

電気亜鉛めっき鋼板の亜鉛結晶配向性制御技術の確立

研究代表者 九州大学大学院 工学研究院 准教授 中野 博昭

共同研究者 九州大学大学院 工学研究院 助教 大上 悟

1. 緒言

電気 Zn めっき鋼板は、薄膜有機被覆処理が施され、耐食性、耐指紋性等に優れた高機能化成処理鋼板として、家電分野において幅広く使用されている。Zn めっき鋼板の白色度^[1]、光沢^[1]、プレス成形性^[2,3]は、Zn の結晶形態に依存するため、その形態を制御することが重要である。そのため電析 Zn の結晶形態に及ぼす電解条件^[4-7]、電解液の種類^[8,9]、電解液への微量無機^[10,11]、有機添加剤^[12-15]の影響がこれまでに多数研究されている。しかし、従来より検討されている電流密度、浴温度、流速等のめっき因子は、生産性等の点から実操業では変化させるのが難しい。また、液中に有機物を添加すると電析 Zn の配向性は大きく変化するが、電析膜の密着性を劣化させる、液管理が困難などの問題があり、実用的ではない。そこで、著者らは、実操業で適用し易いという観点から、液中への無機物微量添加、有機物の予備吸着に着目して、電析 Zn の結晶配向性を制御することを検討した。

著者らは、これまでに各種無機添加物について、Zn の結晶形態、白色度に及ぼす影響を調査し、その影響の度合いに応じて、無機添加物を次の3種類に分類した^[1,10]。グループ I の Fe, Ni, Co, Al, Mg, Mn は、電析膜にほとんど共析せず、また電析過電圧に影響を及ぼさないため、Zn の結晶形態、白色度も変化させなかった。グループ II の Cr, W, Mo, Zr は、電析 Zn の(0001)面の結晶配向性を増加させ、Zn の白色度を上昇させた。グループ III の Cu, Pb, Cd, In, Sn, Ge, Sb, Ag は、Zn と共析することにより Zn の結晶形態を大きく変化させ、白色度に大きな影響を及ぼした。

しかし、電析 Zn の結晶形態、配向性に及ぼすグループ II, III の微量無機物の影響については不明な点が多い。そこで本報では、グループ II の無機物から Mo, W を、またグループ III の無機物から Sn を選び、それらの影響について詳細に調査した。鋼板上での電析 Zn の初期の結晶形態、配向性は Zn/鋼板のエピタキシーに依存して変化する^[7,16]。本研究では、Zn/鋼板のエピタキシーの影響を排除するため、Zn の付着量が 64g/m²(膜厚:9 μm)となるような厚目付の条件で電析を行った。また、一部の実験では、Zn の付着量を変化させ、付着量毎に Zn の白色度、表面粗度に及ぼす微量無機物添加の影響を調べた。

一方、有機物の予備吸着を利用する方法では、ポリエチレングリコール(PEG)を電解液に直接添加するのではなく、めっき前処理の段階で PEG を含む別の槽の水溶液に鋼板を浸漬し、水洗後、PEG を添加していない溶液において電気めっきを行った。この手法では、めっき前に鋼板の表面に PEG が吸着し、その後の Zn 電析で Zn/鋼板のエピタキシーが抑制され、電析 Zn の配向性は大きく変化することが期待される。また電解液に PEG を持ち込むことがほとんどないため、めっきの密着性を劣化させることがないと考えられる。

