溶液による合金めっき形成を支配する基本的因子について

小 見 崇*・山 本 久*

On the Parameters Dominant in Alloy Plating Process : A New Basic Relationship

Takashi OMI* and Hisashi YAMAMOTO*

A theory has been developed to account for the formation of binary A-B alloys from electrolyte solutions. The alloy formation process involves the catalytic deposition of a B atom on an n -atom cluster of deposited A atoms. Among a number of parameters affecting the alloy composition and structure, the clustering tendency of A atoms and the net gain in interaction energy between the B atom and the cluster of A atoms are found very important, as well as the previously suggested material balance of A and B ions at the electrode surface. The above theory accounts for the experimental results quite well in Fe-W alloy electrodeposition. It was also found that the theory can interpret qualitatively the deposition conditions reported empirically for the induced- and other types of alloy electrodeposition, eg. for Ag_3Sn , Cu_2As , and NiSn deposition.

1. 緒 言

合金めっきの組成はめっきの材料特性に著しい影響をおよぼすので、その制御は工業技術的にも重要な問題の一つとなっている。

ところで均一な合金の組成は化学量論的または非化学量論的であり、構造は結晶または非晶質である。前報¹⁾では AnB なる $(n+1)$ 原子群の堆積構造をとる結晶または非晶質の化学量論的合金が析出するための必要条件に触れ、この条件が化学量論的および非化学量論的な Co-W, Ni-P などの合金めっきについて形式的には満たされていることを示した。しかし A 種原子の n -原子集合体 (クラスター) の存在を暗に仮定するなど、必要条件の内容をくわしく検討しなかった。

そこで本報では上記の必要条件についてやや詳しい検討を行い、その結果を実験結果と比較して合金めっきの組成とその制御方法を知るための指針を与えることを目的とした。

2. 合金めっきの形成モデル

緒言でも触れたがここで改めて、相手 A 種原子より析出しにくい B 種原子例えば P や W の析出に A 種原子の n -原子クラスターが必要な場合、それが存在するか否かを考慮すると、均一な合金めっきの出現条件は以下のように考えられる。

2-1 化学量論的均一合金めっき

AnB 組成の金属 (間) 化合物、規則格子結晶または非晶体は以下の 3 条件がすべて満たされる場合には析出できる。

- I A 種原子の n -原子クラスターに B 種原子が析出できる。
- II A 種原子の m -原子クラスター ($m \geq n$) が形成できる。
- III B 種イオンの表面濃度は A 種イオンに比べて十分に大きい。 ($C_B^0 \gg C_A^0 \approx 0$)

m については 2-3 で述べるが以上の 3 条件の一つにまとめて言う、電極面に確かに存在する (II) A の n -原子クラスターに (I) B だけが析出できる (III) 条件と考えられる。

一方、2-2 で述べるように結晶の生成には上記の II は不要と考えられる。

同様に A のクラスターではないが孤立 A 原子 ($n=1$) が B の析出サイトとなる場合には条件 II は明らかに余分である。さらに電極上の A 原子がその近傍にある A よりも B の析出に強い触媒作用を示すならば、条件 III も拘束的すぎることになる。この場合条件 III の逆 ($C_A^0 \gg C_B^0 \approx 0$) 以外のとき ($C_A^0 \geq C_B^0 > 0$ から $C_B^0 \gg C_A^0 \approx 0$ までの広い相対濃度領域で) は A_1B 合金の生成がありうるからである。ここで A の触媒作用の内容としては、A-A (同種) よりも A-B (異種) ペアの親和力もしくは結合エネルギーが大きく、B 析出の活性化エネルギーが下がることが考えられる (堀内-Polanyi の理論)。すなわち A_1B 合金生成について、必要条件からの制約は電極

* 大阪府立大学工学部 (〒591 堺市百舌鳥梅町4-804)
College of Eng., Univ. of Osaka Prefecture
4-804, Mozuume-machi, Sakai, Osaka 591

面のAイオン濃度のみとなり、これはA-Bペアの結合エネルギーやBの反応性に依存してかなりの幅をもつと考えられ、フッ化物浴によるNiSn相の電析²⁾はその具体例と思われる。

