

論 文

UDC 620.192.45 : 666.76

造塊用耐火物に起因する酸化物系介在物*
形成機構についての一実験

永 山 宏**

An Experiment on the Mechanism of the Formation of Oxide
Inclusions Originated from Casting-Pit Refractories

Hiroshi NAGAYAMA

Synopsis:

In order to reduce the oxide inclusions originated from casting-pit refractories, the properties giving the influence on the wear by molten steel and slag were studied for commercial grade casting-pit refractories by laboratory test. The form and the quantity of these bricks entrapped into molten iron were also investigated.

The results were summarized as follows.

(1) It was recognized that semi-zircon brick (ZrO_2 40%) had excellent resistance to chemical attack by molten iron and slag, and high alumina brick and high silica brick (SiO_2 81.5%) having a stable texture with moderate grain size distribution had good resistance to mechanical wear.

(2) Discussion was made on the slagging mechanism of the bricks by the observation of change in quality of the bricks after slagging test.

(3) The mineral composition of oxide inclusions entrapped into molten iron in the crucibles made of each tested brick were as follows. —wustite-fayalite ($FeO-2FeO \cdot SiO_2$) for ZrO_2 -containing brick, silicate glass for high alumina brick, corundum crystallizing silicate glass for pyrophyllite and high silica brick, FeO -containing silicate glass for SiC -added pyrophyllite brick. The fine grains of each brick were also detected in molten iron.

(4) Taking the experimental results on some properties of the bricks after slagging test into account, the tendency of entrapping bricks was considered.

(5) It was considered that conventional pyrophyllite and high silica brick, having good texture with moderate grain size distribution, exhibited a relatively small tendency of entrapping, however these slagging products suspended in molten steel were possible to be a source of aluminate inclusions.

(Received March 1, 1971)

1. 緒 言

鋼中酸化物系介在物の中には造塊用耐火物に起因すると考えられるものが多く認められており、溶鋼およびスラグによる溶損、摩耗に対する抵抗性が大きく、熱衝撃による剝落の少ない安定な耐火物を選定し、使用することはきわめて重要な問題である。したがって国内においても、これまで耐火物製造者側においてこれらの要望に対応した各種の耐火物がつぎつぎに開発され、使用者側においても、これらの耐火物を使用した結果について多くの報告がなされてきている。しかしこれらの報告においては、一般に耐火物の寿命延長による原単位低下に焦

点がしぼられ、これらの耐火物を使用した場合における介在物への影響についての報告は比較的少ない^{1)~6)}。造塊用耐火物としては、従来から使用されてきたロウ石質、高珪酸質、炭珪質などのものに加えて、近年ジルコン質、高アルミナ質などのものが使用されるに至っている。これらの耐火物はたとえ物性的に類似していても、化学的、鉱物学的組成および顕微鏡的組織が異なるために、使用時の損傷状況に差異が認められ、さらにこれらが溶鋼中に混入した場合の挙動においても異なることが

* 昭和45年4月本会講演大会にて発表
昭和45年4月1日受付

** (株)日立製作所 勝田工場

考えられる。したがって介在物を低減するためには、溶鋼およびスラグによる損傷に対する抵抗性ととも、溶鋼中に混入するこれらの耐火物の量および形態について明らかにする必要がある。これらのうちで溶鋼およびスラグによる耐火物の損傷については従来多くの研究がなされているが^{7)~11)}、溶鋼中に混入する耐火物の問題まで含めて耐火物の損傷と介在物との関連について検討した報告はほとんどみられない。本報告においては、市販の代表的な造塊用耐火物をえらび、溶鋼およびスラグによる損傷に関連のある諸性質について実験室的に検討するとともに、溶鋼中に混入する耐火物の形態についても解析した。さらにスラグによる造塊用耐火物の侵食については、溶鋼中に混入したスラグ化耐火物粒子の挙動に重大なる影響を有すると考えられるこれらの耐火物のスラグ化層の物性についても調査した。これらの結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 供試煉瓦

Table 1 および 2 に供試煉瓦の化学組成およびX線回

Table 1. Chemical composition of test bricks (%).

Kind of test brick	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂	SiC
Semi zircon	49.62	8.69	0.55	0.15	0.25	40.54	
Zircon	33.85	0.70	0.32	0.04	0.12	65.05	
High alumina (1)	22.86	74.03	1.92	0.46	0.22		
High alumina (2)	25.18	73.96	0.48	0.16	0.04		
Pyrophyllite	70.48	27.03	2.37	0.05	0.08		
High silica	81.50	16.52	1.58	0.08	0.06		
SiC-added pyrophyllite	61.31	17.69	1.81	0.03	0.12		15.56

Table 2. Result of X-ray diffraction analysis of test bricks.

Kind of test brick	ZrO ₂	ZrO ₂ ·SiO ₂	α-Al ₂ O ₃	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	SiC	α-quartz	α-crstobalite
Semi zircon		++++					
Zircon	++	++					
High alumina (1)			++	+++			+
High alumina (2)			++	+++			tr.
Pyrophyllite				++		++++	++
High silica				++		++++	+++
SiC-added pyrophyllite				+	++	+++	+

Table 3. Physical properties of test bricks.

Kind of test brick	Refractoriness (SK)	Water absorption (%)	Apparent density	Bulk density	Porosity (%)	Crushing strength (kg/cm ²)	Shrinkage by reheating (%) (1400°C × 2hr)
Semi zircon	28	5.6	3.41	2.87	16.0	440	+0.81
Zircon	>37	7.7	4.48	3.33	25.9	290	±0
High alumina (1)	>37	9.2	2.99	2.34	21.6	210	+0.05
High alumina (2)	>37	9.4	2.86	2.26	21.2	390	±0
Pyrophyllite	28	8.7	2.60	2.13	18.4	140	+0.08
High silica	27	9.0	2.59	2.12	18.6	80	+2.02
SiC-added pyrophyllite	27	10.6	2.61	2.05	21.6	230	+0.53

折結果を示し、Table 3 にこれらの一般的物理性質を示した。

2.2 実験方法

2.2.1 機械的溶損に対する実験方法

造塊用耐火物は溶鋼に接している表面層においては、高温における荷重軟化を受けた状態にあり、耐火物組織内に液相を生成しているとみられるために、熱間における摩耗試験法として知られている EICHLER らの方法¹²⁾を使用するのは不相当と考えられる。したがって熱間粘性、熱間強度およびスポーリング抵抗性の点から総合的に評価することにした。

(1) 熱間粘性試験

供試煉瓦より切りとつた 20mmφ × 50mmh の試験片について、1400°C に加熱した炭化珪素発熱体炉中において 2 kg/cm² の荷重下の時間-変形量曲線から変形速度を求め、熱間粘性を比較した。

(2) 熱間強度

供試煉瓦より 20 × 20 × 120 mm の試験片を切りとり、炭化珪素発熱体炉中 1400°C に 2 hr 加熱したのち炉冷する操作をくり返し行ない、くり返し回数 1 回および 5

回の各試験片について、熱間圧縮強さおよび熱間抗折強さを測定した。

(3) スポーリング抵抗性

供試煉瓦より $50 \times 50 \times 65$ mm の試験片を切りとり、炭化珪素発熱体炉中 1400°C に 10 min 一面加熱を行なったのちとり出し、室温になるまで空冷する操作を 10 回くり返し行ない、クラックの発生回数および 10 回操作後のクラック状況を比較した。

2.2.2 化学的溶損に対する実験方法

(1) 溶鋼侵食試験

溶鋼による耐火物の侵食においては、溶鋼成分として Fe-Mn-Si-O 系を考慮する必要があるが、後述するように Mn 含有量の問題は無視しえないが、ここでは後述の介在物についての調査実験試料を採取する目的をも含め、純鉄を侵食剤として使用した。すなわち介在物の調査実験においては、侵食剤中の介在物量を均一に、しかも各供試耐火物に対して同一にする必要があるが、このためには Mn, Si などを含まない純鉄が適当である。さらに純鉄にはかなり多量の FeO を含むために、一般のキルド鋼溶鋼に比し耐火物に対する侵食性がはげしいので、供試耐火物の耐侵食性を比較するのには有利と考えられるからである。

供試煉瓦より Fig. 1 (a) に示したようなつぼを作成し、るつぼをまず 800°C に 1 hr 予熱したのち、純鉄 400 g を装入し、25 kVA の高周波誘導溶解炉中アルゴンガスを 3 l/min ずつ表面に吹きつけながら溶解し、 $1550 \sim 1650^\circ\text{C}$ に 15 min 保持したのち炉冷した。炉冷後孔の直径を含むようにして切断面をつくり、侵食状況の観察を行なったのちプラニメータにより侵食率を求めた。さらに溶鋼に接した表面変質層について X線回折により鉱物相を同定した。Table 4 に使用した純鉄の化学組成を示した。

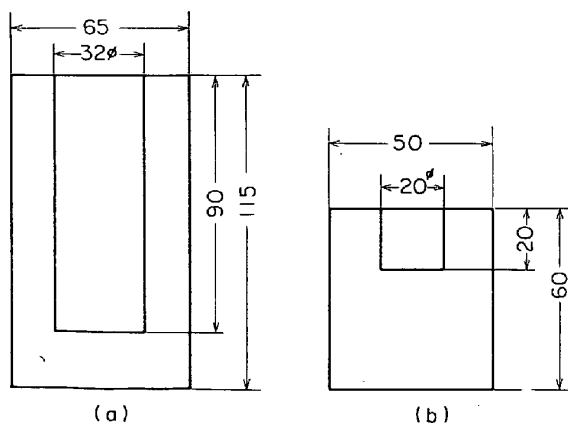


Fig. 1. Crucible for slagging test.

Table 4. Chemical composition of pure iron used for the experiment (%).

C	Si	Mn	P	S	O
0.01	0.008	0.015	0.006	0.006	0.0376

(2) 溶鋼侵漬試験

前掲の溶鋼侵食試験において、溶鋼成分を変化させた場合について各供試煉瓦の耐侵食性を検討するための一実験として、Mn, Si などを含む実用鋼の溶鋼について侵漬試験を行なった。すなわち、供試煉瓦より $40 \times 40 \times 210$ mm の試験片を切りとり、Fig. 2 に示すように不定形耐火物でつくった支持板に 4 個ずつ懸垂し、1 t 高周波溶解炉中の溶鋼に 5 min 侵漬した。侵漬後の試験片についてスラグライン部の溶損量を測定し、さらに試験片の縦断面について侵食状況を観察した。溶鋼の化学組成は Table 5 に示す通りであり、侵漬時の溶鋼温度は $1600 \sim 1650^\circ\text{C}$ である。

(3) スラッグ侵食試験

スラッグによる造塊用耐火物の侵食については、スラッグ成分、とくに CaO/SiO_2 , CaF_2 , FeO , MnO などの含

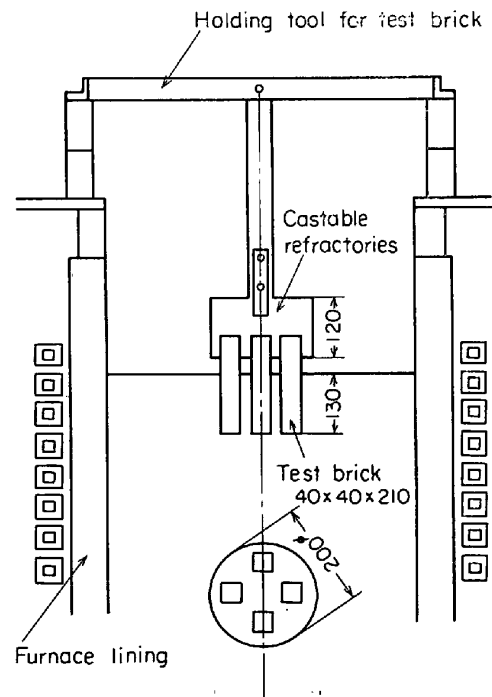


Fig. 2. Molten steel immersion test apparatus.

