(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B32B 15/01
B23K 20/04
C21D 9/00

(45) 공고일자 1996년05월27일
(11) 공고번호 특1996-0007003
(24) 등록일자 1996년05월27일

(21) 출원번호	특1993-0703729	(65) 공개번호	특1994-0701337
(22) 출원일자	1993년12월03일	(43) 공개일자	1994년05월28일
(86) 국제출원번호	PCT/JP 93/000495	(87) 국제공개번호	WO 93/21012
(86) 국제출원일자	1993년04월16일	(87) 국제공개일자	1993년10월28일

(30) 우선권주장 92-98461 1992년04월20일 일본(JP)

(71) 출원인 신닙폰세이테쭈 가부시키가이샤 타나카 미노루
일본국 토오쿄오토 치요다쿠 오오테마치 2쪼오메 6-3

(72) 발명자 아카마쭈 사토시
일본국 치바켄 훗쭈시 시도미 20-1 신닙폰세이테쭈 카부시키가이샤 기쥬쭈카이하쭈 혼부 나이
마쭈무라 요시카즈
일본국 치바켄 훗쭈시 시도미 20-1 신닙폰세이테쭈 카부시키가이샤 기쥬쭈카이하쭈 혼부 나이
세누마 타케히데
일본국 후쿠오카켄 키타쿠우슈우시 토바타쿠 토비하타쪼오 1-1 신닙폰세이테쭈 카부시키가이샤 야와타세이테쭈쇼 나이

(74) 대리인 하상구, 하영욱

심사관 : 이희명 (책자공보 제4482호)

(54) 박판클래드강판 및 그 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

박판클래드강판 및 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 클래드강판의 표면으로부터 판두께방향에 대한 평균탄소농도의 변화를 표시한 도면임.

제2도는 다른 실시예에서의 클래드강판의 표면으로부터 판두께방향에 대한 평균탄소농도의 변화를 표시한 도면임.

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은, 예를 들면, 자동차용 내외판, 박판건재, 용기용강재, 전자강판 등으로 사용하는 클래드강판 및 그 제조방법에 관한 것으로 더욱 상세하게는 2종류 이상의 조성이 다른 층으로 구성되는 박판클래드에 있어서 각 층이 단독으로 보유하는 특성을 손상시키지 않고 클래드 구조를 부여한 강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[배경기술]

최근에, 압연압착법, 용탕주입주조법 폭찹법 등의 각종 제조기술에 의해 층구조를 보요하는 클래드강판이 개발되고 있다. 여기에서 층구조를 구성하는 각 층의 강(鋼)은 C의 극미량인 극저탄소강으로부터 저탄소 고장력강 나아가서는 강Cr농도의 스테인레스강 및 고합금강에 이르기까지 여러 갈래로 갈려져 있다. 조성이나 재질특성이 다른 이들 각 강을 표층부나 내부층 등으로 조합함으로써 다층구조를 구성한 한 장의 판(板)으로 가공하여 각층이 본래 가지고 있는 가공성, 내식성 등의 특성을 복수구비한 고기능 강판이 만들

어지는데 이런 클래드강판이 잇달아 개발되고 있다. 그런데, 이와 같은, 클래드강판에 있어서 각 단층강판으로부터 예상되는 특성을 클래드 상태에서도 유지하기 위해서는 제조중의 각 층에 조성변동이 발생하는 것은, 당연히 바람직하지 못하다. 그러나, 판 두께가 수㎜이하가 되는 얇은 강판을 제조할 때에는 재결정 소둔으로 대표되는 열처리시에 C와 같은, 강 속에서 고속으로 확산하는 원소가 층경계를 뛰어넘고 확산하는 일이 있어서, 이것이 클래드강판 제조중에 자주 문제가 되고 있다.

