

© 1986 ISIJ

りん酸亜鉛皮膜結晶水挙動の耐水密着性能に与える影響

論文

吉岡 克昭*・吉田 佑一*²・渡辺ともみ*

A Behavior of the Crystal Water of Zinc Phosphate and Its Relationship to Wet Adhesion of Paint on Electro-galvanized Steel

Katsuki YOSHIOKA, Yuuichi YOSHIDA and Tomomi WATANABE

Synopsis :

A behavior of the crystal water of zinc phosphate and its relationship to wet adhesion of paint on electro-galvanized steel has been investigated. The conversion coating of $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ under the paint film entirely became dehydrated $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ by baking the film at the every content of Ni and Mn in the coating. In the case of low contents of Ni and Mn in the coating, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ became rehydrated $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ by immersion in water on wet adhesion test. However in the case of high contents Ni and Mn, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ was not rehydrated.

The rehydration rate decreased with increasing the contents of Ni and Mn in the coating.

Therefore, it was found that the coating including high contents of Ni and Mn showed a very good wet adhesion. Moreover, the crystal of zinc phosphate coating including high contents of Ni and Mn was proved to be fine, dense and almost amorphous.

1. 緒 言

近年、自動車業界では車体コーティングの大幅な耐食性向上が求められ、カチオン電着塗装の適用を前提とした各種表面処理鋼板の複合材料としての耐食性の研究が行われてきた。中でも亜鉛合金めつき鋼板がその主力を占め、種々な型の表面処理鋼板が提示されている。

自動車のコーティングでは、鋼板に化成処理を行つた上に塗装される。この塗装性能の一つに、温水中に浸漬したあとの塗膜接着力（以下、耐水密着性能と呼ぶ）があり、これが耐食性の重要な評価尺度となつている。この耐水密着性能はカチオン電着塗装を従来の化成処理（例えば浴中添加金属が Ni^{++} のみの場合など）後の冷延鋼板に施した場合は良好であるが、従来の化成処理を行つた亜鉛合金めつき鋼板では極端に密着力が低下し、そのため、この耐水密着性能の改良が大きな課題となつた。

耐水密着性能の劣化機構、支配因子について、今までに数例の報告がある。素地亜鉛および化成皮膜の溶解説¹⁾、塗膜の浸透圧説²⁾、吸水説³⁾などである。一方、化成処理を施さない亜鉛合金めつき鋼板では耐水密着性能低下を起こさず、従来型化成皮膜ではその皮膜重量の増加

と共に性能低下が著しくなる結果³⁾が報告されている。

本報告は化成処理方法の改良による耐水密着性能向上を目的とした研究で、化成処理剤の調整により作製した Ni, Mn 含有りん酸亜鉛皮膜の結晶水変化と耐水密着性能との関係、結晶水変化を制御すると考えられる皮膜構造について論述されている。

なお、この論旨は筆者らにより報告され⁴⁾、その後北山ら⁵⁾⁶⁾、西村ら⁷⁾により、タイプの異なる亜鉛合金めつき鋼板についても肯定されている。耐水密着性能の支配因子は多くあり、塗料材料、塗装方法、化成処理方法、表面処理鋼板にそれぞれ存在するものと考えられる。北山ら⁵⁾⁶⁾⁸⁾の報告は塗膜下の ZnO 析出に与える皮膜中 Ni の影響という論旨の下に記されたものであり、化成皮膜自身の破壊をコントロールすることを主にした本論文とは論旨を異にしている。

2. 実験方法

2.1 供試材料

実験に供した鋼板は、市販の電気亜鉛めつき鋼板（ジノコート MO：日本テストパネル製）、化成処理剤は自動車用りん酸亜鉛処理剤（日本ペイント製）、電着塗料は市販のカチオン型電着塗料（パワートップ U-30：日本

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1985)

* 日本ペイント(株)技術センター (Technical Center, Nippon Paint Co., Ltd., 4-1-15 Minamishinagawa Shinagawa-ku Tokyo 140)

*² 日本ペイント(株)第一塗料事業部開発部 (Research & Development Department, Nippon Paint Co., Ltd.)

Table 1. Concentration of Zn⁺⁺, Ni⁺⁺, and Mn⁺⁺ of phosphate solution in bath.

Metal ion	Concentration (g/l)
Zn ⁺	1.0
Ni ⁺	0, 0.6, 1.1, 2.1
Mn ⁺	0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.8

ペイント製)を使用した。

2.2 試験板の化成処理条件

化成処理工程および条件は次のとおりである。

(1) 脱脂: 中アルカリ性脱脂剤(リドリン 53: 日本ペイント製) 2 wt% 浴, pH 10~11, 浴温 50°C, 浸漬時間 2 min

(2) 水洗: 水道水

(3) 表面調整: Ti 系表面調整剤(フィキソジン 5N-5: 日本ペイント製) 0.1 wt% 浴, pH 9~10, 浴温常温, 浸漬時間 20 s

(4) 化成: 浴温 50°C, 浸漬時間 2 min. 処理剤は亜鉛以外に重金属を含まない配合を基本とし, 硝酸ニッケルおよび硝酸マンガンを用いて Ni⁺⁺ ならびに Mn⁺⁺ 濃度の異なる化成浴を調整した. Zn⁺⁺ 濃度は実ラインにおけるコントロールを想定して 1000 ppm 一定とした. Ni⁺⁺, Mn⁺⁺ イオン濃度の水準を, Table 1 に示す。

