

박슬라브 연주용 침지노즐 슬래그 라인부의 조직열화 거동

하 창 수
POSCO 기술연구소
(1998년 1월 16일 접수)

Degradation of ZrO_2-C Material for Submerged Entry Nozzle in Thin Slab Casting

Chang-su Ha
POSCO Technical Research Laboratories
(Received January 16, 1998)

요 약

박슬라브 연주용 침지노즐 슬래그 라인부위의 ZrO_2-C 의 사용중 열화 거동을 조사한 결과 지르코니아 골재의 탈안정화에 의한 조직열화는 예열단계에서 거의 완료되고 사용된 원료의 순도 및 첨가제인 금속 Si의 함량에 의해 크게 좌우되었다. 주조중에는 예열단계에서 발생된 입계로 몰드 파우더로부터 환원된 성분이 축적되어 입계가 더욱 넓어지면서 조직열화가 심화되었으나 환원성분에 의한 추가적인 지르코니아의 탈안정화 현상은 거의 발생되지 않았다.

ABSTRACT

Behavior of ZrO_2-C material used for submerged entry nozzle in thin slab casting was investigated. Degradation of the material has been found to result from breakup of zirconia aggregate, referred to as "destabilization". Destabilization is almost completed during preheating procedure and shows an increasing tendency as the purity of zirconia aggregate decreases and as the content of metallic Si used in ZrO_2-C material increases. Some components such as Na, Mg, SiO reduced from mold powder is accumulated in zirconia grain boundary which was already formed in the ZrO_2 aggregate during preheating. Such concentrated components make grain boundary wider but do not cause any additional destabilization of zirconia.

Key words : Submerged entry nozzle, Thin slab casting, Zirconia, Destabilization

1. 서 론

박슬라브 연주는 기존 연주의 1/5~1/3 두께의 슬라브를 기존연주의 3~5배의 주조속도로 생산하는 공정으로 낮은 설비비로 인해 고철을 주로 사용하는 전기로 업체를 중심으로 채택되고 있다.¹⁾ 그러나 기존 연주에 비해 현저하게 좁은 몰드 폭으로 인해 침지노즐의 두께 확보가 곤란하고 고속주조를 위한 저용점, 저점도 몰드 파우더 사용으로 인해 침지노즐의 용손은 생산성에 커다란 영향을 미치는 중요한 문제로 대두되고 있다. 특히 내화물의 두께가 얇아짐에 따라 열충격에 의한 균열발생의 위험이 상대적으로 커져서 노즐의 재질 및 재질의 배치 그리고 형상 등에서 많은 제약이 따른다.

연주용 침지노즐은 주로 내열충격성에 초점을 맞춰 알루미나-흑연계 재질이 널리 사용되고 있으며 몰드 파우

더와의 접촉으로 상대적으로 침식이 심한 슬래그 라인부위만 지르코니아-흑연계 재질을 배치하여 사용하는 것이 일반적이다. 슬래그 라인용 지르코니아-흑연 재질의 지르코니아 원료는 열간에서의 용적 안정성을 위해 부분 안정화된 전용 지르코니아를 사용하고 안정화제로는 CaO, MgO, Y_2O_3 등이 있으나 가격 및 안정성을 고려하여 CaO-안정화 지르코니아가 널리 사용되고 있다.

침지노즐 슬래그 라인 부위의 침식기구에 대해서는 지르코니아의 슬래그중으로의 용해와 흑연의 용강중으로의 용해가 반복되어 발생된다고 알려져 있다.²⁾ 즉 내화물 계면에서 흑연이 용강에 노출되어 용강중으로 용해되면 산화물인 지르코니아는 용강과의 wetting성이 나쁘므로 슬래그와 접촉하게 되고 지르코니아가 슬래그중으로 용해되면 다시 흑연이 노출되는데 이때는 흑연이 슬래그와 wetting성이 나쁘므로 용강과 접촉하게 되

어 흑연이 소실되는 과정이 계속적으로 반복되어 슬래그 라인부위에서 국부용손이 발생된다는 것이다. 이때 용강중 흑연의 용해반응은 매우 빠르므로 지르코니아의 슬래그중으로의 용해반응이 용속단계가 된다. 따라서 몰드 파우더의 점도가 낮을수록 물질의 확산속도가 증가하므로 용손은 증가하게 된다.^{3,4)}

