

いて質疑があつた。

(討 17) Wペンドロールによる成形の特徴

(新日本製鉄(株)阿高松男, 他)

厚肉または薄肉電縫管の製造に関してWペンドロールの使用の是非を述べた。薄肉管成形については、①板幅中央の過大な逆曲げはひずみ変動が激しく好ましくない。②適正なWペンドを行なうと板縁のひずみが圧縮となり累積していくこともなくして座屈防止に効果がある。③ダウンヒルを採用すると効果は更に大きくなる。④板縁から $1/4$ 幅の近傍の曲げが不足気味となるのでロール孔型形状に工夫が必要である。⑤Wペンド前後のロールスタンド間距離を長くして板幅中央の座屈を防ぐが、その際の板縁の座屈防止策としてガイドロールの導入が必要である。

厚肉管成形については、①エッジ成形は減肉なしに行なうことは困難である。簡単な理論によると板縁から $\sqrt{2}t$ 幅以内は必ず減肉する。②Wペンドは板縁近傍の成形に有効だが厚肉に対してはプリペンドなどの配慮が必要である。③蛇行に対する自己修正効果が高い。

これに対して石川島播磨重工業(株)の中村雅行氏より、薄肉成形に対しては、#1～#2スタンド間隔の最適値を決定する要因、ダウンヒルの取り方、板幅方向の $1/4$ 付近の成形が不足となることへの対策、厚肉成形については、板縁部の減肉のメカニズムについて質疑があつた。また、東京工業大学の小奈弘氏よりはWペンド方式が成形機のスタンド数の増加につながらないかという意見があつた。

(討 18) 電縫管のフルケージロールフォーミングの成形特性 (川崎製鉄(株)豊岡高明, 他)

26インチと4インチミルを用いて次の結果を得た。

①通常の孔形ロール成形ではロール進入前後に急激な引張・圧縮変形を生じ、エッジストレッチが増大するのに対してケージロール成形ではひずみ変化はわずかで滑らかである。②最終ケージロールから第1フィンロール(F1)にかけての成形域で板縁に急激な圧縮変形が認められた。これをさけるためにはエッジガイドロールの設置が有効であつた。③最適ダウンヒル量は $0.6\sim1.0\times OD$ であつた。④フィンパスでの全リダクションは $0.8\sim1.1\%$ とし、F1で強圧下することが望ましい。フィンパス成形中の板縁の増肉はF1で起つた。⑤素管先端部のスタンド間での口開きは次ロールへの進入の際の抵抗となり、エッジウェーブの原因となる。

これに対して日本钢管(株)菅昌徹朗氏よりF1での強圧下の限界について質疑があつた。

(討 19) 薄肉溶接チタン管の製造

((株)神戸製鋼所 西村 孝)

チタンの大きなスプリングバックに起因して発生する溶接ビード中央部のミクロ欠陥を除去し、造管速度を向上させるために行なった温間成形法について述べた。これ

により造管速度は従来の $3\sim3.5\text{ m/min}$ から $5\text{ m/min}$ まで向上し、フィンパスロールでの圧下を軽減できることから銅合金ロールの摩耗軽減にも貢献した。これに対して東京工業大学春日幸生氏より、ミクロ欠陥の発生が管内面に起こることをバックシールドガスにより防止できないが、スライズロールに連続してもう一段スプリングバック防止用ロールを設置してはどうか、という意見があつた。

最後に、東京大学木内学氏より、Wペンド成形法はまだ確定していない技術でいつそうの研究が望まれる、フルケージロール成形法についてはケージロールからフィンロールへの推移域での変形のジャンプに問題があるなどのコメントがあつた。

塑性加工と溶接との複合加工である電縫管の製造技術について鉄鋼協会講演大会において集中した講演と討論が行われたのは本討論会が初めてである。熱心に討論された皆様に厚く御礼申上げます。

