

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(≤ 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(≤ 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)

法、フィールドデソープション (FD) 法及び液体イオン化 (LI) 法の 4 種類のイオン化法を適用し、得られる情報及びその特徴を明らかにした。EI 法は GC/MS のイオン化法に利用して低分子混合試料の分析に、また FD 法及び LI 法はソフトなイオン化ができて高分子混合試料の分子量 (及びその分布) 分析に、さらに CI 法は負イオンを測定すると電子親和力の大きい成分が選択的に検出されるので構造異性体の分析に、それぞれ活用できることがわかった。質量数からの側鎖のない PAH だけに限定した骨格構造推定式を開発し、FD 法で得た MS スペクトルを解析した結果、五員環構造の成分の存在が確認できた。

各種イオン化法の特徴、特に CI 法の負イオン測定と LI 法の利点及び実試料のキャラクターゼーション結果について討議された。

(討25) 液体クロマトグラフ/質量分析計による難揮発性物質の分析

(NKK 中央研究所 土屋博嗣ほか)

難揮発性試料の分析にフリットファーストアトムボンドメント (FRIT-FAB) ユニットをインターフェースとして複合化した LC/MS 法の有効性を検討した。FAB は $[M+H]^+$ の正イオン及び $[M-H]^-$ の負イオンを生成するソフトなイオン化法である。検用試料はいずれも市販試薬を用いた。2, 6-ナフタレンジカルボン酸及びクエン酸等の有機酸類は正イオンよりも負イオンを検出した方が高感度であった。芳香族ジカルボン酸の場合はカルボキシル基が一つ及び二つとも脱離した質量数ピークが検出され、分子構造的な情報も得られた。塩化カリウム混在下のアセナフテンスルホン酸も測定でき、負イオンの方が高感度であった。難揮発性ではないが、多環芳香族炭化水素の混合試料の場合は正イオンのみが検出され、FD/MS と同種の情報を得ることができる。

複合型 LC/MS 及びインターフェースについて質疑・討論された。

(討26) ヘッドスペースガスクロマトグラフ法によるヘキサメトキシメチルメラミンの硬化挙動の解析
(新日本製鉄(株)解析科学研究センター

野村広正ほか)

ヘキサメトキシメチルメラミン (HMMM) の熱硬化反応は大別して、(1)水の存在下で数次の反応を経る 4 とおりの経路、及び(2)HMMM 独自の重合経路、が想定できる。反応経路によって発生するガス成分も異なるので、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー (HS/GC) を適用して触媒の有無、加熱温度、加熱時間に伴うガスの発生挙動を調べ、HMMM の熱硬化機構を検討した。触媒無添加の場合は(1)の経路で反応するが、二次以降の反応経路については想定されるガスのすべてが検出されて詳細は把握できなかった。ただし、加熱温度・時間によってガスの成分組成は変化した。触媒添加の場合は(1)だけでなく(2)の経路の反応も起きている。加熱温度・時間によるガスの発生挙動は触媒無添加の場合と同傾向であったが、発生ガス量は多い。触媒量

が多くなると(2)の経路の反応が活発になる。

反応式、ヘッドスペース法におけるガスの定量性、触媒等に関して質疑・討論された。

(討27) コールタールピッチのヘキサン可溶性成分の高速液体クロマトグラフィーおよび質量分析による組成解析

(川崎製鉄(株)技術研究部 今村太久次ほか)

芳香族成分、アルカン類及びヘテロ化合物からなる複雑な混合物であるピッチや石炭液化油の構造特性はこれまで試料全体の平均的な化学構造で把握されてきたが、より詳細な情報として芳香環数や極性等の化合物クラスに分別し、それぞれについて成分または構造要素の分布を解析することが必要である。そこで、コールタール及びピッチのヘキサン可溶性成分について化学結合型アミンカラムを用いた HPLC で溶出順に 6 フラクシオンに分割した後、MS 及び GC/MS で分析し、質量数からの Z 数による構造解析を行った。各フラクシオンはほぼ芳香環数ごとにわかれており、構造異性体と縮合度の異なる芳香族炭化水素及びそのアルキル側鎖置換体が集合されていた。各フラクシオンの構成成分を Z 数のヒストグラムで表すと構造特性が顕著に把握できる。

