

© 1982 ISIJ

## Si-Mn 系複合組織鋼のリン酸塩処理性と表面特性

論文

前田重義\*・浅井恒敏\*<sup>2</sup>・新井信一\*<sup>2</sup>・鈴木堅市\*<sup>2</sup>

## Phosphatability and Surface Characteristics of Silicon-Manganese Dual Phase Steel

Shigeyoshi MAEDA, Tunetoshi ASAI, Shinichi ARAI, and Kenichi SUZUKI

## Synopsis :

Phosphatability and surface characteristics of silicon-manganese dual-phase steels have been investigated using bright annealed steel sheets of various contents of silicon and manganese. Silicon remarkably reduces the phosphatability because adsorption of titanium colloid, acting as a nucleating agent (chemical activator) for the phosphate crystal formation, is reduced with an increase in the silicon content. The reduction in the titanium adsorption is due to surface carbon enrichment, which is facilitated by the silicon in steel, during annealing. On the other hand, manganese increases the titanium adsorption because of prevention of the carbon enrichment, resulting in a good phosphatability. Therefore, the phosphatability of dual-phase steel is primarily controlled by a balance of silicon and manganese contents.

## 1. 緒 言

自動車の車体軽量化のため各種の高強度鋼板が開発されている。なかでも Si-Mn 系複合組織鋼(Si-Mn Dual Phase)は強度と加工性を兼備し、これからの高強度鋼板の主流となるものと予想される。ところで自動車用鋼板の塗装耐食性(化成処理性)は、機械的性質に劣らず重要な特性の一つであり、これまで普通鋼については、表面カーボンとの関連でその化成処理性が広く知られている<sup>1)~5)</sup>。一方高強度鋼板では、P 添加鋼や Nb-P 鋼に関しては報告があるものの、Si-Mn 系複合組織鋼に関してはこれまで系統的な報告はない。P 添加鋼や Nb-P 鋼での調査結果によれば、その化成処理性は普通鋼と大差ないといわれている<sup>6)7)</sup>。これは P や Nb の添加量がそれほど高くない (<0.1%) ので、表面の化学反応性に実質的な影響を及ぼさないためと考えられる。ところが Si-Mn 系では一般に Si や Mn の添加量が高く、その表面への影響が懸念される。たとえば表面の Si ははんだ性<sup>8)</sup>、めつき性<sup>9)10)</sup>、あるいは塗装耐食性<sup>11)12)</sup>に悪影響するといわれており、これは Si あるいは Si, Mn 濃度が高いと、焼鈍時に鋼板表面がブルーイング(着色)しやすく、Si あるいは Si, Mn を含む安定な鉄との複合酸化膜を形成し<sup>13)</sup>、これが酸やフラックスに溶けにくいとされている。確かにブルーイングするほどの厚い酸化膜が形成すれば、上記の理由で表面を不活性

化することはあり得るが、実際の製品ではその表面は光沢ある外観を呈していなければならない。このような条件で作られた Si-Mn 鋼板の表面特性についてはこれまで報告がない。一方普通鋼では焼鈍時に表面に濃化した Mn が、塗装下地のリン酸塩処理性を向上することがわかっているが<sup>14)</sup>、Si と Mn が共に高い複合組織鋼におけるそれぞれの成分の効果は不明である。そこで光輝焼鈍によつて製造された Si-Mn 鋼を用いてリン酸塩処理性の支配因子を明らかにするとともに、Si-Mn 系複合組織鋼の表面特性を把握することを試みた。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料の作製

Table 1 に示す Si および Mn の水準を変えた 9 鋼種を真空溶解し、約 2 mm の厚みに熱間圧延後、スケールは研削によつて除去し、0.5 mm の板厚に冷間圧延した。トルエンで表面を脱脂洗浄した後、Fig. 1 に示す連続焼鈍サイクルで焼鈍した。雰囲気ガスは 5% H<sub>2</sub> で、露点は排気ガスで -20°C になるよう制御した。またガスを鋼板の両側からノズルで吹きつけることによつて、50°C/s の冷却速度を確保した。300°C から 150°C までは炉冷し、大気中に取り出して冷却後デシケータ中に保存した。試料はいずれも光沢ある外観を呈していた。

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 12 月 23 日受付 (Received Dec. 23, 1981)

\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical compositions of steels tested.

Sample No	Chemical composition (wt%)						
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr
M 1	0.089	0.41	1.47	0.017	0.009	0.024	0.011
2	0.095	0.74	1.50	0.018	0.009	0.024	0.011
3	0.100	0.97	1.48	0.018	0.010	0.024	0.010
4	0.092	1.29	1.49	0.018	0.009	0.026	0.011
S 1	0.046	0.01	0.28	0.005	0.004	0.017	0.005
2	0.038	0.20	0.32	0.004	0.004	0.021	0.005
3	0.045	0.63	0.32	0.005	0.004	0.020	0.006
4	0.036	0.98	0.32	0.006	0.004	0.024	0.006
5	0.032	1.37	0.31	0.005	0.004	0.024	0.006

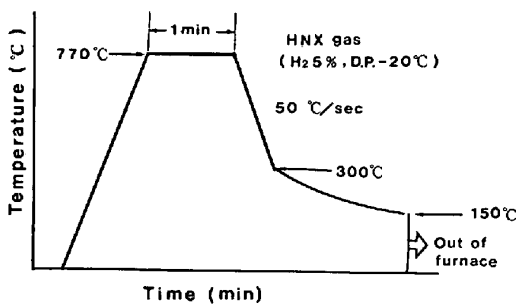


Fig. 1. Heat treating condition.

## 2.2 リン酸塩処理

リン酸塩処理は3種類の市販のものを用い、Table 2に示す条件で処理した。なお Bt 137 は本来スプレー処理用であるが、本実験ではすべてディップ法で行った。

## 2.3 リン酸塩処理性の評価

リン酸塩処理性は走査型電子顕微鏡 (SEM) によって、リン酸塩結晶の析出状態 (結晶サイズ) の測定並びにX線による結晶構造の解析によって評価した。結晶構造の決定は宮脇らの方法<sup>15)</sup>にしたがい、Phosphophyllite ( $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) の (100) 面と Hopeite ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) の (020) 面のピーク強度から、いわゆる P 比率を測定した。

## 2.4 表面酸化膜厚とその安定性

焼鈍板の表面酸化膜厚はエリプソメトリーによって測定し、その酸化膜厚の安定性を、pH 6.5 のホウ酸ソーダ+塩酸溶液中での自然電位変化から、いわゆる自動還元時間を測定して評価した<sup>16)</sup>。

