

ついて述べたものであつた。

討 13 (川崎製鉄技研, 比良氏) は, モデル成形機により C, U, O 成形各工程の塑性力学的な解析を行い, この結果を実機により確認している. この解析結果によると, まず C 成形ではダイス半径および原板に対する加工幅の適正値を示し, とくに厚肉管の成形ではダイス形状や上下金型のオフセット量を適正にして板がダイスになじみながら成形されることが造管限界拡大の必要条件としている. U 成形では, パーソン方式のプレスのロッカーダイ間隔を変えた場合のストローク, 荷重の計算式により最適操業条件を算定している. また U 成形のポンチ形状が O 成形後の形状に及ぼす影響を考察し, 一般にポンチ幅を広くすると真円度が改善され管形状精度が向上することを明らかにしている. エキスパンダーについて論じたのは本論文だけであるが, ここではラム圧力の最大値から管降伏強度を推定しており, その精度は σ /平均値で $\pm 12\%$ である.

討 14 (新日本製鉄生産研, 河野氏) も 1/2 モデル実験機を用い, O 成形に及ぼす C および U 成形の影響を検討しているがピーキング低減にはクリンプ長さの比率を大きくすることが効果的で, またシームギャップを制御するにはパンチ形状の適正化を必要としている. 真円度は管径に対しパンチ幅を大きくすることにより向上するという所見は討 13 と同じである. O 成形ではその変形様式を下なじみ型, 準なじみ型, 腰折れ型, 上下なじみ型に, 四分類しており, 上下なじみ型の領域に形状の良好な条件が宿在する. それにはクリンプ長さの比率を大きくするとともに, 上下ダイ半径やその相対的位置を調整することにより原板の端部に存在する不変形部を極力少なくすることが重要である. またパーソン方式の U 成形では理論式によりその支配要因を解析可能で, それにより設備能力内での成形可能領域や最適操業条件を容易に求められるとしている.

討 15 (住友金属鹿島, 玉置氏) は 1/4 モデルを使用してまず C 成形について最適曲げ半径, 曲げ角度を O 成形後の形状を基準に実験的に求めている. 前二報と同じパーソン方式の U 成形ではロッカーダイ間隔を曲げ角度に応じて段階的に選択することによりプレス能力を最大限に活用できることを明らかにしている. O 成形では変形様式を三分類しているがこれは討 14 の下なじみ型, 上下なじみ型, 腰折れ型に相当する. 上下なじみ型が形状が良好という点では前報と同じ結果が得られている.

討 16 (日本鋼管技研, 三原氏) も他報と同じくモデル機により検討を進めているが, U 成形では他と異なりカイザー方式の成形について論じている. この方式ではプレス荷重のピークが, パンチとブレーキローラー間で鋼板に負荷されるモーメントの腕の長さが最小になるときおよび板が曲げられてサドルに到達したときの 2 回にわたり生ずるのが特長である. そこで理論式により, O 成

形に適した形状が得られかつ変形荷重が低い最適パンチ-ローラー間隔およびサドル高さを検討している. C 成型は O 成型後のピーキングなど形状精度に大きな影響を与えるを説明し, また O 成型後の寸法精度の良否については, 最終成形工程である拡管時の割れ発生を基準にしてその限界値を求め, 前工程の成形管理限界を論じている.

以上各論文とも, パイプの形状精度を支配し, 設備的にも成形荷重の制約が大きい O プレスの成形を適正化するためにはその前工程の C および U 成形条件を検討することが重要であることを指摘しており, アプローチの方法に差はあるものの得られた結論はほぼ同じであつた. 討論のうち細部にわたるものはここでは省略するが主なものを挙げると, U 成形工程でのパーソン, カイザー両方式の比較で, 後者を使用しているミル (討 16) は, 同一製造寸法範囲で比較するとカイザー方式の所要プレス荷重が大幅に低いので少なくとも設備効率的には優れているという意見を述べた. これに関連してパーソン方式でも変形の進行にともなつてダイ間隔を変えプレス能力を活用する考え方が討 15 に示されている. また形状精度向上対策の討論では, 討 15 の補足として管形状精度は本質的に O 成形までで決まり, とくに小径厚肉管では拡管機の構造的制約から拡管工程での大幅な形状改善は望めないという説明があつた.

