

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

内管ノンカーボン材による
高耐スポーリング性ロングノズル，
浸漬ノズルの開発

Development of Spalling-resistant Ladle Shroud
and SEN with Carbon-free Inside Liner

中 村 真	林 煒
Makoto NAKAMURA	Wei LIN
小 形 昌 徳	橋 本 真 聡
Masanori OGATA	Masato HASHIMOTO

品川技報

内管ノンカーボン材による高耐スポーリング性ロングノズル, 浸漬ノズルの開発

Development of Spalling-resistant Ladle Shroud and SEN with Carbon-free Inside Liner

中 村 真 ^{*1}	林 煒 ^{*2}
Makoto NAKAMURA	Wei LIN
小 形 昌 徳 ^{*3}	橋 本 真 聡 ^{*4}
Masanori OGATA	Masato HASHIMOTO

Abstract

Ladle shrouds (LS) and SEN are mainly constructed of alumina-graphite (AG) materials, and recently carbon-free (CF) materials are utilized for the inside liner. The CF inside liner has some superior characteristics for casting clean steels however one major challenge is thermal spalling due to high thermal expansion. The CF liner acts as a heat insulator reducing thermal shock due to its low thermal conductivity. Therefore when thermal expansion is reduced to a certain level, the CF liner is expected to improve thermal-spalling resistance of the LS and SEN. Through an investigation on various materials, we have developed the CF materials with relatively low thermal expansion. The effect of thermal expansion and conductivity on the thermal stress of the LS is evaluated by FEM. Conventional CF materials cause large thermal stress compared to LSs without CF liners. However, low thermal-expansion CF materials reduce thermal stress at the neck through a heat-insulation effect, reducing uneven temperature distribution.

1. はじめに

鋼の連続鋳造に使用されるロングノズルや浸漬ノズルは、主に耐スポーリング性に優れたアルミナ・黒鉛質材料から構成されている。最近ではアルミナ閉塞防止^{1),2)}、カーボンピックアップ防止³⁾や溶損防止⁴⁾を目的に、黒鉛を含まないノンカーボン材料もロングノズルや浸漬ノズルの内管材で使用されている。ノンカーボン材料は清浄鋼を鋳造

1. Introduction

Ladle shrouds (LS) and submerged entry nozzles (SEN), used for the continuous casting of molten steel, are mainly made of alumina-graphite (AG) materials due to their high thermal-spalling resistance. Recently, “carbon-free” (CF) materials have also come to be used for the inside liner of the LS and SEN for the

*1 大石橋市品川栄源連鋳耐火材料有限公司 総経理 President, Shinagawa Rongyuan Refractories Co., Ltd.

*2 大石橋市品川栄源連鋳耐火材料有限公司 副総経理 工学博士 Dr. Eng., Deputy General Manager, Shinagawa Rongyuan Refractories Co., Ltd.

*3 技術研究所 第1研究グループ グループマネージャー 理学博士 Dr. Sci., Manager, Shaped Refractories R&D Group, Research Center

*4 技術研究所 第1研究グループ Shaped Refractories R&D Group, Research Center

するうえで優れた特性を有するが、熱膨張率が高いためにノズルの熱スポーリングを防止する上では不利である。一方で、ノンカーボン材料は熱伝導率が低いために、熱衝撃を緩和する断熱層として働く。したがって、もしノンカーボン材料の熱膨張率をある程度に下げることができれば、ロングノズルや浸漬ノズルの耐スポーリング性を改善する可能性がある。

2. 実験方法

2. 1 試料の作製

ノンカーボン材料はロングノズルや浸漬ノズルを製造する標準的な方法で作製した。数種の酸化原料をフェノール樹脂で混練したのち、ゴム杵に詰めて静水圧プレス(CIP)で成形した。成形体は200℃で乾燥したのち、還元雰囲気1000℃で焼成した。このようなノンカーボン材料は樹脂に起因する微量の残炭を含む。しかし、この残炭はノンカーボン材料が溶鋼に接すると容易に消滅するため、実際の casting 中にはカーボンを含まない。

供試したノンカーボン材料の化学組成と物性を Table 1 に示す。CF-1 はスピネルのみから構成され、アルミキルド鋼の閉塞対策や高酸素鋼の内管溶損対策に使用されている材料である⁴⁾。材料 CF-2 から CF-6 は SiO₂ 量の異なる Al₂O₃-SiO₂ 質材料である。この種のノンカーボン材料はアルミキルド鋼でのノズル閉塞対策に有効であるが、材料中の SiO₂ 量が多いと溶鋼中の [Mn] によって溶

purpose of alumina-clogging prevention^{1),2)}, carbon pick-up prevention³⁾, and corrosion prevention⁴⁾. Although CF materials have these superior properties, they are disadvantageous for preventing thermal spalling because of high thermal expansion. On the other hand, the CF liner acts as a heat insulation layer reducing thermal shock due to low thermal conductivity. Hence it may improve spalling resistance of the LS and SEN if thermal expansion is reduced to a certain level.

