

高性能難付着ノズル用 ZrO_2 -CaO-C 材質の開発

Development of ZrO_2 -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 ZrO_2 -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 ZrO_2 -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 (ZL1) を開発した。ZL1 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 CaO- Al_2O_3 系スラグ層を連続的に形成すると共に、スラグ層中には 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、ZL1 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 ZrO_2 -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 ZrO_2 -CaO raw material with high CaO content, we developed a new ZCG material (ZL1) that has both an excellent adhesion resistant of alumina inclusions and erosion resistant in molten steel. Since ZL1 contains over 40 mass% of CaO, it continuously forms a sufficient slag composed mainly of CaO and Al_2O_3 layer on the refractory hot surface against molten steel, and 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 ZL1 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 ZL1 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ZrO₂-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¹⁾。そこで、本研究では高CaO含有ZrO₂-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（ZL1）の開発に成功した。また、耐火物由来存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ZL1を用い、溶鋼攪拌試験法²⁾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存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® 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ZrO₂-CaOクリンカー

RuffらのZrO₂-CaO系状態図³⁾によると、CaO含有量が50 mol%以上で遊離CaOとCaZrO₃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ZrO₂-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 ZrO₂-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 obtained¹⁾. Therefore, in this study, by using a high CaO content ZrO₂-CaO raw material, we succeeded in developing a new ZCG material (ZL1) 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 ZL1 mentioned above and the change of molten steel components and refractory-derived inclusions before and after the test using erosion/corrosion test method²⁾ were investigated and compared with those of general-purpose materials including conventional ZCG materials. In addition, we named the product “EVERCLEAN® Z-series” to which ZL1 is applied, the practical use of submerged entry nozzle is also introduced.

2 High CaO containing ZrO₂-CaO clinker

According to the ZrO₂-CaO system phase diagram of Ruff et al.³⁾ a solid solution of free CaO and CaZrO₃ 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 ZrO₂-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 ₂	52.3
CaO	46.2
Others	1.5

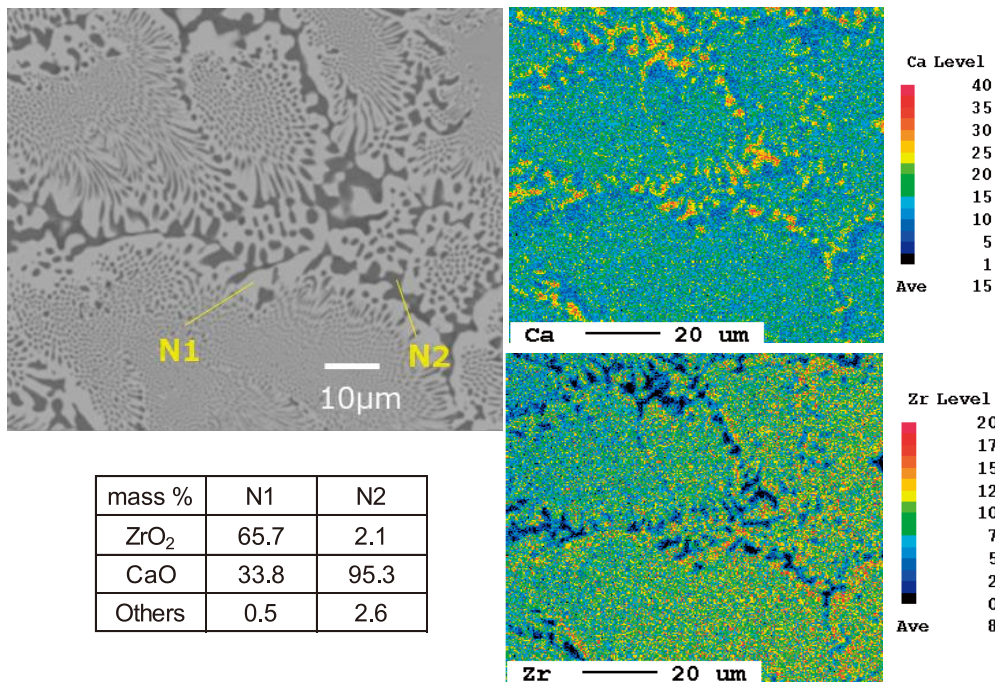


Fig. 1 EPMA spot analysis for N1 and N2 regions with resultant composition as mass % of them showing in the table.

