

無含浸焼成 SN プレート材質の開発

Non-impregnated fired SN plate material

高見行平*, 赤峰経一郎**, 松本成史***, 山下裕太****,
米谷亮平*****, 西田 心*****, 後藤 潔*****

Kohei TAKAMI*, Keiichiro AKAMINE**, Shigefumi MATSUMOTO***, Yuta YAMASHITA****
Ryohei KOMETANI*****, Shin NISHIDA*****, and Kiyoshi GOTO*****

要 旨

連続鋳造プロセスで使用される従来の高温焼成 SN プレートは、有害物質であるコールタールピッチの含浸処理により組織を緻密化し、高強度化しているため、環境汚染リスクや作業者の健康リスクが懸念されている。そこで、無含浸で同等の緻密さと強度均質性を持つ SN プレートを開発した。ラボ試験において従来の含浸品と同等以上の耐食性と耐スポーリング性を示した。製鉄所における実機試験においても孔径拡大速度やストローク消化速度の低減を示し、耐用の向上が確認された。

Abstract

Conventional high-temperature fired SN plates used in a continuous casting process densify and increase the strength of a matrix by impregnation treatment, and a coal tar pitch used for impregnation is a hazardous material, and a risk of environmental pollution and a health risk of a worker are concerned. Therefore, we developed a SN plate with comparable denseness and strength homogeneity without impregnation. The developed SN plates showed corrosion resistance and performances equal to or better than those of the conventional impregnated material in laboratory tests, and the reduction of bore enlargement rate and stroke damage rate and the improvement of the service life were confirmed even in the actual furnace test by steel mill.

1 緒言

スライディングノズル（以下 SN）プレートは、取鍋およびタンディッシュで溶鋼の流量を制御する SN 装置に組み込まれ、連続鋳造プロセスで使用される耐火物である。2 枚もしくは 3 枚一組で使用され、プレートを摺動させることでプレートのノズル孔の開度を調節し、溶鋼の流量を制御する。一般に取鍋では $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ 材質かつ高温焼成タイプの SN プレートが適用されている^{1,2)}。現在用いられている高温焼成 SN プレートの多くは真空含浸装置によるコールタールピッチの含浸と、それに含まれる有害物質除去のために数百度程度に加熱するコーキング処理³⁾により組織の緻密化、高強度

1 Introduction

Sliding Nozzle (SN) plates are refractories incorporated into ladles and SN devices that control the flow rate of molten steel in tundish and used in continuously cast processing. Two or three plates are used in one set, and the flow rate of molten steel is controlled by adjusting the opening of the nozzle bore of the plate by sliding the plate^{1,2)}, where SN plates of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ material and high-temperature firing types are generally used in ladles. Most of the high-temperature fired SN plates used at present are coal tar pitch impregnation treatment by a vacuum impregnation device, and densification and high strength of the matrix are achieved by a coking treatment³⁾ which heats up to about several hundred degrees for removing toxic materials contained in the

* 技術研究所 製品プロセス研究センター アシスタントマネージャー Assistant Manager, Product R&D Center, Technical Research Institute
** 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 Institute
*** 技術研究所 共通基盤研究センター マネージャー Manager, Fundamental Technology Research Center, Technical Research Institute
**** 機能性製造事業部 SN工場 アシスタントマネージャー Assistant Manager, Slide Gate Refractories Plant, Flow Control Refractories Division
***** 技術研究所 製品プロセス研究センター Product R&D Center, Technical Research Institute
***** フェロー 技術研究所 所長 Fellow, Senior General Manager, Technical Research Institute

化が図られている。


このコールタールピッチは、労働安全衛生法により特化則物質（発がん性の恐れのある物質）に分類されており、製造条件によっては環境汚染および作業者の健康リスクが懸念されている。また、近年カーボンニュートラルの観点からもコールタールピッチ等の含浸処理を行わず、環境に配慮した製品へのニーズが高まっている。そこで、含浸高温焼成 SN プレートと同等の緻密さを備え、かつ、SN プレート内の強度均質性に優れる無含浸 SN プレートを開発した。本報告では、開発材質の物性及びラボ、製鉄所での評価結果を報告する。

2 実験方法

2・1 コールタール無含浸材質の開発と評価サンプル

これまで、SN プレート耐火物の耐用を改善する目的等で、主に連続粒度分布を最適化した方法などにより緻密化を計り、無含浸の低温焼成タイプの SN プレート材質を開発したことが報告⁴⁻⁶⁾されている。

ここでは、汎用的に使用されている高温焼成タイプの含浸 SN プレート材質と同じ Al₂O₃、Al₂O₃-ZrO₂ 系原料を使用し、同じ粒度構成をベースとして、製造プロセスを改善する事により、新たな高温焼成の無含浸タイプの SN プレート材質を開発した。

開発した無含浸プレート材質と、従来材の無含浸品、ならびに含浸品の 3 材質を用いて、所定の条件にて混練・成形・乾燥・焼成または含浸処理を行い、同一形状の SN プレートを作製した。各材質実形状プレートの所定の位置から  1 に示すように曲げ試験片 (20 × 20 × 80 mm) を 20 本切り出し、組織の緻密さ、均質性、強度等の評価を行った。

coal tar pitch. The coal tar pitch used in the impregnation and coking (hereinafter, impregnation) is classified as a specialized substance (a substance that may be carcinogenic) according to the Industrial Safety and Health Law. Depending on the manufacturing process, there are concerns about environmental pollution risks and health risks to workers. In addition, in recent years, there has been an increasing need for an environmentally friendly product without an impregnation treatment such as a coal tar pitch from the viewpoint of carbon neutral.

