

論 文

二層めつき鋼板の塗装性および耐食性に与える
上層 Fe-P めつき付着量の影響

© 1986 ISIJ

本庄 徹*・京野 一章*・大和 康二*
市田 敏郎*²・入江 敏夫*Effects of Fe-P Upper Layer Coating Weight on Paintability and
Corrosion Resistance of Double Layer Alloy Coated Steel SheetsToru HONJO, Kazuaki KYONO, Koji YAMATO,
Toshio ICHIDA and Toshio IRIE

Synopsis :

Although Zn base alloy coated steel sheets show good corrosion resistance, their use in the exposed side of auto-bodies is not expected because of their poor phosphatability and paintability compared with those of uncoated cold rolled steel sheets.

To modify these properties, an Fe-P alloy layer (2~6 g/m²) is electroplated on Zn base alloy coated steel and double layer alloy coated steel has been developed. The addition of P into the upper Fe layer contributes to the formation of finely packed phosphate crystals in both spray and dip type phosphate treatments. The upper Fe-P layer also helps to suppress the formation of crater form paint defects during the cathodic electrodeposition. Moreover, the Fe-P alloy upper layer reduces blisters at cross cut portions of painted specimens during corrosion tests. When the upper layer coating weight is below 6 g/m², the corrosion behavior, such as red rust formation and thickness reduction, of the double layer alloy coated steels is similar to that of the single layer Zn alloy coated steels.

1. 結 言

車体防錆技術は、(1) 表面処理鋼板の採用、(2) 車体構造の見直し、(3) 塗装系の改良、(4) シーラーやワックス処理などの組合せであるが、近年とくに自動車用表面処理鋼板の進歩は著しいものがある。有機被覆鋼板をはじめ電気亜鉛めつき鋼板や合金化溶融亜鉛めつき鋼板に加えて、最近では Zn-Ni や Zn-Fe などの電気合金めつき鋼板が開発され、その使用量が増加している¹⁾²⁾。

従来、表面処理鋼板の使用箇所としては、車体内面が主体であり車体外面に用いられることはまれであった。表面処理鋼板は、車体外面で重視される塗装性能たとえばカチオン電着塗装時の耐クレーター性や3コート後の耐水二次密着性、塗装仕上がり性などに劣るため、車体外面には、それらの性能に優れた冷延鋼板が使用されている。しかしながら、冷延鋼板に塗装しただけでは塗膜損傷部からの赤錆発生は避けられず、外面錆対策としては不十分である。最近では、外面錆対策が重視されるようになり、防錆力のある表面処理鋼板を車体外面に適用

するために、種々の改良がなされている。その一つは、化成処理や塗装系の改良であり、もう一つは、亜鉛系合金めつきの上に Fe リッチのめつきをした二層めつき鋼板の開発³⁾⁴⁾である。

二層めつき鋼板の基本的な考え方は、上層 Fe 系めつきによつて、冷延鋼板と同等の化成処理性、塗装性をえることであり、耐食性は下層 Zn 系合金めつきによつて保証するという役割分担をすることである。

著者らは、Zn-Fe や Zn-Ni 合金めつき鋼板の化成処理性、塗装性を改良する Fe 系めつきとして、Fe-P めつきを開発⁵⁾し、上層 Fe-P めつきの化成処理時また腐食環境における挙動について研究してきた。本報告では、Fe-P めつきの化成処理性を向上させる機構ならびに諸特性に与える上層 Fe-P めつき付着量の影響について述べる。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

Fe-P めつきにおけるりんの効果や付着量の影響を調べるために、純 Fe めつきならびに Fe-P めつきをお

昭和 60 年 11 月 1 日受付 (Received Nov. 1, 1985)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 理博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Composition for Fe plating bath.

Component salts	Concentration (g/l)
FeCl ₂ · 4H ₂ O	240
KCl	180

Temperature 40°C
Current density 40A/dm²
pH 2

Table 2. Description of test panels*.

Composition of coating	Coating weight (g/m ²)	
	Upper layer	Lower layer
Zn-Fe (15%)	—	20
Pure Fe/Zn-Fe (15%)	2	20
Fe-P/Zn-Fe (15%)	1~10	20
Zn-Ni (12%)	—	20
Fe-P/Zn-Ni (12%)	1~10	20

* All test panels are made by a electroplating process

こなつた。純 Fe めつきは、従来より知られている方法⁶⁾により、Table 1 に示す条件で電気めつきした。Fe-P めつきは、この純 Fe めつき浴中にりん化合物(次亜りん酸など)を添加することにより得た。付着量は電流量を変化させることにより調整し、重量法により確認した。

実験に用いた鋼板を Table 2 に示す。Fe-P めつきの下地としては、Zn-Fe⁷⁾ および Zn-Ni⁸⁾ 電気合金めつき鋼板を使用した。Fe-P めつきはりん含有量約 0.4% のものを使用した。

2.2 化成処理および塗装条件

りん酸塩処理液は、ディップ処理型 (Bt 3030 日本パーカーライジング製) と、スプレー処理型 (Gr16NC 日本ペイント製) を使用した。

カチオン電着塗料は、日本ペイント製パワートップ U-30 を用い、20 μm 塗装した。中・上塗りはアミノアルキッド系塗料を用いて、中塗り 30 μm、上塗り 40 μm 塗装し、全塗膜厚を 90 μm とした。