同様なエネルギー効果による条件Ⅲの不要性は $n > 1$ の場合にも考えられる。しかし、界面電気二重層の電位傾斜と上記のエネルギー効果によってBがAnに電析することが考えられ、また n が大きいことはA-B間の結合が弱くA-B結合が2つ3つ等々と集まらなるとエネルギー効果があらわれないためだと考えられるので、AnBの生成には n が大きくなるほど（またB析出の活性化エネルギーが高いほど）条件Ⅲの厳密な成立が必要になると考えられる。また陰極電位によって n が変りうる合金めっき系では電位が卑側になるほど n は小さくなることも考えられる。

いずれにしてもこのような機構によるAnB合金の生成にはAを n 個、Bを1個含む多核錯体を溶液相内に必要としない。

またこの機構では電析したA原子（群）にのみBが析出するから、たとえ全電流 $i(\epsilon)$ が成分 j の分担電流の和

$$i(\epsilon) = \sum_j i_j(\epsilon) \quad (\text{並列反応})$$

として測定されるにしても、合金のめっき反応は直列反応とみなされる。

2-2 非化学量論的均一合金めっき

上記の条件Iが成り立つ場合、B含有率がAnB以下である固体結晶または非結晶は、以下のa, b, cいずれかの状態の下で析出できる。

a. $m \geq n$ であるが条件Ⅲが不成立

この場合Aの n -原子クラスターにAも析出でき、AnB組成からのずれは条件Ⅲから外れるほど大きくなる。

b. $m < n$ であり、かつAが m -原子クラスターのまま下地に固着して成長しない。

このような原子の付加過程は非結晶の生成過程においてのみ実現される（前報¹⁾参照）。この場合Bは析出サイトを失うため析出できない。

一方、 $m < n$ でも核生成と成長が支配的な場合（生成物が結晶になりうる場合）には、次に述べる m -原子クラスターは $(m+1)$, ..., n と成長し、 n -原子段階（この存在は条件Ⅱと等価）で合金の構成要素AnBは形成できるから化学量論的合金結晶の析出に条件Ⅱは余分となる。

c. 上記のbであり、かつ条件Ⅲも不成立

2-3 mについて

以上における m は下地（電極）上で安定なクラスター構成原子数（サイズ）であってWalton型の理論³⁾に従うものとする。これによるとクラスター形成は表面拡散原子の安定化現象であって、特定条件下で安定な m は

決っている。

Walton理論において m は単一原子種の真空蒸着核発生成長における臨界核のサイズである。サイズ m は、蒸着原子と下地の相互作用を規定する多数の定数にも影響されるが、蒸着速度と下地温度（蒸着原子の表面拡散速度を規定）の関数であり、蒸着速度の増加または下地温度の低下によって小さくなること、また m を変えるには m が小さいほど（例えば m を3から2にするには）大幅な下地温度低下を必要とすることが示されている。

Walton理論のめっきへの適用はKCN浴からFe電極へのAu電析について釜崎ら⁴⁾が行っており、下地温度を75°Cから0°Cまで変えても m は3のままで変らなかったことを示している。この結果は小さな m が事実変化しにくいことを示すとともに、以下のことを例証するものと考えられる。（釜崎らのめっき浴は多量の K^+ を含んでいる）。

Walton理論は釜崎らが示したように溶液によるめっきについても確かに成り立つ。ただし、下地への吸着異物質のない場合の理論である。溶液からの析出では多量の吸着異物質が必ず存在し、注目原子の表面拡散を阻害する。（同温度の真空蒸着に比べて表面拡散はすでに低温状態に対応している）。したがって溶液によるめっき反応はWalton理論において注目する原子の表面拡散の活性化エネルギー Q_D が大きい場合に相当し、下地温度 T は析出原子の表面拡散速度 $v = av \exp(-Q_D/kT)$ に対して支配的でなくなる（ av は定数、 k はボルツマン定数）。

すなわち、 m は注目原子の表面拡散抵抗となる吸着異物質の性質（注目原子との結合エネルギーの負値が大なるほど表面拡散酔歩を妨げることが考えられる）と量、あるいはまた注目原子の析出速度に支配されると考えられる。