## 2.5 酸溶解性

バルク層の化学反応性をみるため、0.01N-HCl 溶液 (常温) での溶解速度を測定した。なお 0.01N (pH 2)

を選んだのは、リン酸塩処理浴の pH に合わせたものである。

## 2.6 表面化学組成

焼鈍板の表面化学組成を、SIMS (2次イオン質量分析)、AES (オーージェ電子分光) および XPS (X線光電子分光) によって測定した。それぞれの測定条件は以下のとおりである。なおいずれの場合も前処理として MEK (メチルエチルケトン) 中で 30 min 超音波洗浄した。

SIMS; 装置: 日立 IMA-II, 一次電圧: 12 kV ( $1.6 \times 10^{-7} A$ ), 一次イオン種:  $O_2^+$ , ビーム径:

0.6 mm, 真空度:  $6 \times 10^{-7}$  Torr

AES; 装置: PHI-Model II, 一次電圧: 3 kV, 変調電圧: 3 V<sub>p-p</sub>, スイープ速度: 5 eV/s, ビーム径: 10  $\mu\phi$ , 真空度:  $3 \times 10^{-9}$  Torr

XPS; 装置: ESCA-Mark II, X線源: Al-K $\alpha$  (1486.6 eV), 加速電圧: 13 kV (20 mA), ビーム径: 2 mm $\phi$ , 真空度:  $1 \times 10^{-9}$  Torr

## 3. 結果と考察

### 3.1 原板 (焼鈍板) の材質と表面酸化膜

機械的性質および酸化膜厚を Table 3 に、組織の一例を Photo. 1 に示す。低 Mn 系 (S シリーズ) では Si 量にかかわらず、フェライト・パーライト混粒で、降伏比も高いが、高 Mn 系 (M シリーズ) では Si が高くなるとフェライト・マルテンサイトの複合組織が明瞭に認められる (Photo. 1) なお Si-Mn 系では強度 57~68 kg/mm<sup>2</sup>, 降伏比 50~60% であり、Dual Phase の特徴である低降伏比を示している。酸化膜厚は 65~100 Å で、平均すると高 Mn 系で高いが、Si の影響は明瞭でない。この膜厚は普通鋼 (連続焼鈍材) の値と比較して妥当な値である。

### 3.2 リン酸塩処理性

リン酸塩結晶サイズと P 比率とを、3種類の処理液について Fig. 2 に示した。Photo. 2 はこの内 Bt 3004 処理のものの一部を示したものである。なお結晶サイズは長手方向の加重平均値である。Fig. 2 から処理液の種類にかかわらず、鋼中 Si 量が増加するにつれ結晶が粗大化しリン酸塩処理性が低下すること並びに Mn が高いと、この低下が抑えられることがわかる。すなわち

Table 2. Phosphate solutions and treating conditions.

Phosphate solution	Degreasing	Pre-treatment (Chemical activation)	Phosphating
Bt 137	FC 363 : 2% 60°C, 2 min, dip.	Contained in the degreasing agent	Bt 137 M, 70°C, 2 min, dip.
Bt 3004	FC 4357 A and B, 50°C, 2 min, dip.	PN-Z, 0.1%, 20°C, 20 sec, dip.	Bt 3004, 50°C, 2 min, dip.
SD 2000	R. D. -SD 2000 TG 2%, 60°C, 2 min, dip.	Fixogin 5 N-4 TG, 0.1%, 20°C, 20 sec, dip.	SD-2000 TG, 50°C, 2 min, dip.

Table 3. Mechanical properties, microstructure and surface oxide film.

Sample No	Mechanical Properties			Microstructure		Oxide film (Å)
	TS (kg/mm)	El (%)	YR (%)	GS (μ)	Structure	
M 1	57.2	24.4	57.0	4.3	F+FP+M	100
2	62.3	28.2	53.0	6.0	F+FP+M	75
3	62.9	22.2	59.0	4.0	F+M	80
4	68.1	28.9	49.0	6.4	F+M	80
S 1	37.4	30.6	92.0	8.3	F+P	65
2	40.5	26.0	92.0	6.7	"	60
3	45.2	25.5	89.0	7.2	"	90
4	49.4	24.0	90.0	6.9	"	90
5	52.7	22.3	91.0	5.5	"	65

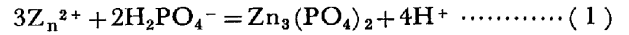
F : Ferrite, P : Perlite, FP : Fine Perlite, M : Martensite

Mn の高い Dual Phase 鋼では、同一 Si 量で比較した場合、Mn の低いものより Si の悪影響が現れにくい。また Bt 137 に限つては、結晶サイズが他の処理浴に比べて大きい、P 比率に対する Si の影響が異なり、鋼中 Si 濃度が高くなると Phosphophyllite ( $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) の割合が減少している。一方元来ディップ処理用として P 比率を高めることを目的とした Bt 3004, SD 2000 では、Si 量が増えても結晶構造は変わらず、いずれも 90% 以上の高い P 比率を維持している。この違いは、ディップ用の Bt 3004 及び SD 2000 は浴中 Zn 濃度を Bt 137 の約 1/2 に下げ、かつ F<sup>-</sup>イオン濃度を高くしていることによると思われる。

