



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0141122
(43) 공개일자 2016년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22D 11/108 (2006.01) B22D 11/07 (2006.01)
C21C 7/076 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22D 11/108 (2013.01)
B22D 11/07 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0074858
(22) 출원일자 2015년05월28일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
(72) 발명자
조중욱
경상북도 포항시 남구 청암로 77 철강대학원동,
포항공과대학교
박정혁
경상북도 포항시 남구 대송로83번길 24 (장흥동)
(74) 대리인
특허법인이름리온, 특허법인이름

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 몰드 플럭스 및 이를 이용한 연속 주조방법

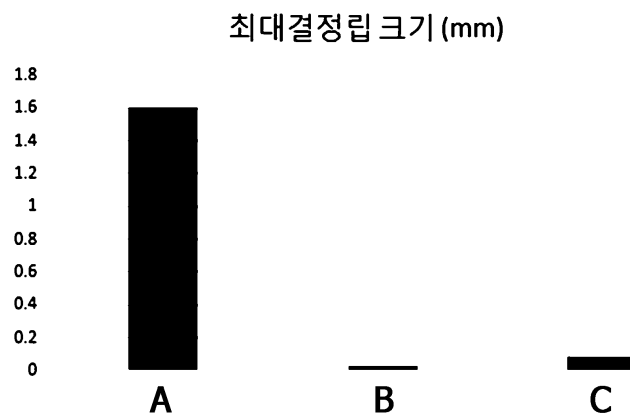
(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 몰드 플럭스는, 철강의 연속 주조 공정에 사용되는 몰드 플럭스에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Al, Ti, Mn 등 합금원소를 다량 함유하는 고강도 고합금강의 연속주조 시 적용하는 $3CaO-2SiO_2 - CaF_2$ 성분계를 기본으로 하는 몰드 플럭스에 관한 것이다.

본 발명에 의한 몰드 플럭스는 Cuspidine($3CaO-2SiO_2 - CaF_2$) 및 CaO와 $B_2 O_3$ 간 화합물형태의 결정상을 갖도록 하여 개개의 결정립이 슬래그 필름의 두께와 비교하여 작고 균일하게 형성되도록 함으로써, 주조 조업 중 주형 벽면에 고상 필름이 고착되는 sticking 현상을 방지하고 원활한 윤회능을 보장하여 주편 표면의 크랙 등 결함발생 및 이로 인한 breakout 등의 사고 발생을 근원적으로 차단하는 몰드 플럭스 조성 및 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

대표도 - 도5

	A	B	C
최대결정립 크기 (mm)	1.6	0.03	0.08



(52) CPC특허분류
C21C 7/076 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

연속 구조에 사용되는 몰드 플럭스에 있어서,

상기 몰드 플럭스는 제1차 결정상이 Cuspidine($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$)으로 형성되는 몰드 플럭스.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1차 결정상은 산화칼슘(CaO) 및 삼산화이붕소(B_2O_3)를 포함하는 몰드 플럭스.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 몰드 플럭스는 이산화규소(SiO_2)가 5% 이상 15% 이하의 함량으로 첨가되는 몰드 플럭스.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 몰드 플럭스는 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비율이 2 내지 5인 몰드 플럭스.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 몰드 플럭스는 상기 삼산화이붕소(B_2O_3)를 10% 이상 30% 이하의 함량으로 유지하는 몰드 플럭스.

청구항 6

제1차 결정상이 Cuspidine($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$)으로 형성되는 몰드 플럭스를 주형 내에 투입하는 단계; 및

상기 몰드 플럭스를 응고하는 단계;를 포함하는 몰드 플럭스를 이용한 연속 구조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제1차 결정상은 산화칼슘(CaO) 및 삼산화이붕소(B_2O_3)를 포함하는 몰드 플럭스를 이용한 연속 구조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 몰드 플럭스는 이산화규소(SiO_2)가 5% 이상 15% 이하의 함량으로 첨가되는 몰드 플럭스를 이용한 연속 구조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 몰드 플럭스는 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 비율이 2 내지 5인 몰드 플럭스를 이용한 연속 구조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 몰드 플럭스는 상기 삼산화이붕소(B_2O_3)를 10% 이상 30% 이하의 함량으로 유지하는 몰드 플럭스를 이용

