

## MgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材の溶鋼浸透抑制効果および実機使用例

### Effect of MgO Stabilized ZrO<sub>2</sub>-C Material on Preventing Molten Steel Penetration and Results of Actual Application

飯 田 栄 司<sup>\*1</sup>  
Eishi IIDA

林 煒<sup>\*3</sup>  
Wei LIN

金 丸 公 三<sup>\*2</sup>  
Kozo KANAMARU

松 長 隆 行<sup>\*4</sup>  
Takayuki MATSUNAGA

#### Abstract

ZrO<sub>2</sub>-C materials are commonly used for the submerged entry nozzle (SEN), because they have high corrosion resistance. Generally the CaO stabilized ZrO<sub>2</sub> is used for ZrO<sub>2</sub> raw materials that are the main ingredients in ZrO<sub>2</sub>-C material. However, CaO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C materials have some problems such as the molten steel penetration and wear damage, especially on the interior surface of SEN. Therefore, it is very important to prevent the molten steel penetration in ZrO<sub>2</sub>-C material. In this investigation, it was supposed the molten steel penetration was promoted by generation of ZrC. Use of MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C material was found to prevent ZrC generation effectively. Based upon this result, we made an actual test of SEN that was reinforced on the inner surface with MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C material. We have obtained good performance results without the molten steel penetration and wear damage.

#### 1. 緒 言

ZrO<sub>2</sub>-C材は高い耐食性を持つため、連続铸造用浸漬ノズルのスラグライン部に広く使用されている。また、一部の浸漬ノズルの内管部、浸漬部およびストッパーのヘッド部にも適用されている。ZrO<sub>2</sub>の安定化剤にはCaO、MgOやY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等があるが、製鋼用耐火物では耐解離性及びコスト面よりCaO安定化ZrO<sub>2</sub>を用いることが一般的である。しかし、このCaO安定化ZrO<sub>2</sub>を用いたZrO<sub>2</sub>-C材を浸漬ノズルの内管およびストッパーヘッド部に適用すると、稼動面において溶鋼浸透の問題が生じ、脆化や磨耗損傷する場合がある。

そこで、これらの課題に対処するため林らは基礎的な実験を行った結果、溶鋼浸透する要因としてZrCの生成

#### 1. Introduction

ZrO<sub>2</sub>-C materials are commonly applied to the slag line part of SEN, owing to high corrosion resistance against mold slag attack. They are also applied to the interior surface of SEN and the head of MBS (Mono-block stopper). CaO is commonly used as a stabilizer for fused ZrO<sub>2</sub> raw material, among three kinds of CaO, MgO and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. There are respective problems on these stabilizers, for instance, MgO tends to decompose and slake, and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is very expensive. On the other hand, in the case of CaO, there is a big problem that it has a tendency to cause the molten steel penetration phenomena often on the interior surface of SEN and

\*1 技術研究所 第1研究グループ マネージャー Manager, Shaped Refractories R&D Group, Research Center

\*2 技術研究所 第1研究グループ チームリーダー Continuous Casting Refractories Team Manager, Shaped Refractories R&D Group, Research Center

\*3 技術研究所 主任研究員 工学博士 Dr. Eng., Managing Research Engineer, Shaped Refractories R&D Group, Research Center

\*4 技術研究所 第1研究グループ Shaped Refractories R&D Group, Research Center

が大きく関与し、この生成したZrCが溶鋼の浸透を誘発していると考え、ZrCの生成を抑制することがZrO<sub>2</sub>-C材の特性を改良する1つの方向になると考えた<sup>1)</sup>。

本報では、ZrO<sub>2</sub>原料の安定化剤の違い (CaO, MgO) に着目して、溶鋼とZrO<sub>2</sub>-C材の反応に及ぼす安定化剤の影響について検討を行った。また、この検討結果に基づいて作成したMgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材を適用した浸漬ノズルを実機で鋳造テストを行ったので合わせて報告する。

## 2. 溶鋼とZrO<sub>2</sub>-C材の反応の調査実験方法

CaO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材およびMgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材の2種類の試料を作成した。前者にはCaOを3.80mass%含有しているZrO<sub>2</sub>原料、後者にはMgOを4.80mass%含有しているZrO<sub>2</sub>原料を用いた。その粒度はいずれも1.0mm以下とした。黒鉛原料は、純度が99mass%以上、粒度が0.2mm以下である鱗状黒鉛を用いた。このZrO<sub>2</sub>原料と黒鉛にフェノール樹脂を加えた混練物を100MPaでCIP成形し、1000℃で8時間還元焼成をして試料を得た。Table 1 に得られた試料の品質を示す。溶鋼と

the head of MBS.

