

# 耐火物と溶鉄の界面でなにが起こってきたか

—その相互作用機構研究の流れ—

杉田 清

新日本製鐵(株) 技術開発本部 顧問

Kiyoshi Sugita

Various Phenomena Observed at Refractory—

Iron Melt Interfaces : A Condensed History of Studies on their Interactions

## 1 まえがき

耐火物と溶鉄(溶鉄・溶鋼)の接触によって起こる諸現象の解明は、その歴史的な深みや技術的な重要性のわりには必ずしも十分ではないと思われる。その背景としては、耐火物の損耗(炉寿命、原単位)への影響のきわめて大きいスラグとの相互作用に過去の諸研究の力点がおかれすぎてきたことが考えられる。さらに、鉄冶金とセラミックスの境界領域にあって、実験、研究の方法論についても障害が少なかったことも挙げられよう。

かつて溶鉄と耐火物の間には、化学的反応は存在しないと思われていた。たとえば取鍋ノズルの使用中の口径拡大は、溶鋼による高温摩耗作用として扱われた。化学反応が議論されるようになったのは1940年代からであり、実態としては第二次大戦後である。

戦後半世紀の耐火物技術の進歩はめざましい。1960年の全国平均耐火物原単位(推定)77.0kg/t-steelに比べて、最近では6kg/t-steelを切る一貫製鉄所もある。耐火物は量から質の時代に入っており、鉄鋼プロセス革新に備えての模索が始まっている。

この時点で、耐火物と溶鉄の相互作用の諸研究を歴史的な視点から集約しておくことは、今後の技術進展のためにも意義のあることと思われる。紙数の許す範囲で、なるべく多様な切り口で解説することとした。

## 2 界面での熱伝達

18世紀までの高炉での厚い炉壁構造<sup>1)</sup>(図1)にみられるように、溶鉄の温度低下の防止、すなわち断熱機能は耐火物の重要な役割割りであった。さらに積極的に耐火物から溶鉄へ熱を供給する機能が要求されるようになった。その最初の典型例は1735年に登場した坩堝製鋼法での坩堝で、そ

の材質に黒鉛・粘土質が多用された理由の一つが、高熱伝導率の確保であったことは当然である。

18世紀後半から盛んに使用されたパドル炉は一種の反射炉であり、天井や側壁の耐火物からの熱放射による溶鉄への熱投入が重視された。1860年代からの大規模溶鋼製造法としての平炉の出現は、本格的な反射炉時代を到来させた。平炉の全盛期はわが国では1960年代までつづいたが、耐火物の高温での輻射率(emissivity)の測定がおこなわれたのは1950年代以降である<sup>2)</sup>。

1950年代に開発された製鋼炉であるKal-Do炉(図2)<sup>3)</sup>とRotor炉は、その内張耐火物による溶鉄への特異な熱伝達方式の点でも注目された。すなわち、これらの炉では、浴面上部でのCOガスの燃焼などによる熱を、平炉と同様に内張から浴面に輻射する。さらに炉体は回転しているので、上部の内張耐火物に蓄熱された熱は、炉壁が鋼浴に接したとき、その界面から溶鋼に伝達される。これは坩堝での伝熱と同じであるが、この界面の熱伝達係数などについての

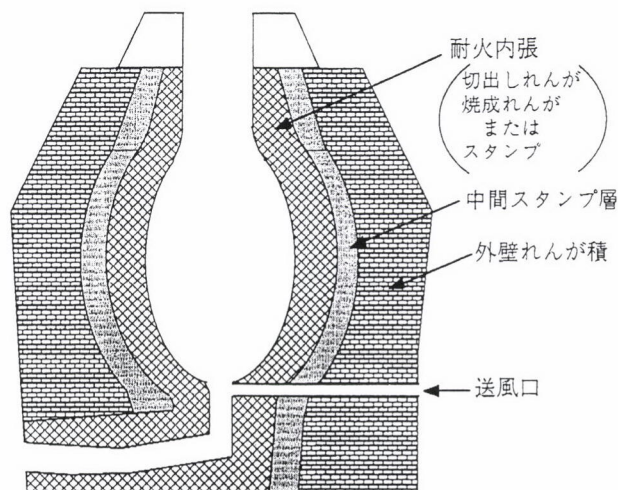
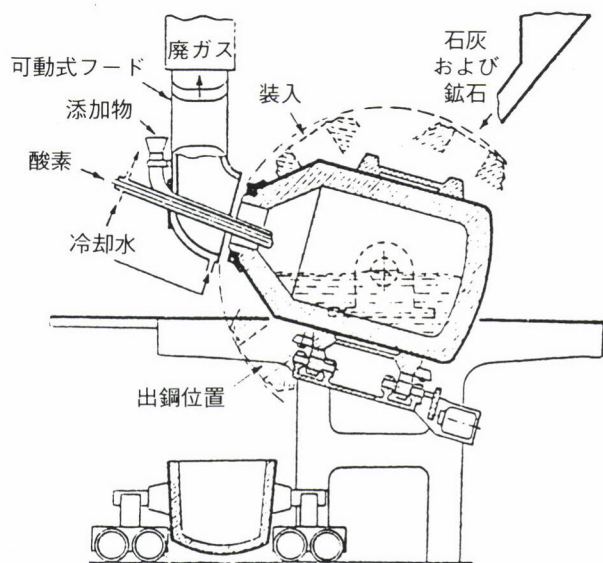


