

連続铸造用熔融石英質浸漬ノズルの溶損速度

技術報告

新谷 宏 隆*・川上 辰 男*

Wear Rate of Fused Silica Submerged Nozzle for Continuous Casting

Koryu ARATANI and Tatsuo KAWAKAMI

Synopsis:

In order to estimate the wear rate and the campaign life of fused silica submerged nozzle for continuous casting of Mn steel, investigations were made of used nozzle retrieved from actual continuous casting machine and laboratory corrosion test of fused silica refractories in molten steel with various Mn concentration.

As a result, it was found that the wear rate was proportional to the difference between bulk Mn concentration and equilibrium Mn concentration, and flow velocity of molten steel through the nozzle.

The wear rate is expressed as follows;

$$v(\text{cm/min}) = 0.46 (4.5 \times 10^{-2} U + 1.2) \{13.9 ([\text{Mn}]_0 - [\text{Mn}]_e) + 1.1\} \times 10^{-3}$$

where U is flow velocity of molten steel through the nozzle (cm/min), $[\text{Mn}]_0$ is bulk Mn concentration in steel, and $[\text{Mn}]_e$ is equilibrium Mn concentration for the reduction reaction of SiO_2 by Mn in steel.

Key words; continuous casting; refractory; wear; fused silica; submerged nozzle; Mn steel.

1. 緒 言

熔融石英質耐火物のマンガン含有溶鋼による侵食機構について、筆者らはこれまでに、種々の Mn 濃度をもつ溶鋼中で円柱状の耐火物試験片を回転させ、鋼中の Mn 濃度や Si 濃度の経時変化の追跡、界面の反応生成物の組成の検討により明らかにしてきた¹⁾²⁾。その結果によれば、この侵食反応は鋼中の Mn による SiO_2 (耐火物) の還元、および還元にともなつて生成した MnO による耐火物の溶解の二つの過程によつて進行し、この侵食過程は鋼中での Mn の拡散によつて律速されることなどが明らかとなつた。

本報ではさらに、その侵食の速度に及ぼす流速の影響の検討を行うとともに、鋼の連続铸造に用いられた使用後の熔融石英質浸漬ノズルを回収してその溶損量を測定した。これらの結果をもとにして、実機で使用する熔融石英質浸漬ノズルの溶損速度を算出しその寿命の推定を行う実験式を提案した。

2. 実験方法

2.1 溶損実験

回転法により実験室的な溶損実験を行つた。すなわち、内径 50 mm、高さ 100 mm のアルミナるつばに鋼を溶解

し、この中で $20\phi \times 70$ mm の円柱状耐火物試験片を回転させ、鋼中の Mn 濃度の経時変化を測定した。耐火物試料としては、実機で使用されているものと同じ熔融石英質浸漬ノズルから直径 20 mm、長さ 70 mm の円柱状試験片を切り出して用いた。また、マンガン含有溶鋼は、Mn 濃度が 0.5%、1%、および 2% となるように高周波真空溶解炉で溶製したものを用いた。Mn 以外の成分はすべて一定となるように溶製した。用いた鋼の化学組成を Table 1 に示した。なお、後述の実機での実験で用いた鋼は工程材であり、Si、C 等のレベルが異なるが、その影響については考慮しなかつた。ただ本実験では、Mn 濃度の影響だけをみるためこの基本組成の鋼を適宜混ぜ合わせて用いた。実験炉としては、磁製の炉芯管を内挿した黒鉛抵抗炉を用い、この中に上記のるつばを設置した。なお、炉内には Ar ガスを流し、中性雰囲気を保つようにした。実験条件としては、温度

Table 1. Chemical composition of the steels (wt%).

