川崎製鉄技報
KAWASAKI STEEL GIHO
Vol.5 (1973) No.2

ほうろう用鋼板について
Porcelain Enamelling Steel

原田　俊一(Shunichi Harada)

要旨：
最近，ほうろう器物の生産が急速に増えてきている。そして，一回掛けほうろうが世界的に，しだいに使われる傾向がある。川崎製鉄㈱は，一回掛けほうろう用鋼鈑として，脱炭リムド鋼（KTS-M）を供給している。ほうろう用鋼板に要求される特性，およびほうろう用鋼板の現状について述べる鋼板に対するほうろうの密着機構，および鋼中，または，鋼表面にある種の元素が存在するときのほうろう特性を，いくつかの元素についてまとめた。また一回掛けほうろう用の前処理済み鋼板の二三の例を紹介した。

Synopsis：
The production of porcelain enamelled ware has been expanding rapidly in last years, and the direction enamelling process tends to be used worldwide. Kawasaki Steel Corp. is supplying decarburized steel (KTS-M) for direct-on enamelling. The properties required for porcelain enamelling steel and the present situation of the steel are described. Mechanisms of adhesion of porcelain enamel on steel are reviewed. Enamelling properties in the case of existence of some elements in steel or on the surface of steel are summarized. A few pretreated-steels for direct-on enamelling are introduced which are considered to be useful for the wider application of direct-on enamelled products.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

資　　料

UDC 669.14-415 : 666.293

ほうろう用鋼板について

Porcelain Enamelling Steel

原　田　俊　一*

Shunichi Harada

Synopsis :

The production of porcelain enamelled ware has been expanding rapidly in last years, and the direct-on enamelling process tends to be used worldwide.

Kawasaki Steel Corp. is supplying decarburized steel (**KTS-M**) for direct-on enamelling.

The properties required for porcelain enamelling steel and the present situation of the steel are described. Mechanisms of adhesion of porcelain enamel on steel are reviewed. Enamelling properties in the case of existence of some elements in steel or on the surface of steel are summarized. A few pretreated-steels for direct-on enamelling are introduced which are considered to be useful for the wider application of direct-on enamelled products.

1. まえがき

ほうろう鉄器の生産は最近とくに大きく伸びており，ほうろうの技術の進歩や，ほうろう用鋼板の品質の向上にも見るべきものがある。当社も一回掛けほうろう用鋼板として，KTS-M を供給しており，このほうろう特性の，よりいっそうの向上に努めている。現在のほうろう用鋼板がどのような情勢にあり，ほうろうの技術がどこへ向って行くのかは興味のあるところである。これらについて，最近の文献などから拾ってみた。

2. ほうろう鉄器の最近の伸び

最近，デパートで色彩ゆたかなほうろう鍋などの台所用品が人目をひいており，また，ほうろう浴槽が公団住宅などの団地アパートに広く採用されるようになり，ほうろう業界はこのところ活気づいている。わが国における最近のほうろう製品の伸びを **図 1** に示す[1]。このように，とくに昭和41年頃からの伸びは目ざましいものがある。中でもとくに著しいのは衛生器具であるが，これは主として浴槽である。この伸びは現在新設中の工場の動向から，まだ数年間は続くものと予想されている[2]。

米国においても同様のことがいわれている。PEI (Porcelain Enamel Institute) の会長である Hinchman はインタービューにおいてつぎのように述べている[3]。「米国において1963年にほうろうがけされた鋼板は面積にして1 194 000 000 ft² であったが，1969年には 1 430 000 000 ft² を示し

* 技術研究所表面処理研究室主任研究員

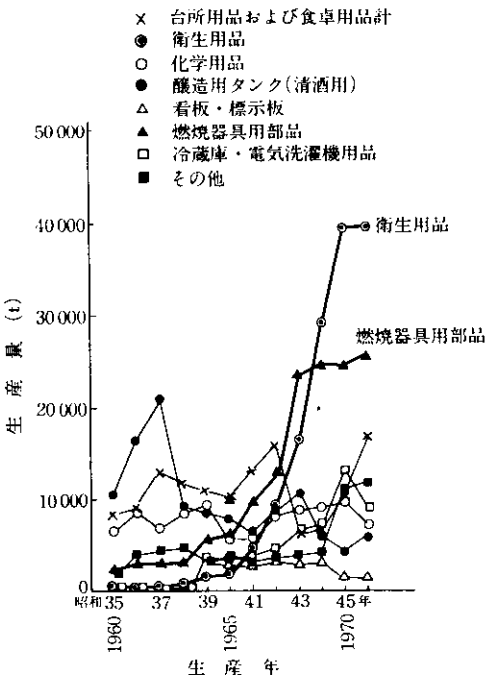


図 1　ほうろう鉄器の生産の伸び

た。そして今後はこれまでよりも速いペースで成長を続けると思われる。その理由は単純で，米国では今後10年間に 26～28 000 000 戸の住宅ユニットが製造されるが，これらの家には多くの器具が作り付けとなる。これはほうろう製品の市場の80％を占めるものであり，工業化された住宅建設の成長に伴って，ほうろう製品の市場も拡大して行くことになるであろう。」

ほうろう製品は堅牢で耐久性があり，衛生的であるなど多くの長所があり，最近はさらにほうろう技術の進歩に伴って性能が向上したことと，色彩や絵模様などにより，デラックス・ムードを作り上げ，むかしの“瀬戸引き”から完全にイメージ・チェンジされた。**写真 1～3** に当社のほうろう用鋼板（KTS-M）を用いて作られたほうろう製品の例を示す。

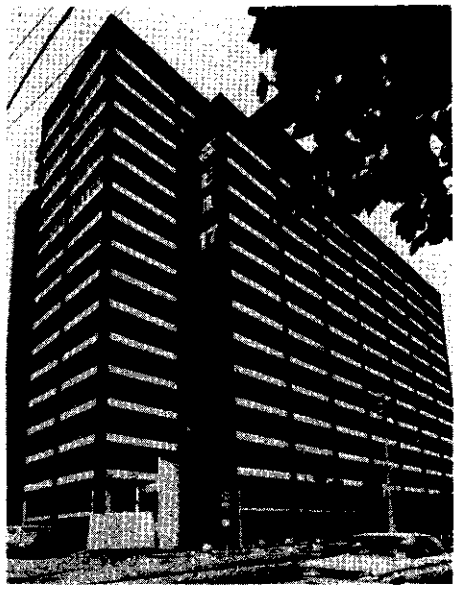


写真 1　当社のほうろう用鋼板(KTS-M)を用いたほうろう製品……建材

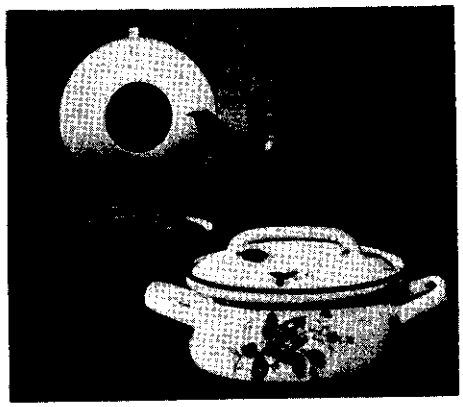


写真 2　KTS-Mを用いたほうろう製品…台所用品

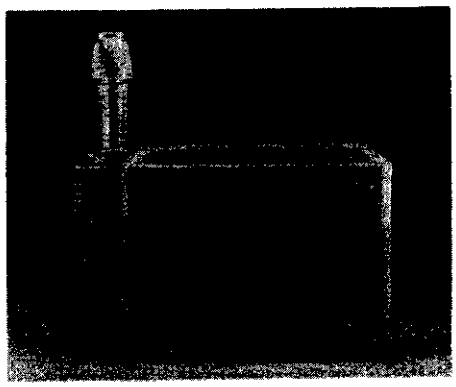


写真 3　KTS-Mを用いたほうろう製品…浴槽

3. ほうろう加工技術

二回掛けほうろうは古くから行なわれている方法である。これにはまづ，鋼板とほうろうとの密着を得るとともに，鋼板からのガスの発生にもとづく欠陥の発生を抑えるために，下引き釉を用いる。しかしこれにはCo酸化物を配合するため，焼成後の外観はほぼ黒色で，かつ微細な気泡を多く含むので，物理的，化学的耐性も十分ではない。したがって，その上に上引き釉を施して美的外観とこれらの耐性を向上させる必要がある。

しかし近年，オーブン焼鈍による脱炭技術の進歩と，鋼板とほうろうとの密着性を向上させるような前処理の開発によって，直接上引き釉を鋼板に施す一回掛けほうろう（直接掛けほうろうともいう）が可能になった。これら二回掛けおよび一回掛けほうろうの標準的な工程を **図 2** に示す。

一回掛けほうろうは，その経済性（低いほうろう加工コスト）と，ほうろう層が薄いため機械的変形や衝撃に強く熱衝撃にも強いなどのすぐれた特性を有する。しかし，その前処理の工程管理が二回掛けに比べてはるかにシビアであるため，不十分な工程管理から製品の合格率の低下をきたし，経済的メリットを出し得ない場合もあり，わが国における一回掛けほうろうの採用はそう急速には広がっていない。1971年におけるその普及率は全ほうろう製品生産量の約10%といわれる[4]。各国における一回掛けほうろうの現状を **表 1** [5] に示す。

