

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

浸漬ノズルZrO₂-C材の溶損速度に及ぼす
モールドパウダー特性の影響

Effect of Mold Powder Properties on
Corrosion Rate of SEN ZrO₂-C Material

今 岡 卓 也
Takuya IMAOKA

岩 本 行 正
Yukimasa IWAMOTO

品川技報

浸漬ノズル $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材の溶損速度に及ぼす モールドパウダー特性の影響

Effect of Mold Powder Properties on Corrosion Rate of SEN $\text{ZrO}_2\text{-C}$ Material

今 岡 卓 也^{*1}
Takuya IMAOKA

岩 本 行 正^{*2}
Yukimasa IWAMOTO

Abstract

Durability of submerged entry nozzles (SEN) used in the continuous casting process of molten steel is generally limited by the corrosion of the $\text{ZrO}_2\text{-C}$ (ZG) materials used in the powder line. The effects of mold powder compositions on the dissolution rates and destabilization phenomena of ZrO_2 grains were investigated. The addition of alkali metal oxides and alkaline-earth oxides to the base mold powder accelerated the dissolution rate of ZrO_2 grains, but it did not affect the destabilization phenomenon. Reduction of SiO_2 and F suppressed the destabilization of ZrO_2 grains, which reduced the corrosion rates observed in actual usage.

1. 緒言

鋼の連続 casting で使用される浸漬ノズルの寿命は、主にパウダーライン部の溶損とアルミナ介在物によるノズルの閉塞に制約される。耐火物の中でパウダースラグに対する耐食性に優れる材料が $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材であり、浸漬ノズルのパウダーライン部は通常 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材料で補強されている。しかしこの $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材料も、以下の①と②の繰り返しによりパウダースラグと溶鋼との界面付近で溶損が進行する¹⁾。

- ①溶鋼に接触した $\text{ZrO}_2\text{-C}$ の黒鉛は溶鋼に濡れやすいため溶鋼に溶解消失し、 ZrO_2 骨材粒子が表面に露出する。
- ②表面に露出した ZrO_2 骨材はパウダースラグと濡れやすいためスラグに溶解消失し、今度は黒鉛が溶鋼に露出する。

溶鋼への黒鉛の溶解速度に比べてスラグへの ZrO_2 の溶解速度は非常に遅いため、一般に $\text{ZrO}_2\text{-C}$

1. Introduction

Submerged entry nozzles (SEN) are widely used for the continuous casting of molten steel. In general, the durability of the SEN is limited by the corrosion of the powder line (slag line) and/or the alumina clogging in the SEN. The powder line of the SEN is usually reinforced by using $\text{ZrO}_2\text{-C}$ materials which have high corrosion resistance against the mold powder slag. Although ZrO_2 has higher corrosion resistance than other raw materials, the powder line of the SEN typically shows local corrosions around the interface between the powder slag and molten steel. This can be explained by the repetition of the following processes¹⁾:

- ①Graphite particles in the $\text{ZrO}_2\text{-C}$ material in the powder line dissolve into the molten steel because molten steel and graphite wet well, and then, ZrO_2 grains are exposed on the surface.
- ②Exposed ZrO_2 grains on the surface dissolve

*¹ 技術研究所 主事 Research Center

*² 技術研究所 課長 Team Manager, Research Center

材の溶損速度はその ZrO_2 含有量が増加するほど抑制される。しかしC含有量が減少すると熱伝導率が低下し、耐熱衝撃性が悪化する。そのため ZrO_2 -C材の組成は ZrO_2 が65～85mass%、Cが10～20mass%が一般的であり、溶損速度をより一層抑えるためにはモールドパウダーの溶損性を低下させることが効果的である。

モールドパウダーは通常、 SiO_2 、 CaO を主成分とし、その他必要に応じて Al_2O_3 、 MgO 、 Na_2O 、 Li_2O 、F等が添加されている。モールドパウダーの特性において、 ZrO_2 -C材の溶損を抑えるためには高粘度特性が良いとされており^{2),3)}、化学組成としては高 CaO/SiO_2 、低F組成が良いとされている^{2),3)}。

SENの ZrO_2 -C部に使用される ZrO_2 は、 ZrO_2 に CaO を固溶させた CaO 部分安定化 ZrO_2 (以下C-PSZ)と呼ばれている。未安定化 ZrO_2 は相転移に伴う体積変化が大きく、常温では単斜晶系 ZrO_2 (以下m- ZrO_2)であるが、加熱すると1170℃付近で正方晶系 ZrO_2 に相転移し、その際急激に収縮する。この相転移による体積変化を軽減するため、 ZrO_2 結晶に少量の CaO を固溶させることで常温でも立方晶系 ZrO_2 (以下c- ZrO_2)を安定としたC-PSZが広く使用されている。このC-PSZがパウダースラグに接すると、 ZrO_2 結晶中に固溶していた CaO 成分がスラグ中に溶出し、m- ZrO_2 結晶に変化する。これが脱安定化現象である。

Fig. 1に実機使用前後の ZrO_2 -C材の顕微鏡写真を示す。使用後の稼働面を観察すると、 ZrO_2 骨材が細粒化しながらパウダースラグ中に流出する様子が観察される。この細粒化はC-PSZがパウダースラグによって脱安定化することが原因である。

Fig. 2に $\text{Na}_2\text{O}=10\text{mass}\%$ 、 $\text{F}=6\text{mass}\%$ を含有し CaO/SiO_2 が0.7、1.0、1.3と異なるパウダースラグと反応させたC-PSZの顕微鏡写真を示す²⁾。 CaO/SiO_2 が0.7のスラグに反応させたC-PSZでは、脱安定化による細粒化が顕著である。しかし $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.0$ のスラグでは、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.7$ の場合と比べて脱安定化現象が軽微である。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.3$ のパウダースラグの場合には ZrO_2 粒の細粒化はほとんど見られず、表面から直接的に溶解してい

into the molten powder slag because the powder slag and ZrO_2 wet well, and then, graphite is exposed on the surface.

