

## 高性能難付着ノズル用 $\text{ZrO}_2\text{-CaO-C}$ 材質の開発

### Development of $\text{ZrO}_2\text{-CaO-C}$ material for high performance anti-adhesion nozzle

李 玲\*, 佐々木昭成\*\*

Ling LI\* and Akinari SASAKI\*

#### 要 旨

連続铸造用ノズルの閉塞防止技術の1つとして知られる  $\text{ZrO}_2\text{-CaO-C}$  (ZCG) 材質の適用は、難付着特性が持続的に得られにくいことから、その難付着特性向上を目的に高 CaO 含有  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  原料を用いることによって、鋼中アルミナ介在物に対する優れた付着抑制効果と低溶損性を兼ね備えた新たな ZCG 材質 (ZCG-N) を開発した。ZCG-N は、CaO を 40 mass% 以上含有するため溶鋼と耐火物の稼働界面に十分な  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  系スラグ層を連続的に形成すると共に、スラグ層中には  $\text{ZrO}_2$  も懸濁することから粘性が高いスラグ状態を維持したまま稼働界面に存在する特徴を有する。これらの特徴により、長時間にわたって高い難付着特性と低溶損性を維持できることが判明したため、ZCG-N を浸漬ノズルとして実炉に供したところ、優れた難付着効果によって鑄型内偏流やパウダー巻込み等が抑制され、鑄片品質の改善を実現できた。また、耐火物の低溶損性による溶鋼汚染も低減されたため、薄板のような高級鋼製造への適用も実現可能となった。今後、本材質を用いたノズル “EVERCLEAN® Z-series” の適用により、製鋼プロセスのより一層の安定操業と高品質への貢献が期待される。

#### Abstract

The application of  $\text{ZrO}_2\text{-CaO-C}$  material (ZCG), which is known as one of anti-adhesion technologies for continuous casting nozzles have been difficult to obtain the persistent anti-adhesion property in the past. In this study, in order to improve its adhesion resistance property, by using a  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  raw material with high CaO content, we developed a new ZCG material (ZCG-N) that has both an excellent adhesion resistant of alumina inclusions and erosion resistant in molten steel. Since ZCG-N contains over 40 mass% of CaO, it continuously forms a sufficient slag composed mainly of CaO and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer on the refractory hot surface against molten steel, and  $\text{ZrO}_2$  is also suspended in the slag layer, with high viscosity, characterizing the hot to be maintained the a slag state. Therefore, it was proven that the high ability for adhesion resistance property and superior erosion resistance could be maintained for a long time. In addition, when ZCG-N with above mentioned characteristics was applied to submerged entry nozzle (SEN) in actual operation, the improvement of steel quality was achieved by preventing both bias flow and wrap of mold powder with excellent adhesion resistance property. Furthermore, it can be realized to apply successfully the ZCG-N to high grade such as sheet products. In the future, we can expect more stable operations and contribution to realize higher steel quality by using the nozzle “EVERCLEAN® Z-series” made of the developed material.

#### 1 緒言

連続铸造用ノズルの内壁面で見られるアルミナ介在物の付着による閉塞現象は、鑄型内溶鋼流動の偏流に伴う気泡やパウダーの巻込みによって鑄片品質の低下を招き、更には鑄造途中におけるノズ

#### 1 Introduction

Clogging phenomenon due to adhesion of alumina inclusion seen in the inner bore of the nozzle for continuous casting, the entrainment of bubbles and powder associated with the drift of the molten steel flow in the mold lead to a decrease in the quality

\* 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

ル交換も余儀なくされる場合があることから、生産性の低下も引き起こす。これまで、耐火物の材質面での対策の1つとしてZrO<sub>2</sub>-CaO-C（以下、ZCGと略記）材質の適用が挙げられるが、その多くは消化の観点からCaO含有量を最大で20 mass%程度に制限されたため、十分な難付着効果が得られていない<sup>1)</sup>。そこで、本研究では高CaO含有ZrO<sub>2</sub>-CaO原料を用いることによってCaOを40 mass%以上含有する新たなZCG材質（ZCG-N）の開発に成功した。また、耐火物由来介在物の溶鋼中への流出を防ぐため、低カーボン化による低溶損性も実現可能となった。本報告では、新たに開発した上述のZCG-Nを用い、溶鋼攪拌試験法<sup>2)</sup>を用いたアルミナ付着特性や試験前後の溶鋼成分変化と耐火物由来介在物について調査し、従来ZCG材質を含む汎用材質と比較した。更に、本材質を適用した製品を“EVERCLEAN<sup>®</sup> Z-series”と命名し、浸漬ノズルの実炉使用結果についても紹介する。

## 2 高CaO含有ZrO<sub>2</sub>-CaO クリンカー

RuffらのZrO<sub>2</sub>-CaO系状態図<sup>3)</sup>によると、CaO含有量が50 mol%以上で遊離CaOとCaZrO<sub>3</sub>の固溶体を生成する。すなわち、CaO含有量が32 mass%を超えると一部のCaOが遊離した形で析出する。本研究に用いたZrO<sub>2</sub>-CaO クリンカーの化学成分と組織写真及びスポット分析値を表1と図1に示す。クリンカー自体の化学成分値より、トータルのCaO含有量は46 mass%である。また、スポット分析値において白色部のN1は33.8

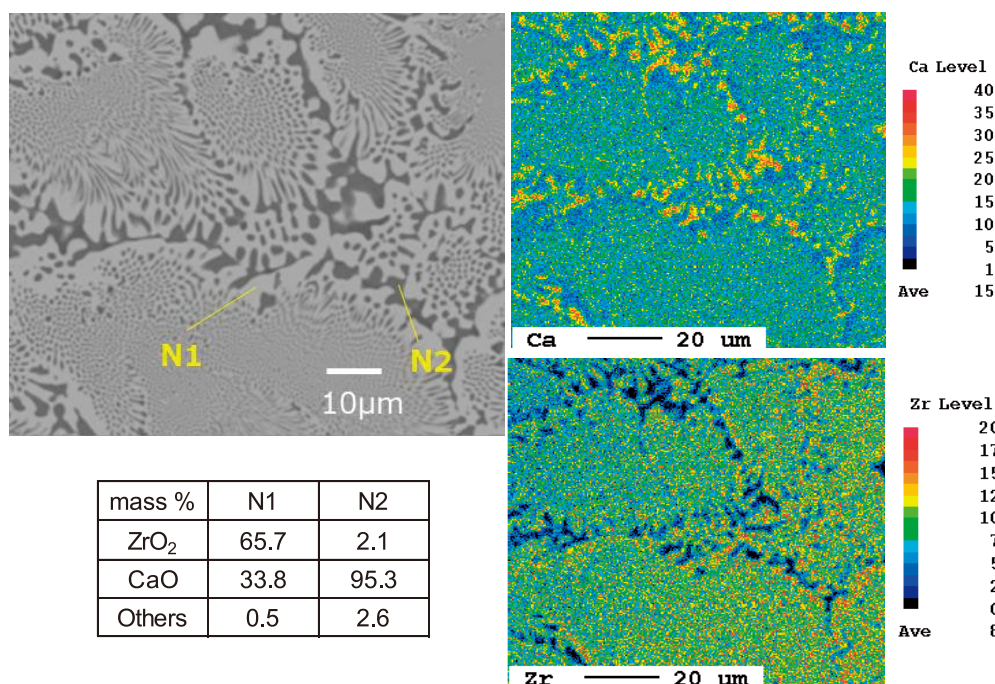
of cast piece, further since it may be forced nozzle exchange during casting, also cause a decrease in productivity. Until now, the application of ZrO<sub>2</sub>-CaO-C (hereinafter ZCG) material is mentioned as one of the measures in the material of a refractory, but since CaO content was limited to about 20 mass% at the largest from the viewpoint of hydration reaction in many of them, where enough anti-clogging effectiveness is not obtained<sup>1)</sup>. Therefore, in this study, by using a high CaO content ZrO<sub>2</sub>-CaO raw material, we succeeded in developing a new ZCG material (ZCG-N) which contains more than 40 mass% CaO. In addition, in order to prevent the refractory-derived inclusions from flowing out into the molten steel, low erosion by carbon reduction became also feasible. In this report, alumina anti-adhesion properties using the newly developed ZCG-N mentioned above and the change of molten steel components and refractory-derived inclusions before and after the test using erosion/corrosion test method<sup>2)</sup> were investigated and compared with those of general-purpose materials including conventional ZCG materials. In addition, we named the product “EVERCLEAN<sup>®</sup> Z-series” to which ZCG-N is applied, the practical use of submerged entry nozzle is also introduced.

