

© 1991 ISIJ

論 文

電気化学的手法を用いた Zn, Zn-Fe 合金
めっきの塗膜下腐食機構の検討林 公隆*・伊藤陽一*²・加藤忠一*³・三吉康彦*⁴Electrochemical Study on Under-film Corrosion Mechanism
of Zn and Zn-Fe Alloy Coatings

Kimitaka HAYASHI, Yōichi ITÔ, Chūichi KATÔ and Yasuhiko MIYOSHI

Synopsis:

In order to elucidate the correlation between the durability of coating against chlorine penetration and the composition of Zn-Fe alloy coating, the corrosion mechanism of coating at under-film corrosion tip was investigated.

The measurement of couple initial current as original method was devised for the purpose of simulating the reaction of coating corrosion. The couple initial current corresponds to the charge transfer controlled corrosion rate of the coating.

The couple initial current with equivalent two coated steel sheets gradually increases with the increase of Fe content of coating, while the couple initial current with coated and cold rolled steel sheets abruptly decreases with the increase of that.

Furthermore, the better correlation between couple initial current with equivalent two coated steel sheets and under-film corrosion distance after atmospheric exposure test on Zn-Fe alloy coated steel sheets was recognized.

On the basis of the knowledge obtained by the laboratory investigation, it was concluded that i) under-film corrosion of Zn and Zn-Fe alloy coatings in atmospheric exposure environment proceeds by charge transfer controlled mechanism and ii) corrosion of Zn-Fe alloy coatings is controlled by corrosion cell on coating iii) corrosion of Zn coating is controlled by corrosion cell between coating and iron substrate.

Key words: couple initial current; under-film corrosion; Zn and Zn-Fe alloy coatings; chlorine penetration; charge transfer controlled corrosion; corrosion distance; corrosion cell on coating; corrosion cell between coating and iron substrate.

1. 緒 言

著者らはこれまで自動車用冷延鋼板及び Zn 系合金めっき鋼板の塗膜下腐食機構について検討してきた^{1,2)}。

乾湿繰返し環境下において Zn 系合金めっき鋼板の塗膜下腐食はめっき先行型で、かつ地鉄については Filiform 型腐食に類似の腐食機構で進行することを明らかにした。更に腐食先端部における Zn-Fe 合金めっき層の Cl⁻ 侵入挙動を現象論的に解明し、主に①めっきの劣化層形成が塗膜密着性劣化と相関性があること②純めっきに比べて、Fe 低含有率の Zn-Fe 合金めっき

の Cl⁻ 侵入 (侵食) 耐久性が良好であることを明確化してきた³⁾。

本報告では、めっき自体の腐食特性が塗膜下におけるめっき層への Cl⁻ 侵入耐久性を支配するものと考え、電気化学的手法を用いて塗膜下腐食先端でのめっき腐食機構を検討し、Cl⁻ 侵入耐久性と Zn-Fe 合金めっき組成の関係を解明することを試みた。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1 に示すめっき組成のおおの異なる種々 150

平成 2 年 10 月 23 日受付 (Received Oct. 23, 1990)

* 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

*² 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (現: 新日本製鉄(株)中央研究本部) (Surface Treatment Research Lab., Now Central R & D Bureau, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)中央研究本部 工博 (Central R & D Bureau, Nippon Steel Corp.)

*⁴ 新日本製鉄(株)表面処理研究センター 理博 (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Materials used for measurement.

Symbol	Materials
Zn, O	Zn-Fe (0 wt%) coating
9.99	Zn-Fe (9.99 wt%)
14.41	Zn-Fe (14.41 wt%)
36.38	Zn-Fe (36.38 wt%)
51.49	Zn-Fe (51.49 wt%)
64.23	Zn-Fe (64.23 wt%)
CR, 100	Cold rolled steel

mm×70 mm サイズの Zn-Fe 合金めっき鋼板 (めっき付着量 $20/\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 板厚 0.8 mm) にりん酸亜鉛系ディップ型化成処理 (PB-L3080M, 日本パーカラライジング製, ただし処理条件は $40\sim 46^\circ\text{C}$, 120 s 浸漬, 皮膜重量約 $2.5/\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ である), カチオン型電着塗装 (塗膜厚 20 μm , パワートップ u-80, 日本ペイント製) を施して供試材とした. 更に, カッターナイフを用いてサンプル上に 70 mm 長の直交したクロスカット傷を入れて腐食試験に供した.

2.2 腐食試験

供試材は 6 か月間の塩水散布大気暴露試験 (以下暴露試験とする. 5%NaCl soln., 大気温度条件下 5 回/7 日の塗膜傷部が濡れる程度の散布を行った.) を用いて腐食試験を行った.

2.3 観察及び評価

所定期間試験後のサンプルのクロスカット部を切り出し, 樹脂埋込みを行った後, 研磨 (#1500 エメリー紙) しサンプルのクロスカット傷部からめっき腐食先端までの Cl 侵入距離 (以下, 腐食距離) を EPMA 及び光学顕微鏡を用いて測定した.

