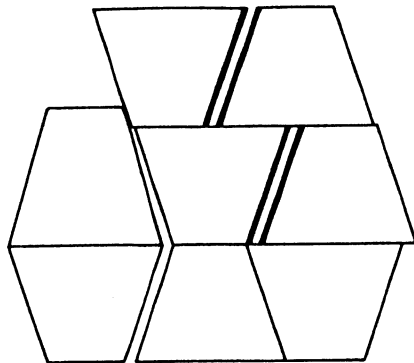
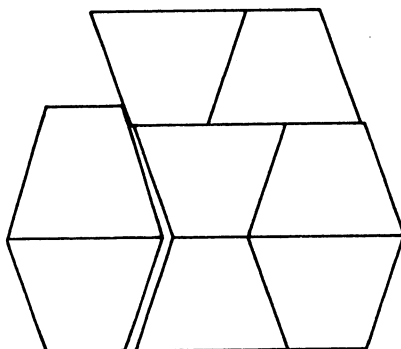


$\frac{1}{2}$

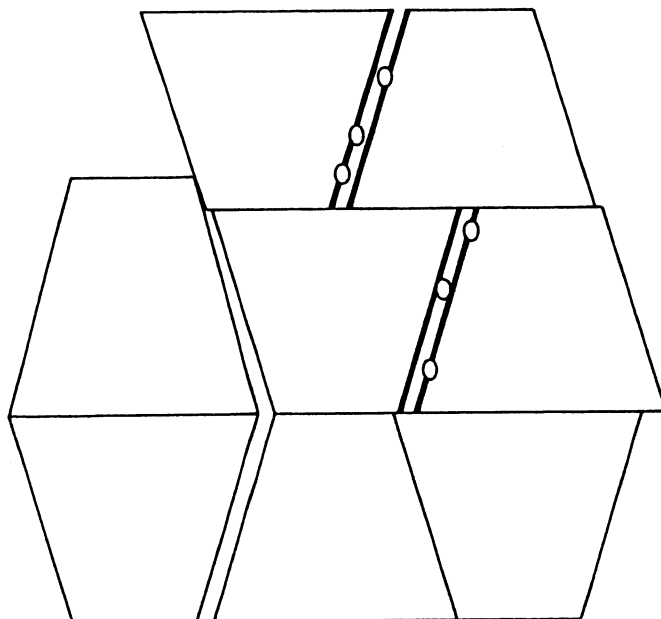
第 1 圖



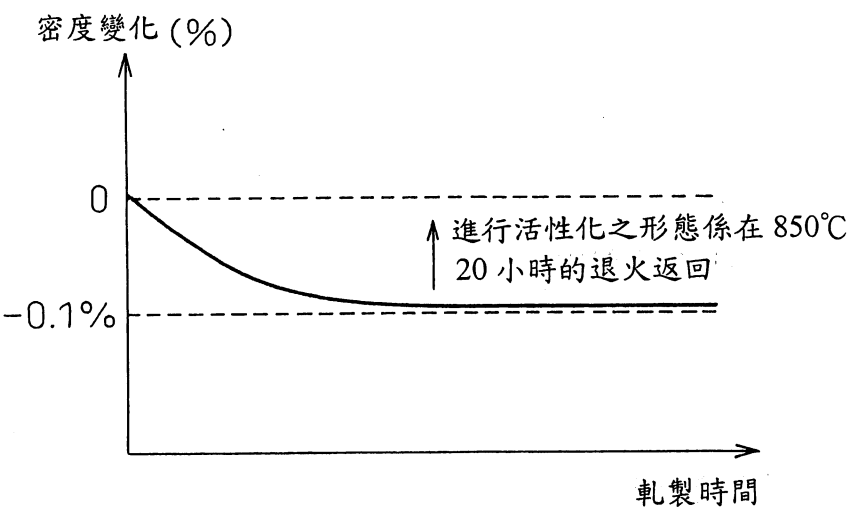
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



公告本

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 91132015 ※IPC 分類： C22C38/06

※ 申請日期： 91.10.28

壹、發明名稱

(中文) 加工性及耐鱗狀脫皮性優異之琺瑯用鋼板與其製造方法

(英文) STEEL SHEET FOR VITREOUS ENAMELING EXCELLENT IN WORKABILITY AND FISH SCALE RESISTANCE, AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

貳、發明人(共 3 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 村上英邦

(英文) Hidekuni MURAKAMI

住居所地址：(中文) 日本國福島縣北九州市戶畑區飛幡町1番1號

(英文) 1-1, Tobihata-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-8501,

Japan

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

參、申請人(共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 日商・新日本製鐵股份有限公司

(英文) NIPPON STEEL CORPORATION

住居所或營業所地址：(中文) 日本國東京都千代田區大手町二丁目6番3號

(英文) 6-3, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071, Japan

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

代表人：(中文) 萬谷興亞

(英文) Okitsugu Mantani

☒ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 西村哲

(英文) Satoshi NISHIMURA

住居所地址：(中文) 日本國福島縣北九州市戶畑區飛幡町1番1號

(英文) 1-1, Tobihata-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-8501, Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