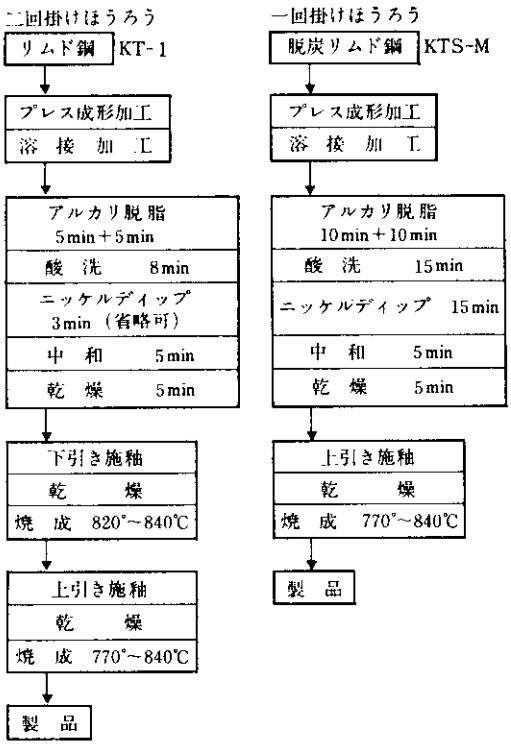


図 2　二回掛けおよび一回掛けほうろうの工程

この中に酸洗のタイプがいくつかあるが，それぞれ特徴がある。浸漬法とスプレー法では，後者の方が酸洗時間を1/2～1/3に短縮できる。また，硫酸（H_2SO_4）を用いるよりも硫酸第二鉄［$Fe_2(SO_4)_3$］溶液の方が効率が良く，均一にエッチングされるが，$Fe_2(SO_4)_3$ への酸化の手段に過酸化水素（H_2O_2）または，電解を用いるのでコストがかかる欠点がある。りん酸（H_3PO_4）では，りん酸第二鉄（$FePO_4$）の酸化作用により酸洗が促進されるが，鉄イオン濃度の限界が低い（0.5%以下）というデメリットがある。また，ヨーロッパに見られる Flexosmalt プロセスはドイツで開発され，炭素含有量が脱炭鋼板よりも高い普通冷延板に一回掛けほうろうを可能にする特殊な前処理である。これによって鋼板のコストを下げることができるが，工程管理や発泡の問題があるようである[6]。このプロセスはかなり複雑で[7]，脱脂後15%硫酸（H_2SO_4）で 7～9min 表面を平滑に酸洗し，ついで水洗後再び，30g/l 硝酸（HNO_3）の 20～25°C，3～7min で 200g/m² の鉄（Fe）を除去するか，または 200g/l H_2SO_4 の 70°C 中で 3～10min 間の処理で 70g/m² の Feを除去し，さらにニッケル（Ni）析出後にも H_3PO_4 を緩衝剤に用い pH 5 にし加熱した特殊な不動態化浴中で 2min 間処理する方法である。

4. ほうろうに用いられる鋼板

4·1　鋼板に要求される特性

Gibbs ら[8] はほうろう用鋼板に要求される特性を4つあげている。

(1)　目的の形状に対して十分な加工性を有する

表 1　各国の一回掛けほうろうの現状

国　名	フランス	英　国	ドイツ	イタリー	スウェーデン	米　国	オーストラリア	カナダ	日　本
一回掛け採用会社数	14 （1社計画中）	8 （1社変更中）	9	3	2	約26 （14社は大部分）	2	3	11
製品のタイプ	レンジ部品 洗濯機部品 皿洗機 浴槽考慮中	レンジ部品	レンジ部品 洗濯機部品 皿洗機 乾燥器	レンジ部品 冷蔵庫内張り	レンジ部品	レンジ部品 冷蔵庫内張り クリスパー鍋 乾燥器天板 皿洗機 黒板 反射板	レンジ部品 冷蔵庫内張り	レンジ部品 冷蔵庫内張り	瞬間湯沸し器カバー 炊飯器胴体 ほうろう円筒
鋼板の供給者または商品名	Sollac Cokorill Usinor	Vitrostaal Monomel Supavit（少量） Diron （テスト中）	Vitrostaal Thyssen Voest Sollac （冷延一般用）	Italsider （冷延一般用，特定 Mill ではない）	Vitrostaal	Bethlehem U.S.Steel Armco Youngstown Inland Tinamel	Lynamel	O.C.A. Canada	新日鉄 SPPE 川鉄 KTS-M 日本鋼管 NKPD 日新製鋼 NEP
全生産量の%	＞60%	50%	50%	数値なし	数値なし	50/60%	＜10%	1社 100% 2社 10/20%	＜10%
酸洗のタイプ	硫酸浸漬 硫酸スプレー 硫酸第二鉄	硫酸浸漬 りん酸	Flexosmalt-プロセス 硫酸浸漬 りん酸	Flexosmalt-プロセス 硫酸浸漬	硫酸浸漬	硫酸浸漬 硫酸スプレー　40% 硫酸第二鉄 浸漬　55% 混酸　5%	硫酸浸漬	硫酸浸漬	硫酸浸漬
静電施釉	6	5	5	2	1	3	なし	なし	

こと。鋼板の深絞り性は，要求されるところに合致したものでなければならないことは当然である。

(2) ほうろう加工温度でサギング（たわみ）や歪曲のないこと。焼成ではほうろう表面を表面張力で平滑にしたいために，通常，焼成温度は鋼の熱膨張曲線に急激な変化を与える変態点以上であるので，ほうろう掛けされる品物に歪曲を与えやすい。ある程度までは，ほうろう加工の技術によってカバーできるが，歪曲は元来素地鋼の組成によるのである。

(3) ガス発生による欠陥を生じないこと。これには工程中に発生する鋼中の炭素（C）に起因するブリスターと，水素ガス（H_2）の発生が原因で焼成終了直後から数週間の中に発生するつまとびとがある。

(4) ほうろう加工後に十分な強度を有すること。ほうろうはガラス質であり，非常に展性に乏しい。それゆえ，ほうろう製品が取扱い上鋼の降伏点以上の力を受けて変形すると，ほうろうに欠陥を生ずる。あらかじめ臨界歪を与えた鋼は，焼成時に再結晶によって異常な結晶粒の粗大化を起こして鋼板の強度が低下する現象がある。この臨界歪は鋼組成，組織によって変化する。

以上の4つの項目の中(3)は，一回掛けほうろうにおいては，よりきびしく要求される。さらに，一回掛けほうろうの場合には，つぎのような特性をも要求される。

(5) 酸洗速度が大きく，かつエッチングされた表面形状がほうろうの密着性を与えるのに適したものであること。酸洗速度は，ほうろうの前処理工程の能率に関係するので大きい方が望ましい。また，エッチングされた表面の形状も問題で，後述する表面あらさ頻度として表わされる表面の微細な凹凸が多いことが，一回掛けほうろうの密着性を得るのに必要である。

(6) Ni の析出の形状が良好であること。Ni 析出物の形状は，Ni 析出時の浴条件も関係するが，エッチング後の鋼板表面の電気化学的性質が異なると，たとえば鋼板表面の局部電地の陰極的な部分に Ni が析出する際の電流密度が異なるなどの理由から，同一浴条件においても析出物の形状は異なり得る。**写真 4** に望ましい Ni 析出物の形状を，そして **写真 5** には望ましくないものを示す。

つぎに**表 2** に代表的化学成分を示した種々の鋼種のほうろう加工に関係ある特性[7]と二回掛けほうろうおよび一回掛けほうろうへの適性を**表 3** にまとめた。また，**写真 6** に各鋼種の断面組織を示した。

写真 4 良好な Ni 析出形状走査型電顕写真 1μ

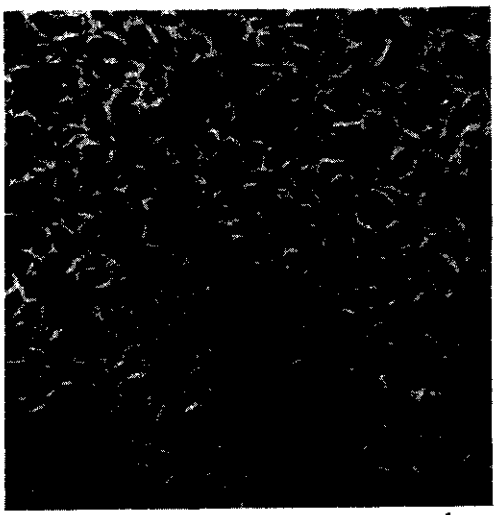


写真 5 不良な Ni 析出形状走査型電顕写真 1μ

表 2　各鋼種冷延鋼板の代表的化学成分（%）

	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	O	N
リ ム ド 鋼	0.07	0.001	0.35	0.010	0.025	—	0.001	0.0300	0.0020
脱炭リムド鋼	0.005	0.001	0.35	0.010	0.025	—	0.001	0.0300	0.0005
コアキルド鋼	0.06	0.01	0.33	0.010	0.025	—	0.030	0.0070	0.0056
アルミキルド鋼	0.05	0.02	0.35	0.010	0.025	—	0.040	0.0050	0.0075
連鋳 Al-Si キルド鋼	0.04	0.03	0.35	0.010	0.025	—	0.010	0.0080	0.0030
同上　脱炭鋼	0.002	0.050	0.40	0.008	0.015	—	0.002	0.0080	0.004
連鋳 Al キルド鋼	0.05	0.02	0.35	0.010	0.025	—	0.040	0.0050	0.0075
チタン処理鋼	0.06	…	0.35	0.010	0.025	0.30	…	…	…
ほうろう用純鉄	0.03	…	0.08	0.010	0.025	…	…	…	…

（注）— 添加せず　　… 不明

表 3　各種冷延鋼板のほうろうに関する特性

	鋼板表面状態	成型加工性	酸洗速度	サギング	焼成後強度	ガスによる欠陥	鋼板製造コスト	二回掛けほうろう	一回掛けほうろう
リ ム ド 鋼	◎	○	○	△	○	△	◎	○	×*
脱炭リムド鋼	◎	◎	◎	◎	○	◎	△	○	○
コアキルド鋼	◎	◎	○	○	◎	△	○	○	×
Al キ ル ド 鋼	△	◎	○	○	◎	×	△	×**	×
連鋳 Al-Si キルド鋼	○	○	◎	△	○	△	◎	○	×
同上　脱炭鋼	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○
連鋳 Al キルド鋼	△	◎	○	○	◎	×	◎	×	×
チタン処理鋼	×	◎	×	◎	◎	◎	△	○	○
ほうろう用純鉄	◎	○	○	○	○	△	○	○	×
判定基準 ◎	優	優	大	小	大	無	小	可	可
○	—	—	—	—	—	—	—	—	—
△	—	—	—	—	—	—	—	—	—
×	劣	劣	小	大	小	有	大	不可	不可