2.3 りん酸塩皮膜およびめつき層の分析

りん酸塩皮膜の結晶形態を、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) で観察した。また、X線回折を用いて、りん酸塩皮膜の結晶構造を調べた。測定条件は、Cr 管球、Fe フィルターを用い管電圧 35 kV、管電流 60 mA とした。そして、Hopeite (Zn₃(PO₄)₂ · 4H₂O) (020) 面と Phosphophyllite (Zn₂ · Fe (PO₄)₂ · 4H₂O) (100) 面の回折線強度を求め、次式によりりん酸塩皮膜中の Phosphophyllite の割合を P 比として求めた。

$$P \text{ 比} = \frac{\text{Phosphophyllite の回折線強度}}{\text{Phosphophyllite の回折線強度} + \text{Hopeite の回折線強度}}$$

皮膜の深さ方向の元素濃度分布を調査するため、イオンプローブ質量分析法 (Ion Microprobe Mass Analysis, IMMA) およびグロー放電発光分光法 (Glow Discharge Spectroscopy, GDS) を用いた。IMMA⁹⁾ は ARL 社製を用い、1 次イオンビームとして酸素、加速電圧は 20 kV とした。GDS¹⁰⁾ は、当社製で管内の Ar ガス圧を 3 Torr、電流 40 mA の条件で測定した。

2.4 耐水二次密着性

3 コートした試料の裏面および端面をシールして、50 °C 蒸留水中に 10 日間浸漬後引き上げて、ただちに蒸留目セロテープ剥離試験 (2 mm 間隔, 100 個) をおこない、塗膜残存量を百分率で評価した。

2.5 耐クレーター性

ディップ処理型のりん酸塩処理をおこなつた鋼板に、パワートップ U-30 を用いて、下記の条件でカチオン電着塗装して、焼付け後の塗膜表面のへこみ(クレーター)の数によつて耐クレーター性を調べた。

極間 4 cm

極比 陰極面積/陽極面積 = 1/2

印加電圧 200 V ~ 350 V

耐クレーター性は、Table 3 に示すようにクレーターの発生密度により 5 段階評価した。

2.6 耐食性

1) 塩水噴霧試験: 膜厚 20 μm のカチオン電着塗膜の表面にナイフでクロスカットを施した試験片を用い、SST を 1000 h おこない、片側のプリスター幅を測定した。

2) 耐外面錆試験: 3 コート後の表面にアローチップング法によつて試験片の素地に達する点状の傷をつけ、SST 24 h → 一定湿度放置 120 h → 室内放置 24 h を 1 サイクルとするサイクリック腐食試験 (以下 CCT と略記) を 10 サイクルおこない、プリスター幅を測定した。

3) 耐穴あき腐食試験: 20 μm のカチオン電着塗装を施した試験片の表面にナイフでクロスカットをおこな

Table 3. Evaluation for cratering.

Evaluation	Number of crater per 1 cm ²
5	0
4	1~5
3	6~50
2	51~100
1	over 100

い, SST 17 h → 乾燥 3 h → 塩水浸漬 2 h → 乾燥 2 h を 1 サイクルとする CCT をおこない, 60 サイクル後, 塗膜および錆を落として, ポイントマイクロメーターにて板厚の減少値を測定した.

2.7 定電流アノード溶解

試料表面に, 1 cm 角の面積を残してシールをおこない, NaCl 200 g/l, ZnSO₄ 100 g/l の電解溶液中で試料側をアノードにして 20 mA/cm² の定電流でめつき層の溶解をおこない, 試料電位の経時変化を測定した.

3. 実験結果

3.1 Fe-P めつきの化成処理性への影響

Zn-Ni 合金めつき鋼板の上に, りん含有量の異なる Fe-P めつきを 2 g/m² めつきした板を用いて, りん酸塩皮膜の P 比に及ぼすりん含有量の影響を調べた. 結果を Fig. 1 に示す. りん添加の少ない純 Fe めつきでは, ディップ処理型のりん酸塩化成処理液で生成した皮膜は比較的 P 比が高いのに対し, スプレー処理においては, P 比が極めて低い. Fe めつき中のりん含有量が増加するに従って P 比が増加し, スプレー処理においてもりん含有量が 0.1% 以上になると, P 比は 0.8 以上になり, Phosphophyllite 主体のりん酸塩皮膜がえられる.

りん酸塩皮膜の P 比に及ぼす上層 Fe-P めつき付着量の影響を Fig. 2 に示す. 下層の Zn-Ni 合金めつき鋼板は Zn を主体とするめつきであるため, 化成処理液の種類によらず生成するりん酸塩皮膜結晶は Hopeite (P 比=0) である. ディップ処理の場合, 上層 Fe-P めつ

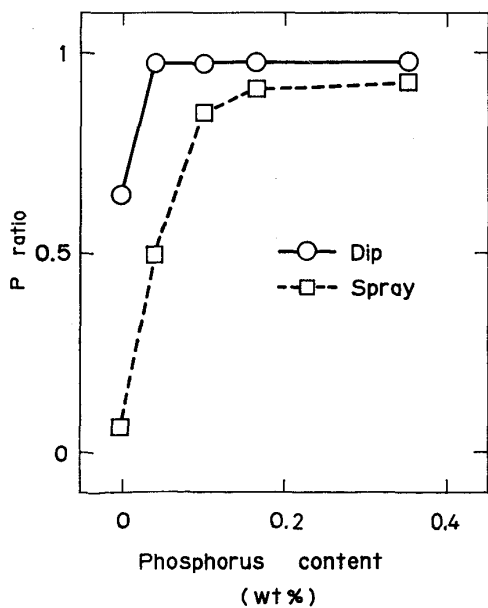


Fig. 1. Effect of phosphorus content in Fe-P upper layer on P ratio.

