

不定形耐火物における減圧鋳込みによる物性向上効果の調査

Investigation of the effect of vacuum casting on the physical properties of monolithic refractories

杉本涼介*, 山田啓介**, 合田広治***, 後藤 潔****, 森川勝美*****

Ryosuke SUGIMOTO*, Keisuke YAMADA**, Koji GODA***,
Kiyoshi GOTO**** and Katsumi MORIKAWA*****

要 旨

アルミナ質のキャストブルについて、Dinger & Funk 式に基づき系統的に配合設計を行い、製造プロセスに減圧鋳込み法を適用した際の粒度分布係数 (q 値) と各物性の向上効果について調査した。X線CTによる気泡解析により、減圧鋳込みを用いることでいずれの q 値でも残存する気泡を減少させ、緻密化が可能であることがわかった。また、 $q = 0.14$ の粒度構成は最も残存気泡が少なく、減圧鋳込みに最適な粒度構成であった。減圧鋳込みによる緻密化での強度の向上は認められなかった。一方、通常鋳込みで強度が高く、亀裂指数が高い $q = 0.06, 0.08$ の配合では、減圧鋳込みにより耐熱衝撃性、耐スラグ侵食性を向上させることができた。

Abstract

Systematic compound mix design of alumina castable is carried out based on the Dinger & Funk equation, and investigated the effect on the particle size distribution coefficient (q value) and the improvement of each property when the vacuum casting method was applied to the manufacturing process. Air bubble analysis by X-ray CT showed that the use of vacuum casting reduced the residual air bubbles and densification was possible for all q values. The particle size composition of $q = 0.14$ had the lowest residual air bubbles, indicating that this particle size composition was suitable for vacuum casting. Although no improvement in strength was observed due to densification by vacuum casting, but in the case of $q = 0.06$ and 0.08 , where the strength was high and the crack index was high in normal casting, vacuum casting improved the thermal shock resistance and slag infiltration resistance.

1 緒言

不定形耐火物は用途に合わせた材料設計が行われ、混練に用いられるミキサーも様々な種類があり、鋳込み方法も異なる。材料設計において、不定形耐火物の原料が 10 mm 径を超える粗粒から数 μ m 径の超微粉までと非常に幅広いため、その粒度構成や粒子特性は流動性や物性を決定する重要な要素である。これまでに粒度構成や粒子特性を最適に設計し、分散剤種の使い分けで、緻密化することによる耐用向上の検討がなされてき

1 Introduction

Monolithic refractories are designed to match the material design up the application, and there are various types of mixers used for mixing and different casting methods.

In material design, the particle size composition and particle properties are important factors in determining flowability and physical properties because the raw materials used for monolithic refractories range from coarse particles larger than 10 mm to ultrafine particles of a few microns. There have been studies on improving durability through densification by optimum particle size distribution

* 技術研究所 製品プロセス研究センター Product R&D Center, Technical Research Labs.
** 技術研究所 共通基盤研究センター マネージャー Manager, Product Fundamental Technology Research Center, Technical Research Labs.
*** 技術研究所 共通基盤研究センター センター長 Center Manager, Product Fundamental Technology Research Center, Technical Research Labs.
**** 技術研究所 副所長 Deputy Senior General Manager, Technical Research Labs.
***** フェロー 技術研究所 所長 Fellow, Senior General Manager, Technical Research Labs.

た。例えば、取鍋の湯当たりプレキャストブロックにおいて、粒度構成の最適化や高性能分散剤の使用等の検討による低水分緻密化の結果、1000°C焼成後における強度が向上し、実機試験においても耐用が向上することが報告されている¹⁾。

製造プロセスでは、混練、鑄込み方法の工夫による各種物性向上の検討がされてきた。過去にはミキサー種がキャストブルの物性に与える影響²⁾や、鑄込み時の加振条件とキャストブルの粘度について調査がされてきた³⁾。その他の検討として鑄込み時に減圧することでの気泡の脱泡による緻密化手法も考えられる。

これまでに筆者らは不定形耐火物の粒度構成の影響について連続粒度分布式を用いて系統的に調査を進めてきた⁴⁾。本報告ではアルミナ質のキャストブルについて、Dinger & Funk 式^{5,6)}に基づき系統的に配合設計を行い、製造プロセス側の手法である減圧鑄込み法を適用した際の粒度分布係数(q 値)と物性の関係について調査した。

2 配合設計及び鑄込みプロセス

2.1 連続粒度分布式

不定形耐火物では粒度構成を調整することで最密充填組織とし、添加水量を減らすことで低気孔率にするような方法が検討されている⁷⁾。最密充填になれば空隙は最小となり、流動に寄与する自由水が増加する。つまり余剰水が増加するため、流動性を確保しつつ、添加水量低減による緻密化が可能である。最密充填のための粒度構成式は(1)式によるAndreasenの連続粒度分布式⁸⁾が現在でも使われることが多い。しかしながら、Andreasen式は無限小径の超微粉が必要であり、実際の不定形料には適さない。そこで、最近は有限最小粒径を導入した(2)式によるDinger & Funk式が提唱されている。

$$D(\%) = 100 \times \left(\frac{d}{D_t}\right)^q \quad (1)$$

$$D(\%) = 100 \times \frac{a^q - D_b^q}{D_t^q - D_b^q} \quad (2)$$

and particle properties, and by using different dispersant types. For example, in the case of impact zone precast block in teeming ladle, it has been reported that minimizing water content by optimizing the particle size distribution and using high-performance dispersants improves strength after firing at 1000 °C and improved durability in actual operational application¹⁾.

In the manufacturing process, various property improvements have been studied by devising the mixing and casting methods. In the past, the influence of mixer types on the physical properties of castable²⁾ and the correlation between vibratory conditions during casting and the viscosity of the castable have been investigated³⁾. Another method that could be considered is densification by defoaming air bubbles by vacuum casting process.

The authors have systematically investigated the effect of particle size distribution on monolithic refractories using a continuous particle size distribution. In this report, a systematic compound mix design of alumina castable is carried out based on the Dinger & Funk equation^{5,6)}, and the effect of the particle size distribution coefficient (q value) on physical properties is investigated. In addition, the correlation between q values and physical properties when the vacuum casting method, a manufacturing process method, is applied, was investigated.

