

© 1991 ISIJ

//////////

論 文

//////////

冷延鋼板の表面状態と化成処理性におよぼす Ti, Mn の影響

薄木智亮*・迫田章人*・若野 茂*・西原 實*²

Effects of Ti and Mn Addition on the Surface State and Phosphatability of Cold Rolled Steel Sheets

Noriaki USUKI, Akito SAKOTA, Shigeru WAKANO and Minoru NISHIHARA

Synopsis:

The effects of titanium and manganese contents on the surface state and the phosphatability of cold rolled steel sheets have been investigated with ESCA and SEM analyses.

The Mn-oxide and Ti-oxide are preferentially formed on the surface during annealing at 780°C in H₂-N₂ atmosphere. The surface concentration of Mn is three or four times as large as that of Ti on the 0.3 Mn-0.2 Ti added cold rolled steel sheet in this annealing condition.

The bulk Ti and the surface Mn-oxide affect the phosphatability whereas the surface Ti-oxide of a few at% does not interfere the phosphating reaction. The bulk Ti is electrochemically oxidized to Ti-oxide during phosphating. This reaction, which is accompanied by the evolution of hydrogen, suppresses the precipitation of phosphate crystalline. On the other hand, the surface Mn-oxide is able to dissolve in phosphate solution, and this dissolution increases the pH of the solution, resulting in the acceleration of the phosphate film formation.

Key words: low carbon steel; oxidation; surface analysis; extra low carbon titanium-additive steel; manganese; titanium; phosphatability; XPS.

1. 緒 言

近年、優れた深絞り性を有する極低炭素 Ti 添加冷延鋼板が開発されてきたが、表面の反応性、特に塗装後の塗膜密着性や耐食性に大きな影響を与えるりん酸塩処理性が、低炭素 Al キルド鋼に比べて劣ることが指摘されている¹⁾。冷延鋼板の化成処理性に与える鋼板表面の要因として、著者らは、還元雰囲気中での再結晶焼鈍時に表面濃化するマンガなりんの酸化物、最外表面の鉄の酸化物あるいは水酸化物²⁾、カーボン系の汚れ³⁾などがあることを報告してきた。微量にチタンが添加された鋼板については、OLEFJORD ら⁴⁾や古田ら¹⁾が、還元雰囲気焼鈍時にマンガンの他にチタンも酸化物として表面濃化することを見出しており、特に古田らは、この表面濃化したチタンの酸化物が、鋼板表面の酸溶解性を阻害するために化成処理性を劣化させると考察している。

一方、KARGOL ら⁵⁾は、りんを添加した冷延鋼板では、鋼中りんが化成反応における水素イオンの還元反応を抑制し、化成処理性を劣化させることを示した。このように、化成反応性に影響を与える因子として、表面状態だけでなく、鋼中に微量添加された元素の作用も考慮しなければならない。

本報告では、極低炭素 Ti 添加冷延鋼板の還元雰囲気焼鈍による元素の表面濃化状態を調査し、その表面状態と鋼中チタンの化成処理性への影響を検討した。

2. 実 験 方 法

供試材は、Table 1 に示すような、Mn および Ti 量を変化させた真空溶製材であり、熱間圧延および冷間圧延により板厚 0.8 mm に作製した。これら供試材を、3% H₂-N₂ (露点 -30°C 以下) 雰囲気中で 780°C、40 s および 5 h の還元雰囲気焼鈍をおこなった。

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 6 月 25 日受付 (Received June 25, 1990)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of samples (wt%).

Sample No.	C	Si	Mn	P	S	Ti	Sol. Al	N	O
A	0.0028	<0.01	0.07	0.008	0.007	0.014	0.011	0.0023	0.018
B	0.0034	<0.01	0.08	0.010	0.006	0.103	0.011	0.0024	0.006
C	0.0023	<0.01	0.07	0.012	0.009	0.203	0.017	0.0020	0.007
D	0.0032	<0.01	0.31	0.008	0.009	0.025	0.011	0.0021	0.008
E	0.0011	<0.01	0.33	0.008	0.008	0.200	0.012	0.0023	0.007

焼鈍後の鋼板表面の元素の結合状態と深さ方向の濃度プロファイルは、光電子分光分析装置 (ESCA) によって求めた。装置は VG ESCA3MK II で、X 線源として $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) を用い、深さ方向分析は、Ar イオンスパッターをおこない約 $200 \text{ \AA}$ 深さまで実施した。ESCA による定量値は、測定された元素 M の l 軌道からの光電子強度 I_{Ml} を直線法によってバックグラウンド除去して求めたピーク面積強度とし、次式 (1) の関係式より算出した⁶⁾。

$$I_{Ml} \propto C_M \cdot S_{Ml} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 C_M は元素 M の原子濃度 (at%)、 S_{Ml} は元素 M の l 軌道から放出される光電子強度に対する感度係数である。本報告では、供試材表面で測定された金属元素 Si, Ti, Mn および Fe の間で定量化をおこなった。用いた光電子ピークは、 $\text{Si}2s$, $\text{Ti}2p$, $\text{Mn}2p_{3/2}$, $\text{Fe}2p_{3/2}$ で、それらに対する感度係数は、それぞれ、34.9, 253.8, 266.7, 302.4 とした。

