

.....
 論 文

UDC 621.794.62 : 621.78 : 621.771.23.016.3

リン酸塩処理性に対する鋼板の熱処理ならびに冷延の影響*

島田昌治**・前田重義**

Effect of Heat Treatment and Cold Rolling of Steel Sheet on Phosphate Coating

Shoji SHIMADA and Shigeyoshi MAEDA

Synopsis:

This investigation has been carried out in order to show how heat treatments and cold rolling of steel sheets influence the phosphate coating and to make clear the relationship between the microstructure of the steel and the phosphate nucleation.

The activity of phosphate reaction is determined by the number of phosphate nuclei initially formed on the steel surface when commercial phosphate solutions are sprayed.

It is found that the activity of phosphate reaction is considerably affected by heat treatments and cold rolling of steel sheet; the phosphate nuclei increase with an increase of cold reduction and a raise of annealing temperature, decrease with an increase of the heating rate and a raise of the quenching temperature.

The consideration of the above results from the microstructural point of view leads to the conclusion that the preferred orientation of steel (mainly (111) texture paralleled to the rolling surface) has the greatest effect on the phosphate nucleation, and the cementite in the steel has the next on it, while the grain size (grain boundary) of the steel has little effect.

These conclusions are supported by experiment of the phosphate nucleation on single crystals of iron and large grains of steels.

(Received Feb. 17, 1973)

1. 緒 言

塗装して使用される冷延鋼板のほとんどは、塗装下地としてリン酸塩化成処理が施される。塗装板の耐食性や塗料密着性などの諸特性は、この下地処理の良否によって大きく影響される。このため、ち密な皮膜を有し、かつ下地および塗膜に対して密着性のよいリン酸塩処理が必要とされ、従来処理法の面から広く研究されている。一方この化成被膜は、下地鋼板の表面の性質にも依存する。この表面の性質（化学反応性）は、鋼板の機械的性質などと同じく、鋼成分、圧延あるいは熱処理などの鋼板の製造条件によつて影響されることが推測されているが、従来この面から表面の反応性を研究した報告はみられない。本研究は、表面反応性の中で特にリン酸塩反応性を取り上げ、これに対する上記製造因子の影響をしらべ、鋼板の組織の面から考察を行なつたものである。すなわち製造因子として、冷間圧延率、焼鈍温度、焼鈍加

熱速度、脱炭焼鈍、焼入れ温度などの因子を検討した。また鉄単結晶および粗大結晶粒鋼板を用いて、地鉄の結晶面の反応性をしらべた。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に用いた鋼板および鉄単結晶の化学成分を Table 1, Table 2 に示す。

製造因子の影響をしらべるのに用いた鋼板3種は、工場生産の途中工程から採取したもので、いずれもリムド鋼で、鋼Aは熱延板、鋼B、Cは冷延板である。ただし鋼CはPの含有量を若干高くした試作鋼（P=0.066%）である。(100)鉄単結晶および(111)鉄単結晶は電解鉄から、また(112)鉄単結晶は Ferrovac E から、ひず

* 昭和47年10月本会講演大会にて発表
 昭和48年2月17日受付

** 新日本製鉄(株)技術研究所

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

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	*Procedure
A	0.08	0.01	0.31	0.011	0.018	0.04	a
B	0.06	0.01	0.33	0.011	0.018	0.04	b, d
C	0.08	0.01	0.35	0.066	0.008	0.03	c

* For procedure a, b, c and d the reader should refer to Table3.

Table 2. Chemical composition of iron single crystals(wt%).

Single crystal	C	Si	Mn	P	S	N	O
(100)	0.004	0.02	0.03	0.002	0.007	0.003	0.004
(111)	0.004	0.02	0.03	0.002	0.007	0.003	0.004
(112)	0.001	<0.01	<0.01	0.002	0.003	0.001	0.004

Table 3. Manufacturing process of specimens.

Procedure	Hot rolling thickness (mm)	*Cold rolling		**Annealing			Cooling method after annealing
		Reduction (%)	Thickness (mm)	Temp.(°C)	Time(hr)	Heating rate(°C/hr)	
a	4.2	30~90	2.9~0.42	Normal 700 Decarburized 750	Dry 6 Wet Dry 4 + 2	250	Room cooled from 150°C
b	—	65	0.80	650~850	Dry 6	250	
c	—	65	0.80	Normal 700 Decarburized 700	Dry 6 Wet Dry 4 + 2	20~320	
d	—	65	0.80	700	Dry 6	250	Water quenched from 300~700°C

* Bright finishing with 2-high laboratory mill.

