総 説

亜鉛-鉄族金属合金電気めっき鋼板について

福島 久哲*, 安谷屋武志**, 東 敬*

Zinc-iron-group Metal Alloy Plated Steel

Hisaaki FUKUSHIMA*, Takeshi ADANIYA**, Kei HIGASHI*

1. はじめに

腐食反応が電気化学的速度で支配される環境における防食を目的としてめっきを行なう場合、素地金属を電気化学的に保護する形式により被覆金属が2種類に分類されるのは周知の通りで、素地金属よりも貴な金属で被覆を行なう場合（バリアー型めっき皮膜）と卑な金属で被覆を行なう場合（犠牲溶解型めっき皮膜）がある¹⁾。より貴な金属で被覆する場合はバリアーとなる金属で覆ってやることにより素地金属を腐食環境から保護しようとするものであるから、めっき皮膜はクラックなど欠陥のないものである必要があり、皮膜自体の耐食性が重要である。一方、より卑な金属で被覆する場合、素地金属はめっき皮膜の犠牲的溶解によって防食されるので皮膜の欠陥は本質的には問題とならず、素地金属と被覆金属の電気化学的貴度の差がめっき皮膜の防食作用において重要な因子となる。鉄鋼に対するZnめっきはこの犠牲溶解型防食めっきの代表例であり、ZnはFeに対し単極電位で約0.32V卑であることから鉄鋼を電気化学的に保護する能力は優れているといえる。しかし、これはZn自体の溶失速度も大きいことを意味しているので、Znめっき厚さが素地鉄鋼の耐食性を決めることになる。このように犠牲溶解型めっきにおいては素地金属と被覆金属の単極電位の差が大きい程被覆金属の防食能は大であるが、その溶失速度も大であるため被覆金属の活量を合金化などにより小さくし、アノード溶解に対する熱力学的駆動力を減少させてやれば素地金属の耐食性が向上す

ることが期待できる。例えばZn-Ni合金めっきでは合金生成の自由エネルギーが最小となる合金組成において²⁾、耐食性が最大となる³⁾ことが知られている。もちろん、実際の腐食環境における腐食反応速度はこれ以外にも腐食生成物がアノード反応、カソード反応を阻害するように作用すれば減少することになる。

このような観点より、近年特に、使用環境の劣悪化等によりますます高耐食への要求が増大している自動車用鋼板に対する合金めっき^{4)~10)}、多層めっき^{11),12)}、複合めっき¹³⁾の適用が検討され、一部実用化されるに到っている。自動車用鋼板では高耐食性であることはもちろん加工性、溶接性が良好であることなど自動車製造上の制約もあり、その他塗装性など多岐な性能が要求される。これらを満足するものとしてZnベースの電気合金めっき、特にZn-鉄族金属合金の単層又は多層めっきが有望視されており¹⁴⁾、めっき鋼板の耐食性向上の機構も明らかにされつつある^{3),15)~18)}。高耐食性自動車用表面処理鋼板については現在勢力的に開発が進められている段階であり、この間の事情については最近多くの解説、総説等が公表されている^{19)~25)}で、これらを参考にされたい。

本稿では、最近特に注目を集めているZn-鉄族金属合金めっきに話を限定し、その電析過程の特徴を明確にするとともに、これとの関連において若干の問題の考察を試みた。

2. Zn-鉄族金属2元合金の電析挙動と異常型共析機構

Znは鉄族金属に比較して電気化学的に数百mV卑であるので、両金属イオンを含有した浴から合金を電析させようとする、より貴な金属である鉄族金属の方にかかる電析駆動力がZnのそれより大となり、鉄族金属が優先析出すると考えられる。従って、電析合金と浴における両金属の存在割合を比較すると、前者に鉄族金属が

*九州大学工学部（〒812 福岡市東区箱崎6-10-1）
Fac. Eng., Kyushu Univ. (10-1, Hakozaki, 6-chome, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812)

**日本鋼管㈱技術研究所（〒210 川崎市川崎区南渡田町1-1）

Technical Research Center, Nippon Kokan K.K.
(1-1, Mimami-Watarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi 210)