備考

* Flexosmelt プロセスでのみ可

** ヨーロッパで特殊な釉薬で可能ともいわれる

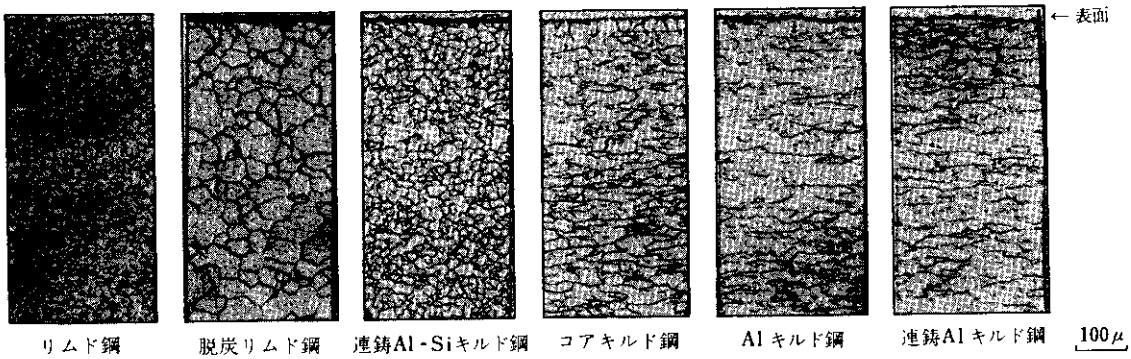


写真 6　各鋼種冷延鋼板の組織（断面写真）

4·2 ほうろう用鋼板の現状

現在わが国で鉄鋼メーカー各社がほうろう用鋼板として供給しているものは，ほとんどすべて脱炭リムド鋼である。低炭素リムド鋼をルーズ・コイルとし，オープン焼鈍により脱炭する方法が開発されて，Cは0.005％以下の極低炭素鋼とすることができるようになった。このようにしてガス発生に起因するほうろう欠陥が避けられるようになったので，一回掛けほうろうが可能となったのであるが，二回掛けほうろうにおいても，その深絞り加工性や焼成時の歪曲のない有利性が評価されて，広く用いられている。

しかし現在でも，製品の外観が重要でない場合や，成型加工の程度の小さいものなどには，通常のリムド鋼が多く用いられている。ただしキルド鋼は鋼板からのガス発生による欠陥が生じるので一般に用いられていない。以上のような事情は米国においてもほぼ同様である。

一方ヨーロッパにおいては，コアキルド鋼が浴槽用として広く用いられている。コアキルド鋼のつまとびに対する評価はまちまちで，ドイツでは脱炭リムド鋼並みに評価されている例があるが，フランス，イタリアなどでは，普通のリムド鋼並み，または，それ以下の評価を受けている例もある。ほうろうの前処理の技術や釉薬の種類などによってはキルド鋼さえも用いられるという話もあるが詳細は不明である。

4·3 連鋳鋼のほうろう特性

1959年に U.S. Steel が鋼の連続鋳造に成功して以来，連鋳鋼はしだいに実用範囲が広がってきている。わが国においても，当社をはじめ各社が連鋳設備をととのえ，連鋳鋼はますます多く供給されるようになってきた。わが国における全粗鋼生産能力に対する連鋳鋼生産能力の比を**図3**[9]に示す。しかし連続鋳造では従来のリムド鋼と同一成分で製造することが困難であるため，Al キルド鋼，または Al と Si とを複合使用した Al-Si キルド鋼として製造される。そして近い将来には，ほうろう用にも広く用いられるようになるであろうが連鋳鋼のほうろう加工に関する特性はつぎのようにいわれる[10]。

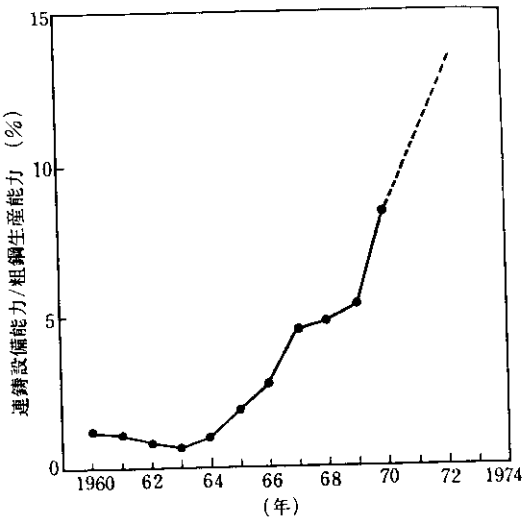


図3 全粗鋼生産能力に対する連鋳鋼生産能力比

(1) 酸洗速度が造塊鋼よりも大きい。**図4**[10]に酸洗速度の連鋳鋼と造塊鋼との比較を示す。

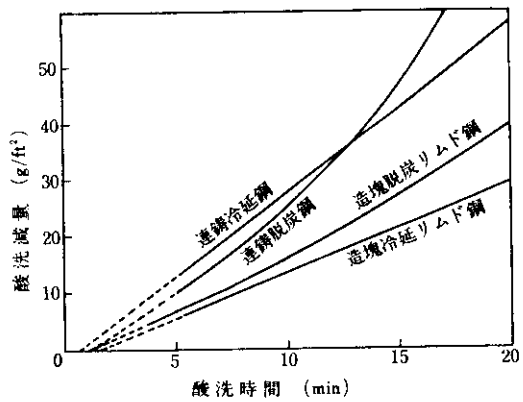


図4 7％（重量）硫酸68°Cにおける典型的酸洗減量

(2) 焼成後の鋼板の強度の低下が造塊鋼より起きにくく有利である。成型加工によってあらかじめ歪を与えられた場合，焼成によって変化した鋼板強度と，予歪との関係を**図5**[8]，**6**[10]に示す。**図5**には連鋳鋼のデータはないが参考のために示した。連鋳脱炭鋼が造塊脱炭リムド鋼に比べて強度の低下を示す臨界歪量が大きいのは，より高い Si の含有量によるものであろう。

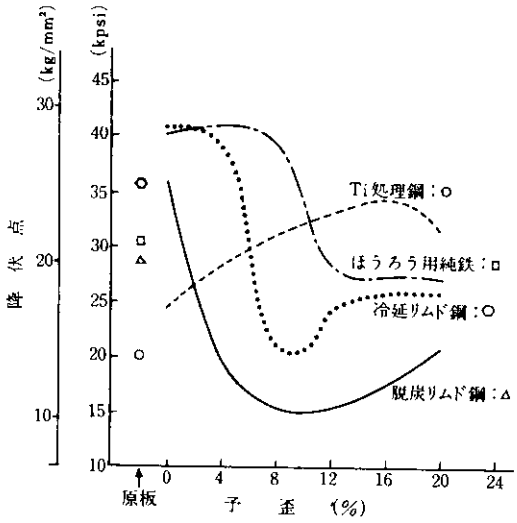


図 5　予歪と焼成後の強度との関係（焼成：816°C）

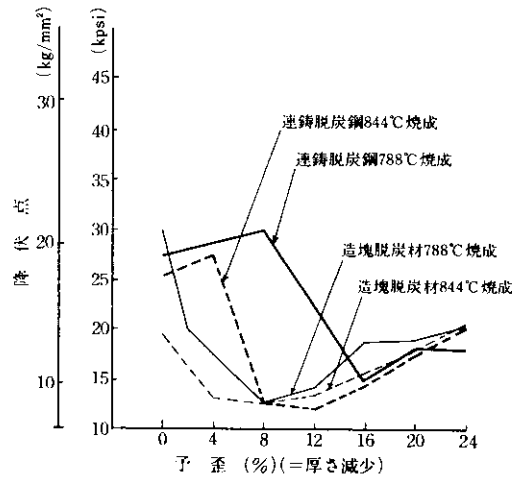


図 6　予歪と焼成後の強度との関係

(3)　ガス発生に起因するほうろう欠陥に関しては造塊鋼と同等である[10]。連鋳冷延鋼板（非脱炭鋼板）は，通常の酸洗で二回掛けほうろうではなんら欠陥を生ずることなく，従来の通常の冷延リムド鋼板と同様に加工できる。また，連鋳脱炭鋼は一回掛けほうろうで外観は満足すべきものであり，ほうろうの密着性は非常に良好である。

連鋳鋼は，以上のようなほうろう特性をもっているので，わが国においても実用の可能性があり，実験調査中である。連続鋳造工程を，その前の真空脱ガス処理と組合わせ，より経済的な方法で作られる鋼のほうろう特性が明らかになる日も，間近いことであろう。

4·4　当社のほうろう用鋼板 KTS-M

当社が現在ほうろう用鋼板として供給しているKTS-Mはオープン焼鈍によって脱炭して，極低炭素とした脱炭リムド鋼である。一回掛け，二回掛けのいずれにも推奨している。

図 7 に KTS-M を用いて二回掛けほうろうの前処理における硫酸酸洗による減量，Ni ディップによる Ni 析出量を両軸にとり，二回掛けほうろうの密着性の良好な範囲を示した。また**図 8** には，一回掛けほうろうに関して同様に示したが，一回掛けにおいては前処理の所要時間も問題とな