### 3.3 原板の酸溶解性と表面酸化膜の安定性

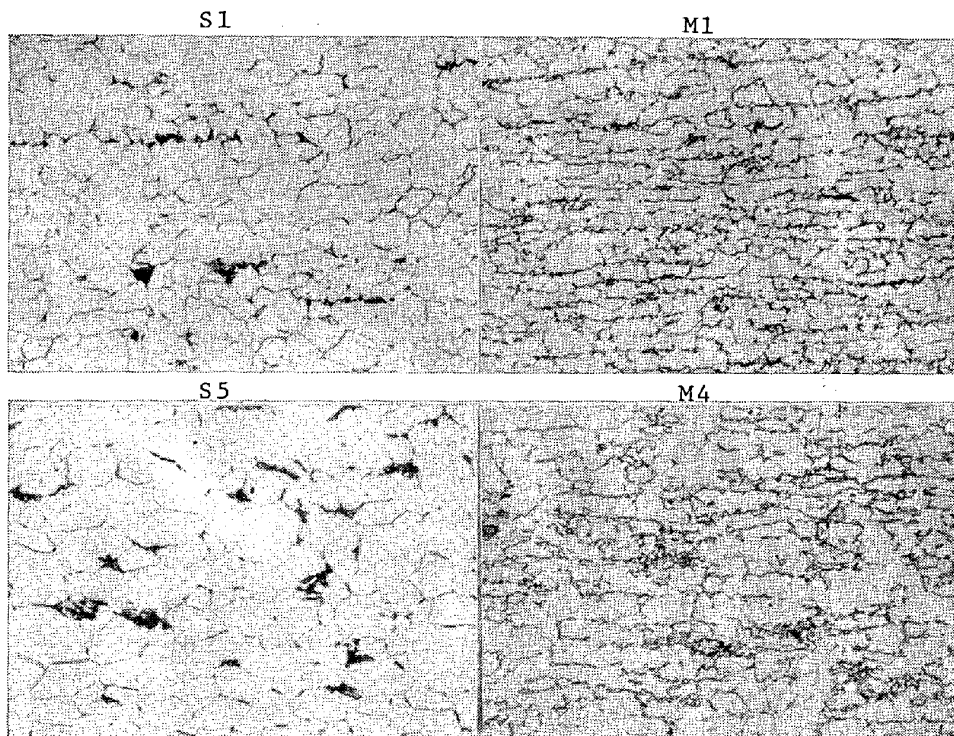
Si 濃度が高くなるとリン酸塩処理性が低下する原因

を明らかにする目的で、まず原板自身の酸に対する溶けやすさならびに酸化膜の安定性をしらべた。この結果を Fig. 3, 4 に示す。リン酸塩の皮膜形成は(1)式によつて酸性リン酸亜鉛の平衡が右に移行し、不溶性の  $Zn_3(PO_4)_2$  の結晶を析出するもので、反応の駆動力は遊離のリン酸による鉄の溶解 ( $Fe+2H^+=Fe^{2+}+H_2$ ) である。このとき  $Fe^{2+}$  の一部が Zn と置換した  $Zn_2Fe(PO_4)_2$  も同時に生成する。



したがつて酸に活性溶解しやすいものほどリン酸塩の反応性は高いとみなされる。しかし Fig. 3 によれば Si 濃度が高くなると酸に溶けにくくなる傾向はなく、Fig. 2 の結果を説明できない。すなわち鋼板自身の酸への溶解性の低下が、Si 鋼におけるリン酸塩処理性の低下の原因ではないことがわかる。

一方鋼板表面酸化膜が活性なものはリン酸塩処理性がよいこと、ならびに表面(または鋼中)Mn は酸化膜を活性化することが知られている<sup>14)17)</sup>。Fig. 4 の酸化膜の安定性では、Mn に関してはこれまでの結果と同様であるが、Si に関しては、Si がリン酸塩処理性を低下するにもかかわらず、酸化膜を逆に活性化することを示している。この酸化膜の自動還元時間は、電位の高い表層の  $\gamma Fe_2O_3$  の安定性を示すだけとはいへ<sup>18)</sup>、この結果はリン酸塩処理性に対する Si の作用は  $\gamma Fe_2O_3$  の安定化によるものでないことを示す。

Photo. 1. Microstructure of samples. ( $\times 500 \times 7/10$ )

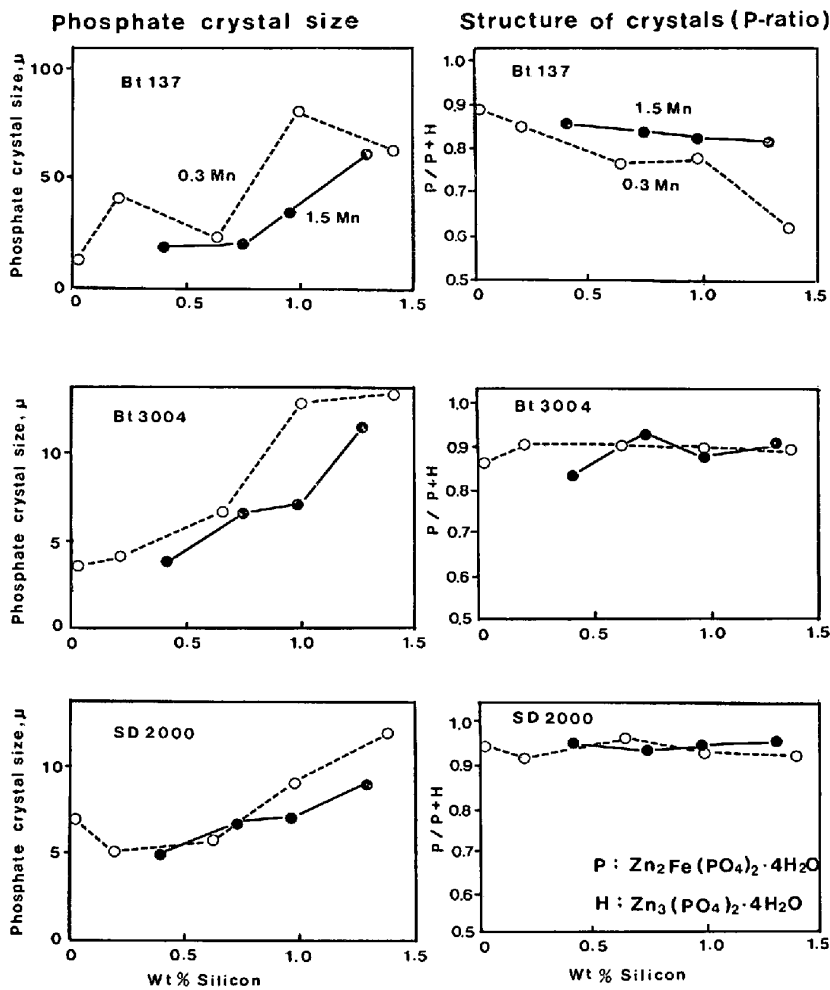


Fig. 2. Effects of silicon and manganese in steels on phosphatability for three different types of phosphate solutions (left hand side: phosphate crystal size, right hand side: structure of crystals, P-ratio).