한편 지르코니아의 침식이 용해 반응에 의해 지배되는 것이 아니라 고용된 안정화제가 슬래그와의 반응으로 빠져나가면 cubic상이 monoclinic상(고온이므로 엄밀하게는 tetragonal상)으로 변태하면서 입자가 세립화하는 이른바 탈안정화 현상에 의해 지배된다는 견해도 많다.⁵⁻⁸⁾ 탈안정화 현상은 MgO를 고용한 지르코니아가 가장 잘 일어나고 그 다음이 CaO 안정화 지르코니아이고 Y₂O₃를 고용한 지르코니아는 거의 탈안정화가 일어나지 않는다고 보고되고 있으며⁹⁾ 안정화제의 종류에 따른 침식도 탈안정화 경향과 일치되게 Y₂O₃를 고용한 지르코니아가 내식성이 우수하다.¹⁰⁾ 탈안정화에 미치는 성분의 영향은 금속 Si가 가장 크고 그 다음이 SiO₂, SiC, Al₂O₃, Fe₂O₃ 순으로 보고되고 있다.^{7,11)}

지르코니아 골재와 몰드 파우더와의 반응에 대해서는 몰드파우더의 염기도가 낮을수록 F의 함량이 많을수록 탈안정화가 잘 일어나고 지르코니아의 용해반응은 염기도가 높을수록 Na₂O와 Li₂O의 함량이 많을수록 증가한다고 보고되고 있다.¹²⁾ 또한 지르코니아-흑연 재질의 용손은 Na₂O 및 Li₂O의 함량이 증가할수록 커지고 특히 F의 함량이 용손에 현저한 영향을 미치는 것으로 알려져 있어서¹³⁾ 골재의 탈안정화 현상이 노즐의 용손에 크게 영향을 미치는 것으로 생각된다. 한편 노즐중 흑연과 몰드파우더중 이완 원성분과의 반응에 의해 발생된 gas상이 지르코니아 골재의 탈안정화에 영향을 미친다는 보고도 있어서^{7,8)} 슬래그와의 직접 접촉에 의한 용손뿐만 아니라 gas상에 의한 간접적인 영향도 고려해야 할 것으로 보인다.

본 연구에서는 박슬라브용 침지노즐 슬래그 라인 부위의 지르코니아-흑연 재질의 사용시의 탈안정화에 의한 조직 열화 현상에 주목하여 3종의 노즐재질을 대상으로 실험을 실시하고 몰드 파우더와의 반응에 대하여 조사를 행하고 재질별 탈안정화 거동과 사용시의 조직 변화 거동 등을 명확히 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 예열시 거동조사

박슬라브용 침지노즐로부터 2×2×1 cm 크기의 시편을 절출하여 산화를 방지하기 위해 흑연도가니로 감싸고 현장의 예열조건과 유사하게 800°C로 유지된 전기로 내부에 넣고 Ar gas를 취입하면서 5°C/min의 속도로 승온하여 목표온도인 1260°C에 도달 후 시간에 따라 시편을 불출하여 공급냉을 실시하고 파쇄하여 XRD를 사용하여 지르코니아 clinker의 안정화율을 조사하였다. XRD 측정은 2θ=27~36°에 걸쳐 0.5°/min의 속도로 측정을 행하고 monoclinic(111), cubic(111), monoclinic(111)면의 적분강도를 산출하였다. 안정화율은 cubic(111)면의 적분강도비를 이용하여 계산하였다. 또한 예열 전후의 조직변동을 알아 보기 위해 SEM 관찰을 행하고 EDS 정량분석을 실시하여 입간물질의 조성도 조사했다. 실험에 사용된 지르코니아-흑연 재질의 화학성분은 Table 1에 나타내었다. ZG-1은 탈안정화에 크게 영향을 미친다고 알려진 금속 Si를 다량 함유하고 전체적으로 불순물 함량이 높고 ZG-2는 금속 Si과 불순물 함량이 비교적 낮고 ZG-3은 불순물 함량이 비교적 낮으며 금속 Si를 함유하지 않은 재질이다.

2.2. 사용시 거동조사

사용시의 거동은 연속주조를 실시한 후 노즐을 회수하여 최대용손 부위에 대해 SEM으로 조사를 행하고 입간물질의 조성을 EDS로 분석했다. 슬래그와 접촉하지 않은 내부의 탈안정화율을 조사할 목적으로 표면의 슬래그 변질층을 연마 제거한 후 XRD 측정을 행하여 재질별로 사용시간에 따른 안정화율의 변화를 조사했다.

Table 1. Chemical Composition of ZrO₂-C Materials

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Metal-Si	ZrO ₂
ZG-1	3.13	1.04	0.50	1.06	1.5	74.3
ZG-2	3				1	75
ZG-3	3.37	0.86	0.48	0.2	-	76.9

*Supplied by makers

Table 2. Chemical Composition of used Mold Powders

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	F	Total
A	35.96	32.36	8.57	3.95	-	0.56	1.8	6.99	0.11	-	9.7	100
B	27.73	30.21	16.35	7.1	1.69	-	-	8.91	-	-	8.0	100
C	31.82	40.5	3.39	2.95	0.04	0.34	0.03	9.34	0.18	0.77	10.62	100
D	34.95	34.39	3.38	-	-	1.13	0.23	18.04	-	-	7.89	100

