

# 소성대용 Chrome free 연화에 대하여

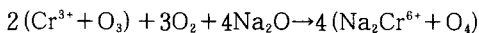
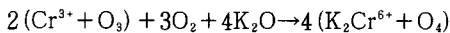
김종성 · 김영진 · 엄창중 · 이상록\*

(삼화화학(주) 기술연구소)

## 1. 서 론

시멘트 소성 Rotary kiln용 염기성 연화로는 Magnesia-Chrome질(이하 Mag-Chrome질로 표기), Dolomite질 및 Magnesia-Spinel질(이하 Mag-Spinel질로 표기) 등이 있다. 국내 사용현황은 소성대 및 전이대를 막론하고 주로 Mag-Chrome질 연화를 사용하고 있으나 일본에서는 소성대용으로는 Mag-Chrome질 연화가 약 70%, 나머지는 Dolomite 및 Mag-Spinel질 연화가 사용되고 있다. 전이대용으로서 Mag-Spinel질 연화가 거의 70~80%를 점유하고 있는 실정이다.

Mag-Chrome질 연화는 응력저항성, 내 Spalling성, 내소화성 및 산성 Slag에 대한 저항성이 양호하여 소성대 및 전이대용으로 사용되고 있으며 가격대비 사용실적 면에서 Mag-Chrome질을 능가하는 연화는 없다. 그러나 Mag-Chrome질 연화는 사용전의 3가 Chrome이 사용중 연료 등에서 발생하는 알칼리와 반응하여 다음식과 같이 중독성의 6가 Chrome을 생성한다.



최근 심각하게 대두되는 환경문제의 해결과 사용 후 연화의 처리에 따른 비용 등으로 인해 향후 점차적으로 Chrome-free 계통의 연화로 대체되어 가는 추세이다. Chrome-free 연화로서 현재 개발 및 사용중에 있는 연화로는 Dolomite질, Mag-Spinel질 및 Mag-Alumina질 등이 있다. Dolo-

mite질의 경우 원료성분인 CaO가 Cement clinker의 주성분과 일치, Cemet clinker와 Coating성이 우수하여 주로 소성대용으로 사용되고 단일품목 생산에 따른 장기간 사용시 우수한 실적을 나타내나, 내 Spalling성 저하 및 소화 등의 문제로 국내에서는 사용실적이 거의 없다. 당사에서 이미 개발된 Mag-Spinel(SP-8M) 연화는 Spinel clinker의 특성으로 고 내열 Spalling성, 내 마모성 및 알칼리와 반응성이 없어 전이대용으로 우수한 실적을 나타내며, 현재 일본에서는 Mag-Chrome질에 비해 전이대에서는 사용실적 및 양이 증가하고 있다. 그러나 합성 고순도 원료 사용으로 고가이고 Coating부착성 저하에 따라 소성대용으로는 문제점이 있으며, 국내 사용 실적도 미비한 상태이다.

본 연구는 Mag-Spinel질 연화의 단점을 보완하기 위하여 기공율 증가 및 산화물(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 첨가로 Coating부착성을 향상 시켰으며, Alumina 입자를 사용 reaction sintering으로 Spinel 생성에 따라 내 Spalling을 향상 시켰다. 또한 소결 및 천연원료 사용으로 Mag-Spinel질 대비 가격을 저하 시켰으며, 주로 시멘트 소성 R/K의 소성대용 연화 개발에 중점을 두었다.

## 2. 개발품 및 비교연화 내역

Table 1은 본 실험에 사용한 연화들로서 외산연화들은 개발품과 품질 비교분석을 위해 국내 시멘트 회사에서 입수하였다. 개발품과 상기 연화들을 사용하여 일반물성, 열적특성 및 Coating 부착성에

대하여 비교분석을 행하였고, 특히 본 개발 point 인 Coating 부착성에 관해서는 SEM 및 EPMA 분석으로 mechanism을 규명하였다.

Table 1. Description of samples

구 분	Magnesia-Alumina질	Magnesia-Spinel질	Magnesia-Chrome질
연 와	A (국산S사)	C (국산S사)	F (국산S사)
	B (외산R사)	D (외산R사)	G ( " )
		E (외산M사)	H (외산R사)
			I ( " )
원 료 BASE	• Magnesia-Clinker • 소결 Alumina	• Magnesia-Clinker • Spinel Clinker	• Magnesia-Clinker • Chrome ore

### 3. 시험결과

#### 3-1 화학성분

Table 2에 나타난 각 연와의 화학성분 분석 결과를 비교하면 Mag-Chrome질의 F와 G는 Chrome 광의 특성을 발휘시킨 고온소성 및 초고온소성 Direct Bond품이며 H는 같은 Mag-Chrome질인데도  $Fe_2O_3$ 성분이 다량 나타나며 연와의 결합특성 및 Coating 부착거동이 상기의 두 연와와 다른 경향을 나타낼 것으로 판단된다. Coating 부착거동 및 결합특성은 뒤에 설명하겠다. I의 경우 H와 동사 제품이지만 뚜렷한 특징은 발견할 수 없었다.

