

# SN プレート材質の開発と今後の展望

## Development of SN Plate Material and Future Prospects

赤峰経一郎<sup>\*</sup>，伊藤和男<sup>\*\*</sup>，後藤 潔<sup>\*\*\*</sup>，森川勝美<sup>\*\*\*\*</sup>

Keiichiro AKAMINE, Kazuo ITOH, Kiyoshi GOTO and Katsumi MORIKAWA

### 1 緒言

スライディングノズル（以下 SN）装置内部に装着され、溶鋼の流量制御に用いられる SN プレート耐火物は、旧黒崎窯業（株）では、SN 装置とともに、当時の八幡製鉄（株）（現日本製鉄（株））と共同で研究を進め、1969 年に SN 装置および耐火物の製作、販売権を得た後、1970 年代から材料の開発ならびに改良が精力的に進められてきた。2000 年に合併した旧ハリマセラミック（株）では、赤穂工場で SN プレートが製造されていたが、合併により八幡地区へ製造拠点が集約された。さらにその後 2004 年に旧東芝セラミックス（株）（現クアーズテック（株））と機能性耐火物関連事業に関してアライアンスが結ばれ、中京地区に SN プレートの製造拠点、（株）SNR 東海があらたに加わる事となった。

3 社とも高温焼成ピッチ含浸タイプの  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ -C 系材質が主力であり、耐熱衝撃性やしゅう動面の損傷“面荒れ”の改善による材質の改善および開発が進められてきた。特に、旧播磨セラミック（株）との合併後、高温焼成タイプの SN プレートの品質向上、生産性向上を目指して製造プロセスの見直し、ならびに新材質の開発が進められた。新たな技術として無酸化焼成技術の導入があり<sup>1)</sup>、SiC 等のさや内にコークスを詰め、成形体を埋め込んで焼成する従来の還元焼成に代わって、焼成雰囲気制御することにより、従来の焼成工程では製造することが出来なかった新材質 WRX が開発された<sup>2,3)</sup>。

一方で、旧東芝セラミックス（株）（現クアーズテック（株））とのアライアンス後、黒崎窯業（株）が開発し保有していた高耐食性軽焼含浸技術<sup>4-7)</sup>と旧東芝セラミックスが保有していた最密充填技術<sup>8)</sup>ならびに統計学に基づいた材料設計技術<sup>9,10)</sup>が結びつけ、ピッチ含浸をせずに高温焼成含浸材質とほぼ同等の耐用を示す

### 1 Introduction

The sliding nozzle (SN) plate refractories are installed inside the SN device and used to control the flow rate of molten steel. Former Kurosaki refractories Co., Ltd. began research and development of the SN plate refractories together with the SN equipment in cooperation with Yawata Iron & steel corporation. (currently Nippon Steel corporation). After obtaining the right to manufacture and sell the SN devices and refractories in 1969, the development and improvement of materials have been independently promoted since the 1970s. The former Harima Ceramic Co., Ltd., which was merged in 2000, had produced the SN plates at the Ako Factory, but the manufacturing bases were consolidated in the Yahata Factory. In 2004, an alliance was formed with the former Toshiba Ceramics Co., Ltd. (currently CoorsTek KK) regarding casting refractories related business, and the SN plate manufacturing base, SN Refractory Tokai Co., Ltd., was newly added to the Chukyo area.

All three companies are mainly  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ -C type materials that are fired at high temperature and impregnated with pitch. And the development of the SN plate materials has been promoted by improving both thermal shock resistance and surface abrasion resistance. In particular, after the merger with the former Harima Ceramics Co., Ltd., the manufacturing process was reviewed and the new materials were developed to improve the quality and productivity of high-temperature fired SN plates. There was an introduction of non-oxidizing firing<sup>1)</sup> as a new technology.

A new material, WRX, that could not be manufactured in the conventional firing process has been developed<sup>2,3)</sup> by controlling the firing atmosphere instead of the conventional reduction firing in which coke is filled the sheath of SiC, etc., and molded body is embedded and fired.

On the other hand, after alliance with former Toshiba Ceramics Co., Ltd. (currently CoorsTek KK), combining the high corrosion resistance light firing pitch impregnation technology<sup>4-7)</sup> developed and possessed by

\* 技術研究所 製品プロセス研究センターマネージャー Manager, Technical Research Lab. Product R&D Center  
\*\* 株式会社SNリフラテック東海 取締役製造部長 Director and Chief Production Officer, SN Refractory Tokai Co., Ltd.  
\*\*\* 技術研究所 副所長 Deputy Senior General Manager, Technical Research Lab.  
\*\*\*\* 技術研究所 所長 フェロー Fellow, Senior General Manager, Technical Research Lab.

HYPER プレートが(株)SN リフラテック東海であらたに開発された<sup>11-13)</sup>。HYPER プレートは、現在同社の主力製品として多くの客先で重用されている。また、SN プレートの主要な損耗形態であるしゅう動面の“面荒れ”についても、そのメカニズムが次第に明らかになり<sup>14-18)</sup>、いくつかの評価方法が考案されてきている<sup>16-18)</sup>。本稿では、主に3社が合併、アライアンスを結んだ後、黒崎播磨グループのSN プレート材料や評価方法等の技術開発のトピックスを述べる。

## 2 SN プレート材質の開発

### 2・1 WRX の開発

旧黒崎窯業(株)ではSN プレート用として、高温焼成含浸タイプの $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ 系材質であるMRX<sup>20)</sup>およびSRX<sup>21)</sup>が主力製品として開発、製造されている。この材質系は、バインダーとしてフェノール樹脂が用いられ、所定の配合割合に秤量、混練、成形後に、さや内にコークス粉とともに詰められ、高温で還元焼成され、さらにコールタールピッチを含浸し、揮発分を除去することで製造される。MRX および SRX は、ともに耐熱衝撃性を付与する目的でアルミナジルコニア(AZ)原料<sup>22,23)</sup>もしくは、ジルコニアムライト(ZM)原料<sup>24)</sup>が適用されており、カーボン原料とシリコンを添加してウイスキー状の $\beta$ -SiCを生成させて強度や耐酸化性が付与される<sup>25,26)</sup>。また、超微粉アルミナを多用することで高い耐酸化磨耗性を持つことが特徴である<sup>20)</sup>。SRX はさらに $\text{ZrO}_2$ 含有量を検討することにより、耐FeO性を改善し耐熱衝撃性とのバランスを適正化した材質である<sup>21)</sup>。

