
ほうろうのつまとび現象に關与する鋼板要因の評価法

Evaluation of Fishscale Susceptibility of Enamelling Sheet Steels

高橋 功(Isao Takahashi) 安田 颯(Akira Yasuda) 伊藤 健治(Kenji Ito) 大橋
延夫(Nobuo Ohashi)

要旨：

ほうろう用鋼板の耐つまとび性について 2 つの試験方法を調べた。その一つは、片面ほうろう掛けを行った試片に陰極電解により水素をチャージし、つまとびが発生するまでの時間を求める方法である。ほうろう条件が同一であれば、つまとび発生時間は鋼板の耐つまとび性の目安となりうる。第 2 の方法は、鋼板自身の水素透過性を電解法で測定するもので、条件つきではあるが、水素透過時間は鋼板の耐つまとび性の尺度となりうる。両方法を用いて、ほうろう用鋼板の幅端部の耐つまとび性を調べた結果、つまとび性と鋼中酸素量の間には密接な関係があり、この部分の中で酸素量のもっとも低くなる場所でつまとび感受性が高くなることがわかった。また焼成前の鋼板に 20%までの冷間加工を与えたときの耐つまとび性におよぼす影響も検討した。

Synopsis：

Two test methods have been investigated for the evaluation of fishscale susceptibility of enamelled sheet steels. In the first test, the sheet specimen enamelled on one side only is cathodically charged with hydrogen, and the time needed for the initiation of fishscale is measured. This time can be used in evaluating the fishscale susceptibility of the steel, if the enamelling process is controlled under a fixed condition. The second one is to measure the hydrogen permeation lag time of steel itself by the electrolytic method. The breakthrough time of hydrogen is also indicative of the fishscale susceptibility of the steel under certain restrictions. Using these two methods, the fishscale susceptibility at the edge part of the enamelling decarburized steel sheet has been studied. A close correlation exists between the fishscale susceptibility and the oxygen content in steel, and high fishscale sensitivity is detected at a place where oxygen content is the lowest in the edge part. The influence on the fishscaling by the cold reduction performed up to 20% to the sheet before enamelling is also discussed.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

ほうろうのつまとび現象に関与する鋼板要因の評価法

Evaluation of Fishscale Susceptibility of Enamelling Sheet Steels

高橋 功*

Isao Takahashi

安田 顕**

Akira Yasuda

伊藤 健治**

Kenji Ito

大橋 延夫***

Nobuo Ohashi

Synopsis :

Two test methods have been investigated for the evaluation of fishscale susceptibility of enamelled sheet steels. In the first test, the sheet specimen enamelled on one side only is cathodically charged with hydrogen, and the time needed for the initiation of fishscale is measured. This time can be used in evaluating the fishscale susceptibility of the steel, if the enamelling process is controlled under a fixed condition.

The second one is to measure the hydrogen permeation lag time of steel itself by the electrolytic method. The breakthrough time of hydrogen is also indicative of the fishscale susceptibility of the steel under certain restrictions. Using these two methods, the fishscale susceptibility at the edge part of the enamelling decarburized steel sheet has been studied. A close correlation exists between the fishscale susceptibility and the oxygen content in steel, and high fishscale sensitivity is detected at a place where oxygen content is the lowest in the edge part. The influence on the fishscaling by the cold reduction performed up to 20% to the sheet before enamelling is also discussed.

1. 緒 言

ほうろう製品は本来の特性であるすぐれた耐食性、耐熱性、耐摩耗性、耐変色性に加えて絵模様や彩色が可能であるため、家庭用品を中心に広く使用されるようになってきた。

しかし、ほうろうは高温大気中で焼成されるため種々の欠陥を生じやすく、なかでもつまとび (Fishscale) は製造直後に発生するだけでなく、数日後もしくは数カ月後に現われてくることがあるので、ほうろう製品の耐久性を保証するうえで厄介な問題となっている。

つまとびの生成に関する研究は古くから行われており、ほうろうと鋼板界面に集まる85~90%¹⁾あるいは97~99%²⁾の水素を含むガス発生に起因する³⁾ことが確認されている。この水素の供給源としては鋼板中の水素、粘土やフリットに含まれる水、ミル引きの水、酸洗液、焼成雰囲気中の水分などが考えられるが、Mooreら⁴⁾は水素のアイソトープを用いて実験した結果からフリットの水がもっとも重要な水素源であることを報告し、また Sweo⁵⁾や Sullivanら⁶⁾は焼成炉中の水分も重要な水素源であることを示しており、この両方で水素源の90%以上を占めるとされている⁷⁾。このような源からほうろう焼成時に水素が

* 技術研究所薄板研究室主任研究員

*** 技術研究所薄板研究室室長・工博

** 技術研究所薄板研究室

鋼板に吸収されるが、その後の冷却に際し鋼板の水素の溶解度が減少するためふたたび放出され、ほうろうとの界面で分子状水素となり 高压を生じ⁸⁾、そのためほうろう層を突き破ってつまとびとなるのである。

したがって、ほうろうと鋼板の密着強度も間接的にはつまとび発生を左右する要因となるが、この密着性に影響をおよぼす各種要因も知られている。たとえば前処理時の酸洗後の鋼板の表面あらさが大きいほど密着性が高くなり⁹⁾、また Ni 浸漬によってつまとびを減少させる^{7,10)} ことができる。

ほうろう焼成に関する要因についても、フリットの種類¹¹⁾、ミル添加物¹¹⁾、粘土の種類¹²⁾などほうろう原料によってつまとびの発生傾向が異なるほか、焼成炉の雰囲気^{5,6,13,14)}、さらに焼成温度や焼成時間^{12,13)}、ほうろう厚さ¹²⁾、焼成後の冷却速度^{3,7)}によっても影響されることが知られている。

このようにつまとび発生にはそれに影響を与える要因が複雑に交絡しているため、鋼板自身の性質に起因する要因だけを抽出して調べることは非常に困難である。

一方、つまとびの発生のしやすさは、鋼板中の水素の透過のしやすさの大小と関係があることが見いだされてから¹⁵⁾、この関係を利用して鋼板の

耐つまとび性を評価する試みもなされてきた。またこの水素透過性の測定を利用して、鋼板製造上の各種要因との関係も調べられている¹⁶⁾。

そこで鋼板の耐つまとび性を評価するうえで、ほうろう掛けによる方法と鋼板の水素透過性を調べる方法の比較を行い、現在ほうろう用鋼板として広く用いられている脱炭リムド鋼板とくに鋼板端部の耐つまとび性を調べた。