또한 몰드 파우더 조성의 영향을 조사할 목적으로 Table 2에 나타낸 4종의 몰드 파우더를 사용하여 연속 주조를 실시한 후 회수하여 입간물질의 조성과 몰드파우더 조성과의 관계를 비교하였으며 이러한 입간물질의 조성과 안정화율과의 상관성도 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 예열시간에 따른 안정화율을 나타내었다. 3가지 재질 모두 예열시간에 따라 안정화율이 감소하고 있다. 이 중에서 특히 ZG-1 재질이 가장 탈안정화가 잘 일어나고 그 다음이 ZG-2이고 ZG-3이 가장 탈안정화가 적게 일어난다는 것을 알 수 있다. Table 1의 화학성분에서도 알 수 있듯이 ZG-1의 경우는 탈안정화를 현저하게 일으키는 물질인 금속 Si와 SiO₂의 함량이 높아서 쉽게 탈안정화가 진행되는 것으로 생각된다. 그 다음으로 탈안정화가 많이 일어나는 ZG-2의 경우도 금속 Si가 함유되어 있어서 예열시에 탈안정화가 상당량 진행되는 것으로 생각된다. 금속 Si를 함유하고 있지 않은 ZG-3이 거의 탈안정화가 일어나지 않는 것을 보면 지르코니아 골재의 탈안정화 현상은 거의 금속 Si의 함량에 의해 지배되고 있음을 알 수 있다. 금속 Si와 SiO₂에 의해 탈안정화가 발생하는 이유는 명확히 알려져 있지 않고 단지 흑연 함유 내화물내에서와 같이 낮은 산소분압하에서 이들로부터 발생하는 SiO(g)가 지르코니아중의 고용 CaO와 반응하여 저융점 화합물을 형성하면서 지르코니아의 탈안정화를 일으키는 것으로 추측되고 있는데^{7,11)} 향후 이에 대한 상세한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 2에 사용 전의 SEM 사진을 나타내었는데 ZG-1의 경우가 ZG-2와 ZG-3에 비해 지르코니아 골재의 균열발생이 심하다. 이것은 사용된 골재중의 불순물 함량

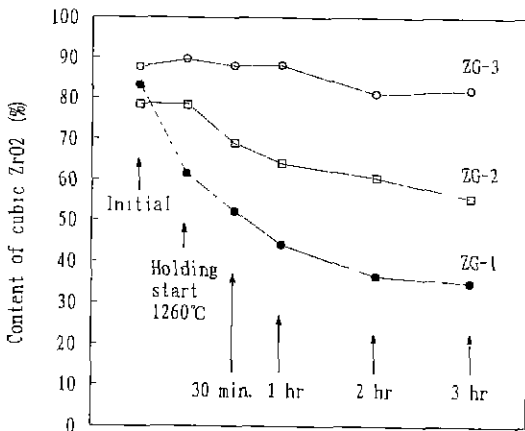


Fig. 1. Stability change of ZG during preheating.

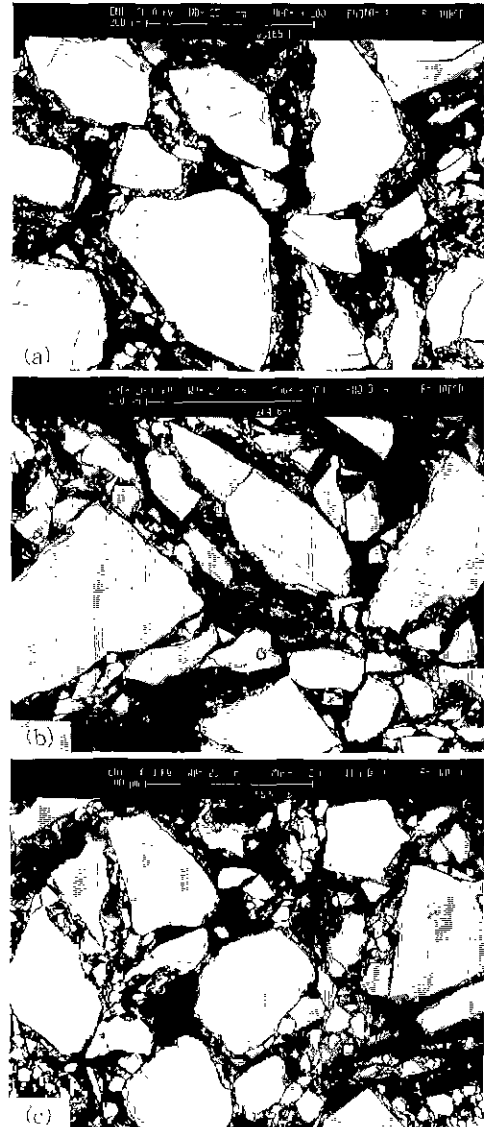


Fig. 2. SEM photographs of ZG specimens before preheating (a) ZG-1 (b) ZG-2 and (c) ZG-3.