Mag-Spinel질의 D, E는 순수하게 전이대용으로 사용되나 C는  $Fe_2O_3$ 를 사용 Ferrite 생성으로

Coating 부착성을 증가시켜 소성대용으로 사용하기 위한 것으로 판단된다.

Mag-Alumina질의 A, B는  $Al_2O_3$  함량에 다소 차이가 있으나 근본적으로 같은 특성을 가지고 있는 연와이며,  $Fe_2O_3$  등을 사용하여 Coating 부착성을 향상시킨 소성대용 내화연와이다. Chrome-free계 소성대용 연와로서 A, B 및 C를 비교하면 A와 B는 Alumina clinker, C는 Spinel clinker를 사용하였다. 근본적으로 Spinel clinker는 시멘트 clinker와 부착성이 떨어져, 같은 목적으로 사용하여도 C가 A, B에 비해 소성대용 사용시 Coating 부착성이 다소 저하할 것으로 판단된다.

#### 3-2 일반물성

Fig. 2는 각 연와의 기공율로써 통상의 소성연와들의 기공율은 15~20%를 유지하며 기본적으로 치밀화하여 기공율을 최소화하는 것이 주 목적이다.

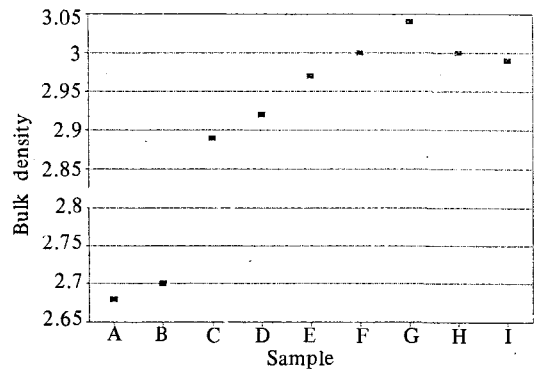


Fig. 1. Bulk density of bricks.

Table 2. Chemical analysis of bricks

區 分	MgO	$Al_2O_3$	$Cr_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	$SiO_2$
Mag-Alumina	A	82.7	11.5	—	2.1	1.4
	B	87.4	5.8	—	3.5	0.8
Mag-Spinel	C	80.3	12.5	—	4.4	tr
	D	84.5	12	—	tr	1.0
	E	79.5	19.1	—	tr	0.9
Mag-Chrome	F	76.7	7.0	8.1	4.2	1.7
	G	77.8	6.8	7.1	4.0	1.9
	H	82.5	2.5	4.0	7.0	2.5
	I	80.0	2.5	9.0	tr	1.0

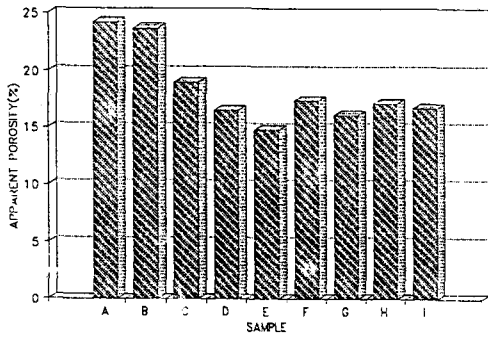


Fig. 2. Apparent porosity of bricks.

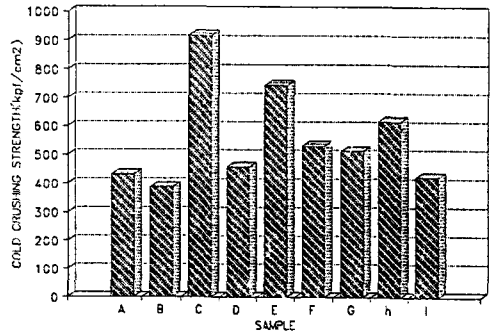


Fig. 3. Cold crushing strength of bricks.

