

種々の安定化ジルコニアを含む ZrO_2-C 耐火物の溶鋼 / スラグ耐食性

Molten steel/slag corrosion resistance of ZG refractories with zirconia stabilized by various agents

高橋将馬*, 松本成史**, 石井駿祐**, 清水公一***, 江上雅之****

Shoma TAKAHASHI*, Shigefumi MATSUMOTO**, Shunsuke ISHII**, Koichi SHIMIZU*** and Masayuki EGAMI****

要 旨

CaO, MgO そして Y_2O_3 で安定化したジルコニア (CSZ, MSZ, そして YSZ) およびそれらを用いた ZG 耐火物 (CSZ-ZG, MSZ-ZG, そして YSZ-ZG) のスラグ (モールドパウダー, $CaO/SiO_2=1.2$) 反応試験を, 電気炉中 1500 °C で 30 min 接触させて行った。試験後, 3 種のジルコニアの接触界面には, 脱安定化により細粒化した反応層が形成され, その厚さは, $MSZ > CSZ > YSZ$ の順であった。また, 3 種の ZG 耐火物も接触界面にスラグ浸潤層が形成されるとともに, 接触最表面に溶損・粒子脱落による凹凸が見られた。これらの大きさの程度は, $MSZ-ZG > CSZ-ZG > YSZ-ZG$ の順であり, それはスラグ浸潤層の厚さの順とも一致していた。溶鋼 / スラグ (上記と同じ) 中に, 3 種の ZG 耐火物を浸漬回転することにより生じた局部溶損の深さを耐食性評価として比較したところ, CSZ-ZG および MSZ-ZG はほぼ同等で, YSZ-ZG はそれらより約 10 % 高い耐食性を示した。さらに, 上記試験後の接触界面の光学顕微鏡および SEM による微視組織観察に加えて, EPMA による元素マッピングおよび顕微ラマン分光法による分析により, 耐食性と脱安定化の関連を調査した。

Abstract

Slag-reaction tests were conducted in an electric furnace at 1500 °C for 30 min, involving CaO-, MgO-, and Y_2O_3 -stabilized zirconia (CSZ, MSZ, YSZ) and the corresponding ZrO_2-C (ZG) refractories (CSZ-ZG, MSZ-ZG, YSZ-ZG). These materials were brought into contact with a slag (mold powder, $CaO/SiO_2 = 1.2$). Post test observations showed that, at the contact interface of all three stabilized zirconia types, a fine-grained reaction layer formed due to destabilization, with thickness in the order of $MSZ > CSZ > YSZ$. In all three ZG refractories, a slag infiltration layer formed at the contact interface, along with surface irregularities on the outermost surface caused by dissolution and grain detachment. The extent of these surface irregularities followed the order $MSZ-ZG > CSZ-ZG > YSZ-ZG$ and was related to the thickness of the slag infiltration layer. The corrosion resistance was evaluated by measuring the depth of local corrosion after rotating tests in molten steel/slag. CSZ-ZG and MSZ-ZG showed similar performance, while YSZ-ZG exhibited approximately 10 % higher corrosion resistance. Additionally, the relationship between corrosion resistance and destabilization was investigated using optical microscopy, SEM, EPMA elemental mapping, and micro-Raman spectroscopy.

1 緒言

連続铸造用浸漬ノズルのパウダーライン部は, 溶鋼およびモールドフラックス (連铸パウダー) の両方の液相ばかりでなく高温の大気にも曝され,

1 Introduction

The powder-line region of submerged entry nozzles (SEN) in continuous casting is exposed to the liquid phases of molten steel and mold flux (casting powder) as well as to a high-temperature atmosphere,

* 技術研究所 製品プロセス研究センター Product R&D Center, Technical Research Laboratories
 ** 技術研究所 共通基盤研究センター マネージャー Manager, Fundamental Technology Research Center, Technical Research Laboratories
 *** 技術研究所 製品プロセス研究センター センター長 Center Manager, Product R&D Center, Technical Research Laboratories
 **** 技術研究所 所長 Senior General Manager, Technical Research Laboratories

局所的な激しい溶損を受ける。その部位には耐火性に優れる ZrO_2-C (グラファイト) 系耐火物 (以下, ZG 耐火物) が使用され, 浸漬ノズル自体の耐用性向上に寄与している。向井ら¹⁾は, ZG を含む酸化物-カーボン系耐火物において, X 線透過装置を用いた直接観察等による一連の実験および解析により, 局部溶損が以下のような機構で進行することを述べている。耐火物表面の酸化物露出面積分率が高い場合, スラグに濡れ易く表面にスラグ膜が形成され, そこに酸化物が優先的に溶解する。その結果として, 耐火物表面でグラファイトの露出面積分率が上がり, 溶鋼に濡れやすい状態となり耐火物表面が溶鋼に接し, 溶鋼中グラファイトが溶解する。そこで, 耐火物表面は再び酸化物が多くスラグに濡れやすい状態となる。スラグ/溶鋼との接触界面における耐火物の局所的な溶損は, これら2つの過程が交互に繰り返されることにより進行する。

上記した局部溶損における2つの過程であるグラファイトの溶鋼への溶解そして酸化物のスラグへの溶解の進行は前者に比べて後者が圧倒的に遅い。従って, ZG 耐火物における局部溶損の律速過程は, ジルコニアのスラグへの溶解であり, 対スラグ耐食性がジルコニアに求められる最重要な特性と言える。ジルコニアのスラグに対する耐食性に関する先行研究^{2,3)}において, 提唱されている溶損機構の1つは, ジルコニアのスラグへの単純な溶解であり, もう1つはジルコニア安定化成分のスラグへの溶解による脱安定化に伴って起こる変態による体積膨張が, ジルコニア粒の細粒分解を促し, これらの細粒がスラグ中に流出・溶解することによるものである。前者の機構はスラグの CaO/SiO_2 比 (以下, C/S 比) が高い場合に, そして後者の機構は C/S 比が低い場合に起こりがちとされている。この点に関して, 新谷と長谷川⁴⁾は, ジルコニアの脱安定化挙動が, 安定化成分やスラグ組成によって異なり, CaO , MgO , そして Y_2O_3 で安定化したジルコニア (以下, それぞれ CSZ, MSZ, そして YSZ と表記) の, 脱安定化し難さは $YSZ > CSZ$

resulting in severe localized corrosion. ZrO_2-C (graphite) refractories (hereafter, ZG refractories), which exhibit excellent corrosion resistance, are used in the powder-line region, thereby improving the service life of the SEN. Mukai et al.¹⁾ reported, based on a series of experiments and analyses including X ray radiographic observations on oxide carbon refractories (including ZG), that localized corrosion proceeds as follows: when the area fraction of exposed oxide on the refractory surface is high, the surface is readily wetted by slag, and a slag film forms in which the oxide preferentially dissolves. As a result, the exposed graphite area fraction increases, making the surface susceptible to wetting by molten steel; upon contact with the steel, the graphite dissolves into the melt. Subsequently, the surface again becomes oxide rich and readily wetted by slag. Localized corrosion at the slag/steel interface develops through the alternating repetition of these two processes.

Among these two stages of localized corrosion—graphite dissolution into molten steel and oxide (zirconia) dissolution into slag—the latter proceeds much more slowly than the former. Therefore, the rate-limiting step of localized corrosion in ZG refractories is the dissolution of zirconia into slag; consequently, resistance to slag attack is the most critical property required of zirconia. In previous studies^{2,3)} on the slag resistance of zirconia, two dissolution mechanisms have been proposed: one is simple dissolution of zirconia into slag, while the other occurs when the dissolution of stabilizing components into the slag destabilizes it. This leads to a phase transformation with volume expansion, breaking zirconia grains into smaller pieces, which are then washed out into the slag and subsequently dissolved.

