

UDC 621.357 : 669.14-122.2-415 : 620.193 : 669.245'5

論 文

Ni-Zn 合金電気めつき鋼板の耐食性*

渋谷敦義**・栗本樹夫**・是川公毅**・野路功二**

Corrosion-resistance of Electroplated Ni-Zn Alloy Steel Sheet

Atsuyoshi SHIBUYA, Tatsuo KURIMOTO, Kimitake KOREKAWA, and Kohji NOJI

Synopsis:

The Ni-Zn electroplated steel sheet was studied in order to improve the corrosion-resistance of the Zn electroplated steel sheet.

In a sulfate bath, Ni-Zn alloy was plated on steel sheets under the high current density (20A/dm²). The relationships among Ni content in deposited film, deposited phase, and corrosion resistance were investigated, and the corrosion behavior of the Ni-Zn plated steel sheet was discussed.

The results are summarized as follows:

(1) Under high current density as well as under low current density, γ -phase of Ni-Zn alloy deposits preferentially, and the deposited film is of dual phase consisting of $\eta + \gamma$ for low nickel content, or of $\alpha + \gamma$ for high Ni content.

(2) The film of γ -phase consisting of 10%~16% nickel content shows the best corrosion resistance with a good lustrous appearance, and protects the steel well. The film of dual phase of $\gamma + \alpha$ shows the less corrosion resistance than one of dual phase of $\gamma + \eta$.

(3) It is supposed that good protection of γ -phase film is based on the corrosion potential of this film being less noble than the steel, and changing to more noble site by concentrating of nickel on the corroded surface during the corrosion advancing.

1. 緒 言

電気めつき法による鋼板の表面処理はめつき母材の機械的性質を損わないという特徴を有しており、亜鉛めつき鋼板、ぶりきなどがこの方法で帯鋼へ連続的に製造されている。鋼板の防食用として電気亜鉛めつき鋼板が使用される分野も多いが、皮膜の付着量は一般的に少なく、耐食性の面より用途も限定される。耐食性を向上させるために付着量を増大させることが行われており、さらには電析亜鉛皮膜の改質をはかるための亜鉛ベースの複合¹⁾及び分散²⁾めつき、あるいは多層³⁾めつきが、耐食性向上のため最近試みられている。本研究は電析皮膜の改質をはかることを目的に Ni-Zn 合金電気めつきを鋼板に適用し、その耐食性を調べたものである。

Ni-Zn 合金が電析することは古く⁴⁾から知られている合金系の一つである。塩化物や硫酸塩の酸性浴、シアニ化合物やアンモニア化合物のアルカリ性浴などから各種組成の Ni-Zn 合金が析出可能であることが報告され

ている。また電解条件と合金の析出状態、組成あるいは結晶構造などとの関係についても報告^{5)~10)}がある。これらの報告の多くは比較的低電流密度域の検討が主で、高電流密度域でのものは少ない。この電析 Ni-Zn 合金の耐食性¹¹⁾¹²⁾については、純亜鉛の皮膜より 5~7 倍の耐食性を示すと言われているが、詳細には言及されていない。

本報告では、今まで報告されている電流密度域より高い領域で、硫酸塩浴を用い、種々の皮膜組成を有するめつきを行い、その組成と鋼板に対する耐食性との関係を調べ、あわせてその腐食過程を追跡し、Ni-Zn 合金の腐食挙動について考察を加えた。

2. 実 験 方 法

2.1 めつき

めつき浴は、市販特級の試薬を用いて調製した。硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、および硫酸ナトリウムを純水に溶かし、建浴を行つた。硫酸ナトリウムを 0.5 mol/l と一

* 昭和 54 年 4 月 本会講演大会にて発表 昭和 54 年 10 月 22 日受付 (Received Oct. 23, 1979)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasuhondori Amagasaki 660)

定にし、ニッケルイオン、亜鉛イオンの濃度を種々変化させた。これらの浴中の量は、ニッケルイオンの多い場合はニッケルイオンを 1 mol/l とし、亜鉛濃度を变化させた。逆の場合は亜鉛イオンを 1 mol/l とし、ニッケルイオンを変化させた。

内径 120 mm × 60 mm × 200 mm のガラス製容器にそれぞれの濃度に調整しためつき浴を 1 l 入れ、ウォーターバス中で 50°C に保持し、マグネティックスターの攪拌のもとでめつきを行い、合金めつき鋼板を作製した。

用いた鋼板は厚さ 0.4 mm の冷延鋼板で、トリクロールエチレンの溶剤脱脂後、めつき面積が 50 mm × 100 mm になるように速乾性エポキシ系塗料でシール、めつきに供した。

めつきは、このシール済みの鋼板をアルカリ電解脱脂-水洗-酸洗-水洗-めつきという通常のめつき工程で処理し、アノードにはカソードと同一面積を有する亜鉛板を 5 cm 離して用いた。電流密度は主として 20 A/dm² で行い、pH を硫酸で調節し、2.0~2.2 と一定にして行つた。

