

連続铸造用注入管に用いる地金付着抑制材の開発

Development of Anti-metal adhesion materials for Tundish pipe in Continuous casting

佐々木昭成^{*}, 松本成史^{**}, 森川勝美^{***}, 塚口友一^{****}

Akinari SASAKI^{*}, Shigefumi MATSUMOTO^{**}, Katsumi MORIKAWA^{***} and Yuichi TSUKAGUCHI^{****}

要 旨

本研究は、連続铸造におけるタンディッシュ注入管内壁への地金付着を抑制しつつ、耐食性を確保する材料設計を目的とした。従来の炭素系耐火物は、炭素溶出による鑄鉄化で付着抑制を図るが、溶損が激しく長期効果が得られない課題があった。そこで、Graphite-SiC系耐火物にAl₂O₃を分散添加し、濡れ性低下と骨格形成による構造維持を両立させる手法を検討した。Al₂O₃添加量を10～60 mass%に変化させた供試材を用い、溶鋼攪拌試験による耐食性、繰り返し溶鋼浸漬試験による地金付着挙動を評価した結果、耐食性はAl₂O₃添加量の増加に伴って向上し、特に20 mass%以上の添加量で顕著な効果を示した。一方、地金付着抑制は20 mass%の添加量で最良となり、過剰添加では効果が低下する傾向が確認された。これは、Al₂O₃による濡れ性低下と適度な溶損による低融点化の相乗効果が作用するためであると推定された。また、実炉試験においてAl₂O₃添加量20 mass%の試験材を供したところ、溶損と地金付着抑制のバランスが比較的良好であった。これらの結果から、Al₂O₃を20 mass%添加したGraphite-SiC系耐火物が耐食性と地金付着抑制の両立に最適であることが示唆された。ただし、操業条件の影響で効果にばらつきが生じる場合もあることから、予熱条件の相違や操業バラツキの発生を抑えることも重要であると考えられた。

Abstract

The design of refractory materials for continuous casting has been explored to suppress metal adhesion on the inner bore of the tundish pipe while maintaining erosion resistance. Conventional carbon-based refractories reduce adhesion by promoting carburization through carbon dissolution; however, they suffer from severe erosion and fail to provide long-term effectiveness. To address this issue, a method was investigated to combine reduced wettability and structural integrity by dispersing Al₂O₃ into a Graphite-SiC-based refractory matrix. Test specimens with Al₂O₃ additions ranging from 10 to 60 mass% were evaluated for erosion resistance using molten steel stirring tests and for metal adhesion behavior through repeated immersion tests. The erosion resistance was improved with increasing Al₂O₃ content, with a significant effect observed at additions above 20 mass%. Conversely, suppression of metal adhesion was most effective at 20 mass% addition, while excessive additions tended to reduce the effect. This phenomenon is presumed to result from the synergistic effect of decreased wettability due to Al₂O₃ and moderate dissolution, promoting localized low-melting phases. Furthermore, actual casting trials using a specimen with 20 mass% Al₂O₃ addition demonstrated a relatively good balance between erosion resistance and metal adhesion suppression. These findings suggest that a Graphite-SiC-based refractory containing 20 mass% Al₂O₃ is optimal for achieving both erosion resistance and metal adhesion control. However, operational factors such as preheating conditions and process variability must be managed to minimize performance fluctuations.

* 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 Laboratories
 ** 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 Laboratories
 *** 技術研究所 アドバイザー Adviser, Technical Research Laboratories
 **** 日本製鉄(株) 技術開発本部 プロセス研究所 製鋼研究部 鑄造一貫研究室 上席主幹研究員 Senior Principal Researcher, Integrated Casting Research Section, Steelmaking Research Department, Process Research Laboratories. Technical Development Bureau, Nippon Steel Corporation

1 緒言

鋼の連続 casting において、取鍋からタンディッシュへの溶鋼注入に耐火物製の注入管（大径短尺円筒状ノズル）またはロングノズル（小径長尺円筒状ノズル）を使うことが一般的である。通常、そのような耐火物はいずれもアルミナ-シリカ-カーボン質で構成され、耐食性や耐スポーリング性を確保するような材料設計が成されている。注入管を使用する場合は、タンディッシュ内で溶鋼の短絡流（タンディッシュの中を流れる距離が短い溶鋼の流れ）が発生しにくいように、溶鋼中の大型介在物が浮上しやすく、介在物起因の欠陥が少ない鑄片を得ることができる。しかしながら、鑄造中に注入管の内壁に地金の付着・堆積が生じることがあり、安定操業の観点からその抑制が求められている¹⁾。

これらの課題に対し、注入管内壁面に適用する耐火物に一定以上の炭素を含有させることで、高温のスプラッシュが接触した界面にて炭素が溶鋼に溶解し、局所的に融点が低下する現象（鑄鉄化）を利用し、付着を抑制する試みがなされてきた。しかしながら、この炭素による鑄鉄化は耐火物自体の溶損を促進するという課題を有しており、地金付着抑制と耐溶損性の両立は極めて困難であった。実際に初期のカーボン系内張り材では溶損が激しく、長期的な付着抑制効果は得られなかった。

そこで本研究では、カーボン系耐火物へのアルミナ (Al_2O_3) 添加に着目した。 Al_2O_3 は溶鋼に対して本質的に濡れ性が低く、かつ高温下で化学的に安定な Al_2O_3 をカーボンマトリックス中に分散させることで、濡れ性を低下させて付着を抑制すると同時に、炭素の溶出後も Al_2O_3 粒子が骨格として残り、構造を維持することで溶損を抑制できると仮説を立てた。本稿では、 Al_2O_3 添加量を系統的に変化させた供試材を用い、地金付着挙動・耐溶損性を総合的に評価し、付着と溶損を両立する最適な材質設計を決定することを目的とする。

1 Introduction

In continuous casting of steel, it is common practice to use refractory-made tundish pipes (large-diameter, short cylindrical nozzles) or ladle shrouds (small-diameter, elongated cylindrical nozzles) for transferring molten steel from the ladle to the tundish. Typically, these refractories are composed of alumina-silica-carbon materials and are designed to ensure erosion resistance and spalling resistance. When a tundish pipe is used, short-circuit flow within the tundish is less likely to occur, allowing large inclusions in the molten steel to float up more easily, thereby producing slabs with fewer inclusion-related defects. However, during casting, metal adhesion and buildup can occur on the inner bore of the tundish pipe, and their suppression is essential for stable operation¹⁾.

To address this issue, previous approaches have attempted to incorporate a certain amount of carbon into the refractory lining of the inner bore. When high-temperature splashes contact the interface, carbon dissolves into the molten steel, locally lowering the melting point—a phenomenon known as “carburization”—which helps suppress adhesion. Nevertheless, this carburization accelerates erosion of the refractory itself, making it extremely difficult to achieve both adhesion suppression and erosion resistance. In fact, early carbon-based linings exhibited severe erosion and failed to provide long-term adhesion control.