한 연속 주조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 몰드 플럭스 및 이를 이용한 연속 주조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 철강의 연속 주조 공정에 사용되는 몰드 플럭스 및 이를 이용한 연속 주조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 철강의 연속 주조 공정은 1960년대 이후 전 세계적으로 널리 보급된 기술로 이전의 행하여지던 잉곳 캐스팅 공정에 비하여 생산성 향상, 수율 향상 등 많은 장점이 있어 널리 사용되는 공정이다. 연속 주조 공정에서 주편의 품질과 생산성은 주형 내 응고의 제어에 의해 정해진다.

[0003] 일종의 버퍼 역할을 하는 턴디쉬(tundish)로부터 침적형 노즐을 통하여 용강이 주형 내로 유입되면 용강과 주형이 맞닿는 부위인 메니스커스(meniscus)에서부터 응고가 시작된다.

[0004] 이때, 응고로 인하여 형성되는 응고셀이 직접 주형과 접촉하게 되면 응고셀과 주형간의 마찰로 인해 응고셀이 파열될 수 있기 때문에 주형 벽면과 응고셀 사이에 윤활제 역할을 하는 몰드 플럭스를 투입한다.

[0005] 연속 주조 공정 시 탕면에 도포하는 몰드 플럭스는 탕면 용강의 현열로 용해된 후 메니스커스 부위에서 주형 벽면으로 유입되면서 슬래그 필름으로 존재하는데, 주형 벽면에 가까운 쪽에는 고상 필름이 존재하고 응고셀에 가까운 쪽에는 액상 필름이 존재한다. 이와 같은 몰드 플럭스는 용강에서 주형 벽면으로 열전달의 속도를 제어하며, 윤활능을 가진다.

[0006] 액상 필름 및 고상 필름을 통한 열전달은 각각 전도(conduction) 및 복사(radiation)의 두 가지 경로로 이루어지며, 슬래그 필름과 관련된 열저항은 계면 열저항을 포함하여 총 5가지가 존재한다.

[0007] 주형 내 초기 응고단계, 즉 메니스커스 부근에서의 응고 단계에서 전열량이 일정 이상으로 커지게 되면 표면 부위에 크랙성 결함이 발생하여 최종 제품의 품질을 저하시키고, 심하게는 주조 도중 내부의 미용용 용강이 크랙(crack)으로 통해 빠져나와 폭발하는 브레이크 아웃(break out)이 발생할 수 있다.

[0008] 또한, 몰드 플럭스의 슬래그 필름이 응고되는 과정에서 몰드 플럭스의 결정 입자가 지나치게 크게 성장하여 고상 필름의 두께와 유사한 크기를 갖게 되거나 1차 결정상 주변에 2차 결정상이 생성되어 1차 결정상과 2차 결정상이 망상 구조(network structure)를 형성하게 되는 경우에는 고상 필름이 주조 방향으로 흘러 내려가지 않고 주형 벽면에 고착(sticking)될 수 있다. 이에 따라, 슬래그 필름의 전체적인 유효 점도가 증가되며, 국부적인 전열의 불균일도도 증가하기 때문에 주편 표면에 크랙 발생이 심해지고 나아가 브레이크 아웃이 발생해 연속 주조 공정의 품질 및 생산성을 저하하는 문제가 있다.

[0009] 종래의 몰드 플럭스는 CaO-SiO₂-CaF₂ 를 기본성분계로 하고, 여기에 Na₂O, Al₂O₃, Li₂O, B₂O₃ 등을 적절히 첨가하여 결정화 온도, 액상 점도 등의 물성을 조정하였으며, 주로 Cuspidine(3CaO-2SiO₂-CaF₂)를 주된 결정상으로 형성시켰다.