2 Compounding design and casting process

2.1 Continuous particle size distribution.

In monolithic refractories, methods have been studied to adjust the particle size distribution to achieve a close-packed structure and to reduce the water content to achieve low porosity⁷⁾. At the close-packed, the voids are minimized and the free water contributing to flow is increased. In other words, the excess water increases, enabling densification by reducing the water content while maintaining flowability.

$$D(\%) = 100 \times \left(\frac{d}{D_t}\right)^q \quad (1)$$

$$D(\%) = 100 \times \frac{a^q - D_b^q}{D_t^q - D_b^q} \quad (2)$$

d : particle diameter,

D_t : maximum particle diameter,

D_b : minimum particle diameter,

q : particle size distribution coefficient

Andreasen equation (1) for particle size

d : 粒径, Dt : 最大粒径, q : 粒度分布係数, Db : 最小粒径

2.2 減圧鋳込み

不定形耐火物中の気孔の生成には以下の要因が考えられる。

- ① 添加水の占めていた体積分の気孔
- ② 混練時の空気の巻きこみによる気泡

気孔生成の要因に対し, 材料設計によるアプローチでは粒度構成の調整, 分散剤の選定, 超微粉末の分散技術等が検討され, 製造プロセスによるアプローチでは, 振動鋳込み技術, 減圧鋳込み技術による脱気促進で残存する気泡を低減する検討がされている。

減圧鋳込みによる脱泡促進, 気泡消失のメカニズムを図 1 に示す。ここで静水圧の影響は無視できると仮定した場合, 浮力の式 (3) により体積が大きくなれば浮力も比例して大きくなる。減圧時の気泡を考えた場合, 理想気体の状態方程式より (4) 体積と圧力は反比例の関係であり, 温度一定で圧力が 0.1 倍となれば気泡の体積は 10 倍となる。そのため, 大気圧の 0.1 倍に減圧することで, 浮力も 10 倍大きくなり, 脱泡が促進される。

$$F = \rho V g \quad (3)$$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (4)$$

ρ : 密度, g : 重力加速度, V : 体積, n : 物質質量,
 R : 気体定数, P : 圧力, T : 絶対温度

distribution is still often used as the particle size composition equation for maximum density filling. However, the Andreasen equation requires ultrafine powders with infinitesimally small diameters and is not suitable for actual monolithic refractories. Therefore, the Dinger & Funk equation (2), which introduces a finite minimum particle size, has recently been proposed⁸⁾.

2.2 Vacuum casting

The following factors may contribute to the formation of pores in monolithic refractories.

- ① Pores due to the volume of added water
- ② Air bubbles due to air entrainment during mixing

In order to address the factors that cause pore formation, material design approaches include adjustment of particle size composition, selection of dispersants, and dispersion techniques for ultrafine powders, while manufacturing process approaches include vibration casting and vacuum casting techniques to promote degassing and reduce residual air bubbles.

$$F = \rho V g \quad (3)$$

$$V = \frac{nRT}{P} \quad (4)$$

ρ : density, g : gravitational acceleration,

V : volume

n : amount of substance,

R : gas constant, P : pressure

T : absolute temperature

Figure 1 shows the mechanism of accelerated defoaming and air bubble disappearance by vacuum casting. Assuming the effect of hydrostatic pressure is negligible, the buoyancy increases proportionally as the volume increases from the buoyancy (3). When considering the air bubble at reduced pressure,

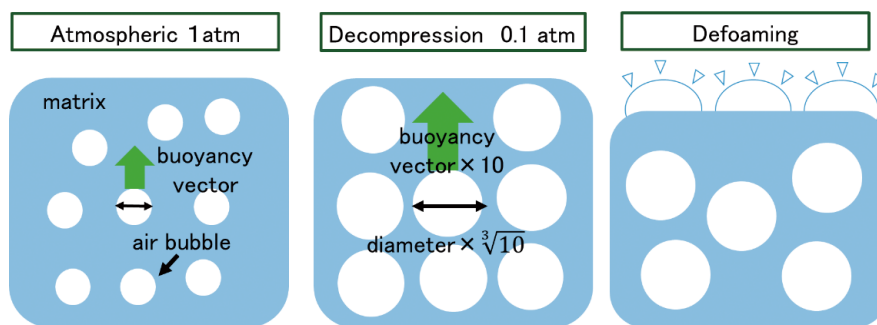


Fig. 1 Mechanism of accelerated defoaming.

3 実験方法

3.1 サンプル

配合に用いた原料はアルミナ 96 mass%, アルミナセメント 4 mass% とし, Dinger & Funk 式にて Dt : 最大粒径 = 5 mm, Db : 最小粒径 = 0.1 μ m の条件でフィッティングさせた粒度構成にて試験を実施した。粒度分布係数 q は 0.06, 0.08, 0.14, 0.20 の 4 水準を選択した。添加水分量は 6.0 mass% とし, 卓上ミキサーにて 5 min 混練した。サンプルは一般物性及び X 線 CT 観察用に 40 × 40 × 160 mm 形状, 片面加熱試験用に 230 × 114 × 65 mm 形状, およびスラグ浸潤試験用に 100 Φ × 100 mm で穴が 50 Φ × 50 mm のるつぼ形状に鑄込み, 20°C で 24h 養生した。その後サンプルを 110°C で 24h 乾燥した後, 1000°C, 1500°C で 3h 焼成した。また, 細孔分布の測定用に 40 × 40 × 160 mm 形状を 20 × 20 × 20 mm に切削しサンプルを作製した。

3.2 減圧鑄込み法

図 2 に減圧鑄込みの概略及び減圧鑄込み条件を示す。実際の試験では混練後にミキサーより配合を容器に移し, 予め図 2 に示す条件で 3min 減圧による予備脱泡を行い, その後所定の枠に流し込み, 同条件で 7min, 合計 10min 減圧鑄込みを行った。

volume and pressure are inversely proportional according to ideal gas law (4), and if the pressure to 0.1 times at a constant temperature, the air bubble volume to 10 times. Therefore, by vacuum the pressure to 0.1 times the atmospheric pressure, the buoyancy is also 10 times greater, which accelerates defoaming.

