

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

タンディッシュ流し込み材スラグ浸透層の 特性評価

Characteristics of Slag Penetration Layer in Tundish Castables

木 村 由 美 小松原 清 行
Yumi KIMURA Kiyoyuki KOMATSUBARA
浅 川 幸 治
Koji ASAKAWA

品川技報

タンディッシュ流し込み材スラグ浸透層の特性評価

Characteristics of Slag Penetration Layer in Tundish Castables

木 村 由 美^{*1}
Yumi KIMURA

小 松 原 清 行^{*2}
Kiyoyuki KOMATSUBARA

浅 川 幸 治^{*3}
Koji ASAKAWA

要 旨

タンディッシュ流し込み材の主な損傷要因の一つにスラグ浸透がある。流し込み材や吹付け材を浸透してきたスラグとの反応によって形成されるスラグ浸透層は亀裂・剥離、マグネシア吹付け材との焼付きを引き起こすと考えられている。

そこで、スラグ浸透層がどのような影響を与えているのか、実機使用後サンプルの解析、スラグ浸透層の再現および特性評価により調査した結果、スラグ浸透層が流し込み材の損傷要因に与える影響は、背面との物性差による剥離が主体であると推定した。

Abstract

One of the major damage factors affecting tundish castables is slag penetration. The slag penetration layer, which is formed when the castable reacts with the slag which was penetrated it, is considered to be a caused of cracking, peeling and reaction bonding with magnesia gunning materials.

The effects of the slag penetration layer in tundish castables were examined by analysis of collected samples from an actual furnace. The analysis includes a reproduction of the slag penetration layer and evaluation of its properties. As a result, it is assumed that the main effect of the slag penetration layer in tundish castables is “peeling” caused by the difference in the physical properties, it generates between the hot face and back side.

1. 緒言

日本国内における一般的なタンディッシュのライニング構造はマグネシア質吹付け材、流し込み材、永久張り材で構成されている (Fig. 1)。タンディッシュ流し込み材の損傷要因は主に 1) 亀裂・剥離, 2) マグネシア質吹付け材との焼付き, 3) 迫出し, 4) スラグラインの溶損の4つが挙げられる^{1)~3)}。このうち1), 2) は流し込み材の材質や吹付け材を通して浸透してきたスラグとの反応によって形成されるスラグ浸透層が起因となって

1. Introduction

In Japan, tundish linings generally consist of magnesia coating by gunning, castables, and backup linings (Fig. 1). Major damage factors influencing tundish castables are 1) cracking and/or peeling, 2) reaction bonding with magnesia gunning materials, 3) overhang, and 4) erosion of slag-line materials^{1)~3)}. Among these factors, it is considered that both 1) and 2) are caused by slag penetration layer which is formed when the castables react with the slag

^{*1} 西日本工場 赤穂製造部 Ako Plant, West Japan Works

^{*2} 技術研究所 主任研究員 Managing Research Engineer, Research Center

^{*3} 西日本工場 赤穂製造部 主任部員 Managing Engineer, Ako Plant, West Japan Works

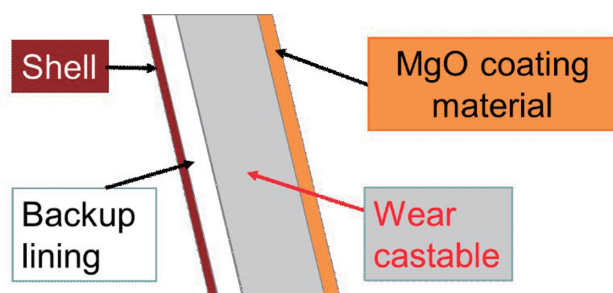


Fig. 1 Tundish lining.

