

# 六価クロムを用いない工業用めっき

大阪府立産業技術総合研究所評価技術部

主任研究員 横井昌幸

## 1. はじめに

クロムめっきは比較的厚さの薄い装飾用クロムめっきと数ミクロン以上の厚さを持つ工業用めっきに大別される。耐食性、耐磨耗性、保油性、耐指紋性などに優れた硬質表面材料として、あるいは装飾めっきの仕上げめっきとして、各種金物類から金型、各種ロール、機械部品、建設機械部品、航空機部品にいたるまで広く用いられてきた。しかし、クロムめっき液は主成分として高濃度の六価クロムを含み、これが発ガン性を持つ事、皮膚に対する刺激が強いなどの毒性を持っている。クロムはASTDR/EPAによる1999年の有害物質優先順位表の16番目にリストアップされている<sup>1)</sup>。また高温での使用に耐えないなどの物性的な欠点もあり、これを用いない代替表面材料が求められるようになっている。

有害物質の排出に厳しい欧米で、特に米国で政府機関、宇宙航空機業界が主導する形で工業用クロムめっきの代替技術の研究開発が盛んである。すでに1988/6にはThe Chromium Elimination Program (米国環境保護局EPAとボーイング社)が実施され、クロムミストの排出規制(スクラバーからの排気中六価クロム濃度)がスタート<sup>2)</sup>。当初の規制目標値は $0.001\text{mg}/\text{m}^3$  (スクラバー排気量 $100\text{m}^3/\text{min}$ .の場合)であったが、1997年に硬質クロムと陽極酸化では $0.030\text{mg}/\text{m}^3$  or  $0.015\text{mg}/\text{m}^3$  (1997/1/25)、装飾クロムでは $0.010\text{mg}/\text{m}^3$ 、あるいはめっき液の表面張力 $45\text{dynes}/\text{cm}$  (1996/1/25)が規制値となり、現在の技術(ミスト防止剤、スクラバーの使用)で可能な値に落ち着いている<sup>2,3)</sup> (表1)。しかし、最近、OSHA (米国労働省職業安全健康局)が職場環境の観点から労働者の暴露限界濃度を現行の $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ から $0.005\text{mg}/\text{m}^3$ へと厳しくする案(1999年)を提出している<sup>4)</sup>。これはクロムめっき業者にとっては大きな負担となり、議論になっている。

日本では、1996年5月に「大気汚染防止法の一部を改正する法律」が公布されて優先的に対策に取り組むべき22物質のリストが作成された。その中にクロムが含まれており、①指定物質の排出抑

表1 クロム放出濃度基準<sup>2)</sup>

対象となるめっき槽	放出基準	放出量削減方法
工業用クロムめっき 小規模*1の既存*2の槽	$0.03\text{mg}/\text{m}^3$	Packed-Bed Scrubber (洗浄スクラバー)
工業用クロムめっき その他の全ての槽	$0.015\text{mg}/\text{m}^3$	Composite Mesh-Pad System
装飾めっき (クロム酸使用)	$0.01\text{mg}/\text{m}^3$ あるいは $45\text{dynes}/\text{cm}$	ミスト防止剤 (フッ素系界面活性剤)
装飾めっき (三価クロム浴)	記録および報告	
陽極酸化処理 (クロム酸)	$0.01\text{mg}/\text{m}^3$ あるいは $45\text{dynes}/\text{cm}$	ミスト防止剤 (フッ素系界面活性剤)

