

複合サイクル腐食試験における有機複合被覆鋼板の腐食挙動

筋田 成子*・望月 一雄*²・森戸 延行*²

Corrosion Behavior of Organic Composite Coated Steel Sheet during Cyclic Corrosion Test

Shigeko SUJITA, Kazuo MOCHIZUKI and Nobuyuki MORITO

Synopsis : Organic composite coated steel sheets show their excellent corrosion resistance during cyclic corrosion tests (CCT). To clarify corrosion behavior of these sheets, changes in corrosion products and elements of plating, chromate and organic resin layers during CCT were examined. Formation of crystalline $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ and superficial amorphous zinc carbonate were detected by X-ray diffraction, fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. And besides it was found by electron probe micro analysis, chemical analysis and fourier transform infrared spectroscopy that the corrosion products formed on organic resin layer contained silicon as zinc silicate from silica in organic resin layer. Consequently, weight of zinc in plating layer and silica in organic resin layer decreased, while that of nickel in plating layer, chromium in chromate layer and carbon in organic resin layer remained constant, and the corrosion products formed on organic resin layer contained zinc and silicon dissolved from each layer during CCT.

Key words: corrosion resistance; organic composite coated steel sheet; chromate layer; organic resin layer; silica; corrosion product; spectrum analysis; zinc hydroxide chloride; amorphous zinc carbonate; zinc silicate.

1. 緒言

寒冷地で散布される融雪塩による、あるいは高温多湿な気象条件や海岸地域での海塩粒子による自動車車体の腐食を防止する目的で、表面処理鋼板が使用されている。日本国内では「合金化溶融亜鉛めっき鋼板」と電気亜鉛ニッケル合金めっき鋼板上にクロメート層とシリカを含有する有機樹脂層を有する「有機複合被覆鋼板」とが多用されている。いずれも、プレス成形性、溶接性、塗装性などの車体生産上必要な特性と高耐食性を両立させた表面処理鋼板である。特に、有機複合被覆鋼板は、無塗装での耐食性に優れるために、電着塗装の付き回りにくい車体の内面側に樹脂面が適用されている¹⁾。家電用としても耐食性以外の高機能化を図る目的から、さらに潤滑性、耐指紋性などを付与した有機複合被覆鋼板が実用化されている²⁾。

有機複合被覆鋼板は、亜鉛系めっき層上の薄いクロメート層とシリカを含有する有機樹脂層の相乗効果により、優れた耐食性を発現することが知られている³⁻⁵⁾。また、有機樹脂層中のシリカの役割については、腐食因子の透過を抑制し^{6,7)}、さらには腐食生成物の種類や形態に影響を及ぼす^{6,8-10)} ことにより耐食性を向上させていると報告されている。しかしながら、これまでの腐食生成物に関する研究は、X線回折に基づく調査がほとんどであり、結晶質でかつ比較的存在量の多いものに限定されていた。

本報では、複合サイクル腐食試験における腐食生成物に関してX線回折法による解析に加えて、表面層の振動分光法に基づく解析を行った。さらに、表面皮膜であるクロメート層および有機樹脂層成分の腐食試験過程における変化挙動を調査・検討し、有機複合被覆鋼板の防食機構について考察した。

2. 実験方法

2・1 供試材の作製方法

電気亜鉛ニッケル合金めっき鋼板（めっき付着量: 30 g/m², Ni: 12 mass%）に、Cr(VI)-Cr(III)-りん酸系塗布型クロメート液をロールコーターにより塗布した後、最高到達板温 120°C で乾燥した。この際、Cr付着量は約 65 mg/m² となるように調整した。その後、乾燥後付着量が 1.3 g/m² となるように、エポキシ系樹脂中にシリカを 40 mass% 含有する塗料を塗布し、最高到達板温 160°C で乾燥して、有機複合被覆鋼板を作製した。

2・2 複合サイクル腐食試験

作製した有機複合被覆鋼板（OCCと称す）および有機複合被覆処理前の素地鋼板として使用した電気亜鉛ニッケル合金めっき鋼板（EZNと称す）は自動車車体に使用した際の塗装焼付工程を想定し、170°C で 20 min の加熱処理を施して、複合サイクル腐食試験（CCTと称す）に供し

平成 10 年 4 月 7 日受付 平成 10 年 8 月 13 日受理 (Received on Apr. 7, 1998; Accepted on Aug. 13, 1998)

* 川崎製鉄 (株) 知的財産部 (Intellectual Property Department, Kawasaki Steel Corporation, 1 Kawasaki-cho Chuo-ku Chiba 260-0835)

* 2 川崎製鉄 (株) 技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki steel Corp.)

た。CCTは35°Cでの塩水噴霧4hrの後、60°Cで乾燥2hr、その後50°Cで湿潤2hrを1サイクルとする試験である。

2・3 腐食生成物の解析

所定の腐食サイクルに供した有機複合被覆鋼板を供試材とし、以下の各種方法を用いて腐食生成物の解析を行った。

X線回折法では理学電機製RINT1500を使用し、測定条件は管球Co、管電圧50kV、管電流160mAとした。

また、腐食生成物に含まれると予想される組成物の標準試薬（一部調製物を含む）についてKBr錠剤法でFTIR透過スペクトルを得た後、供試材の顕微FTIR法および光音響分光法（PASと称す）によるFTIR測定を行った。顕微FTIR法測定において、アパーチャーサイズは供試材表面の腐食生成物形成部となる $30 \times 30 \mu\text{m}$ とし、日本分光製Micro FT-IR 100型を用いた。PASは、透過法スペクトルに対する吸収の移動や変形を考慮する必要がないことおよび腐食の進行に伴うスペクトルの変化を観察するために実施し、測定には日本電子製JIR-100を使用した。

