

電気Znめっき皮膜の結晶形態に及ぼすNiプレめっき および浴中有機添加物の影響

中野 博昭*・荒賀 邦康*・岩井 正敏*・川福 純司*²

Effect of Ni Precoating and Organic Additives on the Morphology of Zinc Electrodeposit
Hiroaki NAKANO, Kuniyasu ARAGA, Masatoshi IWAI and Junji KAWAFUKU

Synopsis : The effect of Ni precoating and organic additives on the morphology of zinc electrodeposit was investigated by using the polycrystal commercial low carbon Al-killed steel sheet as a base material and the sulfate bath under the Ni precoating weight of 10–200mg/m² and adding organic compound of 5–1000ppm to bath. (1) Without reference to plating conditions, zinc electrodeposits grow heteroepitaxially at preferred orientations of (0002), (1013) and (0004) Zn of which angle between Zn basal plane and the sheet surface plane is less than 45°, zinc electrodeposits grow randomly at preferred orientations of (1012), (1011), (1010) and (1120) Zn of which angle between Zn basal plane and the sheet surface plane is larger than 45°. (2) When surface condition of sheet is changed by Ni precoating, fine zinc electrodeposits grow randomly from initial stage of plating, so that surface of zinc electrodeposits is smooth. (3) When organic compound is added to bath, the morphology of zinc electrodeposit changes according to the amount of additive.

When the amount of additive is small, the morphology of zinc is same as that under Ni precoating condition. When the amount of additive is large, Zn basal plane grows vertically to the sheet surface plane and surface of zinc electrodeposit is rough because of high overvoltage of electrodeposit.

Key words : morphology of zinc electrodeposits; heteroepitaxially; Zn basal plane; overvoltage; precoating; zinc crystals.

1. 緒言

電気Znめっき鋼板の外観は、Znの結晶形態に応じて変化するため、Znの結晶形態制御に関する研究が従来より多数行われている^{1,2)}。著者らも、これまでにZnの結晶形態に及ぼすめっき条件の影響について調査し、Znの結晶は、鋼板の面方位、電解条件により大きく異なり、以下のようになることを報告している^{3,4)}。

①Znの結晶は、鋼板面と鋼板面に最も近い{110}Fe面の角度 α により3つのタイプに分類できる。 $\alpha <$ 約20°では、Znは、バーガースの方位関係⁵⁻⁷⁾[(110)Fe// (0001)Zn]通りにエピタキシャル成長が継続し易い。約20°< α <約30°では、Znは、バーガースの方位関係に従い成長するが、付着量が増加すると、Zn基底面[(0001)Zn面]のエッジ近傍を起点にランダム二次成長を始める。 $\alpha >$ 約30°では、最初からバーガースの方位関係が満たされず、Zn基底面が鋼板と平行に析出し、さらにこの上からランダム二次成長を始める。

②めっき過電圧の上昇、すなわち、電流密度の上昇、流速の低下、浴温の低下は、Zn/鋼板のエピタキシーの程度を低下させ、その結果、Znの結晶が微細化すると共に成長方向、サイズとも不均一になる。

すなわち、Znの結晶形態は、Znがエピタキシャル成長し

ているか否かで大きく異なるが、Znのエピタキシャル成長に及ぼすめっき原板の表面状態、めっき浴中添加剤の影響については未だ不明な点が多い。

前報においては、めっき原板、めっき浴組成は、一定で、調査を行った。そこで本報では、Znの結晶形態、配向性に及ぼすめっき原板の表面状態、めっき浴中添加剤の影響を調査した。なお、めっき原板の表面状態はNiプレめっきにより、めっき浴中添加剤は有機物添加により、各々変化させた。今回はまた、Znの配向性について、従来より用いられているWillsonとRogersの方法⁸⁾を応用して、配向面をグルーピングし、Zn/鋼板のエピタキシーの程度との関係を調査した。更に、表面粗度とZn結晶形態の関係についても若干検討した。

2. 実験方法

2・1 めっき条件

めっき原板としては、実ラインにて製造した鉄多結晶体である低炭素Alキルド鋼箱焼鈍材を使用した。なお、原板の結晶粒度は、JIS規格のフェライト粒度のNo. 7である。電気Znめっきは、白金陽極板と鋼板を平行に立て、その間にめっき液を循環させる循環式めっき装置を用いて行った。

平成9年9月19日受付 平成9年12月9日受理 (Received on Sep. 19, 1997; Accepted on Dec. 9, 1997)

* (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd., 1 Kanazawa-cho Kakogawa 675-0137)

Table 1. Standard Zn plating condition.

