

(討 26) と同様の目的でタンディッシュ内に交流プラズマを設置し、高出力化のための試験を行った。プラズマ作動ガス (Ar) の流量を増大させる、プラズマ・トーチの構造の最適化を行うなどしてアーク電圧を 15% 程度増加させることが可能になった。

(討 28) 容器内低融点金属流れの静磁場による整流化および渦抑制

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 竹内秀次ほか)

タンディッシュの出口近傍では容器内に非定常な流れや渦が発生、溶鋼清浄度が低下する恐れがある。水銀実験装置を用い、オープン・チャンネル流れの速度均一化や、吐出孔直上の渦防止が静磁場の印加によって可能になること、渦抑制に関しては磁場の方位性が強く影響していることを報告した。これに対して、容器の電氣的境界条件の影響が議論された。

(タンディッシュへの電磁力適用に関するコメント)

(大阪大学溶接工学研究所 半尾誠夫)

誘導加熱は全体の加熱が可能。これに対して、設備費の面でメリットを有するセラミック抵抗加熱、プラズマ加熱は加熱が局所的となる恐れがあり攪拌が必要。より高い制御性、安くて簡素な設備について検討が残されている。プラズマ精錬の可能性や、大きな電流にて誘導された流れの利用など、今後検討が必要となるであろうことが指摘された。

以上、講演が終了した後、企業側をして、松永氏(新日鉄)、丸川氏(住金)、中西氏(川鉄)から以下のコメントが寄せられた。

「従来電磁力は連続铸造技術の発展のサポート的役割を果たしてきた。現在、連铸プロセスが技術的に飽和したかのように見える中で、新シーズとしての電磁力利用技術が育ちつつある。今後は、これらが次世代の連铸技術発展の牽引者の役割を果たすものと期待される。また、連铸プロセスだけでなく、他のプロセスへの適用も盛んに試みられるであろう。」

最後に、本討論会の実行に際しましては大学、企業からの発表者、コメンテーターの皆様に加え、非常に多数の方にほぼ全日にわたる活発な議論に参加いただきました。ここに改めて本討論会の成功にご協力いただきました皆様方に深く感謝いたします。

化学分析の最近の進歩

座長 金属材料技術研究所 大河内 春 乃
副座長 NKK 中央研究所 岩 田 英 夫

技術革新の時代において、化学分析に課せられる課題も多岐にわたり、かつ困難な問題も多くなっている。ま

た、ISO との関連で JIS 法の国際化対応もせまられている。これらの状況に対応するために近年の化学分析も大きく進展した。一方、化学反応を熟知している鉄鋼及び金属の化学分析技術者や研究者が年々少なくなり、技術の伝承が危ぶまれている。21 世紀へ向けて化学分析の重要性と将来性について広く語りかけていかなければならない。そこで、本討論会では、他分野で活躍されている先生方もお招きし、最先端の化学分析について討論し、未来の鉄鋼等材料及びプロセス技術の開発に向けて寄与することを目的とした。以下にその要旨を示す。

(討 29) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中の微量モリブデン、バナジウム及びチタンの定量

(金属材料技術研究所 小林 剛ほか)

鉄と比較して蒸気圧が低くかつ炭化物形成元素の Mo, V, Ti の同一試料溶液からの直接定量を検討した。熱的に理想的な STPF 法の適用により共存元素の干渉を抑制し、高効率原子化を達成した。硫酸アンモニウムをマトリックス修飾剤とし、パイロコーティング黒鉛管を用い、検出限界 0.21(Mo), 0.9(V), 1.0(Ti) $\mu\text{g/g}$ が得られた。

(討 30) マトリックス修飾剤添加フレームレス原子吸光分析法による鉄鉱石中のすずの定量

(新日本製鉄(株)先端技術研究所 鈴木節雄)

鉄鉱石を融解して得た酸溶液の直接測定の際の干渉抑制と感度向上を目的に、24 種類の有機酸と金属塩のマトリックス修飾剤の基礎検討を行った。アスコルビン酸溶液が良好な結果を与えた。グラフアイト内を EPMA で観察し、高感度を示す機構を考察した。繰返し精度は 0.05 $\mu\text{g/l}$ で相対標準偏差 4.5% ($n=50$) であった。