3. 実験方法

以上のモデルと実験との対応をFe-W合金めっきについて検討した。実験に用いためっき浴は酒石酸アンモニウムまたはこれとともに酒石酸ナトリウムを錯化剤としFeとWを FeSO_4 , Na_2WO_4 として含む水溶液で、その組成は図1, 2, 4に示す。これらの溶液はいずれも八洲薬品製特級試薬を N_2 ガスふんい気中でそのまま電導度水に溶解した後 NH_4OH 水溶液添加によって23°CでpH8.5としたもので、さらに20分以上 N_2 ガス通気を行なって用いた。陰極には常法による前処理を行なった19×15mmの矩形極軟鋼冷延板を容量約300cm³の陰極室中央に垂直に保持して用い、液のかくはんは行なわなかった。浴温は80°Cとした。めっき構造の検討はJEM-200型電顕による透過法と反射法による解析とX線デフラクトメータ（純Si基準）で行なった。合金めっき

Fig. 1 Mean current-potential curves for deposition of iron in presence of sodium. Marked ● are measured mean total currents and ○ are calculated partial currents. The potential of the letters A, B, N, C, F, I and J equals those noted for the curve sets 5 and 6 in Fig. 4. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$, 0.075 mol/liter; $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$, 0.185 mol/liter; FeSO_4 , 0.075 mol/liter; pH 8.50, 80°C.

Fig. 3 Schematic current-potential curves for electrolytes of $\text{cw}/(\text{cw}+\text{cFe})=0.23-0.85$ shown in Fig. 4. The potential of the letters A-J equals those noted in Fig's 1 and 4.

の組成はWの重量分析から求めた。この分析値と析出量を用い、またWとFeの電極反応価をそれぞれ6、2として全電流値 i_t を分担電流 i_w , i_{Fe} , i_H の和とみなし、Luggin管を電極中央にかるく接触させて測定した陰極電位-全電流曲線から各分担電流-電位曲線を求めた。

4. 実験結果

図1と2にFeめっき浴の全電流及び分担電流-電位曲線を示した。これらの測定は図示した●印の各電位で定電位法で行なった。なお、Na含有浴(図1)の電位Nよ

Fig. 2 Mean current-potential curves for deposition of iron in absence of sodium. Marked ● are measured mean total currents and ○ are calculated partial currents. The potential of the letters α , β , γ equals those noted for the curve set 1 in Fig. 4. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$, 0.26 mol/liter; FeSO_4 , 0.075 mol/liter; pH 8.50, 80°C.

り貴側では電位に対応した一定の電流値がえられ±5%の再現性があったが、Nより卑側では、電位がより卑側で電解時間が長いほど全電流 $i_{\text{Fe}}+i_H$ の増加が著しく、また図中のF点近傍からは i_{Fe} の減少が著しくなったので電位Nより卑側の測定値は10分間電解してその平均電流値を採用した。一方、図2の電流値の再現性は約±10%であった。

図4には合金浴の定電流法による電流-電位曲線を、浴組成別に電位軸をずらせて示した。測定した電位は電解開始後数分以内にえられた定常または準定常値であって、全般的には±4mVで再現されたが、曲線群3と4の全電流-電位曲線に細線とそれらを結ぶ水平線で示した電位振動域以上の高電流では±10mVと再現性は悪かった。ただし、図4の3mA/cm²以下の測定は測定値の変化の少ない定電位法によった。なお曲線群3-6の電流-電位曲線の特徴は図3のようにまとめられる。図3のbccとAmはそれぞれ13at%までのWを含む体心立方格子固溶体結晶と前報¹⁾のCo₃Wと同形の回折像を示す非晶質相の生成電位域、(bcc)は図4の3と4で示した溶液でのみbcc結晶が電極の一部に析出することもあった電位域である。

以上の結果を大まかにみると、Fe単独電析の電流-電位特性はNaの有(図1)無(図2)に著しく影響されていることがわかる。さらにFe浴のNa含有によって生じる多数の屈曲の電位(図1, A, B……)はこれと等しいNaとFe濃度の合金浴(図4, 曲線群5, NaはNa₂WO₄として含まれる)にみられる屈曲の電位(図3, A, B……)と一致しており、合金浴の電流-電位特性もNaとFe濃度に支配されていることがわかる。