総合コメント (名古屋大学, 戸沢教授) でも述べられたように高張力化, 厚肉化が進むにつれて従来の経験的操業から脱脚し, 理論または実験による解析に裏付けられた成形技術について基本的な問題を解明し, 現在その成果を工具形状の改善など実操業や新ミル建設に反映させている段階にあるが今後の課題としては O プレスまたは拡管工程の負荷を軽減するためのシュリンカー活用の可能性検討などが残されている. 最後に, 発表いただいた講演者, 討論者ならびに聴講いただいた方々に深く御礼申し上げる次第である.

IV. 連铸材の表面処理の問題点

東洋鋼板(株)

座長 安 藤 卓 雄

さきに第 96 回講演大会の討 18¹⁾, 19²⁾, 20³⁾, 21⁴⁾において, 冷延鋼板の表面物性が論ぜられ, 各種元素の表面富化状況と焼なまし条件ならびに鋼成分との関係が検討された. 今回の討論 5 篇はこれをうけて, 連铸鋼種 (Si 脱酸セミキルド鋼あるいは Al キルド鋼) の低炭素冷延鋼板の表面処理特性が, 原板の表面富化との関連において記述されている.

各篇において使用された表面分析機器は, それぞれ特長をことにする¹⁾³⁾ が, 半定量的に各種元素の表面濃化状況を知るには, いずれも十分な機能を有する. 鋼板試料には, 実験室浴製の小鋼塊から作られ, 連铸素材によ

題	討21 連鑄冷延鋼板の 表面性状について	討22 連鑄材の表面性状	討23 連鑄材の鋼成分とぶりきの 耐食性について	討24 箱型焼なまし連続 鑄造材ぶりきの耐 食性について	討25 ぶりきの耐食性におよぼす キルド鋼組成の影響
焼なまし条件	- 溶剤脱脂 - オーブン焼なまし 700°C×4h HNXガス (D.P. -40°C)	- パッチ焼なまし 700°C×5h HNXガス (H₂ 1% (D.P. -20°C) - ゼンジマー・バ タン 600°C×30s (空気中) 800°C×5min (H₂ 40% (N₂ 60%))	- 電解清浄 - パッチ焼なまし (HNXガス) (電解清浄) - 連続焼なまし (HNXガス)	- オルソ珪素系電 解脱脂 - 現場パッチ焼な まし (HNXガス)	- 苛性ソーダ電解脱脂 - オーブン焼なまし (680°C×1min 6h HNXガス) {ドライ(D.P. -40°C) (H₂ 10%)} {ウェット(0°C)}
鋼種	- IC (=Ingot Cast) - Si 脱酸CC Si 0.061%まで - Al キルドCC Al 0.081%まで	- IC Rimmed - IC Core - Killed Al 0.075% CC Si 0.02% Al 0.045% 真空溶製材 (右欄に同じ)	- CC Si 0.14% - 各種テスト材 Si 約 1.1% Mn 1.6% まで A. IC B. CC Si 0.02% Al 0.05% C. CC Si 0.05% Al 0.005% D. CC Si 0.12%	- IC - CC Si 0.06% - CC Si 0.14%	真空溶製材 - Si 変化シリ ーズ (Al ~0.05%) Si 0.010, 0.036, 0.0053% - Al 変化シリ ーズ (Si ~0.03%) Al 0.028, 0.074% - Mn 低下シリ ーズ (Mn ~0.15%) Si 0.010, 0.028, 0.046% - Mn, Al 低下 Si 0.026, Mn 0.15%, Al 0.029%
表面分析機器	IMA	IMMA, ESCA/AES EPMA, FX	蛍光X線分析 (FX)	ESCA	グロー放電分光分析 (GDS)
表面分析から 得た情報	Si, Mn および Al は母材成分 に応じた濃化を しめす. Si, Al を含むキルド鋼 は Mn の濃化が リムド鋼より大 きい.	左に同じ	CC 材ふち焼け 部に Si, Mn 濃 化. テスト材で は鋼中の Si, Mn が多いほど焼な まし後表面に Si, Mn 濃化大.	表面に Si, Mn が 濃化 (Si 0.06% 鋼を 例示)	6h 焼なましの場合 Si は原板の Si が 0.02% 以下では濃化小, それ 以上では濃化顕著でドライ雰囲気 の方がウェットより濃化大, Mn は原 板の Si 量に依存せずウェットで濃 化大. ドライではほとんど濃化せず 原板の Al 濃度を増加するとウェッ ト雰囲気での Mn のみ濃化あり.
表面処理	リン酸塩処理	リン酸塩処理	実験室的なフ ロスタン電気 すめつき ↓ リフロー (す ず溶融)	アルカリ電解脱脂 ↓ 硫酸電解酸洗 ↓ フロスタン電気 すめつき ↓ リフロー	苛性ソーダ電解脱脂 ↓ 硫酸電解酸洗 ↓ ハロゲン電気 すめつき ↓ リフロー

