

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

コークス炉炭化室炉壁で44年使用された
珪石れんがの特徴

Features of Silica Bricks Used in the Coke Oven
Wall for 44 Years

内 田 茂 樹
Shigeki UCHIDA

池 上 克 重
Katsushige IKEGAMI

品川技報

コークス炉炭化室炉壁で44年使用された珪石れんがの特徴

Features of Silica Bricks Used in the Coke Oven Wall for 44 Years

内 田 茂 樹^{*1} 池 上 克 重^{*2}
Shigeki UCHIDA Katsushige IKEGAMI

要 旨

日本で44年使用された当社の緻密質珪石れんがSCDの解析を行った。

24年使用れんがの炭化室側にはクリストバライト粗粒が残っていたのに対して、44年では、炭化室側、燃焼室側等の部位に関係なく、クリストバライト粗粒が無くなり微粉化結合状態の微構造を示すとともに、ほぼすべてがトリジマイト結晶になっていた。また、トリジマイトの結晶成長も経年とともに進んでいたが、炭化室側、中間部、燃焼室側で結晶の大きさに差がある微構造と差の小さい微構造が生じていた。さらに、化学組成、気孔率、圧縮強度などの経年変化の特徴も調べた。

Abstract

The dense silica bricks –SCD brand produced by Shinagawa Refractories Co., Ltd.– which had been used in Japan were analyzed. The bricks used for 24 years still had the original cristobalite coarse grains in the coke chamber side of the bricks. However, the coarse grains completely disappeared from the entire bricks in the bricks used for 44 years and seemed to change to fine grains bound with each other. The entire body of the used bricks was converted to tridymite phase. The tridymite crystals had grown with secular changes. However, there was a variety of differences in crystal size among three parts, that is, the coke chamber side, the center part and the flue chamber side of the used brick. In addition, features of the used bricks were investigated from the chemical composition, the apparent porosity, compressive strength and so on.

1. はじめに

日本のコークス炉寿命は、品川技報が発刊された当時（1954年）は15～20年が要望される状態であった¹⁾。それから半世紀（2003年）、平均炉齢31年の報告²⁾があり、さらに10年を超えた現在では、炉齢40年を超えるコークス炉が多く見られるようになった^{3)~6)}。1970年代に建設された炉が使用され続け今日に至っている状況である。

長期使用により、れんが特性が変化していることはいくつか報告されているが⁷⁾、40年を超えて

1. Introduction

At the time when the first Shinagawa Technical Report was published in 1954, the expectation for the coke oven life was 15 to 20 years in Japan¹⁾. A half century later, an average life of 31 years was reported²⁾, and now, more than a decade after that, the present life is 40 years or more^{3)~6)}. Those coke ovens were built in the 1970s and have been used ever since.

Changes in bricks caused by long-term use have been reported⁷⁾. However, there are few cases where bricks used 40 years or more were

^{*1} 技術研究所 試験センター長 工学博士 Dr. Eng., General Manager, Testing & Evaluation Section, Research Center

^{*2} 技術研究所 主任研究員 Assistant Manager, Testing & Evaluation Section, Research Center

使用されたれんがの特性変化等を調べた例は少ない⁸⁾。このたび、約44年使用された当社の緻密質珪石れんがSCDの特性を調べる機会が得られた。本報では、その経年変化の様子を中心にして報告する。

2. 試料採取位置とれんが面観察

今回解析したれんがは炉高約6.5m、炉長約15.4mの炉のコークスサイド (C/S) から約1.4m、炉床から約0.8mの位置から採取した炭化室壁れんが試料 (以下、C/S試料と称する)、プッシャーサイド (P/S) から約5m、炉床から約1.7m位置から採取した炭化室壁れんが試料 (以下、P/S試料と称する) である。経年変化を調べる上で参考とするため、24年使用された、同じくSCDれんがの解析結果も取り上げた。この24年使用れんがの採取位置は、P/S窯口より0.8～2m、炉床より0.6～2mである。

Fig.1から分かるように、44年使用のC/S試料、P/S試料とも炭化室側に損傷が認められるが、燃焼室側は比較的健全であった。C/S試料の燃焼室側に見られる亀裂は、解体冷却時に生じたものである。一方、24年のP/S試料は損傷がほとんどなかった。西中⁷⁾は、10年目より損傷が始まり、25年目まで概ね一定で増加、その後損傷率が増すことを指摘しているが、そのような状況を窺わせる結果になっている。

また、ダボ拘束が無いれんがでは破孔の危険性が増すことが指摘されている^{9), 10)}。Fig.1の44年使用のC/S試料ではそのような危険性が考えられ、その点では、P/S試料よりもC/S試料の方が損傷されやすいとの報告と整合する^{7), 11), 12)}。

次に、切断面全体を見ると、24年P/S試料では燃焼室側の約15mm範囲にある骨材粒が粒周縁より分解し微粉化結合状の組織を示しているが、そこから炭化室側に向かっては原れんが同様の骨材粒が存在している。一方、44年P/S試料、C/S試料では、骨材粒は見られず、均質な組織に見える。さらに、色調の変化は特性及び微構造の変化を想定させる。そこで、色調変化に沿って3つに区分

studied⁸⁾。This time, we had a good chance to investigate dense silica bricks –SCD brand– which have been used for about 44 years. The core of this report is the secular changes of used bricks.