## 2 High CaO containing ZrO<sub>2</sub>-CaO clinker

According to the ZrO<sub>2</sub>-CaO system phase diagram of Ruff et al.<sup>3)</sup> a solid solution of free CaO and CaZrO<sub>3</sub> is formed when the CaO content exceeds 50 mol%. In other words, some CaO precipitates in free form when CaO content exceeds 32 mass%. The components, micrographs, and spot analysis values of the ZrO<sub>2</sub>-CaO clinker used in this study are shown in Table 1 and Fig. 1. The composition of the clinker itself indicates that the total CaO content is 46 mass%. In addition, in the spot analysis, N1 in the white part consists of 33.8

Table 1 Composition of raw material

| Raw material / mass % |      |
|-----------------------|------|
| ZrO <sub>2</sub>      | 52.3 |
| CaO                   | 46.2 |
| Others                | 1.5  |



**Fig. 1 EPMA spot analysis for N1 and N2 regions with resultant composition as mass % of them showing in the table.**

mass% の CaO と 65.7 mass% の ZrO<sub>2</sub> から成ることから、CaZrO<sub>3</sub> の理論組成に近いものであることを確認した。一方、黒色部の N2 は 95 mass% の CaO であることから、遊離 CaO であることを確認した。更に、本クリンカーの組織写真及び元素マッピングより、クリンカー中の遊離 CaO は 10 μm 以下の微細な結晶として析出している様子が観察された。

### 3 ZCG-N 材質の開発

表 2 に新規に開発した難付着材質 ZCG-N と一般的な汎用材質 4 種 (ZCG、carbon-less、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphite、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-graphite) の化学成分及び物性値を示す。汎用材質である ZCG や carbon-less (以下、C-less と略記) は従来の難付着材質として使用されており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphite (以下、AG と略記) は耐食性指向のノズル内張り材質、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-graphite (以下、ASG と略記) は耐熱衝撃性指向のノズル本体材質として使用されている<sup>4)</sup>。新規難付着材質である ZCG-N は、従来の ZCG

mass% CaO and 65.7 mass% ZrO<sub>2</sub>, which is confirmed to be close to the stoichiometry of CaZrO<sub>3</sub>. On the other hand, N2 in the black part is 95 mass% CaO, confirming that it is free CaO. Furthermore, micrographs and elemental mapping of the clinker showed that the free CaO in the clinker precipitated as fine crystals of less than 10 μm.

### 3 Development of ZCG-N material

Table 2 shows the composition and physical properties of the newly developed anti-adhesion material ZCG-N and four-kind of general-purpose materials (ZCG, carbon-less, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphite, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-graphite). The general-purpose materials ZCG and carbon-less (hereinafter C-less) are used as conventional adhesion-resistant materials, while Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-graphite (hereinafter AG) with high erosion resistance, was used as nozzle lining, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-graphite (hereinafter ASG) with high thermal spalling resistance, was used for non-preheating nozzle body<sup>4)</sup>. ZCG-N, a new adhesion-resistant material, is characterized by its higher CaO content and lower carbon content than conventional ZCG, making it both adhesion resistant and erosion



**Table 2 Composition and physical properties of tested refractory materials**

| Sample<br>Composition & properties |                                | ZCG-N                            | ZCG                     | C less                  | AG                      | ASG                            |
|------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
|                                    |                                | Newly developed<br>anti-adhesion | Normal<br>anti-adhesion | Normal<br>anti-adhesion | Corrosion<br>resistance | Thermal spalling<br>resistance |
| Composition / mass%                | Free C                         | 9                                | 25                      | 2                       | 18                      | 25                             |
|                                    | ZrO <sub>2</sub>               | 48                               | 51                      | -                       | -                       | -                              |
|                                    | CaO                            | 42                               | 16                      | 1                       | -                       | -                              |
|                                    | SiO <sub>2</sub>               | -                                | 5                       | -                       | 4                       | 24                             |
|                                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -                                | -                       | 72                      | 77                      | 45                             |
|                                    | MgO                            | -                                | -                       | 23                      | -                       | -                              |
|                                    | Others                         | 1                                | 3                       | 2                       | 1                       | 3                              |
| Apparent porosity / %              |                                | 18.2                             | 16.6                    | 16.0                    | 17.5                    | 15.6                           |
| Thermal expansion at 1000 °C / %   |                                | 0.37                             | 0.48                    | 0.60                    | 0.33                    | 0.23                           |
| S/ (E · α)                         |                                | 3153                             | 1780                    | 741                     | 2987                    | 4292                           |

に比べて CaO 含有量が多く、低いカーボン含有量に設定していることから、難付着性指向と耐食性指向を両立させることを特徴とする。また、ZCG や C-less に比べて低熱膨張率であることから優れた熱衝撃破壊抵抗係数 ( $R=S(1-\nu)/(E \cdot \alpha)$ , S: 曲げ強さ,  $\nu$ : ポアソン比, E: 弾性率,  $\alpha$ : 1000 °C 熱膨張率。ここではポアソン比の影響を無視) を示すことも特徴である。

## 4 ZCG-N の特性評価

### 4・1 アルミナ付着試験

浸漬ノズル内壁面を想定したアルミナ付着特性を調査するために、溶鋼中で耐火物試験片を高速回転させる方法として溶鋼攪拌法を利用し、各材質を比較評価した。本方法での溶鋼中の攪拌操作は、溶鋼中の介在物の懸濁化及び溶鋼流速下での耐火物と溶鋼との界面反応促進を目的とする。**図 2** に溶鋼攪拌法の模式図を示す。約 10 kg の低炭鋼を 1550 °C まで高周波炉により加熱溶解した後、脱酸剤として金属 Al を溶鋼重量に対して外掛けで 0.2 mass% 添加した。各供試材の試験片を先端に取り付けた耐火物製攪拌治具を溶鋼中に浸漬し、200 rpm で 120 min 間連続回転させた。試験前後の寸法変化より、各供試材のアルミナ付着速度または溶損速度の平均値を算出した。

resistant. It also features a lower thermal expansion coefficient than ZCG and C-less, and thus has an excellent thermal shock fracture resistance coefficient ( $R=S(1-\nu)/(E \cdot \alpha)$ , where S: modulus of rupture, E: elastic modulus,  $\nu$ : Poisson's ratio,  $\alpha$ : thermal expansion rate at 1000 °C, we ignore the influence of Poisson's ratio here.).

