

ンブ構造, 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った。

(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) したがって, 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 の二次イオン取率のスパッタ速度依存性が大きかった。(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, めつき層のスパ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

(日本鋼管(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 η 相と考えられる。(2) Fe 18% 付近では, この過飽和 η 相と Γ -like な相の 2 相域となる。(3) Fe 20~40% の領域では, 熱平衡相の Γ 相によく似た結晶構造をもつ Γ -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 α 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 α 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っており, 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った鋼材を作り出すというところまでは至っていない。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った方々, また会場で討論に参加下さっ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, 転炉の複合吹錬, 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鈍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錬したり, 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

された。

(討 33) 発光分光法による溶鋼オンライン分析の基礎的検討

(新日本製鉄(株)分析研究センター 小野昭紘, 他)

溶鋼のスパーク励起光を光ファイバーで分光分析装置に伝送して測光する方法と、スパーク放電によつて生成した溶鋼の超微粒子を Ar ガス気流によつて ICP のプラズマトーチに搬送し多元素を同時に発光分光分析する方法についての検討結果の報告である。前者については、(1) Cu I 327.4 nm~Cr I 267.7 nm の各分析線では、10 m 長の光ファイバーで伝送可能であるが、それより短波長側 (C. P. S. などの分析線が含まれる) では 2 m 長の伝送で光強度が著しく微弱になる、(2) 電極間ギャップの変動が光強度に与える影響は直上集光 (90°) の場合にもつとも受けにくい、(3) Si や Mn については、その濃度と発光強度比 (対 Fe) との間に直線に近い検量線が得られる。また、後者については、(1) 微粒子を約 40 m 搬送可能 (約 2.3 m/s) である、(2) 搬送管内の残留粒子は、Ar を大流量吹き込むことで洗浄可能である、(3) 電極間ギャップの変動が ICP 発光強度に影響するが、Fe との比をとることによつて大幅に緩和される、(4) C. P. S. を含むほとんどの元素に適用でき、(5) 0.2% Si で c. v. は 1.4% である等が報告された。

(討 34) レーザー発光分光分析による溶銑の直接分析
(川崎製鉄(株)技術研究所 角山浩三, 他)

溶銑に赤外線パルスレーザー光線を照射し、溶銑試料を蒸発させ、蒸気中の原子を励起し、放出される光を分光分析する方法についての検討結果の報告である。りん酸ガラスレーザー (波長 1.05 μm) からの光線は集光レンズでビーム径 2 mm 以下に絞られて溶銑表面に照射され、試料から放出される光は凹面鏡、平面鏡を介して、焦点距離 1 m のマルチチャンネル型真空分光器に導入され、回折格子 (2400 本/mm) により分光されたあと光電子増倍管によりその強度が測定される。検討の結果、1) 試料面の上下動は、10 cm まで許容できる、2) 試料面の傾斜は 30° まで許容できる、3) 試料温度変動は ±100°C 許容できる、4) C, Si, Mn, P, S の各元素に対し良好な検量線が得られる、5) 高炉鑄床で本法による分析をおこない、同時に採取したスプーン試料の化学分析値とよく一致することが示された。

(討 36) 溶鋼水素オンライン分析

(新日本製鉄(株)分析研究センター 大坪孝至, 他)

溶鋼サンプリングを前提とする新しい水素分析法と、サンプリングを必要としない水素分析法についての検討結果の報告である。前者は、従来の石英管で採取したピン試料、あるいは、QV 用試料を電子線照射により局部的に溶融し、そこから放出される水素を質量分析計で定量する方法 (EB-MS 法) と、薄鋼板製円筒を内蔵する

真空石英管で溶鋼を吸い上げ、凝固に際し溶鋼から放出される水素を真空空間に捕集し、ガスクロマトグラフを用いた定量装置に接続された捕集容器内でこれを破断して水素を定量する方法 (熱塊法) とからなる。後者は、溶鋼中に Ar を吹き込み、浮上したガスを耐火物製プローブで捕集し、Ar 中の水素濃度を質量分析計で測定し、SIEVERT の式 $[H] = k\sqrt{P_{H_2}}$ を用いて溶鋼中水素濃度を連続的に知るものである。EB-MS 法は、従来法で必須であつた研磨、秤量操作が省略できるため約 110 s という短時間で定量可能であり、熱塊法では従来法での水素逸散を防止することが可能であり、また、プローブ法では連続定量が可能なが示された。