2. 実験方法

電解液は市販の特級試薬を用い、ZnSO₄·7H₂O 1.2mol/L, Na₂SO₄ 0.56mol/L を純水に溶解させて作

製した。無機物として Mo, W, Sn をそれぞれ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SnSO_4 の形で 8×10^{-10} ~ 8×10^{-3} mol/L となるように添加した。めっき原板としては、鉄多結晶体である低炭素 Al キルド鋼材 ($3 \times 3 \text{ cm}^2$) を使用した。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。また原板 Fe の結晶は、(110)面に優先配向しており、(110)Fe 面の全 Fe 面に対する X 線回折強度比は 0.70 であった。原板は、電析前に 320 番~2000 番のエメリー紙で研磨し、さらにバフ研磨により鏡面仕上げにした。有機物の予備吸着の効果を調べる実験では、ポリエチレングリコール(平均分子量 1540, 6000) 0.1g/L を含む 40°C の水溶液中にバフ研磨後の原板を 1 分間浸漬し、その後、 40°C の純水中で 3 分間超音波洗浄を行い、電析を行った。電析は、定電流電解法により電流密度 1500 A/m^2 , 通電量 $2.1 \times 10^5 \text{ C/m}^2$, 浴温 40°C において、スターラー 400rpm の攪拌下で行なった。一部の实验では、電析 Zn の付着量を変化させ、その白色度、表面粗度に及ぼす微量無機物添加の影響を調べるため、通電量を 1.7×10^4 ~ $2.7 \times 10^5 \text{ C/m}^2$ と変化させた。陽極には網目状の Pt ($8 \times 12 \text{ cm}^2$) を用いた。陰極電位は、参照電極として Ag/AgCl 電極(飽和 KCl) ($0.199 \text{ V vs. NHE, } 25^\circ\text{C}$) を用いて測定したが、電位は標準水素電極基準に換算して表示した。

得られた電析物は希硝酸で溶解し、ICP により各成分を定量し、電析膜の無機添加物含有率、陰極電流効率を求めた。電析 Zn の表面形態を SEM により観察した。また、AFM 画像から Zn 板状結晶の傾斜角を定量化した。電析 Zn の結晶配向性を X 線回折装置(Cu-K α , 管電圧 40kV, 管電流 20mA) により測定した。Zn の結晶配向性は(0002)面から(11 $\bar{2}$ 2)面までの X 線回折強度を測定した後、Willson と Rogers の方法^[17] で求めた配向指数により表示した。また、電析 Zn の表面粗度を表面粗さ形状測定機(東京精密(株)製 SURFCOM1500DX-3DF)により、また、白色度を分光測色計(コニカミノルタ(株)製 CM-512m3)によりそれぞれ測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 電析 Zn の結晶形態、配向性に及ぼす浴中への Mo, W, Sn の微量添加の影響

3.1.1 電析 Zn の結晶形態、結晶配向性

Fig.1 にグループ II の Mo を添加した溶液から電析させた Zn の結晶配向性を示す。Mo を含まない液からの電析 Zn は、主に(10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 3)面に配向しており、(0001), (10 $\bar{1}$ 1)面への配向は少ない。しかし、Mo を添加した溶液からの電析 Zn の結晶配向性は、Mo 濃度に応じて変化した。溶液の Mo 濃度が 10^{-6} mol/L を超えるとその濃度の増加に伴い(0001)面への配向が徐々に多くなり、それ以外の面への配向は減少した。

Fig.2 に Mo と同じグループ II の W を添加した溶液から電析させた Zn の結晶配向性を示す。W を添加した溶液では、その添加量が 10^{-7} mol/L を超えると添加量が増加する程(0001), (10 $\bar{1}$ 3)面への配向

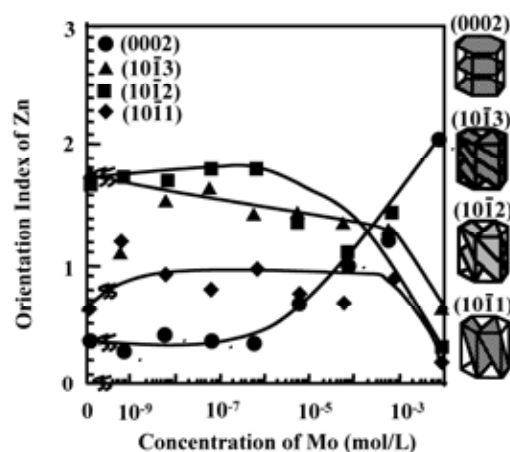


Figure 1 Crystal orientation of Zn deposited from the solution containing various amounts of Mo (Zn 64 g/m^2).