これまで、主に骨材原料構成や、酸化防止剤や焼結助剤などの添加剤、粒度構成等を調整することにより、材料特性や品質の改善が進められてきたが、強度や耐酸化性効果を発揮する $\beta$ -SiCは、長時間溶鋼に晒されると消失してマトリックス組織が劣化し、しゅう動面の損傷“面荒れ”の原因となることから、この材質系では耐用の改善に限界を生じていた。

そこで耐溶鋼性、耐溶鋼酸化性を付与することを目的に $\beta$ -SiCに加えてAlNをマトリックスに配置することを検討した。しかしながら、従来の還元焼成技術では、焼成工程でジルコニア系原料中の $\text{ZrO}_2$ 成分が変質して歩留まり等の問題を生じ、さらに雰囲気条件からAlNの生成量も限られ、目標とした製品、

Kurosaki refractories Co.,Ltd. with the closest packing technology<sup>8)</sup> and statics based material design technology<sup>9,10)</sup> possessed by former Toshiba Ceramics Co.,Ltd., a new HYPER plate material was developed<sup>11-13)</sup> in SN Refractory Tokai Co., Ltd., which has no pitch impregnation with high durability equivalent to that of high-temperature fired pitch impregnated materials. Currently, the HYPER plate is used by many customers as the main products of the company. In addition, as the main wear pattern of the SN plate, the mechanism of the “surface abrasion” of the sliding surface, has been clarified gradually<sup>14-18)</sup> and some potential methods to reproduce the surface abrasion in off-site facility have been devised<sup>16-18)</sup>. In this article, the topics on the technical developments including the SN plate materials and evaluation method, in the Krosaki Harima Group, mainly after being merged and formed alliance in the three companies are described.

## 2 Development of SN plate material

### 2・1 Development of WRX products

In the former Kurosaki Refractories Co.,Ltd., high temperature firing pitch impregnated  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$  system products MRX<sup>20)</sup> and SRX<sup>21)</sup> have been developed and manufactured as main products for the SN plates. The material systems use phenolic resin as a binder, and are weighed at a specified blending ratio. Then after kneading and molding, the molded green body is filled with coke powder in a sheath, fired at high temperature in a reducing atmosphere, and impregnated with coal tar pitch to remove volatile components. Both products MRX and SRX adopt alumina zirconia (AZ)<sup>22,23)</sup> or zirconia mullite (ZM)<sup>24)</sup> raw materials for the purpose of improving the thermal shock resistivity. In addition, carbon raw material and metallic Si are added to improve the strength and oxidation resistance<sup>25,26)</sup> by forming whisker-like  $\beta$ -SiC. They are also characterized by high oxidation abrasion resistance by using a lot of ultrafine alumina<sup>20)</sup> as raw material. The SRX is product optimizing a balance between FeO resistance and thermal shock resistance by adjusting the  $\text{ZrO}_2$  content<sup>21)</sup>. Materials properties and quality of products have been improved mainly through optimizing the composition of aggregate raw materials, and the additives such as antioxidant and sintering aids, and adjusting the particle size distribution hitherto. However, the  $\beta$ -SiC, giving strength and oxidation resistance to the material, disappears by exposing to molten steel for a long time, and the material deteriorated, causing damage in the sliding surface. It was recognized that there was a limit in improving the durability for these material systems.

Therefore, we investigated to improve the resistance

特性を得ることが出来なかった。そこで雰囲気を含めた焼成条件を検討し、あらたに無酸化焼成技術を導入し商品化を達成した。焼成雰囲気と温度を厳密にコントロールした無酸化焼成炉での焼成は、従来のコークス粉に被焼成体を埋め込む焼成方法と比較して熱効率の改善により焼成時間の大幅短縮や窯出し時の作業員への作業負荷が小さくなるだけでなく、品質のばらつきが少ないという利点がある。WRXのマトリックスに導入されたAlNは $\beta$ -SiCと比較して酸化を受けた後も高温条件下で安定であり耐食性に優れる。また、AlNをマトリックスに配置することでMRXおよびSRX系材質と比較して熱間強度が高いことも特徴の一つである。そのため弾性率が高くなる傾向にあることから、耐熱衝撃性を付与することを目的に適正なジルコニア系原料を選定し適用している<sup>27,28)</sup>。

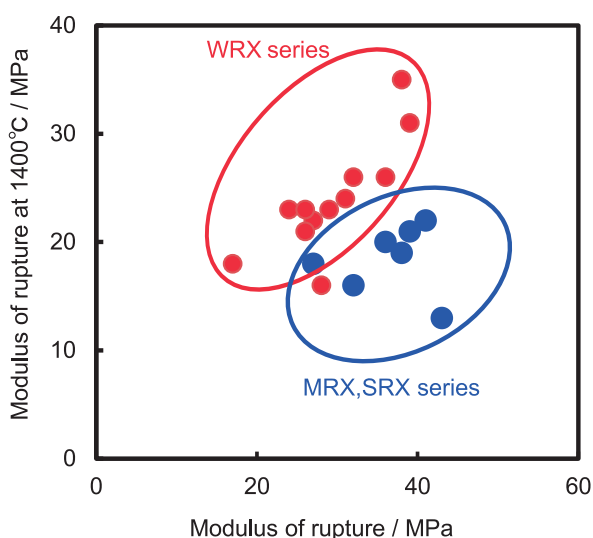


Fig. 1 Comparison of the modulus of rupture between  $\beta$ -SiC bond materials (MRX,SRX) and AlN bond materials (WRX).

to molten steel and molten steel oxidation by incorporating AlN in the matrix together with the  $\beta$ -SiC. However, the conventional reduction firing technology was not able to obtain the target properties and product, because of reducing yield due to deterioration of  $ZrO_2$  component in firing process and limitation in the amount of AlN formation in the atmospheric condition adopted. Then we investigated the firing conditions including the atmosphere, and finally succeeded to develop a new non-oxidizing firing technology to produce the material containing the AlN. Firing in a non-oxidation atmosphere furnace was performed with controlling the temperature and atmosphere strictly. It gave advantages not only in reducing both firing time greatly with increased heat efficiency and the working load at the removal of the fired products from the furnace in decreasing unevenness in product quality, compared to the conventional firing process of embedding a body to be fired in coke powder. As compared to the  $\beta$ -SiC, the AlN incorporated into the matrix of the WRX has higher stability at high temperature conditions with corrosion resistance even after being oxidized. And one of the features of the WRX is high temperature strength superior to both MRX and SRX system materials due to the addition of the AlN into the matrix. For this reason, the elastic modulus of the WRX tend to be high, so appropriate  $ZrO_2$  system raw materials are selected and applied due to improve the thermal shock resistance<sup>27,28)</sup>.

