

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

アルミナースピネル質キャストブルの
焼成後残存膨張に与える添加剤の影響

Effect of Additives on Post Firing Linear Change
of Alumina-Spinel Castable

太 田 幸 佑
Kosuke Ota

中 坊 一 也
Kazuya Nakabo

西 田 茂 史
Shigefumi Nishida

品川技報

アルミナースピネル質キャストブルの焼成後残存膨張に与える 添加剤の影響

Effect of Additives on Post Firing Linear Change of Alumina-Spinel Castable

太 田 幸 佑^{*1}
Kosuke OTA

中 坊 一 也^{*2}
Kazuya NAKABO

西 田 茂 史^{*3}
Shigefumi NISHIDA

要 旨

アルミナースピネル質キャストブルは容積安定性に優れていることが知られている。しかし添加する分散剤の種類によっては大きく膨張する現象が認められた。これまでアルミナースピネル質の膨張は $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ （以下 CA_6 と表記する）の生成量の増加によると考えられてきたが、ポリリン酸ナトリウムを添加すると、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が生成して膨張することがわかった。

Abstract

Alumina-spinel castable is known to have excellent volume stability. However, the marked expansion phenomenon was observed according to the kind of the dispersant added. The expansion of alumina spinel castable has been considered to be due to an increase in the amount of $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (hereinafter referred to as CA_6) produced. Contrary to this, it was revealed that $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ is generated by the addition of sodium polyphosphate and this caused castable expansion.

1. 緒言

アルミナ-マグネシア質、アルミナースピネル質キャストブルは溶鋼鍋をはじめ、各種窯炉に広く使用されている。特にアルミナースピネル質はアルミナ原料とスピネル原料で構成されているため、アルミナ-マグネシア質のようなスピネル生成膨張は無く比較的容積安定性に優れている。アルミナ-マグネシア質、アルミナースピネル質キャストブルの加熱に伴う膨張についてはこれまでに多くの報告があり、アルミナとアルミナセメントの反応による CA_6 の生成が影響していると考えられている^{1,2)}。また、シリカフラワーが共存すると CA_6 の生成が促進され、膨張がより大きくな

1. Introduction

Alumina-magnesia castables and alumina-spinel castables are widely used for the working linings of various furnaces such as the steel ladle. Especially, alumina-spinel castables show competitively excellent volumetric stability after firing because alumina-spinel castables consist of alumina and spinel and have no spinel forming expansion that is observed in alumina-magnesia castables. Many academic studies and end-user reports about the thermal expansion of alumina-magnesia castables and alumina-spinel castables have been reported. It is thought that CA_6 which is generated by the reaction

^{*1} 技術研究所 第2研究部 第2研究室 Unshaped Refractories R&D Sec. No.2, Research Dept. No.2, Research Center

^{*2} 赤穂製造部 主任部員 Staff Manager, Ako Plant, West Japan Works

^{*3} 技術研究所 第2研究部 第2研究室室長 General Manager, Unshaped Refractories R&D Sec. No.2, Research Dept. No.2, Research Center

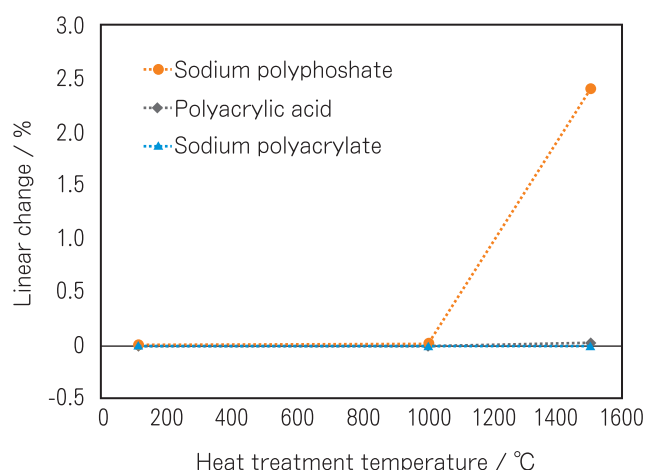


Fig. 1 Effect of additive type on linear change.

