

硫酸塩浴からの亜鉛および亜鉛合金の電析機構

福島 久哲・中野 博昭

九州大学大学院工学研究院材料工学部門 ☎ 812 8581 福岡県福岡市東区箱崎 6 10 1

(2000年8月7日受理)

Electrodeposition Mechanism of Zinc and Zinc Alloys from Sulfate Baths

Hisaaki FUKUSHIMA and Hiroaki NAKANO

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University
6 10 1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812 8581

(Received August 7, 2000)

Zinc coating by electrodeposition has been utilized in the production of corrosion-resistant steel sheets. In addition, binary Zn alloys such as Zn-iron-group metal, Zn-Mn and Zn-Cr electrodeposited from the sulfate type baths provide excellent corrosion-resistant coatings for the steel sheets used especially as automotive body panels. In the sulfate type baths, single Zn and Zn alloys can be deposited at higher current densities than the critical one. In this paper, based on that hydrogen does not evolve at its equilibrium potential, the electrochemical meaning of the critical current density is discussed. The anomalous deposition behavior of Zn-iron group metal alloys, in which electrochemically less noble Zn is deposited preferentially, is explained according to the hydroxide suppression mechanism. Further, the characteristic deposition behavior of Zn-Mn and Zn-Cr alloys is also referred briefly.

1. はじめに

鋼板は高強度で、成型性に優れ、かつ安価であるという特性を有することから、最も汎用される構造用材料の1つである。しかし、鋼板はそのままでは錆びやすいという欠点を有するため、自動車車体や家電用部材、建材などに使用される場合にはZnめっきを施すのが一般的である。これは、例えば自動車車体に使用する場合、車体製造時の切断加工や完成走行時の小石などの衝突による塗料の剥落によって鋼板素地の露出が不可避であり、車体防錆には犠牲型の防食作用を有するZn系めっき皮膜を利用せざるを得ないという事情による。

近年、工業製品の高耐久化、高意匠化、高級化が急速に進行し、それに伴ってZnめっき鋼板に要求される特性は耐食性のみならず、白色度や光沢度などの外観および加工性、溶接性、塗装性など多岐に渡るようになってきている¹⁾。これらの特性には、例えば耐食性を向上させるため厚めっきすると加工性が低下するなど、相反するも

のも多い。電気めっきは、薄めっきが可能である、素地鋼板との合金層を形成しない、いろんな種類のZn合金皮膜をめっきできるという特徴を有するため、要求される諸特性を兼ね備えた皮膜の形成に有利である。そのため現在までに純Znめっき鋼板以外にも多くのZn系合金めっき鋼板が開発された²⁾。

本稿においては、その中から純ZnおよびZn-鉄族金属系、Zn-Mn系およびZn-Cr系合金を選び、その電析過程について解説を行う。

2. 純Zn電析

水溶液からのZn電析は表面処理の分野のみならず、製錬の分野でも長年利用されてきた技術である。Znめっき鋼板の製造では、pH 1程度の硫酸Zn溶液において、数秒間10~15 kA/m²といった高電流密度でZnが鋼板上へめっきされる³⁾。一方、湿式Zn製錬の電解工程では、遊離硫酸濃度が1.5 mol/Lといった高酸性の硫酸Zn溶液から500 A/m²程度の電流密度で長時間(2~3日)にわたりZnがAl陰極上に電解採取される^{4,5)}。これらZnめっきとZn電解採取は電解浴の酸性度が大きく異な