Figure 1 shows the relationships between hot strength and cold strength for both WRX materials and MRX / SRX materials. Table 1 shows the properties of  $ZrO_2$  system raw materials. The  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  system raw materials AZ① has small  $ZrO_2$  content compared to AZ②, but has low apparent porosity. And the  $ZrO_2$  - mullite raw material ZM① has almost same chemical composition to ZM② but has low apparent porosity and dense structure. Fig. 2 and 3 show the microstructure and thermal expansion property of these raw materials, respectively. The raw materials AZ① has fine grains

Table 1 Composition and properties of  $ZrO_2$  system raw materials

Raw material		AZ①	AZ②	ZM①	ZM②
Bulk density / $g \cdot cm^{-3}$		4.24	4.20	3.70	3.60
Apparent porosity / %		1.6	7.9	1.7	3.1
Chemical composition / mass %	$Al_2O_3$	75	60	45	45
	$ZrO_2$	25	40	38	37
	$SiO_2$	-	-	16	18
Mineral phase / %	m- $ZrO_2$	90	100	95	100
	c- $ZrO_2$	10	-	5	-
	corundum	○	○	-	-
	mullite	-	-	○	○
m- $ZrO_2 \times ZrO_2$ content / %		22	38	36	37

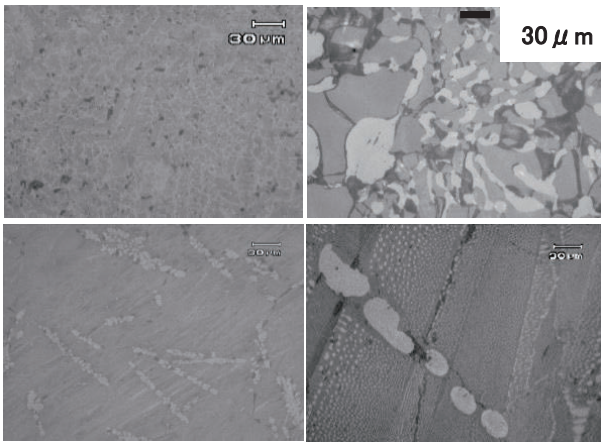


Fig. 2 Microstructure of ZrO<sub>2</sub> system raw materials shown in Table 1.

図1に WRX 系材質と MRX, SRX 系材質との熱間強度と常温強度の関係を示す。また、表1にはジルコニア系原料種の特徴を示す。アルミナジルコニア系原料 AZ ①は AZ ②と比較してジルコニア含有量は少ないが、見掛け気孔率が低く緻密な組織を持つ。また、ジルコニアムライト ZM ①は ZM ②と比較して、ほぼ同じ化学組成であるが、見掛け気孔率が低く緻密な組織を持つ。図2にこれらの原料のミクロ組織を、図3には熱膨張特性を示す。アルミナジルコニア原料 AZ ①は AZ ②と比較して初晶コランダム粒子の結晶径が小さく、微細なジルコニアとコランダム粒子の共晶から構成される緻密な組織を呈する。熱膨張率は単斜晶系 (m-ZrO<sub>2</sub>) ジルコニア含有量が少ない AZ ①の方が AZ ②よりも高いが、ジルコニアの相転移に伴う体積変化が AZ ②よりも小さく、繰り返し熱履歴を受けても、れんが組織の劣化が少なく、耐磨耗性に優れる結果が得られている。また、ZM ①は ZM ②と比較して、初晶および共晶のジルコニア粒子が微細で空隙が少なく緻密な組織を持つ。また、ほぼ同じ化学成分であるが ZM ①は ZM ②よりもジルコニアの相転移に伴う体積変化が小さい。このことから繰り返し熱履歴によるれんが組織の劣化が抑制されるだけでなく、原料自体の劣化も抑制される結果が得られている。

AIN を導入したマトリックスとこれらのジルコニア系原料の組み合わせによる WRX 系材質の代表特性を表2に示す。WRX 系材質は従来の材質系よりも、しゅう動面の損傷やエッジ欠け等の熱衝撃に起因した損耗が改善され現在の八幡 SN 工場の当社主力製品として製造されている。

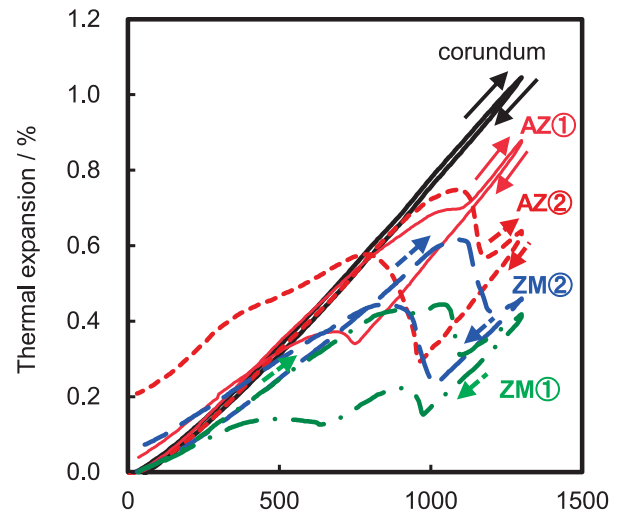


Fig. 3 Thermal expansion properties of ZrO<sub>2</sub> system raw materials.

diameter of primary corundum crystal with a dense structure composed of fine ZrO<sub>2</sub> - corundum eutectic crystal compared to that of AZ②. Thermal expansion coefficient of the AZ① with less monoclinic zirconia (m-ZrO<sub>2</sub>) content is higher than that of the AZ②, however the volume change with phase transition of the m-ZrO<sub>2</sub> is smaller in the AZ① than that of the AZ②. Thus, even in the repeated heating conditions the AZ① was hard to deteriorate the structure with having excellent abrasion resistance. ZM① has a fine structure compared to the ZM② with fine primary and eutectic ZrO<sub>2</sub> crystals with few pores. And the ZM① and the ZM② have almost same chemical composition, but the ZM① has a smaller volume change due to the phase transition of m-ZrO<sub>2</sub> than the ZM②. From this, as a result, wear of the brick structure due to repeated heating was suppressed, as well as the wear of the raw material itself.

Table 2 shows the typical properties of WRX materials by combination of the AlN introduced matrix and these ZrO<sub>2</sub> system raw materials. The WRX materials are manufactured as our current main product at the current Yawata SN factory, with reduced wear and damage due to the thermal shock such as edge peeling and the contact with the molten steel such as abrasion of the sliding surface.

