

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年9月22日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/087406 A1

(51) 国際特許分類: B22D 11/10, 41/54, C04B 35/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/004428

(22) 国際出願日: 2005年3月14日 (14.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-073578 2004年3月15日 (15.03.2004) JP
特願2004-073580 2004年3月15日 (15.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 黒崎播磨株式会社 (KROSAKIHARIMA CORPORATION)

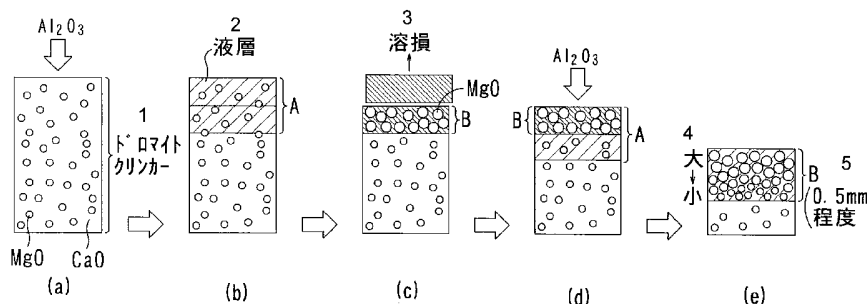
[JP/JP]; 〒8068586 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 Fukuoka (JP). 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 緒方 浩二 (OGATA, Koji) [JP/JP]; 〒8068586 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎播磨株式会社内 Fukuoka (JP). 古賀 紗絵子 (KOGA, Saeko) [JP/JP]; 〒8068586 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎播磨株式会社内 Fukuoka (JP). 福永 新一 (FUKUNAGA, Shinichi) [JP/JP]; 〒8048501 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内 Fukuoka (JP).

[続葉有]

(54) Title: NOZZLE FOR USE IN CONTINUOUS CASTING

(54) 発明の名称: 連続鋳造ノズル



- 1... DOLOMITE CLINKER
- 2... LIQUID LAYER
- 3... DISSOLUTION LOSS
- 4... LARGE --> SMALL
- 5... APPROXIMATELY 0.5 mm

(57) Abstract: A nozzle for use in continuous casting which has a refractory containing dolomite clinker being arranged in its surface contacting with a molten steel, wherein the compounded refractory comprises a dolomite clinker having an average particle size of 0.8 mm or less and having the content of CaO of 50 mass % or less, a compounded binder is added in a manner such that the ratio of W1/W2 is 0.33 or more, where W1 represents the content in mass of CaO and W2 represents the content in mass of MgO, and the refractory is produced by kneading the resulting compound, followed by forming and heat treatment, or wherein the compounded refractory comprises a dolomite clinker and a magnesia clinker, the ratio of WD/WM is 0.5 to 1.5 where WD represents a mass % of particles having a particle size of 1 mm or less in the size distribution of the dolomite clinker and WM represents a mass % of particles having a particle size of 1 mm or less in the size distribution of the magnesia clinker, and the ratio of W1/W2 is 0.33 to 3.0 where W1 represents the content % in mass of CaO and W2 represents the content % in mass of MgO. The above nozzle for use in continuous casting exhibits, in casting a molten steel, improved corrosion resistance, in addition to the excellent function to prevent the adhesion of alumina contained in the molten steel to an operating surface due to a casting operation for a long period of time.

(57) 要約: ドロマイトクリンカーを配合した耐火物を溶鋼と接する面に配置した連続鋳造ノズルにおいて、溶鋼を鋳造する際に長時間の鋳造や溶鋼中のアルミナによる稼働面への優れたアルミナ付着防止機能とともに耐食性を改善する。配合物が平均粒度が0.8mm以下でCaOの含有量が50質量%以下のドロマイトクリンカーからなり、しかもCaOの質量含有量をW1とし、同じくMgOの質量含有量をW2としたときのW1/W2の比が

[続葉有]

WO 2005/087406 A1



- (74) 代理人: 小堀 益, 外(KOHORI, Susumu et al.); 〒8120011 福岡県福岡市博多区博多駅前一丁目1-1 博多新三井ビル Fukuoka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

0.33以上になるように配合バインダーを添加して混練、成形、熱処理して得られる耐火物である。また、配合物がドロマイトクリンカーとマグネシアクリンカーからなり、ドロマイトクリンカーの粒度構成における1mm以下の粒子の質量%をWDとし、マグネシアクリンカーの粒度構成における1mm以下の粒子の質量%をWMとしたとき、WD/WMの比が0.5以上1.5以下であり、CaO成分の含有質量%をW1とし、MgO成分の含有質量%をW2としたとき、W1/W2の比が0.33~3.0である。

明 細 書

連続铸造ノズル

技術分野

[0001] 本発明は、連続铸造においてタンディッシュからモールドに注入する際に使用する浸漬ノズル、ロングノズル、下部ノズル、上部ノズル、SNプレート、オープンノズル等の連続铸造ノズル、とくに、溶鋼と接触する部位にアルミナ付着防止機能を有するドロマイトクリンカーを配合した耐火物を配置した連続铸造ノズルに関する。

背景技術

[0002] 連続铸造に使用するノズルの内孔面には、溶鋼中のアルミナ介在物が付着し、これが合体して大形の介在物になり、溶鋼流と共に鑄片内に取り込まれて鑄片の欠陥となり品質を低下させる。このアルミナの付着は、アルミニウムで脱酸されたアルミキルド鋼の連続铸造においてはとくには顕著である。

[0003] 近年、とくに薄板等の高級鋼は鋼材品質の厳格化に伴い、連続铸造ノズルのアルミナ付着を防止することに多くの努力が払われている。

[0004] その対策の一つは、ノズルの内孔面からアルゴンガスを溶鋼中に吹き込んで物理的にアルミナの付着を防止することである。しかし、この方法はアルゴンガスの吹き込み量が多すぎると気泡が鑄片内に取り込まれてピンホールとなり欠陥となる。従って、ガスの吹き込み量には制約があり、アルミナの付着防止には必ずしも十分な対策とはなり得ない。

