

|||||
論 文
|||||

鋼板へのピロリン酸銅めっきの密着性に及ぼす電解条件および浴中不純物の影響

清水 剛* 多々納 政義* 和 泉 圭 二**

Influence of Electrolytic Conditions and Impurities in Bath on Adhesion of Copper Deposits on Steel Sheet from Copper Pyrophosphate Bath

Takeshi Shimizu, Masayoshi Tatano, Keiji Izumi

Synopsis:

Copper pyrophosphate solution was investigated as a strike-plating bath for continuous copper electroplating on steel sheet. For the purpose of obtaining a copper electrodeposited layer having good-adhesion on steel substrate, optimum electrolytic conditions were examined. The influence of Fe impurities in the bath on adhesion of the copper-plated layer was also investigated. It was found that electrolysis at a higher current density than that corresponding to the beginning of the H₂ gas reduction reaction was required in order to obtain a well-adhering copper deposit on steel sheet with a copper pyrophosphate bath. In addition, it became apparent that the current density, at which the H₂ gas reduction reaction begins, varied with the bath composition (P ratio) and the concentration of Fe impurities. Therefore, control of the P ratio and Fe impurities is important in continuous copper electroplating on steel sheet with a copper pyrophosphate bath.

1. 緒 言

鋼板への電気銅めっきでは、高電流密度操業に適した酸性硫酸銅浴によるめっきを行う前に、置換反応によるCuの析出を抑えかつ鋼板と密着性の良いめっき層を得るためアルカリ系の浴によるCuめっきが下層に施される。そのめっき浴としてシアン化銅浴がこれまで広く用いられてきた^{1,2)}。シアン化銅めっき浴では、H₂ガス還元反応をともしないながらCuめっきが行われるため、その洗浄効果により鋼板と安定しためっき密着性が得られるといわれている³⁾。しかしながら、非常に強い毒性を有するために完全なクロズドシステム下での操業を強いられるほか、近年急速に高まりつつある環境負荷物質使用低減の観点からもその代替めっき浴の適用が強く望まれている。

一方、毒性の低いアルカリ系のピロリン酸銅めっき浴は、均一電着性に優れるため古くからプリント配線基板のスルーホール用めっきとして用いられており⁴⁻⁶⁾、またその析出反応機構もよく知られている⁷⁻⁹⁾。しかし、ピロリン酸銅浴のCu電析効率は100%に近く^{3,9,10)}、そのため

シアン化銅浴と比べて鋼板とのめっき密着性が不安定であり、鋼板への直接めっきに適用される例はあまり見られない。筆者らは、鋼帯への連続電気銅めっきにおける下層めっきとしてピロリン酸銅浴の適用を試みた。

本報は、鋼板へのピロリン酸銅めっきでCuの置換析出が起こらないめっき浴組成を抽出するとともに、めっき密着性に及ぼす電解条件および鋼板からの溶出によりめっき浴中への混入が予想されるFe不純物の影響について検討した。

2. 実験方法

供試材にはTable 1に示す板厚0.3mmのアルミキルド冷延鋼板を用いた。これを適当なサイズに切り出し、電解脱脂→1 mass%硫酸酸洗→水洗の順で前処理して各実験に供した。

Table 1 Chemical composition of steel sheet. (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Cr	Cu	Ni
0.054	0.006	0.28	0.014	0.007	0.039	Tr	0.03	0.01	0.04

*技術研究所 表面処理研究部表面処理第二研究チーム 主任研究員

**技術研究所 表面処理研究部表面処理第二研究チーム チームリーダー

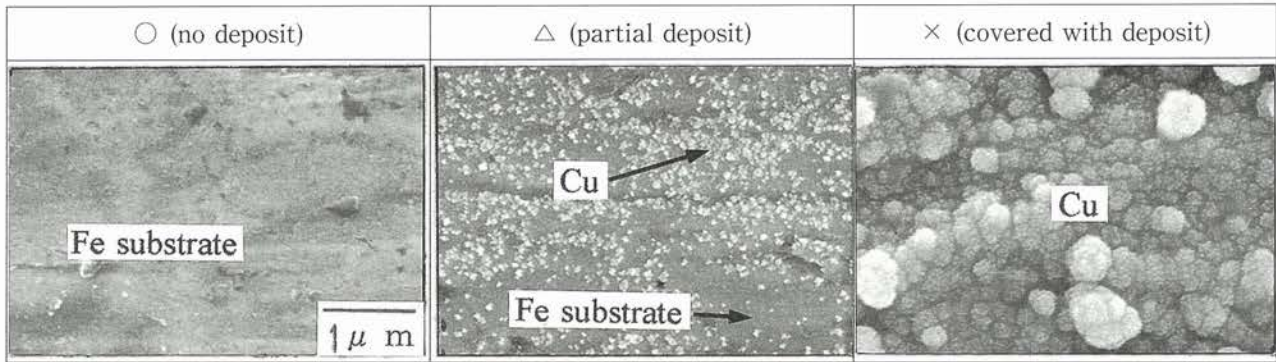


Fig. 1 Evaluation of substitution deposition of copper on steel substrate.

本実験には、液温を60°C一定としてTable 2に示す範囲内で組成を変化させたピロリン酸銅浴を用いた。浴中Cu濃度およびめっき浴組成(P比)の調製はピロリン酸銅($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)とピロリン酸カリウム($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)の混合比を変えることで、pHはピロリン酸またはKOHを添加して調製した。なお、P比は浴中のトータル $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ イオン濃度を Cu^{2+} イオン濃度で除した重量濃度比を示す。

Cuの置換析出の有無は、めっき浴中に鋼板を30秒間浸せきした後引き上げ、水洗、乾燥後にその表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、Fig. 1に示す基準により判定した。

Cuめっき密着性評価用のサンプルは、純度99.9mass%のCu板を陽極にしためっき液循環型セルを用い、はじめにピロリン酸銅浴中で0.3 μm のCuめっきを施した後、Table 3に示す硫酸銅めっき条件で膜厚3 μm の上層めっきを行い作製した。これに180度密着曲げセロテープ剥離試験を行い、Cuめっき層の剥離有無により密着性を評価した。

電気化学測定は、ピーカー中で有効面積が1 cm^2 となるようにシールした鋼板を試料極、純度99.9mass%のCu板を対極とし、参照極に飽和カロメル電極(SCE)

Table 2 Composition ranges of copper pyrophosphate bath in this study.

