

有機複合被覆鋼板におけるシリカの防食機構

窪田 隆広*・山下 正明*

Mechanism of Corrosion Control by Silica in Organic Composite Coated Steel Sheet

Takahiro KUBOTA and Masaaki YAMASHITA

Synopsis : Organic composite coated steel sheets have been widely adopted by automobile and appliance manufacturers. Silica is usually used for organic composite coatings due to its advantages with regard to corrosion resistance. Although a number of reports have appeared on the mechanism of corrosion control by silica recently, its function in organic composite coating is not yet well understood.

In this study, the influence of corrosion test conditions on the corrosion protection effect of silica was studied by exposing organic composite with silica coated electrogalvanized and Zn-Ni plated steel sheets in a cyclic corrosion test, salt spray test and humidity cabinet test. The influence of silica on the formation of zinc hydroxide was also studied by the potentiometric titration of zinc chloride solution with silica.

The results indicate that silica accelerates the formation of zinc hydroxide chloride during the corrosion process, and corrosion is controlled as a result of the controlled reduction of oxygen by the zinc hydroxide chloride. Moreover, silica which dissolves during the corrosion process produces stable zinc silicate, and the zinc silicate acts as a barrier to control corrosion.

Key words : coated product ; corrosion resistance ; organic composite coating ; silica ; electrogalvanized steel ; Zn-Ni electroplated steel ; corrosion product ; zinc hydroxide chloride ; potentiometric titration ; zinc silicate.

1. 緒言

家電および自動車メーカーにおける、ニーズの高機能化・多様化に対応して、亜鉛系めっき鋼板の表面にクロメート層を有し、さらにその上層にシリカを含有した薄膜有機樹脂皮膜を有する高耐食性有機複合被覆鋼板¹⁾、原²⁾、山下²⁾らによって初めて実用化されて以来、有機複合被覆鋼板の開発が活発に進められている³⁾。

最近、有機複合被覆鋼板におけるシリカの防食機構について、多くの研究が行われており、有機樹脂皮膜中のシリカが、水の透過を抑制する⁴⁾、バリアー皮膜を形成する⁵⁾⁶⁾、 Zn^{2+} イオンを固定する⁷⁾、などの機構が提唱されているが、十分には解明されていない。

本報では、シリカの各種腐食環境における防食効果や腐食生成物の解析を行うとともに、シリカの界面化学的な特性が、腐食生成物の形成に及ぼす影響を考察することにより、シリカの防食機構を検討したので報告する。

2. 実験方法

2・1 腐食試験

2・1・1 供試材

電気亜鉛めっき鋼板 (EG : 20g/m²) および Zn-Ni 合金め

っき鋼板 (EZN : 20g/m²) に、2・1・2 に示す金属酸化物を 40mass% 含有したアミン変性エポキシ樹脂を 1 μm 塗布し、焼き付けた (PMT : 140°C)。

なお、本報では、亜鉛系めっき鋼板の耐食性向上に及ぼす有機皮膜の腐食効果のみを抽出するため、クロメート処理は行わず、亜鉛系めっき鋼板の表面に薄膜の樹脂を塗布して供試材とした。

2・1・2 金属酸化物

酸およびアルカリに対して、比較的安定な金属酸化物として、シリカ (SiO₂ : 日本アエロジル製 AEROSIL 200)、Al₂O₃ (α-Al₂O₃ : 住友化学工業製 AKP-50)、Sb₂O₃ (東湖産業製 TNX-3)、SnO₂ (日本化学産業製 酸化第二錫 SH)、TiO₂ (和光純薬工業製 ルチル型)、MnO₂ (和光純薬工業製)、ZrO₂ (東ソー製 TZ-OY) を使用した。

2・1・3 腐食試験条件

供試材の耐食性は、塩水噴霧試験 (SST : JIS Z 2371)、湿潤試験 (HCT : 50°C, RH95%)、複合腐食試験 (CCT : SST, 4h ⇒ 乾燥・60°C, 2h ⇒ HCT, 2h) をそれぞれ行い、赤錆が目視で観察されるまでの時間またはサイクル数で評価した。