3 Experiments

3.1 Sample

The raw materials used in mix compound were 96 mass% alumina raw material and 4 mass% alumina cement, the experiments were conducted using the Dinger & Funk equation with a particle size distribution fitted with Dt : maximum particle size = 5 mm and Db : minimum particle size = 0.1 μ m. Four levels of particle size distribution coefficient (q value) were selected: 0.06, 0.08, 0.14, and 0.20.

The added water content was 6.0 mass%, and kneaded for 5 min by a tabletop mixer. Samples were cast in 40 × 40 × 160 mm for general properties and X-ray CT observation, in 230 × 114 × 65 mm for spalling test, and 100 Φ × 100 mm with hole of 50 Φ × 50 mm crucible for slag infiltration tests and cured at 20 °C for 24 h. The samples were then dried at 110 °C for 24 h and fired at 1000 °C or 1500 °C for 3 h. And for the pore distribution measurement, samples are cut to 20 × 20 × 20.

3.2 Vacuum casting method

Figure 2 shows a schematic of vacuum casting and the conditions for vacuum casting. In the actual test, after mixing, the mix compounds were transferred from the mixer to a container, pre defoaming for 3 min under the conditions shown in Fig. 2, then cast by vacuum for 7 min under the same conditions, for a total of 10 min.

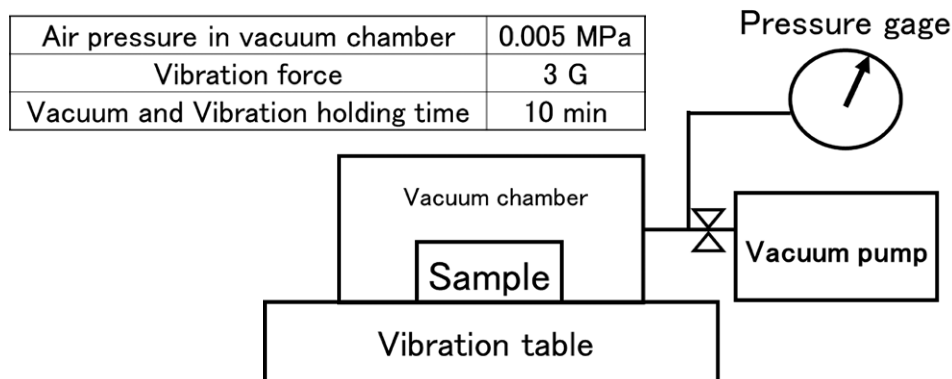


Fig. 2 Schematic diagram of vacuum casting.

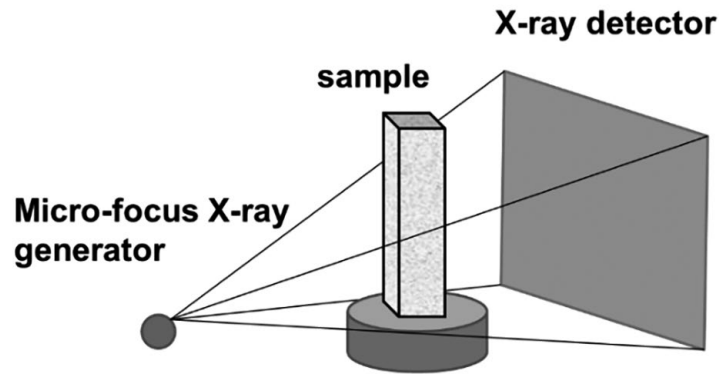


Fig. 3 Schematic image of X-ray CT.

3.3 X線CTを用いた気泡の解析

図3はX線CTシステムの概念図および撮像条件を示している。断層画像はターゲットから放出されたX線が回転ステージ上のサンプルを透過し、後方に置かれたX線検出器に2次元の投影像を投射することで取得する。得られた断層画像を元に気泡部分を抽出して3次元構成を行うことで、気泡の可視化を行った。

3.3 Air bubble analysis by X-ray CT

We acquired tomographic images of each $40 \times 40 \times 160$ mm sample by X-ray CT. **Figure 3** shows a schematic diagram of the X-ray CT system, and the imaging conditions. The tomographic image was acquired by transmitting X-rays emitted from the target through the sample on the rotating stage and projecting a two-dimensional image on the X-ray detector placed behind. Air bubbles were visualized through three dimensional reconstruction of two dimensional sectional images.

3.4 耐熱衝撃性評価試験

耐熱衝撃性評価試験として電気炉による片面加熱試験を実施した。片面加熱試験の概略図は図4に示す。

耐熱衝撃性の評価はデジタル画像相関法(DICM)を用いて、片面加熱試験で生じた亀裂について可視化、定量化^{9,10)}を行った。DICMはデジタルカメラで撮影した画像をコンピューターで取

3.4 Thermal shock resistance evaluation

We carried out a spalling test by an electric furnace as a thermal shock resistance evaluation test. **Figure 4** shows schematic diagram of spalling test equipment.

Thermal shock resistance evaluation was carried out by digital image correlation method (DICM) to visualize and quantify the cracks caused by the one sided heating test^{9, 10)}. Crack index was defined to quantify cracking.

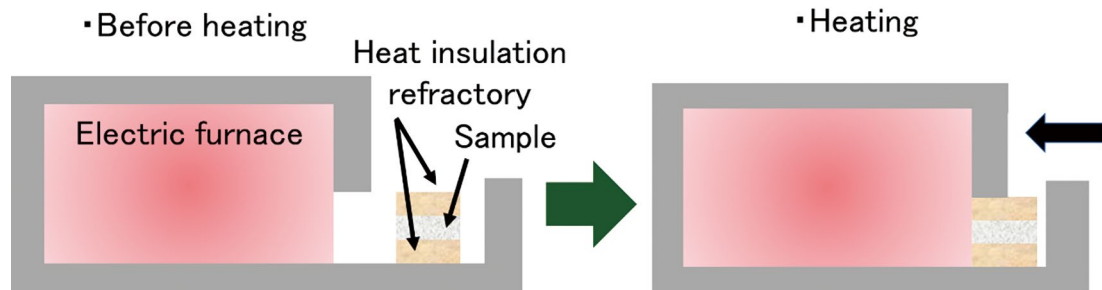


Fig. 4 Schematic diagram of spalling test equipment.