mass% の CaO と 65.7 mass% の ZrO₂ から成ることから、CaZrO₃ 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 ZL1 材質の開発

表 2 に新規に開発した難付着材質 ZL1 と一般的な汎用材質 4 種 (ZCG, carbon-less, Al₂O₃-graphite, Al₂O₃-SiO₂-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、Al₂O₃-graphite (以下、AG と略記) は耐食性指向のノズル内張り材質、Al₂O₃-SiO₂-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⁴⁾。新規難付着材質である ZL1 は、従来の ZCG に比

mass% CaO and 65.7 mass% ZrO₂, which is confirmed to be close to the stoichiometry of CaZrO₃. 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 ZL1 material

Table 2 shows the composition and physical properties of the newly developed anti-adhesion material ZL1 and four-kind of general-purpose materials (ZCG, carbon-less, Al₂O₃-graphite, Al₂O₃-SiO₂-graphite). The general-purpose materials ZCG and carbon-less (hereinafter C-less) are used as conventional adhesion-resistant materials, while Al₂O₃-graphite (hereinafter AG) with high erosion resistance, was used as nozzle lining, and Al₂O₃-SiO₂-graphite (hereinafter ASG) with high thermal spalling resistance, was used for non-preheating nozzle body⁴⁾. ZL1, 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 resistant. It also

Table 2 Composition and physical properties of tested refractory materials

Sample		ZL1	ZCG	C less	AG	ASG
		Newly developed anti-adhesion	Normal anti-adhesion	Normal anti-adhesion	Corrosion resistance	Thermal spalling resistance
Composition & properties						
Composition / mass%	Free C	9	25	2	18	25
	ZrO ₂	48	51	-	-	-
	CaO	42	16	1	-	-
	SiO ₂	-	5	-	4	24
	Al ₂ O ₃	-	-	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
$S / (E \cdot \alpha) \times 10^{-1}$		3153	1780	741	2987	4292

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, ν : ポアソン比, E : 弾性率, α : 1000 °Cの熱膨張率。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 ZL1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。

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, ν : Poisson's ratio, α : thermal expansion rate at 1000 °C, we ignore the influence of Poisson's ratio here.).

4 Characterization of ZL1

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. Figure 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.

Figure 3 and Fig. 4 show comparison of the

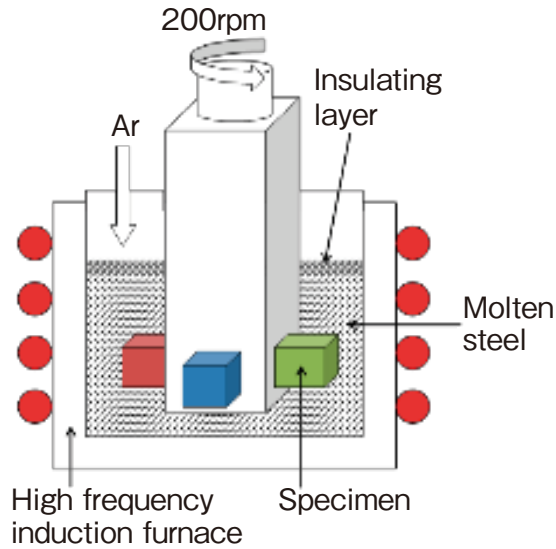


Fig. 2 Schematic illustration of erosion / corrosion test.

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ZL1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、ZL1材質は最も優れた難付着特性を示すことが判明した。

cross 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 ZL1, 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 ZL1 material was found to exhibit the highest adhesion resistance properties.

