

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

スライドプレートの脱炭機構の解析と 耐面損傷性の改善

Study on Decarburization Mechanism and
Improvement of Surface Damage Resistance
of Slide Gate Plate

濱 本 直 秀
Naohide HAMAMOTO

森 脇 宏 治
Koji MORIWAKI

小 形 昌 徳
Masanori OGATA

品川技報

スライドプレートの脱炭機構の解析と耐面損傷性の改善

Study on Decarburization Mechanism and Improvement of Surface Damage Resistance of Slide Gate Plate

濱 本 直 秀^{*1}
Naohide HAMAMOTO

森 脇 宏 治^{*2}
Koji MORIWAKI

小 形 昌 徳^{*3}
Masanori OGATA

要 旨

連続鋳造用のスライドプレートには $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 材料が使用され、鋳造時にはその脱炭によってプレート面の損傷が生じる。したがって、プレートの耐用性向上のためには溶鋼による脱炭を抑制することが重要である。プレート材料の結合組織は金属添加物によって強化されている。SiとAlの添加がプレート材料と溶鋼との反応に与える影響を調査した。実験結果に基づいて開発した新材料は実機テストで良好な結果を得た。

Abstract

Slide gate plates used for the continuous casting of molten steel are made of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ materials, and decarburization of the material causes damage of the plate surface during casting. Therefore, it is important to suppress decarburization in the molten steel in order to improve plate durability. The bonding texture of the plate materials is reinforced by the metal additives. The effects of Si and Al addition on the reaction between plate materials and molten steel were investigated experimentally. Based on the experimental results, new plate materials were developed and showed good performance in actual use.

1. 緒言

スライドプレートは、取鍋－タンディッシュ間やタンディッシュ－モールド間で溶鋼流を制御するために使用される。多くの場合、その寿命はプレート摺動面の損傷状況に律速される。

Fig. 1に実機使用後の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質プレートの面損傷の様子と損傷部の微構造を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質プレートが溶鋼流にさらされると、稼働面のカーボンは溶鋼への溶解により消失し、プレート表面に脱炭層が形成されると考えられている。この脱

1. Introduction

Slide gate plates are used for controlling the steel flow rate of ladles and tundishes. In many cases, the life of slide gate plates depends on the sliding surface damage.

Fig. 1 shows the appearance of the surface damage of a used $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ plate and the micro-structure of the damage area. When $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ plate material is exposed to molten steel, the carbon at the hot face is considered to dissolve into the molten steel and forms a decarburized layer at the surface. Although the decarburized

*1 技術研究所 第1研究グループ Shaped Refractories R&D Group, Research Center

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

*3 技術研究所 第1研究グループ グループマネージャー Manager, Shaped Refractories R&D Group, Research Center

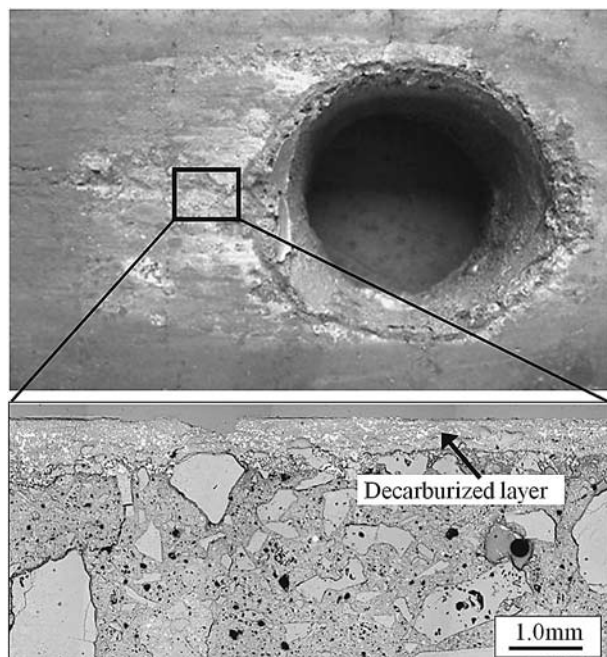


Fig. 1 Surface damage and cut section of SG plate after use.

炭層は厚み 1mm 以下であるが、多孔質で脆弱な組織をもつため、摩耗や焼付きによる剥がれ等の面損傷を引き起こす。したがって、プレート耐火物の脱炭抑制は面損傷を低減するための重要な要素である。

プレート材料の脱炭とそれによる組織脆化を抑制するためには粒度構成やカーボン添加量の最適化が必要である¹⁾。また、緻密で微粒子が均一に分散した組織を実現するための製造技術が欠かせない。さらに、プレート材質では金属や炭化物などが添加されており、そうした添加物の挙動が脱炭現象に大きな影響を与える²⁾。炭素含有耐火物における金属添加物は酸化防止剤と呼ばれることがあるが、いわゆる気相酸化の防止に加えて、プレートに必要な強度の付与や溶鋼中での脱炭の抑制にも重要な役目を果たしている。しかしながら、気相酸化や強度付与への効果に比べて、溶鋼中での添加物の挙動については不明な点が多い。

そこで、プレート材料の溶鋼中での脱炭機構に注目し、脱炭を抑制する添加物のあり方を追求す

layer is less than 1mm in thickness, it causes surface damage, such as abrasion or peeling by sticking skull because the decarburized layer has a loose and vulnerable texture. Therefore it is important to suppress the decarburization of the materials in molten steel in order to improve surface-damage resistance.

In order to suppress decarburization and the following deterioration of the plate materials, optimization of the grain size distribution and the amount of carbon is required¹⁾. Also, manufacturing technology which enables a dense texture with evenly distributed fine grains is necessary. In addition, the bonding texture of the plate materials is reinforced by the metal and/or carbide additives, of which the behavior largely affects the decarburization²⁾. Although the additives in carbon-containing refractories are often called anti-oxidants, they play important roles not only in oxidation resistance but also in strength enhancement and decarburization resistance in molten steel. However, the effect of the additives on decarburization in molten steel is poorly understood as compared to that on oxidation and strength.

We focused on the decarburization mechanism of the plate materials in molten steel and have improved the plate material by pursuing the role of additives from the view of decarburization resistance. Here we present the findings from the reaction experiments and the trial results of the improved materials.

2. Minerals Formed from the Additives

Si and Al are commonly used as additives in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ plate materials. In the case of the fired $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ plates, the added Si and Al react with carbon and form SiC and Al_4C_3 respectively. Also the reaction with atmospheric gas (oxygen, nitrogen) forms SiO_2 , AlN and Al_2O_3 simultaneously. In order to clarify these mineral phases which formed from the additives, samples made of only the matrix constituents of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ materials were prepared and then phases formed after firing were investigated.

Table 1 shows the raw material proportions

ることでプレートの耐面損傷性を改良した。本報告では反応実験からの知見と改良材料の実機試験の結果について紹介する。

2. 金属添加物からの生成相

Al_2O_3 -C質スライドプレート材料では一般に金属添加物としてSiやAlが使用されている。焼成プレートの場合、添加された金属SiとAlはカーボンと反応し、それぞれSiC, Al_4C_3 を生じる。同時に気相中の酸素や窒素との反応も生じ、 SiO_2 , AlN, Al_2O_3 も生成する。こうした添加物から生成相を明確にするために、 Al_2O_3 -C質プレート材料のマトリックスを構成する原料だけを用いて試料を作成し、焼成後の状態を調べた。

Table 1に試料の配合内容を示す。アルミナ微粉と非晶質カーボンの比率を一定とし、SiとAlの添加量を大きく変化させた。原料はすべて粒径 $100\mu\text{m}$ 以下を使用した。特に非晶質カーボンは粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の超微粉である。原料はフェノール樹脂とともに混練し、約60MPaの面圧で成形した。110℃×24h乾燥後、コークスブリーズ中にて1000℃以上の温度で3時間焼成した。

焼成後試料のX線回折パターンをFig. 2に示す。M1はSiだけを添加した試料、M2はSiとAlを同じ重量比で添加した試料である。SiからはSiCが、Alからは Al_4C_3 とAlNの生成が確認され、未反応のSiとAlも存在していた。窒化物(AlN)の生成は化学分析からも確かめられた。また、化学分析から SiO_2 の生成が確認されたため、Siから非晶質シリカも生成していた。

of the samples. Additive amounts of Si and Al were changed under fixed ratio of alumina fines and amorphous carbon. All raw materials were under $100\mu\text{m}$ in size. In particular, amorphous carbon was a submicron powder. These fine raw materials were mixed with phenol resin and pressed under a face pressure of about 60MPa. Then, the green bodies were dried for 24 hours at 110℃ and fired for 3 hours at a temperature above 1000℃ in a coke breeze.