発生すると考えられている。

そこで、今回実機使用後サンプルのスラグ浸透層を解析し、スラグ浸透層がこれら2つの損傷要因に対してどのような影響を与えているのか調べるために検討を行った。

2. 実機使用後サンプルの解析

Fig. 2にタンディッシュ流し込み材の稼働面と背面の化学分析結果を示す。稼働面は背面に比較し、 Na_2O 、 MgO 、 CaO および Fe_2O_3 成分が増加し、 Al_2O_3 成分が減少していた。

さらに詳細な分析を行うため、稼働面近傍および背面のサンプルの顕微鏡観察結果およびWDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry : 波長分散型X線分析) による組成分析結果をFig. 3に示す。

背面側はAl、Si、Ca成分のみが検出され、それぞれの成分は観察面全体に均一に分散している。それに対して、稼働面近傍は、Al、Si、Ca成分の他にFe、Mg、Na成分が検出され、それぞれの成分の分布状態は不均一となり、骨材とマトリックスで組成が大きく異なっていた。

このことから、稼働面近傍においてはスラグ等の浸透成分がマトリックス成分と優先的に反応していることがわかる。

マトリックス成分の組成変化を確認するため、 $75\mu\text{m}$ より大きな粒子が観測されない領域を選択し面分析を行った結果をFig. 4に示す。スラグ浸透層(厚さ30mm)のうち、稼働面近傍(0~10mm)の部分にのみ Na_2O 成分が検出された。そ

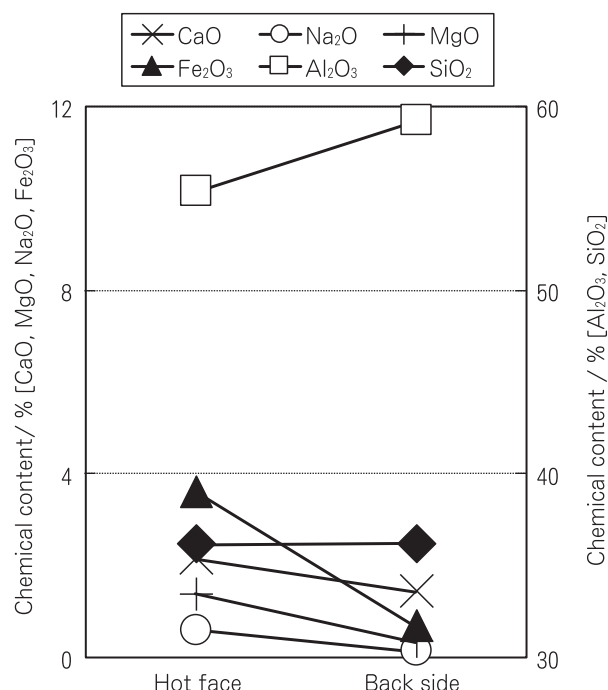


Fig. 2 Chemical composition of used sample.

which has penetrated through the magnesia gunning materials.

The effects of the slag penetration layer in tundish castables were examined by analyzing samples collected from an actual furnace.

2. Analysis of Collected Samples

Fig. 2 shows the change in chemical compositions of the collected tundish castables from the hot face to back side. Compared to the back side, Na_2O , MgO , CaO and Fe_2O_3 contents increased, and Al_2O_3 content decreased at the hot face.

For further detailed investigation WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry) analysis was conducted on the collected samples from the vicinity of hot face and back side. The results are shown in Fig. 3.

In the back side, only Al, Si and Ca components were detected, and these components were homogeneously distributed in the observation area. On the other hand, in the vicinity of the hot face, Fe, Mg and Na components were detected in addition to Al, Si and Ca. Distribution of these components was inhomogeneous and their contents greatly varied between the

