

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

溶鋼との反応によるスライドプレート用 アルミナ-カーボン質材料の組織脆化

Microstructural Deterioration of Alumina-carbon Refractories for Sliding Gate Plates due to Reactions with Molten Steel

林 煒

Wei LIN

濱 本 直 秀

Naohide HAMAMOTO

溝 淵 文 彦

Fumihiko MIZOBUCHI

森 脇 宏 治

Koji MORIWAKI

品川技報

溶鋼との反応によるスライドプレート用 アルミナ-カーボン質材料の組織脆化

Microstructural Deterioration of Alumina-carbon Refractories for Sliding Gate Plates due to Reactions with Molten Steel

林	煒 ^{*1}	溝	淵	文	彦 ^{*2}		
Wei LIN		Fumihiko MIZOBUCHI					
濱	本	直	秀 ^{*2}	森	脇	宏	治 ^{*3}
Naohide HAMAMOTO				Koji MORIWAKI			

要 旨

連続铸造用スライドプレート用のアルミナ-カーボン質耐火物を3種類の溶鋼（極低炭素アルミキルド鋼，低炭素アルミキルド鋼，極低炭素シリコンキルド鋼）に浸漬する実験を行った。いずれの鋼種の場合でも，耐火物浸漬部の表面にアルミナ層が生じており，その層の内側において，元々存在していたカーボンおよび一部のアルミナ粒が消失した脆化層が形成されていた。そのような組織の形成メカニズムとしては，耐火物の内部でアルミナとカーボンがAl(g)やCOのようなガスを発生する反応を起こし，それらのガスが溶鋼との界面でアルミナを生成させることが考えられた。極低炭素アルミキルド鋼の場合の脆化層は，最も深かった。それは，この鋼種のカーボン活量が小さいため，耐火物内でのアルミナとカーボン反応の駆動力が大きいこと，および生成したアルミナ表面層は緻密性が低いため，耐火物内のガスの溶鋼への拡散を防止できないことによるものと考えられた。

Abstract

Laboratory experiments where alumina-carbon refractories for the sliding plates were immersed into three kinds of molten steel, i.e., ultralow carbon aluminum-killed steel, low carbon aluminum-killed steel and ultralow carbon silicon-killed steel, were carried out in this study. An alumina layer was formed on the surface of the refractory immersed part and a deteriorated zone in which the preexisted carbon and a part of alumina particles had disappeared appeared in the inside of the alumina surface layer in all cases of the steel grades. The mechanism is considered to be that alumina reacts with carbon to produce gases such as Al(g) and CO in the refractories and then these gases form the alumina at the refractory-molten steel interface. The deteriorated zone was the deepest in the case of ultralow carbon aluminum-killed steel. This should be because this steel grade has a low carbon activity, which causes a strong driving force for the reactions between alumina and carbon in the refractories, and the denseness of the alumina surface layer is low, which is unable to prevent the gases diffusion into the molten steel.

*¹ 技術研究所 第1研究グループ 主任研究員 工学博士 Dr. Eng., Managing Research Engineer, Shaped Refractories R&D Group, Research Center

*² 技術研究所 第1研究グループ Shaped Refractories R&D Group, Research Center

*³ 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

1. 緒言

連続 casting において、取鍋からタンディッシュへ、またタンディッシュからモールドへの溶鋼の流量を制御するため、一般にスライドプレートが用いられている。プレート用材料として、通常、微細なカーボン原料を含むアルミナ-カーボン質が適用されるが、このカーボンは、プレートの耐スポーリング性の確保および地金付着の防止などにおいて重要な役割を果たしている。

実際の casting に使用されたアルミナ-カーボン質プレートの損傷形態については、従来から多くの解析結果が報告されている^{1)~5)}。それらによると、 casting した鋼種によってプレートの損傷形態が異なっているが、いずれの鋼種でもプレート損傷はその稼動面におけるカーボンの消失に伴う組織脆化から始まることが示唆されている。

坂口ら²⁾は、他の鋼種に比べて極低炭素鋼の casting に用いられたプレートは摺動面の損傷（面荒れ）が著しいことを指摘し、その原因については極低炭素鋼中のカーボン濃度が極めて低く、耐火物内部でカーボンの酸化により生成したCOガスの溶鋼への吸収が大きいためであると推定した。

一方、Khannaら⁶⁾は静滴法にて1550℃での溶融Fe-C (0.6%) とアルミナ-カーボン (22.82%) との濡れ性を調べ、その濡れ性が良く、界面にアルミナ層が生成していることを示した。また、金属Al製錬^{7),8)}やAl₄O₄C化合物合成⁹⁾の分野において、アルミナとカーボンの反応が検討されており、一定の加熱温度および雰囲気でアルミナがカーボンによって還元されることが報告されている。

耐損傷性に優れるプレートの開発には、各種鋼種との反応によるプレート組織の脆化メカニズムを理解することが重要である。しかし、実製造の鋼種を用いた基礎的調査は過去になされていない。そこで、本研究では温度および雰囲気を制御したラボ条件下でプレート用アルミナ-カーボン質材料をそれぞれ3鋼種の溶鋼に浸漬する実験を行い、各実験での耐火物の組織変化を解析し、アルミナ-カーボン質材料の組織脆化に及ぼす鋼種の影響機構について考察を行った。

1. Introduction

Sliding gate plate refractories are commonly used to control the flow rate of molten steel from ladle into tundish or tundish into mold in continuous casting of steel. They are usually made of alumina-carbon as the base material. The carbon raw material is of very small grain sizes, playing important roles in ensuring the thermal spalling resistance of plates and resisting the generation of metal skull on the working face and so on.

There have been many reports about analysis of alumina-carbon plates used in actual steel continuous casting operation.^{1)~5)} The results have indicated that the plates wear patterns differ according to the cast steel grades, and suggest that the wear begins from a microstructural deterioration with disappearance of carbon at the plate working face in any case of steel grades.

Sakaguchi et al.²⁾ found that the wear of the plate sliding face (i.e. surface roughening) is more serious after casting ultralow carbon steel than other steel grades. The cause was estimated to be that the CO gas due to the oxidation of carbon in the plates is absorbed more quickly by the molten steel because of its extremely low carbon content.

Khann et al.⁶⁾ experimented on the wettability of alumina-carbon (22.82 mass%) with molten Fe-C (0.6 mass%) alloy at 1550℃ by the sessile drop method, and the result showed that the wettability is good and an alumina layer is formed on the interface. In the fields of metal aluminum smelting^{7),8)} and Al₄O₄C compound synthesis⁹⁾, reactions of alumina with carbon have been studied. Reduction of alumina by carbon has been known to occur under certain heating temperature and atmosphere conditions.

It is important to understand the mechanism of plate microstructural deterioration caused by reactions with various steel grades at high temperature in order to develop plates with more excellent wear resistance. However, investigations using actually produced steel grades have never been carried out. In the

Table 1 Properties of refractory specimen

Composition (mass%)	Al ₂ O ₃	94.0
	C	6.0
Apparent porosity (%)		10.0

Table 2 Chemical composition of steel (mass%)

Steel grade	A	B	C
C	0.002	0.041	0.002
Si	0.01	0.29	0.15
Mn	0.16	1.33	0.38
P	0.020	0.006	0.075
S	0.005	0.005	0.008
Sol.Al	0.023	0.030	Tr.