No	C	Si	Mn	P	S	O
1	0.011	0.49	0.50	0.003	0.006	0.0019
2	0.013	0.49	1.00	0.003	0.006	0.0016
3	0.014	0.50	2.01	0.003	0.007	0.0018

昭和 61 年 8 月 4 日受付 (Received Aug. 4, 1986)

* 川崎炉材(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Refractories Co., Ltd., Aza-Higashioki Nakahiro Akou 678-02)

1550°C, 試験片の回転速度は 0 から 500 rpm の範囲で 8 水準について行った。

2.2 実機使用後浸漬ノズルの溶損量の測定

種々の casting 条件で使用されたあとの溶融石英質ノズルを回収しその溶損量を測定した。ノズルは不均一に溶損されており、稼働面が 2~3 mm 程度の波状の凹凸をもつため直接的に内径寸法を測定することはできない。そこで、ここでは溶損された面積を測定し、計算により平均の溶損寸法を求める方法によった。なお、断面積の測定はノズルを長さ方向に 4 等分し、それぞれの切断面をトレーシング紙に写し取ってその面積を測定した。

3. 結 果

3.1 溶鋼成分の経時変化

溶融石英質耐火物とマンガン含有溶鋼との反応にともなう鋼中の Mn と Si の濃度の経時変化の一例を Fig. 1 に示した。Mn 濃度は時間とともに減少し、Si 濃度は増大することがわかる。また、Fig. 2 には試験片の回転速度を変えた場合の Mn 濃度の経時変化の一例を示した。回転速度が速いほど初期の Mn 濃度の変化速度が大きい。

3.2 実機使用後ノズルの溶損量

Table 2 に実機の casting 条件 (casting 量, casting 時間, casting 温度, 溶鋼組成) および回収した浸漬ノズルの溶損厚さ

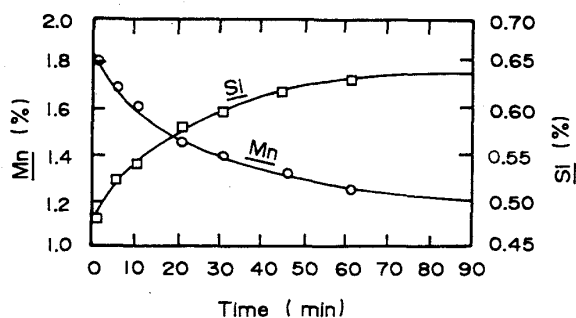


Fig. 1. Change of Mn and Si concentration in the steel during the reaction between molten steel with 1.8 wt%Mn and fused silica refractories at 1550°C and at rotation speed of 300 rpm.

を示した。この場合、1 本のノズルで多連 casting を行っているため casting 温度および鋼の組成は、各ヒートごとの溶鋼温度および組成に casting 量の重みをつけた平均で示した。また、casting 量および casting 時間は各ヒートの合計で表した。

4. 考 察

実機における連 casting ノズルの溶損過程は、ノズルの稼働面が常に新しい溶鋼と接触して侵食が進むという点で、回転法における溶損過程とは異なる。すなわち、同一チャージの溶鋼は casting みの開始から終了まで同じ成分濃度をもっており、回転法の場合のように、溶鋼成分の濃度が侵食反応の進行とともに平衡値に近づくということがない。したがって、実機の場合には casting みの開始から終了まで、溶鋼はノズルの侵食に対して常に一定の駆動力をもっていると考えられる。そこで、ここでは実機における連 casting ノズルの溶損速度を推定するために次のような考察を行った。

まず、鋼中の Mn 濃度の経時変化を示す曲線 (Fig. 1) において、時間 0 の点で接線を引き、その勾配から鋼中の Mn の濃度変化の初速度 [%Mn/min] を求めた。これをさらに一般化するため、この濃度に溶鋼の体積と密度を乗じ、反応界面積で除して溶鋼と耐火物との接触単位面積当たりの $\underline{Mn}$ 重量変化速度 v_0 [g·Mn/cm²·min] で

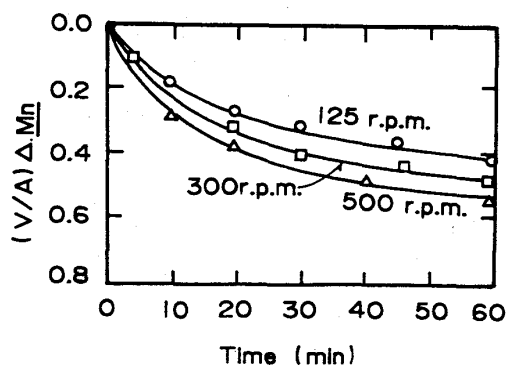


Fig. 2. Effect of rotation speed of the fused silica rods on the change of Mn concentration in the molten steel during the reaction with the fused silica refractories.

