

ほうろう用熱延鋼板 KHN の開発

Development of Hot-rolled Steel Sheet KHN for Enameling Use

高橋 功*
Isao Takahashi

松本 義裕**
Yoshihiro Matsumoto

有賀 勇***
Isamu Aruga

Synopsis:

Effects of Ti and C on fishscale formation and hydrogen diffusivity were examined using hot-rolled titanium-bearing steels. To clarify the traps for hydrogen, quenching and tempering experiments of iron-titanium-carbon alloys were carried out. It is concluded that hydrogen diffusivity of titanium-bearing steels is indicative of the fishscale susceptibility of the steels and that fine coherent TiC particles are main traps for hydrogen. Also the effect of TiC on mechanical properties has been discussed.

On the basis of these results, hot-rolled sheet KHN for enameling use has been newly developed. Both-sides enameling on KHN sheet does not create fishscales and the sag value is as little as that of cold-rolled sheets for enameling use.

1. 緒 言

ほうろうは低融点のガラス質で、通常 800~900°C で鋼板上に焼成される。そのためほうろう用鋼板には種々の特性が要求される。例えば鋼板とほうろうとの密着性が良好であること、焼成時にほうろうにピンホール欠陥を生じないこと、焼成ひずみ（焼成時の鋼板の変形）の小さいこと、つまとび欠陥が発生しないことなどである。特につまとび欠陥は焼成直後のみならず数日を経ってから発生することがあり、最も厄介な欠陥である。一般につまとびの原因はほうろう焼成時に鋼板に侵入した水素が、冷却に伴って鋼板の水素溶解度が減少するため、再び鋼板から放出され、ほうろうとの界面に水素ガスを形成し高圧を生じるためと、言われている¹⁻³⁾。したがって、つまとび防止のために

鋼板の水素吸蔵能が高いことが要求される。

一般に、ほうろう用鋼板として脱炭リムド鋼板（JIS 規格 SPP、川鉄規格 KTS-M）が使用されている。これは鋼中の非金属介在物や炭化物が冷間圧延されることにより小さな割れ（microvoid）を形成し、鋼中に侵入した水素をトラップすることにより耐つまとび性を向上させているためである⁴⁻⁷⁾。また脱炭リムド鋼板は冷間圧延後、脱炭焼鈍により鋼中の C 量を 0.008% 以下に低下させるため、ピンホール欠陥が生じにくく、かつ焼成ひずみが小さい特徴を有している。さらにこの焼鈍過程で深絞り性に有利な集合組織が形成されるため、プレス成形にも優れた鋼板である。

しかしながら脱炭リムド鋼板は製造工程上の制約から、製造可能な板厚の上限がある。

一方、通常の熱延鋼板は耐つまとび性が劣るため、従来は高々片面にのみほうろう掛けて用い

* 技術研究所薄板研究室主任研究員

** 千葉製鉄所管理部熱延管理課

(55年1月22日原稿受付)

** 技術研究所薄板研究室

るのが普通であった。すなわち熱延鋼板では前述した冷間圧延によってつまとび抑制効果を付与することができないためである。

そこで各種元素のほうろう性、特につまとび性に及ぼす基礎的実験を行い、Tiがつまとび抑制に効果があることを見出し、両面ほうろう掛けが可能な熱延鋼板を開発した。

本報告はTiの耐つまとび性に及ぼす影響を述べるとともに、新しく開発したほうろう用熱延鋼板KHNの特性を紹介する。

2. つまとび性に及ぼすTiの影響

Ti添加鋼の水素のトラップサイトとしてTiN, TiC, 固溶Ti, マイクロボイドなどが考えられている^{6,8,9}。これらの影響を明らかにするためC, Ti量の異なる50kg真空溶解鋼(基本成分0.30%Mn-0.008%P-0.005%S-0.0030%O-0.002%N)を溶製した。あらかじめ50mm厚に熱間鍛造したのち、1250°Cに1h保持し6パスの熱間圧延で4mm厚とし、巻取温度をシュミレートするため熱延鋼板を600°Cに1h保持後空冷した。その後、ショットブラストにより脱スケールした鋼板に、市販の釉薬でほうろう焼成しつまとび発生の有無を調べた。Fig. 1につまとびに及ぼすC, Tiの影響を示す。つまとびの発生程度を、前処理条件、焼成条件を変化させることにより4段階で表した。いずれのC量でもTi量の増加とともにつまとびは減少し、0.20%Ti以上でつまとびは発生しなくなる。