図1と図3をやや細かくみると、松田ら⁵⁾が白金電極へのNa原子の蓄積速度が最大となることを示した電位の近傍からNa含有Fe浴では前述のように電解時間の延長とともに水素発生速度の増加にかかわらずFeの析出速度低下が始まり(図1, F点)、同様に合金浴でもちょうどその電位(図3, 電位H= $-1040\text{mV}_{\text{SCE}}$)でのみ、共析する水素ガスによる対流作用の強化にかかわらずFeの析出速度増加がにぶっている。これはFe錯アニオンの溶液内拡散に対する大きな障壁(Na原子層)が本実験のFeおよびFe-W合金電極にも急速に形成されたためと考えられる。

同じ電位から始まっているWの析出速度の落ち込みは、以下のようにこの障壁層が電析したFe原子の電極表面拡散をも妨害したことによるものと考えられる。

すなわち電極上のNa原子の急増とこれに伴う吸着水素原子濃度の急増($\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{Had}$)によって電析したFe原子の電極上拡散抵抗は著しく増加することが考えられる。電位N(この電位近傍より卑側でFeの拡散支配による析出、したがって2-1の条件Ⅲの成立を示唆する電位振動も図4にみられる)から電位Gまでは、Co-W合金¹⁾と同構造のFe-22at%合金非晶体が析出できた^{6), 7)}ことからわかるように、 $m \geq n = 3$ であったが上記の拡散抵抗の著しい増大効果(2-3参照)によってFe原子のクラスターが $m = 2$ へ変って下地に固着し、 $n = 3$ なら析出できるWが析出サイトを失った。言い換えれば2-1の条件Ⅱ(より正しくは2-2のbの効果)によるものでありこれ以外の機構ではFe(及び水素)の析出速度増加とともにWの析出速度は減少できない⁶⁾と考えられる。ここで2-2のbと反してWの析出電流がゼロまで低下していないのは、 $m = 2$ の核生成でも相接するFeの2原子クラスターの3原子によってWの析出サイト($n = 3$)が形成されること、あるいは m が2-3で述べたように変りにくく m の3から2への変化が完了していないためと考えられる。またサイズ m は1原子ずつ変化するものであるから $m = 2$ へ変る直前の電位G近傍まで $m > 3$ ではなく $m = 3$ であったことも考えられる。

電位J(図3)より卑側ではWの析出電流が全体としてFeの析出電流の1.5倍の速度で躍ね上っており(図4), Fe₂W組成の合金が析出した⁷⁾。これは $m = 2$ の状態、それまで3であった n が2-1の電位傾斜の増大効果によって2となったこと(条件Ⅱの再成立)によると考えられる。

さらに、以上のクラスターサイズ低下に帰される現象の開始電位Hは溶液組成によらず

ほぼ一定であるが、現象の開始に対応するFeの析出速度は一定していない。これは以上述べたことからクラスターサイズ変化が析出速度ではなく吸着異物質に支配されたためと考えられる。

また、例えば電位Hの電流値の溶液組成による(図4の曲線群3-6へ向う)山形の変化が反応種の優先吸着⁶⁾によって生じた電極面のFeイオン濃度変化と同じであることは注目される。同時に白金電極上へのNa原子出現電位⁵⁾がFe-W合金電極へのWの優先吸着の開始電位($\approx -770\text{mV}_{\text{SCE}}$)⁶⁾とはほぼ一致していることも注目される。後者の対応関係は前記の $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{Had}$ と WO_4 の酒石酸錯アニオンが $\text{pH} > 11$ で分解することから理解できる。

6. 考 察

以上のように種々の現象の開始条件に関して電位の比較を行なった結果、分担電流-電位曲線(合金組成の変化)の特性が第2節で示した合金めっきの形成モデルで定性的には記述できることから、このモデルはFe-W合金めっきについては成り立つものと考えられる。前報¹⁾に示したように他の誘起型合金めっき(Co-WとNi-P合金めっき)についてもこのようなモデルは妥当と考えられる。

ところで、条件Ⅲの成立とともに化学量論的合金が析出するにはその背景にすでに条件ⅠとⅡが成立していることが必要である(2-1参照)。この点からAgの拡散限界電流あるいはその近傍の電流値でAg₃Sn規則格子結

Fig. 4 Current-potential curves for Fe-W alloy electro-deposition from ammoniacal alkaline tartrate electrolytes. Marked ● are measured potentials and ○ are calculated partial currents. The curves 1-6 correspond, respectively, to tungsten mol fractions $c_w/(c_w + c_{Fe}) = 0.03, 0.09, 0.23, 0.41, 0.71, \text{ and } 0.85$. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$, 0.26 mol/liter, $\text{pH } 8.50, 80^\circ\text{C}$.

