

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ステンレス熱延鋼帯用連続焼鈍酸洗プロセスの高速化に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	伊藤正彦
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3483号, 授与年月日:2000年12月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:丸山 俊夫
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3483号, Conferred date:2000/12/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ステンレス熱延鋼帯用
連続焼鈍酸洗プロセスの高速化に関する研究

材料工学専攻

伊藤正彦

目次

第1章 緒論

1. 1	ステンレス鋼の特徴と需要動向-----	1
1. 2	H-APLプロセスの機能と高速化の動向-----	1
1. 3	ステンレス熱延鋼帯の成分と特徴-----	6
1. 4	H-APLプロセスの高速化に対する基本的考え方-----	6
1. 4. 1	ステンレス熱延鋼帯の高速溶接技術とプロセスの高速化-----	6
1. 4. 2	ステンレス熱延鋼帯の焼鈍処理におけるハースロールきず (押し込みきず) 発生防止技術とプロセスの高速化-----	11
1. 4. 3	ステンレス熱延鋼帯の脱スケールとプロセスの高速化-----	13
1. 4. 4	酸濃度分析とプロセスの高速化-----	15
1. 4. 5	酸洗スラッジの処理とプロセスの高速化-----	17
1. 5	本研究の目的-----	17
1. 6	本研究の概要-----	18
第1章の参考文献-----		23

第2章 10 kWレーザー溶接機導入による高速溶接化と溶接特性

2. 1	緒言-----	27
2. 2	実験方法-----	29
2. 3	実験結果-----	29
2. 4	考察-----	33
2. 4. 1	レーザー発信機出力-----	33
2. 4. 2	HAZ幅と靱性-----	38
2. 5	10 kWレーザー溶接機の開発-----	38
2. 5. 1	設備仕様検討-----	38
2. 5. 1. 1	レーザー発振機-----	38
2. 5. 1. 2	光学系-----	42
2. 5. 1. 3	切断装置-----	42

2. 5. 1. 4	クランプ装置-----	42
2. 5. 2	熱レンズ効果-----	42
2. 5. 2. 1	熱レンズ効果発生機構-----	42
2. 5. 2. 2	熱レンズ効果対策-----	47
2. 6	10 kWレーザー溶接機の稼動状況-----	47
2. 7	結言-----	51
第2章の参考文献-----		52

第3章 高温焼鈍過程におけるハースロールきずの発生機構と プロセスの最適化

3. 1	緒言-----	53
3. 2	実験方法-----	54
3. 2. 1	焼鈍炉構成-----	54
3. 2. 2	ハースロールの構造-----	54
3. 2. 3	試料採取および分析方法-----	59
3. 3	結果-----	59
3. 3. 1	反応生成物の外観と断面観察-----	59
3. 3. 2	反応生成物およびスケールの成分分析-----	59
3. 4	考察-----	61
3. 4. 1	反応生成物の形成-----	61
3. 4. 2	反応生成物の形成プロセス-----	66
3. 5	従来のハースロールきず防止対策-----	68
3. 6	オンラインドレッシング法によるハースロールきず防止対策-----	70
3. 7	ドレッシング装置の稼動状況と高速化-----	72
3. 8	結言-----	73
第3章の参考文献-----		74

第4章 高速化脱スケール処理技術

4.1	緒言	75
4.2	実験	77
4.2.1	ライン構成	77
4.2.2	脱スケール処理	77
4.2.3	スラッジ特性	79
4.3	実験結果	83
4.3.1	スケール組成	83
4.3.2	スケールブレーカーの影響	83
4.3.3	酸洗の影響	87
4.3.4	脱スケール限界の調査	91
4.3.5	スラッジの組成	91
4.4	考察	96
4.4.1	BAF焼鈍におけるSUS430熱延鋼帯のスケール改質	96
4.4.2	脱スケール限界の検討	97
4.4.3	スラッジ成分	98
4.4.4	スラッジ生成機構	99
4.5	脱スケール条件最適化後の高速化	102
4.6	結言	103
第4章の参考文献		105

第5章 連続高速酸洗に対応する硫酸、硝酸濃度の自動分析法

5.1	緒言	107
5.2	実験	108
5.2.1	原理および試薬	108
5.2.2	分析操作	110
5.2.2.1	硫酸、硝酸濃度の全酸濃度分析操作	110
5.2.2.2	硝酸化水素酸の濃度分析操作	110
5.2.2.3	硫酸、硝酸濃度の鉄濃度分析操作	112
5.3	結果と考察	112
5.3.1	吸光度分析方法の検討	112
5.3.2	呈色の経時変化	112
5.3.3	鉄分析と価数	112
5.4	分析装置の開発	116
5.4.1	分析フロー	116
5.4.1.1	鉄イオン分析方法	116
5.4.1.2	全酸分析方法	116
5.4.1.3	硝酸化水素酸分析方法	119
5.4.1.4	硝酸分析方法	119
5.4.2	装置の構成	119
5.4.2.1	分析装置構成	119
5.4.2.2	装置の機能	122
5.4.3	分析装置の分析精度評価	125
5.4.3.1	偏差割合評価(D.R.=Deviation Ratio)	125
5.4.3.2	相対標準偏差(R.S.D.=Relative Standard Deviation)	125
5.4.4	操業への貢献	125
5.5	結言	127
第5章の参考文献		128

第 6 章	硝ふっ酸用酸洗スラッジ自動回収法	
6. 1	緒言-----	129
6. 2	実験方法-----	130
6. 2. 1	スラッジの堆積状況-----	130
6. 2. 2	スラッジの移動距離と沈降速度-----	130
6. 3	実験結果-----	133
6. 4	考察-----	137
6. 4. 1	エジェクターの設備検討-----	137
6. 4. 2	沈降層の設備検討-----	137
6. 5	回収装置の開発-----	138
6. 5. 1	全体システム-----	138
6. 5. 2	エジェクターセクション-----	138
6. 5. 3	セパレーターセクション-----	142
6. 5. 4	稼動状況-----	144
6. 6	結言-----	144
	第6章の参考文献-----	147
第 7 章	結論-----	148
	本論文採用の論文リスト（全12報）-----	153
	業績リスト-----	155
	謝辞-----	160

第1章

緒論

1.1 ステンレス鋼の特徴と需要動向

ステンレス鋼は普通鋼にCr, Niおよび各種の金属を添加することにより、高度な耐食性および美しい光沢が得られる材料である。このため、その特徴となる耐食性および美しさの観点から、建築材料、厨房、食器、化学設備等に、また耐蝕性、軽量の観点から自動車用の排ガスマニホールド、触媒コンバーター、車両等に幅広く使用されている。

近年、我が国のステンレス鋼の生産量は飛躍的な伸びを示している。Fig. 1-1.¹⁾に示すように、過去30年間でステンレス鋼の熱間圧延量は681 千t/年から3,224 千t/年へと約5倍の増産となっている。また、全熱間圧延量に占めるステンレス鋼の割合は1.3 %から3.3 %へと大きくその比率が伸びており、1970年以降世界1の生産量を誇っている。この中で、Cr系とNi系の生産比率は3：7であり耐食性の高いNi系の生産比率が高い傾向にある。

今後はさらにステンレス鋼の用途範囲が原子力、医療の分野にも広がることが予想される。とりわけステンレス熱延鋼帯用連続焼鈍酸洗プロセス (Annealing and Pickling Line for Hot coils of stainless steel: H-APL)を通過する製品は、国内での絶対能力不足とH-APLプロセス製品の需要が高い東南アジア諸国の景気回復と相まって、ますます需要が逼迫するものと予想される。

このため、H-APLプロセスの高速化（高生産性）を目的とした種々の技術開発を行うことは鉄鋼メーカーにとって重要な課題であり、今後の高需要に対応して行かねばならない。

1.2 H-APLプロセス²⁾の機能と高速化の動向

H-APLプロセスのおもなライン機能は、1) 溶接機能、2) 焼鈍機能、3) メカニカル脱スケール機能、4) ケミカル脱スケール機能である。これらの機能を備えた、H-APLプロセス概要図をFig. 1-2.に示す。まず、設備構成は大きく入側セクション、中央セクション、

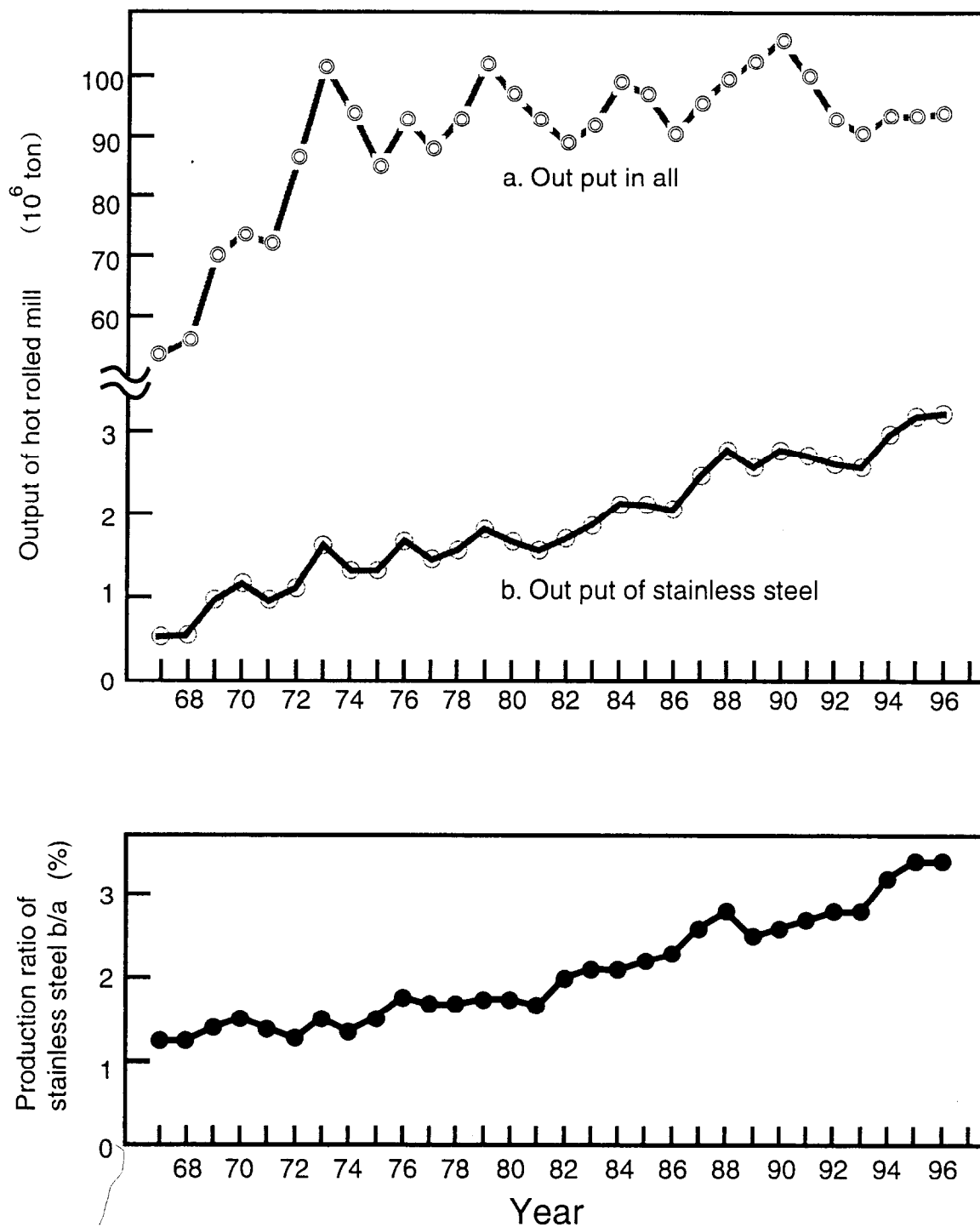


Fig. 1-1. Gross output of hot rolled mill in Japan¹⁾.

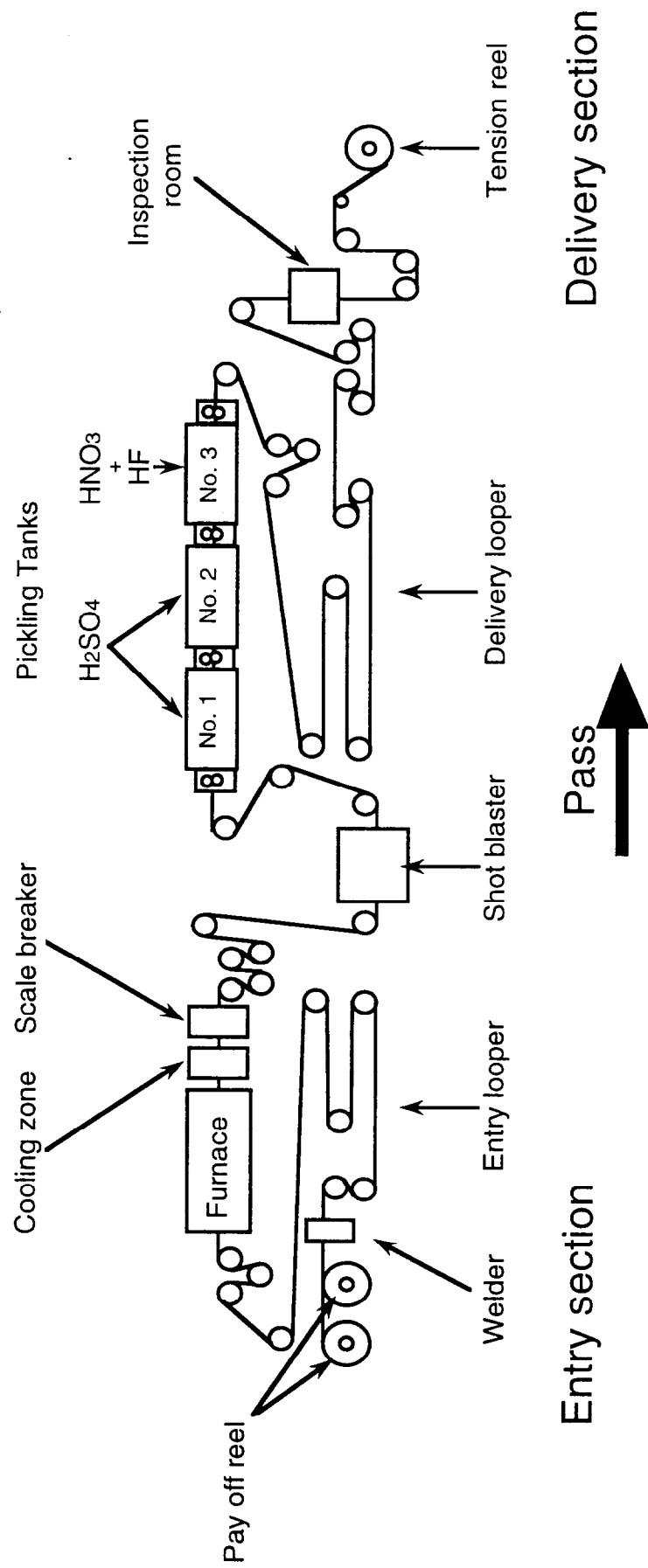


Fig. 1-2. Schematic diagram of the annealing and pickling line for hot coils of stainless steel (H-APL).

出側セクションに区分される。

(a) 入側セクションには、コイルを連続的に通板するための溶接機が設置されている。

(b) 中央セクションには、大気雰囲気を持つ直下型の焼鈍炉がある。この焼鈍炉において、Ni系ステンレス熱延鋼帯に対する加工硬化の除去と析出したCを固溶させることを目的とした固溶化熱処理を行う。さらにメカニカル脱スケール処理をおこなうスケールブレーカー、ショットブラスター、ケミカル脱スケール処理を行う硫酸酸洗槽、硝酸酸洗槽が設置されている。

なお、Cr系ステンレス熱延鋼帯の焼鈍法はH-APLプロセスの大気焼鈍炉を使用せず、前工程であるBAF焼鈍炉(Batch Annealing Furnace: BAF)を使用しており、炭化物、窒化物の均一分散化を目的として800～850℃×5～7日程度の窒素雰囲気または水素を含む窒素雰囲気での焼鈍法を採用している。なお、メカニカル脱スケール処理とケミカル脱スケール処理はNi系ステンレス熱延鋼帯と同様に実施される。

(c) 出側セクションではこれらの処理を終えた鋼帯の表面検査とコイルへの巻取りが行われている。

H-APLプロセスではこれらの機能が最大限に発揮されることで高速化が達成される。しかしながら、鉄鋼各社における種々のラインの中でもH-APLプロセスの速度差は大きい。例えばステンレス熱延鋼帯の代表サイズであるSUS304、SUS430の4 mm厚×1,000 mm幅に関して、各社のH-APLプロセスの操業速度は6～20 m/minの差があり、その結果生産性も10～30 t/hの大きな差が生じている。この原因はH-APLプロセスの高速化を目的とした各設備機能の体系的な研究がなされていなかったことにあると考えられる。すなわち、これらの設備は鉄鋼各社とも同様な設備配置にはなっているが、その操業方法に関する考え方は異なっており、各社独自の技術として開発してきた経緯がある。

例えば、

1) 溶接法はスポット溶接法、MIG(Metal Inert Gas: MIG)溶接法またはTIG(Tungsten Inert Gas: TIG)溶接法等の異なる方式を採用しサイクルタイムも大きく異なる。

2) Ni系ステンレス熱延鋼帯はH-APLプロセスの焼鈍炉において、1,000～1,150℃×1～5分間程度の大気焼鈍を実施している。焼鈍温度と焼鈍時間の組み合わせは各社の炉構造

と求める品質目標により決定され操業速度も異なる。

3) Cr系ステンレス熱延鋼帯はBAF焼鈍炉において、800～850℃×5～7日程度の窒素雰囲気または水素を含む窒素雰囲気中で焼鈍をしており焼鈍温度も各社により異なる。

4) スケールブレイカーを設置していないH-APLプロセスがある。

5) ショットブラストのショット粒径は0.5 mmを中心として±0.2 mm程度の差があり、形状は球状またはグリッド状となっている。また、ショット組成および投射速度も各H-APLプロセスによって異なっている。これは各社の求める表面品質および原単位の観点に起因している。

6) 酸洗液は硫酸、硝酸が一般的であるが、その酸濃度は20～30 mass%、酸洗温度は60～80℃と推定される。しかしながら、鉄鋼各社のステンレス熱延鋼帯のスケール組成および酸洗を行うまでの脱スケール過程さらにはライン速度にも影響されるため、詳細は不明である。

7) 酸分析方法は一般的に中和滴定法が採用されている。しかし、硝酸酸中の個々の酸濃度分析方法は異なり、各社とも分析時間に4～8時間を要している。

8) 酸洗槽にスラッジが堆積することは全てのH-APLプロセスに共通であり、月に1～2日程度ラインを停止し酸洗槽の中に人が入り清掃作業を実施している。

各社ともそれぞれの考え方に基づきH-APLプロセスの共通目的である十分な焼鈍と十分な脱スケールを実施しているものと思われる。しかしながら、各社のH-APLプロセスにおけるライン速度および生産性には大きな差がある。これらは、

1) H-APLプロセスの高速化において、脱スケールの観点から操業条件に関して十分に検討がなされていないこと。

2) また、品質の観点から、十分な調査研究がなされていないこと。

3) さらに、オペレーターの安全確保および環境への配慮が十分になされていないこと。などに起因していると考えられる。このため、H-APLプロセスの高速化を実施するためには上記の点をさらに検討することが必要である。

1. 3 ステンレス熱延鋼帯の成分と特徴

本研究で用いたステンレス熱延鋼帯はその代表鋼種であるSUS304とSUS430の2種類である。これら2種類の鋼種で全生産量の約90 %程度を占めるため、H-APLプロセスの高速化検討に関する重要品種と位置付けた。これらの成分をTable 1-1 に示す。

SUS304は18 mass%Cr-8 mass%Niを基本とした鋼種であり、高い耐食性と強度を持っている。このため、建築材料、一般家庭用機器、化学工業用等に利用されている。一方、SUS430は16 mass%Crを基本とした鋼種であり加工性に富む光沢度の高い製品が得られるので厨房機器、装飾品等に採用されている^{3,4)}。残る10 %を占めるSUS410、SUS420J2は炭素を多く含み硬度が高いため、洋食器や刃物に利用されている。

1. 4 H-APLプロセスの高速化に対する基本的考え方

H-APLプロセスの高速化に求められる技術は、1) 高速溶接技術、2) 高温焼鈍技術、3) 高速化脱スケール処理技術、またそれを達成するための4) 酸濃度分析技術および5) 酸洗スラッジ処理技術である。これらの技術は単体設備だけでなく、他の設備と相互に関連した総合的な考え方に基づく技術開発を展開する必要がある。

Table 1-2 にはこれらの技術に関して、SUS304およびSUS430熱延鋼帯が関係する項目を示す。高速溶接技術および酸洗スラッジ処理技術はSUS304およびSUS430の共通項目であるが、高温焼鈍技術はH-APLプロセスの焼鈍炉を用いるSUS304特有の問題（SUS430はBAF焼鈍炉を使用）であり、高速化脱スケール処理技術および酸濃度分析技術は脱スケールが困難なSUS430特有の問題となっている。

1. 4. 1 ステンレス熱延鋼帯の高速溶接技術とプロセスの高速化

プロセスの高速化を達成するために、溶接機に関して2つの課題がある。

第1の課題は、「連続ラインにおいて限られたルーパー量を用いプロセスの高速化を達成するには、目標とする操業速度に対して、溶接時間を短くすること」である。溶接時にルーパー量を最大量使用できる場合、操業速度と溶接時間の関係は以下の様に示すことができる。

Table 1-1 Chemical compositions of stainless steel.

Stainless steel	Metallic elements (mass%)									
	Fe	Cr	Ni	Si	Al	N	C	Mn	P	S
SUS 304	Balance	18.15	8.45	0.55	0.002	0.038	0.05	1.02	0.033	0.006
SUS 430	Balance	16.15	—	0.32	0.001	0.035	0.06	0.60	0.030	0.006
SUS 410	Balance	13.13	—	0.20	0.010	0.009	0.05	0.30	0.025	0.006
SUS 420J2	Balance	13.13	—	0.45	0.002	0.025	0.31	0.35	0.025	0.006

Table 1-2 The subjects on productivity of H-APL process.

Subjects	as-rolled SUS304	as-rolled SUS430
High speed welding	Welding time	Welding time Heat affected zone
Heating at high temperature	Dents defect (annealed at H-APL)	———— (annealed at BAF)
High speed descaling methods	————	Pickling failure
High speed analytical methods	————	Pickling failure
Recycling methods for sludge	Recycling Safety	Recycling Safety

$$S_L = Q / (t_1 + t_2)$$

1-1

S_L : 操業速度 (m/min)

Q : ルーパー量 (m)

t_1 : 溶接時間 (min)

t_2 : 通板時間等 (min)

H-APLプロセスにおけるルーパー量(Q)は200 m, 通板時間等(t_2)は2.0 分であるため, 代表板厚であるSUS304の4 mm厚×1,000 mm幅材に関し, H-APLプロセスの最高速度である50 m/minを達成する溶接時間(t_1)は2.0 分以内となる. 一般のスポット溶接機, MIGおよびTIG溶接機のサイクルタイムはそれぞれ2.5 分, 4 分, 15 分程度である. 従って, いずれの溶接法を採用した場合もH-APLプロセスの最高操業速度である50 m/minを達成することができない.

第2の課題は, 「マルテンサイト系およびフェライト系 (Cr系) ステンレス鋼はそれぞれ13 mass%Crおよび16 mass%Crで代表されるが, これらの鋼種は溶接時の入熱過多により熱影響部 (Heat Affected Zone: HAZ) の結晶粒が粗大化し, 溶接破断に至る可能性が高いこと」である. 結晶粒が粗大化した場合, 溶接部分の脆性は低下するため溶接破断対策が必要となる. これまでの溶接機は一般的にスポット溶接機, MIG溶接機およびTIG溶接機が使用されており, これらの溶接法は入熱が大きいため上記に示す理由からCr系ステンレス鋼の生産時には溶接割れによる操業トラブルが多発していた.

これらの1) 短時間溶接および2) HAZ部の結晶粒粗大化防止という2 種類の課題に対し, 溶接部分へ投入される熱エネルギーで整理を行った. 溶接部分への熱エネルギーは以下の式⁵⁾で示すことができる.

$$\theta_{\max} = 0.242 Q_{\text{net}} / c \rho h B + \theta_0 \quad 1-2$$

$$Q_{\text{net}} = \eta Q \quad 1-3$$

$$Q = VI/S \quad 1-4$$

$\theta_{\max}$: 溶接部分の最高到達温度(K), Q_{net} : 真の溶接入熱(J/mm),

c : 比熱(J/g · K), ρ : 密度(g/mm³),

h : 板厚(mm),

B : ビード幅(mm),

θ_0 : 現在の溶接部分温度(K),

η : 熱効率,

Q : 溶接入熱(J/mm),

V : アーク電圧(V),

I : 溶接電流(A),

S : 溶接速度(mm/s)

これらの式から、溶接を実施する場合 $\theta_{\max}$ を熔融温度まで上昇させることが必要であるが、溶接部分へ投入するエネルギー密度を高くすることで、単位長さ当たりの溶接入熱 (Q_{net}) を少なくかつ、ビード幅 (B) も狭くすることができれば1) 短時間溶接化および2) HAZ部の結晶粒粗大化防止の対策となる。これまでの溶接機は一般的にスポット溶接機、MIG溶接機およびTIG溶接機が使用されているが、 Q_{net} は約500 J/mm程度であり、溶接幅は10～20 mm程度である。一方、レーザー溶接機* および電子ビーム溶接機は Q_{net} は約100 J/mm程度であり、溶接幅は2 mm程度である。

これらの結果から、スポット溶接機、MIG溶接機およびTIG溶接機は、溶接部分へのエネルギー集中度が低いため Q_{net} は多く、かつ B も広い結果となる。このため総入熱量は多くなり、HAZ部の結晶粒粗大化を発生しやすい状態であると考えられる。一方、レーザー溶接機および電子ビーム溶接機は、エネルギー集中度が高いため Q_{net} は少なく、かつ B が狭いことにより、総入熱量は少なくHAZ部の結晶粒粗大化が防止できる。しかしながら、電子ビーム溶接機は真空中でのみ使用可能となるため、鉄鋼プロセスラインには適してはならず、空気中でも使用可能なレーザー溶接機が最適と考えられる。

このように高出力レーザー溶接機⁶⁻¹²⁾は

- 1) 溶接のサイクルタイム短縮化よりH-APLプロセスの高速化に対応できる。
- 2) 入熱が少なくHAZ部の結晶粒粗大化は発生しにくい。
- 3) 突き合わせ溶接であるため、鋼帯表面汚れが発生しない。

等の特徴を持つため高速化を目的としたH-APLプロセスへの導入には最適であると判断し発振機出力および設備等の検討を行った。

1. 4. 2 ステンレス熱延鋼帯の焼鈍処理におけるハースロールきず（押し込みきず）発生防止技術とプロセスの高速化¹³⁻¹⁸⁾

熱間圧延機により圧延されたオーステナイト系（Ni系）ステンレス熱延鋼帯は、熱間圧延時に発生した加工硬化の除去およびCの固溶化を目的として、次工程であるH-APLプロセスの焼鈍炉において熱処理が行われる。Ni系ステンレス熱延鋼帯はH-APLプロセスにおいて熱処理および脱スケール処理が実施され、その後ゼンジミア圧延機による冷間圧延および冷延鋼帯用の焼鈍酸洗処理が実施される。従って、H-APLプロセスにおける熱処理の機能として加工硬化を十分除去することによりゼンジミア圧延機の生産性を上げることが重要である。Fig. 1-3.にH-APLプロセスの代表板厚であるSUS304の4 mm厚×1,000 mm幅材に関する焼鈍温度とビッカース硬度(H_V300)との関係を示す。図から明らかなように高温および長時間加熱によりビッカース硬度の低下が見られる。しかしながら、ビッカース硬度が135以下の場合、低硬度によるH-APLプロセス通板時のロール疵の発生、また145以上場合はゼンジミア圧延機の負荷が増大し生産性が低下する問題がある。従って、H-APLプロセスにおける最適硬度範囲はビッカース硬度で 140 ± 5 であると考えられる。この範囲の硬度の材質を得るため、H-APLプロセスでは焼鈍温度を $1,150^\circ\text{C} \times 3$ 分間の焼鈍を実施している（Fig. 1-3.のA点）。しかしながら、この時の操業速度は20 m/minでありH-APLプロセスの最高操業速度である50 m/minの確保はできていない。

ビッカース硬度（ 140 ± 5 ）に配慮し、最高操業速度である50 m/minを達成する方法として、1) 長時間焼鈍法または2) 高温焼鈍法の2種類の方式が考えられる。しかしながら、1) 長時間焼鈍法は、炉体の延長工事（60 mから150 mまでの90 mの焼鈍炉延長）を必要とし既存のライン改造には数十億円の建設費用を要する。一方、2) 高温焼鈍法は、炉温を高温化設定するのみであり、特別な設備費は必要としない。従って、高温焼鈍法は高速化達成のための最適な方法といえる。

高温焼鈍法を採用する上において、熱間圧延されたNi系ステンレス熱延鋼帯に対し、 $1,200^\circ\text{C} \times 72$ 秒間の熱処理を行うことにより必要とされるビッカース硬度の 140 ± 5 が得られ、かつH-APLプロセスの操業速度も50 m/minの達成が可能である（Fig. 1-3.のB点）。さらに高速化を目指した場合、焼鈍温度を $1,200^\circ\text{C}$ 以上に設定することも可能であるが、

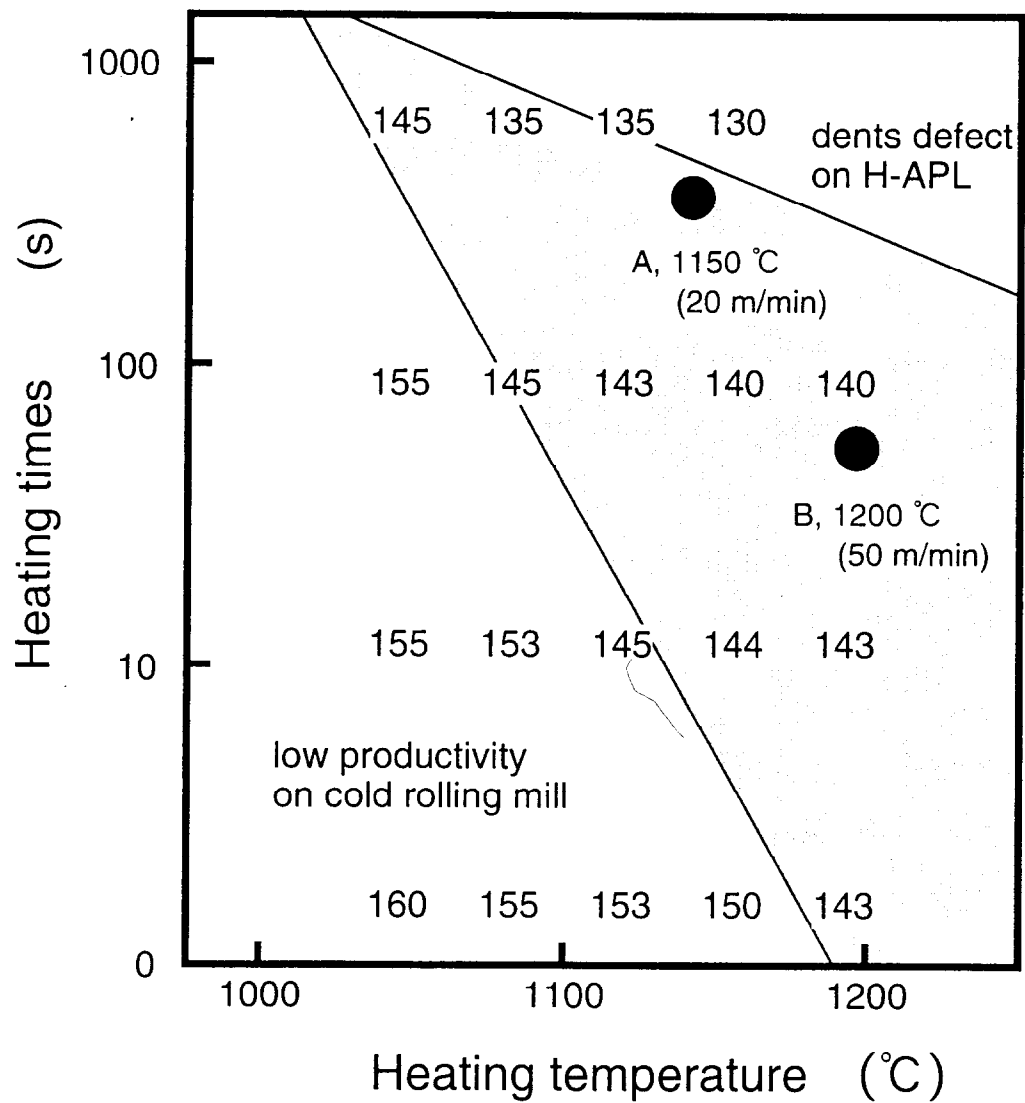


Fig. 1-3. Relationship between heating temperature and heating times on Vickers hardness of the specimen.
 Sample : as-rolled SUS304
 Vickers hardness : load 300 g

δ フェライトの生成が増大するため品質管理上の観点から焼鈍温度の上限は1,200℃であると判断した。しかしながら、焼鈍温度が1,150℃を越えた場合、炉内で鋼帯を支えるハースロール表面上において、ステンレス熱延鋼帯のスケールとハースロールとの反応生成物が生成し、鋼帯裏面にハースロールきずを発生させる問題がある。また、焼鈍温度の高温化に伴いその発生頻度は高くなる。

これらの理由から、1,200℃×72秒間の焼鈍を実施することにより従来の操業速度である20 m/minから50 m/minへの高速化は可能となるが、合わせて、1,150℃以上の高温焼鈍法で発生するハースロールきずの発生防止対策が必要である。

1.4.3 ステンレス熱延鋼帯の脱スケールとプロセスの高速化

ステンレス熱延鋼帯のスケール組成および構造に関する論文¹⁹⁻²²⁾は数多く発表されている。しかしながら、脱スケール方法について具体的に論じた報文²³⁻²⁷⁾は著者らのもの以外には無い。

脱スケールは高速化を行う上で一定時間内に完了させなければならず、スケールブレーカーおよびショットブラスターを用いたメカニカル脱スケールと硫酸、硝酸を用いたケミカル脱スケールを最適条件で実施する必要がある。しかしながら、メカニカル脱スケールによる脱スケール量を多くした場合、鋼帯の硬度上昇、光沢不良の問題、またケミカル脱スケールによる脱スケール量を多くした場合、酸濃度の低下、酸消費量の上昇、廃酸処理の負荷増大さらには酸洗スラッジの増大とその産業廃棄物処理等の多くの問題が発生する。これらの問題は特に脱スケールが困難な鋼種であるCr系ステンレス熱延鋼帯に顕著であるため、H-APLプロセスの高速化に関してメカニカル脱スケール方法とケミカル脱スケール方法を用いた最適な脱スケール方法を調査、研究することが必要である。

これらの考え方は以下のとおり整理することができる。

まず、メカニカル脱スケール方法において、

1) スケールブレーカーは、母材とスケールとの弾性率の差を利用し熱延鋼帯に塑性歪みを与えることによりスケールにクラックを生じさせる設備である。スケールのクラック数を増加させることにより、酸とスケールおよび酸と母材との反応界面数を増加させる

ことができ、その数が増加することにより脱スケール性が向上すると考えられる。クラック数を増加させるには、スケールブレイカーにより熱延鋼帯へ高い歪を与えることが必要であり、この方法としてロール間張力の増大化およびロール巻き付け角の増大化の方法がある。

2) ショットブラスターでは、鉄球を投射することにより熱延鋼帯表面のスケールにクラックを発生させ、さらにスケールを除去する設備である。投射エネルギーが増大するに従いスケールのクラック数は増加し、それに伴う反応界面数の増加とスケールが除去される割合は多くなる。また、スケールを除去した場合、酸が直接母材と反応することで母材を溶解し、その結果母材の表面にあるスケールを剥離させる作用が生じ脱スケール性は向上する。このため、ショットブラスターにより投射エネルギーを増加させることは脱スケール性を向上させることであると考えられる。

次に、ケミカル脱スケール方法において、

3) 硫酸および硝酸による酸洗はスケールブレイカーおよびショットブラスターにより生成したスケールのクラックに酸が浸透することにより、スケールおよび母材は溶解され脱スケールが行われる。この反応速度は酸濃度の高濃度化および酸洗温度の高温化に伴い増加するものと考えられる。

これらを整理すると、脱スケール性は、メカニカル脱スケール方法で得られる反応界面数の増加とケミカル脱スケール方法である酸濃度および酸洗温度で得られる反応速度の関数として考えることができ、以下の様に整理できる。

$$V=L \cdot f(m) \cdot f(c) \quad 1-5$$

$$f(m)=M \cdot f(s) \cdot f(e) \quad 1-6$$

$$f(c)=N \cdot f(d) \cdot f(t) \quad 1-7$$

ここで、

V：脱スケール性（操業速度）

L, M, N：比例定数

f(m)：反応界面数による脱スケール性への関数

f(c)：反応速度による脱スケール性への関数

$f(s)$ ：スケールブレイカーによる歪み率の反応界面数への関数

$f(e)$ ：ショットブラスターによる投射エネルギーの反応界面数への関数

$f(d)$ ：酸濃度による反応速度への関数

$f(t)$ ：酸洗温度による反応速度への関数

$f(d)$ および $f(t)$ に関してはいくつかの報告^{28, 29)}があるが、特に脱スケールへの影響が大きく $f(m)$ を構成する $f(s)$ および $f(e)$ に関する報告は未だ無いため、脱スケール性を論ずるには是非とも必要な研究であり、これらの研究を通じてH-APLプロセスの最高操業速度である50 m/minを達成する必要がある。

1.4.4 酸濃度分析とプロセスの高速化^{30, 31)}

ステンレス熱延鋼帯はメカニカル脱スケール処理の後、酸洗によるケミカル脱スケール処理が行われる。たとえ、メカニカル脱スケール処理が最適であっても、酸洗条件が不適切である場合、脱スケールが不十分となりスケール残りという品質不良が発生する。

酸による脱スケール能力の重要な因子となる項目は、1) 酸温度、2) 酸濃度および3) 鉄イオン濃度である。この項目の中で、酸温度は酸洗槽等に設置された温度センサーにより管理されている。また、硫酸濃度および硫酸中の鉄イオン濃度分析法は確立されおり分析装置も市販されている。しかしながら、硝ふっ酸中の個々の酸濃度および酸洗能力に大きな影響を与える鉄イオン濃度分析法に関しては、未だ実操業に適した迅速な分析法は確立されていない。このため、分析作業は4時間から8時間に1回という非常に長い分析ピッチで行われており、分析ピッチ間の酸洗状態は不明なまま操業を実施せざるを得ないという問題がある。

酸濃度および酸分析ピッチの考え方は、操業速度に応じた酸濃度が決定され、合わせて酸濃度低下および酸濃度分析の誤差を考慮する必要がある。従って、酸濃度の分析において、1-7式の $f(c)$ の関数となる $f(d)$ の項において、その外乱要因となる分析時間の短縮化と分析精度の向上が必要である。このため、精度良く個々の酸濃度と鉄イオン濃度および短時間分析が行える実操業に適した分析装置を開発することで最適な酸洗状態を確保し、H-APLプロセスの高速化を図る必要性がある。

Fig.1-4.に一例として、ステンレス熱延鋼帯の脱スケール性への影響が大きい硫酸酸洗

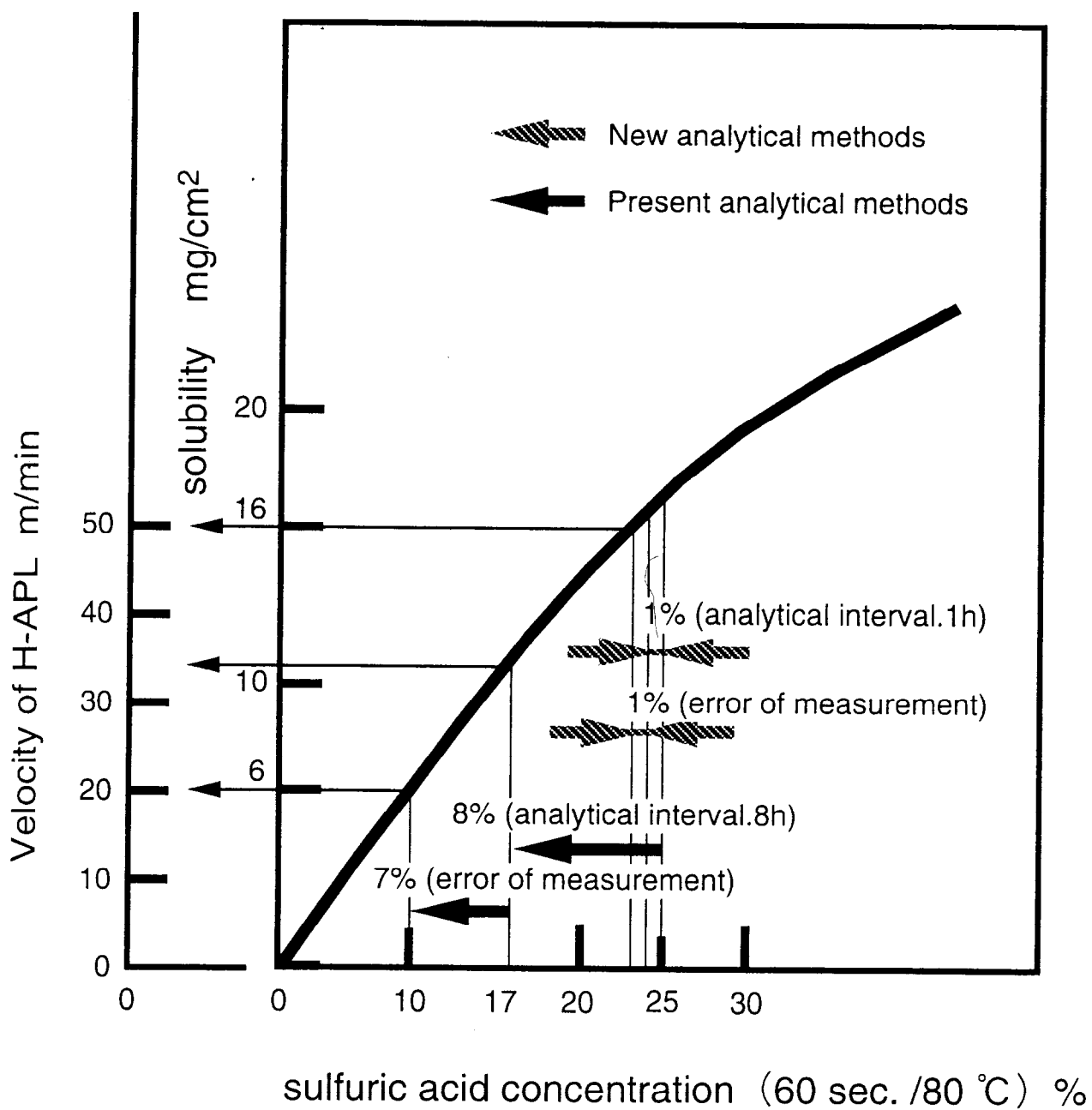


Fig. 1-4. Effect of sulfuric acid concentration on velocity of H-APL.
Sample : as-annealed SUS430

に関して、酸分析時間および酸分析精度がSUS430熱延鋼帯の溶解度とH-APLプロセスの操業速度に及ぼす影響について示す。操業時において分析頻度は8時間に1回の場合、操業基準である25 %設定の硫酸濃度は濃度低下により17 %まで下がる。さらに手動による分析誤差は7 %あるため、最低10 %までの濃度低下が発生すると考えられる。その結果、酸溶解度は 6 mg/cm^2 まで低下し、H-APLプロセスは最高20 m/minまでの操業速度となる。今回の新分析法の開発における目標値として、分析時間は1時間以内とすることにより濃度低下は1 %以下とし、また分析精度も1%以下とする。これにより 16 mg/cm^2 の溶解度を確保することができ、H-APLプロセスの最高操業速度である50 m/min達成することができる。さらに酸洗槽と分析装置を酸配管で接続し、リアルタイムの酸洗状態を把握し自動給排酸まで行うことができれば労働生産性を上げることが可能となる。

1.4.5 酸洗スラッジの処理とプロセスの高速化³²⁻³⁸⁾

酸洗処理により発生する酸洗スラッジは、硫酸槽および硝ふっ酸槽に堆積しており、プロセスの高速化によりさらに増加する。スラッジはスケールが沈殿したものと考えられており、スラッジが酸洗槽に沈殿した場合、鋼帯汚れの発生および酸洗液の配管詰まり等のトラブルが発生する。また、これらのスラッジは鉄、クロム、ニッケル等の貴重な金属を含むと考えられていながらも、その取り扱いの困難さから産業廃棄物として処理されているのが実状である。スラッジの清掃は、酸洗槽および酸洗タンク内でスコップを用いた人力によるスラッジのかき寄せ作業と真空吸引で行われている。このため、スラッジの清掃作業は酸による皮膚炎・火傷、高温作業・酸臭、スラッジ汚れの作業であるため、いわゆる3K作業（危険、きつい、汚い）そのものである。また回収されたスラッジは廃棄処分を行わなければならないので環境保全の観点からも是非とも解決しなければならない重要な技術開発課題である。

1.5 本研究の目的

一般にプロセスラインの高速化に関する観点として、

1) 高生産性、2) 高品質、3) 高安全性・環境保全の3つが考えられる。

本研究で取り上げたH-APLプロセスの高速化に関する具体的な課題と高速化に関する観

点は、

- 1) 高速溶接技術（高生産性），
 - 2) 高温焼鈍技術（高生産性，高品質），
 - 3) 高速化脱スケール処理技術（高生産性，高品質），
 - 4) 酸濃度分析技術（高生産性，高品質），
 - 5) 酸洗スラッジ処理技術（高安全性・環境保全），
- が挙げられる．

従って，本研究では

「H-APLプロセスの高速化に関する種々の課題を関連させながら，相互に両立させる基本的な高速化に対する考え方を提示し，代表生産鋼種であるSUS304およびSUS430熱延帯鋼の高速化を実施する際に発生する技術課題に対し，その現象および機構を解明することにより，具体的な指針と更なる高速化への考え方を提示すること」を目的とした．

1. 6 本研究の概要

本研究はH-APLプロセスの高速化を目的として，次の3つの観点から検討する．主な内容は次のとおりである．

1) 高生産性

溶接のサイクルタイムを短縮することで，H-APLプロセスのライン速度を上げることが可能となる．上記目標を達成するための10 kWレーザー溶接機の導入検討．

2) 高品質

10 kWレーザー溶接機導入後におけるH-APLプロセスの高生産性に対応した，

(a) 焼鈍炉の高温化によるハースロールきずの発生機構解明とプロセス化の検討．

(b) メカニカルおよびケミカル脱スケール方法の最適化による高速化脱スケール処理技術の検討．

(c) 硫酸，硝ふっ酸用自動分析法の検討．

3) 高安全性および環境保全

酸洗スラッジの回収法と中和方法の検討に基づく3K作業の解消およびリサイクル化の

検討。

これらの3つの観点は本論文の各章を構成しており、Fig. 1-5.は高速化に関する研究の各章の関係を、またFig. 1-6.にはその研究意義を示す。

本論文は7章から構成される。

第1章の「緒論」では本研究の背景について概説し、本研究の意義および目的について述べる。

第2章「10 kWレーザー溶接機導入による高速溶接化と溶接特性」では10 kWレーザー溶接機の必要性と設備概要、および稼動後に発生したZnSeレンズの熱レンズ効果の現象解析とその対策としての放物面鏡の導入を検討する。

第3章「高温焼鈍過程におけるハースロールきずの発生機構とプロセスの最適化」では焼鈍炉内で鋼帯とそれを支えるハースロール表面間に発生する反応生成物の発生原因とハースロールきずの発生機構について述べる。合わせて、その対策について検討する。

第4章「高速化脱スケール処理技術」では特に脱スケールが困難なSUS430熱延ステンレス熱延鋼帯の高速化を図ることを目的として、還元雰囲気中でのバッチ焼鈍におけるスケールの還元機構と、メカニカル脱スケールおよびケミカル脱スケールの組み合わせによる最適な脱スケールの条件を求める。さらに、脱スケール機構を調査し酸によるスケールおよび母材に対する働きについて論ずる。

第5章「連続高速酸洗に対応する硫酸、硝ふっ酸濃度の自動分析法」では脱スケールに関して重要な硫酸、硝ふっ酸の分析法の開発について述べる。全酸濃度は、中和滴定法を採用し、硝ふっ酸の全酸濃度から鉄-アセチルアセトン退色吸光光度法を用いて求めたふっ化水素酸濃度を差し引いたものを硝酸濃度として求める。鉄イオンは、鉄-サリチル酸錯体吸光光度法を用いる。これらの分析法で求めた装置を開発し、ラインに組み込むことにより、自動給排酸を可能とすることについて述べる。

第6章「硝ふっ酸用酸洗スラッジ自動回収法」では、酸洗槽に沈降する酸洗スラッジの特性について検討を加え、硝ふっ酸酸洗槽において発生する酸洗スラッジの自動回収法の開発について述べる。鉄、クロム、ニッケル等の貴重な資源を回収するため、噴流によるスラッジ移動を行うイジェクターセクションと、スラッジの沈降を行うセパレータ

The study on productivity of stainless steel hot coils in annealing and pickling process.