濃化しているはずである。ところが本合金系では、広い電解条件範囲で合金の鉄族金属含有率(重量%)は浴中の鉄族金属イオン濃度比($[\text{鉄族金属の重量}/(\text{Zn} + \text{鉄族金属})] \times 100$)を著しく下回る。すなわち、電気化学的に卑で電析し難い金属であるはずの Zn が優先析出するという現象が起こる。Brenner はこれを異常型共析(Anomalous Codeposition)と称し、この型の電析挙動を示す合金系として Zn-鉄族金属以外に鉄族金属同士、鉄族金属-Cd, Ni-Sn 系などをあげている²⁶⁾。異常型共析は単独で電析しない Mo, W が鉄族金属の共存により合金として電析する誘導型共析(Induced Codeposition)と併せて、いわゆる abnormal type の合金電析であるが、これら特異現象が現われ易い合金系の一方の金属は鉄族金属であることは極めて興味深い。これは合金電析過程において他金属と異なった鉄族金属独自の作用が存在することを暗示しており、誘導型共析については金属の電子構造に基礎をおいた鉄族金属の役割が提案されている²⁷⁾。しかし異常型共析では、鉄族金属を他金属と区別する電気化学的特徴として電析過電圧が大きいこと²⁸⁾などが想像されるものの、異常性出現における鉄族金属独自の役割は未だ明確にされていない。

現在までに多くの異常型共析機構が提案されているが^{20), 30)}、比較的最近においても支持されているものは金属水酸化物生成説(吸着説^{31)~34)}、皮膜説^{10), 35)~37)}、金属間化合物説(多核中間錯体生成説^{2), 30), 38)}であろう。前者は陰極表面での水素発生による pH 上昇に基礎をおいたもので、加水分解により生成した卑な金属の水酸化物が陰極上の貴な金属の電析活性点に吸着することにより、その電析を阻害するという考え方が吸着説で、添加剤理論ともいわれている。また生成した水酸化物が皮膜を形成し、貴な金属イオンの通過に対し抵抗となることによりその電析を阻害すると考えたのが皮膜説である。この両者は単に陰極表面に存在する金属水酸化物の量において異なっているといえ、この量に関する知見が得られていない現在においては例えば吸着水酸化物の陰極表面被覆率(吸着説)を皮膜厚さ(皮膜説)といい換えれば同一とみなさせる。図1に硫酸塩浴から種々の組成の Zn-鉄族金属 2 元合金を電析させた際の陰極近傍 pH の測定例³⁷⁾を示す。貴な鉄族金属が優先析出する正常型共析時には陰極近傍の pH は Zn イオンが加水分解する値まで到達していないのに対し、異常型共析時には Zn 水酸化物の生成を充分予想させる値まで上昇している。近年このように陰極近傍 pH が微小アンチモン電極法^{10), 34), 37)}、微小ガラス電極法³⁸⁾で実測されるようになり、金属水酸化物生成に基礎をおく機構が有力視されるに到った。次に、金属間化合物説とは陰極表面に金属間化合物に近い組成を持つ多核中間錯体が生成し、この放電により熱力学的に安定な金属間化合物を含む合金が電

図1 電析合金組成と陰極近傍の pH の関係

(浴組成: Zn および鉄族金属硫酸塩 各 0.5 mol/l, 酢酸ナトリウム 0.2 mol/l, pH 3, 温度 40°C, 電流密度 $10^{-3} \sim 10 \text{ kA/m}^2$)

析するという考え方で、Zn-Ni 系において広い電解条件下で安定な γ 相が電析し易いという事実³⁹⁾をよく説明するものである。

ところで、Zn-鉄族金属の合金めっきには青化物浴⁴⁰⁾、アンモニア性浴⁴⁰⁾、ピロリン酸塩浴⁴¹⁾、ホウフッ化物浴⁴²⁾、塩化物浴⁹⁾、カ性アルカリ浴⁴³⁾および硫酸塩浴^{36)~39), 44)~47)}など種々の型の浴が用いられているが、我国の自動車用鋼板の表面処理においては硫酸塩浴が主として採用されている^{3)~8), 10), 15), 16), 18)}。そこで以下では硫酸塩浴からの合金めっきの際の各金属の電析挙動を上述の電析機構を基に考察してみる。

