

<技術解説>

無公害 電氣鍍金

白 英 男*

1. 머릿말

最近 公害問題는 全世界의으로 심각한 問題로 되어있다. 大氣汚染, 河川, 海洋의 水質汚染은 모든 物体의 生態界마저 破壞하려는 심각한 現狀으로 惡化되고 있다.

이와같은 公害의 發生은 적던 크던 工業發展에 關連되어 있으며, 어떠한 産業에 있어서나 公害防止는 重要한 問題로 되어있다.

이러한 觀点에서 우리나라에서도 1971年 公害防止法이 制定되었으며, 이 法律을 土台로 公害防止法 施行規則에 公害物 排出許用基準이 明示케 되었다. 參考의으로 鍍金工業에 關連된 廢水의 公害物 排出許容基準을 보면 <表1>과 같다.

그러나 現段階에서 規制를 強化하는 措置로 1977年 環境基準, 環境影響評価, 總量規制 制度를 導入한 環境保全法 및 海洋汚染防止法이 制定되었고, 今年 7月1日부터 同法이 發効되어 從來의 公害防止法의 廢棄와 아울러 積極的인 公害規制가 實施될 것 같다.

現時点에서 電氣鍍金工場에 있어서의 公害對策은 커다란 問題로 되어있다. 電氣鍍金工業에 있어서의 公害 發生源은 主로 鍍金排水에 있으며 市安 및 크롬酸의 流出이 커다란 問題가 아닐 수 없다. 따라서 有害物質을 使用하지 않는 電氣鍍金浴 및 鍍金前處理液, 後處理液의 改善과 아울러 有害物質을 工場에서 일체 排出하지 않는 말하

<表1>

排出許容基準 (廢水)

수역별	pH	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	부유물질량 (mg/l)	유지합유량 (mg/l)	페놀유량 (mg/l)	치안합유량 (mg/l)	크롬합유량 (mg/l)	아연합유량 (mg/l)
가	5 ~ 9	150 이하	-	100 이하	50 이하	-	1 이하	2 이하	5 이하
나	5.8 ~ 8.6	150 "	-	150 "	50 "	-	"	"	"
다	5 ~ 9	200 "	-	200 "	50 "	-	"	"	"

구리합유량 (mg/l)	카드뮴합유량 (mg/l)	알킬수은합유량 (mg/l)	수은합유량 (mg/l)	유기인합유량 (mg/l)	비소합유량 (mg/l)	납합유량 (mg/l)	망간합유량 (mg/l)	폴루오르합유량 (mg/l)	온도 (C)
3 이하	0.1 이하	검출되어서는안됨	수은으로 검출되어서는안됨	-	0.5 이하	0.5 이하	-	15 이하	40 이하
"	"			-	"	"	-	"	"
"	"			-	"	"	-	"	"

자면 有用金屬의 回收, 洗淨水의 循環·再利
用을 基本으로한 Closed System의 確立이
무엇보다 重要한 課題가 아닌가 생각된다.

Closed System에 對해서는 河二永氏에
의해 本誌에 數次 記載한바 있다. 그리하여
여기서는 有害物質을 使用치 않는 電氣鍍金
浴에 對해 몇가지 紹介하고자 한다.

從來 工業으로 쓰여져온 電氣鍍金浴의
代表的인 것을 나타내면 <表2>와 같다.
이들 鍍金浴은 浴의 安定性, 作業性등의 觀
點에서 시안 화물 크롬酸, 弗素化合物 등의 有
害物을 包含하고 있는 것이 많다. 鍍金工場
에서는 常時 排水中에 이들의 有害成分이
排出되어 排水處理를 完全히 行하지 않으면
곧바로 이들의 排水가 公害源이 된다.

이러한 理由때문에 鍍金排水處理의 確立과
아울러 有害物質을 使用하지 않는 鍍金浴의
開發이 바람직한 일이 아닌가 생각된다.