Table 5. Chemical composition of molten steel used for the immersion test (%).

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	O
0.45	0.17	0.40	0.011	0.010	0.35	1.20	0.0072

Table 6. Chemical composition of slags used for the experiment (%).

Kind of slag	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	CaF ₂
Tapping slag	23.86	3.60	0.33	tr.	54.73	1.83	12.66
Ladle slag	26.58	2.84	0.71	tr.	48.55	12.37	5.64

有量の影響が大きいことが広く知られているが、もつとも大きな因子は CaO/SiO₂ であるところから、ここでは CaO/SiO₂ を異にする代表的な出鋼前スラグおよびとりベスラグを侵食剤として使用することにした。

供試煉瓦より Fig. 1 (b) に示したようなつぼを作成し、48 mesh 以下に粉砕した出鋼前スラグおよびとりベスラグを 20mmφ×20mmh に成型したものをるつぼ内に装填し、800°C に 1 hr 予熱したのち、あらかじめ 1400, 1500 および 1550°C に加熱してあるクリプトル電気炉内に移し入れ、1 hr 保持したのち炉冷し前述と同様にして侵食率を求めた。さらに侵食試験後の煉瓦変質層および変質層に付着したスラグ化層について、X線回折および顕微鏡観察を行なった。Table 6 に侵食試験に使用したスラグの化学組成を示した。

2.2.3 スラグ化耐火物層の物性測定法

スラグ化耐火物層について水中煮沸法による真比重の測定および三角錐法による溶融点の測定を行なった。

2.2.4 介在物についての調査方法

溶鋼侵食試験後のるつぼ内残留鋼試験片について、研磨表面にあらわれた酸化物系介在物の顕微鏡観察を行ない、さらに温硫酸法により介在物を抽出し、電子顕微鏡観察、X線回折および化学分析を行なった。なお一部の介在物については EPMA による定性分析を行なった。

3. 実験結果

3.1 機械的溶損に対する抵抗性

Fig. 3 にみられるように、耐火度が高く高温における安定性の大きい高アルミナ質煉瓦は、液相の粘性が高い

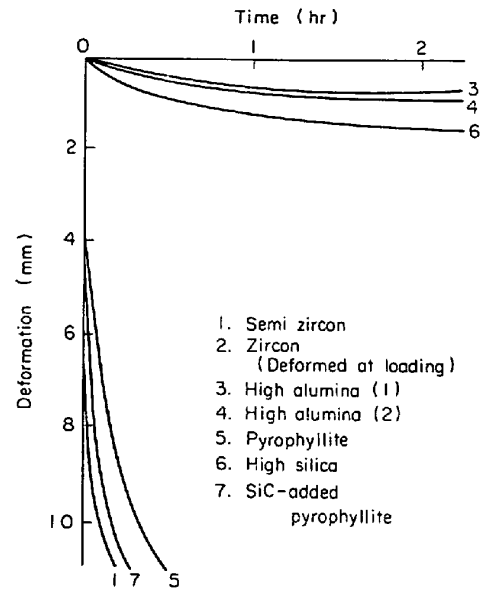


Fig. 3. Creep rate of test bricks at 1400°C.

ために変形速度が小さい結果を示しており、Table 7 にみられるように熱間強度もすぐれている。高珪酸質煉瓦はロウ石質煉瓦に比し SiO₂/Al₂O₃ が高く、粒度調整により安定な組織を呈しているために粘性が大きい。ジルコン系、炭珪素添加ロウ石質煉瓦（以後炭珪質と略称する）などは、ガラス質マトリックスの生成度が少なく不均一のために変形速度が大きく、とくにほとんど ZrO₂·SiO₂ からなるジルコン質煉瓦はこの傾向が大きい。熱間強度については、ジルコン系および高アルミナ質煉瓦においてはくり返し加熱による変化はほとんどみられないが、高珪酸質、ロウ石質および炭珪酸質煉瓦においては、

Table 7. Measuring result of high temperature strength after thermal cycling.

Item	Crushing strength (kg/cm ²) at 1400°C		Transverse strength (kg/cm ²) at 1400°C	
	1	5	1	5
Test brick				
Semi zircon	5	6	10	9
Zircon	4	4	3	3
High alumina (1)	19	26	10	9
High alumina (2)	87	86	48	44
Pyrophyllite	27	31	11	18
High silica	87	58	6	9
SiC-added pyrophyllite	7	15	6	10

Table 8. Result of spalling test.

Sample No	Item	Cycling number at initial crack formation		Cycling number at falling off		Observation of crack after 10 cycle	
		1	2	1	2	1	2
Test brik							
Semi zircon		2	2	>10	>10	L*(M)	M(S)
Zircon		2	2	>10	>10	L(M)	S(S)
High alumina (1)		6	6	>10	>10	S(S)	M(S)
High alumina (2)		4	4	>10	>10	M(S)	M(S)
Pyrophyllite		3	1	3	3	L(M)	L(M)
High silica		3	2	>10	>10	S(S)	S(S)
SiC-added pyrophyllite		2	2	>10	>10	L(M)	M(S)

Note: * Length of crack, Letters in bracket show the width of crack.
L: Large M: Medium S: Small.

本実験における加熱温度が煉瓦の焼成温度以上であるために、くり返し加熱によりガラス質マトリックスの発達による組織の均一化がすすみ、一般に熱間強度が増加する傾向が見られる。

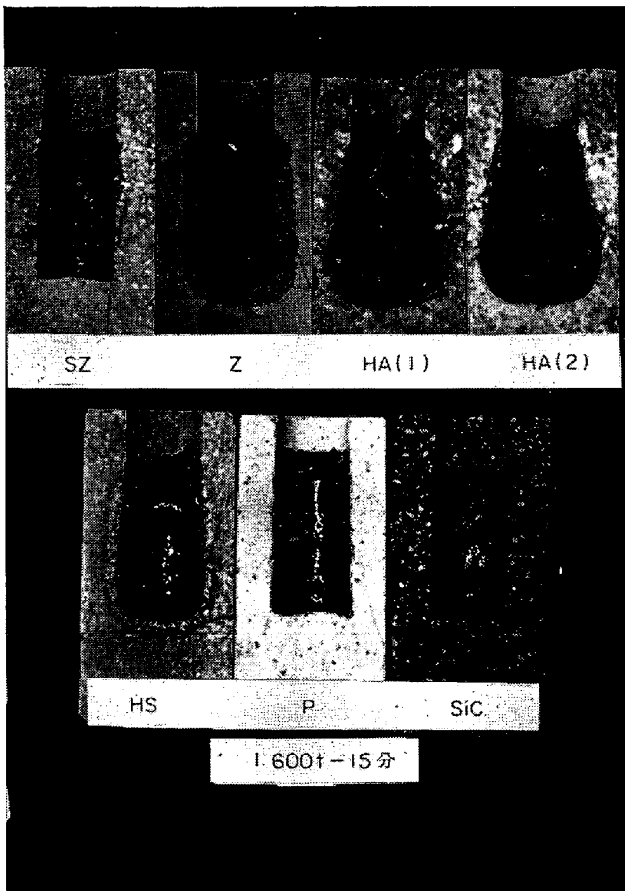
これらの供試煉瓦のスポーリング抵抗性はTable 8に示したように、安定した構成鉱物相からなる高アルミナ質煉瓦、および粒度配合により安定な耐火物組織を呈する高珪酸質煉瓦が良好であり、ガラス質マトリックスの

やや多いロウ石質煉瓦がやや劣る結果を示している。

3.2 化学的溶損に対する抵抗性

Photo. 1 にるつぼ法による溶鋼侵食試験結果、Fig. 4 に侵食率の比較を示した。

セミジルコン質煉瓦の侵食面は、光沢の少ない黄色味をおびたかつ色の強固なコーティング層 (1 mm 程度) におおわれており、表面には微細な孔隙が多いがほぼ均一な侵食面を呈している。これらのコーティング層は、Table 9 に示すように、煉瓦のマトリックス部に含まれていた $ZrO_2 \cdot SiO_2$ の解離生成物である baddeleyite (ZrO_2) と $2FeO \cdot SiO_2$ からなっている。ジルコン質煉瓦の侵食面には局所的にかなり侵食された部分がみられ、7~8 mm にわたる黒色の侵透層の表面には孔隙が多く認められる。これらの侵透層もセミジルコン質煉瓦の場合と同様の鉱物相からなっている。また高アルミナ質煉瓦の場合は、いずれもはげしく侵食され、表面には粗粒の浮出しが明りように認められ凹凸が著しい。これらの変質層は煉瓦の構成鉱物である $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、



Note; SZ: Semizircon Z: Zircon HA: High alumina
HS: High silica P: Pyrophyllite
SiC: SiC-added pyrophyllite

Photo. 1. Result of slagging test by molten steel.

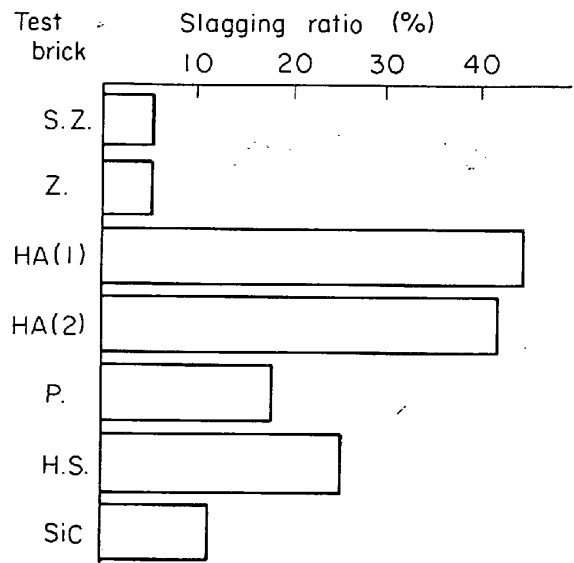


Fig. 4. Comparison of slagging ratio on test bricks.

