

# 無電解ニッケルめっき浴の機能分類と応用

中 岸 豊\*

## Functional Separation and Application of Electroless Nickel Plating

Yutaka NAKAGISHI\*

**Key Words** : Electroless Nickel Plating, Properties, Functional Film

無電解ニッケルめっきは、機能めっきとして多用されており、その用途は多岐にわたる。本稿ではその皮膜の特性を機能面から分類し、その特徴と応用例をまとめてみた。

### 1. はじめに

無電解ニッケルめっきの皮膜特性は、浴種およびめっき条件の選定でさまざまに変化し、硬度、耐摩耗性などの機械的特性および電気抵抗値、磁性などの電氣的・磁氣的特性に優れた皮膜が得られるため、近年、急速に需要が拡大し、自動車産業や電子機器・半導体産業などにおいて重要な基幹技術として応用されている。

\* 奥野製薬工業(株) (〒538 大阪府大阪市鶴見区放出東1-10-25)  
Okuno Chemical Industries Co., Ltd. (10-25, Hanaten-higashi 1-chome, Tsurumi-ku, Osaka-shi, Osaka 538)

特に無電解ニッケルめっきは、「機能めっき」のキーテクノロジーとして大きく躍進した。図1に、過去10年間の無電解ニッケルめっき液の消費量推移を示す。全めっき薬品の消費量が10年前のそれに比べ60%の伸びにすぎないが、無電解ニッケルめっき液は10年前の消費量の約2.8倍に急増しているのが分かる。また、全めっき薬品の消費量に対する無電解ニッケルめっき液の占有率も30%を越えるほどになっている。

その理由のひとつに、上記の特徴だけでなく、めっきコストもそれ相当の手頃な位置にまで低下した点が挙げられる。さらに、各種合金皮膜や複合皮膜など機能的な特性を付与した材料開発の立

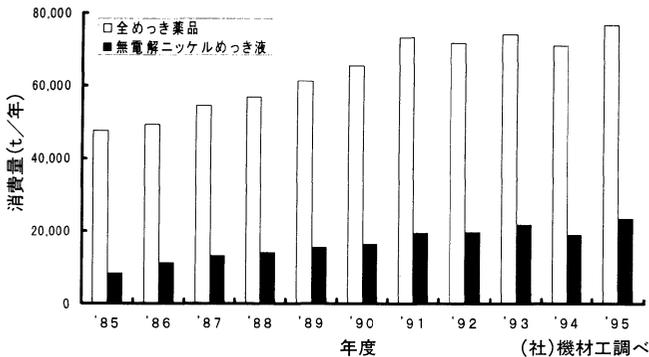


図1 無電解ニッケルめっき液の消費量推移  
(化学ニッケルめっき液も含む)

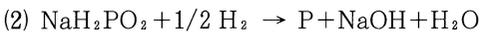
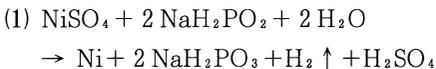
場から、応用面での水平展開が計れたことや、自動管理装置などハード面の充実も大きく貢献している。

本稿では、無電解Ni-P、Ni-Bめっき、さらには三元合金など他の無電解ニッケル合金めっきと複合無電解ニッケルめっき皮膜についてその特性を機能面から分類し、それら最近の応用面について概説する。

## 2. 汎用タイプ無電解ニッケルめっき

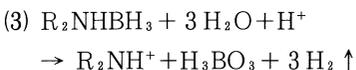
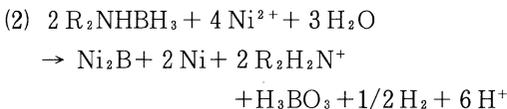
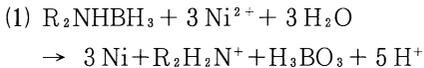
無電解ニッケルめっきは、次の反応メカニズムにより、使用される還元剤成分の元素がめっき皮膜に共析し、その結果特徴ある合金皮膜が形成する<sup>1), 2)</sup>。

