

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B21B 3/02

C22C 38/14

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95191701.3

[45]授权公告日 2000 年 10 月 25 日

[11]授权公告号 CN 1057714C

[22]申请日 1995.12.19 [24]颁证日 2000.7.28

[21]申请号 95191701.3

[30]优先权

[32]1994.12.20 [33]KR [31]35202/1994

[86]国际申请 PCT/KR95/00167 1995.12.19

[87]国际公布 WO96/19305 英 1996.6.27

[85]进入国家阶段日期 1996.8.20

[73]专利权人 浦项综合制铁株式会社

地址 韩国庆尚北道

共同专利权人 产业科学技术研究所

[72]发明人 伊正凤 金成柱

[56]参考文献

CN1045813A 1990.10.3 C22C38/16

CN1991836A 0198.7.23 C22C38/16

审查员 26 58

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 徐汝巽

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制造有良好搪瓷粘附性的冷轧钢板的方法

[57]摘要

一种制造用于餐具、建筑镶板、微波炉的外部盘部件、煤气灶和浴缸的搪瓷制品的冷轧钢板的方法,在这种方法里增加了在搪瓷层和钢板之间的良好搪瓷粘附性且大大提高了复杂形状产品所需的可成形性,提供了一种制造搪瓷粘附性极好的高可成形性的冷轧钢板的方法。在应用铝脱氧钢制造搪瓷涂层冷轧钢板的方法方面,本发明是一种制造紧密粘附性质极好的高可成形性的冷轧钢板的方法,在此方法里,铝脱氧钢含有碳:〈0.01%,锰:0.1~0.4%,硫:0.03~0.09%,钛:0.04~0.1%和氮:〈0.01%,用重量百分率表示的,按 $Ti/(C+N+0.4S)$ 定义的原子比率调整到 1.0~2.0,其余部分由铁组成且包括其它不可避免的杂质,热轧此钢并使精轧在超过 A_{r3} 转变温度的温度下进行,然后卷取,按 50~85% 压缩率冷轧,最后连续退火。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种利用铝脱氧钢制造搪瓷粘附性好的高可成形性的冷轧钢板的方法，在此方法中：

铝脱氧钢中含有碳： $<0.01\%$ ，锰： $0.1\sim0.4\%$ ，硫 $0.03\sim0.09\%$ ，钛： $0.04\sim0.1\%$ 和氮： $<0.01\%$ ，以重量计，

按 $Ti/(C+N+0.4S)$ 定义的原子比率调整到 $1.0\sim2.0$ ，且
剩余部分是铁而且包括其它不可避免的杂质，

热轧此钢，使精轧在超过 Ar_3 转变温度的温度下完成，然后卷取，
接下来按 $50 \sim 85\%$ 压缩率进行冷轧，接着连续退火。

2.一种根据权利要求 1 的制造搪瓷粘附性好的高可成形性的冷轧钢板的方法，其特征在于硫含量是 $0.06\sim0.08\%$ ，钛含量是 $0.06\sim0.08\%$ 。

3.一种根据权利要求 1 或 2 的制造搪瓷粘附性好的高可成形性的冷轧钢板的方法，其特征在于卷取温度是 $600 \sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，且连续退火温度和时间分别是 $800 \sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $30\text{ 秒} \sim 10\text{ 分钟}$ 。

4.一种根据权利要求 3 的制造搪瓷粘附性好的高可成形性的冷轧钢板的方法，其特征在于上述连续退火时间是 $1 \sim 5\text{ 分钟}$ 。

说明书

制造有良好搪瓷粘附性的冷轧钢板的方法

本发明涉及一种制造用于象微波炉的一些部件、煤气灶、浴缸和建筑物内部或外部镶板之类的搪瓷制品的冷轧钢板的方法，尤其涉及一种制造不发生是搪瓷涂层产品致命缺陷的鳞斑缺陷的冷轧钢板的方法，这种冷轧钢板搪瓷粘附性极好，且适用于有复杂形状的搪瓷涂层产品。