さらに、ラマンスペクトルの測定は日本分光製NR-1800を使用し、FTIRと同様に標準試薬のラマンスペクトルを得た後、供試材について測定した。ここで、波長512.85nmのレーザー光を供試材表面に垂直方向より入射させ、垂直方向に散乱されて来るラマン光を反射させ測定した。

2・4 皮膜層およびめっき層成分の変化

島津製作所製EPM-810により、供試材の皮膜層およびめっき層断面のSi、Cl、ZnおよびCrの分布を測定した。ここで、皮膜層とはクロメート層と有機樹脂層から成る表面皮膜である。

また、腐食過程における皮膜層およびめっき層成分の変化を定量化するため、蛍光X線分析により、供試材のSi、C、Cr、ZnおよびNiの付着量を測定した。理学電機製SIM-ULTIX3540型で、励起条件は40kV、60mAとした。ここで、表面に形成した腐食生成物による遮蔽効果をなくすために、各供試材は常温、3mass%酢酸水溶液に浸漬し、表面の腐食生成物を除去した後、測定を行った。なお、この3mass%酢酸水溶液への浸漬が皮膜層成分の溶出を伴わないことを、浸漬時間を変えても皮膜層成分量に変化を生じないことで確認した。

3. 実験結果

3・1 CCTにおける腐食状況

Fig. 1に所定のサイクルで取り出した供試材の錆発生面積率を示す。比較としてEZNの赤錆（鉄系腐食生成物）発生の結果も併記した。EZNは100サイクルで赤錆が全面に形成された。一方、OCCでは、50サイクル程度ではほとんど錆発生は観察されず、100サイクルを過ぎてから

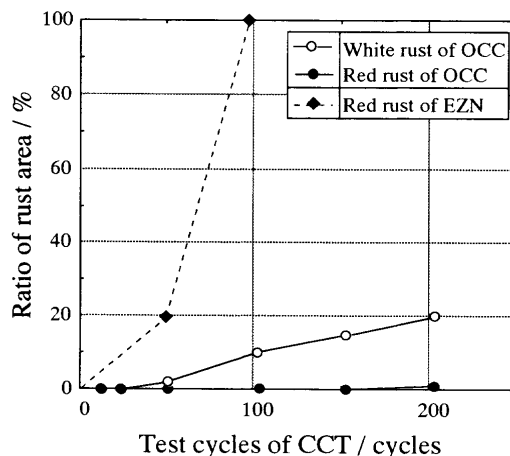


Fig. 1. Change in rust area of organic composite coated steel sheet and Zn-Ni alloy electroplated steel sheet during CCT.

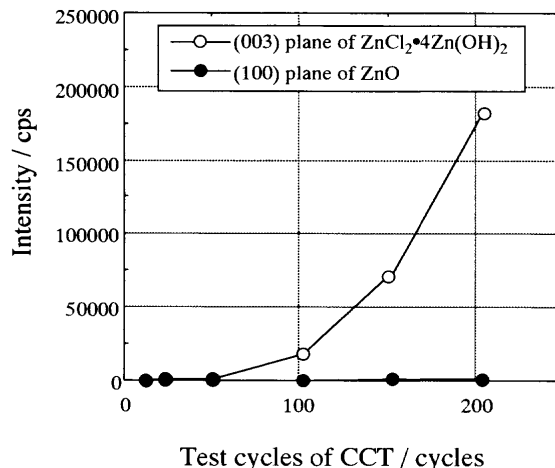


Fig. 2. Change in X-ray diffraction intensity of corrosion products formed in CCT.

白錆（亜鉛系腐食生成物）の形成が生じた。しかし、200サイクル後でも顕著な赤錆の発生はなかった。

3・2 腐食生成物

所定のサイクル後の供試材についてX線回折法による測定を行ったが、検出されたのは塩基性塩化亜鉛と酸化亜鉛のみであった。Fig. 2には検出された塩基性塩化亜鉛の(003)面($d=7.90 \text{ \AA}$)および酸化亜鉛の(100)面($d=2.82 \text{ \AA}$)のCCT過程における強度変化を示す。腐食の抑制に寄与している¹¹⁾と報告されている塩基性塩化亜鉛が大部分を占め、酸化亜鉛の生成量は極めて少なかった。

また、亜鉛系腐食生成物中に含まれる成分として予想される酸化亜鉛、塩基性塩化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、珪酸亜鉛およびシリカを準備し、KBr錠剤法で測定したFTIR透過スペクトルをFig. 3に示す。これらの標準試薬をX線回折法で同定したところ、それぞれ、 $\text{ZnO}^{12)}$ 、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2^{13)}$ + ZnO (微量)、 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6^{14)}$ + $4\text{ZnOCO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{15)}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4^{16)}$ + $\text{SiO}_2^{17)}$ (微量)であり、一部には微量の不純物が共存した。なお、 SiO_2 の標準試薬としては、有

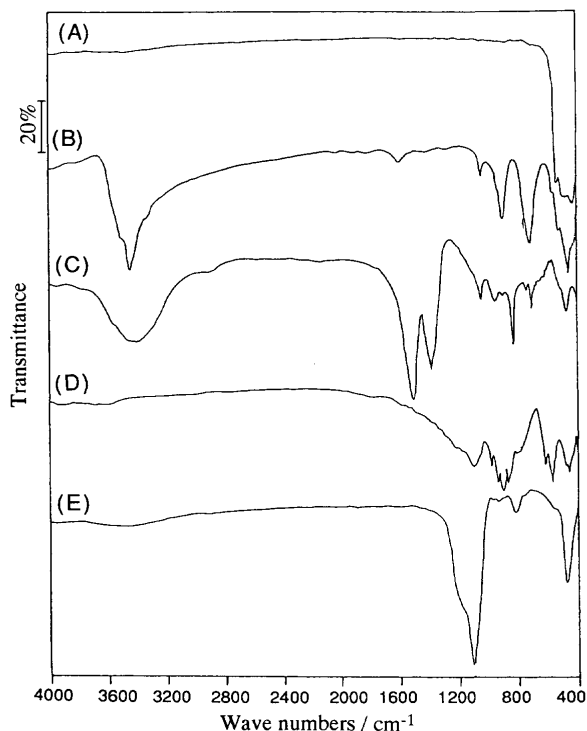


Fig. 3. FTIR spectra of standard reagents. (A): ZnO (B): $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ (C): $4ZnOCO_2 \cdot 4H_2O + Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (D): Zn_2SiO_4 (E): SiO_2