2. 実験方法

アルミナ94.0mass%, カーボン6.0mass%および数mass%の添加物（Al成分を含有しない）からなる耐火物試料を本実験に用いた。試料は還元雰囲気において1100℃で焼成され、10.0%の気孔率を有する（Table 1）。試料寸法は、6×6×60mmとした。

鋼としては、Table 2に成分を示す3つの鋼種を用いた。鋼種Aはカーボン濃度が20ppmの極低炭素アルミキルド鋼である。鋼種Bはカーボン濃度が410ppmの低炭素アルミキルド鋼であるが、製鋼工程で溶鋼中サルファー制御のためのカルシウム添加処理が行われた。鋼種Cはカーボン濃度が20ppmの極低炭素シリコンキルド鋼で、数十ppmの溶解酸素を含む高酸素鋼である。

浸漬実験には、以前の報告⁵⁾で説明した電気炉を用いた。300gの鋼が入っているアルミナルツボを炉内の高温部に、耐火物試料をその上方の低温位置に設置してから、炉内を密閉した。次に、炉内を真空引きし、アルゴンガスにて置換した（3回繰り返し）。その後、1L/minの流量でアルゴンガスを流し続けた。

次に10℃/minの速度で1560℃まで昇温し、30分間保持してから、耐火物試料を溶鋼中へ20mmの深さで30分間浸漬した（Fig. 1）。その後、耐火物試料を炉内の低温位置まで引き上げて、炉内のア

present study, we performed laboratory experiments where alumina-carbon refractories for sliding plates were immersed into three kinds of molten steel under controlled temperature and atmosphere conditions. The microstructural variation of the refractory was analyzed, and the influence mechanism of steel grade on refractory microstructural deterioration was discussed.

2. Experimental Method

The refractory specimens with 94.0 mass% alumina, 6.0 mass% carbon and several mass% additions without aluminum components were used in these experiments. They were fired at 1100℃ under a reducing atmosphere, having an apparent porosity of 10.0 mass% (Table 1). The specimen sizes were 6×6×60 mm.

The chemical composition of the three steel grades used is shown in Table 2. Steel A was an ultralow carbon aluminum-killed steel with a carbon content of 20 ppm. Steel B was a low carbon aluminum-killed steel containing 410 ppm carbon, treated with calcium in the steel-making refining process to detoxify the sulfur in the molten steel. Steel C was an ultralow carbon silicon-killed steel with 20 ppm carbon, including soluble oxygen of several tens ppm.

The electric furnace was used, which have been explained in a previous report.⁵⁾ An alumina crucible containing 300g of steel was placed into the high temperature region of the heater; the refractory specimen was located in the low temperature region over the crucible. After closing the furnace, vacuum evacuation was carried out and then argon gas was introduced, which was repeated three times. Flowing argon gas continued till the end of the experiment at a rate of 1 L/min.

The temperature was raised up to 1560℃ at a rate of 10℃/min. After holding for 30 minutes, the refractory specimen was immersed into the molten steel with a depth of 20mm for 30 minutes (Fig. 1). Next, the specimen was pulled up to the low temperature region and cooled under the argon atmosphere.

The microstructure of the immersed and non-immersed parts of the refractory specimens

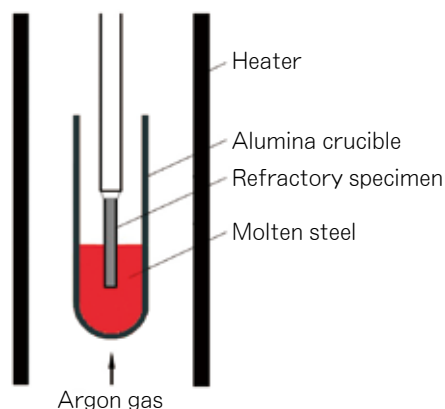


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

ルゴン雰囲気中で冷却した。

実験後の耐火物試料について、浸漬部および未浸漬部の微組織を観察し、EPMA分析を行った。

3. 結果

実験後の耐火物試料は、いずれも外観上での溶損は認められなかった。ただし、鋼種Aおよび鋼種Bの場合、試料表面に地金が多量に付着していた。鋼種Aの場合に、地金付着が顕著であった。鋼種Cの場合は、地金の付着は見られなかった。

各試料の浸漬部表面側の微組織写真およびEPMA分析結果をFig. 2に示す。いずれの試料も、表面側に成分がほとんどアルミナである層（以下、アルミナ表面層）が生じていた。鋼種A、Bの場合、アルミナ表面層の外側（溶鋼側）に地金が付着していた。

アルミナ表面層の内側には、元々存在していたカーボンおよび一部のアルミナ粒（主に微細な粒）が消失し、組織が脆化している区域（以下、脆化層）が形成されていた。脆化層の深さは、鋼種A、BとCの場合でそれぞれ200、100と50 μm 程度であった（Fig. 3）。すなわち、鋼種Aの場合の脆化層は他の2鋼種に比べて顕著に深かった。

鋼種Aと鋼種Bの場合、アルミナ表面層は厚みが薄く、またポーラスな状態で、緻密性が低い。また、表面層から溶鋼の方向に伸びるように成長した針状のアルミナも認められた。これに対して、鋼種Cの場合は、表面層は厚みが厚く連続した組織を呈しており、緻密性が高い。

were observed and analyzed by using EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) after each experiment.

3. Results

No corrosion was found from the appearance of the refractory specimen after each experiment. However, a lot of metal skull adhered on the immersed parts of the specimens in the cases of Steel B, and especially Steel A. Conversely, no metal skull occurred on the specimen in the case of Steel C.

Fig. 2 shows the microstructure of the immersed parts and EPMA analysis results. A layer, almost pure alumina, was observed on the surface of each specimen, hereinafter referred to as “alumina surface layer”. The metal skull existed on the outside of the alumina surface layer (i.e. molten steel side) in the cases of Steel A and B.

A zone in which the preexisted carbon and a part of alumina (mainly fine particles) had disappeared, i.e., the microstructure had deteriorated appeared in the inside of the alumina surface layer, hereinafter referred to as “deteriorated zone”. The depth of the deteriorated zone was approximately 200, 100 and 50 μm , respectively, in the cases of Steel A, B and C (Fig. 3). Namely, the microstructural deterioration in the case of Steel A was more serious than the other two steel grades.

In the cases of Steel A and B, the alumina surface layer was observed thin and porous and so the denseness was low. Some acicular alumina that seems to have grown from the alumina surface layer into the molten steel was formed. Whereas, in the case of Steel C, the alumina surface layer was of a thick and continuous microstructure, of which denseness was high.

Fig. 4 shows the microstructure of the non-immersed part of the specimen after each experiment. No alumina layer and acicular alumina were produced, and little microstructural deterioration was observed in all cases.