が増加した。Zn 六方稠密晶の基底面である(0001)Zn 面への配向を増加させるという点では、Mo と同様の効果が W にも認められた。

Fig.3にグループⅢの Sn を添加した溶液から電析させた Zn の結晶配向性を示す。Sn 濃度 10^{-5} mol/L までは、電析 Zn の結晶配向性はほぼ一定であるが、Sn 濃度が 10^{-5} mol/L を超えると先ず(10 $\bar{1}$ 3)面への配向が急増し、更に Sn 濃度が増加すると(0001)面への配向が大きく増加した。このように Sn には、電析 Zn の結晶を(10 $\bar{1}$ 3)、(0001)面へ配向させる効果が認められた。

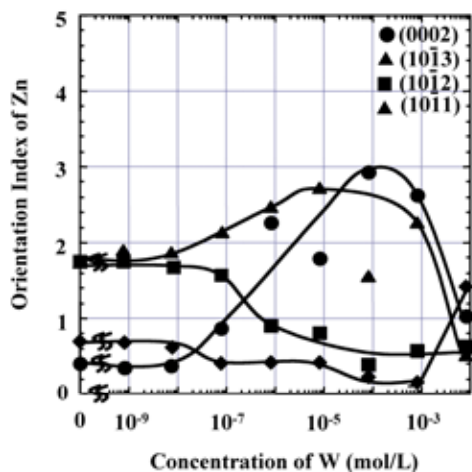


Figure 2 Crystal orientation of Zn deposited from the solutions containing various amounts of W (Zn 64g/m²).

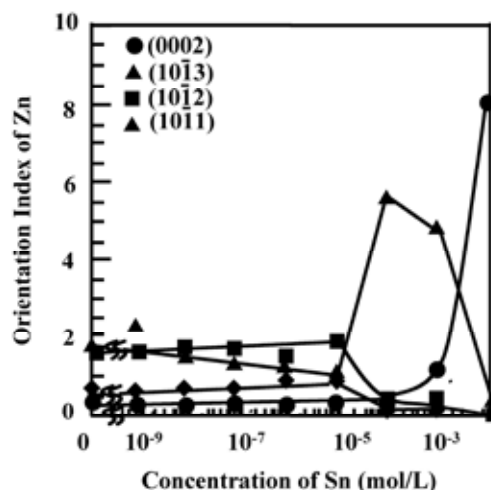


Figure 3 Crystal orientation of Zn deposited from the solutions containing various amounts of Sn (Zn 64g/m²).

種々の濃度の Mo を含む溶液から電析させた Zn の表面形態を SEM により観察した。Mo を含まない溶液からの電析 Zn は、Zn の板状結晶が揃って積層した。Mo を添加すると、Zn 板状結晶のエッジが若干丸みを帯びたような形状となるが、板状結晶自体は残存した。Mo の濃度が 8×10^{-3} mol/L と高くなると、平滑な表面が観察された。これは、電析 Zn の結晶が Zn の基底面である(0001)面に優先配向したためと考えられ、Fig.1 に示す Mo 添加液における電析 Zn の結晶配向性の結果と対応している。

W を添加すると Zn 板状結晶の積層がやや崩れたが、W 濃度 8×10^{-4} mol/L 以下の範囲では、Zn の板状結晶自体は残存した。また、W 濃度が 8×10^{-4} mol/L 以下の領域では、平滑な表面が一部観察された。これは、Mo 添加の場合と同様に、電析 Zn の結晶が(0001)面に優先配向したためと考えられる。しかし、W 濃度が 8×10^{-3} mol/L と高くなると、Zn の板状結晶が消失し、微細な結晶となった。

種々の濃度の Sn を含む溶液から電析させた Zn の表面形態は、Sn 濃度が 8×10^{-5} ~ 8×10^{-4} mol/L になると、Zn の板状結晶が消失し塊状の平滑な表面となった。Sn 濃度が 8×10^{-3} mol/L と高くなると、柱状の結晶が互いに独立し、直立したような形態となった。Sn 濃度 8×10^{-3} mol/L では、Fig.3 に示すように Zn はほとんど(0001)面に配向しているため、柱状結晶の表面は Zn 六方稠密晶の基底面であると考えられる。

3.1.2 Zn の電析過電圧に及ぼす微量無機添加物の影響

種々の濃度の Mo, W, Sn を含む溶液から得られた電析膜の無機添加物の含有率を ICP 発光分光分析法により測定した。電析膜の Mo, W の含有率は、0.005mass%以下であり Mo, W は Zn と共析しなかった。Mo, W は、その標準単極電位が Zn より貴であるが、不活性金属であり、鉄族金属とは誘導型合金電析^[18]により析出するものの、Zn とは共析しないと考えられる。一方、Sn は、添加量が多くなると明らかに共析した。Sn は正常金属であり^[19]、その標準単極電位が Zn より貴であるため、金属状態で共析していると考えられる。