\*1 1年間の使用電力量6000万A・hr以下の槽

\*2 1993年12月31日までに設置された槽

表3 各種クロム代替皮膜

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ni系合金めっき ; Ni-P, Ni-B, Ni-P-B, Ni-W (金型用), Ni-W-B, Ni-W-P など<sup>11, 12)</sup>, 加熱により析出硬化する特徴があり, クロムめっき代替めっきとして既に使用, あるいは検討中</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cr (三価) ; 浴不安定で厚付け難, 装飾用では広く実用化されている。工業用は現在研究段階にあり, 研究例では Cr-P-Cめっきの 100 μm 程度のもの有り</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 複合めっき ; Ni-W-SiC, Ni-W-SiO<sub>2</sub>, Ni-SiC (エンジンシリンダー内面) など 耐摩耗性良好, 加熱により高硬度</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 真空めっき (PVD, CVD) ; ワークサイズ限定, バッチ式, 薄膜, 金属, 酸化物 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 窒化物 (TiN, CrN など) ドリル等工具類</li> <li>• DLC (Diamond like Carbon) 膜<sup>7, 8)</sup> ; (絞り金型, 機械摺動部), 摩擦係数 0.1, 2~3 μm/hr, 耐熱, 耐熱温度 200℃ 以下, 付きまわり劣る。</li> <li>• Cathode Arc Plasma PVD クロム膜<sup>6)</sup> ; 高いイオン化効率 (~70%), 従来の PVD (真空蒸着, スパッタリング) より密着性改善, 多層化が可能, 析出速度 ; nm/min ~ 数十 μm/min</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 溶射<sup>5, 9, 10)</sup> (HVOF ; 高速フレイム溶射, APS ; 大気プラズマ溶射など) ; 金属, セラミックスの厚膜。 幅広い応用が始まっている。</li> </ul>

### 3. クロム代替めっきとしての Ni 系合金めっき

#### (1) 無廃浴化の試み

古くからある硫酸銅めっき浴, シアン化銅めっき浴, ワット型ニッケルめっき浴, クロムめっき浴, 亜鉛めっき浴などの単一金属めっき浴は, 基本的には廃浴化することなく, 半永久的に用いることができる。無電解ニッケルめっき, 無電解銅めっきでは, 還元剤の酸化分解生成物である亜リン酸やギ酸を電気透析により除去するプロセスが開発され, 既に実用化可能な段階にある。但し, これらのプロセスは複雑で高度な管理技術を要求される。

一方, クロムめっき代替の耐摩耗, 耐食性表面材料として近年盛んに用いられるようになった無電解 Ni-P 合金めっき, Ni-W 合金めっきなどのニッケル系合金めっきは, めっき浴中にめっき反応の副生成物を生じて浴組成が変質するため, 頻繁に浴の廃棄が行われる。これらの浴から得られるめっき皮膜の優れた特性を生かして, 代替めっきとしてさらに用途を拡大するためには何らかの方法でめっきプロセスをクロード化する必要がある。

ここではイオン交換膜および金属陽極を用いて無廃浴化した電気 Ni-P 合金めっきプロセスと Ni-W 系合金めっきプロセスについて紹介する。

#### (2) カチオン交換膜を用いる電気 Ni-P 合金めっきプロセス

硫酸ニッケルおよび亜リン酸を主成分とする浴から電気めっきにより容易に Ni-P 合金めっきを得ることができる<sup>13, 14)</sup>。浴成分としてクエン酸などの有機酸を加えると, 均一電着性が良く, 皮膜組成も安定する。耐食性も良好で無電解ニッケルの代替としての用途もある。

このめっきシステムでは陽極に不溶性陽極とニッケル陽極を併用し, 特に不溶性陽極をカチオン交換膜でめっき液から隔離している。さらに適宜, 亜リン酸を補給することにより, めっき浴中に不要

制対策, ②環境基準の設定, ③モニタリングの推進などの取り組みが各自治体などでなされている。

米国ではこのような六価クロム排除の動きに合わせて代替技術開発が行われている。2000年には軍と航空機関連企業による共同プロジェクト「ガスタービンエンジンのクロムめっき代替技術開発「GTE Chromium Replacement Project」が3年計画で3百万ドル以上の予算で開始され, HVOF (高速フレイム溶射), APS (大気プラズマ溶射)が代替技術として検討されている<sup>5)</sup>。

保油性などの優れた皮膜特性を持つクロムめっきは, 新たに開発される表面材料によって完全に代替されることはないと思われるが, 用途によっては, 着実に代替が進んでいる。

