

© 1991 ISIJ

論 文

耐スキャブ腐食性に影響を及ぼすりん酸塩
皮膜の構造金丸 辰也*・河上 毅^{*2}・田中 修二^{*3}
新井 勝利^{*4}・山本 満治^{*5}・水野 薫^{*5}The Structure of Phosphate Crystals Influencing the Scab
Corrosion ResistanceTatsuya KANAMARU, Takeshi KAWAKAMI, Shuji TANAKA,
Katsutoshi ARAI, Mitsuharu YAMAMOTO and Kaoru MIZUNO

Synopsis:

The structure of phosphate crystals that exerts a favorable effect on the scab corrosion resistance on the painted steel surface was investigated and characterized by 1) a low Zn/P intensity ratio measured by glow discharge spectrometry, 2) a low preferred orientation of the (100) plane in phosphophyllite, and 3) angular and granular phosphate crystal morphology.

The aforementioned structure of phosphate crystals depends on the crystal growth process. When the dissolution of iron from the steel sheet during the phosphating treatment is insufficient, the hopeite epitaxial growth plane (020) conforms to the phosphophyllite epitaxial growth plane (100), and the mixed crystals with a high Zn/P ratio grow along the steel surface. When the dissolution of iron from the steel sheet is sufficient, the iron ion concentration in the solution increases, the intrinsically free precipitation of phosphophyllite without the restraint of epitaxy becomes predominant, and phosphate crystals with a lower Zn/P ratio grow.

The dissolution of iron from the steel sheet is accelerated by the oxides of manganese and silicon in a surface layer of up to 0.1 μm deep that is dissolved during the phosphating treatment.

Key words: cold rolled steel; one-side electrogalvanized steel; scab corrosion resistance; phosphating; phosphophyllite; crystal morphology; crystal growth; epitaxy.

1. 緒 言

塗装した鋼板のチップング疵等の塗膜損傷部から比較的に乾いた環境で発生するスキャブ錆に対する耐食性はりん酸塩皮膜の性状に大きく依存する^{1)~3)}。塗膜下腐食に影響するりん酸塩皮膜の支配因子としては、結晶の緻密さあるいはポロシティ⁴⁾⁵⁾、皮膜重量⁶⁾⁷⁾、P比率(PhosphophylliteとHopeiteの比)¹⁾等が従来提案されていた。しかし、現在普及しているフルディップ化成処理では鋼板に対してはPhosphophylliteが主に生成し、結晶の大きさも従来のHopeiteを主とするスプレー化成処理の5~30 μm に比べて2~10 μm と小さく揃って

おり、ポロシティも問題ではなくなった。また皮膜重量も鋼板の表面性状にかかわらず2~2.5 g/m²に制御できるようになった。そのため耐スキャブ腐食性は格段と向上したが、それにもかかわらず鋼板によって耐スキャブ腐食性に有意差が出ることをしばしば経験している。フルディップ化成処理に適用できるりん酸塩皮膜の耐スキャブ腐食性に及ぼす支配因子がまだ十分明らかにされていないと言える。

ところで、りん酸塩皮膜はpH3程度の処理液中で鋼板表面が溶解し、界面のpHが上昇してりん酸塩結晶が析出して形成されるものであるから、鋼板の反応性、その反応性に及ぼす鋼板の表面性状が大きく影響する⁸⁾こ

昭和61年9月本会講演大会にて発表 平成2年11月28日受付 (Received Nov. 28, 1990)

* 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 工博 (Nagoya R & D Lab., Nippon Steel Corp., 5-3 Tokai-cho Tokai 476)

*2 トヨタ自動車(株)材料技術部 理博 (Material R & D Div., Toyota Motor Corp.)

*3 トヨタ自動車(株)材料技術部 (Material R & D Div., Toyota Motor Corp.)

*4 新日本製鉄(株)名古屋技術研究部 (Nagoya R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

*5 新日本製鉄(株)解析化学研究センター (Material Characterization Research Lab., Nippon Steel Corp.)

とは当然である。化成処理性に及ぼす鋼板表面にかかわる因子としてはカーボン汚れ⁹⁾、集合組織⁴⁾¹⁰⁾、酸化膜⁴⁾¹¹⁾¹²⁾、表面濃化¹²⁾¹³⁾等の基礎的研究がある。しかし、現在の我が国の自動車外板に使用されている冷延鋼板では化成処理性に悪影響を及ぼすレベルのカーボン汚れや酸化膜は稀である⁸⁾。更に過去の研究はほとんどスプレー化成処理を用いて実験しており、化成反応初期の結晶核密度を化成処理性の尺度としていた⁴⁾¹²⁾。スプレー化成処理では結晶核密度はりん酸塩結晶の大きさ、ポロシティ、皮膜重量等を決めるので塗膜下耐食性に影響があった。結晶核密度は鋼板の反応性を表すものであるから、原理的にはフルディップ化成処理でも通用するに違いない。しかし、塗膜下腐食に対する寄与の大きさが同じとは限らない。従って、Phosphophyllite 生成を主体とする現在の化成処理における鋼板表面性状の影響について考え直す必要がある。

本研究では自動車外板に使用される冷延鋼板と片面電気めっき鋼板の鉄面を対象として、Phosphophyllite を生成するフルディップ化成処理条件で、①耐スキャブ腐食性を支配するりん酸塩皮膜の性状は何か?、およびその Characterization 手法を明らかにすること、②鋼板表面性状との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

実験に供した鋼板は鋼種として2種類、すなわちP添加 Al キルド鋼と Al キルド鋼であり、いずれも自動車外板として実用されているものである。その化学成分を Table 1 に示す。鋼板は合計 10 種類、冷延鋼板 2 種と片面電気めっき鋼板 8 種である。後者はそれぞれ電気めっきラインの通板条件を変えてある。

ClO_3^- 塩を促進剤とする Ni 含有りん酸塩処理液（日本パーカライジング社製 Bt 3030）を用いて浸漬処理にてりん酸塩皮膜を施し、カチオン電着 20 μm 、中塗り、上塗りをして総合 80 μm の塗装をした試験片に鋼板に達する径 0.6 mm の打痕を 75 点付け、Table 2 に示す

Table 1. Chemical compositions of tested steel sheets (%).

