

### 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 後藤 桂三  
大西 英明 生天目 優

#### 1. 緒言

フロムめっきタイプのティン・フリー・スチール(TFS)は、バリキに代る安価な圧用材料として今日広く用いられている。<sup>1)2)</sup>TFSは下地鋼板の上に金属クロム(Cr<sup>0</sup>)とクロム水和酸化物(Cr<sup>OX</sup>)をめ、きしたFig.1のような2層構造を持っている。このうちCr<sup>OX</sup>層は、耐食性、塗装性および耐経時劣化性に関与し、その付着量もある限られた範囲内にコントロールする必要がある。しかしながら、Cr<sup>OX</sup>層はその厚さが50~250Å程度<sup>3)4)</sup>の極薄膜であること、またその皮膜組成が明らかにされていないこと<sup>4)</sup>などにより、付着量のオンライン分析は困難であり、これまでに精度の良い分析計は開発されていなかった。

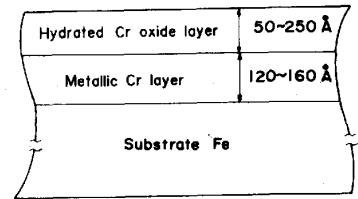


Fig.1 TFS film structure

我々は分光光度法を応用した新しいオンラインCr<sup>OX</sup>付着量計を開発し、実ラインに設置して品質管理用測定器として実操業に貢献しているので、以下にその概要を述べる。

#### 2. 測定原理

TFSの表面に紫外域から可視域までの波長を含む光を照射してその分光反射率を測定すると、Fig.2<sup>5)</sup>に示すような現象が認められる。すなわち、反射率は短波長側でCr<sup>OX</sup>の付着量に応じて低下する。そこで、紫外域を主体とした5波長における反射率R(λ)を600nmにおける反射率R(600)で正規化して付着量との関係を調べると、Fig.3<sup>5)</sup>のように波長ごとに付着量との間に直線関係が認められ、次式のように表現できる。

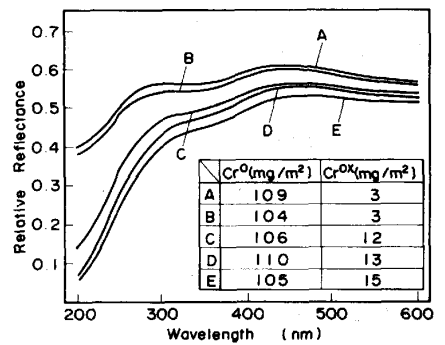


Fig.2 Example of relative spectral reflectance of TFS

$$R_n(\lambda) = R(\lambda) / R(600) = A(\lambda) + B(\lambda) \cdot d \quad \dots(1)$$

ここで、λは波長(nm)、dはCr<sup>OX</sup>の付着量(mg/m<sup>2</sup>)、A(λ)とB(λ)はCr<sup>0</sup>とCr<sup>OX</sup>膜の複素屈折率によって決まる定数である<sup>5)</sup>。

そこで、各Cr<sup>OX</sup>付着量の多数波長にわたる標準反射率パターンR<sup>S</sup><sub>N</sub>(λ, d)をあらかじめ求めておき、未知試料の反射率測定パターンR<sup>M</sup><sub>N</sub>(λ)と最小2乗法を用いて比較すればCr<sup>OX</sup>の付着量を求めることができる。すなわち、

$$J(d) = \sum_{i=1}^n [R_N^M(\lambda_i) - R_N^S(\lambda_i, d)]^2 = \sum_{i=1}^n [R_N^M(\lambda_i) - \{A(\lambda_i) + B(\lambda_i) \cdot d\}]^2 \quad \dots(2)$$

を最小とするようなCr<sup>OX</sup>付着量dは、dJ(d)/dd = 0から、

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n \{R_N^M(\lambda_i) \cdot B(\lambda_i)\} - \sum_{i=1}^n \{A(\lambda_i) \cdot B(\lambda_i)\}}{\sum_{i=1}^n \{B(\lambda_i)\}^2} \quad \dots(3)$$

となり、(1)式のA(λ)とB(λ)を用いて、Cr<sup>OX</sup>付着量dが求められる。実際に(3)式を用いて260、300、360、400、460、600nmの6波長でCr<sup>OX</sup>付着量を計算した結果をオフライン蛍光