図1 木炭高炉の代表的内張構造<sup>1)</sup>(16-17世紀)

図2 30t Kal-Do炉の構造<sup>3)</sup>

詳細な研究はあまり見当たらない。

溶鉄から耐火物を通して熱を奪うこと、すなわち炉の外部からの冷却が最初に本格的に試みられたのは高炉で、1853年にドイツ (Mulheim an Ruhr) で湯溜り、朝顔部に水冷が適用されたのを皮切りに、急速に各国へと普及した。特に、冷却効果の大きいカーボンブロック内張炉底が主体となった1950年代以降の内張保護効果は顕著である。使用後カーボンブロックの調査研究の多くが、冷却による界面付近鉄鉄の粘稠層形成とブロック気孔内への溶鉄侵入防止を証明している。

耐火物内張の冷却技術は、最近では転炉、アーク炉などにも広く応用されている。さらに強化された冷却条件を考えれば、耐火物表面に溶鉄の凝固層が形成されるセルフライニング方式や耐火物を必要としないコールドクルーシブル方式<sup>4)</sup>が可能となる。

### 3 気孔からのガス供給

耐火物には通常10～20vol.%程度の気孔があり、この気孔による通気性がある。

耐火物の通気性を使って、溶鉄との界面からガスを供給する考えは、すでに1901年のドイツ特許<sup>5)</sup>にみられる。それは下注造塊用耐火物の外部から、耐火物の気孔を利用して炭化水素ガスを吹込み、溶鋼の酸化を防止しようとしたものであった。

溶鉄の気孔内への侵入はほとんどなく、ガスを浴内に供給できるこの方式が本格的に活用され始めたのは1950年代の欧州である。当時、耐火物の耐食性改良の最有効手段が、

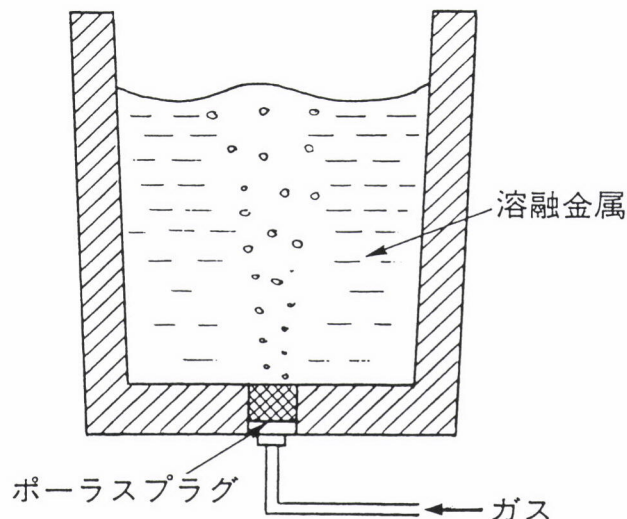


図3 取鍋ポーラスプラグ法

気孔率、通気率の低減であったことを考えると、実に奇抜なアプローチであった。IRSIDでの溶銑樋底部からの酸素ガス導入による脱Si、脱Pをはじめ多様な試み<sup>6)</sup>がみられたが、最初に工業的成功を収めたのは、GAZAL法<sup>7)</sup>に代表される取鍋ポーラスプラグ法(図3)による溶湯攪拌で、まず溶銑脱Sに多用された。

この技術原理は、カナダでのPAKSノズルの開発<sup>8)</sup>により、1970年代からは連続製造でのノズル詰り防止に応用された。さらに1980年代にはアーク炉炉底(VVS方式など)へと拡大された。

耐火物気孔を出たガスの浴内挙動についても多くの研究があるが、耐火物内の通気特性については、Darcyの法則による下式で整理されている。

$$Q = A_0 \cdot F \cdot \Delta P / \xi \cdot l$$

Q: 流量 (cm<sup>3</sup>/sec)      A<sub>0</sub>: 通気率 (cm<sup>2</sup>)  
F: 通気断面積 (cm<sup>2</sup>)      ΔP: 圧力 (dyn/cm<sup>2</sup>)  
ξ: ガス粘度 (poise)      l: 通気厚さ (cm)

