

硬いめっき、軟らかいめっき

大阪府立産業技術総合研究所

表面化学グループ

森河 務

1. はじめに

めっき皮膜は、各種素材上に種々の機能性表面を付加させるプロセスとして用いられている¹⁻⁷⁾。例えば、表面光沢、色調などの美観の付与を目的とした装飾めっき、耐食性の付与に重点を置く防食めっき、工業的に有用な表面強化を目的とする工業用めっきなどがある。これらの特性は、めっき皮膜の物理的性質、化学的性質、機械的性質が関係し発揮される。機械的性質には、強さ、靱性、硬さ、柔軟性がある。機械的性質は、皮膜の耐摩耗性、潤滑性として素材を守るために重要なことはもとより、他の表面機能性皮膜においても使用環境下での発揮上も要求されることが少なくない。

めっき膜は薄膜であるため、これらの機械的な性質を測定するためには、試験片の採取や作製には制限される。したがって、容易に測定できる硬さ値がめっき皮膜の機械的性質の尺度として用いられている。めっき皮膜の硬さは、冶金学方法によって製造され金属と異なり、クロムめっきやロジウムめっきは、数倍以上の硬さ値がある。硬いめっき皮膜は耐摩耗性に優れており、工業用分野で利用される。一方、軟らかいめっき皮膜としての鉛、インジウム、スズめっきも低負荷条件下での潤滑性めっきとして摩耗防止に利用されてる。

ここでは、めっき皮膜の硬さをとりあげ、硬さに及ぼすめっき条件、組成、皮膜構造についてふれ、耐摩耗性と潤滑性への適用などについて紹介する。

2. めっき皮膜の硬さ

2. 1 めっき皮膜の硬さ測定法⁸⁻¹²⁾

硬さとは、材料が或物体（例えば圧子）によって変形されるとき、その材料が示す抵抗の度合である。材料の硬さ試験法には、押し込み硬さ試験、動的硬さ試験法、引っかき硬さ試験法などの測定方法が採られている。

めっき皮膜の硬さの測定としては、押し込み硬さ試験である微小硬さ試験（JIS Z 2251）が一般に行われている。

ピッカーズ試験には、対面角 136° の正四角錐のダイヤモンド圧子を使用し、一定荷重で定時間押しつけ生じたくぼみの大きさから硬さ値を算出する。

$$HV=1.8544W/L^2 \quad (HV=0.18909F/d^2 \quad \text{SI単位の場合}) \quad (1)$$

(HV:ピッカーズ硬さ,W:荷重 kgf (SI単位ではN),d:くぼみの対角線長さmm)

めっき皮膜は通常薄いので、素地の硬さの影響をさけるため1~1000 g fの微小な荷重が採用される。測定に際しては、めっき皮膜の硬さ測定に際しては、測定の荷重にたいしてめっき厚さが適正か否かが重要となる。下地の硬さが影響されないためには圧痕深さに対してめっき皮膜厚さ(h)は6倍(圧痕の対角線長さの約1.5倍)以上が必要である。硬さ値とめっき厚さから最小荷重値を推定は次式となる。

$$F < (h / 1.17)^2 * HV \quad (2)$$

この式に従って、硬さHV 800で10 μm (0.01mm)の厚さのクロムめっき層の硬さ測定の荷重を求めてみると、適正荷重は58 g f以下と計算できる。

めっき厚さが薄い場合には、めっき試料を切断し埋め込みした断面側からの測定が用いられる。この場合、ヌープ圧子(1:7の菱形形)を用いた硬さの測定も行われることもある。

めっき皮膜の他の硬さ測定としては、引っかき硬さ試験、硬軟の識別法であるやすり試験(Hardnesster)がある。

2. 2 機械的性質と硬さの関係

材料の強度試験には引張試験が一般に用いられている。引張試験は、試験片の横断面における力の分布が最も均一的であり、破断するまでに十分変形させ、引張強さ、降伏点、伸びなどの機械的性質を同時に調べることができる特徴がある。引張試験は破壊試験であるため、材料の強度の推定法としては、硬さ値から機械的特性を評価することも行われている。硬さと強さ(引張り強さ、降伏点)の関係として、鉄鋼材料では次の換算式が用いられている。

$$\sigma \approx HV / 3 \quad (2)$$

(σ:引張強さkgf/mm²、HV:ピッカース硬さ)

一方、めっき皮膜では、薄いため引張試験を簡単に行うことは難しく、めっきの機械的特性として硬さ測定が用いられる。図1に、各種ニッケルめっき浴から得られためっき皮膜の硬さと引張強さならびに伸びの関係を示す¹³⁾。めっき皮膜の硬さが増加すると引っ張り強さは直線的に増加しており、めっき皮膜でも両者には相関関係が成立することがわかる。

伸びは破損と関係し、塑性加工時に問題となる。めっき皮膜の伸びは、めっき後の品物の加工によるめっき皮膜の割れによる機能性の低下、フレキシブル基板の利用、プリント基板の信頼性向上などで重要である。伸びは、金属の結晶構造のすべり面数にも関係するが、めっき皮膜の場合には、不純物や介在物の影響が大

