

# 浸漬ノズルパウダーライン ZG 耐火物の耐食性

## Corrosion Property of Zirconia-Carbon Refractories for Powder Line Part of Submerged Entry Nozzle

高見行平\*, 後藤 潔\*\*, 森川勝美\*\*\*

Kouhei TAKAMI\*, Kiyoshi GOTO\*\* and Katsumi MORIKAWA\*\*\*

### 1 緒言

製鋼における連続铸造用耐火物のうち、タンディッシュ/モールド間で使用される浸漬ノズルのパウダーライン部は、溶融モールドパウダーと溶鋼により局部的に侵食される<sup>1)</sup>。パウダーライン部の溶損は、浸漬ノズルの寿命を決定することが多いため、高耐食性のジルコニアカーボン質耐火物（以下 ZG 材質）が使用されている。ZrO<sub>2</sub> 原料としては、耐熱衝撃性や歩留まり改善の目的で CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを添加し、熱膨張特性を安定化した ZrO<sub>2</sub> 原料が使用されている。CaO 安定化 ZrO<sub>2</sub> の適用が多い。高い生産性・安定した操業のためにも、パウダーライン部のさらなる耐食性・耐熱衝撃性の向上が望まれている。ZG 材質の場合は、見掛け気孔率が低い程、またジルコニア含有率が高いほど、耐食性が向上することが知られている<sup>2)</sup>。その他の耐食性向上のための手法として、SiC<sup>3)</sup>などの非酸化物の添加や、タールを含浸<sup>4)</sup>することによって低気孔率化することで、耐食性・耐熱衝撃性が向上した例が報告されている。一方で、ZG 材質は、CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの安定剤を含有している関係で、添加剤との反応により耐用が低下することもある。例えば酸性酸化物と CaO, MgO 安定化 ZrO<sub>2</sub> の酸塩基反応による ZrO<sub>2</sub> 骨材の脱安定化現象や、塩基性条件下においてモールドパウダー中への ZrO<sub>2</sub> の溶解が促進されるケースもある。前野らの報告<sup>4)</sup>によると、シリカゾル、塩化カルシウム溶液を ZG 材質に含浸させた場合、気孔率が低減したにもかかわらず、耐食性が低下するという結果が得られている。耐食性低下の原因として、シリカゾル含浸の場合は、骨材の脱安定化による脱落現象であり、塩化カルシウム溶液の含浸の場合には、塩化カルシウム由来の CaO 成分がスラグ中へ溶解し、スラグの粘度を

### 1 Introduction

The powder line part of the immersion nozzle used between tundish and mold is locally corroded by the molten mold powder and the molten steel in steel continuous casting system<sup>1)</sup>. Since corrosion of the powder line often determines the life of the immersion nozzle, highly corrosion resistant zirconia-carbon refractory (hereinafter referred to as ZG material) is used. The ZrO<sub>2</sub> materials are usually stabilized by adding CaO, MgO and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. in thermal expansion characteristics for the purpose of improving thermal shock resistance. There are many applications of CaO as stabilizer of the ZrO<sub>2</sub>. For high productivity and stable operation in the steel making process, further improvement of the corrosion resistance and thermal shock resistance of the powder line part of the nozzle is desired. In the case of ZG materials, it is known that the lower the apparent porosity and the higher ZrO<sub>2</sub> content, the better the corrosion resistance<sup>2)</sup>. As another methods for improving corrosion resistance and thermal shock resistance, the addition of non-oxides such as SiC<sup>3)</sup> and the reduction of porosity by impregnating tar<sup>4)</sup> are proposed. On the other hand, the ZG with stabilizer such as CaO reduced the durability by the destabilizing the ZrO<sub>2</sub> aggregate due to the acid-base reaction of CaO or the dissolution of ZrO<sub>2</sub> in the mold powder occurred under basic conditions. According to a report of Maeno et al.<sup>4)</sup>, when a silica sol and the CaO solution are impregnated into the ZG, the corrosion resistance is lowered even in the reducing the porosity. In the case of the silica sol impregnation, a dropout phenomenon occurred by destabilizing the aggregate as a cause with decreasing the corrosion resistance. The sealing effect expecting in the ZG material is that the pores are clogged by oxidation expansion of carbides and metals with decreasing apparent porosity after heat treatment, and successful application of a compound such as Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub><sup>5)</sup> and ZrSi<sub>2</sub><sup>6)</sup> have been reported.