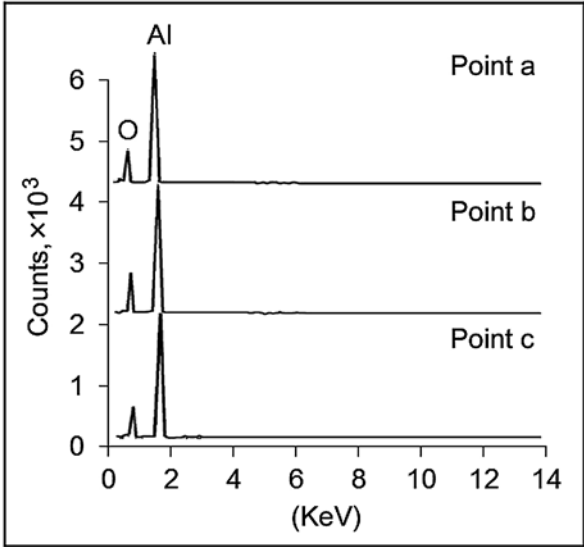
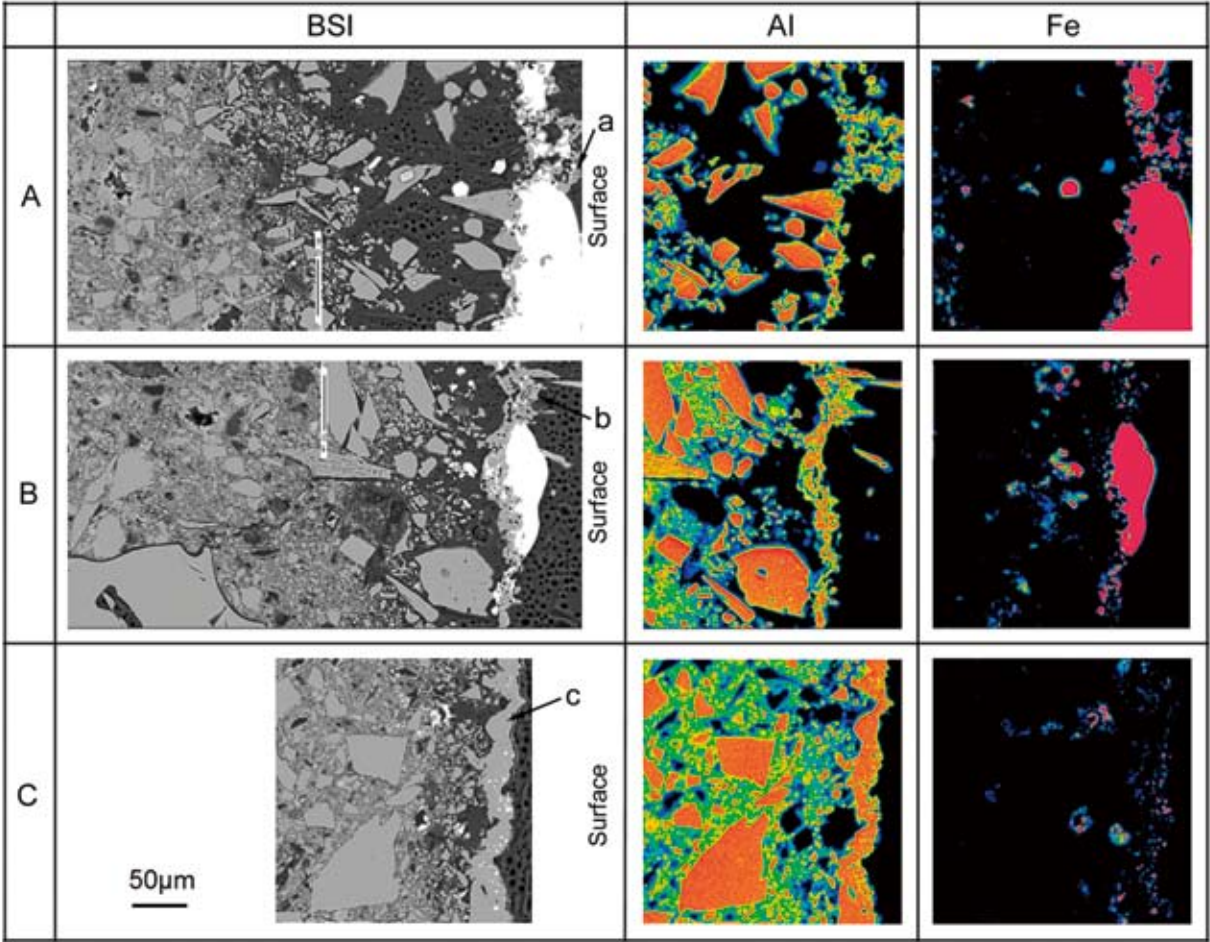


Fig. 2 Microstructure and EPMA analysis of immersed part of refractory specimens in cases of Steel A, B and C.

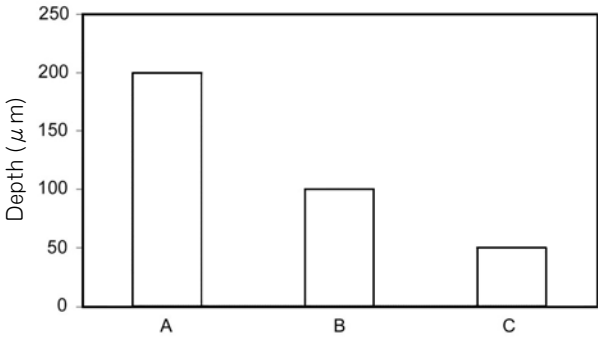


Fig. 3 Depth of deteriorated zone of refractory specimens in cases of Steel A, B and C.

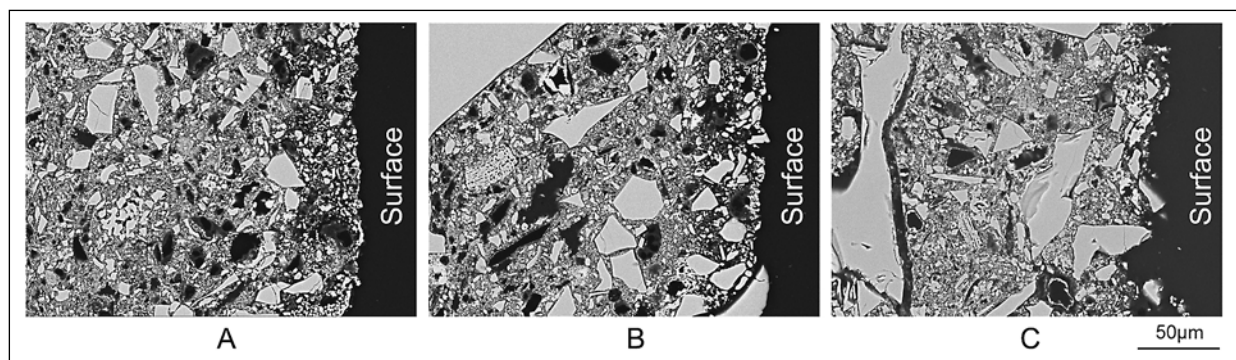


Fig. 4 Microstructure of non-immersed part of refractory specimens in cases of Steel A, B and C.

一方、Fig. 4に実験後各試料の非浸漬部の微組織写真を示す。いずれの場合も、非浸漬部にアルミナ表面層および針状アルミナは形成されておらず、組織脆化はほとんど認められなかった。

4. 考 察

4. 1 脆化層形成の反応

3種類の溶鋼のカーボン濃度は溶鋼の飽和溶解度（1560℃では5.3%¹⁰⁾より顕著に低い。そのため、アルミナ-カーボン質耐火物試料を溶鋼に浸漬した際、試料の極表面におけるカーボンは速やかに溶鋼へ溶解したと判断される。しかし、本実験の脆化層は深さが最大で200μmにも達しており、またカーボンのみでなく耐火物中の一部のアルミナ粒も消失しているため、カーボンの溶鋼への直接溶解は脆化層形成の機構にはならない。

脆化層にアルミナ以外の凝縮相（例えば、 Al_4C_3 ）は認められず、また本実験条件では単体アルミナおよび単体カーボンは直接揮発しないことから、アルミナとカーボンは反応により気相の形で消失したと考えられる。

