



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94190649.3

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C22C 38/06

[43]公开日 1995年12月27日

[22]申请日 94.7.26

[30]优先权

[32]93.7.28 [33]JP[31]186267/93

[86]国际申请 PCT/JP94/01226 94.7.26

[87]国际公布 WO95/04166 日 95.2.9

[85]进入国家阶段日期 95.4.28

[71]申请人 新日本制铁株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 丸刚邦明 古野嘉邦 山下康彦

松田真之 吉富康成

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 杨丽琴

C22C 38/14 C21D 8/04

C21D 9/48

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 具有强的抗应力腐蚀开裂性能的罐用钢板及其制造方法

[57]摘要

本发明提供了抗应力腐蚀裂纹性能强的罐用钢板及其制造方法, 该钢板具有 15MPa 以上的时效指数, 对板厚中心部位彼此相距 50μm 以上的不少于 20 个晶粒测定的电子沟道图案的相对平均清晰度是 0.85 以下。采用本发明可得到板厚很薄且抗应力腐蚀裂纹性能强的由二部分构成的或由三部分构成的罐用钢板。

具有强的抗应力腐蚀裂纹性能的罐用钢板, 以重量%计其含有 C: 0.0015% 以下、Mn: 0.05 - 0.40%、P: 0.06% 以下、S: 0.06% 以下, 酸可溶 Al: 0.10% 以下、N: 0.0100% 以下, 余量为铁和不可避免的杂质; 其特征在于, 具有不小于 15MPa 的时效指数, 对板厚中心部位的彼此相距  $50\mu\text{m}$  以上的不少于 20 个晶粒测定的电子沟道图案的相对平均清晰度不大于 0.85。

2. 权利要求 1 所述具有强的抗应力腐蚀裂纹的罐用钢板, 其特征是: 在权利要求 1 中所述的化学成分基础上还含有至少一种下列的元素:

Ti:  $3.4 \times ([\text{N 的重量}\%] - 0.0010)\%$  以上至 0.06% 以下; 和

Ti:  $3.4 \times ([\text{N 的重量}\%] - 0.0010)\%$  以上至 0.06% 以下。

3. 具有强的抗应力腐蚀裂纹的罐用钢板的制造方法, 其特征在于:

将含有 (重量%) C: 0.0015% 以下、Mn: 0.05 - 0.40%、P: 0.06% 以下、S: 0.06% 以下、酸可溶 Al: 0.10% 以下、N: 0.0100% 以下、余量为铁和不可避免的杂质的热钢坯, 以  $810^\circ\text{C}$  以上的终轧温度热轧至 2.0mm 以上的板厚度, 然后, 在热轧钢带离开热轧机组的精轧机座后 1.5 秒以内, 由 [终轧温度 - 30]  $^\circ\text{C}$  以上的温度在输出辊道上水冷, 接着将其卷取、酸洗、冷轧、再结晶退火; 和

以 0.7 - 60% 的压下率进行二次冷轧, 使由下面 (1) 式所定义的平均应变速度 (SR) 不小于  $12.4\text{sec}^{-1}$ ,

时效指数在 15MPa 以上，对板厚中心部位的彼此相距 50 μm 以上的不少于 20 个晶粒测定的电子沟道图案的相对平均清晰度为不大于 0.85:

$$SR = \frac{1}{60\sqrt{r}} \cdot \frac{1000v}{\sqrt{R} \cdot \sqrt{t}} \rho_n \frac{1}{1-r} \dots\dots\dots (1)$$

式中, r: 压下率 (-),

R: 工作辊半径 (mm),

t: 输入侧板厚 (mm),

v: 工作辊园周速度 (m/min)。

4. 权利要求 3 所述的具有强的抗应力腐蚀裂纹性能的罐用钢板的制造方法, 其特征是, 在权利要求 3 中所述的化学成分基础上, 还进一步含有至少一种下列的元素:

Ti:  $3.4 \times ([N \text{ 的重量}\%] - 0.0010)\%$  以上至 0.06 以下; 和

Nb:  $6.6 \times ([N \text{ 的重量}\%] - 0.0010)\%$  以上至 0.06 以下。

## 具有强的抗应力腐蚀开裂性能的罐用钢板及其制造方法

### 技术领域

本发明是关于具有强的抗应力腐蚀开裂性能的、用于由二部分构成的罐和由三部分构成的罐的超薄钢板及其制造方法。

### 背景技术

在钢板上镀锡制成的镀锡薄钢板和经过铬酸处理的无锡钢板等罐用钢板,大量地用于制造食品罐、气溶胶罐、易拉罐等。这类罐大体上可以区分由二部分构成的罐和由三部分构成的罐。

由二部分构成的罐,其罐体和底部为一体,再加上盖,总共由二部分组成。由于制造成本低,近年来,由二部分构成的罐在罐的总量中所占的比例逐年增加。由二部分构成的罐,需要经过多段深冲加工或DWI加工(Drawing and Wall Ironing的缩写,即深冲加工后减薄拉伸)等严酷的加工操作,因此不仅要求耐腐蚀性而且还要求良好的加工性能。

