パルスめっきの基礎

大野 渌*

Fundamental Aspects of Pulse Plating

Izumi OHNO*

The fundamental aspects of pulse plating are reviewed mostly on the basis of theoretical and experimental results. The main features of pulse plating are due to the effect of pulse current on the mass transport process. A pulsed current produces a pulsating diffusion layer in which the concentration of the ionic species fluctuates periodically with time near the electrode surface. Mathematical analysis of mass transport revealed that there are mutual restrictions among the pulse parameters—pulse current density, pulse width and off-time—, although pulse current can be increased up to some ten times the d. c. limiting current. Results obtained in pulse plating of tin and zinc are in good agreement with this theoretical prediction. While the morphology of the deposits, such as unevenness and porosity, is mainly influenced by mass transport, their crystal structure—grain size, crystallinity and preferred orientation—is strongly affected by activation overpotential. The corrosion resistance, magnetic and electrical properties, and the residual stress of the deposits are sometimes improved by pulse plating. It is concluded that pulse plating has more potential than d. c. plating in obtaining electrodeposits having specific physicochemical properties.

Key Words : Pulse Plating, Duty Cycle of Pulse, Mass Transfer, Diffusion Layer, Electrocrystallization

1. ま え が き

近年パルスめっきは表面処理の様々な分野で広く応用されており、特に最近新しい機能性材料の成膜技術として大きな関心が寄せられている。パルスめっきに関連する基礎並びに応用研究の論文も多く、それらを取りまとめた総説^{1),2)}、解説³⁾も著わされている。American Electroplaters' Society (AES) が主催するパルスめっきの国際シンポジウムも回毎に盛んになり、最近のトピックスをまとめた総説も刊行されている⁴⁾。

パルスめっきの特徴は次の2つの項目に分けて考えることができる。

1) 溶液内過程に与える影響。パルスめっきでは拡散層の厚さは直流めっきに比し薄くなるので、高いパルス電流密度でめっきすることができ、特に拡散律速により針状晶あるいは樹枝状晶が生じやすい金属についても、添加剤なしで平滑めっき面が得られる。

2) 電析過程への影響。高いパルス電流密度すなわち高過電圧でめっきすることができるので核発生を促進し、

かつ微細結晶がランダムに析出するので、微細結晶化しやすく、ピンホールも減少する。

実用パルスめっきについては、それぞれ別の解説で取り上げることになっているので本講ではパルスめっきの基礎について主として著者らの研究結果に基づいて概説し、電析物の諸特性についていくつかの報告例を紹介する。

2. パルスめっきの電流電位波形

研究用あるいは工業用には電位あるいは電流パルスが用いられ、またパルスではないが矩形波、三角波、正弦交流波なども同様の目的で用いられる。電気めっき工業の分野では、対称、あるいは非対称矩形波電流パルスが最も多く使われている。典型的なパルス波形を図1(a)に示す。パルスめっきはパルス時間(t_{on})、パルス休止時間(t_{off})、パルス周期($T: t_{on} + t_{off}$)、パルス電流(i_p)、平均電流(i_{av})、デューティーサイクル($\theta: t_{on}/T$)がパラメータとして表わされる。

連続した電流パルスに対する電位応答を図1(b-e)に模式的に示す。図1(b, c)はパルス時間を一定とした場合で、パルス休止時間が長くなるほど電位の最低値が十分貴に移動するため、電気二重層の充電の寄

* 東京工業大学工学部 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1)
Fac. of Eng., Tokyo Institute of Technology (12-1,
O-okayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152)

Fig. 1 Time dependence of applied current in pulse electrolysis : i_p , pulse current density¹²⁾; i_a , average current density ; t_{on} , pulse time ; t_{off} ; off time ; $T_{on}=t_{on}+t_{off}$; $\theta=t_{on}/T$; (a) time dependence of applied pulse ; (b), (c), on time constant; (d), (e), off time constant.