α - Al_2O_3 を含む $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ からなっており、孔隙の多い黒色の層で 2~4 mm にわたっている。ロウ石質煉瓦の場合には、黒緑色のガラス化層が侵食面をおおい、粗粒の浮出しもいくらかみられるが、侵食量は比較的小さく、とくに侵透層はほとんど認められない。これらのガラス化層は 1 mm ほどで薄い、煉瓦組織部との密着度は弱く容易に剝脱できる状態にあり、侵食面には局部的に剝脱した痕跡も認められる。X線回折によるとこれらは α -cristobalite, 少量の $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ を含むガラス質物質である。高珪酸質煉瓦の侵食面は灰黄色を呈する光沢のあるコーティング層におおわれており、局部的には煉瓦組織部まで剝脱したところもみられるが、全般的には比較的均一な侵食面を呈し、粗粒の浮出しはまったく認められない。コーティング層の背後には 5 mm 程度の白色侵透層が存在し、これらの層にはかなり大きな孔隙が認められ、これらを介して著しく侵透している部分もある。これらの層の鉱物組成はロウ石質煉瓦の場合と類似しているがいくらか結晶質のものが多くなっている。炭珪質煉瓦の場合には、侵食量は比較的小さいが侵食面の凹凸は著しく、ガラス化層は容易に剝脱できる状態を呈している。また表面は多孔質で不安定な外観を呈し、侵透層も厚く 7 mm 程度におよんでいる。これらのガラス化層はシリカ系鉱物を含むガラス質物質からなり、SiC は認められないことからほとんど安全に酸化したものと考えられる。

Photo. 2 に溶鋼浸漬試験結果を示した。

セミジルコン質煉瓦のスラグライン部における溶損は 0.5~1.0 mm で小さく、侵食面に微細な孔隙はあるが均一な侵食面を呈している。ジルコン質煉瓦の場合にはさらに溶損量が小さく 0.3~0.5 mm であるが、侵透層は比較的厚く、3~5 mm に達する。侵食面の外観はセミジルコン質煉瓦の場合と同様である。高アルミナ質煉瓦の場合には侵食、侵透ともはげしく、スラグライン部の溶損は高アルミナ質煉瓦 (1) の場合に 2~3 mm, (2) の場合は 3~4 mm で、侵透層も 10 mm 程度におよび紫色に変質している。ロウ石質および高珪酸質煉瓦の場合

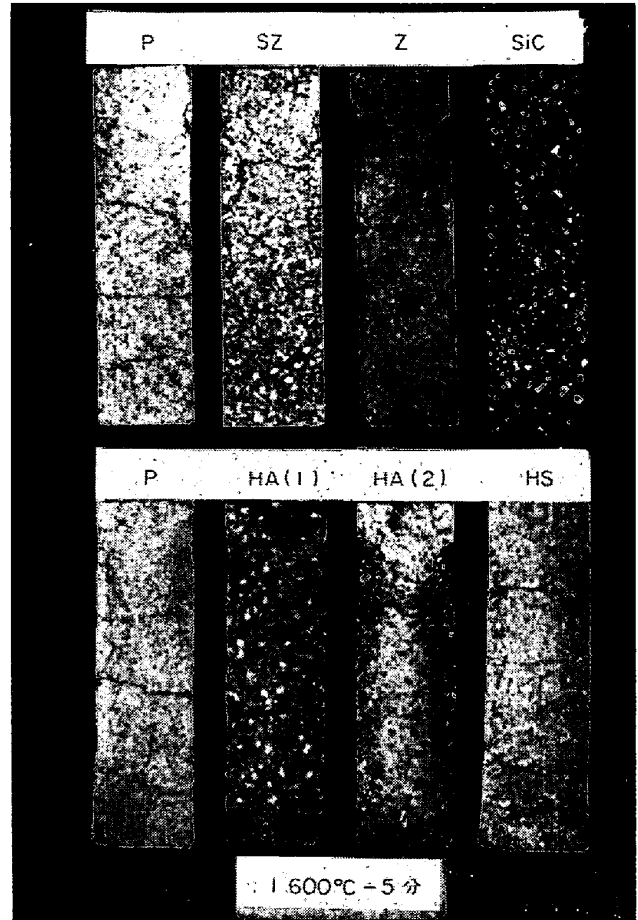


Photo. 2. Result of immersion test in molten steel.

は、スラグラインの溶損は 1~2 mm で比較的小さく侵透層はほとんどみられない。ロウ石質煉瓦の場合には粗粒の浮出し傾向がみられ、剝脱しかかっているものもあるが、高珪酸質煉瓦の場合には比較的均一な侵食面を呈している。さらに炭珪質煉瓦の場合には、侵食量はスラグラインで 0.5~0.7 mm でジルコン系煉瓦に次いで小さいが、侵食面は粘性の低い孔隙の多い組織からなり、侵透層も 5 mm 程度でかなり厚く、とくに表面層に近接して被熱面に平行に剝離性のクラックを生じている。侵食面の孔隙は局部的には著しく大きくなっており、粗粒が剝脱しかかっているものも存在する。

Table 10 にスラグ侵食試験における侵食率の測定結

Table 9. Result of X-ray diffraction analysis of altered refractories.

Mineral phase Test brick	Mineral phase							
	$\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$	ZrO_2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	α -quartz	α -cristo-balite	$\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$
Semi zircon	+++	++				tr.		+
Zircon	++++	+						+
High alumina (1)			++	+++		tr.	+	
High alumina (2)			++	+++		tr.	+	
Pyrophyllite				tr.		+		
High silica				+	+	+		
SiC-added pyrophyllite				tr.	++	++		

Table 10. Measuring result of slagging ratio by molten slags (%).

Kind of slag Temp. (°C)	Tapping slag			Ladle slag		
	1 450	1 500	1 550	1 450	1 500	1 550
Test brick						
Semi zircon	27.4	29.5	35.5	19.7	22.4	49.1
Zircon	27.7	33.5	44.9	19.6	17.8	23.2
High alumina (1)	48.6	64.3	66.8	40.8	62.5	72.3
High alumina (2)	63.8	53.4	101.4	47.7	80.7	76.1
Pyrophyllite	35.7	55.5	50.5	42.2	50.6	68.1
High silica	45.4	56.4	79.6	54.3	63.0	69.0
SiC-added pyrophyllite	20.2	24.7*	24.7*	27.1	15.6*	32.3*

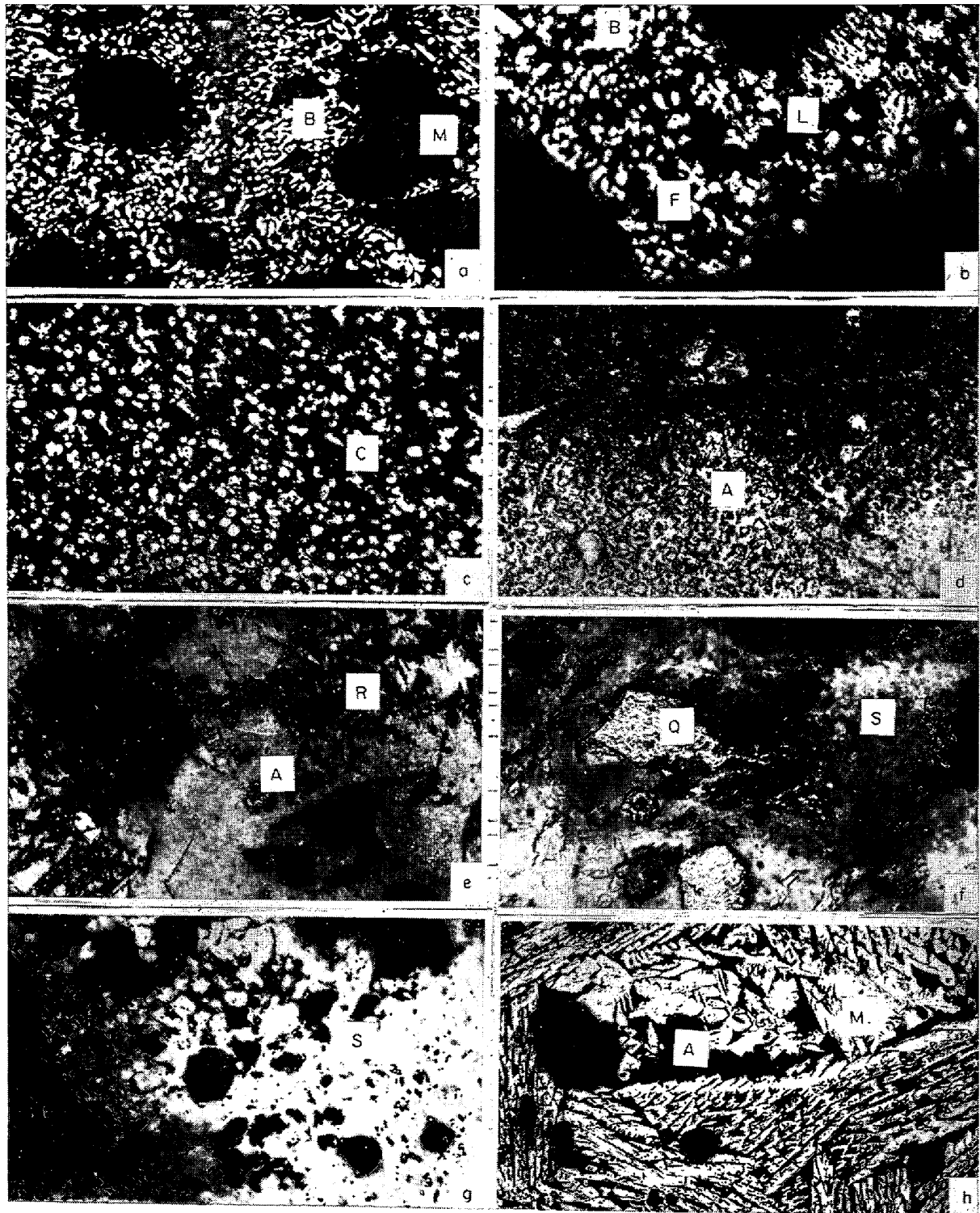
* Heating time 10 min.

果を示した。炭珪質煉瓦は製造時に添加された酸化防止剤のために、1500 および 1550°C に 10 min 以上加熱されると発泡し変形する傾向が認められたために、これらの温度においては加熱時間を 10 min とした。

炭珪質煉瓦については、1500°C 以上における値は前述のように加熱時間が短いため参考値となるために、正確な比較はできないが、1450°C における値などからみると、スラグに対する抵抗性はセミジルコン質およびジルコン質煉瓦がもつともすぐれ、炭珪質煉瓦がこれらに次いで良好と考えられる。ロウ石、高珪酸質および高アルミナ質煉瓦はほぼ同程度の侵食抵抗性を示している。侵食率は一般に温度が高くなるにつれて大きくなる傾向を示しているが、スラグ塩基度による傾向は顕著でない。

これらの煉瓦の侵食面をみると、セミジルコン質煉瓦の場合はやや不規則な溶損を呈しているが、淡黄色のスラグ化層の背後に侵透層はほとんどみられず、X線回折結果からスラグ化層には ZrO_2 、 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 以外の鉱物相はほとんどみられないことから、これらの煉瓦構成鉱物を含むガラス質物からなっているとみられる。これらの煉瓦構成鉱物の量は侵食温度が高くなるにつれて増加する傾向が認められた。顕微鏡的組織については、スラグ化層は 0.1% HNO_3 ethanol により明りような輪郭を呈する 50~100 μ の細片状のメリライトからなり、局部的にはこれらが集合して 200~300 μ に達している。侵透層(変質層)は Photo. 3(a) にみられるように、変形した baddeleyite の微晶が 100 μ 程度のシリカガラス、quartz および $ZrO_2 \cdot SiO_2$ の角ばつた大結晶の間隙に多数存在する組織からなっている。baddeleyite は侵食温度が高くなるにつれて成長することが認められる。ジルコン質煉瓦の侵食面の外観はセミジルコン質煉瓦の場合と類似しているが、セミジルコン質煉瓦の場合に比しガラス化程度が小さく、スラグ化層の背後には淡黒色の侵透層が認められる。スラグ化層の構成鉱物およ

