

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

セメントロータリーキルン向け コーティング付着試験方法の改良

Improved Coating Adhesion Test Method for
Rotary Cement Kilns

伊賀棒 公 一
Koichi IGABO

井 上 一 浩
Kazuhiro INOUE

古 賀 雅 宏
Masahiro KOGA

小 形 昌 徳
Masanori OGATA

品川技報

セメントロータリーキルン向けコーティング付着試験方法の改良

Improved Coating Adhesion Test Method for Rotary Cement Kilns

伊賀 棒 公 一^{*1}

Koichi IGABO

古賀 雅 宏^{*2}

Masahiro KOGA

井 上 一 浩^{*1}

Kazuhiro INOUE

小 形 昌 徳^{*3}

Masanori OGATA

要 旨

セメントロータリーキルンではコーティング層の形成が耐火物の耐用に大きく影響する。侵食剤を連続的に投入・排出可能な回転ドラム侵食試験装置を用いてコーティング付着試験を行った結果、実炉と似た付着組織を再現できた。マグネシア・スピネル質れんが中のスピネル骨材はセメント成分と反応して液相を生じやすく、その結果、コーティングの付着を促進する。しかし、高温下でスピネルの分解だけでなくセメントクリンカーの部分熔融によって液相生成量が過剰となると、れんがの溶損が生じる。

Abstract

In rotary cement kilns, the performance of refractory bricks depends largely on the formation of a cement coating on the hot face. A coating adhesion test was conducted by using a rotary slag testing apparatus with an automatic slag feeder and drainer. As a result, the coated specimens with a similar texture to actually used bricks were experimentally reproduced. Microstructure observation revealed that spinel grains of magnesia-spinel brick easily react with cement clinkers to form liquid phase, which infiltrates into the brick matrix to enhance coating adhesion through an anchor effect. However, infiltration of excess amount of liquid phase, derived from not only the spinel decomposition but also partial melting of cement clinker, can cause brick erosion at high temperature.

1. 緒言

セメントロータリーキルン（以降セメントキルンと表記）において、稼働面に形成されるコーティングは耐火物の耐用に大きな影響を及ぼす。これは稼働面にコーティングが形成されることで耐火物への熱負荷が軽減するうえ、溶損や外来成分の浸潤が抑制されるためである。近年、セメン

1. Introduction

In rotary cement kilns, performance of refractory bricks depends largely on the formation of a cement coating on the hot face of the bricks. This is because the coating reduces the thermal load on the bricks, and because the coating suppresses the erosion of the bricks or infiltration of foreign materials into the bricks. Recently,

*¹ 技術研究所 第1研究グループ Shaped Refractories R&D Group, Research Center

*² 技術研究所 試験センター Testing & Evaluation Center, Research Center

*³ 技術研究所 技術研究所長 理学博士 Dr. Sci., General Manager, Research Center

トキルンでは廃プラスチックや廃タイヤ、汚泥など産業廃棄物を燃料や原料として活用している。その影響でコーティングの付着が不安定となっており、着脱に伴う剥離損傷や熱変動による損傷が大きくなっている。

コーティング付着性に及ぼす耐火物材料の影響を実験的に評価した研究は多いが^{1), 2)}、いずれも付着強度を測定しており、付着機構の違いについては不明な点が多い。今回、連続式スラグ供給・排出機構をもつ回転ドラム侵食試験装置を用いてコーティング付着試験方法を改良し、付着物と耐火物の反応組織を調査した³⁾。

2. 試験方法

2.1 装置概要

コーティング付着試験を行う上で、ロータリーキルン内におけるセメントクリンカーの焼成状態をできる限り再現することを目標とした。セメントキルンは最も高温の真焼点でも1500℃程度であり、クリンカーは完全に熔融することなく半熔融状態で連続的に焼成されている。

耐火物の侵食試験装置として一般的な回転ドラム侵食試験装置をFig. 1に示す。この試験装置は回転炉である点でセメントキルンと共通している。しかし、スラグと異なり、セメントクリンカーのように炉内では完全熔融しない侵食剤を用いる

various kinds of industrial wastes (waste plastics, waste tires, sludge, etc.) are utilized as fuel or raw material in the cement kilns. As a result, coating adhesion becomes unstable, and detachment of the coating causes both the peeling-off of the refractory hot face adhering to it and thermal-load wear of the peeled hot face.

There have been many experimental studies on the effects of refractory materials on coating adhesion^{1), 2)}. However, most of the studies focus on adhesion strength, and the adhesion mechanism is poorly understood. We improved the coating test by using a rotary slag testing apparatus equipped with an automatic slag feeder and drainer, and investigated the reaction zone texture between the coating and refractory³⁾.

2. Test Method

2.1 Outline of apparatus

We improved the coating test method to simulate the burning condition of cement clinkers in rotary kilns as closely as possible. In cement kilns, the maximum temperature is about 1500℃, and cement clinkers are burned under not molten, but semi-molten conditions.

Fig. 1 shows the rotary drum apparatus used for the slag corrosion test. This apparatus resembles cement kilns in view of the rotary furnace. In the case of general slag-corrosion test, molten slag can be drained from the drum through a drain hole. However, when cement is used as a reactant instead of slag, it can not be drained from the drum because of its semi-molten condition. During the test, the drum continues to rotate keeping the same reactant in it. In this case, a semi-molten mixture is formed by the reaction between the reactant and refractory, and the mixture continues to tumble within the drum. As a result, the hot face of the refractory is eroded, and at the same time, coating of the semi-molten mixture is formed partly on the hot face (Fig. 2). Such tested specimens are slightly different from the bricks used in the cement kiln in view of reaction process and composition of the coating.

In this study, we used a rotary slag testing apparatus equipped with an automatic slag feeder and drainer. Fig. 3 shows an outline

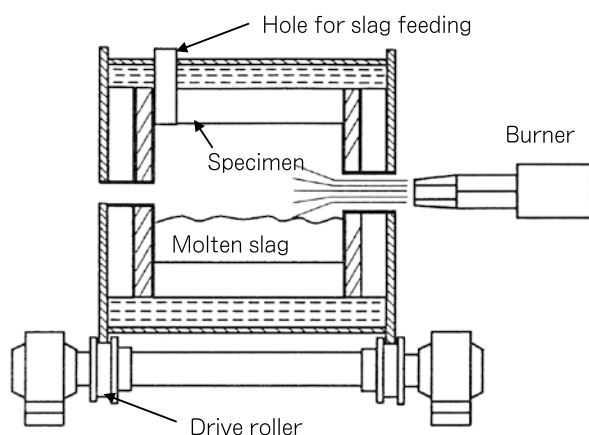


Fig. 1 Conventional rotary slag-testing apparatus.

