応力に注目して、塑性、クリープ、および反応膨張を考慮した条件で計算が行われている<sup>11-13</sup>。弾性率の温度依存性、反応膨張、およびクリープを考慮した解析では、加熱面からの距離が 40 ～ 70 mm の領域において、引張側から圧縮側への急激な応力の変化が生じている<sup>13</sup>。加熱・冷却の度に起こるこの応力変化は、耐火物内部に損傷を引き起こす可能性が高い。

破壊の発生は、変形挙動をさらに複雑にする。図 4 は金枠で拘束した試料をガスバーナーで急加熱したときに生じた亀裂について、破壊を考慮した材料モデ

the 1990s to around 2000, and calculations have been performed under the conditions that consider plasticity, creep, and reactive expansion, focusing on the stress during actual furnace use<sup>11-13</sup>. In an analysis that considers the temperature dependence of elastic modulus, reactive expansion, and creep, in the layer apart 40 to 70 mm from the heating surface, a sudden change in stress from the tension to the compression sides occurs<sup>13</sup>. Such a change in stressing occurring with each heating and cooling can cause damaging the refractories from inside.

The occurrence of fracture complicates further the mechanical behavior of refractories. Fig.4 shows an example in which a crack generated when a sample constrained by the steel frame was rapidly heated by a gas



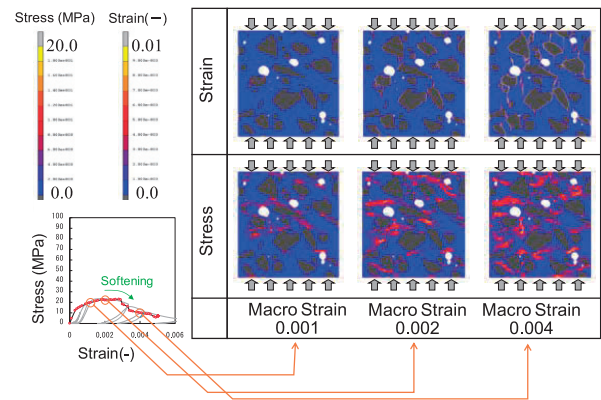
**Fig. 4 Appearance of SN (sliding nozzle) materials (A~C) after thermal shock test (upper row) and crack strain distribution obtained by FEM calculation (bottom row)<sup>14)</sup>.**

ルで解析した事例<sup>14)</sup>であるが、3種類の材質について亀裂位置と亀裂程度の差異が比較的良好に再現されている。

材料の破壊は微視スケールでも発生し、その影響は巨視スケールにおける変形挙動とも関係してくる。**図5**はX線CT画像を元に骨材や空隙等の微構造を反映させた有限要素モデルによる数値解析の事例<sup>15)</sup>である。材料に弾性領域を超える圧縮応力を付与した場合、微視スケールでは骨材や空隙周辺には微細な亀裂が分散し、巨視スケールでは応力-ひずみ曲線の傾きが小さくなり、見掛け上の軟化挙動が現れている。

#### 4 耐食性に関する評価解析技術

耐火物は千数百℃の高温下で使用されるため化学反応による侵食を受けやすい。とりわけ、鉄鋼用耐火物は、スラグ、メタルとの反応性が高い環境で使用されるため、化学的侵食は耐火物の寿命律速となりやすい。耐火物の主成分である酸化物はスラグに濡れやすく、溶解度も高い。スラグに濡れにくい炭素を含まない耐火物の場合は毛細管現象によるスラグ浸



**Fig. 5 Crack strain and stress distributions obtained by mesoscopic scale FEM analysis with correspondence to macroscale stress-strain curves obtained by compression tests<sup>15)</sup>.**

burner was analyzed using the brittle material model, and the calculated crack strain distribution is compared with the crack of the sample after the test<sup>14)</sup>. The difference between the crack position and the crack degree for the three types of materials is relatively well reproduced.

Fracture occurs in the material not only in macro-scale shown in the above example but also in micro-scale, and the micro-scale cracking influences to the mechanical behavior in macro-scale. **Fig.5** is an example of the numerical analysis<sup>15)</sup> using a finite element model that reflects microstructure composing by aggregates and voids based on X-ray CT (computer tomography) images. When compressive stress exceeding the limit of elasticity is applied to the material, fine cracks occurred around the aggregates and voids on the microscopic scale, and the slope of the stress-strain curve becomes small on the macroscopic scale, and the apparent softening behavior appear.

#### 4 Testing and analytical technologies on the corrosion of refractories

Refractories are susceptible to erosion due to chemical reactions because they are used at temperatures higher than several hundreds of degrees Celsius. In particular, since refractories for iron and steelmaking process are used in the condition of the higher reactivity with molten slag and metal, the life of them is apt to be limited by the chemical erosion. Oxides, as the main components of the refractories, are easy to wet and dissolve

潤により損耗が助長される。炭素含有耐火物においては、炭素原料の大気による酸化や、メタルとの反応や耐火物の内部反応による還元等が損耗を加速する要因となる。実機においては、これらの現象が溶鋼・スラグ流動下で起き、溶鋼及びスラグ成分の変化や、温度変化も伴う。その上、前述したような熱応力破壊等の現象も加わる。このように非常に複雑な現象が起きながら耐火物は損耗していくため、何が損耗の主要因であるかを特定することには困難を伴う。このように、実機の結果と関連のある耐食性評価手法の確立は重要であることから、当社では様々な評価解析技術を開発してきた。以下は、当社で開発された評価法や解析技術について概説する。

#### 4・1 溶融酸化物との高温反応

溶融酸化物との高温反応は耐火物の最も主要な溶損要因であり、旧来より回転侵食法や、高周波誘導炉を用いた内張り法・浸漬法によるスラグとの反応試験が行われている。当社においても、回転侵食試験や高周波誘導炉を用いた試験のスラグ成分、温度条件の様々な工夫による検討が行われてきた<sup>16,17)</sup>。回転侵食試験、高周波誘導炉を用いた試験以外にも、RH-OB 操業、使用後酸素洗浄等による酸化鉄 (FeO) による侵食を模擬可能な高温酸素洗浄試験や、溶融スラグによる摩耗を再現可能なスラグ溶射試験等も検討されている<sup>18,19)</sup>。

