

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

CaOフリーアルミナ・マグネシア質 プレキャストブロックの開発

Development of CaO Free Alumina-Magnesia
Precast Blocks

西 村 雅 史
Masafumi NISHIMURA

西 田 茂 史
Shigefumi NISHIDA

佐々木 久 晴
Hisaharu SASAKI

難 波 誠
Makoto NAMBA

品川技報

CaOフリーアルミナ・マグネシア質プレキャストブロックの開発

Development of CaO Free Alumina-Magnesia Precast Blocks

西 村 雅 史^{*1}
Masafumi NISHIMURA

佐々木 久 晴^{*2}
Hisaharu SASAKI

西 田 茂 史^{*1}
Shigefumi NISHIDA

難 波 誠^{*3}
Makoto NAMBA

要 旨

アルミナ・マグネシア質キャストブルは製鋼用取鍋の内張りとして広く使用されているが、近年耐火物への負荷が増加傾向にあり、更なる高耐用化が望まれている。しかし、一般的にはバインダーとしてアルミナセメントを使用したキャストブルであり、CaO成分を含有するため耐食性等、性能向上には限界があった。そこで今回、ノンセメント化を検討し、耐食性・耐スポーリング性に優れたキャストブルを新たに開発した。

Abstract

Alumina-magnesia castables are widely used for the working lining of the steel ladle. In recent years, there is an increased tendency for a more severe load on the materials, and there is a need for long life materials.

In general, alumina cement is used for ladle castable as a binder, and so, there is a limit to the improvement in performance like corrosion resistance because of the CaO component. Therefore, in this study, we examined the application of non-cement binder, and developed a new castable which has excellent corrosion resistance and spalling resistance.

1. 緒言

現在、製鋼用取鍋材質としてアルミナ・マグネシア質キャストブルが広く用いられている。取鍋材質の主な損傷形態は、スラグ浸潤層の生成に伴う構造スポーリングであり、高耐用化のためスラグ浸潤抑制が求められている。更に溶鋼処理温度の上昇による熱負荷の増加や不規則な間欠操業等が剥離を助長させており、耐熱スポーリング性の向上も合わせて重要な課題となっている¹⁾。これら

1. Introduction

Alumina-magnesia castables are widely used for the working lining of steel ladles. Because one of the main wear factors of castable ladle linings is structural spalling due to slag penetration, suppressing slag penetration is required to achieve longer service lives. Furthermore, improvement of thermal spalling resistance is another important requirement since the increase of thermal load by the increase of

^{*1} 技術研究所 第2研究グループ Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

^{*2} 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

^{*3} 技術研究所 第2研究グループ グループマネージャー Group Manager, Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

の損傷は取鍋敷湯当り部, SNマス部等の激食部において顕著であり, 寿命律速要因になることが多く高耐用化のニーズが強い。

今回スラグ浸潤抑制及び耐熱スポーリング性の向上を目的にCaOフリーのアルミナ・マグネシア質キャストブルを開発した。以下にその特徴を報告する。

2. 取鍋材におけるスラグ浸潤抑制の考え方

実機で使用されたキャストブルには, スラグ中のFeO, CaO, SiO₂成分が浸潤しており, 中でもCaO, SiO₂成分がより背面側まで浸潤している傾向が見られる。そのため, 構造スポーリングを抑制するためにはスラグ中のCaO, SiO₂成分の浸潤抑制が重要である。

アルミナ・マグネシア質キャストブルでは, 使用中にスピネルが生成され, スラグ中のFeO成分はこのスピネルと反応し, CaO, SiO₂成分はアルミナと反応してCA系鉱物やAl₂O₃-CaO-SiO₂系の高融点鉱物を生成することでスラグ浸潤が抑制されると考えられている。アルミナはスラグ浸潤抑制に必要な不可欠な成分であるが, 加熱の段階で①マグネシアとの反応(2次スピネルの生成), ②セメントとの反応(CA2, CA6の生成)により消費されている。セメント添加量が減少すると, ②の反応が減少し残存するアルミナが十分に確保されるため, スラグ中のCaO, SiO₂成分の耐浸潤性が向上すると考えられる^{2)~11)}。そこで今回, バインダーとしてセメントを使用しないキャストブルのCaOフリー化を指向した。

3. 特性比較

アルミナセメント適用品と今回新たに検討したCaOフリー品の配合組成をTable 1に示す。検討品には耐火物のバインダーとして一般的なコロイダルシリカを用いた。コロイダルシリカの添加量

high temperature treatment and intermittent operation causes peeling damages of refractory.¹⁾ These damages are significant around the impact area and the bottom of the SN well block, often becoming the life determining factor for ladles. Therefore, there is a strong need to improve the service life of such areas.