なお耐食性評価を行う場合、一部には、帯鋼を連続的にめつきした合金電気めつき鋼板を用いた。

にめつきした合金電気めつき鋼板を用いた。

2.2 めつき皮膜の評価

電析しためつき皮膜の組成については、10% 塩酸に過酸化水素水を加えた溶液で皮膜を溶解し、ニッケル、および亜鉛を原子吸光分析で定量した。

さらに析出相の同定には CuK α による X 線回折を行い、A. S. T. M. カードと参照し、析出相を同定した。また電析面を SEM で観察し、表面よりニッケルおよび亜鉛の状態を EPMA で分析した。

JIS Z 2371 に準ずる塩水噴霧試験を行い、赤錆発生時間により耐食性の評価をし、さらに腐食電位の測定、分極抵抗法による腐食電流密度の測定も併せて行つた。

腐食過程の変化を見るため、めつき面上に生成する腐食物の原子吸光分析による定量を行い、さらにめつき面の組成の変化を調べるための蛍光 X 線分析法による組成分析、その表面状況を把握するため ESCA による状態分析も行つた。

3. 実験結果

3.1 合金電気めつき皮膜の状態

全硫酸塩浴での電析めつき皮膜中のニッケル含有量と

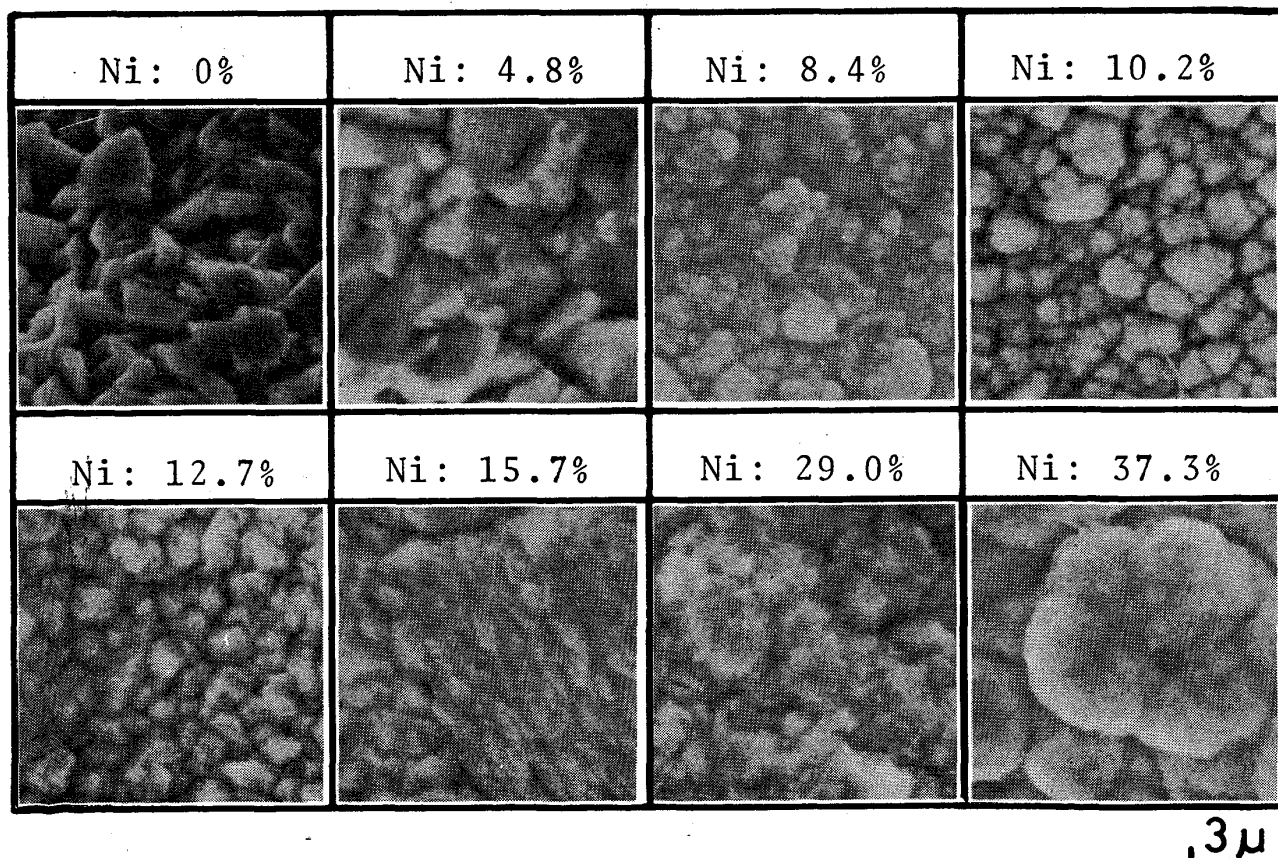


Photo. 1. Crystallography of the electrodeposited Ni-Zn alloy film by SEM.