[0010] 한편, 최근 들어 보다 높은 강도를 갖는 고강도강에 대한 수요가 커지면서 강 중에 Al, Mn, Ti 등 합금성분을 다량 함유하는 고합금강 제조 필요성이 높아지게 되었다. 고합금강 주조 시 기존 몰드 플럭스의 주요 성분인 SiO₂ 와 Al 등의 합금성분이 반응하여 몰드 플럭스의 화학조성이 변화하며, 이로 인하여 몰드 플럭스의 제반 물성이 심각하게 변화하게 되어 결국 주조성을 해치고 주편 품질을 열화시키는 문제점이 발생한다. 이에 따라, SiO₂ 를 함유하지 않는 새로운 성분계의 몰드 플럭스, 즉 CaO-Al₂O₃-CaF₂ 성분계의 몰드 플럭스를 개발하여 고합금강 주조 시 적용하려는 시도가 빈번하게 행하여지고 있다. 하지만, 기존의 CaO-SiO₂-CaF₂ 성분계와는 달리 CaO-Al₂O₃-CaF₂ 성분계에서는 결정상의 형상 제어가 어렵기 때문에 몰드 플럭스의 기본 기능인 윤활능을 저하시키는 경우가 많다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-0749027호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 몰드 플럭스 및 이를 이용한 연속 주조방법은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 다음과 같은 해결과제를 목적으로 한다.
- [0013] 합금 성분과의 반응을 억제할 수 있어 몰드 플럭스의 화학 성분의 안정성이 향상되며, 슬래그 필름에 존재하는 결정상의 크기를 안정적으로 제어함으로써, 윤택능이 향상될 수 있는 몰드 플럭스 및 이를 이용한 연속 주조방법을 제공함에 있다.
- [0014] 본 발명의 해결과제는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 해결과제들은 아래의 기재로부터 당해 기술분야에 있어서의 통상의 지식을 가진 자가 명확하게 이해할 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 몰드 플럭스는, 연속 주조에 사용되는 몰드 플럭스에 있어서, 상기 몰드 플럭스는 제1차 결정상이 Cuspidine($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2$)으로 형성된다.
- [0016] 상기 제1차 결정상은 산화칼슘(CaO) 및 삼산화이붕소(B_2O_3)를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 몰드 플럭스는 이산화규소(SiO_2)가 5% 이상 15% 이하의 함량으로 첨가될 수 있다.
- [0018] 상기 몰드 플럭스는 $CaO-Al_2O_3$ 의 비율이 2 내지 5일 수 있다.
- [0019] 상기 몰드 플럭스는 상기 삼산화이붕소(B_2O_3)를 10% 이상 30% 이하의 함량으로 유지할 수 있다.
- [0020] 제1차 결정상이 Cuspidine($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2$)으로 형성되는 몰드 플럭스를 주형 내에 투입하는 단계; 및 상기 몰드 플럭스를 응고하는 단계;를 포함한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 몰드 플럭스 및 이를 이용한 주조방법은 고상 필름 내부의 결정상 분포를 이상적인 형태로 유지하여 고착현상을 방지함으로써, 주형 내 전열량을 효과적으로 낮출수 있고, 연속 주조 주형 내에서 응고셀과 주형 사이의 윤택능을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0022] 나아가, 주편 표면이 미려하고 크랙과 같은 결함이 없어 우수한 품질의 주편을 제작할 수 있는 효과가 있다.
- [0023] 본 발명의 효과는 이상에서 언급된 것들에 한정되지 않으며, 언급되지 아니한 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당해 기술분야에 있어서의 통상의 지식을 가진 자가 명확하게 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 연속 주조 공정에서 주형 내에서 발생하는 야금학적 현상을 개략적으로 도시한 개략도이고,
 도 2는 도 1의 연속 주조 공정에서 주형 내에 열 전달을 개략적으로 도시한 도면이고,
 도 3은 종래의 몰드 플럭스의 결정상의 구조를 도시한 도면이고,
 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 몰드 플럭스의 결정상의 구조를 도시한 도면이고,
 도 5는 도 4의 몰드 플럭스와 종래의 몰드 플럭스의 결정립 크기를 비교한 도면이고,
 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 몰드 플럭스를 이용한 연속 주조방법을 순차적으로 도시한 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하되, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 유사한 구성 요소는 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 또한, 본 발명

을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명의 사상을 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐 첨부된 도면에 의해 본 발명의 사상이 제한되는 것으로 해석되어서는 아니 됨을 유의해야 한다.