化成処理は、上記焼鈍材およびそれら表面をエメリー紙 #1200 により研削した試料 (以下、表面研削材と称する) について、りん酸亜鉛系化成処理液 (日本ペイント製 SD2500) に 2 min 浸漬しておこなった。各供試材間の化成処理に対する反応性の差異を明確にするために、化成液の液流動を標準にした条件 (以下、標準条件と称する) の他に、その液流動を標準より弱くした条件 (以下、弱攪拌条件と称する)、すなわち反応性を低くし

た条件でも化成処理をおこなった。化成処理性は、化成結晶の析出状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察して評価した。また、化成結晶をクロム酸により溶解除去し、化成皮膜付着量と、化成処理前後の鋼板重量変化から、化成反応時の鋼板溶解量を算出した。さらにその鋼板表面の ESCA 分析から、化成反応による表面変化を調査した。

3. 結 果

3.1 Ti 添加鋼の焼鈍における元素の表面濃化挙動

焼鈍後の供試材表面を ESCA で分析した結果、炭素、酸素、鉄の他にマンガン、チタンが検出された。炭素は大気中で付着したハイドロカーボンに帰因する。マンガンやチタンは、表面研削材には検出されず、これら元素は焼鈍中に表面濃化したといえる。

Fig. 1 に代表例として 780°C で 40 s および 5 h 焼鈍した供試材 E ($\text{Mn}: 0.33 \text{ wt\%}$, $\text{Ti}: 0.200 \text{ wt\%}$) の $\text{Mn}2p_{3/2}$, $\text{Ti}2p$ スペクトルを示す。Mn は、40 s 焼鈍では主に MnO もしくは Mn_3O_4 として存在し、5 h 焼鈍では Mn_2O_3 に近い状態で存在した。この現象は、供試材 D ($\text{Mn}: 0.31 \text{ wt\%}$, $\text{Ti}: 0.025 \text{ wt\%}$) でも観察された。Ti はいずれの焼鈍条件でも TiO_2 に近い状態で存在した。

Fig. 2 に同様の条件で焼鈍した供試材 C ($\text{Mn}: 0.07 \text{ wt\%}$, $\text{Ti}: 0.203 \text{ wt\%}$) および E の表面から深さ方向の Ti, Mn の定量分析結果を示す。Mn, Ti を含有する供

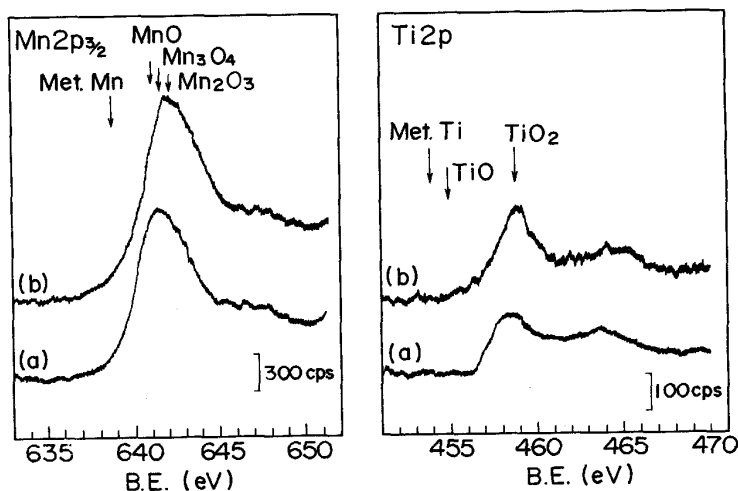


Fig. 1. ESCA spectra of $\text{Mn}2p$ and $\text{Ti}2p$ on sample E ($\text{Mn}: 0.3 \text{ wt\%}$, $\text{Ti}: 0.2 \text{ wt\%}$) after annealing at 780°C for (a) 40 s and (b) 5 h.

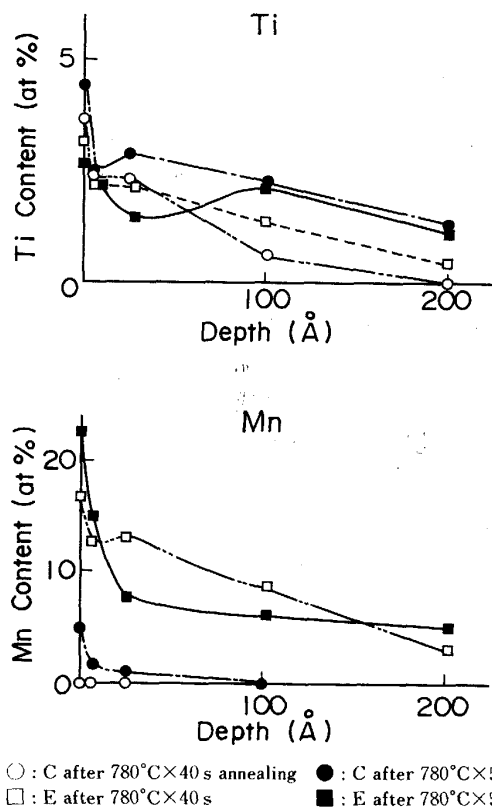


Fig. 2. Depth profiles of Ti and Mn on sample C (Mn: 0.07wt%, Ti: 0.2wt%) and E (Mn: 0.3wt%, Ti: 0.2wt%) measured with ESCA.

