

SHINAGAWA TECHNICAL REPORT

使用後CaO-ZrO₂-C質浸漬ノズルの 微構造調査と付着抑制機構の推定

Microstructures of Used CaO-ZrO₂-C Submerged
Entry Nozzles and Possible Mechanism of
Deposition Inhibition

林 煒

Wei LIN

大 川 幸 男

Yukio OHKAWA

品川技報

使用後CaO-ZrO₂-C質浸漬ノズルの微構造調査と 付着抑制機構の推定

Microstructures of Used CaO-ZrO₂-C Submerged Entry Nozzles and Possible Mechanism of Deposition Inhibition

林 焯^{*1}
Wei LIN

大 川 幸 男^{*2}
Yukio OHKAWA

要 旨

実機のAlキルド鋼鑄造に使用されたCaO-ZrO₂-C質浸漬ノズルの内孔体の微構造について調査を行った。内孔体のAl₂O₃-C部位に厚いAl₂O₃付着物層が生じたのに対して、CaO-ZrO₂-C質(CZ-C)部位には付着が生じず、マクロ的な溶損も認められなかった。CZ-C稼動面は表面層と脱炭層から構成され、表面層に主にAl₂O₃-CaO相(マトリックス)、ZrO₂-CaO粒およびAl₂O₃-MgO粒が存在し、脱炭層はZrO₂-CaO粒の間にAl₂O₃-CaO相が分布している微構造を示した。2つの層とも緻密であった。CZ-Cの付着抑制効果は、その稼動面が緻密で且つ溶鋼との濡れ性が良いことによると推定される。付着抑制効果が長時間維持できた理由は、表面層は見掛け粘度が高く溶鋼流れに流失し難いことにあると思われる。

Abstract

The microstructures of the inner hot face of CaO-ZrO₂-C (CZ-C) submerged entry nozzles used in actual continuous casting of Al-killed steel were investigated. It was observed that a thick Al₂O₃ clog deposit occurred on the Al₂O₃-C region of the nozzle inner hot face, whereas no clog deposit was found on the CZ-C region, which did not show any macro-corrosion either. The CZ-C inner hot face consisted of a surface layer (molten steel side) and a decarburized layer. There were mainly Al₂O₃-CaO phases forming the matrix, ZrO₂-CaO grains and Al₂O₃-MgO grains in the surface layer. The decarburized layer revealed a microstructure where the initial carbon (graphite) had disappeared and Al₂O₃-CaO phases were distributed among the ZrO₂-CaO grains. The two layers were all dense. The deposition inhibition action of the CZ-C may be a result from the surface layer being dense and having good wettability with the molten steel. The long lasting performance may be because the surface layer had a high apparent viscosity and thus was able to resist washing out of the molten steel flow.

1. 緒言

鋼の連続鑄造において、Al₂O₃-C質材料の浸漬ノズルが一般的に使用されているが、Alキルド鋼

1. Introduction

The submerged entry nozzles utilized for steel continuous casting are usually made of alumina-carbon (Al₂O₃-C) material. Nozzle

*¹ 技術研究所 第3研究部 第1研究室 主任研究員 工学博士 Dr. Eng., Manager, Flow Control Refractories R&D Sec., Research Dept. No.3, Research Center

*² 技術研究所 第3研究部 第1研究室 Flow Control Refractories R&D Sec., Research Dept. No.3, Research Center

castingの際はノズルの内壁に Al_2O_3 付着物が形成され、ノズルの閉塞現象がしばしば生じる。付着物の形成は、メカニズムがまだ十分に解明されていないが、溶鋼中の溶解状態Alとノズル耐火物の反応および溶鋼中 Al_2O_3 介在物粒子の付着に起因すると言われている。 Al_2O_3 付着は、連铸生産性および铸片品質に大きな影響を与える。例えば、铸造速度および連々数が制限される。付着が多すぎると、铸造が中断される。また、溶鋼偏流、モールド内の湯面変動やパウダー巻込みなどの問題が起こる。なお、付着物が脱落すると、鋼欠陥を引き起こす鋼中の大型介在物になることがある。

浸漬ノズルの Al_2O_3 付着を防止するため、耐火物（浸漬ノズル、上ノズルやストッパーなど）を通じて溶鋼へArガスを吹込む方法がよく適用されている。但し、吹込みガスの量によって、铸片に気泡性欠陥が多発する場合がある。

ノズルの形状および材料からのアプローチも多くなされている。形状については、段差やモグール型のノズルが開発されている¹⁻³⁾。ノズル用難付着材料としては、ノンカーボン質およびCaO含有質が開発されており、いずれも実機に常用されている。過去にノンカーボン質について報告したが^{4,5)}、本文では、CaO含有質であるCaO- ZrO_2 -C（以下、CZ-C）質ノズルについて報告する。CaO含有質の開発については、 Al_2O_3 付着物とノズル中のCaOが反応し、溶融物になり、溶鋼流れに洗い流される（ノズルの溶損を伴う）ことが従来から考えられている。

本報で実機使用後CZ-C質浸漬ノズルを回収し、その稼働面の微構造を調査した。また、その微構造の形成および付着抑制の機構を推定した。

2. ノズル配材と調査方法

同じ実機の連铸機において、Alキルド鋼の铸造に配材の異なる3種類の浸漬ノズルを適用した。各ノズルの略図をFig.1に示す。配材Ⅰはノズルのスラグラインが ZrO_2 -C質であり、他の部位はすべて Al_2O_3 -C質の一般的なノズルである。配材Ⅱは、

clogging phenomenon occurs frequently due to easy formation of Al_2O_3 deposits on the nozzle inner wall during casting of Al-killed steel. Al_2O_3 deposition, although not well understood yet, is generally considered to be caused by chemical reactions of the dissolved Al in the molten steel with the nozzle refractories and adhesion of Al_2O_3 inclusion particles in the molten steel onto the nozzle.

Al_2O_3 deposition has serious influences on casting productivity and steel qualities. For example, casting speed and the numbers of sequence-cast heats are reduced due to the deposition. In the more severe cases, it can cause termination of the casting. Other problems such as generation of asymmetrical steel flow, surface level fluctuations and slag entrainment in the mould are also induced. Moreover, the deposits can be removed from the nozzle by the steel flow and become a source of macro-inclusions creating defects in the steel products.

