

論文 ほうろう爪とび性に及ぼす鋼中 B, N の影響

蒲田 稔*・末宗賢一郎*²・大沢 正己*²・柴田 政明*²

Effect of B and N in Steel on Fishscaling of Porcelain Enamel

Minoru KAMADA, Kenichiro SUEMUNE, Masami OOSAWA and Masaaki SHIBATA

Synopsis :

In order to develop the production method of enameling steel sheet by continuous casting, it is necessary to prevent fishscaling of killed steel. The effect of B and N in steel on fishscaling and hydrogen permeation of Al killed steel sheet has been studied using the specimens prepared from vacuum melting.

Fishscaling was reduced appreciably by adding B into steel, and remarkably by adding B and N. As B and N contents increased, hydrogen permeation and fishscale susceptibility reduced. As a close correlation existed between the fishscale susceptibility and insoluble B (B as BN) in steel, it was considered that the reducing effect by B and N addition was due to boron nitride depositing in steel. In order to prevent fishscale perfectly, it was necessary to contain insoluble B more than 0.002% for cold rolled steel sheet and 0.008% for hot rolled steel sheet, respectively.

1. 緒 言

ほうろうに用いられる鋼板は、ほうろう特有の欠陥である爪とびを防止する特性が是非具備されていなければならない。爪とびは高温でのほうろう焼成時に鋼板表面から侵入した水素が、冷却後溶解度の低下につれて鋼板とほうろう層の界面に高圧の分子状水素となつて集まり、ほうろう層をはねとばす結果発生するとされている¹⁾。現在、爪とびを防止する方法として、リムド鋼のような酸素含有量の多い鋼種を用いて鋼中に多くの介在物を存在させ、冷間圧延工程との組み合わせで鋼板内部に多数の空隙など水素のトラップサイトを生成させることにより、鋼板中での水素吸蔵能力を増加させる方法が採用されている。鉄鋼業の将来を考えた場合、コストダウン、省エネルギーなどの見地から、連続鑄造法の拡大は必須であるが、連続鑄造法ではリムド鋼を製造することが困難であり、そのため将来他鋼種の連続鑄造化への動きに取り残さされ、ほうろう用鋼板のコスト高を招くおそれがある。

一方、熱延鋼板は冷延鋼板に比べて著しく爪とびが発生しやすいことは一般に認められているところである²⁾。そのため、現在熱延鋼板を使用する分野では片面のみに施ゆうすることによつて爪とび発生の防止がはかられている。これは鋼中に侵入した水素を非施ゆう面から放出せしめることによつて施ゆう面からの爪とび発生

を抑制させているものであり、爪とび発生がなく熱延鋼板に両面掛けを行うことは極めて難しい問題とされている。熱延鋼板の場合には、前述した冷間加工によつて介在物周辺での空隙生成に依存する爪とび防止策を採用することができない。

以上のような事情から、ほうろう用鋼板をキルド鋼化して連続鑄造法による製造技術を確立することと、両面掛けほうろう用熱延鋼板の開発を目的とし、鋼中の添加元素によつて爪とびを防止する方法の開発に取り組むこととした。なお、真空溶解による予備実験において、キルド鋼中に B を 0.01% 程度添加すると爪とびを防止する効果があることが見出されていたので、添加元素としては B を中心とし、その添加効果を効果的にするための複合添加を検討することとした。

2. 実験方法

2.1 供試材料

150 kg 真空溶解炉を用いて各種成分の鋼を真空溶解し、実験室の工程にて熱延、冷延、焼鈍、調質圧延を行つてほうろう試験に供した。なお、熱延鋼板については、熱延後に表面平削を行つて所定の厚さに調製した後、ほうろう試験に供した。

2.2 ほうろう試験方法

100 mm × 150 mm の試験片を用い、次に示す工程および条件にてほうろう前処理を行い、施ゆう、焼成を行つ

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 6 月 13 日受付 (Received June 13, 1984)

* 新日本製鉄(株)第二技術研究所東田研究分室 (R & D Laboratories-II, stationed at Higashida, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

*² 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (Yawata Technical Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

た.

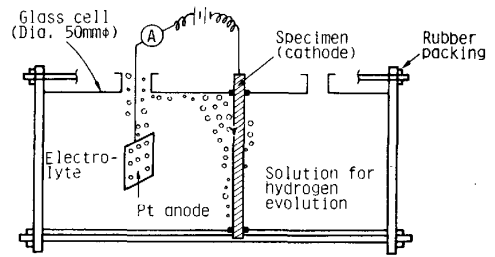
脱脂 → 水洗 → 酸洗 → 中和 → 乾燥
 (50g/l オルソ珪酸ソーダ
 {5cc/l 界面活性剤
 80°C, 10min
 10% H₂SO₄
 70°C 浸漬
 {3.6g/l 炭酸ソーダ
 {1.2g/l 硼砂
 85°C, 5min 浸漬

