

鉄の歴史

戦後復興・発展期における我が国鉄鋼製造技術史—技術編

底吹き転炉とマグネシア・カーボンレンガ

森本忠志

耐火物技術コンサルタント

Tadashi Morimoto

The Bottom-blown Converter and Its Magnesia Carbon Brick

1 はじめに

鉄鋼協会から頂いた依頼状の主旨は、「戦後の復興・発展期（終戦から昭和30年代まで）の…（中略）…体験やその目を通して見た…」鉄鋼技術史で耐火物分野の担当であった。となると筆者の任にあらざる所であり、戦後の鉄鋼用耐火物技術史に関しては、既に多くの著書がある^{1)~5)}ので辞退すべきであるが、非常に名誉なことなので、「複合吹錬転炉とMgO-Cレンガ」の題目でならと回答し、了承を得たので、主旨に不適任を承知で執筆することにした。

したがって、筆者が深く関わった「底吹き転炉とマグネシア・カーボンレンガ」を主題とし、体験を中心に纏めた。

しかし、本稿が「戦後技術史」シリーズの一環であり、現在の耐火物技術の繁栄は多くの品種における総合成果であることに配慮し、マグネシア・カーボン (MgO-C) レンガ以外の耐火物についてもその発展過程は重要であると考え、代表例を5項目選んで概説したが、残念ながら5項目以外は割愛せざるを得なかった。割愛された耐火物も代表例と同等に重要な役割を果たしたことはいうまでもない。全体を通して可能な限り、最初に出現した時期、時代背景、現在技術への影響などを述べるように努めた。

現在、わが国の耐火物品質は世界一といわれ、海外から調査団の来訪が頻繁である。振り返ってみると、1945~65年頃は欧米からの技術導入と、その類似品の開発に懸命で



図1 耐火物生産量の推移

表1 戦後の耐火物技術提携抜粋

許可年月日	日本側	提携先	国籍	認可件名
S 26・3・19	品川白煉瓦(株)	Russell P.Heuer	USA	ライテックス煉瓦の製造
S 27・3・27	旭硝子(株)	Corhart Refractories Co. Inc.	USA	電融鑄造耐火物(コルハート)の製造
S 29・8・17	日本リフラクトリー(株)	The Plibrico Co.	USA	不定形耐火物の製造
S 35・9・20	旭硝子(株)	AMCO International Furnace Co.	USA	レキュベレーターチューブの製造技術
S 36・1・17	イソライト工業(株)	The Babcock & Wilcox Co.	USA	各種耐火煉瓦の製造
S 36・11・7	東京高級炉材(株)	Carborundum International S.A.	Switzerland	炭化珪素耐火物、溶融アルミナ焼結耐火物の製造
S 40・7・20	美濃窯業(株)	Hiram Swanks Sons Inc.	USA	ノズルおよびスリーブ用耐火煉瓦の製造
S 42・5・23	東芝電興(株)	Glassrock Products Inc.	USA	溶融珪石耐火物の製造
S 43・3・7	東芝炉材(株)	Interstop A.G.	Switzerland	スライディングノズルの耐火物の製造

あった。これが今日の繁栄の根底となっている。1980年代には技術輸出をする立場に変わり、1990年代には海外で合弁企業を設立するようになった。そして今、独創的技術開発力が問われている。

温故知新に倣い、この小文がわが国の今後の耐火物技術を考える際に、いささかでも参考になれば望外の喜びである。

2 戦後の耐火物技術の時代区分

わが国の耐火物の生産量の推移を図1に示す⁶⁾。

生産量は1939年に140万tに達したが、終戦直前は100万tに低下していた。戦前の水準に回復したのは1960年以降である。以後順調に拡大基調を続け、10年後の1970年には371

万tを記録した。しかし、その後は減少に転じ、1995年現在、150万tとなり、戦前と同じ水準になった。この間、不定形耐火物が成長し、現在では定形品を凌駕し不定形比率・品質水準とも世界トップとなった。

耐火物の品質水準や品種構成は戦前のそれらと全く異なるが、今、その推移をみると、戦後の生産量の激変ぶりに驚かされる。

戦後50年間の耐火物生産量の動向を概括すると、図1に付記したように、ほぼ15年を単位に大きく変遷しており、戦後を4期間に区分できる⁷⁾。

(1) 復興期 (1945～1959年)

終戦直後は戦禍で焼失した設備の復旧と原燃料の確保から始まったが、需要予測のできない状態で数年間経過し、「所得倍增計画」が定着した1960年になって戦前の生産量に復した。この時期、耐火物技術は戦時中の遅れを挽回する努力を懸命に重ねていた。海外文献を各社で交換し、数少なかった海外視察の情報を公開した⁸⁾。後半には海外からの耐火物輸入も可能となり、類似品の製造に努めた。最も貢献したのは海外からの技術導入であった。表1に戦後に認可された技術提携⁹⁾のうち特に重要なものを抜粋して示す。この時期に不定形耐火物の生産が開始されたが、れんがと競合するにはほど遠い存在であった。

(2) 隆盛期 (1960～1974年)

1957年のLD転炉導入に代表される鉄鋼業の一連の合理化に対応した耐火物品質の改善が要請された。耐火物原単位は低下したが、品質はまだ発展途上であった。前半は、粗鋼生産量の伸びが大きく、耐火物生産量も急増し1970年に最高値を記録した。反面、1965年頃を境に耐火物の国内

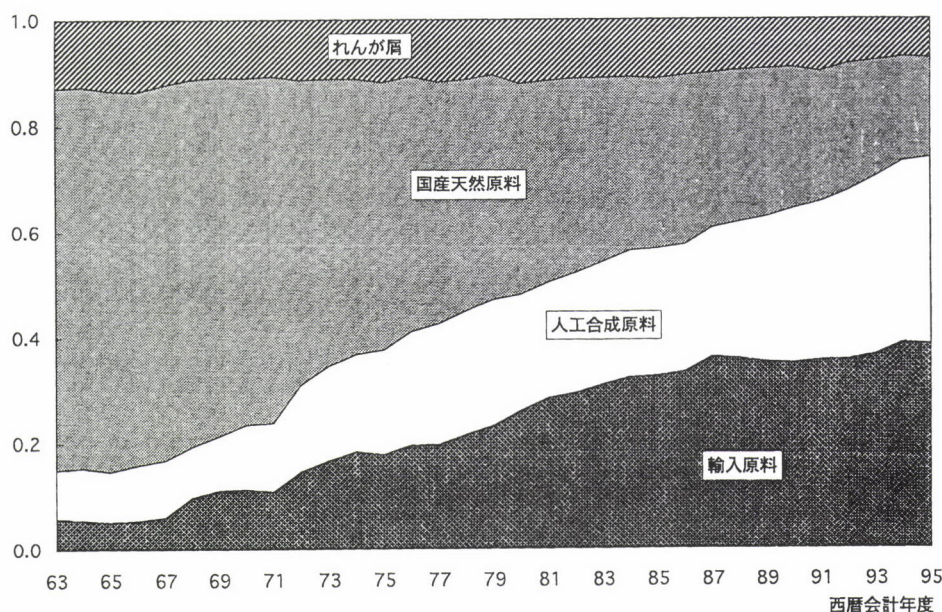


図2 耐火物原料使用比率の推移

原料資源の脆弱さが顕在化し、海外資源と人工合成原料に移行した。図2に耐火物原料の使用比率推移を示す⁹⁾。これが“高純度原料による高品質”というわが国特有の土壤を産む発端で、その後耐火物の高品質・窯炉の長寿命を達成する素地となった。後半になると、鉄鋼界の技術革新に合わせて耐火物の性能は向上し、原単位が一層減少したため、生産量は停滞した。不定形耐火物が徐々に増加し、圧延部門を中心にレンガに代わって使用され、さらに1966年頃から圧延部門以外にもその適用範囲を広げ、現在の不定形時代の基礎を固めた。