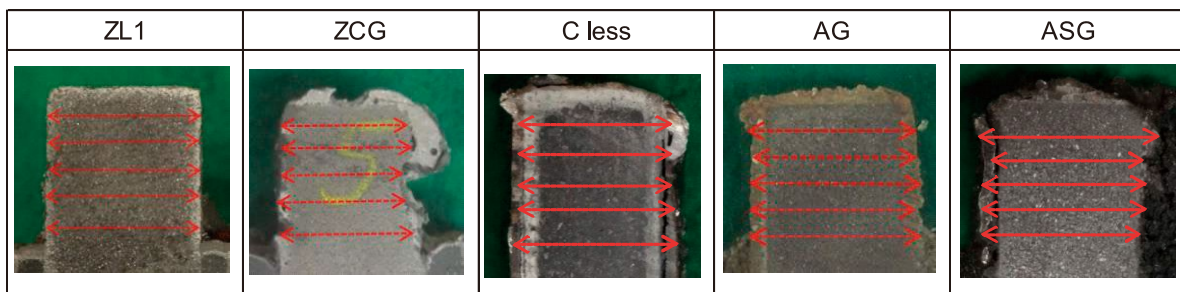


Fig. 3 Cross section view of each sample after erosion / corrosion test under molten steel flow at 200 rpm for 120 min.

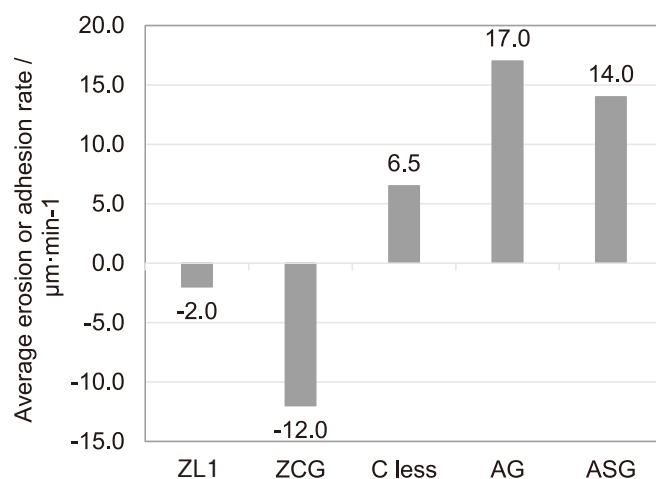


Fig. 4 Measured erosion or alumina adhesion rates for each sample in the erosion / corrosion test.

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60 min間行った。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^{5),6)}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 for 60 min 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^{5),6)}, 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ZL1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、試験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ZL1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. Figure 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 ZL1 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 ZL1 and C-less suggests that by

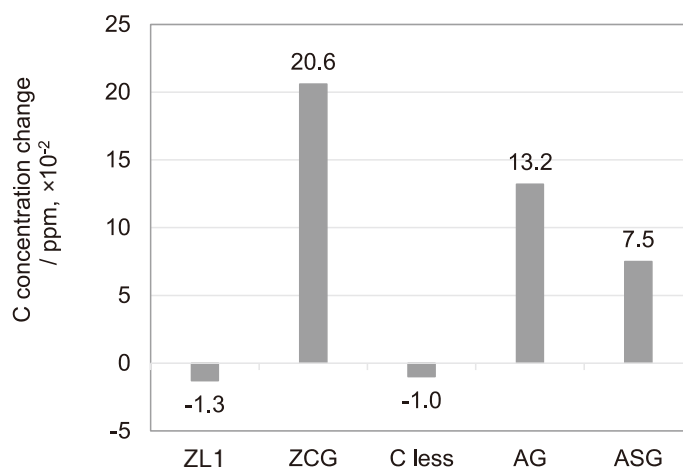
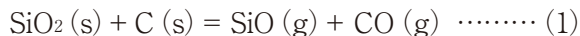
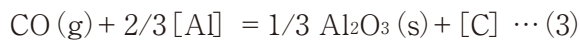


Fig. 5 Change of C concentration in molten steel during the stirring test for each refractory sample.

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：

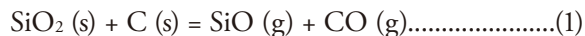


4・3 耐火物の稼働面観察

図6に、60 min 間攪拌試験後のZL1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ZL1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、Alの面分析値からCaO含有量も37.8 mass%と従来ZCG

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

Figure 6 shows the results of SEM observation and EPMA elemental mapping of the hot surfaces of the ZL1 and the conventional ZCG after 1h stirring test for 60 min. Table 3 shows the results of spot analysis of the squared areas in each reflection

