

# 論文 ほうろう密着性に及ぼす鋼中微量元素の影響

蒲田 稔\*・大沢正己\*<sup>2</sup>・柴田政明\*<sup>2</sup>・吉田 誠\*<sup>2</sup>

## Effect of Tramp Elements in Steel on the Adherence of Porcelain Enamel

Minoru KAMADA, Masami OOSAWA, Masaaki SHIBATA and Makoto YOSHIDA

### Synopsis:

The effect of tramp elements in steel on the adherence of porcelain enamel has been studied using commercial products and specimens prepared from vacuum melting. Firstly, it was found that the steel sheet scarcely containing tramp elements showed very poor adherence. In order to obtain excellent adherence, it is effective for steel sheet to contain the appropriate quantities of Cu and S. Mn and Ni contents have no effect on the adherence, and the increase of P content gives negative effect on the adherence. It is considered that the adequate contents of Cu and S to obtain excellent adherence are more than about 0.03% and 0.01%, respectively.

The presence of adequate contents of Cu and S is effective for uniform smut formation on steel surface in pickling, which roughens uniformly the steel surface in pickling, and causes fine Ni deposition in subsequent Ni flash. It is considered that these two effects due to uniform smut formation provide serrated enamel-steel interface in subsequent enamel firing, and finally give excellent adherence.

## 1. 結 言

鋼板ほうろは外観が美麗で汚染されにくく、また耐熱性、耐薬品性が優れていることから浴槽、台所用品、化学装置など多方面に使用されている。しかし、ほうろ処理は高温を用いる処理であるため、一般に多用されている塗装などの処理に比べて特有の欠陥を発生しやすい欠点がある。ほうろ処理の欠陥としては密着不良、爪とび、泡、変形などがあるが、とりわけ密着性は被覆の根本にかかわる問題として、古くからその機構も含めて多くの検討がなされている。十分な密着性を得るためには、ほうろの前処理において酸洗減量や Ni 浸漬処理条件を厳密に管理することが必要であることが明らかにされており、<sup>1)~7)</sup>また密着性を良くするための新しい前処理法も提案されている<sup>2)6)8)</sup>。

ところが、近年に至り、適切な前処理法を採つても、なお、ほうろ密着性が不良な材料が散見されるようになってきたので、その原因を調べ、対策を採るための検討を行うこととした。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 供試材料

実験室材による検討においては、100 kg 真空溶解炉を用いて、各種成分の鋼を真空溶解し、熱延、冷延、焼鈍

(脱炭焼鈍および普通焼鈍)、調圧を行つて、板厚 1.0 mm の鋼板を作製し、ほうろ試験に供試した。実工程実験材による検討においては、通常のほうろ用鋼板の製造工程を用い、リムド鋼をオープンコイル焼鈍炉により脱炭処理した極低碳素鋼板を供試した。

### 2.2 ほうろ処理工程

下記に示す工程および条件でほうろ前処理を行った。

脱脂————→水洗→酸洗→水洗→Ni 浸漬処理——  
 {50 g/l オルソ珪酸ソーダ 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> {12 g/l NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O  
 {5 cc/l 界面活性剤 70°C { pH 2.4  
 80°C, 10 min 70°C, 5 min  
 —→水洗——→中和————→乾燥  
 {3.6 g/l 炭酸ソーダ  
 {1.2 g/l 硼砂  
 85°C, 5 min

酸洗減量はあらかじめ 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 70°C, 10 min の酸洗条件で酸洗減量を求めておき、酸洗時間を変更することによつて調整した。ゆう薬は 1 回掛け用としては直接 1 回掛け用チタン白ゆう (日本フェロー(株)製 1553 B) を用い、2 回掛け用には下ゆうとして Co 含有黒色下ゆう (日本フェロー(株)製 H ゆう薬) を、上ゆうには前記チタン白ゆうを用いた。施ゆうはスプレー法によつて行い、焼成は大気中で電気炉を用いて、830°C で 3 min 行い、焼成後の膜厚は下、上ゆう共約 100 μm になるように施ゆう量を調整した。

昭和 52 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 12 月 26 日受付 (Received Dec. 26, 1983)

\* 新日本製鉄(株)第二技術研究所 (R & D Laboratories - II, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)八幡技術研究所 (Yawata Technical Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of specimens.

Specimen* Sign Adherence	Chemical composition (wt%)									
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	As	V
A Good	0.003	0.010	0.35	0.033	0.008	0.040	0.025	0.021	0.032	0.013
B Poor	0.003	0.001	0.30	0.028	0.012	0.010	0.010	0.010	0.008	0.004

\* Thickness: 0.8 mm

Table 2. Adherence of shaved specimens.  
(One coat enamelling)

Thickness of shaving (μm)	Specimen A				Specimen B			
	0	50	100	200	0	50	100	200
Adherence (%)	97	100	100	100	0	0	0	0

