

## 連続铸造用注入系耐火物の開発

## Developments in Refractories for Teeming System on Continuous Casting

岩元 健太郎\*  
Kentaro IWAMOTO今長谷 俊洋  
Toshihiro IMAHASE伊藤 和男  
Kazuo ITOH波連 孝一  
Kouichi HAREN

## 抄 録

黒崎播磨(株)グループにおいて近年改善が進んだ連続铸造用注入系耐火物における4つの代表的な研究開発の成果として、铸造時の乱流を抑制するために内孔形状を最適化しノズルへの非金属介在物付着を最小化した連続铸造用ノズル(CFN<sup>TM</sup>, CFP<sup>TM</sup>)とその実機試験結果、小型化と軽労化を狙い、将来の自動化を視野に開発したスライディングノズル(SN)摺動装置(Rシリーズ<sup>TM</sup>)、人と環境に優しい低温焼成タイプの無含浸SNプレート(HYPER<sup>TM</sup>)、そしてアルミナ-黒鉛(AG)ノズル材質のボンド部分の改質(低弾性化、高強度化)に視点をおき、耐熱衝撃特性を改善した連続铸造用ノズル(FANON<sup>®</sup>-TUBE)について紹介した。

## Abstract

Four typical examples of research and development results in the molten steel teeming refractories for continuous casting system having been achieved recently in the Krosaki Harima group were introduced. Nozzles (CFN<sup>TM</sup>, CFP<sup>TM</sup>) with optimized inner bore shape to suppress turbulent flow and minimize the deposition of the inclusions on the nozzle during casting described with their actual application results. The sliding device, for sliding nozzle (SN) developed to reduce weight and labor load aiming to future automation (R-series<sup>TM</sup>), introduced together with the non-impregnated SN plate with low temperature firing (HYPER<sup>TM</sup>). Finally, casting nozzles with improved thermal shock resistance, by reforming bond of the alumina-graphite (AG) system nozzle material focused in low elasticity and high strength (FANON<sup>®</sup>-TUBE) were explained.

## 1. 緒 言

1970年代から急速に実用化が進んだ連続铸造法は、現在では一部を除き、ほとんどの鋼の製造に適用されている。連続铸造用注入系耐火物は、鋼品質へ与える影響が大きいため、より高い信頼性と高機能化を目指して、数多くの研究開発が行われてきた分野である。黒崎播磨(株)グループでも連続铸造用耐火物、特に、上部ノズルから浸漬ノズルに至る溶鋼注入系耐火物の最適化研究を推進している。

本稿では、近年開発された注入系耐火物として、①铸造時の乱流を抑制可能な新規形状耐火物(CFN<sup>TM</sup>, CFP<sup>TM</sup>)、②铸造直後の高温下でのスライディングノズル(SN)プレート交換時の重筋作業軽減のため開発された省力化鋼用SN装置(Rシリーズ<sup>TM</sup>)、③ピッチやタールを含まない低温焼成無含浸SNプレート(HYPER<sup>TM</sup>)、そして④耐熱衝撃性に優れる連続铸造用ノズル(FANON<sup>®</sup>-TUBE)の4件について紹介する。

## 2. クリーンフローノズル

Alキルド鋼の場合、連続铸造タンディッシュ(TD)に用いられる上部ノズルや浸漬ノズル(SEN)の内壁には溶鋼中のアルミナ系の非金属介在物(以下介在物と略す)が付着することが多い。介在物付着が発生すると内孔の断面積が減少し、さらに付着が進行するとノズル閉塞を起こし所定の溶鋼流量が鋳型内に供給できなくなり操業を中断せざるを得なくなる。加えて、介在物付着により溶鋼の流れが乱されるため鋳型内の流動が不安定となり、湯面変動や偏流を助長し操業が安定せず、さらに鋳片品質の低下を招くことが知られている。

アルミナ付着に関して、これまで数多くの研究報告がなされている。溶鋼中の懸濁介在物がノズル内壁またはその近傍に堆積、そしてノズル耐火物成分と溶鋼との反応による介在物の生成、この両者を主体としてノズルへのアルミナ付着が進行するというのが耐火物分野の定説であり、そ

\* 黒崎播磨(株) 耐火物製造事業部 機能性事業部 マネージャー 福岡県北九州市八幡西区東浜町1-1 〒806-8586

れを基に付着防止技術として材質面と形状面の研究が進んできた。ここでは溶鋼流の乱流の抑制により溶鋼中の介在物の耐火物表面への接触確率を低め、付着を起し難くする新規形状ノズルを実用化するに至った経緯を報告する。

2.1 乱流抑制のための内孔形状に関する基本的概念

TD 上部ノズルと浸漬ノズルの新規形状開発の基本的概念についてそれぞれ説明する。実際の操業条件に合わせて種々の最適化が必要であるが、それらの詳細については原著論文<sup>2,3)</sup>を参照されたい。

2.1.1 TD 上部ノズル (Clean Flow Nozzle : CFN™)

ノズル内孔形状の基本的概念について図1にて説明する。ノズル内孔を流れる溶鋼流速  $V$  は、TD の湯面高さ  $H_r$  で決まる位置エネルギーが運動エネルギーに変換されることにより得られる。エネルギー保存則からこの系の静的圧力を  $P$  とすると、溶鋼密度を  $\rho$ 、重力加速度を  $g$  として次の(1)式(ベルヌーイの式)が成立する。

$$\rho V^2/2 + \rho g H_r + P = Const. \quad (1)$$

ここで流量を  $Q$ 、流速を  $V$ 、断面積を  $A$  とすれば、ノズルのどの高さ位置においても流体の連続性から次の関係が成立する。

$$Q = V \cdot A = Const. \quad (2)$$

ノズルの半径  $R$  から、 $A = \pi \cdot R^2$  であるので、 $R$  と仮想溶鋼ヘッド高さ  $H$  の関係として整理すると、最終的に次式の関係が成立する。

$$R \propto H^{-1/4} \quad (3)$$

すなわち、(3)式はエネルギー損失を最小にするノズル内孔形状を表す曲線である図1右図に示す理想線を数式で表したものである。流動解析により計算されたノズル内部に発生する乱流エネルギー分布において、従来形状に比べて新規形状は乱流エネルギーが非常に小さくなっていることが分かる(図2)。