The former mechanism tends to occur at high CaO/SiO_2 (C/S) ratios, whereas the latter is more prevalent at lower C/S ratios. In this regard, Shintani and Hasegawa⁴⁾ reported that the destabilization behavior of zirconia varies with the species of the stabilizing component and with slag composition. They noted that the resistance to destabilization follows the order $YSZ > CSZ > MSZ$, and that destabilization becomes more pronounced as the SiO_2 content in the slag increases (i.e., a lower C/S ratio). Furthermore, Kamimura et al.⁵⁾ evaluated the corrosion resistance of ZG refractories using CSZ and MSZ against various slag types, reporting that the relative superiority of CSZ-ZG and MSZ-ZG varies with the slag C/S ratio, owing to differences in

> MSZ となり、スラグ中の SiO₂ 量が増加する (C/S 比が低くなる) とともに脱安定化しやすくなることを報告している。また神村ら⁵⁾も、CSZ および MSZ を用いた ZG 耐火物と複数種のスラグを用いた耐食性評価を行い、CSZ-ZG と MSZ-ZG 耐火物の耐食性の優劣が、スラグの C/S 比により変化することを報告し、安定化成分種の違いによる脱安定化挙動の相違によるものと述べている。

これまでの ZG 耐火物の耐食性に及ぼすジルコニア安定化成分種の影響に関する報告は、ジルコニアの脱安定化が生じやすい (スラグ C/S 比が比較的に低い) 条件のものが多い。しかし実用時の操業条件によっては脱安定化が必ずしも耐食性に大きな影響を及ぼさない場合も考えられる。そこで本研究は、比較的脱安定化が生じにくい (C/S 比が比較的高い) 条件において、ジルコニア安定化成分種が ZG 耐火物の耐食性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2 実験方法

2.1 試料作製

供試ジルコニア原料として CSZ, MSZ そして YSZ を用い、それらの化学組成と安定化率を表 1 に示す。つぎに、これらのジルコニア原料を 90 mass%, 残部を炭素とした ZG 耐火物試料 (CSZ-ZG, MSZ-ZG,そして YSZ-ZG) を円柱状に圧縮成形後、焼成することにより作製した。これらの 3 種類の焼成体と、ジルコニア原料の製造に用いた電融インゴットの一部 (こぶし大程度) から約 20 × 20 × 10 mm の板状試験片を切り出してス

destabilization behavior arising from the stabilizing component species.

Most previous reports on the influence of the stabilizing component in zirconia on the corrosion resistance of ZG refractories have focused on conditions that favor zirconia destabilization (relatively low slag C/S ratios). However, under practical operating conditions, destabilization does not necessarily have a dominant impact on corrosion resistance. Accordingly, this study aims to clarify how the species of the stabilizing component in zirconia affects the corrosion resistance of ZG refractories under conditions where destabilization is relatively suppressed (i.e., a relatively high C/S ratio).

2 Experimental procedure

2.1 Sample preparation

CSZ, MSZ, and YSZ served as zirconia raw materials; their chemical compositions and stabilization ratios are shown in **Table 1**. ZG refractory specimens (CSZ-ZG, MSZ-ZG, and YSZ-ZG) were prepared by mixing 90 mass % of these zirconia materials with the remaining carbon, then shaped by cylindrical compression molding and fired. Plate-like specimens (approximately 20 × 20 × 10 mm) were cut from the three fired bodies and from sections of the fused ingots (approximately fist-sized) used to produce the zirconia raw materials, for the slag-reaction experiments. Additionally,

Table 1 Composition and stabilization rate of the used stabilized zirconia

Zirconia		CSZ	MSZ	YSZ
Chemical Composition / mass%	CaO	4	-	-
	MgO	-	5	-
	Y ₂ O ₃	-	-	8
	ZrO ₂	95	94	91
	Others	1	1	1
Stabilization rate / %		88	92	98

ラグ反応実験に供した。更に3種のZG耐火物試料焼成体から20×20×160 mmの角柱形状試験片を作製し耐食性評価試験に用いた。

2.2 スラグ反応試験

前記したZG耐火物およびジルコニア原料試料とスラグ(モールドパウダー)を反応させ、耐火物の接触界面を光学顕微鏡等で観察する試験を行った。スラグの代替としてモールドパウダー(CaO/SiO₂(C/S) = 1.2)を圧縮成形し、 $\phi 8 \times 6$ mmのペレット状にしたものを、図1に示すように上記板状試料の中央に載せ、Arガス雰囲気中、1500℃で30 min加熱・保持した。その後、図1に模式的に示すように、モールドパウダーが溶融浸潤した試験片を中央で切断し、接触界面部分の周辺を観察した。

2.3 耐食性評価試験

ジルコニア原料の安定化成分の違いがZG耐火物の耐食性に及ぼす影響を評価するため、前記した3種のZG耐火物の角柱形状試験片を用いて試験を行った。試験装置の構成を図2(a)に示すように高周波誘導加熱により溶融した0.1 %C鋼(JIS-SS400)中にモールドパウダー(前記と同一)を投入・溶融後、1560℃に保持した鋼浴中に3種のZG耐火物角柱試験片を同時に、回転(4 rpm)させながら60 min間浸漬した。試験中はArガスをパウダーライン部に吹き込み、30 min経過後にモールドパウダーを入れ替えた。

rectangular specimens (20 × 20 × 160 mm) were prepared from the fired ZG bodies to evaluate corrosion-resistance.

2.2 Slag-reaction test

Slag-reaction tests were performed in which ZG refractories and zirconia raw materials reacted with slag, and the contact interface was examined using optical microscopy. As a slag substitute, mold powder with CaO/SiO₂ (C/S) = 1.2 was compression-molded into pellets ($\phi 8 \times 6$ mm), placed at the center of the plate-like specimens as shown in Fig. 1, and heated at 1500 °C for 30 min in an Ar atmosphere. Afterward, the specimens infiltrated by the molten mold powder were sectioned at the center to observe the area near the contact interface, as schematically illustrated in Fig. 1.

2.3 Corrosion resistance evaluation test

To determine how the stabilizing component in the zirconia raw materials influences the corrosion resistance of ZG refractories, tests were performed using rectangular specimens from three ZG refractories. The experimental setup is shown in Fig. 2 (a). Mold powder (identical to that described above) was added to 0.1 %C steel (JIS-SS400) melted by high-frequency induction heating. The three ZG specimens were then immersed simultaneously in the steel bath maintained at 1560 °C and rotated at 4 rpm for 60 min. During the test, Ar was blown onto the powder-line region, and the mold powder was replaced after 30 min. Afterward, the dimensions of the most severely corroded section of the powder-line were measured, as shown in Fig. 2 (b), and half of the

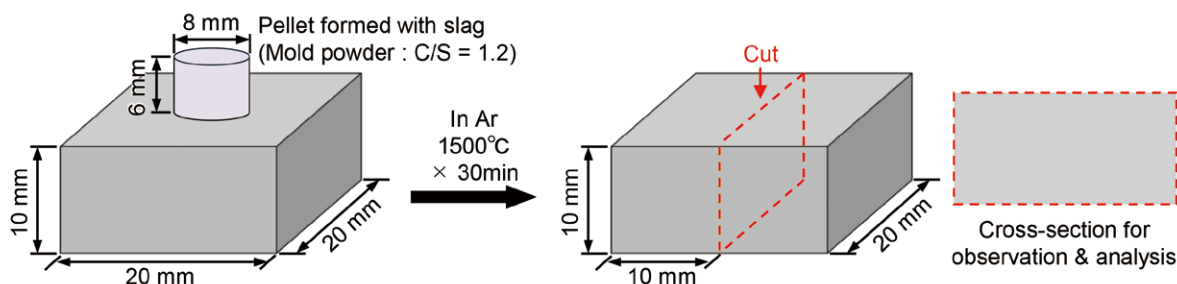


Fig. 1 Schematic illustration of the procedure of slag-reaction test.