\* Pickling loss: 500 mg/dm<sup>2</sup>, Ni flash: 70°C 5 min

### 2.3 密着性試験方法

米国ほうろう協会 (PEI) の提案した方法を用いた。ほうろう掛けした試験片を直径1インチの鋼球ポンチを用い、2000ポンドの一定圧力でプレスして試験片に変形を与え、ほうろうの剝離した部分を Adherence meter の 169本の探針で電氣的に測定した。下地と短絡した針の数  $n$  を読み、 $(169-n/169) \times 100$  で密着性 (%) を表示した。なお、ほうろう密着性試験には2枚の鋼板を供試し、1枚につき3点の密着性試験を行い、6点の測定値の平均で表示した。

## 3. 実験結果

### 3.1 ほうろう密着性良、不良材についての予備実験結果

実工程でほうろう用鋼板として製造されているオープンコイル脱炭リムド鋼板の中から、密着性が著しく異なる鋼板2種を選び、その密着性の挙動を調べた。供試鋼板の化学組成を Table 1 に示す。Table 1 よりわかるごとく、密着性良好材は不良材に比べて Cu, Ni, Cr,

As, V などの微量元素が多く含有されている。密着性不良材は Ni 付着量を大幅に変化させても1回掛けほうろうにおいて、十分な密着性 (80% 以上) が得られないことを別の実験で確かめた。つぎにこの原因が鋼板表面の問題であるか、鋼成分など内質にかかわる問題であるかを明らかにするため、鋼板表面を深さ 50 μm, 100 μm, 200 μm ずつ順次機械的に平削した後の密着性を調べた。その結果を Table 2 に示す。密着性の良好な Specimen A は平削の深さの多少にかかわらず良好な密着性を示すのに対し、Specimen B は平削の深さの多少にかかわらずすべて密着性が不良であった。以上の結果から、これら2種の鋼板の密着性の相違は鋼板表面の問題ではなく、鋼成分など内質にかかわるものと考えられた。

### 3.2 真空溶解材による鋼成分の影響の検討結果

3.1の結果から、ほうろう密着性不良の原因が鋼成分など内質にかかわるものと考えられたので、真空溶解材を用いて鋼中微量元素が密着性に及ぼす影響を調べることとした。予備実験の結果、Cu, S, P をそれぞれ 0.04%, 0.01%, 0.005% 以上添加すると1回掛けほうろうにおいて良好な密着性が得られることがわかつたので、一般的な元素である Mn を加え、含有量をより広範囲に変えて、これら元素が密着性に及ぼす影響を調べた。各成分を  $L_9(3^4)$  の直交配列に割り付け、Table 3 に示す鋼成分の鋼を溶製した。熱、冷延後実験室の焼鈍炉により、脱炭焼鈍と普通焼鈍とを行い供試した。なお、1回掛けの試験には通常の前処理工程を用いたが、2回掛

Table 3. Chemical composition and enamel adherence of specimens.

No.	Chemical composition (wt%)					Adherence (%)		
	C*	Mn	P	S	Cu	Decarburized specimens		Non decarburized specimens
						One coat**	Two coat***	Two coat***
1	0.019	0.16	0.003	0.003	Trace	0	0	2
2	0.028	0.16	0.013	0.014	0.026	100	51	85
3	0.028	0.17	0.024	0.028	0.054	100	73	76
4	0.021	0.31	0.004	0.016	0.052	74	57	65
5	0.039	0.32	0.017	0.039	Trace	99	15	5
6	0.020	0.32	0.025	0.003	0.028	88	12	46
7	0.035	0.45	0.004	0.026	0.030	80	89	85
8	0.032	0.47	0.015	0.004	0.052	95	52	77
9	0.029	0.49	0.026	0.019	Trace	55	72	10

\* Show C content of non decarburized specimens. C content of decarburized specimens are all 0.002%.

\*\* Pickling loss: 500 mg/dm<sup>2</sup>, Ni flash: 70°C 5 min

\*\*\* Pickling loss: 100 mg/dm<sup>2</sup>

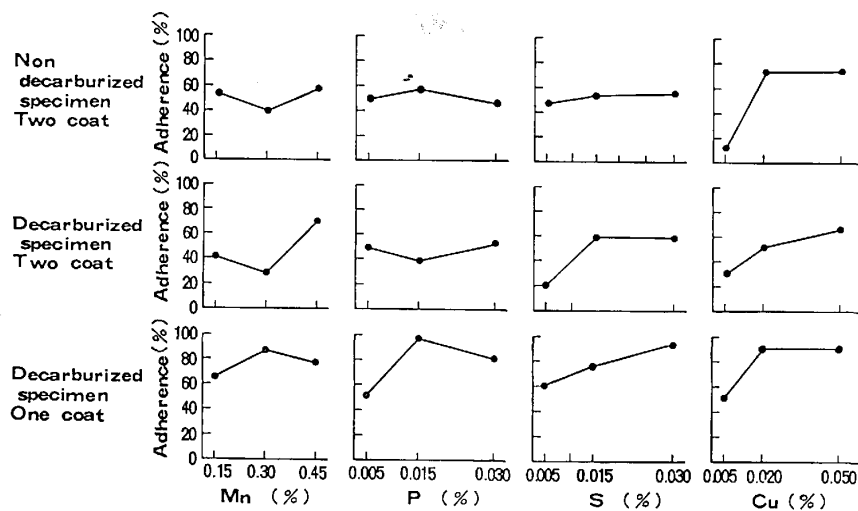


Fig. 1. Effect of Mn, P, S and Cu content on adherence.