2. Experimental Procedure

2. 1 Preparation of materials

The CF materials were prepared by a standard method for producing LS or SEN. Several raw materials were mixed with phenol resin binder, and then formed in a rubber mold with CIP. The green body was cured at 200℃, and then heated at 1000℃ in a reducing atmosphere. The CF materials contain traces of residual carbon derived from phenol resin. However, the residual carbon easily disappears when the CF liner is exposed to molten steel; hence the CF materials are practically “carbon-free” during casting.

The chemical compositions and physical properties of the CF materials are summarized in Table 1. CF-1 consists only of spinel, and is used for the SEN inside liner to reduce alumina clogging for Al-killed steels or to reduce inner-bore corrosion for high-oxygen steels⁴⁾. Materials from CF-2 to CF-6 are Al₂O₃-SiO₂ materials with different SiO₂ contents. This type of CF material is effective in preventing SEN clogging in Al-killed steels, but in some cases the materials may be corroded by the [Mn] in molten steels⁵⁾. Some materials were made using light-weight raw materials to reduce both bulk density and

Table 1 Properties of carbon-free materials

Material (CF)	1	2	3	4	5	6
Chemical composition /mass%						
SiO ₂	—	33	3	56	33	22
Al ₂ O ₃	73	50	97	41	60	45
MgO	27	—	—	—	—	—
ZrO ₂	—	13	—	—	—	30
Apparent porosity/%	17.0	22.0	24.0	20.0	24.0	22.0
Bulk specific gravity	2.78	2.23	2.85	2.10	2.25	2.55

損する場合がある⁵⁾。いくつかの材料は高密度と熱伝導率を下げるために軽量骨材を使用した。

2. 2 実験方法

熱膨張率はレーザー測定による非接触式法 (JIS R2207-1) を用いてN₂ガス雰囲気中で測定した。熱伝導率は熱線法 (JIS R2251) で測定した。溶鋼中の [Mn] との反応は、高周波誘導炉を用いてAr 雰囲気、1560℃で溶融した高Mn鋼に試料(25×25×150mm)を30分浸漬する方法で調査した。

3. 実験結果

ノンカーボン材の熱膨張率をFig. 1に示す。スピネル質(CF-1)が最も高い熱膨張率を示す。SiO₂を20mass%以上含有するAl₂O₃-SiO₂質材料は比較的熱膨張率が低いが、高温で膨張率の急激な増加が認められる場合があった (CF-5, 6)。ロングノズルや浸漬ノズルの標準的なアルミナ・黒鉛質材料は1500℃で0.5-0.7%の熱膨張率をもつので、ノンカーボン材料のほとんどはアルミナ・黒鉛質材料よりも熱膨張率が高い。

熱伝導率の測定結果をFig. 2に示す。全てのノ

thermal conductivity.

2. 2 Experimental method

Thermal expansion was measured in nitrogen atmosphere by the non-contact laser sensor method (JIS R2207-1). Thermal conductivity is determined by the hot wire method (JIS R2251). Reactivity to [Mn] in molten steel is examined by dipping samples (size of 25×25×150mm) into molten high-manganese steel at 1560℃, 30 minutes, in an Ar atmosphere by using a high-frequency induction furnace.

3. Experimental Results

Fig. 1 shows the thermal expansion of the CF materials. The materials with more than 20 mass% SiO₂ tend to show low thermal expansion, but there are cases where a rapid increase in expansion is seen at high temperature (CF-5, 6). Standard AG materials used for the LS and SEN have 0.5-0.7% thermal expansion at 1500℃, most of the CF materials have higher thermal expansions than these AG materials.