我々の研究室ではクロムめっきの代替めっき技術開発と, めっき廃浴を発生させないという2つの観点からのクロードプロセス開発を進めてきた。ここでは主なクロムめっき代替技術を概略紹介するとともに, 当所で行ってきた電気Ni-P合金めっきのクロードプロセス, Ni-W系合金めっきのクロードプロセス, および三価クロムめっき浴からのCr-P-C合金めっきについて述べる。また最近ULSI銅配線で注目を浴びている硫酸銅めっきについて当所で考案したクロードプロセスについてもその特徴を紹介する。

## 2. クロムめっき代替技術

航空機メーカー, 自動車メーカー等が代替プロセスを検討中。硬質クロムめっきは極めて優れた特長を持ち, 性能的, コスト的に代替え出来るオールマイティな皮膜は未だにない。しかし, コスト的, 機能的に満足できる用途では, 他の湿式合金めっき, 真空めっき(PVD, CVD)溶射皮膜などに代替しているものもある。クロムめっき製品は金属Crであり問題とならないが, 生産現場では労働安全衛生の観点から, “直接六価クロムに触れない設備にする”などの形で規制されていくと考えられる<sup>4)</sup>。

種々の代替技術として, 乾式めっきに分類される各種PVD膜とCVD膜および溶射皮膜がある。乾式めっきのうちカソードアークプラズマPVDによるクロム膜は研究中ではあるが, 高速で成膜でき, CVD法によるDLC膜は低い摩擦係数を特徴とし摺動部分への適用などが報告されている。乾式法はTiN, CrN, DLCなどの湿式法では不可能な皮膜作製が可能であるが, 一般に設備コストが大きく, バッチ式製造が基本で, 皮膜の付き回りに方向性がある。

溶射皮膜はすでに代替技術として用いられ始めている。特に高速フレイム溶射は密着性が良く, 炭化物サーメット材料の溶射に適しており, 日本でも広範な産業分野で適用が進んでいる<sup>9, 10)</sup>。先に述べた米国のGTE Chromium Replacement ProjectではHVOFあるいはAPSにより, 従来クロムめっきを行っていたエンジン部品の70%をこれら溶射皮膜で代替できるとしている<sup>5)</sup>。その皮膜組成を表2に示す。

湿式法ではニッケル系合金めっき, 三価クロムめっき, 複合めっきがある。湿式法は一般に設備コストが安価で, 大面積, 連続製造が可能で成膜速度も速い。

表3にこれらの各種クロム代替皮膜をまとめて示した。

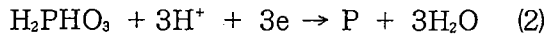
表2 クロムめっき代替溶射皮膜組成<sup>5)</sup>

HVOF法	APS法
WC-17Co	WC-17Co
Cr3C2-20 (Ni, Cr)	Co28Mo-8Cr-2Si
Co28Mo-17Cr-3Si	
Co28Mo-8Cr-2Si	

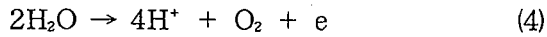
成分を蓄積せず、永久使用が可能になる。図1にこのめっきプロセスの模式図を示す。

この図ではNi陽極を陽極室内に設置しているが、めっき室においてもよい。この場合ニッケルは溶解性ニッケルを用いる必要がある。図中、カソードで式(1)の亜リン酸の還元反応および式(2)のニッケル析出反応によりめっき浴からNi<sup>2+</sup>イオン、亜リン酸及びH<sup>+</sup>イオンが消費される。一方、陽極では、式(3)のNi溶解反応および式(4)の不溶性陽極上の水の酸化反応でNi<sup>2+</sup>イオンとH<sup>+</sup>イオンが生成する。

カソード反応；



アノード反応；



Ni<sup>2+</sup>イオンとH<sup>+</sup>イオンの消費量に応じて二つの陽極への電流配分を制御するとともに、亜リン酸をその消費量に応じて直接めっき浴に補給することにより、浴の永久使用が可能になる。実験例を図2に示す。約200時間の連続めっきを行ない、定期的めっき皮膜中のP含有率とめっき液中の水素イオン濃度、ニッケルイオン濃度を測定し、その経時変化を示したものである。これはめっき液中の金属イオンが4回入れ替わる(約4ターン)長期間のめっきに相当するが、皮膜組成、浴組成ともに安定していた。