(5) 水洗: 水道水にて洗浄後, イオン交換水にて洗浄

(6) 乾燥: 熱風乾燥炉にて 10~15 min 乾燥, 乾燥温度 100°C 以下

2.3 りん酸亜鉛皮膜の Ni, Mn 成分分析

りん酸亜鉛皮膜中の Ni および Mn 含有重量を蛍光 X線分析によつて求め, それぞれの含有率を次の式で計算した。

$$\text{Ni (または Mn) 含有率} = \frac{\text{Ni (または Mn) 含有重量}}{\text{りん酸亜鉛皮膜重量}} \times 100 (\%)$$

蛍光 X線測定条件は① Target Rh, 20 kV, 30 mA である。

2.4 りん酸亜鉛皮膜の結晶構造解析

りん酸亜鉛皮膜および結晶粉末の構造解析には X線回折法を用いた。測定条件は① Target Cu (モノクロメーター), 40 kV, 30 mA, 1/2 deg/min および 1 deg/min スキャン②温度: 常温③雰囲気: 大気雰囲気である。

2.5 耐水密着性能に関する評価

(a) 耐水密着性試験

性能試験板は化成処理後, カチオン電着塗膜 (20 μm),

アミノアルキッド系中塗り塗膜 (30 μm) および同系上塗り塗膜 (30 μm) を施して作製した。

耐水密着性能はごぼん目試験にて評価した。性能試験板を 40°C のイオン交換水に 10 日間浸漬し, 引き上げた直後に JIS K 5400 に準拠し, 1 mm 間隔のごぼん目を 100 個作製した。ついでセロハンテープにてごぼん目に切つた塗膜を剝離し, ごぼん目残存数にて評価した。評価数値は残存個数/100 (ごぼん目カット数) で表した。

(b) 破断面の元素分析および電顕観察

破断箇所を特定するため, 破断した金属側と塗膜側の両面を X線マイクロアナライザーにて元素分析し, 電子顕微鏡にて観察を行つた。元素分析の条件は, ① ZnKα: 分光結晶 LiF, 加速電圧 20 kV, ② PKα: 分光結晶 PET, 加速電圧 16 kV である。

2.6 りん酸亜鉛皮膜の復水率測定

りん酸亜鉛皮膜の復水率測定は, 塗装を施さない場合とクリアー電着塗膜を施した場合の両者について実施し, X線回折法にて温水浸漬試験前後の結晶状態から, 復水率を求めた。

塗装を施さない場合には, 試験板を試験前に 180°C で 20 min 空焼きし, 塗装を施した場合にはクリアー塗膜を 175°C で 20 min 焼付けした後, いずれの場合も裏面および端面を絶縁シールした。その後, 耐水密着試験と同じ条件で温水浸漬し, 試験前後の X線回折測定を行つた。

復水率の計算には, Zn₃(PO₄)₂·4H₂O の 2θ = 9.65 deg のピーク強度および Zn₃(PO₄)₂·2H₂O の 2θ = 11.3 deg のピーク強度を用い,

$$\text{復水率} = \frac{\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ ピーク強度}}{\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ ピーク強度} + \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ ピーク強度}} \times 100 (\%)$$

