

無電解ニッケルめっきに関する研究 (第4報)

—イオンプレーティング処理によるめっき皮膜の硬化挙動—

阿部 芳彦, 片山 直樹, 浅野 信夫*, 中尾 英弘**

Study on Electroless Nickel Plating (Part IV)

— Hardening Behavior in Nickel Films by Ion Plating Treatment —

Yoshihiko ABE, Naoki KATAYAMA, Nobuo ASANO*, Hidehiro NAKAO**

抄 録

無電解ニッケルめっき皮膜は金型等の精密機械部品に耐食性や耐摩耗性を付与する表面処理法の1つであり、熱処理や複合化等によるめっき皮膜の高機能化や利用分野の拡大について検討してきた。本研究では窒化チタン薄膜と厚い無電解ニッケルめっき皮膜を組み合わせた複層化処理により、無電解ニッケルめっき皮膜内に硬さの傾斜機能性を持たせ、素地との密着性を改善し硬さを向上させた高機能型の複層めっき皮膜の開発について検討したものである。試験は中間層の無電解ニッケルめっき皮膜を連続型めっき液を用いて数段階(100~600 μm)の膜厚に作製し、TiN 薄膜を高周波励起型イオンプレーティング装置を用いてコーティングして行った。その結果、複層化処理によって無電解ニッケルめっき皮膜の硬さをある程度任意に変動でき、しかも皮膜内硬さに傾斜機能性を付加できる可能性が見い出され、金型等の精密機械部品への適用に充分耐えうる耐食耐摩耗性皮膜を開発しうる見通しを得た。

1. はじめに

耐食耐摩耗性を有する表面改質法としての無電解ニッケルめっき皮膜は、金型等の精密機械分野への応用を含め、道内でも次第にその利用分野を拡げつつある。当场においても有力な表面硬化技術の一つとして無電解ニッケルめっきを取り上げ、厚膜化 熱処理、複合化等による高機能化の検討を進めてきた。本研究はこれまで得られた無電解ニッケルめっき皮膜のノウハウ(リン含有量、熱処理温度、複合化率等の影響)をもとに、高周波励起型イオンプレーティング(以下RFIPと呼ぶ)法によるポストコーティングを行って複層化皮膜を作製し、無電解ニッケルめっき皮膜内の硬さの連続的な変化や任意の硬さへの設定の可能性について調べた。

無電解ニッケルめっき皮膜の特徴として、①膜厚が均一で、素材の形状に影響されない、②不導体へのめっきが可能である、③ピンホールが少ない、④めっき皮膜中に微量の非金属元素を含み、硬度が高く耐食性がよい、等の点が挙げられている。さらに無電解ニッケルめっき皮膜は、熱処理によって皮膜硬さや結晶構造を大きく変化することが知られてい

る。本研究では、めっき温度と時間を変化させて数種類の膜厚の無電解ニッケルめっき皮膜を作製し中間層とした。

また、RFIP法によるTiN等のセラミックス薄膜の形成は、コーティングに付随して基板温度の上昇を生じることが知られている。この熱影響はプラズマイオンを利用した膜形成では不可避の現象であり、主に基板上における衝突イオンの運動エネルギーが熱エネルギーに転換されたことにより、プラズマに曝された皮膜の極表層は数1000度の超高温に、基板自体の温度も数100度に達すると思われる。

そこでこれらの結果をもとに、本研究では熱処理によって皮膜硬さが変動する無電解ニッケルめっき皮膜を中間層とし、TiN薄膜をコーティングすることによって発生する熱を利用して、無電解ニッケルめっき皮膜を加熱処理し、2次硬化させめっき皮膜の硬さや耐摩耗性の改善を図るとともに、熱遮蔽膜や傾斜機能膜(硬さ)としての可能性についても検討したものである。

* 上原ネームプレート工業(株) ** メルテックス(株)

2. 実験方法

2.1 試験片

めっき用試験片には市販の一般構造用圧延鋼材 SS41 を用い、圧延帯鋼をマシンソーで所定寸法 (50×50×3mm) に切断後一隅に 1.5mmφ の穴を開け、表面をエメリー紙 (700 番) で研磨し、アセトン中で 10 分間超音波脱脂後、めっきの付着防止のために側面および裏面に絶縁塗料 (フロンマスク) を塗布した。めっき直前にメチルアルコール中で 10 分間超音波脱脂し、10%塩酸中に 10 分間酸洗し、水洗して無電解ニッケルめっきを行った。その後 3~5×15×3mm に切断し、所定時間 Ti または TiN コーティングを行った後、各種の評価試験に供した。

2.2 無電解ニッケルめっき

無電解ニッケルめっき液は、連続補給型の長寿命使用のものであり、めっき液自動管理装置を組み込んだ全自動めっきシステムを構築して行った。このシステムの採用により、従来の人手による浴分析 (金属塩と還元剤の補給、pH 調整) では不可能であった管理精度を長時間満足させ、高品質のめっき皮膜の追求が可能になった。また、無電解ニッケルめっき液としてはメルテックス (株) 製の連続型めっき液 (エンプレート NI-411) を用いた。無電解ニッケルめっき液の標準めっき条件と実験条件を表 1 に示す。

表 1 海外の処理状況

内 訳		割 合	
造 浴	エンプレート NI-411A	60 mL/L	
	” NI-411B	180 mL/L	
	蒸留水	760 mL/L	
補 給	エンプレート NI-411A	適 宜	
	” NI-411C アンモニア (10%)		
め っ き 条 件	項 目	標 準	範 囲
	めっき温度 (K)	358	353 ~ 363
	めっき時間 (s)		90 ~ 619.2
	pH	5.2	5.0 ~ 5.4
	金属ニッケル濃度 (g/L)	5.8	5.4 ~ 6.2
	負荷量 (dm ² /L)	0.75	0.5 ~ 1.0