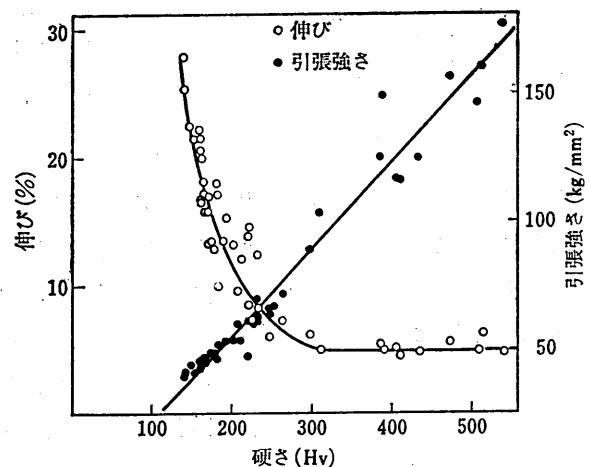


図1 ニッケルめっきの硬さと引張強度、伸びの関係

きい。材料においては硬さ値が塑性加工性の間接的な評価に用いられる場合があるが、その値のみで塑性加工性を判断することは難しい。図1に示したようにニッケルめっき皮膜の伸びは硬さ値の増加につれて減少するが、硬さHV300以上で一定値となり硬さから伸びを推定できなくなる。

荷重が大きく、切削性があるアブレッシブな摩耗においては、硬さは摩耗量に比例している。図2に、材料の硬さと耐摩耗性の関係を示す。相対摩耗度とは、摩耗された材料の減量の逆数を標準試験片のものと比較したものである。材料においては硬さが増加するにつれて、耐摩耗性は良くなるため、耐摩耗性を向上させるには硬い材料が用いられる。図3にクロムめっきにおけるめっき皮膜の硬さと耐摩耗性の関係を示す¹⁴⁾。めっき皮膜の硬さと耐摩耗性には相関が認められ、硬さが増加するにつれて摩耗量が減少している。後に述べるように、摩耗形態は単純なものではなく、硬さのみによって耐摩耗性が決定できないことも多い。

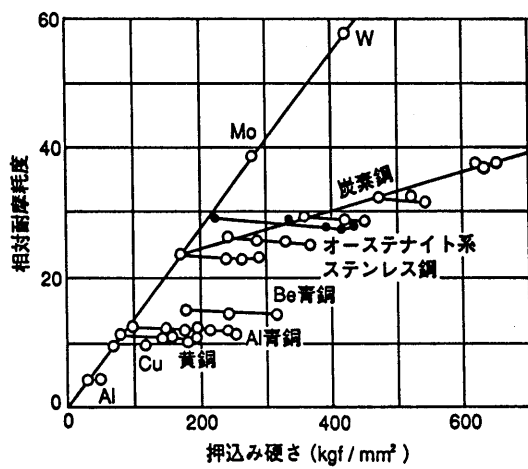


図2 材料の硬さと耐摩耗性

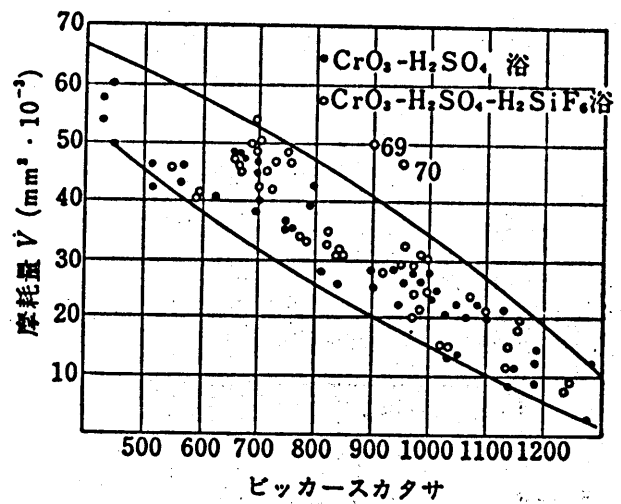


図3 クロムめっきの硬さと摩耗の関係

2. 3 めっき皮膜の硬さに及ぼす因子

溶製法による金属とめっき皮膜の硬さの比較を図4に示す¹⁵⁾。めっき皮膜の硬さ値は冶金学的方法により得られたものと著しく異なっている。ほとんどのめっき皮膜で硬さは、溶製法のものより高く、5倍以上に達する場合も認められる。この原因はめっき皮膜の構造、欠陥、不純物量の変化に起因している。ここでは、めっき皮膜の硬さに及ぼす各因子について考察してみよう。