(2) 表面処理工程の分析

(討 37) 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析によるめつき液類のオンライン分析

(川崎製鉄(株)千葉製鉄所 近藤喜代太, 他)

めつき液を精密ポンプによつて採取し、精密に希釈したのち、ICP により C, Si, S, Cr, Fe, Ni, Sn, Y (添加した内部標準) の各元素を定量するシステムの検討報告で、希釈装置、高圧型ネブライザー、フィルター、内部標準などに検討を加えた結果、相対精度 2% 以下で、4 回/h の測定が可能であることが示された。

(討 38) Zn-Ni 合金めつき液のオンライン分析

(川崎製鉄(株)技術研究所 安部忠広, 他)

めつき液 (および希釈液) の一定量を、ろ紙に点滴して含浸させ、溶媒を乾燥蒸発させた後に真空型蛍光 X 線分析装置で Zn, Ni, Fe, S, Na, Cr, Cl など 18 元素を定量するシステムの検討結果の報告である。溶液の拡散をろ紙上の一定面積に限定するように工夫したろ紙を使用して溶媒を除去することによつて真空中での測定 (^{22}Ti 以下の軽元素) を可能とし、これと点滴装置、サンプリング系、蛍光 X 線装置との組合せでシステムが構成され、共存元素効果の補正により良好な精度で、所要時間は約 4 min で分析されることが示された。

(討 39) ティンフリースチールのクロム水和酸化物付着量のオンライン分析

(日本鋼管(株)福山製鉄所 弓場則男, 他)

紫外光の反射率がクロム水和酸化物の膜厚に依存して低下することを利用したオンライン付着量計における、1) パスラインでの距離変動と角度変動の影響、2) 光源の温度の影響についての検討結果にもとづき、全コイル、全長にわたる測定法として有効なが示された。

(3) オンライン分析技術、その他

(討 31) オンライン方式による石炭水分の自動測定

(日本鋼管(株)京浜製鉄所 佐藤武夫, 他)

(討 35) 呉製鉄所における鉄鋼分析の自動化システム

(日新製鋼(株) 早瀬寿夫, 他)

(討 40) オンライン自動分析技術とその問題点

(住友金属工業(株) 藤野允克, 他)

(討 41) オンライン分析技術の最近の進歩

(山武ハネウエル(株)プロセス制御事業部 塚田義男)

(討 31) では、石炭水分の自動測定のための粒度、秤取量、乾燥温度、サイクルタイムなどの検討結果に加え、装置の保全実績などが示された。

(討 35) では、発光分光分析装置の前処理である試料の受付、試料調製、分析装置への取付け・取除きにロボット等の自動化装置を採用した無人分析システムについて報告された。

(討 40) では、製鉄所内の過去の開発例をいくつかのグループに分類して、開発時および使用時の問題点を示し、今後の方針を提案した。

(討 41) では、鉄鋼プロセスに用いられているオンライン(ガス)分析計の現状と、最近のセンサー技術の進歩と動向について述べられた。

以上、簡単に各講演内容を紹介したが、いずれも具体的内容に裏付けられたレベルの高いもので、これをもとにして活発な討議で論議が深められた。鉄鋼の技術革新を支える重要な役割を工程管理分析(広義のオンライン分析)がになつていることを、参加者全員が再確認し、技術の現状と今後の動向を見定めその推進に決意を新たにすることは明らかであろう。本討論会でもう一つ特筆すべきことは、仏から JECKO 氏が討論講演に参加され、また英国からも聴講および討論に参加され国際色豊かに実行されたことである。今後とも、分析関係の討論会においても、国際性を十分に考慮して、企画、運営にあたるべきであろう。