## 4 Characterization of ZCG-N

### 4・1 Alumina adhesion test

In order to investigate alumina adhesion characteristics assuming the inner wall of the immersion nozzle, the molten steel stirring method was utilized as a method to rotate refractory specimens at high speed in molten steel, and each material was compared and evaluated. The purpose of stirring in molten steel in this method is to suspend inclusions in molten steel and to accelerate the interfacial reaction between refractory specimens and molten steel under molten steel flow. **Fig. 2** shows a schematic diagram of the molten steel stirring method. About 10 kg of low-carbon steel was melted in a high-frequency induction furnace at 1550 °C, and metallic Al was added 0.2 mass% as deoxidizing agent to the molten steel by external multiplication. A refractory stirring jig with a specimen of each test material attached to its tip was immersed in the molten steel and rotated continuously at 200 rpm for 120 min. The average alumina deposition rate or erosion rate of each specimen was calculated from the dimensional changes before and after the test.

**Fig. 3** and **Fig. 4** show comparison of the cross

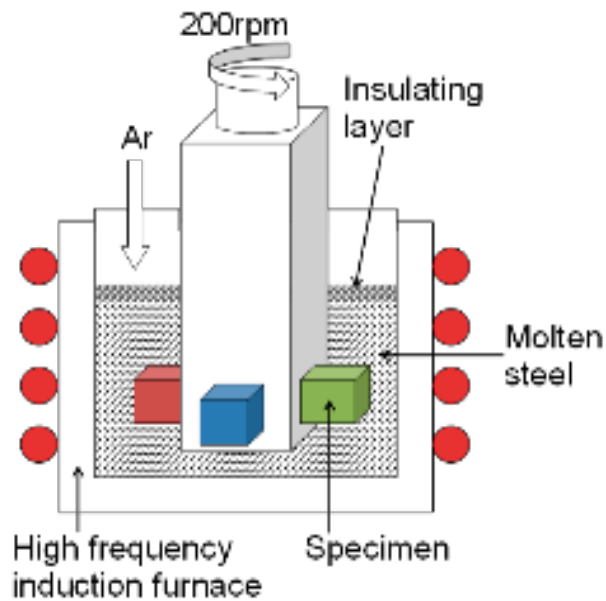


Fig. 2 Schematic illustration of erosion / corrosion test.

溶鋼流速下でのアルミナ付着試験後の各供試材の試験片切断面写真及び平均付着速度を図 3 と図 4 に示す。従来の ZCG 材質は顕著な溶損を示したが、本開発品である ZCG-N の溶損速度は従来 ZCG に比べて約 1/6 の低さであった。一方、その他の汎用材質 4 種はいずれも付着が見られ、付着速度は C-less が最も低く、C-less < ASG < AG の順に高くなった。以上のように、ZCG-N 材質は最も優れた難付着特性を示すことが判明した。

section view of each specimen after the test and the average adhesion rates determined by the alumina deposition test under molten steel flow, respectively. The conventional ZCG material showed a severe erosion, but the erosion rate of the newly developed ZCG-N, was as low as about 1/6 of the conventional ZCG. On the other hand, all of the other four general-purpose materials showed adhesion, where the C-less was the lowest rate, and the order was C-less < ASG < AG. As described above, the ZCG-N material was found to exhibit the highest adhesion resistance properties.

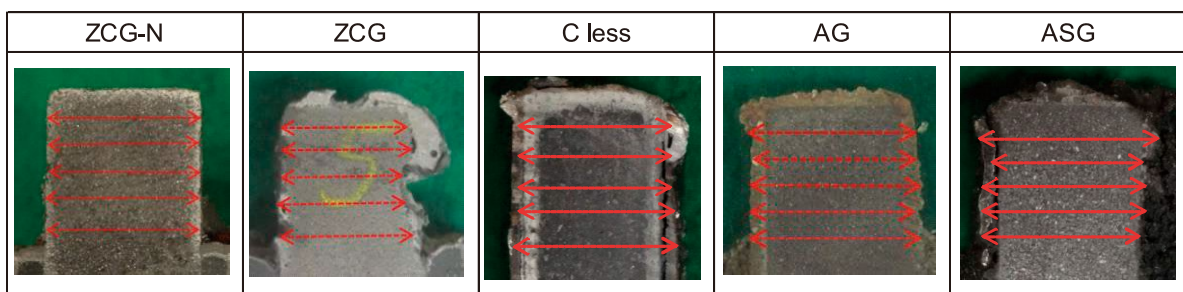


Fig. 3 Cross section view of each sample after erosion / corrosion test under molten steel flow at 200 rpm for 120 min.

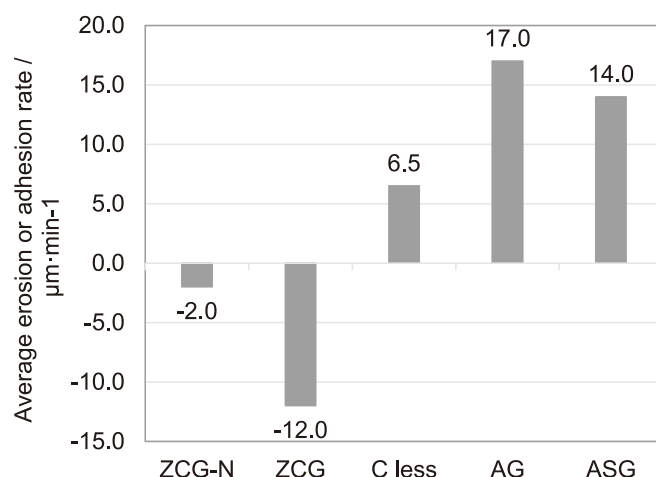


Fig. 4 Measured erosion or alumina adhesion rates for each sample in the erosion / corrosion test.

#### 4・2 試験前後における溶鋼成分変化の調査

溶鋼と接触する坩堝と攪拌治具の材質を全て同一材質とし、溶鋼流速下における溶鋼攪拌試験前後の溶鋼中耐火物由来成分の変化を調査した。前述した図2に示す方法と同様に低炭鋼を約10 kg用い、溶鋼温度を1550℃で保持しながら溶鋼攪拌試験を行った。脱酸剤として添加する金属Alは、溶鋼重量に対して外掛けで合計0.5 mass%添加した。本試験に供した試験材質毎に攪拌試験を行い、攪拌試験前後で溶鋼サンプルを採取し、溶鋼成分の分析を行った。

先行研究<sup>5),6)</sup>によると、耐火物稼働面で発生するアルミナ付着現象は、下記の(1)～(3)に示す反応式によって引き起こされると推察されている。すなわち、耐火物内部の反応によって生じたSiOやCOのガス成分は耐火物と溶鋼との界面に拡散し、溶鋼中の残留Alを酸化させることでアルミナ付着層が形成される。また、これらのガスはアルミナ付着層を通過するため、より一層アルミナ付着物の堆積が助長される。同時に、鋼中に拡散したSiOやCOのガス成分は、CやSiとしてピックアップされることになる。このことから、本試験後の鋼中Cピックアップが耐火物に由来するものと考えられるため、各試験材における溶鋼汚染の指標として

#### 4・2 Investigation of molten steel component changes before and after testing

The same materials were used for the crucible and stirring jig that come in contact with the molten steel, and changes in refractory-derived components in the molten steel before and after the stirring test were investigated under molten steel flow. Similar to the method shown in Fig. 2 described above, using about 10 kg low-carbon steel, was carried out molten steel stirring test while holding the molten steel temperature at 1550℃. Metallic Al to be added as a deoxidizer was added in total 0.5 mass% by external multiplication with respect to the molten steel weight. Stirring test was performed for each material subjected to this test, and the molten steel samples were collected before and after the stirring test, and analysis of the molten steel composition was performed.