(3) 成熟期 (1975～1990年)

2度の石油危機で、省エネルギー時代となり、不焼成・不定形耐火物が重用された。不定形耐火物は省エネルギーとともに、施工の機械化に適合したため、1974年頃からキャスト比率が拡大した。一方で、炭素含有耐火物が用途を広げ、非酸化物が重要な役割を果たすようになった。耐火物の品質が向上したため定形耐火物を主体に生産量が減少の一途を辿り、1985年全生産量が200万tを割った。

1985年のプラザ合意以降、耐火物原単価低減策が推進された。窯炉の寿命延長が重要項目となり、従来の高品質志向が加速した。窯炉の寿命は伸び、耐火物原単位は減少したが、その技術が主に原料の高純度化に依存したため、耐火物単価が上昇し、原単価は予測ほど低下しなかった。この頃からメーカーによる使用後解析や不定形施工時の現場立会いが普及し、わが国特有のService-Engineer制度ができ、メーカー依存の体質が見られるようになった。

高純度鋼生産に伴う耐火物のSiO₂離れが進み、1985年を境に造塊用耐火物としてのジルコン(ZrSiO₄)消費が減少し、アルミナ・スピネル系耐火物に移行した。圧延窯炉では低熱慣性と断熱を目的にセラミックファイバーが主流となった。

(4) 国際化期 (1990年～)

不定形耐火物の重要部位への適用が増え、1993年に定形品を追い抜いた。

耐火物の国際比較が行われ、高品質・高価格一辺倒体質が見直され始めた。1990年代に入り、原単価低減を目的に、普及品・低級品を中心に中国製・インド製の耐火物が輸入されるようになった。当初の輸入比率は僅かであったが、その品質がわが国の要求水準を達成した心理的影響は大きく、1994年には一時的に急増した。技術・情報の伝達が早くなり、国家・地域間の品質格差が縮まった。世界各国でISO9000シリーズの受審・認可が普及し、例えば、中国から欧米への輸出はISO規格で行われるようになってきた。

日本の大手耐火物企業の海外での経営参加が始まった。従来の買収型と異なり、合弁企業型である点に1990年代の

特徴がある。ブーメラン効果と品種別水平分業における今後の動向が注目される。一方、1993年には国内で外国企業との合弁企業が出現した。これらの変化の総合結果としてわが国の耐火物文化に変化が現れ始めた。

今後、国際化が一層促進される。わが国は独自性の維持と海外との調和の中で進路を探索することになる。1990年代後半はその方向を決める分岐点となる。

3 戦後の耐火物技術の発展

3.1 高炉炉底カーボンブロック

わが国の大型高炉の平均寿命は1980年代に10年を越えた。現在稼働中の高炉では、川崎製鉄㈱・千葉6高炉は1998年春の吹出しが予定され¹⁰⁾、計画通りに進行すれば、21年の寿命となる。他社の高炉も長寿命が計画されている。長寿命をもたらした耐火物技術の中心は、炉底のカーボンブロックである。

炉底耐火物は従来シャモット質が標準であったが、カーボンブロックがドイツで1920年に始めて採用され、1930年代にはかなり普及していた¹¹⁾。英・米・ソでは1940年代前半に使用され始め、40年代後半から普及した¹²⁾。

わが国では、1951年に八幡製鉄㈱・洞岡3高炉で炉底外周部に使用されたのが最初で、4年4カ月間稼働した¹¹⁾。このブロックはドイツの類似品で炭素原料は冶金コークスであった。翌52年、洞岡4高炉で炉底部全面にカーボンライニングが採用され、従来から頻発していた炉底破損が解消し、当時の出鉄記録を樹立した¹¹⁾。シャモット質レンガでは炉底寿命は3～6年であったが、コークス質ブロックの採用で6～8年に延長した。その後、高炉が大型化し、操業条件が過酷化するにつれてコークス質では損傷が増大し、カーボン原料が無煙炭に変更された。これが表2¹³⁾に示すA材である。1960～70年代の高度成長期、A材は当時の操業条件に耐え、5～7年の計画寿命を全うした。

1975年以降、高炉寿命延長が重要課題となった。炉齡末期における各種の阻害要因が徐々に解消されて長寿化の体制が整いつつあった。これに応じて、炭素原料の種類、成形法、添加物配合などブロック品質におよぼす技術要素が総合的に調査され、表2のB、C、D材が順次開発された。Eは石油コークス源の人造黒鉛を原料とした高熱伝導品である。コークス・無煙炭が無定形炭素であるのに対し、黒鉛は結晶質であるため、溶銑への溶解が少なく、熱伝導率が高いため溶銑凝固ラインの1150℃の位置を稼働面側に近づけることができる。人造黒鉛は天然黒鉛よりさらに高い。すなわち、溶銑への炭素溶解度と熱伝導率が材質改善のキーポイントであった。

表2 カーボンブロックの代表特性

記 号	A	B	C	D	E
原 料	無煙炭	無煙炭	無煙炭 -黒鉛	天然 黒鉛	人造 黒鉛
成 型 法	押出し	押出し	プレス	プレス	押出し
かさ比重	1.56	1.62	1.71	1.78	1.62
真比重	1.93	1.99	2.11	2.24	2.18
固定炭素(%)	96	83	77	76	99.6
全気孔率(%)	19.0	18.5	19.0	20.5	26.0
平均気孔径(μ)	5	0.3	0.05	0.05	3
通気率(mDarcy)	150	4	0.5	0.5	250
圧縮強さ(MPa)	11.8	12.8	14.7	16.0	9.8
熱膨張係数($10^{-6}/K$)	3.3	3.4	3.5	3.4	4.5
200℃	14.8	12.8	20.8	37.0	116
熱伝導率 400℃	15.7	13.5	21.1	35.0	93
W/(m.K) 600℃	16.5	14.2	21.6	33.0	78
800℃	17.4	14.9	21.9	31.0	67
耐アリカリ性	LC	U/LC	U	U	U
溶銑浸食指数	100	30	15	12	—
適用部位	炉底・ 側壁	炉底・ 側壁	炉底・ 側壁	炉底・ 側壁	最下部 炉底
普及・実用化時期	1966	1984	1988	1994	—

(注)耐アルカリ性(ASTM法): LC(微小亀裂)、U(無亀裂)

今後の高炉は20年を越える計画寿命が要求される。炉底は中間補修ができない部位で、炉底材質とその配材および冷却システムが一層重要となる。

3.2 MgO-Cr₂O₃系耐火物

(1) ライテックスの技術導入と平炉の塩基性化

戦後のわが国の耐火物技術は、全般的に欧米に遅れていたが、特に塩基性耐火物の分野は差が大きかった。

MgO-Cr₂O₃系れんがは1931年に英国で開発され、その卓越した特徴から欧米では1940年代初期にはすでに平炉やセメントキルンに普及していた。

戦後の平炉は珪石れんがで再開されたが、早くから塩基性化が提言された¹⁴⁾。特に1952年以後平炉の酸素製鋼法が実施されて塩基性れんがの開発が急務となった。この時期に米国からライテックス(Ritex)の技術導入が行われ、まず“ゼブラ天井”が、ついで全塩基性天井が実現した¹⁵⁾。最初のRitexれんがは、1952年住友金属工業(株)・鋼管製造所の2号平炉前壁・裾壁に試用された。その後順調に使用範囲を拡大して、1957年頃には酸素を使用する平炉は、ほとんど全塩基性ライニングとなった¹⁵⁾。