2・2 電気化学的測定

CCT 直後の供試材について、5% NaCl 水溶液 (25°C) におけるアノード、カソード分極曲線を空気開放条件下で

測定した。分極曲線の測定は、白金製の対極を使用し、飽和カロメル電極を参照電極として、電位走査速度20mV/minの電位走査法により行った。

2・3 電位差滴定⁸⁾

ポリエチレン瓶に100cm³の 2×10^{-3} mol/dm³ ZnCl₂を入れたものを多数用意し、それらに所定量の0.2mol/dm³ HCl水溶液をマイクロピペットで添加し、初期pHを3.0に調整した後、ポリエチレン瓶に1 mol/dm³ KOHを0.03cm³ピッチで0~0.57cm³添加した。さらに、それぞれのポリエチレン瓶に1gの金属酸化物粉末を入れ、振とう機付恒温水槽(25°C)で3日間振とうし、その後上澄液のpHを測定した。金属酸化物を入れない水溶液での滴定曲線をブランクとした。また、それぞれの溶液中のZn²⁺イオン濃度を原子吸光分析により測定した。

3. 実験結果

3・1 各種腐食試験におけるシリカの防食作用

EGおよびEZNを原板として、シリカを含有した有機樹脂を塗布したもの(以下、シリカ含有樹脂被覆材)、酸化物を含まない有機樹脂を塗布したもの(以下、クリア樹脂被覆材)、めっきのままの状態(以下、めっき材)について、SST, CCT, HCTにより耐食性試験を行った。

Fig. 1に各供試材のSSTにおける赤錆発錆時間を示す。SSTにおいては、原板がEGおよびEZNの場合とも、めっき材と比較してクリア樹脂被覆材は、赤錆発生時間が約4~6倍長くなった。シリカ含有樹脂被覆材は、クリア樹脂被覆材の場合と比較して赤錆発生時間が約1.5倍長くなったに過ぎず、SSTにおける防食作用には有機樹脂の寄与が比較的大きかった。

Fig. 2に各供試材のCCTにおける赤錆発錆時間を示す。CCTにおいては、処理原板がEGの場合、めっき材と比較してクリア樹脂被覆材は、赤錆発生時間が約2倍長くなった。シリカ含有樹脂被覆材は、クリア樹脂被覆材の場合と比較して赤錆発生時間が約1.2倍長くなったに過ぎず、防食作用に及ぼす有機樹脂の寄与が大きい傾向が認められた。

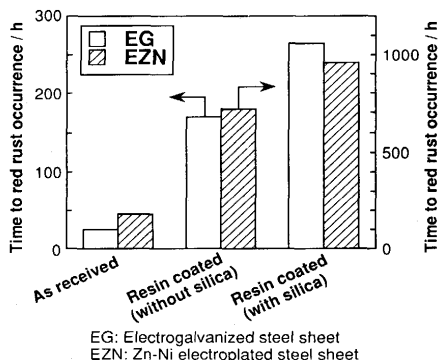


Fig. 1. Time to red rust occurrence of various coated steel sheets in salt spray test (SST).

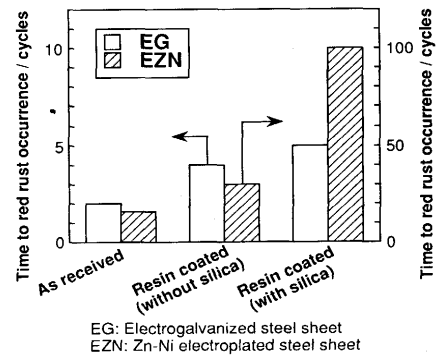


Fig. 2. Time to red rust occurrence of various coated steel sheets in cyclic corrosion test (CCT).

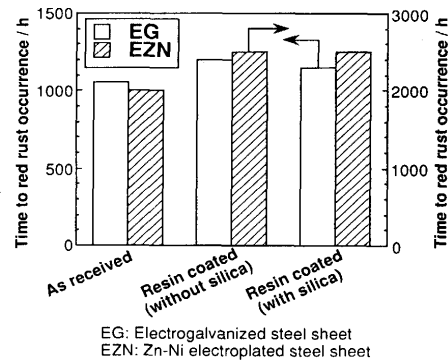


Fig. 3. Time to red rust occurrence of various coated steel sheets in humidity cabinet test (HCT).