According to the previous research<sup>5), 6)</sup>, it is presumed that the alumina adhesion phenomenon occurred in the refractory hot surface is caused by chemical reactions shown in equations (1) to (3) below. That is, gas components such as SiO and CO formed by the reaction inside the refractory diffuse to the interface between the refractory and molten steel, and oxidize Al retained in the molten steel, depositing an alumina adhered layer. Further, since these gases pass through the alumina adhesion layer, the deposition of alumina will be enhanced. At the same time, the gaseous components of SiO and CO diffused into the molten steel will be picked up as C

それぞれの C ピックアップ量を比較評価した。図 5 に溶鋼中の C 濃度の変化を示す。一般的な汎用材質 ZCG, AG, ASG では試験後の鋼中 C 濃度が増加していることが分かった。従来の ZCG 材質では、ZCG 材質の溶損により C が溶鋼中に溶出したものと考えられる。また、前述の試験でアルミナ付着が発生した AG、ASG 材質では、アルミナ付着速度が高い程試験後の鋼中 C 濃度が増加している傾向が示されている。溶鋼中 C 濃度の増加は、耐火物由来の C が下記反応式 (1) と (3) によって溶鋼中に吸収されたことで生じたものと考えられる。従って、本試験では各材質の耐火物表面へのアルミナ付着特性についての評価指標にもなり得る。一方、今回開発した ZCG-N 及び汎用材質の C-less において C ピックアップが最も少ない結果を示しており、C 成分変化がマイナスにシフトする結果となった。これは、装置を完全密閉にすることが難しく、試験中に鋼中 C が少し気化したためと考えられる。しかしながら、全て同一条件で評価しているため、各材質の比較評価は可能と考えられる。従って、本試験において ZCG-N と C-less で溶鋼中への C ピックアップ量が少ないという結果は、実機においても耐火物由来成分の溶鋼中への溶出を抑制できることを示唆している。

and Si. From this fact, it is considered that the C pick-up in the steel is derived from the refractory, and therefore, the respective C pick-up amounts as an index of the molten steel contamination in each material were comparatively evaluated. Fig. 5 shows the change in C concentration in the molten steel. It was found that the C concentration increased in the common general-purpose materials ZCG, AG, and ASG. In the conventional ZCG material, C is considered to have leached into the molten steel due to erosion of the ZCG material. In addition, in AG, ASG material in which alumina adhesion is observed in the aforementioned test, a tendency is shown that the higher the alumina adhesion rate is, the more the C concentration in the molten steel is increased. The increase in C concentration is considered to be caused by the absorption of refractory-derived C into the molten steel by the chemical reactions expressed by the equations (1) and (3). Therefore, in this test, it can also be an evaluation index for alumina adhesion characteristics to the refractory surface of each material. On the other hand, both developed newly ZCG-N and C-less as general-purpose material, showed extremely lower C pick-up, resulting in a negative shift of the C composition change. It occurred probably by vaporizing C in the molten steel during the test due to difficulty of complete seating of the test apparatus. However, since all the materials were tested under the same conditions, comparison of the results among the material tested is meaningful. Therefore, the result that C pick-up of the molten steel are small in ZCG-N and C-less

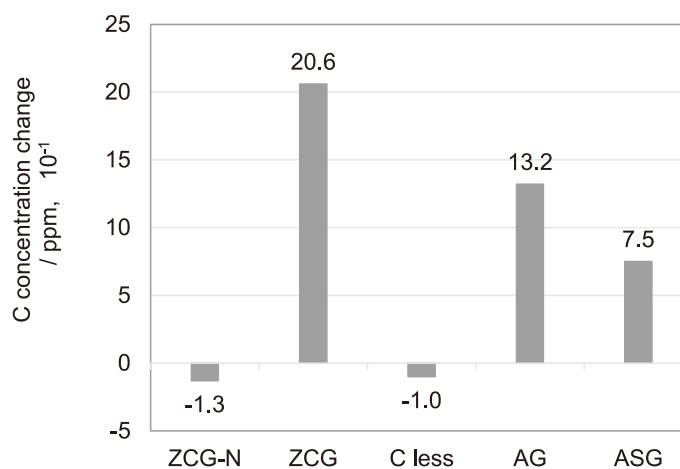
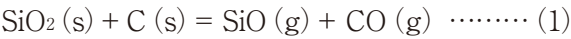


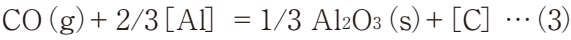
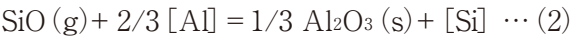
Fig. 5 Change of C concentration in molten steel during the stirring test for each refractory sample.



耐火物内部のガス化反応：



耐火物 / 溶鋼界面でのアルミナ系介在物の付着：

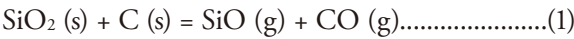


#### 4・3 耐火物の稼働面観察

図 6 に、1h 攪拌試験後の ZCG-N と従来 ZCG の稼働面における EPMA 観察及び元素マッピングの結果を示す。また、各反射電子像中の□部分について元素分析した結果を表 3 に示す。開発品である ZCG-N では、耐火物稼働面に約 1 mm 厚さの連続的な緻密層が生成しており、A1 の面分析値から CaO 含有量も 37.8 mass% と従来 ZCG に比

suggests that by using them the elution of refractory-derived components into the molten steel can be suppressed even in actual operation as well.

