

Al₂O₃-SiO₂質キャストブルにおける膨張原料の添加効果

The Effect of Adding Expansion Materials on Alumina-Silica Castable

難 波 誠^{*1}

Makoto NAMBA

山 地 浩 之^{*2}

Hiroyuki YAMAJI

佐々木 久 晴^{*2}

Hisaharu SASAKI

瀧 川 勝^{*3}

Masaru TAKIKAWA

Abstract

Alumina-silica castables are the standard tundish lining materials. It is important for the development of tundish lining materials to suppress cracking and peeling. In actual tundishes, cracks occur after drying and grow. Therefore, it is important to suppress cracking after drying. Reducing the amount of mixing water is generally required to suppress cracking during drying. Because the highest drying temperatures are from 800 °C to 1200 °C, this report considers suppression of cracking after drying by use of expansion material from the viewpoint of suppressing shrinkage after heating to 1000 °C and we study the effect on quality and other properties.

1. 緒 言

タンディッシュ内張り材用の流し込み材は、一般的に Al₂O₃-SiO₂質の材質が適用されている。その損傷形態としては、①亀裂からの地金差しや迫出しによる壁部の倒れこみ、②地金除去時の壁部の剥離、③コーティング材との焼付き、④スラグライン部の溶損、等が挙げられる。タンディッシュの内張り材はコーティング材で被覆される形で使用されることが多いため、亀裂からの地金差しや迫出しによる壁部の倒れこみ、あるいは剥離によってタンディッシュの寿命は決定される。従って、流し込み材の開発にあたっては、亀裂と剥離の双方の抑制が重要となる。

剥離に対しては、スラグ浸潤の抑制、強度ギャップの低減、等の手法により改善されている^{1), 2)}。一方で、亀裂対策としては、膨張原料の添加、粒度構成の変更等による耐スポーリング性の向上に着目した対策手法が採用されている^{3), 4)}。しかし、実機で観察すると、乾燥後亀裂を起点として亀裂が発生、伸展していることが確認され、亀裂抑制手法として乾燥後亀裂の抑制が重要である。

1. Introduction

Alumina-silica castables are the standard tundish lining materials. The following are four typical kinds of damage, ①collapse of the wall caused by leaking molten steel from cracks, ②peeling of the wall when the skull breaks away, ③coating material sticking, and ④erosion of the slag line. Since tundish lining castables are usually used with a coating material, the life of the tundish is determined by cracking, collapse of the wall, and peeling-off. Therefore, it is important to develop tundish lining materials which suppress cracking and peeling.

Peeling-off is suppressed by decreasing slag penetration and strength differentials.^{1), 2)} On the other hand, cracking is suppressed by increasing spalling resistance such as addition of expansion materials and changing particle size composition and so on.^{3), 4)} However, in an actual tundish,

^{*1} 技術研究所 第2研究グループ チームリーダー Team Manager, Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

^{*2} 技術研究所 第2研究グループ 主任研究員 Managing Research Engineer, Unshaped Refractories R&D Group, Research Center

^{*3} 技術研究所 Research Center

一般的に、乾燥後亀裂の抑制手法としては施工水分量の低減が指向されるが、タンディッシュの乾燥時の最高温度は800℃～1200℃であることから、今回、膨張原料の活用により、1000℃加熱後の収縮抑制に着目した乾燥後亀裂の抑制について検討し、品質、その他の特性への影響について調査を行った。

2. 実験方法

2. 1 供試試料

今回、各種検討を行った基本キャストブル（Base品）の品質特性をTable 1 に示す。

Al_2O_3 値=63mass%の高アルミナ質キャストブルを基本として SiO_2 - Al_2O_3 質の膨張原料を置換して供試試料を作成した。置換量としては、 α 、 2α mass%の2水準を検討した。また、検討した膨張原料はA、B、Cの3種類であり、各膨張原料の Al_2O_3 値としては、 $A < B < C$ である。

2. 2 実験方法

①線変化率、圧縮強度

40×40×160mmサイズに鋳込んだ試料を105℃-24時間乾燥させた後、1000℃、1500℃で3時間加熱後、品質測定を行った。

②熱膨張率

15×20×85mmサイズに鋳込んだ試料を105℃-24時間乾燥させた後、4℃/分にて1500℃まで昇温し、そのまま1500℃で30分保持した後、4℃/分にて50℃まで降温して、熱膨張率の測定を行なった。

③クリープ測定

φ40×40mmサイズの試料を105℃-24時間乾燥させた後、0.2MPaの荷重下で5℃/分にて1500℃まで昇温し、そのまま1500℃で5時間保持し、クリープ量を測定した。

cracking occurs after drying and then the cracks grow. Therefore, it is important to suppress cracking during drying. In general, reducing the amount of mixing water is required to suppress cracking during drying. Because the highest drying temperatures are from 800℃ to 1200℃, this report considers suppressing cracking after drying by use of expansion material from the viewpoint of suppressing shrinkage after heating to 1000℃ and we studied the effect on quality and other properties.