Fig. 2 shows some examples of XRD pattern for the fired samples. As for additives, sample M1 contained only Si while sample M2 contained both Si and Al in equal ratios. The XRD showed SiC formation with some remaining Si from the Si addition. Also it showed Al_4C_3 and AlN formation with some remaining Al from the Al addition. The formation of nitride (AlN) was confirmed also from chemical analysis. Because chemical analysis revealed the formation of SiO_2 , amorphous silica would be formed from the Si addition.

Fig. 3 shows the microstructure of samples M1 and M2. In the case of M1 which contained only Si additive, SiC and SiO_2 were formed outside of the original Si grains and a large amount of Si remained inside. In the case of M2 which contained both Si and Al additives, the melted Al spread around the original Al grains, which was changed to pore. The spread Al reached the Si grain and formed a complicated reaction texture. EPMA analysis revealed the presence of Al, Al_4C_3 , AlN and SiC in the complicated reaction texture.

Fig. 4 shows effects of Al (or Si) addition on the formation of carbide from the samples which contain 12% (mass fraction) of Si (or Al). The change in the XRD peak intensity suggests that the Al addition promoted SiC formation from Si and that the Si addition suppressed Al_4C_3 formation from Al. Thus the carbide-formation reactions in the combined usage of Si and Al were not independent and were affected by the amount of the other metal respectively. Furthermore, as shown in Fig. 5, chemical analysis revealed that the SiO_2 formation from Si was

Table 1 Plate matrix composition

Raw material	% (mass fraction)
Al_2O_3 fines	91
Amorphous Carbon	9
Si powder	0 - 18
Al powder	0 - 18

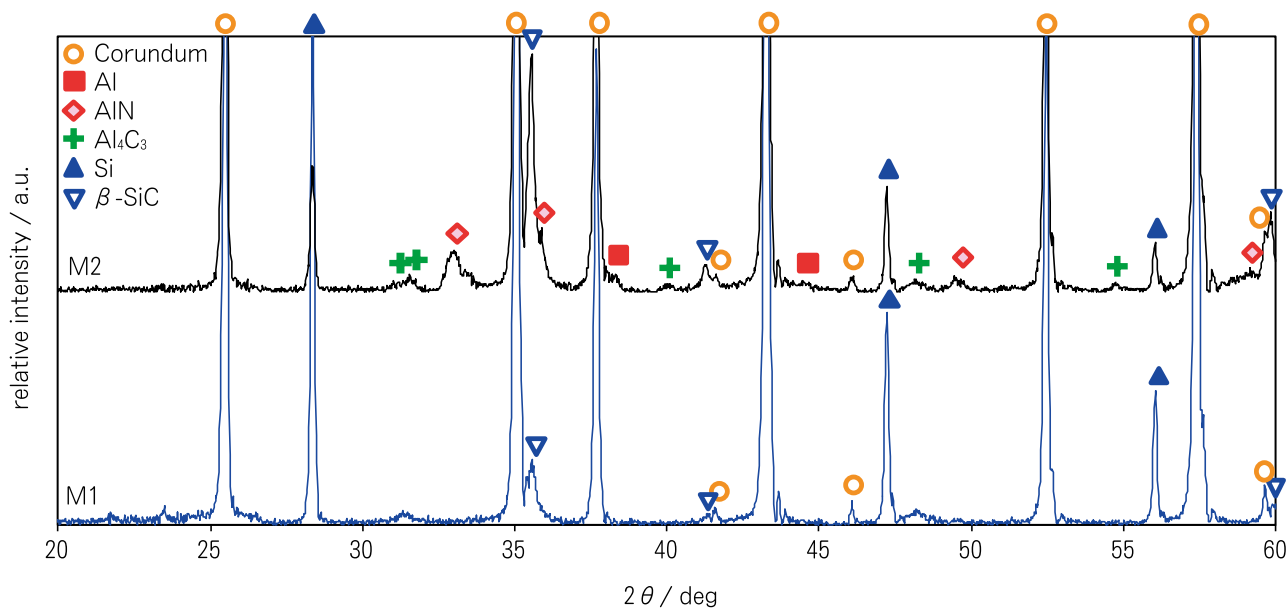


Fig. 2 XRD patterns of specimens after firing.

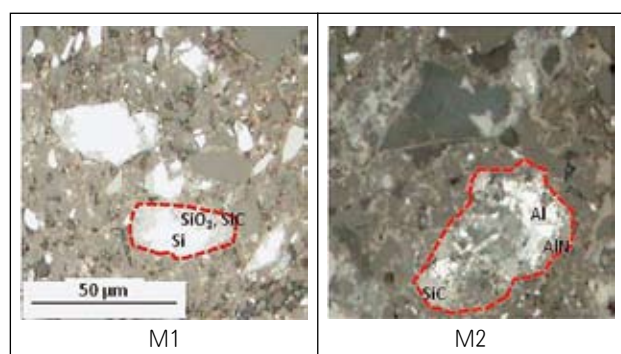


Fig. 3 Microstructure of specimens after firing.

試料M1, M2の顕微鏡写真をFig. 3に示す。Siのみを添加したM1では、Si粒の周囲がSiCやSiO₂に変化し、内部にSiが多量に残留していた。一方、SiとAlを併用添加した試料M2では、Al粒が溶融して周囲に広がり、もとの粒の部分は孔になっていた。広がったAlはSi粒と繋がって複雑な反応組織を生じた。EPMA分析の結果、この複雑な反応物中に未反応Al, Al₄C₃, AlN, SiCの存在を確認した。

同じSi（またはAl）添加の質量分率12%品において、併用するAl（またはSi）の添加量が炭化物生成に及ぼす影響をFig. 4に示す。回折X線の強

suppressed by the combined usage of Al.

3. Reaction Experiments with Molten Steel

3. 1 Background of the experiments

In order to evaluate the decarburization phenomenon of the plate materials in molten steel, we examined the test method for the reaction with molten steel. As a preliminary experiment, we conducted a sample dipping test into molten steel in a high-frequency induction furnace. However, the oxygen content of the molten steel increased to more than 500ppm and formed FeO on the molten steel surface. FeO causes the decarburization of Al₂O₃-C materials, which is called “liquid oxidation” phenomenon. However, the casting of such extremely-high oxygen steel is rare, and liquid oxidation by FeO is unlikely in the casting of common steel grades. In addition, the large high-frequency induction furnace was not suitable for precise temperature control. As a result, there was a tendency for the thickness of the decarburized layer to change depending on the molten steel temperature.