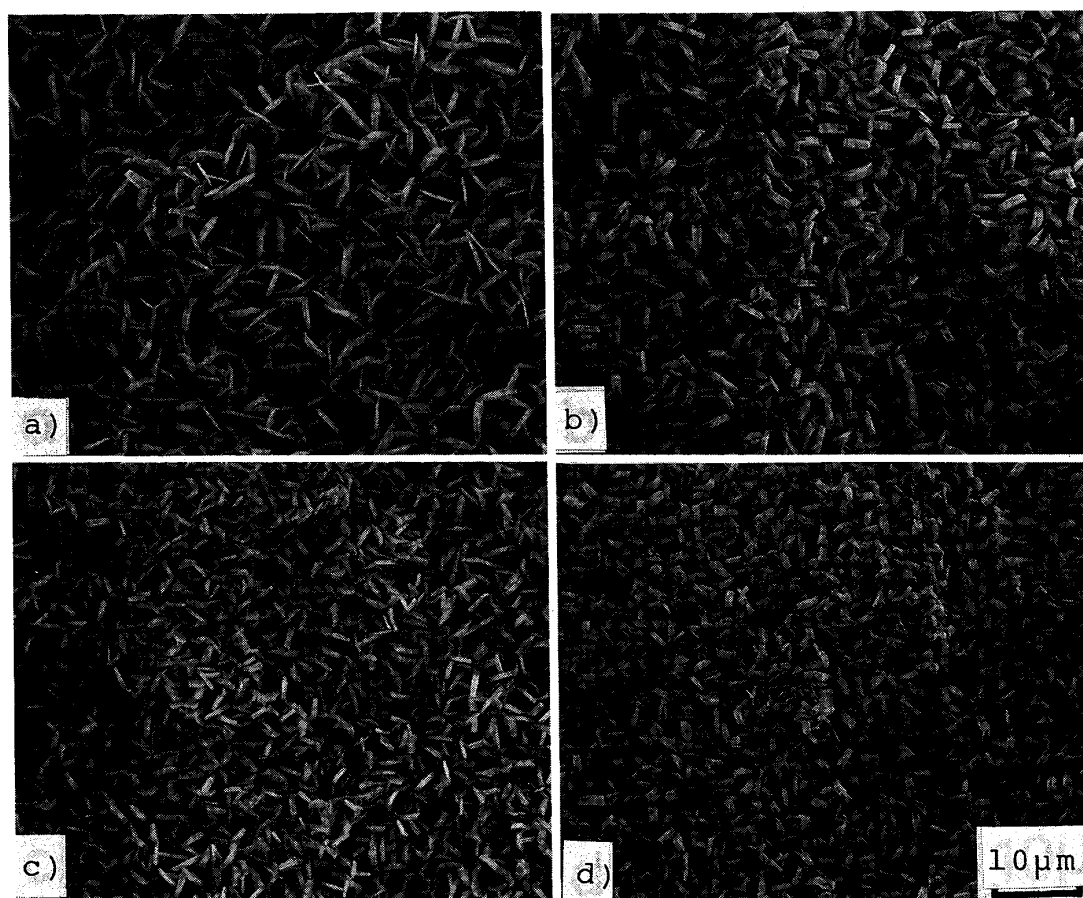
の式から, 復水率を求めた。

3. 結果と考察

3.1 浴中 Ni⁺⁺, Mn⁺⁺ の結晶外観並びに皮膜中含有率に与える影響

浴中 Ni⁺⁺ および Mn⁺⁺ 濃度を変化させて作製した試験板の皮膜中 Ni, Mn 含有率を Table 2 に, またそれらの代表的な結晶外観を Photo. 1 に示した。

Ni⁺⁺, Mn⁺⁺ のいずれか一方が単独で浴中に存在する場合には, それぞれの浴中濃度が増加するに従い, 皮膜中含有率は増加する。しかしながら, その傾向を比較すると, Mn⁺⁺ の場合にはほぼ直線的に含有率が增加するのに対し, Ni⁺⁺ の場合は浴中濃度が高くなるにつ



(a) Ni and Mn content 2.5% (b) Ni and Mn content 5.6%
 (c) Ni and Mn content 6.2% (d) Ni and Mn content 9.5%

Photo. 1. SEM photographs of the zinc phosphate coating.

Table 2. Content ratio of Ni⁺ and Mn⁺ in phosphate coating.

Ni ⁺ in bath (g/l)	Mn ⁺ in bath (g/l)	Mn ⁺ in bath (g/l)				
		0	0.3	0.6	0.9	1.8
0	Mn%	0	1.3	2.5	5.4	9.5
	Ni%	0	0	0	0	0
0.6	Mn%	0	2.2	3.9	4.7	6.7
	Ni%	2.5	2.3	1.6	1.3	0.9
1.1	Mn%	0	1.8	3.3	4.6	7.0
	Ni%	3.2	3.1	2.3	2.3	1.6
2.1	Mn%	0	1.4	2.9	4.5	6.9
	Ni%	4.5	3.9	3.3	3.4	2.6

れ含有率の増加比率が低下する傾向が認められる。

両イオンが共存する場合にも (Ni⁺⁺+Mn⁺⁺) 浴中濃度が増加するに従い、皮膜中 (Ni+Mn) 含有率は増加する傾向が認められる。しかし皮膜中 Ni 含有率と皮膜中 Mn 含有率の変化を見ると、一方の浴中濃度を一定にして他方の浴中濃度を増加させるに従い、一定にした

