

技術資料

UDC 669.1.043 : 666.7

日本における鉄鋼用耐火物の現状と問題点*

宗 宮 重 行**

Present Situation and Problems of Refractories for Iron and Steelmaking in Japan

Shigeyuki SŌMIYA

1. ま え が き

耐火物は製鉄、製鋼工業にとり、もつとも重要な材料のひとつであり、耐火物の技術改善は、製鉄・製鋼工業の改良によつてなされたと言つても過言ではない。

新しい製鉄製鋼法によつて、新しい材質の耐火物が発明され、使用される。この1例として、現在もつとも製鋼で使用されている転炉製鋼法と、ドロマイト質耐火物との関係をみれば理解できるだろう。

1971年度においては、耐火レンガの総生産量、2,442,062 tのうち、1,742,716 t、71.3%は鉄鋼用であつた。毎年、耐火物全生産量の約70%は鉄鋼用であり、耐火物の進歩なくして、製鉄、製鋼の進歩はありえなかつたと思う。

日本における鉄鋼用耐火物の現状を展望し、将来の問題を考えることは、日本の鉄鋼業にとつても、耐火物工業にとつても、意義のあることと思う。図1に、粗鋼、セメント、耐火物の年生産量を示した¹⁾。粗鋼1 t当たりの所要耐火物量は、約30年間に1/6以下に低下し、現在20 kg以下であり、表1に示した。

表2¹⁾に1971年における鉄鋼用耐火物の品種別出荷高とその比率を示した。ドロマイト質は、98.9%と製品のすべてが鉄鋼用に使用されている。

最近、林武志²⁾³⁾、宮武和海⁴⁾、丹羽庄平⁵⁾、杉田清⁶⁾⁷⁾¹⁰⁾、大庭宏⁸⁾、谷哲郎⁹⁾、大庭宏と平櫛敬資¹¹⁾、大庭宏と杉田清¹²⁾、宗宮¹³⁾などが用途別に解説している。これらを参照して、現状と問題点を展望してゆきたい。

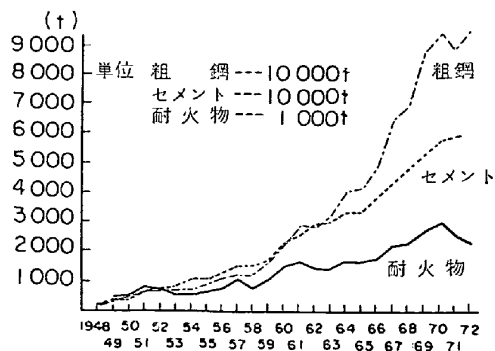


図1 日本における粗鋼、セメント、耐火物の生産量¹⁾

2. 珪石レンガと高珪酸質レンガ

2.1 珪石レンガ²⁾³⁾

珪石レンガはコークス炉、熱風炉、電気炉などに使用されている。コークス炉などに使用する珪石レンガは、緻密質にし、熱伝導をよくするためにCu₂Oの添加、粗密配合などが行なわれ、かなり性質が改善されている。電気炉用珪石レンガとしては、酸化鉄含有スラグに強い抵抗性を有するようにとCr₂O₃含滲耐火物の発展が認められ¹⁴⁾、低融点液相の耐火物内部への滲透をCr₂O₃によつて防ぐ方策がとられている。またタールを含滲させることによつて耐侵蝕性を増大させる方法が採用されている。しかし、タール含滲、Cr₂O₃含滲は、操業温度の上昇につれて、抜本的な対策とはならず、だんだん高ア

表1 粗鋼生産量、鉄鋼用耐火レンガ出荷量、粗鋼1トン当たり必要だつた耐火物使用量¹⁾

歴 年	粗鋼生産量 (トン) A	鉄鋼用耐火レンガ出荷量 (トン) B	粗鋼1トン 当たりの耐火物使用量 (kg) B/A
1950	5 297 741 t	461 220 t	87 kg
1951	6 782 467	585 837	86
1952	6 912 209	463 764	67
1953	8 032 534	467 494	58
1954	7 875 300	413 620	53
1955	9 790 692	506 122	52
1956	11 678 280	633 282	54
1957	12 309 064	700 410	57
1958	12 772 599	569 859	45
1959	18 247 226	908 174	50
1960	23 161 088	1 093 026	47
1961	29 399 149	1 275 895	43
1962	27 249 811	907 626	33
1963	34 079 000	1 046 030	31
1964	40 532 000	1 252 455	31
1965	41 296 200	1 126 490	27
1966	51 897 600	1 395 683	27
1967	63 776 600	1 673 835	26
1968	68 987 100	1 698 395	25
1969	87 030 000	1 899 630	22
1970	92 406 000	2 171 100	24
1971	88 441 000	1 742 716	20
1972 (年度)	102 972 000	1 777 000	17

* 昭和48年9月7日受付

** 東京工業大学 工業材料研究所 工博

ルミナ質、塩基性材質にかわりつつあるが、珪石耐火物は、①比重が軽く、②高温強度が大きく、③再加熱収縮が小さく、④耐火度が比較的高く、⑤スラグに対する抵抗性がかなりあり、⑥安価である。などの利点でまだ使用されている。しかし、熱衝撃抵抗性、耐火度、耐侵蝕性の改善が電気炉用珪石耐火物の今後の問題点である。

コークス炉用としては、緻密化、熱間強度の増大などをはかることが、将来の問題点である。

表 3²⁾³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾に珪石レンガの 1 例を示した。

2.2 高珪酸質レンガ²⁾³⁾

SiO₂ 60~90% の SiO₂-Al₂O₃ 系レンガで、ロウ石、

表 2 1971 年における鉄鋼部門用耐火物品種別出荷高ならびに比率²⁾

材 質	鉄 鋼 用		非鉄金属用	
	出 荷 量	比 率	比 率	
耐 火 レ ン ガ	粘 土 質	1 054 306	73.0%	1.4%
	高 アルミナ質	71 622	57.3	5.2
	珪 石 質	122 022	54.6	0.9
	ドロマイト質	230 215	98.9	0.9
	マグネシウム系	123 631	54.6	5.4
	その他の	140 920	73.6	2.9
合 計	1 742 716	71.3	2.0	
不 定 形 耐 火 物	キャストブル	87 233	48.9	2.4
	プラスチック	80 128	68.7	2.0
	合 計	167 361	56.7	2.2

(非鉄金属用も参考のため記載した)

セリサイト、カオリナイト、石英、陶石などの低アルミナ質原料によつて、①焼成収縮の小さいこと、②スラグに対する抵抗性が大きい。③低気孔率、④高温における熱間特性、とくに生成する液相の粘性が高いことと、熱間強度の大きいこと、⑤発泡による膨化現象 (bloating) が認められる。高珪酸質耐火物の焼成温度が鉍物組成、熱間強度、焼成膨脹などに及ぼす影響は図 2, 3, に示した¹⁷⁾。レンガの性質は表 4 に 1 例を示した。

このアルカリによる膨張性レンガは、造塊用スリーブ、ノズルなどとして広く使用され、高温における膨張性のためスリーブなどは一体化され、またノズルとスリーブ間の線接触もよくなり、目地溶損は減少し、耐火物の寿命は改良された。

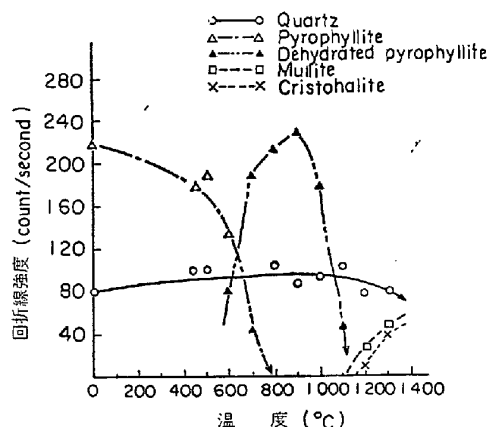


図 2 高珪酸質耐火物中の温度による構成鉍物相の変化¹⁷⁾

表 3 珪石質レンガの品質の一例

	電 気 炉 天 井 用				熱風炉用	コークス炉用 緻密質
	珪 石	粗 粒 子	タ ー ル 含 滲	Cr ₂ O ₃ 含 滲	ドーム、燃 焼室上部、 チェッカー 最上部	
耐 火 度 (SK)	33	33+	33	33+	32	33-
吸 水 率 (%)	16.9	17~20	18.6	9.7	20.0	1.10
見 掛 気 孔 率 (%)	1.99	1.85~1.90	1.92	18.6		20.3
見 掛 比 重		2.32~2.38		1.92	2.33	1.84
荷 重 軟 化 温 度 (°C)		>1 630		2.36		2.32
(2 kg/cm)	T ₁ 1 610		1 633	1 626	1 600	1 620
	T ₂ 1 612			1 633		1 624
	T ₃ 1 615					1 624
圧 縮 強 度 (kg/cm ²)	308	>250	320	318	350	715
熱 膨 脹 (%)~1000°C	1.35	1.30~1.40	1.35	1.35	1.25	
SiO ₂ (%)	96.45	95.5~97.5	89.8	89.8	95.5	95.53
Al ₂ O ₃ (%)	0.39		0.4	0.4	0.9	0.73
Cr ₂ O ₃ (%)				6.1		
Ig. loss (%)			6.0			
Fe ₂ O ₃ (%)	1.15				0.80	1.01
CaO (%)	1.86					1.98
残 存 線 膨 脹 収 縮 率 (1 500°C × 2 hrs) (%)					0	
文 献	3)	15)	2)	14)	16)	3)

ロウ石-石英系レンガは収縮が少なくてやや膨張性で、取鍋内張りに使用され、収縮に起因する亀裂が防止され耐火物の寿命増大に貢献した。

マトリックス部の改善としては、 Cr_2O_3 の添加、含滲が行なわれ、 Al_2O_3 、 $ZrSiO_4$ 、 $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (カイヤナイト、シリマナイト) の添加が実施されている。

初め、高珪酸質耐火物は、アルカリ含有鉱物の添加に

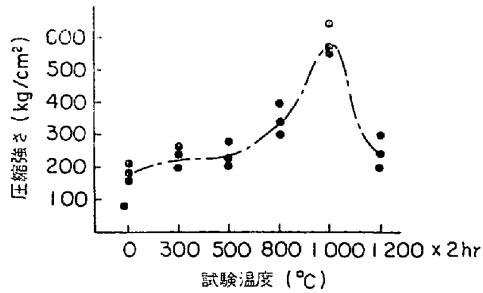


図 3 高珪酸質耐火物の熱間強度¹⁷⁾

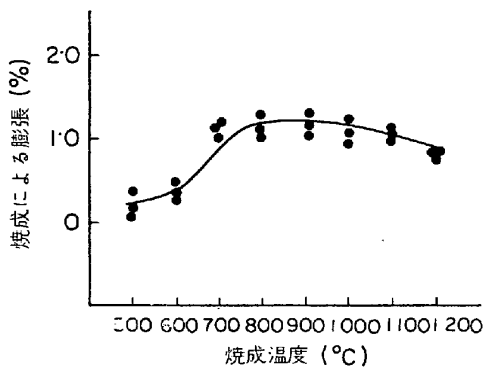


図 4 高珪酸質造塊用耐火物の焼成温度と膨張との関係¹⁷⁾

よつて、低気孔率化をはかろうとしたが、この方法では、限界があり、①アルカリ含有量の少ない原料の使用、②粒度調整の適正化、③高圧成形の採用、④ Cr_2O_3 含滲などによるマトリックス部の改善、などによつて、性質を改良しようとしている。さらに取鍋の上、中、下段と使用場所に応じて、レンガの材質、性能を異にするような張合わせ、適材適所に耐火物を使用しようとしている。

2.3 溶融シリカ耐火物²⁾³⁾⁹⁾

石英ガラスは従来理化学用器具などに使用されていた。この石英ガラスを粉末状にし、アイソスタチック成形や、鑄込成形をし、乾燥後 1200°C 程度に焼成して製造した耐火物を溶融シリカ耐火物と称しており、①熱膨張率が小さく(図 5)、②焼成収縮が小さく、③熱衝撃抵抗性が大きく、④溶鋼流に対し、摩耗抵抗性が大きく、⑤化学的安定性が大きい。などの利点があるが、長時間 1000°C 以上に加熱されているとクリストバライト化し亀裂を生じ剝落することなどの欠点があり、連続鑄造用

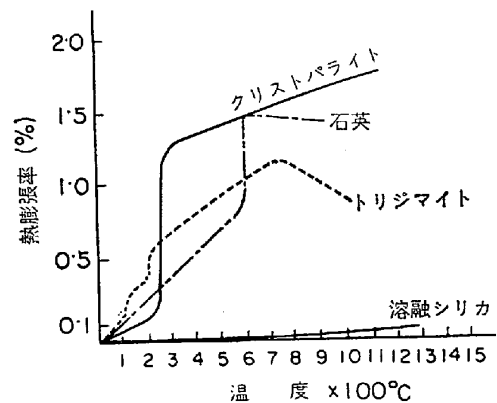


図 5 シリカの熱膨張¹⁹⁾

表 4 高珪酸質造塊用耐火物の一例

	ノズル	定盤	スリーブ	取鍋	
				I Cr_2O_3 含滲	II
耐火度 (S.K)	26	26	26	28	28
見掛気孔率 (%)	20.0	23.5	25.0	11.6	13.2
嵩比	1.98	1.93	1.90	2.62	2.58
吸水率 (%)				2.32	2.24
圧縮強さ (kg/cm ²)	300	240	190	5.0	5.9
荷重軟化温度 (°C) T ₂	1200	1190	1150	410	392
熱膨張 (%)	0.45	0.55	0.65	1435	1397
残存線膨脹収縮率 (1500°C 2hr.) (%)	(~1000°C) +9.0	(~1000°C) +0.7	(~1000°C) +10.0	0.80	0.67
SiO_2 (%)	74.0	65.0	66.0	(~1000°C) +1.83	(~1000°C) +2.78
Al_2O_3 (%)	21.0	27.0	28.0	(~1350°C) 67.58	(~1350°C) 70.05
Fe_2O_3 (%)	1.2	1.9	1.8	25.62	26.55
Cr_2O_3 (%)		7.0 (SiC)		3.15	
文 献	15)	15)	15)	18)	18)

表5 熔融シリカ耐火物の一例

	A	C	
SiO ₂ (%)	>99	>98	98
見掛気孔率 (%)	8~15	21.2	12~18
嵩比重	1.75~1.95	1.75	1.8~2.0
曲げ強さ kg/cm ²			240~352
圧縮強さ kg/cm ²	700~1400	230	1400
線膨脹率 (~1000°C)	0.054	0.064	0.05
熱伝導率 (500°C, Kcal/m hr.°C)	0.5	0.53	
	鑄込成形	プレス成形	コークス炉 ドア用ブ ック
文 献	20)	20)	20)

浸漬ノズル, 出鉄樋, コークス炉のドア内張りなどにその特性を生かして使用されている. 性能は表5²⁰⁾に示した.