アルミナとカーボンは一定の高温および雰囲気下で反応し、C-O系およびAl-O系のガスを発生させることが知られている^{7)~9)}。Al-O系の気相には Al(g) 、 $\text{Al}_2\text{O(g)}$ 、 AlO(g) 、 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{(g)}$ および $\text{AlO}_2\text{(g)}$ などがあるが、そのうち平衡分圧の最も高いものは Al(g) 、 $\text{Al}_2\text{O(g)}$ である。本実験の脆化層においても、アルミナとカーボンの間にこれらの気相を発生させる反応が起こっていたと考えられる。以下、例として Al(g) 発生の場合について考察する。

4. Discussion

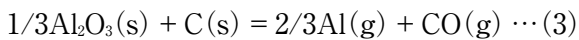
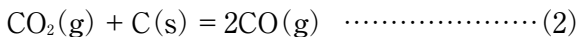
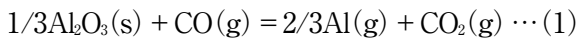
4. 1 Formation reactions of deteriorated zone

The carbon content of the three steel grades was all significantly lower than the carbon saturation solubility of molten steel, approximately 5.3 mass% at 1560℃.¹⁰⁾ So, carbon at the top surface of the alumina-carbon specimen must have been dissolved promptly into the molten steel, as the refractory specimen was immersed. However, this cannot be considered to be the formation mechanism of the deteriorated zone, since the depth of the deteriorated zone reached approximately 200μm at most and not only the carbon, but also the alumina that existed originally in the zone had disappeared.

The disappearance of the carbon and alumina would be caused by chemical reactions transforming them into gases which diffuse toward the outside. This is since no condensed phases such as Al_4C_3 were detected besides alumina in the deteriorated zone and single alumina and single carbon do not volatilize directly under these experimental conditions.

It has been known that alumina reacts with carbon to produce gases of C-O and Al-O system under certain heating temperature and atmosphere conditions.^{7)~9)} There are Al(g) 、 $\text{Al}_2\text{O(g)}$ 、 AlO(g) 、 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{(g)}$ and $\text{AlO}_2\text{(g)}$ in the Al-O system gases, Al(g) or $\text{Al}_2\text{O(g)}$ being of the highest equilibrium partial pressure. These gases should have also been generated in the deteriorated zone in the present experiments. The instance of Al(g) generation is discussed

この場合の反応は、次式で表される。



反応(3)はアルミナとカーボン粒子同士が接触している状態での固相-固相間の反応であり、固相-気相間の反応である反応(1)と(2)の総括反応でもある。

反応(3)の標準自由エネルギー変化を ΔG_3^0 とすると、反応平衡では、

$$\ln(P_{\text{Al}}^{2/3} \times P_{\text{CO}})^0_{\text{Inside}} = -\Delta G_3^0 / (RT) \cdots (4)$$

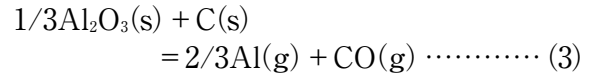
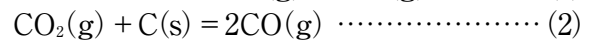
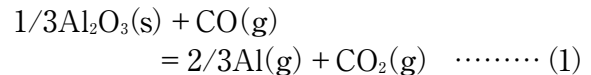
となる。ここで、 P_{Al} 、 P_{CO} はそれぞれ無次元化した $\text{Al}(\text{g})$ および CO の平衡分圧で、次元を持つ平衡分圧と $0.1\text{MPa} (=1\text{atm})$ の基準圧力との比である。

$(P_{\text{Al}}^{2/3} \times P_{\text{CO}})^0_{\text{Inside}}$ は、耐火物内部の平衡分圧積を表す。以下、 $P^0_{\text{Inside}} = (P_{\text{Al}}^{2/3} \times P_{\text{CO}})^0_{\text{Inside}}$ とする。

耐火物内部の実際の分圧積 P_{Inside} が P^0_{Inside} より低ければ、反応(3)は右へ進む。本実験では、加熱の前に炉内を真空引きしてからアルゴンガスに置換したため、アルミナおよびカーボンの粒子間にある気孔の雰囲気はアルゴンガスで、 $P_{\text{Inside}} = 0 < P^0_{\text{Inside}}$ の状態であった。このため、加熱の初期において、気孔中のアルゴン雰囲気による“減圧”作用でアルミナとカーボンは反応(3)を起こしたと考えられる。反応(3)の進行につれて、 $\text{Al}(\text{g})$ および CO の分圧が高くなり、アルゴンの分圧が低くなる。

反応(3)によって、1 mol のカーボンが $5/3\text{mol}$ の $(\text{Al}(\text{g}) + \text{CO})$ ガスを発生させる。このことおよび表1に示している試料の気孔率および組成から、全カーボン重量のうち0.1%だけが反応(3)に消費されたとしても、気孔内に発生する $(\text{Al}(\text{g}) + \text{CO})$ の分圧はその中のアルゴンガス分圧の約50倍になると見積もられる。これは、反応(3)が少し進むと、気孔内の雰囲気はほぼすべて $(\text{Al}(\text{g}) + \text{CO})$ へ変わることを示す。その $\text{Al}(\text{g})$ および CO が外部へ逸散しなければ、気孔内の雰囲気は $P_{\text{Inside}} = P^0_{\text{Inside}}$ の状態となり、反応(3)はそれ以上進まないことになる。したがって、気孔内の初期のアルゴン雰囲気のみ起因する組織脆化の程度は無視できるほど小さいと考えられる。

below. The reactions can be expressed as follows.



Re.(3) is a solid-solid reaction between alumina and carbon and also the overall reaction of Res.(1) and (2) which are solid-vapor reactions.

Supposing the standard free energy change of Re.(3) to be ΔG_3^0 , Eq.(4) is obtained when Re.(3) is at an equilibrium state.

$$\ln(P_{\text{Al}}^{2/3} \times P_{\text{CO}})^0_{\text{Inside}} = -\Delta G_3^0 / (RT) \cdots (4)$$

where P_{Al} and P_{CO} are the dimensionless equilibrium partial pressure of $\text{Al}(\text{g})$ and CO , respectively, ratio of dimension equilibrium partial pressure and reference pressure, 0.1MPa (i.e., 1atm); $(P_{\text{Al}}^{2/3} \times P_{\text{CO}})^0_{\text{Inside}}$ is the product of P_{Al} and P_{CO} inside the refractories. Let $P^0_{\text{Inside}} = (P_{\text{Al}}^{2/3} \times P_{\text{CO}})^0_{\text{Inside}}$ below.

Re.(3) will progress toward the right, as an actual partial pressure product, P_{Inside} , is lower than P^0_{Inside} . In these experiments, vacuum evacuation, followed by argon gas introduction, was conducted before heating, so the atmosphere of the pores among the alumina and carbon grains was argon and thus was at condition of $P_{\text{Inside}} = 0 < P^0_{\text{Inside}}$ in the initial stage. Depending on this “decompression effect” of argon gas in the pores, Re.(3) should have occurred during the early heating period. As Re.(3) proceeds, the partial pressure of $\text{Al}(\text{g})$ and CO will increase, at the same time that of argon gas will decrease.