### III. 薄板・表面処理鋼板の表面解析とその応用

座長 金属材料技術研究所

新居 和嘉

副座長 日本钢管(株)中央研究所

中岡 一秀

薄鋼板や表面処理鋼板は自動車、家電製品または容器用材料として広く用いられており、久松先生がこの討論会の冒頭の挨拶で述べられたように、今や鉄鋼の生産量は重量(トン数)で量られるより表面積(平方メートル)で量られるべき時代になつてきていると言つてもよいであろう。そしてこのような時代には、鋼板表面の性状が鋼材の性能を決めるますます大きな要因となつてゐる。このようなことから本協会では、昭和57年度より特定基礎研究会「鋼材の表面物性に関する基礎研究部会」(部長 久松敬弘)を設置し、鋼材の表面物性とその評価技術についての研究を行つてきた。今回、この部会を中心として本討論会をもつことになつた訳であるが、ここでは、薄板、ステンレス鋼板、及び各種表面処理鋼板について、種々の表面解析手法による表面キャラクタリゼーション、それから得られた情報による素材や製造プロセスの解析、さらに鋼板の表面処理性や耐食性との相関などについて、現在の技術レベルとその問題点の確認、今後の研究の方向について討論を行うことを目的とした。本討論会のこのような趣旨は、基礎研究部会の趣旨でもあるので、10編の討論講演が直ちに寄せられ、多くの事前質問も寄せられた。また当日も会場で非常に多くの質疑応答、活発な討論がなされ、ゆつたりと時間を組んだつもりでいたのが、不足気味に感じられるほどであつた。以下、本討論会の進行の概況を示す。

## (討 20) 冷延鋼板の焼鈍雰囲気と表面

(住友金属工業(株)中央技術研究所 藤野允克, 他)

冷延鋼板のりん酸系化成処理性にとって最大の問題は、焼鈍時における酸化現象と分解析出するカーボンである。本講演では表面分析により得られた情報をもとに実際の焼鈍過程における反応を推定し、それからカーボン析出問題の対策としての雰囲気制御法の開発について報告している。この講演において、鋼板表面の選択酸化は焼鈍過程の雰囲気、温度から求まる平衡計算の結果とよく一致すること、鋼板表面のカーボン析出の傾向は炉内雰囲気の測定により推定が可能であること、これらの結果から鋼板表面へのカーボン析出防止対策としては雰囲気焼鈍炉の酸素分圧の制御 ( $H_2O$  の吹き込み) が最も有利であることが報告された。

## (討 21) 冷延鋼板の化成処理性におよぼす焼鈍様式および鋼組成の影響

(株)神戸製鋼所中央研究所 三木賢二, 他)

標記テーマについて、次のような報告があつた。

- (1) 焼鈍時間の長い箱型焼鈍では、その短い連続焼鈍に比較して、鋼中元素の表面濃化を生じやすい。
- (2) Si の鋼中添加は C の濃化を促進する。また添加元素のうち、Cu, Mn の表面濃化は大きい。(3) 塗装後の耐食性は、C の表面濃化によつて劣化する。また Cu, Cr は C 濃化を抑えるが、これら自身の濃化による鋼板表面の反応性の劣化のため、耐食性を悪くする。

## (討 22) 缶用鋼板の表面解析と製品特性

(川崎製鉄(株)技術研究所 緒方 一, 他)

缶用鋼板の分野で最近開発された Ni 拡散処理法による溶接缶用薄目付ぶりき、逆電解法によるレトルト処理用 TFS、炭酸ソーダ～CDC 処理による高耐硫化ぶりきについて、表面解析と表面特性との関係について報告があつた。Ni 濃度が 5～30% の原板を用いて作つた薄目付ぶりきは耐食性に優れた溶接缶材になること、逆電解により硫酸根とふつ素の少ない均一厚さの  $Cr_{2}O_3$  皮膜が生成し、それにより塗料二次密着性が改善されること、及び  $Na_2CO_3$ -CDC 処理により均一なクロメート皮膜が生成し、耐硫化性が改善されることが報告された。

## (討 23) 紫外線硬化塗料の密着性に及ぼすニッケルめつき鋼板極表面層の影響

(新日本製鉄(株)第一技術研究所 前田重義, 他)

缶用の電解クロメート処理 Ni めつき鋼板の外面塗装に紫外線硬化塗装技術 (UVC) が導入されたが、空焼きを受けるとき、板の支持具と接触した個所に UV 塗膜剥離が発生する。UV 塗膜の剥離は下地と塗膜の界面(油膜内)で起こるが、酸化クロムの水和度が高いか、あるいは脱水和が起こつても油の極性基濃度が高くなければ密着劣化は起こらない。支持具接触部では脱水和のみ起こつて、油の酸化も揮発も起こらないため塗膜剥

