クロム酸溶液中でのクロム電着に対する分極挙動

文 慶 萬*, 沖 猛 雄*

Polarization Behavior on the Chromium Electrodeposition of Chromium Acid Solution

Kyungman MOON* and Takeo OKI*

Sulfuric acid and trivalent chromium ion were added to chromic acid solution and the cathodic polarization curve was varied with the reduction reaction of hexavalent chromium ion. With increases in trivalent chromium ion, the first peak current density on the cathodic polarization curve increased but the third peak decreased. With the addition of sulfuric acid, the first and third peak current densities showed behavior opposite to that when trivalent chromium ion was added. It is therefore considered that the amount of degradation of the chromium acid solution can be evaluated qualitatively by the behavior described. It is further thought that the formation of chromium oxide film was accelerated by an increase in trivalent chromium ion, while the presence of the SO_4^{2-} ion of the sulfuric acid solution inhibited the formation of chromium oxide film. Thus, it seems that chromium deposition occurs initially by reduction of chromium oxide film, after which hexavalent chromium is continuously deposited by reduction due to the catalytic action of SO_4^{2-} .

Key Words: Trivalent Chromium Ion, Hexavalent Chromium Ion, Electrodeposition, Cathodic Polarization Curve

1. 緒 言

近年、電気化学的測定法の発達¹⁾及び測定値の解析の進展とともに種々金属の電着メカニズムが次第に解明されるようになった。クロム酸溶液中における6価クロムイオンからのクロムの電析機構については従来より多くの報告がなされているが^{2)~4)}、いまだ明確な結論は得られていないのが現状である。その原因としては、電極反応を解明するのに有力なデータである陰極分極曲線の形状が他の金属イオンに比べて複雑であること、ならびに SO_4^{2-} による Cr 析出促進のメカニズムが難解であること、さらに、電解液が酸化性でありクロメート皮膜が溶解しやすく解析しにくいことなどが挙げられる。従って、これらの理由とともにクロムの電着機構は $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$ のように起こるとする直接還元説^{5)~7)}と $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^0$ のように段階的に起こるとする段階的還元説^{8)~11)}に二分される。その他陰極反応に伴う陰極不動態膜の生成、すなわちクロメート皮膜の生成がクロム電着反応の中間過程として重要な役割を果たすという研究結果もある^{4), 12)}。

本研究では、クロム酸溶液中の3価クロムイオンと硫酸の量を変化させた場合クロム酸溶液中の6価クロムイオンの電着反応に伴う陰極分極曲線の変化を検討した。さらに、定電位法でめっきした試料表面のSEM観察、X線回折、電流効率などについて検討した。これらによつて、3価イオンと硫酸が6価イオンの電着挙動に及ぼす

影響及び6価クロムイオンの電着メカニズムさらにクロム酸溶液の劣化程度を定性的に評価することを試みた。

2. 実験方法

2.1 クロム酸溶液の組成

実験に使用したクロム酸溶液はサージェント浴(CrO_3 ; 250g/L, H_2SO_4 ; 2.5g/L)であり、液温は25℃であった。クロム3価イオンの影響を調べるため、サージェント溶液100mLを陰極電流密度20A/dm²で0.5h, 3h, 20h時間電解させ3価イオンを強制的に生成させた。さらに、硫酸の影響を調べるため、上記の溶液に硫酸液を添加した。

2.2 定電位分極実験

陰極分極曲線を電位走査法により測定した。電位走査速度は 1×10^{-3} V/sである。陰極試片にはSPCC鋼及びCu, Pb, Crを用い、1200番までエメリー紙で研磨した後、面積1cm²を除いて市販のエポキシ系樹脂で被覆した。前処理としてアセトンで脱脂し、10%硫酸溶液で1分間浸せき後水洗した。その後クロム酸溶液に浸せきして20A/dm²アノード電流で1分間エッチングさせた後カソード分極曲線を測定した。

