

アルミナグラファイト浸漬ノズルと低炭素鋼の反応機構

笹井 勝浩*・水上 義正*・山村 英明*

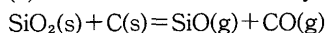
Reaction Mechanism between Alumina Graphite Immersion Nozzle and Low Carbon Steel

Katsuhiro SASAI, Yoshimasa MIZUKAMI and Hideaki YAMAMURA

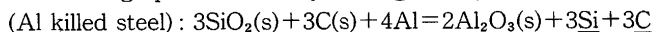
Synopsis : Reaction between refractory and molten steel causes clogging in the immersion nozzle in continuous casting process. Reaction mechanism between alumina graphite nozzle containing silica and molten steel was studied on the observation of immersion nozzle after casting and the fundamental experiment. The results are summarized as follows,

(1) The reacted zone with a lot of pores where contents of SiO_2 and C decreased were observed in immersion nozzle refractory after casting.

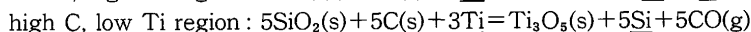
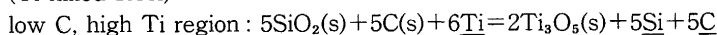
(2) The reaction in refractory was given by the following reaction formula as a whole,



(3) The overall reactions between Al killed steel and the alumina graphite refractory, and between Ti killed steel and the alumina graphite refractory were given by the following reaction formulas respectively,



(Ti killed steel)



(4) In SiO_2 -C refractory 50% of SiO_2 was evaporated as SiO and the other 50% changes into SiC by the carbothermic reduction of SiO_2 . On the other hand, in Al_2O_3 - SiO_2 -C refractory 100% of SiO_2 was evaporated as SiO.

Key words : continuous casting ; refractory ; low carbon steel ; immersion nozzle ; alumina graphite ; carbothermic reduction.

1. 緒言

鋼の連続鋳造において、浸漬ノズルは安定操業、鋳片品質確保の両面から極めて重要な役割を果している。特に、耐火物と溶鋼間の反応に伴う浸漬ノズルの閉塞機構については数多くの報告^{1)~3)}があるが、従来の研究は、主に使用後の耐火物や付着物の実態調査を基に議論されており、閉塞の原因となる耐火物・溶鋼間の反応機構について基礎的に研究された報告は少なく、必ずしも明確になっていない。また、実操業において、Tiを含有するAlキルド鋼を鋳造した浸漬ノズルの変質はAlキルド鋼を鋳造したものに比べて激しく、このような鋼種依存性を示す原因についても明らかになっていない。

本研究においては、シリカを含有するアルミナグラファイト質耐火物と溶鋼間の反応機構解明を目的として、耐火物内部でのガス生成反応、耐火物・溶鋼界面におけるガス・溶鋼間反応に着目した基礎実験を行い、その反応機構について検討を行った。

2. 浸漬ノズル耐火物の実態調査

2・1 調査方法

浸漬ノズル耐火物の反応状態を明らかにするため、Fig. 1に示す浸漬ノズル内孔体から10mm×10mm×12mm(内孔体全厚み)の調査用耐火物を切り出し、厚み方向断面の外観観察及び光学顕微鏡による組織観察を行った。さらに、

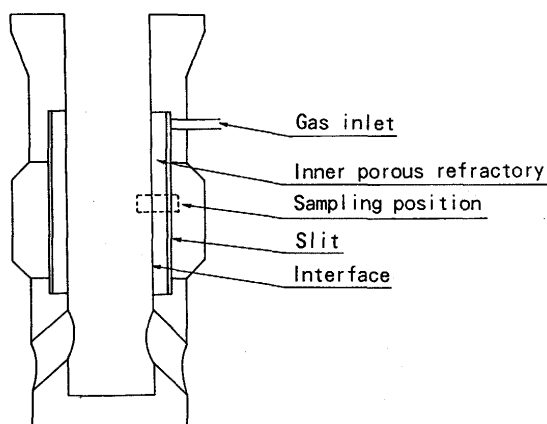


Fig. 1. Schematic view of immersion nozzle.

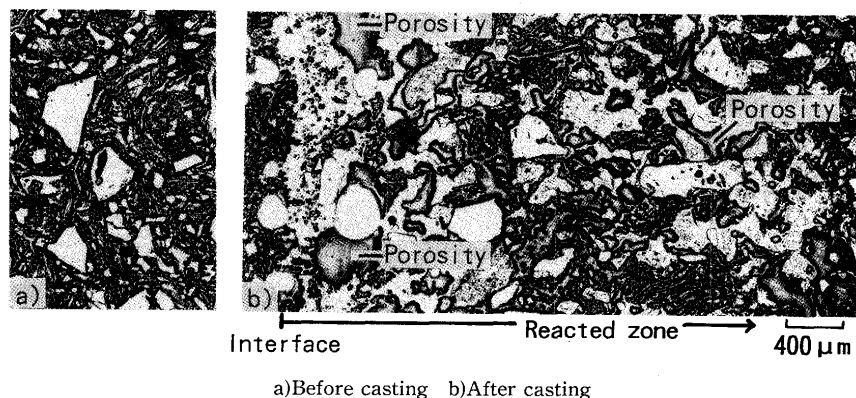


Fig. 2. Micrographs of reacting zone on the cross section of immersion nozzle after casting.

