



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高速ニッケル電鍍加工に関する研究 : 液温の電着応力におよぼす影響について
Author(s)	山本, 正興; Yamamoto, Masaoki; 佐藤, 敏一 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 77, 33-42
Issue Date	1975-10-04
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41314
Type	departmental bulletin paper
File Information	77_33-42.pdf



高速ニッケル電鍍加工に関する研究

— 液温の電着応力におよぼす影響について —

山本正興* 佐藤敏一*

(昭和50年3月31日受理)

Study on High Speed Nickel Electroforming

— Effects of Bath Temperature on Internal
Stress of Electroformed Nickel —

Masaoki YAMAMOTO Toshikazu SATO

(Received March 31, 1975)

Abstract

The purpose of this paper is to investigate the possibility of high speed nickel electroforming at high current density with the flowing electrolyte method. As the electrolyte, Watt's bath, Watt's bath with saccharine as stress reducing agent and nickel sulfamate bath are used. Effects of the bath temperature on practical limiting current density and internal stress of electroformed nickel are discussed.

High speed nickel electroforming is possible with the flowing electrolyte method. The electroforming rate is about ten times in that of the electroforming rate in still electrolyte.

As the bath temperature increases, the internal stress in tensile state of electroformed nickel decreases.

High speed nickel electroforming can be carried out under the following conditions; in Watt's bath, the flow speed of electrolyte is 6 m/s, bath temperature is 70°C, current density is from 80 A/dm² to 140 A/dm², and the internal stress is 10 kg/mm² in tensile state; in Watt's with saccharine, flow speed of electrolyte is 5.4 m/s, bath temperature is 60°C, current density is from 80 A/dm² to 120 A/dm², internal stress is approximately 0 kg/mm²; in nickel sulfamate bath, flow speed is 5.4 m/s, bath temperature is 60°C, current density is from 60 A/dm² to 120 A/dm², and the internal stress is from 0 kg/mm² to 5 kg/mm² in tensile state.

Electroformed nickel from Watt's bath with saccharine and nickel sulfamate bath contains sulfur, which affects the internal stress of electroformed nickel.

1. 緒 言

電鍍加工は電気化学的な金属の陰極析出現象を利用する精密加工の一方法であり、電気メッキとその原理は同じである。電鍍加工では陰極に析出した電着金属を何らかの方法で分離して使

* 精密加工学第二講座

用する。その特徴とするところは、母型（陰極）表面形状の転写精度が著しく高いことであり、幅 0.5μ の彫刻マークでも正確に転写できる。実用的にはレコードのプレス原盤に代表される。また、他の加工方法では不可能な複雑な形状物を製造することも可能な場合がある。最近ではこのような電鍍加工の利点を生かして、かなり大型の構造物をニッケル電鍍によりシームレスの一体物として製造する動向も見られる¹⁾。電鍍加工は電気メッキと異なり電着金属の厚さはかなり厚く電着しなければならない。例えば、電気メッキにおいては電着金属の厚さは 50μ 以下が普通であるが、電鍍加工においては 100μ 以上、厚い場合には $10 \text{ mm} \sim 20 \text{ mm}$ にも達する場合もあり、電鍍に数週間も費やされることも希ではない。電鍍加工の工程の中で、電着に要する時間が非常に長く、したがって生産性は低くならざるをえない。これが広く普及しない大きな原因ともなっている^{2),3)}。このような電鍍加工の低生産性を改善するために種々の試みがなされているが、本質的な改良はなされていない。

電鍍加工は価格、取扱いの容易さから、かつては銅電鍍加工が主におこなわれていたが、現在は、強度、耐食性の点からニッケルが電鍍加工の主流を占めており、電鍍加工に関する報文は最近ではほとんどがニッケル電鍍加工に関するものである。特にスルファミン酸ニッケル浴が開発されてからはその傾向が著しい。しかしニッケル電鍍加工の低生産性についての問題は実質的にはほとんど解決されていない。電鍍加工の生産性を高めるには実質的な律速段階である電着過程をスピードアップすればよい、すなわち高電流密度にて電着すればよいが⁴⁾、高電流密度による電着は種々の難点が指摘されている⁵⁾。

本実験では、このような観点から電解液流動方式を採用し、高電流密度によるニッケルの高速電鍍加工を試み、ニッケル電鍍加工において最も大きな問題とされている電着応力を測定し、主として電着応力に対する液温の影響を検討することを目的としたものである。