E-mail: fukusima@zaiko.kyushu-u.ac.jp

るものの、水和イオンからの Zn 電析という意味で同一の電気化学過程である。

2.1 Zn 電析の開始条件と臨界電流密度

Fig. 1 に酸性度の異なる硫酸 Zn 浴を Pt 陰極を用いて電解したときの水素と Zn の部分分極曲線を示す⁶⁾。Zn は水素と比較して標準単極電位で 0.76 V も卑な金属であるため、図に示すように、低電流密度域においては陰極電位が Zn の平衡電位に到達せず、陰極上では水素のみが析出し、Zn 電析は起こらない。電流密度を増大させていくと陰極電位が不連続に卑に移行し、Zn の平衡電位が到達されると Zn 電析が開始する。水和イオンからの金属電析の場合、鉄族金属 (Fe, Co, Ni) を除いて 1 価あるいは 2 価の金属の大部分はその平衡電位で電析を開始するといわれているが⁷⁾、Zn もその平衡電位で電析し始め、陰極への Zn^{2+} の拡散が律速過程となる電流密度 (拡散限界電流密度) に到達するまでは比較的小さい駆動力 (過電圧) で Zn 電析が進行する。陰極を Zn の平衡電位まで分極させ、Zn 電析を開始させるに要する最小の電流密度を臨界電流密度, I_{cr} (Critical current density, 図中矢印), と称している⁸⁻¹²⁾。

Fig. 2 に pH を 1 および 3 に調整した硫酸 Zn 浴, 硫酸 Mn 浴および硫酸 Na 浴を Pt 陰極を用いて電解したときの全分極曲線をまとめて示す⁶⁾。硫酸 Na 浴では水溶液から電析可能な金属イオンが存在しないので、水素析出のみが起こる。この水素析出の分極曲線は、水素過電圧の小さい Pt 陰極を使用しているため、水素の平衡電位から立ち上がり、一旦限界電流密度に達した後、再び直線的に増大する。この限界電流密度は H^+ の拡散限界に対応し、これより低い電流密度域では H^+ からの水素析出が、これより高電流密度域では溶媒である水の分解による水素析出が進行する¹³⁾。硫酸 Mn 浴における分極曲線は、Mn の平衡電位より貴な電位域では硫酸 Na 浴のそれと同一であり、Mn は H^+ の拡散過電圧または水の分解過電圧により Mn の平衡電位が達成されると、電析を開始することがわかる。一方、Zn は硫酸 Na および硫酸 Mn 浴で観測された H^+ の拡散限界電流密度より遙かに小さい電流密度で電析を開始する (図中の太い矢印)。このことは Zn 電析開始以前の電位域において水素析出が抑制されることを意味しており、 Zn^{2+} 存在下において水素析出を抑制する特殊な過電圧が存在することを示している。水素析出を抑制する速度論的要因としては、一般に、遅い素過程の存在が知られている¹⁴⁾。すなわち、 H^+ が放電して 1 気圧の水素ガス分子となる過程において $H^+ + e = H_{ad}$ (放電機構), $H_{ad} + H_{ad} = H_2$ (接触機構) あるいは $H_{ad} + H^+ + e = H_2$ (電気化学機構) のいずれかが律速段階となり、そのために水素には平衡電位から析

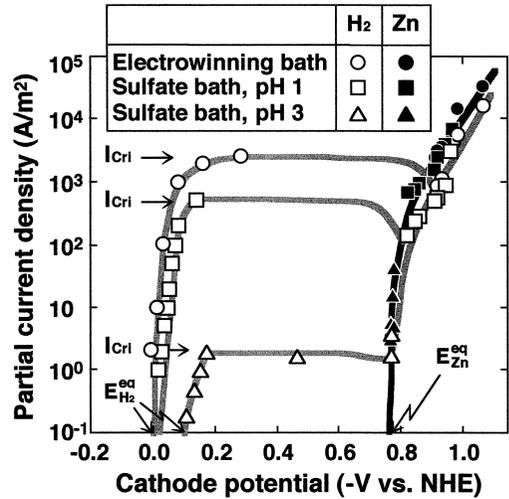


Fig. 1 Partial polarization curves for hydrogen evolution and Zn deposition on Pt cathode at 40 °C. (Electrowinning bath: $ZnSO_4$ 1 mol/L, free- H_2SO_4 1.5 mol/L, Sulfate bath: $ZnSO_4$ 1 mol/L, Na_2SO_4 1 mol/L, pH 1 and 3)