2.4 電気化学測定

Fig. 1 に示すような二極室型 (測定に影響を与えないような電気伝導度の高いガラスビーズでできた隔壁付き) のガラスセルに 5%NaCl soln. を入れ, 各極室 (以下, N_2 , O_2 極室) 内の水溶液を溶存ガス飽和状態にす

るために, おおのの極室に個別に高純度 (99.999%) の N_2 , O_2 ガスを通して 30 min のバブリングを行った. その後, セルを開放しガスを止めてあらかじめ結線された二枚の試験片 (50 mm×20 mm サイズ, 円型測定面となるようにテープシールを行った. ただし測定の見掛け上面積は 1 cm^2) をおおのの極室に自由落下 (鉛直方向の重力に起因する落下) にて浸漬させ, その時流れるカップル電流値と N_2 極室内のサンプル電位の経時変化 (サンプルとキャピラリ間距離は 5 mm) をポテンショガルバノスタット (GPIB POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT HA-501 G, 北斗電工製) 及び高感度オシロスコープ (OS 6121A DIGITAL STORAGE-SCOPE, 岩通製) を用いて測定した. 自由落下の高さは 10~30 cm の間で変位させ, 落下速度を, サンプル測定面の直径 (1.1 cm) を液面に測定面の下端から上端までが浸漬する時間で除してもとめることとした.

実験には Table 1 に示された供試材を使用した. 結線したサンプルの組合せはおおの N_2 , O_2 極室共に同種のめっき (以下, めっき(N_2)-めっき(O_2) と表記) または N_2 極室めっき及び O_2 極室冷延鋼板 (以下, めっき(N_2)-CR(O_2) と表記) である. また, 測定温度は室温 ($20\sim 25^\circ\text{C}$) である.

3. 結果及び考察

3.1 Cl 侵食挙動

暴露 6 か月後における塗膜傷部からめっき侵食層先端までの Cl 侵入距離とめっき中 Fe 含有率の関係を Fig. 2 に示す. 著者らがこれまで示したように, めっき中への低濃度 Fe 含有は純 Zn めっきの耐食性 (Cl^- 侵入耐久性) の向上に有効であることがわかる³⁾.

3.2 腐食先端での反応とそのシミュレーション

塗膜下の腐食先端では, めっきの腐食はめっき層中

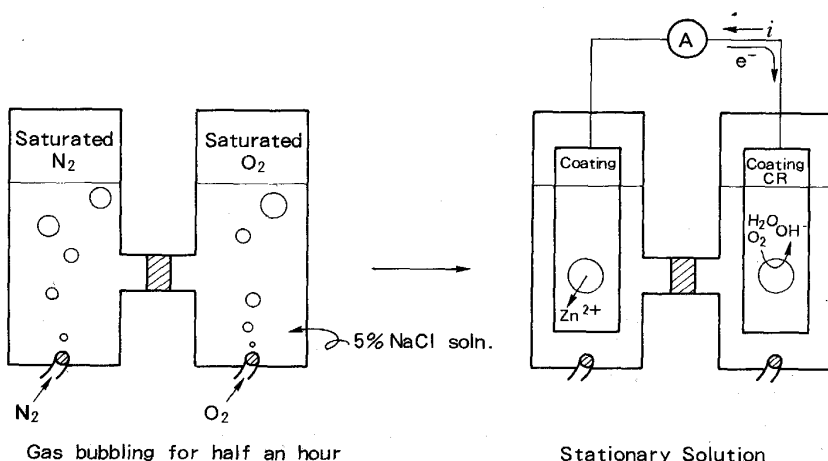


Fig. 1. Couple current measurement.

Zn の溶解 (アノード反応) と酸素還元 (カソード反応) によって進行し、両者の間には腐食電流が流れる。この場合、Fig. 3 に示すような二つの腐食回路が考えられる。一つはめっき上にアノード、カソード部位が存在する回路 (以下、めっき上回路) であり、他の一つはめっき上にアノード部位、地鉄 (CR) 上にカソード部位が

存在する回路 (以下、めっきと地鉄間回路) である。

Zn-Fe 合金めっきの組成による腐食距離の相異は、これらを通る腐食電流の大きさに違いがあるためと考えられる。これを実証するためには、腐食先端でのおのこの回路の腐食電流を測らなければならないが、これらを直接に測定することはできない。そこで、電気化学的手法であるカップル電流測定を適用し、腐食反応速度のシミュレーションを行った。

カップル電流測定時、 N_2 極室内でアノード反応、 O_2 極室内でカソード反応が起こるように設定を行った。サンプル浸漬後のカップル電流の経時変化は Fig. 4 のようになる。カップル電流は測定開始から数~数十 ms 後にピーク (これをカップル初期電流と定義した) を持ち、最終的にめっき種にかかわらず一定になる。測定の初期からピークまでは電荷移動支配型機構、ピークからは酸素ガス拡散支配型機構による電流である。これまでは後者により腐食が起こるものと考えられていたが、これではめっき種による腐食距離の差を説明することはできない。

本研究では電荷移動支配領域にあるカップル初期電流 (i_p) に着目した。Fig. 3 に示すように N_2 極室内めっきと O_2 極室内めっきのカップル (めっき (N_2)-めっき (O_2) と表示) 初期電流 ($i_{\bullet}$) がめっき上の腐食電流、 N_2 極室内めっきと O_2 極室内 CR のカップル (めっき (N_2)-CR (O_2) と表示) 初期電流 ($i_{\circ}$) がめっきと地鉄間の腐食電流に対応するものと考えられる。