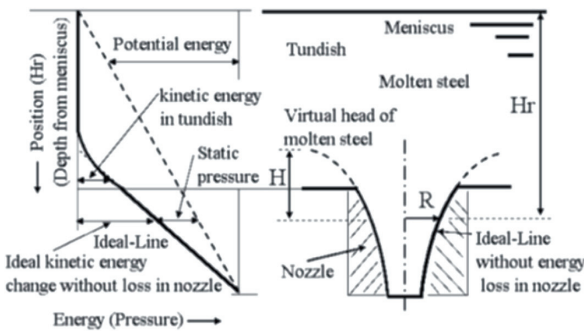


図1 TD 上部ノズル内孔における乱流発生抑制概念図  
Schematic illustration of the vertical section of a tundish and its upper nozzle to explain a fundamental concept for suppression of intensified kinetic energy for the turbulent flow in the nozzle based on the pressure distribution in the tundish shown in the left hand figure

2.1.2 浸漬ノズル (Clean Flow Port : CFP™)

吐出孔部では  $H = X'$  (吐出孔出口から入口に向かう位置) および  $V = V_x$  (吐出孔内部流速の  $X$  成分) と書き換えることによって(1)式は次のように表される。

$$\rho V_x^2/2 + (\rho g' X' + P + \alpha) = Const. \quad (4)$$

ここで  $g'$  は吐出孔内部における重力加速度であり、吐出孔流路方向と水平方向の吐出傾斜角度を  $\theta$  とすると、 $g' = g \times \tan \theta$  である。 $\alpha$  は吐出孔内部に発生する  $X$  成分以外の運動エネルギーであり、乱流などにより発生するエネルギー損失も含まれるものとする。

浸漬ノズルの場合の溶鋼が通過するときのエネルギー分布を図3に模式的に示す。吐出孔の入口から出口までの範

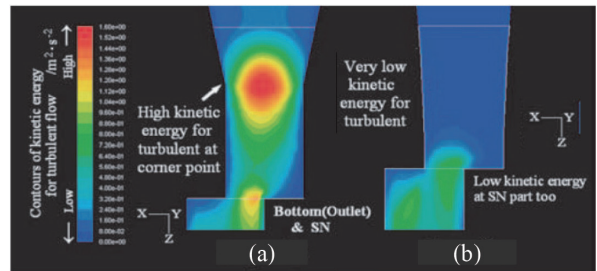


図2 TD ノズル内孔における乱流発生時の運動エネルギーモデル (a) 従来形状, (b) 新規形状  
Calculated turbulent kinetic energy: (a) conventional and (b) ideal-line shapes shown by the Formula (3)

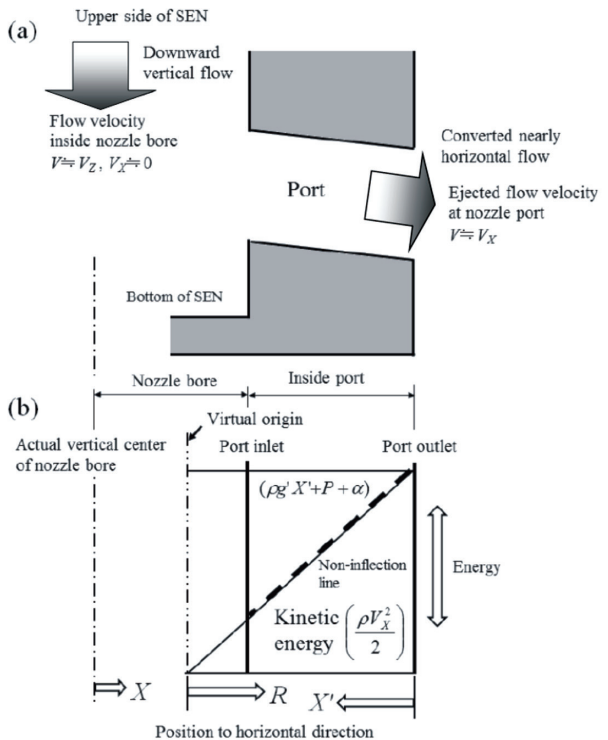


図3 浸漬ノズル吐出孔における溶鋼通過時の運動エネルギー分布概念図  
Explanatory illustration for ideal energy distribution (b) of the molten steel flow in the port of the SEN (illustrated schematically in (a)) based on theory of the energy minimization

囲を通して安定したエネルギー分布を得るためには、(4)式における左辺第2項である  $(\rho g'X'+P+a)$  すなわち  $V_x^2$  (運動エネルギー) が、 $X'$  に対して同図中 "Non-inflection line" で示す変曲点が無い1次関数的な運動エネルギーを得ること、つまり次式に示す関係が成立しなければならない。

$$V_R^2 \propto R \quad (5)$$

ここで  $R$  は浸漬ノズル内孔側に想定される仮想原点から吐出孔出口方向の距離、 $V_R$  は  $R$  位置での  $X$  方向速度成分 ( $V_X$ ) である。

一方、吐出孔を通過する溶鋼には流体連続性に関する次式が成立する。

$$Q = V_R \times A_R = Const. \quad (6)$$

ここで  $A_R$  は  $R$  位置での吐出孔断面積である。(5)式と(6)式から最終的に次式の関係が得られる。

$$A_R \propto R^{-1/2} \quad (7)$$

(7)式が吐出孔溶鋼流動におけるエネルギー損失および乱流を最小限に抑制する吐出孔形状を設計するための基礎式であり、このようにして設計された浸漬ノズルにおいては吐出孔部での乱流を最小限に抑制でき、吐出孔出口でも低速かつ均一な吐出孔流速分布が得られるものと考えられる。