發明人 3

姓名：(中文) 佐柳志郎

(英文) Shiro SANAGI

住居所地址：(中文) 日本國福島縣北九州市戸畑區飛幡町1番1號

(英文) 1-1, Tobihata-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-8501, Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

發明人 4

姓名：(中文) _____

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) _____ (英文) _____

發明人 5

姓名：(中文) _____

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文) _____ (英文) _____

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☐ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本; 2001.10.29; 特願 2001-331265
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____
6. _____
7. _____
8. _____
9. _____
10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於一種琺瑯特性(耐泡、黑斑性、黏著性
5、耐鱗狀脫皮性)及加工特性優異之琺瑯用鋼板及其製造方法。

【先前技術】

發明背景

以往，琺瑯用鋼板係將帶帽鋼或帶邊鋼加以造塊、分
10塊、熱軋、冷軋後，藉鬆圈退火法進行脫炭，再藉進行去
氮脫炭，使炭或氮減少至數 10ppm 以下而製成者。可是，
如此製造出之琺瑯用鋼板具有必須由造塊、分塊法製造、
必須脫炭去氮退火、及製造成本高等缺點。

因此，為了克服這些缺點，已開發出使用連續鑄造法
15之琺瑯用鋼板製造技術。現在的琺瑯用鋼板為了要降低製
造成本，通常都使用該連續鑄造法來製造。其中一例係揭
示在日本專利公開公報特開平 07-166295 號公報中，連續
鑄造高氧鋼而得到琺瑯用鋼板之技術。可是，使用該技術
製造之琺瑯用鋼板，琺瑯特性不佳，不可適用於複雜形狀
20之拉伸加工製品。

另，藉 Nb、V 可製造加工性及琺瑯性良好之琺瑯用鋼
板之技術則係揭示於日本專利公開公報特開平 1-275736 公
報中。該技術係由於脫氧能小而可高度保持鋼中之氧量，
且使鋼中之 C、N 固定成為碳化物、氮化物，並添加有 Nb

玖、發明說明

與 V 作為可賦予良好加工性之元素之劃時代的技術。再者，與珞瑯性及加工性無關，但藉添加 Sn 而避免在特殊狀況時可能異常地產生之鑄造時之泡之專利 2040437 號，則係以添加 Nb、V 之珞瑯用鋼板為對象。

5 發明人則再對含有 Nb、V 之鱗狀脫皮性、拉伸性優異之珞瑯用鋼板進行改良，並提出特願 2000-390332 號申請案。然而，這種技術製造之鋼板雖可得到安定之高 r 值，但卻無法同時得到與無純 Al 高氧鋼相同等級以上之耐鱗狀脫皮性情況則無法充分並存。又，為了抑制珞瑯用鋼板之
10 鱗狀脫皮，已知的有效方法是於鋼板中形成空隙，並在此珞瑯焙製時，捕捉侵入鋼板之氫，但單單形成空隙則不一定可提高氫捕捉能力。目前的各種技術中，鋼成分會對珞瑯性產生影響，且大多是特別用以提高鱗狀脫皮性的成分限定技術。

15 例如，在上述日本專利公開公報特開平 1-275736 公報及專利 2040437 號中，藉 Nb、V 可製造加工性及珞瑯性良好之珞瑯用鋼板是已知的。由耐鱗狀脫皮性之觀點來看，則這些技術亦可由前述之空隙形成與其空隙之氫捕捉能力之提高方面來解釋，但由空隙之量、形態及性質的觀點來
20 看則很難說達到是最適當之控制，且由於耐鱗狀脫皮性並沒有充分提高，因此阻礙了實用化。

【發明內容】

發明之揭示

本發明之目的在於提供一種克服前述之珞瑯用鋼板之

玖、發明說明

問題，且為非時效性之一次施加之珐瑯耐磷狀脫皮性優異之連續鑄造珐瑯用鋼板及其製造方法，且針對為深度伸引性指標之 r 值，在含有 Nb、V 之情況下，與習知之鋼比較更可得到高 r 值。

- 5 本發明係為了克服習知之鋼板、鋼板製造方法之缺點反覆進行種種之檢討所得者，且針對珐瑯用鋼板之加工性及珐瑯特性，則以如下的化學組成之鋼為例，可實際得知檢討製造條件之影響之結果、A)~F)的項目。

化學組成：

- 10 C ：0.0005~0.010%
Mn ：0.02~1.5%
O ：0.015~0.07%
Nb ：0.002~0.1%
V ：0.002~0.1%
15 Cu ：0.08% 以下
Si ：0.05% 以下
P ：0.005% ~0.045%
S ：0.12% 以下
Al ：小於 0.03%
20 N ：0.001~0.0065%