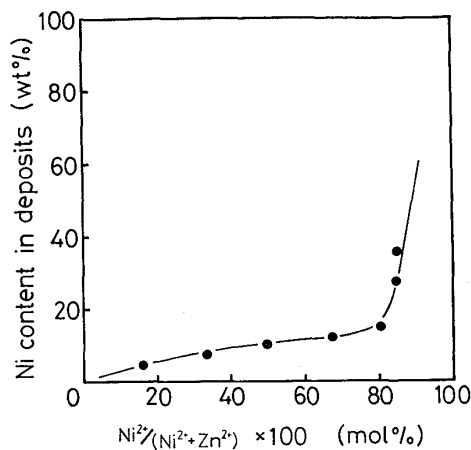


Fig. 1. Relation between the nickel concentration in the bath and the nickel content in the electrodeposited Ni-Zn alloy film. (20A/dm², 50°C, pH: 2.0~2.2)

めつき浴中のニッケル、亜鉛濃度との関係を Fig. 1 に示す。浴中のニッケル濃度が増加するにつれて、皮膜中のニッケル含有量は増加するが、ニッケル含有量 10~20% の領域では、浴中のニッケルイオン濃度が増加しても、皮膜中のニッケル含有量の増加は小さく、めつき浴中の濃度変化に対する依存性が少ない。20A/dm² という比較的高電流密度での電析においても傾向は既報の結果とよく一致している。めつき外観は、ニッケル含有量の低い領域では、純亜鉛皮膜と類似しているが、ニッケルが高くなると光沢を帯び、10~20% で白銀色で光沢のある美しい外観を示す。さらに増加すると光沢は失

なわれ、表面がざらついてくる。めつき面の SEM による観察結果を Photo. 1 に示す。ニッケル含有量の低いところは、亜鉛と同じように角ばった様子を示しているが、ニッケルが高くなるにつれて、結晶が細かくなり、一つ一つ丸くなってきている。光沢のあるところはさらに細かくなり、平滑化している。さらに増加すると結晶が大きくなり、平滑性は失われる。微視的なこのような変化が、外観の変化につながっていると考えられる。

Photo. 2 には、皮膜中のニッケル、亜鉛の分布の一例をニッケル含有量 29% のものについて EPMA によって表面分析した結果を示す。ニッケル、亜鉛は均一に皮膜中に存在すると考えられる。

皮膜の析出状態を CuK α を用いた X 線回折で調べた結果を Fig. 2 に示す。ここにはニッケル含有量によつ

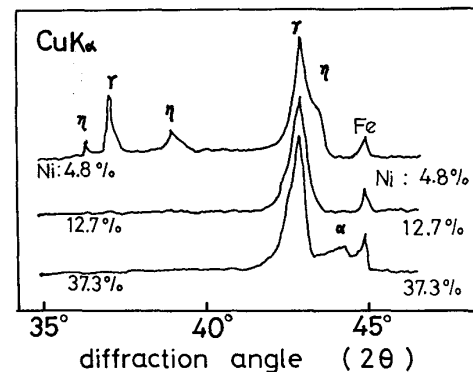


Fig. 2. X-ray diffraction of the electrodeposited Ni-Zn alloy film.

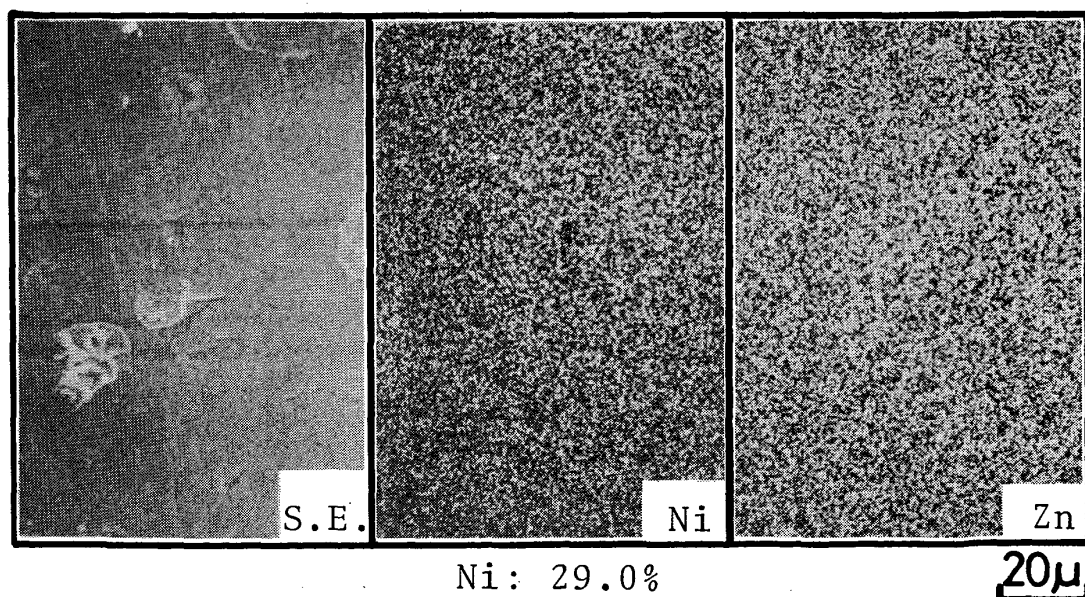


Photo. 2. Surface analysis of the nickel and the zinc in the electroplated Ni-Zn alloy film by EPMA.

Table 1. Phases of the electrodeposited Ni-Zn alloy with various nickel content by X-ray diffraction.