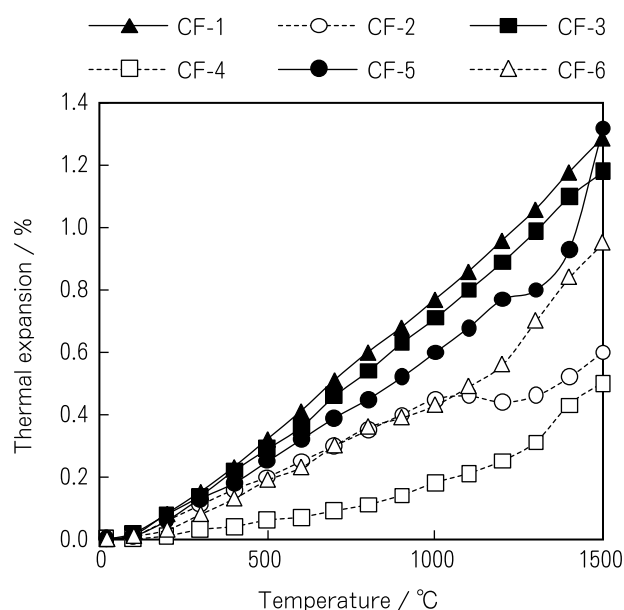


Fig. 1 Thermal expansion of CF materials.

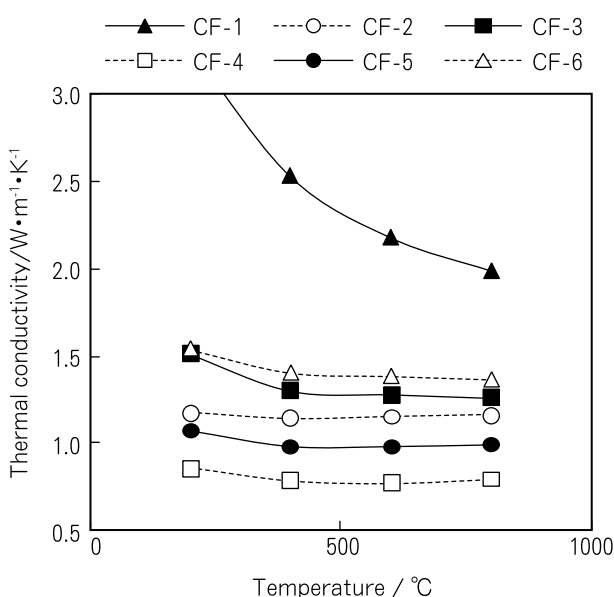


Fig. 2 Thermal conductivity of CF materials.

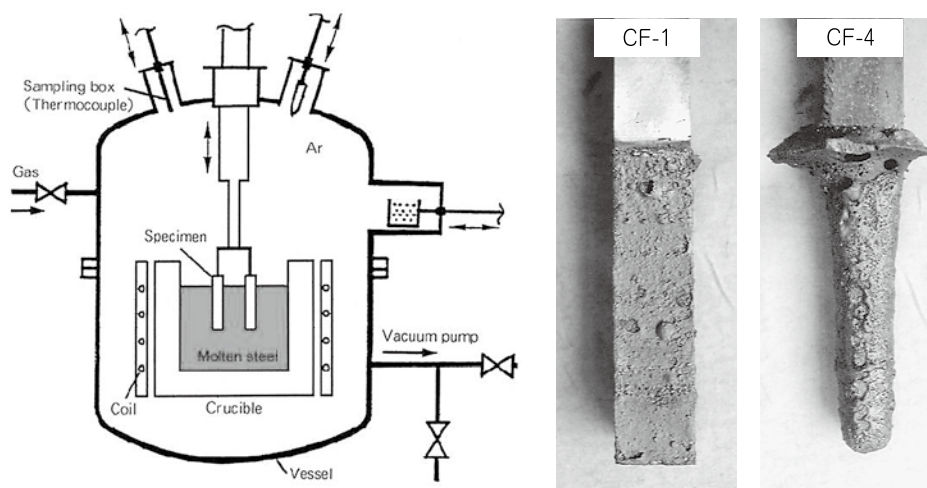


Fig. 3 Reaction test with molten high Mn steel.