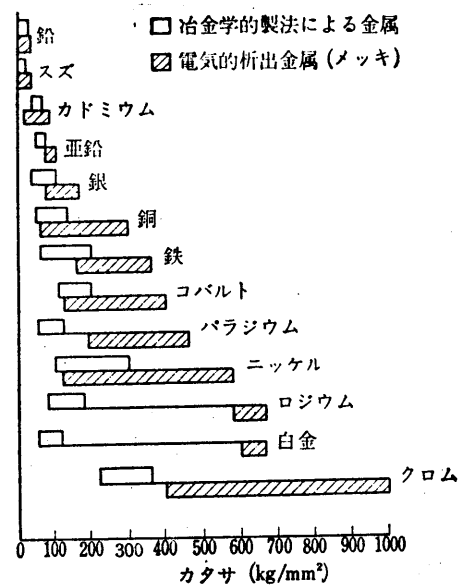


図4 めっき皮膜の硬さと溶製法金属の硬さ

(1) めっき条件とめっき皮膜の硬さ

図5にニッケルめっきの硬さに及ぼすめっき条件の影響を示す。めっき皮膜の硬さは、浴成分、電流密度、pH、浴温など作製条件によって影響を受けている。Safranek⁶⁾は、ニッケルめっきの外観、組織、結晶粒の大きさならびに結晶の配向性とめっき皮膜の機械的性質のデータを検討し、以下のようにまとめている。

- ・半光沢や層状組織の抗張力は、柱状または繊維状組織よりも大きい。
- ・引張強さ、硬さの大きいめっきは結晶粒が細かい。
- ・引張強さと配向性の程度には比例関係が見いだせない。
- ・引張強さの増加につれて硬さは増すが、伸びは減少する。

このような変化は、めっき浴組成や電着条件によってめっき皮膜中への不純物量、電着応力、結晶粒径、組織構造などに関係している。したがって、合金めっきにおいては、同一組成を有しためっき皮膜であっても、めっき条件によってめっき皮膜の特性が異なる場合が少なくない。

(2) めっき皮膜の成長過程

めっき過程を原子レベルで考えると、図6のようなモデルになる。溶媒和した金属イオンが陰極近傍に引き寄せられ分極し、電子を受け取りアトム（吸着原子）となる。アトムは、電極表面を表面拡散し、表面で安定な位置に落ちつく。原子のレベルにおいては、原子配列の乱れ（原子空孔、格子間原子、転位）による欠陥が生まれる。この欠陥は、皮膜の塑性変形に影響し、めっき皮膜の硬さを増加する。

成膜過程としては、図7に示すよ

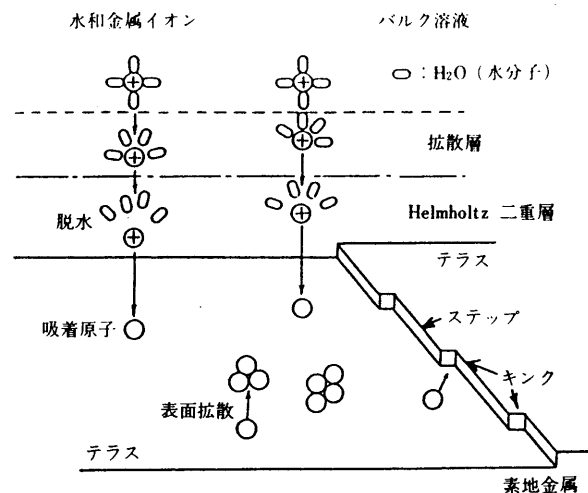


図6 めっきの電析過程

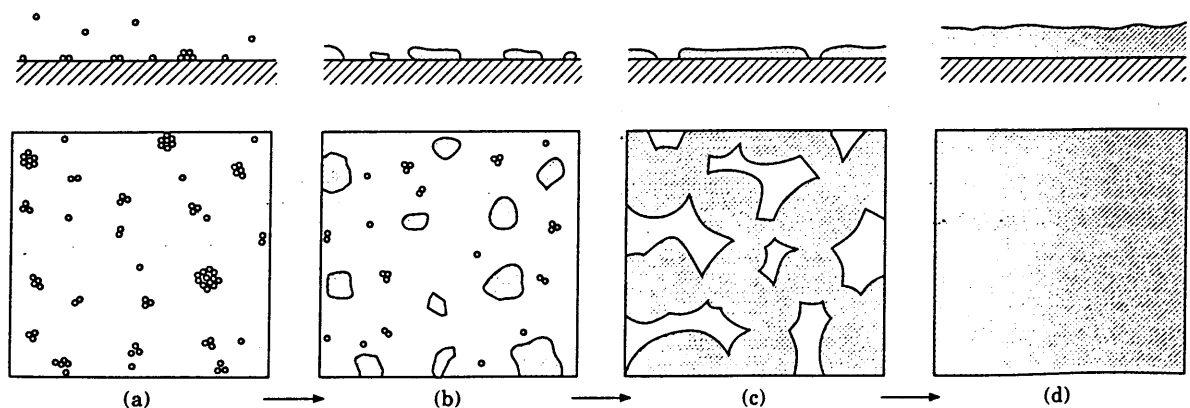


図7 皮膜の成長過程

うに、核発生→島結晶→編目を繰り返しながら成長している。こうした過程では、結晶が成長してお互いにぶつかりあう結晶粒界が生成する。結晶粒の大きさは、核発生数と成長速度のバランスによって決定される。めっき金属が硬い理由の一つとしては、めっき金属の結晶粒が溶製金属のものに較べて小さいことが関係している。強度 σ と結晶粒径 d との間には、次の関係がある。

$$\sigma = \sigma_0 + K \cdot d^{-1/2} \quad (\sigma_0 \text{と} K \text{は定数}) \quad (3)$$