We examined new CaO free alumina-magnesia castables for the purpose of improving the slag penetration resistance and thermal spalling resistance. The characteristics of the developed materials are reported in this study.

2. Concept to Suppress Slag Penetration

When we examined used ladle castables, we recognized the penetration of slag components such as FeO, CaO and SiO₂ into castables. Especially, the penetration of CaO and SiO₂ are typically deeper than other slag components. Therefore, it is important to suppress the penetration of CaO and SiO₂ in order to reduce structural spalling.

When alumina-magnesia castables are in service, spinel (MgO·Al₂O₃) is formed and the FeO in slag reacts with the formed spinel. On the other hand, CaO and SiO₂ react with Al₂O₃ and form CA-based minerals and Al₂O₃-CaO-SiO₂ based high temperature minerals. Penetration of slag is suppressed by these reactions between the Al₂O₃ and slag components. Thus, Al₂O₃ is a very important material for suppressing slag penetration. However, Al₂O₃ is consumed in hot conditions by the reaction with MgO to form spinel, and the reaction with cement, if cement is used, to form CA2 and CA6. If the amount of cement is reduced in castables, the contribution the reaction with MgO to form spinel is reduced, which will increase the Al₂O₃ reaction with CaO and SiO₂ in the slag, resulting in the less penetration of slag components.^{2)~11)} So, we examined CaO free castable in which cement is

Table 1 Mix composition of castables

Sample		Ordinary mix	New mix
Binder		Alumina cement	Colloidal silica
Chemical composition /mass%	Al ₂ O ₃	90.2	91.8
	MgO	7	7
	SiO ₂	1.2	1.2
	CaO	1.4	0
Vibration flow value / mm		162	158
Water required for mixing /%		4.5	Colloidal silica : 5.0 Water : 0.5

は材料の化学組成が従来品とほぼ同じになるように調整した。従来品と検討品は共に振動フロー値（振動テーブルで5秒間加振）が約160mmになるように添加水分量を調整してサンプルを作成した。

3. 1 微細組織（SEM写真, 点分析）

従来品と検討品の1650℃-3h加熱後の微細組織観察を実施した。またマトリックス内のアルミナ粒の周りの点分析を行い組織の状態、生成鉱物の分布状態を確認した。SEM写真及び点分析の結果をFig. 1に示す。

従来品ではアルミナ粒の周囲にCA6（カルシウムアルミネート）の生成が認められるが、検討品

not uses as a binder.

3. Comparison of Characteristics

Properties of the examined CaO free mix and ordinary mix with alumina cement binder are compared in Table 1. Colloidal silica was used as a binder for the new mix, where colloidal silica is not an unusual binder for refractory manufacturing. The amount of colloidal silica was adjusted to make the new mix have almost the same chemical composition as the ordinary mix. For making cast samples, the amount of water was adjusted to make both mixes have approximately 160mm V5 values (5 seconds vibration flow value).

3. 1 Micro-texture observation by SEM and point analysis

The micro-texture of each sample after heat treatment at 1650℃ for 3h was observed by SEM. Point analysis was conducted around the Al₂O₃ grains in the matrix to determine mineral formation and distribution. The SEM images and results of point analysis are shown in Fig. 1.