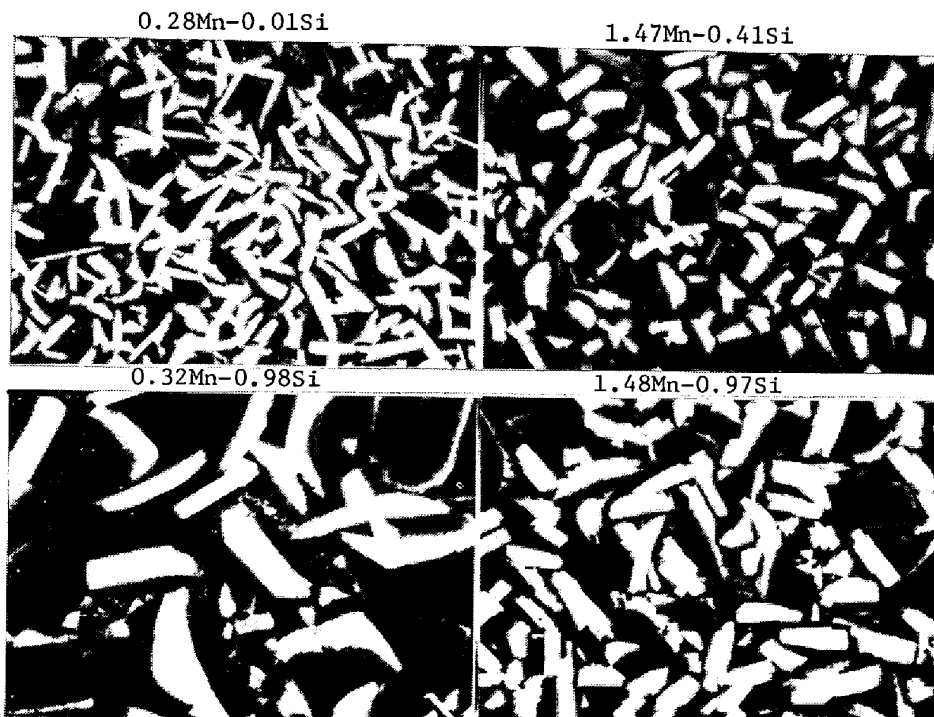


Photo. 2. SEM photographs showing an effect of silicon and manganese contents in steels on phosphatability (Bt 3004). ( $\times 1100 \times 3/4$ )

### 3.4 表面活性化剤（核形成剤）の吸着

リン酸塩処理では前処理として、脱脂直後または脱脂剤と併用して表面活性化が必ず行われる。活性化処理は通常チタンコロイドのリン酸ソーダ溶液から成り、チタンが表面に吸着して結晶析出の核となり、皮膜を緻密化するといわれている。同じく核形成剤としてリン酸塩処理浴中にはニッケルイオンが添加されている。チタン処理の効果を Photo. 3 に示す。原板はリン酸塩処理性のよい S PC のバッチ焼鈍材であるが、チタン処理がないと、処理浴中にニッケルイオンがあつても、リン酸塩結

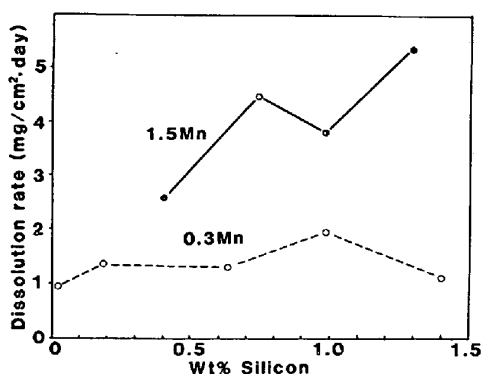


Fig. 3. Effects of silicon and manganese in steel on pickling rate in 0.01 N-HCl solution.

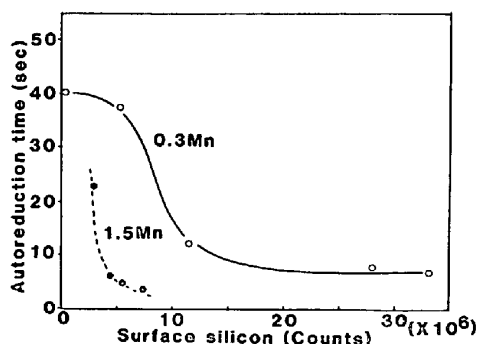


Fig. 4. Variation of autoreduction time of surface oxide films with surface silicon.

晶は粗大、かつまばらにしか形成しないことがわかる。

チタン処理の効果については、最近 J. CLAUS らがカーボン汚れの大きい鋼表面にはチタンが吸着しにくいと報告しているが、肝心のチタンを検出できず推論に終わっている。そこで本実験ではこの点を明らかにするため、チタンで活性化直後の鋼表面の吸着チタンを SIMS で測定した。この結果を Photo. 4 に示す。これから鋼中 Si が高いとチタンの吸着が少なく、Mn が高いと吸着が多くなることがわかる。すなわち高 Si 鋼でのリン酸塩処理性の低下は、核となるチタンの吸着が阻害されたことが主原因と考えられる。一方 Mn の作用についても酸化膜活性化作用の他にこのチタンの吸着性向上も無視できないことがわかる。

以上の実験から結晶の緻密化に対してニッケルの効果は大きくないことがわかるが、ニッケルの吸着に対する鋼中 Si の影響を Fig. 5 に示した。試料は NiCl<sub>2</sub> 水溶液 (0.3 g/INi<sup>2+</sup>) に 2 min 鋼板を浸漬し、ニッケルを置換析出させたものである。興味あることにニッケルの吸着はチタンとは逆に鋼中 Si の高いものほど多い。この結果は酸化膜の自動還元とよく対応している。電位がニッケルの析出電位より高い  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在する限り、ニッケルは置換析出できないこと<sup>19)</sup>、自動還元速度は酸化膜のアノード欠陥 (Fe=Fe<sup>2+</sup>+2e の起こる酸化膜欠陥) の多いものほど大きいこと<sup>16)</sup> から、自動還元速度の大きいものほどニッケルの析出が起こりやすいことが理解される。

### 3.5 Si, Mn 量と表面化学組成

焼鈍板の表面組成をそれぞれ SIMS, AES および XPS で測定した結果を Fig. 6~Fig. 11 に示す。Fig. 6 は SIMS によつて測定された、Si, Mn, C および Fe の表面から深さ方向の濃度分布で、Fig. 7, Fig. 8 はこれから得られた Si および C の表面濃度 (深さ 150

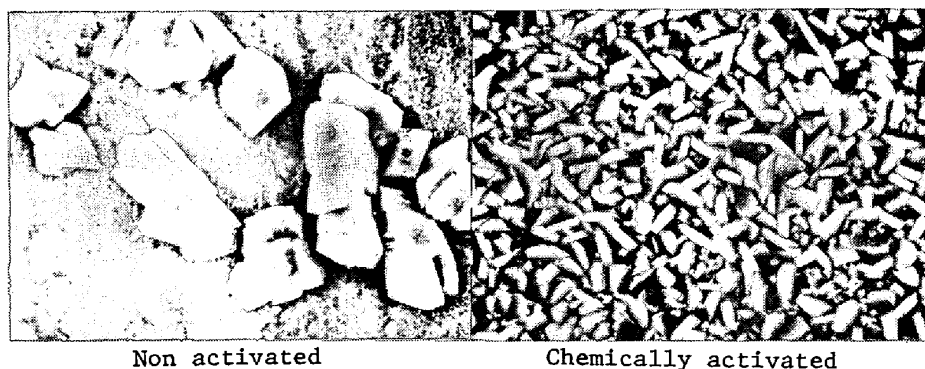


Photo. 3. SEM photographs showing an effect of the chemical activator (pre-treatment) on phosphatability of a mild steel sheet (SPC), Left hand side: non activated, Right hand side: chemically activated (Bt 3004). ( $\times 1100 \times 3/4$ )