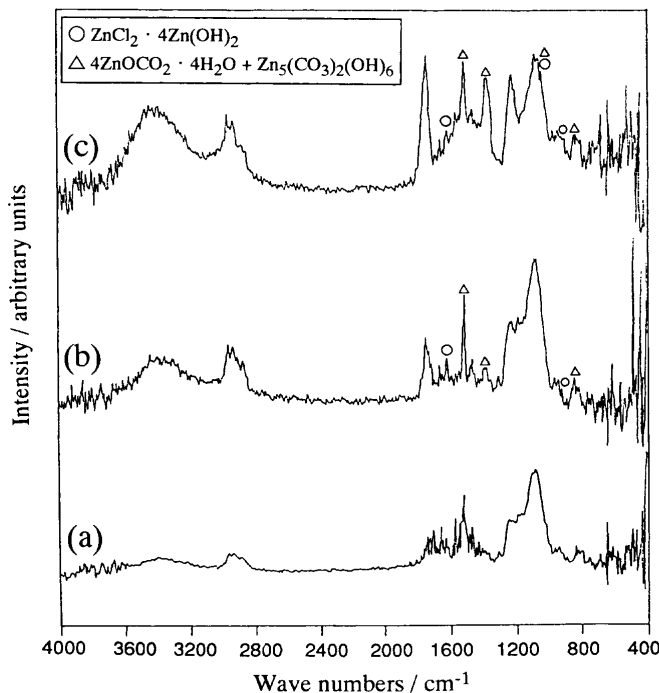


Fig. 5. PAS FTIR spectra of organic composite coated steel sheets before and after CCT. (a): Before CCT (b): After 24 cycles of CCT (c): After 102 cycles of CCT

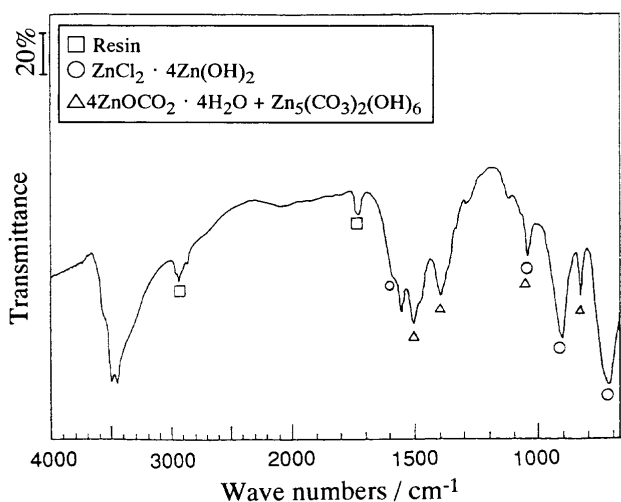


Fig. 4. Micro FTIR spectrum of organic composite coated steel sheet after 24 cycles of CCT.

機樹脂層中に添加しているシリカゾルを乾燥したものを用いた。これは、X線回折法では非晶質となっていることが確認された。

Fig. 4には、24サイクル後の顕微FTIR法による測定結果を、Fig. 5には、CCT供試前、24サイクル後および102サイクル後の光音響法によるFTIR測定結果を示す。Fig. 3のスペクトルと比較することによって、CCT供試後のFTIRスペクトルには、塩基性塩化亜鉛に帰属される吸収帯以外に炭酸亜鉛に帰属される吸収帯(1508, 1338, 835 cm^{-1})が存在することが確認された。なお、PASによるFTIRスペク

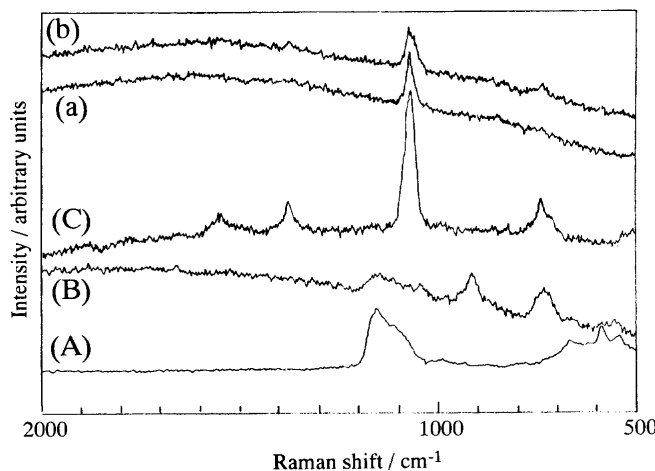


Fig. 6. Raman spectra of standard reagents and organic composite coated steel sheets after CCT. (A): ZnO (B): $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ (C): $4ZnOCO_2 \cdot 4H_2O + Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (a): After 51 cycles of CCT (b): After 153 cycles of CCT

トルより、塩基性塩化亜鉛および炭酸亜鉛系物質について定量的情報は得られなかったが、3400 cm^{-1} 付近の水酸基に帰属されるピークがCCTサイクルが進むにつれ増大しており、水酸化物系腐食生成物の増加を示唆するものと考えられる。また、同様に増大している1750, 1250 cm^{-1} 付近のピークは、現段階では帰属は不明である。