2. つまとび試験法

つまとび試験法を **Table 1** に示すが、実際にはほうろう焼成を行った試片についてつまとびのしやすさを判定する方法と、ほうろう焼成しない鋼板自身を対象として試験する法とに大別することができる。

ほうろう焼成を行ってからつまとびを判定する方法は、製品のつまとび性を評価する上でもっとも実際的ではあるが必ずしも鋼板自身の性質を表わすものとはいえない。すなわち前述したように、ほうろう焼成過程には鋼板の性質のみならず、ほうろう釉薬、ミル配合、前処理工程、焼成条件などすべての工程の要因が関係し、しかもこれらがすべてつまとび発生に影響を与えるためである。したがって、その中から鋼板のみの要因を

Table 1 Methods for testing of fishscale susceptibility

Type	Details of methods	Judgement
Test for both sides enamelled steel	Normal enamel process Modified enamel process 1. special frit 2. special pretreatment 3. firing under special condition <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> Heating at 100~300°C </div>	Fishscale formation
Test for one side enamelled steel	Hydrogen charging method 1. cathodically 2. dip in acid solutions (H ₂ SO ₄ , HCl etc.)	Time taken to produce fishscale
Test for enamel-free steel	Hydrogen charging method 1. thermally 2. cathodically 3. dip in acid solution	Occluded hydrogen
	Hydrogen charging method cathodically	Permeation time Permeation volume

抽出して評価することは非常に困難である。また通常の工程によらないほうろう掛け、たとえば特殊な釉薬によるほうろう、前処理の省略、特殊な雰囲気（露点を高くする）中での焼成などを行った場合、つまとびに対してもこれらの条件が強く影響を与えることがあるので慎重な配慮が必要となる。

このように実際にほうろう掛けした試片についての耐つまとび性の試験には厳密さを欠くうらみがあるが、一応これを定量化するため、鋼板の片面のみにほうろう掛けを行い、それを硫酸中に浸漬するかあるいは陰極電解するかによって、水素を強制的にチャージし、ほうろう面につまとびが発生するまでの時間で評価する方法がある。これを強制つまとび試験と呼ぶことにする。

一方、鋼板の水素透過性を調べる方法は、複雑なほうろう工程を含まないため、鋼板自身の耐つまとび性を調べる方法としてより適当であるが、これも試験条件によって測定結果が非常に異なることや、測定結果の解析方法が確立されていないなどの問題があり、またこのような方法で測定された“水素透過性”と、実際のほうろう製品におけるつまとびの発生しやすさとの関連が必ずしも明らかにされていないという難点がある。

このような現状のもとに、著者らはとくに鋼板の耐つまとび性を評価する試験法の有効性を検討する一助とするため、以下の実験を行った。

2.1 ほうろう掛け試片による耐つまとび性試験法

ほうろう焼成後つまとび試験を行うには前処理や焼成条件の厳密な規制が必要である。しかし、たとえそれらを規制できたとしても、釉薬自身の規格もない現状では絶対的評価を与える試験法にはならないといえよう。

しかしこの方法の有効性を検討するために、ここでは板厚 2mm の脱炭リム冷延鋼板を対象とし、Table 2 に示す前処理を行い、Table 3 に示す日本フェロー社の L と H タイプのフリットを用い、SiO₂ 以外のミル添加物を一定にして、下掛け焼成を 800°~880°C で行った。上掛けは日本フェロー社の T5852K を用い、820°C で 5min 焼成

Table 2 Conditions of pretreatment

1. Degreasing	Trichlene
2. Degreasing	5% alkali cleaner, 80°C, 15min
3. Rinsing	Hot water + Cold water
4. Pickling	9% H ₂ SO ₄ , 75°C, 5min
5. Rinsing	Cold water
6. Nickel dipping	2% NiSO ₄ ·7H ₂ O, pH 3, 65°C, 5min
7. Rinsing	Cold water
8. Neutralizing	1% Na ₂ CO ₃ , 60°C, 5min
9. Drying	

Table 3 Mixing rate in slip preparation and firing condition

Ground coat		Cover coat
L type	H type	Ti-white
Japan Ferro	Japan Ferro	Japan Ferro
# 2241C 33%	# 2232 35%	# 5852K
# 2236 33%	# 2236 35%	
# 2240 33%	# 2240 30%	
Silica 5, 10 or 20%	Silica 5, 10 or 20%	Clay # 9 4%
Borax 0.5%	Borax 0.5%	F-10 0.8%
Clay # 9 5%	Clay # 9 5%	K ₂ CO ₃ 0.25%
NaNO ₂ 0.25%	NaNO ₂ 0.25%	H ₂ O 45%
H ₂ O 50%	H ₂ O 50%	
800°~840°C, 5 or 10 min	840°~880°C, 5 or 10 min	820°C, 5 min

した。ほうろう焼成はすべて片面のみで、他面は酸化防止剤（商品名、パーカテクト）を塗布して焼成を行った。焼成後、ほうろう掛けをしていない面を #240 のエメリー紙で研磨してから試験に供した。強制つまとび試験は I S O に提案されている方法¹⁷⁾と本質的には同じであり、0.4N-H₂SO₄ に 5mg/l の As₂O₃ を加えた溶液中で 0.05A/cm² の電流密度で水素を電解チャージし、ほうろう面につまとびが発生するまでの電解時間を求めた。

ミル添加物としての SiO₂ 量とつまとび発生時間の関係をフリット別に Fig. 1 に示す。データのバラツキは大きいですが、つまとび発生時間は L より H タイプの方が長く、かつ SiO₂ 量の増加とともに長くなる傾向がある。たとえば H タイプで 880°C で 10min の焼成を行った場合は、SiO₂ 量の増加でつまとび発生時間は 110min から 290min まで増加しており、ミル添加物の影響が非常に大きい