2. 実 験

2.1 高速電鍍加工の電気化学的根拠

電着時の限界電流密度は陰極表面部に存在する拡散層を拡散する金属イオンの量と電気泳動によって運ばれる金属イオンの量の合計によって決定され、次式で示される⁶⁾；

$$I = DnFC/d(1-\alpha)$$

ここで、 I ：限界電流密度、 D ：金属塩の拡散係数、 n ：金属イオンの荷電数、 F ：ファラデー定数、 C ：金属イオン濃度、 d ：拡散層の厚さ、 α ：金属イオンの輪率（事実上一定）、である。これから高速電鍍加工をおこなうには、1) D を大きくする、すなわち液温を高くする、2) C を大きくする、すなわち金属イオン濃度を高くする、3) d を小さくする、すなわち強い攪拌をおこなう、ことにより可能と考えられる。中でも d を小さくすることが最も有効であると考えられる。例えば、硫酸ニッケル浴を使用する場合、静止浴中では、 $I=14 \text{ A/dm}^2$ 、であるのに対し強い攪拌状態下の浴では d の厚さは静止浴の場合に比較して $1/30$ 程度となり、 $I=420 \text{ A/dm}^2$ 、との報告⁶⁾ もある。拡散層の厚さ d を小さくする方法としては超音波照射、母型回転方式、電解液の両極間の強制通過方式（電解液流動方式）などが考えられるが、中でも電解液流動方式が比較的簡単で効果があると考えられる。実用的には使用しうる電流密度が数分の一としても、約 100 A/dm^2 程度の電流密度によるニッケルの電鍍加工は十分可能であると考えられる。この値は通常の方法である静止浴中または浴のゆるやかな攪拌状態下での密流密度である $5 \text{ A/dm}^2 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ に比較して十分な高電流密度であるといえる。

2.2 実験装置

前節で述べた理由により、本実験においては電解液流動方式によるニッケルの高速電鍍加工をおこなった。実験装置概要を図1に、電鍍治具を図2に示す。ポンプにより電解液を強制的に電鍍治具中に送り込む方式である。電鍍治具は厚さ約10 mmの透明アクリル板である。極間距離は10 mmとし、この間を電解液が通過する。電鍍基板は市販の純銅圧延板で厚さ0.4 mmのものを10 mm×210 mmに切断し、電鍍面を10 mm×100 mmに設定し、非電鍍部には絶縁塗料(エポキシ樹脂)を塗付した。陽極にはメッキ用地金の電解ニッケルを10 mm×10 mm×150 mmに切り出し治具中に装着した。

2.3 電解液

電解液(以下浴という)は三種類使用した。硫酸ニッケルを主成分とするワット浴、ワット浴に応力減少剤としてサッカリン(ナトリウム塩)を添加したもの、およびスルファミン酸ニッケル浴である。ワット浴は古くからニッケルメッキ用の浴として使用されてきたものであって、安価で取扱いが容易であることを利点とし、サッカリンはその添加量が微量であっても応力減少の効果が高いものであり、スルファミン酸ニッケル浴は電着時の残留内部応力(これを一般に電着応力という)が小さいことを特徴とする。電解液組成を表1に示す。使用した薬品は一級化学試