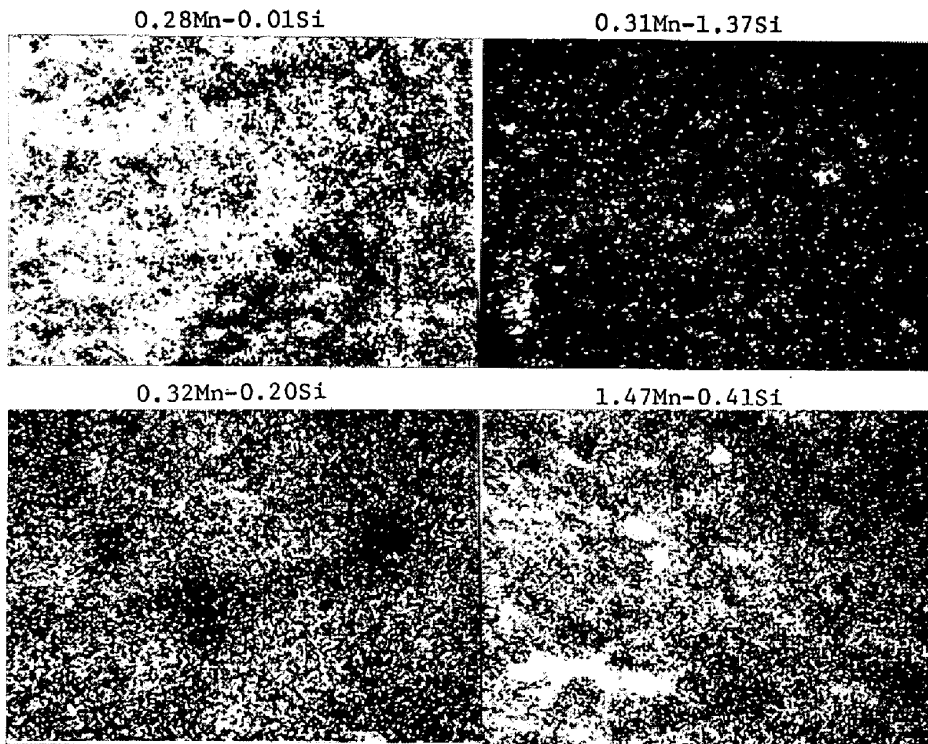


Photo. 4. Ion image of the titanium adsorbed on the various sheet surfaces by chemical activation (SIMS). ( $\times 250 \times 3/4$ )

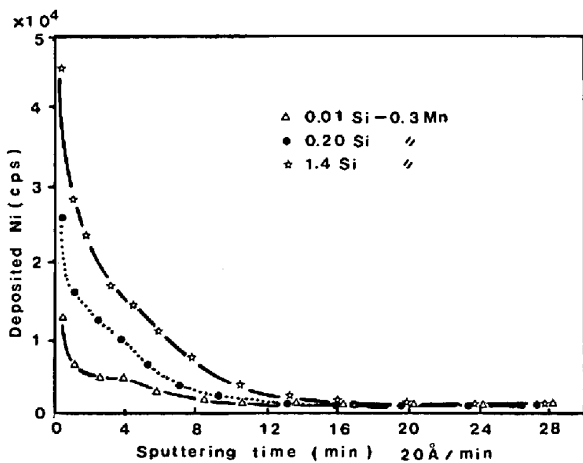


Fig. 5. Depth profiles for the secondary ion intensities of nickel deposited on the steel surface after being dipped in  $\text{NiCl}_2$  solution.

Å までの積分値) を鋼中 Si 濃度に対して示したものである。Fig. 7 から表面 Si は、低 Mn 鋼、高 Mn 鋼とも必ずしもバルク濃度に比例せず、Si 1% 付近で極大値を示している。この理由は現在のところ明らかでないが、サンプル作製時(焼鈍中)の雰囲気ガスの露点の多少の変動などによるのかもしれない。明らかなことは Mn が高いと Si の表面濃度が抑えられることで、両者に何らかの相互作用が推定される。しかしながら鋼中 Si

の表面偏析現象に対する著しい効果は、Fig. 8 に示す C の濃化にみられる。すなわち表面濃化 C はバルク濃度に関係なく、Si と Mn 濃度によって支配され、表面 C は Si 濃度に直線的に比例し、Mn はこの勾配を低下させる。鋼中 C の表面偏析はグラファイト化して析出するといわれており、Mn がこの表面グラファイト化を抑制することはよく知られており、安定炭化物の形成によるといわれている<sup>21)22)</sup>。炭化物安定化元素としてはその他、Cr, Ti, V, Nb などがあり、また自由表面に優先的に拡散吸着して C の表面偏析を抑える成分として S, Se, As, Sb などがある<sup>21)23)</sup>。一方鋼中 Si の作用に関しては、 $\text{Fe}_3\text{C}$  をグラファイトに分解しやすくすること<sup>24)25)</sup>、脱炭反応を促進すること<sup>26)</sup> は知られているが、表面 C との直接的な比例関係についてはこれまで報告がない。Fig. 8 の結果は、Si 鋼の脱炭性がよいのは、Si が表面 C 析出を助長することに基づくことを示している。

Fig. 9 は AES による表面 C の深さ方向の変化で、最表面の C 濃度は原子濃度で 30~50%、表面層直下に C の欠乏層があり、内層で再び高くなる。C のピーク形状から最表面は不定形もしくはグラファイト、内層では炭化物(セメントイト)であることがわかる。