In order to prevent Al_2O_3 deposition, argon gas is injected through the pores in refractories such as submerged entry nozzles, upper nozzles or stopper rods into the steel flow. This creates, however, some shortcomings, e.g. probable result in a lot of steel defects caused by the argon bubbles.

Many studies focusing on modification of the nozzle geometry and materials for inhibiting nozzle clogging have also been conducted. In respect of the geometry, we developed nozzles with special shapes such as annular step and mogul¹⁻³⁾. As anti-clogging materials, non-carbon and CaO-bearing systems were developed, which all have been applied practically. The former has been reported previously^{4,5)}. The current paper is about nozzles including CaO- ZrO_2 -C (CZ-C) material, one of the CaO-bearing systems. In the early stage, the CaO-bearing anti-clogging materials were developed based on a general concept that Al_2O_3 deposits interact with the CaO in the nozzle, converting into CaO- Al_2O_3 liquid phase, and then are washed away from the nozzle by steel flow, accompanied by nozzle erosion.

In this work, CZ-C nozzles used in actual

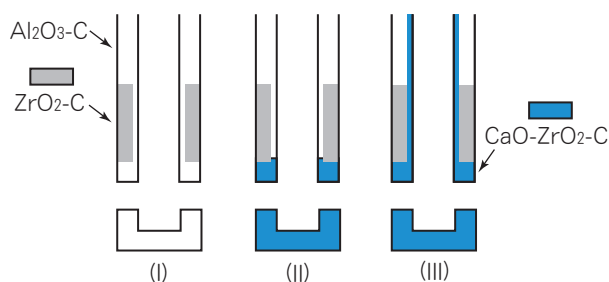


Fig.1 Schematic diagrams illustrating material arrangement of nozzles.

ノズルの浸漬部および吐出口付近の内孔にCZ-C質を配置したものであり、配材Ⅲは、内孔の全体と浸漬部ともCZ-C質である。

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 質は SiO_2 を10～20、カーボン（黒鉛）を25～30%（mass%，以下同）含むものであり、CZ-C質はCaO 20～30、カーボン25～30%である。それぞれ15.0%と17.5%の見掛け気孔率を有する。

それらの使用後ノズルを縦方向に切断し、付着状況を観察した。配材Ⅱのノズルについては、それぞれ内孔のCZ-Cおよび $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 部位からサンプルを採取し、精密に研磨した後、微構造の観察およびEPMA分析（JEOL JXA-8230）を行った。EPMA分析用サンプルは、表面にカーボンを蒸着した。

3. 調査結果

3.1 切断面の付着状況

Fig.1に示した配材にそれぞれ対応する3種類の浸漬ノズル使用後品の切断面写真をFig.2に示す。約500分間の casting に使用された配材Ⅰのノズルは、内孔体（ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ ）に厚みが15～20mmと多量の付着物が生じた。付着物は、白色の酸化物と少量の地金からなると見られた。

配材Ⅱのノズルは、850分間使用されたが、内孔の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 部位に厚み10～15mmの付着物が生じたのに対して、CZ-C部位には付着物は認められなかった。両材質の付着状況の違いは、明らかであった。配材Ⅲのノズルは、1000分間も使用されたが、内孔の全体（CZ-C）にわたって付着

continuous casting operation of a steel mill for Al-killed steel manufacture were taken back, and the microstructures of the hot faces of the nozzles were investigated. Moreover, mechanisms of microstructure formation and the Al_2O_3 deposition inhibition action were discussed.

2. Material Arrangements of Nozzles and Investigation Method

Three types of nozzles with different material arrangements were employed at a casting machine of a steel mill for Al-killed steel manufacture, of which the schematic diagrams are illustrated in Fig.1. Arrangement I was a common $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ nozzle with a slag line of $\text{ZrO}_2\text{-C}$. Arrangement II had a nozzle construction where the inner lining near the ports and the submerged part were all CZ-C material, while the upper region of the inner lining was $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$. The whole inner lining was CZ-C for arrangement III nozzle.

The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ contained 10–20% SiO_2 (mass%), 25–30% carbon, and the CZ-C was 20–30% CaO, 25–30% carbon, which had an apparent porosity of 15.0% and 17.5%, respectively.

The used nozzles were cut in the longitudinal direction, and appearance observation and measurement were carried out. Samples were collected from the CZ-C and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ inner hot faces of arrangement II nozzle, respectively, followed by precision polishing. The microstructures were observed by optical microscope and then analyzed using electron probe micro-analyzer (EPMA, JEOL JXA-8230), where the samples were coated with an evaporated carbon film.

3. Results

3.1 Appearance observation

The photographs of the cut sections of the used three nozzles corresponding to arrangements I–III are shown in Fig.2, respectively. A large volume of clog deposit was formed on the inner hot face ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$) of arrangement I nozzle, covering a total casting time of approximately 500 minutes. The clog deposit had a thickness of up to 15–20mm, seeming to consist of oxides

物は生じなかった。浸漬部にも付着物は認められなかった。これは、配材ⅡのノズルにおけるCZ-C部位の結果と一致している。また、配材ⅡとⅢの使用後品ともCZ-C内孔の直径は使用前の寸法(60mm)とほぼ同じであった。すなわち、ノズ

(white) and small quantities of steel skulls.

In the case of arrangement Ⅱ nozzle, for a casting of 850 minutes, 10-15mm thick clog deposit occurred on the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ region of the inner hot face, whereas no clog deposit was found on the CZ-C region. The difference