フラクシオン分割、構造要素等に関して討論された。

(討28) パイロライザーガスクロマトグラフィー質量分析計によるピッチの構造解析

(NKK 中央研究所 貝原巳樹雄ほか)

難溶性成分を多く含むピッチの構造解析法の一つとして高分子の分析によく利用されている熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法 (Py-GC-MS) の適用を試みた。パイロライザーは高周波誘導加熱型で、1040°C の温度で 10 s 分解し、GC は OV-101 キャピラリーカラム、100°C→300°C の 8°C/min 昇温、MS は電子衝撃イオン化法で測定した。試料は石炭化度の異なる 4 種類の石炭 (ヤルーン、イリノイ No. 6、太平洋、幌内) とその石炭を水添分解して得た残差ピッチ (テトラヒドロフラン不溶分) である。石炭の分析結果は OH 基が置換した一環成分が多くて、石炭化度が高いほどパラフィンが多かった。ピッチの分析結果はヤルーン及びイリノイ No. 6 は二環成分が、太平洋は四、五環成分が、幌内は二環から五環成分が、それぞれ主体であった。このほか、パラフィン及び OH 基置換体の量も石炭化度を反映する結果が得られた。

Py-GC-MS、適用可能試料範囲、ピッチと石炭との対応付け等に関して質疑・討論された。

(討29) 熱処理ピッチ中のメソフェーズのキャラクターゼーション

(新日本製鉄(株)解析科学研究センター

小池俊夫ほか)

黒鉛や炭素繊維等の炭素製品は熱処理したピッチを原料として製造されるが、製品品質は原料特性に大きく影響されるため、原料特性の把握は重要である。ピッチは熱処理すると芳香族分子が配向して光学的異方性の液晶 (メソフェーズ) を生じ、熱処理の継続に伴ってその生成量が増加し、ついにはピッチ全量がメソフェーズ化す

る。そこで、ピッチと熱処理後原料との特性相関及び熱処理に伴うメソフェーズの特性変化等から原料特性を把握することにした。まず、ピッチ中のメソフェーズ(溶剤可溶性)の分離回収法を検討し、混合溶媒(トルエン+ピリジン)による非平衡の溶媒抽出法を開発した。つづいて、水添系と非水添系の熱処理ピッチでメソフェーズ含有量がそれぞれ約20%、40%、60%及び80%と異なる供試料から分離回収したメソフェーズを元素分析及び赤外分光分析し、同分析法によるメソフェーズのキャラクタリゼーションの可能性を確認した。

メソフェーズ含有量及びメソフェーズ分離・回収法に関して質疑・応答された。

最後に北大・工、真田雄三教授から総合コメントをしていただいた。先生は今回の討論会を通じての鉄鋼業における有機解析研究に関する認識と今後の展開に対して期待を述べられ、さらに、石炭及びピッチ等のキャラクタリゼーションに関する多岐にわたる解析技術と国内外の研究の現状をOHPを使用して紹介された。我々が今後、有機解析研究を進展させる上で、非常に有意義な、かつ多くの示唆に富むお話であり、特に、研究の取組に当たっては二次元的な発想でなく、常に三次元的な奥行きを念頭に置かなければならないと述べられた言葉が鮮烈であった。心から感謝の意を表します。

本討論会の参加者は約60名程度であったが、鉄鋼業における有機解析研究者数からすれば、決して少ない人数ではなく、講演者ならびに討論会に参加された皆様に深く感謝するとともに、今後の研究のさらなる発展を願う所でありたい。