Bath composition (mol/l)	ZnSO ₄ ·7H ₂ O Na ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄	1.20 0.56 0.31
Plating condition	Current density(A/dm ²) Flow rate(m/s) Temperature(°C) Coating weight(g/m ²)	50 1.3 60 20

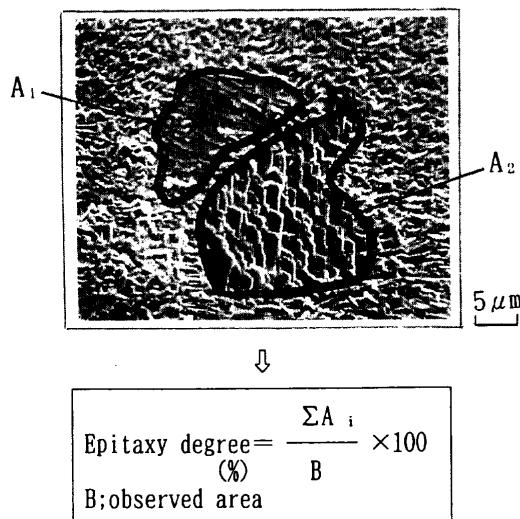


Fig. 1. Method to measure Zn/steel epitaxy degree.

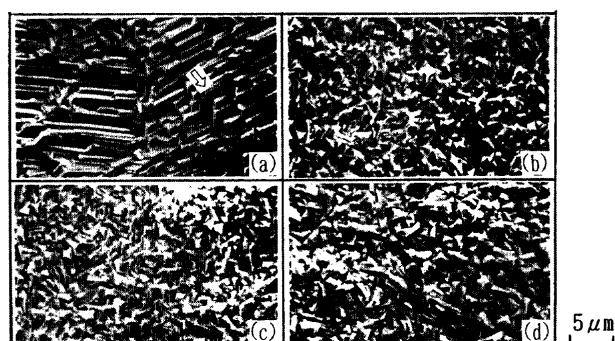
めっき条件として、①Niプレめっき付与、②めっき浴への有機物添加の影響を調査した。Table 1にZnめっきの標準条件を示す。なお、有機物は、カルボン酸系、アミン系、ケトン系、オキシエチレン系化合物を各々5~1000ppm添加した。また、Niプレめっきは、ワット浴(NiSO₄·6H₂O:0.91mol/l, NiCl₂·6H₂O:0.19mol/l, H₃BO₃:0.49mol/l)を使用し、電流密度5A/dm²、浴温度60°C、無攪拌、付着量10~200mg/m²の条件にて行った。また、Znの配向性とめっき条件の関係を調査するため、一部のめっきにおいては、電流密度を、50~200A/dm²まで変化させた。めっき浴は、特級試薬とイオン交換水により調整した。めっき前処理としては、アルカリ脱脂(3%オルソケイ酸ナトリウム、60°C、カソード電解、10A/dm²×30s)および酸洗(10%硫酸、3s浸漬)を行った。

2・2 Znの結晶形態および配向性調査

めっき後、Znの結晶形態を日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-T200)にて、Znの配向性を理学電機(株)製X線回折装置(Cu-K α 、管電圧40kV、管電流20mA)にて測定した。なお、めっきの配向性は、各結晶面の回折強度を測定した後、WillsonとRogersの方法⁸⁾で求めた配向指数により表示した。回折強度のデータとしては(0002)面から(1122)面までを用いた。

2・3 Zn/鋼板のエピタキシー程度の定量化

Fig. 1に示すZn結晶のSEM写真を基に、Zn結晶が鋼板の結晶粒毎に、一定の方向性をもって成長している部分(A₁,



(a) Standard condition (b) With Ni precoating (10mg/m²)
(c) Oxyethylene additive (10ppm) (d) Oxyethylene additive (1000ppm)

Fig. 2. Effect of plating conditions on the morphology of zinc electrodeposits.