作为由二部分构成的罐的典型代表,下面叙述DWI罐的一般制造工艺的一个例子。

使用拉延压力条由钢带上冲切园盘状的坯料板,与此同时利用冲头和冲模将该坯料板线拉伸形成杯状,然后用DWI压力机,采用间隙小于杯侧壁厚度的冲头和冲模将侧壁边减薄边拉伸,使侧壁的厚度减小,形成规定深度的杯状罐体,这种成形工艺,就叫作DWI加工。在此之后,用罐底成形机加工罐体的底部,使罐底形成向内侧凸起的拱形。

在 DWI 加工时，由于材料的加工性能的各向异性，加工之后在罐体上端园周方向上形成波纹状的耳，这种现象被称为凸耳。用修边机将凸耳部分切掉，使罐体上端的高度一致。

随后，将上述罐体洗净、干燥，在罐的外表面施以印刷和涂装，接着，用颈口折缘机进行旨在减小罐体开口直径的多段颈口加工，然后在罐体开口端装上盖，为此要进行折缘加工，在开口端部形成向半径方向外侧伸出的凸缘。

DWI 罐用钢板需要具备的主要特性有：DWI 加工性、深冲凸耳性、颈口加工性、折缘加工性、以及形成罐体后的耐压强度和嵌板 (panneling) 强度。

这些性能的含义分述如下。

DWI 加工性是指，在 DWI 加工过程中金属模具磨损小、很少发生与金属模具粘着的情况、以及加工动力消耗低。

凸耳性是指 DWI 加工时形成的凸耳要尽可能地小，因为在颈口加工之前要用修边机将凸耳部分切掉，如果凸耳较大，那么材料的利用率就要降低。

颈口加工性是指在多段颈口加工过程中不产生折皱的性能。

折缘加工性是指，折缘加工时不易产生导致罐的内容物由折缘处泄漏出来的裂纹，即通常称为折缘裂纹的缺陷。

耐压强度是指，将盖卷边接缝后由于内压的作用使罐体上薄弱的部位向外突出而发生膨胀现象的临界罐内压。对于罐内压承受能力较弱的部分是罐底和盖，因此，耐压强度通常取决于罐底和盖的力学强度。

嵌板强度是指将盖卷边接缝后由于外压而将罐体部分挤向内侧

的临界外压。罐在装箱、搬运、开箱及在自动售货机中落下时对于来自外界的作用力的强度，大多用嵌板强度来代表。

下面来说明由三部分构成的罐。

与由二部分构成的罐相比，由三部分构成的罐的板强度要高，由于具有这一优点，其绝对生产数量在逐渐增加。

由三部分构成的罐大致是按以下所述制造的。

首先，在钢板上进行规定的印刷和内表面涂装、干燥、然后用切断机，分成轧制方向和与轧制方向垂直的方向2道工序切成规定大小的方形坯料板，用罐体加工机卷成园筒，然后采用焊接、粘接、软钎焊等方法连接，形成罐体。接着，用颈口折缘机进行旨在缩小罐体开口直径的多段颈口加工，随后，为了在罐体开口端安装盖，进行折缘加工，在开口端部形成沿半径方向向外侧延伸的折缘部。最后，用二重卷边接缝机将盖或底安装在折缘部。

依连接方式的不同，由三部分构成的罐可以分成焊接罐、胶接罐和钎焊罐。连接接缝处的重叠部分的宽度越大，材料的利用率越低，因此，该重叠部分宽度最小的焊接罐的用量逐渐增多。

焊接罐用钢板要求具备的特性主要有焊接性、颈口加工性、折缘加工性及板强度。

焊接性是指可以焊接的电流范围要宽，也就是具有足够连接强度并且不发生喷溅的电流范围要宽。可焊接电流范围越宽，焊接作业越稳定。

颈口加工性、折缘加工性和板强度的含义与前面所述相同。

另外，无论是由二部分构成的罐还是由三部分构成的罐，从节约资源的角度考虑，生产罐的厂家要求制造罐用钢板的厂家提供的罐

用钢板的板厚越薄越好。但是, 钢板越薄, 凸耳性、颈口加工性和折缘加工性就越差, 罐的强度也会降低, 带来一系列问题。因此, 提供板的厚度小并能确保规定的凸耳性、颈口加工性、折缘性和罐强度的罐用钢板是一个急待解决的课题。

在此之前, 为了解决上述问题, 本发明人曾提交了特愿平 4-132712(特开平 5-345924) 号专利申请。该发明是适当地控制化学成分、特别是将 C 含量减低到极限并添加 Ti、Nb 和 B, 在此基础上控制二次冷轧条件, 从而可以制造板厚度小且凸耳性、DWI 加工性良好的、由二部分构成的罐用钢板和具有良好折缘加工性的焊接罐用超薄钢板。

但是, 在申请该专利之后进一步仔细研究发现, 伴随罐用钢板的厚度减小, 应力腐蚀开裂时有发生, 包括本发明人以往提出的技术方案在内的现有技术, 不能完全防止应力腐蚀开裂。

应力腐蚀裂纹是贯穿板的厚度的裂纹, 它会导致内容物泄漏和外界异物的混入, 是一个重要的缺陷。其产生的原因沿有许多地方不甚明了, 一般是在钢板的应力状态、罐的形状和加工条件、内容物的组成及氢离子浓度 (pH) 等诸多不利因素叠加在一起时发生。据认为, 应力腐蚀裂纹之所以成为一个问题, 不仅在于钢板厚度减小导致裂纹容易贯通钢板, 而且还在于与钢板厚度减小相应的、制造超薄钢板的特有的制造方法。