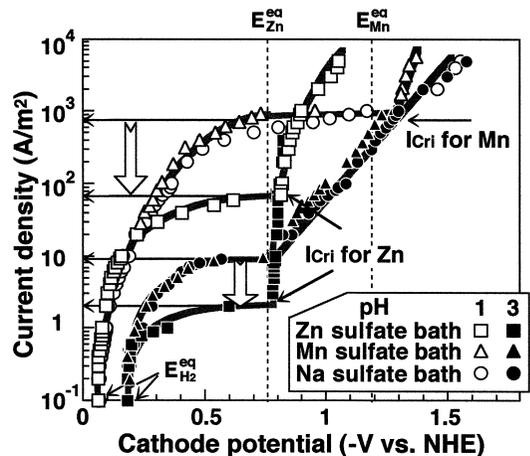


Fig. 2 Total polarization curves during the electrolysis using Pt cathode in the sulfate baths containing Zn or Mn ions at 40 °C. ($(Zn, Mn \text{ or } Na_2)SO_4$ 1 mol/L, Na_2SO_4 1 mol/L, pH 1 and 3)

出を開始せず、平衡電位より $\eta_{H^+}^0$ (水素析出の最小過電圧) だけ卑な電位になって初めて析出を開始するという属性があることはよく知られた事実である。上記の水素析出機構は、水素は H_{ad} という吸着中間体を經由して析出するが、 H_{ad} が吸着できるサイト (析出活性点) が制限されているために析出速度が抑制されていることを示している。したがって、このサイトに優先的に吸着する異物質 (水素析出抑制剤) が存在すると水素の析出開始

電位はさらに卑に移行することになる。臨界電流密度に達するまでの電流密度域では水素析出のみが起こるので、この水素析出に伴う陰極層 pH 上昇により加水分解して陰極上に生成吸着した $Zn(OH)_2$ が水素析出抑制剤として作用すると考えられており^{6, 12)}、前述の Zn^{2+} 存在下において出現する特殊な過電圧 ($\eta_{H^0}^{inh}$) はこの吸着 $Zn(OH)_2$ によってもたらされる。

Zn はその平衡電位で電析を開始するので、これら 2 つの過電圧によって陰極電位が水素の平衡電位より卑に分極し、Zn の平衡電位に到達すると ($E_{H^0} - \eta_{H^0} - \eta_{H^0}^{inh} = E_{Zn^{2+}}$)、Zn 電析が開始する。この式を変形して得られる $\eta_{H^0} + \eta_{H^0}^{inh} = E_{H^0} - E_{Zn^{2+}}$ を Zn 電析開始条件式と呼ぶことにする。この式の右辺は水素と Zn の平衡電位差であり、浴組成、pH および温度が決まると一義的に決まる正の定数である。 η_{H^0} は最小水素過電圧であり、主として陰極金属の種類に依存する。 $\eta_{H^0}^{inh}$ は $Zn(OH)_2$ 被覆率でその大きさが決まると考えられ、電流密度依存性を有する。電流密度の上昇に伴い $\eta_{H^0}^{inh}$ が増大し、この式が満足されると Zn が電析し始める。したがって、臨界電流密度は Zn 電析開始条件式を満足させる $\eta_{H^0}^{inh}$ を生じさせるに必要な最小水素析出速度であるといえる。

2.2 臨界電流密度を変化させる因子

Zn 電析開始条件式を用いると、臨界電流密度に及ぼす陰極素地金属などの影響をうまく説明できる^{6, 10)}。Fig. 3 に酸性度の異なる硫酸 Zn 浴から Zn 電析が開始する臨界電流密度の陰極材質依存性を示す⁹⁾。 η_{H^0} の小さい陰