A₂, ...)をマーキングし、画像処理によりその面積を測定し、全測定面積(B)に占める割合($\Sigma A_i / B \times 100\%$)をエピタキシーの程度(epitaxy degree)として計算した⁴⁾。

2・4 Znめっき皮膜の表面粗度測定

Znめっき皮膜表面の中心線平均粗さRaを株式会社レーザーテック製走査型レーザー顕微鏡(1 LM21)にて測定した。測定面積は、180.9×180.9μmである。

2・5 陰極電位の測定

Table 1の条件にてめっきを行い、めっき付着量20g/m²時点の陰極電位を飽和甘コウ電極(SCE)基準で測定した。ただし、めっきはビーカーめっき装置を用い、スターラー攪拌(600r.p.m.)にて行った。

3. 実験結果および考察

3・1 Zn結晶形態に及ぼす各種めっき条件の影響

Fig. 2にZn結晶形態に及ぼすNiプレめっき、めっき浴中のオキシエチレン系有機物添加の影響を示す。標準条件の場合、図中矢印で示すように、Zn結晶は、薄い板状結晶が揃って積層し、大きく成長している。板状結晶が揃っているのは、鋼板の結晶粒毎に、Znがエピタキシャル成長しているためである。この薄い板状結晶は、Zn六方密晶の基底面(0001)Zn面であり、以下基底面と称す。

Niプレめっきを行うと、Znは、結晶が微細となり、ランダムに成長するようになる。また、標準条件でみられるような板状結晶の積層は認められず、表面が平滑化している。

有機物を10ppm添加した場合も、Zn結晶は、Niプレめっき付与の場合と同様、微細となっており、成長方向もランダムである。添加量が1000ppmと多くなると、Zn結晶は、細かい粒状結晶となり、10ppm添加に比べ、表面がやや粗くなっている。

3・2 Zn/鋼板のエピタキシーに及ぼす各種めっき条件の影響

著者らは、前報にて⁴⁾Zn/鋼板のエピタキシーの程度の定量化を試みた。Fig. 3に、Zn/鋼板のエピタキシーの程度

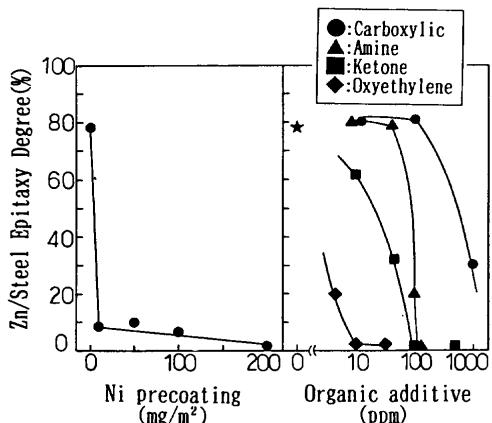


Fig. 3. Effect of plating conditions on Zn/steel epitaxy degree.

に及ぼすNiプレめっき、有機物添加の影響を示す。

Zn／鋼板のエピタキシーの程度は、Niプレめっきを10mg/m²行うのみで急激に低下し、その後、Niプレめっき付着量の増加と共に徐々に低下する。言い換えると、Niプレめっき10mg/m²で、鋼板結晶粒毎のZnのエピタキシャル成長を阻害する効果が認められる。

有機物添加の影響については、エピタキシーの程度は有機物の種類を問わず著しく低下する。ただし、低下の程度は、有機物の種類により異なり、カルボン酸系の添加では、緩やかに低下しているのに対して、オキシエチレン系では、極少量の添加で急激に低下している。一般に、有機物は、めっき結晶の成長点(キンク)に吸着し、通常の成長を妨害し、二次結晶の生成を促すことにより、めっき皮膜の結晶を微細化することが報告されている⁹⁾。今回検討した4種の有機物においても、めっき時のめっき結晶の成長点、あるいはめっき直前の鋼板表面に吸着し、通常の成長を妨害したため、Zn／鋼板のエピタキシーの程度が低下したと考えられる。エピタキシーの程度が、有機物の種類により異なるのは、有機物の吸着量が有機物の種類により異なるためと考えられる。

