

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

溶損鋼種に対する高耐用 Al_2O_3 -C質 SVプレートの開発

Development of High Performance Al_2O_3 -C
SV Plate against Strong Corrosiveness
Steel Grade

尾 下 裕 亮

Yusuke OSHITA

松 長 隆 行

Takayuki MATSUNAGA

森 脇 宏 治

Koji MORIWAKI

品川技報

溶損鋼種に対する高耐用 Al_2O_3 -C質SVプレートの開発

Development of High Performance Al_2O_3 -C SV Plate against Strong Corrosiveness Steel Grade

尾 下 裕 亮^{*1}
Yusuke OSHITA

松 長 隆 行^{*2}
Takayuki MATSUNAGA

森 脇 宏 治^{*3}
Koji MORIWAKI

要 旨

連続铸造用のスライドバルブ(SV)プレートには、一般的に Al_2O_3 -C質の焼成品が使用される。酸素濃度が高い鋼種では、特に高い耐食性が求められ、耐食性を向上させる手法として、金属Alの添加が挙げられる。しかし、焼成時に生成する Al_4C_3 や AlN の影響による水和問題があるため、金属Al多量添加の Al_2O_3 -C質SVプレートでは、一般的に不焼成材質が使用される。しかし、不焼成材質は低温域での酸化の問題がある。今回、焼成条件が金属Al多量添加の Al_2O_3 -C質SVプレートの特性に及ぼす影響を調査した。実験結果に基づいて開発した新材質は、同じ金属Al量の不焼成材質より良好な結果が得られた。

Abstract

The slide valve (SV) plates for the continuous casting of molten steel are generically made of burned Al_2O_3 -C materials. In specific, the corrosion resistance is very important when SV plates are used under arduous conditions such as special steel grade casting and so on. While adding Al to SV plate improves corrosion resistance, it deteriorates hydration resistance due to Al_4C_3 and AlN formed during burning. Therefore, high Al content Al_2O_3 -C SV plate is generally unburned. But, oxidation of unburned SV plate at low temperatures frequently occurs. In this study, the effect of low temperature burning on each characteristic of high Al content Al_2O_3 -C SV plate was investigated experimentally. The new material developed on the basis of the experimental results showed high durability compared with the unburned material.

1. 緒言

スライドバルブ（以下SV）プレートは、取鍋からタンディッシュ間やタンディッシュからモールド間で溶鋼の流量制御を主目的として使用されている。SVプレート材質は、一般的に Al_2O_3 -C質の焼成品が使用されている。弱脱酸鋼などの酸素濃度が高い溶損鋼種では、耐食性が特に求められ、

1. Introduction

The slide valve (SV) plate system is used at many steel plants for flow control of molten steel from ladle to tundish or from tundish to mold. SV plate materials used for the continuous casting of molten steel are generically made of Al_2O_3 -C materials. In specific, the corrosion resistance is

*1 技術研究所 第3研究部 第1研究室 研究員 Researcher, Flow Control Refractories R&D Sec., Research Dept. No.3, Research Center

*2 技術研究所 第3研究部 第1研究室 室長 General Manager, Flow Control Refractories R&D Sec., Research Dept. No.3, Research Center

*3 東日本工場 湯本製造部 技術室 室長 General Manager, Technical Section, Yumoto Plant, East Japan Works

SVプレートの耐食性を向上させる手法として、金属Alを添加することが広く知られている。しかし、金属Alを添加すると、耐食性は向上するが、耐消化性や耐スポーリング性が低下する傾向にある。耐消化性の低下は、SVプレートを還元雰囲気中1000℃以上で焼成すると、金属Alが Al_4C_3 や AlN を生成することが影響している。生成した Al_4C_3 や AlN は、大気中の水分と反応し、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ となる過程で膨張するため、使用前の段階で亀裂や崩壊などの不具合が生じる場合がある。そのため、多量の金属Alを使用するSVプレートには不焼成品がよく用いられる。

川崎らは、鋳造時の受熱に伴う添加金属の反応に着目し、耐食性向上を目的に金属を多量添加した不焼成SVプレートを開発した¹⁾。開発品の内孔エッジ部の溶損速度は、ch数の増加に伴い低下し、3ch目以降は横ばいとなり、耐用向上が認められた。川崎らは、この要因として、受熱時の添加金属の反応による組織の緻密化を挙げている。つまり、受熱時の金属反応により組織が緻密化することで、溶損が抑制されていき、この組織の緻密化は3ch目に完了する。この知見に基づくと、耐消化性を確保できる1000℃以下の低温域でSVプレートを焼成することで、予め組織を緻密化しておけば、溶損速度が下限値となる時期を速めることができ、更なる耐食性向上が期待できると考えられる。