極では Zn 電析開始条件式を満足するためにより大きい $\eta_{H^0}^{inh}$ が必要となるため、臨界電流密度が大きくなる。一方、図からわかるように、酸性度の高い浴の方が臨界電流密度が大きい。硫酸塩浴では硫酸イオンの pH 緩衝反応 ($HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$, $pK=2$) のため pH 2 を境に緩衝容量が大きく変化する。したがって、浴 pH を低下させることにより pH 緩衝容量が増大すると、陰極界面で $Zn(OH)_2$ が生成し始める臨界 pH が達成される電流密度が増大するので、臨界電流密度も増大することになる。このほか電解浴中の第二元素(めっきでは合金元素、電解採取では不純物と見なされる)も電析して η_{H^0} の異なる部分を形成したり、水素析出触媒として作用するなど η_{H^0} を変化させる要因となるので、臨界電流密度を変化させる¹¹⁾。

鋼板の Zn めっきにおいては臨界電流密度の値も小さく、これに比べてめっき電流密度が圧倒的に大きいので、実操業において臨界電流密度の存在が意識されることはない。一方、高酸性浴からの Zn 電解採取においては臨界電流密度が大きく、操業電流密度が低い。したがって、長時間電解中に電解浴への不純物混入により臨界電流密度が操業電流密度を越えると、既に電析している Zn が水素を発生しながら溶解してしまうという事故が起こる¹⁵⁾。Zn 電解採取における臨界電流密度はそれ以上の電流密度で操業すれば電析 Zn の再溶解が起こらず、順調な電解操業が保証されるという意味で重要である。

3. Zn 合金電析

北米や北欧などの寒冷地では冬期に多量の融雪塩を道路に散布するため、自動車車体の腐食が社会問題となったのを契機に、1970 年代後半より耐食性を格段に向上させた自動車用防錆鋼板の開発が活発に行われた。その結果、Zn-Ni、Zn-Fe 系合金を冷延鋼板上に電析させた電気 Zn 合金めっき鋼板が 1980 年代初頭に世界に先駆け我が国において実用化されている²⁾。

3.1 Zn-鉄族金属合金電析

Zn-鉄族金属合金は不溶性陽極を用い、硫酸塩浴から電析させるのが一般的である。Fig. 4 に硫酸塩浴における電析合金の鉄族金属含有率および合金電析の電流効率(全電流密度に占める Zn と鉄族金属の電析電流密度の割合)の電流密度依存性を示す⁶⁾。図中の CRL は合金成分金属比が電析合金中と浴中において等しい場合を示す組成参照線(Composition reference line)であり、合金の鉄族金属含有率がこの線より上部に位置すれば、Zn と比較して鉄族金属が優先的に電析していることになる。図中に示したように、本合金系の電析挙動は電流密度に関して、鉄族金属が優先電析するが、電流効率が極めて

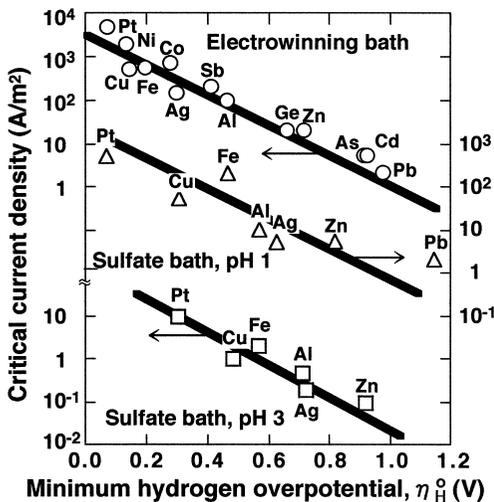


Fig. 3 Relationship between the critical current density and the minimum hydrogen overpotential on each metal cathode in the electrowinning bath and Zn sulfate baths of pH 1 and 3 at 40 °C. (The composition of each bath is shown in the caption of the Figure 1)