Carbon of 1mol produces $(\text{Al}(\text{g}) + \text{CO})$ gases of $5/3\text{mol}$ according to Re.(3). Based on this phenomenon as well as the porosity and composition of the refractory shown in Table 1, the partial pressure of $(\text{Al}(\text{g}) + \text{CO})$ is calculated to be about 50 times as high as that of argon gas in the pores, even if only 0.1% of all carbon has been consumed by Re.(3). This indicates that the atmosphere of the pores will change to nearly $(\text{Al}(\text{g}) + \text{CO})$ gases as Re.(3) progress slightly. If the $\text{Al}(\text{g})$ and CO do not diffuse to the outside, the atmosphere of the pores will

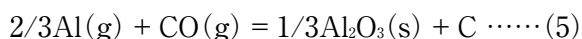
4. 2 耐火物と溶鋼の界面反応

Fig. 2に示しているように、アルミナ表面層および針状アルミナの組織が耐火物中のアルミナ原料粒子と明らかに異なっていることから、耐火物と溶鋼の界面でアルミナの生成反応が起こっていたと言える。

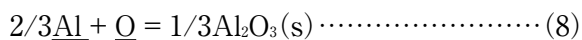
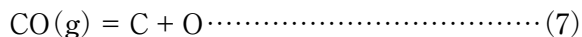
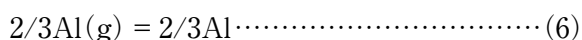
溶解Al (Sol.Al) をほとんど含まない鋼種Cの場合でもアルミナの表面層が形成していることから、反応(3)によるAl(g)はアルミナ表面層の生成に関与したと考えられる。

鋼種Aは溶解Alを230ppm含み、反応 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al} + 3\text{Q}$ の平衡データ¹¹⁾から、鋼中の溶解酸素は1560℃でわずか2 ppmと求められる。鋼種Bは溶解Alを300ppm含み、溶解酸素がさらに低い。このように溶解酸素が非常に低いにもかかわらずアルミナ表面層および針状アルミナが生成していることから、反応(3)により生じたCOは界面におけるアルミナの生成に必要な酸素を供給したと考えられる。

したがって、耐火物内部で生成したAl(g)およびCOは溶鋼との界面へ拡散し、反応(5)を起こしたと考えられる。



ただし、反応(5)により直接生成するアルミナ層は、非常に薄いはずである。また、針状アルミナを生成するには溶鋼を介する必要があると考えられる。したがって、界面反応は主として界面付近の溶鋼内で起こっていたと推定される (Fig. 5)。反応の詳細は、次のように示される。



すなわち、反応(6)、(7)にしたがってAl(g)およびCOが一旦溶鋼に溶解し、次にその溶解Alと酸素が互いに反応して反応(8)によってアルミナを生成させる。反応(5)は、反応(6)～(8)の総括反応である。

一方、実験前は鋼種BにはCaSを含む介在物、鋼種Cには SiO_2 -MnO系の介在物が存在していたと考えられるが、試料の浸漬部からはそのような介在物は認められなかった。これは、溶鋼中の介在物は浸漬までにほとんど浮上しており、浸漬中

attain the state of $P_{\text{Inside}} = P_{\text{Inside}}^0$, and thus Re.(3) will not proceed any more. Therefore, the microstructural deterioration arising only from the argon atmosphere of the pores in the initial stage should be negligibly small.

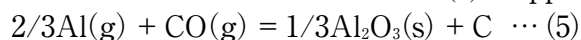
4. 2 Interface reactions between refractories and molten steel

The microstructure of the alumina surface layer and acicular alumina was entirely different from the alumina raw grains in the refractories, as shown in Fig. 2. This means that alumina formation reactions took place between the alumina-carbon refractories and molten steel.

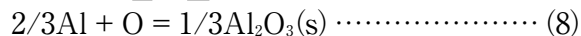
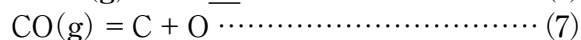
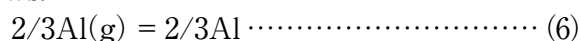
Al(g) which was generated by Re.(3) is considered to have participated in the alumina formation reactions, since the alumina surface layer was produced even in the case of Steel C containing little soluble aluminum.

The soluble oxygen of Steel A is calculated to be only about 2 ppm at 1560℃ from the soluble aluminum of 230 ppm, according to the thermodynamic data of the reaction, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al} + 3\text{Q}$. The soluble oxygen content of Steel B is lower because of its higher soluble aluminum content, 300 ppm. Although the soluble oxygen was such low, the alumina surface layer and acicular alumina were still formed. This hints that the CO gas from Re.(3) provided the oxygen necessary for the formation of the alumina at the interface.

That is to say that the Al(g) and CO gases inside the refractories diffused to the interface with the molten steel and made Re.(5) happen.



However, alumina layer formed directly by Re.(5) should be extremely thin. Moreover, it is thought that molten steel is needed as a medium for the formation of acicular alumina. Consequently, the interface reactions occurred mainly in the molten steel near the interface (Fig. 5). The reactions are expressed as follows.



Namely, once Al(g) and CO dissolve into molten steel at the interface according to Res.(6) and (7), respectively, the dissolved aluminum and

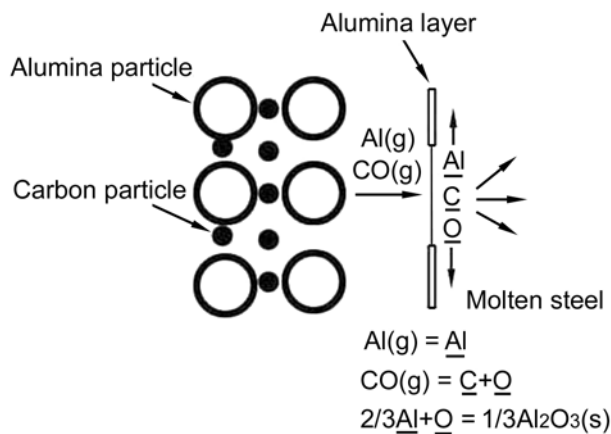


Fig. 5 Reactions at interface between refractory and molten steel.

に耐火物との反応に関与しなかったことを示している。このことは、介在物の成分がアルミナ表面層および針状アルミナと同じアルミナである鋼種 A の場合でも同様であると推定される。なお、アルミナ表面層および針状アルミナの組織観察からも、それらは溶鋼中アルミナ介在物粒子の付着と堆積によりできたものではないと推定される。

反応(5)が平衡にある状態では、

$$\ln(P_{\text{Al}}^{2/3} \times P_{\text{CO}})^0_{\text{Interface}} = \Delta G_5^0 / (RT) + \ln a_c \cdots (9)$$

ここで、 $(P_{\text{Al}}^{2/3} \times P_{\text{CO}})^0_{\text{Interface}}$ は界面での平衡分圧積であり、 a_c は溶鋼のカーボン活量である。以下、 $P^0_{\text{Interface}} = (P_{\text{Al}}^{2/3} \times P_{\text{CO}})^0_{\text{Interface}}$ とする。

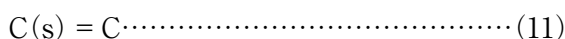
4. 3 脆化層形成の駆動力

$P^0_{\text{Interface}}$ が P^0_{Inside} より低ければ、 $P_{\text{Inside}} < P^0_{\text{Inside}}$ の状態となり、反応(3)が起こる (Fig. 6)。言い換えれば、 P^0_{Inside} と $P^0_{\text{Interface}}$ の比は、脆化層形成の駆動力になり、 Al(g) および CO ガスを耐火物の内部から溶鋼の方へ吸引する。以下、 $P^0_{\text{Inside}}/P^0_{\text{Interface}}$ にて駆動力の大きさを評価する。

式(4)と式(9)から、

$$\ln(P^0_{\text{Inside}}/P^0_{\text{Interface}}) = -(\Delta G_3^0 + \Delta G_5^0) / (RT) - \ln a_c \cdots (10)$$

反応(3)と(5)の総括反応は反応(11)となり、形式上でカーボンが溶鋼へ直接溶解する反応と同じである。



$$\Delta G_{11}^0 = \Delta G_3^0 + \Delta G_5^0 \cdots (12)$$

他方、

$$\Delta G_{11}^0 = 17,200 - 14.36T, \text{ J/mol}^{(12)} \cdots (13)$$

oxygen react with each other to produce the alumina through Re.(8). Re.(5) is the overall reaction of Res.(6)~(8).