2. 有害物質을 使用하지 않는 電氣鍍金浴

電氣鍍金工業에 있어서의 排水處理, 環境
汚染의 問題에 關連된 有害物質을 使用하지
않는 鍍金浴, 또는 鍍金浴의 濃度를 될 수
있는데로 낮은 浴의 開發이 行해져 점차로
그 實用化가 이루어져 가고있다. 또한 鍍
金浴뿐만 아니라 鍍金의 豫備處理工程인 脫
脂·洗淨·酸洗등에 있어서도 이때까지 使用
해온 藥品에 比해 毒性이 적은 것을 使用
하려는 檢討가 行해지고 있다.

(1) 銅鍍金浴

鉄鋼 및 亜鉛 die cast 上에의 Cu-Ni
-Cr 鍍金에 쓰여지고 있는 銅鍍金은 從來
시안化浴이 主로 쓰여졌었으나 排水處理의

觀點에서 毒性이 적은 pyro 磷酸浴²⁾이 쓰
여지게끔 되어 一部 自動車部品の 鍍金에
利用되기도 했다. 그러나 鉄鋼素地에 對해 직
접 Ni 鍍金이 適用되게끔 되었다는 것과 또
pyro 磷酸銅浴의 作業性이 나쁘다는 理由때
문에 이것이 實用化되지 않은 狀態로 오늘
에 이르렀고 現在는 오히려 黃酸銅鍍金浴이
普及되는 傾向이 있다.

그러나 Print 配線基板의 through hole
鍍金에는 그가 가진 優秀한 均一電着性을
살려서 pyro 磷酸銅鍍金浴이 쓰여지고 있다.

黃酸銅鍍金浴은 浴組成이 單純한데다 陽極
의 溶解性등이 問題가 없고, 光沢劑의 開發
에 의해 Leveling이 좋은 光沢鍍金이 얻
어지며, 鍍金速度도 커서 作業性이 優秀함으
로 各種製品에 對해 適用되고 있고, 最近에
는 銅鍍金에 對해서도 低濃度浴³⁾이 檢討되
고 있으며, 析出物의 硬度 導電性등도 充分
해서 實用에 支障이 없는 것이 開發되고 있
다. 또한 시안化銅 Strike 浴에 대체될 수
있는 것으로서 요도化銅錯塩浴⁴⁾도 檢討되고
있다. 代表的인 銅鍍金浴의 組成을 다음에
나타낸다.

a) pyro 磷酸銅浴²⁾

	Strike 浴	普通浴
$Cu_2P_2O_7 \cdot 3H_2O$	15 g/l	85 g/l
(Cu)	5.3 g/l	30 g/l
$K_4P_2O_7$	120 g/l	310 g/l
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$	10 g/l	-
NH_3 (28%)	-	1~5 ml/l
P 比 (P_2O_7/Cu)	14	6~8
pH	8.5~9.0	8.0~9.0
Temp.	25~30°C	50~60°C
Dc	1~5 A/dm ²	3~5 A/dm ²

b) 低濃度硫酸銅浴³⁾

C ₂ SO ₄ ·5H ₂ O	30g/l
H ₂ SO ₄	50 ~ 200g/l
(NH ₄) ₂ SO ₄	20 ~ 100g/l
Temp.	20 ~ 40 °C
D.	1 ~ 3 A/dm ²

c) 요도화銅錯鹽浴⁴⁾

C ₂ I	2 ~ 10 g/l
KI	160 ~ 400 g/l
Polyacrylamide	1.5 g/l
(또는 gelatin)	
ascorbic 酸	2.0 g/l
pH	1 ~ 2
Temp	25 ~ 30 °C
D.	0.7 ~ 2.5 A/dm ²

(2) 亜鉛鍍金浴

亜鉛鍍金은 1930年代半頃부터 시안化浴이 쓰여졌고, 1941년에 Hull Wernlaud에 의해 高濃度시안化浴⁵⁾이 開發되고서부터 거의 그와 同一한 浴이 1960年 前半까지 世界的으로 널리 쓰여져 왔다. 그러나 요즘 鍍金工場의 排水規制가 엄격하게 됨에 따라서 시안을 사용치 않는 亜鉛鍍金浴^{6~11)}에 關係 各國에서 重點的인 檢討가 行해져 Pyro 磷酸浴, Poly 磷酸浴, 구르논酸 (gluconic acid) 浴, 구연酸浴, 붕불화浴, 酢酸浴, amine 浴, 黃酸浴, 塩化암모늄浴, Zincate 浴 등이 發表되고 있다.