### (3)無廃浴型電気Ni-W合金めっきプロセス

硫酸ニッケル、タングステン酸ナトリウム、クエン酸を主成分とするNi-W合金めっき浴からは、高温で優れた耐摩耗性を示すNi-W皮膜が得られ<sup>12)</sup>、ガラス成型用金型などに用いられている。しかし、クエン酸が陽極で酸化分解されて複雑な有機性不純物となりめっきが脆くなるなどの課題があり、浴の長期使用は容易ではない。この浴に、ぎ酸やしょう酸などアノードで容易に炭酸ガスと水に酸化分解される化合物を添加すると、浴の主成分であるクエン酸の酸化分解が抑制され、めっき浴寿命を長くすることが可能になる。ぎ酸やしょう酸は、めっき時にクエン酸に替わって犠牲的に分解されるのでこれを犠牲陽極分解剤と呼ぶ<sup>15~17)</sup>。このプロセスでは、陽極にはタングステン陽極と白金被覆Ti電極などのDSA電極を併用し、めっき浴成分としてぎ酸ニッケルとぎ酸を補給する。図3にめっき装置の模式図を示す。

このプロセスでは、カソードでNi-W合金析出および水素発生反応が起こり、Ni<sup>2+</sup>、WO<sup>4-</sup>が消費される。アノードでは、Wが溶解してWO<sup>4-</sup>が生成するとともにぎ酸イオンが酸化分解される。Ni-W

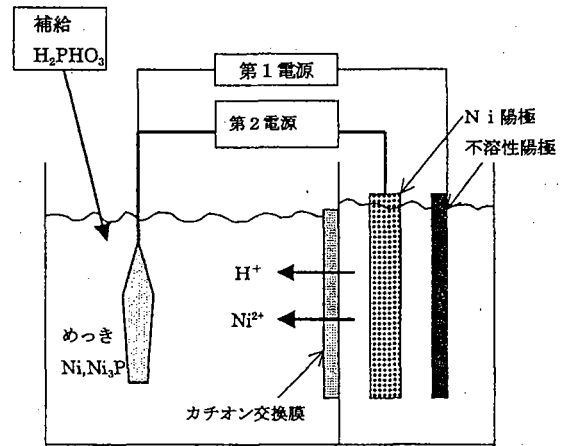


図1 カチオン交換膜を用いる電気Ni-P合金めっきシステムの模式図

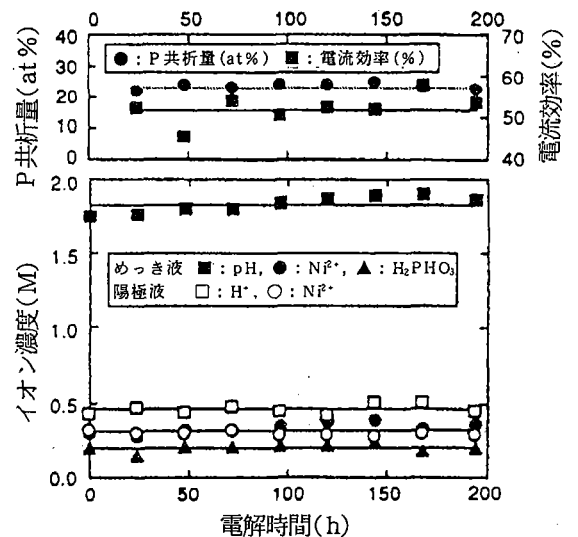


図2 連続電気Ni-P合金めっきのP共析量、析出電流効率、液組成の経時変化

析出量, 析出効率に応じて, 適当な比率で硫酸ニッケルと硫酸をめっき浴に補給することにより, 原理的に長期使用が可能になる。

硫酸ニッケルと硫酸のめっき液への補給速度比(K)は次式によって表わされる。

$$K = -1 + (1 - E_f)(1 + 2Q) / \{E_f(1 - Q)\}$$

\* W含有率;  $Q = a / (a + b)$ 、

\* Ni-W合金の析出効率;

$$E_f = (2b + 6a) / (2b + 6a + X)$$

a; W析出速度, b; ニッケル析出速度, c; 硫酸補給速度, X; 水素析出速度

図4に実験の一例を示す。40時間の連続めっきを行ない, その間のNi-W合金めっきの析出電流効率, およびW含有率の経時変化を調べたものである。この間に浴中のニッケルとタングステンが補給薬品により2回入れ替わっている(約2ターン)。この連続めっき中に, 沈殿物の生成, 浴の濁りが生じることもなく, 析出効率, W含有率の安定した良好な皮膜が得られる。