一般に気体の粘性は、高温で増大する。したがって高温ほど耐火物からのガス供給量は低下するといえる。

なお、耐火物気孔からのガス供給現象は、後述するように、耐火物表面での溶鉄からの析出物形成にも影響することが判明しつつある。

### 4 溶鉄の侵入と濡れ現象

溶鉄のれんが目地や亀裂への侵入は、日常的に古くから経験されているが、耐火物気孔中にも侵入する。その典型例として、高炉炉底カーボンブロック気孔への溶鉄の侵入

がある。1960年代の初頭、高炉の高圧操業への移行に伴い、この現象が顕在化した。

ある試算<sup>9)</sup>によれば、それ以前は $30\mu\text{m}$ とされていた溶鉄侵入最低気孔径が、高圧操業下では $1\sim 2\mu\text{m}$ となる。すなわち、微細気孔組織のブロックでないと溶鉄侵入に起因する寿命低下となることが判り、対策として溶鉄侵入抵抗の大きい材質が開発された。

これらの溶鉄侵入現象は、高温での毛細管現象として扱われ、耐火物が溶鉄と濡れにくい場合には、気孔を円筒形に単純化したCantorの式(次式)が適用されてきた。

$$d = -4\sigma \cos\theta / P$$

$d$  : 溶鉄侵入限界気孔径

$\sigma$  : 溶鉄の表面張力

$\theta$  : 耐火物と溶鉄の濡れ接触角

$P$  : 溶鉄静圧

すなわち、気孔内への溶鉄侵入に、濡れ性(wettability)が重要な役割りを果たしている。耐火物と濡れ易い融体についても、気孔内への侵入速度式が種々提案<sup>10)</sup>されてきたが、それらにも必ず $\cos\theta$ 項が含まれている。

溶鉄侵入現象と濡れ特性に注目した他の研究として、鑄造砂型に関するものがある。初期の研究例<sup>11)</sup>によると、良好な鑄肌を得るには、鑄鋼と濡れにくい材質の砂型を使うか、あるいは界面の気孔が融封されることが必要とされた。

1950年代から60年代にかけて、濡れ現象の研究が、上記を含め多様な視点から試みられた。それらはいずれも実用上の新しい課題を背景としていた。

米国MITでおこなわれたFe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系をはじめとする濡れ測定<sup>12)</sup>は、溶鉄に対するC、N、O、Sなどの微量成分の界面活性作用を、酸化物との濡れ測定から確認した点で高く評価されている。その一連の研究は、サーメットの組織改良のための基礎研究であった。西独Max Planckでの純鉄とMgO、CaO、ドロマイトの濡れ測定<sup>13)</sup>は、実際の耐火物を対象とした多分最初の研究であろう。平炉炉床での脱C反応との関係究明(後述)を背景としている。

連続鑄造用ノズル耐火物の溶鋼との濡れ性の重要性を最初に指摘したのは、英国Barrow工場でのノズル材質研究に関する1959年の論文<sup>14)</sup>である。その結論は、連続鑄造用ノズル(オープン方式)は溶鋼侵食による口径拡大への抵抗性に加えて、“散り”のない整流が得られることを求めている。そして整流を得るための第一要件は、溶鋼に濡れないノズル材質(図4)であるとし、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系よりはジルコニア(ZrO<sub>2</sub>)あるいはジルコン(ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>)系が適していると報告している。