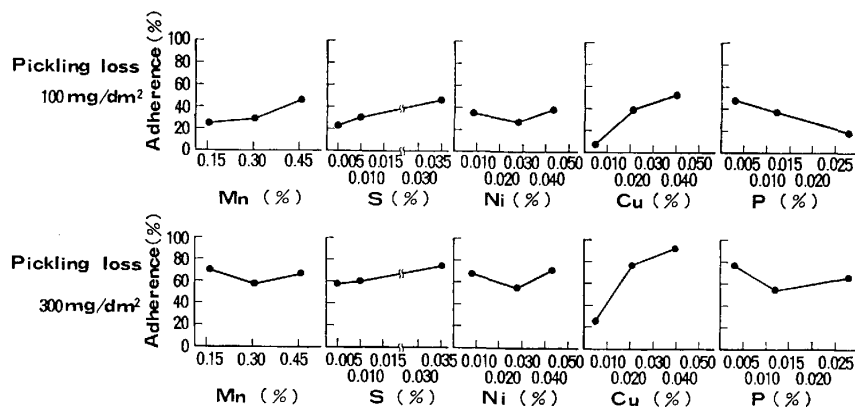


Fig. 2. Effect of Mn, S, Ni, Cu and P content on adherence.

Table 4. Chemical composition and enamel adherence of specimens.

No.	Chemical composition (wt%)							Pickling rate* (mg/dm <sup>2</sup> )	Adherence (%)	
	Mn	S	Ni	Cu	P	C	Si		P. loss** 100mg/dm <sup>2</sup>	P. loss** 300mg/dm <sup>2</sup>
1	0.18	0.005	0.008	Trace	0.013	0.043	0.035	497	3	67
2	0.15	0.005	0.029	0.019	0.003	0.050	0.017	934	3	5
3	0.15	0.005	0.042	0.039	0.027	0.042	0.026	485	5	91
4	0.16	0.010	0.008	0.020	0.012	0.047	0.024	535	26	89
5	0.17	0.010	0.029	0.040	0.029	0.047	0.021	529	17	83
6	0.16	0.010	0.044	Trace	0.004	0.048	0.022	806	18	43
7	0.15	0.035	0.010	0.040	0.028	0.046	0.023	448	47	98
8	0.16	0.034	0.025	Trace	0.003	0.047	0.017	901	45	59
9	0.16	0.035	0.041	0.023	0.012	0.047	0.015	765	62	97
10	0.30	0.005	0.008	0.020	0.026	0.051	0.026	613	21	85
11	0.32	0.006	0.030	0.043	0.003	0.050	0.022	154	46	92
12	0.30	0.005	0.045	Trace	0.013	0.050	0.022	1820	0	0
13	0.32	0.011	0.010	0.040	0.003	0.051	0.017	147	46	78
14	0.30	0.010	0.025	Trace	0.012	0.042	0.015	1961	0	0
15	0.32	0.010	0.042	0.022	0.030	0.045	0.022	946	27	73
16	0.31	0.034	0.009	Trace	0.013	0.050	0.018	1944	3	3
17	0.30	0.034	0.027	0.020	0.027	0.040	0.013	916	34	87
18	0.30	0.035	0.045	0.040	0.003	0.046	0.016	175	85	95
19	0.45	0.005	0.007	0.038	0.013	0.047	0.020	265	95	98
20	0.47	0.006	0.034	Trace	0.026	0.044	0.020	2115	2	6
21	0.47	0.032	0.007	0.020	0.003	0.050	0.017	232	45	93
22	0.47	0.011	0.008	Trace	0.028	0.047	0.019	2264	1	5
23	0.46	0.011	0.030	0.019	0.003	0.047	0.018	245	51	75
24	0.46	0.012	0.044	0.040	0.013	0.045	0.024	326	91	98
25	0.47	0.036	0.008	0.019	0.003	0.049	0.025	235	87	86
26	0.48	0.034	0.027	0.041	0.012	0.045	0.019	327	41	91
27	0.45	0.033	0.042	Trace	0.028	0.047	0.020	2615	7	47

\* Pickling loss at 70°C, 10 min

\*\* P. loss means pickling loss

けの試験には密着性の差異を明確にするため、Ni 浸漬処理を省略した。これら試験片の密着性試験結果を Table 3 に示した。Table 3 の結果に基づいて分散分析を行うとともに、各成分の影響を調べた結果を Fig. 1 に示す。分散分析の結果では、Cu は危険率 5% 有意で密着性に寄与し、含有量が多いほど密着性が向上することがわかった。また、Fig. 1 より、S の含有量が多いほど密着性が向上する傾向が認められた。Mn, P は密着性にほとんど関与しないものと考えられた。