Gasification reaction inside refractories:



Adhesion reaction of alumina-based inclusions at the refractory/molten steel interface:



#### 4・3 Observation of the hot surface after the erosion/corrosion test

Fig. 6 shows the results of SEM observation and EPMA elemental mapping of the hot surfaces of the ZCG-N and the conventional ZCG after 1h stirring test. Table 3 shows the results of spot analysis of the squared areas in each reflection electron image

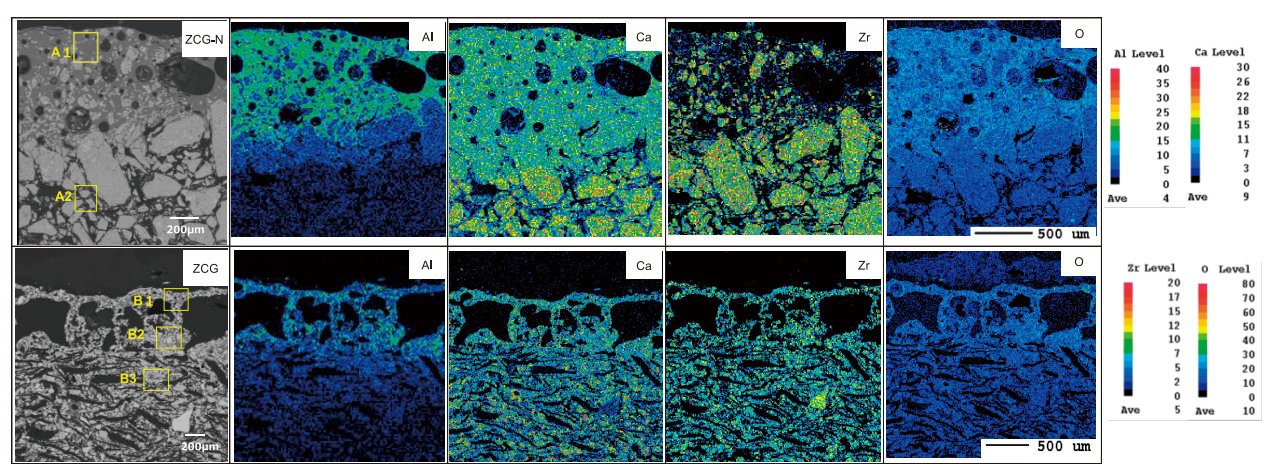


Fig. 6 Comparison of microstructure of hot surface for ZCG-N and ZCG with SEM and EPMA analysis.

Table 3 Chemical component of each position determined by EPMA analysis and calculated amount of liquid phase at 1550 °C for the corresponding composition using FactSage

| Sample position<br>Component   | ZCG-N / mass% |      | ZCG / mass% |      |      |
|--------------------------------|---------------|------|-------------|------|------|
|                                | A 1           | A 2  | B 1         | B 2  | B 3  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 46.1          | 3.9  | 33.1        | 29.0 | 13.6 |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.2           | 1.3  | 0           | 0.4  | 7.2  |
| CaO                            | 37.8          | 52.1 | 22.0        | 21.2 | 26.1 |
| FeO                            | 0.2           | 0    | 0.4         | 0.1  | 0.3  |
| ZrO <sub>2</sub>               | 15.2          | 41.8 | 44.4        | 49.5 | 53.0 |
| Liq. phase at 1550°C / %       | 92.7          | 12.3 | 8.6         | 19.9 | 4.7  |



べて高いことが分かる。また、熱力学計算ソフト FactSage より計算した液相率が 92.7 mass% と高いことから、ZCG-N の稼働面に高液相率を持つ CaO 豊富な  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2$  系スラグ層が存在していることが確認できた。更に、A2 の面分析値によると稼働面の背面組織に含まれる CaO が 52 mass% であることから、高濃度の CaO を保持しているため溶鋼と耐火物との界面に継続的に CaO を供給することが可能と考えられる。一方、従来 ZCG 材質では耐火物界面に大きな気泡を含んだ約 0.5 mm 厚さの多孔質層が観察され、B1 と B2 の面分析値から  $\text{ZrO}_2$  が 44 ~ 50 mass%, CaO が 21 ~ 22 mass% と液相率が低く、CaO 量が少ない高  $\text{ZrO}_2$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2$  層が形成されている。このような多孔質反応層は、溶鋼中に流出し

for two samples. In the developed ZCG-N, a continuous dense layer with thickness of about 1 mm is formed on the hot surface, and in the area of A1 the CaO content is 37.8 mass%, which is higher than that of the conventional ZCG. In addition, 92.7 % liquid phase ratio calculated by the thermodynamic computation software FactSage indicates that there is a CaO rich  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2$  slag-based layer on the hot surface of the ZCG-N. Furthermore, according to the analysis of A2, the CaO content in the microstructure under the hot surface is 52 mass%, which indicates that the high CaO is supplied continuously to the interface with the molten steel from inside of the refractory material. Keep a certain concentration enough for inhibiting alumina deposit. On the other hand, in the conventional ZCG, a porous layer with about 0.5mm thickness containing large bubbles is observed at the interface, and the B1 and B2 spot analysis values indicate that  $\text{ZrO}_2$  is 44

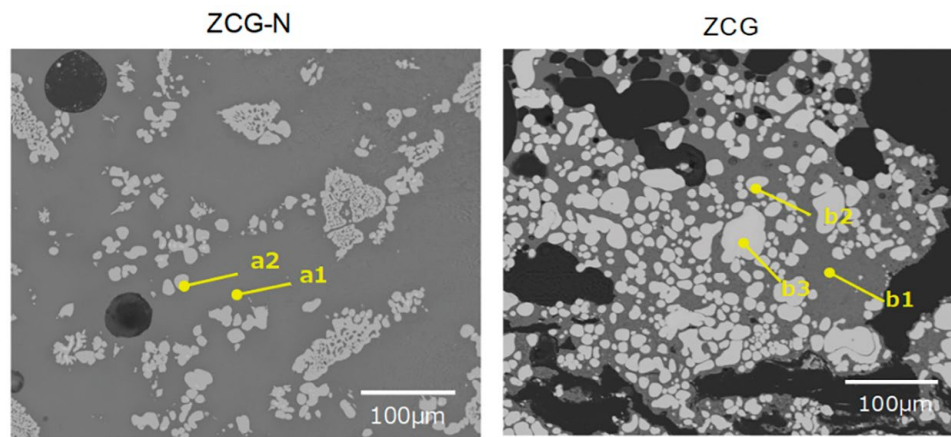


Fig. 7 Microstructure and position of spot analysis by EPMA for ZCG-N and ZCG.

Table 4 Chemical component of each position determined by EPMA spot analysis and calculated amount of liquid phase at 1550 °C for the corresponding composition using FactSage

| Sample position<br>Component | ZCG-N / mass% |      | ZCG / mass% |      |      |
|------------------------------|---------------|------|-------------|------|------|
|                              | a 1           | a2   | b1          | b2   | b3   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$      | 53.0          | 0.4  | 54.0        | 0.3  | 0.2  |
| $\text{SiO}_2$               | 0.0           | 0.0  | 1.3         | 0.0  | 0.0  |
| CaO                          | 31.2          | 33.2 | 30.3        | 10.9 | 3.4  |
| FeO                          | 0.2           | 0.2  | 0.0         | 0.1  | 0.2  |
| $\text{ZrO}_2$               | 15.6          | 66.2 | 11.9        | 88.2 | 95.8 |
| Liq. phase at 1550 °C / %    | 95.7          | 1.6  | 97          | 0    | 0    |