一方、不焼成SVプレートでは、摺動面の磨耗損傷が問題となる場合が多い。不焼成SVプレートの結合は硬化した樹脂によるレジンボンドである。カーボンの酸化が始まる500～600℃の低温域では、添加した金属Alは溶融しないため、この温度域では金属Alの酸化防止効果は期待できない。そのため、この温度域ではレジンボンドの酸化が進行するため、強度が低下し、特に摺動面の磨耗損傷が進行する。Fig.1に不焼成SVプレートが摺動面で酸化脆化した例を示す。低温域でプレート外周が酸化した時、摺動面は強度がないため、摺動時に磨耗損傷し、面間に隙間を生じさせ、吸気が生じやすくなる。吸気が生じると、損傷が拡大し、プレートの寿命に影響を与える。この損傷に

very important when SV plates are used under arduous conditions such as special steel grade casting and so on. While adding Al to SV plate improves corrosion resistance, it deteriorates hydration resistance and spalling resistance. If SV plate is burned at over 1000℃, the hydration resistance of the plate is degraded because Al_4C_3 and AlN are formed from Al. Al_4C_3 and AlN form $\text{Al}(\text{OH})_3$ by the reaction with moisture in an air atmosphere. This reaction causes cracking or dusting. Therefore, high Al content Al_2O_3 -C SV plate is generally unburned.

Kawasaki and Adachi have developed unburned high Al content Al_2O_3 -C SV plate to improve corrosion resistance¹⁾. The corrosion rate of the developed material decreased with the increase in casting number by 3 heats, then, it became constant. Kawasaki et al. thought that densification caused by the reaction of metallic additives after heating improved plate performance and the densification would be completed at the third heat. Hence, if SV plate is burned below 1000℃, below which Al_4C_3 is not formed, in order to densify its microstructure in advance, further improvement in corrosion resistance of SV plate will be expected.

On the other hand, abrasion damage at the sliding surface of unburned SV plate frequently occurs. This is considered attributable to the bonding system. The bonding system of unburned SV plate is resin-bonding, which tends to disappear by oxidation. While Al is included as an anti-oxidant, it does not melt at low temperature from 500℃ to 600℃ so that the anti-oxidation effect is not obtained at this range of temperature. Thus, due to the oxidation of the resin-bonding substance, material strength decreases and abrasion damage occurs, especially on the sliding surface. Fig. 1 shows an unburned SV plate which is damaged at sliding surface by oxidation. When oxidation occurs at the surrounding of the plate at low temperature, the strength of the sliding surface

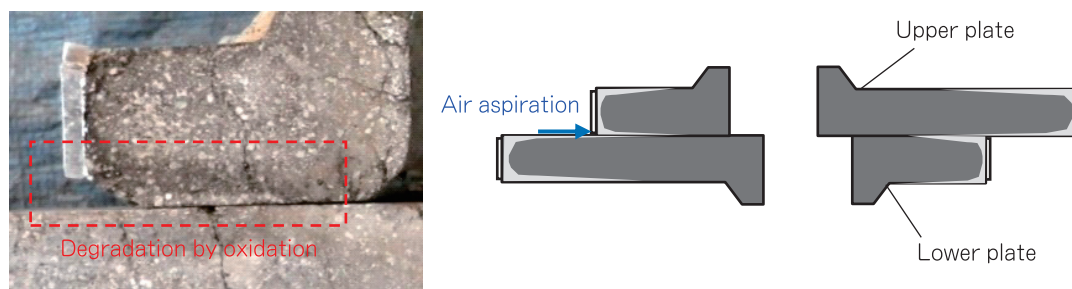


Fig. 1 Degradation by oxidation of unburned SV plate.

についても、低温域でSVプレートを焼成することで改善可能と考えられる。その理由はSVプレートの結合に起因する。低温焼成SVプレートの結合は、焼成時に熔融した金属Alによるメタルボンドである。そのため、500～600℃の低温域でカーボンが酸化しても、メタルボンドが残存するため、強度低下や磨耗損傷の抑制を期待できる。

そこで本研究では、焼成条件が Al_2O_3 -C質SVプレートの各種特性に及ぼす影響を調査した。そして、金属Alを多量添加した低温焼成材質の方が、同じ金属量の不焼成材質よりも耐食性、酸化後の圧縮強度が高いことを確認した。この効果は実機でも認められたため、以下にその内容について報告する。

2. 実験方法

焼成条件の影響を確認するために、金属Alを α mass%添加した不焼成、低温焼成供試料を準備した。Table 1に供試料の品質特性を示す。試料はフェノール樹脂で混練し、一軸プレスで成形後、所定温度で乾燥した。不焼成試料は、この乾燥後試料を用いた。低温焼成試料については、乾燥後に還元雰囲気において、1000℃以下で焼成することで試料を準備し、以下に示す実験に用いた。

2.1 微細組織およびEPMA分析

耐火物の特性は、基本的にその微細組織に由来する。そのため、試料の微細組織を観察することは重要である。本実験では、不焼成材質と低温焼成材質の微細組織を反射顕微鏡で観察した。また、焼成時に添加金属から反応生成物が形成されることがある。反射顕微鏡では、反応生成物を判

定する。Therefore, abrasion damage occurs in accordance with sliding movement and a gap develops between the plates. If the gap between the plates causes air aspiration, the damage will be promoted. According to the context, it is considered that burning the SV plate at low temperature solves this problem because the bonding system of the SV plate burned at low temperature is metal-bonding formed from the molten Al during burning and the metal-bonding can remain even if the material is oxidized.

