

組成変調型積層 Co-Ni 合金めっきの製鋼用連続鑄造鑄型への適用

石田 幸平^{a,d}, 長瀧 敬行^b, 中出 卓男^b, 森河 務^c, 三宅 正男^d, 平藤 哲司^{d,*}^a (株)野村鍍金 (〒729-0114 広島県福山市柳津町 3-3-19)^b (地独)大阪産業技術研究所 (〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1)^c 元(地独)大阪府立産業技術総合研究所 (〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1)^d 京都大学 大学院エネルギー科学研究科 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Application of Composition-Modulated Co-Ni Laminated Alloy Plating To Continuous Steel Casting Molds

Kohei ISHIDA^{a,d}, Takayuki NAGATAKI^b, Takuo NAKADE^b, Tsutomu MORIKAWA^c,
Masao MIYAKE^d and Tetsuji HIRATO^{d,*}^a Nomura Plating CO., LTD (3-3-19, Yanaizu-cho, Fukuyama-shi, Hiroshima 729-0114)^b Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology (2-7-1, Ayumino, Izumi-shi, Osaka 594-1157)^c Formaly Technology Research Institute of Osaka Prefecture (2-7-1, Ayumino, Izumi-shi, Osaka 594-1157)^d Graduate School of Energy Science, Kyoto University (Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501)

With the aim of extending the lifetime of molds used for continuous steel casting, we developed a composition-modulated Co-Ni alloy plating with alternately laminated layers of different compositions. Alloy films with laminated structures comprising few-micrometer-thick layers were formed using a single plating bath by periodically altering the agitation intensity in the bath during plating. The hardness of the as-plated composition-modulated Co-Ni alloy film was 350 HV, which was higher than that of a conventional non-laminated Co-Ni alloy plating film. Heat treatment slightly decreased the hardness. Nevertheless, the composition-modulated film exhibited higher tensile strength and higher hardness than the conventional alloy film after heat treatment at temperatures of 200-700 °C. The breaking elongation of the composition-modulated film increased to 30% after heat treatment at 700 °C. Finally, the composition-modulated Co-Ni alloy plating was applied to a mold surface, which was then used for continuous steel casting. It exhibited excellent resistance against crack formation by thermal shock resulting from contact with molten steel during continuous casting.

Keywords : Co-Ni Alloy Plating, Composition-Modulation, Elongation, Continuous Casting Mold

1. 緒 言

製鉄における連続鑄造は、鑄型(モールド)に溶鋼を注ぎ、側面が凝固したものをモールドの底から連続的に引き出し、直接一定の形の鋼片を作る重要な工程である。モールドには、冷却効果を高めるために銅合金が用いられる。その使用状況は、高温、熱衝撃、鑄片との摩擦、冷却水による腐食など、非常に過酷であるため、モールドの表面保護を目的として、クロムめっき、ニッケルめっき、Ni-P 合金めっき、溶射皮膜など、種々の表面処理が用いられてきた。近年では、耐熱・耐酸化性に優れるコバルト-ニッケル(Co-Ni)合金めっきが用いられ、モールドの長寿命化と大幅な製造コスト削減に貢献している^{1),2)}。

連続鑄造技術の進歩は目覚ましく、溶鋼の均質化による鑄片の品質ならびに生産性を高められる技術として、鑄型内電磁攪拌の導入が進められ^{3),4)}、モールドの使用環境は更に厳しくなっている。溶鋼の流動が多くなることでモールドへの衝撃も強くなり、特にモールド上部のメニスカス部近傍

における熱衝撃は激しくなり、それに起因するクラックの発生が大きな問題となっている。クラックはめっき皮膜の剥離を引き起こし、モールドの寿命を短命化する。このため、激しい熱衝撃に耐えることのできる、高温での耐クラック性に優れためっき皮膜の開発が強く望まれていた。