2. Sampling and Cut Surface

The brick samples were obtained from areas in a coke chamber wall of a 44 year old coke oven 6.5m in height and 15.4m in length. The coke side (hereafter, called as C/S) bricks were sampled at about 1.4m from the coke side and about 0.8m from the bottom. The pusher side (hereafter, called as P/S) bricks were sampled at about 5m from the pusher side and about 1.7m from the bottom. Data for the 24 years used SCD bricks, which were analyzed a long time ago, were referred to when studying the secular changes of used bricks. The 24 year used bricks were sampled at 0.8 to 2m from P/S and 0.6 to 2m from the bottom.

As shown in Fig.1, there are damages at the coke chamber side of the 44 year used C/S and P/S samples, but not at the flue chamber side. Cracks which were observed at the flue chamber side of the C/S sample were regarded as having been generated during cooling for dismantling the chamber wall. On the other hand, there was almost no damage on both sides for the 24 year used samples. Nishinaka⁷⁾ reported that the coke oven damage started from the 10th year on and progressed gradually until the 25th year on and then quickly after that. The present results were close to that report.

It was indicated^{9), 10)} that the loss of tongue and groove constraint for bricks increased the chance of damaged holes in the oven wall. Such chance may apply to the 44 year used C/S sample in Fig.1. Therefore, the present results had consistency with the report^{7), 11), 12)} that the C/S sample was damaged more easily than the P/S.

When checking the whole cut surface of the 24 year used sample, coarse grains which were within about 15mm from the flue chamber side surface in the 24 year used P/S sample seemed to be micronized and changed into the binding of fine grains in the each peripheral edge region.

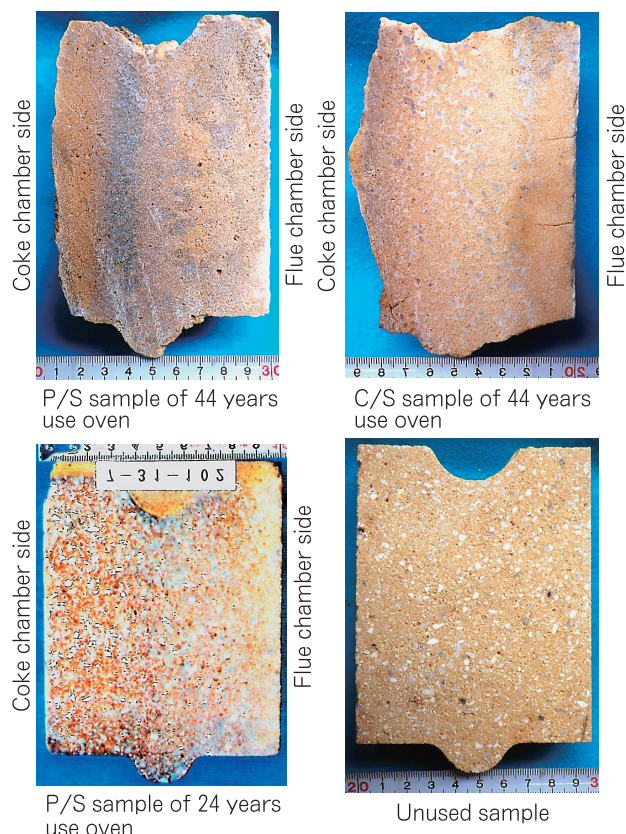


Fig.1 Cut surface of used bricks and an unused brick.
P/S and C/S respectively show Pusher and Coke sides.

し、それぞれの区分領域での特性及び微構造の変化を調べた。

3. 特性変化

化学組成の変化を調べた。44年使用試料の強熱減量LOIは少なく、カーボンの侵入はほとんどなかったと考えられる。すなわち、本解析れんがでは、操業時にカーボン付着があったとすれば、それはれんがの炭化室面に物理的に生じていたと考えられる¹³⁾。また、 SiO_2 値は概ね93～95%と多く、その他の主な微量成分はFig.2の通りである。

Al_2O_3 成分が24年使用では原れんがと同等であったが、44年使用で多くなっている。一方、 Fe_2O_3 は24年、44年と徐々に増え、特に、炭化室側に多く存在している。 CaO は、原れんがよりも若干多くなった程度である。24年使用れんがの調

However, in the region of the 15mm position to the coke chamber side surface, the coarse grains were similar to those of unused bricks. In the 44 year used C/S and P/S samples, the coarse grains disappeared and an uniform texture was formed. In addition, it was expected that the properties and microstructures of the samples changed in accordance with the color tone on the cut surface. Accordingly, the samples were divided into three section areas where the changes of properties and microstructures were investigated.

3. The Change of Properties

The change in chemical composition was investigated. Small loss on ignition (LOI) of the 44 year used samples explained that almost no carbon had entered into the bricks. In other words, if the carbon deposition on the oven wall occurs during operation, that results from physical factors such as the rough face on the coke chamber side for the present samples¹³⁾. Further, the SiO_2 content of 93–95% was close to that of unused bricks and other minor components are shown in Fig.2.

The Al_2O_3 content in the 24 year used sample was equal to that of the unused brick and that of the 44 year used sample increased. The Fe_2O_3 content gradually increased with the passage of the 24 and 44 years and became especially higher on the coke chamber side. The CaO content was slightly more than that of the unused brick. In a past analysis of the 24 year used bricks¹¹⁾, it was reported that Fe_2O_3 had a tendency to be stored in the bricks. Further, it was reported that high CaO and Al_2O_3 content phases were confirmed by the analysis of 28 year used bricks¹²⁾. Minor component changes in bricks may occur due to the effect of the type of raw material coals and operation conditions. Accordingly, the difference in the changes was caused by the different of coke ovens. That is also applicable to changes of other properties and microstructures in bricks.

