

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

浸漬ノズル用CaO-ZrO₂-C材料における ZrC生成反応抑制の検討

Inhibition of ZrC Formation Reaction in CaO-ZrO₂-C Material for Submerged Entry Nozzles

林 煒
Wei LIN

松 長 隆 行
Takayuki MATSUNAGA

三 浦 宏 伸
Hironobu MIURA

堀 内 俊 男
Toshio HORIUCHI



浸漬ノズル用CaO-ZrO₂-C材料におけるZrC生成反応抑制の検討Inhibition of ZrC Formation Reaction in CaO-ZrO₂-C Material for Submerged Entry Nozzles

林 煒^{*1} 三 浦 宏 伸^{*2}
Wei LIN Hironobu MIURA
松 長 隆 行^{*3} 堀 内 俊 男^{*4}
Takayuki MATSUNAGA Toshio HORIUCHI

要 旨

実機使用において浸漬ノズルのCaO-ZrO₂-C (CZ-C) 内管材質には異常損傷が生じ、顕微鏡による組織観察では多量のZrC生成、顕著な組織脆化が認められる場合がある。CO分圧の低い場合でもZrC生成反応を抑制できる条件を見出す必要があると考え、Al₂O₃、MgO成分添加の影響を検討した。Ar雰囲気中加熱試験では、従来のCZ-C材質に比べてSpinel (5 %) 添加試料、特に (Spinel+Al₂O₃) (各5 %) 添加試料はZrC生成量が顕著に小さかった。EPMA分析により、従来のCZ-C材質はCZ粒の間にZrCが孤立して存在する組織を呈したが、前述の両試料ではAl₂O₃-CaO系の低融点相が生成し、それはCZ、ZrO₂およびZrC粒をコーティングし、また全体組織の緻密性を高めている。一方、溶鋼浸漬試験では、両試料は従来材と同様に高い耐アルミナ付着性を維持した。

Abstract

In actual use, the CaO-ZrO₂-C (CZ-C) inner lining of the submerged entry nozzles (SENs) is abnormally damaged, and microscopic observation of the microstructure may show a large amount of ZrC formation and significant microstructural deterioration. In the present study, we considered it necessary to find conditions under which the ZrC formation reaction can be suppressed even at low CO partial pressures, and examined the effects of adding Al₂O₃ and MgO components. In the heating test in Ar atmosphere, the amount of ZrC formation was significantly smaller in the Spinel (5 %) added specimens and especially (Spinel+Al₂O₃) (5 % each) added specimens than in the conventional materials. EPMA analysis showed that the conventional material exhibited a microstructure with isolated ZrC between CZ grains, whereas a low-melting phase of the Al₂O₃-CaO system was formed in both of the aforementioned specimens. This is due to the coating of CZ, ZrO₂ and ZrC grains, as well as the densification of the overall microstructure. On the other hand, in the molten steel-dipping test, both specimens maintained high alumina adhesion resistance, as well as the conventional material.

1. 緒言

鋼の連続 casting においては、溶鋼をタンディッシュからモールドへ導入するため浸漬ノズルが使用されている。そ

1. Introduction

In continuous casting of steel, SENs are used to introduce molten steel from the tundish into the

*¹ 技術研究所 第3研究部 第1研究室 主任研究員 工学博士 Dr. Eng., Manager, Flow Control Refractories R&D Section, Research Dept. No.3, Research Center

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

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

の材質としては、耐スポーリング性と耐食性を兼備するアルミナ-シリカ-カーボン ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$) 質が一般的に用いられている。しかし、その材質のノズルはAlキルド鋼の casting に用いられる場合、よく知られているように、ノズル内壁にアルミナ系の付着物が生成するというアルミナ付着現象がしばしば発生する。

アルミナ付着によって連铸操業の安定性および铸片品質が大きく影響されるため、その発生原因および防止対策について従来から多くの研究がなされている¹⁻⁵⁾。防止対策には、溶鋼のCa添加処理、アルゴンガス吹込み、浸漬ノズルの構造および材質の最適化などがある。耐アルミナ付着の材料としては、CaO成分が溶鋼からの Al_2O_3 と反応して低融点の熔融相を生成させることに着目して、ノズルの内壁に $\text{CaO-ZrO}_2\text{-C}$ (以下、CZ-C) 質を利用することがある⁶⁾。その主組成は、十分な耐水和性を有するカルシウムジルコネート $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ (以下、CZ) である。

ただし、CZ-C材の浸漬ノズルは、20ch以上の casting においても付着と損傷とも認められず、安定に使用されている場合がある一方で、ある条件ではわずか2ch程度の使用で厚み数mmのCZ-C材内管がほぼ完全に損傷してしまうことが確認されている。そのような異常損傷を防止することは、技術課題となっている。

同じ条件で使用された他の材質の内管はいずれの鋼種の casting でもそのような損傷が生じないため、CZ-C材の損傷は単に溶鋼の流れによる摩耗に起因するのではないと考えられる。Fig.1 (a) に異常損傷を起こした使用後ノズルに残存していたCZ-C材の光学顕微鏡を用いた組織観察結果を示す。多量の炭化ジルコニウム ZrC (金属光沢を呈する明色) が生成、カーボン (黒鉛) が消失し、組織が激しく脆化している。これは、そのような組織を形成せず損傷が生じて

casting mold. Alumina-silica-carbon ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$) material is commonly used as a material that is both spalling and corrosion resistant. However, when nozzles of that material are used for casting Al-killed steel grade, the well-known phenomenon of alumina adhesion often occurs, in which alumina-based clogging forms on the SEN inner wall.

Since alumina clogging greatly affects the stability of continuous casting operations and the quality of steel, many studies have been conducted on the causes of alumina clogging and preventive measures¹⁻⁵⁾. Preventive measures include adding Ca to molten steel, blowing in argon gas, and optimizing the structure and material of SENs. As a material for alumina adhesion resistance, $\text{CaO-ZrO}_2\text{-C}$ (CZ-C) is sometimes utilized for the nozzle inner wall, focusing on the fact that the CaO component reacts with the Al_2O_3 from the molten steel to produce a molten phase with a low melting point⁶⁾. Its main composition is calcium zirconate CaO-ZrO_2 (CZ) with sufficient hydration resistance.

However, while the CZ-C inner material has been used stably in some cases, with no adhesion or erosion observed even after 20 or more charges(ch) of casting, it has been confirmed that under certain conditions, the CZ-C inner material with a thickness of several mm is almost completely damaged after only about 2 ch of use. Preventing such abnormal erosion is a technical challenge.