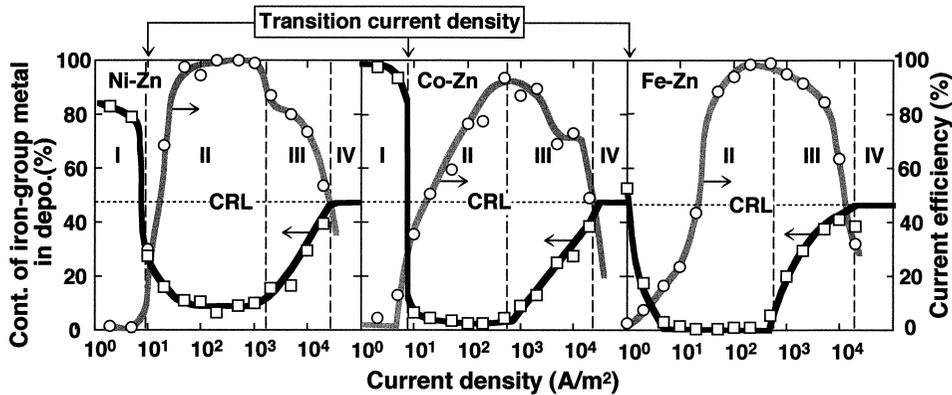


Fig. 4 Current density-dependence of the alloy composition and the current efficiency for alloy deposition in the sulfate baths. (ZnSO_4 0.5 mol/L, (Ni, Co or Fe) SO_4 0.5 mol/L, pH 3, 40)

低い低電流密度領域 I, ほぼ一定組成の合金が高い電流効率で電析する領域 II, 合金の鉄族金属含有率が増大し, 電流効率が比較的高い値に保たれる領域 III および合金組成が CRL に近接し, 電流効率が激減する領域 IV の 4 つに分割できる。

実用的な合金が得られるのは領域 II と III であり, 実ラインにおける Zn 合金めっき鋼板の製造もここで行われる。この領域では合金の鉄族金属含有率が CRL の下部に位置することからわかるように, 電気化学的に卑な Zn が鉄族金属より優先的に電析する。Zn は元来鉄族金属に比べ相当卑な金属であるので, 硫酸塩浴からの合金電析のように単純水とイオンからの両者の競合電析では, 電気化学的に貴な鉄族金属が優先的に電析すると予想される。しかしながら現実には逆の現象が起こり, 変則型合金電析 (Anomalous codeposition) と称される。この異常性出現機構に関しては諸説があるが, 現在のところ水酸化物抑制機構 (Hydroxide suppression mechanism) が最も有力と見なされている^{16, 17}。鉄族金属にも, 水素と同様に, その平衡電位から電析を開始しないという属性があり⁷⁾, これは水とイオンからの鉄族金属の電析が水酸基を含有した吸着中間体 (例えば FeOH_{ad}) を経由した多段階還元機構により進行するためと説明されている^{18, 19}。領域 I では実質的には水素析出のみが起こっており, これに伴う pH 上昇により生成した $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が鉄族金属の電析反応中間体の吸着サイト (電析活性点) を封鎖することにより, 鉄族金属の電析はさらに抑制されることになる。したがって, 吸着 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ からの Zn 電析が拡散律速となり鉄族金属の電析活性点が開放されるまでの領域 II ~ III では Zn と鉄族金属の電気化学的貴度が見掛け上逆転する。Zn の方が鉄族金属より貴な金属と考えれば, 領域 II ~ IV における電析合金組成の変

化の傾向は 3.2 で述べる規則型共析のそれに一致し, Fig. 4 に示した特徴的電流密度は以下のように説明できる。領域 I と II の境界電流密度は, ここで合金電析挙動が正常型から変則型へ移行するので, 転移電流密度 (Transition current density) と称されているが, 純 Zn 電析の臨界電流密度と同一の意味を持つものである。また, 領域 II と III の境界電流密度は優先電析している Zn の電析が拡散限界に達する電流密度, 領域 III と IV の境界電流密度は鉄族金属の電析も拡散限界に到達する電流密度である。

3.2 Zn-Mn 合金電析

自動車用防錆鋼板として Zn-鉄族金属合金めっき鋼板以外に開発が試みられたものに Zn-Mn 合金めっき鋼板がある^{20, 21}。本合金系では標準単極電位差が 0.4 V あることから, 単純水とイオンからの Zn と Mn の共析は困難であると考えられる。しかし, 錯化剤としてクエン酸を含有する硫酸塩浴を用い, 両金属の電析電位を接近させることにより, 合金の電析が可能となった²²⁻²⁴。