Cu concentration	5~30 (g/L)
P ratio ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -ion/ Cu^{2+} -ion)	6~14 (weight ratio)
pH	7.0~10.0

Table 3 Composition of acidic copper sulfate bath and electrolytic condition used.

$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	220 (g/L)
H_2SO_4	45 (g/L)
Bath temperature	40 (°C)
Electrolytic current density	1.0 (kA/m^2)

を用いてスターラーかく拌しながら実施した。

長時間のめっき実験に使用し、浴中にFe不純物を含んだピロリン酸銅めっき浴をイオン交換クロマトグラフィーにより分析した結果、Feは浴中で3価の鉄イオンとして存在していることが確認された。このことから、本実験におけるFe不純物の影響については、めっき浴中にピロリン酸第二鉄 [$\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] を添加することで検討した。

Cuめっき層と鋼板界面の断面をイオンシニング法で超薄切片とし、加速電圧を300kVとしたTEMにより観察した。

3. 実験結果

3.1 Cuの置換析出発生に及ぼす浴組成の影響

Fig. 2に、浴中Cu濃度を20g/L、P比を9一定とした時のCuの置換析出におよぼすpHの影響を、またFig. 3には、pHを8.5一定とした時のCuの置換析出におよぼすP比の影響を示す。これらの図から、pHが8.5以上でP比が6~12の範囲であればCuの置換析出が発生しない

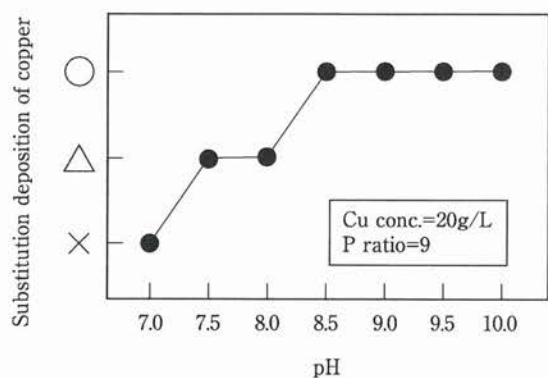


Fig. 2 Influence of pH of copper pyrophosphate bath on substitution deposition of copper on steel substrate.

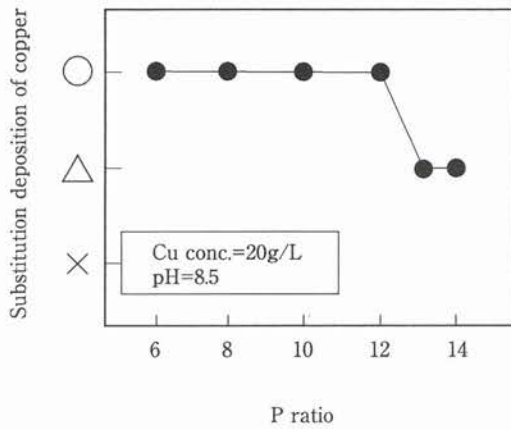


Fig. 3 Influence of P ratio of copper pyrophosphate bath on substitution deposition of copper on steel substrate.

ことがわかる。さらに浴中Cu濃度の影響についても調査したが、前記範囲であればCu濃度の変化によるCuの置換析出の発生は見られなかった。ただし、めっき面にヤケが発生せずに良好なCuめっきが可能な限界電流密度は、浴中Cu濃度が15g/LまではCu濃度の増加とともに増大し、それ以上のCu濃度では0.8kA/m²と一定の値となった。工業生産を想定した場合、めっきの限界電流密度は高い方が有利であることから、浴中Cu濃度は15g/L以上にすることが適正と判断される。

なお、以下の検討では浴中Cu濃度を20g/L、pHを8.5とした。

3.2 めっき密着性に及ぼす電解条件の影響

Fig. 4は、めっき浴のP比を6～10の範囲で変化させた時にめっき密着性を得るために必要な最小電流密度

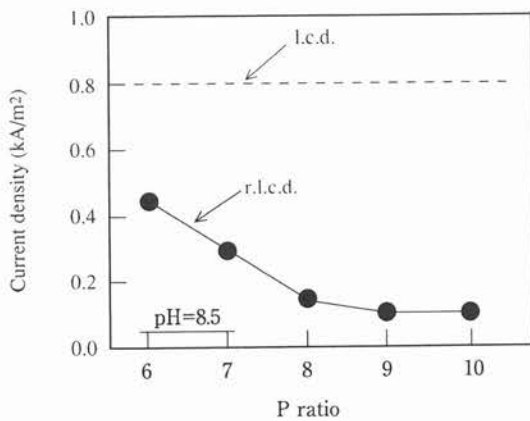


Fig. 4 Influence of P ratio of copper pyrophosphate bath on r.l.c.d.

〔l.c.d.; limiting current density
r.l.c.d.; required lowest current density〕

(以下、“耐剥離必要最小電流密度”とする)を調べた結果である。耐剥離必要最小電流密度はP比の増加とともに低下する傾向にあり、P比が6のとき0.45kA/m²であったものがP比が9になると0.1kA/m²まで低下した。ただし、P比が9以上ではP比の増加にともなう耐剥離必要最小電流密度の低下はみられなかった。一方、めっきの限界電流密度はP比の影響を受けなかったことから、めっき浴のP比は電流密度作業範囲を広く取ることができる8以上で管理することが適当といえる。

Fig. 5に、P比が9のピロリン酸銅めっき浴で、銅板を浸せきして電解を開始するまでの浸せき時間とその時の耐剥離必要最小電流密度との関係を示す。浸せき時間が長くなると耐剥離必要最小電流密度の上昇が見られた。このことから、無通電状態での銅板とめっき浴との接触は最小限にとどめるべきといえる。

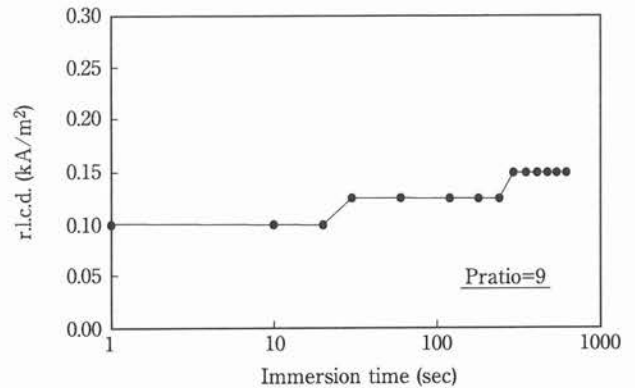


Fig. 5 Relation between immersion time in copper pyrophosphate bath and r.l.c.d.