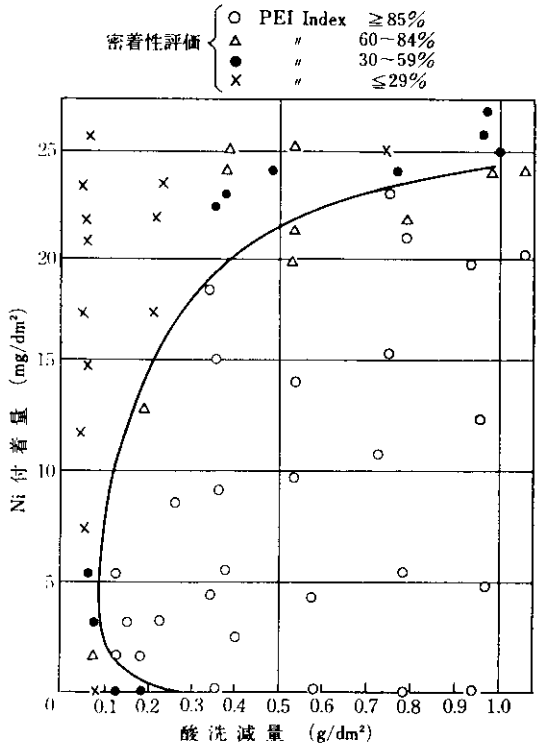


図 7　二回掛けほうろうにおける前処理の酸洗減量および Ni 付着量とほうろう密着性との関係（鋼板脱炭リムド鋼 KTS-M）

るので 4, 8, 16, 20, 28 および 36min の酸洗で得られる酸洗減量のレベル，およびこれらの量だけエッチングされた鋼を Ni ディップした場合に，5, 10, 20 および 30min で得られる Ni 付着量のレベルを **図 8** 中に同時に示している。

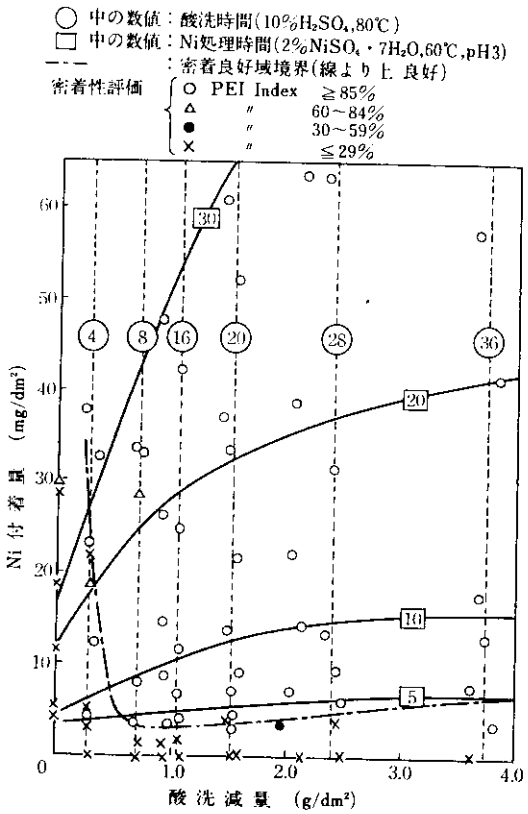


図 8　一回掛けほうろうにおける前処理条件とほうろう密着性

このように KTS-M は，その前処理で得られる酸洗減量と Ni 付着量の広い範囲で安定したほうろうの密着性が得られる。

二回掛けほうろうと一回掛けほうろうとの目立った相異は，二回掛けほうろうでは約 0.3g/dm² 以上の酸洗減量があれば Ni の付着は必要でないが，一回掛けほうろうでは Ni の存在は，ほうろうの密着に欠くことのできないものであることがわかる。また，二回掛けほうろうにおいては Ni の付着が多すぎると良好な密着性が得られないことを示している。一回掛けほうろうにおいてはそのような限界は図示されていない。実際には一回掛けほうろうにおいても限界があるが，二回掛けに比べればその限界値は約10倍も高いのである。

もう一つ KTS-M のすぐれたほうろう特性を示すデータとして**図10**を示した。**図 9** に示すような電解装置によって，鋼板サンプル表面で陰極的

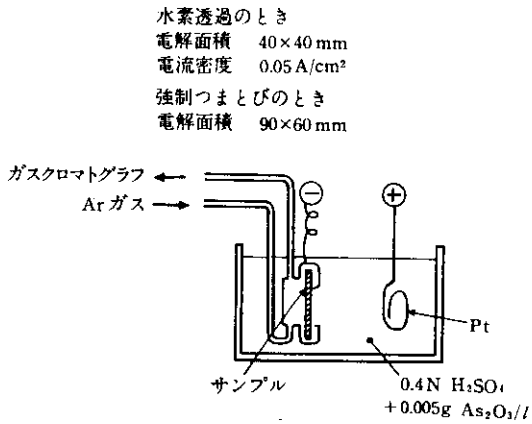


図 9　鋼板水素透過時間測定用装置

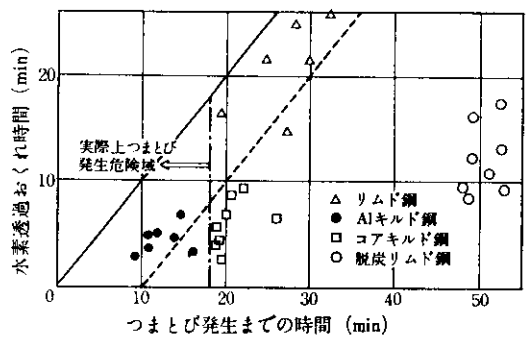


図 10　水素透過時間とつまとび発生までの時間との関係（脱炭リムド鋼：KTS-M）

に水素（H）を発生させ，これが鋼中に拡散し，裏面に到達し，水素ガス（H_2）となって発生するまでの時間を**図 10** の縦軸に示す。また，横軸は**図 9** と同様の装置で，ほうろう層を片面に有するサンプルを用い，ほうろうのない面にて陰極的にHを発生させ，鋼中を透過したHによって，ほうろう面につまとびを発生するまでの時間を示している。図中に群がって分布する同一マークは，各鋼種の異なるロットでの測定値を示す。

この実験は，つぎのような考えに基づいている。すなわちHが鋼中に溶解して飽和すると反対側から H_2 の発生が始まるが，このおくれの大きいことは，鋼内部に留めておくことのできるH量の大きいことを意味する。したがって水素透過おくれ時間が大きいほどつまとびの発生もおそくなると考えられる。Al キルド鋼では水素透過おくれ時間は小さく，つまとびの発生も早く予想通りである。しかし KTS-M は，鋼板自体の水素透過おくれ時間はそれ程大きくないのに，強制的につまとびを発生させるまでの時間は非常に長い。これは KTS-M がより強固なほうろうの密着性を与えるなど，別の因子が効いているものと思われる。ほうろう加工後自然に放置したときにつまとびの発生の危険性と，この強制的つまとびの発生までの時間との関係を求めた別の実験結果から，図中に実際上のつまとび発生危険域を示したが，KTS-M はこの境界から遠くはなれた位置に分布していて，実際に，つまとびの発生しにくいことを示している。

5. ほうろうの密着機構

ほうろうの密着機構に関しては，近年の表面調査の物理機器の急速な進歩により，いくつかの研究結果が発表されているが，ほうろうの密着には物理的結合力，化学的結合力およびガルバニック（galvanic）な結合力が寄与しているといわれている[11]。

(1) 物理的結合力

この結合力については Bühler[12] が，焼成後の鋼表面の微視的凹部をアンカー点と称し，この単位長さ当たりの数および平均直径と焼成条件との関係，さらにほうろう密着性との関係を調べている。そして，アンカー点の絶対数は，ほうろうの密着性に対してそれ程決定的ではないと結論している。

しかし丸山ら[13]は低融点フリットを用いた研究において，鋼板表面の凹凸の高さとともに，山および谷の幅をも考慮に入れた表面あらさ頻度という概念を取り入れた。表面あらさ頻度は中心線平均あらさ H_{CAL} を平均山幅すなわち一定(≪1mm)の測定長の突起（山）の数 Z の逆数で除した値 $H_{CAL}\times Z$ で与えられる。

この表面あらさ頻度とほうろうの密着性との関係を求めたのが**図11**である。縦軸は，ほうろうの

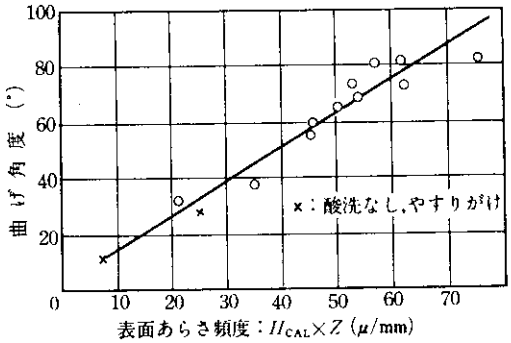


図 11　表面あらさ頻度とほうろう密着性との関係

密着性を調べるために，径1mmのベンディングロールに 35kg/mm² で試験片を引っぱりながら曲げたときの，ほうろうのはく離が発生した角度である。表面あらさ頻度と曲げ角度との間には，ほぼ直線的な関係が得られている。ただし，この場合の表面あらさ頻度は，20% HNO_3，16°C 中で処理したのちの表面を対象としており，焼成後の鋼—ほうろうの界面についてではないが，この二つの表面の物理的形状の間の相関は当然あるものと考えられる。

(2) 化学的結合力

前処理のすんだ鋼板表面に，スリップを施し乾燥，焼成する場合，まず鋼板表面の酸化が起きる。この段階では素焼きの状態のスリップ，Fe 酸化物および Fe（この表面に前処理で析出した Ni が存在する）の三層が存在する[14]。

焼成が進むとほうろう層は溶融して，素地の鋼板表面は，雰囲気ガスとの接触を減少し，酸化鉄(FeO)の生成速度も低下してくる。そしてFeOはほうろうの中へ溶解していく。焼成工程の終りで FeO の全量はほうろうの中へ溶け込み，FeO に富んだほうろうが直接素地金属と接触する。

