転炉内張用MgO-C煉瓦内の 温度・応力分布推移の数値シミュレーション

内田 茂樹*・市川 健治*・山村 隆*・中村 良介*

Numerical Simulation of Change of Temperature and Thermal Stress Generated
in MgO-C Bricks Applied to BOF

Shigeki UCHIDA, Kenji ICHIKAWA, Takashi YAMAMURA and Ryosuke NAKAMURA

Synopsis : Change of temperature and thermal stress which were generated in MgO-C bricks 1080 mm, 540 mm and 270 mm long was studied under a temperature transition simulated to BOF operation. Thermal and mechanical properties of samples without metal and samples with 3% Al, after heat treating many times at high temperature, were measured at the temperature for data to be used for FEM (Finite Element Method) calculation. (1) Data of thermal expansion coefficient and elastic modulus which were applied for calculation at the start of operation were different from those applied in the middle of operation. (2) In the middle of operation, the temperature regularly changed and large stresses were generated in the fixed inner range from hot face regardless of the brick length. However, the temperature did not change and stress was nearly zero outside the fixed inner range. (3) Large stress which produced a crack was generated at the start of operation and reoperation. (4) A crack of samples with 3% Al could be formed at a closer point to the hot face than that of samples without metal, because the elastic modulus of the former was higher than that of the latter.

Key words : MgO-C brick ; BOF ; elastic modulus ; thermal expansion coefficient ; thermal stress ; brick length ; operating temperature ; FEM ; simulation.

1. 緒言

転炉用MgO-C煉瓦は何千チャージもの操業の間に、繰り返し加熱冷却の熱変化を受ける。この間、煉瓦損傷とともに煉瓦寸法が小さくなり、煉瓦内部の温度分布が変動するだけでなく、煉瓦自体の熱的機械的特性値も変化することが予想される。このようにMgO-C煉瓦は外的な条件(操業温度条件等)や自身の状態(煉瓦寸法、特性値等)が変化しながら使用される。

従来、煉瓦寸法と温度変動、温度変動と煉瓦特性値の関係の検討はほとんど行われていなかった¹⁾。また、操業中の

煉瓦内部の温度がどのように変化するかを報告した実測例、計算例はほとんど無いのが現状である²⁻⁴⁾。

そこで、転炉の操業条件の一例(溶鋼温度=1655℃と仮定)を単体のMgO-C煉瓦に適用したときに、稼働開始から稼働が進むに従い煉瓦内部の温度分布の変化、発生熱応力分布の変化がどのようになるかを計算によって検討した。そのために、本研究では、不焼成MgO-C煉瓦の熱間の熱的機械的特性値を、加熱-冷却の熱変化や金属添加の影響下で調べ、より妥当と思われるデータを得ることとした。

2. 実験方法および計算方法

2・1 実験

2・1・1 試料の作成

Table 1 に示す 2 種類の試料(金属無添加MgO-C煉瓦と金属添加MgO-C煉瓦)を作成した。表中、電融マグネシア原料はタテホ化学工業製(純度99%)、黒鉛原料は中国産鱗状黒鉛(純度99%)、アルミニウムは湊アルミニウム社製(純度99%)、レジンバインダーは住友デュレス社製のレゾール型フェノール樹脂である。試料作成の手順は以下である。まず、原料配合後、40(kg/バッチ)のハイスピードミキサーを使用して20分間混練、混練物を1軸式真空オイルプレス

Table 1. Chemical composition and properties of MgO-C bricks.

Raw material	Particle size(mm)	Non-metal MgO-C	Metal additives MgO-C
Magnesia	3-1	50wt%	50wt%
"	1>	30wt%	30wt%
Graphite	0.3>	20wt%	20wt%
Aluminum	0.074>	—	3wt%
Resin Binder		3wt%	3wt%
Thermal conductivity		17.4 W/m ² ・K	
Specific heat		1.05KJ/Kg・K	
Density		2900 Kg/m ³	
Poison's Ratio		0.3	

平成 8 年 5 月 27 日受付 平成 8 年 7 月 15 日受理 (Received on May 27, 1996; Accepted on July 15, 1996)

* 品川煉瓦(株)技術研究所 (Research Center, Shinagawa Refractories Co., Ltd., 707 Imbe Bizen 705)