ただし、カップル電流の物理的意味の詳細は、次節で検討するが、ここでは測定時のピーク位置が 70 ms 以下に現れるように落下速度条件を設定した。

めっき (N_2)-CR (O_2) のカップル電流測定結果を Fig. 5 に示す。カップル初期電流はめっき中 Fe 含有率

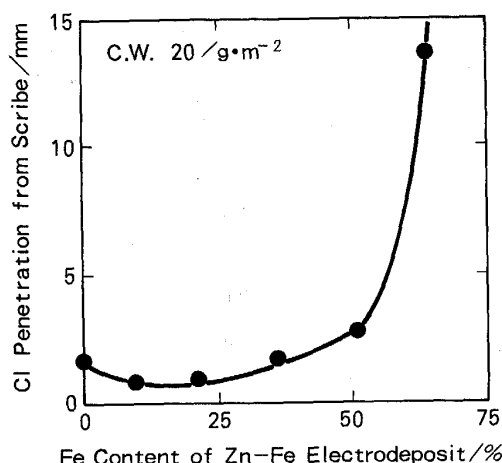


Fig. 2. Relation between Cl penetration and composition of Zn-Fe electrodeposits after 6 months of weathering test³⁾.

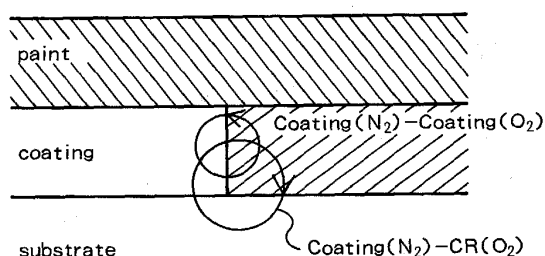


Fig. 3. Coating corrosion microcells.

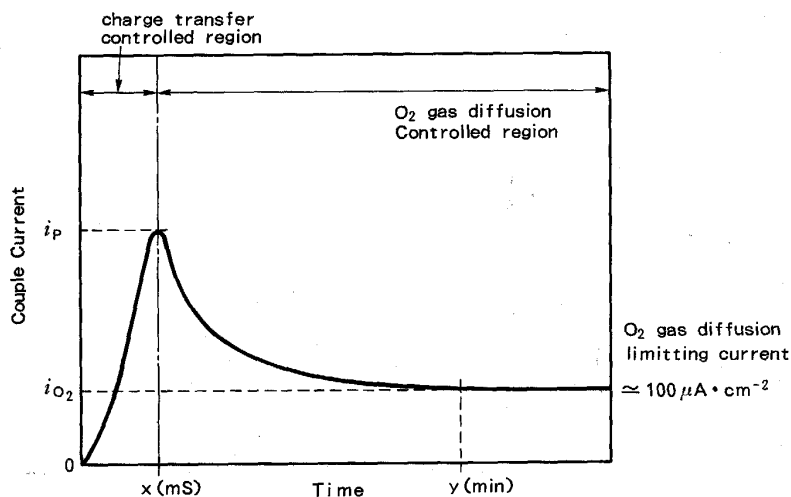


Fig. 4. Transitional phenomenon of couple current.

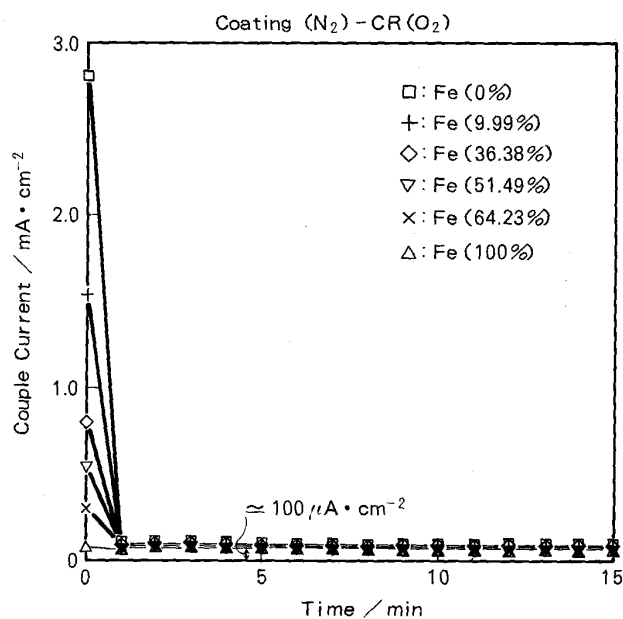


Fig. 5. Time dependence of couple current.

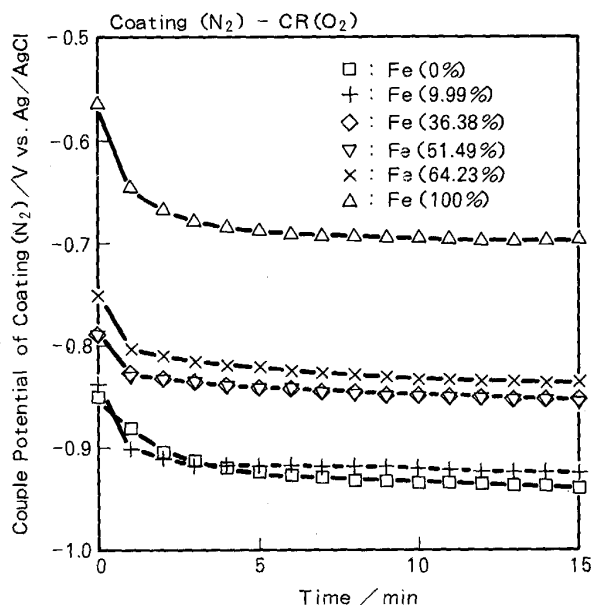


Fig. 6. Time dependence of couple potential.

