

高炉羽口用フリーフローアルミナキャストブルの熱機械的性質に及ぼす ジルコニア，ジルコン原料粒径の影響

Influence of zirconia or zircon grain size on thermomechanical properties of free-flowing alumina castables for hot blast tuyere applications

Sougata ROY*, Subhadeep CHATTERJEE*, Minakshi DASH**, Sagar DEY***,
Arup Kumar SAMANTA****, Yoshihiro MIZUMA****, Sunanda SENGUPTA***** and
Prasanta Kumar NAIK*****

要 旨

高炉における熱風羽口ライニングは、高温、繰り返し熱応力、高速ガス流による侵食 および鉄皮の損傷を含む過酷な操業条件にさらされる。羽口の典型的な形状と肉厚のために、一般的な低セメント振動鑄込みキャストブルを適用することは非常に困難である。そのため、この用途にはフリーフローキャストブルが広く用いられている。しかし、キャストブルは、鉄皮温度を制御し損傷を防ぐために、低い熱伝導率と温度変動下に耐える能力に加えて、非常に優れた耐摩耗性を有する必要がある。ジルコニア、ジルコン含有フリーフローアルミナキャストブルは、熱伝導率の制御と共に、優れた高温特性により広く用いられている。しかし、ジルコニアの粒度分布と量の最適化は、最適な性能を達成する上で非常に重要である。本研究では、ジルコニアの粒度分布がフリーフローアルミナキャストブルのマイクロ組織、機械的および熱的特性に及ぼす影響を調査した。

実験の結果、ジルコニア粒子径分布がキャストブル全体の性能に大きく影響することを実証した。特定の範囲のジルコニア粒子径は、機械的強度である冷間圧縮強度を向上させ、高温における熱伝導率と収縮率を制御することを見出した。

Abstract

Hot blast tuyere linings in blast furnaces face severe operating conditions including high temperatures, cyclic thermal stresses, erosion from high-velocity gas streams and shell damage. Due to the typical shape and wall thickness of tuyere, it is quite difficult to suggest standard low cement vibratable castable. So free-flowing castables are widely used for this application. However, the castable must have very good abrasion resistance along with low thermal conductivity and capability to withstand under temperature fluctuation to keep the outer shell temperature under control and prevent damage. Zirconia or zircon- containing free-flowing alumina castables are widely used due to their excellent high-temperature properties along with controlling thermal conductivity. However, optimizing zirconia particle size distribution and quantity is crucial to achieving optimal performance. This study investigates the influence of zirconia particle size distribution on the microstructural, mechanical, and thermal properties of free-flowing alumina castables.

This study demonstrated that the optimal zirconia particle size distribution significantly impacts the overall performance of the castable. A specific range of zirconia particle sizes was found to enhance the mechanical strength, improve the cold crushing strength and control thermal conductivity and shrinkage at elevated temperatures.

* Manager, Technology, TRL Krosaki Refractories Limited
** Technology, TRL Krosaki Refractories Limited
*** Assistant Manager, Technology, TRL Krosaki Refractories Limited
**** Vice President, Technology, TRL Krosaki Refractories Limited
***** Executive Director, TRL Krosaki Refractories Limited
***** Managing Director, TRL Krosaki Refractories Limited

1 緒言

羽口は高炉の重要な構成部品であり、極端な温度勾配と機械的負荷にさらされる。これらの構成部品に適した耐火材料を選定することは、操業の信頼性と長寿命を確保する上で不可欠である。様々な耐火原料の中でも、ジルコニア (ZrO_2) は高い融点、優れた熱安定性、そして相転移性を示すことで広く知られており、これらが相まって耐熱衝撃性と機械的劣化に対する耐性を高めている。

Ronald C. Garvie は、最適化された粒度を有する部分安定化ジルコニア (PSZ) が、応力誘起相変態の強化を通して耐熱衝撃性と機械的強度を著しく改善できることを実証した¹⁾。

Fruhstorfer はさらに、特に中粒度の粒子を含む広い粒度分布が、亀裂の偏向や接触遮蔽などのメカニズムにより耐熱衝撃性を向上させると報告した²⁾。

これらの知見を踏まえ、本研究では、ジルコニアおよびジルコン原料の粒径がフリーフローアルミナキャストブルの熱伝導率、機械的強度および耐熱衝撃性に及ぼす影響を体系的に調査することを目的とする。本研究では、微細構造、特に粒径分布を調整することにより、高炉羽口などの高温産業用途で使用される耐火ライニングの性能を最適化することを目指す。

2 実験手順

本研究では、8種類のキャストブル配合を用いた。配合条件を表1に示す。骨材として、緻密質ボーキサイトと焼結アルミナに加え、アンダルサイトはジルコニアまたはジルコン原料で構成されている。ベース配合 (S) はジルコニア、ジルコンを一切含まない設計となっている。すべての配合において、フリーフロー性を得るために、高アルミナセメント (バインダーとして) と特殊添加剤が配合されている。

表1に記載されている組成に基づき、各12 kgのサンプルを準備した。ホバートミキサーで5分間乾式混和を行い、続いて水を2段階で添加した。最初に全量の80%を添加し2分間混練した後、

1 Introduction

Hot blast tuyeres are critical components in blast furnaces, where they are exposed to extreme thermal gradients and mechanical loads. The selection of suitable refractory materials for these components is essential to ensure operational reliability and longevity. Among the various refractory oxides, zirconia (ZrO_2) is widely recognized for its high melting point, excellent thermal stability, and transformation toughening behavior, which collectively enhance its resistance to thermal shock and mechanical degradation.

Ronald C. Garvie demonstrated that partially stabilized zirconia (PSZ) with optimized grain sizes can significantly improve thermal shock resistance and mechanical strength through stress-induced phase transformation toughening¹⁾. Fruhstorfer further highlighted that a wide particle size distribution, particularly with medium-sized grains, enhances thermal shock resistance due to mechanisms such as crack deflection and contact shielding²⁾.

Given these findings, this study aims to systematically investigate the effect of zirconia or zircon grain size on the thermal conductivity, mechanical strength, and thermal shock resistance of free-flowing alumina castables. By tailoring the microstructure, especially the grain size distribution, this research seeks to optimize the performance of refractory linings used in high-temperature industrial applications such as blast furnace tuyeres.

2 Experimental Procedure

Eight castable compositions were designed for this study. Typical compositions are shown in **Table 1**. The aggregate consists of high density bauxite and sintered alumina along with andalusite and zirconia or zircon.

The base recipe (S) was designed without any zirconia and zircon containing minerals. In all batches high alumina cement (as a binder) and some special additive with fixed proportion was considered to achieve the free flow behavior.

