

© 1991 ISIJ

論 文

高速黒色電気めっき法の開発

斉藤 勝士*・宮内優二郎*・柴田 和三*²

Development of High Speed Black Electroplating Process

Katsushi SAITO, Yujiro MIYAUCHI and Kazumi SHIBATA

Synopsis:

High speed black electroplating process was developed. The black coatings are deposited on cathode surface by electrolysis in acid solution containing Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} and NO_3^- . Quantity of electricity to obtain the black surface is only $2 \times 10^3 \text{ C/m}^2$.

The black coatings are mainly composed of hydrated oxides, metallic Zn and Zn-Ni alloy.

The blacked Zn-Ni alloy plated steel sheet with chromate and resin coat has excellent properties, for example, scratch resistance, corrosion resistance and weldability.

Key words: electroplating; black electroplating; zinc nickel alloy plating; nickel ion; zinc ion; nitrate ion; weldability.

1. 緒 言

近年、ポストコート製品の表面処理鋼板化、プレコート鋼板化が積極的に進められている。

特にこの数年、家電製品、事務機器を主とした黒色製品の需要増からプレコート塗装鋼板とは異なる耐傷付き性や指紋の目立ちにくい溶接可能黒色めっき鋼板の利用が広がっている。この鋼板はめっき鋼板の表面に薄い無機の黒色皮膜を形成させ、その上にクリヤー樹脂などを被覆した鋼板である。無機の黒色皮膜を得る方法としては黒染法¹⁾、置換めっき法²⁾、Zn-Co 合金めっき鋼板を $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中で陽極酸化する方法³⁾、Zn-Ni 合金めっき鋼板を HNO_3 でエッチングする方法⁴⁾、 Ag^+ を含有する黒色クロメート⁵⁾、Zn-Ni 合金めっき鋼板をベースとする黒色クロメート⁶⁾ などが公表されている。これらの方法はいずれも下地の金属と処理液との化学的な反応もしくは陽極酸化によって黒色化する方法である。

黒色電気めっきとしては黒色 Ni めっき⁷⁾ や黒色 Cr めっき⁸⁾ などが知られているが電流密度が低く長時間の電解を必要とするため広幅の連続コイルの生産に適用することが難しい。本報告では連続めっきラインに適した高速黒色めっき法について検討した結果を述べる。

2. 実 験

2.1 開発の着眼点

黒色化合物としては金属の酸化物および硫化物が考えられる。ここでは Ni 酸化物の析出を狙って Ni めっき浴に酸化性の化合物 NaNO_3 を添加し陰極に電解析出する Ni を NO_3^- によって酸化し Ni 酸化物を析出させることに着眼点を置き検討した。

2.2 実験方法

実験は硫酸塩浴を用いて次に示す手順で行った。

めっき鋼板→黒色めっき→皮膜解析

→クロメート→樹脂被覆→評価

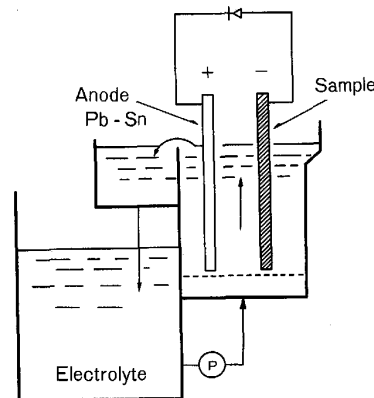


Fig. 1. Schematic diagram of the vertical cell.

平成2年11月15日受付 (Received Nov. 15, 1990)

* 新日本製鉄(株) 君津技術研究部 (Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

*2 新日本製鉄(株) 君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)

黒色めっきは電解浴を槽の底から供給する下噴き縦型電解セル (Fig. 1) を用いて電解し、浴組成、電解条件と皮膜の関係を調べた。また、得られた黒色めっき鋼板の表面に部分還元した CrO_3 液を Cr 換算で 50 mg/m^2 塗布し到達板温 80°C に熱風乾燥してクロメート処理を行った。続いてシリカゾル含有アクリルエマルジョン樹脂塗料をドライ膜厚 $1 \mu\text{m}$ ミクロン狙いで塗装し到達板温 120°C に焼き付け試料を作成した。黒色外観は明度 (Lightness value) を色差計で測定した。

3. 実験結果

3.1 黒色めっき条件の検討結果

3.1.1 浴組成の検討結果

Ni^{2+} と NO_3^- の黒色めっき浴では陰極表面で多量の H_2 ガスが発生し黒色皮膜が形成されにくいことが分かり、 H_2 ガスの発生を抑えるため Zn^{2+} を加えた黒色めっき浴について検討した。Fig. 2 に Ni^{2+} と NO_3^- の酸性水溶液に Zn^{2+} を加え、Zn-Ni 合金めっき鋼板 (めっき量 20 g/m^2) を陰極、Pb-Sn を陽極として電流密度 $2 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ で 2 s 電解して得た皮膜の明度と Zn^{2+} 濃度の関係を示した。 Zn^{2+} の添加によって H_2 ガスの発

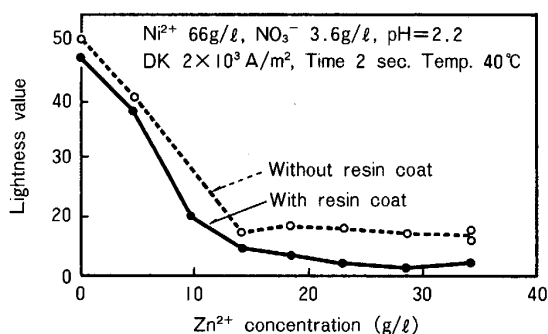


Fig. 2. Effect of Zn^{2+} concentration in the electrolyte on lightness value.