### ◎ Ni-Pめっき



(1)の反応の進行につれ、主成分の減少と浴pHの低下が起こり、(2)の反応によってリンが皮膜中に共析する。

### ◎ Ni-Bめっき



(1), (2)の反応の進行につれ、主成分の減少と浴のpHが低下し、(2)の反応によってホウ素が皮膜中に共析する。(3)は酸性溶液中でのジアルキルアミノボランの加水分解を示している。

### 2.1 めっき浴の種類

一般に無電解ニッケルと呼ばれているものは、Ni-Pの酸性～中性浴、Ni-Bの中性浴であり、Ni-Pのアルカリ性浴は、ほとんどプラスチックの導体化用である。

このように、還元剤、使用pH域の違い、さらに錯化剤、安定剤などの種類や添加量を変えることによって特性の異なるめっき液となる。

## 2.2 めっき浴の特性

Ni-Pめっき皮膜の特性とリン含有量とは深い関係があり、物性はほとんどリン含有量に左右されるといっても過言ではない。リン含有量は、めっき浴組成、pH、ニッケル塩と次亜リン酸塩のモル比、めっき液の新旧などの要因により変化する。図2に各めっき条件とリン含有量および析出速度の関係を示した<sup>3)</sup>。また、浴種によるが、一般には使用ターン数とともにリンの含有量が増加する。

これに対して、Ni-Bめっき皮膜のホウ素含有量は、汎用タイプは1%未満であり、4～5%が上限である。多少変化してもNi-Pめっき皮膜に比べて大きな差はない。

## 3. 無電解ニッケルめっき皮膜の機能特性

### 3.1 硬度と耐摩耗性

#### 3.1.1 合金皮膜

Ni-Pめっきの結晶構造は、リン含有量によって大きく変化した<sup>4), 5)</sup>、このため皮膜特性も変化する。もちろん、この皮膜の結晶構造は、同じリン含有率であっても、使用する錯化剤<sup>6)</sup>や添加剤<sup>7)</sup>によっても変化する事が報告されている。リン含有率が8%までは結晶質であるが、8%以上になると非晶質構造になる。非晶質の準安定状態の皮膜を加熱すると、結晶化が進み、皮膜中に化合物Ni<sub>3</sub>Pを生成し皮膜が硬化する<sup>8), 9)</sup>。すなわち皮膜硬度は、析出状態でビッカース硬度500～600(Hv)であるが、熱処理によって硬度は徐々に上昇する。300～400℃で結晶化が進み、400℃で最高硬度に達し、約900(Hv)に上がる。400℃以上では結晶は粗大化し、逆に硬度は低下する。硬度の変化は、熱処理温度のみならず、熱処理時間にも依存する<sup>10)</sup>。また、皮膜中のリン含有量によって、熱処理温度と硬度の関係が変化し、リン含有量が低いほど低温での硬度が上昇する<sup>11), 12)</sup>。図3にリン含有率と熱処理後の硬度との関係を示した<sup>13)</sup>。リン含有率9%を境に熱処理温度による硬度上昇パターンが大きく変化している。この図からも明らかのように、1～2%の低リンタイプであれば、めっきの析出状態で高硬度が期待で