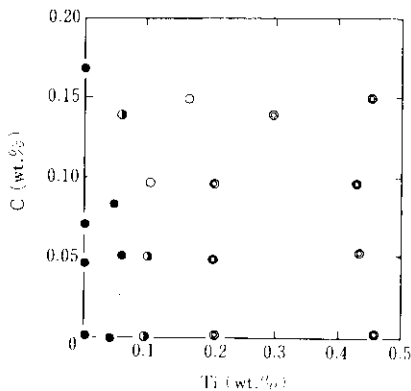


Fig. 1 Effects of C and Ti on fishscale susceptibility

つぎに熱延鋼板を1mm厚まで機械研削後、室温で水素透過試験を行った。試験方法は0.1N, NaCNを含むNaOH溶液中で電流密度1mA/cm²で陰極電解し、鋼板を透過してくる水素をイオン化して記録させた。タイムラック法¹⁰により水素の見掛けの拡散係数Dを求めつまとび発生との関係を求めたのがFig. 2である。Fig. 2からDが小さいほどつまとびが発生しにくいことがわかり、Ti添加鋼において水素の拡散係数Dを耐つまとび性の尺度として用いることが可能であることを示している。

つまとび性に及ぼすTiの影響をさらに詳細に検討するため、0.05%C-0.2%Ti鋼を用いて焼入れ・時効によるDの変化を調べた。すなわちC, Tiがすべて固溶すると考えられる¹¹1250°Cから水焼入れした後、各温度で1h保持後水焼入れまたは空冷し、水素の拡散係数Dおよび化学分析による析出Ti量を求めた。同時に電子顕微鏡による析出物の観察も行った。

これらの結果をFig. 3にまとめて示す。各温度から焼入れした場合、水素の拡散係数Dは400°C以下ではあまり変化しないが500°C以上で急激に低下し600°Cで最小値を示し、それ以上の温度で再び増加する。この結果は電気抵抗の測定結果¹²ともほぼ一致し、Tiの析出、再溶解過程に対応する。したがって高温側で水焼入れ材と空冷材との間にDの差が認められるのは空冷中に一部析出が

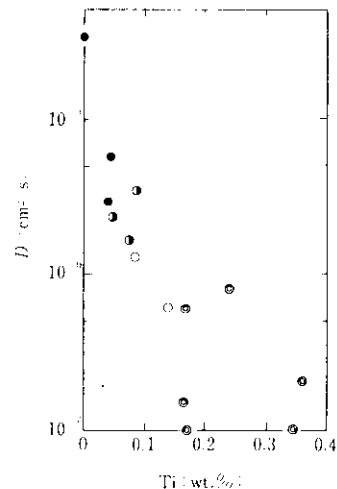
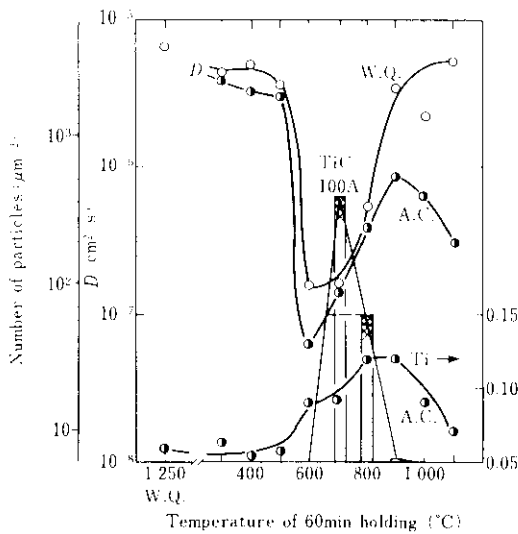