らぬものもあるが、表面濃化は素材鑄造法とは関係なく、分析成分の差によることが明らかであるため、さしつかえない。焼なまし条件の差はもちろん元素の表面濃化に大きな影響をおよぼす。これらの比較を次の表に示す。表中の鋼種 IC は通常成分の低炭素リムド鋼である。また焼なまし条件で（電解清浄）、（HNX ガス）などかつこしたのは推定である。現場作業に用いる HNX ガスの露点は低いが、バッチ焼なましの初期においては露点も CO% も高く⁹⁾、まったくドライとはいえないことに留意すべきである。

焼なまし後の各元素表面濃化は表に示すとおりであるが、リムド鋼よりも CC 材の方が濃化が大であり、Mn は保護ガス露点の高いとき濃化しやすい、などの傾向がある。なお討 21 によれば、未焼なましの冷延板にも、熱延段階の元素濃化の影響が見られるが、IC と CC との差は僅少である。

さて表面処理の成績について、討 21, 22 はリン酸塩処理の場合を述べており、一般に用いられる組成の CC 材は、リン酸塩結晶核の初期析出密度においても、完成皮膜の緻密さにおいても、IC と同等であることが示された。討 22 においては、500°C 以上のバッチ焼なましにおける酸洗減量のみには差あり（IC が小）としており、会場において、再結晶との関連を指摘されたが、キルド鋼の表面選択酸化現象と結びつけて解釈⁹⁾ することができる。表面に濃化した酸化物などの欠陥部は、リン酸塩結晶核生成の起点となるため有利である⁹⁾ し、また優良なリン酸塩処理液は、少々の原板表面性状の差を問題とせず、均一な皮膜を生成する⁶⁾ ので、両篇の記述は理解できる。なお討 21 でクリーニングを省略した際の表面カーボン付着量については「露点が低くサンプルが小さいので付着量は僅小である」と説明された。一方討 22 のゼンジャー加熱炉パターンでは、酸化帯においてキルド系鋼種の板表面に富化する酸化物は、還元帯でも除去されず（IC ではほとんど除去される）これが溶融亜鉛めつき皮膜の密着性に影響することが推論された。

討 23, 24, 25 では、電気すすめつき後リフロー（すす着層溶融）を行い、ぶりきとしている。この場合、すす着に先立つて、アルカリ電解清浄→硫酸電解酸洗が施されるが、このとき焼なまし濃化した表層 Si の約 1/2 と、Mn のほぼ全量が除去される（討 23, 24）。Si 系酸化物が原板表面のかんりの部分に残留するときは、リフロー時の合金層形成に悪影響をおよぼす（討 24）。濃化した Mn 酸化物は酸洗により除かれるが、やはり ATC 値に影響をおよぼすようである⁷⁾。その理由は、表面選択酸化に際して、焼なまし条件によつては、Si と Mn とが複合酸化物として存在する方が安定であるケースがあり、結果としてめつき前の表面に Si 系酸化物を増加させると推測される（討 25）。