浸漬ノズルの折損脱落, 摩耗による口径の拡大などで損傷していたが, 製造時の亀裂, クリストバライト化防止を高純度化によつて行なっている. また, 熔融方法の改善によつて, 価格の低下, 連続化をはかる必要がある.

3. 粘土質, 高アルミナ質²³⁾¹¹⁾²²⁾²³⁾

粘土質耐火物の生産量は, 耐火物生産量の約60%と大きい. 最近では良質の国内産天然原料が枯渇し, 表6²¹⁾に示すように輸入, 原料人工原料, にたよらざるをえなくなつてきた.

3.1 高炉用粘土質耐火物

高炉の炉底部, 朝顔部, シャフト部, 炉頂部などに, 粘土質は使用されている. ①酸化鉄の少ない原料を外国から輸入する. ②粗粒や微粒使用による粒度調整, ③高圧成形法, ④高温焼成法, などの採用によつて, 米国アイオンクレー, 南アのオタビクレーなどの外国産原料使用国産レンガが製造され, ①酸化鉄量の減少, ②耐火度の向上, ③嵩比重の増大, ④強度の増加, ⑤気孔率の低

下, ⑥荷重軟化温度の上昇が顕著に認められた. 性質の一端を表7²²⁾に示した.

耐火物中に図6¹¹⁾²²⁾に示すように使用場所により, K₂O, ZnO, C(炭素)の沈積が認められる. 粘土質の構成主成分の Mullite(3Al₂O₃·2SiO₂)は, アルカリとの反応によつて Sanidine(K₂O·Al₂O₃·6SiO₂), Leucite(K₂O·Al₂O₃·4SiO₂), Kalsilite(K₂O·Al₂O₃·2SiO₂) となり, 大部分は Kalsilite になる. ZnO は ZnO として, あるいは Willemite(2ZnO·SiO₂) として存在する. C は酸化鉄の存在によつて CO の分解により沈積していく.

Mullite→Kalsilite 650~1000°C
炭素の沈積 450~750°C

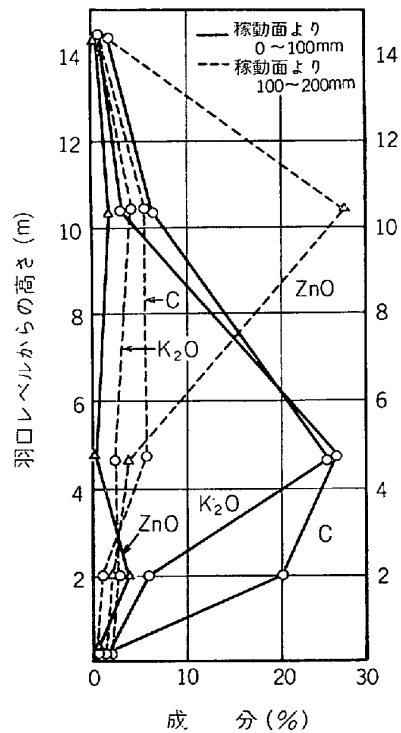


図6 高炉炉壁使用後の粘土質レンガ中の外来成分 (東田6高炉5次)¹¹⁾²²⁾

高6 アルミナ質, 粘土質原料²¹⁾ (単位 1000 トン)

	44年度		45年度		46年度(上期)	
	消費量	うち輸入量	消費量	うち輸入量	消費量	うち輸入量
ボーキサイト	63.7	63.7	65.5	65.5	27.2	27.2
シリカ	28.2	28.7	31.0	31.0	9.3	9.3
アンダルト	25.7		60.6		24.7	
融合アルミナ	38.3	38.3	54.6	54.6	15.2	15.2
合成アラミ	11.8	11.8	12.8	12.8	4.8	4.8
攀山	589.0	23.9	673.4	27.5	315.5	16.5
博口	25.0	0	30.9	0	14.3	0
陶	228.5	0	270.6	0	106.5	0
耐火	1122.1	134.6	1238.6	167.8	537.8	68.9

亜鉛の沈積 400~1000°C
 の温度範囲で反応し、反応物生成による膨張、耐火度の低下によつてレンガ組織が脆化されていくものと考えられている。

粘土質レンガでは、いかに耐アルカリ性を増大させるかが今後の課題であろう。

3.2 高アルミナ質

高アルミナ質耐火²⁴⁾物は、①耐火度が高く、②耐蝕性が大きく、③強度が高く、④容積安定性が大きく、⑤熱伝導率が大きい、などの特徴を持ち、年々需要が増大している。従来使用していた良質の天然原料のカイヤナイト、シリマナイト、ボーキサイト、ダイアスポア不足から、次第に人造の溶融アルミナ、焼結アルミナ、仮焼アルミナなどが使用されるようになった。

表 7 粘土質高炉用レンガの一例²²⁾

主原料	米 国 フ リ ン ト ク レ ー	米 国 フ リ ン ト ク レ ー	米 国 フ リ ン ト ク レ ー
シャモット	米国フ リ ン ト ク レ ー	南アA.C. ク レ ー	米国アイ オ ン ク レ ー
耐火度 (SK)	33.5	34.5	34
見掛比重	2.69	2.69	2.68
嵩比重	2.35	2.42	2.28
見掛気孔率 (%)	12.6	10.3	14.8
圧縮強さ (kg/cm ²)	874	838	400
荷重軟化温度 (°C) T ₂ (2 kg/cm ²)	1500	1540	1480
SiO ₂ (%)	52.0	53.5	54.2
Al ₂ O ₃ (%)	42.9	42.3	42.2
Fe ₂ O ₃ (%)	1.47	1.20	1.18

焼結アルミナ粒、電融アルミナ粒の諸性質を表8²⁾にまた、これらの粒を使用して製造された耐火レンガの性質を表9²⁾⁹⁾に示した。焼結アルミナ粒は微細な粒子が積重なり、気体が逃散したと思われる孔が認められ(図7²⁵⁾)、他方電融粒はきわめて表面が平板的で滑かた、焼結粒で認められたような孔が認められない(図8²⁶⁾)。焼

表 8 電融アルミナと焼結アルミナの品質²⁾

		電融アル ミナ	焼結アルミナ
化学成分 (%)	Ig. loss	0.10	0.08
	SiO ₂	0.08	0.26 (0.06)
	Al ₂ O ₃	99.3	99.12 (99.51)
	Fe ₂ O ₃	0.10	0.23 (0.06)
	TiO ₂	0.01	none
	CaO	0.01	0.31
	MgO	0.02	0.02
	Na ₂ O	0.02	0.19 (0.05)
	K ₂ O	0.27	none
耐火度 (SK)		37 up	37 up
鉱物組成		α-Al ₂ O ₃ (β-Al ₂ O ₃)	α-Al ₂ O ₃ (β-Al ₂ O ₃)
粒物性 (6~10M)	気孔率 (%)	8.2	2.2
	嵩比重	3.56	3.56
*1 焼成試験	収縮率 (%)	1.68	2.46
	気孔率 (%)	39.0	34.2
	嵩比重	2.41	2.58
*2 熱間耐圧 (kg/cm ²)		116	328

*1 -48Mφ 50mm×50mm 1700°C/2hr.

プロパン炉焼成

*2 *1の条件で焼成後 1250°C で実施した

表 9 高アルミナ質レンガの一例

	焼結アルミナ使用			電融アルミナ使用		
	I	II	III	I	II	III
Al ₂ O ₃ (%)		99.6	95.6		99.0	89.8
SiO ₂ (%)		0.1	3.6		0.5	9.8
Fe ₂ O ₃ (%)		0.1	0.1			
主構成相		コランダム	コランダム		コランダム	コランダム
副構成相		β-Al ₂ O ₃	ムライト		β-Al ₂ O ₃	ムライト クリスト パライト
見掛気孔率 (%)	11.7	11.5	12.2	15.0	22.1	15.1
嵩比重	2.94	3.37	3.29	2.90	3.07	2.97
見掛比重	3.33	3.81	3.74	3.41	3.97	3.49
圧縮強さ (kg/cm ²)	924	1500	2000	900	369	744
通気率 cc/cm ² ·sec×10 ⁻²		0.70	0.65		1.83	1.26
熱間曲げ強さ { 1250°C 1400°C		251 165	253 176		126 72	228 101
荷重軟化温度 (°C) T ₁ 2 kg/cm ² T ₂	1650°C 軟化せず			1650°C 化軟せず		
クリープ変形量 1 hr. 2 kg 1350°C 5 hr.	0.037 0.094			0.122 0.244		
熱伝導率 500°C Kcal/m·h(°C) 1000°C		6.2 5.0	5.7 4.8			
文 献	2)	9)	9)	2)	9)	9)

結アルミナ粒によるレンガの微構造を図9²⁷⁾に示した。

どういふ種類の原料を使用するか?粒と結合材は?などの点の検討によつて用途用途に応じた耐火物が製造されており、微構造、強度、その他の点から焼結アルミナ粒が段々使用されるようになった。

高炉用としては、酸化鉄、CO、アルカリに対する抵抗性の改善が望まれ、酸化鉄の少ない原料を使用し、低気孔率化、緻密化が要望されている。

熱風炉用としては熱間特性、とくにクリープ性の改善が要望され、電気炉用としては、耐蝕性、耐熱衝撃性にさらに良い方向へと向つて進むであろう。

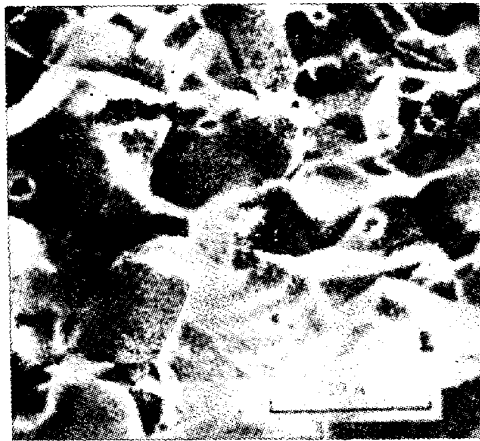


図 7 焼結アルミナ粒の破断面 (走査型電顕写真)²⁵⁾

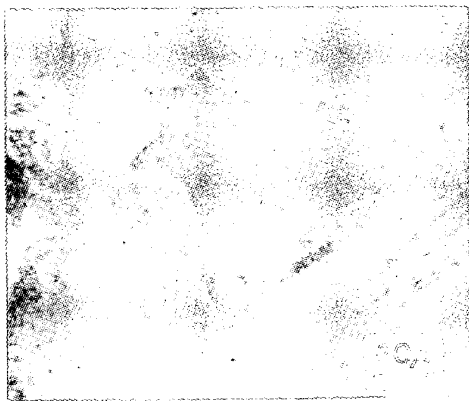


図 8 電融アルミナ粒の破断面の走査型電顕像²⁶⁾

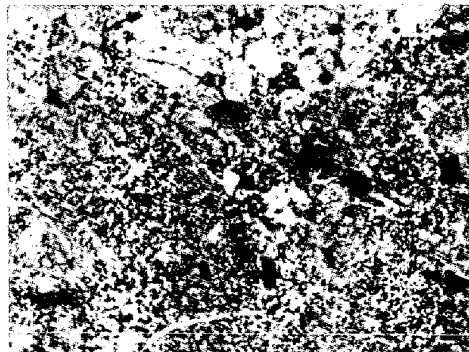


図 9 焼結アルミナ粒(タブラーアルミナ)による高アルミナ質レンガの微構造²⁷⁾

3.3 ムライト・レンガ

ムライト・レンガはカイヤナイト、シリマナイト、アンダルサイトなどの良質な天然原料の枯渇から合成原料が生産されている。この原料は焼成法と電融法でつくられていて、ムライトの焼結粒と電融粒の顕微鏡写真を図10²⁸⁾に示した。合成粒の性質とその粒を使用したレンガについて表10²⁾に示した結晶粒の大きさ、ガラスの種類と量が異なり、耐侵蝕性、耐スポーリング性、耐クリープ性で大きな問題が残っている。

