第 4 級アンモニウム塩を含む非懸濁溶液からの
Zn-Al₂O₃ 分散めっき

大上 悟*, 中野博昭*, 小林繁夫**, 秋山徹也**, 福島久哲*, 奥村和生***

*九州大学大学院 工学研究院 (〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1)
**九州産業大学 工学部 (〒813-8503 福岡県福岡市松香台 2-3-1)
***㈱神戸製鋼所 加古川製鉄所 (〒675-0023 兵庫県加古川市尾上町池田 2222-1)

Electrodeposition of Zn-Al₂O₃ Composite from Non-Suspended Solution Containing
Quaternary Ammonium Salt

Satoshi OUE*, Hiroaki NAKANO*, Shigeo KOBAYASHI**,
Tetsuya AKIYAMA**, Hisaaki FUKUSHIMA** and Kazuo OKUMURA***

*Faculty of Engineering, Kyushu University (6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812-8581)
**Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University (2-3-1, Matsukadai, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 813-8503)
***Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd. (2222-1, Ikeda, Onoe-cho, Kakogawa-shi, Hyogo 675-0023)

Electrolytic production of Zn-Al₂O₃ composite coatings was tried in sulfate solutions containing Zn²⁺ and Al³⁺ ions by codepositing Al³⁺-compound formed due to pH rise in the cathode layer. The results obtained are as follows :

- (1) The Zn-Al oxide composite was obtained under the conditions that hydrogen evolution was significantly accelerated by the suppression of Zn deposition. Addition of stearyl benzyl ammonium chloride (C-18 benzyl) to the baths was effective for an increase in Al content in the deposit and Al was codeposited in trivalent state in the deposits ;
- (2) The partial polarization curves of Zn were shifted to the less positive direction due to the suppressed rate of Zn deposition by additive C-18 benzyl
- (3) X-ray diffraction patterns of the deposited composites showed that the Al³⁺-compound that existed in the deposits was θ -Al₂O₃
- (4) TEM observation revealed that the codeposited Al₂O₃ with a small size of 10 to 100nm was homogeneously dispersed in the deposits.

Key Words : Electrolytic production, Zn-Al₂O₃ Composite, Hydrogen Evolution, Zn Deposition

1. 緒 言

分散めっきは、めっき膜に耐摩耗性、潤滑性、耐食性などの機能を付与することができる有効な表面改質法の一つとして、広く知られている。耐摩耗性膜としては Ni-P-SiC¹⁾、Co-Cr₃C₂²⁾ など、潤滑性膜としては Ni-(CF)_n³⁾、Ni-ポリテトラフルオロエチレン⁴⁾ など、また、高耐食性膜としては、Zn-SiO₂⁵⁾、Zn-Ni-SiO₂⁶⁾、Zn-Co-Cr-Al₂O₃⁷⁾ などがそれぞれ報告されている。分散めっきでは、通常、分散材として微粒子を電解液中に懸濁させ、マトリックスの電析の際にその微粒子を皮膜中に取り込む。しかし微粒子は、電析の際および電解液を放置した際、凝集し易いため、電析膜中に微細且つ均一な状態で共析し難い。また、電解液を循環させる際に配管等に目詰まりを起こしやすいなどの製造プロセス上の問題点も指摘されている⁸⁾。

一方、水溶液からの Zn など卑な金属の電析では、一般に陰極において水素が析出するため、陰極界面の pH が上昇する。そのため、低 pH で加水分解するような金属イオンを第

二元素として浴中に添加すると、その金属イオンが水酸化物となり電析膜中に共析する可能性がある。この加水分解反応を利用した電析は一種の分散めっきであり、この方法では電解液を分散材で懸濁させることなくめっきができるため、従来の分散めっきの問題点を解決できることが期待される。非懸濁溶液からの分散めっきについては、Al³⁺ の加水分解を利用した Zn-Co-Cr-Al₂O₃⁹⁾、Zn-Al₂O₃¹⁰⁾ めっきが既に報告されている。しかし、前者では電析膜中の Al₂O₃ の含有率が小さく、また後者では溶液中に NO₃⁻ を添加することにより電解時に陰極界面の pH を上昇させているが不明な点が多い。そこで本研究では、マトリックスとして Fe 原板に対して犠牲防食作用を有する Zn を、分散材として Zn²⁺ より低い pH で加水分解する Al³⁺ を選び、Zn-Al 系分散めっきの検討を行った。Al³⁺ の加水分解は、Zn の電析を抑制することにより水素の析出速度を増加させるほど促進されると予想されたため、電解液中へ界面活性剤を添加し Al 元素の共析に及ぼすその添加の影響を調べた。また、電析膜中の Al 元素の化学状態、結晶構造および微細構造も調査した。

