



高耐食非晶質めつき

渡 辺 徹*

High Corrosion Resistant Amorphous Plating

Tohru WATANABE

1. は じ め に

非晶質合金の大きな特性のひとつに高耐食性がある。液体急冷法によつて得られた非晶質合金の内、Crを含むものは極めて高い耐食性を示す合金として材料学的に研究され、その耐食性のメカニズムについてもかなり明らかにされてきた¹⁾。このような非晶質合金はめつき法によつても容易に得られ、1947年および1950年にBRENNERが電析Ni-P、Co-P合金めつきについてすでに述べており²⁾、以来この合金は実際に工業的にも耐食めつきとして用いられている。ところがこれらの論文ではこのめつき膜が非晶質構造をとっていることにあえて注目しておらず、非晶質構造であるから耐食性が良い、もしくは他の合金でも耐食性を向上させるためにめつき膜を非晶質構造にした、といった積極的な研究もなかつた。これはめつきに関する研究はいわゆる化学屋が析出反応など電気化学的な方向から行うのが一般的で、得られた膜の物性については出たとこ勝負といった風潮があり、金属学もしくは結晶学的なとらえかたをしなかつたためであろう。めつき膜の物性はめつき膜の結晶構造に由来するものであることはいうまでもなく、より機能的なめつき膜を得るには膜の結晶構造を制御すべきであり、今後はそのような方向からの研究が必要であると思われる。

著者はこれまでめつき膜の成長機構や素地とめつき膜との整合関係など、湿式めつきの結晶学について検討してきた³⁾。最近ではめつき法による種々の非晶質合金の作製の可能性や、膜の物性について実験および文献調査を行い、めつき法による非晶質合金を作製するいわゆる「非晶質めつき」の材料学的可能性について検討している⁴⁾。ここではその非晶質めつきの概略について述べるとともに、種々な物性の内、高耐食非晶質めつきについて解説する。

2. 非晶質めつき

これまで「非晶質めつき」の概念はなく、まとまつた解説書は著者のものがあるのみである⁴⁾。前述したごとく、めつき法による非晶質合金の研究は耐食めつきとして電析および無電解めつき法によつて得られるNi-P合金に関するものが圧倒的に多い。その他の合金では、得られためつき膜を参考程度にX線回折を行い、その回折図形がブロードであつたと述べているものがあるにすぎない。そのような文献を集めるとともに、当研究室でこれまでに検討してきためつき膜の内非晶質状の構造をとる合金を列举し表にしたものがTable 1である。めつき法による非晶質合金の生成機構はまだほとんど明らかにされておらず、生成の条件も合金それぞれに異なっており、極めて複雑である。表は生成機構の解明の一助になると考え、著者なりに分類してあるが、必ずしも正当ではないかも知れない。分類は次のようになる。

電析法で得られる非晶質合金は次の(1)~(6)のように分類できる。

(1) 単金属もしくは水素が関与するもの

この金属の非晶質化の原因が水素であるとの確証はな

Table 1. Amorphous and amorphous-like alloys deposited by plating method.

Electroplating	Ni-H? Pd-H? Cr-H? *Cr-H? *Cr-W-H? *Cr-Mo-H? *Cr-Fe-H?	Ni-P Fe-P Co-Ni-P Cu-Zn-P *Ni-S *Co-S Cr-C Pd-As? Ni-Cr-P	Ir-0 Rh-0 *Ni-W *Co-W *Fe-W *Ni-Mo *Co-Mo *Fe-Mo Co-Re *Co-Gd Co-W-B	Bi-S *Bi-Se Cd-Te *Cd-Se Cd-Se-S Si Si-C-F	*Ni-Sn-P? Fe-Cr-B? Ni-Cr-B? *Au-Ni Fe-Cr
	*Ni-P *Co-P Ni-Co-P Ni-Fe-P Ni-Mo-P Ni-W-P	*Ni-B *Ni-Co-B			

* : Alloys investigated in my laboratory

昭和 62 年 1 月 20 日受付 (Received Jan. 20, 1987) (依頼解説)

* 東京都立大学工学部助手 工博 (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1 Fukazawa Setagaya-ku, Tokyo 158)

Key words : amorphous metal ; alloy plating ; corrosion resistance ; nickel base alloy ; cobalt base alloy ; chromium base alloy ; iron alloy ; electroplating ; electroless plating ; film ; surface structure.