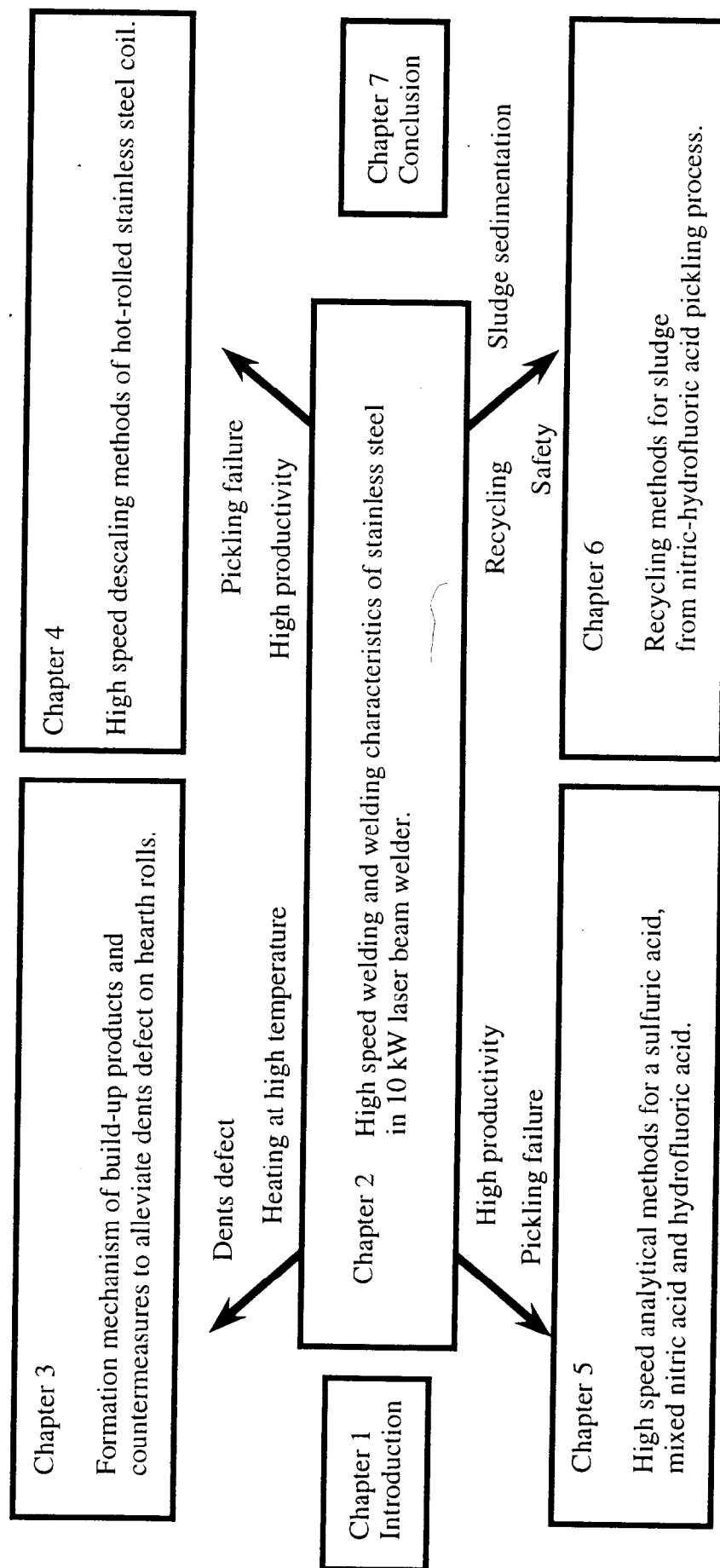


Fig. 1-5. The correlation of each chapter.

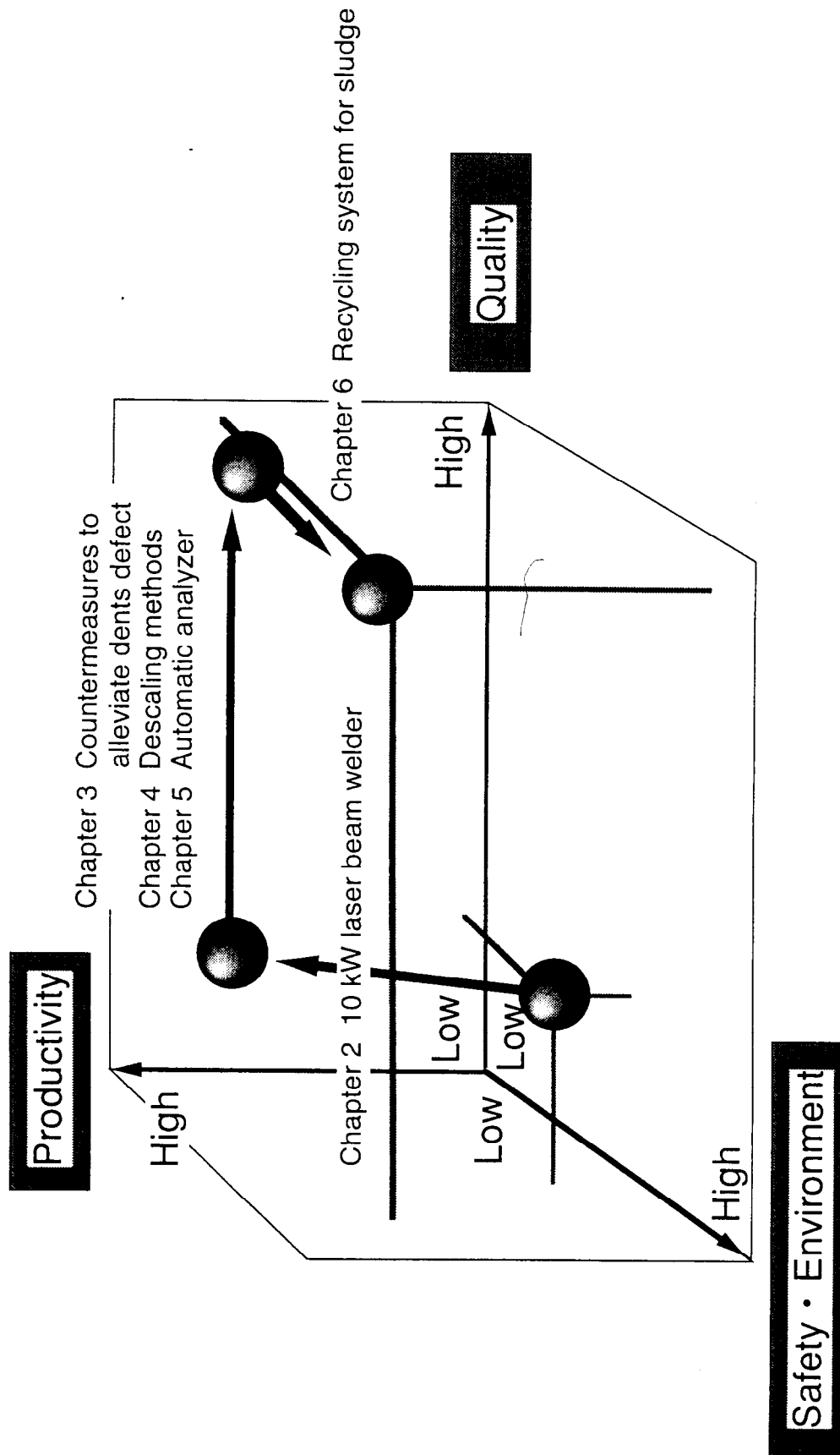


Fig. 1-6. The signification of each chapter.

ーセクションに分け、これらの設計内容について述べる。合わせて、これらの設計に基づく設備稼働状況について述べる。

第7章「結論」ではこれまでの個々の設備による高速化検討結果をまとめ、プロセスラインとしての高速化について結論を示した。

レーザー溶接機^{*}＝エネルギー密度が $10^3 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$ というきわめて高い光エネルギーを持つレーザーを用いた溶接機である。このため、レーザー照射部分の温度は瞬時に上昇し、入熱量が少ないため材料の組織変化や熱変形が少ないという特徴を持つ。また、電子ビーム溶接機と異なり大気中で溶接できる利点があり生産ラインに適応しやすい利点がある。しかしながら、装置の初期投資額が高く、エネルギー効率が低いことによるランニングコスト面で課題がある。従って、その特徴を生かした付加価値の高い作業に適している。

第1章の参考文献

- 1) ステンレス協会, ステンレス鋼板受注統計(1996), pp. 8-9.
- 2) 日本鉄鋼協会, 鉄鋼便覧(企)(1), 丸善(1980), pp. 699-700.
- 3) 長谷川正義, ステンレス鋼便覧, 日本工業新聞社(1979), pp. 13-21.
- 4) 荒木 透, 鉄鋼工学講座 7 鉄鋼材料, 朝倉書店(1975), pp. 209-244.
- 5) 溶接学会, 溶接・接合便覧, 丸善(1990), pp. 6-10.
- 6) 河合義人, 中原久直, 横沢二男, 伊藤正彦, 灘 晴之, 緑川雅之,
"ステンレス焼鈍酸洗ラインにおける10kWレーザー溶接器,"
鉄と鋼 第112回講演大会 Vol. 72(1986), No. 12, S1190.
- 7) 河合義人, 中原久直, 横沢二男, 緑川雅之, 高田正和, 伊藤正彦,
"ステンレス焼鈍酸洗ラインへの10kWレーザー溶接機の導入,"
川崎製鉄技報 Vol. 19 (1987), No.1, pp. 31-35.
- 8) 伊藤正彦, 高田正和, 緑川正之, 中原久直, 河合義人, 横沢二男,
"10kWレーザーウエルダーの溶接特性について,"
鉄と鋼 第113回講演大会 Vol. 73(1987), No. 4, S383.
- 9) 伊藤正彦, 高田正和, 岸田 朗, 柳島章也, 横沢二男, 河合義人,
"10kWレーザー溶接機における放物面鏡の溶接特性と導入後のライン操業状況,"
鉄と鋼 第114回講演大会 Vol. 73(1987), No. 12, S1042.
- 10) M. Ito, M. Takada, F. Yanagisima, Y. Kawai, F. Yokozawa, H. Nakahara and H. Sasaki
"10kW Laser Beam Welder for Stainless Steel Processing Line,"
International Conference on Laser Advanced Material Processing (LAMP '87), 1987, pp. 535-540.
- 11) M. Ito, M. Takada, F. Yanagisima, F. Yokozawa, Y. Kawai, H. Nakahara and H. Sasaki
"10kW CO₂ Laser Beam Welder In Steel Industry,"
4th International Conference on Welding and Melting by Electron and Laser Beams 1988, pp. 851-868.
- 12) M. Ito, F. Yokozawa and R. Tachibana
"Welding Characteristics of Stainless Steel in 10kW Laser Beam Welder,"
ISIJ International, in press.
- 13) 藤田照夫, ステンレス鋼の熱処理, 日刊工業新聞社, pp. 118-144.

- 14) 伊藤正彦, 高田正和, 山口富士夫, 藤川裕之, 佐藤邦昭, 前田榮造,
"ステンレス熱延鋼帯焼鈍炉用セラミックロールによる疵発生機構,"
鉄と鋼 第111回講演大会 Vol. 72(1986), No. 4, S309.
- 15) 伊藤正彦, 高田正和, 柳沼 寛,
特許登録1665560 "ロール付着物除去方法," 1992.05.19.
- 16) 緑川 悟, 佐藤裕二, 松本正次, 伊藤正彦,
"高温炉温用ハースロールにおけるビルドアップ防止技術の開発,"
材料とプロセス Vol. 8(1995), 505.
- 17) S. Midorikawa, Y. Sato, S. Matumoto and M. Ito,
"Development of Self-cleaning Coating on Hearth Rolls in High Temperature Annealing Line,"
14th International Thermal Spray Conference 1995(May,1995), pp. 43-46.
- 18) 伊藤正彦, 前田榮造, 橘 林三, 佐藤邦昭, 清野芳一, 河端良和,
"ステンレス鋼連続焼鈍炉用ハースロール表面の異物生成機構,"
熱処理 Vol. 39(1999), No. 1, pp. 38-43.
- 19) 新井和嘉, 高温酸化と高温腐食, p.22, 88, 丸善, 東京 (1982).
- 20) Y. D. Lee, Y. H. Lee, J. S. Lee and J. K. Kim ,
"Descaling Behaviour of Types 304 and 430 Annealed Strips,"
Proc. Int. Conf. Stainless Steels, ISIJ, Chiba, Japan, pp. 952-958(1991).
- 21) 鹿田順生, "ステンレス鋼の電解脱スケール,"
日本産業技術振興協会技術資料, Vol. 13(1983), No. 13, pp. 1-13.
- 22) T. Ogushi,
"Influence of Annealing Atmosphere upon the Oxidation and Descaling Behavior of Stainless Steels,"
Kinzoku Hyoumen Gijutsu, Vol. 37(1986), No.10, pp. 631-635.
- 23) 渡辺敏夫, 伊藤正彦, 山口富士夫,
"テンションレベラーにおける歪み解析の簡略解
(ステンレス鋼熱延鋼板のテンションレベリング効果ー1),"
鉄と鋼 第109回講演大会 Vol. 71(1985), No. 5, S386.
- 24) 伊藤正彦, 渡辺敏夫, 高田正和, 善本 毅,
"テンションレベラーにおける伸び率と形状矯正効果
(ステンレス鋼熱延鋼板のテンションレベリング効果ー2),"
鉄と鋼 第109回講演大会 Vol. 71(1985), No. 5, S387.

- 25) 藤川裕之, 中原久直, 横沢二男, 中川健次, 伊藤正彦, 灘 晴之,
"ステンレス熱延鋼帯用メカニカルスケールブレーカー設備,"
鉄と鋼 第112回講演大会 Vol. 72(1986), No. 12, S1195.
- 26) 吉岡正浩, 山本準一, 伊藤正彦, 松田明, 松原務,
"連続焼鈍酸洗ラインへの重研削ブラシの導入,"
材料とプロセス Vol. 7(1994), 471.
- 27) M. Ito, R. Tachibana, Y. Seino, A. Yamamoto, Y. Kawabata and K. Uchino,
"Descaling Behavior of Type430 Hot-Rolled Stainless Steel Coil,"
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36(1997) pp. 7404-7410, Part 1, No. 12A.
- 28) 長谷川正義, ステンレス鋼便覧, 日本工業新聞社(1979), pp. 841-846.
- 29) ステンレス協会, ステンレスの初歩(1997), pp. 75-99.
- 30) M. Ito, M. Yoshioka, T. Isobe, Y. Seino, T. Chonan, H. Yasunaga, Y. Kawabata and S. Nakai,
"Development of Automatic Analyzer for a Mixed Nitric Acid, Hydrofluoric Acid, and Iron Ion in the Pickling Process,"
ISIJ International, Vol. 37(1997), No. 1, pp. 47-54.
- 31) 伊藤正彦, 吉岡正浩, 磯部敏樹, 橘 林三, 清野芳一, 滝澤壽樹, 安原久雄, 中井 正,
"ステンレス酸洗ライン用硫酸, 硝ふっ酸自動分析器の開発,"
化学工学論文集 Vol. 25(1999), No. 1, pp. 1-6.
- 32) M. Ito, R. Tachibana, K. Fukushima, Y. Seino, A. Yamamoto and Y. Kawabata,
"Characteristics and Production Mechanism of Sulfuric Acid and Nitric-Hydrofluoric Acid Pickling Sludge Produced in Manufacture of Stainless Steel,"
J. Chem. Eng. Japan, Vol. 31(1998), No. 4, pp. 589-595.
- 33) 吉岡正浩, 伊藤正彦, 佐久田 満, 鈴木 真,
"ステンレス熱延鋼帯酸洗ラインでの混酸スラッジ処理設備操業状況,"
材料とプロセス Vol. 9(1996) 274.
- 34) 佐久田 満, 鈴木 真, 三本竹一光, 伊藤正彦, 吉岡正浩,
"H A P 混酸スラッジ処理設備の建設,"
材料とプロセス Vol. 9(1996) 428.
- 35) M. Suzuki, M. Ito, M. Sakuta and M. Yoshioka,
"Construction of the New Plant of Continuous Sludge Disposal System at Hot Rolled Annealing and Pickling Line,"
Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, Arizona/October 1996, pp. 337-346.

36) M. Ito, M. Yoshioka, Y. Seino, M. Suzuki, M. Sakuta, Y. Maki and Y. Kawabata,
"Development of Recycling System for Sludge from the Stainless Steel Nitric-hydrofluoric Acid
Pickling Process, "
ISIJ International, Vol. 37(1997), No. 4, pp. 391-398.

37) S. Ohya, S. Nakashima, J. Igaki, M. Ito, K. Uchino, M. Hoshino and T. Watanabe,
"Ten Yeares of Progcress in the Treatment of Stainless Steel Pickling Waste Liquor with an Iron
Removal Process, "
2nd International Symposium on Iron Control in Hydrometallurgy, Ottawa, Canada/ October 1996,
pp. 443-455.

38) 磯部敏樹, 伊藤正彦, 武智真一,
"ステンレス冷延鋼板における表面疵検査装置の実機への応用, "
材料とプロセス Vol. 7(1994), 276.

第2章

10 kWレーザー溶接機導入による

高速溶接化と溶接特性

2.1 緒言

近年、レーザーを応用した分野は切断、マーキング、熱処理、溶接加工技術から核融合、医療分野まで幅広い分野に渡っている。その中でも、出力の大きさとコスト面から有利なCO₂レーザー溶接機が広く使用され始めている。例えば、Saunders¹⁾は溶接、切断、表面加工等のレーザーに関する種々の応用について述べている。

Cr系ステンレス熱延鋼帯であるマルテンサイト系およびフェライト系ステンレス熱延鋼帯の溶接作業において、これらの鋼種がそれぞれ13 mass%Crおよび16 mass%Crを含んでいるため、熱影響部（Heat Affected Zone: HAZ）は結晶粒が著しく粗大化し室温での延性および靱性が低く低温割れが起こりやすいという問題がある。また、Ni系ステンレス鋼帯であるオーステナイト系ステンレス鋼は18 mass%Cr-8 mass%Niで代表され一般的にCr系ステンレス鋼よりは溶接性は良いが、溶接ビードが高温粒界割れを発生させる問題がある。

川崎製鉄のH-APL入側に設置されている溶接機はスポット溶接機であるが、鉄鋼各社においてはスポット溶接機に加え、MIG溶接機、TIG溶接機が使用されている。しかしながら、これらの溶接機は以下のような問題点がある。

1) 溶接のサイクルタイムが長いため生産ラインの高速化ができない。

例えば代表鋼種であるSUS304の4 mm厚×1,000 mm幅材の溶接において、スポット溶接機、MIG溶接機、TIG溶接機では溶接のサイクルタイムは一般的にそれぞれ2.5分、4分、15分を要している。従って、溶接時におけるH-APL入側ルーバーの消費長さが長くなるため、ラインの操業速度を高速化することが不可能となっている。

- 2) スポット溶接機のような重ね溶接では次工程である圧延工程において圧延は不可能であり、歩止り向上が図れない。
- 3) スポット溶接では重ね溶接部分に浸入した酸液のため鋼帯表面に酸汚れが発生する。
- 4) スポット溶接法、MIG溶接法、TIG溶接法では、Cr系ステンレス鋼のHAZ部の靱性が低いためH-APL通板時に板破断の可能性が高い。

上記に示す溶接方法では、溶接のサイクルタイムが長いため、ライン速度は最高でも20 m/min程度である。また、Cr系ステンレス鋼に板破断が集中しており、月に数回程度発生している。この場合、10時間程度のダウンタイムに達することもあり生産上の大きな障害となっている。

上記の問題を解決する方法として突き合わせ溶接タイプであるレーザー溶接法が考えられる。レーザー溶接法はビームを集中させるため、エネルギー密度が高くなる。その結果溶融範囲を小さくすることが可能となり、HAZ部の結晶粒が粗大化しにくいという特徴がある。これにより、板破断の発生頻度は大きく減少すると考えられる。

レーザー溶接機を導入するにあたりスペックの決定をしなければならない。まず、H-APLの最高速度は50 m/minであり、最大板厚8 mmまでの通板が可能である。このため、代表鋼種であるSUS304の4 mm厚×1,000 mm幅材の溶接において溶接時間の2分以内化による50 m/minの通板速度の達成と、板厚偏差を考慮した場合最大板厚であるSUS304の10 mm厚材の溶接を可能とするには10 kWのレーザー出力が必要である。しかしながら、10 kWを越える高出力レーザー溶接機は、建設検討を開始した1985年当時は実験室での使用に限られていた。また、これまでの実機レベルの報告例では、河合ら²⁾が1984年に実機における初の5 kWのレーザー溶接機の開発を報告しているだけである。しかも、出力は5 kWであり当時としては実機として最高出力であったが、実操業では特定鋼種のみを対象としたあくまで実験的な使用であった。従って、一般の鉄鋼設備のように1ヶ月間の昼夜連続稼動に耐えられる10 kWレーザー溶接機を実機導入する研究は是非とも必要であった。

実操業用として1ヶ月間の昼夜連続稼動が可能な10 kWクラス以上の高出力レーザー溶接機は1986年の川崎製鉄千葉製鉄所におけるH-APLへの導入³⁻⁷⁾が最初であり、この時開発したレーザー溶接技術は近年（1995年）になり、NKK京浜製鉄所での25 kWレーザー

溶接機に応用された⁸⁾。1986年に開発し培った高出力レーザー溶接技術はようやく他社においても実用化され始めている。

本章ではH-APLに導入された10 kWレーザー溶接機の溶接能力に基づく設備仕様検討および溶接機概要について述べる。さらに導入後、高出力レーザー溶接機特有の問題であることが判明した、ZnSeレンズの熱レンズ効果に関する解析とそれに対応する放物面鏡への適用について検討する。

2.2 実験方法

レーザー溶接法での最適焦点位置の調査を行うため焦点位置を推移させた場合の溶け込み深さ、および導入すべきレーザー発振機の出力を決定するため発振機出力と溶接速度を変化させた場合の溶け込み深さへの影響を求めた。これらの実験には熱間圧延されたSUS304の20 mm厚材を使用した。

また、溶接法の違いによるHAZ幅と硬度への影響および繰り返し曲げ試験に対しては焼鈍済みのSUS430の3 mm厚材を使用した。これらの実験材の成分および溶接条件はそれぞれTable 2-1とTable 2-2に示す。今回の実験において、溶接部分のビッカース硬度調査は300 gの荷重を用い0.5 mmピッチで測定を行った。また、繰り返し曲げ試験は、溶接部分が破断に至るまでの曲げ回数（JIS Z 3126：曲げ角度±90度、半径20 mm）で比較した。

さらに、実機におけるZnSeレンズの熱レンズ効果を調査するため、SUS430の3.5 mm厚材をサンプリングし溶接断面観察を行うとともに、ZnSeレンズに代わる新しい集光装置として採用した放物面鏡の溶け込み深さ実験を行った。

2.3 実験結果

Fig. 2-1.はSUS304の20 mm厚材に対し焦点距離を変化させた場合の溶け込み深さを示す。焦点位置が鋼帯内部となる-2 mmの位置で最大溶け込み深さとなることが判る。この時、焦点位置が鋼帯表面に近づくと急激に溶け込み深さは浅くなる。小林⁹⁾は穴加工時において焦点を加工材料表面上に結び、その後加工が進むにつれ焦点を材料の内部に送り込むリフォーカシング法を報告し、合わせて焦点位置の変化によるレーザー加工の穴形状への影響について述べている。

Table 2-1 Chemical compositions of typical stainless steels.

Stainless steel	Chemical compositions (mass%)						
	Fe	Cr	Ni	Si	Al	Ca	C
SUS304	Balance	18.1	9.1	0.7	0.002	—	0.06
SUS430	Balance	16.1	—	0.3	0.001	—	0.06

Table 2-2 Welding parameters of TIG, MIG and 10 kW laser beam welder.

	Thickness (mm)	Mean current (A)	Arc voltage (V)	Welding velocity (mm/s)	Gap (mm)	Filler Wire	Diameter (mm)	Assist gas
Welding	TIG	150	18	2	1.2	Type309 L solid	1.2 ϕ	Ar (250 $\mu\text{m}^3/\text{s}$)
	MIG	180	25	12	1.2	Type309 L solid	1.2 ϕ	Ar (333 $\mu\text{m}^3/\text{s}$)
	Thickness (mm)	Oscillator current (A)	Oscillator voltage (V)	Welding velocity (mm/s)	Gap (mm)	Filler Wire	Diameter (mm)	Assist gas
Welding	laser welder	33	6156	67	0.2	Type309 L solid	1.2 ϕ	He (333 $\mu\text{m}^3/\text{s}$)
	laser welder	33	6156	50	0.2	Type309 L solid	1.2 ϕ	He (333 $\mu\text{m}^3/\text{s}$)
Bead on plate test	laser welder	33	6156	33	-	-	-	He (333 $\mu\text{m}^3/\text{s}$)

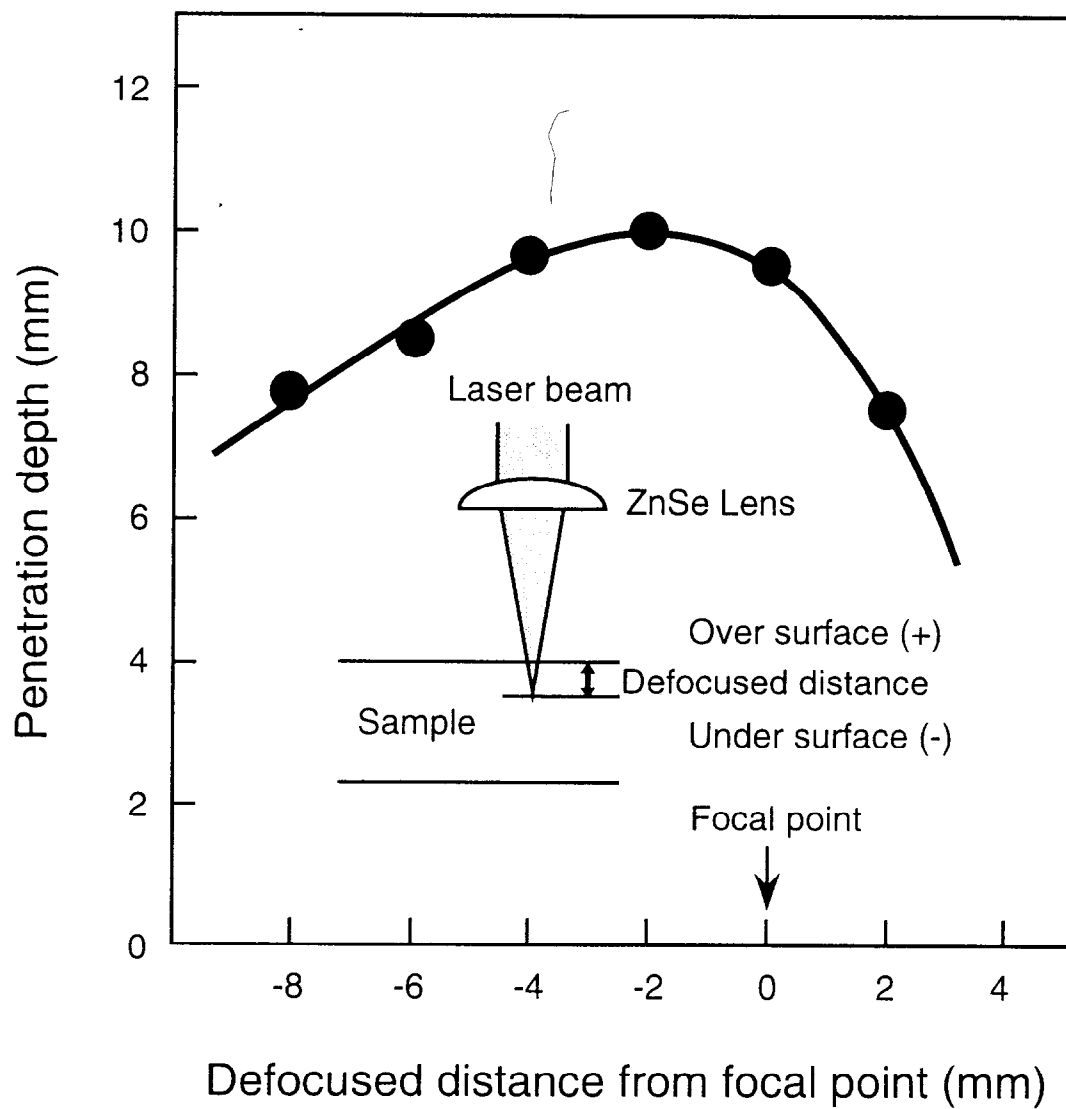


Fig. 2-1. Effect of defocused distance from focal point on penetration depth.
Sample : as-rolled SUS304
Thickness : 20 mm

また、レーザー発振機の出力を決定する指標として上記の材料を用い焦点位置を-2 mmとした場合の溶接速度と溶け込み深さの関係をFig. 2-2.に示す^{4, 5)}。この図から溶接速度が早くなるに従い溶け込み深さは減少する傾向が見られる。

さらに、Fig. 2-3.はレーザー溶接機、MIG溶接機及びTIG溶接機を用いてSUS430の3 mm厚材同士を突き合わせ溶接した場合の板厚中央部分における溶接ビード中心からのビッカース硬度分布結果と顕微鏡写真のチェックから得られた各溶接法におけるHAZ幅を示したものである。レーザー溶接機のHAZ幅は約0.3 mmであり、MIG溶接機の1.2 mm、TIG溶接機の1.8 mmのHAZ幅に比較すると狭い。

これらの溶接法による溶接部分の靱性を調査するために行った繰返し曲げ試験の結果をFig. 2-4.に示す。試料はSUS430の3mm厚材である。横軸はHAZ幅を示し、縦軸は実ラインを通板する指標となる繰返し曲げ試験の破断に至るまでの回数を示す。この図から判るように、レーザー溶接法を用いた溶接部分はMIG、TIG溶接法を用いた溶接部分に比較し破断に至るまでの繰返し曲げ回数は2～2.5倍であった。

Fig. 2-5.は実機でSUS430の3.5 mm厚材に対して、新しいZnSeレンズへの交換後、1回目の溶接を行ったケース(a)と1,450回目の溶接を行ったケース(b)における溶接部断面写真を示す。(a)に示すように、新しいZnSeレンズを用いた1回目の溶接では、溶接の開始直後(5 sec後)から終了時点(25 sec後)まで変化の無い良好なビード形状を示している。しかしながら、使用回数が増して1,450回目の溶接においては、溶接開始直後(5 sec後)は良好なビード形状を示しているが、15 sec後になると裏ビードが細くなり、さらに、終了時点(25sec後)では裏ビードが出ず、被溶接材の上面にフィラーワイヤーの盛り上がりが見られる。

2.4 考察

2.4.1 レーザー発信機出力

SUS304の1,000 mm幅材で50 m/minを達成するのに必要な溶接時間は1-1式から2.0 分以内という結果が得られ、その時の溶接速度は8.3 mm/sに相当する。さらにH-APLに通板される熱延鋼帯の板厚偏差と発信機出力の安定性を考慮した場合、ラインの設備仕様は最大8mm厚であるが10 mm厚の熱延鋼帯を溶接することが可能な発信機出力が必要である。

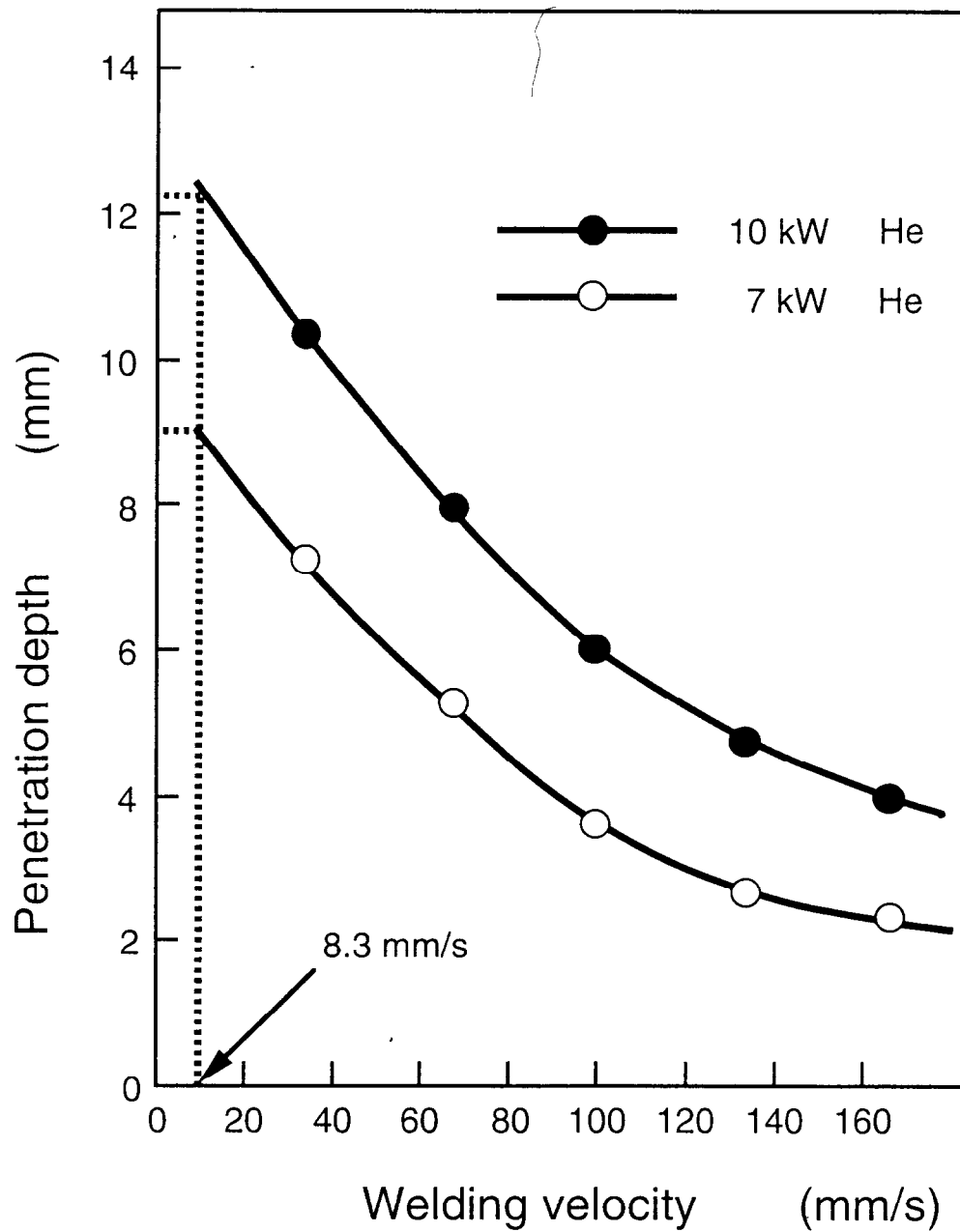


Fig. 2-2. Relation between welding velocity and penetration depth.
Sample : as-rolled SUS304
Thickness : 20 mm
Laser output : 7 and 10 kW
Assist gas: He

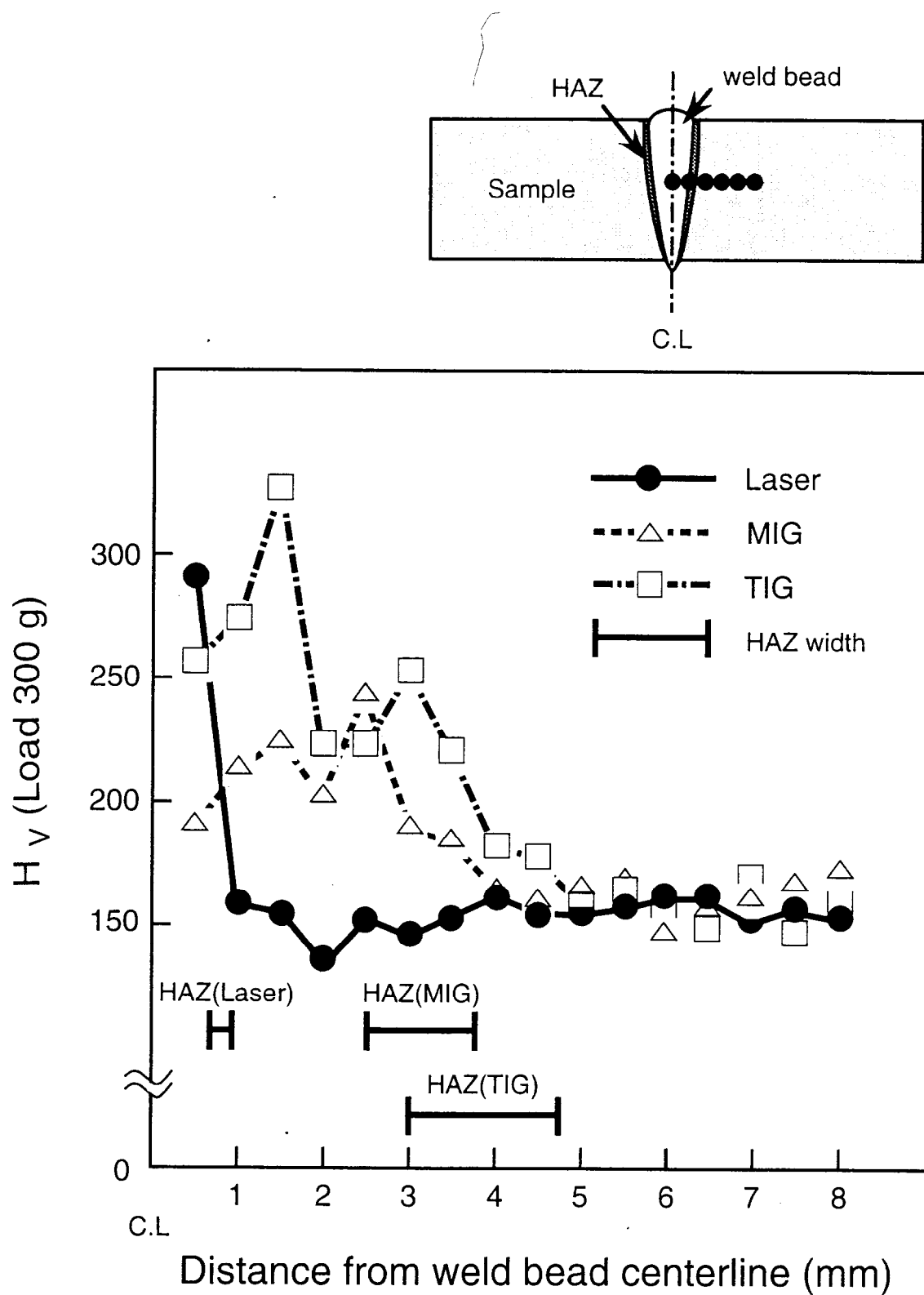


Fig. 2-3. Comparison of hardness profiles of laser, MIG and TIG welded joints.
 Sample : as-annealed SUS430
 Thickness : 3 mm

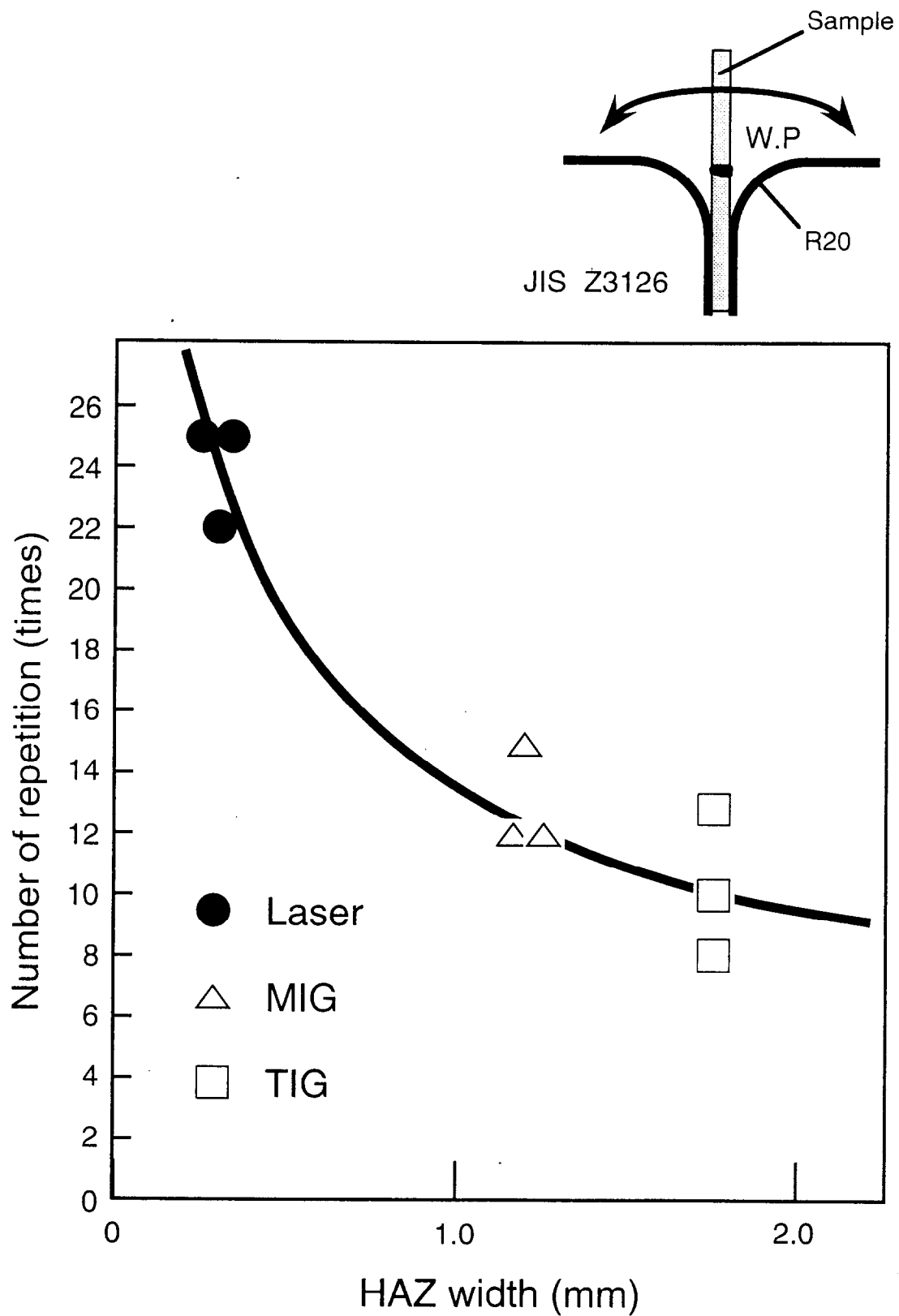


Fig. 2-4. Relation between HAZ width and number of repetition up to break.
 Sample : as-annealed SUS430
 Thickness : 3 mm
 Laser output : 10 kW

(a) New lens

(b) Used lens
(1,450 times)

1 mm

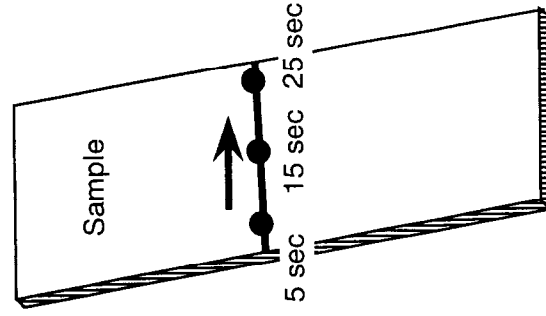
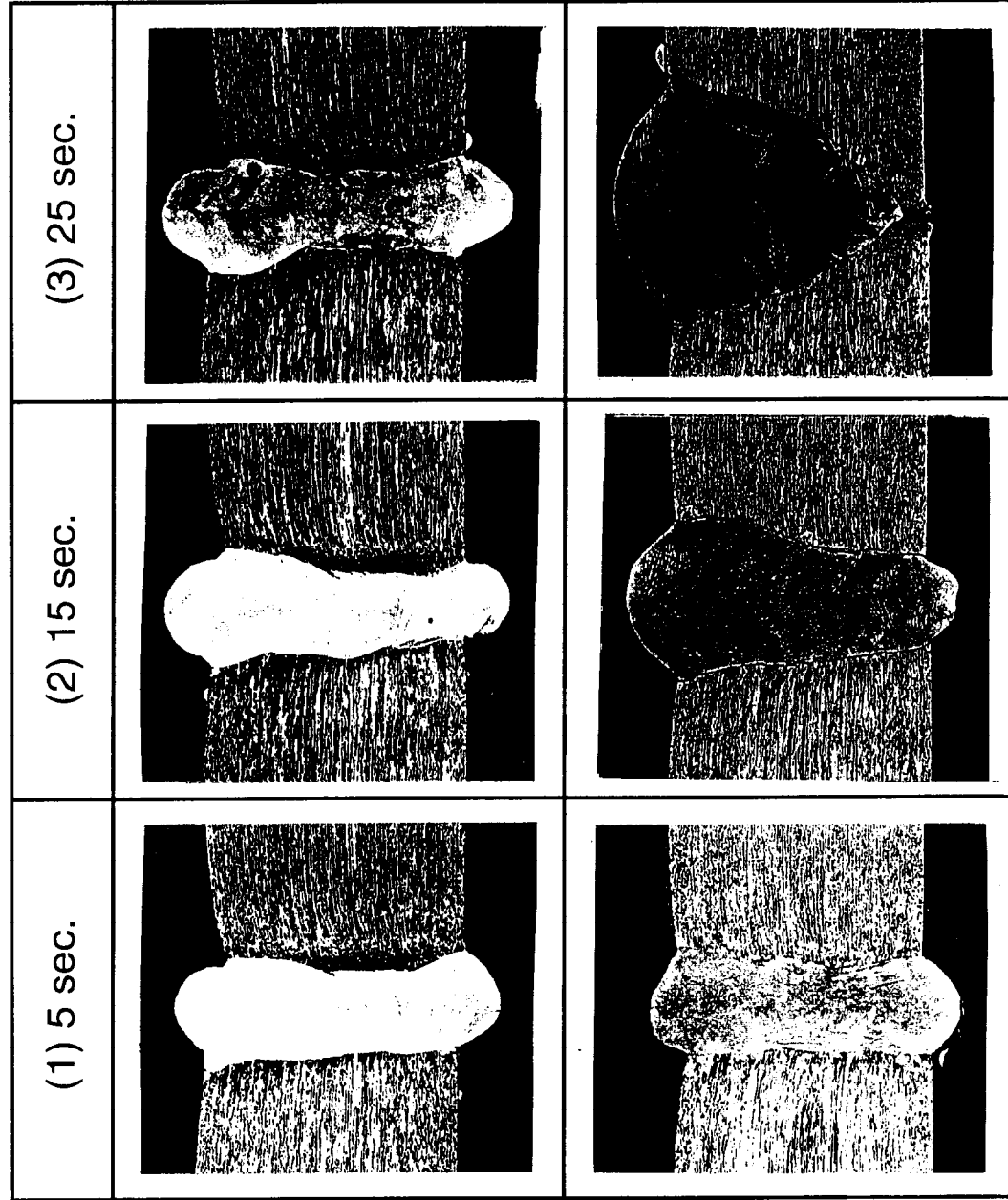


Fig. 2-5. Sectional features of laser welds in using new and used lens.
(1) 5 sec., (2) 15 sec., (3) 25 sec.
Sample : SUS430
Thickness : 3.5 mm

Fig. 2-2.に示すとおり8.3 mm/sの溶接速度において7 kWの発信機出力では約9 mmのとけ込み深さしか得られない。しかし10 kWの発信機出力において12 mm強のとけ込み深さが得られる。従って、導入すべきレーザー溶接機の発信機出力は10 kWが適当であると判断した。

2.4.2 HAZ幅と靱性

鋼帯の靱性に関する評価は、シャルピー衝撃試験またはアイゾット衝撃試験のような衝撃試験が一般的に用いられている。しかしながら、多くのロールにより繰り返し曲げを行いながら通板を行う連続ラインにおける溶接部分の靱性調査は、繰り返し曲げ試験が適当と考えられる。H-APLにおける破断実績では、Cr系ステンレス熱延鋼帯に集中しており、HAZ部からの破断であった。これは、HAZ幅が広い溶接法を使用した場合、破断の可能性が高く、操業上不利であることを示しており、大きな入熱によるHAZ部の結晶粒粗大化と靱性の低下およびCr炭化物の析出による破断が発生するものと考えられる。HAZ部の靱性を確保するには約700℃で数分間の後熱処理を行うのが一般的であるが、連続ラインにおいて、高速化を確保するには後熱処理を不要とすることが必要である。従って、HAZ幅の狭いレーザー溶接法は他の溶接法に比較し、破断の原因となるHAZ幅が狭いため、後熱処理なしで高い繰り返し曲げ回数を得ることができる。その結果、HAZ部を原因とする溶接破断の可能性は少ないと考えられる。

2.5 10 kWレーザー溶接機の開発

2.5.1 設備仕様検討

上記の検討に基づくレーザー溶接機の構成をFig. 2-6.に、またこれらの仕様をTable 2-3に示す。レーザー溶接機は大きくレーザー発振機、光学系、切断装置、クランプ装置の4つの部位から構成する設備とした。

2.5.1.1 レーザー発振機

最大10mm厚までの熱延鋼帯の溶接を可能とするためには10 kWの出力が必要であることを述べたが、Fig. 2-7.に今回導入した10 kWレーザー発振機を示す。レーザー発振機のタイプはCO₂ガスを用いた不安定型であり、大きさは2.5m (W) × 2.6m (H) × 6.0m (L)である。

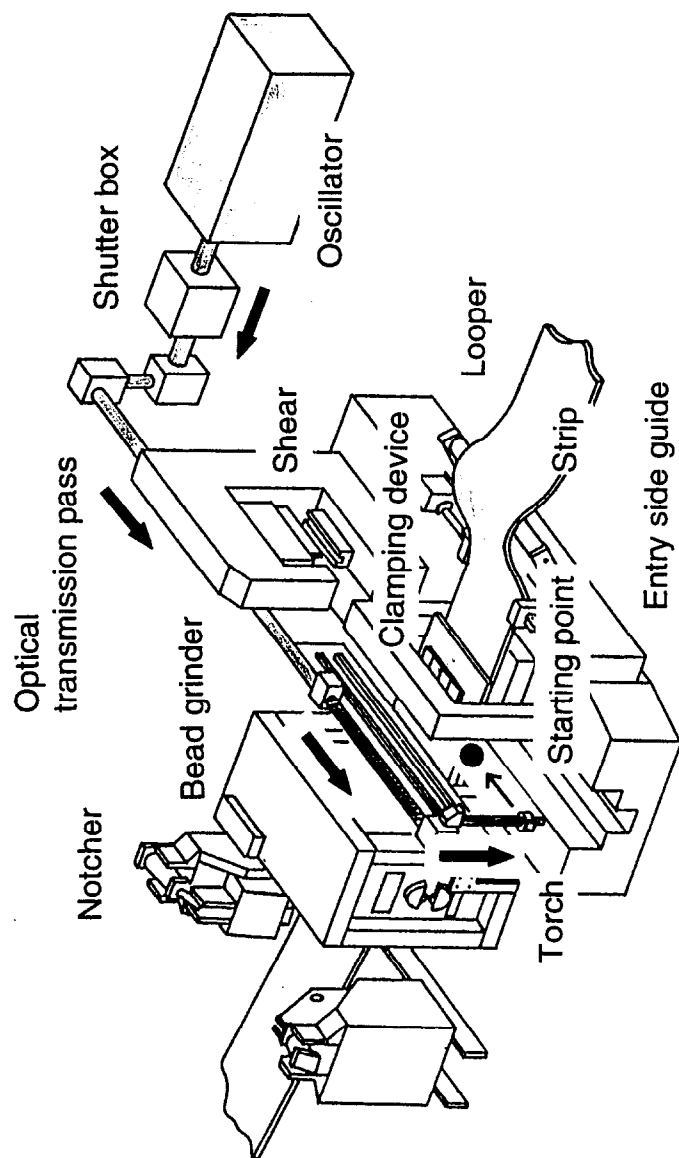


Fig. 2-6. Schematic diagram of 10 kW laser beam welder.