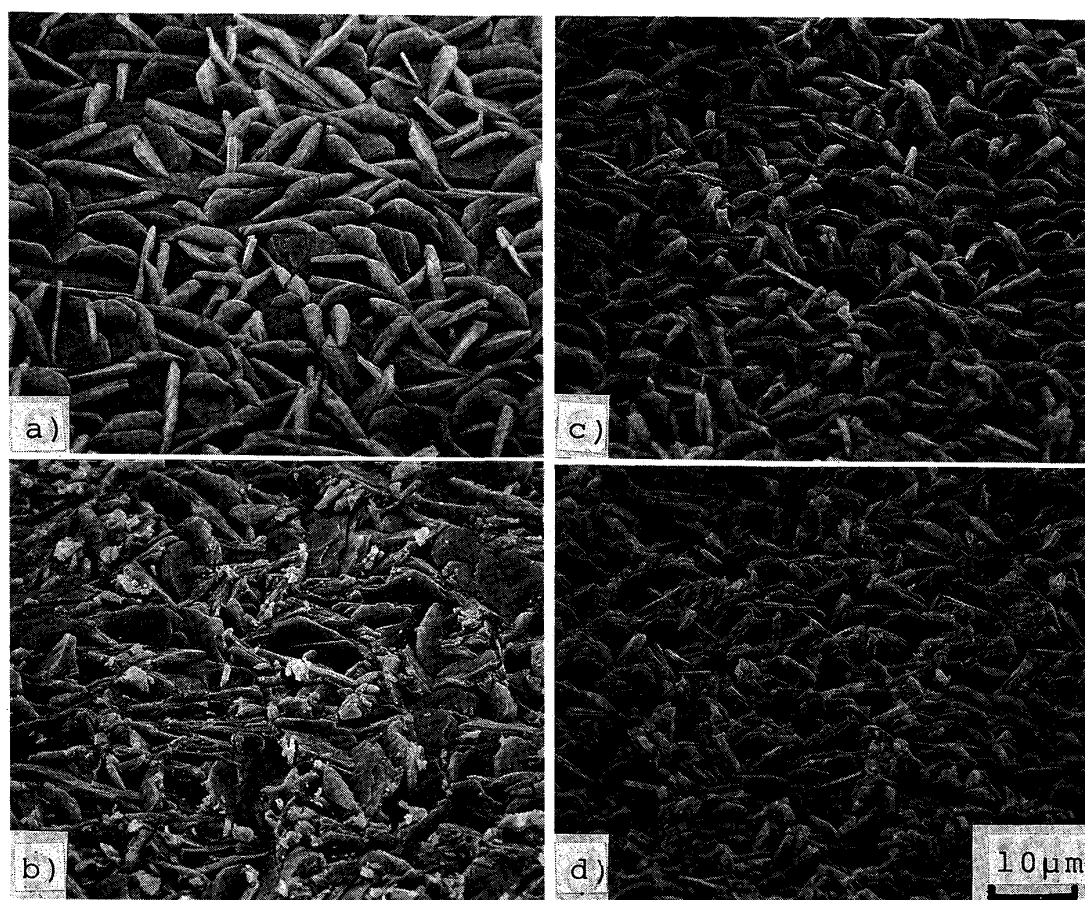
イオン種の皮膜中含有率はしだいに低下し、増加させたイオン種のみが皮膜中含有率においても増加することが認められる。Ni⁺⁺, Mn⁺⁺ をいずれに配置しても同様の傾向を示すことから、両者の皮膜中における構造的な位置は、ほぼ同じであり、両イオンの濃度に依存する競争的反応によつて互いの位置を占めるものと推察される。しかし浴中濃度を同じくして、Ni⁺⁺, Mn⁺⁺ 両イオンの皮膜中含有率を比べると、Mn⁺⁺ の方が皮膜中含有率は多く、Mn⁺⁺ の方が Ni⁺⁺ よりも皮膜中に捕り込まれる効率が高いと言える。

皮膜中 Ni, Mn 含有率が変化すると結晶外観も変化し、皮膜中 (Ni+Mn) 含有率が増加するに従い微細化し、緻密化する傾向が見られる。Ni, Mn それぞれ単独の場合でも同様の傾向が見られることから、イオン種による違いは無いものと考えられる。

3.2 耐水密着性試験における破断個所の特定

耐水密着性試験時の剝離破断個所を特定するため、破断面の観察とX線分析を行った。

Photo. 2 に耐水密着性試験前後のりん酸亜鉛皮膜の



(a) Before

(b) After—Ni and Mn content 2.5%

(c) Before

(d) After—Ni and Mn content 6.9%

Photo. 2. SEM photographs of the zinc phosphate coating before and after wet adhesion test.

状態を示した。耐水密着性能が良好な皮膜（皮膜中（Ni+Mn）含有率 6.9%，Photo. 2 (c) (d) の場合には、試験前後で皮膜結晶外観に大きな差が認められず、皮膜破壊が少ないことを示している。一方、耐水密着性能が悪い皮膜（皮膜中（Ni+Mn）含有率 2.5%，Photo. 2 (a) (b) の場合、試験前の皮膜（Photo. 2 (a)）に比較し、試験後の皮膜（Photo. 2 (b)）は著しく破壊されていることがわかる。

次に剥離した塗膜の破断面を、X線マイクロアナライザーにて面分析した。その結果を Photo. 3 に示した。耐水密着性能が良好な皮膜（皮膜中（Ni+Mn）含有率 6.9%，Photo. 3 (e) (f)）の場合には、Zn, P の存在を示す白い分布がほとんど見られないのに対し、性能の悪い皮膜（皮膜中（Ni+Mn）含有率 2.5%，Photo. 3 (b) (c)）の場合には、非常に多くの Zn および P の分布が全面にわたって点在するのが認められる。

Photo. 2 および Photo. 3 から、耐水密着性能の悪い場合の破断面は主としてりん酸亜鉛皮膜内部に存在し、良好な場合には主として塗膜と化成皮膜との境界面