流動解析により最適化された吐出孔形状と従来の吐出孔形状とにおける吐出孔出口の流速ベクトルを図4、内孔部の乱流エネルギー分布を図5にそれぞれ示す。従来形状

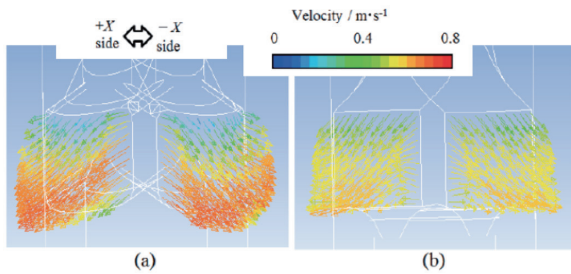


図4 浸漬ノズル吐出孔における溶鋼流速モデル (a) 従来形状, (b) 新規形状

Three-dimensional velocity vectors distribution calculated by computational fluid dynamics (CFD) at the outlet of the ports of the SEN for (a) conventional and (b) ideal-line shapes

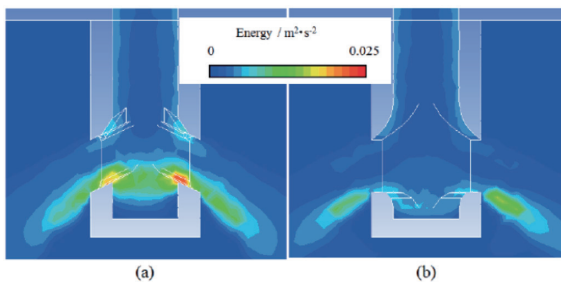


図5 浸漬ノズル吐出孔における乱流運動エネルギーの二次元分布 (a) 従来形状, (b) 新規形状

Two-dimensional distribution of the turbulent kinetic energy at  $Y=0$  mm section in the nozzle and mould calculated by the CFD for (a) conventional and (b) ideal-line shapes

では吐出孔下部で吐出流速が高速であり、吐出孔上下で大きな速度分布が発生しているのに対し、新規形状は吐出流速分布が均一化されていることが分かる。また、乱流エネルギー分布では新規形状は従来形状に比べて吐出孔底部で乱流エネルギーが低く、乱流の抑制により溶鋼中の介在物の耐火物表面への接触確率が減少し、付着を起し難くするとともに摩耗性溶損を低減することが期待された。

## 2.2 実機使用結果

### 2.2.1 TD 上部ノズル

従来形状と新規形状を適用した全ポーラスタイプのガス吹きノズルを2ストランドの同一TDで用い、上部ノズル以外のSN、浸漬ノズルなどの条件は両ストランド同一として試験し、6鋼鋳造した後に上部ノズルの損耗状況ならびにその内孔に残った地金を調査した。

従来形状では内孔形状が変化するコーナー部で介在物付着が認められたのに対し、新規形状では介在物付着は認められなかった(図6)。また、同時に使用された浸漬ノズルの内孔付着を図7に示すが、従来形状に接続された浸漬ノズル内孔には15~20mm厚さの付着が観察されたが、新規形状に接続された浸漬ノズルの内孔には付着は観察されなかった。これらは流動解析における乱流エネルギーの発生部位で介在物の凝集成長が生じないことで難付着効果

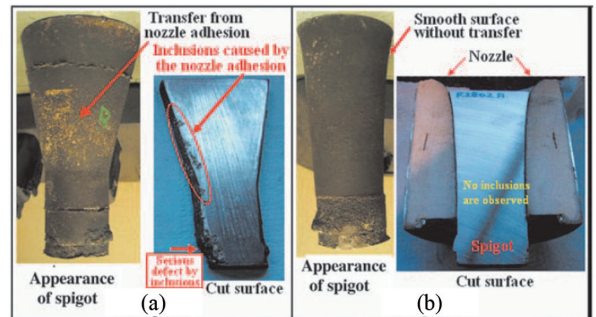


図6 スピゴットの断面洗浄度の比較 (a) 従来形状, (b) 新規形状

Comparison of the appearance of spigots obtained in the test for (a) conventional and (b) ideal-line shapes

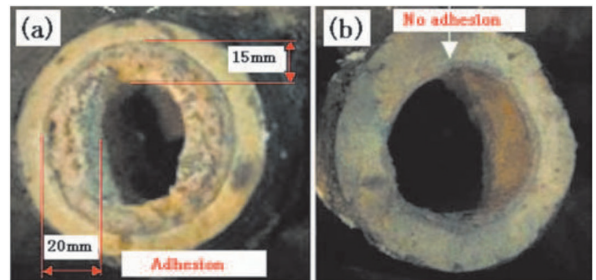


図7 TD 上部ノズル試験時に使用された浸漬ノズルの断面比較 (a) 従来形状, (b) 新規形状

Comparison of the cross section of the submerged entry nozzles connected from the upper nozzles of (a) conventional and (b) ideal-line shapes



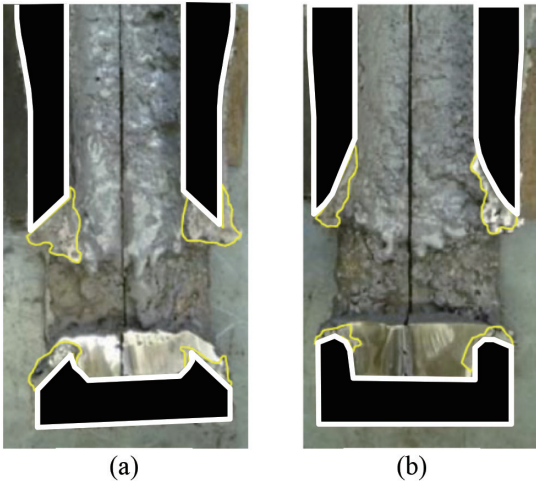


図8 浸漬ノズルの介在物付着状況  
(a) 従来形状, (b) 新規形状

Comparison of the cross section of the submerged entry nozzles for (a) conventional and (b) ideal-line shapes