** Normal annealing in dry HNX gas and decarburized annealing in wet and dry HNX gas respectively.
Dry gas : Dew point -40°C, wet gas (80% HNX+20% H₂); dew point+20°C

み焼鈍法により作成した。

2.2 試料の作製

2.2.1 各種製造因子の検討

検討した各製造条件を Table 3 にまとめて示した。Procedure(a)では素材の冷間圧延率を、同じく(b)では焼鈍温度を、(c)では加熱速度を、また(d)では焼入れ温度をそれぞれ変化させた。さらに(a)と(c)では脱炭焼鈍を別に行ない、普通焼鈍と比較した。焼鈍を終えた試料は、Procedure(a)(b)および(c)では、焼鈍炉内で150°Cまで徐冷したのち空気中に取り出した。試料の表面は無色の金属光沢を示し、このままリン酸塩処理に供した。一方(d)では、焼鈍終了後設定した焼入れ温度まで炉内で冷却後脱炉し、ただちに水中に焼入れした。この場合は表面にスケールが生成するため、これを研磨して除き、研磨による歪を除くため、CrO₃-H₃PO₄溶液中で10A/dm²で3min.電解研磨した。さらに電解研磨により生成した表面酸化膜の影響をなくするため、

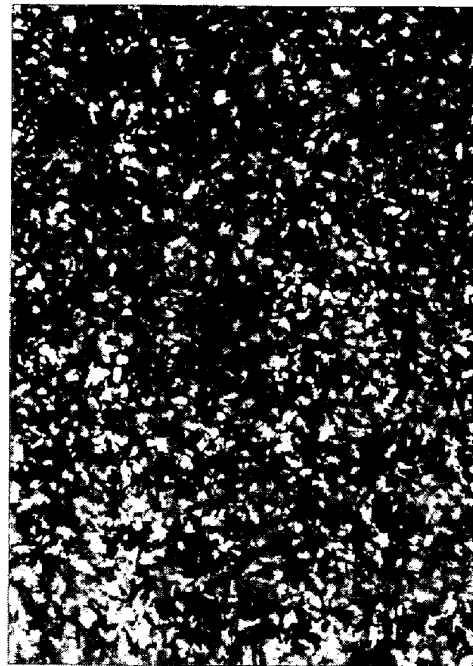
2% オルソ珪酸ソーダ溶液(温度90°C)中で、10A/dm², 10secのアノード処理をし、水洗乾燥することにより、表面を酸化調整した。

2.2.2 単結晶, 粗大結晶粒鋼板

単結晶板はエメリー紙(#1000)で研磨後、2.2.1(d)と同様に、電解研磨および表面調整を行なった。粗大結晶粒鋼板は、2回焼鈍法により作製した。すなわち冷延鋼板を、焼鈍-圧延-再焼鈍すると、焼鈍後の圧延率がある特定の値のとき、結晶粒が最も大きく成長する事実を利用し、鋼Bの冷延板を700°C×6hr焼鈍後、10%の圧延を行ない、再び700°C×6hrの焼鈍をして作製した。この試料は結晶粒径が200~400μで、粒度番号にして1~2番相当である。単結晶の場合と同じく電解研磨を行なったが、表面調整する前にあらかじめ5%ナイトール溶液で粒界を現出せしめた。また一部の試料はさらにエッチピットを出して各結晶粒の方位を明らかにした後、表面調整を行なった。



×600 (5/6)



×200 (5/6)

Photo. 1. Phosphate nuclei, Phosphate film.

2.3 リン酸塩化成処理

2.3.1 市販処理液

日本パーカライジング社製の2種類の処理液（ボンデライト #100 および #137）を用い、それぞれつぎに示すような条件で脱脂およびリン酸塩処理を行なった。

(1) ボンデライト #100 処理

脱脂：パーコクリーナ #102(表面調整剤パーコレンZ 添加) 60°C, 2 min, スプレー

処理：ボンデライト #100 23g/l

炭酸ソーダ 1.6g/l

促進剤 #131 0.8~0.9ポイント

遊離酸 (以下 F. A. と記す) 0.8~0.1ポイント
全酸 (以下 T. A. と記す) 9.5~11.0ポイント

55°C, スプレー (スプレー圧力 1.0 kg/cm²)

3 sec, 90 sec.

