

度の関係について討論された。

(討12) RHにおける高速脱炭処理技術の検討

(NKK 鉄鋼研究所 井上 茂ほか)

RH 脱ガス装置における脱炭速度の増大方法を述べた。小型溶解炉実験で排気速度の増大効果を、モデル計算で環流速度の増大効果を確認し、実機の排気速度と環流速度を増大させた。その結果、15 min の処理時間で 15 ppm 以下の炭素濃度が得られた。さらに、水モデル実験で真空槽内への Ar ガス吹込み法を検討し、実機試験を行った。炭素濃度が 30 ppm レベルでの CO ガス発生速度に等しい 800 Nl/min の Ar 吹込みにより、200 ppm から 15 ppm までの脱炭所要時間は 3~6 min 短縮される。Ar 吹込みは反応界面積の増大に効果があり、800 Nl/min の吹込みで反応界面積が 1.6 倍に増大されるものと推算した。

以上の講演に対して、Ar ガス流量や吹込み方法などの操業条件、到達炭素濃度の低減に対して重要な操業条件、早期高真空化の程度について討論された。

(討13) RHにおける脱炭挙動の解析および操業改善

(新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 東 和彦ほか)

RH における脱炭の主反応場所について解析し、結果を実操業に反映させた。真空槽内、上昇管と下降管直下から採取した試料の分析値から主反応場所を求めることはできなかった。そこで、上昇管内での脱炭について単一気泡モデルで計算したが実績の脱炭速度を説明するには初期気泡径が 0.2 cm 以下となり現実的でないことを明らかにした。ついで、真空槽内のスプラッシュによる脱炭量を解析したがこの反応も実績値の説明には不十分であった。真空槽内の浴表面と浴内での脱炭反応について解析し、平衡圧力に加えて 0.01 atm の気泡生成圧力を考慮すると実績値の説明が可能であった。この結果に基づき、環流速度の増大に加えて槽内 Ar ガスを吹込みを行い、10 ppm 以下までの脱炭の可能なことを明らかとした。

以上の講演に対して、槽内ガス吹込みが脱炭速度を増加させる機構、真空度の向上と酸素濃度の増加の脱炭反応速度向上への寄与率、Ar ガス吹込みの場所について討論された。

本討論会においては、基礎的研究を除くと主として RH 脱ガス装置による極低炭素鋼製造について討議されたが、必ずしも統一的な見解が得られておらず、たとえば極低炭素濃度域における脱炭の停滞の原因、反応界面の特定、最適なアルゴン原単位、反応モデルの確立などを今後も検討してゆく必要がある。

本討論会は盛会裡に終始し、活発な討論が行われたことに対し、講演者、参加者の方々に深く感謝いたします。

### Ⅲ. 表面処理鋼板の成形性

座長 理化学研究所

林 央

副座長 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所

角山 浩三

薄板成形に供される薄鋼板は近年表面処理化が積極的に進められ、各種の防錆鋼板が開発されている。特に防錆性能向上が強く求められる自動車車体への各種亜鉛めっき鋼板の使用比率は急速に高まっている。世界的にも亜鉛めっき鋼板に対する関心は高まっており、昨年9月に東京で開催された日本鉄鋼協会主催の GALVATECH '89 には世界各国から多くの参加者を迎え、活発な討論が展開されたことは記憶に新しい。

表面処理鋼板の二次加工においては、めっき層の剝離、押込み疵などの表面損傷が発生し、プレス作業効率の低下や防錆性能の劣化をもたらすと同時に、めっき層の存在が成形特性にも影響を及ぼし、従来の冷延鋼板と比較して成形上の問題が多いことが指摘されている。本討論会は表面処理鋼板を使用するサイドと製造するサイドの技術者・研究者が一同に会し、成形上の問題点を明らかにし、その解決の方向について議論することを目的に開催された。

(討14) 合金化溶融 Zn めっき鋼板のプレス成形性向上

(トヨタ自動車(株)第二生技部 森下忠晃ほか)

合金化溶融 Zn めっき鋼板 (GA) の耐食性のいっそうの向上を図るためにめっきの厚目付化を施すと、割れが発生し成形の不安定を招くこととめっき層の剝離が起こりやすくなるという問題が生じる。厚目付化によりめっき層内部の Fe 濃度変化が大きくなり、表面には Fe 濃度の低い  $\delta$  相が、地鉄との界面には Fe 濃度の高い  $\Gamma$  相が厚くなる。 $\delta$  相は軟質で表面に存在すると金型との凝着を生じ、摩擦抵抗を増加させ、割れ不良を誘発する。また、 $\Gamma$  相は脆いためにめっきと地鉄との密着力を低下させ、フレーク状の剝離が生じやすくなる。