が得られたこと、新規形状ではガス気泡が効率的に作用したことが示唆された。

### 2.2.2 浸漬ノズル

従来形状と新規形状を適用したガス吹きタイプの浸漬ノズルを2ストランドの同一TDで用い、6鍋鋳造した後に切断し、介在物の付着状況を調査した。従来形状と新規形状ともに吐出孔上部に付着が認められるが、新規形状の方が従来形状に比べて付着が少ない傾向が得られた(図8)。流動解析では吐出孔下部の介在物付着が進行することが予想されたが、これは浸漬ノズルから吹き込まれたガス気泡量が多かったため流動に影響したことが推測された。

## 3. 省力化鍋用SN装置 (Rシリーズ™)

SN装置(図9)は、溶鋼鍋やTDの溶鋼排出口に取り付けられ、ノズル孔を有する2枚もしくは3枚の耐火物製のプレートを重ねて、直線的に往復しゅう動させ、ノズル孔の開度を変化させることにより溶鋼の流量を制御している。プレート面間に最大10t程度の力(以降面圧と称す)を負荷した状態でしゅう動させるため、その駆動には一般的に油圧シリンダーを使用している。SNは溶鋼流量制御において最も効果的な装置として良く知られており、高い品質および生産性が要求される製鋼・連続鋳造工程になくはない存在となっている。

鍋用SN装置は、一般的に鋳造終了、排滓後に耐火物の損耗状態が確認され、継続使用不可の場合には交換となるが、その交換は鋳造直後の残熱高温下の重筋作業であり、常に作業改善が望まれている。特に面圧負荷とプレート交換作業は、その精度によっては、漏鋼事故に直結するため、熟練を要し、短時間に精度良く終えることが強く求められている。

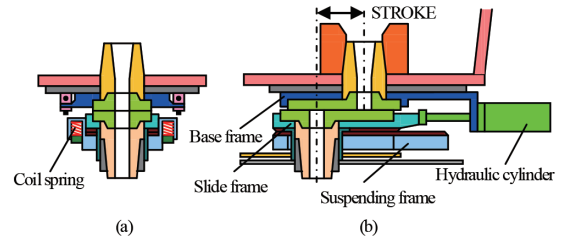


図9 鍋用SN装置の概念図 (a) 横断面図, (b) 縦断面図  
Conceptual diagram of ladle sliding nozzle system (a) side cross view and (b) front cross view

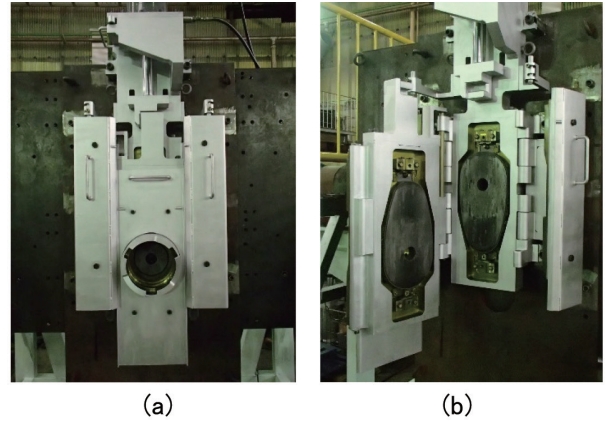


図10 Rシリーズの外観写真 (a) 閉時, (b) 開時  
Appearance of the R-series sliding nozzle system (a) closed view and (b) open view

現在、最も新しいモデルとして開発・実用化されたRシリーズ™ (Robust:堅牢, Reliable:信頼, Rational:合理的)がある(図10)。このモデルでは、耐火物形状としてFEM解析をベースにした“涙滴形状”を採用、さらに進化したNQFP(New Quick Fit-in Plate)機構に加え、シンプル、小型化を実現することにより、より一層の使いやすさ、耐火物の長寿命化と安全性向上に貢献している。

### 3.1 省力化鍋SN装置 Rシリーズ™

#### 3.1.1 金枠構成

小型化を目的に従来機種に存在する開閉金枠を2つに分割し、左右に回動式ばねボックスとして配置した。これにより、主要金枠は固定とスライドの2金枠となった。開閉部の重量を従来機種より大幅に削減することにより、開閉の作業性が向上し、さらには部品の種類および点数も減少した。

#### 3.1.2 スロープライナー式面圧負荷機構

図11に示す通り、スライド金枠側とばねボックス側に面圧を伝達しながらしゅう動する金属製ライナーが配置されている。ライナーの2箇所にスロープを設け、スライド金枠がしゅう動することで各々のライナーが相互に乗り上げ、その乗り上げ量の分ばねがたわむ。鍋整備場では鋳造ストロークに加えエクストラストローク分長い油圧シリン

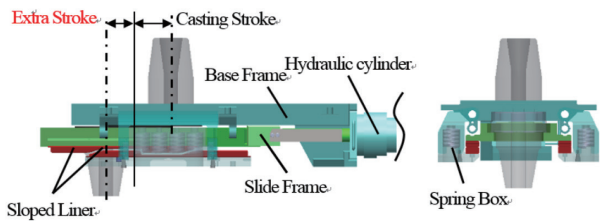


図 11 面圧負荷機構 (面圧解除状態)

Conceptual diagram of bearing (contact) pressure loading mechanism

ダーを使用し、特別な操作を必要とすることなく面圧を負荷／解除することができる構造になっている。

### 3.1.3 ワンタッチ式プレート固定機構

プレート固定方法に関しても従来のボルト固定を見直し、NQFPを採用した。ラッチとフラップにより、プレートの固定はワンタッチで行うことができ、大幅な作業時間の短縮と、従来機種にあったボルトの焼き付き等のトラブルの排除、さらにプレートセットに関してはオペレーターの熟練度による個人差が出ない構造にもなっている。