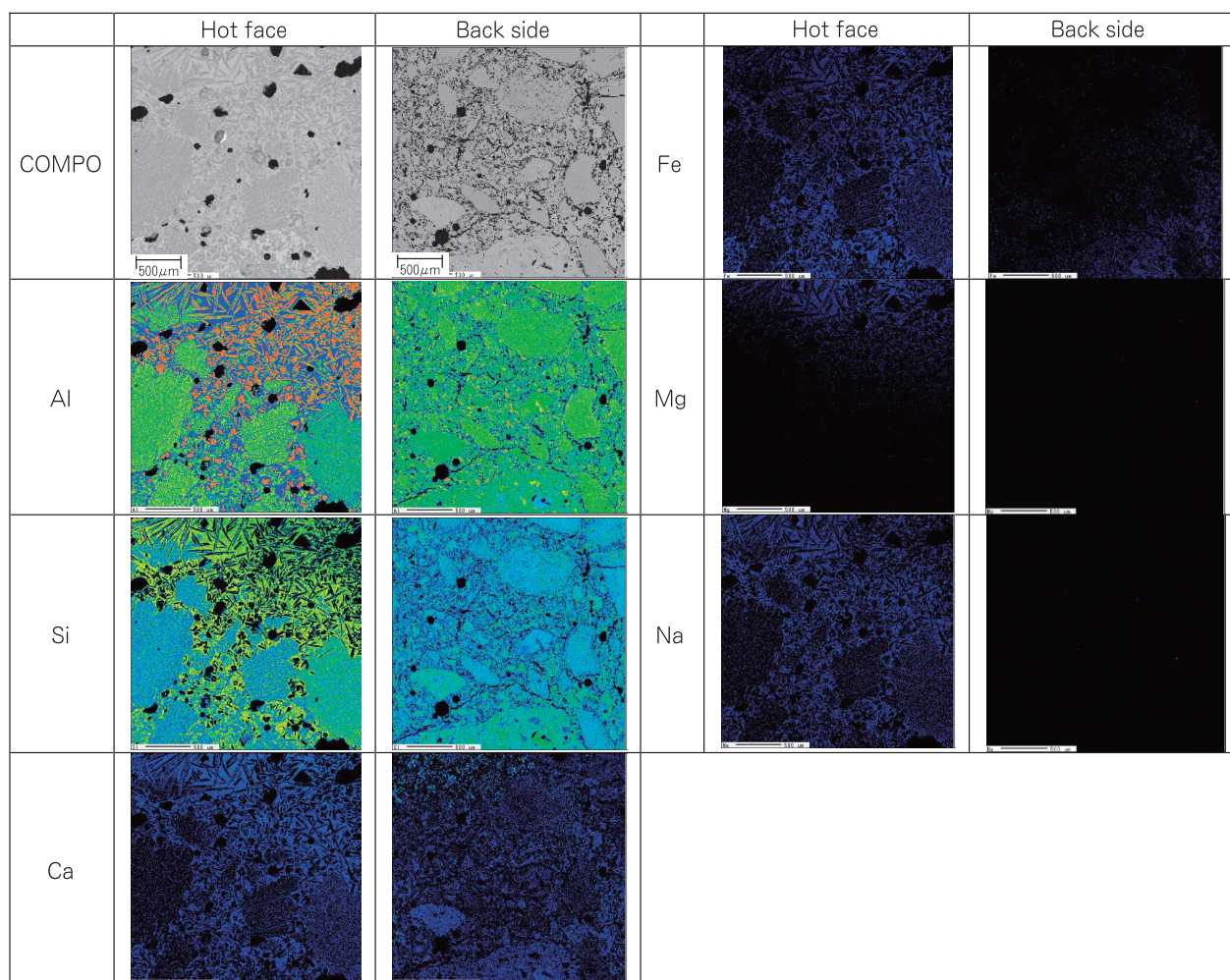


Fig. 3 WDS images of used sample.

の他の浸透層内では背面部（稼働面から30mm～）と比較すると Fe_2O_3 成分が増加し、 Al_2O_3 成分が減少していた。

3. スラグ浸透層の再現実験

実機使用後サンプルから各種品質特性を測定するための試料を切り出すことが困難なため、上記の実機使用後サンプル解析結果をもとに、キャストابلにスラグ成分を添加することでスラグ浸透層の再現を試みた。

3.1 試料作製

Fig. 4から稼働面と背面の組成差を算出し、① Na_2O および Fe_2O_3 成分が増加していた稼働面近傍（稼働面から深さ0-10mm）と、② Fe_2O_3 成分が増加していた稼働面近傍以降の浸透層（同10-30mm）

aggregate and the matrix.

These observations suggest that the penetrated slag components preferentially reacted with the matrix in the vicinity of the hot face.