2. 実験方法

2. 1 電析挙動の調査

電解浴の調製には、市販の特級試薬を用い、ZnSO₄・7H₂O 0.52 mol/L, Al₂(SO₄)₃・14~18 H₂O 0.079 mol/L を純水に溶解させて作製した。界面活性剤としては、予備実験により Zn 電析の抑制に効果の認められた第 4 級アンモニウム塩である塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム [C₆H₅CH₂N(CH₃)₂C₁₈H₃₇Cl, 以下 C 18-Benzyl と略す], 塩化ステアリルトリメチルアンモニウム [(CH₃)₃NC₁₈H₃₇Cl, 以下 C 18-Trimethyl と略す] およびポリエチレングリコール [HO(C₂H₄O)_nH, 分子量 10⁴, 以下 PEG と略す] をそれぞれ 0~1.0 g/L (標準条件: 1.0 g/L) 添加した。また pH は硫酸により 2.0~3.0 (標準条件: 2.5) に調整した。電析は、陰極表面の液流速を均一にするため、図 1 に示すような円柱状の Cu 陰極 (6.28 cm²) をテフロンリングで固定し、速度 5000 rpm で回転させながら、定電流電解法で電流密度 0.1~15 kA/m² (標準条件: 5 kA/m²), 通電量 1000 kC/m², 浴温 60°C において、その柱面に行った。陽極には Pt めっきを施した網状 Ti を用い、陰極の周囲に配置した。

得られた電析膜は塩酸で溶解し、誘導結合高周波プラズマ分光分析(ICP)により各元素を定量し、電析膜組成および陰極電流効率を求めた。分極曲線測定においては、参照電極として Ag/AgCl 電極 (0.199 Vvs. NHE, 25°C) を使用したが、電位は標準水素電極基準に換算して表示した。陰極電位を測定する際、参照電極用のキャピラリーの先端と陰極面の距離は 1 mm に固定した。各電位の IR ドロップの補正は以下のようにして行った。まず、定電流電解を行い、電解中にキャピラリーの位置を平行移動させて電位を測定し、キャピラリー位置を変位させた場合に生じる IR ドロップとカソード電流密度の関係を求めた^{11),12)}。この関係が分極曲線測定時にも成立しているとして、カソード電流密度の値とカソードに対するキャピラリーの位置から IR ドロップを算出し、電位を補正した。なお、本研究で表示している電位は、1000 kC/m² 通電後の電位であり、時間の経過に対してほぼ一定値を示していた。

2. 2 電析構造および形態の観察

試料は、陰極 (Fe) と陽極 (Pt めっき Ti) を平行に配置し、

Fig. 1 Appearance of the rotating cylindric electrode.

その間に電解液を循環させる循環式電解セルを用いて作製した。その際の陰極面におけるめっき液の流速は 3.3 m/s とした。電析膜中の Zn, Al の状態分析を所定の時間 Ar スパッタした後、X 線光電子分光法 (XPS, Mg-Kα 線) により行った。電析膜の結晶構造および微細構造は X 線回折法 (XRD, Co-Kα), 走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) により調べた。なお、TEM 観察用の試料は電析膜をはく離したのち、FIB 法により薄膜化した。

3. 結果および考察

3. 1 電析膜中の Al 含有率に及ぼす電解因子の影響

図 2 に電析膜中の Al 含有率および Zn 析出の電流効率に及ぼす各種界面活性剤添加の影響を示す。なお、本論文における電析膜中の Al 含有率 (mass%) は、膜中の Al, Zn 濃度より [Al/(Zn+Al)]×100 により算出したものである。界面活性剤を含まない溶液からの電析膜中には Al 元素の共析は認められなかった。また、Al 元素は、C 18-Trimethyl, PEG を 1 g/L 添加してもほとんど共析しなかったが、C 18-Benzyl を添加すると明らかに共析した。C 18-Benzyl を添加した場合、その濃度が高くなるほど膜中 Al 含有率は増加した。一方、Zn 析出の電流効率は、C 18-Benzyl の添加量が多くなるほど急激に低下し、1 g/L の添加量では 20% 程度となった。

Fig. 2 Effect of surfactant concentration in bath on the Al content in deposit and the current efficiency of Zn.

