(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B22D 11/10

(45) 공고일자 2002년11월13일
(11) 등록번호 10-0349589
(24) 등록일자 2002년08월08일

(21) 출원번호	10-1996-0705155	(65) 공개번호	특1997-0701603
(22) 출원일자	1996년09월17일	(43) 공개일자	1997년04월12일
번역문제출일자	1996년09월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/FR1996/00134	(87) 국제공개번호	WO 1996/22850
(86) 국제출원일자	1996년01월26일	(87) 국제공개일자	1996년08월01일
(81) 지정국	국내특허 : 캐나다 일본 대한민국 미국		
(30) 우선권주장	95 00 915 1995년01월27일 프랑스(FR)		

(73) 특허권자 솔락
프랑스, 퓌또 92800, 라데팡스 7, 꾸르 발미 11/13드넹 앙젱 메딸뤼르쥐
프랑스 아베빌 세데스 80102 235 베뻬 뤼 드 망쉬꾸르 비 218
(72) 발명자 데비에스므 배흐나흐
프랑스, 쮜벨드, 프-59254, 휘 뒤 락크 119
라도 장-뽈
프랑스, 멍께흐끄, 프-59240, 휘 드 장블로 6
꾸롱베 드니
프랑스, 그항드 쒼떼, 프-59760, 휘 외젠 뽀띠에 5
레뺍브흐 끌로드
프랑스, 덩게흐끄, 프-59240, 휘 윙스똥 쮜흐췰르 478
뽕뜨와흐 장-노엘
프랑스, 귀에남쥬, 프-57310, 휘 미쉘 삐휘 8
호 위베
프랑스, 압베빌르, 프-80100, 쁠라스 뒤 삘로휘 15
당메흐발 꼬히엔느
프랑스, 압베빌르, 프-80100, 휘 뒤 프하이엘 12
(74) 대리인 특허법인 신성

심사관 : 김병남

(54) 강철,특히초저탄소강의연속주조를위한몰드커버파우더

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 강철의 연속 주조에 관한 것이다. 보다 정확하게, 연속 주조시 금속이 주변 공기에 의하여 재산화(reoxidized) 되거나 방열에 의하여 냉각되는 것을 방지하고, 또한 침전된 비금속 함유물을 트랩 시키고, 주조품을 뽑아 낼 때 몰드의 벽면을 윤활하게 하기 위한 목적으로 강철의 표면에 용착(deposition) 되는 슬래그(slag) 또는 커버 파우더(cover powder) 분야에 관한 것이다.

배경기술

<2> 상기 커버 파우더는 특히 실리카(silica), 석회, 알루미나 및 마그네시아와 같은 산화물로 이루어진 기본 파우더와 다양한 첨가제 등으로 구성된다. 이중에서 산화나트륨, 형석, 탄산염 등에 대해 언급되게 된다. 상기의 파우더는 수 센티미터 깊이의 층을 형성하도록 몰드 내 용융 강철의 표면에 용착된다. 파우더와 금속의 경계면 근처에서 파우더는 액체로 되어, 몰드의 벽면과 주물의 응고되는 표면 사이로 스며들어 표면을 윤활하게 하는 역할을 수행하게 된다. 파우더가 소모됨에 따라, 프랑스 특허 제 2,635,029호에서 기술된 바와 같이, 자동 장치를 사용하거나 또는 수동으로 보충해 줄 수 있다. 자동 장치를 이용하는 경우에 몰드 내로 파우더를 운반하는 파이프가 막히는 위험을 줄이기 위해, 파우더가 너무 미세한 입자 크기를 갖지 않는 것이 바람직하다. 따라서 파우더는 미립화(atomization)에 의하여 제조되는, 비교적 굵은 평균 입자 크기(100㎛ 이상)를 갖는 중공 구형(hollow spheres)으로 구성된 것이 자주 사용된다. 엄격히 말해, 상기 물질들은 실제로 더 이상 분말 물질(pulverulent materials)이라고 말할 수 없지만, 종래 기술에서 습관적으로 사용된 것 같이 본원의 나머지 본문에서도 역시 "파우더"라고 지칭하도록 한다.