이 높아서 나타난 결과로 생각된다. 앞의 Table 1에서 알 수 있듯이 ZG-1은 ZG-3에 비해 ZrO₂의 함량이 낮아도 불구하고 SiO₂와 Al₂O₃의 함량이 높게 나타나는 것을 보아도 이들의 순도가 상대적으로 낮다는 것을 알 수 있다. 예열 후의 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었는데 ZG-1의 경우는 현저하게 탈안정화가 진행되어 골재가 미세한 입자로 쪼개지고 있는 것을 알 수 있다. ZG-2는 큰 골재의 표면만 약간 발생하고 작은 골재는 상당히 탈안정화가 진행된 형태를 취하고 있으며 ZG-3은 거의 변화가 없다. 예열 전후의 입간물질에 대한 EDS 정량분석

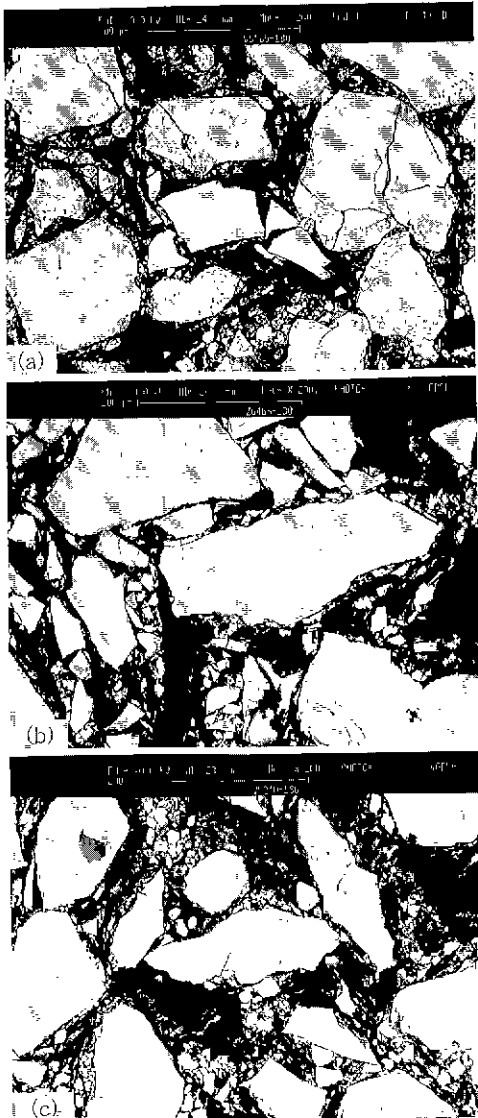


Fig. 3. SEM photographs of ZG specimens after preheating at 1260°C for 180 min. (a) ZG-1 (b) ZG-2 and (c) ZG-3.

결과를 Table 3에 나타내었는데 모든 data는 3개 지점을 측정하여 평균치를 사용하였다. 또한 입간물질이 극히 미세하게 존재하여 EDS분석시 주변의 지르코니아의 영향을 받기 때문에 측정후에 ZrO_2 를 제외한 나머지 성분의 함을 100%로 환산처리한 결과이다. ZG-2의 경우는 입간물질이 CaO와 SiO_2 두가지 성분만으로 이루어져 있고 예열후에 CaO의 함량이 약간 증가하였다. 이는 지르코니아 입내에 고용되어 있던 CaO가 일부 입계로 침출하여 탈안정화가 일어나서 나타난 결과이다. ZG-1과

Table 3. EDS Quantitative Analysis of Intergranular Material Before and after Preheating

(a) Before Preheating

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O
ZG-1	42.15	20.52	37.33	-	-
ZG-2	53.03	46.97	-	-	-
ZG-3	42.63	31.90	25.47	-	-

(b) After Preheating (1260°C×180 min.)

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O
ZG-1	34.36	50.53	3.32	11.79	0.74
ZG-2	55.77	44.23	-	-	-
ZG-3	41.49	33.84	24.09	0.58	-