The damage to the CZ-C material cannot be attributed simply to wear due to molten steel flow, since such damage does not occur in castings of

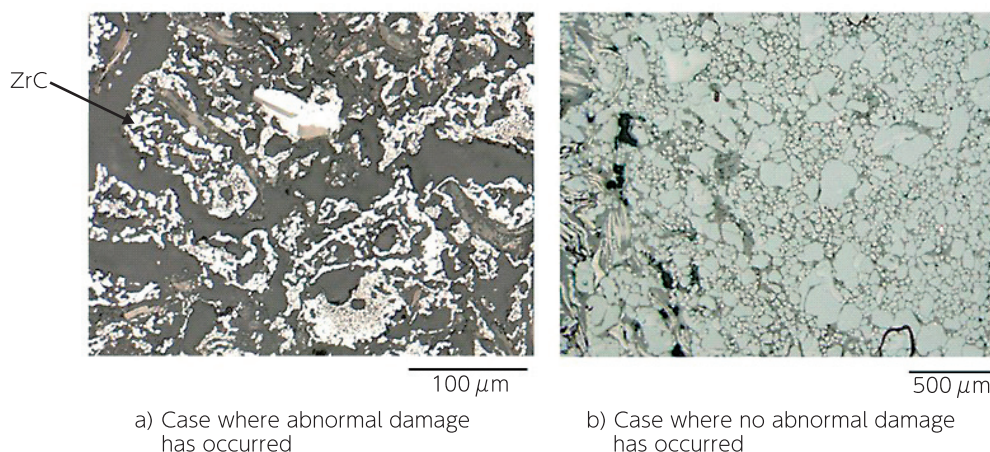
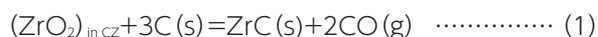


Fig. 1 Optical microstructure of CZ-C inner lining of used submerged entry nozzles.

いないCZ-C材の場合 (Fig.1 (b))⁶⁾とまったく異なっている。

このことから、その異常損傷は式(1)のようなZrC生成反応の発生に大きくかわると考えられる。この反応が黒鉛消失、組織脆化をもたらすため、CZ-C材は溶鋼の流れに容易に摩耗される。



反応(1)は、COガスを発生させる反応なので、雰囲気CO分圧が反応の平衡CO分圧に対して低いほど起こりやすくなると考えられる。それゆえ、その連铸ではノズルのCZ-C材内管がCO分圧の低い状態にあると推定される。

CZ-C材の異常損傷を防止するためには、CO分圧の低い条件でもZrC生成を抑制できる対策を見出す必要があると考えて、高温でCZ粒の表面に安定なコーティング層を形成することを狙い、添加成分の影響について基礎検討を行うことにした。CZ-C材が溶鋼からの Al_2O_3 と反応して溶融相を生成させること、および ZrO_2 -CにおいてCaO安定化 ZrO_2 よりMgO安定化 ZrO_2 の方がZrCが生成し難いこと⁷⁾から、本報告では Al_2O_3 、MgO成分添加の影響を調査した。

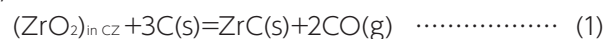
2. 試験方法

従来から使用されているCZ-C材(以下、CZ-C従来材と称する)に、Spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) および Al_2O_3 を添加する試料を作製した。各試料の化学組成をTable 1に示す。黒鉛含有量は、いずれも25%と一定にした。試作1はSpinelを5%添加したもので、試作2はSpinel、 Al_2O_3 を各5%添加したものである。各原料の混合物をCIP成型した後にコークスブリーズ中に埋めて $1000^\circ\text{C} \times 3$ 時間で焼成するプロセスによって各試料を作製した。

CO分圧の低い条件下におけるZrC生成傾向を評価するため、真空焼結炉(発熱体は黒鉛)を用いたAr雰囲気中加熱の試験を行った。サイズが $20 \times 20 \times 35\text{mm}$ の試料を炉内にセットし、真空引きをしてから、高純度のArガスを1 L/分の流量で流し込み、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 1560°C まで昇温し、3時間保持した。次に、炉の電源オフにより試料を炉内で

either steel grade with an inner lining of other materials used under the same conditions. Fig. 1(a) shows the results of microstructural observation using an optical microscope of the CZ-C material remaining in the SEN after use, which suffered abnormal damage. A large amount of zirconium carbide ZrC (bright color with metallic luster) is formed, carbon (graphite) disappeared, and the microstructure is severely deteriorated. This is completely different from the case of CZ-C material (Fig. 1(b))⁶⁾ in which no such structure was formed and no damage occurred.

This suggests that the abnormal damage is largely responsible for the occurrence of the ZrC formation reaction as shown Equation (1). Since this reaction leads to graphite loss and microstructural deterioration, the CZ-C material is easily worn away by the molten steel flow.



Since Reaction (1) is a reaction that generates CO gas, it is considered to occur more easily when the CO partial pressure of the atmosphere is low relative to the equilibrium CO partial pressure of the reaction. Hence, it is presumed that the CZ-C inner lining of the SEN has a low CO partial pressure in the continuous casting.

In order to prevent abnormal damage in CZ-C material, it is necessary to find a countermeasure to suppress ZrC formation even under low CO partial pressure conditions. Therefore, we decided to conduct a basic study on the effects of additives on the surface of CZ grains, aiming to form a stable coating layer on the surface of CZ grains at high temperatures.

Since CZ-C material reacts with the Al_2O_3 from the molten steel to form molten phase and MgO-stabilized ZrO_2 , it is more difficult to form ZrC than CaO-stabilized ZrO_2 in ZrO_2 -C⁷⁾. The effects of the addition of Al_2O_3 and MgO components are investigated in this report.

2. Experimental Methods

Specimens were prepared by adding Spinel ($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$) and Al_2O_3 to conventionally used CZ-C material (hereinafter referred to as "conventional CZ-C material"). The chemical composition of each specimen is shown in Table 1. The graphite content

Table 1 Composition of specimens (mass%)

-	Conventional	Specimen 1	Specimen 2
Graphite	25	25	25
CZ($\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$)	75	70	65
Spinel($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	-	5	5
Al_2O_3	-	-	5

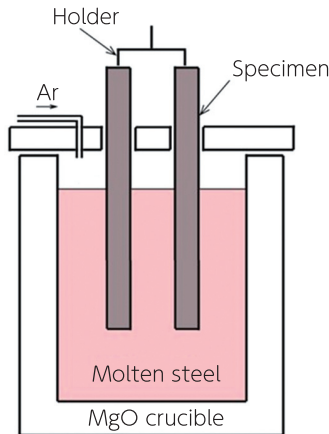


Fig. 2 Schematic diagram of molten steel-dipping test for evaluating anti-alumina-clogging ability of specimens.