以上の結果から、銅帯への連続電気銅めっきにおけるピロリン酸銅浴適用のための浴組成ならびに電解条件をTable 4にまとめる。

Table 4 Optimum composition ranges of copper pyrophosphate bath and electrolytic conditions for continuous copper electroplating on steel sheet.

Cu concentration	15 ≤ (g/L)
P ratio (P ₂ O ₇ ⁴⁻ ion/Cu ²⁺ ion)	8 ~ 12 (weight ratio)
pH	8.5 ≤
Electrolytic current density	0.15 ~ 0.8 (kA/m ²)

3.3 めっき密着性に及ぼす浴中Fe不純物の影響

Fig. 6に、P比が8のピロリン酸銅めっき浴にFe₄(P₂O₇)₃・9H₂Oを添加した時の浴中Fe濃度と耐剥離必要最小電流密度との関係を示す。耐剥離必要最小電流密度は浴中Fe濃度の増加とともに増大し、初め0.15kA/m²であった耐剥離必要最小電流密度は、浴中Fe濃度が5g/L

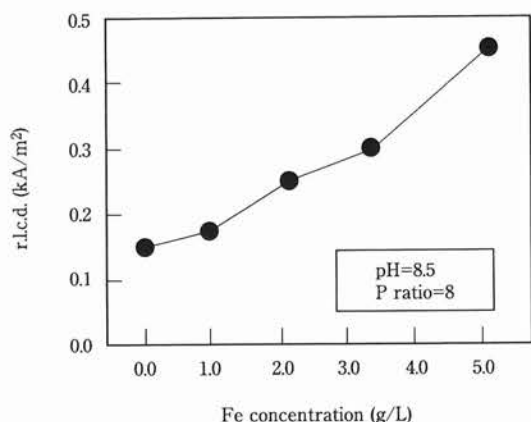


Fig. 6 Influence of Fe impurities in copper pyrophosphate bath on r.l.c.d.

になると 0.45kA/m^2 を示した。しかし、そのめっき浴に $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ を 70g/L 添加したところ、増大した耐剥離必要最小電流密度はFe添加前のレベル (0.15kA/m^2) に復帰した。

このことは、めっき浴中に不可避免的に混入するFe不純物に対して、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ を適量添加することにより耐剥

離必要最小電流密度を一定にコントロールすることが可能であることを示唆している。

4. 考察

鋼板上のピロリン酸銅めっきでは耐剥離必要最小電流密度が存在し、その値はめっき浴組成 (P比) あるいは浴中のFe不純物混入量によって変化することが明らかとなった。工業生産での安定操業を考慮した場合、耐剥離必要最小電流密度の存在理由およびP比あるいは浴中Fe不純物量によってその値が変化することについて明確にすることは重要である。

4.1 耐剥離必要最小電流密度

Fig. 7に、P比が6~9の各ピロリン酸銅めっき浴のカソード分極曲線を示す。P比が6のめっき浴でみると、浸せき電位から走査直後、直ちにCuの析出がみられ、その後 -1000mV vs. SCE 付近、電流密度で約 0.3kA/m^2 に屈曲点が観察された。これに対し、P比の増加とともにCu析出反応の分極は大きくなり、それにともない屈曲点が低電流密度側で見られるようになった。なお、無

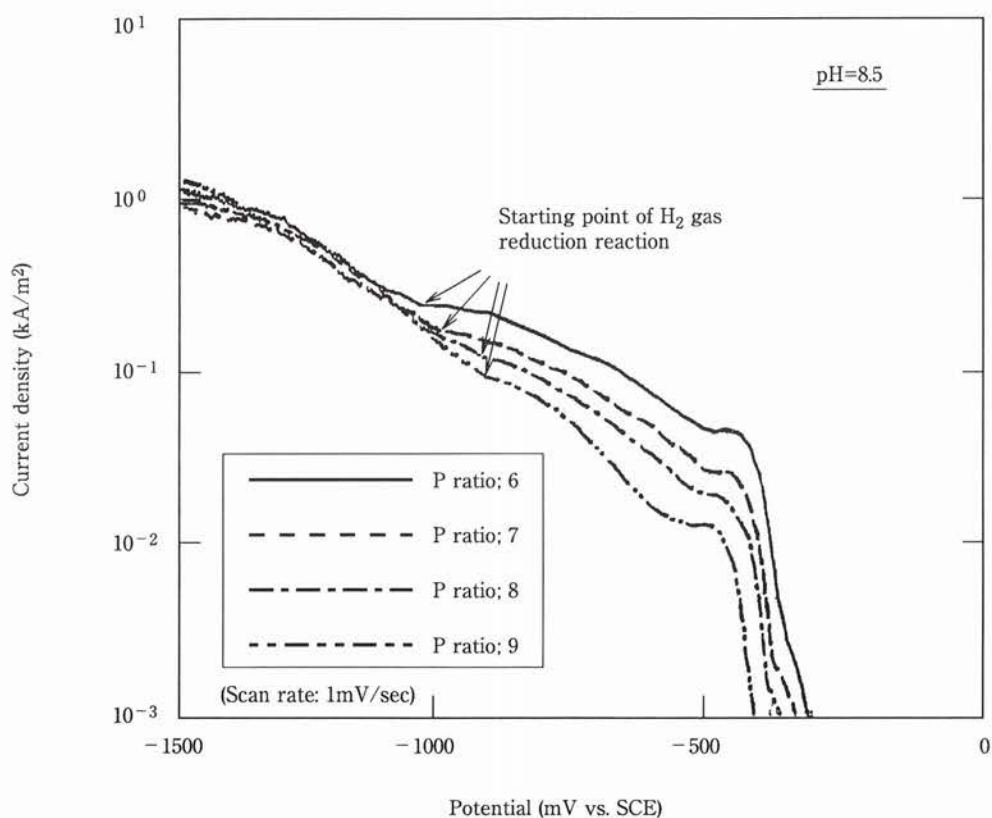


Fig. 7 Cathodic polarization curves for copper pyrophosphate bath of P ratios 6 to 9.