ZG-3의 입간물질은 CaO- SiO_2 - Al_2O_3 계로 구성되어 있고 예열 후에 염기도가 저하하였다. 이것은 입내의 고용 CaO의 입계로의 침출과 더불어 어디선가 SiO_2 가 공급되고 있음을 의미한다. 이러한 경향은 ZG-1의 경우가 더욱 심한데 이것은 아마도 사용된 흑연에 기인되었을 가능성이 큰 것으로 생각된다. 또 한가지 ZG-1과 ZG-3의 특징은 예열전에는 없던 MgO가 검출되는 것이다. 흑연 중의 회분은 주로 SiO_2 와 Al_2O_3 로 구성되어 있기 때문에 흑연에 기인된 것은 아니다. 앞의 Table 1의 화학성분을 살펴보면 MgO가 상당량 함유되어 있음을 알 수 있다. 따라서 MgO는 본래 지르코니아 클inker중에 고용되어 있던 것으로 추측되고 CaO에 비해 쉽게 탈안정화를 일으켜 입계로 침출된 것으로 생각된다. 이상의 결과로 예열시에 이미 지르코니아 골재의 탈안정화에 의한 조직 열화가 현저하게 진행되어 있음을 알 수 있고 이를 억제하기 위해서는 골재 및 흑연의 순도를 높이고 최소한의 금속 Si를 사용하는 것이 바람직할 것으로 생각된다. 금속 Si은 주로 고온강도의 증진과 내산화성 증진을 목적으로 사용되는데 Dick 등은¹⁾ 금속 Si을 함유하고 불순물 함량이 높은 재질과 금속 Si을 함유하지 않고 불순물 함량이 낮은 재질의 내식성 비교시험에서 금속 Si을 함유하고 불순물 함량이 높은 재질이 지르코니아 골재의 열화는 촉진되지만 내식성은 오히려 높게 나타나서 내산화성과 골재의 내식성간의 적절한 balance가 중요함을 시사하였다. 아직까지 지르코니아-흑연 재질의 침식에 대한 내산화성과 골재의 내식성의 정량적인 기여율은 알려져 있지 않지만 각각의 기여도가 생산강종 및 온도, 사용되는 몰드파우더 조성 등에 의해 변화할 것으로 추측되므로 조업조건을 고려한 적정 첨가량의 도출이 필요할 것으로 판단된다.

사용시의 지르코니아 골재의 열화에 미치는 몰드 파우

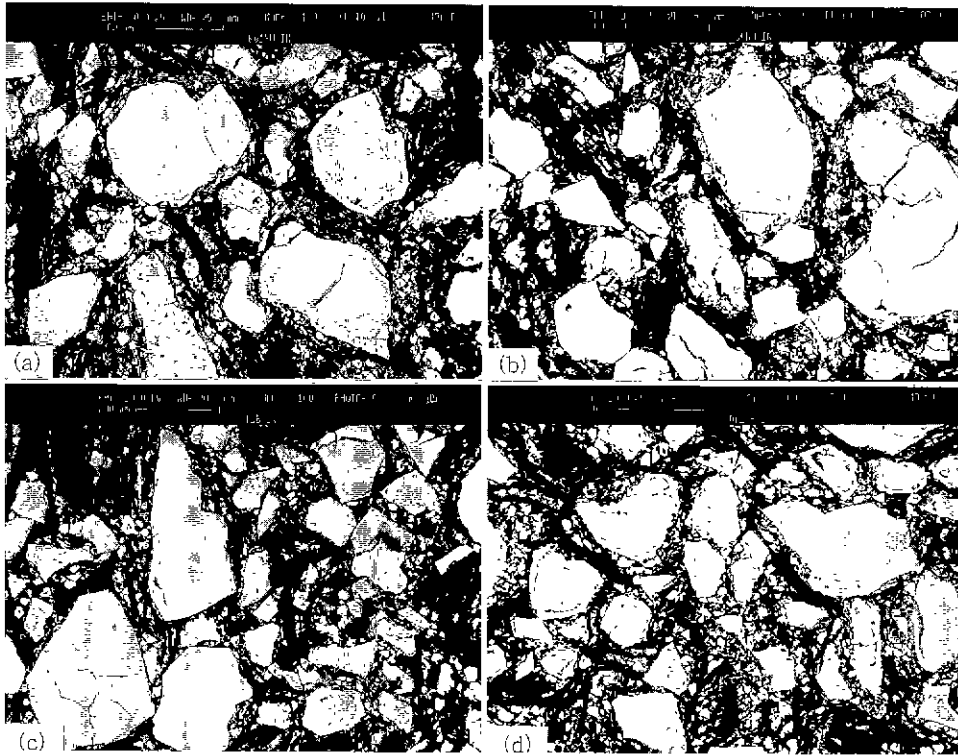


Fig. 4. SEM photographs of ZG-1 after use (a) powder A (b) powder B (c) powder C and (d) powder D.