Mo, W, Sn を添加した溶液における Zn 析出の電流効率を測定した。Zn の電流効率は、Mo, W を添加してもほぼ一定であり無機物添加の影響は見られなかったが、Sn を添加した場合は、その濃度が 10^{-5} mol/L を超えると、大きく低下した。Sn 上の水素過電圧は、Zn 上のそれより小さい^[19]。そのため、Zn と共析した Sn は水素析出を促進させ、Zn 電析の電流効率を低下させたと考えられる。

Fig.4 に、種々の濃度の Mo, W, Sn を含む溶液から Zn 電析を行った際の陰極電位を示す。陰極電位が貴側に移行するほど、電析過電圧は小さくなると言える。Mo, W を添加した場合、その濃度が 10^{-3} mol/L 以下の領域では陰極電位は無添加の場合とほぼ同一であり、Zn 電析の過電圧は無機物の添加により変化しなかった。それに対して、Sn を添加した溶液では、Sn 濃度の増加に伴い陰極電位が貴な方へ移行し、電析過電圧が減少した。Sn を添加した溶液では、Zn 析出の電流効率が低下している (Fig.10) ことから、水素の析出が促進されることにより陰極反応の全分極曲線が貴側へ移行し、結果的に電析過電圧が低下したと考えられる。

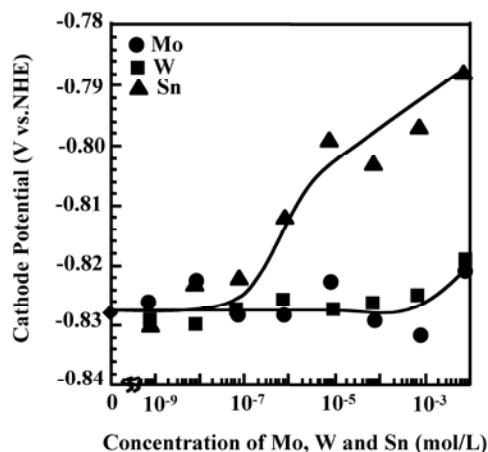


Figure 4 Cathode potential during Zn deposition at $1500\text{A}/\text{m}^2$ in the solutions containing various amounts of Mo, W or Sn.

電析金属の結晶配向性に及ぼす電析過電圧の影響について、Pangarov は、種々の金属についてその2次元核形成仕事の相対値の計算を行い、与えられた結晶化過電圧では、核形成仕事の最も小さい

2次元核が生成するとみなして、優先配向の過電圧依存性を示している^[20,21]。それによれば、Zn 六方稠密晶の優先方位は、過電圧の増加に伴い、(0001)→(10 $\bar{1}$ 1)→(11 $\bar{2}$ 0)→(10 $\bar{1}$ 0)面へと変化する。Sn を添加した溶液において、電析 Zn の(0001)面への結晶配向性が増加したのは(Fig.3)、電析過電圧が低下したためと考えられ、Pangarov の過電圧理論で説明できる。しかし、Mo, W を添加した場合は、電析過電圧がほとんど変化していないにもかかわらず、Zn の(0001)面への結晶配向性が増加した。これは電析の過電圧理論では説明できない。ある種の添加剤が陰極に吸着すると、各結晶面の2次元核形成仕事は過電圧に関わらず変化することが Pangarov により示唆されている^[20,21]。本研究で添加した Mo, W は、溶液中では MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} の陰イオンの形で存在し陰極面に吸着し水素析出に対して触媒作用を有することが知られている^[22]。また、水溶液中の MoO_4^{2-} は陰極上で4価の Mo 低級酸化物 $\text{MoO}_{2-n}(\text{OH})_{2n}$ ($n:0\sim 2$)まで電気化学的に還元されることが報告されている^[23]。 MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} の吸着または陰極面に形成された Mo, W の低級酸化物が電析 Zn の(0001)面への優先配向に何らかの影響を