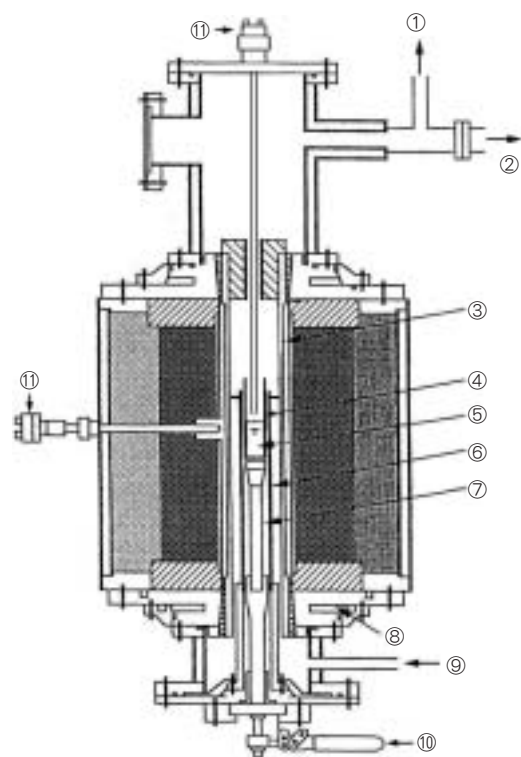
According to Lin's experiments, the formation of ZrC has a very great effect on the molten steel penetration phenomena and therefore it is very important to restrain the formation of ZrC during operating<sup>1)</sup>.

We took notice of the difference on the effect for stabilizers between CaO and MgO, and examined the influence on the reaction between molten steel and ZrO<sub>2</sub>-C materials. The performance results of SEN reinforced with MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C material were described as well.

## 2. Experimental Procedure

Two kinds of specimens, which were CaO and MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C materials, were prepared. The former and latter respectively consisted of 3.80mass% CaO and 4.80mass% MgO, and the both grain distributions were almost the same with grain size under 1.0mm. Regarding graphite, the purity was more than 99mass% and the grain size was under 0.2mm. Phenol resin binder was added to the materials. Thereafter the materials were mixed, and then pressed at 100MPa by cold isostatic press. The green bodies were fired at 1000℃/8hrs under reducing atmosphere. The properties of ZrO<sub>2</sub>-C materials are shown in Table 1. The two kinds of specimens were machined to the crucible shape of 40mm outer diameter, 20mm inner diameter and 100mm height (15mm bottom thickness).

A schematic diagram of used electric furnace is shown in Fig.1. Ultra-Low-Carbon Al-killed steel of 200g was put into each crucibles and they were heated to 1560℃/1hr in the electric furnace under Argon atmosphere with 1ℓ/min blowing. Ultra-



①Argon gas exhaust, ②Vacuum pump, ③Graphite heater, ④ZrO<sub>2</sub>-C crucible, ⑤Molten steel, ⑥Guiding tube, ⑦Support rod, ⑧Cooling water, ⑨Argon gas inlet, ⑩Opener, ⑪Thermocouple.

Fig. 1 Schematic diagram of electric furnace.

