

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

高耐用ノンカーボン内管材浸漬ノズル

High Durability Carbon-free Liner Submerged Entry Nozzle

Altemar D. D. NASCIMENTO

Gabriel M. PIGATTI

Leonardo F. M. D. SOUZA

中 村 真

Makoto NAKAMURA

堀 内 俊 男

Toshio HORIUCHI

Jose C. D. PONTES Jr.

Douglas F. GALESI

Carlos F. LEÃO

大 川 幸 男

Yukio OKAWA

若 江 智 暁

Tomoaki WAKAE

品川技報

高耐用ノンカーボン内管材浸漬ノズル

High Durability Carbon-free Liner Submerged Entry Nozzle

Altamar D. D. NASCIMENTO^{*1} Jose C. D. PONTES Jr.^{*1} Gabriel M. PIGATTI^{*1}

Douglas F. GALESI^{*2} Leonardo F. M. D. SOUZA^{*2} Carlos F. LEÃO^{*2}

中 村 真^{*3} 大 川 幸 男^{*3}

Makoto NAKAMURA Yukio OKAWA

堀 内 俊 男^{*4} 若 江 智 暁^{*4}

Toshio HORIUCHI Tomoaki WAKAE

要 旨

浸漬ノズルのアルミナ付着防止は、その使用寿命の延長だけでなく鋼品質向上の上からも非常に重要である。浸漬ノズルの内管部に適用されるノンカーボン材質は、アルミナ付着防止に効果があることが知られており、その損傷を制御できるかどうか効果が度を大きく左右する。ここでは、不可避成分としてノンカーボン材質中に少量含まれているカーボン成分の影響について調査し、このカーボン成分がノンカーボン材質の付着防止効果を減じていることがわかった。この知見を基に、新しいノンカーボン材質を開発、実機テストで非常に良好な結果となった。

Abstract

Preventing the alumina adhesion of submerged entry nozzle (SEN) is greatly important not only for prolonging its service life but also improving steel quality. Carbon-free liner (material) contributes to prevent alumina adhesion. The wear resistance of carbon-free liner is the key retaining its efficacy. We have studied the influence of trace carbon component in carbon-free material. We conclude that even small amount of carbon in carbon-free material gives negative effect on preventing alumina clogging. On the basis of this knowledge, we tested new carbon-free liner and it performed very well at an actual caster.

1. 緒言

浸漬ノズル (SEN) は、タンディッシュからモールドへ溶鋼注入に使用され、溶鋼の再酸化防止やモールド内の溶鋼流動制御に用いられる。SENの寿命は、一般にスラグラインの溶損やアルミナ閉

1. Introduction

SEN are used to pour molten steel from tundish into casting mold. It has important roles of preventing re-oxidation of molten steel and controlling flow in the mold. Service life of SEN

^{*1} ArcelorMittal Tubarão, Serra, ES, Brazil

^{*2} Saint-Gobain Ceramics Refractories, Vinhedo, SP, Brazil

^{*3} 技術研究所 第3研究部 Research Dept. No. 3, Research Center, Bizen, Okayama, Japan

^{*4} Shinagawa Advanced Materials Americas Inc., Mogadore, OH, U.S.A.

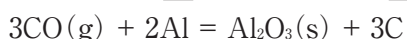
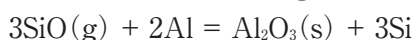
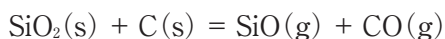
By courtesy of the European Centre for Refractories gGmbH, this report is reproduced from the presentation at the UNITECR 2015 on Sep. 15-18, 2015 in Vienna, Austria.

