

機能性薄膜の活用技術(まとめ)

浅野 俊之* 斎藤 均**
酒井 洋一* 高萩 泰*

1. 緒 言

複合めっきは、ある物質と他の物質との複合化による材料開発の考え方を表面処理技術に取り入れたものと考えられる。複合めっき(分散めっき)技術は、めっき金属と無機物あるいは有機物の微粒子との組合せによって耐磨耗性、自己潤滑性、耐食性などの機能性向上を中心に研究されてきており、最近では機械部品、自動車部品等に利用されつつある。しかしながら、めっき皮膜中の微粒子の共析の均一化、マトリクス金属と分散微粒子との組み合わせ及び最適共析量と機械的特性との関係など解決すべき問題点が多く残されている。

県内の関係業界においても、耐磨耗性向上のために硬質クロムめっき、無電解(化学)ニッケルめっき、侵炭処理、窒化処理、熱処理などの各種表面処理が用いられているが、より一層の機能向上が求められている。

そこで、炭化ケイ素、アルミナを分散剤にした耐磨耗性向上のための複合めっきとマイクロカプセルの手法を用いてめっき皮膜中に油滴を分散共析させた自己潤滑性めっきを試みた。

また還元剤を利用してニッケルを析出させる無電解ニッケルめっきは均一析出性がよく、耐食性・耐磨耗性に優れた特性を示し、幅広く利用されている。しかし、その老化液は、現在めっき液としての再利用はできず、全量廃棄しなくてはならない。ロンドン条約による海洋投棄の全面禁止や埋立処分場の新規確保の困難さから、老化廃液の有効利用が今後重要な課題となってくる。

そこで廃液を利用する上で障害となる硫酸イオン、塩素イオンを用いずにめっき浴を調製し、その浴単独の安定性と安定剤による効果を検討した。

2. 耐磨耗性複合めっき

2.1 複合めっき条件と試験片の作成

めっき浴上してワット浴(表1)及び塩化物浴(表2)を使用した。なお、電気ニッケル-リン合金めっきはワット浴に亜リン酸5、10g/L、あるいは次亜リン酸ナトリウム10g/Lを加えて使用した。この浴に分散剤として2種類の炭化けい素(昭和電工(株)製高純度炭化けい素超微粉 DU-A-1 (平均粒径0.43 μ m、比重3.2、SiC 98.0%)、DU-A-3 (平均粒径4.35 μ m、SiC 99.6%)、及びアルミナ(平均粒径1.0 μ m、BUEHLER社製 MICRO POLISH研磨材)を添加して使用した。

めっき槽は、角型塩ビ槽(400ml120×120×50mm)を用い、

表1 ワット浴組成

NiSO ₄ ・6H ₂ O	240g/L
NiCl ₂ ・6H ₂ O	45g/L
H ₃ BO ₃	30g/L
Temp.	50℃
pH	4.0
pH(亜リン酸添加時)	3.0

ヒータ-により加温し、スターラー攪拌により懸濁液の安定を保った。試料はみがき鋼板(SPCC 50×100×1mm)を用い、めっき面はマスキングにより50×50mmとした。試料は水酸化ナトリウム溶液中で15秒間陰極電

表2 塩化物浴組成

NiCl ₂ ・6H ₂ O	300g/L
H ₃ BO ₃	30g/L
Temp.	50℃
pH	4.0

解脱脂を行い水洗した後、直ちにめっきした。めっきは、分散剤量を10,30,50g/Lと変化させると共に、共析時の電流密度を2, 5, 10A/dm²と変化させた。

2.2 結果及び考察

2.2.1 界面活性剤のめっきに対する影響

微粒子を電析により共析させる場合、微粒子の表面電位が大きく関係すると考えられる。すなわち粒子が負に帯電している場合には共析しにくく、正に帯電している場合には共析し易いと考えられる。

カチオン、ノニオン系の界面活性剤を5, 10, 25, 50mg/L添加し、電流密度を1,3,5, 10A/dm²でめっきを行った。そのときの外観の状態はアンモニウムクロライド系カチオン界面活性剤を添加した場合黒っぽくなり、低電流密度側で顕著であった。しかしカチオン系でもアミン酢酸塩系では影響を認めず、ノニオン系界面活性剤でも影響は認められなかった。また、25mg/L以上の界面活性剤濃度では空気攪拌では発泡した。