3・3 Zn結晶の配向性に及ぼす各種めっき条件の影響

Fig. 4に、Zn結晶の配向性に及ぼすNiプレめっき、有機物添加の影響を示す。面指数としては、(0002)面から(112̄2)面まで測定したが、ここでは、めっき条件に応じて特徴的な挙動を示した(0002), (10̄13), (10̄11), (10̄10)面についてのみ示す。

Niプレめっきを行うと、(0002), (10̄13)の配向指数が大きく減少し、(10̄11), (10̄10)面の指数は増加している。また、有機物を添加した場合もNiプレめっきを行った場合と同様の傾向を示している。ただし、有機物の添加量が1000 ppmと多くなると、(10̄10)面[Zn基底面が鋼板に対して直立している]の指数が、Niプレめっきを行った場合よりも高くなっている。

上記のめっき条件に対する配向指数の増減の傾向は、Zn／

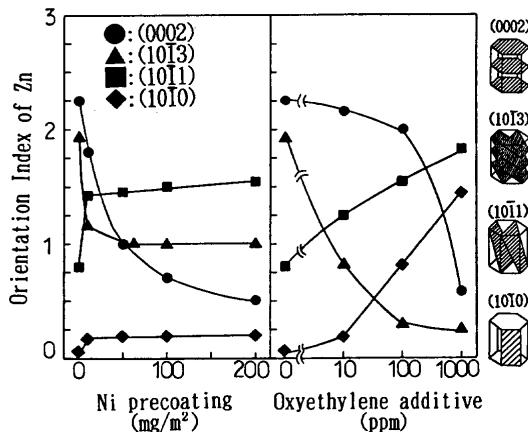


Fig. 4. Effect of plating conditions on orientation index.

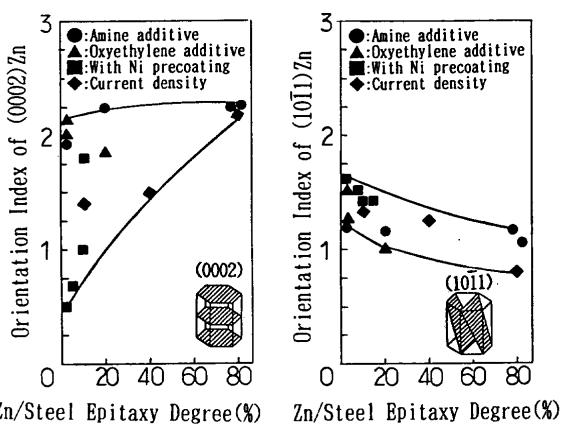


Fig. 5. Relationship between Zn/Steel Epitaxy Degree and orientation index of zinc electrodeposits.

鋼板のエピタキシーの程度と対応している。すなわち、Niプレめっき、有機物添加を行うと、3-2項で述べたようにZn／鋼板のエピタキシーの程度が低下し、それに対応して、(0002), (10̄13)の配向指数が減少、(10̄11), (10̄10)面の指数は、増加している。著者らは、前報にて⁴⁾、Znの配向性に及ぼす電解条件(電流密度、流速、浴温)の影響を調査し、Znが鋼板に対して、エピタキシャル成長する際は、(0002), (10̄13)面に配向し、ランダム成長時は、(10̄11), (10̄10)面等に配向することを報告したが、今回のNiプレめっき、有機物添加を行った場合も同様のことが生じていると推測される。

そこで次に、Niプレめっき、有機物添加を行った場合のZnのエピタキシャル成長、ランダム成長時の配向性を明らかにするため、Zn／鋼板のエピタキシーの程度と(0002)面、(10̄11)面の配向指数の関係を整理した。その結果をFig. 5に示す。(0002)面は、エピタキシーの程度と正の相関が³⁾、(10̄11)面は、エピタキシーの程度と負の相関が僅かに認められるが、めっき条件によるばらつきが大きい。これは、エピタキシャル成長の際に配向する面が(0002)面だけではなく、また、ランダム成長時に配向する面が(10̄11)面だけではなく