いが、これらの非晶質は分析の結果後述するようにめつき膜中に多量の水素を含んでいることと、熱処理することにより水素化物の結晶になること等から、水素が非晶質の構造を安定化させているものと考えた方が妥当と考えられる。これらの内 Ni-H, Pd-H, Cr-H は非水溶媒による低温めつきで得られる⁵⁾。また、別の方法による Cr-H 合金の作製法については後述するが、三価の Cr を含む水溶液からのめつきであり⁶⁾、その他の Cr 系の三元合金はそのめつき膜に W, Mo, Fe を第三の添加元素として合金化したものである⁶⁾。

(2) B, C, P, S 等半金属を合金化させるもの

この系においてはこれらの混入元素をほぼ共晶点組成まで合金化させることによつて非晶質が得られる⁴⁾。このことは液体急冷法による非晶質合金の作製条件と共通するところであり興味深い。混入する元素が共晶点組成よりも低濃度側になると、めつき膜は微結晶の集合体としての構造に連続的に遷移する⁷⁾。非晶質の構造については諸説あり、この構造の連続性についても明言することはできないが、X線回折図形がブロードなものからシャープな回折図形に変化する (Fig. 1)⁸⁾ ので極めて大まかであるがこのように表現した。

(3) 酸化物形成型

酸化物非晶質の作製は陽極酸化膜として Al 等でよく知られている。しかしここでは陰極反応として得られたものである⁹⁾。その生成の機構についてはまだ明らかではないが、パルスめつきでよい膜が得られ、物性的にも興味あるものが得られている。

(4) 誘起共析型

W, Mo 等それ自身単独では電析しない金属が鉄族遷移金属と誘起析出した合金で、その反応機構自身が電気化学的に興味があるとしてよく研究されている¹⁰⁾。し

かし得られた膜の物性についての研究は少ない¹¹⁾。

(5) 半導体元素の合金

この合金については主にめつき法によるソーラーセルの作製として研究されている。

(6) その他

その他一般的な金属同士を合金化させることによつて非晶質を作製したとの報告もある。この中には目下著者が検討中の合金もあるが、報告によつてはまだ非晶質めつきの概念がなかった時のものもあり、膜の構造の解析法や組成分析に大いに問題があるものがあり注意を要する。

無電解めつきでは金属の析出のために還元剤が用いられるが、その還元剤から P もしくは B がめつき膜中へ混入し、膜は非晶質化する。無電解めつきで析出可能な金属は種々あるが、現在のところ鉄族遷移金属の内の Ni および Co だけが非晶質合金として得られている。分類は次の (7), (8) のようになる。

(7) P 混入型

還元剤として NaH_2PO_2 が用いられた時 P が混入した非晶質合金となり、耐食めつきや非磁性安定材料として固定ディスクの下地材等で実際に用いられている。

(8) B 混入型

NaBH_4 や $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ (DMAB) が還元剤として用いられた時 B の混入した非晶質合金となる。

以上であるが、非晶質めつきは耐食性の外に多くの興味ある物性が見出されている。例えば電気の抵抗体、ソーラーセル、エレクトロクロミズム、結晶化温度の高い非晶質合金、非晶質ではないが微結晶の集合体として磁気メモリー材料、希土類金属の合金化による非晶質材料も得られており¹²⁾、今後の研究成果が期待される。それらの作製条件や物性の詳細については別紙⁴⁾を参照されたい。

3. 高耐食非晶質めつき

これまで非晶質めつきの概略について述べてきたが、ここではその内で高耐食性を示す合金についてその作製法および物性について述べる。

3.1 B, C, P, S 等半金属元素を混入させた非晶質合金

Ni-P 合金めつきは Cr めつきに代わる耐食めつきとして実用化されてきたが、その研究論文の多くはめつき膜を構成する結晶粒がより微細な時、もしくは非晶質状態の時に高い耐食性を示すことを述べているにすぎず¹³⁾、高い耐食性を求めて非晶質めつきを行つた研究論文はない。山田ら¹⁴⁾は Ni-P 合金で、また青木ら¹⁵⁾は Ni-Sn-P, Ni-Zn-P, Ni-Co-P, Co-P 合金めつき膜の耐食性について論じているが、考察に必ずしも統一性がないように思われる。これなども膜の構造や、非晶質構造に注目して考察するならば、統一的理解が得られるのではないかと考えられる。

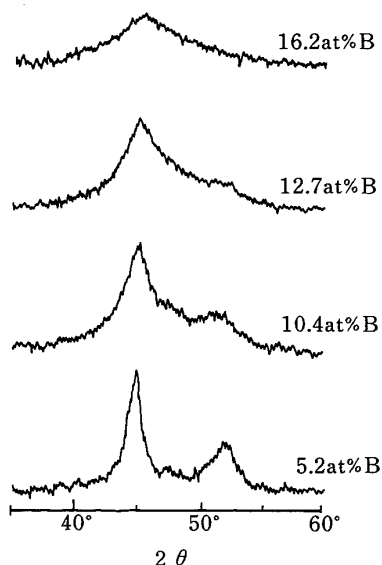


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of deposited Ni-B alloy films by electroless plating method.