び顕微鏡的組織もセミジルコン質煉瓦のそれらと類似しているが、 ZrO_2 、 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ などの含有量が高く、 $CaO \cdot ZrO_2$ の生成も認められ、ガラス質物は少なくなっている。Photo. 3(b) は侵食温度 1500°C の場合におけるとりベスラグによるスラグ化層の顕微鏡的組織を示した。出鋼前スラグの場合も同様であるが、とりベスラグの場合は侵食量が小さいために、スラグ化層の ZrO_2 および $ZrO_2 \cdot SiO_2$ の混入量が低く、スラグの塩基度の低下が小さいために、顕著な双晶を呈する $2CaO \cdot SiO_2$ がみられ、さらに微細な $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2$ の散在が認められる。Photo. 3(c) は侵食温度 1550°C の場合で、 $2CaO \cdot SiO_2$ 、 $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2$ などが低減し $CaO \cdot ZrO_2$ があらわれているのが認められる。これらのスラグ化層につづく侵透層(変質層)には著しく変形した baddeleyite および $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ の微晶が多数存在する。 $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ の存在はスラグ中の CaO が $ZrO_2 \cdot SiO_2$ および ZrO_2 と反応し、低融物化したスラグがマトリックス中に侵透し、析出したことを示すものと考えられる。高アルミナ質煉瓦の場合は、侵食面に粗粒の浮出しが顕著にみられ、とくに出鋼前スラグの場合にはスラグ化傾向が著しい。とりベスラグによる侵食温度 1450°C の場合は、スラグと煉瓦との境界面が明りように認められるが、1500°C 以上になると完全にスラグ化している。高アルミナ質煉瓦(1)と(2)では(1)の方が侵食は小さいが侵透は逆に大きい。これらのスラグ化層は前述と同様に、100 μ 程度の細片状のメリライト系結晶が集合して存在する間隙に、Photo. 3(d) に示すような小粒状の $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ が散在し、局部的には明らかに煉瓦の構成鉱物とみられる $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ の巨大な結晶を含む組織からなっている。 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ は侵食温度が高くなるにつれて 30 μ 程度にまで成長し、変質層においてはさらに 50~100 μ に達し、その量も増加している。スラグ化層および変質層に存在する $\alpha-Al_2O_3$ は Photo. 3(e) にみられるように



B) Baddeleyite M) Melilite L) γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ F) Cuspidine ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2$) C) $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$ ×75 (3/5)
 A) Anorthite ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) R) Corundum Q) Quartz S) Cristobalite a) Semi zircon used
 b), c) Zircon used d), e) High alumina used f) Pyrophyllite used g) High silica used h) SiC-added
 pyrophyllite used

Photo. 3. Microscopic structure of the altered brick after slagging test.

針状晶であり、既報⁴³⁾に示した酸化物系介在物中のものと類似しているが、煉瓦組織中にみられるものとはその形状、大きさにおいて差異が認められ、スラグによる $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ の分解に起因するものと考えられる。ロ

ウ石質および高珪酸質煉瓦の侵食面は比較的均一に溶損されており、スラグ化層はきわめて薄く、侵透層もほとんど認められない。侵食温度が高くなるにつれて粗粒の浮出し傾向がいくらか認められる。これらのスラグ化層

は Photo. 3 (f) に示すように、メリライトの細片状結晶の間隙に、わずかに 30~50 μ の cristobalite, 200~300 μ に達する quartz が散在するのみで、大部分がガラス質物質からなっている。炭珪質煉瓦の侵食面は、灰黒色のスラグ化層を呈しており粗粒の浮出しはほとんどみられない。侵透層は明りようではないが、ロウ石質配合原料の影響もあり比較的薄い。これらのスラグ化層は Photo. 3 (g) にみられるように、300 μ にも達する巨大なメリライトの充塞した組織を主体とし、これらの細片状結晶の間隙には $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と同定される 5~10 μ の微晶が多数みとめられる。なおこれらのメリライトは $8\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 (2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 / 2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 = 1/3)$ の型のものであり、conc HCl で処理すると赤く着色するもの、完全に侵されるもの、まったく変化しないものなどが混合していることが認められた。

3.3 スラグ化耐火物層の物性

Table 11 にスラグ化耐火物層の真比重を測定した結果を示した。

比重の高い ZrO_2 , $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ などを含むジルコン質およびセミジルコン質煉瓦の場合は真比重が高く、とくにジルコン質煉瓦の場合は著しく高い値を示している。炭珪質煉瓦の場合もこれらに次いで高い値を示すが、ロウ石質および高珪酸質煉瓦の場合は低い。さらにジルコン系および高アルミナ質煉瓦の場合には、それぞれの煉瓦の主構成鉱物である ZrO_2 (*5.68), $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (4.70), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3.98), $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (3.03) などに比し、スラグ化層の真比重は低くなっており、ロウ石質、高珪酸質および炭珪質煉瓦の場合は逆の傾向を示している。これは前者の場合には、スラグ化耐火物層がそれぞれ ZrO_2 , $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ などを含むメリライト系鉱物 (3.0~3.2)、侵食生成物である $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (2.70~2.76) などを主体とするものであるのに対し、後者の場合には煉

瓦の主構成鉱物であるシリカ系のものに比し、比重の高いメリライト系鉱物を含むためと考えられる。また侵食温度による差異はジルコン質煉瓦の場合を除き小さいが、出鋼前スラグの場合には、セミジルコン質煉瓦が 1500 $^{\circ}\text{C}$ と 1550 $^{\circ}\text{C}$ とで差がみられないほかはすべて 1550 $^{\circ}\text{C}$ の場合がわずかに低値を示し、とりべスラグの場合には、ジルコン系および炭珪質煉瓦の場合とロウ石質および高珪酸質煉瓦の場合とで逆の傾向を示している。なお高アルミナ質煉瓦の場合にはほとんど差が認められない。ジルコン質煉瓦の場合には、出鋼前スラグととりべスラグの場合で大きな差異が認められ、侵食量の大きい出鋼前スラグの場合が煉瓦構成鉱物である ZrO_2 , および $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ の混入量が大きいために高値を示している。

Fig. 5 および 6 にそれぞれ出鋼前スラグおよびとりべスラグによるスラグ化耐火物層の溶融点測定結果を示した。

出鋼前スラグの場合には、ジルコン質および高アルミナ質煉瓦の場合が高く、セミジルコン質煉瓦の場合は著しく低い。ロウ石質原料を主体とするロウ石質、炭珪質煉瓦および高珪酸質煉瓦は 1150~1250 $^{\circ}\text{C}$ でほぼ同程度である。セミジルコン質煉瓦とジルコン質煉瓦における著しい差異については、これらの耐火物のマトリックスにおける化学組成の差のほか、ジルコン質煉瓦の場合には、スラグ化層において $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ を生成することによりスラグの CaO/SiO_2 が低下し、低融スラグ成分が被熱面背後の変質層に侵透するためにスラグ化層の溶融点は比較的高い値を示す。セミジルコン質煉瓦の場合には、共存する $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系配合原料の影響によ

Table 11. Measuring result of true specific gravity of slagged refractories.

Sample	Kind of slag		Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	
	Tapping slag	Ladle slag	1 500	1 550
Semi zircon	3.09	3.09	3.09	3.11
Zircon	4.11	3.81	3.43	3.70
High alumina (1)	2.86	2.81	2.85	2.84
High alumina (2)	2.87	2.84	2.84	2.85
Pyrophyllite	2.76	2.73	2.78	2.76
High silica	2.74	2.73	2.77	2.72
SiC-added pyrophyllite	2.98	2.95	2.93	2.99

* Figures in bracket show the true specific gravity.

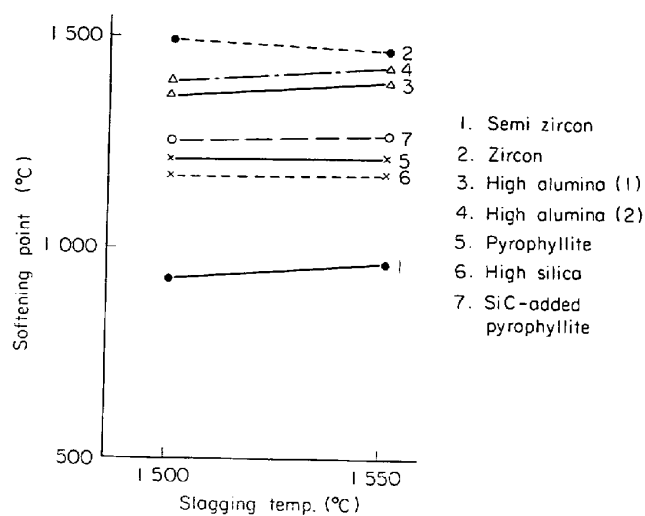


Fig. 5. Softening point of slagged refractories. (In case of tapping slag.)

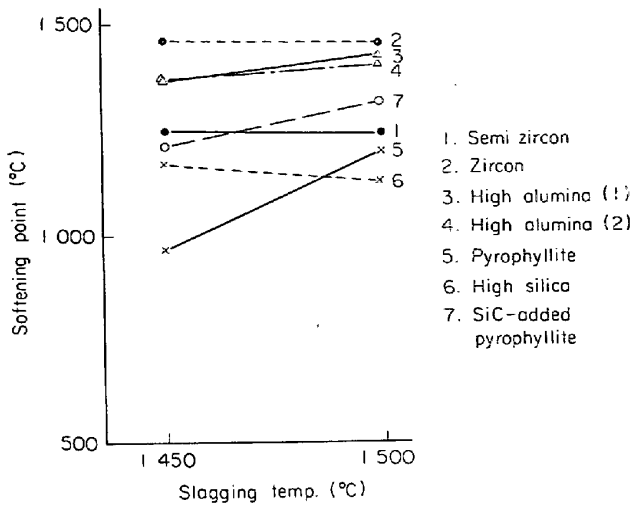


Fig. 6. Softening point of slagged refractories. (In case of ladle slag.)

り、スラグ化層にかなりの量のシリケートガラスを生成するために低値を示すものと考えられる。これらの温度および傾向はスラグと耐火物との反応程度により多少変動するとしても、セミジルコン質煉瓦の場合に、スラグ化層の熔融点が低いにもかかわらず、前述のように侵食抵抗がすぐれていることは注目すべき結果である。と

りベスラグによるスラグ化層の場合にもジルコン質、高アルミナ質煉瓦の場合に高値を示し、その他の煉瓦の場合は 1150~1300°C で大きな差はみられない。ロウ石質煉瓦における 1450°C の場合はガラス相の組成の影響により異常に低い値を示すことが認められた。

3.4 酸化物系介在物の組成および顕微鏡的組織

Table 12 および 13 に鋼試験片から抽出した酸化物系介在物の化学分析およびX線回折結果を示した。

セミジルコン質煉瓦の場合には SiO₂ の含有量に比し ZrO₂ の量が低く、ZrO₂·SiO₂ としての SiO₂ 以外にガラス質物質として SiO₂ がかなり多く介在物になつてい

Table 12. Chemical analysis of oxide inclusions (×10⁻⁴%).

Crucible materials	Component			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Others*
Semi zircon	74	3.5	25	560
Zircon	91	7.2	641	559
High alumina (1)	696	633		29
High alumina (2)	585	5.4		61.6
Pyrophyllite	89	106		9
High silica	331	26		15
SiC-added pyrophyllite	1890	276		244

* The greater part of them is FeO.