더 조성의 영향을 살펴보기 위해 ZG-1 재질을 대상으로 Table 2의 몰드파우더를 사용하여 170~190분 연속주조를 실시한 후 회수하여 슬래그와 직접 접촉하지 않은 내부의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었는데 골재의 조직열화가 현저하게 진행되어 있다는 것을 알 수 있다. 또한 앞의 예열 후 조직에 비해 입간물질의 양이 상당히 늘어났음을 알 수 있는데 이는 후술할 몰드 파우더로부터 환원된 성분이 입계에 축적되기 때문이다. Fig. 5는 Fig. 4의 powder A를 사용하여 주조한 경우의 슬래그측 및 내부의 골재에 대해 Ca 성분의 WDS 선분석을 행한 결과로 몰드파우더와 직접 접촉하지 않은 내부의 지르코니아 골재도 지르코니아 골재 내부에 비해 주변부위가 Ca의 농도가 낮게 나오고 있음을 알 수 있고 Ca의 농도가 낮아진 주변부는 골재의 세립화가 현저하게 진행되어 있음을 알 수 있다. 또한 슬래그와 직접 접촉하고 있는 지르코니아도 골재의 주변부가 탈안정화하여 Ca의 농도가 낮게 나오고 있으며 슬래그중의 지르코니아는 본래의 농도에 비해 Ca이 증가한 형태를 취하여 탈안정화에 의한 세립화로 슬래그중으로 유출된 지르코니아 입자는 점차 슬래그 중으로 용해하여 가는 것으로 생각된다.

Table 4에 사용 전후의 슬래그와 직접 접촉하지 않은

지르코니아 골재의 입간물질의 조성을 EDS로 분석하여 주변의 영향에 의한 ZrO_2 를 제외한 성분의 합을 100%로 환산처리하여 나타내었는데 염기도의 저하와 Na_2O 및 MgO 의 증가가 확인된다. Fig. 6에 사용전에서부터 예열, 사용후 전체에 걸쳐 지르코니아 골재의 입간물질에 대한 염기도 변화를 3종의 재질에 대해 나타내었는데 ZG-1의 경우는 예열시에 염기도가 거의 0.7 정도로 급속하게 저하한 후 주조시에는 거의 변화가 없다. 반면 ZG-2와 ZG-3은 예열시의 염기도 변동은 거의 없으나 주조시간에 따라 입간물질의 염기도가 지속적으로 저하하는 경향을 나타내고 최종적으로 ZG-1의 경우와 유사하게 0.7 정도에 근접하고 있다. 이상과 같이 각 재질별로 입간물질의 조성변동이 차이를 나타내는 것은 ZG-1의 경우는 후연에 기인된 불순물인 SiO_2 의 함량이 높아서 예열시에 이들이 아래식 (1)과 같은 반응에 의해 $SiO(g)$ 가 발생되고 발생된 $SiO(g)$ 가 지르코니아 입계에 축적되어 거의 평형조성인 염기도 0.7에 도달하여 더 이상의 변동이 없으나 ZG-2와 ZG-3은 불순물의 함량이 상대적으로 낮아서 예열시에는 거의 변화가 없으나 사용시에 몰드 파우더중의 SiO_2 로부터 환원된 $SiO(g)$ 가 입계에 축적되어 주조시간의 증가에 따라 평형조성인

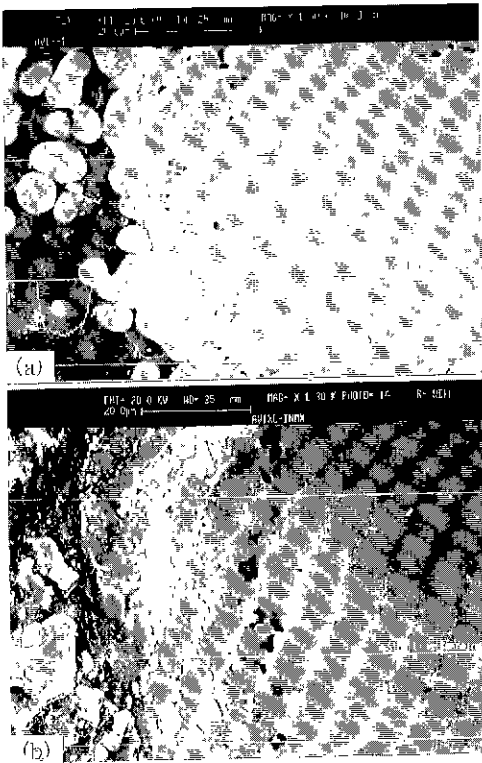


Fig. 5. WDS line profile of Ca in ZrO₂ aggregate after use (powder A) (a) hot face and (b) 6 mm from hot face.

Table 4. EDS Quantitative Analysis of Intergranular Material Before and After Use

(a) Before use

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
ZG-1	42.15	20.52	37.33	-	-

(b) After use

Powder	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
A	37.56	42.65	4.07	13.69	2.04
B	9.84	46.78	3.60	14.71	5.07
C	28.97	47.37	7.19	10.4	6.08
D	25.86	49.08	3.14	8.19	13.74

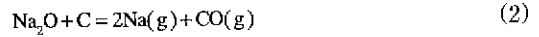
염기도 0.7에 근접하기 때문으로 생각된다.



상기와 같은 노즐중 흑연 및 몰드파우더중 흑연과의

요업학회지

반응에 의한 환원성분의 축적은 몰드파우더중 주요성분인 Na₂O 및 MgO의 경우에도 다음과 같이 발생된다.