速く冷却させた。試験後の試料については、重量変化率の測定、XRD分析による鉱物相の同定およびEPMA分析による組織の解析を行った。

一方、常用の溶鋼浸漬方法 (Fig.2) にて耐付着性の評価試験を行った。すなわち、MgOルツボの設置されている高周波炉を用いて、Ar雰囲気中で22kgの鋼を溶解し、さらに金属Al (0.12%相当) を投入して攪拌した。溶鋼の温度を約1560℃に保持後、20×20mmの棒状に加工した数本の試料を同時に1時間浸漬した。比較のため、浸漬試料に常用の Al_2O_3 - SiO_2 -C材質 (SiO_2 : 20%, C: 25%) も用いた。試験後の試料については、付着状況および組織の観察を行った。

これまでの試験結果により、この浸漬試験ではCZ-C従来材にZrCは生成しないことがわかっている。この試験によって、ZrCが生成しない条件におけるCZ-C材耐付着性の添加物による変化を調査できると考えられる。

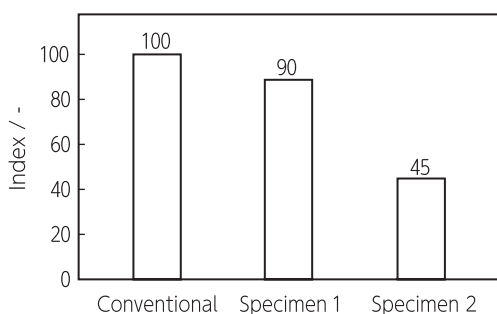


Fig. 3 Index of weight-loss rate of specimens heated in argon atmosphere at 1560℃ for 3hrs.

was kept constant at 25 % for both specimens. Specimen 1 contained 5 % Spinel, and Specimen 2 contained 5 % each of Spinel and Al_2O_3 . Each specimen was prepared by a process in which a mixture of each raw material was CIP molded and then buried in a Coke Breeze and fired at $1000^\circ\text{C} \times 3$ hours.

In order to evaluate the tendency of ZrC formation under low CO partial pressure conditions, the specimens were heated in an Ar atmosphere using a vacuum sintering furnace (heating element is graphite). $20 \times 20 \times 35$ mm specimens were set in the furnace, vacuumed, and high purity Ar gas was poured at a flow rate of 1 L/min. The temperature was increased to 1560°C at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and held for 3 hours. The specimens were then allowed to cool quickly in the furnace by turning the furnace off. After the test, the specimens were subjected to weight change measurement, XRD analysis to identify the mineral phase, and EPMA analysis to analyze the microstructure.

On the other hand, an evaluation test of adhesion resistance was conducted using the usual molten steel-dipping method (Fig. 2). In other words, 22 kg of steel was melted in an Ar atmosphere using a high-frequency furnace equipped with an MgO crucible, and metallic Al (equivalent to 0.12 %) was added and stirred. After maintaining the temperature of the molten steel at approximately 1560°C , several 20×20 mm bars were simultaneously immersed for 1 hour. For comparison, conventional Al_2O_3 - SiO_2 -C material (SiO_2 : 20%, C: 25 %) was also used as an immersion specimen. The adhesion and microstructure of the specimens were observed after the test.

Previous test results have shown that ZrC is not formed in the conventional CZ-C material in this immersion test. This test will allow us to investigate changes in the adhesion resistance of CZ-C materials depending on additives under conditions in which ZrC is not formed.

3. Results

3. 1 Evaluation of ZrC formation tendency

The apparent porosity of each specimen before (after firing) the test was 14.8 % (conventional CZ-C material), 14.7 % (Specimen 1) and 15.1 % (Specimen

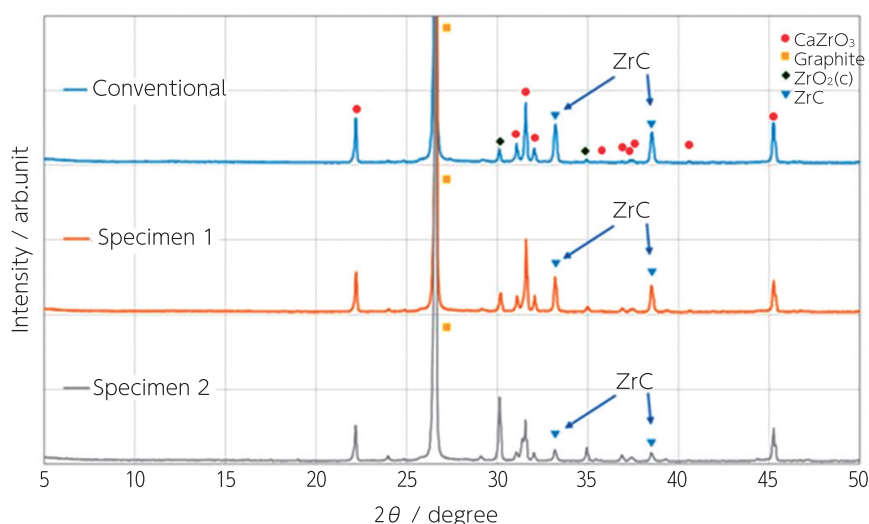


Fig. 4 XRD pattern of specimens after heating in argon atmosphere.

3. 結果

3. 1 ZrC生成傾向の評価

試験前(焼成後)の各試料の見掛気孔率は、それぞれ14.8%(CZ-C従来材)、14.7%(試作1)と15.1%(試作2)であった。いずれも通常の範囲内にあり、試料間での差異は小さかった。

Ar雰囲気中加熱後は、いずれの試料も重量が減少した。重量減少率は、CZ-C従来材が4.64%と最も大きく、試作1が4.19%で、試作2は2.10%であった。従来材の値を基準に指数化すると、それはそれぞれ100、90と45となる。試作2は、CZ-C従来材に対して55%と顕著に小さかった(Fig.3)。

加熱後試料の縦方向の真ん中位置からサンプルを採取し、XRD分析した結果をFig.4に示す。すべての試料にお

2), respectively. All were within the normal range, and the differences between the specimens were small.

After heating in an Ar atmosphere, the weight of all specimens decreased. The largest weight loss was 4.64 % for the conventional CZ-C material, 4.19 % for Specimen 1, and 2.10 % for Specimen 2. The indexes for the conventional material are 100, 90 and 45, respectively. Specimen 2 was significantly smaller than the conventional material at 55 % (Fig. 3).

The samples were taken from the middle of the longitudinal direction of the specimens after heating, and the results of XRD analysis are shown in Fig. 4. The formation of ZrC was confirmed in all specimens. The phases other than ZrC were mainly CZ ($\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$), Graphite and $\text{ZrO}_2(\text{c})$. Fig. 5 shows the XRD strongest peak intensity of ZrC indexed based on the conventional CZ-C material. The strength index of Specimen 1 is 81 compared to 100 for the conventional CZ-C material, and that of Specimen 2 is 32, which is 68 % smaller. This is consistent with the above-mentioned change trend of weight loss by additives.