Increasing the ZrO_2 content tends to decrease the corrosion rate of ZrO_2 -C materials since the dissolution rate of graphite is much slower than that of ZrO_2 . On the other hand, the thermal spalling resistance of ZrO_2 -C materials will become poor when the content of graphite is decreased due to the lowering of their thermal conductivities. In general, materials that contain 65 to 85mass% ZrO_2 and 10 to 20mass% graphite are used for the powder line of SEN. In order to reduce the corrosion and extend the durability of the powder line, it is effective to develop less corrosive mold powders.

The main components of mold powder are SiO_2 and CaO . Other components such as Al_2O_3 , MgO , Na_2O , Li_2O , and F are added to control the properties of mold powders. It is known that high viscosity mold powders have advantages in preventing powder line corrosion, that is to say high CaO/SiO_2 ratio and low F content in chemistry^{2),3)}.

The so-called “ CaO -stabilized ZrO_2 (C-PSZ)”, in which the phase transition to the low temperature monoclinic phase is suppressed by the addition of a small amount of CaO , is usually used as the raw material for ZrO_2 -C materials. The crystalline phase of ordinary ZrO_2 is monoclinic at room temperature. However, the phase is transformed into tetragonal phases and cubic phases at high temperatures over 1170℃, which results in a certain amount of shrinkage in volume. The CaO in ZrO_2 crystals is dissolved into the powder slag when ZrO_2 grains contact the slag, and then, the crystalline phase of ZrO_2 alters to the monoclinic phase. Thus, The C-PSZ destabilization become of the reaction with the mold powder slag.

In Fig. 1, microtextures of a ZrO_2 -C material before and after use are compared. On the hot surface of the used powder line material, ZrO_2 grains were degraded and broken into small particles by the reaction with the powder slag. This degradation is caused by the destabilization of partially stabilized ZrO_2 .

Fig. 2 shows the microtextures of C-PSZ

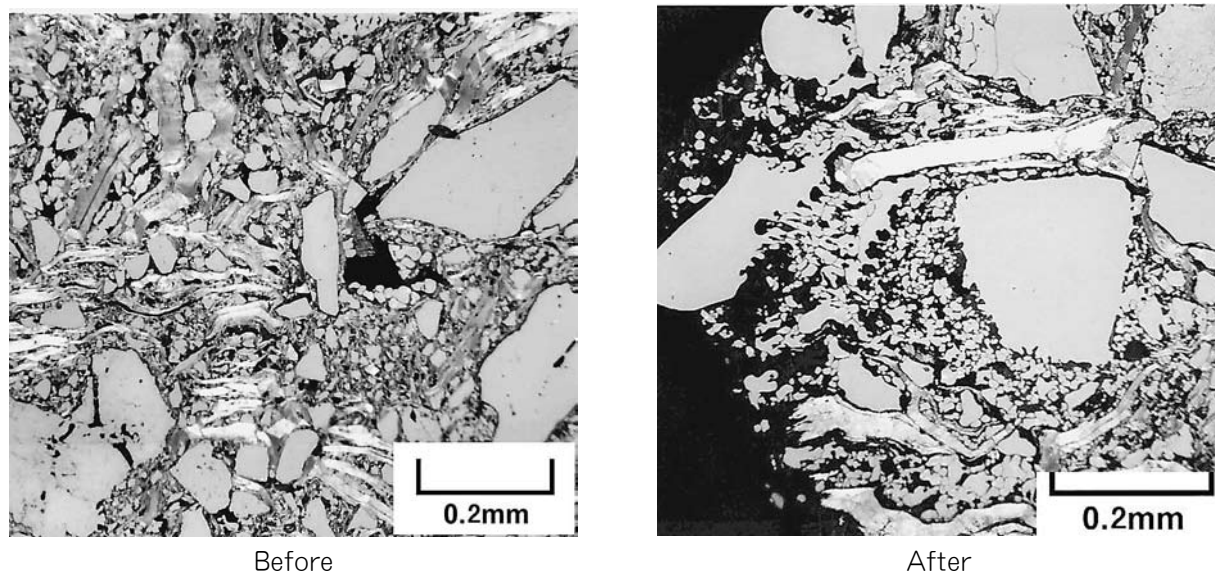


Fig. 1 Microtextures of $\text{ZrO}_2\text{-C}$ materials before and after use.