The changes of apparent porosity (AP), bulk specific gravity (BSG) and apparent specific gravity (ASG) are shown in Fig.3. The 24 year used P/S sample had a decrease of open pore

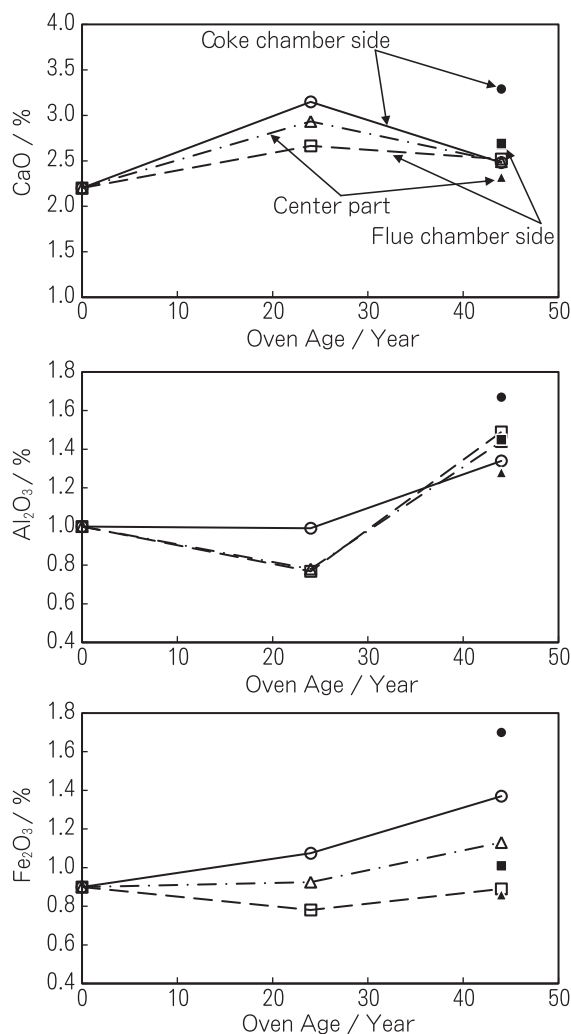


Fig.2 Change in chemical composition.
P/S (○,△,□) and C/S(●,▲,■) respectively
show Pusher and Coke sides.

査で、Fe₂O₃が蓄積傾向を示したとする報告¹¹⁾、一方、28年使用れんがでは、CaO、Al₂O₃の濃化相を確認したとする報告¹²⁾などがある。れんが内の微量成分の変動は原料炭や操業条件などの影響を受けるので、炉が異なれば異なった傾向になると考えられる。このことは、れんがの他の特性や微構造変化にも異なった影響を与えるものと推定される。

Fig.3に一般物性の変化を示した。24年P/S試料の炭化室側では開気孔が減って密閉気孔が増え、燃焼室側では開気孔も密閉気孔も増え、全体的には多孔質化の傾向が伺える。一方、44年P/S試料は

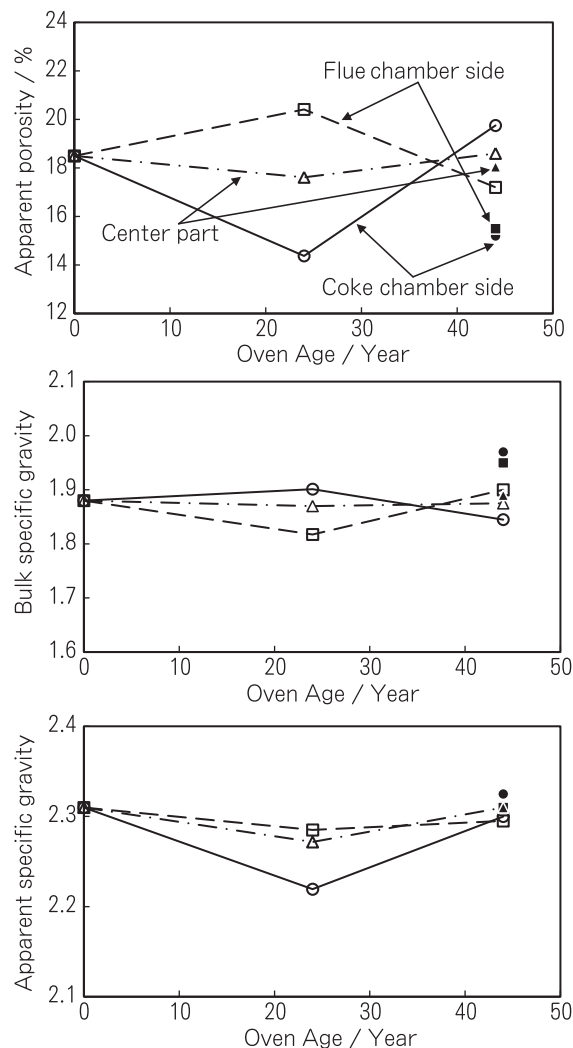


Fig.3 Changes in apparent porosity, bulk specific gravity and apparent specific gravity
P/S (○,△,□) and C/S(●,▲,■) respectively
show Pusher and Coke sides.

