

川崎製鉄技報  
KAWASAKI STEEL GIHO  
Vol.16 (1984) No.4

連鉄製深絞りほうろう用鋼板の製造

Production of Deep Drawing Enameling Steel Sheet by Continuous Casting

安田 順(Akira Yasuda) 伊藤 健治(Kenji Ito) 池平 淳子(Junko Ikehira) 入江  
敏夫(Toshio Irie) 高崎 順介(Junsuke Takasaki) 古川 幸夫(Yukio Furukawa)

要旨：

Ti 添加極低炭素鋼を用いてプレス成形性および、ほうろう特性の優れた冷延鋼板を得るための製造条件を検討した。耐つまび性を改善するため、TiC より TiN の增量を図る方が熱延条件によるプレス成形性および耐つまび性の変化が小さいため有利であることを明らかにした。また、Ti 添加量が多くなるとほうろう前処理の硫酸々洗時に鋼板表面に付着するスマット量が増加し、ほうろう密着性が劣化するため Ti 添加量を 0.06%程度とする必要がある。このような少量の Ti 添加量で鋼板を製造するためには、二次加工脆性を防止するために焼鈍方法として連続焼鈍法を採用することが好ましい。

Synopsis :

A deep drawable cold rolled steel sheet for enameling use was developed. The steel sheet was made from continuously cast Ti bearing steel with extremely low C content. Processing conditions of the steel sheet are discussed in this paper. Fishscaling is more effectively prevented by the use of TiN precipitates rather than TiC precipitates. TiN in steels less deteriorates press formability under any hot rolling condition than TiC. Smut deposited on the steel surface increases during pickling for enameling pretreatment with increasing Ti content in steel, resulting in poor enamel adhesion. The amount of Ti in steel must be restricted to less than 0.06 % to obtain excellent enamel adhesion. Continuously annealing process is preferable for preventing cold-work embrittlement in the steel.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

# 連続製深絞りほうろう用鋼板の製造<sup>\*1</sup>

川崎製鉄技報  
16 (1984) 4, 280-287

安田 順<sup>\*2</sup> 伊藤 健治<sup>\*3</sup> 池平 淳子<sup>\*4</sup> 入江 敏夫<sup>\*5</sup> 高崎 順介<sup>\*6</sup> 古川 幸夫<sup>\*7</sup>

## Production of Deep Drawing Enameling Steel Sheet by Continuous Casting

Akira Yasuda, Kenji Ito, Junko Ikehira, Toshio Irie, Junsuke Takasaki, Yukio Furukawa

### 要旨

Ti 添加極低炭素鋼を用いてプレス成形性および、ほうろう特性の優れた冷延鋼板を得るために製造条件を検討した。耐つまび性を改善するため、TiCよりTiNの增量を図る方が熱延条件によるプレス成形性および耐つまび性の変化が小さいため有利であることを明らかにした。また、Ti添加量が多くなるとほうろう前処理の硫酸洗浄時に鋼板表面に付着するスマット量が増加し、ほうろう密着性が劣化するためTi添加量を0.06%程度とする必要がある。このような少量のTi添加量で鋼板を製造するためには、二次加工脆性を防止するために焼鈍方法として連続焼鈍法を採用することが好ましい。

### Synopsis:

A deep drawable cold rolled steel sheet for enameling use was developed. The steel sheet was made from continuously cast Ti bearing steel with extremely low C content. Processing conditions of the steel sheet are discussed in this paper. Fishscaling is more effectively prevented by the use of TiN precipitates rather than TiC precipitates. TiN in steels less deteriorates press formability under any hot rolling condition than TiC. Smut deposited on the steel surface increases during pickling for enameling pretreatment with increasing Ti content in steel, resulting in poor enamel adhesion. The amount of Ti in steel must be restricted to less than 0.06% to obtain excellent enamel adhesion. Continuously annealing process is preferable for preventing cold-work embrittlement in the steel.

### 1 緒 言

ほうろう用冷延鋼板は、美麗なほうろう表面と強固な鋼板とほうろうの密着性を得るために、一般の冷延鋼板に必要とされる諸特性のほかに種々のほうろう特性が必要とされる。すなわち粗大泡、ピンホールなどのほうろう欠陥を防止し、また焼成歪を小さくするために鋼中のCをできるだけ低くすることが必要であり、つまびの発生を防ぐために鋼中に介在物、析出物などの第2相を適当に分散せしめ鋼板の水素吸蔵能を高める必要がある<sup>1)</sup>。さらに、ほうろう製品はバスタブや、厨房器具のように厳しいプレス加工により成形されるものが多く、したがって、優れたプレス成形性を有する鋼板でなくてはならない。

このように多岐にわたる諸特性を有する鋼板として造塊法で製造されたキャップド鋼を熱間圧延・冷間圧延後、脱炭焼鈍した鋼板がほうろう用に使用されている<sup>1)</sup>。キャップド鋼には多くの酸化物系介在物が存在し、つまびが発生し難い上に脱炭焼鈍を施すことにより極低炭素鋼とすればピンホールや焼成歪の発生を防ぐことができる。しかし、キャップド鋼は造塊法で製造するため分塊工程が必要であるばかりでなく、造塊時に鋼塊内でS, P, Oなどのが偏析するため冷延鋼板とした時にも同一コイル内で機械的性質およびほうろう特性が大きく変動するという欠点を有している。また、極低炭素鋼とするためには高温長時間の脱炭焼鈍が必要であり製造コストが高く、また鋼板の形状を確保するためには0.6 mm以上の板厚の鋼