(2) ボンデライト #137 処理

脱脂：ファインクリーナー #353 (含表面調整剤)

60°C, 3 min, スプレー

処理：ボンデライト #137 25g/l

炭酸ソーダ 1g/l

促進剤 #131 2.0~2.25ポイント

(F. A. 0.5~0.7ポイント, T. A. 11.0~12.5ポイント)

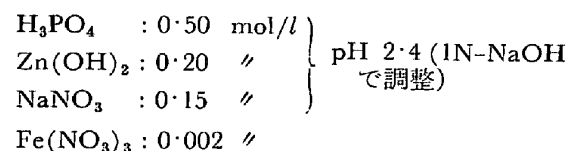
55°C, スプレー (スプレー圧力 1.0 kg/cm²)

3 sec,

上記の処理条件は、処理時間を変更した以外は、すべて、ボンデライト #100, および #137 の標準の処理法に従っている。

2.3.2 実験室調整液

単結晶板のリン酸塩処理は、上記市販液のほかに、実験室で調整した処理浴も使用した²⁾。成分を以下に示す。



温度 50°C で浸漬処理を行なった。

2.4 リン酸塩反応性の評価

2.4.1 リン酸塩析出結晶核の測定

リン酸塩被膜のち密さは、処理直後 (2~3 sec 後) に発生する小結晶 (析出核) の多少と密接に対応することを見出したので、この析出核数により表面反応性を評価した。すなわち、3 sec 処理後の表面の微細結晶核を、600 倍の顕微鏡観察によつて計数し、単位面積当たりの析出核数を算出した。これには顕微鏡で、100 μ × 100 μ の視野を、試料全面 (面積 5 × 15 cm²) にわたつて合計 10カ所ランダムに選び、その平均値を求めた。この際、析出核を見分けやすくするため、メチルバイオレットアルコール溶液を滴下し、結晶を染色して観察した。

2.4.2 塗装後の耐食性

リン酸塩被膜の良否は、最終的には塗装後の耐食性で

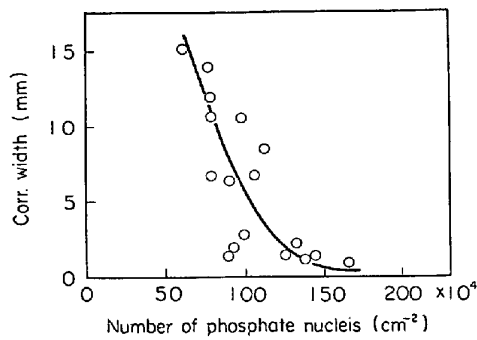


Fig. 1. Relation between the number of phosphate nuclei and corrosion resistance.

評価される。そこで一部の試料については、通常の被膜化成 (Bt #100, 90 sec 処理) を行ない、アミノアルキッド系塗料を 20 μ の厚さに焼付塗装し、塩水噴霧試験を行なった。耐食性の評価は、あらかじめ塗装板に対角線上にスクラッチを入れ、その腐食した幅 (平均値) を測定する方法をとった。

3. 実験結果

3.1 リン酸塩結晶核と塗装後の耐食性

リン酸塩の析出結晶核 (染色後直接撮影) と、完成した化成被膜 (レプリカ写真) とを対比して Photo. 1 に示す。結晶核の写真で、黒く上がった形のは針状結晶で、平たいものは板状結晶である。Fig. 1 は析出結晶核数と、被膜完成後塗装した試料の耐食性との関係を示

すもので、初期の析出核数の多いものほど、ち密な化成被膜を形成するために、耐食性がよいことがわかる。

3.2 各種製造因子とリン酸塩反応性

3.2.1 冷間圧延率

Procedure (a) により作製した試料の組織を Table 4, 5 にまとめて示した。結晶粒度は表面層に近い部分の、また軸密度は圧延面に平行な面の値 (電解鉄ランダム試料との比 H/H_0) である。Fig. 2 に冷間圧延率とリン酸塩反応性との関係を示した。焼鈍前の冷間圧延率の高いものほど、リン酸塩結晶の析出核数が多く、したがって耐食性がすぐれている。また析出核の圧延率による増加は、脱炭焼鈍材と普通焼鈍材とで同じ傾向を示し、その析出核数も同程度である (ただし析出核は後述するように焼鈍温度にも依存するが、脱炭焼鈍材は普通焼鈍材より焼鈍温度が高い) 原板組織の面から考察すると、影響する因子として (イ) 結晶粒度, (ロ) 集合組織, (ハ) 炭化物, (ニ) 非金属介在物などが考えられる。Table 4 から圧延率の増大により結晶粒が小さくなり、集合組織が変化 (たとえば (111) 方位の成長) し、さらに普通焼鈍では炭化物が微細化するが、介在物 (MnS, MnO) はほとんど変わらないことがわかる。このことから圧延率によるリン酸塩反応性の増大は介在物の作用ではなく、また脱炭焼鈍材でも同じ傾向を示すことから炭化物の微細化によるものでもないことがわかる。したがって結晶粒度と集合組織とが考えられるが、いずれがより支配的な因