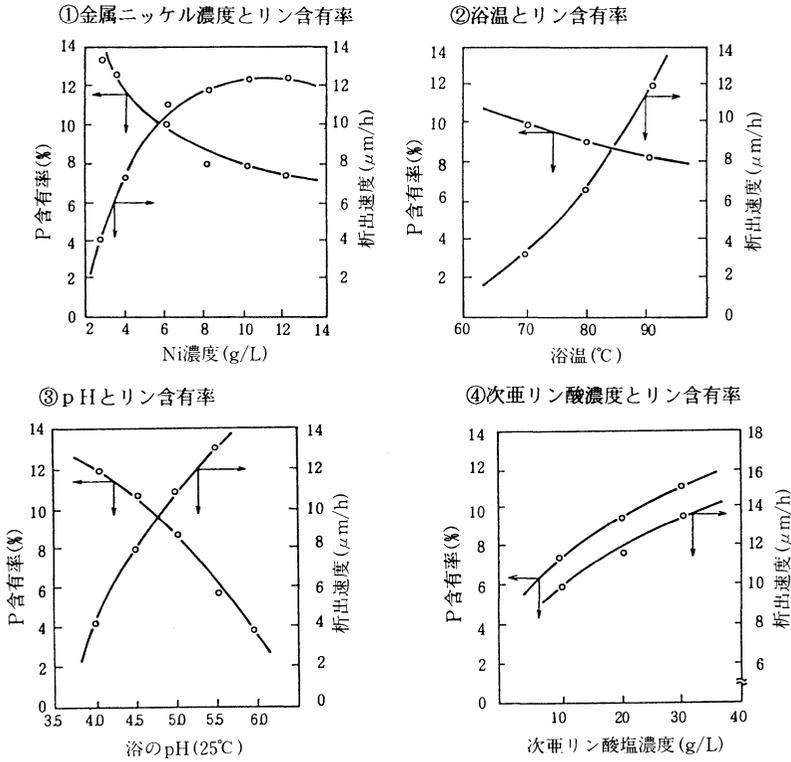


図2 めっき条件とリン含有率および析出速度との関係

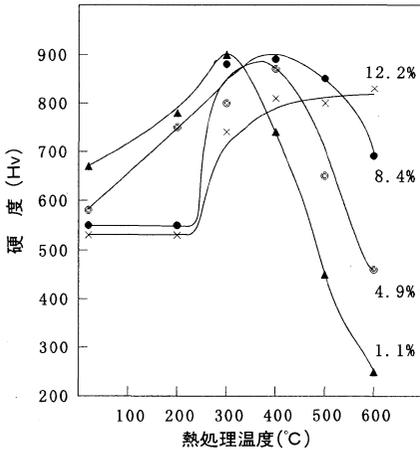


図3 リン含有率と熱処理後の硬度との関係

きる。筆者らは、グリシン浴をベースとした低リンタイプのめっき液を開発している。この皮膜は、低温で硬度が上昇し耐摩耗性が著しく向上する。図4にターン毎の熱処理温度と耐摩耗性との関係を示した。一方、還元剤にジアルキルアミノボラ