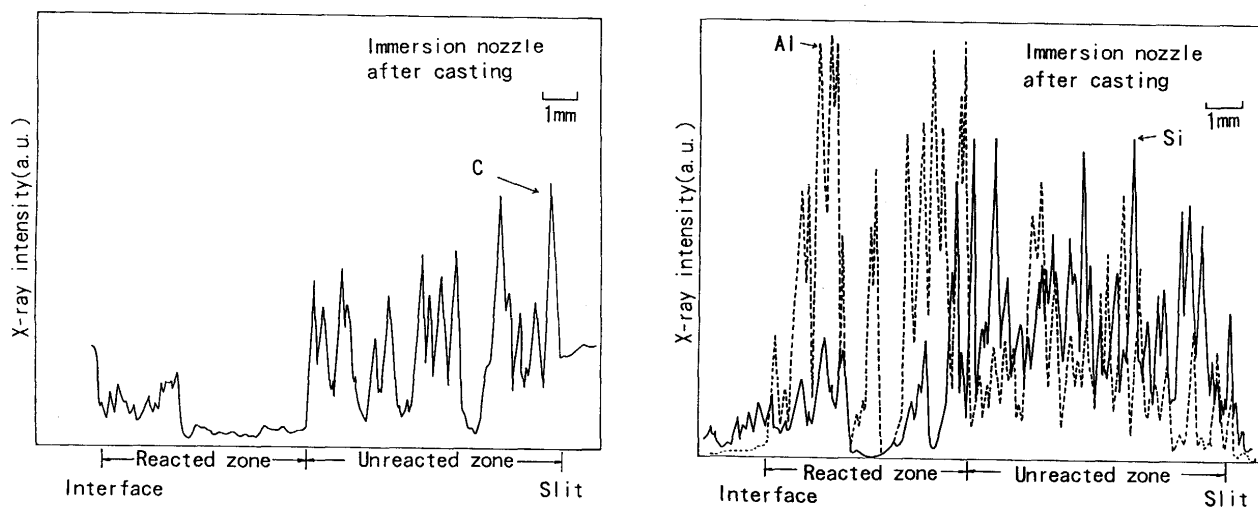


Fig. 3. Intensity of X-ray on the cross section of immersion nozzle after casting.

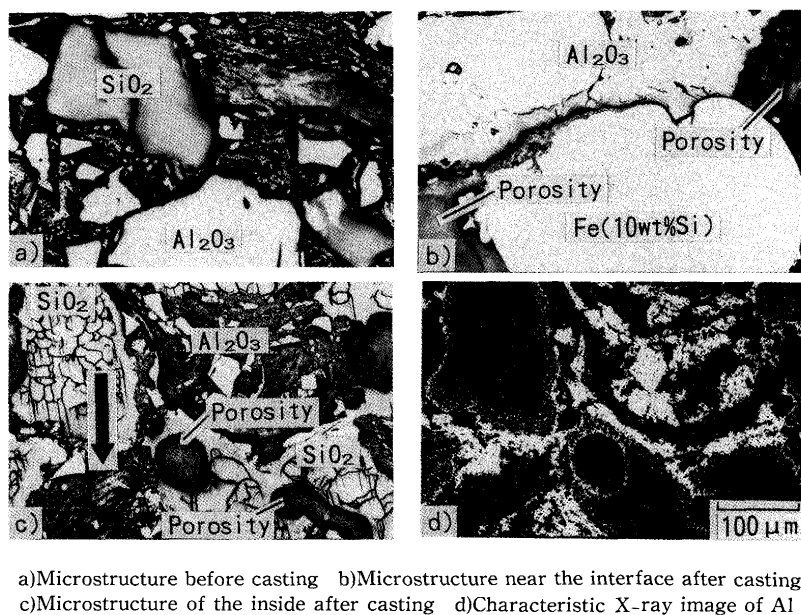


Fig. 4. Microstructures and characteristic X-ray image of the refractory.

耐火物断面をEPMAにより調査した。なお、調査に供した浸漬ノズルはC：21%，SiO₂：25%，Al₂O₃：48%，SiC：6％から成るアルミナグラファイト質ノズルで、Tiを含有する極低炭素アルミキルド鋼(C：0.003%，sol.Al：0.04%，

Ti：0.05％) 約1200tを鑄造した後のものである。

2・2 調査結果

使用後の耐火物には稼働面側に灰色を呈する変質層が形成されている。Fig. 2はこの変質層の組織を未使用耐火物と

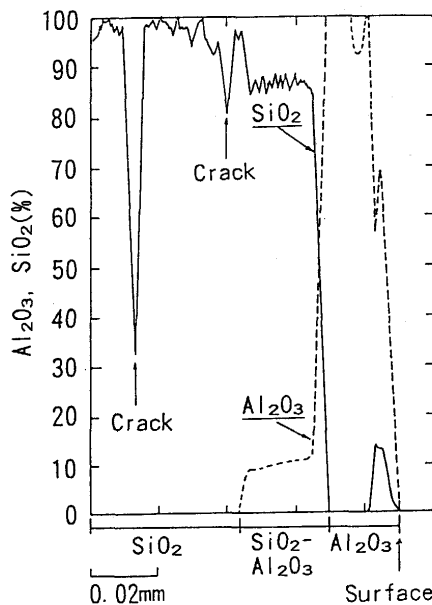


Fig. 5. Intensity of X-ray on surrounding of silica particle.

比較したもので、変質層内に多くの気孔が観察される。

Fig. 3は、使用後耐火物の断面をEPMAにより線分析した結果である。変質層ではSi, CのX線強度が低下し、これに対しAlのX線強度が上昇している。ここで、特徴的なことは溶鋼の浸入が見られない耐火物内部でも、SiとCが低下していることである。

Fig. 4は未使用耐火物の光学顕微鏡写真と比較して、使用後耐火物の稼働面近傍と変質層内部に形成された気孔周辺の光学顕微鏡写真、EPMAによるAl特性X線像を示す。稼働面近傍ではSiO₂粒はほとんど残っていないが、気孔内にSiが濃化した粒鉄が観察される。Fig. 3で稼働面近傍のSi強度が高くなっているのはこのためである。一方、使用後の耐火物内部でもSiO₂粒は存在するが、使用前ガラス状であったSiO₂が鱗片状の亀裂を有するSiO₂に変化している。この亀裂は、加熱された結果、フューズドシリカがクリストバライトに転移した際に形成されたものと推定される。また、SiO₂粒の周囲にはAl₂O₃の濃化した層が観察される。