Ni content (%)	0	4.8	8.4	10.2	12.7	15.7	29.0	37.3
Deposited phase	η (002) (100) (101) (102) (103) (110)	η (002) (100) (101) (110) γ (321) (411, 330) (611) (622)	η (002) (101) γ (411, 330) (661) (642)	η (002) γ (411, 330) (661) (642)	γ (411, 330) (642)	γ (411, 330) (642)	γ (411, 330) α (111)	γ (411, 330) (422, 600) (661) (642) α (111)

て特徴的に差異があらわれてくる部分を示している。ニッケルが含有されると回折角が $2\theta = 43.13^\circ (\pm 0.08)$ 近傍に γ 相¹⁰⁾ (NiZn_3 または $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ を中心組成として持つ金属間化合物) の (411, 330) に相当する強いピークが必ず優先的に出現し、この面の方向性が強いことを示している。Table 1 に回折角 $2\theta = 0 \sim 180^\circ$ にわたり出現してくる面を表示している。ニッケル含有量の低い領域では亜鉛中にニッケルが固溶している η 相が出現し、 $\gamma + \eta$ 相の二相析出になっている。10% を起えと γ 相単相析出になり、しかも (411, 330) 面の方位性が強くあらわれてくる。この γ 相単相析出の領域は、ニッケル-亜鉛系の平衡状態図¹⁴⁾ の γ 相の領域とよい一致を示す。高ニッケル含有量になると亜鉛を固溶している α 相が出現し、 $\gamma + \alpha$ 相の二相析出となる。

全硫酸塩浴で 20 A/dm^2 の高電流密度下での電析は、浴中のニッケル、および亜鉛の濃度、その他の条件によつて変化する皮膜中のニッケル含有量により $\gamma + \eta$ 相、 γ 相、 $\gamma + \alpha$ 相の三つに分けられることが判明した。このためめつきの外観は浴組成に依存するのではなく、析出相と対応していると考えられる。 γ 相単相析出でニッケルが 10~16% の領域での美しい外観は、 γ 相の方位性が非常に強いということに起因すると考えられる。

3.2 合金電気めつき鋼板の耐食性

主として 20 A/dm^2 でめつきを行い、種々のニッケル含有量のめつき鋼板について塩水噴霧試験を行つた。赤錆発生時間とニッケル含有量との関係を Fig. 3 に示す。なお図中の一部には電流密度 5 A/dm^2 のものと帯鋼で連続的にめつきしたものについても示してある。めつき付着量を 20 g/m^2 と一定にして比較し、24 h ごとの観察で赤錆発生時間を評価した。

腐食が進行するとめつき面に腐食生成物である白錆が生じ、ニッケル含有量が増しても腐食生成物は白色でニッケル分が含有されていることを示す色調の変化は認められなかつた。この白錆の下は黒く変色していた。

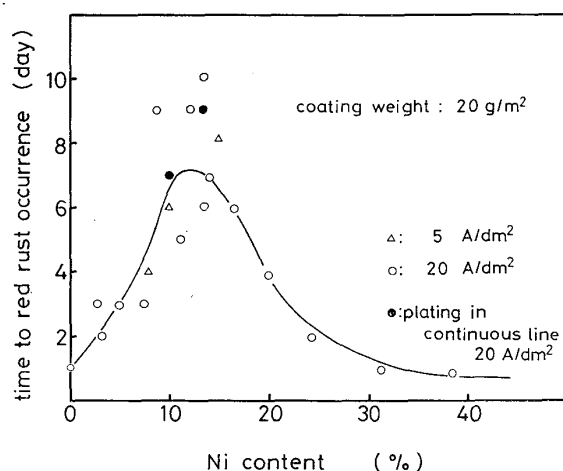


Fig. 3. Relation between the nickel content in the electrodeposited film and the corrosion-resistance by the salt spray test.

ニッケル含有量が増加するにつれて赤錆発生時間は遅れ、鋼板の防食性が良くなってくる。 γ 相の単相析出に対応する 10~16% の含有量で赤錆発生時間が最も遅く、それ以上になると防食性能は劣下し、かえつて純亜鉛の皮膜より悪くなる。この耐食性が低下してくる組成領域は $\gamma + \alpha$ 相の二相析出を与える領域とほぼ一致している。また電流密度の低い 5 A/dm^2 のものも同じ傾向を示し、帯鋼を連続めつきした鋼板についても同様の結果であつた。

同一めつき付着量の試験片について赤錆発生後の錆の進展を赤錆発生面積率で比較して示したものが Fig. 4 である。赤錆の進展は皮膜中にニッケルが含有されてくると遅くなり、 γ 相単相析出の領域で最も遅くなる。 $\gamma + \alpha$ 相の析出領域では著しく速くなり、純亜鉛めつきより速い。

3.3 合金電気めつき鋼板の腐食挙動

電析皮膜そのものの耐食性能を知るため、 20 g/m^2 の付着量で分極抵抗法¹⁵⁾により腐食電流密度を求め、ニッ

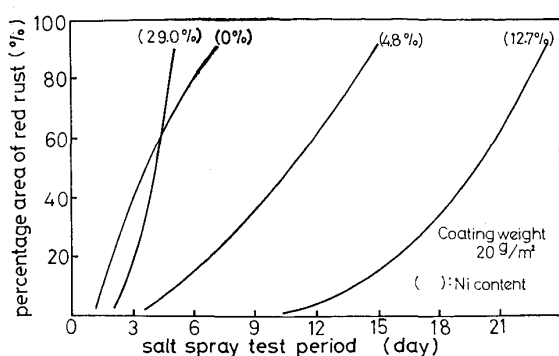


Fig. 4. Propagation rate of red rust on the Ni-Zn alloy electroplated steel sheet during the salt spray test.