一方、EZNの場合には、クリア樹脂被覆材は、めっき材と比較して赤錆発生時間が約2倍であったのに対し、シリカ含有樹脂被覆材は、クリア樹脂被覆材と比較して、さらに赤錆発生時間が約3倍長くなっており、防食作用に対するシリカの寄与が特に大きかった。

Fig. 3に各供試材のHCTにおける赤錆発錆時間を示す。HCTでは、クリア樹脂被覆材、シリカ含有樹脂被覆材とも、めっき材と比較して赤錆発錆時間はほとんど変化せず、顕著な耐食性の向上は認められなかった。

以上の結果を整理すると、シリカの防食効果が特に顕著に認められたのは、①腐食環境中にCl⁻イオンが存在し、②原板がEZNで、③乾湿が繰り返される腐食環境の場合であった。

3・2 各種金属酸化物の防食作用

EZNを原板として、各種金属酸化物の40mass%含有樹脂被覆材について、CCTにより耐食性を比較した結果をFig. 4に示す。金属酸化物の種類により耐食性は異なり、シリカは、今回使用した他の金属酸化物と比較して、耐食性の向上が特に顕著であった。Al₂O₃およびZrO₂については、クリア樹脂被覆材と比較してわずかに耐食性の向上が認められたが、SnO₂, MnO₂, Sb₂O₃, TiO₂では、耐食性の向上は認められなかった。

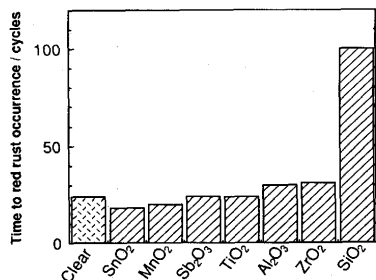


Fig. 4. Time to red rust occurrence of various organic composite coated Zn-Ni electroplated steel sheets in cyclic corrosion test (CCT).

3・3 腐食生成物の解析

3・3・1 各種腐食試験後の腐食生成物

EZNを原板とした、40mass%シリカ含有樹脂被覆材について、CCT, SST, HCTにより腐食試験を行い、赤錆が発生する直前のサンプルについてX線回折を行った(Fig. 5)。HCTの場合には、炭酸亜鉛(4ZnO・CO₂・4H₂O, Zn₅(CO₃)₂(OH)₆)がわずかに認められたが、その他の腐食生成物は検出されなかった。SSTおよびCCTの場合には、塩基性塩化亜鉛(ZnCl₂・4Zn(OH)₂)を主体とした腐食生成物が認められ、酸化亜鉛(ZnO)や炭酸亜鉛はほとんど検出されなかった。

CCTの場合には、特に塩基性塩化亜鉛の強度が、SSTの場合と比較して強かった。また、CCTの場合には、2θが13.6°, 20.4°, 27.4°, 34.1°に他の腐食試験後には観察されないピークが認められた。

なお、シリカ以外の酸化物を含有した樹脂被覆材やクリア樹脂被覆材からは、シリカの場合と同様の腐食生成物が検出されたが、SST・CCTともに、シリカと比較して塩基性塩化亜鉛の強度は低く、シリカで2θが13.6°等で認

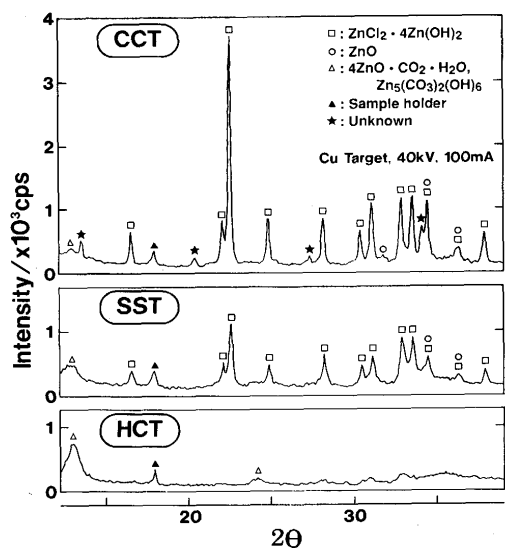


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of organic composite (with silica) coated Zn-Ni electroplated steel sheets after HCT (2148h), SST (720h) and CCT (50 cycles).

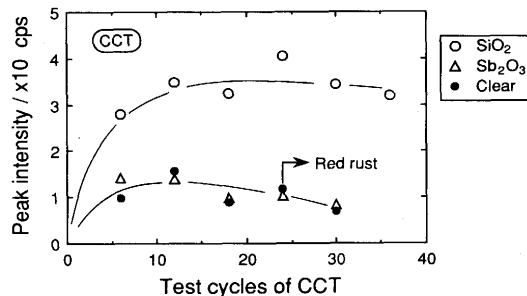


Fig. 6. Variation in peak intensity of (003) reflection of ZnCl₂・4Zn(OH)₂ with test cycles of CCT for organic composite (with SiO₂ and Sb₂O₃) coated Zn-Ni electroplated steel sheets.