結晶粒が小さくなるほど皮膜の強度は大きくなる。めっき皮膜の結晶粒は、めっきの過電圧が高いほど小さい。一般的に、めっき皮膜は結晶粒が緻密な皮膜が望まれることが多い。こうした条件は、電流密度が高く、濃度分極が小さい条件、添加剤を加えて核の成長を抑えた条件、金属イオンを錯体とし過電圧を増加し核生成速度を高めた条件が選ばれている。なお、結晶粒界は前述の欠陥に較べて大きく、不純物の混入しやすい場所でもある。

表1に、水溶液から得られためっき金属の結晶構造を示す。電析金属のほとんどは、面心立方、体心立方、最密6方となる。めっき過程は、吸着原子からの格子への組み込み時間が著しく短いため、熱力学的には高温領域でしか認められない構造や相が発生する。なお、一部の合金めっきでは、結晶化できずアモルファス化する場合もある。

表1 めっき皮膜の結晶格子型 (室温)

結 晶 格 子 型	電 着 金 属
面 心 立 方 (FCC)*	Cu, Ni, Au, Pt, Ag, Rh, Pd, Pb, Al, Ir
体 心 立 方 (BCC)*	Cr, α Fe, Mo, W
稠 密 六 方 (CPH)*	Zn, Cd, Mg, α Co, Re, α Ti, α Zr
菱 面 体	As, Se, Sb, Bi

* FCCはFace-Centered Cubic, BCCはBody Centered Cubic, CPHはClose-Packed Hexagonalの略

(3) 不純物の巻き込み

めっき皮膜には、水素、水酸化物、水、吸着イオン、添加剤などの不純物が巻き込まれる。その量は、数ppm以下のレベルであるが、添加剤濃度、浴組成、電着条件によっては数100ppmレベル以上に達する場合もある。

めっき皮膜の電着反応では副反応として水素発生が起こっている場合が多い。電極表面で発生した水素の一部は、めっき皮膜に共析する。めっき皮膜に取り込まれた水素は、結晶格子間に進入し、めっきの内部応力および機械的性質に影響を及ぼし、場合によってはボイドなどのめっき欠陥を発生させる。めっき皮膜の水素の混入量は、スズ<ニッケル<鉄<亜鉛<クロムめっきである。クロムめっきは電流密度が高く、水素発生に電気量の多くが消費されているため、特に水素の含有量は大きく、約0.05%もの水素が共析している。低温で高い電流密度で作製されたクロムめっきではクロム水素化物すら認められる場合もある¹⁷⁾。クロムめっき皮膜に共析した水素は、めっき皮膜に大きな引張応力を発生させ、めっき皮膜に多数のクラックを発生させる。図8にクロムめっきを加熱した場合のめっき皮膜の硬さと水素発