の増加と共に減少してゆくのがわかる。測定から 1 min 以降はめっき種にかかわらず、カップル電流はほぼ $100 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (酸素ガス拡散限界電流) となる。これと同時に測定した N_2 極室内のめっき鋼板サンプル電位の経時変化を Fig. 6 に示す。めっき中 Fe 含有率の増加に伴い電位は貴な傾向にある。特に、測定の初期はめっき種にかかわらず、より貴な電位となっているのが特徴である。同様な測定をめっき(N_2)-めっき(O_2) の場合についても行った。カップル初期電流と Zn-Fe 合金めっき組成の関係を Fig. 7 に示す。めっき中の Fe 比率の増

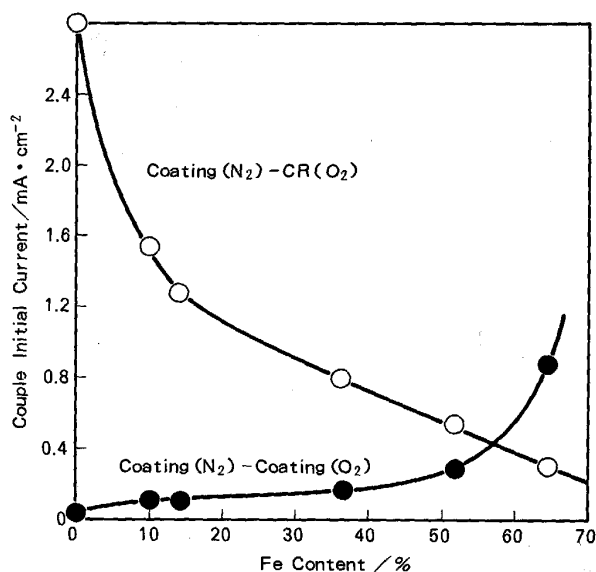


Fig. 7. Relation between couple initial current and Fe content.

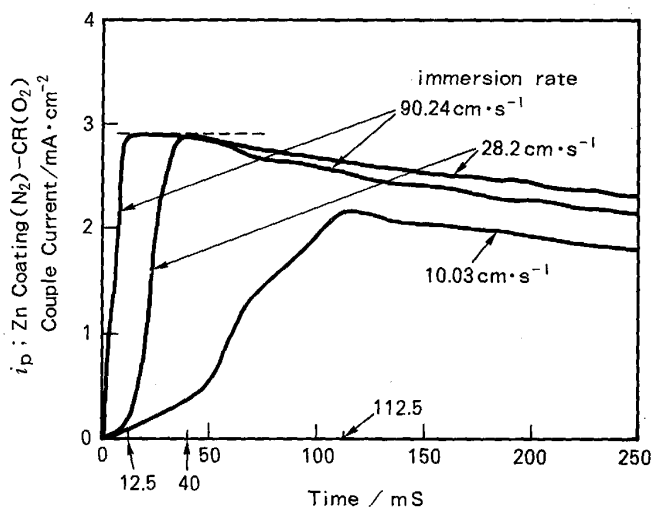


Fig. 8. Transitional phenomenon of couple current.

加に伴い、 $i_{\bullet}$ は徐々に増大し、 $i_{\circ}$ は急激に減少することがわかる。

3.3 カップル電流の物理的意味

カップル初期電流が電荷移動支配領域で真に測定がなされるための測定条件を明確にする目的で、ここではカップル電流の物理的意味を考えることにする。

カップル電流測定時の電流ピーク到達時間 (12.5, 40.0, 112.5 ms) を変化させながら実験を行った結果を Fig. 8 に示す。ピーク位置 12.5, 40.0 ms の i_p は到達時間にかかわらずほぼ $2.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ となり一定値を示す。一方、ピーク位置 112.5 ms の i_p はこの値よりも小

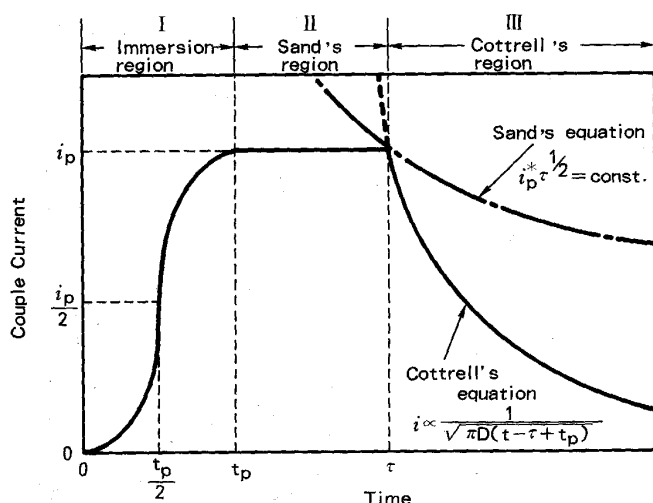


Fig. 9. Transitional phenomenon of couple current.