The optical micrographs of the heated specimens are shown in Fig. 6. On the surface of all specimens, graphite has disappeared and an deteriorated zone with ZrC (light-colored granular material) has formed. The thicknesses of the deteriorated zone are approximately 470 μm (conventional CZ-C material), 380 μm (Specimen 1) and 220 μm (Specimen 2),

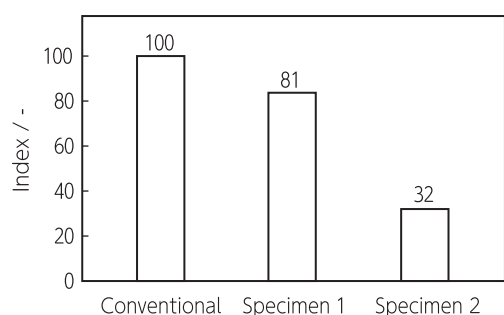


Fig. 5 Index of XRD peak intensity of ZrC formed in specimens after heating in argon atmosphere.

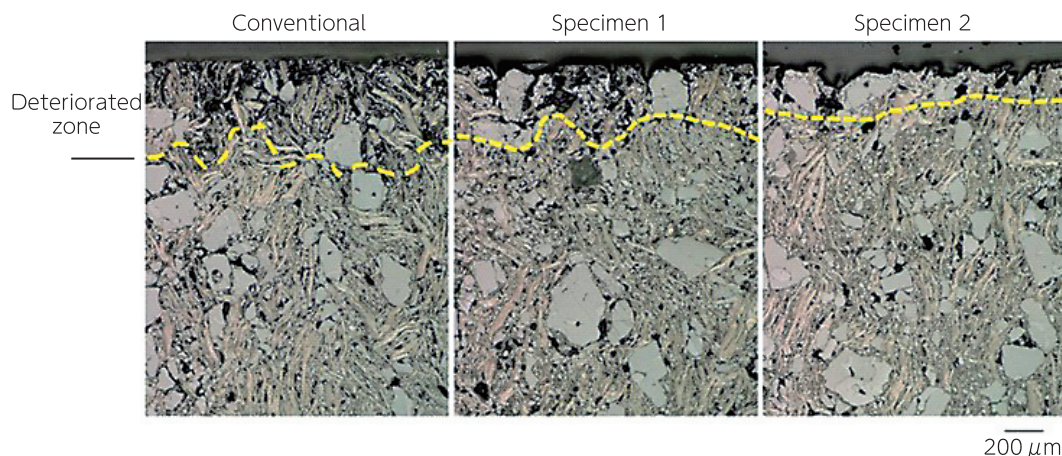


Fig. 6 Optical microstructure of specimens after heating in argon atmosphere.

いて、ZrCの生成が確認された。ZrC以外の相は、主に CZ ($\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$)、Graphiteおよび $\text{ZrO}_2(\text{c})$ であった。Fig.5に、CZ-C従来材を基に指数化したZrCのXRD最強ピーク強度を示す。CZ-C従来材の100に対して試作1の強度指数が81であり、試作2は32で、68%小さくなった。これは、上述した重量減少率の添加物による変化傾向と一致している。

なお、加熱後試料の光学顕微鏡写真をFig.6に示す。すべての試料の表面側には、黒鉛が消失し、ZrC (明色の粒状物) が生成している脆化層が生じている。脆化層の厚みは、それぞれ約470 μm (CZ-C従来材)、380 μm (試作1) と220 μm (試作2) で、指数化すると100、81と47となる (Fig.7)。これも、重量減少率の変化傾向と一致している。

一方、Table 1の組成により、試作1、2ともSpinel由来のMgO成分が1.4%添加されている。後述するように、MgOとカーボンの反応 ($\text{MgO} + \text{C} = \text{Mg} + \text{CO}$) も起こっていた。ただし、そのMgOがすべてカーボンと反応してMg

respectively, and are indexed as 100, 81 and 47, respectively (Fig. 7). This is also consistent with the trend of the weight loss rate.

On the other hand, according to the compositions in Table 1, 1.4 % MgO component from Spinel was added to both Specimen 1 and 2. As described below, the reaction between MgO and carbon ($\text{MgO} + \text{C} = \text{Mg} + \text{CO}$) also occurred. However, even if all of that MgO reacts with carbon to produce Mg and CO gas, the amount of carbon consumed in this reaction is only 0.4 %, very small compared to the original carbon content of 25 %. Therefore, even in the case of Specimen 1 and 2 containing MgO components, the weight loss due to heating is considered to be mainly due to the reaction between CZ and carbon (Reaction (1)).

The results of weight loss rate, XRD intensity of ZrC, and thickness of the deteriorated zone all indicate that the amount of ZrC formation is small in Specimen 1 and especially in Specimen 2, that is, the ZrC formation reaction is suppressed (reduced).

EPMA analysis of the deteriorated zone is shown in Fig. 8. The conventional CZ-C material exhibits a microstructure in which the generated ZrC grains are isolated between the CZ grains. In Specimen 1 and 2, a low-melting phase of the Al_2O_3 -CaO system was formed, which has distributed on the surface of the CZ grains. It is also present between the CZ grains in a mixed form with small ZrO_2 and ZrC grains. The low-melting phase coated the particles and enhanced the densification of the microstructure. The composition of the low-melting

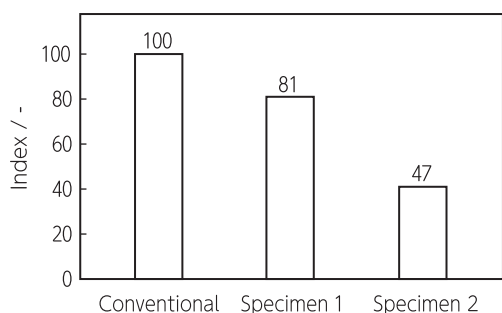


Fig. 7 Index of thickness of deteriorated zone in specimens after heating in argon atmosphere.