Table 2-3 Specification of 10 kW laser beam welder.

Strip	Thickness (mm)	1.6 ~ 8.0
	Width (mm)	650 ~ 1,600
	Tensile strength (MPa)	Max. 980
Oscillator	Type	CO ₂ Laser, Unstable
	Output power (kW)	10
	Laser gas	CO ₂ , He, N ₂
	Material of window	ZnSe
Beam transmission path	Length of path (m)	ab. 19
	Number of mirrors	4
	Focusing unit	ZnSe lens or Parabolic mirror + flat mirror
	Focal length (mm)	254
Welder	Shear type	Dual cut shear
	Shearing force (MN)	1.47
	Welding velocity (mm/s)	Max. 167
	Wire feed velocity (mm/s)	Max. 250
	Assist gas	He

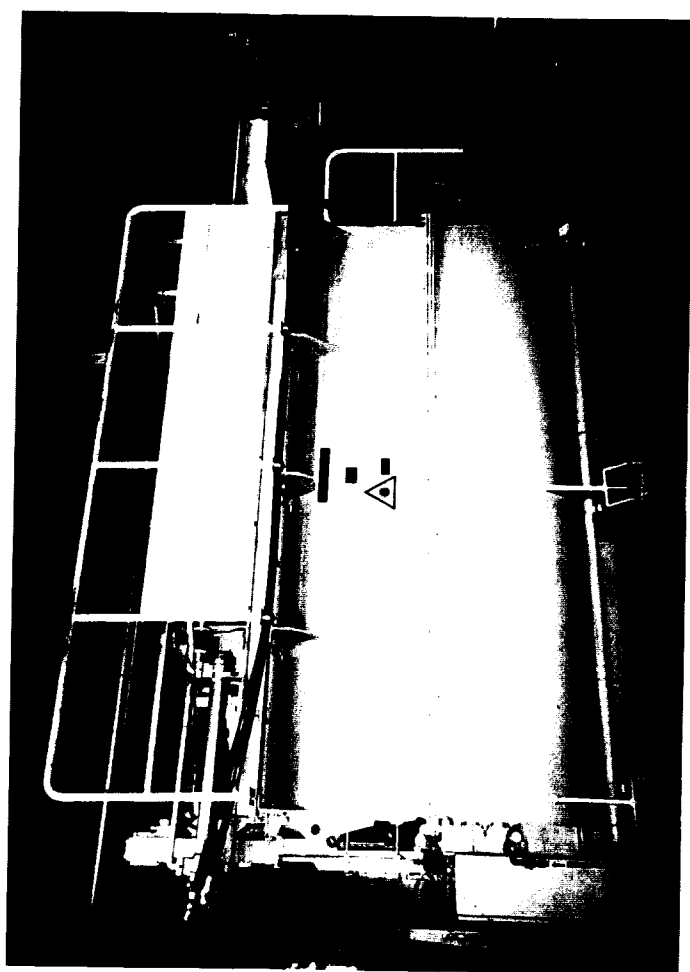


Fig. 2-7. View of the oscillator.

2. 5. 1. 2 光学系

Fig. 2-8.は光学系の概要図を示す。レーザー発振ヘッドと溶接位置までの距離は約19 mである。レーザー発振機から出たレーザー光はシャッターボックスを経て、4個の平面鏡で反射されトーチまで送られる。トーチ部分では溶接の進行方向にフィラーワイヤーが順次供給され、集光されたレーザー光によりフィラーワイヤーは溶融される。溶融されたフィラーワイヤーは開先部分に供給されることで開先部分の隙間を埋めることができる。開先部分にフィラーワイヤーを供給する技術は、川崎製鉄で既に実用化²⁾しているため、今回も同様な装置構成とした。一般に、レーザー溶接機に要求される開先ギャップの値は代表板厚であるSUS304の4 mm厚材において0.2~0.3 mmが適切であるが、鋼帯の形状等により最大0.5 mmまで開先ギャップが広がってもフィラーワイヤーを使用することで、良好な溶接が可能となった。このようにフィラーワイヤーを供給することで、高度な機械的精度の緩和が可能となる。なお、平面鏡およびZnSeレンズは熱変形防止のため水冷されている。

2. 5. 1. 3 切断装置

切断装置は1.6~8.0 mmまでの広い板厚範囲のステンレス熱延鋼帯を切断することが可能である。しかしながら、全板厚範囲において一定のシャーククリアランスでは切断精度の確保は困難である。従って、切断されるステンレス熱延鋼帯の板厚に適したシャーククリアランス調整機能を持たせるため、切断装置の刃をテーパ加工し、刃がスライドする機構を持つことにより調整を可能としている。

2. 5. 1. 4 クランプ装置

ステンレス熱延鋼帯の突き合わせ溶接において、熱延鋼帯の先端部分および後端部分は一般的に数10 mm程度のキャンバー（板曲がり）がある。このため、熱延鋼帯の突き合わせ精度を確保するため、入側クランプ装置を板幅方向に±50 mmシフトさせる機構を持たせている。

2. 5. 2 熱レンズ効果

2. 5. 2. 1 熱レンズ効果発生機構

Fig. 2-5.(b)に示すように多数回使用後のZnSeレンズを用いた場合に発生する特徴がある。

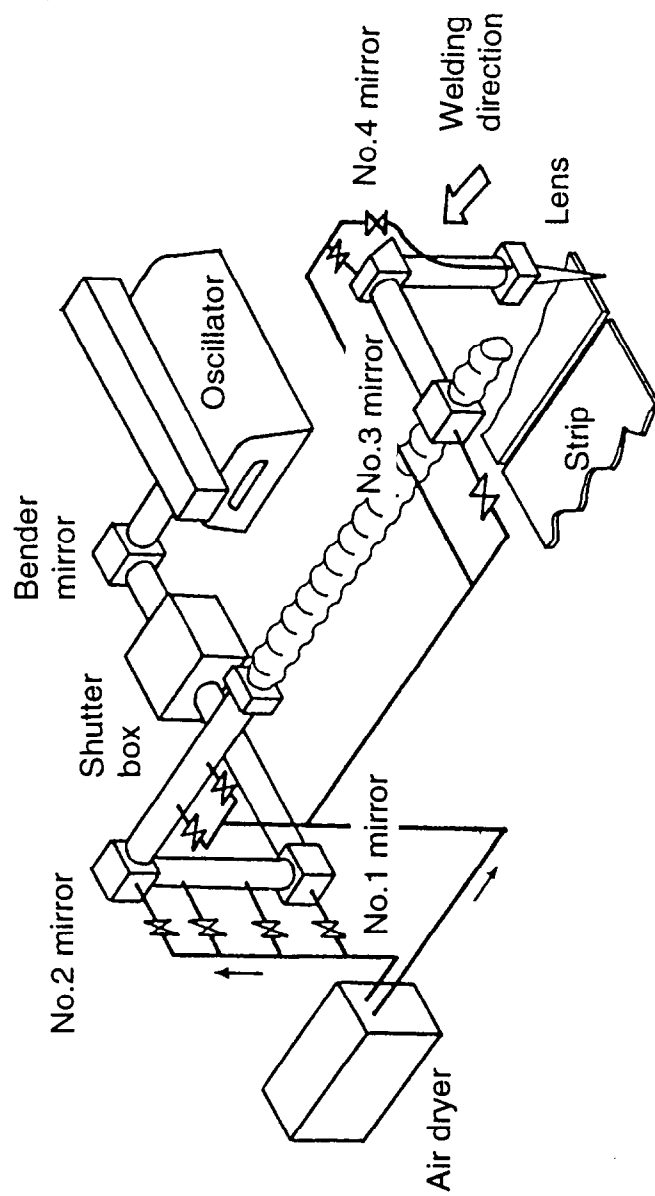


Fig. 2-8. Schematic diagram of optical transmission path.

溶接途中でのビード部分の大きな形状変化を調査するため、ZnSeレンズの未使用品と1,450回の溶接をおこなった後のZnSeレンズに対して偏光ガラスによる観察を行った。Fig. 2-9.にその結果を示す。未使用レンズは均一な濃度分布を持っている。しかしながら、1,450回使用したZnSeレンズはその一部が白濁していることが観察され、溶接回数の増加に伴いZnSeレンズ内部での残留応力の増加が見られた。この現象の再現性は確認されており、溶接時に発生したヒュームおよびスパッタがZnSeレンズ表面に付着したことが原因と考えられる。その結果、レーザー光の熱吸収率が上昇しZnSeレンズ自身の温度変化とそれに伴う変形および残留応力が発生したものと考えられる。上記のことからZnSeレンズの変形により焦点距離が溶接途中から変化し、溶接形状に影響を及ぼしたものと考えられる。一般的に熱レンズ効果¹⁰⁾は共振器内の反射ミラーにおいて中央部分の発熱と周囲の冷却により発生している。今回のケースはZnSeレンズ自身がレーザーの熱により変形するという高出力レーザー溶接機特有の極めて珍しい現象であると思われる。

H-APLにおける溶接時のZnSeレンズの焦点位置はステンレス熱延鋼帯の上面から-2 mmに設定している。溶接開始時において焦点は熱延鋼帯の上面から2 mm内部に入っているため、熔融池の形成による発光は小さいことが確認されている。しかしながら、上記に示す1,450回目のZnSeレンズを用いた場合、溶接開始時には小さかった発光現象が溶接終了時には明確に確認できる状態になった。従って、最初-2 mmにあった焦点位置が、0 mm付近まで移動した可能性があると考えられる。レーザー光は焦点位置が加工物の内側にある場合に最大の溶け込み深さを得られる。これはレーザー光が穴内壁での多重反射により穴先端部へ伝搬・収束されと考えられる。この考え方をFig. 2-10.に示した。溶接開始5秒後には焦点位置は当初設定の-2 mmにあると考えられ、穴内壁での多重反射により加工物の裏までビードが十分出ている。しかしながら15秒後には焦点位置の移動とともに裏ビード幅の減少が観察される。さらに、溶接終了直前の25秒後にはレーザー光は熔融地の中で多重反射を繰り返し裏面まで届かなくなり、その結果、熔融池の発光現象の確認と裏ビードが出ない溶接状態の形成がされたと考えられる。Moritaら¹¹⁾は、セラミックスのレーザー穴あけ時における焦点位置の変化が加工穴形状に及ぼす影響について述べているが、レーザー溶接時においても新たに焦点位置の変化がビード形状に大き

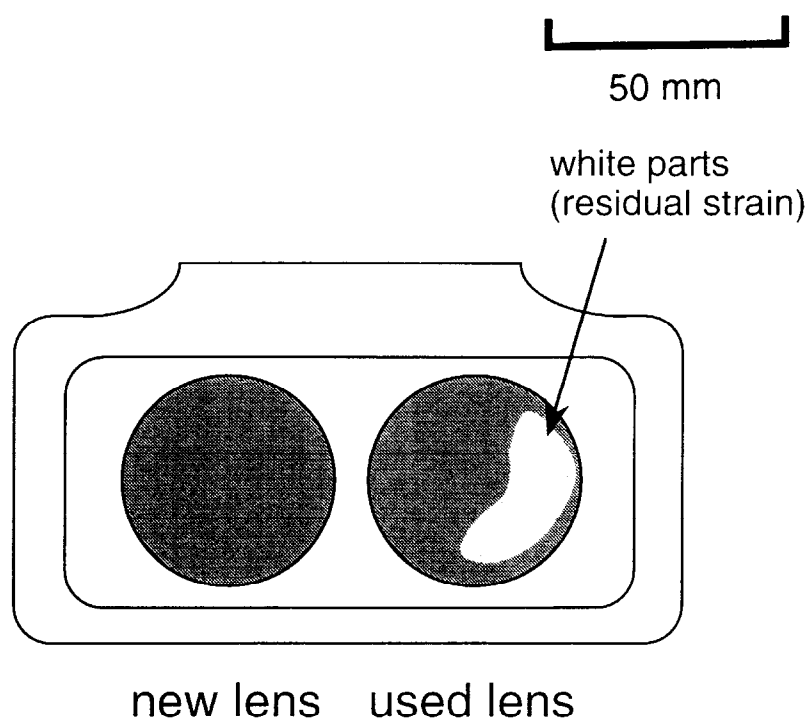
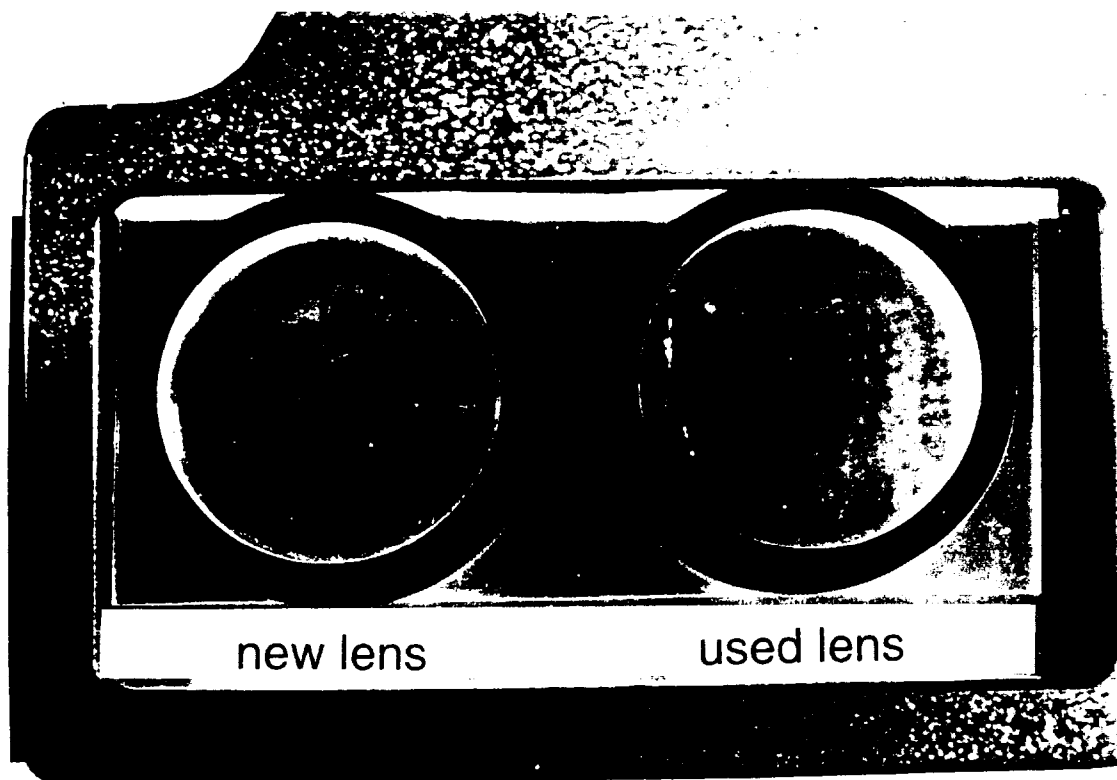


Fig. 2-9. Polarizing photographs of new and used ZnSe lens.
 Left side : new lens
 Right side : used lens (subjected to welding 1,450 times)

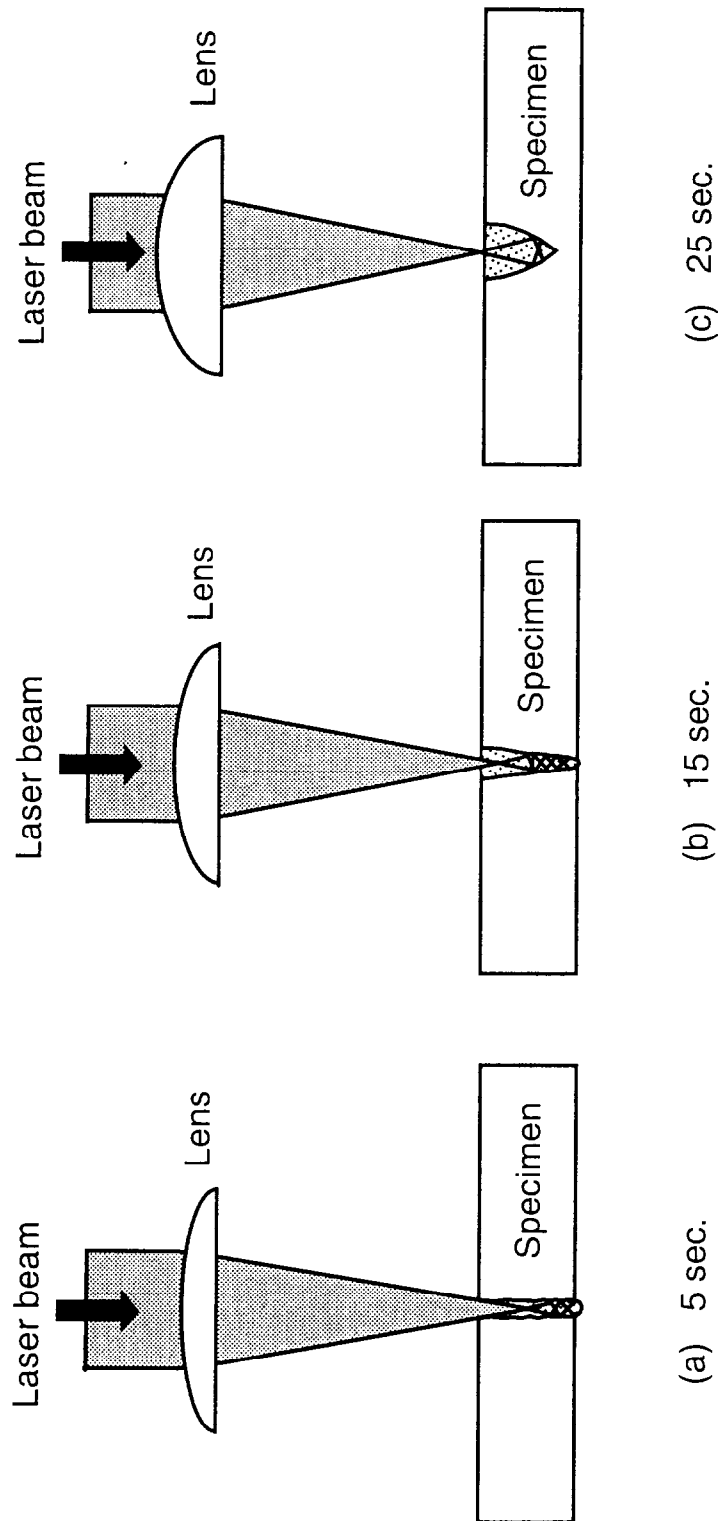


Fig. 2-10. Effect of focal position shifted by thermal lens effect on penetration in laser welding.

な影響を及ぼしていることが確認された。

2. 5. 2. 2 熱レンズ効果対策

ZnSeレンズの熱レンズ効果対策として、ヒュームおよびスパッタの影響を受けにくい銅製の放物面鏡を検討した。放物面鏡を用いた集光系は銅製の平面鏡と放物面鏡から形成されている¹²⁾。Fig. 2-11.にZnSeレンズと放物面鏡の比較図を示す。(a)に示すレンズタイプは発振機からのレーザー光をZnSeレンズを用い試料表面に集光させる。一方(b)に示す放物面鏡タイプは一度平面鏡に反射させ、その後放物面鏡を用い試料表面に集光させる。放物面鏡および平面鏡の内部は熱変形防止のため水冷されている。Fig. 2-12.は放物面鏡の写真を示す。Fig. 2-13.は1回目の溶接を行ったZnSeレンズと表面清掃後の放物面鏡との溶接性能を比較するため行った溶け込み深さ実験の結果を示す。この結果から、放物面鏡とZnSeレンズの溶接性能はほぼ同じ性能を示していることが判る。放物面鏡はレーザー溶接機の稼動以来、14年間にわたり連続使用をしており、その間の溶接回数はおおよそ50万回を超える。放物面鏡のメンテナンスは表面のヒューム及びスパッタの除去を1回/年実施するのみであり、定期的な交換は不要である。以上のことから、ZnSeレンズの熱レンズ効果による溶接不良防止およびメンテナンスの観点から高出力レーザー溶接機には放物面鏡が有利であると考えられる。

2. 6 10 kWレーザー溶接機の稼動状況

実機設備として最大出力を持つ、10 kWレーザー溶接機の導入目的は、1) H-APLの最高速度である50 m/minの達成、2) 板厚偏差を考慮した最大板厚10 mmまでの溶接、3) 溶接破断の防止、4) 酸残りによる酸汚れ防止 であった。以上述べたとおり、設備稼働後の最大の課題であったZnSeレンズを使用した場合に発生する溶接中における熱レンズ効果の防止策として銅製の放物面鏡を導入することで解決を図った。この結果、代表鋼種であるSUS304の4 mm厚×1,000 mm幅材の溶接において目標である溶接時間の2分以内化をさらに短縮し30 秒化を可能とした。この結果50 m/minを達成し、さらに溶接能力としては110 m/minまでの高速化を可能とした。合わせてライン仕様の最大板厚である8 mm厚材(板厚偏差を考慮した場合は最大板厚10 mm)の突き合わせ溶接を可能とした。さらに、溶接破断もレーザー溶接機導入前は月に数回程度発生していたが現在は皆無となり、合わせ

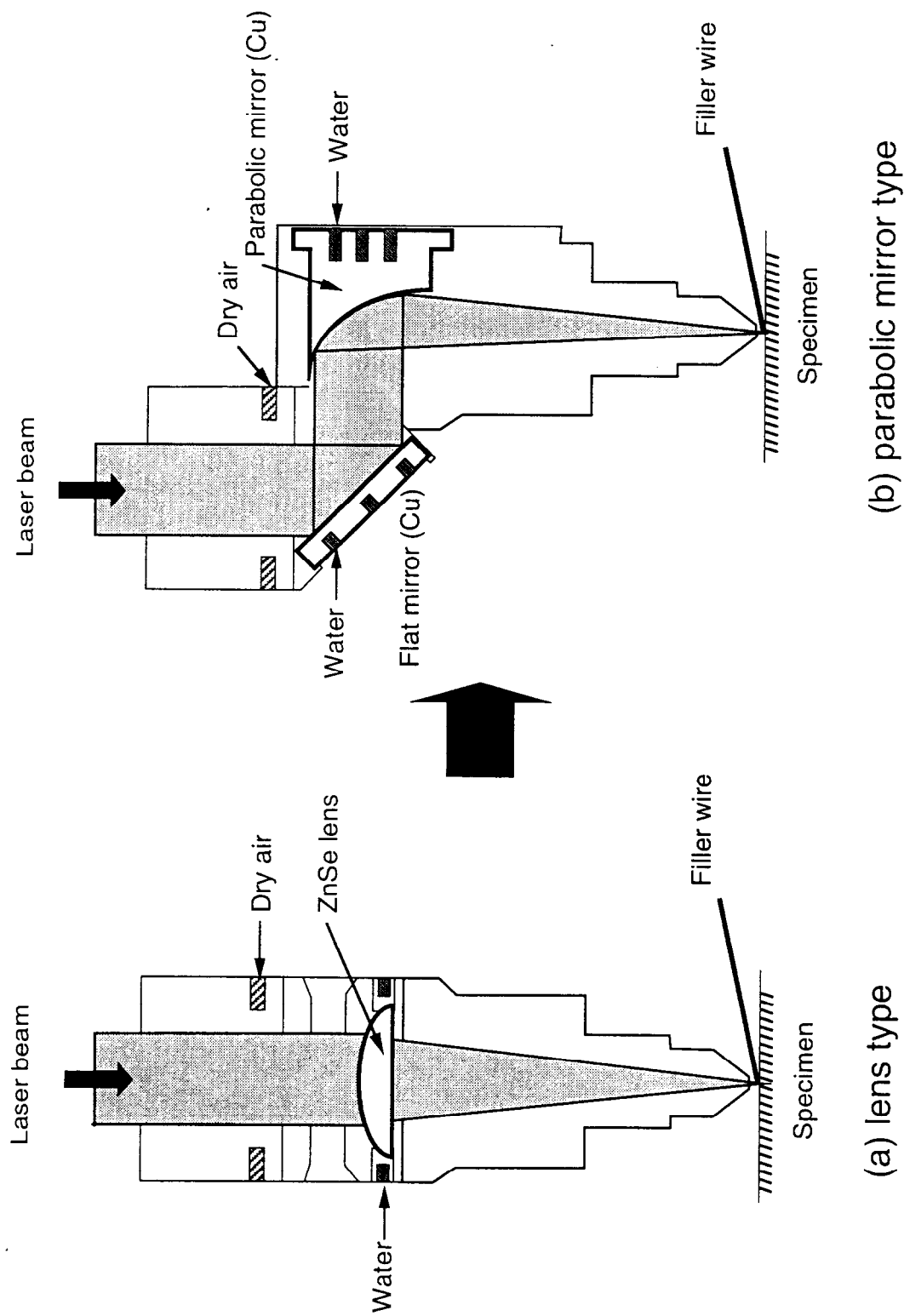


Fig. 2-11. Comparison of focusing units with lens and parabolic mirror type.



50 mm

Fig. 2-12. Photograph of focusing unit with parabolic mirror.

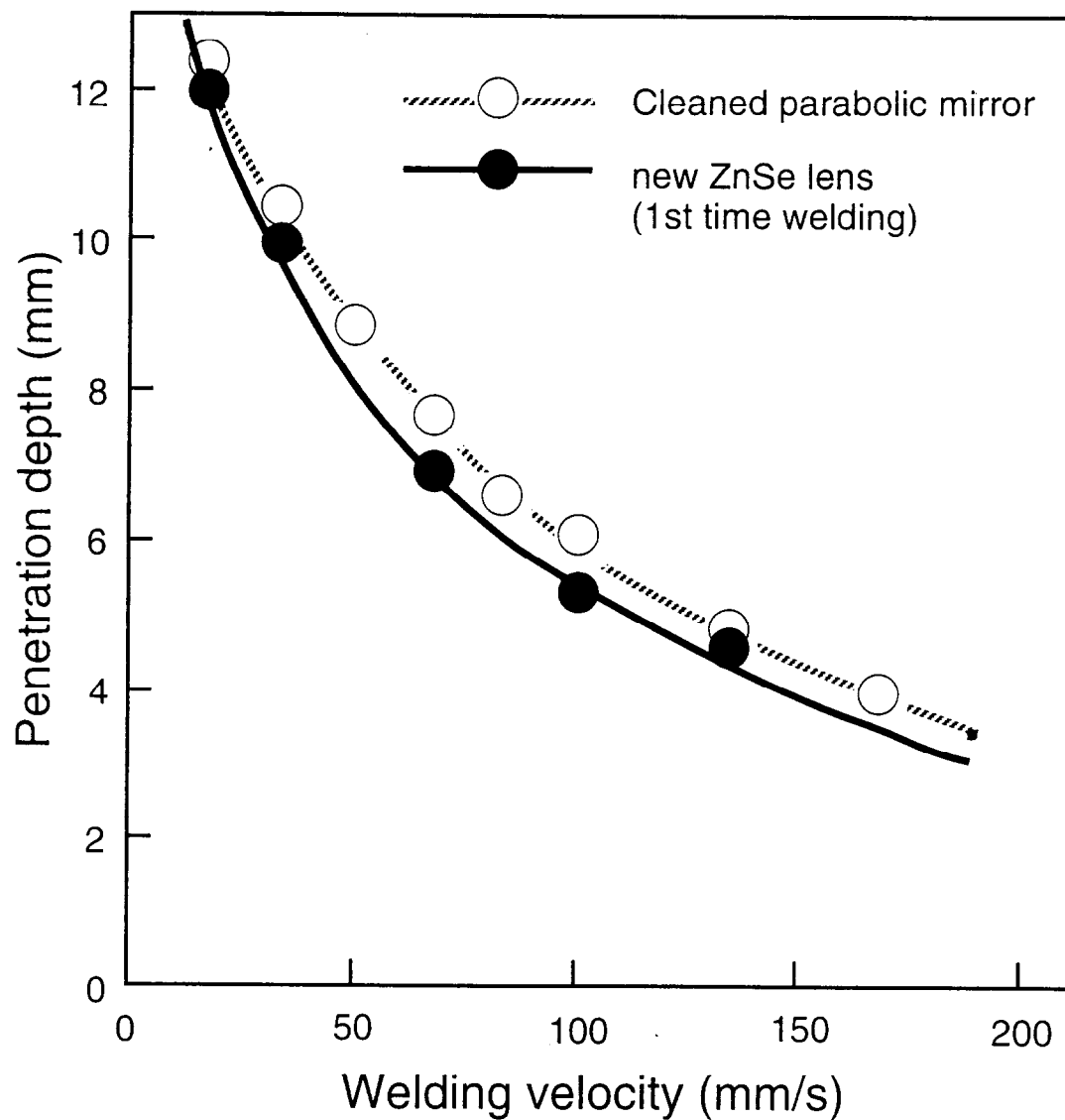


Fig. 2-13. Comparison of penetration depths of laser weld produced by using new ZnSe lens and cleaned parabolic mirror.
Sample : as-rolled SUS304
Laser output : 10 kW

て酸汚れによる不良解消をおこなった。

2.7 結言

ステンレス熱延鋼帯用連続焼鈍酸洗設備に設置された10 kWレーザー溶接機の高速溶接化と溶接特性を調査し、以下のことが判明した。

- 1) 突き合わせ異溶接において、焦点位置は-2 mmの位置が最大の溶け込み深さを得ることができた。
- 2) レーザー溶接法はMIG溶接法、TIG溶接法に比較し、HAZ幅は1/5～1/10であり、破断に至るまでの繰返し曲げ回数は2～2.5倍であった。
- 3) ZnSeレンズでは溶接回数が増加すると、レンズに内部応力が発生しレンズの変形を伴う。この結果、溶接中に焦点が移動することによる溶接不良が発生する。
- 4) レーザー溶接において ZnSeレンズに発生する熱レンズ効果による溶接不良対策として、銅製の放物面鏡の使用が有効である。放物面鏡はZnSeレンズと同等の溶接性能を持ち、14年もの長期間にわたる安定した溶接品質と簡単なメンテナンスを達成している。
- 5) 10 kWレーザー溶接機の導入により、ライン速度は代表サイズであるSUS304の4 mm厚×1,000 mm幅材の溶接において、従来15～20 m/minであったが50 m/minに向上することができた。また、ライン仕様の最大板厚である8 mm厚材の突き合わせ溶接を可能とし、破断の防止および酸汚れ対策に効果があった。

第2章の参考文献

- 1) R. J. Saunders, "Laser Metalworking, "
Metal Progress, Vol. 126(1984), No.2, pp. 45-51.
- 2) 河合義人, 相原正樹, 石井功一, 田淵 衛, 佐々木弘明,
"プロセスライン用レーザー溶接機の開発, "
川崎製鉄技報 Vol. 16 (1984), No. 1, pp. 53-59.
- 3) 伊藤正彦, 高田正和, 緑川正之, 中原久直, 河合義人, 横沢二男,
"10kWレーザーウエルダーの溶接特性について, "
鉄と鋼 第113回講演大会, Vol. 73(1987), No. 4, p. 383.
- 4) 河合義人, 中原久直, 横沢二男, 緑川雅之, 高田正和, 伊藤正彦,
"ステンレス焼鈍酸洗ラインへの10 kWレーザー溶接機の導入, "
川崎製鉄技報, Vol. 19 (1987), No. 1, pp. 31-35.
- 5) M. Ito, M. Takada, F. Yanagisima, Y. Kawai, F. Yokozawa, H. Nakahara and H. Sasaki
"10kW Laser Beam Welder for Stainless Steel Processing Line, "
International Conference on Laser Advanced Material Processing (LAMP '87), 1987, pp. 535-540.
- 6) M. Ito, M. Takada, F. Yanagisima, F. Yokozawa, Y. Kawai, H. Nakahara and H. Sasaki,
"10 kW CO₂ Laser Beam Welder In Steel Industry, "
4th International Conference on Welding and Melting by Electron and Laser Beams 1988, pp. 851-868.
- 7) M. Ito, F. Yokozawa, Y. Kawai and R. Tachibana,
"Welding Characteristics of Stainless Steel in 10kW Laser Beam Welder, "
ISIJ International, Vol. 39(1999), No. 7, pp. 737-741.
- 8) 岩崎謙一, 関根幸夫, 森平明宏, 高橋一隆, 高橋雅伸, 小野守章, 塩崎 毅, 河野健策
"大出力25kWレーザー溶接管プロセスの開発 第1報, "
CAMP-ISIJ, Vol. 9(1996), p. 548.
- 9) 小林 昭, レーザー加工, pp. 73-75, 開発社, 東京(1973).
- 10) レーザー学会, レーザーハンドブック, p.419, オーム社, 東京(1982).
- 11) N. Morita, T. Kuwata,
"Influence of Defocus Length on Hole Features in Laser Drilling of Ceramics, "
J. Cer. Soc. Japan, Vol. 102(1994), No.3, pp. 189-193.
- 12) 伊藤正彦, 高田正和, 岸田朗, 柳島章也, 横沢二男, 河合義人,
"10kWレーザー溶接機における放物面鏡の溶接特性と導入後のライン操業状況, "
鉄と鋼 第113回講演大会, Vol. 73(1987), No. 12, S1042.

第3章

高温焼鈍過程における

ハースロールきずの発生機構とプロセスの最適化

3.1 緒言

第2章において10 kWレーザー溶接機の導入によりラインの操業速度を従来の最高20 m/minから最高50 m/minまで上げることが可能となった。これにより焼鈍能力を向上させればH-APLの高速化は可能となる。

一般にCr系ステンレス熱延鋼帯はH-APLにおいて脱スケール処理をする前工程としてBAF焼鈍プロセスにおいて材質改善のための雰囲気焼鈍を実施している。一方、Ni系ステンレス熱延鋼帯はBAF焼鈍プロセスを経由せず、H-APLの焼鈍炉を使用し1,000～1,150℃において3～5分間の大気焼鈍を実施している。これらの設定温度と焼鈍時間の違いは鉄鋼各社の炉構造と目標とする品質基準に従っている。Ni系ステンレス熱延鋼帯の高速化を目的とした十分な応力除去および溶体化処理のための焼鈍方法には次の2種類の方法がある。先ず第1の方法は、先に述べた様に焼鈍炉の最高温度を1,150℃とし、3分間の焼鈍を実施することである。この方法の場合、焼鈍温度を1,150℃としているため、H-APLの高速化を図るには必要とする3分間の焼鈍時間を確保するため焼鈍炉を長くしなければならない。例えば、従来20 m/minの操業速度を50 m/minにする場合、焼鈍時間を確保するため現状の焼鈍炉長である60 mから150 mまでの90 m分の焼鈍炉の増設が必要である。この場合、数十億円の焼鈍炉の建設費および設備スペースの問題があり、実行上は不可能である。また、第2の方法は焼鈍炉の最高温度を1,150℃よりさらに高温である1,200℃に設定することにより、必要焼鈍時間を3分間から72秒まで短縮することである。その結果、従来の20 m/minの操業速度から50 m/minへの高速化が可能となる。従って、鉄鋼各社はH-APLの高速化を目的として焼鈍温度を高く設定しようとしている。しかしながら、焼鈍温度が1,150℃を越える範囲から炉内で鋼

帯を支えるセラミックファイバー製のハースロール表面上でSUS304熱延鋼帯のスケール成分とハースロール成分との反応生成物ができる。このハースロール上の反応生成物は焼鈍炉内で軟化した通板中のSUS304熱延鋼帯表面に押し込みきず（ハースロールきず）を発生させるという品質上の問題を発生させている。従って、1,150℃以上に炉温が上げることができないというH-APLにおける長期間の懸案問題となっている。

焼鈍温度を1,150℃より高温に設定する第2の方法で発生する反応生成物によりSUS304熱延鋼帯表面に発生するハースロールきずの大きさは直径数mm、深さは数100μmにも及ぶことがある。現在までにSUS304熱延鋼帯のスケール成分に関して、Lee¹⁾およびOgushi²⁾は主にFeCr₂O₄、Fe₃O₄およびFe₂O₃で構成されていると報告しているが、スケール成分とハースロール成分からできる反応生成物の調査をおこなった研究は著者ら³⁻⁵⁾の報告以外にはない。

この様に、第2章で述べた高出力レーザー溶接機の導入を図っても、この問題を解決しなければ導入の意味は無く、第2の方法に示す様に1,200℃の高温焼鈍で、ハースロールロールきずの発生しない技術開発が是非とも必要である。本章ではこの反応生成物の成分調査をおこない、ハースロールきずの形成過程を明確にするとともにその対策について述べる。

3.2 実験方法

3.2.1 焼鈍炉構成

H-APLの焼鈍炉構成をFig. 3-1.に示す。焼鈍炉はSUS304熱延鋼帯を主な処理鋼種としており大気雰囲気による焼鈍を実施している。焼鈍炉の加熱源はコークス炉ガスであり、省エネ対策として予熱帯での予備加熱を実施している。

3.2.2 ハースロールの構造

焼鈍炉内に設置されているハースロールはTable 3-1に示す組成を持つAl₂O₃-SiO₂系セラミックファイバーから製作されたものである。Fig. 3-2.にはハースロールの構造図を、またハースロール表面のSEM写真をFig. 3-3.に示す。ハースロールは直径数μmで長さが約100μmの大きさを持ったセラミックファイバーから構成されている。

ハースロールは、厚さ20 mmのセラミックファイバーディスクをロール軸に積層し

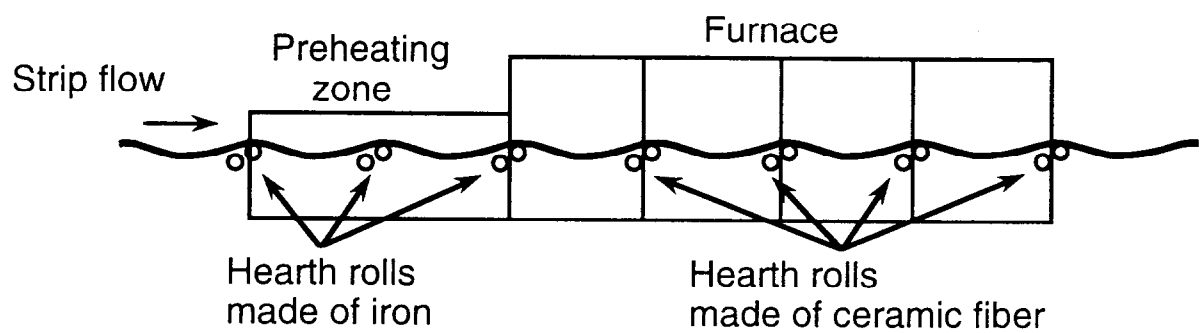


Fig. 3-1. Schematic diagram of the annealing furnace in H-APL.

Table 3-1 Chemical compositions of a ceramic fiber roll.

Chemical compositions (mass %)					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	balance
32.9	63.8	0.12	0.01	0.80	2.37

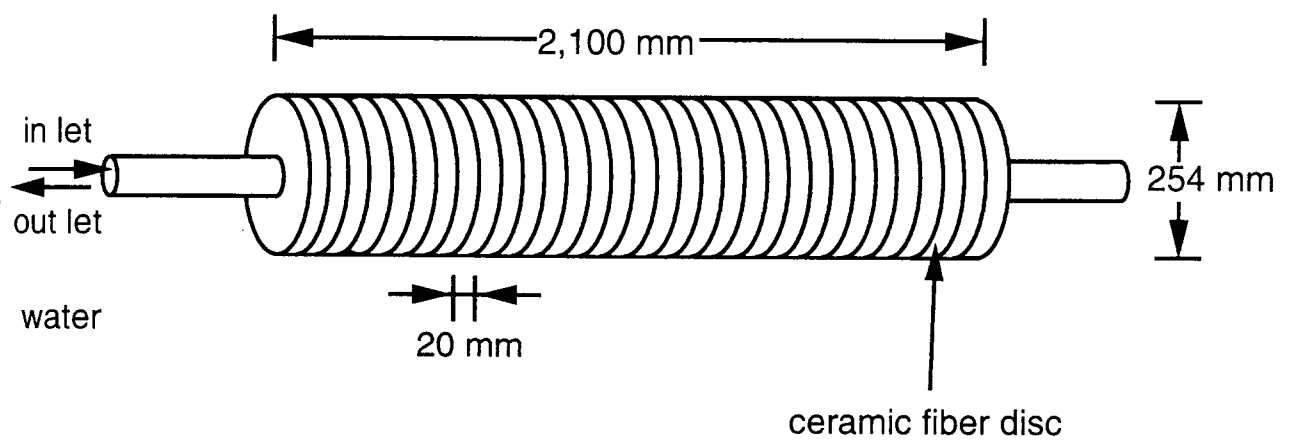


Fig. 3-2. Schematic diagram of the ceramic fiber roll.




20 μ m

Fig. 3-3. SEM photograph of the ceramic fiber roll surface.

軸方向に加圧することにより製造される。また、加圧終了後ロール表面を平滑にするためバイトによる表面研削を実施する。なお、軸方向の加圧力を変化させることによりロール硬度の調整は可能であり、また軸の曲損防止とロール保護のため軸内部は水冷されている。

3.2.3 試料採取および分析方法

反応生成物の試料は炉温が1,150 °Cの操業終了後、ハースロール表面における反応生成物の形態が損傷しないように採取した。また、未焼鈍のSUS304熱延鋼帯(4 mm厚×100 mm長×100 mm幅)を実験炉において1,150 °Cで3分間の焼鈍を大気雰囲気下で実施しスケール組成を調査した。

セラミックファイバーならびにハースロール上に発生した反応生成物の観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。また、ハースロール表面上に生成した反応生成物、セラミックファイバーロールおよび実験炉で焼鈍したSUS304熱延鋼帯表面の成分はX線回折装置(XRD-CoK α)を用いた。さらに、X線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて焼鈍後のSUS304熱延鋼帯表面と断面観察にはマッピング分析を、反応生成物の断面観察に対してはライン分析を行った。

3.3 結果

3.3.1 反応生成物の外観と断面観察

Fig. 3-4.(a)にハースロール表面に生成した反応生成物の外観写真を、Fig. 3-4.(b)に反応生成物の断面SEM写真を示す。Fig. 3-4.(a)に示すとおり、反応生成物は黒い塊状でロール表面に見える直径は1~5 mmであった。また、Fig. 3-4.(b)からわかるようにこれらの反応生成物は厚さ10~15 μ m程度の厚さの層状物がハースロール表面に対して平行に重なって形成されている。反応生成物は大部分がハースロールに埋め込まれており、その一部はハースロール表面より数100 μ m程度突き出ていることが目視観察により確認されている。このため、H-APLの出側セクションにおける表面検査ではSUS304熱延鋼帯へのハースロールきずの大きさは直径数mm、深さは数100 μ mにも及んでいる。

3.3.2 反応生成物およびスケールの成分分析

ハースロール表面上に発生した反応生成物、セラミックファイバーロールおよび実験

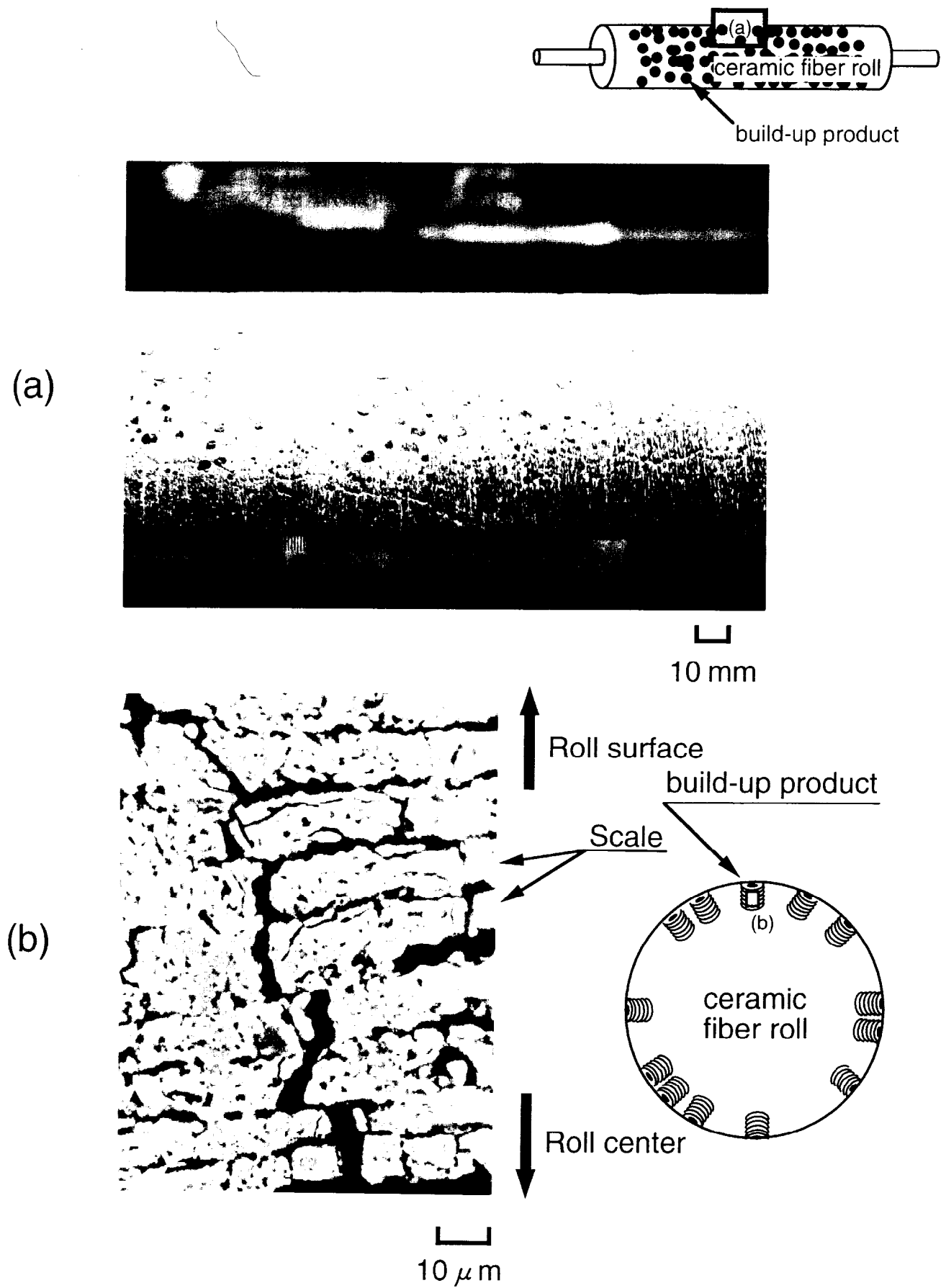


Fig. 3-4. Photographs of build-up products.
 (a) build-up products on the ceramic fiber roll surface,
 (b) SEM photograph of a cross-section of
 the build-up product.