試材 E では、表面濃化元素は主に Mn であり、Ti は Mn の約 1/3 程度であった。この傾向は焼鈍時間で変化なかった。深さ方向では、約 200 Å 深さで 40 s 焼鈍材より 5 h 焼鈍材の方がわずかに Mn, Ti 量ともに多かった。このことは、濃化層厚さが焼鈍時間によってわずかに増加したことを示している。一方、Ti を含有するが Mn をほとんど含有しない供試材 C では、40 s 焼鈍で Mn の表面濃化は観察されなかったが、5 h 焼鈍では、Ti と同程度の量の表面濃化が認められた。Ti については、供試材 E とほぼ同様に表面に約 5 at% 程度の濃化が観察でき、焼鈍時間が長くなると、その濃化厚さは厚くなった。Mn, Ti をともにわずかしき含有しない供試材 A (Mn: 0.07 wt%, Ti: 0.014 wt%) については、表面で Ti は約 1 at% 程度存在し、焼鈍時間によって増加はしなかった。Mn は、供試材 C と同様の挙動を示した。また、Mn のみを含有する供試材 D は、Ti については供試材 A と、Mn については供試材 E と同様の表面濃化を示した。

3.2 Ti 添加鋼板の化成処理性および化成反応による鋼板表面変化

780°C で 40 s 焼鈍した Ti 量を変化させた供試材 A, B および C とそれらの表面研削材を標準条件でりん酸

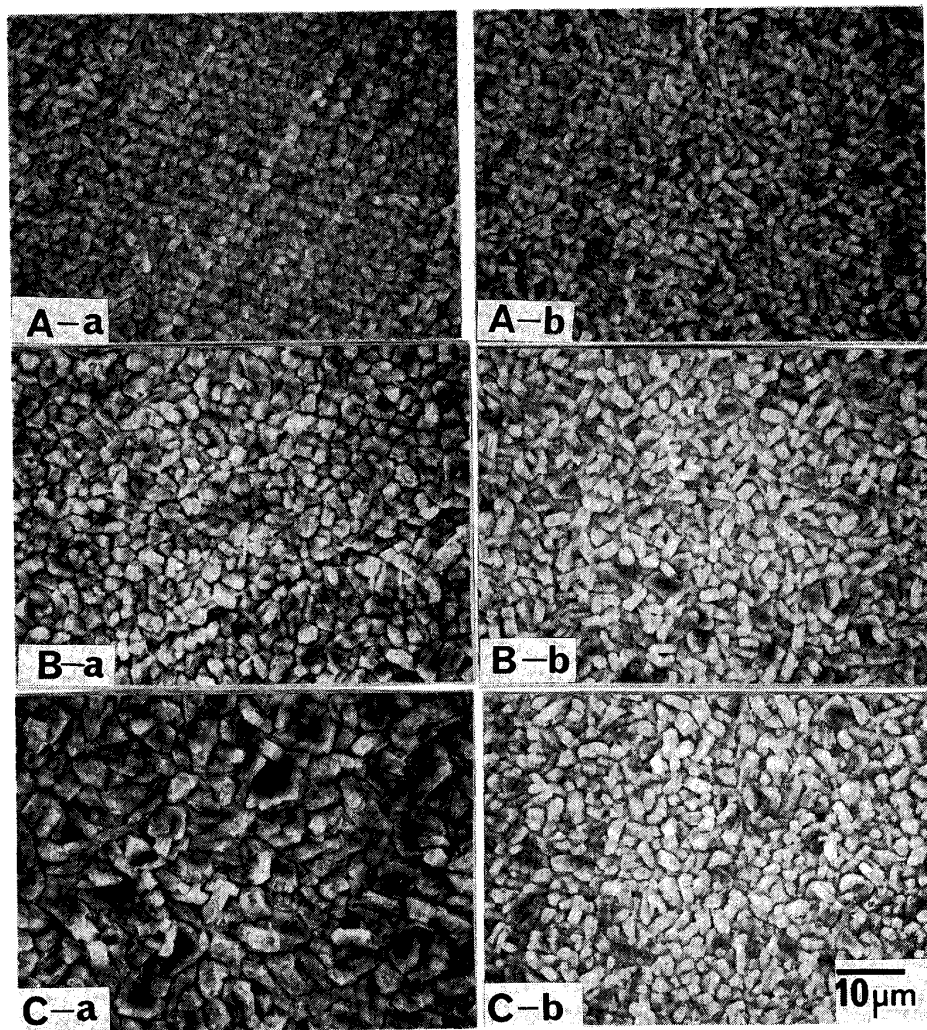
亜鉛化成処理をおこない、化成結晶を SEM で観察した結果を Photo. 1 に示す。焼鈍材では、Ti を含有することにより化成結晶は、わずかに粗大化した。表面研削材では、Ti 含有量の増加にともなって化成結晶の顕著な粗大化が観察された。

Photo. 2 に、同じ供試材に加え、Mn, Ti をともに含有する供試材 E について、弱攪拌条件で化成処理したときの化成結晶を SEM で観察した結果を示す。供試材 A, C については、780°C, 5 h 焼鈍材の結果も示す。40 s 焼鈍材では、化成結晶は緻密に析出したが、Ti を含有することによって、結晶のわずかな粗大化が認められた。5 h 焼鈍材では、Ti 含有量が増加しても化成結晶の粗大化は認められなかった。表面研削材では、Ti 含有量の増加に伴って化成結晶の粗大化とともに結晶の未被覆部が出現した。供試材 E については、焼鈍材では、弱攪拌条件でも結晶の粗大化は認められなかったが、表面研削材では、結晶の粗大化が観察された。ここでは示さなかったが、Mn のみを含有した供試材 D では、焼鈍材、表面研削材ともに供試材 A と同様の化成結晶析出状態が観察された。