製造條件：

加熱溫度：1250~1050℃
完成溫度：750~950℃
捲取溫度：500~800℃

玖、發明說明

冷軋率：50% °C 以上

退火：650~850°C ×1~300 分

珐瑯性：

進行酸洗、Ni 處理後，進行膜厚：100 μ m 一次施加珐瑯

5 處理，且調查耐鱗狀脫皮性、泡・黑斑性表面缺點、黏著性。可得知以下結果。

A)C 量愈低、氧量愈低則拉伸性愈佳。

B)S 量較高之鋼中，藉使 Mn 含有一定量以上，可提高拉伸性、且使時效性變小。

10 C)拉伸性係若 C：在 0.0025% 以下，且添加 Nb 為 0.004% 以上，則可得到高 r 值。

D)時效指數係若滿足添加 C：0.0025% 以下、V：0.003% 以上、Nb：0.004% 以上之條件，可不依據退火條件而得到 5Mpa 以下。

15 E)與耐鱗狀脫皮性較相關之氫透過時間係因氧、Mn、S、V、Nb 量而受影響，而這些元素的添加量愈多則氫透過時間愈長。

本發明係依據以上的事實而完成者，其發明要旨如下

。

20 (1) 一種加工性及耐鱗狀脫皮性優異之珐瑯用鋼板，以質量 % 計，包含有：

C：0.010% 以下

Mn：0.03~1.3%

Si：0.03% 以下

玖、發明說明

Al：0.02% 以下

N：0.0055% 以下

P：小於0.035%

S：大於0.025~0.08%

5 且在氫氣中之850℃的溫度下20小時之退火前後之
鋼板之密度變化為0.02% 以上。

(2) 如第 1 項之加工性及耐鱗狀脫皮性優異之珐瑯用鋼板，
以質量% 計，包含有：

C：0.010% 以下

10 Mn：0.03~1.3%

Si：0.03% 以下

Al：0.02% 以下

N：0.0055% 以下

P：小於0.035%

15 S：大於0.025~0.08%

且在氧化物與氧化物之間存在0.10 μ m以上之空隙

。

(3) 如第 1 項或 2 項之加工性及耐鱗狀脫皮性優異之珐瑯
用鋼板，以質量% 計，包含有：

20 C：0.0025% 以下

Mn：0.05~0.8%

Si：0.015% 以下

Al：小於0.015%

N：0.0045% 以下

玖、發明說明

O：0.005~0.055%

P：小於0.025%

S：大於0.025~0.08%

Cu：0.02~0.045%

5 Nb：大於0.004~0.06%

V：0.003~0.06%

而殘餘部分係由Fe及不可避免之雜質所構成。

(4) 如第 3 項之加工性及耐鱗狀脫皮性優異之琺瑯用鋼板

，其中以質量%計，As、Ti、B、Ni、Se、Cr、Ta、W

10 、Mo、Sn、Sb 之 1 種以上合計含有 0.02% 。

(5) 一種加工性及耐鱗狀脫皮性優異之琺瑯用鋼板之製造

方法，以質量%計，包含有：

C：0.010% 以下

Mn：0.03~1.3%

15 Si：0.03% 以下

Al：0.02% 以下

N：0.0055% 以下

P：小於0.035%

S：大於 0.025~0.08% 之鋼在 600℃ 以上之熱軋加工中

20 ，在 1000℃ 以上且應變率 1/秒以上之條件下，進行真應變

之總和 0.4 以上之軋製後，在 1000℃ 以下且應變率 10/秒

以上之條件下，進行真應變之總和 0.7 以上之軋製。

圖式簡單說明

第 1 圖係顯示使鋼板在 850℃ 下 20 小時之退火前，鋼

玖、發明說明

板內面之活性度之模式圖。

第 2 圖係顯示使鋼板在 850°C 下 20 小時之退火前，鋼板內面之活性度之模式圖。

第 3 圖係顯示於鋼板內面活性部，業經捕捉氫之狀態
5 模式圖。

第 4 圖係顯示軋製時間與密度之間之關係圖。

【實施方式】

發明實施之最佳形態

以下詳述本發明。首先，就鋼組成加以詳述。

10 以往 C 愈低則加工性愈良好係已知的，在本發明中，C 係在 0.010% 以下。更進一步，添加 Nb、V 並抑制時效性，而與不添加 Nb、V 之習知鋼比較(r 值約 1.7)，為了得到高 r 值，以 0.0025% 為佳。更佳範圍係在 0.0015% 以下。
15 下限雖不須特別加以限定，但由於若降低 C 量則提高製鋼成本，因此宜在 0.0005% 以上。

由於 Si 具有阻礙珐瑯特性之傾向，因此在 0.03% 以下。同樣的理由宜在 0.015% 以下。更佳範圍由可得到良好之珐瑯特性之點來看，則係在 0.008% 以下。

Mn 係與氧、V、Nb 添加量有關且為影響珐瑯特性之
20 重要成分。同時係在熱軋時防止起因於 S 之熱脆性之元素，而在包含氧之本發明中係在 0.03% 以上。以在 0.05% 以上為佳。一般而言，Mn 量愈高則珐瑯黏著性愈差，且泡及黑斑容易產生，但 S 量較習知鋼較高為佳之本發明鋼中，藉添加 Mn，這些特性之劣化則小。與其如此，由於藉

