亜鉛-アルミニウム系合金の腐食

内 山 休 男*

* 長崎大学工学部材料工学科

Corrosion Behaviour of Zinc-Aluminium Alloys

Yasuo Uchiyama*

* Department of Materials Science and Engineering, Nagasaki University

Zinc-aluminium alloys are known as a die casting alloy and a superplastic alloy. Recently, many zinc-aluminium alloys have been developed for hot dip galvanizing. In this paper, the corrosion behaviour of these alloys is discussed. It is shown how the corrosion behaviour of zinc-aluminium alloys depends on the aluminium content and microstructure of the alloy.

Key words: zinc-aluminium alloy, corrosion behaviour, die casting alloy, hot dip alloy coating, cooling condition, microstructure

1. はじめに

Zn-Al 系合金の中では、Al を 4% 前後含む合金はダイカスト用として知られており、Al を 22% 含む合金は超塑性合金として知られている。また、種々の組成の Zn-Al 系合金は後述するように純亜鉛に替わって溶融亜鉛めっきの浴用金属として用いられるようになってきた。

筆者は鉄(固)-亜鉛(液)系を中心として、異相界面での反応をテーマに選び、溶融めっきに関する研究を進めているために、Zn-Al 合金の腐食現象を避けて通ることはできない。ここでは、筆者が行った研究を含めて、溶融めっきに用いられる Zn-Al 系合金の腐食挙動について述べる。

2. これまでの Zn-Al 系合金の腐食研究

ダイカスト合金あるいは超塑性合金において問題になるのは、高温・多湿気候での粒界腐食である。このため Zn-Al 合金の粒界腐食に及ぼす第 3 添加元素の影響などが研究されている^{1)~16)}。これらの研究によると、Pb^{1),9),13)}, Cd^{1),13)}, Sn^{1),9),13)}, Ti¹³⁾ などの添加は粒界腐食を助長し、Mg^{1),12),13)}, Cu^{1),9),10),12),13)}, Ni⁹⁾, Ag¹²⁾ などの添加は粒界腐食を抑制すると言われている。実際

に、Cu 添加によるダイカスト合金の耐粒界腐食性の改善が行われている。また、Zn-22% Al 合金は高い粒界腐食感受性を示すが、22% Al よりも高い Al 含有量の超塑性合金を使用することによる改善策が提案されている¹⁴⁾。

腐食位置について、Brauer ら¹⁾ は Zn に富む固溶体相が、Burghardt²⁾ および Borbe ら^{15),16)} は共晶が、Löfberg ら^{3)~8)} および Piontelli ら⁹⁾ は Al に富む相が、Williams ら¹¹⁾ は Zn に富む粒界相が腐食されると述べている。Borbe らは、さらに、Zn-Al 合金の粒界腐食に対する Cu の効果について、Cu が共析変態を遅らせる¹⁷⁾ことにより説明を試みている。しかし、Cu が Zn-Al 合金の粒界腐食を抑制する効果と共析変態を遅らせる効果を有することは明らかにされているが、両効果の間の関係は依然として不明である。

Zn-Al 合金のもう一つの問題は黒変現象であり、Zn-Al 共析合金は大気中に放置されると黒化しやすいため、無電解ニッケルめっきによる防食が考えられている^{18),19)}。

3. 亜鉛めっきによる鉄鋼の防食

「鉄鋼は強いが錆やすい。」という命題のため、古くから種々の鉄鋼の防食法が考えられてきた。鉄の腐食挙動あるいは防食法は、図 1 に示す腐食図を用いることによ

* 〒852 長崎市文教町 1-14 (1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki, 852 Japan)

図1 鉄の腐食図

り理解される^{20),21)}。図中の左上から中央にわたる領域が鉄の腐食域であり、右上の領域が不動態域、下の領域が安定域である。そこで、腐食域中の状態にある鉄を防食するには、鉄の電位を下げた安定域の状態にするか、電位を上げるか pH を上げて不動態域の状態にするかといことがわかる。鉄を安定域の状態にするため、亜鉛めっきが施されてきた。これは、亜鉛が鉄鋼に比べて卑な金属であり、鉄鋼と亜鉛とを接触させると亜鉛がアノードとなり、鉄鋼を陰極防食するからである。