炉で焼鈍したSUS304熱延鋼帯表面のXRD分析結果をFig. 3-5.(a)(b)(c)に示す。Fig. 3-5.(a)に示す反応生成物においては Fe_2O_3 、 FeCr_2O_4 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2SiO_4 、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ の成分が検出され、Fig. 3-5.(b)に示すハースロールからは Al_2O_3 、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ の成分が検出された。一方、Fig. 3-5.(c)に示すスケールでは Fe_2O_3 、 FeCr_2O_4 、 Cr_2O_3 に加え母材である $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}$ に由来する回折ピークが検出された。

大気焼鈍を行ったSUS304熱延鋼帯の表面および断面、ならびにハースロール表面に形成された反応生成物の断面のEPMA分析結果をそれぞれFig. 3-6.とFig. 3-7.に示す。マッピング分析を行ったFig. 3-6.(a)の結果からは、大気焼鈍を行ったSUS304熱延鋼帯の表面にはFe酸化物とCr酸化物の濃度が高い。また、Fig. 3-6.(b)からはその表面には10～15 μm の厚さのスケールが形成されており、スケール中で表面に近い部分からFe酸化物、Cr酸化物が順次検出された。Fig. 3-7.は反応生成物の積層方向(ハースロールの中心軸とロール表面を垂直に結ぶ方向)に添って、EPMA線分析を行った結果を示している。反応生成物においてはO、Fe、Cr、Niの成分が見られ、それぞれは約15 μm の間隔で周期的な増減を示している。

3. 4 考察

3. 4. 1 反応生成物の形成

反応生成物として検出された Fe_2SiO_4 は炉内のハースロールおよびSUS304熱延鋼帯のスケール自体においては単独成分としては検出されていない。このことから、 Fe_2SiO_4 は炉内で酸化物どうしの反応によって発生したものと考えられる。検出された Fe_2SiO_4 はFig. 3-8.の $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系3元状態図⁶⁾によれば焼鈍温度が1,150 $^{\circ}\text{C}$ を越える状態では融点にまで達し、 Fe_2SiO_4 の液相を形成した可能性がある。従って、この高温状態でハースロール成分である $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ から生成した SiO_2 とSUS304熱延鋼帯のスケール成分である FeCr_2O_4 のFeOとが反応したものと考えられる。

Fig. 3-7.からSiのピークはスケール成分であるO、Fe、Cr、Ni成分のピークとは逆転した位相を示しており、反応生成物の形成過程を推論できる。炉内の通板においてはセラミックファイバー製のハースロールを用いているが、ハースロールは磨耗に弱いため、通板中のSUS304熱延鋼帯の表面にはハースロールの一部が付着する。このため、通板中

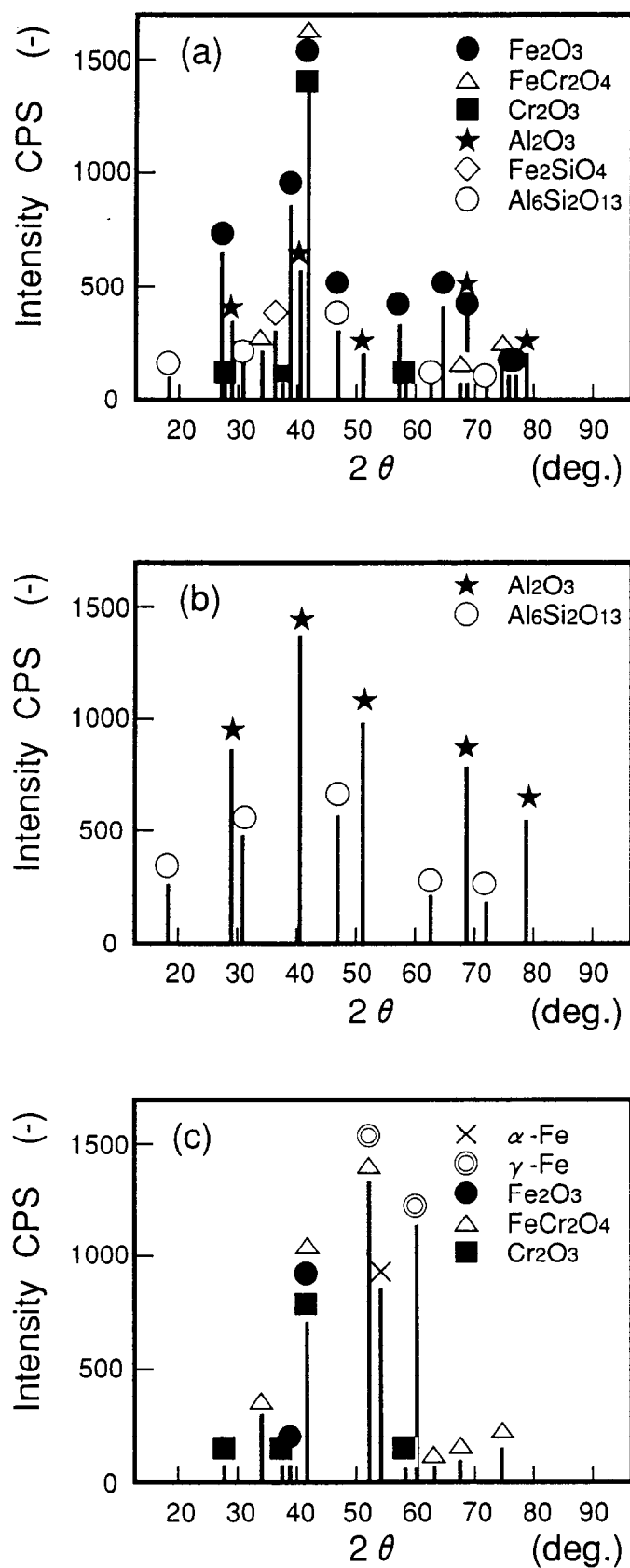


Fig. 3-5. X-ray diffraction profiles of
 (a) the build-up products,
 (b) the ceramic fiber roll,
 (c) as-annealed SUS304 hot rolled coil
 and Co K α characteristic radiation was used.

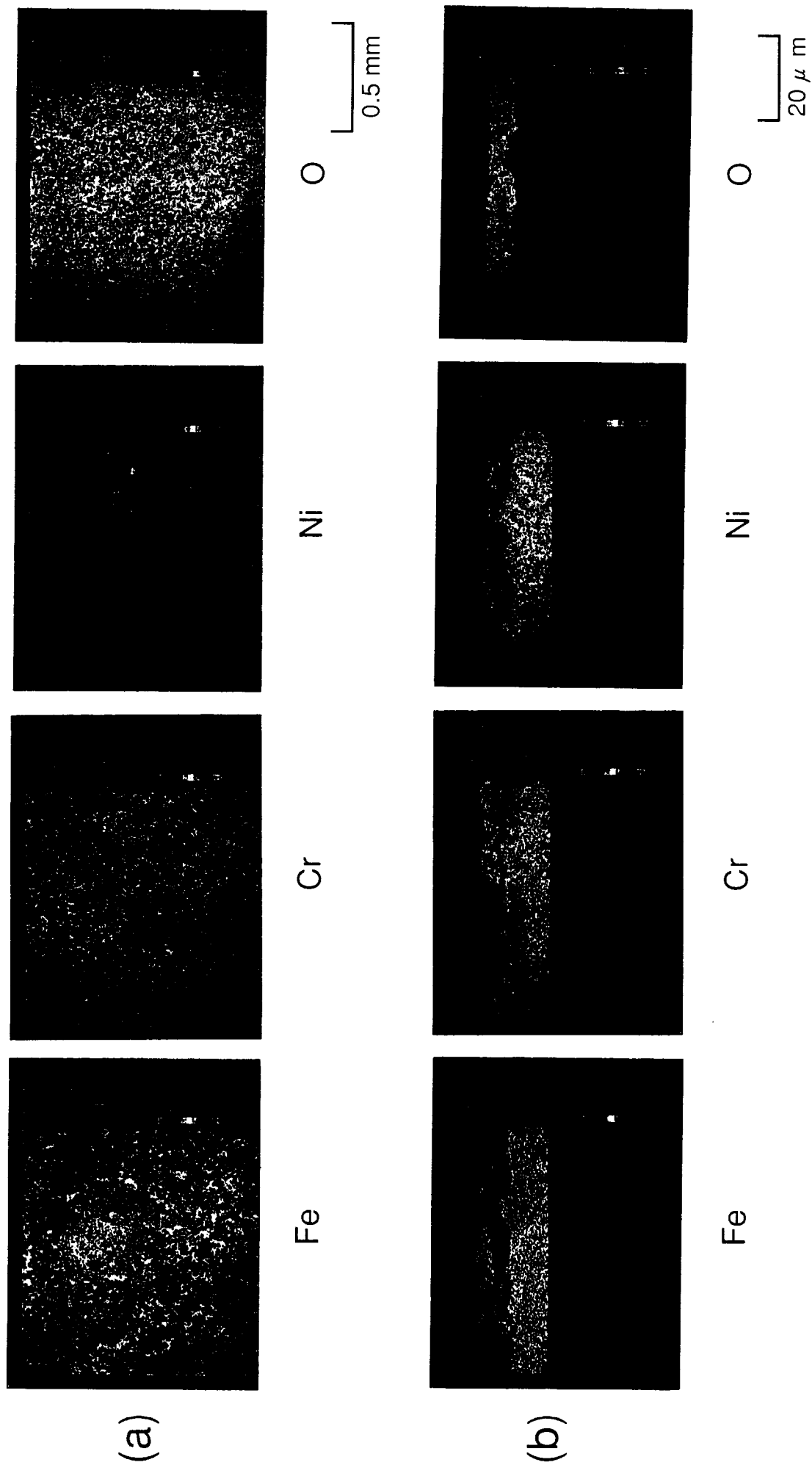


Fig. 3-6. X-ray images of SUS304 stainless steel.
 (a) surface of as annealed plates.
 (b) cross-section of as annealed plates.

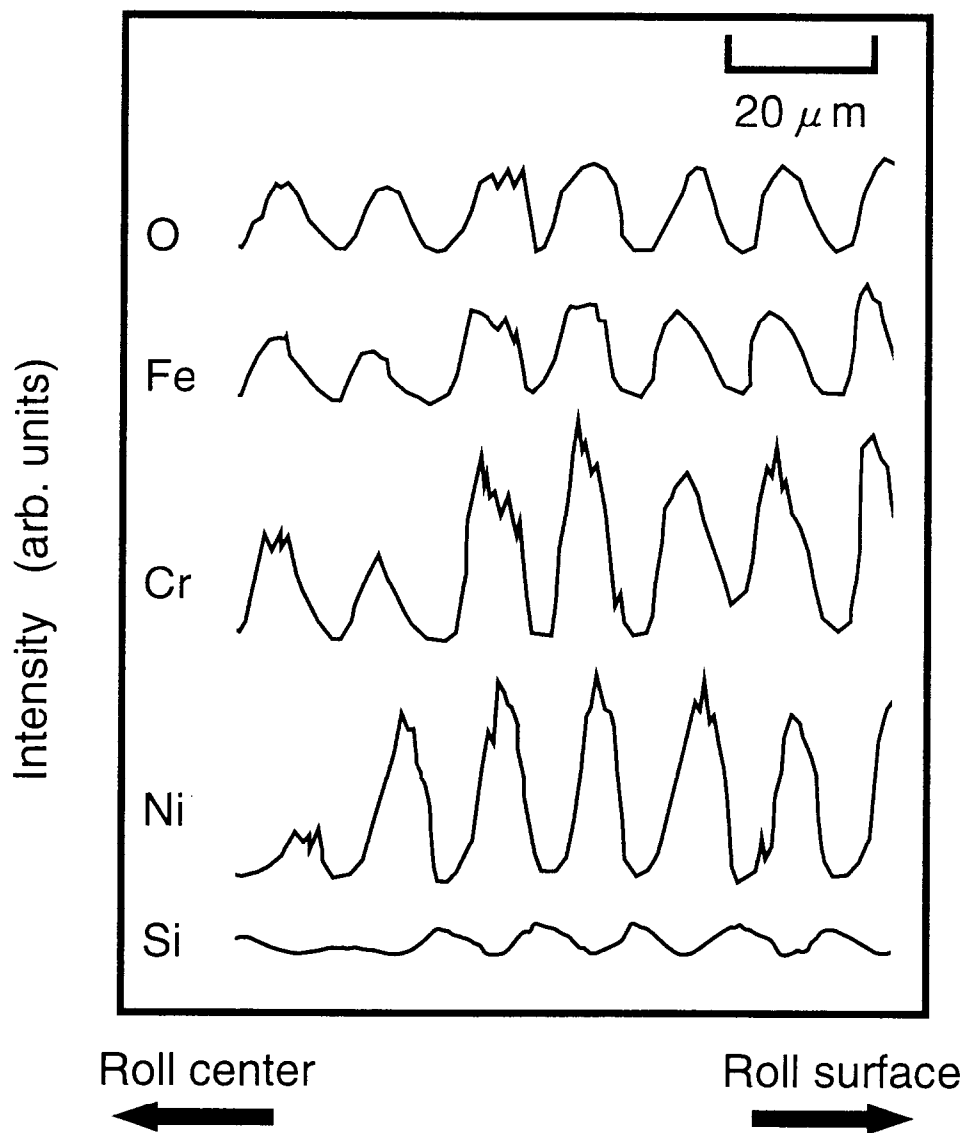


Fig. 3-7. EPMA line analysis of the build-up product on the hearth roll.

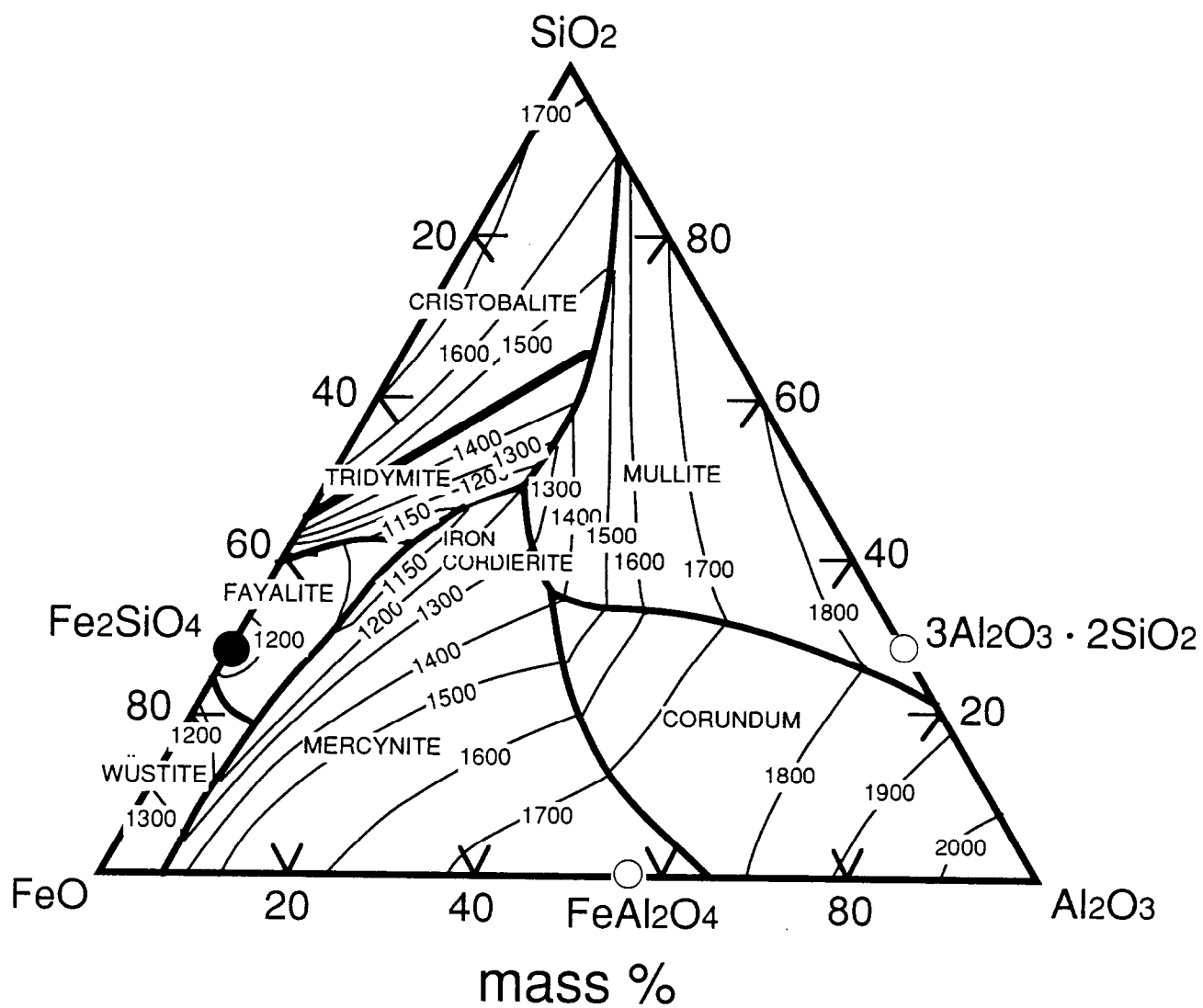


Fig. 3-8. FeO - SiO₂ - Al₂O₃ ternary phase diagram (in mass%)⁶⁾.

にSUS304熱延鋼帯のスケール成分であるFeOとハースロール成分のSiO₂とが反応し、Fe₂SiO₄をSUS304熱延鋼帯表面上に生成するものと考えられる。この反応は、1,150℃×3分間という焼鈍炉の通板時間から考慮し、反応速度の遅い固相-固相反応ではなく、むしろFeO-Al₂O₃-SiO₂でFe₂SiO₄の液相を形成しているものと推論される。従って、炉内を通板中のSUS304熱延鋼帯表面上にFe₂SiO₄の液相が発生し、ハースロールに接触した際、それが接着剤の働きとなりSUS304熱延鋼帯からスケールを剥離させる働きをする。この反応生成物は層状構造を持つことから、この現象はハースロールが1回転するごとに積層状態となり、最終的に5 mm程度の反応生成物を形成する。今回の調査ではスケール厚さは10～15 μmであったが、これは焼鈍条件に依存するので、反応生成物の1層の厚さは焼鈍条件によって変化すると考えられる。

3.4.2 反応生成物の形成プロセス

Fig. 3-9.に反応生成物の形成プロセスを示す。

(a) 反応生成物生成期

SUS304熱延鋼帯の表面にはハースロールの一部が付着する。炉温は1,150℃に保たれた状態で、ハースロール成分であるSiO₂とSUS304熱延鋼帯のスケール成分であるFeOはSUS304熱延鋼帯表面上で液相のFe₂SiO₄をスケール表面に生成する。液相となったFe₂SiO₄は次のハースロール表面上に付着し、それが接着剤の働きとなり次に接触するSUS304熱延鋼帯からスケールを剥離させることで、ハースロール上に最初の核を生成させる。

(b) 反応生成物成長期

最初にハースロール上に付着した核は、ハースロールの2回転目において通板されてくるSUS304熱延鋼帯スケールと接触する。この場合、核が持つFe₂SiO₄の液相による接着効果により熱延鋼帯上のスケールを剥離させる。その結果、ハースロール上の反応生成物に第2層目が生成する。これを次々と繰り返すことにより反応生成物は成長する。成長した反応生成物の一部はハースロールの内部に埋め込まれ、一部はロール表面から盛り上がる。この場合、ロール表面から盛り上がった部分が通板されるSUS304熱延鋼帯の裏面にハースロールきずを発生させるが、きずの程度は小さいため品質不良と判断される段

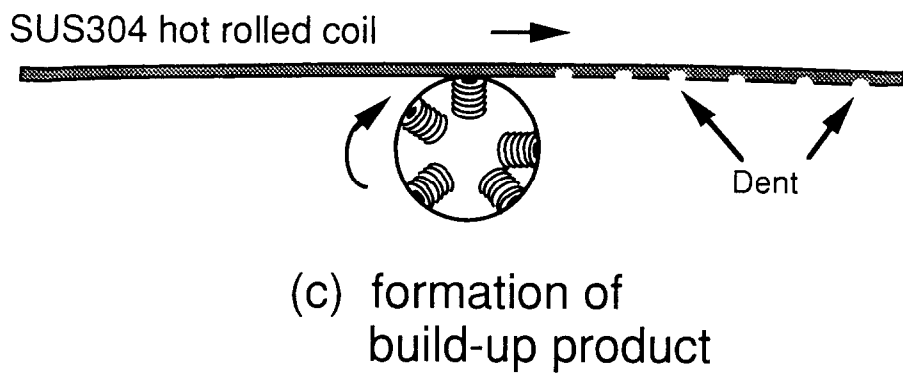
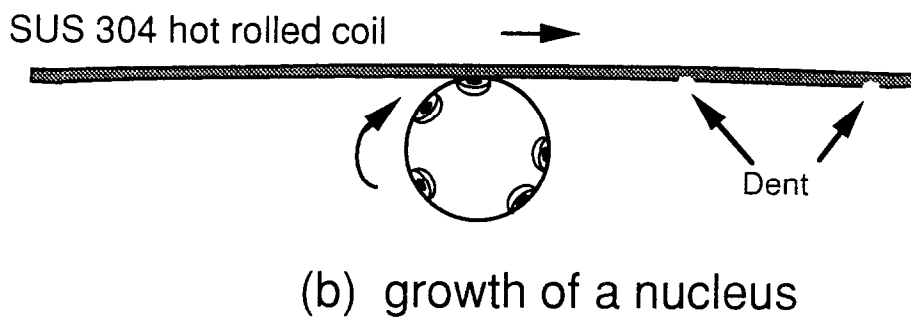
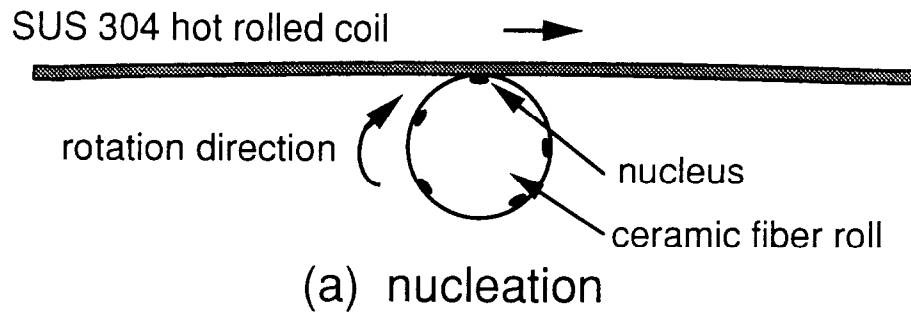


Fig. 3-9. The growth mechanism of a build-up product on the ceramic fiber roll.

階には達していない。

(c) 反応生成物形成期

さらにハースロール表面上の反応生成物は Fe_2SiO_4 の液相による接着効果により成長し、その数も多くなりロール表面全体を覆う。この場合、通板されるSUS304熱延鋼帯の表面全体にハースロールきずを発生させ、品質不良と判断される。この段階では操業を続けることはもはや困難であり、操業を停止しハースロールの交換を実施しなければならない。

3.5 従来のハースロールきず防止対策

ハースロールきず防止対策として、現在までに実施した内容を以下に述べる。

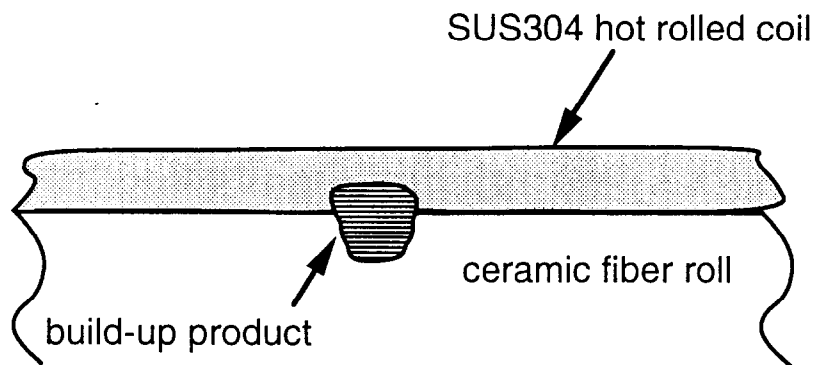
1) ハースロール材質変更

通常のハースロールは Al_2O_3 、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ のセラミックファイバーから製造されているが、反応を防止するため $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ を除去し、100 mass%の Al_2O_3 ファイバーでロールを作成する方法である。しかしながら、 Al_2O_3 のみではファイバーが折損し易く、ロールの作成が困難であった。また、製造単価も通常の数倍となり実操業上採用不可能であった。

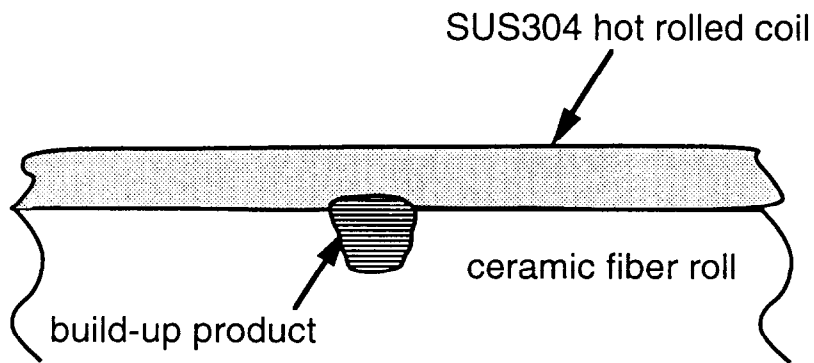
2) ロール硬度調整

工業的に使用されている Al_2O_3 、 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 系のセラミックファイバーロールの硬度を調整することで、ハースロール上の反応生成物が、SUS304熱延鋼帯表面へハースロールきずを与えない方法である。

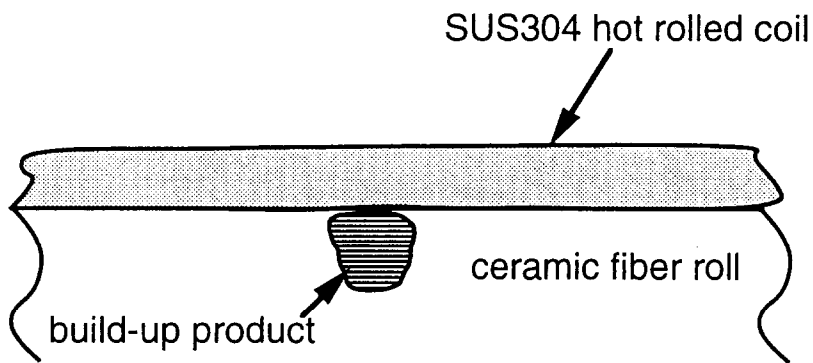
Fig. 3-10はセラミックファイバーロール、SUS304熱延鋼帯および反応生成物(反応生成物の水平線はスケールの積層状態を示す)の関係をロールの硬度(H_r)とSUS304熱延鋼帯の硬度(H_s)の大小関係で3種類のケースに分類した模式図である。(a)はハースロール硬度が鋼帯硬度より高い($H_s < H_r = 70 \text{ SHORE D}$)場合の模式図であり、反応生成物がロールの表面上に積層することにより、鋼帯にハースロールきずを発生させることを示している。また、(b)はハースロール硬度と板硬度が同じ($H_s = H_r = 65 \text{ SHORE D}$)場合の模式図であるが、(a)ほど深くは無いがハースロールきずが発生する。(c)はハースロール硬度が鋼帯硬度より低い($H_s > H_r = 60 \text{ SHORE D}$)場合の模式図で反応生成物をハースロール内部に押し



(a) case where $H_s < H_r = 70(\text{SHORE D})$



(b) case where $H_s = H_r = 65(\text{SHORE D})$



(c) case where $H_s > H_r = 60(\text{SHORE D})$

Fig. 3-10. Schematic model of the relation between hardness of SUS304 hot rolled coil(H_s) and that of ceramic fiber roll(H_r).

込むことによりハースロールきずの発生を防止することができる。ハースロールきずの防止には、これが最も簡便な方法であるがこの方法ではハースロール硬度を低くしたことにより、ロール摩耗の増加によるコストアップという問題が残った。

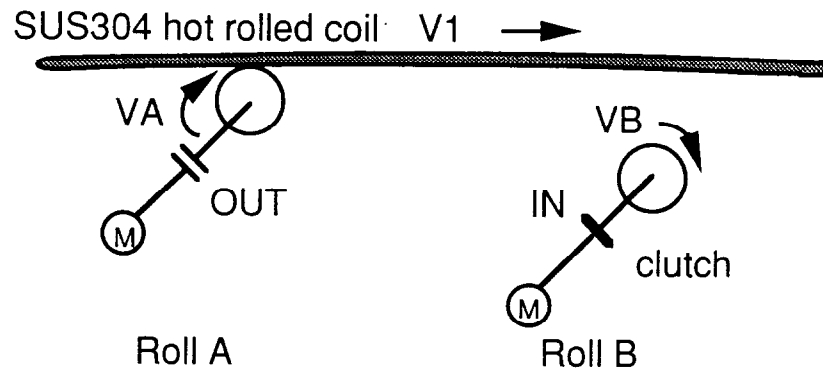
上記に示した2種類の方式はアイデアにすぎないもの、また高いロールコストの問題も伴っており、鉄鋼各社とも完全な対策が打ち出せない状態である。これらに代わる第3の方法であるオンラインドレッシング法について示す。

3.6 オンラインドレッシング法によるハースロールきず防止対策

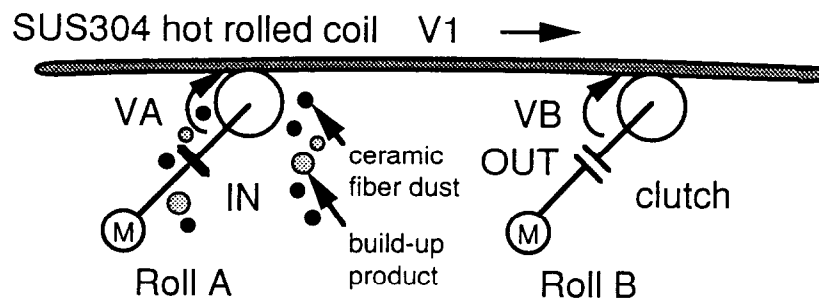
前記2種類の方式に代わり、オンラインドレッシング法を開発し実機化⁷⁾を行った。この方式は、反応生成物の形成したハースロールの周速と熱延鋼帯の通板速度を一定時間異速とし、熱延鋼帯の裏面がハースロール表面を削ることにより、反応生成物をハースロール表面から脱落させる方式である。すなわち、操業中に通板される熱延鋼帯自身を使用し、ハースロール表面に形成した反応生成物を物理的に掻き落とす方式である。物理的な掻き落とし方式として、通常はスクレーパーを使用するが、最高1,200℃の高温条件下であるため装置化は困難と考え本方式を開発した。熱延鋼帯自身をスクレーパー的に用いるので当初擦りきず等の品質問題が懸念されたが、逆にハースロール表面の平滑さを得ることができたため、擦りきずは当然のことながらハースロールきずも発生していない。さらに、ハースロールの硬度も高くすることが可能となったため、ハースロール原単位の向上も達成した。

具体的な運転方法をFig. 3-11.に示す。ロールはFig. 3-1.に示したように焼鈍炉の各ゾーン間に2本ずつ設置されている(通板用および予備)。各ロールシャフトにはクラッチ付モーターが設置され、通板用ロールAはクラッチオフの状態で通板速度と同じ速度(5~50 m/min)で回転をしている。一方、予備ロールBはクラッチをオンの状態とし、高温によるロール軸の曲損防止のため一定速度で回転をしている。ロールA表面に反応生成物が形成され始めたケースに基づき、以下にロールAのオンラインドレッシング方法を示す。

(a) 通板用ロールA表面に反応生成物が形成される。そこで予備ロールBのクラッチをオフとして上昇させ、SUS304熱延鋼帯はロールA、Bで受ける。その後、通板用のロールAを一旦下げクラッチをオンとし一定速度(ライン速度に同期させない速度)で回転



(a) normal operating condition ($V1 = V_A$, $V1 \neq V_B$)



(b) dressing operating condition ($V1 \neq V_A$, $V1 = V_B$)

Fig. 3-11. The method of roll dressing.
 $V1$: Velocity of SUS304 hot rolled coil,
 V_A : Turning velocity of the roll A,
 V_B : Turning velocity of the roll B.

させる。

(b) 次にロールAの上昇を行う。通板されるSUS304熱延鋼帯に接触させることによりロールAは熱延鋼帯により削られる。その結果、反応生成物はロールAの表面から脱落する。ドレッシング終了後、ロールAを一旦下げクラッチをオフとし、再度上昇させることによりロールAの周速はライン速度と同期する。この時点で、SUS304熱延鋼帯はロールA、Bで受けている。さらにロールBを下降させ、クラッチをオンとし一定速度で回転させる。

これにより一連のドレッシングサイクルが完了する。また、ロールBに反応生成物が形成した場合はモード切り替えを行い、ロールAに反応生成物が生成した時と同様にロールBのドレッシングを実施する。

反応生成物を除去する操業条件は、ドレッシングを行うロールの押しつけ圧力とドレッシングピッチである。先ず、押しつけ圧力であるがハースロール間の鋼帯重量は約1,000 kgであるため、押しつけ圧力はこの値を越えない約300～700 kgを最適と考え、線圧力として0.3～0.7 kg/mmの範囲で実施する。次にドレッシングピッチについては、品質サイドに立てば常時ドレッシングが望ましいが、ロール磨耗というコスト上の問題もあるため、反応生成物の生成ピッチを考慮しなければならない。鋼帯表面にハースロールきずを発生させる反応生成物のロール中心方向の大きさを10 mm、ハースロール直径は254 mm、スケール一層の幅を15 μ m、操業速度を50 m/minと仮定した場合、約10分間で反応生成物は成長する。従って、10分以内のドレッシングピッチが必要である。本設備の場合、10分間のドレッシングピッチで30秒間のドレッシング時間で効果を示した。

3.7 ドレッシング装置の稼動状況と高速化

SUS304熱延鋼帯はH-APLの焼鈍炉を用いるため、ハースロールきずの問題から10 kWレーザー溶接機が導入されても、20 m/minのままであった。ドレッシング装置の開発により、焼鈍温度を従来の1,150℃から1,200℃まで高く設定することができ、この結果、SUS304熱延鋼帯の通板速度は50 m/minまでの速度アップを図ることができた。

SUS304熱延鋼帯を用いるドレッシング方法であるため、精度や耐熱性を有する設備化は不要である。また、ハースロールきずの不良ゼロも達成したため、ハースロールの硬

度アップによる従来以上のハースロール原単位を確保することが可能となった。

3. 8 結言

H-APLにおける焼鈍炉内のセラミックファイバー製ハースロール表面に発生する反応生成物は、SUS304熱延鋼帯表面上にハースロールきずを発生させる。これに対する調査とオンラインドレッシング法の開発により、以下の結果を得た。

1) 反応生成物は黒い塊状でその直径は1~5 mmの積層構造を持つ。一つの積層の幅は10~15 μm であり、その積層はSUS304熱延鋼帯のスケールと一致した。

2) 反応生成物によるハースロールきずの生成機構は3段階から成り立っている。

(a) 反応生成物生成期では、SUS304熱延鋼帯の表面でハースロール成分の SiO_2 とスケール成分である FeO は液相の Fe_2SiO_4 を生成しハースロール表面上に付着し、SUS304熱延鋼帯からスケールを剥離させることで、ハースロール上に最初の核を生成させる。

(b) 反応生成物成長期では、核が持つ Fe_2SiO_4 の液相による接着効果により熱延鋼帯上のスケールを剥離することで成長する。

(c) 反応生成物形成期では核がさらに成長し、また数が増えハースロールきずを発生させる。この段階では操業を停止しハースロールの交換を実施しなければならない。

3) 反応生成物のハースロールきずに対する対策として、オンラインドレッシング法を開発した。10 分間のドレッシングピッチで30 秒間のドレッシングを行うことにより、ハースロールきずの不良ゼロを達成した。

4) オンラインドレッシング法の開発により、焼鈍温度を1,150 $^{\circ}\text{C}$ から1,200 $^{\circ}\text{C}$ に高めることができた。その結果、SUS304熱延鋼帯の操業速度を20 m/minから50 m/minまでの速度アップを図ることができた。

第 3 章の参考文献

- 1) Y. D. Lee, Y. H. Lee, J. S. Lee and J. K. Kim,
"Descaling Behaviour of Types 304 and 430 Annealed Strips, "
Proc. Int. Conf. Stainless Steels, ISIJ, Chiba, Japan, pp. 952-958(1991).
- 2) T. Ogushi,
"Influence of Annealing Atmosphere upon the Oxidation and Descaling Behavior of Stainless Steels, "
Kinzoku Hyoumen Gijutsu, Vol. 37(1986), No.10, pp. 631-635.
- 3) 伊藤正彦, 高田正和, 山口富士夫, 藤川裕之, 佐藤邦昭, 前田榮造,
"ステンレス熱延鋼帯焼鈍炉用セラミックロールによる疵発生機構, "
鉄と鋼, Vol. 72(1986), No.4, S309.
- 4) S. Midorikawa, Y. Sato, S. Matsumoto and M. Ito,
"Development of Self-cleaning Coating on Hearth Rolls in High Temperature Annealing Line, "
14th International Thermal Spray Conference 1995(May,1995), pp. 43-46.
- 5) 伊藤正彦, 前田榮造, 橘 林三, 佐藤邦昭, 清野芳一, 河端良和,
"ステンレス鋼連続焼鈍炉用ハースロール表面の異物生成機構, "
熱処理 Vol. 39(1999), No. 1, pp. 38-43.
- 6) A. ムアン, E. F. オズボン, (宗宮重行訳)
製鉄製鋼における酸化物の相平衡, p. 115, 技報堂, 東京 (1971).
- 7) 伊藤正彦, 高田正和, 柳沼 寛,
"ロール付着物除去方法, "
特許登録. No. 1665560, 1992.05.19.

第4章

高速化脱スケール処理技術

4.1 緒言

第2章において10 kWレーザー溶接機の導入によるサイクルタイムの短縮で、SUS430熱延鋼帯は操業速度を20 m/minから50 m/minまで上げることを可能とした。さらに第3章においてドレッシング装置を開発したことにより、焼鈍温度を従来の1,150℃から1,200℃へ高温化することで、SUS304熱延鋼帯の操業速度を20 m/minから50 m/minまで増速できるようになった。従って、さらに適切な脱スケール処理技術が確立すれば、H-APLの50 m/minまでの高速化は可能となる。

脱スケール方法はスケールブレーカーおよびショットブラスターを用いたメカニカル脱スケール方法と硫酸、硝酸を用いたケミカル脱スケール方法がある。鉄鋼各社の熱延条件およびH-APLでの操業条件により実機における操業速度は多少異なるが、おおむね20 m/min程度と考えられている。この場合、鉄鋼各社は脱スケール限界速度を上げるため、メカニカル脱スケール条件およびケミカル脱スケール条件等を種々変更することにより試行錯誤的に条件決めを実施しているのが実態である。従って、焼鈍温度と脱スケール条件の組み合わせにより、各社の操業速度差が発生している。

メカニカル脱スケール条件およびケミカル脱スケール条件により品質問題、操業問題が発生する。例えば、スケールブレーカーおよびショットブラスターの脱スケール比率を大きくした場合、鋼帯の硬度上昇により圧延後の表面光沢不良が発生する。また、ケミカル脱スケール方法の脱スケール比率を大きくした場合、高濃度酸洗による表面の過剰酸洗、酸汚れ、酸および蒸気原単位の悪化、スラッジの異常沈殿さらにはリンス廃液の処理等の問題が発生する。従って、H-APLプロセスの高速化に関して、これらの脱スケール方法の最適な組み合わせを調査、研究することは非常に重要である。

熱延ラインから製造されたNi系ステンレス熱延鋼帯はH-APLで大気焼鈍をした後、メカニカル脱スケールとケミカル脱スケールの組み合わせでスケール除去が実施されてい

る。一方、Cr系ステンレス熱延鋼帯はBAF焼鈍プロセス(Batch Annealing Furnace: BAF)で焼鈍による材質改善を行い、次工程であるH-APLでNi系ステンレスコイルと同様な脱スケール処理が行われる。特にCr系ステンレスコイルのスケールは非常に脱スケールが困難であるため、高速化の障害になっている。例えば、過去のH-APLにおける脱スケール不良について、熱延要因を除けばそのほとんどがCr系ステンレスコイルで発生している。

Leeら¹⁾はSUS304およびSUS430の熱延鋼帯のスケール構造と熱延工程における冷却方法の違いによる脱スケール挙動差について述べている。また、鹿田²⁾およびOgushi³⁾はステンレス冷延鋼帯の焼鈍時に発生するスケールおよび電解酸洗方法について報告している。しかしながら、ステンレス熱延鋼帯の脱スケール技術については何も論じていない。この様に、H-APLでの脱スケール処理技術に関しての系統的な研究はなされていない。

さらに、H-APLの酸洗処理では酸洗槽にスラッジが沈殿するという問題も発生している。スラッジは酸洗槽、サーキュレーションタンクおよびそれらをつなげる配管にも沈殿し、放置すれば大きな操業障害になる可能性がある。通常、月に1～2日程度のライン工事日で清掃作業を実施しているが、プロセスの高速化に伴いさらに清掃頻度を高くする必要性も生じている。Komanoら⁴⁾はH-APLの酸洗槽に沈殿するスラッジをスクレーパーでかき寄せる機械的な排出方法に関して報告しているが、排出された酸洗スラッジの処理までは実施していない。Miyunami⁵⁾は産業廃棄物としての一般的なスラッジについて言及しているが、酸液を含んだスラッジに関しては述べていない。さらに、Nakanoら⁶⁾はステンレス鋼製造工程中において発生する廃棄物全般について述べているが、酸洗槽に沈殿するスラッジについては何も触れていない。酸洗スラッジについては硫酸、硝酸およびふっ化水素酸を含んでいるためその取り扱いが非常に困難である。従って、その成分および性質等に関する報告は無く、有用な資源を含んでいる可能性があるにも関わらず利用されず、中和処理後埋め立て処理あるいは海洋投棄処理されている。

本章では各処理工程におけるステンレス熱延鋼帯のスケール組成解析を行い、H-APLにおける脱スケール限界および脱スケール挙動を総合的かつ定量的に解析^{7,8)}することで、メカニカル脱スケール方法とケミカル脱スケール方法を用いた場合の効率的な脱スケール方法を提示する。またあわせて、硫酸および硝酸スラッジの性質を明らかにし、

資源再利用への提言を行う。

4. 2 実験

4. 2. 1 ライン構成

ステンレス熱延鋼帯の焼鈍方法は大きく2種類に分かれる。Ni系のSUS304熱延鋼帯はH-APLの焼鈍炉を点火し、大気雰囲気において炭化物の固溶化を目的とした加熱処理を実施している。加熱温度は3章に述べたドレッシング装置の開発により1,150℃から1,200℃へ高温化し、焼鈍時間も3分間から72秒間への短縮が可能となった。一方、Cr系のSUS430熱延鋼帯はH-APLの前工程であるBAFにおいて、加熱温度は850℃、焼鈍雰囲気は7 vol%H₂+93 vol%N₂（露点約-40℃）の状態で8時間の焼鈍処理を行う。これは焼鈍時間を十分に保つことより、炭化物／窒化物の均一分散化を目的としている。このため、SUS430熱延鋼帯はSUS304熱延鋼帯とは異なりH-APLの焼鈍炉を消火した状態で通板用として使用している。BAFの構成図をFig. 4-1. に示す。BAFにおける焼鈍方法はSUS430熱延鋼帯をアップエンド状態（コイルを転倒させ、内径が上／下を向く状態）とし、スペーサーを挟んで数個の段積み形態をとる。この後、これらの熱延鋼帯をインナーカバーで覆い、インナーカバー内部を7 vol%H₂+93 vol%N₂の雰囲気に保つ。インナーカバーはアウターカバーに設置されたバーナーにより加熱されることで、インナーカバー内部の熱延鋼帯は焼鈍される。この焼鈍方法により、冷間加工性に富んだSUS430熱延鋼帯を得ることができる。

上記に示す熱処理を行ったSUS304熱延鋼帯およびSUS430熱延鋼帯はH-APLでの脱スケール処理が行われる。H-APLではメカニカル脱スケール処理をおこなうロールベンディングタイプのスケールブレーカーおよびショット粒を投射するショットブラスター、さらにケミカル脱スケール処理を行う硫酸酸洗槽および硝酸酸洗槽が設置されている。

4. 2. 2 脱スケール処理

各工程におけるステンレス熱延鋼帯のスケール状態の観察には、SEM(日立製、S-800)を用い、脱スケール状態の調査には、EPMA(島津製作所製、EPM810)を用いた。さらにスケールの結晶相の調査にはX線回折(理学製、RAD-II C)を用いた。

H-APLでのメカニカル脱スケール性を評価するため、スケールブレーキングとショット

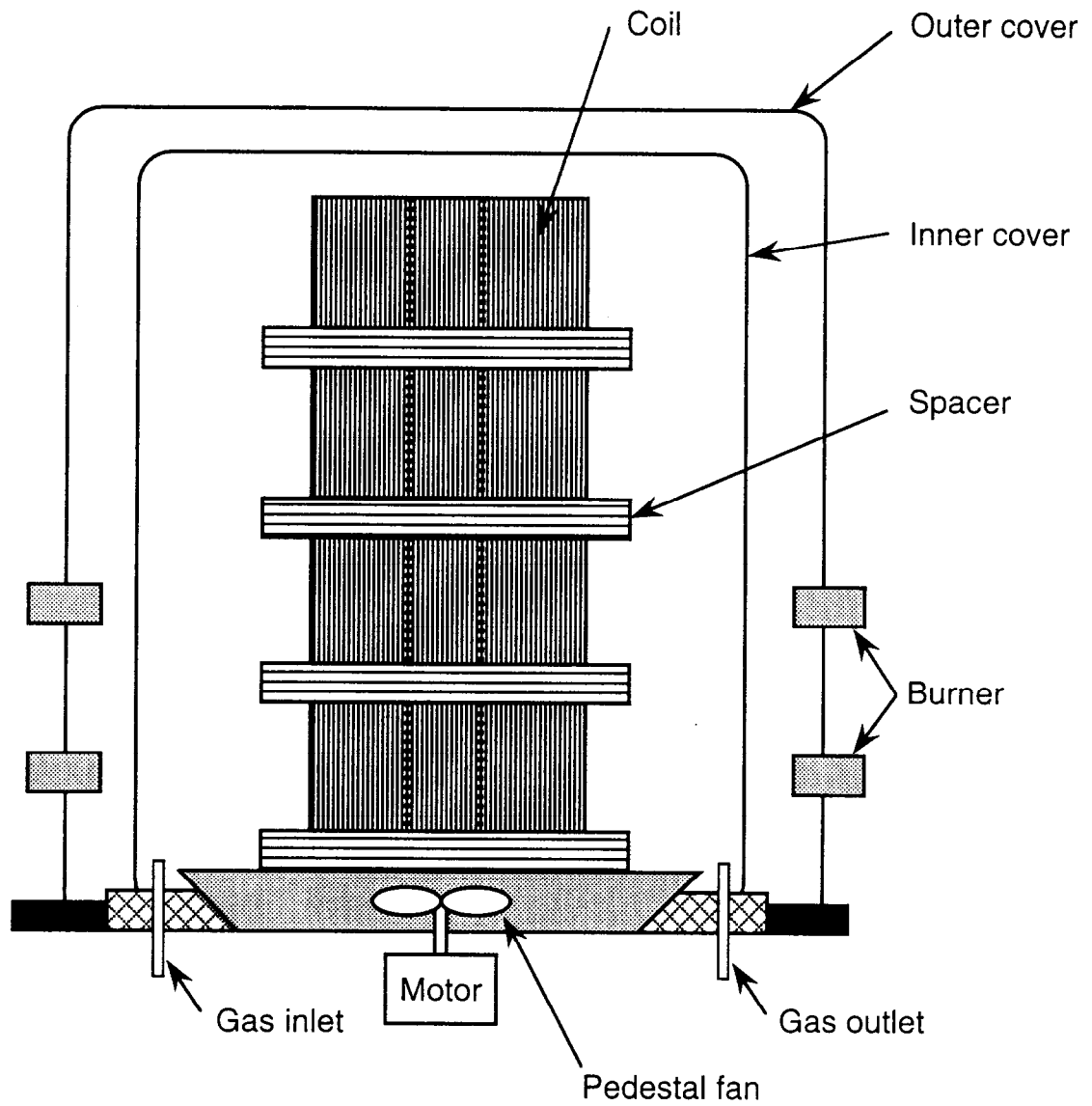


Fig. 4-1. Schematic diagram of the batch annealing furnace (BAF).