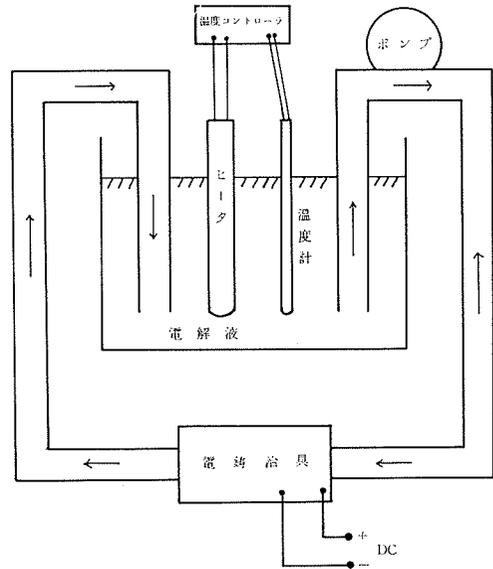


図1 高速電鍍加工装置概要

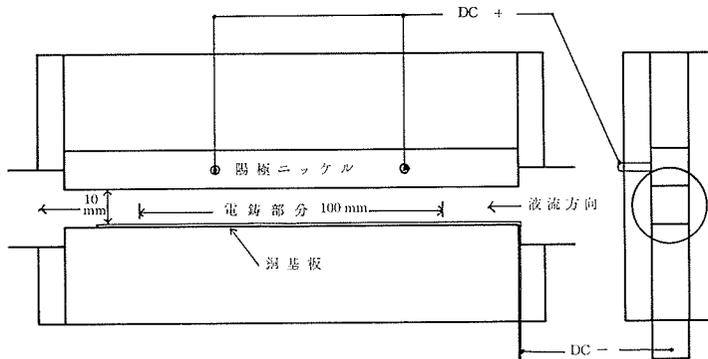


図2 高速電鍍治具

表1 電解液組成 (g/l)

薬品	ワット	ワット+サッカリン	スルファミン酸ニッケル
NiSO ₄ ·7H ₂ O	350	350	
NiCl ₂ ·6H ₂ O	45	45	5
H ₃ BO ₃	30	30	40
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·H ₂ O			600
サッカリン		0.1	

薬、またはそれに相当するメッキ用薬品を使用した。所定の組成に調製後、低電流密度 (0.05 A/dm²) で長時間 (20 時間) 空電解をおこない不純物金属を電着除去した後に活性炭処理およびろ過をおこない有機不純物および不溶性不純物を除去した。液量は 18 ℓ である。

2.4 実験方法

浴中に不純物金属イオンの混入をさけるためにはポンプ内部に金属露出部のないことが必要とされるので、ポンプの選択は制限され、本実験で使用したポンプはポリプロピレン製のものである。このため使用する液温、流量はそれぞれ 70°C, 32 ℓ/min~36 ℓ/min が限度である。したがって本実験における液温、流量はこの範囲内に制限された。流量から計算した治具中を通過する液流速は 5.4 m/s~6 m/s である。従来の電鍍加工における電流密度は 10 A/dm² 以下であるが、本実験ではその目的から密流密度を 20 A/dm²~140 A/dm² の範囲について検討した。液温は 40°C~70°C の範囲について検討した。ワット浴の場合は 40°C~70°C, ワット浴にサッカリン添加の場合は 50°C~70°C, スルファミン酸ニッケル浴の場合は液温 65°C 以上においては分解する可能性があるので 45°C~60°C とした。実験は各条件について平均 3 回おこない、結果にはその平均値を示した。実験値と平均値の差は平均値に対して ±10%~20% である。

電着応力の測定方法として種々の方法が提示されている。特に土肥、鶴飼、大規⁷⁾らの提出している電着応力の測定方法および計算方式は非常に正確なものであるが、計算が複雑であり、また、測定方法も本実験に適さない。本実験では 10% 程度の誤差は許されるものとの考えから、電鍍基板の電鍍ニッケルの電着応力による曲りから比較的簡単な計算式により電着応力を算出した。図 3 は電鍍基板の電着応力による変形を模式的に示したものである

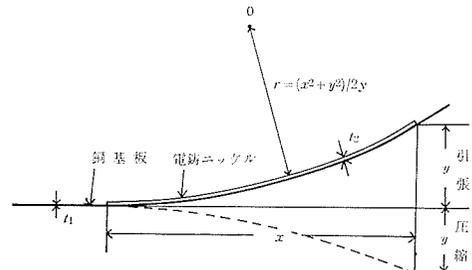


図 3 電着応力により変形した基板

が、この変形が半径 r の円の円弧に相当するものと仮定すると、図中の x , y を測定して、半径 $r = (x^2 + y^2) / 2y$ となる。電鍍ニッケルの厚さを測定し、半径 r とから電着応力を次式⁸⁾によって算出した;

$$\sigma = \frac{1}{r} \left\{ \frac{E_2}{2} (t_1 + t_2) + \frac{t_1^3 + (E_2/E_1) t_2^3}{6t_1t_2 \frac{t_1 + t_2}{E_1t_1 + E_2t_2}} \right\}$$

ここで、 σ : 電着応力, t_1 : 電鍍基板の厚さ, t_2 : 電鍍ニッケルの厚さ, E_1 : 電鍍基板のヤング率, E_2 : ニッケルのヤング率, である。