耐火物原料を想定した基板と、溶融スラグとの反応を観察する基礎的研究として、溶鋼鍋用のアルミナ-マグネシア系、アルミナ-スピネル系それぞれのキャストブル中のスピネルを想定した焼結体とスラグとの反応試験を行っている。その結果、アルミナ-マグネシア系に含まれるアルミナリッチスピネルは、化学量論組成のスピネルと比較して濡れ広がりにくいことがわかった<sup>20)</sup>。これは、Fe 成分の侵入に対し  $Al_2O_3$  成分の排出が多く、溶融スラグの粘度が上がりやすいためと考えられ、実機においてアルミナ-マグネシア系が高耐食性を示すことが多いこと合致している。

また、当社では、熱力学データベースを用いて平衡状態を計算する CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) 法の代表的なソフトウェアである FactSage<sup>TM 21)</sup> を 2001 年より導入し、今日に至るまで研究開発に活用している。キャストブルへのスラグ浸

to the slag. In the case of non-carbon refractories, corrosion proceeds with slag penetration due to capillary action since the carbon is hard to wet against the slag. Furthermore, oxidation of the carbon raw material in the air atmosphere, reduction by reaction with metal and internal reaction of the refractories, etc. are factors accelerating the erosion. These phenomena occur in the actual operations under the flow of molten steel and slag, and are also accompanied by both changes in the components of the melts and the temperature. In addition, the influence of the thermal stress described above is also added. So, since the corrosion occurs in highly complicated manner, it is difficult to specify what is the main factor of corrosion. Since it is important to establish test method for corrosion resistance in accordance with the actual operations, we have developed various testing and analytical technologies on the corrosion of refractories. The following reviews the testing methods and analytical technologies of the refractories developed in our company.

#### 4・1 Reaction with oxide melts at high temperatures

Reaction with oxide melts at high temperatures are the most major corrosion factor of refractories, and reaction tests with slag have been conducted from the past by rotary erosion method by lining or immersing sample in the molten slag bath with a high-frequency induction heating system. As example of the methodology, we have studied such as slag components and temperature conditions in rotary erosion tests and tests using a high frequency induction furnace<sup>16,17)</sup>. Other than them, we have developed the oxygen cleaning test to simulate the erosion caused by the iron oxide (FeO) and the slag injection test to simulate the erosion wear caused by molten slag<sup>18,19)</sup>.

In addition, a reaction test between a sintered body assuming spinels in the castables and the slag was performed as one of the basic studies. As a result, it was found that the alumin-rich spinel contained in the alumina-magnesia system was hard to spread by wetting compared to the stoichiometric spinel. This occurred by the high viscosity of the molten slag with increased  $Al_2O_3$  and decreased Fe components, and agree that alumina-magnesia systems have high corrosion resistance in the actual use<sup>20)</sup>.

We have introduced the typical CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) software FactSage<sup>TM 21)</sup> that can calculate the equilibrium state using a thermodynamic database since 2001 and used for research and development works to date.

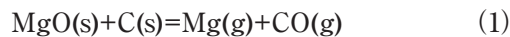
The simulation was performed in which only the liquid phase generated by the reaction between the alumina-magnesia system castable and the slag penetrates into the pores. As a result, most of the FeO component in the slag incorporated into the spinel solid solution, and most of the CaO is trapped as  $CaO \cdot 6Al_2O_3$ . And the CaO/SiO<sub>2</sub> ratio gradually decreases as it penetrates into



潤現象に対しては、アルミナ-マグネシア系キャストブルとスラグとの間で生成した液相成分をキャストブル内部の気孔へ浸潤させるシミュレーションを行っている。その結果、スラグ中の大部分のFeOはspinelに固溶し、多くのCaOはCaO・6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としてトラップされ、内部へ浸潤するにつれ徐々にC/Sが小さくなった(図6)。また、MgO含有量が5-10 mass%で最も浸潤が小さくなり、ラボ評価や実機での状況と合う結果が得られた<sup>22,23)</sup>。

#### 4・2 熔融メタルや気相との高温反応

熔融メタル-耐火物間反応の耐火物への影響として、転炉での精錬時や高酸素鋼 casting 時等の高酸素ポテンシャル環境下では、FeOによる侵食が、溶銑やAl-killed鋼等と接する低酸素ポテンシャル環境下では、SiO<sub>2</sub>のような比較的酸素親和力の低い酸化物の還元による組織脆化が考えられる。還元による組織脆化については、MgO-C れんがのマグ・カーボン反応



に代表されるように、耐火物内にC, Al, Si等の酸素分圧を下げる成分が共存している状態で温度が上昇すると、耐火物の内部反応によっても発生し得る。

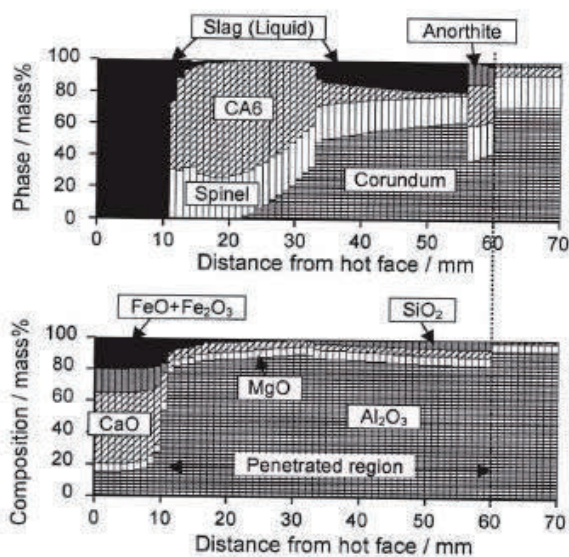
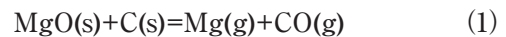


Fig. 6 Phase and Chemical Composition Predicted by thermodynamic simulation of slag penetration using CALPHAD software (FactSage™)<sup>22)</sup>.

the interior (Fig.6). Also, the penetration depth became the smallest when the MgO content of the castable was 5-10 mass%, and the results were consistent with those obtained in the laboratory and the actual use<sup>22,23)</sup>.