一般に異常型共析においては特定の電解因子の変更に對する合金組成の変化は一定の傾向を有しないといわれており²⁶⁾、このことは電流密度の変更の際に最も特徴的に現われる。図2に比較的単純な硫酸塩浴からの電流規制下での合金電析における合金組成の浴組成からの変位の程度(便宜上異常度と称することにする)と電流密度の関係を示す。全金属イオン濃度、金属イオン濃度比が異なる浴からの合金の電析挙動を異常型共析の観点より比較する場合、合金組成の数値そのものはあまり意味を持たないので、図においては合金組成の代りに異常度という指標を導入した。この指標 $(A-B)/A$ (但し A は浴中の鉄族金属イオン濃度比で B は合金の鉄族金属の重量%)は電気化学的に貴な鉄族金属が全く電析しない異常性が最も著しい場合 1、両金属の電析速度が浴中濃度比に等しい場合 0 となり、鉄族金属が Zn より優先析出する正常型共析では負の値をとることになり、異常性の

合金系	鉄族金属イオン濃度比 (%)	記号	文献
Zn-Fe	46.07	○	37
"	45, 57, 68	●	4
Zn-Co	47.41	△	37
"	8.1	▲	36
"	27.87, 47.41	▲	47
Zn-Ni	47.31	□	37
"	47.31	▣	39
"	36.17	▤	46
"	72.93	⊠	5
"	41.81, 47.32	■	45

図2 電析合金組成の浴組成からの変位の程度と電流密度の関係

図3 合金電析の電流効率と異常度の関係

程度を示すものといえる。図2から明らかなように、本合金系の電析挙動は低電流密度においては正常型で、電流密度の増大に伴ない急激に異常型へ移行し、その後異常度はほぼ一定となるが、更に高電流密度では異常性が減少するという一般的傾向を有することが判る。換言すると、合金の鉄族金属含有率は低電流密度では大であるが、電流密度の増大に伴ない急激に減少し、その後一定

となり、再び増大するという経過をたどる。なお、合金電析が正常型から急激に異常型へと移行する電流密度は転移電流密度 (Transition current density) と呼ばれており、浴の温度、pH、金属イオン比および全金属濃度などにより変化する。次に、合金電析の際の異常度と電流効率の関係を著者らの測定値³⁷⁾から求めた結果を図3に示す。正常型共析の場合電流効率は極めて低いのにに対し、異常型共析では著しく増大することが判る。

金属水酸化物皮膜説によると以上示した変則的な合金電析挙動は以下のように説明される。本合金系浴において陰極上で放電可能なイオンは水素 ($E_H = -0.18V$, pH3), 鉄族金属 ($E_{Fe} = -0.45V$, $E_{Co} = -0.29V$, $E_{Ni} = -0.26V$, 濃度 $0.5mol/l$), Zn ($E_{Zn} = -0.77V$, 濃度 $0.5mol/l$) であり、各イオンの電析過電圧を無視すると水素、鉄族金属、Znの順に電析し易いといえる。そこでまず低電流密度領域の場合、最も電析し易い水素の発生速度も遅く、浴本体からの水素イオンの補給により陰極界面 pH は Zn 水酸化物析出の臨界値まで到達しない。従って、この領域では各イオンの放電速度にはそれぞれの貴度が直接反映され、主として水素が発生し、鉄族金属と Zn を比較すれば前者が優先析出する正常型共析となる。この状態より電