で剥離すると想定される。

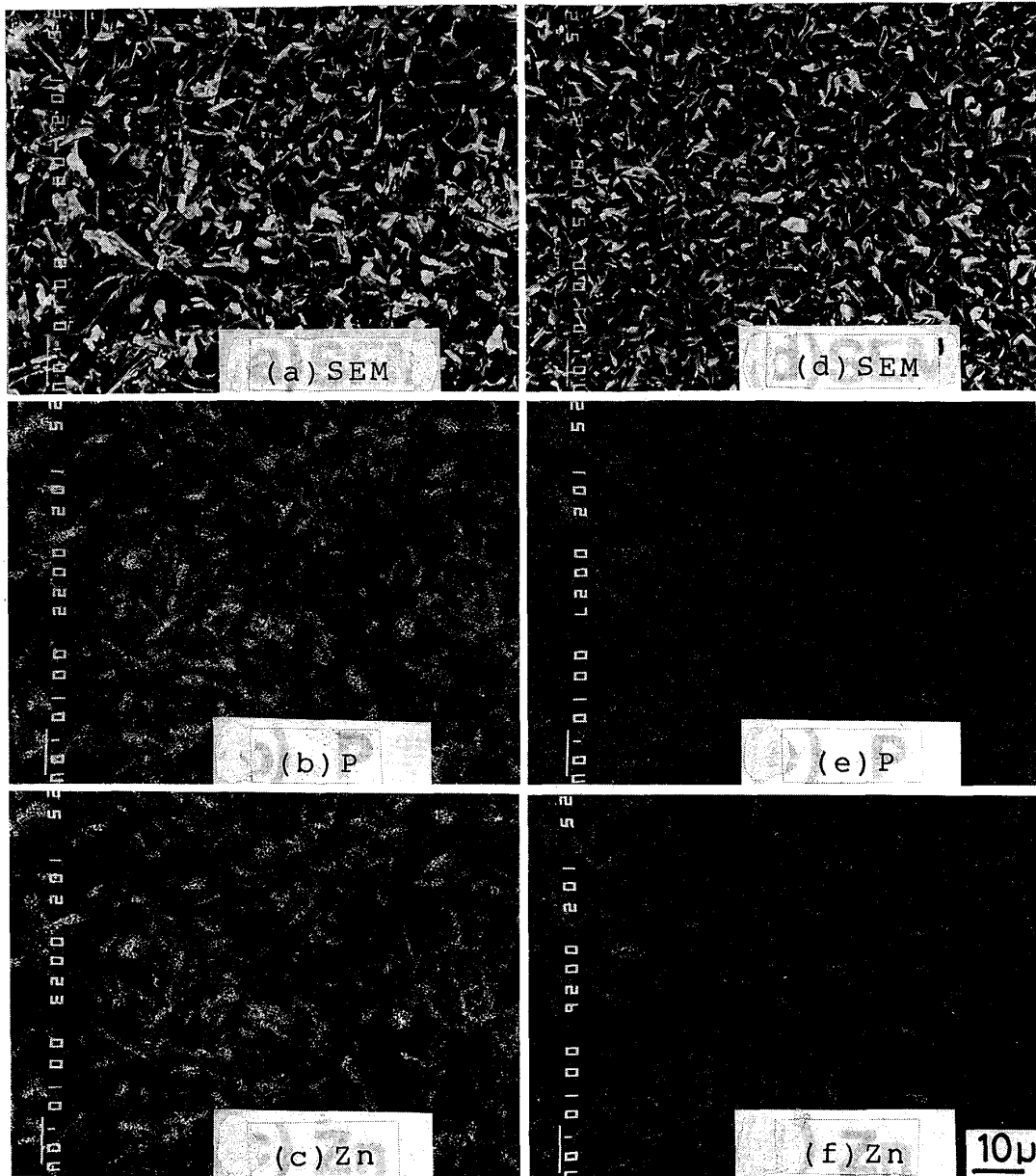
筆者らは更に熔融亜鉛めつき鋼板、合金化熔融亜鉛めつき鋼板、Zn-Ni 系合金めつき鋼板、合金化電気亜鉛めつき鋼板、冷延鋼板などの破断箇所をも特定している。その結果、冷延鋼板、合金化電気亜鉛めつき鋼板を除いてすべて前述同様、剥離塗膜例に P および Zn の存在が確認され、化成皮膜内部であると推定した。なお、合金化電気亜鉛めつき鋼板の剥離面の分析では興味深い結果を得ているが本論旨とは関係が無いのでここでは省略する。

一方、北山らは同様の分析手段を使って剥離塗膜面を分析している。その報告⁶⁾によれば、剥離面に P が検出されず、剥離箇所は化成皮膜と塗膜との境界であると報告されており、筆者らの見解と異にしている。

3.3 塗膜下における皮膜の結晶形態と温水浸漬による変化

(a) 結晶形態

電気亜鉛めつき鋼板の化成処理においては、りん酸亜鉛皮膜は皮膜中（Ni+Mn）含有率に係わりなく、すべ



(a) SEM (b) P (c) Zn—Ni and Mn content 2.5% (d) SEM (e) P (f) Zn—Ni and Mn content 6.9%

Photo. 3. EPMA analysis of the paint film after wet adhesion test.

て $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Hopeite) の X線回折像を示す。しかし、塗膜下においては塗膜焼付温度により形態が変化することが予測された。そこで皮膜中 (Ni+Mn) 含有率の異なる皮膜にクリアー電着塗装を行い、塗膜焼付け温度を 150, 160, 170, 180°C に設定し、クリアー塗膜を施した。これらの試験板を X線回折法にて測定したところ、含有率、焼付け温度に関係なく、すべて $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ の X線回折像を示した。

従つて耐水密着性能を評価する前の塗膜下りん酸亜鉛皮膜は、すべて $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ であると言える。

(b) 皮膜中 Ni, Mn の結晶水変化に与える影響

Table 3 に、Table 2 に対応する未塗装時の復水率を示した。

Ni, Mn 単独の場合には、それぞれの皮膜中含有率が增加するにつれ、復水率は低下する。いずれの場合も効果は同じである。従つて両者が共存する場合には、皮膜中 (Ni+Mn) 含有率が增加するに従い、復水率は低下する。これらの関係を、単独の場合を Fig. 1 に、また単独、共存を (Ni+Mn) で表した関係を Fig. 2 に示した。

Ni, Mn いずれか単独では、復水を抑制する効果は低く、Table 3 の浴中濃度では復水しない皮膜は得られて

Table 3. Rehydration rate of Ni⁺⁺ and Mn⁺⁺ in phosphate coating (wt%).

