

スピネル含有樋材の長期使用における劣化損傷について

The Deterioration and Damage of Trough Castables Containing Alumina-Magnesia Spinel due to Long-Term Use

影 山 達 也^{*1}
Tatsuya KAGEYAMA

北 村 匡 譜^{*2}
Masatsugu KITAMURA

野 上 尚 洋^{*2}
Yoshihiro NOGAMI

飯 田 貴 志^{*3}
Takashi IIDA

Abstract

Al₂O₃-SiC-C castables are used in metal line castables for the blast furnace main trough and Al₂O₃-SiC-C castables containing spinel are used mainly these days to obtain high durability. However, the latter have the problem that when they are used for a long term as base castables in the main trough, they deteriorate significantly due to the effect of spinel addition. We investigated deterioration due to the effect of spinel addition and came to the following conclusion: It is highly possible that the causes for deterioration are as follows. MgO diffuses into the matrix from the spinel grains, accelerates SiC oxidation, generates a low-melting point compound and also regenerates spinel.

1. はじめに

高炉樋用耐火物として、Al₂O₃-SiC-C質流し込み材が広く使用されている。樋の中でも主樋は最も大きく、損傷が著しい樋であるが、高耐用化を図るため、スラグラインとメタルラインに異なる材質を施工するゾーンドライニング施工が一般に行われている。スラグライン材質には耐スラグ性の高い高SiC質流し込み材が、また、メタルライン材質は高炉スラグと溶銑に対する耐食性を考慮し、SiCを約15%添加したAl₂O₃-SiC-C質流し込み材が使用されている。メタルラインでは更なる高耐食性の要望から、スピネルを含有したAl₂O₃-SiC-C質流し込み材が現在主に使用されている。しかし、スピネルを含有したAl₂O₃-SiC-C質流し込み材は、主樋において母材として長期間使用された場合、スピネル添加の影響と考えられる劣化損傷が大きくなるという問題がある。

1. Introduction

Al₂O₃-SiC-C castables are the most widely used product for the blast furnace trough. The main trough is the biggest of all and quite susceptible to deterioration. The main trough is generally constructed by zoned lining installation (the quality of materials in slag line and metal line are different) to increase durability. Hi-SiC castables are adopted for the slag line because SiC has high corrosion resistance to blast furnace slag. On the other hand Al₂O₃-SiC-C castables (SiC content about 15%) are adopted for the metal line, in consideration of corrosion resistance to blast furnace slag and pig iron. Moreover, Al₂O₃-SiC-C castables containing spinel are mainly used in the metal line these days to develop corrosion resistance. However, the problem with Al₂O₃-SiC-C castables containing spinel is

*1 技術研究所 第2研究グループ チームリーダー Team Manager, Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

*2 技術研究所 第2研究グループ 主任研究員 Managing Research Engineer, Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

*3 技術研究所 第2研究グループ Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

Table 1 Mix composition ratio of test specimens / mass%

	Alumina based material	Spinel based material
Fused spinel	—	65
Fused alumina	81	16
SiC	15	15
C	2	2

今回劣化損傷メカニズムの検討を行ったので、以下に報告する。

2. 実験

2. 1 供試試料

供試試料の配合組成をTable 1に示す。骨材に電融 Al_2O_3 を使用したものと、電融スピネルを使用したものの2種の試作品を使用した。スピネル系材料のスピネル粒度は0.3mm以上とし Al_2O_3 と置換した。供試試料にはTable 1の他にシリカ超微粉、粘土、またバインダーとしてアルミナセメントを一定量添加した。

2. 2 実験方法

配合した試料を万能ミキサーに入れ、所定量の水を加え混練し、テーブルバイブレーター上で振動を掛けなが

that when they are used for a long term as base castables in the main trough, they deteriorate significantly due to the effect of spinel addition.

We studied the deterioration mechanism in this report as follows.

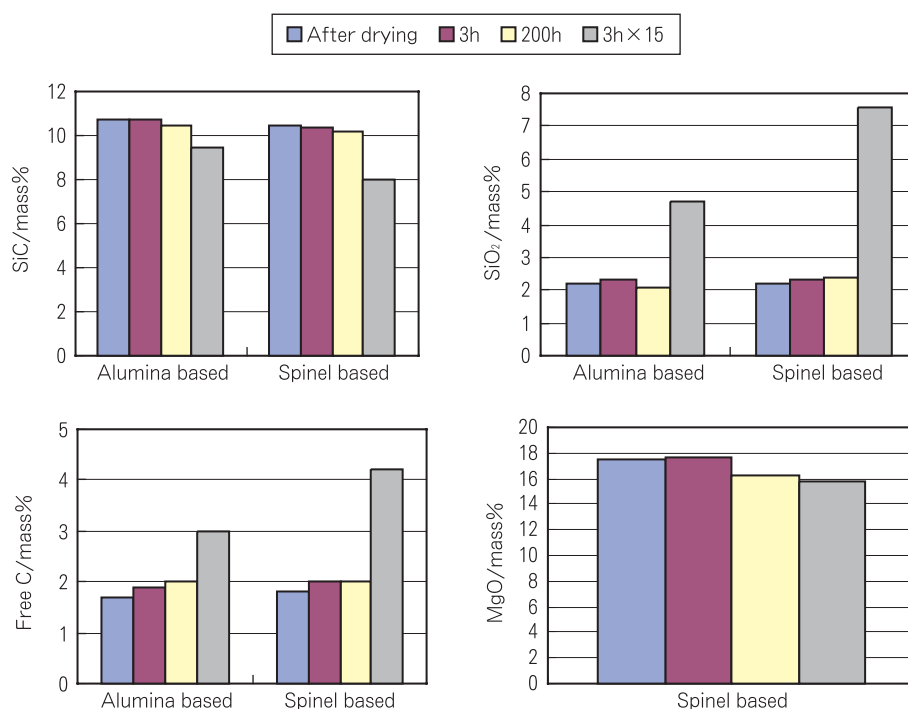
2. Experiment

2. 1 Test specimen

Table 1 shows the mix composition ratio of the test specimens. We tried two kinds of castables, one containing fused alumina and the other fused spinel as coarse grain. The grain size of the spinel in the spinel based material which was substituted for the alumina was more than 0.3mm. Silica super-fine powder, clay and alumina cement were added to all the specimens at a constant amount.