2. Experimental Procedures

2. 1 Test samples

Table 1 shows the properties of a base castable. The amount of alumina in the base sample is 63mass%. Silica-alumina expansion materials were substituted in the base sample to create test samples. The amount of the expansion material was α mass% and 2α mass%. There were three kinds of expansion materials - A, B, and C. The ratio of alumina in the expansion material is indicated by “ $A < B < C$.”

2. 2 Experimental method

① Permanent linear change and compressive strength.

40×40×160mm samples were dried at 105℃ for 24 hours. Then, they were heated at 1000℃ or 1500℃ for 3 hours, and the permanent linear change and compressive strength were measured.

②Thermal expansion

15×20×85mm samples were dried at 105℃ for 24 hours. The thermal expansion was measured by heating to 1500℃ at a speed of 4℃/min and holding for 30 minutes at 1500℃, cooling at a speed of 4℃/min.

③Measurement of the amount of creep

φ40×40mm samples were dried at 105℃ for 24 hours. The amount of creep were measured by heating to 1500℃ at a speed of 5℃/min and holding for 5 hours at 1500℃ under the load of 0.2MPa.

④Spalling test

230×114×65mm samples were dried at 200℃ for 24 hours. Using an electric furnace, the spalling test was performed by repeatedly heating and cooling [1500℃-45min. ⇔ room temperature-15min.] 10 times. The spalling resistance was evaluated by the occurrence of cracking on the cross section of tested sample.

Table 1 Properties of base mixture

	Base
Mixing water / mass%	6.5
Maximum grain size / mm	6
Chemical composition / mass%	
Al_2O_3	63
SiO_2	33
Permanent linear change / %	
105℃-24h	-0.02
1000℃-3h	-0.24
1500℃-3h	+0.20
Cold crushing strength / MPa	
105℃-24h	58.7
1000℃-3h	94.0
1500℃-3h	101.0

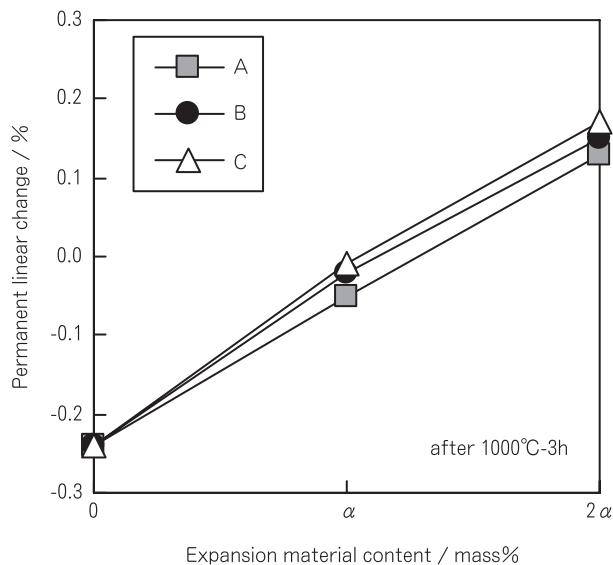


Fig. 1 Effects of expansion material on permanent linear change.

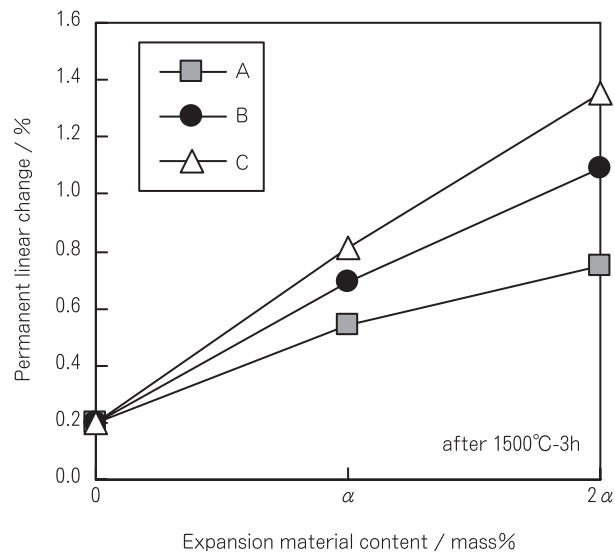


Fig. 2 Effects of expansion material on permanent linear change.