In this study, attention was focused on adding alumina (Al_2O_3) to carbon-based refractories. Al_2O_3 inherently exhibits low wettability to molten steel and remains chemically stable at high temperatures. By dispersing Al_2O_3 particles within the carbon matrix, we hypothesize that wettability can be reduced to suppress adhesion, while the residual Al_2O_3 skeleton after carbon dissolution maintains structural integrity and mitigates erosion. This paper aims to systematically evaluate metal adhesion behavior and erosion resistance using test specimens with varying Al_2O_3 contents, and to determine the optimal material design that balances metal adhesion suppression and erosion resistance.

2 実験方法

2.1 供試材料

地金付着抑制を目的に注入管内壁面を形成する内張り用耐火物として、主にフリー炭素から構成される高炉用炉底カーボンブロックに類似した設計思想に基づいた。注入管の本体材質として一般的に用いられる Al_2O_3 -Graphite (以下、AG と略記) 材質を比較材とし、内張り材質として Graphite-SiC 系の A00 をベース材質とした。この A00 に対して耐食性向上のため耐火性骨材として Al_2O_3 を 10 ~ 60 mass% 添加した A10 ~ A60 を設計し、それぞれの特性を調査した。表 1 に各供試材の化学成分と 1000 °C 焼成後の代表物性値を示す。ベース材である A00 は比較的低強度・高気孔率な材質に対し、 Al_2O_3 の添加量が増えるに伴って高強度・低気孔率化する傾向となった。 Al_2O_3 はマトリックスに分散させるために微粉部相当で添加しているため充填剤となり、強度発現に至っていると考えられた。これらの供試材を用いて耐食性や地金付着性を評価した。

2. Experimental methods

2.1 Test materials

To suppress metal adhesion, the inner lining refractory forming the inner bore of the tundish pipe was designed based on a concept similar to carbon blocks used for blast furnace hearths, which mainly consist of free carbon. As a reference material, the commonly used Al_2O_3 -Graphite (hereafter abbreviated as AG) was selected for the main body of the tundish pipe, while the inner lining material was based on a Graphite-SiC composition designated as A00. To improve erosion resistance, Al_2O_3 was added as a refractory aggregate in amounts ranging from 10 to 60 mass%, producing materials A10 through A60. Table 1 lists the chemical compositions and representative properties after sintering at 1000 °C. The base material A00 exhibited relatively low strength and high porosity, whereas increasing Al_2O_3 content resulted in higher strength and lower porosity. This trend is attributed to the fine Al_2O_3 particles acting as a filler within the matrix, thereby contributing to strength development. These test materials were used to evaluate erosion resistance and metal adhesion behavior.

Table 1 Composition and physical properties of each specimen

Sample		AG	A00	A10	A20	A40	A60
Composition / mass%	C (F.C.*)	31	80	70	60	40	20
	SiC	-	20	20	20	20	20
	Al_2O_3	67	-	10	20	40	60
Bulk density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		2.51	1.70	1.77	1.95	2.17	2.45
Apparent porosity / %		16.2	21.9	21.7	18.6	18.7	18.8
Modulus of rupture / MPa		8.0	3.0	4.9	8.6	8.5	9.2
Thermal expansion at 1000°C / %		0.36	0.33	0.39	0.38	0.36	0.33

* Free carbon

2.2 耐食性評価方法 (プロペラ溶損試験)

耐食性の評価には、ノズル内孔で溶鋼流が発生する環境を模擬するために古賀ら²⁾が実施した溶鋼中で耐火物試料を高速回転させる溶鋼攪拌試験法 (プロペラ溶損試験) を用いた。図 1 に溶鋼攪拌試験の模式図を示す。鋼の溶解には、 ZrO_2 -C

2.2 Erosion resistance evaluation (Propeller erosion test)

Erosion resistance was assessed using the molten steel stirring test (propeller erosion test) developed by Koga et al.²⁾, which simulates the flow environment inside a nozzle bore. Figure 1 illustrates the schematic of the test. Steel was melted in a high-

質の坩堝（内径 130 mm，深さ 195 mm）を内装した高周波誘導炉(50 kW, 2.3 ~ 3.1 kHz)を用い，坩堝中に低炭鋼（C: 0.11 %）を約 10 kg 入れ，1 NL/min の Ar 気流中で 1550 ~ 1570 °C に保持するよう加熱溶解した。溶解後，各試料をセットした攪拌用試験片（20 × 20 × 25 mm）を溶鋼湯面直上で 5 min 保持させた後に溶鋼中に浸漬させ，200 rpm の回転数（周速 $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ）で回転させることで試験片表面に強制的な溶鋼流を与えることで各試料の耐食性を評価した。なお，評価の対象となる材質は一般的な材質と異なってカーボン主体の材質設計となっているため短時間の試験とし，5，10，そして 30 min 後の試験片の溶損状況を観察した。試験後サンプルの溶損評価は外観観察により行った。

frequency induction furnace (50 kW, 2.3–3.1 kHz) equipped with a zirconia crucible (inner diameter: 130 mm, depth: 195 mm). Approximately 10 kg of low-carbon steel (C: 0.11 %) was charged and melted under an Ar atmosphere (1 NL/min) at 1550–1570 °C. After melting, the test specimen (20 × 20 × 25 mm) mounted on a stirring shaft was held above the molten steel surface for 5 min for preheating, then immersed and rotated at 200 rpm (peripheral speed: $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) to impose forced molten steel flow on the specimen surface. Since the materials tested were carbon-based and differed from conventional refractories, the test duration was limited to short intervals of 5, 10, and 30 min. Post-test erosion was evaluated by visual inspection.

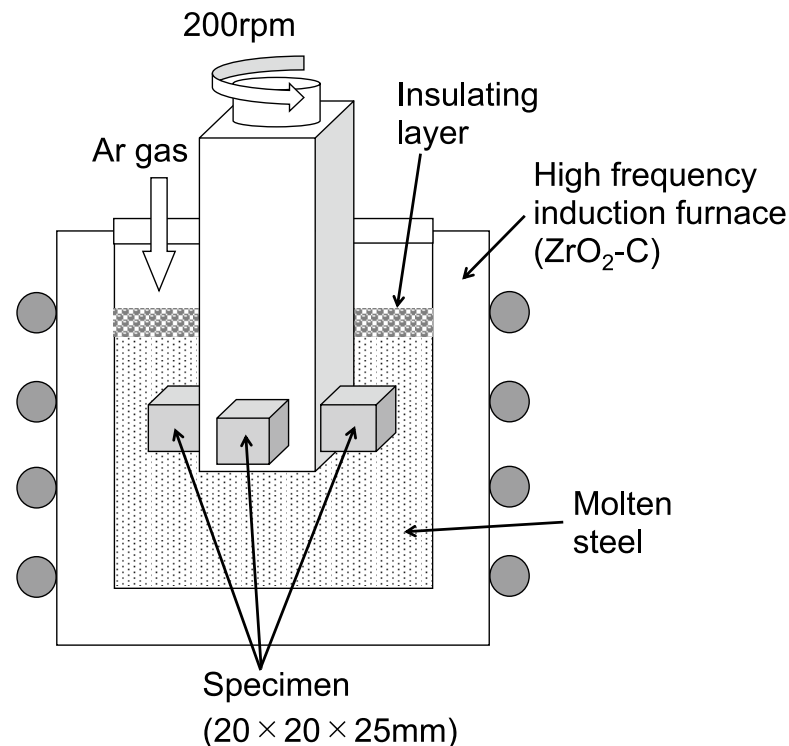


Fig. 1 Schematic illustration of erosion test in molten steel.