Fig. 5 にクエン酸含有硫酸塩浴における Zn-Mn 電析合金組成および合金電析の電流効率の電流密度依存性を示す²³。図からわかるように, 本合金の電析挙動は電流密度に関し 3 つの領域に分割できる。低電流密度領域 I では Mn より貴な Zn の電析のみが高い電流効率で起こる。領域 II では合金の Zn 含有率が減少し, これと対応して電流効率も低下する。電流密度がさらに増大し, 領域 III になると, 合金組成は CRL にほぼ一致し, 電流効率は激減する。合金の Zn 含有率はほぼ全電流密度域で CRL の上部に位置していると見なせ, 電気化学的に貴な Zn が優先電析する正常共析が進行していることがわかる。

硫酸塩浴からの Mn の電析は, Fig. 2 に示したように, その平衡電位で開始する。したがって, 領域 I では電流

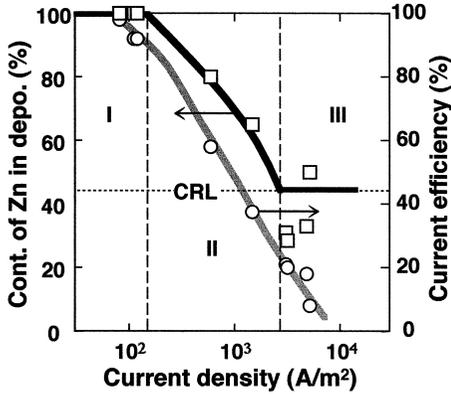


Fig. 5 Current density-dependence of Zn content in the deposits and the current efficiency for alloy deposition in the sulfate baths containing citrate ions. (ZnSO₄ 0.2 mol/L, MnSO₄ 0.2 mol/L, Na-citrate 0.6 mol/L, pH 5.6, 50)

密度が低く、卑な Mn の平衡電位がまだ達成されないで、貴な Zn の電析のみが起こる。電流密度が増大し、Zn 電析が拡散限界になると、Mn の平衡電位が達成され、Mn 電析が始まるので合金が得られるようになる。この領域 II においては Zn の電析速度は一定（拡散限界電流密度）であり、電流密度の増加は Mn と水素の電析で消費されるため、合金の Zn 含有率は低下し、電流効率も低下することになる。さらに電流密度が増大し、領域 III になると卑な Mn の電析も拡散限界になる。ここでは合金組成はそれぞれの拡散限界電流密度比（イオンの価数と拡散定数および拡散層厚さが等しい場合は CRL に一致）で与えられ、電流密度の増加は全て水素析出で消費されるので、電流効率が激減する。このような合金電析挙動は規則型（Regular codeposition）と称されるが、Zn-Mn 合金は貴な Zn の拡散限界電流密度下でのみ得られるので、電流効率が低いという欠点がある。

3.3 Zn-Cr 合金電析

Zn-Ni, Zn-Fe 合金めっき鋼板に代り、さらに高耐食性で、しかも自動車製造上の諸特性を満足させる薄目付けの表面処理鋼板として、ある種の添加剤を含有した硫酸塩浴（浴中で Cr は 3 価）から Zn-Cr 合金をめっきした鋼板が開発されている²⁵⁻²⁸。水溶液中においては 3 価 Cr の配位子交換速度が極めて遅く、金属 Cr までの還元電位が卑で、過電圧も大きいことなどから、3 価 Cr からの金属 Cr の電析は困難であり²⁹、Zn との共析においても添加剤が存在しない場合には Cr 水酸化物を含有した Zn 複合体が得られるのみである。

