

SN プレート耐火物への Al_4O_4C 組成物の適用

Application of Al_4O_4C material for SN plate

赤峰経一郎*, 牧野太郎**, 後藤 潔***, 森川勝美****, 伊藤和男*****

Keiichiro AKAMINE*, Taro MAKINO**, Kiyoshi GOTO***,
Katsumi MORIKAWA**** and Kazuo ITOH*****

要 旨

仮焼アルミナと黒鉛を出発原料としてアーク溶融法により Al_4O_4C 含有組成物を合成した。この合成物は、 Al_4O_4C を主な構成鉱物としてコランダムを少量含む。耐火物用骨材原料としての特性を評価した結果、アルミナ骨材と比較して低かさ比重、低熱膨張率という特性を示し、また懸念された耐消化性も良好であった。耐酸化性の評価結果から、この Al_4O_4C 組成物は、カーボン含有耐火物合への適用が良いと判断された。低温焼成、ピッチ含浸レスタイプの SN プレート耐火物へ、この Al_4O_4C 組成物を適用した結果、耐食性と耐スポーリング性が優れた材料を開発した。この材料は、実際の製鉄所で SN プレートとして使用され、従来の材質と比較して良好な結果を示した。

Abstract

Al_4O_4C composition was synthesized by arc melting method using calcined alumina and graphite as starting materials. This synthesized material contains Al_4O_4C as the main constituent and a small amount of corundum. As a result of evaluating the properties as a raw materials for refractories, it showed a lower bulk specific gravity and a lower thermal expansion coefficient than the alumina raw materials, and also has good hydration resistance, which was a matter of concern. From the evaluation results of oxidation resistance, this Al_4O_4C composition was considered to be suitable for carbon containing refractories. As a result of applying this Al_4O_4C composition to low-temperature firing, pitch free type SN plate material, we have developed a material with excellent corrosion and spalling resistance. This material was used as the SN plate material in actual steel works, and has shown good results compared with conventional materials.

1 緒言

Al_4O_4C ^{1,2)}, Al_4SiC_4 等の化合物については山口ら³⁻⁷⁾によって多数の検討、報告がなれている。これらの中で Al_4O_4C は Al_2O_3 -C 系や MgO -C 系へ適用を検討した結果、Al と比較して緻密化効果や酸化防止効果が低く、また、 Al_4O_4C は水和を生じることが報告されており、耐火物への適用には限界があることが示唆されている⁷⁾。今回の検討では溶融法によりカーボン含有量が異なる数種類の Al_4O_4C 組成物を合成し、耐火物用の粗骨材原料としての特性を評価した⁸⁾。また、この Al_4O_4C 組

1 Introduction

Al_4O_4C ^{1,2)}, Al_4SiC_4 and other compounds have been extensively studied and reported by Yamaguchi et al³⁻⁷⁾. Among these reports, Al_4O_4C has been investigated for application to Al_2O_3 -C and MgO -C system materials, and has been reported to have lower densification and antioxidant effects than Al, and to cause hydration. This suggests that the application of Al_4O_4C to refractories is limited. In this study, several types of Al_4O_4C compositions with different carbon contents were synthesized by the melting method, and their properties as coarse aggregate raw materials for refractories were evaluated⁸⁾. In addition, this Al_4O_4C composition was applied to

* 技術研究所 製品プロセス研究センター マネージャー Manager, Product R&D Center, Technical Research Labs.
** 技術管理部 技術企画部 マネージャー Manager, Technical Planning Dept., Technical Management Div.
*** 技術研究所 副所長 Deputy Senior General Manager, Technical Research Labs.
**** フェロー 技術研究所 所長 Fellow, Senior General Manager, Technical Research Labs.
***** (株)SNリフラテクトウ東海 SN Refractory Tokai Co., Ltd.

成物を粗骨材原料としてスライディングノズルプレート（以下 SN プレート）耐火物へ適用し，その特性を評価した結果，耐スポーリング性や耐食性などが優れた材質を開発することが出来た。この材質を実炉で使用した結果，従来の SN プレート材質よりも優れた耐用を示した⁹⁾。

2 Al₄O₄C 組成物の合成

Al₄O₄C 組成物を以下の方法で合成した。出発原料として純度 99.5 mass % 以上平均粒子径 5 μm の仮焼アルミナ (α-Al₂O₃) と純度 95 mass % 以上の鱗片状黒鉛を用いた。これらの原料を均一に混合し，小型の 3 相アーク炉内に投入し，大気雰囲気下で熔融した。また，仮焼アルミナと鱗片状黒鉛の比率を変えてカーボン含有量が異なる組成物を合成した。炭素と Al₂O₃ からの Al₄O₄C の生成は，以下の反応式によって示される。



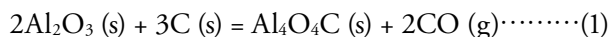
3 Al₄O₄C 組成物の特性

表 1 に 5 種類の合成物の特性を示す。図 1 は表中のサンプル D のインゴットの断面ならびに 3-1 mm に粉碎，整粒した粒子の外観写真を示す。また，

the sliding nozzle plate (SN plate) refractories as a coarse aggregate raw material, and as a result of evaluating its properties, the materials with excellent spalling resistance and corrosion resistance was developed. And as a result of using this material in the actual ironworks, it showed better durability than the conventional SN plate material⁹⁾.

2 Synthesis of the Al₄O₄C composition

Al₄O₄C compositions were synthesized by the following method. Calcined alumina (α-Al₂O₃) with a purity of 99.5 % or higher and an average particle size of 5 μm and flake graphite with a purity of 95% or higher were used as starting materials. These raw materials were uniformly mixed, placed in a small test arc furnace, and melted in the atmosphere. In addition, compositions with different carbon contents were synthesized by changing the ratio of calcined alumina and flake graphite. The formation of Al₄O₄C from carbon and Al₂O₃ is shown by the following reaction equation.



3 Properties of Al₄O₄C composition

Table 1 shows properties of five synthesized materials. Fig. 1 shows the cross section of the ingot of sample D in the table and the appearance of the grains ground and sized to 3-1 mm. Also, As shown

Table 1 Property and composition of newly synthesized materials A-D

Property / Composition		Material	A	B	C	D	E
Property	Apparent density / g·cm ⁻³		3.77	3.60	3.31	3.01	2.85
	Bulk density / g·cm ⁻³		3.70	3.51	3.21	2.96	3.21
	Apparent porosity / %		2.0	2.6	3.2	1.7	3.2
Composition / mass%	Al ₂ O ₃		99.2	98.6	96.9	95.6	93.5
	S.C.+F.C.		0.8	1.4	3.0	4.1	6.2
	SiO ₂		0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
	Na ₂ O		0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
XRD detected mineral phase / peak intensity *	Al ₄ O ₄ C		VW	W	S	VS	VS
	Al ₂ OC		VW	VW	W	VW	VW
	Corundum		VS	S	S	W	VW
	Al		VW	VW	VW	-	VW
	Graphite		-	-	VW	VW	W

* VW: very weak, W: weak, S: strong, VS: very strong



Fig. 1 Appearance of the synthesized material D.
 (Left side : fracture surface of the ingot, Right side: grain of the material D)

表 1 に示す X 線回折法により同定した鉱物相から、全てのサンプルが $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ を含有することを確認した。図 2 にはサンプル D の X 線回折線図を示す。 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が主な構成鉱物で corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) が少量存在し、ごく微量 Al_2OC が確認された。各サンプルのかさ比重は、JIS-R2205 に準拠した方法で、カーボン含有量は JIS-R2011 に準拠した方法で、それぞれ測定、分析した。 Al_2O_3 、 SiO_2 および Na_2O 等については蛍光 X 線分析法により分析を行った。カーボンは S.C. (SiC のカーボンの分析方法に準拠) および F.C. (遊離炭素の分析方法に準拠) をそれぞれ定量した。X 線回折結果からはサンプル E を除くと graphite は検出されてもご

in Table 1, the mineral phases identified by X-ray diffraction confirmed that all samples contained $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$. Fig. 2 shows the X-ray diffraction pattern of sample D. $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ is the main constituent material, a small amount of corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) is present, and a very small amount of Al_2OC was confirmed. The specific gravity of each sample was measured and analyzed by the method conforming to JIS-R2205, and the carbon content was measured and analyzed by the method conforming to JIS-R2011. Al_2O_3 , SiO_2 and Na_2O were analyzed by fluorescent X-ray analysis. Carbon was quantified by S.C. (according to the SiC carbon analysis method) and F.C. (according to the free carbon analysis method). From the X-ray diffraction result, except for sample E, only a very small amount graphite were detected. The oxidation starting temperature of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ is reported

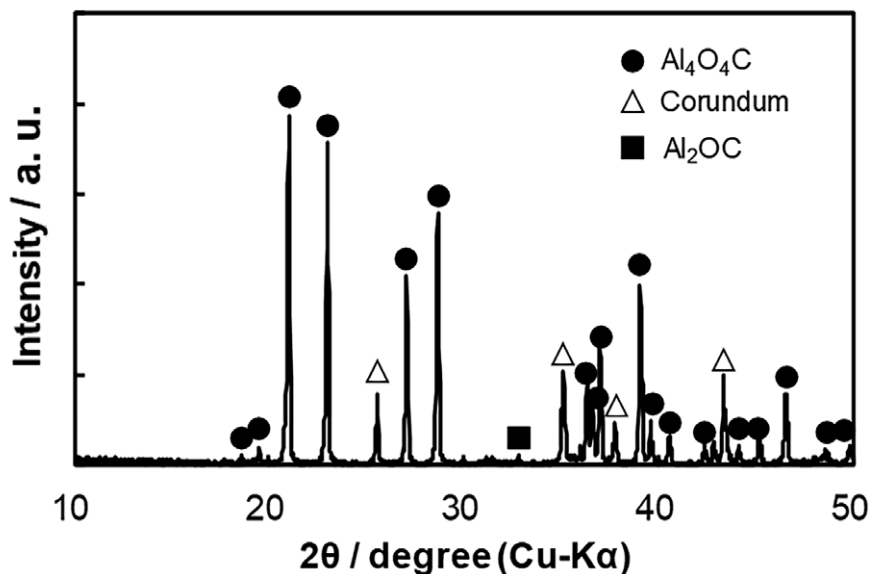


Fig. 2 X-ray diffraction pattern for material D.