	C	Si	Mn	P	S
P-Al killed	0.038	0.016	0.16	0.026	0.003
Al killed	0.051	0.013	0.28	0.019	0.013

Table 2. Scab corrosion test.

4 cycles	Salt spray Humidifying Left indoors	(JIS Z-2371) (85% RH, 40°C)	1 day 5 days 1 day
----------	---	--------------------------------	--------------------------

サイクル環境試験で4サイクル腐食させた。錆先端を結ぶ最大さしわたし長さが1 mm を超える点錆に成長した打痕数を評価して、スキャブ腐食性の尺度とした。供試材の内容とスキャブ腐食試験結果を合わせて Table 3 に示す。

りん酸塩皮膜については、皮膜重量、X線回折によるP比率と結晶方位、グロー放電分光分析（GDS）による化学組成、SEM による結晶形態の観察をした。P比率の測定は小嶋ら⁶⁾の方法に従った。

鋼板表面については、GDS による表面からの Depth analysis、2 次イオン質量分析（SIMS）、pH 3 の緩衝液中での酸化膜溶解時間を測定した。他に化成処理反応初期の結晶を SEM で観察した。

GDS 測定は定電圧モード、600 V、35 mA、Ar 流量 260 ml/min、スパッタ速度 25~30 nm/s で行った。なおりん酸塩皮膜はポーラスな構造であり、非電導性ではあるが、GDS の定電圧モードで定量的測定ができるとの報告があり¹⁴⁾、それにならった。りん酸塩皮膜の成分濃度については各元素の感度補正を行って算出したが、Zn/P 比については発光強度比で代用した。

3. 結果と考察

3.1 耐スキャブ腐食性に影響を及ぼすりん酸塩皮膜の支配因子

Table 3 のスキャブ腐食試験結果を概観すれば、確かに鋼板間で耐スキャブ腐食性に大きな良否がある。片面電気めっき鋼板に比べて冷延鋼板が必ずしも良いわけではない。また鋼種間の差もみられない。そこで 10 種の鋼板から得られたデータを総合して、りん酸塩皮膜に関する諸特性と耐スキャブ腐食性との関係を調べた。

3.1.1 皮膜重量と P 比率

皮膜重量、P 比率と耐スキャブ腐食性との関係を Table 3 で見ると、皮膜重量は 2 g/m² 前後に揃っており、耐スキャブ腐食性との関係は見られない。P 比率

Table 3. Phosphate properties and scab corrosion test results.

Steel	Sample No.	Phosphate		Scab corrosion Rating*
		Coating weight	P-ratio	
P-Al killed	1	2.31 (mg/m ²)	0.84	2.4
	2	2.24	0.86	1.6
	3	1.98	0.87	1.6
	4	1.87	0.90	4.3
	5	2.05	0.85	4.2
Al killed	6	2.13	0.86	2.5
	7	2.03	0.86	0.7
	8	1.97	0.87	2.0
	9	2.12	0.87	4.0
	10	1.91	0.87	4.6

* Scab corrosion rating: Good 0 ← → 5 Poor

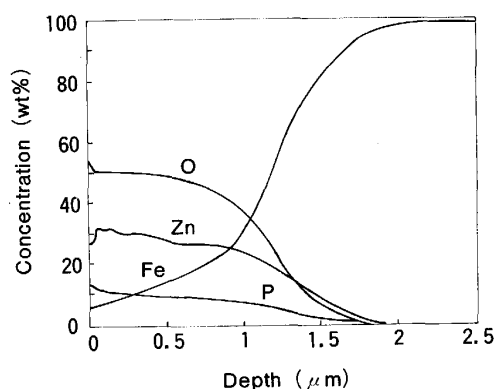


Fig. 1. A depth profile of phosphate measured by GDS.

も 0.8~0.9 にあり, 耐スキャブ腐食性との関係は見られない。P 比率 0.8 以上では Hopeite (020) ピークは不明瞭で, X 線回折図で近接する Phosphophyllite (100) ピークの裾野を測っているにすぎない。極微量の Hopeite は存在するかもしれないが, P 比率 0.8 以上の数値をもって判断することには無理がある。皮膜重量, P 比率とともに一般に普及しているりん酸塩皮膜の管理指標であるが⁶⁾, 耐スキャブ腐食性を評価することはできない。

3.1.2 GDS による化学組成

りん酸塩皮膜の代表的な GDS depth profile を Fig. 1 に示す。Fe 組成が素地の 1/2 になるまでの深さを皮膜の厚さに見なせば約 1.2 μm である。皮膜重量は 2 g/m² であるから見掛け比重は 2 以下となり, Phosphophyllite の比重 3.13 g/cm³²²⁾ よりかなり小さいため, ポーラスな構造であることがわかる。Phosphophyllite Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O の理論組成は Zn 29%, Fe 13.8%, P 12.5%, O 43% であるから, Phosphophyllite の理論組成に近い皮膜が得られていることがわかる。