ることも指摘されている³⁾。

筆者らは、アルミナースピネル質キャストブルの膨張に与える影響を調査する過程で、ポリリン酸ナトリウムを添加した場合に異常な膨張が発生することを発見した (Fig.1)。これまでポリリン酸ナトリウムがアルミナースピネル質キャストブルの膨張に及ぼす影響についての報告はない。そこで本研究ではポリリン酸ナトリウムがアルミナースピネル質キャストブルの焼成後残存膨張に与える影響を調査した。

2. 実験

2.1 供試配合

実験に使用した配合をTable 1に示す。主原料には電融アルミナ、電融スピネル、アルミナセメントを使用した。膨張の影響をより顕著に検出するため、原料は反応性の高い1 mm以下とした。

between the CaO in the alumina cement and Al_2O_3 at high temperature^{1,2)} influences thermal expansion behavior. Some reports mentioned that the coexistence of silica flour accelerates CA_6 -forming and increases the thermal expansion of castables³⁾.

We found that alumina-spinel castables with sodium polyphosphate addition showed abnormal thermal expansion behavior during our study of alumina-spinel castable thermal expansion (Fig. 1). There is no report about the effects of sodium polyphosphate on the expansion of alumina-spinel castables. Therefore, we investigated the effects of sodium polyphosphate on the permanent linear change after firing in alumina-spinel castables.

2. Experiment

2.1 Test samples

Table 1 shows the mix compositions of samples. Fused alumina, fused spinel and alumina cement were used as the main raw materials. In order to observe the effects on the linear change clearly, raw materials under 1 mm grain size were used because small grains show high reactivity better than large grains. The amount of sodium polyphosphate addition was changed in No. 1, No. 2 and No. 3. No. 4 contained not sodium polyphosphate but phosphoric acid aqueous solution without sodium. For purpose of comparison, polyacrylic acid was added to No. 5.

2.2 Experiment method

The samples were mixed by planetary mixer

Table 1 Composition of samples

Sample No.		1	2	3	4	5
Composition / mass%	Fused Alumina	58				
	Fused Spinel	25				
	Alumina Cement	17				
Additive / mass%	Polyacrylic acid				0.28	0.28
	Phosphoric acid aqueous solution				0.6	
	Sodium polyphosphate	0	0.4	0.8		

No.1, No.2, No.3は、ポリリン酸ナトリウムの添加量を3水準変化させたものである。No.4はリン酸を添加しナトリウムを含まないものである。No.5は比較用として、ポリアクリル酸を使用したものである。

2. 2 実験方法

配合に水を11.5mass%添加し、万能ミキサーで3分間混練した。混練物を金枠(25mm×25mm×120mm)に casting 込み、室温で24時間養生した。養生後脱枠して寸法を測定した後、110℃で24時間乾燥を行い、1500℃で3時間加熱処理を行った。線変化率はJIS R2554(キャストブル耐火物の線変化率試験方法)に従って求めた。生成鉱物相はXRDを用いて同定した。焼成後の微構造はSEMで観察するとともに、EPMAによる元素分析を行った。また熱力学平衡計算ソフトウェアのFactSage(開発元GTT-Technologies, Thermfact Ltd.)を用いて、平衡生成相をシミュレートした。

3. 結果

3. 1 線変化率

1500℃加熱後の残存線変化率をFig.2に示す。ポリリン酸ナトリウムを添加したNo.2、リン酸水溶液を添加したNo.4は膨張したのに対し、ポリアクリル酸を添加したNo.5は収縮した。