塞の程度などにより律速される。特に低炭鋼や極低炭鋼の casting では、アルミナ閉塞が SEN の寿命に大きく影響する。

SEN のアルミナ付着の機構は、次の二つに分類することができる¹⁾。

- 1) SEN 材質で生成される CO や SiO ガスが、ノズルと溶鋼の界面近傍で溶鋼中の Al を酸化
- 2) 溶鋼中のアルミナ介在物が界面張力によりノズル表面に付着

SEN 本体部に使用されている一般的なアルミナカーボン材質は、C と SiO₂ 成分を含む。これら二つの成分は、溶鋼温度で反応して CO、また SiO ガスを生成する。それらは溶鋼中の Al を酸化する。



ノンカーボン材質は C 成分を含まないため、溶鋼温度でもこれらのガスを生成しない。このため、耐火物からの対策として、ノンカーボン材質を溶鋼と接触する SEN の内管部に適用するのはアルミナ付着対策として有効な手段である。

またノンカーボン材質は、ガスの生成や溶鋼への C 成分の溶解がないため、製品時の良好な内管面の平滑度が予熱や casting 中に損なわれ難い。アルミナ付着の駆動力となるノズルと溶鋼間の界面張力は、その濡れ性と関係する。より平滑度の高いノズル表面は、溶鋼との濡れ性がより高く、アルミナ付着低減に貢献すると考えられる²⁾。更に溶鋼から供給されるマンガン成分と反応しノズル表面に液相を生じるノンカーボン材質も報告されている^{3), 4)}。

配合設計上ノンカーボン材質には C 成分は含まれないが、ノンカーボン材質に混練時の有機バインダー成分などに由来する C が少量含まれていることも多い。本報では、この C 成分がノンカーボン材質のアルミナ付着防止効果に与える影響と、その知見に基づいた新材質の実機テスト結果について報告する。

2. 実験方法

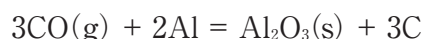
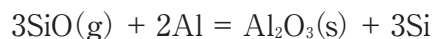
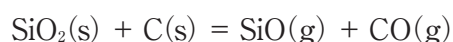
試料として、汎用的に使用している Al₂O₃-SiO₂ 系ノンカーボン材質 (#1)、及び #1 と同じ骨材配合で有機バインダーと溶剤の量を調整して C 量を減らした 2 つの材質 (#2, #3) の合計 3 試料を準

is generally limited by erosion at slag zone, alumina adhesion (clogging) and so on. Notably in case of casting low carbon and ultra-low carbon steel grades, alumina clogging often impedes service life of SEN.

Alumina adhesion on SEN could be classified in two mechanisms¹⁾:

- 1) Oxidation of dissolved Al in molten steel with CO and SiO gasses emitted from SEN material at refractory and molten steel boundary.
- 2) Adhesion of non-metallic (alumina) inclusions suspended in molten steel onto refractory surface by interfacial tension.

Common alumina carbon material used SEN body contains C and SiO₂ components. Both components react to generate CO and SiO gasses at high temperature. These gases oxidize aluminum in molten steel.



Carbon-free material does not contain C component so that it does not emit these gasses. Therefore to prevent alumina clogging from refractory side, it is highly efficacious to adapt carbon-free material on the inner bore of SEN.

Carbon-free material also retains original good surface smoothness during preheating and casting because no generating gasses nor decarburizing into steel. Interfacial tension as driving force of alumina adhesion is correlated with wettability of refractory to molten steel. More smoothness of a refractory surface is more wettability to molten steel, which would contribute to reduce alumina clogging²⁾. Furthermore carbon-free material coming in a liquid surface by manganese invasion from molten steel has been reported^{3), 4)}.

However commercially based carbon-free materials often contain a small amount of carbon

備した。試料#1のC量が最も多く、#2、#3の順に少なくした。

配合物と有機バインダー、溶剤を高速ミキサーで混練、成型後、還元雰囲気中で1,000℃で焼成、所定の大きさに加工した。その後、実際の使用状況を想定し、一般的な予熱温度として1,200℃で再加熱処理した。

2. 1 物理特性

1,000℃焼成後、及び1,200℃再加熱処理後の見掛け孔率、かさ比重をTable 1に示す。試料#3は、最低限の有機バインダー添加量としたため練土の成型性がやや乏しく、若干の高見掛け孔率、低かさ比重となった。いずれの試料にも亀裂は見られなかった。