Table 1 Properties of ZrO<sub>2</sub>-C materials

|                                   |                  | CaO stabilized ZrO <sub>2</sub> -C | MgO stabilized ZrO <sub>2</sub> -C |
|-----------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Chemical composition (mass%)      | ZrO <sub>2</sub> | 83                                 | 82                                 |
|                                   | CaO              | 3                                  | -                                  |
|                                   | MgO              | -                                  | 4                                  |
|                                   | C                | 14                                 | 14                                 |
| Apparent procity (%)              |                  | 18.0                               | 16.3                               |
| Bulk density (g/cm <sup>3</sup> ) |                  | 3.80                               | 3.83                               |

ZrO<sub>2</sub>-C材の反応を調査するため、試料を内径20mm、外径40mm、高さ100mmおよび底部厚み15mmのルツボ形状に加工した。

実験に用いた電気炉の概略図をFig. 1に示す。作成したルツボ内に極低炭素Alキルド鋼200gを入れ電気炉内にて加熱した。実験に用いた極低炭素Alキルド鋼の組成はC:0.003, Si:0.01, Mn:0.2, Ti:0.02, N:0.002, Al:0.05mass%である。加熱方法は鋼を入れたルツボを電気炉内に設置し、炉内の雰囲気気を真空に引いた後アルゴンに置換し、アルゴン流量を1ℓ/minに固定した後、4時間で1560℃まで昇温して、1時間保持した後、電気炉内で冷却した。

実験後、ルツボと鋼を同時に切断し、切断面を観察した。また、サンプルを採取し、顕微鏡観察、XRD分析および成分分析に供した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1 溶鋼とZrO<sub>2</sub>-C材の反応実験結果

実験後のZrO<sub>2</sub>-Cルツボおよび鋼の切断面写真をFig. 2に示す。CaO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材の場合は、溶鋼がルツボ側面から内部へ約2～3mmの深さで浸透している。これに対して、MgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材の場合は、ルツボ側

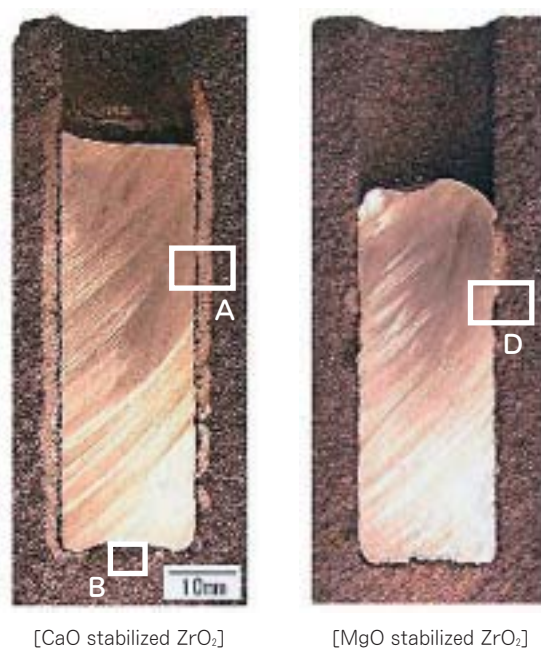


Fig. 2 Cross section of ZrO<sub>2</sub>-C crucibles after experiment.

Low-Carbon Al-killed steel used for the experiment consisted of C:0.003, Si:0.01, Mn:0.2, Ti:0.02, N:0.002 and Al:0.05mass%.

Thereafter, the cutting surface of tested crucibles was observed, and then microscopic observation, XRD and chemical analysis of the working surface were carried out.

### 3. Results and Discussions

#### 3. 1 Results of reaction between molten steel and ZrO<sub>2</sub>-C materials

The microscopic photographs of the cutting surface are shown in Fig.2. In the case of CaO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C, molten steel penetrated into the working surface of the crucible with 2 to 3mm depth. On the other hand, in the case of MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C, the molten steel penetration was not found on almost whole working surface of the crucible.

There were some differences on the top surface condition of metal between the specimens. The surface was concave in the case of CaO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C, and, it was convex in the case of MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C.

The microscopic photographs of the boundary between the crucible and the metal are shown in Fig.3. As clearly seen the metal penetrated into the matrix of ZrO<sub>2</sub>-C and the graphite near the working surface was oxidized in the case of CaO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C. On the other hand, the above phenomena did not occur in the case of MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C. Furthermore we checked the difference of the texture at points C and E in Fig.3 between CaO and MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C. As shown in Fig.4, there is a continuous high-brightness coating layer around ZrO<sub>2</sub> particles of CaO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C. The layer, which consists of Zr and C, must be generated during heating, because it did not exist before experiment. The layer in the penetrated zone was confirmed to be ZrC by XRD. In the case of MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C, ZrC formation was not found.