In the present investigation, the influence of small amount of intermetallic compound ZrSi<sub>2</sub> addition on the physical properties and corrosion resistance the ZG material assumed to be used in the powder line section is clarified.

\* 技術研究所 製品プロセス研究センター Product R&D Center, Technical Research Labs.

\*\* 技術研究所 副所長 Deputy Senior General Manager, Technical Research Labs.

\*\*\* 技術研究所 所長 フェロー Fellow, Senior General Manager, Technical Research Labs.

低下させ、組織へのスラグ浸透が促進されるためと考察している。

気孔率低減の手段の一つとして封孔効果が知られている。封孔効果とは、炭化物や金属の酸化膨張により気孔が閉塞し、熱処理後の見掛け気孔率が低減する現象で、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4^{(5)}$  や  $\text{ZrSi}_2^{(6)}$  等の化合物での適用例が報告されており、気孔率低減のための有効な手段であると考えられる。本報告では、パウダーライン部で使用されることを想定した ZG 材質に金属間化合物である  $\text{ZrSi}_2$  を微量添加した材質について、れんが物性と耐食性に与える影響を調査した。

## 2 試験方法

### 2・1 サンプル作製と基礎物性測定

$\text{ZrO}_2$  含有量 86.4mass%、C 含有量 13.6mass% の ZG 材質をベース（以下、ZS0）とし、 $\text{ZrSi}_2$  を外掛けで 0.5、1.0、3.0 mass%（以下、ZS1、ZS2、ZS3）のとなるように添加した 4 種を作製した。各サンプルの常温曲げ強さ・音速弾性率・かさ比重・見掛け気孔率を測定し、FE-SEM を用いて EPMA 観察を行った。

### 2・2 各種材質の浸漬試験

浸漬法による侵食実験の概略図を図 1 に示す。高周波誘導炉を用い、るつぼ中で SS400（炭素濃度 0.1mass%）を溶融し、次いで、モールドパウダーを投入して溶融した。その後温度を調整し、表面に酸化防止剤を塗布した角柱の各種 ZG サンプル（サンプルサイズ 20mm × 20mm × 180mm）を浸漬深さが溶融メタル界面から深さ 30mm となるように浸漬した。サンプルは 4 サンプルをホルダーに吊るして同時に浸漬し、試験中は回転数 4rpm で 60 分間回転させ、30 分後にサンプルを引き上げた後、パウダーを取り除き、新しいパウダーに交換して再度浸漬した。試験前後とパウダー交換の時に、R 熱電対と酸素濃淡電池を用いた酸素濃度計を浸漬し、温度及び鋼中酸素濃度を測定した。モールドパウダーは C/S=1.23 のものを使用し、パウダー層厚さは 20mm とした。溶融メタルの温度は 1600℃ とした。実験中の雰囲気は、純度 99.99mass% の Ar ガスを  $2\text{Nl}\cdot\text{min}^{-1}$  の流量でるつぼ内に流した。溶融メタルに対し 0.04mass% の Al を添加して鋼中酸素濃度が 10ppm 未満となるよう調整した。各浸漬試験後のサンプルはカットして、最も溶損が大きい部分の寸法を測定した。実験前後の寸

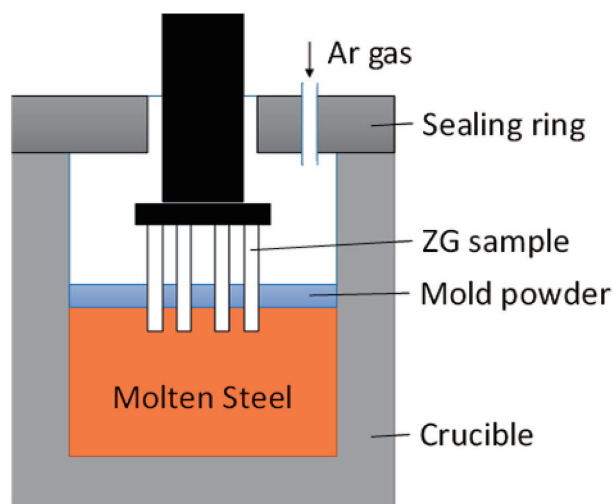


Fig. 1 Schematic image of immersion test.