#### 4・2 Reaction with the molten metal or gas at high temperatures

As the effect of the reaction with the molten metal on the corrosion resistance of the refractories, the erosion due to FeO in a high oxygen potential environment, occurring when refining in a converter or casting high oxygen steel, and the embrittlement due to reduction of the oxides which have relatively low oxygen affinity like SiO<sub>2</sub> in a low oxygen potential environment contacting with molten pig iron or Al-killed steel are considered. Embrittlement by the reduction can also occur due to internal reactions of the refractories when the temperature rises together with components that lower the oxygen partial pressure, such as C, Al and Si, in the refractories as represented by following magnesia-carbon reaction (1) in the MgO-C refractories:



For testing of reactivity under a low oxygen potential environment simulating actual operation, reactions under the various oxygen concentration

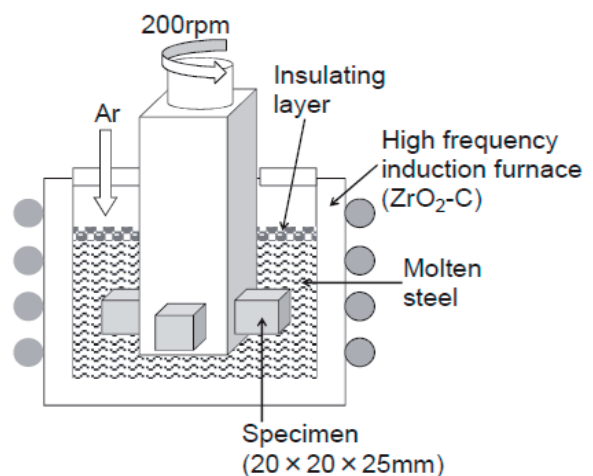


Fig.7 Schematic diagram of stirring test equipment for evaluating corrosion resistance and alumina clogging resistance.

実使用を模擬した低酸素ポテンシャル下における反応性の評価としては、高炉用ハイアルミナれんがと溶銑<sup>24)</sup>、二次精錬用マグクロれんがと Al<sup>25)</sup>、SN プレートと溶銑、溶鋼、コークスブリーズ中の雰囲気や、真空下での反応<sup>26)</sup>など、様々な酸素濃度の条件についての検討がなされ、使用中の組織劣化に対しどのような要因が関与しているかを調査している。

さらに当社では、20 mm × 20 mm と小さいサンプルのみで4種の材質を同時に溶鋼流動下での耐食性を評価可能な溶鋼攪拌試験法を開発した(図7)<sup>27,28)</sup>。この手法は鋼中酸素や、鋼中介在物との反応を模擬するのに適しており、高酸素濃度の溶鋼に対する MgO-C れんがの損耗や、種々の鋼種に対するロングノズル及び浸漬ノズル内孔材質の損耗の簡便かつ高精度な比較評価が可能になった<sup>29-31)</sup>。

#### 4.3 スラグ/メタル界面における反応

高炉の樋におけるメタルライン部<sup>32-35)</sup>や、浸漬ノズルのパウダーライン部<sup>36,37)</sup>のような、炭素含有耐火物のスラグ/メタル界面では、マランゴニ効果による局部溶損が発生することが知られている。パウダーライン部のジルコニア-グラファイト質耐火物(ZG)に関しては、メタル中の酸素濃度が耐食性に及ぼす影響<sup>38,39)</sup>が報告されている。これに加え、当社では溶銑、溶鋼を用いた場合での比較実験を行ったところ ZG 中の炭素含有量と耐食性の関係が逆転した<sup>40)</sup>ことから、溶鉄中炭素濃度の影響があることを見出した。更に、局部溶損の理論との関連を調べるために、スラグ/メタル界面における濡れ性の変化を計算したところ、溶鉄中炭素濃度が上昇すると、黒鉛にメタルが濡れにくくなる事により、スラグに侵食される時間が長くなることがわかった<sup>41)</sup>。また、この関係を用いて溶損シミュレーションを行ったところ、1次元のシミュレーションでは溶鉄中炭素濃度が上昇しても ZG 中の炭素含有量と耐食性の関係が逆転しなかったが、セルオートマトン法を用いた2次元のシミュレーション(図8, 図9)では逆転現象を再現することができた<sup>42)</sup>。これら数値的な考察により、耐食性評価の精度向上と、スラグ/メタル界面における耐火物損耗の現象の理解が進んでいる。

conditions were examined to understand factors affecting on the microstructural embrittlement in the actual operations such as high-alumina bricks used in the blast furnace with molten pig iron<sup>24)</sup>, magnesia-chrome brick for secondary refining with Al<sup>25)</sup> and SN plates contacting both molten pig iron and steel, coke breeze, and under vacuum condition<sup>26)</sup>.

We have developed the stirring test method that can test the corrosion resistance of four types of materials simultaneously under the molten steel flow using only a small sample of 20 mm × 20 mm (Fig.7)<sup>27,28)</sup>. And this method enables simple and highly accurate testing of the corrosion of MgO-C bricks by molten steel with high oxygen concentration and the corrosion of inner materials of ladle shroud or submerged entry nozzle (SEN) by various steel types<sup>29-31)</sup>.

#### 4.3 Reaction at the slag/metal interface

It is known that the Marangoni effect causes local corrosion at the slag/metal interface of the oxide-carbon composite refractories, as in the cases of the metal line part in trough of the blast furnace<sup>33-35)</sup> and the powder line part in the SEN<sup>36,37)</sup>. Regarding on the ZrO<sub>2</sub>-C (zirconia-graphite) refractories (ZG) applied to the powder line part, the effect of the oxygen concentration in molten steel on the corrosion resistance has been reported<sup>38,39)</sup>. We conducted in addition the comparable experiment using both molten metal of pig iron and steel, and found that the corrosion resistance of ZG was reversed by the carbon content of the ZG against both types of molten metal<sup>40)</sup>, indicating the influence of the carbon concentration in the molten metal. Furthermore, to investigate the correlation with the theory of local corrosion, we calculated the change in wettability at the slag/metal interface, and it was found that the higher carbon concentration in the molten metal lowers the wettability of graphite against metal, and the refractory material is eroded by slag longer<sup>41)</sup>. In addition, the corrosion simulation was performed using this relationship. In the one-dimensional simulation, the relationship between the carbon content of the ZG and the corrosion resistance did not reverse even if the carbon concentration in the molten metal increased, namely, the experimental facts were not able to explain by the simulation. However, the two-dimensional simulation by cellular automaton method (Fig.8 and Fig.9) could reproduce the reversal phenomena<sup>42)</sup>. From these numerical calculations, the accuracy of testing on the corrosion resistance has been improved and the understanding of the corrosion phenomenon of refractories at the slag/metal interface has been advanced.

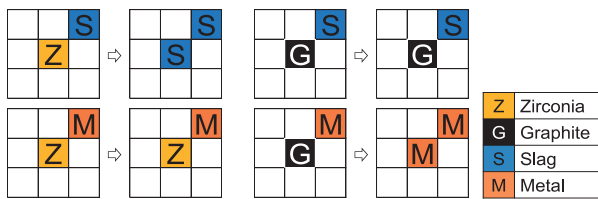


Fig. 8 Cell rules of the two-dimensional corrosion simulation by cellular automaton method<sup>42)</sup>.

