

# 応力履歴が ZG 耐火物の耐食性低下に与える影響の調査

## Investigation of the effect of stress history on corrosion resistance degradation of ZG refractory

鈴木晴也\*, 松本成史\*\*, 後藤 潔\*\*\*, 森川勝美\*\*\*\*

Haruya SUZUKI\*, Shigefumi MATSUMOTO\*\*, Kiyoshi GOTO\*\*\*and Katsumi MORIKAWA\*\*\*\*

### 要 旨

連続铸造用ノズルは、予熱、铸造初期、铸造時の繰り返し加熱等による熱履歴によってある一定量の塑性ひずみが残留した状態となり、劣化した状態で使用されていると考えられる。そこで引張り試験により、異なるみかけの塑性ひずみ量を持つ ZrO<sub>2</sub>-Graphite(ZG) 試料を作成し、注湯初期の熱履歴によって発生するみかけの塑性ひずみ量と耐食性の関係について調査した。モールドフラックスに浸漬して耐食性を評価した結果、引張り試験後のみかけの塑性ひずみ量が大きなサンプル程、耐食性が低下する傾向を示した。引張り試験によるマトリックスの破断が溶融スラグの浸透や粗粒の脱落を助長し、耐食性が低下する要因の一つであることが示唆された。

### Abstract

It is considered that the nozzles for continuous casting are used in a deteriorated state because a certain amount of residual strain remains due to the thermal history caused by preheating, the initial stage of casting, and the repeated heating during casting. Therefore, we prepared ZrO<sub>2</sub>-Graphite (ZG) samples with different apparent residual strain amounts by tensile tests, and investigated the relationship between the apparent residual strain amount generated by the thermal history at the initial pouring stage and the corrosion resistance. As a result of evaluating the corrosion resistance by immersing in mold flux, it was found that the larger the amount of apparent residual strain after the tensile test, the lower the corrosion resistance. It was suggested that the rupture of the matrix by the tensile test was one of the factors that promoted the penetration of molten slag and the shedding of coarse particles, which caused the corrosion resistance to decrease.

### 1 緒言

浸漬ノズルやロングノズルといった連続铸造用ノズルのパウダーライン部は、溶融したモールドパウダー（モールドフラックス）や溶融スラグ等と接するため、高い耐食性が必要であり、通常の材質としては ZG が用いられる。実炉で使用される際、連続铸造用ノズルの ZG 部は、予熱、铸造初期、铸造時の繰り返し加熱等による熱履歴によってある一定量のひずみが残留した状態で使用され、当初の設計より耐食性が低下していると考えられる。

### 1 Introduction

The powder line (PL) part of continuous casting nozzles, such as submerged entry nozzles and long nozzles, must have high corrosion resistance because it comes into contact with molten mold powder (mold flux), molten slag, etc., and ZrO<sub>2</sub>-Graphite (ZG) is usually used as a material. When used in an actual furnace, the ZG section of the nozzle for continuous casting is used with a certain amount of strain remaining due to the thermal history caused by preheating, the initial stage of casting, and repeated heating during casting, and it is

\* 技術研究所 製品プロセス研究センター Product R&D Center, Technical Research Labs.

\*\* 技術研究所 共通基盤研究センター マネージャー Manager, Product Fundamental Technology Research Center, Technical Research Labs.

\*\*\* 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.

これまでこのようなみかけの塑性ひずみ量と ZG の耐食性に関する報告例は見受けられない。そこで本報告では、異なるみかけの塑性ひずみ量を持つ ZG 試料を作成し、みかけの塑性ひずみ量と耐食性の関係について調査した。

## 2 供試試料と実験方法

溶鋼注入時に浸漬ノズルのパウダーライン部の ZG 部にかかる応力を FEM 計算によってシミュレーションした結果を図 1 に示す。条件として、SEN 本体材質には  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Graphie}$  (ASG)、パウダーライン (PL) 部には ZG、突出孔部には  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Graphite}$  (AG) を用いた。熱応力を計算する条件として、SEN 全体を  $800^\circ\text{C}$  に予熱後に、内孔部を  $1600^\circ\text{C}$  に加熱してから 100 s 間の間に ZG 部の表面に生じる引張り応力について計算した。これにより注湯初期に ZG 部に働く引張り応力を再現した。

図 1 より、PL の ZG 表面に働く引張り応力は時間経過とともに増加し 100 s 後に安定した。引張り応力は、本体側に近い上部では最大約 5.6 MPa と

considered that the corrosion resistance is lower than the original design. To date, there have been no reports on such apparent residual strain and corrosion resistance of ZG. Therefore, in this paper, ZG samples with different apparent residual strain were prepared, and the relationship between apparent residual strain and corrosion resistance was investigated.