Ti 添加鋼板の化成処理性に関しては、上述のように、鋼中 Ti 含有量が増加すると表面研削材では化成結晶の粗大化や未被覆部の出現が認められたが、焼鈍材ではその影響が少なく、特に、長時間焼鈍材では、Ti 含有量が増加しても化成結晶は緻密に析出した。

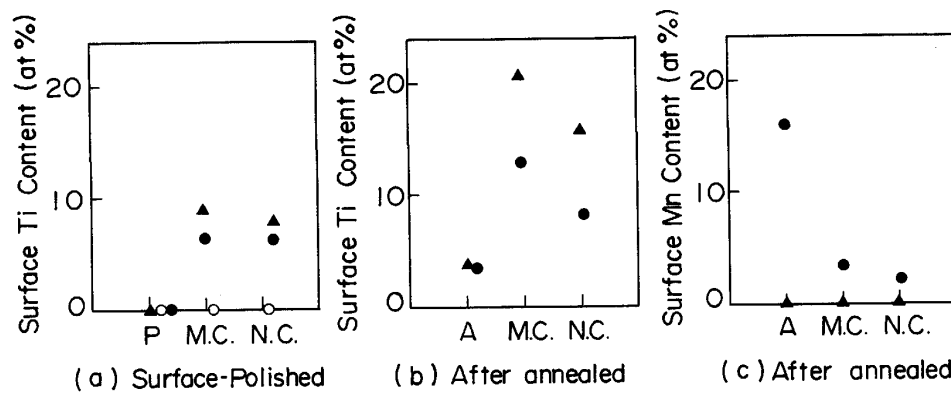
化成反応による鋼板表面の変化を知るために、化成結晶をクロム酸で溶解した表面を ESCA で分析した。供試材 A, C, E の焼鈍材および表面研削材の鋼板表面 Ti, Mn 量の変化を Fig. 3 に、また、弱攪拌条件で化成処理した供試材の Ti2p スペクトルを Fig. 4 に示す。Ti 添加鋼板の化成処理後の鋼板表面には、Ti が酸化物として多量に存在しており、その量は焼鈍材の方が表面研削材より多かった。またいずれも焼鈍時に表面濃化した Ti 量より多かった。この表面 Ti 量は、化成処理条件、供試材間で差をもった。この点に関しては、次章で考察する。Mn 濃化については、表面研削材ではその変化が全く認められず、焼鈍材では、表面濃化 Mn が著しく減少した。

Fig. 5 に 780°C, 40 s 焼鈍した供試材 A, C の弱攪拌条件における化成処理の反応時間に対する鋼板溶解量と化成皮膜付着量の変化を示す。Ti を含有する供試材 Cの方が Ti を含有しない供試材 A より、鋼板溶解量、化成皮膜付着量とも多かった。しかしながら、化成結晶の核生成に影響を与える反応初期の鋼板溶解量にはほとんど差はなかった。



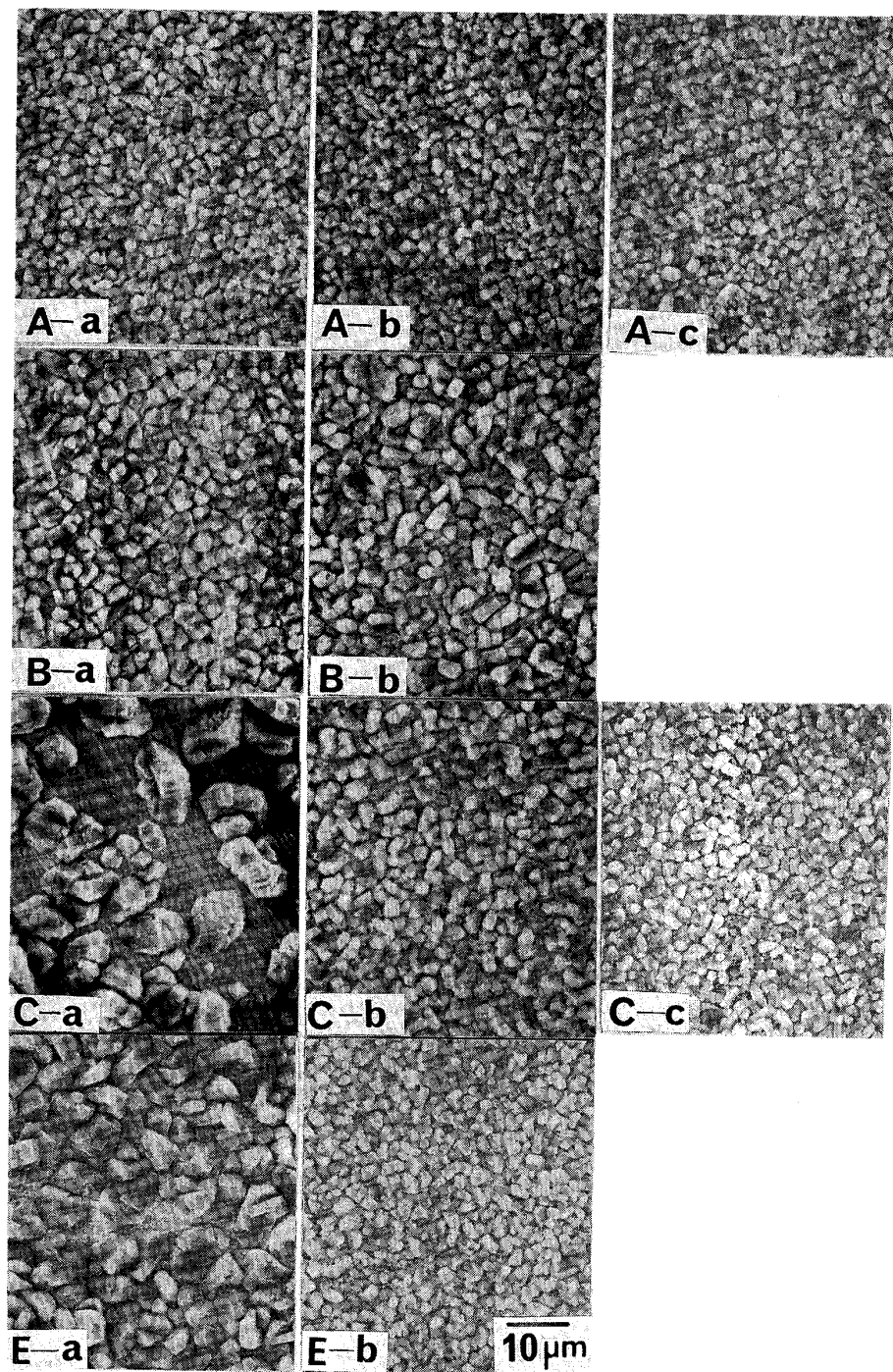
A, B and C : sample, A : Mn 0.07wt%, Ti 0.014wt% B : Mn 0.08wt%, Ti 0.1wt% C : Mn 0.07wt%, Ti 0.2wt%
a : Surface-polished b : Annealed (780°C×40 s)