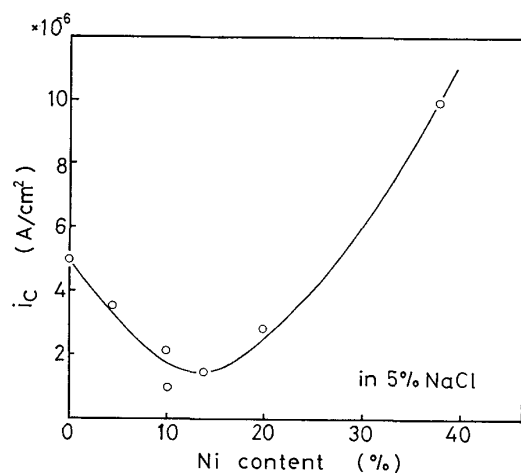


Fig. 5. Relation between the nickel content in the electrodeposited Ni-Zn alloy film and the corrosion current density in 5% NaCl solution.

ケル含有量の違う皮膜の耐食性の目安とした。その結果を Fig. 5 に示す。測定は 5% 塩化ナトリウム水溶液中で常温で行った。腐食電流密度はニッケル含有量 13% 近傍で最少値を示し、最も腐食速度が遅いことを示し、赤錆発生時間による評価とよい一致を示す。この腐食電流値よりみれば、約 13% ニッケル含有の合金皮膜は、赤錆発生するまでの時間が、純亜鉛皮膜にくらべて約 5 倍程長くかかることが予想されるが、実際の塩水噴霧試験の評価では 6~10 倍という値を示す。このことは合金皮膜の腐食速度が小さいということだけでなく、腐食過程での表面の変化が純亜鉛皮膜と違うということを示していると考えられる。

5% 塩化ナトリウム水溶液中での腐食電位とニッケル含有量との関係を Fig. 6 に示した。皮膜中にニッケルが含有されてくると腐食電位は貴な方へ移行するが、この実験範囲内のニッケル含有量では、いずれも鉄より卑

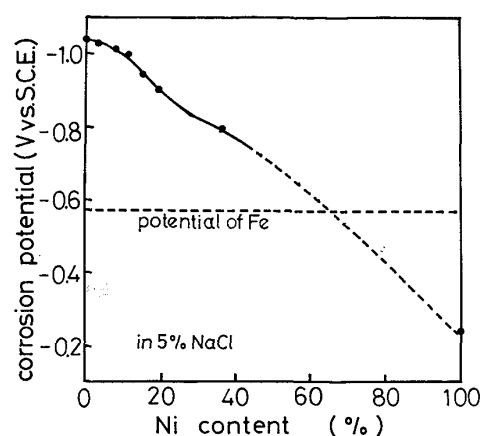


Fig. 6. Corrosion potential of the electrodeposited Ni-Zn alloy film in 5% NaCl solution.

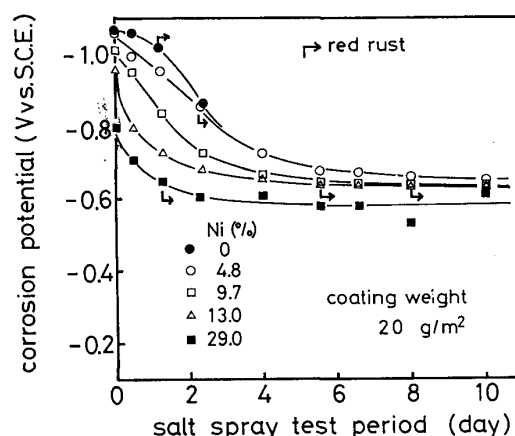


Fig. 7. Corrosion potential changes determined in 5% NaCl solution after the salt spray test.

な電位を示す。このことは皮膜が鋼板を犠牲防食する能力を有していることを意味している。

腐食過程での腐食電位の変化を Fig. 7 に示す。一定時間の塩水噴霧ののち試験機より試験片を取り出し、5% 塩化ナトリウム水溶液中で常温で測定を行った。純亜鉛皮膜は腐食が進行しても腐食電位の変化はわずかで、赤錆が発生すると急激に鉄の電位に近づく。皮膜中にニッケルが含有されてくると腐食電位は時間とともに貴な方向へ移行し、定常値に達する。この定常値はニッケル含有量の多い皮膜ほど貴な値を示し、高ニッケル含有量で $\gamma + \alpha$ 相のものについては、腐食電位の定常値は鉄のそれとほぼ等しい。 $\gamma + \eta$ 相、 γ 相ではいずれも鉄より卑な定常値を示す。