かく拌で試料極表面を観察しながら測定したカソード分極曲線では、いずれも屈曲点を越えたあたりから試料極表面にガス発生が認められ、これらの屈曲点が H_2 ガスの還元反応に起因したものであることが明らかとなった。すなわち、めっき浴のP比が増加するほど、より低電流密度で H_2 ガスの還元反応が起こるといえる。そこで、Fig. 7の H_2 ガス還元反応の開始点に対応する電流密度とFig. 4で示した耐剥離必要最小電流密度を各P比でプロットした結果をFig. 8に示す。いずれのP比においても、耐剥離必要最小電流密度は H_2 ガス還元反応の開

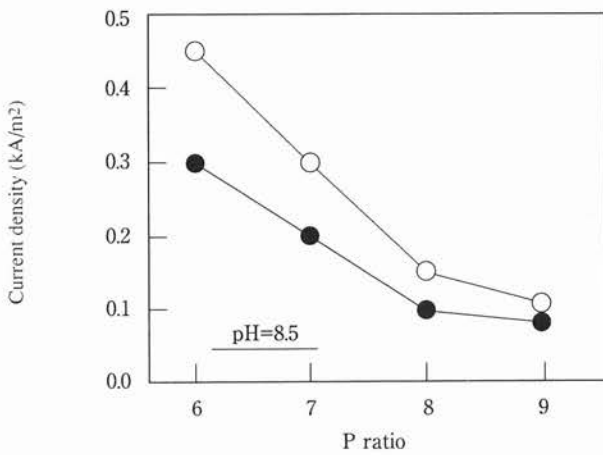
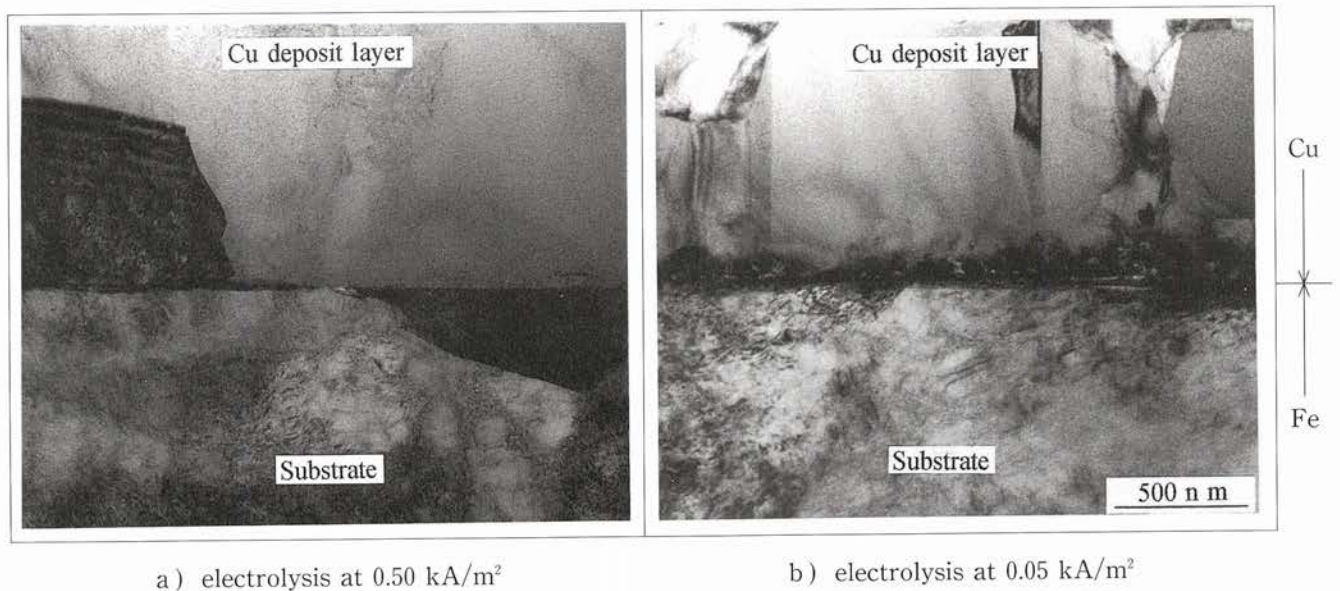


Fig. 8 Comparisons between current density corresponding to inflection shown in Fig.7 (●) and r.l.c.d. shown in Fig.4 (○) at each P ratio.

始点に対応する電流密度に比べて $0.03 \sim 0.15 \text{ kA/m}^2$ 程、高電流密度側である。このことは、 H_2 ガス還元反応とめっき密着性が関連していることを示唆しているものと理解できる。

Fig. 9に、P比が9のピロリン酸銅めっき浴を用いて H_2 ガス還元反応をともなう電流密度 (0.5 kA/m^2) で電解しためっき密着性良好材と、 H_2 ガス還元反応をともなわない電流密度 (0.05 kA/m^2) で電解しためっき密着性不良材のCuめっき層と鋼板界面の断面からのTEM像を示す。めっき密着性良好材の鋼板表面上には、粒径が 500 nm 以上の粗大なCu結晶粒の成長がみられた。これに対してめっき密着性不良材では、鋼板表面上に厚みで約 $200 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲に微細結晶よりなるCuめっき層が存在し、その上に粗大なCu結晶粒の成長が観察された。これらの違いについて、さらに高倍率による界面観察を行った。