3.4 アルミナ質電鑄レンガ²⁹⁾

仮焼アルミナなどを電気溶融して鑄造し、徐冷して得た耐火物で、高炉の最も損傷のはげしいシャフト部、炉腹部などに使用され、その成績が注目されている。

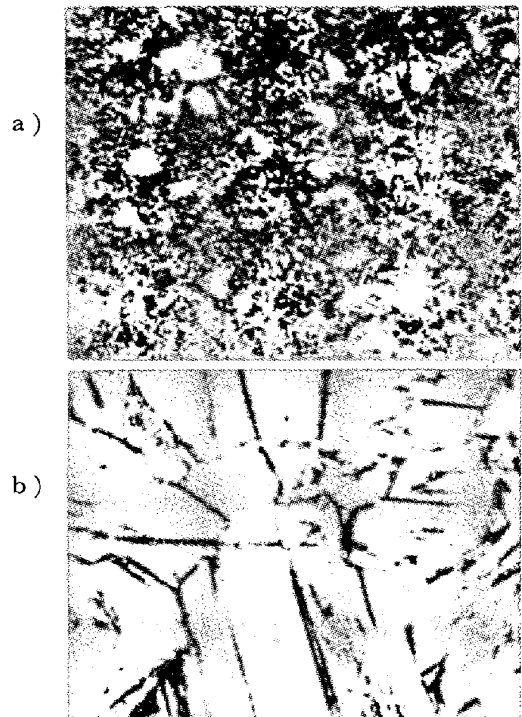


図10 合成ムライト粒の微構造
a) 焼結粒 (×110)
b) 電融粒 (×25)

表 10 合成ムライトを使用したレンガと天然原料使用レンガの品質²⁾

	シリマナイト 使用レンガ	ムライトクリン カー使用レンガ
見掛気孔率(%)	16.0 ~ 23.0	17.1 ~ 22.1
嵩比重	2.35 ~ 2.50	2.31 ~ 2.40
見掛比重	2.05 ~ 3.06	2.91 ~ 2.97
圧縮強さ (kg/cm ²)	420 ~ 1 000	560 ~ 890
荷重軟化 温度 (2 kg/ cm ²)	T ₁ (°C)	1 502
	T ₂ (°C)	1 565
	T ₃ (°C)	1 650 <
クリープ変形量 2 kg	1hr 0.121/1350°C	5hr 2.16/1 450°C
	5hr 0.510/1350°C	

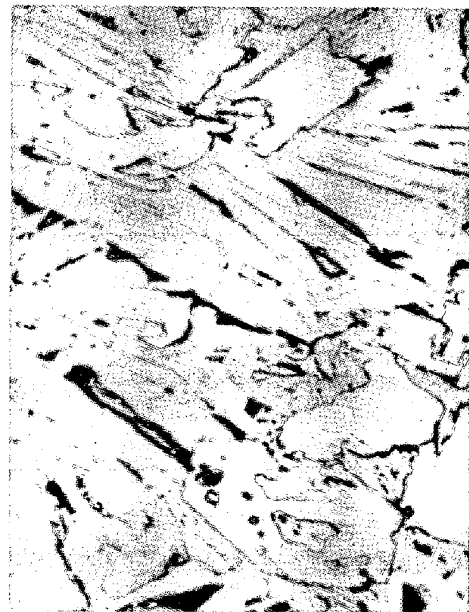
表 11 鉄鋼用アルミナ質電鍍耐火物の一例²⁹⁾

		I	II	III	IV	V	VI
SiO ₂	(%)		3.59	15.29	15~19	15~18	16.31
Al ₂ O ₃	(%)	99.34	94.81	49.69	74~79	77~80	78.43
Na ₂ O	(%)	0.39	3.59	1.26			
Fe ₂ O ₃	(%)	0.06	0.06	0.19	0.5~2.0	0.5~2.5	3.01
CaO	(%)	0.13	0.28		<0.5	<0.5	
MgO	(%)		0.15		<0.5	<0.5	
ZrO ₂	(%)			33.24	2.0~4.0		
TiO ₂	(%)		0.02	0.18	2.0~3.0	2.0~3.0	2.10
B ₂ O ₃	(%)			0.15			
鉍物相	α-Al ₂ O ₃	92	44	76			30
	β-Al ₂ O ₃	8	55				
	ムライト		< 1	18			60
	ガラス			6			10
見掛気曲熱	掛比	3.76	3.41	3.85	>3.2	>3.20	3.32
	比孔強膨	3.52	3.17	3.44			3.05
圧縮強さ	重率 (%)	1.06	1.91				<2.00
	強さ (kg/cm ²)	412	249	689	<0.7 (~1000°C)	<0.6 (~1000°C)	
用途	強さ (kg/cm ²)	1.1 (1300°C)			2200~3500 スキッドレール用	2000~3000 加熱炉	
	用途	高炉内張り 加熱炉スキッドレール	脱ガス用容器 の底部内張り 加熱炉スキッドレール	高炉々口部			加熱炉々床スキッドレール



(a)

a : α-Al₂O₃ 型



(b)

b : α-Al₂O₃ + β-Al₂O₃

図11 高アルミナ質電鍍耐火物の微構造

その性質の一例を表 11²⁰⁾に示した。緻密質で侵蝕、摩耗に強い利点があるが、熱衝撃に弱く、高価なのが欠点である。図11²⁹⁾にその微構造を示した。

4. 塩基性耐火物²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹²⁾

鉄鋼用として主として使用されている塩基性耐火物と

しては、マグネシア耐火物、ドロマイト耐火物、マグクロ耐火物がある。

これらの耐火物の主成分の一つは海水マグネシアクリンカー、合成マグドロクリンカーである。

4.1 マグネシアクリンカー³⁰⁾³¹⁾³²⁾³³⁾

天然のマグネサイト岩石をロータリーキルンを用いて

死焼したクリンカーをオーストリアで製造したのが1913年と言われているのです。60年以上経過した。第2次世界大戦中、オーストリア、ギリシア、中国のマグネサイトが、英米で入手難になり、海水マグネシアクリン

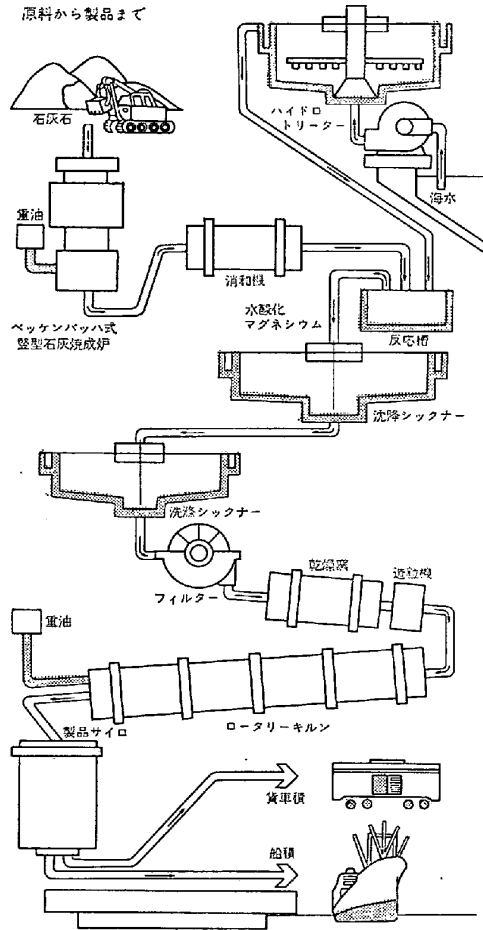


図12 海水マグネシアクリンカーの製造方位³⁵⁾

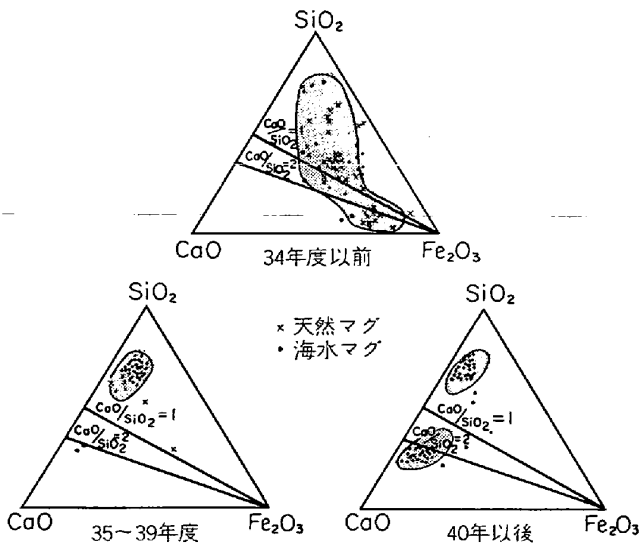


図13 マグネシアクリンカーの不純物の化学成分の変化²⁾

表 12 マグネシアクリンカーの生産量³⁰⁾³¹⁾³²⁾³³⁾

	原 料	
	海 水, 鹹 水	マ グ ネ サイト
ヨーロッパ	280 000 (110 000)*	960 000 (280 000)**
全アメリカ	784 000 (485 000)*	177 000 (70 000)**
ア ジ ア	40 000	265 000 (70 000)**
共 産 圏		177 000
日 本	550 000 (150 000)*	—
合 計 (ト ン)	1 659 500	3 102 000
合 計 (%)	34.8	65.2
総 合 計	4 761 500	

* 高純度品と推定される
** 微晶質マグネサイトを焼成したもの
1969年, 1970年における生産能力で, 1972年には海水品はイギリス7万トン, イタリア5万トン, 日本10万トンを増設, 天然品はギリシャで数万トン増設

表 13 マグネシアクリンカー消費量³¹⁾³²⁾³³⁾²¹⁾

年 度	消 費 量	
	鉄 鋼 用	レンガ用 (輸入量)
1948	14 063	
1950	29 930	7 668
1955	43 466	24 440
1960	104 218	132 511 (79 614)
1961	112 800	176 718 (65 069)
1962	83 934	140 906 (44 457)
1963	101 483	166 992 (21 956)
1964	111 984	185 327 (9 215)
1965	82 382	166 494 (7 528)
1966	92 846	204 474 (4 152)
1967	100 640	256 336 (5 800)
1968	89 320	242 406 (4 500)
1969	117 832	272 972 (9 900)
1970	123 191	312 857 (15 700)
1971	102 778	261 789 (6 883)
1972	111 492	326 655

1966年までは文献 33) を主にした
1967—1970年は文献 21) を主にした
1971, 72年は高宮氏私信

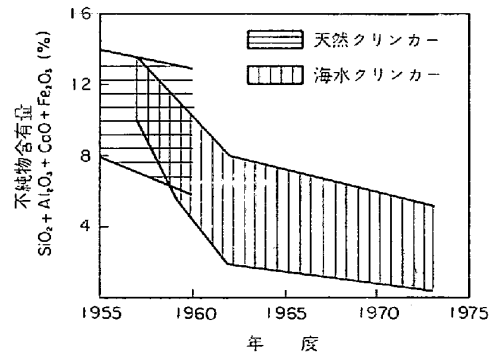
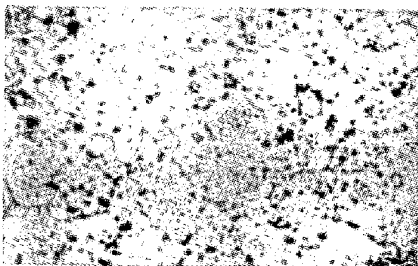


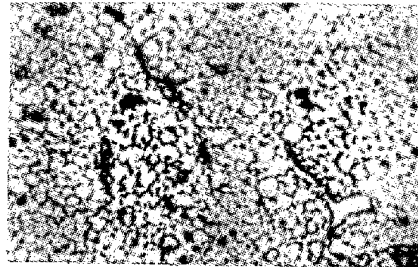
図14 マグネシアクリンカーの品位の推移 (文献 9)39)の図を 1973 年までに修正)

表 14 海水マグネシアクリンカー粒電融粒の品質一例

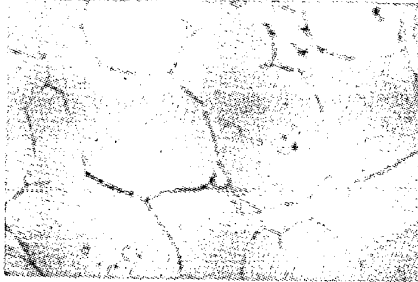
		MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	嵩比重	見掛比重	B ₂ O ₃	文献
海水マグネシアクリンカー粒	約10年前の国産標準品	91.7	2.2	0.8	0.5	4.8	3.04			34)
	約15年前の国産	92.4	1.2	0.5	0.5	5.4	3.06			
	〃 (A)	91.6	2.3	0.6	3.5	2.2	3.18			
	〃 (B)	95.4	1.2	0.3	0.1	2.8	3.27			
	〃 (C)	95.8	2.8	0.1	0.3	1.1	3.33			
	〃 (D)	97.8	1.3	0.2	0.1	0.4	3.26			
	〃 (E)	97.7	0.9	0.16	0.15	0.88	3.28	3.35	0.12	35)
	〃 (F)	98.0~99.0	0.2~0.5	0.05~0.10	0.06~0.10	0.2~0.4	3.20~3.30	3.56	0.01~0.05	36)
電融粒 (G)	98.8	0.59	0.16	0.06	0.22				37)	
〃 (H)	99.1	0.18	0.31	0.13	0.20			0.013	38)	



a) 海水マグネシアクリンカー, 表14中の (D)



b) 海水マグネシアクリンカー, 表14中の (B)



c) 電融粒

図15 マグネシア粒の微構造³⁴⁾

カーの製造が開始された。現在、年約500万t生産されているが、日本は天然マグネサイト鉱がなく、すべて海水から製造されている。図12³⁵⁾³⁶⁾に製造工程を示す。生産量、消費量を表12^{30)~33)}に示した、図13²⁾に不純物組成の変遷を、図14⁹⁾³⁹⁾に下純物の量の変遷を示した。これからわかるように、段々高純度化、高温焼成化されている。表14^{34)35)~38)}に海水マグネシアクリンカーの品質の一例を、図15、16³⁰⁾³⁴⁾³⁶⁾に顕微鏡写真を示した。