やすい可能性があると考えられ、従来 ZCG が ZCG-N に比べて溶損速度が高く C ピックアップ量が多い要因に繋がっていると推定される。また、稼働面を拡大した組織写真を図 7 に示す。ZCG-N では、クリンカー中に含まれる遊離 CaO と鋼中アルミナとの反応によって生成した液相率の高い  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-ZrO<sub>2</sub> 系スラグ中に、CaO 量 30 mass% 以上含有する  $\text{CaZrO}_3$  粒子が懸濁している様子が観察された。この微細な  $\text{CaZrO}_3$  粒子も鋼中アルミナの付着に対する CaO 源として、継続的に供給することが可能であると考えられる。一方、従来 ZCG では ZCG-N と同様に液相率 97 mass% の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-ZrO<sub>2</sub> 系スラグ中に微細な粒子が懸濁した様子が観察されるが、この粒子に相当する b2 と b3 の分析値から CaO 量が 10 mass% 前後と少なく、ZrO<sub>2</sub> が 95 mass% 前後と多い。これは比較的 CaO 安定化 ZrO<sub>2</sub> に近い粒子であることが分かる。このように、従来 ZCG 材質の稼働面は多孔質なスラグ層であることと、CaO 量の少ない ZrO<sub>2</sub> 粒子の懸濁低溶融スラグに当たる面積が少ないことから、稼働面からの液相率（計算値）が低くなる。すなわち、アルミナ付着に対する CaO 源としての供給が限れていることを意味する。以上のことから、ZCG-N の適用は、アルミナ付着抑制に対して有効な高濃度の CaO 源を継続的に供給可能にするため、十分なスラグ層の形成によって優れた難付着効果と溶鋼成分の汚染防止に繋がっていると考えられる。

#### 4・4 介在物自動分析装置による耐火物由来介在物の調査

開発品である ZCG-N における溶鋼内の介在物発生状況を調査するため、介在物自動解析装置（Metal Quality Analyzer, MQA）を用い、溶鋼流速下での攪拌試験後に採取した溶鋼サンプルについて評価した。図 8 に介在物の最大平均粒径（DMAX）による粒度分布を示す。ZCG-N を供試材として適用した試験後の溶鋼サンプルは、6 μm 以下の微細な介在物が多い傾向であった。また、

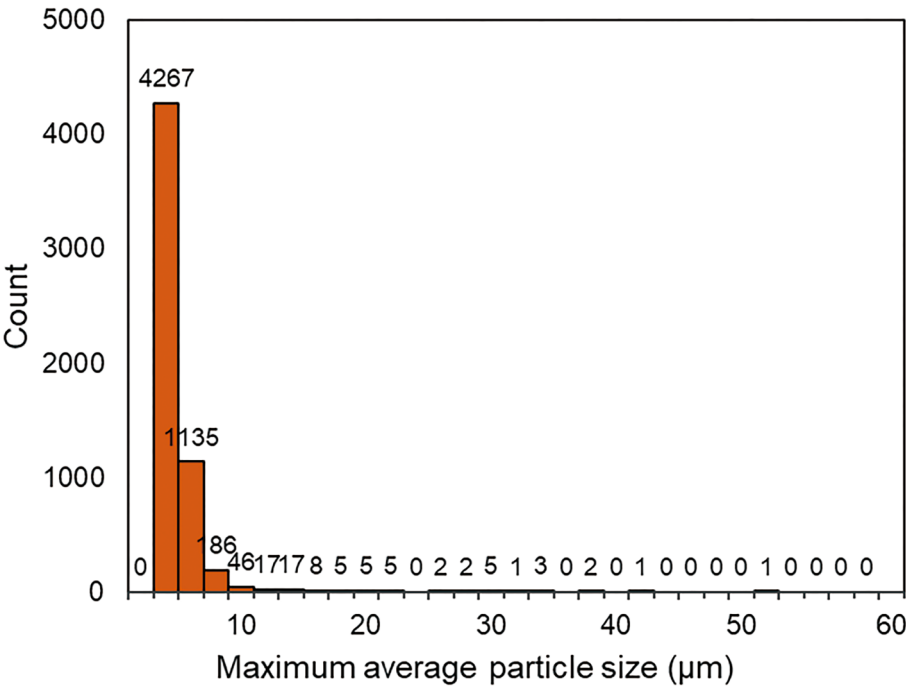
to 50 mass% and CaO is 21 to 22 mass%, and a liquid phase ratio is low, and a phase with high ZrO<sub>2</sub> with lower CaO content is formed. It is thought that such a porous reaction-layer may easily dissolve into molten steel, and it is presumed that it becomes a factor for increasing both the erosion rate and the amount of C pick-up, compared to that of the ZCG-N. A micrograph with higher magnification is shown in Fig. 7. In the ZCG-N,  $\text{CaZrO}_3$  particles containing more than 30 mass% CaO were observed. The compound must be suspended in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO-ZrO<sub>2</sub> slag produced by reaction of the free CaO in clinker with alumina in the molten steel. These fine  $\text{CaZrO}_3$  particles could also be supplied continuously to the hot surface to inhibit alumina deposition. In the conventional ZCG, some fine particles are also observed in Fig. 7, but the spot analysis of b2 and b3 corresponding to these particles results in the amounts of around 10 and 90 mass% for CaO and ZrO<sub>2</sub>, respectively. This indicates that the composition is almost close to that of the CaO-stabilized ZrO<sub>2</sub>. Thus, since the hot surface of the conventional ZCG material is a porous slag layer and the area hitting the suspended low molten slag of ZrO<sub>2</sub> grains with a small CaO content, the liquid phase ratio from the hot surface is low. That is, it means that there is limited supply as a CaO source for alumina anti-adhesion. From the above, it is considered that the application of ZCG-N has led to an excellent anti-adhesion property and prevention of contamination of molten steel components by forming enough slag layers, because it enables a high-concentration CaO source effective for suppressing alumina adhesion to be continuously supplied.

#### 4・4 Investigation of refractory-derived inclusions using an automatic inclusion analyzer

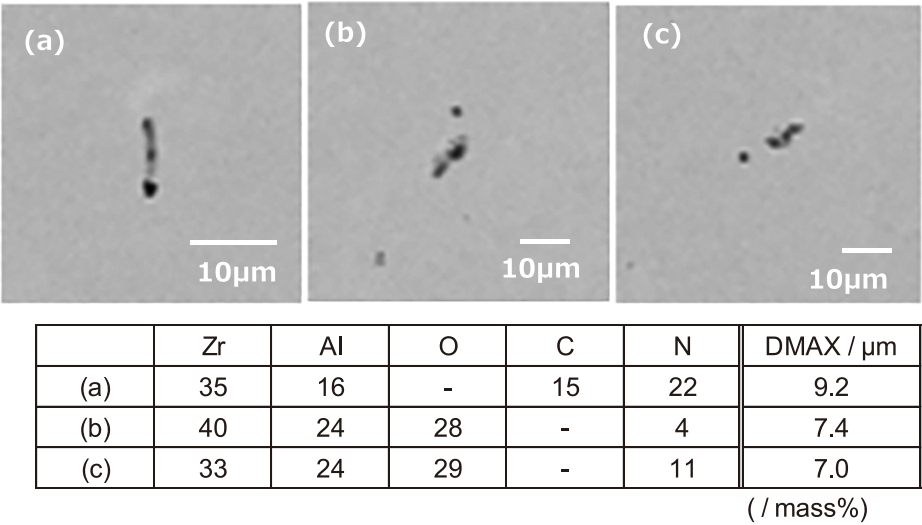
In order to investigate the inclusion formation during the molten steel stirring test for the developed ZCG-N, the samples for analysis were collected after the test. Using a Metal Quality Analyzer (MQA), is obtained as shown in Fig. 8. The particle size distribution for the maximum average particle size (DMAX) of inclusions. Molten steel samples after the test in which ZCG-N was applied as a test material tended to contain many fine inclusions of less than 6 μm. Further, Fig. 9 shows the results of observations of inclusions with large particle diameters whose main component is Zr. Since the

Zr を主成分とする粒子径が大きい介在物について観察した結果を図 9 に示す。この介在物の粒子径も 10  $\mu\text{m}$  以下であり、ZCG-N に由来する有害となるような介在物は検出されなかった。

size of the inclusion was 10  $\mu\text{m}$  or less, no harmful inclusions derived from ZCG-N were detected.



