

ZrO₂-C材料におけるZrCの生成および溶鋼浸透に及ぼす影響

Formation of ZrC in ZrO₂-C Material and Its Effect on Molten Steel Penetration

林	煒 ^{*1}	内 田 茂 樹 ^{*2}	渡 津 章 ^{*3}
Wei LIN		Shigeki UCHIDA	Akira WATAZU
園 田 勉 ^{*4}		山 口 明 良 ^{*5}	
Tsutomu SONODA		Akira YAMAGUCHI	

Abstract

The reaction between molten steel and ZrO₂-C in an argon atmosphere at 1560°C for 1h was examined. Molten steel penetrated into the side of the ZrO₂-C crucible up to 2~3mm depth and a ZrC coating layer was formed on the ZrO₂ particles there. The wettabilities of porous ZrO₂ and porous ZrC by molten steel were measured. Molten steel wet the ZrO₂ poorly, but wet the ZrC well so that the molten steel drop completely penetrated into the ZrC substrate. These results indicate that the ZrC coating layer caused molten steel penetration into the ZrO₂-C due to the good wettability between molten steel and ZrC. Thermodynamically, ZrC is formed under the condition of the CO partial pressure being ≤ 0.35 atm (at 1560°C) by the reaction between ZrO₂ and carbon. So, the characteristics of ZrO₂-C should be improved through prevention of the ZrC formation.

1. 緒 言

ジルコニア (ZrO₂)－黒鉛 (C) の耐火材料は、鋼の連続铸造における浸漬ノズルのスラグライン部に広く使用されている。また、一部の浸漬ノズルの内孔部およびストッパーヘッドにも適用されている。この材料の溶鋼及びスラグに対する耐食性および耐摩耗性をより向上させることが重要な技術課題となっている。この課題に対処するための基礎として、本研究では、以下の項目について検討を行った。

- 1) 溶鋼とZrO₂-Cの反応。
- 2) ZrO₂-CにおけるZrCの生成機構。
- 3) 溶鋼と多孔質ZrO₂及び多孔質ZrCの濡れ性。目的は、
 - 1) 項目の実験で観察された溶鋼浸透現象の発生機構を明らかにすることである。

1. Introduction

ZrO₂-C material is applied widely to the slag-line of submerged entry nozzles (SEN), and also to the interior of some SENs and the head part of some stoppers in the steel continuous casting process. Further improving the characteristics of this material is an important problem, such as corrosion resistance and abrasion resistance to molten steel and slag. In order to achieve this, the fundamental research on the following items was conducted and presented here.

- 1) Reaction between molten steel and ZrO₂-C.
- 2) Formation mechanism of ZrC in ZrO₂-C.
- 3) Wettabilities of porous ZrO₂ and porous ZrC by molten steel. The aim was to clarify the

*1 技術研究所 主任研究員 博士 (現 岡山セラミックス技術振興財団) Dr., Managing Research Engineer, Research Center (Presently Okayama Ceramics Research Foundation)

*2 試験センター センター長 博士 Dr., Senior Manager, Testing & Evaluation Center

*3 産業技術総合研究所 サステナブルマテリアル研究部門 主任研究員 博士 Dr., Research Scientist, Materials Research Institute for Sustainable Development, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

*4 産業技術総合研究所 サステナブルマテリアル研究部門 主任研究員 博士 Dr., Senior Research Scientist, Materials Research Institute for Sustainable Development, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

*5 岡山セラミックス技術振興財団 研究所 所長 博士 Dr., Director, Okayama Ceramics Research Foundation Research Laboratory

2. 実験方法

2. 1 溶鋼とZrO₂-Cの反応の調査

ZrO₂-C試料の作製において、CaOを3.80mass%含有しているZrO₂および純度が99mass%以上の鱗状黒鉛の原料を用いた。原料の粒度は、それぞれ1.0mm以下および0.2mm以下であった。ZrO₂原料と黒鉛の質量比を87：13にし、フェノール樹脂を加え、ハイスピードミキサーにて混合した。得られた混合物を100MPaのCIPで成形し、成形体を還元雰囲気において1000℃で8時間焼成した。焼成体の見掛け気孔率は18.0%，かさ密度は3.80 g/cm³であった。焼成体を内径20mm，外径40mm，高さ100mmおよび底部厚み15mmのルツボに加工した（加工条件の制限でルツボ内側の底部は少し凸状の形を呈していた。Fig. 3 参照）。

鋼としては、極低炭素Alキルド鋼を用いた。化学成分(mass%)は、C:0.003, Si:0.01, Mn:0.2, Ti:0.02, N:0.002, Al:0.05であった。

実験に用いた電気炉の概要図をFig. 1 に示す。鋼が200g入っているZrO₂-Cルツボを炉内に設置し、黒鉛棒で支持した。炉内の雰囲気気を真空に引いた後アルゴンに置換し、アルゴン流量を1ℓ/minに固定した。4時間で

phenomenon of molten steel penetration into ZrO₂-C observed in Item 1) above.