Photo. 1. SEM images of the phosphate films formed under a normal stirring condition.



○ : Sample A (Mn : 0.07wt%, Ti : 0.014wt%) ▲ : C (Mn : 0.07wt%, Ti : 0.2wt%) ● : E (Mn : 0.3wt%, Ti : 0.2wt%)
P : As surface-polished A : After annealed M.C. : Phosphated with mild stirring condition N.C. : Phosphated with normal stirring condition

Fig. 3. Surface concentration of Ti and Mn of the samples after removed phosphate films.



A, B, C and E : sample, A : Mn 0.07wt%, Ti 0.014wt% B : Mn 0.08wt%, Ti 0.1wt%
 C : Mn 0.07wt%, Ti 0.2wt% E : Mn 0.3wt%, Ti 0.2wt%
 a : Surface-polished b : Annealed (780°C×40 s) c : Annealed (780°C×5 h)

Photo. 2. SEM images of the phosphate films formed under a mild stirring condition.

4. 考 察

4.1 Ti 添加鋼板の還元雰囲気焼鈍による元素の表面濃化

低合金冷延鋼板の還元雰囲気焼鈍による Mn や P, Si, Al の表面濃化は, 焼鈍雰囲気中の微量の水分や酸

素による選択酸化から説明されてきた⁴⁾⁷⁾⁸⁾. すなわち, 表面での溶質原子の選択酸化による溶質元素のケミカルポテンシャルの低下, それにともなうバルク中の溶質原子の表面への拡散と酸化のくりかえしによって説明される. Ti の表面濃化現象も Ti が表面で主に TiO_2 状態で存在したことから, TiO_2 の生成自由エネルギーがマンガ

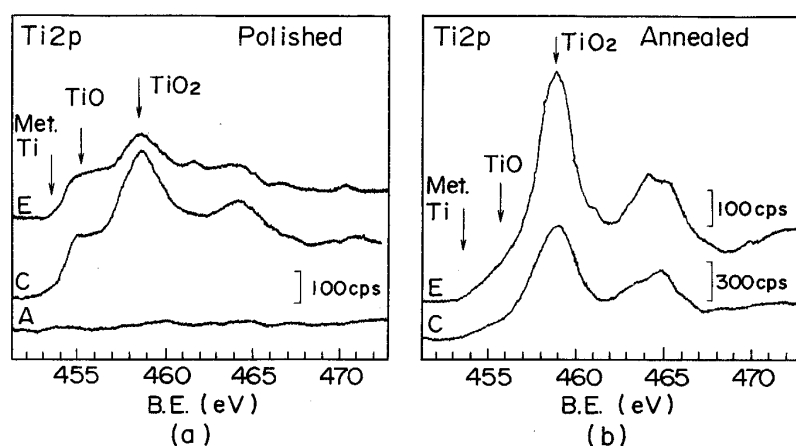


Fig. 4. ESCA spectra of Ti2p on (a) surface-polished and (b) annealed samples, A (Mn:0.07wt%, Ti:0.014wt%), C (Mn:0.07wt%, Ti:0.2wt%) and E (Mn:0.3wt%, Ti:0.2wt%) after removed phosphated films.