次に、Fig. 6には51サイクル後、153サイクル後の供試材から得られたラマンスペクトルと標準試料とする酸化亜鉛、塩基性塩化亜鉛および炭酸亜鉛系物質のラマンスペク

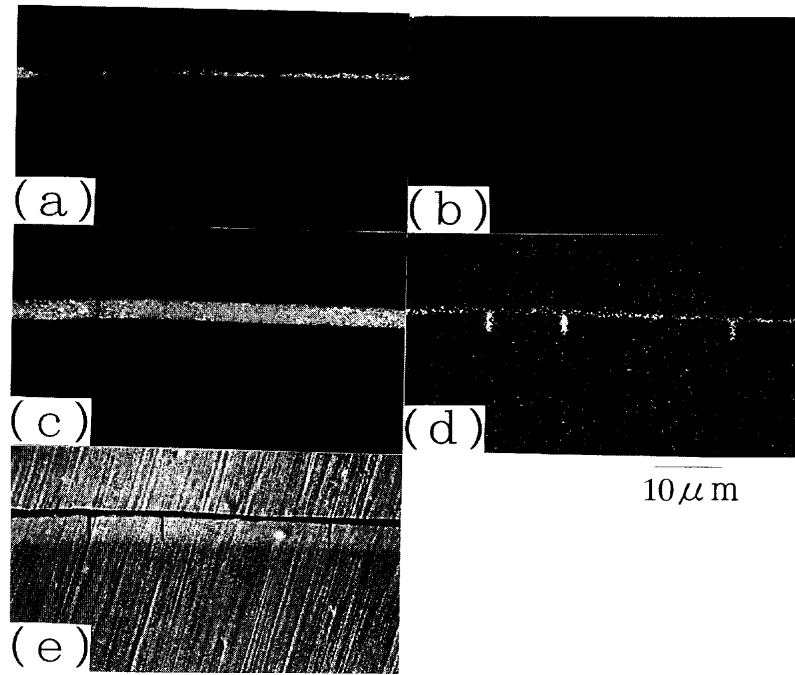


Fig. 7. Si, Cl, Zn, Cr and SE images with EPMA of cross section of organic composite coated steel sheet before CCT. (a): Si (b): Cl (c): Zn (d): Cr (e): SE

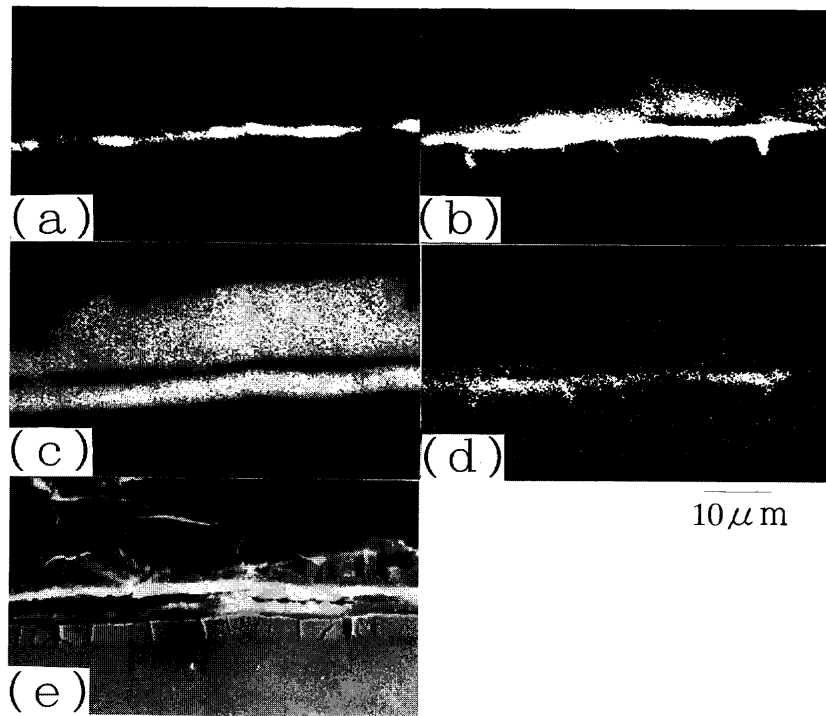


Fig. 8. Si, Cl, Zn, Cr and SE images with EPMA of cross section of organic composite coated steel sheet after 24 cycles of CCT. (a): Si (b): Cl (c): Zn (d): Cr (e): SE

トルを示す。FTIRの結果と同様に炭酸亜鉛系物質が顕著に検出されたが、塩基性塩化亜鉛および酸化亜鉛は認められなかった。

3・3 皮膜層とめっき層の成分変化

次にEPMAを用いた断面観察による皮膜層およびめっき層の成分変化を示す。Fig. 7, 8, 9にそれぞれ、CCT供試前、24サイクル後および102サイクル後の供試材断面のSE像、

Si, Cl, ZnおよびCrの分布を示す。24サイクル後の供試材については、点状の白錆箇所を選定し、その断面を測定した。

CCT供試前には、めっき層を形成するZn、めっき層上のCrから成るクロメート層およびSiを含有する有機樹脂層が明瞭に確認できた。24サイクル後では、Znの分布から分かるように皮膜層上にZn系腐食生成物が認められた。