2. 2 Experimental procedure

The mix compounds were mixed in a mixer with a fixed amount of water and cast in a $40 \times 40 \times 160$ mm mold vibrated on a table vibrator. After curing for 24 hours, the specimens were taken out of the mold and dried at 105°C for 24 hours. Then they were packed in a coke breeze in a container and heated at 1500°C for 3 hours, 200 hours and fifteen 3

**Fig. 1** Chemical composition after drying and heating.

ら40×40×160mmの金枠に鋳込んで試験片を作製した。24h養生後、脱枠し105℃で24h乾燥した。その後容器に試験片を入れ、コークスブリーズで充填し、1500℃でそれぞれ3h加熱、200h加熱、3h×15回繰り返し加熱を行い、化学成分、X線回折の測定及び、ミクロ組織観察を実施した。

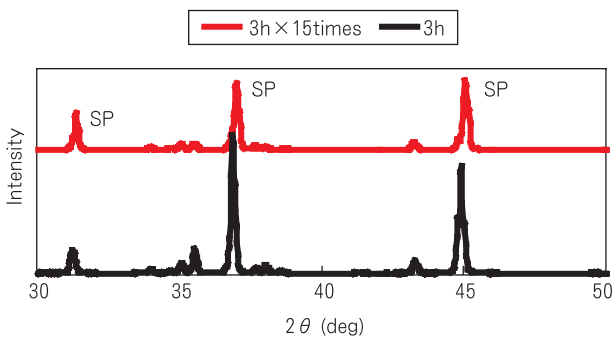


Fig. 2 X-ray diffraction after heating.

hour heats, respectively. We measured the chemical composition, X-ray diffraction and also observed the micro composition.

3. Experimental Results

3. 1 Chemical composition

The results for chemical composition after drying and heating are shown in Fig.1. The amount of SiC, SiO₂, Free C after 3 hours and 200 hours of heating

Table 2 Ratio of alumina and magnesia content in spinel

	Spinel based material	
	3h	3h × 15 times
D-value	2.0171	2.0111
Lattice constant	8.0684	8.0444
Ratio of alumina content (%)	74.38	78.04
Ratio of magnesia content (%)	25.62	21.96