[0027] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 몰드 플럭스의 결정상의 구조를 도시한 도면이고, 도 5는 도 4의 몰드 플럭스와 종래의 몰드 플럭스의 결정립 크기를 비교한 도면이다.

[0028] 몰드 플럭스는 제1차 결정상(C1)이 Cuspidine($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2$)으로 형성되고, 1차 결정상(C1)은 산화칼슘(CaO) 및 삼산화이붕소(B_2O_3)를 포함한다. Cuspidine은 칼슘, 플루오르, 수산기를 포함하는 소로규산염 광물이다. 고상 필름 내에 형성되는 결정상은 잔류하는 고상의 유리질(glass)(G) 내에서 일종의 현탁 물질(suspended)로 존재하게 된다. 이러한 현탁 물질의 크기, 형상 및 부피 분율에 따라 고상 필름의 유효 점도(effective viscosity)가 정해지는데, 도 3에 도시된 바와 같이, 고상 필름은 특정한 결정상이 조대하게 성장하게 되면 유효 점도가 급격하게 증가하게 되어 유회능이 저하될 수 있고, 주형 벽면에 고착(sticking)될 수 있으며, 주형 진동에 의하여 고상 필름이 찢어져서 국부적으로 유회 부족 및 진열 과대를 유발할 수 있다. 이에 따라, 주편에는 다양한 형태의 크랙 결함이 발생하고, 크랙 사이로 내부의 미응고 용강이 분출되어 폭발하는 브레이크 아웃이 발생할 수 있다. 따라서, 결정상의 핵생성을 제어하는 것이 바람직하다.

[0029] 본 실시예에서는, 시차주사열분석기(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 이용하여 종래의 몰드 플럭스(A)와 본 발명의 일 실시예에 따른 몰드 플럭스(B, C)에 대하여 결정상의 생성 및 성장 거동의 과정을 평가한다.

[0030] 표 1을 참조하면, 각각의 몰드 플럭스를 섭씨 1350도에서 완전히 용융시킨 후 분당 10도의 냉각속도로 섭씨 600도까지 냉각한다. 상변화가 관찰된 온도를 확인한 후, 별도의 고온 용해로에서 동일한 몰드 플럭스는 시료들을 해당 냉각속도로 냉각시키다가 상변화가 확인된 온도보다 수십도 낮은 온도에서 용해로 밖으로 꺼내어 급냉시킨 후 시료를 X선 회절기 및 주사전자현미경을 이용하여 분석한다.

표 1

Oxide Sample	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	F	B ₂ O ₃	Li ₂ O	1차 결정상(C1)	2차 결정상(C2)
A	44.6	3.2	17.9	21.9	7.8	4.5	CaF ₂	CaO·2Al ₂ O ₃
B	44.2	10.5	10.5	10.4	18.7	5.7	Cuspidine	9CaO·3B ₂ O ₃ ·CaF ₂
C	50.5	14.1	5.7	11.0	12.8	5.8	Cuspidine	CaO·B ₂ O ₃

[0033] 이와 같이, 종래의 몰드 플럭스(A)는 최초로 생성된 1차 결정상(C1)은 모두 CaF₂ 이고, 2차 결정상(C2)은 CaO·2Al₂O₃ 이다. 종래의 몰드 플럭스(A)는 CaO-Al₂O₃-CaF₂ 가 주요 성분계이므로, 1차 결정상(C1)으로 CaF₂ 가 형성되면 남아있는 잔류 성분에서 CaO와 Al₂O₃ 간의 화합물이 형성되어 빠른 속도로 증대되는 것을 방지할 수 없다. 이에 따라, 도 3에 도시된 바와 같이 2차 결정상(C2)이 조대하게 형성되는 것을 알 수 있으며, 결론적으로 주조 공정 시 유회능이 악화되고 주편의 결함이 발생할 수 있다.