到目前为止，在制造用于搪瓷涂层产品的冷轧钢板方面，主要通过 在钢中添加钛、硼和氧从而析出象硫化钛、氮化钛、碳化钛、氮化硼或氧化锰之类的析出物来防止鳞斑缺陷。

这些常规钢有各自的优点和缺点，例如，在钢中添加钛的情况下，可成形性好从而易于制造形状复杂的产品，但搪瓷粘附性比其它钢差，在钢中添加硼的情况下，搪瓷粘附性好，但钢没有好的可成形性且抗鳞斑性较差。

在钢中添加大量氧的情况下，搪瓷粘附性也是好的，但是可成形性和抗鳞斑性更差，并且因为在钢中添加的氧多，易于产生各种表面缺陷。因此，提出本发明以便改善前述常规钢的这些缺点，本发明的目的是提供一种制造有好的搪瓷粘附性从而明显提高了复杂形状产品所需的可成形性的冷轧钢板的方法。

在下文将更详细地描述本发明。

本发明是一种利用铝脱氧钢制造冷轧钢板的方法，在这种方法中，铝脱氧钢用重量百分数表示，含有碳： $<0.01\%$ ，锰： $0.1\sim 0.4\%$ ，硫： $0.03\sim 0.09\%$ ，钛： $0.04\sim 0.1\%$ ，氮： $<0.01\%$ ，以原子比表示， $Ti/(C+N+0.4S)$ 为 $1.0\sim 2.0$ ，其余部分是铁且包括其它不可避免的杂质，这种钢被热轧，并使精轧在高于 Ar_3 转变温度下完成，然后卷取，接着按 $50\sim 85\%$ 压缩率冷轧，然后连续退火，从而得到有好的搪瓷粘附性的冷轧钢板。

在下文将更详细地描述本发明钢组成的数值限制原因。

本发明中，假如碳含量超过 0.01 重量%（在下文仅称作%），由于钢中的溶解碳总量多，在退火过程中妨碍了织构形成或为了把溶解碳固定为碳化钛，细小的碳化钛数量很多，因此珠光体晶粒将细小，由于可成形性大大下降，所以上述碳的总含量限制在小于 0.01% 最理想。

前述的锰是既为了使硫析出为硫化锰防止热脆性，又为了通过靠热轧中析出硫化锰在冷轧时产生微孔提高抗鳞斑性而添加的一种元素。然而，在锰的添加量小于 0.1% 的情况下，担心由于硫存在于固溶态中产生热脆性，在锰的总含量超过 0.4% 的情况下，固溶态锰的数量和硫化锰的数目变得很多，从而退火时再结晶长大受到抑制，因此可成形性大大恶化，所以上述锰的总含量限制在 0.1~0.4% 最理想。于是，锰的总含量处于 0.1~0.4% 区间，锰化合物的数量是足够的从而抗鳞斑性可以充分保证，并且由于保留在固溶态的硫全部析出不必担心热脆性。

前述的硫通常认为是一种干扰钢的物理性能的元素，但是在本发明中，硫是一种为了利用其提高搪瓷层与钢板之间的搪瓷粘附性的优点而添加的元素。其中的原因认识得不清楚，可是因为在硫的总含量超过 0.03% 的情况下，搪瓷粘附性大大改善，所以硫含量的下限值限制在 0.03%，在硫的总含量超过 0.09% 情况下，将会担心固溶的硫引起的热脆性，并且由于析出太多的硫化锰可成形性恶化，所以硫含量的上限选择 0.09% 最理想。

硫的优选总含量为 0.06~0.08%。

前述的钛是提高原钢板可成形性的一种元素，然而在钛的添加量小于 0.04% 的情况下，因为有利于引起可成形性提高的钛析出物的数量极小，可成形性差，在添加超过 0.1% 的钛的情况下，钛析出物的数量太多且再结晶晶粒尺寸变得非常细小，由于可成形性变低，所以上述钛的添加量限制在 0.04~0.1% 最理想。