In all cases 12 kg sample was prepared as per composition mentioned in **Table 1**. Dry mixing was carried out in high intensity Hobart mixer for five minutes followed by addition of water in two steps. 80% of total water was added in the beginning and wet mixed for two minutes followed by addition of

残りの 20 % の水を添加し必要な流動性になるまでさらに 3 分間混練を続け、また、フリーフロー (FF) とタップフロー (TF) はノギスで測定した。TF は TRL Krosaki 社内基準に則り測定した。異なる特性を評価するために、4 個の異なるサイズのサンプルを作成した。冷間圧縮強度 (CCS)、冷間曲げ強度 (CMOR)、見掛け気孔率 (AP)、かさ比重 (BD) および 残存線変化 (PLC) の測定では、サンプルサイズは 160 mm × 40 mm × 40 mm、耐熱スポーリング性は、65 mm × 65 mm × 65 mm の立方体サンプルを用いた。熱間曲げ強度 (HMOR) 測定用のサンプルサイズは 150 mm × 25 mm × 25 mm、熱伝導率測定用のサンプルサイズは 230 mm × 115 mm × 75 mm。耐熱スポーリング試験は 1200 °C (ASTM C1171 規格準拠) 加熱と空冷で実施した。耐摩耗性は、ASTM C704 にて評価した。

異なる温度における CMOR、CCS、AP、BD、PLC の測定のため、サンプルを 1000 °C、1200 °C、1400 °C で焼成を行った。熱伝導率の評価は、IS 17107:2019 にて 600 °C、800 °C、1000 °C の 3 つの異なる温度で実施した。HMOR 試験は、サンプルを 1200 °C で予備焼成した後、1200 °C で実施した。1200 °C での焼成後に新たな鉱物相が形成されたかどうかを確認するため、XRD と SEM による分析を実施した。

the rest 20% water and continued to wet mix for another three minutes to achieve the required consistency. Free flow (FF) and tap flow (TF) were measured with caliper. TF was measured as per TRL Krosaki in-house standard. Four different sizes sample were made for evaluation of different properties. For measurement of cold crushing strength (CCS), cold modulus of rupture (CMOR), apparent porosity (AP), bulk density (BD) and permanent linear change (PLC), sample size was 160 mm × 40 mm × 40 mm and for measurement of thermal spalling resistance cube samples of 65 mm × 65 mm × 65 mm were prepared. For the measurement of hot modulus of rupture (HMOR), the sample size was 150 mm × 25 mm × 25 mm and for the measurement of thermal conductivity the size was 230 mm × 115 mm × 75 mm. The thermal spalling test was carried out at 1200 °C (as per ASTM C1171 standard) to air. Abrasion loss was conducted using ASTM C704.

For measurement of CMOR, CCS, AP, BD and PLC at different temperatures, firing of samples was carried out at 1000 °C, 1200 °C and 1400 °C. Thermal conductivity test was conducted using IS 17107:2019 method. at three different temperatures 600 °C, 800 °C and 1000 °C. HMOR test was done at 1200 °C after pre-firing the sample at 1200 °C. XRD and SEM was carried out to understand the formation of any new phases after firing at 1200 °C.

Table 1 Batch formulation of castables

(ZS: Zircon Sand, ZF: Zircon Flour, PSZ: Partially Stabilized Zirconia)

Raw Materials	S	PZM	PZ100	PZM100	PZ200	PZ325	ZSM	ZS200
ZS (0-1)mm	-	-	-	-	-	-	10	-
ZF (-200)mesh	-	-	-	-	-	-	-	10
PSZ (0.5-0.15mm)	-	7	-	4	-	-	-	-
PSZ (-100)mesh	-	-	7	3	-	-	-	-
PSZ (-200F)mesh	-	-	-	-	7	-	-	-
PSZ (-325)mesh	-	-	-	-	-	7	-	-

3 結果と考察

3.1 キャスタブル構成と流動挙動

いずれの配合も ZrO_2 含有量は 6 ~ 7 重量 % の範囲となる。ジルコニア, ジルコン原料の組成分析結果を表 2 に示す。

図 1 に用いたジルコニア, ジルコン原料の粒度分布 (PSD) を示す。

8 配合全てにおいて, 同一添加水分量でフリーフロー (FF) とタップフロー (TF) を測定した。流動挙動を図 2 に示す。

キャストブル中の微粉含有量を増やすと, 原料表面積の増加によりフリーフローおよびタップフロー値が低下した。

Table 2 Tentative chemical composition of raw materials

Oxides [#]	ZS	ZF	PSZ
SiO ₂	28	29	0.21
ZrO ₂	65	64	93
Fe ₂ O ₃	0.3	0.5	0.07
CaO	-	-	3.75

All values are in weight % and checked by XRF analysis.

3 Results & Discussions

3.1 Castable Composition and Flow Behavior

In all cases ZrO_2 content was kept in the range of 6~7 wt %. The tentative chemical analysis of zirconia containing raw materials is shown in **Table 2**.

Figure 1 shows the particle size distribution (PSD) of the zirconia and zircon used.

Both free flow (FF) and tap flow (TF) for all eight batches were measured by keeping the same water percentage. The appearance of flow behavior is shown below in **Fig.2**.

Increasing the fines content in castables reduces the free flow and tap flow values due to higher surface area of raw materials.

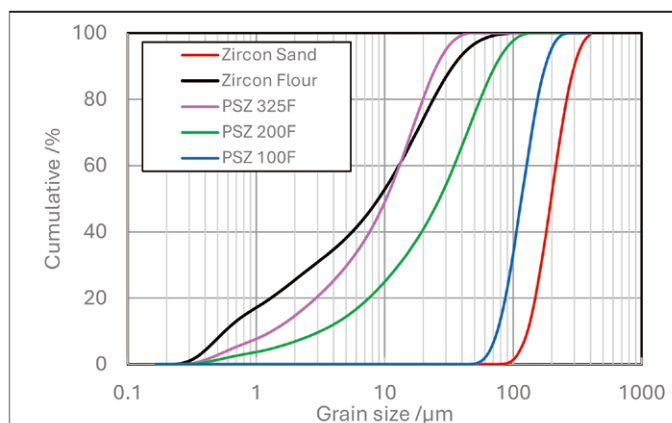


Fig. 1 PSD of zirconia and zircon materials.