FeO の生成速度に影響する因子は，焼成温度，スリップの組成，ほうろうの溶融点，素地鋼板の厚さ（熱容量），鋼板表面のエッチング量（表面

形状), Ni 付着量と，その析出の形状および炉内雰囲気などである。

二回掛けほうろうの場合は，ほうろうの中に溶け込んだ FeO は，下引き釉中に配合されている Co の酸化物を金属の状態に還元する。鋼板表面の Co 作用は Ni に似ている。一回掛けほうろうに用いる白色釉は TiO_2 が配合されて白色であるが，FeO が，ほうろう中に溶け込んで，とくに鋼表面に接するほうろう層は FeO を多く含んで黒色を呈する。この黒色層（密着層）中にはチタン酸鉄（$FeTiO_3$）の針状結晶が認められる。Ni は一部酸化されてほうろう中へ拡散するが，大部分は酸化されずに鋼表面に Fe-Ni の合金を形成する。Fe イオンに富んだほうろうが Fe-Ni の合金と結合している。焼成が過ぎたり，または，再焼成した場合には，この密着層(黒色層)中に多く存在していた FeO は，ほうろう中への拡散により減少したり，素地金属表面の Fe-Ni 合金中の Ni 量も拡散により減少したりして，ほうろうの密着性が低下することがある。一回掛けほうろうにおいてよい密着性を得るには，素地金属に接するほうろう中に FeO が飽和していること，かつ FeO 単独の層がその間に存在しないことが，重要である。Ni が素地金属表面に，適量かつ適当な形状で存在するとき，焼成中の FeO の生成速度を制御して，このような状態を作り出すことが可能である。

$FeTiO_3$ の針状結晶の存在そのものに，ほうろうの密着性を良くする作用はないが，密着性のよい一回掛けほうろうにたいていの場合，この針状結晶が認められる。この $FeTiO_3$ の存在は FeO の飽和を意味し，過焼成などで針状結晶の周囲のほうろう中の FeO 濃度が飽和値より低くなって来ると，再び分解して FeO を放出し，針状結晶は消失して TiO_2 を残すようになる[12]。物理的結合条件が満足なものであっても，FeO の生成速度が，密着層中の FeO の飽和を維持するに足りないほど下がってしまうと，化学結合力が低下してほうろうの密着性は悪くなる。

図 12[11] に鋼—ほうろう界面の Fe の濃度の厚さ方向の分布を概念的に示すが，図中の実線のような Fe 分布曲線を示す場合に，ほうろうの密着性はすぐれている。すなわち境界部に FeO に相当

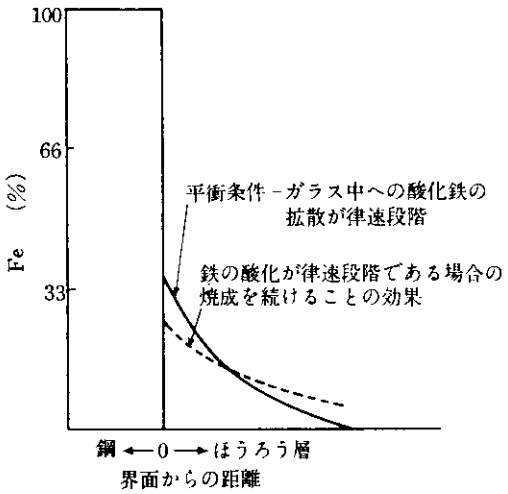


図 12 ほうろう—鋼界面の Fe 濃度分布概念図

する Fe 濃度の層は存在しないが，ほうろうと鋼板との境界は FeO が飽和している。そしてこの場合には -M-M-M-O-Si-O-M-O-Si-O-Na-[15] のような化学的な結合力を生ずる（ただしMは金属)。一回掛け，二回掛けほうろうを通じて，断面構造は化学的にはつぎのようになっている。

① 変化していないほうろう属
② FeO濃度の高いほうろう層
③ Fe-Ni または Fe-Co の合金層
④ 変化していない鋼の層

(3) ガルバニックな結合力[11]

これは，物理的結合力を与えるような凹凸が鋼板表面にできる過程を電気化学的に説明するものである。したがって，最終的には，(1)と同様に物理的な結合力を主体と考えている。

すなわち，焼成時に溶融しているガラスが電解質として働き，鋼表面においては，各微小部分の成分が多少異なる結果として局部電池が形成される。そして陽極的な部分は腐食侵食されるが，陰極的な部分はそのまま残って，微細なかなり深い凹凸のある表面を形成し，これが，ほうろうの物理的な結合力を与える。

以上のように，ほうろうの密着機構が説明されるが，**写真 7** に実際の一回掛けほうろうの密着層の断面をX線マイクロアナライザーで調べた結果を示す。ＳＥ像(二次電子像)では密着層中の針状結晶が明りょうに認められるのに，他のすべての

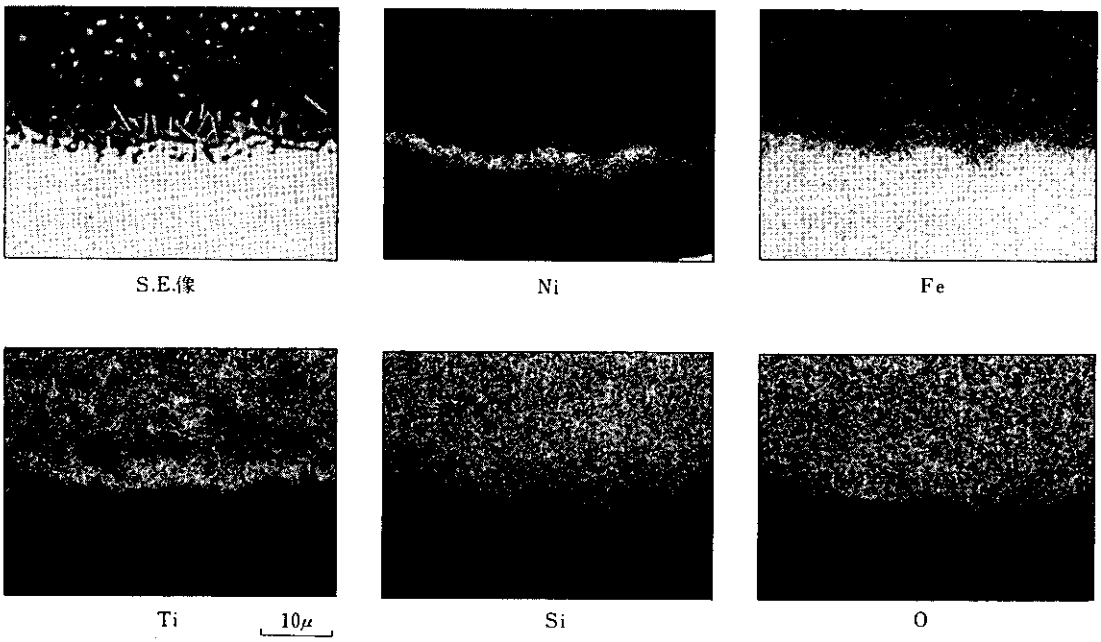


写真 7　一回掛けほうろう密着層のX線マイクロアナライザー像

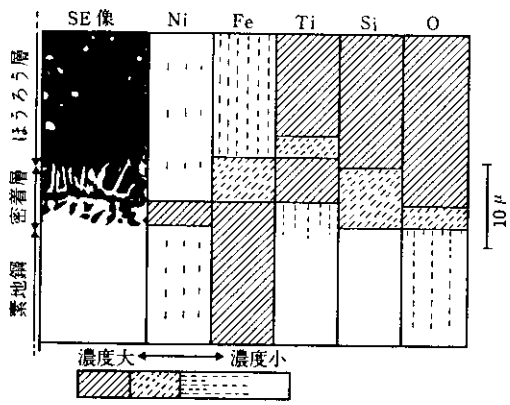


図 13　X線マイクロアナライザーによる鋼—ほうろう界面の観察の結果の説明図

像ではほとんど全くぼけてしまっている。これは測定成分の特性X線の出力を得るために，電子ビームの径を大きく（約 2μ）にしているため，分解能が低下しているからである。これらの写真を見比べただけでは成分分布の位置関係がわかりにくいので，**図 13** に鋼—ほうろう境界の成分分布を模型的に示した。

これを観察すると，鋼板表面は，焼成時に侵食を受けて約 3μ の厚さに複雑な凹凸を有する。このあたりに Ni は大きな濃度で存在している。そして Ni は焼成前には，鋼板表面に析出させたものであるから，いくぶん素地鋼側に拡散して分布しているように思われる。Ni 濃度の高い部分では Fe-Ni の合金となっているのであろう。しかし Ni が酸化物となって，ほうろう中に溶解する量はきわめて少ない。

Fe は，針状結晶の部分まではかなり高い濃度を示し，さらに Fe はほうろう中にかなり深く（別の観察から，830°C, 3 min 間の焼成で 30μ まで）拡散している。

Ti は，元来白色上引き釉中に TiO_2 の形で顔料として配合されているものである。Ti の分布をSE像と見比べると，ほうろう中にいくぶんむらをもって分布しているのは配合された TiO_2 であることが推定される。しかし，密着層に近い部分で異常が起きていることがわかる。すなわち，針状結晶の存在する部分では濃度が大きくなっているが，これは前述の針状結晶が $FeTiO_3$ であることと一致する。そして針状結晶の存在する部分のすぐ上に 3μ ほどの厚さに Ti 濃度が低下している部分があるが，これは $FeTiO_3$ の形成のために近辺の TiO_2 が消費されたことを示している。