예를 들면 표층에 저탄소보통강을, 그리고 내층에 가공성에 우수한 극저 탄소강을 보유하는 클래드강판에서는 소둔 중에 표층으로부터 태층측으로 C가 환산하기 때문에 내층의 재결정집합조직의 형상이 저해되어서 재결정온도의 상승이나 가공성의 열화를 초래한다. 또, 표층에 스테인레스강을 그리고 내층에 저탄소강을 보유할 경우에는 내층의 C가 표층에 확산하여서 표층 속에 함유되는 Cr과 탄화물을 형성하므로 내식성이 열화된다는 등, 이런 종류의 문제는 그 실예가 허다하게 현존하고 있다. 종래기술에서, 이와 같은 C확산에 의한 재질열화를 막는 방법으로서 특개소 53-50007호, 특개소62-13332호 공보 등의 C확산을 전제로 한 성분설계를 하는 것이나 또는 특개소54-49916호, 특개소58-113326호 공보 등의 열처리시의 조건을 규정하여 가능한한 확산을 억제하려고 하는 방법 등이 고안되고 있지만, 모두가 C확산을 근본적으로 막을 수 있는 것은 아니었다.

[해결하고자 하는 과제]

본 발명은, 2종류 이상의 조성이 다른 층으로 구성되는 박판클래드강판에 있어서, 각 층이 단독으로 가지고 있는 특성을 손상시키지 않고, 클래드구저를 부여하여 복수의 특성을 양립하여 구비할 수 있게 되도록, 각 층간에서 C의 확산을 근본적으로 막아내는 성분설계 및 그 제조방법을 제공하려는 것이다.

[발명의 개시]

상기한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 이하의 (1) 내지 (6)항 기재의 강판 및 수단을 채용한다.

(1) 조성이 다른 2종류 이상의 층으로 구성되는 박판클래드강판에 있어서 각 층 내의 판두께 방향의 평균탄소농도구배가 극히 작은 것을 특징으로 하는 박판클래드강판.

(2) 조성이 다른 2종류 이상의 층으로 구성되는 박판클래드강판에 있어서, 서로 인접하는 2개의 층 i, j중의 각 평형탄소활량 ac(i), ac(j)가 700℃로부터 900℃로 (Ⅰ)식을 만족시키는 것을 특징으로 하는 각 층내의 판두께방향의 평균탄소농도 구배가 극히 작은 클래드강판.

$$|ac(i)-ac(j)|/(ac(i)+ac(j)) < 0.02 \quad (Ⅰ)$$

(3) 상기한 각층의 판두께가 0.01 내지 1㎜인 상기한 (1) 또는 (2)항 기재의 강판.

(4) 상기한 각 층내의 판두께방향의 평균 탄소농도구배가 (Ⅱ)식을 만족시키는 것을 특징으로 하는 상기한 (1) 내지 (3)항의 어느 한 항 기재의 강판.

$$0.8 \leqq Ci/C \leqq 1.2 \quad (Ⅱ)$$

여기에서 C는 층전체의 평균탄소농도, Ci는 층계면 등의 판두께방향으로 국소적인 장소에서의 평균탄소농도.

(5) 조성이 다른 2종류 이상의 층으로 구성되는 박판클래드강판의 제조에 있어서 열연 및 냉연 후에 서로 인접하는 2개의 층 i, j중의 각 평형탄소활량 ac(i), ac(j)가 (Ⅰ)식을 만족시키는 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는, 각 층내의 판두께방향의 평균탄소농도구배가 극히 작은 박판클래드강판의 제조방법.

$$|ac(i)-ac(j)|/(ac(i)+ac(j)) < 0.02 \quad (Ⅰ)$$

(6) 열연 후 냉연 후에 박스소둔에 의한 열처리를 하는, 앞서 기재한 (5)항 기재의 박판클래드강판의 제조방법.

(작용)

이하에 본 발명을 상세하게 설명한다.

클래드강판의 제조에 있어서 조성이 다른 2종류 이상의 층을 조합함으로써 다층구조를 구성하여 1장의 판으로 하고, 그 후 열연하여서 냉연한 후, 소둔공정이나 뜨임공정에 있어서 열처리를 한다.