板しか製造できない。

溶鋼段階で真空脱ガスにより極低炭素鋼とし、連続铸造すれば、製品特性のバラツキは小さくなり、焼鈍時に脱炭する必要がないためタイト焼鈍、または連続焼鈍することが可能であり、板厚の制限を受けることなく形状が良好な鋼板を製造することができる。しかし、真空脱ガスでは脱炭焼鈍と同じ程度のC量まで脱炭することが難しく、材質、特に時効性が脱炭キャップド鋼に比べて劣る。また、キャップド鋼のような高酸素鋼を連続铸造すると、鋼中のCとOが反応しスラブ表面にブローホールが発生し、良好な表面が得られない。鋼中に残存するCは、Zr, Ti, Nbなどの炭化物形成元素を添加し、炭化物として固定すれば、材質の劣化は小さくなるが、これら炭化物形成元素を鋼中に添加するためには鋼中のOを脱酸して除去しておかなければならない。また、脱酸することはブローホールの発生を防ぎ良好な表面を得るためにも必要である。一方、脱酸することにより鋼中の酸化物系介在物は減少するため、これに代わるつまびを防止するための措置が必要となる。Ti, Zr, Nbなどを添加した鋼では鋼中に残存するCが炭化物として分散しており、この炭化物が酸化物に代わって鋼板の水素吸蔵能を高め、つまびが発生し難くなる傾向を示す<sup>2)</sup>。しかし、つまびを完全に抑制し得る量の炭化物を鋼中に分散させた場合、材質、特に延性の劣化が避け難い。したがって、かかる方法でほうろう用鋼板を製造するためには鋼の成分、特にC量とTi, Nb、あるいはZrなどの炭化物形成元素量を厳密に制御する必要があり、優れた耐つまび性とプレス成形性を有する鋼板を製造することは実質的にはできなかった。

\*1 昭和59年9月7日原稿受付

\*2 技術研究所第3研究部薄板研究室主任研究員（掛長）

\*3 技術研究所第3研究部薄板研究室主任研究員（掛長）

\*4 技術研究所第3研究部薄板研究室研究員

\*5 技術研究所第3研究部部長

\*6 千葉製鉄所管理部薄板管理室主査（掛長）

\*7 千葉製鉄所管理部薄板管理室主査（課長）

このように、耐つまとび性とプレス成形性という両立し難い特性を満足させるために、Ti 添加鋼を用い、炭化物に代わり窒化物を富化することにより耐つまとび性を改善し、耐つまとび性とプレス成形性に優れたほうろう用鋼板を開発した。本報ではこのほうろう用鋼板の製造条件を明らかにするとともに、その材質およびほうろう諸特性について紹介する。

## 2 Ti 添加鋼の材質に及ぼす熱延条件の影響

Ti 添加鋼のプレス成形性に及ぼす熱延条件の影響を知るため、Table 1 に示す組成範囲のものを転炉溶製、真空脱ガス、連続鋳造により試作した。これらのスラブをスラブ加熱温度 (SRT) 1300~1000°C、熱延仕上温度 (FDT) 880~750°C、巻取温度 700~550°C の範囲で変えて板厚 2.8 mm の熱延板とした後、冷間圧延して板厚 0.7 mm の冷延板を得た。つづいて 800±20°C、均熱 30 s の連続焼鈍を施し、圧下率 0.7% の調質圧延後、その引張特性および  $\bar{\tau}$  値を調べた。

冷延鋼板の機械的性質の中で深絞り性と最も関連の深い延性 ( $El$ ) および  $\bar{\tau}$  値に及ぼす C 量の影響を SRT 1100°C 以下と 1200°C 以上の場合に層別して Fig. 1 に示す。C<70 ppm の範囲では C 量よりも SRT の影響が強く、低 SRT では 50% 以上、高 SRT では 48% 以上の  $El$  が得られる。一方  $\bar{\tau}$  値は SRT によらず C 量の増加

Table 1 Chemical composition of steel (wt %)

C	Si	Mn	P	S	N	Ti
0.002	0.01	0.05	0.010	0.005	0.002	0.05
0.008	0.03	0.09	0.015	0.015	0.008	0.11

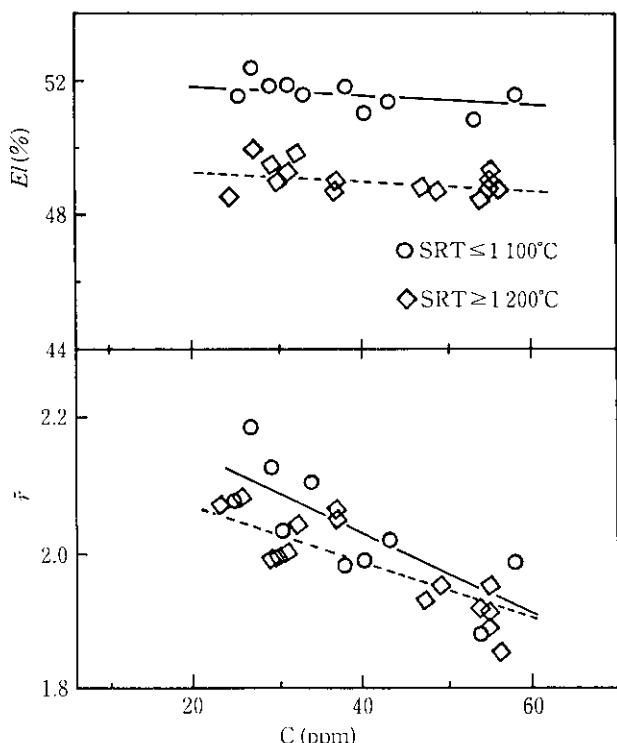


Fig. 1 Influence of C on total elongation and  $\bar{\tau}$  value of cold rolled steel sheet

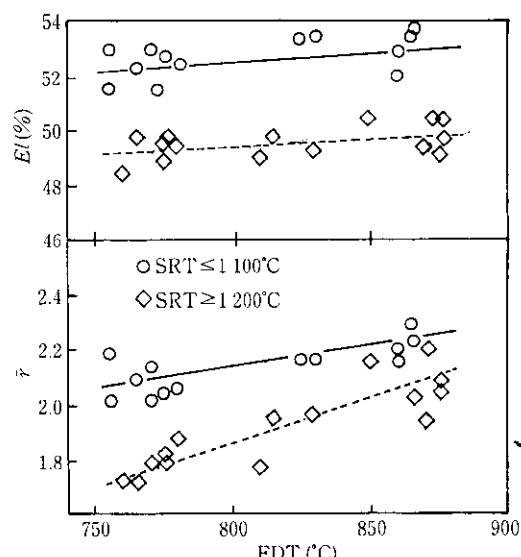


Fig. 2 Influence of FDT on total elongation and  $\bar{\tau}$  value of cold rolled sheet steel