Fig. 10に、めっき密着性良好材のCuめっき層と鋼板界面の高分解能像を示す。界面ではFeの(110)上にCuの(200)がコヒーレントな関係をもって成長していた。一方、めっき密着性不良材の界面をFig. 11に示すが、Cuめっき層と鋼板界面にコヒーレントな関係はみられず、Cuめっきの結晶粒は鋼板界面に近づく程、微細化しているのがわかる。さらに、Fig. 11中A部をエネルギー分散型X線回折装置により分析したところCuが検出され、めっき密着性不良材の鋼板表面上の一部には超微細結晶もしくはアモルファス状のCu相の存在が観察された。



a) electrolysis at 0.50 kA/m^2

b) electrolysis at 0.05 kA/m^2

Fig. 9 TEM micrographs of interface between steel substrate and copper deposited layer from copper pyrophosphate bath at 0.50 kA/m^2 (with H_2 gas reduction reaction: obtaining good adhesion) and at 0.05 kA/m^2 (with no H_2 gas reduction reaction: obtaining poor adhesion). (pH=8.5, P ratio=9)

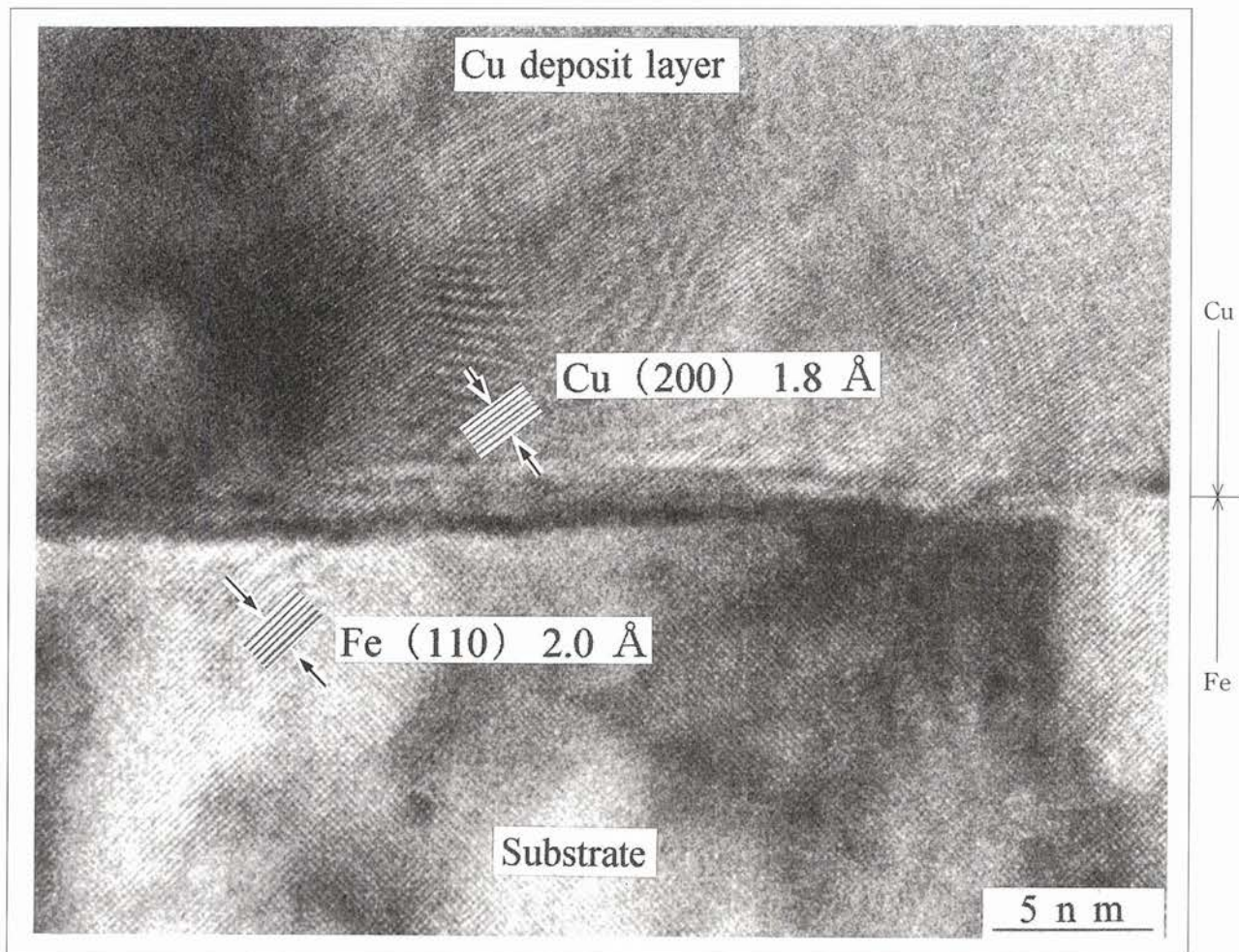


Fig.10 High-resolution electron microscopy image of interface between steel substrate and copper deposited layer from copper pyrophosphate bath at 0.50 kA/m². (pH=8.5, P ratio=9)