[0005] また、ノズルを構成する耐火材にCaOを含有せしめて、付着したアルミナとの反応によってCaO-Al₂O₃系の低融物を生成させるという耐火材自体にアルミナ付着防止機能を持たせる手法もある。しかしながら、CaOの含有によってノズル全体の熱膨張率が大きくなり、割れ易くなったり、また、耐火物自体のCaO消化の問題がある。

[0006] このアルミナ付着防止機能を持たせた耐火物による欠点を抑え、そのアルミナ付着防止機能を生かすために、この耐火物をノズルの溶鋼と接する面のみに配置することも提案された。例えば、浸漬ノズルの内孔にCaOを含有する耐火物成形体を配置する方法が知られている。この内孔へ配置する方法としては、浸漬ノズル本体の成形

と同時に一体成形する方法、ノズル本体のみを成形した後、ノズル本体の内孔の表面にコーティングしたり流し込み成形する方法、さらには、内孔体を別に製造しておいて、モルタル等を介してノズル本体に配置する方法等さまざまな方法がある。

[0007] また、アルミナ付着防止機能を有するCaO含有材料としては、石灰クリンカー、ドロマイトクリンカー、カルシウムジルコネート等がある。

[0008] 例えば、特許文献1には、湯道表層部が20～97質量%の石灰クリンカーおよび3～80質量%の炭素質からなり、外層が50～95質量%のアルミナ質、5～50質量%の炭素質からなる溶鋼铸造用ノズルが開示されている。また、石灰クリンカーの一部をドロマイトクリンカーあるいはCaOを20wt%以上含有するカルシウムジルコニアクリンカーなどで置換できることも開示されている。しかしながら、このようなノズルを適用した場合、長時間铸造の場合や溶鋼中に懸濁したアルミナの量が多い場合には、鋼中の Al_2O_3 との反応によって耐火物中のCaOが低融点物を生成し溶出することによる溶損が大きくなり、つまりは耐食性に問題が生じる。

[0009] また、特許文献2には、内孔壁にCaOを50～100質量%含有する石灰材質によって所定の厚さのコーティング層を形成した連続铸造ノズルが開示され、さらには、そのコーティング層としてドロマイトクリンカーが80質量%とマグネシアクリンカーが20質量%から形成されたものも開示されている。このコーティング層の適用によって溶損量はある程度低減しているが、使用面では、さらには、溶損量を低減する必要がある。

さらに、このように内孔へ配置する耐火物は、肉厚は小さくとも1mm、大きくとも20mm程度で、使用する耐火物原料の粒度は一般的に1mm以下の物が良いとされている。例えば、特許文献3においては、良好な表面性状を有するためには平均粒径が $44\mu m$ 以下であることが望ましいとされている。

[0010] このように、ドロマイトクリンカー等のCaOを含有した耐火物は付着してくるアルミナと反応してCaO- Al_2O_3 系の低融物を生成し、低融物は溶鋼流によって耐火物の表面から流出するためアルミナ付着防止機能に優れている。しかしながら、耐食性との両立が難しい問題があり、ほとんど実用化されていないのが現状である。

特許文献1:特開昭61-53150号公報

特許文献2:特開昭63-132755号公報

特許文献3:特開平5-200508号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の課題は、ドロマイトクリンカーを配合した耐火物を溶鋼と接する面に配置した連続铸造ノズルにおいて、溶鋼を铸造する際に長時間の铸造や溶鋼中のアルミナによる稼働面へのアルミナ付着を防止するとともに耐食性を改善することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、連続铸造ノズルの少なくとも溶鋼と接する部位の耐火物としてCaO源としてドロマイトクリンカーを使用した場合、使用中にドロマイトクリンカー中のCaOは付着した Al_2O_3 と反応して消費されるが、ドロマイトクリンカー中のMgOは稼働面に残留して濃縮し、MgO含有量が50%以上のMgOリッチな層を形成し、このMgOリッチ層の形成によって耐食性が改善されるという知見に基づいて完成した。

[0013] 以下、この知見を、浸漬ノズルの内孔体に適用した場合を例に挙げて図1によって説明する。

[0014] 同図(a)～(e)は、浸漬ノズルの内孔へ配置した内孔体中のドロマイトクリンカー粒子の変化の様子を示す。

[0015] 図1の(a)は、内孔体の初期の段階を示すもので、ドロマイトクリンカーは、CaOの結晶中に、MgO粒子が散在した状態になっている。内孔体の内側に溶鋼を通過させた場合、溶鋼中の Al_2O_3 は内孔体の稼働面に付着する。稼働面に付着した Al_2O_3 はドロマイトクリンカーより十分小さいため、ドロマイトクリンカー中のCaOと反応し、CaO- Al_2O_3 系化合物を生成しドロマイトクリンカー中へ吸収される。

[0016] 図1の(b)は、引き続き Al_2O_3 の付着が繰り返される段階を示し、ドロマイトクリンカー中の Al_2O_3 成分が増えてくると、ドロマイトクリンカーの表面に Al_2O_3 を多く含む図中Aとして示すCaO- Al_2O_3 反応層が形成される。このCaO- Al_2O_3 反応層において、稼働面付近ほど Al_2O_3 の濃度が高い状態となり、CaO- Al_2O_3 系液層になっている。この液層はCaOの飽和濃度組成になるまでドロマイトクリンカー中のCaO成分を継続して溶解させていく。その結果、ドロマイトクリンカーの稼働面側には、低融化し流動

