大型常圧焼結炭化ケイ素材料の溶融金属浸漬管への適用[†]

酒井 幸文* 小野 光次郎** 瀬 古 順**
兵藤 利彦** 近藤 憲生***

Application of a Large-Sized Pressureless-Sintered Silicon Carbide for the Immersion Tube of Molten Metal

by

Yukifumi SAKAI*, Koujiro Ono**, Sunao SEKO** and Toshihiko HYODO** and Norio KONDO***

We have developed a gas-fired immersion heater tube for use with melting furnaces for the processing of molten zinc. The tubes are made out of a pressureless sintered silicon carbide. The tubes single-ended have dimensions of either $\phi 230 \times \phi 210 \times 2300\text{mm}$ or $\phi 310 \times \phi 290 \times 1000\text{mm}$. In this study, we examined thermal shock resistance upon water quenching, measured the gas temperature along the tubes, and simulated their tube wall temperature strength/stress distributions. Maximum stress of tube occurs just above the ring of contact with the surface of the molten zinc, where the temperature differential is the maximum. By inserting a thermal insulation sleeve (alumina silicate cloth) within the immersion heater tube, stress is decreased from 51.5MPa to 22.5MPa. The stress on dipping slant, which occurred at mechanical fixing part of tube, were not so large. We also checked the resistance of immersion heater tubes to molten zinc corrosion within actual production furnaces. We have found that within industrial zinc furnaces, the tubes can keep to operate on good condition (i.e., corrode only partially) after 6 years of service with normal burners and 4 years of service with regenerative burners.

Key words: Silicon carbide immersion tube, Gas fired, Molten zinc, Thermal-insulation sleeve

記号・単位

ρ	: 密度	[kg/m ³]
L	: 長さ	[m]
E	: ヤング率	[GPa]
β	: 熱膨張率	[$\times 10^{-6}/\text{K}$]
κ	: 熱伝導率	[W/(mK)]
$B.st$	: 曲げ強さ	[MPa]
ν	: ポアソン比	
ε	: 放射率	
h	: 熱伝達率	[W/(m ² K)]
ΔT	: 温度差	[K]

1 緒 言

溶融亜鉛鍍金した鋼材は、耐錆性や耐候性に優れることから高速道路のガードレールや堤防建設などで使用され、その需要は大きい。亜鉛は耐火物製の浴で浸漬管ヒーターにより加熱溶融されるが、浸漬管には炭化ケイ素粉などを骨材とした炭素質結合材による材料（以降 SiC-C と言う）が普及している。この材料は低価格で、強度が小さく多孔質であるが、湯面変動などによる熱衝撃に強く使いやすいことから採用されている。一方で、市場の浸漬管に対する要求には大型化、耐食性向上および熱効率向上などがあり、特に耐錆性などに優れるアルミニウ

ムー亜鉛合金鍍金¹⁾では活性な溶融アルミニウムが用いられることから、SiC-C 材料では溶損などの問題から十分対応できない。そこで我々は、本開発の常圧焼結炭化ケイ素（以降 SSiC と言う）ラジアントチューブをガス焚き加熱用投げ込み型浸漬管としての適用を検討した。

実機への適用における問題点は、燃焼ガスによる酸化、浸食^{2), 3)}浮力による応力、それに炉底に堆積する比重の大きいボトムドロス⁴⁾や、湯面で緊密に凝固したスラッグの溶湯の動きに伴って発生する応力などがある。長尺浸漬管を浸漬させる時に斜めになり、浮力を受ける場合も懸念される。最も大きな問題点は、浸漬管の湯面上下の温度差で発生する応力が、湯面変動により浸漬管に熱衝撃を与える点である。このため本研究では、浸漬管内面に断熱筒を設けることで湯面上下間の温度差を抑え、応力の緩和を試み、SSiC 浸漬管を実用化したので報告する。