Fig. 5はEPMAによるAl₂O₃濃化層 (Fig. 4 (c)の一部)の線分析結果を示すが、SiO₂粒の周囲には内側にSiO₂とAl₂O₃の化合物層、外側にAl₂O₃の単独層が形成されている。SiO₂とAl₂O₃の化合物層ではSiO₂90wt%-Al₂O₃10wt%の最も融点が低下する共晶組成⁴⁾になっている。

3. 耐火物・溶鋼間反応の基礎実験

3・1 実験方法

鋳造後の浸漬ノズルは、溶鋼の浸入が見られない耐火物内部まで反応が進行している。また、実操業においては、Alキルド鋼に比べてTiを含有するAlキルド鋼を鋳造した浸

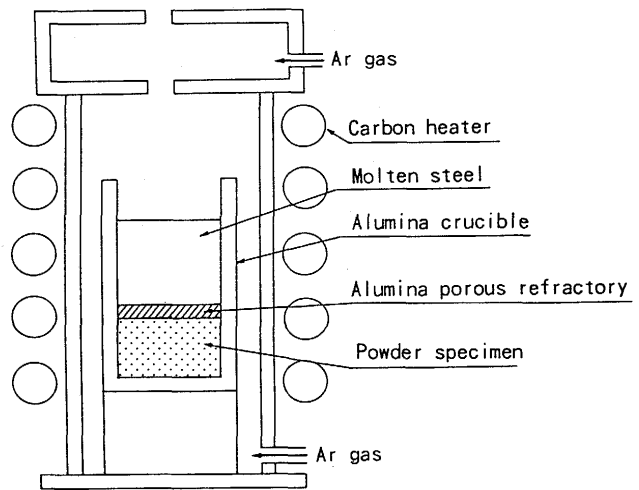


Fig. 6. Experimental apparatus.

漬ノズルの変質が激しく、耐火物・溶鋼間反応が鋼種依存性を示すことが経験的に知られている。そこで、耐火物・溶鋼間の反応にガス生成が関係するものと考え、耐火物内部でのガス生成反応、耐火物・溶鋼界面におけるガス・溶鋼間反応を解明するための実験を行うと共に、鋼種依存性についても基礎的に検討した。

Fig. 6に、実験装置の概略図を示す。所定量の実験用粉体を、内径40mm×外径50mm×高さ150mmのアルミナ製るつぼの底に挿入する。粉体と溶鋼が直接接触しないように、粉体の上に直径40mm、厚み5mmの多孔質アルミナ壁を置き、るつぼとの隙間をアルミナ溶剤で封じた。実験に使用した粉体は2種類で、一方はアルミナグラファイト質の浸漬ノズル内孔体を粉砕した耐火物粉40g、他方は内孔体原料であるフューズドシリカ及び鱗片状黒鉛を1対1に配合したSiO₂-C粉20gである。なお、SiO₂-C粉のフューズドシリカと鱗片状黒鉛の量及び粒度は耐火物粉内のものと各々ほぼ一致する条件に調整した。

実験はタンマン炉を使用し、粉体を封じたるるつぼに電解鉄500gを入れ、Ar雰囲気中で溶解した。溶鋼温度が1600°C一定になった後、AlまたはTiを0.1wt%添加し反応実験を開始した。適当な時間間隔で内径6mmの石英管を用いてメタル試料を採取し、C, Si, sol.Al, Tiの分析に供した。

本実験において重要なことは、溶鋼と粉体の仕切りであるアルミナ壁をガスのみが通過し、溶鋼が浸透しないようにすることである。溶鋼静圧と表面張力の釣り合いから、溶鋼がアルミナ壁に浸透しないための臨界気孔径を計算すると800μmとなる。したがって、本実験では安全率を約10倍にとり、気孔径86μmのアルミナ壁を用いた。

3・2 実験結果

最初に、実験後の多孔質アルミナ壁を観察し、溶鋼が粉体に接触していないことを確認した。Table 1に、実験条件及び実験開始時の溶鋼中成分をまとめて示す。また、Fig. 7に各条件における溶鋼中成分の濃度増分(溶鋼中のX成分に

Table 1. Experimental conditions and compositions of molten steel at the beginning of experiments. (wt%)

Charge No.	C	Si	sol.Al	Ti	Specimen
a-1	0.004	0.005	0.077	tr	The refractory
a-2	0.005	0.009	0.107	tr	The refractory
b-1	0.014	0.010	tr	0.073	The refractory
b-2	0.012	0.008	tr	0.087	The refractory
c-1	0.016	0.013	0.118	tr	50%SiO ₂ -50%C

関して、 $\Delta X \equiv [X]_{t=t} - [X]_{t=0}$ の経時変化を示す。全ての条件で、時間の経過に伴い溶鋼中の $\underline{\text{Si}}$ と $\underline{\text{C}}$ は上昇し、同時に $\underline{\text{Al}}$ 、 $\underline{\text{Ti}}$ は減少している。前述したように、るつぼと仕切り壁は純アルミナで $\underline{\text{Si}}$ 、 $\underline{\text{C}}$ を含まないため、溶鋼中の $\underline{\text{Si}}$ と $\underline{\text{C}}$ はるつぼの底に封じた耐火物粉、または SiO_2 -C粉から供給される。一方、溶鋼と粉体はアルミナ壁により完全に分離されている。したがって、耐火物中の SiO_2 と $\underline{\text{C}}$ はガス化反応を伴って溶鋼中へ移動したことが明らかである。溶鋼中の

$\underline{\text{Al}}$ 及び $\underline{\text{Ti}}$ は、アルミナ壁を透過してきたガスと反応し減少すると考えられる。また、 SiO_2 -C粉の実験結果では、 $\underline{\text{C}}$ 濃度増分は $\underline{\text{Si}}$ 濃度増分よりも大きく、耐火物粉の実験結果と逆転している。さらに、Ti脱酸溶鋼の実験では $\underline{\text{C}}$ 濃度増分が極めて小さいことが特徴である。

