

# 新製錬技術と耐火物

高橋 忠明\*

New Smelting Processes and Refractories

Tadaaki TAKAHASHI

**Key words:** iron ore smelting reduction process ; scrap melting process ; operation condition ; wear and damage mechanism of refractories ; magnesia-carbon brick ; magnesite-chrome brick.

## 1. はじめに

新製錬技術には酸素高炉、溶融還元、スクラップ溶解などの技術があるが、溶融還元とスクラップ溶解技術は高炉法で銑鉄を製造している高炉一貫メーカーにとって早急に開発しなければならない重要な技術である。これらは、現在、開発途上にある技術であり、不明な点も多いが、この報告では、それぞれの技術につき、既報の論文を主体に製錬炉の炉体耐火物にとって問題になりそうな操業条件について、また、耐火物の損耗・損傷機構と対応策について考えてみたい。

## 2. 耐火物の損耗に影響を及ぼす炉の操業条件

### 2・1 鉄浴溶融還元技術

現在の高炉法に代わりうる新しい方式として、この技術は資源選択の柔軟性の向上、生産量・エネルギー発生量制御の弾力性など多くのメリットがあり、地球温暖化に係わるCO<sub>2</sub>排出量の低減も可能で、安価な銑鉄製造法であり、次世代の技術として注目されている。これらについて多くの研究と検討がなされ、まとめた報告が多いので、詳細については、これらの報告を参照してほしい<sup>1)~4)</sup>。この報告では、主に現在日本でナショナルプロジェクトとして研究開発されつつあるDIOS法について考察する。

DIOS法は、純酸素を上吹きする転炉をベースにした方式で、いわゆる鉄浴溶融還元法の1つであるが、炉内で2次燃焼を積極的に行うとともに、排ガスにより鉱石等の原料の予熱と軽度の予備還元を行う事の特徴とするプロセスである。通常の転炉との主な違いは、高い2次燃焼と連続操業であろう。

#### 2・1・1 温度と温度サイクル

通常の転炉と異なり、溶銑を作る炉であるため、溶銑浴

の温度は1500°C以下<sup>2)</sup>と予想され、通常転炉より低く、メタル浴以下の耐火物の損耗にとって、有利な点であろう。しかし、浴攪拌用の底吹きガス量は通常転炉より多く、ノズルおよび炉底にとっては厳しい条件となる事も考えられる。

金森<sup>4)</sup>によれば、石炭原単位を低くすること、および高炉法と同程度まで余剰エネルギーを低くし、設備を簡素化するために、2次燃焼率を40%以上にしなければならないとされている。また、石川<sup>2)</sup>によると2次燃焼熱の浴への着熱効率を高めることはエネルギーの有効利用、および耐火物の損耗抑制からも重要であるとしており、多くの研究がなされている。

一般に、2次燃焼率の上昇とともに、着熱効率が下がるようであり、図1<sup>5)</sup>に示すように、2次燃焼率のアップは排ガス温度の上昇をもたらす。2次燃焼帯の主要部がスラグ層内にあるので、スラグ層域が最も温度が高くそのために、スラグ部の損耗速度が最大になると考えられている<sup>6)</sup>。実炉でのスラグライン部のれんがの温度は炉の形状・操業条件により異なるが、報告<sup>5)7)8)</sup>によれば1700~1900°Cと推定され、耐火物の損耗・損傷にとって非常に厳しい条件である。それで、炉壁を、反応の起こる高温帯及びランスからの酸素

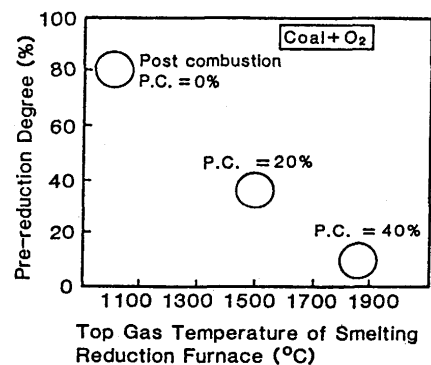


Fig. 1. Feasible operating condition for smelting reduction.