腐食の進行に伴い、めつき皮膜の腐食電位が変化することは、めつき表面が初期の状態と変わってくることを示すので、次に腐食生成物、腐食後のめつき面について

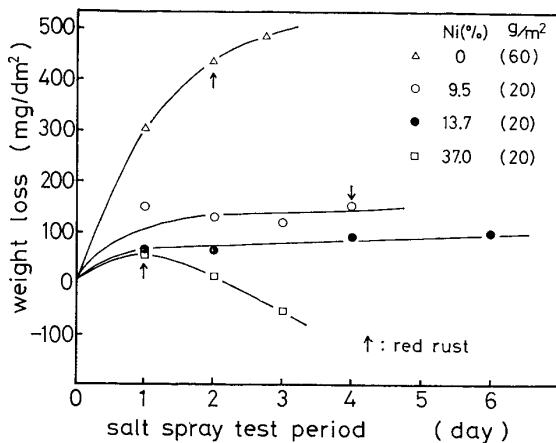


Fig. 8. Corrosion weight loss of the electrodeposited Ni-Zn alloy film by the salt spray test.

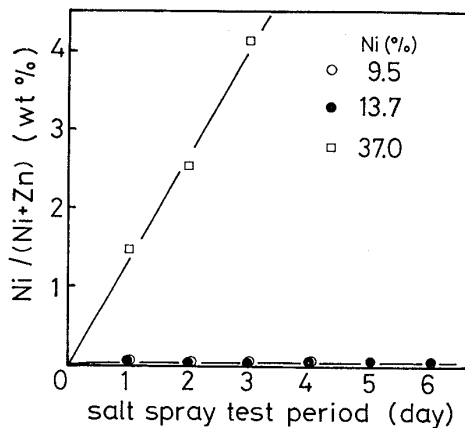


Fig. 9. Nickel content (Ni/(Ni+Zn)) in the corrosion product of the electrodeposited Ni-Zn alloy by the salt spray test.

調査を行つた。

Fig. 8 には塩水噴霧試験における腐食生成物の生成量を腐食減量として示してある。腐食試験片の腐食試験前の重量と腐食生成物除去後の重量の差を、腐食減量とした。生成物の除去は 3% 酢酸水溶液中常温で 2min 間浸漬することによつて行つた。また腐食生成物中の組成を求めるために、この除去液中に塩酸を添加し、腐食生成物を完全に溶解して、ニッケルおよび亜鉛イオンを原子吸光分析で定量を行つた。この結果を Fig. 9 に腐食生成物中に含有されているニッケル分と亜鉛分の比率として重量百分率で示す。

腐食生成物除去後の面は黒色を呈しているが、鋼板より生じる赤錆は除去されず残存しており、高ニッケル含有量を有する $\gamma + \alpha$ 相の二相析出のものについては正確な減量はつかめなかつた。純亜鉛皮膜は減量が大きく、ニッケルが含有されると小さくなる。初期の減量を比較

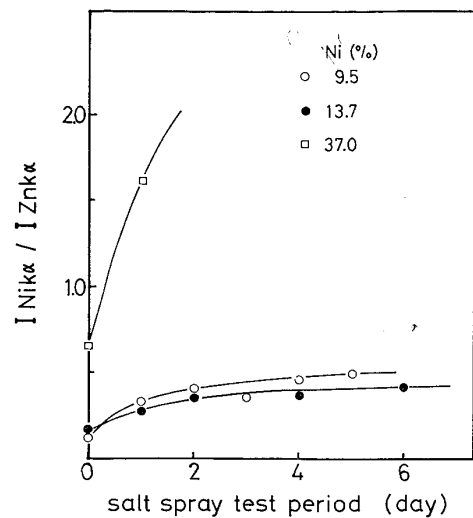


Fig. 10. Nickel intensity on the surface after removing the corrosion product of the salt spray test by fluorescent X-ray analysis.

すると腐食電流密度より求めた腐食速度と傾向がよく一致している。時間がたつと腐食速度は非常に小さくなり、ほぼ一定の腐食速度の値を示し、腐食電位の変化とよく対応している。

腐食生成物中に含まれるニッケル分はもとのめつき皮膜中のニッケル含有量より著しく少ない。 γ 相単相、 $\gamma + \eta$ 相の二相析出のものについては特に少なく、0.1% 前後の分析値を示し、ニッケル分がほとんど溶出していないことを示している。これは腐食生成物が白色を呈していることとよく一致している。

腐食生成物の下の表面の状態を調べるため、蛍光 X 線分析法で残存めつき皮膜中のニッケル含有量を定性分析した。この結果を Fig. 10 に示す。図中の $I_{NiK\alpha} / I_{ZnK\alpha}$ は $NiK\alpha$ の強度と $ZnK\alpha$ の強度比で、数値が大きくなるとニッケル分が多くなることを示す。腐食生成物を除去した面は、ニッケル分が皮膜全体として高くなつてきている。この強度比よりニッケル含有量を推定すると $\gamma + \alpha$ 相の二相のものは約 70%、 γ 単相、 $\gamma + \eta$ 相の二相のものについては約 30% 近くになっていると考えられる。腐食反応が表面より進行することを考えれば、腐食後の皮膜表面にはかなりの量のニッケル分が濃縮していると考えられる。ニッケル分の分布状態を知るためニッケル含有量 13.7% の γ 単相の皮膜について腐食試験前の表面と 48h 塩水噴霧試験後除錆した表面とについて ESCA による表面状態分析を行つた。測定試験片についてはアルゴンで 5s 間スパタリングを行つてから測定した。ニッケルについては光電子を、亜鉛については酸化状態と金属状態とを明確に判別するためオージェ