Fig. 4 shows the results of area analysis of the matrix without particles larger than $75\mu\text{m}$ as confirming a compositional difference. In the slag penetration layer (30mm in thickness), Na_2O was detected only in the vicinity of the hot face (from hot face to 10mm). In the other slag penetration layer, the Fe_2O_3 content increased and Al_2O_3 content decreased compared to the back side (deeper than 30mm from the hot face).

3. Reproduction of Slag Penetration Layer

It is difficult to cut out the specimens for physical property testing from the collected

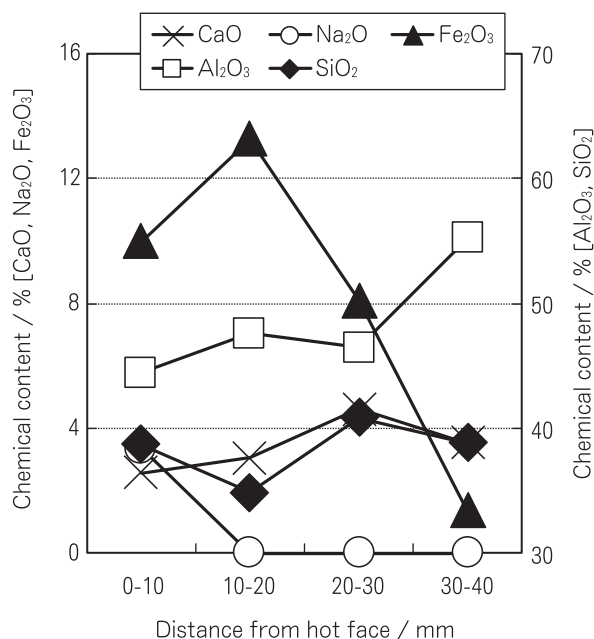


Fig. 4 Chemical composition in matrix part.

Table 1 Synthetic slag composition

/ mass%	A	B
Fe ₂ O ₃	35	43
Al ₂ O ₃	21	25
SiO ₂	34	28
CaO	1	4
Na ₂ O	9	—

を再現するためにTable 1のような2種類の組成の合成スラグを作製した（合成スラグは予め加熱してガラス化させた後、<0.3mmに粉碎して作製した）。このスラグをTable 2に示すAl₂O₃、SiO₂値の異なるXとYの2種類のアルミナ・シリカ質キャストブルに添加し、No. 1～6の試料を作製した。

3. 2 試料の化学分析

狙い通りの試料が得られたか確認するためにNo. 1～3の1500℃-3h加熱後試料の化学分析を行った。

Fig. 5に合成スラグを添加して作製したNo. 1, 2の試料とFig. 2の使用後サンプルの稼働面の化学分析結果を示す。作製した試料は使用後サンプルと同等の化学組成を示していたことから、スラグ浸透層を再現できたと判断し、Aおよ

Table 2 Properties of castables

Sample No.	1	2	3	4	5	6
Castable No.	X			Y		
Chemical composition of castables / mass%	Al ₂ O ₃	59			62	
	SiO ₂	36			33	
	Others	5			5	
Additive of synthetic slag / mass%	A	8	0	0	8	0
	B	0	8	0	0	8

samples from actual furnace. Alternatively, reproduction of the slag penetration layer was conducted by adding the slag components to a castable based on the analytical results of the collected samples mentioned above.

3. 1 Preparation of specimens

The composition of the penetrated slag was calculated based on the compositional difference between the hot face and back side (Fig. 4). As a result, two types of synthetic slags (Table 1) were prepared for reproduction of two types of the slag penetration layer. Type A is the slag for the vicinity of hot face (0-10mm from hot face) where Na₂O and Fe₂O₃ contents increased. Type B is the slag for the slag penetration layer of 10-30mm from hot face where Fe₂O₃ content increased. The synthesized slags were prepared by thermally vitrification and then crushed into fine particles (under 0.3mm). No.1-6 specimens were prepared by adding the synthesized slag to two kinds of alumina-silica castables with different Al₂O₃ and SiO₂ contents (Table 2).

3. 2 Chemical analysis

Chemical composition of No.1-3 specimens were analyzed after being heated for three hours at 1500℃ to confirm whether the slag penetration layer was properly reproduced.