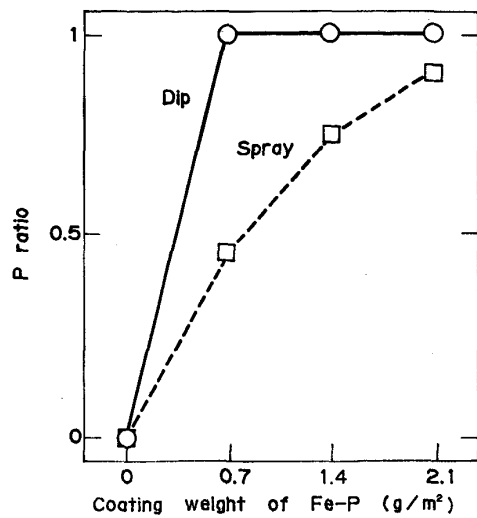


Fig. 2. Effect of upper Fe-P coating weight on P ratio (on Zn-Ni lower layer).

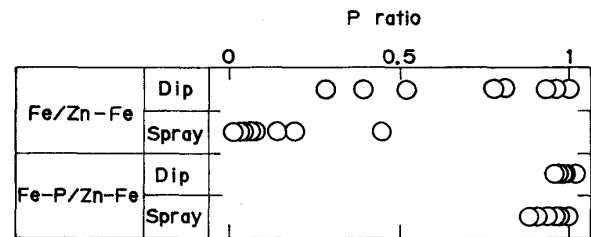


Fig. 3. Phosphophyllite ratio after dip and spray type phosphate treatments.

き付着量が 0.7 g/m² 以上であれば P 比は 1 になる. スプレー処理の場合, 上層めつき付着量の増加とともに P 比が増加して, 付着量が約 2 g/m² であれば 0.9 以上の P 比がえられる.

Fig. 3 に種々の化成処理液に対する純 Fe めつきと Fe-P めつきの P 比に及ぼす影響について示す. 下地には, Zn-Fe 合金めつき鋼板を使用した. 純 Fe めつきは, ディップ処理の一部において高い P 比がえられることがあるが, スプレー処理では P 比はいずれも低い. すなわち, 純 Fe めつきの化成処理性は, 化成処理液の種類に依存しており, P 比は不安定である. 一方 Fe-P めつきにおいては, 接液方法 (ディップやスプレー) や化成処理液の種類によらず, 安定して高い P 比がえられている.

Photo. 1 に, SEM で調べたりん酸塩皮膜結晶を示す. Zn-Fe めつき鋼板では, 葉状に粗大化した典型的な Hopeite 結晶のりん酸塩皮膜が得られているのに対し, Fe-P/Zn-Fe 二層めつき上のりん酸塩皮膜は, 緻密で微細な Phosphophyllite 結晶であり, 冷延鋼板と同等である.

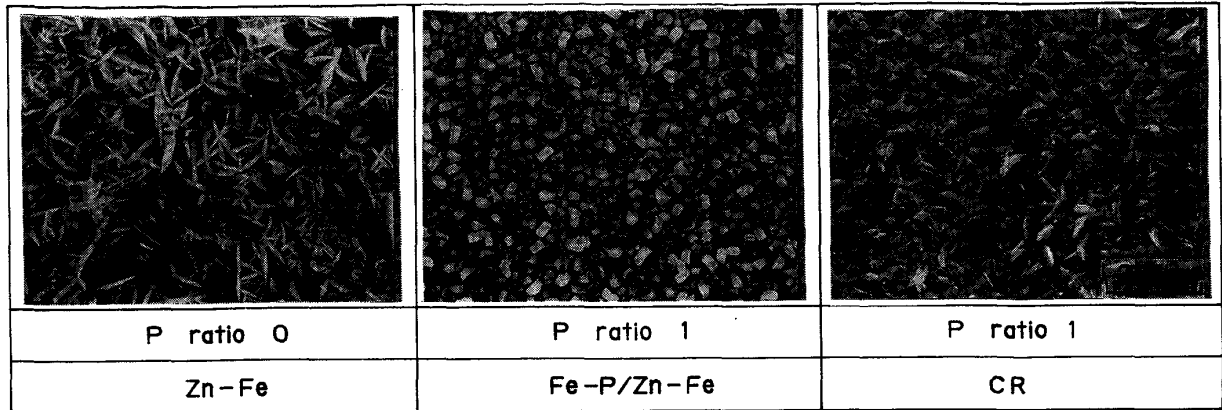


Photo. 1. SEM photomicrographs of phosphate crystals formed on various pre-coated steel sheets.