Si 脱酸 CC 材ぶりきの ATC 値については、Si が

高いとき（0.12~0.14%）表面濃化により ATC 値は明らかに悪いが（討 23, 24, 文献 7）、Si 0.06% 以下ではリムド鋼と大差ないようである（討 24, 文献 7）。しかし今後なお検討を要する。Al キルド CC 材の場合、通常の焼なまし作業では諸元素の濃化の影響は少なく、均一電着性がよく、ぶりき成品の ATC 値は良好である（討 23）。しかし討 23 の図 7 を見れば、リムド鋼の ATC 値がさらにやや優れており、IC のメリットを再検討の要があることが会場で指摘された。さらに Al キルド鋼の Mn を 0.15% まで減じた材料では、保護ガスの露点 0°C の悪条件において 6h 焼なまし後も ATC 値良好である。これはフェライト粒界に Mn 系酸化物の析出がなく、ぶりき合金層がすべて緻密健全となるからである。Mn 低減については、Si 系 CC 材においても、自由 Mn を 0.23% 以下とすれば、ふち焼け濃化は起こらない、と U. S. Steel は述べている⁸⁾。

Si 脱酸 CC 材ぶりきは、合金層の被覆率が IC 材よりも劣り、ひきつづきリフローしても、ベーキングにより固体拡散させても、IC のようには被覆率が向上しない。合金層面の I_{corr} もこの傾向に符号する。ただ ATC 値のみはベーキングにより見かけ上改善される（討 24）。しかしすす層を含めた I_{corr} が缶内初期腐食に対応しているものであり、Si 系 CC 材ぶりきの果実白缶（外面印刷でベーキング）の実缶寿命は悪くなかった、との指摘もあつた。これも Si 含有%や作業諸条件との関連で今後解明を要するものと思われる。

上述の諸現象は、きわめて興味深いものであるが、手法の精緻化を含め、なお研究すべき数多くの問題が存在する。初期電着状況と合金錫形成との関連（討 23）についても、更に考察を深めなければならないであろう。その際、過去の重要な研究成果⁹⁾ との整合性と、豊富な実缶試験データによる裏付けが肝要であり、この点についても会場で発言があつた。

形状性がよく、ISV, TCV, 塗膜密着性がすぐれた CC 材は、今後ますます容器材料はじめ各種表面処理用途に賞用されるものと思われ、これは省資源、省エネルギーの見地よりしてもものぞましいことである。いまや真空脱ガスなどの炉外製錬により、組成や清浄度がさらに改善された、第 2 世代の連铸鋼種が出現しつつあり¹⁰⁾、これらを含めて、連铸材の表面処理に関する検討が一層深かられてゆくことを期待する。

文 献

- 1) 第 96 回講演大会討論会 IV, 討 18: '78-A159
- 2) 同, 討 19: '78-A163
- 3) 同, 討 20: '78-A167
- 4) 同, 討 21: '78-A171
- 5) 島田昌治, 前田重義, 永川隆敏: 鉄と鋼, 61 (1975) 11, p. 2369
- 6) 若野 茂, 薄木智憲, 西原 実, 藤野允克: 鉄と鋼, 66 (1980) 7, p. 945

- 7) 望月一雄, 番 典二, 原田俊一: 鉄と鋼, 65 (1979) 11, S 952 (特に発表の際の著者コメント)
- 8) ハドソン et. al: 特開昭 52-63815
- 9) たとえば KAMM, WILLEY, BEESE, and KRICK-EL: Corrosion 17 (1961), p. 106
- 10) 椿原 治, 早野 成, 細野和典, 石飛精助, 江坂一彬, 豊田和臣, 長澤元夫: 鉄と鋼, 65 (1979) 11, S 753

V. 鉄鋼業における機器分析の今後の課題

日本鋼管(株) 技術研究所

座長 井 樋 田 陸

本討論会では大別するとX線分析法2, 発光分光分析法4の講演が行われた。参加者は約70名, 終始熱心に講演と討議が行われた。

まずX線分析法では超軟X線域の蛍光X線分析法の活用として, ロジウム蛍球の窓材をできるだけ薄くし, 分光素子として全反射ミラーを用いて軽元素の強度が得られるようにした装置で, 鋼中のC 0.2~1.0% を定量した。また超軟X線の高真空蛍光X線装置を用い, スラグ中の弗素0.1~20% を精度よく定量した。討議の対象となつた項目はC分析のとき W, Mo, Nb の補正法について, 単なるスペクトルの重り補正だけでなく, 炭化物の析出の影響も考慮すべきであろうということと, 滓中の弗素分析においてガラスビードの熔融温度が低すぎるという指摘があり, ビードの温度測定法について意見が交換された。超軟X線の使用については従来装置上の制約が多かつたが, エレクトロニクスや真空技術, その他周辺技術の進歩によつて改良が加えられ, 酸素, 窒素の分析, その他状態分析の可能性など利用域の拡大が期待できる。