이는 기공율을 최소화 함으로써 알칼리나 slag의 침투를 방지하기 위한 것이다. 그러나 Mag-Alumina질의 A, B는 기공율이 20% 이상이다. 이것은 Cement clinker와 연화와의 접촉면적을 증가시켜 Coating 부착성을 향상시키기 위한 목적이다. 물론 기공율이 높아 알칼리 침투량 및 잔류 알칼리 양이 증가할 수 있으나 Coating 부착성 향상으로 알칼리 침투방지와 저 열전도도로 알칼리 침투속도를 저하시켜 보완할 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 1은 부피비율을 나타낸 graph이다. Mag-Chrome질은 비중이 높은 Chrome성분으로 Mag-Spinel질은 고온소성으로 인한 치밀화로 기공이 많은 Mag-Alumina질보다 비중이 높다. 비중이 저하함으로써 얻어지는 효과는 Lining시 Shell에 미치는 하중을 감소시켜 Kiln의 Ovality를 저하시킬 수 있다. Fig. 3에 나타난 압축강도의 경우 Mag-Spinel질의 C, E는 Magnesia-Spinel 결합특성상 높은 상온 강도를 나타내나 D의 경우 같은 Mag-Spinel질 연화인데도 압축강도가 다소 떨어진다.

Mag-Chrome질은 공히 대동소이한 결과를 나타낸다. Mag-Alumina질의 A, B는 기공율이 높은데도 일반적인 소성연화가 갖추어야할 강도를 충분히 유지하고 있는 것으로 판단된다.

### 3-3 열적특성

#### 3-3-1 열간곡강도 및 열전도도

열간곡강도는 사용온도 부근에서 Stress에 견딜 수 있는 정도를 나타내는 것으로 Fig. 4에서 나타나는 바와 같이 Mag-Spinel질의 E, Mag-Chrome질의 F, G는 고순도 원료사용 및 고온소성으로 열간강도가 높으나 C는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 인해, H는 저순도 원료사용으로 열간강도가 다소 떨어진다. 이것은 열간강도 보다는 Flexibility 향상에 중점을 둔 제품으로 판단된다. Fig. 5의 열전도도의 경우 Mag-Spinel 및 Mag-Chrome질은 대동소이하나 기공율이 높은 Mag-Alumina 질의 A와 B는 낮다. Fig. 2의 설명과 같이 낮은 열전도도로 인해 알칼리가 배면으로 침투하는 속도를 저하시키고, Shell로

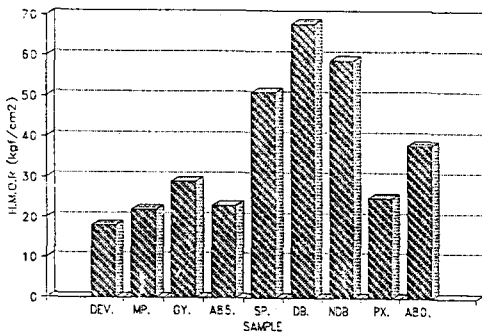


Fig. 4. H. M. O. R. of bricks at 1400°C.

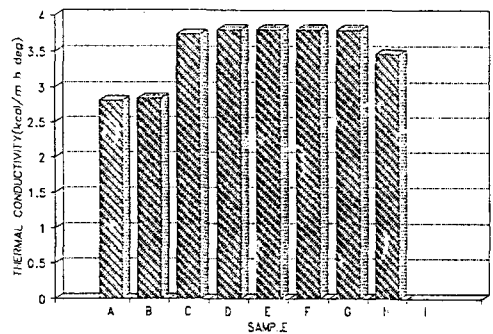










Fig. 5. Thermal conductivity of bricks at 1000°C.

열전달을 감소시켜 철판이 과열되는 것을 방지할 수 있다. I는 시료부족으로 측정을 하지 못하였으나 주원료가 Magnesia 및 Spinel clinker와 Chrome 광이므로 Mag-Chrome 및 Mag-Spinel질 연와의 대동소이할 것으로 판단된다.

### 3-3-2 SPALLING 시험

Spalling시험은 60×60×60(mm) 시편을 공냉은 1400℃×1hr 유지후 15분 setting, 15분 cooling을 반복하였다. 수냉은 1000℃×1hr 유지후 역시 15분 setting, 15분 cooling으로 cooling중 3분 수냉, 12분 공냉을 실시하였다. Table 3은 Spalling test 결과이다.

Table 3. The result of spalling

Mag-Alumina	수냉	A	B	
	공냉			
Mag-Spinel	수냉	C	D	E
	공냉			
Mag-Chrome	수냉	F	H	I
	공냉			

※ 수냉 : 10회후 표면 Crack상태

Spalling Test 결과 Mag-Alumina질의 A와 B는 Mag-Spinel질 보다는 다소 저하나 Mag-Chrome질과는 대동소이한 결과를 나타내었다.