3.2 塗装性に与える Fe-P 付着量の影響

Fig. 4 に、上層付着量の耐水二次密着性に与える影響を示す。耐水二次密着性は、上層付着量が増加するに従って向上して、ディップ処理の場合 1.4 g/m² 以上、スプレー処理の場合は約 2 g/m² で塗膜残存率は 100% が得られ良好な密着性が確保される。P 比と耐水二次密着性の間には相関がみられ、上層 Fe-P めつきの付着量が多くなると、P 比が高くなり耐水二次密着性は向上する傾向を示す。

Fig. 5 に、上層付着量の耐クレーター性に与える影響を示す。クレーターは印加電圧が高くなるに従って発生個数が多くなる。本実験条件下において、Zn-Ni めつき鋼板の場合には印加電圧を 350 V にすると 50 個/cm² 以上の多量のクレーターが発生する。しかし、上層 Fe-P めつきの付着量が増加するに従ってクレーターの

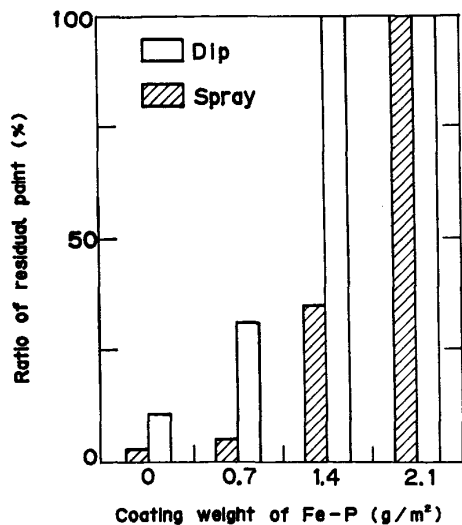


Fig. 4. Effect of upper Fe-P coating weight on wet adhesion (on Zn-Ni lower layer).

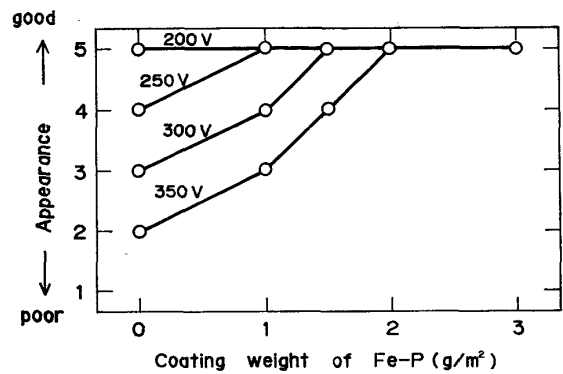


Fig. 5. Effect of coating weight of Fe-P on number of craters (on Zn-Ni lower layer).

数は減少し、2 g/m² 以上ではクレーターは全く発生しない。

3.3 耐食性に及ぼす Fe-P めつき付着量の影響

Zn-Fe 合金めつきの上に Fe-P めつきした鋼板のカチオン電着塗装材の SST 1000 h 後のブリスト幅を

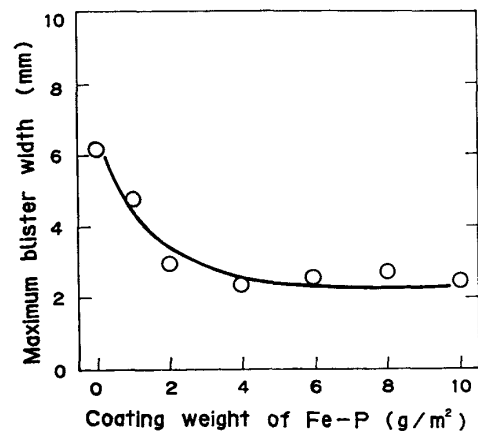


Fig. 6. Effect of upper Fe-P coating weight on blister width after 1000 h salt spray test (on Zn-Fe lower layer).

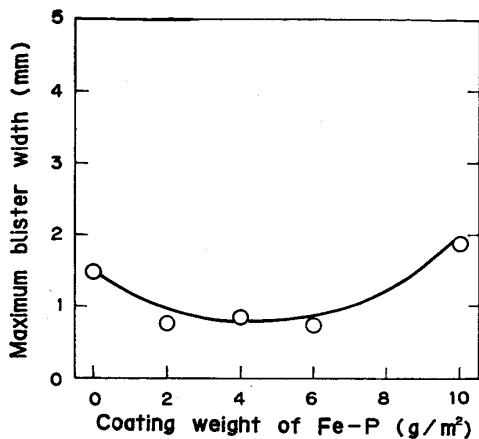


Fig. 7. Effect of upper Fe-P coating weight on blister width after 10 cycles of cyclic corrosion test (on Zn-Fe lower layer).

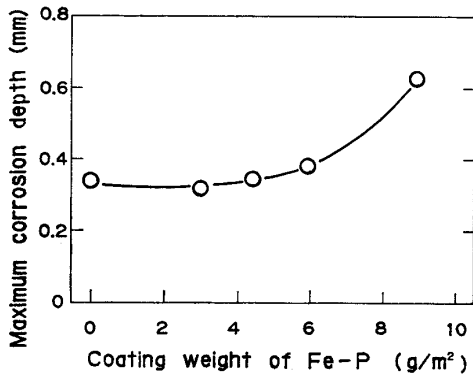


Fig. 8. Perforation resistance of cathodic electro-deposited (20 μm) steels after 60 cycles exposure in cyclic corrosion test (on Zn-Fe lower layer).