流密度を増大させると、水素発生速度が大となり、陰極界面 pH が Zn 水酸化物生成の臨界値に達すると陰極上に Zn 水酸化物皮膜が形成され、Zn はこれより電析する。しかし Zn 水酸化物生成による緩衝作用により陰極層 pH は鉄族金属の水酸化物が生成する臨界値までは到達し得ない (図1) ので、鉄族金属イオンが Zn 水酸化物皮膜を通して放電することになり、突如として出現した皮膜の抵抗により鉄族金属の有する電気化学的優位性が相殺、逆転され、急激に卑な Zn が優先析出する異常型共析となる。この場合、陰極界面 pH は高く、合金の鉄族金属含有率は低いので、水素発生は起り難く電流効率は高くなる。図4に Zn-Ni 系 (図2の□印に対応) における転移電流密度前後の電流密度域で定電流法により測定した分極曲線を示すが、転移電流密度付近で陰極電位は不連続に Zn 電析電位へ移行し、Zn 電析速度は急増するが Ni 電析は Zn に比べ抑制されており、上述の各金属の電析状況の経過とよく対応している。なお、図4によると Zn 電析はその平衡電位よりはるかに貴な電位でも微量ではあるが起り、正常型共析時にわずかではあるが合金が得られるという事実を示しているが、これはいわゆる underpotential deposition と称され、異常型共析機構との関連も検討されている⁴⁸⁾。

表1 浴中の緩衝反応と pH*

反 応	pH
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	1.13
$\text{HSO}_4^- = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	1.99
$\text{H}_3\text{Cit}^{**} = \text{H}_2\text{Cit}^- + \text{H}^+$	3.13
$\text{HAc}^{***} = \text{Ac}^- + \text{H}^+$	4.74
$\text{H}_2\text{Cit}^- = \text{HCit}^{2-} + \text{H}^+$	4.76
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	5.65
$\text{HCit}^{2-} = \text{Cit}^{3-} + \text{H}^+$	6.40
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	6.50
$\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	6.56
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	6.67
$\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$	9.26

* 金属水酸化物生成による緩衝の場合は金属イオン濃度 1mol/l の溶液における水酸化物生成臨界 pH, 酸解離の場合は共役酸-塩基が等モルの時の pH

** $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, *** $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$

図4 Zn-Ni 合金電析の際の分極曲線

次に異常型共析の際の異常度は Zn 水酸化物皮膜厚さに依存するが、皮膜厚さは加水分解による化学的皮膜生成速度と Zn 電析による電気化学的消費速度の兼ね合いで決まると考えられる。電流密度は Zn 電析速度と対応しているの、高電流密度領域では皮膜生成速度を消費速度が上まわり、皮膜厚さが減少、すなわち異常度が減少し、最終的には両金属の電析は拡散支配となり合金組成は浴組成に等しい、すなわち異常度 0 に近づく。以上述べた皮膜説による説明は前述のように Zn 水酸化物皮膜の形成を吸着、厚さを被覆率と言い換えればそのまま吸着説による説明となる。このように金属水酸化物生成に基礎をおく機構によって転移電流密度の存在、高電流密度領域における異常度の減少については矛盾なく説明できる。しかし、中間の電流密度域において異常度がほぼ一定、すなわち合金組成が変化し難いという点に関しては金属水酸化物生成説にはやや難点がある。Zn 水酸化物の生成速度と消費速度が均り合っているとの説明も可能であるが、図 2 に示すように異常度がほぼ一定となる電流密度は相当広範囲にわたり、この場合はむしろ電析合金の熱力学的安定性に基礎をおいた金属間化合物説によった方が説明し易い。

以上のように、本合金系の複雑な電析挙動をただ一つの比較的単純な原因に帰属するのは困難であり、現在のところいくつかの原因の重ね合わせで理解せざるを得ない。

3. 電解浴の緩衝特性と合金電析挙動

現在自動車用鋼板の表面処理で採用されている硫酸塩

図5 Zn-Ni 合金浴の滴定曲線

(浴組成: Zn および Ni の硫酸塩各 0.5mol/l, 酢酸ナトリウム 0.2mol/l, pH 2, 温度 40°C, 浴量 100ml)

浴は基本的には硫酸で pH1~4 とした Zn および鉄族金属 (2 価) 硫酸塩の混合水溶液であるが、実際には Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (浴の電導度の改善^{3), 4), 6), 7)}, クエン酸 (酸化金属イオンの加水分解防止⁴⁾), 酢酸 (浴 pH の

図6 電析 Zn-Ni 合金組成と電流密度の関係
(浴組成: Zn および Ni の硫酸塩 各0.5mol/l,
硫酸で pH1, 2, 3, 浴温 40°C)