Ritexは不焼成れんが(ケミカルボンド)であり、メタルケース品(Ritex-Steelklad)もあった。クロマグれんがはそ

の後、焼成品が主体になったが、この時期、不焼成品・メタルケース品が存在し、その特徴を発揮して適所に使用されたことが平炉の塩基性化の推進に貢献した¹⁶⁾。

Ritexの導入を契機として塩基性耐火物の国内生産量は順調に増加した。当初クロマグれんがが主体であったが、クロム鉄鉱に起因するバースチング(粉化崩壊)対策と耐食性向上のためにMgO成分を増量した結果、1956年頃からマグクロ質が増加した。さらに1966年にダイレクトボンド(Direct-bond: DB)*¹が八幡製鉄(株)・1製鋼の平炉天井に使用されて¹⁷⁾、MgO-Cr₂O₃系におけるDBマグクロ質の優位性が立証され、それ以降クロマグ質は衰退した。

不焼成クロマグれんがの華やかな時期は10年間と短かったが、後年、LD転炉導入時、平炉での大量酸素使用の経験が活かされたことを考えると、1950年代にわが国の酸素製鋼法を支え、塩基性平炉の推進に貢献した不焼成クロマグれんがの功績は高く評価される。

(2) セラミックボンドとダイレクトボンド

耐火物用のクロム鉱〔化学式は(Fe, Mg)(Cr, Al, Fe)₂O₄で表される複塩で、主成分はクロム鉄鉱(FeCr₂O₄)から成る〕には随伴物としてSiO₂系の不純物が含まれ、初期のマグクロれんがはこれを結合材にしたセラミック・ボンド(珪酸塩結合)であった。焼成温度が1450℃程度(普通焼成)で低いため、熱間強度・耐食性が不十分であったが、不焼成れんがに比べれば、強度劣化が少なく、高温容積安定性に優れたため、開発当初は平炉に重用された。

1950年代後半に欧米でマグクロれんがの微構造解析が進み、焼成工程で析出する二次スピネルの重要性が確認され¹⁸⁾、低珪酸塩クロム鉱と高純度マグネシアクリンカー(MgO cl.)を使用して、結晶粒子を直接結合させたDBマグクロれんがが誕生した。高温焼成ほど二次スピネルの析出に効果があったので、焼成温度は最高1850℃となった。1600～1700℃域を高温焼成、1750～1850℃域を超高温焼成と区別している。DBマグクロれんがは短期間に多くの分野に普及し、例えば脱ガス槽用耐火物はアルミナ質からマグクロ質に変わった。

1967年、米国でAOD法が開発され、わが国には1971年に導入された。この時期すでにDBマグクロれんがが開発されていたので、AOD法は最初からDBマグクロれんがでライニングされた¹⁹⁾。これがAOD法の普及に貢献した。

高温下での耐食性と耐熱衝撃性を兼備した耐火物が求められ、それにはCr₂O₃富化が有効と分かり、高純度原料に試薬純度のクロミア(Chromia: Cr₂O₃)を添加し、超高温焼

* 1 結晶粒がシリケートなどの低融点化合物で結合されている通常の焼成れんが(珪酸塩結合という)と異なり、結晶粒の境界にスピネルなどの二次結晶を析出させて、結晶同志を直接結合させた構造をいう。

成したDBレンガが開発され、品質が一段と向上した。

(3) リボンとセミリボン

戦前から米国ではアルミナ質の電融粒を成形・焼成して緻密質レンガ(Corhart-white)を製造していた。この技術を応用したのがリボン(Rebond:RB)^{*2}マグクロレンガで1971年頃米国で開発された。米国と同時期、わが国でも電鑄レンガメーカーがマグクロ電融粒を製造し、RBマグクロレンガを開発した²⁰⁾。クロム酸とMgO-cl.を混合して電気溶融し、三二酸化物を完全にスピネル化した鑄造品を一度粉碎し、結合材なしで高压成形し、超高温焼成した製品である。RBマグクロレンガはCr₂O₃の豊富な二次スピネルが全体に均一分散し、高温でスラグ侵食に特に強いのが特徴である。1974年、米国でAOD炉の羽口部に適用され、DBレンガに比べて50%増の耐用成績を収めた²¹⁾。この成果がRBマグクロレンガの高耐食性を広く認識させ、それ以後わが国で高温・高耐食性材料として一段と普及した。

RBレンガは気孔率が低く、気孔径が小さい。DBの気孔半径は10μ以下が70~75%であるのに対し、RBは85%である²²⁾。このためRBはDBに比べ、耐食性には優れているがスポーリング性に劣るのが欠点である。

DBの耐スポーリング性とRBの高耐食性の中庸を狙った材料として、RBに数年遅れて、セミリボン(SRB)マグクロレンガが開発された。電融マグクロ粒に高純度のMgO-cl.とクロム酸を配合し超高温焼成した製品である。電融粒と生原料の配合比率によって、耐スポーリング性と耐食性のいずれかを選択でき、かつ両特性が適度に優れているのが特徴である。現在の超高温焼成マグクロレンガは殆どSRB質である。SRBの開発と発展で高温精錬用材料の耐用性が一段と安定した。

3.3 流量制御用耐火物

(1) ストッパー・ノズル方式

戦前から取鍋溶鋼の流量制御はストッパー・ノズル方式で行われ、耐火物の材質は高珪酸質であった。戦後、取鍋が大型化し1950~55年には、この材質では対応できなくなり、大型取鍋の経験の長い米国からの輸入が検討され、Vesuvius Crucible社の黒鉛ヘッドと、Swanks社のスリープ・ノズルが輸入され1953年に最初の試験が行われた²³⁾。

当時わが国と米国とはヘッドとノズルに対する考え方が相違していた。わが国では「soft-head、hard-nozzle」であったのに対し、米国では反対に「hard-head、soft-nozzle」であった²⁴⁾。輸入ヘッドは黒鉛・粘土系で、高耐食性・高熱間強度・高耐スポーリング性の製品であった。一方、ノズルは軟質の高珪酸質で、高温下で適宜に変形する溶損タイプで注入中に適度に溶損して孔径が拡大し、溶鋼吐出量が一定になるように設計されていた²⁵⁾。米国方式は高耐用で、湯洩れの少ないことでも抜群の成績を収めた²⁶⁾。

この輸入品に対して、わが国は2つの対応をした。1つは技術導入で、Swanks社と技術提携し、原料も輸入して同等品質を製造した。他は原料のみ輸入して類似品を開発し、あるいは国産原料で類似品の製造を試みた²⁷⁾。

Swanks社のノズルは原料のブローティング性^{*3}に特徴があった²⁸⁾。同様な化学成分と特性をもつ国産粘土を使用しても同等の品質を製造することが難しく²⁹⁾、輸入品の水準に達するのにはほぼ10年を要した。技術提携品は220-nozzleと銘々された。Second (2) to (2) None (0)に由来する³⁰⁾。このノズルもスライディングノズル(Sliding-Nozzle:SN)の出現で1979年に生産を終結した。