本发明的目的是, 解决上述课题, 提供厚度很薄且具有强的抗应力腐蚀开裂的、由二部分构成的罐用钢板和由三部分构成的罐用钢板及其制造方法。

## 本发明的说明

本发明的具有强的抗应力腐蚀开裂性能的罐用钢板、其特征在于：以重量%计含有C：不大于0.0015%、Mn：0.05-0.40%、P：不大于0.06%、S：不大于0.06%、酸可溶Al：不大于0.10%、N：不大于0.0100%；和还含有下列的至少一种

Ti： $3.4 \times ([N \text{ 的重量} \%] - 0.0010) \%$  以上至0.06%以下，和

Nb： $6.6 \times ([N \text{ 的重量} \%] - 0.0010) \%$  以上至0.06%以下；

余量为铁及不可避免的杂质。本发明的钢板具有15MPa以上的时效指数，对板厚中心的彼此相距50 $\mu$ m以上的不少于20个以上的晶粒测定的电子沟道图案的相对平均清晰度是0.85以下。

另外，本发明涉及一种罐用钢板的制造方法，其特征在于，以810 $^{\circ}$ C以上的终轧温度将由上述化学成分构成的热钢坯热轧至2.0mm以上的板厚度，然后，在热轧钢带离开热轧机组的最后精轧机座之后1.5秒以内，在输出辊道上由[终轧温度-30] $^{\circ}$ C以上的温度一面进行水冷却一面将其卷取，然后酸洗，冷轧、再结晶退火，以0.7-60%的压下率进行二次冷轧，使由下面公式定义的平均应变速度(SR)在12.4sec $^{-1}$ 以上。

$$SR = \frac{1}{60\sqrt{r}} \cdot \frac{1000v}{\sqrt{R} \cdot \sqrt{t}} \cdot \frac{1}{1-r} \cdot n$$

式中，r：压下率(-)

R：工作轧辊半径(mm)

t：输入侧板厚(mm)

V：工作辊园周速度(m/min)

实施本发明的最佳方案

本发明人发现, 钢板的电子沟道图案的清晰度 (sharpness) 与应力腐蚀裂纹的发生之间存在着密切的关系, 进而对这一关系进行了系统的研究, 并对钢板的制造方法进行了各种试验, 结果证实了下列各项:

(1) 电子沟道图案的相对平均清晰度小的钢板, 其抗应力腐蚀开裂性能较强。

(2) 存在一定量以上的固溶 C 和固溶 N 也是防止应力腐蚀开裂的必要条件。

(3) 控制二次冷轧的条件、特别是控制辊缝间的平均应变速度, 对于减小电子沟道图案的清晰度来说是至关重要的。

(4) 适当地控制化学成分, 特别是将 C 含量减低到极限, 同时适当地控制热轧条件, 这些也是钢板制造的必要条件。

本发明是基于这些新发现而完成的。

下面详细地说明本发明。

首先, 对钢板的电子沟道图案及其清晰度加以说明。

电子沟道图案 (Electron Chanelling Pattern, 以下简称 ECP) 的相对平均清晰度 (sharpness), 是本发明的最重要的构成要素。使用扫描电子显微镜对晶体材料的电子束角度扫描, 当入射角满足布喇格反射条件时会产生沟道现象, 得到由许多拟菊地线组成的图象, 这个图象被称为电子沟道图象, 可以用来研究一个个晶粒的结晶方位。

工业上制造的钢板, 有时候不一定能得到清晰的 ECP。在进行结晶方位的研究时, ECP 的 3 组平行的拟菊地线的间隙以及它们的平行线相交而形成的平行四边形的中心的坐标是十分重要的。ECP 的不清晰度作为噪声处理。

本发明人发现, 该 ECP 的清晰度与应力腐蚀裂纹发生率之间存在相关关系, 清晰度小于一定值的罐用钢板, 其抗应力腐蚀开裂的性能较强。

将清晰度定量化有几种方法, 本发明人采用的是“ECP 画像解析による结晶歪測定方法”(日本金属学会志第 55 卷第 1 号 (1991 年)22-28 页)中所描述的方法。

即, 使用与扫描电子显微镜直接连接的图象分析装置, 进行图象输入、灰度变化的图象处理、数字化、数字图象处理等一系列的 ECP 图象处理, 然后设 ECP 图象内的清晰的拟菊地线的长度之和为 L、ECP 图象内的清晰的拟菊地线的宽度为 W、ECP 图象的面积为 A, 将由下面 (1) 式表示的量 S 定义为清晰度:

$$S = L \times W / A \quad (1)$$

上面所述的图象输入, 是指将 ECP 图象由扫描电子显微镜平均加法运算输入到图象分析装置中。

所述的灰度变化的图象处理是指包括下列步骤的处理: (1) 用中间值滤波器将输入的图象滤波; (2) 进行线性变换, 使灰度水平的最小值和最大值成为图象分析装置的灰度水平的下限值和上限值; (3) 进行选择的局部平均化; (4) 用 Sobel 滤波器进行 2 次元微分; (5) 进行伽吗变换, 接着进行对数变换, 再进行伽吗变换; (6) 最后, 再次用中间值滤波器进行目标图象的滤波。