2.3 電析実験

陰極電流密度20A/dm²で30分間電解した。30分後試験片を直ちに水洗後乾燥させた。重量増加量から電流効率を求めた。

2.4 SEM観察及びX線回折試験

陰極分極曲線から区別される4つの領域上の一定電位(+0.29V, -0.3V, -0.5V, -0.7V, -0.9V, -1.2V, -1.6V)で1時間めっきした後、電析物表面

*名古屋大学 工学部 (〒464-01 愛知県名古屋市千種区不老町)
Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku,
Nagoya-shi, Aichi 464-01)

の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察とX線回折に供した。

3. 実験結果

3. 1 分極挙動

3. 1. 1 素地金属の種類, 硫酸添加の有無, エッチングの有無によるカソード分極曲線の変化

クロム電析に伴う陰極分極曲線は大きく第Ⅰ領域～第Ⅳ領域に分かれ, それぞれの領域でクロムの各々の化学反応式が提唱されている。Reinkovski, Knorr²⁾によれば, Cr^{6+} の反応は, 第Ⅰ領域において $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, 第Ⅱ領域において $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ による皮膜の生成及び消滅, 第Ⅲ領域 $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, 第Ⅳ領域 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$, $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$ などの反応式を提唱している。代表例として図1にサージェント溶液中におけるFe極の陰極分極曲線を示す。図1の分極挙動では, 第Ⅰ領域～第Ⅳ領域が現れていることが分かる。ここで, 電流の極大点, すなわち, 第1ピーク, 第2ピーク, 第3ピーク電流密度をa, b, cと称する。

Fig. 1 Cathodic polarization curve of SPCC steel in chromic acid solution (CrO_3 ; 250g/L, H_2SO_4 ; 2.5g/L).

Fig. 2 Cathodic polarization curves at various metals in chromic acid solution (CrO_3 ; 250g/L, H_2SO_4 ; 2.5g/L).

図2は電極金属の種類を変化させた場合の陰極分極曲線の変化を示している。図2で示すように, 各々の領域を区別する変曲点の分極電位値は素地金属の種類によって若干異なるが, 全体的に第Ⅰ領域～第Ⅳ領域までの形態はよく似ていることが分かる。但し, Pbの場合は第Ⅱ領域が現れないが, Pbを除いて他の金属は第Ⅰ領域～第Ⅳ領域まで現れている。特に, FeとCrの場合は分極曲線の形態がほとんど同じ形態を示していることが分かる。このような分極曲線の形状は従来の報告^{3), 4), 13)}と類似した結果であると考えられる。ところが, 従来の報告では変曲点の有無及び変曲点電流密度の大小とCr電析メカニズムを結びつけたものは見当たらない。

図3は CrO_3 250g/L中に硫酸(2.5g/L)の添加有無によって測定したFeの陰極分極曲線である。また, 図4はサージェント液の中でエッチングの有無によって測定した陰極分極曲線である。図3に示すように, 硫酸添加

Fig. 3 Variation of cathodic polarization curves in according to H_2SO_4 addition (2.5g/L) and no addition in chromic acid solution (CrO_3 ; 250g/L).

Fig. 4 Variation of cathodic polarization curves in according to etching (20A/dm²; 1min) and no etching in chromic acid solution (CrO_3 ; 250g/L, H_2SO_4 ; 2.5g/L).

の有無にかかわらずエッチングした場合には両方第Ⅱ領域が現れている。しかし、硫酸を添加してもエッチング有無によって、すなわちエッチングしない場合第Ⅱ領域が現れていないことが分かる。西村ら³⁾は素地金属が白金の場合硫酸を添加しないと第Ⅱ領域が現れないと報告した。木村ら⁴⁾は同じサージェント液でも白金及び金電極では第Ⅱ領域が現れるが、Niでは第Ⅱ領域が現れないと報告している。本実験の結果によると、第Ⅱ領域は硫酸の添加有無に無関係であり、金属の種類とさらに同じ金属でも前処理の有無など表面状態によって発生有無が決まると考えられる。

3. 1. 2 3価イオンの増加による分極挙動と溶液の変化
めっきプロセスにより、クロム酸溶液が劣化するとと

Fig. 5 Variation of cathodic polarization curves with increasing of Cr³⁺ by a function of electroplating time in chromic acid solution (CrO₃; 250g/L, H₂SO₄; 2.5g/L).