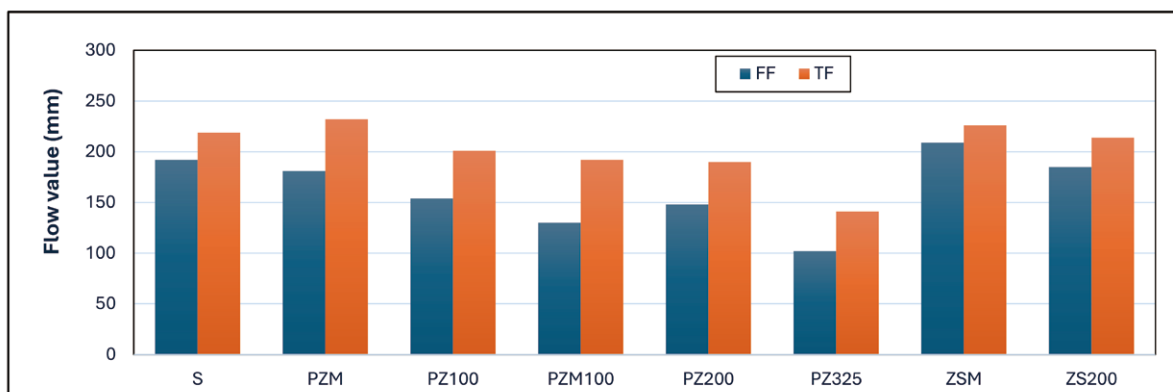


Fig. 2 Flow behaviour of all batches.

3.2 乾燥・焼成後のサンプルの性状

AP, BD, CCS, CMOR, PLC などのすべての物理的特性は、サンプルを 110 °C で 24 時間乾燥させた後、1000 °C, 1200 °C, 1400 °C の 3 つの異なる温度条件で 3 時間焼成した後に測定した。

AP の変化を図 3 に示す。サンプルを 1200 °C まで焼成すると AP が増加する傾向が見られるが、これは温度上昇に伴い物理的および化学的に結合した水分が除去され、マトリックスに気孔が形成されるためである。いずれの場合も、1200 °C で AP の測定値が最大となるが、これは残留結晶水の脱水によるものであり、また 1400 °C で焼成すると、部分的な焼結によってわずかに緻密化が起こり、気孔率が低下する。

乾燥後、全てのサンプルにおいて最大の BD が観察され、従って焼成温度の上昇とともに BD が低下することが予想される (図 4)。1400 °C で焼成すると、焼結と粒子間結合が促進されるため、か

3.2 Properties of Samples after Drying & Firing

All physical properties like AP, BD, CCS, CMOR & PLC were measured after drying the samples at 110 °C for 24 hrs as well as after firing at three different temperatures 1000 °C, 1200 °C & 1400 °C with a soaking period of 3 hours.

The variation in AP is shown in Fig.3. There is an increasing trend in AP while firing the samples up to 1200 °C and which is quite normal as the removal of both physically and chemically combined water takes place with increasing temperature creating pores in the matrix. In all cases, measurement of AP at 1200 °C is maximum and this has happened due to removal of total remnant structural water and again upon firing at 1400 °C slightly densification occurs due to partial sintering which causes reduction in porosity.

The maximum BD is observed for all samples after drying which is expected followed by reduction in BD with increase in firing temperature (Fig.4). The bulk density increases after firing at 1400 °C due to enhance sintering and particle to particle bonding. This densification reduces pore volume, leading to a

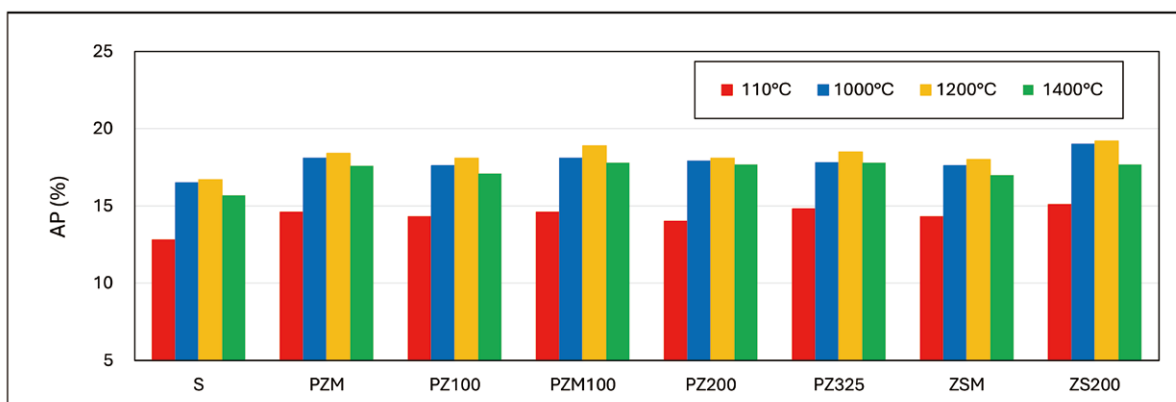


Fig. 3 AP at different temperatures.

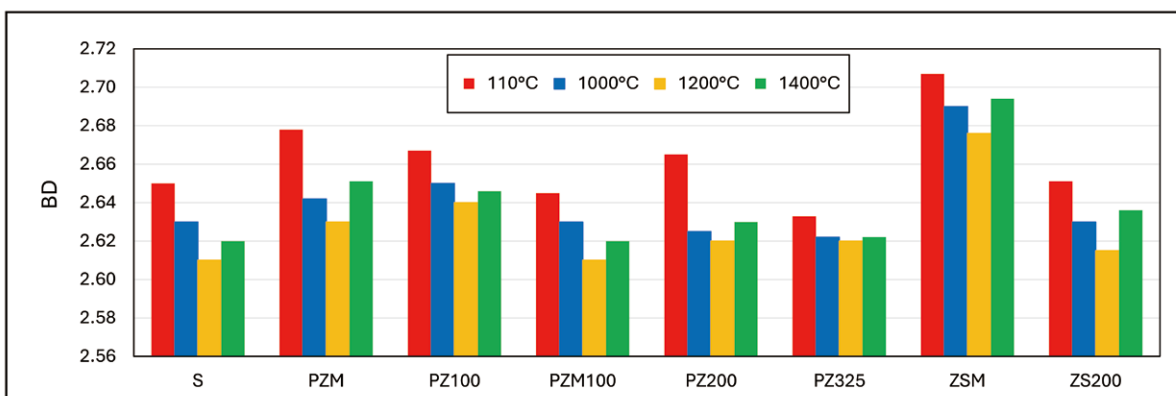


Fig. 4 Variation of BD at different temperatures.