일반적으로 crack의 전파는 입계의 silicate상을 따라 전파한다. Mag-Spinel질 연와의 경우 Spinel clinker가 조직적으로 안정한 특성을 가지고 있으며, Magnesia clinker와 Spinel clinker의 rigid한 1차결합 및 두 Clinker의 열팽창 차이로 인하여 Magnesia clinker와 Spinel clinker 사이에 gap이 생성, 충격완화 역할을 하여 내 Spalling성이 우수하다. Mag-Chrome질은 Chrome광 및

silicate상에 생성되는 2차 Spinel이 crack의 전파를 방해하는 것으로 생각된다. Mag-Alumina질의 경우 사용한 Alumina 입자가 소성과정중 Magnesia와 반응하여 Alumina 입자주위에 Spinel 생성시 기공 및 미세 crack을 생성한다. 이러한 기공 및 미세 crack과 생성된 Spinel이 Crack 전파를 저지하여 Spalling을 항상 시킨다.

### 3-4 침식시험

#### 3-4-1 알칼리 시험

알칼리 침식은 60×60×60(mm)의 시편에  $\phi$  2.5mm의 구멍을 뚫어 알칼리 조성물을 넣고 1200℃×3hrs를 1charge로 하여 실험을 하였다.

Fig. 6은 알칼리 Test 결과로 Mag-Alumina질의 개발품 A 및 외산 B는 1회에 crack이 발생하였다. 이것은 기공율이 높아 알칼리 침투량 및 잔류 알칼리양이 많기 때문이다. 이 점은 coating 부착성 향상 및 저 열전도도로 보완될 수 있을 것으로 판단된다.

Mag-Spinel질의 E 및 Mag-Chrome질의 F, G는 고온소성품으로 열간 결합력이 강해 알칼리 저항성이 우수한 것으로 판단된다.

#### 3-4-2 COATING 부착성 시험

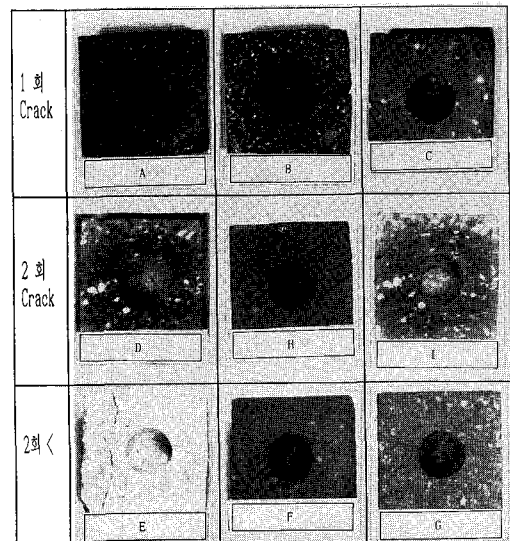


Fig. 6. The result of alkali test.

시 편	40×40×60mm, 2ea				
시멘트원료	calcined cement (agent : Alcohol)				
조 건	1400°C×10hrs holding→cooling in the furnace				
cement clinker					
Ig-loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
9.21	18.4	4.7	3.4	57.3	2.70

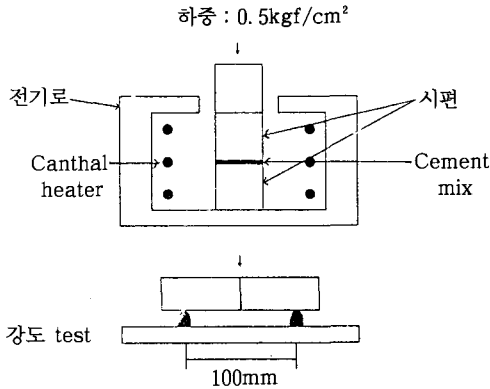


Fig. 7. Condition for coating adhesive test.

Fig. 7는 Coating 부착시험 조건이다. Coating 부착시험은 40×40×40 (mm)의 시편 2개 사이에 그림과 같이 cement clinker를 넣고 하중(0.5kgf/cm<sup>2</sup>)를 가해 전기로에서 1400°C×10hrs holding 후 로냉시켜 three point bending으로 강도 test를 하였다. Cement clinker는 국내 모회사 Kiln에서 생성된 coating 부착물이다.