り込み、画像解析して変形前後の変位と初期長さからひずみ量を算出する。亀裂発生時にはひずみ量が増大するので、亀裂の長さ、幅などを定量的に評価する事が可能である。生じた亀裂について定量化するために亀裂指数⁹⁾を定義した。

$$\text{亀裂指数} = (\text{全評価点の} 2\% \text{ 以上のひずみ総和}) / (\text{全評価点})$$

ここで亀裂を定量化するにあたり画像解析によって生じたノイズは除去をして亀裂指数を求めた。

4 結果と考察

4.1 一般物性の比較

通常品と減圧品について各物性値で比較を行った。図 5 に各熱処理条件での残存線変化率 (a)、かさ比重 (b)、見掛け気孔率 (c)、曲げ強さ (d) および圧縮強さ (e) を示す。ここで末尾の N は通常品、R は減圧品を示している。

通常品の 110 °C、1000 °C における q 値ごとの残存線変化の差は見られない一方で、1500 °C は q 値増大に従い収縮の減少が見られる。また、通常品および減圧の残存線変化率はほぼ同等であった。(b)、(c) より通常品の 1500°C において q 値増大に従いかさ比重の低下および見掛け気孔率の上昇が見られる。

これらは粒度構成によるセメント由来の CA6 ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) の形成による膨張およびアルミナ焼結による収縮の差し引きによる差であり、 q 値増大で残存線変化率が高くなっていることからアルミナの焼結進行が鈍化し、CA6 の生成による膨張が優位となり、疎な組織になっていることが考えられる。また、減圧品は通常品に比べ、かさ比重の向上および見掛け気孔率の低下が見られた。このことから減圧鑄込みにより組織は、緻密化していること考えられる。(d)、(e) より曲げ強さ、圧縮強さともに 110 °C、1000 °C において q 値による差は見られない。一方で、1500 °C では q 値増大に

$$\text{Crack index} = (\text{Total sum of strains higher than } 2\% \text{ at the whole detecting positions}) / (\text{number of the whole detecting positions})$$

In quantifying the cracks, the noise generated by the image analysis was removed to obtain the crack index.

4 Results and discussion

4.1 Comparison of general properties

Comparisons are carried out for the normal and vacuum cast on each physical property. **Figure 5** shows the permanent linear change (a), bulk specific gravity (b), apparent porosity (c), modulus of rupture (d), and compressive strength (e) for each heat condition. Here, N indicates normal products and R indicates vacuum products.

There are no differences in the permanent linear change for each q value at 110 °C and 1000 °C for the normal product, while at 1500 °C there is a shrinkage decrease with increasing q value.. (b) and (c) show a decrease in bulk density and an increase in apparent porosity with q value increasing at 1500 °C for the normal product.

These differences are due to the subtraction of the expansion caused by the production of CA6 ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) originated from the cement and the shrinkage caused by the sintering of alumina in each particle size distribution. q value increasing indicates higher permanent linear change rate, which results in a sparse structure as the sintering progress of alumina becomes slower and expansion due to the formation of CA6 is dominant. The vacuum product showed an increase in bulk density and a decrease in apparent porosity compared to the normal product. This indicates that the structure is densified by vacuum casting. From (d) and (e), there is no difference in modulus of rupture and compressive strength at 110 °C and 1000 °C with q value. On the other hand, at 1500 °C, there is a clearly decreasing trend with increasing q value. As stated earlier, q value increasing, the progress of alumina sintering slows down, and