トブラスティングの実験を行った。先ずスケールブレーキングではスケールブレーカー実験機(川崎重工製、実験機)を用いた。このスケールブレーカー試験機をFig. 4-2.に示す。この試験機には3機のベンディングロール、張力シリンダーおよび移動シリンダーが設置されている。これらを用い張力をかけながらストリップを押し込みさらに移動させることにより、ストリップに所定の塑性歪を与えることが可能である。この実験機の実験条件は、

- 1) ベンディングロール径：200 mm
- 2) インターメシュ（押し込み長さ）：85 mm
- 3) ベンディングロール移動速度：50 mm/s
- 4) 残留歪：max 10 %
- 5) 温度：室温

である。なお、残留歪の測定方法は実験前後におけるポンチ間の長さの変化から評価した。また、ショットブラスティングではショットブラスト試験機(新東工業製、SCB-2B型)を用いた。この試験機をFig. 4-3.に示す。この設備は上部にホイールヘッド、下部に移動テーブルが設置されている。この試験機ではショット粒量、投射速度および移動台の速度は任意設定が可能である。これにより、サンプルに所定のエネルギーを与えることが可能となる。この試験機の実験条件は、

- 1) ホイール回転数 $10 \sim 50 \text{ s}^{-1}$
- 2) 投射速度 $23 \sim 90 \text{ m/s}$
- 3) 投射密度 $13 \sim 140 \text{ kg/m}^2$
- 4) ショット粒径 0.9 mass%C-0.7 mass%Si - Fe, 0.5 mm Φ

である。

以上の装置を用い種々の条件下でメカニカル脱スケールを施した試料を作成し、硫酸および硝酸を用いて酸洗時間を変化させた酸洗実験を行った。実験に使用した酸組成および酸洗条件はTable 4-1に示す。

4. 2. 3 スラッジ特性

本実験で使用したスラッジはH-APLにおける硫酸槽および硝酸酸洗槽から採取し

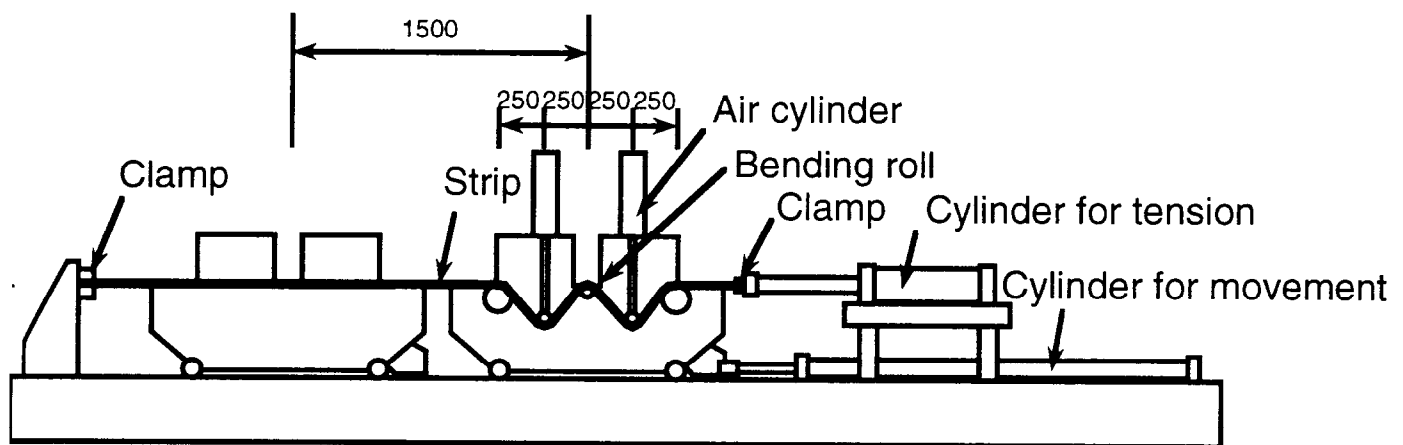


Fig. 4-2. Schematic diagram of the experimental assembly for scale breaking.

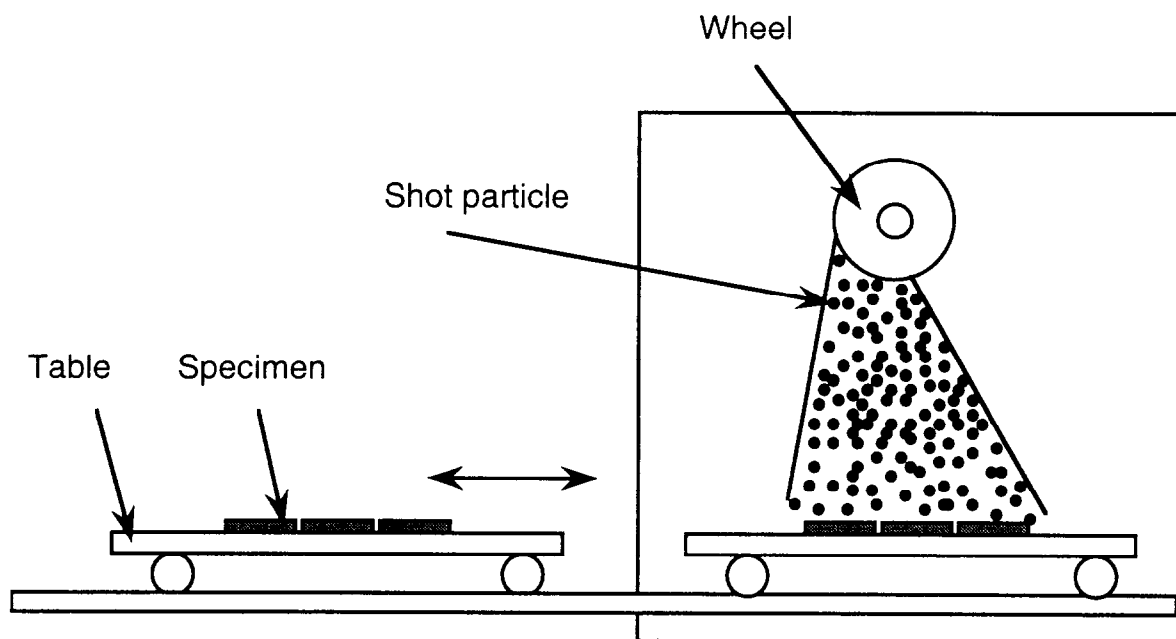


Fig. 4-3. Schematic diagram of the experimental assembly for shot blasting.

Table 4-1 Chemical analysis of pickling acids.

Acid	Concentration (mass%)	Metallic elements (mass%)			Temperature (°C)
		Fe	Cr	Ni	
(A) Sulfuric acid	H ₂ SO ₄ = 25.0	5.9	1.7	0.09	80
(B) Nitric- hydrofluoric acid	HF = 2.5 HNO ₃ = 12.0	4.5	2.0	0.9	60

たものである。サンプリング方法は各酸洗槽から酸を抜き、その後酸洗槽に残った深さ約50 mmの堆積状態のスラッジからサンプリングされたものを使用した。なお、硫酸スラッジは第1槽と第2槽を同じ量ずつサンプリングして、均一に混合したものをサンプルとした。

硫酸、硝ふっ酸スラッジの成分分析にはICP発光分析装置(島津製作所製、ICPS-100V II)を用いた。スラッジの結晶相には粉末X線回折法(理学電機製、RINT 1500-RV300)を用い同定した。

しかしながら、スラッジは酸を含んでいるため取り扱い上、中和をしなければならない。このため、それぞれのスラッジと消石灰とを混合し、種々の当量比でハンドミキシング方法により中和を行った(消石灰として工業用特級-カルシード社製-を使用)。スラッジ中の硫酸、硝ふっ酸を中和するのに必要な当量の消石灰を加え、さらに当量以上の消石灰を加えた場合のスラッジの状況を確認した。硫酸、硝ふっ酸スラッジの消石灰による中和状況をFig. 4-4.に示す。最終的に当量比で1:4に調整した場合に、硫酸スラッジ、硝ふっ酸スラッジともはじめて取り扱い可能な粉体となった。

4.3 実験結果

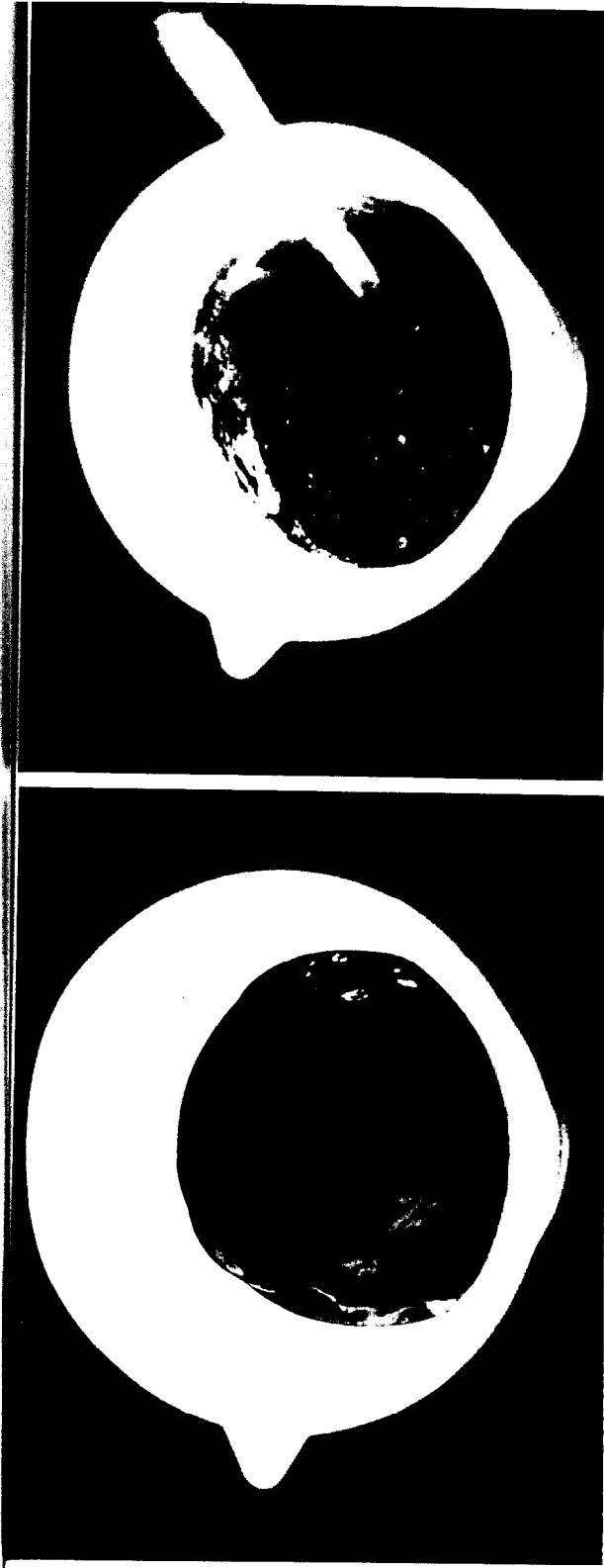
4.3.1 スケール組成

焼鈍後のSUS304熱延鋼帯とSUS430熱延鋼帯のスケールのX線回折結果をFig. 4-5.に示す。SUS304熱延鋼帯については、 α -Fe、 γ -Fe、 Fe_2O_3 、 FeCr_2O_4 および Cr_2O_3 のピークが、一方SUS430熱延鋼帯では α -Fe、FeO、 FeCr_2O_4 、 Cr_2O_3 のピークが観察された。

4.3.2 スケールブレーカーの影響

Fig. 4-6.にSUS304およびSUS430熱延鋼帯に対し熱間圧延後および焼鈍後（SUS304はH-APL焼鈍、SUS430はBAF焼鈍）にスケールブレーカーにより段階的に塑性歪を与えた場合のSEM写真を示す。(a)、(e)はそれぞれSUS304およびSUS430の熱間圧延後の鋼帯表面を示す。両方とも表面は緻密なスケールで覆われている。また、(b)に示すようにSUS304熱延鋼帯は焼鈍前後でほとんど表面の変化が見られないが、(f)に示すSUS430熱延鋼帯は表面に亀裂が観察された。さらにスケールブレーカーの効果として(c)はSUS304熱延鋼帯に4%の歪を与えた場合であり、塑性歪の発生した方向に対し垂直方向に亀裂が発

(1) Sulfuric acid
pickling sludge



(a) As sampled

(b) Neutralized

(2) Nitric-hydrofluoric
acid pickling sludge



(c) As sampled

(d) Neutralized

Fig. 4-4. Photographs of stainless sludge.

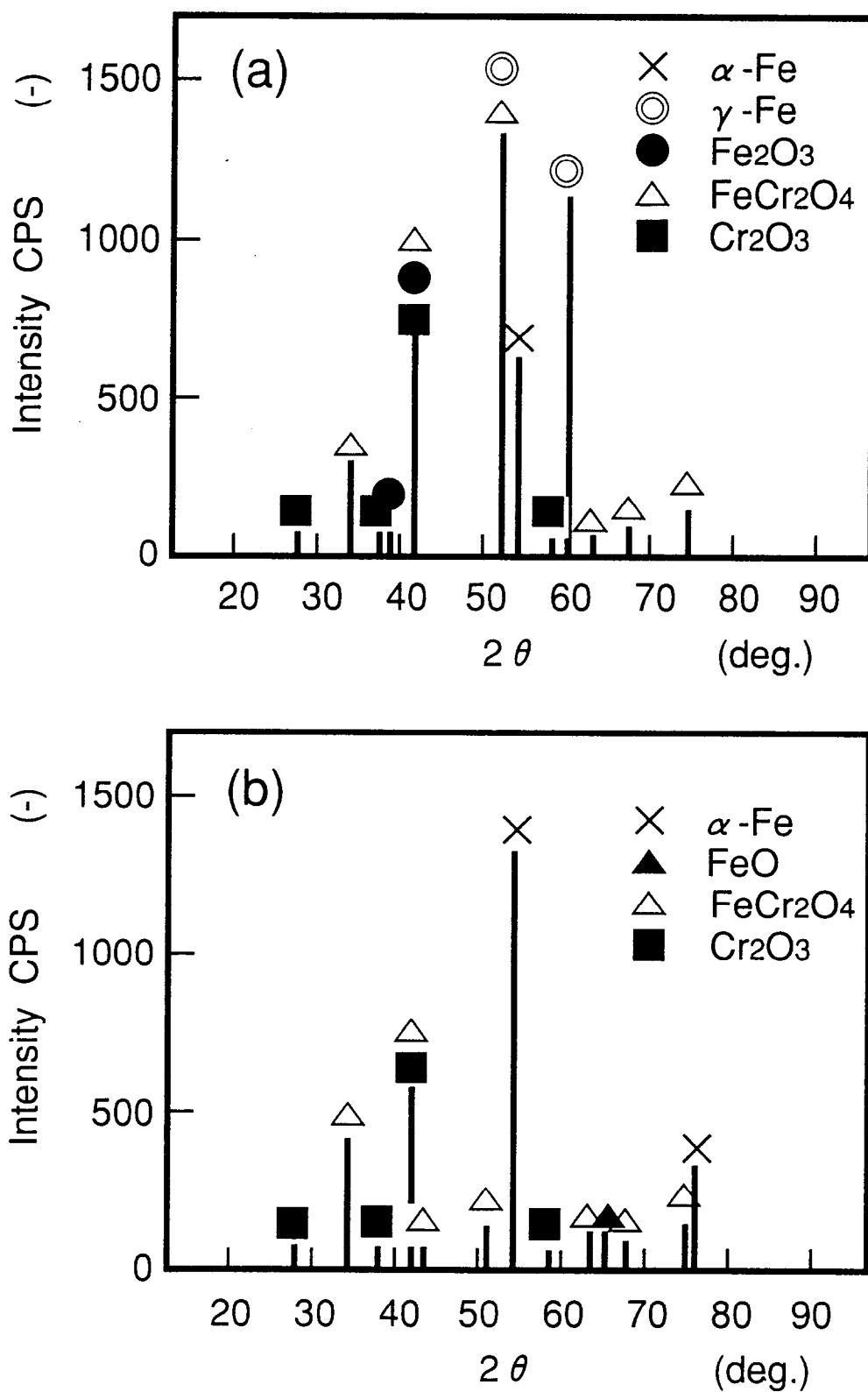


Fig. 4-5. X-ray diffraction profiles of the specimens of
 (a) as annealed SUS304 and
 (b) as annealed SUS430
 and Co K α characteristic radiation was used.

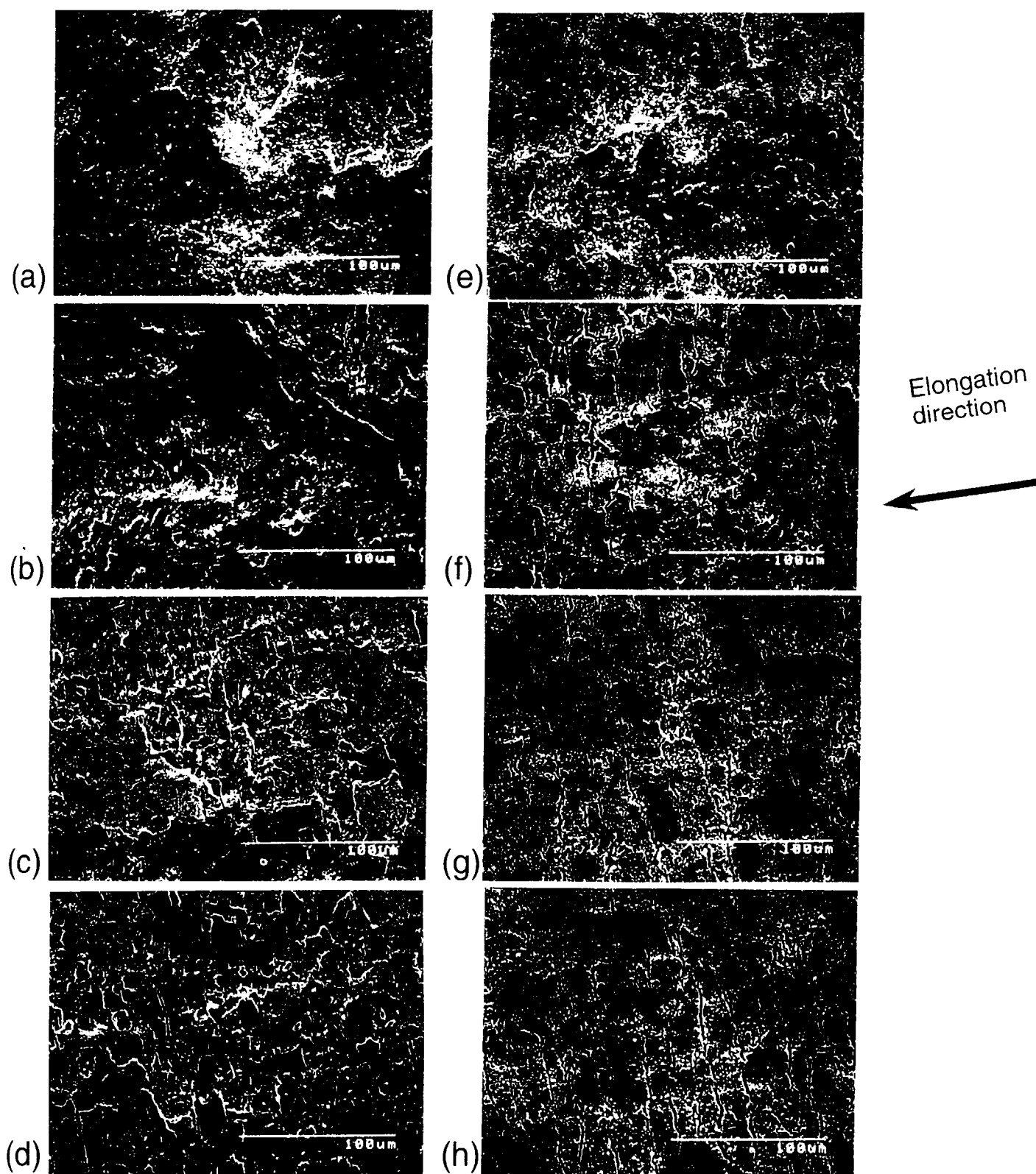


Fig. 4-6. SEMs of the surface of samples.

SUS304 (a) as-hot rolled.
 (b) as-H-AP annealed.
 (c) after 4% elongation.
 (d) after 8% elongation.

SUS430 (e) as-hot rolled.
 (f) as-BAF annealed.
 (g) after 4% elongation.
 (h) after 8% elongation.

生している。(d)は8%の歪を与えた場合であり、亀裂は(c)と同様に発生し、亀裂の数は(c)の約2倍であることが確認された。同様の結果はSUS430熱延鋼帯の(g)、(h)にも得られた。亀裂に関してはSEM写真からの判断ではあるがSUS430熱延鋼帯の方が深くなっている。

4.3.3 酸洗の影響

Fig. 4-7.1には、SUS304熱延鋼帯の試料に対し焼鈍後(a)、ショットブラストを実施した後、硫酸酸洗を10秒、硝ふっ酸酸洗を10秒実施したもの(b)、硫酸酸洗を30秒、硝ふっ酸酸洗を30秒実施したもの(c)のEPMA結果を示す。また、Fig. 4-7.2にはSUS430熱延鋼帯の試料に対して、焼鈍後(d)、ショットブラストを実施した後、硫酸酸洗を30秒、硝ふっ酸酸洗を30秒実施したもの(e)、硫酸酸洗を60秒、硝ふっ酸酸洗を60秒実施したもの(f)のEPMA結果を示す。

SUS304熱延鋼帯の酸洗前の表面はスケールで覆われ、クロム、酸素の分布濃度が高くなっている。硫酸、硝ふっ酸酸洗を10秒実施した後(b)は、鉄濃度が高く、酸素濃度は低くなっており、さらに酸洗時間を増加させた(c)でも大きくは変化が見られない。従って、10秒程度で脱スケールが完了しているものと考えられる。

一方、SUS430熱延鋼帯はSUS304熱延鋼帯と同様に酸洗前はスケールで覆われ、鉄、酸素の分布濃度が高くなっている。しかしながら、鋼帯表面のスケールには酸素濃度が低い部分が観察される。クロムと酸素は同じ位置に存在しておりクロム酸化物であることが判る。また、鉄の存在するところは酸素が存在しておらず、部分的に酸化鉄から鉄への還元が起きている。この現象はSUS430熱延鋼帯を還元雰囲気焼鈍するBAF処理中に発生したと考えられる。(e)は硫酸酸洗、硝ふっ酸酸洗をそれぞれ30秒実施した後のEPMA結果を示す。この段階でスケールは部分的に脱スケールされ島状となっている。さらに酸洗時間を延長し、硫酸酸洗、硝ふっ酸酸洗をそれぞれ60秒実施した(f)の結果では鉄、クロムとも均一な分布となっている。また酸素の検出がみられないことから、この段階で脱スケールが完了したことを示している。

Fig. 4-8.は焼鈍済みのSUS430熱延鋼帯のスケールブレーカーによる塑性歪と板厚中央部分のビッカース硬度(H_V50)の関係を示す。塑性歪が8%に達するとビッカース硬度は約150から200程度まで上昇する。

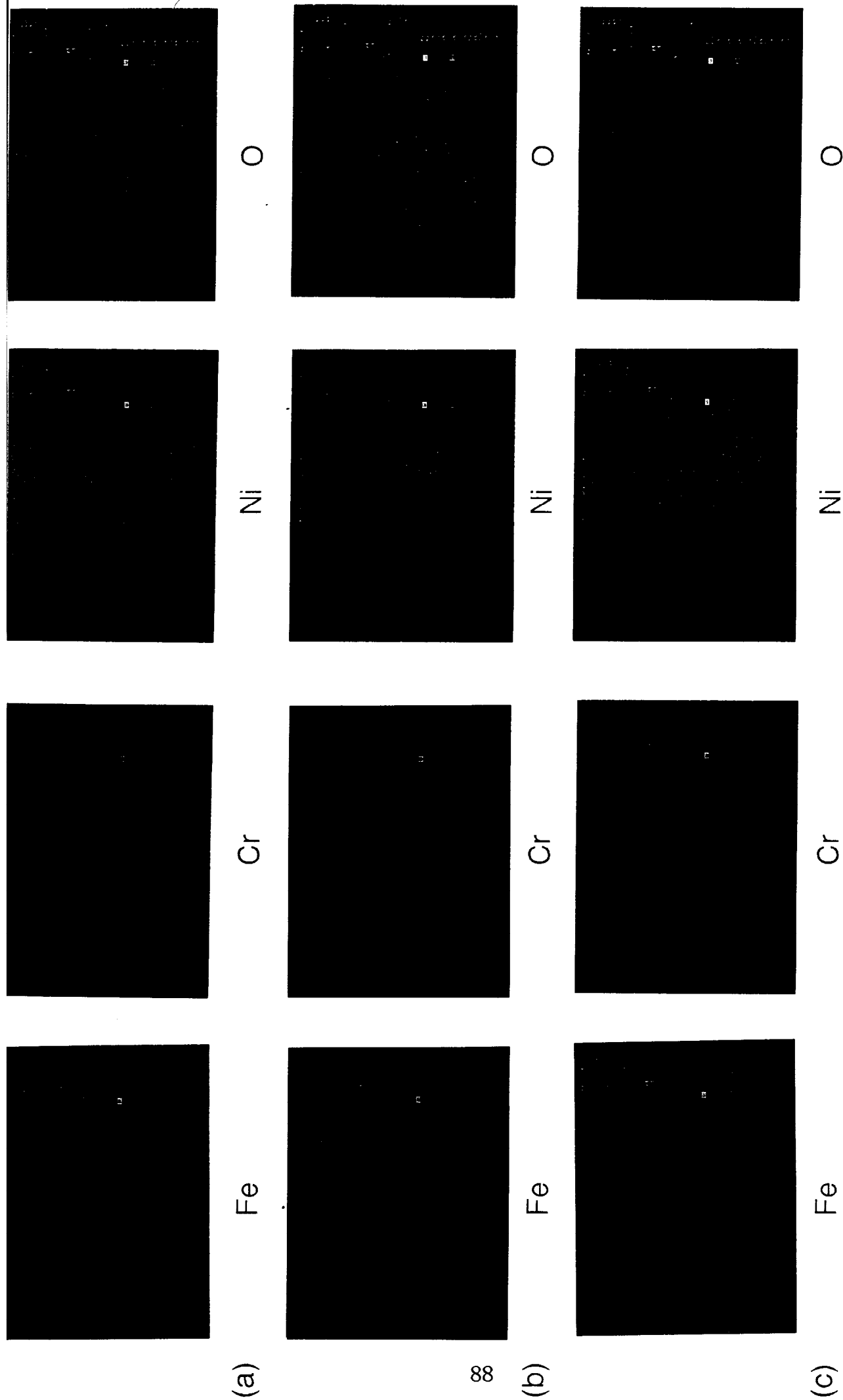


Fig. 4-7. 1 X-ray images of the surface of SUS304.

(a) as-H-APL annealed.

(b) as-pickled in sulfuric acid for 10 s and nitric-hydrofluoric acid for 10 s.

(c) as-pickled in sulfuric acid for 30 s and nitric-hydrofluoric acid for 30 s.

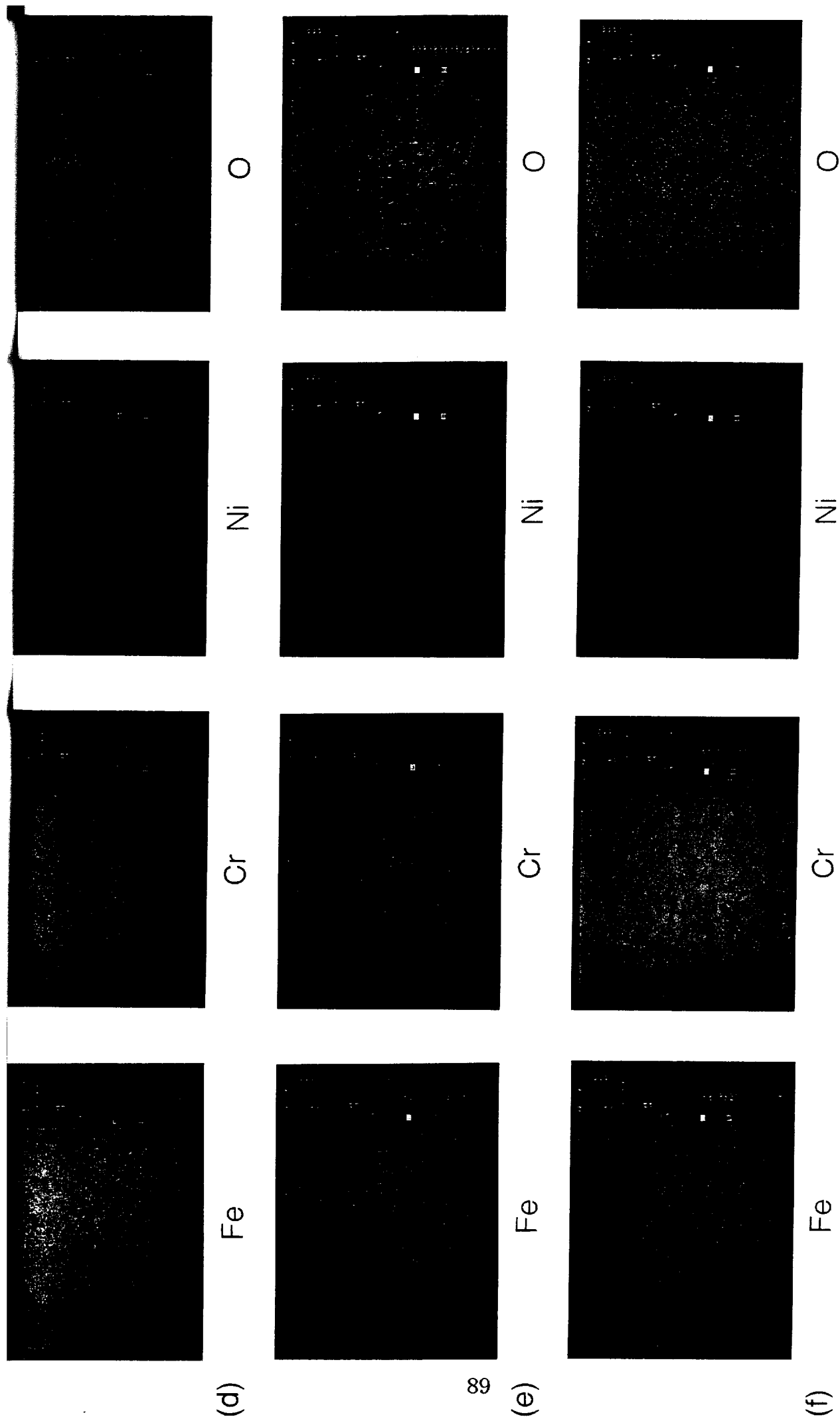


Fig. 4-7. 2 X-ray images of the surface of SUS430.
 (d) as-BAF annealed.
 (e) as-pickled in sulfuric acid for 30 s and nitric-hydrofluoric acid for 30 s.
 (f) as-pickled in sulfuric acid for 60 s and nitric-hydrofluoric acid for 60 s.

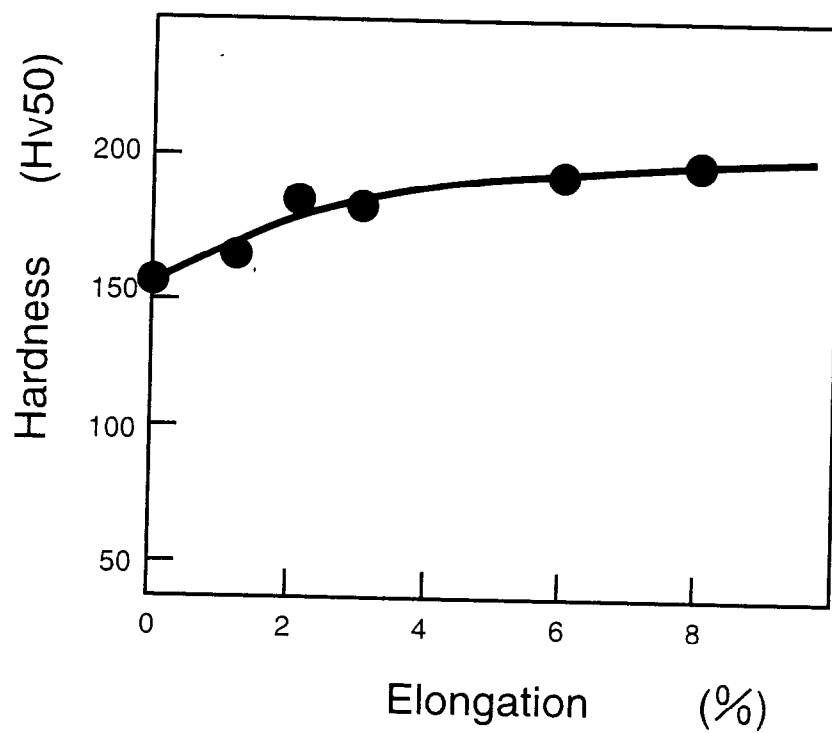


Fig. 4-8. Relationship between the elongation in scale breaking and the hardness of the specimen.

Fig. 4-9.はSUS430熱延鋼帯にショットブラストによる脱スケールを行った場合の鋼帯表面から板厚方向のビッカース硬度分布を示す。ショットブラストによる硬度上昇は、鋼帯表面から約50 μm の部分で250に達しており、約100 μm の部分までその影響が認められた。しかし、100 μm 以上鋼帯表面から離れた部分にはその影響は及ばない。

4. 3. 4 脱スケール限界の調査

Fig. 4-10.はスケールブレーカーによる塑性伸びとショットブラスターを用いた鋼帯表面への投射エネルギーをパラメーターとして、種々の酸洗条件でSUS430熱延鋼帯の脱スケール限界を示したものである。ここで、ショットブラスターの投射エネルギーは次の式で表わされる。

$$D = 1/2 mV^2 \quad 4-1$$

D：投射エネルギー (J/m²)

m：ショット粒の質量 (kg/m²)

V：ショット粒速度 (m/s)

図から明らかな様に塑性伸びと鋼帯表面への投射エネルギーが大きくなるに従い、短時間の酸洗で脱スケールが可能である。また、スケールブレーカーまたはショットブラスター単独での脱スケールは可能であるが、この場合それぞれ大きな塑性伸びまたは投射エネルギーが必要となる。図には合わせて、H-APLの従来と現在の塑性歪みとショットブラスターエネルギー条件を示す。

4. 3. 5 スラッジの組成

酸洗により発生するスラッジの成分分析結果をTable 4-2 に示す。ステンレス熱延鋼帯は一般的にCrを約13～18 mass%含んでいる。硫酸、硝酸などの酸洗液にはCr濃度は約2 mass%であるが、スラッジ中のCr濃度は硫酸では30 mass%、硝酸では40 mass%を超えており、ステンレス熱延鋼帯の約2 倍にも及んでいる。

Fig. 4-11. (a),(b)は中和済みの硫酸スラッジ及び硝酸スラッジのX線回折結果を示す。中和済みの硫酸スラッジはCaSO₄・2H₂O, Ca(OH)₂, FeCr₂O₄, Cr₂O₃を、中和済みの硝酸スラッジはCa(OH)₂, FeCr₂O₄, CaF₂およびCr₂O₃を含んでいる。

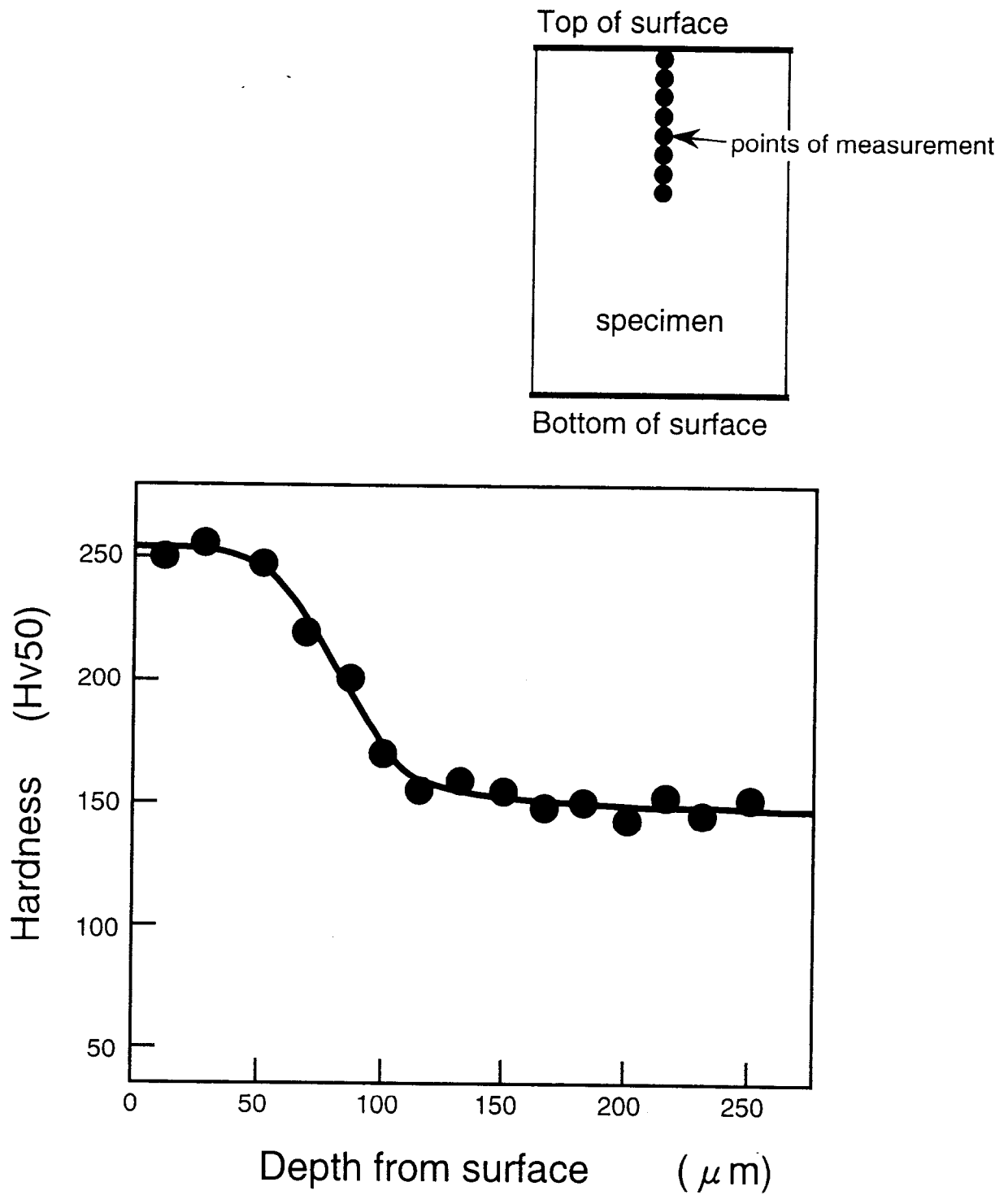


Fig. 4-9. Effect of shot blasting on the hardness of the specimen surface.
(Shot blasting energy is 110 kJ/m^2)

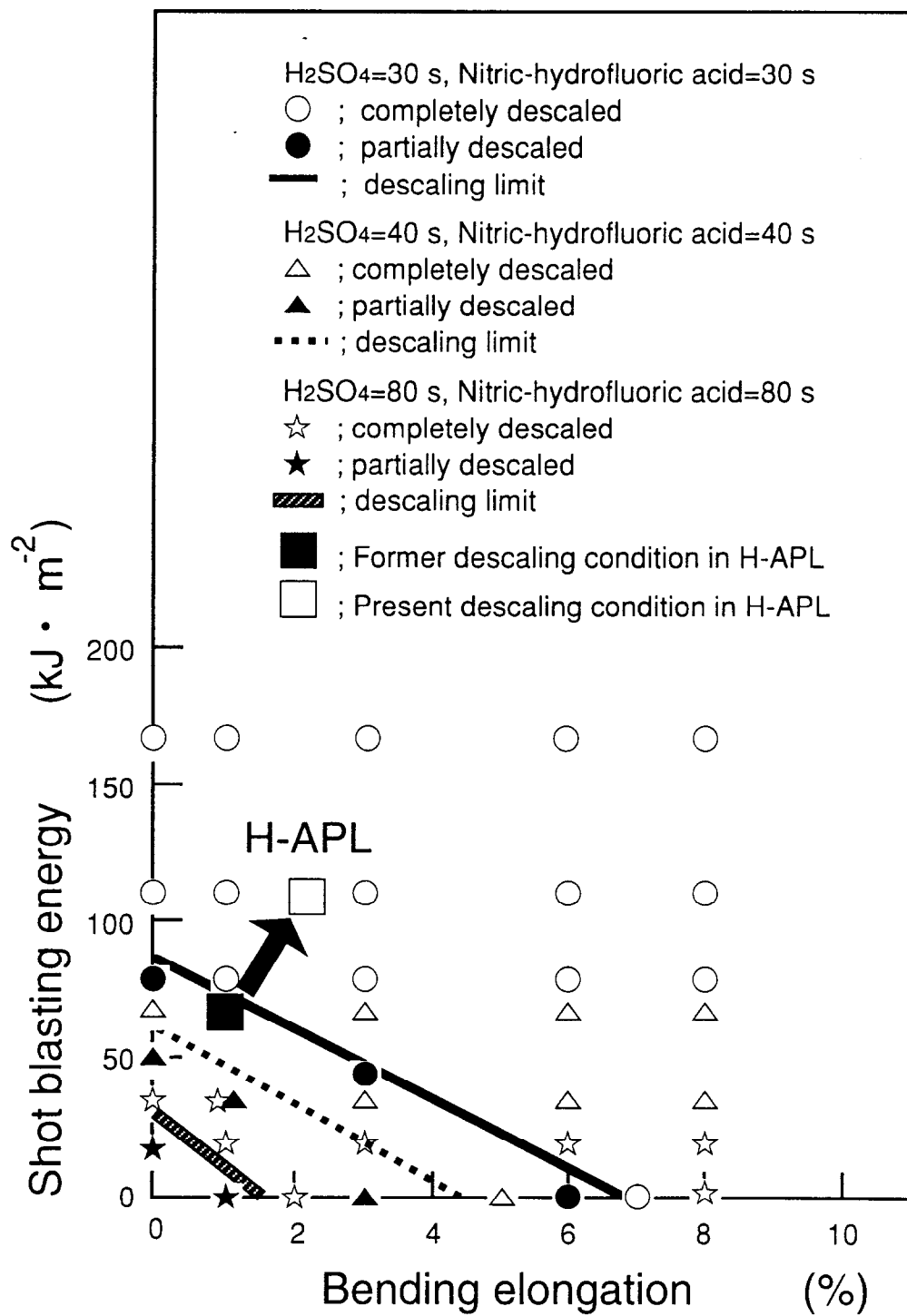


Fig. 4-10. Descaling limits of the specimen under various bending elongation and shot blasting energies.

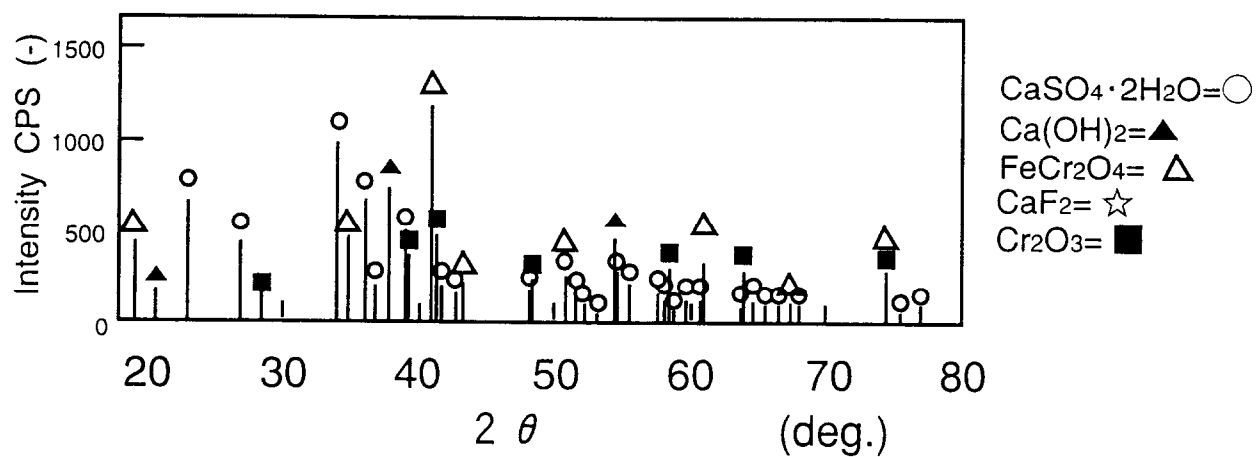
Table 4-2 Characteristics of stainless sludge
as sampled from pickling tank.

(a) Sulfuric acid sludge

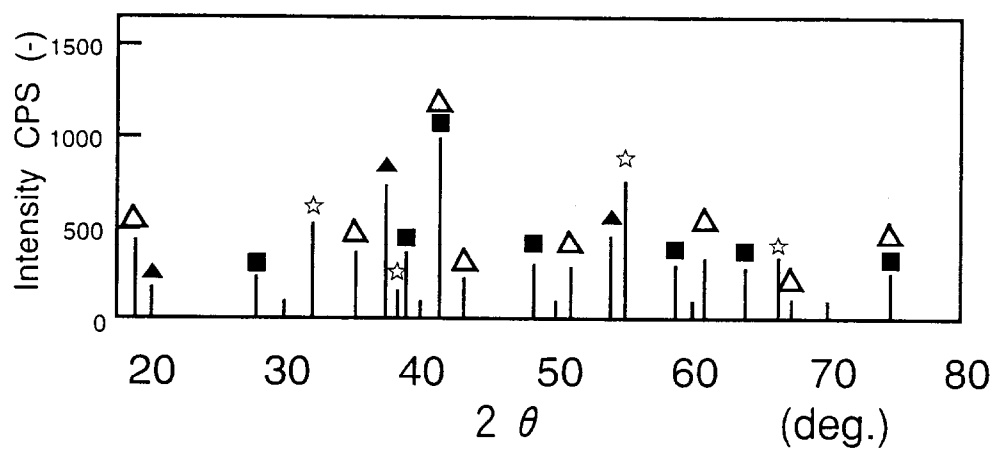
ρ_s (kg/m ³)	W_{water} (mass%)	Chemical components (mass%)			
		Fe	Cr	Ni	Balance
2200	25.1	16.9	30.7	0.1	52.3

(b) Nitric-hydrofluoric acid sludge

ρ_s (kg/m ³)	W_{water} (mass%)	Chemical components (mass%)			
		Fe	Cr	Ni	Balance
2200	34.3	19.9	42.5	1.1	36.5



(a) Sulfuric acid sludge



(b) Nitric-hydrofluoric acid sludge

Fig. 4-11. X-ray diffraction profiles of neutralized stainless pickling sludge and $\text{Co K}\alpha$ characteristic radiation was used.