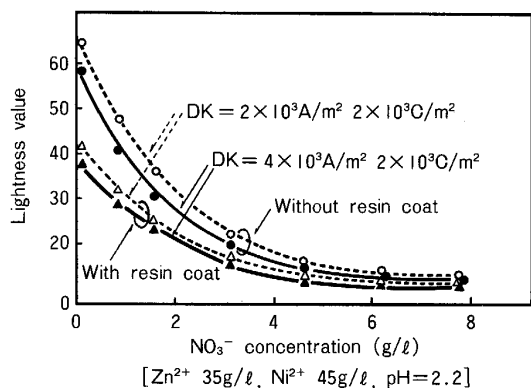


Fig. 3. Effect of NO_3^- concentration in electrolyte on lightness value.

生が抑制され短時間で黒色皮膜が電析した。さらにクロメートおよび樹脂の被覆により良好な黒色外観が得られることが分かった。

黒色化に必要な NO_3^- の最適濃度を調べるため Zn^{2+} と Ni^{2+} に NO_3^- を添加した黒色めっき浴中で電流密度 $2 \sim 4 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ で電析させ明度を測定した (Fig. 3)。

NO_3^- を含まない高濃度の Zn^{2+} と Ni^{2+} 含有浴からは短時間では黒色皮膜が電析しないが、 NO_3^- を添加するとしだいに着色化し 3 g/l 以上の NO_3^- の濃度で明度 20 以下の黒色外観が得られた (Fig. 3)。

Fig. 4 に Zn-Ni 合金めっき鋼板 (めっき量 20 g/m^2) および冷延鋼板を陰極として電流密度 $2 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ で電解し、通電量と明度および付着量の関係を示した。Fig. 4 に示したように、わずか $2 \times 10^3 \text{ C/m}^2$ (1 s) の通電量で 0.7 g/m^2 の皮膜が電析し、明度約 20 の黒色外観を得ることができた。Zn-Ni 合金めっき鋼板の表面に電析させた黒色皮膜は肉眼ではピロード状の黒色外観を示し、Photo. 1 に示した走査型電子顕微鏡 (SEM) では Zn-Ni 合金めっき表面に微細な多孔質皮膜が成長していた。通電量が多過ぎると脱水時の体積収縮によりクラックが発生した。

3.1.2 黒色めっき浴への添加イオンの影響

黒色めっき浴に各種イオンを添加し Zn-Ni 合金めっき鋼板 (めっき量 20 g/m^2) に電流密度 $2 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ で 2 s 電解した。黒色皮膜の明度におよぼす各種イオンの影響を Fig. 5 に示した。

Fe^{2+} 、 Co^{2+} および Na^+ は多量に混入しても皮膜にほとんど影響を与えず、また、 Pb^{2+} および Cu^{2+} の影響も小さい。しかし Cr^{6+} および PO_4^{3-} が数 100 ppm 以上含有すると黒色皮膜が得られにくい。

Cr^{3+} は Fig. 6 に示したように黒色皮膜の耐食性を向

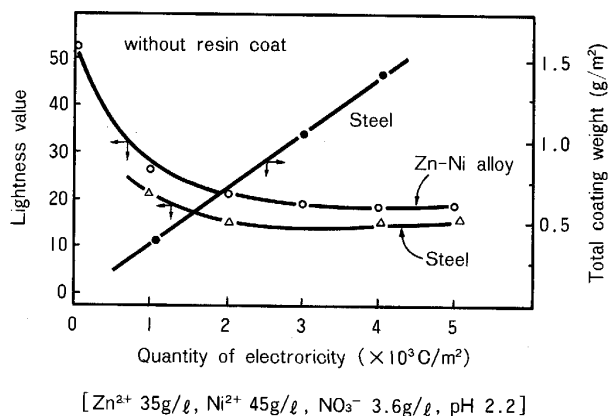


Fig. 4. Relation between electrolytic coulomb and lightness value.

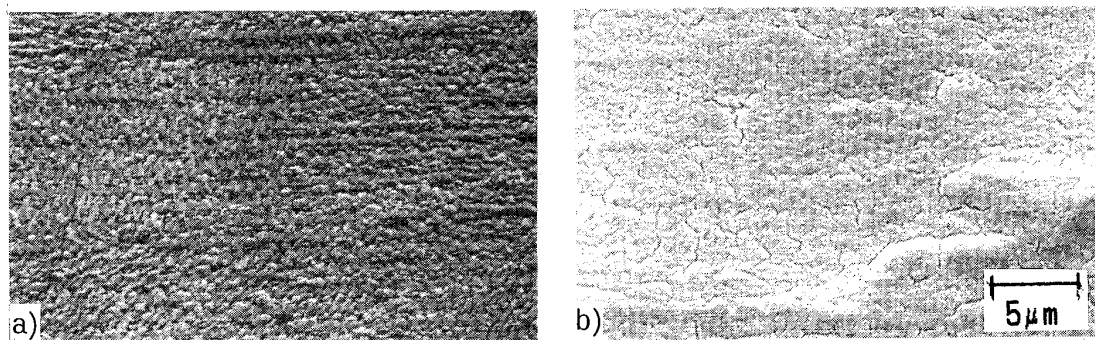
a) Zn-Ni plated steel $L = 52$ b) $2 \times 10^3 \text{ C/m}^2$ $L = 20$

Photo. 1. SEM observation of the black plated Zn-Ni alloy plating.