Fe 組成が素地の 1/2 になるまでの深さを皮膜の厚さに見なし, 皮膜中の発光強度積分比 Zn/P と耐スキャブ腐食性との関係を図示すると Fig. 2 のようになり, Zn/P が大きくなるにつれ耐スキャブ腐食性が劣化する傾向が見られる。Zn/P 比が大きいことは Phosphophyllite 中に微量の Hopeite が混在していることを示唆している。

3.1.3 結晶方位

耐スキャブ腐食性が比較的良好であった化成処理板と劣っていた化成処理板の X 線回折図をそれぞれ Fig. 3 a, b に示す。いずれも Phosphophyllite (100) 面のピークが最も高い。鋼板上に生成する Phosphophyllite は (100) 面が素地表面と平行に配向することが知られてい

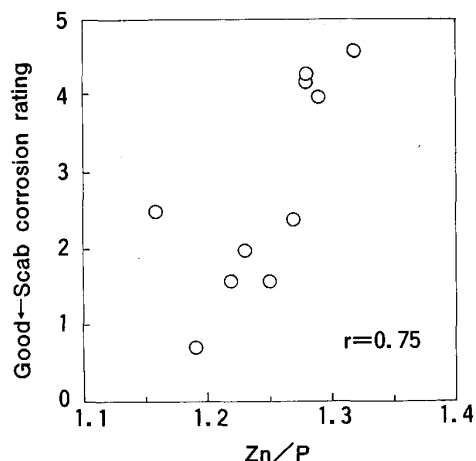
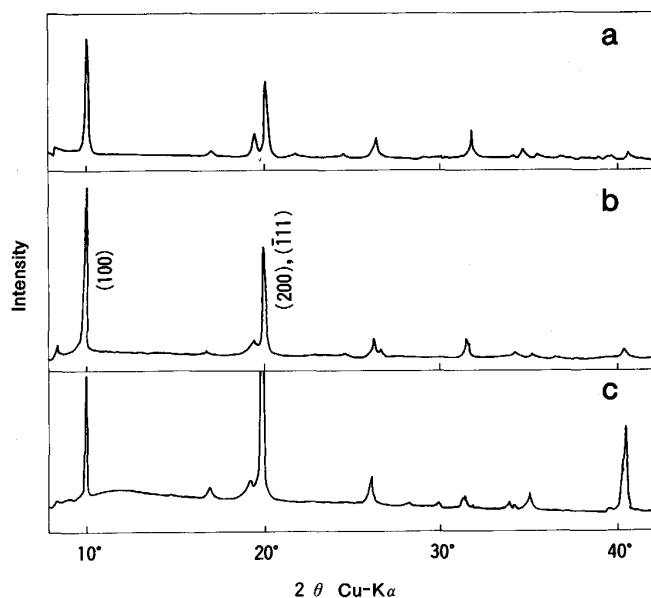


Fig. 2. Relation between scab corrosion and integral intensity ratio of Zn/P of phosphate measured by GDS.



a: Phosphate on the steel which shows good scab corrosion resistance (Sample No. 1)
b: Phosphate on the steel which shows poor scab corrosion resistance (Sample No. 5)
c: Phosphophyllite precipitated from the synthetic solution

Fig. 3. X-ray diffraction charts of phosphate.

る⁶⁾。Fig. 4 に引用するように, PO₄³⁻ イオンの P 原子が鋼板表面の Fe 原子と Wustite bond 形式で結合するモデルが提唱され^{15)~17)}, Phosphophyllite の場合はその (100) 面が α-Fe の (100) 面と良く整合する。

しかるに, 天然鉱物の Phosphophyllite の X 線強度は (200) および (111) 面が最も強い¹⁸⁾。西坂ら¹⁹⁾ は湿式合成で Phosphophyllite を晶出させているが, その X 線回折図 (Fig. 3 c) では確かに (200), (111) 面が主ピークである。すると, 液中種結晶から自由に晶出してくる Phosphophyllite とは異なり, 鋼板上では (100) 面を優

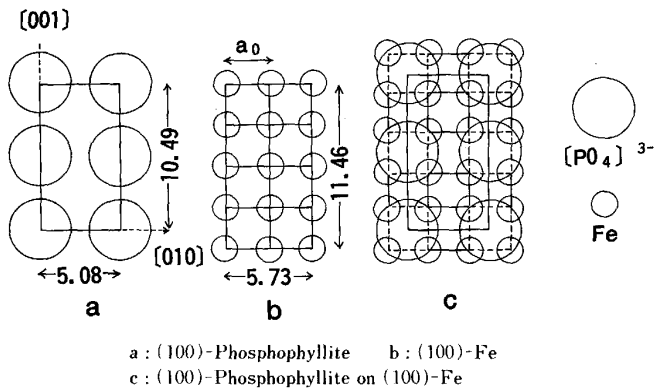


Fig. 4. Orientation of phosphophyllite (100) with α -Fe (100).