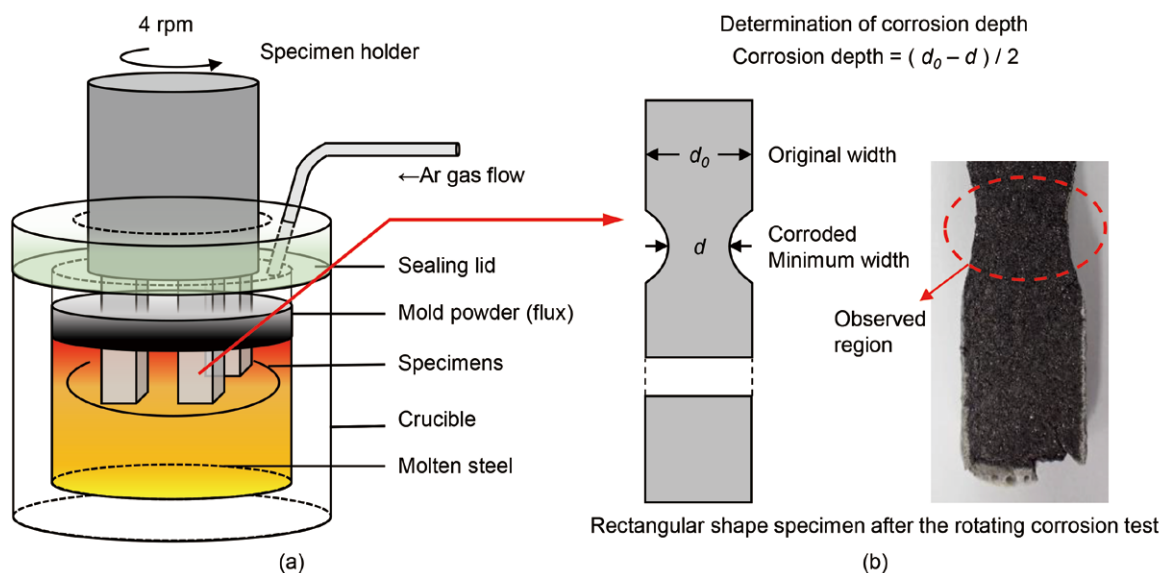


Fig. 2 Scheme of apparatus of the rotating corrosion test (a) and method of determination of corrosion depth (b)

試験後、図 2 (b) に示すように ZG 耐火物試験片のパウダーライン部において最も溶損（くびれ）が大きい部位の寸法を測定し、元の寸法からの減少量の 1/2 を溶損深さとして求めた。さらに、寸法測定後の ZG 耐火物試験片中心部を含めて長手方向に切断し、最溶損部位の溶鋼接触面近傍の組織を光学顕微鏡等で観察した。

3 実験結果および考察

3・1 3種の安定化ジルコニアおよびそれらを含む 3種の ZG 耐火物のスラグとの反応

スラグ反応試験後の、各ジルコニア試料のスラグ接触界面近傍の光学顕微鏡像を図 3 (a), (b) そして (c) に示す。いずれの場合も、接触界面下に細粒化層の生成が見られ、それらは CSZ (a) および MSZ (b) においては界面下 400 μm 程度まで続き、その先の粒内部には細粒化層に平行および垂直な方向を含めて比較的大きな亀裂が確認できた。一方で YSZ (c) の細粒化層は界面下 150 μm 程度までであったが、層内に界面と平行な亀裂が多く、一部剥離脱落の跡が見られたが、その先にある粒内部の亀裂は僅かであった。ここで、全てのジルコニア試料に見られた平行亀裂は、試験後の冷却に際して細粒化層（スラグ浸潤層）と非浸潤層との

reduction from the original dimension was defined as the corrosion depth. Finally, the specimens were sectioned longitudinally through the center to observe, by optical microscopy, the microstructure near the molten steel contact interface at the site of maximum corrosion.

3 Results and discussion

3.1 Reaction of three types of stabilized zirconia and ZG refractories with slag

Optical micrographs of the vicinity of the contact interface with slag for each zirconia sample after the slag-reaction test are shown in Fig. 3 (a)–(c). In all cases, a fine-grained reaction layer was observed below the contact interface. In CSZ (a) and MSZ (b), this layer extended to approximately 400 μm , and relatively large cracks—both parallel and perpendicular to the fine-grained reaction layer—were confirmed within the grain interior beyond that depth. Conversely, in YSZ (c), the fine-grained reaction layer was limited to approximately 150 μm , although many parallel cracks were present within the layer and some evidence of spalling was observed; however, few cracks were found deeper inside the grain. The parallel cracks observed in all zirconia samples are attributed to the difference in thermal expansion coefficients between the fine-grained reaction layer (slag-infiltrated) and the non-infiltrated

間に生じた熱膨張係数差によるものと推定される。またこの平行亀裂が YSZ で最も顕著であったのは、浸潤層の厚さが薄く非浸潤層の冷却が早かったこと、あるいは前記の熱膨張係数差が前 2 者より大きかったためであろうと考えられる。

次に、同じくモールドパウダーで代替したスラグ反応試験後の、ZG 耐火物試料について、スラグ接触界面近傍の光学顕微鏡像を図 4 (a), (b) そして (c) に示す。いずれの場合も、スラグとの界面下に

layer during cooling. These cracks were most prominent in YSZ, likely because the thin infiltrated layer led to more rapid cooling of the non-infiltrated region, or because the difference in thermal expansion coefficients was larger than in the other two materials.

Figure 4 (a)–(c) shows optical micrographs near the contact interface with slag for the ZG refractory specimens after the slag-reaction test. In all cases, a reaction layer due to infiltration was observed; its thickness was approximately 2 mm for CSZ-ZG (a) and MSZ-ZG (b), and approximately half that

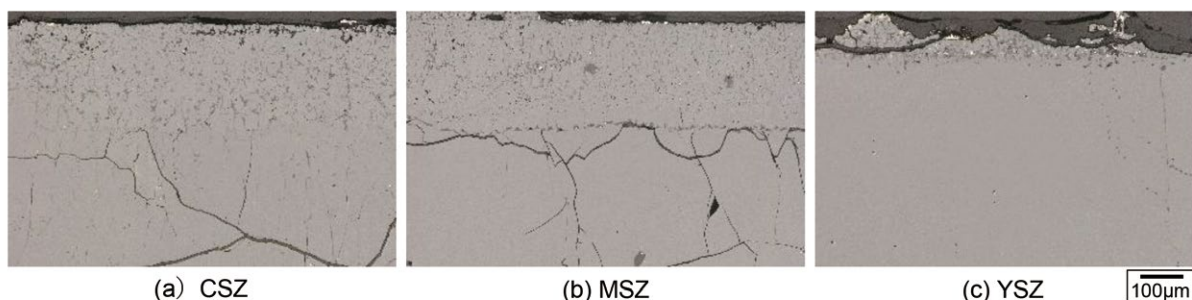


Fig. 3 Optical micrographs of the part of the cross-section near the contact surface with slag of samples CSZ(a), MSZ(b), and YSZ(c) after the slag reaction test at 1500 °C for 30 min, as shown in Fig. 1.

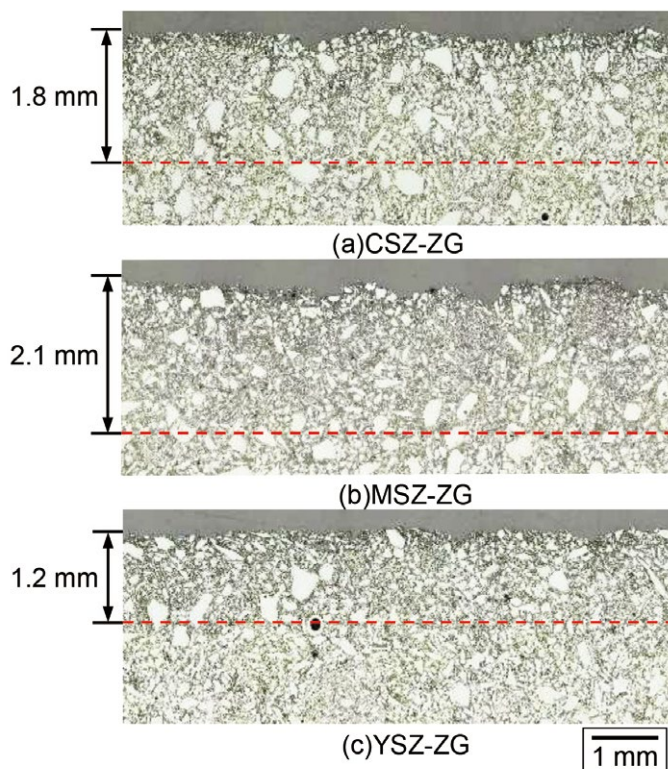


Fig. 4 Optical micrographs showing the depth of slag infiltration on the cross-section near the contact surface for the samples CSZ-ZG(a), MSZ-ZG(b), and YSZ-ZG(c) after the slag reaction test at 1500 °C for 30 min, as shown in Fig. 1.