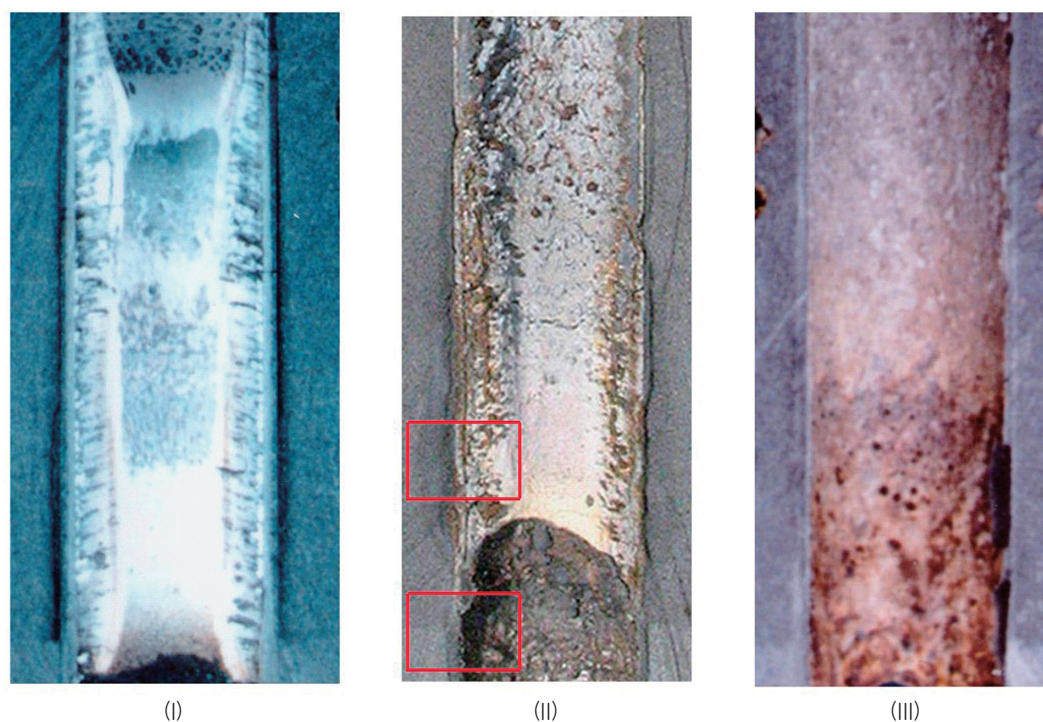


Fig.2 Photographs of cut section of used nozzles.

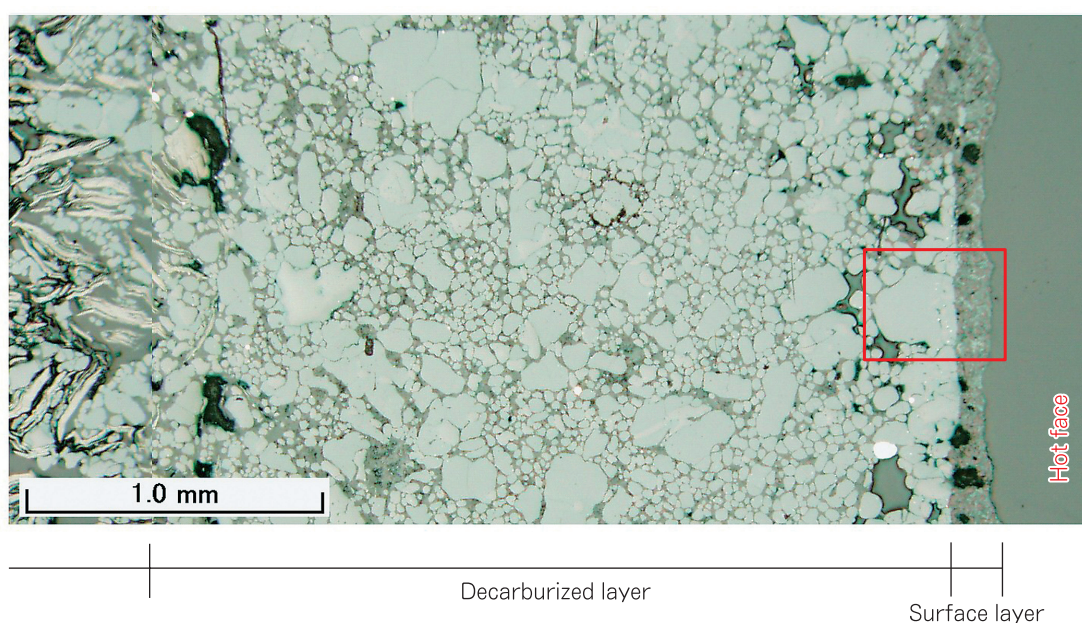


Fig.3 Optical microscope image of $\text{CaO-ZrO}_2\text{-C}$ inner hot face.

ルが長時間使用されていたにもかかわらず, CZ-C 質のマクロな溶損はほとんど認められなかった。

3. 2 CZ-C部位の稼動面微構造

光学顕微鏡にて観察した配材ⅡのノズルにおけるCZ-C稼動面の微構造をFig.3に示す。稼動面は、もとのCZ-C微構造と異なる2つの層からなっていた。溶鋼側にある表面層 (Fig.3の右側) は全体的に暗色を呈し、約200 μm の厚みを有した。溶鋼と接触した表面は、比較的平滑な状態であった。

もう1層は表面層の外側に位置し、明色を呈し、厚みが2～3 mmと表面層より顕著に厚く、主に大きさが数十 μm から数百 μm までの粒から構成されていた。その微構造は、元々の黒鉛 (鱗状) が消失して形成されたものに近かった (以下、脱炭層と称する)。表面層との境界における粒は、部分的に表面層と反応してその中に溶解しているように見られた。

表面層と脱炭層とも、地金は特に認められなかった。また、局部に大きな気孔が存在していたが、その数は全体的に少なかった。

稼動面に対するEPMA面分析結果をFig.4に示す。表面層には、CZ-Cの成分であるCaO, ZrO_2 のほか、 Al_2O_3 およびMgOの成分も含まれた。MgOはほぼ表面層のみに存在したが、 Al_2O_3 は脱炭層における ZrO_2 -CaO粒の間にも分布していた。

より高い倍率下での表面層の点分析結果をFig.5に示す。主として Al_2O_3 -CaO系の相 (マトリックスを構成)、 ZrO_2 -CaO粒や Al_2O_3 -MgO粒が検出された。占有面積から、 Al_2O_3 -CaO相が最も多かったと見られる。 Al_2O_3 -CaO相は、さらにCaO含有量がそれぞれ35% (Point 1) と20% (Point 2) の2種類に分けられる。

ZrO_2 -CaO粒 (明色) は、サイズがミクロンオーダーから数十 μm までであった。大きな方は不規則な形状を呈し、より大きな粒から分解してきたように観察された。点分析により、そのCaO含有量は28%であることがわかった (Point 3)。 Al_2O_3 -MgO粒は角状を呈し、理論組成のスピンル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) に近いものであった (Point 4)。

between the Al_2O_3 -C and results of the CZ-C materials was very obvious.