マグネシアクリンカーのマトリックスは粒間の結合様式によつていろいろと表15に示すように区分されて



図16a ギリシャ産硬焼マグネシアクリンカーの走査型電子顕微鏡写真³⁰⁾



図16b 高純度海水マグネシアクリンカーの走査型電子顕微鏡写真⁹⁶⁾

いる。酸化鉄結合は $MgO \cdot Fe_2O_3$, $2CaO \cdot Fe_2O_3$, $(Mg, Fe)O$ などであり、酸素分圧、温度の変化に応じて Fe^{++} , Fe^{3+} の変化により(図17, 18⁴⁰⁾⁴¹⁾)“breathing”して組織を崩潰に導くが、スピネルや $(Mg, Fe)O$ の固溶体生成によつて、1500°Cの温度でよく焼締る。珪酸塩結合のうち Monticellite 結合は、分解温度も低く、焼結が

表 15 マグネシアクリンカーのマトリックスによる区分

区 分	粒 間 鋳 物 相	例
酸 化 鉄 結 合	Magnesio ferrite	Veitscher (オーストリー)
	Calcium ferrite	Nevada (アメリカ)
珪 酸 塩 結 合	Forsterite	U-89F
	Monticellite	S-NP
		大石橋
高 純 度	Di-calcium Silicate	ギリシャ
		Kaiser
	Tri-calcium Silicate	U-94
		A
		高純度海水マグネシアクリンカー
		{UA-99
		{新 ASP
		Harbison-Walker (アメリカ)

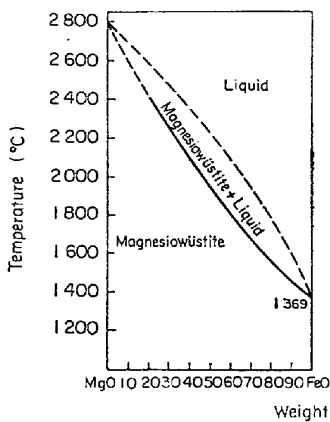


図17

図17 金属鉄と共存下の MgO-酸化鉄系状態図⁴⁰⁾

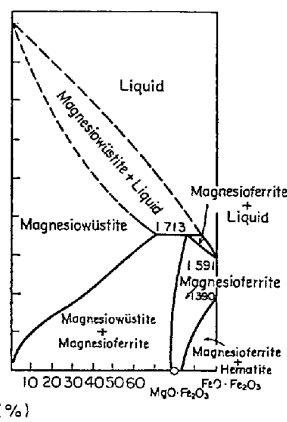


図18

図18 空気中の MgO-酸化鉄系状態図⁴¹⁾

1500°C の低温度で行なわれている。

CaO-MgO-SiO₂ 3成分系状態図(図19⁴⁾)の研究が進み、また、クリンカーの高温焼成技術の進歩によつて、1500°C以上の焼成が可能になり CaO/SiO₂の高い方に移つてゆくようになり、CaO/SiO₂=1 (モル比)のMonticellite型から CaO/SiO₂=2 ないし3の 2CaO·SiO₂, 3CaO·SiO₂ になり、だんだん 2CaO·SiO₂ が主たる副成分になつてきた。高温強度が大きくて B₂O₃ 量がきわめて少ないクリンカーが製造されるようになり、不純物の少ないクリンカーをいかに安く造るかということに今後の問題点があろう。

4.2 ドロマイトクリンカー、合成マグドロクリンカ

— 45) 39)

ドロマイト(理論的には CaCO₃·MgCO₃) それ自体を焼成すると遊離の CaO が大気中の水分 CO₂ によつて消化するため、クリンカーは安定化して消化を防ぐようにしている。安定化の方法としては、① SiO₂ を添加して CaO を 3CaO·SiO₂ として固定させて、遊離の CaO を除去した安定化ドロマイトクリンカー、② Fe₂O₃ などを添加して、2CaO·Fe₂O₃ などを生成させて CaO 粒の表面をコーティングさせて、消化を起こりにくくした。

準安定ドロマイトクリンカーとある。

安定ドロマイトクリンカーは長期の保存が可能であるが、耐スラグ性が劣る。これを改善するために、準安定ドロマイトクリンカーが製造されるようになった。後者のクリンカーは、消化性を防ぐとともに、緻密化、耐侵蝕性を改善しようとしたものであつた。操業状態が、より苛酷になるにつれて、耐侵蝕性、熱間強度などの改善のために、ますます準安定マグドロクリンカーが製造されるようになった。

合成ドロマイトクリンカーは、海水マグネシアクリンカーの製造時に石灰またはドロマイトを添加して、CaO分を高めたクリンカーで、天然ドロマイトクリンカーと比較し、①MgO含有量が高く、②Al₂O₃+Fe₂O₃+SiO₂などの不純物が少なく、③耐消化性に優れており、④CaO/MgO比と不純物量が調節でき、⑤耐侵蝕性を改善できたクリンカーである。このクリンカーを使用したレンガは1966年頃から製造されてきた。

合成ドロマイトクリンカーの化学成分は表16³⁹⁾、消費量は表17^{33)21a)21b)}に示した。不純物量の面からみた経過を図20³⁹⁾に示した。不純物量がだんだん減少して技術上の進歩がうかがわれる。

今後は、より少ない不純物量で、嵩比重の高い緻密質クリンカーが製造されるようになるだろう。

4.3 マグネシア質レンガ、マグネシア-炭素レンガ

表18²⁾¹⁵⁾⁴⁶⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾にマグネシア質レンガの品質を表わした。耐スラグ侵蝕性の向上のために、電融粒も使用されるとともに、タール含滲、Cr₂O₃含滲、Cr₂O₃添加などの方法が採用され⁴⁸⁾高圧生成、等方圧加圧成形、高温焼成などが行なわれている。

特性値の一例として、熱間強度を図21⁵⁰⁾に示した。

CaO/SiO₂, B₂O₃量, Al₂O₃+Fe₂O₃+SiO₂量, 構成鋳物相などによつて、熱間強度は異なる。マグネシア質耐火物は、①耐火度が高く、②塩基性スラグに対し抵抗性が大きく、③高温における機械的強度は比較的 low、④温度の急変に弱く、⑤消化する、⑥熱膨張が大きく、⑦熱伝導率が高い、のが一般的特徴である。タールの混

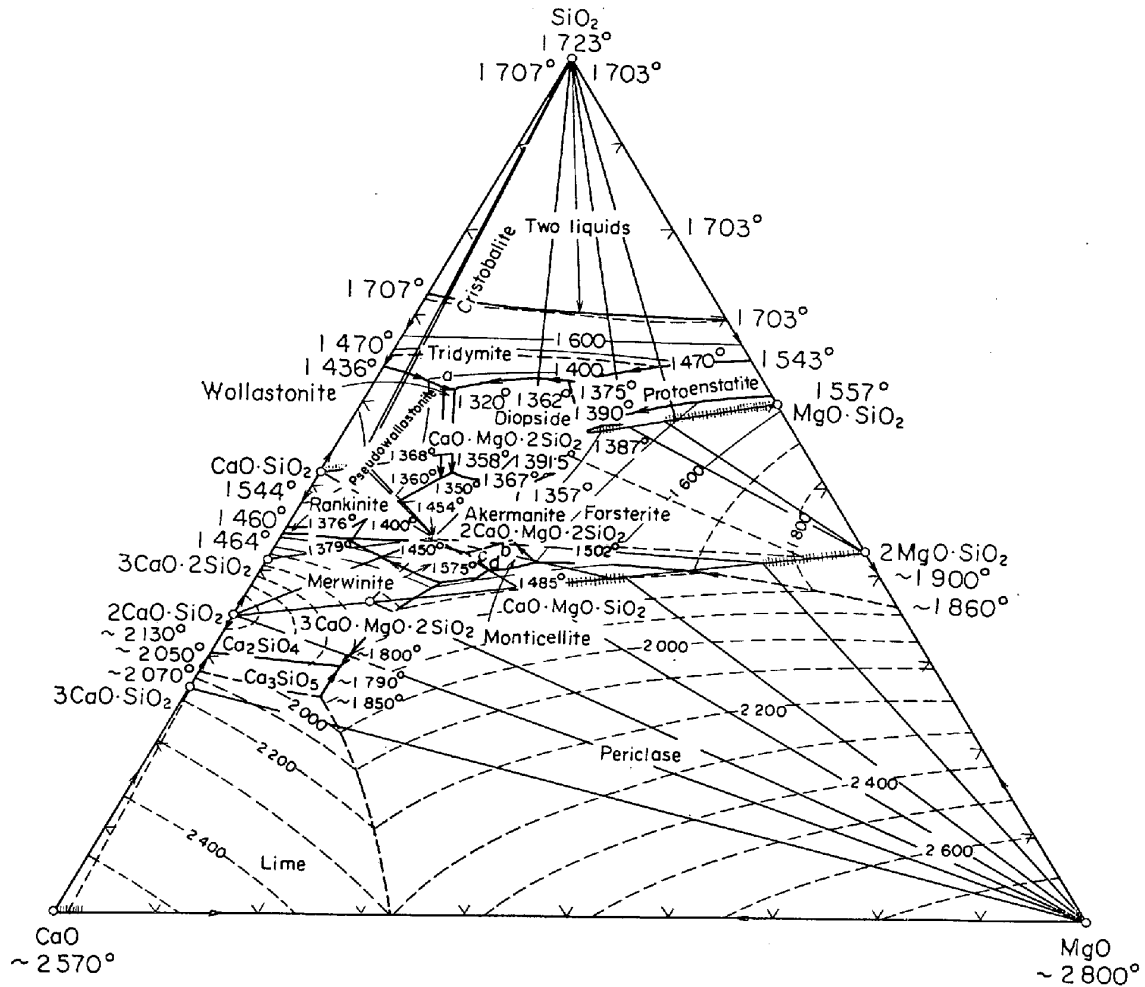


図19 CaO-MgO-SiO₂系状態図⁴²⁾

表 16 合成ドロマイトクリンカーの化学成分³⁹⁾

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	不純物量
A	0.76	0.24	1.09	13.81	83.70	0.21	2.30
B	0.87	0.17	1.09	23.81	73.83	0.20	2.33
C	0.98	0.40	0.46	46.05	51.61		1.84

表 17 ドロマイトクリンカー消費量¹⁾²¹⁾³¹⁾³²⁾³³⁾

(単位 1000 トン)

年 度	鉄 鋼 用	レンガ用	レンガ用内訳	
			合成ドロマイトクリンカー	ドロマイトクリンカー
1950	139.9			
1955	247.7			
1960	426.8	8.5		
1961	491.4	17.2		
1962	338.9	27.6		
1963	334.7	38.4		
1964	321.0	50.4		
1965	225.1	57.6		
1966	256.0	62.0		
1967	274	83.2		
1968	218	72.4		
1969	225	89.3	25.1	64.1
1970	223	114.5	49.5	65.0
1971	190	120.3	66.8	53.5
1972	133	131.8	75.0	56.0

合、滲透、によつて、①高耐火性、②容積安定性、③耐熱衝撃性、④耐スラグ性、などが MgO 単味より良好になり、耐酸化性で問題があるも、ラスグの滲透が少なくなり、炭素を 5~40% 混合した製品も電気炉ホットスポット部に使用されている⁴⁹⁾。不純物の量が減少するにつれて、焼成はより高温にせざるをえなくなり、成形、焼結に困難性が増加した。これらの諸点はかなり解決されてきたが、タールによる環境問題、耐熱衝撃性の強いものを得ること、熱間強度の大きい耐火物を得ることなどは、今後、解決しなければならない問題点であろう。

4.4 ドロマイト質レンガ

転炉用として多量に生産され、使用されている。一般的特徴は、①還元雰囲気下において耐侵蝕性が大きく、②耐摩耗性が大きく、③水和しやすく、④荷重軟化温度

1966 年までは文献 33) を主にし

1967 年以降は文献 21 a, b), 32) を主にした
1967~1970 鉄鋼用は文献 32) により年別である
1971~1972 は高官氏私信

表 18 マグネシア耐火物の性質一例

焼成温度 (%)	I 高温焼成 焼結粒	II 高温焼成 電融粒	III 一般	IV 高温焼成			V 1850°C	VI 1750°C	VII 一般 1550°C	VIII タール ボンド	IX タール 合電融粒	X タール 合焼結	XI Cr ₂ O ₃ 添加	XII 炭素混合
				1950°C	1850°C	1750°C								
MgO (%)	97.98	98.29	95.80	98.01	97.85	97.51	95.34	99.3	92.6	91.8	不焼成	72.5		
SiO ₂ (%)	0.53	0.48	2.41	0.48	0.47	0.22	2.84	4.2	0.8	0.8	0.7	1.4	0.3	
Al ₂ O ₃ (%)	0.20	0.26	0.35	0.19	0.12	0.15	0.45	0.3				0.2		
Fe ₂ O ₃ (%)	0.18	0.15	0.30	0.28	0.31	0.27	0.16	0.4	0.1					
CaO (%)	1.10	0.56	1.12	1.02	1.15	0.93	1.10	0.7	0.6	0.4	1.0	0.9		
Ig. Loss								5.1				26.0		
Cr ₂ O ₃ (%)												2.5		
見掛比重	3.50	3.56	3.49					3.15				>3.35	2.74	
嵩比	2.95	2.99	2.90	2.91	2.86	2.82	2.80	2.90	3.20	3.20	3.20	>3.00	2.56	
見掛気孔率 (%)	15.7	15.9	17.0	15.2	17.1	19.3	19.4	7.3	1.8	1.5	<10.0	6.4		
曲げ強さ (kg/cm ²) 1250°C	85	40	35									90		
圧縮強さ (kg/cm ²) 室温 1250°C	750	800	700	527	423	504	716	560	700	850	>700	315		
クレープ 1 hr. (1600°C %) 2 hrs.	0.1	0	0.8											
荷重軟化温度 T ₁ 2 kg/cm ² (°C) T ₂	1700	1700	1650					>1700					>1750	
熱膨脹 (%) ~ 1500°C	2.1	2.20	2.0										<1.25 (~1000°C) (~1000°C)	
文獻	15)	15)	15)	46)	46)	46)	46)	47)	2)	2)	48)	49)		