<3> 파우더의 용융 속도 및 그에 따른 파우더의 소비 속도를 줄이기 위하여, 유리 탄소(free carbon)를 파우더의 구성물에 혼합하여, 예를 들어 흑연이나 채널 블랙 형태가 되게 한다. 유리 탄소량(탄산염

과 같이 파우더의 다른 구성물에 포함되는 화합 탄소물에 반대되는 의미)은 일반적으로 대개 수 중량%(이하, wt%라 함)를 갖는다. 이들 탄소의 일부분이 파우더에서 용융금속(liquid metal) 내로 들어가 탄소 함유량을 증가시키는 것으로 관찰되었다. 대부분의 경우에, 이와 같은 증가는 주조품의 품질을 손상시키지는 않는다. 그러나 최근에는 탄소량이 50ppm 미만이나 훨씬 이하의 초저탄소강(ultra-low-carbon steels)에 대한 요구가 급속히 증가되고 있다. 이러한 요구 수준에서, 단지 1wt% 내지 2wt%의 유리 탄소를 함유하는 파우더를 사용할 때에도 일반적으로 볼 수 있는, 약 4ppm 내지 10ppm정도의 용융금속의 재탄화(recarburization) 현상은 더 이상 간과할 수 없다. 그러므로 충분히 느린 용융 속도를 유지하고 합리적인 비용 수준을 유지하면서, 더 이상 금속의 재탄화를 유발하지 않거나 또는 일반적인 파우더에 비해 재탄화를 훨씬 적게 유발하는 파우더를 이용한다면 강철 제조업자에게 매우 유용할 것이다.

<4> 프랑스 특허 제 2,314,000호에는 유리 탄소를 갖지 않고, 보론(boron), 실리콘, 망간, 크롬, 철, 알루미늄, 티타늄 및 지르코늄 나이트라이드들 같은 금속 나이트라이드(metal nitrides) 입자들로 대치된 파우더가 제안되었다. 상기 나이트라이드량은 파우더에 대해 2wt% 내지 10wt%가 바람직하다. 이들 함유량은 탄소가 없는 파우더가 일반적인 탄소 함유 파우더와 동등한 성질을 갖도록 상대적으로 높아야만 한다. 그러나 다량의 나이트라이드는 주강(cast steel)에 의하여 상당히 흡수(uptake)될 위험이 있다. 초저탄소강에 대해 적용할 경우, 나이트라이드의 양은 매우 낮은 수준(예를 들면 30ppm 미만)으로 유지하도록 종종 요구되고 있고, 이와 같은 나이트라이드의 흡수는 탄소 흡수와 같이 원치 않는 문제가 될 수도 있다. 더욱이 이들 파우더의 평균 입자 크기는 비교적 미세하며, 그러므로 이것을 자동적으로 투여하는 것은 매우 부적합하다. 결국 나이트라이드는 값비싼 혼합물이고, 많은 양을 첨가한다는 것은 파우더의 비용을 상당히 상승시키게 된다. 이런 이유로 인해 파우더는 대규모로 산업 개발에 당면 과제가 아닌 것처럼 여겨져 왔다.

발명의 상세한 설명

<5> 본 발명의 목적은 강철 제조업자 특히 초저탄소량이나 가능한한 초저질화물량을 갖는 주강을 제조하는 업자에게, 금속의 바람직하지 못한 재탄화(recarburization)나 재질화(renitriding)를 유도하지 않으면서 동시에 만족할 만한 보존 특성과 타당한 비용을 유지하는 커버 파우더를 제공하는 것이다.

<6> 이러한 목적을 위하여, 본 발명은 기본 파우더와 적어도 하나의 금속 나이트라이드를 포함하는 형태로서, 강철, 특히 초저탄소강을 연속적으로 주조하기 위한 몰드 커버 파우더에 있어서, 상기 몰드 커버 파우더의 유리 탄소량($\%C_{free}$)이 0wt% 내지 1wt%이고, 상기 몰드 커버 파우더가 미립화에 의하여 제조되고, 20㎛ 내지 800㎛ 사이의 직경을 가진 미립(granules)의 형태로 되어 있는 것을 특징으로 하는 몰드 커버 파우더를 발명의 주제로 하고 있다.