浸潤による反応層が見られ、その厚さはCSZ-ZG(a) および MSZ-ZG(b) では界面下およそ 2 mm、そして YSZ-ZG(c) では約半分のおよそ 1 mm であった。また層内は界面に近いほど、炭素およびジルコニア細粒が溶解・脱落消失した疎な構造となるとともに、層内で広く ZrC の生成が見られた。図 3 (a) ~ (c) に示す各ジルコニア試料の細粒化層の厚さは、各 ZG 耐火物試料の反応層厚さの傾向と一致した。このことから、スラグ浸潤に伴う脱安定化によりジルコニアが細粒化し、表面積が増加した結果、黒鉛との反応(ZrC の生成) が促進され、最終的に反応層が形成されたと考えられる。

3・2 3種の安定化ジルコニアから成る ZG 耐火物の溶鋼 / スラグ耐食性

図 2 に示した方法で、各 ZG 耐火物試料の溶損深さを測定し、CSZ-ZG の値を基準 (100 %) として MSZ-ZG および YSZ-ZG のそれぞれの測定値を溶損指数 (%) で表したところ、図 5 に示すように、それぞれ 97 および 89 % であった。この結果から CSZ-ZG と MSZ-ZG の耐食性はほぼ同等であるが、YSZ-ZG は前 2 者より約 10 % 高い耐食性を示した。図 6 (a) ~ (c) に、各 ZG 耐火物試料における最大溶損 (くびれ) 部の溶鋼およびスラグとの接触界面

(about 1 mm) for YSZ-ZG (c). Within this layer, the structure became progressively more porous toward the interface due to the dissolution and detachment of small carbon and zirconia grains, and widespread ZrC formation was observed. The thickness of the fine-grained reaction layer in each zirconia sample shown in Fig. 3 (a)–(c) correlated with the trend in reaction-layer thickness for the corresponding ZG refractories. This indicates that the destabilization accompanying slag infiltration caused zirconia to break into small grains, increasing the surface area and promoting reaction with graphite (ZrC formation), ultimately leading to the development of the reaction layer.

3.2 Molten steel/slag corrosion resistance of ZG refractories

Using the method shown in Fig. 2, the corrosion depth of each ZG refractory was measured. Expressing the values for MSZ-ZG and YSZ-ZG as a corrosion index (%) relative to CSZ-ZG (100 %) yielded 97 and 89 %, respectively, as shown in Fig. 5. Thus, while the corrosion resistance of CSZ-ZG and MSZ-ZG is nearly equivalent, YSZ-ZG exhibits approximately 10 % higher resistance. Figure 6 (a)–(c) displays the optical microstructures near the molten steel contact interface at the maximum corrosion (narrowed) section. The edge on the left-hand side of each micrograph is the contact

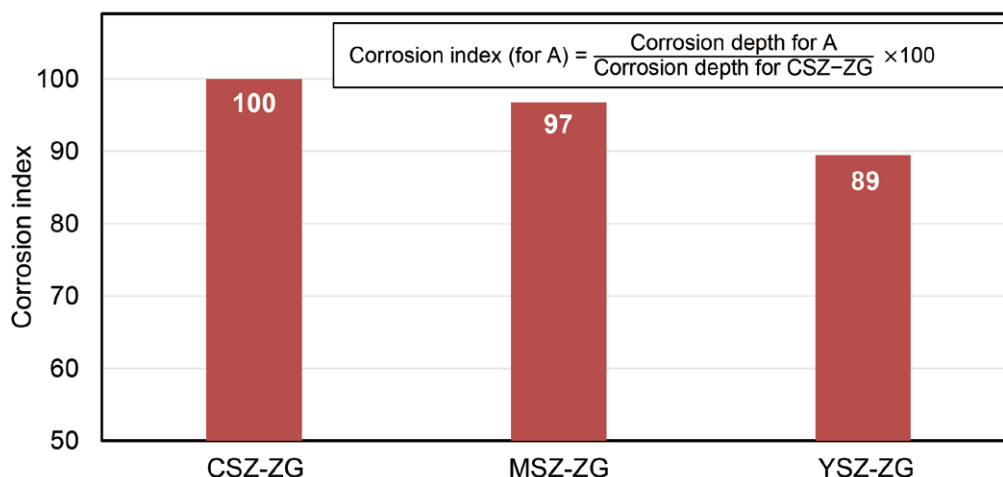


Fig. 5 Corrosion indices for the samples of MSZ-ZG and YSZ-ZG against the sample of CSZ-ZG determined by the inserted formula, as the results of the rotating corrosion test shown in Fig. 2.

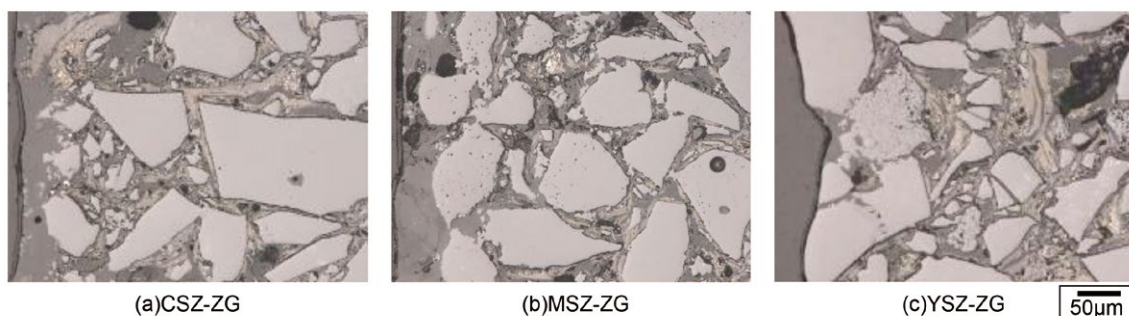


Fig. 6 Optical micrographs of the near contact surface with the molten steel (left-hand side) of the specimens of CSZ-ZG(a), MSZ-ZG(b), and YSZ-ZG(c) after the rotating corrosion test shown in Fig. 2.

近傍の光学顕微鏡組織を示した。なお、各組織写真の左側に見られる端面が接触界面（溶損フロント）である。図6(a)に示すCSZ-ZGでは、接触界面に近い側で黒鉛の溶鋼への溶解および脱安定化により細粒化したCSZのslagへの溶解の様相が確認された。次に同図(b)に示すMSZ-ZGでは、同じく接触界面に近い側で黒鉛の溶鋼への溶解および脱安定化により細粒化したMSZのslagへの溶解、そしてその先駆としてのMSZ粒表面へのslag浸潤過程が見られた。最後に同図(c)に示すYSZ-ZGでは、粗大YSZ粒が端面（左側）に見られる。これは、黒鉛の溶鋼への溶解および脱安定化に伴う細粒化の結果、溶損・脱落して元々のYSZ粒の最表面が現れたものと考えられる。しかし、その粗大粒も幾つかの小粒への分割過程にあることが示されている。図5に示した結果からYSZ-ZGは同一時間での溶損深さが約10%少ない、つまり溶損速度も約10%低い。このため、黒鉛の溶解および脱安定化による細粒化からなる溶損過程の進行も、前二者のジルコニア粒を含むZG試料に比べて約10%遅いことを示している。

図3の光学顕微鏡によるslagの表面浸食状況は、何れのジルコニアにおいても脱安定化による接触表面の細粒化により特徴づけられており、同一試験条件において表面細粒化層の厚さはCSZとMSZはほぼ同一であったが、YSZは前二者の1/3程度であった。次に、これらの3種のジルコニアによるZG耐火物の結果を示す図4においてもslagの浸潤による反応層形成が見られ、その

interface (corrosion front). In CSZ-ZG (a), near the contact interface, graphite dissolved into molten steel, and CSZ small grains were generated by destabilization was observed dissolving into slag. Similarly, in MSZ-ZG (b), graphite dissolution and MSZ small grain dissolution were evident, preceded by slag infiltration along MSZ grain surfaces. In YSZ-ZG (c), coarse YSZ grains are visible at the interface, plausibly representing the original grain surface revealed after washout of the fine-grained reaction layer; however, these coarse grains also appear to be dividing into small grains. Consistent with Fig. 5, about 10% lower corrosion depth of YSZ-ZG indicates about 10% lower corrosion rate, showing that the progression of corrosion—via graphite dissolution and disintegration—is about 10% slower than in the other two ZG specimens.