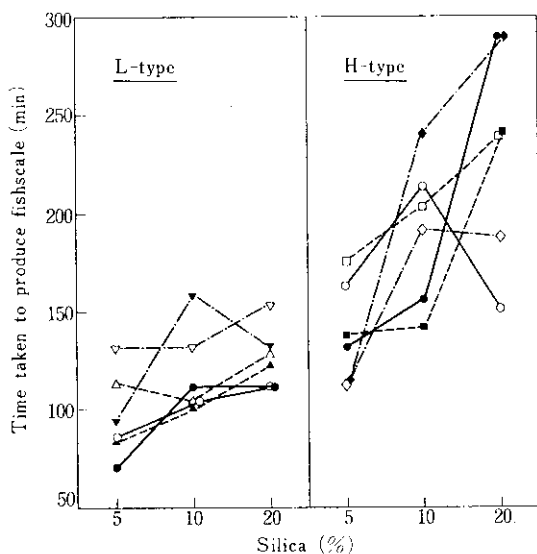


Fig. 1 Influence of firing temperature, firing time and SiO_2 as mill addition on fishscale susceptibility in enamelled steel sheet; ∇ 800°C, \triangle 820°C, \circ 840°C, \square 860°C, \diamond 880°C (open mark 5min, closed mark 10min)

ことがわかる。また焼成温度や時間の影響も大きい。このように同一鋼板を用いて強制つまとび試験を行っても、焼成条件によって著しくその結果が左右される。なお以上の試験に供した焼成試片のほうろう密着性は P.E.I.¹⁸⁾(%) がすべて100であった。

これらの試片のほうろう断面組織を Photo. 1 に示す。焼成条件によってほうろう層の泡構造が異なることがわかる。ほうろう層中の有効泡は、鋼板から放出された水素ガスのリザーバーとなるため、つまとびを抑制する効果があるといわれている¹⁹⁾。いまほうろう層内で鋼板表面から 25μ 内にある泡を有効泡と定義し、単位長さあたりの断面積を求め、焼成条件との関係を求めると Fig. 2 のようになる。有効泡の量は明らかにフリット、焼成条件、 SiO_2 量によって変化し、Fig. 1 に示したつまとび発生時間と類似の挙動を示す。そこで有効泡の断面積とつまとび発生時間の関係を求めた結果が Fig. 3 である。同一フリットでは有効泡の断面積とつまとび発生時間との間にはほぼ直線

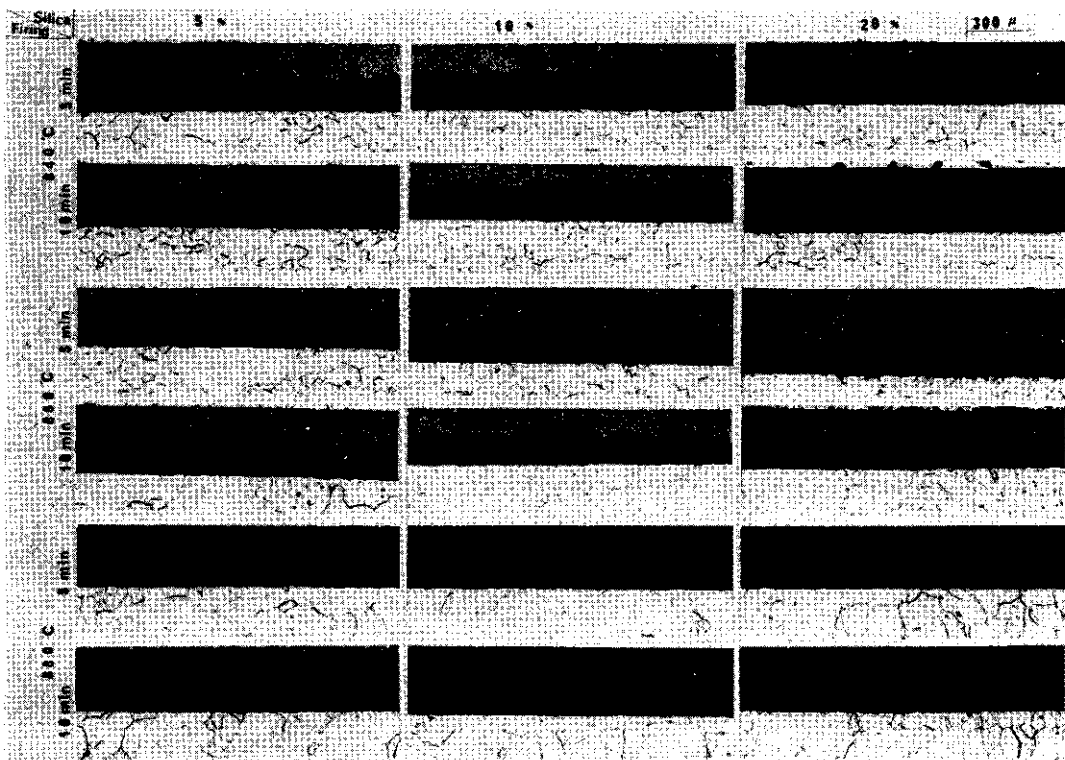


Photo. 1 Bubble structures in the cross-sections of enamelled sheet steels using H type frit

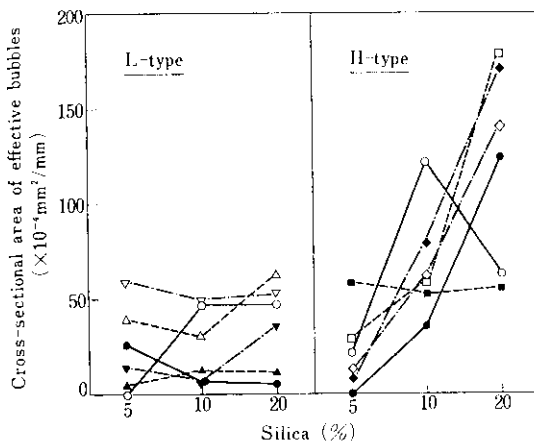


Fig. 2 Influence of firing temperature, firing time and SiO₂ as mill addition on effective bubbles; ▽ 800°C, △ 820°C, ○ 840°C, □ 860°C, ◇ 880°C (open mark 5min, closed mark 10min)

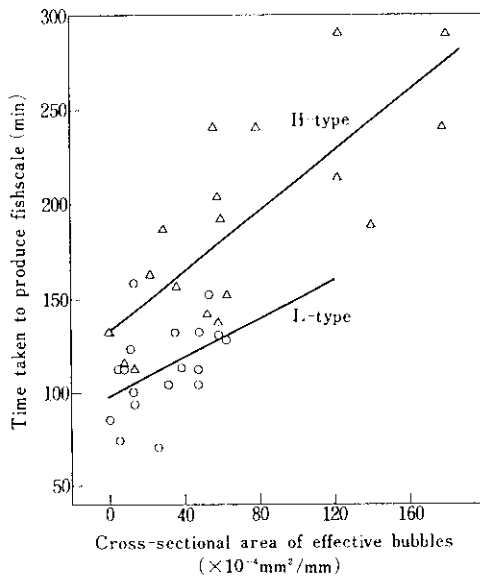


Fig. 3 Relation between cross-sectional area of effective bubbles in enamel layer and fishscale susceptibility