이렇게 환원된 성분이 지르코니아 입계에 축적된다는 것은 Table 2의 몰드 파우더의 성분과 Table 4의 사용 후 입간물질의 조성으로부터도 알 수 있는데 Fig. 7에 이들의 관계를 도시하였는데 몰드파우더중 Na₂O의 함

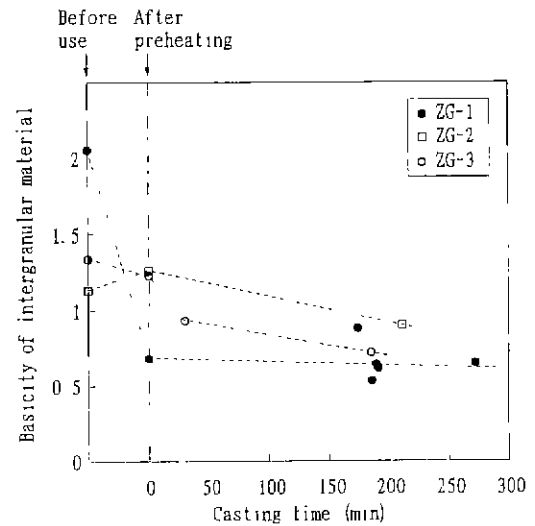


Fig. 6. Basicity change of intergranular material of zirconia aggregate during preheating and casting.

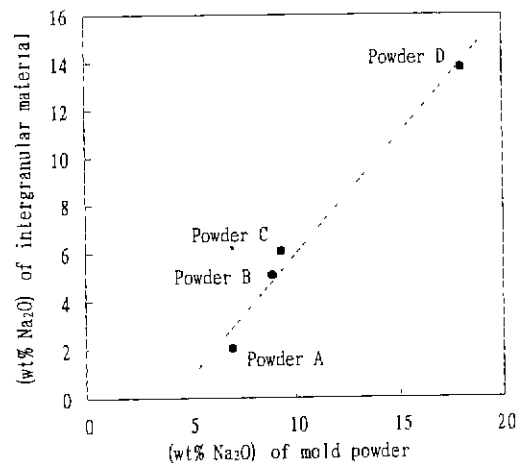


Fig. 7. Comparison between Na₂O content of mold powder and that of intergranular material of zirconia aggregate after use.

량이 증가할 수록 지르코니아의 입간물질중 Na₂O의 함량도 증가하여 (2)식의 반응을 뒷받침해 준다. Fig. 8은 MgO의 경우로 역시 동일한 경향을 나타낸다. 몰드파우더중 MgO가 없는 경우에도 입간물질의 MgO 농도가 8% 정도로 나타나는 것은 앞의 예열 단계에서의 입간물질의 성분변화에도 알 수 있듯이 이들이 ZG-1 재질을 사용하였기 때문이다.

Fig. 9에는 사용전에서부터 예열, 사용후 전체에 걸쳐 지르코니아 골재의 안정화율의 변화를 각 재질별로 나타내었는데 예열시에 거의 탈안정화가 완료되고 이후에

는 거의 변화가 없다. 사용후 각 시편의 지르코니아 골재들은 흑연 및 몰드파우더로부터 기인된 환원성분배에 의해 염기도, Na₂O, MgO 함량이 다르지만 안정화율이 거의 동일하게 나타나서 沖⁷⁾ 및 Hong⁸⁾ 등이 보고한 몰드파우더에서 환원된 성분배에 의해 탈안정화가 일어나는 것이 아니라 예열시에 이미 탈안정화가 일어나서 세립화가 생기고 주조시에 이들의 입계에 파우더에서 환원된 성분이 축적된다는 것을 알 수 있다. 沖 및 Hong 등은 사용후 노즐만을 조사하여 예열시의 거동을 간과하였기 때문에 이러한 견해를 피력한 것으로 생각된다. 한편 3종의 재질에 대한 사용실적은 ZG-3 > ZG-2 > ZG-1의 순서로 내식성이 우수하게 나타나서 탈안정화 현상이 노즐의 침식에 크게 기여하고 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

박슬라브 연주용 침지노즐 슬래그 라인부위의 조직열화 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 조직열화는 주로 지르코니아 골재의 탈안정화에 의한 세립화에 기인되었다.
2. 탈안정화 현상은 노즐중 금속 Si의 함량이 높을수록 또한 불순물의 함량이 높을수록 증가하였다.
3. 골재의 탈안정화는 예열단계에서 거의 완료되었다.
4. 연속주조중에는 주로 몰드 파우더로부터 환원된 SiO(g), Na(g), Mg(g)가 지르코니아 골재의 입계에 축적되어 입계를 넓힘으로써 추가적인 조직열화가 발생하였다.
5. 몰드파우더로부터 환원된 성분은 골재의 탈안정화 현상에 거의 영향을 미치지 않았다.