晶の生成を示した Leidheiser ら⁹⁾の報告には興味を持たれる。 Cu_3As に関する Dewalens ら⁹⁾の同様な報告もあるが、特に Leidheiser らの結果は単独で析出できる Sn でもどこにでも電析したのではなく、電析した Ag_3 クラスターの助けをかりて Ag_3 クラスターに析出したことを示すものと考えられるからである。これは電極表面における反応種の相互作用がいわゆる誘起型以外の合金めっき系にも存在することを例示するものであり、「電極反応は電極に触媒される反応である」¹⁰⁾という堀内の主張が合金めっきにもあてはまることを示すものと考えられる。

さらに具体的には合金めっき反応は、逐次的な SEA (Spontaneous Electrochemical Alloying) と考えられる。SEA とは例えば¹¹⁾Liの電析 ($\text{Li}^+ + e \rightarrow \text{Li}$) は約 $-3V_{\text{NHE}}$ より卑側でしか起りえないが Graphite 電極へは約 $-2V_{\text{NHE}}$ でも Li が「析出」し、反応は純然たる電気化学反応であるが、

であり、これが SEA である。SEA では電極が LiCy になるに伴い、Li の「析出」速度は低下する。

一方、前半のモデルめっき反応およびこれに従う前述の合金めっきでは SEA の $y\text{C}$ が電析した共析原子のクラスターであること、すなわち A と B の合金めっき反応は電析した A 原子と B の親和力に触媒され直列反応として進行することを示している。さらに下地金属または合金めっき電極と A 原子、A 原子(群)–A 原子間の親和力も当然考えられ、また A 原子の n -原子クラスターがこれに接する下地原子とともにこれまでの A 原子群と同様な作用をする場合には AnB ($I > 1$) 合金の析出も考えられる。このようなエネルギー効果が強く、2-1 の電位傾斜効果がわずかでも電極上への A 原子出現と同時に B が A に電析する具体例がフッ化物浴からの NiSn 相電析 ($n=1$) であると考え、Brenner の著書²⁾にまとめられているように、この合金の析出開始電位が Ni のそれと等しいことだけでなく、広い浴組成、電流密度領域で NiSn 相の電析がおこることも理解できる。さらに NiSn 相電析の原因と考えられてきた多核錯体がレーザー光を用いためっき浴のラマン分光実験¹²⁾によっても認められなかったことも理解できる (2-1 参照)。

ただし、純 A と B の共晶合金の生成するめっき系については事実上条件 I が欠ける (A–B 原子間結合が存在しない) ので本報の議論は成り立たない。また 2-2 に示したように結晶か非晶質かによる析出条件の区別は存在した。しかし結晶である場合にどのような構造の結晶が生成するかは、このモデルは何も規定できない。これは、結晶の生成はかなり多数の原子の集団熱運動の結果、あるいはまたそのようにしてできた結晶下地へのエピタキシーによると思われるが、合金の組成そのものは

これらと無関係なためである。さらに現象の開始する電位や電流の定量的な値はモデルに含まれた多数のパラメータに影響するさらに細かなパラメータの絶対値やそれらの相互作用に依存することが考えられる。またモデルに従うことが実験的にも検証できる合金めっき系には限界があることも予想される。これらの課題は今後の検討に待ちたい。

7. 結 論

電極の表面において合金成分原子間の結合エネルギーが負である合金めっき系について、溶液からの合金めっきの形成モデルを提案した。そして実験例との比較からこのモデルが Fe–W, Co–W, Ni–P, Cu–As および Ni–Sn, Ag–Sn などいわゆる誘起型およびこれ以外の型の合金めっきについてもあてはまることを示した。モデルの特徴は以下のようにまとめられるが、特定の合金系について新しいめっき組成と構造をえるには溶存アニオンとカチオンの選択あるいはまた反応種イオン構造の変更が重要と思われる。

(1) モデルによれば合金めっきの組成は電極表面における反応種活量のバランス (条件 III) と表面拡散する反応種原子の挙動 (条件 II) および表面における反応種間の相互作用 (条件 I) で規定され、めっきは化学量論的 (AnB) または B 含有率 AnB 以下の非化学量論的合金となる。 n の値は陰極電位が卑なほど小さくなることがあり得る。