## 5 機能性に関する評価解析技術

製鋼プロセスにおける精錬～連続鋳造工程においては、ポーラスプラグ、SNプレート、浸漬ノズルのような特定の機能を期待された機能性耐火物が用いられる。これらの耐火物の性能評価としては、前項までに述べた特性に加え、特定の機能に関する評価解析技術も重要であり、様々な手法が開発されている。

### 5.1 注入系耐火物の溶鋼流動評価

連続鋳造工程のうち、タンディッシュから連続鋳造モールドへ注入する部位には、タンディッシュノズル、SNノズル、SNプレート、浸漬ノズル等が用いられる。これらの注入系に用いられる耐火物の形状は、鋳型内流動に大きな影響を及ぼす。鋳型内流動を適切に制御出来なければ、鋳片への気泡、介在物、モールドパウダー混入による鋳片品位低下や、不均一な凝固シェル形成によるブレイクアウト発生等の重大なトラブルに繋がりがかねない。そのため、当社では、1980年代から水モデル実験装置を導入し、有限体積法ソルバによる数値計算と併用することでノズルやモールド内部の流れを可視化し、高品位かつ高生産性の製鋼プロセスに貢献してきた。ここでは、損失エネルギー最小化理論に基づいて設計されたノズルについての応用例を紹介したい<sup>43,44)</sup>。

理想流体の流線に沿ったエネルギー保存則 (Bernoulliの法則) 及び流体の連続性から、形状損失や粘性損失が十分小さい理想的環境下の半径  $R$  の円筒ノズルにおいては、ヘッド  $H$  を用いて、

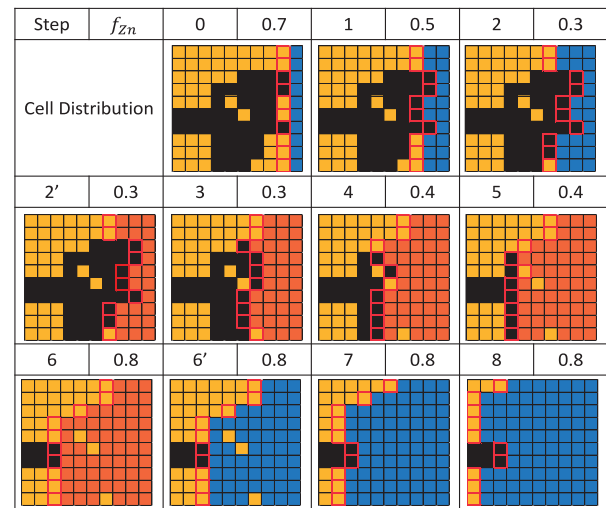


Fig. 9 Illustration of the corrosion simulation step by step<sup>42)</sup>.

## 5 Testing and analytical technology for functional refractories

In the steelmaking process from refining to continuous casting, various functions with special refractories are used. They are tundish (TD) nozzle, porous plug, sliding nozzle (SN) plate, and the submerged entry nozzle (SEN). For testing these refractories, in addition to the characteristics described in the above, testing and analytical technology for the specific functions are also important, and various methods have been developed.

### 5.1 Flow analysis for molten steel teeming refractories

In the continuous casting process, the TD nozzle, the SN plate, and the SEN are used for the parts to cast the molten steel from the TD into the continuous casting mold. The shape of the refractories used in the continuous casting systems has an important role to control the molten steel flow in the casting mold. Poor control of the molten steel flow can lead to serious troubles such as low cleanliness of the cast slab with contaminations of air bubble, inclusion, and mold powder, resulting in the breakout of the operation due to uneven solidified shell formation. To avoid the serious situation arising, we have introduced the water model experimental apparatus since 1980s and used it together with numerical calculation with the finite volume solver to visualize the flow inside the nozzle and mold. We have contributed to a high-quality and high-productivity steelmaking process with providing high quality teeming system refractories developed by using these experimental and analytical tools. Now, we would like to introduce the examples of applications for the nozzles designed based on the "minimizing energy loss theory"<sup>43,44)</sup>.

In general, from the law of conservation of energy (Bernoulli's law) along the streamline of an ideal fluid in the radius  $R$  of the cylindrical nozzle, the energy loss is

$$R \propto H^{\frac{1}{4}} \quad (2)$$

となるノズル内孔形状でエネルギー損失を最小とする。これは、損失エネルギーを最小化するノズル形状を初めて数式で表したものであり、4次曲線であることがわかる。より一般的に考えると、出口側の主流以外の成分の運動エネルギーや、Bernoulliの法則で考慮されていない粘性損失を考慮し、

$$R \propto H^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

とかける。この理論を用いて上部ノズル及び浸漬ノズルの形状設計を行い、流体解析や水モデル実験による検証を行った。

まず、有限体積法ソルバFluent<sup>45)</sup>を用いた流体解析を行い、曲線の次数nの最適化を行った。その結果、上部ノズル、浸漬ノズルとも、n=4、すなわち、4次曲線で最も均一な速度分布が得られることを見出した。この理論に基づき設計された浸漬ノズルと、従来の浸漬ノズルに対し、FLUENTを用いて流体解析を行い得られたモールド中心断面における吐出流速分布を図10に示す。図10(a)から、従来形状の浸漬ノズルでは、吐出口下部の流速が速く、吐出流はほぼ直線的に左右のモールド壁に衝突している。また、吐出孔上部に発生する負圧に起因するメニスカスから吐出孔への流動も見られる。それに対し、図10(b)を見ると、吐出流が均一かつ低速となっており、左右のモールド壁への衝突流速も低減している。また、ノズル内孔の乱流エネルギーも低減していることが分かり、アルミナ付着低減効果が期待されることがわかった。

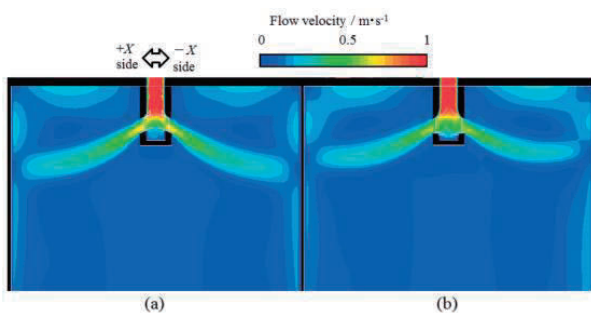


Fig. 10 Flow velocity distribution of the molten steel poured into the mould through the SEN located upper center part of the images for (a) conventional type nozzle and (b) newly designed one<sup>44)</sup>.

minimized under following equation (2) using the head H:

$$R \propto H^{\frac{1}{4}} \quad (2)$$

A curve representing the shape of the nozzle bore profile where the energy loss is minimized is expressed by a mathematical at the first in the world with quartic function. More generally, considering the kinetic energy of components other than the main flow at the outlet side and the sum of viscous losses not taken into account by Bernoulli's law, equation (2) is expressed as follows:

$$R \propto H^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

We have designed the shape of the tundish nozzle and the SEN using this theory, and verification was performed by the computational fluid dynamics (CFD) and the water model experiment.