上に述べた硫酸ニッケルをめっき液中に補給する方法とは別に, 金属ニッケル, 金属Wおよびイオン交換膜でめっき液から隔てた不溶性陽極の3つの陽極を併用することにより, めっき液の永久使用をはかることができる。不溶性陽極はイオン交換膜でめっき液から隔てられているので, めっき液成分の分解もない。

このプロセスにおいて, Ni-P合金めっきと同様にめっき室に亜硫酸を補給することにより, クロム代替めっきとしての可能性を持つNi-W-P合金めっきを無廃浴で得ることができる<sup>18)</sup>。本プロセスによるNi-W系合金めっきの実用化研究が平成12年度NEDO委託事業として実施されている。3陽極方式のめっきシステムの模式図を図5に示す。

#### 4. 三価クロム合金めっき

装飾クロムめっきでは三価クロム浴の使用が可能になっているが, これを厚づけすることには成功していない。一般にクロム酸化物を皮膜中に巻き込んで表面が粗化し, 金属クロムを継続して析出さ

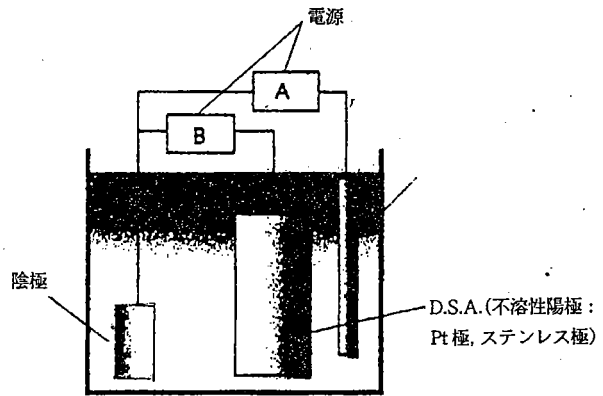


図3 Ni-W合金めっき装置の模式図

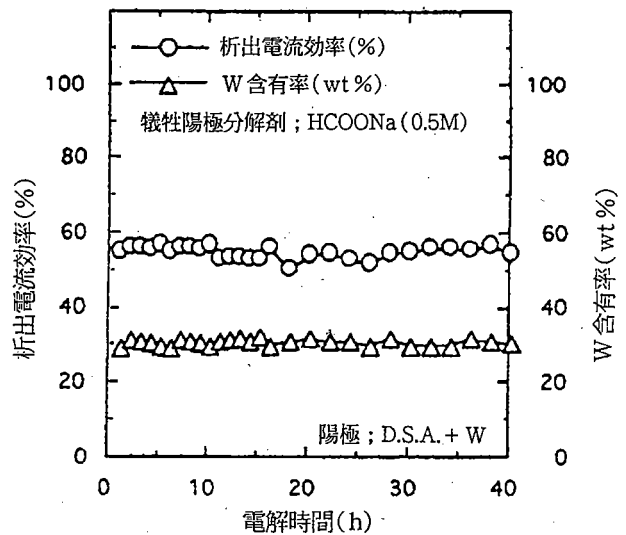


図4 Ni-W連続めっきの析出電流効率とW含有率

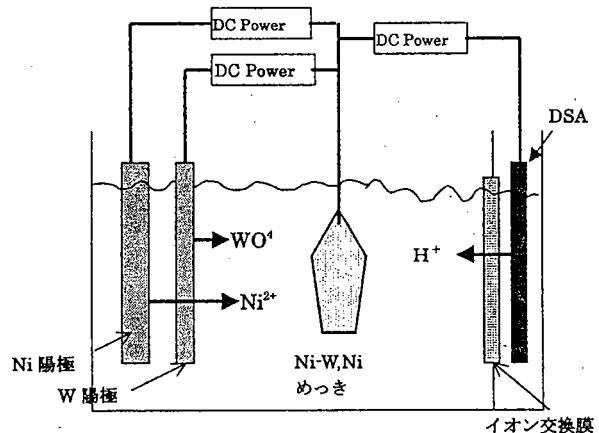


図5 3極方式の無廃浴型Ni-W系合金めっき装置の模式図

せられないと考えられている。ここでは比較的高い析出電流効率が得られるグリシン錯体浴<sup>19)</sup>をベースとし、さらに強い還元作用を持つ次亜リン酸を添加して、3価クロムイオンからのCr析出反応を容易にすることにより、比較的厚いCr-P-C合金めっきを得た例を紹介する<sup>20, 21)</sup>。

表4 Cr-P-C合金めっき液組成とめっき条件

めっき液成分	濃度 (g/l)	めっき条件
液化クロム	150~300	pH ; 0.4~2.8 電流密度 ; 10~15A/dm <sup>2</sup> 浴温 ; 20~50°C
次亜リン酸ナトリウム	0~40	
ホウ酸	30	
グリシン	25~50	
硫酸アンモニウム	116	