Table 2. Casting conditions of molten steel and eroded thickness of the nozzle.

No	Through put (t)	Casting time (min)	Temperature (°C)	Chemical composition (wt%)			Eroded thickness of the nozzle (mm)
				Mn	Si	C	
1	316.5	156	1531	0.74	0.20	0.18	14.97
2	559.9	293	1536	0.73	0.20	0.17	23.73
3	190.0	118	1548	0.94	0.24	0.16	16.64
4	163.5	102	1542	0.86	0.21	0.15	14.08
5	411.8	236	1534	0.68	0.19	0.16	18.41
6	398.8	239	1537	0.71	0.20	0.16	21.51
7	367.3	239	1535	0.74	0.20	0.16	19.12
8	454.9	270	1535	0.77	0.21	0.17	21.33

表した。溶鋼の温度、流速、組成などが同じであれば、実機におけるノズルはこれと同じ Mn 量変化速度で侵食されるものと考えられる。すなわち、実機においては、大量の溶鋼がノズルを通過するので、回転法実験におけるような溶鋼と耐火物との反応に伴う鋼の組成の経時変化はなく、反応界面における鋼中 Mn 濃度は常に一定で、回転法実験における初期 Mn 濃度での反応に対する駆動力 v_0 と同じ SiO_2 還元能を有すると考えられる。

また、溶鋼中の Mn 濃度と平衡 Mn 濃度 (SiO_2 との反応により到達すると考えられる平衡濃度) との差が大きいほど侵食速度は大きくなると予想される。そこで、回転法で得られた結果をこの方法で整理した。試験片の回転速度 300 rpm のデータについて、初期 Mn 濃度 $[\text{Mn}]_0$ と平衡 Mn 濃度 (濃度の経時変化曲線の外挿値) $[\text{Mn}]_e$ との差 ($[\text{Mn}]_0 - [\text{Mn}]_e$) と Mn 重量変化速度 v_0' との関係を求め Fig. 3 にプロットした。両者の間には相関関係がみられ、次のような実験式が得られる。

$$v_0' = \{13.9([\text{Mn}]_0 - [\text{Mn}]_e) + 1.1\} \times 10^{-3} \dots (1)$$

図において直線が原点を通らない理由は明確ではないが、2, 3 の理由が考えられる。その一つは、Mn 濃度の経時変化の測定は 60 min までしか行っていないため、多くの場合、外挿値から平衡濃度を求めており、その誤差が考えられること、他の理由としては、鋼中の Mn 濃度の小さい領域では、後述の侵食反応式、すなわち、鋼中の Mn による SiO_2 の還元反応 ((5) 式) および生成した (MnO) による耐火物の溶解反応 ((6) 式) と同

様の反応が溶鉄 (Fe) そのものについても起こることなどが考えられる。

つぎに、溶鋼の流速の影響を検討するために、Mn 濃度 1% の溶鋼について反応界面での周速と Mn 重量変化速度 v_0'' との関係を Fig. 4 にプロットした。この図から、侵食速度に対する流速の影響に関して次の実験式が得られる。

$$v_0'' = \{4.5 \times 10^{-2} U + 1.2\} \times 10^{-3} \dots (2)$$

一般に物質移動律速の反応においては流速が反応速度に及ぼす影響に関して EISENBERG ら³⁾、小坂ら⁴⁾、大井ら⁵⁾ の取扱いのように Re 数や Sc 数による解析が行われる。すなわち、強制対流条件下で固体と流体間の物質移動に関しては次のような無次元相関が用いられている⁴⁾。