④耐スポーリング性

並形サイズの試料を200℃-24時間乾燥させた後、電気炉を用いて、試料の長手方向における片面加熱・冷却[1500℃-45分⇄常温-15分]を10回行い、試料の切断面の亀裂の発生状況にて耐スポーリング性の評価を行った。

3. 実験結果

3. 1 線変化率への影響

Fig. 1 にBase品に対する膨張原料添加品の1000℃-3時間加熱後における線変化率の測定結果を示す。また同様に、Fig. 2 に1500℃-3時間加熱後における線変化率の測定結果を示す。

1000℃と1500℃加熱後の線変化率は膨張原料の添加量に比例して増加し、膨張原料の添加量により線変化率を制御可能であることが認められた。1000℃加熱後の線変化率の増加量は、3種の膨張原料添加品とも略同等であり、乾燥後亀裂の抑制効果も略同等の効果を示すと考えられる。一方、1500℃加熱後における残存膨張の付与量としては、膨張原料C>膨張原料B>膨張原料Aという結果であった。

3. 2 繰返し加熱時の線変化率への影響

Fig. 3 にBase品に対する膨張原料添加品の1000℃-3時間を1サイクルとした繰返し加熱後の線変化率の測定結果を示す。また同様に、Fig. 4 に1500℃-3時間を1サイクルとした繰返し加熱後の線変化率の測定結果を示す。

膨張原料の添加量が α mass%のとき、1000℃の繰返し加熱における線変化率は、3種の膨張原料添加品とも

3. Test Results

3. 1 Effect on the permanent linear change

Fig.1 shows the results for permanent linear change of the test samples compared to the base sample after heating at 1000 °C for 3 hours. Similarly, Fig.2 shows the results after heating at 1500 °C for 3 hours.

The permanent linear change increased in proportion to the amount of expansion materials. Therefore, the permanent linear change is controllable by the amount of expansion materials. The increase in the rate of linear expansion change after heating at 1000 °C for 3 hours corresponds to the three expansion material addition samples. On the other hand, the amount of the residual expansion after heating at 1500 °C for 3 hours was recognized as $C > B > A$.

3. 2 Effect on the permanent linear change after repeated heating

Fig.3 shows the results for the permanent linear change after repeated heating with 1 cycle of heating at 1000℃ for 3 hours. Similarly, Fig.4 shows the results for the permanent linear change after repeated heating with 1 cycle of heating at 1500℃ for 3 hours.

When the amount of expansion materials added was α mass%, the permanent linear change after repeated heating to 1000℃ was almost the same as the rate heated only once for all three kinds of

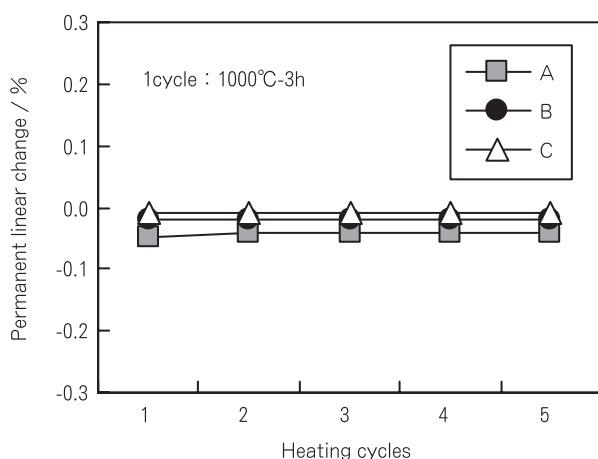
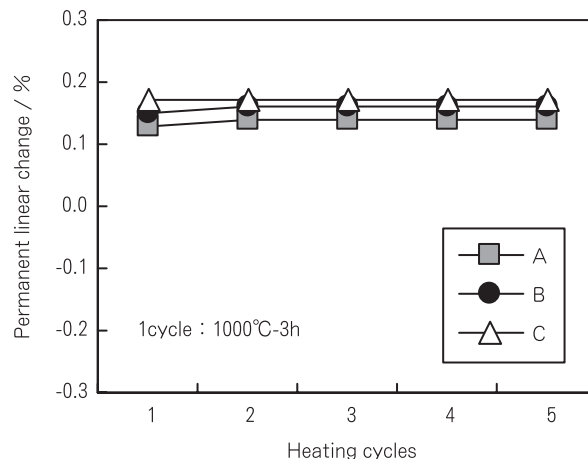
(a) Expansion material content : α mass%(b) Expansion material content : 2α mass%

Fig. 3 Effects of silica material on permanent linear change after repeated 1000°C-3h heating cycles.