Therefore, we developed a SN plate without impregnation with comparable denseness compared to high-temperature calcined impregnated SN plates and high strength homogeneity in SN plates. In this report, physical properties of the developed materials are described together with evaluation results in both laboratory and steelworks.

2 Experimental methods

2・1 Development and evaluation samples of coal tar-free impregnated materials

It has been reported⁴⁻⁶⁾ to develop impregnated low-temperature fired SN plate materials that have been densified mainly by optimizing the continuous-particle-size distribution for the purpose of improving the durability of SN plate material. Here, a new SN plate material without impregnated of high-temperature firing was developed by improving the manufacturing process, based on the same Al₂O₃ and Al₂O₃-ZrO₂ material and grain size composition as the impregnated SN plate material of high-temperature firing type used for general purpose. Using the developed plate material without impregnated and the conventional material without impregnated and the impregnated material, a kneading, molding, drying, firing or impregnation treatment was performed under a predetermined condition to produce a SN plate having the same shape. Cut out the bending test piece (20×20×80 mm) as shown in **Fig.1** from a predetermined position of the fabricated real shaped plate, the density of the matrix, homogeneity, was evaluated strength and the like.

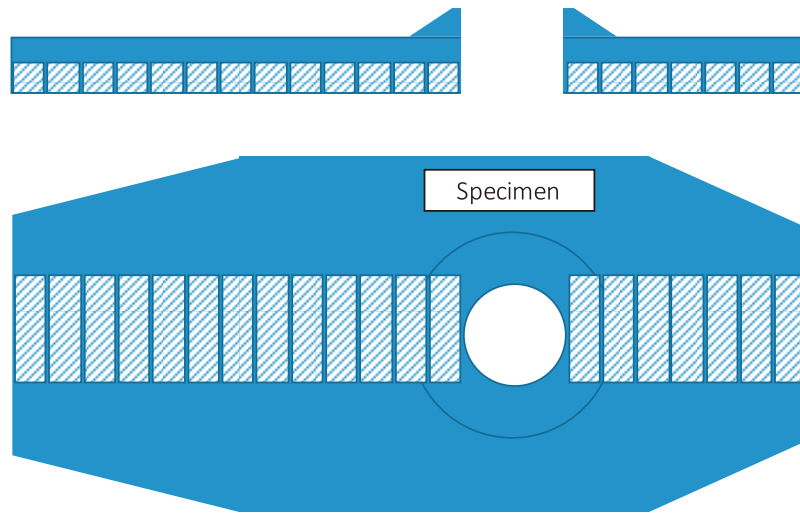


Fig. 1 Procedure of specimen cut-out for bending test from each sample in shape of SN plate.

2・2 緻密化と組織の均質性評価

各プレートの緻密さは見掛け気孔率、通気率、気孔径分布の3つの指標で評価した。見掛け気孔率は $20 \times 20 \times 80$ mmの曲げ試験片で、JIS R 2205に準拠してアルキメデス法で測定した。通気率は $\phi 50 \times 20$ mmの円柱形状試験片でJIS R 2115に準拠して測定した。気孔径分布は $15 \times 15 \times 15$ mmの形状試験片でJIS R 1655に準拠して水銀圧入法で測定した。SNプレート内の強度のばらつきは、局所的な応力集中をまねき、面荒れや耐スポーリング性の悪化の要因となると考えられる。そこで、強度の均質性を評価する手法としてワイブル係数を用いた。耐火物のような脆性材料では、サンプル毎のばらつきがあるため、その強度を評価する上で、統計的な手法を用いることでデータの信頼性が保証されるとされている⁷⁻¹⁰。曲げ強さおよび引張強さ試験から得られる破壊強さデータを用いて、破壊確率と強度の関係を明らかにするワイブル分布を求めることができる。ワイブル分布から推定されるパラメータは形状母数(ワイブル係数: m)、尺度母数(β)である。ワイブル係数 m とは、ワイブル分布における確率密度関数の形状を決めるパラメータで、この値が大きいほど分布の広がりが小さく、データのばらつきも小さいといえる。尺度母数はワイブル分布における累積破壊

2・2 Evaluation of densification and matrix homogeneity.