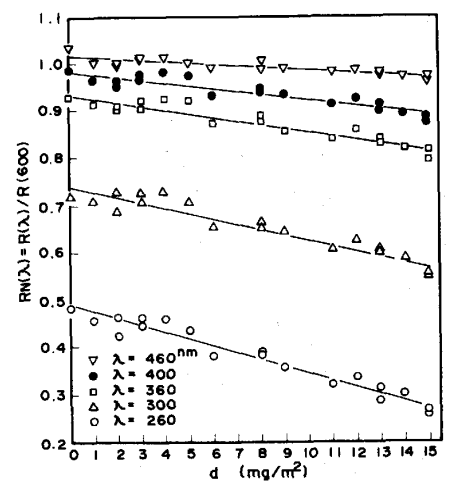


Fig.3 Relation between normalized reflectance R<sub>n</sub>(λ) and Cr<sup>OX</sup> coating weight d

X線装置の分析値と比較したものをFig.4<sup>5)</sup>に示す。

### 3. 装置の構成

オンラインCr<sup>OX</sup>付着量計の構成をFig.5に示す。光源には紫外域を中心多数の高強度スペクトルを有する水銀灯を用い、モノクロフィルタをモータで回転して光路に交替的に挿入することによって、各スペクトルを取り出し構造とした。高強度の水銀灯を用いることで、パスラインとの距離を10<sup>mm</sup>とすることができ、かつ分光系をオンライン使用に耐えられる単純なものとすることができた。

鋼板表面に入射した光は鋼板表面の粗度によって正反射光成分を中心に散乱される。そのため、正反射光成分のみを測定したのでは、パスライン変動や鋼板の表面粗度の影響を大きく受けてしまい、測定値のばらつきが大きくなってしまう。そこで集光器に積分球を用いて、乱反射成分をも取りこめる構造とした。積分球によつてくまなく集光された反射光は光電子増倍管でその強度が測定され、回転フィルタの同期信号とともに演算処理装置に入力されて、Cr<sup>OX</sup>付着量の演算が行われる。

### 4. 装置の特性

オンライン測定器として備えるべき特性の確性結果を以下に示す。

#### 4.1 パスライン変動特性

付着量の異なる3つのTFSサンプルを用いて、オフライン位置でスペーサを挿入してパスライン距離変動特性と角度変動特性を調査した。その結果をFig.6とFig.7に示す。TFSサンプルは表面粗度が大きいマット仕上げを用いたが、パスライン距離変動のCr<sup>OX</sup>付着量測定値に対する影響は±3<sup>mm</sup>で±0.75 mg/m<sup>2</sup>以下、パスライン角度変動の影響は水平角変動、垂直角変動ともに、±2°の变化で±0.25 mg/m<sup>2</sup>以下であり、いずれの場合も良好な特性を有していることがわかる。これらは集光器に積分球を用いた効果があられているものである。

実際のラインへの取り付けは、Fig.8に示すように検出器をデフレクタ・ロール部分に設置しているため、そこの距離変動は±1<sup>mm</sup>以下、パスライン角度変動

