

不定形耐火物における内部気孔が物性に与える影響

Effect of internal pores on properties of castable refractories

笹谷佳寛*, 山田啓介**, 森川勝美***

Yoshihiro SASATANI*, Keisuke YAMADA** and Katsumi MORIKAWA***

要 旨

不定形耐火物は水を添加してミキサーで混練する際に空気の巻き込みが生じ、硬化後の施工体組織に気泡として残存し、耐用に影響を与える可能性がある。そのため、施工体内部の気孔と物性の関係を明らかにすることが重要となる。最近では、非破壊で内部組織を3次元的に解析できるX線CTが盛んに耐火物に適用されている。そこで、本報告では、アルミナ-シリカ質不定形耐火物を対象とし、施工体内部気泡をX線CTにより解析し、各種物性との関係性について調査を行った。

Abstract

When water is added to the powder of castable refractories and mixed with water, air is entrapped and remains as internal pores in the casted body after curing, which may affect the durability. Therefore, it is important to clarify the relationship between the pores inside the body and the physical properties. Recently, X-ray CT, which can visualize the internal structure three-dimensionally without destruction, has been actively applied to refractories. Therefore, in this report, we investigated the pores inside the body of alumina-silica castable refractories by X-ray CT and analyzed the relationship with various physical properties.

1 緒言

不定形耐火物は水を添加してミキサーで混練する際に空気の巻き込みが生じ、硬化後の施工体組織に気泡として存在する。また、同材質でも添加する水分量の影響で、硬化後の内部組織は異なる。

今回、アルミナ-シリカ質キャストブルにおいて、添加水分を可変した際の見掛け気孔率および細孔系分布について調査した。また、比較的粗い気孔(気泡)に関しては、X線CTにより施工体内部の気泡を解析した^{1, 2)}。得られたこれらのデータから、各キャストブルの気孔および気泡径(0.1 μ m ~ 3mm)分布を測定した。

また、各キャストブルの耐スラグ浸潤性について測定し、気孔および気泡径分布との相関性について調査した。

1 Introduction

When water is added to the powder of castable refractories and mixed with water, air is entrapped and remains as internal pores in the casted body after curing. Also, the internal structure of the same material after curing varies depending on the amount of added water.

In this study, we investigated the apparent porosity and pore diameter distribution in alumina-silica castables with variable amount of added water. In addition, for relatively coarse pores (bubbles), X-ray CT was used to analyze the bubbles inside the body^{1, 2)}. From these obtained data, the pore and bubble size (0.01 μ m to 3 mm in diameter) distribution of each castable was measured. Also, slag infiltration resistance of each castable was investigated and correlated with the pore and bubble size distributions.

* 不定形製造事業部 不定形技術部 マネージャー Manager, Monolithic Refractories Technology Dept., Monolithic Refractories Div.,
** 技術研究所 共通基盤研究センター アシスタントマネージャー Assistant Manager, Product Fundamental Technology Research Center, Technical Research Labs.
*** フェロー 技術研究所 所長 Fellow, Senior General Manager, Technical Research Labs.

2 実験と考察

表 1 に評価したアルミナ-シリカ質キャストブルの概要を示す。使用する分散剤種を変更する事で添加水分量を制御した。分散剤 α はりん酸塩系の分散剤である。分散剤 β , γ , δ は高分子系の分散剤であり、分子構造の違いにより分散能が異なる。種類の異なる分散剤を使用する事で、材料鑄込み時の添加水分を可変させた。

見掛け気孔率は 24h 養生後に 110°C × 24h 乾燥のサンプルを測定した。測定結果を表 2 に示す。添加水分と見掛け気孔率には相関がみられる。

次に、細孔径分布を測定した。評価サンプルは 110°C × 24h 乾燥後品を 15 × 15 × 10mm に加工し作成した。測定は水銀圧入法（水銀圧入式ポロシメーター）にて実施した。測定した各細孔径における水銀注入量と、キャストブルのかさ比重から、積算細孔容積率を求めた。積算細孔径分布を図 1 に示す。添加水分量と 500 ~ 0.05 μm の積算細孔径容積率には強い相関がみられた。この結果を図 2 に示す。細孔径の頻度分布を図 3 に示す。リン酸塩系の分散剤 α を使用したキャストブル A は 1 ~ 10 μm の気孔が多い。また、分散能が高い分散剤を使用し、添加水分を抑えたキャストブルの気孔は細かい側にシフトしている。