性が向上したCaO-Al₂O₃系液層が形成されることになる。

[0017] そのとき、図1の(c)に示すように、CaO-Al₂O₃系液相は、粘性が低下して溶鋼の流れにより、MgO粒子を残して稼働面から流出する。ドロマイト中のMgO粒子はもともとクラスター状に繋がっている部分もあると考えられ、周囲が液相になっても凝集力のためにあまり流出しないと推定される。つまり、稼働面とは反対側に存在するMgO粒子によって引き付けられているので、粘性の低いCaO-Al₂O₃系液相のみ流出し、MgO粒子は、稼働面から離れる方向へ移動してゆくと考えられる。しかも、MgO粒子はCaO-Al₂O₃反応層中での移動と凝集が繰り返されることにより粗大化する。このため、稼働面にMgOリッチな層(図中B)が連続して形成される。なお、形成されるCaO-Al₂O₃反応層の厚みは、ドロマイトクリンカー中のAl₂O₃の侵入距離により支配されると解される。

[0018] さらに、図1の(d)に示すように、MgOリッチな層を含む液相には、頻繁にAl₂O₃が付着するためCaOの濃度が低下してくるが、MgOリッチな層の背部に存在する反応層中においては、ドロマイトクリンカー中のCaOがMgOリッチな層を介して稼働面側へ拡散することでCaOが供給される。このためドロマイトクリンカーの稼働面にはCaO-Al₂O₃系液相がほぼ連続して形成されるようになる。そして、溶鋼中のAl₂O₃が稼働面に付着するのが防止される。さらには、稼働面側にはMgOリッチな層が形成されることで、CaOはMgO粒子間を通過しての移動となるため、過剰なCaOの溶出を防止することになり、稼働面側の溶出は防止されて耐食性が向上することになる。

[0019] 図1の(e)は、その最終段階を示し、その検鏡写真を示す図2は、使用後の浸漬ノズルを回収して内孔体の稼働面の組織を示す。これらの図に見られるように、稼働面と平行方向にMgO粒子が凝集し、この凝集したMgO粒子の周囲にはCaO-Al₂O₃化合物を形成した組織状態が存在することが観察される。

[0020] それぞれのドロマイトクリンカー粒子中では上記の反応層が形成されるが、稼働面においてはそれぞれの粒子どうしは一体化し連続した反応層が形成されて、内孔全面に広がって行くものと考えられる。従って、鑄造中にこの反応層を安定して長時間存在させることが重要になってくる。

[0021] このように、ドロマイトクリンカーを使用した連続鑄造ノズルの耐食性の改善にはマ

グネシアリッチ層の形成が有効であることから、マグネシア含有量が天然ドロマイトクリンカーよりも多い合成ドロマイトクリンカーの適用について検討した。その結果、マグネシア含有量が多いドロマイトクリンカーを使用した場合には、耐食性の改善という点では有利であるが、相対的にCaO含有量が減少するため難アルミナ付着性の点では不利となる。稼働面でのMgOリッチな層の形成と難アルミナ付着性が両立可能な方法を検討した結果、クリンカーの平均粒度が0.8mm以下であるときに効果的であることが分かった。

- [0022] 本願における第1の解決手段は、配合物が平均粒度が0.8mm以下でCaOの含有量が50質量%以下のドロマイトクリンカーからなり、しかもCaOの含有量をW1とし、同じくMgOの含有量をW2としたとき、 $W1/W2$ の比が0.33以上になるように配合し、この配合物にバインダーを添加して混練、成形、熱処理して得られる耐火物を少なくとも溶鋼と接する部位に配置したことを基本構成とする。
- [0023] 本発明で言う平均粒度とは、メジアン径であり、粒度を測定した結果を質量積算グラフに表示し、その質量の割合が50%である粒度のことを意味する。そして粒度の測定は、例えば篩いを使用することができる。
- この本願の第1の発明においては、CaOの含有量が50質量%以下のドロマイトクリンカー以外には、CaO含有量が50質量%を超えるドロマイトクリンカーを併用しても良いし、マグネシアクリンカーを併用したものでもよい。
- [0024] CaO含有量が50質量%以下のドロマイトクリンカーは、その平均粒度が0.8mm以下のものを使用する。その平均粒度が0.8mmを越えるとアルミナの付着が多くなり好ましくない。
- [0025] これは、アルミナが粒径の大きなクリンカーに付着しやすいためであり、付着したクリンカーを基点にアルミナの付着範囲が広がるので、平均粒度の大小がアルミナの付着に影響する。つまり、CaOの含有量が少ないドロマイトクリンカーにおいては、MgOの割合が高くなるので付着したアルミナが溶融しにくくなり、アルミナ付着に強く影響を及ぼすためと考えられる。他方、平均粒径が小さい場合には、粒界が多いため、この粒界を通してアルミナの拡散あるいは浸透が進行するために、付着は少ないものと考えられる。

[0026] このために、適用可能なCaO含有量が50質量%以下のクリンカーとしては、人工原料によって任意の組成に調合した合成ドロマイトクリンカーが適当で、CaO含有量の下限は特に限定されないが、使用条件や使用結果に応じて適切な含有量を選択する必要がある。アルミナ付着防止効果を重視する場合はCaO含有量を多く、耐食性を重視する場合はCaO含有量を少なくするが、アルミナ付着防止機能とマグネシアリッチ層の形成効果を効果的に発現するには他の骨材を含めた全体としてCaO成分の含有量W1とMgO成分の含有量W2との質量比W1/W2が0.33以上である必要がある。また、質量比W1/W2の上限は、3.0以下がより好ましい。一般的には、ドロマイトクリンカー中のCaO含有量は20%以上が好ましい。

[0027] この際、配合物をCaO含有量が50質量%以下のクリンカーのみで構成しても良いが、CaO含有量が50質量%を越える一般的なドロマイトクリンカーを併用しても良い。CaO含有量が多い一般的なドロマイトクリンカーは難アルミナ付着性に優れているので、CaO含有量が少ない合成ドロマイトクリンカーと組み合わせることによって耐食性とのバランスが良好となる。さらには、耐食性改善のためマグネシアクリンカーも併用することが可能である。この場合は難アルミナ付着性を損なわないように微粉部に適用することが好ましい。