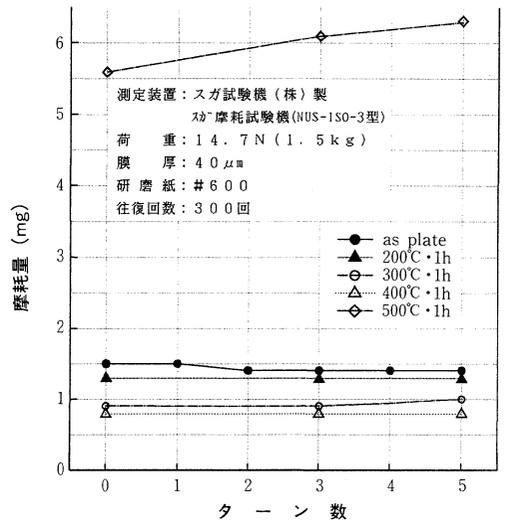


図4 グリシン系低リンめっき浴のターン数と得られた皮膜の熱処理温度と耐摩耗性との関係

ンを用いたNi-Bめっき皮膜で、汎用のホウ素含有率1%未満のものは、析出状態でピーカース硬

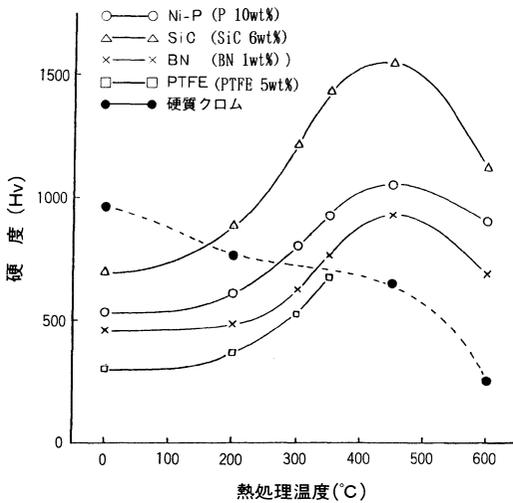


図5 各種無電解複合めっき皮膜の硬度と熱処理の関係

度800 (Hv) とかなり硬く、耐摩耗性に優れている<sup>14)</sup>。

また、最近3元合金による高硬度皮膜が開発されている<sup>15)</sup>。還元剤に次亜リン酸塩とジアルキルアミノボランを用いたNi-P-B皮膜がある。リン1~2%、ホウ素1%以下の低リン・低ボロン皮膜で、めっき析出状態で硬度750 (Hv) を有し、耐摩耗性に優れており、強い靱性がある。

これらめっき上がりでの高硬度皮膜は、自動車部品で軽量化が進み、材料変換に伴うアルミ合金への適用材料として注目されている。ブレーキシリンダー、エアコン用コンプレッサー部品、AT変速機部品などに用いられている。

### 3. 1. 2 複合皮膜

摩耗・潤滑に優れた機能性微粒子を無電解ニッケルめっき皮膜に共析することにより、耐摩耗性、摺動性などの特異な機能を付与することができる<sup>16)</sup>。また、無電解複合めっき皮膜の特徴は、数 $\mu\text{m}$ からサブ $\mu\text{m}$ の微粒子であれば、かく拌方法、適度な界面活性剤の併用などで均一な分散組織が得られることである。共析可能な微粒子として、SiC<sup>17)~22)</sup> やBN<sup>21), 22)</sup>, PTFE<sup>23)~27)</sup> を用いた多数の研究報告がある。一例として、図5に各種無電解複合めっき皮膜の硬度と熱処理の関係を示す<sup>21)</sup>。当然、共析する粒子の硬度により皮膜硬度が変化し、SiCのような硬い粒子を共析させると

表1 無電解複合めっきの応用例

要求特性	分散粒子	応用例
高硬度 耐摩耗性	ダイヤモンド	歯科用ドリル刃, 工具用ヤスリ, 地下鉄車両歯車
	SiC	油圧ポンプ部品, コンプレッサー用カムリング, ロボット用部品 (ピン, カムガイドプレート, レール), 製糸用ロール系送りロールガイド
自己潤滑性	BN	防繊維サブドラム, 射出成形機用スクリー, 射出成形用部品 (ダイス, カートリッジ, アダプター)
	PTFE	カメラ用シャッター部品, 交換レンズ部品, ビデオ用スライドピン, アイロン
離型性 非粘着性 はっ水性	PTFE	プラスチックレンズ金型, 電動機器, 医療機器, はさみ, フィルター

硬度は増加し、逆にBNやPTFEの軟らかい粒子を共析させると硬さが低下する傾向がある。

最近、超微粒子で硬いダイヤモンドクラスター<sup>28)</sup> やセリサイト<sup>29)</sup>, 硬く融点の高いチタン化合物として、TiCやTiN<sup>30)</sup> などの複合皮膜の研究報告もある。

無電解複合めっき皮膜の耐摩耗性は、分散粒子の種類、粒径、共析量、マトリックスの金属硬度、熱処理の有無によって左右されるが、相手材、摩耗条件の影響度が大きく、実際の目的・用途にあった諸条件の選定が重要なポイントである<sup>31), 32)</sup>。すなわち、トライボロジー的視野からみると、耐久性が向上することで利用するのであるが、逆にSiC複合皮膜では、相手材としてよく用いられるA390アルミ過共晶シリコン合金を著しく摩耗損傷せしめ、かえって耐久性が低下することがある。

そこで、高荷重の条件でも相手材を傷めず、耐摩耗性と摺動特性を発揮する複合皮膜として、BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などの無機窒化物や低共析のPTFEを分散させた皮膜が注目されている<sup>33)</sup>。