<7> 본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 나이트라이드는 실리콘 나이트라이드이고 중량비($\%Si_3N_4$)는 다음과 같다.

<8> $$\%Si_3N_4 = 0.5 - 0.28 \times \%C_{free} \pm 0.10$$

<9> 상기에서 이해된 바와 같이, 본 발명은 파우더의 용융 속도를 조절하기 위한 혼합물로서, 더 이상 높은 함량의 탄소나 나이트라이드를 단독으로 이용하지 않고, 탄소와 하나 또는 그 이상의 금속 나이트라이드 특히 실리콘 나이트라이드와의 혼합물을 이용하거나, 또는 항상 상대적으로 낮은 함량의 하나 또는 그 이상의 나이트라이드를 이용하는데 있다. 이것은 파우더가 미립화 공정으로 제조된다는 사실에 의하여 가능하다.

<10> 본 발명은 다음의 설명에 의해 더 잘 이해될 수 있다.

<11> 커버 파우더가 충분하게 자기 역할을 수행할 수 있는 필수적인 요건 중에 한가지는 용융 속도를 조절하는 입자들이 그 안에 균일하게 분포해야 한다는 것이다. 본 발명자는 종래 기술에 따라, 탄소는 없고 나이트라이드을 포함하는 파우더, 즉 압축(compacting), 성형(pelletizing), 연삭(grinding) 또는 압출 가공(extrusion) 등의 일상적인 공정에 의해 제조되어, 상대적으로 미세한 입자 크기(기껏해야 300㎛, 보통 평균 45㎛)를 갖는 파우더를 이용해서는 상기의 균일성을 보장할 수 없다는 것을 발견했다. 그러므로 이론상에서 필요되는 것보다 더 많은 나이트라이드를 부가함으로써 그 부족분을 보충할 필요가 있었다. 이런 방식으로 파우더의 어느 부분에서도 충분하게 나이프라이드를 함유하여 최소한 용인할 수 있는 용융 속도를 제공한다는 것을 확신했다. 상기의 발견으로, 삽입된 나이트라이드의 양을 감소시킬 수 있고, 파우더의 균일성을 만족할 만하게 보장해 줄 수 있는 수단을 찾는 것이 필요하다. 따라서 본 발명자는 미립화에 의한 파우더 제조 공정에서 원하는 결과가 이루어진 다는 것을 알았다.

<12> 본 발명에 따른 파우더에 대해 적용되는 공정의 원리는 다음과 같다. 첫째로, 파우더의 주된 원료의 무게를 재고 건조 혼합한다. 다음으로, 슬립(slip)이라고 불리는 펄프를 형성하기 위하여, 상기 혼합물을 일정 비율의 물과 미립화 보조물(atomization assistants)과 함께 분산용 용기에 넣는다. 이 단계에서 본 발명에 따른 파우더의 혼합물에 포함된 나이트라이드 및 선택적인 유리 탄소가 미립화 보조물과 함께 첨가된다. 상기 슬립은 운반 용기(transfer vessel)에 넣어져서 고압 펌프에 의해 미립화 타워(atomizing tower)에서 미세하게 분쇄된다. 이렇게 해서 얻어진 미스트(mist)는 600℃ 열풍으로 건조되고, 분쇄된 미세분말(droplets)은 탄소와 나이트라이드 입자가 균일하게 분포된 미립(granules)이 된다.

<13> 설비의 여러가지 작동 변수(coperating parameters)는 슬립의 고유 특성과 결부하여 파우더의 입경(particle size)을 조절하는 것을 가능하게 한다. 본 발명의 경우, 가급적 미립의 평균 직경은 대략 300㎛ 내지 500㎛가 되어야 하고, 몰드에 가하고자 하는 파우더를 형성하기 위하여 직경이 20㎛ 내지 800㎛ 사이에 있는 미립만이 사용되게 된다. 상기 미립화 생산의 또 다른 잇점은 상기 미립의 크기로 인해, 미립이 자동 장치에 의해 몰드에 가해지는 것이 완벽하게 가능하다는 것이다.