わが国での耐火物と溶鉄の初期(1963年)の濡れ測定も、連続鑄造用ノズルの開発と密接に関連しており、実用鋼種

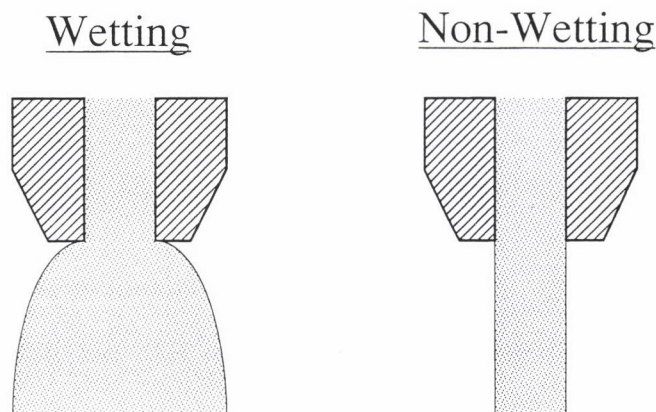


図4 溶鋼との濡れ性とノズル溶鋼流

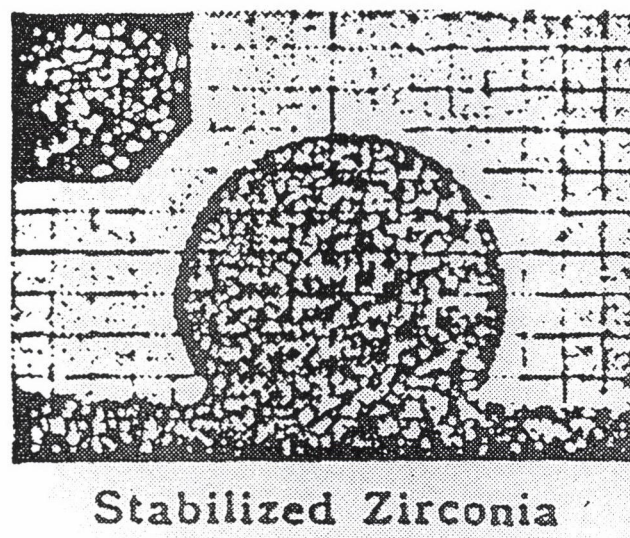
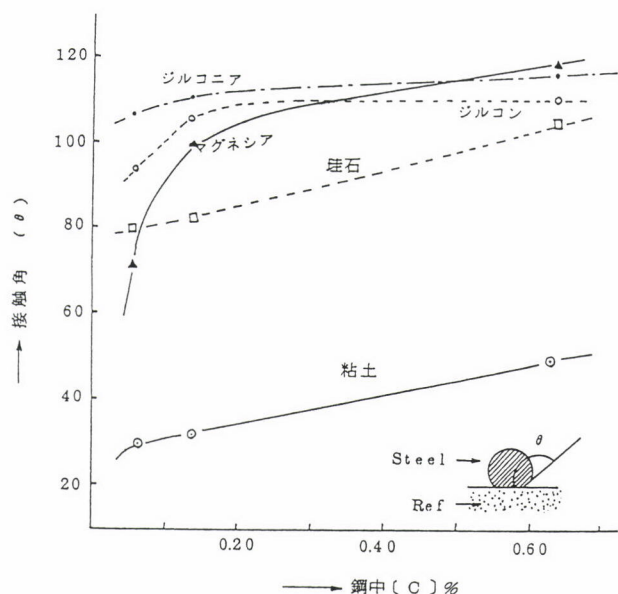


図5 ジルコニアと溶鋼の濡れ測定(1963年)<sup>15)</sup>(鋼種:S35C; 耐火物:安定化ジルコニア;1550°C×40min)

を対象に各種の耐火物についてその濡れ特性が測定され、ジルコニアの濡れ特性も確認された(図5)<sup>15)</sup>。さらに濡れ特性と鋼中[C]の関係も研究され、低[C]ほど耐火物と濡れやすいことも判明した(図6)<sup>16)</sup>。たとえば、マグネシアでは低[C]鋼種と接したとき、その表面に酸化鉄を固溶した(Mg,Fe)O層が形成され、溶鋼との濡れ性が増大することが指摘された。なお1990年代には鋼中[O]とアルミナの濡れ性について、より正確な測定結果<sup>17)</sup>が得られている。

溶鉄と耐火物の濡れについての研究は、1970年代以降特にわが国で本格的に進められている<sup>18)</sup>。また濡れ特性は、耐火物と溶鉄の相互反応性を敏感に検出できる試験法としても期待される。さらにマランゴニ効果<sup>19)</sup>をはじめとするより拡大された界面化学的アプローチへの関心も高まっている。

図6 鋼中[C]と耐火物濡れ特性(1580°C)<sup>16)</sup>

## 5 溶鉄による侵食

耐火物の溶鉄による侵食(溶損)の形態を分類すると、(A)溶鉄への単純溶解、(B)溶鉄による機械的摩耗、(C)溶鉄との化学的反応となる。実際にはそれらが複合して進行する場合が少なくない。たとえば形態(C)の反応層が形態(B)で離脱する。これが現在までの研究結果による理解である。

通常の耐火物(酸化物系)が溶鉄に単純溶解することはない。しかし、非酸化物系の耐火物には溶鉄に溶解度をもつものが多い。その代表例は炭素系と炭化けい素系である。たとえば、高炉炉底のカーボンブロックは、炭素飽和状態の溶鉄を前提に使用されている。炭素不飽和(吸炭不良)の溶鉄との接触は、内張の溶損につながる事が判明している<sup>20)</sup>。

非酸化物を含む複合型の耐火物、特に黒鉛などの炭素分を含有する耐火物が、鉄鋼用として1970年代から増加している。その一つの代表例は、転炉などに使用されているマグネシア・カーボンレンガである。このレンガからの溶鋼への炭素溶出は、黒鉛含有量の高い材質ほど大きいことが、実験により確認されている<sup>21)</sup>。脱Cのための炉内張に含炭素質耐火物を使用する矛盾は、現在のところ一応克服されている。

溶鉄による純機械的摩耗作用の研究は、その豊富な日常の経験のわりにはきわめて少く、未踏領域と考えられる。それは、つぎに述べる化学的反応を伴う侵食に比べれば、影響が小さいためと思われる。

参考までに、サンドブラストのように固気混合流体による耐火物の熱間摩耗現象などの諸研究<sup>22)</sup>を総合すると、摩

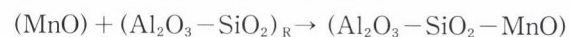
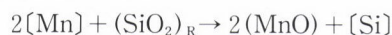
耗量(E)と流体速度(V)の関係は：

$$E = KV^n$$

となり、 $n = 2 \sim 3$ が通常は使用される。しかし、溶鉄流体の場合は、多分  $n = 0.5 \sim 1.0$ 程度と推定される。

溶鉄との反応による侵食機構の最初の発表は、1943年の英国での研究論文<sup>23)</sup>である。それ以前は、溶鉄と耐火物の間の化学反応は全く考えられていなかったため、この研究は大きい反響を招いたが、同時に「なぜ高Mn鋼は造塊用れんがを、ひどく侵食するのか」といった疑問への回答ともなった。