また、PTFEの複合皮膜は、摺動特性(自己潤滑性)以外にはく離性、非粘着性、はっ水・はっ油性などの複合特性を有する。無電解複合めっきの応用例を表1に示した。

### 3. 2 耐食性・耐薬品性

Ni-Pめっきは、薄膜で耐食性、耐薬品性の優

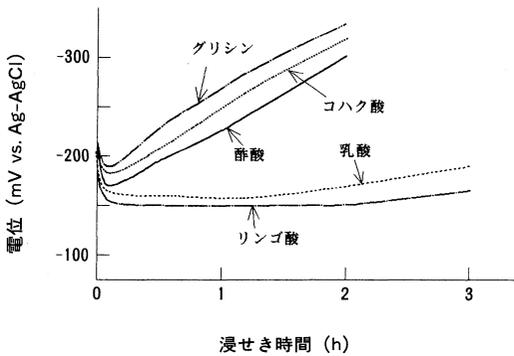


図6 めっき浴の錯化剤変化に対する腐食電位曲線  
(試料溶液; NaCl 40g/L, 塩酸にてpH2に調整)

れた皮膜が得られるとして、多方面に利用されている<sup>34), 35)</sup>。一般に高リソタイプの方が耐食性が良いが、高濃度カ性ソーダなどアルカリ溶液では低リソタイプが良いとの興味ある報告もある<sup>36), 37)</sup>。実際、耐薬品性に優れている点から、化学薬品合成反応釜、食品加工部品などへの応用がある。

しかしながら、使用する環境下で酷使される場合には、満足な結果が得られないことがある。耐食性は、皮膜のピンホールの有無で決定され<sup>38)</sup>、被覆能力の優れた皮膜が要求される。筆者らは、Ni-Pめっき浴の錯化剤の種類が耐食性に及ぼす影響を調査した。その結果を図6に示した。リンゴ酸を用いためっき浴からの皮膜は、耐食性が良い。また、めっき素地の材質、面粗度などの相関性も深い<sup>39)</sup>。電子関連の半導体製造のクリーンルームの床板、高純度ガス製造部品、ガスタービン部品などに用いられている高リソタイプのめっきは、めっき初期の析出反応をコントロールし、めっき浴中の浮遊パーティクルを精密ろ過しながら、いかに均一なめっき皮膜を形成するかが重要なポイントとなる。

### 3.3 電気的特性

電気特性としては、導電性や熱伝導性、はんだ付け性、ボンディング性、電気抵抗性、電気絶縁性、接点摩擦特性などが挙げられる。無電解ニッケルめっきは、その合金組成により、種々の電気的特性が付与できるのが特徴である。

#### 3.3.1 電気抵抗値

Ni-P皮膜の比抵抗は、Ni-B、純ニッケルよりも大きく、含リン率が高くなるほど大きい<sup>40)</sup>。無電解ニッケル皮膜は、薄膜で再現性の高い抵抗値が得られる特徴があるため、薄膜抵抗体として用いられているが、その重要な特性のひとつである抵抗温度係数(TCR)が低いものが要求される。一般に、高リソタイプの非晶質な皮膜は、TCRが低い<sup>41)</sup>が、Ni-Pの非晶質でも300℃以上の加熱温度によっては、結晶化し、抵抗値が低下するとともにTCRも大きくなる。そこで、三元合金のNi-W-P皮膜を用いた熱安定性の高い皮膜が開発され<sup>42)</sup>、感熱記録方式のプリンターのサーマルヘッドやプラズマレーザー方式プリンターの光プリントヘッドに用いられている<sup>43)</sup>。Ni-Fe-P皮膜は、比抵抗が高く、特殊用途としてセラミックチップのヒューズ抵抗体として用いられている。その他比抵抗が低いNi-Cu-P皮膜<sup>44)</sup>などの多元合金も報告されている。

#### 3.3.2 はんだ特性

無電解ニッケルめっきの電子関連での基本的な用途は、接合にある。そのひとつにはんだ付けする部品が多く、これら皮膜のはんだ特性が重要となり種々報告されている<sup>45), 46)</sup>。はんだ特性は、表面の汚れ、使用するフラックスなどによっても大きく変化するが、Ni-P皮膜は経時によって劣化しやすい。これに対し、Ni-B皮膜は、皮膜の不動態化速度が遅く、長期保存時のはんだ付け性の低下が少ない。