Fig. 5 shows the result of the chemical analysis for the specimens which were produced by adding the synthesis slag (No. 1 or 2) and the hot face of the collected samples from an actual furnace in Fig. 2. The analysis indicated that the specimen with the synthesized slag had a similar chemical composition to that of the collected sample. Because the slag penetration layer was successfully reproduced, the following tests were carried out using these samples.

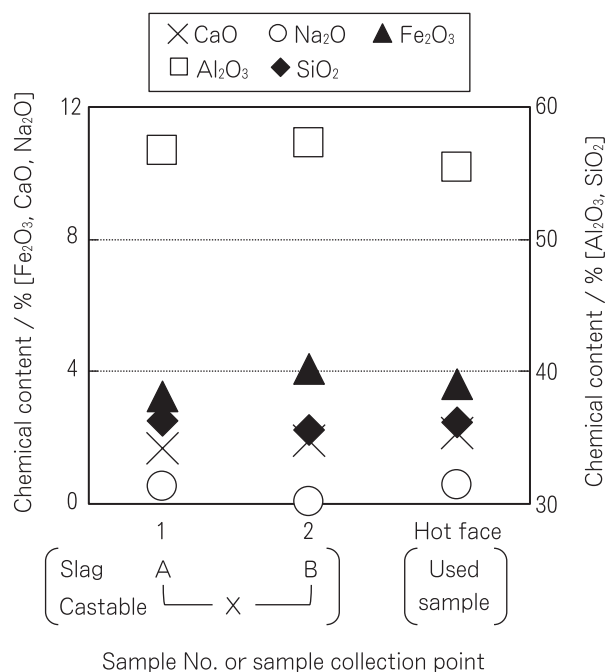


Fig. 5 Chemical composition of samples.

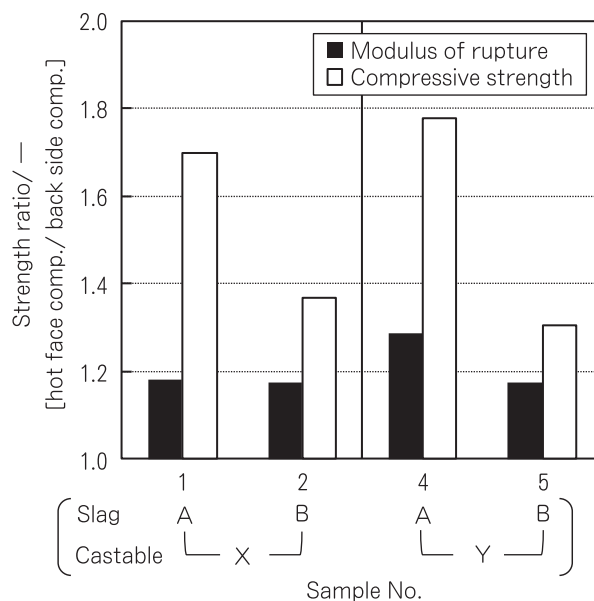


Fig. 6 Strength ratio of samples.

びB組成スラグを添加したサンプルで以下の特性評価試験を行った。

4. スラグ浸透層再現試料の特性評価

4. 1 評価項目

亀裂・剥離には試料の強度、気孔率、膨張挙動が影響を与えると考え、再現試料を用い、以下の試験を行った。

40×40×160mm形状の試料を1500℃-3h加熱後、品質特性値〔残存線変化率、曲げ強さ、圧縮強さ、見掛け気孔率、弾性率〕の測定を行った。

試料を4～7℃/minにて1500℃まで昇温後室温まで冷却し、その間の熱膨張率を測定した。

4. 2 試験結果

作製した試料の加熱後試料はキャストブルやスラグの種類に関わらず、スラグの添加により強度と弾性率が増加し、膨張する傾向を示した。Fig. 6にスラグを添加した試料と添加していない試料の強度ギャップを算出した結果を示す。スラグ種の比較では、B組成よりもA組成の方が強度ギャップが大きくなった。キャストブル種の比較では、Al₂O₃値の高いY組成キャストブルの方が強

4. Characterization of the Reproduced Slag-penetration Layer

4. 1 Evaluation items

Because cracking and peeling of the tundish castables are believed to be caused by the change of strength, porosities or thermal expansion properties of the castables, the following tests was carried out using the reproduced slag penetration samples.