さ密度が増加する。この緻密化により細孔容積が減少し、より緻密な構造となる。ジルコンサンド(ZS)を使用したキャストブルは、その粗い粒子径と高い比重により、最も高いかさ密度を示す。これらの特性により、ジルコンフラワー(ZF)や部分安定化ジルコニアの微粉と比較して、優れた充填効率が見られる。

CCSを図5示す。高温化では焼結と相結合が進み、より緻密で強固なマイクロ組織が形成される。PZ200とZSMは、特に1400℃の高温下でより高いCCSを示す。ジルコンサンドは熱安定性と焼結活性が高く、焼成後の機械的強度が向上するためと考える。

CMORを図6に示す。PZ200は焼結が良好で粒子結合が強いため、1200℃で最も高いCMORを示す。ほとんどのキャストブルでは、1400℃でCMORが低下する。これは、過焼結、粒子の粗大化またはマイクロクラックの発生による、組織脆

more compact structure. Castables with zircon sand (ZS) exhibit the highest bulk density due to the sand's coarse particle size and high specific gravity. These characteristics promote better packing efficiency compared to zircon flour (ZF) or fines of partially stabilized zirconia (PSZ).

CCS is shown in Fig.5. This is due to sintering and phase bonding becoming more effective at higher temperatures, leading to a denser and stronger microstructure. PZ200 and ZSM are showing higher CCS at elevated temperatures, especially at 1400 °C. This is likely because zircon sand has higher thermal stability and sintering activity, which enhances the mechanical strength after firing.

CMOR is shown in Fig.6. PZ200 exhibits highest CMOR at 1200 °C due to better sintering and strong particle bonding. Whereas CMOR decreases at 1400 °C for most castables due to over-sintering, grain coarsening, or microcracking, which can weaken the structure. These high-temperature effects reduce the material's ability to resist bending

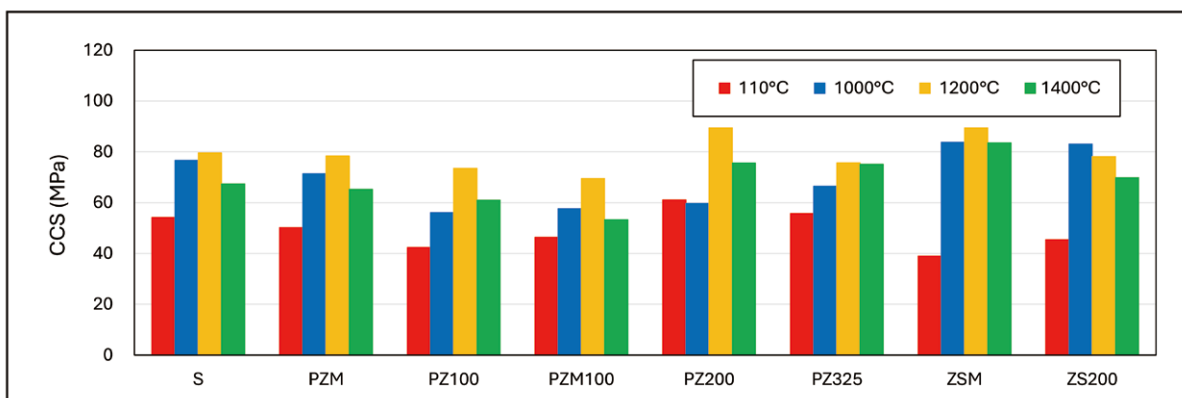


Fig. 5 Measurement of CCS at different temperatures.

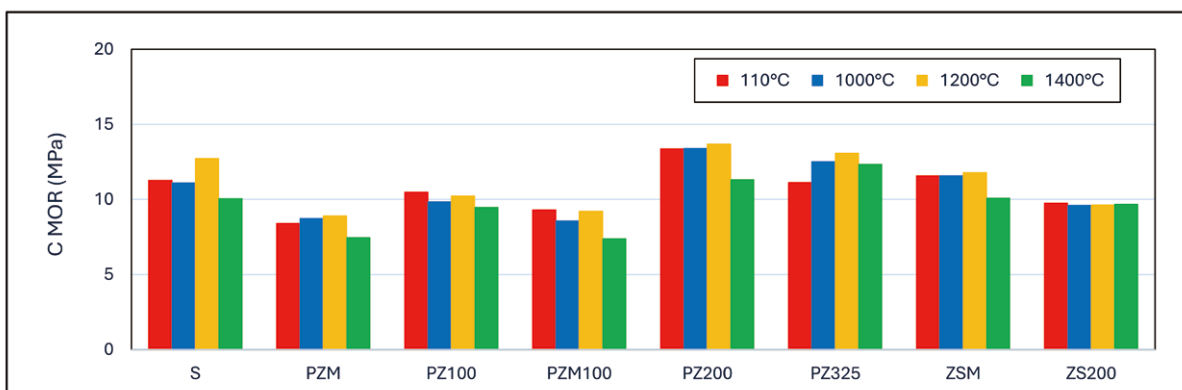


Fig. 6 Measurement of CMOR at different temperatures.

弱化に起因する為と考えられる。高温焼成により、緻密化が進んでも、曲げ応力に対する材料特性は低下する。

図7では、1000℃、1200℃、1400℃で焼成した後の残存線変化率(PLC)を示す。1200℃までのPLC値は、PZ325を除いてわずかにマイナス側に振れている。しかし、1400℃での焼成中は全てのサンプルでプラスのPLC値が観測されている。ジルコニアを含まないサンプルは、他のサンプルよりも収縮が大きい。

PLC値は温度によって変化し、特に1400℃で焼成するとプラスの値となり、熱膨張を示す。この寸法変化により内部応力や相変態が生じ、これが高温でのCMORの低下の原因となる可能性がある。

耐摩耗性は全てのサンプルを1200℃で事前焼成した後、常温で測定した。摩耗量の変化(図8)は、粒子サイズ、結合強度、および相組成の違いによるものである。PZ325のようにジルコニア粒子が細かいサンプルでは摩耗量が小さくなるが、

stress, even though densification may still occur.

In Fig.7, PLC values are shown after firing at 1000℃, 1200℃ & 1400℃. The PLC values till 1200℃ are slightly on the negative side except PZ325. However positive PLC values are observed for all samples while firing at 1400℃. Sample without any zirconia shows more shrinkage than others.

PLC varies with temperature, especially after firing at 1400℃ it becomes positive which indicates the thermal expansion. This dimensional instability can introduce internal stresses or phase transformation which may explain the drop in CMOR at high temperatures.