この界面活性剤の複合めっきに対する影響ではカチオン系を添加すると、添加しないものと比較して共析量はほとんど変化しないが、アニオン系やノニオン系界面活性剤では共析量の低下が起こった。カチオンの場合-ジ分散剤にすでに別のカチオンが吸着しているため、界面活性剤による影響はあまりないが、アニオンやノニオンの場合には粒子へのカチオンの吸着が阻害され、共析量の低下を引き起こすと思われる。

2.2.2 Ni-SiC複合めっきの共析量

試料を垂直にして複合めっきを行った場合、共析微粒子の脱落によると思われるピットが発生し、このときの共析量は約5.4%とほぼ一定であるが、試料を鉛直方向に対して約8度傾けると粒子が垂直の時よりも保持時間が長くとれるためピットが起らないものと考えられる。分散剤濃度と共析量の関係は、分散剤濃度が大きくなるにつれて共析量も増大する。分散剤濃度が高く、膜厚の厚い方が共析量のばらつきが小さくなっている。この原因としては、分散剤の量が多いときの方が微粒子の分散状態が安定であり共析機構が安定していることと、共析量測定における秤量誤差が小さくなることが考えられる。

2.2.3 共析量に及ぼすめっき浴の種類、添加剤、粒子径の影響

ワット浴と塩化物浴及び光沢剤を用いて複合めっきを行ったところ、添加剤としてサッカリン・ブチンジオールを使用した場合には、ワット浴の約 2~4vol% に対し塩化物浴は約 8vol%、ワット浴に亜リン酸を加えてニッケル-リン合金皮膜とした場合は約 15vol% とかなり高くなる結果が得られた。

粒子径の異なる場合の共析量は浴の種類によってかなり異なるが、いずれの場合も粒子径が大きくなると共析量が増加した。これは粒子径の大きい方が沈降速度が早く、試験片表面に付着し易い状況となり共析量が増加しているものと考えられる。

また、浴の種類による共析量の違いは、浴中の各種イオン濃度や添加剤によって粒子表面あるいは陰極表面への吸着の程度に差を生じたためと考えられる。これらのことから、粒子の共析にはめっき浴の種類、添加剤、粒子径が深く関与していることが解る。

2.2.4 アルミナ複合めっきの共析量と耐摩耗性

アルミナ研磨材を用いた場合、共析量は SiC に比べ少なかった。

磨耗試験結果では、Ni-SiC 複合めっきよりも磨耗減量が若干多い。この原因は、SEM 観察から粒子が凝集した二次粒子の形で析出していたため、複合皮膜を脆化させ、脱落した粒子が研磨材として働いたためと考えられる。したがって、強固な皮膜を形成するためには懸濁液の分散の安定化を図り、二次粒子生成を抑えることが必要である。

2.2.5 磨耗試験結果及び粒子径、熱処理の影響

磨耗試験片は、分散剤添加量及び電流密度を変化させ、それぞれ膜厚が 20 μm となるように複合めっきしたものをを用いた。

添加剤のないワット浴、塩化物浴では、0.43 μmSiC の共析量と耐摩耗性には相関関係がみられない。これはワット浴からのニッケルマトリックスが柔らかく、SiC の平均粒径が 0.43 μm と小さい為に、皮膜の硬度が H_{HV} 305 から 532 まで増加したにもかかわらず SiC がニッケルとともに削り取られる磨耗形態であったと考えられる。4.35 μm の SiC を共析させると耐摩耗性は著しく向上し、熱処理を行ってもその値に変化はなかった。

ワット浴、塩化物浴に光沢剤を添加した浴ではマトリックス硬度の向上から粒子径の違いによる差は小さくなった。これを熱処理すると、0.43 μmSiC の方は光沢剤無添加時に近いものへと大きく変化するが、4.35 μmSiC では変化の幅が小さい。この原因としては、光沢剤添加による皮膜硬度が熱処理によって軟化したことによると考えられる。このことから、耐熱性は低く、一度熱の影響を受けると耐摩耗性は低下することがわかる。

マトリックスに Ni-P 合金を用いると、分散剤を添加しない皮膜はもろく、磨耗量はニッケルよりも多いが、0.43 μmSiC を添加した場合は、磨耗量が 50~60% 減少し、耐摩耗性が向上した。素地表面に達するまでその値に変化はなかった。4.35 μmSiC を用いた場合でもその効果は変わらず、共析量が異なっても磨耗試験結果に差がみられなかった。熱処理の効果では、0.43