ところで、亜鉛めっきの腐食挙動あるいは耐食性について、どのような研究が行われてきたのであろうか。

一般に、腐食に影響を及ぼす因子には、環境因子と金属因子とが考えられる。上で述べた pH は環境因子であるが、亜鉛めっきされた鉄鋼製品の使用環境の pH あるいはその他の環境因子を制御することは事実上不可能である。そこで、環境因子についてはここでは考慮せず、金属因子に着目する。金属因子には組成、組織、欠陥の種類と分布、表面の性状、などがある。亜鉛めっきの腐食挙動に関する研究においては、この金属因子はあまり考慮されてこなかった。すなわち、亜鉛めっきの耐食性（製品の寿命）は亜鉛の付着量に依存し、付着量が多ければ寿命も長いと考えられてきた。とはいえ、金属因子がまったく考慮されなかった訳ではない。たとえば、スパングルの形状により腐食挙動が異なることが報告されており²²⁾、亜鉛浴への少量の他元素の添加と亜鉛めっきの耐食性との関係が研究されている²³⁾。

4. Zn-Al 合金の腐食挙動に及ぼす組成と組織の影響

近年、カナダコードに代表されるように、自動車の腐食に対する基準がより厳しいものとなってきた。また高張力鋼が開発されるとともに、自動車の燃費低減化のためにこの高張力鋼が自動車の外板として用いられるようになってきた。高張力鋼を自動車の外板として用いた場合には必然的に板厚が薄くなり、耐孔食性が劣る。このためにも、より耐食性のあるめっきの開発が電気めっきあるいは溶融めっきを問わず数多く試みられており、Zn-Al 系合金めっきが注目されるようになってき

た^{24)~28)}。この系の合金の中で、溶融めっきにおいては Al を 55% 含む高 Al 合金と Al を 5% 程度含む共晶系の合金が相次いで開発されている^{40)~49)}。前者は亜鉛より優れた耐食性を持つものの、鉄鋼に対して犠牲防食作用を有していない。後者は鉄鋼に対して犠牲防食作用を有しており、通常の溶融亜鉛めっきより低い浴温度で操業できる特性を持つ。しかも、亜鉛と同等あるいはそれ以上の耐食性を有すると報告されている。

ところで、これらの Zn-Al 合金は二相合金であり、同一組成の合金であっても組織は大きく異なり得る。したがって、金属因子が Zn-Al 合金の腐食挙動に大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで、以下では金属因子の中で組成と組織とを取り上げ、これらが Zn-Al 合金の腐食挙動に及ぼす影響について詳しく述べる。

4.1 Zn-Al 合金の腐食挙動に及ぼす組成の影響

Zn-Al 合金は、Presnyankov ら⁵⁰⁾の研究を基にした状態図より分かるように室温付近では α -相と β -相の二相よりなり、Al 含有量が多くなるにつれて α -相の割合が多くなる。 α -相と β -相とは組成が異なるので、腐食挙動が異なると考えられる。

種々の組成を有する Zn-Al 合金の炉冷した試料を 308 K に保持した 2% HCl 水溶液の静止液中に 90 ks 浸漬したときの質量変化を図 2 に示す。腐食により質量減少が起こり、一般に、Al 含有量が多くなるにつれて腐食減量は少なくなるが、Zn-20% Al 合金および Zn-90% Al 合金の場合には少し、Zn-60% Al 合金の場合には大きくこの傾向からずれる。このような Zn-Al 合金の腐食減量の Al 含有量依存性は、塩酸の濃度が濃くなるとより顕著になる。また、液を攪拌すると 60% Al における腐食減量が多くなり 50% Al でも耐食性の低下がみられるが、20% Al における耐食性の低下はみられなくなる⁵¹⁾。10~60% の Al 含有量においては試料面が全面にわたって腐食されていくが、Zn-10% Al 合金では樹枝状晶が、その他の Al 含有量の合金では樹枝状晶の間が優先的に腐食される。Al 含有量 70~90% の合金においても樹枝状晶の間が優先的に腐食されるが、樹枝状晶は腐食されずに残る。Zn-10% Al 合金において樹枝状晶が優先的に腐食されることは、Borbe ら¹⁶⁾の Zn-10% Al 合金の 1% HCl 水溶液中での腐食挙動と一致しており、Al 含有量 30~90% の合金における腐食挙動は Zn-55% Al 系の合金めっきの初期腐食挙動と一致している^{41),42),52)~54)}。しかし、Borbe ら¹⁶⁾は Zn-Al 合金は 1% HCl 水溶液中での腐食の場合でも水蒸気による腐食の場合でも、Al 含有量が多くなるほど激しく腐食されるという、図 2 の結果とは異なる結果を報告している。