Fig. 10, 11 は XPS による O, Fe, Si および Mn のスペクトルである。これから、Si, Mn とはいずれも

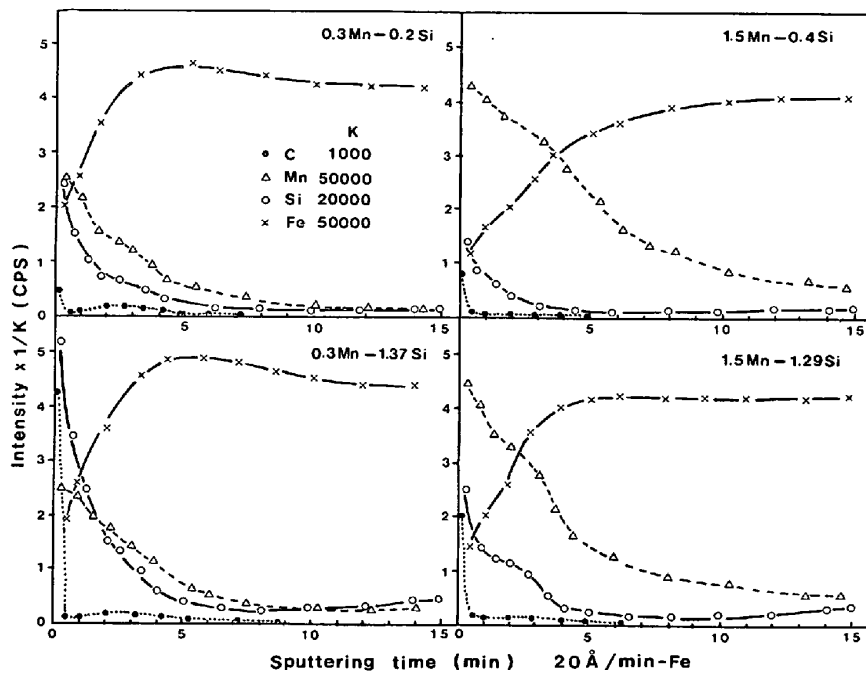


Fig. 6. Depth profiles for the secondary ion intensities on the silicon-manganese steels.

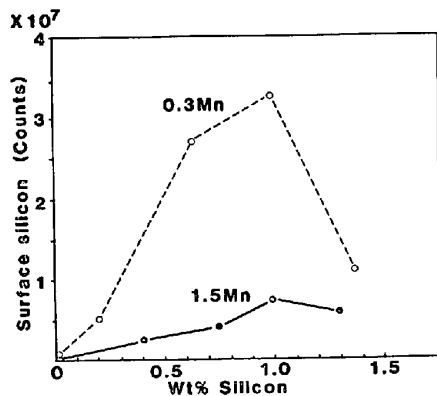


Fig. 7. Effect of silicon and manganese contents on the surface silicon concentration determined by SIMS.

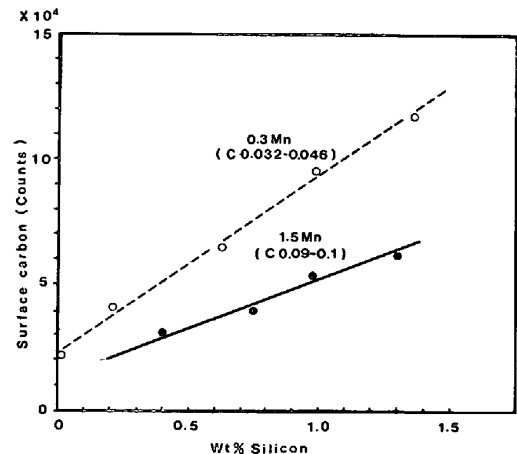


Fig. 8. Effect of silicon and manganese contents on the surface carbon concentration determined by SIMS.

酸化物となつていことがわかる。Fig. 10 から鋼中 Si が高くなると、O のピークが高エネルギー側にシフトするとともに半値幅が広がることがわかるが、これは Si を含む酸化物が増大することを示している。また Fig. 11 から高 Mn, 高 Si 鋼 (Dual Phase) になると、この O のシフトが抑制されるが、これは Mn の酸化物の形成によつて Si の酸化による濃化が抑制されることを示し、Fig. 7 の結果とよく対応している。

### 3.6 表面組成とリン酸塩処理性

高 Si 鋼において核形成剤のチタンの吸着が減少し、リン酸塩結晶が粗大化する原因が、単に表面 Si 濃度の増大によるものでないことは、Fig. 2 と Fig. 7 の結果と比較すれば明らかである。Fig. 12 は表面 C (SIMS 積分値) と吸着チタンとの関係をプロットしたもので、

両者により相関がみられ、チタンの吸着が表面 C によつて抑制されることを示唆する。

### 3.7 高 Si 鋼のリン酸塩反応性の改善

前章での推論を確かめるため、カーボン汚れ等の抑制剤として実用化されている S 化合物を高 Si 鋼に塗布して焼鈍し、表面 C の減少と同時にリン酸反応性の改善が起り得るかどうかをしらべた。その結果を Photo. 5, Fig. 13 に示した。S 塗布試料は 0.5% のチオ尿素水溶液を塗布、ロールで水切りして乾燥したものを、Fig. 1 のサイクルで焼鈍したもので、比較のため同時に無塗布材も焼鈍した。Photo. 5 から S 塗布焼鈍材は無塗布材

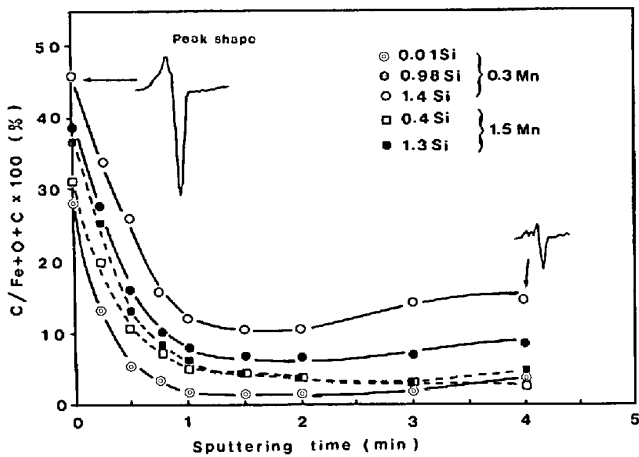


Fig. 9. In-depth analysis of carbon by AES.