2.3 高周波励起型イオンプレーティング

ポストコーティングに用いた RFIP 法は 1973 年に村山らによって提案された方法で、蒸発源 (陽極) と基板 (陰極) の間にリングまたはコイル状の高周波電極を設け、高周波振動

電場 (13.56MHz) により導入ガスの励起とプラズマの発生維持を行い、ガスと蒸発粒子のイオン化を促進し、印可した直流電界によりイオン化粒子を加速吸引し基板上に皮膜を形成する方式である。放電状態は 10⁻²Pa 台でも安定維持されるため、基板の温度上昇の抑制や膜質の改善ができるとされているが、TiN 薄膜を 2~3μm の厚さにコーティングすると、基板温度は数 100℃ に達することがわかっている。コーティングに先立って、切断試料はアセトンとバクロールエチレンの混合溶液中で 10 分間の超音波洗浄を行った。

コーティング操作は、アルゴンガスを 6.7×10⁻²Pa まで導入し、高周波出力 600W で、基板に 1,500V の負電圧を印加し、600 秒間基板のスパッタクリーニングを行った。引続き 6.7×10⁻³Pa まで再排気し、基板温度が室温になるまで自然放冷とした。その後、窒素ガス (以下 N₂ ガスと略記) を 2.7×10⁻²Pa の所定圧力まで導入し、高周波圧力 600W、直流加速電圧 1,500V、電子ビーム出力 1,000W で TiN 薄膜をコーティングした。表 2 にそれらのコーティング条件の一覧を示す。

表 2 高周波励起型イオンプレーティングのコーティング条件

パラメーター	範 囲
前処理 超音波脱脂 (アセトン+トリクロルエチレン)	600s
アルゴンスパッタリング アルゴンガス圧力 RF 出力 DC 加速電圧 スパッタリング時間	6.7×10 ⁻² Pa 600W 1,500V 300s
Ti・TiN コーティング Ar・N ₂ ガス圧力 EB 出力 RF 出力 DC 加速電圧 蒸着時間 基板-蒸発源間距離 蒸着速度	2.7×10 ⁻² Pa 1,000W 600W 1,500V 1.8~14.4Ks 300mm 0.04μm/min

2.4 複層無電解ニッケルめっき皮膜の評価

作製した無電解ニッケルめっき皮膜は、熱処理温度: 150~700℃、時間: 7.2ks の範囲で、炉内に不活性ガス (アルゴンガス) を導入しながら、ガス置換雰囲気下で行った。また終了後も不活性ガス雰囲気下で炉内冷却させ、300℃以下

になってから取り出した。

熱処理及び複層化処理を終了した無電解ニッケルめっき皮膜について X 線回折試験を行い、その回折図形の変化から熱処理温度による無電解ニッケルめっき皮膜の再結晶の程度や析出物の有無について調べた。

また、無電解ニッケルめっき皮膜の硬さは、マイクロビッカース硬度計を用いて表面硬さ及び皮膜断面の硬さ分布を測定した。測定条件は負荷荷重 10,50,100gf, 保持時間 30 秒であった。

3. 結果及び考察

3.1 基板温度の上昇特性

前述したようにイオンプレーティング法では、基板はコーティングに伴ってプラズマ中のイオン化粒子の衝突を受け、イオン粒子の有する運動エネルギーの一部が熱エネルギーに変換され、基板温度を上昇させることが確かめられている。前処理として行った Ar ガスイオンによるスパッタクリーニングにおける平均温度上昇速度は 2.8℃/min であり、Ti 及び TiN コーティング時の平均温度上昇速度は 1.7℃/min であることがわかった。基板温度の上昇は、大きく熱エネルギーによる寄与分と電子ビームで溶解したルツボ内の融体 Ti からの熱輻射による寄与分とにわけて考えるべきである。アルゴンスパッタ時のガス圧力 6.7×10^{-2} Pa と TiN コーティング時のガス圧力 2.7×10^{-2} Pa を単純比較すると、前者の方が数倍ガス分子数が多いため、同程度のイオン化率とすると高周波励起によってイオン化される割合も基板に衝突するイオン化粒子の数も数倍多くなるため、基板温度の上昇速度を早くすると考えられる。また後者では Ar ガス分子の方が窒素ガス分子よりイオン化率が高いことや基板上の Ti 原子として中性蒸発粒子とイオン化粒子の 2 種類があり、基板到達後の最蒸発、表面拡散や析出現象等を経て皮膜形成に至る過程で熱エネルギーの一部を消費するために、前者に比べ基板温度の上昇速度が若干低く抑えられると考える。本研究の TiN コーティングにおいて、前述の条件で 14.4ks コーティングした時の到達基板温度は約 400℃ と推定され、後述する硬さ変化に及ぼす熱処理温度の影響からの判定より若干低いことがわかった。

3.2 無電解ニッケルめっき皮膜の硬さに及ぼす熱処理温度の影響

無電解ニッケルめっき皮膜の構造は、皮膜中のリン含有量によって結晶質から非晶質まで変化する上に、加熱することによってニッケルの結晶化が進み、同時に皮膜中にリン化ニッケルを分散析出し、皮膜硬さを上昇させることが確かめられている。本研究に用いた NI-411 でも同様の傾向を示し、めっきしたままでの硬さはいずれのめっき温度とも 550~600

の範囲にあり、わずかに 70℃での硬さが高いがめっき温度の影響をあまり受けないことがわかった。熱処理温度の上昇に伴う硬さ増加は、70℃では 150℃で硬さの変化が認められるが、ほとんど同一の硬化挙動を示す 80と 90℃では 150℃までは変化しない。その後はめっき温度が高いほど硬さが上昇し、極大値は 70℃で 1020、80℃で 1080、90℃で 1100 前後となり、さらに温度を上昇すると減少することが確かめられた。その全体の傾向をめっき温度毎に図 1 に示す。