ポリリン酸ナトリウム添加量が1500℃加熱後の残存線変化率に及ぼす影響をFig.3に示す。ポリリン酸ナトリウムを添加していないNo.1は収縮した

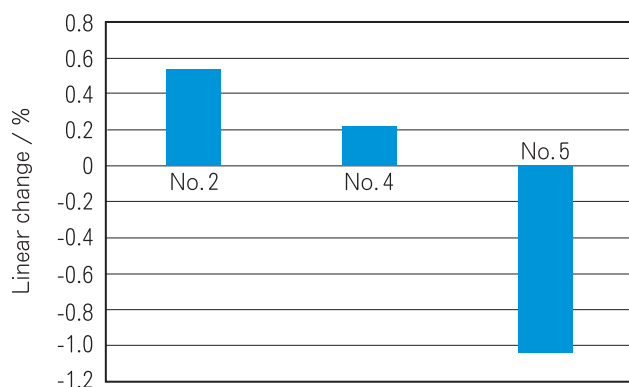


Fig. 2 Effect of three additives on linear change.

for 3 minutes with 11.5mass% water content. The samples were molded by a metallic mold (25×25×120 mm), and then cured at room temperature for 24 h. After setting and removing from the mold, the linear change of samples was measured. Then, samples were dried at 110℃ for 24 h and fired at 1500℃ for 3 h. The measurement of linear change was based on JIS R2554. The mineral phase of samples were identified by X-ray diffraction. The post firing microstructures of castables were observed by scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis was performed by Electron Probe Micro Analyzer (EPMA). The equilibrium production phase was simulated by using thermochemical calculation software, FactSage[®] (developed by GTT-Technologies, Thermfact Ltd.).

3. Result

3. 1 Permanent linear change

Fig.2 shows the permanent linear change after firing at 1500℃. Although No.2 with sodium polyphosphate and No.4 with phosphoric acid aqueous solution shows expansion, No.5 with polyacrylic acid shows contraction.

Fig.3 shows the effect of sodium polyphosphate additive amount on the permanent linear change after firing at 1500℃. No.2 and No.3 with sodium polyphosphate shows expansion

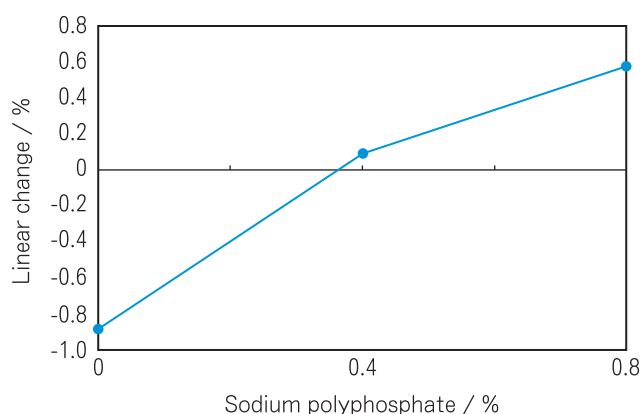


Fig. 3 Effect of sodium polyphosphate on line change.

のに対し、ポリリン酸ナトリウムを添加したNo.2、No.3の残存線変化率は添加量とともに大きくなった。

3. 2 生成鉱物相

No.2とNo.5のX線回折チャートをFig.4に示す。両者のCA₆のピーク強度にほとんど差は見られず、生成鉱物に違いは認められなかった。

ポリリン酸ナトリウム添加量とCA₆の第一ピーク強度の関係をFig.5に示す。ポリリン酸ナトリウムの添加量が増加してもCA₆の生成量にほとんど変化はみられなかった。

3. 3 微構造

No.1, No.2の微構造をFig.6に示す。両者ともマトリックス部に針状結晶がみられた。しかし明確

with the increase of sodium polyphosphate amount whereas No.1 without sodium polyphosphate shows shrinkage.

3. 2 Mineral phase

Fig. 4 shows the X-ray diffraction patterns of No. 2 and No. 5. The peak intensities of CA₆ were almost the same on both samples and differences of the mineral phase were not obtained.