2. Experimental Procedures

2. 1 Investigation of Reaction between Molten Steel and ZrO₂-C

Zirconia containing 3.80mass% CaO and graphite with purity of $\geq 99\text{mass}\%$ were used as the raw materials for the preparation of ZrO₂-C specimen, with grain sizes of $< 1.0\text{mm}$ and $< 0.2\text{mm}$, respectively.

The zirconia and graphite (ZrO₂=87, C=13mass%) were mixed with an addition of phenol resin using a high-speed mixer. The mixture was pressed at 100MPa by CIP, and then fired under a reducing atmosphere at 1000℃ for 8h. The fired body had an apparent porosity of 18.0% and apparent density of 3.80g/cm³. It was machined into a crucible with 20mm inside diameter, 40mm outside diameter, 100mm height and 15mm bottom thickness (the shape of the inside of the crucible bottom was slightly convex due to the limited machining conditions; ref. Fig.3).

An ultra low carbon Al-killed steel was used. The chemical composition was C : 0.003, Si : 0.01, Mn : 0.2, Ti : 0.02, N : 0.002, Al : 0.05mass%.

Fig.1 is a schematic diagram of the electric furnace used in this experiment. The ZrO₂-C crucible with steel cube of 200g was heated to 1560℃ in 4h in flowing argon gas (1.0ℓ/min) and maintained for 1h, then cooled in the furnace.

After the experiment, the crucible with steel was cut vertically and sampled for EPMA, XRD and composition analysis.

(2) Investigation of Wettabilities of Porous ZrO₂ and Porous ZrC by Molten Steel

ZrO₂ and ZrC substrates, 20mm in diameter and 5mm in thickness, were prepared by hot-press using zirconia containing 3.80mass% CaO and zirconium carbide reagent of $\geq 98\text{mass}\%$ purity with an average grain size of 10μm and 3μm, respectively. The apparent porosity of the ZrO₂ substrate was 42% and that of the ZrC 37%.

An ultra low carbon Al-killed steel was also used in this case, being processed into a column with a

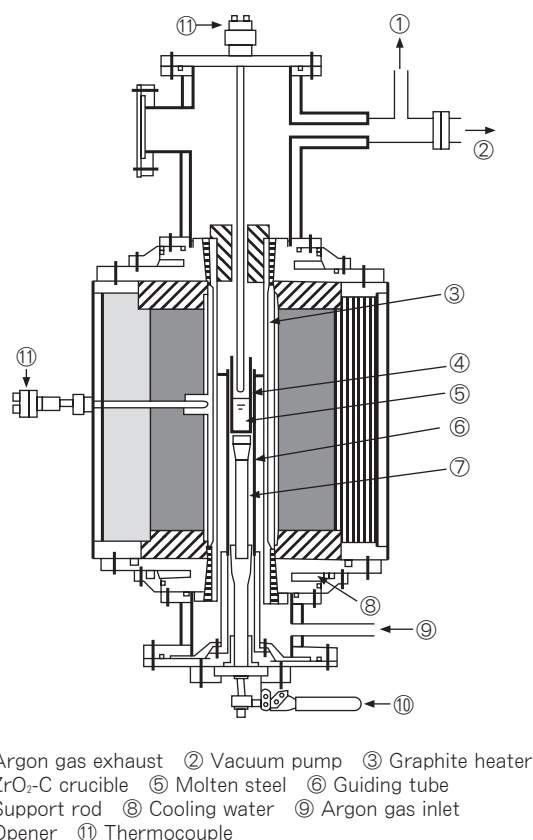


Fig. 1 Schematic diagram of electric furnace.