続いて、各キャストブルの内部組織を X 線 CT で撮影し、気泡（直径 0.1mm 以上の気孔を気泡と定義）の解析を行った。前述した水銀圧入法（水銀圧入式ポロシメーター）では、0.1 ~ 400 μm ほ

2 Experiment and discussion

Table 1 shows a summary of the alumina-silica castables evaluated. The amount of water added was adjusted to each dispersant to obtain appropriate flow. Dispersant α is a phosphate dispersant. Dispersants β , γ , and δ are polymeric dispersants, and their dispersing ability varies depending on their molecular structure. By using different dispersants, the added water content during material casting was varied.

Apparent porosity was measured on samples dried at 110°C for 24 hours after curing for 24 hours. The experimental results are shown in Table 2. There is a correlation between the added water content and the apparent porosity.

Next, pore diameter distribution was investigated. Evaluation samples were made by processing the product after drying at 110°C for 24 hours into 15 × 15 × 10 mm. The pore diameter was measured using a mercury porosimeter. The cumulative pore volume fraction was obtained from the amount of mercury intruded at each measured pore diameter and the bulk density of the castable. The cumulative pore size volume fraction is shown in Fig. 1. There was a strong correlation between the amount of water added and the cumulative pore volume fraction from 500 to 0.005 μm . The results are shown in Fig. 2. Differential pore volume distributions are shown in Fig. 3. Castable A, in which phosphate dispersant α was used, has many pores of 1 to 10 μm . In addition, the pores of castables are shifted to the fine side by using dispersants with high dispersing ability and low added water content.

Next, internal microstructure of each castable was then imaged with X-ray CT and analyzed for bubbles (pores with a diameter of 0.1 mm or more

Table 1 Test materials.

/ mass%		A	B	C	D
+1mm	Mullite, Andalusite	40			
0.1~1mm	Andalusite	29			
-0.1mm	Alumina	○			
	Andalusite	○			
	*CAC	○			
	Silica fume	○			
	Others	○			
Dispersant types		α	β	γ	δ
Water		6.5	6.0	5.0	4.3

*CAC : Calcium Aluminate Cement

Table 2 Properties of castables.

	A	B	C	D
Dispersant types	α	β	γ	δ
Water / mass%	6.5	6.0	5.0	4.3
Apparent porosity / %	15.4	15.3	11.9	10.7
Bulk density /	2.54	2.58	2.66	2.68

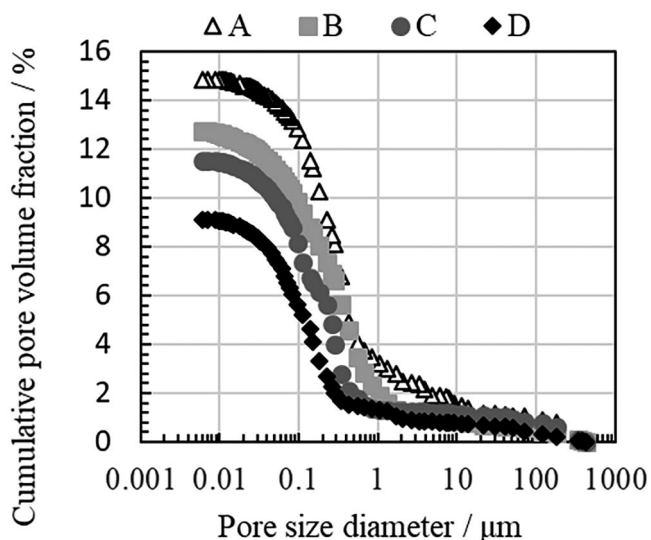


Fig. 1 Cumulative pore size distribution.