In the micro-texture of the ordinary mix, CA6 (Calcium-Aluminates) were observed

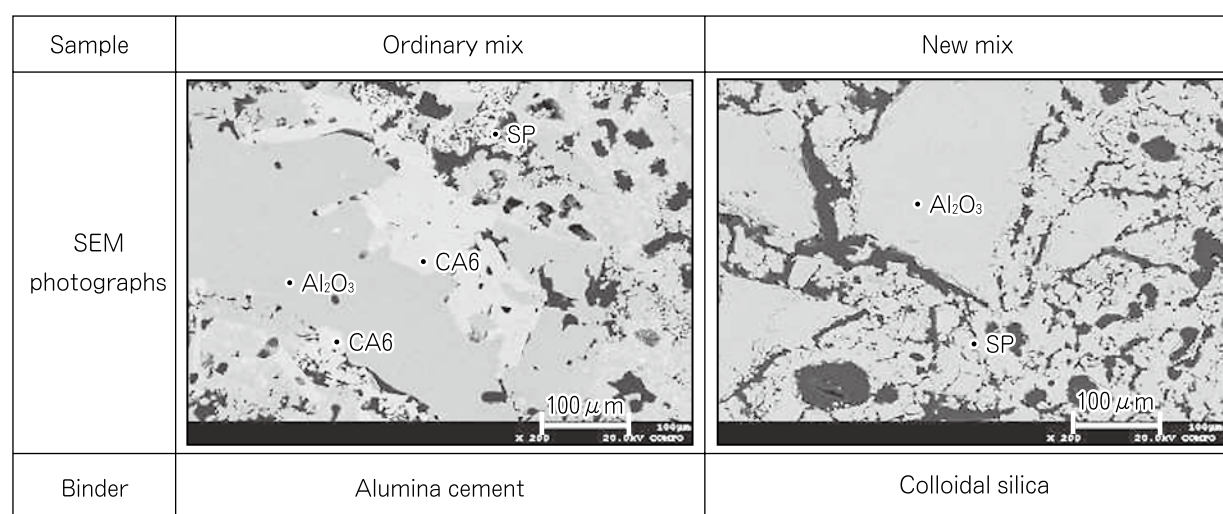
**Fig. 1** SEM photographs and results of point analysis.

Table 2 Properties of castables

Sample		Ordinary mix	New mix
Binder		Alumina cement	Colloidal silica
Linear Change /%	After drying	- 0.02	- 0.15
	After heating 1000°C-3h	- 0.09	- 0.17
	After heating 1500°C-3h	+2.52	+1.43
Modulus of rupture /MPa	After drying	9.5	5.1
	After heating 1000°C-3h	14.5	9.3
	After heating 1500°C-3h	23.3	16.4
Crushing strength /MPa	After drying	41.4	73.4
	After heating 1000°C-3h	66.7	64.8
	After heating 1500°C-3h	79.7	76.1
Modulus of elasticity /GPa	After drying	75.0	23.1
	After heating 1000°C-3h	63.4	24.6
	After heating 1500°C-3h	87.7	68.5
Water required for mixing /%		4.5	Colloidal silica : 5.0 Water : 0.5

には認められなかった。また検討品はアルミナ粒の周囲におよそ20 μ mの空隙が形成されており、従来品には見られない特徴的な組織を有していた。

3. 2 各特性値

線変化率、曲げ強さ、圧縮強さ、弾性率を110°C-24h乾燥後、1000°C-3h加熱後、1500°C-3h加熱後サンプルを用いて測定した。結果をTable 2に示す。

従来品と比較し検討品には1500°C加熱後の残存線変化率に減少傾向が見られた。曲げ強さは減少傾向が見られたが、圧縮強さはほぼ同等の値が得られた。また弾性率は大きく減少した。

3. 3 耐スラグ浸潤性

耐スラグ浸潤性を調査するためのつば浸潤試験を行った。電気炉を用いて加熱し試験温度は1650°C-3hで行った。試験にはC/S $\approx$ 3.3の転炉スラグを用いた。

試験結果をFig. 2に示す。スラグ浸潤量は試験後サンプルの切断面を観察し、スラグ成分中に含まれるCaO、SiO₂が浸潤している面積（図中黒線）を調べ従来品のスラグ浸潤量を指数100として相対的に評価した。検討品は従来品と比較して

around the Al₂O₃ grains. On the contrary, no CA6 was observed in the new mix, but gaps as thick as 20 μ m were recognized around the Al₂O₃ grains, which was a very unique texture only seen in the new mix.