酸洗減量はあらかじめ 10% H₂SO₄, 70°C, 10 min の条件にて酸洗減量速度を測定しておき、酸洗時間を変更することによつて酸洗減量を 100 mg/dm² に調整した。ゆう薬は Co 含有黒色下ゆう薬 (日本フェロー製Hゆう薬) を用い、両面に下ゆう 1 回掛けを行つて爪とび性を評価した。ほうろう焼成は電気炉を用いて大気中で行い、焼成後の膜厚が 100 μm になるように施ゆう量を調整した。焼成条件は板厚 0.8 mm の冷延鋼板に対して 850°C, 3 min の条件を使用し、板厚によつて 20 s/0.1 mm の割合で焼成時間を増減した。ほうろう試験には 2 枚の試験片を供試し、ほうろう焼成後 7 日間大気中に自然放置した後、表裏の爪とび数を目視にて測定し、その片面当たりの平均爪とび発生数より、下記のような符号にて評点をつけた。

爪とび発生数	符号
爪とびなし	○
1~5 個発生	△
6~20 個発生	×
21~100 個発生	※
100 個以上発生	※

2.3 水素透過時間測定方法

Fig. 1 に示すような測定装置を用いて供試鋼板の片面から電解によつて水素をチャージさせ、反対面から水



- a) Electrolyte: 1N H₂SO₄ + 2g/l As₂O₅
- b) Solution for hydrogen evolution: 0.5N NaOH
- c) Current density: 5.1 A/dm²
- d) Temperature: 25°C

Fig. 1. Apparatus for measuring hydrogen permeation time.

素ガスが発生するまでの時間を測定した。なお、試験片は次に示す工程で前処理を行つた後に供試した。

脱脂 → エメリー研磨 → 脱脂 → 陽極電解 (トルエン) (#240 両面) (トルエン) (1 min)
 水素透過時間は板厚によつて影響されるが、同一鋼種の場合には板厚の 2 乗に正比例するとされているので³⁾、次に示す式により、板厚を 1 mm に換算した値 (以下 T 値と呼ぶ) で示すこととした。

$$T = t/d^2$$

T: 板厚を 1 mm に換算した水素透過時間 (min)
 t: 実際に測定された水素透過時間 (min)
 d: 供試材の板厚 (mm)

なお、水素透過時間の測定には 1 枚の試験片を供試した。

Table 1. Chemical composition of specimens.

No.	Chemical composition* (wt%)									Base steel
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Total Al	Total B	N	
B 1	0.067	0.014	0.310	0.004	0.011	0.026	0.024	Tr	0.0057	0.05% C- 0.03% Al
B 2	0.037	0.014	0.310	0.004	0.012	0.026	0.038	0.0019	0.0060	
B 3	0.044	0.014	0.310	0.004	0.012	0.027	0.037	0.0050	0.0051	
B 4	0.062	0.014	0.310	0.004	0.011	0.026	0.027	0.0124	0.0051	
B 5	0.070	0.015	0.310	0.004	0.011	0.027	0.099	Tr	0.0055	0.05% C- 0.09% Al
B 6	0.067	0.015	0.310	0.004	0.013	0.027	0.099	0.0018	0.0053	
B 7	0.047	0.015	0.310	0.004	0.013	0.027	0.097	0.0051	0.0051	
B 8	0.065	0.015	0.310	0.004	0.011	0.028	0.098	0.0124	0.0053	
B 9	0.021	0.017	0.340	0.003	0.011	0.029	0.056	Tr	0.0057	0.005% C- 0.03% Al
B10	0.020	0.017	0.340	0.003	0.012	0.029	0.056	0.002	0.0053	
B11	0.004	0.180	0.120	0.003	0.012	0.027	0.019	0.0061	0.0040	
B12	0.005	0.180	0.120	0.003	0.012	0.028	0.017	0.0125	0.0046	
B13	0.005	0.180	0.120	0.003	0.013	0.027	0.017	0.0250	0.0043	
B14	0.005	0.015	0.320	0.005	0.011	0.028	0.082	0.0024	0.0055	0.005% C- 0.09% Al
B15	0.005	0.015	0.320	0.004	0.012	0.028	0.079	Tr	0.0058	
B16	0.005	0.015	0.320	0.004	0.011	0.028	0.055	0.0060	0.0060	
B17	0.005	0.015	0.320	0.004	0.011	0.028	0.065	0.0128	0.0056	
B18	0.006	0.180	0.130	0.003	0.012	0.027	0.017	0.0245	0.0082	0.005% C- 0.03% Al- high N
B19	0.005	0.015	0.310	0.004	0.012	0.028	0.077	0.0021	0.0032	0.005% C- 0.09% Al-low N
B20	0.005	0.015	0.310	0.004	0.013	0.028	0.072	0.0055	0.0035	

*: Shows chemical composition of hot rolled sheet.