Therefore we conducted the reaction experiments between Al₂O₃-C materials and molten

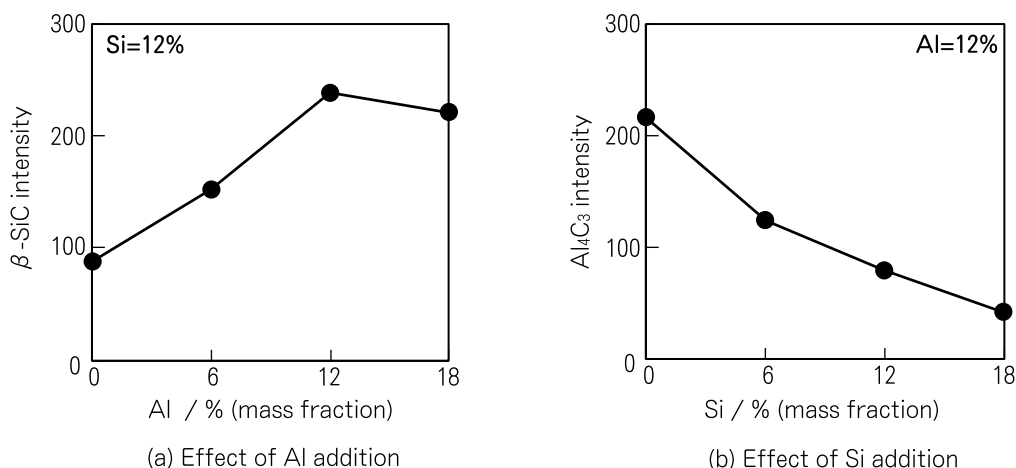


Fig. 4 XRD peak intensity of carbides formed during firing in reducing atmosphere above 1000°C.

度の変化から、併用するAlの添加量を増やすとSiからのSiCの生成が促進されるのに対し、Si添加量を増やすとAlからのAl₄C₃の生成が抑制されることが分かった。したがって、SiとAlからの炭化物生成反応は独立ではなく、他の金属添加物の量が影響していた。またFig. 5に示すように、化学分析の結果から、併用するAl添加量を増やすとSiからのSiO₂生成量が減少することが確認された。

3. 溶鋼との反応実験

3.1 実験の経緯

プレート材料の溶鋼中での脱炭現象を調査するため、溶鋼との反応実験方法を検討した。予察実験として高周波誘導炉で溶解した溶鋼へのプレート材料の浸漬実験を行ったが、溶解時に鋼中酸素濃度が500ppm以上に上昇し、FeOの生成が認められた。FeOはいわゆる液相酸化としてAl₂O₃-C材質の脱炭の原因となるが、実際にはこのような過剰な鋼中酸素濃度での casting は極めて稀である。また、大型の高周波誘導炉では溶鋼温度の制御が難しく、脱炭層の生成厚みが実験温度によって変動する傾向が認められた。

そこで、温度と雰囲気の精度良い制御が可能な小型タンマン炉³⁾を用いて、Al₂O₃-C材料と溶鋼

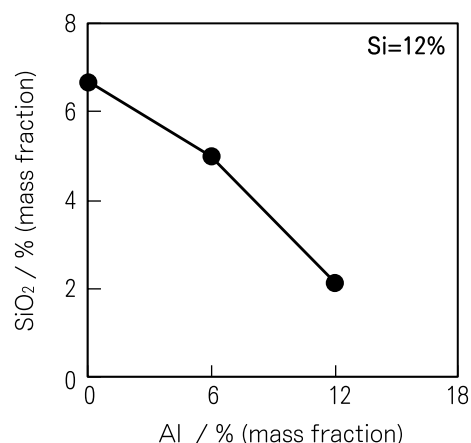


Fig. 5 Amount of SiO₂ formation during firing in reducing atmosphere above 1000°C.

steel using a Tammann furnace, in which precise control of temperature, atmosphere and molten steel compositions is possible³⁾. After the experiment the decarburized layer differed depending on not only the Al₂O₃-C material characteristics but also steel composition and experiment time, suggesting that such decarburization is a complicated phenomenon in which some reactions take place at the same time.

Among the experiments, here we introduce the results of the experimental comparison of samples M1 or M2. The experiment was performed using steel with relatively-high oxygen

との反応実験を実施した。実験後の反応層の組織は、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 材料の状態だけでなく鋼の組成や実験時間によっても変化しており、いくつかの反応が同時に進行する複雑な現象であることがわかってきた。

各種実験結果の中から、本報告では添加金属の影響が明瞭な事例として、上記の試料M1, M2と実铸造鋼種の中では酸素濃度が高めの鋼種との反応実験の結果を紹介する。上述のように、試料M1, M2は実際のプレート材料のマトリックス構成物だけで作成した試料であるが、プレート材料ではカーボン原料も金属添加物も微粉で添加されてマトリックスに分布するため、脱炭現象とそれへの金属添加物の影響はマトリックス部が関係している。マトリックス構成試料を使用することで、粗骨材の影響を受けることなく脱炭現象を詳しく解析することができる。

3. 2 実験方法

実験試料M1, M2について、回折X線の強度と化学分析値から鉱物組成を求めた結果をTable 2に記入した。試料M1ではSiの添加によってSiC, SiO_2 および残留Siが含まれる。SiとAlを併用した試料M2の場合、 AlN や Al_4C_3 の生成だけでなく、M1に

content among common steel grades because the effect of the metal additives could be clearly observed. As mentioned above, samples M1 and M2 were made of only the matrix constituents of the plate materials. The carbon materials and additives of the plate materials were fine grains and distributed in the matrix. Hence the decarburization phenomenon and the effect of the additives on decarburization were related to the matrix. The decarburization phenomenon was able to be investigated in detail without any influence of coarse grains using the matrix constituent samples.

3. 2 Experimental method

The mineral compositions of samples M1 and M2 were estimated from XRD and chemical analysis and are summarized in Table 2. Sample M1 contained SiC, SiO_2 and residual Si from the Si addition. In the case of sample M2 with the combined usage of Si and Al, not only the formation of AlN and Al_4C_3 , but also a greater amount of SiC and lesser amount of SiO_2 than in M1 were recognized.

Fig. 6 shows a schematic illustration of the Tammann furnace. Before heating, evacuation of air and Ar gas replacement were performed at least twice, and then Ar gas was inserted at $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Because of this precaution, the

Table 2 Possible reactions between plate materials and molten steel in reaction experiment

Raw materials	Mineral phases after firing	Abundance in specimen*		No.	Possible reactions in experiments	Phenomena observed in reaction experiments
		M1	M2			
C	C	++++	++++	(1)	$\text{C(s)} = \underline{\text{C}}$	Formation of decarburized layer
				(7)	$\text{C(s)} + \underline{\text{O}} = \text{CO(g)}$	Formation of decarburized layer
Si	Si	++	+	(2)	$\text{Si(s)} = \underline{\text{Si}}$	
	SiC	++	+++	(3)	$\text{SiC(s)} = \underline{\text{Si}} + \underline{\text{C}}$	
	SiO_2	++	+	(8)	$\text{SiO}_2\text{(s)} + \text{C(s)} = \text{SiO(g)} + \text{CO(g)}$	Formation of decarburized layer
Al	Al	-	+	(4)	$\text{Al(s)} = \underline{\text{Al}}$	
				(10)	$\text{Al(s)} = \text{Al(g)}$	Formation of Al_2O_3 whisker
	Al_4C_3	-	+	(5)	$\text{Al}_4\text{C}_3\text{(s)} = 4\underline{\text{Al}} + 3\underline{\text{C}}$	
	AlN	-	++	(6)	$\text{AlN(s)} = \underline{\text{Al}} + \underline{\text{N}}$	
Al_2O_3	Al_2O_3	++++	++++	(9)	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} + 2\text{C(s)} = \text{Al}_2\text{O(g)} + 2\text{CO(g)}$	Formation of decarburized layer Formation of Al_2O_3 whisker