1560℃まで昇温し、1時間保持した後、試料を炉内で冷却させた。

実験後、ルツボと鋼を切断し、断面を観察した。また、サンプルを採取し、EPMA分析、XRD分析および成分分析に供した。

2. 2 溶鋼と多孔質ZrO₂および多孔質ZrCの濡れの調査

それぞれCaOを3.80mass%含有しているZrO₂（平均粒度：10 μm）および純度が98mass%以上のZrC試薬（平均粒度：3 μm）を用いて、ホットプレス法により直径が20mm、高さが5 mmのZrO₂およびZrC基板を製作した。ZrO₂基板の見掛け気孔率は42%，ZrC基板のそれは37%であった。

鋼試料としては、同様に上述したAlキルド鋼を用いた。鋼は、直径と高さとも6 mmの円柱体に加工され、重量が1.2gであった。

濡れ性の調査に静滴法を用いた。実験装置の概要をFig. 2に示す。基板の上に鋼試料を載せ、炉内に設置し、Ar雰囲気において50℃/分で1560℃まで昇温し、30分間保持後、炉内で試料を冷却させた。Arガスはガス純化器を経由して炉内に導入されたため、炉内雰囲気中の酸素分圧は $10^{-21} \sim 10^{-22}$ atmに保持した。

diameter of 6mm and height of 6mm.

The wettability was investigated using the sessile drop measurement method. Fig.2 shows the schematic diagram of the apparatus. The steel and substrate were rapidly heated to 1560℃ at a rate of 50℃/min under a flowing argon atmosphere (0.5 ℓ/min) and held for 30min, then cooled in the furnace. The oxygen partial pressure in the argon gas was decreased to $10^{-21} \sim 10^{-22}$ atm through an argon gas purifier. The steel drop shape was observed and photographed during heating.

3. Results and Discussion

3. 1 Reaction between Molten Steel and ZrO₂-C

The ZrO₂-C crucible after the experiment was found to embrittled. The particles on the crucible surface fell away easily.

Fig.3 presents the cross-section photograph of the crucible and steel. It can be seen that molten steel penetrated into the side of the crucible up to 2~3mm depth. The microstructure of the crucible

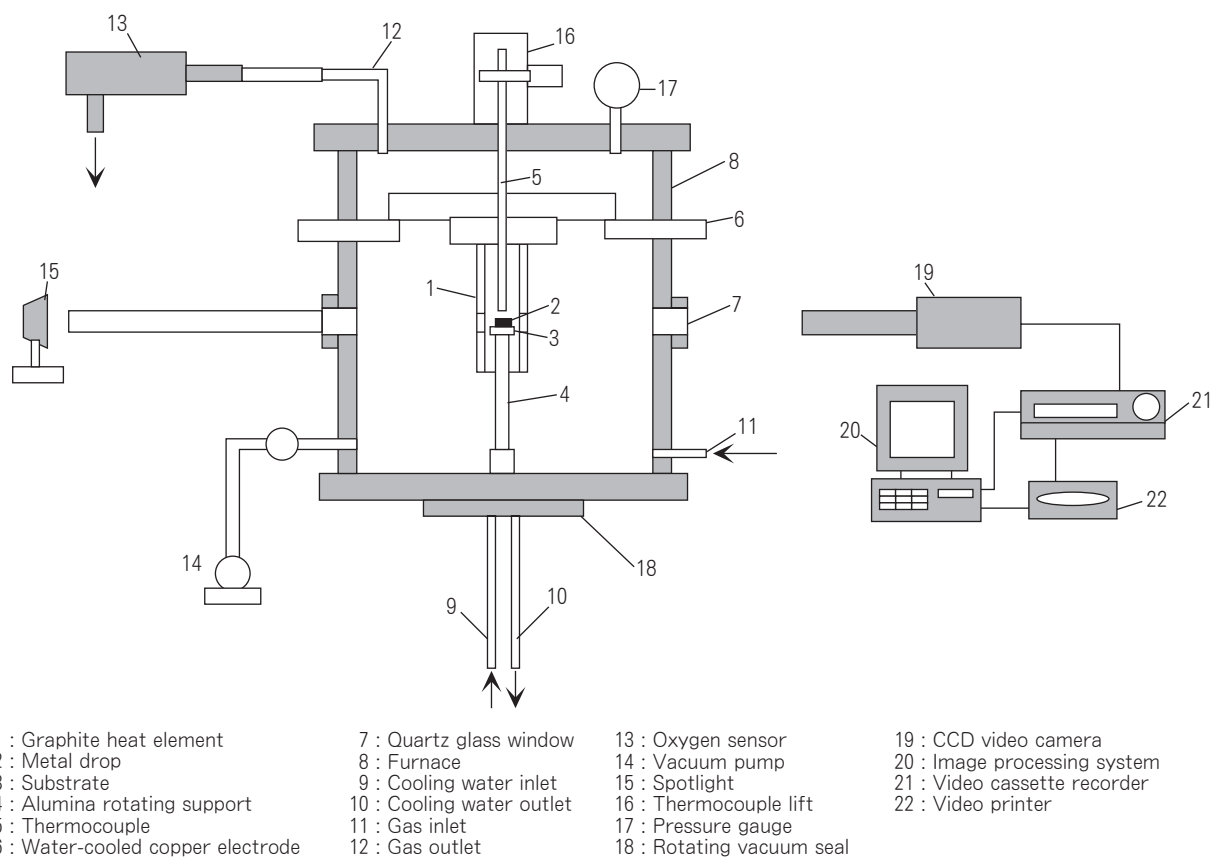


Fig. 2 Schematic diagram of sessile drop measurement apparatus.