## 2 Experimental Procedure

### 2・1 Sample Preparation

Based on the ZG material with content of 86.4 mass%  $\text{ZrO}_2$  and 13.6 mass% of C (hereinafter referred to as ZS0), 0.5, 1.0 and 3.0 mass%  $\text{ZrSi}_2$  were added (hereinafter referred to as ZS1, ZS2 and ZS3). Four types of samples were totally prepared. The samples were tested by measuring the bending strength, the elastic modulus measured with ultrasonic pulse-echo-overlap method, the bulk specific gravity and the apparent porosity. Using the field emission (FE) type scanning electron microscope (SEM), microscopy and fractography of the sample were performed in conjunction with the XRD analysis.

### 2・2 Immersion Test of the ZG Material

A schematic view of a corrosion test by the immersion method is shown in Fig. 1. Using a high frequency induction heating furnace, SS400 (carbon concentration: 0.1 mass%) was melted in a crucible, and then mold powder was charged and melted. Thereafter, the temperature was adjusted, and the four ZG samples (20 × 20 × 180 mm size) coated with an antioxidant on the surface were immersed so that the depth from the molten steel surface was 30 mm. The four samples were immersed simultaneously by suspending in the holder, and rotated at 4 rpm during the test for 60 min. The samples were pulled out at 30 min after the start to remove and replace with a new powder then they immersed again. Before and after the test and at the time of powder exchange, and the temperature and oxygen concentration in steel were measured. The mold powder used was C / S = 1.23, and the powder layer thickness was 20 mm. The temperature of the molten steel was 1600 °C. During the experiment, 99.99% purity Ar gas was flowed into the crucible at a rate of 2 Nl · min<sup>-1</sup>. The molten steel was adjusted so that the oxygen concentration was less than 10 ppm by adding 0.04 mass% of Al to the molten steel. The samples after each immersion

**Table 1 ZrSi<sub>2</sub> additive amount and physical properties of fired samples.**

| Sample                               | ZS0  | ZS1  | ZS2  | ZS3  |
|--------------------------------------|------|------|------|------|
| ZrSi <sub>2</sub> , additive / mass% | 0    | 0.5  | 1.0  | 3.0  |
| Bulk specific gravity /-             | 3.98 | 3.99 | 3.99 | 3.91 |
| Apparent porosity / %                | 16.8 | 16.8 | 16.5 | 17.5 |
| MOR / MPa                            | 6.4  | 6.8  | 6.5  | 5.6  |
| MOE/ GPa                             | 6.4  | 7.5  | 7.9  | 7.1  |

法差の半分を浸漬時間で割ったものを溶損速度とした。試験は同条件のもと3回行い、各試験で得られた溶損速度の平均値を評価値とした。最大溶損部はエポキシ系樹脂で包埋した後機械研磨を行い、SEM/EPMAにより組織を観察した。浸漬試験後サンプルのうち溶融パウダーに触れていない未浸漬部位(20mm×20mm×130mm)をカットし、表面に付着した酸化防止剤を表面研磨により除去したものを供試サンプルとして、比重・気孔率の測定およびサンプルの破断面の組織観察を行った。

### 3 結果と考察

#### 3・1 焼成後サンプルの物性

各種 ZG 材質の化学成分および物性値を表 1 に示す。成形時のかさ比重は、いずれも同程度であった。一方、焼成後のかさ比重は、ZS0 と比較すると ZS1、ZS2 はほぼ同程度であったが、ZS3 では減少していた。常温曲げ強さは、ZS3 のみが約 1MPa 低強度となっていた。音速弾性率は、ZS0 に比べ、ZS1、ZS2、ZS3 のいずれも高弾性率となる傾向がみられた。