電着応力は電鍍ニッケルの厚さが 30 μ 以上であれば厚さの影響を無視できるものとされているので、本実験では電鍍ニッケルの厚さは 300 μ 程度を目標とした。

以上の方法により、高速ニッケル電鍍加工の場合の実用的な電流密度の上限、および電流密度と電着応力の関係を液温の面から検討した。

3. 実験結果とその検討

3.1 高速ニッケル電鍍加工における実用上の電流密度の上限

ニッケル電鍍加工においては電着応力の存在が問題とされ、多くの場合有害である。実際には電鍍加工品の目的によって電着応力の許容限度を決め、液温、電流密度を適当に使用することにより電着応力が許容限度内になるように操業する。したがって電着応力の大きさによって実際

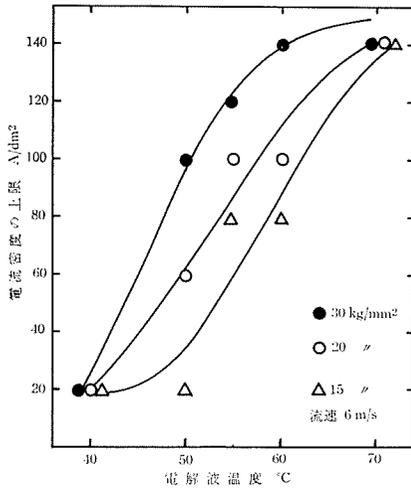


図4 ワット浴の場合の電流密度の上限

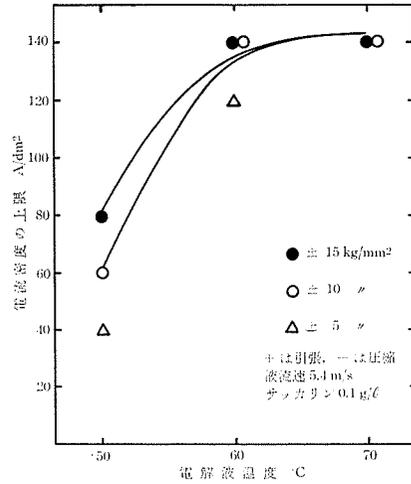


図5 ワット浴にサッカリン添加の場合の電流密度の上限

に使用できる液温，電流密度が決定される。本実験において，電鍍ニッケルの結晶組織が健全であることを前提として電着応力の上限を設定した場合の電流密度の上限と液温の関係を図4～図6に示す。図4はワット浴，図5はワット浴にサッカリン添加，図6はスルファミン酸ニッケル浴の場合である。いずれの浴の場合も液温上昇にとまない実用的な意味での電流密度の上限は上昇する。ワット浴の場合，電着応力の上限を15 kg/mm²とした場合には，液温60°Cで80 A/dm²，液温70°Cで140 A/dm²の高電流密度が使用できる。ワット浴にサッカリンを添加した場合，電着応力の上限を引張，圧縮ともに5 kg/mm²とした場合，液温50°Cで60 A/dm²，液温60°Cで100 A/dm²の高電流密度が使用できる。さらにスルファミン酸ニッケル浴の場合，電着応力の上限を引張応力で5 kg/mm²とした場合，液温55°Cで40 A/dm²，液温60°Cで100 A/dm²の高電流密度が使用できる。

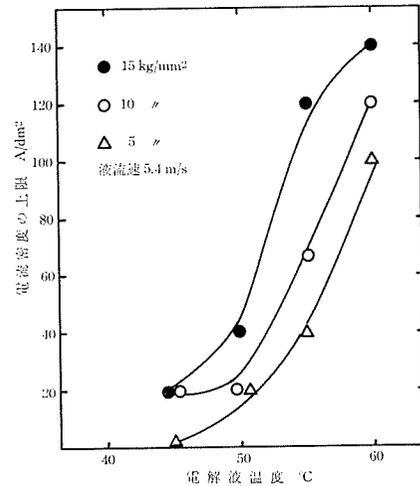


図6 スルファミン酸ニッケル浴の場合の電流密度の上限

星野ら⁹⁾は電気化学的な限界電流密度をワット浴を使用して測定しているが，それによると液温60°C，液流速6 m/sで140 A/dm²～150 A/dm²であると計算している。本実験においても同一条件で電着応力の上限を30 kg/mm²とした場合の実用上の電流密度の上限は140 A/dm²である。したがって大きい電着応力が許容される場合には電気化学的な限界電流密度に近い高電流密度を使用しうるものと考えられる。