<14> 나이트라이드 분포의 우수한 균일성은, 파우더가 원하는 용융 속도를 갖는 것을 보장하며, 결과적으로 같은 성능에 대해 종래 기술에서 사용하는 파우더보다 적은 양의 나이트라이드가 부가되도록

한다. 그러므로 초저탄소강 주조시 사용하고자 할 때는 전술한 바와 같이 가능한한 줄이는 것이 바람직한 유리 탄소의 부가는, 용인할 수 있는 추가 비용으로, 완전히 불필요하게 만들 수 있다. 다양한 기술과 경제적인 요구(용융금속이 재질화되는 위험과 나이트라이드 양의 증가에 따른 파우더의 비용)사이에서 가능한한 최대의 절충안을 찾기 위하여, 일반적으로 부가되는 유리 탄소를 완전히 없애지 않고, 원하는 값에서 파우더의 용융 속도를 충분히 유지할 수 있는 양의 나이트라이드를 부가함으로써 부분적으로 대용할 수 있다. 이런면에서 최대 허용 유리 탄소량은 1wt%로 고정될 수도 있다.

실시예

<15> 그 자체로 사용되거나 또는 본 발명에 따라 파우더 내에 혼합물로서 사용되는 금속 나이트라이드(metal nitrides)는 기본적으로 보론 나이트라이드(BN), 실리콘 나이트라이드(Si_3N_4), 알루미늄 나이트라이드(AlN), 티타늄 나이트라이트(TiN), 망간 나이트라이트(MnN), 지르코늄 나이트라이드(ZrN), 철 나이트라이드(Fe_4N)와 크로뮴 나이트라이드(Cr_2N)가 있다. 그러나 이들 화합물들 중에, 비용과 성능의 총체적인 면에서 가장 좋은 특성을 갖는 것은 실리콘 나이트라이드이다. 특히, 파우더가 분해되는 동안, 용융 강철로 들어가는 금속 요소는, 금속 요소가 사용되는 대부분의 경우에, 단지 미미한 야금학적 영향(metallurgical influence)만을 미치게 되는데, 보론나이트라이드에 대한 예이고 항상 있는 경우는 아니다.

<16> 실리콘 나이트라이드가 사용되는 경우에, 이 요소의 파우더에 대한 중량비("$\%Si_3N_4$")는 다음과 같은 관계에 따르며, 여기서 "$\%C_{free}$"는 지정된 유리 탄소량을 나타낸다.

<17> $\%Si_3N_4 = 0.5 - 0.28 \times \%C_{free} \pm 0.10$

<18> 예로써 다음과 같은 중량비의 혼합 조성(휘발성 물질로 구성되는 100%에 대한 잔여량)을 갖는 커버 파우더의 경우를 언급할 수 있다.

<19> SiO_2 : 33.5% ± 2.5

<20> CaO_{total} : 31.5% ± 2.5

<21> Al_2O_3 : 4.8% ± 1.5

<22> F : 7.2% ± 1.7

<23> Na_2O : 11.9% ± 2.0

<24> MgO : 1.2% ±1.0

<25> C_{free} : 0.60% (채널 블랙 형태로)

<26> Si_3N_4 : 0.35%

<27> 파우더의 다른 성분에 부가되는 실리콘 나이트라이드 입자는 5㎛ 이하의 평균 직경과, 2.5g/㎡ 내지 3.5g/㎡의 비표면적(specific surface area)을 갖는 것이 바람직하다.

<28> 탄소와 실리콘 나이트라이드의 부가로 인해 파우더의 용융 속도는 약 5mg/s(제어된 산화 분위기의 튜브 퍼니스내에서 1300℃에서 측정)가 되는데, 이것은 나이트라이드가 없고 1.8%의 유리 탄소로 구성되어, 다른 면에서 전술한 본 발명에 따른 파우더와 동일한 조성을 갖는 종래의 기준 파우더(reference powder)에 의해 나타나는 속도와 동일하다.