REFERENCES

1. J.K.Brimacombe and I.V.Samarasekera, "The Challenge of Thin Slab Casting," *Iron & Steelmaker*, **21**(11), 29-39(1994).
2. 向井 楠宏, 岩崎 浩, 江口 忠孝, 飯塚 祥治 and J.M.Toguri, "浸漬ノズルのスラグ-メタル界面における局部溶損の機構と防止策," *耐火物*, **42**(12), 710-719(1990).
3. Y.Nakamura, T.Ando, K.Kurata and M.Ikeda, "Effect of Chemical Composition of Mold Powder on the Erosion of Submerged Nozzles for Continuous Casting of Steel," *Trans. ISIJ*, **26**, 1052-1057(1986).
4. A.F.Dick, X.Yu, R.J.Pomfret and K.S.Coley, "Attack of Submerged Entry Nozzles by Mould Flux and Dissolution of Refractory Oxides in the Flux," *ISIJ International*, **37**(2), 102-108(1997).
5. 沖 和男, 杉江滿壽夫, 栗原勤二, 相庭吉郎, 前田敏明, "ジルコニア質耐火物の溶鋼, 슬래그による 溶損と浸潤に関する考察(第1報)," *耐火物*, **35**(3), 123-131(1983).

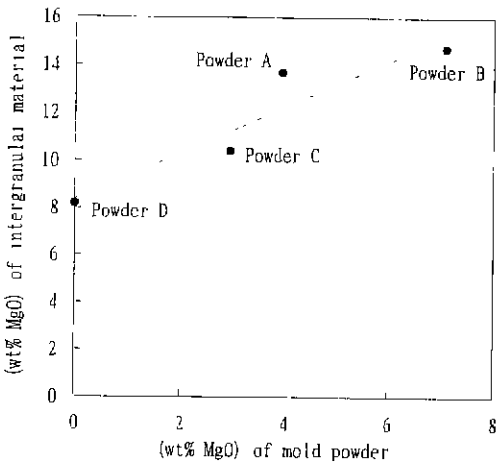


Fig. 8. Comparison between MgO content of mold powder and that of intergranular material of zirconia aggregate after use.

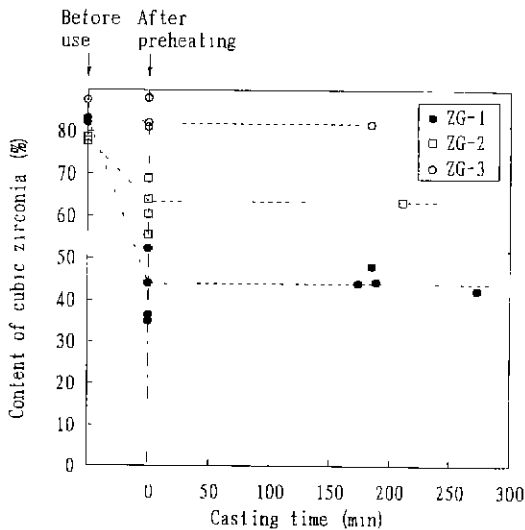


Fig. 9. Stability change of zirconia aggregate during preheating and casting.

6. 沖 和男, 杉江滿壽夫, 栗原勳二, 相庭吉郎, 前田敏明, “ジルコニア質耐火物の溶鋼, 슬라그による 溶損と浸潤に関する考察(第2報),” 耐火物, **35(9)**, 487-494(1983).
7. 沖 和男, 杉江滿壽夫, 栗原勳二, 相庭吉郎, 大屋鎮登志, “ジルコニア質耐火物の溶鋼, 슬라그による 溶損と浸潤に関する考察(第3報),” 耐火物, **36(5)**, 279-285(1984).
8. J.H.Hong, S.M.Kim and J.S.Park, “Slagline Wear of Graphite-Bonded Zirconia SENS.” *Ceram. Bull.*, **76(5)**, 75-78(1997).
9. 新谷宏隆, 長谷川 晋, “シリカによるジルコニア耐火物の脱安定化舉動,” 耐火物, **40(7)**, 428-435(1988).
10. 京田 洋, 南波安利, 塚本 昇, “カ-ボン含有鑄造用耐火物の損傷機構,” 耐火物, **36(4)**, 218-219(1984).
11. 京田 洋, 南波安利, 金丸公三, 倉科幸信, “安定化ジルコニアの轉移に及ぼす添加物の影響 (第1報),” 耐火物, **31**, 281-285(1979).
12. 市川健治, 野村 修, 柳川浩洋, 藤原秀明, “低溶損性パウダ-の開発,” 品川技報, **36**, 109-118(1993).
13. 市川健治, 塚本 昇, 飯田榮司, 中村 眞, “浸漬ノズルパウダ-ラインの損傷とパウダ-組成の影響,” 耐火物, **41(11)**, 644(1989).