この系においては前述したように、これらの混入元素をほぼ共晶点組成まで合金化させることによって非晶質が得られる。電析法によつて Ni や Co めつき膜中へ P を混入させるためには浴中に H_3PO_4 , H_2PO_3 , NaH_2PO_2 を添加する。P はこれから分離もしくは Ni_nP , Co_nP の形で膜中に混入する。非晶質の形成機構の詳細についてはまだ明らかではないが、電析には浴中の水素イオンが大いに関係しており、P を多く混入させるには低 pH 側でめつきを行うか、上述の添加剤を浴中に多量に添加する。無電解めつきの場合には還元剤である NaH_2PO_2 を多量に添加するか、やはり低 pH 側でめつきを行う。

Ni-P 非晶質合金めつきの耐食性については増井らがフェロキシル試験や、コロドコート試験によつて詳細に検討している¹⁶⁾ ので、その一部をここに紹介する。

Fig. 2 は P 濃度の異なる Ni-P 合金めつき膜のコロドコート溶液における陽極分極曲線である。図中 Am. は非晶質のものであり、Cr. はそのめつき膜を熱処理 (真空中 20 K/min で 773 K まで加熱) し、結晶化したものである。図より非晶質のめつき膜は P 濃度の上昇により、より貴側にアノード分極し、耐食性が向上している。しかしそれらを結晶化させると P 濃度の低いめつき膜 (Ni-9.3 wt% P) をのぞいて卑側にシフトし、耐食性の低下がみられる。このことから P 濃度が同じものでも非晶質構造をとることの優位性がわかる。

この耐食性の向上が、めつき膜中に P が混入するためであるのか、めつき膜が非晶質構造をとるためであるかの議論がなされたことがあつた。最近大野ら¹⁷⁾ は Ni-P のパルス電析において、パルスの Duty cycle を変化させることによって混入 P の濃度を变化させることができ、その実験により耐食性の向上は必ずしも P の混入が原因ではなく、非晶質性の高いものにおいて得られるとしている。

また、Co に As や Sb, Bi を同時析出させためつき膜の耐食性についても報告がある¹⁸⁾。その論文ではめつき膜の構造については触れていないが、おそらくこれら

の元素の合金化により結晶は微細化し、非晶質構造をとっているものもあると考えられる。これらの合金についてもやはり塩水噴霧試験やコロドコート試験で高い耐食性を示したと報告している。その添加効果は $\text{Sb} \gg \text{As} > \text{Bi}$ の順である。また、著者らが行つた実験で、S を添加して得た Ni-S および Co-S 非晶質合金とも酸に対する耐食性はほとんど向上しなかつた。従つて耐食性向上のための添加元素は不動態皮膜の保護性を高める元素でなければならないことがわかる。Cr-C 系については Cr 系非晶質合金として次に述べる。

3.2 Cr 系非晶質合金

Cr 系非晶質合金は Cr-C と Cr-H がある。前者はしゅう酸¹⁹⁾ もしくはぎ酸²⁰⁾ 等有機酸をめつき浴へ添加し、C を合金化させて非晶質を作製する。後者は非水溶媒を用いた低温めつきによるもの⁵⁾ と、クエン酸を浴中へ添加して三価の Cr として非晶質めつき膜を得る方法⁶⁾ がある。非水溶媒によるめつき膜は熱的安定性が低く常温では用いることはできないのでここでは割愛する。

しゅう酸を添加して Cr-C 非晶質合金を得るめつき方法については江口、森河らが報告している¹⁹⁾。ここでは得られた Cr-C 非晶質合金を熱処理するとクロム炭化物が析出し、Hv 2000 という高硬度のめつき膜が得られるとし、耐摩耗性表面処理技術として興味ある報告をしている。しかし耐食性についての報告はない。ぎ酸を添加して Cr-C 非晶質合金を得るめつき方法については星野らが報告している²⁰⁾。このめつき膜はこれまでのものに比してクラックやピンホール等の欠陥が極めて少なく、やはり熱処理により、高硬度のめつき膜になると報告しており、同時に従来のクロムめつき膜より数倍の耐塩酸性を示したと報告している。これら Cr-C 非晶質合金に関する研究はこの他に耐摩耗性を目的とした複合めつきの研究もある²¹⁾。しかし、いずれの研究もまだ始まつたばかりで資料も少ない。今後の研究成果が期待されるところである。

クエン酸を添加して Cr-H の非晶質めつき膜を得る方法⁶⁾、及びそのめつき膜の物性については本研究室で

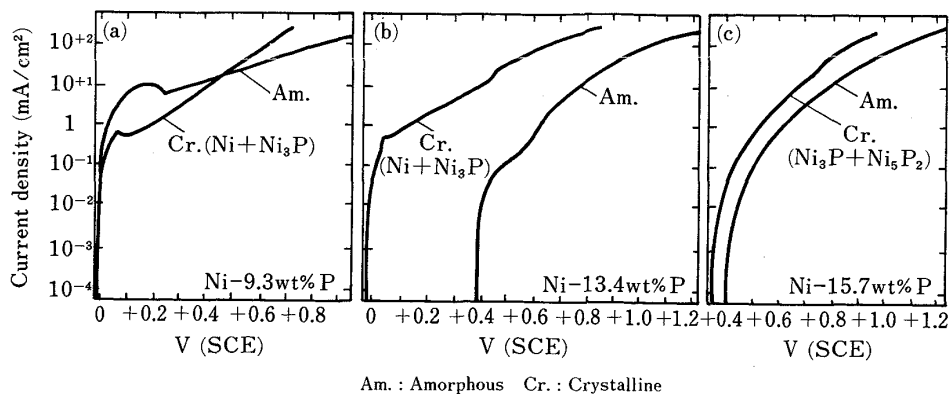


Fig. 2. Anodic polarization curves for the Ni-P alloy films in the Corrod-kote solution at 25°C¹⁶⁾.