Figure 3 shows that slag erosion is characterized, for all zirconia, by fine graining of the contact surface due to destabilization. Under identical conditions, the thickness of the surface fine-grained reaction layer was nearly the same for CSZ and MSZ, whereas YSZ was roughly one-third of the former two.

Figure 4 likewise shows that a reaction layer formed due to infiltration; its thickness (infiltration depth) was about 2 mm in CSZ-ZG and MSZ-ZG, but about 1.2 mm (approximately half) in YSZ-ZG. The surface-layer dissolution was more severe in the former two, with surface irregularities especially pronounced for MSZ-ZG, whereas YSZ-ZG exhibited no large irregularities and remained relatively smooth. In any case, degradation at the refractory surface—namely, disintegration of zirconia due to destabilization and ZrC formation through reaction with graphite—occurred across all types. However, the magnitude (corrosion rate) differed with the stabilizing component: ZG containing CSZ

厚み(浸潤深さ)は、CSZ-ZG および MSZ-ZG でほぼ 2 mm であるのに対して、YSZ-ZG は約半分の 1.2 mm であった。また表面層の溶損は、前 2 者で激しく、特に MSZ-ZG において表面の凹凸が顕著であった。一方 YSZ-ZG においては、前 2 者と比べて表面層の大きな凹凸は見られなかった。何れにせよ、ジルコニアの脱安定化による細粒化と黒鉛との反応による ZrC 生成等の耐火物表面における劣化は生じていた。しかしその程度(溶損速度)は、ジルコニアの安定化成分により異なり、CSZ と MSZ から成る ZG がほぼ同等であるのに対して、YSZ-ZG はそれらの約半分であることを示している。また、重要な点は、これらの劣化が表面から徐々に内部へ広がっていることである。つまり、反応層内には、上記の劣化反応が進行した最表面に近い粒や、それほど反応が進行していない、あるいは未だ反応に至っていない内部の粒などが混在しているのである。

3・3 脱安定化挙動の EPMA および顕微ラマン分光法による分析

次に、ジルコニア粒中の安定化成分分布を確認するため、**図 6** と同様な各 ZG 耐火物試料と、溶鋼およびスラグ接触界面近傍のジルコニア粒の安定化成分である Ca, Mg, そして Y, さらにスラグ(モールドパウダー)成分である Ca, Si の分布状態を調査した。その結果を、測定部位ごとの EPMA 元素分布図として SEM 反射電子像(BEI) とともに**図 7(a) ~ (e)** に示した。(a) に CSZ-ZG における CSZ 粒を示しているが、表面と粒内部の Ca 濃度の変化が見られない。また粒表面が平滑で凹凸が少ないことなどから、この粒では未だ安定化成分溶出等の脱安定化による劣化は始まっていないものと考えられる。(b) および (c) には MSZ-ZG における MSZ 粒を示しているが、(b) に示す粒では表面部で Mg 濃度の低下、すなわち安定化成分の溶出と、表面の凹凸の形成が確認され、脱安定化の進行が認められた。そして (c) では、BEI においても MSZ 粒内に多数の小さな空隙が見られ、それ

and MSZ was nearly equivalent, whereas YSZ-ZG exhibited about half the degradation. Importantly, this degradation progresses gradually from the surface into the interior; accordingly, the reaction layer contains a mixture of grains near the surface where degradation has advanced, and interior grains, where the reaction is less advanced or has not yet occurred.

3.3 Analysis of destabilization behavior using EPMA and micro-Raman spectroscopy

To confirm the distribution of stabilizing components within zirconia grains, EPMA elemental mapping of the stabilizing components Ca, Mg, and Y, and of the slag (mold powder) components Ca and Si, was performed near the contact interfaces with molten steel and with slag. The results are shown in **Fig. 7(a)–(e)** as EPMA maps together with SEM backscattered electron (BSE) images. In CSZ-ZG (a), no change in Ca concentration was observed between the surface and the grain interior, and the smooth surface suggests that degradation via stabilizer leaching has not yet commenced. In MSZ-ZG (b) and (c), the grain in (b) shows a decrease in Mg at the surface and the formation of irregularities, indicating the onset of destabilization. In (c), numerous small voids are visible within the MSZ grain, with infiltration of Ca and Si and subsequent pulverization through void coalescence, indicating further advanced degradation. In YSZ-ZG (d) and (e), the grain in (d) shows disintegration similar to (c). Moreover, a decrease in Y concentration is observed near the right-hand surface of the grain at the lower-left of the field, and a comparable Y level appears in the disintegrated region across the slag

らへのスラグ成分であるCaやSiの侵入と、それら空隙の連結による細粒化の進行を示している。つまり(b)よりも(c)において劣化反応がさらに進行していることが判る。次に(d)および(e)にYSZ-ZGにおけるYSZ粒を示しているが、(d)に示す粒では、(c)と同様な細粒化の様相を示していた。さらに視野左下部の粒の右側表面近傍でY濃度の低下がみられ、スラグ相を挟んでその対岸側の細粒化部分においても、それと同程度のY濃度分布であった。そして(e)では、スラグ成分であるCaの分布に注目すると、左下のYSZ粒の右上表面部

phase on the opposite side. In (e), focusing on the distribution of the slag component Ca, an increase in Ca concentration is observed at the upper-right surface of the lower-left YSZ grain, accompanied by a slight decrease in Y at the same location. These observations confirm that destabilization also occurs in YSZ: Y leaches first, followed by extensive Ca infiltration from the slag and localized Mg infiltration.