にて196(MPa)の成形圧力で10回成形し、 $L230 \times W114 \times H70$ mmの成形体を得た。その後、 200°C で24時間のベーキング処理を行い試料を得た。さらに、この試料から測定に使用する試験片を切り出し加工し、平面研削を施し各種測定用試料を得た。

2・1・2 MgO-C煉瓦の熱的機械的特性値測定

以下、各種特性値の測定方法を記す。

熱伝導率：定常平行熱流法、試験片形状 $\phi 20 \times L150$ mm、室温から 700°C の測定温度。比熱：液中投下法、 1000°C に加熱した形状 $W30 \times H30 \times L30$ mmの試料。かさ比重：JIS R2205-74に準拠、 1000°C で加熱処理した後の形状 $W30 \times H30 \times L30$ mmの試料。熱膨張係数⁵⁾：アルゴンガス雰囲気下でのレーザー方式、形状 $H15 \times L85 \times W20$ mmの試料の成形方向に垂直な方向(試験片の長手Lの方向)を測定、昇温速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、所定温度で1時間保持後、室温(RT)まで冷却するパターンを3回繰り返す測定、 600°C 、 1000°C 、 1300°C の3水準の所定温度を選択。静弾性率⁶⁾：アルゴンガス雰囲気下での3点曲げ方式、試料中央部の変位量をレーザー方式で測定し、得られた変位-荷重直線の傾きから導出、ベーキング処理後と測定温度で2回加熱処理した後の形状 $\phi 30 \times L30$ mmの試料を使用、RT(室温)、 600°C 、 1000°C 、 1300°C

Fig. 1. MgO-C brick model used for FEM (Finite Element Method) calculation, which is one-fourth model for a symmetrical geometry to the longitudinal.

Fig. 2. Example of operating temperature applied to BOF. Thermal stress was calculated in point of $\circ$, $\square$, $\diamond$, $\triangle$, ∇ and $+$.

の測定温度を選択。曲げ強度：アルゴンガス雰囲気下での3点曲げ方式、ベーキング処理後と測定温度で2回加熱処理した後の形状 $H30 \times W30 \times L120$ mmの試料を使用、RT、 600°C 、 1000°C 、 1300°C の測定温度を選択。ポアソン比は推定値。

2・2 計算用煉瓦モデルと計算条件

計算対象の煉瓦寸法は、①長さ $1080 \times$ 厚さ $145 \times$ (稼働面側の幅 100 、背面側の幅 200)mm、②長さ $540 \times$ 厚さ $145 \times$ (稼働面側の幅 100 、背面側の幅 150)mm、③長さ $270 \times$ 厚さ $145 \times$ (稼働面側の幅 100 、背面側の幅 125)mmの3種類である。ただし、形状対称性を利用して、Fig. 1に示す長手方向の面で切断した1/4の3次元モデルを使用し、①は要素数700、節点数1080、②は要素数460、節点数720、③は要素数300、節点数480である。温度境界条件として、煉瓦の稼働面側と背面側にのみ熱の授受があり、煉瓦の側面からの熱の出入りは見かけ上ないものとした。また、煉瓦の稼働面側には、Fig. 2に示す転炉操業条件の一例として得た雰囲気温度と熱伝達係数の値を適用し、煉瓦の背面側の雰囲気温度は 20°C 一定、熱伝達係数は $116 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 一定とした。

3. 結果および考察

3・1 計算用データ

測定で得られた熱伝導率、比熱、かさ比重の値をTable 1に示す。これらの値は、測定温度範囲で、ほぼ一定であった。計算には、Table 1のデータを使用した。

Fig. 3に、 600°C 、 1000°C 、 1300°C における熱膨張率と昇熱後の室温における(繰り返しの加熱冷却によって)新たに生じた残存膨張率との関係を示す。主要な知見をまとめると次のようになる。(1) RTから 600°C までの加熱冷却の繰り返しでは、2サイクル目以降に残存膨張率がほぼゼロにな

Fig. 3. Relationship between thermal expansion ratio and residual thermal expansion ratio, for samples without metal ($\circ$, $\square$, $\triangle$) and for samples with 3% Al ($\bullet$, $\blacksquare$, $\blacktriangle$).