* Estimated abundance: +++++ > ++++ > +++ > ++ > + > - (none)

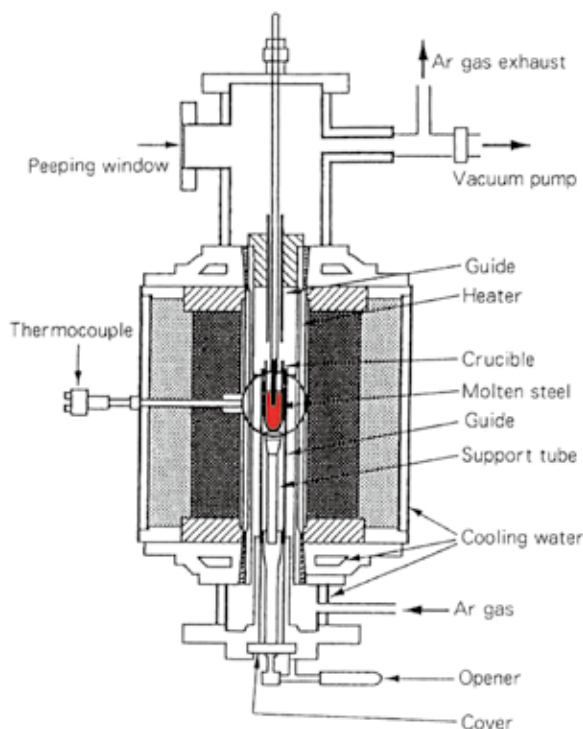


Fig. 6 Schematic illustration of Tamman furnace.

比べてSiC生成量が多くSiO₂生成量は少ないという特徴が認められた。

Fig. 6にタンマン炉の概略図を示す。加熱開始前に、炉内を真空引きしてからArガスに置換する操作を少なくとも2回以上繰り返した。その後は1L・min⁻¹で炉内にArガスを流し続けた。そのため本実験では気相酸化の可能性は排除できる。

反応材としては300gの高酸素鋼（[O]=120ppm）を内径34mmのアルミナるつぼ内で熔融させて使用した。炉内を昇温中、試験試料は鋼の上方で保持したまま維持し、10℃・min⁻¹で加熱した。炉内が試験温度の1600℃に達した後、30分間保持し、るつぼ内の温度分布を均一化した。そして試験試料を溶鋼に浸漬して1時間保持した。浸漬終了後は試験試料を溶鋼から引き上げて、Ar気流中で自然冷却した。

3.3 実験結果

Fig. 7に溶鋼反応試験後の試料外観を示す。図

possibility of air oxidation could be eliminated.

300g of steel with 120ppm oxygen content was melted in an alumina crucible (34mm inner diameter), and the refractory specimen was placed above the steel during heating. The heating rate was 10℃・min⁻¹. The temperature in the furnace was kept for 30minutes at 1600℃ in order to homogenize the temperature distribution in the crucible. Then the specimen was dipped in the molten steel for 1 hour. After dipping, the specimen was pulled up from the molten steel and cooled down naturally in an Ar atmosphere.

3.3 Experimental results

Fig. 7 shows the appearance of the samples after dipping into the molten steel. A dotted line shows the position of the molten steel surface during the reaction test. Whiskers were deposited on the sample surface above the molten steel surface level. Although its mineral phase was not identified, EPMA analysis showed that the main composition of the whiskers was Al₂O₃ in both the samples.

Fig. 8 shows microstructures of the dipped area. The right side of each photo is the hot face, and the darker area near the hot face is the decarburized layer. The decarburized layer was 100–150μm thick in M1, and 20–50μm in the M2. That is, the thickness of the decarburized layer of M2 was reduced to about one third that of M1 by adding Al. Although some 10–30μm pores can be observed in M2, they were formed by the spreading of melted Al, of which the texture was already formed before the reaction experiment.

Fig. 9 shows EPMA images of the hot face. In both samples, a continuous Al₂O₃ layer with a thickness of 5–10μm was formed at the hot face. In addition to the whisker formation above the molten steel surface level, the continuous Al₂O₃-layer formation suggests that Al-containing gas phase was formed within the samples and moved toward the hot face side during the experiments.

Just inside of the thin Al₂O₃ layer was a decarburized and porous texture layer. The pore size

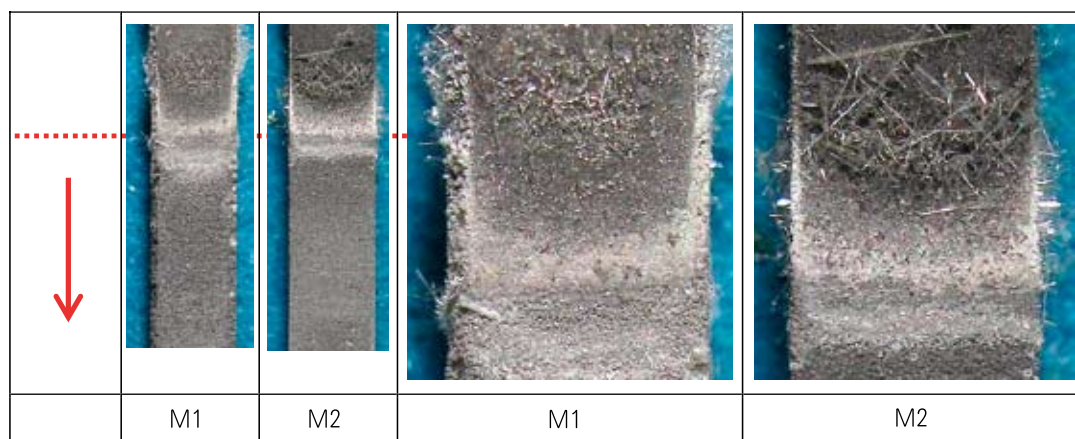


Fig. 7 Appearance of specimens after reaction test.

中の赤い点線が実験中の溶鋼表面の位置に相当する。各試料の表面では、溶鋼表面より少し上部でウスカ状の付着物が認められた。特に試料M2ではウスカが針状に成長しており、付着量も多かった。結晶相は同定できなかったが、両試料ともにウスカの主成分は Al_2O_3 質であることをEPMA分析で確認した。

Fig. 8に溶鋼浸漬部の微構造を示す。各写真の右側が稼働面で、稼働面付近のやや暗い部分が脱炭層である。脱炭層は、試料M1で $100\sim150\mu\text{m}$ に対し、試料M2では $20\sim50\mu\text{m}$ と薄い。すなわち試料M1に対してAlを添加した試料M2では脱炭層の厚さが約1/3に減少した。なお、試料M2では未脱炭部で $10\sim30\mu\text{m}$ 大の気孔が見られるが、これらは添加Alが抜けた跡であり、浸漬実験する前、試料を焼成した段階で生じていた。

Fig. 9に稼働面のEPMA像を示す。両試料の稼働面には厚さ $5\sim10\mu\text{m}$ で Al_2O_3 層が連続的に形成されていた。溶鋼表面でのウスカの生成に加え、稼働面における連続性のよい Al_2O_3 層の生成は、実験中に試料内でAl含有ガス相が生成し、稼働面側に移動していたことを示唆している。

この連続性のよい Al_2O_3 薄層の下に多孔質化した脱炭層がある。試料M1, M2ともに脱炭層中の空隙は数十 μm サイズである。これに対し、両試料に含まれるカーボンは $1\mu\text{m}$ より径が小さい非