그러나 實用性인 面에서 볼 때 a) 低濃度 시안化浴, b) Zincate 浴, c) 塩化암모늄浴, d) 黃酸浴 등이 優秀하다.

酸性黃酸亜鉛浴은 高電流密度 (90 A/dm²)의 使用이 可能하고 電流效率도 좋으나, 均一電着性이 나쁘므로, 主로 roll, 線材, 鋼板의 鍍金에 쓰여지고 있다. 단 鑄鐵에 對해서도 鍍

金이 鍍金이 可能하므로 特殊한 用途가 考慮된다.

弱酸性의 塩化암모늄浴은 被覆力이 좋고, 光沢性도 좋으며, 電流效率도 優秀할 뿐만아니라 鑄鐵, 高張力鋼 등에도 直接 亜鉛鍍金이 慣能한 利點이 있다.

Zincate 浴은 그 性能이 시안을 含有한 浴과 거의 같고, 亜鉛鍍金의 光沢性, 被覆力이 優秀하다. 特別 錯形成劑를 含有하지 않은 浴일 경우는 重金屬 不純物에 對한 感度가 시안化浴보다도 鈍하고 重金屬의 沈澱除去가 容易하다.

Zincate 浴으로는 通常 Z₂ 7.5 ~ 10g/l, N₂O₂ 75 ~ 140 g/l의 浴組成의 것이 쓰여지고 있으나, 亜鉛濃度가 낮은 浴은 凹凸이 심한 큰 Size의 物品을 鍍金하는데 良好한 結果를 나타내고 鑄物製品에 對해서는 Z₂ 9 ~ 10 g/l의 鍍金浴이 適合하다.

各種 亜鉛鍍金浴에 關하여 排水處理의 經費를 比較하면 Zincate 浴, 低濃度시안化浴의 경우는 高濃度시안化浴의 約 40 ~ 50%가 된다고 報告하고 있다.⁷⁾

無公害를 目的으로 해서 開發된 亜鉛鍍金浴의 代表的인 것을 나타내면 다음과 같다.

a) 低시안浴

Z ₂	6 ~ 10 g/l
N ₂ O ₂	60 ~ 90 g/l
N ₂ CN	5 ~ 10 g/l
Temp	25 ~ 30 °C
D.	1 ~ 4 A/dm ²

b) Zincate 浴

Z ₂ O	15 ~ 30 g/l
(Z ₂)	12 ~ 24 g/l

N ₂ OH	160 ~ 240 g/l
Temp	15 ~ 35 °C
D.	0.5 ~ 5 A/dm ²
c) 塩化亜鉛-塩化암모늄浴 ¹²⁾	
ZnCl ₂	100 ~ 200 g/l
NH ₄ Cl	200 ~ 250 g/l
pH	5.0 ~ 5.5
Temp.	20 ~ 40 °C
D.	1 ~ 5 A/dm ²
d) 구루콘酸亜鉛浴 ¹³⁾	
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	144 g/l
N ₂ -gluconate	218 g/l
N(C ₂ H ₄ OH) ₃	125 g/l
Cyanamer P-26	1.0 g/l
pH	5 ~ 7
Temp.	20 ~ 30 °C
D.	1 ~ 4 A/dm ²
e) Poly磷酸亜鉛浴 ¹⁴⁾	
Zn	10 g/l
N ₂ OH	80 g/l
Polyphosphate (as P ₂ O ₅)	50 g/l
Gelatine	0.2 g/l
Furfural	2.0 g/l
Sulphite	2.0 g/l
Temp.	18 ~ 26 °C
D.	2 ~ 4 A/dm ²

(3) 크롬鍍金浴

크롬鍍金은 裝飾兼 防蝕用 및 工業用 鍍金으로서 널리 쓰여지고 있다. 從來부터 소위 Sargent浴과 硅弗化나트륨 添加浴이 使用되고 있다. 그러나 이와같은 크롬鍍金浴은 高濃度크롬酸(250 g/l)을 主成分으로 한 것으로서 公害对策上, 상당한 問題를 內包하고 있다.