#### 3. 2 The mechanism of molten steel penetration on MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C

As a result of Lin's experiments of the reaction between molten steel and ZrO<sub>2</sub> or ZrC substances, it

面と底部ともに溶鋼の浸透はほとんど認められなかった。

また、各ルツボ中の鋼の上表面形状も異なっており、CaO安定化 $ZrO_2$ -C材の場合は、鋼の表面が少々凹状を呈していたが、MgO安定化 $ZrO_2$ -C材の場合は逆に凸状を呈していた。

ルツボの側面と鋼の境界付近の組織写真をFig. 3に示す。ルツボと鋼の間には隙間が生じているが、これは冷却時の鋼の収縮によるものと考えられる。Fig. 3に示すようにCaO安定化 $ZrO_2$ -C材のルツボの場合は、 $ZrO_2$ -C材のマトリックス中に鋼が浸透し、黒鉛が消失している状態であった。それに対して、MgO安定化 $ZrO_2$ -C材のル

was confirmed that ZrC had good wettability to molten steel<sup>1)</sup>. Based on the report, the mechanism of the molten steel penetration into  $ZrO_2$ -C was presumed to be that, when ZrC layer is formed, molten steel would penetrate into the  $ZrO_2$ -C texture along ZrC surface by capillarity force due to the good wettability of molten steel to ZrC, and the penetrated molten steel dissolved carbon and produced a decarburized zone of  $ZrO_2$ -C<sup>1)</sup>. As shown in Fig.3, a high-brightness dendrite phase exists clearly in the steel around  $ZrO_2$  particles of CaO stabilized  $ZrO_2$ -C. Regarding composition change of

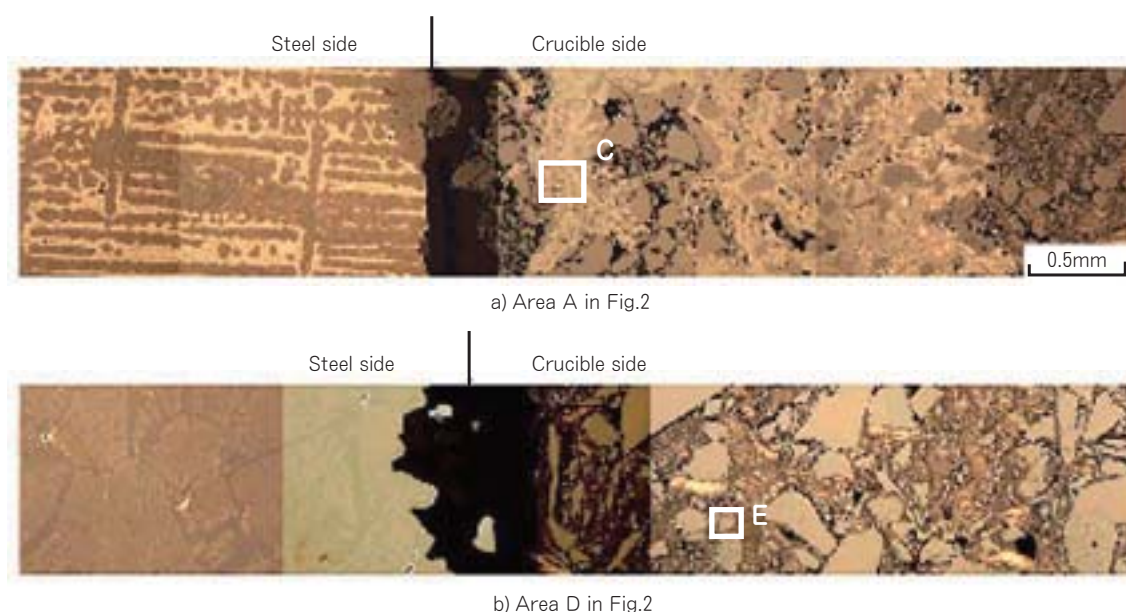


Fig. 3 Microstructures of crucible / steel interface.