本実験での電解液流動方式により，従来の電鍍加工で使用されてきた5 A/dm²～10 A/dm²の電流密度に比較して10倍～20倍の高電流密度を使用しうる事が明らかとなった。

3.2 電着応力と液温，電流密度の関係

電解液流動方式により高速ニッケル電鍍加工をおこなった場合の電着応力と電流密度の関係を液温をパラメータとして図7～9図に示す。図7はワット浴，図8はワット浴にサッカリン添

加の場合、図9はスルファミン酸ニッケル浴の場合である。

一般に浴の種類を問わず、液温の高いほど電着応力は引張応力を減じ、ワット浴にサッカリン添加の場合、スルファミン酸ニッケル浴の場合、高い液温においては圧縮の電着応力を示すようになる。

ワット浴においては液温 40°C、50°C の場合、電流密度の上昇にともない電着応力は著しく増加し、液温 60°C の場合、80 A/dm² までは電流密度上昇にともない電着応力は 10 kg/mm² まで

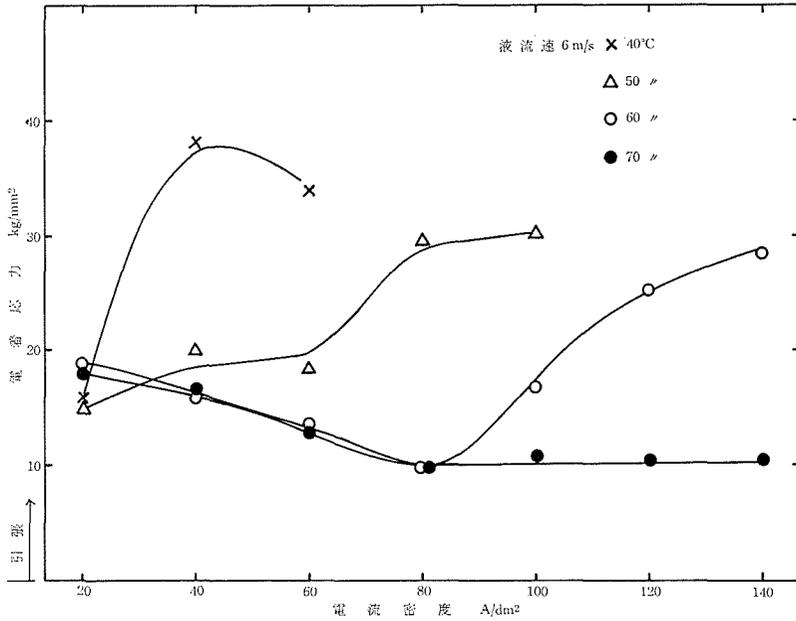


図7 液温の電着応力に対する影響—ワット浴

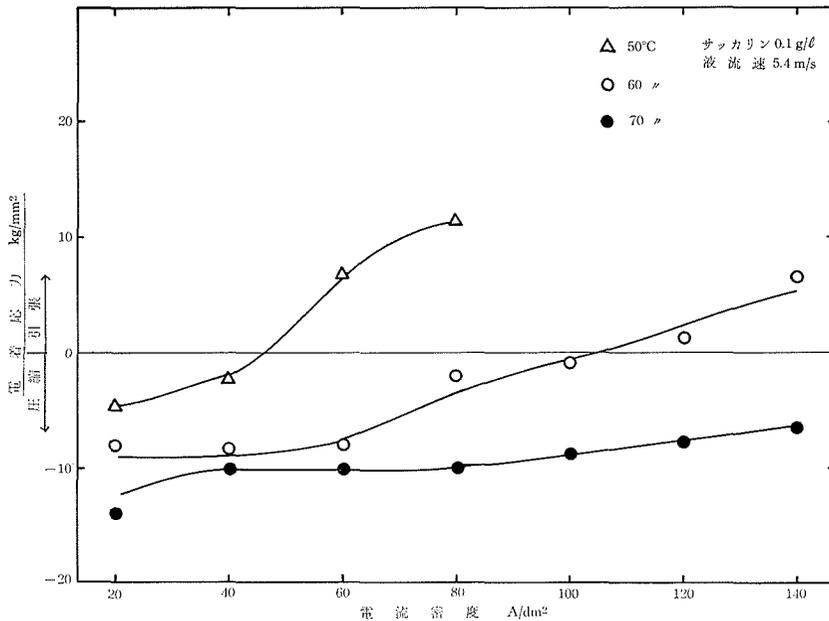


図8 液温の電着応力に対する影響—ワット浴にサッカリン添加

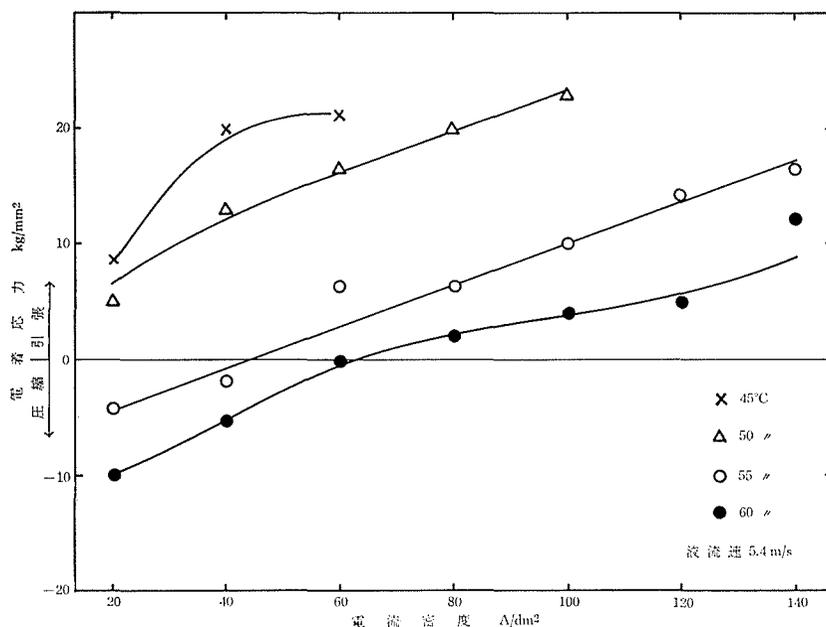


図9 液温の電着応力に対する影響—スルファミン酸ニッケル浴

しだいに低下し、以後電流密度上昇にともない再び増加する。液温 70°C の場合、電流密度 80 A/dm^2 までは液温 60°C の場合とほとんど同じ経過を示すが、電流密度 $100\text{ A/dm}^2\sim 140\text{ A/dm}^2$ においても電着応力の増加は見られず、ほぼ一定の 10 kg/mm^2 の電着応力を示す。ワット浴を使用した場合の本実験で得られた最低電着応力は引張応力で 10 kg/mm^2 であるが、この値は従来報告されているワット浴の場合の最低電着応力にほぼ等しいものである¹⁰⁾。