Table 4. Microstructure of normal annealing sheets prepared by procedure (a).

Reduction (%)	30	40	50	60	70	80	90
Structure							
Grain size No.	7.0	7.6	7.7	7.9	9.5	10.2	10.3
Carbide (cementite)	Coarse	Coarse	Coarse	Fine	Fine	Fine	Fine
Axis-density (100) (H/H_0)	1.30	1.12	0.95	0.83	0.80	0.99	1.86
(110)	0.72	0.82	0.96	1.20	0.82	0.37	0.12
(111)	2.30	2.78	3.10	4.10	4.74	7.50	10.8
Inclusion (%)							
MnS	0.054	0.054	0.042	0.054	0.042	0.062	0.050
MnO	0.116	0.067	0.083	0.054	0.054	0.054	0.062

Table 5. Microstructure of decarburized annealing sheets prepared by procedure (a).

Reduction (%)	30	40	50	60	70	80	90
Structure							
Grain size No	7.1	7.2	7.2	7.5	7.7	7.3	7.8
Axis-density (100) (H/H_0)	1.45	1.34	0.91	0.96	0.38	0.53	1.24
(110)	0.72	0.93	0.82	0.79	0.50	0.30	0.05
(111)	2.89	2.48	3.17	3.85	5.92	9.15	12.0

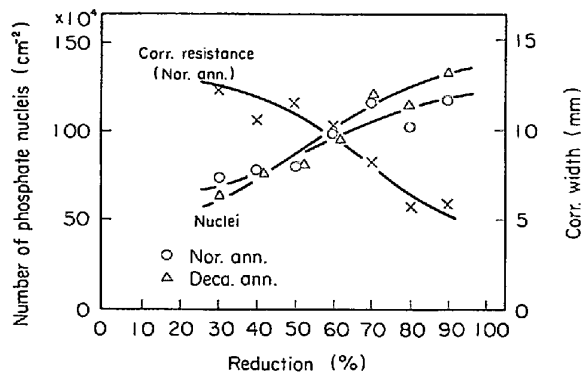


Fig. 2. Effect of cold reduction on phosphate nucleation and corrosion resistance (Bt #100).

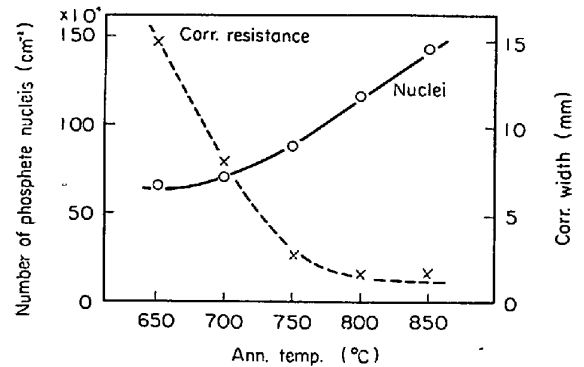


Fig. 3. Effect of annealing temperature on phosphate nucleation and corrosion resistance (Bt #100).

子かは明らかでない。

3.2.2 焼鈍温度

procedure (b) によつて作製した試料の組織を Table 6 に、焼鈍温度とリン酸塩反応性との関係を Fig. 3 に示した。Fig. 3 から焼鈍温度が高くなると、析出核数が増加し、耐食性が向上することがわかる。一方地鉄組織をみると、温度の上昇により、結晶粒度は大となり、炭化物は低温で球状に分散しているが、高温では凝集して塊状となり、その数も減少している。後に考察するように、炭化物や粒界がリン酸塩反応のローカルセル (局部電池) を提供するという考え方にたつと、焼鈍温度の上昇 (炭化物の凝集、結晶粒界の減少) はローカルセルを減らすことになり、Fig. 3 の結果を説明しえない。したがつて炭化物や結晶粒度以外の因子 (たとえば集合組織など) を考える必要がある。