電極や銅回路路上への接合には、はんだ付けの他ボンディングがある。この場合Auめっきするが、Au下地に無電解Ni-Pめっきし、Cu/Ni/Auの3層構造とする。これは、Auの拡散防止としてのNiの有効性を利用している<sup>47)</sup>。特に独立回路基板には、Auとの密着が良く、ファインラインへのめっき析出選択性のある専用Ni-P皮膜が多用されている。無電解ニッケル合金めっきの種類と皮膜特性、応用例を表2にまとめた。

#### 3.3.3 電磁特性、磁性特性、非磁性特性

パソコンなどのデジタル信号を利用する回路を組み込んだハウジングでは、電磁波障害(EMI)がクローズアップされている。このEMIをシー

表2 無分解ニッケル合金めっきの種類と皮膜特性、応用例

ニッケル合金	皮膜特性			応用例	備考 (商品名, 文献)
	硬度	TCR	他の特性		
二元合金	(Hv)	(ppm/°C)			
Ni-P (含P率)					
1~3%	680		電導性, はんだ特性良	ICヘッダー, リードフレーム	トップニコロン F-153
6~8%	580		置換金との密着性良	独立回路基板, PGA	ICP ニコロン USD
10~11%	550		耐食性, 耐薬品性良	OA機器, ハーメチックシール	トップニコロン SA-68
11~12%	540		耐熱非磁性, 厚膜可	ボタン, 金型	トップニコロン NAC
12~13%	540	110	高抵抗, 非磁性	抵抗素子	トップニコロン P-13
NiB (含B率)					
0.2~0.8%	800	2000	融点 1380°C, 電導性 はんだ特性良	セラミックス圧電素子電極, ギャー リードフレーム, コネクター, 弁	トップケミアロイ 66
多元合金					
Ni-Cu-P (Cu 50%)		200	特殊電気特性, 低抵抗	低抵抗金属薄膜抵抗体	トップニコロン CU-50 } 文献 55)
Ni-Fe-P (Fe 10%)		30~50	特殊電気特性, 高抵抗	薄膜ヒューズ	トップニコロン FY-1 } K. Iwamatsu
Ni-Cr-P (Cr 0.2%)		50~70	特殊電気特性	金属膜抵抗体, 電子部品	トップニコロン CR-1 } 文献 40) 逢坂哲彌 他
Ni-W-P (W 3.3%)			比抵抗値高温安定	金属膜抵抗体, サーマルヘッド	
Ni-W-B (W 1%, B 0.5%)	810		高融点 1500°C, 高硬度	銀ロウ下地, 金型, 接点材料	トップケミアロイ W-1
NiW-B (W49%, B 2%)		15 (300°C)	高融点	金属膜抵抗体, 接点材料	文献 56) 青木公二 他

ルドする効果は、皮膜の電導度に比例する。一時は、コストの問題から金属粉入りの導電塗料が普及したが、高密度実装化が進む携帯電話の急速な普及から、高シールド効果を持つ無電解 Cu/Ni-P 皮膜の部分めっき法が見直されている<sup>49)</sup>。

磁性特性としては、軟磁性材料としての Ni-Fe-P 皮膜<sup>49)</sup> やハードディスクの面内記録媒体に Co-Ni-P 皮膜や垂直磁気記録媒体として、Co-Ni-Re-P 皮膜<sup>50)</sup> などの応用例がある。

高含リンの Ni-P 皮膜は、その特徴である非晶質で非磁性特性を持つ点から、アルミ合金のハードディスク媒体の下地めっき液として、膨大な量が消費されており、それに関する報告も多い<sup>51)~54)</sup>。最近、高密度の MR ヘッドの開発に伴い、3.5 インチディスク 1 枚当たり 830Mb 以上の高密度ハイエンド品が主流になってきている。めっき表面に磁性媒体をスパッタする際、加熱されるため、耐熱非磁性が要求される。めっき表面は、極めて平滑な面が要求され、マイクロピット、ノジュール、スキージャンプ対策など、一般のめっきと比較にならないほど厳しいめっき技術と品質管理も要求される。