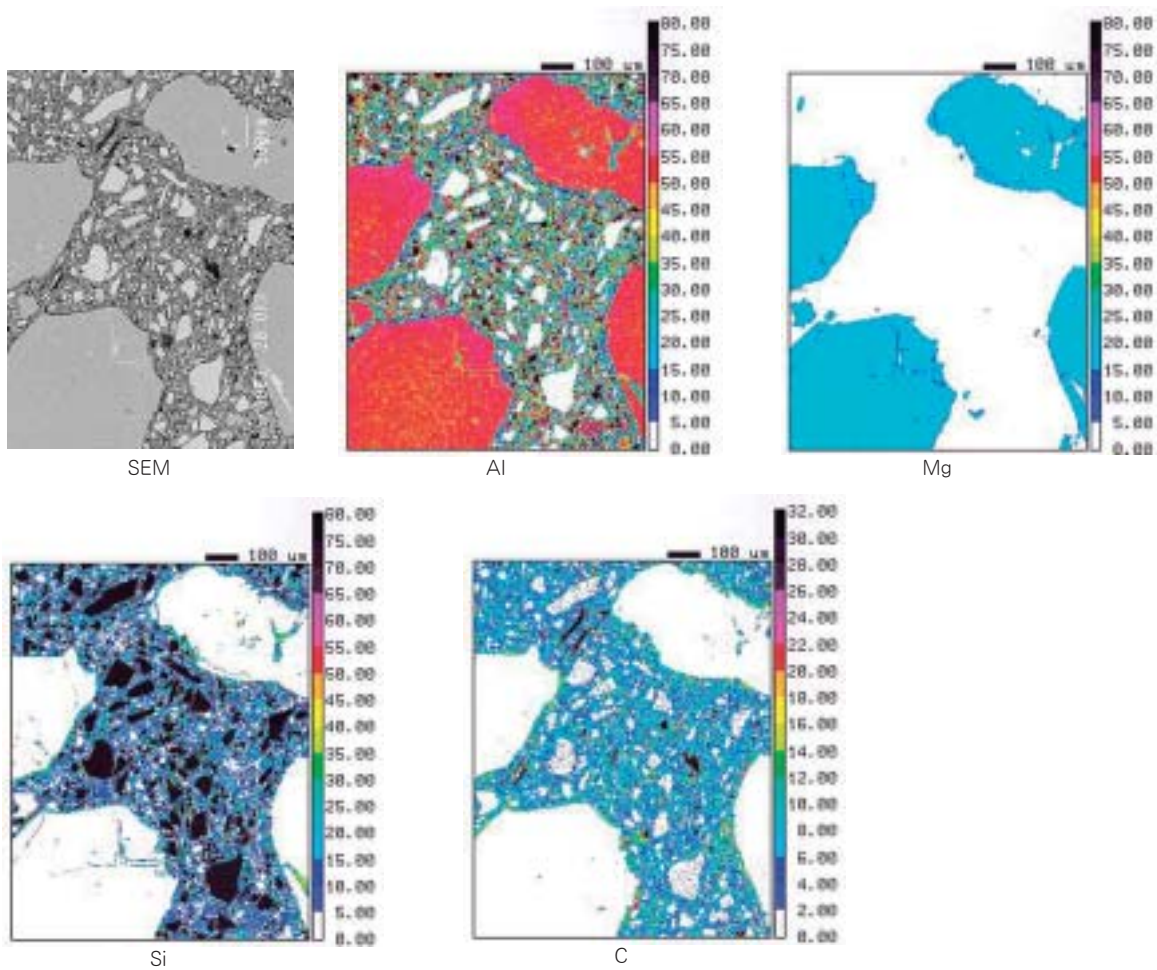


Fig. 3 EPMA analysis of spinel based material after one 3 hour heat.

3. 実験結果

3.1 化学分析

乾燥後、加熱後の化学分析結果をFig. 1 に示す。アルミナ系、スピネル系とも乾燥後から3 h, 200h加熱後でSiC, SiO₂, Free C量の変化は小さいが、3 h×15回繰り返し加熱後はSiCが減少し、SiO₂, Cが増加しており、特にスピネル系ではその変化が大きい。スピネル系は乾燥後と比べ 200h加熱後、3 h×15回繰り返し加熱後でMgOが減少している。

化学分析結果よりスピネル系3 h×15回繰り返し加熱後は何らかの組織の変化が起こっているのではないかと考え、比較試料としてスピネル系3 h加熱後のサンプルを用い、X線回折、ミクロ組織観察を行った。

the alumina based and spinel based materials was almost the same as that just after drying, but the amount of SiC decreased and the amount of SiO₂ and free C increased after fifteen 3 hour heats, especially in the spinel based material the amount of change was large. The amount of MgO after 200 hour heats and fifteen 3 hour heats in the spinel based material decreased from that which was only dried.

These results suggest that the composition apparently changed after fifteen 3 hour heats in the spinel based material. Therefore, we compared the X-ray diffraction and observed the micro composition for the specimens after fifteen 3 hour heats and after one 3 hour heat.

3.2 X-ray diffraction

The results for X-ray diffraction after heating

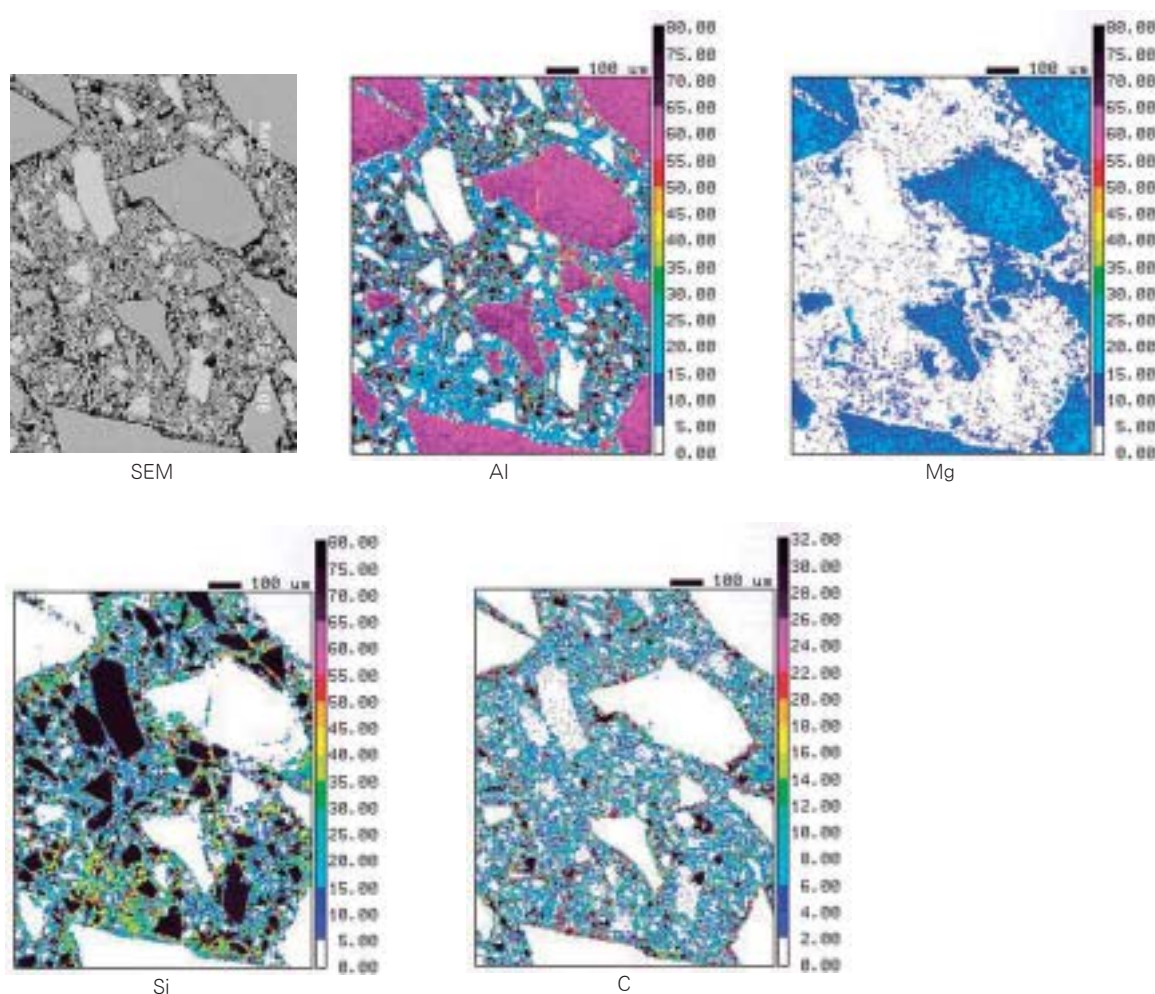


Fig. 4 EPMA analysis of spinel based material after fifteen 3 hour heats.