(2) モデルによれば特定条件に調整された合金めっき浴によるめっき組成は少なくとも以下のパラメータのバランスに依存する。

条件 I ; 反応種原子間の結合エネルギー, 界面電気二重層の電位傾斜, 電荷移行反応の活性化エネルギー

条件 II ; 副反応生成物などの吸着異物質の性質と量, 反応種の析出速度

条件 III ; 反応種の界面濃度 (バルク溶液のイオン濃度と拡散, 対流などの物質移動過程や反応種の (優先) 吸着と関係)

(3) 非晶質合金めっきの形成には条件 II が重要な役割をはたす。しかし条件 II は合金結晶および結晶または非晶質の A_nB ($n=1$) 合金析出の必要条件とはならない。

(4) このモデルによる合金析出反応は合金成分両元素を含む多核錯体または会合イオンを溶液相内に必要としない。

(5) かなり広範囲なめっき条件での A_nB 合金 ($n=1$) の生成、または A の析出が拡散に支配されるとともに AnB ($n=2, 3, \dots$) なる均一合金めっきが生成することは、その合金めっき反応が並列反応ではなく、電極上の A の触媒作用によって B が析出する直列反応であること、またそれが本報で提案されたモデルめっき系に含ま

れることを示す。

以上のことから合金のめっき反応を特性づけるには合金めっきの組成と構造および析出反応の電気化学的特性の3者を同時に、いろいろな合金系について明らかにする必要がある。

なお本報、および前報の研究の一部は文部省科学研究補助費によったことを記し謝意を表します。

(昭和49年5月、本協会第49回学術講演大会にて一部発表) (1977-7-11 受理)

文 献

- 1) 小見崇, 山本久; CO-WおよびNi-P合金めっきの構造について—熱力学的消極作用説に対する反論—, **29** 455 (1978)
- 2) A. Brenner; *Electrodeposition of Alloys*, Vol II, p.326 (1963, Academic Press)
- 3) D. Walton; Nucleation of Vapor Deposits, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2182 (1962)
- 4) 釜崎清治, 田辺良美; KCN 浴による電析金膜の成長と構造に関する電子顕微鏡的研究, 本誌, **25**, 482 (1974)
- 5) 松田秋八, 能登谷玲子; カセイソーダ溶液中の白金水素電極反応の過電圧と反応機作, 電気化学, **34**, 619 (1966)
- 6) 小見崇, 山本久; タングステン-鉄電着合金の組成と構造を決定する機構について, 本誌, **24**, 612 (1973)
- 7) T. Omi, H.L. Glass and H. Yamamoto; Phase Structure and Composition of Fe-W Alloy Electrodeposits, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 341 (1976)
- 8) H. Leidheiser, Jr. and A.R.P. Guhman; Pulse Electroplating of Silver-Tin Alloys and the Formation of Ag₃Sn, *ibid*, **120**, 484 (1973)
- 9) J. Dewalens, L. Heerman and L.V. Simays; The Codeposition of Copper and Arsenic from H₂SO₄-SuSO₄-As₂O₃ Solutions, *ibid*, **122**, 477 (1975)
- 10) 佐々木和夫; 固体金属電極での吸着測定, 電気化学, **37**, 80 (1969)
- 11) A.N. Dey; Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1547 (1971)
- 12) B.E. Wynne, J.M. Sykes and G.P. Rothwell; An Investigation of Nickel-Tin Electroplating Solution by Laser-Raman Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 646 (1975)

合 本 用 ファ イ ル を ご 利 用 く だ さ い

金 属 表 面 技 術

合 本 用 ファ イ ル

実 務 表 面 技 術

このたび「金属表面技術」と「実務表面技術」が1年間分綴じ込めるファイルを作成しました。紐も糊も使わずピンで簡単に綴じ込める便利なものです。

御注文はメーカーで直接取扱っております。下記宛お問合せください。

体 裁 紙クロス製

金文字入, 12冊綴じ込み

定 価 金属表面技術 ￥ 350 } (送料込み)
実務表面技術 ￥ 250 }

申 込 先 ミネルバ工業㈱

〒130 東京都墨田区太平4-13-7
電話(03) 624-2895(振替・東京90117番)