발명자들은 연구를 거듭한 결과, 조성이 다른 2종류의 층 사이에서 발생하는 C확산이 C의 농도차만으로 기인되는 것이 아니고, 각 층 중의 강 속에 함유되는 Si, Mn, Cr 등의 타성분의 영향이나 각 층 각자의 열처리시의 조성 상태에 따라서 여러가지로 변할 수 있는 것임을 발견하였다. 즉, 극단적인 경우에는 C의 각층 중의 평균농도에서 보면 농도가 낮은 층으로부터 높은 층으로 농도구배가 거역한 확산이 발생하는 경우도 있다는 것이 실험적으로 밝혀졌다. 그리고 C농도에 대신하는 확산조건의 지표로서 열처리 전의 각 층단독의 조성과 열처리온도에 따라 결정되는 각 층 속의 평형탄소활량이 극히 중요한 인자인 것이 밝혀졌다.

다음에 이상의 지식을 토대로 본 발명의 한정이유를 설명한다.

먼저 확산조건의 판정기준이 되는 탄소활량에 대하여 설명한다.

강소의 용질원소의 활량표기방법은, Henry기준, Raoubt기준 등, 여러가지가 있지만 본 발명에 있어서는 착안하고 있는 2개의 층이 활량표기가 동일하다면 한정시키지 않는다. 참고로 설명하자면 이하에서 표시하는 실시예에서는 C가 존재하는 상(相)이 다를 경우를 고려하여 25℃의 흑연상태를 기준으로 표기하였다. 또, 본 발명에 있어서 클래드강의 각 층의 조직이 반드시 단상조직에 한정된 것이 아니라, 예를 들면 오스테나이트 속에 Cr계 탄화물이 분산한 2상 조직일 수도 있고 페라이트 속에 시멘타이트와 미세한 Ti, Nb계 탄질화물이 흔재한 3상조직인 것도 생각할 수 있다.

그래서 본 발명에서는 이와 같이 각 층이 다상조직을 형성할 경우에는, 열처리 온도에 있어서 각 층의 성

분으로부터 결정되는 평형상태에서의 평형활량을 생각한다. 이와 같이 본 발명에서 한정한 탄소활량이라는 것은 강성분 뿐만이 아니고, 열처리온도에서의 조성상태를 고려하여 비로소 결정되는 것인데, 이와 같은 탄소활량은, 평형탄소활량이라면 일반적으로 조성과 온도에서 열역학적인 평형계산에 의해 구할 수가 있다. 이와 같은 계산은 예를 들면, "THERMO-CALC(The Thermo-Calc Databank System. Sundman, B; Jansson. B; Andersson, J-o Calphad 9, (2), 153-190 Apr-June 1985)" 와 같은, 열역학 패러미터르 데이터베이스로 보유하는 계산도구를 사용하여 가능하다.

다음에 본 발명에 있어서의 (Ⅰ)식의 활량조건의 한정 이유에 대하여 설명한다.

강 속의 탄소를 비롯하여 용질우너소의 활량은, 상기한 바와 같이 강조성만으로는 결정되지 않고, 그 강이 존재하는 온도에 따라 직접적으로 또, 조직의 변화에 따라 간접적으로 영향을 받고 있다. 즉, 역으로 말하자면, 두 강 종류의 탄소활량이 어떠한 온도에서도 동일하다고 하는 조건은, 두 가지의 강의 조성이 동일할 경우르 제외하고는 있을 수 없다. 그러나 활량이 층경계를 끼고 불연속적으로 변화하고 있을 경우에도 500℃이하라고 하는 저온영역에서는 판두께를 내분하는 각 층의 층두께의 거리를 확산할 수 있을 만한 확산성을 원소가 보유하지 않으므로 각 층의 확산에 기인한 농도변화는 미약하다.