L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 直交配列による検討で、密着性に Cu と S とが影響することがわかったので、これを更に再確認するため、Mn, P, S, Cu の他に Ni も加え、L<sub>27</sub>(3<sup>13</sup>) に割り付けて検討を行った。Table 4 に示す鋼成分の鋼を溶製し、熱、冷延後普通焼鈍のみを行って供試した。試験片の化学組成、酸洗減量速度、2回掛けにおける密着性を Table 4 に示す。酸洗減量 100 mg/dm<sup>2</sup> と 300 mg/dm<sup>2</sup> における各成分が密着性に及ぼす影響を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の結果から、Cu は危険率 1% 有意で密着性に寄与し、Cu が多いほど密着性が向上することが再確認された。S は危険率 5% 有意水準では密着性に影響する結果は得られなかったが、S が多いほど密着性が向上する傾向は再確認された。Mn, Ni は今回の実験では密着性に影響しなかった。一方、今回の実験で P が密着性に危険率 5% 有意で影響し、P が多くなるほど密着性が劣化する。

3.3 実工程実験材による検討結果

3.2 の実験室での検討から、Cu と S との含有量が多いほど、また P の含有量が少ないほど密着性が向上することがわかったので、これら結果を実工程で確かめるための実験を行うこととした。ただ、P は通常の鋼板ではその含有量が 0.025% 以下であり、P の含有量を低下させて密着性の向上をはかることはコストと効果を考慮して得策ではないと考えられたので、Cu と S との添加に着目して検討を行った。Cu 及び S 量は造塊工程におけるモールド添加で調整した。熱、冷延によって厚さ 0.8 mm のコイルを得、オープンコイル脱炭焼鈍、調質圧延を行って供試した。試験片の化学組成を Table 5 に示す。密着性の評価は酸洗減量との関係で行うことと

Table 5. Chemical composition of specimens.

Specimen	Chemical composition (wt%)					
	C	Si	Mn	P	S	Cu
C	0.005	0.009	0.32	0.024	0.010	0.009
D	0.005	0.009	0.32	0.024	0.009	0.027
E	0.005	0.009	0.32	0.024	0.030	0.009
F	0.005	0.009	0.32	0.024	0.030	0.028

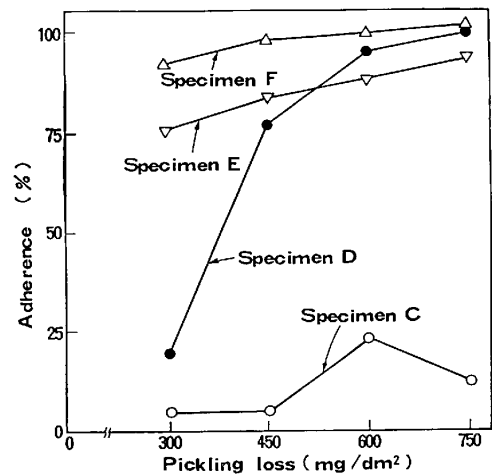


Fig. 3. Relation between pickling loss and adherence. (One coat enamelling, with Ni flash) (Ni flash : 70°C 5min)

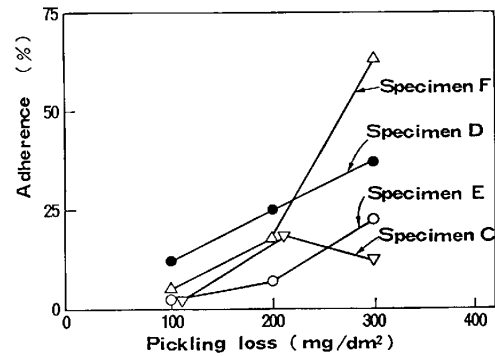


Fig. 4. Relation between pickling loss and adherence. (Two coat enamelling, without Ni flash)

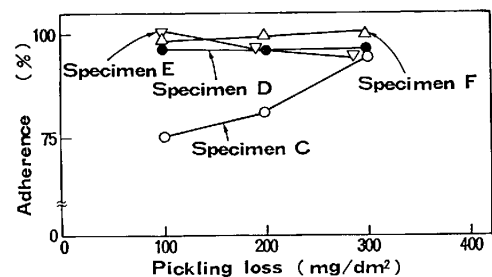


Fig. 5. Relation between pickling loss and adherence. (Two coat enamelling, with Ni flash) (Ni flash : 70°C 5min)

し、2回掛けについてはこれに Ni 浸漬処理の有、無を付け加えて評価することとした。1回掛けでの密着性試験結果を Fig. 3 に、2回掛けでの試験結果を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。

Fig. 3 よりわかるごとく、Cu, S とともに含有量の極めて少ない Specimen C は1回掛けほうろうにおいていかなる酸洗減量を選んでも十分な密着性を得ることがで

Table 6. Chemical composition and enamel adherence of specimens.  
(One coat enamelling)

Specimen	Chemical composition (wt %)						Adherence (%) <sup>a</sup>	
	C	Si	Mn	P	S	Cu		
G	0.005	0.001	0.30	0.023	0.016	0.037	100	100
H	0.005	0.001	0.32	0.018	0.010	0.010	0	40