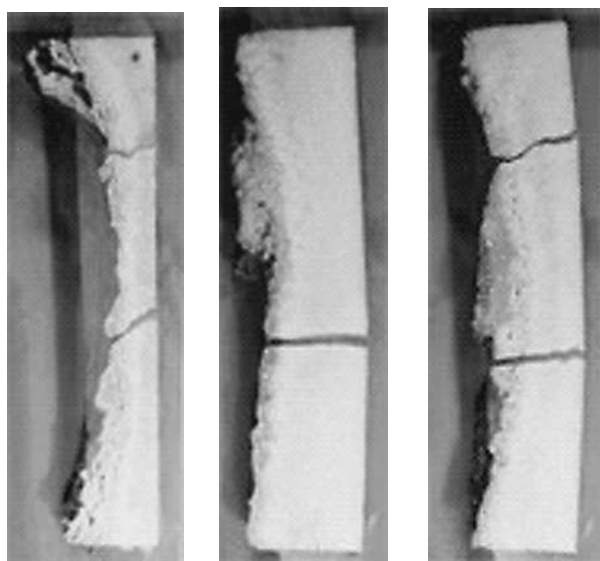


Fig. 2 Cut section of magnesia-spinel bricks after conventional cement-clinker erosion testing.

場合、この装置では侵食剤の排出ができず、同じ侵食剤のまま炉体の回転が続けられる。この場合、炉内では侵食剤と耐火物の反応で生じた半溶融混合物が稼働面の上を転動し続ける。そして試験後の試料は、侵食された稼働面と、そこに部分的に半溶融混合物が付着した状態となる (Fig. 2)。この試験後試料は反応機構と付着物の組成において実炉使用後品とはやや異なっている。

今回の試験では連続式スラグ供給・排出機構をもつ回転ドラム侵食試験装置を使用した。Fig. 3に装置の概要を示す⁴⁾。この装置ではドラムの回転を止めることなく供給装置からドラムの入り口に侵食剤が供給できる。ドラムは入口側から酸素・プロパンバーナーで加熱される。投入された侵食剤は回転するドラムの出口側へ徐々に移動し、焼成された侵食剤が自然にドラム外へ排出される。

2. 2 試験条件

装置を運転するうえで、投入した侵食剤がしばらく炉内に滞在した後、少しずつ排出される条件を検討した。その結果、ドラムは3度傾斜させ、回転速度を4.5rpmとし、反応剤は一回あたり約30gを2分30秒の間隔で投入した。

反応剤には最終製品のポルトランドセメントで

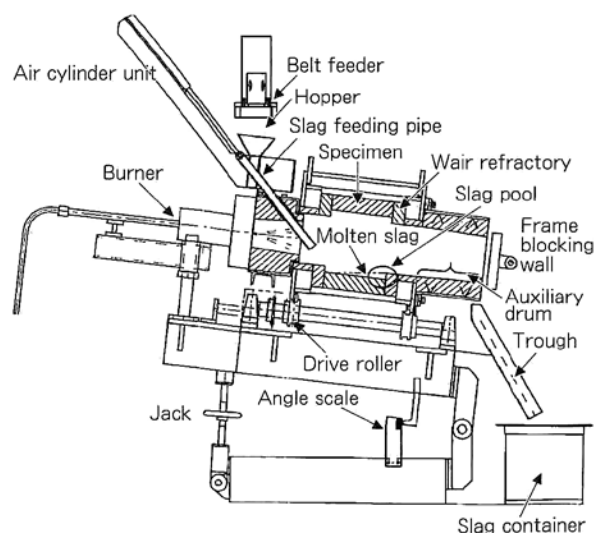


Fig. 3 Rotary slag testing apparatus equipped with an automatic slag feeder and drainer.

of the apparatus⁴⁾. By using this apparatus, a reactant can be automatically supplied from the feeder to the inlet of the rotating drum. The drum is heated by oxygen-propane burner from the inlet side. The reactant gradually moves toward the outlet, and the heated reactant (or molten slag) is naturally discharged.

2. 2 Testing conditions

First, we examined the drum operating conditions so that the fed reactant could remain in the drum for a while and be gradually discharged of the drum. As a result, the drum was inclined 3 degree from the horizontal and rotated at 4.5 rpm. A reactant was fed in the drum at about 30g every 2.5 minutes automatically.

As a reactant, instead of the final product (Portland cement) a mixture of raw materials (e.g. lime, clays) was used. The reason for this is that the mixture of raw materials more easily forms the coating than cement from our past experience. The raw materials were mixed to adjust the chemical composition shown in Table 1, and calcined at 1000°C for 3 hours in an electric furnace before the testing. This chemical composition is based on standard Portland cement, but the amount of alkali-sulfate and chloride were increased taking recent industrial-waste treatment in the cement kilns

はなく、石灰や粘土などの生原料を使用した。これは経験的に、生原料を使用した方がコーティング付着を再現しやすいためである。生原料は、Table 1に示す組成になるように混合し、あらかじめ箱型電気炉で1000℃、3時間仮焼してから試験に使用した。この組成は標準的なセメントクリンカーの組成をもとに、産廃処理の影響を考慮して K_2SO_4 、 KCl 成分を増量したものである。

試験温度は1500℃と1200℃の2水準で実施した。真焼点を想定した1500℃試験の場合、4時間を2日間（計8時間）試験することでコーティングを十分に発達させた。実際の運転温度は1500～1600℃となったが、排出物は溶融スラグではなく半溶融状態のクリンカーであった。遷移帯を想定した1200℃試験の場合、付着が始まった初期の組織を調べるため、試験時間は4時間に留めた。

2.3 供試試料

セメントキルン焼成帯用のマグネシア・クロム質れんがと遷移帯用のマグネシア・スピネル質れんがを付着試験に用いた。また、現在のセメントキルンでは使用されていないが、高純度のマグネシア質れんがを比較に用いた。各材質の化学組成はTable 2に示す。

付着物生成の再現性を調べるため、同一材質で各3～4試料を同じドラム内に施工して同時に試

into consideration.

The coating tests were performed at both 1500℃ and 1200℃. The 1500℃ test, near the highest temperature of the burning zone, was performed for 4 hours a day for 2 days (total 8hours) to form a sufficiently thick coating. Although the actual test was controlled at temperatures from 1500 to 1600℃, reactant was discharged from the drum in a semi-molten condition. In the case of the 1200℃ test, corresponding to temperature of the transition zone, the testing time was limited to 4 hours in order to observe the early stage of the coating formation.

2.3 Specimens

Both a magnesia-chrome brick for the burning zone and a magnesia-spinel brick for the transition zone were used for the coating test. In addition, a high-purity magnesia brick was used for comparison although it is not used in the current cement kilns. The chemical compositions of these bricks are shown in Table 2.

In order to examine reproducibility of the coating formation, three or four specimens of the same brick were lined in the same drum for the test. In both the 1500℃ and 1200℃ tests, the characteristics of the tested specimens were similar among the same refractory material³⁾.