3. 実験経過

3.1 低炭素および極低炭素アルミキルド鋼に対する B 添加が爪とび性に及ぼす影響

Table 1 に示すように、低炭素鋼および極低炭素鋼をベースとし、Al 量および B 量を変更させた鋼成分の材料を真空溶解にて溶製し、次に示す実験室の各工程条件にてほうろう試験片を作製した。

(1) 熱延条件

加熱条件：1050°C, 1150°C, 1250°C 各 1 h

仕上条件：仕上温度 930°C で熱延終了後、水冷および空冷

仕上板厚：3 mm

(2) 冷延仕上板厚：0.8 mm

(3) 焼鈍条件：箱焼鈍，750°C×5 h 保定

(4) 調質圧延条件：圧下率 1%

なお、熱延板のほうろう試験に当たっては、3 mm 熱延板を 2.5 mm に平削して供試した。

冷延焼鈍板についての爪とび試験結果および水素透過時間測定結果を Fig. 2, 3, 4, 5 に示す。

Fig. 2, 3, 4, 5 を総合して次のことがわかった。

(i) B 添加量が増加するほど爪とびが発生し難くなる傾向が見られ、B を 0.006% 以上添加することにより、爪とびを防止できる可能性がある。(Fig. 4, 5)

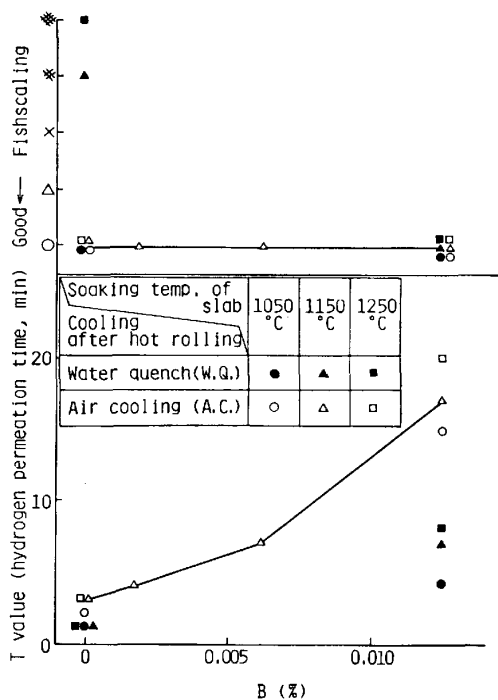


Fig. 2. Effect of B contents of fishscaling and hydrogen permeation time (Base steel : 0.05% C-0.03%Al, cold rolled sheet).

(ii) 熱延後の水冷は空冷に比べて爪とびを生じやすい。

(iii) 鋼中 Al 量は低炭素鋼系素材には余り影響しないが、極低炭素鋼系素材では高 Al 材が爪とびを発生し

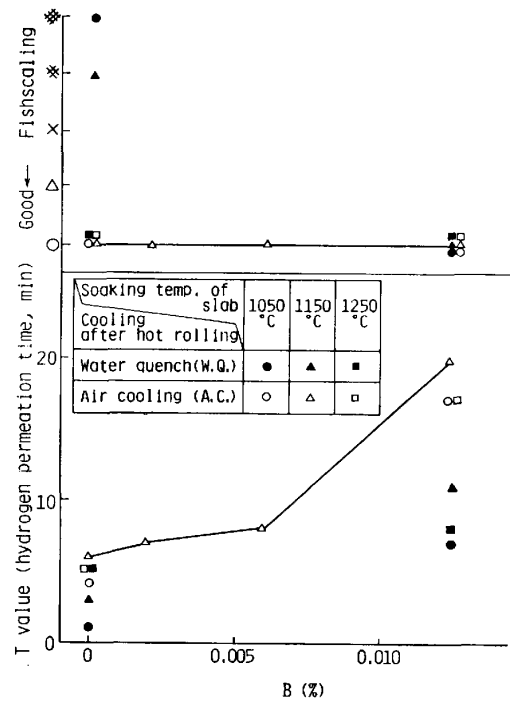


Fig. 3. Effect of B contents on fishscaling and hydrogen permeation time (Base steel : 0.05% C-0.09%Al, cold rolled sheet).

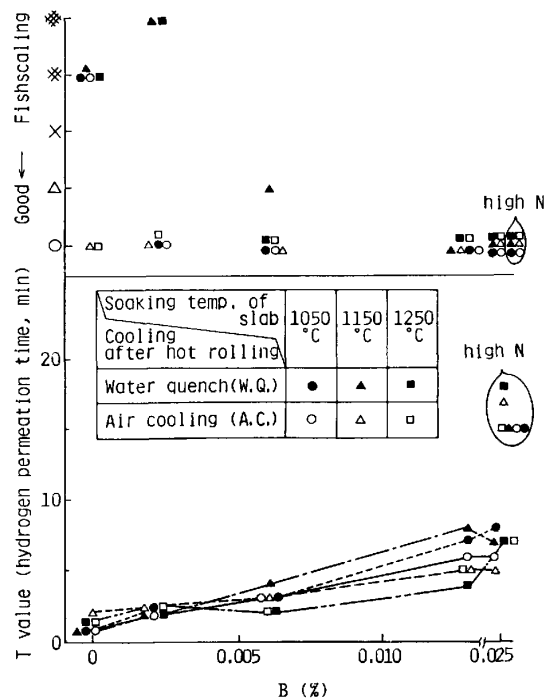


Fig. 4. Effect of B contents on fishscaling and hydrogen permeation time (Base steel : 0.005% C-0.03%Al, cold rolled sheet).