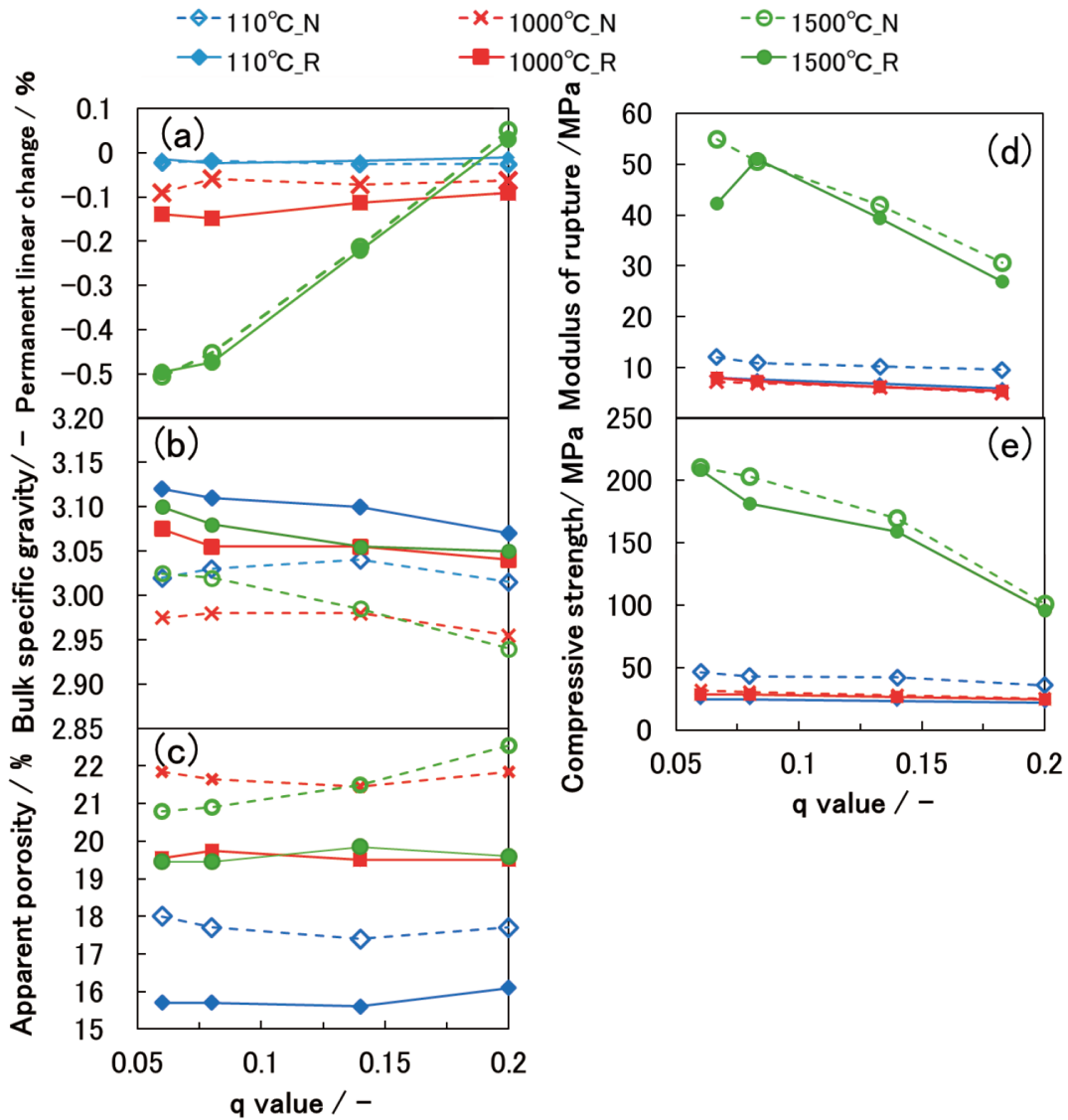


Fig. 5 Correlation between q value and
 (a) permanent linear change
 (b) bulk specific gravity
 (c) apparent porosity
 (d) modulus of rupture
 (e) compressive strength.

従い明確な低下傾向が見られる。先の記述通り、 q 値増大とともにアルミナ焼結進行が鈍化し、CA6の生成による膨張が優位となり、疎な組織となったために大きく強度が低下したと考えられる。また、各温度において通常品と減圧品の強度はほぼ同等であった。かさ比重の向上、見掛け気孔率の低下から緻密化し、それに伴う強度向上を予想していたが相反する結果であった。

expansion due to the formation of CA6 is dominant, resulting in a sparse structure and a significant decrease in strength. The strength of the normal and vacuum products is almost the same at each temperature. The increase in bulk density and the decrease in apparent porosity suggest densification, which is considered to be the result of an increase in strength, but the results were contrary to expectations.

4.2 X線CTを用いた気泡の解析

図6には $q = 0.06$ における通常品および減圧品に存在する 0.1 mm 以上の空隙について X 線 CT で解析し、三次元像化した結果を示している。また、図7にはサンプル中に存在する累積気泡 - 気泡径のプロットを示す。図6より減圧鑄込みにより気泡が低減していることが分かる。また、図7から通常品の累積気泡は q 値増大にともない低下することが分かった。特に 1 mm 以上の気泡において q 値による差が見られる。通常品および減圧品の比較では減圧鑄込みにより存在する気泡が減少していることを示す。残存気泡は $q = 0.20, 0.06, 0.08$ の順で低下し、 $q = 0.14$ は明確に残存気泡が少ない。

q 値ごとの残存気泡の差より減圧における脱泡のしやすさは骨材、マトリックス量が関係していると考えられる。マトリックス量が多ければ粘性が高くなり、脱気が難しくなり、骨材が多ければ骨材間の空隙に気泡が残存し、十分に脱気できないと考えられる。以上の考察より $q = 0.14$ の粒度構成は骨材とマトリックス量が減圧鑄込みに適した配合と考えられる。

4.2 Air bubble analysis by X-ray CT

Figure 6 shows the results of X-ray CT analysis and three-dimensional images of air bubble larger than 0.1 mm that exist in normal and vacuum products at $q = 0.06$. Figure 7 shows a plot of cumulative air bubbles present in the sample versus bubble diameter.

Figure 6 shows that air bubbles are decreased by vacuum casting. Figure 7 shows the cumulative air bubbles of the normal product decrease with q value increase. Especially air bubbles larger than 1 mm show a difference in q value. Comparison of normal and vacuum products shows that the air bubbles are decreased by vacuum casting. Residual air bubbles decreased in the order of $q = 0.20, 0.06,$ and 0.08 , with $q = 0.14$ clearly less residual air bubbles.

The difference in residual air bubbles for each q value indicates that the ease of defoaming at vacuum is related to the amount of aggregate and matrix. If the amount of matrix is high, the viscosity increases, preventing degassing. If the amount of aggregate is high, air bubbles remain in the inter-aggregate voids, preventing sufficient degassing. Based on the above discussion, the particle size composition of $q = 0.14$ is considered to be suitable for vacuum casting in terms of aggregate and matrix content.

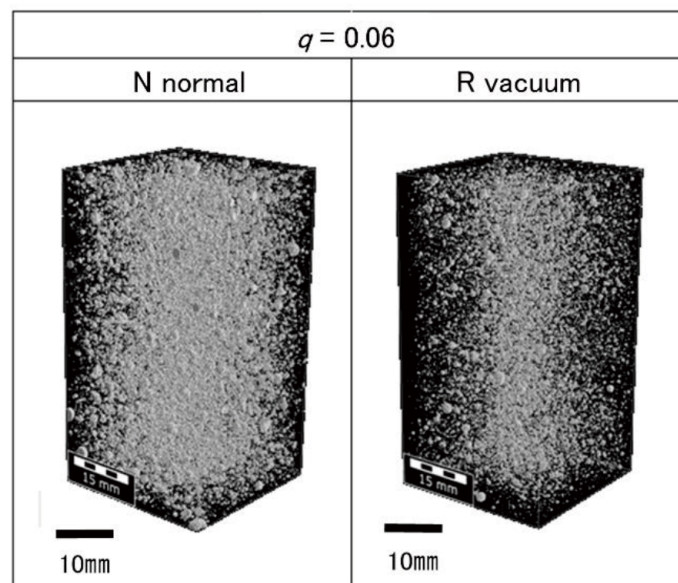


Fig. 6 Image of pore distribution ($q = 0.06$) X-ray tube voltage 150kV, X-ray tube current 170 mA, Analysis.