[0034] 본 실시예에서, 몰드 플럭스는 이산화규소(SiO₂)가 5% 이상 15% 이하의 함량으로 첨가된다. 예를 들어, 이산화규소를 최대 15%까지 첨가하면, 15% 이하의 이산화규소는 화학적 활성의 지표인 활동도가 낮아서 합금강의 Al 등과 같은 합금성분에 의한 환원속도가 낮아질 수 있다.

[0035] 본 실시예에서, 몰드 플럭스는 CaO-Al₂O₃의 비율이 2 내지 5이다. CaO-Al₂O₃의 비율이 낮고 Al₂O₃의 함량이 높아지면 CaO와 Al₂O₃ 간의 화합물 형성을 방지할 수 없게 되어 조대한 결정립이 형성된다. 반면 CaO-Al₂O₃의 비율이 높고 Al₂O₃의 함량이 낮아지면 몰드 플럭스의 용점이 과도하게 증가되어 액상 슬래그 필름을 형성하기 어렵다. 따라서, CaO-Al₂O₃ 간의 화합물 결정상의 형성을 방지하는 동시에 액상 슬래그를 용이하게 형성하기 위하여 CaO-Al₂O₃의 비율을 조절한다.

[0036] 본 실시예에서, 몰드 플럭스는 B₂O₃를 10% 이상 30% 이하의 함량으로 유지한다. 제1차 결정상(C1)을 Cuspidine로 유지해도 CaO-Al₂O₃-CaF₂를 주성분으로 하는 몰드 플럭스는 SiO₂의 함량이 적기 때문에 제2차

결정상(2)의 Cuspidine의 분율에는 한계가 존재한다. 따라서, 몰드 플럭스에 B_2O_3 를 첨가할 수 있으며, B_2O_3 첨가시 2차 결정상(C2)으로 $CaO \cdot B_2O_3$ 와 $9CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot CaF_2$ 의 결정상이 형성될 수 있다. 이와 같은 결정상은 미세하여 윤활능을 저하시키지 않으며 윤활능을 저하시키는 $CaO-Al_2O_3$ 간의 화합물 결정상의 형성을 방지한다.

