Al₂O₃ 粒子/Ni 複合めっきへの噴流の応用†

奥宮正洋 竹内宏充†† 恒川好樹

豊田工業大学

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 6 (1995), pp. 640-645

Application of Electrolyte Jet to Al₂O₃ Particle/Ni Composite Electro-Plating

Masahiro Okumiya, Hiromitsu Takeuchi and Yoshiki Tsunekawa

Toyota Technological Institute, Nagoya

Electro-plating of an alumina particle/nickel composite system was carried out on an aluminum alloy substrate, in which an electrolyte jet was applied to improve the deposition rate and also to realize a required volume fraction of alumina particles. The turbulent jet increases remarkably the limiting current density which is the maximum value required to obtain a qualified deposit. The limiting current density increases as the jet velocity increases, regardless of the alumina concentration in the electrolyte and its average diameter. It is saturated with approximately $120 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ at a jet velocity of 4 m/s and becomes 15 times larger than that in conventional plating without a turbulent jet. Alumina particles are then dispersed uniformly in the deposit. The volume fraction of the particle increases up to 30 vol% as the alumina concentration in the electrolyte increases. The volume fraction decreases as the jet velocity increases. It shows a maximum value at a particle diameter of 1.7 μm among the particles 2.8, 1.7 and 0.6 μm in diameter. The resultant deposition rate of alumina particle/nickel composite plating with the electrolyte jet is approximately 15 times faster than that of conventional electro-plating.

(Received January 26, 1995)

Keywords: electro-plating, alumina particle/nickel composite, turbulent jet, current efficiency, limiting current density, deposition rate, volume fraction, particle diameter, particle concentration

I. 緒 言

自動車業界では燃費および走行性の向上を目的とする軽量化実現のため、比重の小さいアルミニウム合金が鉄鋼部材の代替材料として期待されている。ところがアルミニウム合金を摺動部材に用いるには硬さが不足することが多いため、表面硬化処理として、レーザアロイング⁽¹⁾、放電融合⁽²⁾等の合金化、イオン窒化⁽³⁾等の拡散浸透、または溶射⁽⁴⁾、合金めっき⁽⁵⁾、複合めっき⁽⁶⁾⁽⁷⁾等の表面被覆を施す必要がある。

複合めっき皮膜はほとんどが373 K以下の大気圧下で形成される。したがってめっき膜中には、マトリックスと強化材間に強度低下の原因となる反応層が形成されることはない。また高温・高圧下で分解したり変質する物質、例えばプラスチック等の複合化も可能である。よってめっき液中で安定な物質はすべて使用することができるので、複合化の組合せが非常に広範囲になり、耐食性、耐摩耗性、潤滑性の向上等、多様な皮膜特性が期待できる。この中でも金属をマトリックスとし、セラミックス粒子を強化材とする複合めっきは、良好な耐摩耗性を示すことが知られている⁽⁷⁾。しかしながら成膜速度が遅く、また耐摩耗性を向上させる強化粒子の体積率の制御が困難であると

いう問題点がある。

そこで本研究では、成膜速度の改善と強化粒子体積率の制御を目的とし、複合めっきに電解液の噴流を応用した。すなわち強化粒子を含んだ電解液を噴流として基材表面に衝突させることにより、複合めっきの成膜速度を上昇させた。また噴流速度を変化させることによって、めっき膜に含まれる強化粒子の体積率制御の可能性を検討した。

II. 試料および実験方法

1. 供試材の化学組成および形状

基材には、高強度押出しアルミニウム合金を用いた。このアルミニウム合金は自動車用エアコンのコンプレッサのペーンに使用されており、シリコン粒子が微細に分散しているためにめっき膜の基材との密着性が良好である⁽⁸⁾。Table 1に基材の化学組成を示す。被めっき部は表面研磨をした後、絶縁テープにて被覆して直径6 mmの円とした。強化粒子として用いた、平均粒子径(d_p)が2.8, 1.7, 0.6 μm の塊状 α -アルミナ(Al₂O₃)粒

Table 1 Chemical composition of substrate in mass%.

Si	Cu	Mg	Fe	Zn	Ti	Cr	Al
10.2	7.68	0.86	0.27	0.01	0.01	0.01	bal.