Fig. 3 Effect of current density on the Al content in deposit and the current efficiency of Zn in the bath containing 1 g/l of C 18-Benzyl.

Fig. 4 Effect of pH on the Al content in deposit and the current efficiency of Zn in the bath containing 1g/l of C 18-Benzyl.

Fig. 5 XPS spectra of Zn and Al in deposit obtained at 5 kA/m² from Zn-Al plating bath containing 1g/l of C 18-Benzyl.

図3にC 18-Benzylを1.0g/L含む溶液からの電析膜中のAl含有率およびZnの電流効率に及ぼす電流密度の影響を示す。Al含有率、Znの電流効率ともに電流密度が高くなるほど増加したが、電流密度が5 kA/m²以上になると、Al含有率は低下する傾向が認められた。

図4にC 18-Benzylを1.0g/L含む電解液のpHを変化させた場合の電析膜中のAl含有率およびZnの電流効率を電流密度毎に示す。何れの電流密度においても、膜中のAl含有率およびZnの電流効率は電解液のpHが高くなるほど増加した。

次に、電析膜中のZn、Alの化学状態を調べるため、C 18-Benzylを1.0g/L含む溶液から電流密度5 kA/m²で得られたAl含有率4.0mass%の電析膜のXPSスペクトルを測定した。その結果を図5に示す。Znのスペクトルは、スパッタ時間60sにおいてZn²⁺に近いピークが認められるものの300s以上のスパッタ時間では、金属Znのピークと一致しており、皮膜内部では金属Znまで還元されていることがわかる。一方Alのスペクトルは、何れのスパッタ時間

Fig. 6 Effect of additive surfactants on the partial polarization curves for Zn and H₂ deposition.

- : Zn in additive-free, ○ : H₂ in additive-free
- ▲ : Zn in C 18-Benzyl, △ : H₂ in C 18-Benzyl
- : Zn in C 18-Trimethyl, □ : H₂ in C 18-Trimethyl
- ◆ : Zn in PEG, ◇ : H₂ in PEG

においてもAl³⁺のピークのみが観察され、AlはAl酸化物などの巻き込みによる非金属状態で存在していることが確認された。

3. 2 Al元素の共析挙動

Zn²⁺、Al³⁺を含む非懸濁溶液からZn-Al系分散めっき膜が得られることは極めて興味深い現象と言える。ZnとAl化合物の共析挙動をより詳細に検討するため、Zn析出の部分分極曲線を測定した。図6に各種界面活性剤を1.0g/L添加したZn-Al溶液から電析を行った際のZnおよびH₂析出の部分分極曲線を示す。Znの析出開始電位は何れの界面活性剤を添加しても分極しているが、その分極の程度は界面活性剤の種類により大きく異なった。C 18-TrimethylあるいはPEGを添加した場合、Znの析出開始電位は0.1V程度分極しているのに対して、C 18-Benzylを添加すると0.4V程度と大きく分極した。一方、水素の析出も、Znの析出同様にC 18-Benzylを添加することにより大きく抑制された。しかし、電位が-1.2Vより卑になるとその析出速度は急激に増加した。これは、電位が-1.2Vより卑な領域では水の電気分解反応が促進され、C 18-Benzylによる水素析出の抑制作用が無くなったためと考えられる。C 18-Benzylの添加濃度を変化させた場合のZnの部分分極曲線を図7に示す。Znの電析電位は、C 18-Benzylの添加濃度に大きく依存し、その添加濃度が多くなるほどより分極した。一般に、界面活性剤は電析物の析出サイトに優先吸着し、インヒビターとして作用することが知られている¹³⁾。本研究で用いたC 18-Benzylのイオン化した形態についての知見を得るため、分子モデリングソフトを用い、分子シミュレーションにより立体障害を考慮してエネルギー的に最も安定な構造を推定した。その結果を図8に示す。C 18-Benzylイオンは、親水基にベンゼン環がありN⁺の箇所が陰極面に吸着し、疎水基であるアルキル基を溶液側に向けていると予想される。図6に示したZnの部分分極曲線より、C 18-BenzylはZn電析における電荷移動過程のみならずZn²⁺の拡散過程をも抑制している

Fig. 7 Effect of additive concentration on the partial polarization curves for Zn deposition.