とともに低下し、C≤30 ppm で  $\bar{\tau} \geq 2.0$ 、30~50 ppm で  $\bar{\tau} > 1.8$  となる。同様に  $El$ 、 $\bar{\tau}$  値におよぼす FDT の影響を Fig. 2 に示す。FDT が低くなるにしたがい  $El$ 、 $\bar{\tau}$  値ともに若干低下するが、その劣化の程度は SRT により異なる。すなわち  $El$ 、 $\bar{\tau}$  値は高 SRT よりも低 SRT の方が優れ、FDT が 750°C でも  $El > 50\%$ 、 $\bar{\tau} > 1.8$  が得られる。SRT を低くすると FDT を高く保定することが困難となるが、このように FDT を 750°C と低くしても高 SRT で FDT を 850°C 以上とした時と同等の材質が得られる。冷延鋼板の材質に及ぼす CT の影響は SRT や FDT の影響と比べ小さく、冷延前の脱スケールが容易な 600°C 以下の温度で巻き取ることが適当である。

## 3 二次加工脆性に及ぼす鋼中 Ti 量および焼鈍方法の影響

鋼中の固溶 C、N がきわめて微量になると粒界が脆化し、プレス加工後成形品が僅かな外力で破壊するいわゆる二次加工脆性が起こることが知られている。この原因の一つに P の粒界偏析が挙げられている<sup>3)</sup>。Ti 添加鋼は C、N をそれぞれ TiC と TiN として固定しているため二次加工脆性を起こしやすい。

Ti 量が異なる鋼板を 720°C、5 h の箱焼鈍し、二次加工脆性に及ぼす鋼中 Ti 量の影響を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。脆性の試験は試片をコニカルカッピング成形後、種々の温度で 5 kg 重の锤りを 2 m 高さから落重し、コニカルカッピングを押し潰した時の割れの発生の有無を調べることにより行った。鋼中の Ti 量から炭化物、窒化物および硫化物となる Ti を除く残余の Ti が約 0.02% の時に最も著しく脆化し、これより Ti 量が少なくなても、また過剰となっても脆性は改善される。特に残余の Ti が 0.04% 以上となると二次加工脆性は著しく改善される。一方、残余の Ti が 0.02% 以下の場合、熱延巻取温度が高い時は脆性の改善が明確ではなく、低温巻取とした時に脆性が若干改善される。

焼鈍後鋼中に析出物として存在した P 量を他の化学組成とともに Table 2 に示す。Ti 量の多い鋼には P の析出物が存在し、固溶 P が著しく減少している。この析出物は X 線回折や抽出レプリカ法により抽出した析出物を透過電顕を用いて EDS 分析した結果 TiFeP と同定できた。

Table 2 Change in solute P (wt %)

Steel	CT	C	S	N	Ti	P <sub>total</sub> <sup>①</sup>	P <sub>ppc</sub> <sup>②</sup>	P <sub>sol</sub> <sup>③</sup>
1	550	0.002	0.009	0.0035	0.021	0.010	<0.0003	0.010
	700	0.002	0.009	0.0035	0.021	0.010	<0.0003	0.010
2	550	0.004	0.009	0.0039	0.025	0.010	<0.0003	0.010
	700	0.004	0.009	0.0039	0.025	0.010	<0.0003	0.010
3	550	0.004	0.001	0.0042	0.043	0.008	<0.0003	0.008
	700	0.004	0.001	0.0042	0.043	0.008	0.003	0.008
4	550	0.006	0.009	0.0039	0.094	0.008	0.007	0.0009
	700	0.006	0.009	0.0039	0.094	0.008	0.007	0.0009

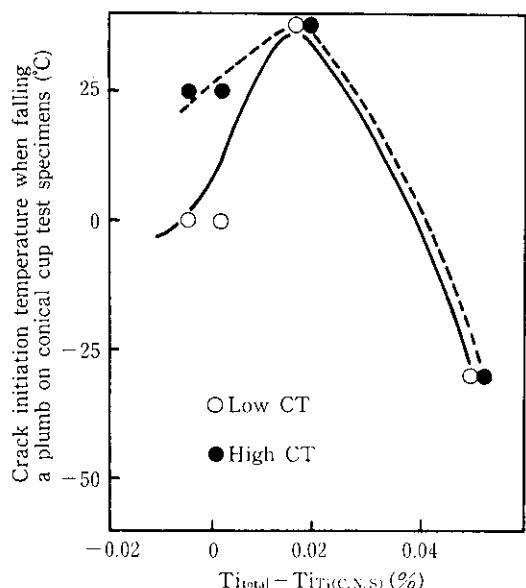
<sup>①</sup> P<sub>total</sub>: total P<sup>②</sup> P<sub>ppc</sub>: precipitated P<sup>③</sup> P<sub>sol</sub>: solute P

Fig. 3 Influence of Ti content in steel on stiffness of sheet steel after pressforming

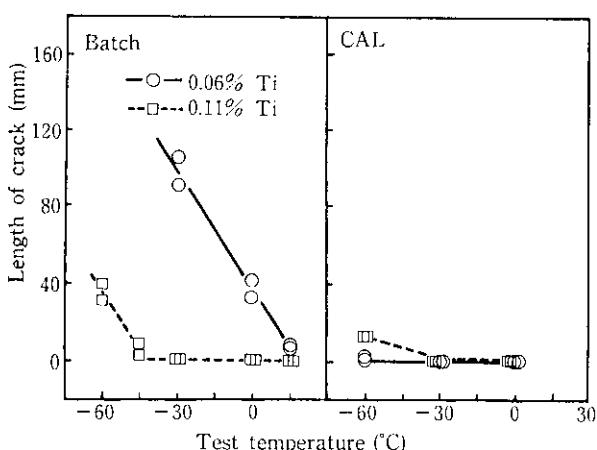


Fig. 4 Change in stiffness of steel sheet after pressforming according to Ti content and annealing method

