

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

浸漬ノズルZrO₂-C材質の耐食性評価 方法の検討

Evaluation Method for Corrosion Resistance of
ZrO₂-C Material Used at SEN Slag Line

新 妻 宏 泰

Hiroyasu NIITSUMA

林

Wei LIN

森 脇 宏 治

Koji MORIWAKI

品川技報

浸漬ノズル $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材質の耐食性評価方法の検討

Evaluation Method for Corrosion Resistance of $\text{ZrO}_2\text{-C}$ Material Used at SEN Slag Line

新 妻 宏 泰^{*1}
Hiroyasu NIITSUMA

森 脇 宏 治^{*2}
Koji MORIWAKI

林 煒^{*3}
Wei LIN

要 旨

浸漬ノズルのパウダーライン部に使用されている $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材質の耐食性は、高周波誘導炉で溶鋼とパウダースラグを用いて評価されている。しかし、試験中に鋼中の酸素濃度の増加に起因して鋼中の鉄やその他の成分が酸化し、パウダースラグの組成が容易に変化するため、正確な評価はできなくなるなどの問題がある。そこで、本報告では種々の侵食試験条件を検討し、鋼の代わりに銑鉄を使用する評価方法が適した方法であると判明した。

Abstract

The corrosion resistance of $\text{ZrO}_2\text{-C}$ material used for the powder line of submerged entry nozzles (SEN) was evaluated by high frequency induction furnace method using molten steel and powder slag. However, some phenomena which never occur in steel continuous casting operation made it difficult to evaluate the refractory corrosion resistance with accuracy. For instance, the oxygen concentration of molten steel tends to increase, which causes the oxidation of steel components, followed by changes in powder slag composition during the test. In this work, we investigated influences of several test conditions and found that the evaluation method using pig iron instead of steel is suitable.

1. 緒言

鋼の連続 casting で使用される浸漬ノズルは、 casting モールドパウダースラグと溶鋼の界面レベル（パウダーライン）において局部的に溶損される。この局部溶損は浸漬ノズルの寿命を律速するため、一般にパウダーラインには耐食性に優れる $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材質が適用される。

実機におけるパウダーライン部の $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材質の局部溶損は、2つの状態を繰り返しながら進む

1. Introduction

Submerged entry nozzle (SEN) used for the continuous casting of steel is corroded locally at the interface level between mold powder slag and molten steel (powder line) during the casting. Since the powder line corrosion rate limits SEN durability, $\text{ZrO}_2\text{-C}$ material, which exhibits good corrosion resistance, is generally applied there.

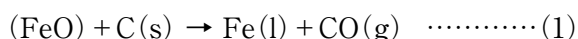
^{*1} 技術研究所 第1研究グループ 主任研究員 Managing Research Engineer, Shaped Refractories R&D Group, Research Center

^{*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 主任研究員 工学博士 Dr. Eng., Managing Research Engineer, Shaped Refractories R&D Group, Research Center

と考えられている^{1),2)}。第1の状態は稼働面において溶鋼に接触した黒鉛が溶解消失し、 ZrO_2 粒子が表面に露出する状態であり、第2は表面に露出した ZrO_2 粒子がパウダースラグに徐々に溶解し、再び黒鉛が表面に露出する状態である。パウダースラグによる ZrO_2 粒子の溶損については、 ZrO_2 粒子のパウダースラグへの単純溶解および安定化 ZrO_2 の脱安定化による微細化・離脱という2つのメカニズムが考えられており、パウダースラグの CaO/SiO_2 等の組成変化により、 ZrO_2 の溶解が助長されたり、 ZrO_2 の脱安定化し易さが大きく影響されたりすることが知られている^{3),4)}。

一方、侵食試験によるパウダーライン部の耐食性評価は、高周波誘導炉を用い、溶鋼の上でモールドパウダーを溶融させて耐火物試料を浸漬した状態で行う方法が一般的である。高周波誘導炉を用いる方法はパウダースラグと溶鋼の界面が耐火物試料に接触する実機と同じ状態を再現できるため耐食性の評価に有効である。しかし、侵食試験後の試料と実機使用後のノズルを詳しく比較すると、起こっている現象は必ずしも一致しない場合がある。例えば、侵食試験後の試料の稼働面には酸化鉄成分が時折認められるが、これは実機使用後ノズルのパウダーライン表面では認められない。これは、高周波誘導炉を用いた試験が実機条件よりも酸化的な条件となっていることを示している。酸化的条件において溶鋼中の $[O]$ 量が増加すると、酸化鉄の生成による ZrO_2 -C中の黒鉛の液相酸化Eq.(1)や、溶鉄中成分の酸化によるパウダースラグ成分の変化により溶損速度が影響を受け、実機と異なる結果となることが起こりうる。

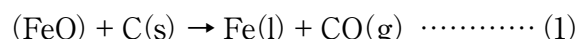


このように、高周波誘導炉を用いて ZrO_2 -Cの耐溶損性を評価する場合、試験時における溶融メタル（以下、溶鋼および溶鉄をすべて溶融メタルと称する）中の $[O]$ の上昇を抑制することはまず必要である。

そこで、試験中の $[O]$ の上昇を抑制でき、かつ適切な評価ができる高周波誘導炉を用いた侵食試験の条件について検討した。

It has been known that the local corrosion of ZrO_2 -C powder line is induced by two alternatively occurring stages^{1),2)}. One stage is that the graphite on ZrO_2 -C surface dissolves into molten steel, and then ZrO_2 grains are exposed at the surface. Another is the corrosion of ZrO_2 grains by powder slag, followed by graphite exposure. There are two mechanisms on the corrosion of ZrO_2 grains by powder slag, i.e., dissolution and separation of ZrO_2 grains into molten slag, the separation resulting from the refinement of ZrO_2 grains due to its destabilization. The dissolution and destabilization of ZrO_2 grains are influenced by powder slag composition such as CaO/SiO_2 ^{3),4)}.