離を生じたと結論した。

## (討 24) Zn-Al 系合金溶融めつき鋼板の黒変皮膜

(日新製鋼(株)阪神研究所 広瀬祐輔, 他)

Zn-Al 系合金めつき鋼板は、めつき表面が黒変化するという問題を抱えている。本講演は、Al 含有率 15% 以下の Zn-Al 系めつき鋼板の黒変皮膜の構造及び黒変化機構を種々の表面分析手法を用いて検討した結果を報告したものである。黒変化後のめつき表面皮膜は、最外層に  $ZnO$  と  $Cr_2O_3$  との複合酸化物、その下に Al の濃化した酸化物を有する二層構造からなつてゐる。そして最外層の  $ZnO$  が非化学量論的組成であるので黒変すると結論した。さらに Al と Mg の役割は、この非化学量論的  $ZnO$  の生成を促進することにあると述べている。

## (討 25) Ni(13%)-Zn 電気合金めつき腐食層の AES, XPS, X 線回折による分析

(日本钢管(株)中央研究所 福田安生, 他)

Ni-Zn 合金めつきは Ni 約 13% で耐食性が極大を示すという興味ある系であるが、本講演は Ni(13%)-Zn 電気合金めつきの塩水噴霧試験及び食塩水浸漬試験により生じた腐食層を AES, XPS, X 線回折により調べた結果、及びその耐食機構について報告したものである。腐食過程として、めつき相の  $\gamma$  相 ( $Ni_5Zn_21$ ) 粒界から Zn が表面に溶出して  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$  皮膜を作り、Cl や OH が粒界で  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$  を形成する。このような皮膜が合金粒内からの Zn の溶出を抑えて耐食性を示すと考察した。

## (討 26) 鉄・クロム系合金における表面酸化状態の AES による評価

(東京大学生産技術研究所 田中彰博, 他)

本講演は、鉄・クロム系合金の表面酸化状態を、AES のスペクトル合成法を用いて定量的に評価することの可能性について検討し、次のような知見を報告している。

- (1) 合金化、酸化等にともなうスペクトル幅の変化は状態評価の一つの指標となりうる。(2) 下地金属上に小被覆率の酸化物が形成されているような系の酸化物の定量は難しい。(3) 鉄/クロム系の表面解析手法としてスペクトル合成法は有効である。

## (討 27) 二次イオン質量分析法およびグロー放電分光分析法によるめつき層の定量分析

(川崎製鉄(株)技術研究所 鈴木敏子, 他)

本講演は、二次イオン質量分析法 (IMMA) 及びグロー放電分光分析法 (GDS) を用いて、めつき層の分析手法を検討したものである。検討の結果、次のことを明らかにした。

- (1) 両手法とも検量線法を用いることにより、合金濃度の定量分析が可能である。(2) 合金濃度変化に伴うスペックタ速度を関数化することにより、両手法とも目付量の定量化が可能である。(3) GDS においては、ラ

ンプ構造、放電条件を変えることにより、従来よりも迅速で深さ方向分解能の高い測定が可能となつた。

(討 28) グロー放電発光分光法および二次イオン質量分析法による合金めつき層の分析

(新日本製鉄(株)第一技術研究所 鈴木堅一, 他)

本講演では、Zn-Fe 合金めつきを対象に、GDS の光強度積分法の問題点として考えられる放電条件と Zn, Fe の励起効率の関係、及び SIMS によるめつき層の定量化について、次のような結果を報告している。

(1) GDS における Zn と Fe の相対励起効率は放電電圧依存性がある。(2) したがつて、定電圧放電法が正確な結果を与えると期待できる。(3) 今回の SIMS 測定条件のもとでは、特に Fe の二次イオン収率のスペッタ速度依存性が大きかつた。(4) 一次イオンに  $N_2^+$  を使用し、注入された  $N_2$  の二次イオン強度をモニタすることにより、めつき層のスペッタ速度の推定が可能となる。

(討 29) 鉄-亜鉛合金電気めつきの構造

(日本钢管(株)中央研究所 島 芳延, 他)