ところで、高 Al 含有量において耐食性が悪くなる現

図 2 腐食試験における質量変化の Al 含有量依存性 (2% HCl, 308 K, 静止, 90 ks)

象は, Zn-Al 合金めっきの塩水噴霧試験の場合にもみられ^{40), 58)}, Al 含有量が 55% までは Al 含有量の増加とともに赤さび発生までの時間が長くなるが, Al 含有量 70% では大きく低下する。これらの結果を基に Zn-55% Al 合金めっきが開発されたが, この合金めっき層組織は, 約 80% の Al を含む樹枝状晶とその間を埋める Zn に富んだ相の二相よりなる。大気暴露初期にはこの Zn に富んだ相が優先的に腐食されるが, この相が表面を占める割合が少ないので, Zn めっきに比べて腐食速度が遅いと言われている^{41), 42), 52), 58)}。

さらに, Zn-Al 合金めっきの場合にも Al 含有量 20% 近傍において耐食性が悪くなる現象が, 大気暴露試験^{39), 41), 42), 52), 53)}あるいは塩水噴霧試験³⁹⁾において観察されている。

電気化学的な観点からみると, Zn-Al 合金めっきの腐食挙動は亜鉛とアルミニウムの腐食挙動の中間的な挙動であり, 初期の腐食電位は亜鉛のそれに近く, 鉄に対して犠牲防食作用を有しており, 腐食後期になるとアルミニウムの腐食挙動に近づく^{39), 41), 42), 52)~56)}。腐食生成物は腐食環境あるいは合金の組成により異なり, たとえば, Zn-55% Al 系合金の大気暴露においては $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH ⁵⁶⁾ などが, Zn-Al-Mg 合金めっきの大気暴露あるいは塩水噴霧の場合には $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ ⁵²⁾ などが, 湿潤環境下では $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が形成される。また, 先に述べた黒変現象が溶融 Zn-Al 合金めっきの場合にも起こり, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁷⁾, ZnO ⁵⁸⁾ などが形成される。さらに, Zn-Al 合金めっきの場合にもダイカスト合金あるいは超塑性合金の場合と

同様に粒界腐食が起こる^{32), 59)}。

4.2 Zn-Al 合金の腐食挙動に及ぼす組織の影響

先に述べたごとく Zn-Al 合金は室温付近では α -相と β -相の二相よりなり, α -相と β -相の腐食挙動は異なる。したがって, これら α -相と β -相とがどのように組み合わせられるか, すなわち組織によっても腐食挙動が異なることが予想される。筆者らは冷却速度を変えることにより Zn-Al 合金の組織を変えることを考え, 種々の冷却方法で作製した Zn-50% Al 合金, Zn-60% Al 合金および Zn-5% Al 合金の腐食挙動を調べ, 組織が Zn-Al 合金腐食挙動に影響を及ぼすことを明らかにした^{51), 60)~68)}。

Zn-50% Al 合金ならびに Zn-60% Al 合金を溶融状態から水焼き入れ (TR 1), 空冷 (TR 2), 炉冷 (TR 3), 一定速度での冷却 (TR 4~TR 6) の 6 種類の方法で冷却した試料および α -相領域に保持したあと水焼き入れ (TR 7) あるいは炉冷 (TR 8) した試料の, 308 K に保持した 2% HCl 水溶液の攪拌液中に浸漬したときの質量変化を図 3 および図 4 に示す。Zn-50% Al 合金の腐食試験前後の試験面の形態を図 5 および図 6 に示す。TR 1~TR 6 試料の組織は α -相の樹枝状晶と樹枝状晶の間の ($\alpha+\beta$) 相よりなり, 樹枝状晶は冷却速度が遅いほど大きく発達している。TR 7 試料の組織は α -相粒界に β -相がみられ, TR 8 試料の組織は ($\alpha+\beta$) 相よりなって