No clog deposit was also observed on both the whole inner hot face and submerged part (CZ-C) of arrangement III nozzle, of which service time approached 1,000 minutes. This was identical with the results of the CZ-C inner region of arrangement II nozzle.

In addition, the interior diameters of the CZ-C inner linings of both arrangement II and III nozzles showed almost no change from the original value (60mm). This signifies that macro-corrosion hardly occurred, although the casting times were quite long.

3. 2 Microstructures of CZ-C hot faces

Fig.3 presents the microstructure of the CZ-C inner hot face of the used arrangement II nozzle as observed with optical microscope. The hot face was found to consist of two layers of which the microstructures differ from the initial CZ-C. The surface layer, which was in contact with the molten steel (right side of Fig.3), is dark in color as a whole and had a small thickness (about 200 μm), which appeared as a relatively smooth surface.

Another layer (light), located inside the surface layer, was much thicker, reaching 2-3mm. The microstructure was seen to be primarily made up of grains from several tens μm to several hundreds μm sizes, very similar to that formed due to disappearance of the carbon (graphite) (hereinafter called as decarburized layer). The grains at the boundary between the two layers seem to disappear partly (right of the grains in Fig.3) into the surface layer.

There were few steel skulls in the two layers. Although some large pores existed locally, the pore number was limited.

On the other hand, EPMA mapping analysis results of the CZ-C hot face are shown in Fig.4. The surface layer contained Al_2O_3 and MgO components, besides the CaO and ZrO_2 of the initial CZ-C. The MgO was basically concentrated in the surface layer, whereas Al_2O_3 was present simultaneously in the decarburized layer.

Fig.5 shows EPMA point analysis of the

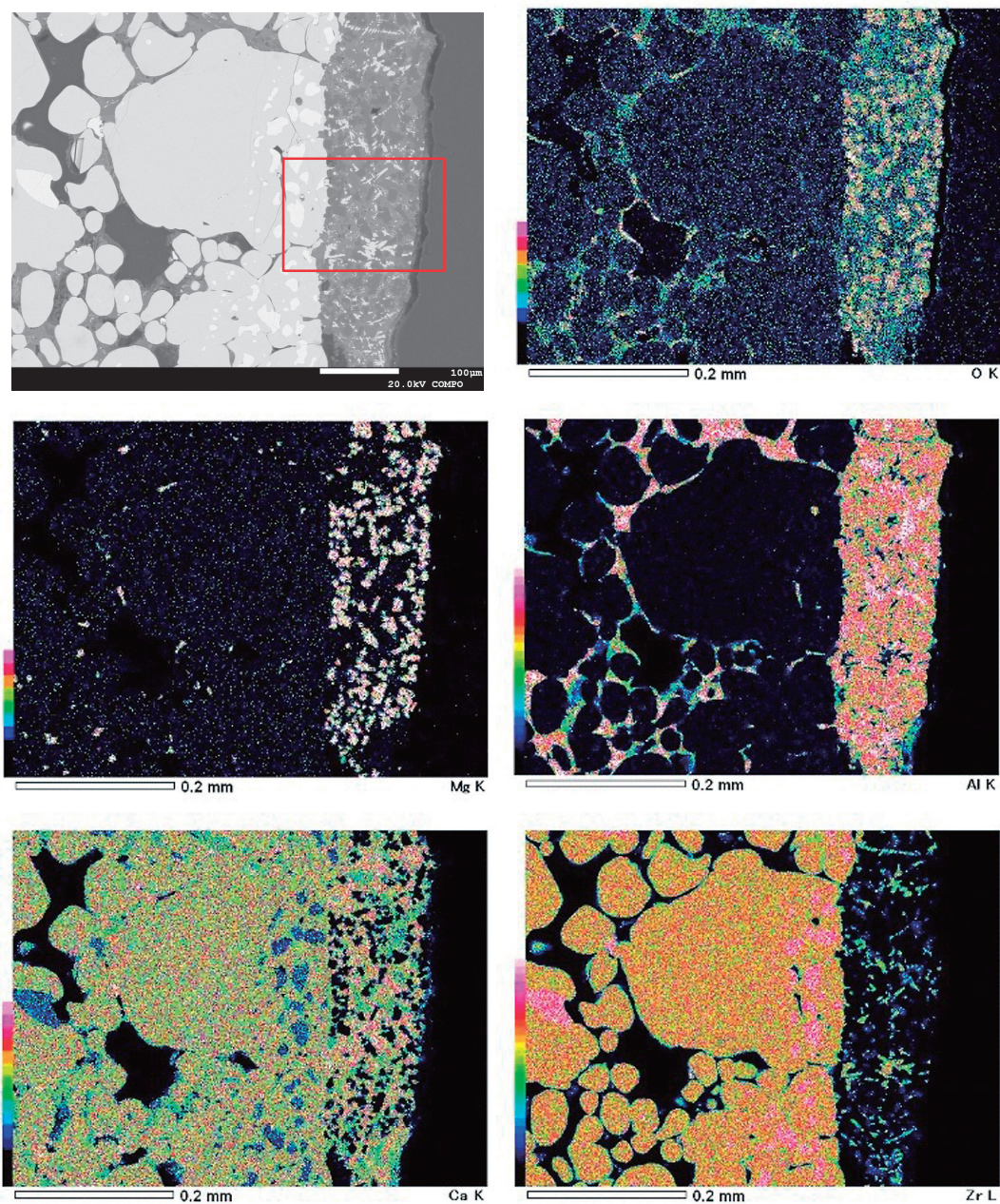


Fig.4 EPMA mapping analysis of CaO-ZrO₂-C inner hot face.

