クロメートフリー化成処理鋼板の開発動向と今後の展望

松田 武士^a, 松崎 晃^a, 平 章一郎^a^aJFE スチール(株)(〒260-0835 千葉県千葉市中央区川崎町1)

Recent and Future Trend of Chromate-free Coated Steel Sheets

Takeshi MATSUDA^a, Akira MATSUZAKI^a and Shoichiro TAIRA^a^aJFE Steel Corporation (1 Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba-shi, Chiba 260-0835)**Keywords** : Chromate-Free, Galvanized Steel Sheet, Corrosion Resistance, Conductivity, Self-Healing

1. はじめに

亜鉛めっき鋼板は下地の鋼板よりも亜鉛めっきが優先して腐食する犠牲防食作用を有する。さらに亜鉛の腐食生成物によって鋼板の腐食速度が低下するため¹⁾, 自動車, 電機, 建材用途などの多岐に渡る防錆鋼板として使用されている。また, 白物家電やOA, AV機器などの筐体に用いられている亜鉛めっき鋼板は美しい外観が求められるため, 亜鉛めっき自身の腐食によって発生する白錆も抑制する必要がある。そのため, 亜鉛めっき上に六価クロムによる化成処理を行ったクロメート皮膜が適用され, クロメート化成処理鋼板として商品化された²⁾。このクロメート皮膜は優れたバリア性, 密着性と自己補修性を有するため, 薄膜でも優れた耐食性を発現する³⁾。そのため, ①皮膜コストが安価, ②亜鉛めっき鋼板本来の外観や性能を損なわない, ③添加物により耐指紋性, 塗装性, 加工性などの高機能化が可能などの特徴を有する。

一方, 20世紀後半以降, 環境保全に対する意識が世界的に広まり, 1992年の地球環境サミットでは地球規模での環境保全を図るための行動計画「アジェンダ21」が採択された。電気電子機器に関しては, 2003年にRoHS (Restriction of Hazardous Substances)指令が公布され, 2006年以降の六価クロム使用が禁止され, クロメート化成処理鋼板のクロメートフリー化が急務となった。クロメート皮膜の優れたバリア性, 密着性と自己補修性を実現するため, 様々な代替皮膜の研究開発が行われ, 国内鉄鋼メーカー各社は世界に先駆けてクロメートフリー化成処理鋼板の商品化を実現し, 2000年代前半までに置き換えが完了した⁴⁾。2000年代半ば以降, 家電製品のデジタル化や高機能化が進展し, 海外鉄鋼メーカーでもクロメートフリー化成処理鋼板が商品化され, 機能やコストの面での競争が激化したため, 高機能化, 低コスト化を追求したクロメートフリー化成処理鋼板が開発され, 現在に至っている^{5), 6)}。

また, RoHS指令などの製品環境規制と並行して, 製品のライフサイクル(資源採取—原料生産—製品生産—流通・消費—廃棄・リサイクル)全体における環境負荷を評価する考

え(LCA: Life Cycle Assessment)が世界的に浸透しつつある。LCAにおける環境負荷を低減させる一つの手法として, 消費期間における製品の最終寿命(EoL: End of Life)を長期化させることが挙げられる。化成処理が施された亜鉛めっき鋼板の場合, めっき厚や化成皮膜厚を厚くすることで耐食性を高めることが出来るが, 亜鉛や皮膜成分の消費量が增大するためLCAの観点から好ましくない。一方, 高分子材料の分野においてもEoLを長期化させるための研究開発が行われており, エポキシ樹脂中に補修剤を内包したマイクロカプセルを分散させた複合高分子材料が開発され, 外部から欠陥が導入された場合にマイクロカプセルが崩壊し, 溶出した補修剤が欠陥部を修復すると報告されている⁷⁾。この研究がNature誌に取り上げられると, 防錆剤をマイクロカプセルなどのキャリアーに内包させて皮膜中に分散したオンデマンド防錆皮膜が提唱された。このオンデマンド防錆皮膜は物理的または化学的な変化が生じた場合のみキャリアー中の防錆剤が放出されるため, 亜鉛めっき鋼板のみならず, 各種金属板のEoL長期化を目指した研究開発が進められている。