40×40×160mm specimens were heated for three hours at 1500℃ and the following physical properties were measured; permanent linear change, modulus of rupture, compressive strength, apparent porosity, and modulus of elasticity.

Thermal expansion of the specimens was measured after heating to 1500℃ and then cooling to room temperature at the rate of 4-7℃/min.

4. 2 Results

Regardless of the kind of castable or slag after heating, the samples showed a tendency to expand and increase in strength and elasticity by adding the slags. Fig. 6 shows the calculated

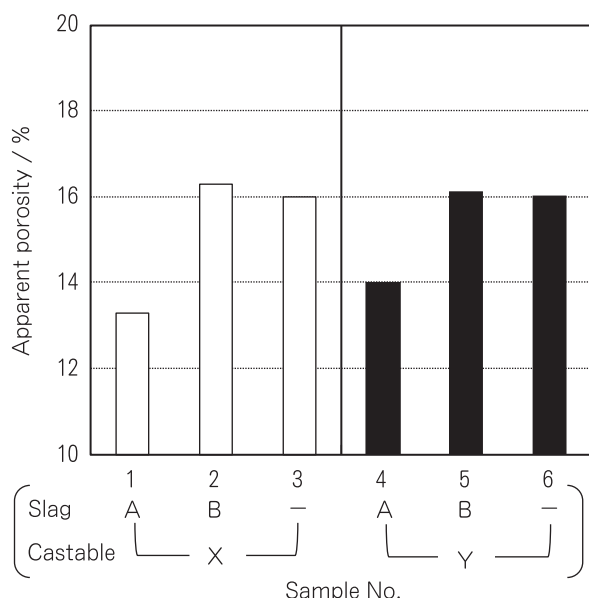


Fig. 7 Apparent porosity of samples.

度ギャップが大きい傾向であった。

また、Fig. 7に示す見掛け気孔率はスラグ組成によって挙動が異なっており、A組成スラグでは低気孔率となり、B組成スラグでは気孔率に変化はみられなかった。浸透層のうち稼働面近傍の方がより低気孔率になりやすいと推測される。

以上の結果から、稼働面は背面との強度ギャップがあり、特に稼働面近傍においては気孔率の低下も生じやすいため、剥離が起こりやすいと考えられる。また、キャストブル種では Al_2O_3 値の高いものの方が物性差が大きいため、より剥離が発生しやすいと考えられる。

Fig. 8に試料No.1～3の熱間膨張曲線を示す。稼働面と背面に大きな膨張差はみとめられなかったことから、膨張特性が耐用に与える影響は小さいと考えられる。

5. マグネシア吹付け材との焼付きへの影響

5. 1 試験方法

30×60×80mmの形状の試料表面に5mm厚のMgO吹付け材を塗布した試料を4個作製し、井型に組んで試験片とした。試験片を酸素-プロパンバーナーで1550℃に加熱し、Table 3の組成の合成

results of the strength gap between the samples with and without the slags. A comparison of kinds of the added slag showed that the sample with slag “A” had a larger gap than that with “B”. As for comparison of the kinds of castable, castable “Y” with a higher Al_2O_3 content had a larger gap.

The apparent porosity shown in Fig. 7 showed different behavior depending on the slag components. The porosity became low by adding slag “A”, but it was not changed by adding slag “B”. This suggests that the slag penetration layer shows low apparent porosity only in the vicinity of the hot face.

From the results mentioned above, peeling is considered to occur easily in the hot face due to the gap in strength between the back side, especially in the vicinity of hot face with lowered apparent porosity. Also, it is considered that peeling occurs easily to the castable with higher Al_2O_3 content due to widened gap in physical properties.

Fig. 8 shows the thermal expansion curve of No.1-3 samples. The thermal expansion did not show large difference caused by the slag addition. Therefore, it is unlikely that large expansion occurred between the hot face and back side during use, suggesting the expansion characteristics has a small effect on the service life of these castables.