Fig. 8은 Coating 부착강도 test 결과이다. 부착강도는 Mag-Alumina > Mag-Chrome > Mag-Spinel 질 순이다. Mag-Alumina질의 A와 B가 Mag

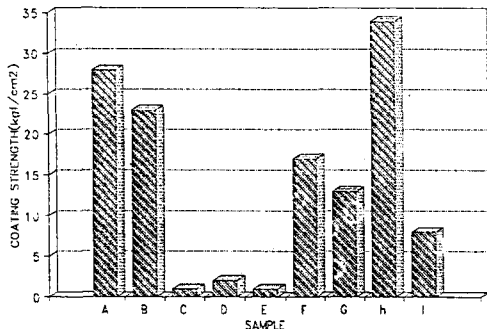


Fig. 8. The result of coating adhesive strength test.

-Spinel질 및 Mag-Chrome질 연화에 비해 우수하다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 고 기공율로 인한 접촉면적 증가 및 Ferrite상 생성에 따른 것으로 판단된다.

Mag-Chrome질 연화중에서 H의 경우 화학성분 결과에서 나타난 바와 같이 다량의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>성분으로 인해 Mag-Alumina질과 같이 Ferrite상 생성에 따라 Coating 부착강도가 우수하게 나타난 것으로 생각된다. 이에 대한 Mechanism은 뒤에 SEM 및 EPMA 분석에 언급하였다.

Fig. 9는 Coating 부착강도 Test 후의 외관 사진이다. 부착강도가 높게 나타난 A와 H는 Cement clinker와 연화의 접촉부가 강하게 접촉되어 있어, three point bending시 연화가 파괴된 상태이다.

Mag-Chrome질은 Cement clinker와 연화가 표면에서 반응이 일어난 상태이나 Mag-Spinel질은 물리적인 접촉만 일어난 것으로 판단된다.

Fig. 10, 11, 12는 Coating 부착강도 test 후 Cement clinker와 연화의 경계면을 관찰하기 위한 SEM 및 특성 X-ray 분석결과이다.

Coating 부착 mechanism은 일반적으로 연화와 Cement clinker가 반응을 일으켜 연화 표면에 액상이 생성되고 다음으로 Coating 부착이 일어난다.

최적의 Coating 부착성은 Cement clinker 소성 온도인 1450°C부근에서 약 23%의 액상이 생성되어

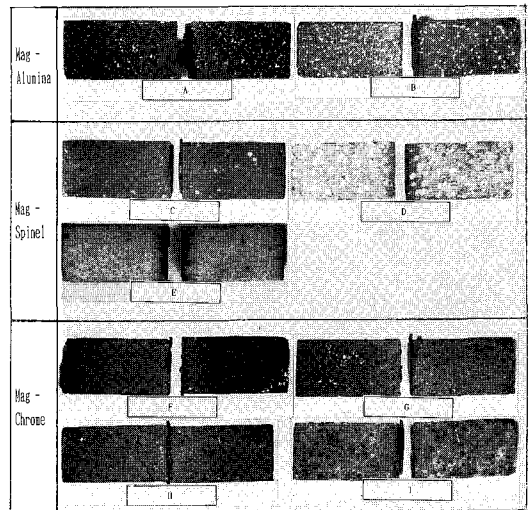


Fig. 9. Appearance of coating adhesive test of bricks.

야 하는 것으로 알려져 있다. 이러한 액상생성은 cement 원료중 SM비와 IM비에 의존하며 특히 SM비가 1.8~2.3일때 가장 양호한 상태로 저융점 물질인  $C_4AF$  (1415°C),  $C_2F$  (1435°C) 등에 의해 신속히 생성된다. 또한 Cement clinker성분인  $C_2S$ 와  $C_3S$ 중에서는  $C_3S$ 보다  $C_2S$ 에 의해 연와와의 Coating이 일어나며 Mag-Chrome질 연와의 Chrome성분이 이러한  $C_2S$ 의 Dusting을 방지하며 안정한 Coating형성에 기여한다고 알려져 있다.

Mag-Spinel질의 경우 Spinel ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) grain들이 Ferrite상 및  $C_2S$ 에 의해  $MgO$ 와  $Al_2O_3$ 로 분해  $Al_2O_3$ 가 저융점의  $Cl_2A$ , (1392°C)를 생성, Coating층에 있는 Ferrite상의 양을 감소시키고 porous한 상태로 만들어 Coating부착력을 감소시킨다.

이상의 결과를 종합해 보면 Coating부착향상을 위해서는 연와와 Cement clinker계면에 저융점의 Ferrite상의 생성, 다음으로  $C_2S$ 의 Dusting화를 방지해야 함을 알 수 있다.