Si は，ほうろうのガラス質の主成分であるが，針状結晶の存在する部分および鋼表面の凹凸部に

もやや低い濃度で存在している。これはこれらのすき間を埋めているガラス質の存在を示している。

OはSiの存在する範囲に存在するが，針状結晶の存在する部分ではSiに比べてOは濃度の低下が少ない。これは，針状結晶が酸化物であることを意味している。

6. 鋼中微量元素のほうろう特性への影響

ほうろう特性に与える鋼中微量元素の影響を明らかにすることは，きわめて望ましいことであるにもかかわらず，ほうろうの表面欠陥や密着性は鋼板そのものの特性だけでなく，前処理の条件，釉薬の種類，焼成の条件など要因が多く，複雑であるため，その解明は容易ではなく，ごく限られたことしかわかっていない。ここでは一般にいわれているC，Oの表面欠陥への影響と，他のいくつかの元素の酸洗速度への影響についてのべる。

6·1 C, O の表面欠陥への影響

鋼中のCの含有量が高いと，一般にブリスター(ピンホール)の原因になることが知られている。C量がリムド鋼のレベルで0.07%であると下引き釉なしでは，一面にブリスターを発生することが多い。巨大なセメンタイト(Fe_3C)，とくに表面近くに存在するものがブリスターの発生に効くといわれる。したがって表面層（厚さ10μ程度）を脱炭すれば，ブリスターを生じないといわれ，[16,17] また同一C量の鋼板でもその製造工程でFe_3Cの析出を避けるようにすれば，ブリスターは出ないともいわれる[18]。しかし，実際にはブリスターを発生しない安定したほうろう用鋼板としては，脱炭してCを0.003%程度に下げたものが供給されている。また，高いC量は変態点を下げるため焼成歪の点でも不利である。

Oは，鋼中では大部分は非金属介在物として存在するが，O量が高いとつまとびの発生が少なくなるといわれている。ほうろう焼成時に，釉薬中の水分や雰囲気中の水分が鋼板表面で酸化物と反応してHを発生する。鋼中へのH溶解度は温度の上昇とともに増大し，とくに変態点を越えるとH溶解度は急激に増大する。(鋼中のCが低いと変態点が高くなるので，ほうろう焼成時にHの吸蔵は少なくなり，つまとびの発生の危険性は減る。)

鋼中に吸蔵されたHがつまとびの原因となる。焼成後の冷却に際して，再びH溶解度は下がり，鋼中からHは追い出されるが，このとき鋼中の非金属介在物または，その界面がHをトラップする場所として働くので，つまとびの発生を抑えることができる。もし非金属介在物が少なく，両面にほうろうが施してあると，鋼中のHが逃げ場を失って，鋼—ほうろう界面できわめて高い圧力のH_2が生じ，ほうろうの弱点に働き，これをはじき飛ばして，つまとびを発生する。Alキルド鋼が一般にほうろうに用いられないのは，Oが低く非金属介在物が少ないので，つまとびが発生しやすいからである。

6·2 各種元素の酸洗速度への影響

需要家では，ほうろうの前処理の能率向上の観点から，常に酸洗速度のより大きいものが望まれる。しかし，ここで注意を要することは，酸洗速度

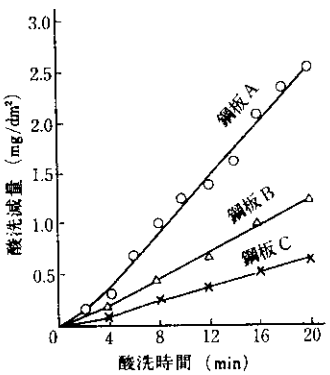


図 14 酸洗時間と酸洗減量との関係 酸洗条件：15%H_2SO_4, 80°C

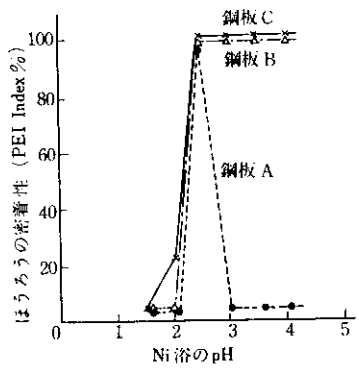


図 15 Ni浴のpHとほうろう密着性との関係 Ni浴浸漬条件：1 % $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 70°C, 6min

の大きいものが必ずしも望ましくない場合もあるということである。酸洗速度の小さい材料は，酸洗減量が規定通りでもほうろうの密着性が劣るともいわれる[19]が，一方では，酸洗速度の大きいものが，かえって安定したほうろうの密着性を得るのに不利な場合もある。このようなことは，われわれもしばしば経験することであるが，文献からの例[20]を示す。**図 14**[20] は実験に用いた3種類の極低炭素鋼の酸洗速度を示している。そして **図 15**[20] にはこの3種類の鋼の Ni ディップ浴の pH とほうろう密着性との関係を示している。これから酸洗速度の大きい鋼Aでは，良好なほうろうの密着性を与えるための前処理条件範囲がせまく不利であることがわかる。このような現象はエッチングの表面の凹凸の形状の違いによるものであることを表面形状測定機の結果から推定している。

種々の元素が微量鋼中に残留，または添加された場合の酸洗速度への影響をまとめて **図 16** に示す。図中の Cu, P, Mo, Sn については，脱炭リムド鋼を用いた Oliver[21] からの引用であり，Cr, Si, S, Se, Sb は，純鉄にこれらの元素のみ添加したものによる筆者らの実験結果である。この2つのグループでは，図中に示すように酸洗の条件がやや異なるが，一つの図にまとめている。また，いくつかの元素について説明を加える。

(1) Cu

硫酸溶液中での酸洗速度を下げる効果が強い[21,22]。Cu は鋼板の焼鈍の工程で表層 25μ に集積し，中心部の約2倍の濃度となっている。Cu の含有量が高い場合には，酸洗後鋼表面に付着している残渣には細分化された析出 Cu の占めている場所が多く，Ni ディップにおいてこれらの Cu の析出部分は陰極として働き，Ni はまずその部分に析出し，その後に鋼表面の陰極部分に析出する。酸洗残渣中の Cu は鋼表面に密着していないので，その上の Ni も密着しないという。このよう

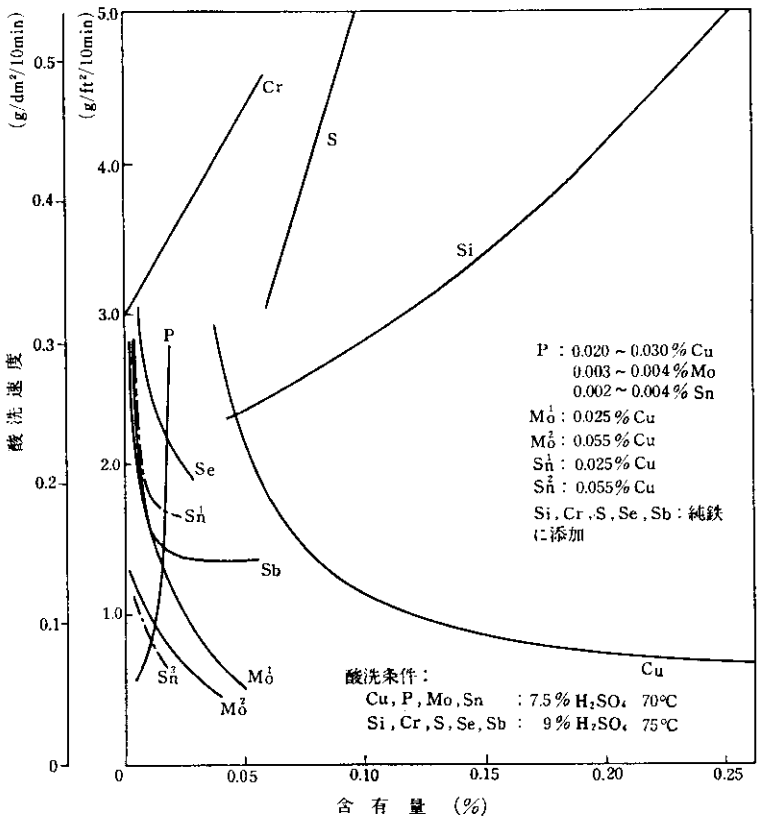


図 16　残留または添加元素含有量（%）

な Ni は，ほうろうの密着機構上の Ni の役割りを果し得ないものと考えられる。

(2) P

これは，酸洗速度を著しく増大させる。しかしPの含有量は，成型性を損わない程度に抑えられるのが普通である。Oliver[21] によれば，Bethlehem Steel Corp では P の下限を設けて以来，ほうろうの不良を起こしていないという。Pを添加した鋼の酸洗後の表面は凹凸の多い表面を有する。Pはまた Ni の析出速度をも大きくするというデータを **表 4** に示す。

表 4 P の Ni 析出速度への影響

P 含有量 (%)	酸洗減量 (g/dm²)	Ni 析出量 (mg/dm²/10min)
0.007	0.210	3.3
0.017	0.207	8.2
0.031	0.213	24.1
0.052	0.225	30.3

ただし 7.5g/l $NiSO_4$, 68.5°C, pH 3.0

(3) Cr

Oliver[21] は Cu=0.04%のレベルで Cr を0.04, 0.23, 0.32%に変化させて，酸洗速度に明りょうな変化は与えないとのべている。一方純鉄を用いての結果では，Cr 含有量の増加は酸洗速度を増大する傾向を認めた。しかし，これはつぎの工程の Ni ディップで Ni の析出量が低下して，よいほうろうの密着性は得られない。電子顕微鏡観察の結果，エッチング後の表面形状が凹凸が浅く細かいことに起因すると考えられる。

(4) As

酸洗速度を増すという場合と影響のない場合とがあるという[22]。すなわち Cu=0.05% の場合に **表5** のように増加の傾向が認められた。ただしこれは 9 % (重量) H_2SO_4, 77°C に 15min 浸漬したときの減量である。しかし Cu=0.03% および 0.66%の場合には As 含有量の増加による影響が認められなかったという。また Oliver ら[23] によれば As の影響は認められない。

(5) Ni

Cu=0.03%含有の鋼について，Ni を0.01, 0.06 0.12%に変化させた実験で，明りょうな変化を与えない[13,14]。純鉄に Ni を添加した場合エッチング後の表面形状は Cr 添加の場合に似ている。