一方、ヘッドに対しては、原料はマダガスカル産の鱗状黒鉛と国産の本節粘土で対応でき、Swanks社のsoft-nozzleと組み合わせれば国産のヘッドでも使用可能であった³¹⁾ので、各社自社開発による国産化に努めた。最初は完全な類似品をめざし、やがて炭化珪素(SiC)を添加した独自品を開発し、Vesuvius社に遜色のない製品を完成したが、それまでに数年を要した。

(2) スライディング・ノズル方式

ヘッドやノズルの国産化が進み、米国品に遜色のない水準に達した1960年代後半、溶鋼取鍋の使用条件は一層過酷になり、ストッパー・ノズル方式は限界に達していた。この対策に全く新しい制御方式であるSNが登場した。

SNの原理は、1884年のD.D.Lewisの米国特許³²⁾で公知の技術となったが、本格的なプロセスはドイツのBenteler工場の実験(1961~1964年)で開発された。基本技術が公知であったため、欧米や日本で独自に各種のSNが開発され、1975年にはわが国で5つの方式のSNが使用されていた³³⁾。

1967年、日本金属工業(株)・相模原の50 t 取鍋でわが国最初

* 2 耐火物原料を電気炉で溶融し、徐冷・凝固させると、結晶が発達し粒界に低融物が閉じ込められた状態で結晶が結合した粒ができる。これを電融粒と云う。電融粒を粉碎して粒度調整したものを成形し、高温で焼成すると再度結晶が結合される。これをRe-bondという。電融マグクロ粒は格子欠陥に富む表面を有し、Periclaseへのクロム酸からの三二酸化物の固溶晶出が十分で、二次スピネルの発達が著しく、焼結し易いため緻密で熱間強度の高いレンガが得られる。またCr₂O₃が侵入スラグの粘性を高め、レンガ内で低融物の生成を防ぎ、少量含まれるSiO₂も融点の高いフォーステライトになっているため耐食性に強い特徴をもつ。

* 3 原料中のアルカリ成分が高温下で気化し、シリカ質と反応して低融点化合物を生成する。このときシリカ融液の高粘性のため気化したアルカリ蒸気が気泡として耐火物中に留まる結果、耐火物は密閉気孔の多い組織となり、膨張し、見掛けの溶損量が減少する。また圧力下で軟化変形するので亀裂・破壊が防止される。このような性質をブローティングという。

のSN方式の試験がMetacon社の輸入品を用いて実施された³⁴⁾。同年、Interstop方式の技術提携が行われて国産化が始まり、1968年住友金属工業(株)・小倉の70 t 取鍋で最初の国産SNが使用された³⁵⁾。

SN耐火物の重要部はプレートである。当初はアルミナ質焼成品をタール含浸して用いたが、タールの発煙が問題となり、フェノール樹脂結合のアルミナ・黒鉛質に改善され、さらにこれを還元焼成した結果品質が向上した。

SN方式は取鍋に続いて、連铸タンディッシュにも適用された。導入当初は2枚プレート方式であったが、3枚方式が開発され³⁶⁾、鍍片品質が安定した。

SNは多数回使用に耐える材質が必要である。ストッパー方式ではノズルは注入中に孔径の拡大が必要であったが、SN方式では孔径の拡大は多数回使用の障害となる。このため本体プレートの材質とは別に孔周囲のみ耐摩耗性材料を内挿する方式が開発された³⁷⁾。

ストッパー方式と異なり、耐火物が溶鋼容器の外部に位置するので作業中の事故がなく、遠隔操作のため作業環境が改善され、機械部品並の寸法精度と高い信頼性を達成して、機能性耐火物といわれるまでになった。

3.4 取鍋用耐火物

(1) ロー石れんが

わが国では明治以来ロー石れんがが使用されてきた。戦後、ロー石原料の鉱物組成と侵食性の関連が究明され³⁸⁾、ブローティング性の概念が導入されてロー石れんがが見直された。さらに高珪酸質れんがの耐用性は、 SiO_2 の高粘性境膜にあることが明確になり、ロー石れんがは高珪酸質になった。1960年以降脱ガス法やバブリング処理が増加し、取鍋内で溶鋼が攪拌されてロー石れんがが表面の高粘性境膜が薄くなり、溶解速度が増大した結果、溶解速度の低い高珪酸・低アルカリ質が好まれ、韓国・莞島ロー石が輸入されるようになった。例えば釜ヶ峰ロー石(広島県)と莞島ロー石の($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)の比較で、前者が1.18、後者は $\text{tr} \sim 0.11$ であった³⁹⁾。莞島ロー石は高耐用を示し、1960年代は低アルカリロー石時代となった。

(2) ジルコン質耐火物

1960年代中期になると、取鍋の作業条件は一層過酷になり、ロー石れんがの改善では対応できなくなり、ジルコン(ZrSiO_4)れんがに変わった。

国産ジルコンれんがは1961年に平炉用取鍋に始めて使用され⁴⁰⁾、1962年から普及した⁴¹⁾。1963年にドイツとれんが製造の技術提携が行われ⁴²⁾、1970年頃にはジルコンれんがが取鍋用耐火物の主流となった。

ジルコンれんがの取鍋耐火物としての高耐用性は、1950

年代に米国で確認されていたが⁴³⁾、本格的に普及したのは世界で日本だけであった。ジルコンれんがは1960年代後半のわが国の作業条件で好成績を示し⁴⁴⁾⁴⁵⁾、高ジルコン質が地金付着⁴⁶⁾や剥離発生⁴⁷⁾を招くと、ロー石を添加したセミジルコン質が開発された⁴⁸⁾。セミジルコン質はジルコンとロー石の長所を兼備し、コストも低減できたので、1980年前後にはスラグラインは高ジルコン質、その他の部位にはセミジルコン質が標準仕様となった。

(3) 取鍋施工の機械化

れんがが修理の機械化が強く要請されていた。施工の機械化は取鍋のスリンガー工法で始まった。この工法は1969年にドイツで開発され⁴⁹⁾、1971年わが国に導入され省力化に貢献したが⁵⁰⁾、作業環境(騒音)・耐用性・コストなどの面で後発の流し込み法に対抗できず1986年に消滅した。しかし、このプロセスはわが国の耐火物施工の機械化への道を拓き、不定形化への先導役を果たした。

続いて、振動成形法(Vibrating Forming; VF法)が開発され、最初は高炉主樋の施工法として登場し⁵¹⁾、取鍋・タンディッシュに適用された。VF法も設備費・作業環境(振動)・コストなどの課題が克服できず数年で消滅したが、VF法が提唱した『材料にThixotrophy(揺変性)を付与し、施工時に振動を加えて高流動性・高密度の泥漿とする』考え方は、キャストブルに大きな影響を与えた。

これらの流れを受けて、1979年にキャストブルによる流し込み法がジルコン質で開始された。当時すでにキャストブルの基本技術は高アルミナ質普及品で、超微粉添加や振動力の効果はVF法で、高ジルコンの地金付着や剥離発生の対策はセミジルコンれんがで、それぞれ解決していた。この時期に流し込み工法が登場した。ジルコン原料は粉碎の必要がないため製造コストが安く、施工体が若干高気孔率でも優れた濡れ特性のため浸潤が抑止されたので、当時のアルミナセメント(AC)でも実用に耐え、継続使用された。継続したからACや界面活性剤を改善する時間的余裕ができ、流し込み法を定着させることができた。