Fig. 10은 Mag-Alumina질의 Coating경계면의 SEM 및 Mapping 사진으로 A, B공히 계면에

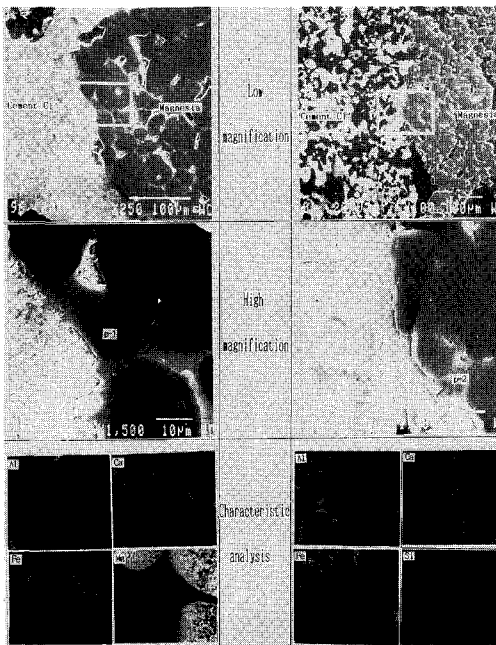


Fig. 10. SEM images and characteristic X-ray of interface between  $MgO$  and cement clinker.

Ferrite상(P-1, P-2)이 생성되어 있음을 알 수 있다. 그 결과 통상의 Mag-Spinel 및 Mag-Chrome질보다 Coating부착강도가 우수하다고 판

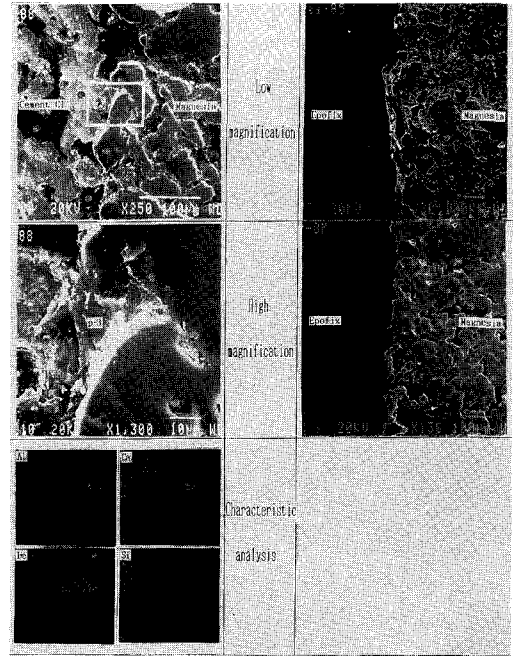


Fig. 11. Continued

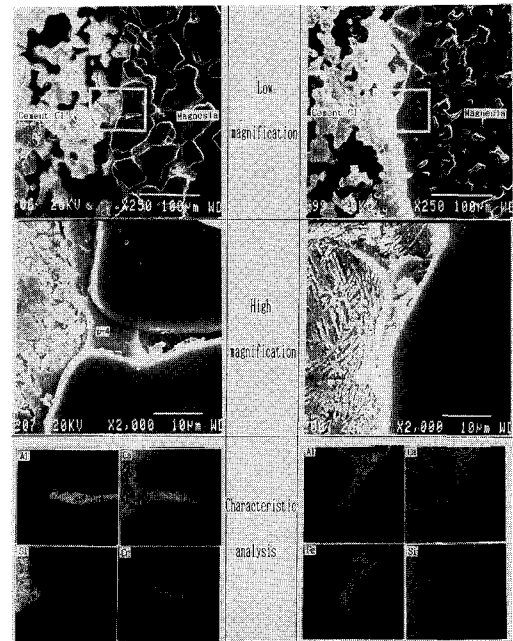


Fig. 12. Continued

단된다.

Fig. 11에 나타난 C의 경우 앞의 화학성분에서 검토한 바와 같이  $Fe_2O_3$ 를 첨가하여 계면에 Ferrite상(P-3)이 생성되었으나 그 정도가 미비한 상태이다. 순수한 Mag-Spinel질인 D, E인 경우 상기에서 검토한 바와 같이 거의 Coating형성이 되지 않는 상태이다.