In laboratory, the corrosion resistance of the powder line is generally evaluated by utilizing high frequency induction furnace, which allows the refractory specimen to contact with molten steel-slag interface. However, such corrosion tests cannot reproduce the all phenomena observed in the SEN after commercial applications. For example, iron oxide is occasionally detected from the working surface of tested specimens, whereas not from the used SEN. This means that the atmosphere under the test conditions is more oxidative than actual casting. When the oxygen of molten steel increases under oxidative environment, iron oxide would be formed, which oxidizes graphite in ZrO_2 -C (Eq.(1)).



The corrosion rate might be influenced by changes in powder slag composition due to oxidation of metal components. As a result, the corrosion test may show different results against the commercial applications.

For the above reasons, it is first necessary to inhibit the increase in oxygen content of molten metal (molten steel or iron) for evaluation of ZrO_2 -C corrosion by using high frequency

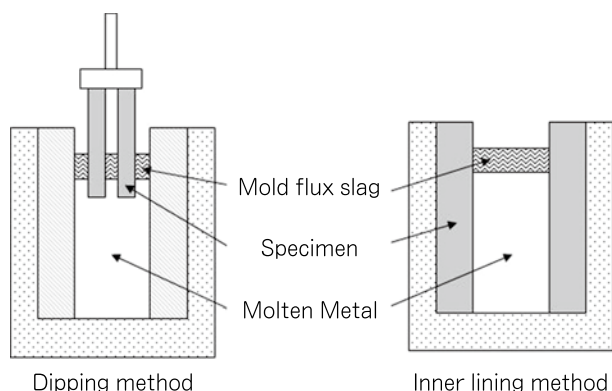
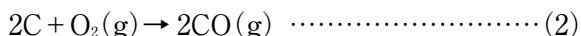


Fig. 1 Schematic illustrations of corrosion test methods employing high frequency induction furnace.

2. 評価方法の考え方

高周波誘導炉を使用した侵食試験には、溶融メタル表面にモールドパウダーを溶融させ耐火物試料を上方から浸漬する浸漬法と、複数の試料を組み合わせてるつぼを作成し、その内側でメタルを溶融する内張り法の2種類があり (Fig. 1), 試料の設置状態が異なる。本研究では両方の方法で実験し、適性を評価することにした。

メタル中の[O]を上昇させる酸素はパウダースラグを通して雰囲気から供給されると考えられるが、ここで[O]の上昇抑制対策として2つの方法を検討した。一方は酸素の供給を断つために実験をアルゴン雰囲気で行う方法であり、他方はメタルとして鋼の代わりに銑鉄を用いる方法である。銑鉄に多量の炭素が含まれるので、銑鉄を用いれば供給された酸素と銑鉄内の炭素が反応してCOガスとして消費され (Eq.(2)), それにより[O]が低く保たれる可能性がある。



上述の考え方にもとづき、浸漬法と内張り法のそれぞれに[O]の上昇抑制対策を実施し、実験結果への影響を評価した。評価は、①溶融メタル中の[O]、②試験後 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 試料の侵食量、③試験後試料の外観状態、④一般的溶損傾向の再現性、に着目して行った。

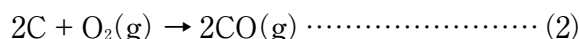
本研究では、まず試料の設置状態 (浸漬法/内

induction furnace method. Based on this idea, we carried out the corrosion tests varying experimental parameters to suit the test conditions.

2. Focus of Evaluation

There are two corrosion test methods by utilizing high frequency induction furnace, each specimen placement being shown in Fig. 1. One is dipping method, where the specimens are immersed into molten metal and slag; another is inner lining method, where the specimens are assembled into a crucible, in which the metal and powder are melted. In this study, the suitability of both methods was evaluated.

To prevent the [O] increase, two technical countermeasures were employed. One is argon introduction into the atmosphere and another is use of pig iron instead of steel. Pig iron contains high carbon, which reacts with oxygen from atmosphere (Eq.(2)), so the oxidation of the other components may be avoided.



According to the above ideas, the two countermeasures to inhibit [O] rise were applied to dipping and inner lining methods. The evaluation was done focusing on ①[O] change of molten metal, ②corrosion degree, ③appearance states of the $\text{ZrO}_2\text{-C}$ specimens tested, and ④reproduction of general corrosion tendency.

In this study, four kinds of corrosion tests were carried out varying the combinations of specimen setting (dipping or inner lining) and [O] rise inhibiting countermeasure (use of pig iron or argon introduction) and then possibly suitable methods were selected focusing on viewpoint ①, ② and ③. Subsequently, corrosion tests were conducted with the selected methods, using refractory specimens with different porosity as well as ZrO_2 content. The results were evaluated according to viewpoint ④.