いためと考えられる。

ところで、Fe原板上での電気Znめっきにおいては、Fe原板表面に最も近い{110}Fe面と(0001)Zn面が平行であるというバーガースの方位関係が報告されている⁵⁻⁷⁾。鋼板表面と鋼板表面に最も近い{110}Fe面との傾斜角は、45°以内であるから、バーガースの方位関係に基づき、Znがエピタキシャル成長している場合、鋼板表面に対するZn基底面[(0001)Zn面]の傾斜角は45°以内と考えられる。そこで、Fig. 6に示すようにZn結晶面をZn基底面と鋼板表面の角度により、45°を境界に2種に分類した。Zn基底面と鋼板表面の角度が45°以下のZn結晶面には、(0002), (0004), (1013)面があり、これらの面をグループXとする。他方、Zn基底面と鋼板表面の角度が45°越えのZn結晶面は、(1012), (1011), (1010), (1120)面であり、これらの面をグループYとする。ここで、グループXとYのZn結晶面の配向指数を各々以下のように定義した。

グループXの配向指数

$$= \frac{\{I(0002) + I(0004) + I(1013)\}/\sum I(hkl)}{\{I_0(0002) + I_0(0004) + I_0(1013)\}/\sum I_0(hkl)}$$

グループYの配向指数

$$= \frac{\{I(1012) + I(1011) + I(1010) + I(1120)\}/\sum I(hkl)}{\{I_0(1012) + I_0(1011) + I_0(1010) + I_0(1120)\}/\sum I_0(hkl)}$$

$I(hkl)$: (hkl)面のX線回折強度

$I_0(hkl)$: ASTM記載の標準回折強度

上記のように定義したグループX, Yの配向指数とZn/鋼板のエピタキシーの程度との関係をFig. 7に示す。グループX, Yの配向指数とZn/鋼板のエピタキシーの程度には、めっき条件に係わらず明瞭な相関関係が認められる。グループXの配向指数は、Zn/鋼板のエピタキシーの程度が高くなるほど増加し、グループYの配向指数は、逆に減少する。このことから、Niプレめっき、有機物添加などのめっき条件に係わらず、Znが鋼板に対してエピタキシャル成長する際には、ZnはグループXの配向、すなわち、Zn基底面と鋼板表面の角度が45°以下の、(0002), (0004), (1013)面に配向し、ランダム成長時は、グループYの配向、すなわち、Zn

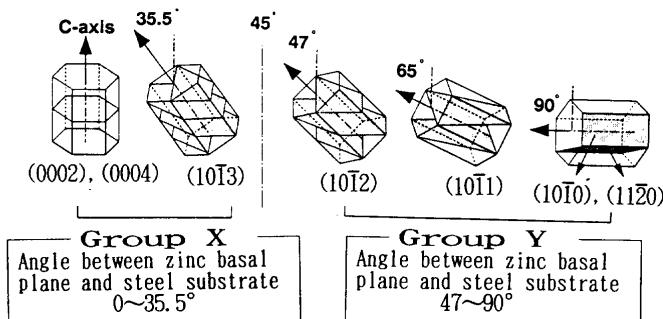


Fig. 6. Classification of zinc crystal plane.

基底面と鋼板表面の角度が45°を超える(1012), (1011), (1010), (1120)面に配向すると考えられる。

また、言い換えると、今回新たに導入したパラメーターであるグループX, Yの配向指数を評価すれば、鋼板に対するZnのエピタキシャル成長の程度を推定することができると考えられる。

3・4 Znの結晶形態に及ぼす初期めっき層の影響

Znの結晶形態は、Znが鋼板に対してエピタキシャル成長しているかどうかで大きく異なる。このことから、Zn結晶は、初期めっき層の形態に依存することが予想される。そこで、Znの結晶形態に及ぼす初期めっき層の影響について調査した。

Fig. 8に、Niプレめっき、オキシエチレン系有機物添加を行った場合の初期Zn層(Zn付着量: 1.0g/m²)の結晶形態を示す。標準条件では、Znは一定の方向性を持った積層組織となっており、鋼板に対してエピタキシャルに成長しているが、Niプレめっき、有機物添加の条件下ではいずれも、めっき初期段階で、既にZn結晶は微細かつランダムに成長している。この結果は、Fig. 2で示したZnめっきの最終段