## 2 Sample and experimental method

The results of FEM simulation of the stress on the ZG part of the PL of the Submerged Entry nozzle (SEN) during molten steel injection are shown in Fig. 1. As conditions,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Graphie}$  (ASG) was used for the SEN body material, ZG was used for the PL part, and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Graphite}$  (AG) was used for the discharge hole part. As a condition to calculate the thermal stress, the tensile stress generated on the surface of the ZG part for 100 s after heating the inner hole part to  $1600^\circ\text{C}$  after preheating the whole SEN to  $800^\circ\text{C}$  was calculated. Tensile stress acting on the ZG part at the beginning of pouring was reproduced by this method.

From Fig. 1, the tensile stress acting on the ZG surface of PL increased with time and stabilized

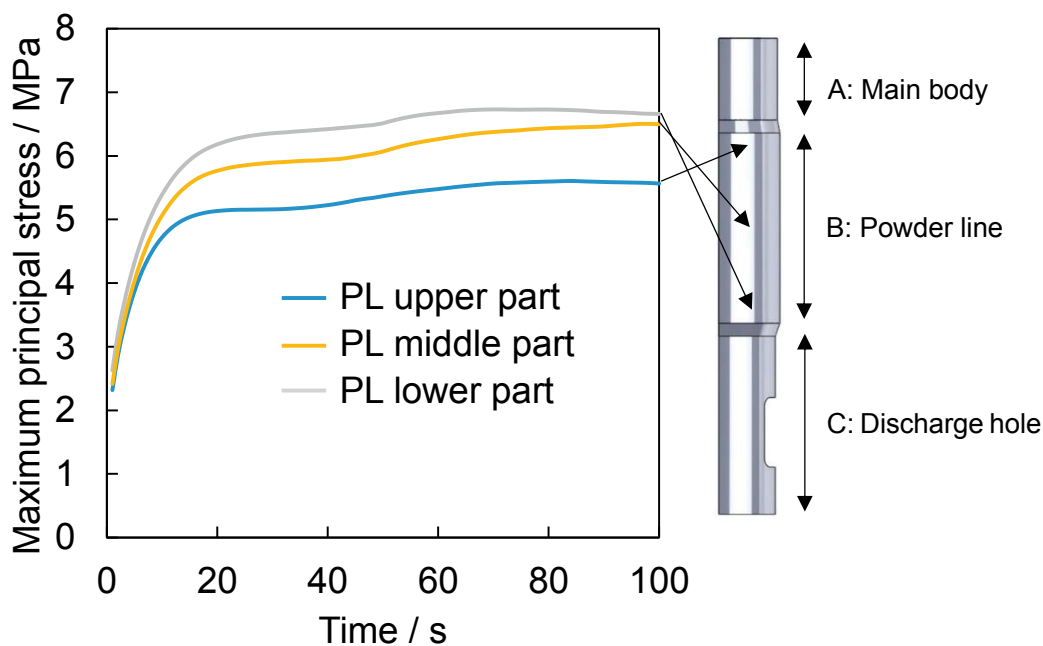


Fig. 1 Vertical one quarter model of the SEN using combined materials for the parts of main body and PL, showing also three positions of thermal stress generation in the nozzle during molten steel teeming for FEM analysis.

Condition Solvers: solid works simulation, Initial temperature:  $800^\circ\text{C}$ , Heated inside hole:  $1600^\circ\text{C}$ , ZG thickness: 20 mm, Material: A:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Silica-Graphite}$ , B:  $\text{ZrO}_2\text{-Graphite}$ , C:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Graphite}$ .

**Table 1 Composition and physical property of sample material**

Material		ZG	AG	ASG
Composition / mass%	ZrO <sub>2</sub>	82	-	-
	CaO	4	-	-
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	76	45
	SiO <sub>2</sub>	-	5	25
	Free C	13	18	27
	Others	1	1	3
Modulus of rupture / MPa		7.62	8.6	9.3
Modulus of elasticity / GPa		8.13	8.3	9.3
Apparent porosity / %		17.8	14.8	15.6

なった。また、吐出孔に近い PL 下部では最大 6.7 MPa、PL 中央部では最大約 6.5 MPa と PL 上部よりも高くなった。これは PL 下部では、PL 上部に配置している ASG よりも熱膨張率が高い AG と接しているためだと考えられる。