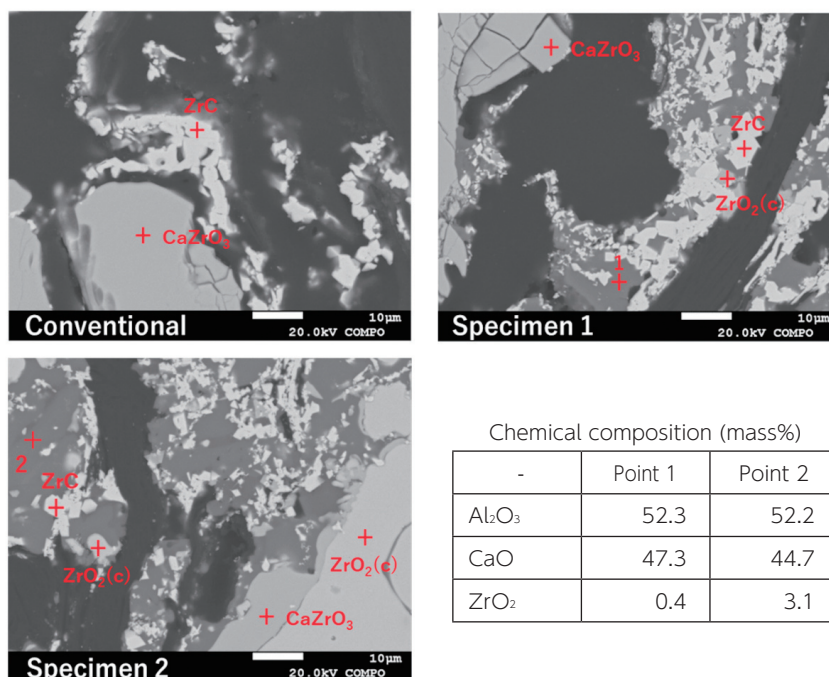


Fig. 8 EPMA analysis of deteriorated zone in specimens after heating in argon atmosphere.

とCOガスを発生させる場合でも、この反応に消費されるカーボン量はわずか0.4%となり、元々のカーボン含有量25%に比べて非常に小さい。したがって、MgO成分含有の試作1, 2の場合でも、加熱による重量減少は主にCZとカーボンの反応(反応(1))によるものと考えられる。

以上のことにより、重量減少率、ZrCのXRD強度および脆化層厚みの結果はともに試作1、特に試作2でZrC生成量が小さく、すなわちZrCの生成反応が抑制(軽減)されていることを示している。

脆化層のEPMA分析をFig.8に示す。CZ-C従来材は、生成したZrC粒がCZ粒の間に孤立して存在している組織を呈している。試作1, 2では、 Al_2O_3 -CaO系の低融点相が生成しており、それはCZ粒の表面に分布し、また、小さな ZrO_2 およびZrC粒と混在する形でCZ粒の間に存在している。すなわち、その低融点相はそれら粒子をコーティングし、また組織の緻密性を高めている。低融点相の成分は、 Al_2O_3 52%, CaO 46%程度であった。

ただし、試作1, 2では脆化層にMgO成分はあまり確認されなかった。加熱中にMg蒸発を伴うMgOとカーボンの反応が起こっていたことが示唆される。

一方、CZ-C材における ZrO_2 成分(主にCZ中 ZrO_2)の含有量は、Spinel, Al_2O_3 添加によって相対的に減少する。Fig.9は、各試料の指数化した ZrO_2 含有量を示す(それぞれ

phase was about 52 % Al_2O_3 and 46 % CaO.

However, in Specimen 1 and 2, the MgO component was not well identified in the deteriorated zone. This is suggested that the reaction between MgO and carbon with Mg evaporation occurred during heating.

On the other hand, the content of ZrO_2 components (mainly ZrO_2 in CZ) in the CZ-C material relatively decreases with the addition of Spinel and Al_2O_3 . Fig.9 shows the indexed ZrO_2 content of each specimen (100, 93 and 86, respectively). This results in a decrease in the ZrO_2 component content up to 14 % (Specimen 2), which is significantly smaller than the weight loss rate, XRD intensity of ZrC, and degree of change in the thickness of the deteriorated zone described above. Therefore, the main cause of the suppression of the ZrC formation reaction by the addition of Spinel and Al_2O_3 is not the relative decrease in ZrO_2 content, but the formation of the low melting point phase mentioned above by those additions.

3. 2 Evaluation of adhesion resistance

Fig. 10 shows a photograph of the cut surface after the dipping test. In the Al_2O_3 - SiO_2 -C specimen for comparison, an adhesion layer (brown) up to about

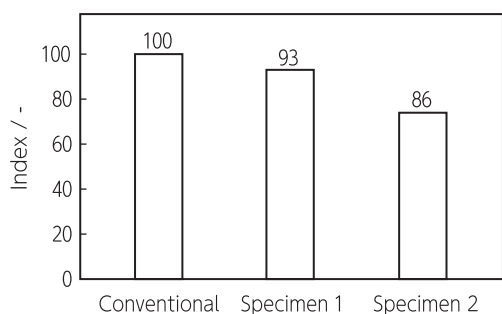


Fig. 9 Index of ZrO_2 content of specimens before heating.

100, 93と86)。これにより、 ZrO_2 成分含有量の減少率は14% (試作2) までで、上述した重量減少率、 ZrC のXRD強度および脆化層厚みの変化程度に比べて顕著に小さい。したがって、Spinel, Al_2O_3 添加による ZrC 生成反応抑制の主な原因は、 ZrO_2 含有量の相対的減少ではなく、それらの添加物が上述した低融点相を形成したことが原因と考えられる。

3. 2 耐付着性の評価

Fig.10に、浸漬試験後の切断面写真を示す。比較用の Al_2O_3 - SiO_2 -C材料では、表面に最大約2mmの付着物層(茶色)が生じている。EPMA分析により、それは針状の組織を呈し、組成が Al_2O_3 含有量80%以上の Al_2O_3 系であった。それに対して、CZ-C材はCZ-C従来材、試作1、2のいずれも付着層がほとんど形成されていない。また、溶損も特に認められなかった。なお、CZ-C従来材と同様で、試作1、2においても ZrC の生成は認められなかった。CZ-C従来材と試作2の光学顕微鏡写真をFig.11に示す。

したがって、 ZrC が生成しない条件では、CZ-C従来材

2 mm is observed on the surface. EPMA analysis showed that it had a needle-like microstructure and was Al_2O_3 -based with an Al_2O_3 content of more than 80 %. In contrast, the CZ-C material has almost no adhesion layer formed in both the conventional CZ-C material and Specimen 1 and 2. No erosion was observed. Similar to the conventional CZ-C material, no ZrC formation was observed in Specimen 1 and 2. Optical micrographs of the conventional CZ-C material and Specimen 2 are shown in Fig. 11.

Therefore, under conditions where ZrC is not formed, Specimen 1 and 2 show high adhesion resistance without erosion loss, as do the conventional CZ-C materials. In other words, at the amount added in this test, the adhesion resistance and erosion resistance of the CZ-C material are not reduced by the addition.

4. Discussion

As reactions of ZrC formation in CZ-C material specimens by heating in an Ar atmosphere, Reactions (2) to (4), which are mainly reactions of CZ and carbon, are considered (Reaction (2) is similar to Reaction (1)). The CZ raw material originally contained $\text{ZrO}_2(\text{c})$, but the amount of $\text{ZrO}_2(\text{c})$ was small, so its contribution to the formation of ZrC was considered to be small.

In between the grains of CZ and C in contact the following reaction occurs.