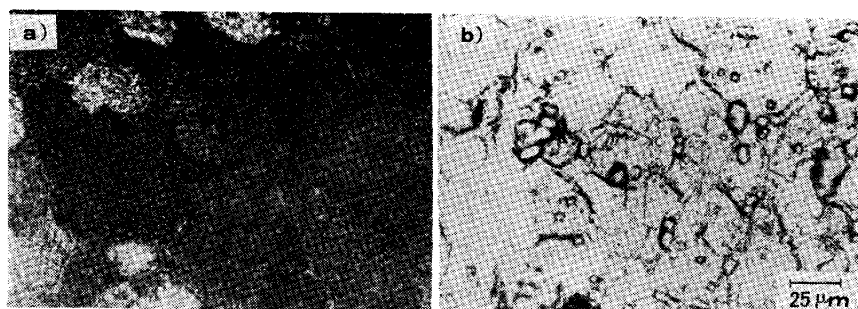
\* Pickling loss: 500 mg/dm<sup>2</sup>, Ni flash: 70°C 5 min

きなかつた。Cu を多く含有した Specimen D および S を多く含有した Specimen E は酸洗減量を 450 mg/dm<sup>2</sup> 以上にすれば 80% 程度の良好な密着性が得られる。最良の密着性は Cu と S とを多く含有した Specimen F において得られ、酸洗減量 300~750 mg/dm<sup>2</sup> の広い範囲にわたって優れた密着性を示した。Fig. 4 は Ni 浸漬処理なしで 2 回掛けでの密着性試験を行った結果である。この場合、全般的に密着性が不良であり、特に酸洗減量 100 mg/dm<sup>2</sup>~200 mg/dm<sup>2</sup> において各試料共極めて密着性が不良であつた。ただ、Specimen C が酸洗減量を 300 mg/dm<sup>2</sup> まで上げて、なお、密着性が不良であるのに対し、Cu と S 添加の Specimen F は比較的良好的な密着性を示している。Fig. 5 は Ni 浸漬処理を行った 2 回がけほうろうでの密着性試験結果で、Ni 浸漬処理により全般的に密着性が改善されている。この場合、Specimen C が低い酸洗減量で密着性がやや不良であるのに対し、Cu や S 含有量の多い Specimen D, E, F は広い酸洗減量範囲にわたって良好な密着性を示している。

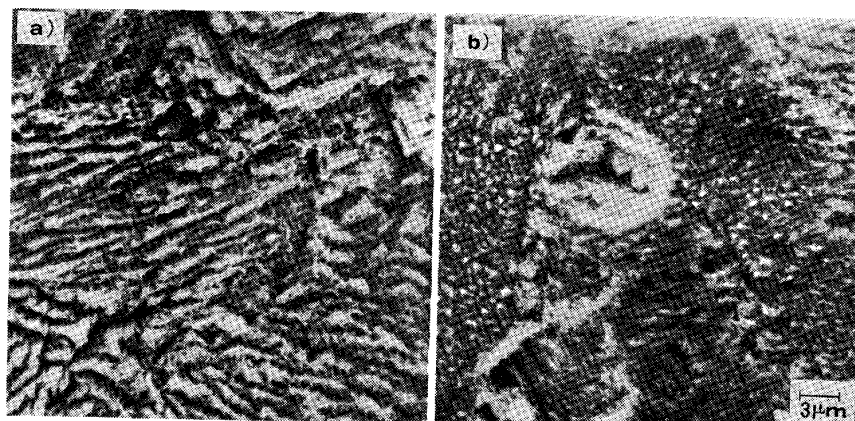
### 3.4 ほうろう処理工程における鋼板表面の挙動の検討

3.3 の検討結果から Cu, S の複合添加がほうろう密着性に有効なことがわかつたので、製品の中から Table 6 に示すごとく、Cu, S とも含有量の多い Specimen G と Cu, S とも含有量の少ない Specimen H とを選び、ほうろう処理の各工程における鋼板表面の挙動を調べた。参考までに、この両試験片の 1 回掛けでの密着性を Table 6 中に示す。Table 6 からわかるごとく、Cu, S とも含有量の多い Specimen G が優れた密着性を示しているのに対し、Cu, S とも含有量の少ない Specimen H は 0~40% の密着性しか示さず、密着性が不良であつた。この両試験片について、酸洗減量を 500 mg/dm<sup>2</sup> に調節した酸洗を行つてその表面を調べた。光学顕微鏡観察結果を Photo. 1 に、走査型電子顕微鏡観察結果を Photo. 2 に、2 段レプリカによる電子顕微鏡観察結果を Photo. 3 に示す。