本報では2000年代前半までに開発されたものを「第一世代クロメートフリー皮膜」, 2000年代半ば以降に開発されたものを「第二世代クロメートフリー皮膜」として分類し, それぞれの研究開発例を紹介する。さらにオンデマンド防錆皮膜を「次世代クロメートフリー皮膜」と称し, クロメートフリー皮膜の今後の展望として研究開発例を紹介する。

2. クロメート皮膜の特徴と役割

クロム酸を亜鉛めっき鋼板に塗布することで, 以下の反応式によって三価の水和酸化クロムが形成される。

または

クロメート皮膜は水和酸化クロムが加熱乾燥されることでオール架橋(Cr-OH-)もしくはオキシ架橋(Cr-O-)を有する高分子皮膜として亜鉛めっき上に形成され(図1), めっき界面

図1 クロメート皮膜の防錆機構

とも化学結合するため、 H_2O 、 O_2 や Cl^- などの腐食因子に対するバリア性や亜鉛めっきとの密着性に優れている。また、皮膜が損傷を受けた場合、皮膜中に含まれる六価クロムの酸化反応により不動態皮膜が形成され、還元された三価クロムが水和酸化物を形成する自己補修性を有する³⁾。これら独特の防錆機構により、クロメート皮膜は薄膜でも優れた耐食性を発現することが知られている⁸⁾。そのため、皮膜コストが安価であり、溶接性などの亜鉛めっき鋼板本来の性能を損なうことがなく、電気亜鉛めっき鋼板や溶融亜鉛めっき鋼板のみならず、アルミニウム板などの防錆皮膜としても適用されている。また、クロメート皮膜中やその上層に耐指紋性、塗装性、加工性などの機能を有する皮膜成分を加えることで高機能化が可能となるため、1990年代前半までに高機能クロメート化成処理鋼板として広く普及した²⁾。

3. 第一世代クロメートフリー皮膜の開発動向

クロメート皮膜は三価の水和酸化クロムの加熱乾燥によって得られる高分子皮膜のバリア性と密着性に加え、六価クロムの自己補修性によって優れた耐食性を発現する。従って、第一世代クロメートフリー皮膜の設計指針としては、有機系皮膜成分によりバリア性と密着性を担保し、無機系皮膜成分により自己補修性を付与するものが多く、それらを複合化した有機無機複合皮膜が商品化された^{9)~11)}。有機系皮膜成分としては、エチレン系、エポキシ系、ウレタン系樹脂、多価OH基を含有する樹脂またはキレート剤を用いたクロメートフリー皮膜が報告されている⁵⁾。例えば、吉見らはエポキシ樹脂、アミン変性エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、エチレン樹脂、アクリル樹脂の酸素透過性と、これら樹脂を亜鉛めっき鋼板上に成膜した際の耐食性を評価し、酸素に対する樹脂のバリア性と耐食性に相関があることを明らかにした¹¹⁾。無機系皮膜成分としては、Crと同じVI族に属するMoなどの遷移金属オキソアニオン、Ti、V、Mnなどの遷移金属、La、Ceなどの希土類元素、リン酸などの無機酸を用いたクロメートフリー皮膜が報告されている⁵⁾。例えば、荒牧らは亜鉛板上に $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 皮膜を成膜させ、皮膜に欠陥が生じた際に $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ から生じた Ce^{3+} より欠陥内部に Ce_2O_3 が生成し、自己補修作用を示すことを報告している¹²⁾。鈴木らは、亜鉛めっき鋼板上にポリウレタン樹脂とリン酸から成る皮膜を成膜させることで皮膜欠陥部の腐食が抑制されることを明

らかにし、腐食試験後の欠陥部にZnとPから成る生成物を確認し、皮膜中のリン酸成分が自己補修性を示すと報告している¹³⁾。また、野呂らはリン酸と亜鉛めっきの溶解反応によって、エポキシ樹脂皮膜中や亜鉛めっき界面に難溶性リン酸亜鉛化合物が生成し、皮膜のバリア性、密着性と自己補修性の発現に寄与している報告しており¹⁴⁾、有機樹脂とリン酸の複合皮膜は第一世代クロメートフリー皮膜として広く適用されている。