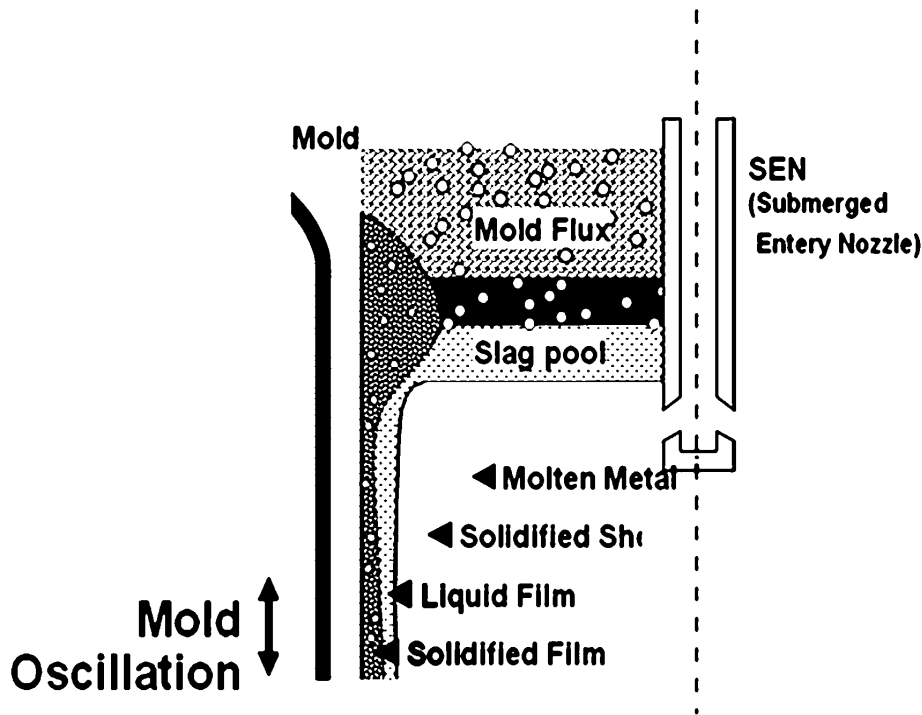
- [0038] 한편, 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 몰드 플럭스를 이용한 연속 주조방법을 순차적으로 도시한 순서도이다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 몰드 플럭스를 이용한 연속 주조방법은 몰드 플럭스를 주형 내에 투입하는 단계(S100)와 몰드 플럭스를 응고하는 단계(S200)를 포함한다.
- [0040] 몰드 플럭스를 주형 내에 투입하는 단계(S100)는 제1차 결정상(C1)이 Cuspidine($3CaO-2SiO_2-CaF_2$)으로 형성되고, 산화칼슘(CaO) 및 삼산화이붕소(B_2O_3)를 포함하는 몰드 플럭스를 외부로부터 공급받아 주형 외부에서 용해한 후 주형 내에 투입한다.
- [0041] 몰드 플럭스를 응고하는 단계(S200)는 몰드 플럭스의 열저항을 증가시키고 전열량을 감소시키며 몰드 플럭스를 응고한다.
- [0042] 본 실시예에서, 몰드 플럭스는 이산화규소(SiO_2)가 5% 이상 15% 이하의 함량으로 첨가되고, $CaO-Al_2O_3$ 의 비율이 2 내지 5이며, B_2O_3 를 10% 이상 30% 이하의 함량으로 유지한다.
- [0043] 구체적으로, 이산화규소를 최대 15%까지 첨가하면, 15% 이하의 이산화규소는 화학적 활성의 지표인 활동도가 낮아서 합금강의 Al 등과 같은 합금성분에 의한 환원속도가 낮아질 수 있고, $CaO-Al_2O_3$ 간의 화합물 결정상의 형성을 방지하는 동시에 액상 슬래그를 용이하게 형성하기 위하여 $CaO-Al_2O_3$ 의 비율을 조절하며, 이와 같은 결정상은 미세하여 윤활능을 저하시키지 않으며 윤활능을 저하시키는 $CaO-Al_2O_3$ 간의 화합물 결정상의 형성을 방지한다.
- [0045] 본 명세서에서 설명되는 실시예와 첨부된 도면은 본 발명에 포함되는 기술적 사상의 일부를 예시적으로 설명하는 것에 불과하다. 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이므로, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것이 아님은 자명하다. 본 발명의 명세서 및 도면에 포함된 기술적 사상의 범위 내에서 당해 기술분야에 있어서의 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 유추할 수 있는 변형예와 구체적인 실시예는 모두 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