Fig. 8 Structure of stearyle dimethyl benzyl ammonium cation. (Simulated)

ことが分かる。予備実験において、第4級アンモニウム塩のアルキル基のC数が多いほど、すなわち疎水基が長いほど、Zn電析の抑制効果が強いことが確認された。また、C18-BenzylとC18-Trimethylの違いは、親水基にベンゼン環が含まれているかどうかであり、このベンゼン環が、Zn電析の抑制に寄与していることも考えられる。以上のことからC18-BenzylによるZn電析の抑制作用は、陰極面へのその吸着強度および吸着時の親水基、疎水基の構造に由来していると考えられるが詳細についてはさらに検討が必要である。

図2に示すように、電解液にC18-TrimethylあるいはPEGを1 g/Lまで添加しても、Al元素は電析膜中にほとんど共析せず、C18-Benzylを0.25 g/L以上となるように添加してはじめて共析するようになる。このAl元素の共析は、Znの部分分極曲線の測定結果と良く対応しており、Al元素はZn電析が大きく抑制された場合にのみ電析膜中に共析することが分かる。

Zn-Al溶液からの電析では、水素析出による陰極近傍のpH上昇、およびそれにもなう加水分解により金属水酸化物の生成が予想される。Al(OH)₃生成の臨界pHは、その溶解度積 10^{-32} (25°C)¹⁴⁾より、 $[Al^{3+}]=0.0079$ mol/Lでは4.03となる。同様に、Zn(OH)₂生成の臨界pHは、その溶解度積 2×10^{-17} (25°C)¹⁴⁾より、 $[Zn^{2+}]=0.052$ mol/Lでは6.29である。図9にC18-Benzyl添加および無添加のZn-Al溶液を2規定のNaOH溶液で滴定した際のpH変化を示

Fig. 9 pH titration curves of the Zn-Al plating bath additive-free or containing 1 g/l of surfactant. (Zn^{2+} 0.052 mol/L, Al^{3+} 0.0079 mol/L, 25°C)

す。何れの溶液においてもpH 3.5~4.0の領域でpHの上昇が停滞すると同時に溶液が懸濁し沈殿が生成し始めた。さらに滴定を続けるとpH 6付近で再度pH上昇の停滞が認められた。このpH上昇が停滞し始めた値は、それぞれ金属水酸化物の溶解度積より求めたAl(OH)₃、Zn(OH)₂生成の臨界pHの理論値とほぼ一致した。このように、金属水酸化物生成の臨界pHはAlの方がZnよりも低いため、陰極界面ではAl(OH)₃が優先して形成され则认为られる。また、C18-Benzylを添加しても、滴定曲線は変化していないことからAl(OH)₃生成の臨界pHに及ばずC18-Benzyl添加の影響はないと认为られる。

溶液中にC18-Benzylを添加すると、Znの析出が抑制され全電解電流に占める水素析出反応の割合が急増するため、陰極近傍のpHが上昇し易くなり、Al(OH)₃の生成量も増加すると予想される。図6、7から分かるようにC18-Benzylを添加した溶液におけるZnの電析電位は-1.2 Vより卑になっており、この電位域では溶媒である水の電気分解反応も促進されるため、よりpHが上昇し易い。このように、Zn電析を抑制するとAl(OH)₃が形成され易くなるため、電析皮膜中のAl元素の含有率は高くなると认为られる。一方、添加剤を含まない浴においても、電流密度を10 kA/m²まで高くすると、陰極界面でのZn²⁺の拡散が律速となり、Znの電流効率63%まで低下することが確認された。この条件下では、水素析出の部分電流密度が3.7 kA/m²と高くなるため陰極界面のpHは上昇しAl(OH)₃が生成され易いと予想されたが、電析膜中にAl元素はほとんど共析しなかった。図2に示すように、Al元素の共析が認められるのは、Znの電流効率が30%以下になってからである。このことは、Al元素が電析膜中に共析するためには、陰極界面でAl(OH)₃が生成されるだけでなく、Al元素が共析する際の競合反応となるZnの析出反応自体が抑制される必要があることを示唆している。すなわち、加水分解により形成されるAl(OH)₃が、析出したZnに巻き込まれる割合がかなり小さいと仮定すれば、溶液中にC18-Benzylを添加すること