$$k/U = c(Re)^{a-1}(Sc)^b \dots (3)$$

鋼の組成や温度等の条件が同一であればその粘度、密度その他の物性は同一となるので (3) 式は $k = aU^a$ のように簡略化できる。 a の値としては、一般に 0.5~0.8 の値が報告されている^{3)~6)}。本実験の場合、 a の値はこれらの値より若干大きな値となり、その理由については今後の検討課題であるが、ここでは、(2) 式の関係が初期 Mn 濃度 1% 以外の溶鋼に対しても同じように成立すると仮定し、(2) 式を 300 rpm のときの v_0'' の値 (= 2.6) で除して流速の影響に関する項とした。これを (1) 式と組み合わせて濃度と流速の両者を含む次のような実験式を得た。

$$v_0 = \{(4.5 \times 10^{-2} U + 1.2) / 2.6\} \cdot \{13.9([\text{Mn}]_0 - [\text{Mn}]_e) + 1.1\} \times 10^{-3} \dots (4)$$

一方、マンガン含有溶鋼による溶融石英質耐火物の侵食反応は既に報告¹⁾²⁾ したように次式で表される。

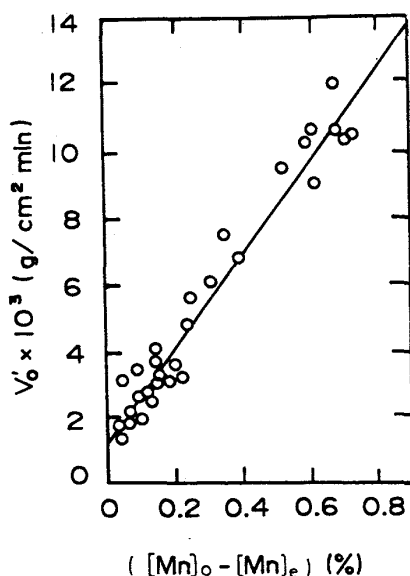


Fig. 3. Relation between the wear rate of fused silica refractories v_0' and the difference of initial and equilibrium Mn concentration ($[\text{Mn}]_0 - [\text{Mn}]_e$).

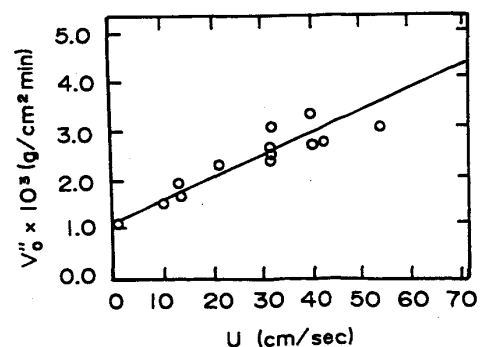
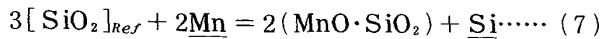


Fig. 4. Relation between the wear rate of fused silica refractories v_0'' and relative flow rate of molten steel U .

(5), (6)式から侵食反応は全体としては



この反応式にしたがえば、鋼中の Mn の 1 mol の減少に対して 3/2 mol の SiO_2 の減少が起こるはずである。したがって、ノズルの嵩比重 (=1.90) を考慮に入れて、(4)式の Mn 重量変化速度 v_0 をノズル溶損速度 v_{cal} [cm/min] に換算し次式を得た。

$$v_{\text{cal}} = 0.33(4.5 \times 10^{-2}U + 1.2)$$

$$\{13.9([\text{Mn}]_0 - [\text{Mn}]_e) + 1.1\} \times 10^{-3} \cdots \cdots (8)$$

(8)式を用いれば、鋼の Mn 濃度、平衡 Mn 濃度、流速などからノズルの溶損速度を求めることができる。ここで、Mn 濃度は鋼の分析値または目標組成から、流速はノズルの内径と铸片の引抜速度からそれぞれ容易に得られる。また、平衡 Mn 濃度は次のような方法で推定することができる。まず(5)式に関して、ELLIOT ら⁷⁾の熱力学データを用いて次式が得られる。

$$\ln(a_{\text{MnO}}^2 \cdot a_{\text{Si}} / a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{Mn}}^2) = - (2900 + 7.07T) / RT \cdots \cdots (9)$$