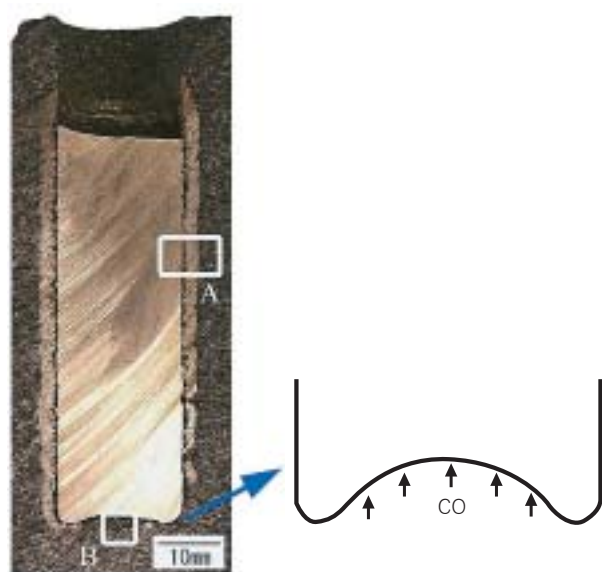


Fig. 3 Cross-section of crucible after experiment.

3. 結果および考察

3. 1 溶鋼と ZrO_2 -Cの反応

実験後の ZrO_2 -Cルツボは、表面にある ZrO_2 粒が脱落しやすく、組織が脆化している。鋼の入っているルツボの切断面の写真をFig. 3に示す。溶鋼はルツボの側面から内部へ2～3mmの深さまで浸透していたと見られる。ルツボの側面と鋼の界面付近の組織をFig. 4に示す。EPMA分析によると、ルツボ側面の溶鋼浸透区域および未浸透区域において、 ZrO_2 粒の周りに金属光沢を呈しているコーティング層が観察された。このコーティング層は $3\mu m$ までの厚みを有し、ZrとC元素を含有している。実験前のルツボの組織にこのような層が存在しないことから、それは加熱中に生成したものと判断される。一例として、溶鋼浸透区域に対する分析結果をFig. 5に示す。

また、実験後のルツボ側面からサンプルを採取し、X線回析分析を行い、その結果をFig. 6に示す。これによって、コーティング層は、ZrC相と判断される。さらに、X線回析データから求めると、このZrC相の格子定数は $4.685\text{\AA}$ で、純粋なZrCの $4.693\text{\AA}$ （PDF#35-0784）に近いことがわかった。

一方、Fig. 3から、 ZrO_2 -Cルツボの底部へは溶鋼が浸透していないことが認められる。底部の組織を調べたところ、ZrCはほとんど見られなかった（Fig. 7）。

以上のことから、ZrC層が生成しなければ、溶鋼の静圧力のみによっては、溶鋼がルツボの内部へ浸透しない



Fig. 4 Microstructure of steel and crucible near interface (Area A in Fig.3).

and steel near the interface between them is shown in Fig.4. By EPMA analysis, a high-brightness coating layer was observed to enclose the ZrO_2 particles in both the molten steel penetration zone and non-penetration zone in the crucible. The coating layer had a thickness of $\sim 3\mu m$ and contained Zr and C elements, and formed during heating because it did not exist in the crucible before the experiment. As an example, Fig.5 provides the analysis result of the molten steel penetration zone.

The XRD analysis of the sample taken from the crucible side is given in Fig.6. This result indicates that the coating layer is ZrC phase, of which the lattice parameter was calculated to be $4.685\text{\AA}$, very close to $4.693\text{\AA}$ of pure ZrC (PDF# 35-0784).

In addition, from Fig.3 it can be also seen that no molten steel penetrated into the bottom of the ZrO_2 -C crucible. Fig.7 shows the microstructure of the bottom, where ZrC was hardly detected.

The above-mentioned results mean that if no ZrC layer had been formed molten steel could have not penetrated into the crucible side only by the molten steel static pressure. That is, the formed ZrC layer caused molten steel penetration into the ZrO_2 -C.