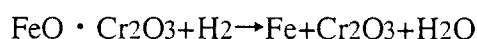
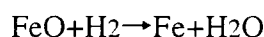
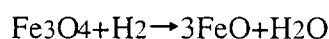
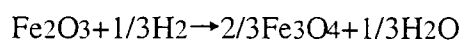
4. 4 考察

4. 4. 1 BAF焼鈍におけるSUS430熱延鋼帯のスケール改質

SUS430熱延鋼帯はステンレス熱延鋼帯の中でも脱スケールが困難な鋼種のひとつである。脱スケール処理はBAF焼鈍後にH-APLでメカニカル脱スケール処理(スケールブレーキングとショットブラスティング)とケミカル脱スケール処理(硫酸酸洗と硝ふっ酸酸洗)を実施する。このため前段階であるBAF焼鈍において、H-APLで脱スケールが容易なスケールに改質する必要がある。すなわち、SUS430熱延鋼帯の表面はクロム酸化物および鉄クロム酸化物でおおわれており、硫酸、硝ふっ酸に溶解しない性質を持っている。従って、これらのスケールを酸に溶解しやすい物質にBAF焼鈍で改質することがH-APLの高速化の対策である。

BAF焼鈍での焼鈍条件では露点は約-40℃(7 vol%H₂+93 vol%N₂雰囲気, 850℃)となり、この条件下における酸素ポテンシャルとスケールの還元について検討を加える。

BAF焼鈍において、その雰囲気には7 vol%H₂を含んでいるためH₂ガスによるスケールの還元が起きていると考えられる。その還元反応は次のとおりである。



この各種酸化物系における ΔG° と酸素ポテンシャルの関係は $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ 、 P_{O_2} で整理でき、エリンガム(Ellingham)の酸化還元平衡図($\Delta G^\circ = RT \ln P_{\text{O}_2}$ -温度線図^{9,10})で示されている。このダイアグラムから850℃においてスケールの代表成分であるFe₂O₃、Fe₃O₄、及びFeO・Cr₂O₃の平衡 P_{O_2} 、および平衡 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ を読み取った。

その結果

Fe ₃ O ₄ → Fe ₂ O ₃ ,	P_{O_2}	$3.12 \cdot 10^{-4}$ Pa
	P_{H_2}/P_{H_2O}	$4.53 \cdot 10^{-5}$
FeO → Fe ₃ O ₄ ,	P_{O_2}	$1.06 \cdot 10^{-1}$ Pa
	P_{H_2}/P_{H_2O}	$2.27 \cdot 10^{+1}$
Fe → FeO,	P_{O_2}	$2.43 \cdot 10^{-13}$ Pa
	P_{H_2}/P_{H_2O}	1.62
Cr → Cr ₂ O ₃ ,	P_{O_2}	$1.43 \cdot 10^{-21}$ Pa
	P_{H_2}/P_{H_2O}	$2.11 \cdot 10^4$

となり、Cr₂O₃は極めて低い酸素ポテンシャルの雰囲気でも酸化されやすいことがわかる。BAF焼鈍における雰囲気露点は約-40℃であり、これは露点と水蒸気量の関係¹¹⁾により P_{H_2}/P_{H_2O} は概ね $5.32 \cdot 10^3$ 程度となる。この条件ではFe₂O₃、Fe₃O₄、FeOは還元されるが、Cr₂O₃の還元は不可能である。Cr₂O₃を還元するに要する露点は-70℃以下となり、実作業では不可能なレベルである。

4.4.2 脱スケール限界の検討

SUS430熱延鋼帯はSUS304熱延鋼帯に比較して、酸洗実験結果から脱スケールが困難な鋼種であることが判った。従って、SUS430熱延鋼帯について考察を行う。

ロールベンディングタイプのメカニカルスケールブレーキング処理は、スケールの弾性範囲が母材と比較し小さいことを利用し、母材に繰り返し曲げによる塑性歪を与えることでスケールにクラックを入れるまたは剥離させる脱スケール方法である。従って、脱スケール性を考慮した場合、塑性歪を多く与える方が良いと考えられる。しかしながら、焼鈍後のSUS430熱延鋼帯のビッカース硬度が150程度の母材が、8%の塑性歪を与えることにより200まで上昇する(JISの規定では200以下¹²⁾)。従って、脱スケール性改善のためにベンディング歪を8%を越えてSUS430熱延鋼帯に与えることは材質的に問題である。

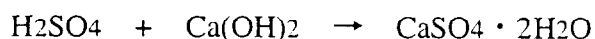
また、ショットブラスター処理のエネルギーが増加するほど脱スケール性に有効であるが、ショット原単位のコストアップおよび硬度上昇という問題が発生する。ショットブラスターは高エネルギーで投射した場合、ショット粒の破碎確立が高くなる。また、母材のビッカース硬度は150程度であったがショットブラスター処理により、鋼帯表面は250まで上昇する。ステンレス熱延鋼帯の表面のみ硬化した場合、次工程の冷間圧延機で鋼帯表面と母材内部の変形抵抗が異なり表面にクラックを発生させ、光沢不良の原因となる危険性がある。このため、上記に述べた様にメカニカルスケールブレイキング処理とショットブラスター処理の適切な組み合わせが必要である。

Fig. 4-10.に示すようにベンディング歪およびショットブラスト投射エネルギーが大きくなるに従い脱スケールに要する時間は短縮される。従って、実機での脱スケール処理を行う場合には、冷間圧下率、用途、要求品質レベルを考慮し、建設費およびランニングコストから最適な組み合わせ値を決定する必要がある。H-APLにおいてはBAFにおける硬度のばらつきを考慮しスケールブレーカーの塑性歪みを2%とし、ショットブラスターエネルギーは $110 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ とした（従来は塑性歪みは1.5%、ショットブラスターエネルギーは $70 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ）。さらに酸洗条件では、硫酸濃度25 mass%、硝ふっ酸濃度14.5 mass%-硝酸12 mass%、ふっ化水素酸2.5 mass%（従来は硫酸濃度20 mass%、硝ふっ酸濃度12.0 mass%-硝酸10 mass%、ふっ化水素酸2.0 mass%）の条件で酸洗時間をそれぞれ30秒とすることでSUS430熱延鋼帯において40 m/minを達成した。一方、Fig. 4-7.の酸洗実験結果が示すとおり、SUS304熱延鋼帯はSUS430熱延鋼帯より脱スケールが容易であり、脱スケール限界はラインの最高速度である50 m/minを越える。従って、SUS304熱延鋼帯はH-APLの設備仕様である50 m/minまでの高速化を達成した。

4.4.3 スラッジ成分

X線回折を行う場合、硫酸、硝ふっ酸スラッジは消石灰の添加により当量比1:1での中和は完了する。しかしながら、水分を多く含んでいるためX線回折の測定ができるような粉体にするためには、さらに多くの消石灰を添加しなければならない。当量比1:4の比率となった時、硫酸、硝ふっ酸スラッジの両方が共に粉体となり分析が可能となった。中和した硫酸スラッジのX線回折分析結果から硫酸スラッジには FeCr_2O_4 、 Cr_2O_3 の他に、

ステンレス熱延鋼帯成分に含まれてはいないCaSO₄・2H₂Oが存在している。これはサンプリングした硫酸スラッジ中の硫酸成分と消石灰が



により反応し生成したものと考えられる。また、Ca(OH)₂のピークも観察され、中和当量以上にCa(OH)₂が添加されていることも確認された。硝ふっ酸スラッジのX線回折結果から、FeCr₂O₄、Cr₂O₃および消石灰であるCa(OH)₂のピーク以外にステンレス熱延鋼帯成分に含まれてはいないCaF₂の存在が確認された。これはサンプリングしたスラッジ中の硝ふっ酸と消石灰による中和反応



で生成したものと考えられる。

以上の結果から判断すると酸洗スラッジを構成するステンレス熱延鋼帯のスケール成分は、FeCr₂O₄、Cr₂O₃である。また、反応生成物として予想されたCa(NO₃)₂は潮解性が強いため、検出されなかったものと考えられる。

4.4.4 スラッジ生成機構

これまでの議論で、硫酸酸洗スラッジと硝ふっ酸スラッジの成分はFeCr₂O₄およびCr₂O₃を主体としたものであることが確認された。ステンレス熱延鋼帯のスケールの組成はLee¹⁾らおよびOgushi³⁾が焼鈍後のSUS304はFe₂O₃、FeCr₂O₄、NiFe₂O₄、Fe₃O₄、およびCr₂O₃から構成され、また焼鈍後のSUS430はFe₂O₃、FeCr₂O₄、Fe₃O₄、およびCr₂O₃から構成されていると報告している。今回の実験結果から、スケール成分とスラッジ成分が基本的には同じ成分から構成されていることが確認された。

まず、スラッジの生成機構を検討する場合、硫酸、硝ふっ酸へスケールが溶解するかを検討しなければならない。硫酸および硝ふっ酸にはCr₂O₃は溶解せず、また、鉄酸化物については、FeCr₂O₄は溶解せず、FeOとFe₂O₃は溶解する^{13,14)}。従って、Cr₂O₃およびFeCr₂O₄は硫酸および硝ふっ酸スラッジの成分として検出されたと考えられる。

このように、ステンレス熱延鋼帯の酸化スケールには酸に溶解しない酸化物と溶解する酸化物の両方が存在する。酸に溶解するスケールは酸洗液中で金属イオンの形態をとり、酸に溶解しないスケールは鋼帯表面から離れスラッジになると考えられる。これら

の考え方にに基づきFig. 4-12.にSUS304およびSUS430熱延鋼帯の酸洗過程における脱スケールプロセスを示す。

1) SUS304熱延鋼帯の場合

(a) 酸洗前

SUS304熱延鋼帯のスケール(Fe_2O_3 , FeCr_2O_4 , Cr_2O_3)には多くのクラックと剥離部分が見られる。第1の原因はH-APL焼鈍炉での急激な加熱、冷却をした場合におけるスケールと母材の熱膨張率の差によると思われる。それぞれの熱膨張率は $\text{Fe}_2\text{O}_3=12.5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, $\text{FeCr}_2\text{O}_4=16.6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3=8.7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, SUS304 (母材) $=18.6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ^{15,16)}であり、この大きな熱膨張率差がスケールにクラックを生じさせている。第2の原因は焼鈍後冷却されたSUS304熱延鋼帯に対してのスケールブレーカーおよびショットブラスターによるメカニカル脱スケール作用である。既にクラックを生じているスケールに対しては、比較的小さな応力でスケールは剥離するものと考えられる。従って、図に示すように酸洗前においてほぼ脱スケールされた状態となっている。

(b) 硫酸酸洗

硫酸はSUS304熱延鋼帯のスケールに発生した多くのクラックと剥離した部分から進入し、 Fe_2O_3 および母材を溶解する。この作用が母材とスケール間およびスケール間同士の結合力を断ち切ることになる。また、 FeCr_2O_4 と Cr_2O_3 は硫酸に溶解しないので、結合力を断ち切られた後は硫酸スラッジとして酸洗槽に堆積する。

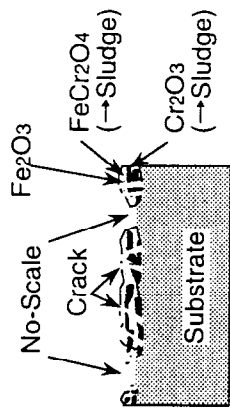
(c) 硝ふっ酸酸洗

硫酸酸洗終了時点で、スケールはほとんど鋼帯表面に残存していない。従って、硝ふっ酸酸洗では、硫酸により除去できなかった FeCr_2O_4 および Cr_2O_3 が硝ふっ酸スラッジとして酸洗槽に堆積する。硝ふっ酸酸洗では先に示した脱スケール作用に加え、硝酸による不動態化効果およびふっ化水素酸によるスマット除去効果もあると考えられる。

2) SUS430熱延鋼帯の場合

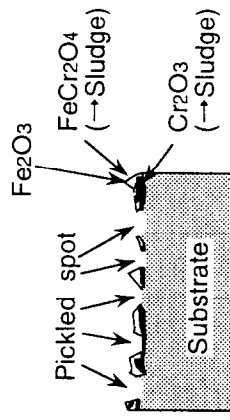
(a) 酸洗前

SUS430熱延鋼帯のスケールは α -Fe, FeO, および FeCr_2O_4 が存在する。また、母材とスケールとの境界には Cr_2O_3 層が存在している。スケールにはSUS304熱延鋼帯と同様に



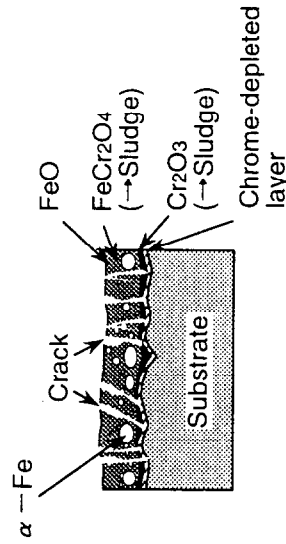
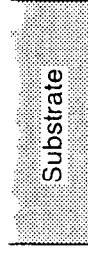
(1) SUS304

(a) Before pickling
(after H-APL annealed and
mechanical descaled)



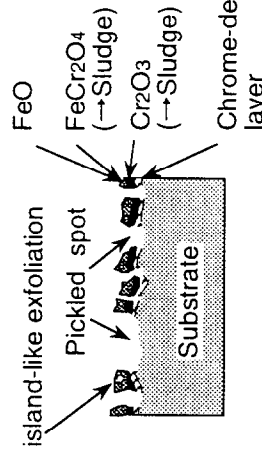
(b) After pickling in sulfuric acid

(c) After pickling
in nitric-hydrofluoric acid



(2) SUS430

(a) Before pickling
(after BAF annealed and
mechanical descaled)



(b) After pickling in sulfuric acid

(c) After pickling
in nitric-hydrofluoric acid

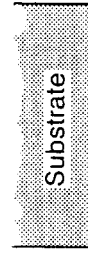


Fig. 4-12. Descaling mechanism of stainless steel hot coil.
(1) SUS304 and (2) SUS430

スケールと母材の熱膨張率の差およびメカニカル脱スケールによりクラックが入ったと考えられる。それぞれの熱膨張率は α -Fe= $14.6 \cdot 10^{-6}/K$, FeO= $12.2 \cdot 10^{-6}/K$, FeCr₂O₄= $16.6 \cdot 10^{-6}/K$, Cr₂O₃= $8.7 \cdot 10^{-6}/K$, SUS430 (母材) = $15.8 \cdot 10^{-6}/K$ ^{15,16)}である。SUS430熱延鋼帯の場合、SUS304熱延鋼帯に比較して母材の熱膨張係数が小さく、スケールの熱膨張係数に近い値であり、またBAFを使用した焼鈍方法であるためH-APL焼鈍炉を使用した場合と比較し、非常に加熱／冷却速度は遅いという特徴を持つ。従って、スケールにクラックは入るが剥離までは至らないと考えられる。

(b)硫酸酸洗

硫酸はSUS430熱延鋼帯のBAF焼鈍およびスケールブレーカーで生じたクラックに浸入し、 α -Fe, FeOおよび母材の脱Cr層を溶解する。この作用はSUS304熱延鋼帯と同様に、SUS430熱延鋼帯の母材とスケール間およびスケール間同士の結合力を断ち切る働きをする。しかしながら、スケールと母材間にはCr₂O₃層が存在し、このスケールは硫酸にも硝ふっ酸にも溶解しないため、脱スケール性を大きく下げる要因となる。従って、硫酸酸洗過程においてはSUS430熱延鋼帯表面のスケールは一部分ずつ島状に剥離され、硫酸スラッジとしては、酸に溶解しないFeCr₂O₄およびCr₂O₃が酸洗槽に堆積する。

(c)硝ふっ酸酸洗

硫酸酸洗過程においてSUS430熱延鋼帯表面に残った島状のスケールは、硝ふっ酸酸洗により完全に除去される。この過程によりFeCr₂O₄、およびCr₂O₃は硝ふっ酸スラッジとして酸洗槽に沈降する。硝ふっ酸酸洗では先に示したSUS304熱延鋼帯と同様、脱スケール作用と不動態化効果およびスマット除去効果があると考えられる。

4.5 脱スケール条件最適化後の高速化

10 kWレーザー溶接機が導入され、サイクルタイム的には20 m/minからライン仕様である最高50 m/minまでの高速化は可能であった。しかしながら、SUS430熱延鋼帯は難脱スケール性の鋼種であるため品質問題の観点から、操業速度は依然として最高20 m/minであった。しかしながら、メカニカル脱スケールとケミカル脱スケールの最適化により、SUS304熱延鋼帯の操業速度は50 m/minまで、またSUS430熱延鋼帯の操業速度は40 m/minまで可能となった。

4.6 結言

ステンレス熱延鋼帯に関する脱スケール処理技術に関して、以下の結論を得た。

1) 熱延鋼帯のBAF焼鈍条件は雰囲気ガスは7 vol% H_2 +93 vol% N_2 、焼鈍温度850 °Cとすることにより、スケール中の鉄酸化物を還元させることができる。しかしながら、 Cr_2O_3 は還元することができない。

2) スケールブレーカーを用いることにより、鋼帯上のスケールに多くのクラックを入れることができる。また、塑性歪が大きいほど脱スケールは容易になる。しかしながら、SUS430熱延鋼帯はスケールブレーカーを用えることで母材の加工硬化が発生する。従って、JIS基準を守るには塑性歪は最大8 %程度までしか与えることができない。

3) ショットブラスターを用いた場合、投射エネルギーを大きくすることにより脱スケールは容易になる。しかしながらこれによりSUS430熱延鋼帯の場合鋼帯表面から約50 μ mmまではビッカース硬度が250に達しており、この影響は約100 μ mの深さまで認められる。

4) SUS430熱延鋼帯はBAF焼鈍温度を850°C、スケールブレーカーの最大塑性歪みはBAFにおける硬度のばらつきを考慮した場合2 %が適当である。また、この場合ショットブラスターエネルギーは110 $kJ \cdot m^{-2}$ 以上が必要である（従来は塑性歪みは1.5 %、ショットブラスターエネルギーは70 $kJ \cdot m^{-2}$ ）。さらに、硫酸濃度25 mass%、硝ふっ酸濃度14.5 mass%（従来は硫酸濃度20 mass%、硝ふっ酸濃度12.0 mass%-硝酸10 mass%、ふっ化水素酸2.0 mass%）の条件であれば、酸洗時間をそれぞれ30 秒とすることでライン速度の40 m/min化は達成する。一方、SUS304はSUS430熱延鋼帯に比較して脱スケールが非常に容易なため、実機では50 m/minの操業速度を確保している。

さらに、硫酸、硝ふっ酸スラッジと脱スケールメカニズムに関して以下の知見を得た。

5) 硫酸スラッジ中の金属成分としてCr濃度が30 mass%を超えている。一方、硝ふっ酸スラッジではCr濃度が40 mass%を超えている。これらの値は一般的なステンレス熱延鋼帯中に含まれるCr濃度と比較し約2 倍にも及ぶ。

6) SUS304熱延鋼帯のH-APL焼鈍後のスケール組成は Fe_2O_3 、 FeCr_2O_4 および Cr_2O_3 である。一方、SUS430熱延鋼帯のBAF焼鈍後のスケール組成は α -Fe、FeO、 FeCr_2O_4 、および Cr_2O_3 であり、 Cr_2O_3 層はスケールと母材の界面に存在する。

7) 硫酸スラッジと硝ふっ酸スラッジはスケール中の FeCr_2O_4 および Cr_2O_3 であり、共に酸に溶解しない。

8) 脱スケールメカニズムは、先ず、酸がスケールと母材の熱膨張差およびメカニカル脱スケールにより生じたスケールのクラックに進入し、母材とスケールの一部を溶解する。次に、この溶解作用により酸に溶解しないスケールは他のスケールおよび母材との結合力を失う。最後に、スケールはコイルの表面から剥離され、スラッジとして酸洗槽に沈降する。特に、SUS430熱延鋼帯のスケールは鋼帯表面から島状にスケールが剥離し、表面全体に拡大する特徴を持つ。

9) SUS304熱延鋼帯はSUS430熱延鋼帯に比較して、脱スケールが容易である。

10) メカニカル脱スケールとケミカル脱スケールの最適化により、SUS304熱延鋼帯の操業速度は50 m/minまで、またSUS430熱延鋼帯の操業速度は40 m/minまで可能となった。

第4章の参考文献

- 1) Y. D. Lee, Y. H. Lee, J. S. Lee and J. K. Kim ,
"Descaling Behaviour of Types 304 and 430 Annealed Strips, "
Proc. Int. Conf. Stainless Steels, ISIJ, Chiba, Japan, pp. 952-958(1991).
- 2) 鹿田順生, "ステンレス鋼の電解脱スケール, "
日本産業技術振興協会技術資料, Vol. 13(1983), No. 13, pp. 1-13.
- 3) T. Ogushi,
"Influence of Annealing Atmosphere upon the Oxidation and Descaling Behavior of Stainless Steels, "
Kinzoku Hyoumen Gijutsu, Vol. 37(1986), No.10, pp. 631-635.
- 4) T. Komano, E. Miura, K. Yosimoto and K. Muraoka,
"Sutenresu Koutai no Syoufussan Sansen niokeru Surazzi Renzoku Haisyutsu Setsubi nitsuite, "
Tetsu-to-Hagane, Vol. 72(1986), No.5, S435.
- 5) K. Miyanami,
"Powder Technology for Wastes Management, "
J. Soc. Powder Tech., Vol. 29(1992), No. 29, pp.695-700.
- 6) Y. Nakano, Y. Noguchi and H. Fukuoka ,
"Re-utilization of Waste Materials Generated in Stainless Steel Production Process, "
Nisshin Seiko Giho, Vol. 33(1975), pp. 80-86.
- 7) M. Ito, R. Tachibana, Y. Seino, A. Yamamoto, Y. Kawabata and K. Uchino,
"Descaling Behavior of Type430 Hot-Rolled Stainless Steel Coil, "
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36(1997) pp. 7404-7410, Part 1, No. 12A.
- 8) M. Ito, R. Tachibana, K. Fukushima, Y. Seino, A. Yamamoto and Y. Kawabata,
"Characteristics and Production Mechanism of Sulfuric Acid and Nitric-Hydrofluoric Acid Pickling Sludge Produced in Manufacture of Stainless Steel, "
J. Chem. Eng. Japan, Vol. 31(1998), No. 4, pp. 589-595.
- 9) 齋藤安俊, 阿竹 徹, 丸山俊夫, 金属の高温酸化, p. 10, 内田老鶴圃, 東京(1991).
- 10) 日本鉄鋼協会, 鉄鋼便覧第3版, Vol. 1, p. 14, 丸善, 東京(1981).
- 11) 内田浩一, ガス熱処理, p. 178, 日刊工業新聞社, 東京(1951).
- 12) JIS G 4304.
- 13) 日本化学会, 化学便覧基礎編第4版, Vol. 1, p. 148, 丸善, 東京(1993).
- 14) 玉虫文一, 岩波理化学事典第3版, p. 512-515, 岩波, 東京(1979).

- 15) 長谷川正義, ステンレス鋼便覧, p. 319, 日刊工業新聞社, 東京(1979).
- 16) 齋藤安俊, 阿竹 徹, 丸山俊夫, 金属の高温酸化, p. 112, 内田老鶴圃, 東京(1991).

第5章

連続高速酸洗に対応する

硫酸，硝ふっ酸濃度の自動分析法

5.1 緒言

第2章で述べた10 kWレーザー溶接機の導入により溶接のサイクルタイムを短縮することで、H-APLの操業速度をライン仕様である最高50 m/minまで上げることを可能とした。さらに第3章および第4章においてハースロールきずの解消技術および高速化脱スケール処理技術でSUS304熱延鋼帯は50 m/minまで、SUS430熱延鋼帯は40 m/minまでの高速化を完了した。

高速化脱スケール処理技術において、脱スケール不良（スケール残り等の品質不良）の原因はH-APLにおけるメカニカル脱スケール要因では無く、ケミカル脱スケール要因で在ることが多い。すなわち、酸濃度が適切で無いことが原因であり、脱スケール不良を防止するためには常に適切な酸濃度に保つ技術が必要である。

酸による脱スケール能力の重要な因子となる項目は、1) 酸温度、2) 酸濃度および3) 鉄イオン濃度である。この中で、酸温度は酸洗槽等に設置された温度センサーにより管理されている一般的な技術である。酸濃度に関しては、硫酸濃度および硫酸中の鉄濃度分析法は確立されている。しかしながら、硝ふっ酸中の硝酸、ふっ化水素酸濃度および鉄濃度分析法は未だ実操業で採用可能な分析方法は開発されていない。従って、酸洗槽から酸洗液のサンプリングを行い、別室での機器分析および手動分析を実施しているのが現状である。このため、4時間から8時間に1回といった非常に長い分析ピッチとなっている。実機における8時間の酸濃度低下は、硫酸濃度の場合25 mass%から17 mass%へ、硝ふっ酸中の硝酸では12 mass%から8 mass%へ、ふっ化水素酸では2.5 mass%から1.8 mass%への変化が生じ、この変化率は約30 %にも及ぶ。従って、濃度低下に伴う脱スケール不良防止のために、予め操業速度を下げたり、酸濃度低下を予測して酸の投入、排酸を実施し多少なりとも酸洗条件の変化を少なくするように配慮している。しかしなが

ら、鋼種の変化、板幅、板厚およびライン速度等の変更もあり酸洗濃度が大きく変化しているのが実態である。この問題を解決するため、個々の酸濃度、鉄濃度分析および1時間以内の分析が可能な実操業に適した分析装置を開発することが必要である。また、これにより最適な酸洗状態と、プロセスの高速化を確保することが可能となる。さらに、酸配管を分析装置に接続し酸洗液のサンプリングを行うことでリアルタイムの酸洗状態を把握することや自動給排酸まで行うことができれば、労働生産性を上げることも可能である。

酸洗能力は主として酸濃度および酸洗液中の鉄イオンに支配される。その結果、被酸洗材の表面状態は大きな影響を受けるため、個々の成分分析を行う必要性がある。特に硝ふっ酸の定量方法は一般に困難とされるためこれまでに数々の分析方法が開発されている。現在までにErikssonら^{1,2)}が開発し、LECO社で市販³⁾されている分析装置がある。これは、水素イオン電極とふっ素イオン電極で硝酸とふっ化水素酸濃度を決定し、比重測定で金属イオンを測定する方法である。また、猪熊ら⁴⁾は薄い硝酸で希釈した酸洗液を市販の強酸性陽イオン交換膜を用いて分離し、水素イオン電極と市販のふっ素イオン電極で測定し、酸液の管理したと報告している。またTakahariら⁵⁾はふっ化鉄イオンを陰イオン交換膜を用いて分離し、拡散液をイオン電極で測定し、鉄イオン濃度は吸光光度法で分析したと報告している。さらにOotaら⁶⁾はイオン電極のみを用いた酸濃度測定方法を報じている。しかしながら、これらのイオン電極および拡散透析膜を用いた方式では、分析に時間を要すること、また拡散透析膜と電極の劣化などで精度が長期間にわたり維持できないなどの問題がある。このため、オンラインへの展開を目的とし、特に操作方法が簡易で、正確かつ迅速な分析方法の開発が待たれている。

本章ではこれらの問題点を解決するため、中和滴定法と吸光光度法を用いた硫酸、硝ふっ酸自動分析装置の開発内容と実ラインへの適用⁷⁻⁹⁾について述べる。

5.2 実験

5.2.1 原理および試薬

硫酸および硝ふっ酸の全酸濃度を測定する方法として中和滴定法を採用した。硝ふっ

酸の場合、硝酸とふっ化水素酸の混合酸であるため、まず硝ふっ酸の全酸濃度を中和滴定で求め、次にふっ化水素酸濃度を差し引いたものを硝酸濃度として求めた。ふっ化水素酸濃度は鉄－アセチルアセトン退色吸光光度法¹⁰⁾を用い、ふっ化水素酸濃度が高くなるに従い退色する原理を採用した。一方、鉄濃度に関しては、鉄－サリチル酸錯体吸光光度法⁵⁾を用い、鉄濃度が高くなるに従い発色する原理を採用した。この場合、分光光度計として島津製作所製UV-1200Vを使用した。

以下に試薬を述べる。

硫酸、硝ふっ酸の全酸濃度分析用試薬として、

1) 標準水酸化ナトリウム溶液(0.2 mol/l)

2) ふっ化カリウム溶液(500 g/l)

(試薬特級ふっ化カリウム(KF)50 gを水に溶解し100 mlに希釈)

3) 指示薬－フェノールフタレイン溶液

また、ふっ化水素酸濃度分析用として、

1) ふっ化水素酸水溶液(5, 10, 20, 40, 60 g/l)

2) 緩衝溶液(硝酸 0.1 mol/l)

3) 鉄溶液(Fe^{3+} 1.0 mg/ml)

4) アセチルアセトン溶液(6.0 g/l)

(試薬特級アセチルアセトン6.0 mlを600 mlの水を加え溶解し、1,000 mlに希釈)

さらに、硫酸、硝ふっ酸の鉄イオン濃度分析用試薬として、

1) 標準鉄溶液(Fe^{3+} 60 g/l)

(試薬特級硝酸第2鉄・9水和物 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 217.0 gを水に溶解し
500 mlに希釈)

2) 過酸化水素水(0.3, 0.6, 1.2 g/l)

3) 緩衝溶液(PH=2.2)

(0.2 mol/l塩化カリウム溶液50.0 mlに0.2 mol/l塩酸6.7 mlを加え水で200 mlに希釈)

4) 硝酸アルミニウム(80 g/l)

(試薬特級硝酸アルミニウム($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)70.45 gを水で溶解し500 mlに希釈)

5) サリチル酸ナトリウム(10 g/l)

(試薬 1 級サリチル酸ナトリウム($\text{OH-C}_6\text{H}_4\text{-COONa}$)5.0gを水に溶解し500 mlに希釈)を用いた。

5. 2. 2 分析操作

5. 2. 2. 1 硫酸、硝ふっ酸の全酸濃度分析操作

中和滴定法を用いた硫酸および硝ふっ酸の全酸分析方法を以下に述べる。

- 1) 試料溶液1 mlをポリエチレン製ビーカー(250 ml)に分取する。
- 2) ふっ化カリウム溶液(500 g/l)15 mlと水100 mlを加え混合する。
- 3) 指示薬フェノールフタレイン溶液数滴加え、水酸化ナトリウム溶液(0.2 N)で滴定し、ピンク色に変化する点を終点とする。
- 4) 次式により全酸の濃度を求める。

$$\text{全酸濃度} = 0.2 \cdot V \cdot f$$

5-1

V: 標準水酸化ナトリウム溶液(0.2 N)滴定量(ml)

f: 標準水酸化ナトリウム溶液(0.2 N)力価

5. 2. 2. 2 ふっ化水素酸の濃度分析操作

鉄－アセチルアセトン退色吸光光度法を用いたふっ化水素酸の分析方法を以下に示す。

- 1) 硝酸(0.1 N)60 mlをポリエチレン製メスフラスコ(100 ml)に入れる。
- 2) 鉄溶液(Fe^{3+} 1.0 mg/ml)10 mlを正確に分取して加える。
- 3) アセチルアセトン溶液(6.0 g/l)5 mlを正確に加える。
- 4) 試料溶液100 μ lを分取して加え、硝酸(0.1 N)で標線まで薄めた後、良く攪拌する。
- 5) この溶液の一部を石英セルに取り、波長490 nmにおける吸光度を測定する。
- 6) 検量線に測定した吸光度を挿入し、試料溶液中のふっ化水素酸濃度を求める。

この場合、測定に最適な波長を求めるため、鉄－アセチルアセトン錯体溶液の吸収曲線をFig. 5-1.に示す。この図から最大吸収ピークが490 nmであるためこの波長を測定波長とした。

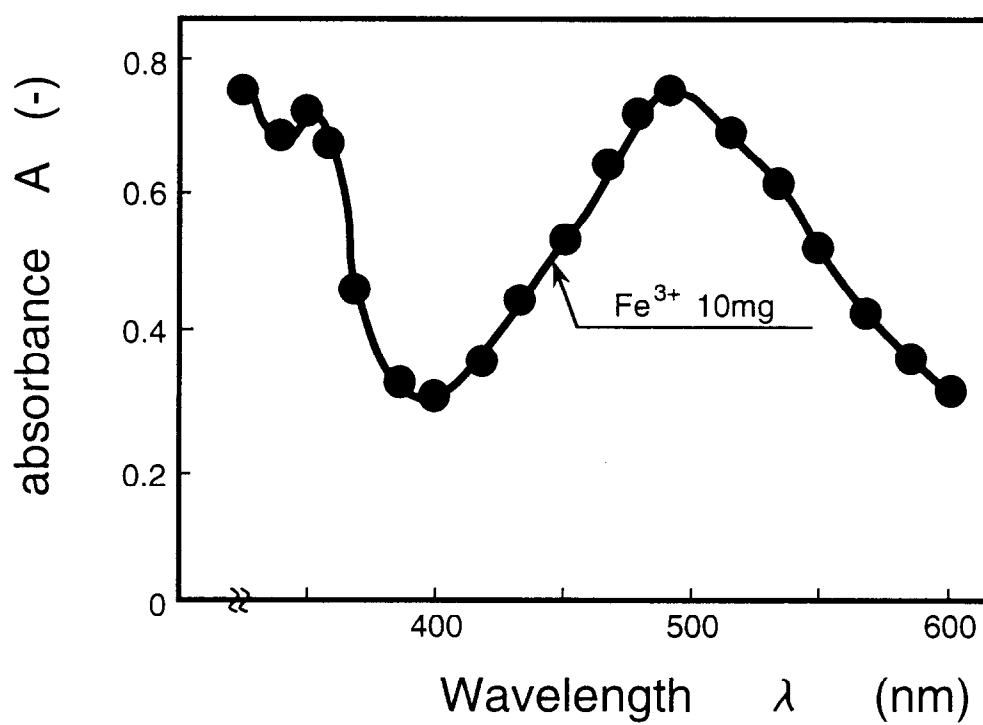


Fig. 5-1. Absorption curve of iron-acetylacetonate complex discoloration absorbance method.

5. 2. 2. 3 硫酸、硝ふっ酸の鉄濃度分析操作

鉄－サリチル酸錯体吸光光度法を用いた鉄濃度の分析方法を以下に述べる。

- 1) 試料溶液50 μ lをポリエチレン製メスフラスコ(100 ml)に入れる。
- 2) 緩衝溶液8.5 mlと硝酸アルミニウム溶液(80 g/l)5 mlを加える。
- 3) サリチル酸ナトリウム溶液(10 g/l)5 mlを加え、緩衝溶液で標線まで希釈し攪拌する。
- 4) 溶液の一部を石英セルにとり波長520 nmにおける吸光度⁵⁾を測定する。
- 5) 作成した検量線に測定した吸光度を挿入し、試料溶液中の鉄濃度を求める。

この場合、鉄－サリチル酸錯体吸光光度法は3価の鉄分析に用いる方法であるため硫酸および硝ふっ酸中の鉄イオン価を調査した。また、過酸化水素水の添加による2価の鉄から3価の鉄への変換率を調査した。

5. 3 結果と考察

5. 3. 1 吸光度分析方法の検討

硝ふっ酸中のふっ化水素酸濃度は最大60 g/lまで、また鉄イオン濃度については、硫酸および硝ふっ酸中で最大60 g/lまでを検討範囲とした。これらの結果をFig. 5-2.に示す。ふっ化水素酸濃度に関しては、その濃度が上昇するにつれ吸光度の減少が見られる。一方、鉄濃度に関しては吸光度との比例関係が認められる。

このように、ふっ化水素酸濃度および鉄イオン濃度濃度分析において、吸光度と濃度との明確な相関関係から検量線を用い、吸光度から濃度の決定をすることにより、酸自動分析装置への応用が可能であると考えた。

5. 3. 2 呈色の経時変化

本法での発色反応は時間とともに変化する可能性があるため、経時変化を調査した。Fig. 5-3.に示すとおり、鉄濃度分析の場合、呈色時間の経過とともに吸光度が高くなり、高濃度側の分析値を示す傾向があった。従って、鉄濃度の変化を1%以下とするため、吸光度測定は呈色後15 分以内に実施することにする。一方、ふっ化水素酸濃度分析の場合、呈色時間の経過による吸光度の変化は見られなかった。

5. 3. 3 鉄分析と価数

H-APLにおける硫酸および硝ふっ酸中の鉄濃度を調査した。その結果をTable 5-1に示す。

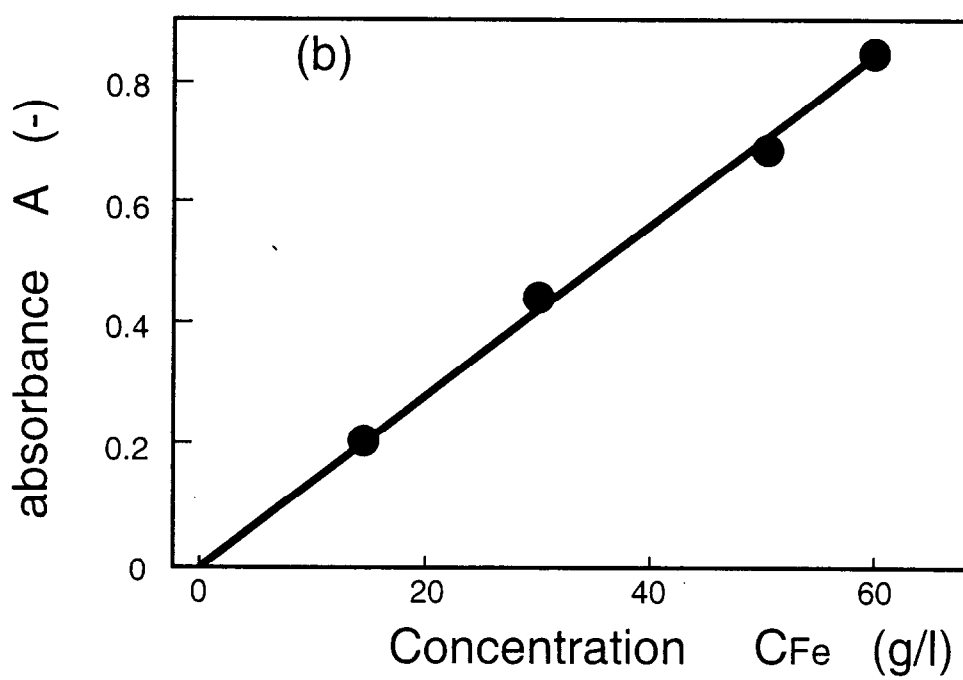
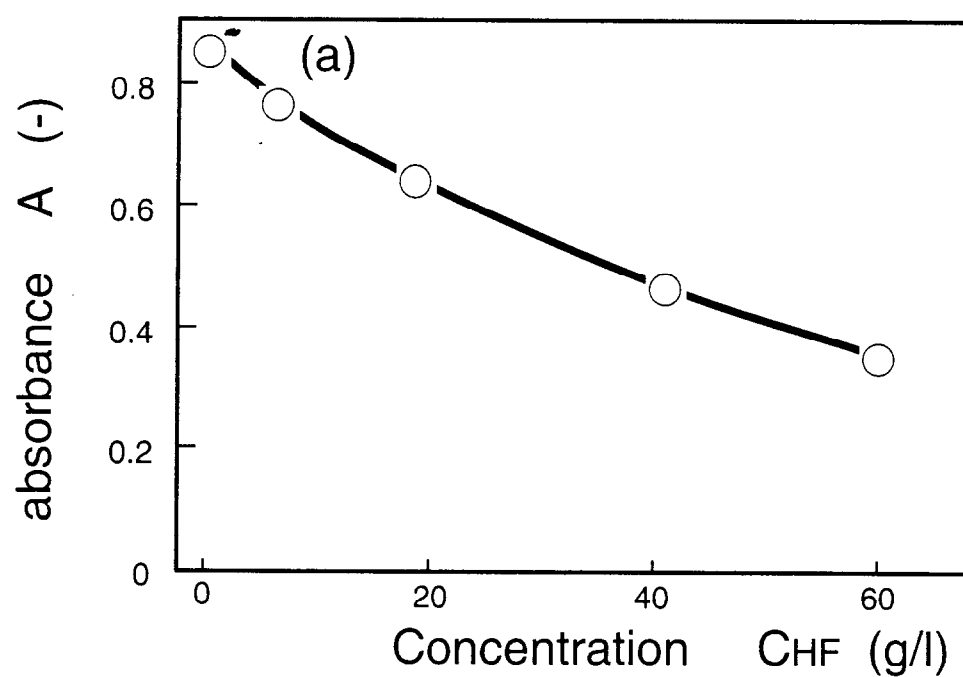


Fig. 5-2. Effect of elements on the absorbance.
(a): HF, (b): Fe

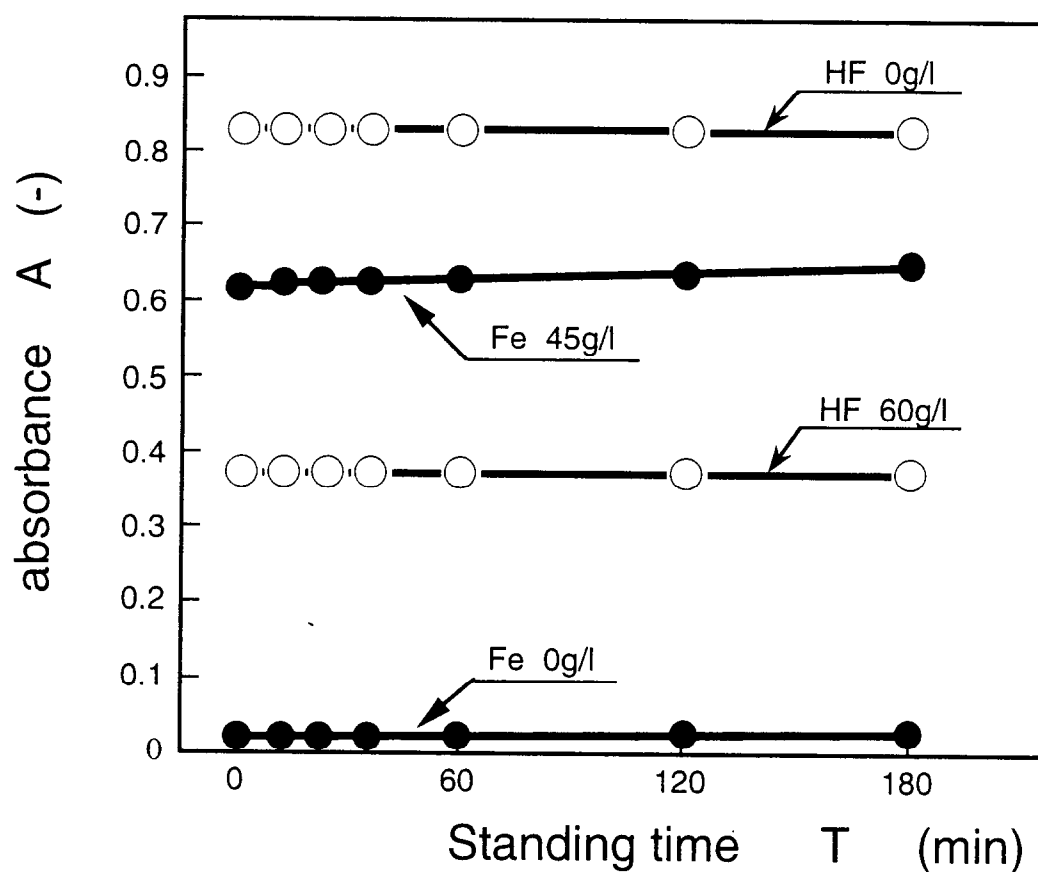


Fig. 5-3. Effect of standing time on the absorbance of Fe and HF.

Table 5-1 Ferittic and terottic concentration of pickling acids.

pickling tank	(g/l)	
	Fe^{2+}	Fe^{3+}
No.1 sulfuric acid	45.1	0.4
No.2 sulfuric acid	59.6	0.5
nitric-hydrofluoric acid	0.5	25.0

Table 5-1に示すとおり、No. 1, No. 2槽の硫酸中の鉄イオンでは99%以上が Fe^{2+} であり、一方硝ふっ酸中の鉄イオンは98%が Fe^{3+} であった。鉄-サリチル酸錯体吸光光度法は Fe^{3+} の分析法⁵⁾であるため、この分析方法を採用するには過酸化水素水の添加により硫酸中の Fe^{2+} を Fe^{3+} へ変換する必要がある。

過酸化水素水の濃度および添加量を決定するため、2種類の Fe^{2+} 濃度に調整した硫酸溶液50 μl に対し、3種類の濃度に調整した過酸化水素水をそれぞれ1.5 mlずつ添加した。その結果をFig. 5-4に示す。(a)に示すように Fe^{2+} 濃度が25 g/lの硫酸溶液においては、いずれの濃度の過酸化水素水を用いてもその変換率はほぼ100 %である。しかしながら(b)に示すように Fe^{2+} 濃度が60 g/lで0.3 g/lの過酸化水素水を用いた場合には変換率が85 %まで低下する。高濃度である1.2 g/lの過酸化水素水を添加した場合において変換率は初めて100 %となった。実ラインでは Fe^{2+} 濃度は25 g/l以上になる場合があり、また60 g/l以下に管理されているため、1.2 g/lの濃度で1.5 mlの過酸化水素水の添加が適当と判断した。

5. 4 分析装置の開発

5. 4. 1 分析フロー

現在までの検討結果より分析装置の開発を行った。基本的な分析方法のフローをFig. 5-5に示す。

5. 4. 1. 1 鉄イオン分析方法

- 1) 試料溶液50 μl を分取。
- 2) 緩衝溶液(PH=2.2) 8.5 mlを添加した後、サリチル酸呈色液(硝酸アルミニウム溶液とサリチル酸ナトリウム溶液の混合物)を10 ml添加。
- 3) 過酸化水素水(1.2 g/l)を1.5 ml添加(硫酸溶液中の鉄濃度分析時のみ使用)
- 4) 2 分間、スターラーにて攪拌。
- 5) この溶液の一部を石英製吸収セルにとり、波長520 nmにおける吸光度を測定。

5. 4. 1. 2 全酸分析方法

- 1) 試料溶液5 mlを分取。
- 2) ふっ化カリウム溶液(500 g/l)25 mlを加え、2 分間スターラーにて攪拌。

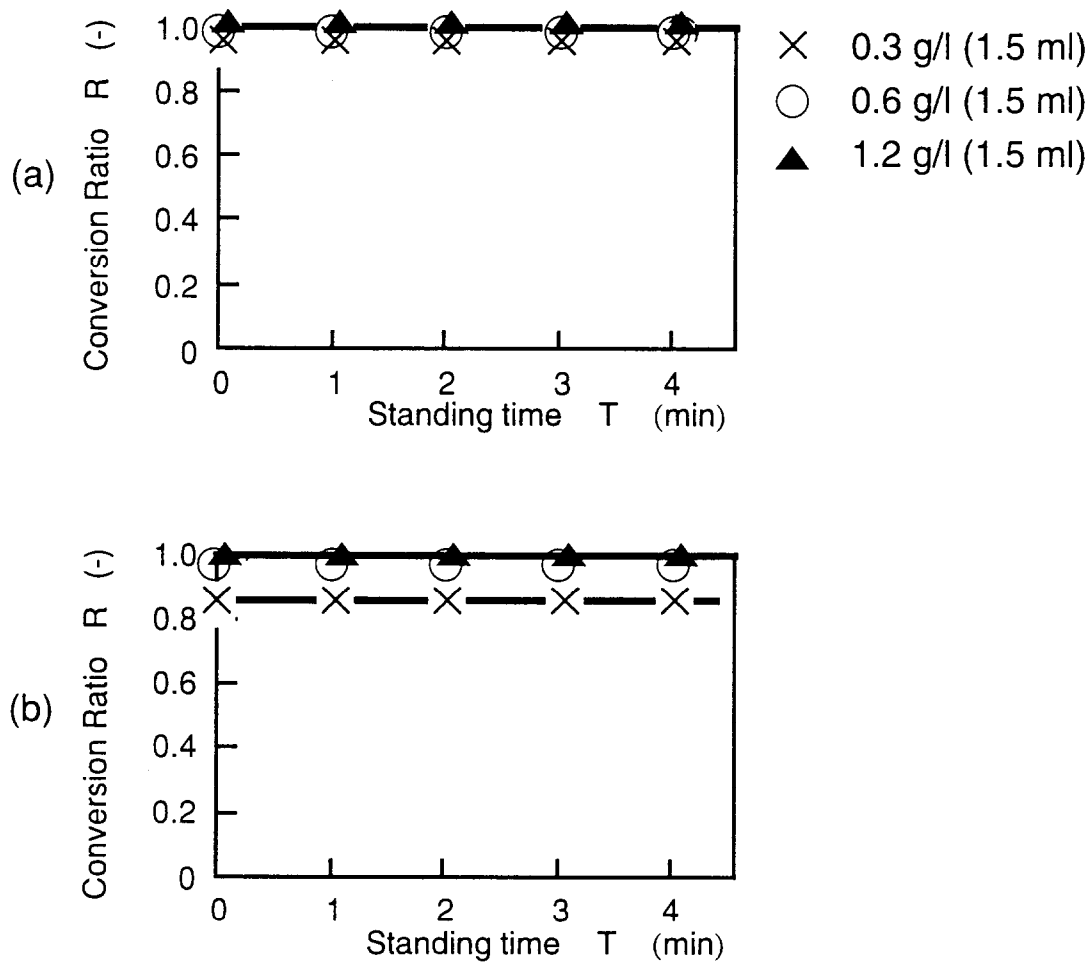


Fig. 5-4. Conversion ratio from Fe^{2+} to Fe^{3+} by the aqueous solution of hydrogen peroxide.
 (a): Fe^{2+} is 25 g/l ($50 \mu \text{ l}$)
 (b): Fe^{2+} is 60 g/l ($50 \mu \text{ l}$)

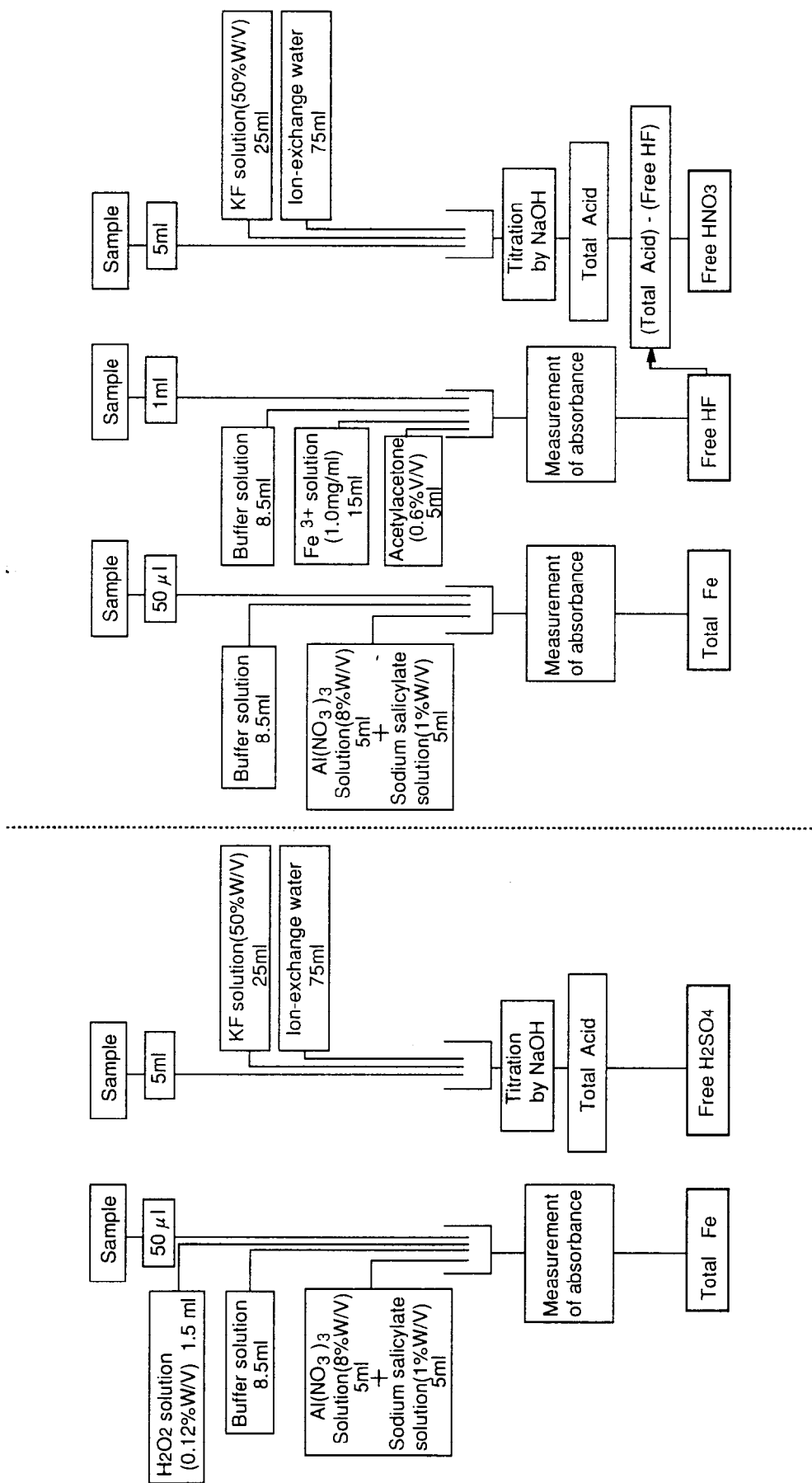


Fig. 5-5. Analytical flow sheet.