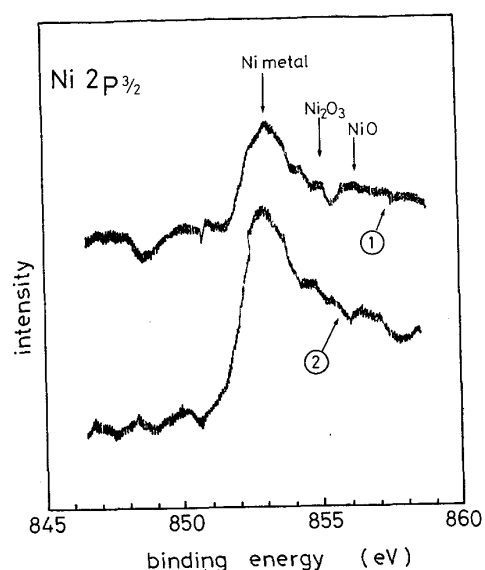


Fig. 11. State analysis of the nickel on the surface after removing the corrosion product by ESCA.

- ① before the salt spray test (Ni content : 13.7%)
- ② after removing the corrosion product (salt spray test : 48 hours)

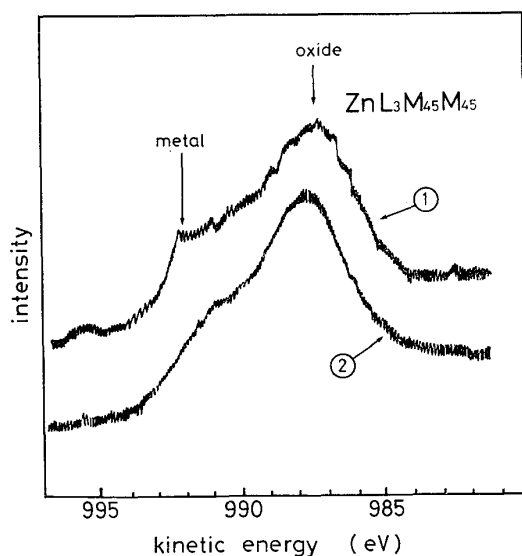


Fig. 12. State analysis of the zinc on the surface after removing the corrosion product by ESCA.

- ① before the salt spray test (Ni content : 13.7%)
- ② after removing the corrosion product (salt spray test : 48 hours)

電子を測定した。ニッケル、亜鉛についての測定値をそれぞれ Fig. 11, Fig. 12 に示す。腐食試験前ニッケルはほとんど金属状態で亜鉛は酸化状態および金属状態で存在している。腐食後濃縮しているニッケルはほとんど

のものが金属状態で存在するが、亜鉛についてはわずかに金属状態のものが検出されるだけで、大部分酸化状態である。

4. 考 察

全硫酸塩浴からの高電流密度下での電析でも倉知¹⁰⁾らの報告と同じように熱力学的に安定な γ 相¹⁶⁾の析出がニッケル含有量によらず優先的に生じていると考えられ、合金めつき皮膜の耐食性能を考えると、耐食性がニッケル含有量に依存する析出相によつて区別できるという事実より、この γ 相との関係が重要になつてくる。

めつき皮膜の析出状態は、 γ 相単相、 $\gamma + \eta$ 相の二相、 $\gamma + \alpha$ 相の二相の三つに分類でき、耐食性は γ 相 $>$ $\gamma + \eta$ 相 $>$ $\gamma + \alpha$ 相の順であると評価できる。腐食は局部電池の形成により進行していくので、電位が η 相、 γ 相、 α 相の順に貴の方へずれるため、二相析出の皮膜については数多くの異相間短絡による局部電池が形成され、 γ 単相のものより皮膜としての腐食が大きくなり結果的には γ 単相のものより耐食性が劣るようになると考えられる。 $\gamma + \eta$ 相は、 γ 相- η 相の局部電池の組み合わせになり、その電位差は Fig. 6 に示した図より推定すると、 γ 相- α 相の電位差に比して小さいことより、 $\gamma + \eta$ 相の方が皮膜の腐食という点で有利である。また卑な相が溶出した後残存する相は一方が γ 相であり、もう一方は α 相であると考えられることより、鋼板の防食ということでは、鉄より卑な電位を示す γ 相が残る方が有利であり、 $\gamma + \eta$ 相の二相析出の方が $\gamma + \alpha$ 相のものよりすぐれているといえる。