及ぼしている可能性もある。

3.1.3 電析 Zn の白色度に及ぼす微量無機添加物の影響

Mo, W, Sn を 8×10^{-5} mol/L となるように添加した溶液において、電析 Zn の付着量を変化させ、白色度を測定した。その結果を Fig.5 に示す。溶液中の Mo, W, Sn 濃度を 8×10^{-5} mol/L としたのは、Fig.1～3 に示すように Zn の結晶配向性が無添加の場合に比べ大きく変化したためである。電析 Zn の白色度は、Sn 添加の場合を除いて Zn の付着量が増加するほど高くなったが、無機物添加の影響は、Zn の付着量に応じて異なった。Zn 付着量が 20 g/m^2 と少ない場合、Zn の白色度は、Sn を添加した溶液で最も高くなり、Mo, W を添加した溶液においても、無添加の場合に比べて増加した。

Figure 5 Lightness of Zn with various coating weights deposited at 1500 A/m^2 in the solutions containing Mo, W, Sn を 8×10^{-5} mol/L 添加すると、電析 Zn の結晶は(0001)面または(10 $\bar{1}$ 3)面に優先配向した(Fig.1～3)。Zn 板状結晶の板面は、hcp Zn の基底面である(0001)面であり、(10 $\bar{1}$ 3)面は他の結晶面に比べ、(0001)面に対する傾斜が小さい。すなわち、電析 Zn が(0001), (10 $\bar{1}$ 3)面に優先配向すると Zn 板状結晶が基板に対して平行且つ平滑になり易い。そのため、Zn が(0001), (10 $\bar{1}$ 3)面に配向するほど Zn 表面での拡散反射光の強度が強くなり、白色度が増加する²⁴⁾。Zn 付着量が 20 g/m^2 において、Sn, Mo, W を添加すると電析 Zn の白色度が高くなったのは、Zn が(0001), (10 $\bar{1}$ 3)面に優先配向するようになったためと考えられる。Sn を添加した溶液では、(10 $\bar{1}$ 3)面への配向が特に強くなるため、白色度の増加が顕著になったと考えられる。

一方、Zn 付着量が 40 g/m^2 以上と多くなると白色度に及ぼす Mo, W, Sn 添加の影響は次第に弱くなり、付着量 80 g/m^2 前後で無機物添加の影響はほとんど無くなった。その原因を明らかにするため、電析 Zn の表面粗度を測定した。その結果を Fig.6 に示す。電析 Zn の表面粗度は、Zn の付着量が増加するほど大きくなった。特に Sn を添加した場合、Zn 付着量の増加に対する粗度の上昇が顕著であり、付着量 80 g/m^2 前後で、Zn の表面粗度は無添加の場合より 3 倍程度大きくなった。Mo, W を添加した溶液においても、Sn 添加ほどではないが、Zn の表面粗度は無添加の場合より大きくなった。通常、電析 Zn の表面粗度が大きくなると、表面での多重反射が多くなり、拡散

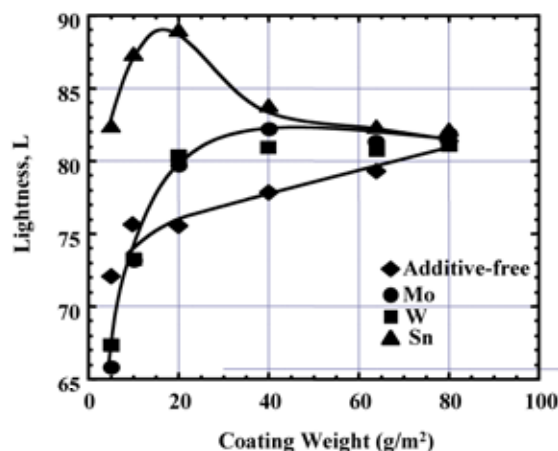


Figure 5 Lightness of Zn with various coating weights deposited at 1500 A/m^2 in the solutions containing Mo, W or Sn (inorganic additives: 8×10^{-5} mol/L).

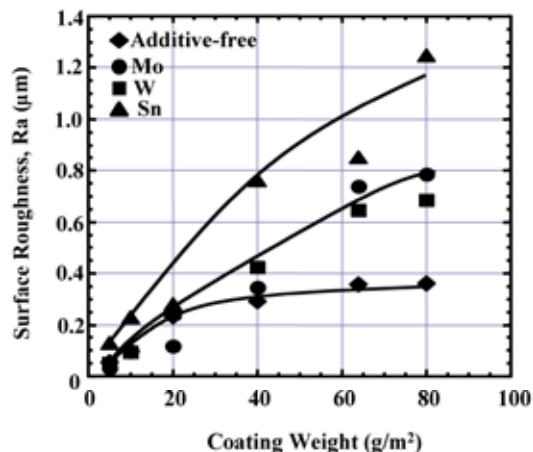


Figure 6 Surface roughness of Zn with various coating weights deposited at 1500 A/m^2 in the solutions containing Mo, W or Sn (inorganic additives : 8×10^{-5} mol/L).