我々は、高温伸び特性に優れた Co-Ni 合金めっき皮膜の開発に取り組んできた。Co-Ni 合金めっき皮膜の Ni 含有率を増加させることにより伸び特性の改善を図ったが、Ni 含有率の増加に伴い、伸び特性の上昇は見られるものの⁵⁾、耐摩耗性の低下が著しく、モールドへの適用は困難であると判断した。一方で、めっきの攪拌条件を周期的に制御することで、積層構造を持つめっき皮膜が得られることを見いだした。本めっきは、各層の合金組成が規則的に変化した積層合金めっき皮膜であり、従来の Co-Ni めっきに比べ、優れた高温伸び特性を示すことが認められた⁶⁾。Co-Ni 合金めっきに関しては、電流密度や攪拌などの各種めっき条件が及ぼす皮膜組成や表面形態について研究されており^{7)~10)}、近年では Co-Ni 合金と Cu めっきの多層構造体による巨大磁気抵抗への応用についても検討されている¹¹⁾。

これまでも、異なった金属膜を重ね合わせた金属多層膜や

* E-mail : hirato.tetsuji.2n@kyoto-u.ac.jp

積層構造をもった皮膜の研究例はあり、多層膜または積層膜が、単層膜とは異なる特性を示すことが報告されている^{12)~21)}。例えばパルスめっき法を活用し、結晶相と非結晶相を多層化させ磁気特性の改善が図られているが、各構成層は10~100 nmと薄く、変調の特性が十分に発揮できていない^{22),23)}。また複数のめっき槽を用いて単金属めっきを交互に繰り返して多層膜を得る方法もあるが、複数のめっき槽が必要なため、製造工程が複雑で実用化は困難であると思われる^{24)~28)}。

今回我々が開発した方法では、単一のめっき浴を用い、浴の攪拌条件を変化させることで、各層の組成変化を可能とし、サブ μm ~数十 μm の積層構造を持つ皮膜の実現化に成功した。

本稿では、モールドの寿命延長を目的として、この組成変調型積層 Co-Ni 合金めっき皮膜のモールドへの適用化を図った。組成変調型積層 Co-Ni 合金めっきの析出状況とその制御方法、および得られた皮膜の機械的特性、耐食性、熱伝導率などのモールドの表面処理として必要な特性について確認を行い、モールドへ適用した結果について報告する。

2. 実験方法

2. 1 組成変調型積層 Co-Ni 合金めっき膜の作製

組成変調型積層 Co-Ni 合金めっき(以下、積層 Co-Ni 合金めっきと略す)および従来の Co-Ni めっきには、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、ホウ酸からなるめっき液を用いた。めっき液成分および濃度を表1に示す。積層 Co-Ni 合金めっきは、めっき時の攪拌を強弱させ、皮膜中 Ni 含有率に差異を生じさせることで作製した。700 Lの実験槽を用い、電流密度を 3 A/dm^2 一定とし、空気攪拌を用いて、通気量を $0.02\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ と $0.4\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{min}$ とで強弱を付け、一定周期間隔の切り換えを行った⁶⁾。積層した各層は、Ni 含有率の低い層(Ni 17~20 wt%)と Ni 含有率の高い層(Ni 35~40 wt%)からなる。なお、めっき皮膜の断面形状観察および組成分析は、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)付き走査型電子顕微鏡(SEM)(株エリオニクス製 ERA-8900FE)を用いて行った。積層 Co-Ni 合金めっきに対しては、断面に対して線分析を行い、各層で検出された組成範囲を示している。

Table 1 Plating bath composition.

Composition	
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.4 M
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.8 M
H_3BO_3	0.57 M
pH	4.0

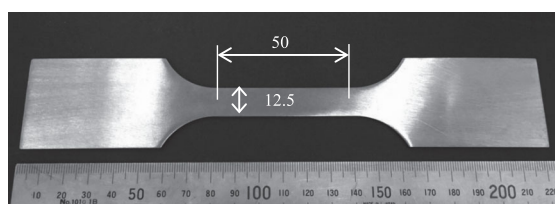


Fig. 1 Appearance of tensile test piece.