Cr を金属状態で Zn と共析させるために必要な添加剤としては、O-化合物系コロイド²⁵、ポリエーテル^{26, 27}、

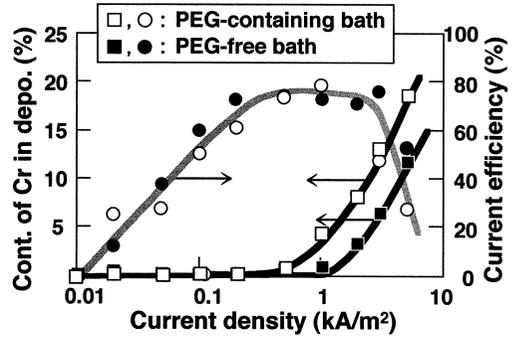


Fig. 6 Effect of PEG on Cr content in the deposits and on the current efficiency for alloy deposition over a wide range of current density. (ZnSO₄ 0.2 mol/L, Cr₂(SO₄)₃ 0.05 mol/L, Na₂SO₄ 0.2 mol/L, PEG 1.0 g/L, pH 2.0, 40)

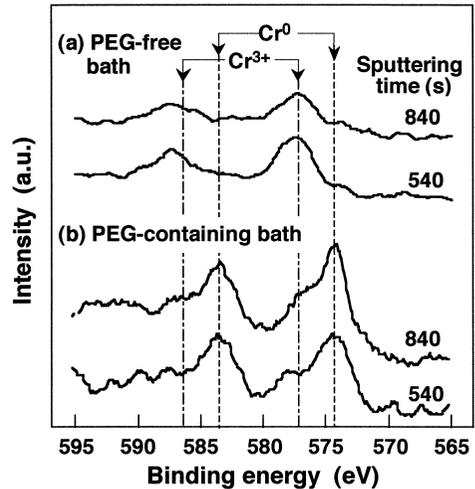


Fig. 7 XPS-spectra of Cr in the deposits obtained at 2 kA/m² in PEG-free bath (a) and 1.0 g/L of PEG-containing bath (b).

ペプチド系化合物²⁸が知られている。ポリエーテルの一種であるポリエチレングリコール（PEG）が Zn-Cr 共析に及ぼす効果を調べた結果³⁰を Fig. 6 に示す。低電流密度では Zn のみが低い電流効率で電析するが、高電流密度域では電析物の Cr 含有率が増大し、合金電析が起きていると思える。しかしながら、XPS による化学状態分析結果（Fig. 7³⁰）が示すように、PEG を含有しない浴から得られる電析物中の Cr は 3 価であり、金属状態まで還元されていない。一方、PEG 含有浴から得られる電析物中の Cr は金属状態であり、合金が電析していることがわかる。

このように PEG には 3 価 Cr を金属状態まで還元し、Zn-Cr 合金を電析させる作用があるが、その機構に関しては検討が始められたばかりである。現在のところ、直鎖状高分子である PEG が分子中で孤立電子対を有する O 原子を吸着座として陰極に強く吸着し、Zn の電析電位を大きく卑に移行させる³¹⁾ことから、Zn より卑な Cr の電析が可能になると推定されているが、さらなる検討が望まれる。

4. おわりに

現在、地球環境問題に関連して、環境負荷物質の削減やリサイクルの促進への取組みが積極的に推進されつつある。Zn 系防錆鋼板には、純 Zn めっき皮膜を合金化することによって要求される諸特性を満足してきたという開発経緯があるが、いずれの鋼板も基本的には鉄に対する Zn の犠牲防食効果を利用したもので、防食効果の発現には Zn 皮膜の酸化が前提である。しかし、環境汚染防止の観点からめっき皮膜から Cr などの環境負荷物質が環境へ移行することは好ましくない。また、鋼板のリサイクルを考えると、合金成分として鉄より貴で、鉄からの分離が困難な元素の使用は避けるべきである。今後、どのような Zn 系合金めっき鋼板が開発されるにせよ、合金元素の選択には皮膜特性のみならず、環境対策上の制限が加えられることになるのは確実である。