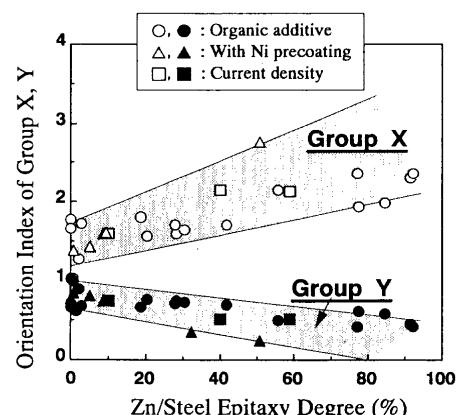
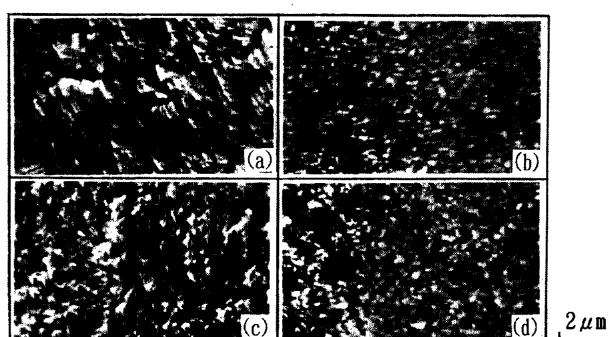


Fig. 7. Relationship between Zn/Steel Epitaxy Degree and orientation index of zinc electrodeposits (Angle between zinc basal plane and steel substrate, Group X: 0~35.5°, Group Y: 47~90°).



(a) Standard condition (b) With Ni pre-coating (10mg/m²)
(c) Oxyethylene additive (10ppm) (d) Oxyethylene additive (1000ppm) 2 μm

Fig. 8. Effect of plating conditions on the morphology of zinc electrodeposits at initial stage (Zn: 1.0g/m²).

階(Zn付着量: 20g/m²)の結果と良く対応している。

初期めっき層の影響を更に詳細に調査するため、めっき初期段階とそれ以降のめっき条件を変化させた。Fig. 9は、めっき初期(Zn付着量: 1.0g/m²)のみ浴中にオキシエチレン系有機物を1000ppm添加し、その後引き続き有機物無添加浴でめっきした最終状態(Zn付着量: 20g/m²)の結晶形態を示したものである。Zn結晶は、有機物添加浴にてめっきした場合(Fig. 2 (C), (d)参照)同様に微細となり、ランダムに成長している。また、Zn結晶の配向性もTable 2に示すように、めっき初期のみ有機物を添加し、その後有機物無添加浴でめっきしたものは、有機物添加浴でめっきした場合に近い配向指数となっている。これらの結果から、最終のZn結晶形態および配向性は、めっき初期段階の結晶形態の影響を強く受けていることがわかる。

3・5 各種めっき条件の比較

Niプレめっき、有機物添加の各めっき条件を比較するため、各々の条件下でのめっき過電圧、めっき皮膜の表面粗さを調査した。

Fig.10は、めっき過電圧に及ぼすNiプレめっき、有機物添加の影響を調査するため、Zn析出時の陰極電位を測定した結果である。陰極電位がマイナス側にシフトするほど、過電圧は高くなっていると言える。Niプレめっきを行っても過電圧は全く変化していない。それに対して、オキシエチレン系の有機物添加では、添加量が10ppmと少ない場合は、過電圧は、無添加とほぼ同一であるが、添加量が多くなると、かなり高くなっている。

ところで、Znの配向性は、過電圧に応じて変化することがPangarov¹⁰⁾により報告されている。Pangarovの報告によれば、Znの面方位は、過電圧の増加に伴い、(0001)→(1011)→(1120)→(1010)面に変化する。Fig. 4にて述べたように、

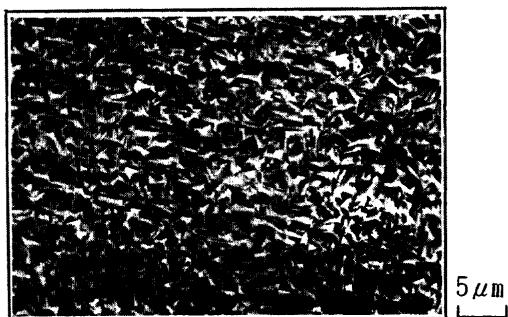


Fig. 9. Effect of oxyethylene additive at initial stage on the morphology of zinc electrodeposits [1000 ppm (1.0 g/m²) → 0 ppm (19.0)].

Table 2. Orientation index of group X*.