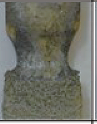

#### 3・2 浸漬試験結果

浸漬試験後のサンプル概観、溶損速度および溶損指数を表 2 に示す。ZS0 と比較して ZS1 では、溶損指数にほとんど差が見られなかったが、ZS2 では 10% 耐食性向上が見られた。さらに ZS3 では、6% 程度の改善が見られ、ZrSi<sub>2</sub> 添加量 1mass% の ZG 材質の耐食性が最も良好であった。

##### 3・2・1 浸漬試験後サンプルの組織

各種材質の浸漬試験後のサンプルの内部の反射電子像を図 2 に示す。添加量が増えるにつれて図中に矢印で示すような脱安定化により崩壊した CaO 安定化 ZrO<sub>2</sub> の割合が増えていることがわかる。100 μm

**Table 2 Results of immersion test and picture of samples after test.**

| Sample                                       | ZS0   | ZS1   | ZS2   | ZS3   |
|--|---|---|---|---|
| Appearance of powder line corrosion<br>10 mm |  |  |  |  |
| Corrosion rate /mm・min <sup>-1</sup>         | 0.059   | 0.057   | 0.053   | 0.055   |
| Corrosion index                              | 100   | 98  | 90  | 94  |

test were cut to measure the dimension of the part with the largest corrosion. A corrosion rate was defined as half of the dimensional difference before and after the experiment was divided by the immersion time. The test was conducted three times under the same conditions, and the average value of the corrosion rate obtained in each test was used for the evaluation. The largest melting part was embedded in epoxy resin and then mechanically polished, and the structure was observed by SEM / EPMA. Among the samples after the immersion test, the non-immersed portion (20 × 20 × 130 mm) not in contact with the molten powder is cut, and the antioxidant adhered to the surface is removed by surface polishing as a test sample. And the observation of the microstructure of the fractured surface of the sample.

### 3 Results and Discussion

#### 3・1 Physical Properties of Fired Samples

Table 1 shows the measured physical property values of the ZG samples. The bulk specific gravity at the time of molding was almost the same in the all samples. However, ZS0, ZS1 and ZS2 were almost same in the bulk specific gravity after firing, only ZS3 exhibited lower value. The normal temperature bending strength (MOR) was also lower for ZS3 by about 1 MPa. The sonic elastic modulus (MOE) tends to be higher in ZS1, ZS2 and ZS3 compared to ZS0.

#### 3・2 Immersion Test

The sample appearance, corrosion rate and corrosion index after the immersion test are shown in Table 2. Compared with ZS0, 10% improvement in corrosion resistance was seen in the ZS2, and about 6% in the ZS3, although there was almost no difference in corrosion index with ZS1. The corrosion resistance of the ZG material with 1mass% of ZrSi<sub>2</sub> addition was the best in the range of the test performed.

##### 3・2・1 Microstructure after immersion test

The reflection electron images of the inside of the sample after the immersion test for the four samples are shown in Fig. 2. As the addition amount of ZrSi<sub>2</sub> increases, the proportion of the CaO stabilized ZrO<sub>2</sub> which has been

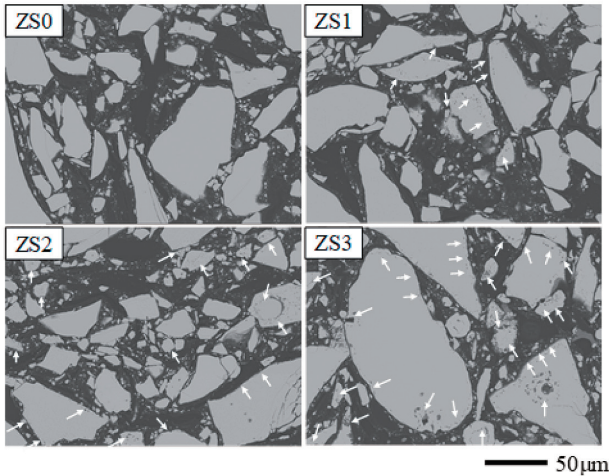


Fig. 2 BSE images of microstructure of all the samples after immersion test.