さく $2.15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ となっている。このことは、前者の i_p は電荷移動支配、後者の i_p は酸素ガス拡散支配領域の値であることを示す結果である。

カップル電流の経時変化は次のように説明することができる。カップル電流の概念図を Fig. 9 に示す。電流は三つの領域に分けられる。おのおの、サンプル浸漬時の電流過渡現象領域を I、電荷移動支配型 i_p が観測される Sand の領域を II、酸素ガス拡散支配型 i_p が観測される Cottrell の領域を III とする。各領域は、定量的に以下の数式により表される。

領域 I ($0 \leq t \leq t_p$)

$$i(t) = i_p^* \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \left(1 - 2 \frac{t}{t_p} \right) \sqrt{1 - \left(1 - 2 \frac{t}{t_p} \right)^2} - \frac{1}{\pi} \sin^{-1} \left(1 - 2 \frac{t}{t_p} \right) \right] \dots \dots \dots (1)$$

ここで t ; 測定時間, $i(t)$; 時間 t でのカップル電流, i_p^* ; 電荷移動支配型のカップル初期電流, t_p ; i_p^* に到達するまでの時間, π ; 円周率である。ただし、数式の算出にあたり、円形 (1 cm^2) 測定面が一定速度で垂直に水溶液に浸漬するものと仮定した。この領域で観測される電流は常に電荷移動支配型である。

領域 II ($t_p \leq t \leq \tau$)

$$i(t) = \tau_p^* (= \text{const.})$$

$$\tau = \pi D \left(\frac{n F A C^*}{2 i_p^*} \right)^2 \dots \dots \dots (2)$$

SAND の式⁴⁾より

ここで D ; 5%NaCl soln. 中の酸素ガス拡散定数, $i(t)$ 及び i_p^* , π , t , t_p ; 領域 I と同様, τ ; サンプル表面の酸素濃度が 0 になるまでの時間 (遷移時間と呼ば

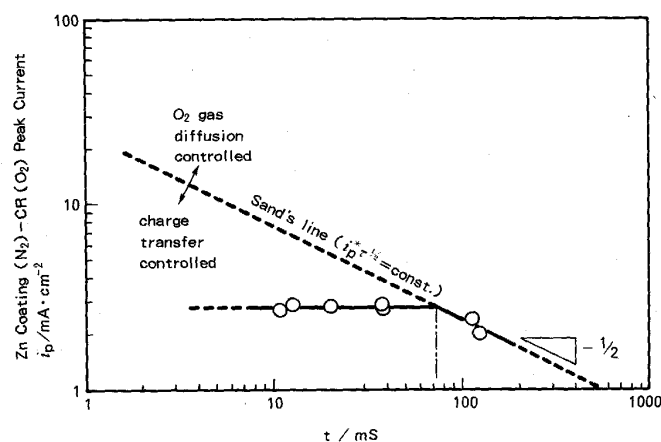


Fig. 10. Relation between peak current (i_p) and destination time.

れる), n ; 酸素ガス還元電荷数, F ; ファラデー定数, A ; 測定面の面積, C^* ; 水溶液 bulk の酸素濃度。ただし、 τ は t_p に独立であり、領域 I の影響を受けないものと仮定した。

領域 III ($t \geq \tau$)

$$i(t) = n F A D \frac{C^*}{\sqrt{\pi D (t - \tau + t_p)}} \dots \dots \dots (3)$$

COTTRELL の式⁵⁾より

ここで各記号は領域 II と同様な意味である。この領域では $i(t = \tau) = i_p^*$ となり、これ以降酸素ガス拡散支配のために $i(t)$ は時間と共に単調減少してゆく。

以上から i_p が電荷移動支配領域で観測されるための必要十分条件は $t_p \leq \tau$ となる。そこで、実験的に τ の値をもとめ t_p の測定有効範囲を決定した。Zn めっき (N_2) と CR (O_2) のカップルを用いた測定結果を Fig. 10 に示す。図中の横軸は電流ピーク (カップル初期電流) までの到達時間、縦軸はピーク電流値を示す。到達時間が 70 ms 以下では、 $i_p \approx 2.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ となり到達時間に依存しないが、70 ms 以上では Sand の線に沿ってピーク電流は減少していく。すなわち、 $\tau \approx 70 \text{ ms}$ であり、 $t_p \leq 70 \text{ ms}$ となるようなサンプル落下条件で i_p を測定すれば、電荷移動支配領域での値であることが保証される。このことは、 $t_p \leq 70 \text{ ms}$ の条件で測定された i_p が $2.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下であればすべて電荷移動支配領域のものであることを意味する。

更にカップル電流に関して Fig. 8 の実測値 ($t_p = 40 \text{ ms}$) と、(1)~(3)からの理論値との比較を行った結果が Fig. 11 である。ただし計算には $t_p = 40 \text{ ms}$, $\tau = 70 \text{ ms}$, $i_p^* = 2.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $C^* = 1.34 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$, $T = 293 \sim 298 \text{ K}$, 水中を基準とする), $A = 1 \text{ cm}^2$ を用いた。時間が 70 ms

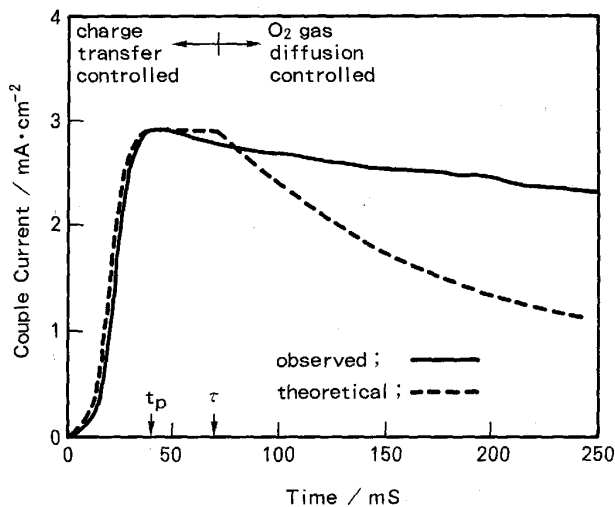


Fig. 11. Transitional phenomenon of couple current ($t_p = 40$ ms).