図より各めっき温度とも硬さ変化の傾向が非常に似ているが、70℃では熱処理温度を高くしても硬さ低下が生じにくいことがわかる。これはめっき温度の低い皮膜の方がより高温まで耐える一即ち耐熱性の良いことを意味している。後述する熱処理後の皮膜の X 線回折図形からも、70℃のめっき皮膜における特異な挙動が注目されており、その原因の一端を皮膜組成の差異に求めることができる。それは NI-411 を用いて 70℃で作製しためっき皮膜中のリン含有量が 10%以上とな

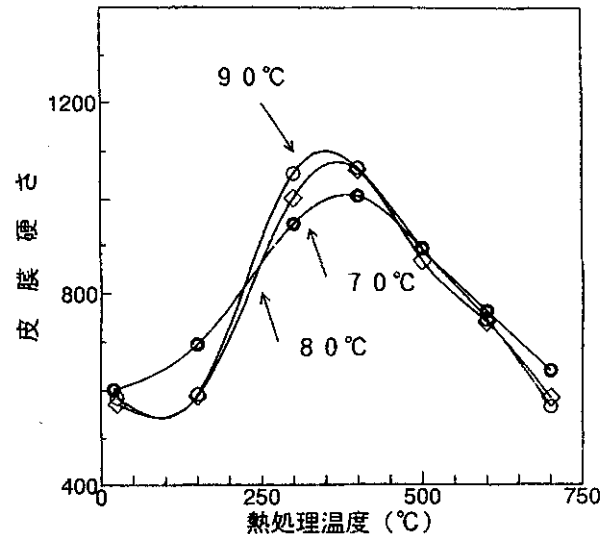


図 1 無電解 Ni めっき皮膜硬さに及ぼすめっき温度と熱処理温度の影響 (3.6ks)

り、原子%で示すと 18 パーセント以上になることに関連している。すなわち、平均リン含有量としてはニッケル-リンの金属間化合物 (Ni_3P , リン化ニッケル) の理論組成 (25%) に達していないが、局部的には熱処理により高リン量を含む準安定結晶相が生成され高温までその相が維持される。微細な金属間化合物が皮膜中に形成されると、析出硬化現象を引き起こすので、ニッケルを主体とする皮膜より高温まで硬さが維持され、耐熱性が向上してもおかしくないと考えている。つまり 400℃前後の高温まで金属間化合物相と周囲のニッケル相との間の粒界反応により、リン化ニッケル結晶が成長を続け、その分散割合の結果、400℃で極大硬さを示すことになったと推定される。

3.3 無電解ニッケルめっき皮膜の構造解析

全自動めっきシステムを用いて作製した無電解ニッケルめっき皮膜の厚さは、めっき温度 70℃が 110, 385, 510, 690 μm の4種類, 80℃が 260 μm, 90℃が 130 μm であった。70℃から 510 μm を選び, 80℃と 90℃の試料と一緒に熱処理を行い, 皮膜表面から 100 ~ 50 μm 研磨除去し, 構造解析のために X 線回折を行った。測定した X 線回折パターンから熱処理による無電解ニッケルめっき皮膜の構造変化に, めっき温度が大きな影響を及ぼしていることがわかった。すなわち, 皮膜中のリン含有量はめっき温度が低いほど高くなり, めっきまま状態でアモルファス構造をとり, 温度が高くなるにつれて微結晶の集合体からのブロードなピークを示す。各めっき温度別に図 2 ~ 4 に X 線回折パターンを示す。

めっき温度 70℃の特徴は 250℃までアモルファス構造(単相の準安定結晶相)が生成され, 300℃で相分離が始まり若干高角側へシフトした Ni₃P 相の析出が, 350℃以上で Ni₃P 相の成長(強度増加)と Ni 相の結晶化と成長が認められ, その強度はほぼ同程度であった。80℃では 150℃までアモルファス相であるが, 300℃以上で Ni 相の晶出と結晶化が進行し, 400℃以上で非晶質相からの Ni₃P 相の析出と結晶化が認められ, Ni 相の X 線回折強度は高温ほど大きい。90℃はほぼ 80℃と同様の結晶化過程をたどるが, 最終結晶した Ni 相からの X 線回折強度は極めて強く, 80℃の強度の 3 倍以上に達していることがわかった。これら結晶化の程度や後述する皮膜硬さの変化から, 無電解ニッケルめっき皮膜中のリン含有量を推定することが可能であると考えられる。また, 無電解ニッケルめっき皮膜構造を示唆する X 線回折図形を図 5 に示す。

この図はめっき温度 70℃, 熱処理温度 300℃の皮膜で観察

されたもので, 図中 1 は皮膜を 100 μm 研磨除去した位置の回折パターンであり, 以下 50 μm 研磨しながら測定を繰り返したところ, 1 に認められた約 47° のピークが深さ位置を変えると, 次第に消失してゆくのことが認められる。他の回折ピークはいずれも Ni 相もしくは Ni₃P 相からのものであり, 深さ位置を変えても変化していないことから, 100 μm 深さの位置には通常では存在しない結晶相が出現していることを示唆している。後述する軽負荷(10gf)で測定しためっき温度 70℃で作製した無電解ニッケルめっき皮膜の断面硬さ分布において認められる周期的なハンチング現象を考慮すると, 硬い物質の存在が推定される。この種のハンチング現象は 80℃でも一部出現しており, めっき温度が低いほど認められやすいことがわかった。

3.4 イオンプレーティング処理による無電解ニッケルめっき皮膜硬さの影響

3.4.1 ハンチング現象について

無電解ニッケルめっき皮膜の断面硬きに認められるこのようなハンチング現象は, めっきままの状態では認められず, 皮膜が加熱されてはじめて発現することが確かめられている。図 6 に測定負荷を変えた時に認められた無電解ニッケルめっき皮膜の断面硬さ分布を示す。これは皮膜内における局部的な組織のバラツキが, 硬さという物理量の変動となって測定されたものであり, 軽負荷(10gf)を用いることによってより大きな変動となって現れている。測定負荷を増やすと(50gf), 研磨断面の影響を受け難くなるため断面全体にわたって硬さの低下とハンチング回数の減少が認められた。まためっき温度が低いほど激しく現れることから, 皮膜中に含ま