Table 1 Chemical composition of reactant

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O+SO ₃ +Cl
mass%	62	20	5.5	2.5	10

Table 2 Bulk compositions of original brick and slag-infiltrated layer after 1500℃ testing

	Magnesia brick		Magnesia-spinel brick		Magnesia-chrome brick	
	Original brick	Slag-infiltrated layer	Original brick	Slag-infiltrated layer	Original brick	Slag-infiltrated layer
(mass%)						
SiO ₂	0.16	2.07	0.33	1.53	1.64	2.09
Al ₂ O ₃	0.17	2.23	16.47	19.30	5.57	7.12
Fe ₂ O ₃	0.11	0.53	0.14	0.78	5.38	5.37
CaO	0.92	6.59	0.78	6.21	0.91	6.25
MgO	98.12	87.80	81.77	71.72	75.94	68.57
Cr ₂ O ₃	0.00	0.50	0.00	0.19	12.22	11.69

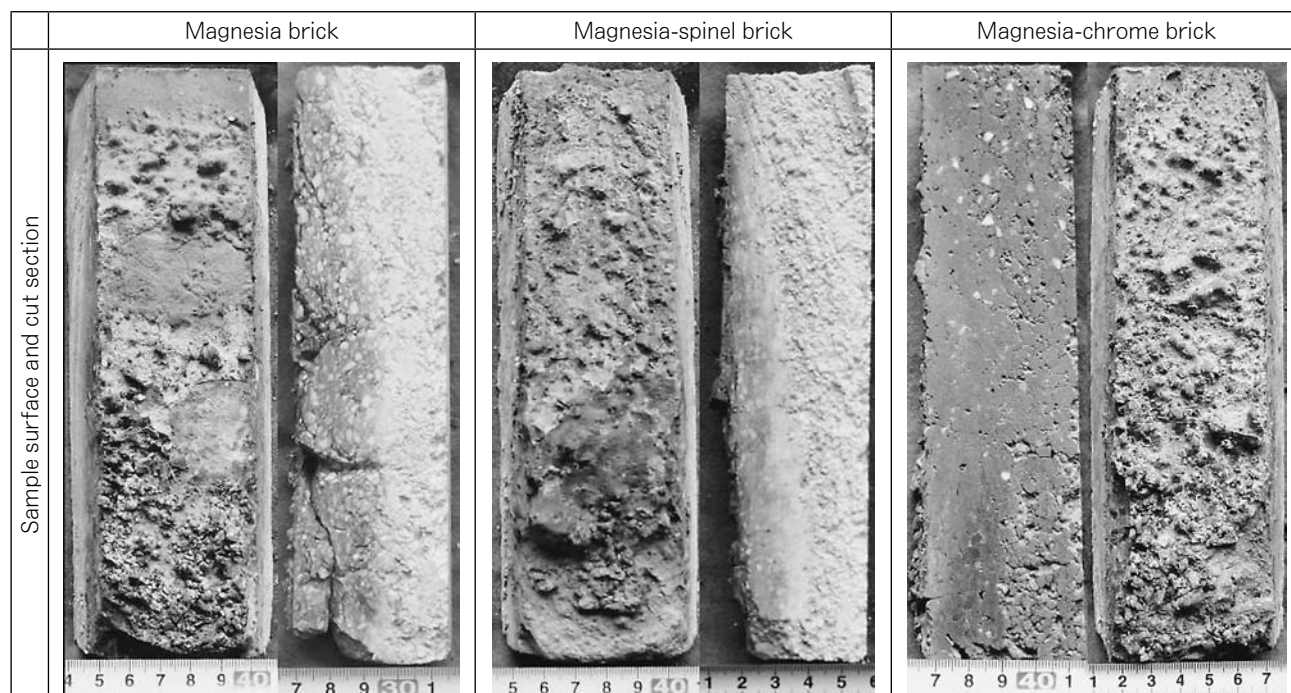


Fig. 4 Appearance of samples after coating adherence test at 1500°C.

験した。1500°C 試験, 1200°C 試験とも, 試験後の外観と切断面は同一材質間でよく共通していた³⁾。

3. 試験温度1500°Cの結果

3. 1 外観と組織

1500°C 試験後試料の外観と切断面写真をFig. 4に示す。いずれの材質にもコーティングが付着していた。付着状態は入口側（写真上）から出口側（下）にかけて変化していた。マグネシア・スピネル質レンガでは出口側で試料厚みが減じており、バーナーフレームに曝された高温部で侵食が生じていた。侵食剤は完全溶融されることなく排出されたが、切断面においていずれの材質にも液相浸潤が認められた。浸潤層はマグネシア質が最も厚く（最大25mm）、浸潤層の中に多数の亀裂が生じていた。他の材質では浸潤層は20mm程度で、亀裂は認められなかった。

浸潤層のバルクの分析値をTable 2に示す。原レンガに比べてCaO, Al₂O₃, SiO₂が増加している。

試験後試料の稼働面中央部について、顕微鏡観察の結果をFig. 5に示す。全体としては骨材とマ

3. 1500°C Testing Results

3. 1 Appearance and microscopic observation

Fig. 4 shows the appearance and cut sections of the specimens after the 1500°C test. A coating was formed on all the bricks. The coating condition was changed from the inlet side (top side of photos) to the outlet side (bottom). In the case of the magnesia-spinel brick, thickness of the specimen was decreased on the outlet side, suggesting erosion at the higher temperature area exposed to the burner flame. Although the reactant was discharged without complete melting, melt infiltration was observed in all the bricks. The infiltration depth was thickest in the magnesia brick (max. 25mm), and many cracks were formed in the infiltration layer. Other bricks showed about 20mm of the infiltration layer without cracks.

The bulk chemical compositions of the infiltrated layer are shown in Table 2. Compared with the original compositions, CaO, Al₂O₃ and SiO₂ content increased in the infiltration layer.