2 熱衝撃の概要と試験材料

2・1 熱衝撃の概要

湯面近傍で発生する熱衝撃を模式的に Fig. 1 に示した。高温の燃焼ガスは、浸漬管内壁に熱伝達率 h_1 で熱を与えながら上昇するが、浸漬管外面では溶湯に接していない部分と接している部分とで h_2 および h_3 が異なるため、浸漬管の湯面上下で温度差を生じ、応力を発生する。

本報を「大型常圧焼結炭化ケイ素ラジアントチューブの開発と適用（第2報）(Development and application of a large-sized pressureless-sintered silicon carbide radiant tube, 2)」とする。

[†] 原稿受理 平成 25 年 3 月 21 日 Received Mar. 21, 2013 ©2013 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 コバレントマテリアル(株) 〒141-0032 東京都品川区大崎, Covalentmaterial Co., Shinagawa-ku, Tokyo, 141-0032

** コバレントマテリアル(株) 〒448-8665 刈谷市小垣江町南藤, Covalentmaterial, Co., Ogakie, Kariya, 448-8665

*** コバレントマテリアル(株) 〒257-8566 秦野市曾屋, Covalentmaterial, Co., Soya, Hadano, 257-8566

Fig. 1 Factors of thermal shock around the surface of molten metal.

さらに稼働中の浸漬管は、ワークの出し入れなどの作業で生じる波による応力や、湯量調整による熱衝撃を受ける。

2.2 試験材料の機械的性質

試験に用いた浸漬管材料は、既報⁵⁾で示した SSiC である。室温での機械的性質を SiC-C 材料と比較して Table 1 に示した。SSiC は緻密な材料であるのに対して、SiC-C は多孔質で低強度であることから、熱伝導率 κ と曲げ強さ $B.st$ 、ヤング率 E に違いがみられる。

3 試験方法および結果

3.1 熱衝撃試験

3.1.1 水中急冷試験方法 液体と気体の界面のある条件での熱衝撃試験をした。試料形状は $\phi 65 \times \phi 50 \times L$ mm の管状とした。急冷試験では、試料寸法が大きく、試料温度が高くなると水が激しく沸騰するため冷却が不均一になることから、小さい温度差で破壊するように、外側面の一部を水冷した。Fig. 2 に示したように試料を水平状態で所定温度に加熱し、そのまま直径の 1/4 だけを氷を浮かべた水中に落下させ、水温まで冷却し、試料表面のクラックなどの異常を浸透探傷検査で目視による確認をした。

Table 1 Mechanical properties of immersion tube.

Material	ρ kg/m ³	κ W/(mK)	β 10 ⁻⁶ /K	$B.st$ MPa	E GPa	ν
SSiC	3160	170	4.5	450	420	0.18
SiC-C	2200	20	3.7	20	8~13	*

Fig. 2 Test method of thermal shock by water quenching.

3.1.2 水中急冷試験結果 管形状の試料を用いた熱衝撃試験結果を Table 2 に示した。温度差 200K まで亀裂発生は認められないが、温度差 250K 以上ではいずれの試料でも水中で冷却された部分に亀裂が認められた。したがって、この試験での耐熱衝撃温度差は約 200K である。

3.2 実機での熱衝撃試験

3.2.1 実機での熱衝撃試験方法 長尺浸漬管は、炉の再稼働時や、バーナーの ON/OFF 制御時に管の上下の温度差による熱衝撃を受ける。試験では、浸漬管寸法 $\phi 220 \times \phi 200 \times 2300$ mm にバーナーを装着し、溶湯が凝固しない程度に 1 週間保持した溶融亜鉛量約 2.5×10^5 kg の炉の再稼働時にバーナーを急激に燃焼加熱した。温度は、バーナーヘッドから挿入されたシース K 熱電対で測定した。バーナー定格は約 100kW で、燃料は都市ガス 13A である。

3.2.2 実機での熱衝撃試験結果 長さ 2300mm 浸漬管を用いて、バーナーによる急加熱の熱衝撃試験をした。結果を Fig. 3 に示した。内管から火炎が吹き出す位置である A 点は点火後数秒で約 450K 昇温したが、燃焼ガス出口の B 点では 100K 程度の昇温であり、上下方向で 350K の温度差を生じた。消火の場合では A 点は数秒で約 450K 降温したが、B 点の降温速度は遅く、逆に B 点の温度が高くなった。この熱衝撃試験は年間に 4 回繰り返し返されたが、浸漬管に異常は認められなかった。日常操業でのバーナーの ON/OFF 制御による熱衝撃でも問題はなかった。

Table 2 Result of thermal shock test by water quenching.