く微量であった。TG/DTA の測定結果から $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の酸化開始温度が約 800°C ⁶⁾ と報告されている。このことから、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 組成物 (結晶中) に含まれるカーボン量は、今回の分析結果の S.C. と F.C. の両方を含む T.C. (トータルカーボン) であると考えた。 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ に含有されるカーボンの含有量は計算上約 6.5 mass % であり、これを Al_2O_3 と C で化学成分を表すとカーボン含有量は約 5.6 mass %、 Al_2O_3 が 94.4 mass % と計算される。今回の実験結果から合成された組成物はカーボン含有量 (T.C.) が 0.8 ~ 6.2 mass % の範囲で、カーボン含有量が多いほど見掛け比重が低下する傾向にあり、また、X 線回折結果からカーボン含有量が多いほど $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の生成量が多く corundum が少ないことが判る。高杉ら³⁾ は、カーボン含有量が 0.83 ~ 3.14 mass % の範囲の $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 組成物をアーク炉で合成しており、カーボン含有量が多いほど見掛け比重が低下し、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の含有量が多いことを報告している。今回の検討結果^{8,9)} でも同様の傾向が示されている。

図 3(a) は表 1 のデータを含む今回合成した $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 含有組成物と、高杉らが報告した原料について、カーボン含有量と見掛け比重の関係を示したものである。カーボン含有量 (T.C.) と見掛け比重には良い相関があるが、カーボン含有量が 5.0 mass % を超えるとこの傾向からややはずれる傾向にある。これはカーボン含有量が多いと炭化アルミニウムやアルミニウムを生じやすくなることが原因であると考えられる。 Al_2O_3 - Al_4C_3 系平衡状態図¹⁰⁾ から、サンプル A ~ D は熔融された出発原料が冷却されて corundum と $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が安定に共存する領域で合成されていると考えられる。一方、サンプル E は Al_2O_3 が晶出した後、さらに冷却され液相と反応して $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ と Al_4C_3 を晶出したと考えられる。耐火物用原料として安定して使用するには、 Al_2O_3 - $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が共存する領域で合成することが必要であると考えられる。今回の検討では合成したインゴット内の品質のばらつきを考慮すると、

to be approximately 800°C 6) from the results of TG/DTA measurements. From this, we considered that the amount of carbon contained in the $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ composition (in the crystal) is T.C. (total carbon), which includes both S.C. and F.C. analyzed in this study. The carbon content in $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ is theoretically about 6.5 mass %, and when the chemical composition is represented by Al_2O_3 and C, the carbon content is calculated to be approximately 5.6 mass %, and Al_2O_3 is 94.4 mass %. From this experimental result, the synthesized materials have a carbon content (T.C.) in the range of 0.8 to 6.2 mass %, and the higher the carbon content, the lower the apparent specific gravity. In addition, X-ray diffraction results show that the higher the carbon content, the higher the $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ content and the lower the corundum content. Takasugi et al³⁾ reported that the synthesized $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ compositions with carbon contents ranging from 0.83 to 3.14 mass%, the higher the carbon content, the lower the apparent specific gravity, and the higher the $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ content. The results in this study^{8,9)} also show a similar tendency.

Figure 3(a) shows the relationship between carbon content and apparent specific gravity for the $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ composition synthesized this time, including the data in Table 1, and the materials reported by Takasugi et al¹⁰⁾. There is a good correlation between the carbon content (T.C.) and the apparent specific gravity, but when the carbon content exceeds 5.0 mass %, this tendency tends to deviate slightly. When the carbon content is high, aluminum carbide and aluminum are likely to be generated. Therefore, it is considered that evaluation of raw material properties excluding aluminum and aluminum carbide is the cause of deviation from the correlation with the amount of carbon. From the Al_2O_3 - Al_4C_3 system phase diagram¹⁰⁾, samples A to D are considered to be synthesized in the region where corundum and $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ coexist stably after the molten starting materials were cooled. On the other hand, in sample E, after Al_2O_3 crystallized, it was further cooled and reacted with the liquid phase to crystallize $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ and Al_4C_3 . In order to use it stably as a raw material for refractories, it is necessary to synthesize it in the region where Al_2O_3 - $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ coexists. In this study, it was determined that the carbon content should be 5.0 mass % or less in consideration of the variation in quality within the synthesized ingot. Fig. 4 shows a

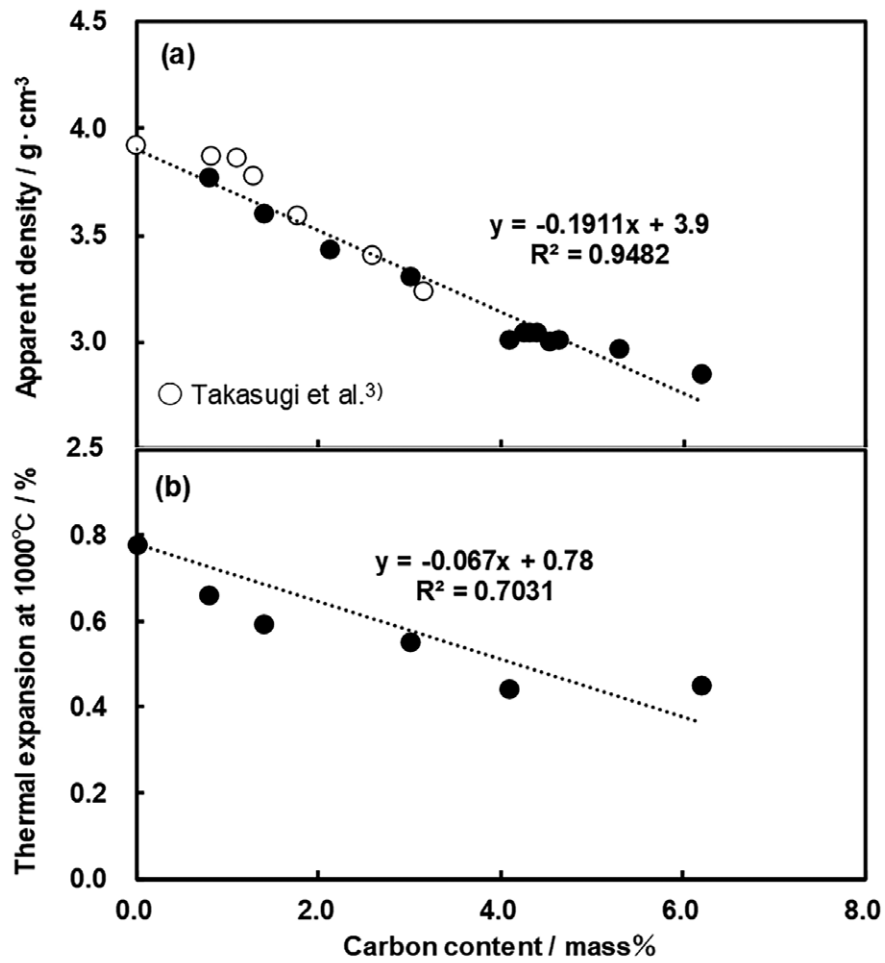


Fig. 3 Carbon content dependence of apparent density(a) and thermal expansion coefficient at 1000°C (b) for synthesized materials.

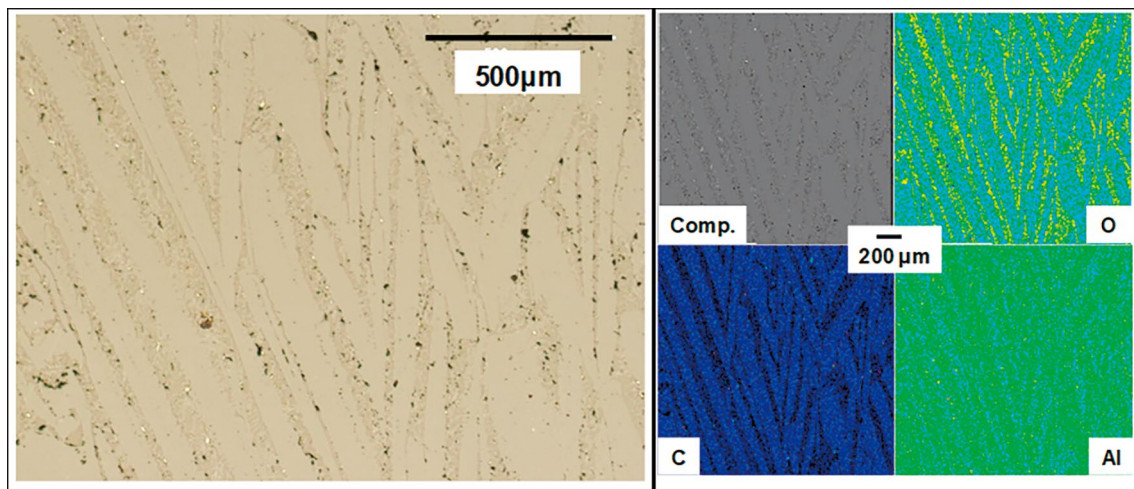
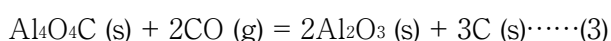
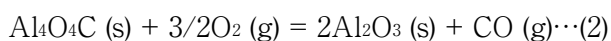


Fig. 4 Microstructure (left figure) and composing element map (right figure) of material D.