钛的优选总含量为 0.06~0.08%。

前述的氮在总含量较少时是有益的，当氮的总含量超过 0.01%，固溶态的氮变多或氮化钛变多，从而可成形性变低，因此上述氮的含量限制在少于 0.01% 最理想。

另一方面， $Ti/(C+N+0.4S)$ 原子比率限制在 1.0~2.0。

在上述的原子比率小于 1.0 的情况下，钢中的碳和氮不能充分析出成析出物而在钢中保持固溶态，固溶态的碳和氮在退火时阻止有利于可成形性的再结晶组织的形成，从而可成形性变低，在原子比率超过 2.0 的情况下，钢中大量的钛仍然保持固溶体状态，搪瓷粘附性大大恶化，所以上述 $Ti/(C+N+0.4S)$ 原子比率限制在 1.0 ~ 2.0 最理想。

也就是， $Ti/(C+N+0.4S)$ 原子比率在 1.0~2.0 范围内，碳和氮依靠钛全部析出，处于固溶形式的碳和氮基本没有了，从而可成形性大大提高，钛基本以析出状态存在从而搪瓷粘附性变强。

在前述的原子比率表达式里，关于 0.4S 项，考虑的是几乎添加的硫都析出为硫化锰或硫化钛，通过电子显微镜观察，大约 40 % 的硫析出物是硫化钛。

在下文，将描述本发明钢的生产条件。

本发明中，按前述组成的钢扁坯应热轧，同时，精轧温度应控制在高于 Ar_3 转变温度。

在上述的热精轧温度低于 Ar_3 转变温度的情况下，由于形成细长的晶粒妨碍了 $\{111\}$ 组织的形成，所以可成形性降低。

热轧过的热轧钢板按普通方式卷取，然后进行冷轧，此时，冷压缩率限制在 50 % ~ 85 % 最理想。

前述卷取温度在大约 600 ~ 700 °C 最理想。

原因是析出物在热轧时析出且生长中断或持续的过程中产生微孔，经过冷轧过程微孔扩展，微孔在退火后基本上保留下来从而起到重要的氢吸收源作用，在冷压缩率小于 50 % 的情况下，形成的微孔极少从而氢吸收能力恶化且鳞斑发生的可能性大，在按冷压缩率大于 85 % 进行冷轧的情况下，压缩率太高从而微孔被压缩和粘附，由于微孔面积颇为减少，所以氢吸收能力急剧降低。因此，在按 50 ~ 85 % 冷压缩率进行冷轧的情况下，因为能保证充分的氢吸收能力，所以不发生鳞斑缺陷。

然后，冷轧钢板以普通方式连续退火，结果是生产出了搪瓷粘附性好的高可成形性的冷轧钢板。

前述连续退火温度在 800 ~ 850 °C 最理想，连续退火时间为 30 秒 ~ 10 分钟最理想，优选连续退火时间为 1 ~ 5 分钟。

在下文，将通过实施例具体地描述本发明。

实施例：

具有后面表 1 所示组成的本发明钢，对比钢和常规钢的钢扁坯分别在 1250 ℃ 的热处理炉中保温 1 小时，然后进行热轧。此时，热精轧温度是 900 ℃，卷取温度为 650 ℃。接下来，按以上所述进行热轧的热轧过的钢板按后面表 1 所示的 40 ~ 70 % 的冷压缩率进行冷轧，然后在 830 ℃ 连续退火。