L (mm)	ΔT (K)			
	200	250	300	350
115	○○○	○○×	○×	×
230	○○	○×	×	×

○: no crack

×: crack

Sample size: $\phi 65$ mm $\times$ $\phi 50$ mm $\times$ L

Fig. 3 Temperature change with time in the SSiC immersion tube for zinc.

3・3 管内ガス温度の測定

3・3・1 管内ガス温度の測定方法 断熱筒のおよその設置位置を決めるため、管壁から3～5mm離れた管内ガス温度を測定し、温度差を生じる位置の特定を試みた。温度はシースK熱電対を管底から漸次引き上げながら測定した。溶湯温度は約730Kで、測定に用いた浸漬管寸法は $\phi 220 \times \phi 200 \times 1400\text{mm}$ である。火炎の強弱の影響を考慮し、バーナー燃焼量は60kWと70kWで実施した。

3・3・2 管内ガス温度の測定結果 断熱筒の設置位置を決めるために管内ガス温度を測定した。結果をFig. 4に示した。バーナー燃焼量が大きいほど管内温度は高いが、温度分布の傾向はほぼ同じであった。管底部はボトムドロスの炉底への放熱の影響などで温度が低い。管底から約300mmは内管から火炎が噴き出す位置であり、温度が高い。約1000mmの部分まで溶湯への伝熱により漸次温度は降下したが、1100～1200mmの位置で再度上昇した。この位置が湯面である。約1300mm以上の位置は、浸漬管が取り付けられている低温のバーナーヘッドや天井耐火物への放熱により温度低下したと考えられる。

3・4 断熱筒がない場合の湯面近傍での応力

定常運転における、溶融亜鉛の湯面近傍での浸漬管温度および発生する応力をサイバネットシステム(株式会社有限要素法コードANSYS Ver.5.5プログラムで検討した。浸漬管は $\phi 170 \times \phi 156 \times 2000\text{mm}$ で、保持状態はFig. 7に示したように、フランジを拘束した垂直方向の設置である。フランジ下250mmが湯面上に露出し、1750mmが溶湯中に浸漬する。伝熱境界条件を下記のようにし、浸漬管の機械的性質はTable 1の値を用いた。熱伝達率 h は筆者らの経験値をもとに小川⁹⁾Kingery⁷⁾の示した値を参考に決定した。

(1) 浸漬管と溶湯間

湯温: 730K $h = 2900\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$

(2) 浸漬管と浸漬管内面間

浸漬管の放射率 $\varepsilon = 0.9$

管内ガス温度 1153, 1273, 1573K の3水準で伝熱

(3) 浸漬管と炉内雰囲気間

湯面上の温度 770K 炉内雰囲気に放射伝熱

計算結果をTable 3に示し、Fig. 5には管内ガス温度が1153Kでの浸漬管の応力分布を示した。管内ガス温度

Burning rate: ---- 60kW, — 70kW

Fig. 4 Measured temperature in the tube.

Table 3 Relation between temperature and stress of the SSiC immersion tube.

Gas temperature (K)	Tube wall temperature (K)	Stress (MPa)
1153	1010	51.5
1273	1100	62.2
1573	1335	120.0

Fig. 5 Calculated stress of immersion tube at 1153K.