3.2 X線回折

加熱後のX線回折結果をFig. 2に示す。3 h加熱後と3 h×15回繰り返し加熱後を比較すると、スピネルのピークの位置がずれていることがわかった。スピネルの格子定数からスピネル中の Al_2O_3 、 MgO 含有率を算出した^{1),2)}。その結果をTable 2に示す。3 h×15回繰り返し加熱後はスピネルがアルミナリッチな組成になっているものと考えられる。

3.3 組織観察

組織の状態を調査するためEPMA組織観察を行った。その結果をFig. 3, 4に示す。3 h加熱後ではマトリックスは緻密な組織をしているが、3 h×15回繰り返し加熱後は空隙が多く認められた。また、3 h加熱後では MgO の拡散はほとんど認められないが、3 h×15回繰り返し加熱後はスピネル粒子から MgO がマトリックス中へ拡

散はFig. 2に示す。When compared the position of the spinel peaks of the one time 3 hour heated specimen and the fifteen time 3 hour heated specimen were not the same. We calculated the ratio of Al_2O_3 and MgO content in the spinel from lattice constant.^{1),2)} The results are shown in Table 2. It would appear that the spinel of the specimen heated for 3 hours fifteen times had an Al_2O_3 -rich composition.

3.3 Observation of composition

We observed the composition by EPMA to investigate the condition. The results are shown in Fig. 3, 4. The matrix had a dense composition after one 3 hour heat, but after fifteen 3 hour heats had a lot of vacancies. MgO diffused into the matrix from spinel grains after fifteen 3 hour heats, though it did not after one 3 hour heat.

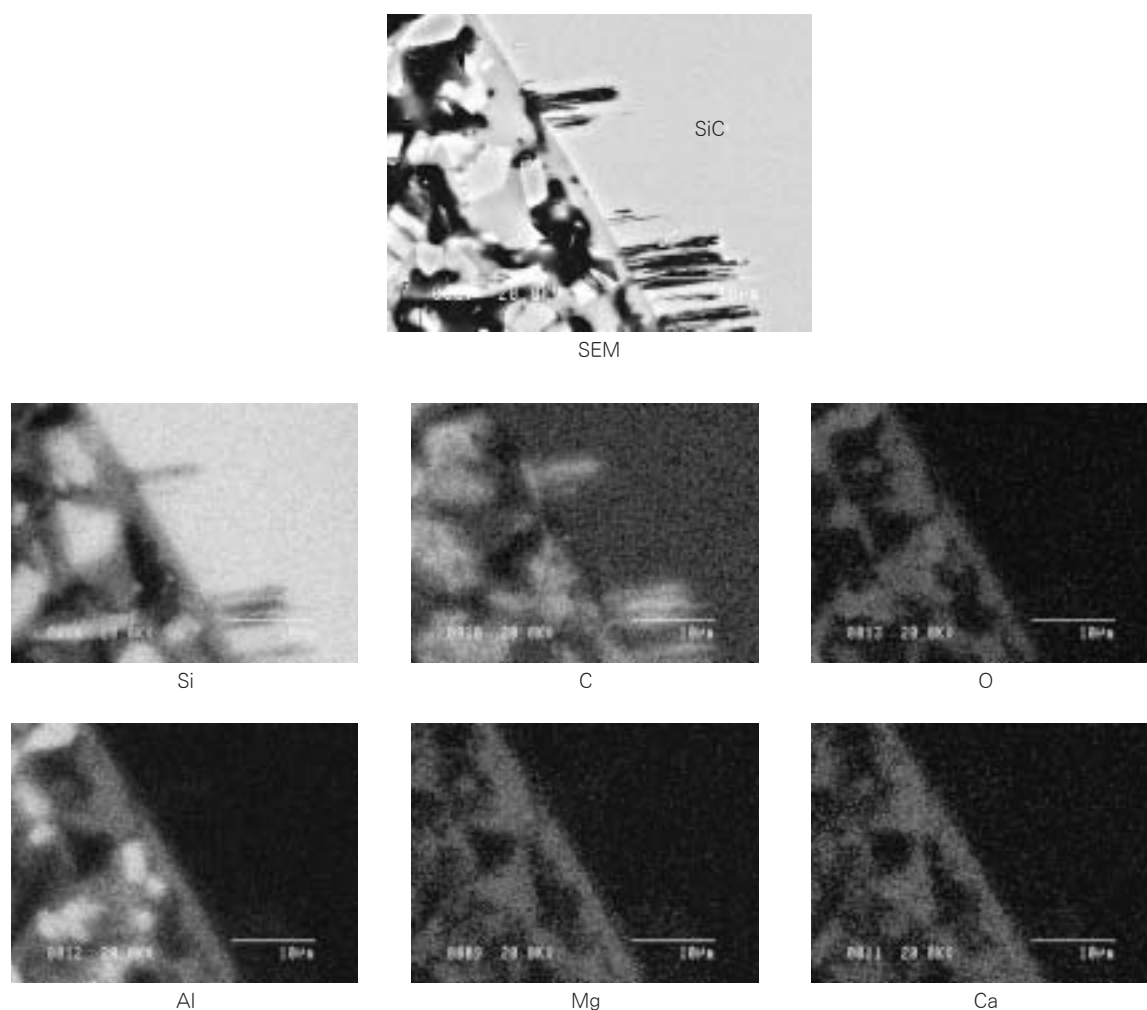


Fig. 5 EPMA analysis of SiC particle after fifteen 3 hour heats.