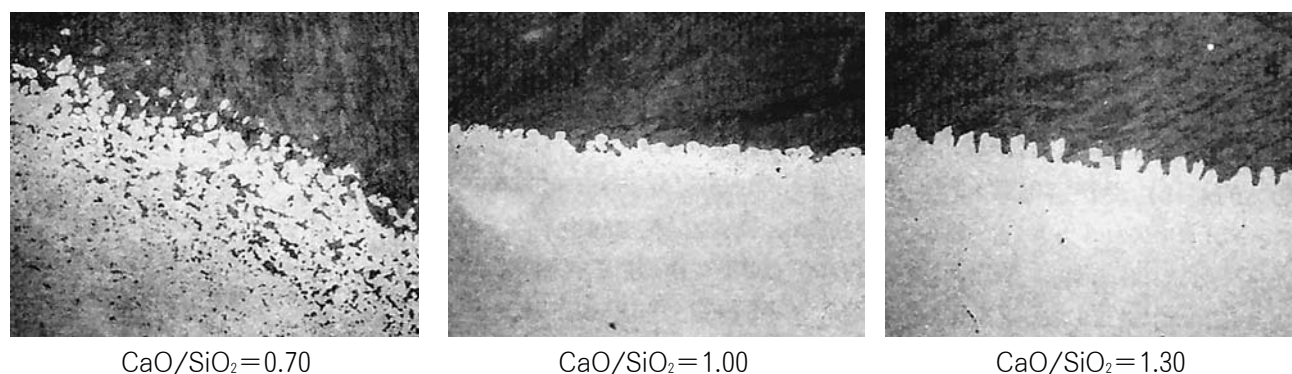


Fig. 2 Micro photographs of C-PSZ which had grains reacted with mold powder slag.

る。このように、低 CaO/SiO_2 パウダーでは脱安定化による ZrO_2 粒の崩壊が溶損速度に影響するのに対し、高 CaO/SiO_2 パウダーではスラグへの溶解によって溶損が進行する。 ZrO_2 原料の脱安定化とスラグ溶解は $\text{ZrO}_2\text{-C}$ の溶損速度を左右する要因であるが、モールドパウダー中のその他の成分の影響については不明な点が多い。

本報告では、パウダースラグ中の各成分がC-PSZの脱安定化と溶解量に及ぼす影響を明らかにし、その結果を基に開発したモールドパウダーの使用結果を述べる。

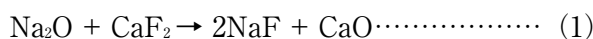
grains which have reacted with various basicity (CaO/SiO_2 mass ratio) powder slags, all of which contained 10mass% Na_2O and 6mass% $\text{F}^{2)}$. The grain texture around the surface of a ZrO_2 grain which had reacted with the 0.7 basicity slag was broken into many small particles caused by the destabilization. On the other hand, signs of destabilization were minimal and the dissolution of the grain proceeded directly from the grain surface into the slag when the slag basicity was 1.3.

These observations suggest that the degradation of ZrO_2 grains due to destabilization is the dominant corrosion rate factor when the slag basicity is low, while the direct dissolution of

2. 実験方法

2. 1 試料作成

一般的なモールドパウダーとしてCaO/SiO₂=1.0, Na₂O= 5mass%, F= 5mass%の化学組成をベースパウダーとした (Table 1)。ベースパウダー100gに対して各種パウダー成分をそれぞれ0.1molずつ添加したパウダーを用意した。これらのパウダーを電気炉中、大気雰囲気にて1440℃で10分間加熱して十分に溶解させた後、水中急冷してガラス化させた。得られたガラスを乾燥して粉砕し、ZrO₂粒との反応実験用スラグとした。熔融スラグの特性として、粘度を白金球引き上げ法にて測定した。池田ら³⁾は、SiO₂とCaOだけでなくモールドパウダーの全成分を考慮したスラグ塩基度としてBi塩基度を提案している。スラグ融液中では、式(1)の反応が進行すると考えられる。今回実験したスラグのBi塩基度は式(2)を用いてBi塩基度を見積もった。今回実験したスラグの粘度はBi塩基度が高くなるほど、低下する傾向を示す (Fig. 3)。



$$\begin{aligned} \text{Bi} = \{ & 0.78[\text{MgO}] + 1.02[\text{CaO}] + 1.22[\text{Li}_2\text{O}] \\ & + 1.54[\text{NaF}] + 1.37[\text{Na}_2\text{O}] + 1.39[\text{CaF}_2] \} \\ & / \{ 1.02[\text{SiO}_2] + 0.13[\text{Al}_2\text{O}_3] \} \cdots \cdots (2) \end{aligned}$$

実験に用いたZrO₂粒は市販のCaO安定化電融ZrO₂(Table 2)であり、3-1mmに粒度調整して使用した。ZrO₂の安定化率は89%であり、XRD(X線回折)によって測定したc-ZrO₂とm-ZrO₂のピーク面積比によって求めた。

Table 1 Chemical compositions of base powder slag

		Base Slag
Chemical composition (mass%)	SiO ₂	42.7
	Al ₂ O ₃	3.0
	CaO	42.8
	MgO	0.5
	Na ₂ O	5.0
	F	5.0

ZrO₂ is dominant when the slag basicity is high. It is not clear if the mold powder components other than basicity influence the destabilization and dissolution of ZrO₂ grains.

In this paper, investigations about the effects of the mold powder components on the destabilization and the dissolution of C-PSZ grains are reported. Several application results of new mold powders, which were developed based on this study, from actual casting are also reported.