玖、發明說明

增加 Mn 提高耐鱗狀脫皮性，因此積極地添加。即，將 Mn 量之上限規定在 1.3%。上限宜為 0.8%，尤以 Mn 之上限在 0.6% 為佳。

5 氧係對鱗狀脫皮性、加工性有直接影響，同時與 Mn、Nb、V 量有關，且對珐瑯黏著性、耐泡、黑斑性、耐鱗狀脫皮性有影響，故以含有氧為佳。為了發揮這些效果，宜在 0.005% 以上。另一方面，當氧量變高時，藉氧為高會直接使加工性劣化，同時降低 Nb、V 添加效率會間接使加工性、時效性變差，因此上限宜為 0.055%。

10 Al 係去氧元素，且為了使作為珐瑯特性之鱗狀脫皮性良好，宜使鋼中之氧存在於適正量鋼材中作為氧化物，因此，使 Al 小於 0.02%。且宜為小於 0.015%。

N 係與 C 同樣為填隙型固溶元素，當超過 0.0045% 時，即使添加 Nb、V 也會有加工性劣化之傾向，同時難以製造非時效性鋼板。由於該理由，則使 N 之上限為 0.0055%。
15 且以在 0.045% 以下為佳。下限雖不須特別限定，但現在的製鋼技術中，由於在 0.001% 以下進行熔製會增加成本，故以在 0.001% 以上為佳。

P 係當含有量變多時，會加快珐瑯前處理時之酸洗速度，並使成為泡、黑斑之原因之酸洗殘渣增加。本發明中
20 係使 P 含有量小於 0.035%。且以小於 0.01% 為佳。

S 含有量與習知相同之鋼板比較，要使含有量高對本發明而言尤以 0.025~0.08% 為佳。在鋼中，S 量幾乎係作為 Mn、Cu 的硫化物存在。即，若使 S 量變化，則 Mn 及

玖、發明說明

Cu 的硫化物之形態及量會變化。另外，Mu 在鋼中也作為氧化物存在。

尤其在本發明中，最好的化則是在含有固定著位置之 Nb、V 之鋼中係以 Nb-V-Mn-Si-Fe 複合氧化物存在，而當作氧化物有效作用之 Mn 量的變化與單獨 Mn 氧化物之情況作比較，會產生更複雜的影響。即，單獨 Mn 氧化物之形態中，Mn 量之變化係直接的氧化物量之變化為主，且大小等的形態變化較小。

另一方面，Nb 等的複合氧化物的情況，Mn 量的變化例如 Mn 量減少時，也有藉氧化物的組成變化高 Nb 系氧化物，而達到抑制量的變化的作用。同時，根據條件，也可理解當高 Nb 系氧化物不安定時，比起 Mn 量的減少，氧化物量之減少會變多。

再者，單獨 Mn 氧化物的情況下，係對氧化物的組成也為 Mn 氧化物成為大略一定的情形，而複合氧化物的情況則係例如也只考慮 Mn 與 Nb，由 Mn-O 至 Nb-O，Mn 與 Nb 的比變化較大，且為具有較多樣組成者。氧化物的組成不同係意指氧化物的特性，例如硬度或延性不同，並對在熱軋及冷軋的氧化物之延伸及破碎的狀態產生大的影響。

氧化物中含有 Nb、V、Mn、Si 及 Fe 等多種元素時，狀況更為複雜，使各元素的氧化物中之含有量也就是鋼中的含有量更進一步根據製造條件來控制在提高鋼板的特性方面是非常重要的。又，由於若增加 S 量則固溶 Mn 會變少，因此即使增加 Mn 量，也由於耐泡、耐黑斑性之劣化

玖、發明說明

會變小，同時也會出現以 MnS 為核之滲炭體之生成效果，因此以固溶 C 為起因之時效性也會變小。這種特徵係在習知鋼中未見，由於在包含 Mn 與 Nb、V 等氧化物形成元素之鋼會出現效果，因此也可預測與含有 Mn、Nb、V 等氧化物為核心，促進析出之 MnS 的關聯。

V 係在本發明中宜添加之成分。業經添加 V 時，則固定 C 及 N，N 之拉伸之劣化、並防止因時效之伸展降低之壓製加工性之下降。又，已添加 V 之一部份與鋼中氧結合成為氧化物，並在有效達到防止鱗狀脫皮的同時，為了抑制產生鱗狀脫皮而降低必要氧量，並具有間接加工性之提高效果。藉這些理由，V 量的下限宜為 0.003%。另一方面，由於 V 添加量愈多，則珞瑯黏著性、耐泡・黑斑性會劣化，因此添加方面之上限宜為 0.06%。

Nb 在本發明中也是宜為添加之元素。Nb 係固定 C 及 N，並使拉伸性提高同時非時效化。又，添加之 Nb 係與鋼中氧結合並形成氧化物，並有效達成防止鱗狀脫皮。又，亦有為了抑止產生鱗狀脫皮則降低必要之氧量，間接提高加工性之作用。因此，Nb 量在添加之情況宜超過 0.004%。但是，若添加量變高，由於黏著性、耐泡・黑斑性會劣化，因使在添加方面上限宜為 0.06%。