与が大きくなるが、通常のパルス条件では電流効率に影響を与えるほどではない。図 1 (d, e) に示す、パルス休止時間一定の条件では、 t_{on} の増大とともに電極電位（カソード電位）は卑に移行する。電流密度の増加は、いずれの場合も電位を卑な方向に移行するように働く。

3. パルスめっきにおける物質移動

溶液内における反応物質の移動は、一般に対流、拡散、泳動によるが、電気化学反応で問題になるのは拡散である。パルスめっきにおける溶液内拡散については Ib¹⁵⁾、Cheh⁶⁾、Popov⁷⁾らにより系統的な研究が行われている。

一般に固体／溶液界面には厚さ δ の静止した薄い層がある。この層の外部では濃度は沖合い濃度に等しい。めっきの起こる条件では、電流を印加すると、多かれ少なかれ電極近傍で金属イオンの濃度低下が起こる。この濃度低下層が拡散層であり、直流めっきでは δ まで厚くなる。いま、界面への金属イオンの補給が純粋にイオンの拡散で支配されているとすると、界面における金属イオ

ン濃度 c の変化は(1)式に示す Fick の拡散則を(2)、(3)式に示す初期及び境界条件で解くことにより得られる。

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \cdots \cdots \cdots (1)$$

$$i(t)=i_p:mT<t<(m+\theta)T\cdots \cdots \cdots (2)$$

$$0:(m+\theta)T<t<(m+1)T\cdots \cdots \cdots (3)$$

$$(m=0,1,2,\cdots m)$$

ただし、 $i(t)$ は変動電流、 D : 拡散定数、 x : 電極からの距離。

(2)、(3)式に示すパルス条件下で(1)式について数人の研究者^{7)~11)}により解かれているが、ここでは著者らの導いた結果¹²⁾に基づいて述べる。

パルス端末における金属イオンの表面濃度 C_{on} ⁸⁾ となる電流密度をパルス限界電流密度 $i_{p,1}$ と定義して、直流電解における限界電流密度を $i_{d,1}$ とし、パルス及び直流で分極した場合の限界電流密度の比 $i_{p,1}/i_{d,1}$ を求め、デューティーサイクル θ をパラメーターとして周期 T に対してプロットすると、図 2 が得られる。図からわかるように、周期 T を長くすると、パルス限界電流密度は直流の場合 ($i_{p,1}/i_{d,1}=1$) に近づくが、 T を小さくすると、パルスと直流の限界電流密度比はデューティーサイクルの逆数 $1/\theta$ に近づく。デューティーサイクル θ は実用的には 0.01 程度まで下げられるので、パルスを用いることにより直流電解の場合の 100 倍近い高電流密度で、したがって高い活性化過電圧でめっきを行うことができる。

また、パルスめっきにおける平均電流密度を $i_{p,1}^{av}$ で表わし、パルスと直流の限界めっき速度の比 $i_{p,1}^{av}/i_{d,1}$ を計算した結果を示すと図 3 のようになる。図から θ 、あるいは T を小さく選ぶことにより $i_{p,1}$ を増大させることはできるが、 θ をどのように選んでも限界電流密度より平均電流密度を増大させることはできない。その理由は、このときパルス条件の両極限では、すなわち、 θ 、 $T>1$ のとき、 $\rightarrow\theta$ 、また、 θ 、 $T<1$ では $\rightarrow 1$ のようにそれぞれ θ 、あるいは 1 に収束するからである。

Fig. 2 Limiting pulse current for pulse plating. Number in the figure indicate the duty cycle of pulse¹²⁾.

Fig. 3 Limiting average current during pulse plating.
Numbers in the figure indicate the duty cycle of pulse¹²⁾.

Fig. 4 Limiting surface concentration of metal ion during pulse plating¹²⁾.
Numbers in the figure indicate the duty cycle of pulse.