り、以後一定の熱膨張率を示すと推定された。(2)RTから1000°CとRTから1300°Cまでの加熱冷却の繰り返しの傾向は、ほぼ同じであった。(3)すなわち、アルミニウム添加試料と金属無添加試料の残存膨張率は、加熱冷却を繰り返す毎にゼロに近づくとも推定され、3サイクル目ではほぼ収束値に近い値を示した。(4)しかし、金属添加の有無によって、残存膨張率がゼロに近づいたときの熱膨張率の収束値は、異なることが推定された。以上のFig. 3の検討結果から、計算用に使用する熱膨張係数データをFig. 4に示す。以後の計算に、稼働初期を想定する場合には、1サイクル目のデータであるベーキング処理後試料の測定結果を適用(Fig. 4の○, ●印)し、稼働が進んだ時期を想定する場合には、3サイクル目のデータ(Fig. 4の△, ▲印)を適用した。なお、Fig. 4で、1300°C~1600°Cの値は推定値である。

Fig. 5に静弾性率の測定結果を示した。主要な知見は次のようになる。(1)600°Cの静弾性率値は室温の値よりも小さくなった。600°C以上に昇温すると、アルミニウム添加試料ではその値は大きくなる傾向を示し、金属無添加試料では600°Cの値とほとんど変わらない値を示した。(2)測定温度で熱処理を繰り返した後の熱間静弾性率値は、ベーキング処理後試料で得られた値よりも小さくなる傾向を示した。

Fig. 4. Data of thermal expansion coefficient used for thermal stress calculation, for samples without metal (○, △) and for samples with 3% Al (●, ▲).

Fig. 5. Data of modulus of elasticity used for thermal stress calculation, for samples without metal (○, △) and for samples with 3% Al (●, ▲).

したがって、稼働初期を想定した計算では、ベーキング処理後試料から得られた熱間静弾性率値を適用し、稼働が進んだ時期を想定した計算では、熱処理によって低下した熱間静弾性率値を適用した。なお、1500°Cの熱間静弾性率値は推定値である。

Fig. 6に熱間曲げ強度の測定結果を示す。傾向は、熱間静弾性率値の測定結果と同じであった。後で、Fig. 6の結果を参考にして、計算で得られる発生応力値を評価する。

なお、Alを添加したMgO-C煉瓦の強度、弾性率が、800°C以上で向上している現象(Fig. 5, Fig. 6参照)は、AlがMgO, C等と反応して生成される Al_4C_3 , $MgAl_2O_4$ の金属反応物に左右されると一般に考えられている^{7,8)}。

3・2 温度分布の推移

煉瓦長さが1080mmの場合について、稼働面側の雰囲気温度が1655°Cになった時点の煉瓦内温度分布(Fig. 7(a))、製錬、出鋼後に雰囲気温度が1350°Cまで下がった時点の煉瓦内温度分布(Fig. 7(b))を示す。Fig. 7(a)(b)から分かるように30チャージ以降に煉瓦内温度分布が一定の状態になった。同様に、煉瓦長さが540mmの場合には、10チャージ以降、煉瓦長さが270mmの場合には、4~5チャージ以降に煉瓦内温度分布が一定の状態になった。煉瓦長さが長いほど煉瓦内温度分布が一定の状態になるまでに要する時間(チャージ数)が増加した。また、煉瓦内温度分布が一定の状態になっても、Fig. 7(a)(b)の50チャージの温度分布から分かるように、操業温度の変動につれて稼働面付近の煉瓦内部の温度も変動する事が推定できる。そこで、煉瓦内温度分布が一定の状態になった1回のチャージ中の最高温度および最高温度と最低温度の差を煉瓦長さに対してプロットしてFig. 8(a)(b)に示す。Fig. 8(a)から、煉瓦長さが短いほど煉瓦内の温度差が大きくなること、煉瓦内部の各位置で比較したときの最高温度は煉瓦長さが長いほど高いこと(例えば、稼働面から100mm位置で、煉瓦長さが1080mmのときの最高温度約1350°Cに対して、煉瓦長さ270mmのときの最高温度は約1150°Cであった。すなわち、約200°Cの温度差がついた)が分かった。また、Fig. 8(b)から、煉瓦長さに関

Fig. 6. Bending strength at high temperature, for samples without metal (○, △) and for samples with 3% Al (●, ▲).

Fig. 7. Maximum temperature (a) and minimum temperature (b) in each operating cycle, for brick length of 1080mm. ①~⑤⑩; cycle number.

Fig. 8. Maximum temperature (a) and difference between maximum and minimum temperature (b) during one cycle under normalized change of temperature distribution.