The denseness of the brick was evaluated by three indices, apparent porosity, permeability and pore diameter distribution. The apparent porosity was measured by the Archimedes method in accordance with JIS R 2205 in the bending specimen of $20 \times 20 \times 80$ mm. The permeability was measured in a cylindrical specimen of $\phi 50 \times 20$ mm according to JIS R 2115. The pore diameter distribution were measured by mercury intrusion technique in accordance with JIS R 1655 for $15 \times 15 \times 15$ mm shaped specimen. Variations in strength in SN plates may result in localized stress concentration and deterioration of surface roughness and spalling resistance. Therefore, the Weibull modulus was used as a technique to evaluate the homogeneity of the strength⁷⁻¹⁰ of brittle materials such as refractories, the reliability of the data is guaranteed by the use of statistical technique in evaluating the strength, because there is the homogeneity in each sample. Using the fracture strength data obtained from the flexural and tensile strength tests, the Weibull distribution that clarifies the relationship between fracture probability and strength can be obtained. These parameters estimated from the Weibull distribution are the shape parameter (Weibull modulus: m) and the scale parameter (β). The Weibull modulus is a parameter that determines the shape of the probability density function in the Weibull distribution. It can be said that the larger this value, the smaller the spread of the distribution and the smaller the dispersion of the data. The scale

確率が 63.2 % となる強さを示す。曲げ強さデータの解析には、次式で表す単一モード・2 母数ワイブル分布関数を用いた (式 1)。

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\beta}\right)^m\right] \quad (\text{式 1})$$

$F(\sigma)$: 単一モード・2 母数ワイブル分布関数 : 強さまたは破壊応力 (MPa または N/mm²)

式 1 を変形することで式 2 の累積破壊確率と曲げ強さの一次式を得ることができ、ワイブル係数 m を推定することができる。累積破壊確率 F は式 3 によって求めた。

$$\ln\ln\left[\frac{1}{1-F(\sigma)}\right] = m \cdot \ln\sigma - m \cdot \ln\beta \quad (\text{式 2})$$

$$F = \frac{r}{n} \quad r: \text{累積試験数}, n: \text{試験片数} \quad (\text{式 3})$$

図 1 に示す SN プレートの位置から合計 20 本の試験片を切り出して 3 点曲げ曲げ試験を行い、JIS R 1625 に準拠して、上述した式よりそれぞれのサンプルのワイブル係数を算出しばらつきの少なから材料の均質性を評価とした。

2・3 スポーリング試験と侵食試験

耐スポーリング性の評価は、試験片形状を 40 × 40 × 180 mm とし、高周波誘導炉を用いて、1600 °C に加熱保持した溶銑にサンプルを 3 min 間浸漬させ、その後れんが表面の赤熱が確認されなくなるまで常温で冷却する浸漬スポーリング試験を実施した。浸漬と冷却のサイクルは、最大 5 回繰り返し、サンプルが折損するまでの浸漬回数を耐久回数とした。また試験後サンプルの切断面から亀裂の程度を確認した。またれんが物性から耐熱衝撃性指標として式 4 のように熱衝撃破壊抵抗係数 R を算出した。

parameter indicates the strength at which the cumulative probability of failure in the Weibull distribution is 63.2 %. A single-mode and two-parameter Weibull distribution function expressed by the following equation was used to analyze modulus of rupture data (Equation 1).

$$F(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\beta}\right)^m\right] \quad (\text{Equation 1})$$

$F(\sigma)$: Single-mode, two-parameter Weibull-distribution-function: strength or destructive σ (MPa or N/mm²)

By transforming Equation 1, we can obtain the cumulative probability of failure and the linear equation of flexural strength in Equation 2, and estimate the Weibull modulus m . The cumulative probability of failure was determined by Equation 3.

$$\ln\ln\left[\frac{1}{1-F(\sigma)}\right] = m \cdot \ln\sigma - m \cdot \ln\beta \quad (\text{Equation 2})$$

$$F = \frac{r}{n} \quad (\text{Equation 3})$$

r : Cumulative number of tests
 n : Number of specimen

A total of 20 test pieces were cut out from the position of SN plate shown in Fig.1 to perform a 3-point bending test, according to JIS R 1625, the Weibull modulus of each sample was calculated from the above equation to evaluate the homogeneity of the material from the small variation.

2・3 Spalling test and corrosion test

Spalling resistance, the specimen form as a 40×40×180 mm, using a high-frequency inductive furnace immersed in hot metal heated and held at 1600 °C for 3 min, was subjected to immersion spalling test to cool thereafter. As the cooling method, it was left at ambient temperature until no red heat of brick surface was confirmed after immersion. The cycle of immersion and cooling was repeated up to 5 times and the number of immersion until the sample is broken was the cycle endured. In addition, the degree of cracking was confirmed from the cut surface of the sample after the test. Thermal shock fracture resistance coefficient R was calculated from physical property of each material as a thermal shock resistance index as Equation 4.