Fig. 2 Relation between hydrogen diffusivity D and Ti content



TiC particles with the size of about 100A were computed using transmission electron micrographs
W.Q. or A.C. : Water quenched or air cooled from each temperature

Fig.3 Effects of ageing temperature on hydrogen diffusivity *D* and Ti precipitates for 0.05% C 0.2% Ti steel

起こるためであろう。

一方析出 Ti 量は、500°C 以上で増加しはじめ 900°C で最大を示す。すなわち 500°C 以上での *D* の減少は Ti 析出の初期の段階と一致し、析出 Ti 量と *D* とは対応しない。なお X 線回折の結果から析出物は TiC であることが確認された。薄膜による透過電子顕微鏡観察では 600°C では Ti の析出物は観察されなかった。700°C では Photo.1 に示すように非常に微細な TiC が存在し整合性をもっている。900°C では整合性のない TiC が存在しかつその大きさも 700°C に比べ大きい。したがって *D* の最小値を示す 600°C では 700°C よりもさらに小さい整合性のある TiC あるいはクラスターの存在が示唆される。

以上の結果から Ti 添加鋼の水素トラップ効果を検討する。Asaoka らはオートラジオグラフィを用いた実験から、Fe 0.15%Ti 鋼で結晶粒界などのトラップ効果は小さく、析出物とマトリックス界面が最も強い水素のトラップサイトである⁸⁾ことを示し、Pressouyre and Bernstein は Fe-Ti-C 鋼で最も強いトラップサイトは TiC であり、粒界、転位や固溶 Ti はそれに比べて弱いサイトで

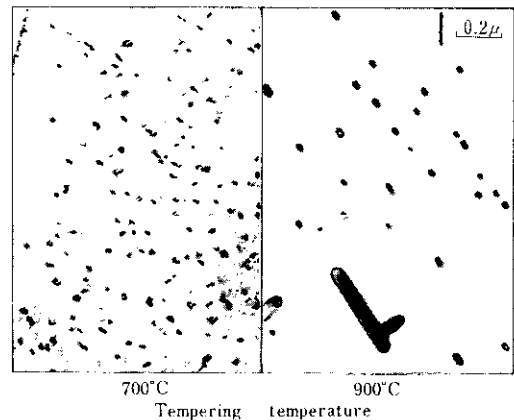


Photo.1 Transmission electron micrographs showing the distribution of TiC particles in 0.05% C 0.2% Ti steel

あると報告している⁹⁾。しかし彼等の観察した TiC の大きさは数 μ ないし 1/10 μ である。焼入れ・時効の実験結果では、100A あるいはそれより小さい TiC がより強い水素のトラップサイトであることを示しており、非整合な TiC 析出物より、整合性のある TiC 析出物がマトリックスとの境界あるいは析出物周辺のひずみ場に水素をトラップするものと考えられる。

3. 引張強度と熱延条件との関係

前節で述べたように微細な TiC 析出物を有効に利用することにより耐つまとび性の優れた熱延鋼板を製造することが可能になった。TiC の析出は熱延条件によって変化し、耐つまとび性のみならず熱延鋼板の強度にも影響を与える。転位で溶製された C, Mn および Ti 量の異なる鋼を各種熱延条件によって熱間圧延し、引張強さと降伏強度と圧延条件との関係を調べた。

TiC 析出の機械的性質に与える影響を Orowan の機構によると仮定すると強度 σ は

$$\sigma \propto \frac{\mu b}{l} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで μ : 剛性率
 b : バーガース・ベクトル,
 l : 析出粒子間隔

を表す。

n を析出粒子数、 ΔF を核生成のエネルギー、 T_m を析出開始温度とすると

$$\frac{1}{\ln \sigma_n^{1/3}}$$

$$n \propto \exp(-\Delta F/kT)$$

$$\Delta F \propto \left\{ \frac{T_m}{(T_m - T)} \right\}^2$$

以上の関係から

$$\ln \sigma \propto - \frac{T_m^2}{(T_m - T)^2 \cdot T} \quad \dots \dots \dots (2)$$