2. 2 化学成分

1,200℃再加熱処理後の化学成分分析結果をTable 2に示す。

2. 3 アルミナ付着試験

高周波誘導炉を用いてアルミナ付着試験を実施した。アルゴン雰囲気としたマグネシアカーボン坩堝の中で22kgの低炭素鋼を溶融した。溶融した鋼に26g (0.12重量%) のAlを溶かした後、20mm(幅)×20mm(奥)×160mm(長さ)に加工した試料を同時に60分浸漬した (Fig.1)。

Table 1 Physical properties of samples (wt. %)

Properties	Sample #1	#2	#3
After firing at 1,000 degrees Celsius			
Porosity (%)	22.7	22.7	25.2
Density (g/cm ³)	2.41	2.41	2.35
After re-firing at 1,200 degrees Celsius			
Porosity (%)	22.9	23.0	25.5
Density (g/cm ³)	2.42	2.43	2.36

Table 2 Chemical compositions of re-fired samples (wt. %)

Sample #	#1	#2	#3
C	3.1	2.1	0.1
SiO ₂	25.9	28.5	28.9
Al ₂ O ₃	67.2	67.5	67.4
MnO	0.0	0.0	0.0
CaO	0.2	0.2	0.2
Na ₂ O	0.1	0.1	0.1

component deriving from organic binder used at mixing process etc. This study reports the effect of trace carbon component on preventing alumina adhesion characteristics of carbon-free material and the performance of new carbon-free material at an actual caster.

2. Experimental Procedure

We prepared sample #1 as reference, which is our regular Al₂O₃-SiO₂-system carbon-free material used at many casters. Samples #2 and #3 had the same raw material mixture as sample #1 and had different organic binder / wetter ratio adjusting carbon content. Sample #1 had the most organic binder. Sample #2 had the second most.

Raw material mixture was mixed with organic binder and wetter in high speed mixer for each. We pressed them, fired them at 1,000℃ in reducing atmosphere and machined them into specific dimensions for examinations. Then we re-fired them at 1,200 degrees Celsius (pre-heating temperature).

2. 1 Physical properties

We measured apparent porosity and bulk density of the samples after firing and after re-firing (Table 1). Sample #3 showed higher apparent porosity and lower bulk density because the mixed mixture had slightly poor press formability for adding minimum organic binder. All the samples had no crack in them.

2. 2 Chemical composition

Chemical compositions of samples after re-firing are as below (Table 2).

2. 3 Alumina adhesion test

We executed alumina adhesion test with using high frequent induction furnace. We melted 22kg of low carbon steel in magnesia carbon crucible in argon atmosphere and then added 26g (0.12 wt. %) of Al to molten steel. 20mm(w)×20mm(d)×160mm(l) of samples

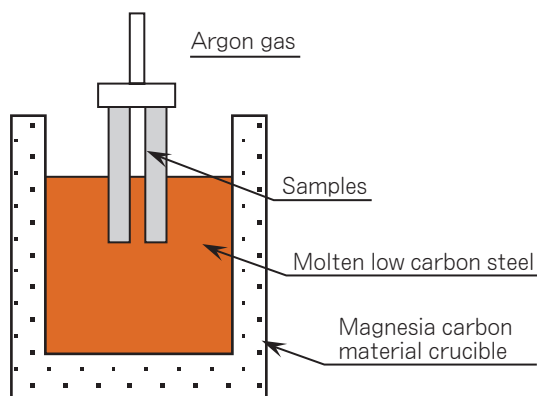


Fig.1 Schematic drawing of high frequency induction furnace.

3. 試験結果

3.1 外観観察

アルミナ付着試験に供した試料を長手方向に切断し外観観察を行った (Fig.2)。

試料#1, #2では、浸漬部全体にわたって粉状のアルミナが付着していた。付着したアルミナの厚みはほぼ一定で、試料#1が平均1.7mm、試料#2が1.5mmであった。切断した試料の中央部は黒色を呈していた。

試料#3では、粉状のアルミナがメニスカス直下部分にのみ付着していた。その厚みは平均で1.2mmであった。切断した試料の中央部は黄色を呈していた。

3.2 顕微鏡観察

試料#1, #3について顕微鏡観察を行った (Fig.3)。両試料ともノンカーボン材質試料と溶鋼

were immersed into molten steel for 60 minutes at the same time (Fig.1).