Fig. 5 shows the relationship between the sodium polyphosphate content and the first peak intensity of CA₆. The CA₆ generation hardly changes irrespective of sodium polyphosphate content.

3. 3 Micro structure

Fig. 6 shows the micro structure of No. 1 and

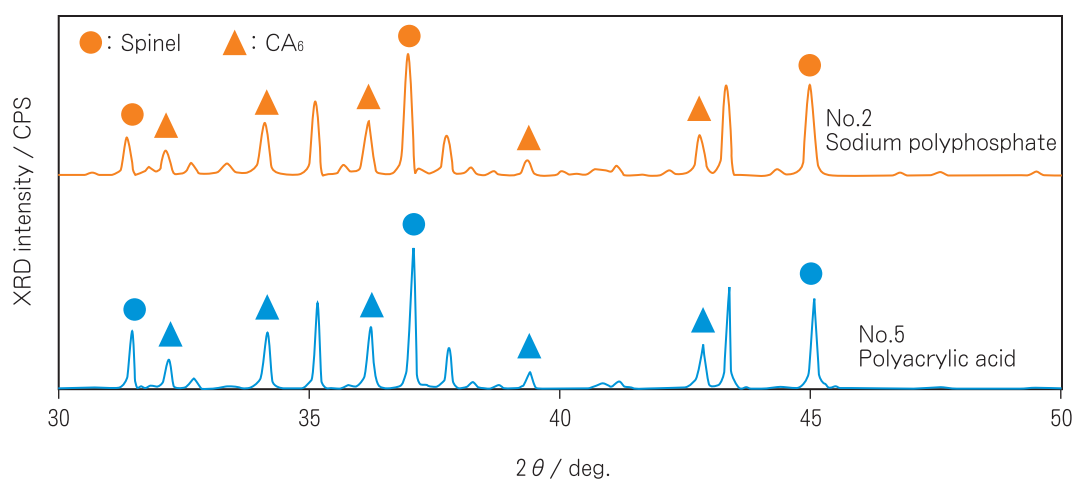


Fig. 4 XRD pattern of samples (No. 2, No. 5).

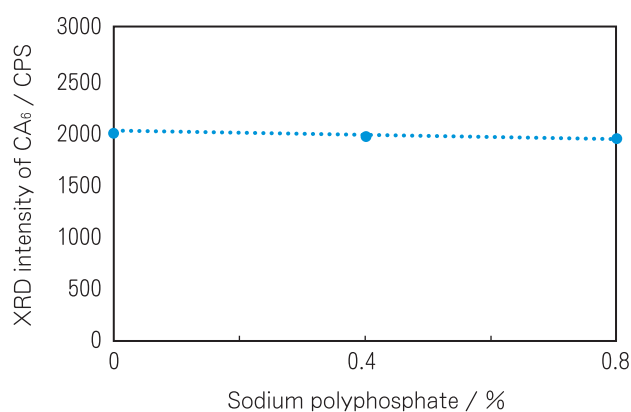


Fig. 5 Effect of sodium polyphosphate on amount of CA₆ generation.

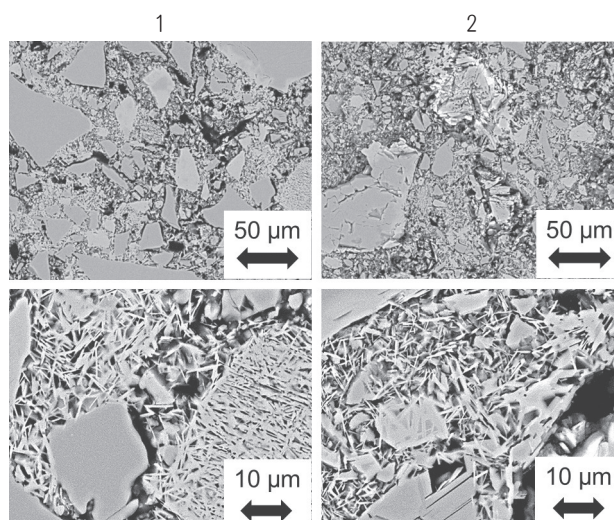


Fig. 6 Microstructure of samples (No. 1, No. 2).