張り法)と[O]上昇抑制対策(銑鉄使用/アルゴン雰囲気適用)の組み合わせを変えた4種類の侵食試験を行い、上記①～③の視点から評価して適切な方法を選択した。次に、その選択した方法によって、試料の気孔率と ZrO_2 配合量を変化させた侵食試験を行い、④の視点からの評価を行った。

3 試験条件の検討

3.1 試験方法

Table 1に検討した試験条件の組み合わせをまとめる。すなわち、浸漬法(メタル:22kg)と内張り法(メタル:12kg)それぞれの方法に対して2種類の[O]上昇抑制対策を適用する4つの組み合わせとした。耐火物試料には実際のパウダーラインに使用される ZrO_2 -C材質(ZrO_2 量80～85%クラス)を用いた。

メタルには[C]=0.17%の鋼(SS400)と[C]=3%の鋳物用銑鉄を用い、モールドパウダーとしてはTable 2に示す組成のものを使用した。

条件D-Argonの試験は、高周波誘導炉自体を密閉してアルゴンへ置換した。条件I-Argonの場合は、黒鉛製の蓋を用意して内部へアルゴンガスを導入した。

メタルの温度は1600～1650℃の範囲に制御し、密閉の条件D-Argonでの試験を除き、30分ごとにモールドパウダーを交換して合計90分の侵食試験を行った。

実施した[O]上昇抑制対策の効果を検証するために、条件D-Pigと条件I-Argonによる試験後にメタル中の[O]を分析した。各試験後の耐火物試料

3. Investigation of Test Conditions

3.1 Test methods

Table 1 summarizes the four combinations of the experimental parameters. Namely, two countermeasures against [O] increase (use of pig iron and argon introduction) were applied to the both test methods, i.e., dipping method (22kg metal) and inner lining method (12kg metal). ZrO_2 -C specimens with 80–85% of ZrO_2 , which are actually used for the SEN powder line, were used for the tests.

Steel (SS400) of [C] 0.17% and pig iron of [C] 3% for foundry were used, respectively, as the metal. The used powder composition is shown in Table 2.

In the case of D-Argon, the whole high frequency induction furnace was sealed up and atmosphere gas was replaced into argon. In the case of I-Argon, the crucible was covered by a graphite cover, and argon gas was introduced into the furnace.

The molten metal temperature was controlled in the range of 1600–1650℃. Except for the sealed test (D-Argon), the mold powder was exchanged every 30 minutes and the total time of the test was 90 minutes.

To evaluate the effect of the countermeasures against [O] increase, [O] of metals after the tests under D-Pig and I-Argon conditions were analyzed. The refractory specimens after each test were inspected in terms of corrosion degree and difference from the SEN used commercially.

Table 1 Combinations of experimental parameters

Combination I.D.	Specimen Status	Atmosphere	Metal
D-Pig	Dipping	Air	Pig Iron [C]=3%
D-Argon	Dipping	Argon	Steel [C]=0.17%
I-Pig	Inner Lining	Air	Pig Iron [C]=3%
I-Argon	Inner Lining	Argon	Steel [C]=0.17%

Table 2 Chemical composition of mold flux

(mass%)					
Al_2O_3	MgO	Na_2O	F	LiO_2	CaO/SiO_2
5.4	2.7	12.3	10.4	4.6	0.95

に対して侵食量および、実機使用後浸漬ノズルとの違いを評価した。

3. 2 結果

Table 3に評価結果をまとめる。試験後メタルの[O]濃度は、D-Pigの条件で4ppm（分析可能な限界）以下、I-Argonの条件では6ppmであった。これによって、銑鉄の使用およびアルゴン雰囲気適用のいずれの方法でも[O]の上昇は十分抑制できることが確認された。侵食量について、条件D-Argonは侵食量が少なすぎ、耐火物の比較評価には不適であった。また、I-Pigの試験後試料は著しく酸化されており、実機における使用後の状態と異なった。

3. 3 考察

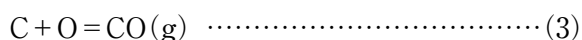
3. 3. 1 試験条件の選定

[O]の上昇抑制について、条件D-Argonでは[O]を測定していないが、I-Argonに比較して密閉度が高い状態であったことから[O]の上昇が抑制されていたと判断できる。また、条件I-Pigの状態はD-Pigと同じであり、I-Pigでも[O]は上昇しなかったと言える。これより、評価項目①に関連して実験中の[O]の上昇抑制は検討したすべての条件で達成されていたと考えられる。

一方、②評価に十分な侵食量の観点から条件D-Argonが、③試験後試料状態の観点から条件I-Pigが不適であり、検討した4種類の組み合わせのなかでは条件D-PigとI-Argonが侵食試験に適切であると結論した。

3. 3. 2 試験中でのCO分圧

本侵食試験において、熔融メタルの近傍における雰囲気中のCO分圧（ P_{CO} ）をメタル中の[O]と[C]の平衡関係から推定した。推定にあたって、[O]は試験後の分析値（D-Pig条件では[O]を4ppmと仮定）、[C]は試験前のメタルの値を用い、パウダースラグの影響は無視できると仮定した。また、[C]が1.0%以下の溶鉄中における反応Eq.(3)の平衡関係を表わすEq.(4)⁵⁾が今回使用した銑鉄[C]（3%）まで外挿して適用できると仮定した。



$$\log(P_{CO}/a_c \cdot a_o) = 1160/T + 2.003 \cdots \cdots \cdots (4)$$

Table 3 Experimental results of each condition

Combination I.D.	[O]	Corrosion Degree	Appearance
D-Pig	$\leq 4\text{ppm}$	Sufficient	Acceptable
D-Argon	—	Insufficient	Acceptable
I-Pig	—	Sufficient	Excessively Oxidized
I-Argon	6ppm	Sufficient	Acceptable

3. 2 Results

The results are summarized in Table 3. The [O] of metals after the tests were below 4ppm (analytical limit) for D-Pig condition and 6ppm for I-Argon condition. These results suggest that the [O] increase in metals were successively suppressed by both techniques, i.e. pig iron use and argon introduction. In terms of the corrosion degree, D-Argon is unsuitable since corrosion of the specimen was too small to evaluate corrosion resistance of refractories. In addition, I-Pig was also unsuitable because of excessive oxidation of the specimen in comparison with the SEN used commercially.