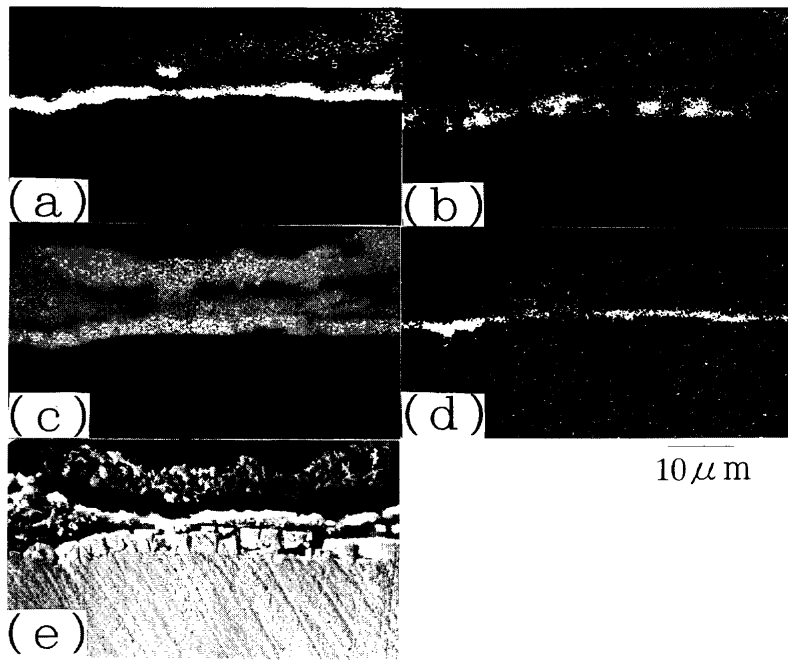


Fig. 9. Si, Cl, Zn, Cr and SE images with EPMA of cross section of organic composite coated steel sheet after 102 cycles of CCT. (a): Si (b): Cl (c): Zn (d): Cr (e): SE

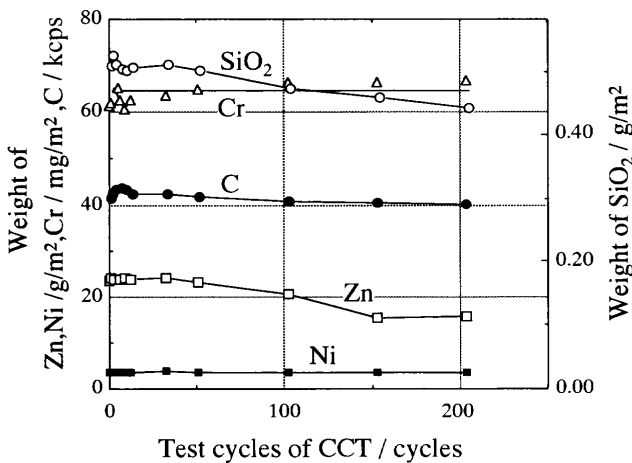


Fig. 10. Changes in weight of Zn, Ni, Cr, C and SiO₂ of organic composite coated steel sheets during CCT.

また、めっきの表層部と皮膜層上の腐食生成物の部分にも Cl が存在した。この段階では、Cr と Si は CCT 供試前と比較してやや広がった分布となっていたが、皮膜層内に留まっていることが確認できた。さらに、102 サイクル後においては、皮膜層上の腐食生成物中にも Si が検出された。これは、有機樹脂層中のシリカが溶出したことを示唆している。また、Cl の分布はめっき層の位置と存在箇所が一致する部分があり、これはめっき層中に塩基性塩化亜鉛が生成したものと推定される。Cr については、この段階でもめっき層上に層状に存在していることが確認された。

次に、蛍光 X 線分析によって皮膜層とめっき層の成分変化を調べた。Fig.10 に Si, C, Cr, Zn および Ni の CCT における変化を示す。Si は SiO₂ として付着量に換算した。サイ

クルの進行に伴い、Zn とシリカが減少していた。これらの減少の明らかになる時期は、白錆発生が顕著となる時期 (Fig. 1), つまり断面観察において表面の腐食生成物中にその存在が確認された時期 (100 サイクル以降, Fig. 9) と一致していた。一方、この測定では、C, Cr および Ni には変化は認められなかった。

4. 考察

4.1 腐食生成物の成分

Fig. 1 に示す通り、CCT200 サイクル程度までは亜鉛系腐食生成物のみが観察され、X 線回折によれば塩水噴霧によりもたらされる Cl⁻ イオンを取込んだ塩基性塩化亜鉛が大部分であった。また、断面の Cl 分布の観察から、この塩基性塩化亜鉛は、皮膜層上の腐食生成物としてばかりではなく、CCT 初期にはめっき層表層部に、そして腐食の進行に伴い、めっき層の内部にも生成していることが判明した。

ここで、樹脂層中に存在するシリカは、シリカ表面のシラノール基が Zn²⁺:H⁺=1:3 の比率でのイオン交換能を有することにより、めっき層の腐食時に溶解する Zn²⁺ イオンを固定化する¹⁸⁾ ことによって、さらには、腐食環境下でシリカが微量に溶解して Zn²⁺ イオンとの間にバリアー皮膜として作用する腐食生成物を形成する⁹⁾ ことによって、その後の腐食を抑制すると考えられている。

そこで、所定のサイクルで取出した供試材の皮膜層上の腐食生成物を常温、3 mass% 酢酸水溶液中に溶解抽出し、酢酸水溶液中の Si を湿式分析し、皮膜層上の腐食生成物

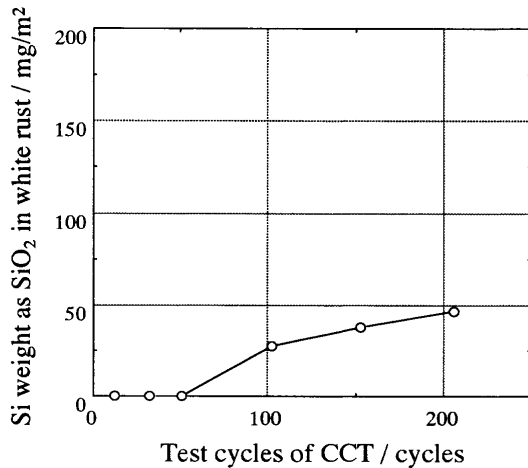


Fig. 11. Change of Si weight as SiO₂ in white rust formed in CCT.