3. Experimental Results

3.1 Visual observation

Alumina adhesion test samples were cut along longitudinal section for observation (Fig.2).

Powdery alumina was adhered all over the immersed area for samples #1 and #2. The thickness of adherent alumina were roughly uniform. The thickness from sample #1 was 1.7mm and it from sample #2 was 1.5mm. Central parts of the samples looked black color.

Sample #3 had powdery alumina adhesion just below meniscus area of which thickness was average 1.2mm. Central part looked pale yellow color.

3.2 Microscopic observation

Fig.3 shows microscopic observation of samples #1 and #3. Both samples had reactive layer formed at boundary face between material and molten steel.

Sample #1 had lots of large pores in carbon-free material itself and reactive layer. The reactive layer was thin and had porous texture. Reactive layer did not cover whole carbon-free material. Some parts of the material exposed to molten steel.

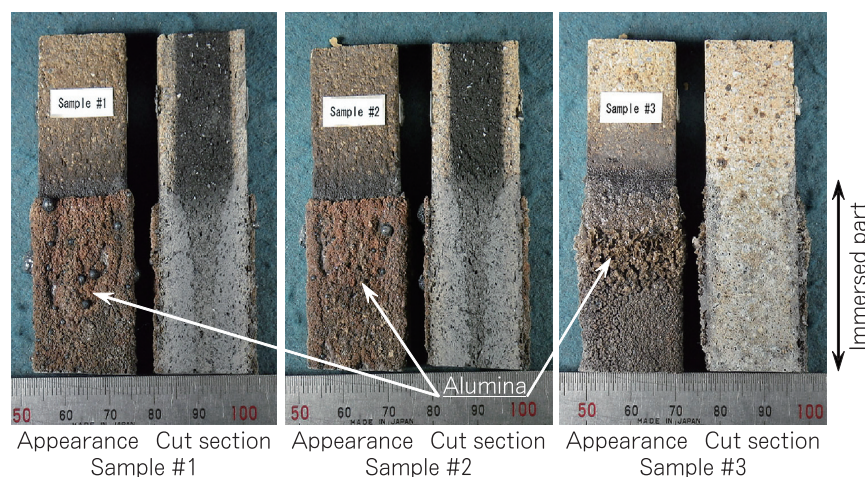


Fig.2 Appearance and cut section of test samples.

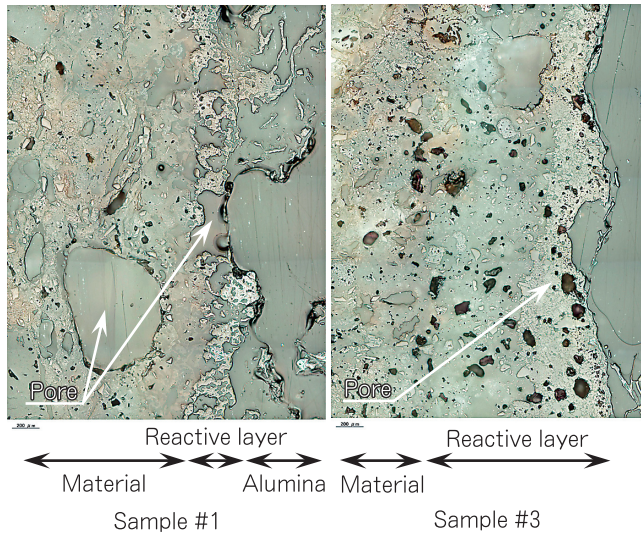


Fig.3 Microscopic analysis of test samples.