最近, 低濃度크롬鍍金浴¹⁵⁾에 관하여 상세한

研究가 行해져 適當한 鍍金條件을 選擇함에 의해 從來의 高濃度浴에 뒤지지 않는 優秀한 크롬鍍金이 얻어지고 있다. 外國에 있어서는 그 實用化가 이루어지고 있다. 低濃度크롬鍍金浴의 特長은 排水處理가 容易하게 된다는 것과 크롬酸의 消費量이 현저히 輕減됨으로써 公害对策上 優秀性이 크다.

또한 有害한 크롬酸을 全然 使用하지 않는 3価크롬塩을 使用하는 크롬鍍金浴에 관해서는 이미 매우 많은 研究가 行해져 있다. C₂Cl₃를 使用한 dimethyl formamide溶液(50%)에 의한 크롬鍍金^{16) 17)}에 관하여 檢討되었고 電流效率 및 均一電着性이 優秀하다는 것이 認定되었다.

또한 C₂Cl₃를 使用한 浴^{18) 19)}으로 注目을 끄는 것은 英國에서 開發된 Alecra 3¹⁹⁾ 및 Alecra 3000浴이다. 이 浴의 特徵은 被覆力, 均一電着性이 좋고 低温(25~30 °C)에서 作業이 가능하다는 것이다. 그러나 浴組成이 매우 複雜하여 浴의 調整이 困難하고 陽極의 取扱에 불편이 많고, 크롬鍍金의 色調가 黑味를 띠게 되는 短点이 있으나, 이미 이 浴은 工業化되고 있다.

a) 低濃度크롬鍍金浴¹⁵⁾

	(I)	(II)
C ₂ O ₃	50 g/l	100 ~ 120 g/l
H ₂ SO ₄	0.5 g/l	1.0 ~ 1.2 g/l
N ₂ S ₂ F ₆	0.5 g/l	-
Temp.	45 ~ 55 °C	45 ~ 55 °C
D.	40 ~ 60 A/dm ²	40 ~ 60 A/dm ²

b) 塩化크롬-DMF浴¹⁷⁾

C ₂ Cl ₃	1.0 M/l
N ₂ Cl	0.5 M/l
NH ₄ Cl	0.5 M/l

H ₃ BO ₃	0.15 M/l
,H	1.8
Temp.	25 ℃
D.	2 ~ 25 A/dm ²
c) Alecra 3 浴 ¹⁹⁾	
C, C ₂ 6H ₂ O	0.4 M/l
HCOOK	1 M/l
NH ₄ B.	0.1 M/l
NH ₄ Ce	1 M/l
KCe	1 M/l
H ₃ BO ₃	0.66 M/l
Wetting agent	1 M/l
Temp	25 ~ 30 ℃
D.	5 ~ 25 A/dm ²

(4) 金鍍金浴

金鍍金은 예전부터 시안화알카리浴이 쓰여져 왔으나, 30 余年 前부터 소위 工業用 金鍍金의 需要가 增加함에 따라 量産性이 높은 金鍍金浴의 開發이 進行되어 1950年 처음으로 高濃度시안化浴, 1960年代에 酸性金鍍金浴, 또다시 1960年 后半에 들어서서 公害防止上 시안을 使用치 않는 鍍金浴이 쓰여지게 되었다.²⁰⁾

金鍍金浴으로 使用되고 있는 中性浴 및 酸性浴은 基本的으로는 金시안錯塩과 適當한 緩衝劑를 使用하여 鍍金浴의 PH를 調整하는 것으로써 緩衝劑로는 磷酸, 구연酸 등을 使用하는 것이 많다.²¹⁾