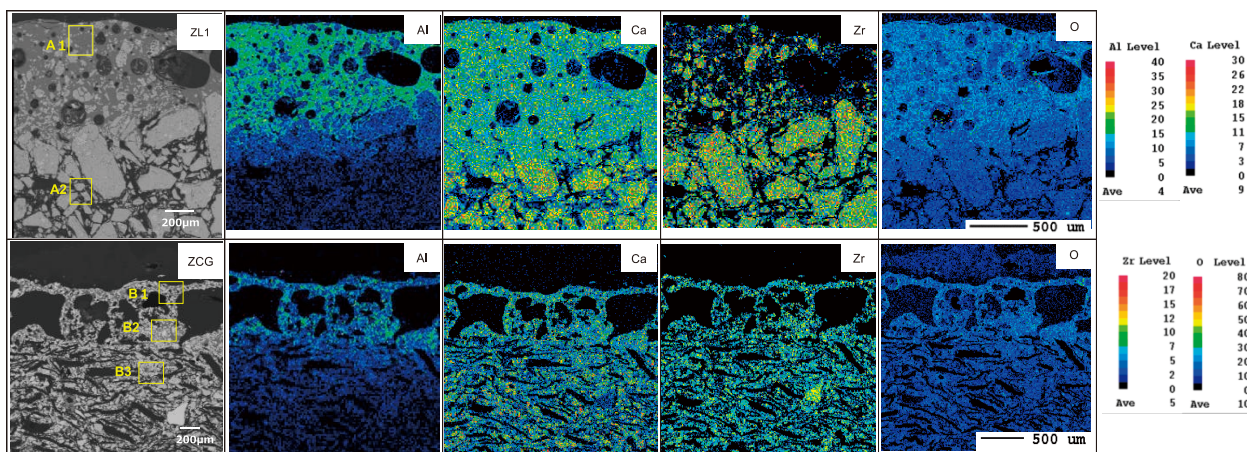


Fig. 6 Comparison of microstructure of hot surface for ZL1 and ZCG with SEM and EPMA analysis.

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

Component \ Sample position	ZL1 / mass%		ZCG / mass%		
	A 1	A 2	B 1	B 2	B 3
Al ₂ O ₃	46.1	3.9	33.1	29.0	13.6
SiO ₂	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 ₂	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

に比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、ZL1 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 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 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、溶鋼中に流出しやすい可能性があると考えられ、従来 ZCG が ZL1 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。ZL1 では、クリンカー中に含まれる遊離 CaO と鋼中アルミナの反応によって生成した液相率の高い $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2$ 系スラグ中に、CaO 量 30 mass% 以上含有する CaZrO_3 粒子が懸濁している様子が観察された。この微細な 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 ZL1 と同様に液相率 97 mass% の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2$ 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_2 が 90 mass% 前後と多い。これは比較的 CaO 安定化 ZrO_2 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_2 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られていることを意味する。以上のことから、ZL1 の適用は、アルミナ付着抑制に対して有効な

electron image for two samples. In the developed ZL1, 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 ZL1. 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 ZrO_2 is 44 to 50 mass% and CaO is 21 to 22 mass%, and a liquid phase ratio is low, and a phase with high ZrO_2 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 ZL1. A micrograph with higher magnification is shown in **Fig. 7**. In the ZL1, CaZrO_3 particles containing more than 30 mass% CaO were observed. The compound must be suspended in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2$ slag produced by reaction of the free CaO in clinker with alumina in the molten steel. These fine 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_2 , respectively. This indicates that the composition is almost close to that of the CaO-stabilized ZrO_2 . 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_2 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 ZL1 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

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。

source effective for suppressing alumina adhesion to be continuously supplied.

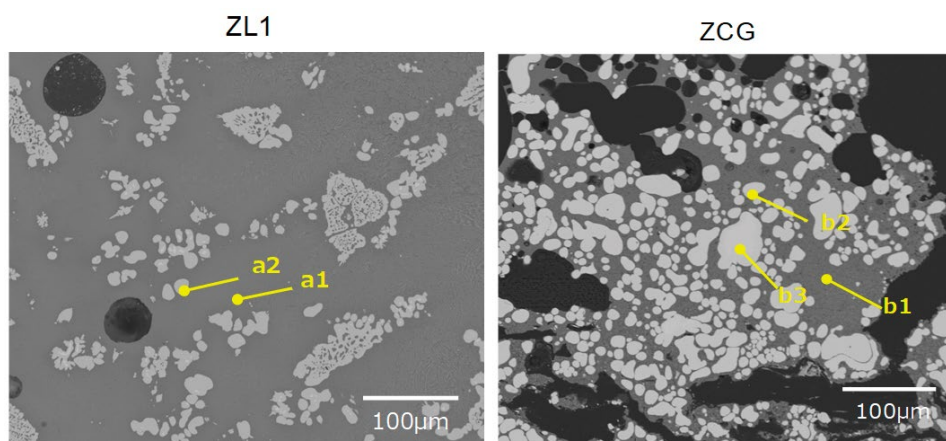


Fig. 7 Microstructure and position of spot analysis by EPMA for ZL1 and ZCG.