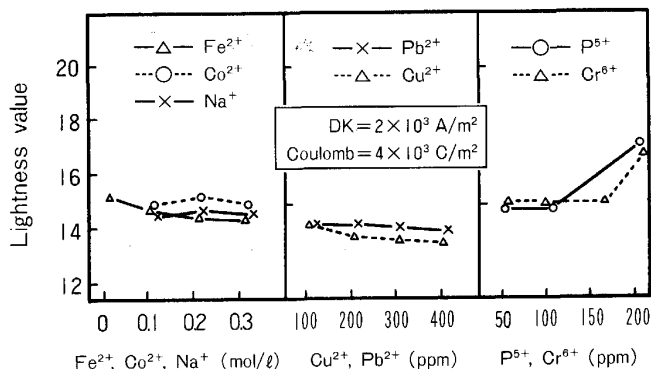
[Zn^{2+} 35g/l Ni^{2+} 45g/l NO_3^- 3.6g/l pH=2.2]

Fig. 5. Relation between various ions and lightness value of the black coatings.

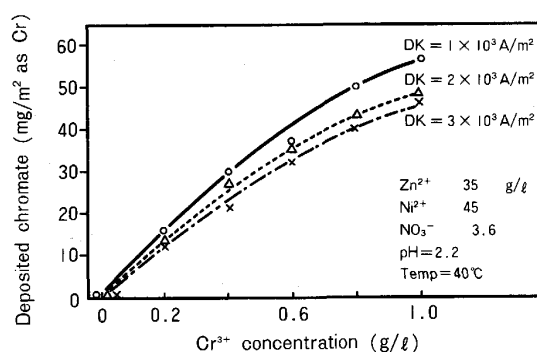
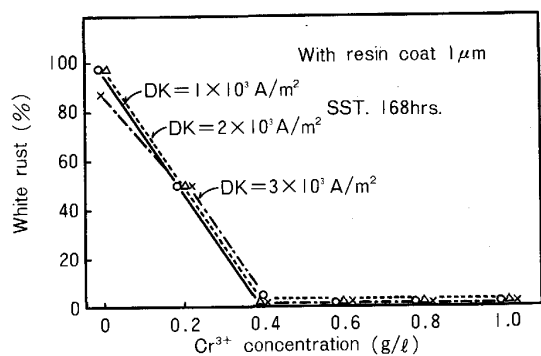
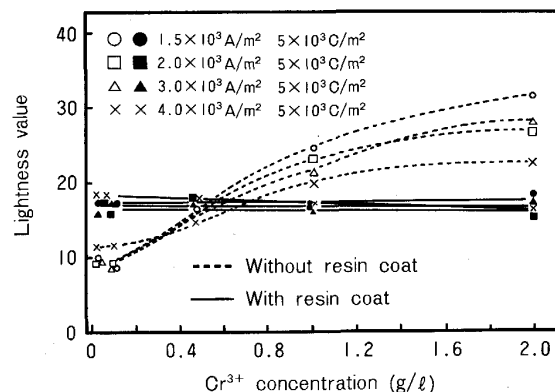


Fig. 7. Codeposition of chromium compounds with the black coating.

[Zn^{2+} 35g/l Ni^{2+} 45g/l NO_3^- 3.6g/l pH=2.2]Fig. 6. Effect of Cr^{3+} added to the black electrolyte on corrosion resistance.Fig. 8. Cr^{3+} ion effect on lightness value.

上させる。電析 Cr 量は黒色めっき浴中の Cr^{3+} 濃度に比例して増加 (Fig. 7) し明度を高くするが、クロメートおよび樹脂を被覆することによって明度は低くなる (Fig. 8)。

また、トリポリリン酸イオン ($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$) にも耐食性改善効果が認められた。

Photo. 2 に Cr^{3+} , $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ を添加した黒色めっき浴から電析させた皮膜の表面写真を示した。無添加浴から電析する皮膜は針状であるのに対し Cr^{3+} 添加浴の皮膜

は平坦な表面に変化し、 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ の添加浴の皮膜はさらに平滑な光沢表面を示した。

$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ は金属イオンと錯イオンを形成し⁹⁾、皮膜を平滑化させると考えられる。

PO_4^{3-} と Cr^{6+} 含有浴から黒色を得られない理由を明らかにするため Computer Aided X-ray Micro Analyzer (CMA) で表面を解析した。Photo. 3 に示すように黒色皮膜が形成されない部分が認められ、そこには Cr および P が存在していることが分かった。 Cr^{3+} 含有浴からは黒色皮膜が電析することから、 Cr^{6+} を含む