† 1994年10月日本金属学会秋期大会において一部発表

†† 豊田工業大学大学院生

Fig. 1 Scanning electron micrographs of α -Al₂O₃ particles with an average diameter of (a) 2.8 μ m, (b) 1.7 μ m and (c) 0.6 μ m.

子の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を Fig. 1 に示す。

2. 実験方法

本研究に用いた複合めっき装置の概略を Fig. 2 に示す。実験装置は、めっき膜生成系の噴流めっき槽と電解液中に Al₂O₃ 粒子を均一分散させる電解液攪拌系から構成される。電解液はポンプを用い、直径 8 mm のノズルより水平に設置した基材へ垂直に噴射した。噴流速度(v_j)はバイパス経路およびノズル部に設置したバルブにより制御した。基材をカソード、ノズル内部に挿入したニッケル(Ni)線をアノードとし、基材とノズル先端の距離を 80 mm、電流密度を $8 \sim 120 \times 10^2$ A/m² として電気めっきを行った。電解液には、蒸留水 1 m³ 当たり硫酸ニッケル(II)六水和物を 300 kg、塩化ニッケル(II)六水和物を 60 kg、ほう酸を 40 kg 含む Watts 浴を用いた。標準めっき条件として、電解液温度を 328 K、pH を 4.5、処理時間を 480 s とした。

本研究に用いた強化粒子の Al₂O₃ は、複合めっき層中に三

Fig. 2 Schematic diagram of the jet electro-plating system.

次的にランダムに分散するが、形状が不規則で微細であるため、各断面における面積率から粒子体積率(V_p)を求めることは非常に困難である。そこで V_p の測定にはステレオロジを用いた。これは規則的な測定点を設定し、測定点の総数に対する強化粒子のプロフィール内に存在する測定点数より面積分率を求め、 V_p を推定する方法である⁽⁹⁾。なお d_p が 2.8 および 1.7 μ m の強化粒子面積率の測定には、1000 倍で撮影した SEM 写真を用い、測定点は 30 μ m $\times$ 30 μ m 中に 400 個とした。 d_p が 0.6 μ m の強化粒子には、3000 倍で撮影した SEM 写真を用い、測定点は 10 μ m $\times$ 10 μ m 中に 400 個とした。それぞれ 10 視野の値を平均して V_p とした。

III. 実験結果および考察

1. 噴流めっきの電流効率

d_p が 1.7 μ m の Al₂O₃ 粒子を 50 kg/m³ 添加した電解液を、1.5 m/s の v_j で噴射した際の電流密度(i)と電流効率の関係を図 3 に示す。ここで電流効率とは、ファラデーの法則を用いて計算した Ni の理論電析量に対し、実際にめっき層として析出した Ni 量の割合である。Fig. 3 のめっき条件では 95 $\times$

Fig. 3 Effect of current density on current efficiency in Al₂O₃/Ni jet electro-plating.

10^2 A/m^2 以下の i でめっき層が得られ、電流効率も95%程度と高い値を示す。しかし i を $95 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ より高くすると、ほとんどめっき層が形成されず、電流効率が急激に低下してしまう。高電流効率でめっき層が形成される i の最大値を限界電流密度 (i_L) と定義すると、 i_L を越えるめっき条件では、カソード表面での Ni イオン濃度が不足し、水素ガス (H_2) が発生するとともに、カソード表面での pH が上昇し、Ni の水酸化物が生成するようになる⁽¹⁰⁾。その結果、めっき層の形成が妨げられ、Ni 析出の電流効率が低下することになる。

Al_2O_3 粒子を添加していない電解液を噴射した際も、噴流複合めっきと同様に $95 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ 以下の i でめっき層が得られ、電流効率は95%程度である。 Al_2O_3 粒子の有無は噴流めっきの i_L に影響を与えず、 v_j が 1.5 m/s の場合、 i_L は $95 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ である。

2. 噴流による臨界電流密度の向上

d_p が $2.8, 1.7$ および $0.6 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を 50 kg/m^3 添加した電解液を、 1.5 m/s の v_j で噴射して成膜しためっき層断面の SEM 写真を Fig. 4 に示す。すべての d_p において、めっき層中の Al_2O_3 粒子は凝集せずに均一分散している。