Fig. 6 Relation between 1, 3peak current density on the cathodic polarization curve and current efficiency (20A/dm², 30min) with increasing of Cr³⁺ by a function of electroplating time in chromic acid solution (CrO₃; 250g/L, H₂SO₄; 2.5g/L).

もに3価イオンが増加する。その時増加した3価イオンが分極曲線に及ぼす影響を調べた。図5は各々の時間まで電解し3価イオンを増加させた後の分極曲線を示す。図6には図5の各a, b, cのピーク電流密度と電流効率の関係を示す。図5では電解時間にかかわらず第Ⅰ領域から第Ⅳ領域まで現れた。ところが、電解時間が長いほど即ち、3価イオンが増加するほど第Ⅱピークが小さくなる傾向を示しており、20時間電解した場合には第Ⅱピークは消滅する。しかし、第1ピークと第3ピークは明らかに現れている。a, cピークの電流値は、図6から分かるように電解時間が長いほど第1ピーク電流密度は増加し、第3ピーク電流密度は減少する。また、電解時間が長いと電流効率は減少する傾向を示した。

このような3価イオンの増加によって溶液が劣化した場合の溶液の酸化還元電位及びpHの変化についても調べた。図7にこれらの結果を示す。電解時間が長いほど酸化還元電位は卑になり、pHは増加することが分かる。6価イオンから3価イオンの還元反応式は次のように考えられる。

従って、上記の式でCr³⁺が増加し、またCr₂O₇²⁻が減少するとさらにpHが増加することによって酸化還元電位は卑になると考えられる。また、溶液のpHが電解時間が長いと増加することは陰極上で2H⁺ + 2e → H₂によるH⁺消費及び6価イオンがCr₂O₇²⁻ + 14H⁺ + 8e → 2Cr³⁺ + 5H₂O + H₂ + 2OH⁻の反応によって3価イオンの増加に伴うOH⁻の生成²⁾が白金陽極上で4OH → O₂ + 2H₂O + 4eの反応に伴うOH⁻の酸化反応によるO₂の発生より大きく、さらにH⁺がクロム酸

Fig. 7 Variation of Redox potential and pH of chromic acid solution (CrO₃; 250g/L, H₂SO₄; 2.5g/L) by a function of electroplating time (20A/dm²).

Fig. 8 Variation of cathodic polarization curves with addition of H_2SO_4 in chromic acid solution (CrO_3 ; 250g/L, H_2SO_4 ; 2.5g/L) used with electroplating ($20\text{A}/\text{dm}^2$, 20h).

Fig. 9 Relation between 1, 3peak current density on the cathodic polarization curve and current efficiency ($20\text{A}/\text{dm}^2$, 30min) with increasing of SO_4^{2-} by a function of H_2SO_4 addition in chromic acid solution (CrO_3 ; 250g/L, H_2SO_4 ; 2.5g/L) used with electroplating ($20\text{A}/\text{dm}^2$, 20h).

化膜が生成する時 HCrO_2 として吸着消費されることなどによって溶液の pH は増加すると考えられる。

3. 1. 3 硫酸添加の分極挙動に及ぼす効果

硫酸イオンが分極曲線に及ぼす影響を調べるため $20\text{A}/\text{dm}^2$ で 20 時間電解し、3 価イオンを増加させた溶液中で硫酸を添加した場合の分極曲線変化を図 8 に示す。さらに第 1 (a), 3 (c) ピーク及び電流効率と硫酸添加量の関係を図 9 に示す。すべての分極曲線上に第 I, II, III, IV 領域が現れている。添加した硫酸量が増加すると第 1 ピーク電流密度が減少し、第 3 ピーク電流密度が増加する傾向を示している。電流効率は硫酸を 0.045g 添加した場合最高値であるが、さらに添加量を増加すると逆に減少する。以上の結果より、3 価イオンと硫酸はクロム

Fig. 10 SEM photographs of SPCC steel's surface electroplated ($20\text{A}/\text{dm}^2$, 30min) at various chromic acid solution.