On the other hand, as shown in Fig.4 there is a high-brightness dendritic phase within the steel (left side of the photograph). By analyzing the steel composition, the carbon content was clarified to have increased from 0.003 to 2.52mass% after the experiment. Therefore, the dendritic phase is surmised to be high-carbon perlite, the matrix being ferrite from the Fe-C phase diagram.

Moreover, no reaction between molten steel and ZrO_2 particles was found.

It should be noted that the phenomena of ZrC formation and molten steel penetration described

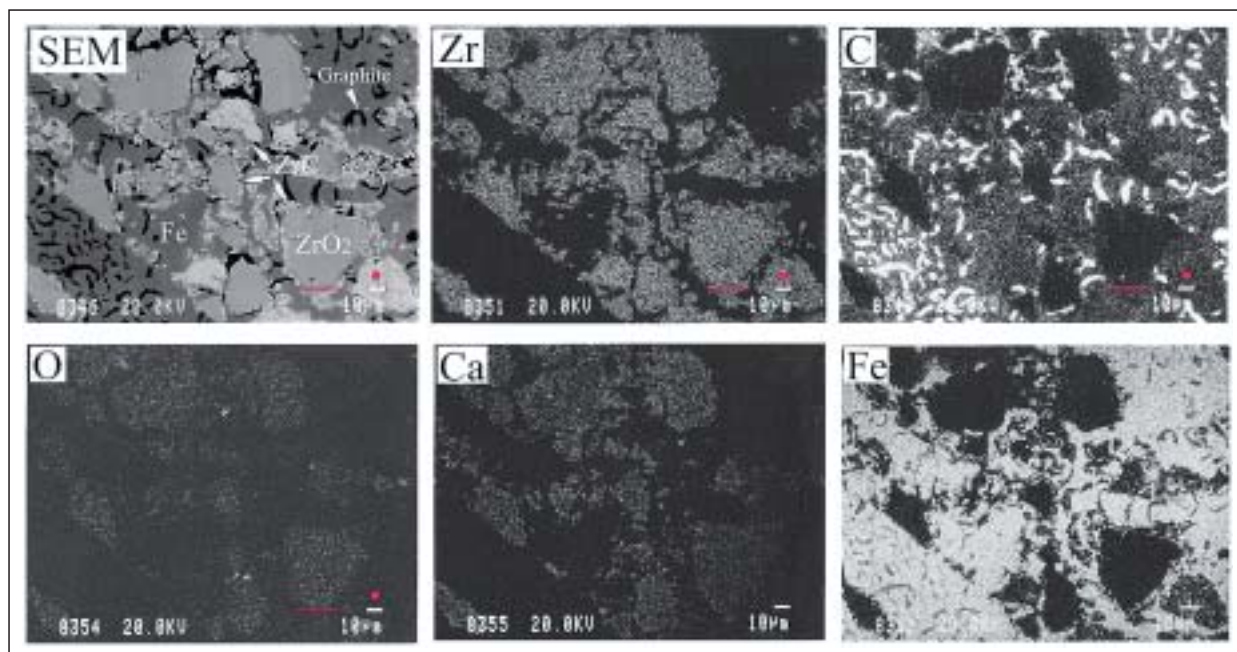


Fig. 5 EPMA analysis of molten steel penetration zone in $\text{ZrO}_2\text{-C}$ crucible (Area C in Fig.4).

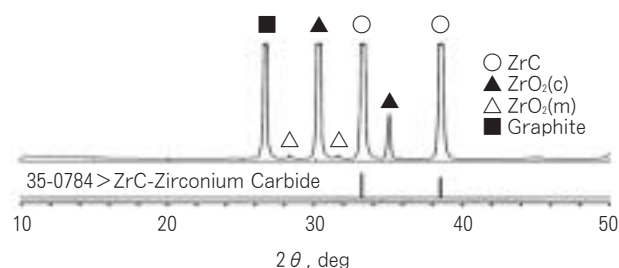


Fig. 6 XRD pattern of side of $\text{ZrO}_2\text{-C}$ crucible after experiment.