Cu 具有抑制珞瑯前處理時之酸洗速度之效用係廣為人之的。本發明中，要引出 Cu 之效用添加之量則必須為 0.02%。本發明係添加 Nb、V，並由於固溶 C、N 極少，因此若酸洗抑制作用過強，在低酸洗時間領域的黏著性會

玖、發明說明

降低，故添加之量上限宜為 0.045%。

其他不可避免之不純物由於會對材質特性、琺瑯特性產生不良影響，因此宜降低。若針對 As、Ti、B、Se、Ta、W、Mo、Sn、Sn、La、Ce、Ca、Mg 一種以上之合計在 5 0.08% 以下，針對 Cr、Ni 一種以上合計在 25% 以下，則非特別妨礙本發明之效果者。換言之，若在上述範圍內，本發明係期待設定之優點以外之製造方面或品質上的優點且可積極地添加。

本發明之特徵在於控制於高溫中長時間保持時之密度 10 變化量。在此密度變化可想成用以表示發明鋼應具備之特性之鋼中空隙內壁面之活性度之指標。具體來說，要給予良好的鱗狀脫皮性，在氫氣中 850℃ 的溫度下，20 小時退火前後之鋼板之密度變化必須在 0.02% 以上。該原因雖不明確，但為了產生比氫的捕捉位置更有效地機能，加上空隙 15 的型態、量，並考慮空隙之內表面之狀態會影響之原因。即，藉高溫保持會容易消失，也就是藉高溫保持，像鋼板的密度變化會變大之空隙，其內表面係在已活性化之狀態，且當已活性化之內表面 850℃ 下 20 小時的高溫保持時，則容易與藉擴散供給之 Fe 或氧化物形成元素進行反應， 20 且使其表面消失的傾向明顯，同時，藉焙製後之冷卻過程及在之後之常溫的保持時容易與侵入於鋼中之氫進行反應，並藉將之吸著，則成為氫捕捉能為高之狀態。以模式顯示該狀況的係第 1 圖、第 2 圖及第 3 圖。第 1 圖係顯示使鋼板在 850℃ 下 20 小時之退火前之鋼板內表面之活性度，

玖、發明說明

而粗線部分係顯示活性化。又，第 2 圖係顯示使鋼板在 850°C 下 20 小時之退火後之鋼板內表面之活性度，該情況係顯示看不到活性部分。更進一步，第 3 圖係顯示於前述活性化部業經捕捉到氫之狀態，同圖中的小點係表示氫。

- 5 又，藉限定鋼中之空隙大小，可給予更良好之特性。
- 具體而言，在氧化物與氧化物之間，必須存在 0.10 μm 以上之空隙。該原因雖不明確，但為了產生比氫的捕捉位置更有效地機能，加上空隙的型態、量，並考慮空隙之內表面之狀態會影響之原因。即，因為空隙小的時候，發生於
- 10 其周圍之應力場則小，故周圍擴散無法有效率地捕捉通過之氫，而在形成廣範圍之應力場之大的空隙，更藉其應力坡度，由更廣的範圍有效率地捕捉氫。但是，由增加參與氫捕捉之空隙的內表面之面積的觀點來看，全體的空隙量為一定時，使更細微的部分分散成多數係有利的。又，如
- 15 果空隙量一定，相當於一個空隙的大小會變得過大，且空隙數的密度變得過低時，由捕捉氫的觀點來看則效率降低。由此觀點，雖然也依據空隙的總量，但空隙的大小宜在 0.80 μm 以下。

- 其次，就製造方法加以說明。本發明之鋼板係使用連
- 20 續鑄造來製造，但即使以鋼錠分塊軋製法來製造也無損本發明之特徵。雖然持續進行熱軋，但由於根據加熱溫度也不會影響本發明之特徵，因此加熱溫度通常係在進行之 1050°C~1250°C 的範圍實施。熱軋完成溫度若在 800°C 以上幾度皆可，但由熱軋操作性來看，以在 Ar3 點溫度以上為

玖、發明說明

佳。

但是，為了得到更良好的鱗狀脫皮性，在 600°C 以上的熱的軋製加工中，在 1000°C 以上且應變率 1/秒以上之條件下，進行真應變之總和 0.4 以上之軋製後，在 1000°C 以下且應變率 10/秒以上之條件下，進行真應變之總和 0.7 以上之軋製係有效果的。第 4 圖係顯示軋製時間與密度變化的關係，而可根據軋製時間知道在氧化物間產生有空隙。這是因為控制在前述鋼中存在之空隙的形成過程，故可得到較佳之空隙的形態及性質，尤其係內壁面之活性度。該作用原理並不是很明確，但也加上多種推測在以下加以說明本發明發現之機構。空隙主要是在熱軋之後的冷軋製程，藉破碎氧化物而形成，但在這之前的熱軋製程中，先加以控制氧化物的形狀係重要的。