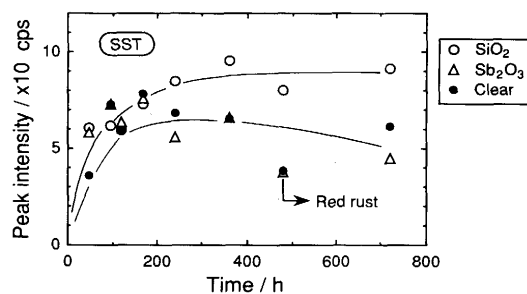


Fig. 7. Variation in peak intensity of (003) reflection of ZnCl₂・4Zn(OH)₂ with test time of SST for organic composite (with SiO₂ and Sb₂O₃) coated Zn-Ni electroplated steel sheets.

められたピークは観察されなかった。

3・3・2 腐食試験過程における腐食生成物の時間変化

EZNを原板として、シリカ、および耐食性に影響を及ぼさなかったSb₂O₃の40mass%含有樹脂被覆材、クリア樹脂被覆材について、CCTにより腐食試験を行った。所定のサイクルでサンプルを抜き取り、X線回折によって定量した塩基性塩化亜鉛の時間変化をFig. 6に示す。シリカの場合には、約10サイクルで塩基性塩化亜鉛量がほぼ一定となった。Sb₂O₃およびクリア樹脂被覆材では、約10サイクルで塩基性塩化亜鉛が最大となった後、徐々に減少した。約10サイクルにおける、シリカ含有樹脂被覆材の塩基性塩化亜鉛量は、Sb₂O₃やクリア樹脂被覆材と比較して約3倍であった。

Fig. 7に上記と同様の実験をSSTで行った場合の結果を示す。シリカの場合には、塩基性塩化亜鉛は約200hで一定となったが、Sb₂O₃およびクリア樹脂被覆材の場合には、約200hでピークを示した後、減少した。また、塩基性塩化亜鉛の生成量は、シリカの方がSb₂O₃やクリア樹脂被覆材と比較して、僅かに多く形成されていたが、CCTの場合ほど顕著な差は認められなかった。

3・4 複合腐食試験前後の分極曲線

EZNを原板とした、シリカまたはSb₂O₃の40mass%含有樹脂被覆材について、腐食試験前およびCCT(6サイクル)後に、5%NaCl水溶液中で測定した分極曲線をFig. 8, 9に示す。シリカおよびSb₂O₃含有樹脂被覆材のいずれにおいても、腐食反応はカソード支配となっていた。腐食試験前

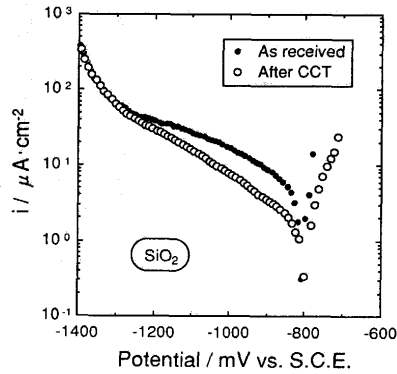


Fig. 8. Polarization curves for organic composite (with SiO_2) coated Zn-Ni electroplated steel sheets before and after CCT (6 cycles).

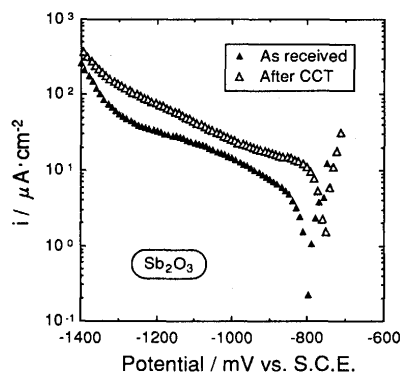


Fig. 9. Polarization curves for organic composite (with Sb_2O_3) coated Zn-Ni electroplated steel sheets before and after CCT (6 cycles).