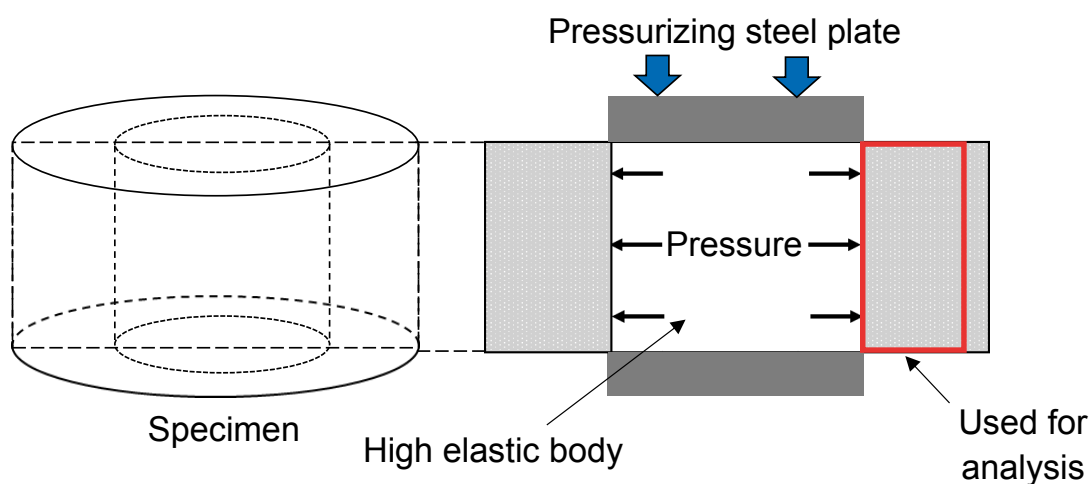
供試試料として表 1 に示すような ZG れんがを作製した。作成方法としては、原料を混練した後 CIP 成形し、CO 雰囲気還元焼成した。

焼成後れんがより、ボーリング加工によってリング形状のサンプルを切り出し、引張り試験に用いた。引張り試験は、厚肉円筒形状の内側を弾性体で加圧する手法で実施した<sup>1,2)</sup>。引張り試験の模式図について図 2 に示す。

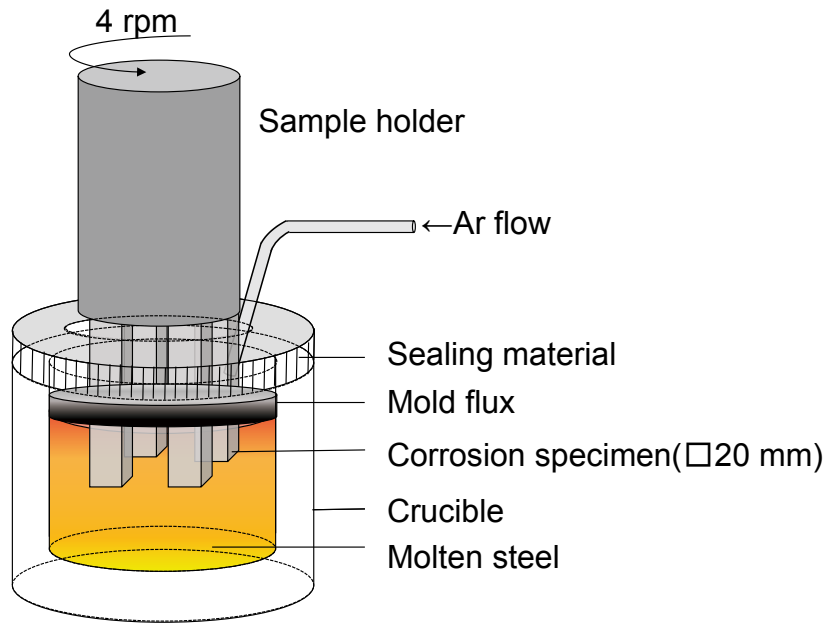
after 100 s. Tensile stress was up to about 5.6 MPa at the top near the body side. In addition, the maximum pressure was 6.7 MPa at the bottom of the PL near the discharge hole and about 6.5 MPa at the center of the PL. This may be because the lower PL is in contact with AG, which has a higher coefficient of thermal expansion than the ASG placed above PL.

ZG bricks as shown in Table 1 were prepared as test samples. The raw materials were kneaded, CIP-molded and reduction-fired in a CO atmosphere.