さらに、パルス休止時の端末における金属イオンの表面濃度、すなわちパルス初期における表面濃度のバルク濃度に対する比を計算した結果¹²⁾を図4に示す。パルス休止時に界面濃度はある程度回復するが、 θ が大きく、 T が小さいほど、表面濃度の回復は小さく、電解は表面濃度が低い状態で変動しながら進行することになる。この状況は、溶液のかくはんなどを行い、 δ を小さくすることによってある程度改善することができる。これらの条件から図2～4を用いて溶液内拡散からみたパルス条件を設定することができる。

通常のパルス条件で、しかもデューティサイクルの小さい条件では、変動拡散層の最大厚さは $10^{-5} \sim 10^{-4}$ cm程度で、一般に定常拡散層厚さ δ より約1けた小さい。それ故パルスめっきでは変動拡散層が薄く保たれることにより素地表面の凹凸の原因となる凸部に対する球状拡散が抑制され、平滑なめっき膜が得られる。

4. 電析機構¹³⁾

パルスめっきの特徴の1つである高電流密度電析、す

なわち高過電圧電析は核発生に大きな影響を与える。電析における核発生はErdey-GruzおよびVolmerによる古典的核発生理論¹⁴⁾で理解されている。たとえば放電により生成した吸着原子から単原子高さ h 、半径 r の円盤状2次元核が形成されるとき、その自由エネルギー変化 ΔG は次式で表わされる。

$$\Delta G = \frac{-\pi r^2 \gamma \Delta \mu}{V} + 2\pi r h \gamma \quad (4)$$

ただし、 V は原子容、 r は界面エネルギー、 $\Delta \mu$ は吸着原子と核内原子の化学ポテンシャル差($\Delta \mu = Ze\eta_k$)。 ΔG は r の関数であり、次式に示すように半径 r_c において極大値 ΔG^* を持つ。

$$\Delta G^* = \pi^2 h^2 \gamma^2 / 6 Ze \eta_k \quad (5)$$

$$r_c = \pi h^2 \gamma / 6 Ze \eta_k \quad (6)$$

すなわち、 r_c は安定な結晶核として成長するための臨界半径であり、その値 η_k の増加とともに減少する。また、核発生速度 J は、次式に示されるように、結晶化過電圧の増加とともに急激に増大する。

$$J = K_1 \exp(-\Delta G^*/RT) = K_1 \exp(-K_2/\eta_k) \quad (7)$$

ただし、 K_1 及び K_2 は過電圧によりそれほど加速されないもので、 η_k の増加にともない小さい結晶核がその成長速度に比べて早い速度で析出し、結果として微細結晶粒からなる電析物が得られる¹⁵⁾。実用めっきでは、微細結晶粒よりなる光沢並びに強度のあるめっき膜を得るため、通常めっき添加剤を用いて高結晶化過電圧条件が達成されるが、パルスめっきでは添加剤なしで達成することが出来る。

図5に直流及びパルス電流を用いてNiめっき浴にホ

Fig. 5 Polarization curves of Ni-P alloy deposition¹⁶⁾.
Plating solution, NiSO_4 240 kg/m³; NiCl_2 45 kg/m³; H_3BO_3 30 kg/m³; H_3PO_3 10 kg/m³; pH 3.0.
○, pulse current; △, direct current

スフオン酸を添加した合金めっき浴におけるカソード分極曲線を示す¹⁶⁾。図中△印は、通常の直流めっきによるもので、○印で示すパルスめっき時の分極曲線は、パルス終期における電位をパルス電流に対して作図したものである。卑な電位域でパルスめっきは直流めっきに比べて電流値が約5倍になっており、また、Tafel直線域、すなわち活性化支配領域が大きく広がっている。この場合パルス電流の平均電流密度を $2 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ としているが、この条件は、鎖線で示すように電極電位は直流めっきにおける -0.7 V (vs. SCE) に対応する。また、直流ではこれ以上の電流密度では、分極曲線は飽和する傾向を示し、拡散の寄与が大きいことを示している。一方、パルスめっきでは、例えば、デューティーサイクル0.2ではパルス電流が $1 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ となるので、図に鎖線で示すように、電極電位 -0.8 V (vs. SCE) に対応する。図からわかるようにこの電位域ではいずれの場合もTafel直線を示し、ほぼ活性化支配であり、パルス電解により活性化過電圧が約0.1V増加したことになる。このようにパルスめっきでは高過電圧条件が用いられるので核発生を促進し、微細、ち密な析出物を得るために有利である。