プレート本体に関しては、亀裂を抑制するために全周が丸みを帯びた形になっており、側面のホットバンドにはセット時のガイドの機能を有し、しゅう動方向の力を受ける位置決め用の溝を有する背面鉄板が溶接されている。NQFPの効果と面圧負荷解除が容易にできるようになったことにより、開放点検が短時間でかつ確実にでき、プレート寿命向上に貢献している。図 12 にNQFPの3D図を、図 13 に解放点検の様子を示す。

### 3.1.4 SN れんが交換自動交換設備<sup>4)</sup>への応用

R シリーズ™はその簡単な面圧負荷解除とプレート交換の作業性の良さから、現在、黒崎播磨で開発中の6軸汎用ロボットを用いて耐火物交換を行う“SNプレート自動交換装置(図14)”にも適用されている。近い将来鍋SN整備における自動化に大きく貢献する可能性を秘めている。

## 4. 低温焼成無含浸SNプレート (HYPER™)

取鍋ならびにTDで使用されるSNプレートは、耐熱衝撃性や耐食性などの特性を重視してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C質が広く適用されている。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C質のSNプレートは、用途により不焼成品と焼成品の2つに大別されるが、焼成品は不焼成品と比較して熱処理時の組織変化により気孔率が高くなることから、焼成後にタールピッチなどを含浸し緻密化して製品としている<sup>9)</sup>。

また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C質のSNプレートは、酸素濃度の高い銅種で使用すると、酸化や溶損による損耗が大きくなるのが一般的に知られている<sup>9)</sup>。Alを添加したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C質のSNプレートは、耐酸化性や耐食性に優れ、高酸素鋼などでの使用に適している<sup>7)</sup>が、鑄造中にノズル孔廻りが過焼結す

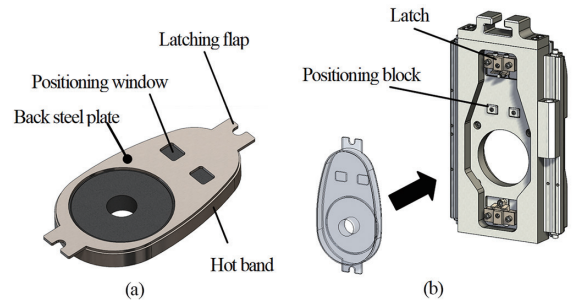


図 12 NQFP 形状 (a) と SN 装置への装填方法 (b)  
Shape of NQFP (a) and install into the cartridge of the SN system (b)

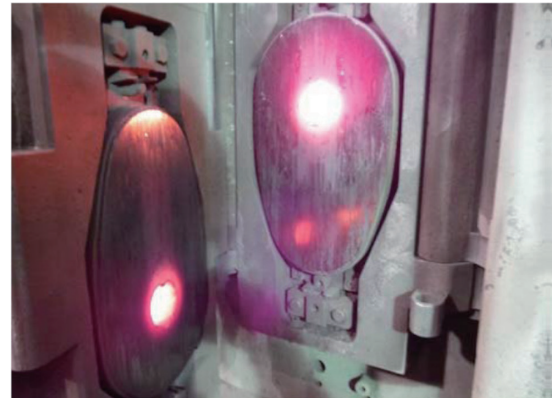


図 13 操業継続中のSNプレートの開放点検  
Open check of the SN plates during continuing operation

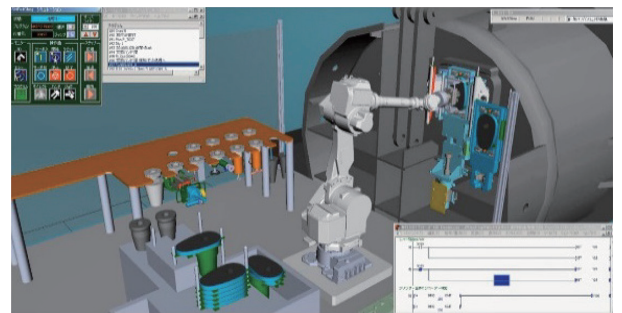


図 14 SNプレート自動交換装置<sup>4)</sup>  
Automatic exchange equipment<sup>4)</sup> for ladle sliding nozzle plate

ることにより高弾性率となり、エッジ欠けなどの損耗を生じる。Al添加の材料を熱処理させた場合、表層部に緻密層の形成を認めることはあるが、Al添加量と表面緻密層形成との関係を報告した例は少ない<sup>8,9)</sup>。

そのため、無含浸化プロセスを前提に、統計処理を用いて物性を最適化したSN材質としてHYPER™を開発している。Alを多量添加させたSNプレートが、実使用時に表面緻密層を形成することで損耗を抑制し、焼成含浸品と同等以上の性能を示すことを確認した。以下、詳細に示す。

### 4.1 開発の経緯

SNプレート稼働面表層部の表面緻密層形成に及ぼすAl添加量の効果を調査するため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C材質に、Alを最大



9mass%添加したサンプルを準備し、1500°C×3h 焼成後の見掛け気孔率、通気率を測定し、X線回折により鉱物相を同定し、反射顕微鏡により表面緻密層ならびに反応状態を観察した。さらに、高周波誘導炉にて各サンプルと溶鋼との反応試験を行い、供試体切断面より表面緻密層形成有無を観察した。

図15に、Al添加量と生成鉱物相との関係を示す。Al添加量が3%以下では $Al_4C_3$ などの炭化物はほとんど生成せず、Al添加量が6%を超えると $Al_4C_3$ 、 $Al_2OC$ 、 $Al_4O_4C$ の生成量が増加した。

図16にAl添加量と見掛け気孔率、ならびに通気率の関係を示す。Al添加量の増量にともない、見掛け気孔率の低下が認められるが、これは金属Alが酸素および炭素と反応することにより体積が膨張し、金属Al周囲に存在していた気孔を埋めることにより内部の組織が緻密化したと考えられる。