関係が成立し、Bergeron¹⁹⁾の実験と同じ結論が得られた。しかしながら、有効泡の量が同じであってもフリットが異なればつまとび発生時間に差が見られ、フリットの種類も影響していることが明らかである。

以上のように、ほうろう焼成後強制つまとび試験を行ってつまとび性を判定する方法は、ほうろ

う釉薬、ミル添加物、焼成温度、時間によって著しく結果が異なるため、このような条件を一定に規制しなければ鋼板の耐つまとび性試験として採用することはできないことがわかる。

2.2 鋼板の水素透過性測定による耐つまとび性試験法

Büchel らによる August Thyssen Hütte 法¹⁵⁾は、試片を陰極として片面より水素をチャージし、それが鋼板を拡散して反対面に透過してくるまでの時間を測定するものであるが、透過してきた水素を油を満たしたガラス容器中に捕え、それによる水位の変化を光学的に観測する方法を採っている。しかしこの装置は高価でもあり、また実験精度が必ずしも高くはないと思われたので、本実験では鋼板を透過してきた水素を電気化学的に感知して検出する方法を用いた。

電気化学的測定法の原理は、鋼板表面の電位を適当な値に保持しておくことにより、その表面に透過してきた水素原子を遅滞なくイオン化させ、この反応をアノード電流として測定することにある。鋼中への水素原子の供給はATH法と同じで、試片をカソードとして電解する方法を採った。この実験装置の詳細は中井ら²⁰⁾によって報告されている。

試片の大きさは40×60mm²で、両面を#320のエメリー紙で研磨し、HF+H₂O₂溶液で化学研磨後1N HCl溶液で酸洗し、アノード面(水素放出面)にごく薄いPdメッキをほどこした。この処理により水素のイオン化反応が安定化するとともに、その能率が向上する。

Fig. 4は、カソード側の電解液および電流密度を変えた場合のアノード側表面における水素透過曲線を示したものである。この場合、アノード側は0.1N NaOH溶液を用い、鋼試片は1.2mmの脱炭リムド鋼とした。中井らは電解液の種類によって定常透過量(電解をつづけたとき、アノード側に透過してくる単位時間あたりの水素量がほぼ一定になる、その時の量) J_{∞} が H₂SO₄+As₂O₃>H₂SO₄>NaOH+NaCN>HCl>NaOHの順に大きくなることを報告しているが、本実験でも H₂SO₄+As₂O₃ のときの方が NaOH のときより大きい

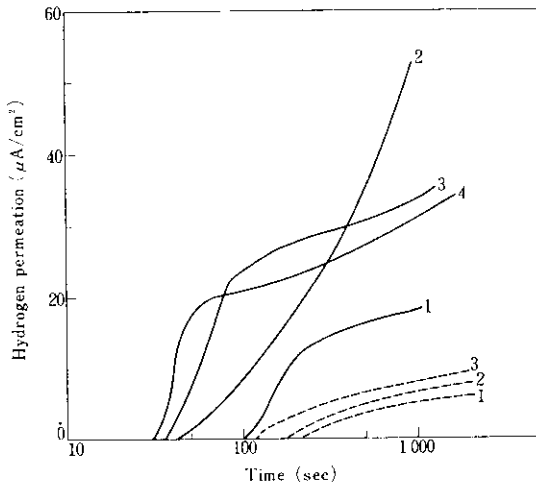


Fig. 4 Build-up transients, obtained by electrolyses in 0.1 N $H_2SO_4 + 8 \text{ mg/l } As_2O_3$ catholyte (solid lines) and 0.1 N NaOH + 0.1 N NaCN catholyte (broken lines) at 30°C with current densities (mA/cm^2) of (1) 0.32, (2) 1.6, (3) 3.2, (4) 6.4

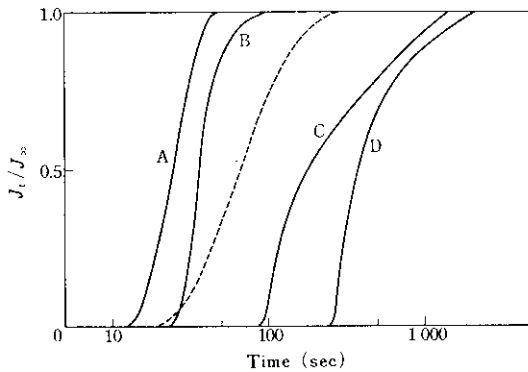


Fig. 5 Build-up transients, obtained by electrolysis in 0.1 N NaOH + 0.1 N NaCN catholyte at 30°C with current densities of 0.32 mA/cm^2 ; (A) SPCC (B) electrolytic iron (C) enamelling steel (decarburized steel) (D) Al-killed steel. A broken line is due to the calculation using the Fick's second law

ことを確認した。しかし、アノード側での水素透過量はなかなか一定にならず、 J_∞ を求めることが困難であった。そこでカソード液に NaCN を添加した NaOH 溶液を試用してみたところ比較的安定した J_∞ が得られたので、以後 0.1 N NaOH

+ 0.1 N NaCN 溶液を用いることにした。

つぎに各種の鋼板(板厚 1.2 mm)について 30°C で 0.32 mA/cm^2 の定電流電解を行い、水素量の時間変化を測定した結果を Fig. 5 に示す。この図の縦軸は、定常透過量 J_∞ を 1 として規格化している。図中の点線は鋼中の水素の拡散が Fick の第 2 法則に従うものとして解いた理論曲線である。試片の板厚が 1.2 mm 以上では表面効果は無視できる²⁰⁾と考えられるが、いずれの試片も理論曲線の形とは一致しない。この傾向はほうろう用鋼においてとくに著しい。したがって、これらの曲線から水素の拡散係数を一義的に定めることはできない。