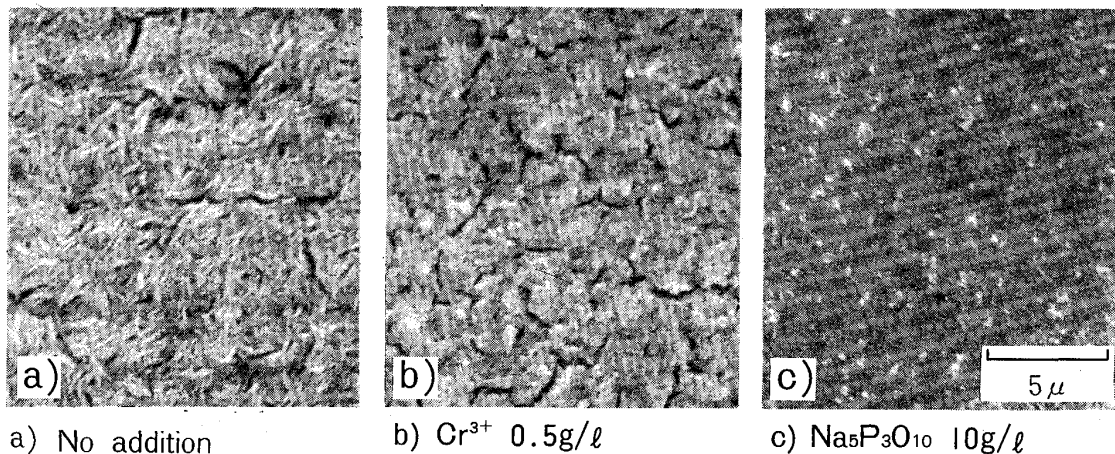


Photo. 2. Effect of Cr^{3+} and $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ on surface morphology of the black coating.

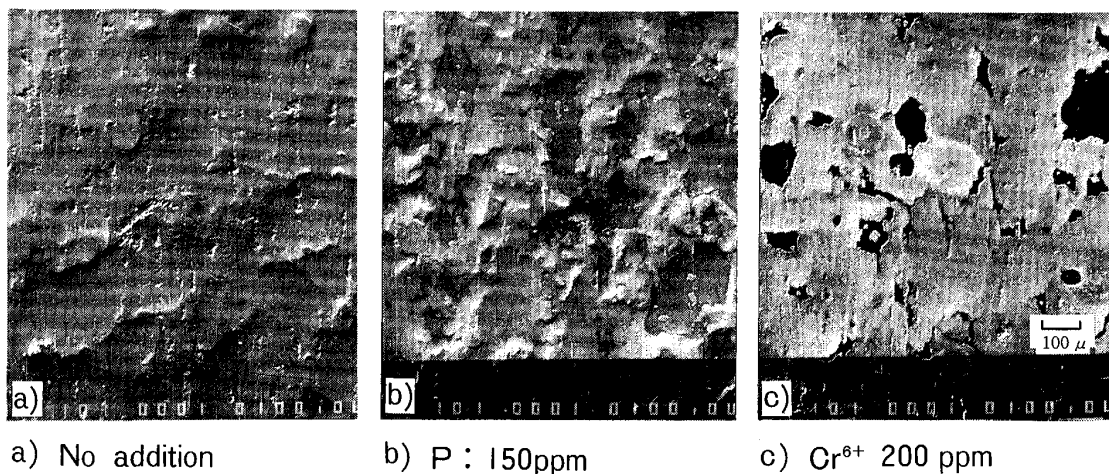


Photo. 3. Ni, Cr and P distribution of the black coatings by CMA.

浴ではめっき表面に不動態皮膜、 PO_4^{3-} を含む浴からはりん酸塩皮膜が形成され黒色皮膜の電析を抑制すると考えられる。

3.2 電解条件

3.2.1 電流密度の検討結果

黒色めっき浴中の NO_3^- を 3.6 g/l 一定とし、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} の濃度を 35, 45, 55 g/l、 Cr^{3+} の濃度を 0, 0.5, 1.0 g/l とそれぞれ 3 水準変えて黒色皮膜を形成させた後、クロメートおよび樹脂を被覆し、電流密度と明度の関係を Fig. 9 に示した。電流密度の高い条件で電析させた皮膜の明度は低く変動の少ない安定した黒色外観を示した。

さらに、連続めっきラインを考慮し、上下スライド式電解セル (Fig. 10) を自作し Zn-Ni 合金めっき鋼板を移動 (0, 30, 60 m/min) させながら黒色めっき浴中で電解し電流密度と明度の関係を Fig. 11 に示した。被めっき鋼板の移動は低電流密度側 ($1 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ 以下)

で明度を高くするが、電流密度を高くすることにより明度の低い黒色外観が得られた。

3.3 黒色皮膜の解析

3.3.1 黒色皮膜組成

冷延鋼板、Zn-Ni 合金めっき鋼板に Zn^{2+} 35 g/l、 Ni^{2+} 45 g/l、 Cr^{3+} 0.5 g/l、 NO_3^- 3.6 g/l の黒色めっき浴から電析させた皮膜を剝離し高周波プラズマ発光分光分析にて Zn, Ni を測定しその値 (Zn, Ni) から Ni 含有率 (%) を算出した。Fig. 12 に Ni 含有率と電流密度の関係を示した。Ni 含有率は電流密度および pH に比例して増加し Fig. 13 に示すように Ni 含有率の高いほど明度の低い黒色外観が得られた。

3.3.2 黒色皮膜の構造

黒色皮膜の構造を調べるために銅板に Fig. 12 の組成で pH を 2.2 と 3.5 の黒色めっき浴から電析させた黒色皮膜を機械的に剝離して粉末化し X 線回折によって同定した (Fig. 14)。

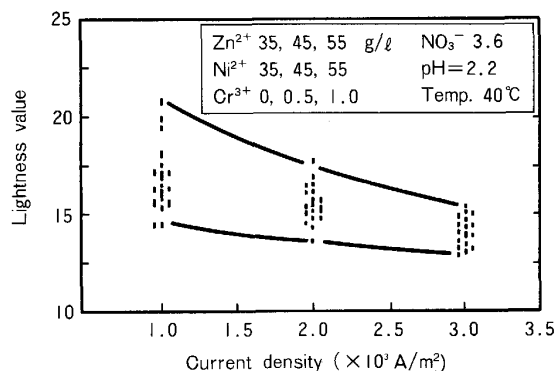


Fig. 9. Relation between current density and lightness value of the black coating with resin coat.