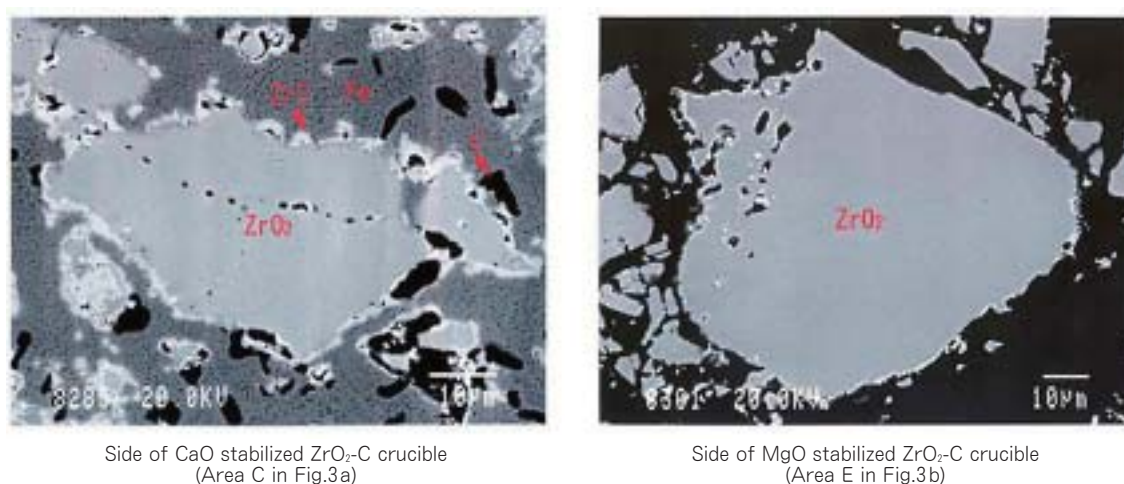


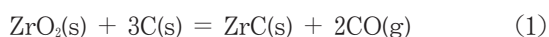
Fig. 4 Microstructure of  $ZrO_2$ -C crucibles.

ツボの場合は、鋼の浸透は認められず、また黒鉛の消失も認められない。この鋼が浸透しているCaO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材の部位と浸透していないMgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材の部位（Fig. 3中のC部とE部）をさらに詳細に観察（Fig. 4）してみると、鋼が浸透している部位には、ZrO<sub>2</sub>粒の周りに金属光沢を呈した連続的なコーティング層が観察され、この層はZrとC元素を含有していた。実験前の試料の組織にこのような層が存在していないことから、それは加熱中に生成したものと判断される。また、CaO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材のルツボ側面からサンプルを採取しX線回折分析を行った結果、ZrO<sub>2</sub>およびC以外にZrCが確認された。よって、このコーティング層はZrC層と判断される。対して、鋼が浸透していない部位にはこのZrCは生成していない、もしくは微量で且つ非連続的であった。

### 3. 2 MgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材の溶鋼浸透防止機構

林らが溶鋼とZrO<sub>2</sub>およびZrCとの濡れ性を調査した結果、ZrCは非常に溶鋼との濡れ性が良いことが確認されている<sup>1)</sup>。このことから、ZrO<sub>2</sub>-C材への溶鋼の浸透メカニズムに関しては、ZrCが生成すると、溶鋼とZrCの濡れ性が良いため、毛細管力により溶鋼がZrO<sub>2</sub>粒の表面にある連続したZrCコーティング層に沿って内部へ浸透し、その浸透した溶鋼に黒鉛が溶解し、ZrO<sub>2</sub>-C材中に脱炭層が発生すると考えられる<sup>1)</sup>。また、Fig. 3に示すようにCaO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材の場合は、鋼の組織中に高輝度な樹枝状層が存在していた。実験後の鋼の成分を調査した結果、CaO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材の場合、鋼中炭素濃度が0.03%（実験前）から2.52%（実験後）に増加していることが分かった。これに対して、MgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材の場合は、鋼中炭素濃度は0.38mass%までの増加にとどまっていた。このCaO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材の鋼中炭素濃度増加量がMgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材より大きかったのは、材料中に浸透した溶鋼に溶解された炭素の一部がルツボ内の溶鋼へ拡散したためと考えられる。