Fig. 5 shows the microscopic observation

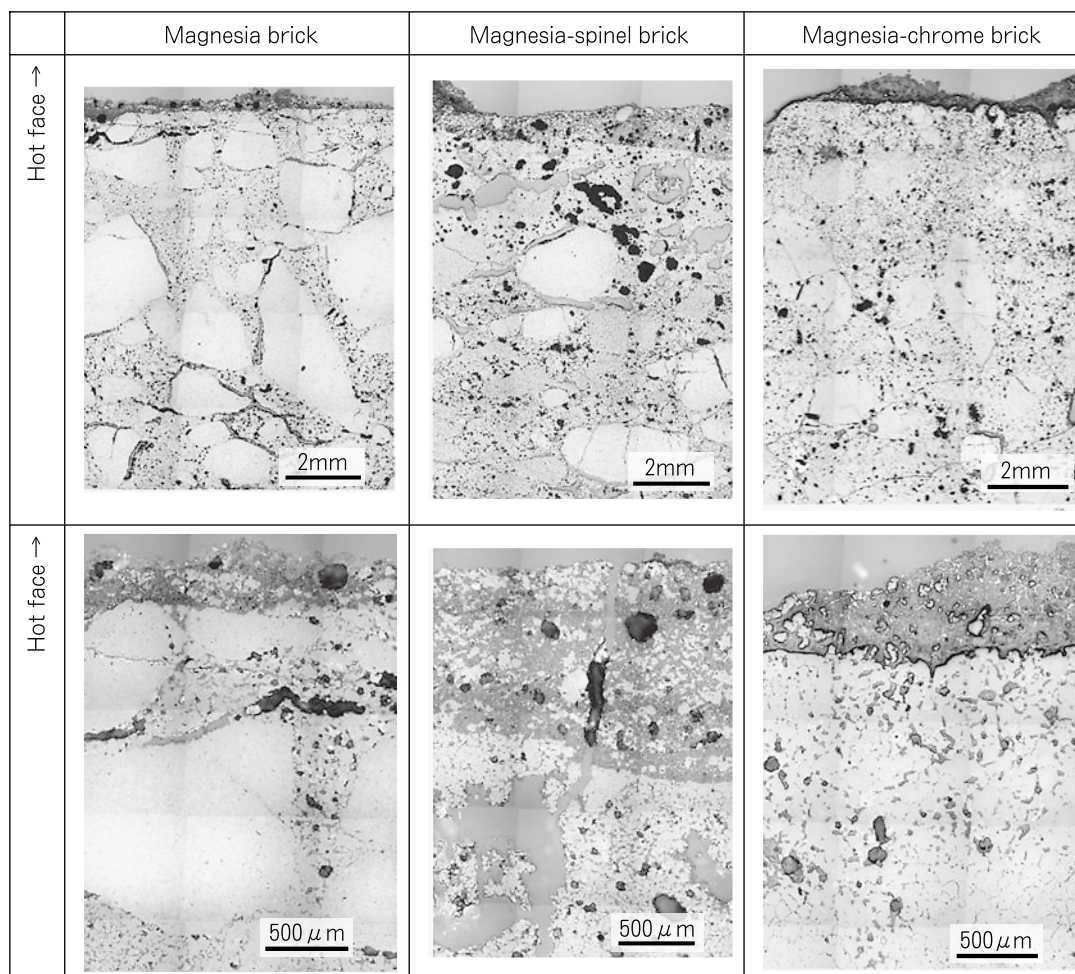


Fig. 5 Micrographs of hot face after coating adherence test at 1500°C.

トリックスから構成される原れんがの組織が残されているが、マトリックスには低融点物が浸潤していた。また、稼働面付近では骨材の周囲が低融点物と反応していた。特にマグネシア・スピネル質れんがのスピネル骨材は分解してやせ細り、その周囲に隙間が生じていた。

3. 2 EPMA分析

マグネシア・スピネル質れんがについて、付着物と稼働面の界面をEPMAで調べた結果をFig. 6に示す。各像の上半分が付着物であり、下半分は稼働面におけるれんがのマトリックス部である。付着物はマトリックス部と隙間なく密着しており、稼働面に強固に付着しているように見える。電子線像において、マトリックス部を構成する低輝度の相はペリクレース (MgO) 結晶である。

of the hot face at the center of the specimens. The brick texture composed of coarse grains and matrix was kept original state as a whole. However, the matrix was infiltrated by the low-melting-point materials, and the coarse grains near the hot face reacted with it. In particular, the spinel grains of the magnesia-spinel brick were wholly decomposed by the reaction and turned into a skeletal shape with cavities.

3. 2 EPMA analysis

Fig. 6 shows an EPMA observation on the interface between the coating and refractory hot face for the magnesia-spinel brick. The upper part of each image is the coating, and lower part is the matrix of the brick. The coating layer is cohered to the brick matrix without a gap. In the electron image, the low-brightness

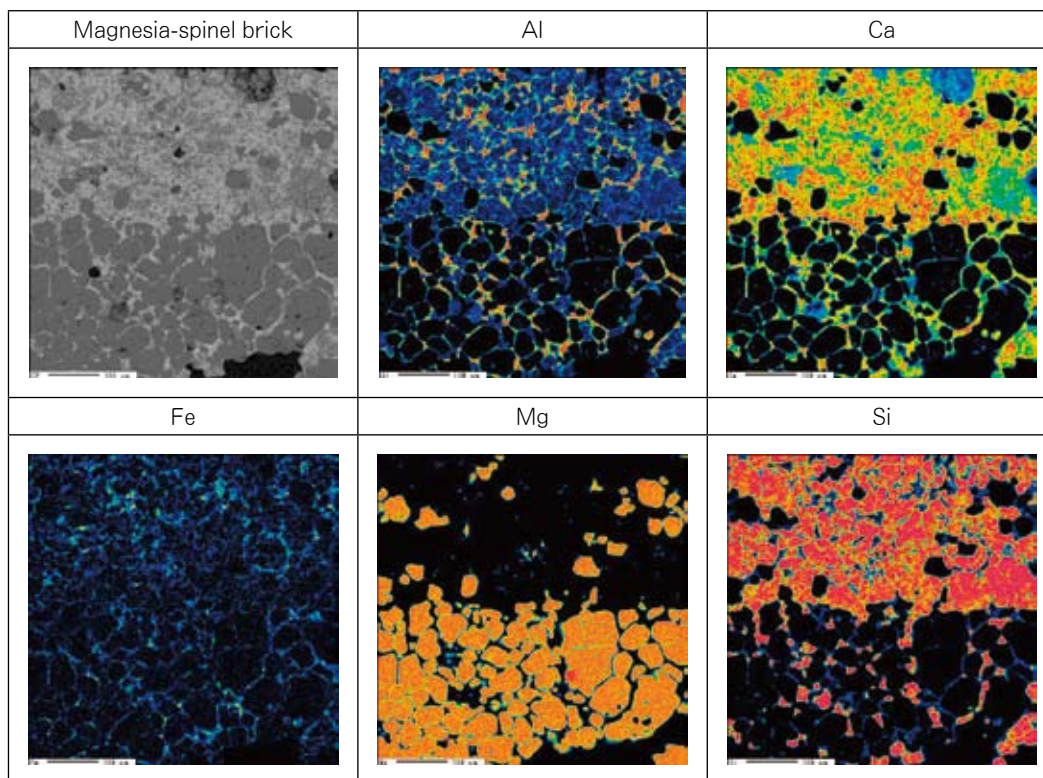


Fig. 6 Elemental distribution at hot face of magnesia-spinel brick with cement coating after 1500°C testing.

注目されるのは、MgOを含まない反応剤を用いたにも関わらず、付着物内にペリクレス結晶が散在することである。その分布から、稼働面のペリクレス結晶の一部が付着物内に取り込まれたように見える。

付着物はCaO-SiO₂相とその間隙に分布するCaO-Al₂O₃相(Fe₂O₃成分含有)からなる。れんがマトリックス部に浸潤した液相は全体として付着物の組成によく似ている。例えばAl₂O₃、Fe₂O₃成分に注目すると、その濃度は付着物の間隙相と同程度である。CaO、SiO₂成分についても、その濃度は付着物のCaO-SiO₂相と同程度である。

EPMAによる点分析の結果は複雑で、測定位置によってかなり変動した³⁾。付着物のCaO-SiO₂相は多くの不純物を固溶した複雑な組成であったが、基本的にはC₂S (2CaO・SiO₂)、C₃S (3CaO・SiO₂)、CS (CaO・SiO₂)と推定される。間隙のCaO-Al₂O₃相も複雑な組成をもち、Fe₂O₃、SiO₂、MgOをいくらか含む。組成がばらつくもの

round-shaped phases, mainly distributed in the matrix, are periclase (MgO) crystals. It is noteworthy that some periclase crystals are contained in the coating although the reactant does not contain MgO. Distribution of these periclase crystals suggests that they were incorporated into the coating from the hot face.