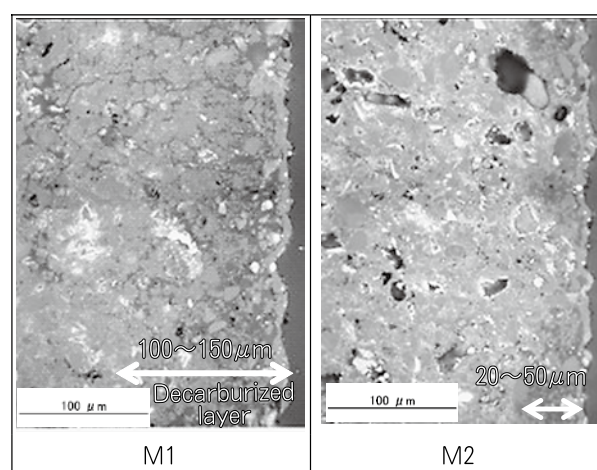


Fig. 8 Microstructure of hot face after reaction test.

in the decarburized layer was several tens μm in both samples. The carbon phase contained in these samples was submicron amorphous carbon and the residual carbon from phenol resin, both of which had much smaller pores than in the decarburized layer. This suggests that not only carbon but also some of the Al_2O_3 fines have disappeared in this layer. In addition, the Si content was decreased in the decarburized layer, suggesting that the Si-containing phases (SiO_2 , SiC , Si) also disappeared. On the other hand, there is some evidence that molten steel might have penetrated into the decarburized layer, because there are some iron droplets in the layer and minor amount of Fe were found widely distributed in the layer.

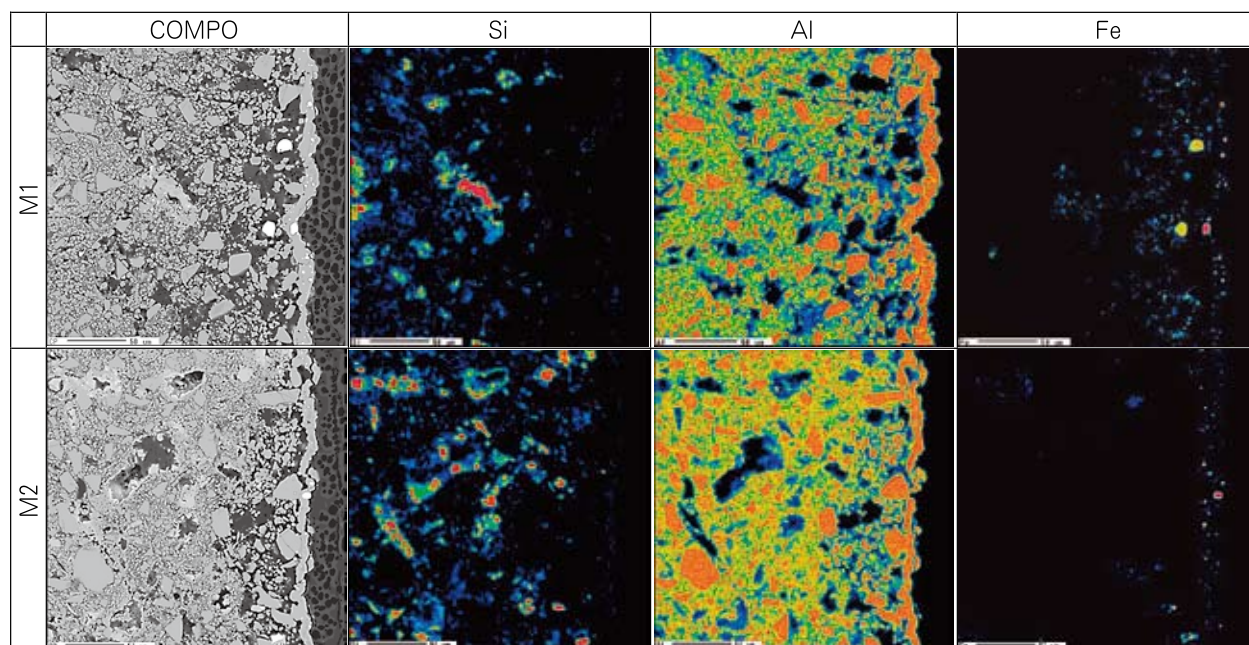


Fig. 9 EPMA images near hot face after reaction test with molten steel.

晶質カーボンとフェノール樹脂の残炭のみである。したがって、脱炭層は単にカーボンが消失しただけでなく、 Al_2O_3 微粉の一部も消失していることがわかる。また、脱炭層ではSi元素の濃度が低下しており、Si含有相（ SiO_2 , SiC , Si ）の一部も消失している。一方、脱炭層中には粒鉄が認められ、微量ながらもFe成分が脱炭層に広く分布している。これらは溶鋼が脱炭層に侵入した痕跡である可能性がある。

3. 4 追加実験

上述のように、脱炭層には溶鋼が侵入したらしい痕跡が認められた。また、別の Al_2O_3 -C材料を用いた実験では、脱炭層中で広範囲にメタルが観察される場合があった。

そこで、反応実験後に試料を溶鋼から引き上げず、浸漬した状態で試料を冷却する追加実験を行った。Fig. 10に試料M2の試験結果を示す。溶鋼浸漬状態で冷却すると、脱炭層の一部に溶鋼の浸潤が認められた。なお、冷却時の鋼の凝固収縮により、溶鋼浸潤層は試料から引き剥がされて空隙が生じている。

3. 4 Additional experiment

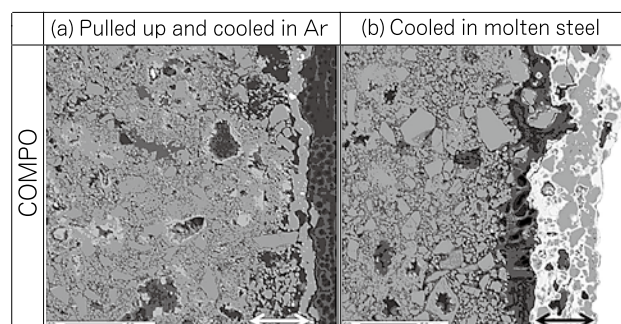
As shown above, there was some evidence of molten steel penetration in the decarburized layer. In addition, there were cases where widely-penetrated iron was observed in the decarburized layer although the Al_2O_3 -C material was slightly different from M1 and M2.

Therefore we conducted an additional experiment where the sample was cooled under the dipping condition without pulling up from molten steel. Fig. 10 shows the results for the sample M2. Penetrated iron was observed widely in the decarburized layer of the sample cooled in the molten steel. Note that the iron penetration layer peeled off from the sample because by the solidifying steel contracted during cooling.

4. Discussion

4. 1 Comparison of the experimental decarburized layer to the actual one

The decarburized layers formed in the reaction experiments have porous textures where not only carbon but also some alumina have disappeared. On the other hand, the decarburized layers in the used plate are generally accompanied by penetration of low melting-temperature



(a) Specimen M2 was pulled up and cooled in Argon flow.
 (b) Specimen M2 was cooled in molten steel.

Fig. 10 Microstructure of specimens after reaction test.