先する Phosphophyllite が析出することが特徴と言える。ところで Fig. 3 の a と b を比較すれば、耐スキャブ腐食性が比較的良好なりん酸塩皮膜は (100) 面配向性が少ない。そこで、(100)/(200), ($\bar{1}11$) 面強度比と耐スキャブ腐食性との関係をプロットしたのが Fig. 5 である。(100)/(200), ($\bar{1}11$) 面強度比と耐スキャブ腐食性とは良い相関があることがわかる。すなわち、鋼板表面に沿って成長する Phosphophyllite の (100) 面よりも液中から自由に晶出する (200), ($\bar{1}11$) 面が多いほ

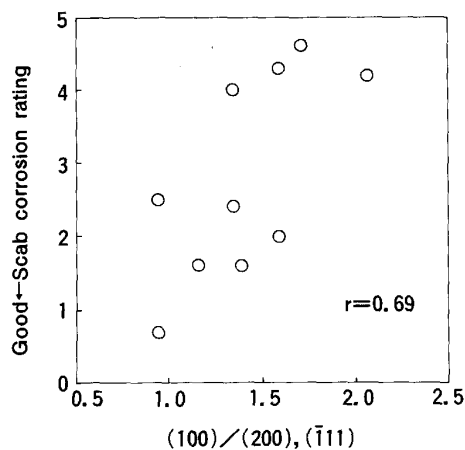


Fig. 5. Relation between scab corrosion and (100)/(200), ($\bar{1}11$) intensity ratio of phosphate.

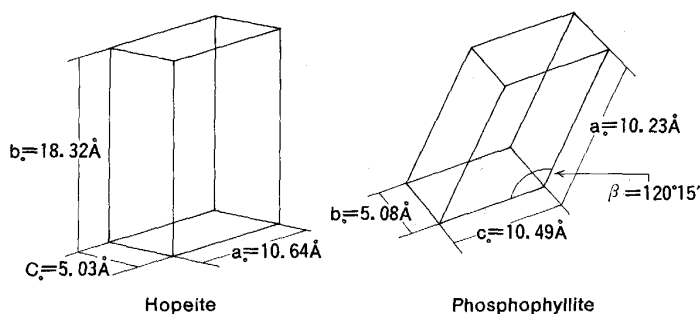


Fig. 7. Unit cell of phosphate crystals.

ど耐スキャブ腐食性が良い結果になっている。

次に (100)/(200), ($\bar{1}11$) 面強度比と Zn/P との相関を Fig. 6 に示す。(100)/(200), ($\bar{1}11$) 面強度比が大きいことと Zn/P 比が大きいことが対応している。Zn/P 比が大きいと Hopeite が混在している可能性があることは前述した。Phosphophyllite と Hopeite の単位格子を Fig. 7⁶⁾ に示すが、Phosphophyllite (100) 面と Hopeite (020) 面はエピタクシャル整合ができることがわかる。両面ともに鋼板上に析出するりん酸塩結晶の優先面であり⁶⁾、Wustite bond 型で鋼板の α -Fe(100) 面とエピタクシャル整合し、鋼板表面に平行に配向する^{15)~17)}。従って Phosphophyllite の (100)/(200), ($\bar{1}11$) 面強度比が大きいことは微量の Hopeite が混晶する条件でりん酸塩結晶が析出した結果であると考えられる。

Fig. 6 の相関は Hopeite の混晶によって耐スキャブ腐食性が劣化したと解釈できる。

3.1.4 結晶形態

二つの形態に大別でき、耐スキャブ腐食性の良好なものは角立った粒状、耐スキャブ腐食性の劣るものは鋼板面に沿って伸びた棒状の形態を示す (Photo. 1)。後者の形態をとるものは Phosphophyllite の (100)/(200), ($\bar{1}11$) 面強度比が大きいことに対応している。

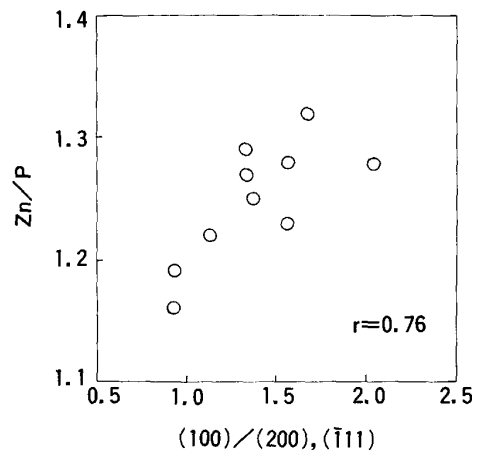
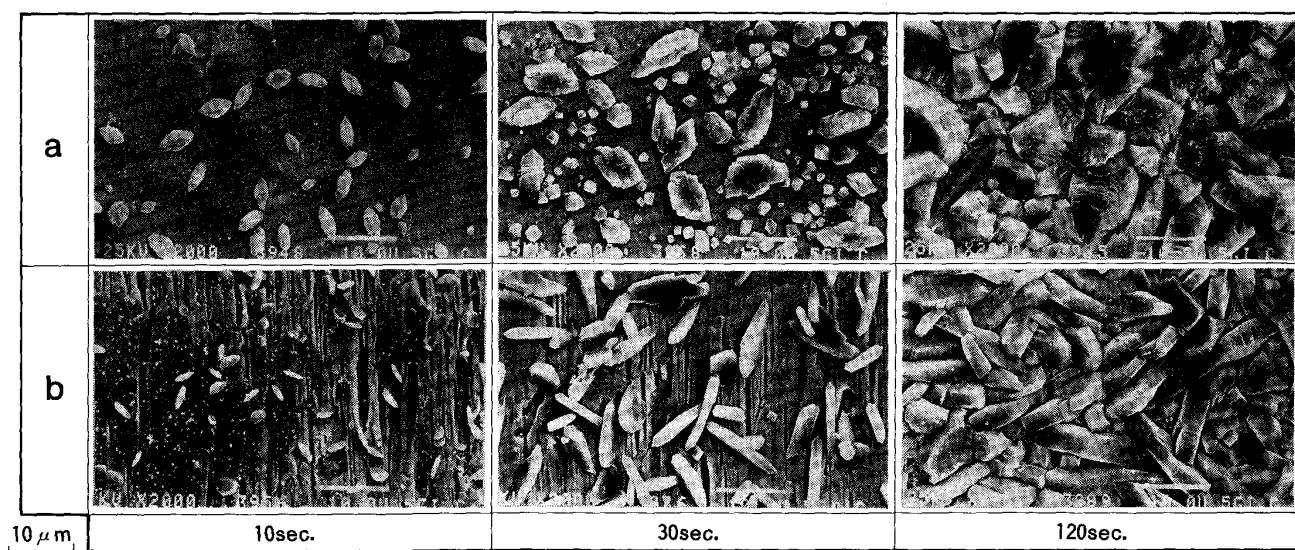