係なく、稼働面に近い部位では、操業温度の変動の影響による大きな温度変動がみられるが、稼働面から離れた部位では温度変動は小さく、熱的定常状態に接近することが分かった。ここで、最大温度差が25℃以内の領域を熱的定常状態に達している領域とすると、煉瓦長さに関係なく、稼働面から150~160mm以上の深部ではほぼ熱的定常状態にあると見なせる。一方、稼働面から150~160mmの範囲は、稼働面側の操業温度の変動に対して、熱的応答性が一定になっている領域である。この領域内の稼働面からの距離が同じ位置で比較したとき、長い煉瓦よりも短い煉瓦の変動幅(=最大温度差)はやや大きく、また稼働面に近いほどその変動幅が大きくなった。

稼働面から約160mmの範囲では煉瓦寸法に関わらず、煉瓦位置と変動幅(=最大温度差)の曲線の挙動がほぼ同じに

Table 2. Thermal stress which is generated in MgO-C bricks without metal by an operating cycle, for brick length of 1080, 540 and 270mm. *1 shows 1st cycle in reheating.

	Brick length /mm cycle number	1080				540		270	
		1st	4th	50th	*1st	20	*1st	15	*1st
Inside of brick	Max. thermal stress /MPa	8.9	8.0	3.0	5.0	2.9	4.6	3.2	5.1
	Distance from hot face /mm	72	28	28	72	28	72	32	74
	Temperature /°C	725	1330	1380	760	1330	718	1250	717
Surface of brick	Max. thermal stress /MPa	2.9	1.5	1.3	1.6	1.4	1.2	1.7	1.7
	Distance from hot face /mm	56	56	56	41	56	56	59	45
	Temperature /°C	835	1200	1330	1150	1260	1107	1170	1130

Table 3. Thermal stress which is generated in MgO-C bricks without 3% Al by an operating cycle, for brick length of 1080, 540 and 270mm. *1 shows 1st cycle in reheating.

	Brick length /mm cycle number	1080				540		270	
		1st	4th	50th	*1st	20	*1st	15	*1st
Inside of brick	Max. thermal stress /MPa	16.3	7.2	7.4	8.3	7.0	8.7	7.2	8.8
	Distance from hot face /mm	41	119	119	56	28	17	32	32
	Temperature /°C	958	1051	1270	885	1361	1215	1289	1090
Surface of brick	Max. thermal stress /MPa	6.3	3.4	3.0	3.2	4.2	2.5	3.8	3.3
	Distance from hot face /mm	41	179	209	41	56	41	59	45
	Temperature /°C	958	905	1160	1150	1286	1152	1188	1130

なっていると考えられる。そこで、Fig. 8 (b)の稼働面から160mm範囲内の最大温度差について、稼働面を起点(=0)に稼働面から任意の位置(x)を160mmで規格化し、直交多項式モデルを当てはめてみた。分散分析の結果、3次成分までが有意水準1%で有意であり、4次成分は有意でなかった。すなわち、下記の直交多項式を当てはめることができた。

$$\Delta T(X) = 346.2 + 33.6(X/160)^{1/2} - 875.3(X/160)^{2/2} + 518.4(X/160)^{3/2} \dots \dots \dots (1)$$

ただし、この直交多項式モデルは煉瓦寸法が270~1080mmの場合に当てはめることができるモデルである。また、Fig. 8 (b)から、残差(稼働面から任意の位置において、計算温度差と(1)式の値との差)の出方に傾向がある(稼働面ほど残差が大きい)ので、数学的に(1)式のモデルが正しいとは言えないが、270~1080mmの寸法に対して最大±25℃(稼働面で)であるので、実用的に適用できるモデルと考えられる。

3・3 発生熱応力の推移

Table 2, 3に各サイクル中の煉瓦内部と煉瓦表面部に発生した最大主応力値を示す。煉瓦長さや金属添加の有無に関係なく、いずれのサイクルにおいても、煉瓦表面部よりも煉瓦内部に大きな応力が発生した。ただし、大きな応力の発生する時期は、煉瓦中心部では昇温時、煉瓦表面部では降温時であった。以後では、主に金属無添加試料の煉瓦内部について検討を行った。ただし、アルミニウム添加試料に発生した応力値は、金属無添加試料に発生した応力値よりも大きい(Table 2, 3参照)、傾向は両者とも同じであった。