2.3 地金付着評価方法（繰り返し溶鋼浸漬試験）

注入管内壁面で起こる地金付着挙動を評価するために，各試験片を溶鋼中に繰り返し浸漬する方法を行った。図 2 に繰り返し溶鋼浸漬試験の模式

2.3 Metal adhesion evaluation (Repeated molten steel immersion test)

To evaluate metal adhesion behavior on the inner bore of the tundish pipe, a repeated molten steel immersion test was conducted. Figure 2 shows

図を示す。鋼の溶解に用いた高周波誘導炉や坩堝、鋼材、鋼材量は前述した 2.2 項と同様の条件とし、1 NL/min の Ar 気流中で加熱溶解した。鋼の溶解温度は 1520 ~ 1530 °C で保持し、各試料を溶鋼湯面直上で所定の予熱温度に加熱した各試験片を溶鋼中に 10 s 浸漬させ、直後に引き上げて空冷するサイクルを最大 3 回繰り返した。なお、予熱温度は 800, 1000, そして 1200 °C の 3 水準とした。試験後は、各試験片への地金付着の有無、および付着物の大きさや形態を目視で評価した。

the schematic of the test. The melting conditions -induction furnace, crucible, steel grade, and steel quantity- were identical to those described in Section 2.2. The molten steel was maintained at 1520–1530 °C. Each specimen was preheated to a specified temperature (800, 1000, or 1200°C) above the molten steel surface, then immersed for 10 sec, withdrawn, and air-cooled. This cycle was repeated up to three times. After testing, the presence, size, and morphology of adhered metal were visually examined.

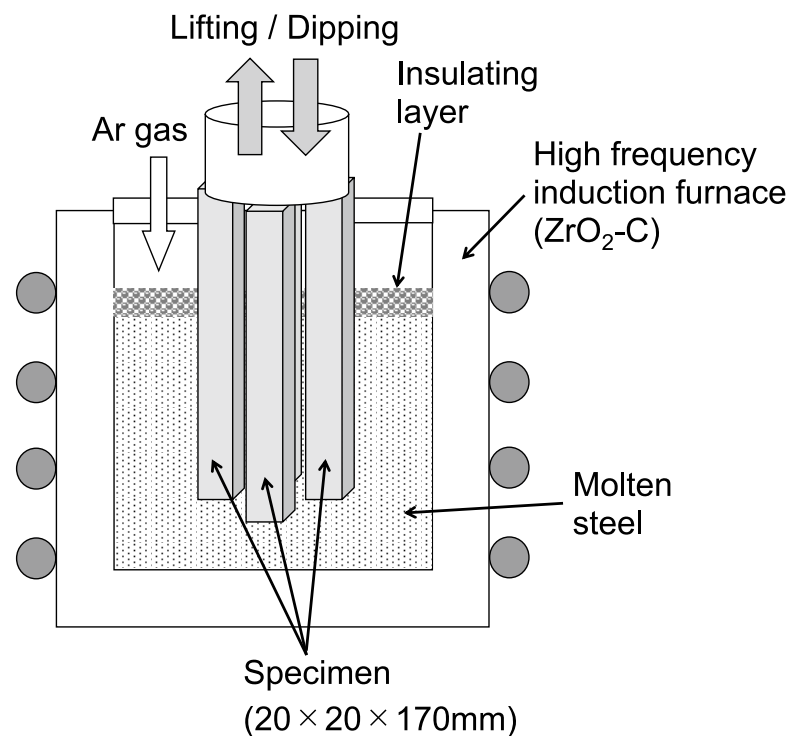


Fig. 2 Schematic illustration of metal adhesion test in molten steel.

2.4 実炉試験

実験室評価で有望であった供試材 A00 と A20 について、製鉄所の連続铸造機にて実炉試験を実施した。内壁面に特定の供試材をライニングした注入管を実機に装着し、通常操業下で使用した。使用後の注入管を回収し、縦方向に切断して内部の地金付着状況や内張り材の溶損分布を詳細に観察した。

2.4 Industrial trial

Promising materials identified in laboratory tests, A00 and A20, were subjected to actual casting trials in a steel plant continuous casting machine. Tundish pipes lined with the selected inner materials were installed and used under normal operating conditions. After use, the tundish pipes were retrieved, cut longitudinally, and examined for metal adhesion and erosion distribution.

2.5 顕微組織観察

各種試験後の試料を樹脂に埋め込み、切断・研磨して断面を作製した。光学顕微鏡を用いて、溶鋼との界面近傍における材質の組織変化、特に黒鉛相の溶損、 Al_2O_3 粒子の残存挙動、低融点相の生成状態などを観察した。

3 結果および考察

3.1 耐食性の評価結果

各供試材の溶鋼攪拌試験を行った後の溶損状態を観察し、耐食性を評価した。図3は溶鋼攪拌試験後サンプルの切断面写真を示しており、この観察結果をもとにして表2に各供試材の溶損状態を記した。溶鋼攪拌試験の結果、供試材の耐食性は Al_2O_3 添加量に大きく依存する傾向となり、A00やA10は試験時間10 min以内で広範囲に亘って著しく溶損した。一方、A20では試験時間10 min以内における溶損状態が大幅に抑制されており、試験片表面から2～5 mm深さの程度が溶鋼に浸食された程度に留まっていた。ただし、試験時間30 minの条件ではA20でも広範囲に亘って溶損した。また、更に Al_2O_3 添加量の多いA40およびA60では試験時間30 minでもほとんど溶損することなく健全な状態で残存しており、高い耐食性を示した。

各供試材の溶鋼攪拌試験後の組織観察は、完全消失したA00を除いたA10～A60の4種類について実施した。図4にA10、図5にA20、そして図6(a)にA40、(b)にA60の各時間における溶鋼攪拌試験後の組織観察結果を示す。なお、観察した供試材の組織において輝度の高い粒子がカーボンであり、その粒子の周りの黒いマトリックス部に Al_2O_3 が存在する組織となっている。まず、試験後A10の組織では稼働面に地金が存在し、カーボン粒子と地金がよく濡れている様子が伺えることから、カーボンが溶鋼中に溶解しながら溶損が進行していることが分かる。また、試験後A20の組織では稼働面の一部に地金が侵入することで溶解している様子が見られるが、A10に比べると

2.5 Microstructural observation

Post-test specimens were embedded in resin, sectioned, and polished to prepare cross-sections. Using optical microscopy, microstructural changes near the molten steel interface were observed, focusing on graphite dissolution, residual Al_2O_3 particles, and formation of low-melting phases.