Table 13. Result of X-ray diffraction analysis of oxide inclusions.

Crucible materials	Mineral phase							
	α-Al ₂ O ₃	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	α-quartz	α-cristobalite	ZrO ₂	ZrO ₂ ·SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
Semi zircon					tr.	+++	+++	
Zircon					+++	++	++	
High alumina (1)	+++	++	tr.	tr.			+	
High alumina (2)	++		tr.	tr.			++	
Pyrophyllite	++			+			tr.	
High silica	++		tr.	tr.			+	
SiC-added pyrophyllite			tr.	+			++	+

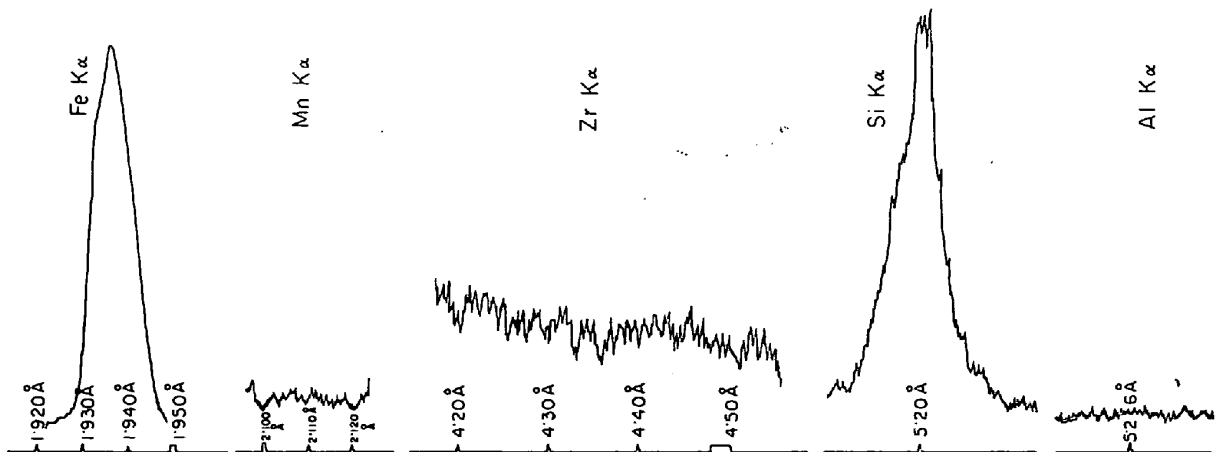


Fig. 7. Analytical result of EPMA on oxide inclusions appeared in steel specimens in case of using zircon brick.

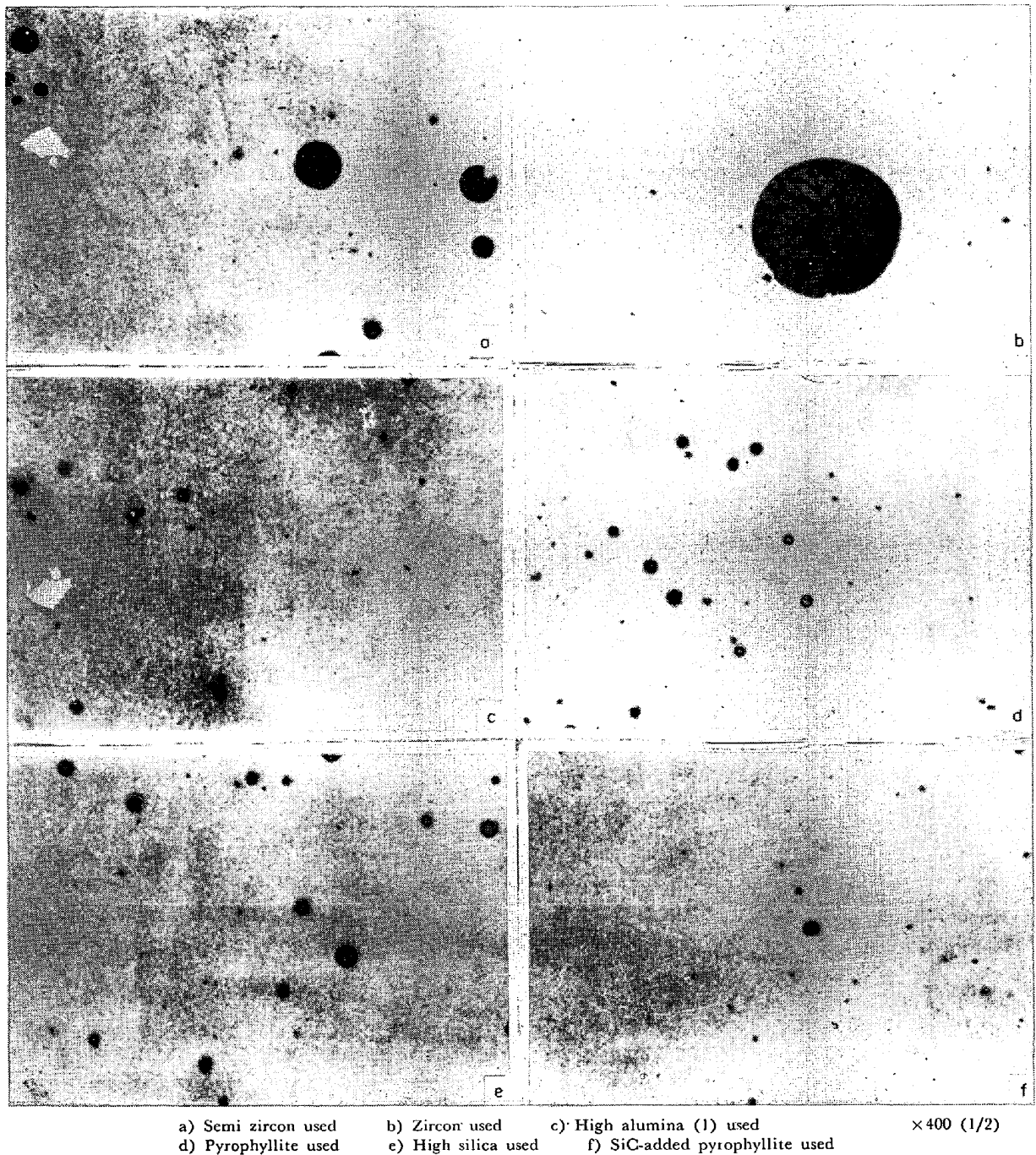
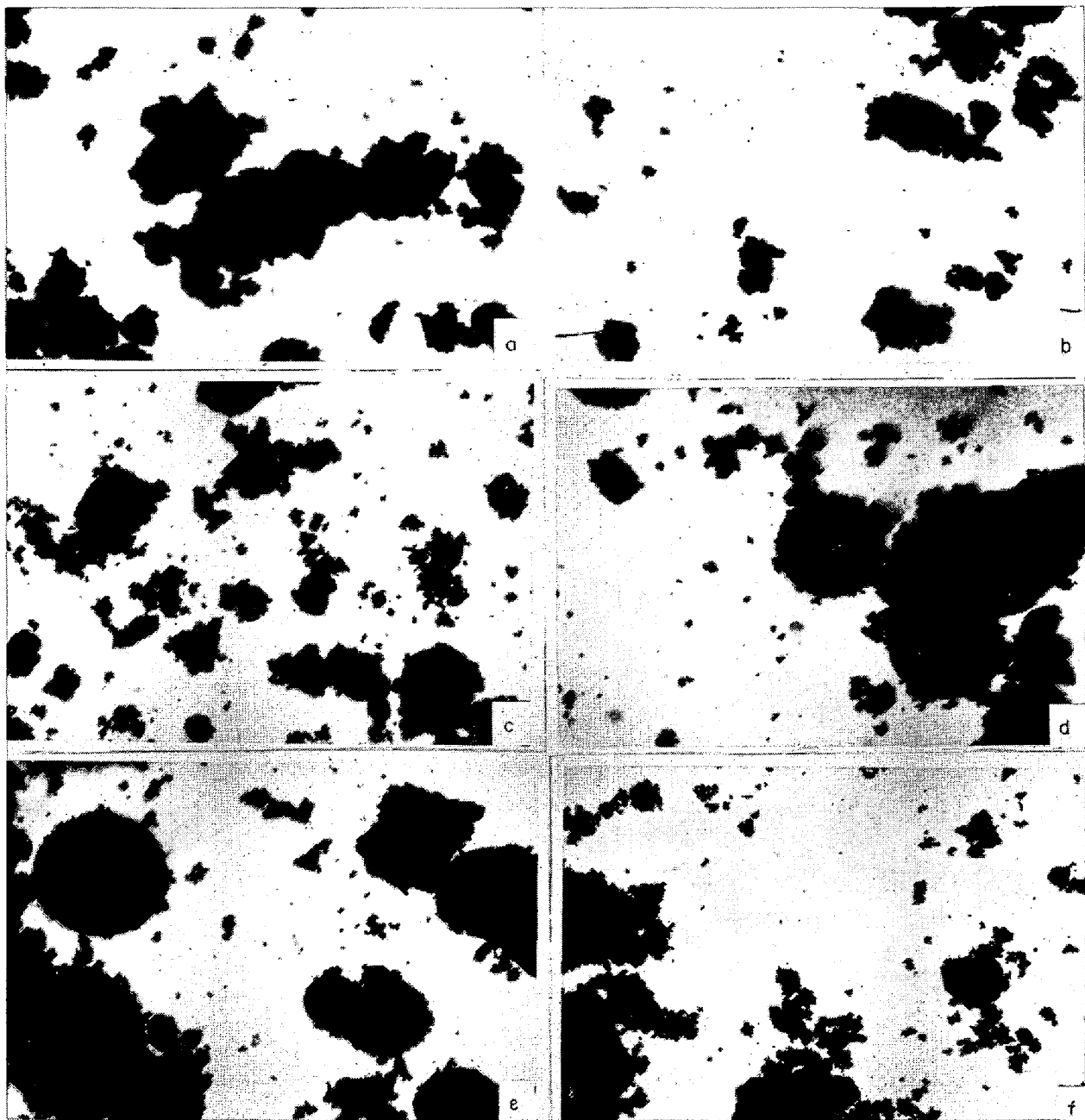


Photo. 4. Microscopic structure of oxide inclusions appeared in steel specimens.

るのに対し、ジルコン質煉瓦の場合には ZrO_2 の量が SiO_2 に比し高く、X線回折結果にみられるように $ZrO_2 \cdot SiO_2$ および ZrO_2 からなる鉱物相を多量に含んでいる。これらのジルコン系耐火物を使用した場合の介在物は Photo. 4 (a), (b) にみられるように、球形を呈する二相介在物が主体であり、とくにジルコン質煉瓦の場合には 80μ 程度にも達している。これらの介在物は Fig. 7 に示したように、EPMA による定性分析の結果によると、Zr, Mn, Al などを含有せず Fe および Si のピー

クが強くあらわれているところから FeO- SiO_2 系のものとみられ、X線回折および顕微鏡観察の結果から、wustite-fayalite 系の共晶と同定できた。なお抽出介在物の電子顕微鏡写真には Photo. 5 (a), (b) にみられるように、これらの球形の介在物のほかに、数ミクロンの微細な角片状を呈する $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 、および ZrO_2 とみられる結晶が認められる。

高アルミナ質煉瓦を使用した場合には、介在物中の FeO 含有量は比較的低いが、煉瓦の構成鉱物である α -



a) Semi zircon used b) Zircon used c) High alumina (1) used
 d) High alumina (2) used e) High silica used f) SiC-added pyrophyllite used
 ×4000 (3/4), (exception a, b) ×10000 (3/4)

Photo. 5. Electron microscopic structure of oxide inclusions extracted from steel specimens.

