© 1989 ISIJ

論 文

ほうろう層の泡発生機構

和田 忠義*・押見 正一*・後藤 俊助*²

Mechanisms for Evolution of Bubble in Porcelain Enamels

Tadayoshi WADA, Masakazu OSHIMI and Shunsuke GOTÔ

Synopsis:

To clarify the bubble evolution during firing of one coat porcelain enamels on cold rolled Ti bearing steel sheets produced by continuous casting, analysis of gas chromatography and mass spectrometer of gas collected from the enamel on three kinds of enamelling steel sheets were analysed, and microstructures of both pickled specimens and fired ones were examined precisely. It was found that gases of one coat enamelling on Ti bearing steel sheet consisted of about 53% of hydrogen and 46% of nitrogen. The results show that hydrogen is thought to evolve from the water-iron reaction during firing, and nitrogen is thought to come from the air trapped in etched dent of grain boundary on steel sheet surface and between frit particles.

On the other hand, gases of capped steel sheet and less-Al-high-oxygen steel sheet produced by continuous casting consisted of 10% nitrogen and 90% of hydrogen which is thought to evolve from the same reaction as before.

Key words: porcelain enamel; enamelling steel sheet; one coat enamelling; bubble; gas analysis; gas chromatography; mass spectrometer; ingot making; continuous casting; low carbon steel; plate.

1. 緒 言

現在、連続鋳造のほうろう用冷延鋼板は、極低炭素高酸素鋼板、Ti 添加鋼板（以下 CC-Hi [O] 鋼板、CC-Ti 添加鋼板と記す）および B 添加鋼板などがある。両面一回掛け用として開発された CC-Hi [O] 鋼板は、深絞り性に難点があり、その向上に努めている。一方、CC-Ti 添加鋼板は、深絞り性は極めて良好であるが、耐泡性に難点があり、とくに、ピンホールは鋳型鋳造のキャップド鋼板（以下 IC-Cap 鋼板と記す）よりやや多いので両面一回掛け用には適用しにくく、おもに、二回掛け用に使用されている。そこで、加工性、ほうろう性が優れ、かつ、両面一回掛けが可能な鋼板の製造が必要である。

これまで、ほうろうの泡原因は、硫酸酸洗時に発生したスマット¹⁾または炭化物²⁾が焼成時に分解したものと推定されている。さらに、CC-Ti 添加鋼板については、硫酸酸洗時に結晶粒界が選択腐食されて堆積したスマット³⁾によるものであると推定されている。一方、ほうろう層の泡中ガスを分析した報告^{4)~6)}はあるが、それらは下釉または下釉と上釉の二回掛けでの泡ガスであり、いずれも下釉掛けがベースの報告が多い。

さらに、泡中のガス成分のうち H₂ と N₂ または H₂ と CO_x を主体に分析したものが多く、他の成分が不明確である。また、連鋳鋼での研究報告もない。

一方、質量分析では質量数 28 の CO と N₂ を分離しにくいので、あらかじめガスクロマトグラフィーで CO と N₂ のおおよその比率を分析する必要がある。

本研究は、CC-Ti 添加鋼板に重点をおき、高酸素系の 2 鋼種と対比させながら、両面直接一回掛けほうろうでの泡ガス発生機構の究明をはかったものである。

2. 実験方法

(1) 供試材: Table 1 に示す板厚 0.8 mm の新日本製鉄(株)製冷延鋼板を Fig. 1 に示す両面直接一回掛けほうろう処理工程で調製した。Table 2 に直接一回掛け釉薬の配合割合を示す。ここで CC-Ti 添加鋼板については、酸洗時間の影響を調査するため酸洗時間 15 min についても調査した。また、泡から採取したガス量を多くするため、ほうろう厚みを 500 μm (通常 100 μm) と厚めにした。とくに、ガスクロマトグラフィーでは、ガス量が少ないと思われる IC-Cap および CC-Hi [O] 鋼板は 0.8 t × 20 w × 150 l (mm) の試料で 45 枚、CC-Ti 添加鋼板は 25 枚作成した。

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成元年 1 月 9 日受付 (Received Jan. 9, 1989)

* 新日本製鉄(株)薄板研究センター (Sheet & Coil Research Lab., Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

*2 日鉄テクノロジー(株)研究第一部 (Research Lab.-1, NIPPON STEEL TECHNICAL RESEARCH Ltd.)