反射光の強度すなわち白色度は低下する。電析 Zn の白色度に及ぼす微量無機物の影響が Zn の付着量に応じて変化したのは、白色度が Zn の結晶配向性と表面粗度の両者に依存したためと考えられる。Zn 付着量が $20\text{g}/\text{m}^2$ 程度と少ない場合、微量無機物は表面粗度にあまり大きな影響を及ぼさないが、結晶配向性を変化させるため、Zn の白色度は、結晶配向性の影響をより強く受けたと考えられる。それに対して、Zn 付着量が多くなると、無機物は表面粗度に大きな影響を及ぼすようになり、結晶配向性による影響を相殺したと考えられる。すなわち、Sn, Mo, W を添加すると電析 Zn は、白色度を上昇させる(0001), (10 $\bar{1}$ 3)面に優先配向したが、付着量が $80\text{g}/\text{m}^2$ 前後まで増加すると、表面粗度がより大きくなるため、白色度に及ぼす無機物添加の影響が認められなくなったと考えられる。

電気化学 AFM を用いた In-situ 観察により、電析 Zn の成長は、Zn 板状結晶のマクロなステップが [21 $\bar{3}$ 0] 方向に前進する沿面成長により生じていることが報告されている^[14,15]。Zn 電析において沿面成長が抑制されると Zn の表面粗度が影響を受けると予想される。Sn を添加した場合に電析 Zn の形態が柱状晶となり一つ一つが互いに独立したのは、Zn の沿面成長が共析した Sn により抑制されたためと考えられる。Mo, W を添加した場合、Mo, W の共析は認められなかったが、電気化学的に形成される Mo, W の低級酸化物が Zn の沿面成長に影響を及ぼしている可能性がある。

3.2 電析 Zn の結晶形態、配向性に及ぼす有機物予備吸着の影響

Fig.7 に PEG を予備吸着した場合としない場合における Zn 電析時の陰極電位を示す。PEG を予備吸着した方が僅かではあるが、陰極電位が卑に移行した。すなわち、PEG を電解液に直接添加しなくても、Zn 電析の過電圧を上昇させることが可能であることが分かった。PEG 分子量の影響は、1540 と 6000 ではほとんど認められなかった。陰極電位に及ぼす予備吸着の影響は、電解時間 300s においても持続していた。

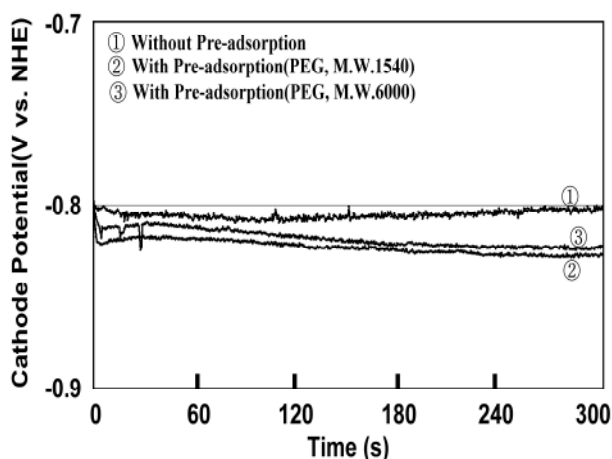


Figure 7 Cathode potential during Zn deposition at $1500\text{A}/\text{m}^2$ with pre-adsorption of PEG or without.