各種物性評価用のサンプルは以下の方法で作製した。機械的特性評価用試験片については、アルミ板(A1050 材、サイズ $200 \times 200 \times 10\text{ mm}$)上に、ジンケート処理後、厚さ 1.5 mm のめっき皮膜を形成させ、図1に示すような幅 12.5 mm 、標点間距離 50 mm 、厚さ 1 mm のダンベル型引張試験片形状へ加工した後、水酸化ナトリウム溶液にてアルミ板を溶解させることで、めっき皮膜のみからなる試験片を得た。また、同様の方法で硬さ測定および耐食性評価用試験片($20 \times 20\text{ mm}$ 、厚さ 1 mm)と熱伝導率測定用試験片($\Phi 10\text{ mm}$ 、厚さ 1 mm)を作製した。

電気化学測定には、ポテンシオスタット(株バイオロジック社製 SP-300)と回転リングディスク電極装置(ビー・エー・エス(株)製 RRDE-3A)を用いた。アノードには純 Ni 線($\Phi 0.5\text{ mm}$)を、カソードには回転用の銅ディスク($\Phi 4\text{ mm}$)を用いた。銅ディスクは、粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナを用いて研磨し、純水洗浄した後、測定に用いた。カソード分極測定は、浴温 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、電極回転速度 $0, 50, 100, 400\text{ rpm}$ で、参照電極に銀/塩化銀電極(飽和 KCl)を用いて行なった(以降、電位は銀/塩化銀電極基準で示す)。

めっき皮膜の組織観察は、試験片をアクリル樹脂に埋め込み、観察面を鏡面に研磨し、5% ナイタル溶液でエッチングを施した後、金属顕微鏡にて行った。

2. 2 めっき皮膜の熱処理および各種評価方法

熱処理が及ぼすめっき皮膜への影響を調べるため、熱処理前後における各種皮膜物性評価を行った。熱処理は大気雰囲気下で行い、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ および $700\text{ }^\circ\text{C}$ で各1時間保持した。なお、熱処理により形成された酸化皮膜は #400 の耐水ペーパーで除去後、試験に用いた。

硬さ測定はマイクロビッカース硬度計(株島津製作所製 HMV-1J)を用い、荷重 0.98 N 、荷荷時間 15 秒 の条件で、皮膜断面に対して行った。

引張試験は、(株島津製作所製 AUTOGRAPHAG/AG-10TB)を用い、クロスヘッド速度 1 mm/min で、室温にて行った。試験後の試験片を突き合わせて、標点距離を測定し、その変位量から破断伸びを求めた。

皮膜の耐食性は各種酸水溶液への浸漬試験法により評価した。試験片を 1 M の濃度に調整した塩酸、硫酸、フッ酸水溶液に液温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ で 72 時間 浸漬させ、試験前後の重量変化を測定し、重量減少量と皮膜密度から溶解速度を算出した。

熱伝導率の測定はレーザーフラッシュ法(アルバック理工(株)製 TC-7000H)を用い、比熱および熱拡散率の測定結果から熱伝導率を算出した。

3. 結果と考察

3. 1 金属組織と積層構造変化

図2に、積層 Co-Ni 合金めっきの断面組織を示す。比較のために浴の攪拌条件を変化させずに得られる従来の Co-Ni 合金めっきの断面組織も合わせて示した(図2e)。従来の Co-Ni めっきの金属組織は素地に対し垂直方向に成長した柱状組織であるのに対し、積層 Co-Ni 合金めっきは素地に平行な層を積み重ねた積層構造を示す。なお、図2dに模式的に示したように、積層 Co-Ni 合金めっきの断面写真において、色

調が濃い層がNi含有率が低い層である。図2aおよび図2bに示す各断面写真は、積層構造の変調幅を等間隔としたものであり、強弱の搅拌間隔を長くすることで各層を厚くすることができる。図2cは変調幅をNi含有率が低い層を2 μm (強搅拌5min)、高い層を12 μm (弱搅拌30min)の異間隔としたものである。組成変調型の組織が、搅拌を制御することで作製可能であることが示されている。また、Ni含有率は、電流密度が大きく、浴の搅拌状態が弱いほど高くなった。

3.2 組成変調型積層合金めっきの析出状況とその制御

我々が作製した積層Co-Ni合金めっきは、めっき時の搅拌条件制御を行うだけで単一のめっき浴から得ることができる特徴があり、搅拌による液流動の変化により組成変調が起こる析出状況は興味深い。そこで、電極表面の液流動を制御できる回転電極を用いた電気化学的手法により各金属の析出状況とその制御について検討を行った。