Table 1. Chemical composition of steel sheets used (wt%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ti	O	N
IC-Cap	0.0019	0.006	0.36	0.010	0.008	0.007	0.026	—	0.0619	0.0025
CC-Hi{O}	0.0035	0.004	0.21	0.014	0.014	0.002	0.030	—	0.0461	0.0018
CC-Ti-bearing	0.0023	0.021	0.21	0.006	0.027	0.066	0.030	0.090	0.0051	0.0027

Fig. 1. Experimental procedure of one coat enamelling and gas analysis in enamels.

Table 2. Composition of #21102 enamel.

Ingredient	Parts by weight
Frit 1553-B	100
Clay	6
Magnesium carbonate	0.2
Sodium nitrite	0.25
Water	45

(2) 泡ガス分析: ① Fig. 2 に示すように, 飽和食塩水 (50 vol%) - グリセリン (50 vol%) 溶液⁴⁾⁵⁾ (常温, 約 91) 中で, 供試材の両端を握り, ほうろう層を破碎した。この時ほうろう層から放出されるガスをガラス製ガス捕集器で採取し, マイクロシリンジに分取後, ガスクロマト分析装置 (島津製作所製 GC-6 AM) で分析した。

分析条件は, カラムはモレキュラーシーブ 5 A で,

温度 80°C , 検出器は熱伝導度検出器で, 温度 100°C およびキャリアガスは He で, 流量 80 ml/min である。

② ブローホールガス抽出装置内にほうろう材を固定し, 真空中 (1×10^{-7} Torr) でほうろう層をドリルで切削し ($4\text{mm}\phi$, 60 rpm), この時ほうろう層から放出されるガス成分の質量スペクトルを質量分析計 (日電アネルバ製四重極質量分析計 515 B 型) で測定した。ここで, ほうろう銅板を切削前の装置内部の残留ガス成分をバックグラウンドとし, 質量分析計の掃引時間 = 1 s, 測定感度 = 1×10^{-12} A, エミッション電流 = 1.0 mA, ガス抽出後測定開始までの時間 = 0.3 s, 分解能 1 で測定した。

(3) ほうろう用銅板の硫酸酸洗およびほうろう後の断

Table 3. Gases contained in the bubbles analysed by using gas chromatography.

Steel	t_E (μm)	n	V (ml)	V_g (ml)	Intensity of peak *				Composition **	
					H ₂	N ₂	CO	O ₂	N ₂	CO
IC-Cap	373	45	~0.1	0.1	(3.0)	(975)	0	178	100	0
CC-Hi [O]	338	45	~0.1	0.07	(2.0)	811	0	142	100	0
CC-Ti-bearing	373	25	1.5	0.1	7.7	687	0	149	100	0
				0.2	16.4	1 176	0	276	100	0
CC-Ti-bearing	454	24	1.5	0.1	3.9	272	0	37	100	0
				0.2	7.0	511	0	108	100	0

t_E : Thickness of enamels n : Number of specimens

V : Total volume of gas taken from the enamels V_g : Gas volume for analysis

* Intensity of peak: Calculated value of peak area in mm^2

(): Approximation value

** Composition: Relative composition of N₂ and CO in vol%

Fig. 2. Schematic drawing of apparatus for gas collection unit.

面検鏡: 上記ほうろう処理工程で酸洗材(酸洗時間 1, 5 および 30 min) とほうろう材を作成し, 樹脂に埋め込み, C 断面を # 120 ~ # 1500 ペーパーで粗研磨し, Al_2O_3 で仕上研磨後検鏡した。

3. 実験結果

3.1 採取ガス量

酸洗時間が 5 min の試料について, ほうろう層から採取した泡中ガス量を泡中ガス量/ほうろう体積で表示すると, (1) IC-Cap および CC-Hi [O] 鋼板では約 0.1 ml/90 cm^3 である。(2) CC-Ti 添加鋼板では約 1.5 ml/52 cm^3 で, 上記の 2 鋼種に比べガス量が約 26 倍も多い。

3.2 ガス組成

(1) ガスクロマトグラフィーによる泡中ガスの分析: Fig. 3 および Table 3 に, ほうろう層から採取した泡中ガスをガスクロマトグラフィーで分析した結果を示す。①ほうろう層から採取したガスには, H_2 , N_2 および O_2 か Ar が存在するが, CO は存在しない。また,

Fig. 3. Chromatogram of gases taken from the enamel on CC-Ti-bearing steel sheets.