也就是說，在熱軋製程中，由於溫度高，氧化物也軟化，與為母相之鐵氧體的硬度差則變小，而在約 1000°C 以上的溫度範圍，因軋製之氧化物的破碎則大概不會發生，而氧化物延伸。又比 1000°C 低溫，約 900°C 以下時，氧化物則變得難以延伸，但不會產生像冷軋時顯著的破碎，而會產生一部份生成微小裂紋程度的裂縫。要如此適當的延伸，同時在冷軋前得到具有微小裂紋的氧化物，因熱軋時的溫度控制及在各溫度範圍之歪量、還有在熱的加工而變形之鐵氧體及氧化物的恢復會明顯的產生，故應變率的控制係重要的。

熱加工的溫度範圍太高時，則不能給與氧化物僅形成

玖、發明說明

恢復激烈之劣紋之歪。又，溫度範圍太低時由於氧化物之形態也不為延伸狀，而是類似球形狀，故難以有裂紋。適當地延伸且厚度變薄對於裂紋的形成是必要的。因此，在熱軋中，則有必要控制給予在較高溫範圍之適度的變形之

5 酸化物的延伸與在較低溫範圍的裂紋的形成。

而且，藉在冷軋中使具有這樣微小的裂紋延伸之氧化物進行破碎，可生成具有較好之新生面，即已活性化之內壁面之空隙，並捕捉有效之氫。由以裂紋為起點之斷裂不是這樣的斷裂，對氫的補集進行活性的原因不明，但在

10 裂紋形成後之主要熱軋捲取時的高溫保持下，於裂紋部擴散並偏析幾個元素則被認為是原因。

冷軋為了得到拉伸性良好的鋼板，必須使冷軋率在 60 % 以上。尤其以拉伸性為必要時，宜使冷軋率在 75% 以上。

15 無論退火是裝箱退火或連續退火，本發明之特徵不會改變，若為再結晶溫度以上之溫度，可發揮本發明之特徵。尤其為了使為本發明之特徵之拉伸性佳、琺瑯特性良好之特徵顯現，以連續退火為佳。即使本發明鋼以短時間退火也因為具有在 650℃ 完成再結晶之特徵，因此不須以高

20 溫退火。裝箱退火方面多半可在 650~750℃，連續退火方面多半可在 700~800℃ 來實施。

以上，於已說明之態樣由本發明之化學組成構成之鋼板、及藉依據發明之製造條件製造出之鋼板，即使係由連續鑄造法製造之鑄片而成者，也與習知之脫炭帶帽鋼同等

玖、發明說明

之外壓製加工性佳，而即使是直接一次施加的珐瑯施加，也為不容易產生泡、黑斑缺陷，且具有優異之珐瑯黏著性之珐瑯用鋼板。又，藉直接一次施加以外的用途之熔缸、鍋等也可發揮其特性，沒有任何改變。

5 實施例

由種種的化學組成構成之連續鑄造扁錠在種種製造條件下進行熱軋、冷軋、退火。且在持續 1.0% 的回火軋製後，調查機械的特性及珐瑯特性。成分、製造條件、及調查結果顯示於表 1。

- 10 機械特性係將鋼板於 JIS5 號試驗片加工，並調查了拉伸試驗、 r 值、及時效指數(AI)。時效指數係給予 10% 的預歪，並以 $200^{\circ}\text{C} \times 20$ 分鐘之時效前後的應力差來表示。

珐瑯特性係以表 2 顯示之製程來評估。珐瑯特性中，泡、黑斑的表面特性係選擇酸洗時間為 25 分鐘長的條件，

- 15 且其評估如以下所表示。

◎：不發生、○：少發生、×：常發生

- 又，珐瑯黏著性係以酸洗時間為 2 分鐘短的條件評估。珐瑯黏著性通常進行之 P·E·I 黏著試驗方法(ASTM C313-59)中，由於在黏著性不會出現差，故使 2kg 的球頭
20 的重量由 1m 高度落下，並以 169 支的觸診針計測變形部的珐瑯剝離狀態，並以未剝離部分的面積率來評價。

耐鱗狀脫皮性係對 3 片鋼板施行酸洗時間 2 分鐘、無 Ni 浸漬的前處理，並使直接一次施加用釉藥進行施釉、乾燥，並在露點 50°C 、 850°C 的焙製爐中裝入 3 分鐘焙製後

玖、發明說明

，進行放入於 160℃ 的恆溫槽中 10 小時之鱗狀脫皮促進試驗，以目視來判定鱗狀脫皮發生狀況，並如以下來表示。

◎：不發生、○：少發生、×：常發生

由表 1 可清楚了解，本發明之鋼板係 r 值、El 良好，
5 且耐時效性也良好，琺瑯特性亦佳之琺瑯用鋼板。本發明鋼中，藉 Nb、V 的添加，時效性(AI)良好(O)。另外，在比較例中顯示之鋼板，不論是材質特性或琺瑯特性，或兩方特性則不佳。又，本發明鋼中，具有 r 值的平面異方性明顯為小的特徵，且由成形性及成形時的鋼板成品率的觀點
10 來看也可說是有利的。即，若化學組成及化學組成之間的密切關係脫離本發明範圍，則無法得到材質、琺瑯特性優異的鋼板。