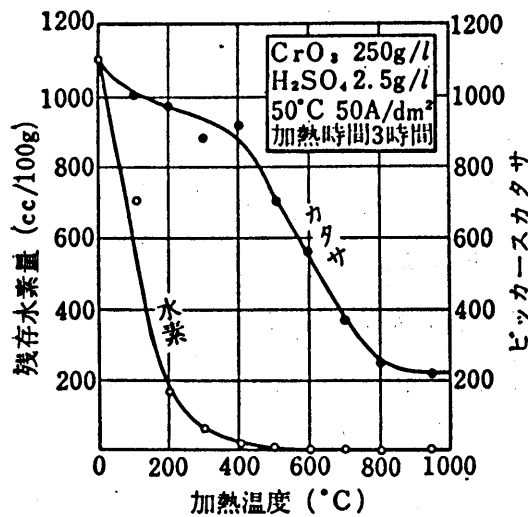


図8 加熱によるクロムめっき皮膜の水素発生と硬さの変化

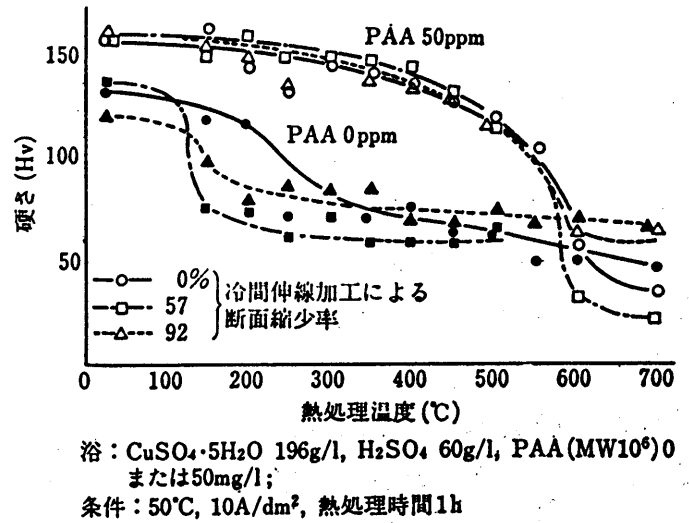


図9 銅めっきの加熱による硬さ変化

生量の関係を示す¹²⁾。水素が皮膜から脱離するにしたがい、めっき皮膜の硬さは低下しており、その高い硬さ値が水素の共析と関係していることがわかる。

また、水素発生が起こる場合には、電極界面のpHは上昇するため電極上で水酸化物形成が起こる。その一部はめっき皮膜への巻き込まれ、めっき皮膜の硬さを増加させる。多量の水酸化物の巻き込みが増加すると、皮膜外観は著しく悪化するとともにめっき皮膜をもろくし、成膜を阻害する。

めっき浴には、様々な添加剤が多く添加されている。添加剤は、電極表面に吸着し、めっき反応の促進や抑制に影響するとともにめっき皮膜の成長に影響する。実際、添加剤の多くは結晶粒の微細化、光沢性の向上、内部応力の減少を目的としている。めっき浴中の添加剤の一部は、めっき反応時にめっき皮膜に取り込まれたり、分解によるイオン、窒素の共析をもたらす場合があり、めっき皮膜の物性に大きく影響を与える。図9に添加剤（ポリアクリルアミド PAA）添加浴からの銅めっき皮膜の加熱による硬さ変化を示す¹⁹⁾。PAAを添加しない通常の銅めっき皮膜は、200°C程度の加熱で硬さが急激に低下するが、PAA添加浴のものは硬さが高く硬さが低下が高温領域に移行している。これは分子量 10^6 のPAAの巨大分子ですらめっき皮膜に共析する事実を示している。

(4) 合金めっきの硬さ

合金めっきでは、結晶粒の大きさ、不純物の共析に加え、合金化に伴う固溶強化、が生じる。図10に全率固溶体であるCu-Ni

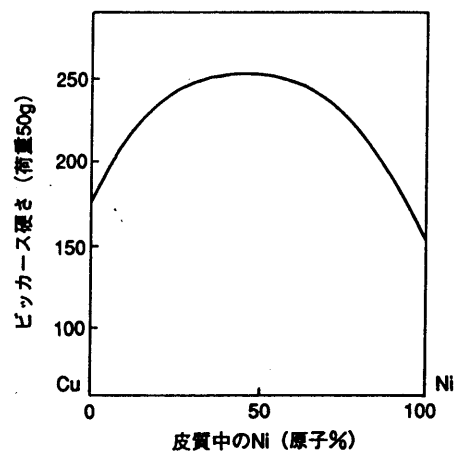


図10 Ni-Cu合金めっき皮膜の硬さ

系合金めっきの組成と硬さの関係²⁰⁾を示す。硬さは溶質量の増加につれて高くなり、中間の組成で最も大きな硬さを示している。合金の固溶強化は、固溶にともなう格子歪みに起因する。

合金めっきでは、熱力学的状態図に示される量を越えて溶質元素量が固溶した過飽和固溶体が存在する。このような例には、リン、ホウ素、炭素などの非金属系合金めっきやタングステン、モリブデンなどの高融点金属系合金めっきがある。これらの合金めっきでは、共析元素量が増加するとめっき皮膜がアモルファス化するものが多い。

(5) 複合めっきの硬さ

めっき浴中に微粒子を分散させることによって、めっき皮膜中に微粒子を共析させることができる。こうしためっき皮膜は、複合めっき（あるいは分散めっき）皮膜と呼ばれている。分散微粒子としては、炭化ケイ素、アルミナ、ダイヤモンドなどの硬質粒子やグラファイトならびに2硫化モリブデン、フッ素樹脂などの潤滑性粒子が用いられている。

硬質粒子を選択するとめっき皮膜の硬さは増加する。図11に、ニッケルめっき皮膜への炭化ケイ素の共析量が及ぼすめっき皮膜の硬さ変化を示す²⁴⁾。炭化ケイ素の共析量が増加するにつれて、めっき皮膜の硬さは増加する。複合めっき皮膜の硬さは、共析粒子の種類、大きさ、共析量によって変化する。共析粒子の硬度が大きく、構造が母相と著しく異なる場合には、転位は粒子に固着される。転位論によると、分散強化における硬さは粒子間距離の逆数と直線関係があることが示されている。図12に示すように、硬質粒子を共析させた複合めっきでは、この関係が認められ、皮膜の強化はバルク金属の転位の移動の阻止が関係している。