5. 電析物の形態ならびに物性

5.1 電析形態

均一電着性 均一電着性(Throwing Power)は、対極の配置などに無関係に均一厚さのめっき膜が得られるようなめっき浴の性質であるが、通常、浴の電気抵抗に比べて界面における分極が大きい浴(例えば導電率をあげ、インヒビターにより放電速度を遅くする)である。パルスめっきでは高電流密度でめっきが行われるので、分極は溶液内電圧降下に比し、相対的に低下し、一般に均一電着性は低下する。しかし反面、対極近接部のみをめっきするなど、パルスめっきは部分めっきに有効な手段となる。D-T. Chin ら¹⁷⁾は、酸性硫酸銅浴からの銅のパルスめっきによる部分めっきを報告している。

多孔度 パルスめっきでは、on-time 時に吸着した水素は off-time 時に除去されるので、水素泡の付着によるピンホールの発生が少なくなる。Popov ら⁷⁾は銅、ニッケルおよび銀のパルスめっきにおける表面の粗度および porosity について拡散式を用いて説明し、特に銅について電析表面形態に及ぼすパルス電流の影響は拡散層モデルによる物質移動でよく説明できると述べている。

Ibl ら⁶⁾は銅、カドミウム、銀、金のパルスめっきについて平滑性を検討し、金電析については電流効率、porosity に与える影響を述べている。その他平滑性の向上、均一電着性などについての報告は多い^{(8), (18)~(23)}。Lan ら²¹⁾は、 $t_{on} 10 \text{ ms}$ 平均電流密度 $12 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ でスズのパルスめっきを行い、 θ を小さくするとピンホール

の数は急激に減少し、 $\theta=0.02$ では直流めっきに比較して2分の1以下の膜厚でピンホールが消滅することを示した。Rehrig ら²⁴⁾は金のパルスめっきにおける porosity は直流めっきより小さく、 t_{on} を大きくするとさらに減少すると述べている。金および銀めっきの porosity、引っ張り強さなどもパルスめっきにより改善されるという報告もある²⁵⁾。

レベリング、平滑性 パルスめっきでは、変動拡散層の厚さが薄く保たれるので、一般に平滑性は改善される。すなわち、拡散層の厚さ δ が素地の凹凸よりも小さい場合には拡散層は電極表面の凹凸に沿って成長し、電極表面における電流線分布は均一になり、従ってめっき層の厚さも均一となるが、拡散層の厚さ δ が電極表面の凹凸と同程度、もしくは大きければ球状拡散により、電流は凸部に集中して、その結果球状晶、針状晶、樹枝状晶あるいは粉末状晶などが発生すると考えられる²⁶⁾。

酸性硫酸銅浴からの銅のパルスめっきにおいてち密微細な銅析出膜が得られた例^{(9), (20), (27)}や、金について⁽²⁸⁾、また添加剤を含まないめっき浴から平滑な析出が困難とされている銀⁽³⁰⁾、スズ^{(21), (29)}、亜鉛^{(31), (32)}、カドミウム⁽²³⁾などについて、適当な条件でパルスめっきを行うことにより添加剤なしで平滑な析出面が得られたとの報告も多い。

5.2 結晶組織

優先配向 著者らはスズのパルスめっき²¹⁾において、平均電流密度を一定としてこのパルスパラメーターを変化させたとき得られる配向性を調べた結果、平均電流密度の低いスズの優先配向軸は[100]で、中間領域では[100]軸と[110]軸になる。さらに高い平均電流密度域では[101]軸または[101]軸と[100]軸が現れる。結果の一例を図6に示す。デューティーサイクルは優先配向にあまり影響しないが、電析結晶の配向性は、on-time に影響される結果が得られた。