Between grains that are not in contact with each

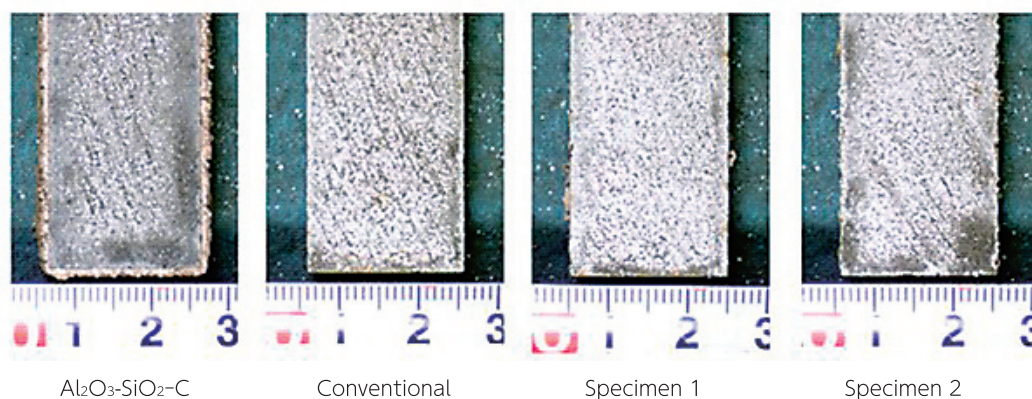


Fig. 10 Photographs of cross-section of specimens after molten steel-dipping test.

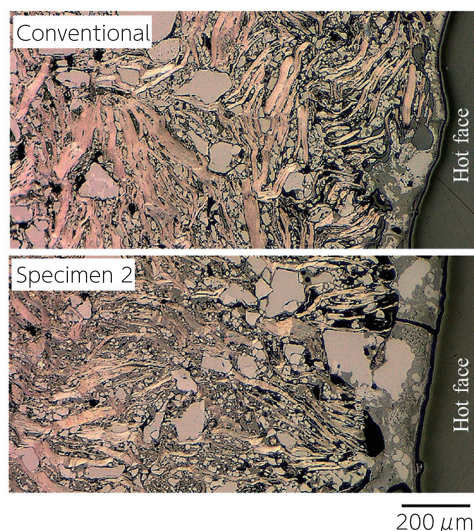


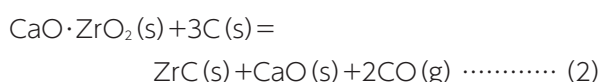
Fig. 11 Optical microstructure of Specimen 2 after molten steel-dipping test.

と同様で、試作 1, 2 も溶損せずに高い耐付着性を示す。すなわち、本試験の添加量程度では、その添加物によって CZ-C材の耐付着性および耐溶損性は低下しない。

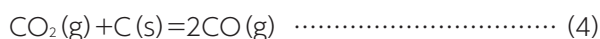
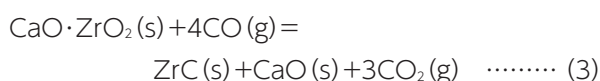
4. 考察

Ar 雰囲気中加熱による CZ-C材試料中の ZrC 生成反応として、主に反応 (2) ~ (4) の CZ とカーボンの反応が考えられる (反応 (2) は反応 (1) と同様)。CZ 原料には元々 $\text{ZrO}_2(\text{c})$ も含まれたが、その量が少ないため、ZrC 生成に関与した程度は小さかったと考えられる。

接触している CZ とカーボンの粒間で、



接触していない粒間では、



の反応が発生する。

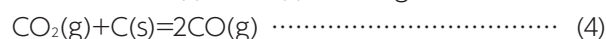
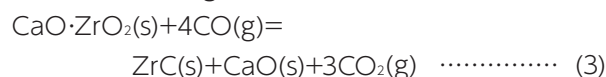
反応 (3) と (4) は連鎖的に起こり、その全反応は反応 (2) と同じの形をとる。反応 (2) の標準 Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG^0 は、 ZrO_2^{B} 、 ZrC^{B} 、 $\text{CaZrO}_3^{\text{9}}$ の標準生成 Gibbs 自由エネルギーの報告値から計算し、式 (5) が得られた。

$$\Delta G^0 = 674,000 - 318.44T, \text{ J/mol} \quad \text{..... (5)}$$

式 (5) から求めた反応 (2) の平衡 CO 分圧と温度の関係を Fig. 12 に図示する。実際の雰囲気中の CO 分圧がその平衡分圧より低ければ、反応 (2) が右へ進行し、ZrC が生成することになる。

Fig. 12 より、平衡 CO 分圧は温度の上昇につれて高くな

other, the following reactions occur.



Reactions (3) and (4) occur in a chain, all of which take the same form as Reaction (2). The standard Gibbs free energy change ΔG^0 for Reaction (2) was calculated from the reported standard Gibbs free energy of formation for ZrO_2^{B} , ZrC^{B} and $\text{CaZrO}_3^{\text{9}}$, and Equation (5) was obtained.

$$\Delta G^0 = 674,000 - 318.44T, \text{ J/mol} \quad \text{..... (5)}$$

The relationship between equilibrium CO partial pressure and temperature for Reaction (2), obtained from Equation (5), is illustrated in Fig. 12. If the actual CO partial pressure in the atmosphere is lower than the equilibrium partial pressure, Reaction (2) will proceed to the right and ZrC will be formed.

Fig. 12 shows that the equilibrium CO partial pressure increases with increasing temperature, reaching 0.05 atm at 1560°C (1833 K), the temperature at which this test was conducted (maximum holding temperature).

In the heating test in an Ar atmosphere, Ar gas flowed at a relatively high flow rate of 1 L/min. Therefore, the CO partial pressure around the CZ-C specimens was lower than 0.05 atm. It is considered that ZrC was formed from the CZ grains during the temperature increase and holding process.

In Specimen 1 and 2, the results of EPMA analysis shown in Fig. 8 indicate that the molten phase of the Al_2O_3 -CaO system formed as the temperature increased, and that it was stable. According to the composition of the low-melting phase described above (Al_2O_3 : 52 %, CaO: 46 %), its melting point is about 1455 °C according to the Al_2O_3 -CaO phase diagram (95 °C lower than this test temperature). From the microstructural observations it is considered that the molten phase played a role in suppressing the formation of ZrC by the following mechanism. That is, a portion of the molten phase coats the surface of the CZ grains, blocking contact between the CZ and carbon and CO gases. The remainder exists between CZ grains (mixed with ZrO_2 and ZrC grains) and increases the CO partial pressure in the CZ-C by improving the overall densification of the CZ-C and preventing CO gas dissipation from the interior.