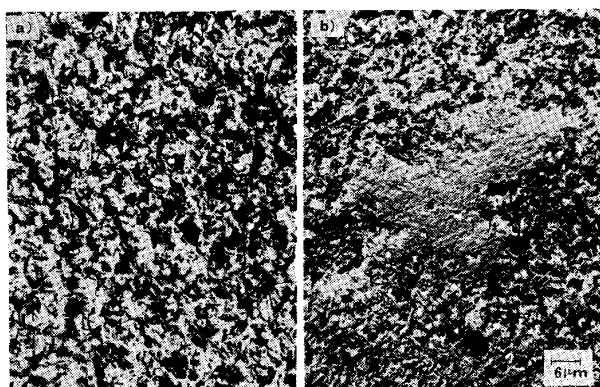
Photo. 1 からわかるごとく、Cu, S 含有量の多い Specimen G が、酸洗後は全面に黒いスマットでおおわれているのに対し、Cu, S 含有量の少ない Specimen H



a) Specimen G, b) Specimen H  
Photo. 1. Optical micrographs of pickled specimens.  
(Pickling loss : 500 mg/dm<sup>2</sup>)



a) Specimen G, b) Specimen H  
Photo. 2. Scanning electron micrographs of pickled specimens.  
(Pickling loss : 500 mg/dm<sup>2</sup>)



a) Specimen G, b) Specimen H  
 Photo. 3. Electron replicated micrographs of pickled specimens.  
 (Pickling loss : 500 mg/dm<sup>2</sup>)

はスマットが観察されない。肉眼観察でも Specimen G は酸洗後に黒褐色を示すのに対して、Specimen H は茶褐色を示し、スマットの存在が観察されなかつた。つぎに Photo. 2 の走査型電子顕微鏡による観察結果では、Specimen G には微細なあれが観察されるのに対し、Specimen H では Specimen G に見られたような全面均一な微細なあれは観察されず、大きな腐食孔が観察されるなど全面が不均一な腐食状況を示している。Photo. 3 の 2 段レプリカによる電子顕微鏡観察結果でも、Specimen G はスマットと思われる微細な物質で全面が均等におおわれているのに対し、Specimen H ではスマットのおおいが不均等であつて、原板表面が露出している部分や付着物の少ない部分が見られる。

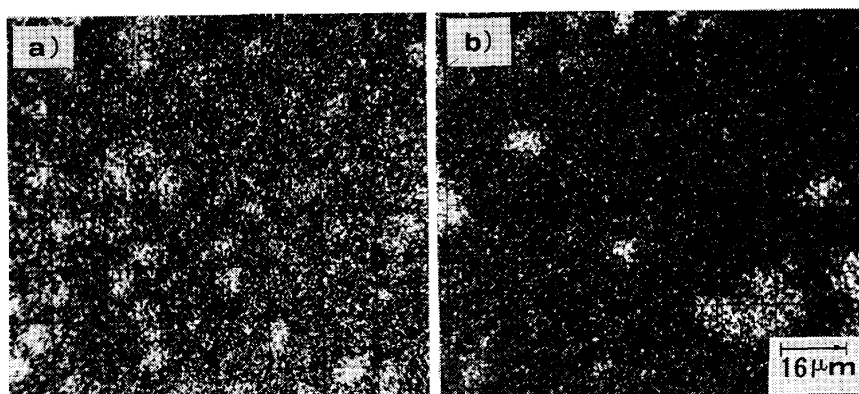
つぎに上記の酸洗を行つた後に Ni 浸漬処理した試料

の表面を EPMA を用いて Ni-K<sub>α</sub> の面分析を行つた。そのイメージ写真を Photo. 4 に示す。Photo. 4 より、Specimen G では Ni の付着が微細で、かつ全面に均等に分布しているのに対し、Specimen H では Ni が密に付着している部分とほとんど付着していない部分とはつきり分かれており、全面に均等に析出していないことがわかる。つぎに 1 回掛けほうろうを行つた試料の断面写真を Photo. 5 に示す。Specimen G では鋼板の表面が微細にあれているのとともにほうろう層への Fe の溶出が十分行われているのに対し、Specimen H は鋼板表面が平坦であり、またほうろう層への Fe の溶出が十分でないことがわかる。

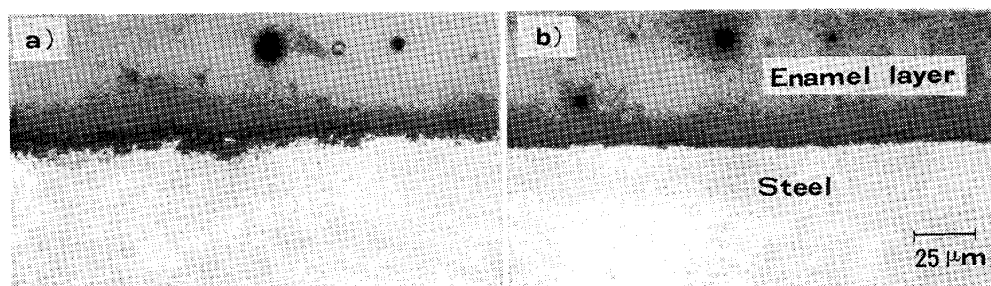
以上ほうろう工程中の鋼板表面挙動の検討結果から、つぎのことがわかつた。Cu, S の含有量の多い試料は Cu, S 含有量の少ない試料と比較して、(i)酸洗後は黒褐色のスマットによつて全面均等におおわれる、(ii)表面が均一、かつ微細にあれている、(iii)Ni 浸漬処理によつて Ni が微細に、全面均等に付着する、(iv)ほうろう焼成時のほうろう層への Fe の溶出が大きい。