JETの軌跡から離し高温と高Fe-oxide含有スラグに接触させず、酸素の影響が直接ない炉形状の開発や、逆に中心ランスからではなく、炉壁の羽口からの吹き込みを考えることなども必要となるかもしれない。

一方、岩崎<sup>9)</sup>によると、5t溶融還元炉では排ガスのスーパーヒートはさほど大きくなく、炉口部の耐火物の損耗は認められないとしている。しかし、阪本ら<sup>10)</sup>はMgO-Cれんがを内張りにした大型炉では、上部になるほど損耗速度が増大する傾向があるとしており、内張りする耐火物、操業条件により差があるので、今後の検討課題である。

通常の操業では相当長期にわたって、連続装入・出鉄による連続操業が想定されるので、バッチ式の通常転炉に比し、温度変動は小さいが、長期間連続で、前述のように通常転炉では経験した事のない高温に曝されることになり、不明な部分も多いが、耐火物の損耗に、より大きな影響を与えるだろう。それで、できるだけ操業温度を低下させることが望ましい。

### 2.1.2 スラグ組成

スラグ層は鉬石の還元反応の場を提供し、酸素ジェットと鉄浴を遮断し、鉄の酸化抑制および伝熱媒体としての極めて重要な役割をはたすので<sup>11)</sup>、適正なスラグの生成に注意が払われている。

石川<sup>2)</sup>によると、スラグの適正な塩基度を定める上で重要な要因は、スラグの流動性、脱硫性能、スラグ量であり、塩基度は使用する鉬石の脈石や石炭の灰分組成と添加する生石灰の量によって、また、アルミナ含有率は使用する鉬石の脈石や石炭の灰分組成によって、ほぼ決まるとしている。また、鉄酸化物の含有率は操業条件によって決定される。以下に報告されている例を示す。

塩基度 1.2~1.5<sup>2)11)</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有率 10~20%<sup>2)</sup>

Fe-oxide含有率 5~10%<sup>2)</sup>, 3~6%<sup>9)</sup>

さらに、MgO含有率については、スラグ流動性と還元速度からも上限が制約される<sup>2)12)</sup>、スラグをセメント原料として利用する場合には、高炉スラグ(7.5%)なみかあまり高くないことが望ましいとされている<sup>2)</sup>。そして耐火物損耗抑制のために、スラグ組成は鉄酸化物含有量が低く、内張りする耐火物の主要成分飽和が望ましい。

したがって、以上の諸条件を勘案してスラグ組成を決定すべきである。

### 2.1.3 ガス雰囲気組成

使用する石炭の揮発分組成と操業の2次燃焼率によって決まり、CO、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>含有率が異なる。

## 2.2 スクラップ溶解技術

日本国内の製鋼製品の蓄積が進むとともに、年々老廃スクラップ発生量が増加し<sup>13)</sup>、このため、余剰スクラップが一時的に社会問題化する事態も発生した。

一方、スクラップは鉄鉬石よりは、省エネルギーとなる鉄源であり、CO<sub>2</sub>削減の観点からも注目される。今後高炉メ

ーカーでも、スクラップの使用量を増加させる方法を再度検討しなければならない時期にきている。

従来から、シャフト炉型・電気炉型・転炉型と色々な方法が提案され、テストされ、それぞれに改善され、発展してきた。高炉メーカーは石炭やコークスを大量に扱い、大容量の酸素発生と排ガス回収設備を保有しているの、石炭やコークスを酸素で燃焼させて溶解の熱源とする方式を選択することが可能である。そして溶解には大きな投資なしで、既存の転炉を利用出来る事も知られている。耐火物についても、現状の転炉をベースに想定しえると思われるので、この報告では転炉方式について考察する。