2. Experimental Procedure

2. 1 Preparation of mold powder samples

As the base powder of this study, a typical mold powder was selected as shown in Table 1, with a basicity of 1.0, the Na₂O and F contents were 5mass% each. The test powder samples were prepared to respectively add 0.1mol of various components to 100grams of the base powder. The test powders were heated in Pt crucibles for 10minutes at 1440℃ and melted completely, and then, the molten samples were quenched quickly in water. These quenched glasses were dried for 3hours at 150℃ in a dryer. After drying, they were crushed into fine powders. The viscosities of obtained mold powder samples at 1300℃ were measured by the Pt-ball pulling method. Ikeda et al. suggested the unique basicity [Bi] in the evaluation

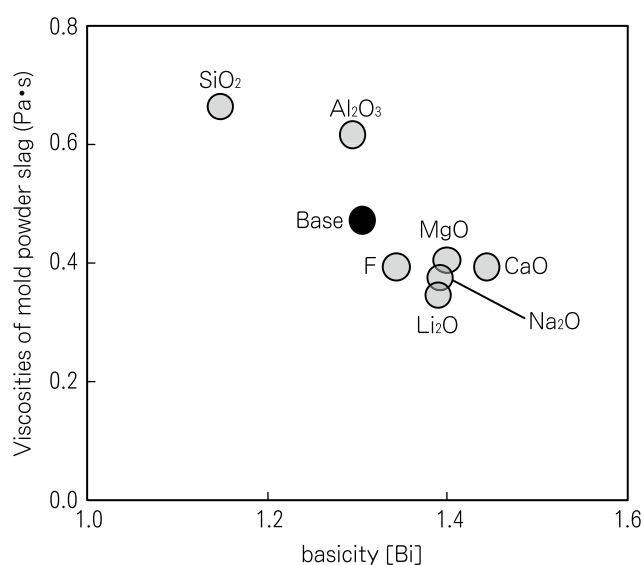


Fig. 3 Relationship between basicity [Bi] and viscosities of mold powder slag.

Table 2 Properties of C-PSZ grains

Chemical composition (mass%)	ZrO ₂	ZrO ₂ grains
	ZrO ₂	94.8
	CaO	3.9
	SiO ₂	0.5
	Fe ₂ O ₃	0.1
	TiO ₂	0.2
Grain size (mm)		1~3
Stabilized ratio (%)		89

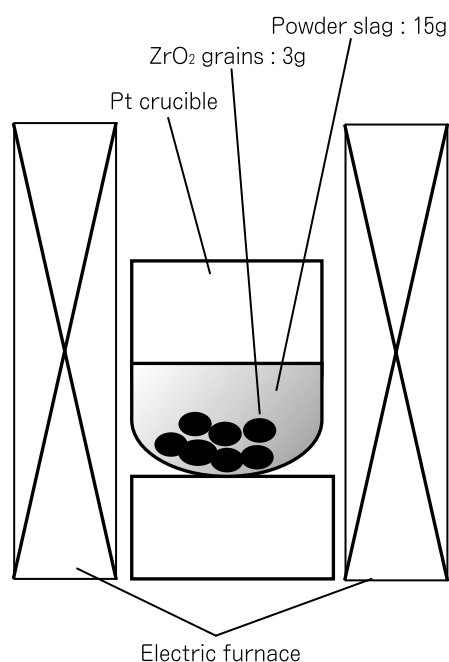


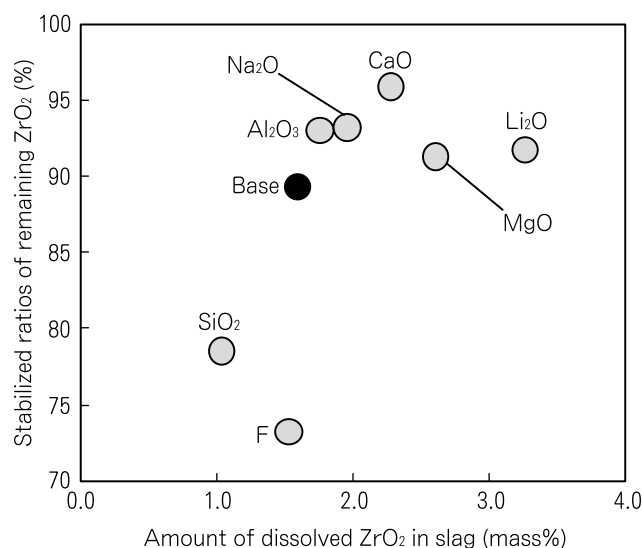
Fig. 4 Schematic drawing of equipment for heat treatment.

2. 2 実験方法

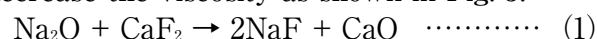
Fig. 4に実験の模式図を示す。白金坩堝にパウダースラグ15gとZrO₂粒3gの混合物を投入し、電気炉を用いて大気雰囲気にて1500℃、30分間熱処理した。熱処理後、白金坩堝中の上澄みパウダースラグ融液を水中急冷し、坩堝の底に残留したZrO₂粒を回収した。上澄みパウダースラグからZrO₂の溶解量を蛍光X線で測定し、残留したZrO₂粒の安定化率をXRDにて測定した。

3. 実験結果

反応実験後のZrO₂の溶解量と安定化率をFig. 5に示す。ベース組成に比べて、パウダースラグ

Fig. 5 Amount of dissolved ZrO₂ in slag and stabilized ratios of remaining ZrO₂.

of the properties of mold powders. The basicity [Bi] was calculated from not only the values of CaO and SiO₂ but also including the other mold powder components³⁾. The reaction of eq. (1) is possible to become advanced in molten slag, in eq. (1). The basicity [Bi] of the mold powder samples in this study were calculated using eq. (2). The viscosity of mold powder samples in this study showed a relationship with the basicity [Bi]. Increasing the basicity [Bi] tended to decrease the viscosity as shown in Fig. 3.



$$\text{Bi} = \{0.78[\text{MgO}] + 1.02[\text{CaO}] + 1.22[\text{Li}_2\text{O}] + 1.54[\text{NaF}] + 1.37[\text{Na}_2\text{O}] + 1.39[\text{CaF}_2]\} / \{1.02[\text{SiO}_2] + 0.13[\text{Al}_2\text{O}_3]\} \quad \cdots \cdots (2)$$

The ZrO₂ used in this study was one of the ordinary C-PSZ raw materials used for the powder line of the SEN, of which its chemical composition is shown in table 2. The grain size was between 1.0 to 3.0mm. The stabilized ratio was 89% which was calculated by the peak areas of cubic and monoclinic ZrO₂ measured by X-ray diffraction meter.