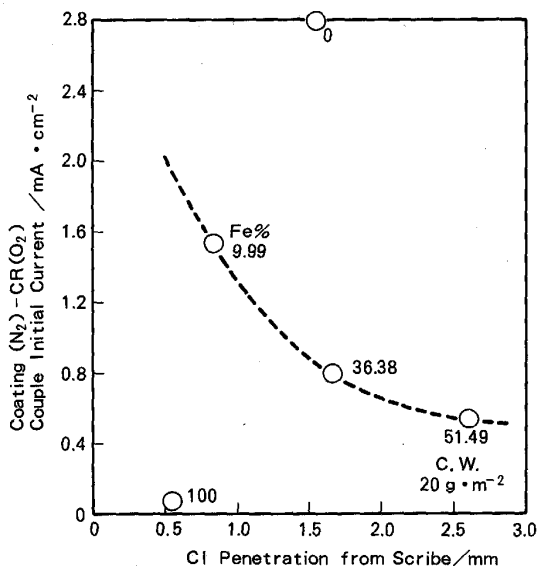


Fig. 12. Relation between couple initial current and Cl penetration.

以下の範囲で実測値と理論値は良好な一致が見られる。ただし、70 ms 以上の範囲では二つの値は傾向を異にし、理論値より実測値がより大きな値を示している。これは理論値が bulk の水溶液を静止状態として求められているのに対し、実際の測定系は bulk の水溶液が完全に静止していないため、酸素のサンプル上への供給速度が理論値よりも大きいためと考えられる。

3.4 腐食挙動の解析

前出の Zn-Fe 合金めっき鋼板の大気暴露試験後の腐食距離 (Fig. 2 参照) とカップル初期電流 (Fig. 7 参照) との間の相関関係を検討した。Fig. 12 で示されるように腐食距離とめっき (N₂)-CR(O₂) のカップル初期電流

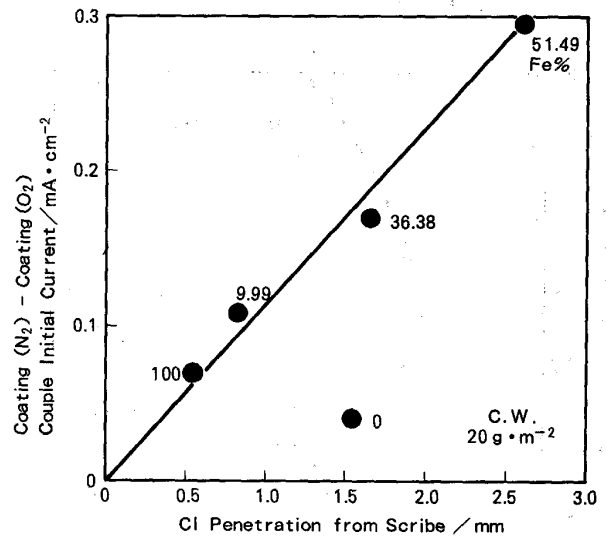


Fig. 13. Relation between couple initial current and Cl penetration.

との間には相関性が見られない。一方、Fig. 13 に示すようにめっき (N₂)-めっき (O₂) のカップル初期電流と腐食距離の間には FeO% (純 Zn) のめっきを除いて明瞭な相関性が認められる。ここで、Fig. 12~13 中の○、●印の添え字は実験に用いためっきの Fe 含有率を示している。

以上から、Zn-Fe 合金めっきでは、めっきと地鉄間の回路の寄与は小さく、めっき上回路主体の腐食が起こることがわかる。

他方、Fig. 13 の相関関係から大きく外れた純 Zn めっきの腐食は、めっき上回路の形成主体だけでは説明できず、めっきと地鉄間の回路も関与して進行するものと考えられる。そこで、Fig. 14 に示すような図をつくり検討を行った。

ここで純 Zn めっきに着目し、Fig. 13 の腐食距離から換算した腐食電流密度を i 、めっき (N₂)-めっき (O₂) とめっき (N₂)-CR(O₂) のカップル初期電流密度を $i_{\bullet}$ と $i_{\circ}$ とする。ただし、 i は $i = \frac{nFA\rho L}{tM}$ を用いて算出した。ここで n ; 価数, F ; ファラデー定数, A ; めっきの断面積, ρ ; 密度, L ; 腐食距離, t ; 腐食時間, M ; 分子量, である。純 Zn めっきの腐食にめっき (N₂)-めっき (O₂) のカップル初期電流密度が 100% 寄与し、更に不足の腐食電流相当分がめっき (N₂)-CR(O₂) のカップル初期電流密度の一部によって充足されるものと考えると、実験式として