In addition, there had been inclusions containing CaS in Steel B, and $\text{SiO}_2\text{-MnO}$ in Steel C before the experiments, whereas such inclusion compositions were not detected from the immersed part of the specimens. This indicates that nearly all the inclusions had floated up from molten steel before the immersion and so did not participate in the reactions with the refractories during the immersion. This may also be applied to the case of Steel A, where the inclusion's component is alumina, the same as that of the alumina surface layer and acicular alumina. Moreover, the microstructure of the alumina surface layer and acicular alumina is observed to differ from aggregation of the alumina inclusion particles in the molten steel.

As Re.(5) is at an equilibrium state,

$$\ln(P_{\text{Al}}^{2/3} \times P_{\text{CO}})^0_{\text{Interface}} = \Delta G_5^0 / (RT) + \ln a_c \cdots (9)$$

where $(P_{\text{Al}}^{2/3} \times P_{\text{CO}})^0_{\text{Interface}}$ is the product of equilibrium partial pressure of Al(g) and CO at the interface, a_c is the carbon activity of molten steel. Let $P^0_{\text{Interface}} = (P_{\text{Al}}^{2/3} \times P_{\text{CO}})^0_{\text{Interface}}$ below.

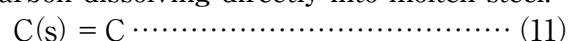
4. 3 Driving force for formation of deteriorated zone

When $P^0_{\text{Interface}}$ is lower than P^0_{Inside} , the condition of $P_{\text{Inside}} < P^0_{\text{Inside}}$ is satisfied, as a result Re.(3) will take place (Fig. 6). In other words, the ratio of P^0_{Inside} to $P^0_{\text{Interface}}$ is the driving force for the formation of the deteriorated zone, sucking Al(g) and CO gases inside the refractory to the molten steel. The magnitude of the driving force is evaluated by using $P^0_{\text{Inside}}/P^0_{\text{Interface}}$ below.

Eq.(10) is obtained from Eqs.(4) and (9).

$$\ln(P^0_{\text{Inside}}/P^0_{\text{Interface}}) = -(\Delta G_3^0 + \Delta G_5^0) / (RT) - \ln a_c \cdots (10)$$

The overall reaction of Res.(3) and (5) is Re.(11), formally the same as the reaction of carbon dissolving directly into molten steel.



$$\Delta G_{11}^0 = \Delta G_3^0 + \Delta G_5^0 \cdots (12)$$

On the other hand,

$$\Delta G_{11}^0 = 17,200 - 14.36T, \text{ J/mol}^{(12)} \cdots (13)$$

where the state of $[\%C] = 1$ is the reference state for molten steel.

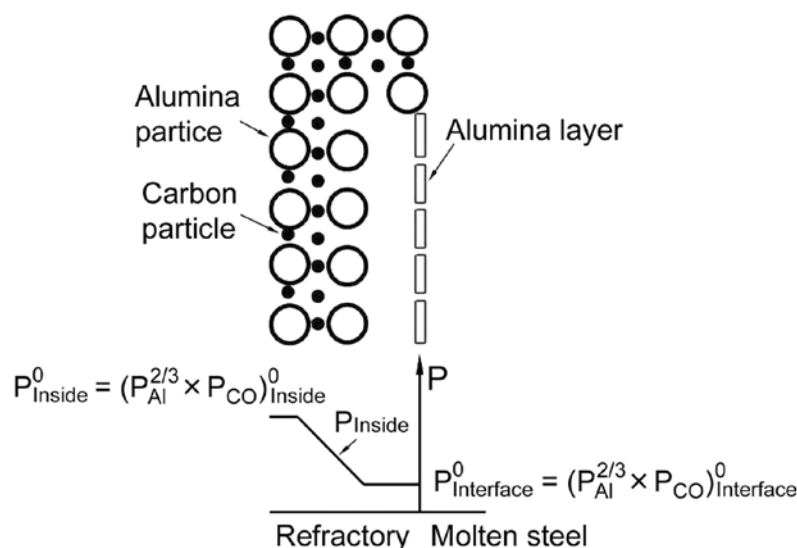


Fig. 6 Schematic diagram illustrating difference in partial pressure of gases between refractory inside and interface with molten steel.

ここで、溶鋼について $[\%C] = 1$ の状態を標準状態としている。

式(10), (12)と(13)より、温度が一定で、駆動力は溶鋼のカーボン活量(a_c)のみに依存し、 a_c の値が小さいほど大きくなることがわかる。カーボン以外の成分は、 a_c の値に影響することを通じて駆動力に影響を与える。

式(10), (12)と(13)から求めた駆動力と a_c の関係をFig. 7に図示する。 a_c の値が約0.01以下では、駆動力の a_c に対する依存性が特に大きいことがわかる。

また、 a_c が同じであれば温度が高くなるにつれて駆動力が大きくなるが、通常の製鋼温度範囲において、温度変化の影響は小さい。例えば、鋼種Aの場合、1600℃での $P_{Inside}^0/P_{Interface}^0$ の値は 9.3×10^2 で、1560℃でのそれ(9.1×10^2)に非常に近い。

溶鉄におけるカーボンに対しての各元素の相互作用助係数¹²⁾を用いると、 a_c の値は鋼種AとCでいずれも 2.0×10^{-3} ($[\%C]$ とほぼ同じ)、鋼種Bでは 4.4×10^{-2} ($[\%C]$ より少し高い)と求められる。

以上のデータを用いて式(10)から求めた各鋼種での $P_{Inside}^0/P_{Interface}^0$ の値もFig. 7に示している。鋼種Aでの駆動力は、鋼種Cでのそれと同じで、鋼種Bの場合より顕著に大きい。

From Eqs.(10), (12) and (13), it can be known that the driving force depends on the carbon activity (a_c) of molten steel, increasing with the decrease of carbon activity when the temperature is constant. Other components besides carbon in molten steel influence the driving force through affecting the carbon activity.

Fig. 7 shows the relation between the driving force and carbon activity, calculated from Eqs.(10), (12) and (13). As can be seen, the dependence of the driving force on the carbon activity is especially large, when a_c is below approximately 0.01.

As a_c is constant, the driving force increases with temperature rise, whereas within the normal range of steelmaking temperature, the effect of temperature variation on the driving force is small. For instance, the value of $P_{Inside}^0/P_{Interface}^0$ is 9.3×10^2 at 1600℃, very close to 9.1×10^2 at 1560℃ in the case of Steel A.