In this study, therefore, the effect of low temperature burning on each characteristic of high Al content Al_2O_3 -C SV plate was investigated experimentally. The material burned at low temperature had excellent corrosion resistance and compressive strength after oxidation at 600℃ compared with the unburned material. The material burned at low temperature showed high durability compared with the unburned material in the actual casting test as well. The details of these results will be reported.

2. Experimental Method

Test samples with different burning conditions were made to evaluate the effect of low temperature burning. The test samples contained α mass% of Al. The typical properties of the test samples are shown in Table 1. The raw materials were mixed with phenol resin and pressed using a uniaxial press machine. Then, the green bodies were dried at a predetermined temperature. The dried samples were used as

Table 1 Properties of each sample

Sample		No.1	No.2
Heating treatment		Unburned	Burned at low temperature
Apparent porosity / %		4.0	8.0
Bulk density / g·cm ⁻³		3.24	3.22
Apparent density / g·cm ⁻³		3.39	3.51
Compressive strength / MPa		90	110
Chemical composition / mass%	Al ₂ O ₃	84	
	SiO ₂	1	
	ZrO	1	
	C	4	
	Metal	α	

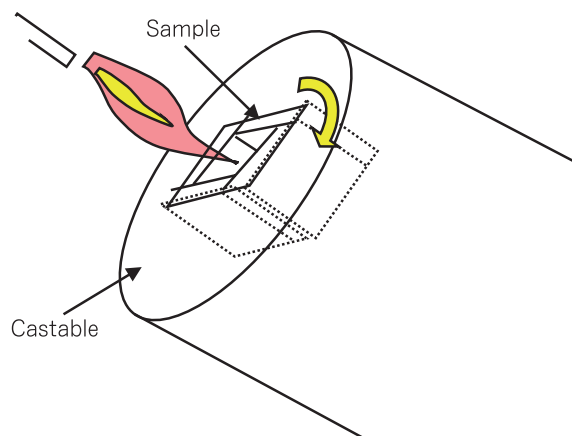


Fig. 2 Schematic of corrosion test.

別することが困難である場合もあるため、本実験ではEPMA分析にて、それを確認した。

2. 2 侵食試験

焼成条件がAl₂O₃-C質SVプレートの耐食性に及ぼす影響を調査するために、侵食試験を行った。試験はAl₂O₃ : CaO : FeO = 35 : 35 : 30に調整した合成スラグを準備し、1650℃、4時間の条件で回転坩堝法により実施した。試験の概略図をFig.2に示す。回転坩堝法では、試料で坩堝を組み、その周囲をキャストブルで施工し、試験時は坩堝内をバーナーで加熱してスラグを溶かし、施工体を回転させることで、試料を侵食させている。試験後試料を切断し、上端から5mm間隔で溶損量を

unburned material.

Another dried sample was burned in an inert gas atmosphere at temperature lower than 1000℃. The burned sample was used as the material burned at low temperature. These samples were used for the following experiments.

2. 1 Microstructure and EPMA

The characteristics of the refractories are derived from the microstructure. Therefore, it is important to observe the microstructure. The microstructure of the sample was observed by reflecting microscope. However, since determination of compounds formed as a result of chemical reaction during burning is sometimes difficult, EPMA observation was also performed.

2. 2 Corrosion test

A corrosion test was carried out investigate the effect of burning conditions on the corrosion resistance of Al₂O₃-C SV plate. Slag with 35mass% Al₂O₃, 35mass% CaO and 30mass% FeO content was prepared. The corrosion test was carried out by rotary crucible method at 1650℃ for 4 hours. Fig.2 shows a schematic illustration of the corrosion test. The crucible was assembled with test samples and castable that was cast around the crucible by rotary crucible method. The slag was melted by heating with a burner, when the corrosion test was carried out. The assembled crucible was rotated and test samples were corroded. The tested samples were cut and the volume of corrosion was measured at 5mm intervals from the top. The average of the volume of corrosion and corrosion index was calculated.

2. 3 Hydration test

If the material has low hydration resistance, the properties of the material deteriorate before use or at intermittent time. Therefore, to evaluate the hydration resistance before use and at intermittent times is also important. The hydration test was carried out for specimens before and after reheating in order

測定後、平均値を算出し、溶損指数を算出した。

2. 3 消化試験

耐消化性が低いと、使用前や間欠使用時に品質が劣化し、トラブルにつながることもある。そのため、使用前と間欠使用時の耐消化性を評価することも重要である。本実験では、使用前と間欠使用時を想定し、再加熱前後の2条件で試験を実施した。再加熱後の試料はAr雰囲気で1550℃、1時間加熱することで作製した。耐消化性の評価について、再加熱前の試料は、オートクレーブにて154℃、0.51MPa、水蒸気雰囲気 conditions で3時間保持した後、乾燥させ、試験前後での重量変化率を測定することで評価した。一方、再加熱後の試料は、高温高湿槽にて80℃、湿度80%の条件で3時間保持した後、乾燥させ、試験前後の重量変化率を測定することで評価した。再加熱後の試料は、消化の原因となる Al_4C_3 を多量に含んでいる可能性が考えられる。そのため、再加熱後の試料の評価は大気圧下の条件で実施した。