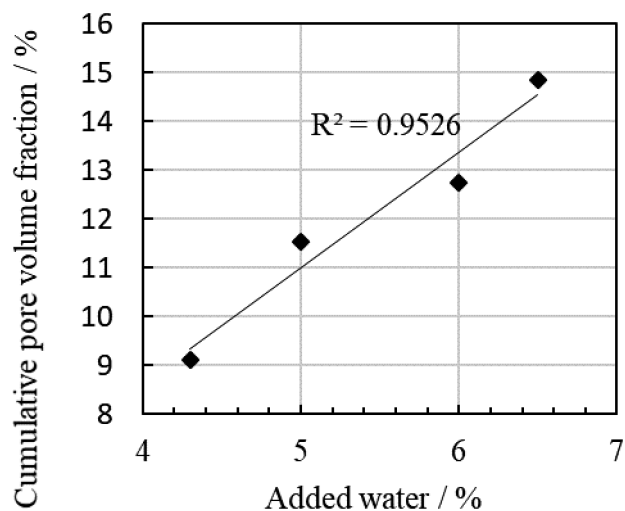


Fig. 2 Relationship cumulative pore volume fraction and added water.

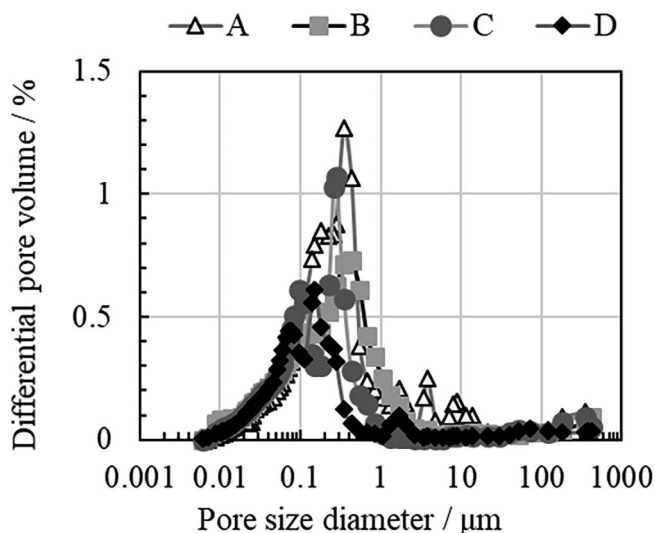


Fig. 3 Differential pore volume distributions.

どの気孔は測定できるが、それより大きい気孔および気泡については測定できない。今回、100 μm 以上の気孔および気泡についてはX線CTによる観察を試みた。

図4にX線CTシステムの概念図を示す。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ポーラスサンプルを透過し、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孔部分を抽出して3次元構成を行うことで、気孔構造の可視化を行った。

were defined as bubbles). The mercury intrusion method described above can measure pores of 0.1 to 400 μm , but not larger pores or bubbles. In this study, we attempted to observe pores and bubbles of $\geq 100 \mu\text{m}$ by X-ray CT.

Fig. 4 shows the scheme of an X-ray system. The tomographic image was acquired by transmitting X-rays emitted from the generator through the castable on the rotating stage and projecting a two-dimensional image on the X-ray detector placed behind. The pore structure was visualized by extracting the pore area based on the obtained tomographic image and performing three-dimensional configuration.