For both Steel A and C, a_c is calculated to be 2.0×10^{-3} , nearly equal to $[\%C]$; for Steel B a_c is 4.4×10^{-2} , a little higher than $[\%C]$, by using the interaction parameters of each element against carbon in the molten iron.¹²⁾

The value of $P_{Inside}^0/P_{Interface}^0$ in each case of the steel grades is plotted also in Fig. 7. The driving force in the case of Steel A is equal to

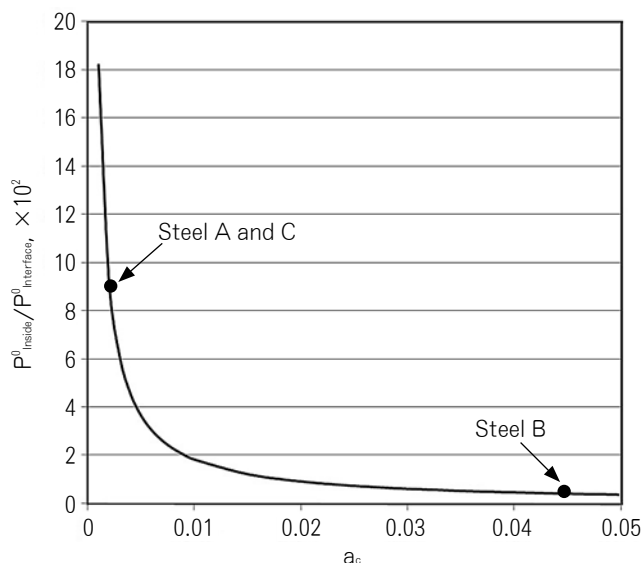


Fig. 7 Relation between driving force ($P^0_{\text{Inside}}/P^0_{\text{Interface}}$) and carbon activity of molten steel (a_c).

後節に述べるように、脆化層の深さはアルミナ表面層の組織形態からも影響を受けると考えられる。鋼種AとBの場合は試料表面層の組織形態が類似しているのに、鋼種Bより鋼種Aの場合での脆化層の深さが大きかったのは、その駆動力の差異によると考えられる。すなわち、鋼種Aの場合の駆動力が顕著に大きく、耐火物内部のAl(g)およびCOは著しく速く溶鋼との界面へ吸引されているものと考えられる。

一方、溶鋼浴面直上の試料の未浸漬部はその温度が溶鋼の温度に近かったものの、その組織はあまり変化しなかった。これは、アルゴン雰囲気と接した未浸漬部の表面で耐火物内の気相とアルゴン雰囲気との拡散が遅く、溶鋼に比べてアルゴン雰囲気の耐火物内部ガスに対する“吸引作用”が顕著に弱かったことを示す。また、このことから、前述した気孔内の初期のアルゴン雰囲気起因する組織脆化は無視できるほど小さいことが裏付けられる。

4. 4 界面に生成するアルミナの形態

鋼種Cの場合、生成したアルミナ表面層は緻密性が高かったため、耐火物内部の気相と溶鋼の接触に対しての遮断効果が大きかったと考えられる。その影響は、Fig. 7に示した駆動力が大きい

that in the case of Steel C, but much larger than that in the case of Steel B.

As described later, the depth of the deteriorated zone should also be influenced by the morphology of the alumina surface layer. For the cases of Steel A and B, the morphology of the alumina surface layer was similar, and thus the difference in the driving force is considered to be the major factor causing the difference in the depth of the deteriorated zone. Namely, Al(g) and CO gases inside the refractory are sucked more quickly into molten steel because of the larger driving force in the case of Steel A.

On the one hand, the microstructure of the non-immersed parts of the refractory specimens near the free surface (meniscus) of molten steel hardly varied, although the temperature was very close to that of molten steel there. This suggests that the diffusion between the Al(g) and CO gases in the non-immersed parts and the argon atmosphere around the specimens was extremely slow, so the “sucking effect” of the argon atmosphere was much weaker than the molten steel in these experiments. This point supports also that the microstructural deterioration due to the argon atmosphere in the pores in the initial stage of heating is negligibly small as mentioned above.

4. 4 Morphology of alumina formed at interface

In the case of Steel C, the alumina surface layer showed a high denseness, so it should have had a large effect on preventing the contact of gases (Al(g) + CO) in the refractory with the molten steel. As a result, the quantity of Al(g) and CO gases that diffuse into the molten steel was low, and thus the deterioration depth was small, although the driving force was large (Fig. 7). Meanwhile, in the case of Steel A and B, the alumina surface layer can be considered to have shown a weak preventing effect since its denseness was low.

The formation of the alumina surface layer with low denseness may be since most of alumina produced by Re.(5) transformed into the acicular alumina, not all into the alumina surface layer, although the total quantity of the

にもかかわらず、 $\text{Al}(\text{g})$ および CO が溶鋼へ拡散する量が少なく、その結果脆化層の深さが小さくなったことに現われていると推定される。これに対して、鋼種AとBでのアルミナ表面層は緻密性が低かったため、遮断効果は小さかったと考えられる。

鋼種AとBでアルミナ表面層の緻密性が低かったのは、生成したアルミナの量が全体的に多かったが、その多くは針状アルミナとなり、アルミナ表面層にはならなかったためと考えられる。鋼種Cの場合では、針状アルミナは生じておらず、生成したアルミナはすべてアルミナ表面層の形成に寄与したため、アルミナ表面層が緻密であったと考えられる。

針状アルミナの形成は、溶鋼中に生じる局所的濃度不均一に由来する可能性があり、次のように推測する。

反応(5)が起これると、生成するアルミナの近傍における溶鋼においてカーボン濃度が高まり、反応(5)は進行しにくくなる。後続する $\text{Al}(\text{g})$ および CO からの $\underline{\text{Al}}$ および $\underline{\text{Q}}$ (反応(6)～(8))は、先に生成したアルミナを起点として、優先的にカーボン濃度の低いところでアルミナを生成させ、針状の組織となる。

一方、鋼種Cの場合は、溶鋼に溶解酸素が数十ppm含まれているので、反応(5)によるカーボンはその酸素に除去され($\underline{\text{C}} + \underline{\text{O}} = \text{CO}(\text{g})$)、生成したアルミナの近傍における溶鋼のカーボン濃度は高くはない。そのため、後続する $\text{Al}(\text{g})$ および CO によるアルミナは先に形成したアルミナの表面層に沿って成長し、針状アルミナを形成しないと考えられる。

溶鋼中での針状アルミナの形成に関する研究は従来なされていないため、本実験での針状アルミナの形成機構(反応経路)についてさらに詳細な検討を行うのは困難である。今後の課題として残される。

一方、鋼種AとBの場合、アルミナ表面層に地金が付着しているが、それは針状アルミナの影響によると考えられる。すなわち、浸漬中に針状アルミナの間に挟まれていた溶鋼は、耐火物試料を引き上げた際に流れ落ちることができず、試料の表

formed alumina was not small in the case of Steel A and B. In the case of Steel C, as no acicular alumina occurred, the formed alumina all contributed to the alumina surface layer, so the alumina surface layer was dense.

The acicular alumina formation may be due to local non-uniformity of distributions of the elements in the molten steel, surmised as follows.

Once Re.(5) takes place, the carbon content of molten steel in the vicinity of the preformed alumina will increase, thus it will become difficult for Re.(5) to further progress. So, the subsequent $\underline{\text{Al}}$ and $\underline{\text{Q}}$ formed by Res.(6)～(8) will produce alumina preferentially on the preformed alumina which is in contact with the areas of the molten steel, where the carbon content is low, and thus the acicular alumina is formed.

In the case of Steel C, molten steel included soluble oxygen of several tens ppm, which removes the carbon from Re.(5) through the reaction, $\underline{\text{C}} + \underline{\text{O}} = \text{CO}(\text{g})$, thereby the carbon content of molten steel in the vicinity of the preformed alumina is not able to increase. Thus, the alumina produced from the subsequent $\text{Al}(\text{g})$ and CO will grow along the surface of the preformed alumina surface layer, do not form acicular alumina.