所述的数字化是指, 对灰度变化的图象处理完毕的图象设定固定阈值, 然后根据比该阈值大或小, 变换成 2 个数值。

所述的数字图象处理是指包括下述步骤的处理: (1) 对于数字化完毕的图象, 除去孤立点, 然后进行放大和缩小处理; (2) 进行平滑化

处理, 然后进行填孔处理; (3)用田村的方法 (信全大志、第 1539 卷 1974 年 1390 页) 进行细线化处理, 最后再次进行放大处理。

本发明人使用 TOSP IX - II 型图象分析装置进行上述的图象分析, 其它的任何图象分析装置, 只要具有与上述型号相同或更高的图象分析能力, 也可用来进行上述图象处理。清晰度  $S$  是钢板的物理量, 与图象分析装置的型号无关。另外, 扫描电子显微镜与图象分析装置不是必须直接连接, 也可以用磁带等载体来传送数据。

清晰的拟菊地线, 实际上就是上述图象处理完毕后的图象中的所有曲线, 这是因为, 不清晰的拟菊地线在图象处理的过程中已被消除掉。判定清晰与否的标准是数字化的阈值。本发明人采用 50 作为阈值。

ECP 图象内的清晰的拟菊地线的长度之和  $L$ , 是上述图象处理完毕后的图象中的断续的所有曲线的长度之和, 其数值用一般的图象分析装置可以很容易求出。

ECP 图象内清晰的拟菊地线的宽度  $W$  是一个恒定的数值, 用一般的图象分析装置也可以很容易求出。

另外, ECP 图象的面积  $A$  是不依赖于试样的常数。

X 射线衍射可以提供作为多晶体材料的钢板的平均的晶体取向信息, 与此相对, ECP 的特点是使用很细的电子束, 因此可以提供一个一个晶粒的取向的信息, 结果测得的清晰度  $S$  也强烈地依赖于电子束所击中的晶粒的取向。但是, 晶粒的取向与应力腐蚀裂纹没有直接的关系, 因此, 为了使清晰度与应力腐蚀裂纹相互对应, 必须从清晰度中除去取向所起的作用。

为此, 本发明人对板厚中心部位的彼此相距  $50\mu\text{m}$  以上的 20

个以上的晶粒分别测定清晰度  $S$ , 将它们算术平均, 求出平均清晰度  $AS$ 。这里所说的板厚中心部位是指, 从板厚中心处向正面和背面延伸、范围在板厚的大约  $1/4$  以内的部分, 只要在这部分之内无论哪里都行。罐用钢板是多晶体材料, 平均清晰度  $AS$  是将各个晶粒的取向的影响除去后得到的量, 因而与应力腐蚀裂纹构成相互对应的关系。

为了进一步密切与应力腐蚀裂纹的相互关系, 本发明人采用了相对平均清晰度  $RAS$ 。相对平均清晰度  $RAS$  是用没有加工应变的标准试样的平均清晰度去除供试验材料的平均清晰度  $AS$  而标准化了的值。相对平均清晰度  $RAS$  是钢板的物理量, 可以使用扫描电子显微镜和图象分析装置, 按照上述论文 (日本金属学会志第 55 卷第 1 号 (1991 年) 22 - 28 页) 中的描述进行测定。

根据本发明人的试验, 相对平均清晰度  $RAS$  表示与应力腐蚀裂纹的相关关系。其数值超过 0.85 时, 不能完全防止应力腐蚀裂纹, 因此将 0.85 定为上限。

用于进行 ECP 测定的试样, 是从一面研磨至板厚中心部位, 然后利用化学抛光进行精加工, 使电子束将要撞及的表面成为镜面状态。

下面说明本发明钢的化学成分, 即各元素的作用及其适宜的范围。

C: C 含量超过 0.0015% 时, 不仅不能完全防止应力腐蚀裂纹, 而且由二部分构成的罐用超薄钢板的凸耳性、DWI 加工性、折缘加工性等也都变差, 此外, 焊接罐用超薄钢板的折缘加工性也将恶化, 因此将 C 含量限定在 0.0015% 以下。

虽然 C 对于这些性能的影响的机理尚不十分清楚, 但据认为有

以下几个原因:

(1)就 C 与应力腐蚀裂纹的关系来说, 为了防止应力腐蚀裂纹, 必须保证有一定数量的固溶 C, C 量超过上限值时, 碳化物的析出部位增多, 不能保证对于防止应力腐蚀裂纹十分有效的固溶 C 的数量。

(2)在用于由二部分构成的罐用超薄钢板时显示出良好的凸耳性的原因, 是因为本发明的钢含 C 量低, 成分的高纯度化显著, 因而支配凸耳性的织构得到了改善。

(3)显示良好的 DWI 加工性是因为, 本发明的钢含 C 量极低, 不存在比铁素体硬的碳化物, 因此, 即使以相同的压下率进行 2 次冷轧, 内部的累积应变量仍很小, DWI 加工时的变形阻力也就很小。

(4)在用于焊接罐用超薄钢板时显示出良好的折缘加工性能是因为, 本发明的钢含 C 量极低, 不存在通常的钢中常见的焊接部位的硬化现象, 因此不会产生硬化部位的应力集中。另外, 由于本发明的钢含 C 量极低, 不存在对延性有损害的碳化物, 因此, 即使进行 2 次冷轧仍显示出高的局部延性, 折缘加工时材料的潜在的变形能高。