この対策としてめっき表面に硬質の Fe リッチ上層めっきを行いその効果を調べた。ドロービード試験の結果から硬質の上層めっきにより凝着が抑制され、工具との摩擦抵抗が減少し、さらにめっき層の剝離も抑制されることが確認できた。実部品の成形においてもこの効果は確かめられ、安定したプレス成形が可能になった。表面処理鋼板の成形においては、機械的特性や皮膜特性だけでなく、摩擦特性も含めた成形性の検討が重要である。

(討15) 自動車用各種 Zn 系表面処理鋼板のプレス成形性

(NKK 鉄鋼研究所 由田征史)

日産自動車(株)第3技術部 菱田祐次ほか)

表面処理鋼板はプレス現場においては材料流入量の変化による成形成績の変動やめっき皮膜の剝離による表面欠陥の発生など従来の冷延鋼板に比べ成形上の問題点が多い。これらの問題を事前に予測するために実部品による成形可能領域の調査を行うとともに、適正に評価し得

る試験方法について検討した。実プレス成形においては、Zn-Ni 合金めっき材およびその有機皮膜処理材は冷延鋼板と同等あるいはそれ以上のすべり性を有し、割れ、面ひずみ、フランジしわの発生しない成形可能領域も広いが、Zn-Fe 合金めっき材、GA 材、電気亜鉛めっき材 (EG) のすべり性は冷延鋼板よりも悪く、特に EG 材はその差が大きい。実プレス成形の結果に対応した実験室評価としてはドロビーボード試験における引抜き抵抗が有効であり、めっき層の耐剥離性の評価法としてもドロビーボード試験は有効である。

(討16) 自動車用防錆鋼板の成形性に及ぼす温度、型材質、潤滑油の影響

(新日本製鉄(株)君津技術研究部 白田松男ほか)

表面処理鋼板の成形時におけるめっき皮膜の潤滑特性に関する現状認識を成形性に及ぼす摩擦抵抗の影響とめっき皮膜の潤滑特性の観点から整理し、さらに潤滑特性に及ぼす各種要因の影響を温間摺動摩擦試験、ビード引抜き試験、円筒深絞り成形試験により調査した。

めっき皮膜の潤滑特性は温度、工具材質、潤滑油に大きく影響されるが、これはめっき皮膜の硬さ、延性、表面性状などにより変化する。EG 材はめっき層の軟化温度が低いため、深絞り成形やビード引抜きなど過酷な摺動では容易に凝着を起し摩擦抵抗が増加する。EG および GA 材は工具材質の影響を受けやすい。凝着を防止するためには潤滑油の粘度や添加剤の改善が有効である。

表面処理鋼板の成形性に関する検討はめっき層の厚みの増加や両面めっき化の推進によりますます重要になっているが、現象把握から踏み込んだ基礎的な研究が今後の課題である。

(討17) 表面処理鋼板のプレス成形における工具との摩擦挙動

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 比良隆明ほか)

表面処理鋼板の工具との摩擦挙動を明らかにするために、平面圧子による摺動試験とドロビーボード試験を行い、引抜き速度、面圧など摩擦を支配する因子について検討した。平面工具による摺動の場合、引抜き速度の増加とともに摩擦係数  $\mu$  は減少する。軟質なめっき層である EG 材ではこの傾向は顕著であるが、めっき層の硬い材料では速度依存性は小さい。面圧を増加すると  $\mu$  は減少するが、これは真実接触面積の変化と材料凹部に捕捉される潤滑油の影響と考えられる。ドロビーボード試験における  $\mu$  も平面摺動と同様の引抜き速度依存性を示すが  $\mu$  の変動は比較的小さい。平面摺動後のめっき層の剥離量は材料面に生じるせん断力に依存し、大きいほど剥離量は多くなる。

(討18) 自動車用めっき鋼板の摩擦特性およびその評価法

(住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 須藤忠三ほか)

Zn-Ni 合金電気めっき鋼板と合金化溶融 Zn めっき鋼板の摩擦特性を調べた。摩擦特性の評価には単純な摺動試験 (改良パウデン法) とハット型成形 (ビード付きとビードなし) 試験を用いた。摩擦特性の成形性に与える