$$i = i_{\bullet} + 0.05 i_{\circ} \quad (4)$$

が導出される。

これを基に腐食先端におけるめっき腐食の回路形状を

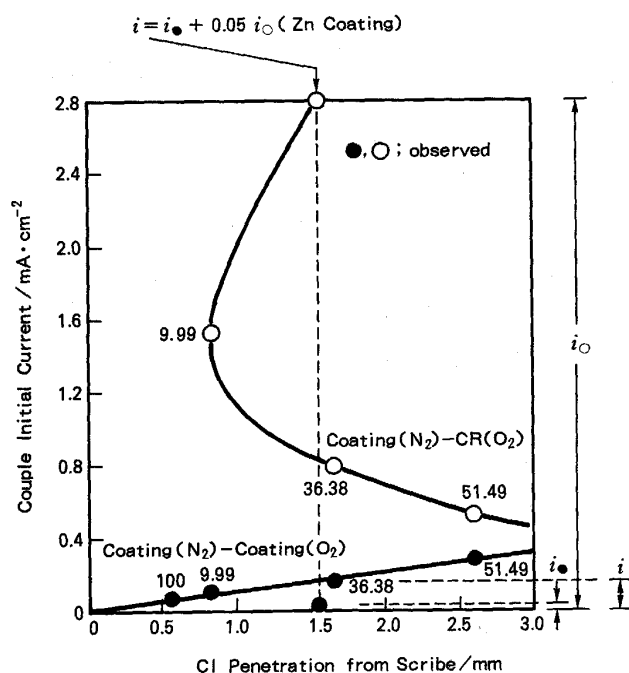
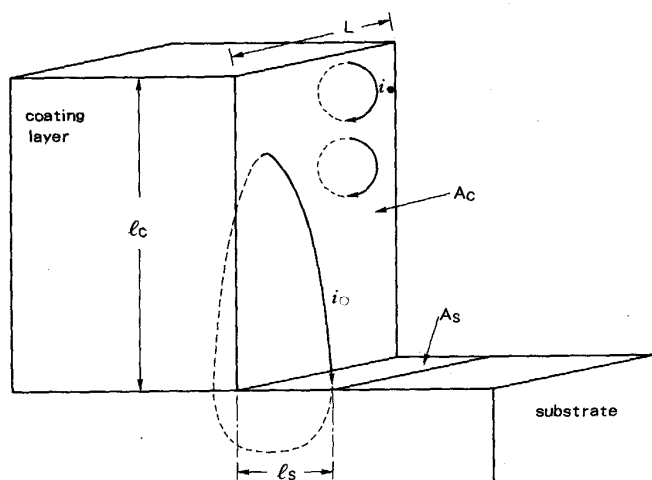


Fig. 14. Relation between couple initial current and Cl penetration.



Balance of corrosion current
 $iA_c (\text{Anode}) = i_{\bullet} A_c + i_{\circ} A_s (\text{Cathode}) \dots\dots\dots ①$
 $A_c = l_c L \dots\dots\dots ②$
 $A_s = l_s L \dots\dots\dots ③$
 $\frac{l_s}{l_c} = \frac{A_s}{A_c} = \frac{i - i_{\bullet}}{i_{\circ}} \leq 0.05$
 $0 \leq l_s \leq 0.05 l_c$

Fig. 15. Effective substrate length (l_s) to participate in corrosion.

Fig. 15 を用いて検討した。図中の①式はめっきの腐食電流収支を表しており、左辺はアノード、右辺はカソードの全電流を示す。 A_c は腐食に関与するめっきの断面積、 A_s は腐食回路を形成する地鉄の面積を表し、おのおのは②式に示される物理形状をもつものと仮定する。ただし、 l_c はめっき厚み (ここでは $C.W. = 20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$

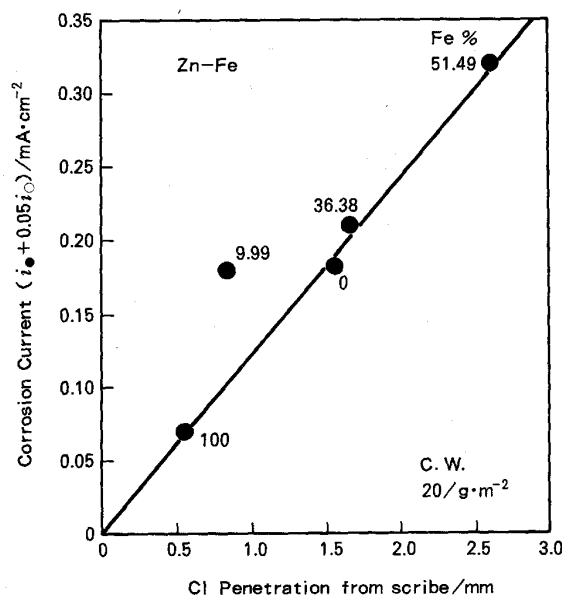


Fig. 16. Relation between corrosion current and Cl penetration (atmospheric exposure 6 M).