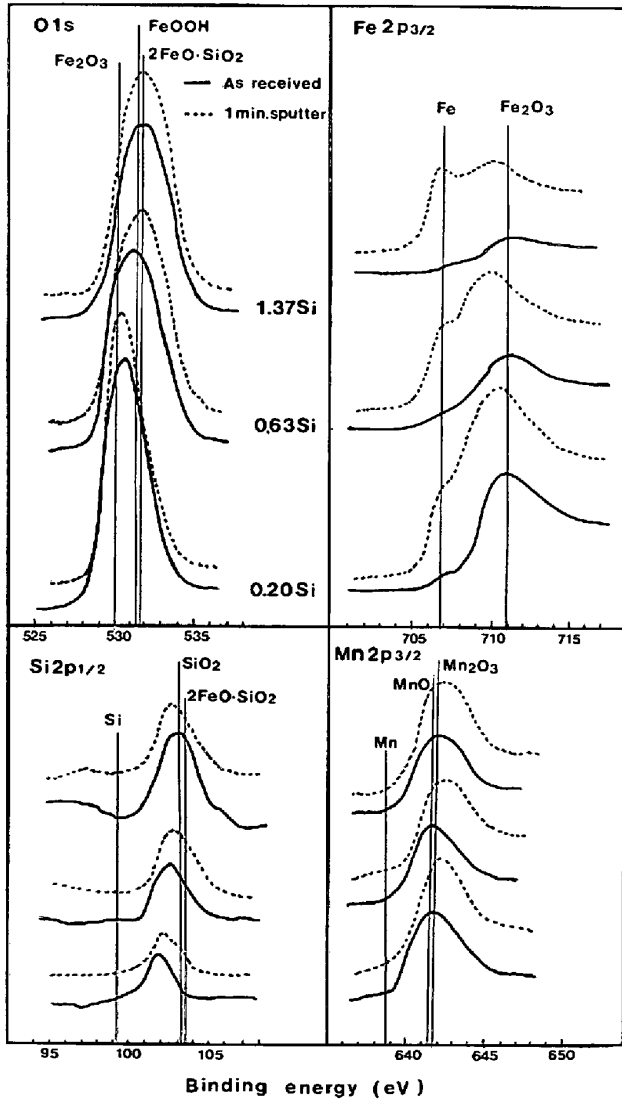


Fig. 10. XPS spectra of oxygen, iron, silicon and manganese obtained from Si-steel (0.3% Mn).

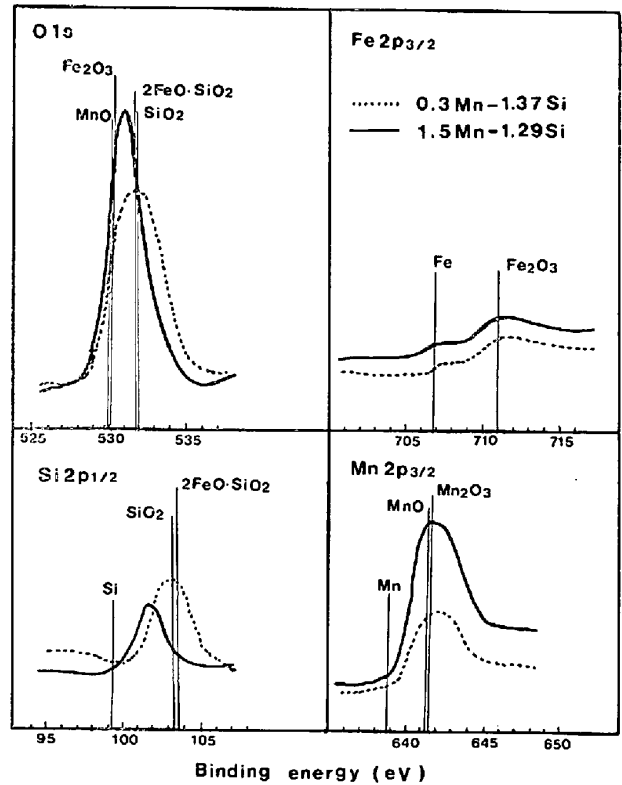


Fig. 11. XPS spectra of oxygen, iron, silicon and manganese obtained from Si-Mn dual phase steel and Si steel.

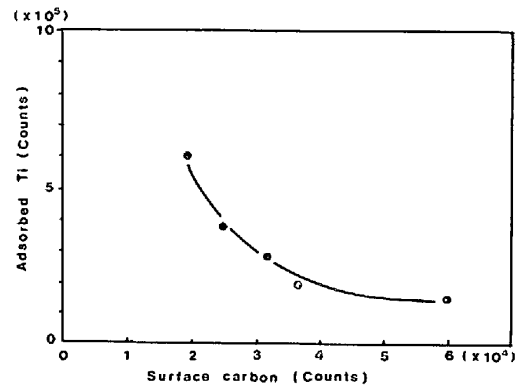


Fig. 12. Relation between surface carbon concentration and titanium adsorbed on sheet surface by pre-treatment (activator B).

に比べて核形成剤のチタンが著しく吸着していること、それと同時にリン酸塩の結晶が緻密になつて

分かる (他の 2 種類の処理浴でも全く同様な改善効果が得られた)。S 塗布によつて表面組成がどのように変化したかを Fig. 13 に示した。すなわち、表面の Si, Mn は大差ない (むしろ表面 Si は逆にやや増え、Mn は減っている) が、表面 C は大幅に抑制されていることが分かる。(なお AES によると表面に微量 (0.1%) の S の残存が認められたが、S 無塗布材にも同じ程度の S の汚染があつた)。以上の結果から、高 Si 鋼のリン酸塩反応性の低下は、表面 C の偏析によるチタンの吸着性低下



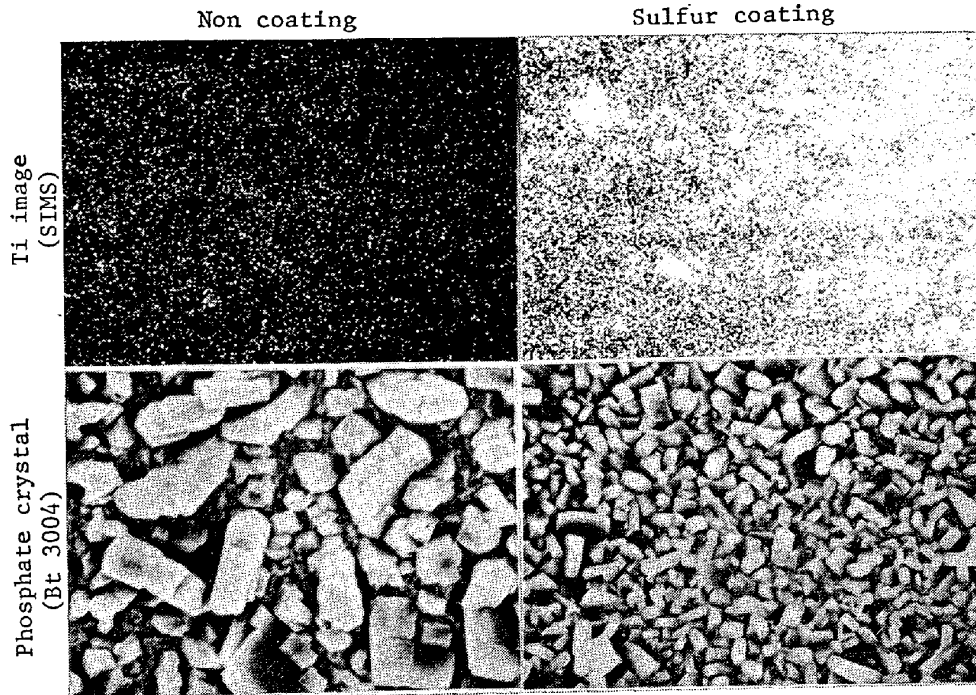


Photo. 5. Effect of sulfur coating prior to annealing on titanium adsorption (chemical activation) and on the phosphate crystal size. (Ti image:  $\times 250 \times 3/4$ , Phosphate crystal:  $\times 1100 \times 3/4$ )