Al_2O_3 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ のうち $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の回折線は低下しており、とくに高アルミナ質煉瓦(2)の場合には消滅しているのは注目すべき結果である。介在物中には大量の SiO_2 が含まれており、微量のシリカ系鉱物相および Photo. 4(c) および Photo. 5(c), (d) にみられるような数ミクロン程度のシリカガラスからなっている。ロウ石質および高珪酸質煉瓦を使用した場合には、介在物中の FeO 含有量が著しく低く、結晶相としては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の存在が認められるが、Photo. 4(d),

(e) および Photo. 5(e) にみられるような数ミクロン程度のシリカガラスが多い。これらのうち、ロウ石質煉瓦の場合には介在物中に Al_2O_3 の含有量が高く、X線回折結果から明らかのように、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-cristbalite}$ などの結晶相がやや多く、高珪酸質煉瓦の場合にはこれらの結晶相が少なく、シリカガラスが多いことが推定できる。炭珪質煉瓦を使用した場合においては、介在物中に FeO 含有量がやや高いが、ロウ石質および高珪酸質煉瓦の場合と同様に、介在物は微細な球状シリケートを

主体とし、Photo. 5 (f) にみられるように数ミクロン程度の角ばった結晶も存在することが認められる。なお介在物中の SiO_2 含有量は著しく高い値を示すことが認められ、かなり大きな煉瓦片の混入が推定できる。これらの実験に使用した電解鉄中には前掲のように0.03%以上の酸素が含まれており、したがって Ar 気流中で溶解したのにもかかわらず、 FeO を含有する介在物が溶鉄中に存在するために、抽出介在物中に Fe_2O_3 , Fe_3O_4 などが存在し、さらに FeO を含む介在物が認められた。 FeO を含む介在物がセミジルコン質、ジルコン質煉瓦を使用した場合に多く、ロウ石質、高珪酸質煉瓦を使用した場合には著しく少ないことは注目すべきことであろう。

4. 考 察

4.1 機械的溶損による造塊用耐火物の損傷

造塊用耐火物は使用時において溶鋼による熱的、機械的影響を受け、そのままの形として以外に、溶鋼およびスラグによる変質層の形で物理的に溶鋼中に混入する。これらの混入経路は主として熱衝撃に起因する剝落と、溶鋼およびスラグの運動に起因する機械的溶損とに二大別される。前者の場合は比較的大きな粒子として混入するために、大部分は浮上し介在物として捕捉され難いと考えられるが、たとえばトラフ敷煉瓦、トラフノズル煉瓦などのように、浮上の機会が少ない位置に使用された耐火物においては、鑄造時および凝固時における溶鋼流の運動により、これらが介在物として捕捉される可能性があり、巨大介在物の中には明らかにこれらの混入によると思われるものが認められている⁴³⁾。これらの損傷に対する抵抗性については、一般的には熱的スポーリングに対する試験が行なわれているが、実際には熱的スポーリング以上にいわゆる構造的スポーリングによつて剝脱するものと考えられ、したがつて構造的スポーリングに対する抵抗性について検討する必要がある。従来構造的スポーリングについての適当な試験法は見当らない。このために本研究においては、侵食試験後試料の観察および熱間粘性の測定結果から検討した。熱的スポーリング抵抗性については、同一材質の煉瓦でも粒度構成、配合原料、成型および焼成条件などによりかなり異なるために、本実験の結果により、これらの材質の煉瓦についての全般的傾向を考察することにはやや問題があるが、クリストバライト化のすすんだ安定な SiO_2 をやや多く含み、機械的強度は小さいが粒度配合により安定化した耐火物組織を呈する高珪酸質煉瓦が、通常のロウ石質煉瓦に比しすぐれた抵抗性を示し、さらに安定な鉱物相から

なる高アルミナ質煉瓦が良好な結果を示すことが考察できる。構造的スポーリングについては、ロウ石質およびセミジルコン質煉瓦以外の試料には、溶鋼成分および溶鋼と煉瓦との反応生成物の侵透がかなり深部までおよんでおり、これらの侵透層が熱的くり返しの間に剝離性クラックを生ずることは広く知られている。実験結果によると、ロウ石質および高珪酸質煉瓦の侵食面には剝離したとみられる痕跡が認められ、炭珪質煉瓦の場合にも剝脱しかかつた部分が認められた。これについては、ロウ石質煉瓦の場合は熱間粘性の測定結果からも明らかなように、煉瓦組織的にガラス相が多く、きわめて薄い侵透層が熱衝撃に弱いために剝脱したものと考えられ、炭珪質および高珪酸質煉瓦は侵透層の構造的スポーリングにより剝脱したことが考察できる。

高アルミナ質煉瓦の場合には、 $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の相平衡図から明らかなように、侵透層の粘性が大きいので剝脱する傾向は比較的小さいが、 FeO の侵透量が大きくなると、侵透層の粘性が低下し構造的スポーリングにより大きく剝離するものと考えられる。溶鋼およびスラグによる機械的溶損は、高温における変質層の生成と関連が深いことから、後述の化学的溶損との相互関係において検討すべきであるが、変質層の機械的溶損については測定が困難であるために、未変質煉瓦について熱間粘性、熱間強度、スポーリング抵抗性、加熱くり返し時の強度変化などの測定結果からこれらの問題を検討した。この結果、熱間粘性と熱間強度の傾向はよく類似しており、熱間粘性および熱間強度の大きい高アルミナ質煉瓦が機械的溶損に対する抵抗性がすぐれていることが考察できる。

さらにロウ石質、炭珪質煉瓦のように煉瓦の焼成温度が試験温度よりも低いものにおいては、加熱くり返しによつてガラス質物質が増加し、粒子の結合状態がよくなるために熱間強度は向上しているが、熱衝撃に対しては弱くなることが考えられる。またジルコン質煉瓦においては、液相の生成量がきわめて少ないために粒子の結合が不均一であり、したがつて粘性が小さい傾向を示すが、セミジルコン質煉瓦においては併存する $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 粒マトリックスの影響によりやや良好な結果を示している。以上の結果から機械的溶損に対する抵抗性としては、高アルミナ質煉瓦がもつともすぐれ、粒度配合と安定化されたシリカ系原料の使用により組織を強化した高珪酸質煉瓦がこれに次いで良好であることが考察できる。

4.2 溶鋼による造塊用耐火物の侵食機構

溶鋼による耐火物の侵食については古くから多くの研

究がなされており、最近においても林ら⁷⁾⁴⁴⁾、大庭ら⁸⁾、前川ら⁴⁵⁾をはじめ多くの報告^{10)~14)}がみられる。耐火物の侵食抵抗性は、その構成成分、鉱物組成、粒度構成、焼成条件などの交互作用としての各種の熱間物性の影響を受けるために、同一種類の煉瓦についても品質による変動があることが認められている。林ら⁴⁴⁾は C 2.86~0.38% の溶鉄による Al_2O_3 - SiO_2 系煉瓦の侵漬試験を行ない、高アルミナ質のものが耐侵食性にすぐれ、シャモット質のものが劣る結果を示したことを報告しているが、高温における煉瓦の残存膨張のために正確な比較ができなかつたことを指摘しており、スラグに対する侵食抵抗性と異なり、溶鋼に対する侵食抵抗性については明らかでない点が多い。とくにジルコン質および高珪酸質煉瓦を含めて検討した報告はほとんど見当たらない。溶鋼と耐火物との反応については、従来 [Mn], [Si] の平衡に焦点をしばつた論議がなされ^{46)~48)}、また [Mn] が煉瓦中の遊離シリカを還元して MnO となり、この MnO が煉瓦と反応して侵食が進むという説⁴⁹⁾⁵⁰⁾もある。このほか溶鋼中の [Al] が大きな影響をおよぼし¹³⁾、空気酸化の影響が大きいことなどが指摘されており⁵¹⁾⁵²⁾、さらに菱輪ら¹⁰⁾¹¹⁾の興味ある報告もみられる。本研究においては、前述のように介在物についての調査実験試料を採取する目的をも含めて、侵食試験における侵食剤として純鉄を使用し、さらに高周波溶解炉における侵漬試験においては Mn, Si などを含む実用低合金鋼溶鋼を侵食剤として使用した。両者の試験結果は直接的に比較することは不可能であるが、傾向的にはよく一致している。ほとんど Mn を含まない溶鉄によつても供試煉瓦がかなりはげしく侵食されていることから、林ら⁴⁴⁾も述べているように、従來說明されてきた [Mn], [Si] 平衡説⁴⁶⁾⁴⁷⁾⁴⁸⁾が完全なものとは考えられず、Fe あるいは FeO の影響がかなり大きいことが考えられる。また本研究に使用した実用低合金鋼溶鋼程度の Mn および酸素含有量では、耐火物の侵食におよぼす影響は純鉄の場合と傾向的には類似しており、この程度の溶鉄成分の差異では耐火物の侵食傾向に大きな影響はないといえる。

本実験の結果は従来の報告と異なり、高アルミナ質煉瓦がもつとも侵食抵抗が小さく、ジルコン系および炭珪酸質煉瓦はこれまでの報告と同様に良好な結果を示した。また高珪酸質煉瓦とロウ石質煉瓦では大きな差は認められなかつた。前述のように、ロウ石質および高珪酸質煉瓦においては、侵食層に煉瓦の構成鉱物以外には結晶相はみられず、大部分がガラス相からなつていることから、従来の定説のようにシリケートガラスの生成によつて侵食が進むものと考えられる。高アルミナ質煉瓦の場

合には、菱輪ら¹⁰⁾¹¹⁾も述べているように反応生成物として $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が認められるが、侵食面にはマトリックスの溶損が顕著にみられる。これらの高アルミナ質煉瓦の顕微鏡的組織をみると、マトリックス部には比較的 Al_2O_3 含有量が低く、ガラス相の発達那不十分の微晶群が認められる。したがつてマトリックスの化学組成的には、 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系の共融関係はロウ石質、高珪酸質煉瓦などとほぼ同様と考えられるにもかかわらず、溶鉄の侵透がはげしく侵食率も大きい結果を示したものと考察できる。ロウ石質煉瓦の場合に変質層がきわめて薄く、高アルミナ質煉瓦の場合に FeO を多量に吸収した厚い変質層が見られたことについては、両者のマトリックス部の差異によるものと考えられる。すなわちロウ石質煉瓦の場合には煉瓦の結合部にシリケートガラスの発達が著しく、通気度も著しく低いために、物理的にも FeO の侵入が少ないが、さらにマトリックスのシリケートガラスと FeO との反応によつて生ずる液相の粘性が比較的大きいために侵透しがたい。これに対し高アルミナ質煉瓦の場合には、煉瓦のマトリックスにガラス質物質の発達が少なく、一般に通気度も高いことが知られている。したがつて物理的にも FeO を吸収しやすいが、マトリックスのシリケートと FeO との反応によつて生ずる液相の粘性が小さいことにより侵透量が増加するものと考察できる。