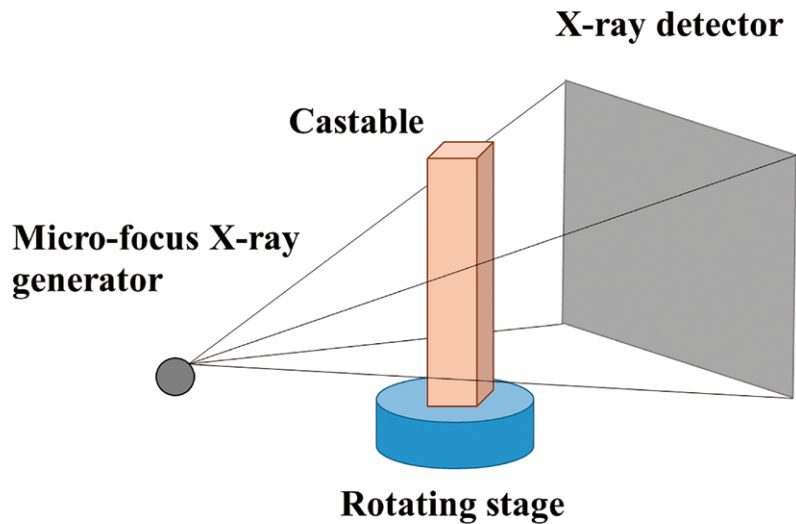


Fig. 4 Schematic image of 3D X-ray CT system.

図 5(a) には X 線 CT により撮影したキャストブル A の断層像を示す。黒い部分が気泡である。輝度の違いから閾値を選択し、二値値処理を行うことで気泡部分のみを抽出した画像を図 5(b) に示す。上記に示すような処理を施した任意の連続断層像を用いて再構成した結果を図 5(c) に示す。X 線 CT を用いることにより、サンプル内部の気泡を 3 次元的に可視化できる。

得られた気泡構造を解析し、気泡率と気泡径分布を算出した。図 6 に積算気泡径分布、図 7 に気泡径の頻度分布を示す。図 6 に示すように 100 μm 以上の気泡はキャストブル D が多く、図 7 に示すように 1mm 以上の気泡割合が他のキャストブルに比べて多かった。これは低水分化したキャストブル

Fig. 5(a) shows a tomographic image of Castable A taken with the X-ray CT system. The black dots are bubbles. Fig. 5(b) shows an image in which only the bubbles are extracted by selecting a threshold value based on the difference in luminance and performing the binarization process. Fig. 5(c) shows the result of reconstruction using an arbitrary continuous tomogram processed as shown above. By using X-ray CT, bubbles inside the castable can be visualized in three dimensions.

The obtained bubble structure was analyzed and the bubble and bubble diameter distribution were calculated. Fig. 6 shows the cumulative bubble size distribution, and Fig. 7 shows the differential bubble size distribution. Castable D had more bubbles of $\geq 100\mu\text{m}$ in diameter as shown in Fig. 6 and more bubbles of $\geq 1\text{mm}$ in diameter as shown Fig. 7 than other castables. This is probably due to

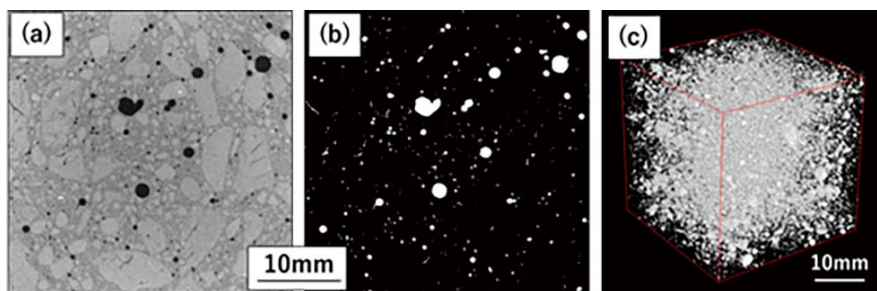


Fig. 5 Image of castable A
(a) Raw image, (b) Binarized image,
(c) 3D-CT image.

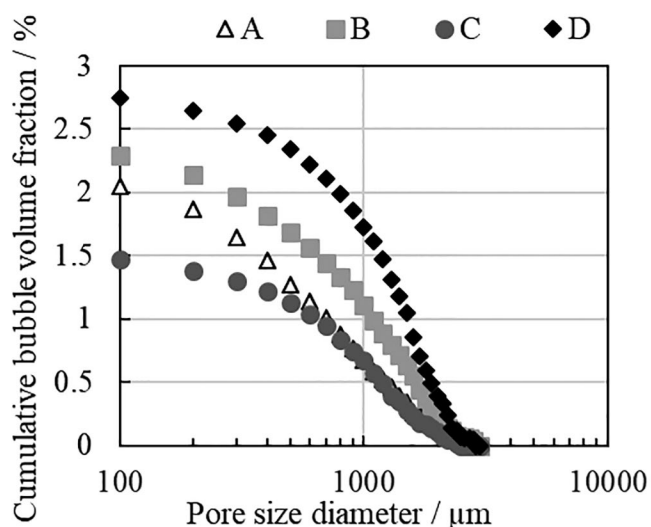


Fig. 6 Cumulative bubble size distribution obtained with X-ray CT.