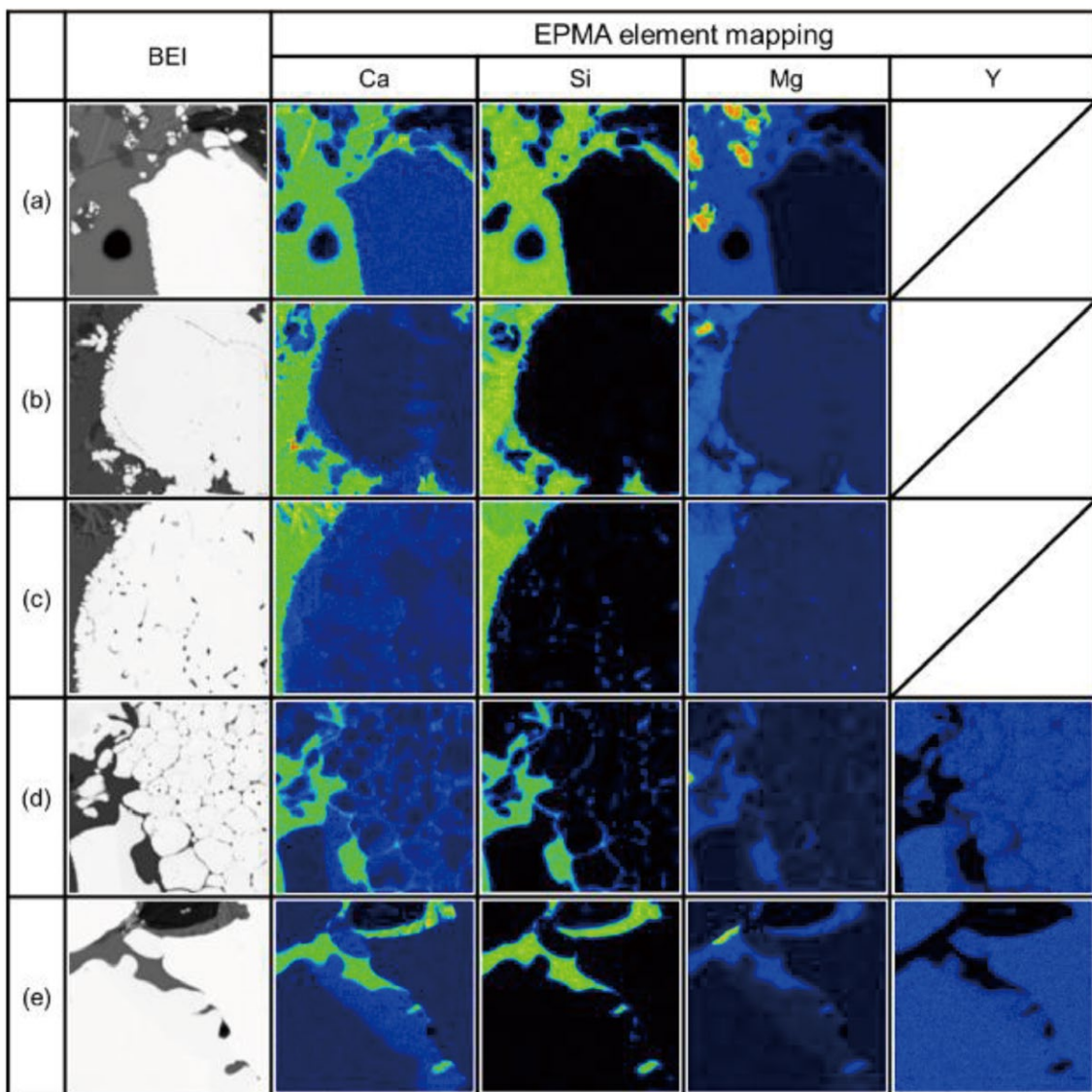


Fig. 7 EPMA element mapping of stabilizing components, Ca, Mg, and Y, and also slag (mold powder) components, Ca, and Si on the near contact surface with molten steel of CSZ-ZG (a), MSZ-ZG ((b) and (c)), and YSZ-ZG((d)and (e)) after the rotating corrosion test.

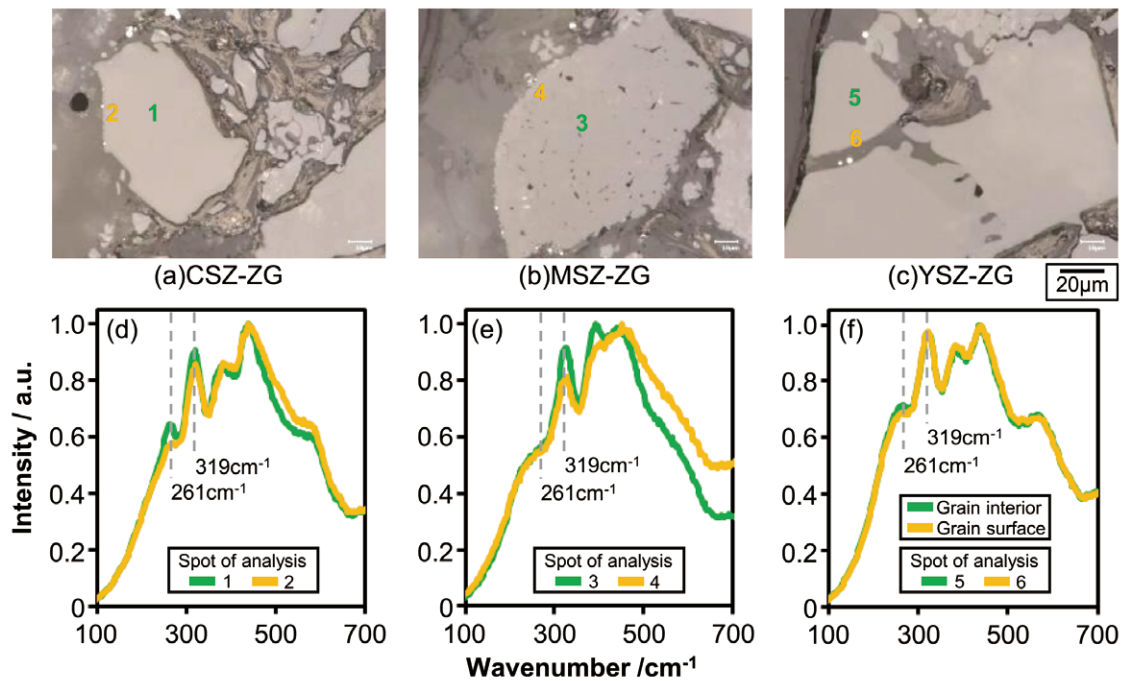


Fig. 8 Optical micrographs after the rotating corrosion test of ZG refractories, (a)CSZ-ZG, (b) MSZ-ZG, and (c)YSZ-ZG, and Raman spectra (d)CSZ, (e)MSZ, and (f)YSZ corresponding to (a), (b), and (c), respectively, of the spots denoted in the micrographs of the zirconia grain as the digits 1,2(a), 3,4(b), and 5,6(c).

に Ca 濃度の上昇が見られ、同一箇所における Y 濃度分布においては僅かな低下が見られる。つまり、YSZ においても脱安定化は起こっており、Y の溶出に引き続きスラグ成分からの Ca の侵入が広範囲で見られ、一部分であるが同じく Mg の侵入も見られた。

ジルコニアにおける脱安定化挙動をさらに詳しく調査するために、顕微ラマン分光法による観察と分析を行った。それらの結果を図 8 に示した。耐食性評価試験後の ZG 耐火物試料稼働面における微視組織を (a), (b), そして (c) にそれぞれ CSZ-ZG, MSZ-ZG, そして YSZ-ZG として示している。また、各ジルコニア粒における表面および表面から 20 μm 内部に設定した測定点 2, 1(a), 4, 3(b), そして 6, 5(c) におけるラマンスペクトルを図 8 (d), (e) そして (f) に示している。まず、表面と粒内部のスペクトルの違いに注目すると、(e) に示す MSZ において、その差が最も大きく、次いで (d) の CSZ が大きかった。一方で (f) に示す YSZ では、その違いは極めて小さかった。これは、スラグ浸潤等に

Micro-Raman spectroscopy was employed for a more detailed investigation, and the results are shown in **Fig. 8**. The microstructures on the working face of the ZG refractories after the corrosion-resistance evaluation are presented in (a), (b), and (c) as CSZ-ZG, MSZ-ZG, and YSZ-ZG, respectively. Raman spectra acquired at the surface and at 20 μm below the surface were taken at measurement points 2 and 1 in (a), 4 and 3 in (b), and 6 and 5 in (c), and are shown in **Fig. 8** (d), (e), and (f). Focusing on the difference between the surface and interior spectra, the difference was largest in MSZ—**Fig. 8**(e)—followed by CSZ—**Fig. 8**(d)—whereas YSZ—**Fig. 8**(f)—showed only a minimal difference. This can be taken as one indicator of corrosion progression. However, because the choice of grains and of points within each grain is arbitrary, these differences do not necessarily represent the inherent characteristics of the stabilizing component species. For example,

よる劣化（腐食）の進展具合を示す指標の一種と考えることができる。ただし、ここでの粒そして粒中の部位の選定における任意性から、上記した劣化進展の程度の差異が、必ずしもジルコニア安定化成分種の違いを全面的に反映しているとは言えないことに留意すべきである。なぜならば、(b)に示す MSZ 粒に注目すると、粒内に多くの空隙とその連結（細粒化の前兆）が見られ、微視組織のみで劣化（腐食）の進行が明らかである一方で、(a)および(c)に示す CSZ および YSZ ではそのような徴候は認められないためである。(a)において選定した表面近傍では、粒界の細かな凹凸が見られスラグ浸潤の始まりを示しているが、未だ粒内には至っていない段階である。(c)における選定粒は、(a)のような初期段階の徴候すら示していない。EPMAの結果から、選定粒の下にある粒の右側に位置する粒界部分を測定すれば、粒内との違いが見られ、何らかの劣化（腐食）の徴候が検出されたものと思われる。

このように、スラグ浸潤やそれによる劣化（腐食）の進展は、一定の倍率での検鏡視野の全体で均等に起こっているわけではなく、当然表面に近い部位から粒内へと進行する。またその部位が溶損脱落した後は未だ腐食の進展が少ない粒が存在する。したがって腐食の進展挙動が異なる3種の安定化ジルコニア粒を微視組織の上で比較するには上記のような前提が必要である点を銘記すべきである。

次にラマンスペクトルにおける検出ピーク位置（波数）による結晶相の同定⁶⁾に関しては、必ずしも確定的な根拠はないが、ここでは、岩本ら⁷⁾により示された「波数 261 cm^{-1} に現れるピークが正方晶相 ZrO_2 に、そして 319 および 380 cm^{-1} に現れるピークが単斜晶相 ZrO_2 に起因する」という説に従って、それぞれのジルコニア粒における表面と内部の違いの有無を調査した。また、波数 625 cm^{-1} でのピークが、立方晶相 ZrO_2 に起因すると言われているが、本測定による何れのラマンスペクトルにおいても検出に至らなかった。

the MSZ grain in (b) clearly shows degradation with void formation, whereas the grains in CSZ (a) and YSZ (c) show no such advanced features. In (a), the surface-near region exhibits fine surface irregularities indicating the onset of slag infiltration, whereas (c) represents an even earlier stage without such signs. Consistent with the EPMA results, examining a different grain boundary on the right side of the YSZ grain could reveal a deviation from the interior and signs of degradation.