要想以更薄的板厚制造由二部分构成的罐用超薄钢板和焊接罐用超薄钢板时, C 含量最好是在 0.0010% 以下。

Mn: 由于当 Mn 低于 0.05% 时, 产生热脆性, 不能制造罐用钢板, 因此其含量必须在 0.05% 以上。另一方面, 当其含量超过 0.40% 时, 钢板过于硬化, 折缘加工性和 DWI 加工性恶化, 还抵消了减低 C 含量所得到的成分高纯度化效果, 使凸耳性变差, 同时生产成本提高。因此将其限定为 0.05 - 0.40%。

P: 不是必须要加入的有益元素, 它使钢显著硬化, 是不可避免

的杂质元素。其含量超过 0.06% 时，钢板过于硬化，导致折缘加工性和 DWI 加工性变差，另外还抵消减低 C 含量所得到的成分高纯度化效果，致使凸耳性变差，同时耐蚀性也恶化，故而将上限定为 0.06%。要想得到更好的折缘加工性、DWI 加工性、凸耳性和耐蚀性，其含量最好在 0.02% 以下。

S: 也是没有必要特意加入的元素，它使热脆性增大，是不可避免的杂质元素。其含量超过 0.06% 时，由于热脆性而不能制造罐用钢板，因此将其含量上限定为 0.06%，优选的范围是 0.02% 以下。

Al: 作为脱氧元素是必不可少的，但不是必须以酸可溶 Al 的形式存在。另外，从与其它品种的钢成分协同作用的角度考虑，酸可溶 Al 低于 0.100% 时，本发明的效果不会丧失，其含量如果超过 0.100%，则  $Al_2O_3$  系夹杂物增多，导致制罐加工时产生折缘裂纹或者 DWI 加工性变差，此外生产成本也将提高，因此将其上限定为 0.100%。

N: 也是没有必要特意添加的元素，它使钢硬化，是不可避免的杂质元素。其含量超过 0.0100% 时，钢板过于硬化，折缘加工性和 DWI 加工性恶化，另外还抵消了 C 含量减低产生的成分高纯度化效果，致使凸耳性变差，故而将其含量上限定为 0.0100%。

B: 添加 B 可以进一步提高本发明的效果。其含量低于 0.0001% 时，应力腐蚀裂纹容易产生，且制品的凸耳性、DWI 加工性、颈口加工性变差，因而其下限在 0.0001% 为宜。另外，B 含量高于 0.0060% 时，再结晶温度升高，使合金生产成本提高，故而其上限在 0.0060% 为宜。

Ti 和 Nb: 添加 Ti、Nb 可以进一步提高本发明的效果。这些元素

的添加量大时，可以容易地得到凸耳性良好的由二部分构成的罐用超薄钢板和折缘加工性良好的焊接罐用超薄钢板。但是，难以防止应力腐蚀裂纹，合金生产成本提高且再结晶温度上升。反之，如果它们的添加量太少，虽然可以避免应力腐蚀裂纹、合金生产成本增加和再结晶温度上升等缺点，但难以得到凸耳性良好的、由二部分构成的罐用超薄钢板和折缘加工性良好的焊接罐用超薄钢板。

为此，本发明人从 Ti 和 Nb 与钢中其它成分的关系入手，详细地研究了既能将合金生产成本增加和再结晶温度上升控制在工业生产上容许的范围内，又能得到具有强的抗应力腐蚀裂纹性能的由二部分构成的罐用超薄钢板和焊接罐用超薄钢板的 Ti 和 Nb 的添加量，结果发现，在将 C 含量限制在上述范围内的同时，根据与 N 含量的关系将 Ti 和 Nb 的添加量控制在下述范围内是有效的。

Ti: 就与 N 含量的关系而言，如果 Ti 含量低于  $3.4 \times ([N \text{ 的重量}\%] - 0.0010) \%$ ，则制品的凸耳性、DWI 加工性、颈口加工性变差，因而其下限定为  $3.4 \times ([N \text{ 的重量}\%] - 0.0010) \%$ 。另外，Ti 含量若超过 0.06%，将难以完全防止应力腐蚀裂纹，再结晶温度显著升高，并且合金的生产成本也增大，故而将其上限定为 0.06%。

Nb: 在与 N 含量的关系方面，Nb 含量如果低于  $6.6 \times ([N \text{ 的重量}\%] - 0.0010\%)$ ，制品的凸耳性、DWI 加工性、颈口加工性将会变差，因此将其下限定为  $6.6 \times ([N \text{ 的重量}\%] - 0.0010) \%$ 。另外，如果 Nb 含量超过 0.06%，则难以完全防止应力腐蚀裂纹，再结晶温度显著升高，合金生产成本也将增大，因而将其上限定为 0.06%。

Ti 和 Nb，只要在上述的范围内添加其中的一种即可有效，当然也可以两种一起添加。

为了防止应力腐蚀裂纹，必须存在一定量以上的固溶 C 和固溶 N。为了限定固溶 C 和固溶 N 的量，可以采用内耗法、电阻法等方法严格测定它们的含量，不过，从钢板这样的工业制品的生产管理的角度考虑，希望能有更简便的方法。根据本发明人的研究结果，不需要直接测定固溶 C 和固溶 N，通过测定时效指数即可简便地限定这些元素。