또, 고온 상태라면 모든 층속의 원소가 무한대시간 고온으로 유지된다고 하는 극단적인 경우에 각 층의 조성이 모두 균일하게 된다는 것은 열역학이 가르치는 바이다. 본 발명이 고려의 대상으로 하는 C의 확산은 C이외의 원소는 확산하지 못하고, C만이 층경계를 뛰어넘어서 층 속에서 확산한다고 하는 온도 범위에서 발생되는 현상이어서, 판두께가 수㎜이하인 얇은 강판의 열처리에서 그 온도는 600℃에서 1000℃가 된다. 그리고 이와 같은 온도영역에서의 보정(保定)은, 클래드강판의 제조시, 냉연후의 소둔공정이나, 뜨임공정에 있어서 종종 열처리온도로서 이용된다. 특히, 박스소둔으로 대표되는 장시간의 열처리를 할 경우, 이런 현상이 나타나기 쉽다. 이것은 C확산을 위해서는 온도와 함께 그 온도에서의 확산시간이 필요하기 때문이다.

즉 이와 같은 온도에서 클래드강판이 열처리될 경우, 서로 접하는 2개의 층 속의 평행탄소활량차가 크면, C가 활량이 높은 층으로부터 낮은 층으로 확산할 가능성이 있다. 그래서 본 발명에서는, 열처리 중의 C확산에 기인한 각 층속의 C농도 변화가 나타나지 않는 조건으로서, (Ⅰ)식을 만족할 수 있는 온도를 열처리 조건으로 선정하므로써 C확산을 회피하는 제조조건을 한정하였다. 또, 역으로 상기에 표시한 온도 범위의 중간 온도인 700℃에서 900℃온도에서 (Ⅰ)식을 만족할 수 있는 층의 조합으로 구성되는 클래드강판을 본 발명강판으로 하였다.

본 발명의 박판클래드강판 및 그 제조방법에 의하면 박스소둔으로 대표되는장시간의 열처리를 하였다고 하여도, 열처리시에 각 구성층 사이에서 C확산이 기본적으로 발생하지 않으므로 각 층내에서의 판두께 방향의 평균탄소농도구배가 거의 발생되는 일은 없다.

다음에 본 발명의 클래드강판의 층구조를 구성하는 각 층의 강은, C의 극미량인 극저탄소강으로부터, 저탄소고장력강 7% 이하의 Si를 함유하는 전자강, 또, 고Cr농도의 스테인레스강 및 고합금강 등을 사용할 수 있고, 각 층의 판두께는 0.01 내지 0㎜, 바람직하게는, 0.02 내지 0.6㎜이다.

상기한 (Ⅰ)항에서 각 층내의 판두께방향의 평균탄소농도구배라는 것은, 각 층계면으로부터 확산에 의해 탄소원자가 유입, 유출한 결과 발생한 층내의 거대한 탄소농도의 구배를 가리키고, 조직이 다상조직이나, 식출물 분산조직일 경우에는, 주상(매트릭스)을 포함한 체적분률의 상가평균치의 구배를 가리키는 것이다

또, 구배가 극히 작을 때에는, 각 층내에서의 층 전체의 평균탄소농도 C에 대하여 층계면 등의 판두께방향으로 국소적인 장소에서의 평균탄소농도 Ci가 아래의 (Ⅱ)식을 만족하는 것을 말한다.

$$0.8 \leqq Ci/C \leqq 1.2 \quad (Ⅱ)$$

즉 Ci가 C에 비하여 (Ⅱ)식의 범위를 초가하고 있을 경우에는 탄소가 외부로부터 층 내로 유입하기 시작하여 판두께방향으로 평균탄소농도구배가 크게 발생되고 있는 것으로 된다.

[발명을 실시하기 위한 형태]

이하에 그 실시예를 표시한다.

[실시예 1]

표1에 표시하는 3종류의 성분인 강을 사용하여서 판두께에서 A재를 표층으로 하고, 겉과 속은 각10%, B1재를 내층으로 하여서 80%의 두께비율로 전자비임 용접한 A-B1-A재와, 역시 A재를 표층 B2재를 내층으로 한 A-B2-A재를 공히 3.0㎜까지 열연하고, 냉연에 의해 0.6㎜의 전체두께로 한 후에, 750℃로 3시간의 소둔을 하였다.