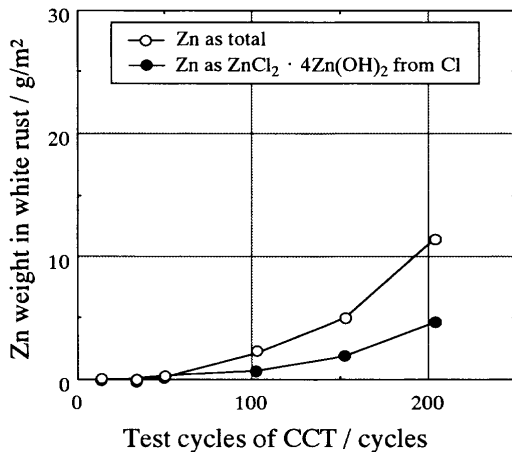


Fig. 12. Change of Zn weight in white rust formed in CCT.

中に含まれるSiの定量化を試みた。Fig.11には、皮膜層上の腐食生成物中に含まれていたSiO₂量を示す。200サイクル後で約50 mg/m²であり、Fig.10に示す皮膜層からのシリカの減少量とほぼ一致していた。この結果より、有機樹脂層中のSiO₂から溶出したSiは皮膜層上の腐食生成物中に留まり、めっき層、皮膜層、腐食生成物層よりなる系の外（以下系外と称す）に排出されていないことが示唆される。

同様に、皮膜層上の腐食生成物を溶解した酢酸水溶液中のZnおよびClを湿式分析することによって、全Zn量と、Cl量から塩基性塩化亜鉛として存在するZn量を求めた。Fig.12にその結果を示す。皮膜層上の腐食生成物中に含まれる全Zn量は200サイクル後で約10 g/m²であり、Fig.10に示すめっき層からのZnの減少分とほぼ一致しており、シリカと同様にZnもCCT過程で系外に排出されることなく、腐食生成物として固定化されていることが示唆された。また、全Znのうち、塩基性塩化亜鉛を形成しているのは約4割にすぎないことが判明した。

従来、高耐食性亜鉛めっき鋼板の腐食生成物としては塩基性塩化亜鉛の存在のみが強調されることが多いが^{19,20)}、

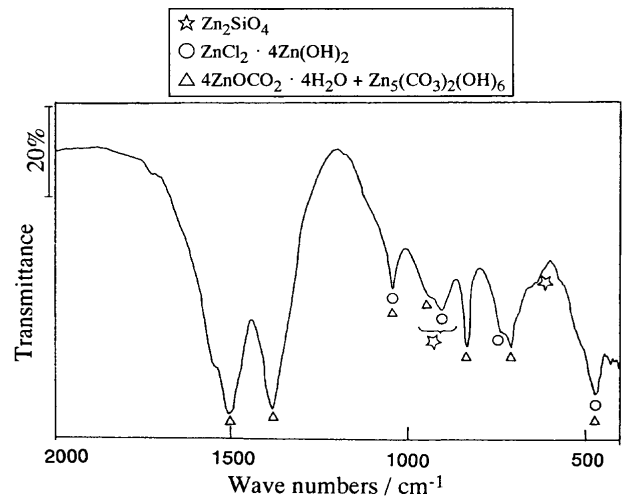


Fig. 13. FTIR spectrum of white rust formed in CCT.

本報でのFTIRおよびラマン分光による測定では、塩基性塩化亜鉛以外に炭酸亜鉛系腐食生成物の存在が明瞭に認められた。X線回折ではこれらは検出されなかったことから、非晶質状態あるいは極めて微細な粒子であると考えられる。また、ラマン分光で検出されたのが、炭酸亜鉛系物質のみであったことから、ラマンの検出深さ：数千Å範囲²¹⁾においては非晶質の炭酸亜鉛系腐食生成物のみが形成されていると推察される。さらに、PAS FTIRスペクトルより、腐食の進行に伴い水酸化物系腐食生成物の増加が確認された。これは、従来よりX線回折法によりその存在が確認されている塩基性塩化亜鉛^{8,9)}の増加とそれ以外に今回初めて確認された炭酸亜鉛系非晶質物質も塩基性炭酸亜鉛として存在し、これも増加したことを示唆するものと推察される。

一方、腐食生成物中に確認されたSiの状態についてさらに詳細な情報を得る目的から、皮膜層上の腐食生成物を削落とし、KBr錠剤にしてFTIR透過スペクトルを得た(Fig.13)。Siの形態としては、SiO₂か珪酸塩の2通りが考えられる。Fig. 3に示すように、珪酸塩に特徴的なのは、SiO₄群のSi-O間の振動に帰属される900 cm⁻¹付近の4つの吸収帯と600 cm⁻¹付近の吸収帯である²²⁾。Fig.13のFTIRスペクトルには、600 cm⁻¹に小さな吸収が認められる。また、900 cm⁻¹付近において塩基性塩化亜鉛と塩基性炭酸亜鉛から成る腐食生成物のみの時より強度比が若干強い。塩基性塩化亜鉛と塩基性炭酸亜鉛から成る腐食生成物の場合にはよりシャープな吸収帯が観察される。さらに、シリカに特徴的な1100 cm⁻¹付近の強い吸収が認められない。以上の検討より、腐食生成物中のSiは珪酸塩つまり珪酸亜鉛として存在していると考えられる。