カーボン含有量が5.0 mass %以下で合成すべきと判断された。図4にはサンプルDのミクロ組織写真とEPMAによる元素MAPを示す。これらの解析結果から、AlとOとCが重複して分布するAl₄O₄Cと考えられる径0.1～3 mm以上の結晶が主に観察される。その結晶の粒界にAlとOが分布する粒径50～100 μmのcorundumの結晶と、微細なAl₄O₄Cの結晶が析出している。これは初晶のAl₄O₄Cの結晶と、その結晶の粒界に析出した微細なAl₄O₄Cとcorundumの共晶により構成される組織であると考えられる。次にサンプルA～Dのインゴットから8×8×12 mmの試料を切り出し、TMA(熱機械分析)により熱膨張特性を評価した。図3(b)には、各サンプルの1000℃での熱膨張率とカーボン含有量の関係を示しており、両者には良い相関があることが判る。corundumが0.78%の熱膨張率であったのに対して、サンプルEは0.44%とcorundumの半分程度の低い熱膨張率を示した。このことからAl₄O₄C組成物を粗骨材として耐火物へ適用することで、熱膨張率の低減効果が期待できる。

次にAl₄O₄C組成物の骨材としての耐酸化性および耐熱性について評価を行った。見掛け比重が2.98、カーボン含有量が約4.5 mass%の組成物のインゴットから約10×10×10 mmの試料を切り出した。この試料を、大気雰囲気、窒素雰囲気、さらにコークス埋め込み(CO雰囲気)、各雰囲気条件で1100～1600℃の温度で、3 hおよび15 h、熱処理を行った。Al₄O₄Cは高温条件下、大気雰囲気やCO雰囲気下では以下のような反応が進行すると考えられる。大気雰囲気を想定した反応式(2)の場合は約8.7 mass%の重量増加となり、コークス詰め雰囲気を想定した反応式(3)では約30.4 mass%の重量増加となる。



microstructure photograph and the elemental MAP by EPMA of specimen D. From these analysis result, crystals with a diameter of 0.1 to 3 mm or more, which are considered to be Al₄O₄C in which Al, O, and C are overlapped and distributed, are mainly observed. At the grain boundaries of the large crystals, corundum crystals with a grain size of 50 to 100 μm in which Al and O are distributed and fine Al₄O₄C crystals are precipitated. This is considered to be a structure composed of primary Al₄O₄C crystals and fine eutectic Al₄O₄C and corundum precipitated at the grain boundaries of the crystals. Next, 8×8×12 mm specimens were cut from the ingots of samples A to D, and thermal expansion properties were evaluated by TMA (thermos - mechanical analysis). Fig. 3(b) shows the relationship between the coefficient of thermal expansion of each samples at 1000℃ and the carbon content, and it can be seen that there is a good correlation. While corundum has a coefficient of thermal expansion of 0.78%, sample E exhibited a low coefficient of thermal expansion of 0.44%, about half that of corundum. Therefore, it is expected that the application of Al₄O₄C composition as coarse aggregate to refractories will reduce the coefficient of thermal expansion.

Next, the oxidation resistance and heat resistance of the Al₄O₄C composition as coarse aggregate were evaluated. Specimens of about 10×10×10 mm were cut from the ingot of the composition having an apparent specific gravity of 2.98 and a carbon content of about 4.5 mass%. These specimens were heat-treated at temperatures of 1100 to 1600℃ for 3 h and 15 h under atmospheric conditions, nitrogen atmosphere, and coke burial (CO atmosphere). Under high temperature conditions, Al₄O₄C is considered to undergo the following reactions in air and CO atmospheres. In the case of reaction equation (2) assuming an air atmosphere, the weight increase is about 8.7 mass%, and in the case of reaction equation (3) assuming a coke embedding atmosphere, the weight increase is about 30.4 mass%.



図5に加熱後の各サンプルの重量変化率(a)と見掛け比重の変化率(b)を示す。大気雰囲気では加熱温度が高いほど、また加熱時間が長いほど重量と見掛け比重が増加傾向となる。1100℃で3hの加熱条件では約0.6 mass %の重量増加で、1600℃、15hの加熱では約6.9 mass %の重量増加となる。コークス詰め雰囲気でも同様に加熱温度が高く、加熱時間が長いほど重量と見掛け比重が増加傾向となるが、1100℃で3hの加熱条件では約0.2 mass %の重量増加、1600℃で15hの加熱では1.4 mass %程度の重量増加と、大気

Figure 5 shows the weight change rate (a) and change rate of apparent specific gravity (b) of each specimens after heated. In an air atmosphere, the higher the heating temperature and the longer the heating time, the more the weight and apparent specific gravity tend to increase. Heating at 1100 °C for 3 h results in a weight increase of approximately 0.6 mass %, while heating at 1600 °C for 15 h results in a weight increase of approximately 6.9 mass %. Similarly, under the coke embedding atmosphere, the weight and apparent specific gravity tends to increase as the heating temperature increases and the heating time increases. However, the weight increase was about 0.2 mass % when heated at 1100 °C for 3 h,

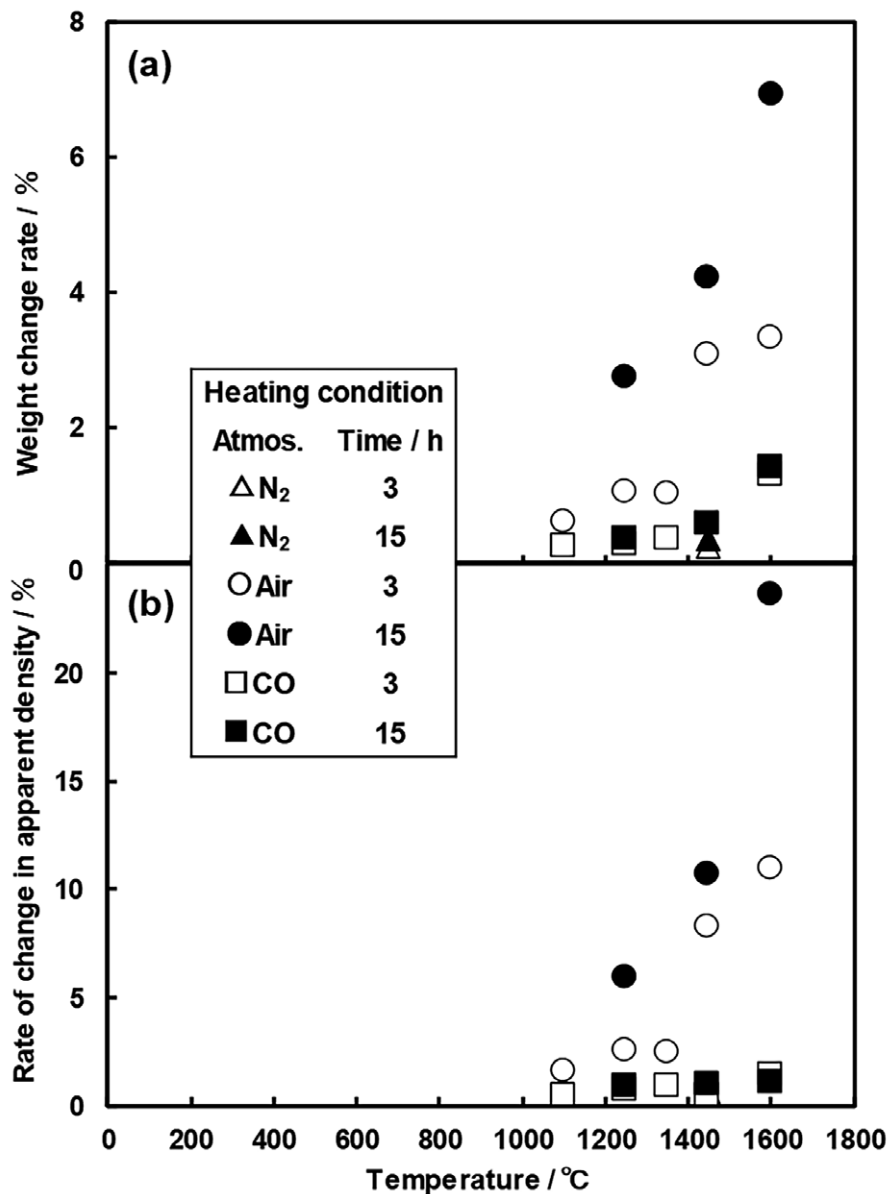


Fig. 5 Weight change rate (a) and the rate of change in apparent density (b) for the specimens after heating in various conditions.