5. Effects on Reaction Bonding with MgO Gunning Materials

5. 1 Test Procedures

Four 30×60×80mm specimens of which the surfaces were coated with 5mm thickness MgO gunning material were prepared and arranged in parallel crosses. The arranged specimens were heated at 1550℃ by oxygen-propane burner and the synthesized slag (Table 3) was added to react with the specimens for a specified time.

5. 2 Results

Cross section of the samples after testing are shown in Fig. 9.

In the case of No.3 and No.6, both of which

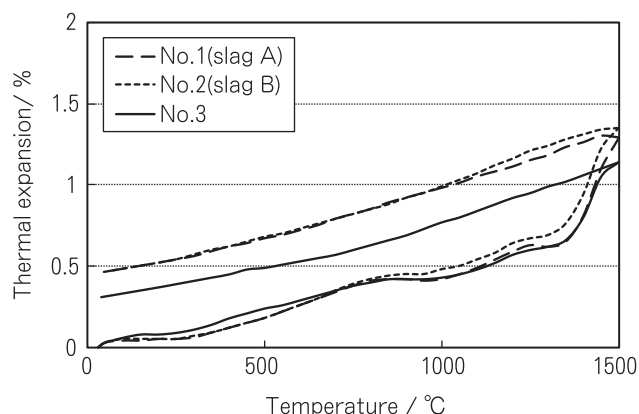


Fig. 8 Thermal expansion of sample No.1-3.

スラグを投入し一定時間加熱を行った。

5. 2 試験結果

焼付き試験後試料の切断面写真をFig. 9に示す。

スラグを添加していないNo. 3とNo. 6の場合、高 Al_2O_3 値のNo. 6が吹付け材との反応性が高く、焼付きが生じていた。一方、スラグを添加した場合、流し込み材の種類による違いに大きな差はなかった。

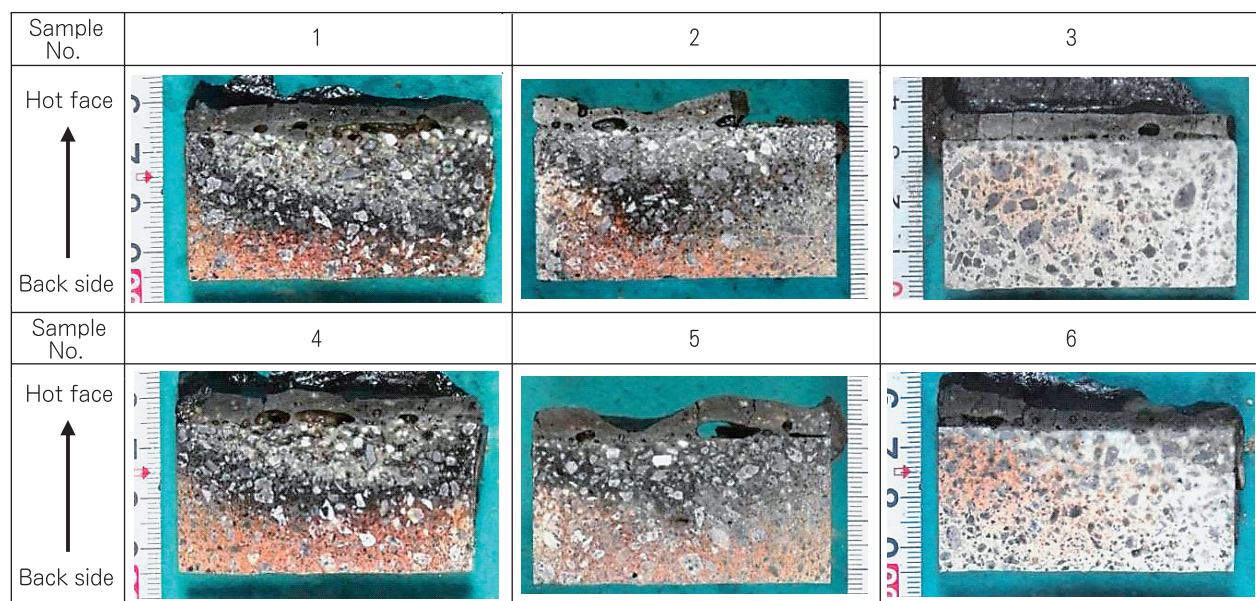
Table 3 Chemical composition of TD slag

	/ mass%
Fe_2O_3	10
Al_2O_3	25
SiO_2	29
CaO	26
MgO	5
MnO	5

have no slag addition, No.6 with high Al_2O_3 content was more reactive with MgO gunning materials and the reaction bonding with MgO gunning materials was observed.