より $2 \sim 3 \mu\text{m}$), l_s は腐食回路を形成する有効地鉄長、 L は奥行き方向の単位長とする。①と②の関係から $l_s/l_c = (i - i_{\bullet})/i_{\circ}$ の関係が導かれる。ここで前出の (4) 式の関係 considering, 容易に l_s は l_c の 5% 程度 ($\approx 0.1 \mu\text{m}$) であることがわかる。

上記の検討結果から、大気暴露環境ではめっきと地鉄間の回路に寄与する有効地鉄長はめっき厚みに比べて極めて小さく、このことが、Zn-Fe 合金めっきの腐食がめっき上回路主体で起こる要因となっているものと考えられる。また、有効地鉄長を決定する本質的な要因が何かは実験的にいまだ不明であるが、主たる要因が塗膜を通して供給される水により、有効地鉄長が決定されるものと仮定し検討を行った。今、Fick の第一法則を用いて、電荷移動支配型で腐食が進行するための有効水膜厚み ($\delta_{cri.}$) を求めると、

$$\delta_{cri.} = \frac{nFDC^*}{i} = 3.08 \mu\text{m} \dots\dots\dots (5)$$

ただし、 $n = 2$, $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (6), $i = 2.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (前出), $C^* = 8.934 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ (1N NaCl soln. 中, $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$)

(5) 式は空气中を基準として考えたとしても $\delta_{cri.} \leq 2 \mu\text{m}$ 程度となり、有効地鉄長を水膜厚みによって決定している可能性を示唆する。

一方、TOMASHOV は $1 \mu\text{m}$ の水膜厚み以下では腐食速度が、低下していくことを示しているが、 $1 \mu\text{m}$ 水膜厚みの時の腐食速度を 1 とすると、(5) 式と同様、Fick の

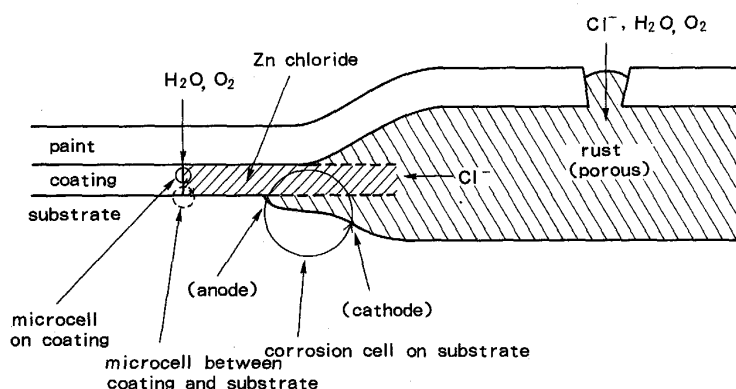


Fig. 17. Under-film corrosion mechanism of Zn-Fe alloy coated steel sheet.

第一法則を用いて、 $i \approx 2.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ となることから、水膜厚みが有効地鉄長の決定要因とする考え方は妥当と思われる。詳細は今後の課題である。

(4)式が純 Zn めっきのみならず Zn-Fe 合金めっき腐食の物理的な回路形状に起因して成立するものと考え、(4)式と Fig. 2 の Cl 侵入距離との関係を示したものが Fig. 16 である。非常に良い相関性が見られることからめっきの腐食が物理的な回路形状とめっき上及びめっきと地鉄間の電荷移動支配のカップル電流特性に起因することが示唆される。

以上から、めっきの Cl^- 侵入耐久性はめっき自体の耐食性によることが判明した。

3.5 腐食機構

これまでの著者らの報告^{1)~3)}を踏まえて乾湿繰返し環境下の Zn-Fe 合金めっき鋼板の塗膜下腐食機構をまとめたものが Fig. 17 である。

まず初めに腐食先端の二つの腐食回路によるめっき層先行型腐食により Zn の塩化物が生成する。後続して地鉄が Filiform 型の腐食により、porous な鉄錆層を形成し、塗膜ふくれをひき起こす。この時、porous な錆層は塗膜傷(欠陥)部から侵入してきた Cl^- イオンの通路となる。主として、アノード反応に関与するものと考えられるが詳細は不明。

一方、水や酸素ガスは塗膜透過及び塗膜欠陥部から侵入してきてカソード反応で消費される。

4. ま と め

電気化学的手法を用いてめっき自体の腐食特性を詳細に調査した。これを基に乾湿繰返し環境(塩水散布大気

暴露試験)下の塗膜下腐食最先端における Zn-Fe 合金めっきの腐食挙動を検討し、以下の知見が得られた。

(1)めっきの Cl^- 侵食耐久性がめっき自体の耐食性によることを明確化できた。

(2)めっき自体の腐食特性を把握する方法として電気化学的新手法であるカップル初期電流の測定手法を確立できた。

(3)めっきの塗膜下腐食は、酸素ガス拡散支配型ではなく電荷移動支配型の腐食機構で進行するものと考えられる。

(4)めっきの腐食は二つのマイクロ回路の寄与、すなわちめっき上での腐食回路及びめっきと地鉄間の腐食回路の形成により進行する。

(5)大気暴露試験のような乾湿繰返し環境下では、めっきと地鉄間の回路を形成させる有効地鉄長は非常に小さいものと考えられる。

本研究をまとめるに当たり、貴重な助言をいただきました東京大学教授辻川茂男博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 1309
- 2) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 1317
- 3) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 1496
- 4) 電気化学便覧(電気化学協会編)(1985), p. 159 [丸善]
- 5) 電気化学便覧(電気化学協会編)(1985), p. 158 [丸善]
- 6) A. J. BARD and L. R. FAULKNER: Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, NY (1980), p. 129 [John Wiley & Sons, Inc. Press]
- 7) N. D. TOMASHOV: Corrosion, 20 (1964), p. 7