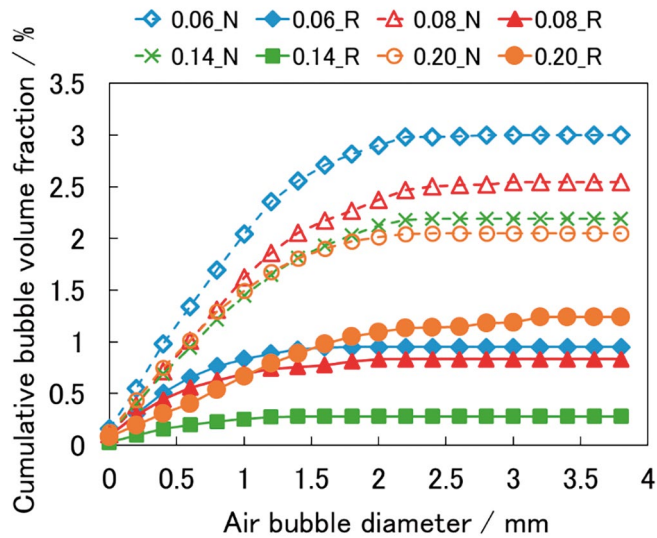


Fig. 7 Cumulative bubble size distribution.

4.3 スラグ浸潤試験

試験はるつぼ形状に鑄込んだ配合を 1500℃で 3 時間焼成後、粉末状の CaO/SiO₂ (質量比) = 3.0 の転炉スラグを 100g 装填し、その後 1600℃で加熱しスラグを熔融させると共に、その温度で 10h 保持することで熔融スラグをるつぼに浸潤させた。るつぼを半分に切断し、断面観察によりスラグの浸潤量を評価した。スラグの浸潤量は、腐食部分と浸入部分 (変色層) の和で測定した。

通常品 $q = 0.06$, 0.20 のスラグ浸潤試験後の断面図を図 8 に示す。骨材が多い $q = 0.20$ は微粉が多い $q = 0.06$ と比較し、耐スラグ浸潤性が低い

4.3 Slag infiltration test

The test compound mix is cast in the crucible shape and fired at 1500℃ for 3 h. 100 g of powdered converter slag of CaO/SiO₂ (mass ratio) = 3.0 is loaded, and the crucible with slag is then heated at 1600℃ to melt the slag and held at that temperature for 10 h to infiltrate to the crucible. The crucible is cut in half and the amount of slag infiltration is evaluated by cross-sectional observation. The amount of slag infiltration is measured as the sum of the erosion area and the infiltration area (discolored layer).

Figure 8 shows the cross section of the normal product $q = 0.06$ and 0.20 after the slag infiltration test. It shows that $q = 0.20$, which has high aggregate

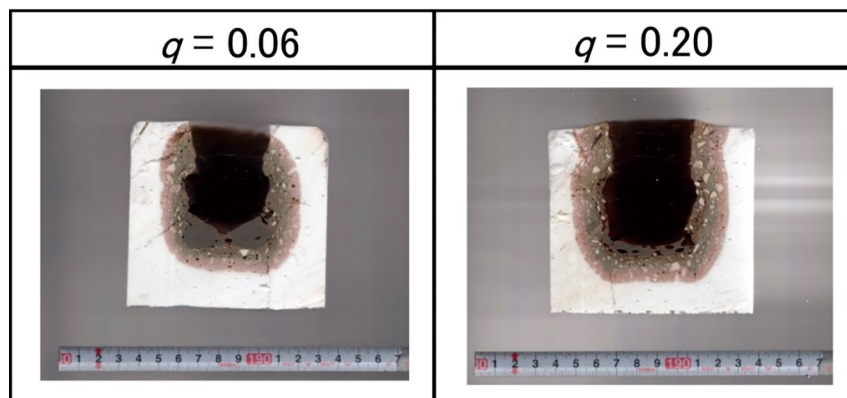


Fig. 8 Image of crucible cross section after examination.

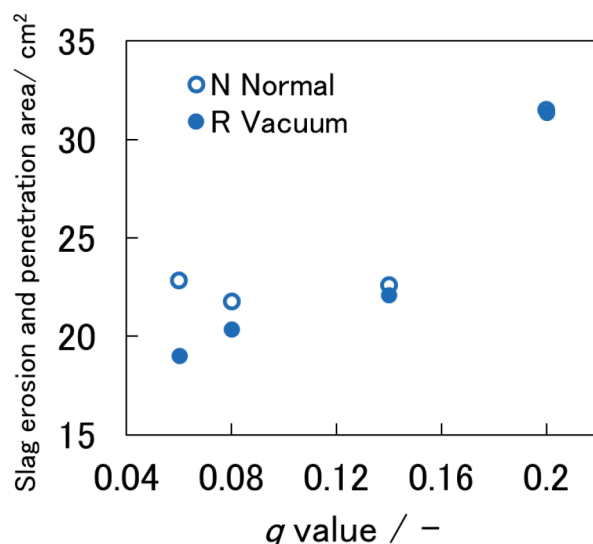


Fig. 9 Correlation between q value and slag erosion area.

ことが分かる。

図9に通常品、減圧品における q 値とスラグ浸潤および溶損面積の関係を示す。図9より通常、減圧いずれも $q = 0.20$ において耐スラグ浸潤性が大幅に劣位であることがわかる。また、 $q = 0.06, 0.08$ の減圧品は通常品と比較し耐スラグ浸潤性の向上効果を示す。特に $q = 0.06$ の減圧品は約2割向上が見られた。

4.4 細孔径分布

各 q 値において通常、減圧品の細孔径分布測定結果を図10に示す。測定は水銀圧入式ポロシメータを使用した。

最も耐スラグ侵食性が劣位であった $q = 0.20$ は他の q 値と異なり、 $10 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の広い範囲の気孔を有しており、耐スラグ浸潤性が劣位であった原因と考えられる。また、通常品において、いずれの q 値も $10 \mu\text{m}$ 以上にも気孔が存在する。この気孔は減圧鑄込みにより q 値が小さい場合(0.06, 0.08)において $10 \mu\text{m}$ 以上の細孔が消失しており、耐スラグ浸潤性の向上に起因したと推察した。

content, has lower resistance to slag erosion than $q = 0.06$, has high fines content.

Figure 9 shows the correlation between q value and slag infiltration and erosion area for normal and vacuum products. Figure 9 shows that the slag infiltration and erosion resistance of both normal and vacuum products is significantly lower at $q = 0.20$. The vacuum products with $q = 0.06$ and 0.08 showed an improvement in slag infiltration and erosion resistance compared to the normal product. In especially vacuum products with $q = 0.06$ showed an improvement of about 20%.

4.4 Pore size distribution

Figure 10 shows the results of pore size distribution measurements for normal and vacuum products at each q value.