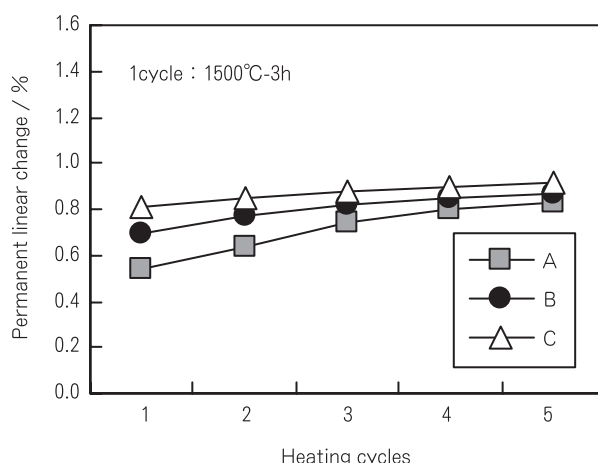
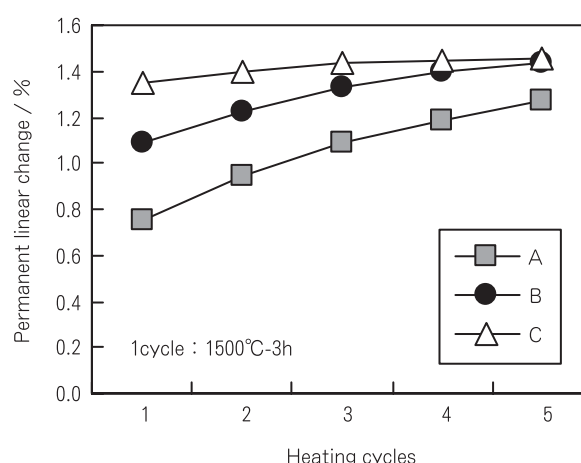
(a) Expansion material content : α mass%(b) Expansion material content : 2α mass%

Fig. 4 Effects of silica material on permanent linear change after repeated 1500°C-3h heating cycles.

1回目と略同等であり、膨張原料による残存膨張の付与は、比較的早く完了すると推察される。また、膨張原料の添加量が 2α mass%の時も同様の挙動を示した。

一方、1500°Cの繰返し加熱における線変化率は、繰返し加熱回数が増すに従い膨張傾向を示した。膨張原料の添加量が α mass%では、1回目で残存膨張の付与量に差が認められたが、繰返し加熱回数が増すに従い、3種の膨張原料添加品は略同じ線変化率に収束する傾向が認められた。また、膨張原料の添加量が 2α mass%の時も同様の傾向が認められた。

3.3 圧縮強度への影響

Fig. 5 に1000°C-3時間加熱後における、BASE品に対する膨張原料添加品の圧縮強度の変化を示す。ここで、

expansion materials. So it is guessed that the expansion material expanded relatively quickly. And the same tendency was confirmed when the amount of expansion material addition was 2α mass%.

On the other hand, after repeated heating to 1500°C, samples tended to expand after each heating. It was confirmed that residual expansions of three samples were different after first heating but tended to converge almost the same way for each heating. Similarly, when the amount of expansion material added was 2α mass%, the same tendency with α mass% was confirmed.

3.3 Effect on compressive strength

Fig.5 shows the index of compressive strength

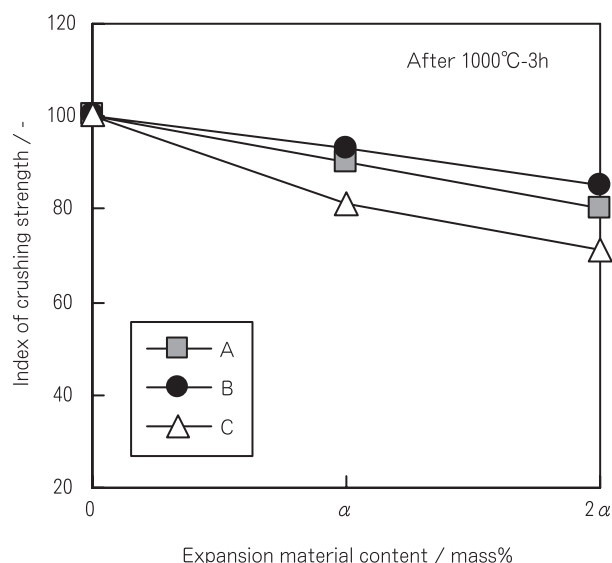


Fig. 5 Effects of expansion material on crushing strength.