緩衝⁷⁾, KCl (陽極溶解の均一化⁴⁾) などの塩および有機酸を含有している。

金属水酸化物生成説によると陰極界面 pH が本合金系の電析機構に直接関連しているので、浴の緩衝特性は本合金電析において重要である。表1に浴の構成成分で pH 緩衝能を有するものの緩衝反応とその pH⁴⁰⁾を、また図5に浴の緩衝特性を調べた例として Zn-Ni 合金浴の滴定曲線を示す。図5によると、Zn²⁺の緩衝容量は大きく、異常型共析時の界面 pH はこの付近で停滞する(図1)ので、これ以上の pH で緩衝反応を起こすものは陰極層中でほとんど緩衝剤となり得ない。しかし Zn²⁺の加水分解が生じる臨界値より低い pH で緩衝作用を有するものは界面 pH の上昇を抑制し、異常型共析を起し難くする可能性がある。

一般に浴 pH は浴の安定性、電導度、陽極溶解、電析物の性質等に影響を及ぼすので、これらを総合的に検討して決定されるものであるが、本合金系浴においては pH 緩衝能との関連も考慮すべきである。すなわち、本合金系浴では金属イオンは硫酸塩の形で導入されるので、多量の硫酸イオンを含有しており、しかもこの緩衝 pH が通常採用されている浴 pH の範囲内にあるということに注意する必要がある。つまり pH 1 では浴中の大部分の硫酸イオンが、pH 2 ではその半分が HSO₄⁻ の形で存在し、この解離による緩衝能が大であるのに対し、pH 3, 4 の浴は硫酸イオンのほとんどが SO₄²⁻ と pH 上昇に対して緩衝作用を示さない形となっている。図6に pH 1, 2, 3 とした浴からの Zn-Ni 合金電析の際の合金組成と電流密度の関係を示すが、合金が浴組成線(組成参照線)と交わる転移電流密度は低 pH 浴ほど高い値となっており、pH 緩衝能の大きい浴ほど異常型共析を起こさせるために高電流密度を要することが判る。生産性を考慮して高電流密度で行なわれる本合金系めっき鋼板の製造において、実際問題として浴中の緩衝成分が電流効率等に決定的な影響を与える case は少ないものと思われるが、上記のように浴の緩衝特性は合金の電析挙動

に重大な変化をもたらす可能性がある。

4. 合金めっきと複合めっき

電気亜鉛めっき鋼板の諸特性改善のため鉄族金属のみでなくその他の金属 (Sn, Mn, Cu, Cr, Mo, W)^{50)~52)} と Zn の共析および第3元素 (Cr, Mo, Cu)^{16), 53)~55)} と Zn-鉄族金属の共析が硫酸塩浴を用いて試みられている。Zn-鉄族金属共析においては電析物中の鉄族金属の化学状態は光電子分光法により金属であることが確認されており³⁶⁾, 合金 (alloy) の電析が起っているといえる。一方、Zn-鉄族金属-Cr 共析物中の鉄族金属については金属状態であることが光電子分光法⁵³⁾, メスbauer-分光法⁵⁴⁾により確かめられているが、Cr は水和酸化物とされており⁵³⁾, また Zn-Cr 共析では Zn マトリックスに Cr 水和酸化物が均一に分散した電析物が得られる^{50), 51)}。従って、これらの電析物は複合体 (composite) と呼んだ方が適切である。