$$R = \frac{S}{E\alpha} \quad (\text{式 4})$$

S : 1400 °Cの熱間曲げ強さ/MPa

E : 常温音速弾性率/GPa

α : 熱膨張係数/-

侵食試験は、高周波誘導炉に試験片を内張りし、鉄源を投入し 溶鉄温度が 1650 °Cになるまで加熱した。温度が 1650 °Cに達した後、所定の侵食材を溶鉄中に添加し、一定時間保持した。高酸素鋼ならびに酸素洗浄を想定した FeO に対する耐食性評価は、溶鉄を JIS SS400、侵食材としてミルスケールを用いて、5 h 保持した。また、Ca 添加鋼を想定し CaO-Al₂O₃ スラグに対する耐食性の評価を銑鉄と侵食材として CaO/Al₂O₃=2、Total FeO=10 %の合成スラグを用い、3 h 保持した。耐食性の評価は、試験後サンプルの断面から、最も侵食した部位の減寸長さを計測し、試験前の寸法で除した値を最大減寸率とした。また、どちらの耐食評価においても従来材の無含浸品の最大減寸率を溶損指数 100 とし、各材質の最大減寸率をその比と、指数化して比較評価した。

2・4 実機試験

コールタールピッチを含浸した高温焼成材質が使用されている国内の製鉄所にて、開発したコールタールピッチ無含浸材質の試験を行い、比較評価した。使用後のプレートは、摺動方向のノズル内孔の孔径拡大速度と、摺動面の損傷を示すストローク消化速度を解析評価した。孔径拡大速度は、計測した孔径拡大量を使用回数で除した値を、ストローク消化速度はストローク方向に 5 mm 以上損耗した部位について内孔を起点とした距離を測定し、使用回数で除した値を、それぞれ計測し比較した。また、使用後品の解析は、従来のコールタール含浸品を 15 セット、開発した無含浸材質を 43 セット回収し、比較評価を行った。

$$R = \frac{S}{E\alpha} \quad (\text{Equation 4})$$

S: Modulus of rupture at 1400 °C/MPa, E: Room temperature modulus of elasticity/GPa, α : Thermal expansion coefficient/-

Corrosion resistance test, lining the test specimen in a high-frequency induction furnace, was heated until the molten iron temperature of the inner lining inside was charged iron source to 1650 °C. After the temperature reached 1650 °C, a predetermined erosive agent was added into the molten iron and held for a certain times. Assuming high oxygen steel and oxygen cleaning, molten iron as JIS SS400, erosive agent as a mill scale as a corrosion resistance assessment against FeO, specimens were held for 5 h. On the assumption of Ca added steels, the evaluation of the resistance to CaO-Al₂O₃ slag was performed by holding for 3 h in the synthesized slag with CaO/Al₂O₃=2 and total FeO=10 % as the erosive agent. Evaluation of corrosion resistance was made by measuring the reduction length of the most eroded site depth on the cross section of the specimen after the test, and the value obtained by dividing by the dimension before the test was defined as the maximum reduction ratio. In addition, in both corrosion resistance tests, the maximum reduction ratio of the material without impregnated of the conventional material was set to a corrosion index of 100, and the obtained maximum reduction ratio of each material was expressed by the ratio against 100 as the corrosion index.

2・4 Trial application in the steelworks

The developed coal tar pitch-free material was tested at domestic steelworks where high-temperature fired material impregnated with coal tar pitch was used, and was comparatively evaluated. The plate after use was evaluated the bore enlargement rate in the nozzle inner bore in the sliding direction and the stroke damage rate expressing the damage in the sliding surface. The bore enlargement rate, the value obtained by dividing the measured bore enlargement amount by the number of times of use, the stroke damage rate was measured distance from the inner bore to the portions worn out 5 mm or more in the stroke direction, the value obtained by dividing the number of times of use, respectively measured and compared. In the analysis of used plates, 15 sets of conventional coal tar impregnated plates and 43 sets

3 結果と考察

3・1 緻密化と組織の均質性評価

一般物性を表 1, 気孔径分布を図 2 に示す。従来材は, コールタールピッチを含浸しないと見掛け気孔率が 9.0 % であるが, 含浸により 5.1 % まで低減している。これに対して開発した無含浸材質は, 見掛け気孔率が 5.4% と, 含浸品と同等の見

of developed materials without impregnated were collected for comparative evaluation.

3 Results and Discussion

3・1 Evaluation of densification and matrix homogeneity

Table 1 and Fig.2 show the general physical properties and the pore diameter distribution for 3 sample materials. Conventional materials without

Table 1 Composition and physical property of sample materials

Sample material		Developed	Conventional		
		Without impregnation	Impregnation		
Composition / mass%	Al ₂ O ₃	81	81	80	
	ZrO ₂	10	10	10	
	SiO ₂	2	4	3	
	C	3	3	4	
	Others	4	2	3	
Physical property	Bulk density / g · cm ⁻³	3.39	3.37	3.40	
	Apparent porosity / %	5.4	9.0	5.1	
	Permeability / ×10 ⁻¹⁷ m ²	28	68	52	
	Modulus of rupture / MPa	at R.T.	20.3	18.3	26.8
		at 1400°C	17.8	15.0	22.7
	Modulus of elasticity / GPa	62.5	54.4	57.4	
Thermal expansion at 1500°C / %	1.09	0.96	1.02		