The coating consists of calcium silicates and the interstitial calcium aluminates with Fe₂O₃. As a whole, the melt infiltrated into the brick matrix resembled the coating materials. For example, the Al₂O₃ and Fe₂O₃ contents of the infiltrated melt are at the same level as those of the interstitial phases in the coating. Also, the CaO and SiO₂ contents of the infiltrated melt are at the same levels as those of the calcium silicate in the coating.

The results of EPMA spot analysis were complicated and showed considerable variation at each analyzed point³⁾. Although the calcium silicates in the coating showed complicated compositions with many impurities, they are

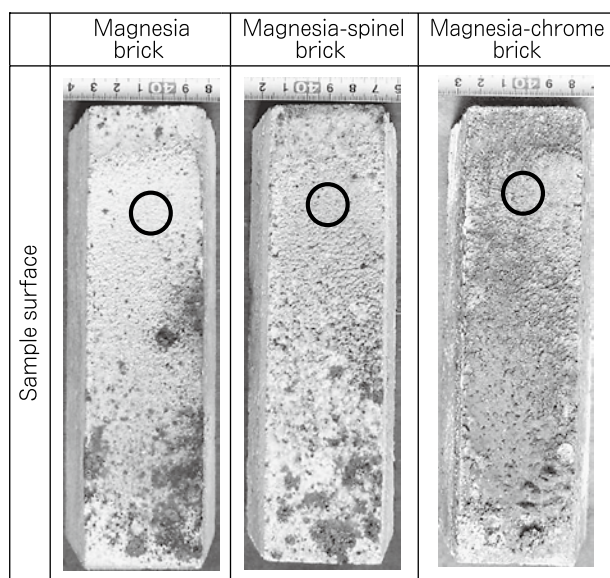


Fig. 7 Appearance of samples after 1200°C testing.

の、いずれの間隙相もセメントクリンカー中の低融点相として知られる C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) に比べて明らかに高 CaO 組成で、かつ少量の SiO_2 を含む。このことは間隙相が試験中は液相であり、冷却時に C_4AF と $CaO-SiO_2$ 相に結晶化したことを示唆している。

4. 試験温度1200°Cの結果

試験後の試料外観をFig. 7に示す。いずれの試料にも僅かではあるが稼働面に付着物が確認された。組織観察用の琢磨片は図中の丸印の位置から採集した。付着物の厚みはいずれも1mm程度であり、材質間で大きな差は認められなかった。付着物は稼働面に対して密着性が弱く、1500°C試験後に比べて付着強度は非常に低かった。

れんが稼働面の顕微鏡組織とEPMA像をFig. 8に示す。顕微鏡下ではれんが組織に特に変化は認められなかったが、EPMA分析ではセメント成分と耐火物との反応が確認できた。特にマグネシア・スピネル質れんがの場合、スピネル骨材の上部がそれに接する付着物によって分解していた。Fig. 9左に示すように、分解したスピネル骨材は20~50 μm 大の丸みを帯びたペリクレス結晶とその間を埋める $CaO-Al_2O_3$ 質低融点相(#2)から

basically estimated as C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$), C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$) and CS ($CaO \cdot SiO_2$). The interstitial calcium aluminate also showed complicated compositions including some amount of Fe_2O_3 , SiO_2 and MgO . Despite the compositional variations, all the interstitial phases have an obviously high amount of CaO and some amount of SiO_2 as compared with C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) which is known as a typical low melting-point phase of cement clinker. This suggests that the interstitial phases were liquid phase during the test and crystallized during cooling to the multiple phases of C_4AF and calcium silicates.

4. 1200°C Test Results

Fig. 7 shows the appearance of the tested specimens. A small amount of the coating was observed on the hot face of all the bricks. Polished pieces for microscopic observation were taken from the circled area of the hot face in Fig. 7. The coating was about 1mm in thickness and adhered poorly to the hot face on all the bricks.

Microscopic photos and EPMA images of the hot face are shown in Fig. 8. Although no conspicuous change was observed for the brick texture under microscope, EPMA analysis revealed the reaction texture between the coating and refractory. In the case of the magnesia-spinel brick, particularly, upper part of the spinel grain was decomposed by the adjacent coating. As shown in left image in Fig. 9, decomposed spinel grain consists of rounded crystals of periclase (20~50 μm) and low-melting phase of calcium aluminates. Nishio et al.⁵⁾ conducted a heating experiment of spinel grains placed within CaO powder, and they reported that spinel is decomposed to form periclase and calcium aluminates by the reaction with CaO . This experimental result resembles the decomposed spinel grains in the 1200°C test.

Table 3 shows representative results of EPMA spot analysis for the magnesia-spinel brick. The number of analyzed points corresponds to those in Fig. 9. The coating consists of calcium silicate (#5) and the interstitial calcium aluminate (#3). The calcium aluminate contains a small amount of MgO and SiO_2 but does not contain Fe_2O_3 .