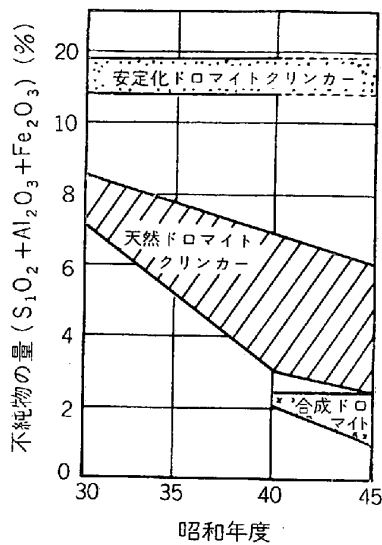
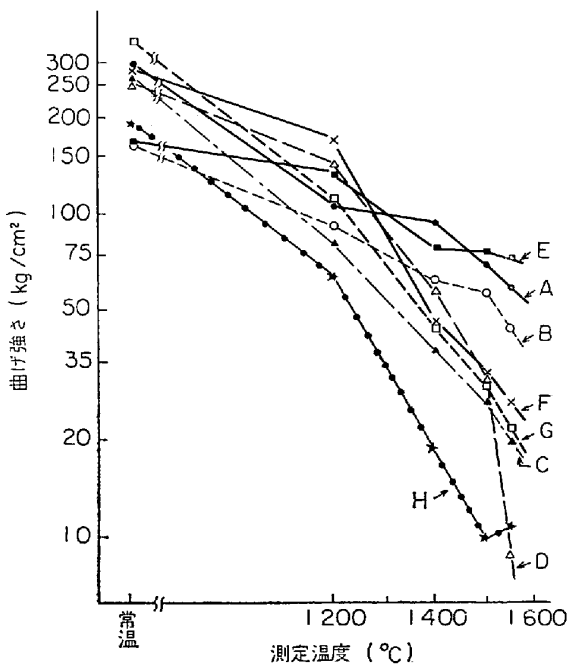


図20 レンガ用ドロマイトクリンカーの不純物の推移³⁹⁾



Aはアメリカ産低ボロンクリンカーを使用，Cは低ボロンのギリシャ産を使用している。他は国内産クリンカーを使用した。Eは低ボロンクリンカーを利用したレンガである。低ボロンで不純物の少ないクリンカー使用レンガが熱間強度は高い。BとCは同一クリンカーを使用しているが製造会社が異なる。

図21 転炉レンガの熱間曲げ強さ⁵⁰⁾

		昭 32	34	36	38	40	42	44	46	48	
転 炉 用	安定ドロマイト	[Hatched bar]									
	タールマグドロ	[Hatched bar]									
	焼成マグドロ	[Hatched bar]									
	焼成マグドロ(合成)	[Hatched bar]									

図22 転炉用耐火レンガのライフサイクルの一例¹⁰⁾

が高い、などがある。表19²⁾47)51)52) に一般的な品質の一例を示した。転炉用ドロマイト耐火物のライフサイクルは図22¹⁰⁾に示したようになっており、転炉製鋼法の進展につれて $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ で安定化された天然ドロマイトクリンカー粒の安定ドロマイトレンガからタールドロマイトレンガ、さらに不純物の少ない合成の準安定ドロマイトクリンカー使用焼成マグドロと耐火物も進歩している。

不純物の少ない緻密質なクリンカー粒の適正な粒度配合によつて、耐侵蝕性の大きい熱間強度の大きい耐火物を得ることと、タールによる環境汚染問題を解決することなどの必要がある。

4.5 マグクロ質レンガ

マグネシアクリンカーとクロム鉄鉱との混合物のレンガとして、不焼成、焼成、高温焼成、再結合、電鑄と5種ある。このうち高温焼成は、直接結合とも言われている。この種のレンガは、初め平炉、電気炉に不焼成、焼成レンガが使用されていた。平炉に使用後のレンガの微構造検査によつてマグネシアクリンカーとクロムスピネル粒が直接珪酸塩を介在することなしに結合することが発見されてから、このような組織を持つレンガの製造研究が行なわれ、シリカ分の少ない原料を従来の $1500\sim 1550^\circ\text{C}$ の焼成温度から 1700°C 以上の高温に焼成することによつて、いわゆる、直接結合耐火物と称せられる高温焼成レンガが製造されるようになった⁵³⁾。高温焼成レンガの特徴は、①熱間強度の大きいこと、②高温における容積安定性があること、③クリープ性の改善、④荷重軟化温度の高いこと、⑤スラグなどの反応によつて、加熱面に形成される変質層が薄い。⑥スラグ成分の侵入量が少ない。⑦変質層の熱間強度の低下が少ない。⑧電鑄レンガより熱衝撃抵抗性が大きい。などの点である。原料的に SiO_2 分の少ないマグネシアクリンカーとクロム鉄鉱を電融、あるいは 1700°C 以上に焼成した粒を成形後、高温焼成した耐火物を再結合レンガと称している⁵⁴⁾。このレンガは前記性質の①～⑧の特徴がさらに強化されたものであるが、価格が高いのが欠点である。電鑄レンガは前記性質の①～⑦がきわめて強いが、熱衝撃抵抗性が著しく弱いのと、高価なのが欠点である。

高温焼成レンガ、再結合レンガ、電鑄レンガは、電気炉、真空脱ガス装置、カルド炉などに使用されており、その品質の1例を表20¹⁵⁾29d)55, 56) に示した。図23, 24, 25⁸⁰⁾に高温焼成マグクロ耐火物などの微構造を示した。

より安価に、より熱間強度を大に、より熱衝撃抵抗性を大きくすること、より容積安定性をよくすることなどが、安い SiO_2 の少ない原料を使用して、いかに製造するかという点に問題がある。

5. 炭素質耐火物¹¹⁾²²⁾

炭素ならびに黒鉛を主体とする炭素質耐火物は、熱間強度、耐熱衝撃性、耐磨耗性、熱と電気伝導性、耐侵

表 19 ドロマイト

使用クリンカーの名称 れんがの名称	I II III IV ター ール 含 滲				V VI VII ター ール 結 合		
	準安定合成クリンカー				準安定合成クリン		
MgO (%)	84.2	86.5	84.2	79.2	71.05	52.84	74.7
CaO (%)	14.3	12.2	14.3	17.4	18.09	34.52	18.6
SiO ₂ (%)	0.6	0.5	1.5	2.8	2.40	1.71	1.2
Al ₂ O ₃ (%)	0.3	0.3			1.00	0.64	0.3
Fe ₂ O ₃ (%)	0.6	0.5			1.42	2.81	0.7
Ig. Loss (%)							4.5
嵩比重量 見掛気孔率 (%)	3.01	3.02	2.95	3.12	2.93~2.96	2.95~2.98	3.08
見掛気孔率 (%)	13.5	13.4	14.8	1.6	4.0~5.0	4.8~5.5	4.1
圧縮強さ (kg/cm ²)	980	750	800	1050	300~3500	350~400	551
荷重軟化温度 T ₁ (°C)	>1700	>1700	ター ール 含 滲 前の値である		>1750	>1750	>1750
曲げ強さ 1200°	95	106					
1400°	21	33					
文 献	51)	51)	2)	2)	52)	52)	47)

表 20 高温焼成再結合電鍍マグクロ耐火物の品質の一例

	高 温 焼 成		再 結 合		電 鍍
	I	II	電 融 粒	焼 結 粒	
Ig. loss (%)	0.4~0.7	0.4~0.7			1~4
SiO ₂ (%)	1.5~2.5	2.0~3.0	0.90	0.8	15~18
Al ₂ O ₃ (%)	4.0~5.0	7.0~7.5	7.05	5.5	8~11
Fe ₂ O ₃ (%)	4.5~5.5	6.0~7.5	11.71 (FeO)	7.6	11~24
CaO (%)	0.8~1.3	0.8~1.3	0.67	0.5	33~56
MgO (%)	77~79	70~72	61.01	73.6	15~18
Cr ₂ O ₃ (%)	8.0~9.0	11~12	18.41	12.5	
見掛比重量 嵩比重量	3.55~3.60	3.60~3.65		3.72	3.3~3.5
見掛気孔率 (%)	3.00~3.05	3.00~3.05	3.31	3.18	
圧縮強さ (kg/cm ²)	14.0~17.0	15.0~18.0	13.9	14.3	1000~3000
室温	500~800	400~600	684	990	
1250°C			>500	370	
1400°C				240	
曲げ強さ (kg/cm ²)	60~90	60~90		55	
1200°C					
1400°C					
荷重軟化温度 °C T ₂	>1700	>1700	T ₁ >1660		>1700
(2 kg/cm ²)			10 kg/cm ²		
線膨脹率 (%)	1.1~1.2 (~1000°C)	1.1~1.2 (~1000°C)	1.90 (~1500°C)	1.98 (~1500°C)	
文 献	15)	15)	55)	56)	29 a, d

蝕性などに、きわめて特徴ある性質があり、高炉炉底、湯溜り部にブロックが使用されてきた。硬質石炭コークス(製司コークス)などの無定形炭素を使用するか、黒鉛を使用するかによつて、熱伝導、反応性などの特性は大きく変わる。

鉄鋼用の炭素質は、高炉朝顔部、炉底、電気炉内張り、電気炉電極などに使用されている。表21⁽¹¹⁾⁽²²⁾⁽⁵⁷⁾に一般的

な性質を示した。高炉用としては、緻密質で熱間収縮のないものがこのましい。また冷却効果をよくするための高炉構造の研究も大切である。

電極としては、①機械的衝撃や電気的振動に耐えるための強度、②熱衝撃に耐えること、③耐酸化消耗性、④電気抵抗が小さいこと、などが重要な点で、黒鉛の微結晶を配向させて緻密化すると、熱衝撃に強く、電気抵抗も

質耐火物の品質一例

Ⅷ	Ⅸ セラ	X ミ	Ⅺ ッ	Ⅻ ク	Ⅼ 結	Ⅽ 合	ⅰⅢ ター	ⅰⅣ ル	ⅰⅤ 結	ⅰⅥ 合
カー	準安定合成		安定ドロマイト		天然準安定		天然準安定			
トれんが	準安定焼成合成ドロマイトれんが		安定焼成ドロマイトれんが		タードロマイトれんが		準安定焼成ドロマイトれんが			
60.9	79.8	64.0	65.0	47.0	24.9	49.0	62.6	51.3		
31.6	17.6	33.5	21.8	35.1	25.4	41.3	31.2	43.0		
1.3	0.8	0.8	8.5	13.0	3.3	1.6	3.1	2.1		
0.3	0.3	0.3	1.2	1.1	0.6	6.4	0.4	0.5		
1.3	1.0	1.3	3.7	3.9	2.2	3.2	2.4	3.1		
4.5										
2.95	3.03	3.08	2.8	2.6	2.99	2.98	3.05	2.93		
6.4	12.7	10.7	18	22	7.7	5.6	11.5	13.4		
3.15	3.48	3.43	3.4	3.3	3.25	3.15	3.45	3.38		
489	776	674	700	600	466	398	472	400		
>1750	>1750	>1750	1700	1700	1595	1550	1650	1550		
					1640	1665	>1750	1680		
								>1750		
47)	47)	47)	47)	47)	47)	47)	47)	47)		

表 21 炭素質耐火物、製鋼用電極の品質一例

	炭素質耐火物		製鋼用 人造黒鉛電極	
	炉底用 カーボンブロック 無煙炭質	朝顔部 炭素系 コークス質	UHP用	一般用
嵩比	1.60	1.62	1.70	1.61~1.63
見掛比	1.94	1.93		
見掛比				26~27
見掛比	17.5	16.0		
見掛比	423	420	130	280~350
見掛比		110	950	117~168
見掛比				913
見掛比		0.10		
見掛比	2.93	5.10		
見掛比		0.29		
見掛比	96.43	94.5		
見掛比	亀裂なし			
見掛比			60	95.5 (軸方向)
見掛比				118 (半径方向)
文 献	11, 22)	11, 22)	57 a)	57 b)

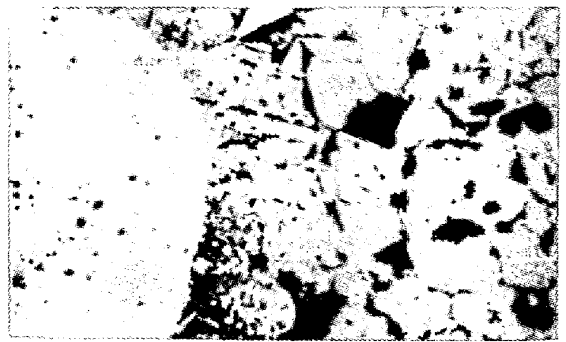
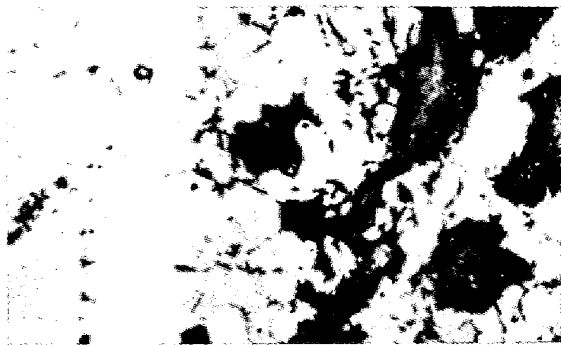
小さい良好な電極材料が得られている^{57b)}。

6. 不定形耐火物^{58)~66)}

省力化、築炉の機械化という至上命令により、だんだん不定形耐火物が脚光を浴びてきた。一定の形に成形された通常のレンガに対し一定の形を持たないどのような形にも施行、成形できるのが、この不定形耐火物で、①キャストブル耐火物、②プラスチック耐火物、③吹付補修材(ガンミックス)、④ラミング材(スタンプ材)、⑤耐火モルタルと大別される。