Ar と O_2 のピークと重なっており, 分離できなかった。したがって, 質量数 28 (N_2 , CO) は, N_2 が主成分である。② H_2 はキャリアーガス (He) との熱伝導度の差が小さいため, 検出感度がきわめて低く, かつ, H_2 量が約 0.25 ml 以下ではピークの異常反転⁷⁾が発生したため, 相対感度係数の測定ができず, ガスクロマトグラフィーによる泡中ガス組成の定量分析は困難である。

(2) 質量分析法による泡中ガスの分析: Fig. 4 および Table 4 にほうろう層から抽出したガスの質量分析結果を示す。この質量分析結果と先のガスクロマトグラフィーの結果から, ①ほうろう層の泡中ガスは H_2 および N_2 が主体で, CO_2 , Ar および O_2 も微量 (約 0.5% 以下) 存在する。②IC-Cap および CC-Hi [O] 鋼板の泡中ガスは H_2 が主成分 (約 90%) で, N_2 もそれぞれ約 12 および 7% 存在する。③CC-Ti 添加鋼板は N_2 が約 46% と多く, H_2 は約 53% に減少している。酸洗時間を長くすると (5→15 min), N_2 がさらに増加する。また, 質量分析強度から考えて, CC-Ti 添加鋼板のガス量は他鋼種に比べ H_2 はほぼ同量, N_2 , Ar および O_2 は約 8~15 倍, CO_2 は約 2~3 倍多い。

Fig. 4. Mass spectrum of gases in enamel on CC-Ti-bearing steel sheets.

Table 4. Gases contained in the bubbles analysed by using mass spectrometer.

Mass and composition		Intensity (mV)				Composition (vol%)			
		IC-Cap	CC-Hi [O]	CC-Ti-bearing		IC-Cap	CC-Hi [O]	CC-Ti-bearing	
2	H ₂	4 950	5 045	6 163	5 138	87.6	92.5	52.5	42.4
(12)	(C)	2	2	1	4				
(14)	(N)	40	20	246	375				
18	H ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0
(20)	Ne, (Ar)	2	1	11	11	<0.1	<0.1	0.1	0.1
28	N ₂ , CO	670	372	5 415	6 910	11.9	6.8	46.2	57.0
30	NO, (CO, CO ₂)	3	1	36	9	<0.1	<0.1	0.3	<0.1
32	O ₂	2	2	15	2	<0.1	<0.1	0.1	<0.1
40	Ar	9	4	60	46	0.2	<0.1	0.5	0.4
44	CO ₂	14	29	41	20	0.2	0.5	0.3	0.2
64	SO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
Total		5 648	5 453	11 730	12 125	100.1	99.9	100.0	100.1
Pickling time (min)		5	5	5	15	5	5	5	15
Thickness (μm)		625	570	535	463	625	570	535	463

(): Fragment peak

3.3 硫酸酸洗およびほうろう後の断面組織

Photo. 1~2 に 10% 硫酸酸洗 (浴温 70°C, 1~30 min) 後およびほうろうの断面組織を示す。これらの結果から ①IC-Cap および CC-Hi [O] 鋼板は、酸洗で表面粗度は大きくなるが、結晶粒界が浸食されている様相はみられない。②一方、CC-Ti 添加鋼板は、酸洗でとくに結晶粒界が選択腐食され、腐食幅および深さは酸洗時間が 5 min でそれぞれ約 3 μm および 6 μm、酸洗時間が 30 min では約 10 μm および 15 μm にもなる。③さらに、CC-Ti 添加鋼板のほうろう層の泡は他鋼種に比べほうろう/地鉄界面に多い。