転炉を活用するスクラップ溶解技術としては、溶鉄・コークス(石炭)の使用、2次燃焼、灯油・天然ガスによるバーナー加熱などの組合せ技術があり、また、スクラップを溶解して溶鉄にするか、直接溶鋼にするかで、操業条件が異なる。これについて、梅沢により、まとめた報告<sup>14)</sup>があるので参照してほしい。

また、現実に新日鉄(株)<sup>15)</sup>では高炉休止に伴い、既存転炉を改造した冷鉄源溶解炉を建設し、稼働させているようである。

### 2.2.1 温度とサイクル

田岡ら<sup>16)</sup>によれば、コークスは安価な熱源であるが2次燃焼操業に比し吹錬時間が長くなること、および加硫の問題から使用量に限界があり、2次燃焼率を高め、炭材の原単位の低減をはかることが今後の課題であるとしている。

通常転炉でも~10%の2次燃焼が起こっているが、この程度なら、特に、炉体を局部的に損耗させていないようである。しかし、2次燃焼率を上げた場合には、ガス雰囲気温度が高くなり炉体の傾斜部の温度が上昇するであろう。石川ら<sup>17)</sup>によれば、図2に示すように、2次燃焼率( $R_{CO_2}$ )を40%にすると鉄浴直上での排ガス温度( $T_g$ )は2000°Cとなり、耐火物の表面温度も排ガス温度に近い値となる可能性もある。しかし、スクラップの溶解は高炉メーカーにとって、量的に補助的な立場以上にならないと考えられ、耐火物の損耗に悪影響を与えかねない高2次燃焼技術は必ずしも必須技術とはしない考え方もあり、この方が現実的とも考えられる。

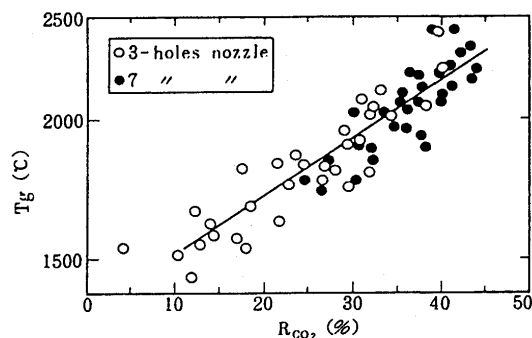


Fig. 2. Relation between  $R_{CO_2}$  and the gas temperature  $T_g$  based on heat balance.

また、炉の操業パターンは通常の転炉と同様に、バッチ式と考えられるため、炉の温度サイクルは、日間溶解回数によって決まる。ただし、1回あたりの操業時間は通常転炉の2~4倍程度とする場合が多い。

2.2.2 スラグ組成

生成するスラグの組成・塩基度は使用する石炭あるいはコークスの使用量・灰分組成およびスラグの必要脱硫能などによって定まる生石灰の量などにより、また、鉄酸化物含有率は操業条件により異なり調整される。2次燃焼率が増加しても、Fe<sup>3+</sup>は増加するが、T.Feは必ずしも変化しないとする報告もある<sup>18)</sup>。しかし、米国の例のように、極めてT.Feの高い報告例もあるのでスクラップの種類や操業方法によりかなりの差がでそうである。

2.2.3 ガス雰囲気組成

一般に、スラグ量が溶融還元より少ないので炉体とガスとの反応についても考える必要がある。通常の転炉では一般にCOガス濃度が90%以上と高いが、2次燃焼率のアップ、石炭の使用などを行えば、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oガス濃度が増加する。

3. 耐火物と損耗・損傷機構

3.1 鉄浴溶融還元炉

前述のように、通常転炉と異なり、高い2次燃焼率によって、スラグライン部は長時間連続してかなり高い温度になると思われる。このような前提では、スラグラインに使用出来る耐火物として、現状では酸化物系ではマグ・クロ系、カーボン系ではMgO-CとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C系が検討の対象となる。また、炉底およびノズルについても問題となるかもしれないが、長時間連続の知見は少ない。