不定形耐火物の大きな特徴として、①継目なし、すなわち、目地のない一体構造体が可能である。②機械化による工程の短縮、③納期の短縮、④施行の容易、⑤不良品在庫の減少、⑥築炉工などの特殊技術者がいない。⑦熱間補修が容易である。などである。材質的には普通のレンガと同様、いろいろな化学成分のものがある。

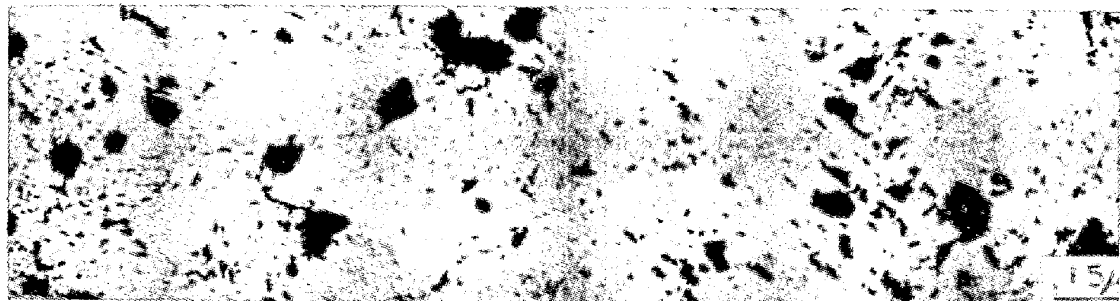
キャストブル耐火物とは、耐火性の骨材と、水硬性セメント(一般にはアルミナセメント)を混合した耐火物で、コンクリートを同様な方法で鑄込みうる耐火物であり、プラスチック耐火物は、耐火性骨材に、可塑性のあ



珪酸塩を介在してクロムスピネル粒がペリクレーズ粒と結合している。
C : chromite, P : periclase, S : silicate

図23 従来の焼成マグクロレンガの結合状況⁸⁰⁾

図24 高温焼成マグクロレンガの微構造
クロムスピネル粒がペリクレーズ粒と珪酸塩を介在することなしに結合しているので直接結合という言葉が生れた。



(a)

(b)

図25 再結合マグクロレンガの微構造^{a)}

a) は焼結粒を使用した高温焼成品, b) は電融粒を使用した高温焼成品である。図24と比較し、より微粒のペリクレーズ、クロムスピネル粒が直接に接触して高温焼成品より強固な組織をしていることが理解できる。クロムスピネル粒やマグネシアグリーンカーの原形は認められない。

表 22 不定形耐火物の一例¹³⁾

	高 炉 用 キャストブル	出 鉄 樋 用		加 熱 炉 用 プラスチック	電 気 炉 天 井 用 ラミネング材
		ラミネング材	ブロック		
耐 火 度 (SK)					
嵩 比 重 400°C 4 hr. 加熱後	39.3 (500°C)	1.95	1.89	>35	>38
熱 間 曲 げ 強 さ 400°C	39.6	58	34	2.30 (乾燥後)	80 (乾燥後)
700°C	39.3				50 (800°C)
1 200°C					65
荷重軟化温度					
2 kg/cm ² -T ₂ -°C	1319	>1700	>1700		
残存線膨張収縮率 (%)					
500°C 3 hr. 加熱後	0				
1 000°C // //	-0.25				
1 200°C // //	+0.14				
1 450°C // //		+0.07	+0.02		
1 600°C 2 hr. //				+0.1	+0.28
SiO ₂ (%)	47	29~30	16~17	48	15~17
Al ₂ O ₃ (%)	39	10~11	7~8	47	75~77
SiC (%)		35~36	23~24		
Si ₃ N ₄ (%)			28~29		
C (%)		20~21	20~21		

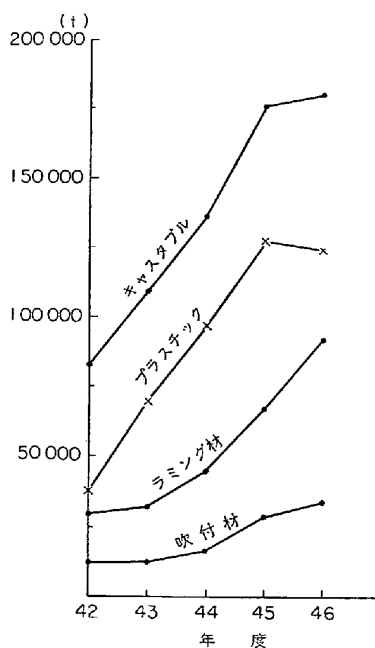


図26 不定形耐火物の年度別生産量

る材料を加え、さらに適量の水を加えて練土状にした耐火物であり、吹付補修材は損傷の激しい所を吹付機を用いて補修するための耐火物であり、ラミング材は重ランマーを用いて打込み施工する耐火物であり、耐火モルタルは、耐火レンガを積むときの目地材料である。

不定形耐火物の1例を表 22¹³⁾に、年度別生産量を図 26¹⁾に示した。不定形耐火物は、耐火レンガのように焼成された製品でなく、結合材の作用によつて接着させ、使用中の熱によつて完成品へと変化させてゆくもので、使用目的に応じて、①使用耐火物の種類と材質の選定、②使用機械の選び方などとともに、③施工に当たり、もつとも適切な方法によつて施工する。④乾燥、昇温をその材料に合致する方法で実施することなど、が大切である。

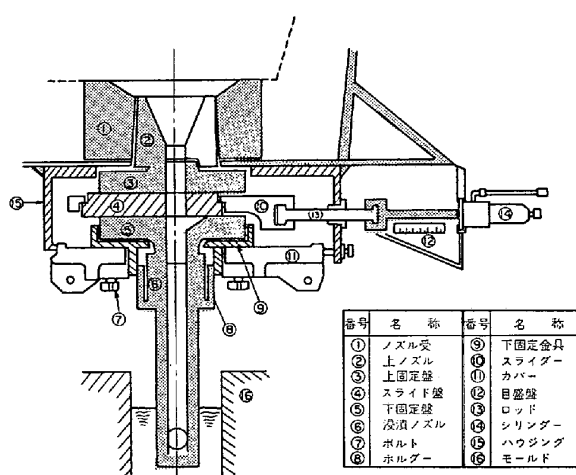
高炉用キャストابل耐火物としてはCOガス、アルカリ、亜鉛蒸気などと反応しないように、通気性の少ないことが望ましいと言われている。

7. 特殊用途のための耐火物

きれいな鋼を製造するということで、連続鑄造用、スライディングノズル用、真空脱ガス用、脱硫用、などの耐火物がある。表 23 に性質の1例を示した。

7.1 連続鑄造用耐火物^{2)5)67)~79)}

取鍋用、タンディッシュ内張用、として従来の高珪酸ロウ石のほか、ジルコン質、高アルミナ質、塩基性質が使用されている。タンディッシュノズル、浸漬ノズルとしては、ノズル閉塞の問題、乱流にならないようにするためのノズル形状の問題、溶鋼に対する耐蝕性の向上、などが問題点で、鋼種によつて材質を変える必要があ



仕様概要

項目	内容	項目	内容
形 式	油圧作動式 Type-2 BT 3層式 (下ノズル不動型)	駆 動 機	アキュムレータ容量 5 / 120 kg/cm ² シリンダストローク 100mm セルループ 150
ノズル孔	~50mm max	開 閉 速 度	高速開 20mm 閉 24mm/sec 2 スピード方式 低速開 10mm 閉 12mm/sec
操 作 方 法	油圧制御による遠隔操作		
油 圧	最高使用圧力 160 kg/cm ² ポンプ吐出量 67/min 電 動 機 2.2 kW x 1 200R/min		

図27 3層式スライディングノズルの機構および名称⁷⁹⁾

り、ジルコン質、高アルミナ質、マグネシア質、窒化珪素質などが使用されている

7.2 スライディングノズル^{2)5)67)~79)}

取鍋内に内蔵するノズル、ストッパー方式は、連続鑄造、取鍋精練などの使用条件で限界にきつつあり、スライディングノズル方式が1967年頃から実用化され、発達してきた。現在④摺動方式では (Interstop-東芝セラミック型) Metacon-品川白煉瓦型、新日鉄-黒崎窯業型)、③ロータリー方式 (日本鋼管-東京窯業型)、③押出方式 (Flo-Con方式)、(U. S. Steel-日本坩堝型) などが、ノズルレンガ、上ノズルレンガ、固定盤レンガ、スライド盤レンガ、下ノズルレンガなどから成り立っている(図27⁷⁹⁾)。これらのうち摺動部の固定盤、スライド盤などの耐火物が溶鋼の流れを制御する意味で重要である。

摺動面の平滑度 (0.05 mm程度を基準にしていると言われている) 熱間強度、溶鋼による耐摩耗と耐蝕性などが問題になっている。

7.3 脱ガス用耐火物⁷⁵⁾⁷⁶⁾⁷⁷⁾⁷⁸⁾

D-H法、R-H法などの真空容器の内張りには、電鑄高純度マグネシア、電鑄マグクロ、電鑄アルミナ、直接結合マグクロ、再結合マグクロ質が高温の容積安定性、耐蝕性、などの点で使用されている。減圧下におけるSiO₂は炭素で還元されやすいので、使用されていない。これらの耐火物で重要な性質は、高温真空下における①耐蝕性、②耐摩耗性、③容積安定性、④低揮発性、⑤熱間強度の高いこと、⑥熱衝撃性の高いこと、⑦内張築造が容易、⑧経済性などで耐火物の真空下における高温挙動、

表 23 特殊用途

	ス ラ イ デ ィ ン グ ノ ー ズ ル						ジルコン
	コ ラ ン ダ ム	コ ラ ン ダ ム	Cr ₂ O ₃ 含 滲 コ ラ ン ダ ム	ジ ル コ ン	ム ラ イ ト	窒 化 珪 素	
耐 火 度 (S K)							>40
見 掛 孔 率 (%)	19.6	16.4	15.5	21.3	20.8	26.4	21.0
嵩 比 重	3.02	2.92	3.24	3.26	2.52	2.37	3.64
圧 縮 強 度 kg/cm ²	1 192	1 208	1 215	860	700	1 300	815
荷 重 軟 化 温 度 2 kg/cm ² T ₂ °C	1 650		>1 650	1 540			>1 600
熱 膨 張 (%) (1 000°C)	0.68	0.75	0.70	0.45	0.54	0.46	
通 気 率 cm ³ ·cm/cm ² ·sec. H ₂							
化 学 成 分 (%)							
SiO ₂							33.4
Al ₂ O ₃	92.6	>95	86.2	4.4	>81		1.0
Fe ₂ O ₃							0.1
Cr ₂ O ₃			6.2				
ZrO ₂				56.7			65.1
Si ₃ N ₄						>80	
MgO							

反応性の研究が行なわれている。

7.4 取鍋内精錬法用耐火物^{76)~78)}

鋼の品質向上と生産性の向上との両者のために、精錬の一部を取鍋に受け持たせるために、取鍋内精錬法が発達してきた。ASEA-SKF法、LD-V_{ac}法、ELO-V_{ac}法、AOD法などである。脱ガス用耐火物の項で述べた耐火物の諸性質が重要な特性となる。

7.4.1 ASEA-SKF法⁷⁶⁾⁷⁷⁾

1965年にスウェーデンで開発され、1970年わが国の100t、60t取鍋にこの方法が採用された。

この方法における耐火物の問題は、取鍋内張りにあり、従来の取鍋内張りの要素に、アーク電気炉の要因が加味された点にある。SiO₂が耐火物中に存在すると、揮発、解離が起こるので、耐用寿命と経済性の点から、塩基性マグクロ耐火物を使用されている。脱ガス、アーク加熱時の蓋はAl₂O₃ 85%程度の高アルミナ質が使用されている。

7.4.2 LD-V_{ac}法、ELO-V_{ac}法⁷⁶⁾

ドイツで1965年に開発した真空取鍋内精錬法で、転炉と組合わせたときにLD-V_{ac}法、電気炉と組合わせたときにELO-V_{ac}法となり、従来製鋼炉でほぼ完全に行なっていた脱炭反応を製鋼炉で一部行ない、ついで真空下の取鍋内で、クロムの酸化を防ぎながら酸素吹錬を行ない、残留炭素を酸化させる方法である。

溶鋼の攪拌は取鍋底のポーラスプラグからアルゴンガスを吹込んで行なっている。転炉や電気炉の役割と取鍋の役割を付加させたので、使用耐火物は、1700°C以上の高温真空下において溶鋼、スラグの激しい摩耗侵蝕を受ける。耐火物の問題点は、①取鍋内張り、②アルゴンガス吹込用ポーラスプラグ、③ポーラスプラグの受けレンガにある。

取鍋内張りは、高温焼成のマグクロ質が主流で、一部ジルコン-アルミナ-クロム質、電鑄マグクロ耐火物が使

用されている。ポーラスプラグは、耐摩耗性、耐通気性の点から高アルミナ質、ムライト質、マグネシア質が使用されており、溶鋼による滲透、侵蝕に耐えると同時に、アルゴンガスによる冷却部によつて亀裂が発生しないことが望ましい。ポーラス受けレンガは、高アルミナ質(Al₂O₃約81%)ジルコン-アルミナ-クロム質が使用されている。このレンガとポーラスプラグとの目地は湯洩れのないように、よく焼結するものがよい。

7.4.3 AOD法⁹⁾⁷⁶⁾⁷⁷⁾

ステンレス鋼の精錬方法として発達した方法で1968年アメリカのUnion Carbide社が開発し、1971年末に日本に導入された。電気炉でただ溶融された鋼を、スラグの除去後、ベッセマー転炉に類似した塩基性レンガで内張りされた転炉に受け、この炉底周辺部の羽口から大量のアルゴン-酸素の混合ガスを溶鋼中に吹込み、高温における炭素-クロムの平衡関係におよぼすCO分圧の影響(1/3 Cr₂O₃+C₂⇌2/3 Cr+CO)を利用して、大気圧下でのクロムの酸化を防ぎながら脱炭、精錬する方法で、アルゴン酸素精錬炉(Argon Oxygen Decarburizing Vessel)で精錬を行なうことからAODという略称ができた。