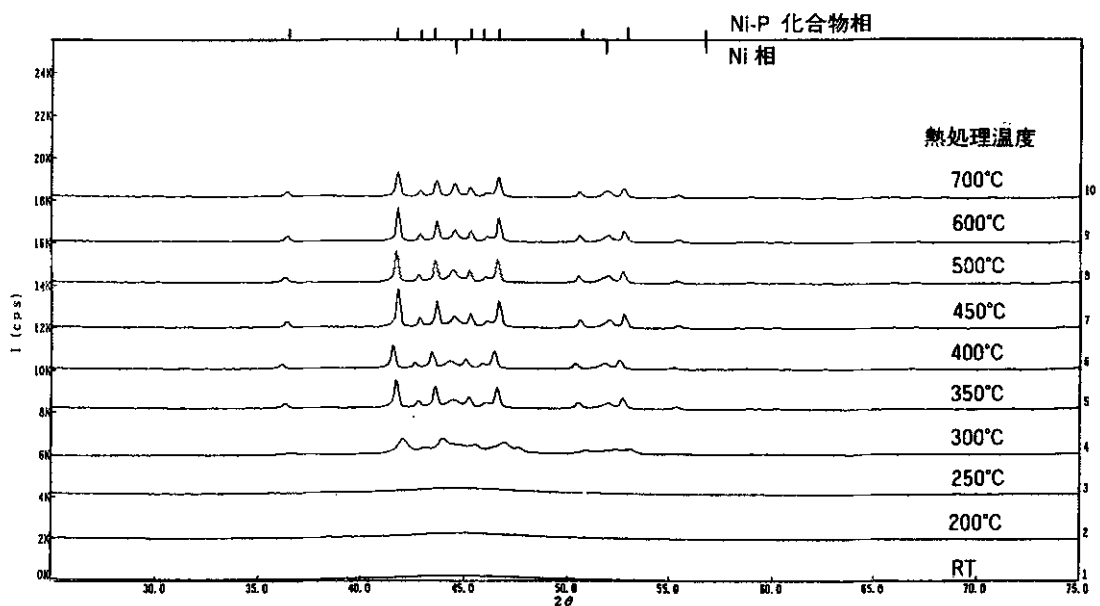


図 2 X 線回折図形 (めっき温度 70℃)

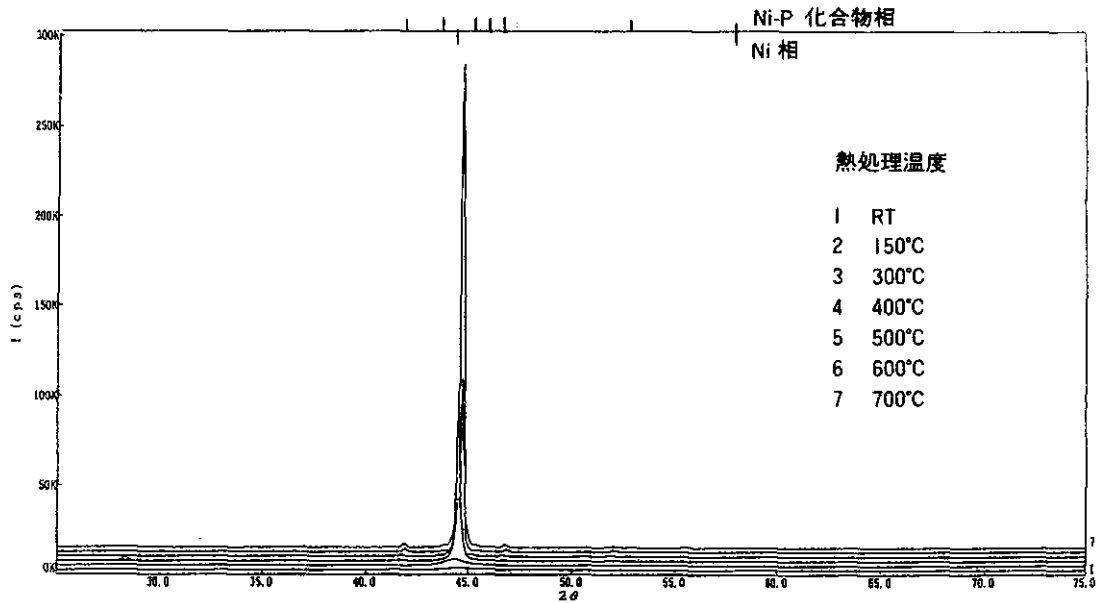


図3 X線回折図形 (めっき温度80°C)