反応により生成したマンガンシリケートは既報¹⁾²⁾のデータと同じく、本実験の場合も SiO_2 で飽和されており、 $a_{\text{SiO}_2} = 1$ と考えてよい。また、 FeO-MnO-SiO_2 系スラグにおける MnO の活量については Fig. 5 に示すように、TURKDOGAN ら⁸⁾、藤田ら⁹⁾、小島ら¹⁰⁾のデータがある。本実験で侵食実験の後、耐火物試験片の表面に付着した反応生成物について EPMA によりスポット分析を行った結果、反応生成物中の MnO の含有量は 50% 前後であった。したがって Fig. 5 からその活量は $a_{\text{MnO}} \approx 0.15$ と考えることができる。また、Si および Mn の活量についてはそれぞれ

$$\begin{aligned} \log a_{\text{Si}} &= \log f'_{\text{Si}} + \log f_{\text{Si}}^{(\text{Mn})} + \log [\text{Si}]_e \\ &= e_{\text{Si}}^{(\text{Si})} [\text{Si}]_e + e_{\text{Si}}^{(\text{Mn})} [\text{Mn}]_e + \log [\text{Si}]_e \end{aligned}$$

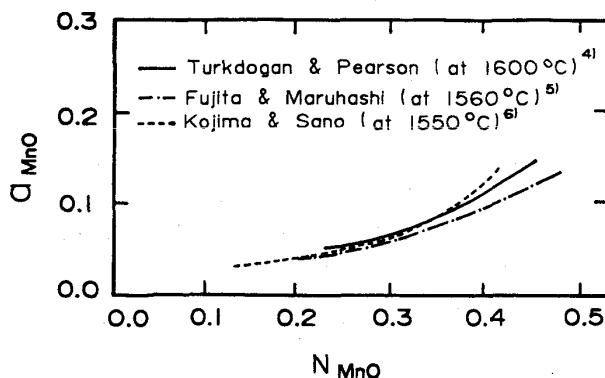


Fig. 5. Relation between the activity of manganese oxide and the mole fraction of MnO in the FeO-MnO-SiO_2 slags saturated with silica.

$$\log a_{\text{Mn}} = e_{\text{Mn}}^{(\text{Mn})} [\text{Mn}]_e + e_{\text{Mn}}^{(\text{Si})} [\text{Si}]_e + \log [\text{Mn}]_e \cdots \cdots (10)$$

$$\log a_{\text{Mn}} = e_{\text{Mn}}^{(\text{Mn})} [\text{Mn}]_e + e_{\text{Mn}}^{(\text{Si})} [\text{Si}]_e + \log [\text{Mn}]_e \cdots \cdots (11)$$

$$[\text{Si}]_e = [\text{Si}]_0 + \frac{1}{2}([\text{Mn}]_0 - [\text{Mn}]_e)M_{\text{Si}} / M_{\text{Mn}} \cdots \cdots (12)$$

で与えられる。ここに $e_{\text{Mn}}^{(\text{Mn})}$ は相互作用助係数、 M は Si または Mn の原子量である。(9)~(12)式を用いれば Mn の平衡濃度 $[\text{Mn}]_e$ を求めることができる。

以上の手続きにより熱力学データ¹¹⁾ および使用後のノズルに関する Table 2 に示した各データから(8)式を用いてノズルの計算溶損速度 v_{cal} を求めた。これと実測の溶損速度 v_{obs} とを比較して Fig. 6 にプロットした。図から明らかなように、 v_{cal} は v_{obs} よりやや小さくなる傾向を示している。この原因としては、①実験を行った流速は最高 50 cm/s であるが、実機での流速は最高 200 cm/s であり、高速側における流速の影響が Fig. 4 の外挿値より大きくなる可能性があること。ただし、EISENBERG³⁾ は安息香酸のグリセリン溶液中への溶解速度を回転法で検討し、流速が 8~362 cm/s の範囲で(3)式のような無次元式が成立するとしており、この可能性は比較的小さいものと考えられる。②Fig. 3 における濃度と Mn 変化速度との関係は、鋼中の Si 濃度が 0.5% のときのプロットであるが、実機の場合はこの濃度より小さいためその影響があり得ることなどが考えられる。その他温度の影響などさらに検討を必要とするが、これらの影響を含めて、Fig. 6 の直線の勾配 1.4 を(8)式に乘じ、実機ノズルの溶損速度 v を次式で推定することが可能である。この式は実験式であり、係数の 1.4