한편 시안을 쓰지않는 金鍍金浴으로 注目되고 있는 것은 亜黃酸塩을 使用한 金鍍金浴²²⁾으로서 従来の 시안化浴에 代치될 만한 것이라고 생각된다.²³⁾

代表的인 金鍍金浴의 組成은 다음과 같다.

a) 中性金鍍金浴²⁰⁾

KA _n (CN) ₂	4 g/l
(Au)	3 g/l
N _a 3PO ₄	15 g/l
N _a 2HPO ₄	20 g/l
,H	6.5 ~ 7.5
Temp.	75 ℃
D.	0.5 A/dm ²

b) 酸性金鍍金浴²¹⁾

KA _n (CN) ₂	6 ~ 18 g/l
(A _n)	4 ~ 12 g/l
구연酸	90 g/l
,H	3.0 ~ 6.0
Temp.	10 ~ 80 ℃
D.	0.1 ~ 1 A/dm ²

c) 亜硫酸塩浴²²⁾

亜硫酸金칼륨	1 ~ 30 g/l
(혹은 나트륨)	
亜硫酸칼륨	40 ~ 150 g/l
(혹은 나트륨)	
電導度塩	5 ~ 150 g/l
,H	8 ~ 12
Temp.	20 ~ 80 ℃
D.	0.1 ~ 5 A/dm ²

(5) 銀鍍金浴

銀鍍金浴은 주로 시안化浴이 쓰여지고 있으나, 시안을 쓰지않는 浴에 관해서도 상당히 많은 浴이 檢討되고 있다.²⁴⁾

그러나 現在로서는 作業性的 觀點에서 시안化浴에 代치될 만한 것은 開發되어 있지 않다. 시안을 使用하지 않는 銀鍍金浴의 代表的인 浴組成을 나타내면 다음과 같다.

a) 磷酸塩浴

A _n NO ₃	10 ~ 50 g/l
(NH ₄) ₃ PO ₄	20 ~ 100 g/l
N _a 3PO ₄	100 ~ 500 g/l

ρH	> 8.5
Temp.	25 ~ 95 °C
D.	0.3 ~ 0.7 A/dm ²
b) Thiocyanate 浴 ²⁴⁾	
A.	12 ~ 15 g/l
K ₄ F ₆ (CN) ₆	30 ~ 35 g/l
N ₂ CO ₃	30 ~ 35 g/l
KSCN	150 g/l
Temp.	20 ~ 30 °C
D.	0.3 ~ 0.6 A/dm ²

c) 亞硝酸化物浴 ²⁴⁾	
A. NO ₃	5 ~ 10 g/l
KI	225 g/l
HCl (conc.)	20 ml/l
ρH	1.0 ~ 1.5
D.	1 ~ 2.5 A/dm ²

(6) 黃銅鍍金浴

黃銅鍍金은 그 色調 때문에 裝飾鍍金의 하나로 重要한 役割을 하고 있다. 이 미 예전부터 시안化浴이 쓰여져 왔으나, 시안公毒에 關連하여 毒性이 적은 Pyro 磷酸浴²⁵⁾ Zincate 浴²⁶⁾에 關해서 檢討가 行해지고 있다.

a) Pyro 磷酸浴 ²⁵⁾	
N ₂ ·[C ₂ (P ₂ O ₇) ₂]	0.5 N
N ₂ ·P ₂ O ₇ ·10H ₂ O	0.17 N
N ₂ ·HPO ₄ ·12H ₂ O	0.25 N
C ₂ :Z ₂	1 : 3
Temp.	40 °C
D.	1.5 ~ 2.0 A/dm ²

b) Zincate 浴 ²⁶⁾	
ZnO	0.3 ~ 1 g/l
C ₂ SO ₄ ·5H ₂ O	5 ~ 10 g/l
N ₂ OH	60 ~ 100 g/l
Glycolic acid	5 ~ 10 ml/l
Gelatine	0.5 g/l
D.	0.5 ~ 2.5 A/dm ²

(7) S_n-Ni 및 S_n-C. 合金 鍍金浴
S_n-Ni (65:35) 合金 鍍金은 色調가 裝飾用에 適合하고 硬度·耐蝕性이 優秀하기 때문에 工業적으로도 상당히 많이 쓰여졌으나, 鍍金浴에 有害한 弗素 ion을 含有하므로 有害藥品을 使用치 않는 鍍金으로서 Pyro 磷酸浴²⁷⁾이 開發되었고 一部 工業적으로도 使用되고 있다.