また、使用するバインダーとしては、一般的に耐火物として使用される無機バインダーや有機バインダーを使用することができるが、より好ましくは有機バインダーである。有機バインダーは、炭素ボンドを形成するために使用し、熱硬化性有機樹脂がより好ましく例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂等を使用することができる。炭素ボンドは、熱間強度に優れるため内孔体などの溶鋼と接触する部位に適用すると耐用性が向上する。

[0028] 溶鋼と接触する部位に配置する耐火物は、耐火原料としてドロマイトクリンカーのみを使用しても良いし、ドロマイトクリンカーとマグネシアクリンカーを組み合わせることもできる。ただし、その他の原料でも悪影響を与えない範囲であれば、それぞれの原料特有の効果を期待して使用することが可能である。例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、炭化珪素、窒化珪素、カーボンブラック、ピッチ、タール、黒鉛等の耐火原料、Al、Si等の金属粉、B₄C等の酸化防止剤、あるいは(および/または)、フリット類等は

少量、例えば5質量%以下であれば使用可能である。

- [0029] この溶鋼と接触する部位に配置する耐火物は、耐火原料を配合した配合物にバインダーを添加して、混練、成形、熱処理して得られるが、その配合組成は、CaOの含有量W1とMgO成分の含有量W2との質量比W1/W2が、0.33以上が好ましく、より好ましくは0.33-3.0である。
- [0030] このCaOとMgOの比W1/W2をコントロールするためには、使用するドロマイトクリンカー中のMgOとCaO含有量、及び/またはドロマイトクリンカーとマグネシアクリンカーの使用割合によって行なうことができる。W1/W2が0.33未満では、稼動面に供給されるCaO量が不足して十分なCaO-Al₂O₃系液相が形成されない。このため、稼動面側にアルミナ系介在物が付着し易くなる。
- [0031] さらに、内孔体中のMgO量が多くなり過ぎると、スポーリングや割れ等が発生し易くなる。他方、W1/W2が3.0を超えると、稼動面に供給されるCaO量が過多になって過剰なCaO-Al₂O₃系液相が形成され、保護層となり得るMgOリッチな層の形成が阻害されるために溶損が激しくなる。また、液相成分や、溶損により脱落した内孔体の骨材が溶鋼中に混入して铸件の品質を低下させることになる。
- [0032] 溶鋼と接触する部位に配置する耐火物は、炭素質原料を使用することにより、溶鋼と接触する部位の耐火物の熱膨張歪みを吸収、緩和することができ、構造体としての安定性を高めることができる。その使用量は10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下である。10質量%を超えると、炭素成分の溶鋼中の酸素による酸化や、溶鋼中への溶解が増大して溶損が大きくなる。
- [0033] 炭素質原料としては、ピッチ、タール、カーボンブラック、あるいは、鱗状黒鉛等が使用できる。
- [0034] しかしながら、熱硬化性有機樹脂等の有機バインダーは含まれない。
- [0035] 他方において、ドロマイトクリンカーを配合した耐火物において、炭素質原料の中でも鱗状黒鉛等の黒鉛質原料を使用しない場合には耐用性が向上する効果が得られる。従って、耐用性をより重視する場合には黒鉛質原料を使用しないか、使用しても3質量%以下の添加量であることが好ましい。
- [0036] また、本願における第2の解決手段は、耐火物のCaO源としてドロマイトクリンカー

を使用した場合の稼働面にMgOリッチな層を形成し易い方法を検討した結果、ドロマイトクリンカーとマグネシアクリンカーを併用し、ドロマイトクリンカーの粒度構成における1mm以下の粒子の質量%をWDとし、マグネシアクリンカーの粒度構成における1mm以下の粒子の質量%をWMとしたとき、WD/WMの比が0.5以上15以下であり、さらに、ドロマイトクリンカー中のCaO成分の含有質量%をW1とし、マグネシアクリンカー中のMgO成分の含有質量%をW2としたとき、W1/W2の比が0.33〜3.0である配合物に、バインダーを添加して混練、成形、熱処理して得られる耐火物を少なくとも溶鋼と接する部位に配置したことによって、難アルミナ付着性を維持しつつ耐食性を改善した連続 casting ノズルである。

[0037] マグネシアリッチ層は、ドロマイトクリンカー中のMgOが濃縮されて形成されるが、ドロマイトクリンカーの内、1mm以下の粒度の微粉が集合している部分は、粗粒が存在する部分と比較して粒界が多いため溶損が早くなり、マグネシアリッチ層を形成する前に粒界から溶損して脱落するという現象が発生する。この対策として、マグネシアクリンカーの微粉をドロマイトクリンカーの微粉中に適度に分散させることでドロマイトクリンカー間の粒界を補強すると共に、ドロマイトクリンカーから形成されるマグネシアリッチ層と分散させたマグネシアクリンカーが一体化して耐食性に優れた層を形成させることができる。

[0038] 粒度1mm以下のドロマイトクリンカーの割合をWD、粒径が1mm以下のマグネシアクリンカーの割合をWMとした時に、WD/WMの比を0.5以上15以下にすることで難アルミナ付着性を維持しつつ耐食性が改善された。WD/WMの比が0.5未満の場合、耐食性は改善されるものの、CaO量が少なくなるためアルミナ付着防止効果が小さくなり不適當である。15を越えると、相対的にマグネシアクリンカーの量が少なすぎてドロマイトクリンカー間の粒界を補強する効果が小さくなるため耐食性改善の効果が小さくなり不適當である。より好ましいWD/WMの比は、1以上10以下である。

[0039] ドロマイトクリンカーとしては、CaOとMgOとを主成分とする耐火原料であって、一般的にドロマイト系れんが等の耐火物の原料として使用されている原料であれば問題なく使用することができる。例えば、天然のドロマイトを熱処理したドロマイトクリンカ

一、人工原料によって任意の組成に調合した合成ドロマイトクリンカーも使用可能である。また、CaOによる消化防止のために表面処理したもの、例えば表面に燐酸カルシウムを形成させた原料等も使用可能である。