耐火物・溶鋼間の反応機構を詳細に検討するため、各成分間で濃度増分の関係を整理し、その結果をFig. 8～10に示す。Fig. 8は耐火物粉とAl脱酸溶鋼を反応させた場合で、溶鋼中の $\underline{\text{Al}}$ 濃度、 $\underline{\text{Si}}$ 濃度及び $\underline{\text{C}}$ 濃度はほぼ $-\Delta \underline{\text{Al}} : \Delta \underline{\text{Si}} : \Delta \underline{\text{C}} = 4 : 3 : 3$ の関係を満足しながら変化する。また、Fig. 9は耐火物粉とTi脱酸溶鋼を反応させた場合で、 $\Delta \underline{\text{Si}} = 0.013 \text{ mol\%}$ を境に、各成分間の濃度増分の比が異なっていることが分かる。すなわち、 $\Delta \underline{\text{Si}} \leq 0.013 \text{ mol\%}$ で $-\Delta \underline{\text{Ti}} : \Delta \underline{\text{Si}} : \Delta \underline{\text{C}} = 6 : 5 : 5$ の関係を、 $\Delta \underline{\text{Si}} \geq 0.013 \text{ mol\%}$ では $\underline{\text{C}}$ 濃度の上昇が止まり、 $-\Delta \underline{\text{Ti}} : \Delta \underline{\text{Si}} : \Delta \underline{\text{C}} = 3 : 5 : 0$ の関係をほぼ満足する。また、Fig.10は SiO_2 -C粉とAl脱酸溶鋼を反応させた場合で、

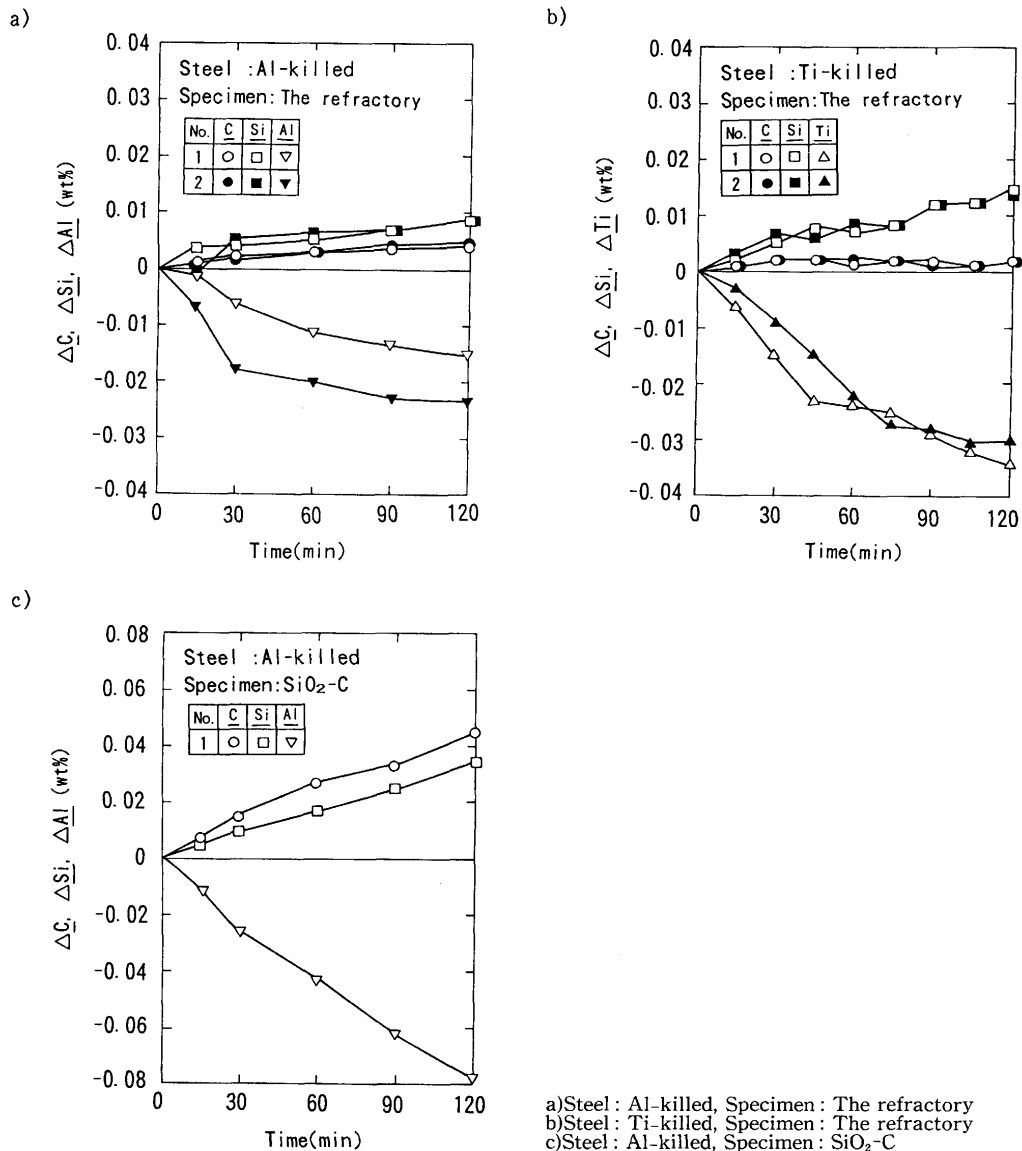


Fig. 7. Changes in $\Delta \underline{\text{C}}$, $\Delta \underline{\text{Si}}$, $\Delta \underline{\text{Al}}$ and $\Delta \underline{\text{Ti}}$ with time.