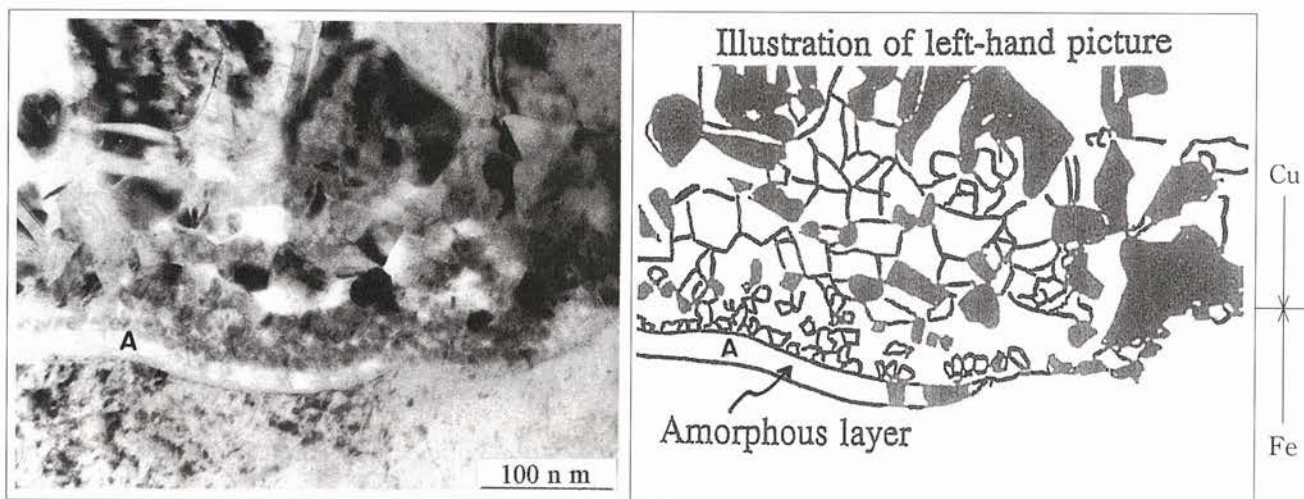


Fig.11 TEM micrograph of interface between steel substrate and copper deposited layer from copper pyrophosphate bath at 0.05 kA/m². (pH=8.5, P ratio=9)

次に、鋼板とピロリン酸銅めっき浴が接触した時の鋼板の表面状態について調査した。Fig. 12は、P比が9のピロリン酸銅めっき浴に鋼板を浸せきし、その直後から600秒経過までの鋼板の浸せき電位の経時変化を示したものである。浸せき電位は、測定開始直後に貴な方へ急激に変化したあと一時緩やかに変動するが、再び貴な方への急な変化をともないながら最終的に-240~-230 mV vs. SCE付近で安定した。この浸せき電位の変化から、めっき浴と接触した鋼板表面では、溶存酸素の還元反応とFeの酸化反応により(1)式¹¹⁾にしたがいFe水酸化物の沈殿が直ちに生じ、その後(2)式¹¹⁾の進行にともない最終的に水酸化第二鉄を主体とする皮膜に覆われて不動態化に至ったと推察される。なお、ここでは単純にFe(OH)₂、Fe(OH)₃と表したが、実際にはFeO·nH₂O、Fe₂O₃·nH₂Oといった結晶水を含むゲル状のFe水酸化物であると考えられる¹¹⁾。

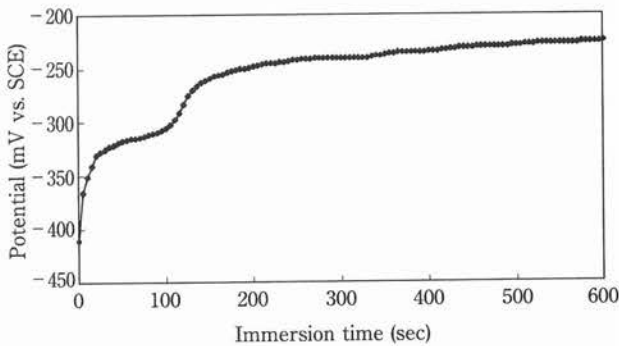
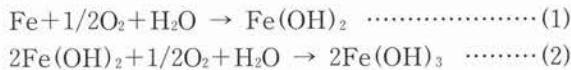
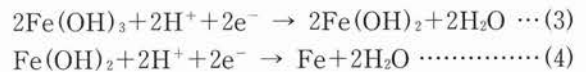


Fig.12 Changes of rest potential for steel sheet immersed in copper pyrophosphate bath from immediately after immersion for 600 seconds.

以上の結果をもとに、鋼板上へのピロリン酸銅めっきにおけるめっき密着性のメカニズムをFig. 13に模式的に示す。鋼板とピロリン酸銅めっき浴が接触すると、直ちに鋼板表面にはFe水酸化物による非常に薄い皮膜が部分的に形成する。しかしながら、H₂ガス還元反応をともなう電流密度でめっきが行われた場合、(3)、(4)式¹¹⁾により鋼板表面に形成された非常に薄いFe水酸化物の皮膜が取り除かれ、鋼板に直接Cuが析出する。その結果、Fig. 10に示されるようなコヒーレントな関係が成立すると考えられる。渡辺^{12,13)}は、素地金属とめっき膜に密着性がある場合、その界面では結晶学的整合関係が成立し、Fe素地上のCuめっきにおいて[110]Fe//[100]Cuもその一つの組み合わせであると報告しており、本観察結果とも良く一致する。それに対してH₂ガス還元反応がともなわない場合、非晶質とみられるFe水酸化物の皮膜上にCuが電析されることから、界面にはコヒーレントな関係が成立せず、Fig. 11で見られたような微細あるいは一部アモルファス状のCuめっきが鋼板表面に形成されるものと推察される。



したがって、鋼板上のピロリン酸銅めっきにおけるめっき密着性の良否は、鋼板表面に形成される非常に薄いFe水酸化物皮膜をH₂ガス還元反応がともなう電解により除去しながらCuめっきが行えるかにより決定されると考える。そして、めっき浴のP比により耐剥離必要最小電流密度が変動するのは、P比が変わることでH₂ガス還元反応の開始電流密度が変化するためといえる。また、Fig. 5で浸せき時間が長くなると耐剥離必要最小電流密度が上昇したのは、鋼板表面でのFe水酸化物の被覆面積の違い、あるいはより安定なFe水酸化物への変