これらの結果より箱焼鈍法で焼鈍する場合、二次加工脆性を防止するためにPを析出物として固定するために十分なTiを添加する

必要があることがわかる。しかし、後述するように鋼中のTi量が増加するとほうろう密着性が低下するため、ほうろう用鋼板として適当ではない。

Ti量の異なる鋼板を箱焼鈍あるいは連続焼鈍した時の脆性を比較してFig. 4に示す。連続焼鈍の焼鈍温度は800°Cである。Ti量0.06%の鋼板は箱焼鈍した場合、0°Cでも割れが発生するが、連続焼鈍すればTi添加量0.11%の鋼板と同様-60°Cまでほとんど割れは発生しない。これは連続焼鈍の場合、鋼板の冷却速度が大きく、Pの粒界偏析が起きにくいためと考えられる。したがって、低Ti量の鋼板の二次加工脆性を防止するためには連続焼鈍することが必要である。

#### 4 ほうろう特性におよぼす鋼組成および熱延条件の影響

##### 4.1 耐つまとび性におよぼす鋼中Cおよびスラブ加熱温度の影響

Ti添加鋼の耐つまとび性は鋼中に析出したTiCの量および分布に強く依存することが知られている<sup>2)</sup>。鋼板の耐つまとび性と対応するとされている見かけの拡散係数(D)に及ぼす鋼中のC量の影響をFig. 5に示す。Dは陰極電解により鋼板の片面より水素をチャージした時に他の面より放出する水素量の経時変化を測定することにより求めた<sup>4)</sup>。C量の増加に伴いDは小さくなる。また、同じC量の場合、高SRTの方が低SRTよりもDが小さい。したがって、Dが小さい高C量、高SRTの方が耐つまとび性に優れていると考えられる。実際にほうろう掛けした際につまとびが発生する傾向を鋼中C量とSRTにより整理してFig. 6に示す。ほうろう掛けの前処理は10%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(75°C)で20秒酸洗したのみであり、使用した薬液は日本フェロー(株)製Lタイプ下引き剤(基準焼成温度820°C)である。160°C、16hのつまとび発生促進処理後、つまとび発生の有無を調べた。つまとびはSRTが高い程、また鋼中のC量が多い程発生しにくい傾向を示し、Fig. 5よりDの値で1.5×10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/s以下とすることが望ましいことがわかる。Photo 1に高SRT材と低SRT材の鋼中のTiCの分布を示す。SRT1100°CのものはSRT1250°Cのものと比べてTiCの析出粒子が粗大化しており、このためDが大きく、また、つまとびも発生しやすくなつたものと考えられる。

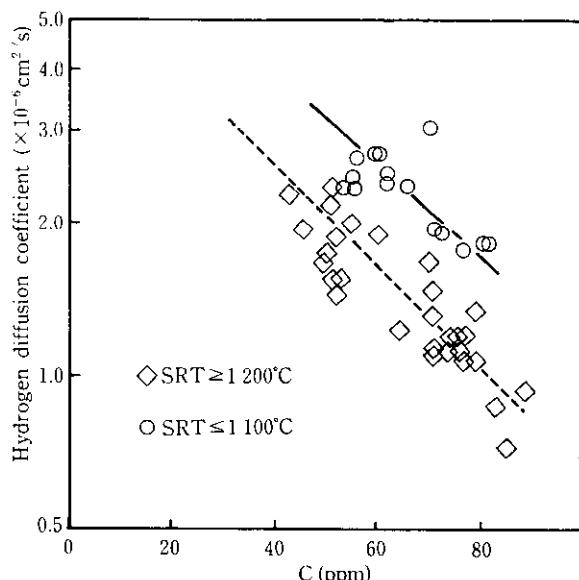
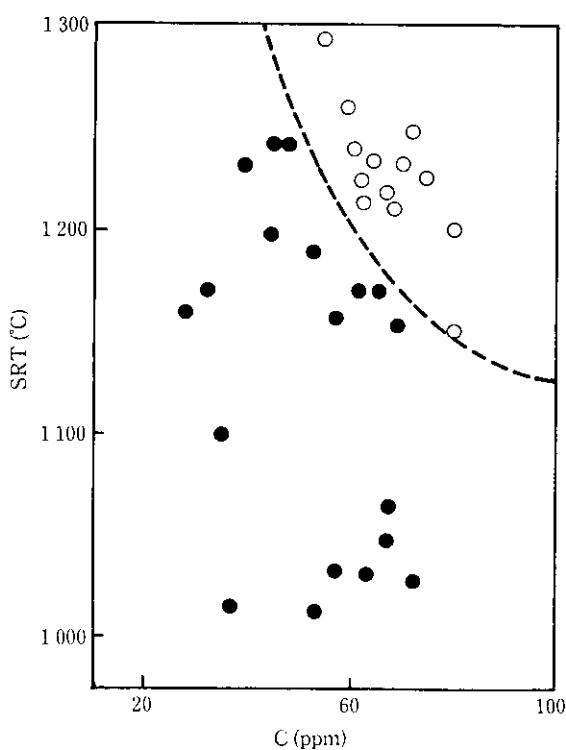


Fig. 5 Influence of C on apparent hydrogen diffusivity

Fig. 6 Condition in chemical composition and hot rolling to avoid fishscaling  
(●: fishscaling, ○: fishscale free)

#### 4.2 耐つまとび性に及ぼす鋼中N量の影響

Tiは鋼中に炭化物だけでなく窒化物や硫化物を形成しやすい元素である。前述したように炭化物を利用しつまとびを防止するためには鋼中Cの增量や、SRTを高くする必要があり、プレス成形性的劣化が避け難い。そこで窒化物によるつまとび抑制効果をCを增量した鋼と比較して調べた。Table 3に示す3種の組成を有する鋼を実験に供した。A鋼は極低C—極低N鋼、B鋼はC添加一極低N鋼、C鋼は極低C—N添加鋼である。つまとびの発生傾向を比べるために、ほうろう焼成炉中の露点を20°C, 30°C, 40°Cと変えて焼成し、つまとび発生の有無を調べた。ほうろう前処理は酸洗20秒と