まず、めっき浴から硫酸ニッケルを除いたCo単独浴と、硫酸コバルトを除いたNi単独浴を調製し、カソード分極測

定を行った。Co濃度およびNi濃度は拡散限界電流が明瞭に測定できる濃度に設定した。Co単独浴およびNi単独浴において電極回転速度を変化させた時の分極曲線を図3に示す。ここでの限界電流値は、各浴、各条件でも電流値がほぼ安定値を示した-1.15Vでの値とした。いずれの浴も回転速度の増加とともに限界電流値は増加したが、回転速度400rpmになると限界電流は認められなくなった。

各回転速度での限界電流(i_L)を回転の角速度($\omega^{1/2}$)に対してプロット(Levichプロット)すると、いずれも原点を通る一次式に近似でき、その傾きから各金属イオンの拡散係数を求めた結果、Co: $1.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, Ni: $1.15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり、両者にはほとんど差は無かった。

Co-Ni系の合金めっきでは、Coの標準析出電位はNiのものより0.03V低いが、浴組成参照線からはずれ、得られる合金のCo/Ni組成比は、浴の組成比に比べてCoが高くなることが知られている²⁹⁾。本研究でも、浴中のNi濃度をCo濃度の2倍に設定しているが、NiよりもCoを多く含有する

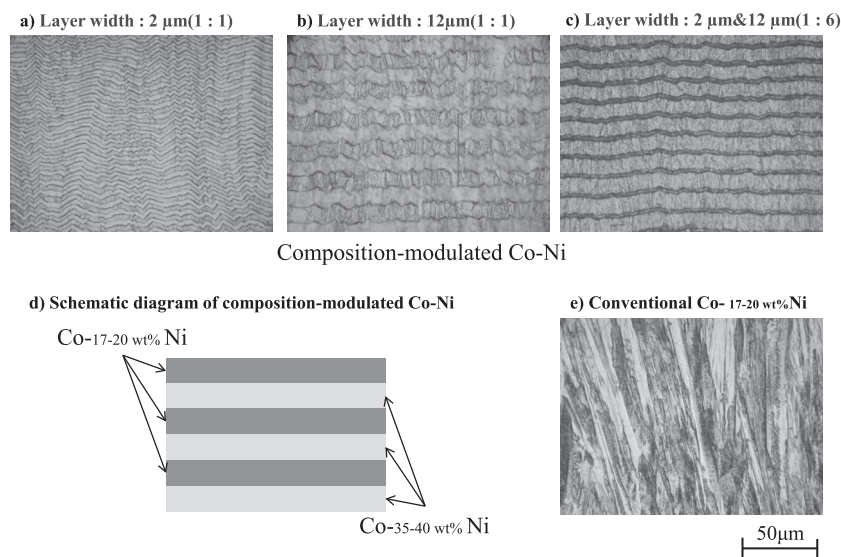


Fig. 2 Cross-sections of composition-modulated Co-Ni alloy plating films with different layer width and a conventional Co-Ni alloy plating film and schematic diagram of composition-modulated Co-Ni alloy plating.

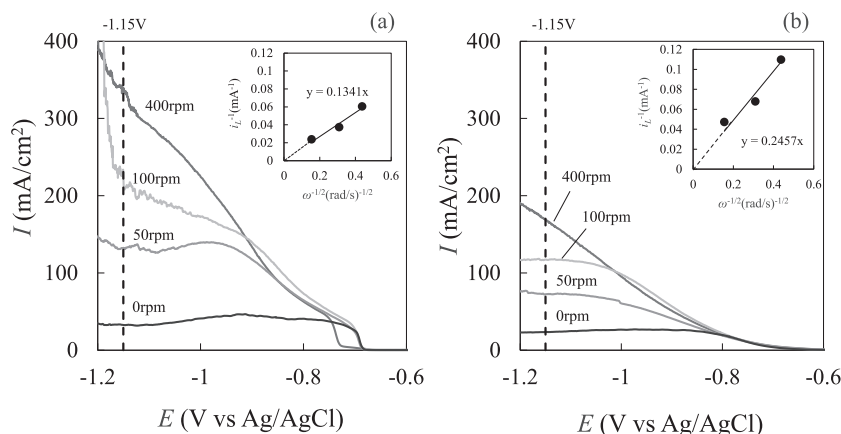


Fig. 3 Polarization curves on copper cathode at different electrode rotation speeds in (a) Co 0.46 M bath and (b) Ni 0.25 M bath.