Ring-shaped samples were cut from the fired bricks by boring and used for tensile tests. Tensile tests were carried out by pressurizing the inside of a thick cylindrical shape with an elastic body<sup>1, 2)</sup>. A schematic diagram of the tensile test is shown in Fig. 2.



**Fig. 2 Schematic diagram of tensile test using ring type specimen.**



**Fig. 3 Schematic diagram of corrosion resistance evaluation test.**

ZG が破断しない程度の応力を繰り返し 5 回負荷することにより、サンプルに異なる塑性ひずみを与えた。ひずみ量はひずみゲージでサンプルの外周の 4 ヶ所を測定した。

引張り試験後のサンプルから塑性ひずみが残存している箇所を切り出し、みかけの塑性ひずみ量とスラグに対する耐食性を比較するため、熔融スラグに浸漬する方法で耐食性試験を実施した。図 3 に耐食性試験の模式図について示す。浸漬試験は、SS400 を 1550 °C まで高周波誘導炉で加熱・溶解した後、C/S=1.2 のモールドパウダーを投入してから供試試料を 4 rpm で回転させ、1 h 浸漬した。試験は n=2 で実施し、各サンプルの溶損速度は、試験前の寸法と最大溶損部の寸法差から算出した。

### 3 結果と考察

図 4 に供試サンプルを用いた引張り試験の結果得られた応力 - ひずみ図を示す。図 4 より、最大引張り応力は約 5.5 MPa、最大ひずみ量はおよそ  $2 \times 10^{-3}$  であった。図 5 に、供試サンプルを用いた繰り返し引張り試験の結果、得られた応力 - ひずみ

Different residual strains were applied to the samples by applying stress five times repeatedly to the extent that the ZG did not break. Strain amounts were measured at four points on specimen outside with strain gages.

In order to compare the amount of apparent residual strain and the corrosion resistance to slag, corrosion resistance tests were conducted by immersing the samples in molten slag. Fig. 3 shows a schematic of the corrosion resistance test. In the immersion test, SS400 was heated and melted in a high frequency induction furnace to 1550 °C, then the mold powder of C/S(CaO/SiO<sub>2</sub>)=1.2 was put in, and the sample was rotated at 4 rpm and immersed for 1 h. The test was carried out with n=2, and the erosion rate of each sample was calculated from the difference between the dimensions before the test and the maximum erosion.

### 3 Results and discussion

Fig.4 shows the stress-strain diagram obtained as a result of the tensile test using the test sample. From Fig.4, the maximum tensile stress was about 5.5 MPa and the maximum strain was about  $2 \times 10^{-3}$ . Fig.5 shows the stress-strain diagram obtained as a result of the cyclic tensile test using the test sample.

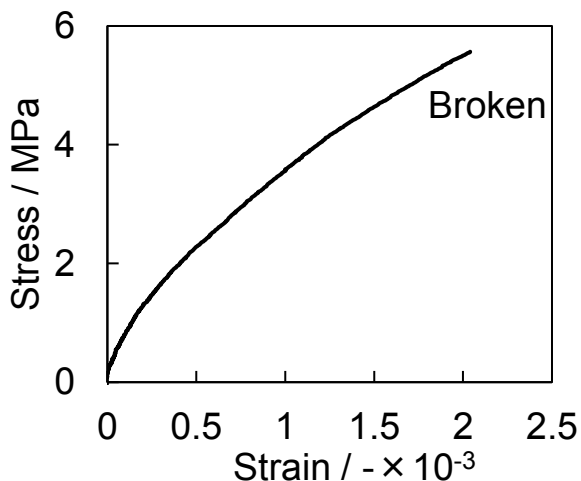


Fig. 4 The results of ring tensile test.

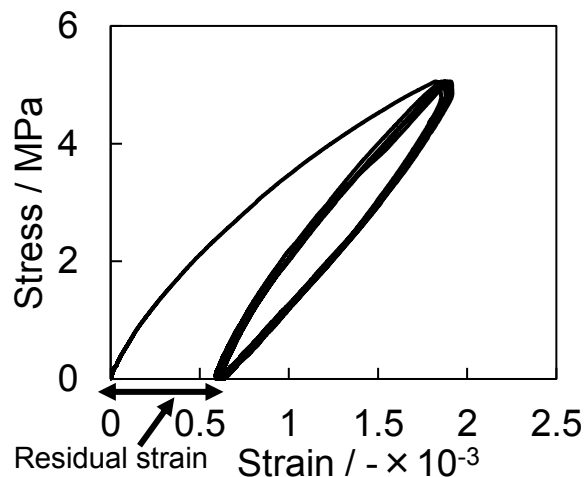


Fig. 5 The results of cyclic ring tensile test.