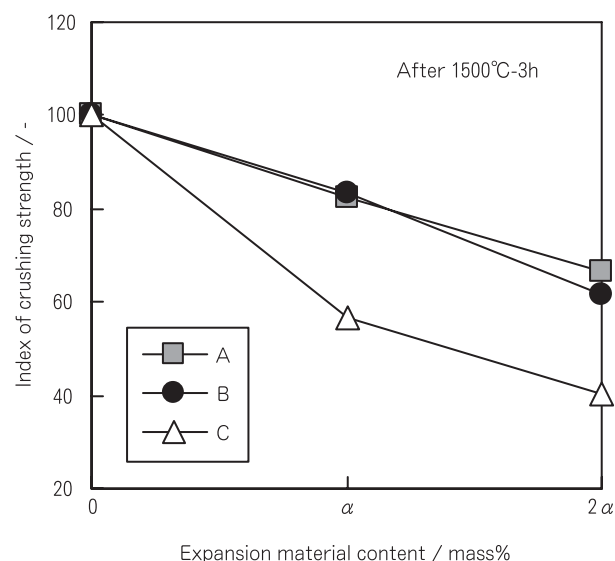


Fig. 6 Effects of expansion material on crushing strength.

1000°C・3 時間加熱後の圧縮強度は、BASE品の圧縮強度を100としたときの指数で示す。また同様に、Fig. 6 に1500°C・3 時間の加熱後における圧縮強度の変化を示す。

1000°C加熱後については、膨張原料の添加量が増加するに従い、圧縮強度が低下する傾向が認められ、膨張原料C添加品は膨張原料A、B添加品に比べると、圧縮強度の低下が若干大きい傾向を示した。また、1500°C加熱後についても同様に、膨張原料の添加により圧縮強度は低下の傾向が認められ、膨張原料C添加品では1000°C加熱後よりも顕著に圧縮強度が低下する傾向が認められた。1500°Cの繰返し加熱における線変化率の挙動から、膨張原料C添加品は、1500°Cでの残存膨張量が大きいため、微亀裂が多く発生していると考えられ、強度低下の原因になっていると推察される。

3. 4 熱膨張率への影響

Fig. 7 に1000°Cと1500°Cの熱膨張率を示す。膨張原料の添加量は α mass%で実験を行った。

1000°Cの熱膨張率は膨張原料B添加品が最も高い結果であるが、1500°Cの熱膨張率は膨張原料C添加品が最も高い結果であった。また、膨張原料A添加品は、1000°Cと1500°Cの熱膨張率差が最も小さく、1500°Cの熱膨張率がBASE品と略同程度であった。一方、膨張原料C添加品は1000°Cと1500°Cの熱膨張率差が最も大きい結果であったことから、急激な膨張により微亀裂が多く発生し、1500°C加熱後の強度低下を引き起こしていると考えられる。

Fig. 8 に膨張原料を α mass%添加したときの、BASE

compared to the base sample after heating at 1000 °C for 3 hours. The compressive strength after heating at 1000°C for 3 hours is shown as the coefficient, with the compressive strength of the BASE is 100. Similarly, Fig.6 shows the index of the compressive strength compared base sample after heating at 1500°C for 3 hours.

After heating to 1000°C, it was confirmed that the compressive strength tended to decrease as the amount of expansion material addition increased. The compressive strength of samples with expansion material C tended to decrease when compared to the expansion materials A and B. And similar to after heating to 1500°C, the compressive strength showed a tendency to decrease with the increase in expansion material addition. It was confirmed that the compressive strength of sample with a expansion material C after heating to 1500°C was much lower than those with expansion materials A and B. On the behavior of permanent linear change after repeated heating to 1500°C, it is thought that many micro-cracks caused strength to deteriorate with expansion material C addition samples.

3. 4 Effect on the thermal expansion

Fig.7 shows the thermal expansion rate at 1000 °C and 1500 °C. The test was performed with α mass% expansion material.

Expansion material B addition samples showed the highest thermal expansion result at 1000°C. And

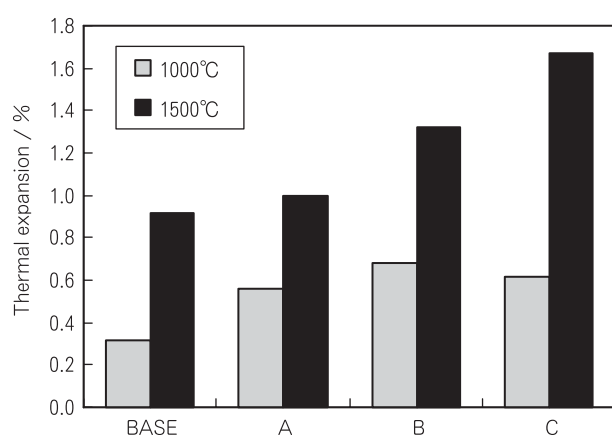


Fig. 7 Effect of expansion materials on thermal expansion (Expansion material : α mass%).