合金めっき皮膜が得られている。これらのことから、積層 Co-Ni 合金めっきの析出状況は以下の通りと考えた。

通常、攪拌が強く、電極表面へのイオンの供給が十分な時には、Ni に比べて Co の電析速度が大きい。一方、攪拌が弱くなると、電極表面へのイオンの拡散が電析を律速するようになる。上記の測定で示されたように、Co と Ni でイオンの拡散係数に差はない。しかし、Co の方が浴中のイオン濃度が低いため、拡散律速になりやすい。このため、攪拌が弱い時には Co の電析速度が相対的に小さくなり、強い時に比べて Ni 含有率の高い皮膜が得られる。攪拌の強弱を意図的に繰り返し制御することで、皮膜中 Ni 含有率に差異を生じさせた積層 Co-Ni 合金めっきを形成することができる。

3. 3 皮膜物性評価

積層 Co-Ni 合金めっき皮膜の各種物性への熱処理の影響について検討を行った。物性評価には、1 層の厚みを $2\mu\text{m}$ とし、積層構造の変調幅を等間隔とした試料を用いた。図 4 に従来の Co-Ni 合金めっきおよび積層 Co-Ni 合金めっきの熱処理後の硬さを示す。従来の Co-Ni 合金めっきは熱処理温度に関係なく、ほぼ一定の硬さを示した。一方、積層 Co-Ni 合金めっきの硬さは、めっきままで従来の Co-Ni よりも硬い 350HV を示し、熱処理温度の上昇と共に緩やかに低下するものの、いずれの熱処理温度においても従来の Co-Ni 合金めっきよりも高い値を示した。三宅³⁰⁾らは Cu/Ni-P 多層膜について検討を行い、Cu/Ni-P 多層膜の硬さは、多層膜内の界面数が多いほど高くなるとし、これは結晶粒が微細化するほど結晶粒界が増加し、そこで転位運動が阻止される関係に類似していると述べている。1 層の膜厚を $2\mu\text{m}$ の積層構造としたことにより、構成層間の境界数の増加と結晶粒の微細化が硬さを上昇させた要因の一つであると考えられる。

図 5 に各 Co-Ni 合金めっきの引張強さを示す。従来の Co-Ni 合金めっきの引張強さは熱処理に依らず 570N/mm^2 前後であるのに対し、積層 Co-Ni 合金めっきは 400°C の熱処理により強度の上昇が見られ、 900N/mm^2 以上の強度を示した。 700°C の熱処理により強度の低下がみられるものの、従来の Co-Ni 合金めっきの強度より高かった。モールド素材には銅合金が用いられており、メニスカス部近傍の高温に晒される部位では、めっき皮膜と素材との膨張係数の差により高い熱応力が発生している。高い引張強さはこの熱応力に対する特

性として非常に期待できるものである。また、図 6 に各 Co-Ni 合金めっきの破断伸びも示す。めっきままの状態では、従来型も積層型も同等の伸び特性を示すが、積層 Co-Ni 合金めっきは熱処理することにより、大幅に伸び特性が向上し、 700°C の熱処理後では約 30% を示した。

熱処理を施していない状態で従来の Co-Ni 合金めっきと比べ、引張強さが上昇した要因については、先の硬さと同様に結晶粒径の微細化に起因していると推察される。一方、伸び特性の向上については、積層構造に平行な方向で引張荷重を加えており、組織の方向性が起因しているとも考えられる。しかし、熱処理によって著しい向上が見られることから層内での結晶構造変化が起因しているところと推察している。その詳細については今後検討を行ってみたい。