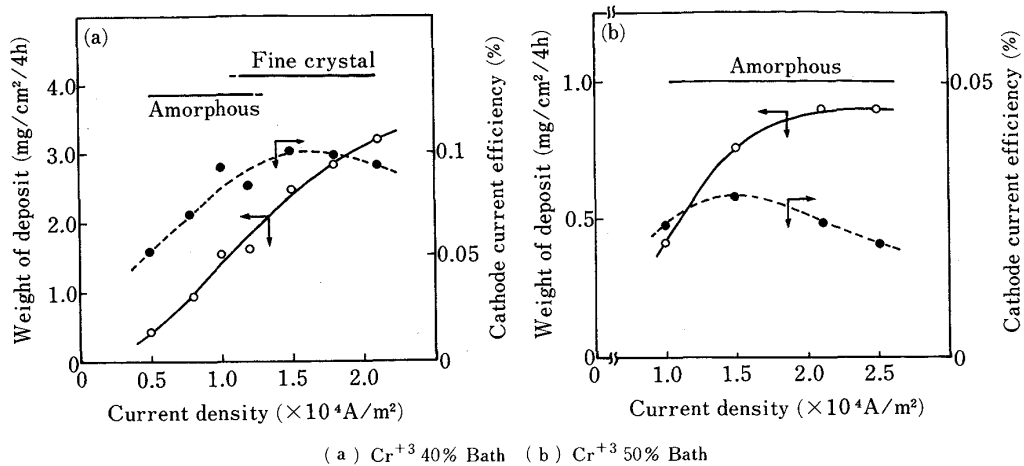


Fig. 3. Relationships between the effects of current density on deposition rate and current efficiency and crystallographic structure of deposited Cr film.

検討しているのでここで詳細に報告する²²⁾。

Cr-H めつきの基本浴は CrO_3 (200 kg/m³) と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (5.3 kg/m³) であり、この浴に $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ を 4.6, 15, 30, 150, 300 kg/m³ 添加し、浴中の Cr^{+3} 濃度をそれぞれ 5, 15, 18, 40, 50% に変化させ、さらにこれらの浴で析出電流密度を変化させて非晶質めつき膜の得られる条件を検討した。Fig. 3(a), (b) はそれぞれ Cr^{+3} 濃度を 40%, 及び 50% とした浴において電流密度を変化させ、析出重量、電流効率、めつき膜の構造について示したものである。めつき温度は 333 K で、めつき時間は 4 h である。いずれの図も析出速度は低く、また電流効率も極めて低いが、得られた膜はいずれも割れはなく、金属光沢の表面をしている。膜の構造は Cr^{+3} 濃度が 18% 以下の浴からのものは X 線回折、及び電子線回折においても結晶質であることを示していた。Fig. 3 に示すように 40% の浴からのものは高電流密度側で結晶質、低電流密度側で非晶質のめつき膜が得られ、50% 浴 (Fig. 3(b)) においてはいずれの電流密度においても非晶質のめつき膜が得られている。このように非晶質の作製には Cr^{+3} 濃度が重要な因子となっている。

以上のように非晶質は Cr^{+3} 濃度の高い浴で低電流密度側で得られる。またこのめつきにおいては第三元素を添加し、種々の三元合金を作ることができる。本研究室では WO_3 , MoO_3 , $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加し、それぞれ 8.6 at% W, 12.3 at% Mo, 8.2 at% Fe まで合金化させることができた。これらのめつき膜の表面構造は、合金化していない Cr-H の非晶質においては水素の発生によると考えられる多数のピットが見られるが、合金化させたものは水素発生が激しいにもかかわらず断面構造、及び表面構造とも比較的なめらかとなっていた。Fig. 3(a), (b) に示すようにこのめつきはいずれも電流効率が極めて低く、めつき中に水素が多量に発生し、

Table 2. Concentration of hydrogen, nitrogen, and oxygen in deposited Cr and Cr alloy films.