(4) アルミナ・スピネル質

ジルコン原料が高騰した1984年頃、わが国は清浄鋼溶製のために、取鍋耐火物の SiO_2 からの脱却を検討し、代替材料としてアルミナ・スピネル($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4$)質が開発されつつあった。当時スピネルは高価であったが、ジルコンの高騰が幸いしてほとんど等価になっていた。

アルミナ・スピネル質キャストブルは多くの課題があった。例えばアルミナとスピネルの配合比は広範囲な検討の末、現在のスピネル20%配合に落ちついた⁵²⁾。また、この時期には、すでに低ライムセメント、界面活性剤、超微粉の使用技術などが飛躍的に発展し、キャストブルの製造技術

が一段と向上していたので、これら既存技術を取り込んで課題を解決し、着実に品質改善が進んだ。

取鍋耐火物は時代の要請の変化に応じて材料開発が行われてきた典型的材料である。

3.5 浸漬ノズル

スラブ連铸機を対象にした浸漬ノズル (Submerged Entry Nozzle: SEN) は1966年ドイツで開発された⁵³⁾。SENは、鑄造開始時の過酷な熱衝撃に対する抵抗性を最重要点に開発されたので、当初の材質は溶融石英質であった。わが国では1963年泥漿鑄込み法によるオープンノズルが開発されていたが、1967年に米国から溶融石英質SENの製造技術が導入されて生産が本格化し品質が安定した。

溶融石英質SENは耐スポーリング性に優れたが、耐食性 (特に高Mn鋼)、失透による劣化、湯面安定性などに問題があった。この対策として粘土・黒鉛質が開発されたが、 SiO_2 を多量含有したので、高Mn鋼の耐用性は向上しなかった。さらにアルミナ・黒鉛質 (Alumina-Graphite: AG)が開発されたが、オーガー成形法で、粘土を結合材にしたため気孔率が高く、タール含浸して実用に供していた。

当時、米国のVesuvius Crucible社のAGノズルはCIP (Cold Isostatic Press) 成形で、黒鉛高配合・緻密質であったので盛んに輸入された。1968年、わが国にもCIPが導入されたが、米国品の水準に達するのに数年を要した。CIP成形は組織の緻密さに加え、結合材のフェノール樹脂によるカーボンボンドが特徴であった。1975年にパウダーラインの耐食性向上にジルコニア・黒鉛 (Zirconia-Graphite: ZG)の有効性が確認され⁵⁴⁾、1976年には外層ZG、内層AGの2層型ノズルが開発された⁵⁵⁾。さらに、AG開発当初から添加していたシリカ微粉を排除したノンシリカ品が1983年に開発され⁵⁶⁾、ノズルの耐食性が向上した。

SEN開発の歴史はAl-killed鋼のノズル閉塞対策の歴史でもある。閉塞の原因はアルミナ析出と溶鋼の温度低下である。アルミナ析出に対してノズル内にArガスを吹き込む方法 (PAKS-nozzle)が、1971年にカナダで開発された⁵⁷⁾。わが国ではこの原理を応用したスリット型SENが1982年頃から使用され現在の主流となっている。ガス吹き込み量が多くなると鑄片内にガスがトラップされる点が課題である。溶鋼の温度低下に対する耐火物技術面からの対策には断熱法が普及している。SEN外面に30~50mmのCeramic Fiber Blanketを巻く方法⁵⁸⁾とSEN本体を多孔質にして熱伝導率を低くする方法がある。いずれも熱放散による溶鋼温度の低下を防止し、鑄造初期の熱衝撃を緩和する。

今後の連铸操業は、①現在の連铸機による更なる超多連铸操業、②Near Net Shape Caster (NNSC)の発達、③

水平連铸機 (HCCM)の普及、が展開される。いずれの場合もSENは重要項目である。NNSCの成否はSENで決まり、HCCMにおけるブレイキングの重要性も大きい。これらは非酸化物系材料で構成されているため、強度・熱伝導率などの諸特性は、従来の耐火物とは桁違いに優れている。これらの研究の成果が酸化物・非酸化物の複合系耐火物技術を一段と向上させることを期待したい。

4 転炉用耐火物

4.1 LD転炉の導入とその耐火物

LD法 (純酸素上吹転炉法)は、1956年わが国に技術導入され、1957年八幡製鉄 (株)・洞岡製鋼工場で操業が開始された。LD転炉の導入とその耐火物の開発はわが国の耐火物技術を量・質両面で大きく変換させた。

量の面では、LD法が普及し、平炉から転炉への転換で製錬用耐火物の原単位 (平炉: 50~70kg/t、LD転炉: 5kg/t、1960年当時) は激減したが、粗鋼生産量が1957~1966年の10年間で1230万tから5200万tに爆発的に増加したので、造塊用耐火物の増加が大きく、耐火物全生産量は同時期で119万tから209万tへほぼ倍増した。

質の変化はさらに大きかった。1950年代の欧米各国のLD転炉内張材は、タールドロマイトれんがが主体で、非ベーキング (non-tempering) 品であり、原料ドロマイトは天然クリンカーを使用していた⁵⁹⁾。わが国は、導入当初は葛生産の天然品を使用したが、埋蔵量と品質の両面から需要に対応できず、合成マグドロクリンカー (高CaO海水マグネシアクリンカー)が開発された。LD法導入後5年間は半安定化焼成ドロマイトれんがとタールドロマイトれんがが平行して使用されたが、1963年に焼成合成マグドロれんがのタール含浸品が開発され⁸³⁾、またたく間にこれが主流となり、1967年以降は全量合成品に変わった。この結果、品質・耐用性で欧米を抜き、1970年頃には転炉用耐火物で世界の先進国となった。

4.2 底吹き転炉 (Q-BOP)の導入当初とMgO-Cれんがの開発

1977年、川崎製鉄 (株)・千葉が底吹き法 (Q-BOP)の操業を開始したとき、わが国の転炉吹錬法と転炉用耐火物が大きく転換した。

Q-BOPの開発経過・特徴は多くの報告^{59)~61)}があるので、詳細はそれらに譲る。

Q-BOP操業初代の炉底寿命は169回であった。純酸素底吹きによる羽口周辺耐火物の損傷は予想を遙かに越えていた。炉底耐火物の稼働面直上が火点となり、耐火物の温度変化が大きく、スポーリングが激しかった。さらにバーン

バックやバックファイヤーが操業中に襲来して炉底耐火物を破壊した。

当時のわが国の転炉用内張耐火物は、焼成合成ドロマイトレンが（タール含浸ベーキング品）であり、U.S.Steel, Gary工場ではタール・マグネシアレンがの高温テンパー品を使用していた。後者は熱間強度が低いため、導入初期から前者が選ばれた。数炉代経過しても寿命向上の兆しはなく、損傷機構は、過酷な熱衝撃・強撹拌による機械的磨耗・FeOによる高温下での侵食などの複合作用であることが明確になったが、特に羽口周辺の熱衝撃による損傷が大きく、羽口周辺レンがの耐スポーリング性を根本的に改善する必要を痛感した。

耐熱衝撃性レンがを開発するには、供試レンがの耐スポーリング性を定量的に測定する必要があり、当時実施されていたDINやASTM法では困難であった。このためパネルAE (Acoustic Emission) 法が開発された⁶²⁾。この方法はレンがの亀裂発生時に音波が生じることに着目したもので、耐スポーリング性が定量的に把握でき、亀裂の発生温度や時期を明確にできる利点があった。