2. 4 スポーリング試験

使用中に亀裂が発生すると、吸気溶損するなど損傷が拡大する可能性がある。そのため、材料の耐スポール性を評価することも重要である。本試験は、雰囲気調整可能な小型脆化炉を用いて実施した。この脆化炉は、上段に高温室、下段に低温室があり、試料を乗せた炉床が2室間を昇降移動することで、試料を急加熱、急冷却することができる。試験は N_2 雰囲気高温室1400℃×30分、低温室400℃×30分のサイクルで試料を4往復させた。試験後試料を切断し、試料内部の亀裂状況を比較した。

2. 5 酸化試験

500～600℃程度の低温域では、酸化により結合が消滅または変化することで、材料強度が変化し、プレートを摺動させた際に磨耗損傷が進む。この損傷への耐性を評価するために、酸化厚みと酸化後の圧縮強度を評価した。材料の酸化は、回転炉床電気炉を用いて、5℃/minで600℃まで昇温し、3時間大気雰囲気試料を加熱することで行った。加熱後試料を切断し、上面5mm間隔で厚みを測定し、その平均値を算出した。酸化厚み

to simulate the hydration before use and the hydration between castings (intermittent time). The reheated sample was obtained by heating in an Ar atmosphere at 1550℃ for 1 hour. Before reheating the sample was weighed and hydrated at 154℃ at 0.51 MPa in a water vapor atmosphere for 3 hours followed by drying and weight change measurement. The reheated sample was hydrated at 80℃ in 80% humidity atmosphere for 3 hours, which is a milder condition compared to the non-reheated specimens since poorer hydration resistance was expected for the Al_4C_3 -containing reheated specimens. Subsequent procedure was identical to the evaluation of the non-reheated specimens.

2. 4 Spalling test

If the plate cracks, further deterioration in plate damage due to air suction is expectable. Therefore, evaluating the spalling resistance is also important. The Spalling test was carried out with an atmosphere-controllable double room electric furnace of which two rooms were stacked vertically. Temperatures of the rooms could be controlled individually and the furnace hearth could be reciprocated between two rooms so as to inflict a thermal shock on the specimens. The test was carried out in a N_2 atmosphere. The sample was put through four reciprocation cycles alternating between the high temperature 1400℃ room for 30 minutes and low temperature 400℃ room for 30 minutes. The post-evaluation samples were cut and the crack statuses were observed.

2. 5 Oxidation test

If the material is oxidized at low temperature between 500℃ and 600℃, the strength of the material is decreased according to disappearance and/or modification of bonding, resulting in promotion of abrasion damage at the sliding surface. Hence, the oxidation depth and the compressive strength after oxidation were measured to evaluate the resistance of this damage. The sample was oxidized at 600℃ for

を算出後、試料の圧縮強度を測定した。

3. 実験結果

3.1 微細組織観察およびEPMA分析

Fig.3に微細組織写真を示す。不焼成材質と低温焼成材質とで微細組織に明確な差は認められなかった。Fig.4に金属AlのEPMA分析結果を示す。焼成時に金属Alから形成される反応生成物として、 Al_4C_3 、 AlN 、 Al_2O_3 が挙げられる。本実験では、これら反応生成物に着目してEPMA分析を行った。両試料中の金属Alに Al_4C_3 由来のカーボン[C]成分は検出されなかった。 AlN 由来の窒素[N]成分は、不焼成材質で0.2mass%、低温焼成材質で1.0mass%認められ、低温焼成材質にはわずか

3 hours in air atmosphere. The post-oxidized sample was cut and the oxidation depth was measured at 5mm intervals from the top. An average of the oxidation depth was calculated. Then, the compressive strength after oxidation was measured.

3. Result

3.1 Microstructure and EPMA

Fig.3 shows the microstructures of the samples. The microstructure of the material burned at low temperature is similar to that of the unburned material. Fig.4 shows EPMA results. Validation of the formation of Al_4C_3 ,

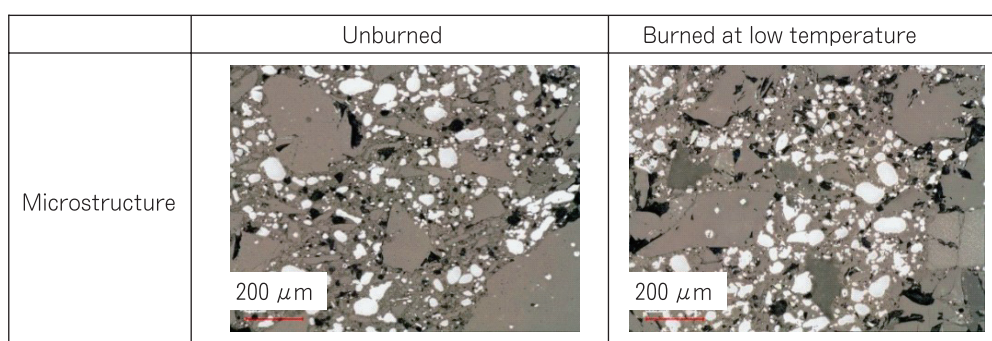


Fig. 3 Microstructure of each sample.