ンカーボン材料がアルミナ・黒鉛質材料(12-25 W/m·K)よりも著しく低い熱伝導率を示した。ノンカーボン材料の中ではスピネル質(CF-1)が最も高い熱伝導率を示す。Al₂O₃-SiO₂質材料では嵩密度が低い材料(CF-2, 4, 5)ほど熱伝導率が低い。

耐熱衝撃性の点では熱膨張率と熱伝導率が最も低いCF-4が内管材に最も適しているように見える。しかしCF-4は鋼中 [Mn] に対する耐食性に劣る。Fig. 3に高Mn鋼に浸漬したCF-1とCF-4の外観を示す。CF-1は試料の原形を保っているのに対し、CF-4は [Mn] によって溶損されて浸漬部全体がやせ細っている。CF-4は浸漬ノズルではアルミキルド鋼用に限定することで、閉塞防止用に有効である。ロングノズルの場合は、通常、湯当り部の損傷対策として内管材にある程度の耐溶損性が要求されるため、CF-4は適さない。したがってロングノズル、特に無予熱使用されるロングノズルの内管材としてCF-2を標準材質に選んだ。

4. 有限要素法による計算

内管材の熱膨張率と熱伝導率が無予熱使用のロングノズルに及ぼす影響を有限要素法で評価し

Fig.2 shows the thermal conductivity of the CF materials. All the CF materials have much lower thermal conductivity than the AG materials (12-25W/m·K). Spinel material (CF-1) has the highest thermal conductivity. The Al₂O₃-SiO₂ materials with lower bulk density (CF-2, 4, 5) have lower thermal conductivity.

In view of thermal spalling resistance, CF-4 seems to be the most suitable material for the inside liner because of the lowest thermal-expansion and the lowest thermal conductivity. CF-4 is, however, inferior in corrosion resistance against [Mn] in molten steel. Fig. 3 shows the appearance of CF-1 and CF-4 after being immersed into molten high-[Mn] steel. While the CF-1 retains its shape without corrosion, immersed portion of the CF-4 is corroded by [Mn] in molten steel. CF-4 is effective in preventing SEN clogging of Al-killed steels⁴⁾. In the case of LS, the inside liner is required to be corrosion resistant to some extent for preventing local wear at a molten-steel impact area. Therefore we selected CF-2 as the standard inside liner material for the LS, particularly for

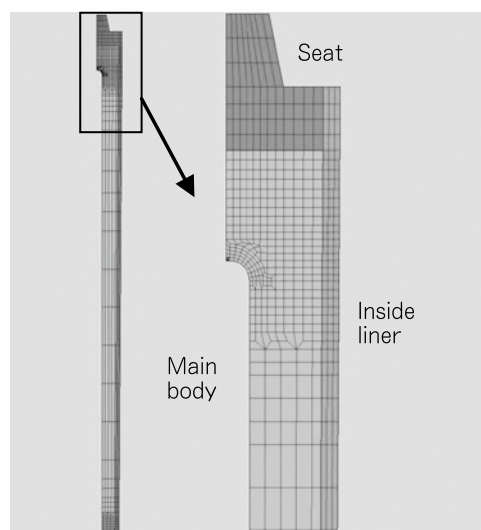


Fig. 4 Finite element modeling for ladle shroud.

た。計算モデルをFig. 4に示す。嵌合部、内管材（厚み 5 mm）、本体材の 3 部分から構成され、内管材のみを様々な材料に変えて発生する応力を調べた。熱的条件は、ロングノズルの内管全体が予熱無しに瞬時に溶鋼温度(1570℃)に曝されると仮定し、外気は300℃と設定した。

計算に用いたアルミナ・黒鉛質材料の品質を Table 2 に示す。4 種の Al_2O_3 - SiO_2 -C 材料 (AG-1, 2, 3, 4) において、熱伝導率はカーボン量の増加とともに増大するが、熱膨張率はカーボン量だけでなく SiO_2 量に大きく影響される。AG-2 は高い強度と耐酸化性を特徴とする材質である。シリカレスの Al_2O_3 -C 材料 (AG-5) は熱伝導率と熱膨張率が高い。計算に使用する他の特性については、弾性率は 1000℃ での 3 点曲げ試験で求め、比熱は化学組成から推定し、ポアソン比は一定と仮定した。

Table 3 に計算に用いた材料の組み合わせを示す。Case 1 はノンカーボン材が無い場合に相当する。Case 4-7 は現実的な材料の組み合わせではないが、内管材の熱膨張率と熱伝導率の影響を調べるために計算した。

計算結果の一部を Fig. 5 に示す。大きな引張応

Table 2 Properties of alumina-graphite (AG) materials

Material (AG)	1	2	3	4	5
Chemical composition /mass%					
SiO_2	5	20	25	23	—
Al_2O_3	85	55	50	47	66
C	10	15	25	30	30
Additives	—	10	—	—	4
Apparent porosity/%	19.0	12.5	15.0	14.5	16.0
Bulk specific gravity	2.82	2.55	2.35	2.31	2.58
Thermal expansion ^{*1}	1.14	0.57	0.55	0.62	0.89
Thermal conductivity ^{*2}	7.2	12.3	12.7	16.0	16.4

*1 : % at 1500℃, *2 : $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at 800℃

LSs used in a non-preheating mode.