めっき浴組成を表4に示す。次亜リン酸はP供給源であり、グリシンはC供給源である。アノードでの次亜リン酸の酸化分解、3価クロムの6価クロムへの酸化を防止するため、カチオン交換膜でめっき浴を不溶性アノード(Pt板)から隔離してある。この方法で得られためっき皮膜は、厚さが約50 μmまでは比較的緻密な皮膜で、それ以上ではデンドライト状の析出物になった。XPS測定によれば、皮膜中のPおよびCはそれぞれ金属リン化合物および金属炭化物として存在し、皮膜はCr-P-C合金であることが確認されている。

図6にCr-P-C合金めっき皮膜の加熱処理温度による硬さ変化を示す。従来法によるクロムめっきが加熱処理温度の上昇とともに軟化するのに対し、このめっき皮膜は、徐々に硬くなり、800°Cの処理でも1500HVを維持している。

このめっき皮膜は耐食性も優れており、塩酸、硫酸、王水などにも容易には溶けない。図7に各種酸中での腐食減量を従来クロム皮膜と比較して示す。加熱処理した皮膜でも同様の結果が得られている。この良好な耐食性は皮膜中のP、Cが優先的に溶解して表面酸化層内のCrが濃縮されることに起因すると考えている。

### 5. スライムフリー硫酸銅めっきプロセス

硫酸銅めっきでは、銅陽極からCu<sup>+</sup>イオンが発生し<sup>23, 24)</sup>、これが不均化反応により銅スライムを生成<sup>25)</sup>、有機添加剤と複雑な化合物を生成するなどして、めっき皮膜

の形態、物性等に大きな影響を与える。このため、銅陽極として含リン銅を用い<sup>26)</sup>、さらに強い空気攪拌をすることによりCu<sup>+</sup>イオンを酸化除去している。また有機添加剤はこの空気酸化により消費している。さらに銅の溶解効率が銅めっきの析出効率よりも高いため、めっき液中の銅濃度が高くなるなどの課題がある。めっき槽内にカチオン交換膜でめっき液から隔てた陽極室を設け、この中に銅陽

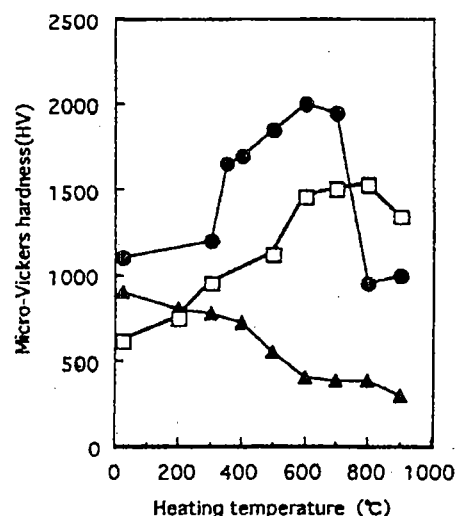


図6 熱処理温度によるめっき皮膜硬さの変化

- Cr-P-C合金めっき (皮膜組成: P; 20at%, C: 2at%)
- Cr-C合金めっき (シュウ酸浴, 皮膜組成: C; 14.6at%)
- ▲ Crめっき (サージェント浴)