雰囲気と比較して小さい。また、窒素雰囲気では 1450 °C の温度条件のみ加熱試験を実施しているが 15 h の加熱でも重量増加率は 0.3 mass % 程度である。大気雰囲気およびコークス埋め込み条件での加熱試験では、反応式 (2) および (3) で示される反応によって Al_4O_4C が corundum を生成することによるものと考えられる。大気雰囲気下での反応と比較して、コークス詰め雰囲気 (CO 雰囲気) や、窒素雰囲気下では著しく反応が進行し難いと推測される。

図 6 には各条件で 15 h 加熱した試料のマイクロ組織を示す。大気雰囲気加熱した試料はいずれも加熱温度が高いほど、また、加熱時間が長いほど、表層から内部にかけて Al_4O_4C の結晶が変質して輝度が低くなっている。輝度が低い領域は corundum と考えられ、1600 °C で 15 h の加熱条件では、サンプルのほぼ内部まで corundum 化し

and about 1.4 mass % when heated at 1600 °C for 15 h, which are small compared to heating in air atmosphere. In addition, in a nitrogen atmosphere, the heating test was conducted only at a temperature of 1450 °C, but the weight increase rate was about 0.3 mass % even after heating for 15 h. In the heating test under the atmosphere and coke embedding conditions, it is considered that Al_4O_4C forms corundum by reaction formulas (2) and (3). It is presumed that the reaction is much more difficult to proceed in a coke embedding atmosphere (CO atmosphere) or in a nitrogen atmosphere than in an air atmosphere.

Figure 6 shows the microstructures of the specimens heated for 15 h under each condition. In all specimens heated in the air atmosphere, the higher the heating temperature and the longer the heating time, the Al_4O_4C crystals altered from the surface to the inside of the specimen with the brightness decreased. The region with low brightness is considered to be corundum, and the heating

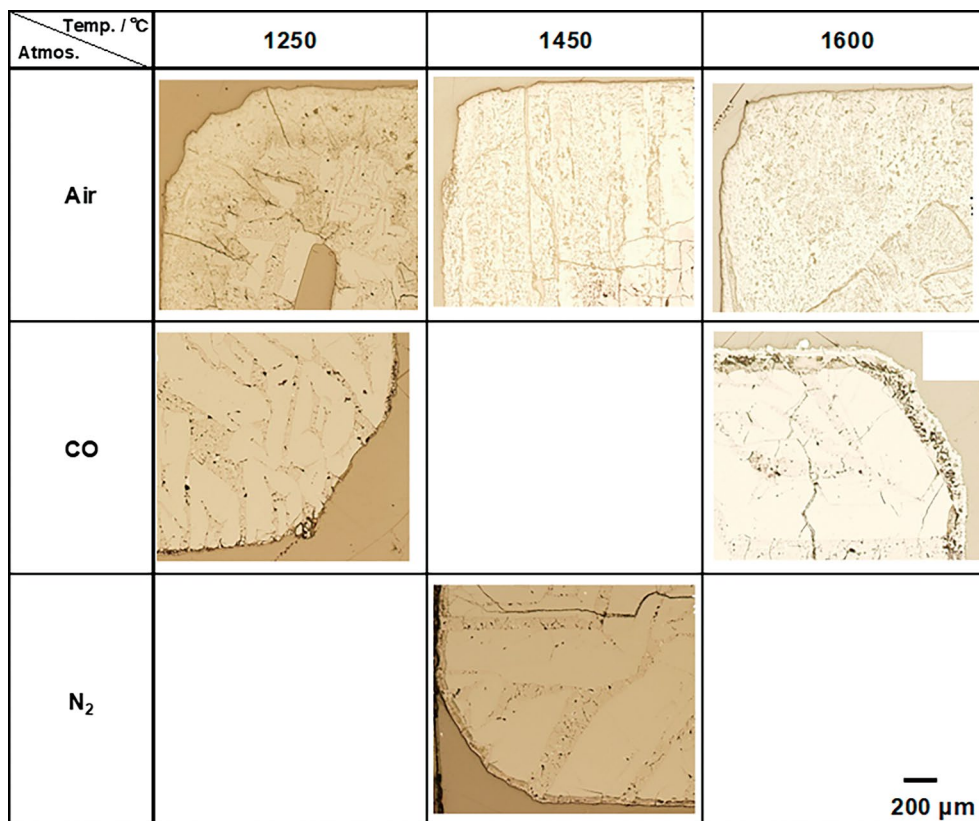


Fig. 6 Microstructure of the specimen corner parts after heating test in the various atmospheres of air, CO gas and N₂ gas .

ており、 Al_4O_4C の残存はわずかとなっている。一方、コークス詰め条件（CO 雰囲気）でも同様に表層から変質を生じているが、大気雰囲気と比較して非常に軽微である。1250 °C×15 hの加熱では殆ど変質せず、1600 °Cで15 hの条件ではおよそ150 μm程度の変質層を形成している。窒素雰囲気での加熱では、さらに変質は軽微で1450 °Cで15 hの加熱で50 μm程度の変質層を形成している。これらのサンプルをEPMAで調査した結果、大気雰囲気下で加熱したサンプルの変質層は、AlとOが分布しておりcorundumであると考えた。また、CO 雰囲気中で加熱したサンプルは、AlとOとCと少量のNが分布しており、3) 式で示されるようにcorundumとカーボンを生成していることが推測された。一方、窒素雰囲気中で加熱したサンプルの変質層は薄いAlとOの他にNの分布が検出され、窒素化合物を生成している可能性が示された。以上の結果から、酸化による変質を考慮すると、低熱膨張率効果を長時間保持できるカーボン含有耐火物への Al_4O_4C 組成物の適用が良いと判断された。1600 °C程度の温度条件でも変質は表層のみ極軽微であり、酸化されても稼働面で Al_2O_3 を生成することから、耐熱性や耐食性の低下の影響は小さいと考えられる。

次に、星山ら⁷⁾が指摘しているように Al_4O_4C 組成物は水和の危険性があることから、耐消化性について評価を行った。耐消化性は、学振法4¹¹⁾に準拠してオートクレーブを用い、マグネシアクリンカーと同様の方法で3.36-2 mmの粒子を152 °Cの温度条件で3 h処理を行い、試験後試料の1 mmの篩下の割合を粉化率として評価した。カーボン含有量が約4.6 mass %のサンプルを評価した結果、粉化率は0 %であり、外観上変化がなかった。試験後サンプルのX線回折結果からも鉱物相の変化はなく、水和物などの鉱物相は確認できなかった。以上のことから、合成された Al_4O_4C 組成物は、粗骨材の見掛け比重が2.95程度であれば消化されにくいことが判った。

conditions of 1600 °C for 15 h, corundum was formed almost to the inside specimens, and only a small amount of Al_4O_4C remained. On the other hand, under the coke burying condition (CO atmosphere), alteration also occurs from the surface layer, but it is very slight compared to the air atmosphere. Heating at 1250 °C for 15 h caused almost no alteration, and heating at 1600 °C for 15 h formed an altered layer of about 150 μm thick. Heating conditions in a nitrogen atmosphere showed even less alteration, forming an altered layer of about 50 μm after heating at 1450 °C for 15 h. As a result of investigating these specimens by EPMA, Al and O are distributed in the altered layer of the specimens heated in the atmosphere, and it was considered to be corundum. In addition, Al, O, C, and a small amount of N were distributed in the specimens heated in a CO atmosphere, and it was presumed that corundum and carbon were formed as shown in Equation³⁾. On the other hand, the altered layer of the specimens heated in a nitrogen atmosphere was thin, but the distribution of N was detected in addition to Al and O, suggesting the possibility of generating nitrogen compounds. From the above results, it was judged that the Al_4O_4C composition should be applied to the carbon containing refractories, which can maintain the low thermal expansion effect for a long time, considering the deterioration due to oxidation. Even under the temperature condition about 1600 °C, only the surface layer is oxidized very slightly, and even if it is oxidized, Al_2O_3 is formed on the working surface, so it is considered that the deterioration of corrosion resistance is small.

Next, as pointed out by Hoshiyama et al.⁷⁾, the Al_4O_4C composition has a risk of hydration, so the hydration resistance was evaluated. Hydration resistance was evaluated by treating 3.36-2 mm particles at 152 °C for 3 h in the same manner as for magnesia clinker, using an autoclave in accordance with the Gakushin Method 4¹¹⁾. After the treatment, the ratio under a 1mm sieve was measured and evaluated as the pulverization rate. As the result of the evaluation tests specimen with an apparent specific gravity of 2.95 and a carbon content of about 4.6 mass %, the pulverization rate was 0%, and there was no change in appearance. There was no change in the mineral phase from the X-ray diffraction results the specimen after the test, and hydrates could not be confirmed. From the above, it was found that the Al_4O_4C composition coarse aggregate is difficult to hydrate if the apparent specific gravity is about 2.95.