金属水酸化物生成説によると高電流効率で合金が電析する異常型共析時には陰極界面 pH は Zn 水酸化物生成の臨界値 (pH_c Zn(OH)₂) よりやや高く、陰極電位はこの pH で Zn 水酸化物より Zn が電析する平衡電位 (E_{Zn}(OH)₂) より卑に分極している。Zn と共析する金属の電析物中の形態を予測する上で、この pH_c Zn(OH)₂ および E_{Zn}(OH)₂ の数値は定性的な判断基準となる。すなわち、各金属イオンの pH_e を求め、この値が pH_c Zn(OH)₂ より小さければ水酸化物からの、大きければ水和金属イオンからの金属電析の平衡電位を計算し、E_{Zn}(OH)₂ と比較することにより、浴本体の金属イオンが水酸化物として電析物中にまぎ込まれ複合めっき (Cr, Mo) となるか、金属まで還元されて合金めっき (鉄族金属, Cu, Sn) となるか、あるいは全く共析しない (Mn) かが予想できる。もちろんこれは各金属の電析過電圧を無視し、金属水酸化物の陰極上での活量を 1 とおくとした仮定の下になされた予測で、極めて定性的なものであるが、文献における観察、測定結果^{50)~54)} によくあてはまるようである。ただし、pH_c Zn(OH)₂ より低い pH で陰極表面に多量の水酸化物が生成する場合は異常型共析機構そのものが成立せず、上記議論はあてはまらない。電解浴中の Cr, Mo 濃度が低いのはこのためである。

5. おわりに

金属は元来合金することによりその優れた特性を発揮するものであるから、合金めっきを行なうと単一金属めっきに比べ種々の利点が生じる。一般に電析合金組成は熱冶金学的合金と異なり平衡組成でなく、多くの電解因子により支配されているので、目的とする合金組成が均一に安定して得られるような操業条件を工業的に確立することが困難であり、これが合金めっきの実用化にあた

り大きな障害となっている。このため合金めっきは従来黄銅めっきなど比較的少数のものに限られていたが、近年Zn-鉄族金属合金めっきが自動車用鋼板の表面処理として一部実用化されるに到り、その実用面における利用が拡大されることになった。本稿で取り上げたZn-鉄族金属系は合金電析の中でも特に複雑な電析機構が予想され、なお詳細な検討が必要である。しかしながら確立されたとはいえない難い仮説であっても、例えばめっき表面条痕発生という実際の問題に対して解決のヒントを与えてくれる⁵⁶⁾。このように合金めっきの実用化上の諸問題の解決において電析機構の基礎的解明は不可欠のものとなっている。自動車用鋼板へのZn合金めっきの利用を契機に更に多くの合金めっきが各分野において実用化されるのを期待するものである。