Fig.8 に PEG を予備吸着した場合としない場合における電析 Zn の結晶配向性を示す。電析 Zn の(0001)面への配向は、

$40\text{g}/\text{m}^2$ 以下の領域で明らかに少なくなっており、PEG 吸着の影響が見られる。予備吸着により(0001)Zn 面への配向が減少したのは、Zn 電析の過電圧が増加したためと考えられる。

電析 Zn の表面形態を SEM により観察した。Zn 付着量が $5, 10\text{g}/\text{m}^2$ の電析初期、Zn のサイズは、PEG を予備吸着した方が明らかに小さかった。Zn 付着量が $80\text{g}/\text{m}^2$ まで増加すると、Zn の板状結晶は大きく成長したが、PEG を予備吸着した方が小さかった。PEG 予備吸着の電析過電圧に及ぼす影響は、Zn 付着量の増加に伴い減少すると予想されるが、PEG 予備吸着による電析初期の結晶粒微細化の効果が、付着量 $80\text{g}/\text{m}^2$ においても反映されていると考えられる。

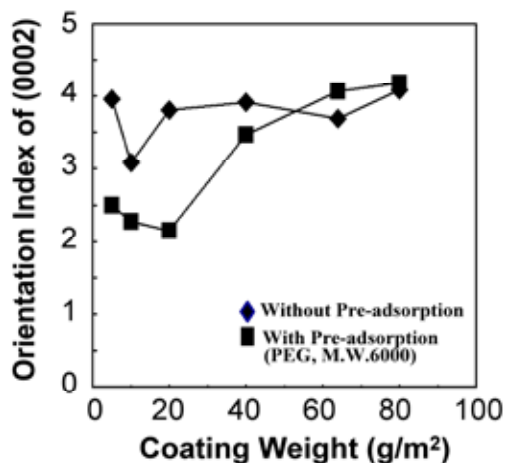


Figure 8 Crystal orientation of Zn deposited with pre-adsorption of PEG or without.

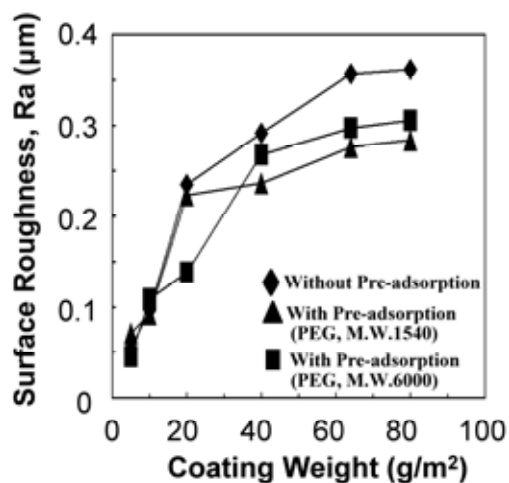


Figure 9 Surface roughness of Zn deposited With pre-adsorption of PEG or without.

Fig.9に PEGを予備吸着した場合としない場合における電析 Znの表面粗度を示す。電析 Znの表面粗度は、調査した全ての付着量領域において PEGを予備吸着した方が小さかった。これは、予備吸着により Zn板状結晶のサイズが小さくなったためと考えられる。

Fig.10に PEGを予備吸着した場合としない場合における電析 Znの明度を示す。Znの付着量が 20g/m²以上になると電析 Znの明度は、予備吸着をした方が高くなった。予備吸着により明度が高くなったのは、電析 Znの表面粗度が小さくなったためと考えられる。予備吸着の電析過電圧に及ぼす影響は、Znの付着量が 80g/m²になるとほとんどなくなると予想されるが、予備吸着による電析初期の結晶粒微細化の効果が、付着量 80g/m²においても反映されて、明度が高くなっていると考えられる。

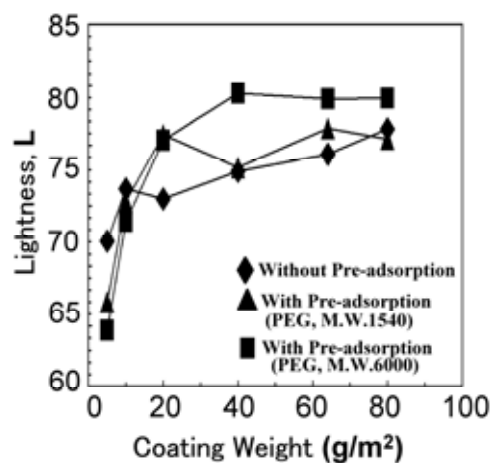


Figure 10 Lightness of Zn deposited with pre-adsorption of PEG or without.