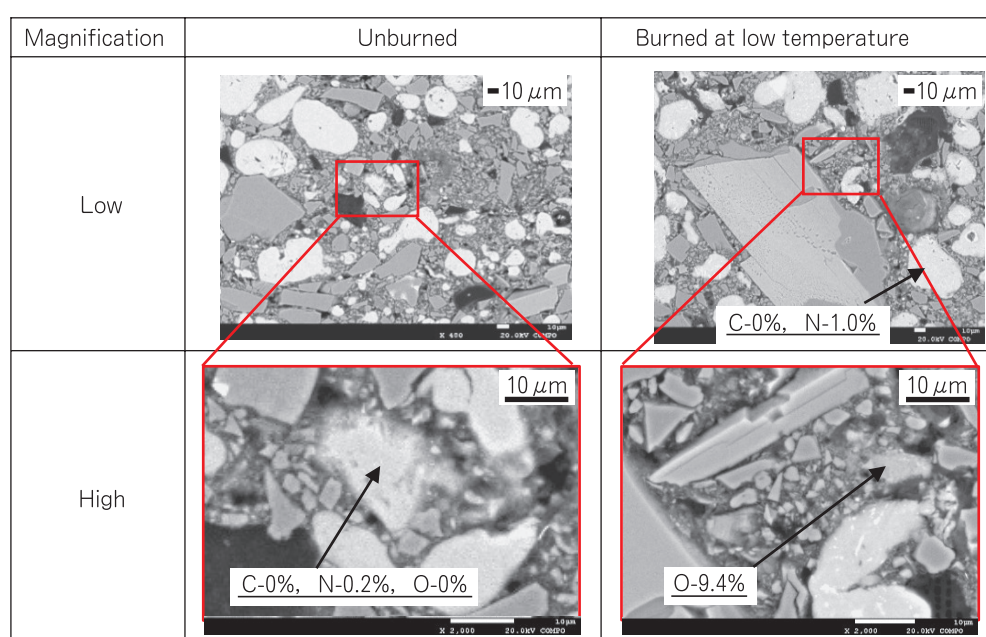


Fig. 4 EPMA results of each sample.

にAlNが生成していることを確認した。Al₂O₃由来の酸素[O]成分は不焼成材質で0mass%、低温焼成材質で9.4mass%認められ、低温焼成材質にはAl₂O₃も生成していることを確認した。

3. 2 侵食試験

Fig.5に算出した溶損指数を示す。溶損指数が小さいほど耐食性が良いことを示す。不焼成材質と低温焼成材質を比較すると、低温焼成材質の方が約3割良好な結果が得られた。

3. 3 消化試験

Fig.6に消化試験後の試料の外観を示す。消化試験後の試料は、何れも粉化しておらず、亀裂も認められなかった。Fig.7に消化試験による各試料の重量変化率を示す。不焼成材質と低温焼成材質を比較すると、再加熱前の試料では低温焼成材質の

AlN and Al₂O₃ from Al during burning was attempted. While the C derived from Al₄C₃ was not recognized in either sample, N derived from AlN was recognized in both samples. There was 0.2% of N in the unburned material and 1.0% in the material burned at low temperature. A little AlN was formed in the material burned at low temperature. Although O derived from Al₂O₃ was not recognized in the unburned material, 9.4% of O was recognized in the material burned at low temperature. Thus, it was confirmed that Al₂O₃ was also formed in the material burned at low temperature.

3. 2 Corrosion test

Fig.5 shows the corrosion index. A smaller corrosion index indicates that the corrosion

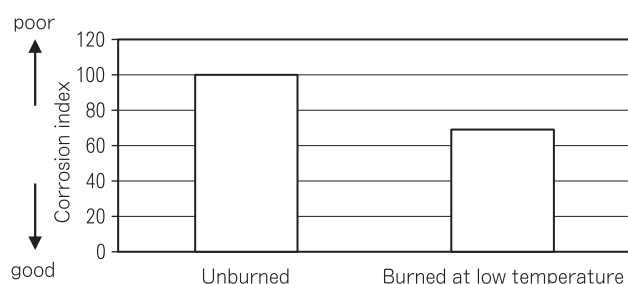


Fig. 5 Corrosion resistance of each sample.