表 5 As の酸洗減量への影響

As 含有量 (%)	酸洗減量 (g/dm²)
0.013	0.205
0.020	0.276
0.030	0.323
0.037	0.387

ただし 9 % H_2SO_4, 77°C, 15min

(6) Ti

Ti は，酸洗速度を減少するといわれ[24]，他の点ではほうろう性のすぐれている Ti 処理鋼の欠点である。

(7) Nb

酸洗速度を増大するといわれ，Ti の添加で酸洗速度が低下するのを防止するといわれる。Nb 添加の例は **表 6** のとおりである[24]。ただし15%

表 6 Nb の酸洗減量への影響

Nb含有量 (%)	Ti含有量 (%)	酸洗減量 (g/dm²)
0.017	——	0.65
0.040	——	0.68
0.031	0.21	0.45
——	0.12	0.31

ただし 15% H_2SO_4, 70°C, 10min

H_2SO_4, 70°C, 10min 間浸漬の場合の減量を示す。また，Cの一部を安定な化合物にし，焼成後の結晶粒度を比較的細かくする。

以上のように，現在までにPの効果が知られ，さらに他の有効元素を求めて調査が進められている。

7. 鋼板表面にコーティングした元素のほうろう密着性への影響

鋼板のほうろう加工においてとくに一回掛けほうろうにおいては，Ni ディップによって鋼板表

面に Ni を析出させることが，ほうろうの密着性を得るのに非常に有効であることは良く知られている。しかし Ni と類似の効果を有する元素を金属，または，化合物の形でコーティングすることにより，よいほうろうの密着性を得ることができるのではないかと，だれもが考えるところである。これに関して Whitton ら[11]が，ほうろう用ゼロ炭素鋼（脱炭リムド鋼と思われる）を用いて白色一回掛けほうろう（820°C で焼成）で調べ，各種元素の影響を以下のように報告している。

(1) Ni

鋼板表面より 0.22g/dm² を酸洗で除去し，その後 12mg/dm² の Ni を電着し，良好な一回掛けほうろうの密着性が得られた。前述したように Ni が良好な密着性を与えるのは，Ni が FeO 生成速度を制御して，良好な化学結合力を与えるのに役立つからである。しかし，それだけではない。Ni が存在すると焼成時の素地鋼表面の侵食の形状を複雑にし，機械的結合力をも与える。また，Ni を鋼表面に有すると 鋼中により多くの H を閉じ込めておくことができるので，つまとびの防止にも効果があるといわれる[16]。二回掛けほうろうでは，下引き釉中に NiO として 1％未満添加される。これは Co の酸化物と類似の作用をするものと考えられる。

(2) Co

Co は鋼—ほうろうの密着を助けるものとして良く知られ，二回掛ほうろうの下引き釉の中に Co_2O_3 として 1％未満配合される。焼成後，Co は金属 Co に還元されて境界に存在する。鋼表面は Fe-Co 合金になる。しかし金属 Co を 12～15mg/dm² 電着せしめ，これを不活性ガス中で 650°C に加熱し，鋼表面に拡散させたものでは，一回掛けほうろうの焼成 1～10min で良好な密着性は得られない。これは，焼成時の素地鋼表面の酸化を抑制しすぎて，ほうろうの密着に必要な界面におけるほうろう中の FeO の飽和が得られないためである。

一方，Co 酸化物（Co_2O_3 であろう）の水懸濁液を鋼板表面に塗布乾燥し Co 配化物の被覆を施した場合には，すぐれた密着性が得られる。24～26mg/dm² の被覆量の実験で，Co 酸化物の多い場合には，焼成後も Co 酸化物が残る。鋼表面ではげしい反応が起こり，Co 酸化物の量が多い方がはげしい。そして鋼表面は複雑に侵食されて，密着性がよくなる。Co 酸化物は鋼—ほうろう界面で FeO の飽和を維持する能力がある。

(4) Cu

熱力学的類推から，Cu も Ni，Co と類似の作用で密着性を改良するように考えられるが，Cu として 5～100mg/dm² の範囲で Cu を電着したものと，Cu 酸化物（CuO か Cu_2O か不明）をコーティングしたものについて行なった実験で，ほうろうの密着性は不良である。Cu，Cu 酸化物では，鋼表面に物理的な結合力を生ずるような侵食は得られない。Cu も焼成後に界面に高い濃度で残っている点では Ni に似ている。しかし Cu は酸化物生成自由エネルギーが小さくて，焼成中に界面の化学的バランスを適正に維持することはできない。

(5) Mn

Mn もほうろうの密着を促進するように思われたが，結果は界面の形状，密着性の点では Cu と同様である。Mn の場合には，酸化物生成エネルギーが大きすぎて不利になっている。

(6) P

りん酸塩処理した鋼板を，不活性ガス中で 630°C にて P を鋼中に拡散させ P 化物を鋼の表面層に形成させた。P はフェライト強度を高める元素であるということと，化学反応性を高めるという理由から選ばれた。P は高すぎると，鋼—ほうろうの結合形成に有害であるが，通常の鋼よりわずかに高い P のレベルではよい密着性が得られる。高いレベルの P を含む鋼では，820°C，7min の焼成で，鋼表面は複雑な凹凸の形状が得られ，密着性良好な場合と同様であるにもかかわらず，FeO 濃度の高い黒色の密着層が薄く，密着性が悪い。これは，鋼表面の酸化速度を小さくしたためである。この場合の密着性不良は，前述した密着機構の物理的結合のみがほうろうの密着性を支配しているのではない例である。

以上のように，ほうろうの密着性をよくするには，やはり Ni ディップによる Ni の析出，下引き釉中の Co_2O_3 の配合がすぐれた手段であるこ

とが再確認される。

8. ほうろう前処理済み鋼板

ほうろうの前処理は，ほうろう加工業者にとってやっかいな問題であるが，とくに一回掛けほうろうの前処理は，ほうろう加工業者に不なれな，厳重な工程管理を要求することとなる。一回掛けほうろうにおいて，ほうろう加工業者のこれらの負担を大幅に軽減するものとして，前処理済み鋼板の出現がある。

この前処理済み鋼板について Myers[25] は，つぎのように述べている。「鋼板をコイルまたは切り板で前処理してしまう試みは今までにもあったが，現在使われているものはないようである。一回掛けほうろうを施すには，Ni のコーティングは欠かせず，このような前処理済み鋼板製造ラインは，ペイオフリール，ストリップ溶接機，入側ルーパー，エッチング槽，リンス槽，Ni 処理槽，リンスと乾燥の工程，および出側ルーパー，コイラーおよびシヤーを持つことになるであろう。電解エッチングと触媒的な Ni 析出を用いると，最もコンパクトな設備で最大の生産ができる。

この前処理済み鋼板は，ほうろう加工の前に絞り加工用のコンパウンド（潤滑剤）を施し，加工後に洗浄するだけでよい。ほうろう加工業者に有利な点は，①ピックリング操作がなくなり，そのコストが不要，②床面の有効利用，③操業・管理・維持費のコストの減少，④酸洗のフュームや廃液をなくすること，⑤エッチングおよび Ni の析出が均一であるため，より均一なほうろうの密着性が得られることである。

最大の不利な点は，前処理された鋼板は，ひっかききずや，当てきずができると，前処理された表面が破壊されることである。どのような溶接も同様なことが起きる。絞り加工で，できたしわをグラインダーで仕上げることができない。このように前処理済み鋼板の用途には限界がある。」

以上のように，用途に制限があるが，多くの利点，とくに労働環境衛生や公害の見地から有利であるので，今後の発展が期待される。現在製品化中のものや試作段階のものがいくつかあるので紹介する。

8·1 Diron

1967年に英国の John Summers and Sons Ltd. 社が Diron を発表している[26,27]。同社の Shotton 工場で，つぎのような工程によって製造される一回掛けほうろう用の前処理済み鋼板の名称である。

脱脂⟶電解エッチング⟶Ni ディップ⟶Zn めつき

エッチングは，硫酸浴中で陽極的に電解を行ない，15個の電解槽を用いて約 3min 間のエッチングを行なう。Ni は，無電解の Ni ディップで析出させる。なお，Ni ディップは Jhon Summers and Sons Ltd. 社によって開発された特殊なプロセスで行なっている。Ni 量は，螢光 X 線でオン・ライン測定を行ない，これをフィード・バックして Ni 付着量の自動制御を行なっている。Ni コーティングはポーラスであり，処理された面のさび防止ができないので，この上に Zn を施す。Zn めっきは薄くてピンホールのないフラッシュめっきで，輸送，貯蔵および加工時のさび発生を防止し，加工後，Zn は室温の希酸中に数秒間浸漬することによって，簡単に除去されるという。

筆者らの実験によれば Zn めっきを 2～3μ 以上施せば，プレス加工時に表面処理済みの表面状態を維持できる。すなわち，プレス加工時のダイスとの摩擦に耐えて，エッチングで得た表面の凹凸と，Ni 析出の状態を維持できるが，この材料においてはさびの防止だけを目的とした薄めっきであると解釈される。Zn を 2～3μ めっきすることはコスト的に問題であろう。

この材料は Zn を酸液中で除去するが，このときに同時にいくぶんかの Ni が同時に除去される可能性がある。普通の状態では Ni は希酸中で Fe よりも貴であるため，陰極的となり希酸中への溶解は抑えられるが，長時間の酸液処理は Ni の析出している鋼表面の足場をすくわれて，素地鋼との電気的接触を絶たれれば溶解する。この点からも Zn めっきを厚く施してプレス時の表面保護することは，Zn めっきの溶解の速く済んだ部分でこの危険性があり，望ましくない。けっきょく