4・2 クロメート層の挙動

Crについては定量的に明確な変化は認められなかったが、断面観察よりクロメート層の拡がりが増えられた。そこで、蛍光X線分析法で、皮膜層上の腐食生成物を除去し

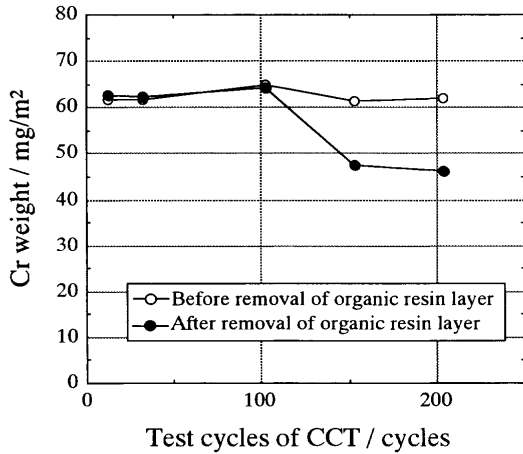


Fig. 14. Change in Cr weight of organic composite coated steel sheets during CCT.

た後、およびメチルエチルケトンを用いて有機樹脂層を剥離除去した後の鋼板表面の測定を行った。Fig.14に結果を示すが、100サイクル以降において、有機樹脂層を剥離することにより、Crの減少が認められた。このCrの減少分はクロメート層より溶出したCrが有機樹脂層に捕捉されたものと考えられる。そこで、102サイクル後の供試材断面の元素分布を示すFig. 9において、Crと有機樹脂層に相当するSiの分布を重合せた像を作成した。Fig.15に、Crを赤、Siを緑で示した。両者の重なる箇所は黄となる。この図より、黄部分が緑(Si)の下層側に層状に存在し、Crが有機樹脂層中にまで広がって存在すると推察される。

ここで、有機樹脂層と溶出Crとの相互作用については不明であるが、溶出するCr成分はCr(VI)分であり²³⁾、また、樹脂層のシリカは珪酸イオン(SiO₃²⁻)として溶出する⁹⁾ことが予想されている。一方、有機樹脂成分であるCには変化がない。したがって、Cr(VI)は有機樹脂層中の溶出したシリカの部分あるいはエポキシ樹脂の官能基部分に捕捉され、Crは系外に排出されないものと考えられる。

4.3 有機複合被覆鋼板の腐食挙動

以上の結果をFig.16にまとめた。有機複合被覆鋼板の皮膜層およびめっき層断面のCCTにおける変化を示す図である。

まず、有機樹脂層およびクロメート層を透過侵入した腐食因子によりめっき表層のZnの腐食反応が生じる。この反応による生成物を皮膜層中に保持できなくなった部分では、皮膜層上に腐食生成物が形成され、白錆として認められるようになる。

Fig.16の右図は、皮膜層上に腐食生成物が形成された状態(CCT100サイクル以降)を示す。有機樹脂層はクロメート層から溶出したCrを捕捉し、Crの系外への排出を防止している。皮膜層上の腐食生成物として最表層に塩基性炭酸亜鉛系非晶質物質が、また下地側には結晶質塩基性塩化亜鉛が形成されており、これら腐食生成物中には樹脂層

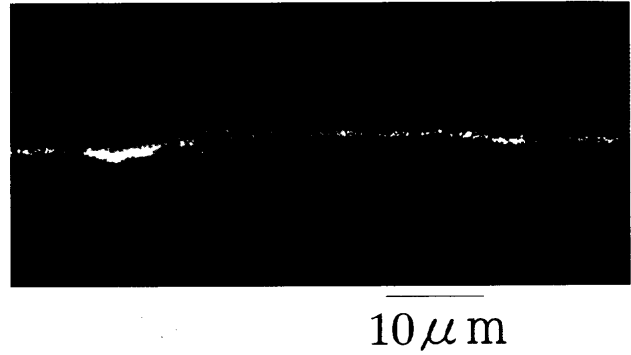


Fig. 15. Si and Cr lapped image with EPMA of cross section of organic composite coated steel sheet after 102 cycles of CCT. green: Si red: Cr yellow: Si overlapped with Cr

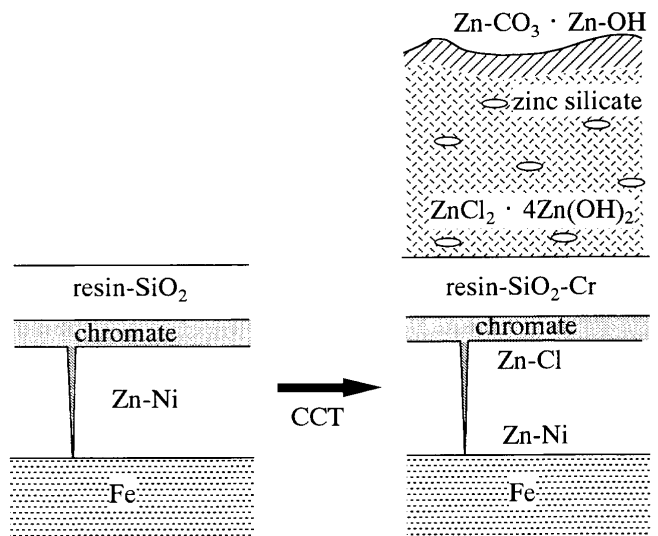


Fig. 16. Schematic cross-sectional view of organic composite coated steel sheet before and after CCT.