さらにジルコン系煉瓦の変質層には、煉瓦の構成鉱物以外に $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ の存在が認められたが、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ がほとんど $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ からなつているジルコン質煉瓦の場合においても顕著に認められたことから、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ の解離によつて生成したシリカガラスと FeO の反応によつて生成したものと考えられる。すなわち $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ の分解によつて生成した SiO_2 は、ロウ石質および高珪酸質煉瓦のシリケートマトリックスに比し高粘性であることが知られており⁵³⁾、 ZrO_2 の共存により侵食面の粘性はさらに大きくなるために $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ を析出するに至る。 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ は次第に溶滅して溶鋼中に混入するために、侵食面には ZrO_2 粒子が残留することになります耐侵食性が增大する傾向にあるが、マトリックスの溶滅が大きくなると侵食面の ZrO_2 粒子も不安定化しついに溶鋼中に混入するに至る。炭珪酸質煉瓦の侵食機構はロウ石質および高珪酸質煉瓦に類似しているが、溶鉄との反応によつて生成する $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系融体の粘性が SiC の存在により大きくなるために、侵食抵抗は大きい値を示している。侵食面には SiC の残留はほとんど認められないことから、溶鉄との反応で酸化することが推察できる。侵食面には FeO の侵透がか

なり認められたが、煉瓦の主配合原料であるロウ石系のもの影響により、ジルコン系煉瓦の場合に比し侵透層の粘性は小さく、したがって $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ の析出は認められない。

4.3 スラグによる造塊用耐火物の侵食機構

各種酸性煉瓦構成鉱物とスラグとの反応については大庭らの詳細な報告⁵⁴⁾⁵⁵⁾があり、シャモット煉瓦およびシリマナイト煉瓦についてのスラグ侵食試験については、W. MIEHR⁵⁶⁾、T. VOJNOVICH ら⁵⁷⁾、S. T. BUSBY ら⁵⁸⁾をはじめ多くの報告があり、気孔率が侵食率に重大なる影響をおよぼすことが指摘されているが、一方気孔率はスラグの侵透に対しては影響するが、侵食に対しては煉瓦の組織、とくにマトリックスとの化学反応の影響が大きいことも報告されている。本実験の結果、供試煉瓦のうちではジルコン系のものが耐侵食性にすぐれ、他のものはほぼ同程度であることが認められた。ジルコン系煉瓦のうちで、ほとんど $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ からなるジルコン質煉瓦の場合には、著しいスラグの侵透がみられる場合もあるが、セミジルコン質煉瓦の場合には侵透も侵食もほとんど認められなかつた。さらにジルコン系煉瓦の場合には、 ZrO_2 、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ などの煉瓦構成鉱物がスラグ化層に溶出し、侵食温度が高くなるにつれてその量が増加する傾向が認められた。とりべスラグの場合には、 ZrO_2 はスラグ化層に混入するが、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ の混入は認められなかつた。大庭ら⁵⁵⁾は $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ の方が ZrO_2 よりもスラグ中に溶解しやすいと述べているが、本実験の場合のようにスラグの塩基度が低いときにはかならずしもそのような傾向はないものと考えられる。またとりべスラグの場合には、スラグ化層に多量の $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が残留しており、 ZrO_2 の混入量も少なくスラグによる侵食が少ないことを示すものと考察できる。またセミジルコン質煉瓦の場合にはスラグ中への $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ の混入量は少なく、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 以外の煉瓦の配合原料である $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のものとスラグとの反応生成物は、大部分がガラス質物質であり結晶相はほとんど認められない。前述のようにジルコン質煉瓦の場合には、出鋼前スラグのように塩基度の高い侵食性の大きいスラグの場合には、 $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$ を生成しながら ZrO_2 、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ などを溶解し、 CaO/SiO_2 の低下したスラグは $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ の解離によつて生成したシリカガラスと反応して $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ を生成する。とりべスラグのように塩基度の低い侵食性の小さいスラグの場合には、煉瓦との反応によるスラグの CaO/SiO_2 の低下傾向は小さく、 1500°C 以下の場合にはスラグ化層に $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を残留させており、 $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$ の生成が認められないが、 1500°C

$^\circ\text{C}$ 以上になると反応性が増大し、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が消滅して $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$ を生成するようになる。 $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$ の型でスラグ中に混入した ZrO_2 は、スラグ化層において CaO/ZrO_2 の変化により ZrO_2 として析出することが考察できる。高アルミナ質煉瓦のスラグ化層には前述のようにメリライト結晶が多く認められ、局部的に散在する $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの煉瓦構成鉱物は、その形態、大きさなどから明らかに機械的損傷によつて混入したものであり、少量存在する微細な $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ は侵食面から溶出したものと考えられる。変質層には $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ が多量に認められ、煉瓦の構成鉱物における $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とはその形態および大きさにおいて異なる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の針状結晶が存在する。このことは高アルミナ質煉瓦はスラグとの反応により、まずシリケートマトリックスが侵食されてメリライト系の低融珪酸塩となりスラグ化層に溶出し、 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ は $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とに分解して一部スラグ化層に溶出するが、大部分は侵食面に残留することを示すものと考えられ、変質層に認められた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ の分解によつて生成したものと考察できる。ロウ石質および高珪酸質煉瓦の場合には、従来の定説のように $\alpha\text{-quartz}$ 、 $\alpha\text{-cristobalite}$ などの微晶を主体とするシリケートマトリックスとスラグとの反応により、低融性の多成分系ガラスを生成して溶滅してゆくことが考察できる。炭珪質煉瓦の場合には、煉瓦の構成鉱物および使用時の酸化によつて生成した cristobalite とスラグとの反応によつて、メリライト系鉱物、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$ などを生成する。煉瓦の配合原料の大部分を占めるものがロウ石質原料であるために、スラグとの反応によつて前述のような多成分系ガラスをかなり生成するが、マトリックスに SiC を含むために、ガラス相の粘性はロウ石質煉瓦の場合に比し大きく、したがって侵食速度が小さくなり、比較的大きい侵食抵抗を示すものと考えられる。

4.4 溶鋼中に混入した侵食生成物の挙動

前述のようにジルコン系煉瓦を使用した場合には、煉瓦の構成鉱物以外に wustite-fayalite 系の二相介在物が生成し、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ の含有量の高い煉瓦の方が大きく成長することが認められた。侵食試験後の煉瓦変質層および介在物についての調査結果から、これらの介在物は耐火物変質層に生成した $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ に起因するものであり、前述のように、 $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ の解離によつて生成したシリカガラスと FeO との反応によつて生成した $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ を含む煉瓦変質層が、溶鉄とのぬれ性が大きいために浮上し難く、介在物として捕捉されたものと

考えられる。ジルコン質煉瓦とセミジルコン質煉瓦の場合における介在物の大きさの差異については FeO と $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ との界面化学的性質に影響されるところが大きいと考えられるが、ここでは高温におけるこれらの粘性の点から考察を加えることにした。

すなわち $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ の解離によつて生成するシリカガラスは粘性が大きいため、溶鉄中に混入する $\text{FeO}\text{-SiO}_2$ 系融体の粘性もかなり大きいと考えられる。溶鉄中においては FeO とこれらの融体の凝集によつて介在物の肥大化が進むが、液相同志の凝集性については小池⁵⁹⁾が述べているように、粘性の大きいもの同志ほど凝集しやすいと考えられることから、セミジルコン質煉瓦の場合に比し煉瓦変質層に生成する $\text{FeO}\text{-SiO}_2$ 系融体の粘性が大きいジルコン質煉瓦の場合に、より大型の介在物がみられたものと考察できる。

これについてはさらに耐火物変質層の粘性とこれらの耐火物粒子が溶鋼中に混入する場合の大きさの関係からも考察できる。すなわち変質層の粘性の大きいジルコン質煉瓦の場合には、これらの粒子が溶鋼中に混入する際の大きさは、共存する $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系原料の影響により比較的粘着変質層からなるセミジルコン質煉瓦よりも大きいことが考えられる。これらのジルコン系煉瓦における煉瓦粒子の混入は、セミジルコン質煉瓦の場合には著しく少ないが、ジルコン質煉瓦の場合にはかなり多い。ジルコン質煉瓦は耐侵食性はすぐれているが、林ら⁷⁾も述べているように $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ の解離により組織が崩壊することにより、 ZrO_2 が溶鋼中に剝脱し混入するものと考えられる。これらのジルコン系煉瓦はスラグに対する侵食抵抗が大きいため、スラグ侵食によつて溶鋼中に混入する量は比較的少ないが、ジルコン質煉瓦のスラグ化層は比重、融点とも高い値を示すために、たとえばトラフ敷煉瓦のように比較的温度の低い位置に使用されたような場合には、スラグ化層は溶融し難く介在物の源泉になる傾向は小さいが、高温の溶鋼によりとりべで溶損して混入したような場合には、トラフ内で浮上できなかったときには介在物として捕捉される可能性がある。セミジルコン質煉瓦のスラグ化層は比重はやや高いが融点は低く、とりべ、トラフなどの敷煉瓦に使用された場合には、ロウ石質および高珪酸煉瓦と同様に受鋼によつて溶滅し、低粘性の液相として溶鋼中に混入する。したがって凝集し難く、比較的微細な介在物として捕捉される傾向があるが、耐侵食性がすぐれているために溶鋼中に混入する量はきわめて少ないと考えられる。高アルミナ質煉瓦の場合には、介在物として煉瓦構成鉱物のほかにシリカガラスが多量に含まれる。これについては煉瓦

のシリケートマトリックスと FeO との反応によつて生成したシリケートガラスが、低粘性のために凝集し難く、微細なシリケートガラスとして捕捉されたものと考察できる。また前述のように $\text{FeO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の変質層の粘性が低いために、溶鋼中に混入したこれらの粒子が微細なシリケートとして存在しているためとも考えられる。

高アルミナ質煉瓦はスラグに対する侵食抵抗が小さいために、煉瓦粒子がスラグ化層を介して大量に溶鋼中に混入する傾向があるが、スラグ化層は高温における粘性が大きいため、ジルコン質煉瓦の場合と同様に溶鋼温度の低い位置に使用された場合には、スラグ化層が溶損によつて溶鋼中に混入する傾向は小さい。とりべのように高温の溶鋼に接触する部分では、スラグ化層がかなり溶融して混入するが、粘性が大きいため造塊過程において比較的凝集、浮上しやすいと思われる。これらのスラグ化層には前述のように、 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ の分解によつて生成した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が多く含まれるが、スラグ化層が溶損した場合にはアルミネート系介在物の一成因になることが考察できる。ロウ石質および高珪酸質煉瓦の場合には、煉瓦の侵食生成物であるシリケートガラスが介在物として捕捉されるが、顕著な傾向として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の析出が認められる。前川ら⁴⁷⁾は高珪酸質煉瓦について同様の実験を行ない、煉瓦の構成鉱物にはみられない $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成を報告し、煉瓦の構成鉱物である $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ の分解によるものと推定しているが、従来の窯業的知見からは $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ の分解には疑問があり、解明されるに至らなかった。煉瓦の表面層においては溶鉄との反応によりシリケートマトリックスの溶滅が起こるが、ロウ石質原料などに含まれているベーマイトなどに起因する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、侵食されずに残留する。これらはマトリックスの溶滅が進むにつれて不安定となり、剝離、混入するに至ることが煉瓦の侵食機構の面から考察できる。一方前述のように侵食試験後の侵食面に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ がまったく認められなかつたことから、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成は溶鉄中において行なわれたことが推定できる。一般に $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ は安定な鉱物とされており、溶鉄中における分解は考えられないが、高アルミナ質煉瓦の場合と異なり、ロウ石質および高珪酸質煉瓦においては、X線回折では認められても顕微鏡的には煉瓦組織に $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ の結晶は検出できず、佐々木の報告⁶⁰⁾にもあるように、これらの煉瓦における $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ は完全ムライトではなく、結晶度の低いムライト分散相として存在すると考えられる。したがって溶鉄との反応性も大きく、 FeO との反応により $\text{FeO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系融体を生