3. 2 Properties

The linear change, modulus of rupture, crushing strength and modulus of elasticity were measured after drying at 105°C for 24h and heat treatments at 1000°C or 1500°C for 3h. Results are shown in Table 2.

The linear change of the new mix heated at 1500°C was smaller than that of the ordinary mix. Although the moduli of rupture after heat treatments of the new mix were relatively lower than those of the ordinary mix, crushing strengths were almost equivalent. Moduli of elasticity of the new mix were significantly low.

3. 3 Slag penetration resistance

A cup slag penetration test was conducted to evaluate the slag penetration resistance. Specimens were put into an electric furnace and heated at 1650°C for 3h. Converter slag with 3.3 basicity (CaO/SiO₂) was used for the test. Fig. 2 shows the test results. A cut section

Slag C/S=3.3 Heat at 1650°C-3h

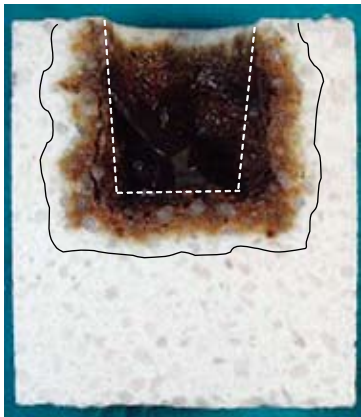
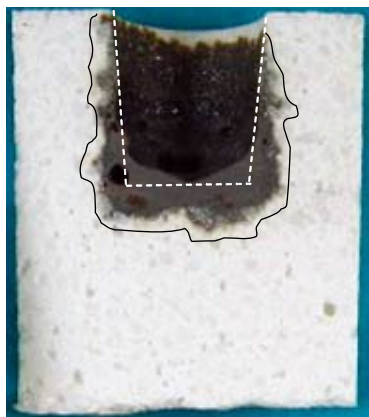
Sample	Ordinary mix	New mix
Cut surface		
Slag penetration index/ -	100	46
Binder	Alumina cement	Colloidal silica

Fig. 2 Results of slag penetration test.

大幅にスラグ浸潤量が減少した。

3. 4 耐熱スポーリング性

耐熱スポーリング性の評価を行うため電気炉を使用し以下の試験を行った。

試験片寸法：230×114×65mm（並型形状）

加熱方法：片面加熱冷却

加熱温度，時間，回数：

(1500°C-45min⇔常温-15min) × 8回

耐熱スポーリング試験結果をFig. 3に示す。耐熱スポーリング性は試験後サンプルの切断面に発生している亀裂の状態を相対的に評価した。幅1mm以上の亀裂を太線で、それ以下の幅の亀裂は点線で示し、亀裂の太さ、長さ、発生位置から耐スポーリング性を比較した。従来品は加熱面に平行な亀裂の発生が見られたが、検討品には亀裂の発生が見られず、非常に高い耐スポーリング性が得られた。

of each sample was observed and the CaO and SiO₂ penetrated area was determined (black solid lines in the figures show the border lines). The slag penetration index of the new mix was calculated with the penetration index of the ordinary mix set at 100. Slag penetration into the new mix was significantly less than that of the ordinary mix.

3. 4 Thermal spalling resistance

In order to evaluate the thermal spalling resistance, the following test was conducted using an electric furnace.

Sample size: 230mm×114mm×65mm

Heating method: One side heating (Heated surface was 114mm×65mm)

Thermal shock conditions: (1500°C-45min⇔20°C-15min) × 8cycles

Cut sections of each sample after the thermal spalling test are shown in Fig. 3. The thermal spalling resistance was evaluated by the observation of crack generation condition of the cut

Sample	Ordinary mix	New mix
Cut surface		
Binder	Alumina cement	Colloidal silica

Fig. 3 Results of thermal spalling test.