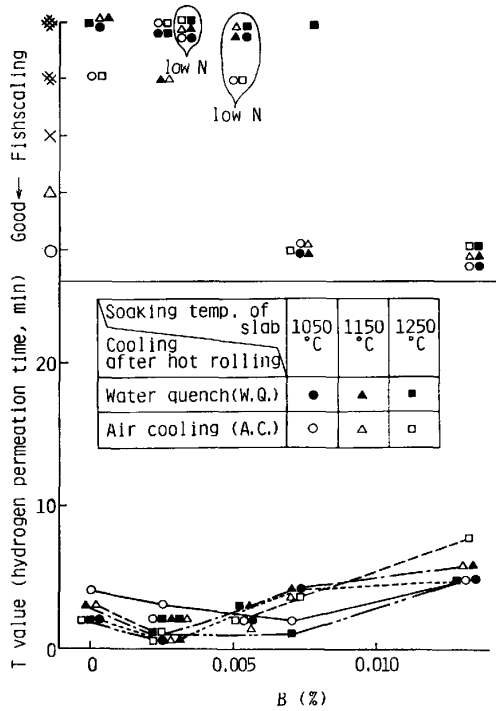


Fig. 5. Effect of B contents on fishscaling and hydrogen permeation time (Base steel : 0.005% C-0.09% Al, cold rolled sheet).

やすい傾向が見られる。

- (iv) 鋼中 N が低い場合には爪とびが発生しやすい。
- (v) スラブ加熱温度は爪とびに影響しない。
- (vi) 低炭素鋼系素材は極低炭素鋼系素材に比べて爪とびが発生し難い傾向が見られる。
- (vii) B 添加量が増加するほど水素透過時間 T 値が増加する傾向は明確であるが、鋼中 C 量および N 量によつてその値は大きく影響される。
- (viii) 鋼中 N 量が高いと T 値は増加する傾向が見られる。
- (ix) 低炭素鋼系素材は極低炭素鋼系素材に比べて著しく高い T 値を示すと同時に、熱延後の冷却条件の影響を大きく受け、熱延後空冷の方が水冷よりも高い T 値を示す。

なお、実工程での低炭素アルミキルド鋼板は極めて爪とびを発生しやすいにもかかわらず、本実験では低炭素系素材において B が無添加でも熱延後空冷材に爪とびが発生していない。極低炭素系素材では B 無添加空冷材に爪とびが発生していることから見て、本実験における熱延後の空冷条件は実工程の冷却条件に比べてその冷却速度がゆるやかであり、炭化物の凝集など爪とび抑制に有利になつたためと考えられる。したがつて、低炭素鋼系素材の場合には、水冷材の爪とび性も勘案しながら爪とび性を判定する必要があるものと考えられる。

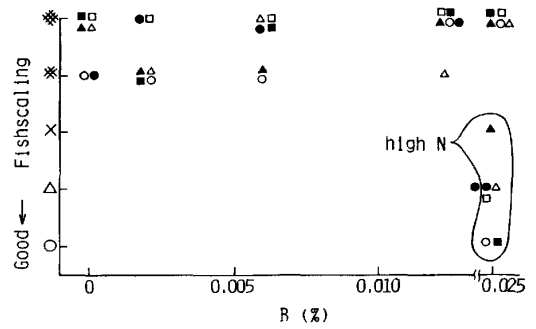


Fig. 6. Effect of B contents on fishscaling (Base steel : 0.005% C-0.03% Al, hot rolled sheet).

次に、熱延板での爪とび試験結果では、ほとんどの試験片に爪とびを生じ、一定の傾向を得ることができなかつた。ただ、極低炭素-低 Al 材で特異な傾向が見られたので、その結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 から次のことがわかつた。

(i) 熱延板については B 添加のみで爪とび防止は困難である。

(ii) 高 N, 高 B 添加材 (N : 0.008%, B : 0.025%) で爪とびが発生しないものもあつたことは注目に値する。

以上の結果より、B の添加とともに C または N を複合添加することが爪とび防止に有効であると言える。しかし、B と C との複合添加は熱延鋼板の爪とび防止に有効でなかつたこと、1 回掛け用途を考えた場合には冷延後に脱炭焼鈍を行わなければならないなどの問題点を持つている。これに対し、B と N との複合添加は製鋼段階でのコストの安い脱炭工程を利用することができ、また熱延鋼板の爪とび防止の可能性も秘めているので、以下は極低炭素アルミキルド鋼をベース素材とし、B と N との複合添加について詳細に検討を行うこととした。

3.2 極低炭素アルミキルド鋼への B, N 添加が爪とび性に及ぼす影響

Table 2 に示すように、極低炭素アルミキルド鋼に B と N とを複合添加した鋼成分の材料を真空溶解にて溶製し、次に示す各工程条件にてほうろう試験片を作製した。

(1) 熱延条件

加熱条件 : 1150°C, 1250°C 各 1 h

仕上条件 : 仕上温度 930°C で熱延終了後、空冷および水冷

仕上板厚 : 4.0 mm

(2) 冷延仕上板厚 : 0.8 mm

(3) 焼鈍条件

箱焼鈍 : 加熱速度 10°C/h, 保た 700°C × 5 h

Table 2. Chemical composition of specimens.