電着反応に互いに逆の効果を有すると考えられる。また、新しいクロム酸溶液と $20\text{A}/\text{dm}^2$ で 20h 時間電解させ 3 価イオンを増加させた溶液及びその溶液に硫酸を添加し、 $20\text{A}/\text{dm}^2$ で 30 分間めっきした表面形態の結果を図 10 に示す。図 10 で分かるように 3 価イオンが増加したと思われる劣化溶液の場合 (b)、表面の結晶がはっきり現れていないし、電流効率が約 15.2% であるが硫酸を 0.045g 添加した場合 (c)、新液 (a) と類似な表面形状を示しており、さらに電流効率も 30.7% ほどに増加した。

3. 2 SEM及びX線の観察

今までクロム酸溶液中のクロム電着挙動に対して陰極分極曲線に基づいて検討した。しかしながら、分極挙動だけでは具体的な 3 価イオン及び硫酸の影響とさらに 6 価イオンの電着メカニズムには十分とはいえない。そこで、SEM による電析物の表面観察及び X 線による表面の同定により検討を加えた。図 11 は分極曲線上の一定電位で (図 1 参考) 保持し 1 時間めっきした表面の SEM 写真である。 $+0.29\text{V}$ (SCE) では図 1 の分極曲線上で 6 価イオンの還元反応即ち、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ の反応によって 6 価クロムが拡散律速され生じていると考えられる電位である。また、外観上 Fe と Cr の酸化皮膜がはっきり現れていないことが分かる。 -0.3V の電位でも酸化皮膜の様子ははっきり見えない。 -0.514V は、図 1 の分極曲線上の第 II 領域の変曲点即ち、第 1 ピークを通過した電位であり、外観上表面状態が $+0.29\text{V}$, -0.3V よりもっと酸化皮膜の様子が見えないきれいな表面状態を示していることが分かる。

Fig. 11 SEM photographs of SPCC steel's surface electroplated (1h) at various polarization potentials in chromic acid solution (CrO_3 ; 250g/L, H_2SO_4 ; 2.5g/L).

Fig. 12 X-ray diffraction patterns of SPCC steel's surface electroplated (1h) at various polarization potentials.

-0.74Vは第2ピークを通過した電位であるが、表面状態は-0.514Vと比べて何かの薄い酸化皮膜ができたと考えられる。-0.971Vは-0.74Vよりもっと厚い酸化皮膜ができたことが分かる。さらに-0.971Vは分極曲線上の第3ピークが終わった電位である。従って、この電位からクロム酸化皮膜が生成し、もっと卑な電位になる(-1.2V)と6価クロムの電着が起こると考えられる。これらの結果は他の研究結果^{3), 4)}とよく一致している。なお、これらの結果をもっと確認するためにX線の観察を行った。図12はいくつかの電位で電析した表面のX線回折の結果である。ASTMカードによるとFeの(110), (200), (211)面の 2θ は各々 44.7° , 65.0° , 82.3° であり、

Crの場合はFeより若干小さい 44.4° , 64.6° , 81.7° である。図12に対する 2θ は+0.29Vから-0.971VまではすべてFeのASTMカードとよく一致し、-1.2VではCrのASTMカードとよく一致した。従って、図11と図12の結果によって+0.29Vから-0.971VまではCrの析出が生じなく、-1.2VでCrの析出がはっきり生じることが分かる。一方、-0.514VのFe強度ピークは-0.3V, -0.971Vより高かった。また、図12のX線の観察によると、FeとCrの(110), (200), (211)面だけでなく、ピーク強度は小さいが、種々の種類の化合物が現れた。例えば、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, HCrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 などが主に観察できた。しかし、これらの結果についてはもっと