図 3 Zn-50% Al 合金の質量変化に及ぼす冷却条件の影響 (2% HCl, 308 K, 攪拌)

(冷却条件)

TR 1: 水焼き入れ

TR 2: 空冷

TR 3: 炉冷

TR 4: $4.82 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$

TR 5: $2.41 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$

TR 6: $1.21 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$

TR 7: $\alpha \rightarrow$ 水焼き入れ

TR 8: $\alpha \rightarrow$ 炉冷

図 4 Zn-60% Al 合金の質量変化に及ぼす冷却条件の影響 (2% HCl, 308 K, 攪拌)

図 6 Zn-50% Al 合金の腐食面の外観 (2% HCl, 308 K, 攪拌, 90 ks)
(a) TR 1, (b) TR 3, (c) TR 7

図 5 Zn-50% Al 合金の腐食試験前の組織
(a) TR 1, (b) TR 3, (c) TR 7

いる。Zn-60% Al 合金の TR 1-TR 6 試料の組織は、Zn-50% Al 合金と同様の組織であるが、樹枝状晶がより発達している。Zn-60% Al 合金の TR 7 試料では、Zn-50% Al 試料のように明瞭な粒界の β -相は認められず、TR 8 試料とともに $(\alpha+\beta)$ 相よりなっている。TR 1-TR 6 試料ではいずれの合金の場合にも樹枝状晶の間が優先的に腐食される。Zn-50% Al 合金の TR 7 試料の場合には α -相粒界の β -相が優先的に腐食されるが、Zn-60% Al 合金の TR 7 試料ならびに両合金の TR 8 試料では全面的な腐食が起こる。

腐食による質量の減量は両合金とも冷却速度により異なり、Zn-50% Al 合金の場合には冷却速度が早いほど質量減少が大きい傾向がある。

図 7 は Zn-5% Al 合金について同様の腐食試験を静止液中で行ったときの腐食による質量変化を示している。さらに、Zn-5% Al 合金へのミッシュメタル添加が腐食挙動に及ぼす影響を図 8 に示す。いずれの図中にも比較のために純亜鉛のデータを示してある。Zn-5% Al 合金の腐食による質量減少も冷却速度に依存し、冷却速度が早くなるほど質量減少が多くなる傾向がある。この合金へミッシュメタルを添加すると、腐食による質量減

図 7 Zn-5% Al 合金の質量変化に及ぼす冷却条件の影響 (2% HCl, 308 K, 静止)

図 8 Zn-5% Al 合金の質量変化の冷却条件依存性に及ぼすミッシュメタル添加の効果 (2% HCl, 308 K, 静止)

(冷却条件)
 TR 1: 水焼き入れ TR 2: 空冷
 TR 3: 炉冷 TR 4: $2.41 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$
 TR 5: $1.21 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$

少の冷却速度依存性が小さくなる。しかし、腐食による質量減少はいずれの場合にも純亜鉛よりも大きい。腐食試験後の試料の断面を観察すると、一例を図 9 に示すように、 β -相が優先的に腐食されて α -相がスケルトン状に残っている。このことは、 α -相が β -相より 2% HCl 水溶液中では耐食性があることを意味している。大気暴露試験の結果、Zn-5% Al 合金めっき鋼板は亜鉛めっき鋼板以上の耐食性を有すると報告されているが^{(52), (53)}、こ

図 9 Zn-5% Al 合金の腐食試験後の断面組織 (2% HCl, 308 K, 静止, 92 ks)