### 3. 3. 4 低摩擦・潤滑特性および非粘着・はつ水特性

この皮膜は、耐摩耗特性の複合皮膜の項で触れたが、フッ化カーボンや PTFE の微粒子を共析す

る複合皮膜である。ニッケルマトリックスの硬さで保護することで、塗装にない特性が得られ、特殊な用途に用いられている。例えば、カメラのシャッター羽に Ni-P/PTFE めっきを採用することで、スムーズな摺動性と消音効果が得られ、AF 一眼レフの普及に一役買ったのは記憶に新しい。最近では、摺動性と非粘着性を生かし電気アイロンの底板に採用されている。

### 3. 3. 5 光学特性・輻射特性、その他機能特性

無電解ニッケルめっきのブラック処理は、光学関連の光の散乱効果、太陽熱吸収板などの輻射効果を狙った部品に使用されている。

## 4. おわりに

無電解ニッケルめっきにおいて、めっき下地の素材は、その材料の特性を引き出し付加価値を高める役目をもつものが多い。その素材は、金属に限らずあらゆる材料が対象となる。例えば、発泡ウレタンへの Ni-P/Ni めっきは Ni-MH 二次電池の正極材に、ITO への Ni-P/Au めっきは液晶ディスプレイパネルの電極材に、真球ポリスチレンの超微粒子への Ni-P/Au めっきは LSI のベアチップ実装の異方性導電材などがある。このように、特性を付与するめっき皮膜と、その素材に適合し

ためつき工程の選定で用途はさらに拡大するものと期待される。それには、基礎研究的な新規めつき皮膜の機能開発と周辺を含めためつき技術の応用開発との相携えた進展が切望される。

(1997-1-27 受理)