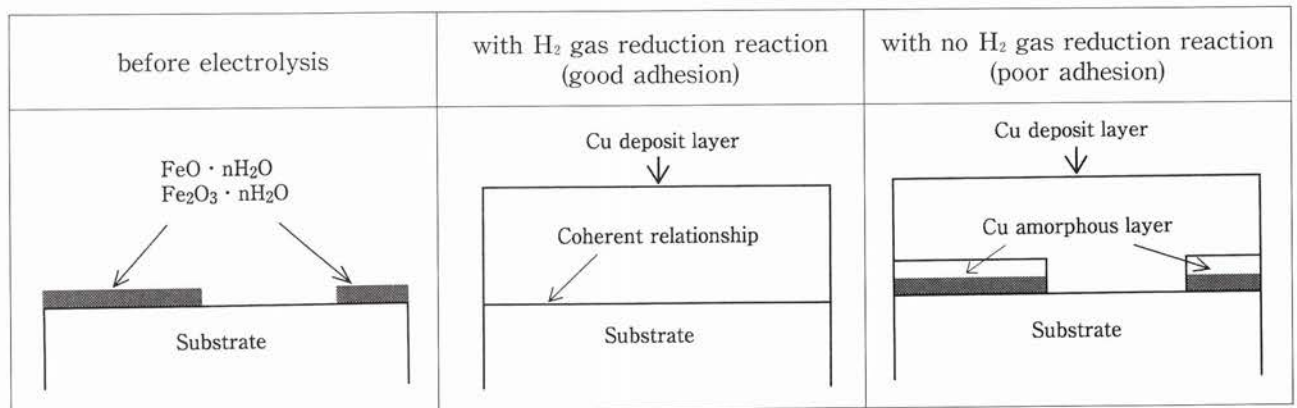


Fig.13 Schematic diagram of copper electrodeposit on steel sheet from copper pyrophosphate bath.

化などにより、Fe水酸化物を取り除くためにより大きなエネルギーが必要になった結果と推測される。

4.2 浴中Fe不純物による耐剥離必要最小電流密度の変化

3.3項での浴中へのFe添加実験は、 $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いており、添加量の増加とともにめっき浴のP比は高まる方向にある。したがって、Fig. 4の結果から、Fe添加量の増加とともに耐剥離必要最小電流密度は低下すると予測されるが、実際にはFig. 6に示されるように予測とは反対の結果が得られた。Fig.14は、この時のFe添加前、Fe添加により耐剥離必要最小電流密度が 0.45kA/m^2 となっためっき浴ならびに $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の添加で耐剥離必要最小電流密度がFe添加前のレベル (0.15kA/m^2) に復帰しためっき浴の各カソード分極曲線である。Feの添加により -450mV vs. SCE より卑な部分の分極が小さくなり、それとともに -1000mV vs. SCE 付近での H_2 ガス還元反応の開始点が高電流密度側

に移行したことが、耐剥離必要最小電流密度を増大させた原因と理解できる。一方、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ の添加は、カソード分極においてFe添加の時と逆の作用を示し、このことが耐剥離必要最小電流密度のFe添加前レベルへの復帰を可能にしたといえる。

ここで、Fe添加によりカソード分極が小さくなった理由について考えてみる。その原因の一つに、浴中 Fe^{3+} イオンの Fe^{2+} イオンへの還元反応がCuの析出反応に重畳してカソード分極に現れていると考えることができる。そこで、Fe添加前およびFe添加により耐剥離必要最小電流密度が 0.45kA/m^2 となった各めっき浴で、 H_2 ガスの還元反応がともなわないとみられる -900mV vs. SCE での定電位電解を実施し、その時の通電量とめっき付着量からCuめっきの析出効率を求めてみた。いずれもめっき層中にFeの析出は認められず、またCuの析出効率も98%以上であった。このことから、Fe添加めっき浴中の -900mV vs. SCE 付近で Fe^{3+} イオンの還元反応は起こっていないとみられ、Fe添加により約 -450mV vs. SCE

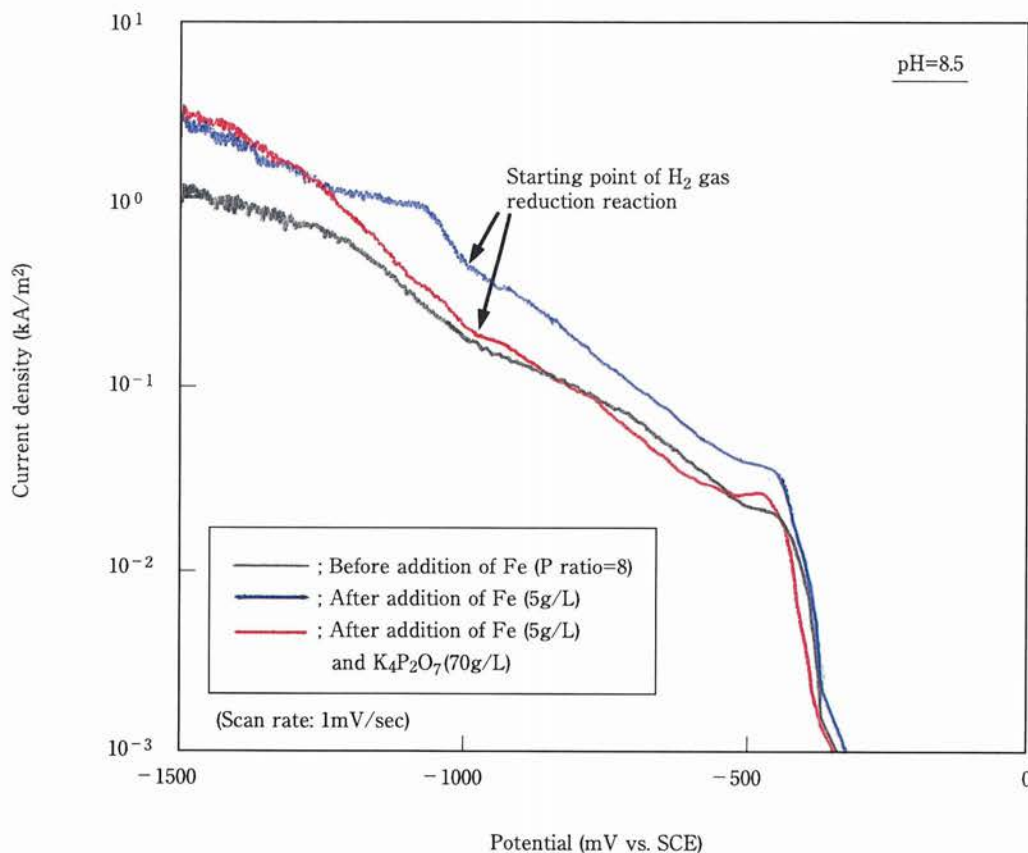


Fig.14 Influence of addition of Fe and $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ on cathodic polarization curve for copper pyrophosphate bath (P ratio=8).