と推察される。また、 ZrC 層が生成したことによって、溶鋼がルツボ側面の内部へ浸透したと考えられる。

他方、Fig. 4 に示しているように、写真の左側にある鋼の組織中には、高輝度の樹枝状相が存在している。鋼の成分を分析した結果、鋼中炭素濃度は実験前の0.003 mass%から実験後の2.52mass%まで増加していることがわかった。 Fe-C 状態図と合わせて考えると、鋼中の樹枝状相は高炭素含有パーライト、マトリックスはフェライトと判断される。

なお、溶鋼と ZrO_2 粒の化学反応は特に認められなかった。

一方、上述した $\text{ZrO}_2\text{-C}$ における ZrC の生成および溶鋼浸透の現象は、実際に使用された一部のノズルにおいても観察された¹⁾。

3. 2 ZrC の生成機構

次の反応が ZrC を生成させたと考えられる。

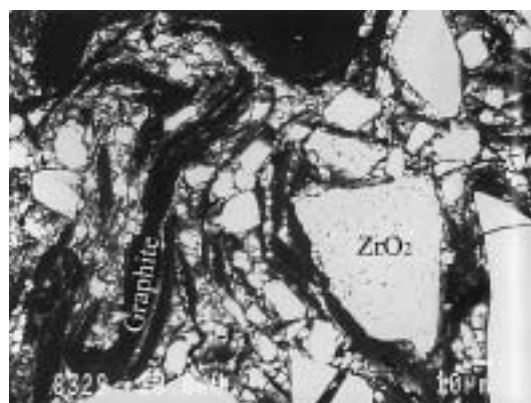


Fig. 7 Microstructure of bottom of $\text{ZrO}_2\text{-C}$ crucible after experiment (Area B in Fig.3).

above were also observed in some actual used SENs¹⁾.

3. 2 Formation Mechanism of ZrC in $\text{ZrO}_2\text{-C}$

The following reactions are considered to produce the ZrC coating layer.

When ZrO_2 particles are contact graphite, the reaction of Eq. (1) occurs.



When the particles do not contact, Eq. (2) becomes the main reaction.

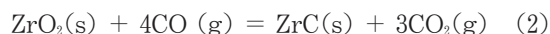


The generated CO_2 returns to CO via the reaction

ZrO₂粒が黒鉛と接しているとき、式 (1) の反応が生じる。



ZrO₂粒が黒鉛と接していなくなると、式 (2) の反応が主反応になる。



発生したCO₂ガスは、式 (3) の反応によってCOガスに戻る。



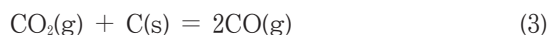
式 (1) または式 (2) を式 (3) と連結すると、ZrC生成の全反応を示す式 (4) が得られる。



式 (4) に従って従来報告されている熱力学データ^{2),3)}から求められたZrO₂, ZrCの安定領域と温度、雰囲気中CO分圧P_{CO}との関係をFig. 8 に示す。この図から、温度が高いほど、またはP_{CO}が低いほど、ZrCが生成しやすくなり、1560℃の本実験温度では、ZrC生成の臨界CO分圧が0.35atmとなることがわかる。これによって、本実験の加熱過程において、ZrO₂-Cルツボの側面におけるCO分圧は0.35atm以下で、ルツボ底部でのCO分圧は0.35atmを超えたと推定される。ルツボ底部でのCO分圧が高かった理由としては、ルツボの底部が凸状を呈している (Fig. 3) ため、そこのCOガスが外へ拡散し難かった可能性がある。

比較のため、Fig. 8 には、耐火物によく使用されている (または生成している) SiO₂とSiC, Al₂O₃とAl₄C₃の安定領域も示されている。この図から、ZrCはAl₄C₃より生成しやすく、また約1350℃以下ではSiCよりも生成しやすいことがわかる。

with graphite, i.e.



By combining Eq. (1) or Eq. (2) with Eq. (3), the overall reaction forming ZrC is obtained, Eq(4).

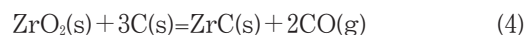


Fig.8 illustrates the stability range of ZrO₂ and ZrC as functions of temperature and CO partial pressure (P_{CO}), which was calculated using the published thermo-dynamical data^{2),3)}. It suggests that a higher temperature or lower P_{CO} more easily allows ZrC formation, and the critical value of P_{CO} is 0.35atm at the experiment temperature of 1560℃. Therefore, the CO partial pressure is estimated to be ≤ 0.35atm within the crucible side and > 0.35atm within the bottom during heating. The convex shape of the crucible bottom (ref. Fig.3) may be the source for the CO partial pressure being high there, since it makes CO gas diffusion to outside difficult.

For comparison, the stability range of SiO₂ and SiC, Al₂O₃ and Al₄C₃, which are often used or formed in refractories, are also presented in Fig.8. As can be seen in this figure, ZrC is formed more easily than Al₄C₃, and below about 1350℃ even more easily than SiC.

3. 3 Wettabilities of Porous ZrO₂ and Porous ZrC by Molten Steel

The following phenomena were observed during heating at 1560℃ in this experiment.