散しているのが認められた。

3h×15回繰り返し加熱後のSiC粒子のマイクロ組織観察結果をFig. 5に示す。SiCが櫛状に損傷しており、SiC粒子とマトリックス境界にはAl, Mg, Si, Ca, O成分が存在する低融物が生成していることが確認された。

3h×15回繰り返し加熱後のスピネル粒子のEPMA観察結果をFig. 6に示す。スピネル粒子とマトリックス境界にはAl, Mg, Si, Ca成分が存在する低融物が生成している（SEM写真中の赤枠内）こと、また、スピネル粒子は中央部に比べ、粒界側はアルミナリッチな組成になっていることが確認された。

倍率を上げ、マトリックスのマイクロ組織観察を行った。その結果をFig. 7に示す。流し込み材中のスピネル添加粒度は0.3mm以上であるにもかかわらず、微細なスピネルが確認された。2次スピネルが生成した可能性が考えられる。

The observation results for fine SiC particle after fifteen 3 hour heats are shown in Fig.5. It is clear that SiC deteriorated to a jagged pectinate condition and a low-melting point compound consisting of Al, Mg, Si, Ca, O components were generated at the boundary of SiC particles and matrix.

The EPMA observation results for spinel grain after fifteen 3 hour heats are shown in Fig.6. It is discernible that a low-melting point compound consisting of Al, Mg, Si, Ca components was generated at a boundary of spinel grain and matrix (inside a red circle in SEM photograph). Moreover, the spinel grains had an Al_2O_3 -rich composition on the spinel grain boundary, compared with the central parts.

We increased the magnification of the microscope to examine the matrix composition. The results are shown in Fig.7. Fine spinel is discernible, though

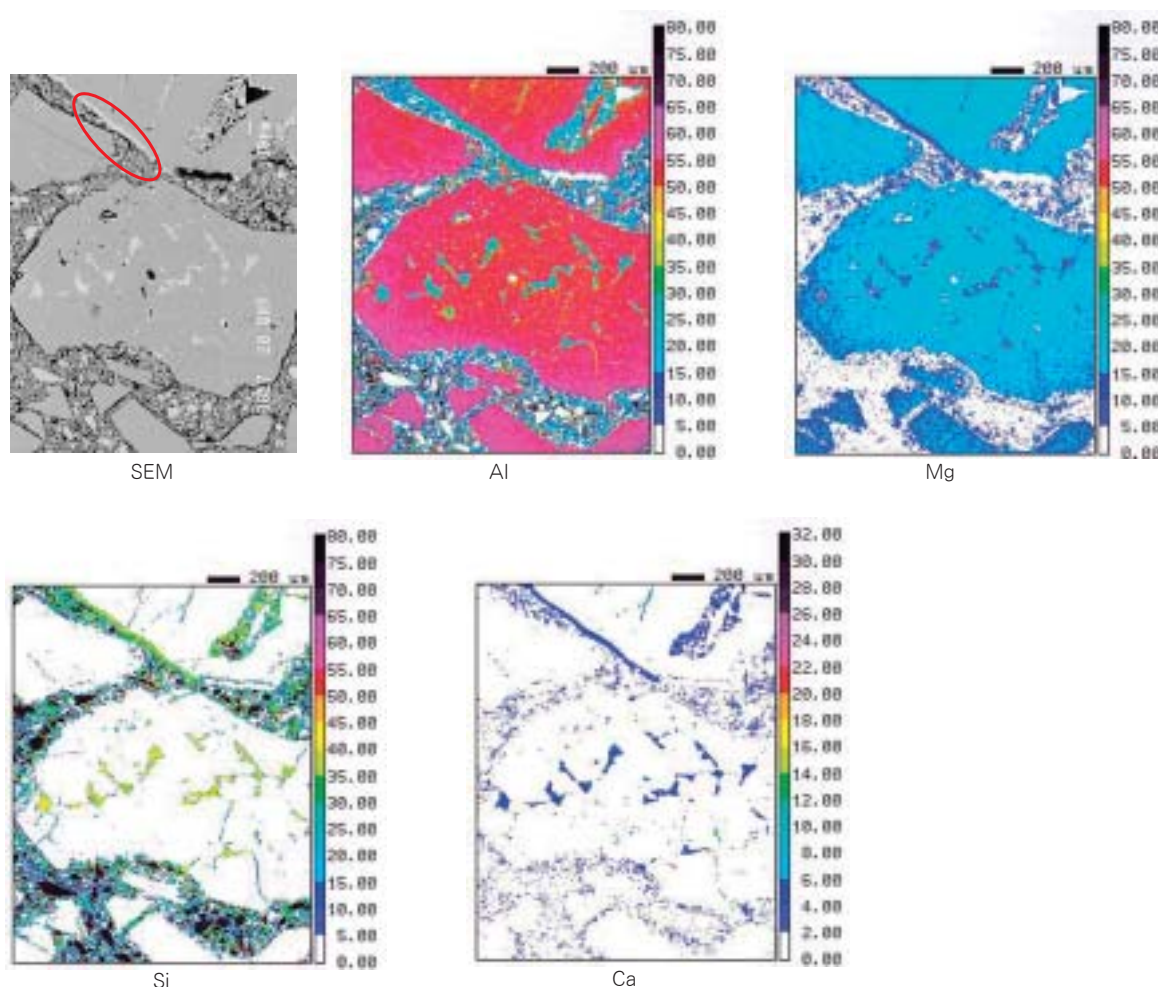


Fig. 6 EPMA analysis of spinel grain after fifteen 3hour heats.