の結果は図 7 の結果とは異なり、腐食挙動の異なる二相が混在する合金においては腐食環境により耐食性が異なると考えられる。

以上述べた Zn-Al 合金の腐食挙動の冷却速度依存性は、Zn-50% Al 合金、Zn-60% Al 合金⁽⁵¹⁾ および Zn-5% Al 合金⁽⁵²⁾ の 3% NaCl 水溶液中での腐食試験あるいは Zn-5% Al 合金の天然海水中での腐食試験⁽⁵³⁾ の場合にも観察される。一例として、Zn-5% Al 合金を 308 K に保持した 3% NaCl 水溶液の静止液中へ浸漬した時の質量変化を図 10 に示す。いずれの合金を試験した場合にも白色の腐食生成物が形成され (図 11 (a) 参照)、一般に、質量が増加する。また、いずれの合金の腐食による質量変化にも冷却速度依存性が観察されるが、依存の程度あるいは依存の仕方は合金により異なる。Zn-50% Al 合金の場合には 2% HCl 水溶液中とは逆に、冷却速度が速いほど質量増加が少ない。これに対して、その他の Zn-Al 合金では一様な冷却速度依存性はみられない。Zn-50% Al 合金と Zn-60% Al 合金とを比べると、Zn-50% Al 合金の腐食による質量変化の冷却速度依存性が大きい。Zn-5% Al 合金へミッシュメタルを添加すると、図 11 に示すように孔食が抑制されるとともに腐食による質量増加が少なくなり、冷却条件によっては質量減少がみられる。天然海水中においては 3% NaCl 水溶液中での腐食に比べて質量増加が少なく、ミッシュメタル添加による耐食性の改善効果も小さい。

鈴木らは Zn-Al 合金に関して、Zn-22% Al 共析合金および Zn-15% Al ならびに Zn-22% Al 合金溶射皮膜の食塩水中での腐食挙動について研究しており^{(54), (55)}、Zn-Al 合金はアノード分極においては Zn と同様の挙動を示し、Zn が優先的に腐食されて ZnCl_2 とともに $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成されると考えている。

喜安ら⁽⁵⁶⁾は共晶組成近傍の組成を有する Zn-Al 合金めっきについて、筆者らと同様に冷却速度を変えて腐食挙動に及ぼす組織の影響を研究している。その結果によ

図10 Zn-50% Al 合金の質量変化に及ぼす冷却条件の影響 (3% NaCl, 308 K, 静止)

図11 空冷試料の腐食試験後の外観 (3% NaCl, 308 K, 静止, 720 ks)
 (a) Zn-5% Al 合金, そのまま
 (b) Zn-5% Al 合金, 軽く研磨
 (c) Zn-5% Al-Mg合金, 軽く研磨

ると、共晶組成近傍では冷却速度により組織特に初晶の形態が異なり、腐食挙動は冷却速度に依存し、初晶の無い共晶のみの組織の場合に塩水噴霧試験における耐食性が良好である。また、田尻ら⁶⁷⁾は Mg の添加量を変えることにより組織 (Mg の添加量が増加するとともに α -相の結晶粒が大きくなり、層状から粒状へと変わる) を変えた Zn-5% Al-Mg 合金の腐食挙動を研究し、腐食挙動が組織に依存することを明らかにしている。

冷却方法により Zn-Al 合金の腐食挙動が異なることは、Brauer ら¹⁾がチル铸造>焼き入れ>徐冷の順に粒界腐食が激しいことを報告している。Zn-Al 合金めっきの場合にも Blickwede⁴²⁾ が Zn-55% Al 系合金めっきの腐食挙動がある程度冷却速度に依存すると述べているが、データは示されていない。

5. おわりに

Zn-Al 合金の腐食挙動は、上述のごとく組成および冷却速度すなわち組織に大きく依存する。すなわち、腐食挙動の組成依存性は冷却速度により異なり、腐食挙動の冷却速度依存性は個々の合金により異なる。したがって、Zn-Al 合金をダイカストあるいは溶融めっきの浴用金属として用いる場合には、その合金の使用環境の腐食条件に合った適切な冷却条件を選ぶことが必要である。

亜鉛および亜鉛合金めっき表面処理鋼板に関する国際会議が海外から多数の研究者の参加を得て 1989 年 9 月に東京で開催され、活発な討論が行われた。この中で腐食挙動に関する研究は、7 セッションのうち 4 セッションにもわたっている。また、同年 12 月には米国ミシガン州の Dearborn で SAE Automotive and Prevention Conference が開かれており、1990 年 10 月には同じミシガン州の Detroit でも Sheet Steel Zinc-based Coating Systems: Metallurgy and Performance が開催される予定である。このように、溶融めっきに関する腐食挙動の研究は、現在活発に研究されており、また、将来も研究されていくものと思われる。一方、めっき用以外でも重力鋳造用の新しい Zn-Al 合金が開発されており⁶⁸⁾、Zn-Al 合金の粒界腐食に関する研究も続けられていくものと思われる。

(1989 年 12 月 22 日受理)

文 献

- 1) H. E. Brauer & W. N. Peirce: *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Pet. Eng.*, **68**, 796 (1923).
- 2) A. Burghardt: "Technologie der Zink-legierungen", Springer-Verlag, Berlin (1973).
- 3) E. Andres & K. Löhberg: *Z. Metallkde.*, **32**[5] 208 (1940).
- 4) K. Löhberg: *ibid.*, **33** [5] 213 (1941).
- 5) K. Löhberg: *ibid.*, **34** [4] 73 (1942).