Standard condition (20g/m ²)	Oxyethylene additive, 1000ppm (20g/m ²)	Oxyethylene additive, 1000ppm (1g/m ²) ⇒ Standard condition (19g/m ²)
2.3	1.0	1.3

*group X : (0002) Zn + (0004) Zn + (1013) Zn

オキシエチレン系有機物の添加量が1000ppmと多くなると、(1010)面[Zn基底面が鋼板に対して直立している]の指指数が大きくなっている。これは、めっき過電圧が高くなつたためと考えられる。

Fig.11に、めっき皮膜の表面粗度に及ぼす各めっき条件の影響を示す。Niプレめっきの影響については、Ni付着量が極少量の10mg/m²で、表面粗度は、小さくなり、それ以上の付着量では、プレめっきの影響は飽和している。一方、オキシエチレン系有機物添加については、添加量が10ppmと少ない場合は、表面粗度は、無添加の場合より小さくなるが、添加量が多くなると逆に大きくなっている。

Znの配向性と表面粗度の関係について、鷺山ら¹¹⁾は、Zn基底面[(0002)面]が鋼板と平行に近い状態であれば、表面粗度は小さく、Zn基底面が、鋼板に対して、直立すれば、表面粗度は大きくなることを報告している。このことから、Znの結晶サイズが同等であれば、Zn基底面と鋼板表面の角度が大きくなるほど、表面粗度は大きくなると推察される。

Niプレめっき、オキシエチレン系有機物10ppm添加では、Fig. 4にて報告したように、Zn基底面と鋼板表面の角度が45°を超える(1011)面が増加している。よって、Znの配向性のみの観点からは、表面粗度は大きくなるはずであるが、実際は前述したように小さくなっている。これは、プレめっき、有機物添加により、Zn/鋼板のエピタキシーの程度

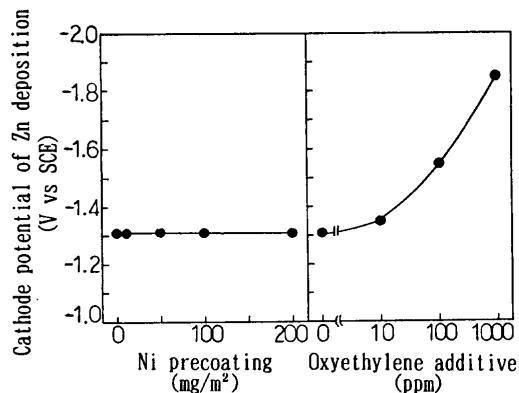


Fig. 10. Effect of plating conditions on the overvoltage of zinc electrodeposits.

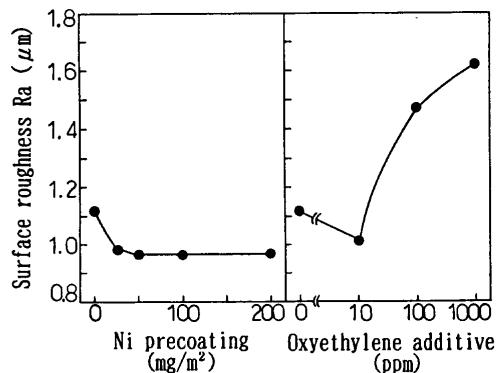


Fig. 11. Effect of plating conditions on the surface roughness of zinc electrodeposits.

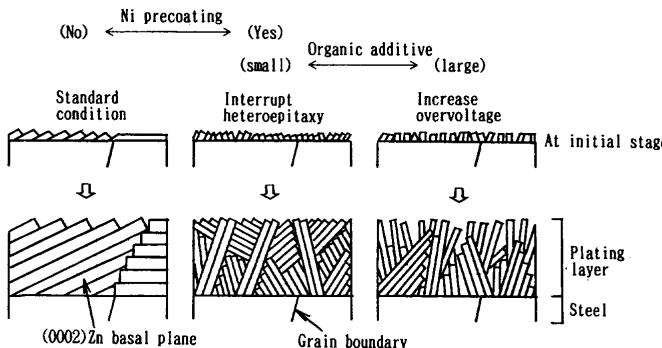


Fig. 12. Schematic drawing of the morphology of zinc electrodeposits under each plating condition.