4. 考 察

4.1 泡中ガス量

CC-Ti 添加鋼板は、他鋼種に比べてほうろう層の泡中ガス量が約 26 倍も多い。この原因は、Photo. 2 に示すように、IC-Cap および CC-Hi [O] 鋼板のほうろう

層には、直径約 25 μm 以下の泡が 200~300 個/mm² 存在するが、CC-Ti 添加鋼板では、泡数が多く (400 個/mm²)、しかも、直径 20~80 μm の大きい泡が多いためと考えられる。

また、同材は、硫酸酸洗時に結晶粒界が優先腐食されやすく、この部分にトラップされた空気が泡の主原因と考えられるが、後述の N₂, O₂ および Ar ガスの生成機構でさらに詳細に考察する。

4.2 CO および N₂ の組成計算

今回ガスクロマトグラフィーで測定したほうろう層の泡中ガスは、CO がいずれの鋼種からも極微量ないしは検出されなかった。しかし、この測定方法では全体のガスの定量分析が困難なため、質量数 28 の CO と N₂ の組成を以下の計算で求めた。

(1) 質量数の 12 の質量分析強度による組成計算

質量数 28 および 12 の強度は式 (1) および (2) に示すペアレントピークとフラグメントピークの和で表され

a)b)c) IC-Cap d)e)f) CC-Hi[O] g)h)i) CC-Ti-bearing
a)d)g) $t_p = 1$ min b)e)h) $t_p = 5$ min c)f)i) $t_p = 30$ min

Photo. 1. Optical micrographs of subsurface of enamelling steel sheets after pickling at 70°C in 10% H_2SO_4 solution.

a)b)c) IC-Cap d)e)f) CC-Hi[O] g)h)i) CC-Ti-bearing
a)d)g) $t_p = 5$ min b)e)h) $t_p = 15$ min c)f)i) $t_p = 30$ min

Photo. 2. Optical micrographs of one coat enamelled steel sheets after pickling at 70°C in 10% H_2SO_4 solution.

る.

$$I_{28} = I_{CO} + I_{N_2} + 0.1973(I_{44} - 0.0215I_{32}) \cdots \cdots (1)$$

$$I_{12} = 0.0438I_{CO} + 0.0762(I_{44} - 0.0215I_{32}) +$$

$$0.0028I_{32} \cdots \cdots (2)$$

ここで、 I_{28} , I_{44} , I_{32} および I_{12} は Table 4 の質量数 28, 44, 32 および 12 の強度 (mV), I_{CO} および I_{N_2} は

Table 5. Pattern coefficient of standard gases.

Mass	N ₂	CO	CO ₂	O ₂
12	8.30 100	4.38	7.62	0.28
14		0.59		
28		100	19.73	
32			100	100
44				2.15

Table 6. Gases contained in the bubbles.

Steel	t _p (min)	Composition (vol%)					
		H ₂	N ₂	CO	O ₂	Ar	CO ₂
IC-Cap	5	87.6	11.5	0.4	<0.1	0.2	0.2
CC-Hi [O]	5	92.5	6.8	0	<0.1	<0.1	0.5
CC-Ti-bearing	5	52.5	46.2	0	0.1	0.5	0.3
	15	42.4	56.5	0.5	<0.1	0.4	0.2

t_p: Pickling time at 70°C in 10% H₂SO₄ solution

質量数 28 の CO および N₂ の強度 (mV), 0.1973 と 0.0762, 0.0438 および 0.0215 と 0.0028 はそれぞれ Table 5 の CO₂, CO および O₂ ガスのパターン係数 (ベアレントピークの強度を 100 とした時のフラグメントピークの強度比) の 1/100 である。

この計算結果を Table 6 に示す。式 (1), (2) から, 質量数 28 (CO, N₂) の組成は, N₂ が主成分で, CO は約 3% 以下 (全体のガスの約 0.5% 以下) の微量である。この結果はガスクロマトグラフィーの測定結果に近い。また, 計算結果から得られた泡中ガス組成の N₂ は, Ar の約 50~100 倍の割合で存在しており, 空気の組成比 (N₂/Ar = 83.8) にほぼ近い値である。