その基本反応は、下式のように鋼中[Mn]による耐火物( $Al_2O_3-SiO_2$ 系)の還元反応と、生成したMnOによる耐火物の侵食反応である：



界面に生成した反応生成物(低融点)は、スラグ化して稼働面から離脱する。この反応系にはFeOも関与する。

この反応機構は、すでに判明していたFe-C-Mn-Si系の平衡関係<sup>24)</sup>を粘土質( $Al_2O_3-SiO_2$ 系)など含 $SiO_2$ 系耐火物に適用したもので、溶鋼の侵食性判定にこの平衡関係が使用されてきた。特にSi平衡値以上のMnを含有するか否かでの侵食性判定が簡便である。この平衡関係から導かれる溶鋼性状の耐火物( $SiO_2$ 含有系)への影響を要約すると表1のようになる<sup>25)</sup>。

1940年代から50年代にかけて、非金属介在物との関連も含めて、造塊用耐火物と溶鋼の相互反応が各国で研究されたが<sup>26)</sup>、その後の進展は大きくない。これには耐火物の材質変化、耐食性向上も関連しているように思われる。

## 6 減圧下での反応

1950年代に出現した各種の減圧下溶鋼大量処理プロセスは、耐火物と溶鋼の反応に新しい課題を提供することと

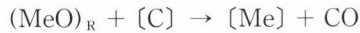
表1 溶鋼性状と耐火物(含 $SiO_2$ 系)溶損反応<sup>25)</sup>

| 性状特性値            |            | 耐火物溶損※ | 関連鋼種例  |
|------------------|------------|--------|--------|
| 溶 鋼 温 度          |            | +      |        |
| 溶<br>鋼<br>成<br>分 | [C]        | －      | 高炭素鋼   |
|                  | [O]        | +      |        |
|                  | [Mn]       | +      | 高マンガン鋼 |
|                  | [Si]       | －      | 珪素鋼    |
|                  | [Mn]／[Si]  | +      |        |
|                  | Ni, Cu, Co | －      |        |
|                  | P          | －      |        |
|                  | S          | +      | S快削鋼   |

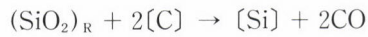
※溶鋼性状特性値が増加したとき + 溶損増大 - 溶損減少

なった。

すなわち、耐火物の酸化物成分(MeO)が減圧下で溶鋼と接するとき、溶鋼中の炭素によって下式のように還元されることが判った<sup>27)</sup>。



特に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を含む耐火物はこの還元反応をうけやすい。たとえば、 $\text{SiO}_2$ の場合は：



となり、Siは鋼中に溶出する。この還元反応により、耐火物の組織は多孔質化し、脆化しながら損耗していくと考えられる。

図7は、各種耐火物と溶鋼の減圧下での反応状況を、COガス発生速度によって調査したものである<sup>28)</sup>。 $\text{SiO}_2$ 含有量の高い材質ほど反応が激しいことがわかる。

## 7 その電気化学的側面

その界面を電気化学的に考えてみてはどうか。耐火物と高温融体(溶鉄、スラグ、ガラスなど)が一種の高温電池を形成し、起電力が発生することはすでに1950年代から確認されている(表2)<sup>29)</sup>。

また、それら融体による耐火物の侵食反応に、電気化学

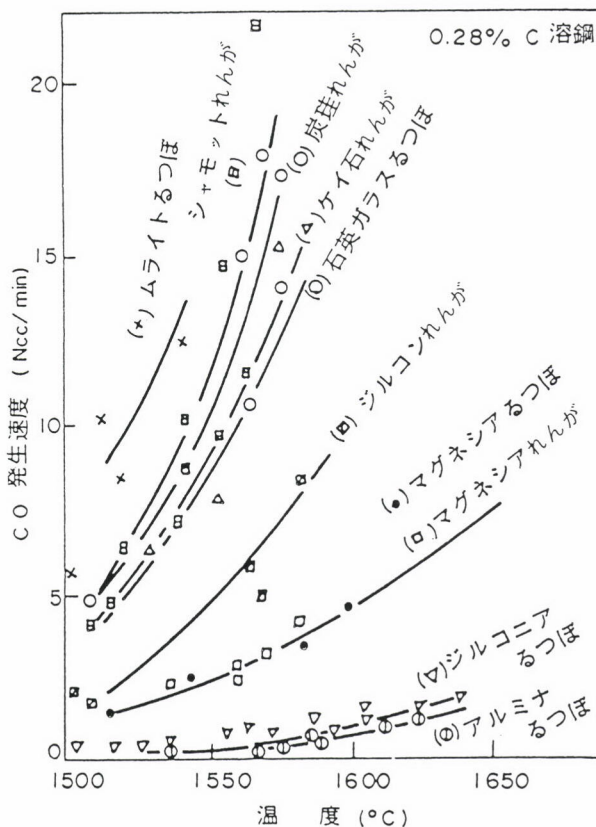


図7 減圧下での耐火物と溶鋼の反応<sup>28)</sup>

的機構が関与していることは、1960年代から指摘されていた<sup>30)</sup>。そしてガラス融体については、耐火物への侵食性の判定に電位測定が用いられ、さらに逆電位の印加による耐火物のガラスによる侵食防止技術(米国特許第3,242,060)も知られている。