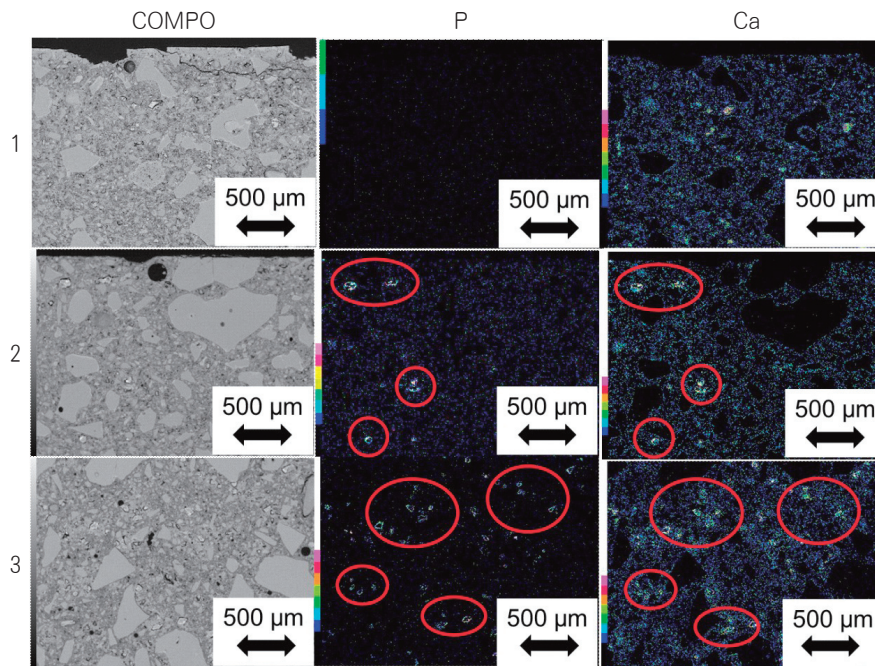


Fig. 7 EPMA images of samples (No. 1, No. 2, No. 3).

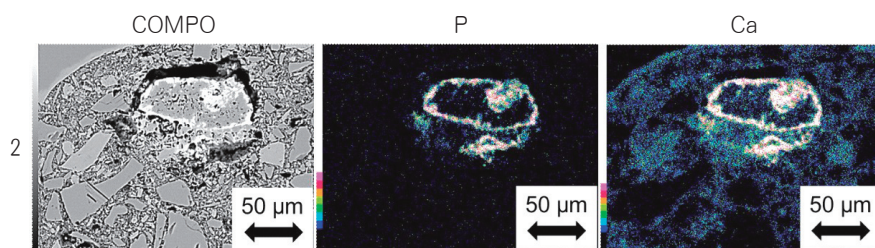


Fig. 8 EPMA image of sample (No. 2).

な組織の違いはみられなかった。

No.1, No.2, No.3の反射電子組成像 (COMPO) およびP, Caの分布をFig.7に示す。ポリリン酸ナトリウムを添加したNo.2, No.3は局所的なCaおよびPの濃集部分がみられた。また楕円で図示した部分の組成は $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2.4 : 1$ であった。組成比からリン酸三カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ であることが確認できた。No.2のCaおよびPが濃集した部分を拡大したものをFig.8に示す。CaとPの濃度が高い粒の周囲に約 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の空隙がみられた。

3. 4 平衡生成相のシミュレート

リン酸量を変化させた場合の 1500°C における平衡生成相をシミュレートした結果をFig.9に示す。リン酸量が増加すると CA_6 の生成量は減少し $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の生成量が増加する。

No.2. Needle-like CA_6 crystals were generated in the castable matrix in both samples. However, there are no obvious differences between the microstructures.