が得られる。

T_m は (3) 式¹²⁾ から求め、 T をコイル巻取温度として熱延条件を整理したのが Fig. 4, Fig. 5 である。

$$\log [Ti] [C] = - \frac{10580}{T_m} + 4.38 \quad \dots \dots \dots (3)$$

引張強さ、降伏強度の両者とも (2) 式の関係が成立する。すなわち熱延後の冷却速度、コイル巻取温度によって機械的性質が大きく変化することがわかる。逆にこれらの条件を制御することにより、

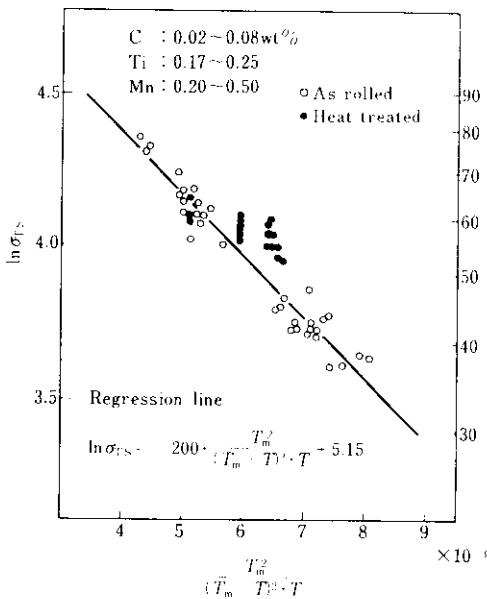


Fig. 4 Effect of hot-rolling condition on tensile strength σ_{TS} of hot rolled sheets

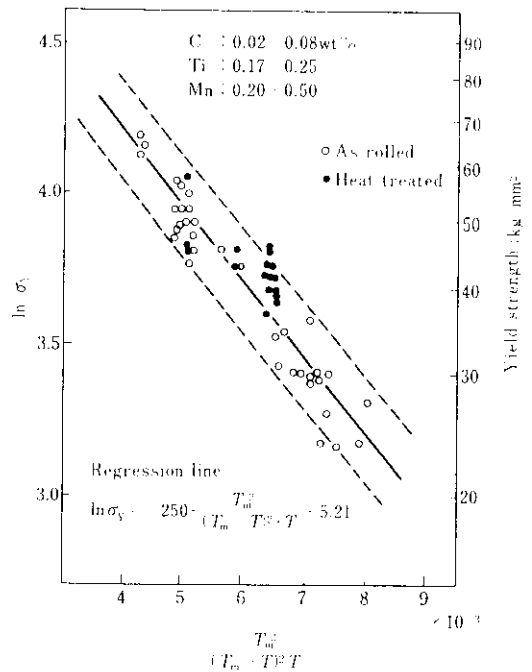


Fig. 5 Effect of hot-rolling condition on yield strength σ_Y of hot rolled sheets

TiC の分布状態の変化を利用し所期の機械的性質を与えることができる。

4. ほうろう用熱延鋼板 KHN の諸特性

前述の知見に基づいて製造された KHN の特性について述べる。化学組成を Table 1 に示すが、加工性ならびにはろう焼成時に発生するヒンホールを防止するため低炭素としている。また焼成ひずみや耐つまとび性を考慮して Mn, Ti 量を決めた。

素材は転炉で溶製後、脱ガス処理を経てから連続鋳造法または造塊法で鋳造した。熱間圧延においても、機械的性質ならびにはろう性の変動を全コイルにわたって最小限に押えるように注意を

Table 1 Chemical composition of KHN

Thickness (mm)	(wt.%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	O	N
1.6	0.02	0.03	0.23	0.014	0.005	0.21	0.033	0.0029	0.0041
3.2	0.02	0.03	0.23	0.014	0.006	0.18	0.029	0.0023	0.0038

はらった。熱延加熱温度は 1250°C、仕上り延温度は 850°C 以上としコイル巻取温度を 700°C とした。スキンパス圧延後、ショットブラスト処理を施した。

4-1 機械的性質

上述の方法で製造した板厚 1.6mm と 3.2mm の熱延鋼板の引張性質を Table 2 に示す。引張強さが 36~41kg/mm² である。Table 3 にはほうろう焼成後 (860°C の熱処理) の引張性質を示す。860°C で焼成すると引張強さは熱延のままの鋼板と比べて 1~5kg/mm² 低下する。この結果は SPHC や SS41 の結果とほぼ同じである。