No.	Chemical composition* (wt%)												Base steel
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Sol Al	Insol Al	Total B	Insol B	N	O	
BN 1	0.007	<0.02	0.310	<0.01	0.011	0.028	0.014	0.004	0.0054	0.0016	0.0031	0.0016	0.005% C- 0.003% N
BN 2	0.007	<0.02	0.310	<0.01	0.011	0.028	0.013	0.006	0.0114	0.0020	0.0032	0.0011	
BN 3	0.009	<0.02	0.310	<0.01	0.011	0.027	0.015	0.006	0.0167	0.0021	0.0034	0.0028	
BN 4	0.011	<0.02	0.320	<0.01	0.011	0.028	0.063	0.004	0.0001	0.0001	0.0045	0.0022	0.005% C- 0.005% N
BN 5	0.013	<0.02	0.320	<0.01	0.012	0.028	0.068	0.004	0.0038	0.0017	0.0055	0.0029	
BN 6	0.006	<0.02	0.320	<0.01	0.011	0.028	0.050	0.003	0.0066	0.0031	0.0052	0.0019	
BN 7	0.014	<0.02	0.320	<0.01	0.011	0.028	0.004	0.005	0.0112	0.0033	0.0056	0.0019	
BN 8	0.021	<0.02	0.340	<0.01	0.011	0.029	0.053	Tr	Tr	Tr	0.0062	0.0023	0.005% C- 0.005% N
BN 9	0.019	<0.02	0.340	<0.01	0.012	0.029	0.054	Tr	0.0018	0.0017	0.0054	0.0019	
BN10	0.004	0.18	0.120	<0.01	0.012	0.027	0.018	0.001	0.0055	0.0033	0.0046	0.0018	
BN11	0.004	0.18	0.130	<0.01	0.012	0.028	0.018	0.003	0.0112	0.0037	0.0044	0.0026	
BN12	0.005	0.18	0.120	<0.01	0.013	0.027	0.015	Tr	0.0236	0.0053	0.0056	0.0030	
BN13	0.005	<0.02	0.300	<0.01	0.012	0.029	0.004	0.005	0.0062	0.0049	0.0089	0.0031	
BN14	0.004	<0.02	0.300	<0.01	0.012	0.028	0.006	0.005	0.0105	0.0052	0.0078	0.0016	0.005% C- 0.008% N
BN15	0.004	<0.02	0.300	<0.01	0.011	0.027	0.005	0.005	0.0173	0.0054	0.0084	0.0022	
BN16	0.006	0.18	0.130	<0.01	0.012	0.027	0.014	0.001	0.0227	0.0076	0.0098	0.0035	
BN17	0.007	<0.02	0.310	<0.01	0.012	0.028	0.017	Tr	0.0054	0.0049	0.0130	0.0015	0.005% C- 0.015% N
BN18	0.007	<0.02	0.310	<0.01	0.012	0.028	0.018	0.004	0.0136	0.0079	0.0134	0.0010	
BN19	0.007	<0.02	0.320	<0.01	0.012	0.029	0.014	0.006	0.0200	0.0104	0.0158	0.0011	
BN20	0.006	<0.02	0.300	<0.01	0.011	0.027	0.015	0.002	0.0261	0.0100	0.0157	0.0022	

*: Shows chemical composition of hot rolled sheet.

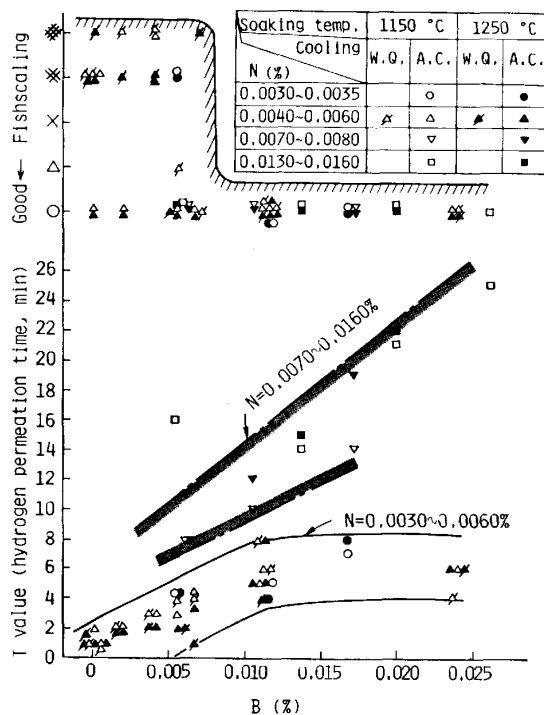


Fig. 7. Effect of B and N contents on fishscaling and hydrogen permeation time (Cold rolled sheet, box annealing 700°C×5h).