高倍率下でも、表面層は比較的緻密な微構造であると観察された (Fig.8, 9に示すAl₂O₃-Cの場合と比較)。

一方、脱炭層に対する点分析結果をFig.6に示す。脱炭層は、ZrO₂-CaO粒の間にAl₂O₃-CaO相が分布している微構造であった。Al₂O₃-CaO相は表面層と同様に、それぞれCaOを35%と20%含む2種類があった (Point1, 2)。

ZrO₂-CaO粒も、CaOがそれぞれ28%, 9%と

surface layer at high magnification. There were mainly Al₂O₃-CaO phases forming the matrix, ZrO₂-CaO grains and Al₂O₃-MgO grains in this layer. The Al₂O₃-CaO phases were observed to be of the largest area proportion and consisted of two kinds containing CaO of 35% (Point 1) and 20% (Point 2), respectively. The ZrO₂-CaO grains were 1 μ m order to several tens μ m in size. The relatively large grains with irregular shapes seem to have originated from the

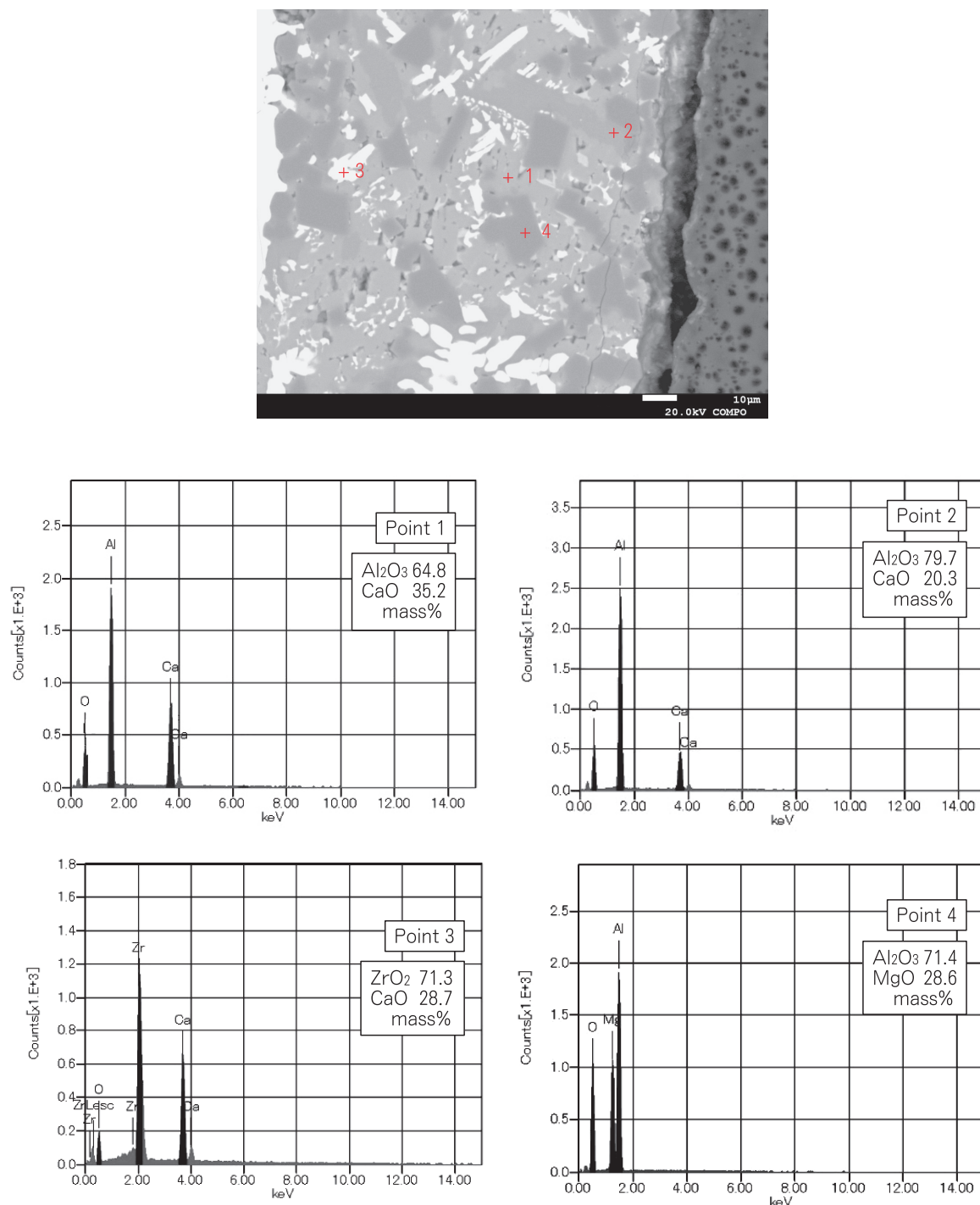


Fig.5 EPMA point analysis of CaO-ZrO₂-C inner hot face.

異なる2種類であった。大きな粒は、大部分がCaO28%で、局部的にCaOを9%含むものが多かった (Point 3, 4)。それに対して、小さな粒は、粒全体がCaO 9%のものが多かった (Fig.7のPoint 1)。

表面層と異なり、脱炭層ではAl₂O₃-CaO相に

decomposition of greater grains, and contained 28% CaO (Point 3). The Al₂O₃-MgO grains (Point 4) were angular, which components almost the same as that of the stoichiometric spinel (MgO · Al₂O₃).

Moreover, the surface layer was still observed to be dense even at the high magnification,

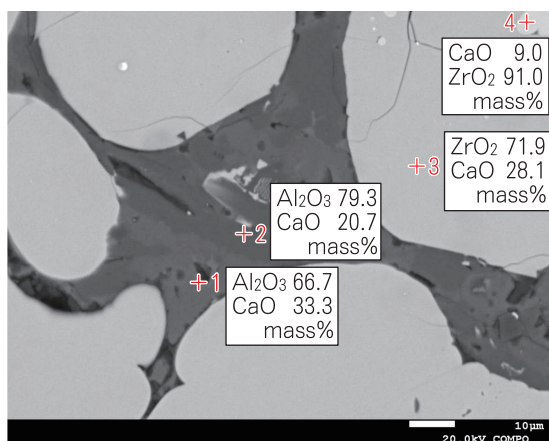


Fig.6 EPMA point analysis of Al₂O₃-CaO phases in decarburized layer of CaO-ZrO₂-C inner hot face.

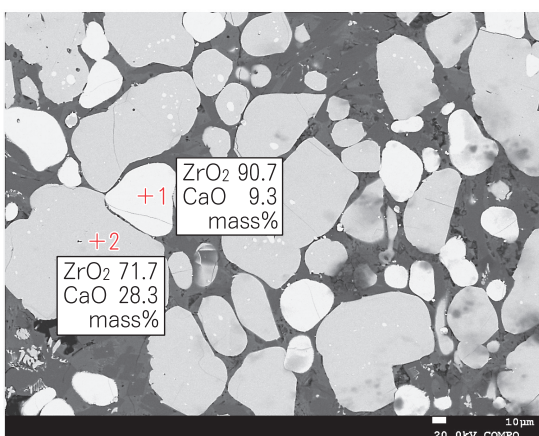


Fig.7 EPMA point analysis of CaO-ZrO₂ grains in decarburized layer of CaO-ZrO₂-C inner hot face.