Pangarov³³⁾は種々の結晶面上での2次元核形成仕事の相対値の計算を行った。そして与えられた結晶化過電圧で核生成の仕事のもっとも小さい面を持つ2次元核が生成し、優先配向軸を決めるとして、表1に示す優先配向の過電圧依存性を求めた。このように配向性は過電圧によって変化するが、配向性は結晶の微細化の支配的因子ではないと考えられる。これまで報告された直流あるいはパルスめっきにおける優先配向は、Pangarov の理論によりよく説明できる^{(19), (20), (31), (34)}。パルスめっきでは、濃度分極を低減し、過電圧を高くすることができるので、直流めっきに比較して高指数の優先配向軸をもつ電析物を得ることができる。

結晶粒径 式(5)及び(6)に示すように、結晶化過電圧の増大とともに、核発生の臨界半径および臨界自由エネルギーが減少し、核発生速度は(7)式に示すように指数

Fig. 6 Effect of t_{on} on orientation index of (200), (112) and (101) facets at duty cycle 0.02 and average current density 0.012 A cm^{-2} .
(a) Acidic tin sulfate bath
(b) Tin sulfate bath containing additive agents

Fig. 7 Distribution of grain size of Sn deposits obtained by pulse electrolysis at $i_p 0.5 \text{ A cm}^{-2}$.
○, $t_{on} : t_{off} = 1:50 \text{ ms}$; ●, $t_{on} : t_{off} = 5:50 \text{ ms}$

Table 1 Preferred orientation of deposits for some metals at different overpotentials³⁹⁾.

Metal	Crystal lattice	Low over-potential	Intermediate overpotential	High over-potential
Fe	b.c.c.	[110]	[112] [310]	[111]
Ag	f.c.c.	[111]	[100]	[110] [113] [210]
Cu	f.c.c.	[111]	[100]	[110] [113] [210]
Zn	h.c.p.	[0001] [1011]	[1120]	[1010] [1122]
Co	h.c.p.	[0001] [1011]	[1120]	[1010] [1122]
Sn	tetrag.	[100]	[110]	[101]

関数的に増加する。図 7 は、 $i_{av} : 0.5 \text{ A/cm}^2$, $t_{off} : 50 \text{ ms}$, $t_{on} : 1 \text{ ms}$ および 5 ms でめっきしたスズの析出面の顕微鏡写真より求めた粒子半径の分布を示した曲線である。図からパルス電流密度 i_p を大きくすると、すなわち過電圧が増大すると、平均粒径が減少することがわかる。著者らは最近、電析結晶の粒径分布の過電圧依存性をコンピューターシミュレーションにより求めた³⁹⁾。

非晶質性 パルスめっきでは、濃度分極を抑制し、反応の過電圧、すなわち過飽和度を大きくすることができるので、析出物は微細結晶化する。このことは、微細結晶の極限であるアモルファス金属の生成にパルスめっき

が有効であることを示唆している。

パルスめっきにより非晶質膜を作成した例は Lashmore ら³⁶⁾が、Ni-P 合金膜について θ の大きい条件で直流めっきよりも P 含有量の多い皮膜が得られ、皮膜の硬度が増すことを報告している。著者らは、ニッケルとメタロイド (P, B, As) 系の合金^{16), 37), 38)}、ならびに Ni-Mo, Ni-W, Co-P³⁹⁾, Co-Mo⁴⁰⁾, Co-Ti 非晶質合金膜をパルスめっきにより作成し、パルス条件と析出膜の合金組成、アモルファス化度、ならびに耐食性の検討を行い、最適パルス条件で作成した Ni-P, Ni-Mo, Co-Mo アモルファス合金は、直流めっきで得られたものより数倍優れたアモルファス化度ならびに耐食性を示す結果を得ている。