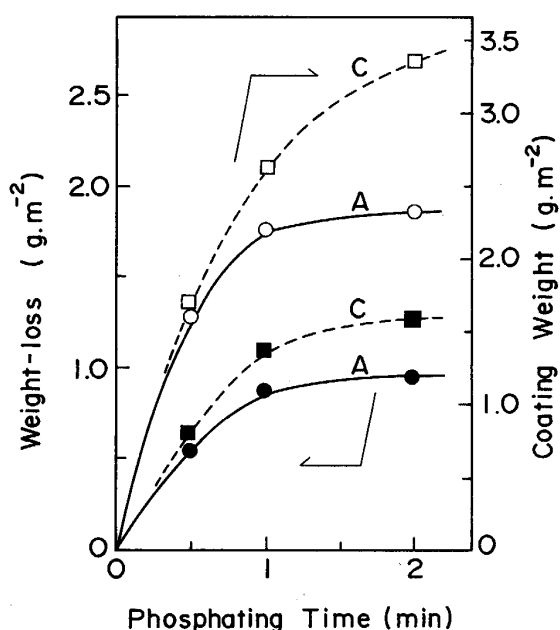


Fig. 5. Weight loss and coating weight of sample A (Mn:0.07wt%, Ti:0.014wt%) and C (Mn:0.07wt%, Ti:0.2wt%) annealed 780°C×40s during phosphating under a mild stirring condition.

ン酸化物のそれより低く⁹⁾, Mn が選択酸化され表面濃化する焼鈍条件では, Ti も選択酸化されることから⁴⁾, 同様の定性的な説明が可能である。

一方, 表面濃化量に対しては, 溶質元素の酸化速度とバルク中での拡散速度が大きく影響すると考えられる。Ti の表面濃化量については, OLEFJORD ら⁴⁾ は, 連続亜鉛めっきラインをシミュレートした 850°C の還元雰囲気焼鈍された 0.2 wt%Ti 添加鋼板の表面に, Ti が選択酸化され TiO₂ として 2~3 at% 存在したことを示した。本実験でも, ほぼ同量の Ti が表面で TiO₂ として存在した。このような Ti の表面濃化量は, 焼鈍時間が長くなっても大きな増加は認められず, また, Ti とほぼ同量の Mn を含有した供試材 (例えば D や E) の Mn 濃

化量と比較すると, 約 1/3~1/4 にすぎなかった。本報告での焼鈍条件における α -Fe 中の Ti や Mn の酸化速度や拡散速度は不明であるが, 後者については, 0.13 at% の Ti を含有した γ -Fe 中の Ti の 950°C における拡散速度は $1.73 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり, 1.9 at% の Mn を含有した γ -Fe 中の Mn のそれは $2.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であることから¹⁰⁾, 780°C においても, Ti の拡散速度は Mn のそれより約 2 桁以上小さいと考えられる。このことが, Ti の表面濃化量が Mn より少ない原因のひとつと推定できよう。

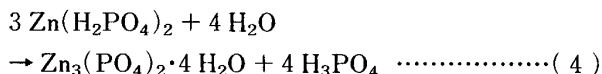
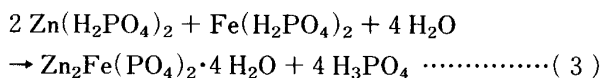
4.2 Ti 添加鋼板の表面研削材の化成処理性劣化原因

りん酸亜鉛化成処理における鋼板表面での反応は, 次式に示すように, 鉄の溶解反応と化成結晶の析出反応にわけて考えることができる⁵⁾。

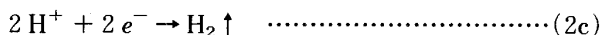
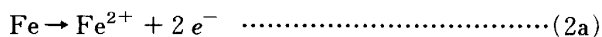
鉄の溶解反応



化成結晶の析出反応



ここで鉄の溶解反応(2)は, アノード部の鉄の溶解とカソード部の水素の還元反応からなりたっている。



化成結晶析出反応(3), (4)が進行するためには, 鋼板と化成溶液の界面で, 反応(2c)による pH の上昇がおきなければならない。

Ti 添加鋼板では, Ti 含有量が増すにつれ化成処理性が劣化し, 特に, 表面濃化 Ti が存在しない表面研削材で劣化は顕著であった。このことは, バルク中の Ti が, 化成反応の進行を阻害していることを意味している。このバルク中 Ti は, Fig. 3, 4 に示したように, 化

成反応後の鋼板表面に酸化物として多量に存在した。同様のバルク中 Ti の表面への析出は、Fig. 6 に示すように、Ti 添加鋼の表面研削材を 10%HCl 中へ室温で 1 min 浸漬した場合でも、ESCA で観察され、その量は 20 at% にまでおよんだ。これらの原因は、Fig. 7 に示

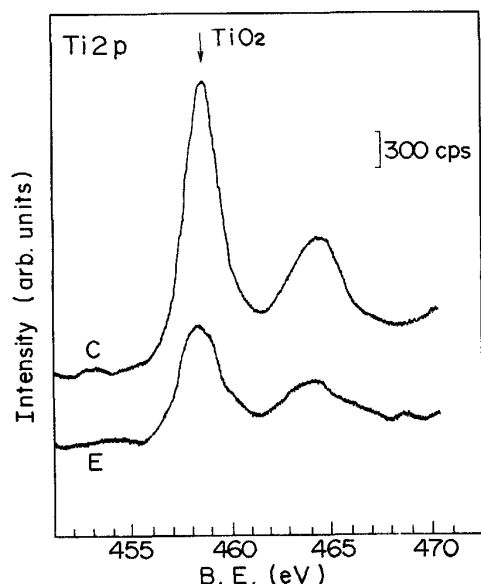


Fig. 6. ESCA spectra of Ti2p on surface-polished sample C (Mn: 0.07wt%, Ti: 0.2wt%) and E (Mn: 0.3wt%, Ti: 0.2wt%) after pickling in 10%HCl solution (25°C, 1 min).