[0040] マグネシアクリンカーとしては、耐火物原料として一般的に使用されている例えば、焼結マグネシアクリンカー、電融マグネシアクリンカー等を使用することができる。

[0041] また、バインダーとしては、一般的に耐火物として使用される無機バインダーや有機バインダーを使用することができるが、より好ましくは有機バインダーである。有機バインダーは、炭素ボンドを形成するために使用し、熱硬化性有機樹脂、例えば、フェノール樹脂、フラン樹脂等を使用することができる。炭素ボンドは、熱間強度に優れるため内孔体などの溶鋼と接触する部位に適用すると耐用性が向上する。

[0042] 溶鋼と接触する部位に配置する耐火物は、耐火原料として、ドロマイトクリンカーとマグネシアクリンカー以外の原料でも悪影響を与えない範囲であれば、それぞれの原料特有の効果を期待して使用することが可能である。例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、炭化珪素、窒化珪素、カーボンブラック、ピッチ、タール、黒鉛等の耐火原料、Al、Si等の金属粉、B₄Cのような酸化防止剤、あるいはフリット類等は少量、例えば5質量%以下であれば使用可能である。

[0043] 溶鋼と接触する部位に配置する耐火物は、耐火原料を配合した配合物にバインダーを添加して、混練、成形、熱処理して得られるが、その配合中のCaOの含有量W₁とMgO成分の含有量W₂との質量比W₁/W₂が、0.33～3.0であることが好ましい。このCaOとMgOの比をコントロールするためには、使用するドロマイトクリンカー中のMgOとCaO含有量、あるいはドロマイトクリンカーとマグネシアクリンカーの使用割合を調整することによって行なうことができる。W₁/W₂の比が0.33未満では、稼働面に供給されるCaO量が不足して十分なCaO-Al₂O₃系液相が形成されない。このため、稼働面側にアルミナ系介在物が付着し易くなる。

[0044] さらに、内孔体中のMgO量が多くなり過ぎると、スポーリングや割れ等が発生し易くなる。また、W₁/W₂の比が3.0を超えると、稼働面に供給されるCaO量が過多になって過剰なCaO-Al₂O₃系液相が形成されて、保護層となり得るMgOリッチな層の形成が阻害されるために溶損が激しくなる。さらには、液相成分や、溶損により脱落し

た内孔体の骨材が溶鋼中に混入して鑄片の品質を低下させることになる。

[0045] 上記の溶鋼と接触する部位に配置する耐火物は、炭素質原料を使用することにより、その部位の耐火物の熱膨張歪みを吸収、緩和することができ、構造体としての安定性を高めることができる。その使用量は10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下である。10質量%を超えると、炭素成分の溶鋼中の酸素による酸化や、溶鋼中への溶解が増大して溶損が大きくなる。この炭素質原料としては、ピッチ、タール、カーボンブラック、及び／または鱗状黒鉛等が使用できるが熱硬化性有機樹脂等の有機バインダーは炭素質原料には含まないこととする。

[0046] 一方、本発明のドロマイトクリンカーを配合した耐火物において、炭素質原料の中でも鱗状黒鉛等の黒鉛質原料を使用しない場合には耐用性が向上する効果が得られる。従って、耐用性をより重視する場合には黒鉛質原料については使用しないかあるいは3質量%以下の添加量であることがより好ましい。

[0047] 本発明の連続鑄造ノズルに、耐火物を溶鋼と接触する部位に配置する手段として、成形時に連続鑄造用ノズルの内孔と一体的に成形する方法、内孔面に吹き付ける方法、内孔内に鑄込む方法、さらには、別に内孔体として製造する方法のいずれの方法も採用できる。

例えば一体成形を適用する場合には、ノズル本体の配合物と内孔体の配合物を別々に混練する。混練する際にはフェノール樹脂等の有機バインダーを使用する。そして、ノズルの成形枠に円筒状の仕切りを入れて内孔部と本体部とに分け、内孔部には内孔体用配合物の混練物を充填し本体部にはノズル本体用配合物の混練物を充填し、その後仕切りを取り除きCIPで加圧成形する。成形後、熱処理することでドロマイトクリンカーを配合した耐火物を溶鋼と接する面に配置したノズルが得られる。

発明の効果

[0048] 少なくとも溶鋼に接触する面にドロマイトを使用した耐火物を配置した連続鑄造ノズルにおいて、耐食性を向上することができ、連続鑄造ノズルの寿命を著しく延長することができる。このため連続鑄造ノズル自体及び連続鑄造ノズルの交換に要するコストを大幅に低減することが可能になる。

発明を実施するための最良の形態

[0049] 発明の実施の形態を実施例によって説明する。

実施例 1

[0050] この実施例は第1の解決手段に係る発明の実施例である。

[0051] CaOを40%含有するドロマイトクリンカーを連続鑄造ノズルの溶鋼と接する部位に配置した場合において、その平均粒度が耐食性および難アルミナ付着性に及ぼす影響を調査した。

[0052] 表1は、主成分がCaOが40質量%とMgOが60質量%からなるドロマイトクリンカーAを使用した場合の配合割合を示す。それぞれの配合物に、適量のフェノールレジンを添加し、均一に混練したはい土をプレス成形し、得られた成形体を熱処理したサンプルを供試体とした。

[表1]

	比較例 1-1	比較例 1-2	実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3
配合割合(重量%)					
ドロマイトクリンカーA(CaO=40%)	60	40	30	10	
2-1mm	20	35	35	50	60
1-0.4mm	20	25	35	40	40
0.4-0mm	適量	適量	適量	適量	適量
フェノールレジン					
ドロマイトクリンカーAの平均粒度(mm)	1.20	0.84	0.76	0.55	0.50
W1/W2	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
溶損速度*	100	98	101	102	107
付着速度**	100	95	81	60	43