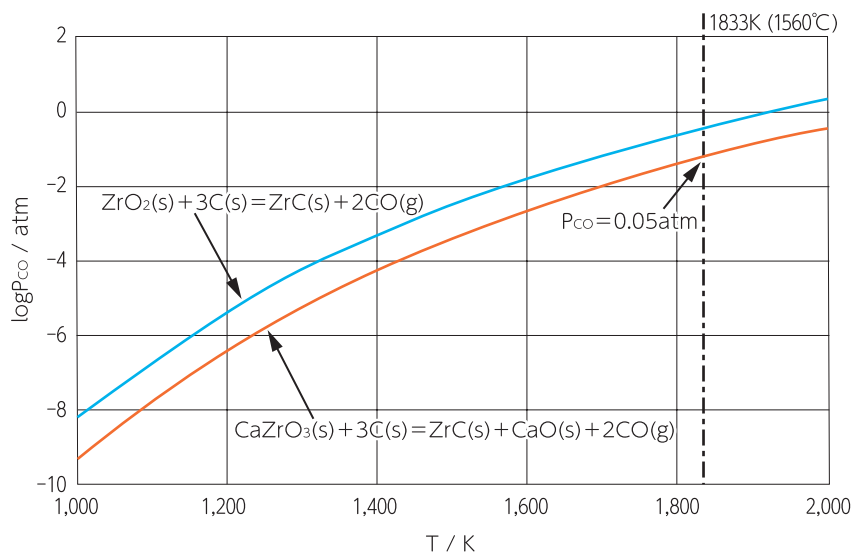


Fig. 12 CO equilibrium partial pressure as a function of temperature for ZrC formation reactions.

り、本試験温度(最高保持温度)の1560℃(1833K)では0.05atmとなる。Ar雰囲気中加熱試験においては、Arガスを比較的高い流量の1L/分で流していたので、CZ-C試料周りのCO分圧が0.05 atmより低かったため、昇温と保持過程でCZ粒からZrCが生成していたと考えられる。

試作1, 2では、Fig.8に示しているEPMA分析の結果から、温度の上昇につれて Al_2O_3 -CaO系の熔融相が形成され、しかもそれは安定に存在できたと考えられる。前述した低融点相の組成(Al_2O_3 52%, CaO: 46%程度)によれば、その融点は Al_2O_3 -CaO状態図により約1455℃である(本試験温度より95℃低い)。なお、その組織観察結果から、熔融相は次のような機構によってZrCの生成抑制に役割を果たしたと考えられる。すなわち、熔融相の一部がCZ粒の表面をコーティングし、CZとカーボン、COガスの接触を遮断する。残部はCZ粒の間に存在し(ZrO_2 , ZrC粒と混在)、CZ-C全体の緻密性を向上させ、内部からのCOガス散逸を阻止することにより、CZ-C内のCO分圧を高める。

Al_2O_3 , MgO成分添加でZrCの生成を完全に防止できなかったのは、適した熔融相の生成に一定の時間経過が必要で、試作2の場合でZrC生成量が顕著に低かったのは、適した熔融相の生成にかかる時間が短かったためと推定される。これについての詳細な調査は、今後の課題である。

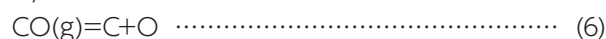
MgO成分の効果としては、MgOとカーボンの反応は生じたが、その反応によりCZ粒とカーボンの接触を阻害し、またCO分圧が高くなり⁷⁾、これによってもZrCの生成反応がある程度抑制されたと考えられる。

The reason why ZrC formation could not be completely prevented by adding Al_2O_3 and MgO components is assumed to be that a certain time lapse is required for the formation of a suitable molten phase, and the significantly lower ZrC formation in Specimen 2 was due to the short time required for the formation of a suitable molten phase. A detailed investigation of this is an issue for the future.

As for the effect of the MgO component, the reaction between MgO and carbon occurred, but the reaction inhibited the contact between the CZ grains and carbon, and also increased the CO partial pressure⁷⁾, which may have also suppressed the ZrC formation reaction to some extent.

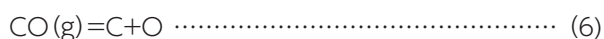
On the other hand, ZrC formation was not observed in the CZ-C specimens in the molten steel immersion test. This is thought to be due to the slow diffusion of CO gas into the molten steel in the CZ-C and high CO partial pressure, since the test conditions did not allow much flow of the molten steel around the specimens.

In actual casting, if the flow velocity of molten steel through the SEN inner is fast, CO gas in the CZ-C diffuses and dissolves into molten steel (Reaction (6)) quickly (Fig. 13), and as in the case of heating in an Ar atmosphere in this study, ZrC is likely to be formed quickly because the CO partial pressure is likely to become low.



一方、溶鋼浸漬試験でCZ-C試料にZrC生成が認められなかったのは、試料周囲の溶鋼があまり流動しない試験条件なので、CZ-C内におけるCOガスの溶鋼への拡散が遅く、CO分圧が高かったためと考えられる。

実機では、浸漬ノズル内管を通る溶鋼の流速が速ければ、CZ-C内におけるCOガスは溶鋼への拡散・溶解(反応(6))が速く(Fig.13)、本調査のAr雰囲気中加熱の場合と同様に、CO分圧の低い状態になりやすいため、ZrCは速く生成すると考えられる。



本基礎調査の結果は、実機におけるCZ-C材異常損傷の防止対策を見出す参考になるとと思われる。試作2は、実機条件でZrC生成反応が顕著に抑制され、異常損傷が発生せず、同時に高い耐付着性を示す可能性がある。

他方、Fig.12により、ZrO₂単体からのZrC生成における平衡CO分圧は、CZよりも顕著に高いことがわかる。例えば、1560℃(1833K)ではそれぞれ0.34と0.05atmとなる。したがって、ZrC生成を抑制するには、ZrO₂(c)を多量含有するCZ原料を使用しない必要もあることが示唆されている。

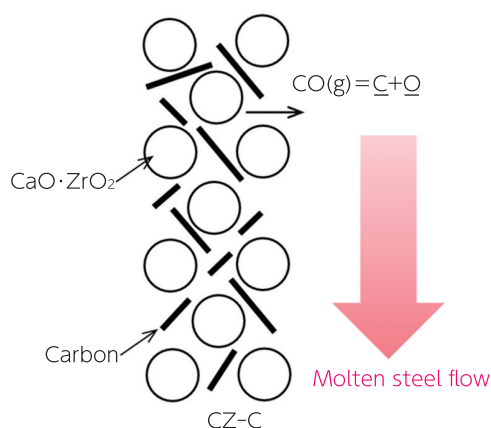


Fig. 13 Schematic diagram of CO gas movement from CZ-C into molten steel flow.