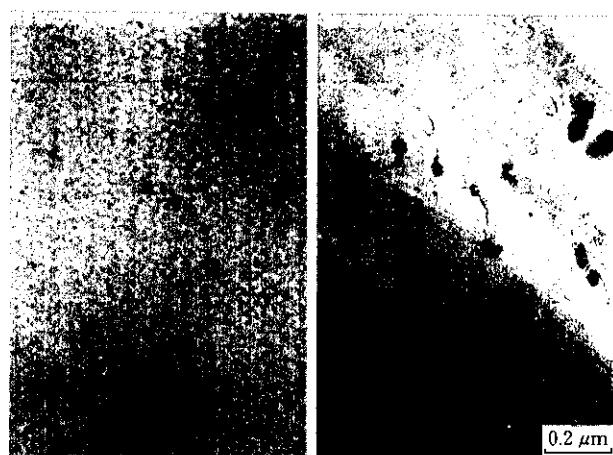
SRT : 1250°C      SRT : 1100°C  
Photo 1 Influence of SRT on TiC dispersion

Table 3 Chemical composition of steels (wt %)

Steel	C	Si	Mn	P	S	N	Ti
A	0.0030	0.016	0.09	0.012	0.010	0.0034	0.063
B	0.0054	0.018	0.09	0.014	0.007	0.0032	0.10
C	0.0022	0.014	0.09	0.012	0.007	0.0072	0.069

Table 4 Fishscaling tendency of steels

Steel	SRT (°C)	D.P.* in enameling furnace (°C)		
		20	30	40
A	1250	2/3	3/3	3/3
	1150	2/3	3/3	3/3
B	1250	0/3	0/3	0/3
	1150	0/3	1/3	2/3
C	1250	0/3	0/3	0/3
	1150	0/3	0/3	0/3

\* D.P.: Dewpoint of atmosphere

し、他のほうろう条件は前出の条件と同じである。Table 4に各3枚焼成した場合のつまとび発生枚数を示す。A鋼は露点20°Cであってもつまとびが発生する。A鋼と比べC量が高いB鋼ではSRTによりつまとびの発生傾向が異なる。すなわち、高SRTとすると露点40°Cまでつまとびは発生しないが、低SRTでは露点30°Cでつまとびが発生する。また、N量が高いC鋼ではSRTによらず露点40°Cまでつまとびは発生しない。Fig. 7にこれらの鋼板の介在物分布を光学顕微鏡(×800)で観察し、調べた結果を示す。C鋼は他の2鋼種と比べ介在物面積率、平均粒子径が大きい。また、粒子径が3μm以上の粗大な介在物が存在する。これら粗大な介在物はその形状からTiNと判断された。C鋼の耐つまとび性がAおよびB鋼より優れているのは粗大なTiNが存在することによる。

30°C以上の高露点でほうろう焼成されることは実際上はほとんどないため、B鋼の高SRT材およびC鋼は実用に供し得るが、熱延条件によらず優れた耐つまとび性が得られるC鋼を用いた方が有