4 SNプレート耐火物への Al_4O_4C 組成物の適用
 合成した Al_4O_4C 組成物は耐熱特性の評価などから、カーボン含有耐火物への適用が望ましいと考えられたこと、また $Al_4O_4C-Al_2O_3$ 系の組成物であることから、同じ Al_2O_3-C 系材質であるSNプレート耐火物への適用を検討した。表2に試験に用いた Al_4O_4C 組成物と、比較として電融アルミナ、ジルコニア系原料の特性を示す。 Al_4O_4C 組成物は、見掛け比重が2.95でカーボン含有量が約4.6 mass %のものを試験に用いた。図7には、アルミナ、 $Al_2O_3-ZrO_2$ 、 ZrO_2 -mulliteと、検討した Al_4O_4C 組成物の熱膨張特性を比較して示す。 Al_4O_4C 組成物の熱膨張原料は ZrO_2 -mulliteとほぼ同等程度であることが判る。

SNプレートへの適用により Al_4O_4C 組成物に期待する効果としては、以下の2点が考えられる。

- 1) 熱膨張率低減による熱応力低減（放射状亀裂やエッジ欠け等の改善）
- 2) 耐酸化性（耐FeO性）効果
 - 1) に関してはSNプレートの耐スポーリング性改善を目的に使用されている $Al_2O_3-ZrO_2$ や ZrO_2 -mullite等の低熱膨張性原料に代わるものとして、 Al_4O_4C 組成物の添加を検討した。
 - 2) に関しては、Alと同様に組織の緻密化および稼働面での緻密層形成による耐食性（耐

4 Application of Al_4O_4C composition to SN plate refractories

The synthesized Al_4O_4C composition was considered to be suitable for application to carbon-containing refractories based on the evaluation of its heat resistance properties. In addition, since it is an $Al_4O_4C-Al_2O_3$ based composition, application to SN plate refractory, which is also an Al_2O_3-C material, was investigated. Table 2 shows the properties of the Al_4O_4C composition used in the test and the properties of fused alumina and zirconia-based raw materials for comparison. The Al_4O_4C composition with apparent specific gravity of 2.95 and a carbon content of about 4.6 mass % was used in the test. Fig. 7 compares the thermal expansion properties of alumina, $Al_2O_3-ZrO_2$, ZrO_2 -mullite, and the studied Al_4O_4C composition. It can be seen that the coefficient of thermal expansion of Al_4O_4C composition is almost the same as that of ZrO_2 -mullite.

The following two points can be considered as the expected effects of the Al_4O_4C composition by applying it to the SN plate.

- 1) Reduction of thermal stress by reducing the coefficient of thermal expansion
(Improvement of radial cracks, edge defect, etc.).
- 2) Oxidation resistance (FeO resistance).

As for 1), we investigated the addition of Al_4O_4C composition as a raw material to replace low thermal expansion raw materials such as $Al_2O_3-ZrO_2$, ZrO_2 -mullite, which are used for the purpose of improving the spalling resistance of SN plate.

As for 2), similar to Al, we expected the effect of improving corrosion resistance (FeO resistance) by

Table 2 Property and composition of raw materials used for newly SN plate materials

Property / Composition		Raw material	Newly synthesized	Fused Al_2O_3	$Al_2O_3-ZrO_2$	ZrO_2 -mullite
Property	Apparent density / $g \cdot cm^{-3}$		2.95	3.92	4.54	3.69
	Bulk density / $g \cdot cm^{-3}$		2.81	3.63	4.24	3.57
	Apparent porosity / %		4.7	7.3	6.6	3.3
Composition / mass %	Al_2O_3		95.1	>99.5	60	46
	SiO_2		0.3	-	-	17
	ZrO_2		-	-	40	36
	T.C.		4.6	-	-	-
XRD detected mineral phase / peak intensity *	Corundum		W	VS	VS	-
	Al_4O_4C		VS	-	-	-
	m- ZrO_2		-	-	VS	VS
	Mullite		-	-	-	VS

* VW: very weak, W: weak, S: strong, VS: very strong

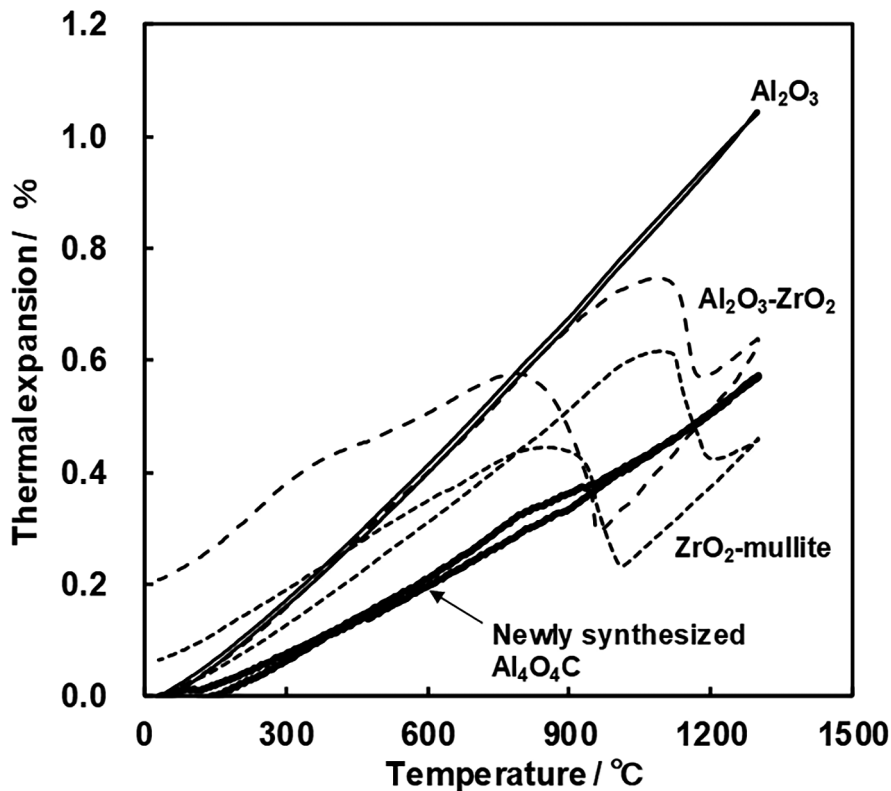


Fig. 7 Thermal expansion properties of each raw material.

FeO) 性改善効果を期待した。

上記2点から、Alを添加したピッチ無含浸低温焼成タイプのSNプレートのベース材質として選定して、 Al_4O_4C 組成物適用による材質の開発を検討した。

4.1 耐食性に優れたSNプレート材質の耐スポーリング性改善

耐食性に優れたSNプレート材質Fの耐スポーリング性改善を目的に Al_4O_4C 組成物の適用を検討した。試験は、AlをB%($7 < B < 12$ mass%)と多量に添加した Al_2O_3 -C材質Fをベースとして、アルミナ骨材原料に置き換えて Al_4O_4C 組成物を最大で11.4 A%($3 < A < 7$ mass%)適用した。表3に Al_4O_4C 組成物の添加量と材質の特性を示す。 Al_4O_4C 組成物の添加量が多いほど、かさ密度が低下する。また、常温、熱間の曲げ強さと低弾性率、熱膨張率は低下する。耐スポーリング性の評価は、1400℃の電気炉内に $20 \times 20 \times 80$

densification of the structure and formation of the dense layer on the working surface.

From the above two points, we selected it as the base material of the pitch non-impregnated low-temperature firing type SN plate with Al added, and investigated the development of the material by applying the Al_4O_4C composition.

4.1 Improvement of spalling resistance of SN plate material with excellent corrosion resistance

In order to improve the spalling resistance of SN plate material F, which has excellent corrosion resistance, the application of Al_4O_4C composition was investigated. In the experiment, Al_2O_3 -C material F with a large amount of Al added to B mass % ($7 < B < 12$ mass %) was used as the base material, replaced with the alumina aggregate raw material, and the Al_4O_4C composition was added at a maximum of 11.4 A mass % ($3 < A < 7$ mass %) was added and examined. Table 3 shows the amount of Al_4O_4C composition added and the properties of the materials. Bulk density decreases as the amount of Al_4O_4C composition added increases. In addition, the mold of rupture, hot strength, modulus of

Table 3 Effect of addition amount of Al₂O₃ composition on the properties of SN plate material

SN plate material		F	F-1	F-2	F-3	F-4
Composition / mass %	Al ₂ O ₃	92.5	92.1	91.8	91	90.1
	SiO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	T.C.(F.C.)	(5.0)	5.6	6.0	6.8	7.6
Amount of Al ₂ O ₃ material / % *		0	3a	5a	8a	11.4a
Amount of Al / % **		b				
Bulk density / g·cm ⁻³		3.07	2.95	2.89	2.78	2.67
Apparent porosity / %		12.5	12.7	12.5	12.3	12.4
Modulus of rupture / MPa at	R.T.	51	42	40	32	42
	1400 °C	50	48	37	43	37
Elastic modulus / GPa		109	90	89	78	80
Thermal expansion / % at 1000 °C		0.82	0.71	0.69	0.60	0.54

* 3 < a < 7 mass %, ** 7 < b < 12 mass %

mmに加工したサンプルを入れ、5 min 加熱した後サンプルを取り出し、水冷を30 s実施した。この加熱冷却試験を3回繰り返したサンプルの断面を観察し、耐スポーリング性を評価した。図8には浸食試験の外観を示す。浸食試験は高周波誘導炉にサンプルを内張りし、鋼としてJIS SS400とスラグとして酸化鉄を用い、1600 °Cの温度条件で5時間試験を実施した。試験後、サンプルの浸食深さを評価した。図9(上)にはスポーリング試験後のサンプルの切断面写真を示す。この写真からAl₂O₃組成物の添加量が多いほど亀裂が軽減し

elasticity and coefficient of thermal expansion are reduced. For the evaluation of spalling resistance, the specimen processed to 20×20×80 mm was placed into the electric furnace at 1400 °C, heated for 5 min, then taken out and water-cooled for 30 s. The cross section of the specimens after repeating this heating / cooling test 3 times were observed and spalling resistance was evaluated. Fig.8 shows the appearance of the corrosion test. The corrosion test was carried out by lining the specimens in the high-frequency induction furnace, heating it to 1600 °C for 5 h using JIS SS400 steel and iron oxide as slag. After the test, the corrosion depth of the specimen was evaluated. Fig. 9 (top) shows a photograph of the cross section