volume and an increase of closed pore volume on the coke chamber side and had an increase of both the open and closed pore volumes on the flue chamber side. On the whole, the sample seemed to have a porous tendency. The 44 year used P/S sample had a decrease of closed pore volume and an increase of open pore volume on the coke chamber side and a decrease of open pore volume and an increase of closed pore volume on the flue chamber side. The tendency was almost opposite to that of the 24 year used P/S sample. As a result, the AP, BSG and ASG of the 44 year used P/S sample went back to those of unused bricks. The 44 year used C/S sample had a decrease of closed and open pore

炭化室側で密閉気孔が減って開気孔が増え、燃焼室側は開気孔が減って密閉気孔が増え、概ね24年試料とは逆の傾向を示した。結果として44年P/S試料は原れんがに近い一般物性に戻っている。44年C/S試料は炭化室側と燃焼室側は密閉気孔、開気孔とも減っているが、炭化室側の方が燃焼室側よりも多く減っているため、炭化室側のより緻密な組織状態が推定できる。全体として、44年C/S試料は緻密質の傾向にあると推定される。

気孔の経年変化については、P/S試料について、外来成分の侵入で気孔量が減る時期を経て稼働後10年頃より気孔量が増加し、20年以降ではほぼ一定になるとの報告¹¹⁾、また、C/S試料について、見掛け気孔率の経年変化は小さいが、燃焼室側で若干上昇傾向になるとの報告⁸⁾がある。また、半世紀前の解析になるが、密閉気孔は中央部で多く、炭化室側から燃焼室側に向け漸次多孔質になるとの報告もある¹⁴⁾。これらはいずれも、経年変化による多孔質化を示唆する報告である。しかし、本解析結果は、経年変化によって、必ずしも多孔質化に向かう組織状態ではないことを示している。

Fig.4に圧縮強度の変化を示した。圧縮強度は、経年とともに上昇傾向にあり、また44年試料では炭化室側の強度が燃焼室側よりも高くなっている。しかし、この結果はFig.3から推定できる気孔の状態だけでは説明できない。例えば、24年P/S試料の燃焼室側は炭化室側よりも相対的に多

volume on both sides. The pore volume on the flue chamber side was less than that on the coke chamber side. Therefore, the texture on the coke chamber side was denser than that on the flue chamber side. On the whole, the 44 year used C/S sample seemed to have a dense tendency.

There were studies about the secular change of pore volume. It was reported¹¹⁾ that the pore volume of the P/S samples was first decreased by the invasion of external chemical compositions, then, after about the 10th year of operation started to increase, but remained nearly constant after 20th years on. It was reported⁸⁾ that the pore volume of the C/S samples had a slight upward trend on the flue chamber side, although the secular change of apparent porosity was small. Further, it was reported¹⁴⁾ half a century ago that the porous texture gradually increased from the coke chamber side toward the flue chamber side, although the closed pore volume was higher in the center part of the brick. They suggested that used bricks became porous with the secular change. However, the present results did not always show that used bricks had a tendency of porous texture.

The change in the compressive strength is shown in Fig.4. The compressive strength showed an upward tendency with the secular change. Moreover, that of the 44 year used samples was higher in the coke chamber side than in the flue chamber side. However, those results cannot be explained from the pore volume considered in Fig.3 only. For example, the compressive strength of the 24 year used sample was higher on the flue chamber side than on the coke chamber side, even though the texture on the flue chamber side was relatively porous. Such characteristics are in good agreement with the report by Hosohara et al.⁸⁾. They explained that network-like tridymite phases spread and increased the strength⁸⁾. Further, Yamaguchi explained that the decrease in the hot strength was able to be suppressed, because low-melting point glass compositions and pores which caused drop in strength were surrounded by tridymite crystals^{15), 16)}. That is to say, it was supposed that the changes in silica bricks

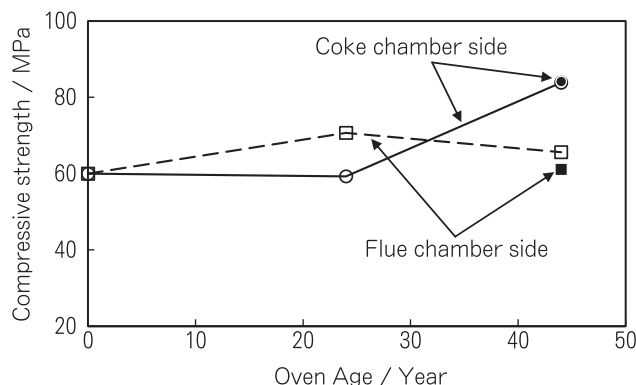


Fig.4 Changes in cold compressive strength. P/S (○, △, □) and C/S (●, ▲, ■) respectively show Pusher and Coke sides.

孔質であるが、強度は逆に燃焼室側の方が高い。以上の特徴は、細原らの報告と整合している⁸⁾。彼ら⁸⁾が指摘する析出したトリジマイト相がネットワーク状に広がることによる強度上昇、さらに、山口^{15), 16)}が指摘する低融点組成物と気孔がトリジマイト結晶に取り囲まれていることで強度低下抑制になっているなどの珪石れんがの微構造変化の特徴が強度上昇に関係していると考えられる。

以上の特性変化を踏まえ、次に微構造変化の特徴を調べてみる。

4. 微構造変化

原れんがにはクリストバライト微晶群からなる粗粒があり (Fig.1), 鉱物構成はトリジマイト約75%, クリストバライト約12%, その他である。

Fig.5に示すように、24年試料、44年試料とも炭

microstructures were related to strength.