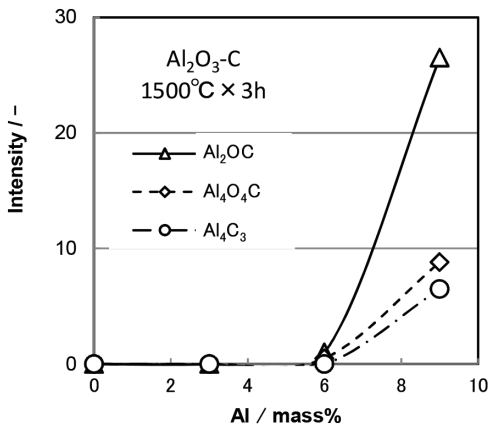


図15 1500°Cで3h焼成した $Al_2O_3-C$ 系耐火物における生成化合物相のX線回折強度に及ぼす金属Al添加量の影響

Relationship between Al mass% and XRD intensity of formed mineral phase on  $Al_2O_3-C$  refractories fired at 1500°C for 3 hours

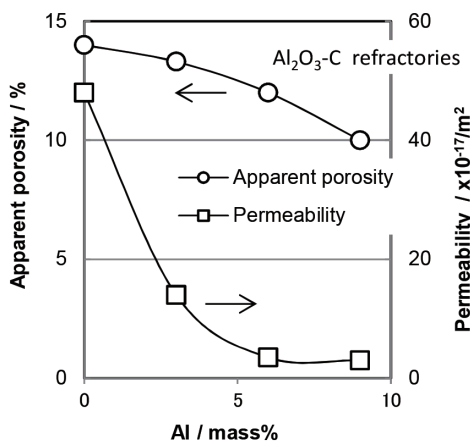


図16  $Al_2O_3-C$ 系耐火物の見掛け気孔率、および通気率に及ぼすAl添加量の影響

Relationship between Al mass% and apparent porosity, and permeability on  $Al_2O_3-C$  refractories

一方、通気率は、6%までのAl添加量の増量にともない、内部組織の緻密化ならびに表面緻密層の形成によって低下したのと考えられる。

図17に各サンプル表層部の組織観察結果を示す。Al添加量が0%と3%のサンプルでは表層部に緻密層は確認されず、Al添加量が6%以上になると厚さ10 $\mu m$ 程度の緻密層が確認された。また、それ以上のAl添加量における緻密層厚さの増大は見られなかった。

図18に溶鋼と接触させた各サンプルの切断面写真を示す。供試体表層部に脱炭層が確認され、Al添加量が多いほど脱炭層が薄くなることが確認された。この脱炭層は溶鋼中の酸素と供試体中の炭素との反応により形成されたものと推定された。

#### 4.2 実炉での検証結果

前項で記載した実験結果において表面緻密層が確認できたAl多量添加の材料Aと、汎用材料Bを用いて、取鍋用SNプレートを作製し、実炉使用後にそれぞれA、Bを回収して調査した。表1に材料A、Bの諸特性を示す。材料Aは含浸を実施せず、材料Bは含浸を実施した材料である。

図19に取鍋用SNプレートとして2チャージ使用され

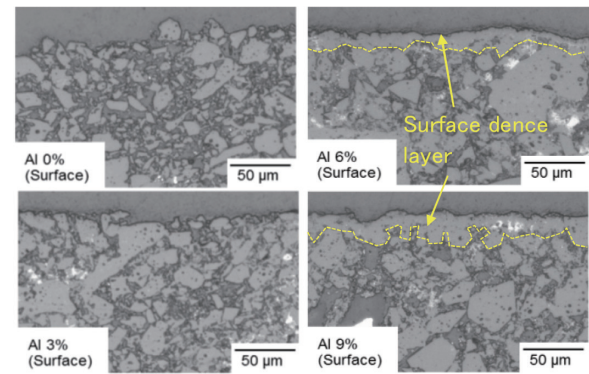


図17  $Al_2O_3-C$ 系耐火物焼成体の微構造に及ぼす金属Al添加量の影響

Microstructure change in the fired  $Al_2O_3-C$  refractories with Al addition

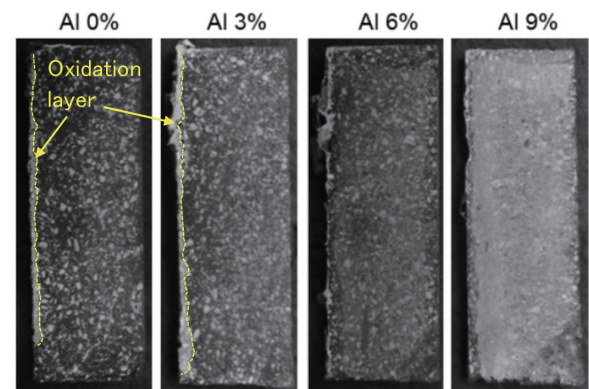


図18 溶鋼浸漬試験後の供試体切断面  
Cross section of specimens after the molten steel dipping test

表 1 実炉試験品の諸特性  
Properties of materials

Material	A	B	
Metal Al content / mass% (1 ≤ a ≤ 5)	2a	a	
Chemical compositions / mass%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93	82
	ZrO <sub>2</sub>	—	5
	F.C.	4	2
Bulk specific gravity / —	2.99	3.28	
Apparent porosity / %	14.3	9.0	
Bending Strength / MPa	At R.T.	44	38
	At 1400°C	48	19
Thermal expansion / %	At 1500°C	1.29	1.15