つぎに Al_2O_3 粒子混入電解液、または粒子未混入電解液を各 v_j で噴射した際の、 i_L への影響を求めた。Fig. 5 に Al_2O_3 粒子濃度 (C_p) が 0 と 50 kg/m^3 で得られた結果の一部を示す。 d_p が $1.7 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子の有無とは無関係に両者は一致している。また電解液中に混入した粒子の d_p が $2.8 \mu\text{m}$ あるいは $0.6 \mu\text{m}$ の場合も Fig. 5 の曲線に一致し、 i_L は v_j により決定されている。 v_j が 2 m/s までは v_j の増加に伴い i_L が急激に増加しているが、 v_j が 2 m/s 以上では、 v_j の増加に伴う i_L の増加は小さくなる。 v_j が 4 m/s における i_L は $123 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ となり、噴流を用いない際の約15倍となる。したがって噴流の応用により、複合めっきの成膜速度を大幅に向上させることが可能となる。

めっき反応が起こり始めると、カソード表面付近の金属イオンは、カソードと電子の授受をしてめっき生成物となる。金属イオンはカソード表面で消費されるため、カソード近傍の金属イオン濃度は小さくなる。この濃度差を駆動力とする拡散により、金属イオンはカソード表面に供給される。カソード表面に

Fig. 5 Effect of jet velocity on the limiting current density in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ jet electro-plating (C_p : 0 and 50 kg/m^3).

おける金属イオンの消費速度と供給速度で決まる濃度勾配を生じ、拡散層が形成される。通常のめっき浴には、直接めっきには関係しない塩を多量に加えているので、全電流に対する電場による金属イオンの移動、つまり泳動の寄与は小さい⁽¹¹⁾。また噴流の場合、対流は無視できるので陰極への金属イオンの移動は、主として拡散により支配されると考えてよい。拡散層中の金属イオン濃度勾配が直線的に変化すると仮定すると、拡散層を通過した金属イオンにより基材に供給される電流は以下の式で表される。

$$I_s = nFD(C_c - C_0)/\delta \quad (1)$$

I_s : 拡散層を通過した金属イオンにより基材に供給される電流

n : 金属イオンの電荷

F : ファラデー定数

D : 金属イオンの拡散係数

C_c : カソード表面での金属イオン濃度

C_0 : 溶液の金属イオン濃度

δ : 拡散層の厚さ

金属イオン濃度はカソード表面で負にはならないので、金属イ

Fig. 4 Scanning electron micrographs showing the cross section of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ deposits with jet velocity: 0.5 m/s , current density: $40 \times 10^2 \text{ A/m}^2$, Al_2O_3 concentration: 50 kg/m^3 , average diameter: (a) $2.8 \mu\text{m}$, (b) $1.7 \mu\text{m}$, (c) $0.6 \mu\text{m}$.

オンの拡散により支配される電極反応に対して、限界電流(I_L)は以下の式で与えられる。

$$I_L = nFDC_c/\delta \quad (2)$$

I_L 以上でめっきを行うと H₂ が発生し、大きなピットの形成、光沢のないめっき面等の外観異常を生じたり、さらにはめっき層が形成されなくなる。

噴流は静止浴に比べ拡散層への金属イオンの供給を増加させて δ を減少させるので、式(2)より I_L の値が増加する。 I_L をカソードの面積で割った値が i_L であるので、噴流を用いることにより、 i_L が増加する。 v_j の増加により拡散層への金属イオンの供給が増加し、 δ が減少する。高 v_j になるとともに i_L の増加が小さくなるため、 δ の減少には限界があると考えられる。

Al₂O₃ 粒子の濃度および d_p は式(2)の右辺の各変数に無関係であるので、 I_L の値は電解液中の Al₂O₃ の有無および d_p の影響を受けない。めっき面に吸着した Al₂O₃ 粒子の表面には Ni イオンや水素(H)イオンが吸着しており、一部電気伝導性を示す。また Al₂O₃ 粒子の有無に関わらずめっき面には数 μm の凹凸が存在するので、Al₂O₃ 粒子の吸着による表面積の変化を無視することができる。さらにカソードとなる基材は水平に設置されているので、先に吸着した粒子間へ次の粒子が吸着することを妨げる立体障害による遮蔽効果も小さい。よって Fig. 5 において、 i_L は電解液中の Al₂O₃ 粒子の有無、 C_p および d_p の影響を受けず、 v_j のみによって決定される。