<29> 이들 기준 파우더에서 4ppm 내지 8ppm 정도의 용융 강철의 재탄화가 관찰된다. 전술한 본 발명에 따른 파우더에서, 관찰되는 재탄화의 최대량은 4ppm을 초과하지 않고 종종 분석 정확도 한계 이하가 된다. 더욱이 본 발명에 따른 파우더는 강철의 현저한 재질화나 실리콘의 어떤 흡수도 관찰되지 않는다.

<30> 물론 본 발명에 따른 커버 파우더의 적용은 결코 초저탄소강의 주조에 제한되지 않는다. 이들 파우더는 또한 다른 형태의 강철을 주조하는데도 사용될 수 있다. 마찬가지로 본 발명의 사상을 벗어나지 않고, 파우더의 윤활능력에 나쁜 영향을 주지 않는 한, 환원제(reducing agents)(알루미늄, 실리코칼슘등)와 같은 특별한 작용을 이루고자 하는 다른 요소를 파우더에 첨가하는 것은 가능하다.

<31> 이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예에만 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함이 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

산업상이용가능성

<32> 본 발명은 강철의 주조, 특히 초저탄소강의 연속 주조에 이용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기본 파우더와 적어도 하나의 금속 나이트라이드 입자를 포함하는 형태로서, 강철 특히 초저탄소강을 연속적으로 주조하기 위한 몰드 커버 파우더에 있어서,

상기 몰드 커버 파우더의 최대 허용 유리 탄소량은 1wt%이고, 상기 몰드 커버 파우더가 미립화(atomization)에 의해 제조되며, 20㎛ 내지 800㎛사이의 직경을 가진 미립(granules)의 형태로 되어 있

는 것을 특징으로 하는 몰드 커버 파우더.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 미립의 평균 직경이 300㎛ 내지 500㎛사이에 있는 것을 특징으로 하는 몰드 커버 파우더.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 나이트라이드는 보론, 규소, 알루미늄, 티타늄, 망간, 지르코늄, 철 및 크롬 나이트라이드들 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 몰드 커버 파우더.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 나이트라이드는 실리콘 나이트라이드이고, 중량비(%Si_3N_4)는 %Si_3N_4 = 0.5 - 0.28 x %C_{free} ±0.10

인 것을 특징으로 하는 몰드 커버 파우더.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 금속 나이트라이드 입자는 5㎛ 이하의 평균 직경과, 2.5g/㎡ 내지 3.5g/㎡의 비표면적(specific surface area)을 갖는 것을 특징으로 하는 몰드 커버 파우더.

요약

1. 청구범위에 기재된 발명 이 속한 기술분야

본 발명은 초저탄소강 주조용 몰드 커버파우더에 관한 것이다.

2. 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제

초저탄소강의 연속 주조시 사용하는 몰드 커버파우더가, 금속을 재탄화하거나 재질화하는 것을 유도하지 않고, 또한 만족할 만한 보존 특성 및 용융 속도를 갖으면서 동시에 적당한 비용을 갖는 것을 제공하고자 한다.

3. 발명의 해결 방법의 요지

본 발명은 강철, 특히 초저탄소강의 연속 주조용 몰드 커버파우더에 관한 것으로서, 상기 파우더는 기본 파우더와 적어도 하나의 금속 질화물(Nitride) 입자를 포함하며, 그 유리 탄소량 (%C_{free})이 0wt% 내지 1wt% 사이이고, 미립화하여 제조되는 것으로, 미립의 직경이 20㎛ 내지 800㎛인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 일실시예로써, 상기 나이트라이드로는 실리콘 나이트라이드를 사용하고 그 중량비(%Si_3N_4)는 아래와 같다.

%Si_3N_4 = 0.5 - 0.28 x %C_{free} ±0.10

4. 발명의 중요한 용도

초저탄소강의 주조 및 다른 형태의 강철을 주조하는 몰드 커버파우더로 사용할 수 있다.