3. Results and discussion

3.1 Evaluation of corrosion resistance

The erosion state of each test material after the molten steel stirring test was observed to assess erosion resistance. Figure 3 shows cross-sectional photographs of samples after the test, and Table 2 summarizes the erosion conditions based on these observations. The results indicated that erosion resistance strongly depended on the Al_2O_3 addition level. Materials A00 and A10 exhibited severe erosion over a wide area within 10 min of testing. In contrast, A20 showed significantly reduced erosion within 10 min, limited to a depth of approximately 2-5 mm from the surface. However, under the 30 min condition, A20 also experienced extensive erosion. Materials with higher Al_2O_3 contents, A40 and A60, remained almost intact even after 30 min, demonstrating excellent corrosion resistance.

Microstructural observations were conducted for A10 to A60 (excluding A00, which was completely eroded). Figures 4 to 6 show the microstructures of A10, A20, A40, and A60 after the test. In these images, bright particles represent carbon, while the surrounding dark matrix contains Al_2O_3 . For A10, metallic infiltration was observed at the hot surface, and carbon particles appeared well-wetted by steel, indicating progressive dissolution. For A20, slight metallic penetration was observed, but the structure remained relatively intact compared to A10. For A40 and A60, no evidence of wetting was found, and the microstructure was almost completely preserved.

比較的軽微な溶解で組織が保たれていることが分かる。さらに、試験後 A40 および A60 の組織では地金と濡れている様子が全くなく、ほぼ健全な状態で組織が維持されていた。

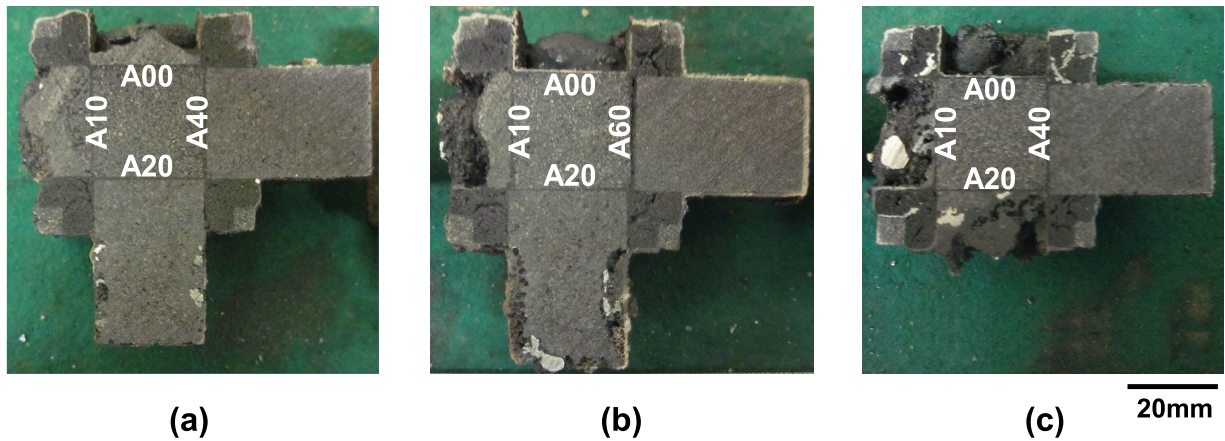


Fig. 3 Variation of cross-section view of specimen after erosion test with time; (a) 5, (b) 10, and (c) 30min, respectively.

Table 2 Evaluation of the erosion test results for each specimen

Sample / Test time / min	A00	A10	A20	A40	A60
5	×	×	△	○	—
10	×	×	△	—	○
30	×	×	×	○	—

○ : No erosion △ : Slight × : Extensive

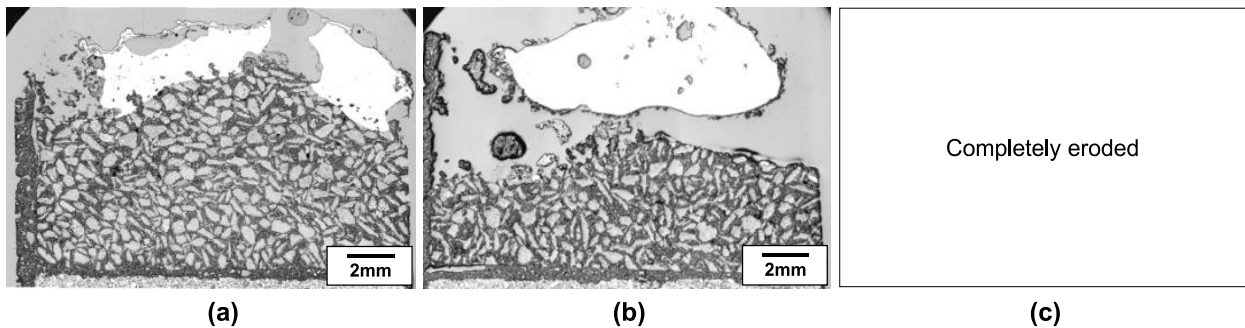


Fig. 4 Evolution of microstructure on the hot surface of sample A10 after erosion test with time; (a) 5, (b) 10, and (c) 30 min, respectively.

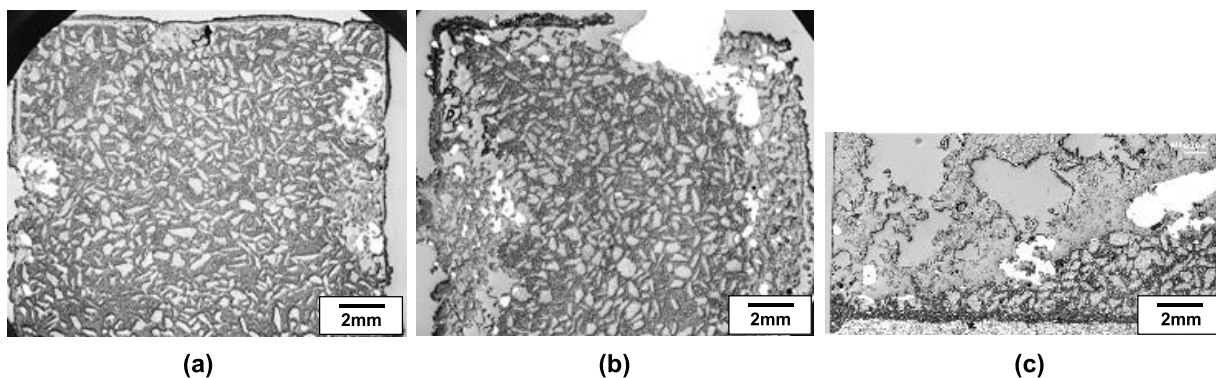


Fig. 5 Evolution of microstructure on the hot surface of sample A20 after erosion test with time; (a) 5, (b) 10, and (c) 30 min, respectively.