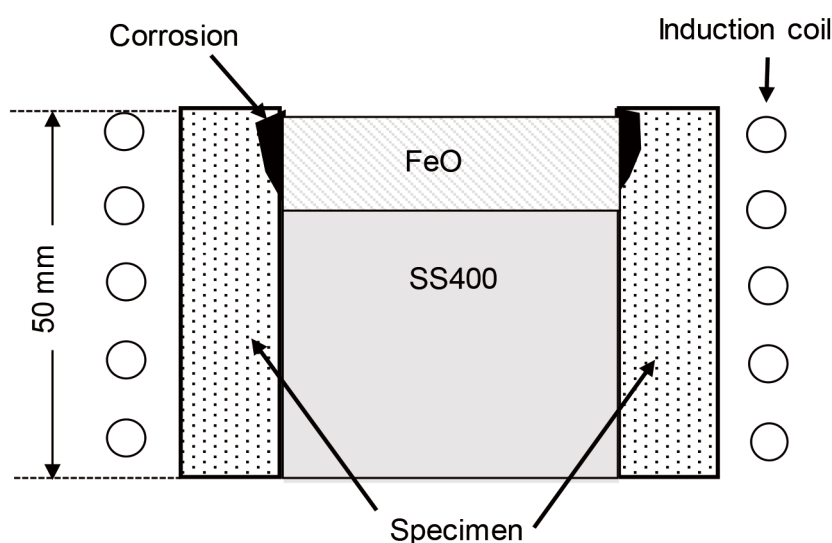


Fig. 8 Schematic drawing of cross cut view of the corrosion test set-up in contacting molten steel + FeO under high frequency induction heating.

Material Test	F	F-1	F-2	F-3	F-4
Spalling					
Corrosion					
Max. corrosion depth / mm	5.2	5.9	5.0	7.6	8.6

Fig. 9 Results of spalling test (water cooling after heating at 1400 °C for 5 min / 3-time repeated) and corrosion test of the new SN plate materials in condition contacting in molten steel JIS SS400 + FeO at 1600 °C for 300 min, .

ていることが判る。また，**図 9 (下)**には浸食試験後のサンプルの切断面写真を示す。試験結果から Al_4O_4C 組成物の添加量が 5 A % (F2) までは，高耐食性を維持していることが示された。この結果から Al_4O_4C 組成物を 5 A % 添加した材質を開発材質 X として，製鉄所で実使用した。

4.2 Al_4O_4C 組成物適用 SN プレートのテスト結果

A 製鉄所では，取鍋用の SN プレートとして $Al_2O_3-ZrO_2-C$ 質の Al 添加，無含浸低温焼成タイプの SN プレート材質 G が使用されていた。この材質は溶損によるしゅう動面の損傷が大きかったこ

of the specimens after the spalling test. From this photograph, it can be seen that cracks are reduced as the amount of Al_4O_4C composition increases. In addition, **Fig. 9 (bottom)** shows a photograph of the cross section of the specimens after the corrosion test. The test results indicated that high corrosion resistance was maintained up to 5 A mass % (F2) of the Al_4O_4C composition. Based on this result, material, to which 5 A mass % of the Al_4O_4C composition was added, was actually used in the steelworks as the developed material X.

4.2 Test results of SN plate with Al_4O_4C composition

At steelworks A, $Al_2O_3-ZrO_2-C$ SN plate

Table 4 Composition and property of SN plate materials other than F

SN plate material (Category)		X (Improved)	G (Conventional)
Composition / mass %	Al ₂ O ₃	91.8	91.3
	ZrO ₂	-	2.3
	SiO ₂	0.5	2.3
	SiC	-	2.6
	T.C.(F.C.)	6.5	(3.1)
Bulk density / g·cm ⁻³		2.92	3.18
Apparent porosity / %		9.6	10.7
Modulus of rupture / MPa	at R.T.	30	51
	at 1400 °C	35	37
Elastic modulus / GPa		81	98
Thermal expansion / % at 1000 °C		0.70	0.73

とから、耐用改善を目的に高耐食性材質 F と開発材質 X をテストした。表 4 に各材質の特性を示す。テスト材質 F と開発材質 X はともに Al を B % と多量添加している。材質 X は Al₄O₄C 組成物を添加しており、材質 F と比較して低かさ密度で、強度、弾性率、熱膨張率が低い。図 10 にこれらの材質を 4 ch 使用した後のしゅう動面の外観とカット面写真を示す。従来材質 G はしゅう動面に溶損に起因した損耗を生じている。また、テスト材質 F はしゅう

material G was used as the SN plate for the ladle. With this material, the damage on the sliding surface due to corrosion was large, so we tested high corrosion-resistant material F and developed material X for the purpose of improving durability. Table 4 shows the properties of each material. Both the test material F and the developed material X contain a large amount of Al (B mass %). Material X, which contains Al₄O₄C composition, has a lower bulk density, lower strength, lower elastic modulus and lower coefficient of thermal expansion than material F. Fig. 10 shows the appearance of the sliding surfaces

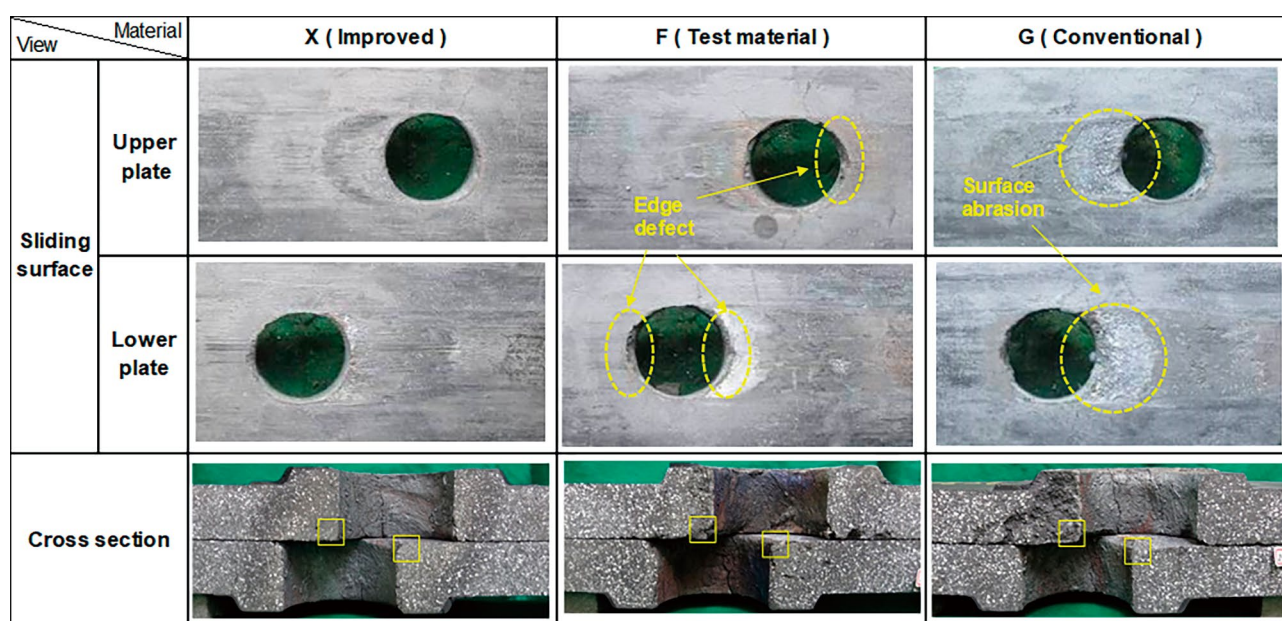


Fig. 10 Appearance of sliding surfaces and cross section of the SN plate materials, X, F and G after used. 70mm