ZrO<sub>2</sub>-C材中のZrCの生成機構について林らの報告<sup>1)</sup>より、材料中では次の反応が起きていると考えられる。



式(1)に従って熱力学データから求められた炭素と共存する条件でのZrO<sub>2</sub>、ZrCの安定領域と温度、雰囲気中CO分圧P<sub>co</sub>との関係をFig. 5に示す。図中の曲線①の上側はZrO<sub>2</sub>と炭素、下側はZrCと炭素の共存範囲である。この図から温度が高いほど、またP<sub>co</sub>が低いほど、ZrC

the metal after the experiment, in the case of CaO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C, it turned out that the carbon in metal increased from 0.03mass% (before an experiment) to 2.52mass% (after an experiment). On the other hand, in the case of MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C, the increase was limited to 0.38mass%. The carbon content of the metal in the CaO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C was more than that on the MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C. The difference of the two specimens indicates that the carbon in metal which penetrated into ZrO<sub>2</sub>-C matrix was diffused to molten steel in crucible.

Regarding the formation mechanism<sup>1)</sup> of ZrC in ZrO<sub>2</sub>-C, ZrC coating layer is supposed to be generated according to the reaction of the Eq(1).



Fig.5 illustrates the stable range of ZrO<sub>2</sub> and ZrC as functions of temperature and CO partial pressure (P<sub>co</sub>), which was calculated using the published thermo-dynamical data. It suggests that the upper part of the curved line ① in Fig.5 is the stable range for ZrO<sub>2</sub> and C, while the part below it is the stable range for ZrC and C. And also, a higher temperature or lower P<sub>co</sub> allows ZrC formation more easily, and the critical value of P<sub>co</sub> is 0.35atm at the experimental temperature of 1560°C.

Therefore, in the case of CaO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C, the CO partial pressure is estimated to be under 0.35atm in inner wall of side crucible, while MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C is estimated to be over 0.35atm in inner wall of bottom during heating.

Regarding MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C, we think that

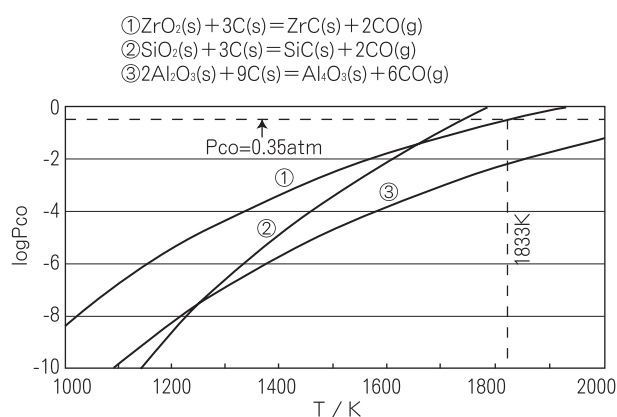


Fig. 5 Stability region of oxides and carbides coexisting with carbon.

が生成しやすくなり、1560℃の本実験温度では、ZrC生成の臨界CO分圧が0.35atmであることがわかる。

これにより、本実験において溶鋼浸透したCaO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材のルツボ側面におけるCO分圧は0.35atm以下で、対してMgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材のCO分圧は0.35atmを超えていたと推察される。

MgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材の場合は、ZrO<sub>2</sub>粒内に固溶しているMgOが解離し黒鉛と以下の式(2)の反応、いわゆるMgO-C反応が生じたため、ZrO<sub>2</sub>粒と黒鉛が接触しなくなることでZrCが生成しない、あるいは式(2)の反応により発生したCO(g)によりZrO<sub>2</sub>-C材中のCO分圧が高くなったためZrCが生成しない領域であったためと考えられる。



CaO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材中のCaOは黒鉛と反応し難く、上述のMgOのような影響は生じない。そのため、CaO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材は多量のZrCを生成し、溶鋼浸透を引き起こしたのではないかと考えられる。逆に言うと、ZrO<sub>2</sub>-C材はZrC層がなければ溶鋼がルツボ内部へ浸透しないと推察される<sup>1)</sup>。

よって、MgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材はZrO<sub>2</sub>粒中に固溶したMgOの影響によりZrC層が生成し難い材料であったため、ルツボ内部への溶鋼浸透が抑制されたと考えられ、このMgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材は溶鋼浸透が見られる部位へ

there are two reasons for no molten steel penetration. The first is that the dissociated MgO from ZrO<sub>2</sub> particle reacts to graphite according to Eq.(2), which is “MgO-Carbon reaction”. Because ZrO<sub>2</sub> particles do not contact with graphite, it is difficult to form ZrC. The second reason is that ZrC is not stable in high pressure field, which is caused by higher P<sub>co</sub> due to CO(g) generate by following Eq.(2).