が小さくなり、Zn結晶が微細化することによる平滑化の効果が大きいためと考えられる。

一方、オキシエチレン系有機物添加量が1000ppmと多くなると、Zn結晶は微細化しているものの、過電圧増加により、(1010)面に優先配向、すなわち、Zn基底面が鋼板に対して直立するようになるため、表面粗度は大きくなると考えられる。

以上より、各めっき条件下でのZnの結晶形態はFig.12のようになると考えられる。

Niプレめっきを行った場合、Znは、鋼板に対するエピタキシャル成長が阻害され、めっき初期段階よりランダム成長し、微細となる。いわゆるエピタキシャル成長遮蔽タイプの形態となる。Znの配向性は、Zn基底面と鋼板表面の角度が45°を超える(1012), (1011)面などが増加し、Zn基底面と鋼板の傾斜角は大きくなる。ただし、Zn結晶微細化による平滑化の効果が大きいため、表面粗度は小さくなる。

めっき浴中へ有機物を添加した場合は、その添加量に応じて、Znの結晶形態は変化する。添加量が少ない場合は、有機物が鋼板表面、あるいは、めっき途中のZn上に吸着し、Niプレめっきを行った場合と同様にエピタキシャル成長遮蔽タイプの形態となる。

一方、添加量が多くなると、エピタキシャル成長遮蔽タイプより、めっき過電圧を上げたタイプの形態となる。すなわち、Znの配向性は、(1010)面[Zn基底面が鋼板に対して直立している]が増加し、エピタキシャル成長遮蔽タイプに比べ、Zn基底面と鋼板の傾斜角はより大きくなる。Znは、ランダム成長し、微細となるが、Zn基底面の傾斜が非

常に大きくなるため、結果的に表面粗度は大きくなる。

4. 結言

電気Znめっき皮膜の結晶形態に及ぼすNiプレめっき、めっき浴中への有機物添加の影響を検討し、以下の結果を得た。

(1) Niプレめっき、有機物添加などのめっき条件に係わらず、Znが鋼板に対してエピタキシャル成長する際には、Znは、Zn基底面と鋼板の角度が45°以下の(0002), (1013), (0004)面に配向し、ランダム成長時は、Zn基底面と鋼板の角度が45°を超える(1012), (1011), (1010), (1120)面に配向する。

(2) Niプレめっきを行った場合、Znは、鋼板に対するエピタキシャル成長が阻害され、めっき初期段階よりランダム成長し、微細となる。鋼板に対するZn基底面の傾斜は大きくなるが、Zn結晶微細化による平滑化の効果が大きいため、表面粗度としては、小さくなる。

(3) めっき浴中へ有機物を添加した場合は、その添加量に応じて、Znの結晶形態は変化する。添加量が少ないと、Znは、Niプレめっきを行った場合と同様にエピタキシャル成長遮蔽タイプの形態となる。

一方、添加量が多くなると、めっき過電圧が高くなり、(1010)面[Zn基底面が鋼板に対して直立]が増加する。Znは、ランダム成長し、微細となるが、Zn基底面の傾斜が非常に大きくなるため、表面粗度は、大きくなる。

文 献

- 1) 鶴山 勝, 川辺正樹, 渡辺 勉: 鉄と鋼, 76 (1990), 1301.
- 2) H.Ohtsubo, T.Matsumoto, K.Nakai and Y.Ohmori : ISIJ Int., 34 (1994), 1002.
- 3) 中野博昭, 荒賀邦康, 岩井正敏, 川福純司: 鉄と鋼, 83 (1997), 635.
- 4) 中野博昭, 荒賀邦康, 岩井正敏, 川福純司: 鉄と鋼, 83 (1997), 785.
- 5) Y.Ohmori, K.Nakai, H.Ohtsubo, T.Yagi and T.Matsumoto : ISIJ Int., 33 (1993), 1196.
- 6) K.Kamei and Y.Ohmori: Proc. of GALVATEC '89, ISIJ, Tokyo, (1989), 449.
- 7) K.Kamei and Y.Ohmori : J.Appl. Electrochem., 17 (1987), 821.
- 8) K.S.Willson and J.A.Rogers: Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc., 51 (1964), 593.
- 9) J.M.West: 電析と腐食, 産業図書, 東京, (1977), 126.
- 10) N.A.Pangarov : Electrochim. Acta, 9 (1964), 721.