这里所说的“时效指数”，是指使拉伸试片产生 10% 的拉伸预应变时的流变应力与再对其进行  $100^{\circ}\text{C}\times 1$  小时的人工时效后的下屈服应力之差。时效指数低于 15MPa 时，要完全防止应力腐蚀十分困难，因此将其下限定为 15MPa。

下面说明本发明钢的制造方法。

用常规方法熔炼的钢，经过连续铸造或铸锭及初轧开坯形成热钢坯，然后进行热轧。热轧之前钢坯的热处理条件可以接任何惯用方法进行，即，可以将热钢坯直接送去轧制，也可以在加热炉中重新加热后再轧制。

在本发明中，必须保证热轧的终轧温度在  $810^{\circ}\text{C}$  以上，不能确保上述终轧温度的过低的再加热温度是不可以采用的。对于通常的热轧设备来说，再加热温度低于  $1000^{\circ}\text{C}$  时，难以保证终轧温度在  $810^{\circ}\text{C}$  以上，因此，再加热温度应在  $1000^{\circ}\text{C}$  以上。

热轧时的终轧温度低于  $810^{\circ}\text{C}$  时，不能达到本发明的目的，其原因如下：

(1) 热轧钢带的板厚难以控制，结果使得冷轧时的板厚也难以控制，钢板制品的板厚精度变差，同时，在冷轧作业中钢板常发生断裂。对于制造超薄钢板来说，这是一个致命的缺点。

(2)在热轧钢带中形成对于凸耳性能有害的织构, 导致钢板的 DWI 加工时凸耳增大, 从而使得制罐厂的材料利用率降低。

(3)难以完全防止应力腐蚀裂纹发生。据认为, 这也是由于热轧钢带中形成织构的缘故。

热轧完毕的板厚如果低于 2.0mm, 不容易保证所要求的终轧温度, 也不利用防止应力腐蚀裂纹, 因而以 2.0mm 为下限。

根据本发明人的研究, 从热轧钢带离开终轧机座到在输出辊道上开始冷却的时间(冷却开始时间)和冷却开始时的温度(冷却开始温度), 对制品钢板的折缘加工性和 ECP 的相对平均清晰度有影响。

首先, 从热轧钢带离开终轧机座至在输出辊道上开始冷却的时间如果超过 1.5 秒, 制品钢板的折缘加工性变差, 并且 ECP 的相对平均清晰度增大, 因此必须将其限定在 1.5 秒以内。

另外, 冷却开始温度如果低于 [终轧温度 - 30] °C, 同样也会造成制品钢板的折缘加工性变差和 ECP 的相对平均清晰度增大, 因此必须将其限定在 [终轧温度 - 30] °C 以上。上述现象的原因尚不十分清楚, 据推测可能与经过上述限定后热轧钢带的晶粒减小有关。

热轧后的卷取温度如果超过 720°C, 热轧钢带上的氧化皮生成量过多, 致使酸洗工序的生产率降低, 因而卷取温度最好是在 720°C 以下。

热轧完后, 按常规方法对钢带进行酸洗、冷轧和再结晶退火。

再结晶退火后进行二次冷轧。

二次冷轧时, 由下面 (1) 式所定义的平均应变速度 (SR) 如果低于  $12.4\text{sec}^{-1}$ , 则 ECP 的相对平均清晰度过大, 因而将平均应变速度的下限定为  $12.4\text{sec}^{-1}$ 。

$$SR = \frac{1}{60\sqrt{r}} \cdot \frac{1000v}{\sqrt{R} \cdot \sqrt{t}} \ln \frac{1}{1-r} \quad \dots\dots (1)$$

式中 r: 压下率 (-)

R: 工作辊半径 (mm)

t: 输入侧板厚 (mm)

v: 工作辊圆周速度 (m/min)

二次冷轧的压下率 (r) 如果低于 0.7%，容易产生应力腐蚀裂纹，并且罐强度不足，因此将下限定为 0.7%，反之，如果压下率超过 60%，则钢板过于硬化，折缘加工性和 DWI 加工改变差，故而将其上限定为 60%。

在本发明的钢板上进行表面涂覆时，涂覆方法不受限制，也就是说，由二部分构成的罐用钢板和焊接罐用钢板通常所采用的任何一种表面涂敷方法，不管是镀锡、镀镍、经特殊的基底处理后镀极薄的锡、还是粘贴高分子有机薄膜的方法，均能得到良好的效果。

下面来说明本发明钢的制罐方法。

将本发明的钢用于制造由二部分构成的罐时，可以采用 DWI 加工法和多段深冲加工法中的任何一种制罐方法。另外，在用于制造由三部分构成的罐时，本发明的钢的板材下料的方向不受限制，可以采用正交法（钢板的轧制方向与罐体的轴向成直角的板材下料方法）、反向法（钢板的轧制方法与罐体的轴向平行的板材下料方法）以及二者混合的任何一种板材下料方法。