一方、難溶性リン酸亜鉛の形成には亜鉛めっきの溶解が伴うため、特に電気亜鉛めっき鋼板を用いた場合、六方晶に起因するめっき凸部の溶解が顕著となり、導電性が低下することが報告されている(図2(a))¹⁵⁾。また、バリア性と密着性を担う有機系皮膜成分の電気抵抗は概ね $10^9 \Omega\text{m}$ 以上であるため、皮膜厚が厚くなると亜鉛めっき鋼板の導電性(電気抵抗 $6 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$)が失われ溶接性などが低下する(図2(b))。従って、第一世代クロメートフリー皮膜は皮膜厚の適正化により耐食性と導電性の適度な両立を成し得ていたが、そのレベルには限界があった。

4. 第二世代クロメートフリー皮膜の開発動向

2000年代後半になると、家電製品の新興国への市場拡大に伴い海外材との競合が激化し、クロメートフリー化成処理鋼板の高機能化や多機能化によるコスト低減が求められた。例えば、AV・OA機器では電磁波漏洩防止のためにシールドボックスが設けられているが、化成処理鋼板の導電性が不十分な場合、ボックスを構成する蓋と箱との接合部に電磁波が漏洩する^{16),17)}。そのため、金属製ガasketなどの導電性材料を介して接合されているが、家電メーカーでは製品のコストアップに繋がるため、優れた導電性を有する高機能化成処理鋼板が求められていた。また、加工メーカーでの塗装工程省略のため化成処理のままでも使用できる高耐食化成処理鋼板、塗油・脱脂工程省略のため塗油なしでもプレス可能な高潤滑化成処理鋼板が開発されている。更に加工メーカーでは製造コスト低減や環境負荷物質削減のため、従来の溶剤系後塗装から粉体塗装への切り替えが進んでおり、粉体塗装の後塗装密着性を重視した化成処理鋼板も開発されている。しかし、鉄鋼メーカーでは少量多品種の生産となり量産効果が得られないため、高耐食性、高潤滑性及び後塗装密着性も付与した多機能化成処理鋼板が求められていた。また、車載

図2 従来クロメート皮膜の特徴; (a)反応層形成による亜鉛めっき結晶平滑化, (b)化成皮膜厚が耐食性と導電性に及ぼす影響

小型モーターケースのプレス加工後の外観や熱交換機ろう付け時の耐加熱変色性といった新しい機能に対するニーズも顕在化し、特殊用途に応じたクロメートフリー化成処理鋼板も求められた。

4. 1 高機能化成処理鋼板

有機樹脂とリン酸を複合した第一世代クロメートフリー皮膜は、有機樹脂と難溶性リン酸亜鉛によるバリア性、密着性および自己補修性を担保することで適度な耐食性を実現している¹⁴⁾。しかしながら、図2(b)に示す通り耐食性と導電性は二律背反の関係にあり、亜鉛めっき結晶の溶解反応も相まって、耐食性を維持しながら導電性を向上させることは困難であった。そこで松崎らは亜鉛めっき結晶凸部の形状を確保しつつ、有機樹脂と難溶性金属塩に相当するバリア層と密着性を付与することが出来る皮膜成分を探索し、シリケート化合物とナノサイズの微粒子シリカ(ナノシリカ)を複合化した無機高分子皮膜を開発した(図3)。この無機高分子皮膜の塩水中における電気化学インピーダンス分光法(EIS)を測定し、皮膜抵抗(R_c)と電荷移動抵抗値(R_{ct})を求めた。その結果、シリケート化合物の R_c 、 R_{ct} はともに電気亜鉛めっきや有機樹脂/リン酸複合皮膜に比べて高かった。これは化成皮膜自体のバリア性や亜鉛めっき表面と高密着性が発現したためと