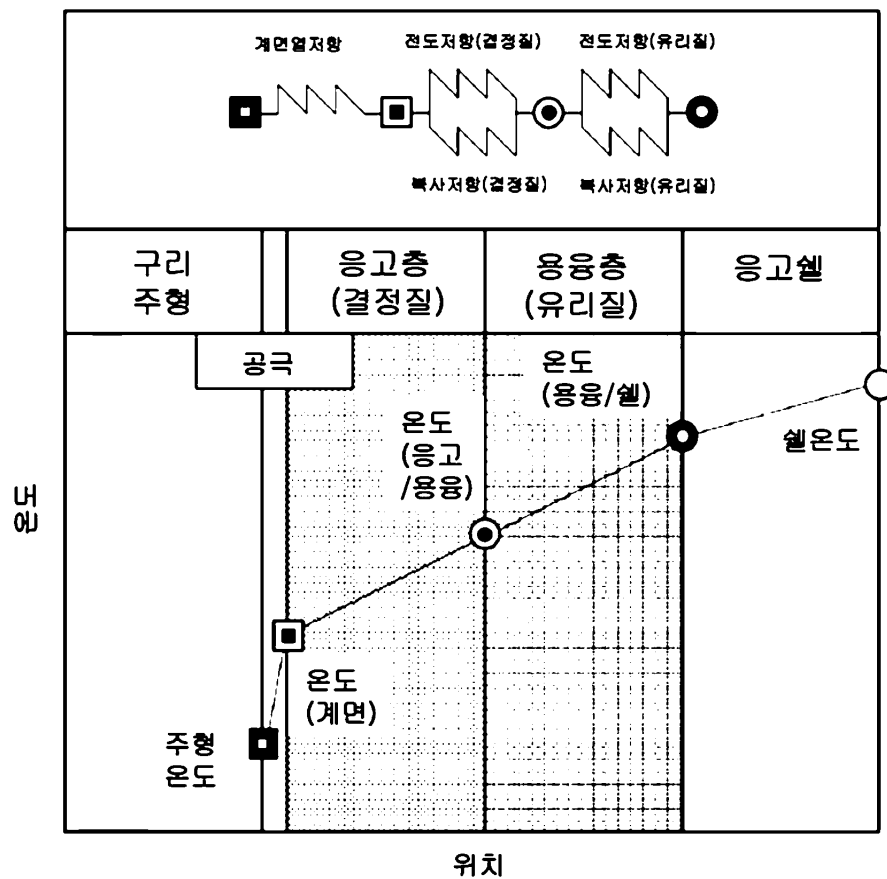
- [0046] C1 : 1차 결정상
- C2 : 2차 결정상
- G : 유리질
- A : 종래의 몰드 플럭스
- B, C : 본 발명의 일 실시예에 따른 몰드 플럭스