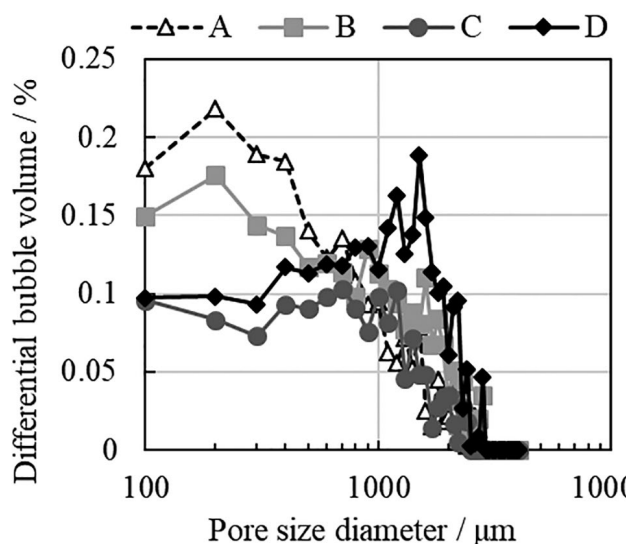


Fig. 7 Differential bubble size distribution obtained with X-ray CT.

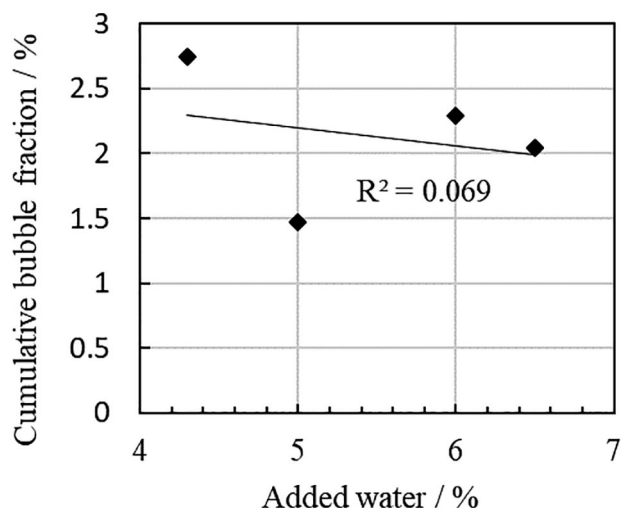


Fig. 8 Relationship cumulative bubble volume from 3000 to 100 μm and added water.

Dはスラリー粘性が高く、キャストブル A, Bよりも空気を巻き込み易く、気泡が浮上分離し難い事が原因と推察される。ただし、図 8 に示すように、各キャストブルの添加水分量と 100 μm 以上の積算気泡量との間に相関はみられなかった。添加水分量の多いキャストブルはスラリー粘性が低く、気泡(空気)の巻き込み量は少ないと考えたが、必ずしも一致する結果とはならなかった。気泡の巻き込みはスラリー粘性以外の影響も作用している事が示唆された。

the fact that Castable D, which has lower water content, has higher slurry viscosity and is more likely to entrap air than Castable A and B, making it difficult for bubbles to rise from the interior. However, as shown in Fig. 8, there was no correlation between the amount of added water in each castable and the cumulative bubble volume of $\geq 100 \mu\text{m}$. We thought that castables with more added water would have lower slurry viscosity and less air bubble (air) entrapment, but the results were not necessarily consistent. It was suggested that the entrapment of air bubbles was not only due to the slurry viscosity but also to other factors.