* 比較例1-1の溶損速度を100として指数表示。数字が小さいほど耐食性良好。
 ** 比較例1-1の付着速度を100として指数表示。数字が小さいほど難付着性良好。

[0053] 耐食性の調査は、高周波炉に低炭アルミキルド鋼を溶解し、1550℃に維持し、供

試体を1.5m/secの周速を与えながら回転しつつ、溶鋼中に浸漬し、所定の時間後に引き上げて溶損速度を測定した。溶損速度は比較例1を100とした指数で表示するもので、指数は小さいほど耐食性が良好であることを示す。

[0054] また、難アルミナ付着性の調査は、同様に、1550℃の低炭アルミキルド溶鋼中に、供試体を静止したまま溶鋼中に浸漬し、30分毎にアルミニウムを0.5%添加して溶鋼中にアルミナを懸濁させ、4時間後に引き上げて供試体へのアルミナ付着速度を測定した。付着速度は比較例1-1を100とした指数で表示した。指数は小さいほど難アルミナ付着性が良好であることを示す。

[0055] 耐食性を評価した結果では、実施例と比較例との間には顕著な差は見られなかったが、難アルミナ付着性に関しては実施例1-1-1-3が比較例1-1、1-2と比べて明らかに良好な結果となった。この結果より、CaOの含有量が50%以下のドロマイトクリンカーの平均粒度は0.8mm以下が好ましいことが分かる。

[0056] 表2は、CaOを質量40%含有するドロマイトクリンカーAと、CaOを20質量%含有するドロマイトクリンカーBと、CaOを60質量%含有するドロマイトクリンカーCと、マグネシアクリンカー、カーボンブラックの配合割合を示す。これらの配合物を混合し、適量のフェノールレジンを添加し、均一に混練したはい土をプレス成形した。得られた成形体を熱処理したサンプルを供試体として耐食性と難アルミナ付着性を表1の場合と同様に行った。

[表2]

	実施例 1-4	実施例 1-5	実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8
配合割合(重量%)					
ドロマイトクリンカーA(CaO=40%)					
2-1mm				10	
1-0.4mm	30	30	20	50	30
0.4-0mm	28			20	10
ドロマイトクリンカーB(CaO=20%)					
2-1mm			10		
1-0.4mm			20		20
0.4-0mm		28	23		
ドロマイトクリンカーC(CaO=60%)					
2-1mm	40	40	25		20
1-0.4mm					
マグネシアクリンカー					
0.2-0mm				18	18
カーボンプラック	2	2	2	2	2
フェノールレジン	適量	適量	適量	適量	適量
ドロマイトクリンカーAおよびBの平均粒度(mm)	0.43	0.42	0.61	0.63	0.65
W1/W2	0.93	0.74	0.52	0.48	0.48
溶損速度*	105	91	85	78	74
付着速度**	31	44	77	85	83

* 表1の比較例1-1の溶損速度を100として指数表示。数字が小さいほど耐食性良好。
 ** 表1の比較例1-1の付着速度を100として指数表示。数字が小さいほど難付着性良好。

[0057] 調査結果から明らかなように、CaOの含有量が50質量%以下のドロマイトクリンカー

ーAとBの平均粒度が0.8mm以下であれば、CaO含有量が50質量%以上のドロマイトクリンカーCやマグネシアクリンカーを併用しても良好な結果となることが明らかである。

[0058] 次に、表1に示す実施例2のはい土と比較例1のはい土を使用して、内孔体として厚さ10mmの円筒状スリーブを成形・熱処理し、浸漬ノズルの内孔にマグネシア系モルタルを配置し、実試験を行った。

[0059] これらの浸漬ノズルを、アルミキルド鋼の鑄造に適用した。鑄造条件は、鍋容量が250ton、TD容量が45ton、鑄片の引き抜き速度は1.0～1.3m/分、鑄造時間は約280分であった。

[0060] 鑄造が終わった後に浸漬ノズルをカットして内孔体の断面を観察した結果、実施例2の材質のアルミナ付着がほぼ皆無であったのに対して、比較例1の材質は部分的に最大4mmのアルミナが付着しており、明らかに実施例2の材質を適用したノズルの方が良好な結果を得た。

実施例 2

[0061] この実施例は第2の解決手段に係る発明の実施例である。

[0062] 表3は、実施例に使用したドロマイトクリンカーとマグネシアクリンカーの種類と、粒度構成と、配合割合と、配合物中のWD/WM、W1/W2比、それに、それぞれの配合物を使用した耐火物の溶損速度と付着速度を、比較例とともに示す。

[0063] 使用した合成ドロマイトクリンカーのCaO含有量は60質量%、MgO含有量は40質量%であった。

[0064] 表3に示す配合割合で混合し、適量のフェノールレジンを追加し、均一に混練したはい土をプレス成形した。得られた成形体を1000℃で熱処理したサンプルを供試体として耐食性および難アルミナ付着性の調査を行った。

[0065] 溶損速度による耐食性の調査は、高周波炉によって低炭アルミキルド鋼を溶解し、1550℃に維持した溶鋼中に、供試体を1.5m/secの周速で回転させながら4時間浸漬した後に引き上げて溶損速度を測定した。溶損速度は比較例1を100とした指数で表示した。指数は小さいほど耐食性が良好であることを示す。

[表3]