## 2.2 Development of HYPER products

In the former Kurosaki refractories Co.,Ltd., the excellent corrosion resistance non baking type and light burnt pitch impregnated type plate materials<sup>4,5)</sup> containing large amount of Al powders had been developed and manufactured. In these material systems, when used for a high erodible steel type with high oxygen content, the Al added reacts with oxygen in the molten steel at the working

**Table 2 Composition and properties of WRX and MRX series SN plate materials**

Material		WRX			MRX
		A	B	C	D
Chemical composition / %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82.0	77.3	79.9	77.1
	ZrO <sub>2</sub>	10.0	12.2	9.3	9.0
	SiO <sub>2</sub>	4.2	3.5	4.0	6.7
	F.C.	4.0	5.8	6.1	7.0
Bulk density / g · cm <sup>-3</sup>		3.36	3.46	3.42	3.34
Apparent porosity / %		6.5	3.5	3.7	4.5
Modulus of rupture at 1400°C / MPa		23	23	23	19
Modulus of elasticity / GPa		52	63	46	56
Thermal expansion at 1500°C / %		1.00	0.89	0.95	0.98

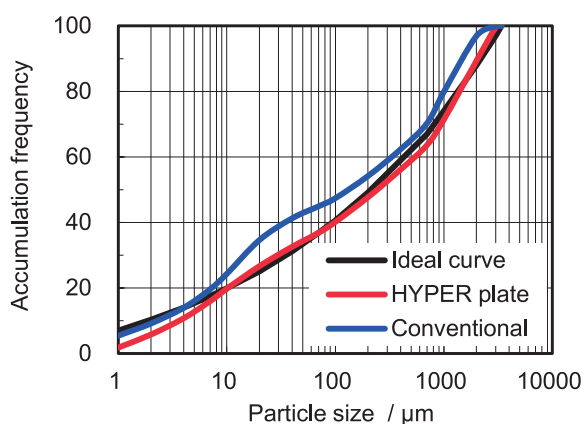
## 2・2 HYPERの開発

旧黒崎窯業(株)ではアルミニウム粉を多用し耐食性に優れた不焼成および軽焼ピッチ含浸タイプの材質が開発され製造されていた<sup>4,5)</sup>。この材質系は、酸素濃度が高い侵食性の強い鋼種で使用されると添加されたアルミニウムが稼動面で溶鋼中の酸素と反応して連続した緻密な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を形成し保護層として機能することから、しゅう動面の損傷を抑制し耐用を改善する効果が得られる<sup>5-7)</sup>。アライアンス後、旧東芝セラミックス(株) (現クアーズテック(株)) では統計学的手法<sup>9,10)</sup>による最適配合割合、最適製造条件の検討に取り組み、無含浸材質 HYPER プレート(を、その後分社化された(株) SN リフラテクチュア東海において開発された<sup>11-13)</sup>。

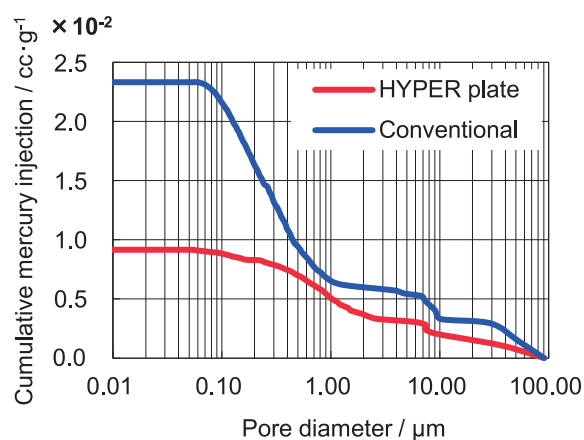
HYPER プレートは、性能を向上させながら環境に優しい製品というコンセプトで開発された。焼成条件を含めた製造プロセスの最適化に加えて材料設計とし

surface to form a continuous dense Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer, which serves as the protective layer, so it has obtained the suppressing effect of the damage of the sliding surface with improving the durability<sup>5-7)</sup>. After the alliance, the former Toshiba Ceramics Co.,Ltd. (currently CoorsTek KK) worked on the study to optimize both blending and manufacturing conditions using statistical method<sup>9,10)</sup>, the non-pitch-impregnated material HYPER materials were developed<sup>11-13)</sup> at SNR Tokai Co., Ltd. which was then spun off from the Toshiba Ceramics Co.,Ltd..

The hyper plate had been developed in the concept of environment-friendly products with improving the performance. In addition to optimizing the production processes including the firing conditions, as the material design, the pore size was controlled by adopting the particle size distribution approximated close-packing theoretical formula<sup>8)</sup>, and as the result, the weakness due to the oxidation embrittlement was decreased compared to that in the conventional materials (First generation HYPER). **Fig.s 4 and 5** show the particle size and pore size distributions of the raw materials respectively. On the



**Fig. 4 Particle size distribution of HYPER plate (Improved) and closest packing (ideal) theory curve in comparison with conventional material.**



**Fig. 5 Grain size distribution of HYPER plate (Improved) and closest packing theory curve comparison with conventional material.**

て最密充填の理論式に近似した粒度構成とする<sup>8)</sup>ことで気孔径を制御し、従来材質と比較して酸化による脆弱化を改善することが出来た(第I世代 HYPER)<sup>11)</sup>。図4はHYPERプレートの使用原料の粒度分布を、図5には同じく気孔径分布を示す。一方で、この材質系はピッチ含浸することなく強固なマトリックスに設計していることから弾性率が高く、耐熱衝撃性に劣る点が課題であった。そこで、統計学的手法：シックスシグマを用いて、金属 Al および特殊カーボンの添加量を最適化し、ばらつきが少ないマトリックスを設計することで大幅な弾性率の低減を達成し、多くの実炉で良好な結果を示すことが出来た(第II世代 HYPER)<sup>12)</sup>。また、さらに、Al を多量に添加した高耐食性材質の気孔率を制御することで、実使用时、稼働面で緻密な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保護層を形成し、かつ、熱履歴を受けた後の内部組織の過度な緻密化と高弾性率化を抑制した、耐食性と耐熱衝撃性を兼ね備えた材質を開発することが出来た<sup>13)</sup>。

other hand, these materials have a problem lowering the thermal shock resistance with high elastic modulus due to a rigid matrix designed without impregnating the pitch. Therefore, using a statistical method of the Six Sigma to optimize the additive amount of metallic Al and special carbon, and to design the matrix with low unevenness, the elastic modulus of the material was lowered significantly, resulting the high performances in many actual operations (second generation HYPER)<sup>12)</sup>. In addition, by controlling the porosity of the material with enhanced corrosion resistance by the addition of a large amount of Al, a dense Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> protective layer is formed on the working surface during actual operation, and also, by suppressing both increases in the elastic modulus and the densification of the internal structure due to the thermal history, the material with improved both thermal shock and corrosion resistances could be developed<sup>13)</sup>.