一方、潤滑性微粒子を共析させる場合には、微粒子が軟らかくめっき皮膜の変形に関与するため、めっき皮膜の硬さは低下する。この皮膜自身の耐摩耗性は低下するが、めっき皮膜に共析した微粒子の潤滑性が発揮され面荷重が少ない場合の摩擦摩耗に有効である。

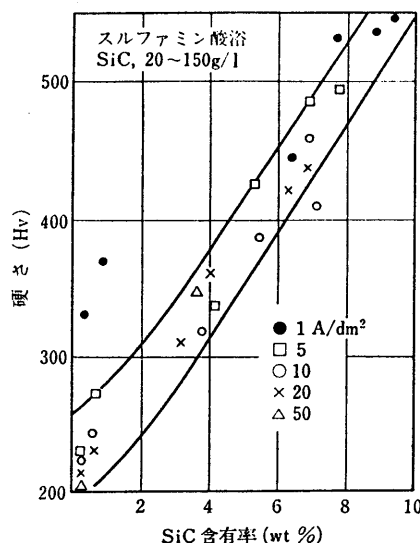


図11 Ni-SiC複合めっき皮膜の硬さ

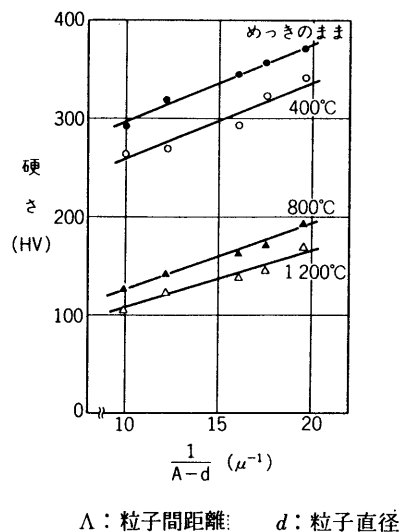


図12 複合めっきの粒子間隔と硬さの関係

(6) 加熱処理とめっき硬さ

めっき皮膜の加熱処理は、めっき処理による素材の水素脆性防止、めっき皮膜の特殊金属への密着性向上にもちいられるほか、機械的性質ならびに耐摩耗性の改善等にも用いられている。めっき皮膜を加熱処理すると電析時に皮膜に生成した不安定要素（結晶粒の微細、内部応力、結晶方位、組織、不純物の共析、非平衡相の析出など）が緩和される。実際には、めっき皮膜の回復（微視歪みの緩和）、再結晶（無歪み結晶粒の生成と粗大化）、吸蔵ガスの放出、不純物の凝縮などが起こりめっき皮膜の硬さは加熱とともに低下する。

合金めっきでも加熱処理においては同様の現象を発生し軟らかくなるものが多い。めっき皮膜が擬安定相になっている場合には、加熱によって逆に硬化する場合がある。表2に、加熱により硬化する合金めっき例を示す。これらの合金系は、前述の過飽和固溶体の合金めっきである。これらのめっき皮膜を加熱する場合には、熱処理過程において金属や化合物の析出物を発生する。この析出物は塑性変形時の転位の移動を阻害するため、この硬化は析出硬化と呼ばれている。図13に、析出硬化するの合金めっき皮膜の熱処理温度による硬さ変化を示す。加熱処理による硬化の程度は、析出物の種類、大きさ、分布状況によって異なってくる。硬化後、熱処理温度がさらに高くなると、最終的には平衡状態図の安定相への変化と結晶粗大化が起こり皮膜は軟化する。

表2 加熱によって硬化する合金めっき

合金めっき	めっき皮膜の硬さ Hv	加熱温度℃	加熱後の硬さ Hv
ニッケル-リン	600	400	1000
ニッケル-タングステン	700	600	1400
コバルト-タングステン	800	650	1300
ニッケル-ホウ素	750	400	1250
鉄-タングステン	900	650	1400
クロム-炭素	1000	700	2000

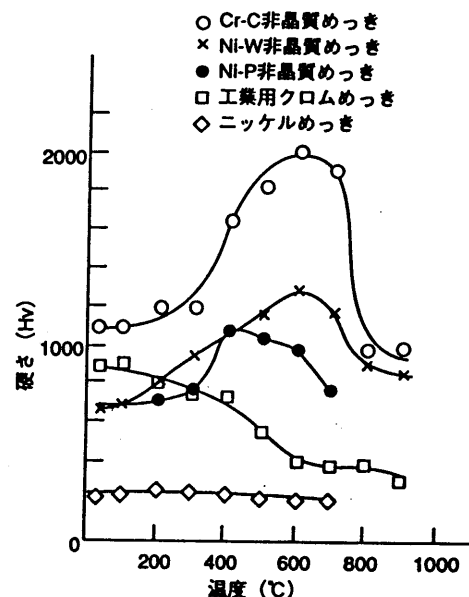


図10 非晶質合金めっきの加熱処理による硬さ変化

3. めっきの硬さと摩擦特性

硬さは材料の特性の指標であり、この値が表面機能性そのものではない。ここでは、硬さに最も密接した耐摩耗性と潤滑性のめっき皮膜の実例について紹介する。

3.1 耐摩耗性

ロール、シリンダー、金型などの機械部品はもとより、装飾品、防錆部品、電子部品においても、外観、防食性、電気抵抗を保持するために耐摩耗性が要求される。

摩擦機構には、切削剤や硬質粒子などの切削作用によって生じるアブレッシブ摩耗、焼き付きなど接触部での凝着による破断に起因する凝着摩耗、荷重変動による疲労破壊によって生じる疲労摩耗、雰囲気や潤滑剤の腐食作用と機械的摩耗の相互