3.2.3 焼鈍加熱速度

Procedure (c) によつて作製した試料の組織を Table 7, 8 に、加熱速度とリン酸塩反応性との関係を Fig. 4 に示した。

P 添加鋼 (鋼 c) は Table 7, 8 に示すように加熱速度によつて結晶粒度はほとんど変わらず、集合組織のみが変化する性質がある³⁾。Fig. 4 から加熱速度が遅くなる

と、Bt #100 処理, Bt #137 処理とも析出核数が増加するが焼鈍により差があり、普通焼鈍材と比べると脱炭焼鈍材が析出核数が少ない。また焼鈍による差は Bt #100 処理より Bt #137 処理のほうが大きい。加熱速度により結晶粒度は変わらないから、析出核数の加熱速度依存性は集合組織の変化によるものと思われるが、焼鈍の違いによる差は主として炭化物の影響であると思われる。ただし結晶粒度も焼鈍によつてかなり差があるため、結晶粒度の影響がないとはいえない。

3.2.4 焼入れ温度

Procedure (d) により作製した試料の組織を Table 9 に、焼入れ温度と析出核数との関係を Fig. 5 に示した。焼入れにより結晶粒度および集合組織は変わらないから、Fig. 5 はセメントイトが多数分散析出したものは、リン酸塩結晶の析出核数が多いことを示している。

3.2.5 結晶粒度と集合組織

Fig. 6, 7 は析出核数をそれぞれ結晶粒度と (111) 面強度との関係でプロットしたものである。結晶粒度はリン酸塩析出核数と相関がなく、地鉄の結晶の優先方位は析出核数と高い相関を示している。鋼種によつて異なるが、析出核数は (111) 面強度に比例している。

Table 6. Microstructure of sheets prepared by procedure (b).

Ann. temp. (°C)	650	700	750	800	850
Structure					
Grain size No	9.2	9.0	8.3	8.0	7.3
Carbide (cementite)	Fine	Fine	Coarse	Coarse	Coarse
Axis-density (H/H ₀)					
(100)	1.49	1.30	1.20	1.09	0.55
(110)	1.07	1.00	0.94	0.91	1.10
(111)	4.40	4.80	5.48	6.67	10.10

Table 7. Microstructure of normal annealing sheets prepared by procedure (c).

Heating rate °C/hr	20	40	80	160	320
Structure					
Grain size No	8.2	7.4	7.7	8.0	7.8
Carbide (cementite)	Fine	Fine	Fine	Fine	Coarse
Axis-density (H/H ₀)	(100) 0.91 (110) 0.17 (111) 12.3	(100) 0.79 (110) 0.20 (111) 12.8	(100) 1.03 (110) 0.20 (111) 11.4	(100) 0.82 (110) 0.34 (111) 7.8	(100) 0.70 (110) 0.23 (111) 7.4

Table 8. Microstructure of decarburized annealing sheets prepared by procedure (c).

Heating rate °C/hr	20	40	80	100	320
Structure					
Grain size No	6.5	6.6	6.5	6.3	6.5
Axis-density (H/H ₀)	(100) 0.64 (110) 0.19 (111) 14.4	(100) 0.81 (110) 0.16 (111) 11.3	(100) 0.54 (110) 0.14 (111) 10.4	(100) 0.86 (110) 0.33 (111) 10.1	(100) 0.70 (110) 0.25 (111) 10.2

Table 9. Microstructure of sheets prepared by procedure (d).

Quench. temp (°C)	700	600	500	400	300
Structure					
Grain size No	8.2	8.6	8.6	8.3	8.5
Carbide (%) (spheroidal cementite)	0.24	0.36	0.34	0.43	0.44
Hardness Hr 30 _{RA}	89.6	69.5	53.4	47.3	44.8

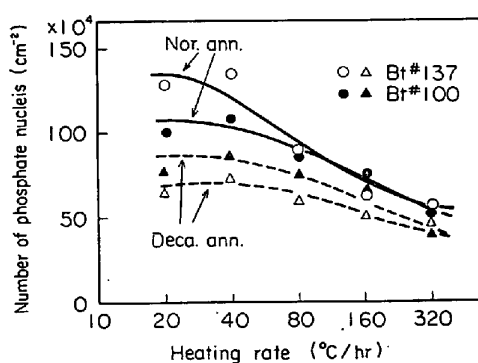


Fig. 4. Effect of heating rate on phosphate nucleation (Ann. Temp. 700°C).