3.1.1 酸化物系

(1) 耐火物

沼田ら<sup>19)</sup>によると、図3に示すように、5t鉄浴溶融還元炉でマグネシア系の7種のれんがを張り分けテストした結果では、マグ・クロダイレクトボンドれんが(以下マグ・クロれんがとする)が最も高耐用性を示し、クロム鉱石を増量して耐スポーリング性を改良したれんがでは損耗速度が減少している。

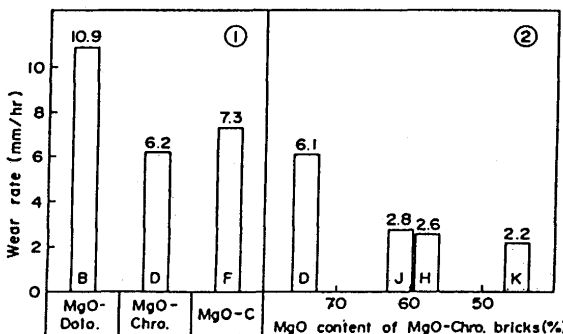


Fig. 3. Comparison of test bricks in 5 ton furnace.

また、浅野ら<sup>20)</sup>によると、マグ・クロ、MgO-CとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-Cについて、高温酸化雰囲気下での耐食性のテストでは、マグ・クロれんがが最も優れていた。

さらに、小林ら<sup>21)</sup>によると、マグ・クロれんがの損耗速度減少策として、ピクロクロマイト(MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を添加したれんがを5t鉄浴還元炉に張り分けテストした結果、70%添加品は25%添加品の1.7倍の耐用性向上を示し、損耗速度は1mm/h以下のものである。

(2) 損耗・損傷機構

スラグライン部では、通常の連続操業下では、スポーリングによる損耗は小さく、主に、高温下での溶損による損耗と考えられ、温度上昇とともに、スラグの活発な流動の影響を受ける。マグ・クロれんが中のFlux成分は液相を生成しやすく、さらに、スラグと反応して、粒子間に液相を生成し、溶損を促進する。

この他に、向井<sup>22)</sup>はスラグ中の分散気泡、メタル滴がスラグによる溶損に寄与するかどうかは、今後の検討課題であるとしている。

また、今後、耐火物の損耗・損傷機構を事前に解明するには、シミュレート法の確立が必要である。

3.1.2 酸化物-カーボン系

(1) MgO-C系

① 耐火物

一般の転炉れんがとして、MgOの骨材の種類、C純度と含有量、酸化防止材の種類と量などについて多く研究がなされており、今後、溶融還元炉用としての耐火物を検討する時に非常に参考となる。例えば、酸化クロムを固溶させた電融MgO使用の有効性<sup>23)</sup>、MgOクリンカーのCaO/SiO<sub>2</sub>と純度の影響<sup>23)</sup>、金属添加による熱間強度・酸化・溶損の改善例<sup>24)</sup>また、特殊ピッチ・特殊形状(薄肉厚)黒鉛の添加・特殊ピッチ粉の使用と細粒黒鉛の使用による熱的スポーリング抵抗性向上<sup>25)</sup>、さらに使用中れんが表面緻密層を生成による損耗抑制方法などである<sup>26)27)</sup>。

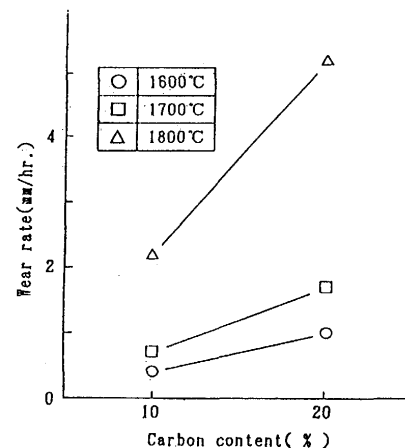


Fig. 4. Effect of carbon content on wear rate of MgO-C brick (Fused MgO=100%) with slag A: (%MgO)=10.