図 7 に耐食性試験の結果を示す。積層 Co-Ni 合金めっきの腐食速度は、塩酸水溶液では従来の Co-Ni 合金めっきとほぼ同等であるが、硫酸、フッ酸水溶液では従来の Co-Ni 合金めっきよりも耐食性の向上が見られ、硫酸では約 1.7 倍、フッ酸では約 2.1 倍の向上が見られた。なお、積層 Co-Ni 合金めっきでは構成する皮膜組成が異なる層間での局部電池形成による腐食速度の促進が懸念されたが、その傾向は見られなかった。

めっき皮膜の断面方向の熱伝導率を測定した結果を図 8 に示す。積層 Co-Ni 合金めっきは全ての温度領域で従来の Co-Ni 合金めっきよりも 10 ~ 20% 低い値を示した。熱伝導

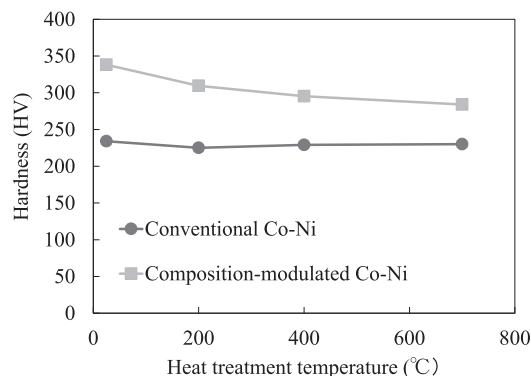


Fig. 4 Changes in hardness of plating films by heat treatment at various temperatures for 1 h.

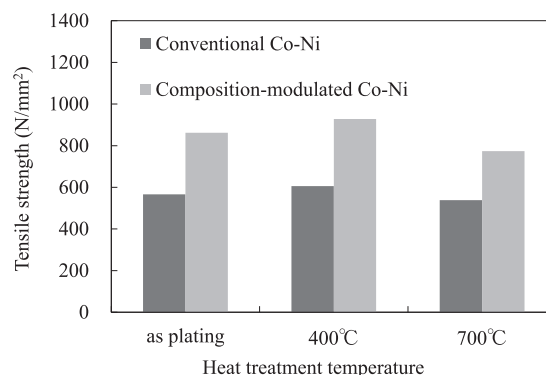


Fig. 5 Changes in tensile strength of plating films by heat treatment for 1 h.

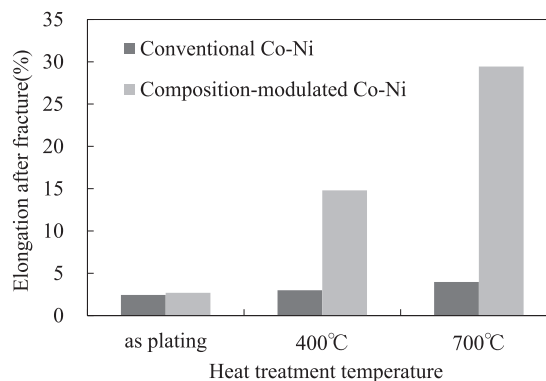


Fig. 6 Changes in breaking elongation of plating films by heat treatment for 1 h.

率の測定は皮膜の深さ方向に向かって測定している。従来の Co-Ni 合金めっきは熱伝導方向と平行な柱状組織であるのに対し、積層 Co-Ni 合金めっきは熱伝導方向に対し垂直な積層組織となっていることが、積層 Co-Ni 合金めっきの低い熱伝導率の要因であると推察される³¹⁾。熱伝導率の低下は、銅を冷却固化させるモールドへ適用する場合にはマイナス要因ではあるが、十分適応できる値であることを確認できた。

3. 4 連続鑄造用鑄型への適用

前述した各種物性を活かし、積層 Co-Ni 合金めっきをモールド短辺のメニスカス部へ適用した。連続鑄造に約 3 か月間使用した後の外観を図 9 に示す。従来の Co-Ni 合金めっきでは、使用後に多数クラックが発生していたが、積層 Co-Ni 合金めっきを適用したモールドでは、従来品と同程度の期間使用したにも関わらずクラックの発生は見られず、耐クラック性に優れた Co-Ni 合金めっきであることを実証することができた。これは、積層 Co-Ni 合金めっきの優れた伸び特性が発揮した結果であると考えられる。