First, fluid analysis was performed using the finite volume solver Fluent<sup>45)</sup>, and the degree n of the curve was optimized. As a result, we found that n=4 (quartic curve) provides the most uniform velocity distribution for both TD nozzle and SEN. Fig.10 shows the outlet flow velocity distribution at the center section of the mold obtained by fluid analysis on the newly designed SEN based on this theory and the conventionally designed SEN using FLUENT. From Fig.10 (a), it can be seen that the flow velocity at the lower part of the outlet port is high, and the outlet flow collides with the side walls almost linearly in conventional type SEN. In addition, a flow from the meniscus to the outlet port due to the negative pressure generated upper side of the outlet port is also observed. On the contrary, in Fig.10 (b), the outlet flow is uniform and lower velocity, and the collision flow velocity on the side walls is also reduced. Further, it was found that the turbulent energy of the nozzle inner was also reduced, and so it is expected to reduce alumina adhesion on the nozzle. Next, we performed a water model experiment and visualized the flow velocity distribution by particle image

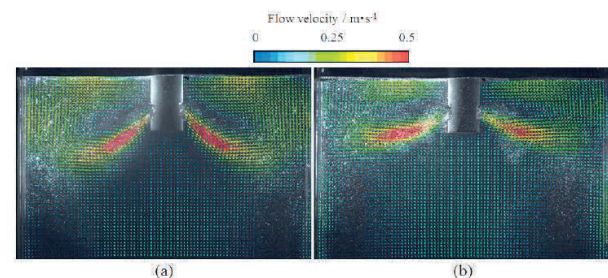


Fig. 11 Particle image velocimetry (PIV) expressing water flow from the SEN located upper center part in the water model experiments as calculated average measured data during 1 min measuring term for (a) conventional type nozzle and (b) newly designed one<sup>44)</sup>.

さらに、水モデル実験を行い、Particle Image Velocimetry(PIV)により流速分布を可視化したところ、ほぼ同じ流動状態が確認された(図11)。この設計を用いたノズルの実機試験の結果、アルミナ付着抑制効果が確認されている。

### 5・2 浸漬ノズル内孔のアルミナ付着性評価

連続鋳造工程で用いられる浸漬ノズル内孔のアルミナ付着は、操業の安定性を損なう厄介な現象であり、浸漬ノズルの主要な寿命律速要因のひとつである。当社では、前述の溶鋼攪拌試験法(図7)<sup>27)</sup>により簡便かつ高精度にアルミナ付着性を評価できることを見出している<sup>46)</sup>。炭素含有量を29 vol%に統一したMgO-C、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-C材質を作製し、静止条件と攪拌下条件で溶鋼攪拌試験法によりアルミナ付着量を評価した結果、MgO-C < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Cの順にアルミナ付着量が小さかった。一般的にシリカ含有材質よりもノンシリカ材質の方が耐火物側からのガス発生がし難く、アルミナ付着しにくい事が知られていることから、本試験法は実機の傾向を簡便に再現可能な手法であると言える。更に、MgO-C材質はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C材質よりもアルミナ付着量が小さいため、アルミナ付着対策として有効な材質である事を見出している。

### 5・3 ポーラスプラグのメタル浸潤性評価

ポーラスプラグは、溶鋼鍋等の底部に取り付けられ、ガス吹きを行う耐火物であり、機能上多孔体組織を成しているため、ガス吹きを止めると溶鋼静圧によりメタルがれんがへと浸潤していく。メタルが浸潤するとガス吹き機能に支障をきたすため、メタル浸潤現象の評価はポーラスプラグの寿命向上を図る上で重要である。当社では、九州工業大学との共同研究により、X線ラジオグラフィ像を用いたメタル浸潤現象のその場観察実験を行い、メタル浸潤が起きる過程をはじめて明らかにした<sup>47,48)</sup>。近年では、ポーラスれんがに対しX線CT法を適用し、耐火物組織中の気孔の3次元的な構造の可視化に成功した(図12)<sup>49)</sup>。また、得られた3次元的な気孔構造を用い、流体解析により溶鋼を気孔へ浸潤させるシミュレーションも可能となった。さらに、メタル浸潤した後の組織をX線CT撮影することで、メタルが浸潤した気孔とメタルが浸潤していない気孔の峻別ができた。これらの結

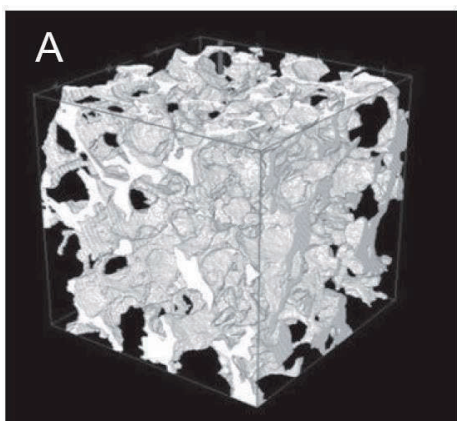
velocimetry (PIV)。As a result, almost the same flow state was observed compared with the result of CFD (Fig.11)。As a result of field test of the nozzle using this design, the suppression of the alumina adhesion on the nozzle has been confirmed.