Fig. 6. Relation between integral intensity ratio of Zn/P measured by GDS and (100)/(200), ($\bar{1}11$) intensity ratio of phosphate.



a : Phosphate which shows good scab corrosion resistance (Sample No. 1)

b : Phosphate which shows poor scab corrosion resistance (Sample No. 5)

Photo. 1. Morphology of phosphate crystals at the early and final stages of phosphating treatment.

α -Fe のような体心立方金属はエッチングによって (100) 面が表面に残留しやすい²⁰⁾。りん酸塩結晶形成反応は酸による素地 Fe のエッチングによって開始し、その Site の界面の pH が上がってりん酸塩結晶が析出するのであるから、析出 Site の素地 Fe 表面には既に (100) 面が形成されており、その上に Phosphophyllite の (100) 面ないし Hopeite の (020) 面がエピタクシャル整合するように析出してくると考えられる。Phosphophyllite になるか Hopeite になるかは界面近傍の Fe^{2+} イオン濃度による。鋼板からの Fe 溶出速度が小さいと pH 上昇は溶出 Site の極近傍に限られるので、鋼板上に長く伸びた棒状の結晶形態をとり、このような結晶には界面近傍の $\text{Fe}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ イオン比も小さくなるので Hopeite が混晶してくると考えられる。

一方、西坂らが合成液から晶析した Phosphophyllite の形態は、Photo. 2¹⁹⁾ に示すように角立った粒状である。しからば、エピタクシの制約を受けずに自由に晶析した Phosphophyllite は粒状で、Phosphophyllite 本来の (200), ($\bar{1}11$) 配向性を取り、このような結晶が耐スキャブ腐食性が良いということになる。鋼板表面に粒状の結晶が生成する条件は以下のように考えられる。すなわち、鋼板表面からの Fe 溶出速度が大きいと Fe^{2+} イオンは界面から離れた沖合まで拡散し、pH 上昇域も比較的拡がるので、Phosphophyllite は鋼板から離れた Site でも成長することができる。このような結晶は鋼板のエピタクシ拘束を受けることなく、Phosphophyllite 本来の (200), ($\bar{1}11$) 配向性を取ることがで



Photo. 2. Phosphophyllite crystals precipitated from the synthetic solution.

きる。この結晶形では Hopeite が混晶しにくく、また Fe^{2+} イオン濃度も十分高いので完全な Phosphophyllite が容易に生成し得る。従って耐スキャブ腐食性が良くなるものと考えられる。

3.2 りん酸塩皮膜の形成過程と鋼板の反応性

りん酸塩皮膜の形成過程は、まず鋼板から Fe が溶出し、界面の pH が上昇してりん酸塩の結晶核が鋼板に生成する。次いで結晶が成長して鋼板上をほぼ被覆して反応が終結する。できあがったりん酸塩皮膜の性状は核生成と結晶成長の両過程に支配される。耐スキャブ腐食性の良好なりん酸塩皮膜がどのような過程で形成されるのかを考察してみる。

3.2.1 反応初期の結晶形態

浸漬処理の初期段階から反応終了までのりん酸塩結晶の形態変化の代表例を Photo. 1 に示す。Photo. 1a は耐スキャブ腐食性が良好で角立った粒状のりん酸塩結晶

が形成した例であるが、既に化成時間 10 s の段階から角立った粒状の結晶が析出している。Photo. 1b は耐スキャブ腐食性が不良で伸びた棒状のりん酸塩結晶が形成した例であるが、既に化成時間 10 s の段階から伸びた棒状のりん酸塩結晶が形成している。化成時間 10 s は核生成、30 s は結晶成長、120 s は反応終焉にほぼ相当するが、注目すべきは核生成、結晶成長、反応終焉まで結晶形態が一定で変わらないことである。粒状結晶が形成する鋼板では核生成から結晶成長が終わるまで粒状であり、棒状結晶が形成する鋼板では核生成から結晶成長が終わるまで棒状を維持している。

なお化成時間 10 s の段階での結晶核密度は写真に掲げた 2 例では大差ないが、結晶核密度が高いと耐スキャブ腐食性がやや良くなる弱い相関が認められた。スプレー化成で生成する Hopeite を主体とするりん酸塩皮膜では結晶核密度は最終段階の結晶サイズ、ポロシティを決めるので塗膜下耐食性の支配因子であるとされたが⁴⁾¹²⁾、フルディップ化成処理では大きく影響はしない。ただし前述したように鋼板からの Fe 溶出速度が結晶形態を決めるとすれば、結晶核密度もまた Fe 溶出速度の影響を受けるので耐スキャブ腐食性に弱い相関が出たも