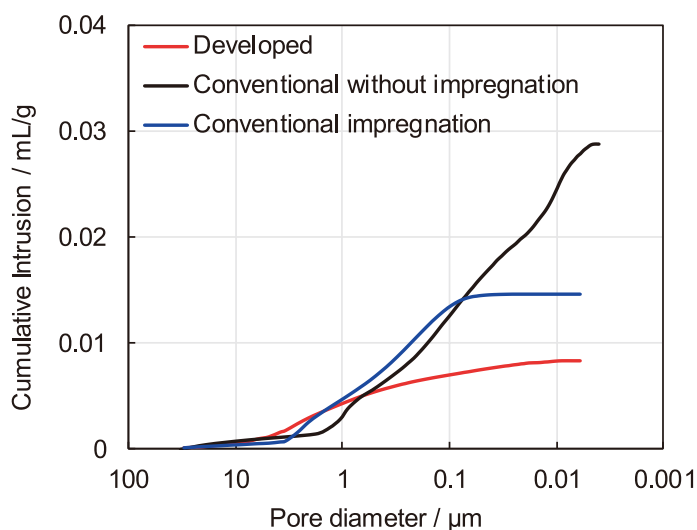


Fig. 2 Pore diameter distribution for sample materials.

掛け気孔率を示し緻密化していることがわかる。通気率についても同様に、従来材では、含浸処理により $68 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ から $52 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ まで低減しているが、開発材は、 $28 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ とさらに低減している。気孔径分布も同様に、積算気孔量は、従来材では含浸材の無含浸材のそれより大幅に低減しているが、開発材では両者よりもさらに少ない気孔量となっている。以上のように3つの緻密化の指標のいずれにおいても開発材は従来材の含浸品と同等あるいはそれ以上の緻密さを備えていることを確認した。

強度の均質性の評価として各材料のワイブルプロットを図3に示す。従来材の無含浸品のワイブル係数 m は13.3、含浸品は11.8となり含浸の有無によりワイブル係数に大きな変化はみられなかった。含浸することで緻密化ならびに高強度化することはできるが、バルクとしての強度の均質性は含浸前の酸化物の配置などの組織形態に依存し、含浸は構造体としての強度の均質化には寄与しないことが示された。一方で開発材のワイブル係数 m は17.6と高い値を示しプレート内部の強度のばらつきが低減していることから均質性の改善が示された。

impregnation with coal tar pitch have an apparent porosity of 9.0 %, and have been reduced to 5.1 % by the impregnation. The developed material developed, however, has the apparent porosity of 5.4%, it can be seen that the densification was achieved to the same level as the impregnated material. Similarly, in the conventional material, permeability has been reduced from 68×10^{-17} to $52 \times 10^{-17} \text{ m}^2$ by the impregnation process, but the developed material has further low value of $28 \times 10^{-17} \text{ m}^2$. Even in the pore diameter distribution, although the cumulative intrusion pore amount is significantly reduced in the impregnated material for the conventional material, the developed material has much lower level of cumulative intrusion pore amount than both of conventional materials. As described above, it was confirmed that the developed material had a density equal to or higher than that of the conventional impregnated material in any of the three densification indices.

A Weibull plot of bending strength for each material is shown in Fig.3 as an evaluation of the homogeneity of the strength. Weibull modulus m was 13.3 for the non-impregnated plate and 11.8 for the impregnated plate of conventional material, respectively, and no significant change in the value homogeneity was observed before and after impregnation. Although densification as well as high strength can be achieved by impregnation, it is suggested that the homogeneity of the strength as a bulk depends on the matrix morphology, such as the

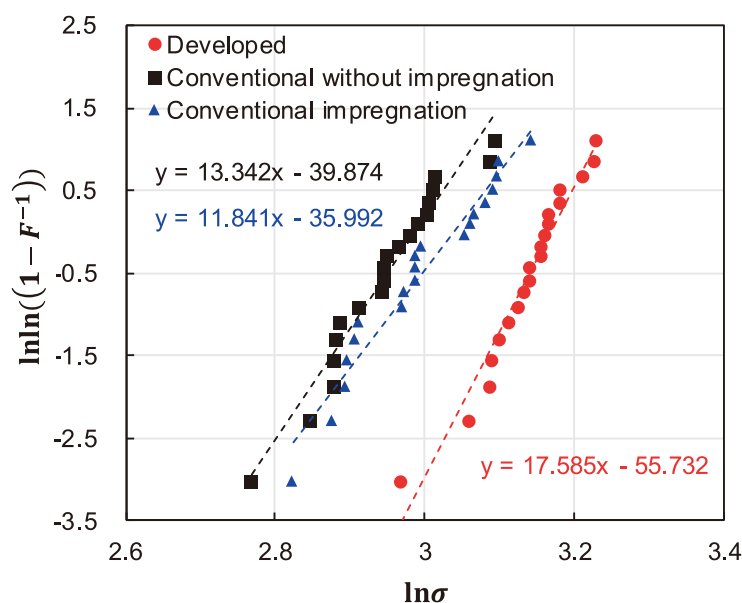


Fig. 3 Weibull plots of the bending strength for each sample.