と具体的な検討が必要であると考えられる。

3. 3 考察

3. 3. 1 分極挙動の変化に対する考察

クロム酸溶液の3価イオンが増加すると第1ピーク電流密度が増加し、第3ピーク電流密度は減少した。ところが、硫酸を添加すると逆の結果が現れた。さらに硫酸の添加によって電流効率は高くなった。なお第1ピークを通過した -0.514V のX線回折の強度ピークが高くなり、第3ピークが終わった -0.971V では逆に低くなった。さらに、第1ピークの有無は硫酸添加有無にかかわらずエッチングによって決まった。

以上の結果によって、第1ピークは Cr^{3+} の増加とともに3価イオンと SO_4^{2-} の錯イオン形成^{14)~16)}による SO_4^{2-} の減少によって表面に容易に形成されたFeの酸化皮膜が還元される還元ピーク($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$)であり、第3ピークは3価イオンによって形成されるクロム酸化皮膜の生成ピーク($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$)であると考えられる。従って、硫酸を添加すると SO_4^{2-} イオンによってFeの酸化皮膜の生成は難しくなるので還元ピークは小さくなる。一方、第3ピークのクロム酸化皮膜の生成ピークも SO_4^{2-} イオンによって生成しにくくなってピーク電流密度は逆に増加すると考えられる。従って、溶液の劣化程度を分極挙動の考察によって定性的に評価できると考えられる。

3. 3. 2 3価イオンと硫酸の役割及び6価イオンの電着メカニズムに対する考察

一般に6価クロムをめっきする時は、はじめに少量の3価イオンが必要であり、もし3価イオンがないと良好なめっきが得られないと言われている¹⁷⁾。結局3価イオンは6価クロムをめっきする時に何かの役割を果たすことは明らかであると考えられる。

一方、6価クロムの析出に対して西村ら³⁾は第Ⅲ領域で3価イオンによるクロメート皮膜ができてこの皮膜が第Ⅳ枝で金属として還元されること即ち、クロメート皮膜を経由して金属クロムとして析出される多段階反応であると報告している。さらに石田ら¹⁸⁾もクロメート皮膜の電気化学的還元によるクロム析出を主張している。木村ら^{4), 19)}はクロメート皮膜の6価イオンの析出への影響即ち、金属クロムが析出する前にクロメート皮膜の還元が起こり、第3ピーク電流密度が大きいと金属クロムの析出が起こりにくいと報告している。一方、李ら²⁾は第Ⅲ領域では $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 8\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ 及び $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ によって陰極付近のpHが上昇し Cr^{3+} が OH^- と反応して陰極上に水和酸化皮膜を生成しpHが高いと水酸化物膜によって6価イオンの析出が抑制されると報告している。なお、めっき皮膜の生成について渡辺²⁰⁾は古典核発生論と全く異なる

膜構造制御理論を主張している。即ち、析出金属原子がキンクやステップに到着するわけではなく、表面はすでに安定した酸化膜が形成された後金属原子同士が互いに結合し拡散移動が不可能になった時に定着されると報告している。

本実験によると、(1)3価イオンが多量存在すると6価クロムのめっき効率が低くなりSEM写真でもクロムの析出結晶粒がはっきり見えなかった(図6、図10参考)。(2)図11の -0.971V でのSEM写真では酸化皮膜がはっきり現れており、さらに、図12のFeの強度ピークも低くなった。しかし、X線の観察ではCrの析出は見えなかった。 -1.2V では鉄のピークは見えなくなり、主にクロムのピークが現れた。以上の結果と他の報告より考察すると、3価イオンはまず6価イオンが析出する前に表面に安定な酸化皮膜を生成した後、さらに電位が卑になるとクロムとして析出し6価イオンとともに析出すると考えられる。一方6価クロムの析出には必ず硫酸溶液の SO_4^{2-} が重要な役割を果たすと言われている。純粋なクロム酸溶液では6価イオンの析出は生じなく水素発生のみ生じるが SO_4^{2-} を添加すると $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}$ の還元反応が起こると報告している¹⁴⁾。ところが西村ら³⁾は SO_4^{2-} を添加しなくてもクロメート皮膜のクロム析出及び金属クロム析出が現れたと報告している。結局硫酸を添加すると Cr^{6+} の還元反応の $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ が容易に起こるが、硫酸を添加しなくても上記の反応によって $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ の還元反応が可能であると考えられる。本実験の結果によると(1)3価イオンが増加された溶液中に硫酸を添加すると第3ピーク電流密度が増加した。即ち、3価イオンによる酸化皮膜の生成が SO_4^{2-} によって抑制されることが考えられる。(2)硫酸の添加によってSEMの表面状態が新液と同じように回復すること及び電流効率が向上された(図10参考)。従って、 SO_4^{2-} は3価イオンによる酸化皮膜の生成を抑制すること及び6価イオンからの直接析出を促進する触媒作用を果たす¹⁵⁾と考えられる。