Table 2 Amount of residual strain of samples

Maximum Stress / MPa	4.78	4.92	5.2	5.63	5.77
Maximum amount of residual strain / - x 10 <sup>-3</sup>	0.053	0.486	0.492	0.657	0.748
Average amount of residual strain / - x 10 <sup>-3</sup>	0.041	0.355	0.357	0.477	0.547

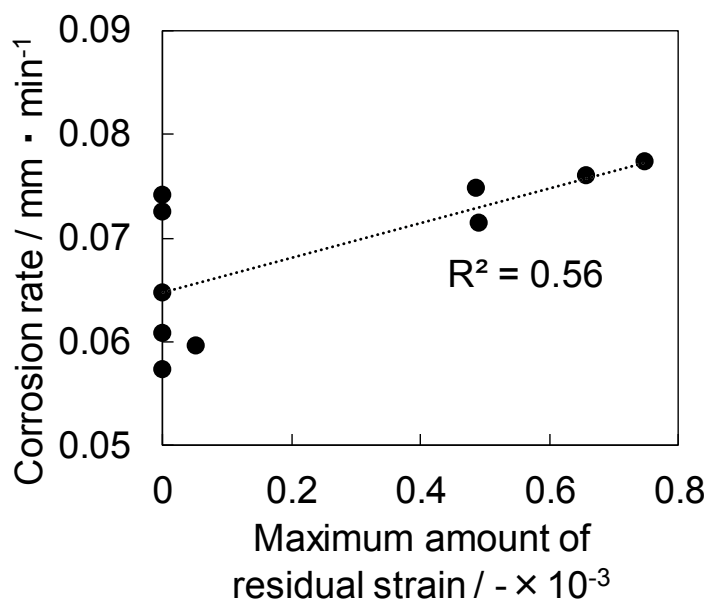


Fig. 6 Relationship of residual strain and corrosion rate using JIS SS400 steel and mold flux in Ar gas.

図について示す。繰り返し荷重を負荷した結果、材料は変形し、みかけの塑性ひずみが残った状態が得られた。本報告では異なるみかけの塑性ひずみ量をサンプルに付与するため、破断しない程度の荷重値を繰り返し、供試材料にみかけの塑性ひず

As a result of repeated loading, the material was deformed and an apparent residual strain remained. In this report, in order to apply different apparent residual strain amounts to the samples, the load values were repeated so as not to fail, and the apparent residual strain was applied to the samples. **Table 2**

みを付与した。表 2 に、供試試料に付加した荷重とその時得られたみかけの塑性ひずみ量を示す。

引張り試験によってみかけの塑性ひずみを与えた後にサンプルを切り出し、溶融スラグに浸漬する耐食性試験を実施した。図 6 に耐食性試験の結果について示す。ある程度のばらつきがあるものの、みかけの塑性ひずみ量が多い試料ほど溶損速度が増加し、耐食性が低下する傾向を示した。これは繰り返し引張り荷重を与えることで耐火物のマトリックス組織が破断し、溶融スラグが浸透しやすくなったためであると考えられる。またマトリックスの破断で粗粒が脱落しやすくなったことも耐食性が低下した要因の一つと考えられる。

繰り返し荷重によるみかけの塑性ひずみの増加が、溶融スラグの浸透や  $ZrO_2$  骨材の脱落を増加させているか調査した。図 7 に耐食性試験後試料の断面の光学顕微鏡像および EPMA による Si のマッピング結果を示す。図 7 より、みかけの塑性ひずみの大きなサンプル程、稼働面の脱落が多くなっている傾向が見られた。図 7 より、サンプルのみかけの塑性ひずみ量の大小にかかわらず、Si の分布溶融スラグの浸透深さ) に大きな変化は見受けられなかった。これは、スラグが浸透した箇所は粗粒の脱落などで試験後に組織が残らないためである

shows the load and number of repetitions applied to the samples and the amount of apparent residual strain obtained at that time.

After applying apparent residual strain by tensile test, the samples were cut out and immersed in molten slag for corrosion resistance test. Fig.6 shows the results of the corrosion resistance test. Although there was some variation, the larger the apparent residual strain, the higher the erosion rate and the lower the corrosion resistance. This is thought to be due to the fact that the matrix structure of the refractory was broken by repeated tensile loading, which made it easier for molten slag to penetrate. In addition, the breakage of the matrix made it easy for coarse grains to fall off, which is considered to be one of the reasons for the decrease in corrosion resistance.