Pore distribution is measured using a mercury porosimeter. $q = 0.20$, which showed the lowest slag erosion resistance, differs from the other q values in having a wide range of pores from 10 to $0.1 \mu\text{m}$, which is thought to cause the lower slag erosion resistance. Pores are also present above $10 \mu\text{m}$ for both q values in the normal product. The pores larger than $10 \mu\text{m}$ disappeared at small q values (0.06 and 0.08) by vacuum casting, it is inferred that this is due to the improvement of slag erosion resistance.

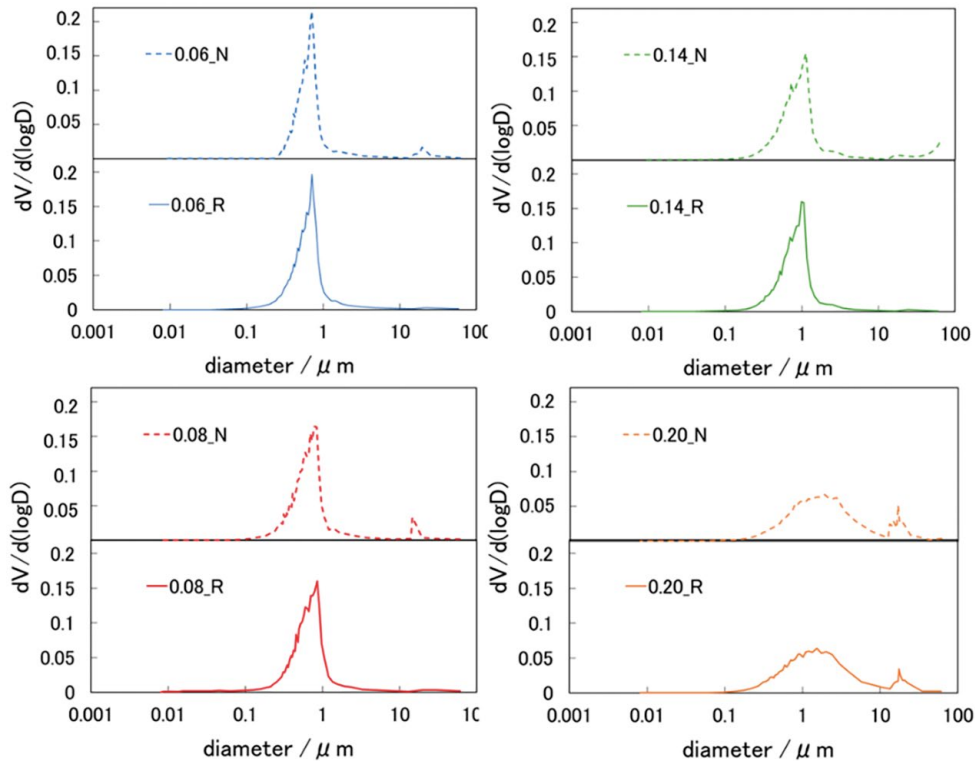


Fig. 10 Pore distribution of normal and vacuum products for each q value.

4.5 耐熱衝撃性評価

各サンプルにおけるひずみ分布図および亀裂指数を図 11, 12 に示す。通常品どうしでの比較では $q = 0.06, 0.08$ において大きな亀裂が生じているのに対し、 $q = 0.14, 0.20$ では生じる亀裂は軽微

4.5 Thermal shock resistance evaluation

Figure 11 and 12 show the strain distribution and crack index for each sample. In comparison with the normal product, large cracks are observed at $q = 0.06$ and 0.08 , while cracks at $q = 0.14$ and 0.20 are slight. The crack index also decreased with increasing

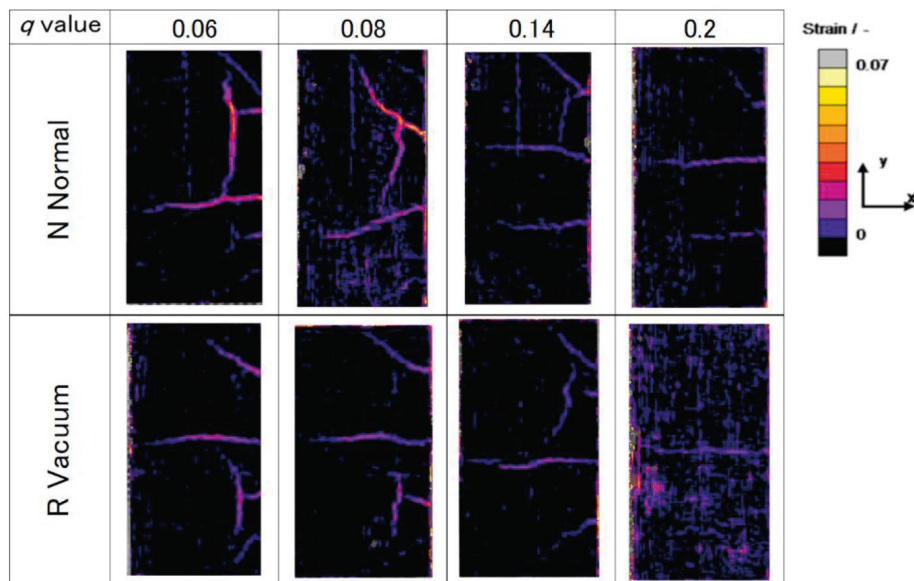


Fig. 11 Image of Strain distribution.

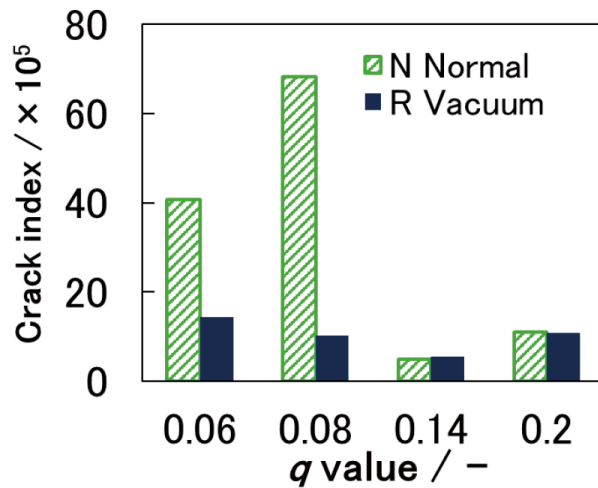


Fig. 12 Correlation between q value and crack index.