### 5・2 Alumina adhesion on the inner bore of SEN

The alumina adhesion on the inner bore of the SEN is a troublesome phenomenon that lowers the stability of operation and is one of the main life-determining factors of the SEN. We have found that the alumina adhesion can be assessed simply and accurately by the molten steel stirring test method (Fig.7)<sup>27)</sup> described previously. We prepared MgO-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-C materials with the carbon content unified to 29 vol%, and the alumina adhesion amount was assessed by the molten steel stirring test method under static and stirring conditions. As a result, in comparison among these materials, the amount of alumina adhesion was smaller in the order of MgO-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-C. Since it is generally known that non-silica materials are hard to adhere the alumina due mainly to less formation of gaseous phase when contacting to the molten steel. Therefore, this is a method that can easily reproduce the results obtained in the actual operation. Furthermore, the application of the MgO-C material to the nozzles is effective countermeasure for the alumina adhesion, since the less amount of alumina adhered on the material compared to the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C material.

### 5・3 Metal penetration into the porous plug

Porous plug is a type of refractories that is installed on the bottom of steel ladle or the like to blow gas into molten steel, and has a porous structure with the function of blowing the gas. So, when the gas blowing is stopped, the molten metal penetrates into the pores in the plug due to the static pressure. If the molten steel penetrates, the gas blowing function is impaired, so that the testing of the resistance to penetration of the molten steel is important for improving the performance of the porous plug. Through joint research program with the Kyushu Institute of Technology, we have conducted in-situ observation experiments of the molten metal penetration phenomena using X-ray radiographic images, and clarified the process of the metal penetration for the first time<sup>43)</sup>. In recent years, we applied X-ray computed tomography (CT) to porous materials for the first time, and succeeded in visualizing the three-dimensional structure of pores in the refractories (Fig.12)<sup>49)</sup>. In addition, using the obtained three-dimensional pore structure, a simulation of molten steel penetration into the pores by computational fluid dynamics (CFD) became possible. In addition, X-ray CT imaging of the after the molten metal penetration made it



**Fig.12 Three-dimensional representation of the pore of the porous brick for gas purging plug measured by X-ray CT<sup>50)</sup>.**

果から、気孔径分布が広いポーラスレンがには、メタル浸潤実験ではまばらにメタルが浸潤し、気孔径分布が狭いポーラスレンがには均一に浸潤しており、流体解析ではこれと一致する傾向が得られた<sup>50)</sup>。このように、メタル浸潤現象の理解には耐火物組織の3次元的理解が有効であることが分かる。現在は、これらの知見から理想的な3次元組織と、その実現手法を探索し、さらなる高耐用なポーラスプラグの開発を進めている。

## 6 結言

本報では、各種耐火物の評価解析技術について概説した。耐火物の使用条件や求められる特性は多岐に渡るため、当社ではそれらに対応すべく様々な評価解析技術を開発してきた。評価技術は後の開発方針そのものを左右する重要な技術であるため、今後も、実機の現象を再現でき、かつ実験室スケールで実現可能な評価手法の開発と、実現象の解明につながる解析手法の開発に努め、より良い耐火物を開発していく。

## 参考文献

- 1) 片岡稔, 神田美津夫: 耐火物, **49** [4] 215-225 (1997).
- 2) 前野翔平, 松尾修造, 吉富丈記, 北沢 浩, 西上泰 総, 武田真一: 耐火材料, **163** 57-62 (2015).
- 3) 武田真一: 耐火物, **67** [5] 260-268 (2015).

possible to distinguish the pores penetrated metal from those without the penetrating metal. From these results, it can be seen that in porous materials with a broad pore size distribution, metal penetrate sparsely in the metal penetration test, and these with a narrow pore size distribution penetrate uniformly. This result has also confirmed by the analysis using the CFD<sup>50)</sup>. Thus, it is clear that a three-dimensional analysis of the structure of refractory material is effective for understanding the metal penetration phenomenon. Based on those findings, we are now aiming to develop to the higher quality porous plug by exploring an ideal three-dimensional structure and method to realize it.

## 6 Conclusions

In the present article, we reviewed testing and analytical technologies on the refractories. Since the operating conditions and required characteristics of the refractories vary widely, we have developed various testing and analytical technologies to satisfy these requirements. Technologies for testing refractories are important since they determine the development objective themselves in the future. Therefore, we will continue to develop the higher quality refractories through devising the testing and analytical methods that can be reproduced the phenomena of the actual use on the laboratory scale with resulting in that will lead to clarification the better understanding of the phenomena occurring in the actual use of the refractories.

## References

- 1) Minoru Kataoka and Mitsuo Kanda : Taikabutsu, **49** [4] 215-225 (1997).
- 2) Shohei Maeno, Shuzo Matsuo, Jyouki Yoshitomi, Yutaka Kitazawa, Yasufusa Nishigami and Shinichi Takeda : Taikazairyo, **163** 57-62 (2015).
- 3) Shinichi Takeda : Taikabutsu, **67** [5] 260-268 (2015).
- 4) Hidetoshi Kamio : Taikabutsu, **70** [9] 465-471