Sample	H	N	O	Cr	X
Cry. Cr	2.81	0.05	0.89	96.2	—
Am. Cr (40% Cr^{3+} in bath)	14.1	0.16	0.79	85.0	—
Am. Cr (50% Cr^{3+} in bath)	20.4	0.17	0.76	78.6	—
Am. Cr-W	25.7	0.17	0.87	67.2	6.06
Am. Cr-Mo	22.2	0.24	0.80	74.8	1.92
Am. Cr-Fe	17.5	0.19	0.81	79.7	1.82

X: W, Mo, or Fe

析出膜中への水素の混入が予想される。水素混入量については掘場酸素・窒素・水素定量分析装置によつて測定したところ、Table 2 のごとくになった。すなわち、結晶質のものは水素混入量が低いのに比し、非晶質構造のものは高い値を示している。この非晶質を真空中で 500 K 以上に加熱することによつて脱気しても安定な非晶質構造をとつていた (いずれの Cr-H 系非晶質とも結晶化温度は 870 K 以上であつた)。この非晶質の熱的安定性は Cr と結合したわずかな水素が非晶質構造を安定化させているものか、Cr 原子自身の拡散移動度に関係しているのか明らかではない。このめつき膜の炭素分析は行っていないが、熱処理による結晶化では前述のしゅう酸やぎ酸浴で得た Cr-C 非晶質合金のように炭化物は析出せず、体心立方晶の Cr の結晶が析出している。従つて炭素は非晶質化の主因となるほど混入していないものと考えられる。

これら非晶質 Cr-H、及び Cr 三元合金の耐食性について 1 kmol/m³ の HCl , H_2SO_4 溶液中で自然腐食電位の測定と陽極分極曲線を測定して検討した²³⁾。この時、試料は素地の銅板を濃硝酸によつて溶解し、膜だけを得てめつき膜のみの耐食試験を行つている。Fig. 4(a) は H_2SO_4 溶液中での結晶質、結晶と非晶質との混在および非晶質の三種の状態の Cr めつき膜の自然腐食電位の経時変化を示したものである。この測定の直前にはカ

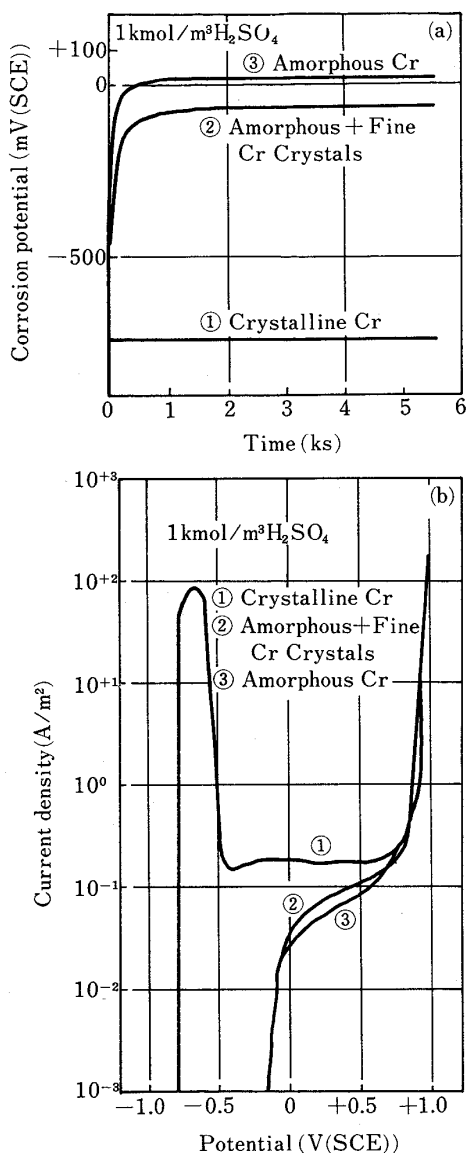


Fig. 4. The change of the corrosion potential (a) and the anodic polarization curves (b) of crystalline Cr film, amorphous Cr film with fine crystals, and amorphous Cr film in 1 kmol/m³ H₂SO₄ solution.

ソード電解を行い、各試料の活性表面を出している。結晶質のものは腐食電位は変化せず溶解に至ることから、自己不動態皮膜が形成されないことがわかる。非晶質のものは測定開始直後から電位は上昇し、自己不動態化しながらむしろ貴側にシフトしている。Fig. 4(b)は同様の試料の陽極分極曲線である。結晶質 Cr では活性化領域を経た後不動態化するのに対し、非晶質 Cr 膜では自己不動態化し、活性化領域が存在せず高い耐食性を示している。非晶質にわずかの微結晶を含むものもかなり高い耐食性を示した。