より卑な部分でカソード分極が小さくなる理由は、他の原因によるものと考えられる。

他方、本検討で使用しためっき浴のpH領域(8.5~10.0)では、 Fe^{3+} イオンは通常、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ あるいは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ として沈殿するが、 $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 添加時に沈殿物の生成は観察されなかった。これらの事実から、ピロリン酸銅めっき浴中に混入した Fe^{3+} イオンは、Fig.15に示すようなピロリン酸イオンを3つ配位した構造のピロリン酸鉄イオン¹⁴⁾となつて安定に存在している可能性が高いと予想される。したがって、3.3項でめっき浴中に $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を添加した時に耐剥離必要最小電流密度が増大したのは、(5)式により浴中のピロリン酸イオンが Fe^{3+} イオンにより消費され、それがめっき浴のP比(Fe^{3+} イオンに配位したものを除くトータル $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ イオン濃度/ Cu^{2+} イオン濃度)の低下をもたらし、それによりCu析出反応の分極が小さくなったことが原因と解釈される。そのため(6)式に示すように、めっき浴中に不可避免的に混入してくるFe不純物を考慮した新たなP'比管理を行っていく必要があると示唆される。



$$P' \text{比} = \frac{\text{total } \text{P}_2\text{O}_7^{4-} \text{ ion (g/L)} - \text{P}_2\text{O}_7^{4-} \text{ ion coordinated to } \text{Fe}^{3+} \text{ ion (g/L)}}{\text{Cu}^{2+} \text{ ion (g/L)}} \quad (6)$$

3.3項でFe不純物を5.0g/L含有し耐剥離必要最小電流密度が 0.45kA/m^2 を示しためっき浴と、それに $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ を70g/L添加して耐剥離必要最小電流密度が 0.15kA/m^2 とFe添加前のレベルに復帰しためっき浴のP'比を(6)式にしたがい求めたところ、それぞれ6.2と8.1となった。

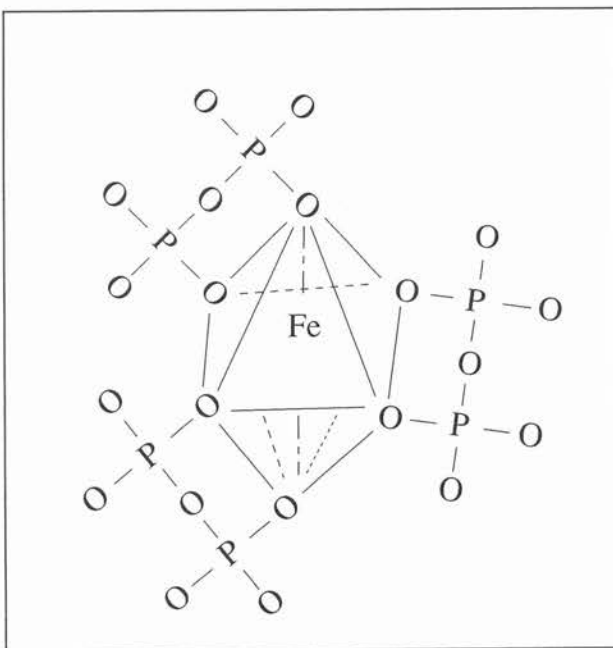


Fig.15 Stereochemical formula of iron (III) pyrophosphate ion.

この関係は、Fig. 3で示したFe不純物を含まないめっき浴でのP比と耐剥離必要最小電流密度との関係とほぼ一致する。このことは、ピロリン酸銅めっき浴中に混入したFe不純物がFig.15に示すピロリン酸鉄イオンとして存在している可能性が高いことを裏付けている。

5. 結論

鋼帯への連続電気銅めっきにおける下層めっきにピロリン酸銅めっき浴の適用を検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 鋼板上へのピロリン酸銅めっきで、密着良好なCuめっき層を得るには、 H_2 ガス還元反応をともなう電流密度での電解が必要ながわかった。
- (2) H_2 ガス還元反応の開始電流密度は、めっき浴組成(P比)ならびに浴中Fe不純物量により変化した。したがって、安定しためっき密着性を確保するには、P比および浴中のFe不純物量管理が重要といえた。
- (3) ピロリン酸銅めっき浴中に不可避免的に混入してくるFe不純物は、浴中でピロリン酸第二鉄イオンとして存在すると推定され、これに対しFe不純物を考慮したP'比を導入することで浴管理が可能と考えられた。

参考文献

- 1) E. Olander : Society of Manufacturing Engineers, (1997), FC97-199.
- 2) A. Sato and R. Barauskas : Met. Finish, 92-1A (1994), p. 203.
- 3) 日本プレーティング協会:実用めっき (I), 横書店 (1983), p. 113-149.
- 4) C. Madore, D. Landolt, C. Hassenpflug and J. A. Hermann : Plat. Surf. Finish., 82 (1995), No.8, p.36.
- 5) 筑間光靖 : 表面技術, 44 (1993), p.583.
- 6) 浅 富士男 : 表面技術, 40 (1989), p.625.
- 7) A. T. Vagramjan and J. K. Jastrevova : Z. Phys. Chem., 230 (1965), p.189.
- 8) B. L. Leizin and V. I. Lainer : Zashch. Metal., 2 (1966), p.339.
- 9) O. Radovici, C. Vass and I. Solacolu : Electrodep. Surf. Treat., 2 (1973/74), p.263.
- 10) H. Konno and M. Nagayama : Electrochimica Acta., 22 (1977), p.353.
- 11) 鉄鋼工学講座 : 鉄鋼腐食科学, 三本木 貢治, 朝倉書店 (1972), p.69-86.
- 12) 渡辺 徹 : 金属表面技術, 37 (1986), p.440.
- 13) 渡辺 徹 : 表面技術, 40 (1989), p.1221.
- 14) 千谷利三 : 無機化学 (下巻), 産業図書 (1960), p.1205.