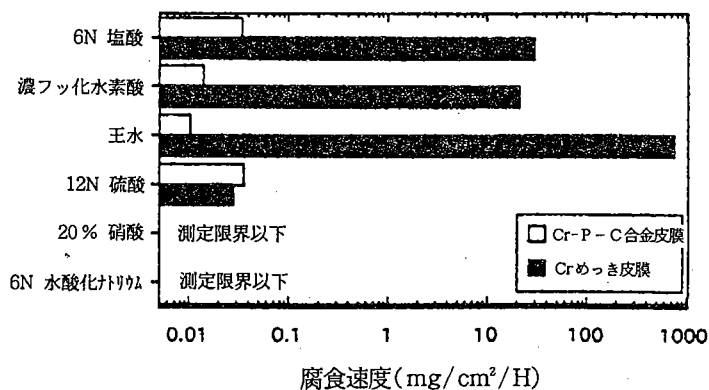


図7 Cr-P-C合金めっき皮膜およびCrめっき皮膜の各種溶液による腐食速度の変化

極と不溶性陽極を併設して、 $\text{Cu}^+$ イオンを酸化除去するに十分な酸素を不溶性陽極で発生させるシステムで銅めっきを行なうと、上記の問題を一気に解決できる<sup>22)</sup>。

図8にアノードスライムフリーシステムの模式図を示す。

本装置で銅めっきを行ない、めっき槽内およびアノード室内の銅濃度と硫酸銅濃度の経時変化を調べた。6時間電解、16時間休止を8日間連続して行ない、銅めっきの総析出量は65gであった。この間、めっき室の銅濃度は90g/lから70g/lに減少したが硫酸は190g/lでほぼ一定であった。アノード室の濃度変化は逆に硫酸が20g/lから8g/lに減少し、硫酸銅は約200g/lで一定であった。陽極室内には陽極スライムは見られず、

またピット、ざらつきのない良好な光沢銅めっき皮膜が得られた。不溶性陽極で発生した酸素により、電気銅陽極から発生した $\text{Cu}^+$ イオンが酸化除去されたことを示している。不溶性陽極で発生したすべての酸素が $\text{Cu}^+$ イオンの酸化に消費されれば銅のアノード溶解効率は実質的に100%となり、めっき室とアノード室を含むめっき液成分量は一定に維持されると期待される。

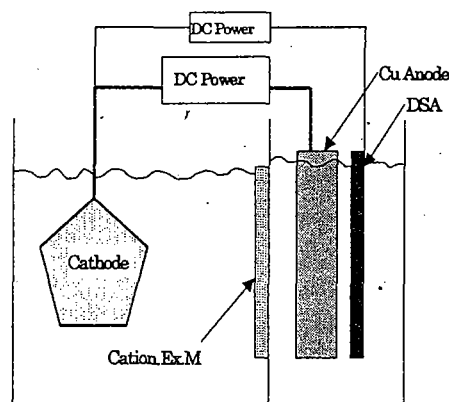


図8 スライムフリー硫酸銅めっきプロセスの模式図

## 6. おわりに

これまで“膜の管理が容易ではない”という理由で、めっき浴へのイオン交換膜の導入は一般的ではなかったが、複雑な構造のめっき浴ではこれにより浴管理が容易になり、さらに従来法では不可能であった膜形成が可能になる。また、クロム代替めっきとして用いられ始めているニッケル系合金めっきは、容易に孔食を起こし、クロムめっきあるいはクロム系合金めっきと比較して、耐孔食腐食性の観点からは明らかに劣る。一方、3価クロムめっき浴からの合金めっきは従来法によるクロムめっきを凌駕する耐食性能を持ち、さらに研究開発の進展が期待される。