The microstructure changes were studied while considering the property changes above,

4. Change in Microstructure

Unused bricks have coarse grains which are composed of many cristobalite fine crystals (as shown in Fig.1). Those mineral phases consist of about 75% tridymite, about 12% cristobalite and others.

As shown in Fig.5, for the both of the 24 year and the 44 year used samples, the tridymite crystal size was small on the coke chamber side and increased from the center part toward the flue chamber side.

On the coke chamber side of the 24 year used sample, cristobalite coarse grains were micronized and converted into tridymite in the peripheral edge region of each grain. However,

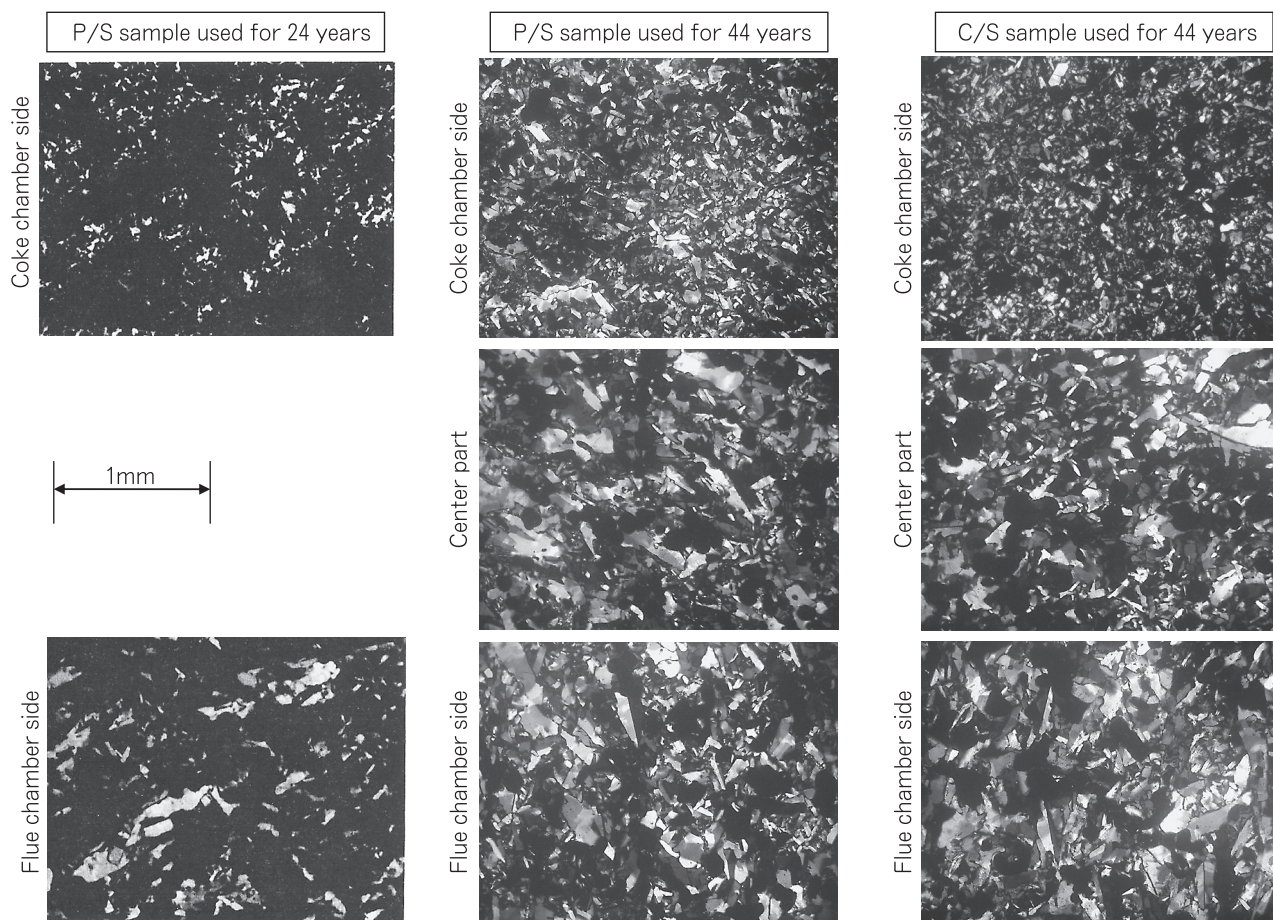


Fig.5 Microstructure of used bricks by polarized microscope in crossed Nicol state. P/S and C/S respectively show Pusher and Coke sides.