そこで試片のアノード側表面から水素が放出し始める時間 (break-through time: t_b) を測定し、次式を用いて水素の見掛けの拡散係数を求めた。

$$D_{app} = (1/6 - 1/\pi^2) L^2 / t_b^{2D}$$

ここで D_{app} : 水素の見掛けの拡散係数

L : 試片板厚

このようにして求めた D_{app} と、これらの試片についての強制つまとび試験によるつまとび発生時間 t との関係を図 6 に示す。

なお強制つまとび試験用の試片は Table 2 に示す前処理を行い、片面のみを Table 3 の L タイプで SiO_2 量を 5% としたスリップで 840°C、5 min の下掛け後さらに 820°C、5 min の上掛け焼成を

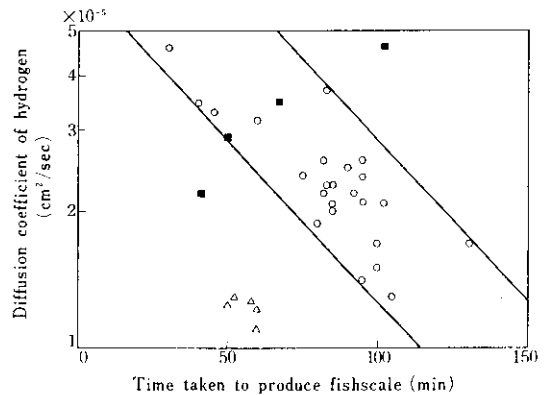


Fig. 6 Relation between apparent hydrogen diffusivity and fishscale susceptibility
○ decarburized steel
△ Al-killed steel
■ electrolytic iron

行った。試験の電解条件は 5mg/l の As_2O_3 を加えた 0.4N H_2SO_4 溶液中で $0.05A/cm^2$ の電流密度でほうろうを施していない面から水素を電解チャージした。図中の白丸は脱炭ほうろう用鋼板で、かなりのバラツキはあるが、 D_{app} が大きくなるとつまとび発生時間は短くなり、一定の対応が見られる。しかし製造法の異なる電解鉄や Al キルド鋼まで含めると、 D_{app} とつまとび発生傾向の関係は失なわれ、鋼種が異なる場合は D_{app} を鋼板の耐つまとび性の尺度とするのに問題があることがわかる。

以上の結果から、脱炭ほうろう用鋼板に限定すれば、鋼板自身を対象とした水素透過時間の測定は、相対的な耐つまとび性の尺度となりうることがわかった。

3. ほうろう用鋼板の耐つまとび性

ほうろう用鋼板は、サギング (Sagging)、泡 (Blister)、つまとびなどほうろう性に関する特性を満足させるだけではなく、深絞り加工して使用される場合が多いため、 r 値を向上させるためにも脱炭焼鈍を行ったリムド鋼板が一般に用いられている。ところでこの鋼板にほうろう処理した際、つまとびがとくに板幅端部近傍に発生することがあり、実用上厄介な問題となることがあるが、その原因は明らかにされていない。そこで鋼板端部の性状を詳細に調べるとともに、水素透過時間の測定を行い、つまとびに対する鋼板側の要因を明らかにする目的で以下の実験を行った。

3.1 供試材

用いた試料は Table 4 に示す 3 種の鋼板で、試片 a と b は同一ヒートから製造されたリムド鋼とキャップド鋼であり、試片 c は低炭素のキャップ

ド鋼である。3 種の鋼板は 6mm 厚まで熱間圧延し、 $560^\circ C$ で巻取り、硫酸酸洗後 2mm まで冷間圧延した。その後 AX ガス雰囲気中で脱炭脱窒焼鈍後 1% の調質圧延を施した。試片は熱延板、冷延板の状態でコイル長さ方向の中央部でそれぞれ採取し試験に供した。

3.2 耐つまとび性

Fig. 7 に熱延板のコイル中央部での板幅端部付近における化学成分の分布を示す。試片 a では、端部より 60mm までは C, P, S が低いリム層が存在し、そこから内部では 3 成分とも増加している。一方 O は最端部では高いが、リム層中でいったん低下して最小値をとったあと、さらに内部ではふたたび高くなっている。試片 b も a と同様の変動を示すが、リム層の幅が 40mm と小さく、かつ a と同一ヒートから溶製されたにもかかわらず、リム層中の O の最小値は 230ppm で試片 a のその 130ppm より高い。転炉精錬の際吹止 C を低くしたキャップド鋼は O の変動が少なく、最小値で 440ppm である。

Fig. 8 に冷延板での板幅方向の清浄度の分布を示す。測定は JIS G 0555 の方法により 400 倍で 40 視野の観察を行った。非金属介在物の大部分は C 系介在物であり、とくに試片 a, c においては A 系、B 系介在物はほとんど存在しなかった。

前節で述べた方法で試片 a について求めた水素の見掛けの拡散係数 D_{app} と、強制つまとび試験によるつまとび発生時間 t の板幅方向での変動を Fig. 9 に示す。 t は端部より 40mm の位置で一番短かく、 D_{app} の変動とちょうど逆の傾向を示している。すなわちこのことは、水素が拡散しやすい部分でつまとびが発生しやすいことを示している。

Fig. 10 に板幅方向の D_{app} の変化と鋼中の O

Table 4 Ladle analyses (wt%) and process of specimens

Specimens	C	Mn	P	S	Process
a (Rimmed steel)	0.072	0.30	0.009	0.013	Hot rolled (6mm) —Pickled
b (Capped steel)	0.072	0.30	0.009	0.013	—Cold rolled (2mm) —Decarburized
c (Capped steel)	0.038	0.25	0.009	0.014	—Skin pass rolled