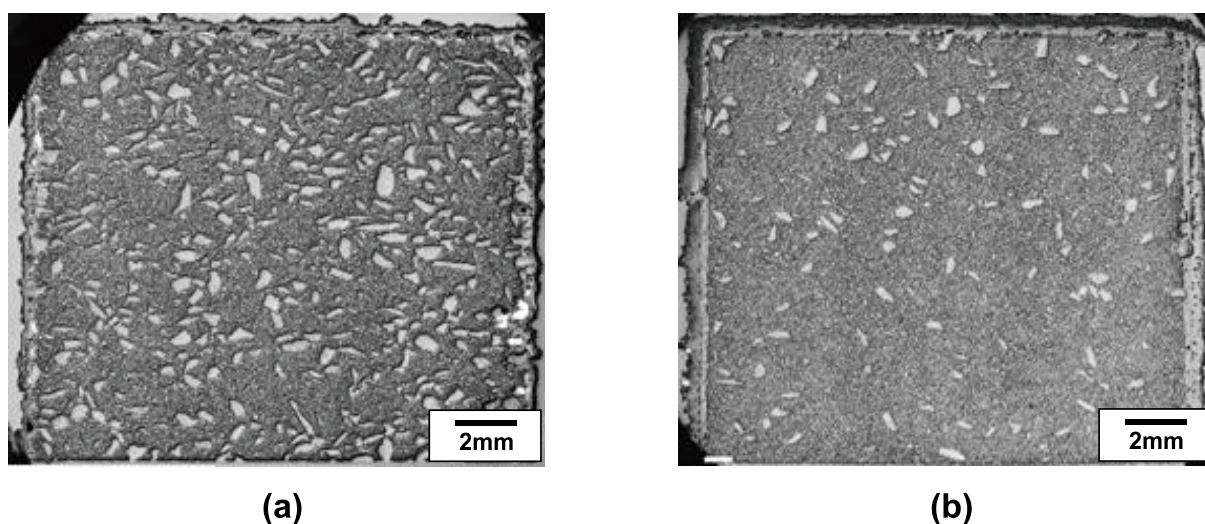


Fig. 6 Microstructure on the hot surface after erosion test; (a) sample A40 for 30 min and (b) sample A60 for 10 min, respectively.

3.2 地金付着特性の評価結果

A60 以外の各供試材について、繰り返し溶鋼浸漬試験を行った後の地金付着状態を観察し、地金付着防止効果の有無を評価した。図 7 は 1000 °C で予熱した直後の各供試材を溶鋼中に 1 回浸漬させた試験後外観写真を示しており、図 8 は同条件で溶鋼中に 3 回繰り返し浸漬させた試験後外観写真を示す。また、これらの観察結果をもとにして表 3 に各供試材の地金付着防止効果を記した。繰り返し溶鋼浸漬試験の結果、比較材である AG は顕著な厚みで激しく地金が付着している様子を確認することができたことから、実際に実炉の注入管内壁面で起こる現象を模擬できた評価であるこ

3.2 Evaluation of metal adhesion behavior

Repeated molten steel immersion tests were performed on all materials except A60 to evaluate metal adhesion suppression. Figure 7 shows the appearance of specimens after one-time immersion at 1000 °C preheating, and Figure 8 shows the appearance after three-time immersions under the same conditions. Table 3 summarizes the metal adhesion suppression effect. The results indicated that the reference AG material exhibited severe metal buildup, confirming that the test effectively simulated actual metal adhesion phenomena in tundish pipes. The base material A00 (Graphite-SiC without Al₂O₃) showed similar adhesion behavior to AG. Increasing Al₂O₃ content reduced adhesion, with A20 showing the most effective suppression. Preheating temperature had a significant influence at ≤ 800 °C, all samples

とが示唆された。これに対し、 Al_2O_3 を含まない Graphite-SiC 系のベース材である A00 は AG とほぼ同等の地金付着傾向を示した。また、 Al_2O_3 添加量がある一定量まで増えるにしたがって地金付着が軽減することが確認され、特に A20 が最も良好な地金付着抑制効果を示した。さらに、予熱温度が 800 °C 以下の条件では、いずれのサンプルも地金付着が発生したのに対し、1000 °C での予熱条件下では A20 や A40 で付着が軽微であったことから、予熱温度は付着挙動に極めて大きな影響を及ぼし、1200 °C 以上に予熱した場合はいずれのサンプルでも付着は観察されなかった。これは、十分な予熱が材料固有の濡れ性を発揮させるための前提条件であることを示していると考えられる。

exhibited adhesion, whereas at 1000 °C, A20 and A40 showed only slight adhesion. At ≥ 1200 °C, no adhesion was observed for any sample, indicating that sufficient preheating is essential for activating the inherent low wettability of the material.

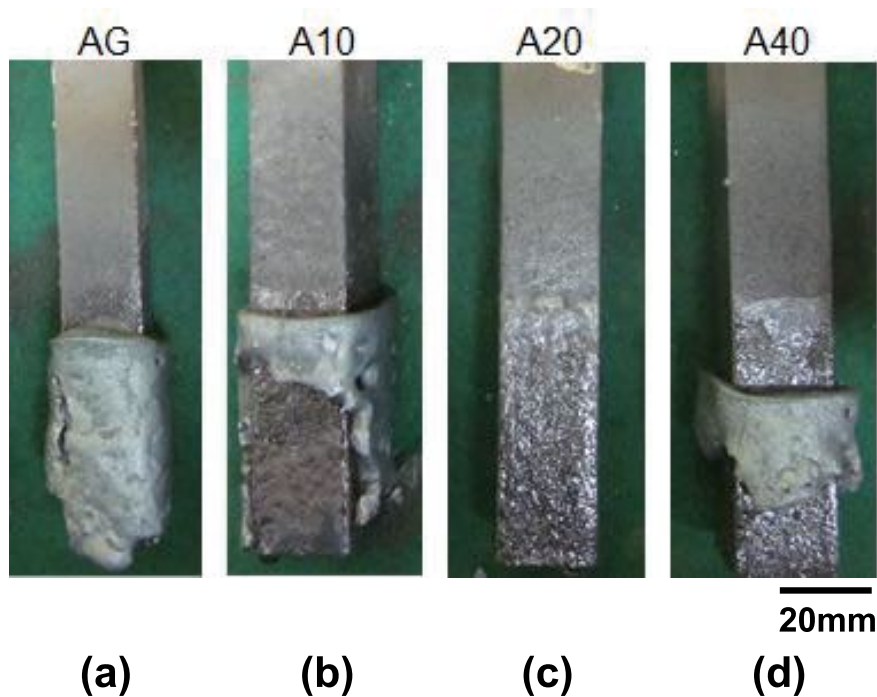


Fig. 7 Comparison of the appearance of selected specimens; (a) AG, (b) A10, (c) A20, and (d) A40, respectively, after the metal adhesion test with one-time immersion in molten steel just after preheating at 1000 °C.