Ni ⁺⁺ in bath (g/l)	Mn ⁺⁺ in bath (g/l)				
	0	0.3	0.6	0.9	1.8
0	100	100	71	38	31
0.6	84	72	35	27	0
1.1	73	30	0	0	0
2.1	24	0	0	0	0

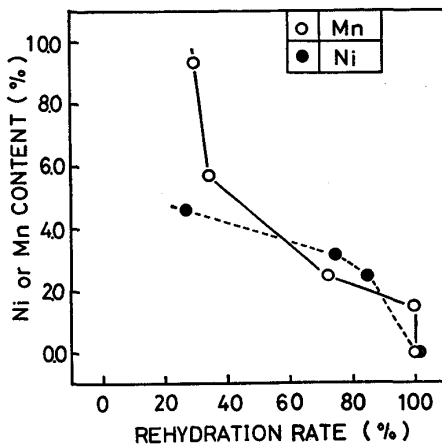


Fig. 1. Relation between rehydration rate and coating composition (Ni or Mn content).

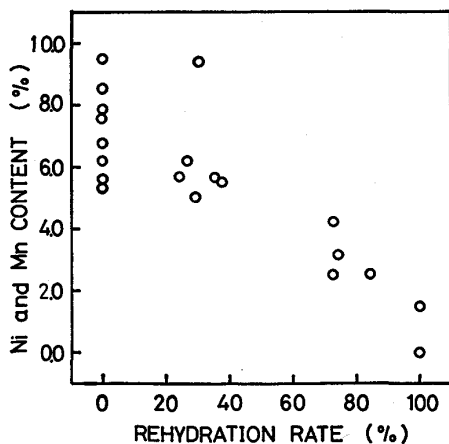


Fig. 2. Relation between rehydration rate and coating composition (Ni and Mn content).

いない。しかし、Niの方がMnよりも、皮膜中含有率が少ない皮膜で復水を抑制していることから、4.5%以上のNi含有率で復水しない皮膜が得られる可能性がある。この結果は、北山ら⁵⁾⁶⁾⁸⁾の結果を支持している。しかし浴中イオンから皮膜中に捕捉される効率を考えると、Mnの方がNiよりも大きく、Niの性能的効率とMnの経済的効率とを合わせ持つことが必要と考えられる。

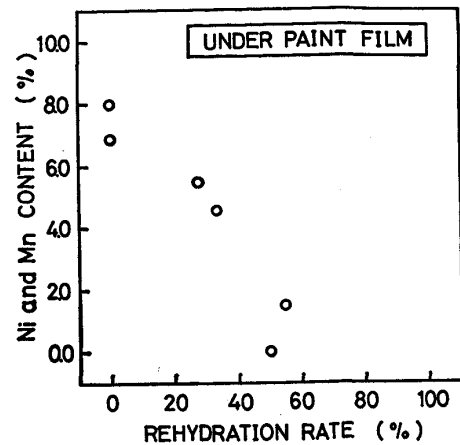


Fig. 3. Relation between rehydration rate and coating composition under paint film.

また北山ら⁵⁾が報告しているように、Niの効果を効率良く発揮させるために浴中Zn⁺⁺イオン濃度を下げる方法も考えられるが、実ラインにおいては結晶外観の維持やエアポケットの問題などから、Zn⁺⁺イオンの低濃度にも限界があるものと考えられる。

一方、皮膜中(Ni+Mn)含有率で整理すると著しく良好な相関関係が得られることが、Fig. 2から認められる。すなわち含有率が上がるにつれ、復水率が下がり、含有率5.6%以上の皮膜で復水しない皮膜が存在する。

次にクリアー塗膜下における結晶水変化をFig. 3に示した。この場合にも皮膜中(Ni+Mn)含有率と復水率とは、非常に良い相関を示す。含有率が大きくなるにつれ、復水率は単調に減少する。Fig. 2と比較すると、同程度の含有率を示す皮膜でも、クリアー塗膜下では復水率が小さいことから、塗膜下へ浸透する水量に関係するものと予想される。

3.4 結晶形態と復水率の耐水密着性能に与える影響

(a) りん酸亜鉛皮膜の破壊因子

皮膜中(Ni+Mn)含有率を変化させ、その復水率と耐水密着性能との関係をFig. 4に示した。

復水率が『ゼロ』の場合に限り、耐水密着性能は最高評価値100/100を示し、復水率が増加するにつれて耐水密着性能が低下することがわかる。

耐水密着性能低下の原因の一つとして化成皮膜体積の増加が考えられる。X線回折像でZn₃(PO₄)₂·2H₂Oの2θ=11.3 degを示すピークとZn₃(PO₄)₂·4H₂Oの2θ=9.65 degを示すピークは同一面から回折された可能性が強く、面格子間隔は7.82 Åから9.16 Åに変化したものと考えられる。すなわち、復水にともない皮膜体積の増加があるものと想定される。

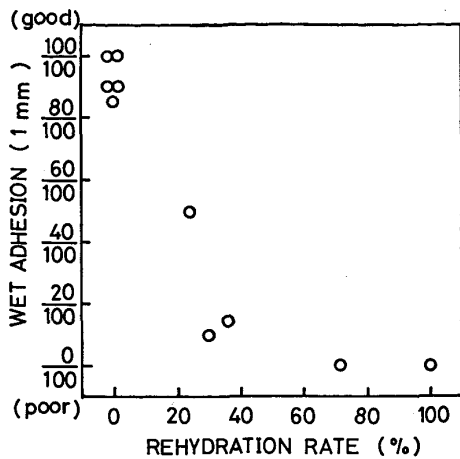


Fig. 4. Relation between rehydration rate and wet adhesion.