Thus, the progression of slag infiltration and the associated degradation (corrosion) do not occur uniformly across the entire microscopic field of view at a given magnification. Instead, it naturally advances from the surface into the grain interior. Once the material at a specific location has dissolved /or spalled off, only slightly corroded grains remain. Therefore, when comparing the three types of stabilized zirconia grains with different microstructural corrosion progression behaviors, it is important to keep this premise in mind.

Regarding phase identification by detected peak positions (wavenumber) in Raman spectra⁶⁾, although the basis is not necessarily definitive, we follow the perspective of Iwamoto et al.⁷⁾: the peak at 261 cm^{-1} is attributed to the tetragonal ZrO_2 phase, and the peaks at 319 and 380 cm^{-1} are attributed to the monoclinic phase. A peak at 625 cm^{-1} is said to arise from the cubic ZrO_2 phase; however, it was not detected in any of the Raman spectra in this study.

CaO, MgO, そして Y_2O_3 安定化ジルコニアは正方晶から単斜晶へ相変態すると、4～5%程度の体積膨張が生じる。本研究で用いた3種のジルコニアは、いずれもその組成より、室温から1560℃まで正方晶が主要な相であると推定される。しかし、スラグによって脱安定化が起こる場合には、相変態温度に依らず単斜晶相が生成し、その結果、体積膨張に伴う多数の微細亀裂の発生や、大粒から細粒への微細化が生じることになる。

ここでピーク強度に着目して各ラマンスペクトルを見ると、図8(d)に示すCSZ粒では波数261および319 cm^{-1} でのピーク強度がいずれも表面で低下したが、波数380 cm^{-1} でのピーク強度は、表面より粒内部の方が高くなっている。つまり、正方晶相は粒内部に比べて表面でより減少し、また単斜晶相は表面よりも粒内部に多いことを示している。前者は表面で脱安定化が進行していることを示すものであり、後者は、脱安定化に伴い冷却過程で正方晶から単斜晶への相変態が内部でも生じたと考ええると、試験中(すなわち高温状態)には粒内部の正方晶相量が表面より多かったことを示唆している。次に(e)で示すMSZでは、表面で波数319 cm^{-1} でのピーク強度が大きく低下した一方、波数261 cm^{-1} でのピーク強度に変化が見られなかった。従って、表面での単斜晶相の減少が示されたが、1560℃においてこれらは正方晶であり、その温度で表面に正方晶が少ないことは相対的に単斜晶が多いことを意味する。また、表面と比べて粒内部に単斜晶が多いということは、1560℃では粒内部に正方晶が多かったことを意味している。このことは、安定化成分の溶出や変質による脱安定化が表面から粒内部に進行するという考えとも矛盾しない。最後に(f)で示すYSZ粒では、前述したように表面と粒内部でラマンスペクトルに殆ど違いが無い。詳細に見ると、波数261 cm^{-1} に現れるピークが表面で僅かに低下したが、波数319 cm^{-1} でのピークには変化が見られなかった。つまり、粒表面で正方晶相が僅かに減少したものの単斜晶相には変化がなかったことを示している。これを1560℃

Zirconia stabilized with CaO, MgO, or Y_2O_3 experiences a 4–5% volume expansion when transforming from the tetragonal to the monoclinic phase. Based on their compositions, all three zirconias used in this study are considered to be primarily tetragonal from room temperature up to 1560℃. However, when destabilization by slag occurs, the monoclinic phase forms regardless of the phase-transformation temperature; as a result, the resulting volume expansion causes numerous micro-cracks and leads to the disintegration of large grains.

In CSZ (d), the 261 cm^{-1} and 319 cm^{-1} peak intensities both decreased at the surface, while the 380 cm^{-1} peak was higher in the interior. This indicates that the tetragonal phase decreased more at the surface than in the interior, whereas the monoclinic phase was more common in the interior. The former implies that destabilization progressed at the surface; the latter—if interpreted as a tetragonal-to-monoclinic transformation during cooling accompanying destabilization—imply that during the test (at high temperature) the tetragonal fraction in the interior was higher than at the surface.

In MSZ (e), the 319 cm^{-1} intensity at the surface decreased significantly, while the 261 cm^{-1} intensity remained unchanged. This suggests a reduction in the monoclinic fraction at the surface at room temperature; at 1560℃, these spectra align with the tetragonal phase, so fewer tetragonal features at the surface indicate a relatively higher monoclinic fraction. Additionally, the higher monoclinic fraction inside compared to the surface at 1560℃ indicates that the interior contained more tetragonal phase than the surface. This supports the idea that destabilization caused by leaching or modification of stabilizing components progresses from the surface inward.

In YSZ (f), there was almost no difference between the surface and the interior. Looking more closely, the 261 cm^{-1} peak decreased slightly at the surface, whereas the 319 cm^{-1} peak showed no change—i.e., a slight decrease in the tetragonal fraction at the surface with no change in the monoclinic fraction. Recasting at 1560℃ showed no increase or decrease in the tetragonal or monoclinic

での状況で言い換えれば、粒内部では正方晶および単斜晶の増減は認められず、また表面では単斜晶がわずかに減少していたことになる。従って、測定したYSZ粒は、未だ脱安定化が開始していない状態であることを示している。

前述したように、分析を行う粒や粒内での部位の選定に配慮を欠いたため、今回の顕微ラマン分光法によるCSZ、MSZ、そしてYSZの分析において、ZG耐火物における腐食挙動に及ぼす安定化成分種の影響に関して決定的な情報は得られなかった。

4 結論

本研究では、接触する溶融スラグのC/S比が1.2と高く、脱安定化が比較的起こりにくい条件において、ZG耐火物の耐食性にジルコニア原料中の安定化成分が及ぼす影響を評価するために、スラグ反応試験および溶鋼/スラグ浸漬回転式耐食性評価試験を行った結果として、以下の結論を得た。

1. 電気炉中、1500℃で30 min間、溶融スラグと接触させた反応試験の結果、それぞれCaO、MgO、そしてY₂O₃で安定化された3種のジルコニア(CSZ、MSZ、そしてYSZ)の接触界面に形成された反応層の厚さを比較するとMSZ > CSZ > YSZの順であり、前2者はほぼ近い厚さであったがYSZはそれらの半分以下の薄い反応層であった。反応層内では、その厚さの違いに関わらず全てのジルコニアにおいて細粒化の進行と、熱膨張率の差異により冷却時に生じた、接触界面と平行なクラックが見られた。またYSZにおいては反応層内にもクラックが見られ、一部は既に剥離による脱落の形跡が見られた。

次に、3種のジルコニアをそれぞれ含有する3種のZG耐火物(CSZ-ZG、MSZ-ZG、そしてYSZ-ZG)において同様なスラグ反応試験を行った結果、形成されたスラグ浸潤層の厚さは、MSZ-ZG > CSZ-ZG > YSZ-ZGの順であり、前2者の差が0.3 mmであるのに対して後2者

phases in the interior, and the surface showed a slight decrease in monoclinic; therefore, the measured YSZ grain appears not to be significantly destabilized yet.