15

20

玖、發明說明

表1

成分 (wt%)											
C	Si	Mn	P	S	Al	N	V	Nb	O	Cu	其他元素
0.0014	0.008	0.28	0.007	0.054	0.0095	0.0028	0.049	0.054	0.015	0.042	
0.0014	0.008	0.28	0.007	0.054	0.0095	0.0028	0.049	0.054	0.015	0.042	
0.0014	0.008	0.28	0.007	0.054	0.0095	0.0028	0.049	0.054	0.015	0.042	
0.0008	0.010	0.23	0.006	0.045	0.0031	0.0006	0.039	0.052	0.031	0.032	
0.0008	0.010	0.23	0.006	0.045	0.0031	0.0006	0.039	0.052	0.031	0.032	
0.0008	0.010	0.23	0.006	0.045	0.0031	0.0006	0.039	0.052	0.031	0.032	
0.0012	0.002	0.51	0.011	0.057	0.0008	0.0016	0.037	0.058	0.049	0.043	
0.0012	0.002	0.51	0.011	0.057	0.0008	0.0016	0.037	0.058	0.049	0.043	
0.0012	0.002	0.51	0.011	0.057	0.0008	0.0016	0.037	0.058	0.049	0.043	
0.0018	0.008	0.07	0.006	0.038	0.0045	0.0031	0.049	0.040	0.047	0.016	Cr:0.53 Ni:0.05
0.0021	0.007	0.22	0.010	0.045	0.0062	0.0020	0.047	0.042	0.026	0.036	Sn:0.008 Ca:0.005 Mg:0.003
0.0009	0.003	0.28	0.012	0.055	0.0023	0.0015	0.045	0.036	0.017	0.028	B:0.0015
0.0043	0.002	0.55	0.006	0.065	0.0075	0.0037	0.046	0.039	0.027	0.038	
0.0022	0.011	0.20	0.008	0.040	0.0210	0.0009	0.049	0.032	0.003	0.035	
0.0022	0.011	0.20	0.008	0.040	0.0210	0.0009	0.049	0.032	0.003	0.035	
0.0013	0.080	0.12	0.008	0.011	0.0035	0.0024	0.035	0.035	0.027	0.033	
0.0013	0.080	0.12	0.008	0.011	0.0035	0.0024	0.035	0.035	0.027	0.033	
0.0016	0.008	0.22	0.006	0.007	0.0102	0.0023	0.040	0.038	0.025	0.035	
0.0016	0.008	0.22	0.006	0.007	0.0102	0.0023	0.040	0.038	0.025	0.035	
0.0016	0.008	0.22	0.006	0.007	0.0102	0.0023	0.040	0.038	0.025	0.035	

玖、發明說明

表 1 (續)

熱軋			冷軋		退火		機械特性		退火前後的密度變化 (%)	氧化物的空隙 (μ m)	琺瑯特性		
扁錠加熱溫度 (°C)	軋製加工		捲取溫度 (°C)	壓下率 (%)	溫度 (°C)	時間 (分)	r值	時效指數			泡黑斑性	琺瑯黏著性	鱗狀脫皮性
	A	B											
1200	0.3	0.5	600	82	850	1	2.35	0	0.12	0.08	○	○	發明
1150	0.8	0.5	600	82	850	1	2.38	0	0.15	0.13	○	○	發明
1150	1.2	1.5	710	82	860	1	2.45	0	0.22	0.12	○	○	發明
1150	0.3	0.6	710	76	830	1	2.23	0	0.08	0.06	○	○	發明
1100	1.0	1.3	730	76	860	1	2.30	0	0.18	0.21	○	○	發明
1100	1.5	2.3	710	76	840	1	2.30	0	0.24	0.18	○	○	發明
1100	0.3	0.5	550	84	785	1	2.16	0	0.05	0.05	○	○	發明
1100	0.3	1.3	750	84	785	1	2.14	0	0.09	0.04	○	○	發明
1100	2.2	1.3	710	84	785	1	2.22	0	0.18	0.11	○	○	發明
1100	1.3	2.5	550	75	790	1	1.95	0	0.15	0.23	○	○	發明
1100	1.8	2.0	720	80	775	1	2.06	0	0.22	0.12	○	○	發明
1100	2.3	1.5	730	70	810	1	2.31	0	0.20	0.10	○	○	發明
1100	1.5	2.3	720	77	800	1	1.98	30	0.14	0.12	○	○	比較
1150	0.3	0.5	720	77	840	1	2.35	0	0.00	0.01	○	○	比較
1150	1.5	2.3	720	77	840	1	2.35	0	0.00	0.00	○	○	比較
1150	1.0	0.6	720	77	830	1	2.38	0	0.01	0.03	○	○	比較
1150	2.2	1.3	720	77	830	1	2.38	0	0.01	0.01	○	○	比較
1100	0.3	0.6	720	78	800	1	2.20	0	0.01	0.18	○	○	比較
1100	1.0	1.3	720	78	800	1	2.16	0	0.02	0.24	○	○	比較
1100	1.5	2.3	720	78	800	1	2.25	0	0.01	0.19	○	○	比較