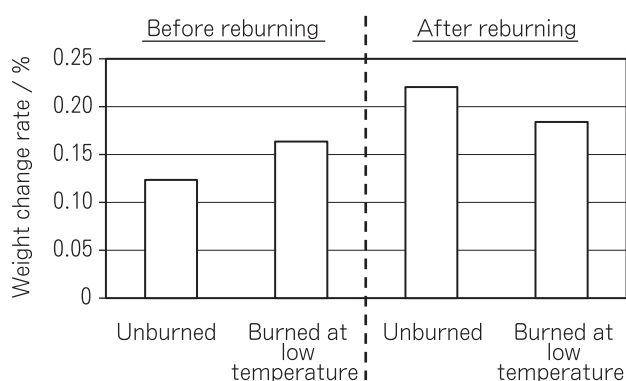


Fig. 7 Weight change rate by hydration resistance test.

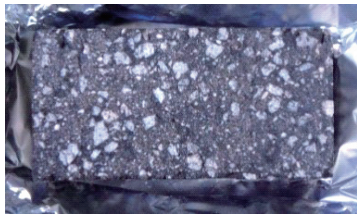
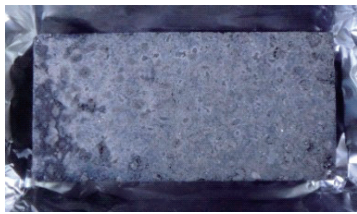
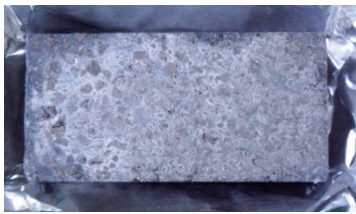
	Unburned	Burned at low temperature
Before reburning		
After reburning		

Fig. 6 Each sample after hydration resistance test.

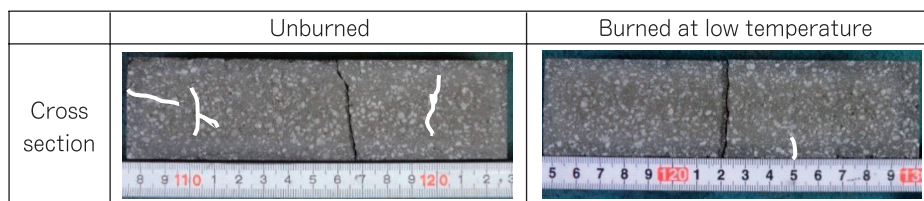


Fig. 8 Cross section after spalling test of each sample.

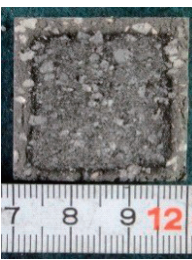
	Unburned	Burned at low temperature
Cross section		
Oxidation depth / mm	2.6	2.9
Compressive strength after oxidation / MPa	57	73

Fig. 9 Oxidation depth and compressive strength after oxidation of each sample.

方が大きい重量変化を示したが、再加熱後の試料では、それが逆転した。

3. 4 スポーリング試験

Fig.8にスポーリング試験後試料の切断面写真を示す。図中の白線が試験により発生した亀裂を表す。不焼成材質と低温焼成材質を比較すると、低温焼成材質の方がやや亀裂が少なかった。

3. 5 酸化試験

Fig.9に酸化試験結果を示す。不焼成材質と低温焼成材質を比較すると、酸化厚みには差はほとんど認められないが、酸化後の圧縮強度は低温焼成材質の方が高かった。

4. 考察

4. 1 耐食性

金属Alを多量添加した低温焼成材質の耐食性が、同じ金属Al量を添加した不焼成材質と比較し

resistance is higher. The material burned at low temperature had excellent corrosion resistance compared with the unburned material.

3. 3 Hydration test

Fig.6 shows the appearance of the samples after the hydration test. The samples after hydration test did not crumble and crack. Fig. 7 shows the weight change rate of the samples by hydration test. The material burned at low temperature had a higher weight change rate before reheating compared with the unburned material before reheating. But after reheating the samples showed an inverse tendency.

3. 4 Spalling test

Fig.8 shows a cross section of the samples after the spalling test. The white lines indicate cracks. There are fewer cracks in the material burned at low temperature than in the unburned material.

3. 5 Oxidation test

Fig.9 shows the result of the oxidation test. While the oxidation depth of the material burned at low temperature is similar to that of the unburned material, the material burned at low temperature had excellent compressive strength after oxidation compared with the unburned material.

4. Discussion

4. 1 Corrosion resistance

In terms of high Al content $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ material, the material burned at low temperature had excellent corrosion resistance compared with the unburned material. This result is discussed as follows.