考察している。また、ナノシリカを複合化することで R_c 、 R_{ct} がさらに増加していることから、三次元架橋構造によりバリア性がさらに向上したと報告している^{6), 18)}。すなわち、この無機高分子皮膜は亜鉛めっきと共有結合するシリケート化合物がナノシリカと緻密な三次元架橋構造を形成するため、(1)酸成分と亜鉛めっきとの難溶性金属塩に代わる密着性に優れた新規バリア層構築、(2)緻密性の高い三次元架橋を実現した。その結果、優れたバリア性と密着性を担保しながら、導通点となる電気亜鉛めっき結晶の凸部形状を維持することに成功し、耐食性と導電性のバランスを向上させた(表1)。

この無機高分子皮膜に表面自由エネルギーを最適化したウレタン樹脂と潤滑剤を添加することで耐指紋性と潤滑性を付与した高機能化成処理鋼板が開発された。主にAV・OA機器向けに耐食性と導電性を高度に両立する商品として量産化されており^{19), 20)}、耐食性と導電性のバランスは海外材や従来材よりも優れており、家電メーカーでは金属ガスケットの削減に貢献している。

4. 2 多機能化成処理鋼板

無機高分子皮膜に特殊エポキシ樹脂と形状保持型潤滑剤を複合化することで粉体塗装性と高潤滑性を有する多機能化成処理鋼板を開発し、白物家電メーカーでの後塗装工程やプレス

図3 無機高分子皮膜の設計思想

表 1 無機高分子皮膜の耐食性、導電性と表面モフォロジー

		従来皮膜	無機高分子皮膜	電気亜鉛めっき(皮膜なし)
化成処理液の pH		2	8	—
皮膜成分	バインダー成分	有機樹脂	シリケート+ナノシリカ	—
	無機成分	リン酸	金属塩	—
塩水噴霧試験後外観 48 時間後
耐食性		○(カット部白錆)	◎(白錆なし)	×(全面白錆)
表面 SEM 像 加速電圧: 0.5 kV
導電性(導通率)*		△(30%)	○(100%)	○(100%)

* 4 探針プローブ法(JIS K 7194)による導通率が $10^{-4} \Omega$ 以下 (=電気亜鉛めっき) となる割合(端子荷重: 300 g)

油塗布工程の省略が可能な商品が量産化されている^{15), 18), 21)}。形状保持型潤滑剤は成膜後も球形形状を維持して化成皮膜表面から突出するため、プレス金型との接触を軽減して優れた潤滑性を実現している。従来は高耐食化成、高潤滑化成、粉体塗装用化成など複数の少量製造品種が存在していたが、多機能化成処理鋼板は全ての性能を兼ね備えているため、鉄鋼メーカーでの品種集約に成功し、量産効果による製造コスト低減を実現している。

4. 3 特殊用途化成処理鋼板

車載小型モーターケースは、多段のプレス機によって深絞りやしごき等の厳しい加工が連続かつ高速で施されて成形される。そのため、成形品や金型の温度が著しく上昇し、金型と化成処理鋼板との摺動で皮膜が部分的に剥離しやすくなり、プレス後外観を損ねる。さらに、皮膜の剥離カスはプレス油に蓄積され、以後のプレス成形材に再付着し、成形後は脱脂洗浄工程が必要となる。金藤ら^{22), 23)}は、深絞りやしごき加工性に悪影響を与える因子を調査し、プレス後表面の黒化は有機樹脂とめっきのそれぞれの微細な剥離物とプレス油の混合物であることを明らかにし、黒化の原因となる有機樹脂を大幅に削減したクロメートフリー化成処理鋼板を開発し、クロメートと同等の加工後外観を実現した。また、亜鉛めっきと化成皮膜の密着性を適正化した上で薄膜化し、かつ剥離カスが金型に再付着しない設計で、反応促進成分の低減に加え防錆性も発現可能なシリカや無機成分を主体とするクロメートフリー化成処理鋼板も開発されている²⁴⁾。一方、熱交換器のろう付けなど鋼板が高温で加熱される場合には、めっきの形状変化と体積膨張に追従しきれず皮膜がひび割れを起こし、皮膜中の有機樹脂の変色も伴って外観が劣化する。藤林らは無機高分子を形成する金属酸化物を活用した耐加熱変色性に優れた化成処理鋼板を開発した²⁵⁾。