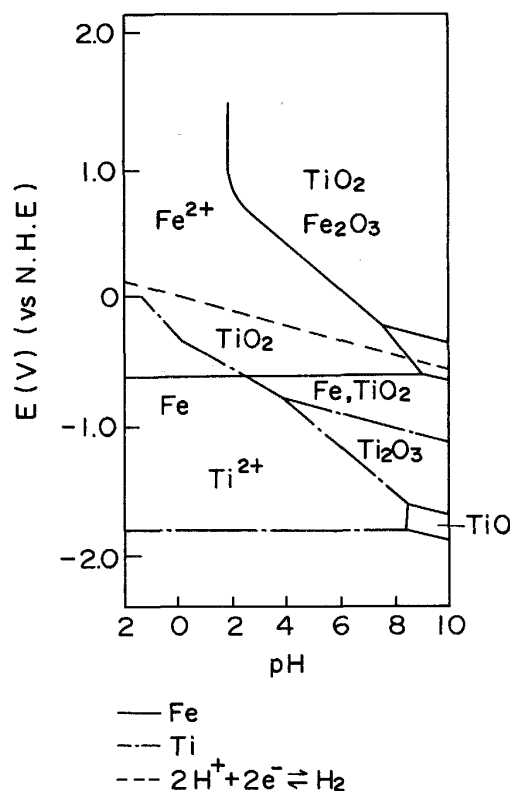


Fig. 7. The potential-pH diagram of Fe and Ti.

す電位-pH 図¹¹⁾ から明らかなように、酸性溶液中における鉄の溶解電位で、Ti は TiO_2 として安定に存在することから、バルク中の Ti が鉄の溶解とともに TiO_2 になる反応(5)をおこし表面に析出したためと考えることができる。



この反応は化成反応に対して二つの影響をもたらすと予想できる。ひとつは、Ti 酸化物の鋼板表面被覆による鉄の溶解反応の抑制(アノードサイトの減少)である。もうひとつは、Ti 酸化物の析出反応は、鉄の溶解反応とことなり、 H^+ の発生をともなうため、カソード部の水素還元反応による鋼板表面-化成溶液界面の pH 上昇を阻害し、化成結晶の析出反応を抑制すること(化成結晶析出に有効なカソードサイトの減少)が考えられる。

前者の要因については、Fig. 5 に示した化成反応による鋼板溶解量測定結果では、Ti 添加された鋼板の方がむしろ溶解量が多かったことから否定されよう。後者の要因は、化成結晶の核生成がすみやかにおこらず、結晶の粗大化あるいは結晶の未形成部をもたらすことは容易に推定できるが、現在のところ実証できない。しかしこの要因は、低 pH のりん酸亜鉛系化成処理液を用いたときの反応と同じ結果をもたらすと推定できる。すなわち、低 pH 化成処理液での反応は、鉄の溶解はさかんにおこるが、カソード部での水素の還元が十分におこらなければ、化成結晶の析出がおこらないためである。この点に関して、AUGUSTSSON ら¹²⁾ は、低 pH のりん酸亜鉛系化成処理液を用いると、高 pH のそれに比べて、化成結晶が粗大化することを示しており、ほぼ Ti 添加鋼板の化成結晶析出状態と一致する。

これらのことから、Ti 添加鋼板の化成反応におよぼすバルク中の Ti の影響は、Ti が化成反応時に、鉄のアノード溶解とともに、Ti 酸化物として析出する反応を通じて、鋼板表面-化成液界面の pH 上昇を阻害し、化成結晶析出に有効なカソードサイトの減少をもたらすと推定できる。

上述の考察は、Fig. 3 において、化成反応後の鋼板表面に析出した酸化 Ti 量が、鋼中 Ti 量のはほぼ等しい供試材 C と E では、C に多く、また、同一試料では、弱攪拌条件での化成処理の方が、標準条件のそれより多かったことを説明する。すなわち、同一化成処理条件では、供試材 C の方が E より鉄の溶解(アノード反応)量が多く、化成処理条件に関しては、弱攪拌条件の方が標準条件より鉄の溶解(アノード反応)量が多かったことを示している。この鉄の溶解は、化成結晶の鋼板表面

への被覆とともに終了することから、表面析出酸化 Ti 量の多いものほど、化成結晶の鋼板表面への被覆がすみやかでなく不十分であったことを意味している。

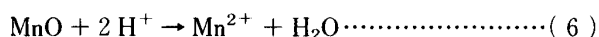
表面研削した供試材 C (Mn: 0.07 wt%, Ti: 0.203 wt%) と E (Mn: 0.33 wt%, Ti: 0.200 wt%) の反応性の差は、固溶 Mn の寄与と考えられるが、その作用機構は不明である。