が1153Kでは浸漬管の湯面上部の温度は1010Kであり、730Kの溶湯とは約280Kの温度差がある。この時、湯面近傍に発生した最大応力は、湯面の上側外表面で51.5MPaであった。管内ガス温度1273Kはバーナー燃焼時に容易に達する温度であり、この時発生する応力は62.2MPaであった。

3・5 断熱筒がある場合の湯面近傍での応力

断熱筒の設置による湯面近傍での発生応力の緩和を検討した。浸漬管の寸法、解析条件は3・4節と同じである。Fig. 6(a)に解析モデルを示した。浸漬管の内側に厚さ3mmの断熱筒があり、浸漬管の壁との間に2mmの空間があるとした。結果は、Fig. 6(b)に温度分布図、Fig. 6(c)に管内温度1153Kでの応力をそれぞれ示した。

Fig. 6(b)では浸漬管の湯面上部の最高温度は912Kであり、断熱筒がない場合に比べ約100K低下し、断熱効果が認められた。溶湯との温度差は約180Kである。この温度差は3.1.2.項の温度差を下回る。応力は、Fig. 6(c)に示したが22.5MPaであった。

3・6 断熱筒材の熱伝導率の影響

断熱筒材の熱伝導率が浸漬管に発生する応力に与える影響をANSYSで検討した。西川ら⁸⁾は輻射熱を断熱するには薄膜のような遮へい物があればよいと示しているが、現物を組み立てるに当たり材料選定の点から計算で確認した。解析条件は、加熱により溶湯温度が上昇した場合を想定し、浸漬管内ガス温度を1250K、湯温を765Kとして、断熱筒材の熱伝導率を模式的に1, 10, 100 W/(mK)と変化させた。

計算結果をTable 4に示した。断熱筒材の熱伝導率が小さいほど浸漬管温度は低く、発生応力は小さくなる傾向であるが、熱伝導率の違いによる温度差は34K、応力値はせいぜい2MPa程度の違いであった。

(a) Calculation model.

(b) Calculated temperature of immersion tube with insulation sleeve.

(c) Calculated stress of immersion tube with insulation sleeve.

Fig. 6 The effect of insulation sleeve at 1153K.

3・7 断熱筒の設置

断熱筒の設置目的は、燃焼ガスからの伝熱に対して、燃焼ガスの流れを妨げないように浸漬管内壁面を断熱することである。Fig. 7 に溶融亜鉛鍍金炉での $\phi 200\text{mm} \times \phi 180 \times 2000\text{mm}$ の SSiC 浸漬管に断熱筒を設置した模式図を示した。断熱筒は、厚さ約 3mm のアルミナーシリカ

系繊維のクロスを筒状に縫合したものをを用い、筒の下部にはインコネル耐熱合金リングを編み込んで補強した。固定方法は、筒の上部を浸漬管のフランジとバーナーヘッドに挟み込んで吊り下げた。

Fig. 8 に新設の亜鉛溶融浴槽内の SSiC 浸漬管を示した。作業員のいる場所は、稼働時には溶融亜鉛で満たされワークが処理される。浸漬管の寸法は Fig. 7 に示した管と同等であり、各浸漬管には定格約 100kW のバーナーが装着されている。

3・8 熱伝導率と耐食性

3・8・1 試験試料と測定方法 試料を採取した浸漬管は、定格 50kW のリジェネバーナー⁹⁾を装着した $\phi 310 \times \phi 280 \times 1000\text{mm}$ の管で、亜鉛鍍金能力が毎時 1000kg の炉で約 4 年間稼働した。リジェネバーナーを装着した浸漬管は、30 秒毎に燃焼方向が切り替わることにより繰り返し熱衝撃を受け、マイクロクラックなどの組織劣化による熱伝導率の低下が懸念された。このため、約 4 年間使用した浸漬管の湯面近傍から試料を採取し、レーザーフラッシュ法で熱伝導率の経時変化を測定した。

耐食性を調べるため、同じ浸漬管の溶湯に接触していた部分から試料採取し、EPMA により観察した。

3・8・2 熱伝導率の変化 長期間使用による SSiC 浸漬管の伝熱量の低下が懸念されたことから熱伝導率の経時変化を検討した。結果を、未使用品と比較して Fig. 9 に示した。4 年間使用した浸漬管の熱伝導率は、室温から稼働時に想定される浸漬管の温度域まで未使用品と比べて差がなかった。

Table 4 Effect of thermal conductivity of insulation sleeve.