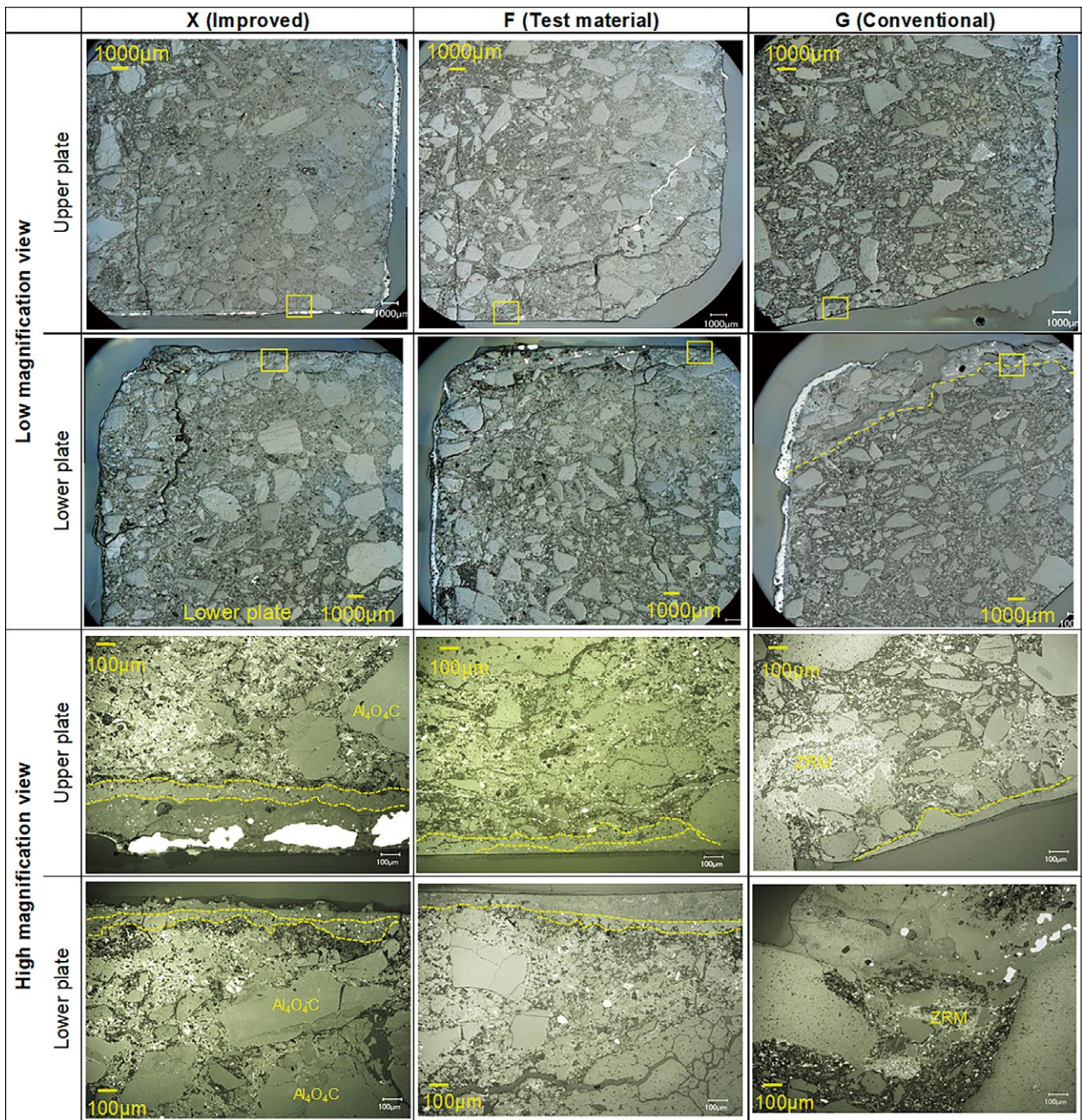


Fig. 11 Microstructure of cross section at the edge of the left, center and right parts of sliding surface of the SN plate after use for materials X, F and G, respectively, and the low magnification view is shown in the top section with both upper and lower plates and the high magnification view of the parts indicated by squared marks shown in the corresponding low magnification pictures is shown in the bottom section.

動面の損傷は軽微であるがノズル孔付近のエッジ部に欠け状の損耗を生じている。これに対して改善材質 Z はしゅう動面およびノズル孔付近のエッジ部ともに損耗は軽微であった。また、従来材質 G およびテスト材質 F とともに内孔付近に内在する亀裂が観察され、この亀裂の進展によってエッジ欠けを生じていると推測された。一方の改善材質 X は、しゅう動面の状態は良好で、内孔付近の欠けおよび亀裂はごく軽微であることが示された。図 11(上)には、図 10 に白線で囲った領域で示した内孔付近のしゅう動面のマイクロ組織写真を示す。従来材質 K は、稼働面へのスラグ付着および組織内部へのスラグ浸潤があり内在する亀裂が観察される。テスト材質 F は、稼働面の溶損は軽微であるが、エッジ付近に内在する亀裂があり、亀裂への金属の侵入が観察される。一方の観改善材質 X はしゅう動面の溶損は極軽微で、下部プレートのエッジ部で内在亀裂が観察されるが、内孔付近のエッジは損耗が極軽微である。図 11(下)は、それぞれ図 11(上)の四角で囲った領域に対応する高倍率のマイクロ組織写真である。材質 G は稼働面でスラグとの反応による溶損および ZRM の変質が観察される。テスト材質 F および改善材質 X は、稼働面にスラグ付着が観察されるが、界面では Al_2O_3 を主成分とする緻密層が形成されスラグの浸潤による損耗を抑制している。材質 F および改善材質 X はこの緻密層によってしゅう動面の損傷が抑制されていると考えられた¹²⁾。A 製鉄所では、材質 X が損耗が軽微で最も良好であったことから工程化され、最長 4 ch の耐用が最長 6 ch まで改善した。

4.3 Al_4O_4C 組成物適用 SN プレートの開発

表 5 に Al_4O_4C 組成物を適用して新たに開発したピッチ無含浸低温焼成タイプの SN プレート材質 Y と Z の特性を示す。そして、表 6 には、改善した SN プレート材質の耐食性と耐スポーリング特性に及ぼす Al_4O_4C 組成物の添加量の効果を示す。材質 Z は、 Al_4O_4C 組成物を多量に適用し特に耐スポーリング性を改善した材質である。この材質は

after using 4 cast. The conventional material G shows wear due to corrosion on the sliding surface. In addition, test material F has slight damage on the sliding surface, but chipped wear occurs on the edge near the nozzle bore. On the other hand, improved material X showed little wear on the sliding surface and edges near the nozzle bore. In both conventional material G and test material F, internal cracks were observed near the inner bore, and it was presumed that edge defect was caused by the progression of this crack. On the other hand, improved material X has a good sliding surface condition, and slight chipping and cracks near the inner bore. Fig. 11(top) shows the microstructure of in correspond to the view of the part of the sliding surface near the inner bore indicated by squared marks shown in the Fig. 10. In conventional material G, slag adheres on the working surface and slag infiltrates into the structure, and internal cracks are observed. Test material F has slight corrosion damage on the working surface, but there are internal cracks near the inner bore, and metal penetration into the crack is observed. On the other hand, with improved material X, the corrosion of the sliding surface is very slight, and although an internal crack is observed at the edge near the inner bore of the lower plate, edge wear is very small. Fig. 11(bottom) is the high-magnification view corresponding to the squared marks in Fig. 11(top). For material G, corrosion and deterioration of ZrO_2 -mullite due to reaction with slag are observed on the working surface. Slag adhesion was observed on the working surface of test material F and improved material X, but a dense layer composed mainly of Al_2O_3 was formed at the interface, suppressing wear due to slag infiltration. Regarding material F and improved material X, it was considered that this alumina dense layer suppressed damage to the sliding surface¹²⁾. At steelworks A, material X was selected because it was the best with minimal wear, and the durability of Max.4 ch improved to Max.6 ch.

4.3 Development of SN plate using Al_4O_4C composition

Table 5 shows the properties of the pitch non-impregnated low-temperature firing type SN plate materials Y and Z newly developed by applying the Al_4O_4C composition. And Table 6 shows the effect of addition amount of Al_4O_4C on the spalling and corrosion properties of the improved SN plate materials. Material Z is a material in which spalling resistance is particularly improved by applying a large

Table 5 Composition and property of Al₄O₄C added improved SN plate materials other than X

SN plate material		Y	Z
Composition / mass %	Al ₂ O ₃	92.8	88.6
	SiO ₂	0.5	1.4
	SiC	-	2.3
	T.C.	5.3	5.4
Bulk density / g·cm ⁻³		3.00	2.90
Apparent porosity / %		9.7	10.3
Modulus of rupture / MPa at	R.T.	33	29
	1400°C	28	32
Elastic modulus / GPa		86	73
Thermal expansion / % at 1000°C		0.62	0.53

Table 6 Effect of addition amount of Al₄O₄C on the spalling and corrosion properties of the improved SN plate materials

SN plate material	X	Y	Z
Amount of Al ₄ O ₄ C / %*	5a	6a	8.6a
Spalling resistance	Low	Medium	High
Corrosion resistance	High	Medium	Low

*3<a<7 mass %

B 製鉄所で再使用がある TD/SN プレートとして使用された。B 製鉄所ではそれまで耐スポーリング性を重視して、上、中、下部プレート、それぞれ異なる高温焼成ピッチ含浸タイプの 3 種類の Al₂O₃-ZrO₂-C 材質が使用されていた。開発材質 Z はしゅう動面およびエッジ部の損耗が軽微であることから工程化され、そして 1 材質に集約された。材質 Y は、耐スポーリング性と耐食性のバランスを考慮した材質である。この材質は C 製鉄所の大型形状の取鍋用 SN プレートとして使用された。C 製鉄所では Al を添加した低温焼成ピッチ含浸タイプの Al₂O₃-C 材質が最長 7 ch 使用されていた。材質 Y はしゅう動面およびエッジ部の損傷が軽微であることから工程化され、最長 9 ch へと耐用がアップした。

amount of Al₄O₄C composition. This material was tested at B steel works as a plate material for TD/SN with reuse. At steelworks B, spalling resistance was emphasized, and three different types of Al₂O₃-ZrO₂-C materials with high temperature firing pitch impregnation were used for the upper, middle and lower plates. Developed material Z was selected as a process material because wear on the sliding surface and edge near the inner bore was very small, and it was aggregated into one material. Material Y is a material that considers the balance between spalling resistance and corrosion resistance. This material was used as an SN plate material for a large-sized ladle at C Steel Works. At steelworks C, Al-added low temperature firing pitch impregnation type Al₂O₃-C material was used for Max.7 ch. Material Y was used as a process material because wear on the sliding surface and edge near the inner bore was very small, and the durability was increased to Max.9 ch.