3・2 スポーリング試験と侵食試験

耐スポーリング性の評価結果を図4に示す。いずれの材質も5回耐久した。断面の亀裂観察から従来材の無含浸品と含浸品を比較すると、含浸品の方が、内在する亀裂の進展が著しい傾向がみられた。一方で、無含浸の改善材質は、亀裂発生の程度が抑えられており従来材と比べて亀裂の数は少なく、亀裂の進展は従来材の無含浸材質と同等程度であった。




また、試験後の従来材の含浸品は致命的な亀裂が1本入り、その亀裂に合流するように他の亀裂がつながっている様子が見られるが、改善材質では同程度の亀裂がほぼ等間隔に並行に並んでいる。一方で、1400℃熱間曲げ強さと常温音速弾性率、1500℃の熱膨張率から算出される熱衝撃破壊抵抗係数 R を比較すると、従来材の含浸品は 3.9×10^{-4} であるのに対し、改善材は 2.6×10^{-4} と熱衝撃に対する抵抗が低くなっており、改善材質は物性上の耐熱衝撃性が低いにも関わらずラボでの浸

arrangement of the oxide before impregnation, and that densification by impregnation does not contribute to the homogenization of the strength as a structure. On the other hand, the developed material showed a high value of $m=17.6$ and the scattering of the strength inside the plate was reduced, suggesting the improvement of homogenization.

3・2 Spalling test and corrosion test

Figure 4 shows the results of the spalling test. Both materials were durable five times. From the observation of cracks in the cross section, the degree of cracking tended to be much severer in the impregnated material compared to the conventional material without impregnated. On the other hand, as for the developed material without impregnation, the degree of cracking seems to be not sever, and the number of cracks decreased from that of the conventional material. The aspect of cracks was equivalent to that of the conventional material without impregnated.

Further, when the generated crack morphology is observed, the conventional material has a single fatal crack, seems to be connected to other cracks so as to merge into the crack, the same degree of cracks

Sample material	Developed	Conventional	
	Without impregnation	Without impregnation	Impregnation
Cut surface — 20mm			
Cycle endured	5	5	5
Cracking*	○	○	△

* ○: Light (not sever), △: Slightly sever

Fig. 4 Results of thermal spalling test with cooling by air for each sample.

漬試験では高い耐スポーリング性を示した。推定原因として、改善材は高いワイブル係数をもつ均質な強度を持つため、極端に強度の低い部位が少なく、熱衝撃による大きな亀裂の発生を防ぐことができ、亀裂を分散できたためと考えられる。

次に、各材質の侵食試験結果を図 5 および 6 に示す。Ca 添加鋼を想定した CaO-Al₂O₃ スラグに対する耐食性を比較すると、同じ従来材では含浸品の方が無含浸品よりも溶損指数が低く、高い耐食性を示した。一方の無含浸の開発材は最も溶損指数が低く、従来材の含浸品と同等以上の耐食性を示した。また FeO に対する侵食試験結果についても同様の傾向がみられ、無含浸の開発材は従来材と比較して溶損指数が低く、含浸品と比較して同等以上の耐食性を示した。これは、見掛け気孔率ならびに通気率の低減によりスラグの耐火物組織中への浸潤が抑制されたことから、従来材の含浸品と同等以上の良好な耐食性を得たと推定している。

in the developed material are arranged in parallel at almost equal intervals. On the other hand, when comparing the thermal shock resistance R calculated from the thermal modulus of rupture at 1400 °C and the normal temperature modulus of elasticity and thermal expansion coefficient at 1500 °C, the impregnated product of the conventional material was 3.9×10^{-4} , whereas the developed material had a low thermal shock resistance of 2.6×10^{-4} , and the developed material showed a high spalling resistance in the corrosion test in the laboratory even though the developed material had a low thermal shock resistance on physical properties. As a presumption cause, it is considered that the developed material had a homogeneous strength with a high Weibull modulus, so that there were few parts with extremely low strength, and the increased degree of cracking by thermal shock could be prevented.

Next, the corrosion test results of each material shown in Figs. 5 and 6. Comparing the corrosion resistance to CaO-Al₂O₃ slag assuming Ca added steels, the impregnated material showed lower corrosion index and higher corrosion resistance than the conventional material without impregnated. The developed material without impregnated had the lowest corrosion index, and showed corrosion resistance equal to or higher than that of the impregnated conventional material. The same tendency was observed for the corrosion resistance test against FeO. The developed material without impregnation had lower corrosion index as showed corrosion resistance equal to or higher than that of impregnated material of the conventional material. The same tendency was observed for the corrosion resistance test against FeO, and the developed material without impregnation had lower corrosion index as compared with the conventional material, and showed the equivalent of higher corrosion resistance as compared with the impregnated material. It is estimated that the corrosion resistance slag into the refractory matrix was suppressed due to both decrease in apparent porosity and permeability.





Sample material	Developed	Conventional	
		Without impregnation	Impregnation
Cut surface  10mm			
Corrosion index / -	71	100	81

Fig. 5 Results of corrosion test against CaO-Al₂O₃ molten slag at 1650 °C for each sample.





Sample material	Developed	Conventional	
		Without impregnation	Impregnation
Cut surface  10mm			
Corrosion index / -	78	100	88

Fig. 6 Results of corrosion test against FeO at temperature of 1650°C for each sample.