のサンプルでは、シリカと Sb_2O_3 のカソード電流は、ほぼ同程度であった。シリカの場合には、CCT後にカソード電流の低下が認められたが、 Sb_2O_3 の場合には、カソード電流はCCT後にむしろ増加した。

3・5 水酸化亜鉛の生成挙動に及ぼす金属酸化物の影響

以上の結果から、シリカや金属酸化物が腐食生成物の形成に影響を及ぼしていることが示唆されたため、水酸化亜鉛の生成挙動に及ぼす金属酸化物の影響を電位差滴定により調査した。

Fig.10にシリカ、 Sb_2O_3 、 Al_2O_3 、 SnO_2 が存在する $2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ZnCl_2 の 1 mol/dm^3 KOHによる電位差滴定曲線を示す。ブランク曲線では、pH6.7~7.0でKOHを添加してもpHの上昇が起こりにくい部分が認められた。 Sb_2O_3 では、ブランクとほぼ同様の滴定曲線が得られたが、シリカ、 Al_2O_3 を添加した溶液の場合には、pH 6付近から7まで徐々に上昇した。 SnO_2 では、顕著なpHの停滞は認められず、pH 3付近から7まで徐々に上昇した。さらに、ブランクおよび Sb_2O_3 、 Al_2O_3 、 SnO_2 の滴定曲線では、 1 mol/dm^3 KOHを約 0.5 cm^3 添加した場合に、pHが10付近まで上昇したが、シリカの場合には、pHの上昇が認められなかった。

Fig.11に、滴定に伴う溶液中の Zn^{2+} イオン濃度の変化を示す。ブランクも溶液中に酸化物が存在する場合も同様に、

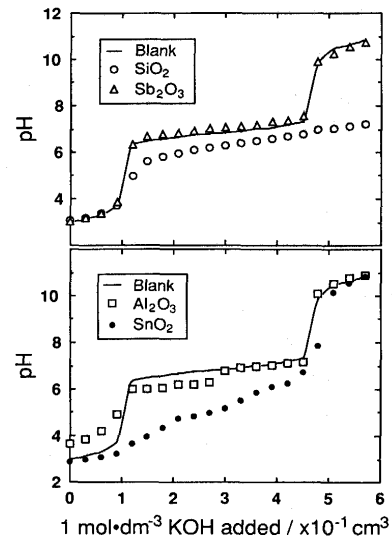


Fig. 10. Potentiometric titration curves for zinc chloride solutions ($2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 100 cm^3) with SiO_2 (1g), Sb_2O_3 (1g), Al_2O_3 (1g) and SnO_2 (1g).

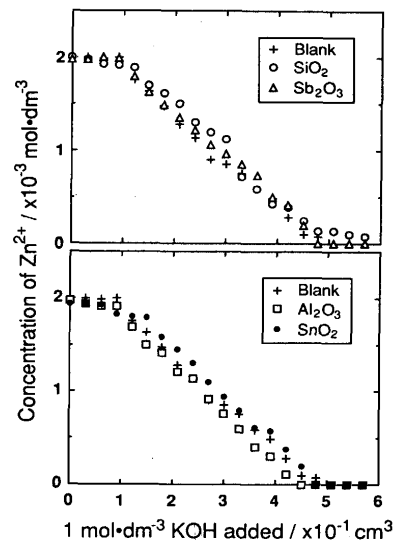


Fig. 11. Change in the concentration of zinc ions in zinc chloride solutions ($2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, 100 cm^3) with addition of potassium hydroxide solution.

1 mol/dm^3 KOHを約 0.1 cm^3 添加した時点から Zn^{2+} イオンの濃度が直線的に減少し、 1 mol/dm^3 KOHを約 0.5 cm^3 添加した時点で Zn^{2+} イオンの濃度が0となった。この Zn^{2+} イオンの濃度が減少した範囲は、ブランクの滴定曲線においてpHが6.7~7.0で停滞していた範囲と一致していた。

4. 考察

4・1 シリカの防食効果に及ぼす腐食環境の影響

(1)シリカの防食効果が認められたSSTとCCTの場合には、塩基性塩化亜鉛が検出されたが、シリカの防食効果が認められなかったHCTでは、ほとんど腐食生成物が検出さ