- 6) K. Löhberg: *ibid.*, **38**, 230 (1947).
- 7) K. Löhberg: *ibid.*, **37** [3] 65 (1946).
- 8) K. Löhberg: *ibid.*, **37** [3] 66 (1946).
- 9) R. Piontelli & F. Cremascoli: *Z. Metallkde.*, **33**[6], 245 (1941).
- 10) C. B. Tennant: TMS/AIME Annual Meet., A70, 48 (1970).
- 11) D. N. Williams, B. G. Koehl, W. E. Berry & E. S. Bartlett: *J. Electrochem. Soc.*, **118**[10], 1684 (1971).
- 12) D. L. Dollar, J. A. Clum & R. E. Miller: *Corrosion*, **28**[8], 296 (1972).
- 13) H. P. Kehrer: *Metall.*, **28**[9], 883 (1974).
- 14) K. N. Melton & J. W. Edington: *Corrosion*, **31** [4] 146 (1975).
- 15) P. C. Borbe, F. E.-Jesnitzner & E. J. Jun: *Metall.*, **32** [9] 884 (1978).
- 16) P. C. Borbe, F. E.-Jesnitzner & E. J. Jun: *Metall.*, **32** [12] 1231 (1978).
- 17) P. C. Borbe, F. E.-Jesnitzner & E. J. Jun: *Metall.*, **32** [11] 1139 (1978).
- 18) 金子富士男, 柴田孝夫, 長坂秀雄: 茨城大学工学部研究集報, **27**, 87 (1979).
- 19) 金子富士男, 柴田孝夫, 長坂秀雄: 金属表面技術, **32** [2] 89 (1981).
- 20) J. M. West 著, 岡本 剛監修, 石川達雄, 柴田俊夫訳: “電析と腐食”, p. 71, 産業図書 (1969).
- 21) 伊藤伍郎: “腐食科学と防食技術”, p. 61, コロナ社 (1986).
- 22) 大部 操, 麻川健一: 金属表面技術, **24** [1] 13 (1973).
- 23) たとえば, 大部 操, 麻川健一, 田野和広: 鉄と鋼, **60** [16] 705 (1974). 他の解説を見よ.
- 24) A. R. Borzillo & J. B. Horton: US Patents 3,343,930.
- 25) A. R. Borzillo & J. B. Horton: US Patents 3,393,089.
- 26) H. L. Harvie: UA Patents 4,029,478.
- 27) H. L. Harvie, D. W. Gomersall and H. P. Leckie: US Patents 4,056,366.
- 28) H. P. Leckie, W. C. Sievert and R. A. Legault: US Patents 4,056,657.
- 29) M. Ohbu & K. Tano: US Patents 4, 152, 472.
- 30) 大部 操, 田野和広: 特許公報 昭 54-33222.
- 31) 大部 操, 田野和広: 特許公報 昭 54-33223.
- 32) 田野和広, 岡 襄二, 蒲田 稔, 大部 操: 金属表面技術, **33** [10] 516 (1982).
- 33) 藤江和憲, 松田昭三, 喜多 清: 川崎重工技報, [72] 1 (1979).
- 34) 木村 肇, 吉原敬久, 原田俊一: 特開 昭 51-143534.
- 35) 木村 肇, 吉原敬久, 原田俊一: 特開昭 54-4249.
- 36) 木村 肇, 吉原敬久, 原田俊一: 川崎製鉄技報, **12** [14] 625 (1980).
- 37) 吉原敬久, 木村 肇, 原田俊一: 鉄と鋼, **66**[7], 779 (1980).
- 38) D. G. Teer & O. A. Abu Zeid: *Thin Solid Films*, **72**, 291 (1980).
- 39) 福塚敏夫, 浦井正章, 西本英敏, 真鍋伸一: 神戸製鋼技報, **30** [1] 72 (1981).
- 40) R. R. Irving: *Iron Age*, **1** [June] 52 (1972).
- 41) J. B. Horton: Meet. Corros. Control. Coat., 1978, 59 (1979).