各種加工性試験の結果を Table 4 にまとめて示す。KHN の加工性は SPHC と SS41 のほぼ中間

Table 2 Tensile properties of KHN sheets

Thickness (mm)	Sampling position	Direction	Y.S.(0.2%) (kg/mm ²)	T.S. (kg/mm ²)	El. (%)
1.6	LE	L	23.3	36.7	31
		T	26.4	37.5	39
	TE	L	30.0	40.8	32
		T	29.9	42.0	27
3.2	LE	L	22.8	41.2	36
		T	25.7	42.8	32
	TE	L	29.2	40.9	36
		T	29.8	41.0	36

Test piece : JIS No. 5 (gauge length : 50mm)

LE : Coil top, TE : Coil bottom

L : Rolling direction, T : Transverse direction

Table 3 Tensile properties for enamel fired sheets

Thickness (mm)	Sampling position	As hot rolled			After firing		
		Y.S.(0.2%) (kg/mm ²)	T.S. (kg/mm ²)	El. (%)	Y.S.(0.2%) (kg/mm ²)	T.S. (kg/mm ²)	El. (%)
1.6	LE	23.3	36.7	31	17.4	35.8	34
	TE	30.0	40.8	32	14.2	36.1	38
3.2	LE	22.8	41.2	36	16.5	36.1	44
	TE	29.2	40.9	36	18.8	35.8	43

Test piece : G.L.=50mm, Rolling direction

Firing condition : 860°C, 4.5min for 1.6mm thick sheet

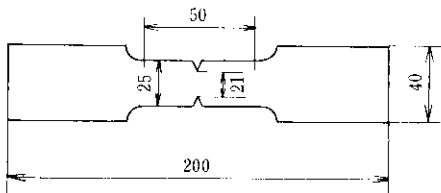
860°C, 7min for 3.2mm thick sheet

Table 4 Formability test results of KHN sheets

Thickness (mm)	Sampling position	Limiting drawing ratio		Erichsen value (mm)	Bulge height (mm)	Side bend elongation*(%)		Notched tensile elongation**(%)		Bend radius
		Blank holding force				L	T	L	T	
		1t	2t							
1.6	LE	2.10	2.00	11.0	54	54	40	31	28	0 T
	TE	2.10	2.06	11.2	54	42	49	30	29	0 T
3.2	LE	2.00	2.00	---	46	66	60	40	39	0 T
	TE	2.00	2.00	---	42	57	74	43	41	0.5T

*Test piece dimension : 40mm×170mm

**



であるが、Ti添加による介在物形態制御作用¹³⁾により圧延方向と圧延直角方向との性質の差が小さくなり、異方性が少ない。

Photo. 2 に KHN の顕微鏡組織と介在物の形態を示す。Ti 添加鋼に特有な粒界が不明瞭なマイクロ組織を呈しており、Ti 系の介在物が認められる。

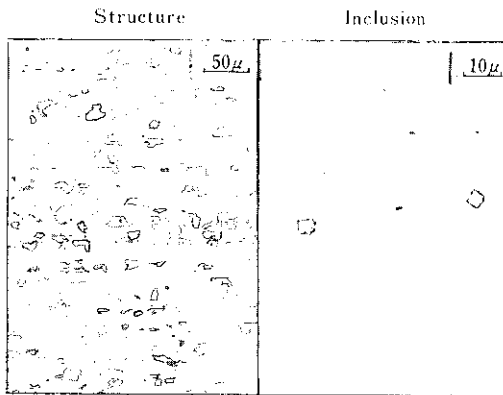


Photo. 2 Micrographs of hot rolled sheet, KHN

4.2 ほうろう性

ほうろう前処理として、ショットブラストのまま、ショットブラストに酸洗 (10% H_2SO_4 , 75°C, 5min), さらに酸洗後 Ni フラッシュ (2% $NiSO_4$, pH=3, 70°C, 5min) を加えたものの3種類を施した後、市販の釉薬を両面に吹き付け焼成した。焼成後つまとび促進処理として、160°Cの恒温槽中で15h 保持し目視によるつまとび判定を行った結果を Table 5 に示す。またほうろう用鋼板はプレス加工後にほうろう焼成されるので、加工された鋼板のつまとび試験結果も Table 5 に合せて示す。熱延のままおよび加工後の鋼板のいずれにもつまとび発生は認められなかった。