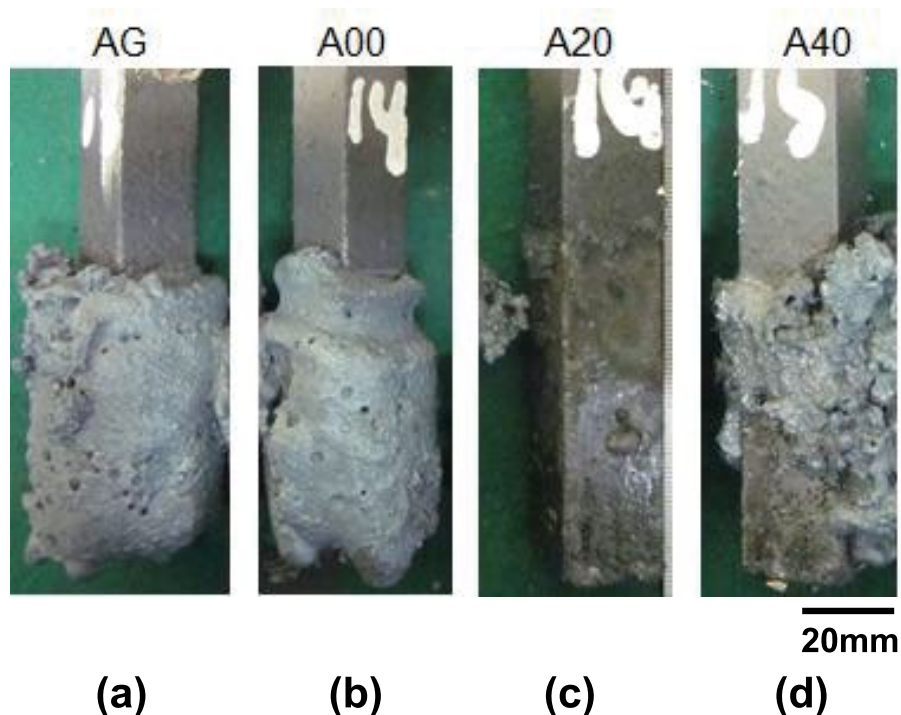


Fig. 8 Comparison of the appearance of selected specimens; (a) AG, (b) A00, (c) A20, and (d) A40, respectively, after the metal adhesion test with three-time immersion in molten steel just after preheating at 1000 °C.

Table 3 Evaluation of metal adhesion test results for each specimen

Preheat temp. / °C \ Sample	No. of cycle	AG	A00	A10	A20	A40
< 800	1	×	×	—	×	×
1000	1	×	—	△	○	△
1000	3	×	×	—	○	△
1200	3	○	○	○	○	○

○ : Non adhesion △ : Moderate × : Heavy

3.3 Al₂O₃ 添加による耐食性向上と地金付着抑制効果の考察

これまで図 3～6 および表 2 に示したように、Graphite-SiC 系耐火物のプロペラ溶損試験における耐食性、そして図 7, 8 および表 3 に示した A60 を除く各 Graphite-SiC 系耐火物の繰り返し溶鋼浸漬試験における地金付着防止効果に及ぼす Al₂O₃ 添加量の影響は、耐火物の溶鋼に対する濡れ性と骨格（スケルトン）形成の観点から説明でき

3.3 Discussion on Al₂O₃ addition effects

As shown in Figs. 3 to 6 and Table 2, the erosion resistance of Graphite-SiC-based refractories in the propeller erosion test, and as shown in Figs. 7, 8 and Table 3 (excluding A60), the anti-metal adherence performance in the repeated molten steel immersion test, are considered to be explainable from the perspectives of wettability to molten steel and skeleton (framework) formation of the refractory structure. In terms of preventing metal adhesion, increasing the Al₂O₃ content up to a certain level

ると考えられる。尚ここで、地金付着抑制に関しては、 Al_2O_3 添加量がある一定値まで増えるほど有効であり、A20 で最大の効果を示した。また、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上に予熱した場合、A60 を除くすべての Graphite-SiC 系耐火物で付着は観察されず、十分な予熱が材料固有の濡れ性を発揮させるための前提条件であることも示された。

A10 と A20 のプロペラ溶損試験後の溶鋼との接触界面近傍の組織を図 9 に示しており、溶鋼に対して Graphite (C) は優先的に溶損するが、 Al_2O_3 相はスケルトンとして残存する状態が確認されている。図 9 で左側に示す A10 では Al_2O_3 量が少なく、形成されるスケルトンが脆弱で崩壊に至りやすい状態だが、右側に示す A20 では強固なスケルトンが形成されており、全体的な構造維持が可能となっているため、マクロな溶損を抑制することが窺える。

耐火物 - 溶鋼界面の付着仕事 (W_a) は、溶鋼の表面張力を γ_L 、耐火物との接触角を θ とすると、以下の (1) 式 (Young-Dupré の式) で表される³⁾。

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos\theta) \quad (1)$$

したがって、付着を抑制するには接触角 θ を大きくし、付着仕事 W_a を小さくすることが有効である。また、溶鋼に対する Al_2O_3 の濡れ性は Graphite (C) に比べて遥かに低い (接触角が大きい) ことで知られており、Graphite 含有耐火物への Al_2O_3 の添加は耐火物と溶鋼接触面における接触角を増大させ、付着仕事を減少させることは十分想定することができる。

Zhao と Sahajwalla⁴⁾ は、 Al_2O_3 を 0 ~ 37.5 mass% の範囲で添加した 6 種の AG 系耐火物の純鉄に対する濡れ性試験において、 $1600\text{ }^\circ\text{C} \times 9\text{ min}$ 保持後の定常状態における接触角測定を行い、上記の (1) 式における接触角 θ と付着仕事 W_a の値を、 Al_2O_3 添加量の関数として表示している。それによると、 Al_2O_3 無添加の場合の付着仕事 $W_a = 2.85\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ が Al_2O_3 最大添加量 37.5 mass% において $1.10\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ まで低下することが示されている。そこ

proved effective, with A20 exhibiting the highest performance. Furthermore, when preheated above $1200\text{ }^\circ\text{C}$, no adhesion was observed in any of the Graphite-SiC-based refractories except A60, indicating that sufficient preheating is a prerequisite for the inherent wettability characteristics of the materials to be expressed.

Figure 9(a) and (b) shows the microstructure near the contact interface with molten steel after the propeller erosion test for (a) A10 and (b) A20. It was confirmed that graphite (C) preferentially erodes in contact with molten steel, while the Al_2O_3 phase remains as a skeleton. In A10 (left side of Fig. 9(a)), the Al_2O_3 content is low, resulting in a fragile skeleton prone to collapse. In contrast, A20 (right side of Fig. 9(b)) forms a robust skeleton, maintaining the overall structure and thereby suppressing macroscopic erosion.