- 42) D. J. Blickwede: Prod. Use Coil-Coated Strip, 44 and 156 (1981).
- 43) A. J. Stavros: *Wire J. Intern.*, **15** [July] 66 (1982).
- 44) S. F. Radtke: *Metall.*, **35** [9] 909 (1981).
- 45) D. C. Herrschaft, J. Pelerin & B. Bramaud: 鉛と亜鉛, [106] 1 (1982).
- 46) J. Pelerin, B. Bramaud, J. F. Noville, D. Coutsouradis, D. C. Herrschaft & S. F. Radtke: 鉛と亜鉛, [108] 17, 31 (1982).
- 47) D. C. Herrschaft, S. F. Radtke, D. Coutsouradis & J. Pelerin: Spec. Publ. Soc. Automot. Eng., [sp-538] 67 (1983).
- 48) 藤井治城: 防錆管理, **27** [7] 205 (1983).
- 49) 広瀬祐輔: “表面処理鋼板の現状と今後の動向”, p. 179, 日本鉄鋼協会, (1985).
- 50) A. A. Presnyankov, Yu. A. Gorban and V. V. Chervyakova: *Zhur. Fiz. Khim.*, **35**[6], 1289 (1961).
- 51) Y. Uchiyama, M. Hasaka & H. Koga: *J. Jpn. Inst. Metals*, **27** [12] 968 (1986).
- 52) J. B. Horton, A. R. Borzillo, G. J. Harvey & J. Reynolds: Proc. 6th Intern. Congr. Metallic Corros., **1**, 794 (1975).
- 53) J. C. Zoccola, H. E. Townsend, A. R. Borzillo & J. B. Horton: ASTM Spec. Tech. Publ., [646] 165 (1978).
- 54) G. W. Walter: Annu. Conf. Australas Inst. Met., 30th, Session 7A, 7 (1980).
- 55) M. V. Craen, F. Adams & G. Haemers: *Surf. Interface Analysis*, **4** [2] 56 (1982).
- 56) M. V. Craen, G. Haemers & F. Adams: *Intern. J. Mass Spec. Ion Physics.*, **46**, 531 (1983).
- 57) 渡辺 孝, 垂水英一, 津田精三: 防食技術, **25**, 561 (1976).
- 58) 内田幸夫, 甲田 満, 福居 康, 広瀬祐輔: 鉄と鋼, **72** [8] 1013 (1986).
- 59) L. Allegra, R. G. Hart & H. E. Townsend: *Met. Trans.*, **14A** [March], 401 (1983).
- 60) 内山休男, 古賀秀人, 河西洋一, 川下 浩: 日本鉄鋼協会・日本金属学会合同学術講演会講演概要, 第 51 回, 16 (1983).
- 61) 内山休男, 羽坂雅之, 古賀秀人: 日本金属学会誌, **50** [11] 969 (1986).
- 62) Y. Uchiyama, M. Hasaka & H. Koga: Proc. Intern. Conf. Zinc Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Tokyo, 1989, 545 (1989).
- 63) 内山休男, 羽坂雅之, 古賀秀人, 西ノ首英之: 日本金属学会講演概要, 第 105 回, 547 (1989).
- 64) 鈴木隆三, 柴田孝夫, 長坂秀雄: 金属表面技術, **30** [11] 595 (1979).
- 65) 鈴木隆三, 柴田孝夫, 長坂秀雄: 軽金属, **30**[12],

- 679 (1980).
- 66) 喜安哲也, 安田 顕, 小林 繁, 市田敏郎, 久保
浩士: 鉄と鋼, **72** [8] 1005 (1986).
- 67) Y. Tajiri, S. Shimada, T. Yamaji & T. Adani-
ya: Proc. Intern. Conf. Zinc Zinc Alloy Coated
Steel Sheet, Tokyo, 1989, 553 (1989).
- 68) 例えば, Precision Metal, **38**, 21 (1980).