表 3 に、見掛け気孔率、水銀圧入法で測定した 400 μm 以下の気孔率、および X 線 CT で測定した 100 μm 以上の気泡率をまとめた。これら二つの測定データを合成し作成した積算分布図を図 9 に、頻度分布図を図 10 に示す。添加水分量に起因すると考えるキャストブル内の気孔は、0.1~1 μm の範囲に集中しており、キャストブル A のみ 10 μm 前後の気孔が多い。空気の巻き込みに起因すると考えている 400 μm 以上の気泡は、キャストブル内に存在する全気孔中の 10~20% 程度を占めた。各サンプル間の気泡率の差異は最大で 1.2% ほど異なっていた。

今回、水銀圧入法による細孔径分布測定結果と X 線 CT による気泡の測定結果を合わせる事により、耐火物中の幅広い気孔および気泡径を一元的に評価できた。

Table 3 summarizes the apparent porosity, the porosity of $\leq 400 \mu\text{m}$ measured by the mercury intrusion method, and the bubble fraction of $\geq 100 \mu\text{m}$ measured by X-ray CT. Those two measured data was combined and cumulative distribution plots are shown in Fig. 9, and the combined frequency distribution plots are shown in Fig. 10. The pores in the castables originate from the amount of added water are concentrated in the range of 0.1-1 μm , and only Castable A has many pores around 10 μm . Bubbles of $\geq 400 \mu\text{m}$, which we consider to be originate from air entrainment, accounted for about 10-20% of the total pores in the castable. The maximum difference in bubble volume among the samples was about 1.2%.

In this study, by combining the results of pore size distribution measurement by mercury intrusion method and bubble measurement by X-ray CT, a wide range of pores and bubble diameters in refractory materials could be evaluated in a unified manner.

Table 3 Cumulative bubble or pore.

	A	B	C	D
Dispersant types	α	β	γ	δ
Water / mass%	6.5	6.0	5.0	4.3
Apparent porosity / %	15.4	15.3	11.9	10.7
*MIM				
$\leq 400 \mu\text{m}$	14.9	12.8	11.5	9.1
X-ray CT				
$\geq 100 \mu\text{m}$	2.0	2.3	1.5	2.7

*MIM : Mercury intrusion method

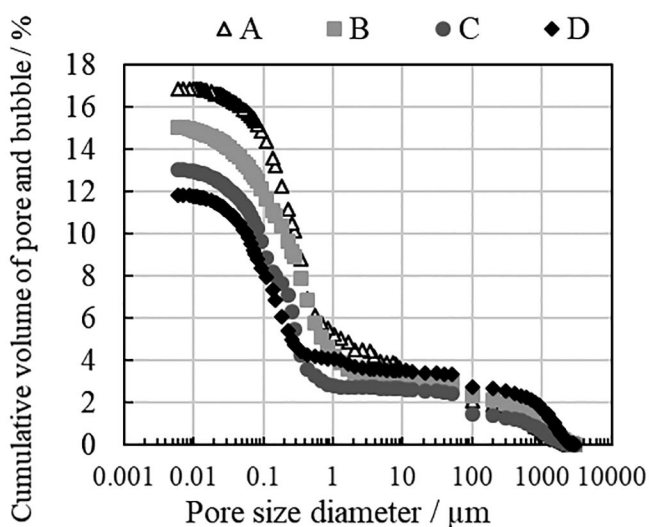


Fig. 9 Cumulative pore and bubble size distribution.

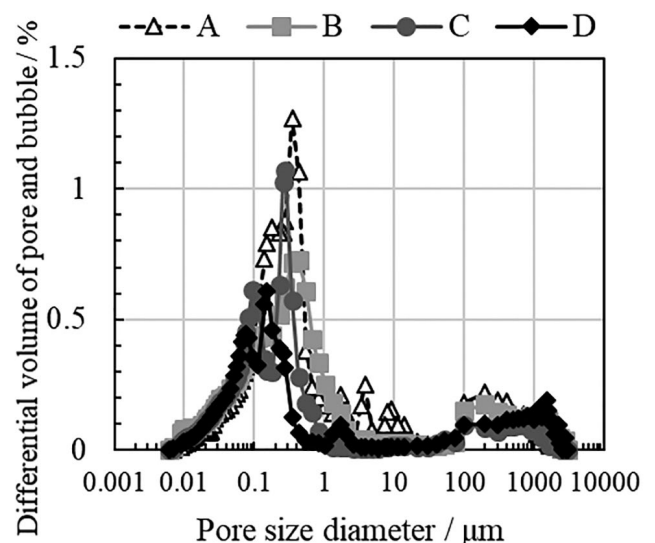


Fig. 10 Differential pore and bubble size distribution.