3. 3 Discussion

3. 3. 1 Determination of test conditions

It can be decided that [O] rise was restrained under D-Argon condition since the furnace sealability is higher than that in the case of I-Argon, although the metal after the test did not analyzed. Also, [O] should not increase under I-Pig condition, of which state is similar to D-Pig. Therefore, it is considered that the suppressions of [O] increase in metal has been achieved for all conditions in connection with ①.

However, D-Argon and I-Pig are considered unsuitable according to viewpoint ② and ③, respectively. D-Pig and I-Argon may be suitable for the corrosion test.

その結果、 P_{CO} の値は条件D-PigとI-Argonでそれぞれ0.15atm, 0.05atmであると見積もられた。

3. 3. 3 銑鉄使用の影響

上述のように、銑鉄を使用することでメタル中の[O]上昇を抑制することができた。しかし、実機において浸漬ノズルは[C]の低い溶鋼に接している。そこで、以下ではメタル中の[C]の違いが ZrO_2 -Cの溶損に与える影響について考察する。

前述のとおり、浸漬ノズルのパウダーラインにおける ZrO_2 -C材質の溶損は、モールドパウダーと溶鋼の界面で起こり、モールドパウダースラグへの ZrO_2 粒の溶解とメタルへの黒鉛の溶解が繰り返されて進む。従って、メタルへの黒鉛の溶解について検討すればよい。

溶鉄のC飽和溶解度 ($[\%C]_{sat}$) は、Eq.(5)で示される⁶⁾。

$$[\%C]_{sat} = 1.34 + 2.54 \times 10^{-3}T \dots\dots\dots (5)$$

Eq.(5)より計算される1600℃におけるC飽和溶解度は5.4%である。実験に用いた銑鉄の[C]は3%であることから、黒鉛が溶解可能な量はまだ十分であることがわかる。一般的に、溶鉄の[C]が高い場合でも、溶鉄におけるCの拡散係数は溶融スラグにおける酸化物のそれより顕著に大きく、また溶鉄の粘度は溶融スラグより顕著に低い⁷⁾。このことから、本実験条件で ZrO_2 -C中Cの溶融メタルへの溶解速度は ZrO_2 のパウダースラグへの溶解速度より著しく大きかったと考えられる。

以上によって、メタル中の[C]の違いが試験時の溶損速度に与える影響は考えなくても良いと判断される。

3. 3. 4 試験後試料の状態

条件D-Argonで行った試験では、試料の溶損量が小さく耐食性の比較評価が困難であった。この条件での試験では、高周波誘導炉を密閉して雰囲気アルゴンに置換したため、浸漬中にスラグ入れ替えができなかった。これによって、各試料の溶損量は小さかった。

I-Pigでは、試料に著しい酸化が認められた。内張り法においては耐火物試料をセットした後、大気中で昇温されるため、昇温時に試料が酸化されたと考えられる。

3. 3. 2 Partial pressure of CO during test

The partial pressure of CO (P_{CO}) near the molten metal during the test was estimated, using the analytic values of [O] after the test (as 4ppm for D-Pig) and [C] before the test and neglecting the influence of the powder slag.

Eq.(4) that expresses the equilibrium of reaction (3), effective until 1.0% [C], was applied to the case of pig iron with 3% [C] by extrapolative approximate calculation.

$$\underline{C} + \underline{O} = CO(g) \dots\dots\dots (3)$$

$$\log (P_{CO}/a_c \cdot a_o) = 1160/T + 2.003 \dots\dots\dots (4)$$

As a result of the calculation, 0.15atm and 0.05atm were obtained for D-Pig and I-Argon.

3. 3. 3 Influence of using pig iron

As stated above, [O] rise in the molten metal could be prevented using pig iron instead of steel. However, SEN is in contact with molten steel containing low [C] under actual casting. The influence of [C] on the ZrO_2 -C corrosion will be discussed below.

As mentioned before, the corrosion of ZrO_2 -C powder line proceeds through the repetition of ZrO_2 corrosion into the powder slag and graphite dissolution into molten steel at the molten steel-slag interface. So, we are able to consider only graphite dissolution into molten metal.

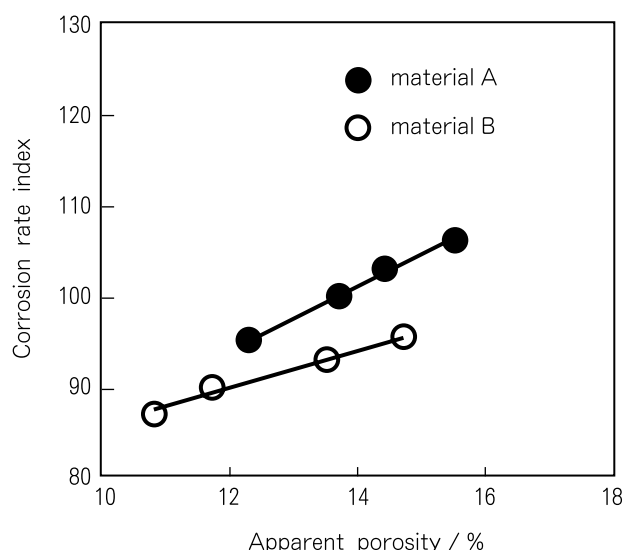
The carbon saturation solubility of molten iron ($[\%C]_{sat}$), represented by Eq.(5)⁶⁾, is calculated to be 5.4% at 1600℃.