After melting, the molten steel drop remained on the ZrO₂ substrate in an oval shape without

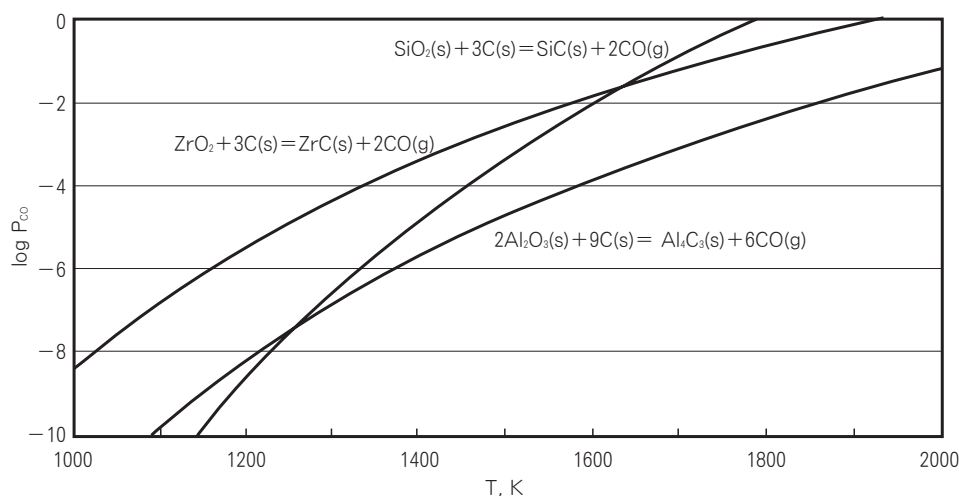


Fig. 8 Stability region of oxides and carbides coexisting with carbon.

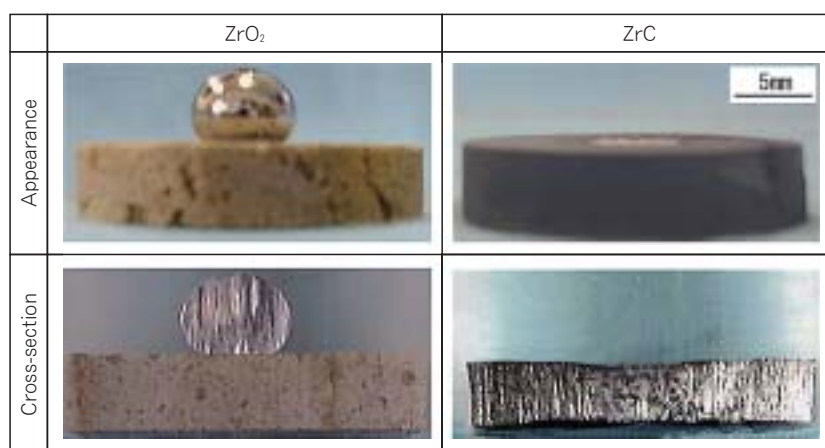
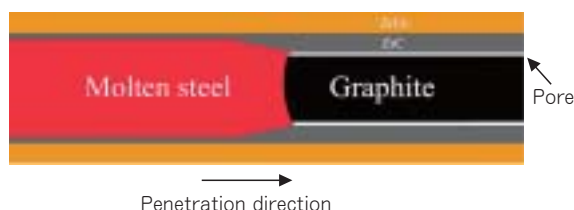


Fig. 9 Substrates after experiment.

Fig.10 Model for molten steel penetration into ZrO₂-C.

3. 3 溶鋼と多孔質ZrO₂および多孔質ZrCの濡れ性

実験中での観察によると、1560℃で保持している間に、溶鋼の滴が溶解後ZrO₂基板に濡れ難く、中へ浸透せず楕円の形状で基板の上に残っていた（見掛け接触角は150°）。しかし、ZrC基板の場合は、鋼が溶けてから滴が基板に濡れはじめ、まもなく速やかに基板の中へ浸透し、基板の上から消失してしまった。実験後の基板、鋼の外観および切断面の写真をFig. 9 に示す。

以上の結果により、ZrO₂-C内部への溶鋼の浸透メカニズムに関しては、Fig.10に示すモデルを考える。すなわち、ZrCが生成していない場合は、溶鋼とZrO₂の濡れ性が悪いので、溶鋼がZrO₂-C内部へ浸透しないが、ZrCが生成すると、溶鋼とZrCの濡れ性が良いため、毛細管力の作用により溶鋼がZrO₂粒の表面にあるZrCコーティング層に沿って中へ浸透する。