Previous studies on the formation of acicular alumina in molten steel have never been carried out, it is therefore difficult to give a sufficient discussion on the formation mechanism (reaction routes) of the acicular alumina in these experiment. This is an issue in the future.

In the cases of Steel A and B, the metal skull on the immersed part of the refractories was probably related to the acicular alumina. Specifically, the molten steel being held by the acicular alumina during the immersion could not flow down while the refractory specimen was pulled up, and thus it remained on the specimen.

4. 5 Prevention of microstructural deterioration of alumina-carbon sliding plate

Depending on the above-stated discussion, the degree of microstructural deterioration of alumina-carbon refractories can be organized in accordance with the driving force for reactions

面に残留したと推定される。

4. 5 アルミナ-カーボン質プレートの組織脆化の抑制について

以上より，耐火物の組織脆化の程度は溶鋼と接している状態におけるアルミナとカーボンの反応の駆動力と溶鋼との界面に形成する表面層の形態から整理できた (Table 3)。

極低炭素アルミキルド鋼 (鋼種A) の場合のように耐火物の脆化層が深く，また表面に多量の地金が付着している本実験の結果は，実機で現われている傾向と一致している^{2), 4)}。実機において，地金は上・下プレートの「焼付き」の一因となり，それに伴う剥がれにより摺動面の損傷をさらに助長する。

プレートの組織脆化を抑制するためには，添加物による P_{Inside} の向上，および溶鋼との反応を利用した緻密な表面層形成の促進や針状組織形成の抑制などの対策が考えられる。

5. 結言

プレート用アルミナ-カーボン質耐火物を 3 種類の溶鋼に浸漬する実験を行い，耐火物の組織変化を調べ，組織の脆化に及ぼす鋼種の影響メカニズムについて検討した。

1) いずれの鋼種の場合でも，耐火物浸漬部の表面にアルミナ層が生じており，その層の内側において，元々存在していたカーボンおよび一部のアルミナ粒が消失した脆化層が形成されている。

2) 脆化層の深さは，極低炭素アルミキルド鋼 (鋼種A) の場合で最も深く，次いで低炭素アルミキルド鋼 (鋼種B) および極低炭素シリコンキルド鋼 (鋼種C) の順となった。

3) 鋼種AとBの場合で，アルミナ表面層の緻密性が低く，また溶鋼の方に伸びるように成長した針状のアルミナも生じていた。なお，アルミナ

between alumina and carbon in contact with molten steel and the morphology of the alumina surface layer formed at the refractory-molten steel interface, as summarized in Table 3.

The experimental results in the case of ultralow carbon aluminum-killed steel (Steel A), both a deeper deterioration zone and a lot of metal skull being produced are in agreement with the tendency found in the actual continuous casting.^{2), 4)} The metal skull promotes wear of the sliding surface, since it induces the seizure of the upper-lower plates that may lead to peeling off of the sliding surface.

In order to prevent the microstructural deterioration of alumina-carbon sliding plates, some countermeasures, such as enhancing P_{Inside} by additives, promoting formation of a dense surface layer and hindering the occurrence of the acicular alumina by utilizing refractory-molten steel reaction, can be considered.

5. Conclusion

Laboratory experiments where alumina-carbon refractories for sliding plates were immersed into three kinds of molten steel were conducted. The microstructure variation of the refractories was investigated, and the influence mechanism of steel grade on refractory microstructural deterioration was discussed.

1) For all steel grades, an alumina layer was formed on the surface of the refractory immersed part. A deteriorated zone in which the preexisted carbon and a part of alumina grains had disappeared appeared in the inside of the alumina surface layer.

2) The depth of the deteriorated zone in the case of ultralow carbon aluminum-killed steel (Steel A) was the largest, followed by low carbon aluminum-killed steel (Steel B) and ultralow carbon silicon-killed steel (Steel C).

3) In the cases is of Steel A and B, the denseness of the alumina surface layer was low, and some acicular alumina that seems to grow from the alumina surface layer into the molten steel was also produced. Moreover, a lot of metal skull adhered on the outside of the alumina surface layer (i.e. molten steel side). In the case of Steel C, the alumina surface layer had

Table 3 Summary of influential factors on deterioration

Steel grade	A	B	C
Driving force	Strong	Weak	Strong
Denseness of surface layer	Low	Low	High
Depth of deteriorated zone	Large	Middle	Small

表面層の外側(溶鋼側)には、多量の地金が付着していた。鋼種Cの場合では、表面層の緻密性が高く、また針状アルミナおよび地金付着は見られなかった。

4) 脆化層およびアルミナ表面層の形成について、耐火物内でアルミナとカーボンが Al(g) および CO などのガスを発生する反応を起こし、それらのガスは溶鋼との界面へ拡散し、そこでアルミナを生成させるという機構が考えられる。反応の駆動力は、耐火物内部と耐火物-溶鋼界面における上記ガスの分圧積の比で、溶鋼のカーボン活量が低いほど大きくなる。

5) 耐火物の脆化程度には、その駆動力とアルミナ表面層の形態の両方が影響する。鋼種Aの場合で脆化程度が大きかったのは、鋼中のカーボン活量が小さく、またアルミナ表面層の緻密性が低かったためである。

a high denseness, and neither acicular alumina nor metal skull occurred.

4) The reaction mechanism should be that alumina reacts with carbon to produce gases such as Al(g) and CO inside the refractory and then these gases form the alumina at the refractory-molten steel interface. The driving force for the reactions of alumina with carbon, defined as the ratio of product of partial pressures of the gases inside the refractory to that at refractory-molten steel, increases as carbon activity of molten steel decreases.

5) The depth of the deteriorated zone is influenced by both the driving force and the morphology of the alumina surface layer. The formation of deep deterioration zone is caused by the low carbon activity of the molten steel and the small denseness of the alumina surface layer in the case of Steel A.

References

- 1) T. Sugino, K. Hayamizo and T. Kawamura : Taikabutsu, **44** [5] 263 (1992).
- 2) M. Sakaguchi, S. Miyagawa, K. Aratani and Y. Oguchi : Taikabutsu, **45** [12] 697 (1993).
- 3) S. Sudo, C. Matsumura, T. Watanabe, M. Ogata, T. Yoshida, Y. Koike and K. Takagi : Taikabutsu, **47** [10] 494-498 (1995).
- 4) S. Nitawaki, K. Akamine, T. Harada and M. Harada : Taikabutsu, **49** [12] 687 (1997).
- 5) N. Hamamoto, K. Moriwaki and M. Ogata: Shinagawa Technical Report, **56**, 47 (2013).
- 6) R. Khanna, S. Kongkara, S. Seetharaman and V. Sahajwalla : ISIJ International, **52** [6] 992 (2012).
- 7) M. Wai and S.G. Hutchison : Metall. Trans. B, **121** [2] 406 (1990).
- 8) R. M. Kibby and A. F. Saavedra: Light Met., 263 (1987).
- 9) J. Zhao, W. Lin, A. Yamaguchi, J. Ommyoji and J. Sun : Taikabutsu, **59** [6] 288 (2007).
- 10) The Iron and Steel Institute of Japan, Tekkabinran I-Foundation (Third edition), 82 (1971) [Maruzen].
- 11) Japan Society for Promotion of Science, Recommended Values of Equilibrium Constants for the Reactions in Steelmaking, 38 (1984).
- 12) Ibid., 254.