2. 2 Experimental method

A schematic drawing of the testing equipment is shown in Fig. 4. 15grams of powder slag sample and 3grams of ZrO₂ grains were put in a Pt crucible, and then, heated at 1500℃ for

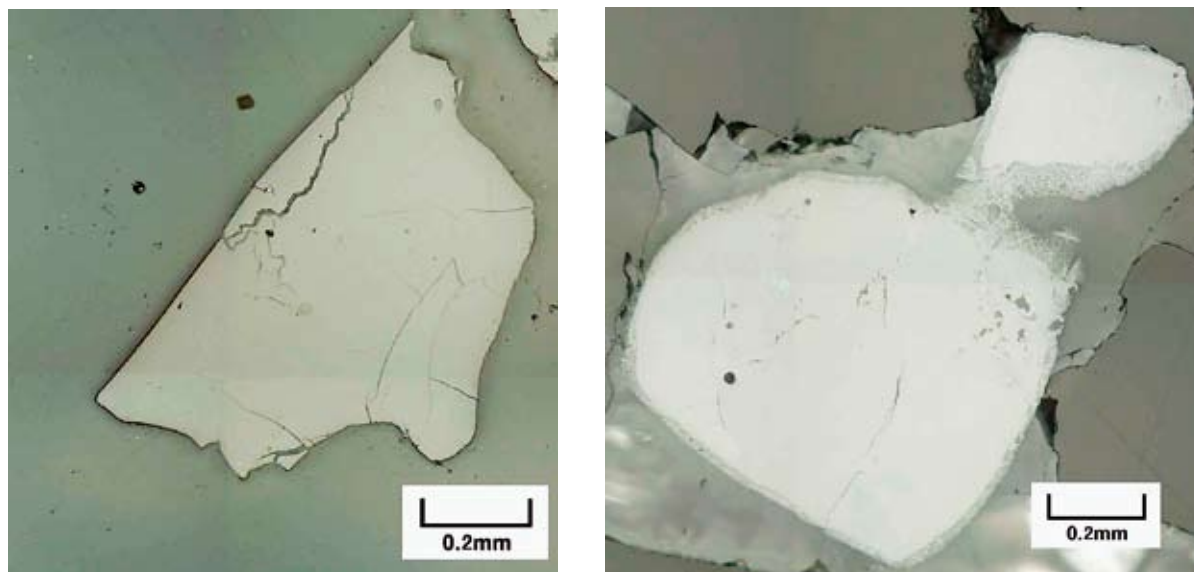


Fig. 6 Micro photographs of C-PSZ grains before and after reaction test Left : before, Right : after (SiO_2 added slag).

中への ZrO_2 の溶解量が増加した添加成分は Li_2O , MgO , CaO , Na_2O であり, Fと Al_2O_3 は有意差がなく, SiO_2 は減少した。 ZrO_2 の安定化率が低下した添加成分は SiO_2 とFであった。その他の成分では ZrO_2 の安定化率はベース組成の場合より上昇した。 ZrO_2 の溶解量と安定化率との間に相関は認められなかった。

Fig. 6に実験前の ZrO_2 粒と, SiO_2 を0.1mol添加したスラグによる反応実験後の ZrO_2 粒の顕微鏡写真を示す。実験前は健全な組織であるが, スラグとの反応実験後は ZrO_2 粒子表面で脱安定化による細粒化が認められる。

Fig. 7,8にスラグ粘度の影響を示す。スラグ粘度が高いほど, ZrO_2 の溶解量が減少する傾向が認められた。一方, ZrO_2 の安定化率ではスラグ粘度との相関は認められなかった。

4. 考察

パウダーの主成分である SiO_2 と CaO に注目すると, CaO/SiO_2 比が高いほど粘度が低下し, ZrO_2 の溶解が進行している。他の成分のうち, アルカリ金属酸化物(Li_2O , Na_2O), アルカリ土類金属酸化物(CaO , MgO)はケイ酸塩ガラスの網目修飾酸化物であるため, その増加はスラグの粘度を低下さ

30minutes in an electric furnace in an air atmosphere. After heating, the upper portion of the molten slag was discharged from the crucible in water for quenching. After completely draining the molten slag, the ZrO_2 grains remaining in the bottom of the crucible were collected. The chemical compositions of the quenched slag samples were measured by X-ray fluorescence to determine the dissolution amount of ZrO_2 . The stabilized ratios of the remaining ZrO_2 grains were measured by X-ray diffraction meter.