て良好な結果が得られた。この点について、以下に考察した。

Table 1より、低温焼成材質は不焼成材質より見掛け気孔率が高かった。樹脂の揮発分が除去された影響なども考えられるが、この結果から低温焼成により組織を緻密化できた可能性は低いと考えられる。一方、一般的に見掛け気孔率の増加に伴い、かさ比重は低下するが、低温焼成材質のかさ比重は、不焼成材質とほぼ同等であった。この結果は、低温焼成時に高比重の化合物が生成したことを示唆する。Fig.4のEPMA分析結果から、低温焼成材質には金属AlからAlNと Al_2O_3 が生成していることを確認した。一方、不焼成材質には、これら化合物の生成は認められなかった。つまり、低温焼成時に生成した高比重の化合物は、AlNと Al_2O_3 である。

不焼成材質も侵食試験時の受熱により同様にAlNと Al_2O_3 が生成すると考えられるが、川崎ら及び山口の報告では、受熱を経るごとに金属AlがAl系炭化物、窒化物から最終的に Al_2O_3 へ変化し、それに伴い高強度化が促進されると示している^{1,2)}。これは金属Alの反応には時間を有することを示唆している。よって、今回低温焼成材質の方が不焼成材質より耐食性が優れたのは、低温焼成することで予め金属AlからAlNと Al_2O_3 を生成させることができたために、その効果がより速く効果的に発揮されたためではないかと考えられる。

4. 2 耐消化性

不焼成材質と低温焼成材質の消化試験後の重量変化率を比較すると、再加熱前の試料では低温焼成材質の方が大きい重量変化を示したが、再加熱後の試料では、それが逆転する結果が得られた。

再加熱前について、低温焼成材質ではFig.4のEPMA分析より、耐消化性に大きく影響するAlNがわずかに検出されたが、 Al_4C_3 は検出されなかった。低温焼成時に Al_4C_3 が熱力学的に生成しうるかを検証した結果、Alから Al_4C_3 が生成する反応式の自由エネルギーは、低温焼成温度で $\Delta G = -1.628 \times 10^{-5} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) < 0$ となるため、熱力学的には生成しうる。

The material burned at low temperature had higher apparent porosity compared with the unburned material. It is considered that the main factor of this result is vaporization of phenol resin binder. Densification by burning at low temperature was unexpected. On the other hand, the bulk density generically decreases with an increasing apparent porosity. In this study, however, the bulk density of the material burned at low temperature is similar to that of the unburned material. This indicates that high density compounds were formed during burning at low temperature. AlN and Al_2O_3 were formed from Al in the material burned at low temperature. These compounds were not formed in the unburned material. Therefore, high density compounds formed during burning at low temperature are AlN and Al_2O_3 .

These compounds are considered to have been formed during the corrosion test in the unburned material, too. Kawasaki et al. and Yamaguchi showed that the strength of the material increases as heating progresses^{1,2)}. This indicates that a certain time duration is required for a sufficient reaction of Al. AlN and Al_2O_3 were formed from Al during burning in advance on the material burned at low temperature, and the effect of these compounds was effectively exerted. Therefore, the material burned at low temperature had excellent corrosion resistance.

4. 2 Hydration resistance

The material burned at low temperature showed a higher weight change rate before reheating compared with the unburned material before reheating. However, after reheating the samples showed inverse tendency.

Although AlN, which influences hydration resistance, was barely recognized, Al_4C_3 was not detected. According to the thermodynamic calculation, it was verified that Al_4C_3 can be formed during burning at low temperature. The Gibbs free energy of reaction that forms



つまり、低温焼成材質では、AlNと Al_4C_3 が焼成時にわずかに生成したため、不焼成材質より重量変化率が大きくなったと考えられる。再加熱後について、低温焼成材質では、 Al_4C_3 から生成され、 Al_4C_3 より吸湿しにくい $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が不焼成材質より多く生成したため、不焼成材質より重量変化率が小さくなったと考えられる。

4. 3 耐酸化性

低温焼成材質の方が酸化後の圧縮強度が高い結果が得られた。これについては、当初の推定通り、不焼成材質と低温焼成材質の結合の差が結果に反映されたと考えられる。不焼成材質の結合はレジンボンドであり、 600°C では金属Alの酸化防止効果が発現されず、レジンボンドの酸化による消失が進み、圧縮強度が低温焼成材質より低くなったと考えられる。一方、低温焼成材質の結合は、焼成時に熔融したAlによるメタルボンドおよびAlから生成した Al_4C_3 、AlN、 Al_2O_3 であり、酸化が進んでも、これら結合は残存するため、圧縮強度が不焼成材質より高くなったと考えられる。

5. 実機試験結果

金属Al多量添加の低温焼成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 材質を取鍋用プレートとして実機使用した。鑄造鋼種は酸素濃度が約60ppmの溶損鋼種である。使用後品の孔径拡大をFig.10に、写真をFig.11に示す。孔径拡大

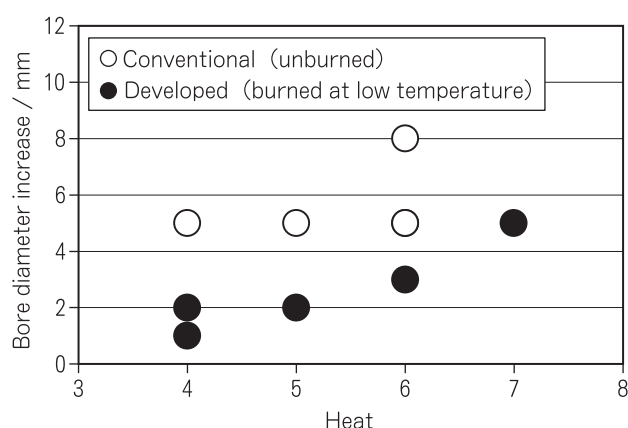
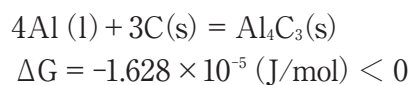


Fig. 10 Bore diameter increase of SV plate after used.