3.3.1 サイクル数の影響

Fig. 9 に、長さ1080mmの煉瓦の1, 4, 50の各サイクル毎に発生した最大主応力値を示す。Fig. 9 は、煉瓦の中心軸に沿って発生した応力であり、その方向は煉瓦長手の中心軸に沿った方向であった。Fig. 9 から次の知見を得ることができる。(1) 1サイクル中に発生する引張り熱応力(Fig. 9 のY軸のプラス側)の極大値の位置は、時間の進展とともに稼働面近傍から深部へと変化した。また、1サイクル中で最も大きな熱応力が発生するのは、1655°Cの熱衝撃(Fig. 2 参照)を受けたときであった。(2) 比較的大きな熱応力は、1サイクル目では稼働面から煉瓦半ばまでの範囲に生じ、サイクル数が進んだときには、ほぼ稼働面～160mmの範囲に生じた。それらより深部の背面に向かった位置では、ほとんど応力の発生は認められなかった。サイクル数が進んだときの応力の発生範囲は温度変動を示す領域にはほぼ一致し、温度変動が応力発生の原因と考えられる。(3) 1サイクル目に発生した大きな熱応力値は約9 MPaであり、4, 50サイクル目の値の約3倍であった。それは煉瓦が1655°Cの急熱を受けたときに生じ、稼働面から約70mmの深部に発生した。一方、1サイクル目の温度分布データを使用し、計算用データに稼働中期を想定したデータを使用したときに発生する応力値は約5MPaであった。したがって、1サイクル目の大きな応力発生は、煉瓦内温度分布がまだ定常状態になっていないこと、および、計算用煉瓦特性値の影響と考えられる。(4) 4サイクル目と50サイクル目の結果はほぼ同じであった。しかし、50サイクル目のとき、背面に比較的大きな引張りの熱応力が定常的に生じていた。背面温度は、それぞれ約40°Cと約160°Cであるので、この温度域で特性値に大差はない。すなわち、温度分布の影響と考えられ、サイクル数が進んだ時期では、背面からの冷却効果によって、

Fig. 9. Maximum principal stress generated in samples without metal. The operation proceeds in order of $\circ$, $\square$, $\diamond$, $\triangle$, ∇ , $+$.

背面に定常的に熱応力が発生していると考えられる。

3.3.2 定常状態到達時の煉瓦長さの影響

煉瓦内部の温度分布が定常状態になったときに得られる応力値を、Fig.10に示す。煉瓦長さが異なっても、Fig. 9 で得られた特徴がほぼそのまま当てはまった。さらに、熱応力の極大値は、煉瓦長さに依存せず、ほぼ一定の約3MPaであった。これは、稼働面近傍の煉瓦内の温度変動が煉瓦長さに依らずにほぼ一定であったことによると考えられる。

3.3.3 再加熱時に発生する応力

間欠操業を想定し、計算用データには稼働が進んだ時期の煉瓦特性値を適用し、温度データには1サイクル目のそれを使用したときに発生する熱応力値をFig.11に示す。傾向はほぼ3.3.1項と同じであった。1655°Cの熱衝撃を受けたときに発生した大きな熱応力値は、煉瓦長さにほとんど関係なくほぼ同じ約5MPaであった(Table 2 参照)。この値は、1サイクル目に生じた値よりも小さいが、定常的な状態になったときに生じた値よりも大きい(Fig.10, Table 2 参照)。

3.3.4 発生熱応力値と煉瓦強度との比較

発生熱応力値が煉瓦の引張強度を越えると、亀裂の発生が考えられる。そこで、Fig. 6, Table 2, 3を参考に、引張強度を曲げ強度の半分と仮定し^{9,10} 発生熱応力値と曲げ強度の半分値との比を求めた。結果をFig.12に示す。ただし、発生熱応力値と比較できる曲げ強度の値の適用には、金属添加の有無、熱処理条件、および熱応力の生じた位置における温度等を考慮した。Fig.12(a)で、比率が100%を越えたとき、亀裂発生の可能性が高くなる。Fig.12から次のことが分かる。(1) 稼働初期や再稼働時には、亀裂発生の可能性が高く、定常的な状態になったときには、その可能性は低いと推定できた。(2) アルミニウム添加試料に生じる亀裂は、金

Fig. 10. Maximum principal stress generated in samples without metal during one cycle under normalized change of temperature distribution. The operation proceeds in order of $\circ$, $\square$, $\diamond$, $\triangle$, ∇ , $+$.