#### 4. 考 察

ほうろうの密着機構については古くから研究がなされ、種々の説が提案されている。これらを大別すると機械的結合説と化学的結合説に分けることができる。前者は金属とほうろう質層とが入り組んだ界面を形成し、接着強度がくさび効果によつて得られるとの説に立っている。下ゆり薬中に含まれた CoO や NiO, または Ni 浸



a) Specimen G, b) Specimen H  
 Photo. 4. Characteristic X ray images of Ni-K<sub>α</sub> for pickled and Ni flashed specimens.  
 (Pickling loss : 500 mg/dm<sup>2</sup>, Ni flash : 70°C 5 min)



a) Specimen G, b) Specimen H  
 Photo. 5. Cross-sectional views of the near surface portion of enamelled specimens. (Pickling loss : 500 mg/dm<sup>2</sup>, Ni flash : 70°C 5 min) (Adherence : a) 100 %, b) 20%)

漬処理によつて鋼板表面へ析出した Ni がほうろう焼成中に局部電池を形成し、鋼板表面を効果的に粗化する現象が認められており、これがほうろうの密着に寄与しているものとしている<sup>4)9)~12)</sup>。その他ブラスト処理による鋼板事前処理<sup>6)</sup>や、特殊な酸洗による表面粗化<sup>8)13)</sup>もほうろう密着性の向上に寄与するものとして提案されている。

一方化学的結合説はほうろうと鉄との界面を調べていくと機械的かみ合いの結合だけではどうしても説明できない場合がある<sup>14)</sup>として提案されたものである。化学的な結合力としてはイオンの結合<sup>15)16)</sup>や FeO で飽和したほうろう層を介する結合<sup>17)18)</sup>などが提案されており、鋼板とほうろう層の界面に FeO 層が存在する時にはほうろう密着性が悪くなるとしている。しかし、鋼板とほうろう界面におけるかみ合いの構造が全く存在しないでほうろうが Fe と良く接着する実験事例は発表されておらず、この点化学的結合有力説には疑問が残る。

現在のところ、ほうろうと Fe との密着が機械的結合力によるものか、化学的結合力によるものか明確にはされていないが、これら2説は決して互いに矛盾するものではなく、両方が密着性に寄与しているものとみるのが妥当と考えられる。これらの諸説を総合し、実際のほうろう処理において良好な密着性を得るための条件としては、(i)酸洗などのほうろう前処理工程において鋼板表面を細かくあらし、(ii)Ni 浸漬処理においては、ほうろう焼成時の局部電池による粗化を効果的にするため、全面均等に細かく Ni を析出させることが必要と考えられる。

本研究においては、安定して良好なほうろう密着性を得るためには鋼板中に適量の Cu と S との共存が必要であることを見出している。この機構について以下考察することとする。Photo. 1, 2, 3 に示したごとく、Cu と S の適量が共存した Specimen G は酸洗後に黒褐色のスマットで全面が均一におおわれているのに対し、Cu, S とともに含有量が少ない Specimen H は肉眼や顕微鏡ではスマットの生成が認められず、電子顕微鏡観察では、スマットのおおいが不均一であつて、鋼板表面が露出している部分や付着物の少ない部分が見られる。酸洗中における酸と鋼板との反応を考えた場合、鋼板表面上に析出したスマットは酸と鋼板との直接の接触を断ち、Fe の全面的な溶出反応を抑制するが、スマットの微小な孔を通して Fe の局所的な溶出は進行するものと考えられる。スマットが鋼板表面を均等におおう場合には、その孔を通しての Fe の溶出反応は均等となり、鋼板表面に微細なあれを生ずるものと考えられる。これに対し、ス

マットのおおいが不完全な場合には Fe の溶出は原板露出部やおおいの不完全な部分に集中して、局所的に大きな孔食を生じ、全面に均一なあれを生じにくいものと考えられる。Photo. 2 において、Specimen G は全面に微細なあれが観察されるのに対し、Specimen H は局所的に大きな腐食を示し、全面に均一なあれを生じていないが、この現象は前述したスマット生成の状況から説明できるものと考えられる。

酸洗に続いて行われる Ni 浸漬処理についても同様な考え方ができる。すなわち、Ni 浸漬処理は Fe と Ni<sup>++</sup> との置換反応であつて、Fe の溶出に伴つて Ni の析出が生ずる。したがつて、スマットが均等に全面をおおっている場合には、その微小な孔を通しての全面均等な Fe 溶出反応が起こり、微細で全面均等な Ni 析出を生ずるのに対し、スマットのおおいが不均等な場合には Fe の溶出はその弱点部に集中し、部分的に偏在した Ni 析出を生ずるものと考えられる。Photo. 4 において、Specimen G では全面に均等に Ni が分布しているのに対し、Specimen H では Ni が部分的に偏在している現象はやはり、スマットの生成状況から説明できると考えられる。