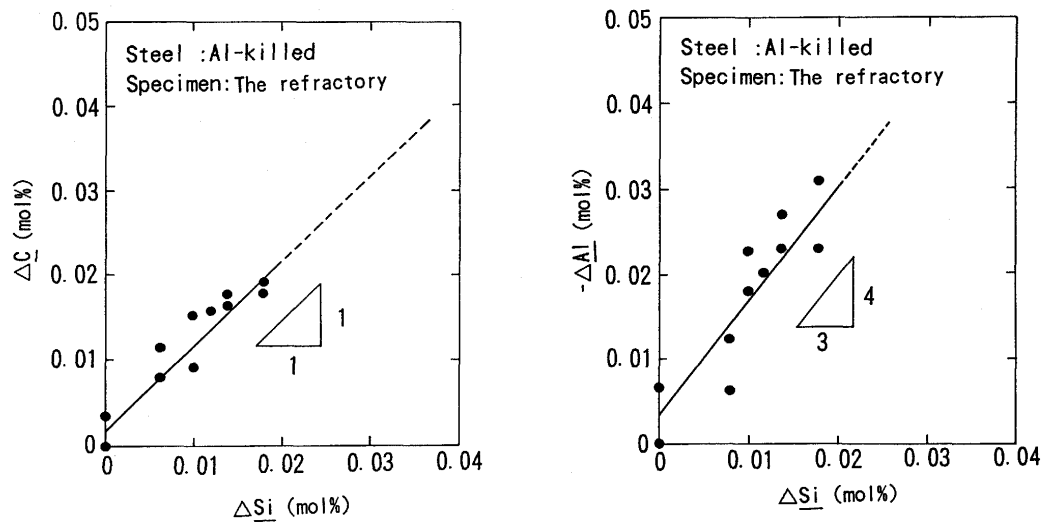


Fig. 8. Relationships of $\Delta \underline{Si}$ to $\Delta \underline{C}$ and $\Delta \underline{Al}$ in the reaction between the refractory and Al-killed steel.

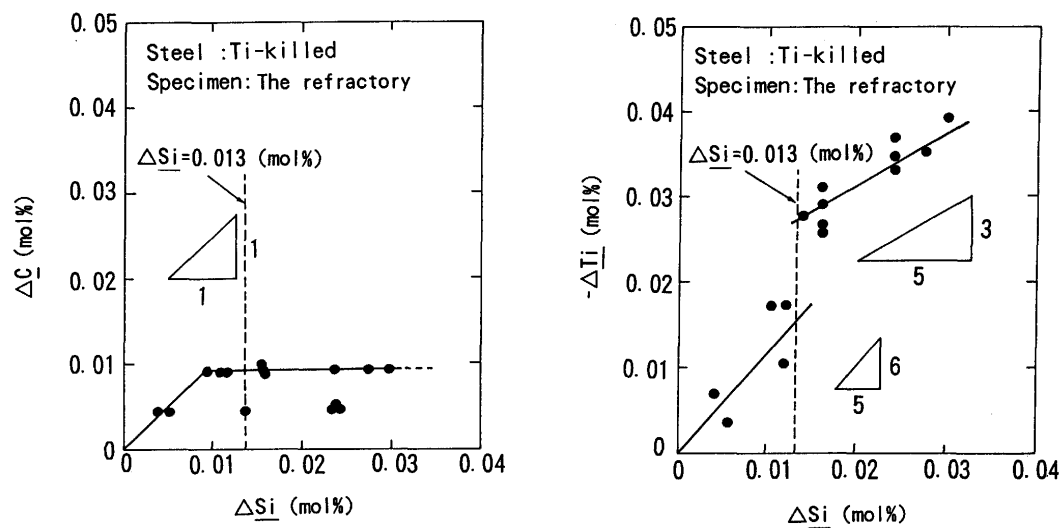


Fig. 9. Relationships of $\Delta \underline{Si}$ to $\Delta \underline{C}$ and $\Delta \underline{Ti}$ in the reaction between the refractory and Ti-killed steel.

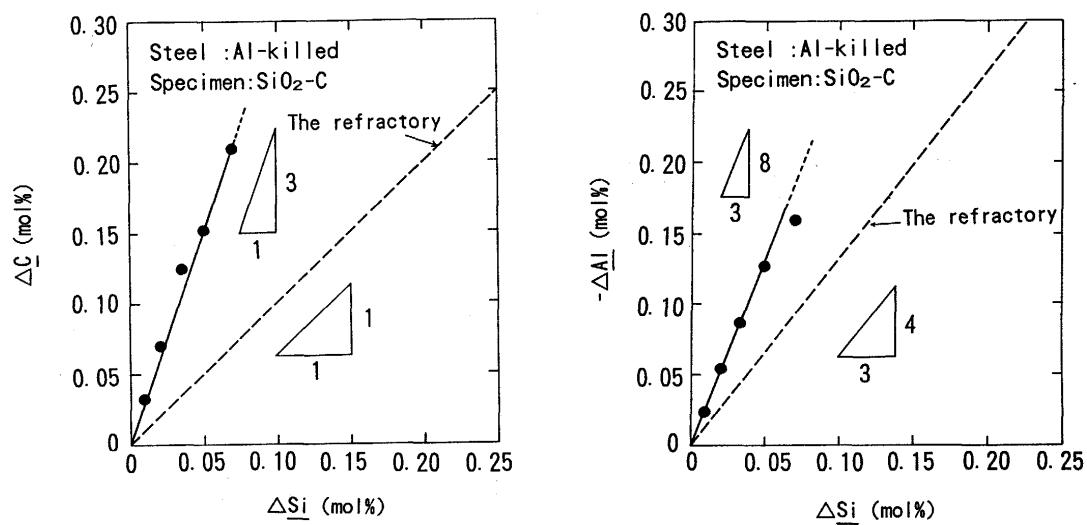


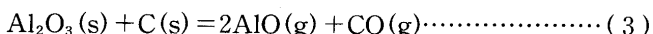
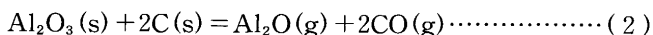
Fig. 10. Relationships of $\Delta \underline{Si}$ to $\Delta \underline{C}$ and $\Delta \underline{Al}$ in the reaction between SiO_2-C and Al-killed steel.