腐食生成物中の金属分は大部分が亜鉛であること、さらに腐食後のめつきの表面の亜鉛の状態がほとんど酸化状態であることより、腐食過程で亜鉛が優先的に溶出し、腐食生成物となり、めつき表面に金属状ニッケルの多い状態になつている。このニッケル富化しためつきの表面は溶出した亜鉛の腐食生成物も含んだ状態になつていると考えられる。これが一種の保護皮膜のように作用し、 γ 相、 $\gamma + \eta$ 相の皮膜については、このニッケル富化した下層に残存するめつき皮膜の溶出がおさえられ、ただ単に皮膜自身の腐食速度、犠牲防食性より考えられる性能以上の防食性を示すのに寄与していると考えられる。このことは腐食減量から考えられるものより赤錆発生時間が遅れること、赤錆の進展が遅いということからも類推される。 γ 相の皮膜と $\gamma + \eta$ 相の皮膜との違いは残存するめつき皮膜の量によると考えられる。 $\gamma + \alpha$ 相の皮膜については、めつき皮膜の腐食速度が大きいことにより皮膜の溶出が多く、 γ 相が消失し本実験でのめつ

き皮膜の付着量ではほとんど α 相になつてしまつていてと考えられる。 α 相中への亜鉛の固溶量によつて電位は変化するが、鉄より α 相は貴な電位を示すので、犠牲防食性は示さず、かえつて鋼板の腐食を促進させていることになる。

それ故めつきの付着量が少なくても耐食性のよいめつき鋼板という観点からみれば、亜鉛の優先溶出を伴う溶出量が最少で、しかも電位的にも卑な電位を有する γ 相の皮膜が鋼板の防食性という点より最も良好な析出形態であり、二相析出では、 η 相、 α 相の割合の少ない程耐食性がよりすぐれているといえる。

5. 結 言

ニッケル-亜鉛合金系の電析皮膜を鋼板に適用することを目的に全硫酸塩浴を用い高電流密度下でめつきを行い、その析出皮膜の形態と鋼板の防食という観点より耐食性を評価し、さらにその腐食挙動について考察を加えた結果次のようなことが判明した。

1) 高電流密度下の電析でも、 γ 相が優先的に析出し、皮膜中ニッケル含有量の低い領域では γ 相と η 相の二相析出になり、高い領域では γ 相と α 相の二相析出になる。

2) 耐食性は γ 相単相析出に対応するニッケル含有量10~16%の領域のものが最もすぐれ、純亜鉛皮膜の6~10倍の耐食性を塩水噴霧試験で示し、次いで γ 相と η 相の二相組織のものが続き、 γ 相と α 相の二相のものが最も悪い。この γ 相単相のめつき皮膜は白銀色で光沢のある美しい外観を呈している。

3) γ 相は鉄より卑な電位を示し、皮膜の溶出量は最も少なく、亜鉛の優先溶出により表面に金属ニッケル分が濃縮され、これが保護皮膜的に作用し、耐食性がすぐれていると考えられる。 γ 相と η 相の二相のものは、 η 相がまず溶出してから、 γ 相単相の場合と同じように挙動し、腐食していき、 η 相の溶出の分だけ溶出量が多くなり、耐食性が γ 相単相のものより劣る。一方 γ 相と α

相の二相のものは、 γ 相の溶出により皮膜が α 相になり、犠牲防食性がなくなり、耐食性はほとんどなくなつてしまう。

最後に本研究を遂行していく上で種々の表面状態分析を行つていただいた住友金属工業株式会社中央技術研究所主任研究員藤野充克博士および薄木智亮氏に心からの感謝の意を表します。

文 献

- 1) 安谷屋武志, 大村 勝: 鉄と鋼, 61(1975) 4, p. 278
- 2) 吉原敬久, 木村 肇, 原田俊一: 金属表面技術協会第 59 回学術講演大会要旨集 (1979), p. 98
- 3) 桐原茂喜, 岩井正敏: 鉄と鋼, 65 (1979) 11, S 946
- 4) 門 智, 鮎沢三郎, 渡辺 孝: 鉄と鋼, 65(1979) 11, S 947
- 5) A. BRENNER: Electrodeposition of Alloys II (1963), p. 194, [Academic Press, New York, and London]
- 6) E. P. SCHOCK and A. HIRSCH: J. Amer. Chem. Soc. 29 (1907), p. 314
- 7) B. LUSTMAN: Trans. Electrochem. Soc. 84 (1943), p. 363
- 8) E. RAUB and F. ELSER: Metalloberfläche 11 (1957), p. 164
- 9) L. DOMNIKOV: Metal Finishing, 63 (1965) 3, p. 63
- 10) 倉知三夫, 藤原和雄: 電気化学, 38 (1970), p. 600
- 11) British Patent 548184
- 12) V. A. AVERKIN: Electrodeposition of Alloys (1964), p. 102 Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem.
- 13) 藤野充克, 松本義朗, 渋谷敦義: 鉄と鋼, 65 (1979), S 991
- 14) M. HANSEN and ANDERKO: Constitution of Binary Alloy 2nd edition (1958) [McGraw-Hill, New York and London]
- 15) 永山政一: 電気化学 42 (1974), p. 382
- 16) T. G. CHART, J. K. CRITCHLEY, and WILLIAMS: J. Inst. Metals, 96 (1968), p. 224