κ of insulation sleeve	W/(mK)	1	10	100
Gas temperature	K	1250	1250	1250
Tube wall temperature	K	906	931	940
Stress	MPa	22.4	23.9	24.1

Fig. 7 Schematic diagram of immersion tube and insulation sleeve.

Fig. 8 View of SSiC immersion tubes in zinc melting furnace.

3・8・3 耐食性の調査 溶融亜鉛による SSiC 浸漬管の浸食を調べた。Fig. 10 (a)は EPMA による SEM 像、および Fig. 10 (b)にケイ素、(c)に亜鉛の面分析結果を示した。図中のバーは $100\mu\text{m}$ である。Fig. 10(a)から組織の劣化、および Fig. 10 (c)から SSiC 組織への亜鉛の浸透は認められなかった。付着している亜鉛の中に溶け込んでいるケイ素は、Fig. 10 (b)からほとんど認められなかった。浸漬管に付着していた亜鉛は手で容易にはく離することができ、はく離させた後の浸漬管表面はほぼ新品の様子を呈していた。

3・9 斜め浸漬時の応力

長さ約 2m の長尺浸漬管は治具を用いて浸漬作業を行うが、溶湯による浮力の影響で斜めに浸漬される傾向があり、安全性が懸念された。このため、浸漬管が斜めになった時の応力を ANSYS により計算し、浸漬時および稼働時の安全性を検討した。浸漬管寸法は $\phi 160 \times \phi 140 \times 2000\text{mm}$ で、計算した角度は垂直からの傾きが 3° から 12° である。結果を Fig. 11 に示した。応力は拘束を受けるフランジと直管部との付け根部に集中するが、 12° 傾斜した場合で 10.8MPa であった。

4 考察

熱衝撃については、既報⁵⁾で示した JIS¹⁰⁾に準拠した耐熱衝撃温度差は 400K であったが、管形状試料による本試験での耐熱衝撃温度差は 200K であった。これはピオ係数で示される試料の大きさにも起因するが、固体試料からの液体と気体への伝熱量の違いが、周方向の応力と

Fig. 9 Relation between thermal conductivity and temperature.

(a) SEM image

(b) Si

(c) Zn

Fig. 10 EPMA image of cross section of SSiC after working 4-years in molten zinc furnace.

Fig. 11 Stress on various dipping angle.

して作用したことによると考えられる。管形状の肉厚の中央部では、周方向の熱応力が軸方向の約 2 倍であると計算される。¹¹⁾バーナー燃焼による実機試験では、浸漬管の上下間に数秒間で 350K の温度差を生じたが、異常の発生はなかった。これは気体による伝熱量が液体に比べて少ないため、浸漬管に発生した温度変化が小さかったと考えられる。

湯面近傍での管内ガス温度の変化は、3・4 節に示したように、炉内雰囲気への放射熱量が溶湯への伝熱量に比べ小さいことにより発生したと思われる。

断熱筒の効果については、湯面より上の浸漬管温度は断熱筒を設置すると、設置しない場合に比べ 100K 低下した。発生応力は 22.5MPa であるが、既報⁵⁾で示した SSiC の引張り強さは 284MPa であることから、この応力値で浸漬管が直ちに破壊に至ることはないと考え、断熱筒の効果は大きい。

断熱材の熱伝導率は、 1W/mK と 100W/mK の場合を比較すると浸漬管の温度差への効果で 34K 、発生応力の

差で2MPaであり, 大きな影響はない, 耐火度の高い材料を選定すればよいと思われる。

斜めに浸漬した場合の発生応力は傾斜角 12° で10.8 MPaであり, この程度の応力は SSiC の材料強度⁵⁾から問題になる大きさではないと考える

熱伝導率を, リジェネバーナーを装着し4年間稼働した後で測定したが, 実用温度域では新品の SSiC 浸漬管に比べ差は認められなかった。リジェネバーナーによる切り替え燃焼での繰り返しの熱衝撃は, 熱伝導率に影響を与えず, 使用初期と同様の伝熱性能を維持していたと考えられる。