4. Finite Element Modeling

The effect of the thermal expansion and conductivity of the inside liner materials on LSs used in a non-preheating mode was evaluated by finite element modeling. Calculation model is shown in Fig. 4. The model consists of three parts; seat, inside liner ($t=5\text{mm}$), and main body. We calculated the thermal stress for various kinds of inside-liner materials. It was assumed that the entire inside of the LS is immediately subject to a molten steel temperature of 1570℃ without preheating, with an outer atmosphere equal to 300℃.

Table 2 shows the properties of the AG materials used in the calculation. The thermal conductivities of four kinds of the Al_2O_3 - SiO_2 -C materials increase with the increase in carbon content (AG-1, 2, 3, 4). Their thermal expansions are largely affected by not only carbon content but also SiO_2 content. AG-2 is a material which has high strength and high oxidation resistance. SiO_2 -free Al_2O_3 -C material (AG-5) has higher thermal conductivity and higher

力が発生したのは嵌合部外周、首部、下端であり、この3ヶ所は形状または肉厚の変化位置に相当する。このうち嵌合部外周で発生する実際の熱応力はこの計算結果よりも小さいと推定される。それは、計算条件と違って実際の鋳造では、下部ノズルから注入された溶鋼がロングノズル内管に衝突

thermal expansion due to the lack of fused silica. As for other material properties required for the calculation, the modulus of elasticity was determined by 3-point bending test at 1000°C. The specific heat was estimated by chemical composition, and the Poisson ratio is assumed at a constant value.

Table 3 summarizes the material combinations for the calculation. Case 1 corresponds to the LS without a carbon-free inside liner. Cases 4-7 are not practical combinations, but they were calculated to examine the effect of thermal expansion and thermal conductivity.

Some examples of the calculation results are shown in Fig. 5. Large tensional stress occurs

Table 3 Material combinations for calculation

	Seat	Inside liner	Main body
Case 1	AG-2	AG-4	AG-4
Case 2	AG-2	CF-1	AG-4
Case 3	AG-2	CF-2	AG-4
Case 4	AG-2	AG-1	AG-4
Case 5	AG-2	AG-2	AG-4
Case 6	AG-2	AG-3	AG-4
Case 7	AG-2	AG-5	AG-4

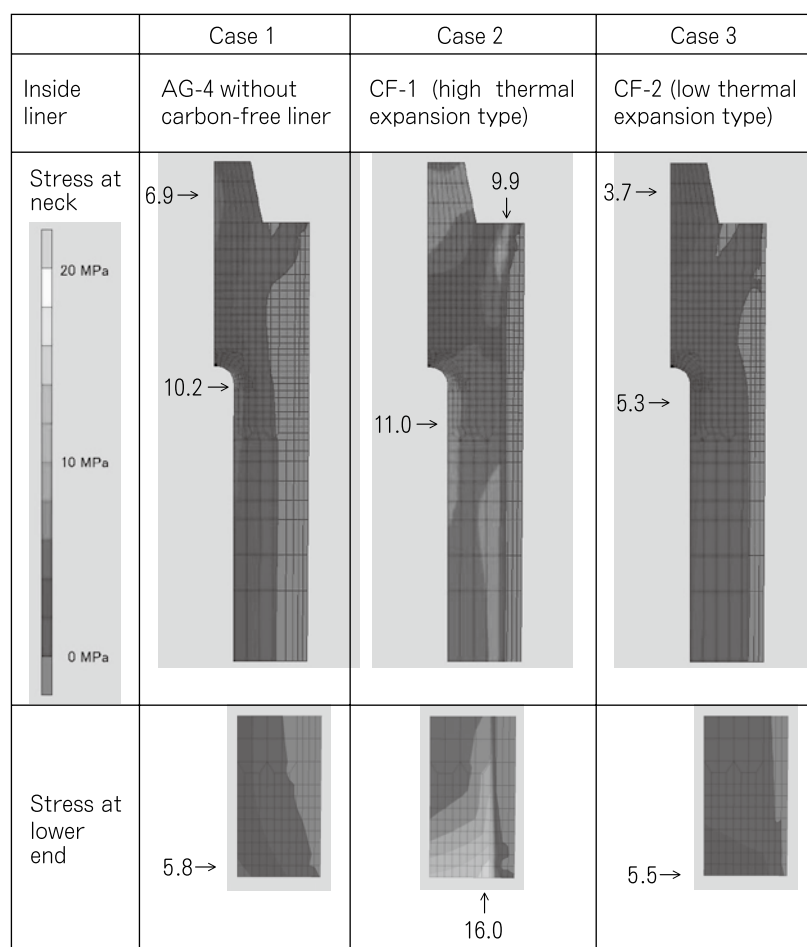


Fig. 5 Example of thermal stress calculation.