3. 強化粒子の共析機構

d_p が 1.7 μm の Al₂O₃ 粒子を複合化させた、噴流めっき表面の代表的な SEM 写真を Fig. 6 に示す。めっき表面において Al₂O₃ 粒子は凝集せず均一に分散している。Al₂O₃ 粒子は一部がめっき膜中に埋まっているもの、めっき膜中に埋もれてしまい、残った窪みが Ni によって修復されようとしているもの等が観察される。

噴流によってめっき表面へ運ばれた Al₂O₃ 粒子の表面には、Ni イオンや H イオンが吸着して正に帯電しているので、めっき表面との間に引力が働き、Al₂O₃ 粒子はめっき表面に吸着する。その後めっき表面に吸着した Al₂O₃ 粒子は、Ni の析出によりめっき膜中に取込まれる。この際めっき表面に吸着した Al₂O₃ 粒子の一部は、めっき膜中に取込まれる以前に、噴流によるせん断力でめっき表面より離脱し、電解液中に再混入される。

i を $40 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ とし、 d_p が 1.7 μm の Al₂O₃ 粒子を用いた際の、 C_p と V_p の関係を Fig. 7 に示す。 C_p が 50 kg/m^3 までは、 C_p の増加に伴い V_p が増加する。しかし C_p が 50 kg/m^3 を越えると V_p は約 30% で飽和する。Ni イオンや H イオンが吸着し、正に帯電している Al₂O₃ 粒子は噴流によりめっき表面に運ばれ、めっき表面との間の引力によりカソード表面に吸着する。吸着した Al₂O₃ 粒子の内、噴流により離脱しないものがめっき膜中に取込まれる。 C_p を増加させて基材表面に衝突する粒子数を増加させても、めっき膜中の V_p が飽和値をとるということは、めっき表面に V_p を決定する因子が存在しているということである。つまり Al₂O₃ 粒子のめっき表面への吸着が V_p を決定しており、Al₂O₃ 粒子の吸着できる場所に

Fig. 6 Scanning electron micrograph of Al₂O₃/Ni deposit surface with jet velocity: 0.5 m/s, current density: $40 \times 10^2 \text{ A/m}^2$, Al₂O₃ concentration: 50 kg/m^3 average diameter: 1.7 μm .

Fig. 7 Effect of Al₂O₃ concentration in electrolyte on the volume fraction in deposit.

限界があるために V_p は飽和値をとる。

Fig. 7 に示した C_p と V_p の関係は、Langmuir 型の吸着等温線に類似していることより、噴流複合めっきにおける Al₂O₃ 粒子の共析は Guglielmi が導いた共析理論に従うと考えられる⁽¹²⁾。

C_p を増加させても V_p の増加には限界があり、まためっき途中に逐次 C_p を精度よく変化させることは困難であるので、 C_p による V_p の制御は得策とは言えない。

i を $40 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ とし、 d_p が 2.8, 1.7 および 0.6 μm の Al₂O₃ 粒子を 50 kg/m^3 混入した電解液を噴射した際の、 v_j と V_p の関係を Fig. 8 に示す。すべての d_p において v_j を大きくするに従い V_p が減少する。 v_j を大きくすると強化粒子がめっき表面に衝突する頻度は増す。しかし噴流によるせん断力が吸着粒子に対して強く働くようになり、めっき表面に吸着した Al₂O₃

Fig. 8 Effects of jet velocity and average Al_2O_3 diameter on the volume fraction in deposit.