成し、結晶相として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を析出するものと考察できる。溶鉄中に混入した $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系融体が、粘性の低い silicious な組成を呈する高珪酸質煉瓦の場合には、凝集し難く比較的こまかく分散した介在物で量的にもやや多いが、ロウ石質煉瓦の場合には、煉瓦の組成的にも Al_2O_3 をやや多く含んでいるために、介在物はかなり Aluminous な組成を呈し粘性が高くなるために凝集、分離しやすいので量的にも少なくなることが考察できる。さらにこれらの煉瓦とスラグとの反応によって生成するスラグ化層は、前述のようにきわめて薄く、融点も低く、とりべ、トラフ敷煉瓦などに使用された場合は、受鋼によつて溶融し液相として溶鋼中に混入する。これらのスラグ化層は比重は低いが、溶鋼中において低粘性の融体となつているために凝集、浮上し難く介在物として捕捉される可能性がある。炭珪質煉瓦の場合には、溶鉄中の FeO との反応によりシリケートマトリックスの溶滅が起こるが、前述のようにロウ石質および高珪酸質煉瓦に比しマトリックスの粘性が高いために侵食抵抗は大きい、酸化防止剤の影響などにより侵食面が著しく不安定になつているために、粒子の剝脱によりかなり大きな煉瓦片として溶鋼中に混入する。したがつて SiO_2 の含有量が著しく高く、 Al_2O_3 、 FeO もかなり高い介在物を生成する。介在物の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は煉瓦のそれに比しやや高いが、かなり近い値を示しており、煉瓦の剝離物の混入が大部分でそのほかに $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のガラス質物質としての混入もいくらかあることが考察できる。さらにスラグ化層はセミジルコン質煉瓦のそれと同程度の比重を有し、融点はロウ石質および高珪酸質煉瓦の場合よりやや高いが、とりべ、トラフ敷煉瓦などに使用された場合には、受鋼により液相として溶鋼中に混入するものと考えられる。ロウ石質および高珪酸質煉瓦の場合よりも融体の粘性はいくらか高いのでやや凝集、分離しやすいと思われる。以上、本研究においては耐火物変質層が実際に介在物として混入する過程については実験的に明らかにすることはできなかつたが、変質層と介在物の組成、高温における粘性などの観点から、これらの粒子が介在物となる傾向について考察した。この結果ジルコン系煉瓦の場合には溶鋼およびスラグに対する侵食抵抗はすぐれているが、溶鉄と接触した場合の $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ の解離の問題があり、ほとんど $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ からなるジルコン質煉瓦よりもセミジルコン質煉瓦の方が安定で、煉瓦粒子の混入傾向が小さい。高アルミナ質煉瓦の場合には、マトリックスの侵食抵抗が小さいために煉瓦粒子の混入も比較的增多することが明らかになつた。またロウ石質および高珪酸質煉瓦の場

合は、溶損はやや大きい、侵食生成物であるシリケートガラスの浮上性がよいため煉瓦粒子の混入は少ない。炭珪質煉瓦の場合には、煉瓦侵食面における不安定性のためにやや大きな粒子として混入することが考察できた。

5. 結 言

以上、造塊用耐火物に起因する酸化物系介在物を低減するための基礎的研究として、市販の各種造塊用煉瓦について、溶鋼およびスラグによる損傷に関連のある諸性質について実験的に検討した。さらに溶鉄中に混入したこれらの煉瓦の形態および量についても調査した。得られた結果を要約して以下に述べる。

(1) 本研究に使用した範囲の市販の造塊用煉瓦においては、造塊用耐火物として問題となる諸性質をすべて満足しているものは認められなかつたが、スラグおよび溶鋼による侵食に対してはセミジルコン質、機械的溶損に対しては、高アルミナ質および粒度配合などにより安定な組織を有する高珪酸質煉瓦がそれぞれすぐれた抵抗性を示すことが明らかになり、実用時における煉瓦の各使用位置に対する適正材質を選定する際の有力な指針が得られた。

(2) 溶鋼およびスラグによる侵食試験後の耐火物について、侵食面および変質層を詳細に調査し、これらの結果にもとづいて各種耐火物の侵食機構について考察を加えた。

(3) 侵食試験後の残留溶鉄中に混入した耐火物起因介在物について調査し、それぞれの煉瓦粒子の混入のほかに、ジルコン系煉瓦の場合には wustite-fayalite 系介在物、高アルミナ質煉瓦の場合にはシリカガラス、ロウ石および高珪酸質煉瓦の場合には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を含むシリケートガラス、炭珪質煉瓦の場合には FeO を含むシリケート系介在物がそれぞれ生成することを認めた。

(4) スラグ侵食試験後のスラグ化層について 2, 3 の物性を調査した結果にもとづき、これらのスラグ化層が介在物として捕捉される傾向について考察を加えた。

(5) 従来、造塊用耐火物として広く使用されているロウ石質および高珪酸質煉瓦は、粒度調整された安定な組織を有するものであれば耐火物起因介在物となる傾向は比較的小さいが、溶鋼中に混入した煉瓦の侵食生成物が巨大介在物にみられるようなアルミネート系介在物の一源泉となる可能性があることが認められた。

終りに臨み、本論文の発表を許可された(株)日立製作所勝田工場長竹入信氏、実験に協力された同所、日立研究所勝田分室棚辺久雄氏に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 久保, 孝橋ほか: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1801
- 2) 大同製鋼: 特殊鋼部会 特15-5 (1960)
- 3) 八幡製鉄: 学振19委 6033 (介-36) (1960)
- 4) 愛知製鋼: 特殊鋼部会第2小委 10 (1951)
- 5) 永見, 神谷ほか: 住友金属, 13 (1961) 1, p. 40
- 6) 永山: 鉄と鋼, 57 (1971) 1, p. 105
- 7) 林, 石沢: 耐火物, 18 (1966) 98.3, p. 24
- 8) 大庭, 平櫛ほか: 耐火物, 17 (1965) 89.6, p. 4
- 9) J.H. CHESTER: Steelplant Refractories (1957)
(Percy Lund, Humphries & Comp. LTD)
- 10) 菱輪, 林ほか: 名工試報告, 8 (1959) 5, p. 344
- 11) 菱輪, 加藤ほか: 名工試報告, 8 (1959) 6, p. 394
- 12) 佐々木: 窯協誌, 70 (1962) 803, p. 289
- 13) L.H. Van VLACK, R.A. FLINN, and G.A. COLLIGN: Modern Castings, 37 (1960) 132, March
- 14) F. SAVIOLI: Trans. Brit. Ceram. Soc., 61 (1962) 6, p. 343
- 15) 宗宮, 谷ほか: 耐火物, 21 (1969) 132, p. 5
- 16) 西川: 耐火物, 20 (1968) 129, p. 12
- 17) 仙波, 細川: 耐火物, 20 (1968) 130, p. 18
- 18) 平尾, 大井: 耐火物, 20 (1968) 129, p. 16
- 19) 丹羽, 松村ほか: 耐火物, 20 (1968) 129, p. 19
- 20) 有賀, 藤浦: 耐火物, 20 (1968) 123, p. 11
- 21) 宮武: 仙波ほか: 耐火物, 20 (1968) 123, p. 25
- 22) P. SCHROTH and R.J. BAGS: J. Metals, 19 (1967) 9, p. 77
- 23) 滑石, 石橋ほか: 耐火物, 19 (1967) 117, p. 17
- 24) 松永: 耐火物, 19 (1967) 117, p. 15
- 25) 永井: 耐火物, 19 (1967) 117, p. 23
- 26) 丹羽, 嵯峨: 耐火物, 19 (1967) 117, p. 27
- 27) 吉田: 耐火物, 19 (1967) 110, p. 12
- 28) 渡辺, 大森ほか: 耐火物, 19 (1967) 110, p. 15
- 29) 永井: 耐火物, 19 (1967) 110, p. 18
- 30) 中島, 沼沢ほか: 耐火物, 19 (1967) 110, p. 21
- 31) 松代: 耐火物, 18 (1966) 97, p. 7
- 32) 板岡: 耐火物, 18 (1966) 97, p. 9
- 33) 吉原: 耐火物, 18 (1966) 97, p. 11
- 34) 宮武, 仙波ほか: 耐火物, 18 (1966) 97, p. 14
- 35) 桑原: 耐火物, 17 (1965) 92, p. 19
- 36) 大森, 島崎: 耐火物, 17 (1965) 92, p. 38
- 37) 大庭, 平櫛ほか: 耐火物, 17 (1965) 92, p. 38
- 38) 前川: 耐火物, 86 (1965), p. 22
- 39) 宮武, 仙波ほか: 耐火物, 86 (1965), p. 24
- 40) 根本: 耐火物, 86 (1965), p. 26
- 41) 都崎, 島崎ほか: 耐火物, 86 (1965), p. 33
- 42) EICHLER and A.J. OWEN: Trans. Brit. Ceram. Soc., 59 (1960) 5, p. 149
- 43) 永山: 鉄と鋼, 56 (1970) 2, p. 194
- 44) 林, 石沢: 耐火物, 19 (1967) 115, 5, p. 2
- 45) 前川, 中川ほか: 学振19委 7169 (1962-12)
- 46) F. KÖRBER: Stahl u. Eisen, 57 (1937), p.1349
- 47) 前川, 中川: 学振19委 2638 (1952-6)
- 48) 小池, 福田: 鉄と鋼, 41 (1955) 9
- 49) 成田: 鉄と鋼, 49 (1963) 1, p. 29
- 50) A.C. MCKENDRICK: Refractories J., 13 (1937) 63, p. 143
- 51) 前川, 中川: 鉄と鋼, 42 (1956) 9
- 52) 前川, 中川: 学振19委 2364 (1953-9)
- 53) 滑石, 吉野ほか: 耐火物, 18 (1966) 106, 11, p. 2
- 54) 大庭, 平櫛ほか: 耐火物, 19 (1967) 113, p. 2
- 55) 大庭, 平櫛ほか: 耐火物, 21 (1969) 136, p. 5
- 56) W. MIEHR, J. KRATZERT, and P. KOCH: Tonid-Ztd. Bd 54 (1930) S 928
- 57) T. VOINOVICH, T.D. MCGEE, and C.M. DODD: Amer. Ceram. Soc. Bull., 143 (1964) 7, 516
- 58) T.S. BUSBY and J. ECCLES: Glass Tech. 2 (1961) 4, p. 159
- 59) 小池: 富士鉄技報, 3 (1954) 37
- 60) 佐々木: 窯協誌, 70 (1962)