続いて、各キャストブルの耐スラグ浸潤性について測定し、気孔および気泡径分布との相関性について調査した。耐スラグ浸潤性はルツボ法にて実施した。ルツボは100φ×100に50φ×50mmの穴をあけた形状とした。ルツボは1400℃で事前焼成し、ルツボ内にC/S(重量比)=3.0のスラグを40g入れ、1550℃×3hで焼成した。その後、ルツボを半分に切削し、断面観察によりスラグ浸潤性を評価した。スラグ浸潤量は、溶損部と浸透部(変色層)の合算値とした。試験結果を図11に示す。

測定したスラグ浸潤量と、見掛け気孔率、水銀圧入法で測定した400μm以上の気孔率、およびX線CTで測定した100μm以上の気泡率との相

Next, slag infiltration resistance of each castable was measured, and the correlation with pore and bubble size distribution was investigated. The slag infiltration resistance was evaluated by the crucible method. The crucible size was dia.100 × 100 with hole of dia.50 × 50mm. The crucible was pre-burned at 1400°C. After pre-burning, 40g of slag with CaO/SiO₂ (in mass) =3.0 was placed in the crucible and burned at 1550°C for 3h. Then, the crucible was cut in half and the slag infiltration was evaluated by cross-sectional observation. The amount of slag infiltration is measured as the sum of the corroded area and the infiltrated area (discolored layer). The test results are shown in Fig. 11.

The relationship between the measured slag infiltration amount and the apparent porosity, the porosity of ≤400 μm measured by mercury intrusion method, and the bubble fraction of ≥100 μm

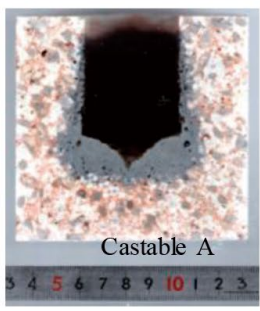
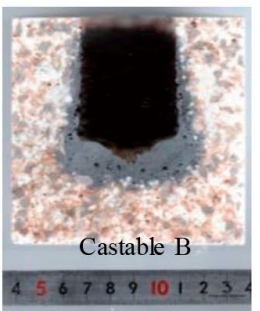
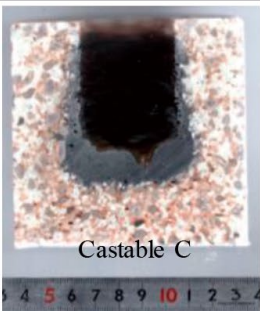
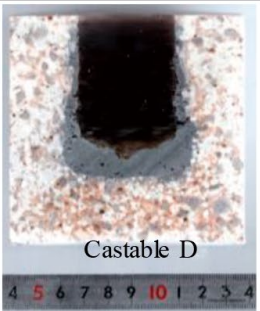
Added water / %	6.5	6
Cutting surface photo		
Corrosion and Infiltration areas / mm ²	1176	1068
Index	100	91
Added water / %	5	4.3
Cutting surface photo		
Corrosion and Infiltration areas / mm ²	957	847
Index	81	72

Fig. 11 Cut section of crucibles after slag infiltration test.