粒子は、Ni の析出によりめっき膜中に取込まれる以前にめっき表面より離脱させられる。よって v_j を大きくすると、強化粒子の共析量は減少する。

すべての d_p において、 v_j の増加に従い V_p が減少していることより、通常の複合めっきでは困難であった V_p の制御が、 v_j を変化させることにより可能となる。また電解液中の Al_2O_3 粒子濃度を变化させなくても、 v_j により V_p が制御可能であるので、めっき中に v_j を変化させ、 V_p を厚さ方向に傾斜化させることも可能である。

噴流により基材表面に到達した強化粒子に作用する力は、重力、付着力、および噴流によるせん断力である。この中で重力と付着力は基材に垂直方向、噴流によるせん断力は基材に水平方向に働く。また重力は粒径の 3 乗、付着力は粒径の 1 乗に比例し⁽¹³⁾、噴流によるせん断力は粒径の 2 乗に比例する⁽¹⁴⁾。

Fig. 9 に強化粒子を球と仮定し、噴流により基材表面に到達した粒子の接触モデルを示す。すなわちめっき表面には凹凸があり、凸部が強化粒子の移動を妨げているとするモデルである。重力、付着力、および噴流によるせん断力が、強化粒子の重心 (Fig. 9 の点 O) に作用すると仮定し、重心から凸部と強化粒子の接点 (A) に引いた線の垂直方向にそれぞれの力を分解すると、以下の式が成立する。

$$F_r = T \cos \theta - (G + E) \sin \theta \quad (3)$$

F_r : 合成力 (粒子を移動させる方向を正とする)

T : 噴流が粒子に及ぼすせん断力

Fig. 9 Schematic illustration of the particle on the surface and forces acting on the particle.

θ : 強化粒子の中心から凸部と強化粒子の接点に引いた線と垂線のなす角

G : 粒子に働く重力

E : 粒子とめっき表面間の付着力

式 (3) が正となる場合は粒子が移動する。式 (3) におけるそれぞれの力を粒径により表すと以下ようになる。

$$F(d) = \gamma d^2 \cos \theta - (\alpha d^3 + \beta d) \sin \theta \quad (4)$$

$F(d)$: 粒径に関する合成力

α, β, γ : それぞれの力の係数

d : 強化粒子の径

三次式 $F(d)$ は極小値を持つ可能性がある。よって粒子を移動させるのに必要な力は粒径に依存し、 $F(d)$ の最小値を与える d_p が存在する。また強化粒子の移動が困難であれば、めっき膜中に強化粒子が取込まれる可能性が高く、 V_p が大きくなる。本研究では、 d_p が $1.7 \mu\text{m}$ の強化粒子を用いた場合、粒子を移動させる力が最小となり、Fig. 8 に示すように最も V_p が大きくなったと考えられる。

4. 噴流がめっき膜生成速度に及ぼす影響

d_p が $1.7 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粒子を 50 kg/m^3 混入添加した電解液により、噴流を用いない際の i_L ($8 \times 10^2 \text{ A/m}^2$) で複合めっきを行った、めっき膜の断面 SEM 写真を Fig. 10(a) に示す。また同一電解液を用いて、 v_j を 0.5 m/s とし、この v_j における i_L ($40 \times 10^2 \text{ A/m}^2$) で複合めっきを行った、めっき膜の断面 SEM 写真を Fig. 10(b) に示す。

i_L 以下でめっきを行う際の電流効率は噴流の有無に関わらず約 95% であるので、噴流を用いた複合めっき層厚さおよび噴流を用いないめっき層厚さの比は、電解時間が同じ場合、 V_p および i より以下の式で表される。

$$W_j / W_n = i_j (1 - V_{pn}) / i_n (1 - V_{pi}) \quad (5)$$

W_j : 噴流を用いた複合めっき層の厚さ

W_n : 噴流を用いない複合めっき層の厚さ

i_j : 噴流を用いた際の電流密度

Fig. 10 Scanning electron micrographs showing the cross section of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ deposits with Al_2O_3 concentration: 50 kg/m^3 and average diameter: $1.7 \mu\text{m}$, (a) conventional electro-plating (jet velocity: 0 m/s , current density: $8 \times 10^2 \text{ A/m}^2$), (b) jet electro-plating (jet velocity: 0.5 m/s , current density: $40 \times 10^2 \text{ A/m}^2$).