Fig. 6 に、3 コート材の CCT 10 サイクル後のブリスター幅を Fig. 7 に示す。

Fe-P めつきの付着量が 2 g/m² 以上であれば、ブリスターの進行が抑えられる。SST の場合付着量が増加して 10 g/m² であっても良好な耐ブリスター性を示すが、CCT の場合は、付着量が 6 g/m² を超えると耐ブリスター性が低下する。鋼板の耐ブリスター性は、腐食環境の湿潤率によつて影響され、冷延鋼板は湿潤率が高い環境では表面処理鋼板よりも良好な耐ブリスター性を示すが、湿潤率が低い場合はブリスターが発生しやすいことが知られている¹¹⁾。CCT において、Fe-P めつきの付着量が 10 g/m² になると耐ブリスター性が低下したのは、湿潤率が低いために冷延鋼板に近い腐食挙動を示したものと考えられる。

カチオン電着塗装材の CCT 60 サイクル後の板厚減少量を Fig. 8 に示す。付着量が 6 g/m² までは、単層めつき鋼板と二層めつき鋼板との間に板厚減少量に差が

ない。しかし、付着量が 9 g/m² になると板厚減少量が 6 g/m² 以下の値の 2 倍になつている。

二層めつき鋼板は、単層めつき鋼板と比較して耐ブリスター性においては、2 g/m² 以上の付着量があれば良好な性質を示し、耐穴あき性に対しては差がない。しかし、上層付着量が 6 g/m² を超えると、CCT において耐ブリスター性、耐穴あき性ともに悪い影響を与えている。赤錆の発生についても同様に、上層付着量 6 g/m² までは、単層めつき鋼板と同程度であるが、6 g/m² を超えると多くなる。

4. 考 察

4.1 Fe-P めつきの効果

Zn 系めつき鋼板では、化成処理反応時のアノード反応は主として Zn 溶解であるため、生成するりん酸塩皮膜は Hopeite である。Hopeite は結晶が葉状に粗大化しやすくもろい。そして Phosphophyllite に比較してアルカリ溶液中に溶解しやすいといわれており¹²⁾、一般的に耐水二次密着性が良くない。一方、冷延鋼板のりん酸塩皮膜は P 比が高く耐水二次密着性が良好であることが知られている¹³⁾。そこで、Zn 系めつき鋼板の化成処理性を向上させるために、Fe イオンの供給源として上層に Fe 系のめつきをおこなつた。

りんを含まない純 Fe めつきは、スプレー処理、ディップ処理いずれにおいても、十分な P 比が得られないことがあるが、Fe-P にすることによつて緻密な Phosphophyllite 皮膜が得られる。化成処理液によつてりん酸塩皮膜の P 比が異なることはよく知られている¹⁴⁾が、いずれの化成液でも Fe-P めつきでは高い P 比がえられる。これは、純 Fe めつきでは不純物のない Fe が電析するために表面が不活性であるのに対して、Fe-P めつきは Fe 中に均一に分散したりんにより表面が活性化しているためと考えられる。これを確かめるために、りん酸塩処理 3s 後の初期結晶核を調べた。Photo. 2 に示すように、純 Fe めつき上の初期結晶核数は 6×10⁶ 個/cm² であるのに対し、Fe-P めつきはこの 2 倍以上の 13×10⁶ 個/cm² も生成している。すなわち、純 Fe めつきでは化成処理の初期反応性が劣るため、Fe イオンの供給が十分に行われずに一部 Hopeite が析出し P 比が低下する。また、初期結晶核が少ないためりん酸塩結晶は相互の影響を受けずに成長し、粗大化する傾向にある。一方、Fe-P めつきでは、初期反応が活発におこり十分な Fe イオンの供給がなされ、Phosphophyllite を主体とするりん酸塩皮膜が得られる。また同時に数多くの初期結晶が発生するために、相互に結晶成長が阻害さ

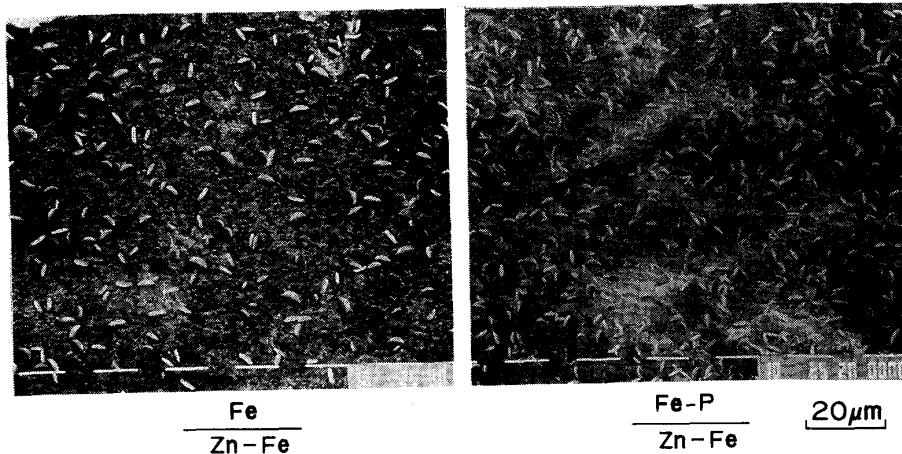


Photo. 2. SEM photomicrographs of phosphate nuclei in initial stage of phosphating (after 3 s).