中尾ら<sup>28)</sup>は、高温酸化雰囲気、低塩基度スラグに対するテストで、電融MgOを使用すると、図4に示すように、C含有量を20%から10%に減らすことによる効果は大きいとしている。今後、スポーリングによる損傷を考慮しながら、C量減少による損耗抑制方法の検討が必要である。

②損耗・損傷機構

3・2・2のスクラップ溶解炉の項で述べるように、この炉でもスラグ温度、ガス雰囲気の影響は同じように考えられる。特にスラグライン部ではその範囲が広く、スラグの影響がさらに大きく、Fe-oxide含有量が多い場合、Cの液相酸化による損耗・損傷度合が大きくなる。

また、MgOとCとの反応の度合はれんがの表面温度と付着スラグの特性と厚さの影響を受ける。

なお、スラグライン部より上では2次燃焼熱のスラグへの伝熱を良くしなければ、ガス温度が高くなり、傾斜部の損耗が大となるだろう。

(2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C系

①耐火物

浅野ら<sup>20)</sup>は、C含有量、添加金属の種類について検討し、C含有量が少ないほど、また、Al金属を添加したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cれんがが最も耐食性に優れ、マグ・クロと同程度の損耗速度まで低減できるとしている。

②損耗・損傷機構

中尾ら<sup>29)</sup>によれば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cれんがの損耗メカニズムとして、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材溶出と、カーボンマトリックスの酸化脱Cとが同時に進行する機構と考え、図5に示すように、れんがの稼働面の温度を100°C低下させることによって、損耗がほぼ1/2に低減し、スラグ中のT, Fe, MgO含有量が多いほど、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨材を溶出させるとしている。

3・1・3 耐火物の比較

上記の3・1・2に述べた事と阪本ら<sup>10)</sup>による報告よりマグ・

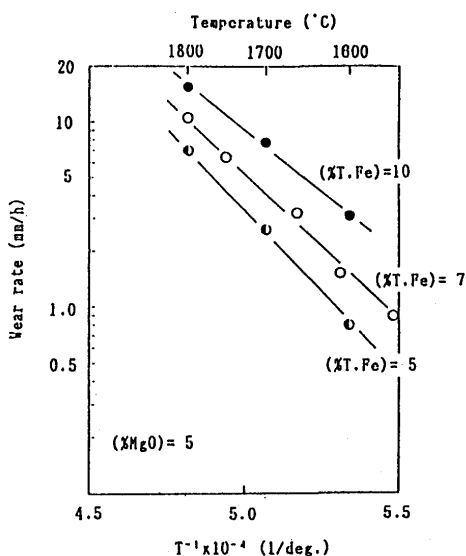


Fig. 5. Temperature and (% T.Fe) dependence on wear rates of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C brick.

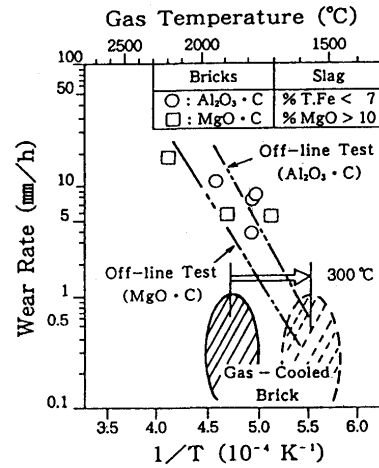


Fig. 6. Temperature Dependence on the Wear Rate of Bricks.

クロ、MgO-C、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cの3種のれんがについて以下に損耗速度を比較する。それぞれの報告では、試験設備が異なり、操業条件・試験条件が必ずしも同じでなく、直接の比較は難しいが、溶融還元時の類似条件で比較すると、MgO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>70%を添加したマグ・クロれんがが最も優れていると思われる。しかし、3種類のれんがにはそれぞれ1長1短がある。例えば、マグ・クロれんがは、操業条件によっては、溶損ばかりでなく、構造的スポーリングにより、損耗が大きくなる場合がある。また、後ほど述べるが、MgO-Cれんがは非常に温度の影響が大きく、1700°C~1750°Cで急激にMgOとCとの反応が進行し損耗速度が大となり、操業温度の上昇は耐火物の損耗にとって致命的となりかねない。さらにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CれんがではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCとの反応はMgO-Cより高温で起こるが図6<sup>10)</sup>に示すように、MgO-Cより損耗速度は大きい。いまだ、必ずしもこれらのれんがは溶融還元炉の使用条件下で、最少の損耗速度を示す品質に改善されていないので、どのれんがが最適であると結論しがたい。今後操業条件・使用条件に合わせてそれぞれのれんがを、開発・改善し比較する必要がある。まず、酸化物系では、