4. 考察

4.1 実機と実験の脱炭層の比較

反応実験で生じた脱炭層は、カーボンだけでなくアルミナの一部も消失した多孔質な組織である。これに対し、実際の使用後プレートでは脱炭層中に SiO_2 - MnO 系介在物やスラグなどの低融物と地金が浸潤しているのが一般的である。実機では、溶鋼流中に介在物やスラグが懸濁しているうえ、プレートを絞って流量制御することで負圧が発生し、プレート面間から微量に吸気するなど、実験では再現が困難な要因もある。したがって、実機使用後の組織を完全に実験で再現するのは難しい。

しかし逆に、実験で生じた脱炭層は、低融物や地金の浸潤によって変質する以前の本来の脱炭層の組織を維持していると見ることができる。そのため、まず実験条件においてどのような反応が生じていたかを考察することが重要である。例えば、実機の脱炭層生成では気相酸化の影響を指摘する意見もあるが、今回の実験結果は気相酸化なしでも脱炭層が生成することを示しており、脱炭機構を溶鋼との反応に絞って議論することができる。

実験結果と従来の研究における知見に基づいて、今回の実験で Al_2O_3 -C材料と溶鋼との間で生

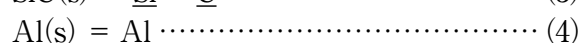
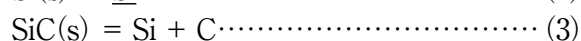
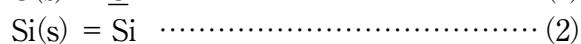
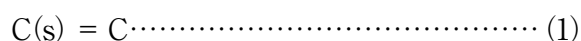
oxide phases (e.g. SiO_2 - MnO inclusions or slag) and molten steel. In the case of actual casting, oxide inclusions or slag droplets are suspended in the molten steel flow. In addition, throttling of the slide gate plates to control the flow rate causes negative pressure in the plate bore, leading to a minor amount of air suction through between the plate boundaries. It is difficult to reproduce these phenomena experimentally; hence it is a challenging to reproduce the texture observed in the used plates experimentally.

However, conversely, it is presumed that the decarburized layer formed in the experiment remains unchanged before the alteration by the penetrated inclusions, slag and metal. Therefore firstly, it is important to consider what reaction has occurred in the experiment. For example, one idea is that the decarburized layer in the used plate was formed by air oxidation. However, the experimental results demonstrated that the decarburized layer was formable without air oxidation, so we can discuss its decarburization mechanism with a focus on the reaction with molten steel.

Based on the experimental results and findings in previous studies, possible reactions between the Al_2O_3 -C plate materials and molten steel in the reaction experiments are summarized in Table 2. These reactions are discussed in view of the reaction mechanism as follows.

4.2 Direct dissolution into molten steel

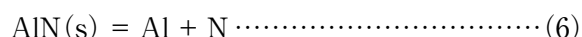
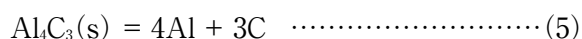
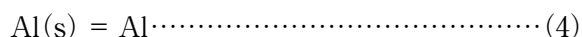
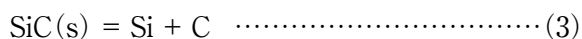
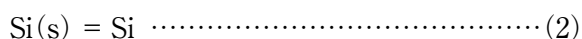
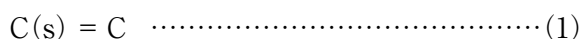
Among the mineral phases in the plate materials, carbon, carbide and nitride dissolve into molten steel. Hence the following reactions concerning direct dissolution into molten steel are considered to occur at least near the hot face. However, the dissolution rate of nitride into molten steel is generally slow when compared to carbon and carbide. The reaction (6) might progress slowly as compared with the other reactions.



じていると考えられる反応をTable 2にまとめた。以下ではこうした反応をメカニズムの観点から考察する。

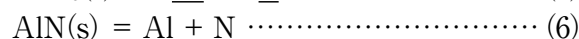
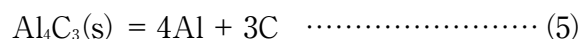
4. 2 溶鋼への直接溶解

プレート材料の構成相の中で、カーボン、炭化物、窒化物は溶鋼に溶解する。したがって、少なくとも稼働面近傍では次のような溶鋼への直接溶解が生じていると考えられる。ただし、一般にカーボンや炭化物は容易に溶鋼に溶解するのに対し、窒化物は溶解速度が遅い。(6)の反応は他の反応に比べて進行が遅い可能性がある。



このうち、脱炭層の生成に直接関与しているのは(1)のカーボンの溶解である。ただし、溶鋼への直接溶解が稼働面から離れた内部まで進行するとは考えにくい⁴⁾。カーボンの直接溶解が脱炭層の主因であるためには溶鋼が脱炭層中に浸潤することが前提となる。先に述べたように、脱炭層中の粒鉄の存在や追加実験で観察された地金浸潤は、溶鋼浸潤による脱炭機構を示唆している。

一般に耐火物は溶鋼に対して濡れ性が悪い。 Al_2O_3 -C質プレート材料も溶鋼に対して濡れ性が悪く、通常の実験条件では溶鋼は耐火物中に浸潤しない。しかし、林ら³⁾は本報と同様の実験において、 ZrO_2 -C材料中に溶鋼と濡れやすい炭化物(ZrC)が生成すると、溶鋼の浸潤とそれに伴う脱炭が生じることを明らかにした。今回のプレート材料においても金属添加物によって炭化物(SiC , Al_4C_3)が生成しており、少なくとも SiC は溶鉄に対して濡れやすいことが知られている⁵⁾。したがって、実験中に溶鋼の浸潤が生じ、脱炭層を生



Among these reactions, the reaction directly related to the decarburized layer is the dissolution of carbon (1). However, it seems unlikely that the direct dissolution of carbon occurred on the inside away from the hot face⁴⁾. If carbon dissolution is the main mechanism of the decarburization, it would require penetration of molten steel inside of the sample. As already mentioned, there is some evidence that suggests the decarburization mechanism by molten metal penetration such as the presence of the iron droplets, and the steel penetration in the additional experiment.

In general, refractory materials are not wettable by molten steel. Al_2O_3 -C plate materials used for the plate are also not wettable, hence steel penetration cannot occur in ordinary laboratory experiment. However, Lin et al.³⁾ revealed in an experiment similar to this report that the molten steel penetration and the following decarburization occurs in ZrO_2 -C material when carbide (ZrC) with good molten steel wettability is formed within. Even in the experiments in this report, carbides (SiC , Al_4C_3) are already formed in the prepared samples, and at least SiC is known to have good wettability by molten iron⁵⁾. Therefore there is a high possibility that molten steel penetration occurred and formed the decarburized layer in the experiments.

Note that the interfacial tension of the molten steel also affects the molten steel penetration into the refractory. Because the reactions of (4), (5) and (6) increase the Al content of the molten steel, the decreased interfacial tension by the Al increases has the potential to promote molten steel penetration.

4. 3 Decarburization by oxygen in molten steel

It is well known that the wear rate of the Al_2O_3 -C plate increases during the casting of high-oxygen steels. Because the high-oxygen steels are accompanied by high amount of liquid-state oxide inclusions (e.g. SiO_2 -MnO inclusion),

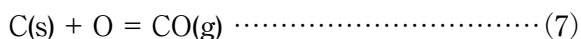
成した可能性が高い。

なお、耐火物中への溶鋼の浸潤には溶鋼の界面張力も影響する。反応(4)(5)(6)による鋼中のAl量の増加は、界面張力を低下させることで溶鋼が浸潤しやすくなり、脱炭層の成長を間接的に促進する可能性がある。

4. 3 鋼中酸素による脱炭

高酸素鋼を铸造すると Al_2O_3 -C質プレートの損傷速度が増加することはよく知られている。高酸素鋼には液相状態の氧化物系介在物(例えば SiO_2 - MnO 系介在物)が多く含まれるため、 Al_2O_3 -C質材料は介在物によって溶損されると考えられる。しかし、溶損性介在物の影響だけではなく、鋼中酸素によって耐火物の脱炭が進むという見方もある。

溶鋼中の酸素濃度が高い場合、それに接した耐火物の気孔では鋼中酸素濃度と平衡する濃度の酸素ガスが生じる。この酸素ガスは気孔を通じて耐火物内部に拡散し、カーボンを気相酸化させる可能性がある。前者の反応は $2\text{Q} = \text{O}_2(\text{g})$ 、後者の反応は $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ と表現され、その全反応は(7)式で表現される。

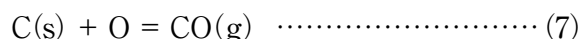


今回の実験では鋼中酸素濃度が高い鋼を用いたため、この反応はある程度生じていると推測している。しかし、酸素濃度が低い極低炭素鋼を用いた予察実験でも脱炭層の厚さはあまり変わらなかったことから、今回の実験では主要因とは考えにくい。

ただし、こうした実験では鋼中酸素の影響が十分に評価できていないかもしれない。それは、実験中に上記の(2)～(6)式の反応が進んで鋼中のSi, Al量が増加すると、それらが脱酸剤となって鋼中酸素量が減少するためである。この点については追加実験で検討中である。

we believe that the Al_2O_3 -C materials are corroded by the inclusions. In addition to the effect of the corrosive inclusions, however, there is also the opinion that the oxygen in molten steel causes the decarburization wear of refractories.