Fig. 7 shows the compositional image of No. 1, No.2 and No.3 as well as the distribution of P and Ca. A concentration spot of Ca and P was observed locally in No.2 and No.3 which contain sodium polyphosphate. The composition of the area surrounded with an oval was $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 2.4 : 1$, and it was confirmed that the compound was $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ from its composition ratio. Fig. 8 shows enlarged images of the concentration spot of Ca and P in No.2. An approximately $10 \sim 20 \mu\text{m}$ void space around particles which contain a high component of Ca and P was

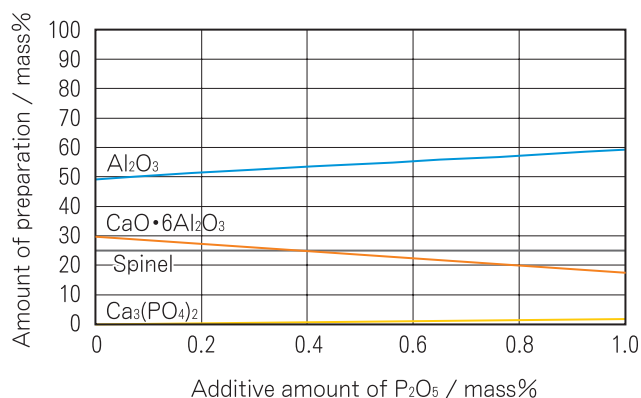


Fig. 9 FactSage generation simulation of minerals at 1500 °C.

4. 考察

アルミナスピネル質へのポリリン酸ナトリウム添加による膨張について考察する。従来から、アルミナスピネル質の膨張には CA_6 の生成が影響するとされていたが、Fig.5に示す結果からポリリン酸ナトリウム添加に伴う膨張には CA_6 の影響はないと考えられる。

加熱後膨張が大きい試料には $Ca_3(PO_4)_2$ が生成していた。文献^{4,5)}によると $Ca_3(PO_4)_2$ の熱膨張係数は $14.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ であり、 Al_2O_3 の熱膨張係数 $8.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、スピネルの熱膨張係数 $7.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ に比べて大きい。また $Ca_3(PO_4)_2$ 粒子の周囲に空隙が生じていたのは、周辺のマトリックスに比べて $Ca_3(PO_4)_2$ の膨張が大きいことを示している。したがって、ポリリン酸ナトリウムの添加量が多くなるほど $Ca_3(PO_4)_2$ の生成が増大し、膨張が増大したと考えられる。

また、平衡相のシミュレーションにより得られた結果は試験結果と一致していることから、ポリリン酸ナトリウム添加による膨張の原因は、 CA_6 の生成量増加ではなく、 $Ca_3(PO_4)_2$ の生成によるものであることを支持している。一方で、異常膨張性を示したFig.1の結果と比較すると、 $Ca_3(PO_4)_2$ で膨張を示したNo.2、No.3の原料は1 mm以下のもののみを使用したことを考慮しても、膨張は明らかに小さく、さらに膨張に影響する因子がある可能性が考えられる。今後研究を継続して、アルミナスピネル質キャストブルの

observed.

3. 4 Simulation of equilibrium phase

Fig.9 shows the result of the equilibrium phase simulation at 1500 °C when the amount of phosphoric acid was changed. As the amount of phosphoric acid increased, the amount of CA_6 decreased and $Ca_3(PO_4)_2$ increased.

4. Discussion

In this section, the expansion of alumina-spinel castables caused by adding sodium polyphosphate will be discussed. Although it was thought that the expansion of alumina-spinel castables was generally due to CA_6 -forming, the expansion caused by adding sodium polyphosphate was not related to CA_6 from the results shown in Fig. 5.