**Fig. 8 Particle size distribution of inclusions (DMAX) in the sampling molten steel after the stirring test for ZCG-N sample.**



**Fig. 9 Appearance and analyzed composition for detected inclusions with relatively large particle size mainly composed of Zr and their DMAX value detected in the sampling molten steel after the stirring test for ZCG-N sample.**

## 5 “EVERCLEAN® Z-series” の構造体評価

上述した特徴を持つ新規難付着材質 ZCG-N を適用した製品を“EVERCLEAN® Z-series”と命名し、ノズル内壁面に適用した浸漬ノズルとして実炉での casting 初期の熱衝撃性を模擬した注湯試験法<sup>7)</sup>を用いてノズルの妥当性評価を行った。図 10 と図 11 にノズルの模式図と注湯試験法の概略図を示す。試験に供するために製造した浸漬ノズルは、内壁部分に ZCG-N を適用した構造体とし、本体やパウダーラインには一般的な汎用材質である AG や ZCG 及び ZG 材質を用いた。注湯試験の条件として、予め評価対象となる浸漬ノズルを 500 °C に予熱した状態で 1600 °C の溶銑をノズル内孔側に注ぎ込むことにより、熱衝撃による亀裂有無を評価した。なお、ノズル内に注いだ溶銑は十分満たされながら通過するように、予め吐出孔は外周部を塞いで φ 10 mm 程度の小さな孔を設置した状態とした。図 12 に注湯試験後のノズル外観写真を示す。試験後ノズルに亀裂のような欠陥は確認されなかったことから、ZCG-N を適用したノズルの構造体としての有効性が認められた。

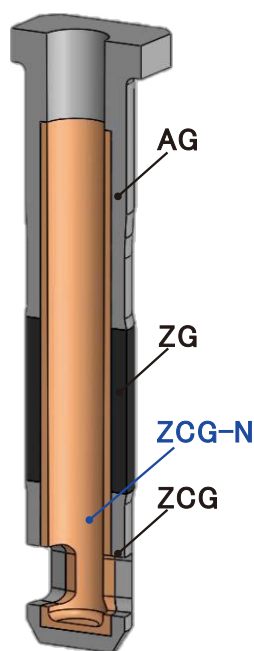


Fig. 10 Nozzle image for pouring test.

## 5 Structural evaluation of “EVERCLEAN® Z-series”

We named the product “EVERCLEAN® Z-series” to which a novel hard-to-adhere material ZCG-N having the above-mentioned features was applied to the inner wall, and evaluated the validity of the nozzle using a pouring test method<sup>7)</sup> simulating the thermal history in the early stage of actual casting operation. Fig. 10 and Fig. 11 show schematic diagram of the nozzle and the pouring test method, respectively. The immersion nozzle manufactured for the test was made of a structural material in which ZCG-N was applied to the inner wall part, and AG and ZCG and ZG materials, which are common general-purpose materials, were used for the main body and powder line. As the conditions of the pouring test, by pouring 1600 °C hot metal in a state of preheating the nozzle as a preliminary evaluation object to 500 °C in the nozzle inner bore side, to evaluate the cracking by thermal shock. Incidentally, the molten iron poured into the nozzle so as to pass while being sufficiently filled, the discharge hole in advance was a state in which installed a small hole of about φ10mm closed outer peripheral portion. Fig. 12 shows the outer appearance photograph of the nozzle after the pouring test. No flaws such as crack were identified in the nozzle after the test, indicating the effectiveness of the nozzle as a structural device to which ZCG-N was applied.

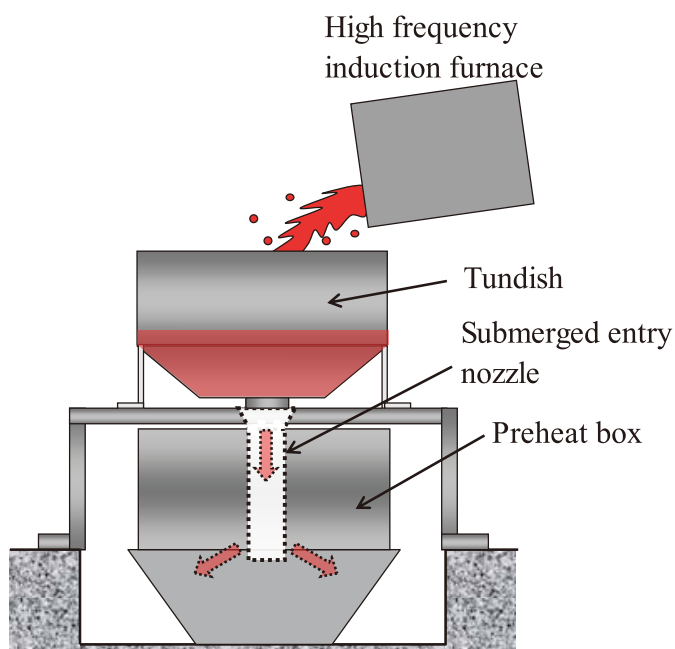
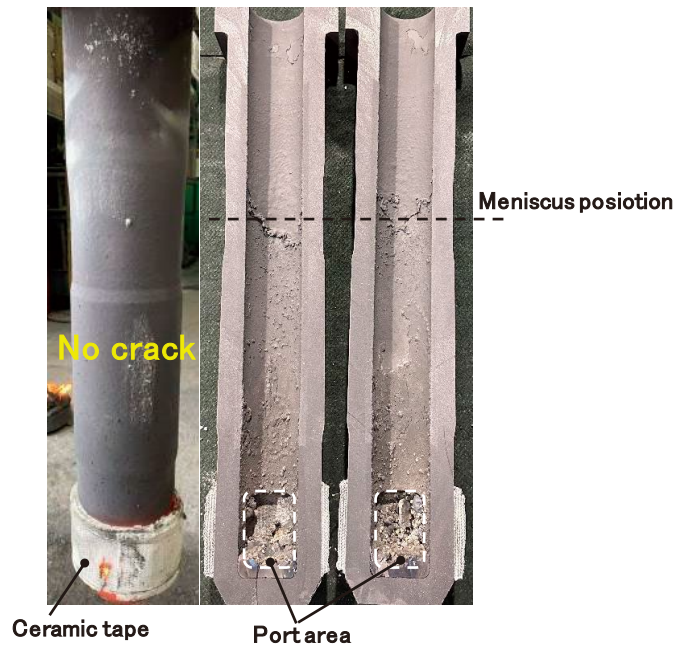


Fig. 11 Scheme of the molten pig iron pouring test.