ZrO₂-CaO系の微細粒は少なく、大きな粒が分解している様子も認められなかった。但し、表面層と同様で、脱炭層も緻密であった。

3. 3 Al₂O₃-C部位の稼動面微構造

付着物の光学顕微鏡による微構造をFig.8に示

compared with that of Al₂O₃-C shown in Fig.8 and 9 as described later.

On the other side, EPMA point analysis of the decarburized layer is indicated in Fig.6. The Al₂O₃-CaO phases were distributed among the ZrO₂-CaO grains, and also showed two kinds, with 35% and 20% CaO (Point1, 2), the same as the surface layer. There were also two kinds of ZrO₂-CaO grains, each contained 28% and 9% CaO, respectively. The large grains nearly all included 28% CaO (Point 3), although some locations of 9% CaO existed among them (Point 4). In contrast to this, most of the small grains contained 9% CaO (Point 1 in Fig.7).

Different from the surface layer, the fine particles of ZrO₂-CaO were few in the Al₂O₃-CaO phases and no ZrO₂-CaO grains during decomposition were found in the decarburized layer.

Further, this layer was also observed to be dense, similar to the surface layer.

3. 3 Microstructures of Al₂O₃-C hot face

Fig.8 illustrates an optical microscope image of the deposits on the Al₂O₃-C inner hot face. The deposits were observed to be mostly oxides, along with a small amount of steel skulls. As shown in Fig.9, EPMA analysis represents that the oxide was made up of numerous micron-scale fine particles. They appeared in globular and acicular shapes. The globular shapes were much more numerous.

EPMA area analysis for several positions through the clog deposit was also conducted, which all revealed that the oxides were almost Al₂O₃, the trace components such as MgO, SiO₂ and CaO being all below 1%.

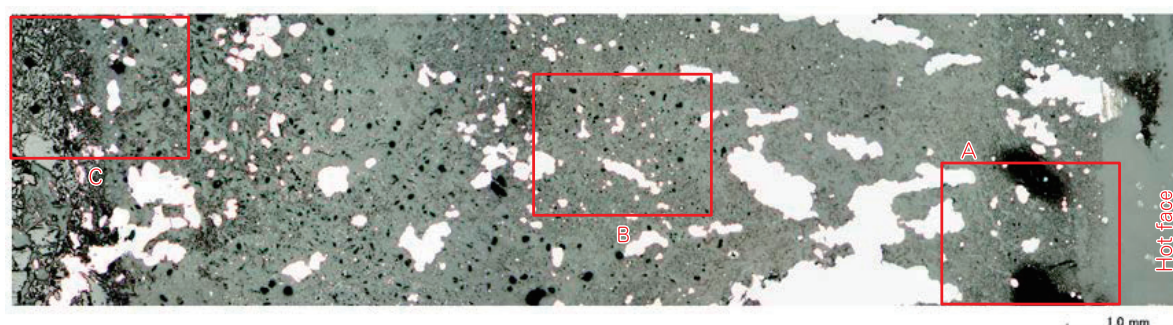


Fig.8 Optical microscope image of Al₂O₃-C inner hot face.

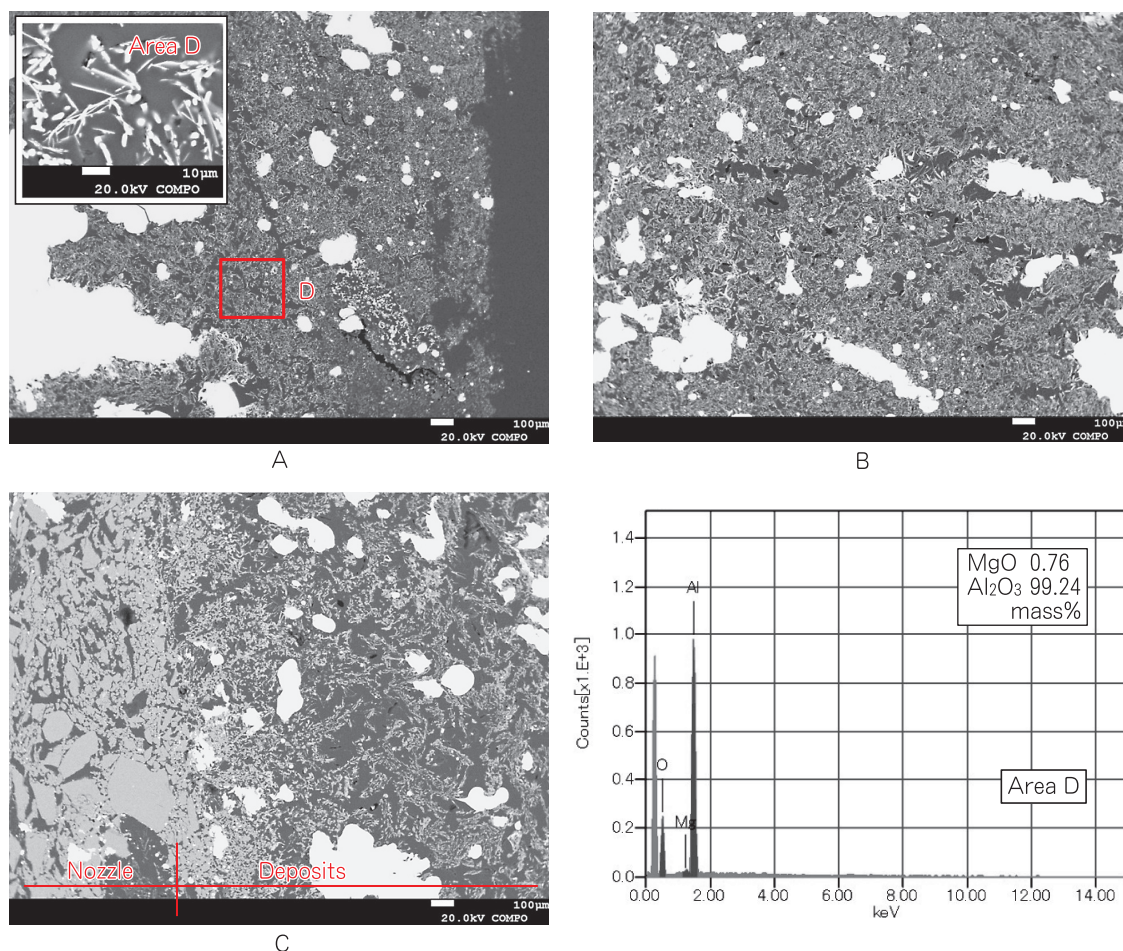


Fig.9 Microstructures and EPMA area analysis of deposits on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ inner hot face.