連続焼鈍：加熱所要時間 2~3 min, 保定 850°C×1 min, 冷却空冷, 過時効処理 400°C×3 min

(4) 調質圧延条件：圧下率 1.2%

なお、試験片枚数の都合上、各工程条件に対して、次に示す試験片を供試した。

(a) 冷延-箱焼鈍評価用 BN 1~15, BN 17~20

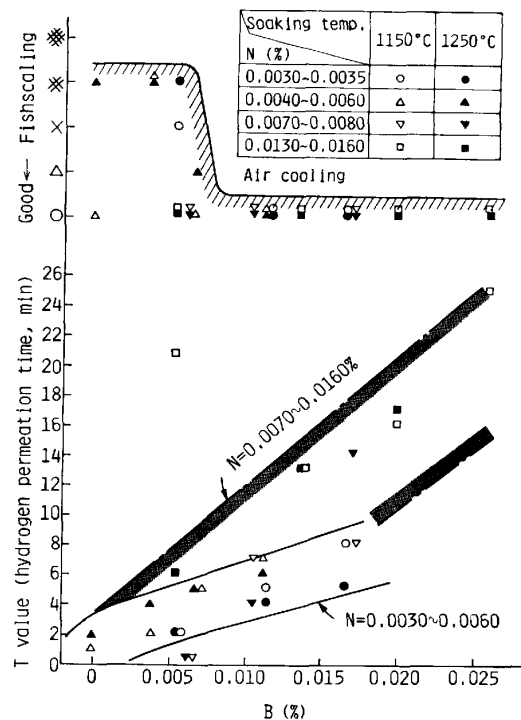


Fig. 8. Effect of B and N contents on fishscaling and hydrogen permeation time (Cold rolled sheet, continuous annealing 850°C×1 min-400°C×3 min).

(b) 冷延-連続焼鈍評価用 BN 1~7, BN 13~15, BN 17~20

(c) 熱延材評価用 BN 1~3, BN 8~18, BN 20 (熱延材は板厚 2mm に平削して評価した。)

冷延後箱焼鈍を行った試験片についての爪とび試験結果および水素透過時間測定結果を Fig. 7 に、連続焼鈍を行った試験片についてのこれら試験結果を Fig. 8 に示

す。Fig. 7 および Fig. 8 から次のことがわかった。

(i) 極低炭素アルミキルド鋼に B 添加することにより、爪とび発生は抑制されるが、その効果は N 含有量が多いほど大きい。例えば、箱焼鈍、連続焼鈍を問わず、N 含有量が 0.003%~0.006% の場合に爪とびを防止するためには、0.01% 以上の B 添加が必要であるが、N 含有量を 0.007% 以上にすれば、0.005% の B 添加でも爪とびは発生しない。

(ii) N 含有量の影響は水素透過時間 T 値においても見られる。N 含有量が 0.003%~0.006% と低い場合には T 値は B 0.01% 添加で頭打ちし、それ以上の B を添加しても T 値を高める効果は見られない。これに対し、N 含有量が 0.007%~0.016% の場合には、 T 値は B 添加量とともに増大し 20 min 以上にも高めることができる。従来からの経験では、 T 値が 10 min 以上あればほうろうメーカーでの爪とび事故が発生しないことから B, N 添加で爪とび防止が可能と考えられる。

(iii) 熱延後の水冷は空冷に比べて爪とびを発生しやすい。

(iv) スラブ加熱温度は爪とび、 T 値に影響を与えない。

次に、熱延板についての爪とび試験結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 よりわかるように、N, B の添加量とともに増加させると爪とび発生が抑制される。B 添加量を横軸に、N 添加量を縦軸にとつて爪とび発生を整理すると Fig. 10 のようになる。Fig. 10 から、熱延鋼板において爪とび発生を防止する成分範囲は、B が 0.012% 以上で、かつ N が 0.012% 以上の領域であると言える。

4. 考 察

ほうろう用鋼板に関してキルド鋼ベースへの B 添加の研究は古く、すでに昭和 36 年に松倉ら⁴⁾によつて特許が出願されている。しかしこの特許は非時効性の賦与を目的としており、爪とび防止を目的としたものではなかった。次に、芳賀ら⁵⁾はほうろう用鋼板の連続鋳造化を研究し、0.01%C の鋼に 0.008% 程度の B を添加することによつて爪とびを防止できるとしている。芳賀らは B 添加による爪とび防止効果には固溶 B あるいは微細な炭化物の析出による寄与が大きいとし、B の酸化物、窒化物の寄与は小さいとしている。本研究の結果では、脱酸のために十分な Al 量を含むアルミキルド鋼中への B 添加が爪とび防止に対して有効であることが確認されたが、B は単独で効果を発揮するのではなく、鋼中 C や N との複合作用で効果を示すことが明らかとなった。これらの複合作用について以下考察することとす

Soaking temp., N (%)	1150°C	1250°C
	○	●
△	▲	
▽	▼	
□	■	

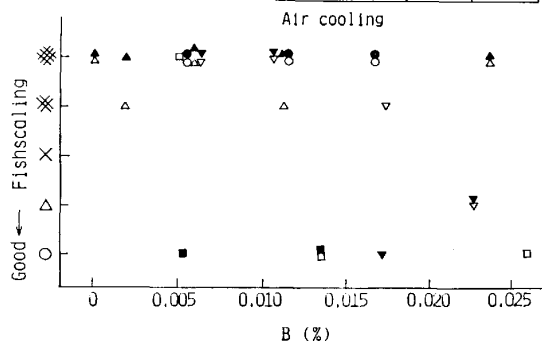


Fig. 9. Effect of B and N contents on fishscaling (Hot rolled sheet).