の界面に反応層が生成されていた。

試料#1ではノンカーボン材質試料そのものと反応層の中に大きな孔が見られた。反応層厚みは薄く孔の多い組織となっており、ノンカーボン材質全体をコーティングしておらず、未反応の試料が溶鋼に対して直接曝されている箇所が幾つも見られた。

一方、試料#3には厚い反応層が生成していた。反応層には小さな孔が多く存在しているが、十分に厚く反応層がノンカーボン材質全体をコーティングしていた。

3.3 EPMA観察

Fig.4に試料#1, #3の電子顕微鏡観察結果を示す。試料は、3.1, 3.2と同じである。#1, #3両試料とも反応層は Al_2O_3 と $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$ の2つの相から構成されていた。 Al_2O_3 及び SiO_2 の成分はノンカーボン材質由来、 MnO は溶鋼由来の成分と考えられる。

試料#1の反応層は3.2で述べたように、10~100 μm サイズの開気孔が多く見られた。反応層の外側には、網目状のアルミナが付着していた。試料中のC, SiO_2 成分が反応して CO , SiO ガスを生成、排出した結果、開気孔になったと考えられる。反応層の組織は多孔質で脆くみえる。

試料#3の反応層には10 μm の気孔が多くあり密閉気孔のように見える。試料#1と比べるとその組織は緻密であり、使用中に溶損され難いことが期

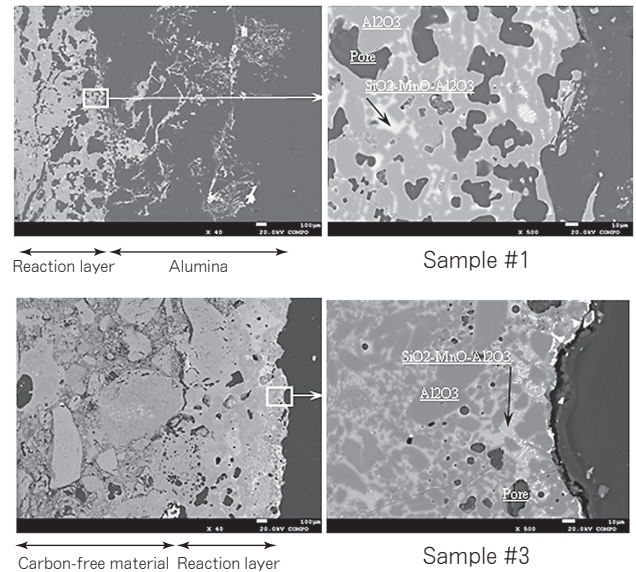


Fig.4 Microprobe analysis of test samples.

Sample #3 had thick reactive layer. There were many small pores in reactive layer however reactive layer covered entirely carbon-free material.

3.3 Microprobe observation

Fig.4 shows microprobe observation of samples #1 and #3. Samples are the same ones as observed in 3.1 and 3.2. There were two major chemical phases in both reactive layers from samples #1 and #3. One phase was Al_2O_3 and another phase was $\text{SiO}_2\text{-MnO-Al}_2\text{O}_3$. It is considered that Al_2O_3 and SiO_2 components were derived from carbon-free material and MnO was invaded from molten steel.

Reactive layer of sample #1 had lots of 10-100 micrometer size of open pores as described in 3.2. Alumina network was adhered external reactive layer. We consider that C and SiO_2 components in material reacted and emitted CO and SiO gasses formed open pores. Texture of reactive layer seems porous and weak.

Reactive layer of sample #3 had 10 micrometer size pores, which looks like closed pores. The texture seems more secure and more wear resistance comparing to sample #1.