AOD炉内の溶鋼、スラグは1700°C以上の高温であり、ガス吹込による激しい攪拌があり、このAOD炉内の耐火物は、脱炭操作の繰返しにより、①1740~1820°C⇌980~1100°Cの熱サイクル、②10⁻¹⁵気圧⇌1気圧の酸素圧変化、③スラグとの化学反応、④溶鋼との化学反応、⑤溶鋼などの摩耗作用、などを受ける⁸⁸⁾。そこで内張り耐火物は、高い耐火度を持ち、熱間強度の大きい耐侵蝕性、耐摩耗性、耐熱衝撃性の大きい高温焼成マグクロレンガ、再結合マグクロレンガなどの塩基性耐火物を使用されている。羽口、羽口周辺部(羽口より1~2段、上部)スラグライン付近が強く侵蝕、摩耗をうける。そのためとくに羽口上部では再結合品を使用し、その

の耐火物¹³⁾

連続鑄造用ノズル						浸漬ノズル			ポーラスプラグ	
ジルコン	熔融シリカ	窒化珪素	ムライト	アルミナ	マグネシア	熔融シリカ	黒鉛-熔融シリカ	ジルコン 熔融シリカ	塩基性	高アルミナ
>40	34		>39	>40	>40				>38	>38
22.5	11.5	25.5	17.5	14.5	21.5				26.5	33.6
4.26	1.91	2.13	2.62	2.95	2.75	1.8	1.6	2.5	2.93	2.52
735	>1000	525	650	560	755	900	310	600	205	235
>1600	>1600	>1600	>1600	>1600	>1600	0.05	0.25	0.18	1650	>1700
	0.05								0.70	1.60
0.8	99.5		17.1	2.0	0.5	>97	>60	>60		91.0
			80.4	95.3	0.5					
			0.1	0.1						
94.0		90.8							31.0	
					97.0					
									37.5	

他の所で高温焼成品を使用しているが、将来は、電鑄マグクロ耐火物が使用される可能性もある。炉のコーン部は高アルミナ質のキャストブルが使用されている。

Brezny and Landy⁸⁸⁾は AOD 炉用として、マグネシア質、アルミナ質よりもマグクロ質耐火物が材質的によく、①気孔率 18% 以下、②1480°C の熱間強度が 21 kg/cm² 以上、③1740°C、25psi 荷重下の変形が 1.5% 以下、④ MgO は 45~60%、⑤ SiO₂ は 1.8% 以下の再結合、高温焼成マグクロレンガがよいとしている。

ステンレス鋼などの高級鋼の生産が増大するにつれてこの方法は発展していくであろう。

7.6 脱硫用耐火物⁷⁰⁾⁷⁸⁾⁸¹⁾

溶銑の炉外脱硫方法はいろいろあるが、ムライト質、

コランダム質、塩基性質、ロウ石質、炭素質、ジルコン質などあり、耐スポール性、耐アルカリ性、価格などに問題点がある。

8. 繊維質耐火物^{82)~87)}

繊維質耐火物が鉄鋼用耐火物の一員として、使用されてきたのは最近のことである。耐火物など、セラミックスの最大の利点は高温に耐えることであり、欠点は、もろい、展性、延性がないことである。このもろさを改善するという点、断熱性、軽量などの利点で発展してきた。市販繊維の特性の一例を表24⁸²⁾に示した。形状は、バルク状のほかに、ブランケット、フェルト、シート、ロール、ロープなどである。

表 24 セラミックファイバーの特性の一例⁸²⁾

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
	短繊維	長繊維			高純度	Cr ₂ O ₃ 添加	Cr ₂ O ₃ 添加	高アルミナ	結晶質高アルミナムライト	溶融シリカ	ジルコニア
繊維直径 μ	2	3~2.5	2.8	2~3.5	3.1			2.9	<6		4~10
繊維長さ mm	<38	50~75	平均 100	<38	平均 75			平均 7.5	100~125		
真比重 g/cc			2.56	2.6	2.62			3.1		2.20	5.9
融点 °C		71760	1760	1760	1780			1825		1667	2595
使用温度 °C		1260	1260	1260	1260	1350	1480	1400		1070	2490
Al ₂ O ₃	50.9	51.3	50.1	53.7	46.8	44.0	40.5	60.2	77	0.0150	
SiO ₂	46.8	45.3	49.3	45.4	52.8	49.7	55.1	38.7	17	99.97	
Fe ₂ O ₃	—	—	0.1	1.0	0.05			0.2		0.001	
TiO ₂	—	—	0.1	0.5	tra			0.2		<0.0001	
CaO	—	—	0.1	—	tra			0.1		0.0032	
MgO	—	—	tra	—	tra			0.1			
Na ₂ O	0.8	—	0.2	—	0.07			0.4		0.0022	
B ₂ O ₃	1.2	—	0.08	—					4.5		
ZrO ₂	—	3.4	—	—							
Cr ₂ O ₃						3.5	3.5				99.6 (Y ₂ O ₃ を含む)
P ₂ O ₅									1.5		
K ₂ O										0.0007	
Li ₂ O										0.0003	

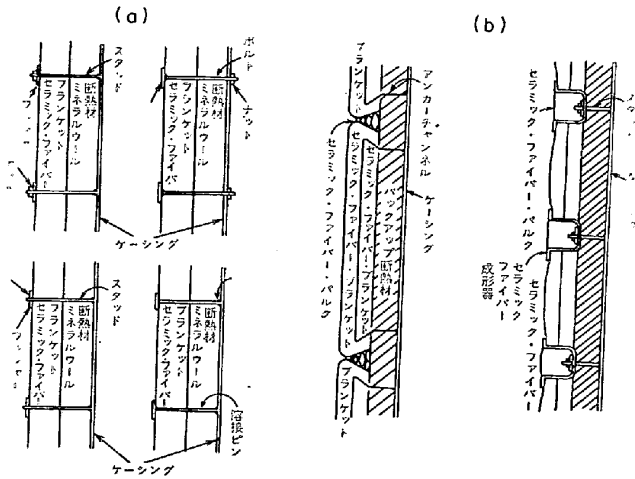


図28 繊維質耐火物による炉壁内張り方法⁸³⁾

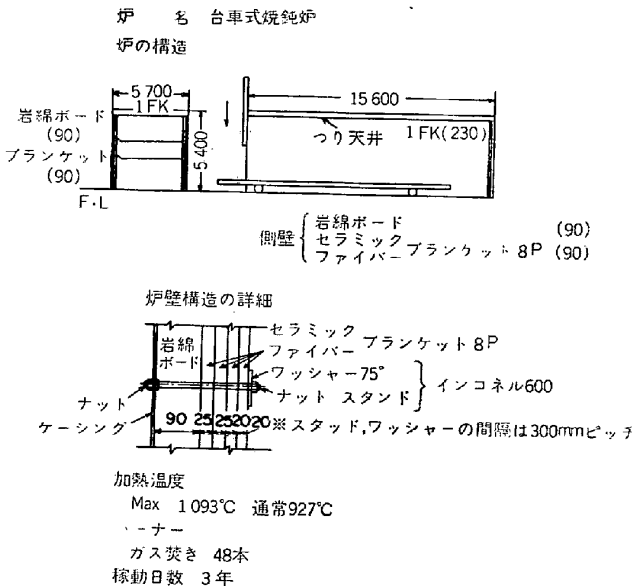


図29 台車式焼鈍炉に使用されている繊維質耐火物使用の実例⁸²⁾

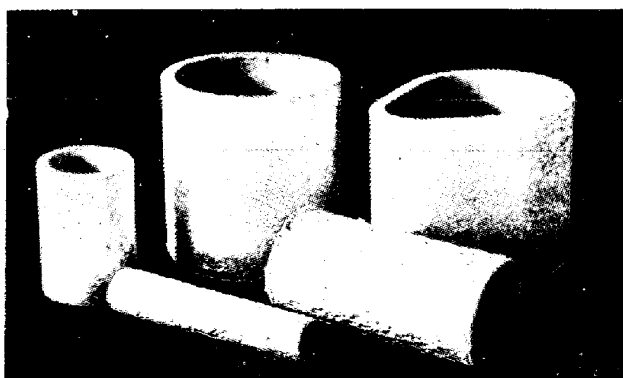


図30 繊維質耐火物のライザースリーブ⁸⁶⁾⁸⁷⁾

用途としては、(1)大口径鋼管溶接部の徐冷用、(2)大口径鋼管曲げ加工用材、(3)大型鋼塊の徐冷、(4)炉壁のバックアップ用断熱材、(5)加熱炉水冷パイプ断熱

用、(6)誘導コイル断熱用、(7)鋳造用ライザースリーブ、(8)焼鈍炉インナーカバーのシール材、(9)炉壁膨張代の充填用パッキング材、(10)加熱炉などの内張り、(11)原子炉用内張り材などである。

繊維質耐火物の内張りに施行した1例を図28、29⁸²⁾に示した。ライザースリーブを図30⁸⁶⁾⁸⁷⁾に示した。

9. 築造法⁸⁾¹²⁾⁸⁹⁾⁹⁰⁾

①築炉工事費の増大、②工期の短縮、③作業の能率化、④作業費の節減、⑤特殊技能工の不足、⑥築炉工の不足、⑦熱間補修の発展、⑧その他、の理由から、築炉の省力化、機械化が行なわれてきた。

①レンガ1コの大きさの大型化、②自動レンガ積機械の開発、使用が行なわれていて、かなりの効果をあげてきたが、レンガ積の宿命は残っている。そこでつぎに、不定形耐火物の利用が考えられ、①サンドスリンガーによる取鍋築炉、②吹付機による補修、③スタンプマシンの使用、④振動鑄込による炉床築造などが実施されつつある。(図31、32⁸⁹⁾)

築造法の機械化とともに荷役運搬機械の合理化も考えてゆかねばならない問題点であろう。

炉体構造物の耐久性、安全性が求められている現在、耐火物の材質面のみでこの問題を解決することは不可能で、①炉の機能が果たせるよう、耐火物の製造上、築炉上、有利で単純な構造であること、②保全の容易な構造であること、③炉構金物、耐火物の交錯施工、炉殻の経年変化を考慮した耐火物の形状、材質を選定すること、④特殊な炉殻構造(炉体開口部、断面変化部)との関連に注意すること、⑤経済設計であること、などの炉体設計上の問題点にも留意することが大切である。

10. 耐火物の評価²⁾¹²⁾

耐火物の試験方法は JIS, ASTM, ISO, 社内規格などいろいろ決まっているが、これらの試験結果と耐久寿

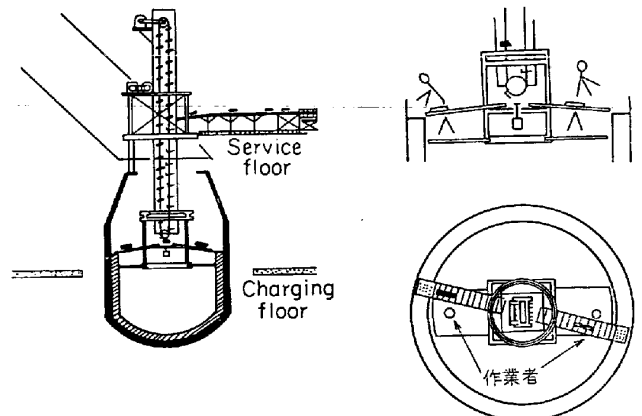
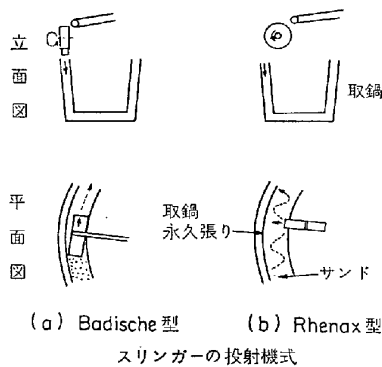
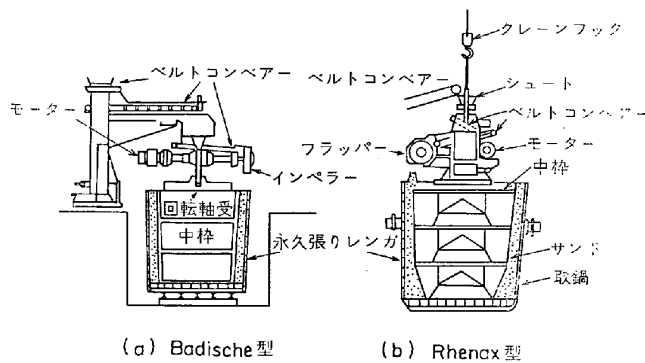


図31-1 リライニングマシン装置⁸⁹⁾

図31-2 リライニングマシンによる転炉内築炉作業状況



(a) Badische型 (b) Rhenax型
スリッパの投射機式



(a) Badische型 (b) Rhenax型
図32 スリッパマシン概略図⁸⁹⁾

命との関係はきわめてわかりにくいものである。耐火物を実際の炉に使用してみないことには、その良否が判定しないというのが一般的概念といわれている。

10.1 実炉による試験と Simulative test

侵蝕試験方法、熱衝撃試験方法ひとつを見ても、その結果がなかなか実炉の結果と合致しない。耐火物の結果は炉容によつても、操業条件、施行、乾燥、昇温方法、炉構造の差異によつても異なっている。耐火物の使用条件は、あまりに複雑であり実験室的に再現することは至難の業であるが、Simulative test をいろいろ考えて実施することは、今後ますます増加するであろう。と同時に現時点では製鉄会社の協力、開発研究費の援助を得て試験用実炉を築造して実施する試験を考慮することも必要な事項と思われる。