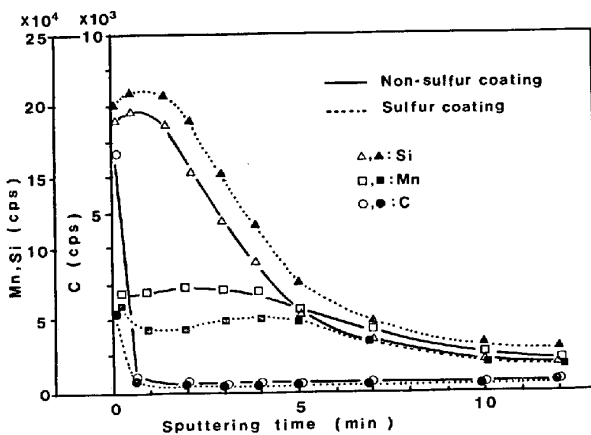


Fig. 13. Variation in the surface components of the sheets owing to sulfur coating prior to annealing (SIMS).

にあると結論される。

#### 4. 結 論

Si-Mn 系複合組織鋼のリン酸処理性の支配因子を明らかにする目的で、Si および Mn 水準の異なる鋼板を用いて表面組成と活性化剤の挙動に着目してしらべ、以下のことを明らかにした。

(1) Si-Mn 系鋼板のリン酸塩処理性は Si 濃度とともに低下し、結晶が粗大化する。またスプレータイプ処理浴では、Si 濃度とともに Phosphophillite の割合が低下する。

(2) 高 Si 鋼でも Mn 濃度が高いと、Si の悪影響を抑える。したがって Si-Mn 系複合組織鋼のリン酸塩処理性は、同一濃度の Si 鋼に比べてすぐれている。

(3) 高 Si 鋼のリン酸塩処理性の劣化原因は、リン酸溶液との化学反応性が低下することによるのではなく、表面活性化剤のチタンの吸着が起こりにくくなるためである。また処理浴に添加されている核形成剤のニッケルは、結晶の緻密化にはこの場合効果がない。

(4) 鋼中 Si 濃度が高くなると表面 C の濃化が大になり、鋼中 Mn 濃度が高くなると、この濃化が抑制される。表面 Si の濃化もまた Mn によつて抑制される。

(5) 表面活性化剤のチタンの吸着は表面濃化 C によつて阻害される。したがって高 Si 鋼の化成処理不良は、Si による表面 C の濃化が主原因である。

(6) 焼鈍前の S 塗布によつて表面 C の濃化を抑制すれば、高 Si 鋼でもチタンの吸着性を向上させることができ、これによつてリン酸塩処理性を改善できる。

終わりにあたり、試料を提供していただいた八幡技術研究室、古野嘉邦氏ならびに有益な御助言をいただいた当研究所、古川 敬博士に厚く感謝します。

#### 文 献

- 1) J. WOJTHOWIAK and H. S. BENDER: J. Coating Technol., 50 (1978), p. 86
- 2) V. HOSPADURUK, J. HUFF, R. W. ZURILLA,

- and H. T. GREENWOOD: Nat. Coil Coaters Asso., May, (1978), p. 13
- 3) R. A. IEZZI: Nat. Coil Coaters Asso., May (1978), p. 18
  - 4) R. R. SUCK: Nat. Coil Coaters Asso., May (1978), p. 26
  - 5) J. A. SLANE, S. P. CLOUGH, and J. K. NAPPIER: Met. Trans., 9A (1978), p. 1839
  - 6) P. L. CUDUTI: Corrosion NACE (1980) 140
  - 7) 野村伸吾, 郡田和彦, 宮原征行, 川本国雄: 神戸製鋼技報, 30 (1980), p. 55
  - 8) 小西元幸, 小原隆史, 橋本 弘, 田中智夫: 鉄と鋼, 65 (1979), S938
  - 9) S. HARADA, K. MOCHIZUKI, and T. BAN: Proc. 2nd. Inter. Tinplate Conf., (1980), p. 316
  - 10) 福塚敏夫, 浦井正幸, 若山健二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 494
  - 11) 松藤和雄, 大沢紘一, 奥山 健, 逢坂 忍: 特開昭 55-24952
  - 12) 増井浩昭, 武智 弘: 特公昭 53-7371
  - 13) 野村義一郎, 荒瀬健一, 佐藤台三: 鉄と鋼, 63 (1977), S873
  - 14) 前田重義, 浅井恒敏, 林 知彦, 鈴木堅市, 柳沢義昭: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 529
  - 15) T. MIYAWAKI, H. OKITA, S. UMEHARA and H. OKABE: Proc. Interfinish 80 (1980), p. 303
  - 16) 朝野秀次郎, 前田重義: 防蝕技術, 19 (1970), p. 243
  - 17) 若野 茂, 薄木智亮, 西原 実, 藤野允克: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 945
  - 18) C. D. STOCKBRIDGE, P. B. SEWELL, and M. COHEN: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), p. 923
  - 19) 前田重義, 朝野秀次郎: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 321
  - 20) J. J. CLAUS and R. P. WENZ: SAE-Report No. 810141 (1981)
  - 21) 井口征夫, 西田 稔, 小西元幸, 大橋延夫: 鉄と鋼, 59 (1973), S194
  - 22) V. LEROY: Material Sci. & Eng., 42 (1980), p. 289
  - 23) 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 45 (1981), p. 283
  - 24) 山中直道, 日下邦男: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 499
  - 25) 佐藤和雄, 金子秀夫, 西沢泰二: 日本金属学会誌, 19 (1955), p. 455
  - 26) 鉄鋼とその合金元素 (学振製鋼第 19 委員会編) (昭和 42 年), p. 329 [誠文堂新光社]