V. 重防食被覆鋼材の耐久性評価技術および寿命推定方法

座長 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所
市田 敏郎

副座長 新日本製鉄(株)第二技術研究所
吉田 耕太郎

埋設用鋼管および海洋構造物用鋼材では、従来より防食対策として、塗装や電気防食が実施されているが、安全性、経済性の観点よりさらに耐久性の長期化が望まれている。特に最近、ウォーターフロントの開発が盛んになる一方では塗装工等人的資源の不足が相まって、メンテナンスフリーを目指した各構造用部材の開発が期待されている。

このような状況の中、種々の防食有機被覆材料が検討され、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ、ウレタン等の高分子樹脂を鋼材に厚膜でライニングあるいは塗装した鋼材、いわゆる重防食被覆鋼材が鉄鋼各社で開発され、その使用量が増加しつつある。

鋼材の腐食抑制の観点から、重防食被覆鋼材に要求される特性としては主に以下の二点が挙げられる。

(1)絶縁性、耐酸化劣化性に優れ、その性能が長期間持続する材料で被覆していること。

(2)鋼と被覆材料の長期接着耐久性が期待できること。これらの性能を評価するためには、使用する環境ごとの暴露試験が最も望ましいが、その結果が判明するには数十年を要する。そのため、暴露試験による劣化診断技術に加え、上記二点の特性を短期間で定量的に評価する技術ならびに推定方法を確立することは、重要な項目と考えられる。

本討論会では、こうした観点から以下の二課題について計9件の講演が行われた。また、トピックスとして、鋼管杭協会の浅間専務より「東京湾横断道路における防食」についての講演が行われた。

1. 埋設環境下の被覆鋼管の耐久性、劣化診断法、寿命推定法

2. 海洋環境における重防食鋼材の耐久性、劣化診断法、寿命推定法

以下に報告された内容の要旨を示す。

(討30) 埋設環境におけるポリエチレン被覆鋼管の耐久性

(NKK 鉄鋼研究所 森岡芳之ほか)

ポリエチレン被覆鋼管ならびに比較材としてポリエチレン被覆が出現する以前に主流であったアスファルト巻き鋼管、コールタールエナメル被覆鋼管について、模擬埋設試験を20年間実施した結果について報告した。アスファルト巻き鋼管は、埋設10か月から絶縁抵抗の低下により鋼に孔食が発生した。コールタールエナメル被覆鋼管は、絶縁抵抗値がポリエチレン被覆に比較し2けた程度低い値であった。上記2種の被覆に比べ、ポリエチレン被覆では高い絶縁抵抗性を維持し、孔食の発生もなく、20年以上の長期耐久性があることを明らかにし、絶縁抵抗値の低下と塗膜下の腐食状態に相関関係があることを示した。

(討31) 埋設環境におけるエポキシ粉体塗装鋼管の寿命推定法

(関西ペイント(株)第2工業塗料本部 大西和彦)

湿潤環境でのエポキシ塗膜のふくれの主要因を、環境水と接着界面に蓄積された水との化学ポテンシャルの差によって発生する浸透圧差によると仮定し、浸透圧差が接着強度を超えた時点を塗膜のふくれ寿命と考えた。上記の考え方に基づき、接着界面に蓄積された水の活量を電気化学的手法および温度勾配試験により求め、熱力学の基本法則に代入することによって、浸透圧の経時変化を理論的に計算し、ふくれ発生までの寿命を推定する方法を提案した。

本方法により、50°C、3%NaCl水溶液中、防食電位-1.5V (vs. SCE) の環境でのエポキシ被覆鋼管のふくれ寿命は26年以上と推定されることを示した。

(討32) 埋設用外面被覆鋼管の耐久性評価

(住友金属工業(株)未来技術研究所

大北雅一ほか)

ポリエチレンおよびポリプロピレン樹脂について、酸化劣化の観点から被覆材料としての耐久寿命推定方法として、DSCによるOIT法ならびにオープンエージング法を検討した。いずれも、アーレニウスプロットにより