また、中に浸透している溶鋼は、前方の黒鉛を溶解させ、ZrO₂-C中に脱炭層を発生させる。Fig. 5 に見られるように、ルツボに浸透している鋼中に小さな片状黒鉛が多く存在している。それは、もとは浸透溶鋼に溶解しており、冷却の時は溶鋼から析出したものと考えられる。

penetration, presenting poor wetting quality with an apparent contact angle of 150°. Even so, the molten steel drop proceeded to wet the ZrC substrate well so that it promptly spread and penetrated into the substrate, finally disappearing. The appearance and cross-section photographs of the specimens after the experiment are shown in Fig.9.

Based on these results, the mechanism of molten steel penetration into ZrO₂-C is presumed to be as presented in Fig.10. That is, when no ZrC layer is formed molten steel penetration will not occur due to the poor wettability between molten steel and ZrO₂; conversely, when the ZrC layer is formed molten steel will penetrate along the ZrC surface into the ZrO₂-C by the capillarity force that originates when molten steel wet ZrC. The penetrating molten steel dissolves the graphite in the front and produces a decarburized zone in the ZrO₂-C.

As can be seen in Fig.5, there were many short graphite flakes. They precipitated from the penetrated molten steel upon cooling.

4. Conclusion

- 1) The reaction between molten steel and ZrO₂-C under an argon atmosphere at 1560℃ for 1h was examined. Molten steel was found to penetrate into the side of the ZrO₂-C crucible up to 2~3mm depth, but not into the crucible bottom. A ZrC coating layer was formed on the ZrO₂ particles in the crucible side.

4. 結 言

- 1) 溶鋼と $\text{ZrO}_2\text{-C}$ の反応 ($\text{Ar} \times 1560^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$) を調べた結果、溶鋼は $\text{ZrO}_2\text{-C}$ ルツボの側面へ2～3mmの深さまで浸透し、ルツボの底部へは浸透していない現象が観察された。また、ルツボ側面において ZrO_2 粒の周りに ZrC コーティング層が生じていることが判明した。
- 2) 熱力学的計算によると、 ZrO_2 とCの反応による ZrC の生成条件は、 1560°C でCOガス分圧 P_{CO} が0.35atm以下である。
- 3) 溶鋼と多孔質 ZrO_2 および多孔質 ZrC の濡れ性を調べた実験で、溶鋼は、 ZrO_2 に対して濡れ性が悪いが、 ZrC に対しては濡れ性が良く基板の内部へ浸透した。
- 4) 溶鋼と ZrC の濡れ性が良いことに起因して、生成した ZrC コーティング層は溶鋼の $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 内部への浸透を誘発した。 ZrC の生成を抑制することが、 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ の特性を改良する1つの方向になると考えられる。

謝辞：溶鋼と ZrO_2 および ZrC の濡れ性測定についてご助力頂きました産業技術総合研究所の朱峻博士、神谷晶博士、また溶鋼と $\text{ZrO}_2\text{-C}$ の反応の調査でご協力頂きました品川白煉瓦(株)の小形昌徳博士、大川幸男氏に感謝致します。

- 2) Thermodynamically, when the temperature is 1560°C ZrC is formed under the condition of the CO partial pressure being $\leq 0.35\text{atm}$ due to the reaction between ZrO_2 and carbon.
- 3) The wettabilities of porous ZrO_2 and porous ZrC by molten steel were investigated. Molten steel presented poor wetting quality for the ZrO_2 , but wet the ZrC well so that the molten steel drop completely penetrated into the ZrC substrate.
- 4) The formed ZrC coating layer caused molten steel penetration into the $\text{ZrO}_2\text{-C}$ due to the good wettability between molten steel and ZrC . The characteristics of $\text{ZrO}_2\text{-C}$ should be improved by preventing ZrC formation.

Acknowledgments : We are grateful to Dr. Jun Zhu and Dr. Akira Kamiya of National Institute Science and Technology for measuring the wettabilities of ZrO_2 and ZrC by molten steel, and Dr. Masanori Ogata and Mr. Yukio Okawa of Shinagawa Refractories Co., Ltd. for investigating the reaction between molten steel and $\text{ZrO}_2\text{-C}$.

References

- 1) W. Lin, O. Nomura, R. Nakamura, S. Uchida and E. Mori ; Taikabutsu, Vol.19 (1999), p.15.
- 2) I. Barin and O. Knacke ; Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag (1973).
- 3) Malcolm W. Chase ; NIST-JANAF Thermochemical Tables, NSRDS (1998).