Figure 6 shows the air permeability before and after firing at 1500 °C under a reducing atmosphere of the developed material C which contains a large amount of Al, and as the comparison with the conventional material A,

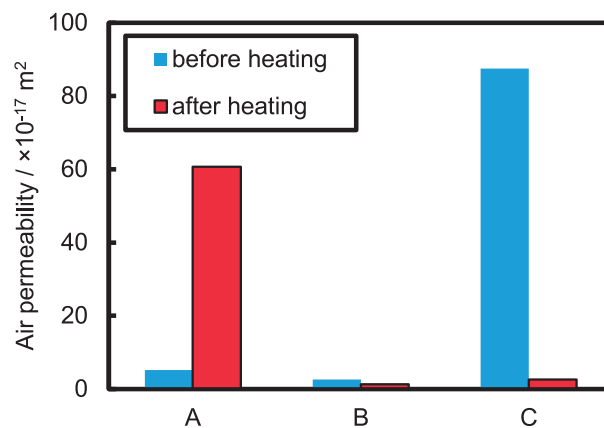


Fig. 6 Change in air permeability of SN plate materials A, B and C before and after heating at 1500°C for 3h in mantle heating with coke particles.

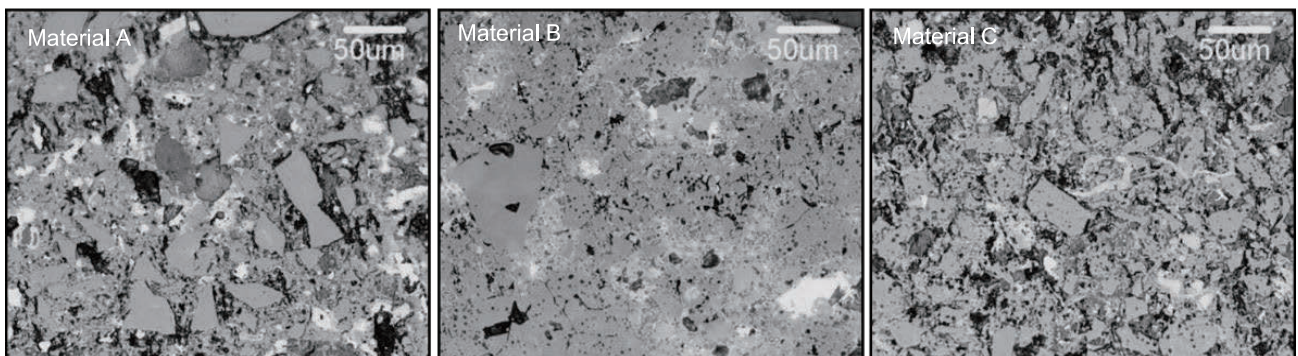


Fig. 7 Microstructure of SN plate materials, A,B and C after heating at 1500°C for 3h in mantle heating with coke particles.

**Table 3 Composition and properties of HYPER plate materials**

Material		HYPER plate			
		V	W	X	Y
Chemical composition / %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81.2	82.9	92.0	94.7
	ZrO <sub>2</sub>	6.5	3.2	2.5	-
	F.C.	3.5	3.6	3.0	4.7
Bulk density / g·cm <sup>-3</sup>		3.24	3.28	3.17	3.09
Apparent porosity / %		8.2	6.0	10.5	10.5
Modulus of rupture / MPa	at R.T.	48	56	36	44
	at 1400°C	27	35	25	48
Modulus of elasticity / GPa		108	114	70	86
Thermal expansion at 1500°C / %		1.15	1.18	1.14	1.38

図6には、開発品であるAlを多量に添加した材料Cと、比較として従来の材料Aと、同じくAl多量添加材料Bを1500℃で還元焼成した前後の通気率を示す。材料Cの加熱処理前の通気率は高いが、熱処理を受けると稼働面で緻密層を形成して通気率が著しく低下する。また、図7には同じく加熱処理後の内部のマイクロ組織を示す。従来のAl多量添加材料Bは、過度に焼結しマトリックスが緻密化しているが、材料Cは内部組織に適度な気孔を有している。材料Cは材料Bと比較して同等の耐食性を示し、耐スポーリング性に優れた材質となっている。

開発されたHYPERプレートの特性を表3に示す(材料V,W:第I世代HYPER, 材料X,Y:第II世代HYPER)。従来これらの材質系はタンディッシュ用等、小型形状のプレートの用途に限られていたが中～大型形状でも良好に使用されており、現在の(株)SNR東海の主力製品となっている。

### 3 損耗メカニズムの解明と評価方法

#### 3・1 面荒れのメカニズムとその評価方法

SNプレートの耐用を決める代表的な損耗は“面荒れ”と呼ばれるしゅう動面の損傷であり、“面荒れ”は多くの場合、しゅう動面の組織が白く酸化、脱炭され組織が脆弱化して観察される。このことから溶鋼と高温雰囲気酸化の要因であると考えられていた。従来から“面荒れ”のメカニズムについて、いくつかの報告例があるが必ずしも明確にはされていなかった。

坂口ら<sup>14)</sup>は極低炭素鋼で使用され“面荒れ”が大きいSNプレートのしゅう動面を調査し、酸化層の形成が、界面で耐火物中のカーボンが直接溶解されること、耐火物内部のカーボンが酸化されてCO(g)と

same high Al conventional material B. The air permeability of the material C before heating is high, but after firing, the dense layer formed on the working surface reduced it significantly. Fig. 7 shows the microstructure of the internal part of the material after firing. The material C has improved with adequate porosity in the internal part but the conventional material B which contain a large amount of Al has been excessively densified by sintering. The material C has the equivalent corrosion resistance to the material B, with high spalling resistance.

The properties of the developed HYPER material are shown in Table 3 (materials V and W : 1<sup>st</sup> generation HYPER, materials X and Y : 2<sup>nd</sup> generation HYPER). Conventionally these materials have been limited to small size plate such as for tundish, but developed materials used also medium to large sizes, and are now, main product of SNR Tokai Co., Ltd.

### 3 Elucidation of the wear mechanism and development of evaluation method

#### 3・1 Mechanism of the surface abrasion and its evaluation method

Typical wear that determining the durability of the SN plate is damage on the slide surface called “surface abrasion”. The “surface abrasion” is observed in many cases with white colored oxidized decarbonized and weakened structure in sliding surface. From this, it has been thought that the “surface abrasion” is caused by contact to the molten steel with high temperature atmosphere. There have been some reports on the “surface abrasion” but the mechanism of it has not been clarified.