によりマトリックスである Zn の析出が大きく抑制され、その電流効率が低下した場合にのみ、Al 元素が共析することが説明できる。

図 3 に示すような電析膜中 Al 含有率の電流密度依存性は次のように考えられる。5 kA/m² 以下の電流密度領域では、電流密度が高くなるほど、水素析出速度の増加による pH 上昇のため、Al³⁺ が加水分解し易くなり電析膜中の Al 含有率が増加する。しかし、電流密度が 5 kA/m² を越えると、Zn の電流効率が高くなるため、皮膜中に取り込まれる Al 元素の割合が低下する。また、溶液中の pH が高くなるほど電析膜中の Al 含有率が増加する(図 4)のは、pH が高い方が Al³⁺ が加水分解し易いためと考えられる。ここで、pH 3 では電流密度 2 kA/m² の方が 5 kA/m² の場合より Al 含有率は高くなった(図 4)。これは、pH 3 における Zn の電流効率が 2 kA/m² では、5 kA/m² の場合の 1/3 程度と小さくなるためと考えられる。

ところで、XPS 測定用のサンプルは、陰極と陽極を平行に配置しその間に電解液を循環させる循環式電解セルを用いて作製した。その際、C 18-Benzyl 1.0 g/L、電流密度 5 kA/m² の条件では、電析膜中の Al 含有率は 4.0 mass% であり、回転円柱電極を用いた場合の 8.8 mass% とは大きく異なった。循環式電解セルと回転円柱電極を用いた場合の液流速はそれぞれ、3.3 m/s、5.2 m/s であった。流速の速い方が陰極面への C 18-Benzyl の拡散が促進され Zn 析出が抑制されることが考えられる。実際、回転円柱電極を用いた場合の方が Zn の電流効率は低くなっていることが確認された。このように、循環式電解セルと回転円柱電極を用いた場合で電析膜中の Al 含有率に差が生じた一因としては、液流速が異なっていたことが考えられる。

3. 3 電析膜の微細構造

図 10 に C 18-Benzyl を 0.1、1.0 g/L 含む溶液から電流密度 5 kA/m² で得られた電析膜の X 線回折図形を示す。C 18-Benzyl を 0.1 g/L 含有する溶液から得られた電析物(a)の Al 含有率は 0.09 mass% であり、X 線の回折ピークは何れも Zn および基板の Fe に帰属された。一方、C 18-Benzyl を 1.0 g/L 含有する溶液からの電析物(b)の Al 含有率は 4.0 mass% であり、X 線回折では Zn および Fe 以外の回折ピークが明らかに検出された。このピークを JCPDS-ICDD データファイルにより照合したところ、 θ -Al₂O₃ のピークと一致することが判明した。このことから Al 元素は、陰極表面での加水分解により形成される Al(OH)₃ が電析過程でさらに脱水して Al₂O₃ となり電析膜中に取り込まれると考えられる。また、電析物(b)の方が Zn の回折ピークの幅は電析物(a)よりやや大きくなっており、C 18-Benzyl の添加濃度の増加により、電析 Zn の結晶粒径が減少することが分かる。

次に、本電析膜中の Al₂O₃ の分散状態、結晶粒径などの微細構造を検討するため、TEM を用いて電析膜の観察を表面方向から行った。Al 含有率 4.0 mass% の電析膜の明視野像、電子線回折パターンにおいて θ -Al₂O₃ のみのリング位置(制限視野回折図形(c)の○印の位置)に小さな対物絞りを入れ結像した暗視野像および制限視野回折図形を図 11 に示

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of deposits obtained at 5 kA/m² from Zn-Al plating bath containing 0.1 g/l(a) and 1.0 g/l(b) of C 18-Benzyl.

す。明視野像(a)において、線状に見えるものは、原板に対して傾斜している薄い Zn 板状結晶の断面であると推定される。実際、SEM 観察により、薄い Zn の板状結晶が原板に対して大きく傾斜していることが確認された。また、図 10(b)の X 線回折図形より Zn は(10 $\bar{1}$ 1)面に優先配向していることが分かった。六方晶金属の電析では、電析過電圧が高くなると、原板に対する基底面の傾斜が大きくなることが知られている¹⁵⁾。本研究では、C 18-Benzyl の添加により、電析過電圧が高くなるため、Zn 基底面が原板に対して大きく傾斜するような形態になると考えられる。次に暗視野像(b)より、Al₂O₃ の結晶粒はほぼ全面に均一に存在しており、その大きさは 10~数十 nm 程度とかなり微細な状態であることが分かる。また、原板に対して大きく傾斜していると思われる Zn 板状結晶の部分には Al₂O₃ の輝点が認められないことから、Al₂O₃ は Zn の板状結晶と板状結晶の隙間に存在していることも予想される。 θ -Al₂O₃ の制限視野回折図形(c)では、低次から高次まですべての回折リングがほぼ一様に現れており、結晶学的には Al₂O₃ に結晶の優先方位は認められなかった。また、Al₂O₃ の回折リングの方が Zn のそれより一様であることから、Al₂O₃ の方が Zn より結晶粒径が小さいと予想される。分散材を懸濁させた溶液からの通常の分散めっきにおける膜中の分散粒子の大きさは、溶液中の分散粒子のサイズに依存するため一概には言えないが、 μ m オーダーのものが多く^{16),17)}。それに比べると、本研究の加水分解反応を利用した分散めっきでは、分散粒子を 10~数十 nm 程度のサイズで微細に共析させることができる。また、溶液中に分散粒子が存在しないため、粒子の凝集、配