3. Experimental Results

Fig. 5 shows the relationship between the amount of dissolved ZrO_2 in the slag and the stabilized ratio of ZrO_2 grains which remained undissolved. Compared to the base powder slag, the components which obviously promoted the dissolution of ZrO_2 into the slag are alkali metal oxides (Li_2O , Na_2O) and alkaline-earth oxides (MgO , CaO). The addition of F or Al_2O_3 had almost no influence on the amount of the dissolution, while the addition of SiO_2 suppressed the dissolution of ZrO_2 . As for the stabilized ratios of ZrO_2 grains, the components which promoted destabilization were SiO_2 and F. On the other hand, certain increases of the stabilized ratio were recognized by the addition of the other

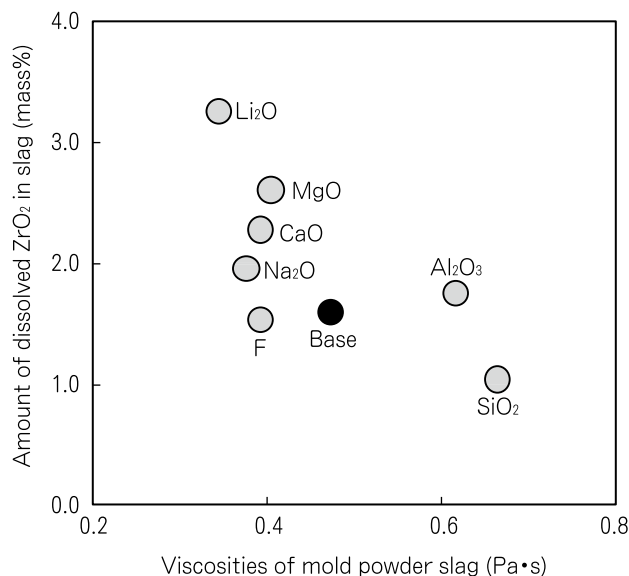


Fig. 7 Relationship between slag viscosities and amount of dissolved ZrO_2 in slag.

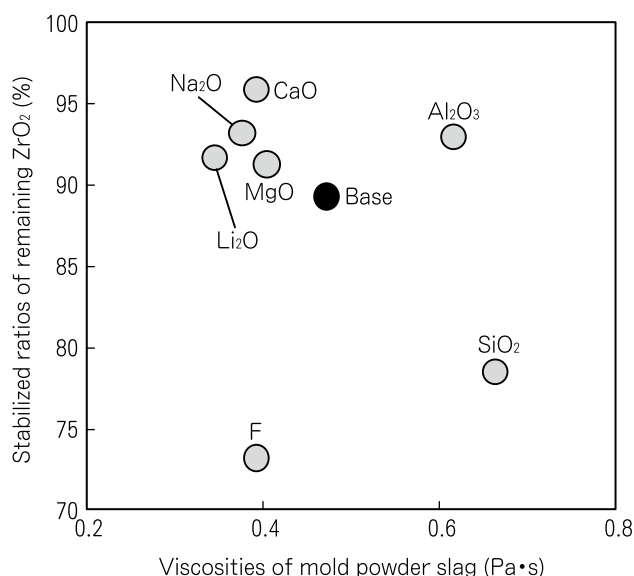


Fig. 8 Relationship between slag viscosities and stabilized ratios of remaining ZrO_2 .

せ、 ZrO_2 の溶解を進行させた。また全パウダー成分を考慮したBi塩基度において、その増加はスラグの粘度を低下させ (Fig. 3), ZrO_2 の溶解を促進した (Fig. 9)。

一般に酸化物系耐火材料のスラグ溶損では、スラグ界面に耐火物成分に富んだ高粘度境膜が存在し、この境膜の粘度が耐火物の拡散(溶解)速度に大きく影響する。今回の実験で ZrO_2 の溶解量がス

components. There was no clear correlation between the dissolved amounts of ZrO_2 and the stabilized ratios of the ZrO_2 grains.

Fig. 6 shows micro photographs of ZrO_2 grains before the reaction test and after the test in which SiO_2 was added by 0.1mol to the base powder. The degradation and small particles detaching from the surface of the ZrO_2 grain caused by destabilization are observed in the right photograph which shows the appearance after the reaction test, while a grain before the test shows a rigid appearance.

In Fig. 7, the relationship between the viscosities of slag samples and the amount of dissolved ZrO_2 in the slag is shown. The amount of dissolved ZrO_2 decreased with the increase in the slag viscosities. To the contrary, there was no correlation between the slag viscosities and the stabilized ratio of ZrO_2 grains as shown in Fig. 8.

4. Discussion

Regarding the SiO_2 and CaO , which are the main components of mold powders, the viscosity of molten slag lowered and the dissolution of ZrO_2 increased with an increase of the CaO/SiO_2 ratio. By the addition of alkali metal oxides (Li_2O , Na_2O) and alkaline-earth oxides (MgO , CaO), the viscosity of the slag was lowered and the dissolution of ZrO_2 was accelerated, because these oxides broke the SiO_4 network in the silicate glass phase. As shown in Fig. 9, the increase in the basicity [Bi] lowered the viscosity and accelerated the dissolution.

In general, a thin boundary film, which effects the diffusion of the refractory to the powder slag, is formed on the surface of the refractory. The components of the thin boundary are slag components with a high concentration of refractory components. In this study, the dissolution of ZrO_2 has a correlation with viscosity. This suggests that ZrO_2 diffusion has more impact on ZrO_2 dissolution than the reaction between the ZrO_2 and the powder slag.