$$[\%C]_{sat} = 1.34 + 2.54 \times 10^{-3}T \dots\dots\dots (5)$$

[C] of pig iron is 3%, and thus the amount of graphite dissolvable into molten pig iron is still sufficient. In general, the diffusion coefficient of carbon in molten iron, even if its content is high, is markedly greater than that of oxides in molten slag, and the viscosity of molten iron is much lower than that of molten slag⁷⁾. So, it is considered that the dissolution rate of the graphite in ZrO_2 -C into molten pig iron was extremely greater than that of the ZrO_2 into

Table 4 Properties of ZrO₂-C specimens

Specimen No.		A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3	B-4
Chemical composition / mass%	ZrO ₂	82				86			
	C	14				10			
Apparent porosity / %		12.3	13.7	14.4	15.5	10.8	11.7	13.5	14.7
Bulk density / g·cm ⁻³		3.93	3.90	3.86	3.82	4.15	4.12	4.06	4.02

Fig. 2 Influence of ZrO₂ content and apparent porosity on corrosion rate index under D-Pig condition.

4. ZrO₂-C特性の影響

4.1 試験方法

前述の検討により、条件D-PigとI-Argonが試験方法として適すると結論される。そこで、この2つの条件で、ZrO₂-Cの耐食性はその気孔率の減少またはZrO₂含有量の増加につれて高くなるという経験的事実を再現できるかどうかについて検討した。

Table 4に試料の組成と見掛け気孔率を示す。黒鉛量の多い材質Aと黒鉛量の少ない材質Bにおいて、成形圧を調整して見掛け気孔率を4段階で変化させた合計8種類を条件D-PigとI-Argonによる侵食試験で評価した。試験後、試料を切断して侵食量を測定、溶損速度指数を求めた。また、試験後試料の微構造を観察した。

4.2 結果

条件D-Pigでの各試料の溶損速度指数をFig. 2

the molten slag in our experiments.

Namely, the influence of carbon content in molten metal on the dissolution rate of ZrO₂-C was negligible.

3.3.4 States of specimens after tests

The insufficient corrosion degree of the specimens under D-Argon was explainable by that it is difficult to replace the powder slag during test.

The excessive oxidization of the specimens under I-Pig is considered to have occurred during temperature rising, because the specimens were heated after setting under air in inner lining method.

4. Influence of ZrO₂-C Properties

4.1 Test method

In the above section, it has been concluded that D-Pig and I-Argon may be suitable. It will be confirmed whether tests under D-Pig and I-Argon are able to reproduce the empirical facts that the corrosion resistance of ZrO₂-C increases with decreasing porosity or with increasing ZrO₂ content, i.e., decreasing graphite content below.

The compositions and apparent porosities of the specimens are shown in Table 4. Material A contains larger amount of graphite than material B. Four specimens with different apparent porosities, achieved by adjusting molding pressure, were prepared for each material. After the tests, the specimens were cut and the corrosion depths were measured, followed

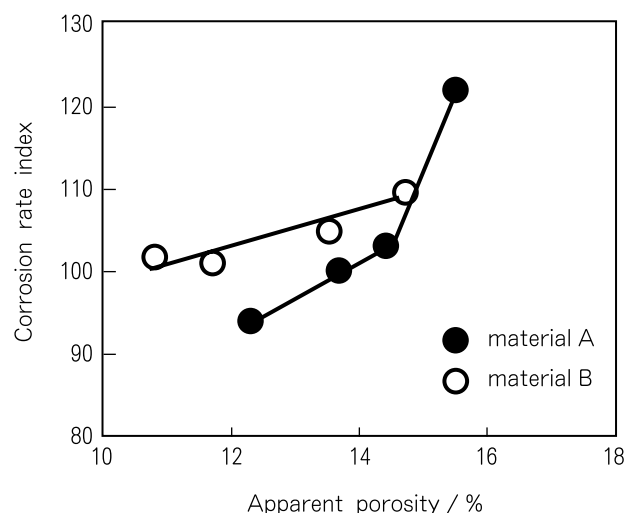


Fig. 3 Influence of ZrO_2 content and apparent porosity on corrosion rate index under I-Argon condition.

に示す。この条件では、見掛気孔率が増加すると耐食性は一次関数的に低下した。また、見掛気孔率がほぼ等しい試料を材質A、B間で比較すると、 ZrO_2 量の多い材質Bの耐食性が良好であった。

条件I-Argonでの侵食試験結果をFig. 3に示す。I-ArgonではD-Pigと同様に見掛気孔率が増加するとともに耐食性の低下が認められたが、材質Aの見掛気孔率が異なる4種類のなかで最も気孔率が高い試料A-4の耐食性が極端に低下した。また、見掛気孔率がほぼ等しい試料を材質A、B間で比較すると、試料A-4を除いて ZrO_2 量の少ない材質Aの耐食性が良好となり、条件D-Pigでの結果と逆転した。

Fig. 4に侵食試験後および実機使用後の ZrO_2 -C材質の微構造を示す。内部組織について、条件D-Pigで試験された(a)が一般的な ZrO_2 -C材質のものに近いのに対して、条件I-Argonで試験された(c)では ZrO_2 粒の周囲における高輝度相とさらにその周囲における空隙の形成が確認された。高輝度相について、別途実施したEPMA分析により炭化ジルコニウム (ZrC) であることが確認された。このような高輝度相はFig. 4(e)に示すように、実機使用後の浸漬ノズルの内孔近傍で観察される場合があるが、パウダーライン部で確認され

by calculation of the corrosion rate index. The microstructures were also analyzed.