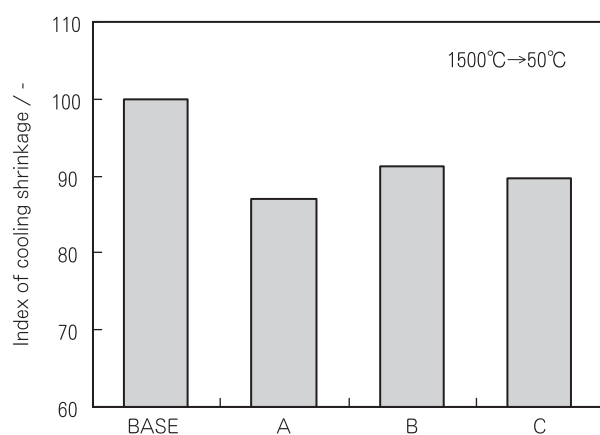


Fig. 8 Effect of expansion materials on cooling shrinkage (Expansion material : α mass%).

品に対する冷却収縮量の結果を示す。ここで、冷却収縮量とは、熱膨張率測定時の冷却時の1500°Cと50°Cの熱膨張率差を指し、次式で算出した。

(冷却収縮量) = (1500°C保持後の熱膨張率) - (50°Cに冷却後の熱膨張率)

タンディッシュにおいて、稼動中に発生する亀裂は昇温時よりも冷却時に発生すると考えられているため、冷却時の収縮量は小さいほど好ましいと考えられる。3種の膨張原料添加品とも、BASE品よりも冷却収縮量は小さくなる傾向を示し、膨張原料の添加は乾燥後亀裂の抑制だけでなく、稼動中の亀裂抑制にも有効であると考えられる。

3. 5 耐スポーリング性への影響

膨張原料の添加により、冷却収縮量が小さくなる結果が得られたことから、スポーリング試験を行い、耐熱スポーリング性への影響について調査した。

Fig. 9 にスポーリング試験後の試料の切断面写真を示

the difference in thermal expansion between 1000°C and 1500°C for the sample with expansion material A is the least of the three, and the thermal expansion at 1500°C was almost same as that of the base samples. On the other hand, The difference in thermal expansion of expansion material C additional samples between 1000°C and 1500°C was the biggest of the three. And it is presumed that the small cracks initiated by violent expansion will lead to deterioration of strength after heating to 1500°C.

Fig.8 shows the amount of cooling shrinkage compared to the base samples. The test was performed with α mass% expansion material.

The amount of cooling shrinkage was calculated by the difference in the rate of thermal expansion from 1500°C to 50°C, using the following equation: (amount of cooling shrinkage) = (rate of thermal expansion after holding at 1500°C) - (rate of thermal expansion after cooling to 50°C)

For Tundishes, less cooling shrinkage is desirable, because cracking tends to occur easier during cooling down than heating up. All of the three expansion material addition samples show the same tendency for the cooling shrinkage to be less than the base samples. So it is thought that adding expansion material is useful for suppressing cracking not only after drying but also during operation.

3. 5 Effect on spalling resistance

Because the cooling shrinkage tends to decrease with the addition of expansion materials, we investigated the effect on spalling resistance by a spalling test.

Fig.9 shows cross sections of samples after the spalling test. The test was performed with α mass% expansion material.

Parallel cracks were confirmed in the face of the base sample. No parallel cracks were confirmed in the samples containing expansion materials A and B. On the other hand, parallel cracks similar to the base samples were confirmed in the expansion material C sample.

Adding expansion materials A and B was found to be effective for increasing spalling resistance. And all of the samples including the base sample had a well structured back face. The expansion materials were not found to have any effect on the deterioration of texture in the cold face.