On the other hand, there were some variations in the amount of dissolved ZrO_2 even though several slag samples showed very close viscosities. In particular, the addition of

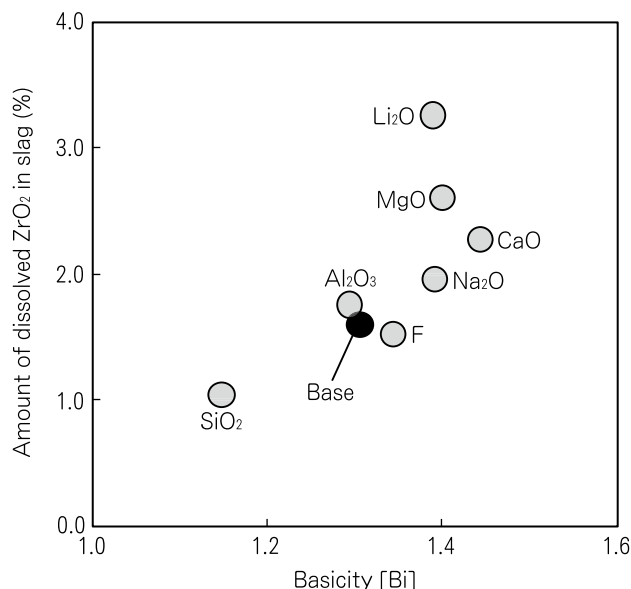


Fig. 9 Relationship between basicity [Bi] and amount of dissolved ZrO₂.

ラグ粘度と相関を示したことも、ZrO₂の溶解速度が界面での反応速度よりも拡散による物質移動速度に依存していることを示している。

ただし詳しくみると同じスラグ粘度であってもZrO₂溶解量にかなりの違いが認められる。特にFに注目すると、その増量はスラグ粘度を低下させるが、ZrO₂溶解量の点では有意差が認められない。今回の実験ではF増量の特徴はZrO₂の脱安定化を著しく促進する点にある。実機においてモールドパウダーの低F化によりZrO₂-C材の溶損速度が抑えられることはよく知られているので、脱安定化現象も実際の溶損速度に影響する要因である。

以上のことから、ZrO₂-C材に対するモールドパウダーの溶損性にはスラグ粘度が大きく影響するが、それだけでなく各成分によるZrO₂溶解量や脱安定化促進の違いも考慮して評価しなければならない。

5. 実機使用結果

モールドパウダーの開発においては通常、浸漬ノズルの溶損対策よりも操業の安定性と鋼品質の向上がより重要となる。そのため各連鑄機の操業条件や鋼種に応じて、特性の異なるモールドパウ

F did not affect the dissolution of ZrO₂ while it lowered the viscosity greatly. However a great destabilization of ZrO₂ was observed by the addition of F. It is well known that the corrosion of ZrO₂-C materials in the powder line of the SEN can be suppressed by the reduction of F in mold powders. Therefore, not only the dissolution but also the destabilization of ZrO₂ are related to the corrosion of ZrO₂-C materials in actual applications.

Thus, the viscosities of mold powder slag influence the corrosion rates of ZrO₂-C materials greatly. In addition, the influences of the powder components on the dissolution and the destabilization of ZrO₂ should be considered in the design of mold powders.

5. Results of Actual Applications

For mold powder design, achieving stable operation and good steel quality is of higher priority than other performances such as the reduction of SEN corrosion. We are providing custom made/designed mold powders to meet the respective operating conditions, steel grades and other requirements of each caster. The following are several examples of the application results of new mold powders which were developed based on this study. Original mold powders were modified to new ones based on this study for the purpose of reducing the corrosion of the powder line of the SEN without degrading the performance such as stable operation and the steel quality.

Three examples of application results are summarized in Table 3. The comparison tests were conducted as strand-to-strand trials, in which the same specification SEN were used for casting the same steel grade for the same casting time. The corrosion rates of the powder line were decreased by 36% at Caster A, 19% at Caster B, and 31% at Caster C respectively. As shown in Table 3, according to the change in slag composition, different actions were taken to modify each mold powder.

The stabilized ratios of ZrO₂ grains were measured by the same reaction test for all mold powders. Newly developed powders A2 and B2 showed a decrease in the stabilized ratio as a

Table 3 Summary of comparison trials of new and ordinary mold powders

Caster		A		B		C	
Mold Powder		A1→A2		B1→B2		C1→C2	
corrosion rate (index)		-36%		-19%		-31%	
Change of slag composition (mass%)	SiO ₂	-2.9		-2.7		-7.4	
	CaO	+4.3		-2.1		-1.6	
	Na ₂ O	-7.8		+6.0		+10.9	
	Li ₂ O	+3.7		-2.7		-3.2	
	F	+1.3		+1.4		-3.2	
	CaO/SiO ₂	0.34		0.06		+0.28	
Kind of powder		A1	A2	B1	B2	C1	C2
Viscosity at 1300°C (Pa•s)		0.04	0.04	0.05	0.11	0.07	0.11
Stabilized ratio (%)		94.7	84.0	86.0	83.5	81.5	85.2
Amount of dissolved ZrO ₂ in slag (mass%)		5.2	2.0	3.3	1.8	3.8	3.5

ダーが使用されている。そのような現状の中で上記の知見を考慮し、各連鑄機の現行のパウダー組成をベースに、操業の安定化と鋼品質を損なわずに溶損性を抑える方向でモールドパウダーの改良を行った。

Table 3に3つの事例を紹介する。同じタンディッシュの別ストランドで使用することで浸漬ノズルの溶損速度を比較した結果、Caster Aでは36%、Caster Bでは19%、Caster Cでは31%の溶損速度の低下が達成された。ただし溶損速度を抑えるために行った対策は各連鑄機で異なる。