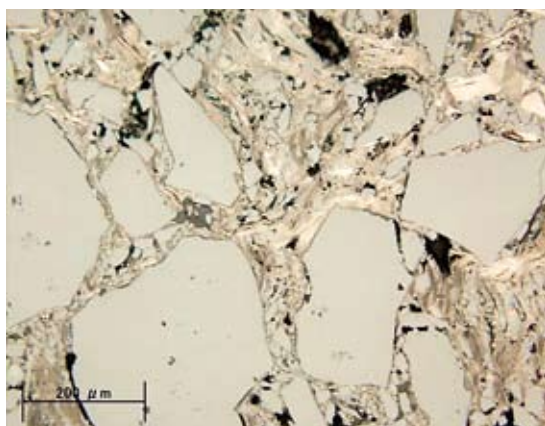
4. 2 Results

Fig. 2 shows the corrosion rate index of the specimens tested under D-Pig condition. In each case of both materials, the corrosion resistances deteriorated linearly as the apparent porosity increased. When the apparent porosities of material A and B were close, the corrosion resistance of material B, including higher amount of ZrO_2 , showed better corrosion resistance than material A.

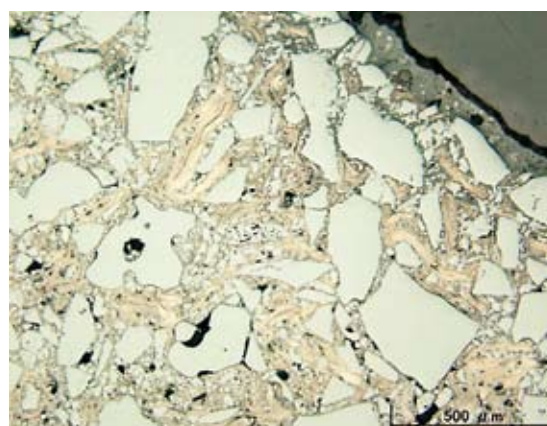
Fig. 3 shows the results under I-Argon. In the case of I-Argon, the corrosion resistance deteriorated with increasing apparent porosity, same as D-Pig, but in the series of material A, specimen A-4 with the largest apparent porosity showed an exceptional corrosion. As the apparent porosities of material A and B were close, the corrosion resistance of material A was superior to that of material B, except for specimen A-4, which is opposite to the results under D-Pig condition.

Fig. 4 shows the microstructures of ZrO_2 -C after the tests and actual applications. Specimen (a) tested under D-Pig exhibited a common microstructure. Whereas, a high brightness phase was formed around the ZrO_2 grains and voids were caused near the high brightness phase in specimen (c) tested under I-Argon. The high brightness phase was confirmed to be zirconium carbide (ZrC) by EPMA analysis. ZrC is sometimes detected in the ZrO_2 -C inner bore of SEN used in actual casting (Fig. 4(e)), but never from the powder line.

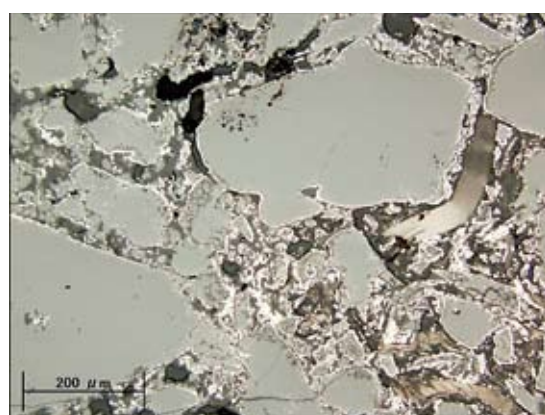
The graphite remained near the surfaces of specimen (b) tested under D-Pig condition, but a deep decarburization and slag-penetration zone was formed on specimen (d) tested under I-Argon. Fig. 4 (f) shows a typical microstructure of ZrO_2 -C used in actual casting, the