그리고 똑같은 觀點으로부터 S_n-C. 合金 鍍金浴에 關해서도 檢討가 되어 그의 色調, 耐蝕性, 內部應力의 크기 등의 特性을 살려서 프라스틱上에의 鍍金으로서 電子部品에 쓰여지고 있다.²⁸⁾ 이 S_n-C. 合金 鍍金法에서 注目되는 것은 프라스틱위에 従来の C₂-Ni, -C, 多層 鍍金에 比해 銅鍍金을 少量하고서 Ni 鍍金위에 얇은 S_n-C. 合金 鍍金을 行한 것을 가지고서도 耐蝕性에 있어서 遜色이 없는 製品이 얻어진다는 데 있다.

a) S _n -Ni, Pyro 磷酸浴 ²⁷⁾	
(Nistalloy 浴)	
S _n Cl ₂ ·2H ₂ O	28 g/l
NiCl ₂ ·6H ₂ O	30 g/l
K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	200 g/l
NH ₄ -citrate	20 g/l
NH ₂ CH ₂ COOH	20 g/l
ρH	8
Temp.	50° ~ 60 °C
D.	0.5 ~ 1.5 A/dm ²
析出組成	S _n 70%
陽極	Ni 또는 不溶性陽極

b) S _n -C. Pyro 磷酸浴 ²⁸⁾	
S _n Cl ₂ ·2H ₂ O	15 ~ 50 g/l
CoCl ₂ ·6H ₂ O	15 ~ 50 g/l
K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	190 ~ 250
光沢劑	適量

ρH	8.5 ~ 10
Temp.	50 ~ 60 °C
D.	0.5 ~ 2 A/dm ²
析出組成	S _n 80%
陽極	Stainless steel

(8) S_n-Z_n 合金鍍金浴

從來 鐵鋼上的 防鏽鍍金으로서 使用되었던 카드뮴鍍金에 代替될 수 있는 耐蝕性 被膜으로서 S_n-Z_n 合金鍍金이 採択되었으나 S_n-Z_n 合金鍍金은 일반적으로 시안化浴이 使用되기 때문에 公害对策上 좋지가 않다. 最近 구르콘酸浴이 쓰여지는 合金鍍金浴²⁹⁾이 상당히 優秀한 結果를 나타낸다고 報告되어 있다.

a) S_n-Z_n 구르콘酸浴²⁹⁾

S _n SO ₄	28 g/l
Z _n SO ₄ · 7H ₂ O	37 g/l
Na-gluconate	110 g/l
N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	40 g/l
PEGNPE * 1	2.5 g/l
Peptone	1.0 g/l
O-Vanillin	0.04 ~ 0.06 g/l
ρH	5.0
Temp.	20 °C
D.	1.0 ~ 2.0 A/dm ²

* 1. Polyethylene glycol nonyl phenyl ether

(9) S_n-P₃ 合金鍍金浴

S_n-P₃ 合金鍍金은 弗化水素浴으로부터 各各의 組成의 析出物을 얻을 수 있으나 (i) 5% S_n-P₃ 合金 (bearing 用) 및 (ii) 60% S_n-P₃ 合金鍍金 (solder 用) 이 工業적으로 使用되고 있다. 그러나 弗素를 含有하는 排水의 處理의 問題때문에 弗化浴 대신에 Phenol sulphonic acid 浴³⁰⁾ 또는 알카놀

술폰酸浴³¹⁾을 使用한 光沢 S_n-P₃ 合金鍍金이 檢討되어 있다.

a) Phenol sulfun 酸浴³⁰⁾

(S_n 63-P₃, 37)