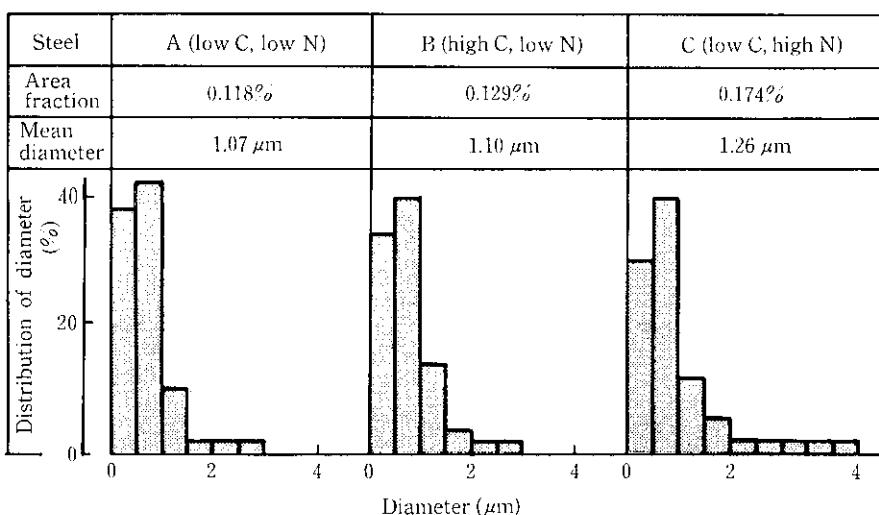


Fig. 7 Distribution of inclusion of steels

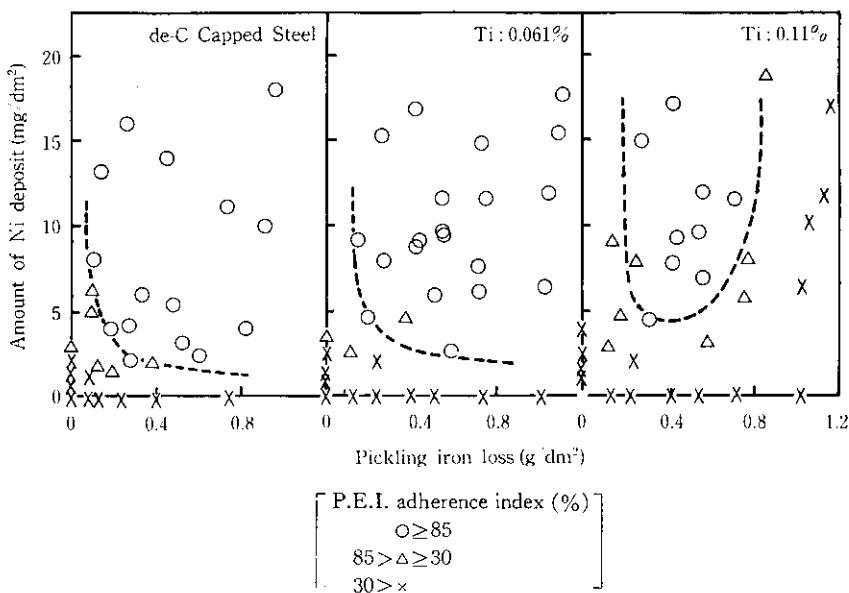


Fig. 8 Enamel adhesion of steels in direct-on enameling

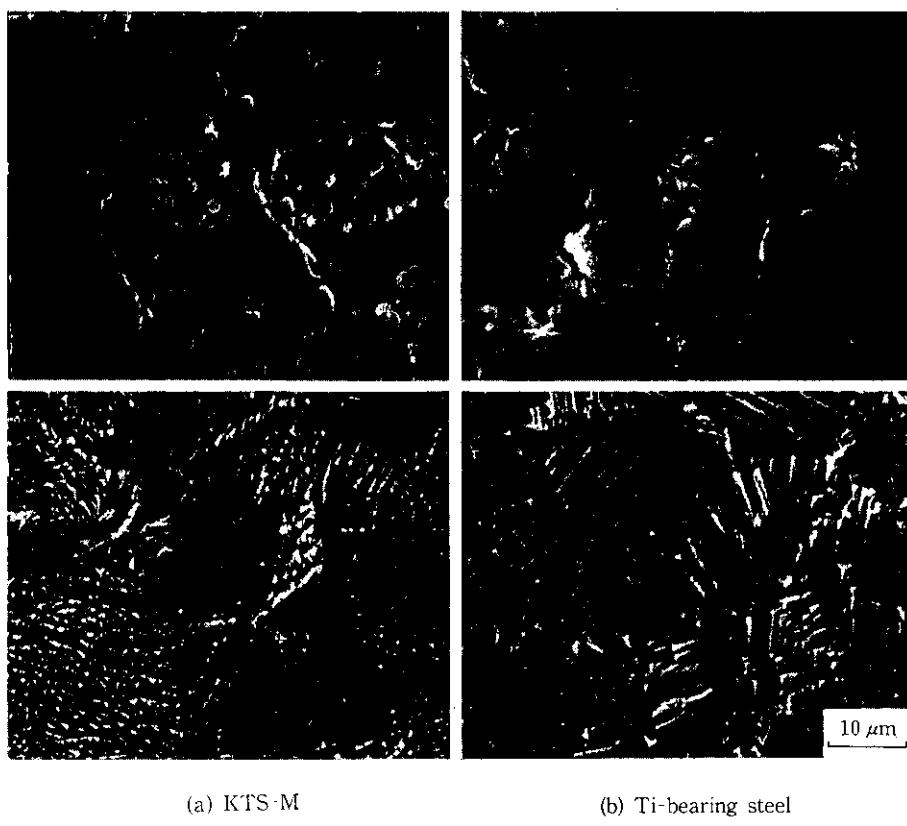
利である。

#### 4.3 ほうろう密着性に及ぼす鋼中 Ti 量の影響

ほうろう密着性は酸洗-Ni 浸漬処理などのほうろう掛け前処理条件により大きく変化する。特に Ti 白釉などの上掛け釉を用い直接1回掛けほうろうを施す場合、良好な密着性を得るために前処理は必須の条件となる。そこで Ti 添加量の異なる2種の鋼板を用い、酸洗および Ni 浸漬時間を変えてほうろう密着性を調べた。酸洗浴は 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (75°C), Ni 浸漬浴は 2% NiSO<sub>4</sub> (65°C, pH=3.0)とした。ほうろう掛けは日本フェロー(株)製 Ti 白釉 (1553B, 基準焼成温度 820°C) を用いた。また、密着性的評価は ASTM C313-59 に定められた P.E.I. (Porcelain Enamel Institute) 密着試験法により行った。脱炭キャップド鋼(当社規格 KTS-M)のほうろう密着性と比較した結果を Fig. 8 に示す。Ti を 0.11% 含有する鋼は酸洗減量が少ない時だけでなく、多すぎる場合にも密着性が劣化する。このため良好なほうろう密着性が得られる前処理条件の範囲が狭く脱炭キャップド鋼と比べほうろう密着性が不安定になる。し

かし、Ti 量を 0.06% まで低減すると脱炭キャップド鋼とほぼ同等の前処理条件の範囲で良好なほうろう密着性が得られる。

硫酸で酸洗した後の鋼板表面と酸洗後さらに表面に付着した酸洗生成物を水洗により除去した後の表面を走査型電顕で観察した結果を Photo 2 に示す。Ti を多量に含有する鋼板では酸洗生成物が皮膜状に形成されているのがわかる。X線回折により同定した結果によれば、この酸洗生成物はキャップド鋼の場合も Ti 添加鋼の場合も FeSO<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O であった。酸洗減量の変化にともなう酸洗生成物量の変化を Fig. 9 に示す。同じ Ti 添加鋼であっても Ti 量により酸洗生成物の生成量は異なり、Ti 量が 0.06% のものはキャップド鋼と同等であるのに対し、Ti 量が 0.11% のものは酸洗生成物の生成量が多い。Fig. 10 に酸洗生成物がついたままの状態ではほうろう掛けした場合と、酸洗生成物を水洗により除去した後にはほうろう掛けした時のほうろう密着性を示す。前処理として Ni 浸漬を 5 分施している。Ti を 0.11% 含有する鋼の場合、酸洗生成物が付着したままではごく少量の酸洗減量の範囲でしか良好な密着性が得られない。Ti を 0.06% 含有する鋼板および脱炭キャップド鋼板では水



(a) KTS-M

(b) Ti-bearing steel

(Upper: as pickled, Lower: after washing)