도면

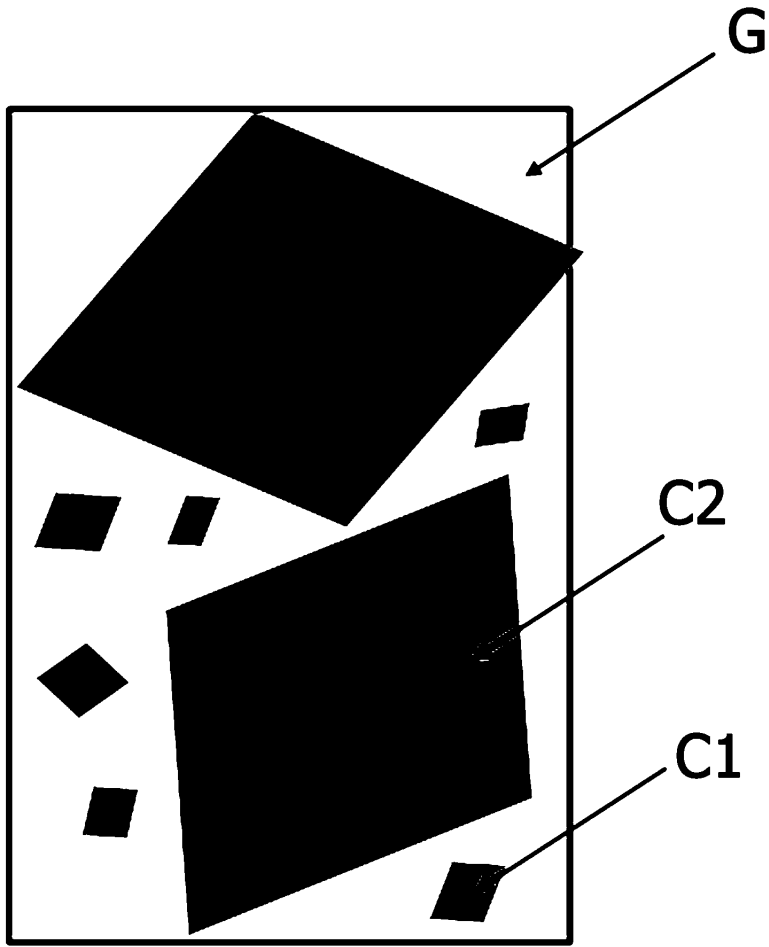
도면1



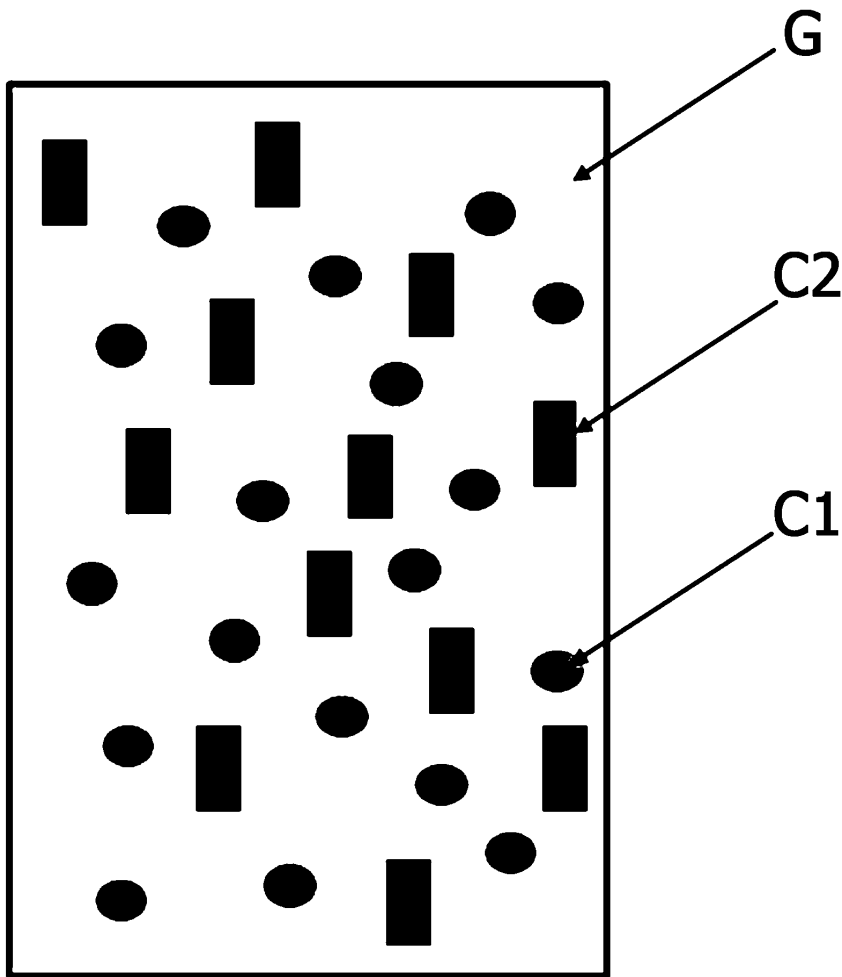
도면2



도면3



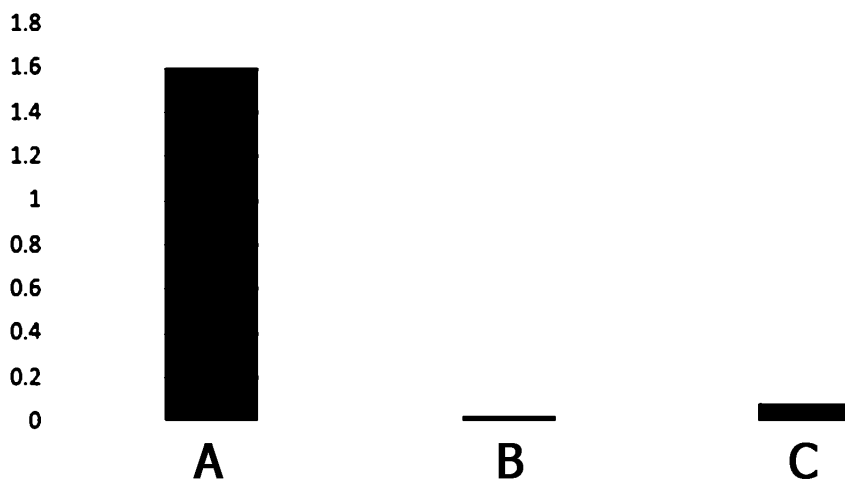
도면4



도면5

	A	B	C
최대결정립 크기 (mm)	1.6	0.03	0.08

최대결정립 크기 (mm)



도면6