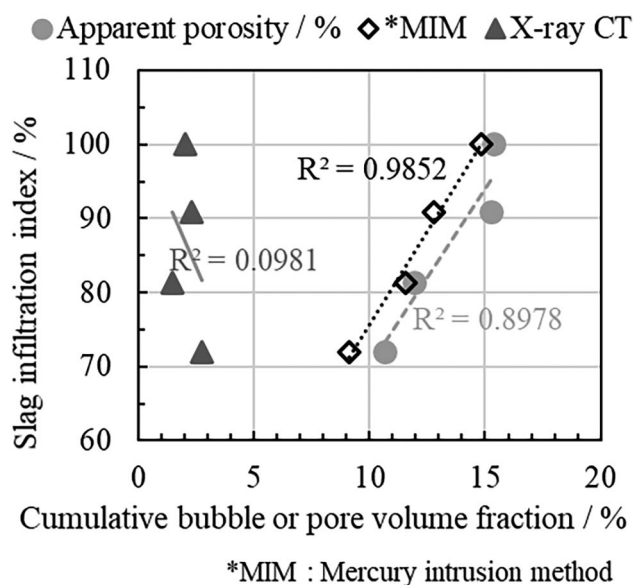


Fig. 12 Relationship slag infiltration index and cumulative bubble or pore volume fraction.

関を調査した。結果を図 12 に示す。添加水分量と相関の高かった水銀圧入法で測定した気孔量は、スラグ浸潤性と高い相関があった。気孔は 10 μm 以下、0.2 μm 前後の気孔が主であるが、細孔にも毛細管現象により熔融スラグは浸透する事が示唆された。キャストブルの低水分化ならびに気孔を低減する事は、耐スラグ浸潤性を向上する有用な手法である事が改めて明確になった。X 線 CT により測定した気泡量(空気の巻き込み量)は、スラグ浸潤性と相関はみられなかった。今回の結果からは、3% ほどの気泡(最大でキャストブル間で 1.2% ほど差異有)は耐スラグ浸潤性に大きな影響を及ぼさなかった。

3 結言

1. 水銀圧入法と X 線 CT を組み合わせる事により、耐火物中の幅広い気孔および気泡径を一元的に評価できた。
2. 今回評価したキャストブルの気孔は 10 μm 以下であり、0.2 μm 前後が主であった。
3. 各キャストブルにおいて、10 μm 以下の気孔と耐スラグ浸潤性には高い相関があった。
4. 各キャストブルの気泡量は 1.5 ~ 2.7% と差異

measured by X-ray CT was investigated. The results are shown in Fig. 12. The amount of pores measured by the mercury intrusion method, which was highly correlated with the amount of added water, was highly correlated with the slag infiltration. The pores are $\leq 10\mu\text{m}$, and the main pores are around 0.2 μm , suggesting that the molten slag can penetrate the pores by capillary action. It is clear again that reducing the water content and pores in castables is a useful method to improve the resistance to slag infiltration. The amount of bubbles (air entrapment) measured by X-ray CT did not correlate with slag infiltration. From the present results, bubbles as small as 3% (with a maximum difference of 1.2% among castables) did not have a significant effect on the slag infiltration resistance.

3 Conclusion

1. By combining the mercury intrusion method and X-ray CT, a wide range of pores and bubble diameters in refractory materials could be evaluated in a unified manner.
2. In this study, the pores in the castables evaluated were $\leq 10\mu\text{m}$ and mainly around 0.2 μm in diameter.
3. For each castable, there was a high correlation between the pore volume in size of $\leq 10\mu\text{m}$ and the resistance to slag infiltration.
4. Although the amount of air bubbles in each castable varied from 1.5 to 2.7%, it did not have

があったが、耐スラグ浸潤性には大きな影響を及ぼさなかった。

a significant effect on the slag infiltration resistance.

文 献

- 1) 山田啓介 他：耐火物，**71** [5] 206-210 (2019).
- 2) 井形徹央 他：耐火物，**72** [2] 86-87 (2020).

本論文は以下の報文を翻訳・加筆・再構成して転載したものである。

Yoshihiro Sasatani et al. : Proceedings of UNITECR 2022, 012.

References

- 1) Keisuke Yamada et al. : Taikabutsu, **71** [5] 206-210 (2019).
- 2) Tetsuo Igata et al. : Taikabutsu, **72** [2] 86-87 (2020).

This paper is translated and reprinted with some additions and reconstructions to the following paper: Yoshihiro Sasatani et al.: Proceedings of UNITECR 2022, 012.