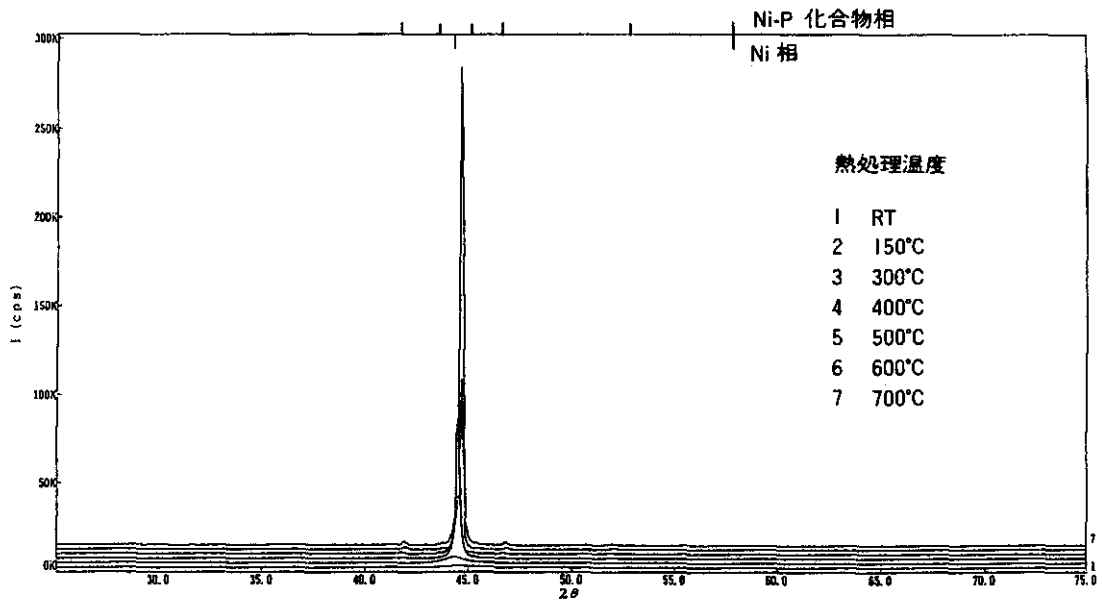


図4 X線回折図形 (めっき温度90°C)

れるリン量との関連を推測される。ここで述べているリン量が皮膜中の平均含有量を示すものであり、局所的なリン量の偏析に関する情報を全く持っていないこと、無電解ニッケルめっきの基礎析出反応の一つにリンの直接還元反応が有力視されており、局所的に平均値以上のリン量を含む皮膜形成が活発に行われてもおかしくないこと、無電解ニッケルめっき皮膜の成長方向が垂直方向でなく二次元的であり、そのランダムな積み重ねによる堆積の結果として皮膜形成が行われること、等を考慮すると、無電解ニッケルめっき皮膜は様々なリン量を含有する二次元層が立体的に組合わさったものであると推定される。高いリン量の二次元層が一定温度以上に加熱されると、Ni₃P相が優先的に結晶化し皮膜硬さを増加さ

せる。しかし比較的リン量の低い二次元層ではNi相の相分離とNi₃P相の結晶化の2段階の再結晶化であり、硬さとしてはNi相主体となるため低下する。これにより生じた硬さの差がハンチング現象として現れ、その繰返しの周期性は図の解析から100 μm前後と推測される。一方、めっき温度80°Cでもハンチング現象が認められるが、70°Cに比べあまり変化は激しくないことがわかった。図7にめっき温度80°Cで得られた無電解ニッケルめっき皮膜断面の硬さ分布を示す。イオンプレーティング時間が1.8ksと短時間であるにもかかわらず、ハンチングがはっきりと認められている。

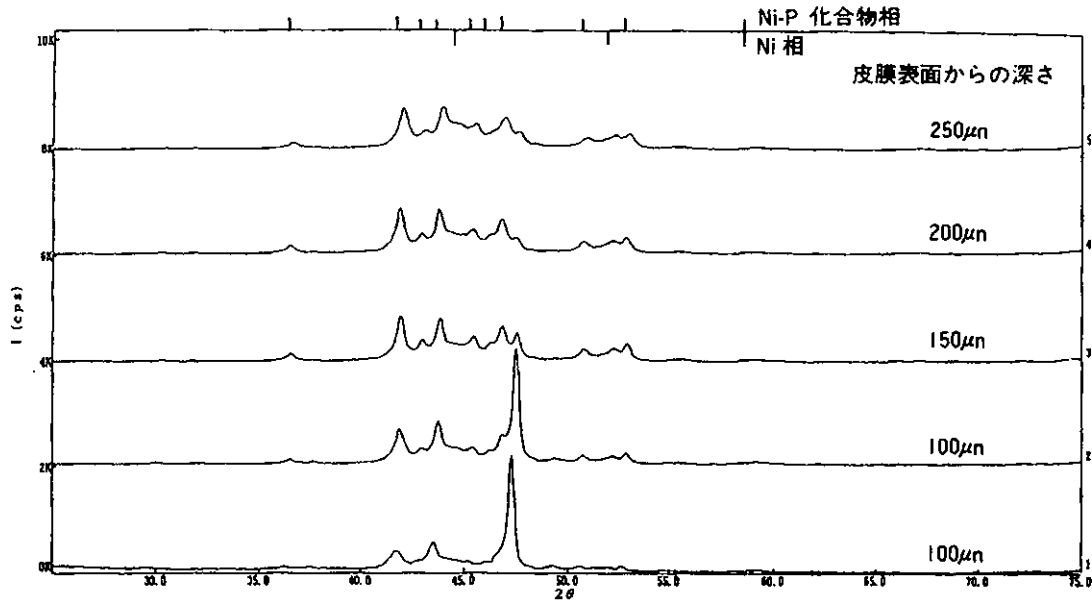


図5 X線回折図形 (めっき温度70°C, 熱処理温度300°C)

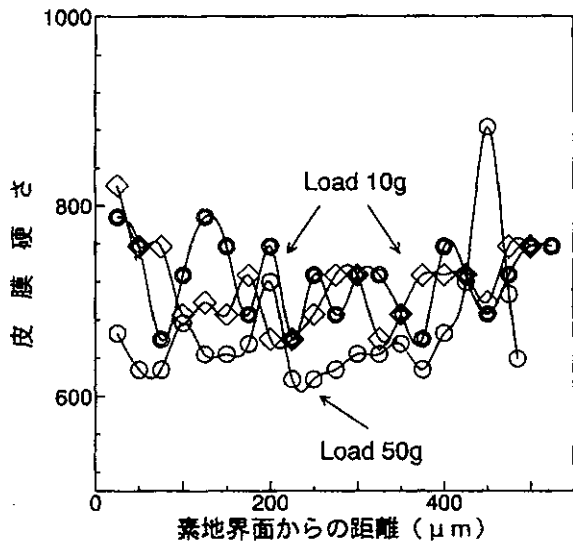


図6 無電解Niめっき皮膜の硬さ分布 (Ti3.6ks, めっき温度70°C)