Sakaguchi et al.<sup>14)</sup> investigated a severe large “surface abrasion” in the sliding surface on the SN plate after processing ultra-low carbon steel, and they reported that the oxidized layer is formed through the direct reaction of the carbon in the refractories to the molten steel at the surface accompanied with transferring the CO (g) forward inside of the refractories to the surface. In order to

して界面へ移動し溶鋼中へ吸収されること、により形成されていると報告している。また、溝淵らは<sup>15)</sup>、タンマン炉を用いてアルミナカーボン質の試料と、極低炭素 Al キルド鋼、低炭 Al キルド鋼、極低炭素 Si キルド鋼の 3 種の鋼種との反応試験を実施し、溶鋼との反応による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 質 SN プレートのしゅう動面の脆化層形成を考察している。この反応試験結果、溶鋼との接触面内部は炭素による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の還元反応により一部の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子が消失した脆化層を形成しており、この脆化層が“面荒れ”組織とよく類似していることを報告している。

最近では Al キルド鋼等、鋼中酸素濃度が低い鋼種で使用された SN プレートのしゅう動面組織の詳細な調査、観察結果から耐火物内部の SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> 等の酸化物成分が、炭素によって還元されて脆弱化層を形成し、さらに、この脆弱化組織にメタルやスラグが浸潤し“面荒れ”を生じていることが報告されている<sup>16)</sup>。また、鋳造時の SN プレート内孔部の溶鋼の非充満部に生じる負圧がこの酸化物と炭素の酸化還元反応を促進し“面荒れ”の要因となることも報告されている<sup>17-19)</sup>。

このしゅう動面の脱炭層、脆弱化層をテーブル試験で再現し評価する方法として、脆弱化層形成のメカニズムを考慮した高周波誘導炉での溶銑、溶鋼との反応試験<sup>16,18)</sup>や減圧下での加熱試験<sup>17)</sup>等の方法が提案されている。このように SN プレートの長年の課題の一つであった、“面荒れ”の発生メカニズムが解明されつつあり、あらたな評価方法の開発と併せて今後 SN プレートの耐用改善が進むことが期待される。

### 3・2 SN 摺動メカを用いた耐熱衝撃性の評価方法

SN プレートは、SN しゅう動装置内部の金物にセットされ、コーナー等の外周部を拘束され、さらに面圧が負荷された状態で使用されるのが一般的である。鋳造時は、内孔部に溶鋼が通湯することから熱応力が発生し、さらにしゅう動による外力も受ける。このことから熱応力等に起因した亀裂、内孔からの放射状亀裂、エッジ欠け、そり等の変形、さらには、変形に起因した面間へのメタルの差し込み等の損耗を生じる。従来、SN プレートの耐熱衝撃性の評価は無拘束条件下で実施されていたが、これらの損耗を再

understand the formation of the weakened layer of the sliding surface of on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C system SN plate due to the reaction with the molten steel, Mizobuchi et al.<sup>15)</sup> conducted the reaction test between alumina-carbon system material and three types of steel : ultra-low carbon Al killed steel, low-carbon Al killed steel, and ultra-low carbon Si killed steel, by using Tamman furnace. As the result of the reaction test, they reported that the inside the contact surface with the molten steel forms weakened layer in which some Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles disappear due to reducing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with carbon, and this weakened layer is similar to structure of “surface abrasion”.

Recently from detailed investigation and observation results of the sliding surface of the SN plate used from actual processing of the low oxygen content steel such as Al killed steel, it has been reported<sup>16)</sup> that the weakened layer formed in the oxide components such as SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> of the plate material are reduced by the carbon and then molten metal and slag components infiltrate into the layer resulting in the “surface abrasion”. It has been also reported that a negative pressure generated at the surface of the plate by unfilled space of the molten steel during casting enhances the oxidation-reduction reaction between the oxides and carbon and become a factor of the “surface abrasion”<sup>17-19)</sup>.

As method of testing and reproducing the decarbonized and weakened layer on the sliding surface in the laboratory, the reaction tests with molten steel<sup>16,18)</sup> and molten pig iron by using the high-frequency induction furnace, and heating tests under a reduced pressure conditions<sup>17)</sup>, have been proposed with considering the formation mechanism of the weakened layer. Thus, the mechanism of the “surface abrasion” which has been one of the long – standing issues on the SN plate, is being elucidated. With the development of the new evaluation method, it is expected that the durability of the SN plate will be improved in the future.

### 3・2 Evaluation method of thermal shock resistance by using SN sliding device

In general, fixing by hardware in device, the SN plate is used in constraining the corner parts with applying a pressure at the sliding surface. During casting, passing molten steel through the inner bore, thermal stress arises in the plate in addition to friction stress by sliding. This causes the wear such as radial cracks, edge defect, and warping originated by the thermal stress. In addition, due to the deformation such as warping of the plate give rise to insertion of the metal between the plate surfaces. Conventionally, thermal shock resistance of the SN plate has been examined under unstrained conditions, it was



現し、評価するには拘束条件下で実施する必要がある。そこで、実機で使用されているSNしゅう動装置を評価装置として改造し、SNプレートをセットして内孔部を加熱して耐熱衝撃の評価<sup>29)</sup>や、セットしたSNプレートにひずみゲージを貼り付け、そり等の変形の評価が検討されている<sup>30)</sup>。その結果、熱応力に起因した放射状亀裂にはコーナー方向の締め付け力と材質特性として熱膨張率の影響が大きいことが明らかにされた。また、同じくSNプレートの変形にはプレート材質の弾性率とプレートの厚みの影響が大きいことが明らかにされた。この装置を用いた評価により実機と同様の拘束条件下での熱応力等による損耗評価が可能となり、今後も材質の改善が進むことが期待される。

#### 4 今後の開発の展望

これまで明確にされていなかった“面荒れ”などの損耗メカニズムが次第に明らかになり、その評価方法についても損耗のメカニズムを考慮した検討が進められてきている。また、実際のSNしゅう動装置を改造した評価装置を用いることにより拘束条件下での熱応力による損耗や変形などの評価も可能となってきている。近年、これまで耐火物の解析技術として有効に活用されてきた有限要素法(FEM)に加えてFLUENTなどの流体解析<sup>18,19,31,32)</sup>、X線CTによる3次元的な微構造解析<sup>33)</sup>、FactSage等<sup>17-19)</sup>の熱力学計算ソフトの耐火物技術への応用が進んでおり、今後はこれらに加えてさらに新しい解析技術、シミュレーション技術との組み合わせ等により、より詳細な損耗メカニズムの解明と実機との相関性が高い評価方法の開発、さらには理想とする耐火物の組織設計やSNプレートの形状設計も含めた幅広い技術開発が進むことが予想される。また、これらの技術を応用した材料設計或いは形状設計によりSNプレートの耐用改善が飛躍的に進むことが期待される。一方で、社会的な情勢として製造プロセスや原料等の化学物質を含めて安全面に対する配慮や環境規制が、今後いっそう厳しくなることが予想されることから、HYPERプレートなどに代表されるパフォーマンスだけでなく環境にも配慮した材質の開発の注力度が高まることが予想される。