We investigated whether the increase in apparent residual strain due to cyclic loading increases the infiltration of molten slag and the shedding of  $ZrO_2$  aggregates. Fig.7 shows an optical microscope image of a cross section of the sample after the corrosion resistance test and the mapping results of Si by EPMA. From Fig.7, it can be seen that samples with larger apparent residual strain tend to have more dropped working surfaces. From Fig.7, no significant change was observed in the distribution of Si (penetration depth of molten slag) regardless of the size of the apparent residual strain in the sample. This

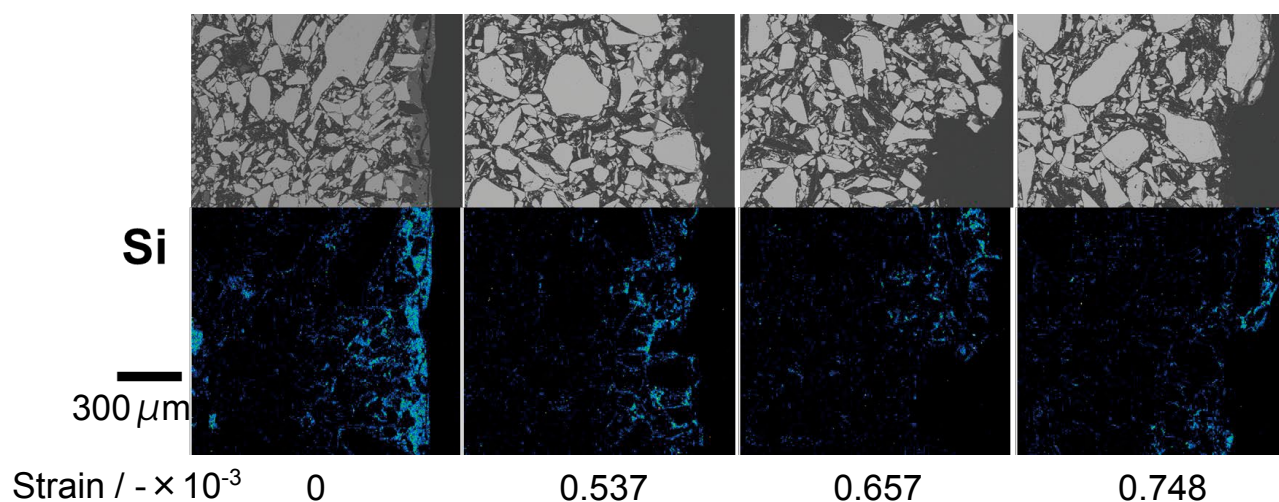
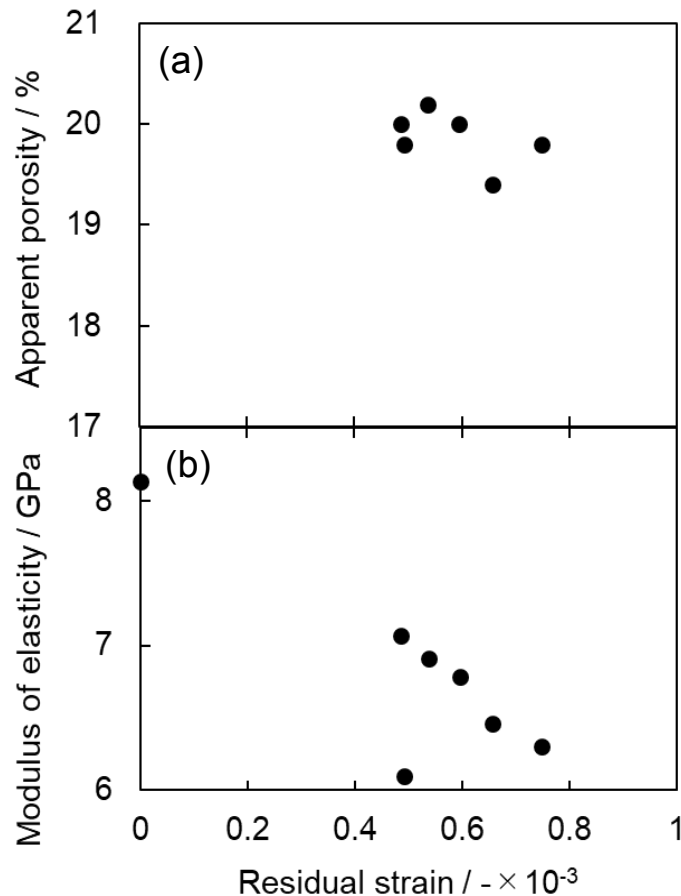


Fig. 7 EPMA images of cut surface of the corrosion specimen after corrosion test with different residual strain.