- 3) 純水を75 ml添加し、1 分間スターラーにて攪拌。
- 4) 電位差自動滴定装置を用い標準水酸化ナトリウム溶液(0.2 mol/l)で中和滴定。
- 5) 標準水酸化ナトリウム溶液の消費量から試料溶液中の全酸量(g/l)を算出。

5. 4. 1. 3 ふっ化水素酸分析方法

- 1) 試料溶液1 mlを分取
- 2) 緩衝溶液(PH=2.2) 8.5 mlを添加
- 3) 鉄溶液(Fe^{3+} 1.0 mg/ml)15 mlを添加。
- 4) アセチルアセトン溶液(6.0 g/l)5 mlを添加。
- 5) 1 分間、スターラーにて攪拌。
- 6) この溶液の一部を石英製吸収セルにとり、波長490 nmにおける吸光度を測定。

5. 4. 1. 4 硝酸分析方法

- 1) 5. 4. 1. 2で得られた硝ふっ酸の全酸濃度から5. 4. 1. 3で得られたふっ化水素酸濃度を差し引いて求める。

5. 4. 2 装置の構成

分析装置の分析フローダイアグラムをFig. 5-6.に示す。また、Fig. 5-7.に分析装置の外観写真を示す。

実ラインへの適用を考え、信頼性を上げるために分析系統を並列に2系統設置した。これにより装置全体の信頼性を向上させ、分析装置トラブルによるラインへの影響を無くしている。

以下に示す各セクションは制御装置により、サンプリング、分析、記録および酸濃度まで自動制御できる機能を持っている。各セクションの特徴を以下に示す。

5. 4. 2. 1 分析装置構成

1) サンプリングセクション

- a. 計量弁：微量サンプリングのため高精度化し、耐酸性を考慮してテフロン製とした。
- b. ビューレット：測定時間の短縮のため、大型化を採用した。
- c. フィルター：配管類等の目詰り防止と弁およびシール不良発生防止を目的とした。

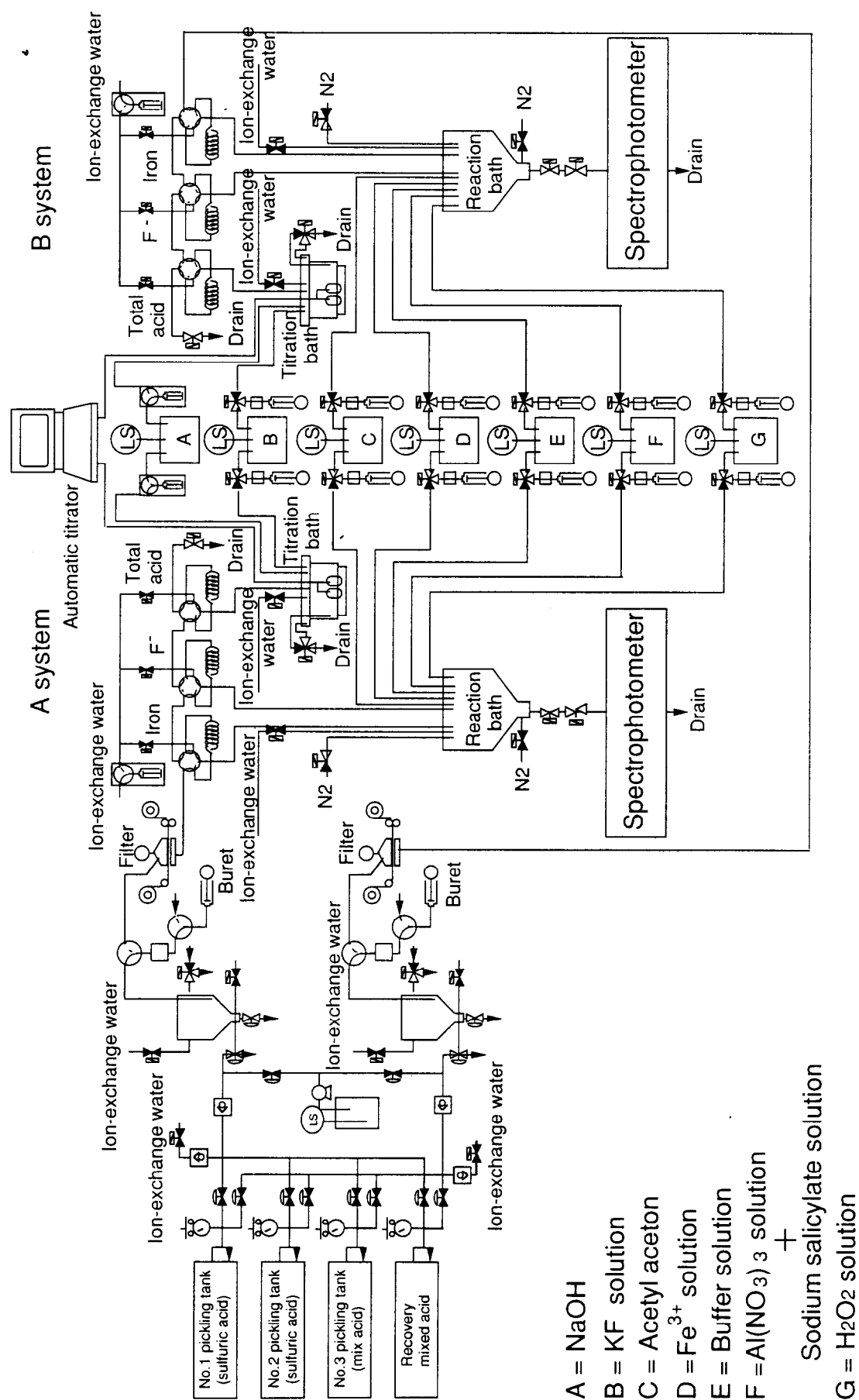


Fig. 5-6. Analytical flow diagram.

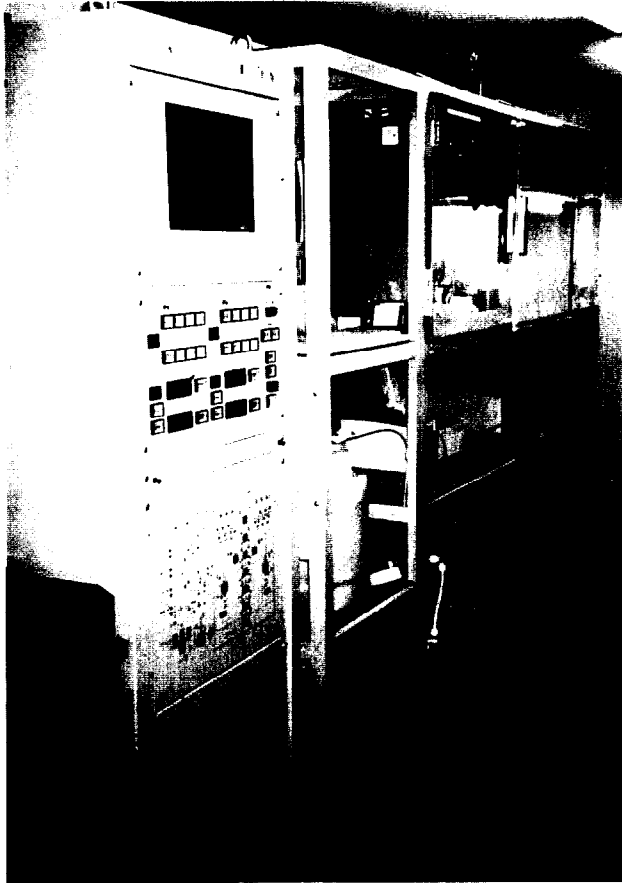


Fig. 5-7. Appearance of analyzer.

2) 分析セクション

a. 電位差自動滴定装置(平沼産業製, TN-980)

: 反応槽で全酸を測定するため水酸化ナトリウムで滴定を実施する.

b. 発色槽(鉄用): 鉄イオン分析用としてサリチル酸ナトリウム等を入れる.

(ふっ素用): ふっ素イオン分析用としてアセチルアセトン等を入れる.

c. デジタルビーム分光光度計(島津製作所製, UV-1200V)

(鉄用): 発色槽で発色したサンプルを石英製フローセルにて520 nmの波長で測定.

(ふっ素用): 発色槽で発色したサンプルを石英製フローセルにて
490 nmの波長で測定.

3) 制御セクション

a. 制御装置: NEC製PC-9801 BX2を使用.

Fig. 5-8. に分析時間を示す. サンプリングから洗浄完了まで40分で完了している.

5. 4. 2. 2 装置の機能

全体の制御システムはラインの酸濃度制御を安定して行う為, 以下の機能を有する.

1) 故障検知機能

a. 指定した分析回数に1回の割合で既知濃度の酸液を測定し,

既知濃度と異なっていた場合, 設備故障としてアラームを発生.

b. バルブやポンプの動作は全て指令に対して, アンサーを取っており

動作不良に対してアラームを発生.

c. サンプリングなど容器への注入時間を監視して, 配管詰まりを検知.

2) 自動酸濃度制御機能

Fig. 5-9. に開発した分析装置と酸洗槽の酸濃度制御のシステム関係を示す. ライン操業計画にあわせ, 上位コンピュータから鋼種やユーザー別に応じて, 濃度目標値と上下限值がDDC(Direct Digital Control)により設定される. DDC内にて, この設定値と分析装置からの測定値の比較を行い, 必要な排酸量, 酸原液投入量, 水投入量を計算し実行する.

3) 操業管理機能

分析結果は, ライン実績としてプロセスコンピューターからビジネスコンピューター

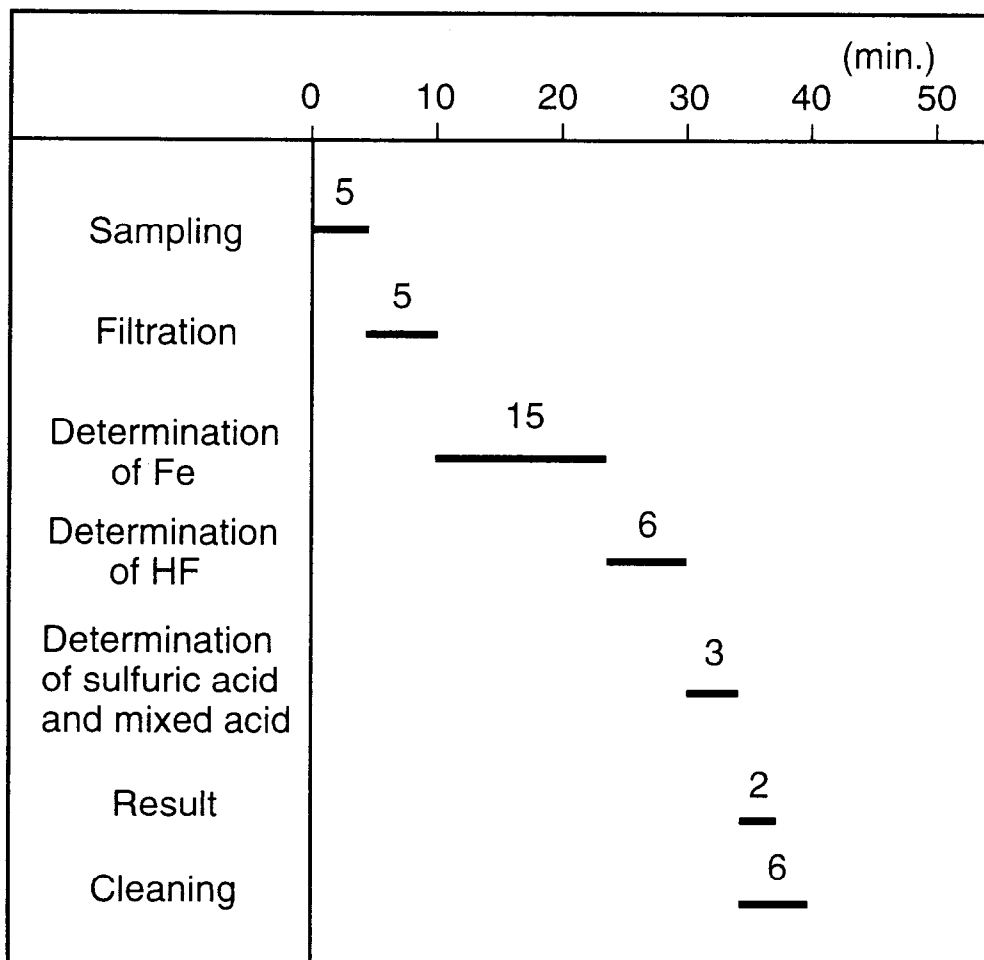


Fig. 5-8. Time schedule of analysis.

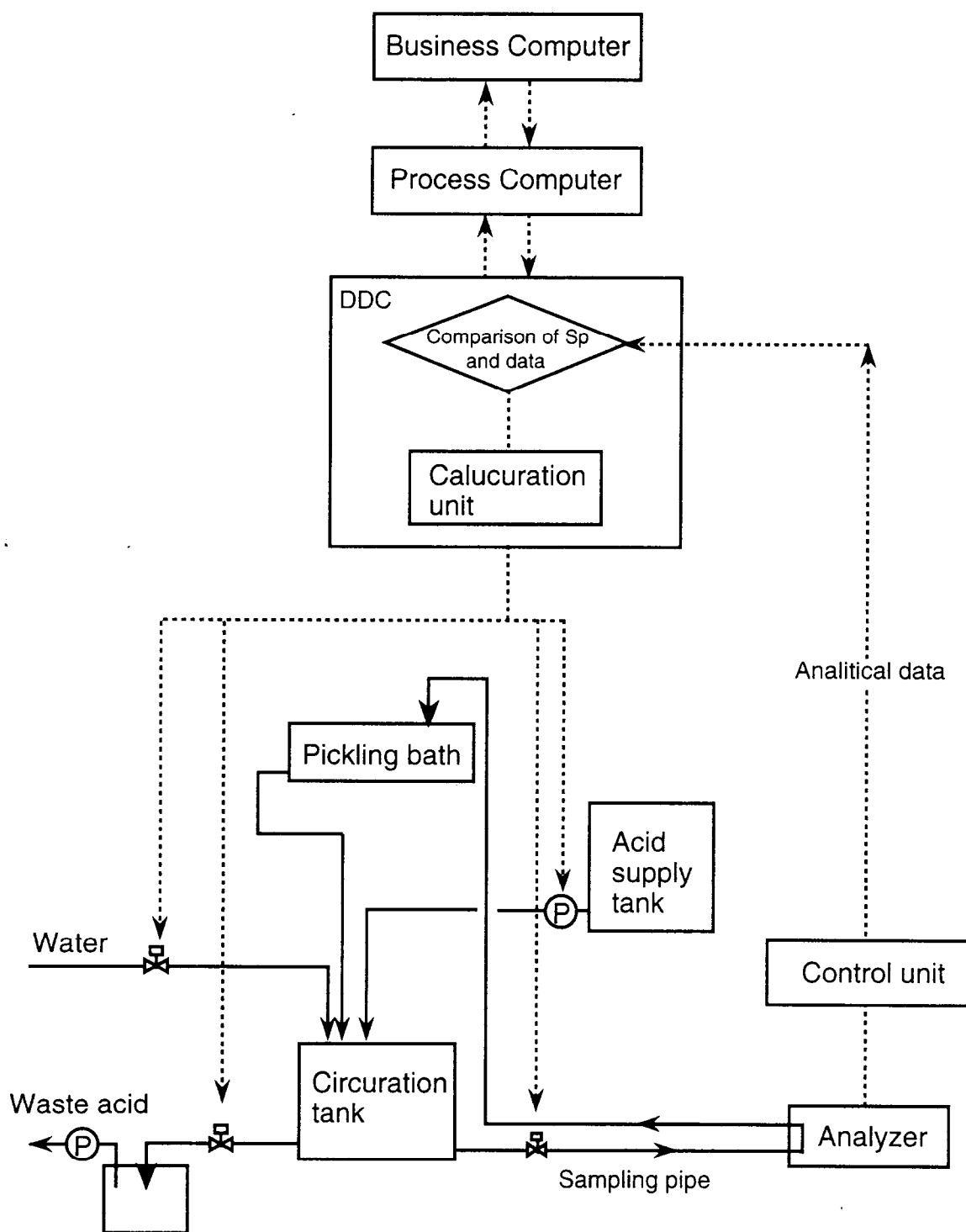


Fig. 5-9. Analytical control flow system.

へ伝送され、データベースに保存される。これにより操業条件の監視と品質不良発生時の操業解析および原因究明を迅速に行い、不良品の再発を防止することが可能となる。

さらにDDC内においても各種データ(酸濃度、液位、温度、など)を10日間保存することが可能であり、トレンドグラフ等による品質管理に有効である。

5. 4. 3 分析装置の分析精度評価

分析装置の評価を行うため、各成分における偏差割合評価と変動係数評価を行った。以下にその内容を示す。

5. 4. 3. 1 偏差割合評価(D.R.=Deviation Ratio)

10回の測定の平均値と標準濃度を比較し偏差割合で評価する。

$$D.R.=| \text{平均値}-\text{標準濃度} | / \text{標準濃度}$$

5. 4. 3. 2 相対標準偏差(R.S.D.=Relative Standard Deviation)

10回の測定の平均値と標準偏差からRSD値を次のように定義し評価する。

$$R.S.D.=\text{標準偏差} / \text{平均値}$$

これらの結果をTable 5-2に示す。この結果からD.R.値は3.2 %以下、R.S.D.値は1.6 %以下を示し実操業上問題の無い精度を示している。

5. 4. 4 操業への貢献

本装置をH-APLへ導入した結果、次の効果があった。

1) 酸分析精度の向上

従来、酸洗槽から酸洗液のサンプリングを行い、別室での機器分析を実施していた。しかしながら本装置の開発により、現場で個々の酸および鉄イオン濃度が短時間で分析可能となり、迅速に最適な酸洗条件を作ることができるようになった。また分析頻度を増やすことができるため、製品の品質向上にも効果があった。

2) 分析作業の省力化

オペレーターによる酸洗液のサンプリングおよび機器分析作業が無くなることにより、省力化への効果があった。

Table 5-2 Comparison of results of the method and standard sample in sulfuric acid and nitric-hydrofluoric acid.

(a) Analytical result

(n = 10)

		Aiming accuracy /range	A system		B system		standard sample
			Average	Standard deviation	Average	Standard deviation	
sulfuric acid	T-Fe	$\pm 0.4\%$ / 0~15%	8.069 (+0.219)	0.031	8.103 (+0.253)	0.020	7.85
	H ₂ SO ₄	$\pm 0.4\%$ / 0~35%	17.894 (+0.434)	0.151	17.566 (+0.106)	0.096	17.46
nitric-hydrofluoric acid	T-Fe	$\pm 0.4\%$ / 0~15%	8.069 (+0.219)	0.031	8.103 (+0.253)	0.020	7.85
	HNO ₃	$\pm 0.4\%$ / 0~25%	12.044 (-0.336)	0.195	12.091 (-0.289)	0.124	12.38
	HF	$\pm 0.1\%$ / 0~5%	2.738 (+0.018)	0.044	2.684 (-0.036)	0.022	2.72

(b) Result of D.R. and R.S.D.

		D.R.		R.S.D.	
		A system	B system	A system	B system
sulfuric acid	T-Fe	2.8%	3.2%	0.4%	0.2%
	H ₂ SO ₄	2.5%	0.6%	0.8%	0.5%
nitric-hydrofluoric acid	T-Fe	2.8%	3.2%	0.4%	0.2%
	HNO ₃	2.7%	2.3%	1.6%	1.0%
	HF	0.7%	1.3%	1.6%	0.8%

5.5 結言

ステンレス鋼の酸洗に用いる硫酸および硝ふっ酸酸洗浴中の硫酸濃度、ふっ化水素酸濃度、硝酸濃度および鉄イオン濃度の定量法として、特にオンライン分析への展開を考慮して、操作が簡易で迅速な分析法を確立した。その結果、

- 1) 鉄イオン濃度は、鉄-サリチル酸錯体吸光光度を適用することにより、精度および再現性ととも、良好な分析法であることを確認した。
- 2) 硫酸溶液中の鉄イオンは大部分が Fe^{2+} であるため、過酸化水素水の添加により Fe^{3+} に酸化することにより、鉄-サリチル酸錯体吸光光度分析が可能になった。
- 3) ふっ化水素酸の濃度分析法として、アセチルアセトン錯体退色吸光光度法を採用した。ふっ化水素酸濃度は時間変化にも安定した値を示し、分析精度も良好であった。
- 4) 硝酸濃度は、中和滴定法により硝ふっ酸の全酸濃度を定量し、ふっ化水素酸濃度を差し引いて求める方法を採用した。
- 5) 従来手動により行っていた硫酸、硝ふっ酸の分析作業を上記方法により完全自動化した。また、分析時間を8時間から40分に短縮した。
- 6) 硫酸、硝ふっ酸用自動分析装置とその分析結果に基づき、酸洗槽の自動酸濃度制御機能を持つことができた。

第5章の参考文献

- 1) T. Eriksson and G. Johansson,
"Determination of the Concentration of Strong Acids with a Permaplex Membrane Electrode in the Presence of Hydrofluoric Acid and Various Cations, "
Analytica Chimica Acta, Vol. **63**(1973), pp. 445-453.
- 2) T. Eriksson and S. E. Lunner,
"Control of HNO₃-HF Stainless-Steel Pickling Baths with the Aid of a Permaplex Membrane Electrode and a Lanthanum Fluoride Electrode, "
J. Iron and Steel Inst., Vol. **211**(1973), pp. 581-585.
- 3) Leco Co., "Catalogue of AT-50, "
- 4) 猪熊康夫, 落合 崇, 遠藤 丈, 日色和夫,
"陽イオン交換膜型水素イオン電極の開発と硝フッ酸酸洗浴の管理分析への応用, "
日本化学会誌, Vol. **10**(1980), pp. 1469-1473.
- 5) T. Takahari, K. Matsui, H. Arigane, and M. Kosaka,
"Development of an Automated Analyzer for Nitric Acid, Hydrofluoric Acid and Ferric Ion in the Pickling Solution of Stainless Steels, "
Tetsu to Hagane, Vol. **11**(1984), pp. 1612-1619.
- 6) T. Oota, T. Furuya, K. Sakurai, N. Takeuchi,
"Concentration Measurement of Pickling Acid by Ion Electrode, "
CAMP-ISIJ, Vol. **8**(1995), p. 980
- 7) 伊藤正彦, 山本準一, 安原久雄, 磯部敏樹,
"混合酸の分析方法および酸洗液の管理方法, "
特許公開. No. H07-294509.
- 8) M. Ito, M. Yoshioka, T. Isobe, Y. Seino, T. Chonan, H. Yasunaga, Y. Kawabata and S. Nakai,
"Development of Automatic Analyzer for a Mixed Nitric Acid, Hydrofluoric Acid, and Iron Ion in the Pickling Process, "
ISIJ International, Vol. **37**(1997), No. 1, pp. 47-54.
- 9) 伊藤正彦, 吉岡正浩, 磯部敏樹, 橘 林三, 清野芳一, 滝澤壽樹, 安原久雄, 中井 正,
"ステンレス酸洗ライン用硫酸, 硝ふッ酸自動分析器の開発, "
化学工学論文集 Vol. **25**(1999), No. 1, pp. 1-6.
- 10) J. P. McKaveney,
"Spectrophotometric Method for Hydrofluoric Acid in Stainless Steel Pickling Baths, "
Analytical Chemistry, Vol. **40**(1968), pp. 1276-1279.

第6章

硝ふっ酸用酸洗スラッジ自動回収法

6.1 緒言

第2章の10 kWレーザー溶接機の導入により、H-APLの操業速度をライン仕様である最高50 m/minまで上げることができた。さらに第3章でSUS304熱延鋼帯に対するハースロールきず問題の解消、第4章では高速化脱スケール処理技術の提示、第5章では酸洗条件を確保する自動分析装置を開発し、一連の生産性向上に伴う品質向上技術は完成した。しかしながら、企業として生産ラインの操業上、生産性向上と品質改善に関する技術だけでは不十分であり、オペレーターの安全性確保と環境保全への配慮が必要不可欠である。

酸洗処理過程で発生するスラッジは、硫酸槽、硝ふっ酸槽および酸洗タンク内に堆積し、その堆積量はH-APLの高速化によりさらに増加する。また、スラッジが酸洗槽に沈殿した場合、鋼帯表面のスラッジ汚れおよびスラッジによる酸配管の閉塞等のトラブルが発生しており、その取り扱いの困難さから産業廃棄物として手作業による中和の後に、固化または埋め立て処理されているのが実態である。しかしながら、これらの酸洗スラッジは、第4章で述べたようにステンレス熱延鋼帯のスケール^{1,2)}であり、鉄、クロム、ニッケル等の貴重な資源が比較的多く含まれていると考えられる。スラッジ清掃作業は、従来数ヶ月に1日の頻度で発生していたが、現在ではプロセスの高速化により月に1～2日に増加している。この作業は酸洗槽および酸洗タンク内での、オペレーターによるスコップを用いた清掃作業ならびにバキュームカーを用いたスラッジの真空吸引作業である。従って、酸による皮膚炎・火傷、高温作業・酸臭、スラッジ汚れという3K作業（危険、きつい、汚い）の回避によるオペレーターの安全性確保とスラッジの廃棄という地球環境保全の観点からも解決しなければならない重要な技術開発課題である。

現在のところ酸洗スラッジの排出技術に関する報告は少なく、Komanoら³⁾がH-APLの酸洗槽に沈殿するスラッジをスクレーパーでかき寄せる機械的な排出方法に関して報告しているのみである。しかしながら、この報告は酸洗槽中に堆積するスラッジの排出技

術に関する内容のみを論じており、その後の再利用までは考慮されていない。このようにスラッジ回収技術に関する報文が少なく、かつ再利用技術までをも十分に考慮されない理由として、

1) 硝酸およびふっ酸を使用しているため、酸の取り扱いが非常に困難であること。また装置自身の耐酸性の問題があること。

2) たとえ酸洗スラッジが回収されたとしても中和されていない場合には、その後の処理が非常に困難となり、基本的な回収中和処理技術が開発されていないこと。

等が考えられる。

本章では第4章で明らかにした酸洗スラッジの調査結果に基づき、硝酸ふっ酸用酸洗スラッジ回収装置⁴⁻⁹⁾の開発内容を述べる。この装置の開発により、硝酸ふっ酸酸洗槽内のスラッジ清掃作業とその後の中和作業を自動化し、さらに製鋼原料への再利用というリサイクルシステムへの対応を可能とした。

6.2 実験方法

6.2.1 スラッジの堆積状況

酸洗槽におけるスラッジの堆積状況をFig. 6-1.に示す。Fig. 6-1.(a)は酸洗槽を清掃後、操業1ヶ月後のスラッジ堆積状況を示したものである。スラッジは酸洗槽の中に深さ約100 mm程度堆積しており、硝酸ふっ酸と混在している。また、Fig. 6-1.(b)にはオペレーターによる清掃状況を示しており、オペレーターは数人がペアとなり、耐酸服と防毒マスクを着用し作業を行っていることが判る。

6.2.2 スラッジの移動距離と沈降速度

酸洗槽中の硝酸ふっ酸は完全にエジェクターによるスラッジの搬送能力を検討するため、Fig. 6-2.に示す様に実機ラインの1/2スケールモデルの実験酸洗槽を製作し、スラッジの搬送テストを実施した。このときスラッジの堆積深さは10 mmとし、エジェクターに用いる液は、実機で使用している硝酸ふっ酸を使用した。また、硝酸ふっ酸の成分はTable 4-1に示す。まず、耐酸ポンプを用いて、硝酸ふっ酸をくみ上げエジェクターに供給する。次に、エジェクターから硝酸ふっ酸が噴出されスラッジを移動させる。硝酸ふっ酸は再度耐酸ポンプにくみ上げられこの作業が繰り返される。スラッジの移動距離は、耐酸ポンプの運転時間

(a)



(b)



Fig. 6-1. Appearance of the sludge in pickling tank.
(a) the sludge in pickling tank,
(b) tank cleaning by man power.

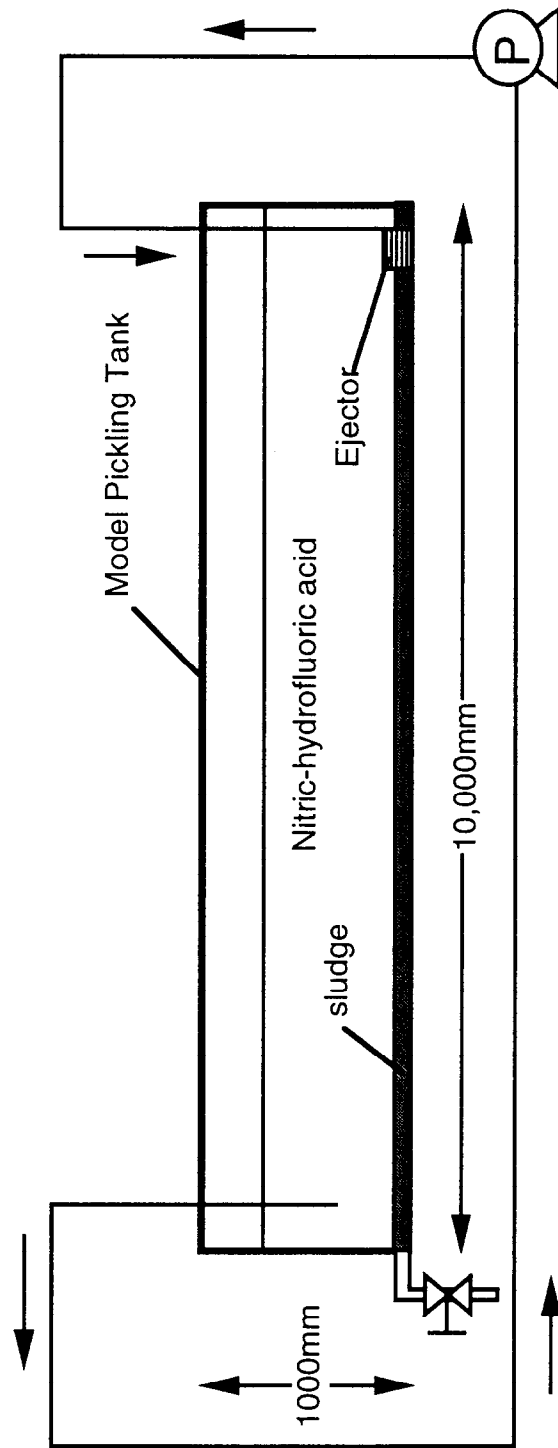


Fig. 6-2. Schematic diagram of ejection test for the pickling sludge in 1/2 scale model.

を10秒から30秒まで変化させた。実験終了後、実験酸洗槽の硝ふっ酸を静かに抜き取り、エジェクターの噴き出し方向にはスラッジの無い部分があるので、これの最大到達距離をスラッジの移動距離と考えた。使用したエジェクターのノズル径は12 mm ϕ 、エジェクターから噴出される硝ふっ酸流量は $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ とした。また、スラッジが堆積する限界流速も上記の実験酸洗槽を用い、硝ふっ酸流速を変化させ測定した。

また、沈降槽の設備設計で最も重要な指標は硝ふっ酸スラッジの沈降速度である。沈降速度¹⁰⁾は3 mass%の硝ふっ酸スラッジを混入した硝ふっ酸をメスシリンダに入れ、攪拌後の沈降速度分布曲線より求めた。さらに、粒度分布の測定は、粒度分布測定装置(島津製作所製、SALD-2000)を用いた。硫酸および硝ふっ酸スラッジの重量濃度をそれぞれ、約3 mass%となるようにサンプル調整し、攪拌を行った後0分、5分、30分を経るごとにその粒径分布を測定した。

6.3 実験結果

エジェクターによるスラッジの搬送実験結果をFig. 6-3.に示す。この結果からスラッジは、直径12 mm ϕ のノズルから $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で硝ふっ酸が30秒間噴出された場合、約3.2 mの移動距離を持つことが確認された。噴出時間が長いほど硝ふっ酸スラッジの移動距離が長くなる傾向にはあるが、30秒間でほぼ飽和する結果が得られた。

また、硝ふっ酸スラッジの沈降速度分布曲線をFig. 6-4.に示す。スラッジを混入したメスシリンダを攪拌した後、3.5分後においてスラッジ濃度は初期濃度の50%にまでに減少した。この時スラッジの沈降速度は $3.9 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ を示している。

さらに、Fig. 6-5. は攪拌直後、5分後、および30分後の硫酸スラッジ及び硝ふっ酸スラッジの粒度分布の測定結果を示す。硫酸スラッジの場合、粒度分布は時間経過してもほとんど変化せず攪拌直後メジアン径が $0.325 \text{ }\mu\text{m}$ であったが、30分後でも $0.375 \text{ }\mu\text{m}$ であった。一方、硝ふっ酸スラッジの場合は、攪拌直後メジアン径は $9.2 \text{ }\mu\text{m}$ であったが、30分後には $53.1 \text{ }\mu\text{m}$ までスラッジの凝集が確認された。

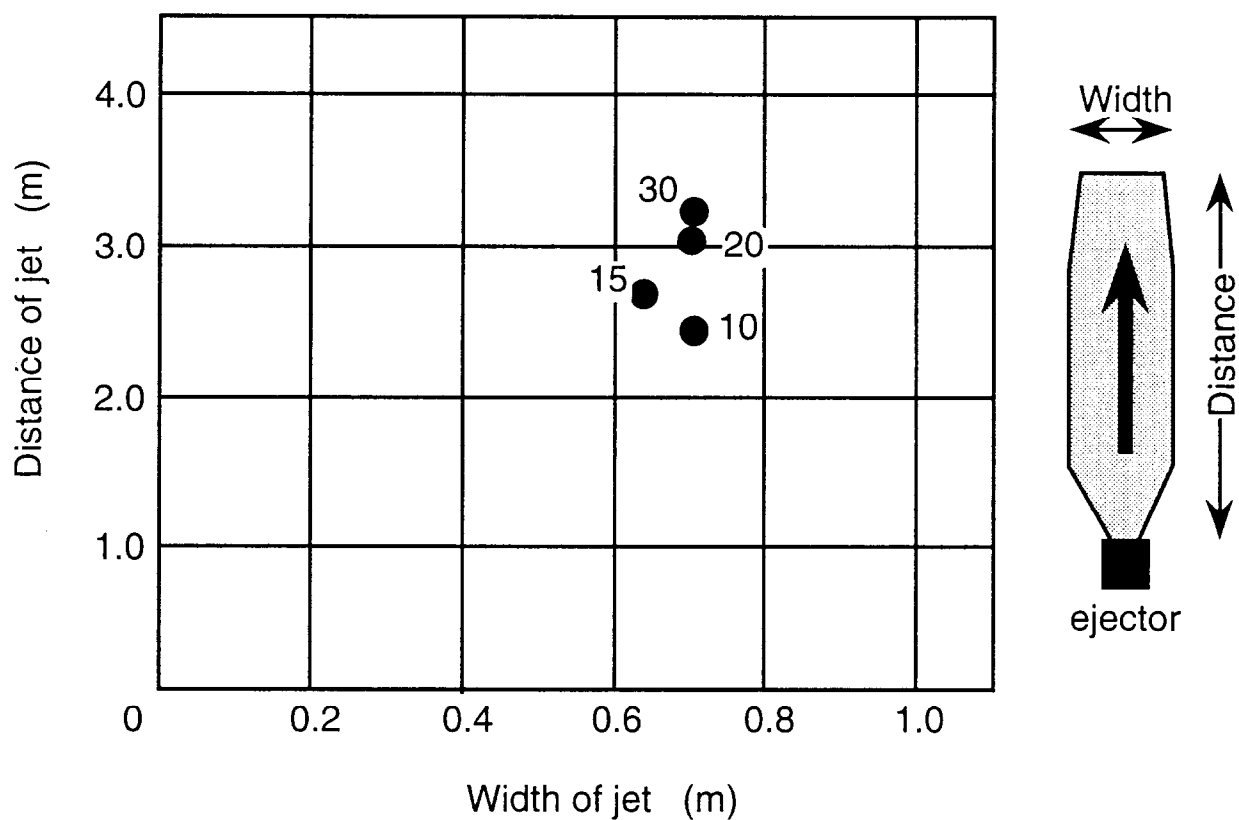


Fig. 6-3. Carrying capacity of ejector for the stainless pickling sludge.
 Nozzle diameter : 12 mm ϕ
 Flow rate : $5.6 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$
 Figure shows jet time (s)

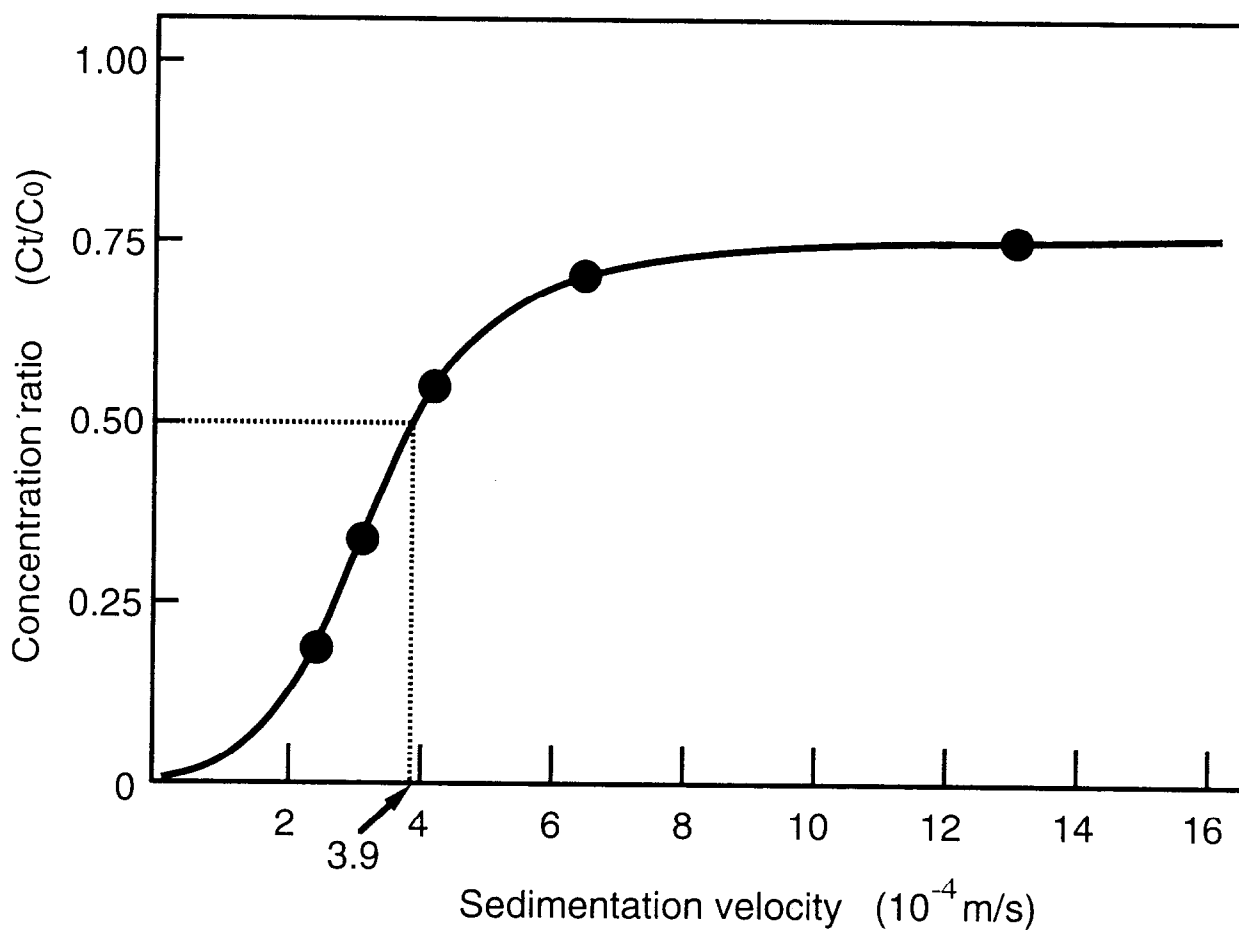
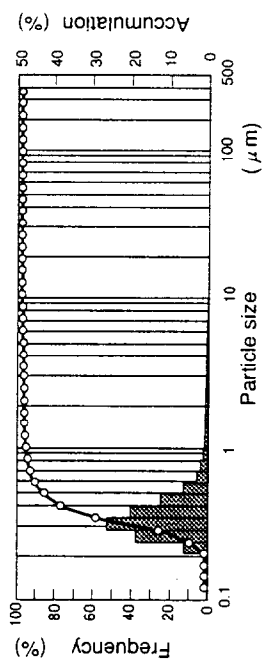
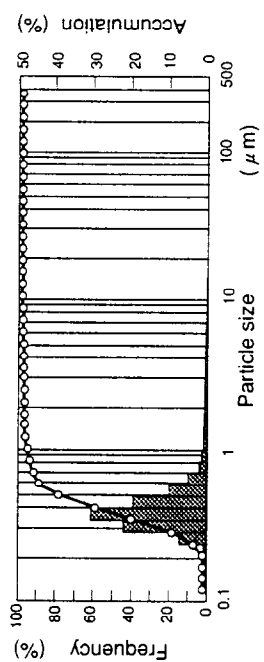


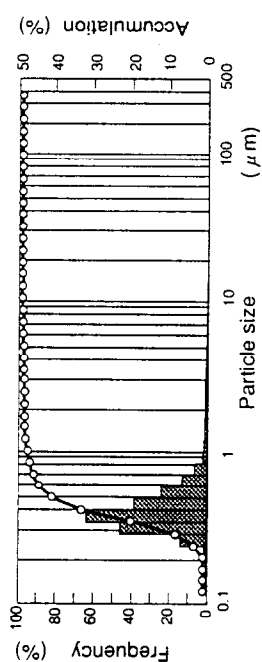
Fig. 6-4. Distribution curve of sedimentation velocity for the stainless pickling sludge.
 C_t : Concentration at certain time
 C_0 : Concentration of original



(a) 0 sec (Median diameter = 0.325 μm)

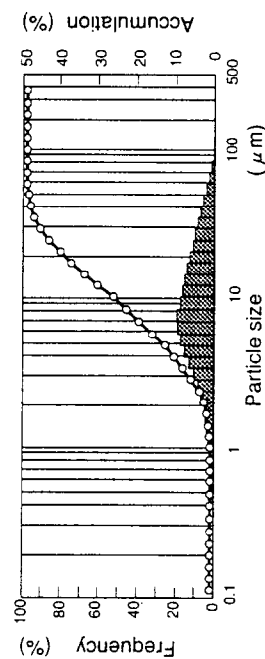


(b) $3.0 \cdot 10^2$ sec (Median diameter = 0.358 μm)

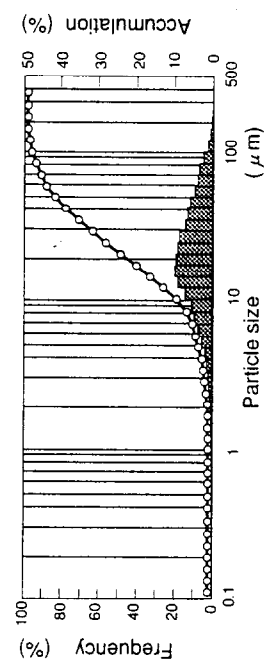


(c) $1.8 \cdot 10^3$ sec (Median diameter = 0.375 μm)

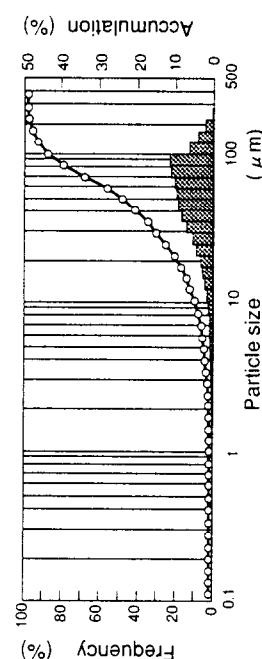
(a) Sulfuric acid pickling sludge.



(a) 0 sec (Median diameter = 9.2 μm)



(b) $3.0 \cdot 10^2$ sec (Median diameter = 21.6 μm)



(c) $1.8 \cdot 10^3$ sec (Median diameter = 53.1 μm)

(b) Nitric-hydrofluoric acid pickling sludge.

Fig. 6-5. Particle size distribution of sulfuric acid and nitric-hydrofluoric acid pickling sludge.

6. 4 考察

6. 4. 1 エジェクターの設備検討

スラッジの堆積限界流速はFig. 6-2.に示す実験槽で1.3 m/sの結果¹¹⁾が得られた。従って、搬送については以下のように整理¹²⁾できる。

$$X=(U_0/U_X)^2 \cdot X_0 \quad 6-1$$

U_X ：噴流速度(m/s),

U_0 ：噴出点の流速(m/s),

X_0 ：噴流のポテンシャルコア長さ(m),

ノズル口径は0.012 m ϕ であり、ポテンシャルコアの長さはこの6倍に設定¹³⁾した。

X ：搬送距離(m)

さらに、

$$U_0=0.85 \cdot (2gP)^{1/2} \quad 6-2$$

$$=9.2(\text{m/s})$$

g ：重力加速度(m/s^2)

P ：堆積限界流速時のノズル圧力(kg)

で表わされる。従って6-1式と6-2式から、

$$\text{搬送距離}(X)=3.6 \text{ m}$$

の結果が得られた。これはFig. 6-3.に示した実験結果と良く一致している。

6. 4. 2 沈降層の設備検討

沈降槽の設計では、硝ふっ酸の循環量およびスラッジ沈降速度が重要な決定要素であり、硝ふっ酸の上昇速度よりスラッジの沈降速度の方が大きくなるように設計しなければならない。スラッジの発生量はラインの生産能力および実績から $3.1 \cdot 10^{-2} \text{ kg/s}$ であり、硝ふっ酸中のスラッジ濃度は3 mass%である。従って、沈降槽のスラッジ除去効率を50 %と設定した場合2.1 kg/sの循環量が必要となる。また、Fig. 6-4.からスラッジの沈降速度は $3.9 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ が得られているため、沈降槽の直径は、

$$2.1 \cdot 10^{-3} / (\pi \cdot D^2 / 4) < 3.9 \cdot 10^{-4}$$

6-3

従って、 $D > 2.6 \text{ m}$

D：沈降槽の直径(m)

となり、沈降槽の直径は2.7 mとした。

また、沈降槽の深さは2 mとし、硝ふっ酸が $5.4 \cdot 10^3 \text{ s}$ 滞留できる設計とした。

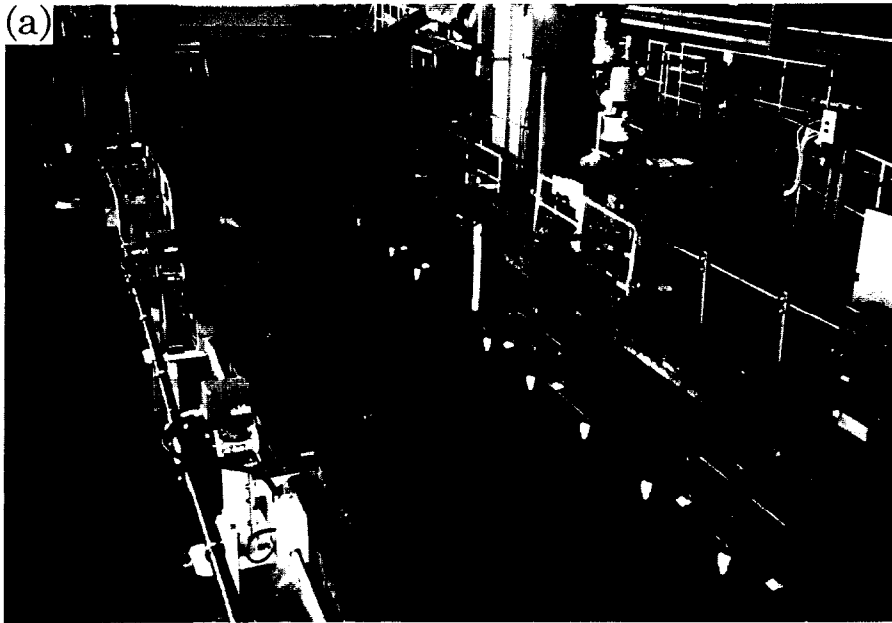
6.5 回収装置の開発

6.5.1 全体システム

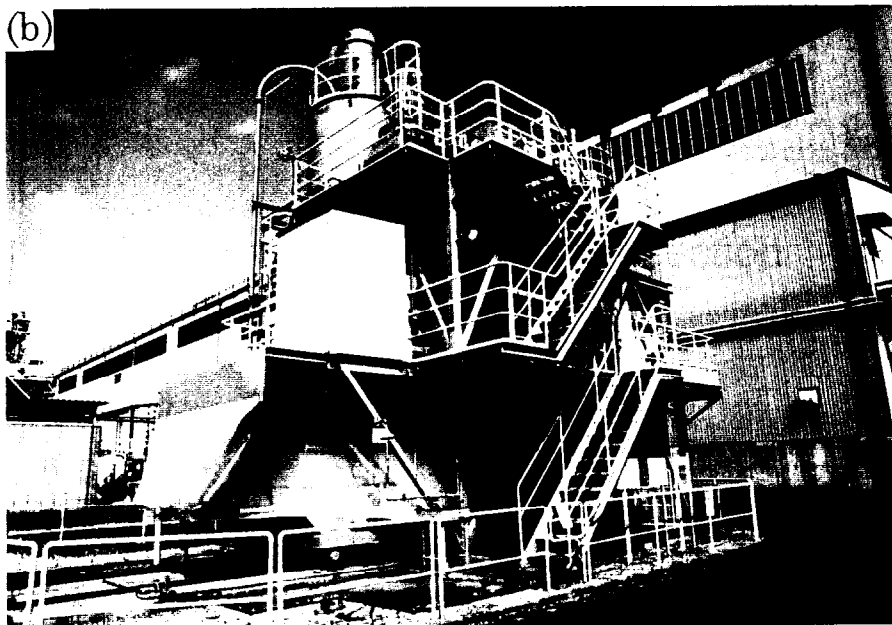
酸洗スラッジ回収装置は現在までに一部実用化³⁾されている。しかしながら機械的にかき寄せるシステムをとっているため、耐久性を考慮した構造ではない。本設備の全体写真をFig. 6-6. (a),(b)にまたこれらのフローをFig. 6-7. (a),(b)に示す。本設備はエジェクターセクションおよびセパレーターセクションの2 セクション方式で構成されている。まず、エジェクターセクションである酸洗槽において、酸洗に使用している硝ふっ酸をエジェクターから吹き出すことによりスラッジを移動させることができるようにした。またセパレーターセクションである沈降槽において、スラッジの濃度測定用に超音波濃度計を用い規定の濃度でスラッジの排出を可能とした。さらに排出された高濃度のスラッジを含む硝ふっ酸は消石灰で中和され、ラガーバッグへ排出されるシステムとした。なお、エジェクターセクション、セパレーターセクションは共に硝ふっ酸に直接接触する機器については、テフロン、インコネル等の耐久性を考慮した材質を使用している。

6.5.2 エジェクターセクション

Fig. 6-7.(a)にエジェクターセクションのフローを、またFig. 6-8にその運転方式を示す。酸洗槽とサーキュレーションタンク間には循環ポンプが設置され操業中は常時硝ふっ酸が循環されており、酸濃度／温度の均一化が図られている。新たなスラッジ排出ルートは設置せず、硝ふっ酸循環ルートを用い酸洗槽のスラッジをサーキュレーションタンクに移動させる計画とした。Fig. 6-3.に示すようにエジェクターがスラッジ移動に効果が及ぶ範囲は幅は約0.7 mおよび長さ3 mであった。従って、エジェクターが酸洗槽全面をカバーする様に、エジェクターの通板方向への角度を30 度として、酸洗槽の長手方向に1.0 m

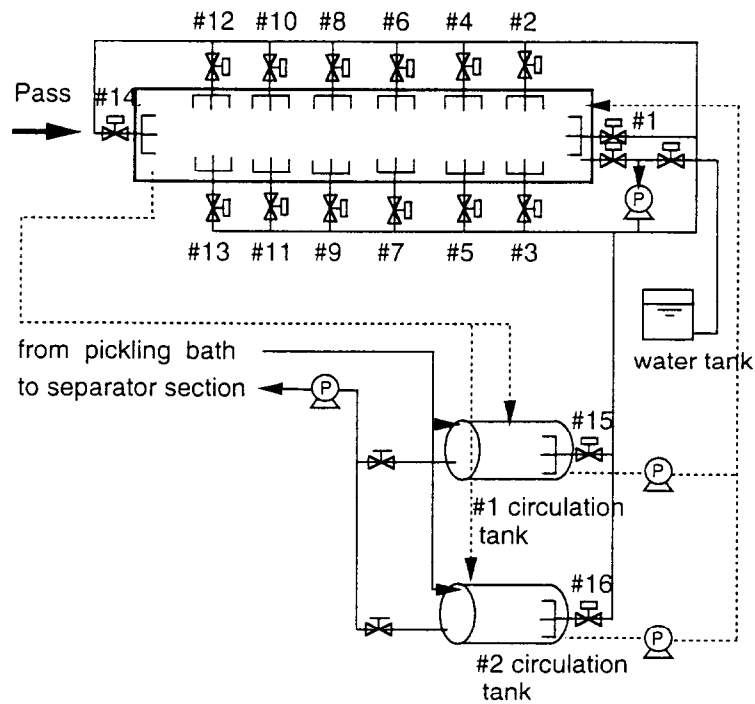


(a) Ejector section

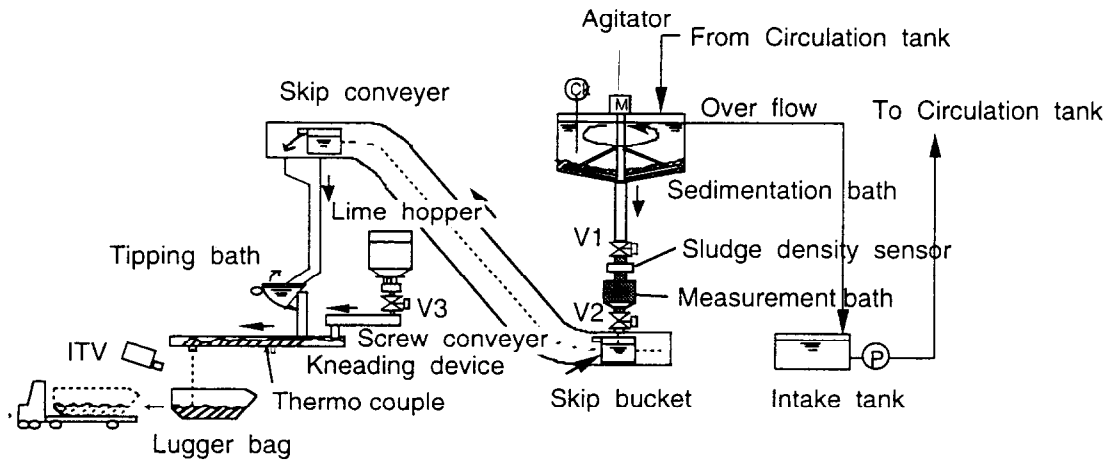


(b) Separator section

Fig. 6-6. Views of recycling system.