- 4) 神尾英俊：耐火物，**70** [9] 465-471 (2018).
- 5) H. Kamio: UNITECR 2011 Proceedings 2-B1-2 (2011).
- 6) H. Kamio, Y. Sasatani and M. Sugawara, UNITECR 2011 Proceedings 1-D-14 (2011).
- 7) 細木亮太, 神尾英俊, 辻陽一：耐火物，**70** [7] 264-274 (2019).
- 8) 餅田充子, 宮本裕之, 佐坂勲穂, 古里功, 原田正博：耐火物，**46** [8] 404-411 (1994).
- 9) 千々岩駿, 赤峰経一郎, 神尾英俊, 続木哲生, 森川勝美, 平初雄：耐火物，**68** [3] 131 (2016).
- 10) 神尾英俊, 辻陽一, 北沢浩, 平初雄：耐火物，**68** [10] 466 (2016).
- 11) 菅原光男, 瓜田祐輔, 片岡稔, 萩原世也, 中垣通彦：耐火物，**50** [5] 265-274 (1998).
- 12) 久保田裕, 瓜田祐輔, 菅原光男, 片岡稔, 萩原世也, 中垣通彦：耐火物，**51** [9] 474-483 (1999).
- 13) 菅原光男, 宮本裕之, 瓜田祐輔, 片岡稔, 大和次夫, 萩原世也, 中垣通彦：耐火物，**53** [5] 266-273 (2001).
- 14) 神尾英俊, 中村仁, 菅原光男, 加山恒夫：耐火物，**60** [3] 149 (2008).
- 15) 神尾英俊, 萩原世也, 只野裕一, 菅原光男, 加山恒夫：耐火物，**61** [10] 537-547 (2009).
- 16) 武田耕太郎, 野々部和男, 高長茂幸, 高橋宏邦：耐火物，**51** [10] 528-535 (1999).
- 17) 田中雅人, 細川清弘, 山本哲夫, 清水勇：耐火物，**51** [10] 558-559 (1999).
- 18) 山本芳範, 佐坂勲穂, 吉富丈記：耐火物，**54** [1] 33-34 (2002).
- 19) 淵本博之, 波多江英一郎, 保木井利之, 浅野敬輔：耐火物，**59** [2] 92-93 (2007).
- 20) 貞富善喬, 岩下和俊, 加山恒夫, 榎本尚也, 北条純一：耐火材料，**157** 61-69 (2009).
- 21) FactSage: <http://www.factsage.com>
- 22) 合田広治：耐火物，**64** [3] 141 (2012).
- 23) 合田広治：耐火物，**65** [3] 134 (2013).
- 24) 三島昌昭, 吉富丈記, 加山恒夫：耐火物，**63** [1] 34-35 (2011).
- 25) 玉木健之, 後藤潔, 森川勝美：耐火材料，**165** 64-70 (2017).
- 26) 赤峰経一郎, 牧野太郎, 溝部有人, 後藤潔, 森川勝美：耐火材料，**165** 40-54 (2017).
- (2018).
- 5) H. Kamio: UNITECR 2011 Proceedings 2-B1-2 (2011).
- 6) H. Kamio, Y. Sasatani and M. Sugawara, UNITECR 2011 Proceedings 1-D-14 (2011).
- 7) Ryota Hosogi, Hidetoshi Kamio and Yoichi Tsuji : Taikabutsu, **70** [7] 264-274 (2019).
- 8) Mitsuko Mochida, Hiroyuki Miyamoto, Isao Sasaka, Isao Furusato and Masahiro Harada : Taikabutsu, **46** [8] 404-411 (1994).
- 9) Shun Chijiwa, Keiichiro Akamine, Hidetoshi Kamio, Tetsuo Tsuduki, Katsumi Morikawa and Hatsuo Taira : Taikabutsu, **68** [3] 131 (2016).
- 10) Hidetoshi Kamio, Yoichi Tsuji, Yutaka Kitazawa and Hatsuo Kayama : Taikabutsu, **68** [10] 466 (2016).
- 11) Mitsuo Sugawara, Yusuke Urita, Minoru Kataoka, Seiya Hagihara and Michihiko Nakagaki : Taikabutsu, **50** [5] 265-274 (1998).
- 12) Hiroshi Kubota, Yusuke Urita, Mitsuo Sugawara, Minoru Kataoka, Seiya Hagihara and Michihiko Nakagaki : Taikabutsu, **51** [9] 474-483 (1999).
- 13) Mitsuo Sugawara, Hiroyuki Miyamoto, Yusuke Urita, Minoru Kataoka, Tsugio Yamato, Seiya Hagihara and Michihiko Nakagaki : Taikabutsu, **53** [5] 266-273 (2001).
- 14) Hidetoshi Kamio, Hitoshi Nakamura, Mitsuo Sugawara and Tsuneo Kayama : Taikabutsu, **60** [3] 149 (2008).
- 15) Hidetoshi Kamio, Seiya Hagihara, Yuichi Tadano, Mitsuo Sugawara and Tsuneo Kayama : Taikabutsu, **61** [10] 537-547 (2009).
- 16) Kotaro Takeda, Kazuo Nonobe, Shigeyuki Takanaga and Hirokuni Takahashi : Taikabutsu, **51** [10] 528-535 (1999).
- 17) Masato Tanaka, Kiyohiro Hosokawa, Tetsuo Yamamoto and Isamu Shimizu : Taikabutsu, **51** [10] 558-559 (1999).
- 18) Yoshinori Yamamoto, Isao Sasaka and Jyouki Yoshitomi : Taikabutsu, **54** [1] 33-34 (2002).
- 19) Hiroyuki Fuchimoto, Eiichiro Hatae, Toshiyuki Hokii and Keisuke Asano : Taikabutsu, **59** [2] 92-93 (2007).
- 20) Yoshitaka Sadatomi, Kazutoshi Iwashita, Tsuneo Kayama, Naoya Enomoto and Junichi Hojo : Taikazairyo, **157** 61-69 (2009).
- 21) FactSage: <http://www.factsage.com>
- 22) Koji Goda : Taikabutsu, **64** [3] 141 (2012).
- 23) Koji Goda : Taikabutsu, **65** [3] 134 (2013).
- 24) Masaaki Mishima, Jyouki Yoshitomi, Tsuneo Kayama : Taikabutsu, **63** [1] 34-35 (2011).
- 25) Kenji Tamaki, Kiyoshi Goto and Katsumi Morikawa : Taikazairyo, **165** 64-70 (2017).
- 26) Keiichiro Akamine, Taro Makino, Arito Mizobe, Kiyoshi Goto and Katsumi Morikawa : Taikazairyo, **165** 40-54 (2017).