作用によって生じる腐食摩耗などがある。実際の摩耗は、いくつかの摩耗機構が複雑に絡みあっている。摩耗では、材料の硬さが耐摩耗性の最も重要な因子であり、アブレッシブ摩耗では硬い材料ほど耐摩耗性が良好である。

機械部品など耐摩耗性が要求されるめっき皮膜としては、工業用クロムめっきが用いられている。工業用クロムめっきは、硬い (Hv800~1100) だけでなく、低い摩擦係数を示し、安価である。近年では、使用環境が厳しくなっており、クロムめっきの欠点 (塩化物の耐食性に乏しい、加熱処理で軟化する、めっきのつき回りや均一電着性悪いなど) が問題となっている。表2に示したNi-W、Ni-P、Co-P、Co-W合金めっきは、加熱によって工業用クロムめっきと同等の硬さを有することからクロム代替の耐摩耗性皮膜としてガラス金型や鋳造用金型、寸法精度が要求される精密金型などに応用されている。

電子部品、装飾、防食用途のめっき皮膜の特性である電気電導性、低接触抵抗性、耐食性、外観が、摺動や摩耗雰囲気が必要な場合も多い。このような場合には、表3、4の合金めっきが利用されている。

耐摩耗性を目的とした複合めっきとしては、ニッケル系、コバルト系の複合めっきが用いられている。硬質微粒子としては、炭化ケイ素、アルミナ、酸化チタン、シリカ、ダイヤモンド、炭化ホウ素などが選択され、エンジンシリンダ、ピストンリング、航空機部品などに用いられている。図14に示すように、コバルトめっきをマトリクスとするものは高温下で優れた耐摩耗性を発揮する²⁶⁾。

表3 装飾、防食、電鍍用合金めっきの硬さ

合金系	組成	硬さ
Sn-Ni	40at%Sn	Hv900
Ni-Fe	25%Fe	Hv550
Fe-Ni-Cr	10%Cr-12%Ni	Hv528
Cu-Ni	50at%Cu	Hv253
Ni-Co	10%Co	Hv378

表4 電子部品用合金めっきの硬さ

合金系	組成	硬さ
Au-Co	0.2%Co	Hv150
Au-Fe	0.3%Fe	Hv160
Au-Cu	34%Cu	Hv350
Ag-Sn	30%Sn	Hv80
Ag-Cu	60%Cu	Hv160
Pd-Ni	35%Ni	Hv520

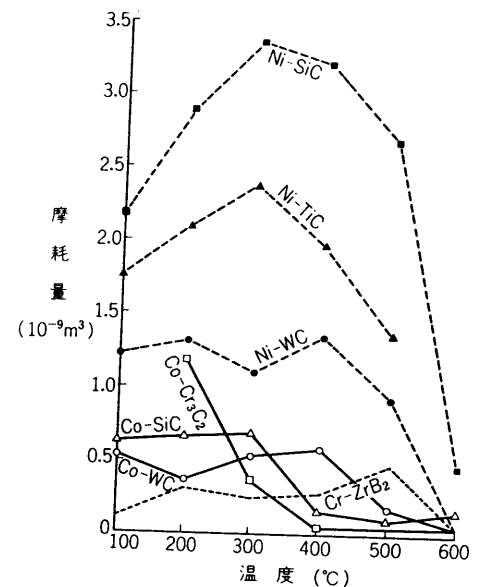


図14 各種複合めっきの高温耐摩耗性

3. 2 潤滑性

2つの固体が接触すると、大きな摩擦力が発生する。摩擦力を少なくするためには、なじみ性、低摩擦係数の皮膜ならびに保油性に優れためっき皮膜が利用されている。

低負荷のベアリング、軸受けでは、なじみ性が要求され、鉛、スズ、インジウム、銀およびこれらの合金の軟らかいめっき皮膜が用いられている。こうした軟らかいめっき皮膜はせん断力が小さいため、硬い金属上に薄くすることによって固体潤滑膜となる。この原理を図15に示す。硬い金属上に薄いく軟らかい金属が存在下では荷重は下地の金属が支え、凝着は軟らかい金属で起こる。このた凝着による摩擦力は著しく軽減できる。このめっき皮膜はオーバーレイめっきと呼ばれ、15~30 μ mのめっき厚さが行われている。材料のかじりや焼き付きに起因する摩耗が問題となる場合には、銀、カドミウム、ニッケル、銅、すずやその合金などのめっき皮膜が選択され、高速度軸受、ねじ類、金属加工品、航空部品などに利用されている。