found that there is necessity to examine under constrained conditions to reproduce these wears in the laboratory test. Therefore, the actual SN sliding device was modified for the test device, and the thermal shock test actual was conducted of the SN plate in the device by heating the inner bore<sup>29)</sup>, and deformation such as warping was detected by strain gauges attached to the plate<sup>30)</sup>. As a result, it was clarified that radical cracks caused by thermal stress are greatly affected by the coefficient of thermal expansion as the plate material properties and corner clamping force. And it was also clarified that the deformation of the SN plate is greatly affected by the elastic modulus of the plate material and the thickness of the plate. Examination using the device makes it possible to reproduce the wear due to the thermal stress under same restraint conditions as actual operation, and it is expected that improvements in materials will continue in the future.

#### 4 Future development and prospects

The wear mechanism of the SN plate such as “surface abrasion” which has not been clarified until now, gradually becomes clear, and the evaluation method is also considered in consideration of the wear mechanism. In addition, it has become possible to evaluate wear or deformation due to thermal stress under restrained conditions by using the test device modified from the actual SN sliding machine. In recent years, in addition to the finite element method (FEM) that has been used effectively as an analysis technology for refractories, fluid analysis such as FLUENT<sup>18,19,31,32)</sup>, and three-dimensional microstructure analysis by X-ray<sup>33)</sup>, FactSage, etc.<sup>17-19)</sup> are being applied to the refractories technology. In the future, in addition to these technologies, the combination of new analysis technology and simulation technology, will elucidate more detailed wear mechanisms and will develop the evaluation method which highly correlate with the actual wear, and it is expected that the wide range of technical developments including structure design and SN plate shape design will proceed. In addition, it is expected that the improvement of the durability of SN plate will progress dramatically by material design or shape design applying these technologies. On the other hand, as the social situation safety consideration and environmental regulation including the manufacturing process and the chemical substances used as raw materials are expected to become further strict the future. From this, it is expected that the efforts developing materials with high performance represented by the HYPER plate as well as for caring for the environment will increase.

## 文 献

- 1) 上野和志：耐火材料, **156** 58 (2008).
- 2) 赤峰経一郎, 森川勝美, 吉富丈記, 加山恒夫：耐火材料, **156** 45-52 (2008).
- 3) 古川兼士, 武波雅子, 赤峰経一郎, 森川勝美, 吉富丈記, 加山恒夫：耐火物, **62** [8] 419-423 (2010).
- 4) 鹿野博, 原田力, 大塚健二, 金子俊明：耐火物, **39** [11] 638-640 (1987).
- 5) 鹿野弘, 原田力, 駿河俊博, 片岡慎一郎：耐火物, **42** [1] 37-40 (1990).
- 6) 進恭彰, 佐坂勲穂, 原田力, 大塚健二, 安藤秀征, 大和次夫：耐火材料, **147** 20-28 (1999).
- 7) Shin Yasuaki, Sasaka Isao, Harada Tsutomu, Ohtsuka Kenji : Proceedings of UNITECR' 7 (1999), pp.125-127.
- 8) 伊藤和男, 速水邦夫, 柴田昭司：耐火物, **54** [9] 452-457 (2002).
- 9) 佐藤三男, 三木隆, 伊藤和男, 三根生晋, 伏見哲郎, 長谷部悦弘：耐火物, **56** [5] 224-230 (2004).
- 10) 伊藤和男, 三根生晋, 伏見哲郎, 長谷部悦弘, 佐藤三男, 三木隆：耐火物, **56** [5] 231-237 (2004).
- 11) 伊藤和男, 市丸理彦, 脇田保, 進恭彰：耐火材料, **155** 46-47 (2007).
- 12) Kazuo Itoh, Taro Makino : Krosaki Harima Technical Report, **161** 24-28 (2013).
- 13) 牧野太郎, 伊藤和男：耐火材料, **162** 22-27 (2014).
- 14) 坂口雅幸, 宮川三郎, 新谷宏隆, 小口征男：耐火物, **45** [12] 697-701 (1993).
- 15) 溝淵文彦, 森脇宏治, 濱本直秀, 林煒, 小形昌徳：第1回鉄鋼用耐火物専門委員会報告集, 耐火物技術協会 (2013) pp.180-187.
- 16) 赤峰経一郎, 牧野太郎, 森川勝美, 平初雄：第3回鉄鋼用耐火物専門委員会報告集, 耐火物技術協会 (2015) pp.167-174.
- 17) 牧野太郎, 赤峰経一郎, 森川勝美, 平初雄：耐火物, **69** [6] 282-287 (2017).
- 18) 赤峰経一郎, 牧野太郎, 溝部有人, 森川勝美, 平初雄：耐火材料, **166** 40-54 (2018).
- 19) 赤峰経一郎, 王丸善太, 溝部有人, 牧野太郎,