中のシリカから供給された珪酸亜鉛も取込まれている。すなわち、これらの腐食生成物中に、めっき層や皮膜層から溶出されてきたZnやSiO₂は形態を変えてすべて固定化され、系外に排出されることがない。

4.4 有機複合被覆鋼板の防食機構

上述の腐食挙動から防食機構を推察する。

まず、腐食の抑制に寄与する腐食生成物が形成されることが挙げられる。腐食生成物は塩基性炭酸亜鉛系非晶質物質と結晶質塩基性塩化亜鉛から成るものである。これらは電子伝導度の小さい水酸化亜鉛の安定な皮膜となり¹¹⁾、皮膜層を覆うため、カソード反応である酸素還元反応が抑制され、その後の腐食反応が抑制されると推察される。また、一般に非晶質合金の電気抵抗は同組成の結晶に比べて約1桁高いことから²⁴⁾、最表層に形成している非晶質の塩基性炭酸亜鉛も同組成の結晶より電導度が低いことが予想され、結晶質塩基性塩化亜鉛以上に腐食の抑制に寄与している可能性もある。

次に、これら腐食生成物中に有機樹脂層中に存在したシ

リカから溶出した珪酸亜鉛が取込まれており、さらに腐食生成物のバリアー性を増強していると考えられる。

また、めっき層および皮膜層成分である Zn, Si, Cr は腐食過程で系外に排出されることがないことが挙げられる。皮膜層、めっき層より溶出した Si や Zn は、皮膜層中あるいは腐食生成物中に保持され、上記の腐食生成物としての防食効果を発揮する。一方、クロメート層より溶出した Cr(VI) は有機樹脂層に捕捉された後も、系外に排出されるまで、自己補修効果²⁵⁾を有すること、また、クロメート層中に残存する Cr(III) は、めっき層と有機樹脂層との良好な密着性に寄与している²⁶⁾ことが報告されており、これらも腐食抑制に寄与していると考えられる。

上述の機構が機能することによって、有機複合被覆鋼板は優れた耐食性を発現すると推察される。

5. 結言

複合サイクル腐食試験の過程で形成される腐食生成物について、X線回折法および振動分光法で解析するとともに、めっき層、クロメート層および有機樹脂層成分の変化挙動について検討し、有機複合被覆鋼板の防食機構を考察した結果、以下の知見を得た。

(1) 振動分光法による解析によって、腐食生成物の最表層には塩基性炭酸亜鉛系非晶質物質が形成されていることが推定された。また、この下地側には皮膜層上に形成する腐食生成物中全 Zn の約 4 割を有する結晶質塩基性塩化亜鉛が形成されていた。

(2) 腐食の進行に伴い、皮膜層およびめっき層より減少した Si と Zn は、腐食生成物中に固定化され、Si は珪酸亜鉛として存在すると推察される。

(3) 有機複合被覆鋼板の優れた耐食性は以下の機構によって発揮されると推察される。

(a) 電導度の低い結晶質塩基性塩化亜鉛および塩基性炭酸亜鉛系非晶質物質が腐食生成物として形成される。

(b) 上記腐食生成物中に有機樹脂層とめっき層からの珪酸亜鉛が取込まれ、腐食生成物のバリアー性を増強する。

(c) Cr はクロメート層より溶出しても有機樹脂層に捕捉され、自己補修効果を有する。また、腐食過程でクロメート層中に残存する Cr がめっき層と有機樹脂層の密着性を確保することによって、防食効果を保持する。

文 献

- 1) T.Watanabe, Y.Shindou, T.Shiota, K.Yamato and S.Nomura: Proc. of the Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVAT-ECH), ISIJ, Tokyo, (1989), 80.
- 2) 三代沢良明: 塗装技術, **29** (1990) 1, 148.
- 3) 山下正明, 江夏 亮, 安谷屋武志, 原 富啓: 鉄と鋼, **72** (1986), 1038.
- 4) 新藤芳雄: 材料とプロセス, **5** (1992), 630.
- 5) 中村寛司, 堺 裕彦, 三木賢二, 野村伸吾: 材料とプロセス, **1** (1988), 1633.
- 6) 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), 1663.
- 7) 三代沢良明: 材料とプロセス, **4** (1991), 629.
- 8) 高尾研治, 大岸英夫, 木村 肇: 材料とプロセス, **2** (1989), 1648.
- 9) 窪田隆広, 山下正明: 鉄と鋼, **81** (1995), 76.
- 10) 藤井史朗, 平 武敏, 新藤芳雄: 材料とプロセス, **3** (1990), 1516.
- 11) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, **68** (1982), A57.
- 12) POWDER DIFFRACTION FILE Sets 35 to 36, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, (1990), 1048.
- 13) POWDER DIFFRACTION FILE Sets 6-10 (Revised), Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, (1980), 203.
- 14) POWDER DIFFRACTION FILE Sets 19 to 20, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, (1979), 453.
- 15) POWDER DIFFRACTION FILE Sets 11-15 (Revised), Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, (1972), 76.
- 16) POWDER DIFFRACTION FILE Set 37, Inorganic and Organic, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, (1987), 534.
- 17) POWDER DIFFRACTION FILE Sets 33 to 34, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, (1989), 407.
- 18) 高尾研治, 本庄 徹, 大和康二, 森戸延行: 材料とプロセス, **4** (1991), 1664.
- 19) 迫田章人, 薄木智亮, 若野 茂, 西原 実: 第76回講演大会・講演要旨集, 金属表面技術協会, 東京, (1987), 204.
- 20) 松本雅充, 若野 茂: 材料とプロセス, **5** (1992), 602.
- 21) 各種分析手法におけるサンプリング・試料調整法と前処理技術, 技術情報協会, 東京, (1993), 47.
- 22) 桐山良一: 構造無機化学III, 共立出版, 東京, (1954), 67.
- 23) 中澤真人, 米野 實: 鉄と鋼, **77** (1991), 115.
- 24) 特殊機能めっき, 檜垣寅雄編, シーエムシー, 東京, (1983), 80.
- 25) 須田 新, 篠原 正, 辻川茂男, 荻野陸雄, 田中成夫: 材料と環境, **41** (1992), 244.
- 26) 三代沢良明: 表面技術, **43** (1992), 311.