溶鉄と耐火物の反応についての電気化学的なアプローチに、これまで大きな進展はみられなかったが、新しい環境がつくられつつあるのも事実である。たとえば、導電性の材質(黒鉛含有系など)の使用量が増大していること、アーケ炉炉底電極のように導電性耐火物が要求されるようになったこと、などが挙げられる。

## 8 冶金反応への関与

冶金反応に耐火物が間接的に関与していることは、古くから経験されてきた。たとえば、粘土れんが( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 系)内張の製鋼取鍋内での、内張溶損によるスラグ塩基度の低下による復S、復P現象がある。

一方、その直接的な関与についても、いくつかの事例がある。その一つは、脱C反応への関与である。

平炉での脱C反応に、炉床の表面がCOガス発生核生成サイトを提供するという反応モデル(図8)<sup>31)</sup>は、すでに

表2 耐火物／融体間の起電力測定例

| 電極 | 耐火物                    | 融体        | 電極 | 起電力(mV)                       | 温度(°C) | 測定者                             |
|----|------------------------|-----------|----|-------------------------------|--------|---------------------------------|
| Pt | 珪砂<br>マグネシア<br>コランダム   | 銑鉄(3.94C) | C  | 420~600<br>150~220<br>100~130 | 1350   | W. A. Fischer, et al.<br>(1953) |
| Pt | カオリン<br>高アルミナ<br>コランダム | ガラス       | Pt | 970<br>530<br>370             | 1290   | V. G. Dunaev, et al.<br>(1958)  |
| Pt | シェモット<br>クロム<br>高アルミナ  | 高炉スラグ     | Pt | 590<br>560<br>200             | 1400   | 杉田 清 (1973)                     |

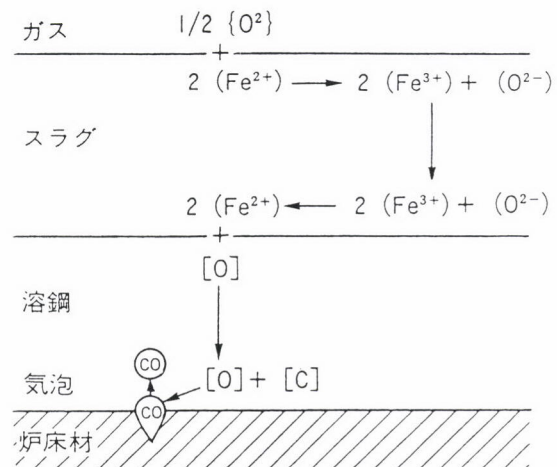


図8 炉床表面と脱炭反応<sup>31)</sup>

1930年代から議論されてきた。当時の実験<sup>32)</sup>によると、施釉された平滑な表面をもつ坩堝の中の溶鋼からはCOガスは発生せず、施釉表面に引っかき疵をつけた坩堝の溶鋼からはCOガスの突沸をみたという。炉床材と溶鉄の濡れ測定<sup>13)</sup>の動機も、脱C特性に優れた(この場合は濡れにくい)炉床材を得るための手掛りを求めることにあった。

耐火物のもつ溶鉄純化作用についても、真空溶解炉内張などを対象に、1950年代以来各国で研究されてきた。その内容も、脱S、脱Nなど多様である。

最も関心を集めてきたのはCaO質で、その冶金活性(造滓特性)からみても当然である。特にその脱S挙動についての研究が多い<sup>33)</sup>。また連続铸造タンディッシュ内に設置する非金属介在物捕着用フィルターにもCaO質が使用されている<sup>34)</sup>。なおCaOのもつこの二面性(造滓性と耐火性)は今後も活用されよう。ただし、CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の反応が生じるような高酸素分圧下では、耐火物としての機能は期待できない。この欠点のある程度補ってきたのが、ドロマイト質などのCaO-MgO系耐火物であった。

MgO質耐火物も、その溶鉄との反応特性が注目されてきた<sup>35)</sup>。特に、MgOはFeOとの間で完全な連続型固溶体(Mg, Fe)Oを形成できるので、脱O作用がある。またCaOとは異なり、高酸素分圧下でも耐火性が保持されやすい。

## 9 界面での析出物形成

最後にとりあげるこの現象は、やや特殊な部類に属するが、その実用的な意義はきわめて大きい技術課題といえよう。

その代表例は、いうまでもなく連続铸造用ノズル内面での溶鋼からのアルミナ析出付着である。長時間・定速度铸造が前提であるこのノズルでは、その析出物による閉塞は致命的である。