水素共析 パルス電流の効果として、水素発生の抑制があるが、鉄鋼へのカドミウムめっきのような水素脆化を起こしやすい場合、パルスめっきにより水素吸蔵を減少させることができることが知られている。また、合金パルスめっきでは、パルス時間及びデューティーサイクルによってそれぞれの反応が独立に影響を受けるので、最適パルス条件を選べば、直流めっきの場合に比べて効率よく一定組成の合金析出が可能である。たとえば鉄-ニッケル合金磁性膜のめっきをパルス電解で行うと、磁性が改善されるといわれているが、著者ら⁴¹⁾はパーマロイ (Fe-Ni) のパルスめっきにおいて、鉄析出、ニッケル析出、水素発生の部分反応に分けて直流めっきの場合と比較検討し、それぞれの析出しやすさの順序は、貴な電位範囲では、直流の場合は $\text{Ni} > \text{H}_2 > \text{Fe}$ であるが、パルス電解では $\text{Ni} > \text{Fe} > \text{H}_2$ となり、パルス電解によって水素発生が抑制されることを明らかにしている。

5.3 皮膜物性

電析物の皮膜物性としては、耐食性、磁性、電気抵抗、応力等化学的物性的特性があるが、いずれも電析形態、

組織と関連するので、パルスの効果を各々の特性に分けて論ずることはできない。

耐食性について、著者らは非晶質性との関連において研究し、パルスめっきによって得られた非晶質合金膜のいくつかは直流めっきで得たものより優れた耐食性を有する結果を得ている^{(46), (37), (39)}。

応力については、ルテニウム、レニウム、クロムめっきについて、クラックのない、残留応力の小さいめっき膜が得られるという報告がある^{(42)~(44), (52)}。さらにパラジウムめっきについてもパルス電解により porosity の少ない高い硬度の膜が高い電流効率で得られるという⁽⁴⁵⁾。その結果めっき膜を薄くすることが可能で、特に貴金属めっきでは材料費の引き下げ効果が大きい。

Viswanathan ら⁽⁴⁶⁾は、アルカリシアン浴からの Au-Ni 合金のパルスめっきについて、電流密度と結晶粒径との関係を調べるとともに残留応力の小さい皮膜を得ている。また、Ag-Sn 合金めっきについてパルス条件を変化させて、析出膜の延展性、耐食性が向上した例⁽⁴⁷⁾や、Au-Co 合金めっき⁽⁴⁸⁾、Cr-Mo めっき⁽⁴⁹⁾、Cr-Co めっき⁽⁵⁰⁾ならびに Co-Al₂O₃ 複合めっきについて⁽⁵¹⁾パルスめっきによる機械的特性などの向上についての報告がある。

6. ま と め

以上、パルスめっきについて特徴的なことがらを述べてきたが、パルスめっきの重要な特徴は基本的には物質移動過程におけるパルス電流の効果である。パルス電流は直流の限界電流の数十倍まであげることが出来るが、実用的なパルス条件として、例えばパルス電流密度、パルス幅、パルス休止時間などの間にはある種の限界がある。電析物の巨視的形態は主として物質移動によって影響を受け、微視的結晶構造は電析の活性化過電圧に強く依存するなど、パルスめっきには現象的にも、また実用的にも多くの興味ある問題を含んでいる。パルスめっきは直流めっきに比べて特異な物理化学的特性を有する電析物を得るために有効であり、実用技術としてのパルスめっきは今後ますます適用範囲が広がられるように思われる。

(1988-2-4 受理)