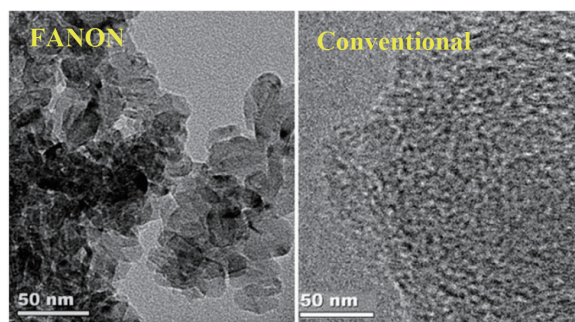


図 21 炭素ボンドの TEM 観察  
TEM images of carbon bond after heat treatment

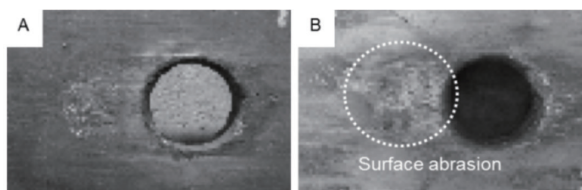


図 19 実炉試験後品の外観比較  
(A: 面荒れ軽微, B: 面荒れ顕著)

Comparison of the appearance of the SN plate after use, A: less abrasion and B: surface abrasion

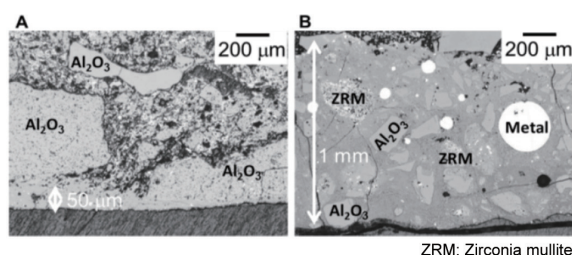


図 20 実炉試験後品のしゅう動面微構造の比較  
Comparison of the microstructure of the SN plate after use

た上部プレートのしゅう動面の外観写真を、図 20 にしゅう動面の組織観察写真を示す。この外観から材料 A は B と比較してしゅう動面の損耗は軽微であることが分かり、材料 B は酸化や融着剥離が顕著である。両材料の組織を比較すると、材料 A はしゅう動面表層に厚さ 50 μm 前後の緻密層が形成され、内部は健全な組織を有していた。これに対して材料 B のしゅう動面は、スラグ状物質ならびに地金が 1000 μm 以上内部へ浸潤しており、骨材とマトリックスならびにスラグ状物質との反応が顕著であった。このことから、材料 A は 4.1 項で述べたように添加金属 Al が表面緻密層を形成し損耗が低減されたものと考えられた。

## 5. 連続鋳造用ノズル (FANON®-TUBE)

### 5.1 アルミナ - 黒鉛材質 (AG) の熱衝撃性の改善

製鋼の最終段階で使用される連続鋳造用ノズルは、溶鋼輸送、断気性能、湯流れ制御、介在物除去、など高い機能が要求される耐火物である。また、使用環境も厳しく、ノズル内部には 1500°C 以上の溶鋼が通過するため、より高い

耐熱衝撃特性が求められている。黒崎播磨では、以前よりアルミナ - 黒鉛材質 (AG) での炭素質マトリックスのボンド部分の改質 (低弾性化, 高強度化) に視点をおき、耐熱衝撃特性の改善に取り組んできた。従来の硬くて脆い特徴を有するグラッシーカーボンから、比較的、低弾性で結晶性を示す微細なカーボン組織 (以下 FANON® と呼ぶ) に変化させることで、耐熱衝撃特性を改善することができた。耐熱衝撃特性を改善したノズルを FANON®-TUBE と呼ぶ。

FANON® と従来のグラッシーカーボンの非酸化雰囲気 1000°C 焼成後の TEM 像の比較を図 21 に示す。FANON® では、微細な炭素組織を観察できる。表 2 には、原料の粒度構成を変えずにボンド部分のみ変化させて製造した FANON® 材質および従来系 AG 材質での品質例を示す。同一化学成分でありながら、FANON® 材質が高強度、低弾性化の傾向を示している。表 2 中には円筒試験片サイズでの耐熱衝撃試験 (図 22) 結果を併記しているが、従来系 AG 材質よりも FANON® 材質で大幅な改善が認められている。特にノンシリカ FANON® 系材質では、加熱によりシリカ粒子の結晶化が進むシリカ系材質と異なり、耐熱衝撃特性が安定しており、ノズルとしての適用時の安定鋳造に貢献できると期待される。

### 5.2 ジルコニア - 黒鉛材質 (ZG) の耐食性の改善<sup>11)</sup>

浸漬ノズルのパウダーライン部分では、溶融パウダーと溶鋼界面の存在により局部溶損現象<sup>12)</sup>が発生しノズル寿命低下の一因となっている。そのため、連続鋳造時の鋳型に適用される溶融パウダーに対して耐食性の優れたジルコニア原料に黒鉛を配合したジルコニア - 黒鉛材質 (ZG) が一般的に適用されている。ジルコニア量は、多いほど耐食性は向上するが、85% を超えると耐熱衝撃性低下や気孔率の上昇を招くため、実用レベルでは 85% 付近が上限と考えられる。そこで、最も高耐食性を示すジルコニア含有量 86% の ZG 材質において、その原料粒度を変えずに、FANON® 技術を適用した。その結果を表 3、図 23 に示す。FANON® 技術により AG と同様、組織の緻密化と高強度化が得られている。図 24 に ZG 材質の耐食性試験法を示す。FANON® 技術を適用した ZG 材質は、従来 ZG 材質と比較して約

表2 AG系におけるFANON材質と従来材質の品質および耐熱衝撃特性の比較  
Comparison of qualities and thermal shock resistance between FANON and conventional AG materials