Fe-Zn 合金電気めつきについて、電子回折、X線回折及び転換メスバウア分光による Fe 原子の周りの局所構造の解析を行い、次のような結果を報告した。

(1) Fe 0.9~18% の領域では、Fe が過飽和に固溶した  $\gamma$  相と考えられる。(2) Fe 18% 付近では、この過飽和  $\gamma$  相と  $\Gamma$ -like な相の 2 相域となる。(3) Fe 20~40% の領域では、熱平衡相の  $\Gamma$  相によく似た結晶構造をもつ  $\Gamma$ -like な相が存在する。またメスバウア分光により、Fe 24% 以上では Zn が過飽和に固溶した  $\alpha$  相も見いだされる。(4) Fe 50% 以上では、Zn が過飽和に固溶した  $\alpha$  相が存在する。

本討論会を通じて感じられたことは、表面解析手法の発達により、鋼材の表面性状はすでに非常に多くのことが分かるようになつております。これまでの多くの鋼材の表面に関する問題は解決されつつあるということである。しかし、まだ表面解析の結果を利用して鋼材表面を積極的にデザインし、新しい表面機能をもつた鋼材を作り出すというところまでは至つていない。今後ますます表面に関する情報が蓄積されれば、新しい表面機能を備えた鋼材を生み出すことも可能になるであろう。

最後に当日の講演者、事前に概要を読まれて質問状を寄せて下さつた方々、また会場で討論に参加下さつた方々に感謝します。

#### IV. オンライン分析技術の最近の進歩

座長 新日本製鉄(株)第一技術研究所

大坪 孝至

副座長 川崎製鉄(株)技術研究所

角山 浩三

近年、溶銑予備処理、転炉の複合吹鍊、取鍋精錬など精錬技術が著しく進歩し、製鋼プロセスは多段化しつつある。また、連続铸造、铸片の直送圧延、圧延された薄板の連続焼純に見られるように製造工程の連続化が急速に進行しつつある。このような製造工程の大きな変化のなかで、高純度鋼に代表されるような成分許容範囲の狭い鋼種を吹鍊したり、高付加価値製品を製造するためには、工程を管理するための迅速で高精度な分析技術が不可欠である。現在、工程管理分析技術はどこまで完成しており、今後、努力すべき課題は何であるかを、分析関係者だけでなく製鋼、製銑、めつき等の技術者と共に論じ合つて明確にし、今後の進歩をさらに促すために本討論会は企画された。

本企画にあたり、かねて本課題に強い関心をよせられた関係者の研究に対し適切な助言を惜しまず激励されていた日本鉄鋼協会鉄鋼共同研究会分析部会長 川村和郎博士(新日本製鉄(株)第一技術研究所所長)に「オンライン分析技術開発の課題」と題して総括的基調講演をお願いした。また、精錬関係のオンライン分析のための基礎的な研究が十数年前に仏・英で先駆的に推進されたことに敬意を表し、仏 IRSID の JECKO 博士(同分析室長)に“On-line analysis-studies in Europe”と題して講演されるよう招待した。

上記 2 件の招待講演を含め 13 件の討論講演では、午前および午後にわたり、大きな会場が満員という非常な盛会のもとで活発な論議がかわされた。13 件の講演の概要は、既に本会会誌「鉄と鋼」, 71 (1985) 2, A 117~A 165, および Trans. ISIJ, 25 (1985), B 33~62 に掲載されているので、ご参照いただきたい。

以下に講演および討論の要点を紹介する。

(1) 精錬工程の分析

(討 32) 発光分光分析法による溶銑中のけい素の直接分析 ((株)神戸製鋼所中央研究所 野々村英造, 他)

溶銑中のけい素の分析法として、溶銑とタングステン対電極との間に低電圧スパーク放電をさせ、その励起光を石英製光ファイバーで伝送し大気型分光器に導いて、Si I 251.6 nm と Si I 288.1 nm のスペクトル線光強度を測定する方法について検討した結果の報告である。

(1) 石英製光ファイバーの光伝送性は短波長側では吸収のため急激に低下するが、288.1 nm では約 2 m の伝送が可能である、(2) 光ファイバーの両端面を凸レンズで集光するのが有効である、(3) スペクトル線強度とファイバー被覆材の熱損傷を勘案すると、光の取り出し角度は 45° が最適である、(4) 放電雰囲気の制御や光路上の空気の遮断等の目的でアルゴンを放電極面に噴射させるのが有効である、(5) 分析精度(c. v.) は Si 0.1% のとき 6.4%, Si 0.8% のとき 0.8% である、などが示され、電極構造等について若干改良の余地があるものの、分析精度等については十分に適用できると結論