3. 6 Effect on creep property

Tundish lining materials require volume stability

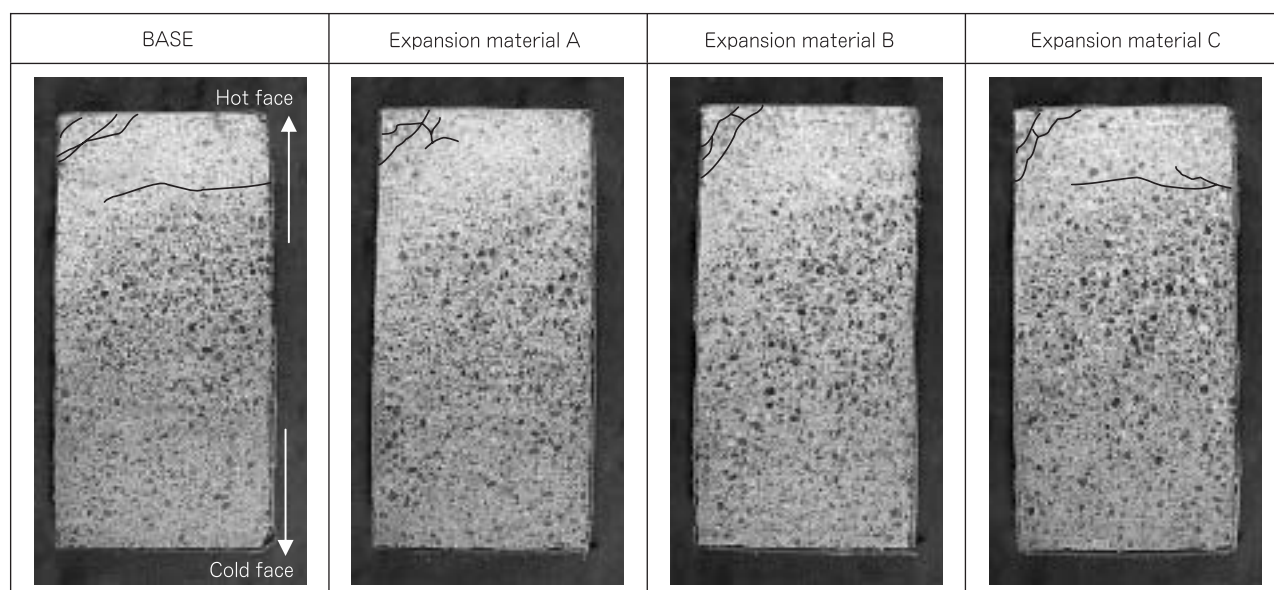


Fig. 9 Photo of cross section after spalling test : [1500°C-45min.⇒cooling-15min.]×10cycles
(Expansion material : α mass%).

す。膨張原料の添加量は α mass% で実験を行った。BASE品では、稼働面に対して平行な亀裂が認められたのに対し、膨張原料A、B添加品では平行亀裂は認められなかった。一方、膨張原料C添加品では、BASE品と同様に平行亀裂が認められた。この結果から、膨張原料A、Bの添加は、耐スポーリング性の向上に有効であることが判った。また、BASE品も含めた全ての試料の背面側の組織については良好であり、膨張原料添加による背面組織の脆化への影響は認められなかった。

3. 6 クリープ特性への影響

タンディッシュの内張り材は拘束下で使用されるため、熱間での容積安定性が要求される。容積安定性は荷重下におけるクリープ特性（熱間での軟化変形量）と相関があり、クリープ量が小さ過ぎると、材料自身の膨張を吸収しきれず、壁部の迫出しが発生する確率が高いことを実機で確認している。

Fig.10に0.2MPaの荷重下で、1500°Cで5時間保持した時のクリープ量の測定結果を示す。膨張原料の添加量は α mass% で測定を行った。BASE品に比べて、膨張原料を添加することにより、クリープ量としては僅かに小さくなる傾向であり、3種の膨張原料添加品とも同様の挙動が認められた。

4. 実機への適用結果

膨張原料を添加したタンディッシュ内張り材を実機に適用し、乾燥後亀裂の発生状況を調査した。

Fig.11にタンディッシュの長辺壁における乾燥後亀裂

at high temperature, because they are constrained by a shell. Volume stability is related to the creep property under load. If the tundish lining materials have a very small creep property, it has been confirmed that the wall of the tundish lining tends to be push out in actual tundishes because the tundish lining materials can't absorb their own expansion.

Fig.10 shows the creep result after holding at 1500°C for 5 hours under 0.2MPa. The test was performed with α mass% expansion material. Compared to the base sample, it was confirmed that the amount of creep tended to become slightly smaller by adding expansion materials. The same behavior in all of the three expansion materials addition samples was confirmed.

4. Actual Use Results

We applied a lining material containing the expansion material to actual tundish lining, and we checked for cracks after drying. Fig.11 shows the actual use results for cracks after drying on a long tundish wall. The crack development of the material which contained α mass% expansion material B was compared to the conventional. Compared to the conventional, the diameters of the crack after drying were found to be very small and the number was almost half. So reduced cracking after drying was confirmed.