また MIG 溶接、スポット溶接後にも前述の3種類の前処理を行いほうろう焼成したが、溶接部にもつまとびの発生は認められなかった。

3種類のほうろう前処理後、市販釉薬で2回掛け焼成を行い、P.E.I. 密着試験機でほうろう密着性¹⁴⁾を測定した。Fig. 6 に示すようにショットブラストのみでも十分な密着性が得られる。

10% H_2SO_4 溶液中での酸洗減量を Fig. 7 に示す。ほうろう用冷延鋼板 KTS-M に比べて酸洗速度が

Table 5 Fishscale susceptibility

(1) As hot rolled

Thickness (mm)	Sampling position	Enamel pretreatment		
		As shot blasting	Shot blasting + pickling**	Shot blasting + pickling + Ni flash***
1.6	LE	0/3*	0/3	0/3
	TE	0/3	0/3	0/3
3.2	LE	0/3	0/3	0/3
	TE	0/3	0/3	0/3

(2) After cold reduction

Thickness (mm)	Reduction (%)	Enamel pretreatment		
		As shot blasting	Shot blasting + pickling	Shot blasting + pickling + Ni flash
1.6	5	0/3	0/3	0/3
	10	0/3	0/3	0/3
	15	0/3	0/3	0/3
3.2	5	0/3	0/3	0/3
	10	0/3	0/3	0/3
	15	0/3	0/3	0/3

* 0: Fishscaled specimen number

3: Total specimen number

** 10% H_2SO_4 , 75°C, 5min

*** 2% $NiSO_4$, pH 3, 70°C, 5min

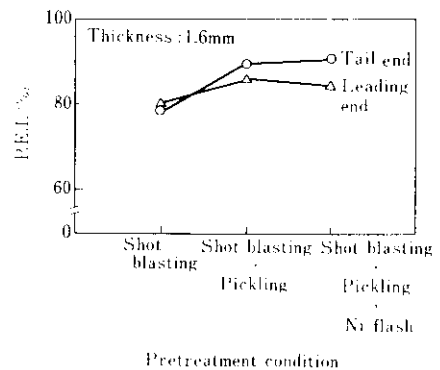


Fig. 6 Effect of pretreatment conditions on adherence

大きい。したがって前処理として酸洗を行う場合には酸洗時間の短縮が可能である。

焼成ひずみと焼成温度との関係を Fig. 8 に示す。KHN は脱炭冷延鋼板に比べて C 量が高いにもかかわらず焼成ひずみは小さい。これは C が Ti によって固定されているためである。またこのため C に起因する CO ガス等の発生が抑えられピンホールなどの欠陥も発生しにくい。