影響については、モデルフェンダ成形により調査した。

いずれのめっき皮膜においても合金化度が減少すると摩擦係数は増大し、成形性が著しく低下する。摩擦の増加は主として皮膜の硬さの減少による接触面積率の増大と関連つけて理解できる。Zn-Ni 皮膜では、適当な Ni 濃度で冷延鋼板と同程度の摩擦係数が得られ実用上は問題ない。合金化溶融 Zn 皮膜の場合は、Fe 濃度の調整だけでは、摩擦係数を十分に下げることが困難であり、上層コーティングなどの付加的な摩擦軽減対策が必要である。

(討19) 合金化亜鉛めっき鋼板の絞り成形性に及ぼすめっき表層の潤滑性の影響

(日新製鋼(株)鉄鋼研究所 酒井伸彦ほか)

溶融亜鉛めっき鋼板および蒸着亜鉛めっき鋼板を実験室的に合金化処理した合金化亜鉛めっき鋼板の深絞り成形性を調べた。合金化亜鉛めっき鋼板の深絞り性はめっき母材の  $r$  値だけでは整理できない。また、めっき層の平均 Fe 量だけでは深絞り成形性の推定は困難であり、形成される合金化めっき層の構造でみると  $\xi$  相の残存量と関係が強い。 $\xi$  相の残存量が減少すると摺動抵抗が減少し、すべり込み量が増え、深絞り性が向上する。

深絞り性に及ぼすめっき表層の改質の影響は顕著であり、GA 材のめっき層に Fe-Zn めっきを施すと深絞り性は冷延鋼板の水準まで改善される。有機フィルムを貼付した場合には冷延鋼板以上の深絞り性が得られる。このように合金化亜鉛めっき鋼板の深絞り性はめっき表層の潤滑性により大きく変化する。

(討20) 合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき剥離に及ぼす成形条件の影響

((株)神戸製鋼所加古川製鉄所 浦井正章ほか)

表面処理鋼板のプレス成形においてプレス品の表面品質および作業性を損なう原因となるフレーキングについて、その発生挙動に及ぼす加工様式、材料と金型間の面圧、成形速度、潤滑油の影響を現象論的に調査した。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の目付け量が厚くなると、自動車パネル成形においてはビード通過部の剥離がパウダリングからフレーキングに変わる。このフレーキング現象はビード付き U 曲げ成形、しごき角筒成形、しごき U 曲げ試験法で再現することができる。めっき上層への Zn-Fe フラッシュめっきのフレーキングへの影響は変形様式により異なる。これはフラッシュめっきによりめっき層に圧縮応力が働き剥離しやすくなることと、摩擦係数低下による潤滑性改善が剥離を抑制する効果との相反する双方の効果の作用の度合いが変形様式により異なるためである。

以上の講演の後の総合討論では、表面処理鋼板の成形時の摩擦特性に影響を及ぼす因子は何かという点と摩擦特性を評価する試験法についての問題を中心に議論がなされた。摩擦特性に影響を及ぼす因子については、めっき層の金属組織的構造 (合金相の形態、再結晶、酸化膜の有無などの最表面の存在形態)、微視的表面性状、表面層の物性 (硬さ、工具との親和性)、材料と工具の接触状況、潤滑剤の影響など多くがあげられるが、それら

の寄与の程度については明確にされているとはいえない。めっき層の厚目付化により影響因子の効果はますます複雑になってきている。表面硬さと摩擦特性の間になんらかの関係があることは認められるが、材料によって必ずしも同じ関係にあるとはいえない。摩擦特性を評価する試験法についても、異なった材料の相対評価も必要であるが、個々の材料の摩擦係数の変化に及ぼす因子を明確にできるような方法の確立も重要である。ビード引抜きによる摩擦特性の評価はかなり有力な手段であると考えられるが、実際の成形時に近い変形状態での試験法も必要である。

少ない時間ではあったが、表面処理鋼板の成形における諸問題を確認でき、今後の研究の方向についてなんらかの示唆が得られ材料の製造及び成形作業への反映がなされれば幸いである。今回の討論会に際して、最新のデータを提示いただいた講演者と積極的に討論に加わっていただいた参加者の方々に感謝するとともに、講演発表などでご協力をいただいた薄鋼板成形技術研究会にも謝意を表します。