4. 結 言

組成変調型積層 Co-Ni 合金めっきの析出状況とその制御および得られた皮膜の各種特性について検討し、以下の結果を得た。

- ①めっき時の攪拌の強弱を意図的に繰り返し制御することで、素地面に平行な層をマイクロメートルレベルで積層させた Co-Ni 合金めっきを形成することできた。
- ②積層 Co-Ni 合金めっきの硬さは、めっきまで従来の Co-Ni 合金めっきよりも硬い 350 HV を示し、熱処理温度

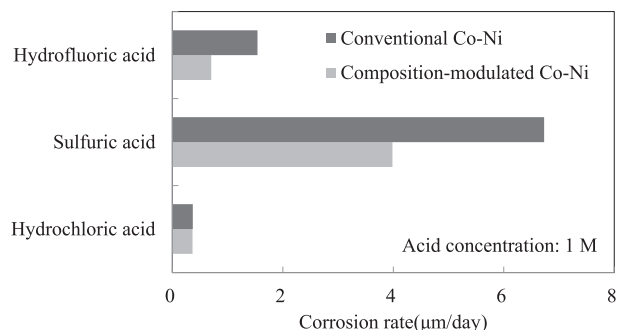


Fig. 7 Corrosion rate of plating films in various acid solutions.

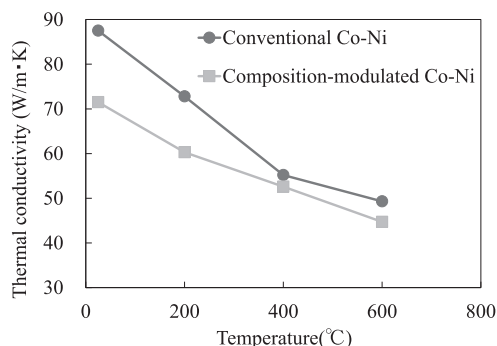


Fig. 8 Thermal conductivity of plating films at various temperatures.

の上昇と共に緩やかに低下するものの、いずれの熱処理温度においても従来の Co-Ni 合金めっきよりも高い値を示した。

- ③積層 Co-Ni 合金めっきの引張強さは 400 °C の熱処理により上昇が見られ、900 N/mm² 以上の強度を示した。700 °C の熱処理により強度の低下がみられるものの、従来の Co-Ni 合金めっきよりも高い引張強さを得た。
- ④積層 Co-Ni 合金めっきは熱処理することにより、大幅に伸び特性が向上し、700 °C の熱処理後では約 30% まで向上した。
- ⑤積層 Co-Ni 合金めっきの深さ方向の熱伝導率は、従来の Co-Ni 合金めっきよりも 10 ~ 20% 低い値を示した。
- ⑥積層 Co-Ni 合金めっきを連続鑄造用鑄型短辺のメニスカス部へ適用した結果、耐クラック性に優れた Co-Ni 合金めっきであることを実証することができた。

(Received June 22, 2018 ; Accepted August 3, 2018)

文 献

- 1) H. Kanayama, A. Ichihara, Y. Watanabe, G. Hattori, K. Suzuki ; *Kawasaki steel giho*, 14, (4), 416 (1982).
- 2) A. Kubota, Y. Tsubota, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, T. Akiyama, H. Fukushima ; *Tetsu-to-Hagané*, 85, 728 (1999).
- 3) J. Yamaguchi, T. Nakashima, T. Sawai ; *Shinnittetsu giho*, 394, 12 (2012).
- 4) M. Kawamoto, T. Nagira ; *Tetsu-to-Hagané*, 100, 472 (2014).
- 5) W. H. Safranek ; The properties of electrodeposited metals and alloys, Amer Electroplaters Soc, p.330 (1986).
- 6) K. Ishida, S. Miyoshi, Y. Ebisumoto ; JP 2015-166483 (2015).
- 7) L. Burzyńska, E. Rudnik ; *Hydrometallurgy*, 54, 133 (2000).
- 8) J. V. Arenasa, L. A. Garciab, T. Treeratanaphitaka, M. Pritzker, R. L. Sánchezb, R. C. Sierrac ; *Electrochimica Acta*, 65, 234 (2012).
- 9) E. Go ´mez, J. Ramirez, E. Valle ´s ; *Journal of Applied Electrochemistry*, 28, 71 (1998).
- 10) J. V. Arenas, M. Pritzker ; *J Solid State Electrochem*, 17, 419 (2013).
- 11) S. M. S. I. Dulal, E. A. Charles ; *Journal of Alloys and Compounds*, 455, 274 (2008).
- 12) S. Nakanishi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 62, 80 (2011).
- 13) Y. Nakamoto, M. Yuasa, Y. Chen, H. Kusuda, M. Mabuchi ; *Scripta Materialia*, 58, 731 (2008).