羽口周辺レンがの具備特性を、①熱伝導率が高く、弾性率が低いこと、②セラミックボンドが少なく、熱間曲げ強度が高いこと、③FeOの侵食に耐えること、と決め、入手可能な各種レンがの諸特性を調査した。特に耐熱衝撃性はパネルAE法で亀裂発生 の程度と時期を比較した。当時アーク炉炉腹に使用されていたマグネシア・カーボン (MgO-C) れ

んが⁶³⁾のAE法による耐熱衝撃性評価結果は予想通り優れていた。MgO-Cレンがの採用に当たって、純酸素を吹き込む部位に炭素材を含有した耐火物を使用する点を最も危惧した。このMgO-Cレンがを5 t 試験炉で試験後、230 t 炉の炉底に試用した。Q-BOP導入後11番目の炉底で6カ月経過していた。この炉底は344回で吹き止めになった。使用後解析からMgO-Cレンがの耐熱衝撃性の卓越さが確認された。心配した黒鉛の酸化消失も、不純物起因の低融点化合物の生成も予想したより軽微で、原料を改善すれば、Q-BOPの寿命が延長できると確信した。炉底寿命の推移を図3に、MgO-Cレンがの材質の変遷を表3に示す⁶⁴⁾。稼働3年後に、炉底2000回、炉体5000回の寿命を達成し、補修材も含めた耐火物原単位が0.8kg/tとなった。

冶金反応における撹拌の意義が再認識され、複合吹錬転炉が各社で開発された。1996年末、国内転炉69基中59基が複合吹錬転炉となっている⁶⁵⁾。

MgO-CレンがはQ-BOP羽口周辺という非常に過酷な部位に使用され、それに耐える検討が広範に行われたため、品質が画期的に向上した。国内の大部分の複合吹錬転炉のほぼ全部に適用され、わが国を代表する耐火物となった。

4.3 わが国のMgO-Cレンがの発展

わが国のMgO-Cレンがを、タール結合・タール含浸のマグネシアレンがの延長線上の材質と考えるのは妥当でない。わが国のMgO-Cレンがは、鱗状黒鉛・酸化防止材 (金属・

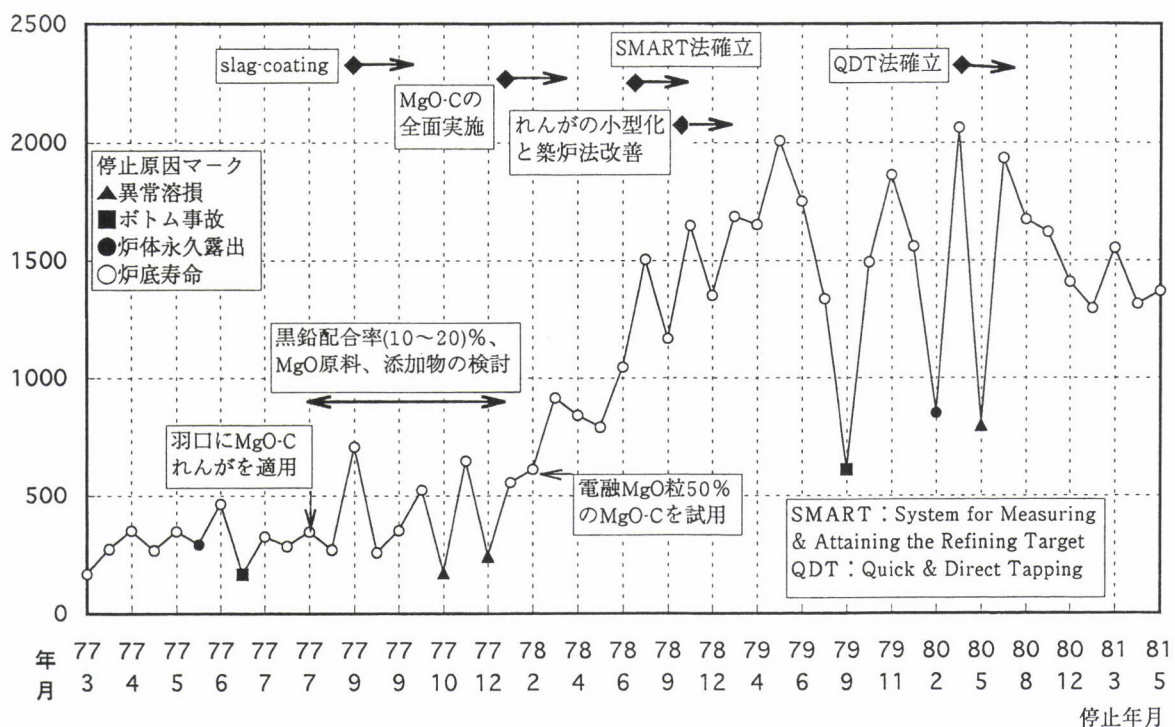


図3 Q-BOP炉底寿命推移

表3 MgO-Cれんがの材質変遷

記 号	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	D3	E1	E2	E3	E4
原料	焼結MgO★	○		○			○			○			○			
電融MgO★★		⑤	⑩		⑤	⑩		⑤	⑩		⑤	⑩		⑤	⑩	⑩
電融MgO種★		一般	一般		一般	一般		一般	一般		一般	一般		一般	一般	大結晶
天然黒鉛☆	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
添加金属種	無 添 加			Si			Al			Al + Si			Al・Mg + Al			
試験・試用年月※	1977年4月～			1978年10月～			1979年5月～			1979年10月～			1982年2月～			1995
かさ比重	2.89	2.90	2.90	2.90	2.91	2.91	2.90	2.91	2.91	2.89	2.90	2.91	2.89	2.91	2.91	2.92
見掛気孔率(%)	3.8	3.8	3.8	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.4	3.6	3.4	3.4	3.6	3.6	3.6	3.5
圧縮強さ(MPa)	40	41	41	43	44	45	44	45	45	44	45	46	44	46	46	47
熱間曲げ強さ*(MPa)	4	5	5	9	9	10	13	14	14	13	14	14	13	14	14	14
耐酸化性**	100	100	100	90	90	90	80	80	80	70	70	70	40	40	40	40
耐食性***	100	90	80	70	65	60	60	40	30	55	45	40	45	35	25	20

(注) ☆：黒鉛の純度はA～Eに従って88%から98%へと向上、粒度も順次粗大化、

★：MgOの平均結晶径、焼結MgO：80～90 μ 、一般：>500 μ 、大結晶：>3000 μ 。★★：⑤は50%配合、⑩は100%配合

*：1400℃の測定値、小数点以下4捨5入

**：耐酸化性(電気炉酸化試験)1400℃・3hrs、脱炭層厚：A1を100として指数化、数値の小さい方が良好

***：耐食性(回転浸食法)1700℃・4hrs、slagのC/S=3.0、T.Fe=18%、30分毎に交換、溶損率：A1を100として指数化

※：試験とは研究室あるいは5 t 試験炉での適用、試用とは230 t 実炉での部分使用

合金)・フェノール樹脂・真空脱気成形の組み合わせにその特徴がある。

タール処理品も炭素を含有している点では含炭素耐火物であるが、無定形炭素であり、炭素含有量は低い。P. Barthaらは、「マグネシア・炭素系耐火物において、ピッチ結合れんが(日本ではタール結合という)で製造できるのは、技術的に炭素量が約13%までであり、これに対してレジン結合れんがでは、約30%まで可能である」と述べている⁶⁶⁾。Bartha説の理論的根拠や妥当性は今後検討を要するが、日独の比較をするとその差が明らかである。結合材としてドイツではピッチが、日本ではフェノール樹脂が使用され、炭素含有量はドイツではピッチ起源で10%未満であり、日本では鱗状黒鉛質で20%である。MgO-Cれんがの高い耐熱衝撃性と耐食性は、炭素の存在に起因しており、炭素含有量が10%未満と20%とでは、その熱衝撃特性も耐食性も異なる。