S _n ²⁺	12.5 g/l
P ₃ ²⁺	7.4 g/l
Phenolsulfonic acid	100 g/l
PEGNPE	20 g/l
光沢劑	20 g/l
Acetaldehyde(20%)	6 ml/l
Temp.	18 °C
D.	3 A/dm ²
Anode	S _n 60-P ₃ , 40

3. 맺는 말

電氣鍍金工業으로부터 公害를 없애기 위해서는 그 排水處理의 適正한 實施가 必要하다 適正한 鍍金排水處理는 무엇보다도 鍍金液의 흘림에 의한 流出防止 및 回收, 水洗水의 循環 再利用, 回收成分의 有効利用을 圖謀한 recycle system (再循環系統)을 確立하는 것이 바람직하다고 생각된다.

그리고 電氣鍍金技術의 改善에 의해 有害物質을 使用하지 않는 鍍金浴을 워서해서 前處理 및 后處理浴의 開發 또는 從來의 鍍金浴에 관해서도 그의 低濃度化를 檢討해야 된다고 생각된다.

參 考 文 獻

1) 河二永 : 금속표면처리 8(1) 25 (1975)
8, (2) 28 (1975) 10(2) 40
(1977)

- 2) 日本化学会編, 化学便覧(応用編) p.207 (1973), 丸善.
- 3) S.Farkas, F.Hasko, Galvanotechnik, 63, 193(1973).
- 4) 尾形幹夫, 金属表面技術 25, 20(1974); 本誌 42, 154(1974).
- 5) R.O.Hull, C.J.Wernland, Trans. Electrochem. Soc. 80, 407(1941).
- 6) H.Geduld, Metal Finishing 71(8), 45(1973).
- 7) K.R.Römer, Galvantechnik 63, 948(1972).
- 8) J.A.Weber, Electrodeposition and Surface Treat. 1, 283(1972/73).
- 9) W.Fairweather, Electroplating and Metal Finishing 26(9), 29(1973).
- 10) H.G.Todt, Trans. Inst. Metal Finishing 51, 91(1973).
- 11) 電気鍍金研究会, ノーシアン亜鉛メッキに関する研究, 第1報(1967); 第2報(1970).
- 12) H.Silman, Plating 61, 332(1974).
- 13) 林忠夫, 金属表面技術 20, 123(1969).
- 14) Anon, Electroplating and Metal Finishing 25(1), 27(1972).
- 15) 小西三郎, 低濃度クロムメッキ浴に関する研究, 学位論文(大阪府立大学)(1974).
- 16) J.J.B.Ward, I.R.A.Christie, Trans. Inst. Metal Finishing 49, 148(1971).
- 17) 林忠夫, 西川治良, 金属表面技術 25, 660(1974).
- 18) 高錫水, 朴柄旺: 금속표면처리 10(3)3(1977)
- 19) Crowther J.C. et al: Electroplating and Met. Finish. 28(5)6(1975).
- 20) 鍍金技術便覧, p.273(1971), 日刊工業.
- 21) A.Kolev, S.Orcharov, T.Norev, J.Jordanov, Galvanotechnik 64, 905(1973).
- 22) H.J.Wiesner, W.P.Frey, Plating 56, 527(1969).
- 23) A.R.Meyer, S.Lasis, F.Zuntine, Swiss Pat., 506,628(1969); Galvanotechnik 62, 136(1971).
- 24) S.R.Natarajan, R.Krishnan, Metal Finishing 69(2), 51(1971).
- 25) 文献 17) p.294.
- 26) 柳原護, 金属表面技術 25, 348(1974).
- 27) 中川融, 榎本英彦, 電気鍍金研究会講演資料(1973年12月).
- 28) 山田豊治, 笛木メ友, 大沢健治, 実務表面技術 No.252, 32(1975).
- 29) 土肥信康, 小幡恵吾, 金属表面技術 24, 674(1973); 25, 20(1974).
- 30) 土肥信康, 小幡恵吾, 金属表面技術協会第48回講演大会要旨集, p.82(1973).
- 31) 土肥信康, 小幡恵吾, 金属表面技術協会第50回講演大会要旨集, p.26(1974).