제1도에 표면으로부터 판두께 중심방향으로 120㎛까지의 판두께 방향에 대한, C평균농도(각 층내에서의 조직에 의한 국소적인 C농도 변화가 나타나지 않도록 어떤 판두께위치에서의 넓은 면의 평균농도)이 변화를 소둔전, 소둔후로 합쳐서 표시한다. C농도는, 판두께단면을 SIMS (2차 이온질량분석)으로 스패터링(spattering)하면서 분석하고, 얻어진 이온강도를 별도로 준비한 각종 C농도의 강판측정에 따라 얻어진 검량선으로부터 농도로 확산하였다.

제1도 및 제 2 도에서 A-B1-A재, A-B2-A재 공히, 소둔전은, 대부분 도면의 중앙부에 점선으로 표시한 층경계를 C농도가 분리되어 있고, C확산은 발생되고 있지 않다. 그러나, 소둔후를 보면 A-B1-A재에서는, 소둔전과 같이 C농도는 경계에서 분리되어 있고, B1층 내의 농도 변화도 거의 발생되고 있지 않는데 반하여 A-B2-A재에서는 B2층측에 분명히 A층으로부터 C가 확산했다고 생각할 수 있는 농도구배가 발생되고 있었다. 즉, A재로 구성된 층의 평균탄소농도구배는, A-B1-A재에서는, (Ⅱ)식을 만족시키는데 반하여 A-B2-A재에서는 (Ⅱ)식을 만족시키고 있지 않다. 또, 표1에는 각 A, B1, B2재 단독성분에서 계산된 750℃에 평형탄소 활량과 본 발명의 지표인 (Ⅰ)식에 따른 각 클래드재에서의 값을 표시했지만 이 표에서 A-B1-A재는 본 발명강판이라는 것을 알 수 있다. 이상의 점에서 단순히 C농도만으로는 판정할 수 없는 소둔시의 C

확산의 유무가 본 발명의 의하여 예측할 수가 있다는 것을 알 수 있다.

즉 본 발명에 의하면 어떠한 조합이 열처리중에 C농도의 변동이 없는지 식별할 수 있고, 동시에 클래드강판을 형성하는 한쪽 층의 성분을 결정할 수 있게 된다.

[표1]

	강성분(wt%)			750℃에서의 평형탄소활량 ac(25℃흑연기준)	A강과 접하는 클래드강상태에서의 (I)식의 좌변
	C	Si	Mn		
A재	0.17	0.45	1.16	0.1129	-
B1재	0.01	0.25	0.16	0.1106	0.010
B2재	0.01	0.03	0.35	0.1005	0.058

[실시예 2]

표2에 표시하는 2종 성분의 강을 판두께에서 오스테나이트계 스테인레스강인 B재를 내층으로 하고, 70%의 두께비율로 뜨임복층강판으로 주조한 후, 4.0㎜까지 열연하고, 내연에 의해 0.8㎜의 전체두께로 한 후, 670℃로 1시간 동안 소둔하였다. 이 소둔판의 판두께단면을 광학현미경에 의해 관찰한 결과 670℃소둔재에서는 표층 측의 층경계근방에 오스테나이트입계를 따라서 미세한 Cr계 탄화물이 관찰되었는데, 870℃소둔재에서는 이와 같은 석출은 볼 수 없었다. 또 이들 판에 염수분분 및 42% 염화마그네슘을 사용한 부식시험을 한 결과 870℃소둔재는 A재 단신의 스테인레스강판과 동등한 부식성을 표시한데 반하여 670℃소둔재는 절출에 기인한 Cr결핍대의 생성이 원인이라고 생각되는 현저한 내식성의 열화가 인정되었다.

또, 표2에는 각 A, B재 단독 성분에서 계산되 670℃와 870℃의 평형탄소활량과 본 발명의 지표인 (Ⅰ)식에 따른 클래드재에서의 값이 표시되어 있는데, 이 표에서 870℃의 열처리온도는, 본 발명의 (Ⅰ)식을 만족하는 조건인 것을 알 수 있다. 그런데, 670℃소둔재에서 볼 수 있었던 A층 속의 탄화물의 석출은, B층 속의 C의 확산에 의한 공급에 의하여 새로 생성된 것이 분명하며, 탄화물의 판두께방향의 존재상태로 보아 A층 속의 판두께방향의 평균탄소농도에는 큰 구배가 발생되어 있는 것으로 보인다.