Soaking temp.	Mark
1250 °C	Large
1150 °C	Small

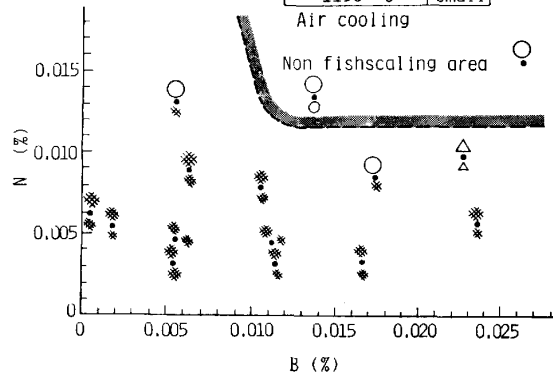


Fig. 10. Relation between B and N content and fishscaling (Hot rolled sheet).

る。

まず、Fig. 2, Fig. 3 の低炭素鋼において B 添加量を増加させると、冷延焼鈍板の T 値が著しく上昇するのに対し、Fig. 4, Fig. 5 の極低炭素鋼ではそれほどの上昇が見られず、特に B 添加量の高い所で T 値に大差が見られる。B が大量に添加された場合には、B は Fe_3C 中の C と置換して Borocarbide を形成し⁶⁾、全炭化物量を増大させるものと考えられる。低炭素鋼に対して B を 0.013% 程度添加しても熱延鋼板の爪とび防止に有効でないことから、この Borocarbide はそれ自体爪とび防止効果は有していないものと考えられる。ただ、冷延が行われた場合にはリムド鋼における酸化物系介在物と同様な作用を示し、空隙などを生じて水素透過時間 T 値の上昇に寄与するものと考えられる。低炭素鋼の場合、熱延後の冷却条件が T 値に大きく影響し、空冷の方が水冷よりも大きな T 値を示す。これは水冷の場合には

冷却速度が速いため、有効な Borocarbide を生成することができず、固溶 B として鋼中に残留するためと考えられる。

次に、B と N との相互作用について考察する。B は鋼中に窒化物生成傾向の強い元素 (Ti, Zr, Al など) が存在しない限り、窒化物を形成する。本研究のようにアルミキルド鋼をベースとして用いる場合には、B と N との反応は Al 含有量や工程中の熱サイクルなどとの関連で論じなければならないが、Sol Al 量が 0.05% 以下の状態では AlN に比べて BN が析出しやすいものと考えられる。Fig. 7 と Fig. 8 についての爪とび試験結果や T 値のデータを Insol B 量 (BN となつている B 量) で整理すると Fig. 11 と Fig. 12 のようになる。Fig. 11 および Fig. 12 からわかるように、Insol B 量で整理すると、鋼中 N 量や B 量の絶対値と関係なく一つの関係で整理することができる。Insol B 量すなわち鋼中に析出した BN の量が多いほど爪とびは抑制され、T 値が上昇することが明らかである。この結果から見れば、冷延鋼板の爪とびを防止するためには Insol B 量として 0.002% 以上が必要と考えられる。同様に、熱延鋼板について爪とび発生を Insol B 量で整理すると Fig. 13 のようになる。Fig. 13 からわかるように、熱延鋼板の爪とびを防止するためには、Insol B 量として 0.008% 以上が必要であり、冷延鋼板と比べて大量の Insol B 量が必要である。これらの結果から見れば、爪とびの防止には鋼中に析出した BN が有効であると言える。鋼中

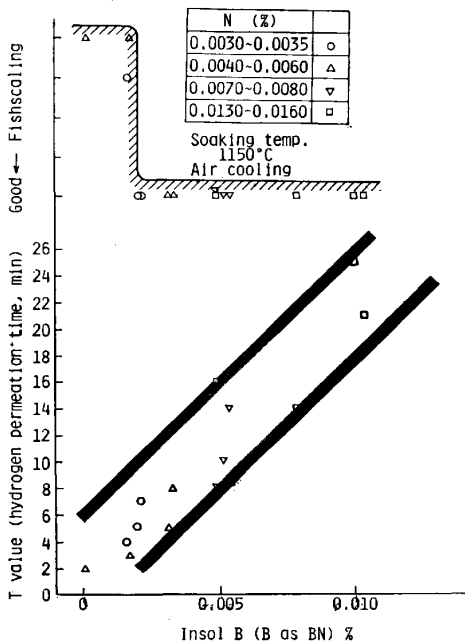


Fig. 11. Effect of insol B (B as BN) content on fishscaling and hydrogen permeation time (Cold rolled sheet, box annealing 700°C x 5h).

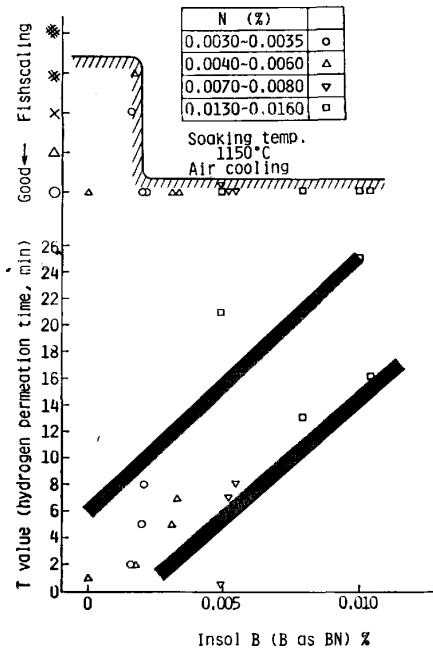


Fig. 12. Effect of insol B (B as BN) content on fishscaling and hydrogen permeation time (Cold rolled sheet, continuous annealing 850°C x 1 min - 400°C x 3 min).