文 献

- 1) 林忠夫; 金表誌, **31**, 635 (1980)
- 2) 今井庸二, 渡辺津之, 倉知三夫; 電気化学, **46**, 202 (1978)
- 3) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二; 鉄と鋼, **66**, 771 (1980)
- 4) 福塚敏夫, 梶原和一, 三木賢二; *ibid.*, **66**, 807 (1980)
- 5) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 保母芳彦; 住友金属, **33**, 545 (1981)
- 6) 北山実, 斎藤隆穂, 渡辺靖, 岡套二, 三吉康彦; 鉄と鋼, **68**, A65 (1982)
- 7) T. Watanabe, M. Ohmura, T. Honma, T. Adaniya; SAE Tech. Pap. Ser., No. 820424 (1982)
- 8) R. Noumi, H. Nagasaki, Y. Foboh, A. Shibuya; *ibid.*, No. 820332 (1982)
- 9) 渡辺勉, 大村勝, 登内明, 本間俊之, 安谷屋武志; 金表誌, **33**, 531 (1982)
- 10) 渋谷敦義, 栗本樹夫; *ibid.*, **33**, 544 (1982)
- 11) 門智, 鮎沢三郎, 渡辺孝; 鉄と鋼, **66**, 790 (1980)
- 12) 桐原茂喜, 堺裕彦, 岩井正敏, 小久保一郎, 福塚敏夫, 三木賢二; *ibid.*, **68**, A69 (1982)
- 13) 吉原敬久, 木村肇, 原田俊一; *ibid.*, **66**, 779 (1980)
- 14) 福塚敏夫; 金表誌, **33**, 555 (1982)
- 15) 有賀慶司, 神田勝美; 東洋鋼板, **23**, 29 (1977/78)
- 16) 有賀慶司, 神田勝美; 鉄と鋼, **66**, 797 (1980)
- 17) 岡套二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄; *ibid.*, **68**, A57 (1982)
- 18) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 西原実, 藤野允克, 保母芳彦; *ibid.*, **68**, A61 (1982)
- 19) 朝野秀次郎; 化学工業, **45**, 483 (1981)
- 20) 朝野秀次郎, 伏野哲夫, 斎藤隆穂, 関屋武之, 岡套二, 三吉康彦, 米野実, 北沢良雄, 樋口征順, 北島之夫; 製鉄研究, **304**, 13776 (1981)
- 21) 西原実, 松野亮; 金属学会会報, **21**, 512 (1982)
- 22) 堀川一男; 金表誌, **33**, 360 (1982)
- 23) 安藤卓雄; 金属学会会報, **21**, 661 (1982)
- 24) 川崎文一郎; 金表誌, **33**, 440 (1982)
- 25) 原富啓; *ibid.*, **33**, 450 (1982)
- 26) A. Brenner; *Electrodeposition of Alloys*, **1**, 2 (1963, Academic Press)
- 27) 福島久哲, 東敬; 金表誌, **29**, 627 (1978)
- 28) 沖猛雄; 金属電気化学, p. 82 (1978, 共立出版)
- 29) 東敬, 福島久哲; 金属学会会報, **13**, 865 (1974)
- 30) 倉知三夫, 迫田章人; 金表誌, **31**, 512 (1980)
- 31) 文献26, **2**, p. 222
- 32) H. Dahms, I.M. Croll; *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 771 (1965)
- 33) E. Beltowska-Lehman, A. Riesenkauf; *Surf. Technol.*, **11**, 349 (1980)
- 34) 安田誠之, 小浦延幸; 金表誌, **33**, 427 (1982)
- 35) E. Raub; *Plating Surf. Finish.*, **63**, [2], 29 (1976)
- 36) K. Higashi, H. Fukushima, T. Urakawa, T. Adaniya, K. Matsudo; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2081 (1981)
- 37) 福島久哲, 秋山徹也, 李在夏, 山口雅彦, 東敬; 金表誌, **33**, 574 (1982)
- 38) 今井庸二, 倉知三夫; 電気化学, **47**, 89 (1979)
- 39) 今井庸二, 渡辺津之, 倉知三夫; *ibid.*, **45**, 728 (1977)
- 40) L. Domnikov; *Metal Finish.*, **61**, [8], 49 (1963)
- 41) D.V. Subrahmanyam, T.L. Rama Char; *Metall-oberfläche*, **21**, 200 (1967)
- 42) L. Domnikov; *Metal Finish.*, **64**, [5], 68 (1966)
- 43) 杉原勝, 浅井利彦; 実技誌, **29**, 383 (1982)
- 44) M. Kurachi, K. Fujiwara; *Trans. JIM*, **11**, 311 (1970)
- 45) S.R. Rajagopalan; *Metal Finish.*, **68**, [12], 52 (1972)
- 46) J.W. Dini, H.R. Johnson; *ibid.*, **75**, [8], 31 (1979)
- 47) R.D. Srivastava, O.P. Gupta; *Metall-oberfläche*, **34**, 76 (1980)
- 48) M.J. Nicol, H.I. Philip; *J. Electroanal. Chem.*, **70**, 233 (1976)
- 49) A.J. Bard 著, 松田好晴, 小倉興太郎共訳; 溶液内イオン平衡, p. 192~198 (1975, 化学同人)
- 50) 福塚敏夫, 降矢喬, 堺裕彦; 金表誌, **25**, 194 (1974)
- 51) 福塚敏夫, 梶原和一, 降矢喬, 堺裕彦; *ibid.*, **25**, 199 (1974)
- 52) 神田勝美, 有賀慶司; *ibid.*, **34**, 24 (1983)
- 53) 松藤和雄, 安谷屋武志, 大村勝, 小川正浩; 鉄と鋼, **66**, 814 (1980)
- 54) H. Leidheiser, Jr., A. Vertes, M.L. Varsanyi; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1456 (1981)
- 55) S.K. Jha, R.K. Shukla, S.C. Srivastava; *Surf. Technol.*, **14**, 53 (1981)
- 56) 安谷屋武志, 原富啓, 福島久哲, 東敬; 鉄と鋼, **69**, No. 8 (1983)