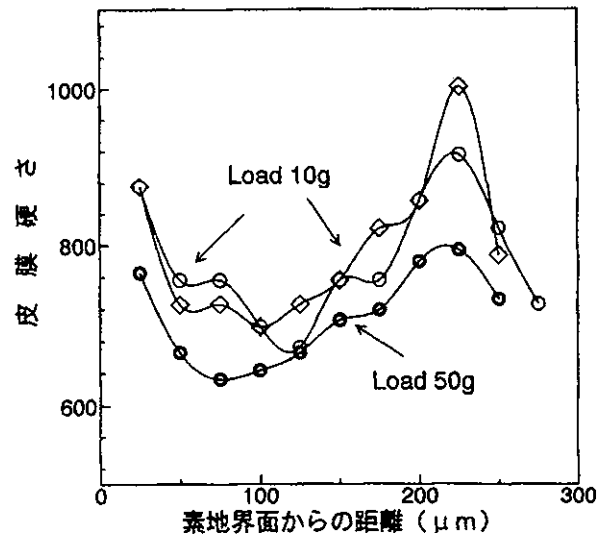


図7 無電解Niめっき皮膜の硬さ分布 (Ti9.0ks, めっき温度80°C)

3.4.2 めっき温度の影響

めっき温度70, 80, 90°Cで作製した無電解ニッケルめっき皮膜 (膜厚はそれぞれ510 μm , 260 μm , 130 μm) を対象に, TiまたはTiNコーティングを行い, コーティング時間 (1.8~9.0ks) が無電解ニッケルめっき皮膜の断面硬さ分布に与える影響を図8~11に示す。めっき温度の特徴として, 70°Cは最大9.0ksコーティングしても, 硬さ分布にほとんど変動が認められずほぼ一定であること, 80°Cは皮膜表面に向かって硬さが増加し, その値も時間が長いほど高くなること, 90°Cは1.8ksで皮膜表面に向かって硬さが急上昇するが, その値は時間が長くなってもほとんど変わらないことがわかった。

硬さの変動幅と到達値はめっき温度が高いほど大きくなる傾向を示しており, さらに80°Cでは皮膜表面近傍で硬さが低下しており, めっき皮膜内で極大硬さとなる現象が見いだされた。この現象を利用することで, 皮膜内に硬さの傾斜機能性を持たせることが可能と考えている。無電解ニッケルめっき皮膜内にこのような硬さ分布の変動が生じるのは, 前述したようにイオンプレーティングに伴う基板加熱に由来し, 10^{-2} Pa台の真空度では熱移動は輻射が主体であり, しかも基板の熱損失は基板が絶縁碍子を介して装置本体に取り付けられているため, 一定時間経過後には飽和状態となり総体的には小さくなり, 熱収支の結果として皮膜温度の上昇を招くことに

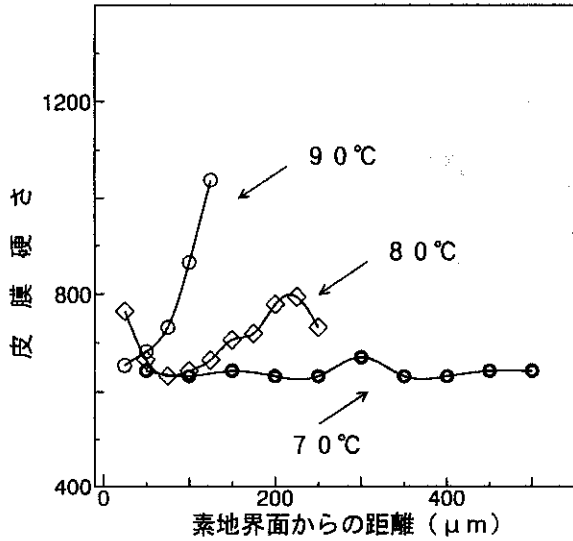


図8 無電解Niめっき皮膜の硬さ分布及ぼすめっき温度の影響 (Ti1.8ks)

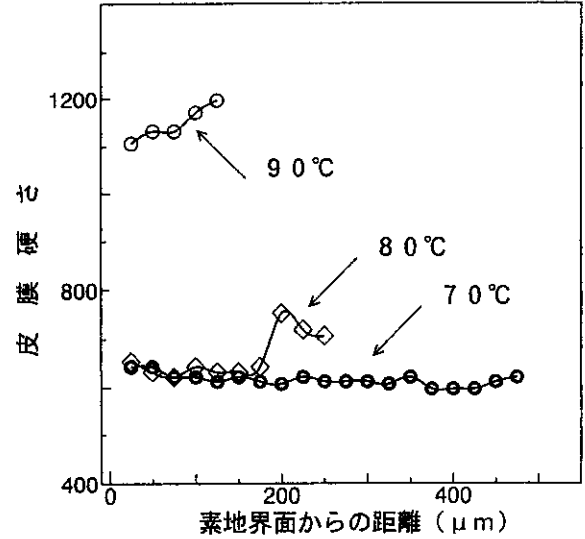


図10 無電解Niめっき皮膜の硬さ分布及ぼすめっき温度の影響 (Ti4.1ks)

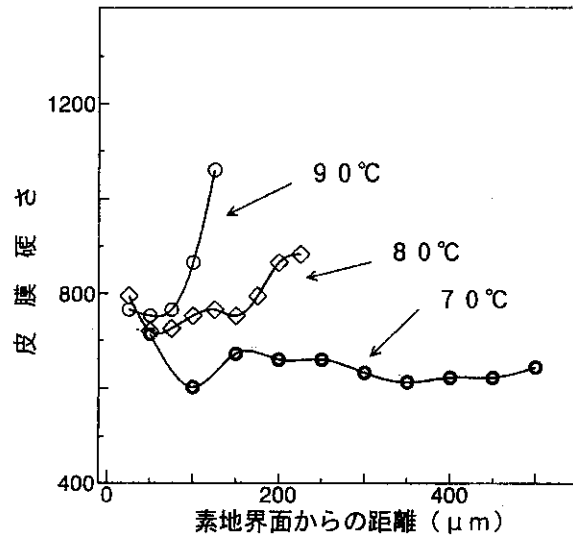


図9 無電解Niめっき皮膜の硬さ分布及ぼすめっき温度の影響 (Ti5.4ks)