5. 次世代クロメートフリー皮膜の研究

従来のクロメートフリー皮膜の自己補修性を担う無機系皮

膜成分は、湿潤環境下において溶出することで機能が発現されるが、溶出量、溶出期間ともに制御することが出来ないため、長期的な防錆性能を付与するのは困難である。そこで、防錆剤をマイクロカプセルなどのキャリアーに内包させ、皮膜中に分散させたオンデマンド防錆皮膜に関する研究に注目が集まっている。内包された防錆剤はクラックなどの物理的な欠陥、光や湿度などの環境変化、 Cl^- や pH などの化学的变化が生じた際に放出されるが、外的な刺激が加わるまではキャリアー中に保持されるため、長期的な防錆が可能な次世代クロメートフリー皮膜として期待されている。防錆剤をキャリアーに内包させる方法は大きく三つに分類され、層状複水酸化物(LDH)の層間に防錆剤をインターカレートさせる方法、孔質物質に防錆剤を担持させる方法、コア/シェル構造を有するマイクロカプセルの中に防錆剤をカプセル化する方法があり、様々な防錆剤を内包させたキャリアーが金属材料の防錆皮膜成分として提案されている(表 2)。

LDH は腐食因子の Cl^- などのアニオンが層間で交換反応を起こすことにより防錆剤が放出されるものが多く、Hayatdavoudi らはジンクリッチエポキシ樹脂にメルカプトベンゾチアゾール(MBT)をインターカレートさせた LDH を添加し、鋼板の防錆皮膜として提案している²⁸⁾。LDH を含まないジンクリッチエポキシ皮膜では亜鉛粒子のアノード反応とともに Cl^- の濃縮が起こり、生成した ZnCl_2 により水の加水分解が促進されて pH が低下し、亜鉛粒子の局部溶解が進行する。一方、LDH を含むジンクリッチエポキシ皮膜では Cl^- と MBT の交換反応が起こるために ZnCl_2 の生成が抑制され、亜鉛粒子の犠牲防食作用が持続されるとともに、放出された MBT によって鋼板の腐食も抑制すると報告している。

孔質物質に防錆剤を担持させる方法には、金属酸化物粒子や多孔質シリカなどの微粒子を用いるものと、ハロイサイトナノチューブやセルロースナノファイバーを用いたものが提案されている。矢吹らは亜硝酸カルシウムとセルロースナノファイバーをエポキシ樹脂中に分散させ、鋼板の防錆皮膜と

表2 防錆剤をキャリアに内包させたオンデマンド防錆皮膜の研究例

キャリアー	防錆剤	トリガー	バインダー皮膜	塗装板	文献
LDH	メルカプトベンゾチアゾール	pH, Cl	エポキシ	亜鉛めっき鋼板	26)
	メルカプトベンゾチアゾール	Cl	エポキシ	鋼板	27)
	メルカプトベンゾチアゾール	Cl	ジンクリッチエポキシ	鋼板	28)
	バナジン酸	Cl	エポキシ	アルミニウム板	29)
孔質物質	8-ハイドロキノリン	スクラッチ	エポキシ	アルミニウム板	30)
	セリウム	pH	エポキシ	アルミニウム板	31)
	ベンゾトリアゾール	光	ゾルゲル	アルミニウム板	32)
	セリウム	pH	シラン	亜鉛めっき鋼板	33)
	ベンゾトリアゾール	pH	ゾルゲル	アルミニウム板	34)
	亜硝酸カルシウム	スクラッチ	エポキシ	鋼板	35)
マイクロカプセル	ポリシロキサン	スクラッチ	エポキシ	鋼板	36)
	シリルエステル	湿度	エポキシ	アルミニウム板	37)
	アマニ油	スクラッチ	ウレタン	鋼板	38)
	アミン化合物	pH	ウレタン	鋼板	39)
	イソホロンジイソシアネート	スクラッチ	ウレタン	アルミニウム板	40)