4. 結 言

クロム酸溶液中に3価クロムイオンと硫酸の添加効果について分極挙動、めっき表面のSEM観察及びX線回折より検討して、次のような結論が得られた。

- (1) クロム酸溶液中でのクロム析出に対する分極挙動は素地金属の種類によって、さらに同じ金属でも表面状態によって異なるが、分極曲線上の第Ⅰ領域、第Ⅲ領域、第Ⅳ領域は必ず現れることが分かった。
- (2) クロム酸溶液の3価イオンが増加すると分極曲線上の第1ピーク電流密度が増加し、第3ピーク電流密度は減少した。しかし、硫酸を添加すると逆の結果が現れた。従ってクロム酸溶液の劣化程度を分極挙動の考察によっ

て定性的に評価できると考えられる。

(3) 6価クロムめっきに必要な3価イオンは酸化皮膜の生成作用を促進するが、 SO_4^{2-} は酸化皮膜の生成作用を抑制する逆の役割を果たすと考えられる。

(4) クロムめっきの析出は陰極分極曲線上の第3ピークが終わった卑な電位になると3価イオンによってできた酸化皮膜の還元反応によりクロム析出が生じるとともに6価イオンが SO_4^{2-} の触媒作用によってクロムとして析出すると考えられる。

(1993年10月, 表面技術協会第88回講演大会にて発表)

(Received January 28, 1994; Accepted May 6, 1994)

文 献

- 1) 玉虫令太; 電気化学, **28**, 186 (1960)
- 2) 李 柱性, 関根太郎; 電気化学, **44**, 176 (1976)
- 3) 西村一実, 福島久哲, 秋山徹也, 東 敬; 金属表面技術, **37**, 249 (1986)
- 4) 木村 肇, 林 忠夫; 電気化学, **37**, 223 (1969)
- 5) E. Muller; *Z. Electrochem.*, **50**, 172 (1944)
- 6) C. Kasper; *J. Research Natl. Bur. Standards*, **9**, 363 (1932)
- 7) F. Ogbun, A. Brenner; *J. Electrochem. Soc.*, **96**, 347 (1949)
- 8) E. Liebreich; *Z. Electrochem.*, **27**, 104 (1921)
- 9) H. Gerischer, M. Kappel; *Z. Electrochem.*, **61**, 463 (1957)
- 10) D. Reinkowski, C. A. Knorr; *Z. Electrochem.*, **58**, 709 (1954)
- 11) A. Snavely; *Trans. Electrochem. Soc.*, **92**, 537 (1947)
- 12) 福島久哲, 東 敬; 金属表面技術, **35**, 247 (1984)
- 13) 井川 進; 金属表面技術, **22**, 17 (1971)
- 14) 岡田秀彌, 石田武男; 金属表面技術, **11**, 624 (1960)
- 15) 川村 亮; 電気化学, **32**, 574 (1964)
- 16) 村上 透; 金属表面技術, **11**, 72 (1960)
- 17) 川崎元雄, 榎本英彦; めっき教本, p.247 (日刊工業新聞社, 1992)
- 18) 石田武男, 野田保夫, 岡田秀彌; 金属表面技術, **10**, 381 (1959)
- 19) 木村 肇, 林 忠夫; 電気化学, **37**, 514 (1969)
- 20) 渡辺 徹; 表面技術協会第85回講演大会要旨集, p.224 (1992)