表 1

钢的 种类	化学组成 (重量 %)						Ti/(C+N+0.4S) 原子比例	冷压 缩比 (%)
	C	Mn	P	S	Ti	N		
本发明钢：								
1	0.0015	0.15	0.010	0.045	0.062	0.0030	1.43	70
2	0.0024	0.24	0.012	0.062	0.071	0.0024	1.29	"
3	0.0033	0.20	0.008	0.079	0.080	0.0022	1.17	"
4	0.0024	0.30	0.015	0.050	0.060	0.0015	1.34	"
5	0.0024	0.24	0.012	0.062	0.071	0.0024	1.29	55
6	0.0024	0.24	0.012	0.062	0.071	0.0024	1.29	80
对比钢：								
7	0.0172	0.20	0.010	0.020	0.152	0.0060	1.50	70
8	0.0053	0.25	0.010	0.008	0.042	0.0030	1.16	"
9	0.0057	0.25	0.010	0.060	0.032	0.0030	0.46	40
10	0.0033	0.05	0.010	0.080	0.050	0.0040	0.67	70
11	0.0041	0.20	0.008	0.059	0.010	0.0022	0.17	"
12	0.0015	0.25	0.012	0.035	0.088	0.0012	2.83	"
13	0.0030	0.25	0.015	0.040	0.095	0.0021	2.20	"
14	0.0070	0.25	0.015	0.069	0.055	0.0040	0.66	"
15	0.0085	0.15	0.015	0.085	0.060	0.0038	0.61	"
常规钢：								
16	0.0039	0.15	0.010	0.013	0.122	0.0075	2.48	"

按以上所述已完成退火的试样被去油，然后在 70 ℃ 的 10 % 硫酸溶液中放置 5 分钟进行酸洗，用热水漂洗，接下来，在 3.6g/l 碳化钠 + 1.2g/l 硼砂的中性溶液里放置 10 分钟。试样被覆盖上搪瓷（M 型，Haekwang of Korea 制造）。烘干后的试样在 830 ℃ 烧制 7 分钟，然后空冷从而完成了搪瓷涂覆过程。同时，加热炉的环境条件调节成露点温度 30 ℃，这是最易发生鳞斑缺陷的恶劣条件。完成了搪瓷涂覆过程的试样在 200 ℃ 保温 20 小时作为鳞斑促进过程，然后用肉眼检查在 60mm 宽 × 200mm 长的区域里出现鳞斑缺陷的数目，结果在后面的表 2 中说明。同时，为了评价搪瓷粘附性，利用 PEI 粘附性测试仪（依据 1972 年重新颁布的 ASTM C 313 - 59 进行）测量 PEI 粘附性指数，每个样品都测量了机械性能，结果在后面表 2 中说明。

表 2

钢的 种类	鳞斑缺 陷出现 数目	搪瓷层 厚度	搪瓷性能		机械性能		
			PEI 指数	屈服强度 (kg/mm ²)	抗拉强度 (kg/mm ²)	延伸率 (%)	$\bar{r}^*$
本发明钢：							
1	0	110μm	98	13.7	30.8	59.2	2.39
2	0	104μm	99	14.3	31.2	50.6	2.22
3	0	109μm	97	14.9	31.5	48.9	2.18
4	0	98μm	100	13.5	30.1	53.9	2.45
5	0	94μm	98	13.5	29.8	52.5	2.12
6	0	114μm	96	14.8	32.0	50.5	2.38
对比钢：							
7	0	105μm	67	28.6	39.2	34.8	1.57
8	85	103μm	75	12.1	28.8	53.8	2.08
9	58	109μm	98	23.5	29.5	45.2	1.88
10	22	106μm	95	19.5	29.0	44.9	1.92
11	15	99μm	100	29.2	29.4	47.9	1.72
12	2	108μm	72	13.5	30.0	48.2	2.11
13	0	106μm	75	14.1	30.4	46.8	2.21
14	0	110μm	92	19.3	31.5	43.2	1.69
15	0	115μm	96	18.9	31.2	44.5	1.61
常规钢：							
16	2	107μm	55	17.2	32.4	44.9	1.92

* $\bar{r}$: Lank ford 值

正如在前述表 2 说明的, 在与本发明范围相一致的本发明钢 1 ~ 6 的情况中, PEI 指数超过 96 从而显示出极好的搪瓷粘附性, 即使在最恶劣的条件下不发生搪瓷涂层产品的致命缺陷鳞斑缺陷, 屈服强度小于 15kg/mm^2 , $\bar{r}$ 值大于 2.1, 延伸率大于 48 %, 因此本发明钢具有能够很容易加工成包括浴缸在内的几乎所有搪瓷涂层产品的机械性能。