It is difficult for the CaO in CaO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C to react to graphite, and it has not an effect on the above reaction. Therefore, in the case of the material, we think that the molten steel penetration easily occurs because of a lot of ZrC generation. Conversely, we think that if there is no ZrC layer in ZrO<sub>2</sub>-C texture, molten steel will not penetrate into the working surface of ZrO<sub>2</sub>-C<sup>1)</sup>.

In the case of MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C, ZrC is hard to be formed owing to the influence of “MgO-Carbon reaction”. Therefore, the material is supported to be able to prevent the molten steel penetration into ZrO<sub>2</sub>-C matrix. We believe, through the above experiment, that MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C is effective to application to the eroded part, which is especially damaged by molten steel attack, such as

|                                     | MgO stabilized ZrO <sub>2</sub> -C                                                  | CaO stabilized ZrO <sub>2</sub> -C                                                   |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Cross section                       |  |  |
| Corrosion index of powder line area |                                                                                     |                                                                                      |
| Outer part                          | 94                                                                                  | 100                                                                                  |
| Inner part                          | 55                                                                                  | 100                                                                                  |

Fig. 6 Cross section of actually used SEN.

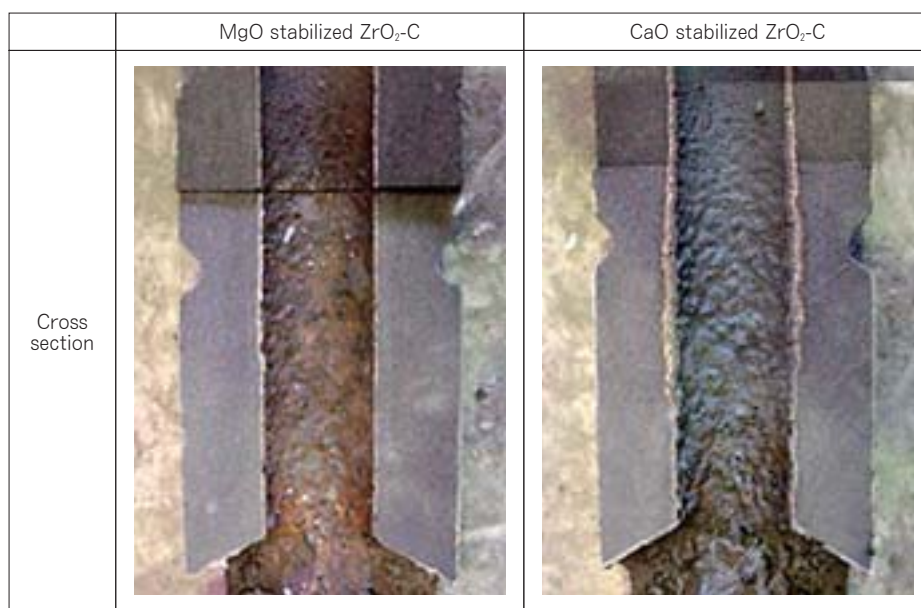


Fig. 7 Cross section of actually used SEN.

の適用に効果を発揮するのではないかと考えられる。

#### 4. 実機使用結果

MgO安定化 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材を用いて浸漬ノズルを作成し、実機にて鑄造テストを行ったので以下に述べる。

##### 4. 1 ビレットCCM用浸漬ノズル適用例

MgO安定化 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材をビレットCCM用浸漬ノズルのパウダーライン部に適用し（内管部と一部の浸漬部を含む）、従来のCaO安定化 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材と比較して実機テストを行った。鑄造テスト条件は同時に18ch（鑄造時間770分）使用され、使用後の浸漬ノズルを回収し調査を行った。使用後の切断面写真をFig. 6に示す。モールドパウダーに接する部位においてMgO安定化 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材はCaO安定化 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材と同等の耐食性を示した。一方、内管部においての溶損性の向上が顕著であり、CaO安定化 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材に対して約45%も溶鋼流による耐磨耗性が改善された。