化室側のトリジマイト結晶は小さく、中間部、燃焼室側と進むにしたがい、結晶が大きく成長していることがわかる。

24年P/S試料の炭化室側では、クリストバライトの粗粒部分とその周縁より分解し、トリジマイトに変化しているが、その成長は見られない。一方、燃焼室側の粗粒部分は完全に分解し、トリジマイト結晶になっているとともに、結晶成長が認められた。X線回折では、炭化室側にトリジマイト主体、クリストバライト随伴で、極微量のクォーツが認められた。燃焼室側はほとんどトリジマイトに転移しており、他の結晶相は認められなかった。

44年試料はいずれも、X線回折ではほぼすべての SiO_2 がトリジマイトに転移し、他の結晶相は認められなかった。また、Fig.5に示すように、粗粒はいずれにもなく、すべて分解しトリジマイトになっているとともに微粉化結合状態の微構造になっていた。さらに、炭化室側から燃焼室側に進むにしたがい結晶が大きく成長しているが、それは24年試料以上の大きさである。原れんがとの比較もさることながら、24年試料と比べ44年試料はまるっきり別の微構造に変わっていることがわかる。

個々に見ると、44年P/S試料の中間部と燃焼室側のトリジマイトは大きい、大きさにほとんど差はなく、炭化室側でも結晶成長がある程度認められる。この試料はトリジマイトの結晶成長差が小さい試料と言える。一方、44年使用C/S試料の炭化室側のトリジマイト結晶はまだ成長していないが、中間部、燃焼室側に進むにしたがい、結晶が大きくなっている。この試料は逆に、トリジマイトの結晶成長差のある試料と言える。

Fig.6に44年使用C/S試料の熱膨張率曲線を示す。トリジマイトの影響により、原れんがよりも高温での熱膨張率が低下している。また、燃焼室側の方が炭化室側よりも熱膨張率の低下が大きく、結晶の大きさの違いが影響している可能性が考えられる。

以上のように、44年試料はほぼ全体がトリジマ

イトの結晶成長は確認できない。一方、燃焼室側の粗粒は微粉化され完全にトリジマイトに転化した。炭化室側の粗粒は分解し、トリジマイト結晶に成長しているが、その成長は確認できない。また、燃焼室側の粗粒は完全に分解し、トリジマイト結晶に成長しているとともに、結晶成長が認められた。X線回折では、炭化室側にトリジマイト主体、クリストバライト随伴で、極微量のクォーツが認められた。燃焼室側はほとんどトリジマイトに転移しており、他の結晶相は認められなかった。

For all of the 44 year used samples, it was confirmed by X-ray diffraction that almost all SiO_2 minerals were converted into tridymite and did not show other crystal phase. Further, as shown in Fig.5, coarse grains in the whole brick disappeared because of being completely micronized. The microstructure of samples was converted into tridymite phase and seemed to be formed by fine grains bound with each other. Moreover, the crystal size which became large from the coke chamber side toward the flue chamber side was larger than that of the 24 year used samples. The microstructure of the 44 year used samples was completely different from not only that of the unused bricks but also that of the 24 year used bricks.

In detail, for the 44 year used P/S sample, the tridymite size in the center part was little different from that on the flue chamber side, although it was large. The crystals slightly grew on the coke chamber side. The difference in tridymite crystal growth was small in this sample. On the other hand, tridymite still did not grow in the coke chamber side of the 44 year used C/S sample, although the crystal size became large from the coke chamber side toward the flue chamber side. The difference in tridymite crystal growth was large in this sample.

The thermal expansion behavior of the 44 year used C/S sample is shown in Fig.6. The generated tridymite made the thermal expansion ratio of the sample lower than that of the unused bricks. Further, that in the flue chamber side was lower than that in the coke chamber side. The crystal size is considered to have

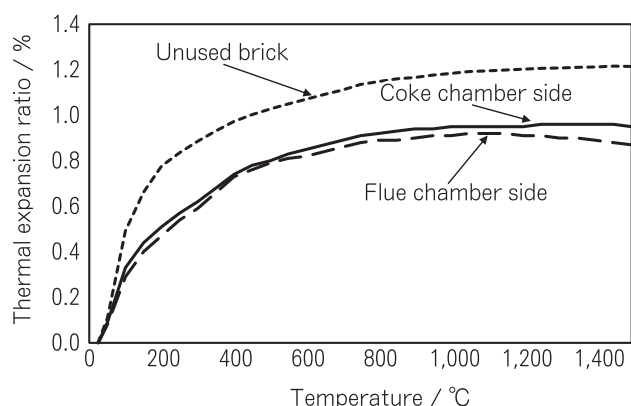


Fig.6 Thermal expansion behavior of the 44 years used brick.

イト結晶になっていること、および、その状態が異なっていることが分かった。しかし、従来の使用後解析報告では、燃焼室側はほぼトリジマイトに転移しているが、炭化室側にはクリストバライトが残っている例が多かった^{8), 11), 14), 17)}。本解析結果はめずらしい例と言える。

次に、Fig.7に44年使用試料の反射電子像を示す。いずれの試料にも低融点組成物と丸みを帯びた不規則な気孔が認められる。低融点組成物はSi-Ca-Al-Fe-O系であり炭化室側、中間部に多く、燃焼室側に少ないように見える。低融点組成物の高温から低温への移動集積が起こっている¹⁴⁾可能性があるが、Fig.2の結果からは予想できない。しかし、燃焼室面のごく近傍に低融点組成物があり見られないこと、全体に低融点組成物が燃焼室面から炭化室面に至るライン上にほぼ沿っている傾向が見える。

P/S試料の炭化室面近傍を詳しく見ると、Fig.7の拡大図に示すように、炭化室面近傍には、1 μ m以下の粒鉄状のものが認められた。れんが内にこのように粒鉄になって侵入していると考えられる。さらに、中間部拡大図には輝度の高い低融点組成物があるが、これはFeO成分の多い組成物になっている。粒鉄がれんが内奥に進むに従い、他成分との間で低融点組成物をつくるものと考えられる。

なお、長期使用によって、低融点組成物および

affected the thermal expansion ratio.