## 文 献

- 1) 神戸徳蔵; 無電解めつき, p. 13 (槇書店, 1984)
- 2) 松岡政夫; 表面技術, **42**, 1058 (1991)
- 3) 日本鍍金協会十日会; 無電解めつき技術研究会報告書 (1986)
- 4) K. Sugita, N. Ueno; *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 111 (1984)
- 5) N. M. Martyak, S. Wetterer, L. Me Neil; *Plating and Surface Finishing*, **80**, (6), 60 (1993)
- 6) M. Schwartz, G. O. Mallory; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 606 (1976)
- 7) U. Hofmann, K. G. Weil; *Plating and Surface Finishing*, **79**, (3), 60 (1992)
- 8) Heinrich Kreye, Hans-Heinrich Muller, Thomas Pratzel; *Galvanotechnik*, **77**, 561 (1986)
- 9) Lester, F. Spencer; *Metal Finishing*, **72**, (12), 58 (1974)
- 10) C. E. Johnson, F. Ogburn; *Surface Technology*, **4**, 161 (1976)
- 11) K. Parker; *Plating and Surface Finishing*, **68**, (12), 71 (1981)
- 12) Ronald N. Duncan; *Metal Finishing*, **88**, (3), 11 (1990)
- 13) 伊藤英彌; 実務表面技術, **31**, 413 (1984)
- 14) G. O. Mallory; *Plating*, **58**, 319 (1971)
- 15) 伊藤英彌; 日特開平8-158058 (1996)
- 16) 松村宗順; 表面技術, **42**, 1104 (1991)
- 17) 田村忠義; 実務表面技術, **32**, 503 (1985)
- 18) 鷹野 修, 西羅正芳, 杉本 護; 金属表面技術, **39**, 705 (1988)
- 19) X, Changgeng, W. Yonwen, D. Zonggang, H. Xinmin; *Plating and Surface Finishing*, **76**, (6), 90 (1989)
- 20) 西羅正芳, 杉本 護, 鷹野 修; 表面技術, **41**, 407 (1990)
- 21) 岩松克茂; 奥野製薬工業(株), TOP TECHNO FORCUS, 7号, p. 5 (1991)
- 22) 田村光政, 浜田和秀, 川北浩久, 大村裕志; 高知県工業技術センター研究報告, No. 2 (1993)
- 23) 松村宗順, 大高徹雄; 金属, **34**, 211 (1987)
- 24) P. R. Ebdon; SUR/FIN '87, International Technical Conf., Proceeding, Session P (1987)
- 25) Ronald N. Duncan; *Metal Finishing*, **86**, (9), 33 (1989)
- 26) 千葉 格, 中村孝之, 松村宗順, 斉藤昌弘, 荒木 建; 第79回講演大会要旨集, p. 202 (1989)
- 27) 西羅正芳, 鷹野 修; 表面技術, **42**, 839 (1991)
- 28) 土井 正, 古澤寛子, 水元和成, 斉藤いほえ; 第89回講演大会要旨, p. 57 (1994)
- 29) 松田喜樹, 野口裕臣, 小谷 勇; 愛知県工業技術センター報告, 31号, p. 85 (1995)
- 30) 斉藤いほえ, 古澤寛子, 水元和成, 土井 正; 材料試験技術, **38**, (10), 243 (1993)
- 31) 寺西 晃, 豊田 稔, 中村政司, 本間英夫; 第92回講演大会要旨集, p. 243 (1995)
- 32) 高谷松文; 金属表面技術, **39**, (6), 292 (1988)
- 33) 楠 正澄; 奥野製薬工業(株), TOP TECHNO FORCUS, 16号, p. 6 (1996)
- 34) J. Roubal; *Galvanotechnic*, **79**, (3), 736 (1988)
- 35) A. Tallat El-Mallah, M. F. Shaffei; *Metal Finishing*, **86**, (9), 59 (1988)
- 36) C. J. Shawhan, T. E. Sullivan; SUF/FIN '87. International Technical Conference Proceeding (1987)
- 37) R. P. Tracy, R. E. Miller; *Corrosion*, (4), 17 (1989)
- 38) 横井昌幸, 森河 務, 城間成信; めつき技術, **5**, No. 8, 9 (1992)
- 39) L. Das, D. T. Chin; *Plating and Metal Finishing*, **83**, (10), 46 (1985)
- 40) 逢坂哲彌, 澤井秀夫, 笠井直記; 金属表面技術, **32**, 615 (1981)
- 41) 中岸 豊; アルミプロダクツ, **5**, (10), 17 (1992)
- 42) 澤井秀夫, 黒木賢治, 伊藤正信, 金森孝史, 柴田進, 二瓶公志, 逢坂哲彌; 第75回講演大会要旨集, p. 56 (1987)
- 43) 澤井秀夫, 池端昌夫, 中村幸夫, 寺尾芳孝, 遠山広, 古谷博司; 電子情報通信学会, EDI, p. 89 (1990)
- 44) 縄舟秀美, 上垣 隆, 水本省三; 第94回講演大会要旨集, p. 147 (1996)
- 45) 篠原長政; 科学と工業, **60**, (6), 234 (1986)
- 46) 青木公二, 鷹野 修; 金属表面技術, **39**, 81 (1988)
- 47) S. J. Muckett; AES Symp. Plat. Electron. Ind., Vol. 12, 1 (1985)
- 48) 川岸重光; 奥野製薬工業(株), TOP TECHNO FORCUS, 1号, p. 11 (1988)
- 49) 金 東賢, 松田 均, 青木公二, 鷹野 修; 表面技術, **45**, 202 (1994)
- 50) 逢坂哲彌; 表面, **31**, (6), 463 (1993)
- 51) 大高徹雄, 荒木 建, 仲村太一, 松井富士夫, 斉藤昌弘, 橋本滋雄; 金属表面技術, **38**, 554 (1987)
- 52) 平山良夫; 金属表面技術, **38**, 378 (1987)
- 53) 松井富士夫, 中山郁夫; 表面技術, **40**, 44 (1989)
- 54) Crotty, B. Clark, J. Greene; AESF 78th, Proceeding Annual Technical Conf., p. 875 (1991)
- 55) K. Iwamatsu; SUF/FIN '87. International Technical Conference Proceeding (1987)
- 56) 青木公二, 鷹野 修; 表面技術, **41**, 446 (1990)