Photo 2 Surface image of steel sheet by SEM

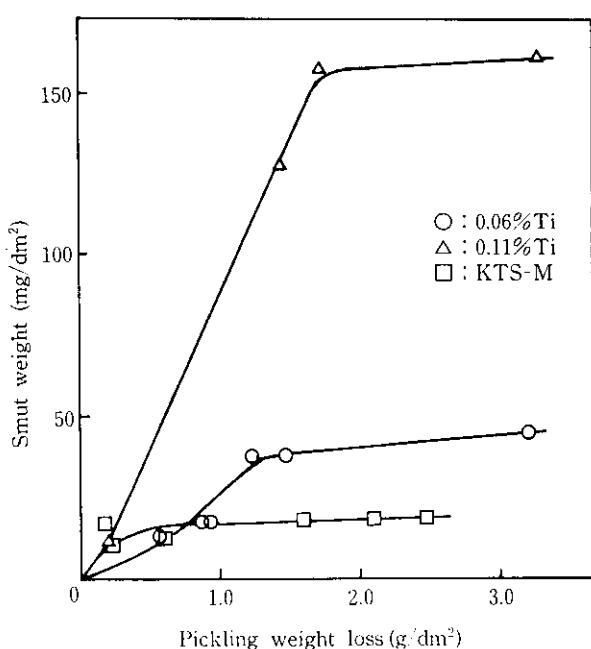


Fig. 9 Influence of pickling on smut deposition

洗しない時にも広い酸洗減量の範囲で良好なほうろう密着性が得られる。一方、酸洗生成物を水洗により除去することにより、Ti 添加量 0.06% の鋼板および脱炭キャップド鋼の密着性はきわめて良好となり、Ti 添加量 0.11% の鋼板でもバラツキはあるものの、酸洗減量が大きい場合のほうろう密着性は大幅に改善される。

以上の結果から鋼中の Ti 量が多くなると酸洗生成物が多量に生

成しほうろう密着性を阻害するが、Ti 量を 0.06% 以下とすることにより脱炭キャップド鋼と同等のほうろう密着性が得られることがわかった。

#### 4.4 焼成歪特性

ほうろう焼成歪は焼成時の熱履歴により鋼が変態あるいはクリープを起こすこと、および鋼板とほうろうの熱膨張係数が異なるため熱歪が生じることにより起こる。そこで鋼板自体の変形のしやすさを知るため Ti 添加鋼板および脱炭キャップド鋼板を用い、ほうろう掛けをせずに ASTM-C22 に準じたサギング試験を種々の温度で行った。結果を Fig. 11 に示す。Ti 添加鋼の方が高温まで大きな歪を生じることがない。これは鋼中の C, N をほぼ完全に TiC, TiN として固定している結果、変態点が上昇したためである。これら 2 種類の鋼板の  $A_{\text{c}3}$  変態点は、昇熱速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$  で加熱した時の熱膨張をフォーマスターにより測定した結果、脱炭キャップド鋼で  $916^{\circ}\text{C}$ 、Ti 添加鋼で  $930^{\circ}\text{C}$  であった。次いで鋼板とほうろうの熱膨張係数差による焼成歪特性を知るために 0~20% の歪を賦与した ASTM-C22 と同型の試片の片面に種々の厚みにほうろう掛けし、長辺方向を鉛直に吊り下げて焼成した時の重量をサギング試験と同様の方法で測定した。ほうろう掛けに用いた釉薬は日本フェロー製 L タイプ下引釉（熱膨張係数  $11 \times 10^{-6}$ ）である。Fig. 12 に示すように歪は鋼板の厚さと焼成後の鋼板の降伏応力 ( $YS$ ) に反比例し、ほうろう厚さに比例して大きくなる。したがって、焼成歪を小さくするために表裏面のほうろう膜厚差を小さくすること、適正な板厚の鋼板を使用することが必要であるが、鋼板の  $YS$  がほうろう焼成により低下にいくことが望ましい。Fig. 13 に種々の予歪を加えた後、ほうろう焼成と同様の熱履歴 ( $820^{\circ}\text{C}$ , 3 min) を賦与し、 $YS$  の変化