10.2 構造物体としての試験

耐火物は、それ単独で使用されることは少なく、炉として、構造物として使用されることが多いので。耐火物構造物構成体として研究してゆくことが最近行なわれている^{91)~93)}。

10.3 微構造の解析

耐火物は、粒と粒との結合によつて、強度を発生する。この粒内の状態、粒界の状態、またスラグとの反応層、変質層の研究は、従来偏光顕微鏡、粉末X線回折装置によつて研究されてきた。その後、反射顕微鏡による研究が行なわれるとともに、電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー(EMA)、X線顕微鏡、などの新しい武器が投入され、粒内の気泡、粒内、粒界などの

微構造、成分分布の測定が可能になった。これらの新しい装置、従来からの装置の使用によつて、使用後のレンガの解析、この変質層は苛酷な使用条件に耐え、この条件下で、平衡に達し、生成したもので、この変質層の組織、成分の観察、分析によつて苛酷な条件に耐える真の耐火物のヒントが解明できる。

American Iron and Steel Institute は 1949 年以後、酸化物間の相平衡の研究を大学に依頼し、その成果は、Muan and Osborn の成書⁹⁴⁾として集大成されているが、このような相平衡の研究結果と変質層の観察との両者を考慮することによつて、耐火物の正しい評価に一步一步近づいてゆくであろう。この正しい評価の助けになるようにと、われわれの研究室では Cr_2O_3 、 MgO 、 ZrSiO_4 、 TiO_2 などを含有する系の相平衡の研究を実施しているのである⁹⁵⁾。

あとがき

耐火物なくしては、熔融金属なしと古来言われてきた。この耐火物のなかで、とくに鉄鋼用耐火物の日本における現状を概説し、現在、将来の問題について記述した。耐火物の進歩と発展は製鉄、製鋼技術の進歩によつて、現代まできたが、今後の耐火物の進展も、今までと同様、使用後の耐火物の変質層の研究、共存化合物間の相関係、製鉄、製鋼技術によつて行なわれるであろう。

炉容の大型化、操業温度の上昇、使用条件の苛酷化と連続化、築炉作業の機械化、などによつて、耐火物の新材質開発は、今後ますます続けられるであろう。それと同時に炉の昇温、冷却の問題、加熱中に発生する熱応力の問題、この熱応力、クリープなどを考慮した内張を設計すること、築炉補修の機械化、使用環境(温度、スラグ、雰囲気、鋼種など)と耐火物との挙動、操炉技術などの使用方法との関連において、耐火物を考えていくことが必要である。

Clean Steel をつくることは、耐火物にとつても大きな問題である。

謝辞

いろいろご指導頂いた、東京工業大学、山内俊吉名誉教授、工業材料研究所長斎藤進六教授、鈴木弘茂教授、耐火物技術協会、若林滋会長、耐火煉瓦協会、大槻彫一専務理事に厚くお礼申し上げます。また、貴重な資料や助言を頂いた多数の製鉄会社、耐火物製造会社、耐火物原料製造会社の方々にお礼申し上げます。

また、本文の執筆にご配慮頂いた、東京工業大学田中良平教授、後藤和弘助教授にお礼申し上げます。

文 献

- 1) 耐火煉瓦協会資料
- 2) 林武志: 鉄と鋼, 56 (1970) 8, pp. 1089~1117
- 3) 林武志: 燃料耐火物(鑄造技術講座編集委員会編)

- 鑄造技術講座, 11, (1969), pp. 119~350
 4) 宮武和海: 窯業データブック, '70, (1969), pp. 215~221
 5) 丹羽庄平: セラミックデータブック, '72, (1972), pp. 147~155
 6) 杉田清: 耐火物, 23 (1971) 3, pp. 137~144
 7) 杉田清: セラミックス, 6 (1971) 5, pp. 337~342
 8) 大庭宏: セラミックス, 7 (1972) 10, pp. 785~793
 9) 谷哲郎: 鉄と鋼, 58 (1972) 14, pp. 2089~2094
 10) 杉田清: 耐火材料, (1973) 116, pp. 13~24
 11) 大庭宏, 平櫛敬資: 製鉄研究, (1973) 278, pp. 15~26
 12) 大庭宏, 杉田清: 製鉄研究, (1973) 278, pp. 26~34
 13) 宗宮重行, 山本力, 佐野川建, 檜山裕, 雨宮義英: 耐火物, 23 (1971) [5] pp. 245~249.
 14) 宗宮重行, 谷哲郎, 林武志: 耐火物, 21 (1969) 1, pp. 1~12
 15) 黒崎窯業株式会社資料
 16) 品川白煉瓦株式会社資料
 17) 舟橋仁哉, 滑石直幸, 柳田和馬: 播磨耐火技報, (1968) 11, pp. 69~78
 18) a. 宗宮重行, 谷哲郎, 林武志: 耐火物, 21, (1969) 1, pp. 259~269
 b. 滑石直幸: 耐火物, 17 (1965) 9, pp. 278~282
 c. 宮武和海, 開田高生: 耐火物, 19 (1967) 5, pp. 226~227
 19) 田淵平次: ニューセラミックスの発展, (1972) 197~213 化学工業社
 20) 丹羽庄平: 窯業データブック, '70 (1969), pp. 226~231, p. 221
 21) a. 大槻彰一: 新しい窯炉とその耐火物, (1973), pp. 351~357 耐火物技術協会
 b. 耐火煉瓦協会資料: 耐火物, 32 (1971) 7, p. 344
 22) 大庭宏: 新しい窯炉とその耐火物, (1973), pp. 1~37 耐火物技術協会
 23) 大庭宏, 平櫛敬資, 小川朝康: 製鉄研究, (1971) 272, pp. 76~88
 24) 林武志: 耐火物技術講習会テキスト, 原料編 (1967), pp. 33~61
 25) 西村達男, 土屋通世, 秋山勝: セラミックス, 8 (1973) 2, pp. 115~120
 26) 西村達男: 耐火物, 25 (1973) 3, pp. 106~114
 27) 仙波喜美雄: 耐火材料, (1972) 114, pp. 46~52
 28) 木村守弘, 川内志郎, 京田洋, 渋谷正雄, 市川健治, 用田孝昭: 品川技報, (1972) 18, pp. 11~38
 29) a. 旭硝子株式会社資料
 b. 東芝セラミックス株式会社資料
 c. 伊藤明: 無機合成材料とその応用 (1970) pp. 112~131 化学工業社
 d. 沢本倫生: 無機合成材料とその応用 (1970), pp. 132~154 化学工業社
 30) 太田千里: 耐火物, 24 (1972) 7, pp. 300~310
 31) 石膏石灰ハンドブック (1972), p. 785 [技報堂]
 32) 石膏石灰ハンドブック (1972), p. 778 [技報堂]
 33) 太田千里: 新しい窯炉と耐火物 (1968), pp. 201~215 [耐火物技術協会]
 34) 池ノ上典, 古海宏一: 窯業データブック '71 (1970) pp. 29~33
 35) 宇部化学工業株式会社資料
 36) 新日化学工業株式会社資料
 37) 昭和電工株式会社資料
 38) 東芝セラミックス株式会社資料
 39) 板岡隆, 堀米明, 島田信郎, 谷哲郎, 渡辺二郎: 新しい窯炉とその耐火物, (1973), pp. 66~91
 40) N. L. BOWEN and J. F. SCHAIRER: Am. J. Sci. (5th Series), 29 (1935), pp. 151~217
 41) B. PHILLIPS, S. SŌMIYA, and A. MUAN: J. Am. Ceramic Soc. 44 (1961), pp. 167~169
 42) F. F. OSBORN and A. MUAN: Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems, (1960) Am. Ceramic Soc.
 43) 山元公聖: 日本學術振興会特殊塩基性耐火物第124委員会講演会資料 1973年2月13日
 44) 宮川三郎, 平野真一, 宗宮重行: 耐火物, 24 (1972) 1, pp. 19~27
 45) 渡辺省三, 滑石直幸: 新しい窯炉と耐火物, (1968), pp. 50~84 [耐火物技術協会]
 46) 谷哲郎: セラミックス, 4 (1969) 1, pp. 59~66
 47) 滑石直幸: 窯業データブック '69 (1968), pp. 161~164
 48) 古海宏一, 藤本章一郎, 森幹男, 安藤秀征: 耐火物, 25 (1973) 1, pp. 39~42
 49) 西川泰男, 渡辺明, 草下幸雄: 耐火物, 25 (1973) 1, pp. 42~45
 50) 大庭宏: 耐火物, 24 (1972) 2, pp. 63~65
 51) 耐火材料, (1973) 116, pp. 32~33
 52) 川崎炉材株式会社資料
 53) J. LAMING: High Temperature Oxides Part I ed. by A. M. ALPER, (1970), pp. 143~189 [Academic Press]
 54) R. F. PATRICK: High Temperature Oxides Part I ed. by A. M. ALPER, (1970), pp. 191~207 [Academic Press]
 55) 谷哲郎: セラミックス, 4 (1969), 1 pp. 59~66
 56) 谷哲郎, 木村守弘, 大谷武雄, 渡辺三郎: 耐火物, 25 (1973) 2, pp. 94~96.
 57) a. 石川敏功: セラミックス, 4 (1969) [4], pp. 279~283
 b. 鈴木弘茂: 窯業データブック '69, (1968), pp. 416~422
 58) 松田弘: 化学と工業, 26 (1973) 1, pp. 98~101

- 59) 尾野勇雄: セラミックデータブック '72 (1972), pp. 180~182
- 60) 大槻鉄二郎: セラミックデータブック '71 (1970), pp. 267~272
- 61) 原喜久男: セラミックデータブック '70 (1969), pp. 232~234
- 62) 真保義郎, 本郷靖郎, 西川桜: 新しい窯炉とその耐火物, (1973), pp. 423~447
- 63) 島田信郎: 新しい窯炉と耐火物, (1968), pp. 155~167
- 64) 戸田増美: 新しい窯炉と耐火物, (1968), pp. 168~171
- 65) 中路謙: 新しい窯炉と耐火物, (1968), pp. 172~183
- 66) 山口正: 新しい窯炉と耐火物, (1968), pp. 184~191
- 67) 丹羽庄平: セラミックス, 6 (1971) [5], pp. 343~351
- 68) 丹羽庄平, 沖和男: 発展するセラミックス, (1971), pp. 273~277
- 69) 丹羽庄平: 耐火物, 23 (1971), pp. 522~530
- 70) 渡辺省三: 耐火物, 24 (1972) 3, pp. 102~109
- 71) 丹羽庄平: 新しい窯炉とその耐火物, (1973), pp. 409~422
- 72) 池上平治: 新しい窯炉と耐火物, (1968), pp. 105~113
- 73) 杉田清: 耐火物技術講習会テキスト, (1969), pp. 29~60
- 74) 根本秀太郎, 島田信郎, 谷哲郎, 長尾石広: 新しい窯炉とその耐火物, (1973), pp. 117~127
- 75) 杉田清: 新しい窯炉とその耐火物, (1973), pp. 107~116
- 76) 若林明, 島村弘之: 新しい窯炉とその耐火物, (1973), pp. 404~409
- 77) 高梨省吾: 耐火物, 25 (1973) 4, pp. 156~163
- 78) 村木潤次郎: 耐火物, 25 (1973) 4, pp. 163~174
- 79) 植村卓郎, 丹羽庄平: 25 (1973) 2, pp. 69~72
- 80) 谷哲郎, 仁科利純, 渡辺二郎: 品川技報 (1968) 14, pp. 39~50
- 81) 平岩修: 新しい窯炉とその耐火物 (1973), pp. 385~392
- 82) 斎藤俊太郎, 堀江鋭二: 新しい窯炉とその耐火物, (1973), pp. 448~471
- 82) 渡辺常正: 別冊化学工業, 14 (1970) 5, pp. 1~21
- 82) 渡辺常正: 窯業データブック '69 (1968), pp. 171~175
- 83) 堀江鋭二: 別冊化学工業, 14 (1970) 6, pp. 365~384
- 84) 河嶋千尋: 窯業データブック '70, (1969) pp. 4~12
- 85) 日本アスベスト株式会社資料
- 86) イソライト工業株式会社資料
- 87) 東芝セラミックス株式会社, 東芝モノフラックス株式会社資料
- 88) B. BREZNY and R. A. LANDY: 74th Annual Meeting of the American Ceramic Society, May 9, 1972
- 89) 大庭宏: 新しい窯炉とその耐火物, (1973), pp. 368~384
- 90) 滑石直幸, 吉野一, 新しい窯炉とその耐火物, (1973), pp. 472~485
- 91) 斎藤俊太郎, 野原明, 早川良光: 耐火物, 23 (1971) [12], pp. 554~559
- 92) 斎藤俊太郎, 菅野登, 耐火物, 22 (1970) 12, pp. 550~556
- 93) 大庭宏, 平櫛敬資, 北村知康: 耐火物, 23 (1971) 12, pp. 554~559
- 94) A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking (1965) Addison-Wesley Publishing Co. Inc; 宗宮重行訳: 製鉄製鋼における酸化物の相平衡, (1971), p. 242, 技報堂
- 95) a) 菅井幹夫, 内藤隆一, 平野真一: 窯協誌, 79 (1971), pp. 443~449.
b) 宮川三郎, 平野真一, 宗宮重行: 窯協誌, 80 (1972) 2, pp. 53~63
c) S. SŌMIYA, S. OKIKAWA, S. UEHARA, and S. HIRANO: Fall Meeting of the Refractories Division, American Ceramic Society, October 9, 1970
d) S. MIYAGAWA, S. HIRANO, and S. SŌMIYA: V. S-Japan Seminar Reports on Basic Science of Ceramics, (1972), pp. 140~143