Diron を用いて苛酷な深絞り加工後に一回掛けほうろうを施すことは，無理のように思われる。

8·2 EMALCO

西独の Hoesch 社が開発したほうろう前処理済み鋼板の名称でありタイプ1とタイプ2とがある[28]。

タイプ1は，一回掛けほうろうのための前処理済み鋼板であり，この製造にはエッチングをなんら行なうことなく，Ni を電解めっきで 10mg/dm² 程度施しており，60sec の処理で前処理できるという。したがって製造コストは Ni めっきに匹敵する。ほうろう加工業者では潤滑油を用いて成形加工後，脱脂するだけで一回掛けほうろうができる。中和は行なわない。もし酸分のある水でリンスすると，ほうろうの密着性を低下させる。ほうろうを施す部分にはスポット溶接もシーム溶接もしてはいけない。

タイプ2は同上の前処理済み鋼板の上に，上引き釉を混合した樹脂をペイント・コーティングのように塗布したものである。これは他の有機皮膜を有する材料と同様に，多少の成型加工が可能である。そして，ゆっくりと焼成すると有機物は分解揮発してほうろう掛けができる。最終のほうろうの厚さは約 120μ である。

これらに関連した特許が Hoesch 社から出願されていて公開になっている[29]。EMALCO もプレス加工時の表面の保護に関して特別の配慮はなされておらず，やはり深絞り加工はむずかしいものと考えられる。EMALCO の表面電子顕微鏡写真を **写真 8** に示す。表面に付着している粒状物質は Ni である。そのすき間から素地鋼が見えており，その表面には多数の亀裂があるが，この成因などについては不明である。

8·3 当社系のほうろう用前処理済み鋼板

当社においても，一回掛ほうろうのための前処理鋼板に関して，数年前より独特の技術で開発研究を進めて来たが，川鉄金属㈱において，ラインでの生産が行なわれる段取りとなり，これが市販されるようになるのもそう遠くはないであろう。このラインではつぎのような工程でほうろう用前処理鋼板が製造される。

脱脂——→電解エッチング——→電解 Ni めっき——→保護皮膜コーティング

この材料の特長は，

① 特殊なエッチング処理により，すぐれた密着性の一回掛けほうろうができる

② 特定の条件で電解めっきした Ni の析出により，すぐれた密着性の一回掛けほうろうができる

③ 独特の保護皮膜を施していて，苛酷なプレス加工を行なっても，表面の状態を維持できるので，鋼板の成型加工性の許す限り，すぐ

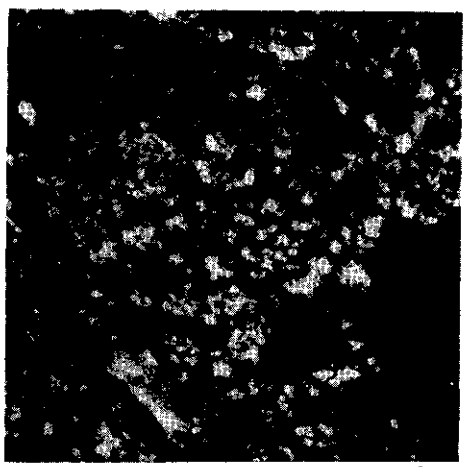


写真 8 "EMALCO" Hoesch 社のほうろう用前処理済み鋼板表面の走査型電顕写真

写真 9 川鉄金属㈱のほうろう用前処理済み鋼板表面の走査型電顕写真

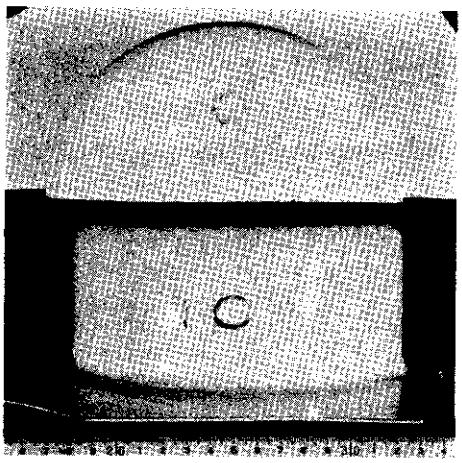
写真 10 通常浸漬処理による前処理後の鋼板表面の走査型電顕写真

れた密着性の一回掛けほうろうができるなどである。

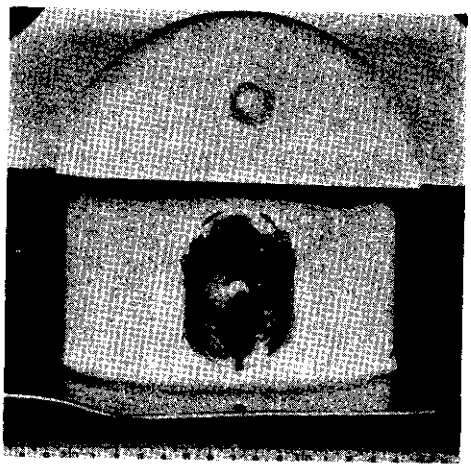
写真 9 にこの前処理済み鋼板の表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。**写真 10** に通常の浸漬処理によって行なった典型的な前処理後の鋼板表面を参考のために示したが，これと比べてエッチングの形状が異なることがわかる。

さらに，保護皮膜の効果を説明するために，**写真11**に同一の前処理済み鋼板の保護皮膜のあるものとないものを用いて，円型平頭カップに絞り加工したのち一回掛けほうろうした例を示す。円型のへこみは，P.E.I. ほうろう密着試験機に付属の金型でつけたもので，へこみの部分のはく離の状態から密着の良否がわかる。この絞りではカップの側外面が，加工時にダイスの肩で最も強くこすられ，表面がいためつけられる。

保護皮膜のないもの(**写真 11 b**)は，プレス油のみを用いて成型している。あまりこすられない底外面の密着性はよいのに，側外面では密着性が著しく低下している。ここでは広い面積のはく離が起こっているが，よく見るとはく離部分の上端部に，直線的境界をもって黒く見える部分がある。ここから上はこすられていないため，密着層が形成されよりよい密着性を示す。一方，保護皮膜のある場合(**写真 11 a**)にはプレス油も使用せず底外面も側外面も同様によい密着性を示す。



(a) プレス保護皮膜のある場合の加工後の底面および側面の一回掛けほうろうの密着性（円形のへこみは P.E.I. 試験機付属の金型でへこませたもの）



(b) プレス保護皮膜のない場合の同様な部分の密着性

写真 11 ほうろう用前処理済み鋼板の加工後の一回掛けほうろうにおけるプレス保護皮膜の効果

以上のように，本材料は前述の Diron や EM-ALCO に比べて，はるかに苛酷な成型加工に耐える前処理済み鋼板である。

9. あとがき

ほうろう鉄器の需要は，今後ますます伸びて行くと予想されているが，従来の二回掛けほうろうに比べてメリットの多い一回掛けほうろうが，わが国においてももっと普及していくことであろう。それには，一回掛けほうろう用の前処理済み鋼板の貢献する分野も，かなりあるものと期待される。

この資料をまとめるに当たって，いくつかのデータは当技術研究所・薄板研究室より提供された。最後に種々の資料を提供して下さった川鉄金属㈱井関技術開発室長をはじめとする諸氏に深く感謝の意を表する。

参 考 文 献

1) 窯業統計年報（通産大臣官房調査統計部編）昭和38～46年度版〔窯業協会〕
2) 鉄鋼二次製品年鑑（鋼材倶楽部編）昭和46年版〔鉄鋼新聞社〕，145
3) J.J.SVEC : Ceramic Ind. Magazine (1971) Oct., 31
4) 祖川理：発展するセラミックス（窯業大観編集委員会編），(1971)，55，〔社団法人窯業協会〕
5) J.K.Miller : Australasian Vetreous Enameller's Inst. **2** (1970)，12
6) 祖川理：セラミックス，**6** (1971) 6，424
7) Flexosmaltverfahren zur Direkt-weiss-Emaillierung, Dr. Rickmann & Rappe Chemische Fabrik Köln-Kalk 社パンフレット
8) M.B.Gibbs and C.F.Schrader : Blast Furn. Steel Pl. (1968) April, 303
9) S.Tabata : Iron Steel, (1972) June, 299
10) W.L.Hosick and D.A.Toland : Proc. Porcelain Enamel Inst. Technic. Forum, **31** (1961), 148
11) R.Whitton and O'Brien : Australasian Vitreous Enameller's Inst., **2** (1970), 19
12) H.E.Bühler und L.Leontaritis, Arch.Eisenhüttenw., **38** (1967) 8, Aug, 657
13) 丸山重雄，山田敏夫：窯業協会誌，**75** (1967) 8，233
14) J,F.Uher : Applience, (1971) May, 84
15) J.A.Pask : Proc. Porcelain Enamel Inst. Technic. Forum, **33** (1971), 1
16) G.P.K.Chu田代仁(訳)：窯業協会誌，**68** (1960) 3，25
17) G.P.K. Chu und H. M.Davis : Mitt. VDEfa, **14** (1966), 8, Aug., 83
18) 日本特許出願公告，昭 40-29164
19) H.N.Rahn, E.H.Mayer and J.W.Frame, J.Amer. Ceramic Soc. **45** (1962) 12, 584
20) 川北喜久治，桜井泰，中村正他，中道弘：大阪工業技術試験所季報，**22** (1971) 4，268
21) E.M.Oliver and H.N.Rahn : Proc. Porcelain Enamel Inst. Technic. Forum, **32** (1970), 140
22) L.M.Bernick and W.H.McFarland : Proc. Porcelain Enamel Inst. Technic. Forum, **31** (1969), 130
23) E.M.Oliver and H.N.Rahn : Proc. Porcelain Enamel Inst. Technic. Forum, **32** (1970), 140
24) 公開特許公報，特開昭 46-4828
25) R.L.Myers : Proc. Porcelain Enamel Inst. Technic Forum, **30** (1968), 128
26) Metal Finishing J. (1967), Sept., 298
27) The Engineer, (1967), July 21, 72
28) U.Tenhaven und B.Meuthen : Werkstoffe u. Korrosion, **23** (1972), 8, 664
29) 公開特許公報，特開昭 46-4828