次に鉄鋼業へのX線分析法の活用と題して, 蛍光X線分析法とX線回折法の幅広い応用例が示された。

蛍光X線分析による鋼の表面分析, すなわちめつき被膜厚さの測定, 鋼板表面の炭素, 珪素による汚れ, リンの表面濃化, 化成処理被膜厚さ等の測定原理と方法が紹介され, またオンライン分析法として非分散方式による鋼種弁別, 異材混入の判定, めつき液の分析が, さらにX線回折法による鋼のフェライト相及びオーステナイト相の定量法が紹介された。X線分析の各種の手法を巧みに駆使して, 現場分析にも研究分析にも有効活用が可能であることが示された。

質疑では鉱石の d_j 測定法のモデルについて, また複合めつき(Zn, Cr)の厚さ測定法における吸収法について討議された。今後の課題としてはサンプル処理の問題, X線吸収状態分析等が示唆された。

発光分光分析では4講演が行われた。ICP 1, PDA 2, ICP を含む総括的講演Iであつた。

ICP は各種の分野で急速に普及しつつある溶液発光

分光分析法で, 2講演とも定量下限について従来の原子吸光光度法または吸光光度法と比較し, 小数の例外を除けばICPが従来法より1/10~1/100の優れた定量下限をもつことを示した。また使用酸の影響や, 鉄鉱石を Na_2CO_3 と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ で融解して HNO_3 水溶液で抽出後各成分を分析する方法も紹介された。

主な討議項目は, 遠紫外域スペクトル線の利用の可否, Fe以外の内標準線の利用の可否, 試薬を用いる標準化の可否についてのものでいずれも可能の見込みのことであつた。またネブライザーのつまり等具体的質問もあつた。

ICPは従来法より感度もよく, 多元素同時分析可能という優れた利点を持つので, 製鉄原材料, 銑, 鋼, 滓類と幅広く利用でき, 近い将来原子吸光法, 吸光光度法に取つて代わる湿式分析方法の主力として普及発展する見通しである。

PDA (Pulse Height Distribution Analyser) では, まずスペクトル線の強度パルス分布解析装置を試作し, パルス強度の分布から種々の情報を取り出し, 態別分析, 分析精度の向上を試みた。鋼中に存在する元素の固溶または微細析出物のスペクトル線強度の分布はシンメトリになるのに対し, 大型介在物のそれは非対象となり, スペクトル強度の高い方にテーリングするので, 強度分布を解析することにより, 態別分析の可能性が期待できる。とくに放電初期の時間帯を利用するとスペクトル線の強度の差は大きく現れる。鋼中のSol, Al, Al_2O_3 の状態分析の検討結果が示されたが, 十分な精度で態別分析するにはなお検討が必要と思われる。しかし分布の解析を上手に行えば, Sol, Al分析の精度向上は期待できる。鋼中のAlのほか, 低圧スパーク発光分光分析(通常法)で精度の悪いS, B, Ca, REM, Pb等も同様なスペクトル強度パターンを示すので, そのパターンを解析し, 異常パルスを除去すれば定量精度の向上が期待できることが示唆された。質疑は態別分析の可否とその精度の現状, PDAを用いた時の各成分の精度向上の具体策についてのものであつた。

また次の講演では市販のPDA装置であるS社のR-11を利用し, 従来カントバックで精度の悪い銑鉄について, 異常スペクトル線のカットを行うことにより精度が向上することが示された。また鋼中の微量Ti, Zrについて, 従来の積分法(SPQ-80)と比較して, PDAは2倍の精度向上が可能となつた。さらに層別検量線を用いると高合金鋼の精度も向上する。しかし高合金鋼の場合各グループごとのレベルセット, 標準化, 検量線作成等のため作業量の負荷が増大する欠点がある。この欠点を除去できればPADは迅速分析が可能であり, 分析精度も向上する。質疑としては, レベルカット等の具体的オペレーションと作業量負荷についてのものがあつた。

両講演を通じて, PDA測光法は将来期待の持てる有