Fig. 11. Maximum principal stress generated in samples without metal at 1st cycle in re-heating. The operation proceeds in order of $\circ, \square, \diamond, \triangle, \nabla, +$.

Fig. 12. Ratio of maximum thermal stress to half of the bending strength (a) and temperature at the point corresponded to the stress (b), for samples without metal ($\bullet, \blacksquare, \blacktriangle$) and for samples with metal ($\circ, \square, \triangle$).

属無添加試料に比べて、より稼働面近くに生じると推定できた。この推定は再稼働時にも当てはまることから、3・1節で得られた静弾性率値に主な原因があると考えられる。すなわち、静弾性率値が大きければ、亀裂発生位置は稼働面寄りになると考えられる。なお、金属添加有無と煉瓦寿命との関係は、亀裂生成後の亀裂進展あるいは、複数の亀裂生成のしやすさを考慮して、別途検討が必要と考えられる。

なお、本研究では、単体煉瓦の特性値とそれを基にした発生応力を検討した。実炉では、煉瓦集合構造内張としての煉瓦特性値を考慮することも必要になる。実際、拘束荷重が掛かると、稼働初期の煉瓦特性値(特に、機械的特性値)

が変化することが分かっている¹¹⁾。したがって、本研究結果が有効なのは、拘束荷重があまり問題にならない場合、あるいは、稼働の進んだ時期についてと考えられる。特に、本研究で検討したように、稼働が進んだ時期に、間欠的な操業を行うことは、煉瓦寿命を短くする要因になり得るので、注意が必要である。

4. 結言

転炉操業温度の一例(溶鋼温度=1655°Cと仮定)を適用して、転炉用MgO-C煉瓦内部の温度分布と発生熱応力の変動を検討した。煉瓦の長さ方向の寸法を270, 540, 1080mmで変えたときについて、以下の知見を得た。

(1) 計算用データに使用できる熱膨張係数値と静弾性率値は、稼働初期を想定した場合と稼働中期を想定した場合とで異なった。

(2) 煉瓦長さが短いほど、短いサイクルで煉瓦内温度分布が一定の状態になり、また煉瓦内温度差は大きく、任意位置の最高到達温度は低かった。

(3) 煉瓦内温度分布が一定の状態になったとき、煉瓦長さに関係なく稼働面から一定の範囲内では、操業温度の変動の影響を受けて規則的な温度変動を示し、それよりも背面側ではほとんど温度変動を示さなかった。温度変動を示す範囲には、その位置を説明変数に、最高温度と最低温度との差を目的変数にして直交多項式モデルが適用できた。

(4) サイクル数が進んだとき、煉瓦長さにほとんど関係なく、温度変動を示す稼働面からほぼ一定の範囲に応力の発生が認められた。

(5) 1サイクル目に最も大きな応力が発生し、次いで再加熱時、そしてサイクル数の進んだ時期の順であった。

(6) 金属添加試料の熱間弾性率値は金属無添加試料のそれよりも大きく、そのため前者では後者よりも稼働面寄りに亀裂が発生すると推定できた。

文 献

- 1) 内田茂樹, 市川健治, 山村 隆: 材料とプロセス, 8 (1995), 944.
- 2) 北野嘉久, 反町健一, 久我正昭, 中田謹司, 鈴木文仁: 鉄と鋼, 70 (1984), S949.
- 3) 久保吉一, 八木重器, 丹野良紀, 佐藤光信, 森 明義: 鉄と鋼, 72 (1986), S155.
- 4) 内田裕之, 山村和人, 丹野 仁: 新日鐵技報, 342 (1991), 63.
- 5) 三村歳貞: 品川技報, 34 (1991), 153.
- 6) 内田茂樹, 市川健治, 松尾 晃, 三好俊三: 耐火物, 41 (1989), 179.
- 7) 山口明良: 耐火物, 21 (1986), 506.
- 8) 大石 泉, 小笠原一紀, 山口智弘, 川上辰男, 田中征二郎, 土屋一郎, 石井宏昌: 耐火物, 34 (1982), 318.
- 9) 炭素と黒鉛製品, 武井 武, 河嶋千尋編, 金原出版, (1967), 25.
- 10) セラミックス工学ハンドブック, 日本セラミックス協会編, 技法堂, (1989), 1083.
- 11) 内田茂樹, 市川健治, 山村 隆, 中村良介: J.Ceram. Soc. Japan, 104 (1996), 723.