(討 31) 連続水素化物発生-ICP 発光分析法及び ICP 質量分析法による鉄鋼中の As, Bi, Sb の定量

((株)コベルコ科研 今北 毅ほか)

結晶粒界に析出し、機械的性質に影響する As, Bi, Sb の検討を行った。As の感度減少防止にチオ尿素、アスコルビン酸、及びよう化カリウムを添加した。As, Bi, Sb の検出限界 ($\mu\text{g/l}$) は ICP-AES でそれぞれ、0.5, 0.8, 0.5, ICP-MS で 0.03, 0.02, 0.03 であった。Bi 定量の場合、Ni 10% 以上含有する試料では標準添加法を適用する

(討 32) 抽出並びに共沈分離法を用いる高純度金属中の微量元素の定量

(東北大学金属材料研究所 高田九二雄ほか)

高純度金属の純度評価等の目的で各種分離定量法を研究した。マトリックスの Fe の 4-メチル-2-ペンタノン抽出除去により、Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn を ICP-AES, または AAS で定量した。クベロン分離 ICP-AES により Fe 中 Hf, Mo, Nb, Sn, Ta, V, Zr を定量し、水酸化ベリリウム-共沈分離-吸光光度法により Cr 中の微量 P を定量した。

(討33) 各種の分離・濃縮法を用いた金属材料中の微量元素の定量

(NKK 京浜製鉄所 吉川裕泰ほか)

比較的簡単な化学反応を利用する各種分離法の適用について研究した。定量法としては ICP-AES, AAS, ETV-AAS 及び吸光光度法である。共沈分離法として5種類(マトリックス9種類, 分析元素約10種類)検討した。Fe を4-メチル-2-ペンタノン抽出除去しPとBを定量し, 気化分離によりCとB, 水素化物分離によりPb, As, Sb, Snを定量した。

(討34) 加熱気化導入法による高純度材料中の微量不純物分析

(NKK 中央研究所 磯部 健ほか)

黒鉛炉アトマイザー加熱気化 AAS, ICP-AES 及び ICP-MS について検討した。目的元素は Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, P, Sn 等である。マトリックス修飾剤としては Pb 定量には La, Bi には Sn が効果を示した。気相分解法の適用によりブランクを 1 ng 以下に低減させた。クリーンルーム内での前処理との組合せが効果的であることを明らかにした。

(討35) (依頼講演) 非鉄金属材料中の極微量不純物の分析方法

(日本鉱業(株)研究開発本部 中村 靖)

非鉄の分野では ppb レベルの極微量不純物の分析技術の開発が要望されている。このような不純物を化学分析で行う場合, 分析操作中における汚染の防止が重要である。雰囲気, 試薬, 器具及び装置からの汚染度と低減対策を検討し, Ga 及び GaAs 中の不純物を W 炉 AA, GaAs 中の Si を ICP-MS, LSI 中の U 及び Th を W 炉 ICP-MS で分析する技術を開発した。

(討36) (依頼講演) レーザーアブレーションを試料導入法として用いた誘導結合プラズマ質量分析

(国立環境研究所化学環境部 古田直紀)

LA-ICP-MS は, 大気圧下で測定ができ, 非伝導性物質の分析が可能である。Nd:YAG レーザーを用い, 出力 Mode は Q-switched と Free running を比較研究した。内標準法及び標準試料を用いると良好な精度・正確さが得られ, NIST 612 (ガラス) を分析し, 繰返し精度 3~13%, 正確さ平均 7.7% を得た。相対感度曲線を用い半定量分析ができる。

(討37) 少量試料試験管分解-溶媒抽出法による高純度鉄の分析

(川崎製鉄(株)分析・物性研究センター

岡野輝雄ほか)