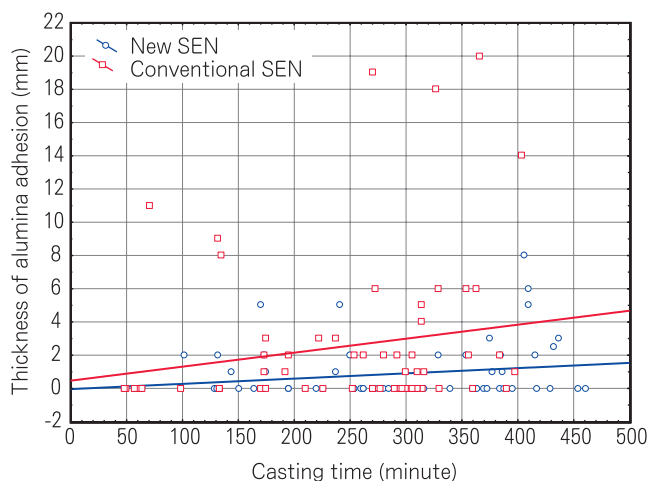


Fig.5 Alumina adhesion evaluation.

待できる。

4. 実機試験

新材質を実機試験に供した。連铸機は1,050～2,100mm幅、200、225、250mm厚みの2ストランドマシンである。92本の新材質SENを従来SENとストランド比較して、そのプロセス、品質での効果を調査した。試験時にはIF-TiSULC鋼、低炭素鋼、中炭素鋼を铸造した。

アルミナ付着状況をFig.5にまとめる。従来SENはアルミナ閉塞が大きく铸造途中でしばしばSENが交換された。一方、新SENは最長で461分の铸造を行い、アルミナ付着も最大で8mmであった。

Fig.6に同じタンディッシュで使用された新SENと従来SENのアルミナ付着の比較例を示す。ここで新SENは416分完铸したが、従来SENはアルミナ閉塞のため327分で交換された。

アルミナ付着はSEN吐出孔からの偏流や不均一流、湯面変動に大きく影響を与える。著しいアルミナ付着は、これらに対して明らかな悪影響を及ぼす。新SENはアルミナ付着、そして偏流や不均一流、湯面変動に対して大きな改善効果を示した。Fig.7に新SENと従来SENでの湯面変動の比較を示すが、新SENは18%の改善効果があった。

試験を行った連铸機で铸造するある厳格鋼種では、10mm以上のアルミナ付着があった場合には、いかなる場合にもそのスラブは格落ちとなる。この鋼種での試験結果をFig.8にまとめる。新SEN

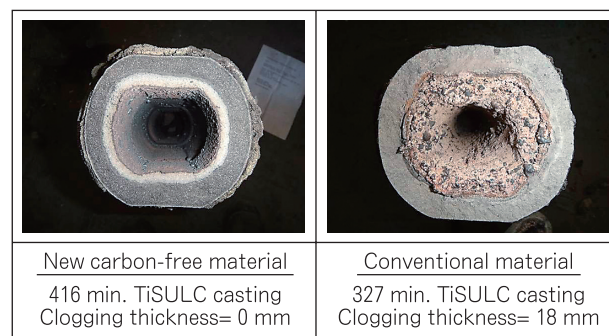


Fig.6 Comparison of alumina adhesion after cast.

4. Performance Results at Actual Caster

We tried new material at an actual caster, which had two strands of 1050–2100 mm wide and three of 200, 225 and 250mm thickness casting mold. 92 of new SENs were tested in one strand. In the other strand the conventional SENs were used in order to compare the process and quality results. IF-TiSULC, low carbon and medium carbon steel grades were cast.

Fig.5 shows the alumina adhesion evaluation. Conventional SEN sometimes clogged heavily and was exchanged during casting. New SEN had maximum 8mm of alumina adhesion up to 461 minutes casting.

Fig.6 shows an example of alumina adhesion comparison with new and conventional SEN used in the same tundish. New SEN cast for 416 minutes and conventional SEN was replaced after 327 minutes as heavy alumina clogging.

Alumina adhesion is closely related to uneven and bias flow from SEN ports and mold surface fluctuation. Heavy alumina clogging often affects them in adverse way. New SEN improved alumina adhesion and therefore 18% of mold surface fluctuation index clearly (Fig.7).