この“ノズル詰り”現象が問題としてとりあげられたのは1950年代の後半で、全世界の鋼連続铸造機の総数が精々20基の頃であった。たとえば、BISRA方式(ジルコンノズル)で高速度鋼を铸造中に、Al脱酸鋼からアルミナのノズル内析出が発見されている<sup>36)</sup>。以来40年、この現象は今日なお連続铸造技術上の中心課題の一つに位置づけられている。

Alキルド溶鋼からのアルミナ析出現象は、当時の造塊法の現場でも観察されていた。たとえば、下注用湯道れんがの内面のアルミナ析出層の調査結果が各国で報告されている<sup>37)</sup>。しかし、その析出メカニズム究明への関心はみられなかった。

連続铸造用ノズルを対象とするこの課題への取組みは、1960年代から進められ、析出付着の形態、機構そして対策

の研究へと広がった<sup>38)</sup>。初期の機構研究の代表的なものはわが国から発表された<sup>39)</sup>。

それは、耐火物の表面が核生成サイトを提供し、過飽和状態となっている〔Al-O〕を固相(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>結晶)化させるとする説である。それは耐火物材質の選択による対策を示唆するものでもあった。

初期のそれら諸研究から考案された対策は、ノズル壁面の加熱、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と低融反応物をつくる含CaO材質<sup>40)</sup>など多様であったが、最も効果の大きかったものは先にふれたガス導入型ノズルであった。

その後、アルミナ・黒鉛質の浸漬ノズルが多用されるようになり、アルミナ析出機構にも新しい見方が出てきている。たとえば、ノズル内の黒鉛の関与によるSiO<sub>2</sub>、COなどのガスの界面での作用を考慮した機構<sup>41)</sup>である(図9)。そして対策技術にも新しいものが模索されている。

もう一つの耐火物/溶鉄界面析出物で、その実用的な効果に関心が払われてきたものとして、高炉炉底内張稼働面に形成されるチタンベアがある。古くから炉底内張の保護コーティングとして期待されてきた<sup>42)</sup>。

その正体は、高融点のチタン化合物(TiN、TiCあるいはその固溶体)で、銑鉄などが混在することが多い。溶銑中でTiN、TiCなどの生成については、1950年代から研究されてきた<sup>43)</sup>。しかし、それらの耐火物表面への析出付着については詳細は不明で、内張冷却に伴う凝固層の形成という程度理解であろう。

## 10 あとがき

なるべく多くの課題と事例を紹介しようとした結果、やや散漫で皮相な内容となり、説明不足の感も否めない。しかし、問題の所在とその研究の歴史的な位置づけは、一応集約できたと思っている。

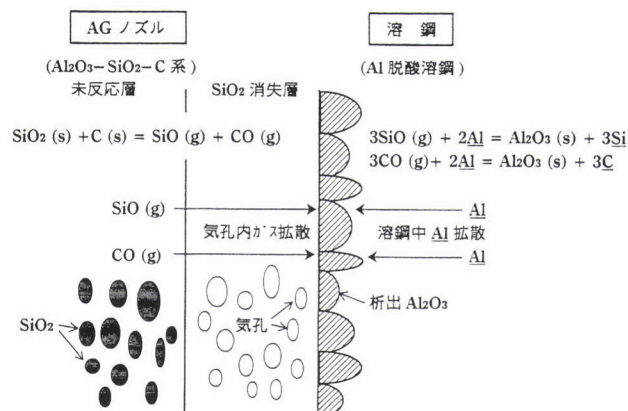


図9 SiO<sub>2</sub>含有アルミナ黒鉛ノズルでのアルミナ析出

引用文献も最小限にとどめ、その重点を最近検索がむづかしくなりつつある初期の諸研究においた。他の関連文献については、別書<sup>44)</sup>を参照いただきたい。