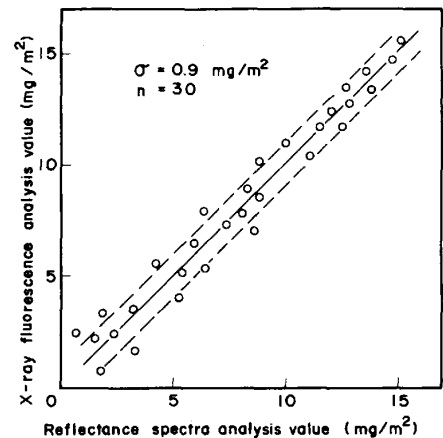


Fig.4 Measured Cr<sup>OX</sup> coating weight by reflectance spectra analysis

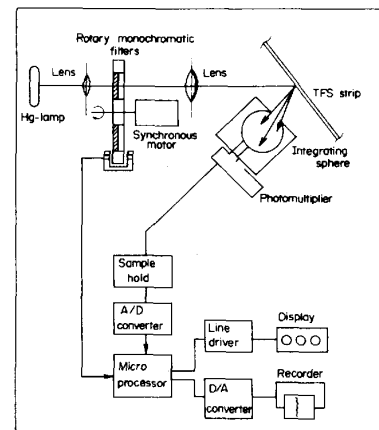


Fig.5 Schematic diagram of on-line Cr<sup>OX</sup> coating weight determiner

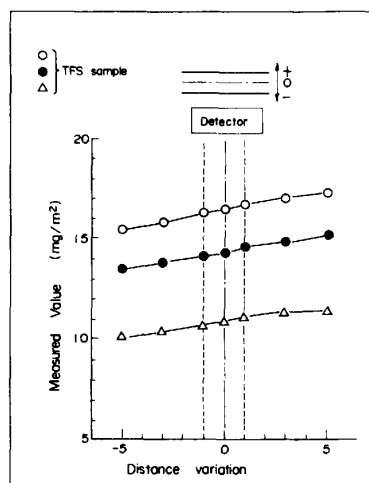


Fig.6 Effect of distance variations on measured value

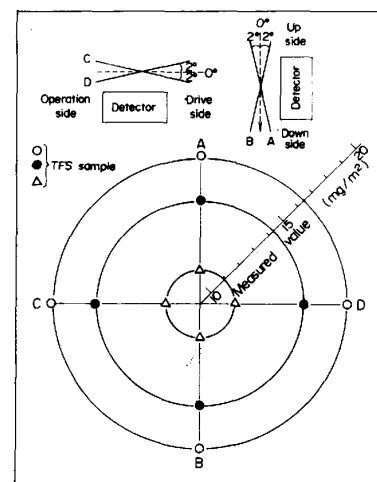


Fig.7 Effect of angular variations on measured values

は±1°以下であり、いずれもCr<sup>ox</sup>付着量の測定値への影響は±0.25 mg/m<sup>2</sup>以下で、オンライン測定に支障のない誤差である。

#### 4.2 温度特性

光源として用いている水銀灯の温度特性を3波長についてFig. 9に示す。周囲温度が+30°C以上になると、各波長の放射出力が相対的に変化してしまうため、実機では光源部に電子クーラを設置して温度コントロールを行っている。Fig. 10は検出ヘッドの外壁と光源部に温度計を取り付け、ドライヤで検出ヘッドの温度を変化させて、温度外乱に対する付着量測定値の変化を調査したものである。検出ヘッドの外壁温度が最高+40°Cまで上昇しても付着量測定値への影響はごくわずかであることがわかる。

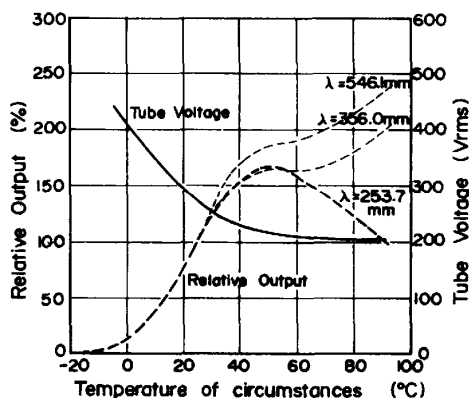


Fig.9 Effect of ambient temperature on Hg-lamp spectral output

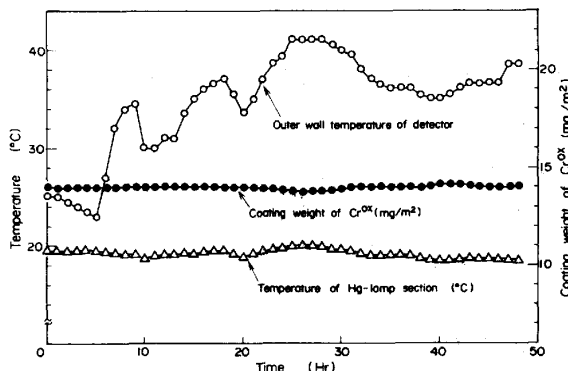


Fig.10 Stable measured value as result of temperature control

#### 5. オンライン測定結果

操業条件を一時的に変化させて、Cr<sup>ox</sup>付着量を変えたときのオンライン測定値のチャートを示す。Fig. 11はライン速度を一定にしたまま電流パスを1パスカットし、引き続きさらに1パスカットしたときの付着量の変化を測定したものである。測定値はパス・カットに伴うCr<sup>ox</sup>付着量の変化によく追従している。

Fig. 12には、電流値を一定にしておいてライン速度を変化させたときの測定結果を示す。ライン速度を下げると、Cr<sup>ox</sup>皮膜の溶解時間が長くなるために付着量が低下する様子が表われている。