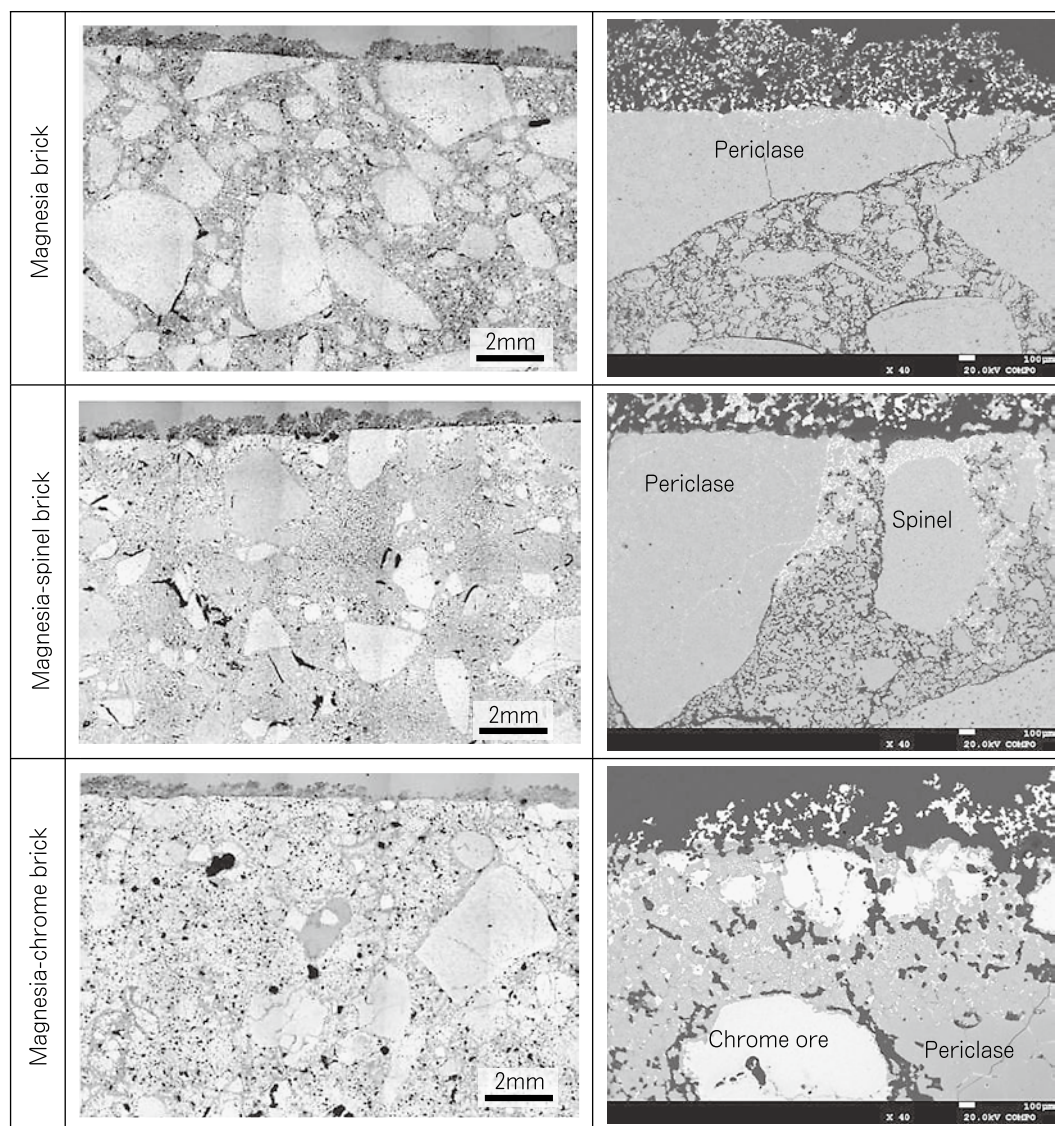


Fig. 8 Micrographs (left) and EPMA images (right) of hot face after 1200°C testing.

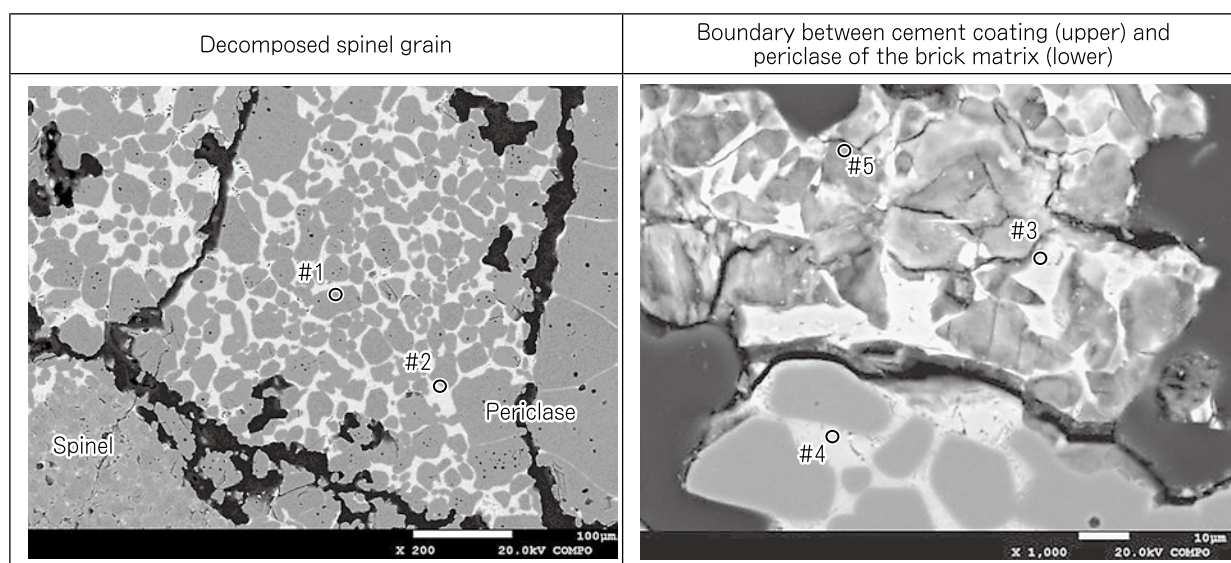


Fig. 9 EPMA observation of hot face of magnesia-spinel brick after 1200°C testing. (Analyzed points correspond to those in Table 3)

Table 3 EPMA analyses of reaction layer of magnesia-spinel brick after 1200°C testing

Point*	#1	#2	#3	#4	#5
(mass%)					
CaO	-	58.72	56.57	60.46	49.69
MgO	100	3.90	6.41	4.25	-
Al ₂ O ₃	-	33.94	33.97	32.70	2.00
SiO ₂	-	3.44	3.06	2.59	49.31

*Measurement points correspond to those in Fig.9.

構成される。西尾ら⁵⁾は、スピネル骨材だけをCaO成分中に埋没させた加熱実験を行い、両者の反応によってペリクレス結晶とCaO-Al₂O₃質低融物から構成される反応層が生成することを確認した。1200°C試験後のスピネルの分解組織はこの実験結果とよく似ている。

マグネシア・スピネル質れんがについて、EPMAによる点分析の結果をTable 3に示す。分析点の番号はFig. 9に対応している。付着物はCaO-SiO₂相(#5)とその間隙に分布するCaO-Al₂O₃相(#3)から構成される。このCaO-Al₂O₃相は少量のMgOとSiO₂を含むが、Fe₂O₃を含まない。この組成は、分解したスピネル骨材の粒界相(#2)やれんがのマトリックスの浸潤相(#4)とほぼ同じであった。

5 考察

5.1 コーティング付着組織

安田ら⁶⁾はセメントキルン真焼点で使用されたマグネシア・スピネル質れんがのコーティング付着組織を詳しく調査した。そして、付着組織の特徴として以下の点をあげた。

- ・付着物はC₂Sとその間隙を埋めるC₄AF相から構成される。
- ・付着物はれんが中のマグネシア粒に密着している (Fig. 10左)。
- ・スピネル骨材は分解してやせ細り、粒周辺に空隙を生じている (Fig. 10右)。
- ・C₂SとC₄AFの共存からなる低融点相が付着物とれんが稼働面に共通して分布する。

さらに最後の特徴に関して、そのような液相の分

This composition is common among the calcium aluminates formed by spinel decomposition (#2) and low-melting point phase infiltrated into the brick matrix (#4).

5. Consideration

5.1 Coating adhesion texture

Yasuda et al.⁶⁾ investigated the coating adhesion texture of a magnesia-spinel brick used in the burning zone of the cement kiln. They described the following features for the texture.

- The coating consists of C₂S and the interstitial C₄AF.
- The coating well adheres to periclase grains of the brick. (left photo in Fig. 10)
- Spinel grains of the brick were decomposed to form a skeletal shape with cavities. (right photo in Fig. 10)
- Low melting-point phase, consisting of coexisting C₂S and C₄AF, is commonly distributed in the grain boundaries of both the coating and the brick hot face.

As for the fourth feature, they pointed out that such distribution of the liquid phase has “an anchor effect” that enhances the coating adhesion.