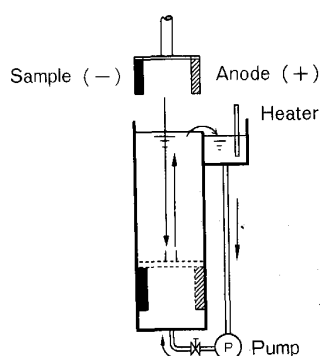


Fig. 10. Dynamic electrolytic cell.

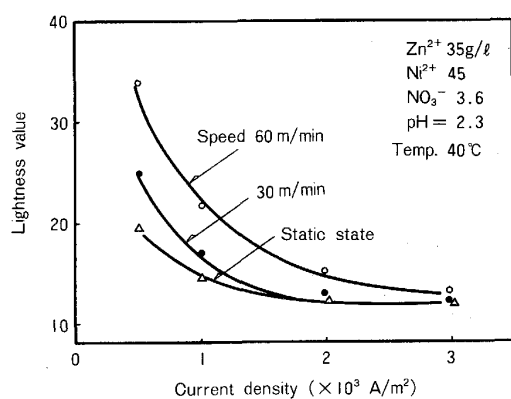


Fig. 11. Effect of current density on lightness value of the black coatings with resin coat.

黒色皮膜には ZnO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および Zn , $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ に相当するピークが認められ、液の pH が低く、電流密度の高い条件で電析させた皮膜は金属に相当する回折強度が強いことが分かった。Fig. 15 に pH 2.3, 電流密度 $3 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ で 1 s 電解の条件で冷延鋼板の表面に電析させ X 線光電子分光法 (XPS) による Ni 成分の深さ方向分析結果を示した。最表面から深さ方向に水酸化物、酸化物、金属の順に多く含む皮膜構成であることが分かった。また皮膜中の Cr は $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr_2O_3 の複

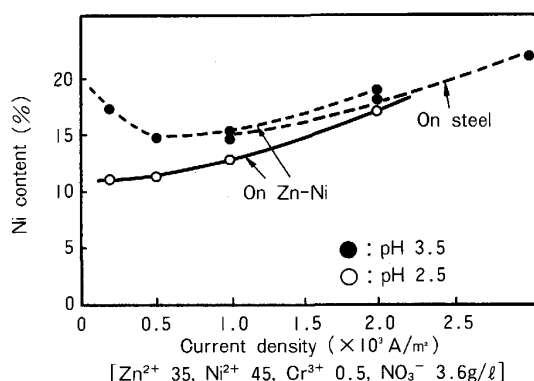


Fig. 12. Effect of current density on Ni content in the black coatings.

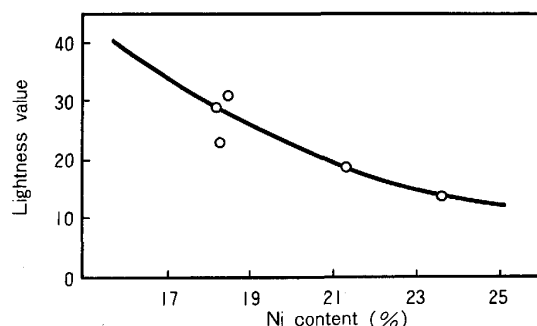


Fig. 13. Relation between Ni content and lightness value of the black coatings.

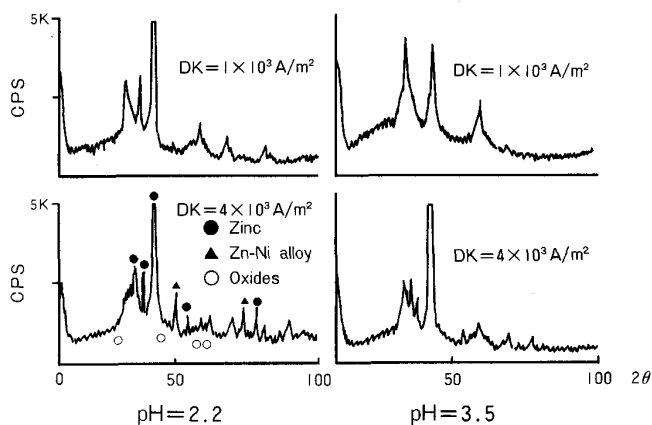


Fig. 14. The X-ray analysis of the black coating on steel.

合物として電析していた。

3.4 黒色めっき鋼板の特性

冷延鋼板, 電気 Zn めっき鋼板 (めっき量 20 g/m^2) および Zn-Ni 合金めっき鋼板 (めっき量 20 g/m^2) の表面に Fig. 12 の組成で pH=2.2, 40°C の黒色めっき浴中で電流密度 $3 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ で 1 s 電解し黒色皮膜を形成させ、前述したクロメートおよび樹脂 (1 μm) を被覆

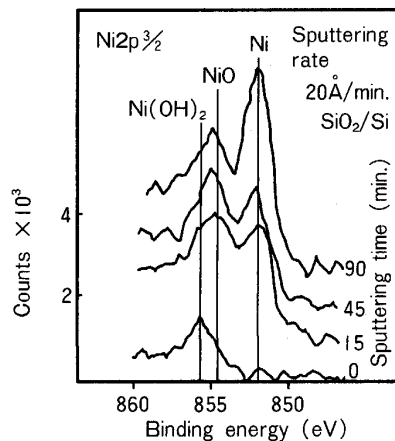


Fig. 15. XPS analysis of the black coating on steel.