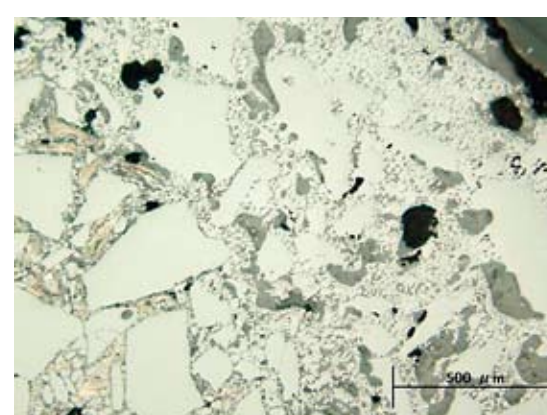
(a) A-4, D-Pig, Inner part



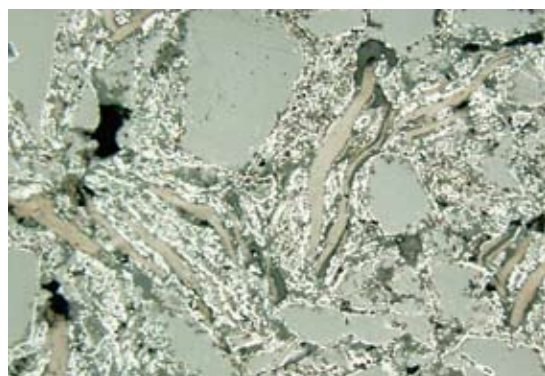
(b) A-1, D-Pig, Working surface



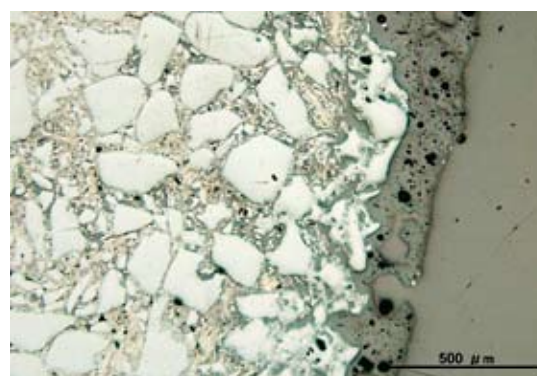
(c) A-4, I-Argon, Inner part



(d) A-1, I-Argon, Working surface



(e) Actually used, In the vicinity of inner bore, Rare case



(f) Actually used, Working surface, Ordinary case

Fig. 4 Comparisons of microstructure of $\text{ZrO}_2\text{-C}$ after corrosion tests and commercial application.

たことはない。

稼働面付近の組織について、条件D-Pigで試験された(b)は稼働面付近まで黒鉛が残存しているのに対し、I-Argonで試験された(d)には比較的厚い脱炭層とスラグの浸入が確認された。Fig. 4(f)は典型的なパウダーラインの使用後の微構造であ

graphite remaining in the vicinity of the working surface, which is the same as specimen (b) tested under D-Pig condition.

4. 3 Discussion

4. 3. 1 ZrC formation

The formation of ZrC in the specimen tested

るが、稼働面付近まで黒鉛が存在し、D-Pigで試験された(b)に近い。

4. 3 考察

4. 3. 1 ZrCの生成

条件I-Argonで試験された試料の内部にはZrCと空隙の生成が認められたが、試験中にEq.(6)に示されるようなZrO₂の還元が生じていたと考えられる。



Eq.(6)より、3molのCから2molのCOが生成することがわかり、空隙の生成はEq.(6)に示される黒鉛の消費で形成されたと考えられる。

Fig. 5に炭素共存下におけるZrO₂とZrCの安定領域を示す。ZrCは試験温度においてCO分圧が0.53atm以下の領域で安定であることから、ZrCの生成が確認された条件I-Argonで試験されたA-4内においてCO分圧(0.05atm)が0.53atmより低く保たれた結果、Eq.(6)が継続して起こったと考えられる。ZrC生成はすべての試料で認められたが、気孔率の大きいA-4では雰囲気の影響が顕著に現れたと考えられる。林ら⁸⁾によると、ZrCは溶鉄との濡れ性が良く、ZrO₂-C材質中にZrCが生成すると、溶鉄は組織中へ浸透しやすくなる。組織内に浸透した溶鉄は、黒鉛を溶解することにより、損傷を助長すると考えられる。

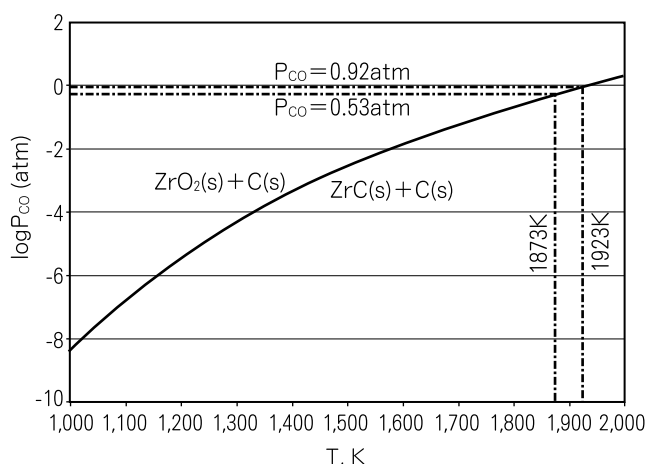


Fig. 5 Stability region of ZrO₂ and ZrC coexisting with carbon.

under I-Argon is believed to be caused by reduction of ZrO₂ by graphite (Eq.(6)).



Eq.(6) indicates that three moles of C is consumed into two moles of CO gas. This graphite consumption led to the voids.

Fig. 5 shows the stability regions of ZrO₂ and ZrC coexisting with carbon. That P_{CO} is lower than 0.53atm is necessary for the continuous reduction of ZrO₂ at the test temperature. ZrC was observed in all test specimens. Especially, it is thought that A-4 which has highest porosity was affected by atmosphere. Lin et., al.⁸⁾ reported that molten iron penetrates ZrO₂-C material including ZrC easily because ZrC is easy to wet by molten iron. The corrosion would be accelerated by graphite dissolution into the penetrated iron.

On the other hand, no ZrC was observed although P_{CO} was estimated to be 0.15 atm under D-pig condition. This could be because the dissolution velocity of CO gas into molten pig iron is slower than that into molten steel and thus it is difficult for the P_{CO} inside ZrO₂-C to decrease. This needs further investigation.

4. 3. 2 Influence of ZrO₂ content on corrosion resistance

The opposite tendency of influence of ZrO₂ content on corrosion resistance between D-Pig and I-Argon can be explained by the difference in temperature distribution in the specimens during the test.