**Fig. 8 Relationship between residual strain and apparent porosity(a) and modulus of elasticity(b) after ring tensile test.**

と考えられる。

図8に繰り返し引張り試験後サンプルを切り出し、測定した音速弾性率と見かけ気孔率の測定結果について示す。

図8より、繰り返し引張り試験後のサンプルは、みかけの塑性ひずみ量が多い程見かけ気孔率が増加し、音速弾性率が低下する傾向を示した。これは繰り返し引張り試験によってZGのマトリックス組織が破断してマイクロクラックが生じていることを示唆していると考えられる。

そこで繰り返し引張り試験後のZGにマイクロクラックが生じているか水銀圧入法による気孔径分布を測定した。

図9に水銀圧入法による気孔径分布の測定結果について示す。図9より、繰り返し引張り試験後にみかけの塑性ひずみが増加するにつれ、累積水銀

is thought to be due to the fact that no tissue remains after the test at the point where the slag has penetrated, for example, due to the loss of coarse particles.

Fig. 8 shows the measured sonic modulus and apparent porosity after cutting out samples after repeated tensile tests. From Fig. 8, the samples after the cyclic tensile test showed a tendency of increasing apparent porosity and decreasing sonic modulus as the amount of apparent residual strain increased. This suggests that microcracks are generated by the rupture of the matrix structure of ZG by repeated tensile tests.

Therefore, we measured the pore size distribution by the mercury injection method to determine whether microcracks had occurred in the ZG after repeated tensile tests.

Fig. 9 shows the results of measurements of pore size distribution by the mercury intrusion method. Fig. 9 shows that as the apparent residual