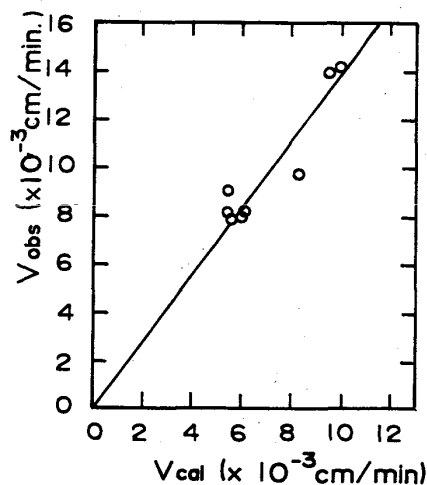


Fig. 6. Plot of observed wear rate of immersion nozzle, v_{obs} , versus calculated wear rate, v_{cal} .

は本来 1.0 であるべきものであるが、実験室実験の条件と実機条件における溶鋼の温度、流速、成分濃度等の相違に起因して大きな値となったものと考えられる。

$$v = 1.4 v_{\text{cal}} = 0.46(4.5 \times 10^{-2}U + 1.2) \{13.9([Mn]_0 - [Mn]_e) + 1.1\} \times 10^{-3} \dots \dots (13)$$

5. 総 括

鋼の連続 casting に用いられる溶融石英質浸漬ノズルのマンガ含有溶鋼による溶損速度を推定するため、実機での使用後のノズルの調査および、回転円筒法による実験室的な侵食実験を実施した。その結果、実機のノズルの溶損速度は、鋼中の初期 Mn 濃度と平衡 Mn 濃度との差 $([Mn]_0 - [Mn]_e)$ 、および溶鋼の流速 U に比例して大きくなることが明らかとなった。

侵食実験から得られた溶損速度の推定式と実機から回収したノズルの実測溶損速度との対比から、次のような溶損速度推定式が得られた。

$$v (\text{cm/min}) = 0.46(4.5 \times 10^{-2}U + 1.2)$$

$$\{13.9([Mn]_0 - [Mn]_e) + 1.1\} \times 10^{-3}$$

本実験で調査した回収ノズルの使用条件すなわち、鋼中の Mn 濃度が 0.7~1.0%，溶鋼温度が 1530°C ~ 1550°C に近い範囲であれば上式によりノズルの溶損速度の推定が可能と思われる。

文 献

- 1) 新谷宏隆, 川上辰男: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1965
- 2) 新谷宏隆, 川上辰男: 窯業協会誌, **94** (1986), p. 1112
- 3) M. EISENBERG, C. W. TOBIAS and C. R. WILKE: Chem. Eng. Progr. Symp., **51** (1955), p. 1
- 4) 小坂岑雄, 袁輪 晋: 鉄と鋼, **52** (1966), p. 1748
- 5) 大井 浩, 小口征男, 南 参: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 991
- 6) 小林弘旺, 尾山竹滋: 窯業協会誌, **82** (1974), p. 546
- 7) J. F. ELLIOT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking (1963)
- 8) E. T. TURKDOGAN and J. PEASON: J. Iron and Steel Inst., **175** (1953), p. 393
- 9) 藤田春彦, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 830
- 10) 小島 康, 佐野幸吉: 鉄と鋼, **51** (1965), p. 1122
- 11) 大谷正康: 鉄冶金熱力学 (1971) [日刊工業新聞社]