The work of adhesion (W_a) at the refractory-molten steel interface is expressed by the Young-Dupré equation (1), where γ_L is the surface tension of molten steel and θ is the contact angle between the molten steel and the refractory³⁾:

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos\theta) \quad (1)$$

Therefore, increasing the contact angle θ and thereby reducing the adhesion work W_a is effective in suppressing adhesion. It is well known that Al_2O_3 exhibits significantly lower wettability to molten steel (i.e., larger contact angle) compared to graphite (C). Thus, the addition of Al_2O_3 to graphite-containing refractories is expected to increase the contact angle at the refractory-molten steel interface and reduce the adhesion work.

Zhao and Sahajwalla⁴⁾ conducted wettability tests on six types of AG refractories with Al_2O_3 contents ranging from 0 to 37.5 mass%, measuring the contact angle in the steady state after holding at $1600\text{ }^\circ\text{C}$ for 9 min. They presented the values of contact angle θ and adhesion work W_a as functions of Al_2O_3 content based on Equation (1). According to their results, W_a decreased from $2.85\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ (no Al_2O_3) to $1.10\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ at the maximum Al_2O_3 content of 37.5 mass%. By applying interpolation to their data, the estimated adhesion work values for the Graphite-SiC-based refractories used in this study -A10 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C} = 12.5$), A20 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C} = 25$), A40 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C} = 50$), and A60 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C} = 75$)- were

で、彼らの結果に対して内挿法を適用すると、Cの他にSiCを20 mass%含む本研究におけるA10 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}=12.5$), A20 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}=25$), A40 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}=50$), そしてA60 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}=75$) の場合の付着仕事の推定値は、それぞれA10で $2.73 \sim 2.83 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, A20で $1.56 \sim 1.82 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, A40とA60が $0.81 \sim 1.10 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ の間の値となった。つまり、付着仕事はA20で無添加の場合の2/3程度となり、A40以上の Al_2O_3 添加量では1/3程度に低下するものと推定できた。しかしながら、本研究の繰り返し溶鋼浸漬試験における地金付着がA20において最良の結果となったことは、上記の内挿法による結果からは説明できないものであり、SiCを含むマトリックスが影響を及ぼした可能性も否定できない。今回のGraphite-SiC系耐火物への Al_2O_3 添加の結果から、A20は Al_2O_3 による濡れ性低下と、 Al_2O_3 スケルトン形成による構造維持という2つの機構が相乗的に作用することで、優れた耐食性と難地金付着性を両立していると考えられる。逆に、耐食性が高すぎるA40やA60では、溶鉄滴の低融点化による地金付着抑制効果が損なわれる可能性もあり、「適度な溶損」を許容するA20が適正なバランスであったと結論付けた。

approximately 2.73 to $2.83 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ for A10, 1.56 to $1.82 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ for A20, and 0.81 to $1.10 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ for A40 and A60. This suggests that the adhesion work for A20 is about two-thirds of that for the non- Al_2O_3 -added case, and for A40 and above, it drops to about one-third. However, the fact that A20 showed the best anti-adherence performance in the repeated molten steel immersion test cannot be fully explained by the interpolated adhesion work values alone. It is possible that the SiC-containing matrix also contributed to the result. Based on the findings of Al_2O_3 addition to Graphite-SiC-based refractories, it is considered that A20 achieves a synergistic effect of reduced wettability due to Al_2O_3 and structural integrity through skeleton formation, resulting in both excellent corrosion resistance and anti-adherence properties. Conversely, in highly erosion-resistant refractories such as A40 and A60, the suppression of metal adhesion due to low-melting-point iron droplets may be diminished, suggesting that A20, which allows for "moderate erosion," provides the optimal balance.

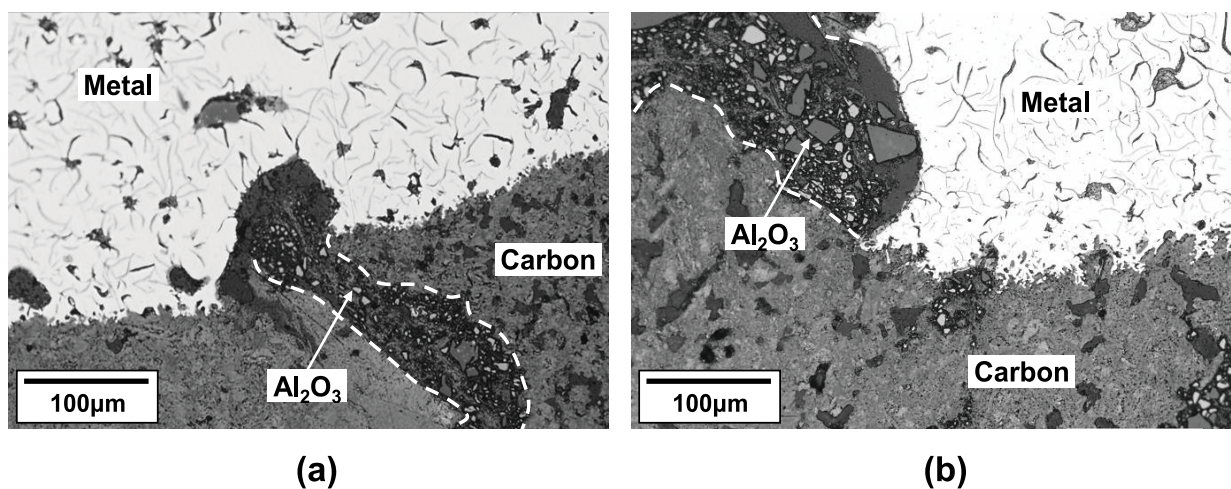


Fig. 9 Comparison of microstructure on the hot surface after erosion test for samples (a) A10 and (b) A20.

3.4 実炉評価

実炉試験では、従来品であるAGと比較して注入管内壁面にA00とA20を配置した試験品を準備し、それらを実炉に供した。図10のグラフは、実炉試験によって得られたそれぞれの地金付着量を指数化したものである。AGでは内壁面に著しい地金付着が見られたが、A00を配置した試験品では比較的軽微な地金付着に収まり、付着量は約3割低減した。しかしながら、内壁面のA00が虫食い状に溶損していることも分かった。一方で、A20を内壁面に配置した試験品では比較的溶損が抑制されたものの、地金付着はA00と同程度に維持されたため、実験室レベルの評価結果とやや乖離が生じた。これは、実際の予熱温度など操業条件の変化においてその効果にバラツキが生じるものと推定しているが、今回の結果から Al_2O_3 を20 mass%添加したA20が耐食性と地金付着抑制の面で比較的バランスの取れた特性を示すことが分かった。

3.4 Industrial trial

Industrial trials compared AG with A00 and A20 as inner lining materials in tundish pipes. Figure 10 shows normalized adhesion amounts. AG exhibited severe adhesion, while A00 reduced adhesion by about 30 %, though it suffered pitting erosion. A20 showed relatively suppressed erosion but similar metal adhesion to A00, deviating from laboratory results. This discrepancy is attributed to operational variations such as preheating temperature. Nevertheless, A20 demonstrated a favorable balance between erosion resistance and metal adhesion suppression under practical conditions.