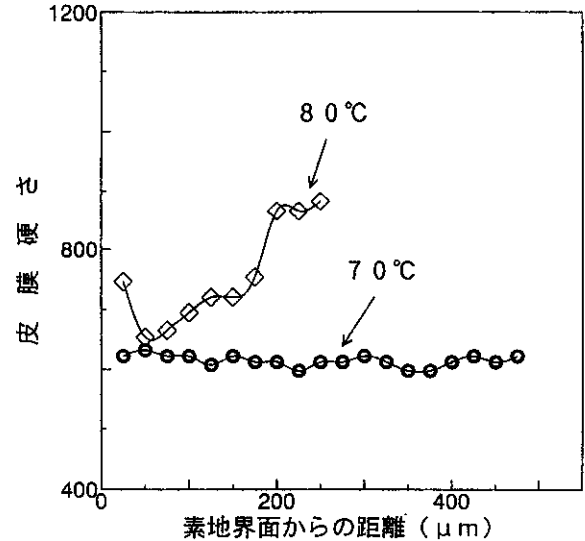


図11 無電解Niめっき皮膜の硬さ分布 (TiN9.0ks, Load50g)

なると考えられる。コーティング時間が短いと、基板保持部材への熱移動のために皮膜界面近傍では硬さが低いままである。時間が長くなるに従い、皮膜全体の熱集積が進み到達温度が高くなり硬さを増加することになる。皮膜中のリン含有量、コーティング時間、皮膜厚さ等の諸条件を調整することで、めっき皮膜断面の硬さ分布をある程度任意に変動させたり、傾斜させたりすることが可能であると思われる。

またこれらの図からは、各めっき温度で作製しためっき皮膜の膜厚に大きな差があるため、これらの変化の主たる原因がリン含有量の差にあるのか、単なる膜厚の差によるものなのか判然としないため検討することとした。

3.4.3 無電解ニッケルめっき皮膜厚さの影響

めっき温度70°Cで作製した110, 385, 690 μmの3種類の皮膜厚さを対象に、TiNコーティングを1.8~14.4ksの時間範囲で行って得られた無電解ニッケルめっき皮膜の断面硬さ分布を図12~15に示す。めっき膜厚の差にもとづく硬さの変動はあまり顕著でなく、コーティング時間による影響が大きいことがわかった。皮膜硬さはコーティング時間が長くなるほど硬くなり、1.8ksでは全く変動を示さず、3.6~10.8ksの範囲はほぼ同じ硬さであり、14.4ksで急上昇し最高硬さとなった。この硬さ変化の経過が膜厚間でほとんど差を生じていないことから、膜厚の影響が極めて小さいことを示しているように思う。また3.6ks以上で皮膜表面近傍の硬さが急

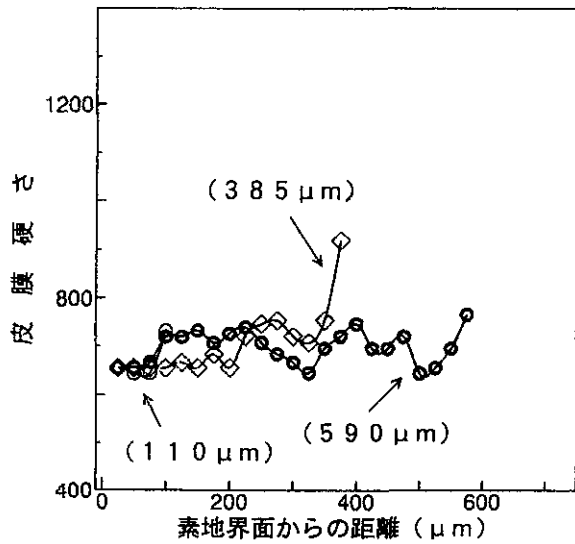


図12 無電解Niめっき皮膜の硬さ分布及ばすめっき膜厚の影響 (TiNIP3.8ks)

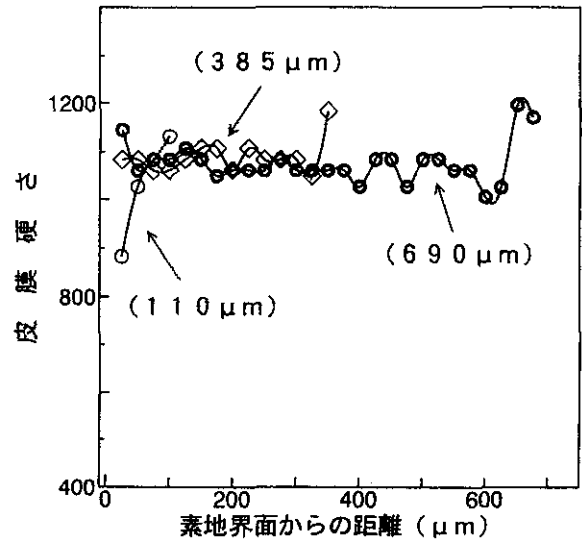


図14 無電解Niめっき皮膜の硬さ分布及ばすめっき膜厚の影響 (TiNIP14.4ks)