以下の小さな  $ZrO_2$  粒子表面の脱安定化による細粒化が起こっている一方で、全く崩壊していない粒子も多数見受けられる。ZS2 では、ほぼすべての粒子表面での細粒化がみられ、粒子そのものが崩壊しているものもある。さらに、ZS3 では、ほぼ全粒子の表面の細粒化に加え、ZS2 よりも粗大な粒子の崩壊が確認された。このことから、過去の報告と同様に、 $SiO_2$  成分による  $CaO$  安定化  $ZrO_2$  の脱安定化は添加量増大に伴い促進されており、耐食性低下の要因となると考えられる。

最大溶損部の組織写真と EPMA による元素マッピング画像を図 3 に示す。すべてのサンプルについて、最大溶損部においても耐火物内部と同様に  $CaO$  安定化  $ZrO_2$  が細粒化によって、スラグ中に溶出している様子が確認できた。 $ZrC$  の生成はレンガ内部、最大溶損部ともに顕微鏡からは確認できなかった。EPMA の元素マッピングでスラグ由来の成分である Si, Ca のマッピングを見ると、特に  $ZrSi_2$  の添加量が 1mass % の ZS2 ではスラグの侵入が抑制されていることがわかる。また、 $ZrSi_2$  由来とされる Si 成分は、 $ZrO_2$  粒子表面が脱安定化していることから、マトリックス-骨材境界部に分布していると考えられる。過去の報告<sup>7)</sup>によれば、ZG 高温下での浸潤により、以下のような反応が想定される。

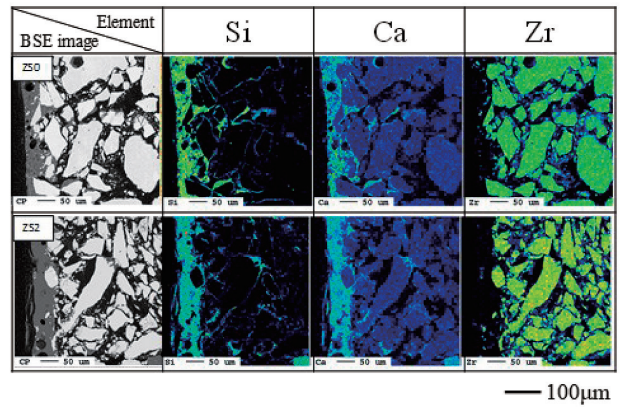
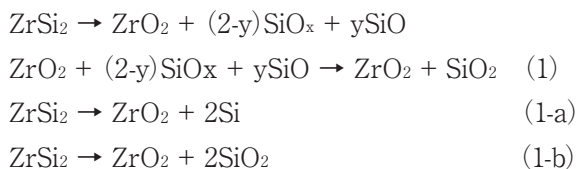
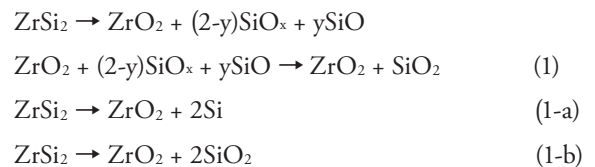
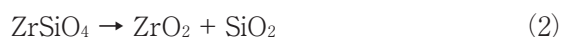


Fig. 3 BSE images with EPMA of hot surface after immersion test for samples ZS0 and ZS2.

collapsed by the destabilization as shown by the arrows in the pictures increases. While degranulation due to the destabilization of surface of the small  $ZrO_2$  grain in size of 100  $\mu m$  or less occurs, a large number of undisrupted grains can be observed. In ZS2, collapsing into finer grains is observed on almost all grain surfaces, and some grains are disintegrated. Furthermore, in ZS3, in addition to the formation of the finer grains at the surface of almost all grains by collapsing of the coarser grains than those of them ZS2 was confirmed. From this fact, as in previous reports<sup>4)</sup>, the destabilization of  $CaO$ -stabilized  $ZrO_2$  by  $SiO_2$  component become severe with the increase in the addition amount of  $ZrSi_2$ , with deteriorating the corrosion resistance. The microstructure by BSE and the elemental mapping image by EPMA of the most severely corroded portion are shown in Fig. 3 for the samples ZS0 and ZS2. In all the samples, it was confirmed that  $CaO$  stabilized  $ZrO_2$  was eluted in the mold powder by collapsing the grains at the area not only hot surface but inside of the refractories. The formation of  $ZrC$  could not be confirmed by the microstructure observation in both inside of the brick and the hot surface part. Looking at the mapping of Si and Ca components mainly from the mold powder, it can be seen in Fig. 3 that, particularly in the case of ZS2 with 1 mass%  $ZrSi_2$  addition, the penetration of slag is suppressed. In addition, the Si component derived from  $ZrSi_2$  is considered to be distributed at the matrix-aggregate boundary because of destabilizing the surface of the  $ZrO_2$  grains. From the previous reports<sup>7)</sup>, it is assumed that the following reactions are progressing in terms of incorporation of  $ZrSi_2$  with ZG material at elevated temperatures.