In the dipping method (D-Pig), the temperature distribution of the dipped portion of the specimen was almost even because all the surfaces of the specimen under the powder slag level were heated by molten metal. On the other hand, in the case of the inner lining method (I-Argon), there could be a considerable temperature gradation between the working and the back surface. Since the specimens were

一方、条件D-Pigの場合では、溶銑付近のCO分圧が0.15atmと推定されたが、ZrCの生成は確認されなかった。この原因は特定出来てはいないが、COガスの溶銑への溶解速度が溶鋼への溶解速度より遅いため、ZrO₂-C中のCO分圧が下がりにくかったことが一因と考えられ、今後の検討課題として残されている。

4. 3. 2 耐食性に及ぼすZrO₂含有量の影響

耐食性に及ぼすZrO₂含有量の影響について、条件D-Pigと条件I-Argonでの結果が逆の傾向を示しているが、それは試験中での試料内の温度分布の違いから説明できる。

条件D-Pigは浸漬法であり、試料の先端が溶銑中に浸漬されるため、試料の浸漬部内の温度分布はほぼ均一であると考えられる。一方、試料自体をるつぼとする内張り法の条件I-Argonでは片面加熱となり、炉内側と炉外側の温度差が存在する。試料は炉外側から抜熱されるため、熱伝導率が高く抜熱量が大きくなると、稼働面近辺の温度が低下し溶損量が小さくなると考えられる。ZrO₂-Cの熱伝導率は黒鉛量の増加とともに高くなることから、内張り法で黒鉛量の多い材質Aの溶損量が小さかったのは抜熱量が大きかったためと考えられる。

背面からの抜熱が溶損に与える影響を調査するために、ZrO₂-C試料の背面側を断熱して条件I-Argonで侵食試験を行った。その結果、同じ試料B-2において背面断熱の有無で比較すると、背面断熱ありの試料で溶損量が増大することが確認できた (Fig. 6)。

5. 結言

浸漬ノズルパウダーライン用ZrO₂-C材質の耐食性を評価するうえでは、試験中の溶銑中[O]量の上昇抑制によって、酸化鉄の生成をはじめとする溶銑成分の酸化に起因する溶融スラグの組成変化を抑制した条件で行うこと、およびCOガス分圧を高く保ち、ZrO₂の還元によって生じるCの消費とZrCの生成を抑制することが重要である。実機と結果の合致する高周波誘導炉による侵食試験方法を検討した結果、銑鉄を用いた大気中における

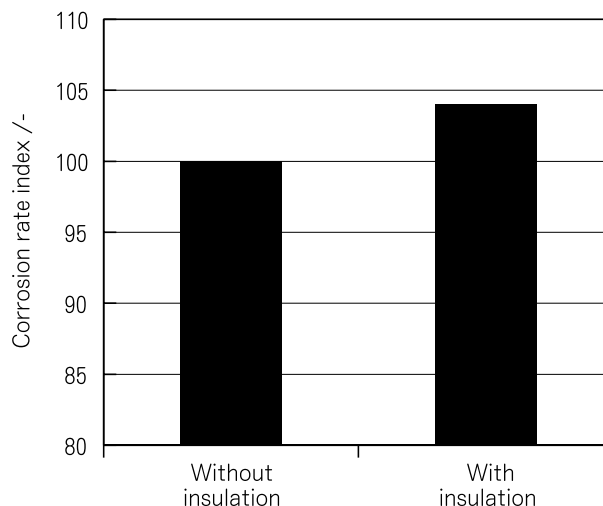


Fig. 6 Corrosion rate index of specimen with or without thermal insulation under I-Argon condition.

cooled from the outside, high heat transfer attributed to high thermal conductivity of the specimen might reduce the corrosion rate.

This assumption was validated by the corrosion test with and without thermal insulation. As can be seen in Fig. 6, the thermally insulated specimen showed larger corrosion rate. It is considered attributable to the higher temperature near the working surface. In general, the thermal conductivity of the ZrO₂-C material increases as the graphite content increases. Based on the discussions, the better corrosion index of material A in I-Argon is attributable to its high thermal conductivity.

5. Conclusion

It is important to inhibit [O] increase in molten metal, which may result in changes in slag composition, and to prevent ZrC formation, which induces molten metal penetration and microstructural deterioration, by maintaining high CO partial pressure, in order to evaluate accurately the corrosion resistance of ZrO₂-C materials for the SEN powder line. As a result of the corrosion tests utilizing a high frequency

浸漬法による試験が実機の条件に近いと結論された。

induction furnace varying the test parameters, it was found that the dipping method using pig iron under air atmosphere is suitable to reproduce the phenomena generated in actual steel continuous casting operation.

References

- 1) K. Mukai, J. M. Toguri, N. M. Stubina and J. Yoshitomi : ISIJ International, 46 (1989), 469.
- 2) K. Mukai, H. Iawasaki, T. Eguchi, S. Iizuka and J. M. Toguri : Taikabutsu, 42 (1990), 710
- 3) K. Ichikawa, O. Nomura, K. Yanagawa and H. Fujiwara : Shinagawa Technical Report, 36 (1993), 109.
- 4) T. Imaoka and Y. Iwamoto : Shinagawa Technical Report, 55 (2012), 21.
- 5) Japan Society for Promotion of Science, Recommended Values of Equilibrium Constants for the Reactions in Steelmaking, 49 (1984).
- 6) The Iron and Steel Institute of Japan, Tekkobinran I·Foundation (Third edition), 82 (1971) [Maruzen].
- 7) The Iron and Steel Institute of Japan, Physical Properties of Molten Iron and Molten Slag, 32-107 (1972).
- 8) W. Lin, S. Uchida, A. Watazu, S. Tsutomu and A. Yamaguchi : Shinagawa Technical Report, 49 (2006), 17.