Abrasion loss was measured at room temperature for all samples after pre-fired at 1200℃. The variation in abrasion loss (Fig.8) is due to differences in particle size, bonding strength, and phase composition. Samples like PZ325, with finer zirconia particles, show lower abrasion loss, while

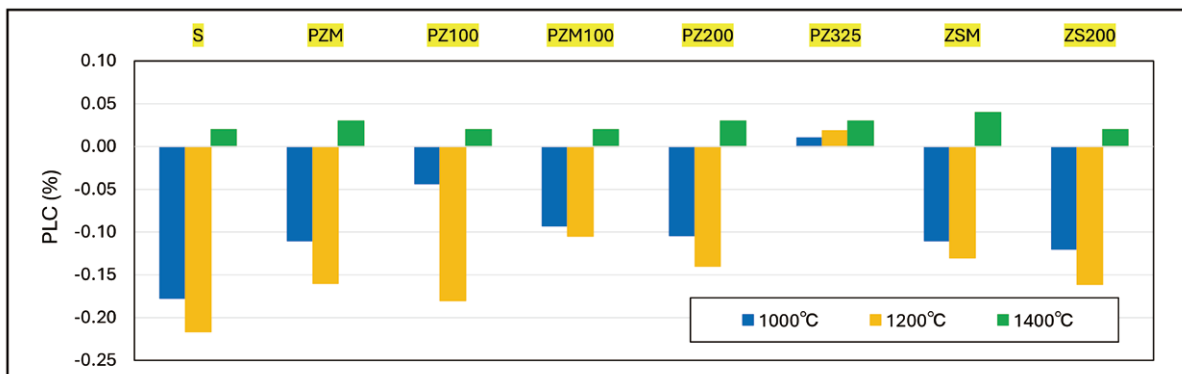


Fig. 7 Measurement of PLC at different temperatures.

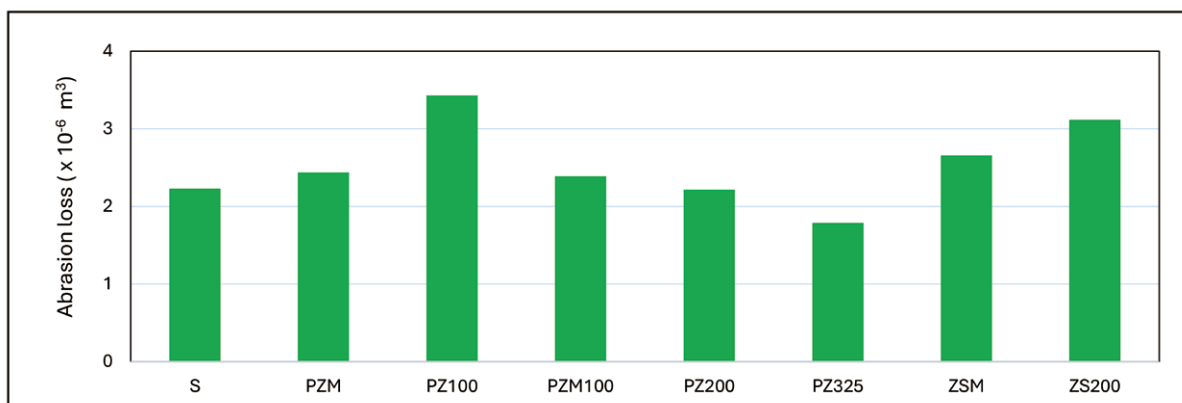


Fig. 8 Measurement of Abrasion Loss at 1200℃.

PZ100 や ZS200 のようにジルコニア粒子が粗い、または密度が低いサンプルでは脆弱化により摩耗量が大きくなる。

図 9 に 1200 °C で測定した熱間曲げ強度 (HMOR) を示す。HMOR はサンプルごとに異なり、高温での結合力と相安定性の違いが原因と考えられる。PZ200 と ZSM はより高い HMOR 値を示す。これは、焼結性が良好で、高温でのセラミック結合が強いためと考えられる。

図 10 に 3 つの異なる温度 (600 °C, 800 °C, 1000 °C) で測定した熱伝導率の変化を示す。標準の高アルミナ質サンプル (S) は、アルミナ本来の高い熱伝導性により、高い熱伝導率を示す。部分安定化ジルコニアの微粒子を添加すると、ジルコニアは熱伝導率が低く、気孔率も増加するため熱伝導率が低下する。一方、ZSM では、ジルコンサンドを配合することで充填性が向上し気孔率が低下するため、熱伝導率が再び上昇する。

coarser zirconia or less dense samples like PZ100 and ZS200 exhibit higher wear due to weaker surface integrity.

In Fig.9, Hot Modulus of Rupture (HMOR) values are mentioned measured at 1200 °C. HMOR varies in different samples due to differences in high-temperature bonding and phase stability. PZ200 and ZSM show higher HMOR values. This may be due to better sintering and stronger ceramic bonding at elevated temperatures.

In Fig.10, variation of thermal conductivities is shown measured at three different temperatures (600 °C, 800 °C & 1000 °C). The standard high-alumina sample (S) shows higher thermal conductivity due to alumina's naturally high heat transfer properties. When fines of partially stabilized zirconia are added, thermal conductivity drops because zirconia has lower conductivity and increases porosity. Whereas in batch ZSM while introducing zircon sand improves packing and reduces porosity, raising thermal conductivity again.

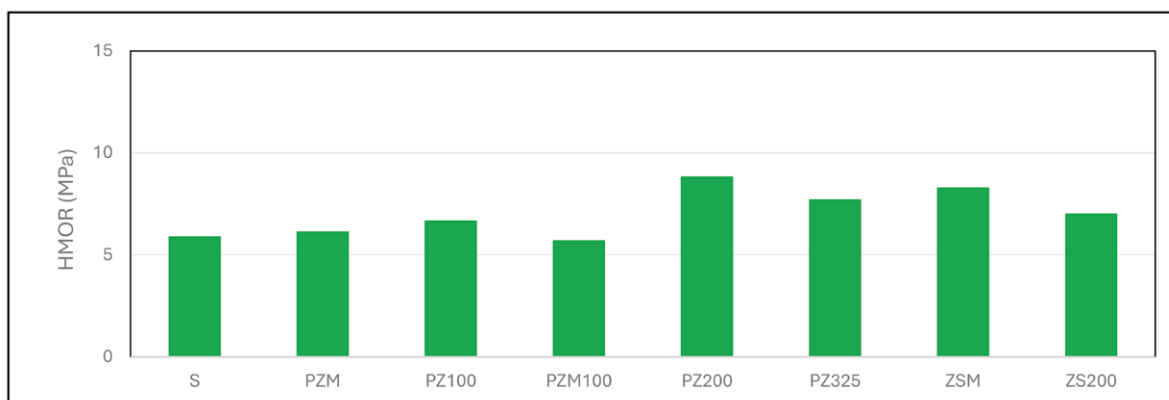


Fig. 9 Measurement of HMOR at 1200 °C.