して提案している³⁵⁾。亜硝酸カルシウムとセルロースナノファイバーを分散させたエポキシ皮膜に人工欠陥を導入し、塩水中の分極抵抗を測定したところ、亜硝酸カルシウム単独やセルロースナノファイバー単独添加のエポキシ皮膜または添加剤なしのエポキシ皮膜に比べて抵抗値が高く、亜硝酸カルシウムがセルロースナノファイバーに担持されたことでより高い自己補修性が得られたと報告している(図4)。

コア/シェル構造を有するマイクロカプセルは比較的合成が容易であることやシェルを構成する樹脂種、コアとなる防錆剤種の選択性が広い特徴を有する。千葉らはイソホロンジイソシアネートと有機溶媒を内包するマイクロカプセルをウレタン樹脂に分散させ、アルミニウム板上に塗布した被覆アルミニウム板を作製した。この被覆アルミニウム板に人工欠陥を導入し、温度20℃、湿度約55%環境下で24h放置すると欠陥部が被覆された(図5)。この自己補修作用は有機溶媒量に比例して効果が向上し、内包された溶媒とともに溶出

したイソホロンジイソシアネートが空気中の水分と反応してジアミン化合物を生成し、ジイソシアネートとジアミンの重

図4 ナノファイバー含有エポキシ樹脂被覆鋼板の自己補修メカニズム³⁵⁾

図5 マイクロカプセル含有ウレタン樹脂被覆アルミニウム板⁴⁰⁾; (a) イソホロンジイソシアネート/キシレン溶液による人工欠陥部の修復, (b) マイクロカプセルによる自己補修メカニズム

合によりポリウレア皮膜が形成したと考察している⁴⁰⁾。

6. おわりに

本報では2000年代前半までに開発された第一世代クロメートフリー化成処理鋼板について、皮膜設計の考え方と開発動向を述べ、2000年代半ば以降に開発された第二世代クロメートフリー化成処理鋼板の開発動向を紹介した。第一世代クロメートフリー化成処理鋼板の開発においては、クロメート皮膜の優れたバリア性、密着性と自己補修性を実現するための試行錯誤が行われ、主に有機無機複合皮膜によりクロメートフリー化が達成された。その後、家電製品の高機能化、海外材の台頭によるコスト競争、特殊用途への適用などの社会的なニーズ変化に合わせた第二世代クロメートフリー化成処理鋼板が開発され、特にバリア性と密着性に対する考え方を深化させた皮膜開発が行われ、高機能化、多機能化を実現している。今後は持続可能な社会の実現に向けて、防錆剤をキャリアーに内包させたオンデマンド防錆皮膜がEoL長期化のための次世代クロメートフリー皮膜として期待される。

(Received August 16, 2019)