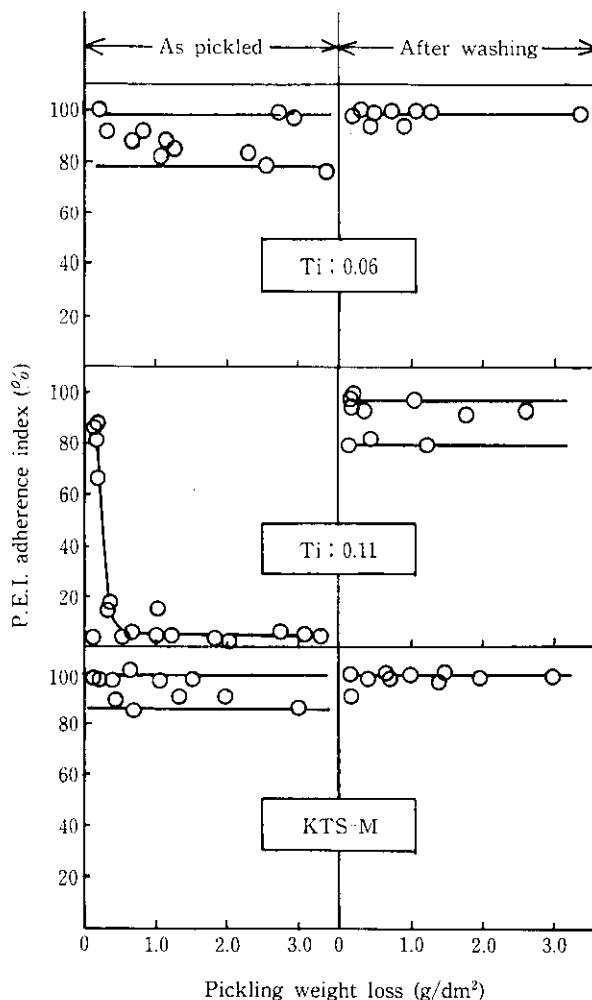


Fig. 10 Influence of smut on enamel adhesion

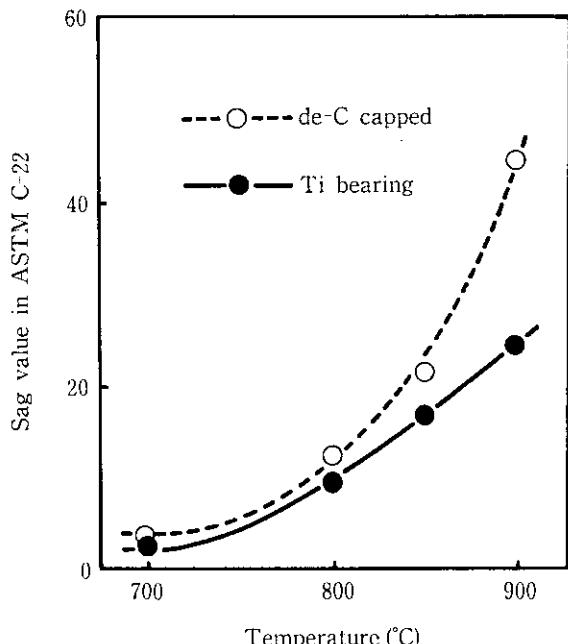


Fig. 11 Comparison of Sag value between de-C capped steel and Ti bearing steel

を調べた結果を示す。脱炭キャップド鋼板と比べ Ti 添加鋼板は高い予歪まで YS の低下が起こらない。すなわち、結晶粒成長を起こす臨界歪値が大きい。したがって、鋼板自体の変形においても、ま

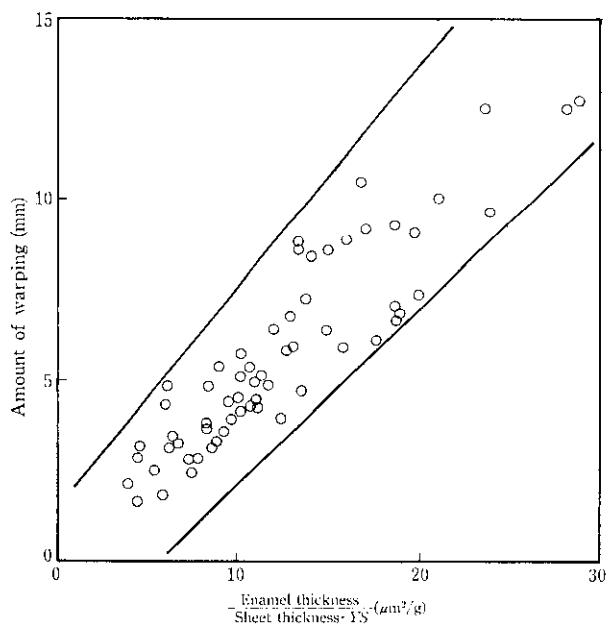


Fig. 12 Influence of enamel thickness, sheet thickness and YS of steel on warping

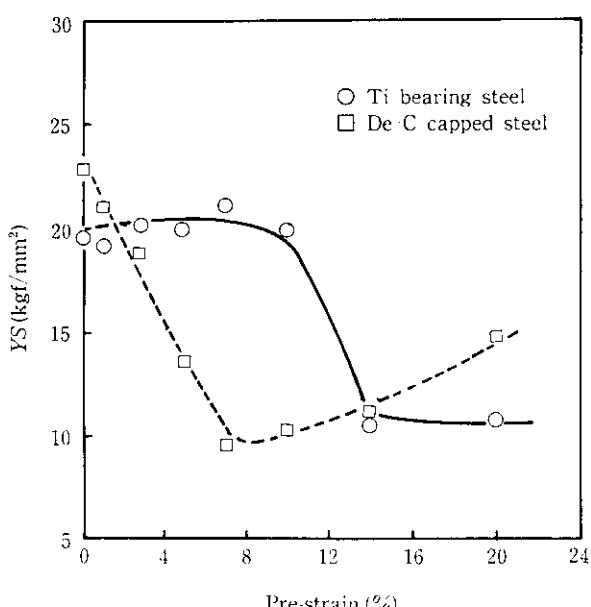


Fig. 13 Influence of pre-strain before firing on YS of steel sheets

た、ほうろうとの熱膨張係数差による歪においても、Ti 添加鋼板の方が脱炭キャップド鋼板よりも優れているといえる。

## 5まとめ

極低炭素 Ti 添加冷延鋼板の材質およびほうろう特性を調べ、プレス成形性に優れたほうろう用鋼板の製造条件を明らかにした。

つまびらかに鋼中の TiC, TiN により抑制されるが、TiC が増加すると鋼板のプレス成形性が劣化するため TiN を利用する方が有利である。特に TiN を利用した場合、熱延条件による材質および耐

つまびらか性の変化が小さく、低 SRT, 低 FDT でも、 $EI > 50\%$ ,  $\bar{r} > 1.8$  の材質が得られる。

Ti 添加量の增量とともにほうろう密着性が低下するため、Ti 添

加量は 0.06% 以下とすることが好ましい。

しかし、Ti 添加量が 0.06% 程度の鋼を箱焼鈍すると著しい二次加工脆性を示す。したがって、焼鈍は冷却速度が大きい連続焼鈍とする必要がある。

このようにして製造された Ti 添加鋼板は従来ほうろう用鋼板として汎く使用されてきた脱炭キャップド鋼板よりプレス成形性および焼成歪特性に優れ、ほうろう密着性、耐つまとび性も安定している。

## 参考文献

- 1) 「ほうろう技術ガイドブック」(1980), 28, [日本磁器工業会]
- 2) Akira Yasuda, Kenji Ito, Yoshihiro Matsumoto, Minoru Nishida and Isao Takahashi: "Development of hot rolled steel sheet for enameling", Vitreous Enameler's Bulletin, 34 (1983), 79-94
- 3) 小西元幸, 小原隆史, 田中智夫, 大橋延夫, 大橋義治: 「脱炭脱窒焼鈍した極低炭素鋼の粒界破壊」, 鉄と鋼, 65 (1979) 2, A97-A100
- 4) 高橋功, 安田 謙, 伊藤健治, 大橋延夫: 「ほうろうのつまとび現象に関与する鋼板要因の評価方法」, 川崎製鉄技報, 7 (1975) 2, 189-200