以上の実験で用いためつき膜は、前述したように水素以外に合金元素を含んでおらず、構造のみが異なつてお

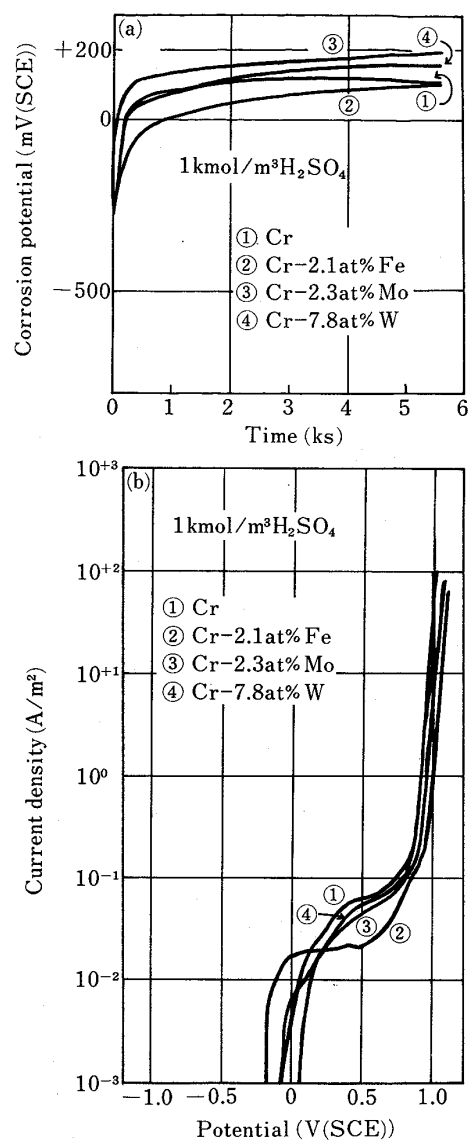


Fig. 5. Change of the corrosion potential (a) and the anodic polarization curves (b) of amorphous Cr, Cr-7.8 at% W, Cr-2.3 at% Mo and Cr-2.1 at% Fe in 1 kmol/m³ H₂SO₄ solution.

り非晶質構造をとることによる耐食性向上の原因追求のよい示唆を与える。これまで非晶質合金の耐食性向上の原因についてしばしば論じられてきたところであるが、金属の腐食は一般的には固体表面に存在する化学的不均一部、すなわち格子欠陥や粒界、異相等の存在が局部電池を形成し、そこが活性点となつて腐食が進行するといわれている。それに対して非晶質構造のものは粒界や異相は存在せず、化学的には理想に近い均一性を持っている。しかし結晶学的には格子欠陥密度の最高のもので活性点だらけであるといえる。非晶質合金はそれだけ溶解しやすいのであるが、不動態皮膜を作る合金では皮膜を生成しやすく、形成された皮膜自身も化学的均一性を持つことになり、不活性な皮膜となる。これが非晶質合金

の耐食性向上の原因とされている。この非晶質合金に第三の合金元素が加わるとさらに不動態皮膜の保護性を高めるものがあり、前述したPはその典型的なものである。

Fig. 5(a) はこの Cr-H 系非晶質合金に W, Mo, Fe を合金化させた Cr-W, Cr-Mo, Cr-Fe 非晶質合金膜の $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中での自然電極電位の経時変化である。この実験直前には先の実験と同様にカソード電解により表面を活性化している。また、Fig. 4 で用いた Cr-H 非晶質合金は Cr^{+3} のイオン濃度が 40% の浴から得たものであり、Fig. 5 のものは 50% 浴から得たものである。従つて電位の値も多少異なっている (50% 浴から得たものの方がより貴の値を示しているのは興味深い)。Fig. 5 よりこれら三種の元素の合金化による耐食性の大きな劣化は見られず、むしろより貴側にシフトし、耐食性を向上させているものもある。Fig. 5(b) は同様にこれらの非晶質合金の $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中の陽極分極曲線である。この図からはいずれの非晶質も活性化領域はなく、合金化による耐食性の向上がみられる。

同様の実験を 1 kmol/m^3 の HCl 溶液でも行つたが、非晶質 Cr、及び非晶質 Cr 合金は以上の結果とほぼ同様に高い耐食性を示した。

3.3 誘起共析による非晶質合金

誘起共析型のめつきについては析出のメカニズムの興味から電気化学的な研究が多くなされてきた。また、めつき膜の物性についての研究は M. SAROJAMMA ら¹¹⁾ が多くの文献を挙げて解説書を出している。しかしいずれも膜の構造が非晶質であることを念頭において論じてはいない。著者はこの系においては Fe, Co, Ni と W²⁴⁾ および Mo²⁵⁾ 合金の非晶質の作製条件について検討すると同時に、得られた非晶質膜の耐食性、及び熱的安定性について検討した (Mo 系合金の耐食性については未発表)。

W, Mo を鉄族遷移金属と合金化させる誘起共析のめつき浴は種々ある⁹⁾¹⁰⁾²⁶⁾。いずれの浴も、例えばタングステン酸ナトリウムを用いているものをモリブデン酸ナトリウムに置きかえてモリブデン合金めつき浴としたり、またモリブデン酸ナトリウムを用いているものをタングステン酸ナトリウムに置きかえてタングステン合金