してその特性を調べた。比較材として膜厚 25 μm の黒色塗料を塗装した電気 Zn めっき鋼板を加えた。

3・4・1 耐食性

Fig. 16 に塩水噴霧試験による耐食性の結果を示した。電気 Zn めっき鋼板 (図では記号: EG) を下地にした黒色めっき鋼板は白錆が発生しやすいのに対し Zn-Ni めっき合金めっき鋼板 (図では記号: ZN) を下地にした黒色めっき鋼板は優れた耐食性を示した。冷延鋼板 (図では記号: CR) についても良好であった。塩水噴霧試験による耐食性が下地めっき種によって異なる理由を明らかにするため、各種鋼板の表面に黒色処理皮膜を電解析出させ、無処理の各種鋼板とのカップル電流値を 5%NaCl の水溶液中で測定し電流値の向きと大きさから黒色皮膜の活性度を調べた (Fig. 17)。

電気 Zn めっき鋼板 (記号: EG) と黒色めっき電気 Zn めっき鋼板 (記号: EB) のカップルでは EG がアノードとして溶解し大きなカップル電流が流れるのに対し、Zn-Ni 合金めっき鋼板 (記号: ZN) と黒色めっき Zn-Ni 合金めっき鋼板 (記号: ZB) のカップルでは ZB をカソードとしてわずかの電流が流れる程度であった。冷延鋼板 (記号: CR) と黒色めっき冷延鋼板 (記号: CB) の場合は黒色皮膜がアノードとなる。

このことから黒色皮膜は電気化学的に Zn めっきより貴で Fe より卑な皮膜である。したがって電気 Zn めっき鋼板の表面に黒色めっきした場合、Zn めっき皮膜と黒色皮膜間で腐食電池を形成し下層の Zn が優先的に腐食するため白錆が発生しやすいことが分かった。

3・4・2 耐傷付き性

黒色めっきした各種鋼板について従来の黒色塗装鋼板を比較材とし連続的に荷重が増加する方式の市販の傷付き性試験器 (先端径 0.1 mm のサファイヤ針使用) で加

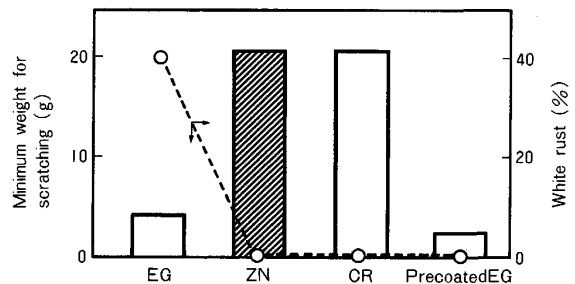
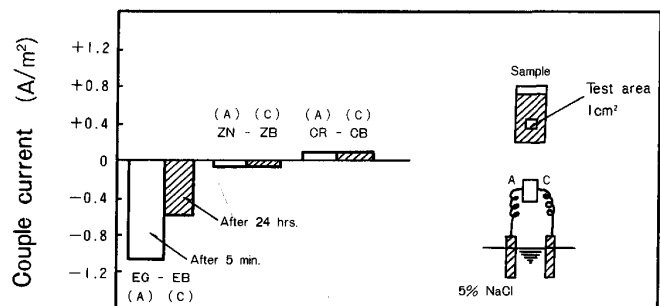


Fig. 16. Scratch and corrosion resistance of the black plated steel sheet.



EG: Electro-galvanized steel ZN: Zinc-Nickel electroplating
CR: Steel sheet EB: Black plated EG ZB: Black plated ZN
CB: Black plated CR

Fig. 17. Influence of the black coating on couple current between various coupled steel sheets.

工し、実体顕微鏡で傷が観察される最低荷重を測定した (Fig. 16)。黒色塗装電気 Zn めっき鋼板 (Precoated EG) がわずか 2 g で傷が入るのに対し黒色めっきした電気 Zn めっき鋼板 (記号: EG) は 4 g, Zn-Ni 合金めっき鋼板 (記号: ZN) および冷延鋼板 (記号: CR) は 21 g で傷が観察され耐傷付き性に優れていた。その理由は黒色めっき鋼板の場合、塗装鋼板に比べ着色膜厚が薄いので Fig. 18 に示すようにその耐傷付き性はベース金属の表面硬度に依存するためである。黒色塗装電気 Zn めっき鋼板は塗膜自身が厚く塗膜硬度が金属に比べ柔らかいので小さな荷重で肉眼で見える深い傷がつく。黒色めっき鋼板はベースの皮膜が軟らかい Zn 下地の場合小さな荷重で傷が入りやすいが冷延鋼板や Zn-Ni 合金めっき皮膜は硬く傷が入りにくい。

3・4・3 スポット溶接性

クロメートおよび膜厚 1 μm の樹脂を被覆した黒色めっき Zn-Ni 合金めっき鋼板のスポット溶接性 (適正溶接電流範囲) の結果を Fig. 19 に示した。板厚 t mm として平均直径が $4.5\sqrt{t}$ mm 以上のナゲットを形成する最小の電流値を下限値、電極が融着する最小の電流値を上限値として示した。

pH 3.5 の黒色めっき浴から電析させた黒色めっき鋼

板の適正溶接電流範囲は狭く不安定であったが、pH 2.2 の黒色めっき液から電析させた黒色めっき鋼板の適正溶接電流範囲は無処理の Zn-Ni 合金めっき鋼板に近い結果を示した。Fig. 14 に示したように pH の高い浴からは比抵抗の高い酸化物皮膜が電析しやすく通電が不安定になるためと考えられる。