5. まとめ

アルミナ付着防止用CaO-ZrO₂-C(CZ-C)材質の浸漬ノズルは、ある連铸で厚み数mmのCZ-C材内管がわずか2ch程度の铸造使用でほぼ完全に損傷してしまうことが確認されている。ノズルに残存していた部分の組織解析により、多量のZrC生成、黒鉛消失、顕著な組織脆化が認められた。その異常損傷を抑制するためには、CO分圧の低い場合でもZrC生成反応を抑制できる条件を見出す必要

The results of this basic investigation will be helpful in finding measures to prevent abnormal damage in CZ-C materials in actual applications. Specimen 2 has the potential to significantly suppress the ZrC formation reaction under actual machine conditions, preventing the abnormal damage and demonstrating high adhesion resistance at the same time.

On the other hand, Fig. 12 shows that the equilibrium CO partial pressure in the formation of ZrC from ZrO₂ alone is significantly higher than that of CZ. For example, they are 0.34 and 0.05 atm at 1560 °C (1833 K), respectively. Therefore, it is suggested that to suppress ZrC formation, it is also necessary to avoid using CZ raw materials containing large amounts of ZrO₂(c).

5. Conclusion

It has been confirmed that SEN inner lining material CaO-ZrO₂-C (CZ-C) used to prevent alumina clogging is almost completely damaged after only 2 ch of casting use of a CZ-C inner material with a thickness of several mm in a certain continuous casting conditions. Microstructural analysis of the remaining inner lining material of the SEN revealed a large amount of ZrC formation, graphite loss, and significant microstructural deterioration. In order to suppress the abnormal damage, we considered that it is necessary to find conditions that can suppress the ZrC formation reaction even at low CO partial pressures.

In this report, the effects of the addition of Al₂O₃ and MgO components on the suppression of the reaction were examined. A conventional CZ-C material, Specimen 1 with 5 % Spinel (MgO · Al₂O₃), and Specimen 2 with additional 5 % Al₂O₃ were fabricated and evaluated. In the heating test in Ar atmosphere conducted to evaluate the tendency of ZrC formation under low CO partial pressure conditions, ZrC was formed in all specimens. Both the weight loss rate before and after heating, the XRD peak intensity of ZrC, and the thickness of the deteriorated zone on the specimen surfaces indicated that the amount of ZrC formed was smaller in Specimen 1 and especially Specimen 2 than in the conventional CZ-C material. For example, the XRD peak intensity index of ZrC was 81 for Specimen 1 and 32 for Specimen 2, compared to 100 for the

があると考え、本報告ではその反応抑制に及ぼす Al_2O_3 、 MgO 成分添加の影響について検討を行った。

CZ-Cの従来材、Spinel($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)を5%添加したもの(試作1)、さらに Al_2O_3 を5%追加したもの(試作2)を作製し、評価試験を行った。CO分圧の低い条件におけるZrC生成傾向を評価するために行ったAr雰囲気中加熱試験では、すべての試料にはZrCが生成したが、加熱前後の重量減少率、ZrCのXRDピーク強度および試料表面の脆化層厚みのいずれも、CZ-C従来材に比べて試作1、特に試作2はZrC生成量が小さいことを示した。例えば、ZrCのXRDピーク強度指数は、CZ-C従来材の100に対して、試作1が81、試作2は32であった。脆化層のEPMA分析により、CZ-C従来材は、CZ粒の間にZrCが孤立して存在している組織を呈しているが、試作1、2では、 Al_2O_3 -CaO系(Al_2O_3 52%, CaO 46%程度)の低融点相が生成しており、それはCZ、 ZrO_2 およびZrC粒をコーティングし、またCZ-C材の緻密性を高めている。このような組織特徴は、試作2の方がより明らかであった。Spinel、 Al_2O_3 添加は高温で低融点の熔融相を形成し、ZrCの生成抑制に役割を果たしたと考えられる。

耐アルミナ付着性の評価試験(Alキルド溶鋼浸漬)では、 Al_2O_3 - SiO_2 -C材の表面に厚み2 mmまでのアルミナ付着層が生じたが、CZ-C材のいずれも付着層が形成されず、溶損も特に認められなかった。また、ZrCの生成も認められなかった。ZrCが生成しない連铸条件では、試作1、2は従来材と同様に、溶損せずに高い耐付着性を示すと考えられる。

本基礎調査の結果は、実機におけるCZ-C材内管の異常損傷の防止対策を見出す参考になるとと思われる。試作2は、実機でZrC生成反応が顕著に抑制され、異常損傷が発生せず、同時に高い耐付着性を示す可能性がある。

conventional CZ-C material. EPMA analysis of the deteriorated zone showed that the conventional CZ-C material exhibited a microstructure with isolated ZrC between CZ grains, while in Specimen 1 and 2, an Al_2O_3 -CaO system (about 52 % Al_2O_3 and 46 % CaO) low melting point phase was formed. It coated CZ, ZrO_2 and ZrC grains, thus increasing the denseness of the CZ-C material. These microstructural features were more evident in Specimen 2, so it is considered that the addition of Spinel and Al_2O_3 played a role in suppressing ZrC formation by forming a molten phase with a low melting point at high temperatures.

In the evaluation test of alumina adhesion resistance (immersion in Al-killed molten steel), alumina adhesion layers up to 2 mm thick were observed on the surface of the Al_2O_3 - SiO_2 -C material, but no adhesion layers were formed on either of the CZ-C materials and no erosion loss was observed. Also, no ZrC formation was observed.

Under continuous casting conditions without ZrC formation, Specimen 1 and 2 are expected to exhibit high adhesion resistance without erosion loss, similar to conventional CZ-C materials. The results of this basic investigation will be helpful in finding measures to prevent the abnormal damage in CZ-C materials in actual applications. Specimen 2 has the potential to significantly suppress the ZrC formation reaction in actual equipment, preventing the abnormal damage and demonstrating high adhesion resistance at the same time.

References

- 1) R. B. Snow and J. A. Shea: J. Am. Ceram. Soc., **32** 187 (1949).
- 2) S. N. Singh: Metall. Trans., **5** 2165 (1974).
- 3) K. Sasai, Y. Mizukami and H. Yamamura: Tetsu-to-Hagane, **79** 1067 (1993).
- 4) S. Ogibayashi: Taikabutsu, **46** 166 (1994).
- 5) K. Mukai, R. Tsujino, I. Sawada, M. Zeze and S. Mizoguchi: Tetsu-to-Hagane, **85** 307 (1999).
- 6) W. Lin and Y. Ohkawa: Shinagawa Technical Report, **61** 23 (2018).
- 7) T. Matsunaga, W. Lin, Y. Ohkawa, E. Iida, A. Watazu and S. Tsutomu: Taikabutsu, **60** 293 (2008).
- 8) The Iron and Steel Institute of Japan: Handbook of Iron and Steel (Tekkobinran) 4.1 Edition CD-ROM, Vol.1 (Foundation) (2002).
- 9) J. Tanabe and K. Nagata: Metallurgical and Materials Transactions B, **27** 658 (1996).