①使用温度で液相を生成するFlux成分を少なくし、組織の改善と熱間強度の向上を図る。

②気孔率の低減；今まで報告されているデータは少なく定量的評価は明確でないが、大庭ら<sup>30)</sup>によると、図7に示すように、気孔率の低減は損耗量の低減に効果が期待できるだろう。

③気孔への金属の充填；当社での試験によると<sup>31)</sup>、マグ・クロれんがの気孔に、金属含浸したれんがは構造的スポーリング・溶損性も向上し、損耗速度が1/2以下となるようである。

そして、酸化物-C系では、転炉での実績、前述の報告および操業条件を考慮して、鉄浴還元炉に適した耐火物を開発するために、骨材(種類と粒度)、C(純度、粒度、含有量)、各種添加材、組織などの検討が有効であろう。

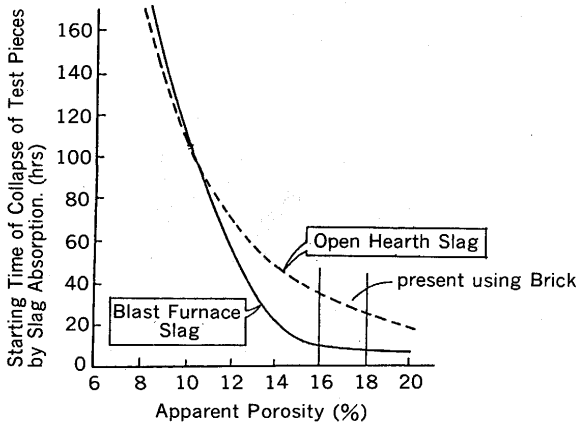


Fig. 7. Apparent Porosity and Corrosion Resistance (Collapse Time).

また、高炉や電気炉のように、耐火物を水やガスで積極的に冷却する方式も検討されている。宮崎<sup>32)</sup>によると、れんがに代わる水冷パネルの使用およびガス冷却れんがの使用は効果的であったが、熱損失による炭材原単位の上昇をまねかないほどの部分的な冷却に留めるべきであるとしている。ガス冷却の効果の例を図6<sup>10)</sup>に示す。今後、耐火物の損耗速度・生産速度・炭材などへの影響度により、最適条件をDIOSのパイロットプラント試験で検討すべきである。

### 3・2 スクラップ溶解炉

#### 3・2・1 耐火物

2次燃焼率を上げず溶銑をつくる場合は、現状転炉と同様の考えで問題がないと考えられる。溶鋼までの場合は、前述のように、ガス雰囲気温度が高くなったり、スラグ中の酸化鉄含有量が高くなる時、耐火物の損耗が問題となる。

池田ら<sup>33)</sup>は、300kg高周波誘導炉で試験し、酸化鉄含有率の高いスラグに対する適材質は、低カーボン含有MgO-Cれんがとマグ・クロれんがであるとしている。

しかし、炉はバッチ操業となるため、耐火物としてはMgO-Cれんがが適していると考えられ、今後、操業条件に応じたMgO-Cれんがの改善(骨材とCの種類と量、最適組織、添加物など)が必要である。

#### 3・2・2 損耗・損傷機構

ここでは、通常の転炉をそのまま溶解炉に使用する事を想定し、耐火物をMgO-Cれんがとし、2次燃焼を行った時の損耗・損傷機構を検討するが、れんがの損耗速度はれんが温度と付着スラグ層の影響を受ける。