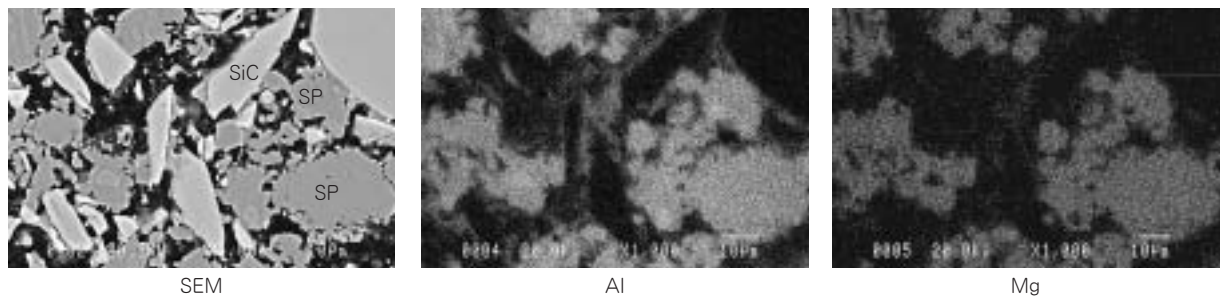


Fig. 7 EPMA analysis of matrix in spinel based material after fifteen 3 hour heats.

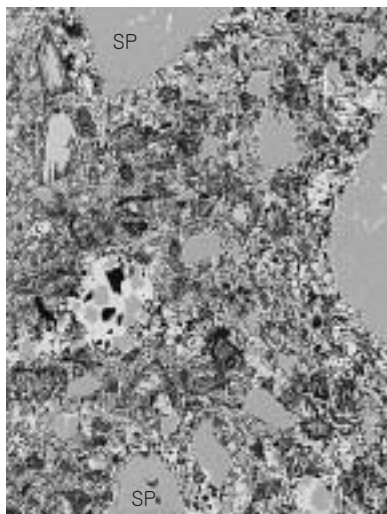


Fig. 8 Microphotograph of used castable.

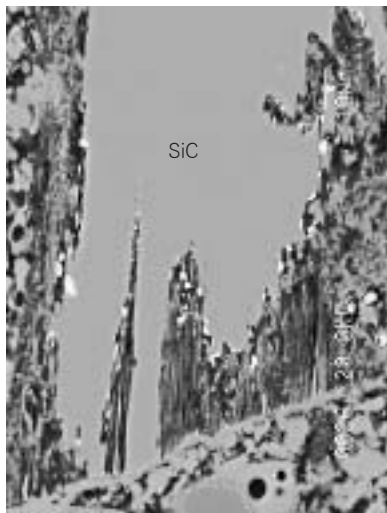


Fig. 9 SiC deterioration.

4. 実炉使用結果

実炉において60万t使用したサンプルを用い、スピネル含有極材がラボテストと同様の損傷が起こっているか

Table 3 Chemical composition before and after use / mass%

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SiC	C
Before use	3.2	69.0	10.5	13.5	2.4
After use	15.1	59.0	10.0	5.1	9.8

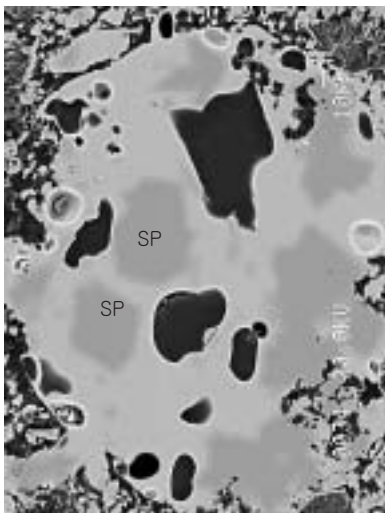


Fig.10 Around spinel grain.

the grain size of the spinel in castable is more than 0.3mm. That means a possibility of spinel regeneration.

4. Results for Actual Use at an Actual Furnace

We wanted to confirm if the trough castable containing spinel used for 600kt pig iron throughput had the same deterioration as that we discovered in the experiment.

The results for the chemical composition before use and after use are shown in Table 3. The amount of SiC decreased and that of SiO₂ and free C after use increased.