## Reference

- 1) Kazuyuki Ueno: Krosaki Harima Technical Report, **156** 58 (2008).
- 2) Keiichiro Akamine, Katsumi Morikawa, Jyoki Yoshitomi, Tsuneo Kayama: Krosaki Harima Technical Report, **156** 45-52 (2008).
- 3) Kento Furukawa, Masako Takenami, Keiichiro Akamine, Katsumi Morikawa, Jyoki Yoshitomi, Tsuneo Kayama: Taikabutsu, **62** [8] 419-423 (2010).
- 4) Hiroshi Shikano, Tsutomu Harada, Kenji Ohtsuka, Toshiaki Kaneko: Taikabutsu, **39** [11] 638-640 (1987).
- 5) Hiroshi Shikano, Tsutomu Harada, Toshiro Suruga, Shinichiro Kataoka: Taikabutsu, **42** [1] 37-40 (1990).
- 6) Yasuaki Shin, Isao Sasaka, Tsutomu Harada, Kenji Ohtsuka, Shusei Andou, Tsugio Yamato: Taikabutsu, **147** 20-28 (1999).
- 7) Shin Yasuaki, Sasaka Isao, Harada Tsutomu, Ohtsuka Kenji , Proceedings of UNITECR'7 (1999), pp.125-127.
- 8) Kazuo Itoh, Kunio Hayamizu, Shoji Shibata: Taikabutsu, **54** [9] 452-457 (2002).
- 9) Mitsuo Sato, Takashi Miki, Kazuo Itoh, Susumu Mineoi, Tetsuro Fushimi, Etsuhiro Hasebe: Taikabutsu, **56** [5] 224-230 (2004).
- 10) Kazuo Itoh, Susumu Mineoi, Tetsuro Fushimi, Etsuhiro Hasebe, Mitsuo Sato, Takashi Miki: Taikabutsu, **56** [5] 231-237 (2004).
- 11) Kazuo Itoh, Toshihiko Ichimaru, Tamotsu Wakita, Yasuaki Shin: Krosaki Harima Technical Report, **155** 46-47 (2007).
- 12) Kazuo Itoh, Taro Makino: Krosaki Harima Technical Report, **161** 24-28 (2013).
- 13) Taro Makino, Kazuo Itoh: Krosaki Harima Technical Report, **162** 22-27 (2014).
- 14) Masayuki Sakaguchi, Saburo Miyagawa, Koryu Aratani, Yukio Oguchi: Taikabutsu, **45** [12] 697-701 (1993).
- 15) Fumihiko Mizobuchi, Koji Moriwaki, Naohide Hamamoto, Wei Rin, Masanori Ogata: TARJ 1st technical committee of refractories for the iron and steel processing, pp.180-187 (2013).
- 16) Keiichiro Akamine, Taro Makino, Katsumi Morikawa, Hatsuo Taira: TARJ 1st technical committee of refractories for the iron and steel processing, pp.167-174 (2015).
- 17) Taro Makino, Keiichiro Akamine, Katsumi Morikawa, Hatsuo Taira: Taikabutsu, **69** [6] 282-287 (2017).
- 18) Keiichiro Akamine, Taro Makino, Arito Mizobe, Katsumi Morikawa, Hatsuo Taira: Krosaki Harima Technical Report, **166** 40-54 (2018).

- 後藤潔, 森川勝美: 耐火物, **72** [2]60-70 (2020).
- 20) 特開 1987-46951
- 21) 佐坂勲穂, 山本芳範, 赤峰経一郎: 耐火材料, **149** 69 (2001).
- 22) 石橋種三, 宇都重俊, 五藤道博: 耐火物, **36** [5] 300-304 (1984).
- 23) Takahiro Inoue, Isao Sasaka, Jyouki Yoshitomi, Keiuke Asano: Proceedings of UNITECR, pp.468-471 (2003).
- 24) 成瀬庸一, 藤本章一郎, 鹿野弘: 耐火物, **36** [3] 181-183 (1984).
- 25) 井上圭司, 赤峰経一郎, 佐坂勲穂, 吉富丈記, 浅野敬輔: 耐火物, **54** [5] 252-256 (2002).
- 26) 赤峰経一郎, 森川勝美, 吉富丈記: 耐火物, **64** [2] 63-69 (2012).
- 27) 武波雅子, 赤峰経一郎, 森川勝美, 吉富丈記, 加山恒夫: 耐火材料, **157** 70-76 (2009).
- 28) Keiichiro Akamine, Masako Takenami, Kazuo Itoh, Katsumi Morikawa and Jyoki Yoshitomi: Proceedings of UNITECR, 2-A-8 (2011).
- 29) 王丸善太, 千々岩駿, 赤峰経一郎, 神尾英俊, 続木哲生: 耐火材料, **164** 28-34 (2016).
- 30) 王丸善太, 千々岩駿, 赤峰経一郎, 神尾英俊, 森川勝美: 耐火物, **71** [7] 275-280 (2019).
- 31) 溝部有人, 安田隆博, 続木哲生, 栗栖譲二, 有光英三郎: 耐火物, **63** [2] 65-72 (2011).
- 32) 溝部有人, 立川孝一, 栗栖譲二, 植木正憲: 耐火物, **69** [2] 58-66 (2017).
- 33) 山田啓介, 大石高史, 松本成史, 大内龍哉, 合田広治, 森川勝美: 耐火物, **71** [1] 34-35 (2019).
- 19) Keiichiro Akimine, Zenta Omaru, Arito Mizobe, Taro Makino, Kiyoshi Goto, Katsumi Morikawa: Taikabutsu, **72** [2]60-70 (2020).
- 20) Patent Publication 1987-46951
- 21) Isao Sasaka, Yoshinori Yamamoto, Keiichiro Akamine: Krosaki Harima Technical Report, **149** 69 (2001).
- 22) Tanezo Ishibashi, Shigetoshi Uto, Michihiro Goto: Taikabutsu, **36** [5] 300-304 (1984).
- 23) Takahiro Inoue, Isao Sasaka, Jyoki Yoshitomi, Keiuke Asano: Proceedings of UNITECR, pp.468-471 (2003).
- 24) Yoichi Naruse, Shouichiro Fujimoto, Hiroshi Shikano: Taikabutsu **36** [3] 181-183 (1984).
- 25) Keiji Inoue, Keiichiro Akamine, Isao Sasaka, Jyoki Yoshitomi, Keisuke Asano: Taikabutsu, **54** [5] 252-256 (2002).
- 26) Keiichiro Akamine, Katsumi Morikawa, Jyoki Yoshitomi: Taikabutsu, **64** [2] 63-69 (2012).
- 27) Masako Takenami, Keiichiro Akamine, Katsumi Morikawa, Jyoki Yoshitomi, Tsuneo Kayama: Krosaki Harima Technical Report, **157** 70-76 (2009).
- 28) Keiichiro Akamine, Masako Takenami, Kazuo Itoh, Katsumi Morikawa and Jyoki Yoshitomi: Proceedings of UNITECR, 2-A-8 (2011).
- 29) Zenta Omaru, Syun Chijiwa, Keiichiro Akamine, Hidetoshi Kamio, Tetsuo Tsuzuki: Krosaki Harima Technical Report, **164** 28-34 (2016).
- 30) Zenta Omaru, Syun Chijiwa, Keiichiro Akamine, Hidetoshi Kamio, Katsumi Morikawa: Taikabutsu, **71** [7] 275-280 (2019).
- 31) Arito Mizobe, Takahiro Yasuda, Tetsuo Tsuzuki, Jyoji Kurisu, Eizaburo Arimitsu: Taikabutsu, **63** [2] 65-72 (2011).
- 32) Arito Mizobe, Kouichi Tachikawa, Jyoji Kurisu, Masanori Ueki: Taikabutsu, **69** [2] 58-66 (2017).
- 33) Keisuke Yamada, Takashi Oishi, Shigefumi Matsumoto, Tatsuya Ouchi, Hiroharu Goda, Katsumi Morikawa: Taikabutsu, **71** [1] 34-35 (2019).

図2は, 武波ら: 耐火物, **61** [11] 606 (2009), および Proceedings of UNITECR, 2-A-8(2011) より引用。