各成分の濃度変化は $-\Delta\text{Al}:\Delta\text{Si}:\Delta\text{C}=8:3:9$ の関係を満足しながら変化する。以上の結果から、耐火物成分及び溶鋼成分の違いにより、耐火物・溶鋼間の反応機構が異なっていることが分かる。

4. 考察

4・1 耐火物から生成するガス種の検討

浸漬ノズル耐火物の材質は Al_2O_3 及びCを主体とし、これに25wt%程度の SiO_2 を含有したものである。Khalafalla⁵⁾, Miller⁶⁾, 京田⁷⁾の報告では、1300°C以上で SiO_2 はCにより還元され分解すると報告している。また、 Al_2O_3 の分解についても、Klug⁸⁾, 京田⁹⁾やHauck¹⁰⁾らは AlO ガスや Al_2O ガスとして蒸発すると報告している。そこで、式(1)~(3)で示したように、 SiO_2 , Al_2O_3 がCにより還元される際に発生する SiO , Al_2O 及び AlO ガスの平衡分圧を標準生成自由エネルギー変化の値¹¹⁾から計算し、Fig.11に示す。なお、COガス分圧は(1)~(3)式の生成モル数比にしたがうものとする。



図より平衡分圧は $p_{\text{AlO}} < p_{\text{Al}_2\text{O}} < p_{\text{SiO}}$ の順に大きく、 SiO ガスが熱力学的に最も生成し易いガス種であることが分かる。また、 p_{AlO} は p_{SiO} の $1/10^6$ 以下で極めて小さく、 AlO ガスの生成は無視できる。 Al_2O ガスは Al_2O_3 に比べて不安定であり、特に SiO_2 が共存する場合、 Al_2O ガスがそのまま溶鋼中へ拡散するとは考え難い。すなわち、 Al_2O ガスは耐火物内部で SiO_2 と接触すると、(4)式の反応により Al_2O_3 に変化する可能性がある。

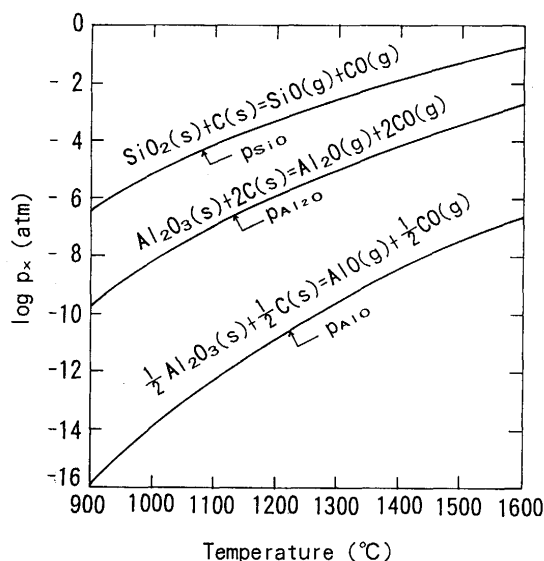
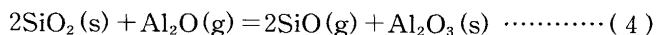


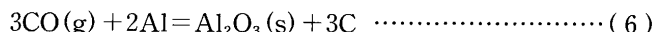
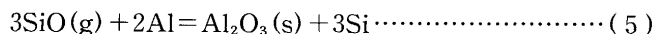
Fig. 11. Relationships between equilibrium pressures of SiO , Al_2O and AlO and temperature.



そこで、本実験を行った1600°Cにおいて、(4)式の反応の標準生成自由エネルギー変化の値¹¹⁾を求めると -170kJ/mol であり、(4)式の反応は右向きに進行し易いことが分かる。すなわち、 Al_2O_3 とCの接触面では、(2)式の反応により Al_2O ガスを生成するが、このガスが耐火物内部を拡散し SiO_2 と接触すると、再び(4)式により Al_2O_3 に戻る。このため、Fig. 4 及びFig. 5で SiO_2 粒の周囲に Al_2O_3 が凝縮したものと推定される。また、(2)式と(4)式を整理すると(1)式となり、耐火物・溶鋼間の反応機構を考える場合、耐火物全体としては(1)式のみを考慮すれば良い。したがって、耐火物内部で SiO_2 とCが同時に低下した変質層が形成されたのは、(1)式の反応に基づくと考えられる。

4・2 耐火物・溶鋼間の反応機構

前述したように、耐火物内部では、(1)式の反応により SiO ガス、 CO ガスが生成する。これらガスは耐火物内部を拡散し、耐火物・溶鋼界面で溶鋼中の Al , Ti と反応する。 Al 脱酸溶鋼の場合、耐火物と溶鋼の界面における反応は(5)式及び(6)式で示される。



したがって、(1)式、(5)式及び(6)式を整理すると、 Al 脱酸溶鋼における耐火物・溶鋼間の総括反応式は(7)式となる。

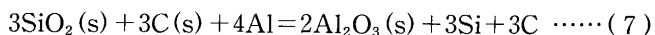
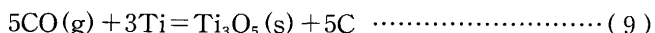
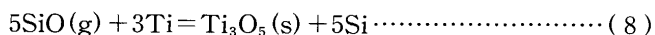


Fig. 8に示したように耐火物粉と Al 脱酸溶鋼の反応実験で得られた $-\Delta\text{Al}:\Delta\text{Si}:\Delta\text{C}=4:3:3$ の関係は(7)式の反応比と一致しており、耐火物と Al 脱酸溶鋼の間で(7)式の反応が生じていたと推定される。

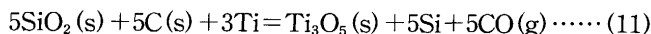
一方、 Ti 脱酸溶鋼における耐火物・溶鋼界面の反応は(8)式及び(9)式で示される。