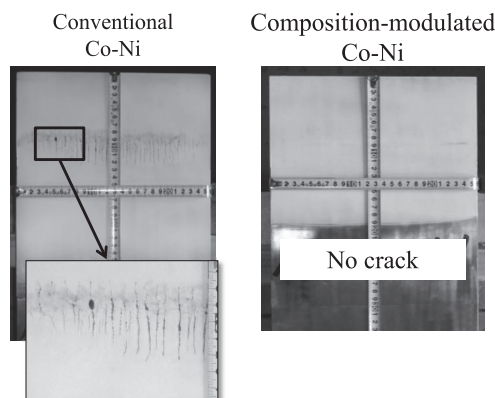


Fig. 9 Difference in appearance of conventional Co-Ni alloy plating and composition-modulated Co-Ni laminated alloy plating applied to steel continuous casting mold after the use for about 3 months.

- 14) T. Miyake, M. Kume ; *Hyomen Gijutsu*, **50**, 208 (1999).
- 15) T. Miyake, M. Kume ; *Hyomen Gijutsu*, **46**, 1180 (1995).
- 16) N. Takane, H. Narita, S. Nagaya ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 784 (2006).
- 17) T. Hattori, Y. Kaneko, S. Hashimoto ; *J. Japan Inst. Metals*, **73**, 306 (2009).
- 18) N. Sato, Y. Kaneko, S. Hashimoto ; *J. Japan Inst. Metals*, **73**, 234 (2009).
- 19) T. Miyake, M. Kume, K. Yamaguchi, H. Minoura ; *Hyomen Gijutsu*, **52**, 639 (2001).
- 20) T. Magome, T. Sugiyama, T. Yamashita ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **61**, 388 (2010).
- 21) H. Yumoto, T. Imamoto, Y. Kinase, S. J. Li, M. Ishihara, M. Oshiki ; *Hyomen Gijutsu*, **48**, 544 (1997).
- 22) Y. Jyoko, S. Kashiwabara, Y. Hayashi ; *Hyomen Gijutsu*, **47**, 1025 (1996).
- 23) H. Yumoto, T. Imamoto, Y. Kinase, S. J. Li, M. Ishihara, M. Oshiki ; *Hyomen Gijutsu*, **48**, 544 (1997).
- 24) M. Kimura, K. Izawa, M. Fukunishi, G. Kobayashi, Y. Sato, F. Matsumoto ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 769 (2012).
- 25) M. Fukunishi, F. Matsumoto, Y. Sato ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, 681 (2011).
- 26) S. Yoshimura, S. Yoshihara, T. Shirakashi, E. Sato ; *Hyomen Gijutsu*, **44**, 1189 (1993).
- 27) H. Ohtsuka, F. Asa, K. Kobayakawa, Y. Sato ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 953 (2002).
- 28) H. Ohtsuka, Y. Sato ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 852 (2002).
- 29) A. Brenner ; *Electrodeposition of Alloys*, vol. 2, p. 239 (Academic Press, 1963).
- 30) T. Miyake, M. Kume, H. Minoura ; *Hyomen Gijutsu*, **52**, 757 (2001).
- 31) Y. Sasajima, T. Fukaya ; *Netsu Bussei*, **16**, 6 (2002).