**Fig. 12 Outer appearance / left and cross section view / right of nozzle after molten pig iron pouring test.**

## 6 実炉評価結果

浸漬ノズルとして“EVERCLEAN® Z-series”の実炉での鑄造試験が行われた。今回、実炉試験に供した浸漬ノズルで開発品である ZCG-N と従来 ZCG の難付着特性を同時評価するため、ノズル内壁面は図 13 に示す材質配置とした。図 14 に示すように一般的な低炭素鋼を 6 ch 受鋼した結果、各材質間の付着抑制効果に顕著な違いが現れた。従来の ZCG では比較的多くの介在物が付着しているのに対し、ZCG-N の配置領域では全く付着が確認されなかった。上述の実験結果からも確認されたように、ZCG-N では高濃度 CaO の継続的な供給と連続したスラグ層の形成によって優れた難付着効果が発現されたと言える。また、ZCG-N 自体の溶損も極僅かであったため、介在物としての問題もなかったことが確認された。

## 6 Results of actual casting operation

Casting tests using actual production line were conducted on “EVERCLEAN® Z-series” as a submerged entry nozzle. In order to simultaneously evaluate the anti-adhesion and erosion properties of ZCG-N and conventional ZCG, which are the developed products of the immersion nozzle used in the actual operation test, the inner wall surface of the nozzle was made of the material arrangement shown in Fig. 13. As shown in Fig. 14, it was found that 6 heats of low-carbon steels caused a remarkable difference in the adhesion restraint between materials. Whereas relatively many inclusions were attached in the conventional ZCG, no attachment was confirmed in the arrangement area of ZCG-N. As confirmed by the experimental data, it can be said that ZCG-N was developed by continuously supplying high-concentration CaO and continuously forming a slag-layer. Further, since the erosion of ZCG-N was also very slight, it was confirmed that there was no trouble as inclusions.

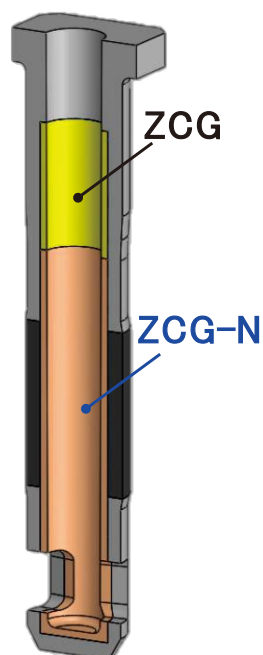


Fig. 13 Composed nozzle image for using actual production facility.

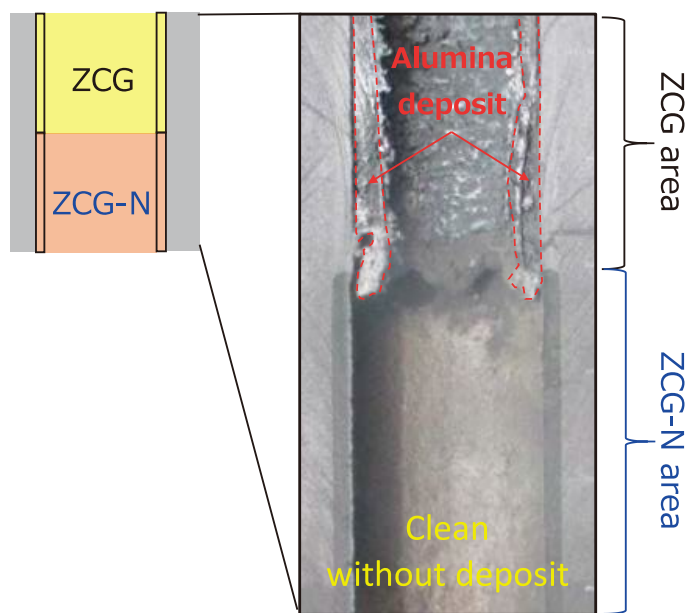


Fig. 14 Cross section of nozzle after casting test using actual production facility.

## 7 まとめ

CaO 量を 40 mass% 以上含有する遊離 CaO を含んだ  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  クリンカーを用い、低カーボン質に設計することで、従来 ZCG よりも優れた難付着特性と低溶損性を実現した高機能な難付着材質として S-ZCG を開発することに成功した。本材質を浸漬ノズル内壁面に適用することで実炉においても優れた難付着効果が確認され、鋳型内偏流やパウダー巻込み等の抑制によって鋳片品質の改善に繋げることができた。更には、低溶損効果によって薄板のような高級鋼への適用が実現可能となった。今後、本材質を適用した製品“EVERCLEAN® Z-series”をノズルとして使用することで、より一層の安定操業と高品質への貢献が期待される。

## 文 献

- 1) 田中新, 今村晃, 辻野良二, 高橋大定, 松井 泰 次 郎: CAMP-ISIJ, 6 (1993), 1148 (in Japanese).
- 2) 古賀沙絵子, 天野次朗, 森川勝美, 浅野敬輔: 耐火物, 57 [2] 84 (2005).

## 7 Summary

By using  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$  clinker containing free CaO which contains 40 mass% or more of CaO and designing it to be low carbonaceous, we succeeded in developing ZCG-N as a high-functional hard-to-adhere material which realized the hard-to-adhere property superior to the conventional ZCG and the low erosion. By applying this material to the inner wall of the submerged entry nozzle, the excellent adhesion resistance and low erosion resistance was confirmed even in the actual operation, and the improvement of steel quality was achieved by preventing both bias flow and wrap of mold powder with resulting the excellent anti-adhesion property. In addition, application to high grade steel such as sheet products became feasible. In the future, further stable operation and contribution to high quality are expected by using the nozzle “EVERCLEAN® Z-series” made of the developed material

## References

- 1) Arata Tanaka, Akira Imamura, Ryoji Tsujino, Daisada Takahashi, Taijiro Matsui: CAMP-ISIJ, 6 (1993), 1148 (in Japanese).
- 2) Saeko Koga, Jiro Amano, Katsumi Morikawa, Keisuke Asano: TAIKABUTSU, 57 [2] 84 (2005).

- 3) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists Volume I, American ceramic Society (1964) p. 105.
- 4) 李玲, 松本成史, 後藤潔, 森川勝美: 耐火材料, **170**, 44-55 (2022).
- 5) 笹井勝浩, 水上義正, 山村英明: 鉄と鋼, **79** 1067-1074 (1993).
- 6) 李玲, 森川勝美 耐火物, **70** [10] 492-499 (2018).
- 7) 佐々木昭成, 神尾英俊, 森川勝美, 吉富丈記, 加山恒夫: 耐火物, **60** [3] 151 (2008).
- 3) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists Volume I, American Cerfamic Society (1964) p. 105.
- 4) Ling Li, Matsumoto, Kiyoshi Goto, Katsumi Morikawa: Krosaki Harima Technical Report, **170**, 44-55 (2022).
- 5) Katsuhiko Sasai, Yoshimasa Mizukami, Hideaki Yamamura: Tetsu-to-Hagane, **79** 1067-1074 (1993).
- 6) Ling Li, Morikawa Katsumi: TAIKABUTSU, **70** [10] 492-499 (2018).
- 7) Akinari Sasaki, Hidetoshi Kamio, Katsumi Morikawa, Joki Yoshitomi, Tsuneo Kayama: TAIKABUTSU, **60** [3] 151 (2008).