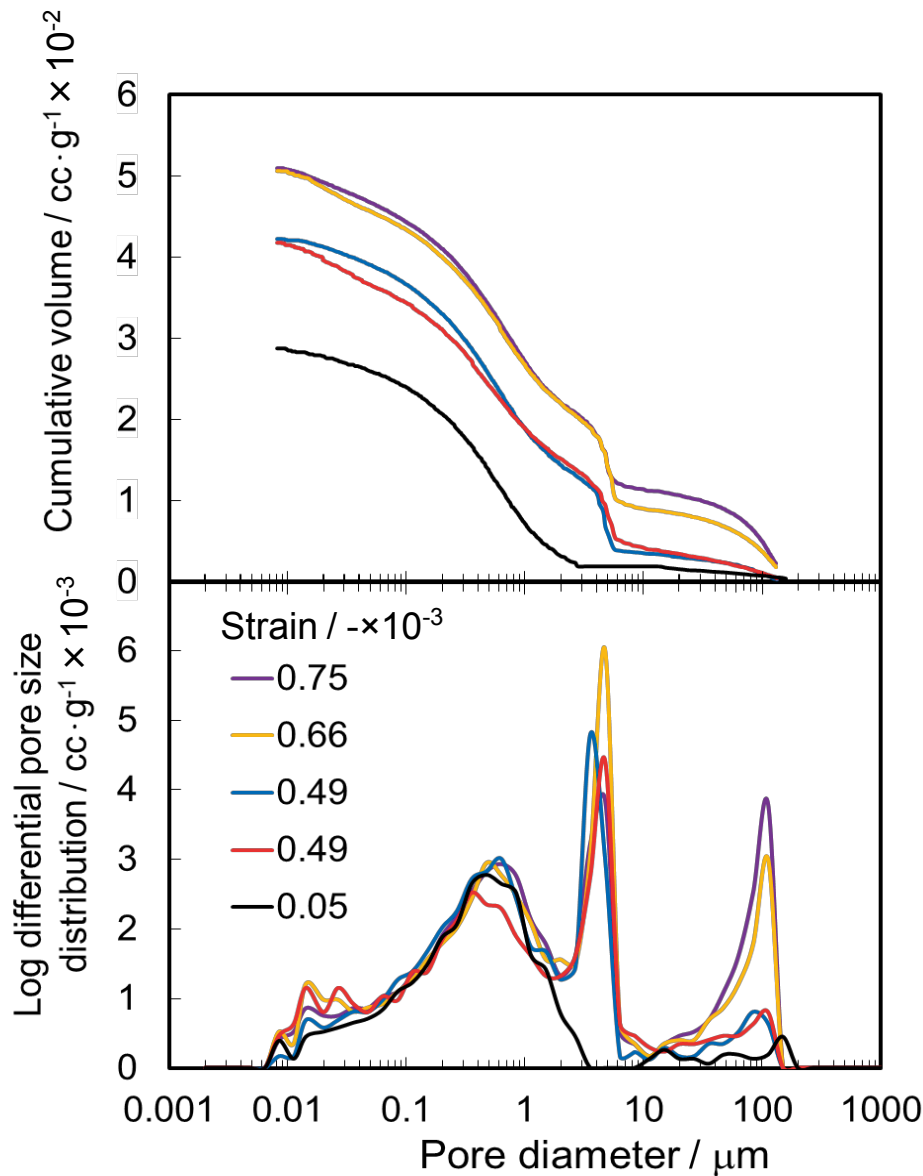


Fig. 9 Relationship between residual strain and pore size distribution after tensile test.

侵入体積の量も増加する傾向を示した。また水銀が侵入した各気孔径の体積割合についてみると、ひずみの大きなサンプルは5～10 μmや100 μmの粗大な気孔が増加していることが分かった。5～10 μmや100 μmの気孔が繰り返し引張り試験によって生じたマイクロクラックであると考えられる。

#### 4 まとめ

リング形状に切り出したZGを用い、繰り返し引張り荷重を与えることにより浸漬ノズルが注湯初期に受鋼した際に受ける熱によるひずみを再現した。

strain increases after the cyclic tensile test, the amount of accumulated mercury intrusion volume also tends to increase. When the volume fraction of each pore diameter into which mercury entered was examined, it was found that coarse pores of 5 ~ 10 and 100 μm increased in the samples with large strains. The pores of 5 ~ 10 or 100 μm are considered to be microcracks produced by repeated tensile tests.

#### 4 Summary

By using ZrO<sub>2</sub>-Graphite (ZG) cut into a ring shape and applying a cyclic tensile load, the thermal strain that Submerged Entry nozzle (SEN) receives when receiving steel at the initial stage of pouring



この時の ZG のみかけの塑性ひずみ量と耐食性の関係について調査を実施した。

ひずみを与えていないサンプルと比較して、 $0.748 \times 10^{-3}$  のみかけの塑性ひずみに対し、溶損速度は約 16% 増加した。ばらつきはあるもののいずれのサンプルもみかけの塑性ひずみ量が大きくなるにつれ、耐食性が低下する傾向を示した。

耐食性の低下原因について、繰り返し引張り試験後の ZG の見かけ気孔率、音速弾性率、水銀圧入法による気孔径分布の測定結果より ZG のマトリックス組織が破断し、マイクロクラックが生じていることが示唆された。このようなマイクロクラックが溶融スラグの浸透や、 $ZrO_2$  骨材の脱落による溶損を促進していると考えられる。

以上より、実炉使用における ZG の耐食性低下の要因の一つに熱履歴によるひずみの影響があることが示唆された。

本論文は以下の報文に加筆・再構成して転載したものである。

鈴木晴也, 松本成史, 後藤潔, 森川勝美:耐火物, **74** [3] 122 (2022).

## 文 献

- 1) 森川勝美, 溝部有人, 余仲達, 特許第 3459029 号.
- 2) 小山 修平, 桑原 孝雄, 中谷 三男, 農業土木学会誌, **55** [9] 861 (1987).

was reproduced. The relationship between the apparent residual strain of ZG and the corrosion resistance was investigated.

Compared with the unstrained sample, the erosion rate increased by about 16% for the apparent residual strain of  $0.748 \times 10^{-3}$ . Although there were some variations, the corrosion resistance of all samples tended to decrease as the amount of apparent residual strain increased.

The results of measurements of apparent porosity, modulus of elasticity and pore size distribution of ZG after repeated tensile tests suggested that the matrix structure of ZG was fractured and microcracks were formed. It is thought that such microcracks promote the infiltration of molten slag and the erosion of  $ZrO_2$  aggregate by falling off.

These results suggest that strain due to thermal history is one of the factors of corrosion resistance degradation of ZG in actual furnace use.

This paper is reprinted with some additions and reconstructions to the following paper:

Haruya Suzuki, Shigefumi Matsumoto Kiyoshi Goto and Katsumi Morikawa: Taikabutsu, **74** [3] 122 (2022).

## References

- 1) Katsumi Morikawa, Arito Mizobe and Cyuutatu Yo: Japanese Patent NO.3459029.
- 2) Syuuhei Koyama, Takao Kuwahara and Mitsuo Nakatani: Journal of the Agricultural Engineering Society, Japan, **55** [9] 861 (1987).