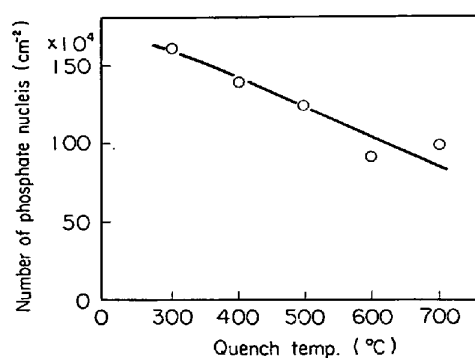


Fig. 5. Effect of quenching temperature on phosphate nucleation (Bt #137).

3.3 結晶方位とリン酸塩反応性

3.3.1 単結晶板のリン酸塩反応性

リン酸塩反応性が実際に素地の結晶面に影響されるかどうかを鉄単結晶を用いてしらべた結果を Photo. 2, 3 および Fig. 8 に示した. Photo. 2 は (100) 面と (112) 面とにおける比較で, 実験室調製液を使用した場合である. 析出したリン酸塩結晶は, 形の整った長方形をして

いるが, 方向性はみられない. Fig. 8 から析出速度は (100) 面におけるより, (112) 面において速いことがわかる. また多結晶で単結晶より析出速度が大きい傾向はない.

Photo. 3 は (100) 単結晶と (111) 単結晶とを市販の処理液でスプレー処理した場合の結果で, 同じ処理時間で (111) 面が (100) 面より析出核数が多い.

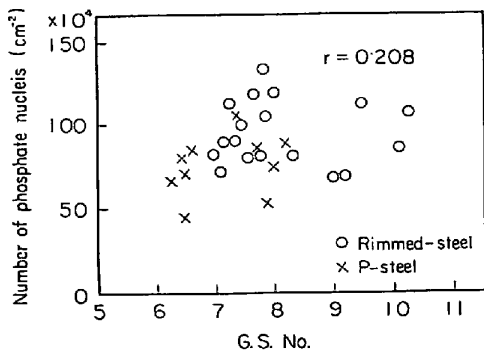


Fig. 6. Relation between grain size of steel and the number of phosphate nuclei (r: coefficient of correlation)

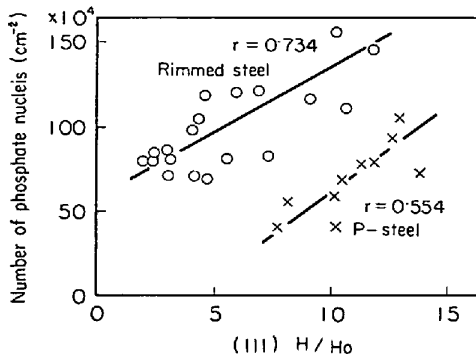


Fig. 7. Relation between (111) axis density and the number of phosphate nuclei (r: coefficient of correlation).

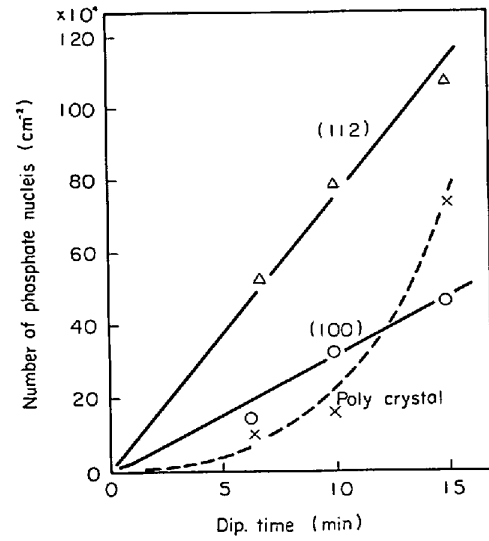


Fig. 8. Effect of crystal orientation of iron on phosphate nucleation.