##### 4. 2 ブルームCCM用浸漬ノズル適用例

MgO安定化 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材をブルームCCM用浸漬ノズルの内管部のみに適用し、従来のCaO安定化 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材と比較して実機テストを行った。鑄造テスト条件は同時に11ch使用され、使用後の浸漬ノズルを回収し調査を行った。使用後の切断面写真をFig. 7に示す。CaO安定化 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 材を適用した浸漬ノズルは内管部全体に溶鋼浸

the interior meniscus part of SENs.

#### 4. Performance Results

The SEN reinforced with MgO stabilized  $\text{ZrO}_2\text{-C}$  was prepared and was carried out in the actual field.

##### 4. 1 Test results of SEN for billet C.C.M.

MgO stabilized  $\text{ZrO}_2\text{-C}$  was applied to slag line of SEN (interior and immersion parts are included) for a billet C.C.M., and it was tested, compared with the conventional CaO stabilized  $\text{ZrO}_2\text{-C}$ . The test was carried out on the condition of 18 heats casting (770min.), and the used SEN was examined. The cross sections of the used SENs are shown in Fig.6. There was no difference between CaO and MgO stabilized  $\text{ZrO}_2\text{-C}$  on corrosion resistance against mold powder. On the other hand, as for the interior erosion resistance, MgO stabilized  $\text{ZrO}_2\text{-C}$  showed the approximately 45% improvement in comparison to CaO stabilized  $\text{ZrO}_2\text{-C}$ .

##### 4. 2 Test results of SEN for bloom C.C.M.

MgO stabilized  $\text{ZrO}_2\text{-C}$  was applied to the interior part of SEN for a bloom C.C.M., and tested as compared with the conventional CaO stabilized  $\text{ZrO}_2\text{-C}$ . The test was carried out on the condition of 11 heats casting, and the used SENs were examined. The cross sections of the used SENs were shown in

透が認められた。特に湯面レベルの内管近傍での溶鋼浸透が大きい傾向であった。また、溶鋼浸透が顕著な湯面レベルの内管近傍部位の表面性状が凹凸を呈していた。それに対して、MgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材を適用した浸漬ノズルは内管部の溶鋼の浸透は軽微な状態であった。また、湯面レベルの内管近傍の表面性状はほとんど平滑な状態であった。

## 5. 結 言

本報では、ZrO<sub>2</sub>の安定化剤の違い（CaO, MgO）によるZrO<sub>2</sub>-C材と溶鋼との反応に関して調査した結果と、MgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材の実機使用結果について述べた。

MgO安定化ZrO<sub>2</sub>の活用により、溶鋼浸透を誘発すると考えられるZrCの生成を抑制することが可能であり、溶鋼浸透抑制に効果が認められた。また、MgO安定化ZrO<sub>2</sub>-C材を内管に適用した浸漬ノズルを実機にてテストを行った結果、溶鋼浸透抑制に効果が認められ、十分な耐用改善が図られることが確認された。

Fig.7. In the case of CaO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C, the molten steel penetration occurred on whole working surfaces of SEN. The molten steel penetration was especially large at the level of the meniscus line, and the working surface was considerably rough. On the other hand, in the case of MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C, there was almost no molten steel penetration and the whole working surface at the level of the meniscus line was very smooth.

## 5. Conclusion

We reported the examination results on the reaction between molten steel and tow kinds of ZrO<sub>2</sub>-C with CaO and MgO stabilizers, and the performance results of SEN with MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C were also described.

We believe that MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C material is very effective for preventing ZrC formation which causes the molten steel penetration. Therefore, SEN with MgO stabilized ZrO<sub>2</sub>-C was tried and brought good results without the molten steel penetration and wearing damage in actual field test.

## References

- 1) W. Lin, S. Uchida, A. Watazu, T. Sonoda, A. Yamaguchi ; Shinagawa Technical Report, **49**, 17~24 (2006)