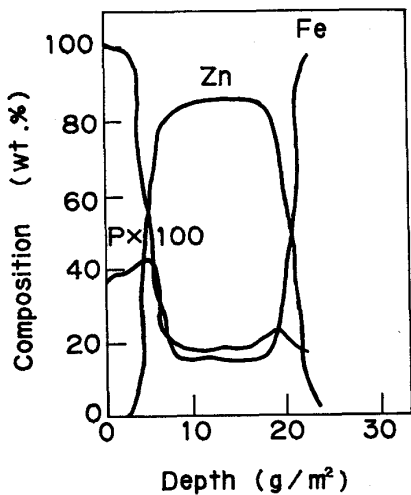


Fig. 9. Depth profile by IMMA of Zn-Fe alloy double layered electroplated steel.

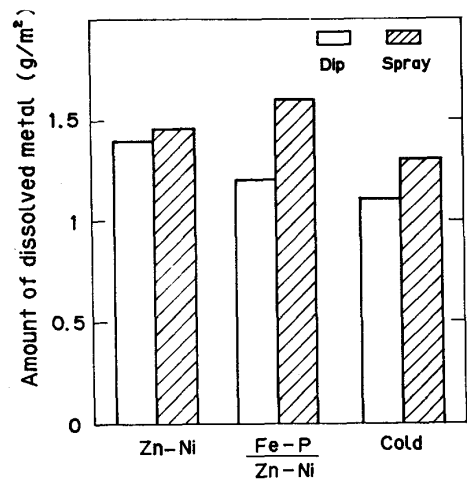


Fig. 10. Amount of dissolved metal during phosphate treatment.

れることになり緻密で微細なりん酸塩結晶が得られるものと考えられる。

IMMA で分析した Fe-P/Zn-Fe 二層めつき鋼板のプロファイルを図. 9 に示すが、上層 Fe-P めつき中のりんは部分的に濃化することなく深さ方向に均一に分布しており、その量は約 0.4 wt% と極めて微量である。このように Fe-P めつき層は、Fe 中に均一にりんが分散しており、マイクロセルの増加によつて活性な表面が得られるので、化成処理性に優れるものと考えられる。

4.2 上層めつきの役割

Zn-Ni や Zn-Fe 合金めつき上に Fe-P めつきした二層めつき鋼板の場合には、りん酸塩処理液中ではエッチング剤の作用によつて上層の Fe-P めつきが溶解し、ちみつな Phosphophyllite 皮膜が生成する。この皮膜をえるのに、ディップ処理では 0.7 g/m² の Fe-P めつき層があれば十分であるのに対し、スプレー処理では

2 g/m² の付着量が必要である。処理液によつて P 比に差はあるが、処理方法によつて Fe-P めつきの有効膜厚が異なる理由について考察する。

化成処理反応時の金属溶解量を、化成処理前の鋼板と化成処理後の鋼板の重量差より求めた。Fig. 10 に示すように、金属の溶解量は 1.1~1.6 g/m² であり、スプレー処理の方がやや溶解量が多い傾向にあるが、ディップ処理との顕著な差は認められない。次に、化成処理後に残存する Fe-P めつき層を調べるために、IMMA で深さ方向の元素分析を行った。ディップ処理した鋼板の結果を図. 11 に示すが、スプレー処理でも同様な結果が得られた。Fig. 11 から明らかなように、Fe-P/Zn-Ni 二層めつき鋼板では、表面層にりん酸塩皮膜が存在し、次に Fe-P めつきとりん酸塩皮膜が混在する層、そして Zn-Ni めつき層の三層を確認することができる。上層 Fe-P めつき層は化成処理反応時に大部分溶解している