する位置は嵌合部より下にあるためである。経験的に、熱衝撃による無予熱ロングノズルの典型的な割れ方は首部の水平亀裂と下端での縦亀裂であり、それぞれ計算された応力発生位置に対応している。

ノンカーボン材が無いCase 1に比べて、熱膨張率の低いノンカーボン材CF-2を使用すると熱応力は低下した (Case 3)。特に首部の熱応力はCase 1の約半分に低下した。一方、熱膨張率の高いノンカーボン材CF-1を用いた場合、ロングノズル下端で内管材と本体材との間に大きな熱応力が発生した (Case 2)。

ロングノズルの下端に発生する熱応力と内管材の熱膨張率との関係をFig. 6に示す。熱応力は材料中の黒鉛の有無 (すなわち熱伝導率の大きな違い) に関わりなく熱膨張率と非常に良い相関を示した。

一方、首部に発生する熱応力の場合は、ノンカーボン材料とアルミナ・黒鉛材料とで異なる相関が得られた (Fig. 7)。同じ熱膨張率で比較した場合、内管にノンカーボン材を使用するとアルミ

ナ outside of the seat, neck part, and lower end. These three stress areas correspond to changing shape or thickness. Among them, the actual thermal stress at the seat area is expected to be smaller than this calculation. This is because, in the case of actual casting, molten steel poured from the lower nozzle collides with the LS inner bore below the seat level. Empirically, typical cracking of the LS from thermal shock is horizontal cracking at the neck and vertical cracking at the lower end, both of which correspond to the calculated stress area.

Compared with Case 1 (without carbon-free liner), introduction of low thermal-expansion carbon-free CF-2 reduced thermal stress (Case 3). In particular, thermal stress at the neck was reduced to nearly half of Case 1. When high thermal expansion carbon-free material CF-1 is employed, large stress appears at the boundary between the inside liner and main body (Case 2).

Fig. 6 shows the relationship between thermal stress at the lower end and thermal expansion

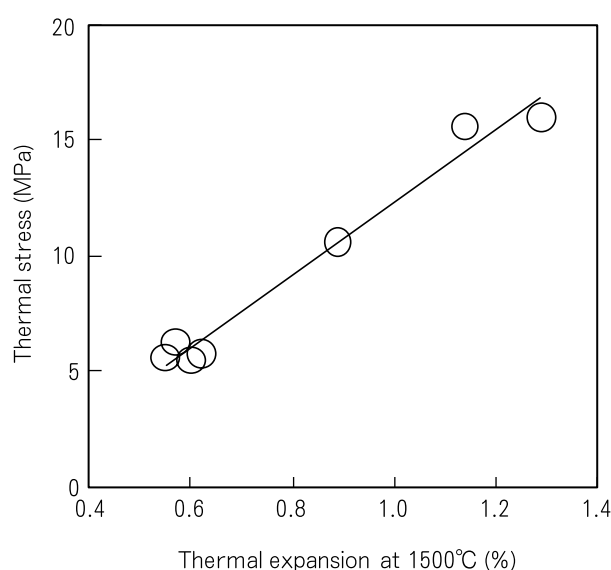


Fig. 6 Relationship between thermal expansion of inside liner and thermal stress at lower end.

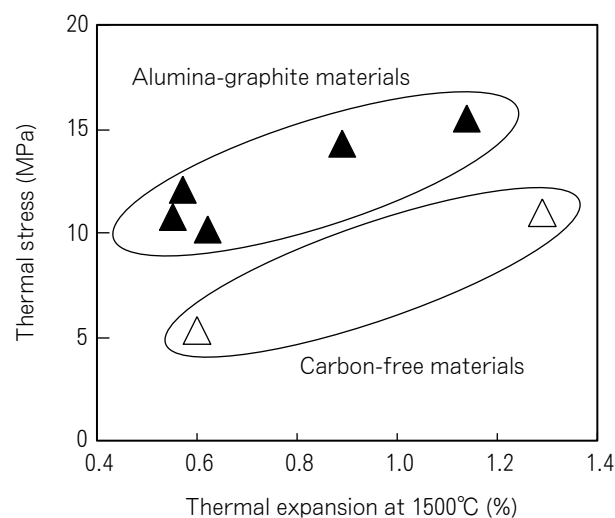


Fig. 7 Relationship between thermal expansion of inside liner and thermal stress occurring at neck.