另外，对于胶接罐本发明的钢也可以发挥效果。

下面,通过实施例进一步说明本发明。

### 实施例 1

用转炉熔炼具有表 1 所示化学成分的钢,待板坯冷却到室温后,再加热至 $1000 - 1290^{\circ}\text{C}$ ,以  $800 - 950^{\circ}\text{C}$ 的终轧温度将其热轧至板厚为  $3.0\text{mm}$ 。热轧钢带离开终轧机座  $0.4 - 1.9$  秒后开始在输出辊道上冷却,随后卷取、酸洗、冷轧、连续退火、二次冷轧至板厚达到  $0.17\text{mm}$ ,最后镀以极薄的锡。

表 2 中示出了这样得到的带有极薄镀锡层的钢板的时效指数、ECP 的相对平均清晰度、抗应力腐蚀裂纹性能、折缘加工性能、凸耳性和板强度。

如表 1 和表 2 中所示,试样 1-6 是本发明的范围之内,而作为比较例举出的试样 7-10 是在本发明的范围之外。试样 7 的化学成分 C 和 Ti 在本发明范围之外,时效指数和相对平均清晰度也在范围之外。试样 8 的化学成分在本发明范围以内,但清晰度不符合本发明的范围。试样 9 的清晰度在本发明范围以外。试样 10 的 Ti 含量和时效指数均在本发明范围之外。

在表 1 和表 2 中,超出本发明的范围以外的数值标以下划线。另外,合格用○表示,不合格用×表示。

下面说明对各试样特性的试验结果的评价。

抗应力腐蚀裂纹性能的评价,采用将拉伸试样在常温、大气中以  $10^{-6}\text{S}^{-1}$ 的应变速度拉伸时的断裂延伸率  $E_0$ 与将同一试料的拉伸试样在  $80^{\circ}\text{C}$ 的腐蚀促进液中以相同的应变速度拉伸的断裂延伸率  $E_1$ 之比  $E_1/E_0$ 。 $E_1/E_0$ 在 0.90 以上者为合格,不到 0.90 者为不合格。

对折缘加工性能的评价,采用用折缘成形机进行焊接罐的模拟

折缘加工时至发生破断的加工率。该加工率在9.0%以上为合格，不到9.0%为不合格。

凸耳性的评价，是用深冲加工机加工成杯形，将凸耳的波峰的平均高度与波谷的平均高度之差除以波谷的平均高度，所得数值用百分数表示。凸耳率在3.5%以下为合格，超过3.5%为不合格。

板强度的评价接下面所述进行。首先，用线缝焊接机制成罐体，在罐体的两端压接橡胶制成的密封衬垫，使其暂时形成密闭状态，然后用真空泵慢慢地排出罐内的空气，测定产生板突入（由于外压而向罐体内挤入）瞬间的外压和内压之差。板强度在 $2.20\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上为合格，低于 $2.20\text{kg}/\text{cm}^2$ 为不合格。

表 1

	试样编号	化 学 成 分 (wt%)							
		C	Mn	P	S	sol.Al	N	B	其它 <sup>1)</sup>
本 发 明	1	0.0015	0.08	0.006	0.007	0.002	0.0011	0.0004	—
	2	0.0010	0.11	0.007	0.009	0.045	0.0052	0.0039	—
	3	0.0007	0.21	0.012	0.014	0.011	0.0015	0.0001	Nb:0.0038
	4	0.0008	0.21	0.014	0.012	0.037	0.0024	0.0004	Nb:0.0287
	5	0.0006	0.40	0.035	0.025	0.016	0.0021	0.0006	Ti:0.0039
	6	0.0005	0.30	0.033	0.026	0.095	0.0024	0.0014	Ti:0.0186
本 发 明 外	7	0.0016	0.17	0.006	0.007	0.030	0.0066	—	<u>Ti:0.0635</u>
	8	0.0006	0.18	0.008	0.010	0.018	0.0021	0.0005	—
	9	0.0006	0.30	0.035	0.025	0.016	0.0021	—	Ti:0.0039
	10	0.0005	0.30	0.033	0.026	0.095	0.0024	0.0011	<u>Ti:0.0711</u>

表 2

	试样 编号	时效 指数 (MPa)	相对平均 鲜明度	应力腐 蚀裂纹	折缘 加工性	凸耳性 性	板强度 强度	综合 评价
本 发 明	1	28	0.31	○	○	○	○	○
	2	21	0.33	○	○	○	○	○
	3	26	0.24	○	○	○	○	○
	4	19	0.22	○	○	○	○	○
	5	25	0.11	○	○	○	○	○
	6	17	0.46	○	○	○	○	○
本 发 明 外	7	<u>13</u>	<u>0.91</u>	×	×	×	○	×
	8	30	<u>0.86</u>	×	○	○	×	×
	9	27	<u>0.88</u>	×	×	×	×	×
	10	<u>14</u>	0.65	×	○	○	○	×

### 实施例 2

用转炉熔炼具有表 3 所示化学成分的钢，按表 4 中所示的制造条件——即终轧温度、终轧板厚、自热轧钢带离开终轧机座至在输出辊道上开始冷却的时间（冷却开始时间）、冷却开始温度及卷取温度——进行热轧，然后进行酸洗、冷却、连续退火，按表 4 所示的平均应变速度和二次冷轧压下率进行二次冷轧，直至板厚为 0.20mm，最后镀锡。