す。地金が存在しているが、大部分は地金以外の酸化物であるように見えた。

酸化物の部分は、EPMAでの観察によると、Fig.9に示しているように、無数のミクロンオーダーの微細な粒からなっており、多孔質であった。その粒は、球状のものもあるが、針状の方が顕著に多かった。

付着物の表面から内部までの数箇所に対してEPMAエリア分析を行った結果、すべての場所において酸化物の部分はほぼ Al_2O_3 のみであった (Fig.9のエリアD)。MgO、 SiO_2 およびCaOなどが含まれたが、いずれも約1%以下と少量であった。

一方、付着物のみでなく、ノズル表面も多孔の状態を呈していた (Fig.9のエリアC)。

In addition, both the clog deposit and nozzle surface were seen to be porous, contrary to the case of CZ-C.

4. Discussion

4. 1 Formation mechanism of CZ-C hot face microstructures

The disappearance of carbon (graphite) in the CZ-C hot face should primarily be ascribed to oxidation by air existing in the pores within the nozzle and reactions of carbon with the oxides such as ZrO_2 , Al_2O_3 and CaO. The direct dissolution of carbon at the nozzle surface into the molten steel bulk can also be a cause, but it should not be major because the decarburized layer was quite thick (2–3mm).

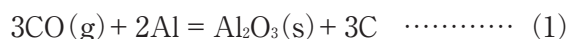
Since no Al_2O_3 was included in the initial CZ-C, the Al_2O_3 component in the hot face came

4. 考察

4.1 CZ-C稼働面微構造の形成機構

CZ-C稼働面におけるカーボン(黒鉛)の消失は、主に気孔内に存在した空気による酸化および酸化物(ZrO_2 , Al_2O_3 や CaO など)との反応に起因したと考えられる。表面におけるカーボンの溶鋼バルクへの溶解も一因になるが、脱炭層が2～3mmの厚みを有したため、主な原因にはならない。

元々のCZ-Cには Al_2O_3 が含まれなかったため、稼働面における Al_2O_3 成分は溶鋼側に由来したと言える。その起因としては、主にCZ-C内のガスと溶鋼中の溶解状態Alとの反応および溶鋼中 Al_2O_3 系介在物の付着が考えられる。前者については、反応(1)が挙げられる。



一方、稼働面中の CaO 成分はほぼCZ-Cに起源したと判断される。それは、Fig.9に示しているように、溶鋼からの付着物には CaO が非常に少なかったためである。

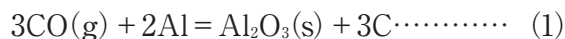
CZ-Cの表面に生じた Al_2O_3 は、 CaO 成分と反応して Al_2O_3 - CaO 相を生成させ、一部が表面側に残り、表面層の形成に関与したが、残りの部分は内部の脱炭層へ移動した。 CaO と Al_2O_3 の反応が進むにつれて CaO - ZrO_2 粒中の CaO が減少し、付着物の Al_2O_3 の量が多くなるにつれて、多量の CaO が排出されるので、 CaO - ZrO_2 粒は安定性が低くなり、小さな粒に分解したと考えられる。

表面層中の MgO 成分は、主に溶鋼からの付着物由来と思われる。 MgO 含有量は付着物中の MgO (Fig.9)より顕著に高いと見られた。それは、表面層中 Al_2O_3 の一部が内部の脱炭層へ移動したにも関わらず、 MgO は移動せずに表面層に残ったことによる可能性がある。

4.2 CZ-Cの付着抑制の機構

Al_2O_3 -Cの場合と違い、CZ-C稼働面には付着物が生じなかった理由としては、以下の2つを推定

from the molten steel side. The major formation routes should be reactions of gases in the CZ-C with the dissolved Al in the molten steel and adhesion of Al_2O_3 inclusions onto the nozzle wall. For the former, the following reaction can be enumerated.



The molten steel provided little CaO as shown in Fig.9, and thus the CaO in the hot face mostly originated from the CZ-C.

It is assumed that the Al_2O_3 formed at the CZ-C surface interacted with the CaO in the CZ-C to produce Al_2O_3 - CaO phases. A part of the Al_2O_3 remained at the surface and played a role in the formation of the surface layer, and the rest diffused into the inside i.e. the decarburized layer. The CaO - ZrO_2 grains release more CaO with the increased Al_2O_3 . When the CaO content declines to a certain level, the CaO - ZrO_2 grains become unstable and thereby decompose into smaller grains.

On the other side, the MgO in the surface layer should also come from the molten steel side. The MgO in the surface layer is seen to be much higher than that in the deposits on the Al_2O_3 -C (see Fig.9). This may be because a part of the Al_2O_3 in the surface layer transferred into the decarburized layer, but the MgO was concentrated in the surface layer without transference in the case of CZ-C.

4.2 Mechanism of deposition inhibition of CZ-C

As stated above, no clog deposit occurred on the CZ-C hot face, completely different from the Al_2O_3 -C hot face. This may be suggested for the following two reasons.

The first lies in the densification of the CZ-C hot face owing to formation of the dense surface layer and decarburized layer, as mentioned above. That shuts off the diffusion of the gases inside the nozzle to the molten steel and thereby prevents further reactions between the gases and molten steel that produces Al_2O_3 such as Reaction (1).