Al_4C_3 from Al at low temperature is negative as shown below. Therefore, it is possible that Al_4C_3 is formed during burning at low temperature.



Thus, it is assumed that minute amount of AlN and Al_4C_3 were formed during burning. The material burned at low temperature had low weight change rate after reheating, because much hydration-resistant $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ was formed from Al_4C_3 .

4. 3 Oxidation resistance

The material burned at low temperature had excellent compressive strength after oxidation compared with the unburned material. This is considered to be the result of the difference in the bonding system between the low temperature unburned and burned materials. The bonding system of the unburned material was resin-bonding. Hence, the anti-oxidation effect by Al was not obtained at 600°C , and resin-bonding oxidation took place. Therefore, the compressive strength after oxidation of the unburned material was lower than that of the material burned at low temperature. On the other hand, the bonding system of the material burned at low temperature is the metal-bonding, Al_4C_3 , AlN and Al_2O_3 formed during burning. This bonding system can remain even if the material is oxidized. Therefore, the compressive strength after oxidation of the material burned at low temperature was higher than that of the unburned material.

5. Result of The Actual Casting Test

The high Al content $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ material burned at low temperature was tested as steel ladle plate. The cast steel was strong corrosiveness steel grade which contained approximately 60ppm oxygen. Figs. 10 and 11 show the bore diameter increase and the appearance of the SV plate after use, respectively. The bore diameter

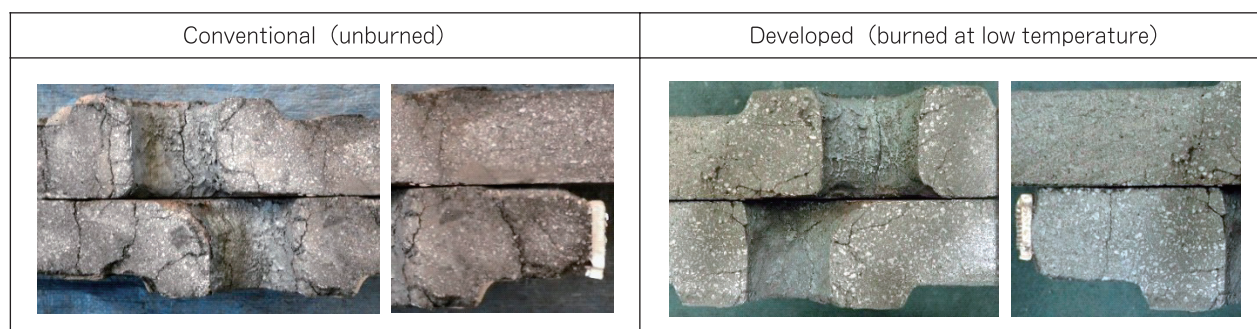


Fig. 11 Cross section of SV plate after used.

は、使用後品の孔径を測定し、原寸との差を計算することで算出した。なお、Fig.10に示す孔径拡大は、上下プレートの平均値を用いている。Fig.10より、低温焼成の開発品は、不焼成の従来品より孔径拡大が低下した。これは耐食性向上の効果と考えられる。Fig.11より、低温焼成の開発品は、不焼成の従来品より外周酸化後の磨耗損傷も軽減された。また、低温焼成の開発品は、不焼成の従来品より亀裂も少なかった。その結果、不焼成の従来品では最大6ch使用であった耐用を7chに伸ばすことができた。

6. まとめ

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質SVプレートについて、焼成条件が各種特性に及ぼす影響を調査した。金属Al多量添加の低温焼成品は同じ金属量の不焼成品よりも耐食性、酸化後の圧縮強度が向上した。実機使用でも、この低温焼成品は過去テスト品の不焼成品と比較して、孔径拡大及び外周側の酸化後の磨耗損傷が低減され、耐用を1ch伸ばすことができた。

increase was evaluated by calculating the difference in the bore diameter between before and after use. The bore diameter increase of Fig. 10 is the average of the upper and lower plates. The developed plate burned at low temperature had less bore diameter increase compared with the unburned conventional plate. This result was derived from improved corrosion resistance. The abrasion damage at the sliding surface after oxidation of the developed plate was also improved. There were fewer cracks in the developed plate than in the conventional plate. As a result, the developed plate burned at low temperature showed higher durability compared with the unburned conventional plate.

6. Conclusion

The effect of the burning condition on each characteristic of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ SV plate was investigated. The material burned at low temperature had excellent corrosion resistance and compressive strength after oxidation compared with the unburned material. The material burned at low temperature showed higher durability than the unburned material in the actual casting test.

References

- 1) Y. Kawasaki and S. Adachi : Shinagawa Technical Report, [54] 97-106 (2011).
- 2) A. Yamaguchi : Inorganic Materials, 4 85-92 (1997).