液温 70°C の場合のように高電流密度側において電流密度の値にかかわらず、一定の低電着応力を示すということは、電着応力が電流密度の変化に影響されないということであり、実際の電鍍加工のように母型形状に変化があり電流密度が均一にならないような場合にはこの現象は特に有利に作用する。

ワット浴に応力減少剤としてサッカリンを添加した場合、液温 50°C では電流密度上昇にともない電着応力は弱い圧縮応力から 10 kg/mm^2 程度の引張応力へと変化する。液温 60°C でも同様な変化が見られるが、その程度は非常にゆるやかであり、電流密度 $80\text{ A/dm}^2\sim 120\text{ A/dm}^2$ の範囲で電着応力はほぼ 0 kg/mm^2 となる。液温 70°C では電流密度にほとんど影響されず、圧縮応力でほぼ一定値 10 kg/mm^2 の電着応力を示す。本浴使用の場合、電鍍加工における電着応力が 0 kg/mm^2 に近いほど有利である点を考慮すれば、液温 60°C 、電流密度 $80\text{ A/dm}^2\sim 120\text{ A/dm}^2$ が最も適している。

スルファミン酸ニッケル浴の場合、いずれの液温においても電流密度上昇にともない電着応力はしだいに引張応力方向への変化を示し、ワット浴にサッカリンを添加した場合と変化の様子は類似している。液温 55°C 、 60°C においては応力減少剤を添加しないにもかかわらず、電流密度 $20\text{ A/dm}^2\sim 40\text{ A/dm}^2$ で圧縮の電着応力を示す。また液温 60°C では、電流密度 $60\text{ A/dm}^2\sim 120\text{ A/dm}^2$ で電着応力は 5 kg/mm^2 以下の弱い引張応力であり、ワット浴にサッカリンを添加した場合と同じ理由により、この範囲の電流密度を使用することにより低電着応力の高速ニッケル電鍍加工が可能と考えられる。