文 献

- 1) 表面技術協会編：“表面処理工学”（日刊工業新聞社，2000）p. 209.
- 2) 材料技術研究協会編：“实用表面改質技術総覧”（産業技術サービスセンター，1993）p. 231.
- 3) 最新表面処理技術総覧編集委員会編：“最新表面処理技術総覧”（産業技術サービスセンター，1987）p. 320.
- 4) C.L. Mantell: “Electrochemical Engineering” (McGraw-Hill, 1960) p. 210.
- 5) 日本金属学会編：“金属製錬工学”（日本金属学会編，1999）p. 144.
- 6) H. Fukushima: Proc. Int. Conf. on Zn and Zn Alloy Coated Steel Sheet (1998) p. 497.
- 7) 沖 猛雄：“金属電気化学”（共立出版，1994）p. 82.
- 8) B.C. Tainton: Trans. Am. Electrochem. Soc. **41**, 389 (1922).
- 9) S. Ohyama and S. Morioka: Proc. Int. Symp. Extractive Metallurgy of Zn (1985) p. 219.
- 10) 福島久哲, 秋山徹也, 清谷謙二：資源と素材 **109**, 861 (1993).
- 11) 福島久哲, 秋山徹也, 大貝 猛：資源と素材 **110**, 967 (1994).
- 12) W.M. Soe, 大貝 猛, 秋山徹也, 福島久哲：九州大学工学集報 **70**, 315 (1997).
- 13) M. Stern: J. Electrochem. Soc. **113**, 609 (1955).
- 14) 外島 忍：“基礎電気化学”（朝倉書店，1965）p. 413.
- 15) 大貝 猛, 福島久哲, 秋山徹也, 平井 豊：資源と素材 **112**, 885 (1996).
- 16) D.E. Hall: Plat. Surf. Fin. **70**, 59 (1983).
- 17) T. Akiyama and H. Fukushima: ISIJ International **32**, 787 (1992).
- 18) K.E. Heusler: Z. Elektrochem. **62**, 582 (1958).
- 19) J. O'M. Bockris and H. Kita: J. Electrochem. Soc. **108**, 676 (1961).
- 20) 原 富啓, 鷺山 勝, 浦川隆之, 安谷屋武志, 福田安生, 土屋康夫：日本鋼管技報 No. 114, 8 (1986).
- 21) T. Urakawa, S. Sugimoto, M. Sagiyaama and T. Watanabe: Proc. Int. Conf. on Zn and Zn Alloy Coated Steel Sheet (1989)p. 51.
- 22) M. Sagiyaama, T. Urakawa, T. Adaniya, T. Hara and Y. Fukuda: Plat. Surf. Fin. **77**, 74 (1987).
- 23) 秋山徹也, 福島久哲, 宮川洋一, 東 敬, 鷺山勝, 浦川隆之：金属表面技術 **39**, 730 (1988).
- 24) 秋山徹也, 福島久哲, 宮川洋一, 東 敬, 浦川隆之, 鷺山 勝：金属表面技術 **40**, 927 (1989).
- 25) A. Takahashi, Y. Miyoshi and T. Hada: J. Electrochem. Soc. **141**, 954 (1994).
- 26) 中小路尚匡, 片桐知克, 長谷川和広, 望月一雄, 森戸延行：表面技術協会第 91 回講演大会要旨集 (1995) p. 45.
- 27) 中小路尚匡, 片桐知克, 長谷川和広, 望月一雄, 森戸延行：表面技術協会第 92 回講演大会要旨集 (1995) p. 28.
- 28) 那珂亮一, 金丸辰也, 新井勝利：特公昭 63-243295 (1988).
- 29) D. Smart, T.E. Such and S.J. Wake: Trans. Inst. Met. Fin. **61**, 105 (1983).
- 30) Y. Lin, 大貝 猛, 秋山徹也, 福島久哲, 山内祐樹：表面技術 **47**, 868 (1996).
- 31) 大貝 猛, 福島久哲, 秋山徹也, 馬場伸壮：資源と素材 **115**, 700 (1999).