まず、500～800℃でジルコニウムの酸化およびSiの生成反応が同時に起こる。800℃以上では生成したSiが酸化する。その後1300℃～1540℃で、非晶質ZrSiO<sub>4</sub>とクリストバライトが形成され、1540℃以上では、ZrO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>に分離するとされる。今回用いたZGサンプルは非酸化雰囲気下において800℃以上で熱処理した後のサンプルを使用しているため、試験前段階での反応は抑制されていると仮定する。しかしZS3については、焼成後の見掛け気孔率の増大が見られるため、焼成段階での反応が予測される。



また、CO雰囲気下では黒鉛とCaO安定化ZrO<sub>2</sub>の界面で式(3)のようなZrCを生成<sup>8)</sup>する反応も想定されるが、組織観察から生成が確認されなかった。

### 3・2・2 封孔効果とCaO安定化ZrO<sub>2</sub>の脱安定化

浸漬試験前後の見掛け気孔率および浸漬後の推定値を図4に示す。ZrSi<sub>2</sub>添加量の増加に伴い、浸漬後の見掛け気孔率は低減し、ここで浸漬試験前後での見掛け気孔率の変化はZrSi<sub>2</sub>由来の封孔効果によるものと推定した。式(1)から、密度はZrSi<sub>2</sub>が4.88 g/cm<sup>3</sup>、ZrSiO<sub>4</sub>が4.7 g/cm<sup>3</sup>、SiO<sub>2</sub>が2.2 g/cm<sup>3</sup>を仮定すると、酸化によって体積が2.2倍膨張する。さらに体積膨張がすべて気孔を埋めると仮定し推定した。

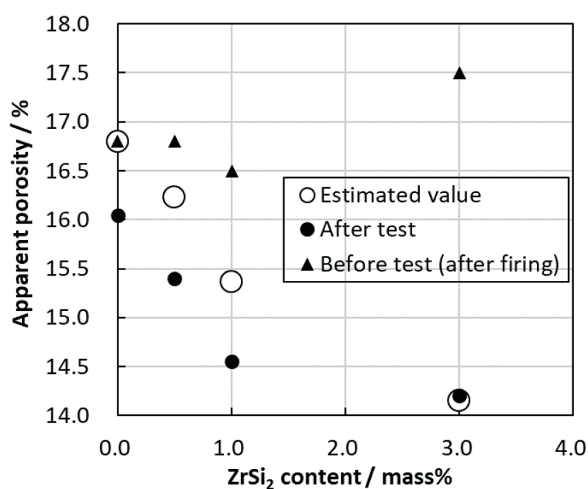


Fig. 4 Variations of apparent porosities of the ZG material with ZrSi<sub>2</sub> of content for both before and after immersion test including the estimated value after test assuming the reaction (1).

First, at temperatures of 500 to 800 °C, the oxidation reaction of Zr and Si in ZrSi<sub>2</sub> occurs simultaneously. At above 800 °C, the separated Si is oxidized. Thereafter, amorphous ZrSiO<sub>4</sub> and cristobalite are formed at 1300 to 1540 °C and at 1540 °C or more, ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> are separated. Since the ZG sample fired at 800 °C or more in a non-oxidizing atmosphere, it is assumed that the reaction at the stage before the test is suppressed. However, for the ZS3 sample, an increase in apparent porosity after firing is observed, so following reactions are expected to take place at the firing stage.



In addition, a reaction to form ZrC<sup>8)</sup> as shown in reaction (3) at the interface between graphite and CaO-stabilized ZrO<sub>2</sub> under a CO atmosphere is also conceivable, but no formation was confirmed in the microscopic analysis.