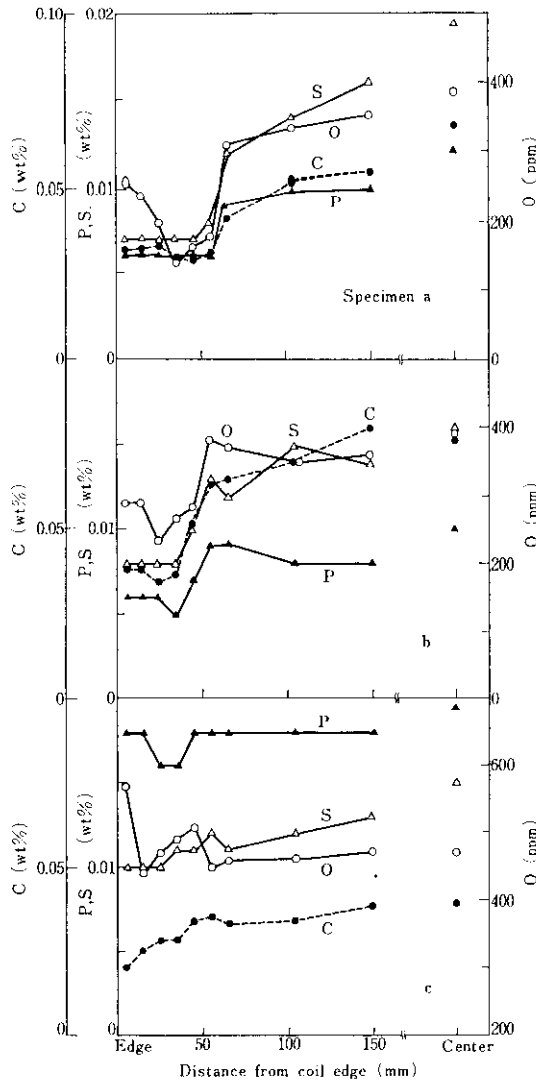


Fig. 7 Distribution of C, P, S and O in hot rolled sheet steels

含有量の分布を示す。試片cでは D_{app} が一般に小さく板幅方向での変動が少ないのに対し、試片a, bでは板幅端部に D_{app} の高い部分が存在し、リム層中のOが最低になる位置とよく対応している。

Fig. 11に脱炭焼鈍前のCまたはSと D_{app} の関係を示すが、本実験の0.03~0.07% C, 0.007~0.015% Sの範囲内ではC, Sともに D_{app} に影響を与えないことがわかる。Fig. 12, 13にO, 清浄度の D_{app} と t におよぼす影響を示す。130~

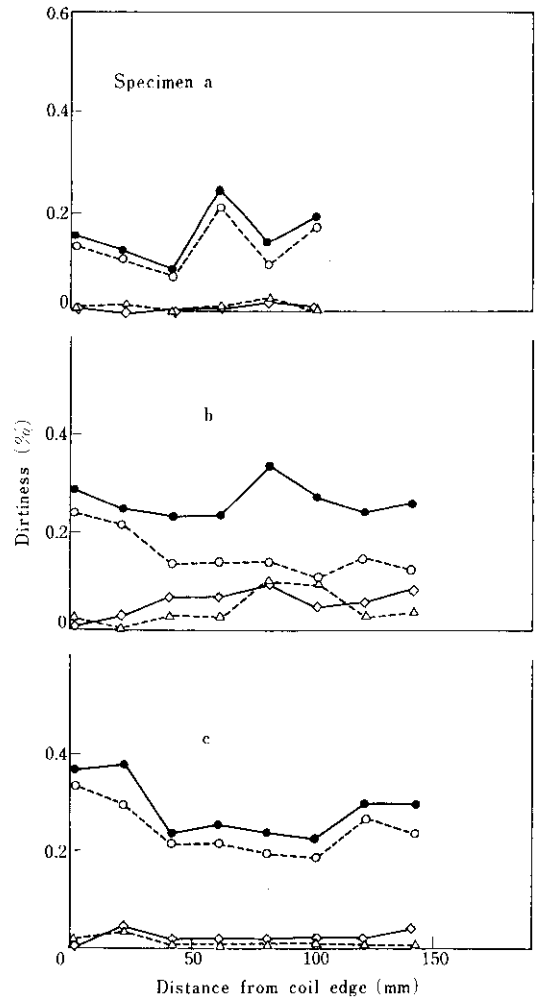


Fig. 8 Distribution of dirtiness (JIS G0555) in cold rolled sheet steels

- total inclusion
- △ A type inclusion
- ◇ B type inclusion
- C type inclusion

500ppmの範囲でOが少ないほど D_{app} は大きくなり、 t が短くなる。清浄度も小さいほど D_{app} が大きくかつ t が短い。同様な結果を Leiberら²²⁾も見だしており、Oは鋼中では非金属介在物として存在し、水素がトラップされるマイクロポイドの形成サイトとして働き、それによって水素の拡散を抑制する²³⁾ため、Oが多い鋼ほどつまとび抵抗性が大きくなる²⁴⁾といえる。なお介在物をEPMAで分析した結果、大部分がMnやAlの酸化物であった。

Blickwede¹⁶⁾によれば、冷間圧延前のC含有量が多い鋼ほど耐つまとび性が大きい、その理由の一つとして、冷延時にカーバイドにクラックがはいりやすさは、カーバイドが大きい方が大きい^{16,25)}が、本実験の場合は熱延巻取温度が560°Cと低くカーバイドが小さいためかその効果が現われなかった。

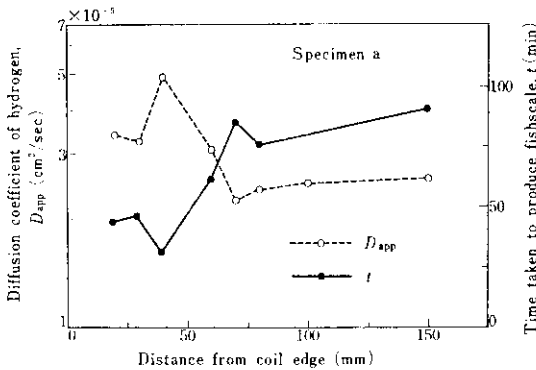


Fig. 9 Variation in the apparent diffusion coefficient of hydrogen in steel and the fishscale susceptibility

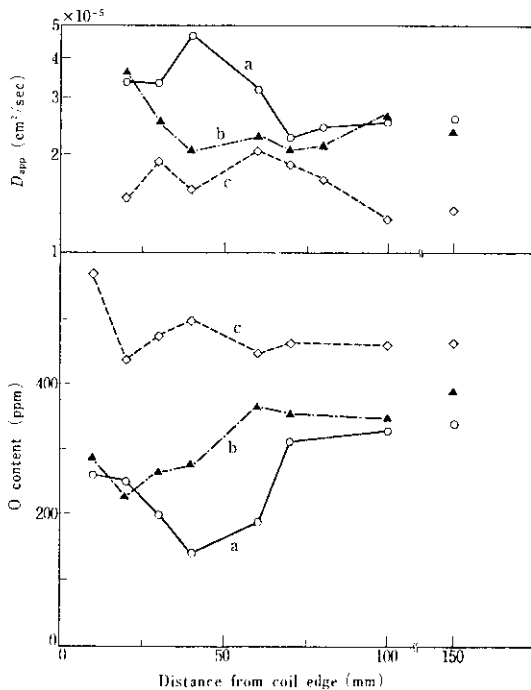


Fig. 10 Variation in the apparent diffusion coefficient of hydrogen and oxygen content