	比較例 2-1	比較例 2-2	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4	実施例 2-5	実施例 2-6	実施例 2-7	実施例 2-8	実施例 2-9	実施例 2-10	比較例 2-3	比較例 2-4	実施例 2-11
配合割合(重量%)															
天然ドロマイトクリンカー															
3-1mm	20	20	20	20	25	20	20	20	30			20	15	15	
1-0.2mm	20	20	20	20	30	20	20	20	30	30	20	10	10	10	30
0.2-0mm	35	35	35	35	35	35	35	35	35	30	30	15	10	5	30
電融マグネシアクリンカー															
3-1mm	24	22	21	19		15	10					5	15	15	
1-0.2mm							5	10	20	20	30	30	30	30	20
0.2-0mm	1	3	4	6	10	10	10	15	15	20	20	20	20	25	20
ピッチ粉															
フェノールレジン															4
適量															
ドロマイトクリンカーの 1mm以下の割合:WD	55	55	55	55	65	55	55	55	65	60	50	25	20	15	60
マグネシアクリンカーの 1mm以下の割合:WM	1	3	4	6	10	10	15	25	35	40	50	50	50	55	40
WD/WM	55.0	18.3	13.8	9.2	6.5	5.5	3.7	2.2	1.9	1.5	1.0	0.50	0.40	0.27	1.5
W1/W2	0.82	0.82	0.82	0.82	1.17	0.82	0.82	0.82	0.64	0.56	0.43	0.37	0.27	0.22	0.56
溶損速度*	100	98	92	81	75	62	51	46	41	38	35	33	32	30	43
付着速度**	100	98	97	98	85	96	97	97	102	106	109	115	134	175	107

* 比較例2-1の溶損速度を100として指数表示。数字が小さいほど耐食性良好。
 ** 比較例2-1の付着速度を100として指数表示。数字が小さいほど難付着性良好。

- [0066] 難アルミナ付着性は、耐食性の調査と同様に、高周波炉中の1550℃の低炭アルミキルド鋼の溶鋼中に、供試体を静止状態で浸漬し、30分毎にアルミニウムを0.5%添加することで溶鋼中にアルミナを懸濁させて、4時間後に引き上げて供試体へのアルミナ付着溶損速度を測定した。付着速度は比較例2-1を100とした指数で表示した。指数は小さいほど難アルミナ付着性が良好であることを示す。
- [0067] 耐食性を評価した結果、WD/WMが小さくなるに従って耐食性が改善されることが明らかになった。WD/WMの値が15を越えると耐食性改善の効果がほとんど発現されないので、WD/WMは15以下である必要がある。さらに、10以下であると改善の効果が顕著に表れるのでさらに好ましい。
- [0068] 難アルミナ付着性を評価した結果、WD/WMが2以下の値を示すとアルミナ付着速度が徐々に大きくなった。とくに0.5未満ではアルミナの付着が著しく増加するのでWD/WMは0.5以上である必要がある。さらに、1.0以上ではアルミナ付着は軽微でかつ耐食性改善の効果が大きくより好ましいことが分かる。
- [0069] 次に、表3に示す実施例2-6のはい土と比較例2-1のはい土を使用して、内孔体として厚さ10mmの円筒状スリーブを成形・熱処理し、浸漬ノズルの内孔にマグネシア系モルタルを介して配置した。
- [0070] これらの浸漬ノズルを、アルミキルド鋼の1000tの連続鋳造に適用した。鋳造が終わった後に浸漬ノズルをカットして断面を観察した結果、両ノズル共内孔体へのアルミナの付着は非常に軽微で良好な結果となった。内孔体の溶損については、実施例2-6の材質の溶損が1mm未満であったのに対して、比較例2-1の材質は、部分的に5mm程度溶損するなど明らかに実施例2-6の材質を適用したノズルよりも溶損が大きかった。

産業上の利用可能性

- [0071] 本発明は、鋼の連続鋳造に使用する浸漬ノズル、ロングノズル、下部ノズル、上部ノズル、スライディングノズルプレート、オープンノズル等に適用できる。
- [0072] 本発明は連続鋳造ノズルの中でも、アルミナ付着が多い浸漬ノズルへの適用が最も有効である。

図面の簡単な説明

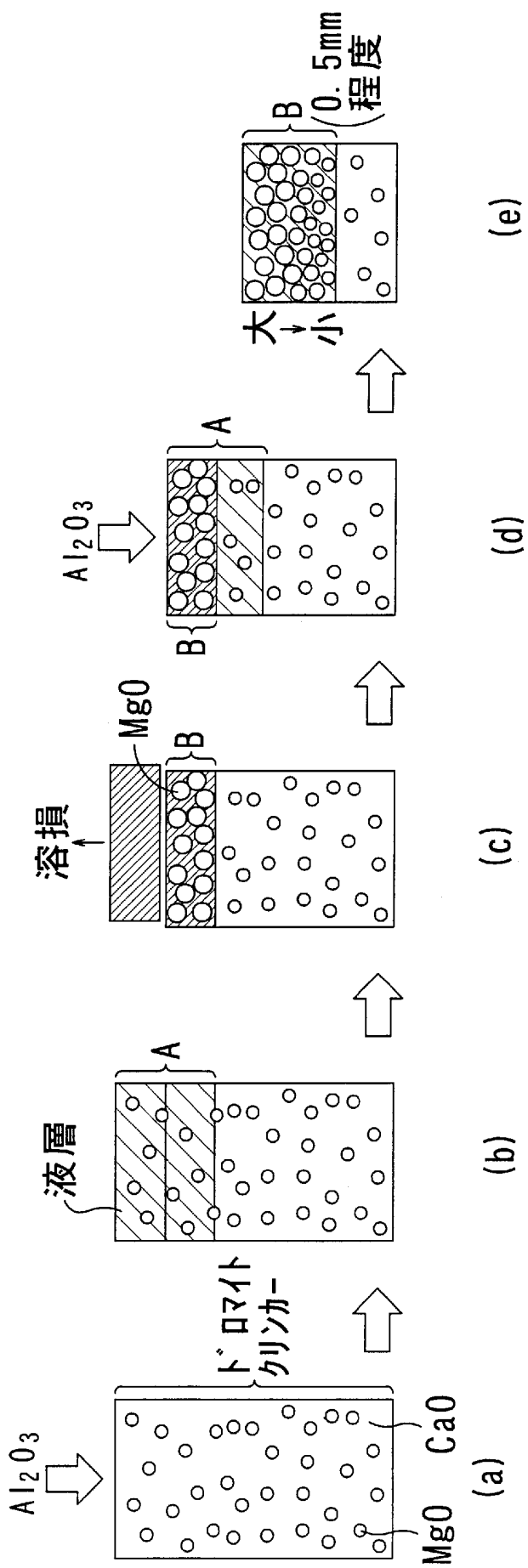
[0073] [図1]本発明を浸漬ノズルの内孔体として適用した場合に推定される機構の説明図である。