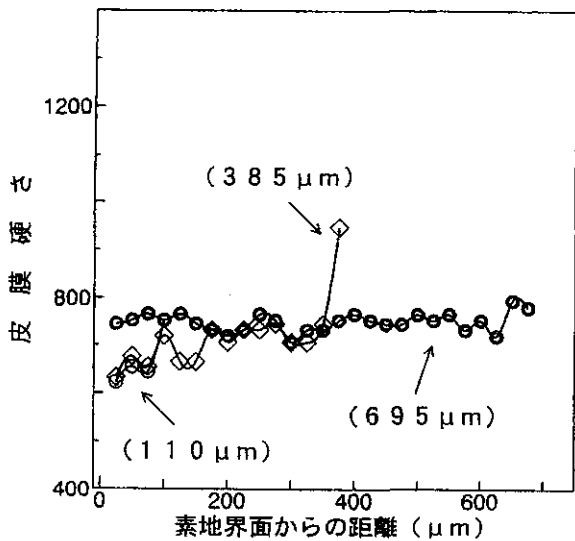


図13 無電解Niめっき皮膜の硬さ分布及ばすめっき膜厚の影響 (TiNIP7.2ks)

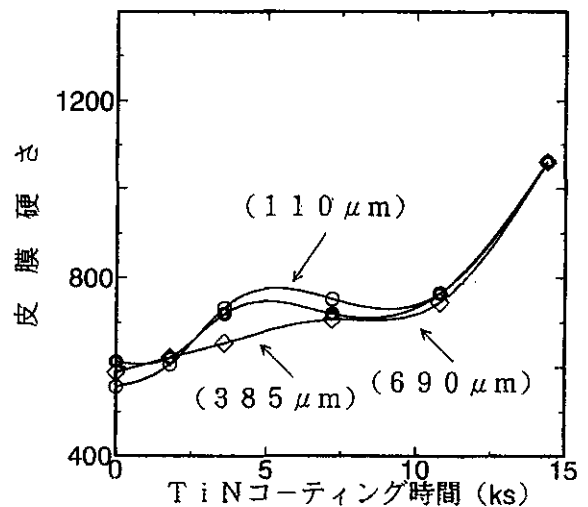


図15 無電解Niめっき皮膜の硬さ分布及ばすTiNコーティング時間の影響 (70°C)

激に増加する現象が認められており、皮膜全体の硬さを増加させたり、皮膜内は比較的硬さが低く表面近傍のみを硬くさせたりすることが可能であることがわかった。図15は素地界面から100 μm の位置の皮膜硬さをコーティング時間の影響として見たもので、図1の熱処理温度の影響と考えあわせると、実際に無電解ニッケルめっき皮膜の到達温度が推定される。それによれば1.8ksで100°C以下に相当し、10.8ksまでが約200°C、14.4ksで400°C前後となることがわかる。これらの数値から前述のめっき温度90°Cでの硬さの急増は、めっき膜厚の影響によるものではなく、無電解ニッケルめっき皮膜の再結晶化温度に大体対応して生じていることがわかる。その結果、硬さの増加を引起こした原因の一つは、再結晶化

に伴う結晶粒の微細化であると考えている。

4. 結論

本研究は無電解ニッケルめっき皮膜の利用に当たって、皮膜のより一層の高機能化を図ろうとするもので、主にプレス金型等の精密機械部品を対象にめっき温度と皮膜厚さを変えた無電解ニッケルめっき皮膜を作製し、イオンプレーティングによるTiまたはTiN薄膜コーティングと組合わせた複層化処理について検討し、無電解ニッケルめっき皮膜内に傾斜機能(硬さ)や任意の硬さ分布を有する高機能型の複層めっき皮膜の開発の可能性について検討し、得られた知見につ

いて以下に示す。

- 1 無電解ニッケルめっき皮膜とTiまたはTiN薄膜との複層化処理を行うことにより、無電解ニッケルめっき皮膜の断面硬さ分布を任意に変動できることがわかった。これにより複層プレス金型を開発する上で、はっきりとした見通しが得られた。
- 2 複層化処理のための諸条件、すなわちめっき条件、めっき膜厚、コーティング条件等をコントロールすることで、無電解ニッケルめっき皮膜の極大硬さの付与、硬さを皮膜表面に向かって徐々に増加させた傾斜機能膜の形成、基板の加熱を軽減する熱遮蔽膜の効果等を、ある程度自由に設計できることがわかった。
- 3 「加熱硬化させた厚い無電解ニッケルめっき皮膜+TiN薄膜」による表面硬化処理は、優れた耐摩耗性に加えて、雑形状の製品で特に耐食性を要求する対象に向いており、利用分野のより一層の拡大が期待できる。

参考文献

- 1) 神戸徳蔵；無電解めっき，(1984) ,1～64，楳書店
- 2) 阿部芳彦，作田庸一，八十島幸雄;北海道立工業試験場報告 No.283 (1984)
- 3) 最新表面技術総覧，P.423～487 (1988)，美巧社
- 4) 昭和60年度無電解めっき技術研究会報告書，P.21～36，68～76 (1986)，日本鍍金協会十日会・東京都鍍金工業組合連合青年部会
- 5) 阿部芳彦，赤沼正信，千葉国雄，中尾英弘，岩沢裕之，川島 敏;北海道立工業試験場報告 No.291 (1992)
- 6) 松岡政夫，前川 諭，岩倉千秋;金属表面技術，Vol.41，No.3，P.109 (1990)
- 7) 仲村太一；金属表面技術，Vol.40，No.9,P.25(1989)
- 8) 渡辺 徹；金属表面技術，Vol.41，No.4,P.13(1990)
- 9) 伊藤英弥；実務表面技術，Vol.31，No.9,P.413(1984)
- 10) 逢坂哲弥，小岩一郎；金属表面技術，Vol.34,No.6，P.330 (1983)
- 11) 増井寛二，丸野重雄，山田敏夫；日本金属学会誌，Vol.41，No.11，P.1130 (1977)
- 12) 増井寛二，立原三樹，山田敏夫，辻本得蔵;日本金属学会誌，Vol.44，No.2，P.124 (1980)
- 13) 逢坂哲弥，小岩一郎，川口純；表面技術，Vol.40，No.7，P.807 (1989)