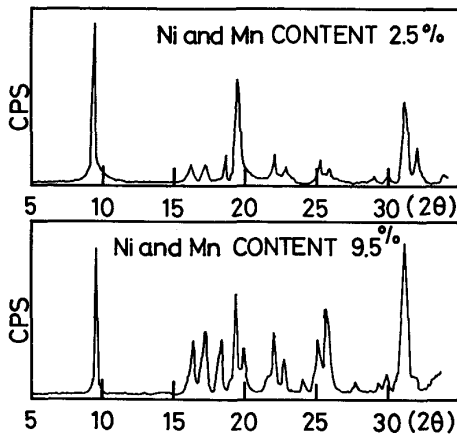


Fig. 5. X. D. diagram of zinc phosphate coating by Cu target.

以上に述べたごとく、りん酸亜鉛皮膜の破壊を支配する因子として体積効果、構造効果などが考えられるが、皮膜の強度あるいは強度の変化を論ずるにはいまだ十分ではない。ただ、皮膜中(Ni+Mn)含有が、 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ から $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ への変化を抑制する効果を有していることは確実に立証されている。

(b) りん酸亜鉛皮膜の組成と構造

筆者らは Hopeite 構造を有しながら Ni および Mn を含有させることにより、復水しない Hopeite を作ることに成功した。しかしながら、高橋ら⁹⁾は Hopeite 四水塩を熱と水とにより、脱水・復水を繰り返すうちにしだいに復水しなくなる事実を報告している。この結果は Ni および Mn を含有しない Hopeite でも復水しない結晶が存在することを意味する。

筆者らは、高橋らの実験事実と筆者らの結果の両者を矛盾なく説明するものとして Hopeite の結晶化度(非晶質成分の含有程度の相違)に着目し、皮膜中 (Ni+Mn) 含有率の異なる皮膜を詳細に検討することと、

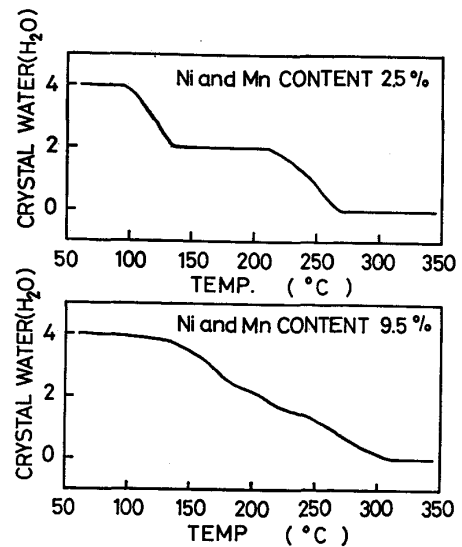


Fig. 6. Thermo gravity analysis of zinc phosphate coating.

Hopeite 結晶粉末を作製し、皮膜と比較検討することとした。

(b-1) 皮膜の結晶形態

皮膜中の Ni および Mn 含有率の差は皮膜生成および性質に影響を与え、次の3点にまとめることができる。

第1は結晶サイズで、すでに Photo. 1 で示した。皮膜中 (Ni+Mn) 含有率が増加すると結晶が微細化し、微密化する。この傾向は非晶質成分の増加の方向に一致する。

第2は結晶配向で、Fig. 5 に示した。Hopeite (020), (040) 面の強度と Hopeite (151, 241) 面の強度が変化し、皮膜中 (Ni+Mn) 含有率が大きくなるに従い、Hopeite (020), (040) 面ピーク強度は小さくなり、逆に Hopeite (151, 241) 面ピーク強度が大きくなる。この現象が金属板からの影響によつて生じたものか、結晶構造の変化によるものか、Fig. 5 だけでは判定できない。

第3は脱水挙動で、熱重量分析から得た重量減少分を結晶水分子数に換算して Fig. 6 に示した。この結果は高橋ら⁹⁾の繰り返し実験による結果と一致し、皮膜中 (Ni+Mn) 含有率の大小が繰り返し実験前後の熱重量変化パターンと一致した。

(b-2) 皮膜と結晶粉末との比較検討

Hopeite の結晶粉末は、硫酸亜鉛水溶液とりん酸ナトリウム水溶液との混合によつて容易に得られる。

筆者らは結晶粒径が結晶化度によりもつとも影響を受けやすいと考え、両水溶液の混合比率、浴 pH、析出温度などを変化させ、粒径の異なる代表的な2つのタイプの結晶粉末を得て、これを分析した。