Fig. 12에서 보는바와 같이 F의 경우 2차 Spinel(P-4) 내에 Ca성분이 다량 검출된다. 이것은 상기에서 설명한 것과 같이  $Cr_2O_3$ 성분이  $C_2S$ 의 Dusting화를 방지하고 Coating안정성에 기여하고 있는 것으로 판단된다. H의 경우 앞의 화학성분에서 검토 하였듯이  $Cr_2O_3$ 성분보다  $Fe_2O_3$ 성분이 많은 것으로  $Cr_2O_3$ 에 의한  $C_2S$ 의 Dusting화 방지보다는 계면에 Ferrite상(P-5)이 생성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 앞의 Coating부착강도 결과 Mag-Chrome계의 타연와보다 부착강도가 우수하다고 판단된다.

Table 4. The result of point analysis by EPMA in Fig. 10, 11, 12

구분 (%)	Ferrite phase	A	B	C	F	H
	S	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
$Al_2O_3$	24.7	25.78	27.64	4.86	19.87	26.94
$SiO_2$	3.9	0.92	0.76	0.55	2.86	3.74
CaO	45.0	49.53	49.37	70.23	64.60	48.19
$Cr_2O_3$	—	—	0.92	2.43	11.07	—
$Fe_2O_3$	21.4	23.77	21.31	21.93	1.59	21.13
MgO	4.2	—	—	—	—	—

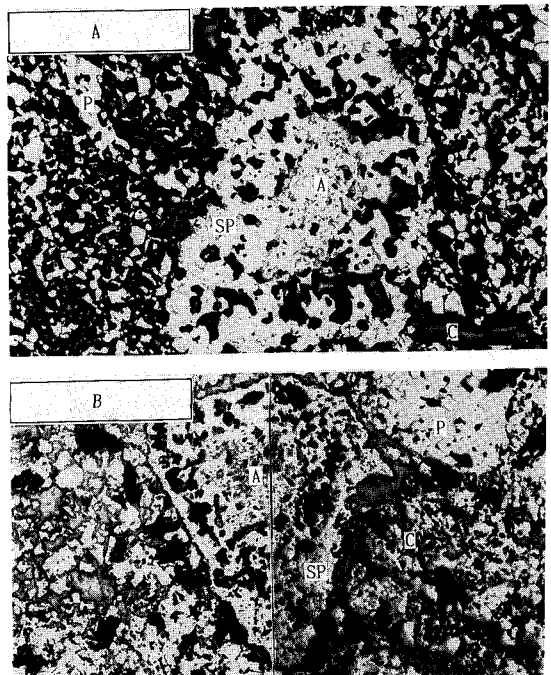
S· : Separated phase of normal portland cement by G. Yamaguchi

Table 4는 Fig. 10, 11, 12의 Cement clinker와 연와의 계면에 생성된 물질의 EPMA 성분 분석 결과이다. S·는 Yamaguchi에 의해 portland cement에서 분리한 Ferrite상의 성분분석 결과로 A, B, H의 경우 주성분비( $Al_2O_3$ , CaO,  $Fe_2O_3$ )가 S·과 일치하는 것으로 보아 앞의 SEM 및 Mapping 분석에서 나타난 바와 같이 Ferrite상이 생성되었음을 알 수 있다. C의 경우 Ferrite상의 생성 정도가 미약하며, F의 경우 CaO성분이 다량 나타나 앞의 검토 결과와 일치한다.

### 3-5 조직관찰

#### 3-5-1 Mag-Alumina질 연와의 Alumina첨가 효과

Fig. 13은 Mag-Alumina질 연와의 개발품 A 및 의산 B의 반사현미경 관찰사진이다. 첨가한 Alumina가 소성과정중에 reaction sintering으로 alumina입자주위에 Spinel을 생성 시킴을 알 수 있다. Spinel 내부에 기공이 형성되며 그 주위에 미세Crack이 생성된다. 이렇게 생성된 Spinel상과 미세crack들이 crack branching 및 crack deflection을 일으켜 crack전파를 방해하여 Spalling성을 향상시키는 것으로 판단된다.



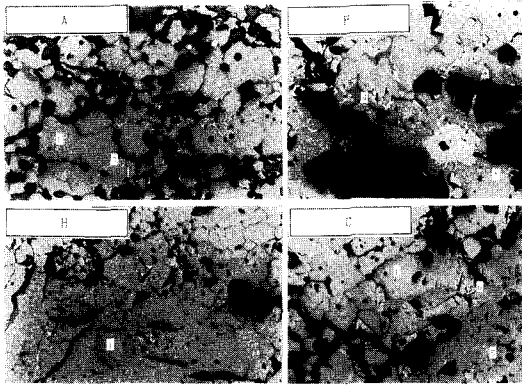
P: Periclase A: Alumina SP: Spinel C: Crack

Fig. 13. Microstructure of A and B (x 50).