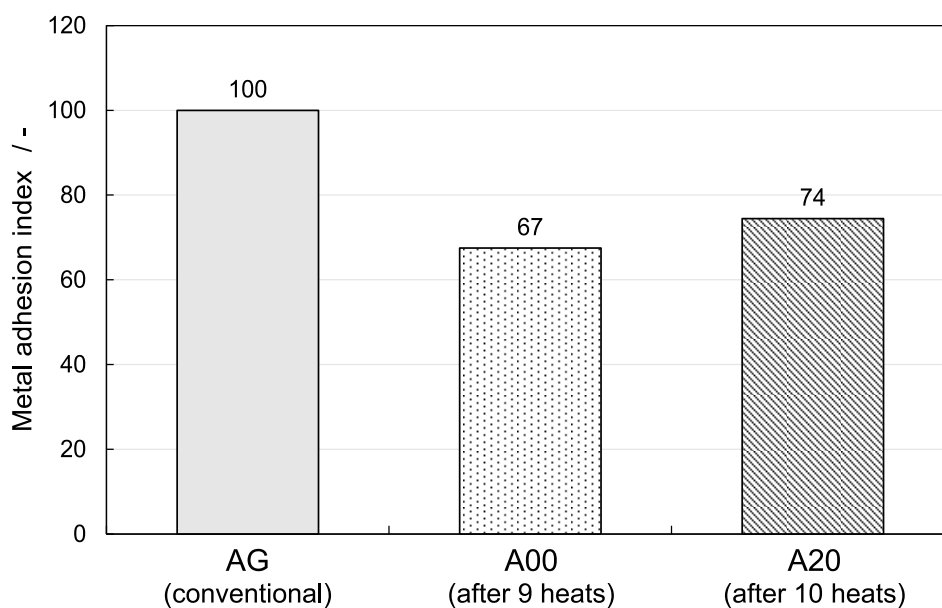


Fig. 10 Metal adhesion index on the inner bore of tundish pipe made of AG, A00 and A20 after actual casting operations.

4 結言

連続鋳造用注入管の内壁面への地金付着抑制と耐食性の両立を目指し、Graphite-SiC系材料をベースとしてマトリックス部に Al_2O_3 を分散させた材料設計を検討し、地金付着と耐食性に及ぼす Al_2O_3 添加の影響を調査した結果、以下の知見を得た。

1. 溶鋼攪拌試験における耐食性は、 Al_2O_3 添加量の増加により一貫して向上し、特に20 mass%以上の添加で過度な溶損を抑制可能であることが分かった。
2. 繰り返し溶鋼浸漬試験において、地金付着はある一定量の Al_2O_3 添加で低減し始め、20 mass%添加で最良の付着抑制効果を示し、1000℃以上の予熱温度でその効果が安定化することも分かった。
3. 溶鋼中への黒鉛の選択的溶出後にマトリックス部の Al_2O_3 粒子が強固なスケルトンとして残存し、構造維持（溶損抑制）と濡れ性低下の相乗効果を発揮することで耐食性と地金付着抑制のバランスを保つためには、10 mass%の Al_2O_3 添加量では不十分であり、20 mass%の添加量が必要であった。
4. 実炉評価において、 Al_2O_3 無添加と20 mass%添加の両方で地金付着が軽減される傾向が見られた。しかし、 Al_2O_3 無添加の場合は最も軽微化したものの耐食性に劣り、20 mass%の Al_2O_3 添加材は比較的耐食性と地金付着抑制効果のバランスが良好であった。
5. 実験室評価結果を実炉試験において安定的に発現するためには予熱温度・抜熱抑制・雰囲気管理などを十分に行ない、予熱条件の相違や操業バラツキの発生を抑えることが重要であると考えられる。

4. Conclusions

To achieve both suppression of metal adhesion on the inner bore of tundish pipes and erosion resistance, a material design based on a Graphite-SiC system with dispersed Al_2O_3 in the matrix was investigated. The effects of Al_2O_3 addition on adhesion and corrosion resistance were evaluated, and the following findings were obtained:

1. Erosion resistance in the molten steel stirring test consistently improved with increasing Al_2O_3 content, and excessive erosion was effectively suppressed at additions of 20 mass% or more.
2. In the repeated molten steel immersion test, metal adhesion began to decrease with Al_2O_3 addition and showed the best suppression effect at 20 mass%. This effect stabilized at preheating temperatures above 1000 °C.
3. After selective dissolution of graphite into molten steel, Al_2O_3 particles remained as a strong skeleton in the matrix, providing structural integrity and reducing wettability. To achieve a balance between erosion resistance and metal adhesion suppression, 10 mass% Al_2O_3 was insufficient, while 20 mass% was necessary.
4. Industrial trials showed that both Al_2O_3 -free and 20 mass% Al_2O_3 -added materials tended to reduce metal adhesion. However, the Al_2O_3 -free material exhibited poor corrosion resistance, whereas the 20 mass% material demonstrated a relatively good balance between erosion resistance and metal adhesion suppression.
5. To ensure stable performance in actual casting trials, it is essential to control preheating temperature, heat loss, and atmosphere, minimizing variations in preheating conditions and operational fluctuations.

文 献

- 1) 長松 隆行, 森脇 宏治, 飯田 正和:品川技報, **61** 4-22 (2018).
- 2) 古賀 沙絵子, 天野 次郎, 森川 勝美, 浅野 敬輔:耐火物, **57** [6] 326-333 (2005).
- 3) 向井 楠宏:高温融体の界面物理学, アグネ 技術センター, p43 (2007).
- 4) Zhao, H. and Sahajwalla, V.: *ISIJ International*, **43** [1] 1-6 (2003).

本報告は、以下の報文に、加筆、再構成して転載したものである。

佐々木昭成, 松本成史, 森川勝美, 江上雅之, 塚口友一: 第13回 鉄鋼用耐火物研究会報告集, 耐火物技術協会 (2025) pp.141-149.

References

1. Nagamatsu, T., Moriwaki, K., and Iida, M.: *Shinagawa Technical Report*, **61**, 4–22 (2018).
2. Koga, S., Amano, J., Morikawa, K., and Asano, K.: *Taikabutsu*, **57** [6] 326–333 (2005).
3. Mukai, K.: *Interfacial Physical Chemistry of High-Temperature Melts (in Japanese)*, AGNE technical center, p43 (2007).
4. Zhao, H. and Sahajwalla, V.: *ISIJ International*, **43** [1] 1–6 (2003).

This report is a reprint of the following report with additions and reconstruction.

Akinari Sasaki, Shigefumi Matsumoto, Katsumi Morikawa, Masayuki Egami and Yuichi Tsukaguchi: *Proceedings of the 13th Symposium on Refractories for Iron and Steel*, Technical Association of Refractories, Japan (2025) pp.141-149.