4. 考 察

4.1 黒色外観に関する考察

黒色に見えるメカニズムは次のように考えられる。

Photo. 4 に Zn-Ni 合金めっき皮膜上に電析させた黒色皮膜の電界放射走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 写真を示

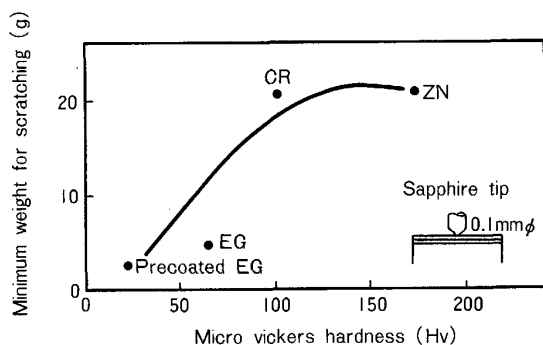


Fig. 18. Relation between scratch resistance and hardness of the base metal.

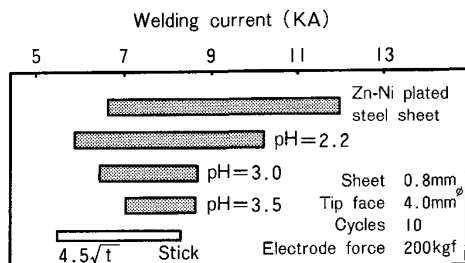


Fig. 19. Suitable current range of the black plated Zn-Ni plated steel sheet with chromate and resin.

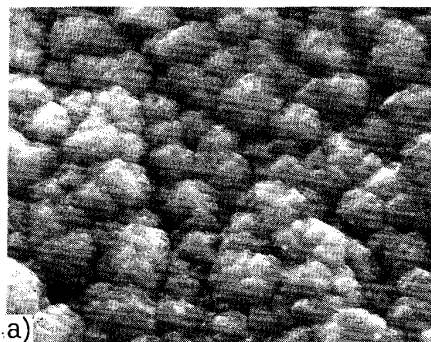
した。黒色皮膜は多孔質な表面形態を示している。入射した光はこのミクロ的に粗面な表面形態によって物理的にトラップされることが考えられる。

また、黒色皮膜は Fig. 14, 15 から Zn と Ni を主成分とする水和酸化物と金属の複合組成で構成され、皮膜中の Ni 含有率が高いほど低い明度が得られることから黒色の Ni 酸化物 (NiO) に依存した光吸収皮膜が形成していると考えられる。

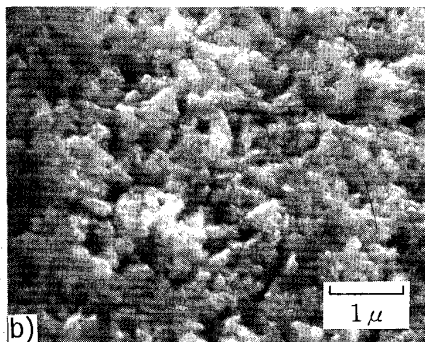
4.2 黒色皮膜の電析に関する考察

Fig. 20 に pH = 2.0 (H_2SO_4), 22°C , 静止浴の条件で① Na^+ (Na_2SO_4) 15 g/l, ② Ni^{2+} 45 g/l, ③ Zn^{2+} 35 g/l, ④ $\text{Zn}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$ 80 g/l の液および NO_3^- をそれぞれ 3.6 g/l 添加した液 (①N, ②N, ③N, ④N) 中で冷延鋼板を陰極として分極曲線を測定した。液①では自然電位 -620 mV から Tafel 式に従い -840 mV で限界電流密度 (10 A/m^2) に達し, -1200 mV 付近でやや電流が増加する。 NO_3^- を添加した液 (①N) はわずかに -680 mV で限界電流密度 (6 A/m^2) に達し, 電位 -1040 mV から Tafel 式に従い電流が流れる。液②は自然電位 -560 mV から限界電流密度 (300 A/m^2) の -1040 mV まで Tafel 式に従うが, NO_3^- 添加液 (②N) では -640 mV 付近で勾配が急に大きくなる。液③, 液④は -840 mV で限界電流密度 (10 A/m^2) に達し, -1040 から -1140 mV で Zn^{2+} の還元電流が流れるが, NO_3^- 添加液 (③N, ④N) では -620 mV で限界電流密度に達し, -1120 mV 付近まで過電圧を生ずる。

NO_3^- を含む液の特徴は自然電位からすぐに限界電流密度に達する NO_3^- の復極作用および液①N の -1040 mV 付近から Tafel 式に従う還元電流が流れることである。この付近は Zn, Zn-Ni の析出電位に相当し曲線が交錯している。この結果と福島¹⁰⁾, 渋谷¹¹⁾ による Zn-Ni 合金めっきの金属水酸化物物生成説から黒

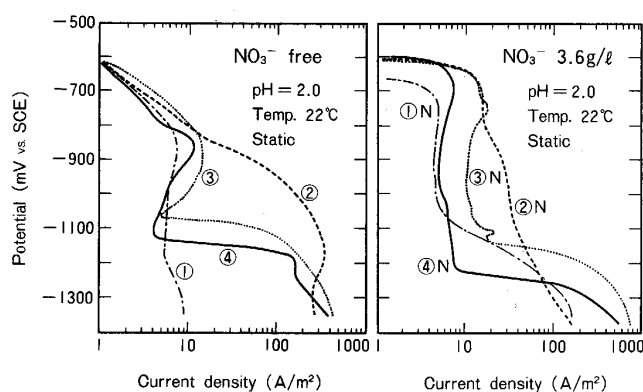


a) Zn-Ni electroplated steel sheet.



b) $\text{DK}2 \times 10^3\text{ A/m}^2$ $2 \times 10^3\text{ C/m}^2$

Photo. 4. The black coating surface morphology by FE-SEM.