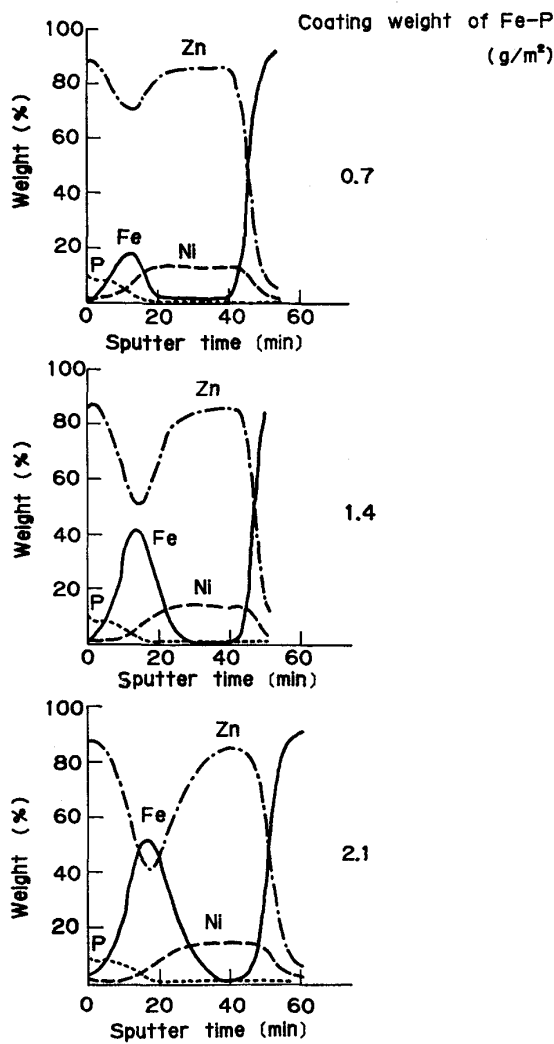


Fig. 11. Depth profile of Fe-P/Zn-Ni alloy electroplated steel after phosphate treatment by IMMA.

が、一部残存していることがわかる。この残存する Fe 量は付着量が多くなるに従って増加している。Fe-Pめつき層が 0.7 g/m² であっても、処理後に Fe-Pめつきが残存していることから、化成処理反応時の金属溶解は表面から均一に起こるのではなく、接液状態やめつき鋼板の表面状態などにより不均一に起こると推定される。不均一な溶解が起こり、下層の Zn 系めつきの溶解量が増加すると、りん酸塩皮膜形成時に Hopeite が増加して P 比が低下する。この P 比の低下は、接液状態が一定にならず、りん酸塩皮膜に Fe イオンがとりこまれにくいスプレー処理の場合顕著に起こるので、安定した高い P 比のりん酸塩皮膜を得るのに、ディップ処理よりスプレー処理の方が多量の上層 Fe-Pめつきが必要になるものと考えられる。

ディップ処理において、化成処理性を改良するためには上層付着量が 0.7 g/m² あればよいが、耐クレーター

性を改良するためには 2 g/m² 以上の Fe-Pめつき層が必要である。耐クレーター性に及ぼすりん酸塩皮膜の影響やりん酸塩皮膜下の Fe-Pめつきの効果は明確でないが、耐クレーター性を改良するためには、ある一定量以上の Fe-Pめつきの残存が必要であると考えられる。

4.3 下層めつきの役割

二層めつき鋼板は、上層に Fe-Pめつきを施していることから、腐食環境で赤さびが発生し、耐食性が劣化することが懸念される。しかし、上層 Fe-P付着量が 2~6 g/m² である二層めつき鋼板は、傷部からの赤さびの発生は少なく、板厚の減少に関しても下層めつき鋼板と同等であることがわかった。

化成処理反応によつて、Fe-Pめつき層は溶解するが、前述したように、Fe-Pめつき層はりん酸塩皮膜下に残存している。それにもかかわらず二層めつき鋼板は、下層の Zn-Fe合金めつき鋼板と同じ腐食挙動を示す。そこで、二層めつき鋼板の腐食機構を調べるために、上層に 3 g/m² の Fe-Pめつきした Fe-P/Zn-Fe二層めつき鋼板の定電流アノード溶解時の電位の経時変化を求めた。Fig. 12 に示すように、二層めつき鋼板の溶解時の電位 (-840 mV vs. S. C. E.) は単層 Zn-Feめつき (-880 mV vs. S. C. E.) に比較して約 40 mV 貴な方向にずれてはいるが、冷延鋼板の溶解電位 (-470 mV vs. S. C. E.) に比較するとはるかに卑な電位を示している。二層めつきの溶解時の混成電位は、下層の電位に大きく影響されていることがわかる。定電流アノード溶解前と 2 min 後の鋼板について、表面から深さ方向への元素分析を GDS で調べた。Fig. 13 に示すように、GDS の測定から溶解量を求めると、約 8 g/m² の値がえられる

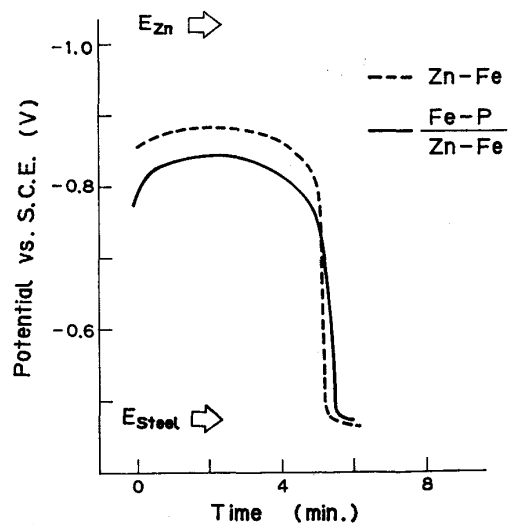


Fig. 12. Anodic dissolution curves at 20 mA/cm² in aqueous solution of NaCl and ZnSO₄.