##### (1) カーボンの酸化

①気相酸化；雰囲気中の酸化性ガスであるH<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ガスによりれんが中のカーボンが酸化される。田畑ら<sup>34)</sup>によればCO<sub>2</sub>による損耗はH<sub>2</sub>OやO<sub>2</sub>より小さい。

②液相酸化；スラグ中のFe-oxideの増加は、れんが付着スラグの粘性を低下させ、付着スラグによる保護効果を減少させるとともに、Fe-oxideによるれんが中のカーボンの酸化およびMgOの溶損により、図8<sup>35)</sup>に示すように、耐火

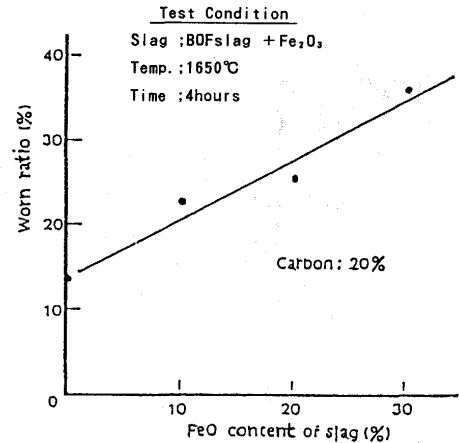


Fig. 8. Relationship between worn ratio and FeO slag content.

物を大きく侵食する。

③れんが中のMgOとカーボンの反応；2次燃焼により雰囲気温度が上昇すると、れんが中のMgOとカーボンが反応し、MgとCOとなって気化し、組織が脆化し、損耗が大きくなる。このMgOとCとの反応速度は、雰囲気、CO分圧などの条件により大きく影響を受ける<sup>36)</sup>。実際の炉では、COの分圧はCOの燃焼(2次燃焼)がある場合は低くなるので、MgOとCとの反応が促進される方向となる。

##### (2) スポーリング

MgO-Cれんが中のCの酸化による損耗とMgOとCとの反応を抑制するために、れんが中のC量を減少させると耐スポーリング性は低下するので、実操業時はこれらのバランスを見て、最適含有量を決める必要がある。

##### (3) 溶損

MgO-Cれんがの溶損はスラグ中のMgO, Fe-oxideと塩基度の影響を大きく受ける。すなわち、スラグ中のMgO含有量が飽和濃度に近い程、損耗量は小さくなる。またFe-oxide含有量が多くなると、骨材であるMgOの溶解度も大きくなり、塩基度の低下とともに、損耗速度が大きくなる。

このような損耗・損傷機構にたいし、操業条件を考慮し、耐火物の損耗を低減するためには、鉄浴還元炉での操業条件と耐火物に関する対策の一部を活用する事が有効であろう。特に、ネック部となる傾斜部では2次燃焼率を上昇させると、高温となりやすいので、耐火物の材質改善とともに、吹き付け補修やスラグコーティングなどによりれんがの表面を被覆し、保護する事が望ましい。

## 4. おわりに

鉄浴溶融還元法と転炉型のスクラップ溶解炉に関して耐火物に視点をおいて考えてみた。初めに記したように新プロセスに関する知見は多くなく、考察も不正確な点がある。

鉄浴溶融還元法については、現在、日本鉄鋼連盟が中心

となり、DIOS法の研究開発が進められている。日産500t規模のパイロットプラントでの操業がNKK京浜製鉄所内で行われており、1995年まで試験操業が行われ、種々の課題について検討されている。耐火物についてもより実際的な知見が得られるであろう。

また、スクラップ溶解技術については、各社で開発中であるが、鉄鋼各社が共同で、JRCMが中心となり、年々増え続ける低級スクラップから、不純物元素を除去して再利用するシステムを開発中である。この中の主要設備となる溶解炉はどのような形式になるかは、まだ不明であるが、1997年頃には、パイロットプラントテストが行われる運びになるとされている。