以上の考えに立てば、ほうろう密着性の良い鋼板を得るためには、酸洗工程において、全面を均等にスマットがおおうような鋼成分が必要であると言える。

高村ら<sup>19)</sup>は Cu を 0.15~0.5% 含む鋼の耐硫酸性は約 0.01% 以上の S を共存させてはじめて発揮されるものであり、これ以下の S 量では腐食は大きくなると報告している。また小若ら<sup>20)</sup>は軟鋼や電解鉄ベースの試料を用い、硫酸中における鋼の腐食に及ぼす S の影響を調べ、S は腐食に著しい影響を及ぼし、その腐食量は S が 0.01% 以下の極微量の場合には極めて大きく、0.01% 以上で腐食が抑制されることを見出しており、その原因は Cu<sub>2</sub>S の保護膜が形成されることによる耐食性の向上にあるとしている。小若らが述べる保護膜は本報告中で述べたスマットに相当するものであり、S がスマット生成に有効であることを裏づけている。Cu の含有量については、著者ら<sup>21)</sup>はすでに良好なほうろう密着性を得るためには鋼板中に 0.03% 程度の Cu の存在が望ましいことを報告し、また中川ら<sup>9)</sup>や松藤ら<sup>22)</sup>も直接 1 回掛けほうろうの密着性について同様な結果を報告している。しかし、鋼中の S 含有量との関連については必ずしも明確でなかつた。本研究の結果および高村、小若らの研究結果を総合して考えれば、良好なほうろう密着性を得るためには Cu と S との共存が必要であり、それに有効な S 含有量の下限はほぼ 0.01% と考えられる。

近年製鋼技術の進歩は目ざましいものがあるが、転炉製鋼によるスクラップ使用量の減少が鋼中の Cu 含有量の低下を招き、一方溶銑予備処理の進歩の結果、最近の鋼中の S 含有量は 0.01% 以下になりつつある。したがって、ほうろうの良好な密着性を確保するためには、Cu や S の添加などによつて鋼中のこれらの含有量の調整が必要と考えられる。

## 5. 結 言

ほうろう密着性に及ぼす鋼中微量元素の影響について研究し、以下の結論を得た。

(1) 良好なほうろう密着性を得るためには鋼中に Cu と S との共存が必要であり、Cu は 0.03% 程度以上、S は 0.01% 程度以上の含有が望ましい。

(2) 適量の Cu と S の共存はほうろう前処理の酸洗工程での均等なスマット生成に寄与し、鋼板表面の微細なあれや Ni 浸漬処理における均一な Ni 析出をもたらす、良好なほうろう密着性が得られる。

(3) 最近の製鋼法では鋼中の Cu や S の含有量が低下する傾向にあるので、ほうろう用鋼板に関しては添加などによつて Cu, S 含有量の上記範囲への調節が望ましい。

## 文 献

- 1) 豊島清三, 松倉亀雄: セラミックス, 3 (1968), p. 265
- 2) 原田俊一: 川崎製鉄技報, 5 (1973) p. 242
- 3) 松藤和雄, 下村隆良, 黒河照夫: 日本鋼管技報

- (1975) 67, p. 139
- 4) A. I. NEDELKOVIC: The Vitreous Enameller, 27 (1976), p. 45
- 5) 安田 顯, 高橋 功, 田中智夫: 鉄と鋼, 63 (1977), S202
- 6) 中川洋一, 草薙芳弘, 富田安夫: 日新製鋼技報 (1977) 37, p. 51
- 7) 八内昭博, 西原 実, 高橋政司, 若野 茂, 藤野允克, 薄木智亮: 鉄と鋼, 65 (1979), S382
- 8) 原田俊一: 金属表面技術, 30 (1979), p. 535
- 9) A. DIETZEL: Emailwaren Ind., 11 (1934), p. 161
- 10) D. G. MOOR: J. Am. Ceram. Soc., 37 (1954), p. 1
- 11) J. C. RICHMOND: 同上, 39 (1956), p. 39
- 12) J. C. RICHMOND: 同上, 38 (1955), p. 72
- 13) H. CRYSTAL and G. BULLOCK: J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959), p. 30
- 14) H. E. BUHLER and L. LEONTARITIS: Arch. Eisenhüttenwes., 38 (1967), p. 657
- 15) B. W. KING, H. P. TRIPP and W. H. DUCKWORTH: J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959), p. 504
- 16) J. A. PASK: Univ. of California Radiation Laboratory Report (1963) Jan., p. 3
- 17) L. H. Van VLACK: Metal Eng. Quart, 5 (1965), p. 7
- 18) J. A. PASK and M. P. BOROM: J. Am. Ceram. Soc., 32 (1966), p. 1
- 19) 高村 昭, 荒川 要, 坪井孝悦, 林 登, 応和俊雄, 高石一英, 藤永恭三: 神戸製鋼技報, 19 (1969) 3, p. 2
- 20) 小若正倫, 長野博夫: 第 18 回腐食防食討論会概要集 (1971), p. 283
- 21) 大沢正己, 柴田正明, 細井莞寿, 蒲田 稔, 吉田 誠: 鉄と鋼, 63 (1977), S201
- 22) 松藤和雄, 下村隆良, 黒河照夫: 日本鋼管技報 (1981) 89, p. 154