れなかったこと、②CCTの場合には、SSTの場合と比較して特に塩基性塩化亜鉛の生成が顕著であったこと、また、③腐食生成物の中でも、塩基性塩化亜鉛は、腐食の抑制に寄与している⁹⁾と考えられることから、塩基性塩化亜鉛の生成に、シリカが影響を及ぼすことによって、防食効果を発揮したことが示唆される。また、素地鋼板がEZNの場合にシリカの防食効果が特に顕著であった理由としては、EZNはEGと比較して、腐食生成物に含まれる塩基性塩化亜鉛の割合が大きい⁹⁾ことから、シリカの塩基性塩化亜鉛の生成に及ぼす影響が、最も顕著に現れたものと考えられる。

4・2 シリカが塩基性塩化亜鉛の生成に及ぼす影響

4・2・1 塩基性塩化亜鉛が耐食性に及ぼす影響

高尾ら⁷⁾は、シリカ表面のシラノール基が、腐食過程において溶出する Zn^{2+} イオンを固定することによって、腐食を抑制していることを報告している。しかし、固定された Zn^{2+} イオンが、どのようなかたちで腐食を抑制するかについて、高尾ら⁷⁾は明確にしていない。

本研究では、シリカ含有樹脂被覆材の場合に、 Sb_2O_3 やクリアー樹脂被覆材と比較して、CCTにおける塩基性塩化亜鉛の生成量が多かった (Fig. 6, 7) ことから、シリカには、塩基性塩化亜鉛の生成を促進する効果があるものと考えられる。さらに、分極測定の結果 (Fig. 8, 9), シリカ含有樹脂被覆材の場合には、腐食試験前よりもCCT後の方が、カソード電流が低下していたが、これは、シリカにより多量に生成した塩基性塩化亜鉛が酸素の拡散障壁となり、酸素の還元反応が抑制され、その結果、腐食が抑制されたことを示すものと考えられる。

堀場ら⁴⁾は、厚さ $10\mu m$ の樹脂フィルムの水透過量を測定した結果、シリカを含有した樹脂では水の透過が抑制されるため、腐食が抑制されるとしている。しかし、堀場ら⁴⁾の報告では、シリカの含有率が10%を越えた領域で、樹脂フィルムの水透過量が増加するにもかかわらず、 $1\mu m$ のシリカ含有樹脂被覆材の腐食は、むしろ抑制されていた。さらに、Guruviah¹⁰⁾は、厚さ約 $100\sim 400\mu m$ に塗装した冷延鋼板の腐食減量と、塗膜の酸素および水透過性について検討を行い、塗膜には酸素の透過を抑制する効果はあるが、腐食の抑制に寄与するほどの水の透過を抑制しないと報告していることから、有機複合被覆鋼板のように、 $1\mu m$ という薄膜の場合に、水の透過が腐食を律速しているとは考えにくい。

4・2・2 シリカによる塩基性塩化亜鉛の生成促進機構

Fig.10に示した電位差滴定のブランク曲線では、 $pH 6.7\sim 7.0$ でKOHを添加しても pH の上昇が起こりにくい部分 (平坦部) があり、これは水酸化亜鉛 ($Zn(OH)_2$) の生成を示す⁹⁾。CCTにおいて、腐食抑制効果の認められたシリカや Al_2O_3 の共存下では、ブランク曲線と比較して、平坦部の pH の低下が認められた (Fig.10)。この機構について田里ら¹¹⁾は、 Zn^{2+} のアコイオンから水酸化亜鉛が生成する過程

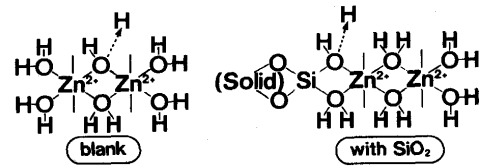


Fig. 12. A model for H^+ release from aqua complex of Zn^{2+} .¹¹⁾

で、 H^+ イオンを放出するためのエネルギーが、 $Si-O-Zn$ 結合の酸素上の H^+ イオンの方が、 $Zn-O-Zn$ 結合の酸素上の H^+ イオンよりも、低いためと説明している (Fig.12)。なお、平坦部に対応するKOH添加量の領域では、いずれの酸化物が存在する場合でも、KOH 2 molに対し、 Zn^{2+} イオンが1 molの割合で減少していた (Fig.11) ため、いずれの溶液内でも、同様の水酸化物 ($Zn(OH)_2$) 生成反応が起こっているものと考えられる¹²⁾。