電着応力の生因については古くから論じられ、いくつかの説が提出¹¹⁾されている。その主な

ものを挙げると次のようなものである；1) 水素説—電着時に共析した水素が電着金属中に固溶した後に金属中を拡散し、金属外に排出され、そのため電着金属の結晶格子が収縮し引張応力を示す。室温においても金属中に固溶された水素の拡散能力は大きく、また水溶液系の電解液を使用する場合には陰極においてたとえ微量であっても水素が共析されることを考慮すれば、この説は引張応力の大きな原因と考えられる。2) 転位説—電着成長する金属表面の表面張力により空孔近傍に刃状転位が生成され結晶格子を収縮させ引張応力を与える。電着金属の結晶粒が小さいと転位の存在量も特に結晶粒界近傍では大きいと考えられるから、この説は結晶粒の大きさを考慮する必要がある場合に有利である。3) 吸着説—応力減少剤などが添加された場合、電着金属上の表面空孔に優先的に吸着し、転位の生成を妨げるため圧縮応力を生ずると考えられている。さらに電着金属内部で含有された応力減少剤等がより安定するような化学的、物理的变化がおこり、その結果わずかながら体積膨脹をともなう場合も考えられ、この場合も圧縮応力を示す。

以上の電着応力生因の諸説を根拠として本実験の結果を検討する。全般に液温が低い場合に電着応力は引張方向へ大きくなるのが見られたが、液温が低い場合にはニッケル析出のための過電圧が高くなり、相対的に水素発生のための過電圧に近づき、水素の共析量が多くなる。その結果電鍍ニッケル中に固溶する水素量は多くなり、引張応力は増大する。すなわち生因 1) が強く作用しているものと考えられる。ワット浴に応力減少剤としてサッカリンを添加した場合およびスルファミン酸ニッケル浴の場合においてはいずれの液温でも電流密度上昇にともない電着応力は引張応力方向に増大するが、これも電流密度を上げることはニッケル析出のための過電圧を上げることになることを考慮すれば水素による影響が強く反映しているためと考えられる。

ワット浴の場合、液温 40°C、50°C における電流密度上昇にともなう電着応力の引張応力方向への増大は上述の理由によるものと考えられる。液温 60°C における電流密度 80 A/dm² までの電着応力の電流密度上昇にともなう低下は結晶粒の大きさと生因 2) の転位説により説明できる。80 A/dm² までは電流密度上昇により結晶粒はしだいに大きくなるのが認められる。結晶粒が大きいと導入される転位の数も少なくなり、引張応力は低くなるものと考えられる。液温 70°C、電流密度 80 A/dm² までの場合も同様に考えられる。液温 60°C、電流密度 100 A/dm² 以上における電着応力の引張応力方向への増加も液温 40°C、50°C の場合の原因と同様に考えられる。液温 70°C、電流密度 100 A/dm² 以上において電着応力がほぼ一定値を示すのは結晶粒の大きさが電流密度によりあまり変化していないことから結晶中に導入される転位の数の少ないことが強く影響しているものと考えられる。

本実験において応力減少剤として使用したサッカリンはイオウを含む有機化合物である。ニッケル電着において応力減少剤として使用されるものはほとんどイオウを含む有機化合物であり、電着ニッケル中にイオウが含有されているが、含有されたイオウはニッケル硫化物として存在する。生成した硫化ニッケルの比重は金属ニッケルより小さいため体積の膨脹をきたし圧縮応力を示すものと考えられる。ワット浴にサッカリン添加の場合の電鍍ニッケル中のイオウは表 2 に示すように 0.03% 程度である。ワット浴に応力減少剤を添加した場合における電着応力は電着応力の種々の生因（引張応力、圧縮応力の両方）の競合した結果と解釈するのが妥当であると思われる。各生因の相互間の影響と電着条件との関係等により電着応力は決定されると考えられるが、これらの諸関係は非常に複雑¹¹⁾ であって詳細な解釈は未だされていない¹¹⁾。

スルファミン酸ニッケル浴の場合、応力減少剤を添加しなくとも電着応力は引張応力成分が低く、一部圧縮応力を示す。Green¹²⁾ によれば、スルファミン酸イオン (H₂SO₃⁻) は陽極において分解反応をおこし、アゾ・ジ・スルホネイトイオン (NSO₃)₂⁻ を生じ、これが応力減少剤と同じ