For certain steel grade at this caster, over 10mm alumina adhesion results in downgrading slab regardless any casting process condition nor steel quality issues. New SEN reduced

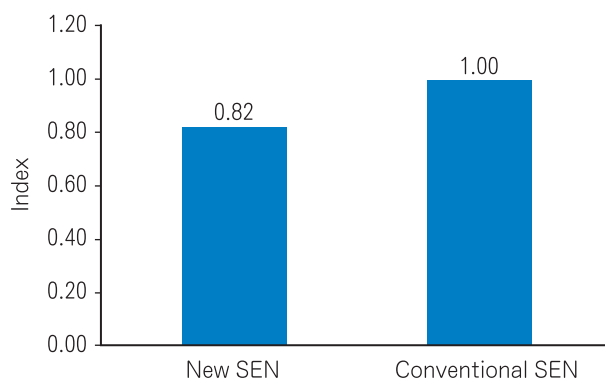


Fig.7 Mold surface fluctuation index.

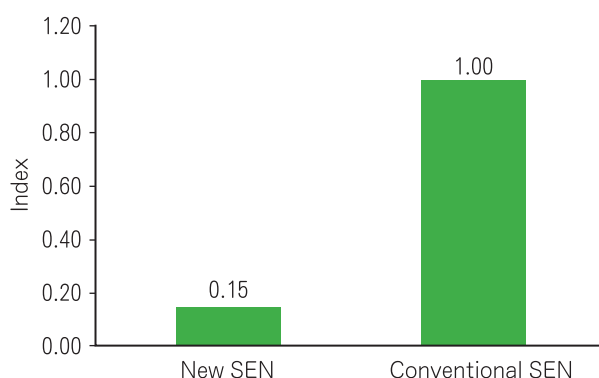


Fig.8 Downgrading (>10mm alumina adhesion) index.

では格落ち比率が大幅に改善されたことがわかる。

Fig.9に casting 後の新、従来ノンカーボン材質の残厚測定結果を示す。両材質とも元来の厚みは 8mm であった。従来材質の場合、時折 casting 初期～中期から溶損、消失した。新材質では、 casting 末期（461分 casting）にも材質が残っていた。

Fig.10に同じタンディッシュで使用された新、従来 SEN のスラグライン部の溶損状況を示す。ジルコニアカーボン材質とノンカーボン材質を足した全体での残厚は新 SEN の方が厚いことがわかる。アルミナ閉塞に加えて、スラグライン部の耐食性の点でも、新材質は SEN の寿命を延ばし、SEN 交換の頻度を少なくすることに貢献した。

試験した SEN のスラグライン部の残厚寸法から下記の数式を使って、SEN スラグライン部の溶損速度を計算、比較、評価した (Fig.11)。

新 SEN のスラグライン部全体での溶損速度は平均 0.037mm/分、従来 SEN は平均 0.053mm/分 で

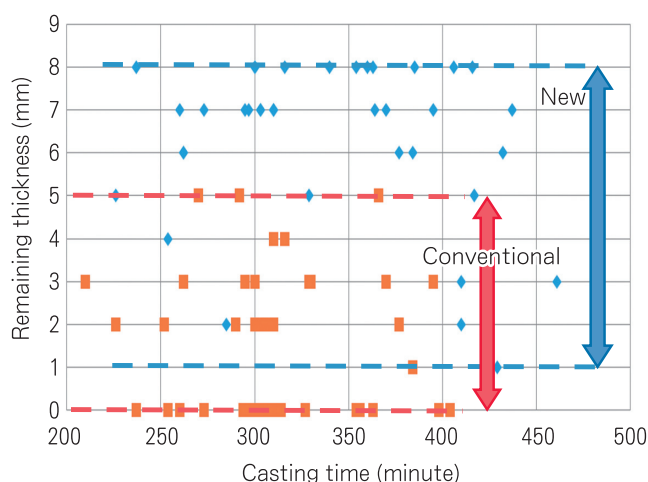


Fig.9 Residual thickness of inside materials.