When the oxygen concentration of molten steel is high, oxygen gas of which the concentration is in equilibrium with that of the molten steel can be contained in the atmosphere of the refractory pore adjacent to the molten steel. This oxygen gas diffuses to the refractory inside through the connected pores; hence it is possible to oxidize the carbon in the refractory. These phenomena can be expressed as the following reactions: $2\text{Q} = \text{O}_2(\text{g})$ and $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ respectively. The total reaction can be expressed as follows.



Because the steel used in the experiments had relatively high oxygen concentration, we speculate that this type of reaction occurred to some extent. However, we do not consider this to be the main mechanism for decarburization because a similar decarburized layer was observed even in a preliminary experiment in which ultra-low carbon and low-oxygen steel was used.

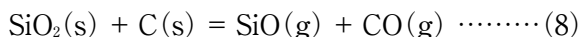
However the role of the oxygen in molten steel might not be adequately evaluated in the experiments. This is because the oxygen concentration of molten steel might be decreased during the experiments by the increase of Si and Al through reactions (2)–(6), both of which act as deoxidizing agents for the molten steel. In this regard, we are running additional experiments to clarify it.

4. 4 Reduction reaction of oxides

It is well known that the SiO_2 coexisting with carbon easily vaporizes as $\text{SiO}(\text{g})$ at the temperature of molten steel⁵⁾. Total reaction of the reduction phenomenon of SiO_2 is expressed as reaction (8). This reaction is one of the causes of the decarburized layer formation.

4. 4 酸化物の還元反応

カーボンが共存する場合、溶鋼温度では SiO_2 が SiO(g) として移動しやすいことは広く知られている⁵⁾。この SiO_2 の還元現象の全反応は(8)式で表現され、脱炭層が成長する要因のひとつである。



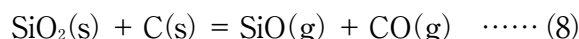
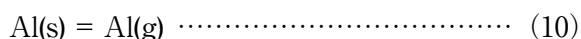
一方、 Al_2O_3 は一般にカーボンとの共存においても溶鋼温度まで安定と考えられている。しかし趙ら⁶⁾は、 Al_2O_3 超微粉（平均 $0.1 \mu\text{m}$ ）とC微粉（ $20 \sim 30 \mu\text{m}$ ）の混合粉末からの $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 合成を研究し、Arガス雰囲気下、 1550°C 以上で Al_2O_3 の還元揮発反応が生じることを明らかにした。この現象の反応式は複雑であるが、代表的な全反応を(9)式に示す。



他の炭素含有耐火物と比べて、プレート材料はミクロンサイズのアリミナや $1 \mu\text{m}$ 以下のカーボンを使用しているのが特徴である。そのため、他の用途のアリミナ・黒鉛質れんがと比べると、プレート材料中の Al_2O_3 は(9)式の還元反応を生じやすい。実際、今回の実験ではAlを添加していない試料M1でも未浸漬部における Al_2O_3 系ウィスカの生成や稼働面での Al_2O_3 薄層の生成が確認されており、(9)式のような Al_2O_3 の還元反応が生じていたと推定される。

4. 5 金属Alの揮発

溶鋼との反応実験前の試料M2では添加したAlの一部がAlとして残存していた。実験後の試料M2では、蒸発過程を経て生成すると考えられているウィスカの生成量が多かった。金属Alは比較的蒸気圧が高いため、(10)式のように溶鋼浸漬中にその一部が揮発した可能性が高い。



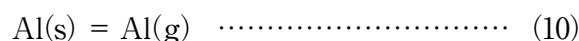
On the other hand, Al_2O_3 is considered to be stable under carbon coexisting conditions at the temperature of molten steel. However, Zhao et al.⁶⁾ investigated the $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ formation from the mixture of ultra-fine Al_2O_3 ($0.1 \mu\text{m}$) and fine carbon ($20 \sim 30 \mu\text{m}$) and revealed that the Al_2O_3 reduction reaction occurred at above 1550°C under an Ar gas atmosphere. Although the reactions in these experiments are complicated, a representative total reaction is as follows.



Among various kinds of carbon-containing refractories, the plate materials are characterized by the application of micron-sized alumina and submicron-sized carbon. Therefore the Al_2O_3 in the plate material would easily be subject to the reduction reaction (9) as compared with the alumina-graphite bricks for other applications. Actually, the Al_2O_3 whisker formation above the dipping area and the thin Al_2O_3 layer formation at the hot face were observed in sample M1 in which Al is not added, suggesting the Al_2O_3 reduction reaction such as equation (9).

4. 5 Vaporization of Al

Prepared sample M2 contained residual Al before the reaction experiment. The formation of the Al_2O_3 whiskers, which is considered to be formed through the vaporization process, was pronounced in the M2 after the experiment. Because Al has relatively high vapor pressure, there is a possibility that some of the Al vaporized as equation (10) during the experiment.



4. 6 Decarburization mechanism and effect of Al addition

As pointed out above, we can consider various kinds of reactions depending on the phenomenon on which we focus. Some of the reactions might proceed at the initial stage of the experiment,

4. 6 脱炭機構と金属Alの添加効果

以上のように、本実験では注目する現象によって様々な反応が想定される。実験の初期に進行する反応もあれば、それによって促進された反応もあるかもしれない。こうした反応のなかで、脱炭層の生成に焦点を当てると直接関係している反応は(1), (7), (8), (9)式である。(1)の直接溶解は、溶鋼が浸潤した痕跡が認められることから有力な機構であるが、この反応だけでは金属Alの添加によって脱炭層の厚みが1/3に減少したことの説明がしにくい。

上記4つの反応に関わる鉱物相のうち、Al添加によって含有量が減少したのは非晶質 SiO_2 の生成量である。すなわち、金属Alの併用はSiからのSiC生成を促進し、 SiO_2 生成を抑制する。その結果、 SiO_2 の還元反応(8)による脱炭層の成長が抑制される。こうして、脱炭層の成長には SiO_2 の還元反応が重要な役割を果たしていると考えられる。

先に述べたように、実機使用後プレートの脱炭層の組織を実験で再現するのは難しい。例えば今回は低CO分圧 (Ar雰囲気) で実験したため、COガス生成を伴う反応が進みやすい。また、溶鋼の量が少ないため実験中の反応で組成が変化しやすい。そのためTable 2にまとめた反応の中には実機では影響が少ない反応もありうる。

しかし、Siから生成した SiO_2 が脱炭層の成長を促進するという現象は実機での経験と符合する点が多く、実験と実機で共通した現象と考えられる。そのため金属Alの併用によるSiからの SiO_2 生成抑制は実機でも有効な対策と思われる。