Fig. 11 Transmission electron micrographs of electrodeposited Zn-Al₂O₃. (Al content : 4.0 mass%)
(a) Bright field image
(b) Dark field image
(c) Diffraction pattern

管などへの目詰まり，廃液処理などの製造上の問題点も解決することができる。

4. 結 言

Zn²⁺, Al³⁺ を含む硫酸塩水溶液から，陰極での水素析出による Al³⁺ の加水分解反応を利用した Zn-Al 系分散めっきを行い，その電析挙動と得られた電析膜の構造を調査した結果，以下のことが明らかとなった。Al 元素は，溶液中に界面活性剤を添加し Zn 電析を大きく抑制すると共析することが分かった。これは，Zn 電析を抑制することにより水素析出量が増加し，Al³⁺ が加水分解し易くなったためと考えられる。Zn 電析を大きく抑制し，Al 元素を共析させ易い界面活性剤としては特に第4級アンモニウム塩である塩化ステアシルジメチルベンジルアンモニウムが有効であった。X線回折図形より，電析膜中の Al 元素は，θ-Al₂O₃ として Zn と共析

していることが分かった。また，TEM を用いた構造観察の結果，電析膜中の Al₂O₃ の結晶粒はほぼ全面に均一に共析しており，その大きさは 10～数十 nm 程度とかなり微細な状態であることが確認された。

謝 辞

本研究は，日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(B)(2) (課題番号 13450297) により行われている。

(Received June 27, 2002; Accepted November 7, 2002)

文 献

- 1) 石森 茂, 清水 充, 本田信一, 大塚信治郎, 豊田正義; 金属表面技術, 28, 508 (1977)
- 2) E. C. Kedward and K. W. Wright; *Plating and Surface Finishing*, 65, (8), 38 (1978)
- 3) 梅田洋一, 杉谷泰夫, 三浦 実, 中井 健; 鉄と鋼, 67, 1377 (1981)
- 4) S. S. Tulsi; *Trans. Inst. Metal Finishing*, 61, 147 (1983)
- 5) 堀原幸光, 岡戸昭佳, 阿部雅樹, 鷺山 勝; 鉄と鋼, 77, 878 (1991)
- 6) 西村一実, 三吉康彦, 羽田隆司; 金属表面技術, 38, 217 (1987)
- 7) 黒川重男, 望月一雄, 森戸延行, 市田敏郎; 材料とプロセス, 5, 1719 (1992)
- 8) 榎本英彦, 古川直治, 松村宗順; 複合めっき, p. 161 (日刊工業新聞社, 1989)
- 9) H. Nakakoji and K. Mochizuki; 4th Int. Conf. On Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98), ISIJ, Tokyo, 570 (1998)
- 10) 森 和彦, 石井 均, 宮脇 憲; 金属表面技術協会第78回講演大会要旨集, 74 (1988)
- 11) 吉沢四郎; 電気化学実験法, p. 48 (いずみ書房 1964)
- 12) 安藤 聡, 鷺山 勝; 表面技術, 52, 687 (2001)
- 13) J. M. West 著, 石川達雄・柴田俊夫 共訳; 電析と腐食, p. 126 (産業図書, 1977)
- 14) Allen J. Bard 著, 松田好晴・小倉興太郎 共訳; 溶液内イオン平衡, p. 198 (化学同人, 1993)
- 15) N. A. Pangarov; *J. Electroanal. Chem.*, 9, 70 (1965)
- 16) 電気めっき研究会編; 機能めっき皮膜の物性, p. 121 (日刊工業新聞社, 1986)
- 17) 林 忠夫; 鉄と鋼, 72, 911 (1986)