4.3 焼鈍材の化成処理性

焼鈍後の低合金冷延鋼板の表面には、Mn が選択酸化されて濃化する。この Mn 酸化物は、本実験でも、Ti 添加された供試材 C において、表面 Mn 濃化量の多い 5 h 焼鈍材の方が、Mn 濃化量の少ない 40 s 焼鈍材より化成結晶が細かく緻密に析出したことを観察したように、りん酸塩化成処理性を著しく改善する。

この改善効果について、前田らは、表面濃化した Mn の酸化物が、鉄酸化膜のアノード欠陥を増大させ、自動還元を起こしやすくし、りん酸塩結晶の核形成剤であるニッケルイオンの吸着を促進すること、したがって、化成結晶を緻密に析出させることを示した¹³⁾¹⁴⁾。

本実験では、Fig. 3(c) に示したように、表面 Mn 酸化物が化成処理液中で溶解することを明らかにした。この溶解反応は、例えば MnO について、その溶解が水素イオンを消費するような、次式(6)であらわすことができる⁶⁾。



すなわち、MnO の溶解は、鋼板表面-化成溶液界面の pH 上昇に寄与することが予想でき、化成結晶の析出反応(3)、(4)を促進すると考えられる。

表面濃化 Mn 酸化物のりん酸塩処理に対する上述の二つの作用は、いずれも、りん酸塩結晶の核形成を助長することを意味しており、両作用の相乗効果により化成処理性を改善すると考えられる。

一方、表面濃化した Ti 酸化物の存在する焼鈍材では、化成反応後の鋼面に析出した Ti の酸化物量が、表面研削材のそれより多かった。このことは、表面濃化 Ti 酸化物は化成溶液に溶解せず、さらにバルク中の Ti が酸化され析出したものと同時に鋼面に残存したためと考えられる。この表面濃化 Ti 酸化物は、古田ら¹⁾によれば、化学的にきわめて不活性であり、バルクの酸溶解性を大きく低下させるため化成処理性を劣化させると考察した。しかしながら、Fig. 5 に示したように、焼鈍材では、化成液による鋼板溶解量は、反応初期において表面濃化 Ti の有無にかかわらず差異がなかった。このことは、表面~200 Å 程度の厚さで数 at% 濃化した Ti の酸化物は、本実験での化成処理条件では、それ自身は溶解しな

いが、バルクの溶解性の低下をもたらさず、化成結晶析出反応を阻害しないことを示していると考えられた。

5. 結 論

極低炭素 Ti 添加冷延鋼板の焼鈍による Ti, Mn の表面濃化状態とりん酸塩処理性について、Ti, Mn の添加量を変化させた鋼板を用いて調査した。その結果、次の結論を得た。

(1)還元雰囲気中で 780°C の焼鈍した Ti 添加鋼板 (Ti: 0.2 wt%, Mn: ~0.3 wt%) の表面には、Ti や Mn が酸化物として濃化するが、バルク中に Ti, Mn を同程度含有する鋼板では、Mn の方が Ti より多く表面濃化した。

(2)Ti 添加鋼板の化成処理性に影響を与える大きな要因は、バルク中の Ti、表面濃化 Mn 酸化物である。バルク中の Ti は、化成反応時に Ti 酸化物として析出する反応をおこし、鋼板表面-化成処理溶液界面の pH 上昇を阻害し、化成結晶析出反応を抑制する。一方、表面濃化 Mn 酸化物は、化成処理溶液に溶解すると同時に界面 pH を上昇させ、化成結晶析出反応を促進する作用も考えられた。

(3)表面濃化 Ti 酸化物は、数 at% で 200 Å 程度の厚さの濃化量では、りん酸亜鉛化成処理性に影響を与えない。

文 献

- 1) 古田彰彦, 渡辺 勉: 鉄と鋼, **70** (1984), S1066
- 2) 若野 茂, 薄木智亮, 西原 實, 藤野允克: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 945
- 3) 藤野允克, 稲永昭二, 薄木智亮, 若野 茂: 住友金属, **34** (1984), p. 596
- 4) I. OLEFJORD, W. LEJON and U. JELVESTAM: Applications Surf. Sci., **6** (1980), p. 241
- 5) J. A. KARGOL and D. L. JORDAN: Corrosion, **38** (1982), p. 201
- 6) 大坪孝至, 広川吉之助, 福田安生, 大橋善治, 薄木智亮, 源内規夫, 石田英明, 吉田鎮雄, 関本靖裕, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 437
- 7) J. P. SERVAIS, H. GRAAS and V. LEROY: CRM Report, **44** (1975), p. 29
- 8) T. SHIRAIWA, N. FUJINO, J. MURAYAMA and N. USUKI: Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS- II, ed. by A. BENNINGHOVEN *et al.* (1979), p. 167 [Springer-Verlag]
- 9) F. D. RICHARDSON and J. H. JEFFES: J. Iron Steel Inst., **160** (1948), p. 261
- 10) Y. ADDA and J. PHILIBERT: La Diffusion dans les Solides (1966), p. 1165 [Presses Univ. France]
- 11) M. J. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1966) [Pergamon Press]
- 12) P. -E. AUGUSTSSON, I. OLEFJORD and Y. OLEFJORD: Werkstoff. Korrosion, **34** (1983), p. 563
- 13) 前田重義, 浅井恒敏, 林 知彦, 鈴木堅市, 柳沢義昭: 鉄と鋼, **66** (1980), S1129
- 14) 前田重義: 防食技術, **32** (1983), p. 37