である。亀裂指数も q 値増大に従い低下する結果になった。通常品と減圧品の比較では $q = 0.06, 0.08$ における減圧品は、通常品に比べて生じる亀裂が軽微になり亀裂指数も低下する。 $q = 0.14, 0.20$ の減圧品は通常品と比較し大きな差は見られない。結果として減圧鑄込みによって高強度である q 値の小さい ($q = 0.06, 0.08$) の配合で高い亀裂抑制効果が見られた。

5 結言

今回、アルミナ質のキャストブルについて、Dinger & Funk 式に基づき系統的に配合設計を行い、粒度分布係数 (q 値) が流動性や物性に与える影響、加えて減圧鑄込み法を適用した際の q 値と物性の関係について調査した結果、

- ① q 値増大に従い 1500°C 焼成後の収縮が減少し、見かけ気孔率は増加、強度は低下する。一方で耐熱衝撃性は向上し、熱をうけた時に生じる亀裂は軽微になる。
- ② 減圧鑄込みによりかさ比重の向上、見掛け気孔率の低下、X 線 CT から残存する気泡の低下を確認でき、減圧鑄込みにより緻密化が可能であった。
- ③ 減圧鑄込みによる緻密化が可能であった一方、強度の向上は認められなかった。

q value. In the comparison of the normal and vacuum products, the vacuum products at $q = 0.06$ and 0.08 cause cracks slight and the crack index decrease than the normal products. The vacuum products with $q = 0.14$ and 0.20 show no significant difference compared to the normal products. As a result, vacuum casting showed high crack suppression in the high-strength formulations with small q values ($q = 0.06, 0.08$).

5 Summary

In this study, we systematically designed the compound mix of alumina castable based on the Dinger & Funk equation and investigated the effect of the particle size distribution coefficient (q value) on flowability and physical properties, as well as the correlation between q value and physical properties when the vacuum casting method is applied.

- ① As q value increases, shrinkage after firing at 1500°C decreases, apparent porosity increases, and strength decreases. On the other hand, thermal shock resistance is improved, and cracks that occur when exposed to heat are minimized.
- ② The vacuum casting increased bulk density, decreased apparent porosity, and reduced residual air bubbles as indicated by X-ray CT, indicating that densification was possible by vacuum casting.
- ③ Densification by vacuum casting was possible, but strength improvement was not observed.
- ④ Vacuum casting can eliminate pores larger than

- ④ 減圧鋳込みにより q 値小 (0.06, 0.08) において 10 μm 以上の細孔を消失でき、耐スラグ侵食性が向上。特に $q = 0.06$ の減圧品は約 2 割向上が見られた。
- ⑤ 減圧鋳込みを用いることで高強度である q 値の小さい ($q = 0.06, 0.08$) の配合で生じる亀裂が抑制された。

上記の通り、連続粒度分布式にフィッティングさせた配合系では減圧鋳込みによる緻密化から強度の向上は認められなかったが、強度が高く、通常鋳込みでは亀裂指数が高い $q = 0.06, 0.08$ では減圧鋳込みによって耐熱衝撃性を向上させることができた。

文 献

- 1) 藤井将史ら：耐火物, **72** [7] 286-291 (2020).
- 2) 後藤 潔：耐火物, **62** [3] 128 (2010).
- 3) 後藤 潔ら：耐火物, **60** [3] 146 (2008).
- 4) 杉本涼介ら：耐火物, **74** [3] 105 (2022).
- 5) D.R.Dinger and J.E.Funk : Interceram., **41** [2] 95-97 (1992).
- 6) J.E.Funk and D.R.Dinger: Am. Ceram Soc. Bull., **73** [10] 66-69 (1994).
- 7) 石川 誠：耐火物, **56** [6] 296-303 (2004).
- 8) A. H. M. Andreasen and J. Andersen : Kolloid-Zeit., **50** 217-228 (1930).
- 9) 辻 陽一ら：耐火物, **72** [10] 410-411 (2020).
- 10) 神尾英俊ら：耐火物, **70** [9] 465 - 471 (2018).

この論文は以下の報文に加筆・再構成して転載したものである。

杉本涼介ら：第 10 回鉄鋼用耐火物研究会講演会報告集, 耐火物技術協会 (2022) pp.179-189.

10 μm at small q value (0.06, 0.08), improving slag erosion resistance. In particular, a vacuum product with $q = 0.06$ shows an improvement of about 20%.

- ⑤ The use of vacuum casting suppressed the cracking that occurred in the high-strength formulations with small q values ($q = 0.06, 0.08$).

As described above, in the case of the continuous particle size distribution system, no increase in strength was observed due to densification by vacuum casting, but in the case of $q = 0.06$ and 0.08, where crack index was high in normal casting, vacuum casting improved the thermal shock resistance and slag infiltration resistance.

References

- 1) Masashi Fujii et al.: Taikabutsu, **72** [7] 286-291 (2020).
- 2) Kiyoshi Goto: Taikabutsu, **62** [3] 128 (2010).
- 3) Kiyoshi Goto et al.: Taikabutsu, **60** [3] 146 (2008).
- 4) Ryosuke Sugimoto et al.: Taikabutsu, **74** [3] 105 (2022).
- 5) D. R. Dinger and J. E. Funk : Interceram., **41** [2] 95-97 (1992).
- 6) J. E. Funk and D. R. Dinger: Am. Ceram Soc. Bull., **73** [10] 66-69 (1994).
- 7) Makoto Ishikawa et al.: Taikabutsu, **56** [6] 296-303 (2004).
- 8) A. H. M. Andreasen and J. Andersen: Kolloid-Zeit., **50** 217-228 (1930).
- 9) Yoichi Tsuji et al.: Taikabutsu, **72** [10] 410-411 (2020).
- 10) Hidetoshi Kamio et al.: Taikabutsu, **70** [9] 465-471 (2018).

This paper is reprinted with some additions and reconstructions to the following paper:

Sugimoto Ryosuke et al.: Proceedings of the 10th Symposium on refractories for Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2022) pp.179-189.