電位差滴定における、シリカによる水酸化亜鉛の生成促進機構と、実際の腐食生成物である塩基性塩化亜鉛の生成促進機構とは、やや異なるものと考えられる。塩基性塩化亜鉛の詳細な生成過程は不明であるが、 Zn^{2+} , Cl^- , H_2O からなる錯イオンより H^+ イオンが放出され、生成するものと推定されることから、シリカ表面とこの錯イオンとの相互作用により、 H^+ イオンが放出されるエネルギーが低下し、塩基性塩化亜鉛の生成が促進されたものとする。

4・3 シリカと他の酸化物との防食効果の比較

SnO_2 は、シリカよりもさらに pH の低下が顕著であった (Fig. 10) にもかかわらず、耐食性の向上効果は認められなかった (Fig. 4)。この理由としては、 SnO_2 の高い導電性 (SnO_2 の比抵抗: $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ at 293K¹³⁾。 SiO_2 : $1 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ at 293K¹⁴⁾) によって、酸素の還元反応が促進され耐食性が劣化する効果と、塩基性塩化亜鉛の生成促進効果とが相殺されたためと考える。

シリカと Al_2O_3 は、水酸化亜鉛の生成 pH の低下 (Fig.10) から、同程度の耐食性の向上が期待されるが、シリカの腐食抑制効果は、特に顕著であった (Fig. 4)。この理由としては、今回使用したシリカの比表面積が大きく (シリカのBET比表面積: 約 $200 m^2/g$ 。 Al_2O_3 : 約 $10 m^2/g$)、塩基性塩化亜鉛の生成促進に対する効果が大きかったものと推定される。

その外にも、シリカの腐食抑制効果が、他の酸化物と比較して特に顕著であった理由として、シリカ含有樹脂被覆材のCCT後のX線回折 (Fig. 5) で、他の酸化物含有樹脂被覆材からは観察されないピークが認められたことから、塩基性塩化亜鉛以外にも、シリカが何らかのバリアー皮膜を形成している可能性があると考えられる。この点については、4・4でさらに考察する。

4・4 溶解したシリカが防食効果に及ぼす影響

結晶質のシリカは水に対してほとんど不溶であるが、非晶質で超微粒子状のシリカは、水に対しオルトケイ酸 (Si

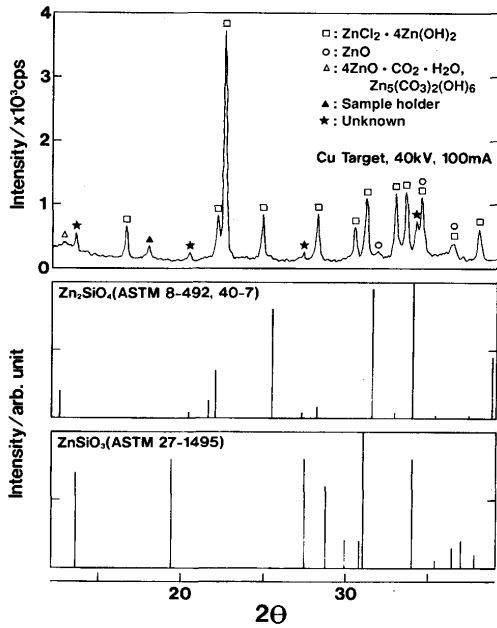


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of organic composite (with silica) coated Zn-Ni electroplated steel sheet after CCT (50 cycles), zinc orthosilicate (Zn_2SiO_4) and zinc metasilicate ($ZnSiO_3$).

(OH)₄= H_4SiO_4)として約0.01mass%の溶解度を有している¹⁵⁾。本研究では、Fig.10, 12に示したように、溶液中の Zn^{2+} イオンが全て水酸化亜鉛に変化した後(1 mol/dm³ KOHの約0.5cm³添加後)も、シリカの場合には、pHが約7で停滞していたが、これは、添加したアルカリが、シリカの溶解により生成したオルトケイ酸の中和によって消費されたためと考える。