3.3.2 粗大結晶粒鋼板のリン酸塩反応性

Photo. 4は粗大結晶粒鋼板に Bt #137 をスプレー処理した場合で、結晶の方位によつて析出核数が明らかに異なつてゐる。しかも地鉄の粒界の影響は認められない。またあらかじめエッチピットを出して各結晶粒の方位を明らかにした試料 (Photo. 4右) によると、(100) 面に析出核が少なく、(111) 面に析出核が多いことが認められる。



(100)



(112) ×500 (5/6)

Photo. 2. Phosphate nucleation on single crystals of iron. (Synthetic bath 5 min dipping)

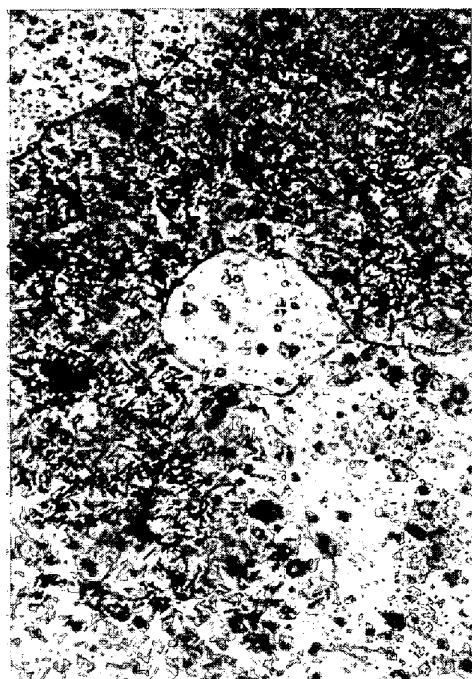


(111)



(100) ×400 (5/6)

Photo. 3. Phosphate nucleation on single crystals of iron. (Bt #137 20 sec spray)



×100

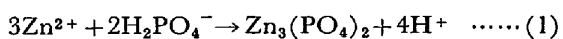


×400 (5/6)

Photo. 4. Phosphate nucleation on large grains of steel. (Bt #137 3 sec spray)

4. 考 察

リン酸塩化成処理（亜鉛系）の被膜形成は、つぎのように考えられている²⁾。



まず最初に鉄が溶解するが ($\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$) 局部カソードでは H^+ イオンの消費によつて pH が上昇するため、(1) 反応は右へ進み、アルカリ側で難溶性の $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ の結晶が沈澱析出する。結晶析出が起こる部分はしたがつて鉄溶解反応のカソード部であり、従来こ

の部分には粒界や析出物（炭化物，非金属介在物）あるいは酸化膜の不均一部であるとされている⁴⁾。このことはリン酸塩反応性を高める（核形成を促進する）ためには，地鉄の結晶粒度を小さく（粒界の増加）し，マトリックス中に炭化物や介在物を多く存在させることが有効であることを意味する。そこで本実験の結果をもとに，以下に地鉄組織の影響について考察した。

結晶粒度は，冷間圧延率の実験，加熱速度の実験によると，粒度の小さい方が析出核数が多く，みかけ上，リン酸塩反応性に影響しているように見える。しかし焼鈍温度の実験ではこれと逆の傾向を示し，かつ Fig. 6 ならびに Photo. 3, 4 などを総合すると，結晶粒度の影響は小さいことが結論される。

炭化物は，冷間圧延率の実験でみる限り，脱炭焼鈍，普通焼鈍の間にリン酸塩反応性の差がないことから，みかけ上影響していないように思われる。しかしこの実験では脱炭効率を高める目的で，脱炭焼鈍を普通焼鈍より 50°C 高温で行なっているため，温度の効果（析出核の増大）がプラスされていることを考慮する必要がある。加熱速度の実験では，脱炭焼鈍材が普通焼鈍材より析出核数が少ないこと，焼入れ温度の実験では，他の条件が一定なら析出核は炭化物の細く分散したものが多くことなどを総合すると，炭化物は明らかにリン酸塩反応性を増大する作用があることがわかる。

介在物については，本実験が介在物の変化する条件になつてないため，その影響は明らかでない。冷間圧延率の実験では介在物は影響していない（圧延率が增大しても介在物の面積率は変わっていないため）が，これは介在物の影響がないということの意味しない。Fig. 7 において，析出核と (111)H/Hot の比例関係が成分系で異なることは介在物の影響があることを示唆している（普通鋼と高 P 鋼とでは P の量以外に S，したがって MnS の量も異なっており，析出核の多いグループでは MnS が多い）

集合組織については，析出核の増加する方向がいずれも (111) 優先方位の成長する方向と一致しており (Fig. 7) かつ結晶方位と反応性の実験結果 (Photo. 2~4) を考慮すると，リン酸塩反応性に対し地鉄の優先方位が最も大きく影響するものと結論される。すなわち炭化物の析出状態より結晶方位の方が反応性により大きく寄与し，集合組織が同一のとき炭化物の影響が現れるということが出来る。