A: 1000°C 以上 且 歪速度 1/秒 以上 所給予之真歪之總和
B: 1000°C 以下 且 歪速度 10/秒 以上 所給予之真歪之總和

玖、發明說明

表 2

製程		條件
1	脫脂	鹼脫脂
2	熱水清洗	
3	水洗	
4	酸洗	15% H_2SO_4 、 $75^\circ\text{C} \times 3$ 、20 分鐘浸漬
5	水洗	
6	Ni 處理	2% NiSO_4 、 $70^\circ\text{C} \times 3$ 分鐘浸漬
7	水洗	
8	中和	2% Na_2CO_3 、 $75^\circ\text{C} \times 5$ 分鐘浸漬
9	乾燥	
10	施釉	直接一次施加釉藥、 $100\ \mu\text{m}$ 厚
11	乾燥	$160^\circ\text{C} \times 10$ 分鐘
12	焙製	$840^\circ\text{C} \times 3$ 分鐘

本發明之琺瑯用鋼板係具有與以往使用之壓製成形性良好之 Ti 添加鋼相同或更佳之拉伸性，還滿足琺瑯用鋼板必要之耐鱗狀脫皮性、耐泡・黑斑性、琺瑯黏著性、表面特性之全部。又，由於如以習知之連續鑄造所製造之高氧鋼，不是脫炭或脫炭脫氮退火，即使進行連續退火、或裝箱退火也可製造壓製形成性、耐時效性優異之鋼板，故可減少退火所需之成本，在工業上的意義頗大。

【圖式簡單說明】

10 第 1 圖係顯示使鋼板在 850°C 20 小時之退火前，鋼板

玖、發明說明

內面之活性度之模式圖。

第 2 圖係顯示使鋼板在 850°C 20 小時之退火前，鋼板內面之活性度之模式圖。

第 3 圖係顯示於鋼板內面活性部，業經捕捉氫之狀態
5 模式圖。

第 4 圖係顯示軋製時間與密度之間之關係圖。

肆、中文發明摘要

本發明係有關於一種琺瑯特性(耐泡、黑斑性、黏著性、耐鱗狀脫皮性)及加工特性優異之琺瑯用鋼板及其製造方法，在質量上含有：C：0.010% 以下、Mn：0.03~1.3%、Si：0.03% 以下、Al：0.02% 以下、N：0.0055% 以下、P：小於 0.035%、S：大於 0.025~0.08%，且在氫氣中之 850℃ 的溫度下 20 小時之退火前後之鋼板之密度變化在 0.02% 以上。

伍、英文發明摘要

拾 申請專利範圍

1. 一種加工性及耐鱗狀脫皮性優異之琺瑯用鋼板，以質量%計，包含有：

C：0.010%以下、

Mn：0.03~1.3%、

Si：0.03%以下、

Al：0.02%以下、

N：0.0055%以下、

O：0.005~0.055%、

P：小於0.035%、

S：大於0.025~0.08%、

Nb：大於0.004~0.06%、及

V：0.003~0.06%、

亦可選擇性地含有Cu：0.02~0.045%，

進一步亦可選擇性地含有合計為0.02 %之As、Ti

、B、Ni、Se、Cr、Ta、W、Mo、Sn、Sb之1種以上，

而殘餘部分係由Fe及不可避免之雜質所構成，且在氧化物與氧化物之間存在0.10 μ m以上之空隙，並且在氫氣中之850℃的溫度下20小時之退火前後之鋼板之密度變化為0.02%以上。

2. 如申請專利範圍第1項之加工性及耐鱗狀脫皮性優異之琺瑯用鋼板，以質量%計，包含有：

C：0.0025%以下

Mn：0.05~0.8%

Si：0.015%以下

拾、申請專利範圍

Al：小於0.015%

N：0.0045%以下

O：0.005~0.055%

P：小於0.025%

5 S：大於0.025~0.08%

Cu：0.02~0.045%

Nb：大於0.004~0.06%

V：0.003~0.06%

。

10 3. 如申請專利範圍第1或2項之加工性及耐鱗狀脫皮性優異之琺瑯用鋼板，其中在氧化物與氧化物之間存在0.10 μm 以上~小於0.80 μm 之空隙。

15 4. 一種加工性及耐鱗狀脫皮性優異之琺瑯用鋼板之製造方法，其係在如申請專利範圍第1~3項中任一項加工性及耐鱗狀脫皮性優異之琺瑯用鋼板之600°C以上之熱軋加工中，在1000°C以上且應變率(strain rate)1/秒以上之條件下，真應變(true strain)之總和0.4以上之軋製後，在1000°C以下且應變率10/秒以上之條件下，真應變之總和0.7以上之軋製。

20

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第 4 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無)

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：