### 3・2・2 Sealing effect and destabilization

The apparent porosity after the immersion test for all the samples tested is shown in Fig. 4 together with the estimated value after immersion and value after firing (before test). The porosity decreased with the increase of the added amount of ZrSi<sub>2</sub>. Therefore the decrease in the apparent porosity after the immersion test was considered to be caused by the sealing of the pore by the added ZrSi<sub>2</sub>. According to the reaction (1), the porosity after the immersion test was estimated, assuming that the densities of ZrSi<sub>2</sub>, ZrSiO<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub> were 4.88, 4.7 and 2.2 g/cm<sup>3</sup>, respectively and the volume expansion with oxidation by 2.2 times filled the pores. The estimated value of the

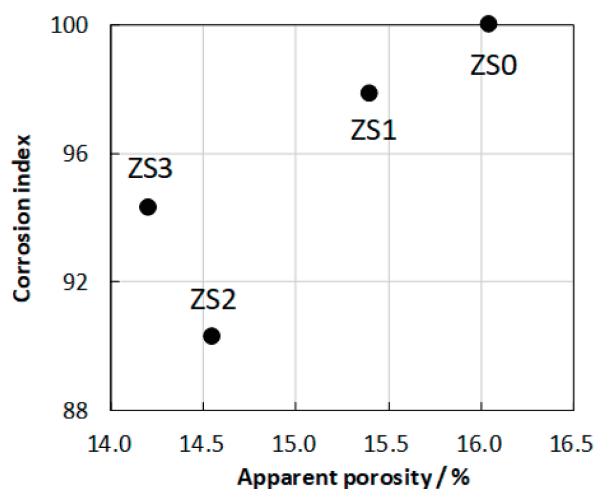


Fig. 5 Relationship between corrosion index vs apparent porosity of after corrosion test samples.

焼成後の見掛け気孔率から体積膨張分の体積割合を差し引くことで浸漬試験後の気孔率推測値を算出した。結果、ZrSi<sub>2</sub>添加量0～1mass%の範囲では、推定値よりも実測値のほうが低気孔率であるが、気孔率の減少傾向は一致していると考えられる。ZrSi<sub>2</sub>添加量3mass%の場合は、よい一致を示しているが、浸漬試験前に未反応のZrSi<sub>2</sub>の量が減少しているため、傾向から外れたと考えられる。

浸漬試験後の見掛け気孔率と溶損指数の関係を図5に示す。一般に低気孔率の材質ほど、耐食性が向上する傾向にあるが、ZS3に関してはZS2と比較して気孔率が低いにもかかわらず耐食性が低いことがわかる。一方で、過剰量のZrSi<sub>2</sub>を添加すると、気孔率の大幅な低減効果よりも脱安定化による溶解促進効果の方が有利になり、耐食性が向上しないと推定した。

#### 4 結論

浸漬ノズルのパウダーライン部で用いられるZG材質に対し、0.5、1.0、3.0mass%のZrSi<sub>2</sub>粉末を添加した材質を作製し、浸漬法にて耐食性評価を行った。結果、ZrSi<sub>2</sub>を1mass%添加することによって、耐食性がZrSi<sub>2</sub>無添加の材質よりも10%向上し、3mass%添加品では耐食性は無添加品とほぼ同等であることがわかった。ZrSi<sub>2</sub>の封孔効果による気孔率の低減によって、スラグの侵食を抑えることができたことに加え、黒鉛の酸化防止の役割を果たしたためと考えられる。一方で、同時に生成するSiO<sub>2</sub>やジルコンの成分の影響により、CaO安定ZrO<sub>2</sub>の脱安定化は添加量が増大するに従って顕著に見られた。今回の結果から、適正な添加量であれば、ZG耐火物においても封孔効果による耐食性向上効果が得られることがわかった。

#### 文 献

- 1) 向井楠宏他：耐火物, **42** [12] 710-719 (1990).
- 2) 吉次大典他：耐火物, **57** [3] 124 (2005).
- 3) 川上辰男他：耐火物, **39** [6] 345-347 (1987).
- 4) 前野翔平他：耐火物, **67** [3] 177 (2015).
- 5) 星山泰宏他：耐火物, **60** [10] 540-548 (2008).
- 6) 高見行平他：耐火物, **71** [10] 430-435 (2019).
- 7) H. Gebwein et al.: J. Am. Anal. Calorim., **91** [2] 517-523 (2008).

porosity after the immersion test was determined by subtracting the volume fraction of the volume expansion from the apparent porosity after firing (before test). For the range of 0 to 1 mass% of ZrSi<sub>2</sub> addition, the measured values were lower than those by estimated, and the amount of the decrement seemed almost constant.