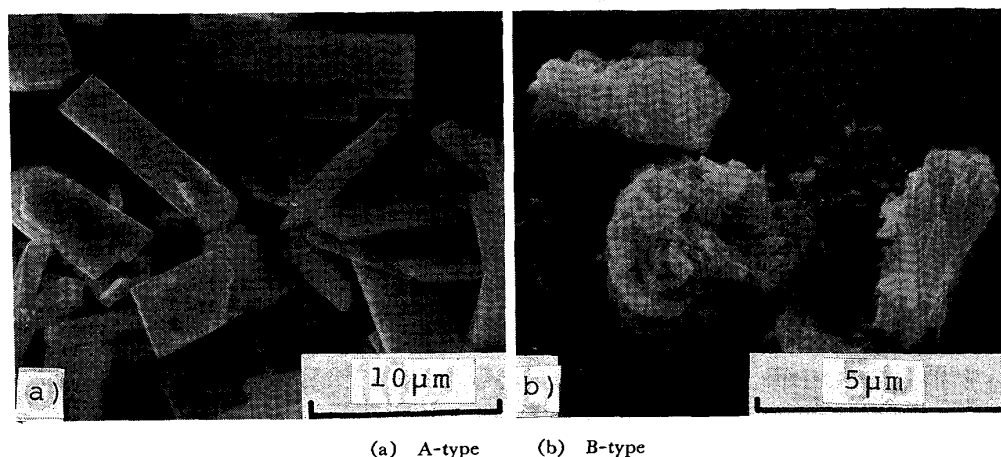


Photo. 4. SEM photographs of Hopeite.

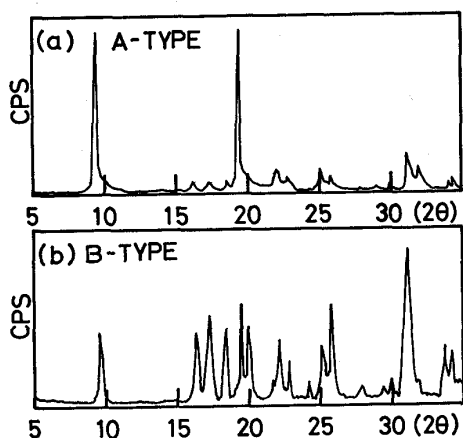


Fig. 7. X. D. diagram of two types of Hopeite by Cu target.

Table 4. Characteristics of two types of Hopeite.

Crystal	Crystal size (μm)	Rate of X. D. intensity (040) / (151, 241) *	DI-hydrate plato-area (T. G. A.)
A-type	5~15	0.9 \pm	Clear
B-type	1~2	0.55~1.00	Non-clear

* JCPDS No. 33-1474

その結果、粒径と形状を Photo. 4 の SEM 写真で、X線回折像を Fig. 7 に、またそれぞれの特徴を Table 4 に示した。

いずれの特徴も、粒径の大小に代表される Hopeite 結晶粉末と、皮膜中の Ni および Mn 含有率の大小の違いがある化成皮膜との間に非常に近い類似点のあることが認められる。

この結果から皮膜中 (Ni+Mn) 含有率を上げてゆくと、小さな粒径の Hopeite 結晶に近づき、非晶質成分の増加する方向に一致することがわかった。またその非晶質成分の含有程度は、粒径とX線回折法により、すなわち、Hopeite (040), (151, 241) 面のピーク強度の違いにより、予想することができる。

しかしながら、非晶質成分の増加した結晶がなぜ復水しなくなるのかは未検討である。

4. 結 言

りん酸亜鉛皮膜による耐水密着性能の向上を目的として、結晶水の脱水・復水挙動に着目して検討した結果、次の結論を得た。

1. 耐水密着性能を良くするためのりん酸亜鉛皮膜として、皮膜中の Ni および Mn 含有率の多い皮膜が非常に有効であった。
2. 塗膜下の化成皮膜は、すべて二水塩の状態であり、水の浸透・透過により徐々に四水塩に変化することを見出した。
3. 皮膜中の Ni および Mn 含有率の多い皮膜ほど、二水塩から四水塩への復水変化が遅く、耐水密着性能も良好になることが判明した。
4. 皮膜中の Ni および Mn 含有率が増加するに従い、Hopeite 結晶の非晶質化成分が増加し、その結果復水率が低下するものと推察された。

文 献

- 1) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥: 防食技術, 31 (1982), p. 268
- 2) 伊藤陽一, 内藤 茂, 米野 実, 三吉康彦, 尾家義弘: 鉄と鋼, 68 (1982), S1096, S1097
- 3) 内田和子, 出口武典: 鉄と鋼, 69 (1983), S460
- 4) 吉岡克昭, 吉田佑一: 鉄と鋼, 69 (1983), S1175
- 5) 北山 實, 小田島壽男, 斉藤隆穂, 平野吉彦: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1343
- 6) 北山 實, 小田島壽男, 斉藤隆穂, 平野吉彦: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1351
- 7) 西村一実, 北山 實, 三吉康彦: 鉄と鋼, 70 (1984), S1194
- 8) 北山 實, 小田島壽男, 斉藤隆穂, 平野吉彦: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1550
- 9) 高橋通友, 佐々木晶彦, 加藤一男: 医器材研報, 14 (1980), p. 7