Al 脱酸溶鋼の場合と同様に、(1)式、(8)式及び(9)式を用いて、 Ti 脱酸溶鋼における耐火物・溶鋼間の総括反応式を求めると(10)式が得られる。



また、 Ti は Al に比べて脱酸力が弱く、 Ti と CO ガスの反応が生じないと仮定すると、(1)式と(8)式から Ti 脱酸溶鋼における耐火物・溶鋼間の総括反応式は(11)式となる。

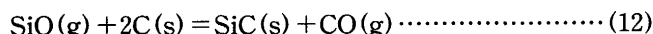


耐火物粉と Ti 脱酸溶鋼の反応実験で得られたFig. 9と(10)

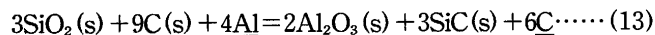
式及び(11)式を比較すると、 $\underline{C}$ 濃度が低く $\underline{Ti}$ 濃度が高い領域 ($\Delta Si \leq 0.013 \text{ mol}\%$ に対応) で(10)式の反応が、 $\underline{C}$ 濃度が高く $\underline{Ti}$ 濃度が低い領域 ($\Delta Si \geq 0.013 \text{ mol}\%$ に対応) で(11)式の反応が生じていたと推定される。なお、両反応の臨界濃度は $\underline{C}$ 濃度0.014~0.016wt%, $\underline{Ti}$ 濃度0.05~0.07wt%, $\underline{Si}$ 濃度0.014~0.018wt%であった。このように、Al脱酸溶鋼とTi脱酸溶鋼で反応が異なる原因は、AlとTiの脱酸力の違いにより説明できる。しかし、Tiを含有する鋼種で浸漬ノズルの変質が激しくなる原因については、平衡論だけでは説明できず、生成酸化物の性状をも含めた反応速度論的な検討を加える必要がある。

4・3 耐火物・溶鋼間の反応に及ぼす Al_2O_3 の影響

SiO_2 -C粉とAl脱酸溶鋼の反応実験で得られたFig.10の結果は、Al脱酸溶鋼における耐火物・溶鋼間の反応を示す(7)式だけでは説明できない。この原因として、粉体中におけるSiC生成の影響が考えられる¹²⁾。実際、反応後のX線回折の結果、耐火物粉ではSiCの生成が確認できなかったが、 SiO_2 -C粉ではSiCが検出された。SiCの生成は、 SiO ガスを介する(1)式及び(12)式の連続反応として進行する¹³⁾。



SiO_2 がSiCまで還元される場合、(1)式、(6)式及び(12)式からAl脱酸溶鋼における耐火物・溶鋼間の総括反応式として(13)式が求まる。



一方、 SiO_2 が SiO ガスまでしか還元されない場合には、耐火物・溶鋼間の総括反応式は前述した(7)式で表される。(7)式と(13)式の比較から分かるように、SiCが生成しない場合溶鋼中の $\underline{Si}$ 濃度が増加し、反対にSiCが生成する場合 $\underline{Si}$ 濃度は変化しない。この関係を SiO_2 -C粉とAl脱酸溶鋼を反応させた実験結果に適用し、(7)式と(13)式の反応を分離すると、SiCの生成に伴う $\underline{C}$ 濃度増分と $\underline{Al}$ 濃度増分は各々

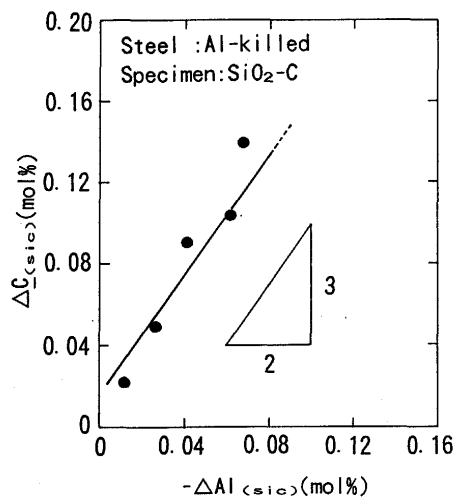


Fig. 12. Relationship between $\Delta C_{(SiC)}$ and $\Delta Al_{(SiC)}$.

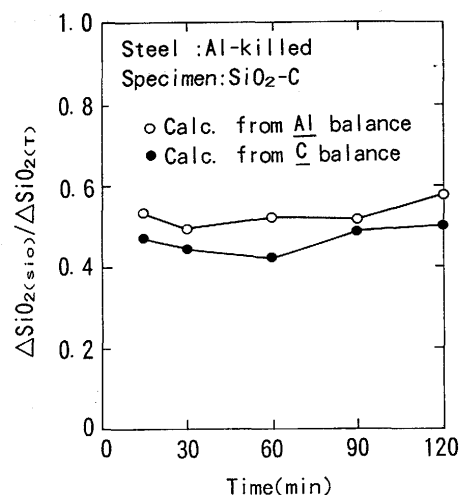


Fig. 13. Mole fraction of SiO with SiO_2 -C reaction.