Fig. 13は、測定ヘッドをストリップの幅方向にスキミングさせたときの測定データである。付着量は

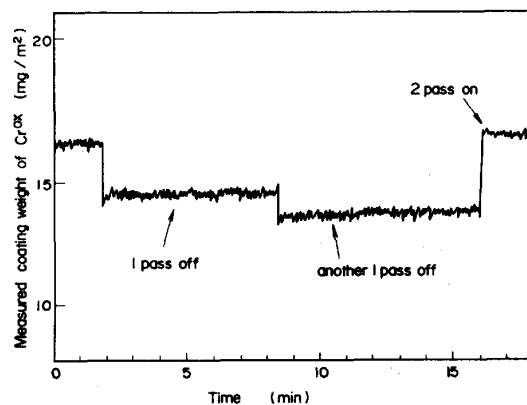


Fig.11 On-line measured value as a result of current pass cut

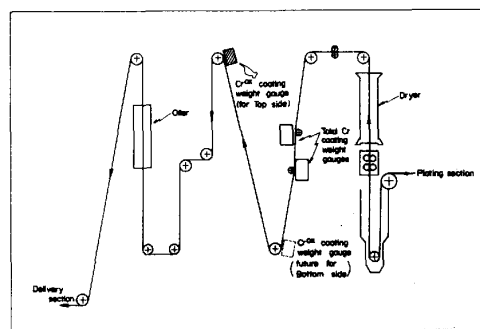


Fig.8 On-line Cr<sup>ox</sup> coating weight determinater installed in TFS line

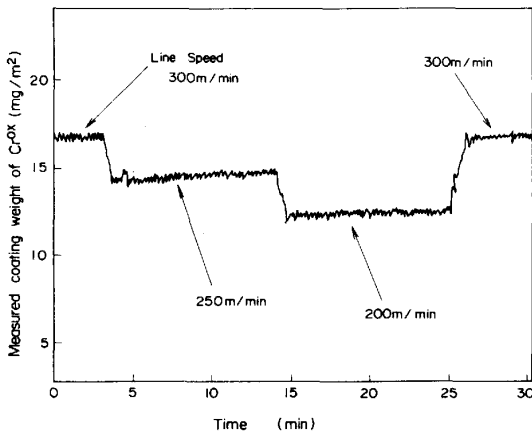


Fig.12 On-line measured value as a result of line speed variation

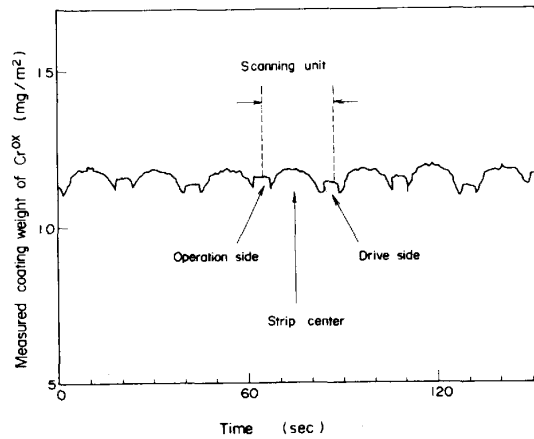


Fig.13 On-line measured Cr<sup>2+</sup> coating weight profile in a strip width direction

板中央部が最も高く、板端よりやや中央寄りに最も低い部分が存在するが、全体として1 mg/m<sup>2</sup>以内におさまっていることがわかる。

このように、Cr<sup>2+</sup>付着量を連続的に測定することによって、外乱が生じた場合の付着量の変化を直ちに検出することができ、操業条件へのフィード・バックを迅速に行うことが可能となり、コイル全長にわたる品質保証ができるようになった。

### 6. 結言

分光光度法を応用したオンラインCr<sup>2+</sup>付着量計を開発し、福山製鉄所No.1 TFSラインに設置して現在品質管理用測定器として使用している。本装置を実用化したことで、以下の効果とあげている。

- (1) 全コイル、全長にわたる品質保証ができる。
- (2) 付着量の異常を早期に発見できるため、迅速なアクションがとれるようになり、歩留りが向上した。
- (3) 検出器をスキミングさせることで、幅方向の付着量分布が容易に得られる。
- (4) 操業条件との相関データが容易に採取できるため、将来Cr<sup>2+</sup>付着量の自動制御が行える可能性が生じた。

なお、現在鋼板の表面用測定器のみを設置しているが、裏面用についても設置計画中である。

### 参考文献

- 1) 小林誠七：鉄と鋼，66(1980)，p.992
- 2) 松林 宏：金属表面技術，33(1982)，p.465
- 3) 内田 弘，門 智，山田光二，加藤忠一：日本金属学会誌，33(1969)，p.1286
- 4) 内田 弘，門 智，山田光二，小笠原正：日本金属学会誌，33(1969)，p.1295
- 5) 後藤桂三，弓場則男，大西英明，藤原淳二，藤井靖治，坪井邦夫，石田雅之：鉄と鋼，70(1984)，p.1088