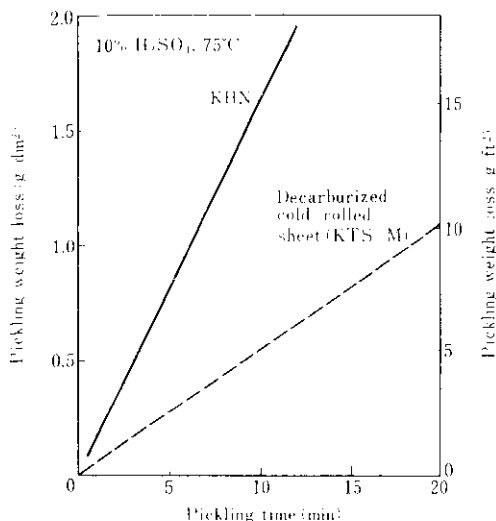


Fig. 7 Pickling weight loss

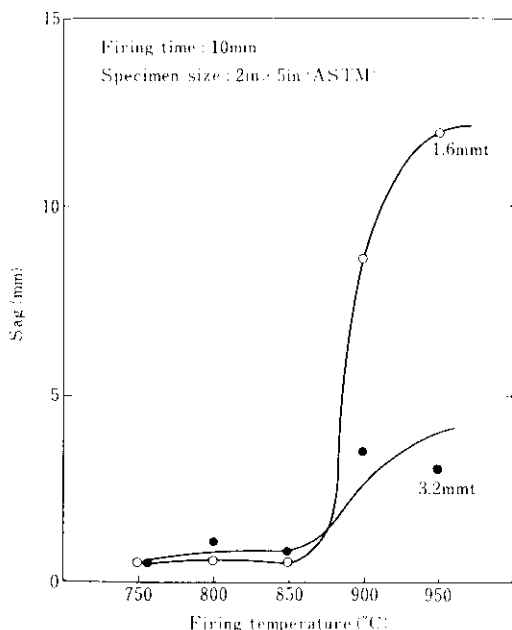


Fig. 8 Relation between sag value and firing temperature

従来、熱延鋼板としてはSPHCやSS41がほうろう用に用いられていたが、つまとび欠陥が発生するため片面ほうろう掛けとして使われるのが通常であった。例えば温水器なども水の入る内面のみほうろう処理し、外面は塗装処理を施していた。この分野にKHNは両面ほうろう用鋼板として使用できる。そのほか厨房器具としてレンジ、レンジの五徳、鍋やポットの把手、さらにボイラ

ー、タンク、建材パネル、サイロなどいろいろな用途が考えられる。

Photo. 3に両面ほうろう処理を行ったKHNを用いて作られたサイロを示す。ほうろうサイロは美麗であるばかりでなく気密性が高く、KHNを活用した好例であろう。



Photo. 3 An application example of KHN for enameled silo

5. まとめ

つまとび性に及ぼす鋼中Tiの影響を調べた結果、非常に微細な整合性のあるTiCが最も有効な水素のトラップサイトであり、つまとび抑制効果が大きいのを見出した。

これを利用して両面ほうろう掛けが可能なほうろう用熱延鋼板KHNを開発した。KHNは耐つまとび性に優れているばかりでなく、CはTiで固定されているため焼成ひずみが小さくかつピンホール欠陥なども発生しにくい鋼板である。また用途に応じて鋼板の強度レベルを変化させることができる。

したがって、KHNは従来の熱延鋼板や板厚の制限のある冷延鋼板では対応できなかった、新しいほうろく分野への進出が期待される。

最後にサイロの写真を提供してくださった川鉄金属㈱と日熊工機㈱に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) C.A. Zapffe and J.L. Yarne : J. Amer. Ceram. Soc., 25 (1942) 7, 194
- 2) W.W. Higgins : Ceram. Ind., 37 (1941), 48
- 3) W.A. Derringer : J. Amer. Ceram. Soc., 26 (1943), 151
- 4) J.H. Keeler and H.M. Davis : J of Metals, 5 (1953) 1, 44
- 5) G.K.P. Chu : Bull. Inst. Vitreous Enamellers, 10 (1960), 235
- 6) D.J. Blickwede : J. Amer. Ceram. Soc., 52 (1973) 2, 185
- 7) I. Takahashi, Y. Matsumoto, T. Tanaka : Hydrogen in Metals, 265, Second JIM International Symposium, (1979), Minakami, Japan
- 8) T. Asaoka, G. Lapasset, M. Aucouturier and P. Lacombe : Corrosion-NACE, 34 (1978) 2, 39
- 9) G.M. Pressouyre and I.M. Bernstein : Met. Trans., 9A (1978) 11, 1571
- 10) M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski : Proc. Roy. Soc., A270 (1962), 90
- 11) K.J. Irvine, F.B. Pickering and T. Gladman : J. I. S. I., 205 (1967) 2, 161
- 12) 千野, 和田 : 製鉄研究, (1965), 251, 75
- 13) L. Meyer, F. Heisterkamp and W. Mueschenborn : Conf. "Micro-alloying 75", (1975), 130
- 14) ASTM C 313-59 (Reapproved 1972)