(14)式及び(15)式となる。ここで、添字 (SiO) は(7)式、添字 (SiC) は(13)式に基づく濃度増分を示す。

$$\Delta C_{(SiC)} = \Delta C - \Delta C_{(SiO)} = \Delta C - \Delta Si \cdots \cdots (14)$$

$$\Delta Al_{(SiC)} = \Delta Al - \Delta Al_{(SiO)} = \Delta Al - 4/3 \cdot \Delta Si \cdots \cdots (15)$$

これらの式を用いて $\Delta C_{(SiC)}$ と $\Delta Al_{(SiC)}$ の関係を整理し、Fig. 12に示す。図から分かるように $-\Delta Al_{(SiC)} : \Delta C_{(SiC)} = 2 : 3$ の関係をほぼ満足する。したがって、溶鋼中の $\underline{Al}$ 濃度と $\underline{C}$ 濃度の変化は(13)式の関係を満足しており、粉体中の SiO_2 は一部CによりSiCまで還元されていることが明らかである。さらに、(7)式と(13)式の関係から SiO ガスとして消失した SiO_2 量 $\Delta SiO_{2(SiO)}$ 、SiCまで還元された SiO_2 量 $\Delta SiO_{2(SiC)}$ を計算し、これらを用いて SiO ガス生成率 $\Delta SiO_{2(SiO)} / \Delta SiO_{2(T)}$ を求めると、 $\underline{C}$ 濃度を基準にした(16)式と $\underline{Al}$ 濃度を基準にした(17)式が得られる。ここで、 $\Delta SiO_{2(T)}$ は $\Delta SiO_{2(SiO)}$ と $\Delta SiO_{2(SiC)}$ の和である。

$$\frac{\Delta SiO_{2(SiO)}}{\Delta SiO_{2(T)}} = \frac{\Delta Si_{(SiO)}}{(\Delta Si_{(SiO)} + 1/2 \cdot \Delta C_{(SiC)})} \cdots \cdots (16)$$

$$\frac{\Delta SiO_{2(SiO)}}{\Delta SiO_{2(T)}} = \frac{\Delta Si_{(SiO)}}{(\Delta Si_{(SiO)} + 3/4 \cdot \Delta Al_{(SiC)})} \cdots \cdots (17)$$

Fig.13は(16)式、(17)式に実験値を代入し、 SiO ガスの生成率を算出した結果である。(16)式と(17)式の計算結果はほぼ一致し、 SiO_2 の50%が SiO ガスに、残り50%がSiCに還元されることが分かる。また、 SiO_2 のC還元反応は、 SiO ガスの生成率を一定に保ちながら進行する。下尾ら¹⁴⁾は SiO_2 - Al_2O_3 粉末のC還元実験を行い、重量減少量及びSiCの分析結果から SiO ガスの生成率を算出しており、本実験から得られた結果と良く一致している。熱力学的には、高温では SiO ガスに比べてSiCの方が生成し易い。このため、本実験を行った1600℃では、SiCが生成する条件になっているが、多量の Al_2O_3 を含有する耐火物の場合、 SiO_2 粒周辺で Al_2O_3 と SiO_2 の化合物層形成等により、 SiO_2 の活量が低下し1600℃でも

SiCの生成が起こらなかったものと推定される。

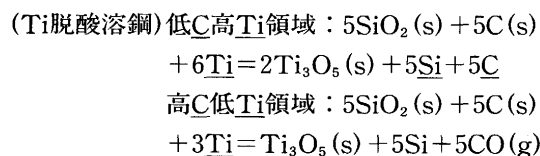
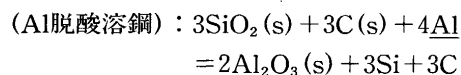
5. 結言

使用後浸漬ノズルの実態調査及び耐火物・溶鋼間反応に関する基礎実験を行い、これらの結果と熱力学的な検討を基にシリカを含有するアルミナグラファイト質耐火物と溶鋼との反応機構に関して以下の結論を得た。

(1) 使用後の浸漬ノズル耐火物には、 SiO_2 とCが減少し多くの気孔を有する変質層が観察される。また、変質層内に残留する SiO_2 には気孔が形成されると共に、 SiO_2 粒の周辺には Al_2O_3 が凝縮している。

(2) 耐火物内部で SiO_2 と Al_2O_3 はCにより還元され、 SiO ガス、 Al_2O ガス及び CO ガスを生成する。しかし、 Al_2O ガスについては再度 SiO_2 と反応し Al_2O_3 に戻るため、耐火物内部の反応は全体として $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ で整理される。

(3) 耐火物とAl脱酸溶鋼及びTi脱酸溶鋼の反応は、各々以下の式で表される。



(4) Al_2O_3 を含有しない SiO_2 -C系の耐火物では、 SiO_2 のC還元により SiO_2 の50%が SiO ガスに、残り50%がSiCに還元される。しかし、 Al_2O_3 を50%程度含有する Al_2O_3 - SiO_2 -C系の耐火物では、 Al_2O_3 の含有率が増大すると共に SiO_2 の活量が低下するため、 SiO_2 は全て SiO ガスに還元され耐火物中から消失する。

文 献

- 1) 金子敏行, 大野剛正, 溝口庄三: 鉄と鋼, **66** (1980), S868
- 2) Y. Fukuda, Y. Ueshima and S. Mizoguchi: ISIJ Int., **32** (1992), p.164
- 3) S. Ogibayashi, M. Uchimura, Y. Maruki, D. Mizukoshi and K. Tanizawa: Proceedings of Steelmaking Conf. AIME, (1992), p.337
- 4) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, ed. by M. K. Reser, (1964), p.122 [The American Ceramic Society]
- 5) S. E. Khalafalla and L. A. Haass: J. Amer. Ceram. Soc., **55** (1972), p.414
- 6) P. D. Miller, J. G. Lee and I. B. Cutler: J. Amer. Ceram. Soc., **62** (1979), p.147
- 7) 京田 洋, 南波安利, 塚本 昇: 耐火物, **36** (1984), p.324
- 8) F. J. Klug, W. D. Pasco and M. P. Borom: J. Amer. Ceram. Soc., **65** (1982), p.619
- 9) 京田 洋, 南波安利, 塚本 昇: 耐火物, **36** (1984), p.218
- 10) F. H. Aachen, W. M. Dortmund and J. P. Essen: Arch. Eisenhüttenwes., **53** (1982), p.127
- 11) 第3版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編), (1981), p.14 [丸善]
- 12) 山口明良: 耐火物, **35** (1983), p.617
- 13) 下尾聰夫, 水瀧房吾, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, **52** (1988), p.279
- 14) 下尾聰夫, 稲垣秀哉: 日本金属学会誌, **55** (1991), p.186