[図2]本発明の浸漬ノズルの内孔体の使用後の稼働面の組織を示す検鏡写真の模図を示す。

請求の範囲

- [1] 配合物が平均粒度が0.8mm以下でCaOの含有量が50質量%以下のドロマイククリンカーからなり、しかもCaOの質量含有量をW1とし、同じくMgOの質量含有量をW2としたときのW1/W2の比が0.33以上になるように配合し、この配合物にバインダーを添加して混練、成形、熱処理して得られる耐火物を少なくとも溶鋼と接する部位に配置した連続 casting ノズル。
- [2] CaO含有量が50質量%を超えるドロマイククリンカーを併用した請求項1に記載の連続 casting ノズル。
- [3] マグネシアクリンカーを併用した請求項1または請求項2に記載の連続 casting ノズル。
- [4] 配合物がドロマイククリンカーとマグネシアクリンカーからなり、ドロマイククリンカーの粒度構成における1mm以下の粒子の質量%をWDとし、マグネシアクリンカーの粒度構成における1mm以下の粒子の質量%をWMとしたとき、WD/WMの比が0.5以上15以下であり、さらに、CaO成分の含有質量%をW1とし、MgO成分の含有質量%をW2としたとき、W1/W2の比が0.33〜3.0である配合物に、バインダーを添加して混練、成形、熱処理して得られる耐火物を少なくとも溶鋼と接する部位に配置した連続 casting ノズル。
- [5] バインダーが熱硬化性有機樹脂である請求項1または請求項4に記載の連続 casting ノズル。
- [6] 炭素質原料を配合物に対して、外掛けで、10質量%以下で添加してなる請求項1または請求項4に記載の連続 casting ノズル。
- [7] 耐火物を浸漬ノズルの内孔体として配置した請求項1から請求項7のいずれかに記載の連続 casting ノズル。

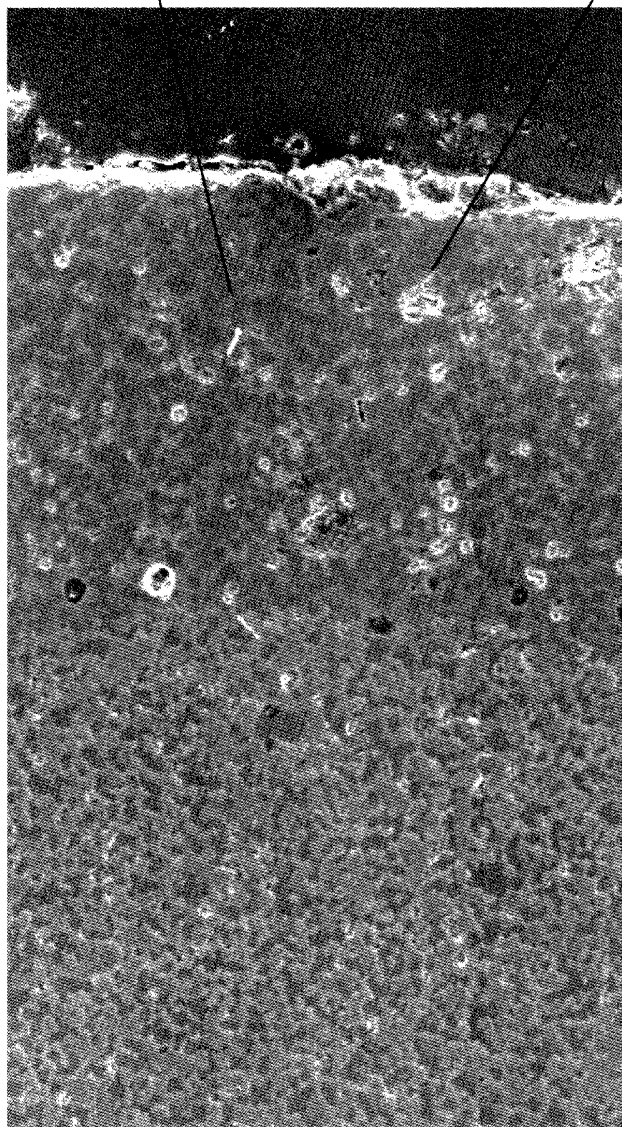
[図1]



[図2]

CaO-Al₂O₃系液相

MgO粒子



MgOリッチ層

トロマイト層

100 μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ B22D11/10, 41/54, C04B35/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ B22D11/10, 41/54, C04B35/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-154628 A (Kurosaki Corp.), 22 June, 1993 (22.06.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
P, A	JP 2004-322208 A (Nippon Steel Corp.), 18 November, 2004 (18.11.04), Figs. 2 to 4; Par. Nos. [0043] to [0058] (Family: none)	1-7
P, X	JP 2004-82133 A (Kurosaki Harima Kabushiki Kaisha), 18 March, 2004 (18.03.04), Par. Nos. [0020], [0024] to [0025] (Family: none)	2, 3, 5, 7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 May, 2005 (25.05.05)		Date of mailing of the international search report 07 June, 2005 (07.06.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B22D11/10, 41/54, C04B35/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B22D11/10, 41/54, C04B35/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-154628 A (黒崎窯業株式会社) 1993.06.22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
P, A	JP 2004-322208 A (新日本製鐵株式会社) 2004.11.18, 第2-4図, 段落【0043】 - 【0058】 (ファミリーなし)	1-7
P, X	JP 2004-82133 A (黒崎播磨株式会社) 2004.03.18, 段落【0020】, 段落【0024】 - 【0025】 (ファミリーなし)	2, 3, 5, 7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.05.2005

国際調査報告の発送日

07.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 登

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

8727