Another reason is considered to be that there may be good wettability between the surface

する。

1つは、前述した Al_2O_3 の生成、さらに CaO との反応による Al_2O_3 - CaO 相の生成・移動によって、稼働面の微構造が緻密になることにある。微構造の緻密化によって、内部ガスの溶鋼への拡散が遮断され、反応(1)のようなCZ-Cと溶鋼の反応は進行しなくなり、これらの反応による Al_2O_3 の生成も停止する。

もう1つは、表面層と溶鋼の濡れ性が良く、溶鋼中の Al_2O_3 介在物は表面層に付着し難いことにある。溶鋼との濡れ性が良い材料には溶鋼中の介在物が付着し難いことが考えられている^{6,7)}。表面層の主組成である Al_2O_3 - CaO 相は、その CaO 含有量から推算すると、それぞれ $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ である。 Al_2O_3 - CaO 状態図により、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の共存する区域が存在し、その固相線は約 1600°C で、連铸の溶鋼温度より少しだけ高い。また、 MgO も存在したので、連铸の温度では一定の MgO を含む Al_2O_3 - CaO - MgO 系の溶融相も生成したはずである(3元系状態図より)。このような溶融相および溶融状態に近い相を含む表面層は溶鋼との濡れ性が良いと推定される。

表面層は、以上の溶融相および溶融に近い相を含んだが、固相の CaO - ZrO_2 粒および Al_2O_3 - MgO (スピネル)粒も存在したため、見掛け粘度が高く、溶鋼流れに流失し難かったと考えられる。それによって、CZ-Cは付着抑制効果を長時間維持できたと思われる。

Al_2O_3 -Cの場合は、緻密で且つ溶鋼との濡れ性が良い稼働面が形成されず、ノズルと溶鋼の反応および介在物の付着が長時間続いていたため、厚い Al_2O_3 付着層が生じたと考えられる。

これらについての実験的検討は、今後の課題である。

5. 結言

実機のAlキルド鋼铸造に使用された CaO - ZrO_2 -C質(CZ-C)浸漬ノズルの稼働面微構造を調べ、以下のことが判明した。

layer and molten steel. It is generally believed that inclusions in molten steel do not build up on easily refractories wetted well by the molten steel^{6,7)}. The Al_2O_3 - CaO phases, the primary composition of the surface layer, are estimated to be $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, respectively, according to the CaO contents. A coexisting region of $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ exists, based on the Al_2O_3 - CaO system phase diagram, of which the solid line is about 1600°C , only a little higher than the casting temperature. Because MgO component was also present in the surface layer, Al_2O_3 - CaO - MgO molten phase is guessed to be formed at the casting temperature, based on the Al_2O_3 - CaO - MgO phase diagram. The surface layer, including the molten phase of Al_2O_3 - CaO - MgO and the phases of $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ at close to a molten state, may be wetted well by the molten steel.

The surface layer included the solid phases of CaO - ZrO_2 and Al_2O_3 - MgO grains equally, besides the above Al_2O_3 - CaO - MgO and Al_2O_3 - CaO phases, so it may have a high apparent viscosity and thus be able to resist washing out of the molten steel flow. The deposition inhibition performance of the CZ-C, therefore, could function for a long time.

In the case of the Al_2O_3 -C, the occurrence of the thick Al_2O_3 clog deposit may be because no dense surface layer with good wettability against the molten steel had been formed, so the reactions of the nozzle with the molten steel and buildup of inclusions continued till the end of casting.

Confirming these experimentally is a subject of future investigations.

5. Conclusions

The microstructures of the inner hot face of CaO - ZrO_2 -C (CZ-C) submerged entry nozzles used in actual continuous casting of Al-killed steel were investigated, and the following results were obtained.

- 1) A thick Al_2O_3 clog deposit occurred on the Al_2O_3 -C region of the nozzle inner hot faces, whereas no clog deposit was found on the

- 1) ノズル内孔体の Al_2O_3 -C部位に厚い Al_2O_3 付着物層が生じたのに対して、CZ-C部位は付着が生じず、マクロ的な溶損も認められなかった。
 - 2) CZ-Cの稼動面は表面層と脱炭層から構成され、表面層に主に Al_2O_3 -CaO相(マトリックス)、 ZrO_2 -CaO粒および Al_2O_3 -MgO粒が存在し、脱炭層は元々のカーボン(黒鉛)が消失し、 ZrO_2 -CaO粒の間に Al_2O_3 -CaO相が分布している微構造を示した。2つの層とも緻密であった。
 - 3) CZ-Cの付着抑制効果は、その稼動面が緻密で且つ溶鋼との濡れ性が良いことによると推定される。付着抑制効果が長時間維持できた理由は、表面層は見掛け粘度が高く溶鋼流れに流失し難いことにあると思われる。
- CZ-C region, which did not show macro-corrosion either.
- 2) The CZ-C hot face consisted of a surface layer (molten steel side) and a decarburized layer. There were mainly Al_2O_3 -CaO phases forming the matrix, ZrO_2 -CaO grains and Al_2O_3 -MgO grains in the surface layer. The decarburized layer revealed a microstructure in which the initial carbon (graphite) had disappeared and Al_2O_3 -CaO phases were distributed among the ZrO_2 -CaO grains. The two layers were all dense.
 - 3) The deposition inhibition action of the CZ-C may be a result from the surface layer being dense and having good wettability with the molten steel. The long lasting performance may be because the surface layer had a high apparent viscosity and thus was able to resist washing out of the molten steel flow.

References

- 1) N. Tsukamoto, Y. Kurashina and K. Yanagawa : Taikabutsu, **46** [4] 215-223 (1994).
- 2) O. Nomura, M. Takai, Y. Okawa and T. Horiuchi : Shinagawa Technical Report, [43] 15-22 (2000).
- 3) P. Colucci, M. Halloucherie, F. Leclercq, D. Verrelle, C. Schiltz, E. Iida and M. Nakamura : Shinagawa Technical Report, [51] 9-18 (2008).
- 4) R. Suzuki, W. Lin and M. Ogata : Taikabutsu, **63** [10] 548-552 (2011).
- 5) A. D. D. Nascimento, J. C. D. Pontes Jr., G. M. Pigatti, D. F. Galesi, L. F. M. D. Souza, C. F. Leao, M. Nakamura, Y. Okawa, T. Horiuchi and T. Wakae : Shinagawa Technical Report, [59] 119-126 (2016).
- 6) S. Ogibayashi : Taikabutsu, **46** [4] 166-178 (1994).
- 7) N. Tsukamoto, M. Takai, O. Nomura, M. Ogata and W. Lin : Shinagawa Technical Report, [44] 27-38 (2001).