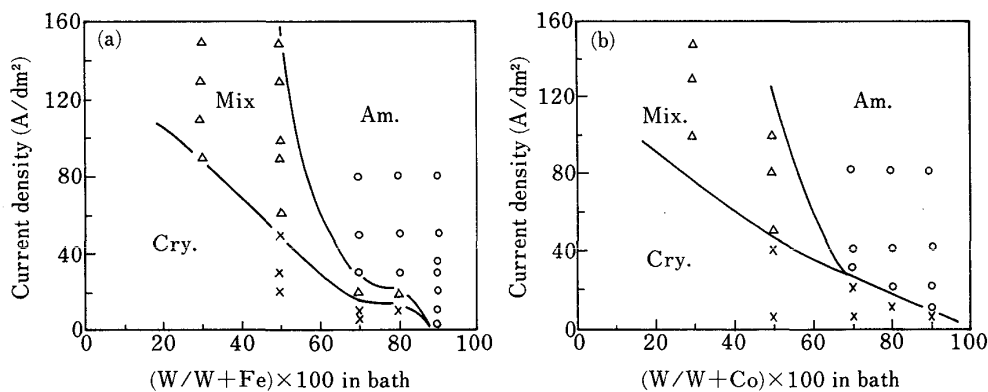


Fig. 6. Areas of the plating conditions for obtaining the crystalline film (Cry.), the amorphous film (Am.), and the mixture of the crystals and amorphous structure (Mix.) on Fe-W (a) and Co-W (b) alloys.

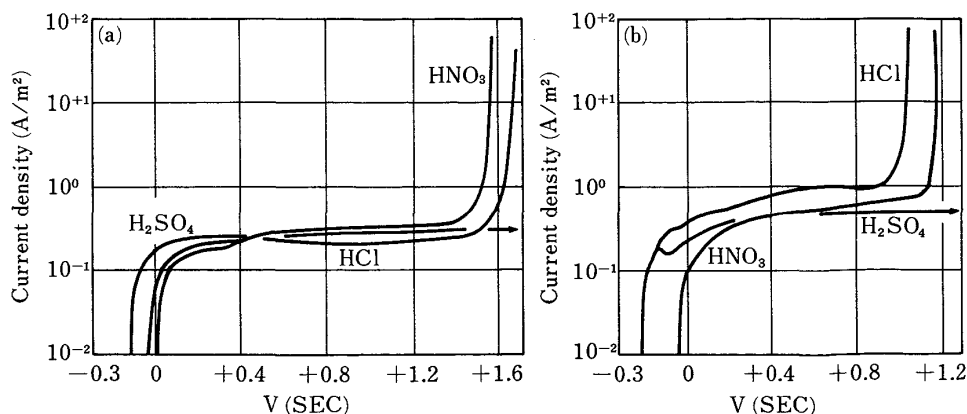


Fig. 7. The anodic polarization curves of amorphous Fe-W alloy film (a) and Co-W alloy film (b) in $1 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, HCl, and HNO_3 solutions.

浴とすることも可能である。しかし、当然非晶質の作製条件は異なる。

Fig. 6(a), (b) に Fe-W, Co-W 合金めつきにおける浴濃度と電流密度の変化による非晶質の作製条件の領域を示した。いずれも高W濃度側、及び高電流密度側で非晶質が得られている。めつき膜中のW濃度についてはほぼ 10 at% 以上で非晶質が得られているが、必ずしもW濃度だけでその構造が決まるものではないようである。Mo 系についてはここでは示さないが、W系よりむしろ非晶質の作製条件は広く²⁵⁾、その範囲は遷移金属の種類によつて異なる。Mo 合金でもやはり Mo 濃度が 10 ~ 20 at% 以上の合金化で非晶質になる。これらの合金の結晶化温度は高く極めて熱的に安定な非晶質であることがわかった。

Fig. 7(a), (b) は Fe-W, Co-W 非晶質合金の 1 kmol/m³ 酸溶液中での陽極分極曲線である。この実験も素地金属を取り除いてめつき膜だけの試料で行っている。いずれの曲線も活性化領域は見られず、高い耐食性を示している。特に硫酸溶液では高電位で激しく酸素を発生させても食孔の発生もなく、酸化溶解することはなかった。同様の実験をW濃度がほぼ同じでも結晶質の合金や、熱処理によつて結晶化させた合金膜でも行つたが、膜自身が測定開始直後に溶解し、測定が不可能であつた。以上のことからW系の合金では非晶質構造をとることにより均質で強固な不動態膜を作り、酸性溶液中では極度に耐食性を向上させることがわかる。Mo 系の合金では酸性溶液にはほとんど耐食性を示さず、むしろアルカリ側で耐食性を示すものがあつた。

4. お わ り に

非晶質めつきに関する研究はまだ始まつたばかりである。またその耐食性についての資料も少ない。しかし以上のようにめつき膜を非晶質化することによつて極めて耐食性が向上するものがある。今後は種々の合金めつきで膜を非晶質化させることによつて新たな実用的高耐食合金めつき技術が開発されると考えられる。このような研究で最も注意しなければならないことは、膜の構造及び物性は微量な混入元素によつて大きく変化するということである。二元合金であるからといって単に二元素だけでそれらを考察するのではなく、混入する可能性のあるあらゆる元素、特に軽元素の混入に注意をはらいながら検討しなければならない。