表2 電鍍ニッケル中のイオウ含量—液温 60°C, 流速 5.4 m/s

電流密度 \ 浴名	ワット浴	ワット+サッカリン	スルファミン酸ニッケル
20 A/dm ²	Swt % 0.003	Swt % 0.029	Swt % 0.019
80 A/dm ²	Swt % 0.002	Swt % 0.032	Swt % 0.007
120 A/dm ²	Swt % 0.002	Swt % 0.036	Swt % 0.010

作用機能をもつため、スルファミン酸ニッケル浴からの電着ニッケルが低電着応力を示すとしている。アゾ・ジ・スルホネイトイオン中にもイオウが含まれているから、これが応力減少剤と同じ作用をするならば電鍍ニッケル中にもイオウが含有されている可能性がある。表2に示したようにスルファミン酸ニッケル浴からの電鍍ニッケル中には微量ではあるがイオウが含有されている。表2に示した本実験での電鍍ニッケルのイオウの分析結果では、ワット浴、スルファミン酸ニッケル浴、ワット浴+サッカリン、の順に電鍍ニッケル中のイオウ含有量が増加し、この順に応じて電着応力は引張応力を減じ圧縮応力をも示すようになる。スルファミン酸ニッケル浴では陽極ニッケルの溶解性が著しく低下する現象が認められたが、これはニッケルの陽極溶解以外の反応が生起していることを示すものであり、Green¹²⁾の報告を支持するものと考えられる。スルファミン酸ニッケル浴の場合、イオウの分析結果と電着応力の特性から考えてワット浴とワット浴に応力減少剤を添加した場合の中間の性質、もしくはワット浴に応力減少剤添加の場合に近い性質を示す理由が明らかとなったものと考えられる。

4. 結 言

1) 電解液流動方式により、高電流密度による高速ニッケル電鍍加工は基本的には十分可能と考えられる。この場合、操業条件を適当にとれば低電着応力の電鍍加工が可能である。

2) 液温上昇により電着応力は引張応力を減ずる。

3) ワット浴では流速 6 m/s, 液温 60°C, 電流密度 80 A/dm², および液温 70°C, 電流密度 80 A/dm²~140 A/dm²で引張応力で 10 kg/mm²の低電着応力を示す。ワット浴にサッカリン添加の場合、流速 5.4 m/s, 液温 60°C, 電流密度 80 A/dm²~120 A/dm²で電着応力はほぼ 0 なる。スルファミン酸ニッケル浴の場合、流速 5.4 m/s, 液温 60°C, 電流密度 60 A/dm²~120 A/dm²で電着応力は 0~5 kg/mm²の弱い引張応力を示す。

4) 電着応力の生因は引張応力および圧縮応力の両生因が競合的に作用するものと考えることにより、浴種および電鍍条件の相違による電着応力の変化を説明できる。

5) スルファミン酸ニッケル浴の場合の低電着応力は、スルファミン酸イオンの陽極反応を考慮することにより説明できる。

参 考 文 献

- 1) R. N. Hanson, D. G. Dupree and K. Lui: Plating, Vol. 55, No. 4, 347 (1968).
- 2) 山本正興, 佐藤敏一: 電気加工学会誌, Vol. 6, No. 11, 1 (1972).
- 3) 佐藤正雄: 金属表面技術, 20周年記念特集号, 最近の進歩, 27 (1970).
- 4) 山本正興, 佐藤敏一: 非削加工, Vol. 1, No. 11, 17 (1970).
- 5) 木下直治, 川上賢蔵: 金属表面技術, Vol. 12, No. 4, 140 (1961).
- 6) 大高徹男: 金属(現代の表面技術), Vol. 39, No. 18 (1969).
- 7) 土肥, 鶴飼, 大規: 日本機械学会論文集, Vol. 39, No. 323, 2020 (1973).

- 8) F. C. Schmit: *Plating*, Vol. 56, p. 395 (1969).
- 9) 星野, 呂: 金属表面技術, Vol. 23, No. 5, **263** (1972).
- 10) 小西三郎: 金属表面技術, Vol. 12, p. 47 (1961).
- 11) J. B. Kushner: *Plating*, Vol. 60, No. 12, **1246** (1973).
- 12) A. F. Greene: *Plating*, Vol. 55, No. 6, **594** (1968).