V_{pn} : 噴流を用いない複合めっき層中の Al₂O₃ 粒子体積率

i_n : 噴流を用いない際の電流密度

V_{pj} : 噴流を用いた複合めっき層中の Al₂O₃ 粒子体積率

Fig. 10 の断面 SEM 写真において, V_{pj} は 0.30, V_{pn} は 0.06 である. これらの値と各 i を式 (5) に代入すると, W_j/W_n は 6.7 となる. また Fig. 10 の断面 SEM 写真において, 噴流を用いた複合めっき層の厚さは 70 μm , 噴流を用いない複合めっき層の厚さは 10 μm である. W_j/W_n は 7.0 となり, 前述の V_{pj} と V_{pn} および i より計算した W_j/W_n の値とほぼ一致する. また式 (5) の成立は, マトリックスである Ni の堆積量が, V_p または噴流の有無に関係なく, i によって決定されることを示している.

i を高くすると成膜速度が増加するが, 良好なめっき膜を形成するためには, i を i_L 以下に設定する必要がある. 噴流は i_L を大きくし, 高 i でのめっき処理を可能として, 成膜速度を向上させる. Fig. 5 に示したように, v_f が 4 m/s における i_L は $123 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ となり, 噴流を用いない際の約 15 倍となる. Fig. 8 に示した v_f と V_p の関係より, 高 V_p は望めないものの, v_f を 4 m/s とすると成膜速度は噴流を用いない際の約 15 倍となる.

IV. 結 言

複合めっきにおける強化粒子に平均粒径が 2.8, 1.7 および 0.6 μm の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を, 電解液に Watts 浴を用い, 粒子混入電解液の噴流を基材表面に衝突させた際の, 噴流速度が電流効率, 成膜速度およびめっき膜中の粒子体積率に及ぼす影響を検討し, 以下の結論を得た.

(1) 噴流を用いると Al₂O₃/Ni 複合めっきにおける良好なめっき外観が得られる電流密度の最大値, すなわち限界電流密度を飛躍的に向上できる.

(2) 電解液中の粒子の有無および粒子径に関係なく, 噴流速度の増加に伴い限界電流密度が増加し, その後一定になる. 噴

流速度を 4 m/s とすると, 限界電流密度は噴流を用いない際の約 15 倍となる. すべての粒子径において Al₂O₃ 粒子は凝集せず均一に分散する.

(3) 電解液中の粒子濃度が 50 kg/m³ までは, 粒子濃度の増加に伴いめっき膜中の粒子体積率が増加する. しかし電解液中の粒子濃度が 50 kg/m³ を越えるためめっき膜中の粒子体積率は約 30% で飽和する.

(4) すべての粒子径において流速が増すに従いめっき膜中の粒子体積率が減少する. また同じ流速では, 平均粒径が 1.7 μm の強化粒子を用いた場合が最もめっき膜中の粒子体積率が高くなる.

文 献

- (1) 田中浩司, 斎藤 卓, 志村好男, 森 和彦, 河崎 稔, 小山原嗣, 村瀬博之: 日本金属学会誌, **57**(1993), 1114.
- (2) Y. Tsunekawa, M. Okumiyu, N. Mohri and I. Takahashi: Mater. Sci. Eng., **A174**(1994), 193.
- (3) 太刀川英男, 荒井 透: 表面技術, **44**(1993), 52.
- (4) 恒川好樹, 平井秀敏, 奥宮正洋, 新美 格: 日本溶射協会誌, **26**(1989), 1150.
- (5) 増井寛二, 丸野重雄, 山田敏夫: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1130.
- (6) 小野田元伸, 土屋武司: 表面技術, **40**(1989), 1121.
- (7) K. Funatani, K. Kurosawa, P. A. Fabiyi and M. F. Puz: SAE paper 940852, (1994).
- (8) 渡辺 靖, 春日井一郎, 加藤正文, 中村美奈: 豊田織機技報, **26**(1992), No. 11, 51.
- (9) E. E. Underwood: *Quantitative Stereology*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, (1970), 37.
- (10) 川崎元雄, 水本省三, 縄舟秀美: 金属表面技術, **24**(1973), 196.
- (11) 例えば, 川崎元雄, 小西三郎, 土肥信康, 中川 融, 林忠夫, 光村武男: 実用電気めっき, 日刊工業新聞社, (1980), 18.
- (12) N. Guglielmi: J. Electrochem. Soc. **119**(1972), 1009.
- (13) 例えば, 榎本英彦, 古川直治, 松村宋順: 複合めっき, 日刊工業新聞社, (1989), 27.
- (14) 例えば, 富田幸雄, 山崎慎三: 水力学, 産業図書, (1978), 175.