As described above, we found that almost all the 44 year used samples were converted into tridymite of which the state differed with each sample. However, many previous reports^{8), 11), 14), 17)} showed that the samples were converted into tridymite on the flue chamber side and left cristobalite on the coke chamber side. The present report may be an asset.

The reflective electron images of the 44 year used samples are shown in Fig.7. Every sample had a low-melting point glass composition and pores which had irregular and rounded shapes. There seemed to be a lot of low-melting point glass compositions which were Si-Ca-Al-Fe-O based on the coke chamber side and the center part and to be not much on the flue chamber side. There was a report¹⁴⁾ that the low-melting point glass compositions moved and got together from the high to low temperature region. The report was not based on Fig.2, but it became evident that not as many low-melting point glass compositions were confirmed in close proximity to the flue chamber side surface and seemed to leave traces along lines drawn from the flue chamber side surface to the coke chamber side surface.

Taking a closer look at the vicinity of the coke chamber side, granular metal iron like materials with diameters of 1 micron or less were confirmed, as shown in the expansion view in Fig.7. Metal iron may penetrate into silica bricks in such a form. Moreover, low-melting point glass compositions with high brightness, which contained a large quantity of FeO component, were found out in expansion view of the center part. It was supposed that granular metal irons formed low-melting point glass compositions by reacting with other components with advancing into the inner of bricks.

The present results coincide with the indication that the microstructure of the long used bricks was completely converted to tridymite crystals which surrounded the low-melting point glass compositions and pores.

5. Summary

The changes in properties and microstructures

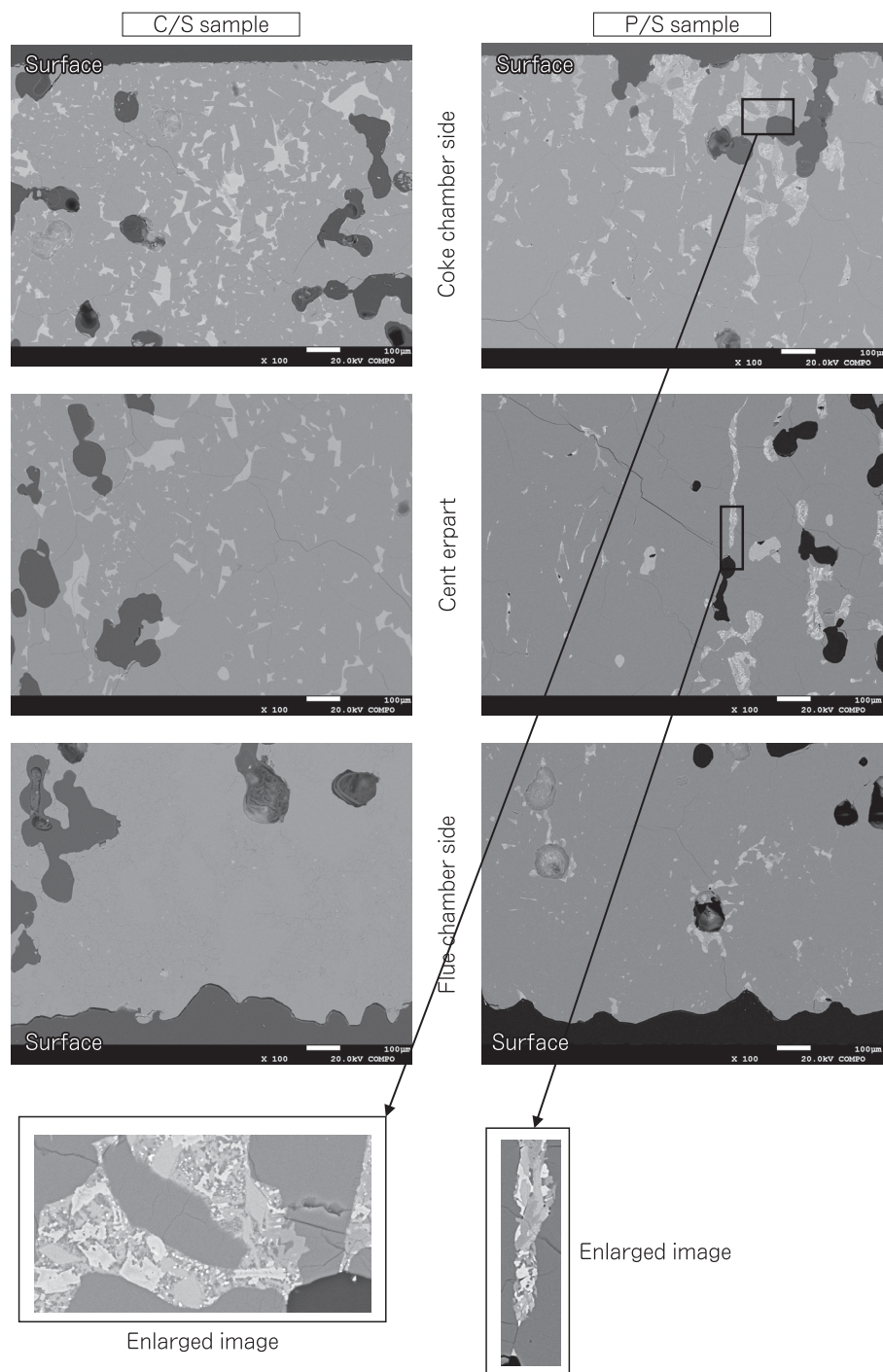


Fig.7 Reflective electron images of the 44 year used brick.