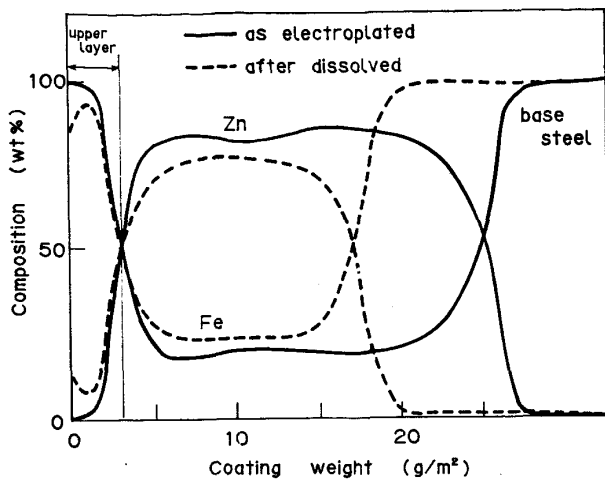


Fig. 13. GDS depth profile of Fe-P/Zn-Fe alloy electroplated steel sheet before and after anodic dissolution at 20mA/cm² for 2 min.

が、これは電気量から計算した溶解量と一致する。上層めつきは、アノード溶解後付着量 3 g/m² はほとんどかわらず、溶解は下層より選択的に起こっていることがわかる。

このように上層に存在する Fe-P めつきは、下層 Zn-Fe めつきの選択溶解によつて犠牲防食されているので、傷部からの赤さび発生は多くならないものと考えられる。しかし、CCT のように乾燥過程がある場合には、Fe-P めつきの付着量が増加するに従つて、下層 Zn-Fe めつきの犠牲防食能が及ばなくなることと、Feリッチな腐食生成物に変化するので、赤さびが多くなり、ブリストアや板厚減少値も多くなるものと考えられる。すなわち、耐食性を劣化させないためには、上層 Fe-P めつき付着量は 6 g/m² 以下にする必要があると考えられる。

一方、SST においては、Fe-P めつきの付着量が 10 g/m² であつてもブリストアの発生は抑制されている。これは、SST のように常に湿つた環境では、塗膜下の Fe-P めつき層はカソードとなつており、Fe-P めつきによつて生成した Phosphophyllite のりん酸塩皮膜結晶がブリストアの発生を抑制するので、Fe-P めつきの付着量が多くなつてもブリストア性は劣化しないものと考えられる。

5. 結 言

二層めつき鋼板における上層 Fe-P めつきの化成処理性・塗装性・耐食性に及ぼす影響を調べた結果次のことが明らかになつた。

1) Fe-P めつきは、純 Fe めつきと比較してりん酸塩処理反応における初期結晶核数が多く、化成処理液の種類・処理方法によらず常に Phosphophyllite からなる緻密なりん酸塩皮膜が得られる。これは、めつき深さ方向に対してほぼ均一に分布しているりんが表面を活性化しているためと考えられる。

2) Fe-P めつきは、化成処理性・耐クレーター性・耐水二次密着性を改良するために 2 g/m² 以上の付着量が必要である。化成処理時に Fe-P めつきは溶解して Phosphophyllite を形成するが、耐クレーター性を改良するためには、りん酸塩皮膜下に一定量以上の Fe-P 層が残存していることが必要である。

3) りん酸塩皮膜下に残存する Fe-P めつき層は、下層の Zn 系合金めつきの犠牲防食作用により防食されるが、良好な耐食性を得るためには、上層 Fe-P めつき付着量は 6 g/m² 以下にする必要がある。

文 献

- 1) E. T. NOWAK, L. L. FRANKS and G. W. FROMAN: SAE Technical Paper (1982) No. 820427
- 2) W. R. JOHNSON and J. B. VRABLE: *ibid.* (1984) No. 840213
- 3) S. NOMURA, H. SAKAI, H. NISHIMOTO, T. UEGAKI, M. SAKAGUCHI, M. IWAI and I. KOKUBO: *Trans. ISIJ*, 23 (1983), p. 930
- 4) 羽田隆司, 金丸辰也, 中山元宏, 新井勝利, 藤原俊朗, 末光敬正, 佐藤道夫, 小川 裕: 製鉄研究, 315 (1984), p. 16
- 5) 大和康二, 本庄 徹, 市田敏郎, 石飛宏威, 川合真人: 川崎製鉄技報, 16 (1984), p. 304
- 6) F. A. LOWERHEIM: *Modern Electroplating* (1973), p. 250
- 7) T. IRIE, K. KYONO, H. KIMURA, T. HONJO, K. YAMATO, T. YOSHIHARA and A. MATSUDA: *The AES Fourth Continuous Strip Plating Symposium* (1984)
- 8) A. KOMODA, A. MATSUDA, T. YOSHIHARA and H. KIMURA: *ibid.* (1984)
- 9) 鈴木敏子, 角山浩三: 鉄と鋼, 70 (1984) 4, p. 294
- 10) 古主泰子, 岡野輝雄, 大橋善治, 松村泰治, 針間矢宣一: *ibid.*, 70 (1984) 12, p. 324
- 11) T. BAN, S. KUROKAWA, T. ICHIDA and T. IRIE: *Trans. ISIJ*, 25 (1985), p. 219
- 12) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥: 防食技術, 31 (1982), p. 268
- 13) T. HONJO, S. KUROKAWA, H. KIMURA and T. IRIE: *The Second International Pacific Conference on Automotive Engineering* (1983)
- 14) 梅原誠一郎, 盛屋喜夫, 松島安信: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 720