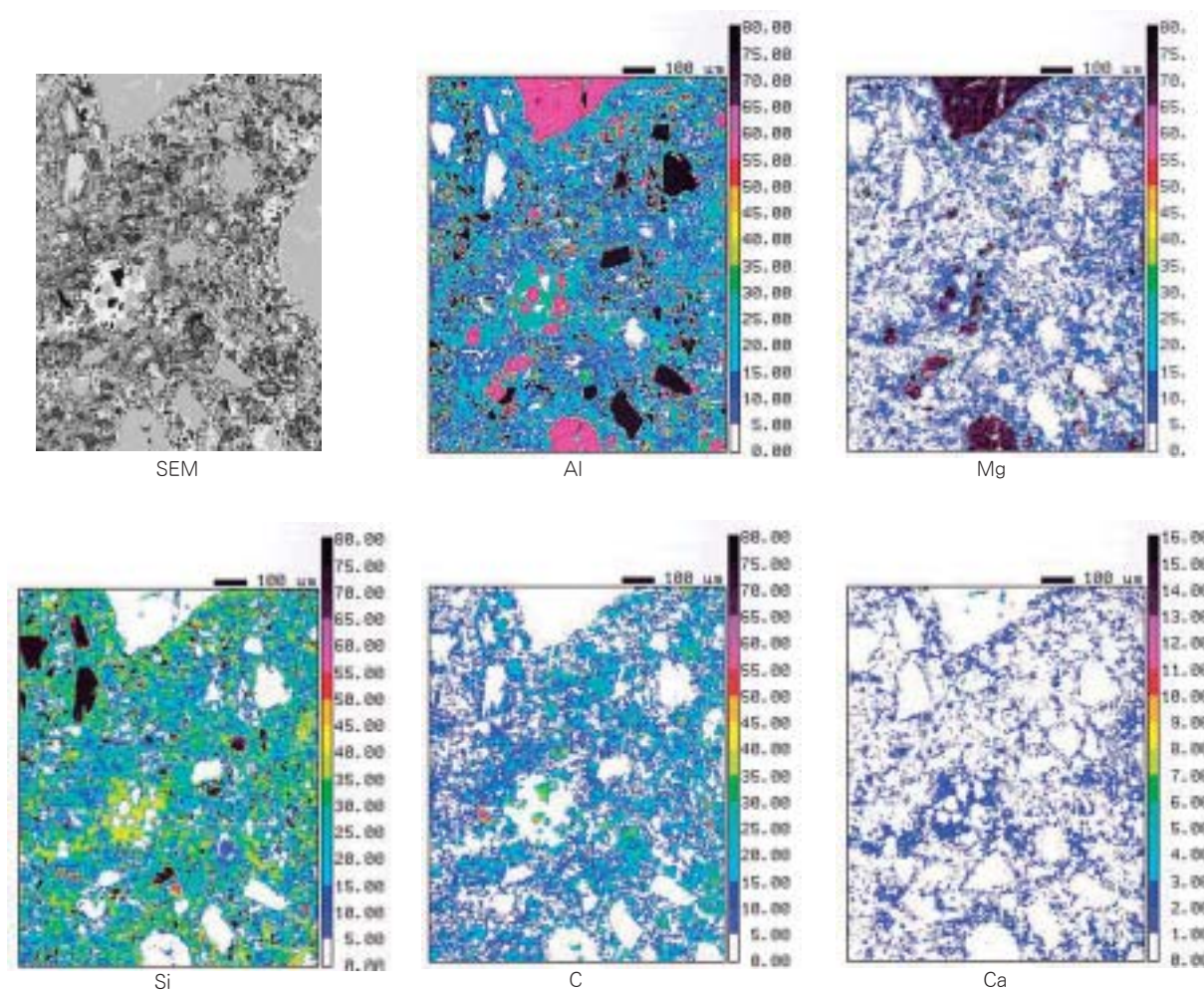


Fig.11 EPMA analysis of used castable.

調査した。使用前後の化学分析結果をTable 3 に示す。使用前と比べて使用後はSiCが減少し、 SiO_2 、Cが増加している。

EPMA解析結果をFig. 8 ～11に示す。SiCが櫛状損傷 (Fig. 9) していること、スピネル粒子周辺にAl, Mg, Si, Ca成分が存在する低融物が生成 (Fig.10) していること、スピネル粒子からMgOの拡散 (Fig.11) が確認された。

倍率を上げマトリックスのミクロ組織観察を行った。その結果をFig.12に示す。流し込み材中のスピネル添加粒度は1 mm以上であるにもかかわらず、微細なスピネルが確認された。2次スピネルを生成した可能性が考えられる。

The results for EPMA analysis are shown in Fig.8～11. SiC deteriorated to a jagged pectinate condition (Fig.9), a low-melting point compound consisting of Al, Mg, Si, Ca components was generated around the spinel grains (Fig.10) and MgO diffused into the matrix from the spinel grains (Fig.11).

We increased the magnification of the microscope to check the matrix composition. The results are shown in Fig.12. Fine spinel is discernible, though the grain size of the spinel in the castable is more than 1mm suggesting a possibility of spinel regeneration.

5. Discussion

(1) We studied the deterioration mechanism of trough castables containing spinel used for a long term. The results are that the amount of SiC

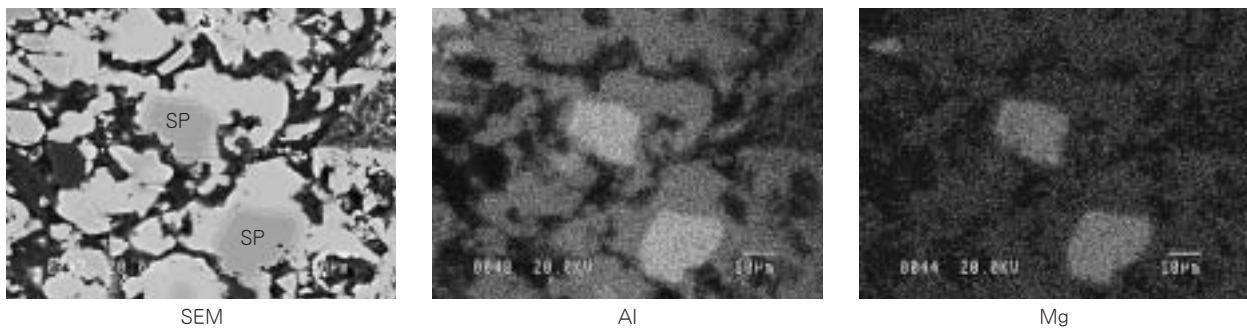


Fig.12 EPMA analysis of matrix in used castable.