The coating texture formed in the 1500°C test is sufficiently similar to the above features except for the compositional variation of calcium

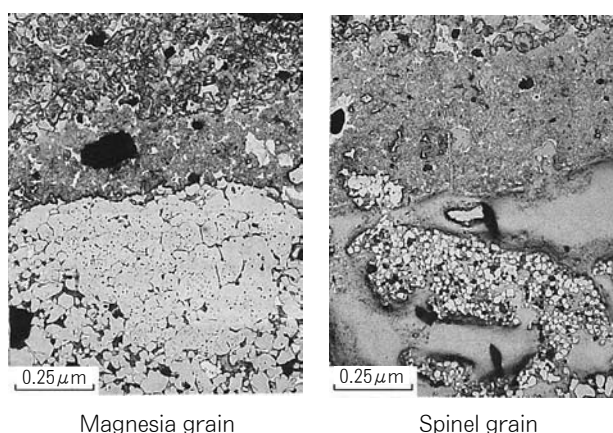


Fig. 10 Coating adhesion texture at hot face of magnesia-spinel brick used in burning zone of cement kiln.⁶⁾

布が付着を強化する“アンカー効果”をもつことを指摘した。

今回の1500℃試験で生じた付着組織は、CaO-SiO₂相の組成変動が大きく非平衡状態である点を除けば、上記の特徴とよく似ている。実炉に比べて今回の試験では短時間で投入物が排出される。そのため投入された生原料内での反応が平衡に達するには加熱時間が不足していたと考えられる。加熱時間の不足を除けば、連続式スラグ供給・排出機構をもつ回転侵食装置を用いた今回の試験方法は実炉のコーティング付着過程を再現するのに有効であった。

5. 2 温度の影響

セメントクリンカーの焼成工程において、1300℃以下の温度域では液相はほとんど発生せず、固相反応が進むとされている⁷⁾。そして1300℃以上になると、C₃A、C₄AFなどは溶融して液相生成量が急に多くなる。

試験時間の違いを考慮しても、1200℃試験に比べて1500℃では侵食剤と耐火物との間で反応が著しく進行していた。また、追加で行った1400℃の試験でも1500℃試験と似たような著しい反応が認められた。したがって、セメントクリンカー中の液相生成量の増大によって耐火物との反応が急速に進むことがわかる。

1200℃試験の場合、付着物および稼働面の浸潤層に認められた低融点物は、1500℃試験時と異なりCaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO組成である (Table 3)。すなわち、セメントクリンカー内に生成する液相に不可欠なFe₂O₃成分を含まず、侵食剤に含まれていないMgO成分を含む。このことは、1200℃試験で認められた液相は、セメントと耐火物中のスピネルとの反応によって生成したことを示している。こうして、クリンカー自体が部分溶融しない1300℃以下でも侵食剤は少量の液相を含むようになり、ドラム内を転動する過程で他の材質とも接するようになる。すべての材質で同じように少量の付着が生じたのは、このような機構によると思われる。

5. 3 試験温度1500℃における浸潤成分

1500℃試験後の試料ではすべての材質で明瞭な

silicate phases, which is thermo-chemically non-equilibrated. Compared with actual cement kiln, the fed reactant retention time is a short in this test. Hence heating time was probably insufficient for the reactant raw materials to come into an equilibrium phase relation. Apart from the shortage of heating time, the improved coating test method utilized the rotary slag test apparatus with automatic slag-feeder was effective in simulating the coating-formation process in the cement kilns.

5. 2 Effect of temperature

In the burning process of cement clinkers, it is considered that the reactions among the raw materials proceed as solid-state reactions below about 1300℃ because liquid phase is hardly formed in this temperature range⁷⁾. Above about 1300℃, the amount of liquid phase increases by the melting of the C₃A and C₄AF in the clinkers.

Even taking the different testing time into consideration, the 1500℃ test showed a marked reaction between the reactant (cement clinker) and refractory as compared with the 1200℃ test. The similar marked reaction was also observed in the additional 1400℃ test after that. Therefore it is demonstrated that increased amount of liquid phase in the cement clinkers markedly promotes the reaction with refractory bricks.

In the case of the 1200℃ test, the low melting-point phase is CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO in composition (Table 3). This phase does not contain Fe₂O₃ which is important for the liquid formation in cement clinkers, while it contains MgO which is not included in the reactant. This means that the low melting-point phase was formed by the solid-state reaction between the reactant and spinel in the brick. In this way, the reactant can contain a small amount of liquid phase without partial melting of the clinker itself even below 1300℃, and the reactant with liquid phase comes into contact with all the bricks during tumbling. The small amount of the coating formed similarly on all the bricks was probably caused by this.

5. 3 Infiltrated melt in the 1500℃ test

In the case of the 1500℃ test, all the brick showed a distinct melt-infiltration layer.

Table 4 Estimated compositions of slag infiltrated into bricks in 1500°C testing

	Reactant*	Slag infiltrated into magnesia bricks	Slag infiltrated into magnesia-spinel bricks	Slag infiltrated into magnesia-chrome bricks
(mass%)				
SiO ₂	22.2	18.3	10.1	6.3
Al ₂ O ₃	6.1	19.8	39.5	21.5
Fe ₂ O ₃	2.8	4.1	5.4	5.3
CaO	68.9	54.8	45.0	55.9
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	2.2	4.8	7.4	4.1

*Reactant composition is calculated to 100 mass% except K₂O, SO₃ and Cl.

浸潤層が認められた。今回の試験では反応剤にMgOが含まれないため、浸潤層のMgO量の低下率は液相の浸潤比率とみなすことができる。こうしたマス・バランスから求めた浸潤液相の推定組成をTable 4に示す。侵食剤のAl₂O₃/Fe₂O₃比(2.2)に対して、マグネシア・スピネル質れんがへ浸潤した液相はAl₂O₃/Fe₂O₃比が著しく高い(7.4)と推定される。

一方、セメントクリンカーの部分溶解で生じる液相の場合、Al₂O₃もFe₂O₃もCaO-SiO₂相固溶体には少量しか含まれず大部分が液相に含まれるため、そのAl₂O₃/Fe₂O₃比がクリンカーのバルク組成のAl₂O₃/Fe₂O₃比に近い値をもつことが予想される。例えばFukudaら⁸⁾はセメントの主成分であるCaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃擬4成分系で実験を行い、約1300°C以上でC₂Sと共存する液相の組成を求めた。この実験で求められた液相組成のAl₂O₃/Fe₂O₃比はバルク組成のAl₂O₃/Fe₂O₃比に近い値であった。

したがって、マグネシア・スピネル質れんがへの浸潤液相が著しく高いAl₂O₃/Fe₂O₃比をもつのは、侵食剤中で生成した液相に耐火物からのAl₂O₃が加わって浸潤したことを示唆している。Fig. 5とFig. 10に示すように、マグネシア・スピネル質れんがでは稼働面のスピネル骨材が分解されるだけでなく空隙を生じているのは、分解で生じたAl₂O₃が付着物(侵食剤)からの液相と一緒に背面側へ浸潤したためと考えられる。なお、マグネシア・スピネル質以外の材質でも浸潤液相のAl₂O₃/Fe₂O₃比が増加しているのは、一緒に内張りして試験し

Because the reactant did not contain MgO, the decreased proportion of MgO content in the infiltration layer can be ascribed to the infiltrated proportion of the low-melting-point materials of reactant. From such mass balance, we estimated the infiltrated melt composition to be as shown in Table 4. Compared with the bulk Al₂O₃/Fe₂O₃ ratio of the reactant (2.2), the melt which infiltrated into the magnesia-spinel brick has a markedly high Al₂O₃/Fe₂O₃ ratio (7.4).