(2) 質量数 14 の質量分析強度による組成計算

同様に, 式 (1) および質量数 14 の強度比 (3) から質量数 28 (CO, N₂) の組成を計算すると, CO が約 30~50% も存在する。

$$I_{14} = 0.0059 I_{CO} + 0.0830 I_{N_2} \quad (3)$$

ここで, I₁₄ は質量数 14 の強度 (mV), 0.0059 および 0.0830 は CO および N₂ ガスの質量数 14 のフラグメントピークのパターン係数の 1/100 である。

この結果は, Table 4 に示した 3 鋼種の質量数 12 の強度は小さく, かつ, 供試材の炭素量はきわめて少ないので, CO が約 30~50% も存在するとは考えられない。また, 質量数 14 の強度は 28 の強度変化とよく対応している。

以上の理由から, 質量数 28 は N₂ が主成分で CO はほとんど存在していないと考えられる。本項の計算結果が実測値と大幅に異なった理由として, 泡中ガスでは質量数 14 のパターン係数が小さくなっていることが考えられる。すなわち, 泡中ガスの質量数 14 および 28 の強度から質量数 14 のパターン係数を求めると平均 5.39

となり, H₂ と N₂ が主成分である泡中ガスでは, Table 5 の N₂ ガスのパターン係数に比べて小さくなっている。この原因は, 分析時のガスの圧力および組成の影響によるものと考えられる。この値を用いて式 (1) および (3) で CO と N₂ の組成比を計算すると質量数 12 の強度で計算した結果とはほぼ一致する。したがって, N₂ のパターン係数を 5.39 に補正する方がよいと考えられる。

以上の結果から, ①ほうろう層の泡中ガスは, H₂ および N₂ が主成分で CO, CO₂, Ar および O₂ も微量存在する。②IC-Cap および CC-Hi [O] 鋼板は, H₂ が主成分 (約 90%) で, N₂ は約 10% である。③CC-Ti 添加鋼板は N₂ が約 46% も存在し, H₂ は 53% であることが明らかになった。

4.3 ほうろう層の泡中ガスの生成機構

ほうろう層の泡中ガス成分は H₂, N₂, CO₂, Ar, CO および O₂ である。これらのガスの生成機構について考察する。

(1) H₂ ガスの生成機構: ほうろうの爪とびは H₂ ガスが原因であり⁸⁾⁹⁾, 鋼板表面で式 (4) および (5) に示す反応により発生する。さらに, H₂ の発生源と寄与率はフリット中の水 50%, 焼成炉中の水 43% である¹⁰⁾。

ここで, [C] は鋼中固溶炭素 (カーバイドも含む) および [H] は発生期の原子状水素である。

IC-Cap および CC-Hi [O] 鋼板の泡中ガスも H₂ が主成分であり, 上の反応式 (4) が主反応と考えられる。これに反し, CC-Ti 添加鋼板の泡中ガスは H₂ が約 53% で, その他のガスの生成機構が重要である。

CHU ら⁶⁾の泡中ガスの化学分析結果では H₂ は約 90%, N₂ は約 10% である。これらの値は本研究の IC-Cap および CC-Hi [O] 鋼板の結果に近いが, 鋼種, 鋼成分が不明で, N₂ はほうろう表面および捕集容器の内壁に吸着した空気, あるいは分析機器のリークにより汚染されたものであるとしている。

一方, MOORE ら⁵⁾は IC 材 (C: 0.012%) で下軸を焼成時の泡中ガスを質量分析し, 焼成初期には CO_x の発生が多く, 通常および過焼成では H₂ が多くなると報告している。この結果は焼成時のガス発生を時系列的に測定した点で注目するに値するが, 下軸での泡中ガスであり, かつ, 質量分析のみで空気 (N₂ など) 成分を無視している点と同じ質量数の CO と N₂ との分離, 定量しているかが不明な点が問題である。