这样得到的镀锡钢板的时效指数，与 ECP 的相对平均清晰度、抗应力腐蚀裂纹性能、折缘加工性、凸耳性和耐压强度一并列入表 4 中。

如表 3 所示，试样 11-18 的化学成分在本发明的范围内，试样

19-22 是作为比较例举出的、本发明范围以外的钢。试样 19 的 C 和 Ti、试样 20 的 C、S 和 N、试样 21 的 Mn、P、solAl 以及试样 22 的 Ti 分别在本发明的化学成分范围之外。

如表 4 所示，试样 19-22 的制造条件也在本发明的范围之外。试样 19 的时效指数，试样 20 的冷却开始时间、冷却开始温度、平均应变速度、时效指数、相对平均清晰度、试样 21 的终轧温度、平均应变速度、二次冷轧压下率、清晰度，以及试样 22 的平均应变速度、二次冷轧压下率、时效指数、清晰度，分别与本发明的范围不相符合。

下面来说明对于各试样的性能所进行的试验及其评价。

抗应力腐蚀裂纹性能的评价，采用与实施例 1 相同的方法进行。

折缘加工性能的评价，是将 DWI 罐体的开口端修边，然后用折缘加工性试验机，一面将圆锥形的凸模插入开口端，一面进行扩展开口端直径的试验，用发生断裂前的加工率进行评价。加工率在 9.0% 以上者为合格，不到 9.0% 者为不合格。

凸耳性的评价采用与实施例 1 相同的方法进行。

耐压强度的评价是，制作 DWI 罐用钢板的罐体，在干燥气氛的炉内进行相当于涂装干燥工序的热处理，然后用橡胶制成的密封衬垫将罐体开口部位密封，慢慢地向罐体内导入压缩空气，求出罐底产生翘曲的临界压力，以此进行评价。临界压力在  $7.5\text{kg}/\text{cm}^2$  以上者为合格，低于  $7.5\text{kg}/\text{cm}^2$  者为不合格。

在表 3 和表 4 中，超出本发明之外的数值标以下划线。另外，合格者用符号○表示，不合格的用符号×表示。

表 3

	試樣 編號	化 学 成 分 (w t %)							
		C	Mn	P	S	sol. Al	N	B	其它
本 发 明	11	0.0009	0.12	0.005	0.005	0.031	0.0011	0.0003	—
	12	0.0007	0.22	0.016	0.015	0.014	0.0022	0.0036	—
	13	0.0006	0.24	0.018	0.012	0.027	0.0006	0.0002	Nb:0.0039
	14	0.0004	0.14	0.008	0.011	0.005	0.0086	0.0007	Nb:0.0294
	15	0.0010	0.18	0.007	0.008	0.025	0.0008	0.0006	Ti:0.0041
	16	0.0008	0.18	0.010	0.013	0.021	0.0046	0.0020	Ti:0.0223
	17	0.0006	0.19	0.009	0.011	0.018	0.0048	0.0005	Ti:0.0203
	18	0.0005	0.21	0.011	0.010	0.024	0.0037	0.0009	Ti:0.0229
本 发 明 外	19	<u>0.0016</u>	0.17	0.006	0.007	0.030	0.0049	—	<u>Ti:0.0825</u>
	20	<u>0.0033</u>	0.25	0.014	<u>0.067</u>	0.008	<u>0.0127</u>	0.0012	—
	21	0.0007	<u>0.41</u>	<u>0.063</u>	0.011	<u>0.114</u>	0.0065	—	Ti:0.0045
	22	0.0009	0.12	0.005	0.005	0.031	0.0051	0.0008	<u>Ti:0.0607</u>

表 4

试样编号	制 造 条 件							试 验 结 果						综合评价
	热轧温度 (°C)	终轧 板厚 (mm)	冷却开始 时间 (秒)	冷却开始 温度 (°C)	热轧卷 取温度 (°C)	平均 应变速度 (s <sup>-1</sup> )	2次冷 轧率 (%)	时效 指数 (MPa)	相对 平整 鲜明度	应力 腐蚀 裂纹	折缘 加工 性	凸耳 性	耐压 强度	
11	879	3.0	0.8	862	351	347.4	12	36	0.52	○	○	○	○	
12	864	3.0	0.7	851	367	977.4	37	24	0.55	○	○	○	○	
13	901	3.0	1.1	879	675	1676.6	46	22	0.44	○	○	○	○	
14	815	2.4	0.4	851	473	1256.8	35	18	0.46	○	○	○	○	
15	911	3.0	1.1	890	612	555.9	35	24	0.30	○	○	○	○	
16	863	2.7	0.5	858	660	1622.7	35	25	0.62	○	○	○	○	
17	870	3.0	0.6	858	642	844.2	35	18	0.17	○	○	○	○	
18	906	3.0	0.6	894	336	630.1	35	19	0.19	○	○	○	○	
19	908	3.0	1.0	887	550	188.7	35	14	0.35	×	×	○	×	
20	891	3.0	1.7	858	476	12.0	35	13	0.89	×	×	○	×	
21	807	3.0	1.5	825	613	11.7	0.5	21	0.93	×	×	×	×	
22	893	3.0	1.2	866	619	12.2	65	13	0.98	×	×	○	×	

## 工业应用性

本发明可以用于板厚很薄、能确保规定的凸耳性、颈口加工性、折缘加工性和罐强度且具有强的抗应力腐蚀裂纹性能的、由二部分构成的罐用钢板和由三部分构成的罐用钢板。