耐火物／溶鉄界面の研究は、いわゆるオキサイド・メタラジーを含めた非金属固体／溶鉄界面の科学技術に通じるものである。今後のその進展に期待したい。

(付記) 本稿は学振製鋼第19委員会(平成9年5月20日)における筆者の特別講演内容に準じて作成したものである。

## 引用文献

- 1) 杉田 清：耐火物，49 (1997)，54.
- 2) J. R. Pattison : Trans. Brit. Ceram. Soc., 54 (1995), 698 ; W. D. Kingery : Property Measurements at High Temperatures, John Wiley & Sons, (1959), 387 ; G. R. Blair : J. Am. Ceram. Soc., 43 (1960), 197.
- 3) 岡本正三，田中良平：製鉄製鋼法，養賢堂，(1961)，330.
- 4) たとえば，浅井滋生：第129・130回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，(1989)，51.
- 5) Lustig, Kohn and Lehmann : Ger. Pat. 138897 (1901)
- 6) Stahl u Eisen, 75 (1955), 1508 ; Iron & Coal Tr. Rev., 175 (1957), 801.
- 7) E. Spire : Rev. Univ. Mines., No.3 (1955), 111.
- 8) T. R. Meadowcroft and R. J. Milbourne : AIME, Open Hearth Proc., 54 (197), 2.
- 9) 平櫛敬資：第48・49回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，(1977)，29.
- 10) たとえば，H. E. Schwiete and L. Zagar : Tonind.-Ztg., 83 (1959), 115.
- 11) T. P. Hoar and D. V. Atterton : J. Iron & Steel Inst., 106 (1950), 1.
- 12) たとえば，W. D. Kingery : J. Am. Ceram. Soc., 36 (1953), 362.
- 13) たとえば，L. von Bogdandy, R. Schmolke and G. Winzer : Arch. Eisenhüttenws., 29 (1958), 231.
- 14) I. M. D. Halliday : J. Iron & Steel Inst., 191 (1959), 121.
- 15) 大庭 宏，杉田 清：窯協，71 (1963)，207.
- 16) 杉田 清，野村高照：日本鉄鋼協会九州支部講演会，(1968)
- 17) 田中泰邦，篠崎信也，向井楠宏：耐火物，44 (1992)，58.
- 18) たとえば，荻野和己：日本金属学会会報，11 (1972)，324.
- 19) たとえば，F. Hauck and J. Potschke : Arch. Eisenhüttenws., 53 (1982)，133 ; 向井楠宏，岩田 章，原田 力，吉富丈記，藤本章一郎：日本金属学会誌，47 (1983)，397.
- 20) たとえば，E. Wilms and L. Diefenbach : Stahl u Eisen, 88 (1968)，548.
- 21) J. Poirier : Proc. Int. Collog. Refractories, Aachen, (1996)，6.
- 22) たとえば，G. P. Tilly and W. Sage : Wear, 16 (1970)，447 ; S. M. Wiederhorn and D. E. Roberts : Am. Ceram. Soc. Bull., 55 (1976)，185.
- 23) J. R. Rait : Trans. Brit. Ceram. Soc., 42 (1943)，57.
- 24) たとえば，F. Körber : Stahl u Eisen, 57 (1937)，1349.
- 25) 杉田 清：耐火物，25 (1973)，86.
- 26) たとえば，C. B. Post and G. V. Luerssen : Trans. AIME, 185 (1949)，15 ; 前川静弥，中川義隆：日本金属学会誌，18 (1954)，57.
- 27) たとえば，W. A. Fischer and A. Hoffmann : Arch. Eisenhüttenws., 29 (1958)，339 ; O. Kubaschewski : Trans. Brit. Ceram. Soc. 60 (1961)，67.
- 28) 澤 繁樹，渋谷正吾，池田雅宣：鉄と鋼，54 (1968)，S90.
- 29) W. A. Fischer and B. Schäfer : Arch. Eisenhüttenws., 24 (1953)，304 ; V. G. Dunaev. and A. A. Litvakovskii : Steklo i Keram., 15 (1958)，13 ; 杉田 清：窯業協会第4回高温材料ゼミナールテキスト，(1973)，25.
- 30) たとえば，J. E. Elliot : J. Metals, 20 (1968)，51.
- 31) R. G. Ward : An Introduction to the Physical Chemistry of Iron and Steel Making, Edward Arnold, (1962)，90.
- 32) F. Körber and W. Oelsen : Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch., 17 (1935)，39.
- 33) たとえば，音谷登平，出川 通：高純淨金属の溶製プロセス，丸善(株)，(1994)，29.
- 34) 滑石直幸，石橋種三，柳田和馬，横山洋一：耐火物，36 (1984)，174.
- 35) たとえば，鰐部吉基，下田達也，伊藤公充，坂尾 弘：鉄と鋼，69 (1983)，1280.
- 36) B. H. C. Waters, W. H. Pritchard, A. Braybook, and G. T. Harris : J. Iron & Steel Inst., 190 (1958)，233.
- 37) たとえば，宮武和海：耐火物工業，11 (1959)，94 ;

- H. Knüppel, K. Brotzmann, and N. W. Förster :  
Stahl u Eisen, 85 (1965), 675.
- 38) たとえば, 杉田 清, 野村高照:鉄と鋼, 56 (1970),  
102;耐火物, 23 (1971) 456
- 39) 泉田和輝:鉄と鋼, 51 (1965), 1317.
- 40) 八幡製鐵:特許519, 227号(1966公告);新日本製鐵:  
特許687,781号(1973公告)
- 41) 笹井勝浩, 水上義正:鉄と鋼, 79 (1993), 1067.
- 42) 重見彰利:製鉄ハンドブック, 地人書館, (1979), 246.
- 43) たとえば, M. G. Froberg: Stahl u Eisen, 75 (1955),  
1400.
- 44) たとえば, 杉田 清:製鉄・製鋼用耐火物, 日本鉄鋼  
協会監修, 地人書館, (1995)
- (1998年 8 月10日受付)