低摩擦係数皮膜としては、潤滑性を有する2硫化モリブデン、グラファイト、フッ化黒鉛、テフロンなどを複合させたニッケル、銅、無電解めっき皮膜が使用されている。これらの皮膜は、自動車、機械関連の摺動部品に使用される。テフロンを複合しためっき皮膜は、潤滑性だけでなく、撥水性、非粘着性などの機能を有するためプラスチック、ゴム等の各種金型などに適用されている。

シリンダーなどで潤滑油が必要とされる場合には、クロムめっきを多孔性とし保油性を高めたポーラスクロムめっきが利用されている。

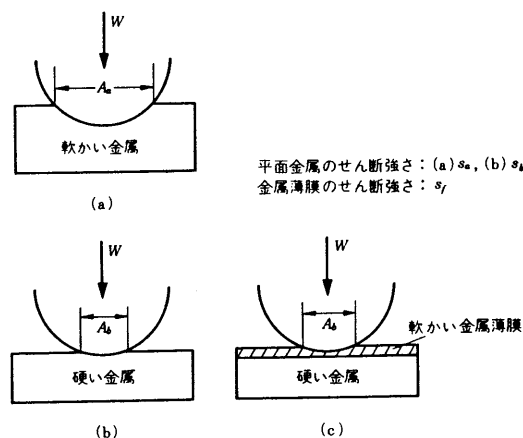


図15 オーバーレイめっきによる固体潤滑の原理

4. まとめ

めっき皮膜の硬さを取り上げ、めっき皮膜の硬さに及ぼす因子、耐摩耗性、潤滑性への適用例などについて解説した。めっき法は、低温で成膜できる、厚さに制限がない、大面積のものを処理できる、材料表面のみに機能性を付加できる、溶製法など他の方法では得ることのできない合金が作製できる、めっき条件（浴組成、電着条件）を選択することで組成ならびに構造を変化させた皮膜が作製できるなど表面機能成膜作成技術として優れている。材料の摩耗は工業分野で重要な分野であり、めっき技術のさらなる発展が望まれる。

参考文献

- 1) 電気鍍金研究会編、めっき教本、日刊工業 (1986)
- 2) 電気鍍金研究会編、機能性めっき、日刊工業 (1986)
- 3) 榎本英彦、小見 崇、合金めっき、日刊工業 (1987)
- 4) 関西表面処理若手研究者連絡会議編、日刊工業通信教育めっき技術総合講座応用コーステキスト
- 5) 神戸徳蔵編、めっき技術マニュアル、日本規格協会 (1987)
- 6) W. H. Safranek, "The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys", American Electroplaters and Surface Finishers Society (1986).
- 7) A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys Vol. I", p. 75, Academic Press (1963).
- 8) 日本材料試験技術協会、現場硬さ講習会テキスト(1990)
- 9) 河村末久、中村義一、表面測定技術とその応用、共立出版 (1988)
- 10) 金属表面技術協会編、表面処理の計測技術、日刊工業 (1985)
- 11) J I S 規格 (JIS Z 2251、JIS B 7734等)
- 12) 岸 松平著、"クロムめっき", p. 182, 日刊工業 (1964).
- 13) 篠原長政ら、めっき皮膜の性質 研究報告大2集、p.41、電気鍍金研究会 (1983)
- 14) W.Eilender et al, Metalloberflach, 3, p.57(1949)
- 15) R.Bilfinger et al., Galvanotechnik, p.103(1949)
- 16) 岸 輝雄ら訳、ハーゼン 金属強度の物理学、アグネ (1981)
- 17) I.R.Weiner and A.Walmsley, "Chromium Plating", Finishing Pub.Ltd(1980)
- 18) C.A.Snavely, J.Electrochem.Soc., 97, 99(1950)
- 19) 志賀章二、金属表面技術, 31, p.573(1980)
- 20) 中川融、榎本英彦、石川正巳、昭和52年度技術開発研究補助事業講習会テキスト、p.22
- 21) 森河 務、横井昌幸、江口晴一郎、科学と工業、65、p.213 (1991)
- 22) 増本 健、渡辺 徹、非晶質めっき、日刊工業 (1990)
- 23) 榎本英彦、古川直治、松村宗順、複合めっき、日刊工業 (1989)
- 24) W.Metzger, Th.Florian, Metalloberflache, 34, p.274(1980)
- 25) 丸野重夫、山田敏夫、野田三喜夫、増井寛二、日本金属学会誌、35, p.440(1971)
- 26) E.C.Kedward et al. Trans.Inst.Met.Fin., 54, p8(1976)
- 27) 田中久一郎、摩擦のおはなし、日本規格協会 (1985)