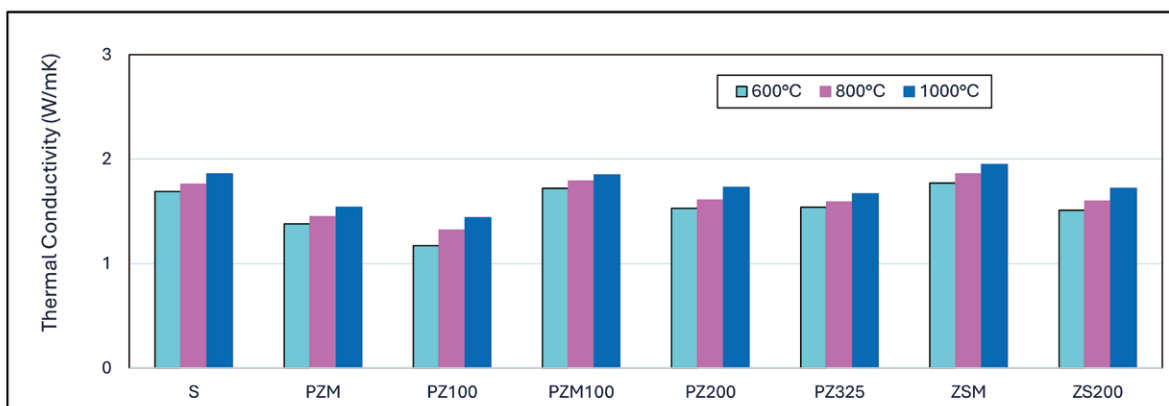


Fig. 10 Measurement of thermal conductivity at different temperatures.

3.3 耐熱スポーリング性

熱スポーリング試験は ASTM C1171 に準拠し、空冷法を用い 110° C で 24 時間乾燥後、1200° C で実施した。50 サイクルまで大きな亀裂や破損は観察されなかった。しかし、ZS200 および PZ325 サンプル (図 11) では、40 サイクル経過後に軽微な亀裂が発生した。これは、より微細なジルコンフラワーと -325 メッシュの部分安定化ジルコニアが使用されているためである。これらの微細粒子は表面積が大きく、粒界が多いため、熱応力下で微小亀裂が発生する可能性がある。一方、粗い粒子は内部応力の集中度が低いため亀裂伝播に抵抗力がある。

3.3 Thermal spalling resistance

Thermal spalling tests were conducted at 1200 °C after drying the samples at 110 °C for 24 hours in accordance with ASTM C1171 using the air quenching method. There was no major cracking or breakage observed till 50 cycles. However, minor cracks appeared in ZS200 and PZ325 samples (Fig.11) after 40+ cycles. This is due to the finer zircon flour and -325 mesh partially stabilized zirconia. These finer particles have higher surface area and more grain boundaries, which can initiate microcracks under thermal stress, unlike coarser grains that better resist crack propagation due to lower internal stress concentrations.

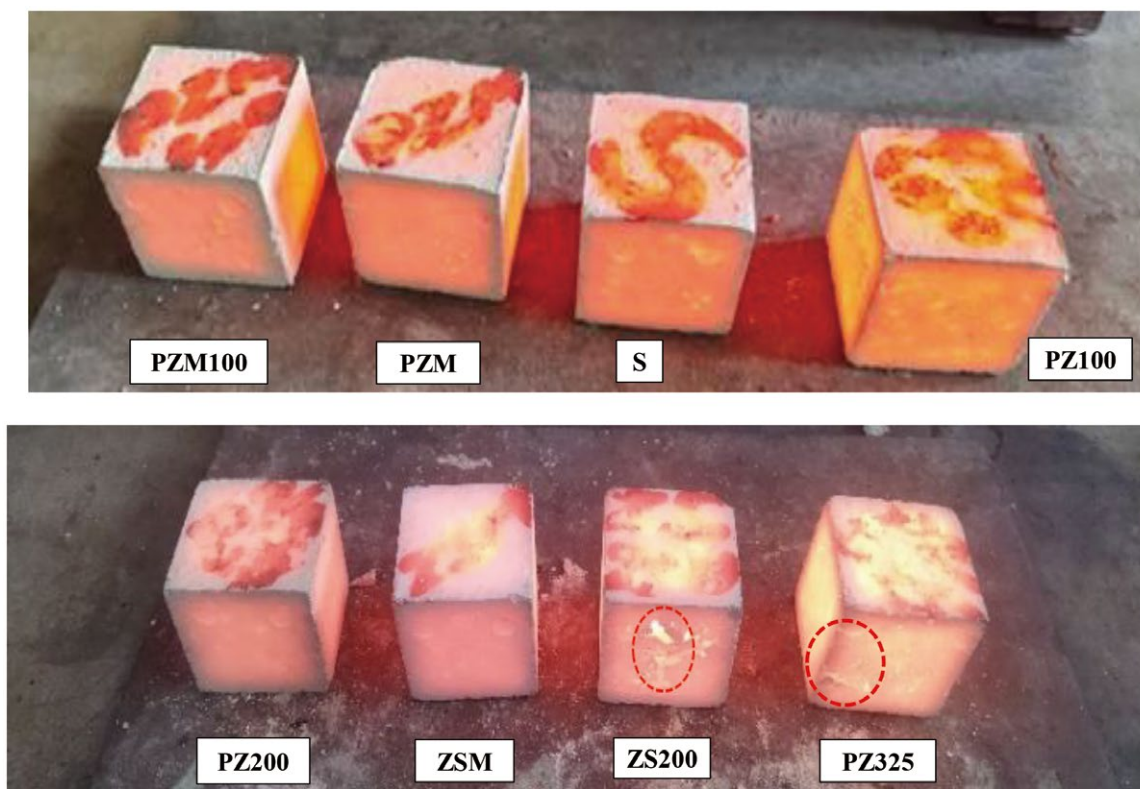
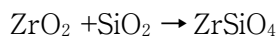


Fig. 11 Thermal spalling test- appearance after 50+ cycles.