Material	FANON	Conventional	FANON	Conventional
Silica addition on the material	Non-silica AG		Silica including AG	
Chemical compositions / mass%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68	68	61
	F.C.	31	31	25
	SiO <sub>2</sub>	—	—	14
Tensile strength <sup>10)</sup> S / MPa	5.9	5.0	5.7	4.7
Hot Bending strength / MPa	At 1400°C	11.1	10.9	13.9
Elastic modules E / GPa		8.0	10.6	9.2
Thermal expansion α / %	At 1000°C	0.4	0.42	0.26
Thermal shock resistance S·E <sup>-1</sup> ·α <sup>-1</sup> / -		1.84	1.12	2.42
ΔT spalling test results (repeated water quenching from a certain temperature until 10 cycles)	ΔT=1500°C	○-○-○-○-○	○-×	○-○-○-×
	ΔT=1400°C			○-○-○-○
	ΔT=1300°C			○-○-○-○
	ΔT=1200°C			○-○-○-○

○: No crack, ×: Crack observed

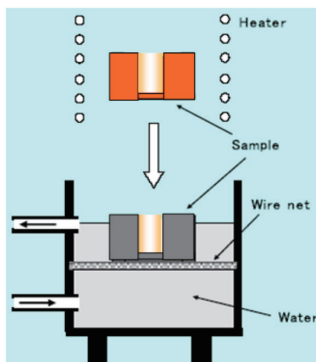


図22 耐熱衝撃試験方法

Thermal shock resistance test by water quenching method

表3 ZG系における従来材とFANONの品質比較  
Comparison of qualities between FANON and conventional ZG materials

Material	FANON	Conventional	
Chemical compositions / mass%	ZrO <sub>2</sub>	86	86
	F.C.	9	9
	CaO	3.7	3.7
Apparent porosity / %	16.2	19.2	
Tensile strength <sup>10)</sup> S / MPa	6.2	4.8	
Hot Bending strength / MPa	At 1400°C	10.5	8.4
Elastic modules E / GPa		6.1	6.3
Thermal expansion α / %	At 1000°C	0.33	0.37
Thermal shock resistance S·E <sup>-1</sup> ·α <sup>-1</sup> / -	3.08	2.06	
Corrosion index	85	100	

15%の改善効果が認められた。さらに、高強度化と低弾性率化により耐熱衝撃性の改善も見られ、耐熱衝撃特性(ΔT)が約50°C向上する結果を得ている。

## 6. 結 言

連続鋳造用注入系耐火物における近年の進展として、鋳造の安定性や銅品質向上を狙ったクリーンフローノズル(CFN<sup>TM</sup>, CFPT<sup>TM</sup>)ならびにSN交換作業の軽労化が実現可

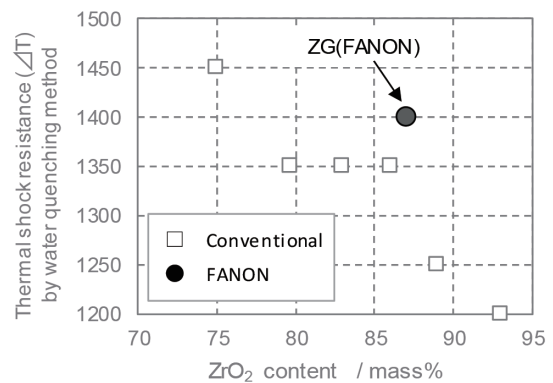


図23 FANONによるものと従来のZGの耐熱衝撃特性(ΔT)の比較

Comparison of the thermal shock resistance (ΔT) of the FANON-ZG with the conventional ZG

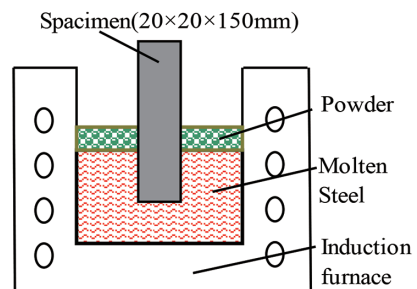


図24 パウダーライン耐食性試験方法  
Powder line corrosion resistance test

能なRシリーズ<sup>TM</sup>、さらには、近年の高機能化研究の成果として開発された無含浸SNプレート(HYPER<sup>TM</sup>)および連続鋳造用ノズル(FANON<sup>®</sup>-TUBE)のそれぞれについて紹介した。今後も、銅品質改善と生産性向上に貢献できるように、さらなる高機能化を目指した注入系耐火物の研究開発を進めていきたい。

## 参照文献

- 1) 萩林成章: 耐火物. 46(4), 166(1994)



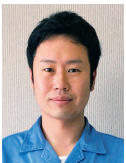
- 2) 溝部有人 ほか：耐火物. 63 (2), 65 (2011)
- 3) 溝部有人 ほか：耐火物. 69 (2), 58 (2017)
- 4) Yoshimura, M. et al.: UNITECR2019, 2019, p.150-153
- 5) 耐火物技術協会編：耐火物手帳 '97. 耐火物技術協会, 1997, p.122-124
- 6) 杉野太加夫 ほか：耐火物. 44 (5), 263 (1992)
- 7) 鹿野弘 ほか：耐火物. 39 (11), 638 (1987)
- 8) 川崎康司 ほか：耐火物. 59 (3), 122 (1993)
- 9) 佐藤康 ほか：耐火物. 66 (3), 139 (2014)
- 10) 特開平 11-64198. 1999年3月5日
- 11) Yoshitsugu, D. et al.: UNITECR2007, 2007, p.349-352
- 12) 向井楠宏 ほか：耐火物. 41 (11), 646 (1989)



岩元健太郎 Kentaro IWAMOTO  
黒崎播磨(株)  
耐火物製造事業部 機能性事業部  
マネージャー  
福岡県北九州市八幡西区東浜町1-1 〒806-8586



伊藤和男 Kazuo ITOH  
(株)SNリフラテクチュア東海  
取締役製造部長



今長谷俊洋 Toshihiro IMAHASE  
黒崎播磨(株)  
耐火物製造事業部 エンジニアリング部  
アシスタントマネージャー



波連孝一 Kouichi HAREN  
黒崎播磨(株)  
耐火物製造事業部 機能性事業部  
マネージャー