最後に、講演者および熱心な討論に参加された参加者、特に製造工程に関係する研究者、技術者の皆様に厚くお礼を申し上げます。また、本討論会に対する海外の関心に応じて、Trans. ISIJ に概要を紹介するために協力をお願いした関係者および、会場で外国人ゲストの隣席に座り通訳のサービスを提供されたボランティアに深く感謝し、討論会の紹介を終える。

V. 高潔度鋼製造における介在物の挙動

座長 名古屋大学工学部
坂 尾 弘
座長 (株)神戸製鋼所
成 田 貴 一

最近の取鋼精錬技術の発展は目覚ましいが、その背景には鋼材の使用条件の苛酷化とともに、不純物元素低減に対する要求が強まってきたことがあげられる。鋼中非金属介在物についても従来に比べ一段と減少しており、鋼材品質の向上が計られているが、一方では材料の極薄・極細線化が進みきわめて微細な介在物が問題となる状況にある。このような要求を満足するには、実操業でおこっている介在物挙動、すなわち介在物の生成、成

長、浮上分離および凝固過程における介在物挙動などの現象を基礎的に把握するとともに、その制御技術さらに生産技術上における諸問題について広く基礎・応用両面から討議することは有益である。

今回の討論会はこのような目的で企画・開催され、一般からの討論講演を募った結果 6 件の申込みがあつた。運営上前半 3 件を坂尾が、後半 3 件を成田が座長を行い議事進行を図つた。なお 6 件の講演概要については既に本会誌「鉄と鋼」, 71 (1985) No. 2, A 25~A 30 に掲載されているが、その要旨は以下のとおりである。

(討 7) 高加工材中の介在物

(住友金属工業(株)中央技術研究所 市橋弘行, 他)

コードワイヤー材を対象に、延性を示す介在物として $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ 系および $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系介在物の最適組成を明らかにし、その製造法として $CaO-Al_2O_3-CaF_2$, $CaO-CaF_2$ および $CaO-SiO_2$ 系フラックスについて最適脱酸フラックス組成を示した。全酸素値を下げるには $CaO-CaF_2$ 系フラックスが望ましいが、介在物組成の点からは $CaO-SiO_2$ 系フラックスが良好な結果であつた。さらに介在物の除去方法としてフィルターの適用を検討し、 Al_2O_3 クラスタは緻密質耐火物をタンディッシュノズルにセットすることにより付着除去できたが、Si キルド鋼中に見られる SiO_2 系介在物は全く除去できず、海綿状フィルターの使用によつてのみ付着可能であつた。

(討 8) 高炭素 Si キルド鋼のフラックス処理時における介在物挙動

((株)神戸製鋼所鉄鋼技術センター 小川兼広, 他)

高炭素 Si キルド鋼を対象に、 Al_2O_3 系介在物の生成起源として、脱酸剤、フラックスおよび耐火物について検討した。Al 濃度の異なる 3 種のフェロシリコン合金 (0.02, 1.89, 8.73%) で脱酸した場合、0.02% Al でも Al_2O_3 を含む介在物が生成した。また $CaO-SiO_2$, $CaO-CaF_2$ および $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ 系フラックスを用いた場合、溶鉄中の酸素活量が極めて低くなればフラックス中 Al_2O_3 の解離により Al_2O_3 系介在物が生成する。なお Al_2O_3 系介在物を用いた場合も同様の現象が認められた。

(討 9) 高炭素鋼線材中の非金属介在物におよぼす二次精錬方法の影響

(川崎製鉄(株)技術研究所 新庄 豊, 他)

タイヤコード材を対象に、減圧下での Al_2O_3 耐火物からの Al ピックアップ量を求め、さらに処理フラックスの具備する条件を明らかにした。RH 処理のように高温真空下では Al_2O_3 系耐火物の還元反応が進行し、Al ピックアップ量が多い。また処理フラックスとしては $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ 系において SiO_2 45%, CaO 45%, Al_2O_3 10% が最適組成であることを示した。これらの結果をもとに塩基度 1.0 の低融点フラックスを用い、Ar