4. 考察

アルミナセメントを使用した従来品は、加熱後の組織観察において、CA6の生成が認められた。CA6は高融点であるが、スラグ浸潤により低融点化し、更なるスラグ浸潤を助長する。一方、CaOフリー化した検討品は当然のことながらCA6の生成は認められず、マグネシアと反応しなかったアルミナが健在であり、耐スラグ浸潤性の向上に寄与したと考えられる。

また、検討品は加熱後組織観察において骨材周囲に微細な空隙が発生していた。これはバインダーとして使用したコロイダルシリカのゲル化と脱水が影響したと考えられる。この空隙がマイクロクラックと同様な作用を材料組織に与え、弾性率の低下と耐熱スポーリング性を向上させたと考えられる。

sections. In the picture, cracks wider than 1mm are indicated by the solid lines and thin cracks are indicated by dotted lines. As can be seen, the ordinary mix had several cracks parallel to the hot face but no cracks were observed in the new mix. Obviously, the thermal spalling resistance of the new mix was higher than that of the ordinary mix.

4. Discussions

Formation of CA6 was recognized in the micro-texture of the ordinary mix after heat treatments. The melting point of CA6 itself is high, however, the reaction between CA6 and penetrated slag components forms low melting point minerals, which results in deep slag penetration. On the other hand, CA6 formation was not observed in the new CaO free mix, which suggests that the amount of Al_2O_3 was

Table 3 Properties of new product

Item		Brand name	SSC-AM413
Chemical composition / mass%	Al ₂ O ₃		93
	SiO ₂		1
	MgO		5
Linear change / %	After drying		- 0.15
	After heating 1000°C-3h		- 0.15
	After heating 1500°C-3h		+1.74
Modulus of rupture / MPa	After drying		5.0 (33.6)
	After heating 1000°C-3h		8.9 (36.7)
	After heating 1500°C-3h		15.7 (69.1)
Apparent porosity / % (Bulk density)	After drying		15.8 (3.28)
	After heating 1000°C-3h		16.9 (3.20)
	After heating 1500°C-3h		19.3 (3.10)
Remark			CaO Free Binder

5. 実機適用効果

検討結果をもとにノンセメント・アルミナ・マグネシア質キャストブルSSC-AM413を開発した。品質表をTable 3に示す。

同材質を取鍋湯当り部, SNマス部にそれぞれプレキャストブロックとして適用し, 実機での耐用性を調査した。実機における損傷速度をFig. 4に

still enough, even after spinel formation with MgO, to contribute in suppressing the slag penetration.

On the other hand, micro gaps were observed around the Al₂O₃ grains after heat treatments of the new mix. We think that these unique textures are related to the gelation and dehydration behavior of colloidal silica used as a binder. The lower modulus of elasticity and the better thermal spalling resistance of the new mix must have been achieved by this micro gap formation just as the moderate introduction of micro cracks in refractory bodies generally improves such properties.

5. Field Test Results

Based on the results of this study, we developed a new CaO free alumina-magnesia castable named SSC-AM413. Typical properties of SSC-AM413 are shown in Table 3.

We applied this material to precast blocks for the impact area and the SN well block for the field test evaluations. The wear rates of the tested products are compared to the ordinary