3.4 XRD 解析

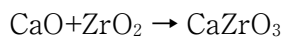
1200 °C で焼成した後、XRD 解析 (図 12) により異なる鉱物相が確認された。XRD 解析では、主要相としてコランダム、ムライト、クリストバライト、ジルコンまたはジルコン酸カルシウムが同定された。1200 °C で焼成するとムライトのピーク強度が増加し、ムライトが形成されたことを示す。

XRD パターンに基づくと、ジルコニア粒子を含む配合は、高温下でジルコニア (ZrO_2) とシリカ (SiO_2) が反応してジルコン ($ZrSiO_4$) を形成すると解釈でき、この反応は、1200 °C 付近で熱力学的に好ましい状態になる。



ジルコン ($ZrSiO_4$) の形成は、ジルコニア粒子とシリカを豊富に含むマトリックスとの相互作用を示す。

すべての PSZ 含有配合において、安定剤中の CaO が ZrO_2 と反応してジルコン酸カルシウム ($CaZrO_3$) を形成する。



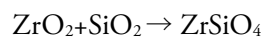
この相は高温でも安定しており、耐火物の構造的完全性に寄与する。

標準配合 (S) にはアルミノケイ酸塩鉱物のみが含まれているため、アルミノケイ酸塩系の典型的な

3.4 XRD Analysis

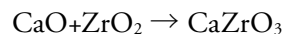
The presence of different mineralogical phases is identified by XRD analysis (Fig.12) after firing at 1200 °C. While observing the XRD analysis the major phases are identified as corundum, mullite, cristobalite and zircon or Ca-Zirconate. The peak intensity of mullite is increased while firing at 1200 °C indicates in-situ mullite formation.

Based on the XRD pattern it can be interpreted that batches containing zirconia grains forms zircon ($ZrSiO_4$) due to the reaction between zirconia (ZrO_2) and silica (SiO_2) at elevated temperatures. This reaction is thermodynamically favorable around 1200 °C.



The formation of zircon ($ZrSiO_4$) indicates interaction between the zirconia grains and the silica-rich matrix.

In all PSZ containing batches, CaO from the stabilizer reacts with ZrO_2 to form calcium zirconate ($CaZrO_3$).



This phase is stable at high temperatures and contributes to the refractory's structural integrity.

Standard batch (S) contains only aluminosilicate minerals, and therefore corundum (Al_2O_3) and mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) are observed which are

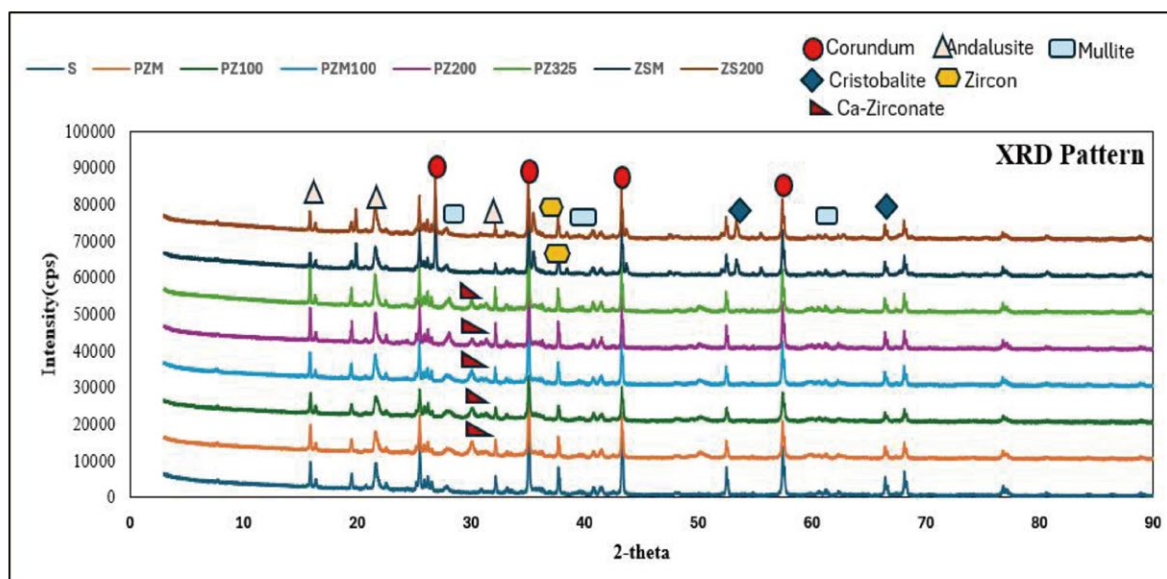


Fig. 12 XRD Analysis of all batches after firing at 1200 °C.

高温相であるコランダム (Al_2O_3) とムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) が観察された。

クリストバライトの形成は、マトリックス内に存在するシリカの多形転移である。クリストバライトはシリカの高温多形であり、たとえ少量であっても、その存在は以下2要因により耐熱衝撃性を高めることができる。

- A. 相転移 (α から β クリソバライトへ) 中の体積膨張により内部応力が緩和される。
- B. 熱歪みを吸収し、急激な温度変化によるひび割れの発生を低減する。

3.5 SEM-EDAX 分析

全てのサンプルを 1200 °C で焼成した後に走査型電子顕微鏡 (SEM) による調査を行い、結果を図 13 に示す。

typical high-temperature phases in alumino-silicate systems.

Formation of cristobalite is the polymorphic conversion of silica present in matrix, Cristobalite is a high-temperature polymorph of silica, its presence, even in small amounts, can enhance thermal shock resistance due to two factors.

A. its volume expansion during phase transformation (α to β cristobalite) which can relieve internal stresses.

B. It helps absorb thermal strain, reducing the likelihood of cracking under rapid temperature changes.

3.5 SEM-EDAX Analysis

Scanning electron microscope (SEM) study was done after firing all samples at 1200 °C and shown in Fig.13.