文 献

- 1) K. HASHIMOTO, K. ASAMI, M. NAKA and T. MASUMOTO: 防食技術, **27** (1978), p. 279, K. ASAMI, K. HASHIMOTO and T. MASUMOTO: Corros. Sci., **18** (1979), p. 857
- 2) A. BRENNER and G. RIDDELL: J. Research Nat. Bur. Standards, **39** (1947), p. 385, A. BRENNER, D. E. COUCH and E. K. WILLIAMS: J. Research Nat. Bur. Standards, **44** (1950), p. 109
- 3) 渡辺 徹: 金属表面技術, **37** (1986), p. 440
- 4) 渡辺 徹, 田辺良美: 金属表面技術, **32** (1981), p. 600, 渡辺 徹: 実務表面技術, **32** (1985), p. 544, 渡辺 徹: 金属表面技術, **38** (1987) 6, p. 210
- 5) O. LOEBICHIR, T. MURAKAMI, Ch. J. RAUB: Electrochem. Soc. INC Fall Meeting Hollywood, Florida (1980 年 10 月), p. 1028
- 6) H. FURUYA, N. HASEGAWA, T. WATANABE and Y. TANABE: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai (1981 年 9 月), p. 93, 降屋 久, 見崎吉成, 田辺良美: 金属表面技術, **32** (1981), p. 631, 降屋 久, 長谷川直也, 篠原 悟, 田辺良美: 材料科学, **19** (1983), p. 341
- 7) A. NARITA, T. WATANABE and Y. TANABE: Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Würzburg (1984 年 9 月), p. 133
- 8) T. WATANABE and Y. TANABE: Mater. Sci. Eng., **23** (1976), p. 97
- 9) 吉野隆子, 府川淳一, 馬場宣良: 電気化学学会講演要旨集 (1985), p. 119
- 10) 例えば福島久哲, 秋山徹也, 赤木 進, 東 敬: 日本金属学会誌, **42** (1978), p. 980, C. BARNES: Trans. Inst. Met. Finishing, **63** (1985) Part 2, p. 47, V. B. SINGH, L. C. SINGH and P. K. TIKOO: J. Electrochem. Soc., **127** (1980), p. 590
- 11) M. SAROJAMMA and T. L. RAMA CHAR: Met. Finishing, **69** (1971) 11, p. 42, 蒲田 稔, 吉田 誠, 兼近勝則, 山本二三夫: 金属表面技術, **36** (1985), p. 5
- 12) 山口博之, 渡辺 徹: 金属表面技術協会第 72 回学術講演大会要旨集 (1985), p. 32
- 13) C. RAJAGOPAL, D. MUKHERJEE and K. S. RAJAGOPALAN: Met. Finishing, **82** (1984) 1, p. 59
- 14) 山田富重, 神戸徳蔵, 林 博行: 金属表面技術協会第 61 回学術講演大会要旨集 (1980), p. 14
- 15) 青木公二, 鷹野 修: 金属表面技術協会第 59 回学術講演大会要旨集 (1979), p. 76, 青木公二, 鷹野 修: 金属表面技術協会第 65 回学術講演大会要旨集 (1982), p. 132, 青木公二, 鷹野 修: 金属表面技術協会第 72 回学術講演大会要旨集 (1985), p. 106
- 16) 増井寛二: 金属表面技術, **32** (1981), p. 626
- 17) 大野 諒, 大古殿秀穂, 春山志郎: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 1075
- 18) 柳原 護: 金属表面技術, **29** (1978), p. 122
- 19) 森河 務, 江口晴一郎: 金属表面技術協会第 70 回学術講演大会要旨集 (1984), p. 4
- 20) 星野重夫, 松本誠臣: 金属表面技術協会第 72 回学術講演大会要旨集 (1985), p. 66
- 21) 高谷松文, 松永正久, 大高徹雄: 金属表面技術, **37** (1986), p. 671
- 22) 降屋 久, 長谷川直也, 見崎吉成, 田辺良美: 金属表面技術, **32** (1981), p. 637
- 23) 降屋 久, 田辺良美: 日本金属学会誌, **46** (1982), p. 1042
- 24) T. WATANABE and Y. TANABE: Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Würzburg (1985 年 9 月), p. 127
- 25) 三尾 淳, 渡辺 徹: 金属表面技術協会第 75 回学術講演大会要旨集 (1987), p. 14
- 26) L. O. CASE and A. KROHN: J. Electrochem. Soc., **105** (1958), p. 512, A. KROHN and T. M. BROWN: J. Electrochem. Soc., **108** (1961), p. 60, B. S. R. SASTRY: Met. Finishing, **63** (1965), p. 86, V. MITROVIC-SCEPANOVIC and M. B. IVES: J. Electrochem. Soc., **127** (1980), p. 1903