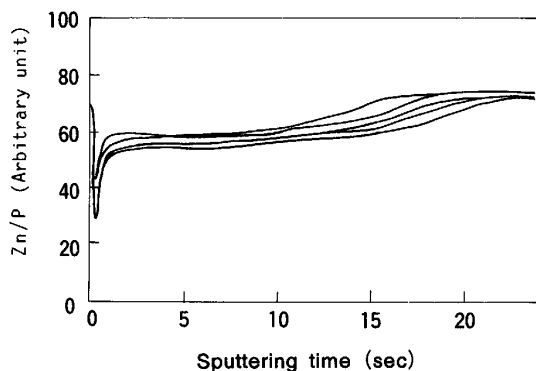


Fig. 8. Depth profiles of Zn/P intensity ratio measured by GDS.

のと理解される。

3・2・2 結晶の成長

GDS による Zn/P 比をりん酸塩結晶の厚み方向に図示してみると、すべてのサンプルで Fig. 8 のようにりん酸塩結晶表面から鋼板界面に近づくにつれて Zn/P 比が高くなる傾向が見られる。Fe は鋼板から溶出し、Zn は沖合から拡散して界面近傍の pH 上昇域でりん酸塩として晶出するのであるから、常識的にはりん酸塩結晶表面に Zn が多く、鋼板界面近くは Fe が多いと考えるのが自然である。ところが事実とは逆であり、鋼板界面近傍で Zn が多く、結晶表面近傍では Fe が多くなっている。

前述したようにエッチングを受けた鋼板表面の α -Fe (100) 面にエピタクシャル整合するように Phosphophyllite の (100) 面が配合して析出するが、Hopeite の (020) 面もまた配向して析出しやすい。従ってエピタクシャル拘束の影響を強く受ける鋼板界面近傍に Hopeite が混晶し、Zn/P 比が高くなると考えられる。

りん酸塩皮膜をクロム酸で溶解し、素地鋼板のエッチング跡を結晶形態と対比して観察した例を Photo. 3 に示す。結晶と結晶の間が網目状により深くエッチングされていることがわかる。エッチング跡の表面粗さが元の鋼板に対して大きく変化している鋼板の耐スキャブ腐食性が良い傾向を示すことも確認された。以上からりん酸塩結晶の成長過程を Fig. 9 のように考えることができる。粒状結晶では鋼板からの Fe 溶出速度が大きく、比較的沖合まで拡散して Phosphophyllite となって析出する。その結果結晶間に比較的深いピットが形成される。棒状結晶では Fe 溶出速度が比較的小さいときに鋼板界面近傍で析出するので、結晶は鋼板表面に沿って長く成長し、浅いピットが形成される。かくして Phosphophyllite 中に Hopeite が混晶し得る条件をつくる。

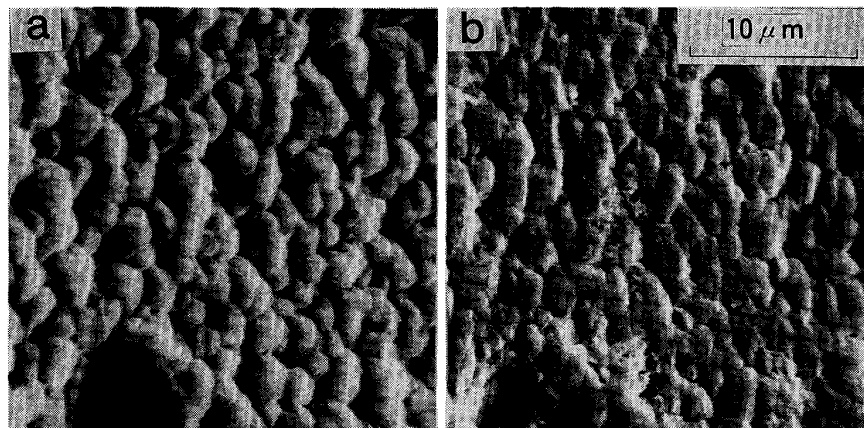
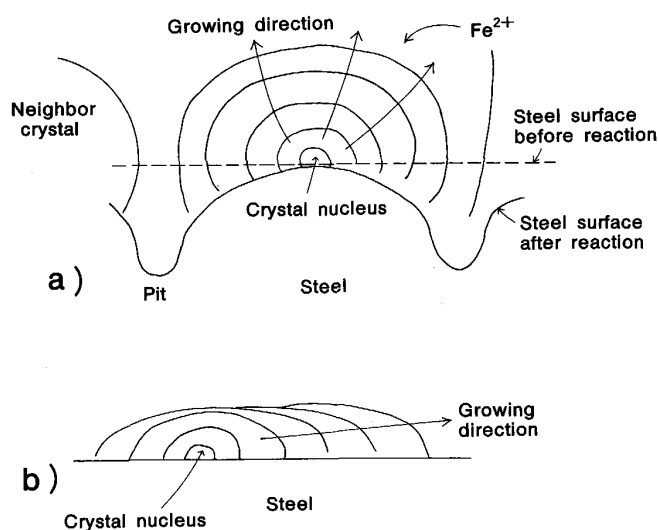


Photo. 3. Phosphate crystals (a) and steel surface at the same spot as (a) after dissolved the phosphate (b).



a) Growth of granular crystal b) Growth of barlike crystal

Fig. 9. Mechanism of phosphate crystal growth onto the steel surface.