5. 考 察

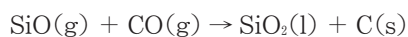
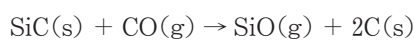
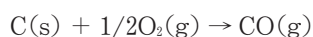
(1) スピネル含有極材が長期間使用された場合の劣化損傷メカニズムについて検討を行った。その結果、SiCが減少し、SiO₂の生成量が多いこと、SiCやスピネル周辺にAl, Mg, Si, Ca, O成分が存在する低融物が生成していること、また、2次スピネルが生成している可能性があることなどから、以下のように劣化損傷メカニズムを推定した。

①SiC, スピネルのマトリックス境界部等でAl, Mg, Si, Ca, O成分が存在する低融物の生成により焼結が進行した。繰り返し加熱, 冷却されることにより, 健全部と焼結部で組織ギャップを生じた³⁾。

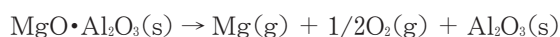
②SiO₂や2次スピネルの生成により体積膨張し, 組織変化を引き起こした。

(2) スピネル含有極材はスピネルからMgOがマトリックス中へ拡散していることが確認された。このMgOがSiCの酸化を促進した可能性が考えられる。SiCの酸化促進メカニズムを以下のように推定した³⁾⁻⁶⁾。

1)還元雰囲気下: SiCの継続酸化

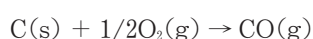


2)スピネル粒子からMg(g)が発生



3)SiCの酸化促進

①CO(g)を供給しSiCの酸化をさらに促進。



②SiO(g)を酸化しSiCの酸化をさらに促進。



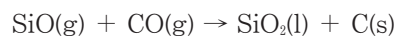
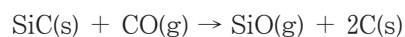
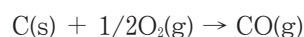
decreased and that of SiO₂ increased, a low-melting point compound consisting of Al, Mg, Si, Ca, O components was generated around the SiC particles and spinel grains, and spinel had a possibility of regeneration. Then we estimate deterioration mechanism to be as follows.

①Sintering at the boundary parts of matrix-SiC and matrix-spinel progressed due to generation of the low-melting point compound consisting of Al, Mg, Si, Ca, O components. Repeated heating and cooling caused a gap between non sintered and sintered parts³⁾ in the composition.

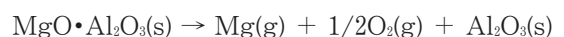
② SiO₂ generation and spinel regeneration caused volume expansion and composition change.

(2) MgO diffused into the matrix from the spinel grains in the trough castables containing spinel for a long term. There is a possibility that MgO accelerated SiC oxidation. We estimated the mechanism for SiC oxidation to be as follows³⁾⁻⁶⁾.

1)Under reduction atmosphere : Active oxidation of SiC

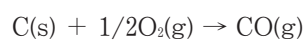


2)Mg(g) evaporates from the spinel grains



3)Acceleration of SiC oxidation

①CO(g) is supplied and accelerates SiC oxidation.



②SiO(g) is oxidized and accelerates SiC oxidation.



(3) The specimen of trough castables containing spinel, heated fifteen times at 1,500°C for 3 hours

- (3) スピネル含有榧材において、還元雰囲気下1,500℃で3h×15回繰り返し加熱したサンプルは実炉で長期間使用されたサンプルの損傷形態にほぼ近い結果が得られ、実炉使用を評価する上で有効な手法だと考えられる。

6. まとめ

- (1) スピネル含有榧材が長期間使用された場合の劣化損傷メカニズムについて検討を行った。その結果、スピネル粒子からMgOが拡散し、SiCの酸化促進、低融物の生成、2次スピネルの生成等を引き起こすことが、組織劣化の要因となっている可能性が考えられる。
- (2) 繰り返し加熱試験は、実炉において長期間使用された結果とほぼ近い評価が得られる試験方法の1つとして有効だと考えられる。

under a reduction atmosphere, deteriorated almost in the same way as castable used for a long term at an actual furnace. This test is one of the most effective methods to evaluate use at an actual furnace.

6. Conclusion

- (1) We studied the deterioration mechanism of trough castables containing spinel used for a long term. It is highly possible that the following reaction causes deterioration of composition : MgO diffuses into the matrix from the spinel grains and causes acceleration of SiC oxidation, generation of a low-melting point compound and spinel regeneration.
- (2) The test of repeated heatings is one of the most effective experimental methods, obtaining almost the same results as use for a long term at an actual furnace.

References

- 1) A. Matsumoto : Ceramic data book, No.59 31-35 (1976).
- 2) K. Shirasuka, G. Yamaguchi : Yogyo-Kyokai-Shi, 82 [12] 650-653 (1974).
- 3) Y. Hamazaki, T. Kaneshige, H. Sumimura, M. Namba : Shinagawa Technical Report, Vol.41 15-24 (1998).
- 4) T. Hirata, K. Nakamoto and E. Tanimoto : Taikabutsu, 47 [2] 66-72 (1995).
- 5) H. Tomono, Y. Nishiumi, M. Sugawara, K. Asano : UNITECR 883-886 (2005).
- 6) M. Iida, E. Maeda, T. Okamoto : Taikabutsu, 58 161 290-296 (2006).