高純度鉄中の微量元素 (ppm レベル) を, 溶媒抽出法で分析する場合の前処理操作の簡便化, 迅速化及び汚染防止を目的に, 少量試料 (数十 mg) を一本の試験管内で溶解・抽出分離する方法を検討した。この前処理と ICP-MS, 金属フィラメント加熱気化 ICP, 吸光光度

法の組合せで精度よく分析ができた。

(討38) 同位体希釈-ICP 質量分析法による高純度金属中の極微量元素定量

(新日本製鉄(株)先端技術研究所 稲本 勇ほか)

同位体希釈法を ICP-MS に適用すべく検討した。この方法によれば検量線を必要とせずかつ分離・濃縮での損失や回収率を厳密に求める必要がない。スパイク溶液添加量, 同位体比測定精度, 質量差別効果, 同重体の補正を検討し, Al, Cu 及び Fe 中の極微量元素の分析方法を確立した。0.001 ppm レベルで RSD 10% 程度であった。

(討39) 高純度石英中微量不純物の定量

(住友金属工業(株)研究開発本部 中 啓人ほか)

高純度石英中の微量不純物を HF 溶解 ICP-MS で定量するときの B の揮散防止に, ズルシトールが効果のあることを見出した。そしてこれがその他の元素に及ぼす影響を検討し分析方法を確立した。検出限界は 0.01 ppm 以下であった。Cl は塩化銀沈澱 AA 法で 1 ppm の検出下限を得た。

(討40) イオンクロマトグラフィーによる鉄鋼中の微量 S, N および P の定量

(川鉄テクノリサーチ(株)総合検査分析センター

大室喜久子ほか)

鋼中の微量 S, N および P を IC で定量する方法を検討した。S は SO_4^{2-} として活性アルミナで吸着分離した。定量下限は 0.3 ppm であった。P は PO_4^{3-} として S と同様に分離した。しかし回収率が 40% で問題であった。N は水蒸気蒸留分離することによって, 定量下限 3.4 ppm を得た。

(討41) 還元ガス化反応を用いた鋼中炭素, りん, 鉄の定量

(新日本製鉄(株)先端技術研究所 早川泰弘ほか)

鋼中の微量 C, P, S を還元ガス化反応を利用して簡便かつ迅速性のある分析方法を検討した。C は水素雰囲気下で切削試料を 800°C で加熱し, 発生する CH_4 を FID-GC で定量した。5 ppm までの定量が可能である。P, S は塩酸中で分解し, 発生する PH_3 , H_2S を試験紙上での発色法で定量した。

(討42) 非水溶媒系電解液定電位電解法の基礎研究とその応用

(新日本製鉄(株)先端技術研究所 黒沢文夫)

金属材料中の化学的に不安定な微細析出相を抽出分離するために, 非水溶媒系電解液を用いる電解法を研究した。最新の開発した電解液は, 10% サルチル酸メチル系と 10% 無水マレイン酸系で, これらによってステンレス鋼中の σ -フェライト, チタンクラッド鋼接合界面の脆化相, チタン合金中の析出相の抽出分離ができた。

以上のように本討論会は, 最近の化学分析の最重要課題が, 製品の高純度化指向を反映して ppm, ppb レベ

ルの極微量元素の分析技術開発であることを明らかにした。検出器は、従来の吸光光度法、フレイム AA, ICP に代わってフレイムレス AA, ICP-MS, ETV-ICP が登場している。研究の中心は、化学的前処理における汚染防止、マトリックスや目的元素の抽出・分離・濃縮、マトリックス共存のままでの分析、簡単かつ迅速性のある手法の開発である。

発表された多くの研究成果は、新製品・新製造プロセスの開発を促進させるものと期待される。

薄板圧延におけるエッジドロップ制御

座長 金沢工業大学工学部 川 並 高 雄
副座長 川崎製鉄(鉄)技術研究本部 鏑 田 征 雄

社会的な省資源、省力・省工程への趨勢が高まるなかで、鋼材の寸法形状に対しても高精度化の要求は年々厳しくなっている。ホットストリップやコールドストリップなどの薄板圧延では板幅方向板厚精度改善のひとつとして板幅端部での板厚偏差(エッジドロップ)の低減が重要課題として挙げられている。