3.3 鋼板表面性状の影響

前項までは耐スキャブ腐食性に及ぼすりん酸塩皮膜構造について考察してきたが、つまるところそれは鋼板表面の性状によって決まるものである。そこで鋼板表面性状のうち、何が最も支配的な影響を及ぼしているのかを検討してみた。鋼板表面はりん酸塩皮膜の性状を決めているのであるから、りん酸塩皮膜の Zn/P を尺度として鋼板表面を評価した。

3.3.1 酸化膜の溶解性

Hopeite が主として生成するスプレー化成処理では鋼板の酸化膜の溶解性がりん酸塩結晶の核生成速度を決めるので、酸化膜の自動還元性が塗膜下耐食性の尺度とされた⁴⁾¹⁰⁾¹²⁾。そこで、pH 3 の緩衝液中での酸化膜の溶解時間を電位変化をモニターして測定し、りん酸塩皮膜の Zn/P との関係を探ると、相関係数 0.69 という弱い相関が得られた。他に支配的な因子があることが推定される。

3.3.2 GDS による表面分析

片面電気めっき鋼板の鉄面の GDS depth analysis では、C, O, H, Zn および P はスパッタ時間 0.3 s (約 10 nm) 付近の極表層に強度のピークをもつ。更に深くスパッタすると、Fe とともに Mn, Si, Al が増加してくる。しかし冷延鋼板に見られるような濃化層ピークは存在しない。電気めっきラインでエッチングを受けたためである。

化成処理中に溶解する鋼板の厚みは約 0.1 μm なので²¹⁾、3 s スパッタまでの鋼板成分がりん酸塩皮膜形成に関与していることになる。そこで 3 s スパッタまでの

Table 4. Correlation between Zn/P ratio of phosphate and intensity of elements in the surface layer of steel measured by GDS.

Element	Coefficient of correlation (<i>r</i>)	
	Peak intensity	Integral intensity*
H	-0.43	-0.64
C	-0.47	-0.44
O	-0.19	-0.90
Al	-0.43	-0.30
Si	-0.63	-0.69
P	0.73	0.40
Mn	0.04	-0.65
Zn	0.62	0.29

* Integral intensity up to 3 s sputtering

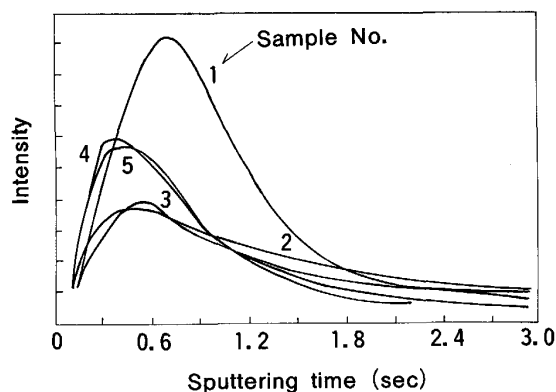


Fig. 10. Depth profiles of O in the surface layer of steel measured by GDS.

各成分の積分強度とピーク強度を求め、りん酸塩皮膜の Zn/P との関係をもとめると Table 4 のようになる。このうち O の積分強度と Zn/P との相関が異常に高い。ただし O のピーク強度と Zn/P とはほとんど関係がないので、O の効果は酸化膜ではなく、もっと深い層に存在する O の寄与と考えられる。O の Depth profile 例を Fig. 10 に示すが、ピーク強度ともっと深い層の O 強度とは一般には関係がないことがわかる。

O と他の成分との相関を調べると、O のピーク強度を高めているのは Zn および P の表面付着成分であり、O 積分強度に関係するのは Mn, Si, すなわちこれらの酸化物であることが SIMS で確認された (Photo. 4)。

Mn の酸化物は Fe と局部電池を構成し、Fe の溶出を促進すると考えられている¹²⁾。冷延鋼板の Mn, Si 濃化層は 20 nm 程度の深さに存在する (Fig. 10 参照)。この位置の酸化物はりん酸塩結晶の核生成には寄与するであろう。しかし結晶成長の段階で高い Fe 溶出速度を維持するのはもっと深い層に存在する酸化物でなければならない。片面電気めっき鋼板の鉄面には Mn, Si 濃化層ピークは消失しているが、それにもかかわらず Zn/P 比の低いりん酸塩結晶を得るものがあるのは深い層の酸化物の寄与と考えられる。O の積分強度がりん