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

Component \ Sample position	ZL1 / mass%		ZCG / mass%		
	a 1	a 2	b 1	b 2	b 3
Al ₂ O ₃	53.0	0.4	54.0	0.3	0.2
SiO ₂	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0
SO ₃	0.0	2.0	2.5	0.4	0.4
CaO	31.2	33.2	30.3	10.9	3.4
FeO	0.2	0.2	0.0	0.1	0.2
ZrO ₂	15.6	66.2	11.9	88.2	95.8
Liq. phase at 1550°C / %	95.7	1.6	97	0	0

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 ZL1 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 (77 mm²) について評価した。図 8 に検出された介在物の最大平均粒径 (DMAX) による粒度分布を示す。ZL1 を供試材として適用した試験後の溶鋼サンプ

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 ZL1, the samples (77 mm²) 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 ZL1 was applied as a test material tended to contain many fine inclusions of

ルは、 $6\mu\text{m}$ 以下の微細な介在物が多い傾向であった。また、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、ZL1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。

less than $6\mu\text{m}$. Further, **Fig. 9** shows the results of observations of inclusions with large particle diameters whose main component is Zr. Since the size of the inclusion was $10\mu\text{m}$ or less, no harmful inclusions derived from ZL1 were detected.

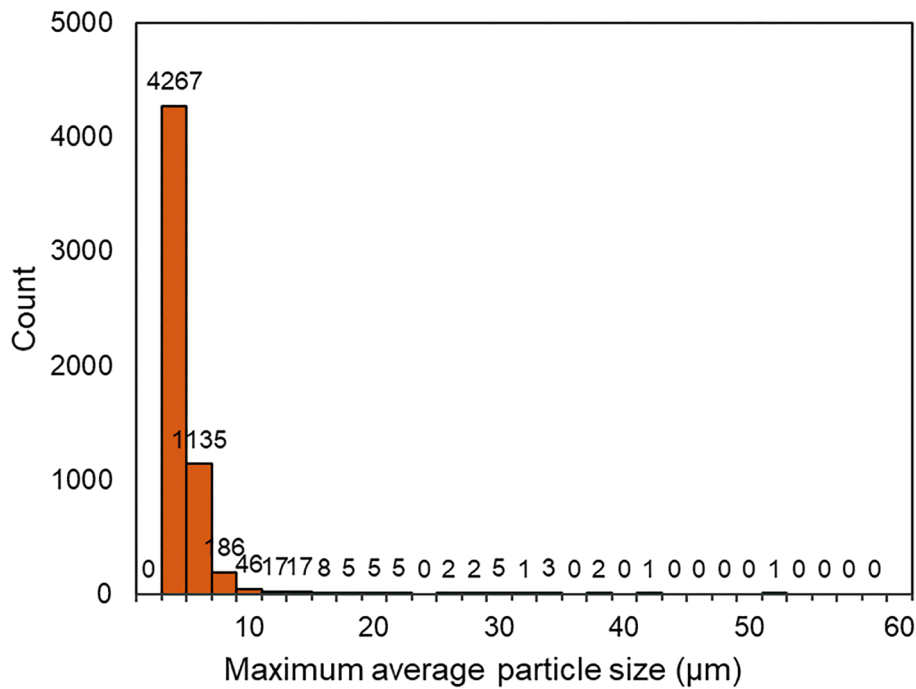


Fig. 8 Particle size distribution of inclusions (DMAX) in the sampling molten steel after the stirring test for ZL1 sample.