文 献

- 1) N. Ibl ; *Surf. Technol.*, **10**, 81 (1980)
- 2) 細川邦典, 松永守央 ; 金属表面技術, **34**, 98 (1983)
- 3) 大野 淳, 春山志郎 ; 電気化学, **52**, 445 (1984)
- 4) J-C. Puipe & F. Leaman (Eds.) ; Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Soc. (The International Technical and Educational for Surface Finishing, Orlando, 1986)
- 5) H. Y. Cheh ; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 551 (1971)
- 6) N. Ibl, J. Cl. Puipe and H. Angere ; *Surf. Technol.*, **6**, 287 (1978)
- 7) K. I. Popov, M. D. Maksimovic, B. M. Ockoljić and B. J. Lazarevic ; *Surf. Technol.*, **11**, 99, 111 (1980)
- 8) H. Y. Cheh, P. C. Andricacos and H. B. Linford ; *Plat. Surf. Finish.*, **64**, 42, 66 (1977)
- 9) K. Viswanathan, M. A. Farrell Epstein and H. Y. Cheh ; *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1772, 1616 (1978)
- 10) K. Viswanathan and H. Y. Cheh ; *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 398 (1979) ; K. Viswanathan, H. Y. Cheh and G. L. Standart ; *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 37 (1980)
- 11) D-T. Chin ; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1657 (1983)
- 12) 大野 淳, L. T. Lan, 春山志郎 ; 電気化学, **52**, 11 (1984)
- 13) 春山志郎 ; 金属電極の化学-電析と溶解, 化学総説7, p. 43 (1975)
- 14) T. Erdey-Gruz and M. Volmer ; *Z. Phys. Chem.*, **152**, 165 (1931)
- 15) L. T. Lan, 大野 淳, 春山志郎 ; 電気化学, **51**, 167 (1983)
- 16) 大野 淳, 大古殿秀穂, 春山志郎 ; 日本金属学会誌, **50**, 1075 (1986)
- 17) N. R. K. Vilambi and D-T. Chin ; *Plat. Surf. Finish.*, **75**, 67 (1988)
- 18) C. C. Wan, H. Y. Cheh and H. B. Linford ; *Plating*, **61**, 559 (1974)
- 19) D. L. Rehrig, H. Leidheiser Jr. and M.R. Notis ; *Surf. Finish.*, **64**, 40 (1977)
- 20) P. C. Andricacos, H. Y. Chen and H. B. Linford ; *Plat. Surf. Finish.*, **64**, 44 (1977)
- 21) L. T. Lan, 大野 淳, 佐治 孝, 春山志郎 ; 金属表面技術, **33**, 29 (1982)
- 22) T. Hayashi, H. Kitanishi and Y. Fukumoto ; Proc. AES 2nd International Pulse Plating Symp., American Electroplaters' Soc. (1981)
- 23) J. Cl. Puipe and N. Ibl ; Proc. AES 2nd International Pulse Plating Symp., American Electroplaters' Soc. (1981)
- 24) D. L. Rehrig ; Proc. AES 1st International Pulse Plating Symp., American Electroplaters' Soc. (1979)
- 25) T. N. Bher and G. M. Lamb ; *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1514 (1979)
- 26) A. R. Despic, and K. I. Popov ; Modern Aspect of Electrochemistry (B.E. Conway, J. O'M. Bockris (Eds.)), No. 7, Chapt. 4, p. 199, (Plenum Press, New York, 1972)
- 27) A. Hickling and H. P. Rothbaum ; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **34**, 199 (1957)
- 28) H. Y. Cheh and R. Sard ; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1737 (1971)
- 29) L. T. Lan, 大野 淳, 佐治 孝, 春山志郎 ; 金属表面技術, **32**, 64 (1981)
- 30) K. Hosokawa, M. Matsunaga, Y. Tsuru, K. Kuwamura and Y. Maeda ; Proc. AES 2nd International Pulse Plating Symp., American Electroplaters' Soc. (1981)
- 31) L. T. Lan, 小池 旭, 大野 淳, 佐治 孝, 春山志郎 ; 金属表面技術, **34**, 428 (1983)
- 32) W. Paatsch ; *Galvanotechnik*, **71**, 107 (1980)
- 33) N. A. Pangarov ; *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 70 (1965)
- 34) M. Yokoi and T. Hayashi ; *Denki Kagaku*, **46**, 195 (1978)
- 35) S. Haruyama, T. Tsuru and I. Ohno ; Proc. Symp. on Corrosion, Electrochemistry and Catalysis of Metallic Glasses (R.B. Diegl and K. Hashimoto Eds.), p. 308 The Electrochemical Soc. (1987)
- 36) D. S. Lashmore and J.F. Weinroth ; *Plat. Surf. Finish.*, **69**, 72 (1982)