이상의 결과로 본 발명의 조건에 의하여 C확산을 회피하는 열처리온도를 선정할 수 있음을 알 수 있고 원래 각층이 보유하는 특성을 손상하는 일없이 클래드강판을 제조할 수 있게 된다.

[표 2]

	강성분(wt%)					각 열처리온도에서의 평형탄소활량 ac(25℃흑연기준)		클래드강상태에서의 (I)식의 좌변	
	C	Si	Mn	Ni	Cr	670℃	870℃	670℃	870℃
A재	0.06	0.51	0.83	8.7	18.1	0.00014	0.00074	0.998	0.012
B재	0.005	0.03	0.80	<0.01	<0.01	0.15834	0.00072		

본 발명은, 각종 층의 조합에 의하여 동시에 2개 이상의 특성을 양립하여 구성할 수 있는 박판클래드강판을 효율적으로 제조하여 제공하는 것으로서, 클래드강판의 제조에 있어서 큰 문제였던 열처리중의 C의 확산을 본질적으로 회피할 수 있으므로 산업상 극히 큰 효과를 기대할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

조성이 다른 2종류 이상의 층으로 구성되는 박판클래드강판에 있어서, 각 층 내의 판두께방향의 평균탄소농도구배가 극히 작은 것을 특징으로 하는 박판클래드강판임.

청구항 2

조성이 다른 2종류 이상의 층으로 구성되는 박판클래드강판에 있어서, 서로 인접하는 2개의 층 i, j속의 각 평형탄소활량 ac(i), ac(j)가 700℃에서 900℃로 (Ⅰ)식을 만족시키는 것을 특징으로 하는 각 층내의 판두께방향의 평균탄소 농도구배가 극히 작은 박판클래드강판임.

$|ac(i)-ac(j)|/(ac(i)+ac(j)) < 0.02$ (Ⅰ)

청구항 3

제1항, 제 2 항에 있어서, 상기한 각 층의 판두께가 0.01 내지 1㎜인 것을 특징으로 하는 강판임.

청구항 4

제1항, 제 2 항, 제 3 항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기한 각 층내의 판두께방향의 평균탄소농도구배가 (Ⅱ)식을 만족시키는 것을 특징으로 하는 강판임.

$0.8 \leqq Ci/C \leqq 1.2$ (Ⅱ)

여기에서 C는 층전체의 평균탄소농도, Ci는 층계면 등의 판두께방향으로 국소적인 장소에서의 평균탄소농도임.

청구항 5

조성이 다른 2종류 이상의 층으로 구성되는 박판클래드강판의 제조에 있어서, 열연 및 냉연 후에 서로 인접하는 2개의 층 i, j중의 각 평형탄소활량 ac(i), ac(j)가 (Ⅰ)식을 만족시키는 온도로 열처리하는 것을 특징으로 하는, 각 층내의 판두께방향의 평균탄소농도구배가 극히 작은 박판클래드강판의 제조 방법임.