D' Harcour²⁶⁾は鋼板の幅端部に耐つまとび性の小さい部分があり、そこは水素吸蔵能が小さいことを示しており、本研究での結果と一致してい

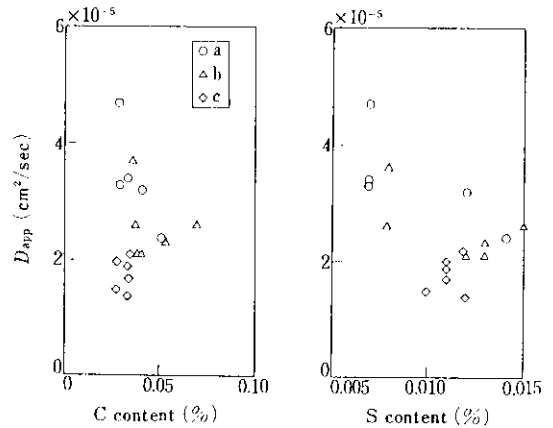


Fig. 11 Relations between C or S in hot rolled sheet and the apparent diffusion coefficient of hydrogen in steel

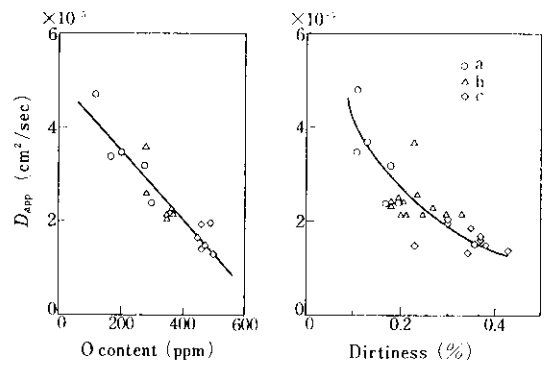


Fig. 12 Relations between O content or dirtiness in cold rolled sheet and the apparent diffusion coefficient of hydrogen

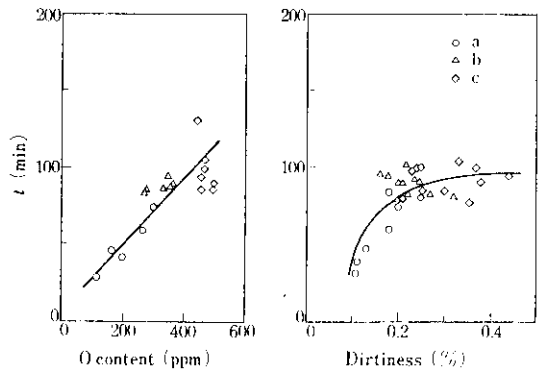


Fig. 13 Relations between O content or dirtiness in cold rolled sheet and the fishscale susceptibility

る。このように、水素のトラップサイトとしての介在物が少ない部分では水素吸蔵能が小さく、そのため水素の拡散係数が大きくなり、つまとびに対する抵抗が小さくなると結論される。

3.3 つまとびに対する冷間加工の影響

通常のほうろろ用鋼板は調質圧延をして製品となるが、その加工度は1%前後である。前節で調べた鋼板はすべて同一の調質圧延を行ったものの相対的な比較なので、化学成分とくにOのつまとびにおよぼす影響が明らかになったが、冷間加工によって鋼中の水素の拡散挙動が大きく変化することも従来からよく知られている^{19,27)}。そこで20%までの冷間圧延を行って、そのつまとびに対する影響を調べた。

Fig. 14に冷間圧延率と D_{app} の関係を示した。同時にアルキメデス法による比重の変化 d と、液体窒素(77°K)での比抵抗 ρ の変化も測定した。冷間加工量の増加とともに比抵抗が増加し密度が減少することから、加工によって転位密度やボイドが増加しているものと考えられる。したがってそれらが水素のトラップサイトになるため、 D_{app} は加工量とともに減少している。この結果は従来の報告と一致し、加工量が増加すればつまとびが発生しにくくなることが期待できた。

しかしFig. 15に示すように、強制つまとび試験によるつまとび発生時間は5%までの圧下率で一度短くなり、さらに加工量が増加すると逆に長くなっている。この結果はFig. 14の D_{app} の変化と一致しない。一方、加工後陰極電解により鋼板に水素を吸収させ長時間放置後、鋼板の残留水素量を分析した結果をFig. 15にあわせて示す。残留水素量は3~5%の圧下率で最小値を示し、つまとび発生時間とよく対応している。これはHudsonら²⁷⁾の10%の加工で水素の放出速度が最大になるという報告や、経験的に知られている軽加工したときにつまとびが発生しやすい¹⁵⁾という事実と一致する。ほうろろ焼成後の結晶粒度をFig. 15に示したが、粒径は10%加工でもっとも大きくなり、つまとび発生時間が最小である5%加工のところとは一致しない。

結晶粒径が大きくなると水素透過時間が短かく

なるという報告もあるが、水素の拡散に影響しない²⁹⁾、あるいはつまとびは粒径に依存しない²⁵⁾という報告もあり一致した結論はえられていない。粒径に依存するという報告は焼鈍温度を変えることにより、依存しないとする説は金焼鈍法により粒径を変化させている。焼成後の粒径とつまとび

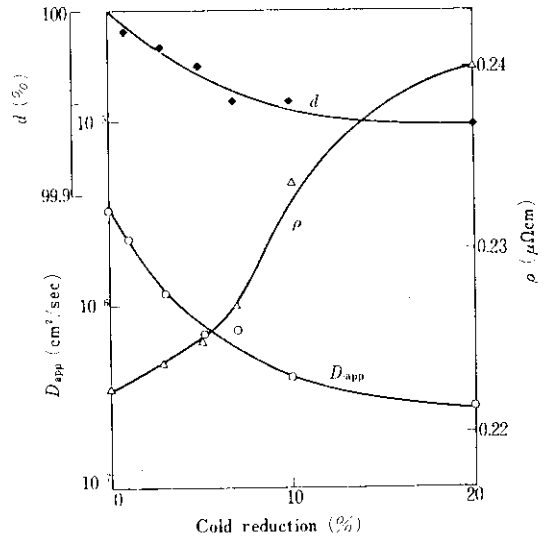


Fig. 14 Influence of cold reduction on the apparent diffusion coefficient of hydrogen, the percentage loss in density (d) and the electrical resistivity (ρ)