(2) N₂, O₂ および Ar ガスの生成機構: IC-Cap お

よび CC-Hi [O] 鋼板は、ともに N_2 , O_2 および Ar が合計で約 10% 存在する。これらのガスは空気成分と考えられるが、 O_2 は空気の組成に比べて少ないのは、式 (6) に示す鋼板表面との酸化反応および式 (7)~(9) に示す釉薬が溶融する前の 500~600°C での酸洗スマットの [C] との反応で CO ガスが発生し、これが釉薬中の表面に移動する間に酸化して CO_2 ガスとなって大気中にぬけていくと考えられる。さらに、高温では釉薬の酸化にも消費されたものと考えられる。

一般に、ほうろう釉薬を施釉し、乾燥後釉薬粒子 (平均粒径約 25 μm) 間のすきまに空気が侵入しており、焼成時に残存したものと考えられる。参考までに空気の組成 (vol%) を示すと、 N_2 :78, O_2 :21, H_2O :1~2.8, Ar:0.93, CO_2 :0.032, Ne:0.0018 および CO:0.000012 である¹¹⁾。

一方、CC-Ti 添加鋼板の泡中ガスの N_2 は約 46% で、 N_2 および Ar ガス量から考えて空気が約 60% 存在しているようである。この鋼板のほうろう工程での泡ガス発生機構を Fig. 5 に示す。すなわち、鋼板を 10% 硫酸液中で、70°C, 5 min 酸洗すると結晶粒界が優先腐食され³⁾、腐食幅が約 3 μm 、深さは約 6 μm にもなる。さらに、施釉時には、平均粒径約 25 μm の釉薬が前記粒界腐食溝に侵入できず空気をトラップしたまま焼成され、ほうろう層に空気と式 (4) の反応で発生した H_2 とを主成分とする泡になったものと推定される。空気の起源についてさらに詳細に検討すると、この内、約 30% の空気は鋼板の結晶粒界の腐食溝の体積および残りの約 30% はフリット粒子間の空隙の体積にそれぞれ相当し、ここにトラップしていた空気の一部と考えられる。これは IC-Cap 鋼板で測定された泡ガス中の N_2 は約 12%、

空気に換算すると約 15% に比べて約 2 倍も多い。CC-Ti 添加鋼板は他の 2 鋼種に比べ泡ガスが大気中へ放散されにくい他の要因があるものと考えられるが、これについては現在調査中である。

(3) CO_2 , CO および NO ガスの生成機構: 各鋼種とも泡中ガスに CO_2 , CO および NO が微量存在している。これらはおもに鋼中 [C], [N] (カーバイド, ナイトライドも含む) によって生成したと考えられる。金子¹⁾は泡原因はおもに酸洗後に生じたスマットであると考えている。さらに、CC-Ti 添加鋼板でのスマットの成分は C, S, O および $Cu^{3)}$ または Ti, S および $P^{12)}$ であるといわれており、これらの酸化物系ガスもほうろうの泡の原因になると考えられる。

一方、豊島ら²⁾は泡原因として鋼中に残留する炭素と釉薬中および焼成雰囲気中の酸素が反応して式 (7)~(9) に示す CO ガスおよび CO_2 ガスが生成されることにより発生すると推定している。式 (8) は一般に、一回掛けほうろうで起こりやすいとされている化学反応である。

しかし、ほうろう用冷延鋼板の C および N 成分は一般に極めて少なく、かつ、本研究結果でもこれらの酸化物は微量であることがわかった。したがって、これらの酸化物がほうろうの泡の原因ではないと考えられ、前記各文献とは異なるものである。すなわち、泡の生成機構は鋼中 [C] および [N] による反応もわずかに寄与しているが、その主な生成機構は IC-Cap および CC-Hi [O] 鋼板では式 (4) の水と鋼板表面との反応であり、CC-Ti 添加鋼板では水と鋼板表面との反応および空気であると考えられる。

以上から、鋼種別の泡中ガスの量的関係を、ほうろうの泡生成機構を加味して要約すると以下になる。

① IC-Cap および CC-Hi [O] 鋼板: H_2O (フリット中の水分, 焼成炉中の水分) + Fe $\gg$ フリット粒子間の空気 $>$ 鋼中 [C] + H_2O