気孔がトリジマイトに閉じ込められた微構造になることは^{15), 16)}, 本解析結果でも伺えた。

5. 結び

当社の44年使用の緻密質珪石れんがSCDの特性、微構造変化を原れんが、24年使用れんがと比

of -SCD brand- 44 year used dense silica bricks produced in Shinagawa Refractories Co., Ltd., were studied by comparison with unused bricks and 24 year used bricks. The following points were clarified.

- (1) The Al_2O_3 content of the minor components in the bricks increased by way of secular

較して調べ、以下を知ることができた。

- (1) れんが内の微量成分である Al_2O_3 値は経年の途中から増加し、 Fe_2O_3 は経年とともに増加していた。
- (2) P/S試料は多孔質化を経て44年には原れんがの気孔量状態に、C/S試料は44年目では緻密質の状態になっていた。
- (3) 圧縮強度は、必ずしも気孔率では説明できないが、経年とともに高くなる傾向を示した。
- (4) 24年試料の炭化室側にはまだクリストバライト粗粒が残っていたが、44年では、P/S試料、C/S試料とも炭化室側、燃焼室側等の部位に関係なく、クリストバライト粗粒が無くなり微粉化結合状態を示していた。
- (5) 44年試料では、ほぼ全体がトリジマイト結晶であり、概ね結晶の大きさも24年試料よりは大きくなっていた。しかし、試料内の結晶の大きさは試料採取部位によって差があり、C/S試料には差があり、P/S試料の差は小さかった。
- (6) 低融点組成物、丸みを帯びた気孔が認められ、それらがトリジマイト粒間に閉じ込まれた状態になっていた。
- (7) $1\mu\text{m}$ 以下の粒鉄が炭化室面から侵入し、れんが奥で低融点組成物をつくっていることが推定された。

changes and the Fe_2O_3 content increased with those secular changes.

- (2) The P/S samples became porous and went back to the porous level of unused bricks after 44 years. The C/S samples seemed to have a dense tendency after 44 years.
- (3) The compressive strength increased with the secular changes, although the pore volume was always unrelated to the increase in the compressive strength.
- (4) The 24 year used samples still had coarse grains with cristobalite phase on the coke chamber side. However, the coarse grains disappeared in all parts of the 44 year used P/S and C/S samples in spite of being one coke chamber side or flue chamber side, and seemed to be micronized, turning into a binding of fine grains.
- (5) Almost all minerals in the 44 year used samples were converted into tridymite crystals which were already larger than those in the 24 year used samples. However, the difference in the crystal sizes was large in the C/S samples and small in the P/S samples.
- (6) Low-melting point glass compositions and round and irregular pores which were surrounded by tridymite were confirmed.
- (7) It is supposed that granular metal irons with diameters of 1 micron or less formed the low-melting point glass compositions by reacting with other components when they advanced into the depths of the brick.

References

- 1) K. Kawasaki and M. Ogasawara : Shinagawa Technical Report, 2, 33-50 (1955).
- 2) S. Itagaki : Dai179kai Nishiyama Kinen Gijutsu Kouza, Iron and Steel Institute of Japan (2003) pp.37-47.
- 3) S. Hosohara, H. Matsunaga and Y. Fukushima : CAMP-ISIJ, 25, 932 (2012).
- 4) M. Kitao and H. Inamasu : CAMP-ISIJ, 26, 772 (2013).
- 5) T. Yamada, M. Honma and Y. Fukushima : CAMP-ISIJ, 26, 773 (2013).
- 6) Y. Kimura, K. Masaki, A. Dobashi, H. Kaku and S. Kobayashi : CAMP-ISIJ, 27, 628 (2014).
- 7) H. Nishinaka : CAMP-ISIJ, 15, 61 (2002).
- 8) S. Hosohara, H. Matsunaga and H. Fukushima : Dai102kai Seiren-you Taikabutsu Senmon Iinkai Houkokushuu, Technical Association of Refractories, Japan (2012) pp.1-8.
- 9) I. Shimoyama, S. Itagaki, H. Fujimoto and H. Sumitani : CAMP-ISIJ, 15, 77 (2002).
- 10) I. Shimoyama and T. Yamamoto : JFE Giho, 22, 16-19 (2008).

- 11) Y. Naruta and H. Ueda : Taikabutsu, **51** [8] 459-466 (1999).
- 12) K. Kasai and Y. Tsutsui : Shinnittetsu Giho, **388**, 54-61 (2008).
- 13) K. Sonoda, M. Tanno, K. Tabata, M. Shibuno, N. Ayuzawa and T. Fujiwara : Shinagawa Technical Report, **25**, 29-36 (1981).
- 14) Y. Sano, T. Hayashi and M. Shibuno : Shinagawa Technical Report, **11**, 3-18 (1965).
- 15) A. Yamaguchi : Taikabutsu, **61** [3] 133 (2009).
- 16) A. Yamaguchi : Taikabutsu, **62** [1] 2-6 (2010).
- 17) M. Yoshida, Y. Hoshiyama, A. Yamaguchi, H. Taira, K. Kasai and T. Matsui : Taikabutsu, **61** [3] 134 (2009).