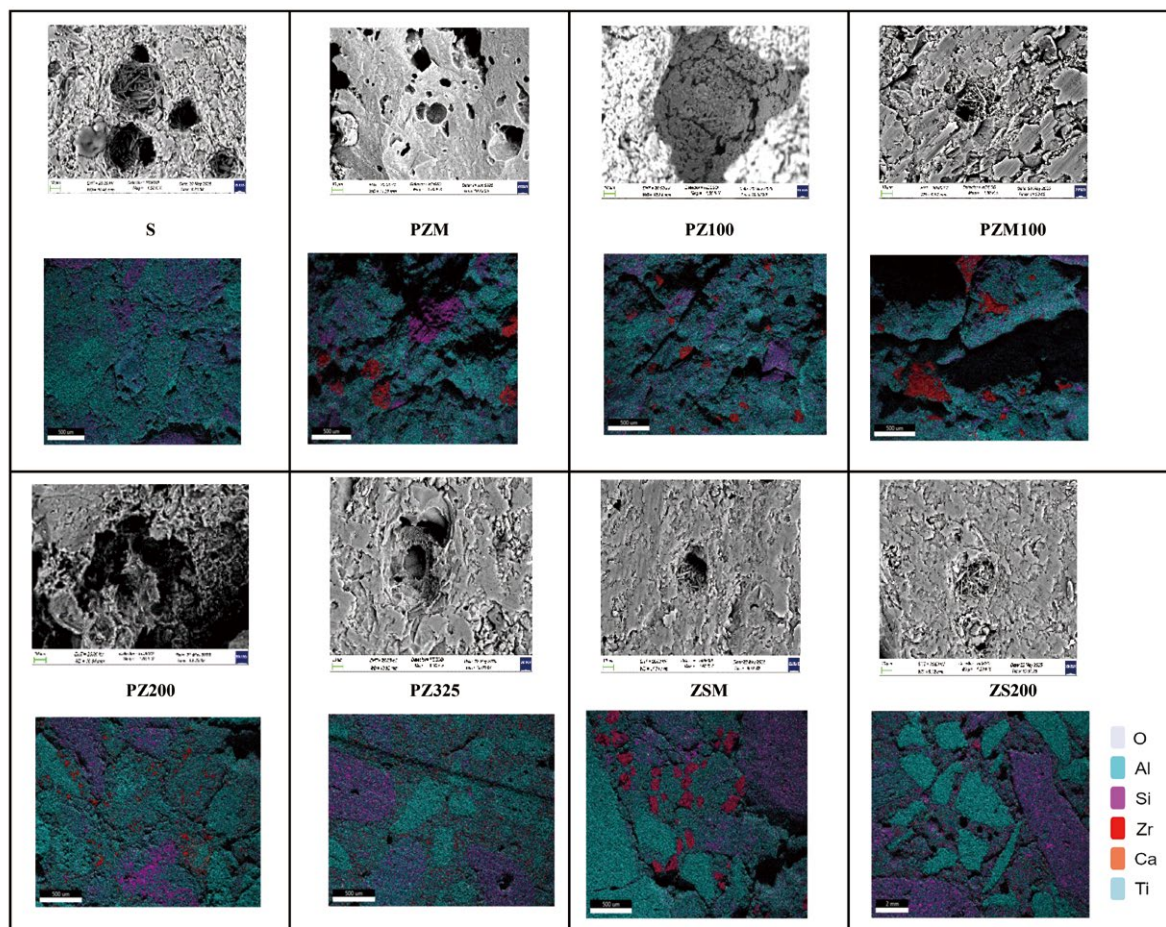


Fig. 13 SEM & EDAX Analysis after 1200°C firing.

SEM-EDAX 分析の結果、全ての配合においてムライト特有の針状粒子の存在が明らかになり、特に標準配合 (S) において顕著である。ジルコニアを含む配合では、EDAX の結果からマトリックス内に「Zr」が存在することが確認された。より微細なジルコニア粒子の使用により、マトリックス全体に均一な分布がもたらされた。さらに、SEM 顕微鏡写真からも明らかのように、微細な部分安定化ジルコニア (PSZ) 粒子の割合が高い配合では、焼結挙動が改善された。

4. 結言

本研究では、高炉羽口向けフリーフローアルミナキャストブルの熱機械特性に対するジルコニア、ジルコン粒径の影響を明らかにした。ジルコニア、ジルコンの粒度分布を最適化することで、冷間圧縮強度、熱間曲げ強度、耐摩耗性が向上する。SEM-EDAX による観察結果から、ジルコニア粒子、特に部分安定化ジルコニア (PSZ) を細かくすることで、焼結性とマイクロ組織の均一性が改善される。これらにより、多孔性が低下するが、熱伝導率が安定し、高温における容積安定性が向上する。XRD 分析により、ジルコン ($ZrSiO_4$) やジルコン酸カルシウム ($CaZrO_3$) などの強化相が形成され、マトリックスが改善された。

すべての配合の中で、部分安定化ジルコニア (PSZ) の微細粒度品の適用により、機械的及び熱的特性に多くの改善点が認められ、高炉羽口の厳しい適用条件下でのキャストブルの耐用改善に寄与する。

文 献

- 1) Ronald C. Garvie & Patrick S. Nicholson: Journal of the American Ceramic Society, Vol. 55, Issue 3 (1972) pp. 152–157.
- 2) Jens Fruhstorfer: Journal of the Australian Ceramic Society, Volume 57 (2021) pp. 899–909.

SEM-EDAX analysis revealed the presence of needle-shaped grains characteristic of mullite across all batches, with a particularly strong indication in Batch No. S. In zirconia-containing batches, EDAX results confirmed the presence of “Zr” within the matrix. The use of finer zirconia particles led to a more homogeneous distribution throughout the matrix. Furthermore, batches incorporating a higher proportion of fine partially stabilized zirconia (PSZ) grains exhibited improved sintering behavior, as evidenced by the SEM micrographs.

4. Conclusion

This study highlights the influence of zirconia or zircon grain size on the thermo-mechanical performance of free-flowing alumina castables for hot blast tuyere applications. Optimizing zirconia or zircon particle size distribution enhances cold crushing strength, hot modulus of rupture, and abrasion resistance. Finer zirconia particles, especially partially stabilized zirconia (PSZ), improve sintering and microstructural uniformity, as confirmed by SEM-EDAX. These enhancements reduce porosity, stabilize thermal conductivity, and improve dimensional stability at elevated temperatures. XRD analysis confirmed the formation of strengthening phases like zircon ($ZrSiO_4$) and calcium zirconate ($CaZrO_3$), contributing to matrix integrity.

Among all batches, addition of fine-grained partially stabilized zirconia (PSZ) resulted in many improvement points in mechanical and thermal properties, suitable for extending castable service life under the critical conditions of blast furnace tuyeres.

References

- 1) Ronald C. Garvie & Patrick S. Nicholson: Journal of the American Ceramic Society, Vol. 55, Issue 3 (1972) pp. 152–157.
- 2) Jens Fruhstorfer: Journal of the Australian Ceramic Society, Volume 57 (2021) pp. 899–909.

本報告は以下の報文を加筆・再構成して転載したものである。

Sougata Roy, Subhadeep Chatterjee, Minakshi Dash, Sagar Dey, Arup Kumar Samanta, Y Mizuma, S Sengupta, P K Naik: Proceedings of UNITECR 2025 pp.119-122 (2025).

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

Sougata Roy, Subhadeep Chatterjee, Minakshi Dash, Sagar Dey, Arup Kumar Samanta, Y Mizuma, S Sengupta, P K Naik: Proceedings of UNITECR 2025 pp.119-122 (2025).