炭素高配合の弱点は炭素の酸化である。この点に関しても、ドイツではSiやAlの添加が耐食性の低下を招くことを理由に敬遠されるのに対し、日本では例えば金属Alを添加し、その機能を酸化防止に加えて熱間強度の向上にまで高めている。ドイツの場合は炭素量が低いので、酸化防止材の必要性が少ないが、日本の黒鉛高配合では酸化防止材は必須である。酸化防止材の研究が実務と理論の両面で行われたのは幸運であった。実務面では多くの研究が各社で行われ、例えば1979～92年の14年間に“MgO-Cれんがの酸化防止”に関する特許が93件公開されている。これらの中で現在普及し実用化されているのは、Si⁶⁷⁾、Al⁶⁸⁾、Al-Mg⁶⁹⁾で

ある。一方、炭素の酸化防止機構の理論面は、熱力学的高温相平衡論を駆使して、各種材料の機能と有効性が解明され⁷⁰⁾⁷¹⁾、実務面の研究を支えた。

高炭素配合はスラグコーティング層の形成にも大きな効果を発揮した。20%黒鉛配合のMgO-Cれんがは48vol% Cとなり、大量のカーボンがれんが表面に存在している。これが溶融スラグと直接接触してスラグ中のFeOなどを還元し、強固で高耐食性(高CaO/SiO₂、低FeO)のコーティング層を形成する。添加された金属は黒鉛の酸化防止のみならずMgOの酸化還元反応も抑止し、MgOの揮散を抑制しているので、スラグコーティング層による大気遮断効果がこれと相乗して、MgO-Cれんがの耐用性向上に大きく貢献している。

MgO-Cれんがの損傷機構も解明された⁷²⁾。損傷に大きな影響をもつ「スラグへのMgOの溶解」改善のため電融マグネシア粒が採用された。電融粒は既に1973年に焼成マグネシアれんがで採用され、その高耐食性が知られていたが⁷³⁾、耐スポーリング性に難があり、特異な部位以外には普及しなかった。MgO-Cれんがは耐スポーリング性に優れるので、電融粒の粗大結晶と高耐食性の特徴が発揮され、耐用性を向上させた。現在では電融粒はMgO-Cれんがの主要原料となり、粗粒から微粉部まですべて電融粒を使用する“大結晶MgO-Cれんが”が出現し、過酷な部位に適用されて高耐用性を発揮している。

結合材も格段の進歩を遂げた。最初は耐火物用のフェノール樹脂の材質開発が行われ⁷⁴⁾、次いで特性の異なる各

種のフェノール樹脂が開発された。フェノール樹脂とピッチは有機系結合材の中ではともに高残炭率が特徴で、そのために結合材として採用されたが、ピッチは労働衛生面の制約があり⁷⁵⁾、わが国では回避された。この選択が黒鉛高配合を可能にしたのであるから、わが国耐火物技術にとっては幸運であった。

残炭率をさらに向上させる手段として、Mackayらは既に1968年にフェノール樹脂とピッチの混合方式⁷⁶⁾を提案している。この技術をわが国は、カーボンブラックを添加する方法で複合バインダー方式とし、残炭率の向上に加えて、組織改善⁷⁷⁾、金属添加に伴う熱膨張率の上昇の抑制⁷⁸⁾、熱間曲げ強度の向上⁷⁹⁾など多方面に利用している。

製造技術面では、大型の真空脱気プレス⁸⁰⁾が貢献した。このプレスの普及により炭素高配合品を緻密質で、ラミネーションなどの欠陥がなく、寸法精度の抜群に優れた、1400～1500mmの大型製品が製造可能となり、わが国の内張り一層ライニング法⁸¹⁾とれんが施工の機械化を促進した。

1977年当時のMgO-Cれんがと比べ、現在のMgO-Cれんがは異材質と間違えるほどの飛躍的な発展を遂げ、この発展が転炉の長寿命と低原単位をもたらした。

5 おわりに代えて

戦後50年の耐火物技術の変遷を概説した。要約すると、①欧米から技術を導入し(文献を含む)、あるいは製品を輸入し、その類似品を開発する、②発展過程では、最初は既存の系(システム)での改善に取組み、それに対応できなくなると、系を取り替える、③原料を高純化する、の組み合わせを最も賢明にタイムリーに選択した歴史である。

現在は、戦後50年の風土の転換期にある。これまで、①国内の耐火物需要はほぼ100%国内メーカーで充足された、②技術開発は特定の枠内の共同体制で推進してきた。③この体制は多くの長所がある反面、ユーザー側にメーカー依存型の体質を生んだ、④国内統一規格の必要性が指摘され⁸²⁾ながら、実態は発注者側は固有の規格を設定し、生産者側は需要に応じて製造品種を拡大したから、わが国の耐火物は多品種小ロット生産となり、不定形時代になっても同様の風潮を継続してきた、⑤協調体制が重視され、国際比較より安定供給を求めてきた、⑥達成すべき目標や模倣すべき対象が明確にあった、などなど。

第二次世界大戦の同じ敗戦国であり、ともに現在では世界の先進国になったドイツとわが国とは全く異なる耐火物技術体系を構築している。ドイツでは、①天然資源の有効活用が研究開発の中心であり、②少数の総合メーカー以外は得意分野の単品種生産であり、③大部分が国内統一規格

で発注され規格外にはプレミアムがつき、④輸出(生産量の50%強)・輸入が頻繁で常に競争原理で選択され、⑤基礎研究は第三者機関に委託し成果を共有する、などである。

今、わが国の耐火物技術は、世界とわが国の現状を再確認し、短所を修正する絶好の分岐点に立っている。耐火物技術の停滞は鉄鋼技術の停滞をもたらすと確信している。速やかな検討と体制の建て直しが行われ、わが国が名実ともに耐火物技術先進国に前進することを期待している。