- 37) I. Ohno, H. Ohfuruton and S. Haruyama ; Critical Issues in Reducing the Corrosion of Steels, Proc. U. S. A.-Japan Seminar, p. 240 (NACE, 1985)
- 38) I. Ohno, H. Ohfuruton and S. Haruyama ; Proc. 3rd Int. Congr. Surf. Tech., p. 359 (VDE-Verlag, Berlin, 1985)
- 39) 常光幸美, 大野 淳, 春山志郎 ; 日本金属学会誌, **51**, 51 (1987)
- 40) 常光幸美, 大野 淳, 春山志郎 ; 日本金属学会誌, **52**, 95 (1988)
- 41) 西沢恵一郎, 春山志郎, 大野 淳 ; 金属表面技術, **34**, 31 (1983)
- 42) A. Blair and A. Ferrara ; Proc. AES 2nd International Pulse Plating Symp., American Electroplaters' Soc. (1981)
- 43) K. Hosokawa, H. Angere, J. Cl. Puippe and N. Ibl ; *Plat. Surf. Finish.*, **67**, 52 (1980)
- 44) A. Knödler ; Proc. AES 1st International Pulse Plating Symp., American Electroplaters' Soc. (1979)
- 45) J. Cl. Puippe and N. Ibl ; *Plat. Surf. Finish.*, **67**, 68 (1980)
- 46) M. Viswanathan and Ch. J. Raub ; *Surf. Technol.*, **4**, 339 (1976)
- 47) H. Leidheiser Jr., A. R. P. Ghuman ; *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 484 (1973)
- 48) A. Knödler ; *Galvanotechnik*, **66**, 383 (1977)
- 49) T. A. Ecker, B. A. Manty and P. L. McDaniel ; *Plat. Surf. Finish.*, **67**, 60 (1980)
- 50) M. H. Gelchinski, L. Gal-Or and J. Yohalom ; *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2433 (1982)
- 51) E. S. Chen and F. K. Sautter ; *Plat. Surf. Finish.*, **63**, 28 (1976)
- 52) H. Schreiner and Ch. J. Raub ; *J. Material Technology*, **6**, 414 (1985)

< 会誌委員会から >

“会誌の発展的合本について”

本号の会長の巻頭言にもありますように、本会はいくまで培って来た金属表面技術の分野における実績に根差しながらさらに表面技術のより広い分野への展開を明確にするために、協会の名称変更など一連の改革を行ってきております。その一環として、本会がこれまで発行してきた「金属表面技術」と「実務表面技術」の二誌を明昭和64年1月号から発展的に合本として発行することといたしました。

両誌は、発刊以来、会員の皆様のご支援により、常に内外の高い評価を得て参りました。特に、「実務表面技術」は「現場パンフレット」として昭和29年発刊以来、金属表面技術に関わる工場現場の技術者の必携の雑誌として、さらに最近では、ユニークな視点を持った解説誌として、金属表面技術の分野において独自の地歩を築いて来ました。従って合本化に対して、同誌を惜しむ声は会員の中にも聴かれます。

しかし、二誌発行制に対しては、その性格の違い、

あるいは両誌が分担すべき会誌機能の明確化等についての議論が以前から行われて参りました。特に、会員層の動向、科学技術の急速な発展と広がり、従来の会誌機能区分に対する考え方の変更を求めてきております。

そのため、本会としては、表面技術の新しい時代に即応して、会誌のより一層の充実を図るために、両誌を合本として発行することといたしました。これは本会の将来の発展を期した一つの決断です。

合本においては、これまでの両誌の特長を十分に活かしながら、さらに内容の充実、多様化を図り、会員の皆様のご要望に応えたいと考えています。皆様のご支援を心からお願い申し上げます。

目下、合本の内容につきましては、本委員会を中心に検討中です。皆様の忌憚のないご意見をいただければ幸いです。

(委員長 岸 富也)