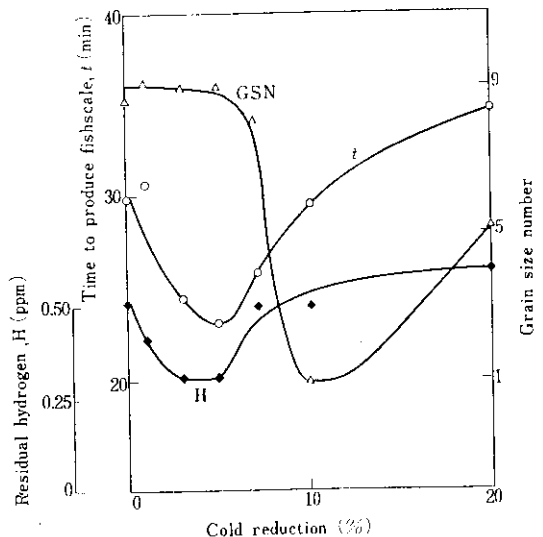


Fig. 15 Influence of cold reduction on the fishscale susceptibility (t), grain size number (GSN) and the residual hydrogen

発生時間との関係が明らかにならなかったが、本実験では焼成途中で粒径が変化するため、このことが理由になっていると考えられるものの詳細は明らかでない。

いずれにせよ焼成前に軽加工を加えた場合、つまとびがでやすくなり、冷間加工したままで測定した D_{app} の値では説明できない現象が現われる。しかし1%程度の加工ではつまとびに対してほとんど影響がないことがわかった。

4. 結 論

(1) ほうろう用鋼板の耐つまとび性試験法について検討した結果、実際にはほうろう掛けした試片を対象とする方法は、フリットの種類、ミル添加物、前処理、焼成温度と時間などによって大きく結果が異なるため、これらの条件を厳密に管理する必要がある。

(2) 一方鋼板自身の水素透過性を測定する試験法は、電解液として 0.1N NaOH+0.1N NaCN が適当であり、試片の片面から電解チャージした水素が、鋼板を拡散透過して反対面に放出されるまでの時間と、実際にはほうろう掛けした強制つまとび試験によるつまとび発生時間との間には、脱

炭リムド冷延鋼板に関する限りよい対応が得られた。しかし鋼種が異なると対応がないので注意を要する。したがって同一鋼種に限定すれば、鋼板自身の耐つまとび性を表わす一つの指標として、水素透過時間を用いることができる。

(3) ほうろう用脱炭リムド冷延鋼板の板幅端部に発生しやすいつまとびの原因は、この部分を形成しているリム層内にOの最小になるところが存在し、そこで水素の見掛けの拡散係数が大きくなるためである。

(4) 脱炭焼鈍前のCあるいはS量はつまとびに影響を与えない。

(5) OはMnやAlの酸化物として存在するが、これらの非金属介在物は水素のトラップサイトとして働くため、水素の見掛けの拡散係数を低下せしめ、したがってつまとびを減少させるのに有効である。

(6) 冷間圧延によって水素の拡散係数は著しく減少するが、実際のつまとびは5%加工によってむしろ発生しやすくなり、それ以上加工すると逆に発生しにくくなる。

なお本実験で鋼板の試片採取および化学分析は、千葉製鉄所薄板管理課および分析課が担当した。付記して感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) W. W. Higgins : Ceram. Ind., 37(1941), 48
- 2) W.A. Derringer : J. Amer. Ceram. Soc., 26(1943), 151
- 3) C. A. Zapffe and J. L. Yarne : J. Amer. Ceram. Soc., 25(1942)7, 194
- 4) D. G. Moore, M. A. Mason and W. N. Harrison : J. Amer. Ceram. Soc., 35(1952)2, 33
- 5) B. J. Sweo : J. Can. Ceram. Soc., 25(1956), 39
- 6) J. D. Sullivan, D. H. Nelson and F. W. Nelson : J. Amer. Ceram. Soc., 45(1962)11, 509
- 7) 吉田 : 実務表面技術, (1973)11, 532
- 8) 田代 : 珪礫工業, 3(1950)6, 6
- 9) 丸野, 山田 : 窯業協会誌, 75(1967), 233
- 10) D. G. Moore, J. W. Pitts and W. N. Harrison : J. Amer. Ceram. Soc., 37(1954)8, 363
- 11) B. Walker : Institute of Vitreous Enamellars Bull., 20(1969)1, 22
- 12) E. E. Bryant, B. J. Sweo, G. E. Miller and M. L. Simmons : J. Amer. Ceram. Soc., 32(1953)7, 248
- 13) C. E. Chaille and B. W. King : J. Amer. Ceram. Soc., 48(1969)5, 627
- 14) 金子 : 金属表面技術, 23(1972)5, 282
- 15) E. Büchel u. L. Leontaritis : Arch. Eisenhüttenw., 39(1968)5, 343
- 16) D. J. Blickwede : J. Amer. Ceram. Soc., 52(1973)2, 185
- 17) Sprechaal, 105(1972), 1047

- 18) ASTM C313-59 (Reapproved 1972)
- 19) C. G. Bergeron : J. Amer. Ceram. Soc., 36(1953)11, 373
- 20) 中井, 上杉, 嶋中 : 川崎製鉄技報, 6(1974)3, 324
- 21) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski : Proc. Roy.Soc., A270(1962), 90
- 22) F. Leiber u. J. G. Wördeman : Thyssenforschung, 5(1973)2, 84
- 23) T. Boniszewski and J. Moreton : Brit.Weld. J., 14(1967), 321
- 24) G. M. Evans and E. Rollason : JISI, 207(1969)11, 1484
- 25) 下村, 黒河 : 窯業協会ほうろう部会, 名古屋, (1972)
- 26) J. C. D' Harcour : Email Métal, (1972)11, 52
- 27) R. M. Hudson, M. Kotyk and G. L. Stragand : J. Amer. Ceram. Soc., 43(1960)11, 564
- 28) L. Leontaritis u. E. Büchel : Thyssenforschung, 1(1969)2, 65
- 29) B. Chew and F. T. Fabling : Met. Sci. J., 6(1972), 140