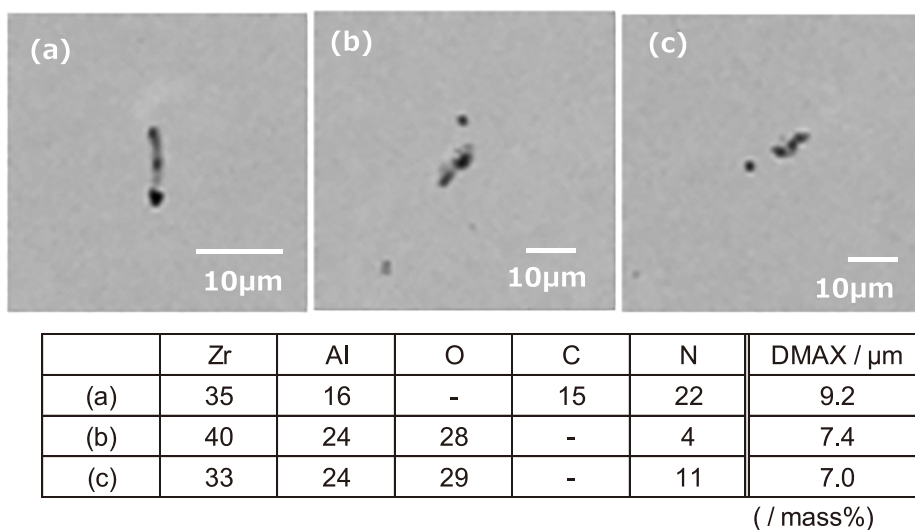


Fig. 9 Appearance and analyzed composition for defected inclusions with relatively large particle size mainly composed of Zr and their DMAX value defected in the sampling molten steel after the stirring test for ZL1 sample.

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 ZL1 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鑄造初期の熱衝撃性を模擬した注湯試験法⁷⁾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 ZL1 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、ZL1 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。

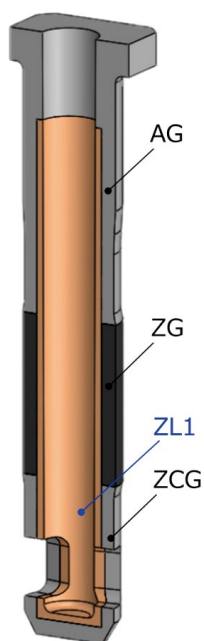


Fig. 10 Nozzle image for pouring test.

5 Structural evaluation of “EVERCLEAN® Z-series”

We named the product “EVERCLEAN® Z-series” to which a novel hard-to-adhere material ZL1 having the above-mentioned features was applied to the inner wall, and evaluated the validity of the nozzle using a pouring test method⁷⁾ simulating the thermal history in the early stage of actual casting operation. Figure 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 ZL1 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. Figure 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 ZL1 was applied.

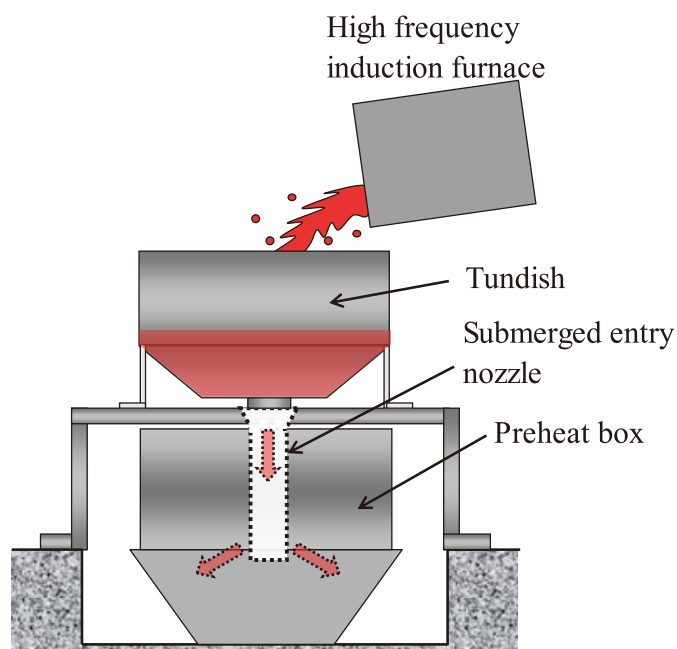


Fig. 11 Scheme of the molten pig iron pouring test.