Table 3に示したラボ実験結果の中で、実験後のZrO₂の安定化率はモールドパウダーのF量の増減に対応している。すなわち、F量を増加させた改良品A2とB2ではそれぞれの従来品よりも安定化率が低下し、F量を減らした改良品C2では安定化率が増加している。粘度とZrO₂溶解量については多くの成分を同時に変えているため化学組成との関係が不明確である。

Caster Aの場合、従来のパウダー A1はスラグ粘度が低く、ZrO₂溶解量も大きい特徴があった。鑄造条件の特徴からスラグ粘度の増加は好ましくなかったため、粘度を変えずにZrO₂溶解量を抑制する方向でパウダー組成を改良した。その結果、ZrO₂の脱安定化は進んだものの、ZrO₂溶解量が大きく低減した効果が上回り、ZrO₂-C材の溶損速度

result of the increase in F content. On the other hand, the stabilized ratio of powder C2 was increased by the reduction of F. The influences of slag chemistry change on the viscosities and the ZrO₂ dissolution were not recognized because many components were modified simultaneously.

In the case of Caster A, the viscosity of the ordinary mold powder was low and the dissolution of ZrO₂ was high. As the strict casting condition was considered, it was not preferable to increase the viscosity. So, we modified the powder to reduce the dissolution of ZrO₂ without changing the viscosity. As a result, the corrosion rate of ZrO₂-C material was reduced by 36% even though the destabilization of ZrO₂ was accelerated. In this case, the positive effect of modifications in reducing the dissolution of ZrO₂ was much stronger than the adverse effect of increasing the destabilization of ZrO₂.

In the case of Caster B, the modification was made for raising the viscosity in order to reduce the dissolution of ZrO₂. Although the destabilization of ZrO₂ was increased, the corrosion rate of the powder line was reduced by 19%.

At Caster C, the newly developed powder showed higher viscosity, less destabilization of ZrO₂, and less dissolution of ZrO₂ than the ordinary one. Among those three factors, the biggest change was seen in the suppression of

は36%低下した。

Caster Bの事例では、スラグ粘度を上げることで ZrO_2 溶解量を抑制する方向でパウダー組成を改良した。その結果、改良品の方が ZrO_2 の脱安定化が進んでいるが、 ZrO_2 -C材の溶損速度は19%低下した。

Caster Cの事例では、改良品の方がスラグの粘度が高く、 ZrO_2 の脱安定化も抑えられ、 ZrO_2 溶出量もわずかに低い。すなわち3つの特性の全てが ZrO_2 -C材の溶損速度を抑える方向に変化しているが、その中でも低F化による脱安定化の抑制が変化の程度が大きい。また従来パウダー使用時の安定化率は3つの事例の中で最も低い値であった。したがって、この事例で ZrO_2 -C材の溶損速度が31%低減した原因としては、脱安定化現象の抑制が最も効果的であったと考えている。

このように、モールドパウダーの改良によって浸漬ノズルの ZrO_2 -C材の溶損を抑えるにはいくつかの手法があり、各連铸機の操業条件や鋼種に応じて適切な手法を選択することが重要である。

6. まとめ

モールドパウダーの各成分を変化させた場合の ZrO_2 の溶解量と安定化率を調査した。その結果、 ZrO_2 の脱安定化対策としては、F、 SiO_2 の含有量の低減が有効であり、 ZrO_2 溶解量の低減にはアルカリ金属酸化物(Li_2O , Na_2O)やアルカリ土類酸化物(MgO , CaO)の含有量を減らし、粘度を上げることが有効であった。モールドパウダーの溶損性には粘度の影響が大きいですが、それだけではなく ZrO_2 の溶解量と脱安定化現象も影響する。こうした知見に基づいて各所のモールドパウダーを低溶損性に改良した結果、19～36%の溶損速度低減が達成された。

destabilization. Also, the original powder showed the lowest stabilized ratio after the reaction test. In other words, the original powder had a strong ability to destabilize ZrO_2 grains. Therefore, the suppression of ZrO_2 destabilization seemed to be the most dominant factor in the reduction of the corrosion rate by 31% at Caster C.

As described, there are many options for modifying the mold powder compositions in order to reduce the corrosion of the ZrO_2 -C materials used in the SEN powder line. It is important and possible to select appropriate countermeasures which suit the respective conditions of each caster.

6. Conclusion

The effects of mold powder composition on the dissolution rates and destabilization phenomena of ZrO_2 grains were investigated. In order to suppress the destabilization of ZrO_2 grains, reduction of the SiO_2 and F components from the powder was effective. On the other hand, reduction of alkali metal oxides (Li_2O , Na_2O) and alkaline-earth oxides (CaO , MgO) suppressed the dissolution of ZrO_2 grains as well as raising the viscosities, but did not affect the destabilization phenomenon. Not only the viscosities but also the dissolution and destabilization of ZrO_2 influenced the corrosive ability of the mold powder slag. New mold powders which were modified based on these findings proved the reduction of powder line corrosion by 19% to 36% in actual applications.

References

- 1) K. Mukai et al. ; Taikabutsu, **42**, 710 (1990)
- 2) K. Ichikawa et al. ; Shinagawa Technical Report, **36**, 109 (1993)
- 3) M. Ikeda et al. ; Taikabutsu, **43**, 130 (1987)