溶湯による浸食については, EPMA 観察によると SSiC 材料への亜鉛の浸透や浸食は認められなかった。Hansen¹²⁾によると, 870K での Si の Zn に対する溶解度は 0.06% であると示されているが, 本試験での浸食による影響は無視できる程度であった。

5 結 言

(1) 常圧焼結炭化ケイ素を, 溶融亜鉛鍍金炉のガス焼き加熱用投げ込み型浸漬管として適用を試み, これを実用化した。

(2) 最も問題となる応力は, 浸漬管の湯面を境界とし上側と下側部分の温度差により発生するが, この応力の発生位置と大きさを測温と有限要素法で検討し, 断熱筒を設けることにより緩和することができた。

(3) 断熱筒の設置により, 浸漬管の温度は断熱筒が無い場合に比べ 100K 低くなり, 発生する応力は 51.5MPa から 22.5MPa に低下した。

(4) SSiC 大型加熱用浸漬管としての実機評価では, リジェネバーナーを装着し4年間稼働した後でも, 組織内への亜鉛の浸透や, 熱伝導率の低下が認められなかった。

(5) 斜めに保持した 2m の浸漬管で, 12° の傾斜で発生する最大応力は材料強度と比較して十分小さいことがわかった。

本研究をまとめるにあたり, 国土舘大学理工学部 岸本 健教授からご指導を賜り, 大阪ガス(株), 並びに三建産業(株)の皆様からご助言をいただきましたことに心から感謝を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) T. Ooi, "Hot-dip zinc-aluminum alloy coated steel sheet", Journal of the surface finishing society of Japan, Vol.62, No.1, pp.8-13 (2011).
- 2) M. Sugie, Y. Tanada, Y. Sakai and H. Nagashima, "Submerged nozzles for continuous casting of steel", Taikabutsu Overseas, Vol.1, No.2, pp.78-85 (1981).
- 3) S. Matsuo, K. Ito, T. Inaba and Y. Sakai, "Alumina-aluminium composit", KINZOKU, Vol.59, No.7, pp.61-65(1989).
- 4) J. Kurobe and M. Iguchi, "Size effect on dynamic behavior of dross in model hot dip plating bath", Journal of the Japan Institute of Metals, Vol.68, No.9, pp.792-799 (2004).
- 5) Y. Sakai, K. Ota, M. Yamazaki and H. Sakusabe, "Development and application of a large-sized pressureless-sintered silicon carbide radiant tube" Journal of the Society of Material Science, Japan, Vol.61, No.12, pp.967-972 (2012).
- 6) E. Ogawa, K. Shimizu, S. Hamayoshi, N. Kumagai, Y. Ohtsubo, N. Noda, Y. Takase, K. Kishi, K. Shobu, T. Tabaru, E. Maeda, S. Koga and T. Matsuda, "Plactical evaluation of large ceramic rolls for continuous hot dipping steel sheet production line", Hitachi metals report, Vol.28, pp.50-55 (2012).
- 7) W. D. Kingery, "Factors affecting thermal stress resistance of ceramic materials", Journal of The American Ceramic Society, Vol.38, No.1, pp.3-12 (1955).
- 8) K. Nishikawa and Y. Fujita, "Heat transfer", Rikougakusha, p.329 (1982).
- 9) Y. Koumoto, "An immersion-type self-regenerative gas burner, ISRG", IndustrialHeating, Vol.40, No.4, pp.30-34 (2003).
- 10) JIS-R1648, "Testing method for thermal shock resistance of fine Ceramics" (2002).
- 11) JSME Data book : Heat transfer, 4th edition, p.32 (1986).
- 12) Max Hansen, "Constitution of binary alloys", McGraw-Hill book company, p.1205 (1958).