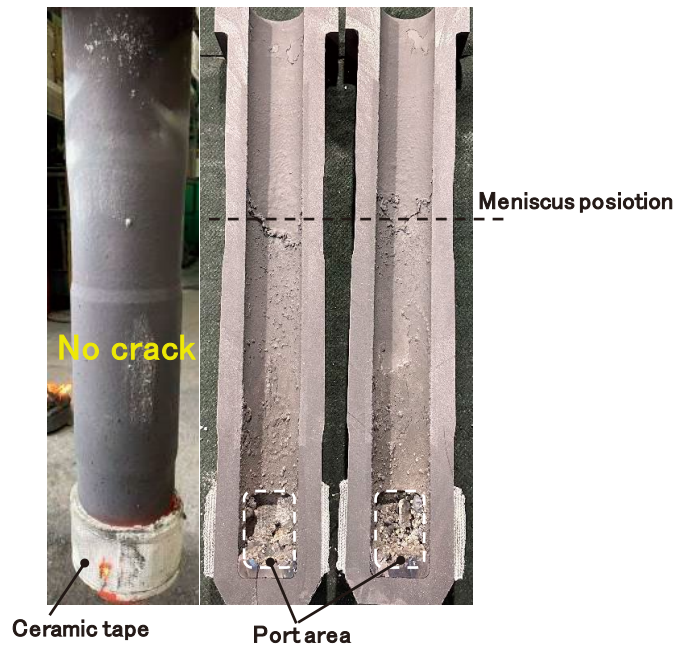


Fig. 12 Outer appearance / left and cross section view / right of nozzle after molten pig iron pouring test.

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ZL1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6ch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、ZL1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、ZL1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、ZL1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 ZL1 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 ZL1. As confirmed by the experimental data, it can be said that ZL1 was developed by continuously supplying high-concentration CaO and continuously forming a slag-layer. Further, since the erosion of ZL1 was also very slight, it was confirmed that there was no trouble as inclusions.

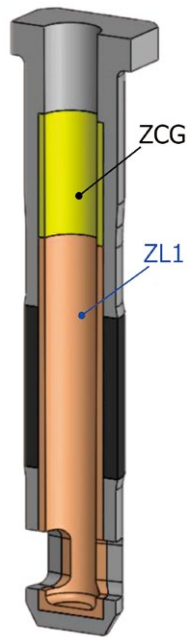


Fig. 13 Composed nozzle image for using actual production facility.

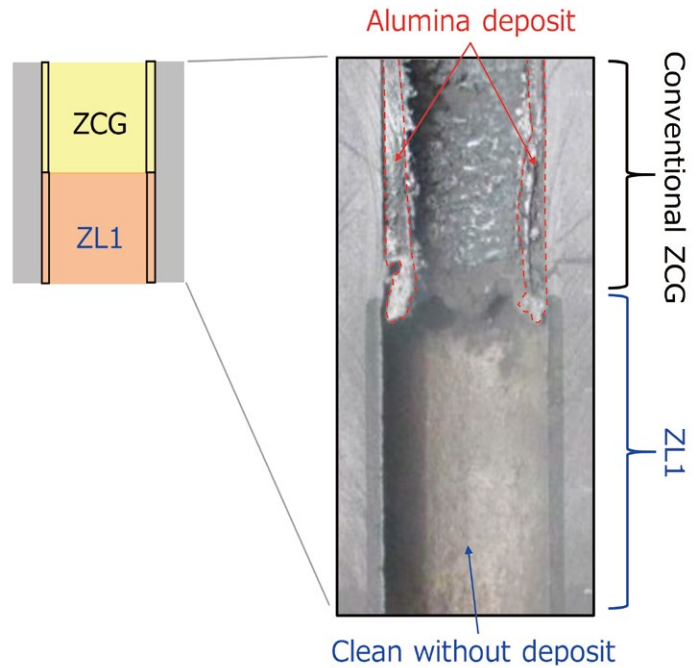


Fig. 14 Cross section of nozzle after casting test using actual production facility.

7 まとめ

CaO 量を 40 mass% 以上含有する遊離 CaO を含んだ ZrO₂-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 ZL1 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き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 ZrO₂-CaO clinker containing free CaO which contains 40 mass% or more of CaO and designing it to be low carbonaceous, we succeeded in developing ZL1 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 high 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 Ceramic 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).