①Na⁺ 15 g/l ②Ni²⁺ 45 g/l ③Zn²⁺ 35 g/l ④Ni²⁺+Zn²⁺ 80 g/l
Fig. 20. Influence of NO₃⁻ on polarization curves of steel in solution containing various ion.

色皮膜の析出機構は次のように推定される。

液①と液①Nの比較から、NO₃⁻の復極作用およびNO₃⁻自身の還元(-1040 mV)により陰極界面のpHが上昇し、金属水酸化物が形成する。液④NではZn(OH)₂とNi(OH)₂の複合金属水酸化物が生成して金属の電析が抑制される。

黒色皮膜が電析する液④Nの-1200 mVより卑な電位ではZn²⁺、Ni²⁺、NO₃⁻の還元反応が同時に進行している。酸化物の析出に寄与する①Nの還元電流は-1300 mVで飽和しているが、液②NにおけるNi²⁺の還元電流は直線的に伸びている。従って、電流密度の高い条件では金属特にNiの含有率の高い皮膜が電析し、低い電流密度では酸化物の含有率の高い皮膜が電析すると推定される。

また、Cr³⁺含有液は陰極界面にCr(OH)₃を含む複合水酸化物が生成しCr(OH)₃が黒色皮膜に取り込まれて耐食性が改善されると考えられる。

黒色めっき浴を循環しながら電流密度2×10³ A/m²、液温40~60°Cの範囲で連続電解を行いNO₃⁻の消耗挙動を調べFig. 21に示した。NO₃⁻の消耗速度はNaNO₃換算で10⁴ C/l通電あたり0.63 g/lであった。これはNO₃⁻がすべてN₂に還元される計算値(1.47 g/l at 10⁴ C/l)の44%、NO₃⁻がNO₂⁻に還元される計算値(4.40 g/l at 10⁴ C/l)の14%に相当する。残りの電流は金属の析出に消費されと考えられる。

浴中にNO₂⁻は検出されず分解もしくはNO₃⁻に酸化されると推定される。

5. 結 論

1) NaNO₃を添加したNiSO₄とZnSO₄の酸性水溶液中で2×10³ C/m²以上電解することにより陰極表面

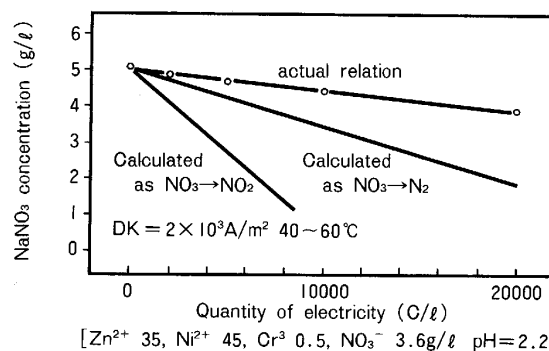


Fig. 21. Relation between NaNO₃ concentration and quantity of electricity.

に明度20以下の黒色皮膜が電析する。電流密度が高いほど明度変動の少ない黒色皮膜が得られる。

2) 黒色めっき後クロメートおよびシリカを複合させた樹脂を被覆することによって優れた黒色外観が得られ、黒色めっき浴にCr³⁺、P₃O₁₀⁵⁻を添加することによって黒色皮膜が平滑化され耐食性が向上する。黒色電気めっきの下地鋼板としては耐食性、耐傷付き性からZn-Ni合金めっき鋼板が優れている。

3) 黒色皮膜は上層側では水酸化物、下層側では金属含有率の高いZnとNiを主成分とする酸化物と金属の複合物で構成され、電流密度が高く、pHの低い浴ほど金属比率の高い皮膜が電析する。

4) 黒色にみえる理由は多孔質な表面形態とニッケル酸化物によって光が吸収されるためである。

5) 黒色めっき浴中のNO₃⁻は陰極界面のpHを高めZn、Niの複合水酸化物を生成させNiの電析を抑制する。Zn、Zn-Niの電析過程で一部の金属がNO₃⁻により酸化され金属と酸化物の複合皮膜が電析する。

文 献

- 1) 稲垣伸夫: 金属表面技術, **29** (1978), p. 49
- 2) 岡田秀彌, 岡 襄二, 斎藤勝士: 公報昭 54-150744
- 3) 宮田年明, 坂本宜樹, 宮地昭夫: 東洋鋼板技報, **26** (1984), p. 49
- 4) 池田 聡: 公報昭 60-18277
- 5) 大原宗治: 色材協会誌, **62** (1989), p. 600
- 6) 君塚亮一: 実務表面技術, **35** (1988), p. 480
- 7) E. BARTH, R. KAMMEL, U. LANDAU, J. OSTERWALD and M. MAYER: Inter Finish '84 (1984), p. 85
- 8) M. S. E. ABDO and T. SAHHF: Plating and Surface Finishing, **75** (1988) 6, p. 108
- 9) 堀省一郎: りん酸塩の化学と利用 (1968), p. 168 [化学と工業社]
- 10) 渋谷敦義, 栗本樹夫: 金属表面技術, **33** (1982), p. 544
- 11) 福島久哲, 安谷屋武志, 東 敬: 金属表面技術, **34** (1983), p. 446