#### IV. 有機材料の構造解析

座長 NKK 中央研究所

岩田 英夫

副座長 新日本製鉄(株)解析科学研究センター

小池 俊夫

近年、鉄鋼業においても、事業の多角化にとともに、化学品やバイオケミカル等に関わる有機材料の解析ニーズが強まっている。鉄鋼業における有機解析はこれまで表面処理に関連して一部行われている程度であり、近年のニーズに対応する有機解析は鉄鋼業においては新たな挑戦分野である。そこで、今回は、鉄鋼業における有機解析技術の現状をとともに認識し、今後の進むべき方向を探ることを目的として、9件の発表について討論を行った。発表の内容を大別すると有機解析手法に関するものが5件と材料の解析結果に関するものが4件であった。9件の発表のうちの6件は石炭、タール、ピッチのいわゆる黒物を対象とした内容であることから石炭化学の権威である北大(工)真田教授にコメンテーターとして御参加いただいた。発表及び討論の要旨を以下に記す。

(討21) 赤外分光法による有機材料の分析

((株)コベルコ科研 古川憲治ほか)

赤外分光法の測定技術の一つである光音響分光法を表面分析に利用した。酸化防止剤(HBT)の溶液中に浸漬したNBRラテックスフォームを表面から1mm, 2mm及び4mmの深さのところではサミで切断し、現れた面の光音響スペクトルを測定した。その結果、ラテックスの内部ほど酸化防止剤の量が少ないこと、酸化防止剤溶液中への浸漬時間が長くなるほどラテックスの表面、内部ともに酸化防止剤が多くなること、がわかった。また、有機物の混合試料であるセラミックス及び金属粉末用の成形助剤の赤外分光分析を行い、成分分離手段としてのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の有効

性を確認した。また、成形助剤の赤外分光分析では差スペクトル及び拡散反射測定も有効であり、溶媒不溶成分は熱分解ガスクロマトグラフィーで分析できた。

各測定手法の特徴と操作性に関して討議された。

(討22) ガスクロマトグラフィー/フーリエ変換赤外分光法及びガスクロマトグラフィー/質量分析法による芳香族化合物の分析

(NKK 中央研究所 鈴木恵理佳ほか)

多成分混合物試料の構造解析には分離手法と解析手法の複合化分析法が有効である。アルキル置換芳香族化合物の異性体及び脱酸カルボン油の分析にガスクロマトグラフィー/フーリエ変換赤外分光法(GC/FT-IR)及びガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS)を適用した。GC/FT-IRはトータルレスポンスクロマトグラム(TRC)を測定するので、データ処理によって、個々のピーク成分の赤外吸収スペクトルが得られるほか、任意の波数によるクロマトグラム(SWC)を書き出すことで、特定官能基によるGCピークの検出が行える。したがって、GC/FT-IRは同一質量数のためにGC/MSでは区別できない異性体の構造解析に有効である。一方、GC/MSは検出ピーク数が脱酸カルボン油の場合、GC/FT-IRの1.5倍もあり、感度面で有利である。GCピーク成分の構造解析にはGC/MSによる質量数とGC/FT-IRによる官能基の両情報の補完的な利用がさらに有効である。

GC/FT-IR及びGC/MSの測定技術とデータ解析について討議された。

(討23) 赤外吸収スペクトルの新しい測定法-散乱希釈法(SDM)-

(NKK 中央研究所 貝原巳樹雄ほか)

石炭等のいわゆる黒物の赤外吸収スペクトルには傾斜・曲折したバックグラウンドが現れ、コンピューターによるライブラリーサーチなどのスペクトル情報処理に障害となっている。このバックグラウンドをソロモンや大沢らの指摘に基づき散乱現象として捕まえ、バックグラウンドが生じない新しい測定法(散乱希釈法)を開発した。新法は屈折率及び反射率が大きく異なるヨウ化セシウムと臭化カリウムの6:4の混合粉( $\leq 100$  mesh)を散乱希釈剤として使用するのが特徴である。試料粉末( $\leq 100$  mesh)を1.0wt%となるように散乱希釈剤とよく混合し、真空プレス成形して試料ペレットを造る。透過スペクトルは散乱希釈剤だけの参照ペレットを用いて補償法で測定する。一般法と新法で測定した透過スペクトルを対比し、バックグラウンドの改善効果を実証した。

定量性や波長依存性等に関して、質疑・討論され、今後の理論的な展開に大きな期待がかけられた。

(討24) 質量分析法による多環芳香族炭化水素のキャラクタリゼーション

(新日本製鉄(株)解析科学研究センター

藤岡裕二ほか)

コールタール及びピッチ等を成分組成面からキャラクタライズするのに質量分析法(MS)は非常に有効である。多環芳香族炭化水素(PAH)の標準試薬及び実試料に対して電子衝撃イオン化(EI)法、化学イオン化(CI)