(a) Ejector section



(b) Separator section

Fig. 6-7. Schematic diagram of recycling system for the stainless pickling sludge.

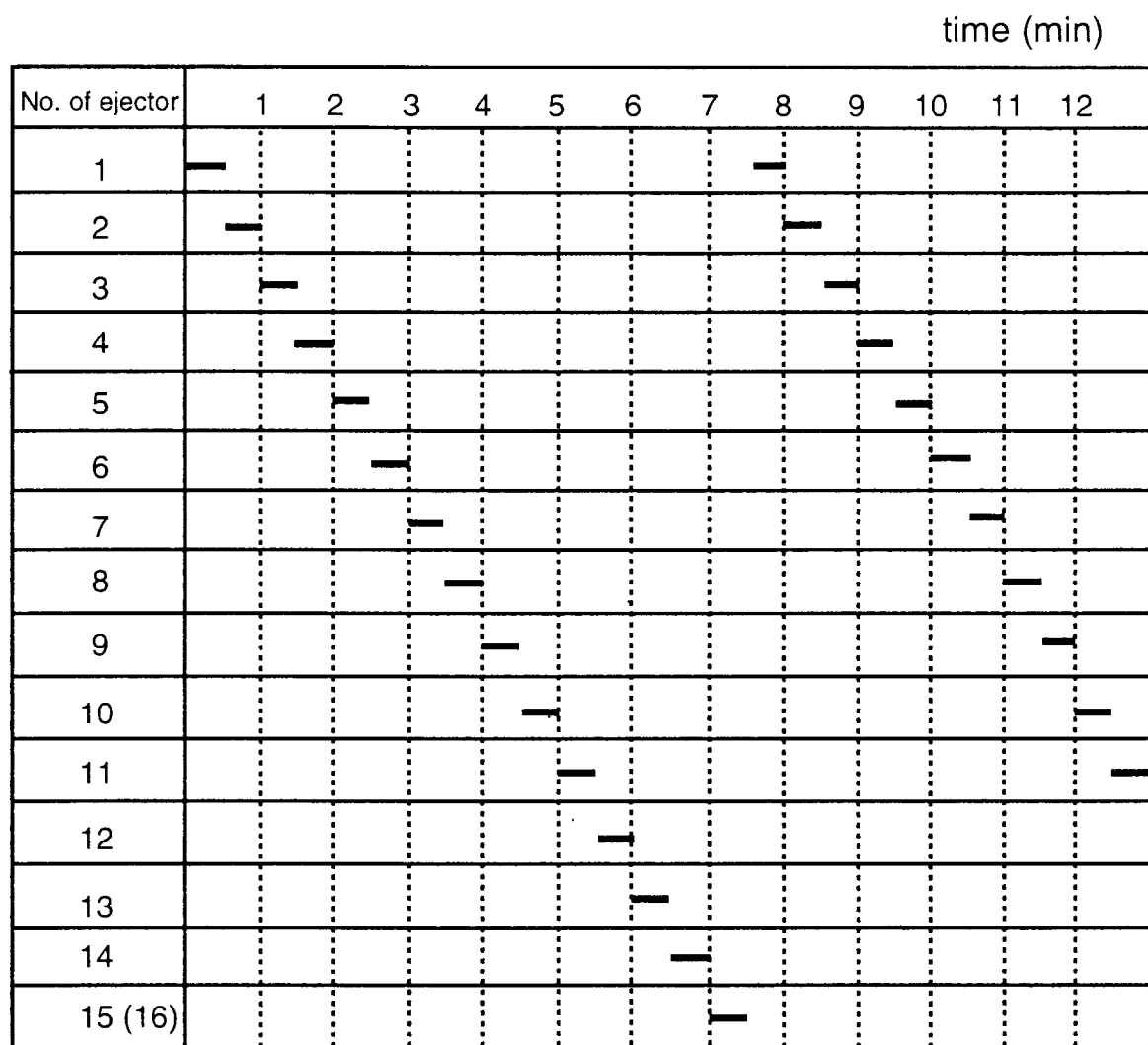


Fig. 6-8. Operation pattern of ejector section.

ピッチに設置した（酸洗槽幅2.2 m、長さ20 m）。この時、エジェクターを酸洗槽の両サイドに3本を1組とし、酸洗槽全周にわたって計14組設置した。酸洗槽から吸引された酸液は、耐酸ポンプから自動弁を通し、1組毎にそれぞれ独立に噴出される。この運転は酸洗槽出側からオペレーターサイド、ドライブサイドへと交互に実施されスラッジは順次酸洗槽入側へ移送し、最終的にスラッジは硝ふっ酸循環ルートを経て、サーキュレーションタンクに移動する。サーキュレーションタンク内においても酸洗槽と同様にエジェクターが設置されておりスラッジは次のセパレーターセクションへ運ばれる。

また、本設備は各エジェクターの使用パターンを制御盤より任意に設定変更することが可能であり、ポンプ停止時にはポンプ及び配管内のスラッジ詰まり防止の為に、水による自動洗浄を行う様にも配慮されている。このような運転により、ポンプの設備費の削減および効率的なスラッジ移送を可能とした。

6.5.3 セパレーターセクション

Fig. 6-7.(b)はセパレーターセクションのフローを、またFig. 6-9.にその運転方式を示す。サーキュレーションタンクと沈降槽の間は配管で接続されている。サーキュレーションタンク内のスラッジは硝ふっ酸と共に沈降槽へ運ばれ、スラッジは沈降槽で沈降分離される。その後、スラッジを除去された硝ふっ酸は沈降槽からのオーバーフローでインタークタンクを経てサーキュレーションタンクへ戻る。計量槽から混練機へのスラッジの排出は、超音波濃度計の濃度信号(上限、下限)により沈降槽下部に設けられた電磁弁の開閉で行う。

混練機は2パドルタイプの連続混練機であり、スラッジの中和時、まず消石灰ホッパーが最初に起動し消石灰が供給され、次にスラッジが供給される。この場合、消石灰はスラッジの中和に必要な当量の4倍を供給するように設定した。これは、第4章で示したとおり十分な中和およびハンドリング性を確保するためである。この設定は任意に可能であり将来の酸洗条件変更、処理鋼種変更等に伴うスラッジの性質の変化に対応可能である。さらに、消石灰供給量を制御するためホッパー下部にロードセルを設置し、供給の安定化を図っている。混練されたスラッジはラガーバッグへ自動排出される。

なお、本設備の安定稼動を目的として、計量槽からの排出配管のスラッジ詰まりを防

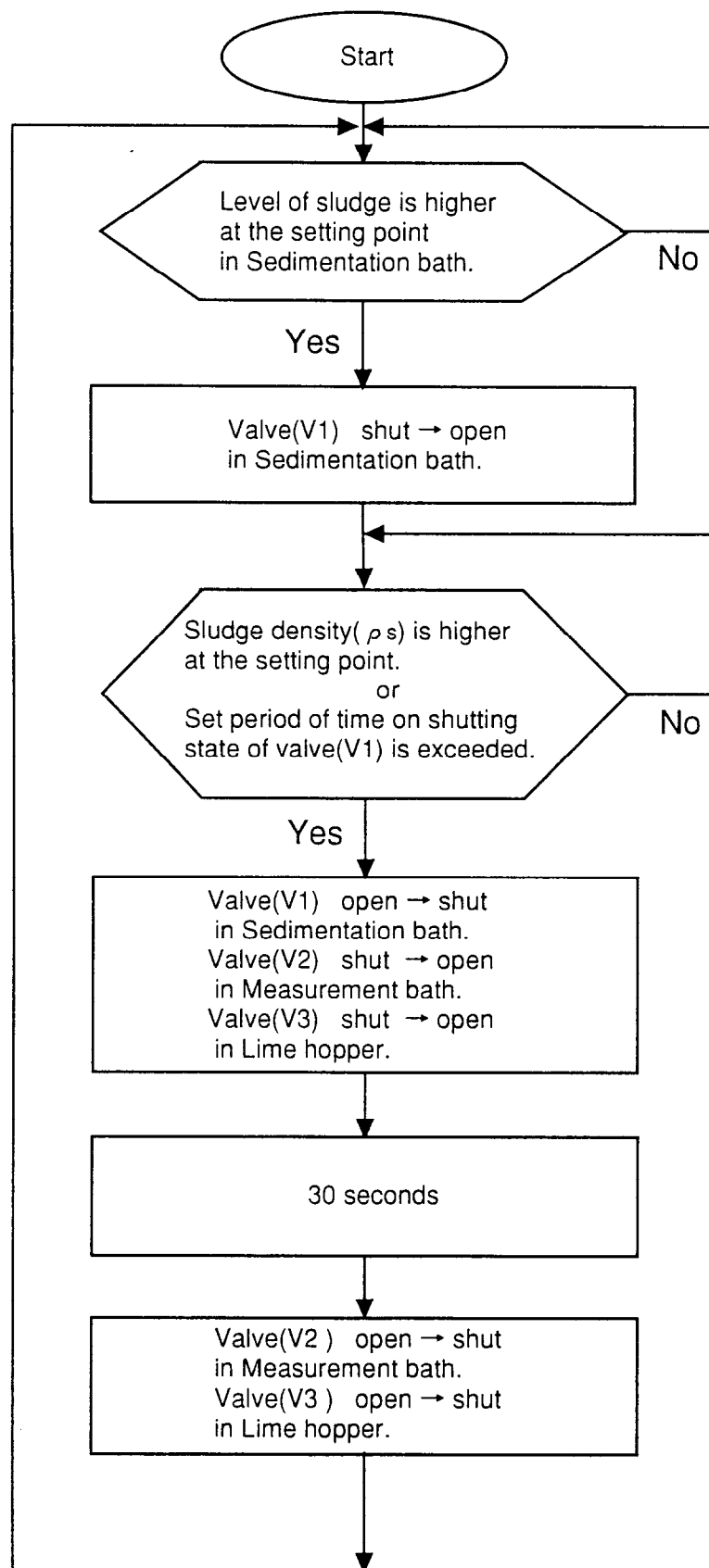


Fig. 6-9. Operation pattern of separator section.

止するため、超音波濃度計の濃度信号だけでなく、所定の時間を越えた場合にも自動排出の起動条件がかかるよう設計した。また、混練状態の監視のために混練機には熱電対を設置し、硝ふっ酸と消石灰の反応熱を検出し規定の温度範囲に入る様に制御している。さらにラガーバック内のスラッジ監視用カメラを設置することにより、スラッジの中和処理状況の遠隔確認ができるように配慮した。

6. 5. 4 稼働状況

稼働前後の酸洗槽のスラッジ堆積状態をFig. 6-10.に示す。図に示すように酸洗槽にスラッジは沈殿しておらず、エジェクターのスラッジ搬送能力は設計どおりであることが確認された。またラガーバッグ内に処理された中和スラッジ写真をFig. 6-11.に示す。写真が示すとおり、硝ふっ酸スラッジは消石灰により粉体化处理されており、中和工程も設計どおり稼働していることが確認された。

6. 6 結言

ステンレス熱延鋼帯の硝ふっ酸スラッジの性質を調査し、その結果に基づきスラッジ回収設備を開発した。本研究で得られた結果は以下のとおりである。

- 1) 硝ふっ酸スラッジと消石灰を1：4の当量で混連することにより、ハンドリングが可能となる中和スラッジとすることができる。
- 2) 直径12 mm ϕ のエジェクターから $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ の流量で硝ふっ酸が噴き出された時、幅0.7 m、長さ約3.2 mの範囲のスラッジを移動することができた。
- 3) 硫酸スラッジと硝ふっ酸スラッジの攪拌後5分を経た平均粒径はそれぞれ $0.358 \text{ }\mu\text{m}$ と $21.6 \text{ }\mu\text{m}$ である。
- 4) 酸洗槽内のスラッジはエジェクター方式を採用することにより、沈降を防止できた。
- 5) 沈降槽の採用によりスラッジを沈降分離することができた。また混練機の採用により、消石灰による硝ふっ酸スラッジの中和が可能となった。
- 6) 硝ふっ酸用酸洗スラッジ回収装置の開発により、人力で実施していたスラッジ清掃作業および中和処理作業はすべて完全自動化し、3K作業を解消した。これによりオペレーターの安全性確保と酸洗スラッジの製鋼原料への再利用というリサイクルシステムへの対応を可能とした。

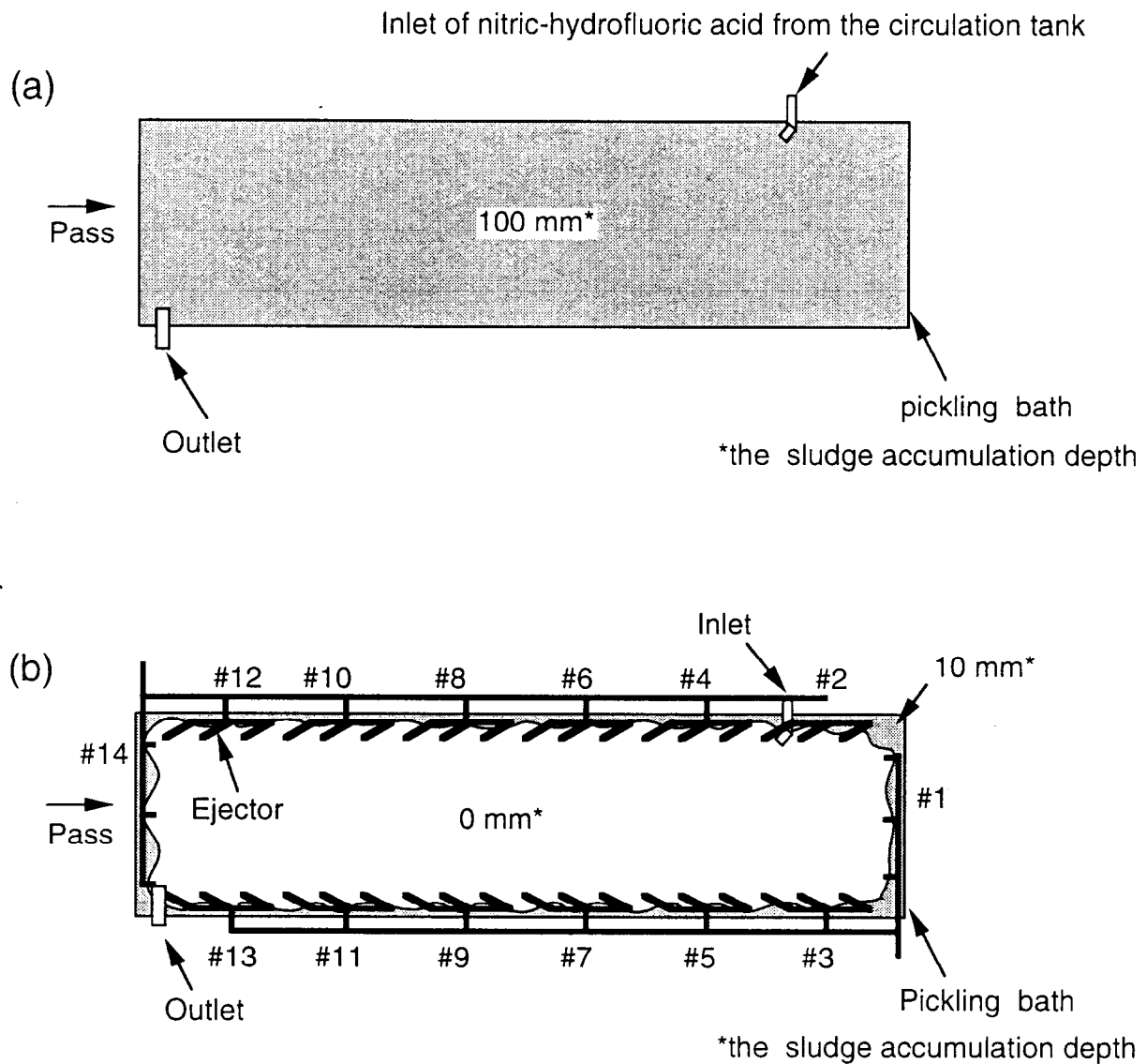


Fig. 6-10. Schematic illustration of nitric-hydrofluoric acid pickling tank.
 (a) before the construction of ejectors
 (the sludge accumulation depth is approximately 100 mm.)
 (b) after the construction of ejectors
 (the sludge is completely nothing.)



Fig. 6-11. Appearance of the neutralized sludge.

第6章の参考文献

- 1) M. Ito, R. Tachibana, Y. Seino, A. Yamamoto, Y. Kawabata and K. Uchino,
"Descaling Behavior of Type430 Hot-Rolled Stainless Steel Coil, "
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36(1997) pp. 7404-7410, Part 1, No. 12A.
- 2) M. Ito, R. Tachibana, K. Fukushima, Y. Seino, A. Yamamoto and Y. Kawabata,
"Characteristics and Production Mechanism of Sulfuric Acid and Nitric-Hydrofluoric Acid Pickling
Sludge Produced in Manufacture of Stainless Steel, "
J. Chem. Eng. Japan, Vol. 31(1998), No. 4, pp. 589-595.
- 3) T. Komano, E. Miura, K. Yosimoto and K. Muraoka,
" Sutenresu Koutai no Syoufussan Sansen niokeru Surazzi Renzoku Haisyutsu Setsubi nitsuite, "
Tetsu-to-Hagane, Vol. 72(1986), No.5, S435.
- 4) 伊藤正彦, 山本準一, 安原久雄, 磯部敏樹,
"酸洗液の処理方法, " 特許公開. No. H07-090649.
- 5) 緑川 繁, 笠井 聡, 伊藤正彦, 山本準一, 杉本剛士,
"酸洗液の処理方法および処理設備, "特許公開. No. H07-126876.
- 6) 伊藤正彦, 吉岡 正浩, 池田雅晴,
"固体粒子の排出方法および装置, " 特許公開. No. H09-087874.
- 7) 吉岡 正浩, 伊藤正彦, 佐久田 満, 鈴木 真, 池田雅晴,
"固体粒子の排出方法およびその装置, " 韓国特許No. No. 0229672.
- 8) M. Suzuki, M. Ito, M. Sakuta and M. Yoshioka,
"Construction of the New Plant of Continuous Sludge Disposal System at Hot Rolled Annealing
and Pickling Line, "
Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and
Minimization of Wastes, Arizona/October 1996, pp. 337-346.
- 9) M. Ito, M. Yoshioka, Y. Seino, M. Suzuki, M. Sakuta, Y. Maki and Y. Kawabata,
"Development of Recycling System for Sludge from the Stainless Steel Nitric-hydrofluoric Acid
Pickling Process, "
ISIJ International, Vol. 37(1997), No. 4, pp. 391-398.
- 10) 産業環境管理協会, 公害防止の技術と法規, p. 134, 丸善, 東京(1996).
- 11) 穂谷節男, ホタニ技術報告, 和歌山(1992).
- 12) 日野幹雄, 流体力学, pp. 332-337, 朝倉書店, 東京(1993).
- 13) 日本機械学会, 機械工学便覧, A5-65, 丸善, 東京(1993).

第7章

結論

本研究はステンレス熱延鋼帯の焼鈍および脱スケール処理を目的としたステンレス熱延鋼帯用連続焼鈍酸洗プロセス（H-APL）の高速化についての基本的な考え方を述べたものである。また、その考え方に基づき代表生産鋼種であるSUS304およびSUS430熱延帯鋼の高速化を実施する際に発生する様々な技術課題に対し、現象および機構を解明することで、より具体的な指針と更なる高速化への考え方を示したものである。更に、本研究では、プロセスの高速化を行う際の生産性向上技術、品質向上技術および安全性・環境保全技術の3本の柱をバランス良く両立させながら向上させることが、21世紀型のプロセスラインとしてあるべき姿であることを明らかにした。

本論文は、第2章に述べた10 kWレーザー溶接機の開発を通じ、先ずライン全体としての生産性向上技術を確立し、第3、4、5章で高品質生産技術を、さらに6章で安全性・環境保全技術について検討を行った。これらのまとめはTable 7-1.に示す。

第1章「緒論」では最近のステンレス鋼の需要動向を示すとともに、H-APLプロセスの高速化に対する基本的考え方を論じ、求められる機能と目標値およびそれに関する各章の在り方を示した。また、高生産性、高品質および高安全性・環境保全の3つの観点は互いに補完関係にあり、総合的なプロセスの高速化を目指したものであることを述べた。

第2章「10 kWレーザー溶接機導入による高速溶接化と溶接特性」ではプロセスラインの高速化を達成するには、先ず溶接機のサイクルタイムの短縮化が重要であることを述べた。従来の溶接機は、スポット溶接機、MIG、TIG溶接機が主なものであり、それぞれの溶接サイクルタイムは2.5分、4分、15分程度を要している。さらに、スポット溶接機の鋼帯表面汚れ問題、MIG溶接機およびTIG溶接機のHAZへの熱影響問題の解決方法として、高出力レーザー溶接機導入が有効であることを述べ、その発振機出力は10 kWが適当であることを実験的に求めた。10 kWレーザー溶接機の導入により溶接サイクルタイムは

Table 7-1. Performance of H-APL.

Object	Chapter	Item	Before	After
productivity	2	Line speed (m/min)	15~20	SUS304=50 SUS430=40
		Production ratio	1	2.3
		Welding equipment	Spot welder	Laser welder
Quality	3	Temperature (°C) Dents defect	Max 1,150 Yes	Max 1,200 No
	4	Elongation (%)	1.5	2.0
		Shot blasting energy ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	70	110
		H ₂ SO ₄ (mass%)	20	25
		HNO ₃ (mass%) HF (mass%)	10 2	12 2.5
Safety and environment	5	Automatic analyzer for H ₂ SO ₄ , HNO ₃ and HF	No	Yes
	6	Recycling system for sludge	No	Yes

30秒で完了する。さらにレーザー溶接機はMIG、TIG溶接機と比較した場合HAZ幅は1/5～1/10であり、実ラインを通板する指標となる繰り返し曲げ試験結果では破断に至るまでの回数は2～2.5倍であった。

また、高出力であるが故に発生するZnSeレンズの熱レンズ効果に対する放物面鏡の応用技術について述べた。ZnSeレンズは溶接回数の増加に伴い変質し、この結果、熱レンズ効果による焦点移動による溶接不良が起きることが判った。しかしながら、その対策として従来実験室レベルであった放物面鏡を新たに実機ラインに応用することで長期間に渡り安定した溶接品質が得られるようになった。

本研究は高出力レーザー溶接機の実機化という先駆的な役目を果たすことができ、本設備稼働後には他社においても高出力レーザー溶接機がプロセスラインに導入されはじめている。10 kWレーザー溶接機導入後、ライン速度は代表サイズであるSUS304熱延鋼帯材4 mm厚×1,000 mm幅の通板において、従来15～20 m/min程度から50 m/minに向上させることができ、生産性も導入前の2.3 倍に拡大した。また、装置としての高速化は110 m/minまで可能であることを確認した。

第3章「高温焼鈍過程におけるハースロールきずの発生機構とプロセスの最適化」では第2章に記述した10 kWレーザー溶接機の開発により高速溶接化を可能としたため、ライン仕様である最高50 m/minの操業速度を達成することができた。この場合、SUS304熱延鋼帯では十分な応力除去および溶体化処理のために焼鈍温度を高温にしなければならない。しかしながら、焼鈍温度が1,150 °Cを越えると炉内で鋼帯を支えるハースロール表面上に反応生成物が発生し、鋼帯裏面にハースロールきずという押し込みきずが生ずる。反応生成物はSUS304熱延鋼帯上の酸化スケールが約15 μ mの厚さで積層された構造を有し、その発生原因としてスケール中のFeOとハースロール中のSiO₂の反応で生じたFe₂SiO₄の共晶反応による液層の生成であることを明らかにした。すなわち、ハースロール表面に生じた液相がSUS304熱延鋼帯のスケールを剥離させ、ロール表面上に繰り返し付着し積層構造となることが押し込みきずの原因である。この対策として通板中のSUS304熱延鋼帯を予備ロールで保持し、鋼帯上の酸化スケール自身と使用後のロールをすり合わせ、交互にロール表面を研磨する方法を開発した。これにより、SUS304熱延鋼

帯の熱処理温度を1,200℃に高温化してもハースロールきずを発生させないプロセスを可能とし、通板速度を従来の20 m/minから50 m/minへ高速化することができた。

第4章「高速化脱スケール処理技術」では、従来酸洗槽でもSUS304熱延鋼帯は非常に脱スケールが容易であるので、特に脱スケールが困難なSUS430熱延鋼帯の高速化を図ることを目的として、機械的脱スケール処理技術の改良により高速化を可能としたことについて述べた。SUS430熱延鋼帯の還元雰囲気条件のバッチ焼鈍過程における鉄酸化物の還元機構と、通板過程におけるスケールブレーカー、ショットブラスターおよび酸洗条件が脱スケール性に及ぼす影響について定量的に検討した。高速化に伴い硫酸濃度25%、硝酸濃度14.5%の従来酸洗槽で高速化を図るためには、スケールブレーカーによる歪みを1.5%から2.0%へ、またショットブラスターエネルギーを70 kJ・m⁻²から110 kJ・m⁻²へ増加させることにより、スケールのクラック数を増やし酸が浸透しやすくすることが必要である。この結果、SUS430熱延鋼帯の脱スケール性が高まり酸洗速度を20 m/minから40 m/minへ高速化することができた。さらに、酸洗により発生するスラッジ成分について検討し、脱スケール現象は酸がスケールのクラックに進入し、母材とスケールの一部を溶解し、酸に溶解しないFeCr₂O₄、およびCr₂O₃の母材との結合力を低下させることにより発生することを明らかにした。

第5章「連続高速酸洗に対応する硫酸、硝酸濃度の自動分析法」ではステンレスの連続高速酸洗ラインに必須である硫酸、硝酸自動分析装置について記述した。実ラインに適した硫酸の濃度分析方法は確立されているが、硝酸の濃度分析方法は確立されていない。このため、実ラインに最適な分析方法を備えた硫酸、硝酸自動分析装置の開発が望まれていた。高速化を目的とした場合、酸洗槽の高い脱スケール能力が必要がある。酸洗条件が不適切である場合、脱スケールが不十分となり品質不良が発生する。このため酸による脱スケール能力の重要な因子である鉄イオン濃度管理および酸濃度管理が重要となる。分析方法は以下の方法を採用した。まず、酸濃度分析法については、硫酸は中和滴定法を採用し、硝酸濃度は、アセチルアセトン錯体退色吸光度法を採用した。硝酸濃度は、中和滴定法により硝酸の全酸濃度を定量し、硝酸濃度を差し引いて求める方法を採用した。硫酸、硝酸とも鉄イオン濃度

分析法は、鉄-サリチル酸錯体吸光光度法を採用した。なお硫酸溶液中の鉄イオンは大部分が Fe^{2+} であるため、過酸化水素水により Fe^{3+} に酸化することで鉄-サリチル酸錯体吸光光度分析法の採用を可能とした。これにより酸洗能力に重要な影響を与える個々の酸成分の分析値および鉄イオン濃度分析値の精度向上に効果があった。さらに、酸の自動供給および自動排酸を可能とすることで迅速な酸洗条件の設定と分析時間を8時間から40分に短縮することができたため、本装置としての高速化は50 m/minまで可能であることを確認した。合わせて、分析オペレーターの省力をも達成した。

第6章「硝ふっ酸用酸洗スラッジ自動回収法」では高速化を行った場合のステンレス鋼帯表面から除去すべきスケール総量の増加に伴う酸洗槽に沈殿するスラッジの効率的な排出装置について報告した。酸洗処理により発生する酸洗スラッジは、有用な金属を含みながらもそのまま産業廃棄物として処理されている。また、酸洗スラッジを掃除する作業は人力で行われるためライン停止を余儀なくされる。従って、3K問題、環境問題の観点から重要な開発技術である。酸洗槽内のスラッジはエジェクター方式を採用することにより完全に沈降を防止し、沈降槽の採用によりスラッジを沈降分離することができた。また硝ふっ酸スラッジと消石灰は1:4の等量比で混練することにより、中和が可能である。これらの機構を備えたスラッジ回収装置の開発により、月に1~2日発生していたオペレーターによる3K問題を伴う清掃作業の解消と、酸洗スラッジの製鋼原料への再利用による産業廃棄物の利用を同時に達成した。

第7章「結論」では第1章から第6章までの結果を総括し、従来のSUS304およびSUS430熱延鋼帯の通板速度であった15~20 m/minからSUS304熱延鋼帯では50 m/min、SUS430熱延鋼帯では40 m/minへの高速化が図られたことを示した。

今後はさらに環境問題がクローズアップされるであろう。従って、ラインの物質収支を完全閉鎖系に近ずけるため、排ガス回収および酸回収に関する研究を行う必要がある。この分野についてさらに検討を加えることが真の高速化であると考えられる。

本論文採用の論文リスト（全12報）

第2章

- (1) 河合義人, 中原久直, 横沢二男, 緑川雅之, 高田正和, 伊藤正彦,
"ステンレス焼鈍酸洗ラインへの10 kWレーザー溶接機の導入,"
川崎製鉄技報, Vol. 19 (1987), No. 1, pp. 31-35.
- (2) M. Ito, M. Takada, F. Yanagisima, Y. Kawai, F. Yokozawa, H. Nakahara and H. Sasaki,
"10 kW Laser Beam Welder for Stainless Steel Processing Line, "
International Conference on Laser Advanced Material Processing (LAMP '87), 1987, pp. 535-540.
- (3) M. Ito, M. Takada, F. Yanagisima, F. Yokozawa, Y. Kawai, H. Nakahara and H. Sasaki,
"10 kW CO2 Laser Beam Welder In Steel Industry, "
4th International Conference on Welding and Melting by Electron and Laser Beams 1988, pp. 851-868.
- (4) M. Ito, F. Yokozawa, Y. Kawai and R. Tachibana,
"Welding Characteristics of Stainless Steel in 10kW Laser Beam Welder, "
ISIJ International, Vol. 39(1999), No. 7, pp. 737-741.

第3章

- (5) S. Midorikawa, Y. Sato, S. Matumoto and M. Ito,
"Development of Self-cleaning Coating on Hearth Rolls in High Temperature Annealing Line, "
14th International Thermal Spray Conference 1995(May,1995), pp. 43-46.
- (6) 伊藤正彦, 前田榮造, 橘 林三, 佐藤邦昭, 清野芳一, 河端良和,
"ステンレス鋼連続焼鈍炉用ハースロール表面の異物生成機構, "
熱処理 Vol. 39(1999), No. 1, pp. 38-43.

第4章

- (7) M. Ito, R. Tachibana, Y. Seino, A. Yamamoto, Y. Kawabata and K. Uchino,
"Descaling Behavior of Type430 Hot-Rolled Stainless Steel Coil, "
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36(1997) pp. 7404-7410, Part 1, No. 12A.
- (8) M. Ito, R. Tachibana, K. Fukushima, Y. Seino, A. Yamamoto and Y. Kawabata,
"Characteristics and Production Mechanism of Sulfuric Acid and Nitric-Hydrofluoric Acid Pickling Sludge Produced in Manufacture of Stainless Steel, "
J. Chem. Eng. Japan, Vol. 31(1998), No. 4, pp. 589-595.

第5章

- (9) M. Ito, M. Yoshioka, T. Isobe, Y. Seino, T. Chonan, H. Yasunaga, Y. Kawabata and S. Nakai,
"Development of Automatic Analyzer for a Mixed Nitric Acid, Hydrofluoric Acid, and Iron Ion in the Pickling Process, "
ISIJ International, Vol. 37(1997), No. 1, pp. 47-54.
- (10) 伊藤正彦, 吉岡正浩, 磯部敏樹, 橘 林三, 清野芳一, 滝澤壽樹, 安原久雄, 中井 正,
"ステンレス酸洗ライン用硫酸, 硝ふっ酸自動分析器の開発, "
化学工学論文集 Vol. 25(1999), No. 1, pp. 1-6.

第6章

(11) M. Suzuki, M. Ito, M. Sakuta and M. Yoshioka,

"Construction of the New Plant of Continuous Sludge Disposal System at Hot Rolled Annealing and Pickling Line, "

Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, Arizona/October 1996, pp. 337-346.

(12) M. Ito, M. Yoshioka, Y. Seino, M. Suzuki, M. Sakuta, Y. Maki and Y. Kawabata,

"Development of Recycling System for Sludge from the Stainless Steel Nitric-hydrofluoric Acid Pickling Process, "

ISIJ International, Vol. 37(1997), No. 4, pp. 391-398.

業績リスト

1. 投稿論文全リスト(計14報, 筆頭 9報)

1) 論文

- (1) Y. Saito, T. Maruyama and M. Ito,
"Effect of Grain Size on the Phase Transformation in CoMoO_4 , "
Yogyo-Kyokai-Shi, Vol. 88(1980), No. 11, pp. 693-699.
- (2) M. Ito, M. Yoshioka, T. Isobe, Y. Seino, T. Chonan, H. Yasunaga, Y. Kawabata and S. Nakai,
"Development of Automatic Analyzer for a Mixed Nitric Acid, Hydrofluoric Acid, and Iron Ion in the Pickling Process, "
ISIJ International, Vol. 37(1997), No. 1, pp. 47-54.
- (3) M. Ito, M. Yoshioka, Y. Seino, M. Suzuki, M. Sakuta, Y. Maki and Y. Kawabata,
"Development of Recycling System for Sludge from the Stainless Steel Nitric-hydrofluoric Acid Pickling Process, "
ISIJ International, Vol. 37(1997), No. 4, pp. 391-398.
- (4) M. Ito, R. Tachibana, Y. Seino, A. Yamamoto, Y. Kawabata and K. Uchino,
"Descaling Behavior of Type430 Hot-Rolled Stainless Steel Coil, "
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36(1997), pp. 7404-7410, Part 1, No. 12A.
- (5) M. Ito, R. Tachibana, K. Fukushima, Y. Seino, A. Yamamoto and Y. Kawabata,
"Characteristics and Production Mechanism of Sulfuric Acid and Nitric-Hydrofluoric Acid Pickling Sludge Produced in Manufacture of Stainless Steel, "
J. Chem. Eng. Japan, Vol. 31(1998), No. 4, pp. 589-595.
- (6) 伊藤正彦, 吉岡正浩, 磯部敏樹, 橘 林三, 清野芳一, 滝澤壽樹, 安原久雄, 中井 正,
"ステンレス酸洗ライン用硫酸, 硝酸自動分析器の開発, "
化学工学論文集 Vol. 25(1999), No. 1, pp. 1-6.
- (7) 伊藤正彦, 前田榮造, 橘 林三, 佐藤邦昭, 清野芳一, 河端良和,
"ステンレス鋼連続焼鈍炉用ハースロール表面の異物生成機構, "
熱処理 Vol. 39(1999), No. 1, pp. 38-43.
- (8) M. Ito, F. Yokozawa, Y. Kawai and R. Tachibana,
"Welding Characteristics of Stainless Steel in 10kW Laser Beam Welder, "
ISIJ International, Vol. 39(1999), No. 7, pp. 737-741.

2) 国際学会

- (1) M. Ito, M. Takada, F. Yanagisima, Y. Kawai, F. Yokozawa, H. Nakahara and H. Sasaki,
"10 kW Laser Beam Welder for Stainless Steel Processing Line, "
International Conference on Laser Advanced Material Processing (LAMP '87), 1987, pp. 535-540.
- (2) M. Ito, M. Takada, F. Yanagisima, F. Yokozawa, Y. Kawai, H. Nakahara and H. Sasaki,
"10 kW CO2 Laser Beam Welder In Steel Industry, "
4th International Conference on Welding and Melting by Electron and Laser Beams 1988, pp. 851-868.
- (3) S. Midorikawa, Y. Sato, S. Matumoto and M. Ito,
"Development of Self-cleaning Coating on Hearth Rolls in High Temperature Annealing Line, "
14th International Thermal Spray Conference 1995(May,1995), pp. 43-46.
- (4) S. Ohya, S. Nakashima, J. Igaki, M. Ito, K. Uchino, M. Hoshino and T. Watanabe,
"Ten Years of Progress in the Treatment of Stainless Steel Pickling Waste Liquor with an Iron Removal Process, "
2nd International Symposium on Iron Control in Hydrometallurgy, Ottawa, Canada/ October 1996, pp. 443-455.
- (5) M. Suzuki, M. Ito, M. Sakuta and M. Yoshioka,
"Construction of the New Plant of Continuous Sludge Disposal System at Hot Rolled Annealing and Pickling Line, "
Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, Arizona/October 1996, pp. 337-346.

3) 社内論文誌

- (1) 河合義人, 中原久直, 横沢二男, 緑川雅之, 高田正和, 伊藤正彦,
"ステンレス焼鈍酸洗ラインへの10 kWレーザー溶接機の導入, "
川崎製鉄技報, Vol. 19 (1987), No. 1, pp. 31-35.

2. 口頭発表リスト(計13報, 筆頭 5報)

1) 筆頭発表全5報

- (1) 伊藤正彦, 渡辺敏夫, 高田正和, 善本 毅,
"テンションレベラーにおける伸び率と形状矯正効果
(ステンレス鋼熱延鋼板のテンションレベリング効果ー 2), "
鉄と鋼 第109回講演大会 Vol. 71(1985), No. 5, S387.
- (2) 伊藤正彦, 三宅敏敬, 山口富士夫, 佐々木弘明,
"ステンレス鋼熱延鋼板のMAG溶接におけるフィラーワイヤーの効果, "
鉄と鋼 第109回講演大会 Vol. 71(1985), No. 5, S502.
- (3) 伊藤正彦, 高田正和, 山口富士夫, 藤川裕之, 佐藤邦昭, 前田榮造,
"ステンレス熱延鋼帯焼鈍炉用セラミックロールによる疵発生機構, "
鉄と鋼 第111回講演大会 Vol. 72(1986), No. 4, S309.
- (4) 伊藤正彦, 高田正和, 緑川正之, 中原久直, 河合義人, 横沢二男,
"10kWレーザーウエルダーの溶接特性について, "
鉄と鋼 第113回講演大会 Vol. 73(1987), No. 4, S383.
- (5) 伊藤正彦, 高田正和, 岸田 朗, 柳島章也, 横沢二男, 河合義人,
"10kWレーザー溶接機における放物面鏡の溶接特性と導入後のライン操業状況, "
鉄と鋼 第114回講演大会 Vol. 73(1987), No. 12, S1042.

2) 共同発表全8報

- (1) 渡辺敏夫, 伊藤正彦, 山口富士夫,
"テンションレベラーにおける歪み解析の簡略解
(ステンレス鋼熱延鋼板のテンションレベリング効果－1), "
鉄と鋼 第109回講演大会 Vol. 71(1985), No. 5, S386.
- (2) 河合義人, 中原久直, 横沢二男, 伊藤正彦, 灘 晴之, 緑川雅之,
"ステンレス焼鈍酸洗ラインにおける10kWレーザー溶接器, "
鉄と鋼 第112回講演大会 Vol. 72(1986), No. 12, S1190.
- (3) 藤川裕之, 中原久直, 横沢二男, 中川健次, 伊藤正彦, 灘 晴之,
"ステンレス熱延鋼帯用メカニカルスケールブレーカー設備, "
鉄と鋼 第112回講演大会 Vol. 72(1986), No. 12, S1195.
- (4) 吉岡正浩, 山本準一, 伊藤正彦, 松田明, 松原務,
"連続焼鈍酸洗ラインへの重研削ブラシの導入, "
材料とプロセス Vol. 7(1994)471.
- (5) 磯部敏樹, 伊藤正彦, 武智真一,
"ステンレス冷延鋼板における表面疵検査装置の実機への応用, "
材料とプロセス Vol. 7(1994)1268.
- (6) 緑川 悟, 佐藤裕二, 松本正次, 伊藤正彦,
"高温炉温用ハースロールにおけるビルドアップ防止技術の開発, "
材料とプロセス Vol. 8(1995)505.
- (7) 吉岡正浩, 伊藤正彦, 佐久田 満, 鈴木 真,
"ステンレス熱延鋼帯酸洗ラインでの混酸スラッジ処理設備操業状況, "
材料とプロセス Vol. 9(1996)274.
- (8) 佐久田 満, 鈴木 真, 三本竹一光, 伊藤正彦, 吉岡正浩,
"H A P 混酸スラッジ処理設備の建設, "
材料とプロセス Vol. 9(1996)428.

3. 表彰(計1件)

- (1) 日本高温学会 14th International Thermal Spray Conference 1995(May, 1995)

"ベストペーパー賞" 受賞

論文名 "Development of Self-cleaning Coating on Hearth Rolls
in High Temperature Annealing Line, "

4. 登録特許(計13件, 国内12件, 海外1件)

- (1) 登録第1665560号 "ロール付着物除去方法, " 1992.05.19.
- (2) 登録第1739057号 "ステンレス熱延鋼帯の突きあわせ溶接方法, " 1993.02.26.
- (3) 登録第1819101号 "連続焼鈍炉における鋼帯の支持方法, " 1994.01.27.
- (4) 登録第1844613号 "レーザー溶接装置, " 1994.05.25.
- (5) 登録第2501594号 "レーザー加工機の焦点位置調整方法, " 1996.03.13.
- (6) 登録第2541611号 "含水性研削油を用いた研削方法, " 1996.07.25.
- (7) 登録第2555246号 "ショットブラスト機, " 1996.08.22.
- (8) 登録第2680162号 "金属ストリップのガス冷却装置, " 1997.08.01.
- (9) 登録第2712117号 "異厚金属材の水平突き合せアーク溶接方法, " 1997.10.31.
- (10) 登録第2771177号
"直火型連続焼鈍炉におけるハースロールのピックアップ防止方法, " 1998.04.17.
- (11) 登録第2815309号 "マッシャーロール装置ならびにその運転方法, " 1998.08.14.
- (12) 韓国特許登録第0229672号 "固体粒子の排出方法およびその装置, " 1999.08.17.
- (13) 登録第3093912号 "酸洗液の処理方法および処理設備, " 2000.07.28.

5. 発明協会公開技報(計1件)

- (1) 技報番号 94-18713 "研削ベルト, " 1994.10.17.

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の執筆にあたり、長期にわたり終始御親切な御指導と御鞭撻を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻丸山俊夫教授に心から御礼申し上げます。また、本研究を進めるにあたり数々の有益な御教示を賜りました東京工業大学松尾孝教授、水流徹教授、永田和宏教授、河村憲一助教授に深く御礼申し上げます。

筆者が東京工業大学在学中から常々御指導いただき、研究の基礎を御教示賜りました東京工業大学齋藤安俊名誉教授、東京工業大学佐伯雄三名誉教授に深く御礼申し上げます。さらに、齋藤研究室で直接御指導いただきました、小林久理真博士（現静岡理工科大学助教授）、佐々木清裕様（現大日本スクリーン製造株式会社）には感謝に耐えません。

本研究は、川崎製鉄株式会社千葉製鉄所で行われたものであり、本研究の機会を与えて頂きましたケーブラシート株式会社社長泉山禎男様、同部長久保秀穂様、川崎製鉄株式会社千葉製鉄所第一冷間圧延部理事橘林三様、同ステンレス・特殊鋼セクター室部長山本準一様、同知的財産部部長補落合政信様に心から御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり有益な御助言、御協力を頂きました川鉄コンテナ株式会社取締役清野芳一様、川崎製鉄株式会社千葉製鉄所環境・エネルギー部理事佐藤邦昭様、川鉄鉱業株式会社参与吉岡啓一博士、川鉄テクノリサーチ株式会社理事川崎龍夫様、同課長中井正様、川崎炉材株式会社次長前田榮造様、川崎製鉄株式会社技術研究所分析・物性研究部門部長補山本公様、同課長安原久雄様、鋼管・鋳物研究部門課長補河端良和様に厚く謝意を表します。

H-APLプロセスの高速化に関する研究は、筆者自身がH-APLの建設・立ち上げ・操業に従事し、年々ステンレス熱延鋼帯の需要が増加している中で、生産性、品質、安全性・環境保全への対応が契機になりました。業務遂行の中でライン建設から各設備の新規立ち上げまで昼夜を問わず一緒に苦労していただきました株式会社津熊鋼建高田正和様、川鉄マシナリー株式会社部長故藤川裕之様、副部長横沢二男様、株式会社伊藤園内野和博様およびラインオペレーターの方々に深く感謝いたします。さらに操業を担当されているステンレス部長笠井聡様、西宮ステンレス課長柳沼寛様には有益な討論、実験などで多大な御協力をいただきここに厚く感謝いたします。

最後に本論文作成に際し、終始暖かく応援してくれました家族に感謝いたします。

平成12年11月（2000年11月）

伊藤正彦