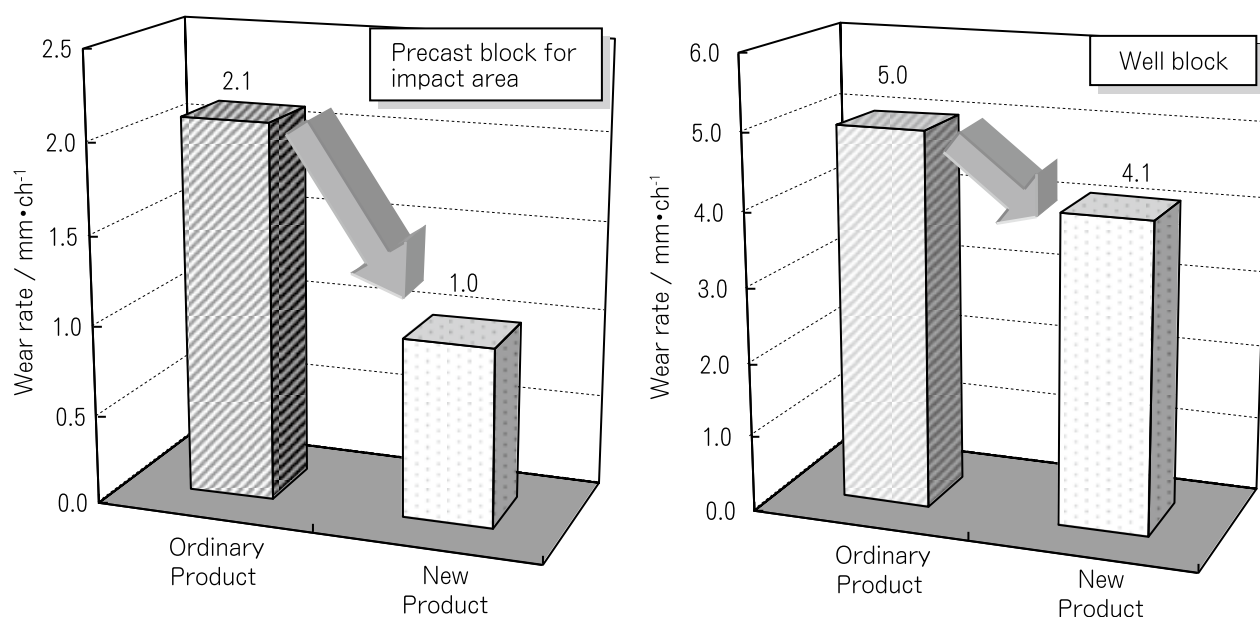


Fig. 4 Field test results.

示す。いずれも工程使用品であるアルミナセメントを活用したアルミナ・マグネシア質プレキャストブロックと比較して、損傷速度が低下し耐用性が改善された。

6. まとめ

コロイダルシリカをバインダーとして用いたCaOフリー・アルミナ・マグネシア質キャストابلを開発した。開発品はアルミナセメントを使用した従来品と比較して、耐スラグ浸潤性および耐熱スポーリング性に優れており、実機使用においてもその効果が確認された。今後、適用範囲の拡大を進めていく。

products in Fig. 4. In both applications, durability of the new products was quite better than those of the ordinary products in which alumina cement was used as a binder.

6. Conclusions

We developed CaO free alumina-magnesia castable in which colloidal silica is used as a binder. The slag penetration resistance and thermal spalling resistance of the newly developed products are significantly superior to those of the ordinary products in which alumina cement is used as a binder. Field test results of new products made in precast blocks successfully demonstrated the improvement of durability. We are working on expanding the applications of this product.

References

- 1) K. Sugita : Refractory for the pig iron making and steel making 6 (1995)
- 2) K. Kurata, S. Matuo, H. Inoue, T. Eguti, Y. Kawase, K. Yosida : Taikabutsu, **40** [10] 621 (1988)
- 3) S. Asano, E. Yorita, T. Yamamura, Y. Hamazaki, T. Kaneshige, M. Namba : Taikabutsu, **43** [4] 193-199 (1991)
- 4) M. Namba, T. Yamamura, Y. Hamazaki, T. Kaneshige, H. Sumimura, Y. Takakura : Taikabutsu, **47** [10] 503-504 (1995)
- 5) Y. Takakura, T. Yamamura, Y. Hamazaki, T. Kaneshige, H. Sumimura, M. Namba : Taikabutsu, **47** [10] 505-506 (1995)
- 6) R. Nakamura, T. Kaneshige, M. Namba, H. Sasaki : Taikabutsu **54** [1] 23-24 (2002)
- 7) R. Nakamura, T. Kaneshige, H. Sasaki, M. Namba : Shinagawa Technical Report, **46**, 35~44 (2003)
- 8) T. Wakae, Y. Kubota, H. Sasaki, M. Namba : Taikabutsu **56** [3] 115 (2004)
- 9) M. Nishimura, H. Sasaki, M. Namba : Taikabutsu [3] 134 (2008)
- 10) M. Nishimura, H. Sasaki, M. Namba : Ceramics [1] 25-29 (2010)
- 11) Ceramic data book : Industrial product technological society 31-39 (1976)