② CC-Ti 添加鋼板: H_2O + Fe, 空気 (酸洗による結晶粒界の腐食溝中の空気およびフリット粒子間の空気) $\gg$ 鋼中 [C] + H_2O

4.4 CC-Ti 添加鋼板の酸洗による結晶粒界の優先腐食

今回調査した 3 鋼種のうち CC-Ti 添加鋼板は硫酸酸洗による結晶粒内の腐食はわずかであるが、結晶粒界が優先的に腐食される。Photo. 3 は各鋼種を 10% 硫酸液で 70°C, 5 min 酸洗後の鋼板表面を SEM で観察したものである。CC-Ti 添加鋼板は他の 2 鋼種に比べ粒界が異常に浸食されているのがわかる。

この原因として CC-Ti 添加鋼板は他の鋼種に比べ約

a) After pickling b) After coating and drying c) After firing

Fig. 5. Schematic representation of mechanism for the evolution of bubble under one coat enamelling process on CC-Ti-bearing steel sheet.

a) IC-Cap b) CC-Hi [O]
c) CC-Ti-bearing

Photo. 3. SEM micrographs of enamelling steel sheets after pickling for 5 min at 70°C in 10%H₂SO₄ solution.

1~4 μm 径の硫化物系介在物が多く (1100 個/mm²), 粒界にこの介在物ないしは鋼中 [S] が多いためと考えられる。

以上の結果から, CC-Ti 添加鋼板の泡中ガスを減少させる方法として, ①粒界が優先的に腐食されにくい鋼板の製造, ②酸洗時間の短縮, 酸液濃度および酸洗浴温の低下などが考えられる。

5. 結 言

連続铸造の Ti 添加ほうろう用冷延鋼板の泡発生原因を究明するため, 3 鋼種に両面直接一回掛けし, それらのほうろう層から抽出したガスをガスクロマトグラフィーと質量分析を行った。さらに, 酸洗およびほうろう後, 鋼板の断面を鏡検し, 各鋼種別のほうろう工程におけるガスの生成機構を究明した。その結果,

(1) ほうろう層の泡中ガスは H₂ および N₂ が主体で, CO, CO₂, Ar および O₂ も微量存在する。

(2) CC-Ti 添加鋼板は H₂ および N₂ がそれぞれ約 53% および約 46% で, これらのガスはフリット中の水, 焼成炉中の水と鋼板表面との反応によって生成した H₂ と粒界腐食溝およびフリット粒子間にトラップされた空気 (おもに N₂) により生成したものである。酸洗時間

を短くすると泡中の N₂ ガスは減少する傾向にある。

(3) 一方, IC-Cap および CC-Hi [O] 鋼板は H₂ が主成分 (約 90%) で, 前記 H₂ と同じ反応で生じたものと考えられる。

最後に本研究をまとめるにあたって適切な御助言をいただいた新日本製鉄(株)第二技術研究所薄板研究センター所長加藤弘博士, 主幹研究員秋末治博士および八幡製鉄所品質管理部松田真之氏に深く感謝致します。

文 献

- 金子堅次郎: 金属表面技術, **23** (1972), p. 282
- 豊島清三, 松倉亀雄: セラミックス, **3** (1968), p. 265
- 大沢正己, 吉田 誠, 松田真之, 矢野義成: 私信
- S. E. FREEMAN and V. W. MELOCHE: J. Am. Ceram. Soc., **18** (1935), p. 123
- D. G. MOORE and M. A. MASON: J. Am. Ceram. Soc., **36** (1953), p. 241
- P. K. CHU, J. H. KEELER and H. M. DAVIS: J. Am. Ceram. Soc., **36** (1953), p. 48
- 藤永太郎, 桑本 融: 実験化学講座続 9 ガスクロマトグラフィー (日本化学会編) (1965), p. 159 [丸善]
- W. W. HIGGINS: Ceram. Ind., **37** (1941), p. 48
- W. A. DERINGER: J. Am. Ceram. Soc., **26** (1943), p. 151
- D. G. MOORE: J. Am. Ceram. Soc., **35** (1952), p. 33
- 理科年表 (東京天文台編纂) (1986), p. 169 [丸善]
- 安田 顕, 伊藤健治, 西田 稔, 高橋順介, 佐藤広武: 鉄と鋼, **69** (1983), S 1367