#### 3-5-2 각 연와의 결합특성

Fig. 14는 Mag-Alumina질의 A, Mag-Spinel질의 C, Mag-Chrome질의 F, H의 반사현미경 사진이다.

Mag-Chrome질의 F의 경우 Chrome광의 사용으로 인해 입내 및 입계의 Silicate상 (4)에 난용성



- |  |                |
|--|----------------|
| 1. Periclase                                 | 2. Chrome      |
| 3. Secondary Spinel, (Mg, Fe)O · (Al, Cr)₂O₃ | 5. Spinel Cl   |
| 4. Silicate Bond                             | 7. MgO · Fe₂O₃ |
| 6. Periclase-Spinel 1                        |                |

Fig. 14. Microstructure of bricks (x 100)

의 2차 Spinel(3)이 생성되어 있다. 이 2차 Spinel은 melting point가 2000°C이상이며 CaO-MgO-Al₂O₃계의 저융점물질에 용해성이 적어 사용중 slag의 침투를 방지하는 역할을 한다. 그러나 같은 Mag-Chrome질인 H의 경우 Fe₂O₃성분이 많음으로 해서 2차 난용 Spinel보다는 입계에 Magnesio-ferrite상(7)이 주로 생성된다. Magnesio-ferrite는 융점이 낮아(m. p. 1713°C) 난용 Spinel보다는 Slag에 대한 침투저항성은 저하하나, Flexible한 면에서는 우수한 것으로 판단된다.

Mag-Alumina질의 개발품 A의 경우도 H와 같이 입계에 Magnesio-Ferrite상이 생성되어 있으며 Magnesia clinker의 단점인 입계의 취약성을 보완하고 Flexibility를 증가하는 것으로 판단된다.

Mag-Spinel질인 C의 결합특성은 Magnesia clinker와 Spinel clinker의 1차 결합으로 이루어져 있으며 이러한 결합이 높은 강도를 유지하는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

시멘트 소성 R/K의 전이대 및 소성대용으로 사용되는 Mag-Chrome질 연와의 사용중에 발생하는 6가 Chrome문제를 해결키 위해 개발된 Mag-Spinel연와는 합성 고순도원료 사용으로 가격이 고

가이며, Coating부착성 저하로 인해 주로 전이대용으로 사용되고 있다. 이러한 문제점을 해결하고 소성대용 Chrome-free 연와 개발을 위해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 일반적인 소성연와의 개념인 치밀화대신 기공율을 증가시켜, 부피비중 및 열전도도를 감소시킴으로써 Lining시 Shell에 미치는 하중을 저하시켰으며, 또한 열전도도 감소에 따라 배면의 알칼리 침투방지효과에 의한 Shell부식방지와 철피가 과열되는 것을 억제할 수 있다.

2) 높은 기공율과 Alumina사용에 따른 Spinel 생성효과를 Mag-Chrome질 연와의 대동소이한 내 Spalling성을 나타내었으며, 기공율 증가에 따른 알칼리저항성의 약화는 Coating부착성을 향상시키고 열전도도를 감소시킴으로써 보완될 수 있었다.

3) 본 연구의 중점사항인 Coating부착성의 Mechanism은 높은 기공율로 인한 접촉면적 증가와 Fe₂O₃ 사용에 따른 Ferrite상 생성이 주인자이며, 개발품이 기존의 Mag-Spinel 및 Mag-Chrome질 연와보다 우수한 것으로 나타났다.

4) Spinel Clinker를 사용하지 않음으로써 Mag-Spinel연와 대비 가격경쟁력을 확보하였다.

#### <참 고 문 헌>

- 1) 山口明良 : セメント用耐火物研究報告集, 41(1987).
- 2) M. Olbrich, F. Dobrowsky; ZEMENT-KALK-GIPS, 42, Nr. 10, 520(1989).
- 3) G. Yamaguchi, S. Takagi; Proc. 5th Intl. Symp. Chemistry of Cement. Tokyo, Part, 181~218. (1968).
- 4) SHINAGAWA TECHNICAL REPORT, No. 34 (1991).
- 5) Dipl.-ling, G. Weibel, Refra Symposium '89
- 6) 杉浦孝三 : 耐火物(TAIKABUTSU), 34 (6) 324~335(1982).
- 7) KAWASAKI ROZAI TECHNICAL REPORT, No. 17. (1986).
- 8) カ.カ.ストロフ : [耐火物の組織と性質] (1972), p. 95(日ソ通信社)
- 9) James White : 品川白煉瓦(株)創立100年紀念講演集(1975), p. 24.