参考文献

- 1) 昭和33年まで、高良義郎：鉄と鋼，45 (1959)，1363
- 2) 次の10年間として、林 武志：鉄と鋼，56 (1970)，1089
- 3) 全般的に、杉田 清：製鉄・製鋼用耐火物(地人書館)，(1995)
- 4) 堺 健二，藤本章一郎：わが国における酸素製鋼法の歴史(日本鉄鋼協会)(1982)，p272～321
- 5) 杉野太加夫，鹿野 弘，川村俊夫，福岡弘美：わが国における鋼の連続鑄造技術史(日本鉄鋼協会)，(1996)，597～662
- 6) 耐火物協会資料
- 7) 森本忠志：耐火物若手技術者養成講座・講演予稿集(岡山セラミックス技術振興財団編)(1994)，113
- 8) 例えば、高良義郎：耐火物工業，6 (1950) Dec.，1
- 9) 石渡 宏：耐火物，22 (1970)，238
- 10) 川崎製鉄(株)千葉製鉄所資料，(私信)
- 11) 白石芳雄：製鉄研究，219 (1957)，1634
- 12) 吉田英雄：新しい窯炉と耐火物(耐火物技術協会)，(1968)，20
- 13) 田草川 豊：耐火物手帳'97(耐火物技術協会)，(1996)，88
- 14) 例えば、武田喜三：発展する耐火物工学(耐火物技術協会)，(1987)，371
- 15) 品川白煉瓦操業百年史，(1976)
- 16) 磯 常和：品川技報，2 (1955)，51
- 17) 石原重利：耐火物，19 (1967)，15
- 18) 例えば、J.Laming：J.Refractories，35 (1959)，116
- 19) D.J.Kalkins et al.：Am.Ceram.Soc.，52 (1973)，7
- 20) 池ノ上 典，古海宏一：窯業データブック'71(工業製品技術協会)，(1971)，29
- 21) D. A. Whitworth，F.D.Jackson and R. F. Patrick：Am. Ceram. Soc.，53 (1974)，804
- 22) 守川平四郎：第72・73回西山記念技術講座テキスト(日本鉄鋼協会)，(1981)，231
- 23) 中原文夫：耐火物工業，17 (1953) May，203
- 24) 高井 治：新しい窯炉と耐火物(耐火物技術協会)，

- (1968), 317
- 25) 林 武志, 京田 洋, 寄田栄一: 耐火物工業, 55(1960) Aug., 64
 - 26) 大庭 宏: 耐火物工業, 57(1960) Nov., 199
 - 27) 河内 通, 柳原道行: 耐火物工業, 57(1960) Nov., 196
 - 28) 例えば, 宮武和海, 開田高生: 耐火物工業, 59(1961) Mar., 274
 - 29) 大場 宏, 平櫛敬資, 小川朝康: 耐火物, 73(1963) Jul., 107
 - 30) 種村文数: 美濃窯業(株)社内報告書, (私信)
 - 31) 吉田英雄: 耐火物工業, 63(1961) Nov., 241
 - 32) D.D.Lewis: U.S.Patent, 311902 (1884)
 - 33) 宮下芳雄: 耐火物, 27(1975), 52
 - 34) 谷 哲郎, 林 武志, 武藤重喜, 長尾石廣: 耐火物, 21(1969), 477
 - 35) 丹羽庄平, 横井 晃, 松村 勲, 沖 和男, 酒見定三: 耐火物, 21(1969), 475
 - 36) 植村卓郎, 丹羽庄平: 耐火物, 25(1973), 69
 - 37) P. Jeschke, U. Muschner, M. Oberbach and J. Pirdzun: Inter Ceram., 27(1978), 280
 - 38) 例えば, 林武志: 品川技報, 1(1954), 51
 - 39) 耐火物とその応用(耐火物技術協会), (1979), 205
 - 40) 福井 哲: 耐火物工業, 63(1961) Nov., 237
 - 41) 例えば, 相原満寿美: 耐火物, 14(1962), 14
 - 42) 黒崎窯業50年史, (1969), 656
 - 43) W. D. Emmett and V. E. Zang: J. Metals, (1956) Dec., 1648
 - 44) 例えば, 平尾英二: 耐火物, 18(1966), 478
 - 45) 例えば, 松岡秀矩: 耐火物, 18(1966), 483
 - 46) 滑石直幸: 耐火物, 20(1968), 415
 - 47) 大坪勝彦: 耐火物, 14(1962), 20
 - 48) 例えば, 北村洋二: 耐火物, 15(1963), 353
 - 49) H. Keeschulte: Stahl u. Eisen, 89(1969), 850
 - 50) 例えば, 田中英雄: 耐火物, 24(1972), 311
 - 51) 落合常巳, 清水博, 今井弘之, 及川清通: 耐火物, 28(1976), 108
 - 52) 浅野 貞, 寄田栄一, 山村 隆, 浜崎佳久, 金重利彦, 難波 誠: 耐火物, 43(1991), 193
 - 53) P. Desfossez, W. Gerling and K-O. Zimmer: Stahl u. Eisen, 86(1966), 321
 - 54) 滑石直幸, 永井 敏, 柳 弘米: 耐火物, 27(1975), 164
 - 55) H. Oseki, H. Yamaguchi, T. Takasu and T. Aoki: Proc. 2nd. International Confer. Refractories, (1987), 398
 - 56) 特許第142706号, 昭57(1982) 8月19日出願, (株)TYK
 - 57) T. R. Meadowcroft and R. I. Milbourne: AIME, Open Hearth Proc., 54(1971), 2
 - 58) 例えば, 関野一人, 布袋屋道則, 高橋 明, 浜名孝年, 坂根武良, 笠井宣文: 材料とプロセス, 4(1991), 218
 - 59) 例えば耐火物技術として, 森本忠志, 針田 彬: 耐火物, 31(1979), 440
 - 60) 例えば冶金技術として, 太田豊彦, 三枝 誠, 数土文夫, 野崎 努: 鉄と鋼, 67(1981), 1829
 - 61) 例えば随想として, 数土文夫: 鉄と鋼, 76(1990), 1770
 - 62) 熊谷正人, 内村良治, 川上辰男: 窯協, 87(1979), 259
 - 63) 例えば, 宮武和海, 仙波喜美雄, 関目光男, 小山敏弘: 耐火物, 22(1970), 125
 - 64) 川崎製鉄(株)千葉製鉄所資料, 黒崎窯業(株)千葉工場資料, (私信)
 - 65) 鉄鋼統計月報
 - 66) P. Bartha, G. Weibel: Advances in Refractories for the Metallurgical Industries II, Proceedings of the International Symposium, (1996), 45
 - 67) 特許第1393974号, 昭51(1976) 7月8日出願, 黒崎窯業(株)
 - 68) 特許第1401778号, 昭53(1978) 6月16日出願, 旭硝子(株)
 - 69) 特許第1682583号, 昭53(1978) 11月7日出願, 黒崎窯業(株)
 - 70) 例えば, すぐ使える熱力学(耐火物技術協会), 総括著者: 山口明良
 - 71) 山口明良: 資源と素材, 111(1995), 271
 - 72) 例えば, 高長茂幸: 耐火物, 44(1992), 211
 - 73) 平櫛敬資, 田中英雄, 古海宏一: 耐火物, 27(1975), 496
 - 74) 例えば, 住友デュレズ(株)資料「マグネシア・カーボン系不焼成れんがとフェノール樹脂」(1980年5月)
 - 75) 特定化学物質等障害予防規則
 - 76) H. M. Mackay and R. L. Courtney: Modern Plastic. 45(1968), 147
 - 77) 市川健治, 西尾英昭, 野村 修, 星山泰宏: 耐火物, 45(1993), 630
 - 78) 川崎炉材(株)資料(私信)
 - 79) 加藤久樹, 滝 千尋, 山本慎一, 星山泰宏, 野村 修, 市川健治: 耐火物, 46(1994), 588
 - 80) 深井啓敏, 羽口 寛: 発展する耐火物工学(耐火物技術協会), (1987), 216
 - 81) 大手 彰, 副島利行, 斎藤 忠, 若林 勇, 堀川健一, 川崎博也: 耐火物, 40(1988), 609
 - 82) 例えば, 黒田泰造: 耐火物工業, 12(1952) Jul., 1
 - 83) H. Ohba, T. Ikenoue and Y. Nishikawa: J. Iron & Steel Institute, (1962) Nov., 900

(1997年2月14日受付)