As noted above, because the selection of grains and of measurement locations within each grain was arbitrary, the present Micro-Raman analysis of CSZ, MSZ, and YSZ did not provide definitive conclusions on how the stabilizing component species affect the corrosion behavior of ZG refractories.

4 Conclusions

We have examined how stabilizing components in zirconia affect the corrosion resistance of ZG refractories under a high slag C/S ratio of 1.2, a condition in which destabilization is relatively suppressed. The conclusions are as follows.

1. In slag-reaction tests at 1500 °C for 30 min, the thickness of the reaction layer formed at the contact interface in zirconia (CSZ, MSZ, YSZ) followed MSZ > CSZ > YSZ; the layer in YSZ was less than half that of the others. Despite the thickness differences, all zirconias showed signs of disintegration and cracks parallel to the contact interface that developed during cooling due to differences in thermal expansion; in YSZ, cracks were also present within the reaction layer, and traces of spalling were observed. For ZG refractories tested under the same conditions, the slag infiltration depth followed MSZ-ZG > CSZ-ZG > YSZ-ZG; the difference between the first two was 0.3 mm, while the difference between the latter two was 0.6 mm. Surface irregularities at the contact interface caused by loss of grains or their agglomerates were most prominent in MSZ-ZG, followed by CSZ-ZG, and least prominent in YSZ-ZG.
2. In molten steel (0.1 %C) / slag (C/S = 1.2) at 1560 °C for 60 min under Ar flow, the measured corrosion depths were converted into a corrosion index relative to CSZ-ZG, which was set as 100, resulting in 97 for MSZ-ZG and 89 for YSZ-ZG.

の差は2倍の0.6 mmであった。また3種のZG耐火物の、スラグとの接触界面には、溶損による粒あるいはそれらの集合体の脱落による表面の凹凸が見られ、その程度は、MSZ-ZGが最も大きく、次いで僅差でCSZ-ZGが続き、YSZ-ZGが最も小さかった。

2. 溶鋼 (0.1 %C) / スラグ (C/S=1.2) 中に 1560 °C × 60 min 間 Ar ガス流通下で、3種のZG耐火物試片を浸漬回転させる耐食性評価試験の結果、測定した溶損深さを、CSZ-ZGのそれを100とした場合の溶損指数に変換したところ、MSZ-ZGが97そしてYSZ-ZGが89となり、前2者がほぼ同程度の耐食性であるのに対して、YSZ-ZGは約10%程度高い耐食性を示した。同一時間内の溶損深さの比較であることから、溶損速度の比較も示しており、YSZの溶損速度は他の2者より10%程度低いことを示している。以上のような結果から、脱安定化の起こり難さはYSZ ≧ CSZ > MSZと推定できた。
3. EPMA および顕微ラマン分光法での浸漬回転耐食性評価試験後のZG耐火物の微視組織観察・分析の結果、MSZ-ZGおよびYSZ-ZGにおいて粒表面部と内部で安定化成分濃度分布が異なるEPMA像が得られ、脱安定化による溶損加速の様相を把握できた。また、適切な測定部位を選択できたMSZ-ZGにおいてもジルコニアの正方晶および単斜晶に由来するピーク強度の増減により、粒表面と内部のラマンスペクトルに明確な違いがあることを検出できた。
4. 3種のジルコニア安定化成分のうちY₂O₃は、CaOおよびMgOと比べて高温でも化学的に安定で、スラグに含まれる化合物とも容易に反応しないことから溶解し難い。またYSZはスラグの浸潤深さも他2者に比べて浅く、浸潤速度も低いことが解る。従ってYSZを含むZG耐火物であるYSZ-ZGは溶損速度が最も低く、同一時間の適用において他2者より優れた耐食性を示す。YSZにおいても脱安定化は起こるが、その速度はCSZおよびMSZと比較して低

As a result, CSZ-ZG and MSZ-ZG showed nearly identical corrosion resistance, while YSZ-ZG exhibited about 10 % higher resistance, meaning – it has roughly a 10 % lower corrosion rate at the same exposure time. From these findings, the resistance to destabilization is inferred to follow YSZ ≧ CSZ > MSZ.

3. EPMA revealed differences in the distribution of stabilizing component between surface and the interior of zirconia grains in MSZ-ZG and YSZ-ZG, clarifying how destabilization speeds up corrosion. In MSZ-ZG, where appropriate measurement locations were chosen, Micro-Raman spectra detected clear differences between the surface and interior through increases or decreases in peak intensities related to the tetragonal and monoclinic phases.
4. Among CaO-, MgO-, and Y₂O₃-stabilized zirconia, Y₂O₃ is more chemically stable at high temperatures than CaO or MgO and is less reactive with compounds in the slag, making it less prone to dissolution. Consistent with this, YSZ showed shallower slag infiltration and a lower infiltration rate than the others; therefore, YSZ-ZG exhibits the lowest corrosion rate and superior corrosion resistance. Although destabilization does occur in YSZ, its rate is significantly lower than in CSZ or MSZ, indicating that YSZ is a promising raw material for producing high-corrosion-resistance ZG refractories.

く,YSZを原料として用いることで高耐食性 ZG 耐火物を得られることが示唆された。

文 献

- 1) K. Mukai, J. M. Toguri, N. M. Stubina, and J. Yoshitomi: ISIJ International, **29** [6] 469–476 (1989).
- 2) 沖 和男, 杉江満寿夫, 栗原勲二, 相庭吉朗, 大屋鎖登志: 耐火物, **36** [5] 278-285 (1984).
- 3) 瀧川 整, 川村俊夫, 伏見哲郎, 長谷部悦弘, 望月陽一郎, 鈴木隆夫, 神田和俊: 耐火物, **50** [1] 11–16 (1998).
- 4) 新谷宏隆, 長谷川 晋: 耐火物, **40** [7] 26–33 (1988).
- 5) 神村奏恵, 鈴木遼平, 大川幸男, 森脇宏治: 第 2 回 鉄鋼用耐火物専門委員会報告集, 耐火物技術協会 (2014) pp.202–209.
- 6) 株式会社東ソー分析センター: ジルコニアセラミックスの結晶相分布解析 (非破壊分析), 技術資料 No.T2216, 2022.11.15 (<https://www.tosoh-arc.co.jp/technique/detail/t2216/>)
- 7) 岩本信也, 梅咲則正, 遠藤茂樹: 窯業協会誌, **93** [6] 281–288 (1985).

本報告は, 以下の報文に, 加筆, 再構成して転載したものである。

高橋将馬, 松本成史, 石井駿祐, 清水公一, 江上雅之: 第 13 回 鉄鋼用耐火物研究会報告集, 耐火物技術協会 (2025) pp.117-124.

References

- 1) K. Mukai, J. M. Toguri, N. M. Stubina, and J. Yoshitomi: ISIJ International, **29** [6] 469–476 (1989).
- 2) K. Oki, M. Sugie, K. Kurihara, Y. Aiba, and S. Oya: Taikabutsu, **36** [5] 278-285 (1984).
- 3) T. Takigawa, T. Kawamura, T. Fushimi, E. Hasebe, Y. Mochizuki, T. Suzuki, and K. Kanda: Taikabutsu, **50** [1] 11–16 (1998).
- 4) K. Aratani and S. Hasegawa: Taikabutsu, **40** [7] 26–33 (1988).
- 5) K. Kamimura, R. Suzuki, Y. Okawa, and K. Moriwaki: Proceedings of the 2nd Symposium on Refractories for Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2014) pp.202–209.
- 6) TOSOH Technical Report No. T2216, 2022 11 15. (<https://www.tosoh-arc.co.jp/technique/detail/t2216/>)
- 7) N. Iwamoto, N. Umesaki, and S. Endo: Journal of the Ceramic Association, Japan, **93** [6] 281–288 (1985).

This report is a reprint of the following report with additions and reconstruction.

Shoma Takahashi, Shigefumi Matsumoto, Shunsuke Ishii, Koichi Shimizu and Masayuki Egami: Proceedings of the 13th Symposium on Refractories for Iron and Steel, Technical Association of Refractories, Japan (2025) pp.117-124