On the other hand, in the case of the slag added samples, there was no large difference in the reactivity according to the kind of castable.

These results suggest that the reaction bonding property of castables showed little difference after the slag penetrated into the castables with increase in the number of heats. But during the premature heats until the slag penetrated into the castables, the reaction bonding properties changed depending on the kind of castable. Therefore, castables with low Al_2O_3 content are suitable for the actual tundish.

Fig. 9 Cross section of samples after heating and reaction test with MgO coating material.

このことから、稼働回数を重ねてスラグが浸透した場合は、流し込み材間での焼付き性に違いが発生しにくいと考えられる。しかし、稼働初期のスラグが浸透するまでの期間では流し込み材の種類によって焼付き性に差が出やすいため、流し込み材には焼付きの発生しにくい Al_2O_3 値の低い材質を使用する方が有望であると考えられる。

6. まとめ

タンディッシュ流し込み材の実機使用後サンプルを解析した結果、以下のことが判明した。

- ・ 稼働面では骨材とマトリックスの化学組成が不均一となっている。
- ・ 浸透してきたスラグ成分はマトリックスと優先的に反応している。
- ・ 浸透層では Fe_2O_3 、 Na_2O 成分の増加、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 成分の減少がみられる。

以上の解析結果をもとにキャストブルにスラグ成分を添加することでスラグ浸透層を再現し、特性評価を行った結果、以下のことが判明した。

- ・ 稼働面は背面との強度ギャップがあり、特に稼働面近傍においては気孔率の低下も生じやすい。
- ・ 熱間での膨張挙動は背面と大きく変わらない。
- ・ 一旦スラグが浸透すると流し込み材の種類による流し込み材と吹付け材の焼付き性には差が表れにくくなる。

これらのことから、スラグ浸透層が流し込み材の損傷要因に与える影響としては背面との物性差による剥離が主体であると推定する。以上の結果から、タンディッシュの寿命安定化にはシリカリッチ組成の流し込み材の適用が有望であると考えられる。

6. Conclusions

As a result of analyzing the tundish castables collected from an actual furnace, the following was found;

- ・ In the hot face, the distribution of the components were inhomogeneous between the aggregate and the matrix.
- ・ The penetrated slag components preferentially reacted with the matrix of the samples.
- ・ In the slag penetration layer, the increase of Fe_2O_3 and Na_2O contents and the decrease of Al_2O_3 , SiO_2 and CaO contents were seen.

The slag penetration layer was reproduced on the basis of the analysis results described above. And, as a result of analysis of the reproduced sample, the following was understood.

- ・ There is a gap in strength between the hot face and back side, and especially the vicinity of the hot face tends to become lower in apparent porosity.
- ・ During heating the expansion properties do not greatly change between the hot face and back side.
- ・ The reaction bonding property of castables shows little difference after the slag penetrated in the castables with an increases in the number of heats.

As a result of the above results, it can be assumed that the main effect of the slag penetration layer in tundish castables is “peeling” due to the basis generated by the gap of physical properties between the hot face and back side. On the basis of these results, castables with silica-rich composition are considered to be contributive for stabilizing the lining life for tundish.

References

- 1) E. Maeda and S. Kanatani : Taikabutsu, 53 [4], 220 (2001)
- 2) N. Hagiwara, S. Eto, Y. Toritani and M. Yoshimura : Taikabutsu, 48 [12], 638 (1996)
- 3) S. Kanatani, T. Okamoto and S. Tanaka : Taikabutsu, 51 [8], 441 (1999)