4. 結言

電析 Znの結晶形態、配向性、白色度に及ぼす Mo, W, Sn微量添加、PEG予備吸着の影響について調査した。Mo, Wは、Znと共析せず Znの結晶形態にほとんど影響を及ぼさなかった。また Mo, Wは、電析過電圧を変化させることなく、Znの(0001)面への配向を増加させた。一方、Snは Znと共析し Znの板状結晶を消出させた。また、Snは電析過電圧を低下させ、Znを(0001)、(10 $\bar{1}$ 3)面に優先配向さ

せた。電析 Zn の白色度は、Zn の結晶配向性と表面粗度の両者に依存した。Zn の付着量が少ない領域では、Zn の結晶配向性の影響をより強く受け、Sn, Mo, W を添加すると Zn が(0001), (10 $\bar{1}$ 3)面に優先配向するため白色度が増加した。しかし、Zn の付着量が多い領域では、Sn, Mo, W を添加すると Zn の表面粗度が大きくなるため、結晶配向による白色度の上昇分が相殺された。

一方、電析前処理の段階で、PEG を予備吸着させると、電析 Zn の結晶サイズ、表面粗度が小さくなり明度が増加した。これは、電解液に PEG を直接添加しなくても、電析 Zn の結晶形態を変化させることができることを示唆しており、結晶形態制御の手法として有効であると考えられる。

参考文献

- [1] H. Nakano, S. Oue, M. Iwai, T. Akiyama and H. Fukushima : Tetsu-to-Hagane, **86** (2000), 584.
- [2] K. Ishii, M. Kimoto and A.YAKAWA : 4th Int. Conf. On Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98), ISIJ, Tokyo, (1998), 547.
- [3] G. J. Wenzloff, C. J. Van Tyne and D. K. Matlock : The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel, TMS, Warrendale, PA, (1993), 275.
- [4] M. Sagiyama, M. Kawabe and T. Watanabe : Tetsu-to-Hagane, **76** (1990),1301.
- [5] H. Nakano, H. Fukushima, T. Akiyama and R. Kammel : Metall, **58** (2004), 722.
- [6] H. Nakano, K. Araga, M. Iwai and J. Kawafuku : Tetsu-to-Hagane, **83** (1997), 785.
- [7] H. Nakano, K. Araga, M. Iwai and J. Kawafuku : Tetsu-to-Hagane, **83** (1997), 635.
- [8] H. Ohtsubo, T. Matsumoto, K. Nakai and Y. Ohmori : ISIJ Int.,**34** (1994), 1002.
- [9] Y. B. Yim, W. S. Hwang and S. K. Hwang : J. Electrochem. Soc., **142** (1995), 2604.
- [10] H. Nakano, K. Araga, M. Iwai and K. Miki : Tetsu-to-Hagane, **85** (1999), 806.
- [11] A. R. Ault and E. J. Frazer : J. Appl. Electrochem., **18** (1988), 583.
- [12] H. Nakano, K. Araga, M. Iwai and J. Kawafuku : Tetsu-to-Hagane, **84** (1998), 339.
- [13] D. J. Mackinnon, J. M. Brannen and R. M. Morrison : J. Appl. Electrochem., **18** (1988), 252.
- [14] H. Nakano, S. Oue, T. Miki, S. Kobayashi and H. Fukushima : ISIJ Int.,46(2006), 106.
- [15] H. Nakano, S. Oue, T. Miki, S. Kobayashi and H. Fukushima : Tetsu-to-Hagane, **92** (2006), 501.
- [16] H. Nakano and H. Fukushima : Tetsu-to-Hagane, **88** (2002), 236.
- [17] K. S. Willson and J. A. Rogers : Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc., **51** (1964), 92.
- [18] T.Akiyama, H.Fukushima and K.Higashi :Tetsu-to-Hagane,72(1986),918.
- [19] J.M.West:石川達雄, 柴田俊夫 共訳:電析と腐食, 産業図書, 東京, (1977), P120, P57.
- [20] N. A. Pangarov : J. Electroanal. Chem., **9** (1965), 70.
- [21] N. A. Pangarov : Electrochim. Acta., **9** (1964), 721.
- [22] H.Fukushima, T.Akiyama, Y.Toyoshima and K.Higashi : J. Met. Finish. Soc. Jpn., 36(1985),198.
- [23] K. Higashi, H. Fukushima and M. Kanda : J. Min. Metal Inst. Jpn., 92(1976), 561.
- [24] S.Ikeda, Y. kawanishi and N. Suzuki : CAMP-ISIJ, 4(1991), 602.