文 献

- 1) 藤田 栄, 梶山浩志; 材料と環境, **50**, 115 (2001).
- 2) 山下正明; 第167・168回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京・神戸, 151 (1998).
- 3) 須田 新, 萩野陸雄, 前田重義; 表面技術, **44**, 841 (1993).
- 4) 加藤千昭; 第186・187回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京・神戸, 22 (2005).
- 5) 吉見直人; 第223・224回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京・大阪, (2015).
- 6) 松崎 晃, 松田武士, 金子里江, 土本和明, 吉見直人; 表面技術, **70**, 91 (2019).
- 7) S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan; *Nature*, **409**, 794 (2001).
- 8) 梅田昭三; 実務表面技術, **26**, 257 (1979).
- 9) 中元忠繁; 環境研究, **155**, 18 (2009).
- 10) 久保裕治, 半谷公司, 児玉真二; 新日鉄技報, **391**, 48 (2011).
- 11) 吉見直人, 松崎 晃, 安藤 聡, 窪田隆広, 山下正明; 鉄と鋼, **89**, 80 (2003).
- 12) K. Aramaki; *ibit.*, **47**, 1285 (2005).
- 13) 鈴木優貴, 森下敦司; 表面技術協会第125回講演大会要旨集, 174 (2012).
- 14) 野呂寿人, 岡井和久, 松崎 晃, 吉見直人; *CAMP-ISIJ*, **20**, 539 (2007).
- 15) 松田武士, 松崎 晃, 杉本芳春; JFE技報, **30**, 43 (2012).
- 16) 金子里江, 渡辺裕一, 多田千代子, 安藤 聡, 中丸裕樹; *CAMP-ISIJ*, **23**, 429 (2010).
- 17) 金子里江, 渡辺裕一, 多田千代子, 安藤 聡, 中丸裕樹; 表面技術, **67**, 557 (2016).
- 18) T. Matsuda, A. Matsuzaki, K. Tsuchimoto, Y. Sugimoto; Proc. 9th. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, 583 (2013).
- 19) 土本和明, 松田武士, 松崎 晃; JFE技報, **41**, 73 (2018).
- 20) K. Tsuchimoto, T. Matsuda, A. Matsuzaki, N. Yoshimi; Proc. 10th. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, 216 (2015).
- 21) T. Matsuda, A. Matsuzaki, K. Tsuchimoto, N. Yoshimi; Proc. Asia Steel Int. Conf., 120 (2015).
- 22) 金藤泰平, 菊池郁夫, 森下敦司, 山口伸一, 森陽一郎, 山岡育郎, 新頭英俊; 表面技術協会第117回講演大会要旨集, 212 (2008).
- 23) T. Kaneto, I. Kikuchi, A. Morishita, S. Yamaguchi; Proc. 7th. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, 780 (2007).
- 24) JFE技報; **30**, 59 (2012).
- 25) 藤林亘江, 松崎 晃, 杉本芳春; JFE技報, **30**, 38 (2012).
- 26) M. F. Montemor, D. V. Snihirova, M. G. Taryba, S. V. Lamaka, I. A. Kartsonakis, A. C. Balaskas, G. C. Kordas, J. Tedim, A. Kuznetsova, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira; *Electrochim. Acta*, **60**, 31 (2012).
- 27) Y. Dong, F. Wang, Q. Zhou; *J. Coat. Technol. Res.*, **11**, 793 (2014).
- 28) H. Hayatdavoudi, M. Rahsepar; *J. Alloy. Compd.*, **711**, 560 (2017).
- 29) M. L. Zheludkevich, S. K. Poznyak, L. M. Rodrigues, D. Raps, T. Hack, L. F. Dick, T. Nunes, M. G. S. Ferreira; *Corr. Sci.*, **52**, 602 (2010).
- 30) A. C. Balaskas, I. A. Kartsonakis, L. A. Tziveleka, G. C. Kordas; *Prog. Org. Coat.*, **74**, 418 (2012).
- 31) D. Snihirova, S. V. Lamaka, M. F. Montemor; *Electrochim. Acta*, **83**, 439 (2012).
- 32) V. Skorb, D. G. Shchukin, H. Möhwald, D. V. Sviridov; *J. Mater. Chem.*, **19**, 4931 (2009).
- 33) M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira; *Prog. Org. Coat.*, **63**, 330 (2008).
- 34) G. L. Li, Z. Zheng, H. Möhwald, D. G. Shchukin; *ACS Nano*, **7**, 2470 (2013).
- 35) 矢吹彰広; 表面技術, **65**, 470 (2014).
- 36) S. H. Cho, S. R. White, P. V. Braun; *Adv. Mater.*, **21**, 645 (2009).
- 37) S. J. García, H. R. Fischer, P. A. White, J. Mardel, Y. González-García, J. M. C. Mol, A. E. Hughes; *Prog. Org. Coat.*, **70**, 142 (2011).
- 38) P. D. Tatiya, R. K. Hedao, P. P. Mahulikar, V. V. Gite; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 1562 (2013).
- 39) H. Choi, K. Y. Kim, J. M. Park; *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1316 (2013).
- 40) M. Chiba, K. Anetai, C. Yamada, S. Pletincx, H. Verbruggen, A. Hyono, I. De Graeve, H. Terryn, H. Takahashi; *ECS Transactions*, **75**, 89 (2017).