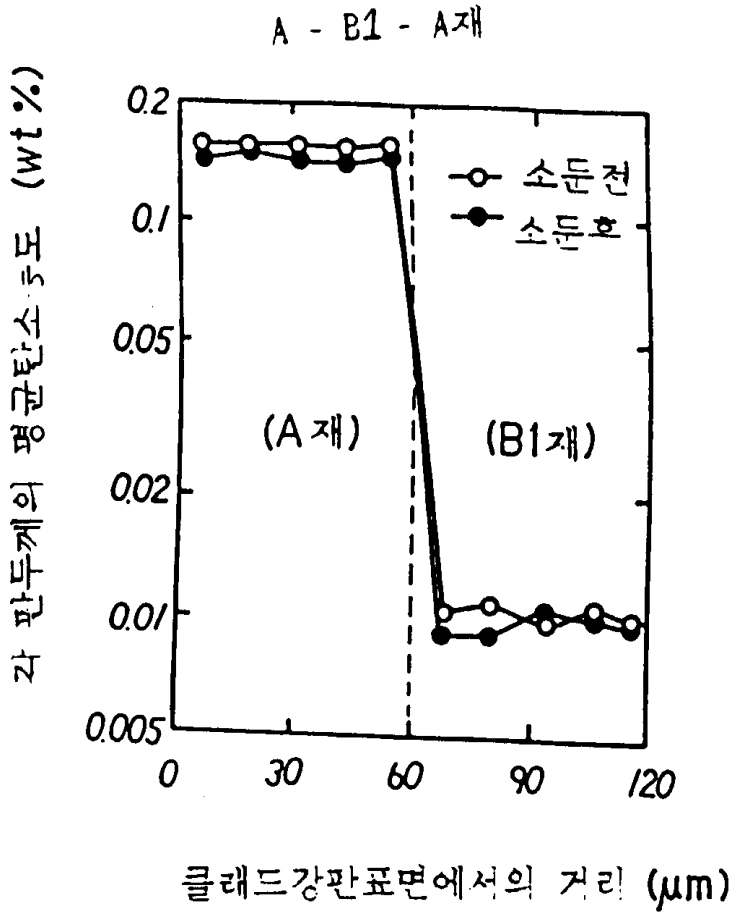
$|ac(i)-ac(j)|/(ac(i)+ac(j)) < 0.02$ (Ⅰ)

청구항 6

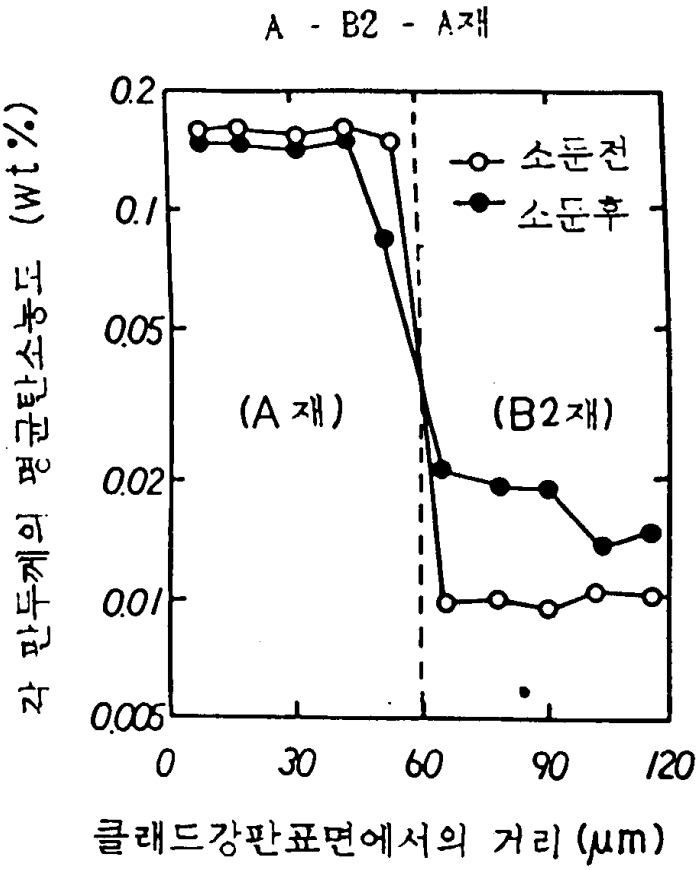
제5항에 있어서, 열연 후 및 냉연 후에 박스소둔에 의한 열처리를 특징으로 하는 박판클래드강판의 제조 방법임.

도면

도면1



도면2


A - B2 - A재
0.2
0.1
0.05
0.02
0.01
0.005
0
30
60
90
120
소둔전
소둔후
(A 재)
(B2재)
각 판두께의 평균탄소농도 (wt%)
클래드강판표면에서의 거리 (μm)