$Ca_3(PO_4)_2$ generation was observed in the sample which showed high permanent linear change after firing. According to references^{4,5)}, the coefficient of thermal expansion of $Ca_3(PO_4)_2$ is $14.8 \times 10^{-6} K^{-1}$. This is larger than $8.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ of Al_2O_3 and $7.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ of spinel. The generation of the void space around $Ca_3(PO_4)_2$ particles suggests that the expansion of $Ca_3(PO_4)_2$ is larger than that of the circumjacent matrix. Therefore, it is thought that $Ca_3(PO_4)_2$ generation was increased and castables showed high expansion in accordance with the increased addition of sodium polyphosphate.

Since the equilibrium phase simulation corresponds to the test results, it is assumed that the expansion caused by adding sodium polyphosphate was not caused by CA_6 -formation but was caused by $Ca_3(PO_4)_2$ generation. On the other hand, the expansion of No.2 and No.3 caused by $Ca_3(PO_4)_2$ generation was clearly low compared to the result shown in Fig. 1, which showed abnormal expansion even after taking into consideration that only under 1 mm gains were used for No.2 and No.3. Hence, we think that there is a possibility of another factor that contributes to expansion. In the future, we will continue to study and aim to figure out the

膨張のメカニズム解明を目指したい。

5. 結言

ポリリン酸ナトリウムがアルミナ-スピネル質キャストブルの焼成後残存膨張に与える影響を調査した。その結果以下のことがわかった。

- ・ポリリン酸ナトリウム添加により1500℃加熱後の残存線変化率が增大した。また、残存線変化率はポリリン酸ナトリウムの添加量増加に伴って、増加した。
- ・ポリリン酸ナトリウムの添加量が増加しても、 CA_6 生成量はほとんど変化しなかった。
- ・ポリリン酸ナトリウムを添加すると、 CA_6 、 $Ca_3(PO_4)_2$ の生成が確認でき、 $Ca_3(PO_4)_2$ の粒の周囲に10~20 μm の空隙がみられた。
- ・ $Ca_3(PO_4)_2$ の熱膨張率は、骨材として使用しているアルミナやスピネルに比べ大きいために、生成することにより膨張に寄与したと考えられる。

mechanism for alumina-spinel castables expansion.

5. Conclusion

We investigated the effect of sodium polyphosphate on the permanent expansion of alumina-spinel castable after firing. As a result, the authors found the following.

- ・ The permanent linear change after heating at 1500 °C was increased by sodium polyphosphate addition. Furthermore, the permanent linear change was increased in accordance with the increase in the amount of sodium polyphosphate.
- ・ CA_6 generation did not change much irrespective of increased sodium polyphosphate content.
- ・ When sodium polyphosphate was added, CA_6 and $Ca_3(PO_4)_2$ were generated. An approximately 10–20 μm void space around the $Ca_3(PO_4)_2$ particle was observed.
- ・ We consider $Ca_3(PO_4)_2$ generation to have contributed to expansion because the coefficient of thermal expansion of $Ca_3(PO_4)_2$ was larger than that of Al_2O_3 and spinel which were used as the aggregates for castables.

References

- 1) T. Okada, J. Yagi, A. Hayashi, T. Kawamura, K. Yasui, S. Kuroki : Taikabutsu 49 [6] 335–441 (1997).
- 2) K. Furuta, K. Ide, Y. Kawase, K. Yamaguchi, A. Mizobe : Taikabutsu 48 [8] 404–410 (1996).
- 3) M. Iida, J. Mori, H. Ishii, M. Yoshimura, Y. Oguchi, T. Kawakami : Taikabutsu 42 [5] 273–274 (1990).
- 4) N. Miura, M. Akao, H. Aoki : Shikazairyo-kikai special issue 5, The Japanese Society for Dental Materials and Devices (1985) p.137, ISSN : 02865858 [in Japanese].
- 5) The Technical Association of Refractories, Japan (TARJ) : Taikabutsu-techo 12thed., TARJ, (2015) p.141 [in Japanese].