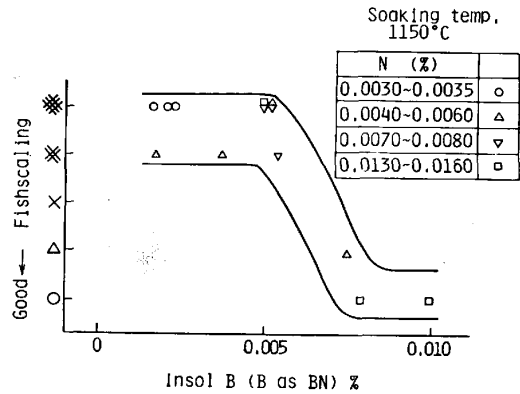


Fig. 13. Effect of insol B (B as BN) content on fishscaling (Hot rolled sheet).

に B, N が複合添加された場合の BN 析出挙動については、すでに渡辺ら⁷⁾によつて検討されている。すなわち、B を 0.0096%, N を 0.0326% 含有する鋼の析出物を調べた結果では、鋼中には球状に BN が析出しており、この球状 BN は最密六方構造の BN と同一の結晶構造を有し、共通の中心から c 軸が放射状に配列した Spherulite の形態を取つた微結晶の集合体であるとしている。六方晶構造の BN は熱膨張率は小さいが、大きな異方性を持つており、c 軸方向には $41.0 \times 10^{-6} \text{ deg. C}^{-1}$ 、a 軸方向には $-2.3 \times 10^{-6} \text{ deg. C}^{-1}$ である⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。したがつて、熱延の冷却過程においては、c 軸方向は母材の鋼に比べて収縮が大きくて空隙を生じ、a 軸方向は母材の鋼に対して圧縮歪みを与える可能性がある。鋼中

に析出した BN は中心から c 軸が放射状に配列した球状の構造を持つているので、熱延の冷却過程において半径方向に収縮し、空隙を生ずるものと考えられる。一方、水素の吸蔵のためには、単に空隙が存在するだけでなく、空隙界面での化学的特性が影響するものと考えられる。B は水素と化合して気体状のボランを生成することはよく知られたところであり、BN はこのような界面での化学的な特性によつても水素吸蔵に好適な場を与えるものと考えられる。また、冷間圧延時においては、BN はそのグラファイトに酷似した結晶構造から、層間のすべりを生じやすく、すべり部分への水素吸蔵が考えられる。

5. 結 言

連続铸造によるほうろう用鋼板製造法および両面掛けほうろう用熱延鋼板の開発を目的としてアルミキルド鋼の爪とび防止法の検討を行つた結果、次の結果を得た。

(1) アルミキルド鋼の爪とび防止には B と C または N との複合添加が有効であるが、汎用性から見て、B と N との複合添加が最も有効と考えられる。

(2) 極低炭素ほうろう用冷延鋼板を対象とした場合、爪とびを防止するためには、B と N との添加量は次の条件が良いと考えられる。

(i) $N < 0.007\%$ の場合 $B > 0.01\%$ 添加

(ii) $N > 0.007\%$ の場合 $B > 0.005\%$ 添加

(3) ほうろう用熱延鋼板を対象とした場合、爪とび

を防止するためには、B を 0.012% 以上、かつ N を 0.012% 以上添加することが必要と考えられる。

(4) B と N は鋼中に析出した BN の形で爪とび防止効果を示すものと考えられ、爪とび防止効果は Insol B 量に依存する。アルミキルド鋼で爪とびを防止するためには、冷延鋼板では Insol B 量が 0.002% 以上、熱延鋼板では 0.008% 以上鋼中に存在することが必要と考えられる。

文 献

- 1) C. A. ZAPFFE and C. E. SIMS: J. Am. Ceram. Soc., 23 (1940) 7, p. 187
- 2) D. J. BLICKWEDE: Am. Ceram. Soc. Bulletin, 52 (1973) 2, p. 185
- 3) 大谷南海男: 金属と水素 (日本金属学会編) (1974), p. 54 [日本金属学会]
- 4) 松倉亀雄, 矢頭森彦: 日本特許公報, 昭 38-6613 号
- 5) 芳賀雄彦, 久久湊英雄, 今井卓雄, 伊藤健治: 川崎製鉄技報, 7 (1975) 4, p. 201
- 6) M. E. NICHOLSON: Trans. Metall. Soc. AIME, 209 (1957), p. 1
- 7) 渡辺征一, 大谷泰夫: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 1851
- 8) 石井正司: ニューセラミック粉体ハンドブック (加藤昭夫, 山口喬監修) (1983), p. 236 [サイエンスフォーラム社]
- 9) T. A. INGELES and P. POPPER: Special Ceramics, ed. by P. POPPER (1960), p. 160 [Heywood & Company]
- 10) N. N. GREEN and B. S. THOMAS: Comprehensive Inorganic Chemistry Vol. 1, ed. by J. C. BAILER (1973), p. 918 [Pergamon Press]