3・3 実機試験

従来材の含浸品および無含浸の開発材の使用後のSNプレートの摺動面外観を図7に示す。両プレートともCa処理鋼を受鋼しており溶損されやすい鑄造条件であったが、問題なく使用された。外観上、面荒れの程度には大きな違いはなく、従来材の含浸品、無含浸の開発材ともに表面に異常な溶損はみられていない。次に使用後プレートの孔径拡大速度およびストローク消化速度を図8に

3・3 Trial application in the steelworks

Figure 7 shows the sliding surface appearances of SN plate after the use of the impregnated conventional material and the developed material without impregnation. Both plates received Ca treated steel which is a condition for the plate easy to erode. However, they were used without any trouble. There is no big difference in the degree of surface abrasion in the appearance. There is no unusual corrosion on the surface of both the impregnated products of conventional materials and the developed materials without impregnation. Next, both rates of

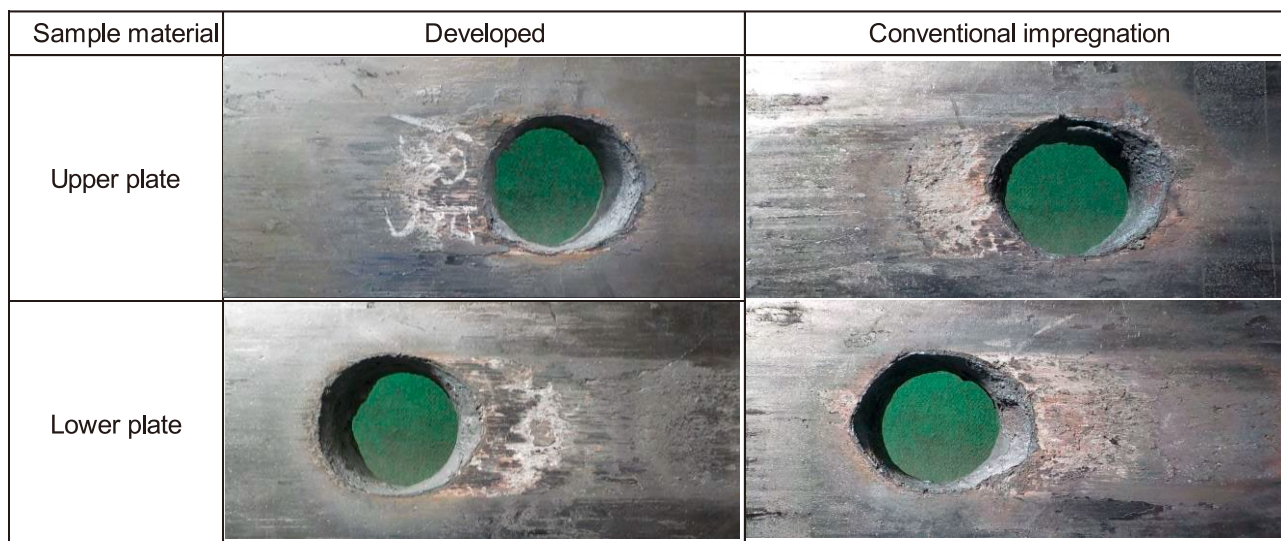


Fig. 7 Comparison of sliding surface after use for both SN plates made with developed material without impregnating and conventional pitch impregnated material, respectively.

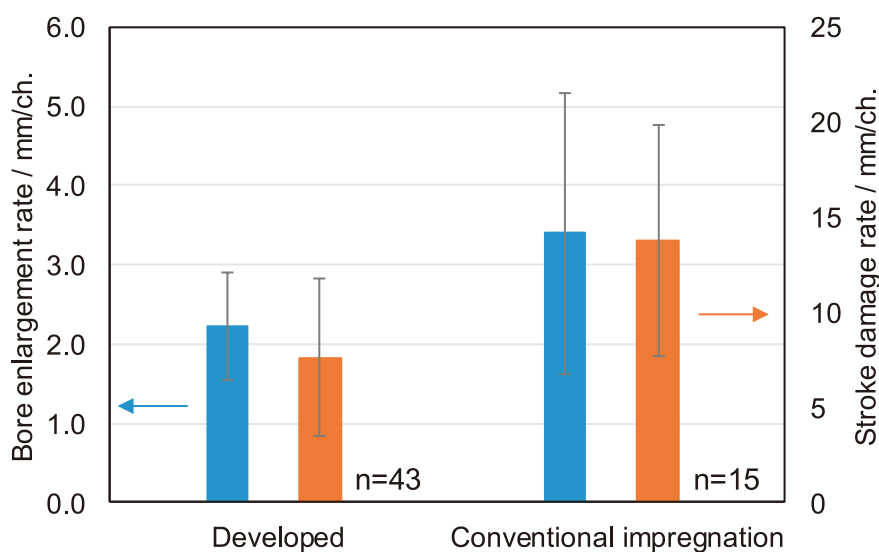


Fig. 8 Comparison of bore enlargement (left) and stroke damage rates in the slide surface (right) for both SN plates with developed and conventional materials.