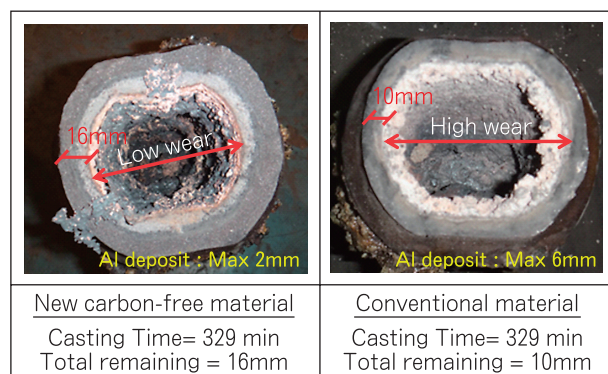


Fig.10 Wear resistance comparison at slag zone.

largely downgrade ratio (Fig.8).

Fig.9 shows the remaining thickness of inside materials after casting. The original thickness of conventional and also new carbon-free materials were 8mm both. Conventional material sometimes disappeared at the early and middle stage of the casting. On the other hand new material remained some up to 461 minutes casting.

Fig.10 is comparison of wear resistance at slag zone with new and conventional SEN used in the same tundish. The total thickness (zirconia carbon and carbon-free material) of the new SEN remained enough thicker. Therefore the new carbon-free material lead to extend SEN

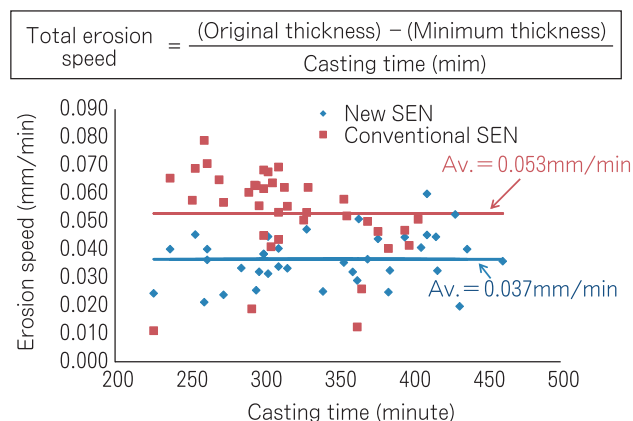


Fig.11 Wear speed comparison in actual casting.

あった。新SENは従来SENに対して30%溶損速度を改善できた。

5. 結言

ノンカーボン材質中に不可避成分として少量含まれているカーボン成分の影響についての試験を行った。少量のカーボン成分でもノンカーボン材質のアルミナ付着防止効果を減じていることが判明した。この知見に基づき新しいノンカーボン材質の試験を実機で行った。その結果、アルミナ付着を大幅に低減し、鑄造時の湯面変動やスラブの格落ち比率を改善、SEN寿命を向上することができた。

service-life and to save SEN exchange during casting.

We calculated the wear speed at slag zone of SEN by total residual thickness according to the equation below and summarized in the graph of Fig.11.

Wear speed of new SEN was 0.037mm/min. on average versus that of conventional one was 0.053mm/min. That is to say that the new SEN improved 30% of wear speed.

5. Conclusion

We reported the influence of trace carbon component on carbon-free material preventing alumina adhesion in this paper. We conclude that even small amount of carbon in carbon-free material gives negative effect on preventing alumina adhesion. On the basis of this knowledge, we tried new carbon-free material SEN at an actual caster. It performed very well to improve alumina adhesion and therefore mold surface fluctuation, downgrading and SEN service-life.

References

- 1) K. Sasai, Y. Mizukami and H. Yamamura: Tetsu to Hagane, **79** [9] 1067-1074 (1993).
- 2) N. Tsukamoto, M. Takai, O. Nomura, M. Ogata, and W. Lin: Shinagawa Technical Report, **44**, 27-38 (2001).
- 3) R. Suzuki, W. Lin and M. Ogata: Taikabutsu, **62** [10] 560-566 (2010).
- 4) R. Suzuki, W. Lin and M. Ogata: Journal of Technical Associations of Refractories, Japan, **33** [3] 209-213 (2013).