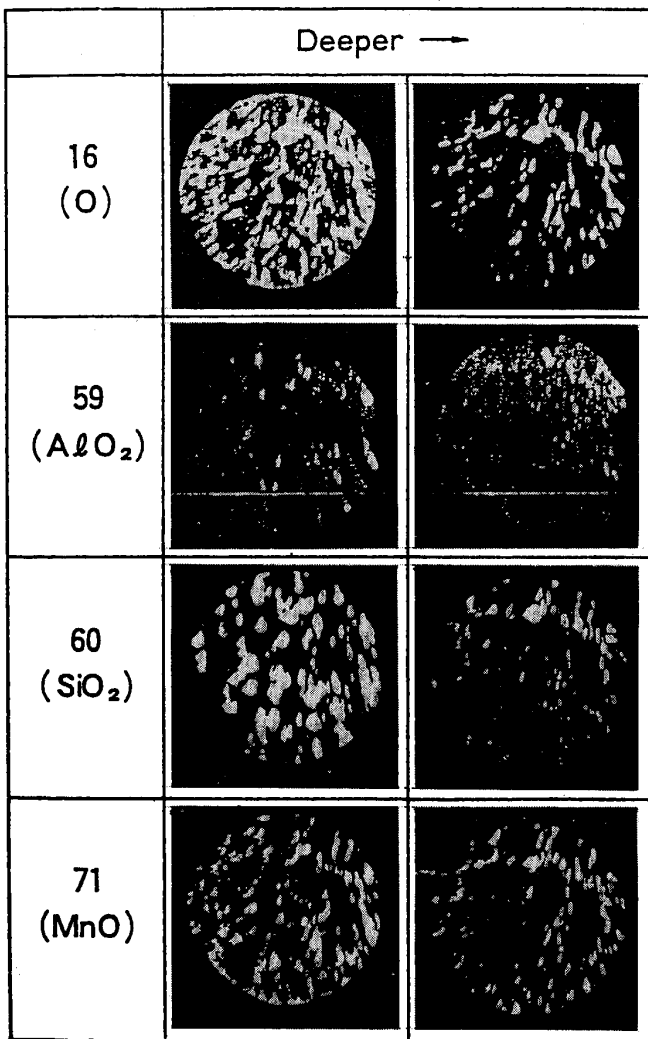


Photo. 4. Observation of steel surface by SIMS (150 $\mu\text{m}\phi$).

酸塩皮膜の Zn/P 比と強い相関があることは、りん酸塩結晶の構造に関して結晶成長過程での Fe 溶出速度が重要な因子であるとの考えを支持するものである。

4. 結 言

塗装した冷延鋼板および片面電気めっき鋼板鉄面の耐スキップ腐食性に関して、フルディップ化成処理で形成されるりん酸塩皮膜の構造と鋼板表面性状の影響を検討した結果、次のことが明らかになった。

1) 耐スキップ腐食性に良好な影響を及ぼすりん酸塩皮膜の構造は、①GDS で測定される Zn/P 強度比が低いこと、②Phosphophyllite の (100) 面優先配向性が低いこと、および③結晶形態が角立った粒状であることで特徴づけられる。

2) 上記りん酸塩結晶の構造は結晶成長過程で決まる。

鋼板からの Fe 溶出が不十分なときには、Phosphophyllite のエピタクシャル成長面である (100) 面に Hopeite のエピタクシャル成長面 (020) 面が整合するため混晶し、鋼板表面に沿って Zn/P 比の高い結晶が生成する。鋼板からの Fe 溶出が十分なときには、液中の Fe^{2+} イオン濃度が高くなり、エピタクシの制約から放れて Phosphophyllite 本来の自由な析出が優勢となり、Zn/P 比の低い結晶となる。

3) 鋼板からの Fe 溶出は化成処理中に溶解する約 0.1 μm までの深い層に存在する Mn, Si の酸化物によって促進される。片面電気めっき鋼板の鉄面には焼鈍過程で生成する濃化層は消失しているが、更に深い層に存在する酸化物が効果的に作用する。

終わりに、本研究遂行にあたり貴重な助言を賜りました名古屋大学沖猛雄教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) T. MIYAWAKI, H. OKITA, S. UMEHARA and M. OKABE: Proc. Interfinish '80 (1980), p. 303
- 2) 永田 工, 小林昭二, 吉田隆夫, 田村俊輔: 色材, **54** (1981), p. 2
- 3) M. O. W. RICHARDSON, D. B. FREEMAN, K. BROWN and N. DJAROD: Trans. Inst. Met. Finish., **61** (1983), p. 155
- 4) 前田重義, 朝野秀次郎: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 321
- 5) T. R. ROBERTS, J. KOLTS and J. H. STEELE, Jr.: SAE Tech. Paper No. 800443 (1980)
- 6) 小嶋隆司, 置田 宏, 松島安信: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 924
- 7) L. WITTEL: Ind. Lackierbetr., **51** (1983), p. 169, p. 210
- 8) 梅原誠一郎, 盛屋善夫, 松島安信: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 720
- 9) V. HOSPADARUK, J. HUFF, R. W. ZURILLA and H. T. GREENWOOD: SAE Tech. Paper No. 780186 (1978)
- 10) 島田昌治, 前田重義: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1984
- 11) 稲塚敏夫, 梶原和一, 三木賢二, 桐原茂喜, 星野知之, 川本国雄, 田中純彦: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 935
- 12) 若野 茂, 薄木智亮, 西原 実, 藤野允克: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 945
- 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) 鈴木正教, 小嶋隆司, 鈴木堅市, 西坂孝一, 大坪孝至: 鉄と鋼, **71** (1985), S431
- 15) M. GEBHARDT: Farbe Lack., **74** (1968), p. 217
- 16) A. NEUHAUS, E. JUMPETZ and M. GEBHARDT: Z. Elektrochem., **66** (1962), p. 593
- 17) T. UMEGAKI and T. OKABE: Bull. Chem. Soc. Japan, **42** (1969), p. 1304
- 18) JCPDS 29-1427
- 19) 西坂孝一, 古川 洸, 大坪孝至: 鉄と鋼, **68** (1982), S451
- 20) 大谷南海男: 金属の塑性と腐食反応-メカノケミストリーへの道 (1972), p. 61 [産業図書]
- 21) 金丸辰也, 小川 裕, 渡辺 孝, 藤原俊朗, 都築安彦, 柴田真志, 戸田宗敬: 鉄と鋼, **69** (1983), S337
- 22) W. RAUSCH: Die Phosphatierung von Metallen (1974), p. 93 [Eugen G. Leuze Verlag]