ナ・黒鉛質材料の場合よりも首部の熱応力が減少する。このことはノンカーボン材の低い熱伝導率が首部の熱衝撃を緩和するのに効果があることを示している。

5. 考察

ロングノズルのような円筒形の構造体が内部から加熱された場合、内管側の熱膨張によって外表面には引張応力が発生する。この引張応力は円筒形がラッパ状に変形することでその下端で最大となる。したがって、下端の熱応力が内管材の熱膨張率に大きく依存することは理解しやすい。

首部の熱応力の場合、ここで大きな熱応力が発生する理由はノズルの厚みが変わり、熱伝達が不均一となるためと考えられる。Fig. 8に首部の熱応力が増加した時の温度分布を示す。Case 1 (内

of the inside liner materials. The stress shows a good positive correlation with the thermal expansion regardless of the presence or absence of graphite (i.e. large difference in thermal conductivity) of the materials.

The thermal stress at the neck reveals a different trend between the carbon-free materials and AG materials (Fig. 7). Compared at the same thermal expansion, CF materials cause lower thermal stress than AG materials at the neck. This suggests that the low thermal conductivity of the CF inside liner contributes to reducing thermal shock at the neck area.

5. Discussion

When a cylindrical body like that of a LS is heated from the inside, tensional stress occurs

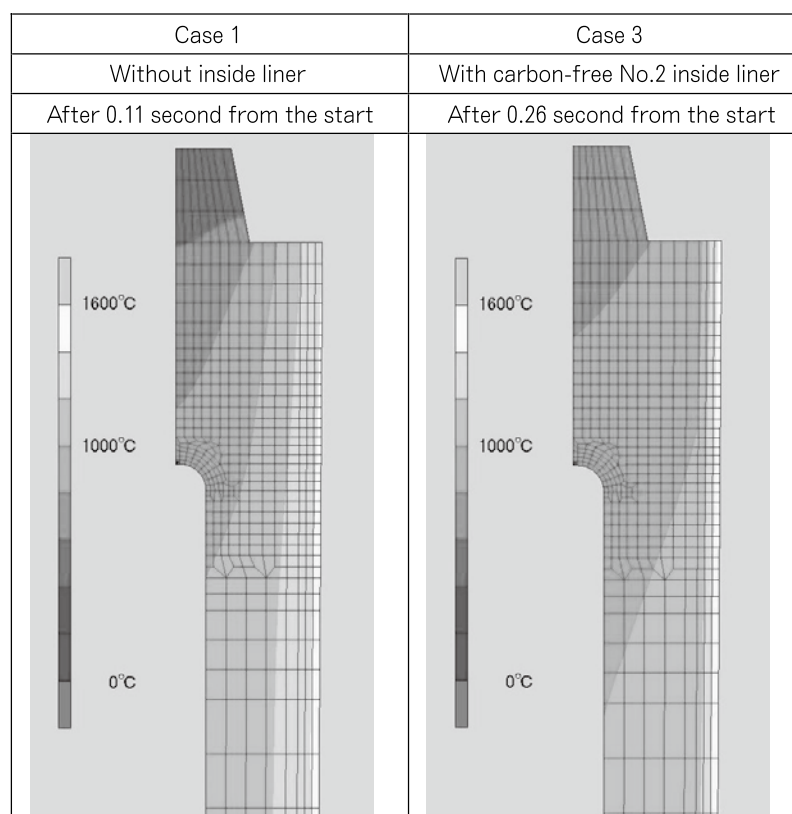


Fig. 8 Thermal distribution when thermal stress at the neck area reach maximum.