A good agreement between the measured and the estimated values was obtained for the case of 3mass % ZrSi<sub>2</sub> addition, although the tendency was deviated from the fact that the amount of unreacted ZrSi<sub>2</sub> decreased before the immersion test.

Considering of the sealing effect of ZrSi<sub>2</sub>, the relationship between the apparent porosity and the corrosion index of the ZG materials after the immersion test is shown in Fig. 5. Generally, the material with low porosity tends to have high corrosion resistance, however, the corrosion resistance of ZS3 was lower than that of ZS2 despite the low porosity compared to ZS2. On the other hand, it was estimated that the advanced collapsing of ZrO<sub>2</sub> grains by destabilization enhanced deterioration of the corrosion resistance of the ZG material more than the drastic reduction effect of the porosity with increasing amount of the ZrSi<sub>2</sub> addition. The corrosion resistance of the ZG material is not improved with excess amount of ZrSi<sub>2</sub>.

#### 4 Conclusion

The ZG materials adding 0.5, 1.0, and 3.0 mass% of ZrSi<sub>2</sub> used at the part of the powder line section of the submerged entry nozzle were tested corrosion resistance in the molten steel by the immersion method. As a result, it was found that the corrosion resistance was improved by 10 % over the material without ZrSi<sub>2</sub> by adding 1 mass% of ZrSi<sub>2</sub>. The corrosion resistance of the 3 mass% ZrSi<sub>2</sub>-added ZG material was, however, almost same level of the non-added ZG material. In addition to the sealing effect of ZrSi<sub>2</sub> which could suppress the corrosion by the slag with reducing the porosity of the ZG materials, the additions of the ZrSi<sub>2</sub> played a role for preventing oxidation of the graphite in ZG materials. On the other hand, the destabilization of CaO as the stabilizer of the ZrO<sub>2</sub> become serious with increasing the addition amount which derived collapsing due to simultaneous formation of SiO<sub>2</sub> and ZrSiO<sub>4</sub> at the surface of ZrO<sub>2</sub> grains, since the sealing effect and the destabilization phenomenon occurred concurrently influencing the corrosion of the ZG materials. The corrosion resistance can be improved by optimizing the addition amount.

#### References

- 1) Kusuhiro Mukai et al.: Taikabutsu, **42**[12] 710-719 (1990).
- 2) Daisuke Yoshitsugu et al.: Taikabutsu, **57**[3] 124 (2005).
- 3) Shigeyuki Takeshita et al.: Taikabutsu, **39**[6] 345-347

8) 松長隆行他：耐火物, **60** [6] 293-301 (2008).

本論文は以下の報文に加筆・再構成して転載したものである。

Kouhei Takami et al.: Proceedings of UNITECR2019 (2019) pp.830-833.

高見他：耐火物, **71** [10] 430-435 (2019).

(1987).

4) Shohei Maeno et al.: *Taikabutsu*, **67**[3] 177 (2015).

5) Yasuhiro Hoshiyama et al.: *Taikabutsu*, **60**[10] 540-548 (2008).

6) Kouhei Takami et al.: *Taikabutsu*, **71** [10] 430-435 (2019).

7) H. Gebwein et al.: *J. Am. Anal. Calorim.*, **91**[2] 517-523 (2008).

8) Takayuki Matsunaga et al.: *Taikabutsu*, **60**[6] 293-301 (2008).

This paper is reprinted with some additions and reconstructions to the following papers:

Kouhei Takami et al.: Proceedings of UNITECR2019 (2019) pp.830-833.

Kouhei Takami et al.: *Taikabutsu*, **71** [10] 430-435 (2019).