また、 SiO_2 の生成を抑える上では添加物の構成だけでなく焼成条件も重要となる。そして、金属添加物の構成や焼成条件は、脱炭抑制効果以上にプレートの強度特性へ大きく影響する。したがって、耐熱スポーリング性など他の特性を考慮しながらAlの活用や焼成条件の最適化を行うことが重要である。

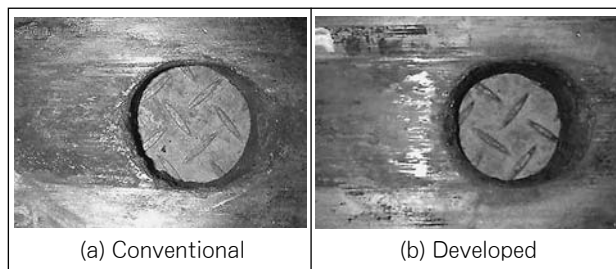
and some of the reactions might be promoted by the precedent reactions. Among these reactions, the process which directly causes the decarburized layer is the reactions (1), (7), (8) and (9). The direct dissolution (1) is a compelling idea to explain the decarburized layer because there is some evidence suggesting steel penetration. However, it is difficult to explain why thickness of the decarburized layer was reduced to one-third by adding Al by considering only the reaction (1).

Among the mineral phases related to reactions (1), (7), (8) and (9), only amorphous SiO_2 was reduced by the Al addition. In other words, the Al addition promotes SiC formation and suppresses SiO_2 formation from Si. As a result, decarburization through reaction (8) is suppressed. We believe the SiO_2 reduction reaction (8) played an important role in developing the decarburized layer.

As above mentioned, it is difficult to experimentally reproduce the same decarburized layer found in a used plate. For example, the experiments were conducted under very-low CO partial pressure condition (Argon atmosphere), which promotes CO(g) forming reactions. Also, molten steel composition can be easily changed by the reactions during the experiments because the amount of steel is limited. Therefore some of the reactions summarized in Table 2 might have only a small effect on the wear of slide plates during casting.

However, the idea that the SiO_2 formed from the Si addition promoting the decarburization coincides with our experience in practical applications. Hence, we believe that this is the same phenomenon both in the experiments and in actual use. Suppression of SiO_2 formation by the combined usage of Si and Al would be effective in suppressing the development of decarburization not only experimentally but also practically.

Not only metal usage but also firing conditions are important in preventing SiO_2 formation, and both the metal usage and firing conditions largely affect the physical properties of the plate



(a) Conventional plate after 6ch use.
(b) Newly developed plate after 7ch use.

Fig. 11 Appearance of plate after use.

5. 実機製品への応用

溶鋼反応試験からの考察に基づき、添加金属の構成と焼成条件を改善し、溶鋼との反応による脱炭を抑制した改良材質を開発した。この改良材質を取鍋用スライドプレートとして実機で使用した。Fig. 11に示すように新しいプレート材料は使用回数を1ch延ばしても摺動面の状態が良好であった。その結果、プレートの最高使用回数は1ch増加した。

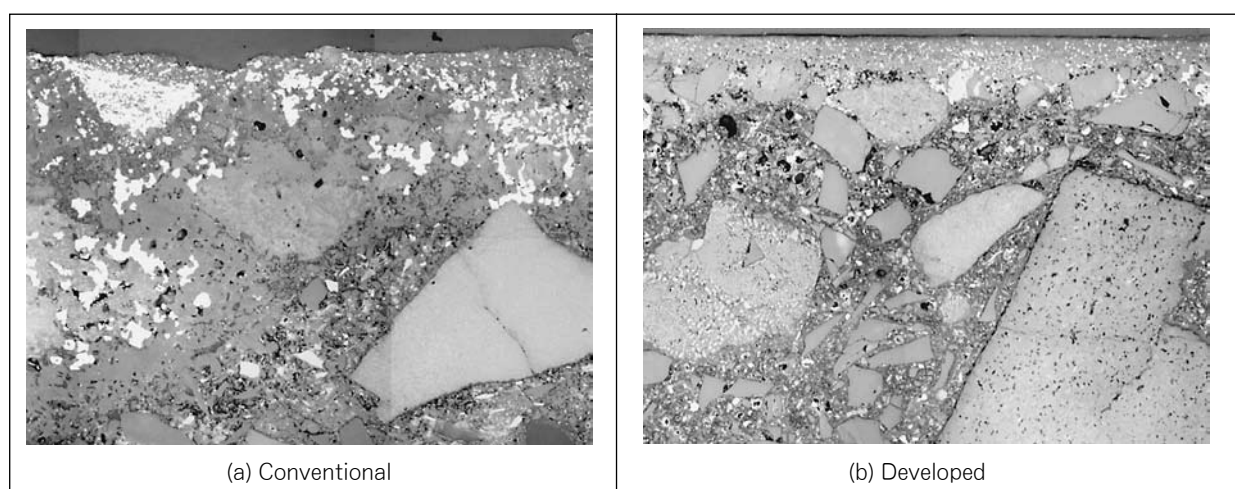
使用後プレートの稼働面の組織をFig. 12に示す。従来のプレート材質では厚い脱炭層が観察された。脱炭層の稼働面近傍は完全に変質しており、粒鉄とスラグが浸潤していた。未脱炭層との

products more than decarburization resistance. Therefore it is necessary to optimize both the usage of Al and firing conditions, considering other properties such as thermal-spalling resistance.

5. Application to Actual Use

Based on the considerations of the experimental results, we developed a new plate material in which both metal-additive usage and firing conditions were optimized. The new material was applied as ladle slide gate plates in an actual casting. As shown in Fig. 11, the surface condition of the new plates was good even when they were used for an additional one heat. As a result, the maximum life of the slide plate was increased from 7ch to 8ch.

Fig. 12 shows the microstructures of the hot face of the plates after use. A thick decarburized layer was observed at the hot face of the conventional plate. The front area of the decarburized layer was completely altered, that is, iron droplets and slag had infiltrated. The rear area of the decarburized layer was porous. On the other hand, the decarburized layer of the developed plate was thinner than that of the conventional plate, and the surface damage was greatly suppressed.



(a) Conventional plate after 6ch use. (b) Newly developed plate after 7ch use.

Fig. 12 Microstructures of plate after use.

境界側では多孔質な組織であった。一方、新規開発品の脱炭層は従来品のものより薄く、面損傷は大きく改善されていた。

6. まとめ

Al₂O₃-C質プレート材料が溶鋼との反応で生じる脱炭現象に注目し、金属添加物の影響について調査した。実験結果に基づいて、金属添加物の活用法と焼成条件を最適化した新材質を開発した。実機使用において、従来材質と比較して開発品では稼動面の脱炭が抑制され、面損傷を著しく軽減することができた。

6. Conclusion

We investigated the effect of metal additives on the decarburization of Al₂O₃-C slide plate materials through the reaction with molten steel. From the experimental results, we developed a new plate material in which both the metal additive usage and the firing conditions were optimized. The decarburization and surface damage of the plate were greatly suppressed by this improvement as compared with conventional plates in actual use.

References

- 1) K. Inukai et al. : Proceedings of International Colloquium on Refractories, Aachen, 53 (2010)
- 2) N. Hamamoto et al. : Proceedings of International Colloquium on Refractories, Aachen, 55 96-99 (2012)
- 3) W. Lin et al. : Taikabutsu, **51** [3] 114 (1999)
- 4) M. Sakaguchi et al. : Taikabutsu, **45** [12] 697 (1993)
- 5) P. D. Miller et al. : J. Amer. Ceram. Soc., **62** 147 (1979)
- 6) J. Zhao et al. : Taikabutsu, **59** [6] 288 (2007)