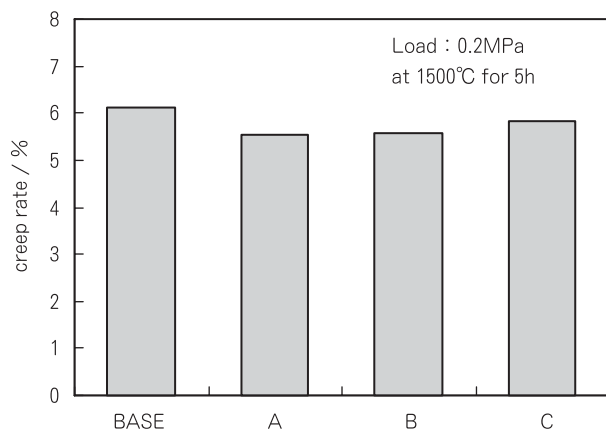


Fig.10 Effect of expansion materials on creep property under load (Expansion material : α mass%).

の調査結果を示す。ここで、開発品は従来品に膨張原料Bを α mass%添加した材料である。従来品に比べ、開発品では乾燥後の亀裂幅が大幅に小さく、亀裂本数が半減し、乾燥後亀裂対策としての効果が認められた。

また、乾燥後亀裂の抑制により、従来品よりも稼動中の亀裂の発生、伸展が遅い傾向であり、タンディッシュの耐用も、従来品より良好な結果が得られ、改善効果が認められた。

5. まとめ

乾燥後亀裂の抑制を目的として、3種類の膨張原料の添加による1000°C加熱後の収縮抑制を検討し、品質、その他の特性への影響について調査を行った。

膨張原料の添加量に比例して、1000°C、1500°C加熱後の線変化率は増加する。1000°Cでの膨張挙動は3種の膨張原料添加品とも略同等であり、乾燥後亀裂の抑制としても略同等の効果が期待されるが、膨張原料C添加品は1500°C加熱後の圧縮強度が大きく低下する傾向が認められた。

膨張原料A、B添加品では耐スポーリング性が向上する結果が得られ、膨張原料の種類によっては、乾燥後亀裂の抑制だけでなく、稼動中の亀裂抑制にも有効であると考えられる。ただし、膨張原料の添加量については、膨張特性や、強度低下に与える影響により決定する必要がある。

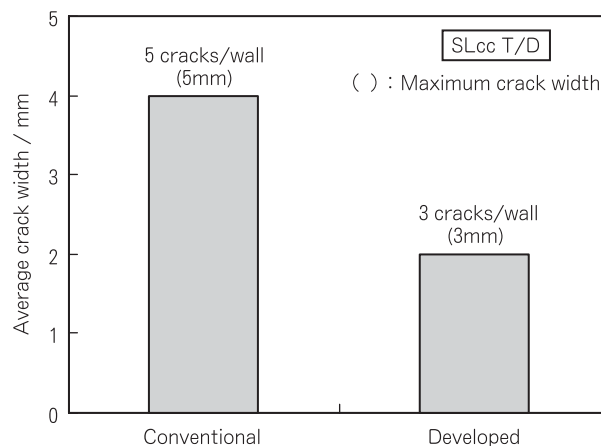


Fig.11 Actual use results for cracks after drying.

The development of cracking and crack growing tended to be slow. It performed better than the conventional one.

5. Conclusion

We discussed the suppression of shrinkage after heating to 1000°C by adding three kinds of expansion materials in an effort to suppress cracking after use. We studied the effect on properties.

We found that the permanent liner change after heating to 1000°C and 1500°C increases in proportion to the amount of expansion material. The expansion properties of the samples containing different expansion materials were almost same but the compressive strength of a sample containing expansion material C after heating to 1500°C tended to decrease greatly.

Spalling resistances of samples with expansion material A and B tended to increase. We found the expansion materials to be useful for suppressing cracking not only after drying but also in use. But it is necessary to determine the amount of expansion materials in view of the effect on expansion properties and strength.

References

- 1) N. Hagiwara, S. Eto, K. Shimatani, S. Yoshimura ; Taikabutsu, **48** (12) 638-644 (1996)
- 2) S. Eto, S. Yoshimura, T. Okamoto, S. Tanaka ; Taikabutsu, **50** (2) 76-83 (1998)
- 3) I. Oishi, R. Ebisawa, S. Tateno ; Taikabutsu, **40** (11) 680-681 (1988)
- 4) Y. Kiryu, H. Yaoi, S. Sukenari, T. Ide, H. Hashimoto ; Taikabutsu, **39** (2) 77-83 (1987)