従来から、ケイ酸イオン(SiO_3^{2-})は皮膜形成型腐食抑制剤として知られており¹⁶⁾、ケイ酸イオンとめっき層から溶解した Zn^{2+} イオンとのあいだに、不溶性の塩が形成され、これがバリアーとなって腐食の抑制に寄与する可能性があると考えられる。天然のケイ酸亜鉛としては、 Zn_2SiO_4 や $ZnSiO_3$ の存在が知られており、これらの代表的なX線回折パターンと、シリカ含有樹脂被覆材のCCT後のX線回折パターンとの比較を、Fig.13に示す。 Zn_2SiO_4 (ASTM 40-7) や $ZnSiO_3$ (ASTM 27-1495) のピークは、塩基性塩化亜鉛のピークと重なっているものが多く、断定はできないが、Unknownなピークの一部と Zn_2SiO_4 や $ZnSiO_3$ のピークと、一致しているものがあり、何らかのケイ酸亜鉛系化合物が形成されている可能性が示唆される。一般に、 Zn_2SiO_4 は、 ZnO とシリカの粉末を混合して焼成し合成されるが、水溶液から $Zn_2SiO_4 \cdot 2H_2O$ を合成した報告¹⁷⁾もあることから、CCTの過程で、水溶液からケイ酸亜鉛系化合物が形成されることは、あり得るものと考えられる。

5. 結言

腐食試験環境がシリカの防食効果に及ぼす影響や、電位差滴定により水酸化亜鉛生成挙動に及ぼすシリカの影響について検討を行い、有機複合被覆鋼板におけるシリカの防食機構について、以下のことが判明した。

(1) シリカは、Zn-Ni合金めっき鋼板を原板として、 Cl^- イオンが存在し、乾湿が繰り返される腐食環境下で、特に顕著な防食効果を示した。

(2) シリカは、腐食過程で塩基性塩化亜鉛の生成を促進することにより、酸素の還元反応を抑制し、防食効果を発揮するものと考えられる。

(3) シリカによる塩基性塩化亜鉛の生成促進機構としては、 Zn^{2+} 、 Cl^- 、 H_2O からなる錯イオンから H^+ イオンが放出され塩基性塩化亜鉛を形成する過程で、シリカ表面とこの錯イオンとの相互作用により、 H^+ イオンが放出されるエネルギーが低下するためと考えられる。

(4) シリカの防食効果が、他の酸化物と比較して特に顕著な理由としては、 SnO_2 のように高い電気伝導性に起因した、酸素還元反応の促進による耐食性劣化が無いことや、 Al_2O_3 と比較して比表面積が大きく、塩基性塩化亜鉛の生成促進効果が大きかったためと考えられる。

(5) さらに、シリカは腐食環境下で微量に溶解することにより、めっき層から溶解した Zn^{2+} イオンとのあいだにケイ酸亜鉛系の腐食生成物を形成し、これがバリアー皮膜となって、腐食の抑制に寄与しているものと推定される。

文 献

- 1) 原 富啓, 小川正浩, 山下正明: 日本鋼管技報, **91** (1981), p.28
- 2) 山下正明, 江夏 亮, 安谷屋武志, 原 富啓: 鉄と鋼, **72** (1986), p.1038
- 3) T.Watanabe, Y.Shindo, T.Shiota, K.Yamato and S.Nomura: Galvatech '89, (1989), p.80
- 4) 堀場威和夫, 中元忠繁, 三木賢二, 堺 裕彦: 材料とプロセス, **4** (1991), p.1663
- 5) 安谷屋武志, 山下正明, 樺沢真事, 片山俊毅, 相川 誠, 西村 豊: 日本鋼管技報, **118** (1987), p.8
- 6) 藤井史朗, 平 武敏, 新藤芳雄: 材料とプロセス, **3** (1990), p.1516
- 7) 高尾研治, 本庄 徹, 大和康二, 森戸延行: 材料とプロセス, **4** (1991), p.1664
- 8) 田里伊佐雄, 武田真一: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **53** (1988), p.187
- 9) 岡 襄二, 朝野英次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, **68** (1982), p.A57
- 10) S.Guruviah: J.Oil Color Chem.Assoc., **53** (1970), p.669
- 11) 田里伊佐雄, 佐藤準人, 岩田英一, 中原 隆: 第40回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, (1987), p.36
- 12) 田里伊佐雄, 武田真一: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **55** (1989), p.329
- 13) 最新酸化物便覧, (1978), p.208 [日・ソ通信社]
- 14) 化学便覧・基礎編II (日本化学会編), (1984), p.497 [丸善]
- 15) R.K.Iler: The Chemistry of Silica, (1979), p.5 [John Wiley & Sons, Inc.]
- 16) J.M.West: 電析と腐食 (第2版), (1977), p.143 [産業図書]
- 17) 谷田部純, 山田静夫, 伊香輪恒男, 影山俊文: 日本化学会誌, **5** (1992), p.565