另一方面, 在对比钢 7 的情况中, 因为碳含量比本发明高, $\bar{r}$ 值是 1.57, 可成形性低, 搪瓷粘附性指数是 67, 表示非常低的级别, 这是因为硫含量低于本发明范围。同时, 在对比钢 8 的情况中, 因为碳, 钛和 $\text{Ti}/(\text{C}+\text{N}+0.4\text{S})$ 原子比率是适当的, 可成形性用 $\bar{r}$ 值表示是 2.08, 表示好的级别, 但是因为硫含量低于本发明范围, 鳞斑数目是 85, 且搪瓷粘附性指数是 75, 因此搪瓷粘附性差。同时在对比钢 9 的情况中, 因为硫含量充足, 搪瓷粘附性指数是 98 表示了极好的级别, 但是因为冷压缩率是 40 %, 低于本发明范围, 在冷加工时产生的微孔数量少从而出现 58 个鳞斑缺陷, 因为 $\text{Ti}/(\text{C}+\text{N}+0.4\text{S})$ 原子比率也小于 1.0, 固溶的碳和氮不能完全固定, 因此 $\bar{r}$ 值是 1.88, 表示低可形性。

同时, 在对比钢 10 的情况中, 硫含量充足, 搪瓷粘附性指数是 95, 表示极好的搪瓷粘附性, 但是因为锰含量低于本发明范围, 不能产出足量的硫化锰, 出现 22 个鳞斑缺陷, 因此显示差的搪瓷涂覆性能。同时, 在对比钢 11 的情况中, 硫和锰的含量充足, 搪瓷粘附性指数是 100, 非常好, 但是因为不仅钛含量低而且 $\text{Ti}/(\text{C}+\text{N}+0.4\text{S})$ 原子比率是 0.17, 相对较小, $\bar{r}$ 值是 1.72, 可成形性低且钛的析出量极少, 因此出现了 15 个鳞斑缺陷。

同时, 在对比钢 12 到对比钢 15 的情况中, 添加元素含量的范围应归入本发明钢范围, 但是因为 $\text{Ti}/(\text{C}+\text{N}+0.4\text{S})$ 原子比率与本发明范围不一致, 因此搪瓷粘附性非常差或者可成形性变低。

也就是, 在对比钢 12 和对比钢 13 的情况中, $\text{Ti}/(\text{C}+\text{N}+0.4\text{S})$ 原子比率分别是 2.83 和 2.2, 相对较大, 可成形性好, 但 PEI 指数分别为 72 和 75, 因此搪瓷粘附性非常差。

同时, 在对比钢 14 和 15 的情况下, 原子比率分别为 0.88 和 0.83, 相对较低, 搪瓷粘附性好, 但是 $\bar{r}$ 值分别为 1.69 和 1.61, 相对较低, 因此

可成形性差。

另一方面，在常规钢的情况中， $\bar{r}$ 值是 1.92，可成形性是好的级别，并且钛和氮的添加量充足，由于氮化钛充分析出，在恶劣条件下，鳞斑形成数是 2，认为是普通环境条件下不形成鳞斑，但是在象夏季的潮湿环境下将有发生鳞斑缺陷的可能性。特别地，在常规钢 16 的情况中，搪瓷粘附性指数是 55，表示非常低的级别，这是因为钛含量比本发明范围高且硫含量低于本发明范围。

根据以上所述，本发明通过适当控制铝脱氧钢的组成和适当控制尤其是冷轧的生产条件而提供搪瓷粘附性和可成形性极好的用于搪瓷涂覆的冷轧钢板，对于象餐具、浴缸、建筑镶板、微波炉外部盘部件或煤气灶的搪瓷涂层产品的制造非常有用。