5 まとめ

あらたな耐火物用の骨材原料として $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ に着目し、アーク熔融法により合成した $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 組成物の特性を評価した。また、合成した $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 組成物¹³⁾ を骨材原料として SN プレート耐火物へ適用し特性を評価した。その結果を以下に示す。

- 1) 合成した $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 組成物は、 $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ と corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を主な構成物としており、カーボン含有量が多いほど $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ の割合が多く corundum が少なく、低見掛け比重となる。
- 2) $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 組成物は、カーボン含有量が 5 mass % を超えると Al_4C_3 を生成しやすくなり、消化する危険性が高くなる。安定して使用するにはカーボン含有量が 5 mass % 以下であることが望ましい。
- 3) $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ が多いほど、熱膨張率が低下する。カーボン含有量が約 4 mass % では 1000 °C での熱膨張率が 0.44 % と corundum (0.78 %) の約半分程度となる。
- 4) 合成した $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 組成物を骨材として耐酸化性、耐熱性を評価した結果、大気雰囲気では、1250 °C 以上の温度で表層から酸化が進行し Al_2O_3 生成が顕著となる。一方で CO 雰囲気では 1250 °C では殆ど変質せず、1600 °C で 15 h の加熱条件で表層から 150 μm 程度の変質層を生じる。この変質層は主に Al_2O_3 と C で構成されると推測された。窒素雰囲気下での加熱ではさらに変質が軽微で、1450 °C で 15 時間の加熱条件では表層から 50 μm 程度の変質層を形成した。また、この変質層では窒素の付加が確認された。
- 5) 合成した $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 組成物を骨材原料として、学振法に記載のオートクレーブ試験により耐消化性を評価した。その結果、見掛け比重が 2.95、カーボン含有量が約 4.6 mass % の $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 組成物は粉化せず、消化し難いことが示された。
- 6) 見掛け比重が 2.95、カーボン含有量が約 4.6 mass % の $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ 組成物を、骨材原料として Al を多量に添加した耐食性に優れた SN プレー

5 Summary

Focusing on $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ as a new aggregate raw material for refractories, the properties of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ ¹³⁾ compositions synthesized by the arc melting method were evaluated. In addition, the synthesized $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ composition was applied to SN plate materials as the aggregate raw material and its properties were evaluated. The results are shown below.

- 1) The synthesized $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ composition is mainly composed of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ and corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). The higher the carbon content, the higher the ratio of $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ and the lower the corundum, resulted in a lower apparent specific gravity.
- 2) $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ compositions tend to form Al_4C_3 when the carbon content exceeds 5mass%, increasing the risk of hydration. For stable use, the carbon content should be 5 mass % or less.
- 3) The higher the $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ content, the lower the coefficient of thermal expansion. When the carbon content is about 4mass%, the coefficient of thermal expansion at 1000 °C is 0.44 %, about half that of corundum (0.78 %).
- 4) As a result of evaluating the oxidation resistance and heat resistance of the synthesized $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ composition as a coarse aggregate, oxidation progresses from the surface layer at temperatures above 1250 °C in the air atmosphere, and Al_2O_3 formation increases. On the other hand, in the CO atmosphere, the material hardly deteriorates at 1250 °C, and an altered layer of about 150 μm is formed from the surface layer after heating at 1600 °C for 15 h. It was thought that this altered layer was mainly composed of Al_2O_3 and C. Heating in the nitrogen atmosphere caused even less alteration, and heating at 1450 °C for 15 h formed an altered layer of about 50 μm from the surface. Addition of nitrogen was detected in this altered layer.
- 5) The hydration resistance of the $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ composition was evaluated by the autoclave test described in the Gakushin method as a coarse aggregate raw material. As a result, it was shown that the $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ composition with an apparent specific gravity of 2.95 and a carbon content of about 4.6 mass % did not pulverize and was difficult to hydrate.
- 6) The $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ composition with an apparent specific gravity of 2.95 and a carbon content of about 4.6mass% was applied as the aggregate raw material to SN plate materials with excellent corrosion resistance. As a result, we were able to develop the new material with excellent corrosion

ト耐火物に適用した。その結果、耐食性に優れた、耐スポーリング性良好な材質を開発することが出来た。

- 7) Al_4O_4C を適用した改善材質を実際の製鉄所で使用した結果、従来の材質よりも耐食性及びエッジ欠け等の損耗が軽減されて耐用が向上した。
- 8) Al_4O_4C を適正に使用することで、耐食性と耐スポーリング性に優れた低温焼成ピッチ無含浸タイプの SN プレートを開発することが出来た。

文 献

- 1) L.M.Foster,G.Long and M.S.Hunter: J.Am. Ceram.Soc., **39** [1] 1-11 (1956).
- 2) Harumi Yokokawa, Masao Fujishige, Seiichi Ujiie and Masayuki Dokiya: Metall, Trans. B, 18B, 433-444 (1987).
- 3) 高杉浩, 松本隆成, 加藤弘, 田中潤一: 耐火物, **35** [6] 316-318 (1983).
- 4) 山口明良: 耐火物, **49** [3] 148-154 (1997).
- 5) Shaowei.Zhang and Akira Yamaguchi: J.Ceram.Soc.Japan, **104** [5] 393-398 (1996).
- 6) Jianli.Zhao, Wei.Lin, Akira.Yamaguchi, Junji.Ommyoji, Jialin.Sun and J.Sun: J. Ceram.Soc.Japan, **115** [10] 654-660 (2007).
- 7) 星山泰宏, 山口明良: 耐火物, **63** [5] 234-239 (2011).
- 8) 赤峰経一郎, 後藤潔, 森川勝美: 第9回鉄鋼用耐火物研究会講演会報告集, 耐火物技術協会 (2021), pp.153-163.
- 9) 赤峰経一郎, 牧野太郎, 後藤潔, 森川勝美, 伊藤和男: 耐火物, **74** [3] 129 (2022).
- 10) Anna E. McHale, Howard F. McMurdie, Helen M. Ondik and Marry A. Clevinger: Phase diagram for Ceramists, Volume 10. The American Ceramic Society (1994) p.408.
- 11) 耐火物技術協会編: 耐火物手帳'97, 耐火物技術協会 (1997) pp.287-288.

resistance and good spalling resistance.

- 7) As a result of using the developed material to which the Al_4O_4C is applied as the SN plate in the actual steel plant, wear on the sliding surface and edge defect near the nozzle bore are reduced compared to the conventional material, resulting in the durability improved.
- 8) By applying the Al_4O_4C , we develop a low-temperature firing pitch non-impregnation type SN plate materials with excellent corrosion resistance and spalling resistance.

References

- 1) L.M.Foster,George Long and M.S.Hunter; J. Am.Ceram.Soc., **39** [1] 1-11 (1956).
- 2) Harumi Yokokawa, Masao Fujishige, Seiichi Ujiie and Masayuki Dokiya; Metall, Trans. B, 18B, 433-444 (1987).
- 3) Hiroshi Takasugi, Takashige Matsumoto, Hiroshi Kato and Jyunichi Tanaka: Taikabutsu, **35** [6] 316-318 (1983).
- 4) Akira Yamaguchi: Taikabutsu, **49** [3] 148-154 (1997).
- 5) Shaowei.Zhang and Akira Yamaguchi: J. Ceram. Soc. Japan, **104** [5] 393-398 (1996).
- 6) Jianli.Zhao, Wei.Lin, Akira.Yamaguchi, Junji. Ommyoji and Jialin.Sun: J. Ceram. Soc. Japan, **115** [10] 654-660 (2007).
- 7) Yasuhiro Hoshiyama and Akira Yamaguchi: Taikabutsu, **63** [5] 234-239 (2011).
- 8) Keiichiro Akamine, Kiyoshi Goto and Katsumi Morikawa : Proceedings of the 9th Technical Symposium on Refractories for Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2021), pp.153-163.
- 9) Keiichiro Akamine, Taro Makino, Kiyoshi Goto, Katsumi Morikawa and Kazuo Ito: Taikabutsu, **74** [3] 129 (2022).
- 10) Anna E. McHale, Howard F. McMurdie, Helen M. Ondik and Marry A. Clevinger: Phase diagram for Ceramists, Volume 10. The American Ceramic Society (1994) p.408.
- 11) Refractory Handbook'97, Technical Association of Refractories, Japan (1997) pp.287-288.
- 12) Taro Makino, Keiichiro Akamine, Katsumi Morikawa, Jyoki Yoshitomi and Kazuo Ito: Proceedings of the 2nd Annual Meeting of Technical Committee on Refractories for the

12) 牧野太郎, 赤峰経一郎, 森川勝美, 吉富丈記, 伊藤和男: 第2回鉄鋼用耐火物専門委員会報告集, 耐火物技術協会 (2014) pp.165-173.

13) 労働安全衛生法官報公示整理番号 1-(3)-477.

本報告は, 以下の報文に, 加筆, 再構成して転載したものである。

赤峰経一郎, 後藤潔, 森川勝美: 第9回鉄鋼用耐火物研究会講演会報告集, 耐火物技術協会 (2021) pp.153-163.

赤峰経一郎, 牧野太郎, 後藤潔, 森川勝美, 伊藤和男: 耐火物, **74** [3] 130 (2022).

Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2014) pp.165-173.

13) Industrial Safety and Health Law Official Gazette Publication No.1-(3)-477.

This report is a reprint of the following reports with additions and reconstructions.

Keiichiro Akamine, Kiyoshi Goto and Katsumi Morikawa: Proceedings of the 9th Symposium on Refractories for Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2021) pp.153-163.

Keiichiro Akamine, Taro Makino, Kiyoshi Goto, Katsumi Morikawa and Kazuo Itoh: Taikabutsu, **74** [3] 130 (2022).