欧米と比較して日本では有害大気汚染物質に関連する取り組みはまだ始まったばかりである。大気環境基準の定められた物質もベンゼン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ダイオキシン類の4つであり、六価クロムによる大気汚染に関連する話題はまだ聞かれない。しかし、米国では厳しい環境基準を遵守できる新たなクロムめっき代替表面材料の開発が軍を含む政府機関の支援のもと表面処理団体、企業主体(C. S. I; Common Sense Initiativeによる各種プロジェクト; 自分たちで目標を設定して管理していく。)で着々と進められている。

日本でも環境問題はさらに大きな課題になっていくと考えられる。これまでは顧客ニーズの多様化からめっきの多品種少量生産、品質向上の観点から技術開発が進んできたが、厳しい環境基準に対応すべく新たな視点でめっき技術の開発を進める必要がある。環境基準は新たな技術開発の機会を与えるものと考えたい。めっき業は典型的な受注型産業であり、企業規模も中小零細が大半を占める。このため個々の企業で新たな技術開発を行うことは容易ではない。産学官共同研究などにより衆知を集めた研究開発を進める方法も有効と考えられる。

## 参考文献

- 1) ASTDR; 「ASTDR/EPA Top 20 Hazardous Substances 1999」
- 2) EPA; 「Final Air Toxics Rule For Chromium Emissions From Hard and Decorative

- Electroplating and Anodizing Operations, Nov. 15, 1994]
- 3) D. A. Newton, *Plat. and Surf. Fin.*, **83** (3), 32 (1996)
  - 4) OSHA ; 「Ergonomics Program Standard」 Nov. 23, 1999
  - 5) J. D. Schell and M. Rechtsteiner, *Plating & Surface Finishing*, **87** (7), 17 (2000)
  - 6) B. Lee, *Plating & Surface Finishing*, **84** (3), 16 (1997)
  - 7) 出水 敬, 曾根 匠, 夏川一輝, 藤島征雄, *材料*, **42**, 997 (1993)
  - 8) 直井孝一, 高山 六, 喜成年泰, *繊維機械学会誌*, **48** (12) T283 (1995)
  - 9) 原田良夫, *表面技術*, **49**, (6) 565 (1998)
  - 10) 清水保雄, 榊 和彦, *表面技術*, **49**, (6) 572 (1998)
  - 11) 電気鍍金研究会編, “機能めっき皮膜の物性” 日刊工業新聞社 (1986)
  - 12) 榎本英彦, 小見 崇 : 合金めっき, p130, 日刊工業新聞社 (1987)
  - 13) T. Morikawa, M. Yokoi, Y. Fukumoto, T. Iwakura : *Electrochimica Acta*, **42**, 115 (1997)
  - 14) 森河 務, 中出卓男, 横井昌幸 : *表面技術*, **43**, 353 (1992), **46**, 653 (1995)
  - 15) 森河 務, 中出卓男, 石田幸平, 佐藤幸弘, 横井昌幸 : The 5th Asian Surface Finishing Forum (1998, ソウル)
  - 16) 森河 務, 中出卓男, 石田幸平, 佐藤幸弘, 横井昌幸, *表面技術*, **50**, 1169 (1999)
  - 17) 特開平 11-229176
  - 18) 特願 2001-43156
  - 19) S. Hoshino, H. A. Laitinen, G. B. Hoflund : *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 681 (1986)
  - 20) 中出卓男, 佐藤幸弘, 森河 務, 横井昌幸 : *表面技術*, **49**, 980 (1998)
  - 21) 中出卓男, 佐藤幸弘, 森河 務, 横井昌幸 : *表面技術*, **50**, 1153 (1999)
  - 22) 特願平 11-316292
  - 23) A. I. Molodov, G. N. Markosyan and V. V. Iosev, *Electrochim. Acta*, **17**, 701 (1972)
  - 24) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi, *DENKI KAGAKU*, **51**, 610 (1983)
  - 25) 守永健一, 基礎化学選書 9 “酸化と還元” P115, 裳華房, 東京 (1972)
  - 26) T. Zak, *Trans. Inst. Met. Finishing*, **40**, 104 (1963)