すでに結晶面自体に反応速度の差があることは，3.3 によつて明らかであるが，多結晶の場合は，従来腐食や表面処理に集合組織は影響しないとされている⁵⁾⁶⁾。（初

期には結晶面の差があつても長時間後は，最も溶解しがたい同一面だけが残る）一方電析⁷⁾や鍍⁸⁾には優先方位の影響が報告されている。本実験では，つぎのような理由によつて優先方位の効果が現れたものと考えられる。

(1) 促進剤（カソード復極剤）が添加されている。

ENGEL⁹⁾，FONTANA¹⁰⁾などは，鉄単結晶が酸に溶解する際の溶解速度は (111)~(110) > (100) の順であることを示しているが，この傾向は $S_2O_3^{2-}$ や NO_3^- のような酸化剤（カソード復極剤）の添加によつて増大するという¹⁰⁾。リン酸塩処理にも促進剤として NO_3^- が添加してあり，結晶方位依存性の現れやすい条件である。また酸化膜の成長に優先方位の影響があること¹¹⁾，酸化膜の厚さが核形成に影響すること¹²⁾などが知られているが，リン酸塩の核形成は表面の酸化膜が溶解する程度のごく初期の腐食段階で起こるものであることも，結晶方位依存性が生じやすい条件を提供していると考えられる。

(2) 表面調整剤が使用されている。

市販の処理液は核形成を促進するため表面調整剤（通常脱脂剤と併用される）として，チタンコロイドが使用される。これは被処理面にチタンコロイドが吸着して，結晶析出の核を提供するとされている⁴⁾。本処理でもこれが用いられている。したがって核形成剤が特定の結晶面（たとえば (111)）にのみ吸着しやすく，その面に多数の結晶が析出することも考えられる。さらにこの際，水にぬれやすい結晶面に吸着しやすいことも考えられるが，これらの場合は結晶面の 2 次的な作用ということになる。

5. 結 言

冷延鋼板のリン酸塩反応性を，おもに市販のスプレー処理液を用いて検討し，つぎの結果を得た。

(1) 冷延鋼板のリン酸塩反応性は，鋼板の製造条件に顕著に影響される。すなわち冷間圧延率の大きいものほど，焼鈍温度の高いものほど，リン酸塩結晶の初期析出核数が多く，焼鈍加熱速度の速いものほど，焼入れ温度の高いものほど析出核数は少ない。圧延率加熱速度の効果は普通焼鈍，脱炭焼鈍のいずれの場合もみられる。また初期析出核の多いものほど，ち密な化成被膜を形成するため塗装後の耐食性がすぐれている。

(2) 地鉄組織の面から，リン酸塩反応性を考察すると，結晶粒度の影響は小さく，結晶の優先方位の影響が大きい。同一鋼種であれば析出核数は (111) 面強度にほぼ比例するが，これは (111) に近い面に核が生成しやすい事実によつて支持される。また同一結晶粒度，集合組織の場合は，析出核数は析出セメント量にほぼ比例

する。

終わりに本研究を遂行するにあたり、種々有益な御助言を下された当研究所高橋延幸氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) たとえば, 金属表面技術協会編: 金属表面技術便覧, (1963), p. 757~776 [日刊工業新聞社]
- 2) 佐藤, 上野, 岡本: 防蝕技術, 15 (1966), p. 12~18
- 3) 高橋: 日本金属学会第47回講演概要 (昭和40年) p. 51
- 4) 渡辺: 表面, 6 (1968), p. 723~731
- 5) 阿部: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 882~910
- 6) H. H. UHLIG: Corrosion, 19 (1963), p. 231~237
- 7) W. E. HOARE, et al.: The Technology of Tinplate (1965), p. 264~306 (London)
- 8) J. P. KAUFFMANN, J. BARDOLLE: Memo. Sci. Rev. Metallurgie, 64 (1967), p. 429~436
- 9) H. J. ENGEL: Arch. Eisenhüttenwesen. 26 (1955), p. 393~404
- 10) M. SHEMENSKI, F. BECK, M. FONTANA: Corrosion, Nat. Asso. Corr. Eng., 21 (1965), p. 39~47
- 11) M. BENARD, C. COQUELLE: Rev. de Metallurgie 44 (1947), p. 82
- 12) 島田, 前田: 日本特許, 昭 47-9722