今後、両技術の開発が期待される。

## 文 献

- 1) 浜田尚夫：鉄と鋼，72 (1986)，p.15
- 2) 石川英毅：耐火材料，137 (1989)，p.1
- 3) 宮崎富夫：鉄と鋼，78 (1992)，p.284
- 4) 金森 健：第146回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編)，(1993)，p.260
- 5) 高田至康，浜田尚夫：鉄と鋼，72 (1986)，p.1999
- 6) 北川 融：私信，(1993年)
- 7) 田岡啓造，多田 睦，山田純夫，野村 寛，大西正之，馬田 一：鉄と鋼，76 (1990)，p.1865
- 8) 山内雅夫，茨城哲治，金本通隆，松尾充高，平田 浩，大野剛正：材料とプロセス，3 (1990)，p.1075
- 9) 岩崎克博，高橋謙治，菊地一郎，山田健三，西岡信一，北川 融：材料とプロセス，1 (1988)，p.1085
- 10) 阪本克彦，金本通隆，茨城哲治，片山裕之，森寺弘充，中尾 淳：材料とプロセス，5 (1992)，p.180
- 11) 高橋謙治，田辺昭良，岩崎克博，室屋正広，菊地一郎，川上正弘：鉄と鋼，76 (1990)，p.1892
- 12) 梶岡博幸：耐火材料，139 (1991)，p.5
- 13) 林 高明：鉄鋼界，昭和63年8月号，p.30
- 14) 梅沢一誠：鉄と鋼，78 (1992)，p.520
- 15) 大貫一雄，梅沢一誠，松本 望，井上 隆，桑原達朗：材料とプロセス，6 (1993)，p.1028
- 16) 田岡啓造，山田純夫，数土文夫，野村 寛，香月淳一：鉄と鋼，70 (1984)，S1027
- 17) 石川英毅，斎藤 力，馬場賢一，西村光彦，阿部泰久：鉄と鋼，73 (1987)，p.76
- 18) 岡村祥三，中島英雅，丸川雄浄，姉崎正治，戸崎泰之，森 明義，加藤木健，市原 清：鉄と鋼，71 (1985)，p.1787
- 19) 沼田哲始，小林基伸，田辺治良，北川 融，西 正明：材料とプロセス，2 (1989)，p.171
- 20) 浅野敬輔，石井章生，中尾 淳：耐火物，43 (1991)，p.74
- 21) 小林基伸，高橋謙治，長谷川輝之，須藤新太郎，長岡 博，西 正明：材料とプロセス，6 (1993)，p.234
- 22) 向井楠宏：第146回西山記念技術講座(日本鉄鋼協会編)，(1993)，p.244
- 23) 江口忠孝，鹿野 弘，山本 博，池末明生：耐火材料，138 (1990)，p.72
- 24) 滑石直幸，石橋種三，松村龍雄，細川清弘，土成昭弘：耐火物，32 (1980)，p.583
- 25) 藤本章一郎，鹿野 弘，金子俊明，平岩義隆：第63回造塊用耐火物専門委員会本委員会資料，昭和59年6月7日
- 26) 山口明良：耐火物，35 (1983)，p.368
- 27) 室井 健，姉崎正治，水口篤盛：材料とプロセス，4 (1991)，p.235
- 28) 中尾 淳，石井章生，浅野敬輔：耐火物，44 (1992)，p.114
- 29) 中尾 淳，石井章生，浅野敬輔：耐火物，43 (1991)，p.269
- 30) 大庭 宏，杉田 清，野村高照，島田康平：耐火物，23 (1971)，p.68
- 31) NKK：私信，(1993年6月)
- 32) 宮崎富夫：鉄と鋼，78 (1992)，p.123
- 33) 池田順一，倉田浩輔：耐火物，38 (1986)，p.332
- 34) 田畑勝弘，市川健治，伊藤克則，斎藤敬治：耐火物，40 (1988)，p.558
- 35) 品川白煉瓦株式会社：私信，(1993年3月)
- 36) 吉野成雄，西尾英昭，原 昌平：耐火物，33 (1981)，p.280