管ノンカーボン材無し)に比べて、Case 3 (ノンカーボン材CF-2使用)では内管材の内部の温度勾配が急で、本体材内の温度勾配は緩やかである。このことはノンカーボン材が断熱層の役目を果たし、首部における casting 開始直後の不均一な温度分布を緩和することを示唆している。またFig. 8の温度分布から、断熱性内管材(ノンカーボン内管材)では内管部と本体部との温度差が大きいため、内管材の熱膨張率が高い場合は本体部との熱膨張差が増大し、境界部で大きな熱応力が発生すること (Case 2) が理解される。したがって、内管ノンカーボン材料を無予熱用ノズルで使用する場合、熱膨張率の低い材料を使うことが非常に重要である。

6. 耐スポーリング性連铸用ノズル

断熱性・低膨張ノンカーボン材を内管に配置したロングノズル、浸漬ノズルは品川榮源で実用化されている (Fig. 9)。実機の使用結果からも熱スポーリングによるトラブルを防止する効果が確認され、各所で安定して使用されている。

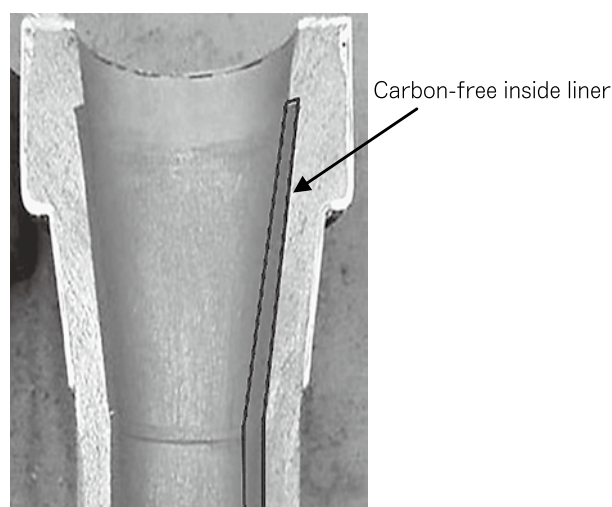


Fig. 9 Ladle shroud with carbon-free inside liner.

on the outside due to thermal expansion on the inside. This stress peaks at the cylindrical end due to the deformation in the shape of a flared horn. Hence it is easy to understand that thermal stress at the lower end depends largely on the thermal expansion of the inside liner.

In the case of thermal stress at the neck, the reason why thermal stress increases there is probably due to the change in wall thickness, which causes uneven heat transfer. Fig. 8 shows the temperature distribution of a LS when the stress at the neck area increases. Compared with Case 1 (without CF inside liner), Case 3 (with CF-2 inside liner) shows steep thermal gradient within the inside liner and gradual thermal gradient within the main body. This suggests that the CF inside liner plays the role of a heat-insulation layer to reduce uneven temperature distribution around the neck just after the start of casting. Fig. 8 also suggests that the high temperature condition of the heat-insulating inside-liner could cause large thermal-expansion gap between the inside liner and the main body when the inside liner has high thermal expansion (Case 2). Therefore the CF inside liner should have low thermal expansion when the nozzle is used without preheating.

6. Spalling-resistant Ladle Shroud and SEN

LS and SEN with a heat-insulating and low thermal-expansion type of carbon-free inside liner have been put into practical use in Shinagawa Rongyuan Refractories (Fig. 9). These products are widely used by many customers, and their high spalling-resistance has been confirmed by practical results.

7. Summary

The carbon-free inside-liner performs as a

7. まとめ

ノンカーボン内管材は熱伝導率が低いため熱衝撃を緩和する断熱層として働く。そのため熱膨張率の低いノンカーボン材料はロングノズルや浸漬ノズルの耐スポーリング性、特に首部の耐スポーリング性を効果的に改善する。

heat insulation layer to reduce thermal shock due to its low thermal conductivity. Hence the low thermal expansion type of carbon-free materials effectively improves spalling resistance of the ladle shroud and SEN particularly at the neck area.

References

- 1) S. Tamura, T. Matsui, T. Ikemoto and K. Sawano : XXXIXth International Colloquium on Refractories, 118 (1996)
- 2) H. Kondo, N. Aramaki, O. Nomura, E. Iida, M. Takai and T. Horiuchi : Shinagawa Technical Report, **40**, 29 (1997).
- 3) Y. Wakao, M. Andou, S. Takahashi and Y. Okumura : XXXIXth International Colloquium on Refractories, 122 (1996)
- 4) O. Nomura, S. Uchida, W. Lin and T. Izaiku : Shinagawa Technical Report, **44**, 47 (2001).
- 5) R. Suzuki, W. Lin and M. Ogata: Taikabutsu, **62** [1] 20 (2010).