最近まで、熱延・冷延においてハード、ソフトにわたる各種のエッジドロップ制御技術が開発されるとともに、スラブ法や有限要素法による理論的解析も進められるようになった。

本討論会では薄板圧延におけるエッジドロップの理論解析(討43~討48)と制御技術(討49~討55)の現状が報告され、今後への課題も含めて活発な討論が行なわれた。

(討43) 板圧延に対する三次元解析によるエッジドロップの予測

(名古屋大学工学部 石川孝司ほか)

(討44) 薄板圧延のエッジドロップ形成に関する理論的検討

(NKK 鉄鋼研究所 藤田文夫)

上記2件は圧延材料の3次元または2次元の応力解析により、得られた幅方向の線荷重分布をもとにロールの変形解析を収束計算し、圧延材料の幅方向板厚分布を求めている。(討43)ではスラブ法による3次元解析によりエッジドロップに及ぼす圧延諸因子の影響を検討し、ロール扁平変形が板縁部に転写されるとし、板縁部近傍の圧延荷重ピークが大きく影響することを示した。さらに本解析法によりテーパ付ワークロール法、スタンド間エッジャーなどの効果を考察している。(討44)はエッジドロップ制御モデルの構築を目的としたもので、圧延材料の応力・歪み状態を板幅中央部では平面歪み、板端

部付近では平面応力が成り立つものとし、塑性曲線モデルを導き出している。これとロール変形モデルから幅方向板厚分布を計算し、エッジドロップ挙動を推定している。

(討45) 圧延板のプロファイルのモデルシミュレーションへの境界要素法の応用

(東京大学工学部 木原諄二)

弾性境界要素法の加工問題への応用例として、薄板圧延におけるロールの変形を材料との面力分布を境界条件として与え解析し、板端近傍でのロール変形状態からエッジドロップの挙動を予測している。解析ではロールをケルビンの有限半径の円筒曲面で計算している。計算の結果から、特に板幅/ロール胴長の値が大きくなるとエッジドロップが顕著になることが示された。

(討46) 数値圧延機による薄板圧延加工の3次元変形解析

(東京大学生産技術研究所 柳本 潤ほか)

(討47) 熱延エッジドロップの数値シミュレーション

(新日本製鉄(株)プロセス技術研究所

山田健二ほか)

上記2件の発表は、材料変形を3次元の剛塑性有限要素法で解析し幅方向の線荷重分布を求め、これをもとにロール弾性変形を計算する3次元の連成解析モデルを紹介している。(討46)では、材料変形をラグランジェ乗数法による剛塑性有限要素法で、ロール変形(特に扁平変形)を弾性有限要素法により3次元の連成解析を行い、ロールクラウンによりエッジドロップ量を実験結果と比較している。本解析では板幅方向の塑性流動についても詳しく検討を加えており、解析精度に影響を及ぼすことを示している。(討47)は焼結体の降伏条件式に基づく3次元剛塑性有限要素法による板変形解析と分割モデルによるロール変形解析とを連成させたもので、ワークロール径、入出側張力、圧下率などの圧延条件がエッジドロップに及ぼす影響を計算し実験結果と比較して示した。

(討48) 熱延板プロフィール予測モデルの精度検討

(住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 佐々木保ほか)

モデル圧延テストによる板プロフィールと形状の実測から求めた塑性流れ係数(形状変化係数)を用いて、分割モデルによる板クラウンとエッジドロップの予測精度を検討した。さらに(討46)に示された剛塑性有限要素法による結果とも比較を行っている。この結果から、板プロフィールの予測誤差は特に板端近傍の圧延荷重分布誤差に起因することを示した。

(討49)から(討53)は実験によるエッジドロップの形成機構とこれを基にして実機ミル圧延において制御技術を検討し、実用化した結果を示している。

(討49) 熱間仕上げスタンド間エッジャーによるエッジドロップの制御