On the other hand, the liquid phase formed in the cement clinker is expected to have a roughly similar Al₂O₃/Fe₂O₃ ratio to that of the bulk clinker, because much more of both Al₂O₃ and Fe₂O₃ are contained in the liquid phase rather than in calcium-silicate solid solutions. For example, Fukuda et al.⁸⁾ conducted the equilibrium experiments for the CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system, corresponding to main components of cement clinker, and determined the liquid compositions coexisting with C₂S. The experimentally-determined liquid compositions showed roughly similar Al₂O₃/Fe₂O₃ ratios to those of the bulk compositions.

Therefore the markedly-high Al₂O₃/Fe₂O₃ ratio of the infiltrated melt in the magnesia-spinel brick suggests that the melt is derived from not only the liquid phase formed in the reactant but also the Al₂O₃ component of the decomposed spinel. As shown in Figs. 5 and 10, the decomposed spinel grains form a skeletal shape with cavities. This characteristic texture seems to be formed by Al₂O₃ migration from the decomposed spinel into the coating-derived liquid

ているため炉内を転動する侵食剤を通じてスピネル分解の影響が伝わったためと考えられる。

5. 4 操業条件に適したマグネシア・スピネル質れんがの選択

現在、日本のセメントキルンでは、遷移帯から焼成帯にかけての広い範囲でマグネシア・スピネル質れんがが使用されている。

焼成帯の高温部を想定した1500℃試験において、今回のマグネシア・スピネル質れんが($\text{Al}_2\text{O}_3=16\text{mass}\%$)ではバーナーフレイムに曝された高温部で稼働面の溶損が認められた。一般に、コーティングの付着には液相の存在が必要と考えられている。しかし、液相量が過剰となれば、付着から溶損に移行することは十分に考えられる。実際のセメントキルンの焼成帯では、今回の試験に用いた遷移帯用材料よりもスピネル成分が少ないタイプ($\text{Al}_2\text{O}_3=7\text{--}12\text{mass}\%$ 程度)がクロムフリーれんがとして広く使用されている⁹⁾。これは高温操業対応の点で有効である。

一方、遷移帯に相当する1200℃試験の場合、侵食剤はどの材質にも同じように付き始めている。しかし、 $\text{Al}_2\text{O}_3=16\%$ のマグネシア・スピネル質れんがのみは、低融点相がれんが内部に浸潤し始めている。そのため浸潤が進めば付着物に対する“アンカー効果”が強まると予想される。したがって、コーティングの着脱が繰り返される遷移帯において、 Al_2O_3 量が高いマグネシア・スピネル質れんがが使用されているのは、コーティングの安定性を高めるうえで有効な対策であると考えられる。

6. まとめ

連続式回転ドラム侵食試験装置を用いて生クリンカー相当の侵食剤を連続的に投入・排出するコーティング付着試験を行った結果、実炉と似た付着組織を再現できた。マグネシア・スピネル質れんが中のスピネル骨材は高温ではセメントと反応して液相を生じやすく、その結果、コーティングの付着を促進する。しかし、スピネルの分解だけでなくセメントクリンカーの部分溶融によって液相生成量が過剰となると、高温操業ではれんがの溶損を生じる場合がある。

phase. Although increase in the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ratio of the melt is also observed to some extent in magnesia or magnesia-chrome bricks, these melts are probably similarly-affected in another specimens by the spinel-derived Al_2O_3 during the test.

5. 4 Selection of magnesia-spinel bricks for service conditions

Recently, magnesia-spinel bricks are widely used from the transition zone to the burning zone in the cement kilns.

In the 1500℃ test corresponding to the burning zone, the magnesia-spinel brick with 16% Al_2O_3 showed erosion of the hot face at higher temperature area by a burner flame. Although the coating adhesion is considered to require the presence of a liquid phase, an excess amount of the liquid is naturally expected to cause erosion of the coating and reacted hot face. In the case of the actual burning zone in the kilns, the magnesia-spinel bricks with 7–12% Al_2O_3 are mainly used as “chrome-free” bricks⁹⁾. Using this type of brick is an effective measure against high-temperature operation of the kilns.

In the case of 1200℃ test corresponding to the transition zone, the reactant began to adhere similarly to all the bricks. However, only the magnesia-spinel brick with 16% Al_2O_3 began to be infiltrated by the low melting-point phase. Hence the anchor effect is expected to be enhanced as the reaction progresses. Therefore, in the case of the transition zone where both adhesion and detachment of the coating are repeated, using Al_2O_3 rich magnesia-spinel bricks is probably an effective measure for coating stability improvement.

6. Summary

A coating adhesion test was conducted using a rotary slag testing apparatus with an automatic slag feeder and drainer. As a result, coated specimens with a similar texture to that of actually used bricks were experimentally reproduced. Microstructure observation revealed that the spinel grains in magnesia-spinel brick easily react with cement clinker to form liquid phase, which infiltrates into the brick matrix to enhance coating adhesion through the anchor

こうして、セメントクリンカーの加熱時間の不足を除けば、今回の連続式侵食・付着試験方法では実炉の現象をよく再現できており、セメントロータリーキルンのシミュレーション実験として活用可能である。

effect. However, infiltration of excess amount of liquid phase, derived from not only the spinel decomposition but also partial melting of cement clinker, can cause brick erosion at high temperatures.

Apart from the shortage of heating time for cement clinkers, the improved coating test method is useful to simulate the coating-formation process in rotary cement kilns.

References

- 1) K. Itoh, S. Sugiyama, E. Iida, A. Ohta ; Shinagawa Technical Report, **44**, 57 (2001)
- 2) T. Takada, K. Imai, Y. Kawamori ; Proceedings of 26th Conference on Refractories for Cement kiln, **8** (2010)
- 3) K. Igabo, Y. Toda, H. Sugiyama, M. Ogata ; Proceedings of 29th Conference on Refractories for Cement kiln, **1** (2013)
- 4) S. Uchida, M. Nakatsukasa, N. Kurozumi ; Shinagawa Technical Report, **49** (2006)
- 5) H. Nishio, H. Iwadho ; Shinagawa Technical Report, **34**, 75 (1991)
- 6) Y. Yasuda, K. Itoh, M. Takakemoto, J. Kadono ; Shinagawa Technical Report, **34**, 43 (1991)
- 7) K. Fukuda, K. Matsunaga, T. Bessho ; J. Am. Ceram. Soc., **88** [4] 954 (2005)
- 8) The Society of Inorganic Materials, Japan ; Sement-Sekkou-Sekkai Handbook (1995)
- 9) E. Iida, K. Saito, T. Koyake, H. Hara ; Shinagawa Technical Report, **45**, 53 (2002)