- 27)古賀沙絵子, 天野次朗, 森川勝美, 浅野敬輔:  
耐火物, **57** [9] 485-489 (2005).
- 28)古賀沙絵子, 天野次朗, 森川勝美, 浅野敬輔:  
耐火材料, **154** 26-31 (2006).
- 29)佐々木昭成, 松本成史, 森川勝美, 吉富丈記:  
耐火材料, **162** 36-44 (2014).
- 30)富田雄也, 田中雅人, 平初雄:耐火物, **69** [1]  
44-45 (2017).
- 31)李玲, 佐々木昭成, 森川勝美:耐火材料, **165**  
11-24 (2017).
- 32)向井楠宏, 吉富丈記, 原田力, 古海宏一, 藤  
本章一郎:鉄と鋼, **70** [6] 541-548 (1984).
- 33)向井楠宏, 増田竜彦, 吉富丈記, 原田力, 藤本  
章一郎:鉄と鋼, **70** [8] 823-830 (1984).
- 34)吉富丈記, 平櫛敬資, 向井楠宏:鉄と鋼, **73** [11]  
1535-1542 (1987).
- 35)吉富丈記, 原田力, 平櫛敬資, 向井楠宏:鉄と鋼,  
**72** [3] 411-418 (1986).
- 36)K. Mukai, J. M. Toguri and J. Yoshitomi:  
Canadian Metallurgical Quarterly, **25** [4] 265-  
275 (1986).
- 37)K. Mukai, J. M. Toguri, N. M. Stubina and J.  
Yoshitomi: ISIJ International, **29** [6] 469-476  
(1989).
- 38)A. F. Dick, X. Yu, R. J. Pomfret and K. S.  
Coley: ISIJ Int., **37** [2] 102-108 (1997).
- 39)新妻宏泰, 森脇宏治, 林焯:品川技報, **57** 19-60  
(2014).
- 40)松本成史, 脇田保, 森川勝美, 平初雄, 向井  
楠宏:耐火物, **68** [1] 9-16 (2016).
- 41)松本成史, 脇田保, 森川勝美, 平初雄, 向井  
楠宏:第3回鉄鋼用耐火物専門委員会報告集  
pp.38-48 (2015).
- 42)S. Matsumoto, T. Wakita, K. Goto, K. Gouda  
and K. Morikawa: UNITECR 2019  
Proceedings (2019).
- 43)溝部有人, 安田隆博, 続木哲生, 栗栖讓二, 有  
光英三郎:耐火物, **63** [2] 65-72 (2011).
- 44)溝部有人, 立川孝一, 栗栖讓二, 植木正憲:耐  
火物, **69** [2] 58-66 (2017).
- 45)ANSYS Fluent: [https://www.ansys.com/en-  
gb/products/fluids/ansys-fluent](https://www.ansys.com/en-gb/products/fluids/ansys-fluent)
- 46)李玲, 佐々木昭成, 森川勝美:耐火材料, **166**
- 27) Saeko Koga, Jiro Amano, Katsumi Morikawa and  
Keisuke Asano: Taikabutsu, **57** [9] 485-489 (2005).
- 28) Saeko Koga, Jiro Amano, Katsumi Morikawa and  
Keisuke Asano: Taikazairyō, **154** 26-31 (2006).
- 29) Akinari Sasaki, Shigefumi Matsumoto, Katsumi  
Morikawa and Jyouki Yoshitomi: Taikazairyō, **162**  
36-44 (2014).
- 30) Yuya Tomita, Masato Tanaka and Hatsuo Taira:  
Taikabutsu, **69** [1] 44-45 (2017).
- 31) Li Ling, Akinari Sasaki and Katsumi Morikawa:  
Taikazairyō, **165** 11-24 (2017)
- 32) Kusuhiro Mukai, Jyouki Yoshitomi, Tsutomu  
Harada, Koichi Furumi and Shoichiro Fujimoto:  
Tetsu-to-Hagane, **70** [6] 541-548 (1984).
- 33) Kusuhiro Mukai, Tatsuhiko Masuda, Jyouki  
Yoshitomi, Tsutomu Harada and Shoichiro Fujimoto:  
Tetsu-to-Hagane, **70** [8] 823-830 (1984).
- 34) Jyouki Yoshitomi, Keisuke Hiragushi and Kusuhiro  
Mukai: Tetsu-to-Hagane, **73** [11] 1535-1542 (1987).
- 35) Jyouki Yoshitomi, Tsutomu Harada, Keisuke  
Hiragushi, Kusuhiro Mukai: Tetsu-to-Hagane, **72**  
[3] 411-418 (1986).
- 36) K. Mukai, J. M. Toguri and J. Yoshitomi: Canadian  
Metallurgical Quarterly, **25** [4] 265-275 (1986).
- 37) K. Mukai, J. M. Toguri, N. M. Stubina and J.  
Yoshitomi: ISIJ International, **29** [6] 469-476 (1989).
- 38) A. F. Dick, X. Yu, R. J. Pomfret and K. S. Coley: ISIJ  
Int., **37** [2] 102-108 (1997).
- 39) Hiroyasu Niitsuma, Koji Moriwaki, Wei Lin:  
Shinagawa Technical Report, **57** 19-60 (2014).
- 40) Shigefumi Matsumoto, Tamotsu Wakita, Katsumi  
Morikawa, Hatsuo Taira and Kusuhiro Mukai:  
Taikabutsu, **68** [1] 9-16 (2016).
- 41) Shigefumi Matsumoto, Tamotsu Wakita, Katsumi  
Morikawa, Hatsuo Taira and Kusuhiro Mukai:  
TARJ 3rd technical committee of refractories for iron  
and steel processing, pp. 213-223 (2015).
- 42) S. Matsumoto, T. Wakita, K. Goto, K. Gouda and K.  
Morikawa: UNITECR 2019 Proceedings 15-E-12  
(2019)
- 43) Arito Mizobe, Takahiro Yasuda, Tetsuo Tsuzuki,  
Jouji Kurisu and Eizaburo Arimitsu: Taikabutsu, **63**  
[2] 65-72 (2011).
- 44) Arito Mizobe, Koichi Tachikawa, Jouji Kurisu and  
Masanori Ueki: Taikabutsu, **69** [2] 58-66 (2017).
- 45) ANSYS Fluent: [https://www.ansys.com/en-gb/  
products/fluids/ansys-fluent](https://www.ansys.com/en-gb/products/fluids/ansys-fluent)
- 46) Li Ling, Akinari Sasaki and Katsumi Morikawa:  
Taikazairyō, **166** 11-24 (2018)
- 47) Taishi Matsushita, Tatsuya Ohuchi, Kusuhiro  
Mukai, Isao Sasaka and Jyouki Yoshitomi:  
Taikabutsu, **54** [5] 242-248 (2002).
- 48) Taishi Matsushita, Kusuhiro Mukai, Tatsuya  
Ohuchi, Isao Sasaka and Jyouki Yoshitomi:  
Taikabutsu, **55** [3] 120-127 (2003).



11-24 (2018).

- 47) 松下泰志, 大内龍哉, 向井楠宏, 佐坂勲穂,  
吉富丈記: 耐火物, **54** [5] 242-248 (2002).
- 48) 松下泰志, 向井楠宏, 大内龍哉, 佐坂勲穂,  
吉富丈記: 耐火物, **55** [3] 120-127 (2003).
- 49) 大石高史, 竹内明史, 森川勝美, 平初雄: 耐火  
物, **70** [3] 125 (2018).
- 50) 山田啓介, 大石高史, 松本成史, 大内龍哉,  
合田広治, 森川勝美: 耐火物, **71** [5] 206-210  
(2019).

49) Takafumi Oishi, Akifumi Takeuchi, Katsumi  
Morikawa and Hatsuo Taira : Taikabutsu, **70** [3] 125  
(2018).

50) Keisuke Yamada, Takafumi Oishi, Shigefumi  
Matsumoto, Tatsuya Ouchi, Koji Goda and Katsumi  
Morikawa : Taikabutsu, **71** [5] 206-210 (2019).

図 7 は, 佐々木ら: 耐火物, **66** [2] 92 (2014) より引用。