示す。従来の含浸品と比較して開発材は孔径拡大速度とストローク消化速度は低く、標準偏差も小さく良好であった。推定原因として、従来材の含浸品は casting 時に含浸由来のカーボンが酸化消失し、含浸前の酸化物組織が露出することで気孔率が上昇する可能性があるが、開発材質は気孔率の上昇が抑えられたため、緻密さや強度を維持することができ安定した耐用につながったと推定している。

4 結論

コールタールピッチ含浸を行わない高温焼成 SN プレートを開発した。従来材質と同じ主原料・粒度構成からなり、製造プロセスを改善することで、組織を緻密化し、含浸処理を行わずとも、含浸処理品と同等の見掛け気孔率、気孔径分布、通気率を持つ材質を開発することが出来た。また、SN プレート内の強度のばらつきについてワイブル分布を用いて整理すると、従来材よりも均質な組織となっていることがわかった。ラボスケールでの耐食性評価では、従来材の含浸品と同等以上の結果であり、耐スポーリング性は従来材の含浸品よりも良好であった。開発した SN プレートを製鉄所で使用したところ、孔径拡大速度およびストローク消化速度が、従来材の含浸品よりも低減され、損耗値のばらつきも低減する傾向がみられた。この結果より、材料組織の緻密化と均質化により無含浸 SN プレートであっても含浸 SN プレートと同等以上の性能を示すことを確認出来た。

文 献

- 1) 石橋種三, 宇都重俊, 五藤道博: 耐火物, **36** [5] 300-304 (1984).
- 2) 伏見哲郎: 耐火物, **47** [4] 187-192 (1995).
- 3) 山広実留, 萩原武, 藤枝英雄, 松尾照元: 耐火物, **30** [4] 233-236 (1978).
- 4) 伊藤和男, 速水邦夫, 柴田昭司: 耐火物, **54** [9] 452-457 (2002).

bore enlargement and stroke damage for the used plates are shown in **Fig. 8**. Compared with the conventional impregnated material, the developed material had both lower rates of bore enlargement and stroke damage with a small standard deviation. As a presumed cause, in the impregnated conventional material, the carbon derived from impregnation is oxidized and disappeared during casting, although there is a possibility that the porosity is increased by exposure of the oxide structure before impregnation, the developed material has led to stable durability with maintaining the denseness and strength by suppressing the decrease in porosity.

4 Conclusion

We developed high-temperature fired SN plates without coal tar pitch impregnation. It is composed of the same main raw material with particle size composition as the conventional material, and by improving the manufacturing process. The developed material without densifying the structure and performing an impregnation treatment have an apparent porosity, a pore diameter distribution, and a porosity equivalent to that of an impregnation treated material without densifying the structure and performing an impregnation treatment. And, it was proven that the microstructure which is more homogenous than the conventional material, when it was assessed using the Weibull distribution on the homogeneity of the strength in SN plate. In the corrosion test on the laboratory scale, the result was equal to or higher than that of the impregnated product of the conventional material, and the heat shock resistance was better than that of the conventional impregnated material. When the developed SN plate was used in the steelworks, both rates of bore enlargement and stroked damage tended to be less than those of conventional impregnated materials, and the variability in worn out also tended to be reduced. The densification and homogenization of the microstructure made it possible to show the same or better performance as the impregnated SN plate even without impregnation.

References

- 1) T. Ishibashi, S. Matsushita, M. Goto: Taikabutsu, **36** [5] 300-304 (1984).
- 2) T. Fushimi: Taikabutsu, **47** [4] 187-192 (1995).
- 3) M. Yamahiro, T. Hagiwara, H. Fujieda, T. Matsuo: Taikabutsu, **30** [4] 233-236 (1978).
- 4) K. Ito, K. Hayami, S. Shibata: Taikabutsu, **54** [9]

- 5) 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).
 - 6) 伊藤和男, 市丸理彦, 脇田保, 進恭彰: 耐火材料, **155** 46-47 (2007).
 - 7) 伊藤和男, 脇田保, 川村俊夫, 杉野太加夫, 岡部永年: 耐火物, **45** [7] 408-413 (1993).
 - 8) 松尾陽太郎: 耐火物, **58** [7] 383-386 (2006).
 - 9) 松尾陽太郎: 耐火物, **58** [8] 437-440 (2006).
 - 10) 松尾陽太郎: 耐火物, **58** [10] 593-599 (2006).
- 452-457 (2002).
 - 5) M. Sato, T. Miki, K. Ito, S. Mineoi, T. Fushimi, E. Hasebe: Taikabutsu, **56** [5] 224-230 (2004).
 - 6) K. Ito, T. Ichimaru, T. Wakita, Y. Shin: Krosaki Harima Technical Report, **155** 46-47 (2007).
 - 7) K. Ito, T. Wakita, T. Kawamura, T. Sugino, N. Okabe: Taikabutsu, **45** [7] 408-413 (1993).
 - 8) Y. Matsuo: Taikabutsu, **58** [7] 383-386 (2006)
 - 9) Y. Matsuo: Taikabutsu, **58** [8] 437-440 (2006).
 - 10) Y. Matsuo: Taikabutsu, **58** [10] 593-599 (2006).