μmSiC ではほとんど影響しないが、4.35 μmSiC では更に耐摩耗性が向上した。これは、熱処理によって Ni-P が Ni₃P に結晶化したためと考えられる。しかし、0.43 μmSiC の時には熱処理による効果がほとんど見られないことから、皮膜の高い内部応力や皮膜のもろさがそのまま試験結果に表れているように思える。この Ni-P-SiC 合金皮膜は非常にもろく、顕微鏡で観察すると多くのクラックを生じていたが、SiC の共析とともにこのクラックが減少した。これは SiC の共析により Ni-P 皮膜の内部応力が緩和され、皮膜が強化されていると考えられる。リン供給源として添加した亜リン酸と次亜リン酸ナトリウムの皮膜への影響は、亜リン酸添加浴の方が析出速度が遅いという以外には差がなかった。

これらのことから、耐摩耗性の向上にはマトリックス金属への高硬度微粒子の共析だけでなく、マトリックス金属の合金化や、光沢剤の添加、金属塩の選択などにより硬度を上げるなど、マトリックス金属自身の耐摩耗性を考慮する必要がある。

2.2.6 耐摩耗性複合めっきのまとめ

耐摩耗性向上のための複合めっきについて、分散剤微粒子の共析におけるめっき浴種の影響、分散剤微粒子の皮膜中への共析量と粒子径、粒子濃度、耐摩耗性、及び熱処理による耐摩耗性への影響について検討した結果、次のことが言える。

- 1) 分散剤の添加量を増すことにより共析量も増加する。また、皮膜厚さ方向の共析量は、15 μm 以上でほとんど変化しない。
- 2) 二次粒子での共析は皮膜の耐摩耗性を低下させる。
- 3) 粒子の共析には、めっき浴の種類、添加剤、粒子径が大きき影響する。
- 4) 添加剤を加えたワット浴では、SiC を共析させることにより耐摩耗性が向上する。しかし、熱処理により耐摩耗性は低下してしまう。
- 5) Ni-P 合金めっきでは、SiC を共析させることにより耐摩耗性が著しく向上する。また、熱処理を行うことにより耐摩耗性はさらに向上する。
- 6) 磨耗試験結果では、0.43 μmSiC よりも 4.35 μmSiC の方が耐摩耗性は良好であった。

3. 自己潤滑性複合めっき

3.1 マイクロカプセル作成時に使用する界面活性剤の

めっきに与える影響

マイクロカプセル作成時に使用する界面活性剤はカプセルスラリー中に残存するため、界面活性剤がめっきに与える影響について、アニオン系、ノニオン系、カチオン系の 24 種類について調べた。その結果、めっきに悪影響のない界面活性剤(ノニオン系 6 種類、カチオン系 3 種類)を用いてカプセル化を行うこととした。

3.2 マイクロカプセルの作製

潤滑油を包含するマイクロカプセルは、界面重合法を用いてポリアミド壁膜のものを作成した。

作成方法は、油性モノマーとしてセバコイルクロリドとテレフタロイルクロリド、水性モノマーとし

てヘキサメチレンジアミンを用いた。油溶性モノマーとして、セバコイルクロリドを用いた場合テレフタロイルクロリドに比べて、再現性・安定性の点で劣る結果が得られたために、以後テレフタロイルクロリドを用いることとした。潤滑油には真空ポンプ油と流動パラフィン(オレイン酸 10%添加)を用いた。

3.3 マイクロカプセル分散系の安定性について

複合めっきで使用するため、温水中、めっき液中での安定性及び保存性について検討した。

温水中の安定性は、マイクロカプセルスラリーを電気めっき温度の 50 及び無電解めっき温度の 90 に加温した後、顕微鏡で観察した。50 ではあまり問題ないが、90 ではカプセルの割れなどが認められた。めっき液中の安定性は、ワット浴に入れ 90 で 30 分間保持したもののについて観察した。その結果カプセルの割れ及び凝集は、温水中よりもさらに多く認められた。これは、塩濃度が大きいと凝集し易くまた割れ易いものと考えられる。

無電解ニッケルめっき液中におけるカプセルの安定性については、ノニオン系界面活性剤を使用して作成したカプセルについて検討した。めっき液中に一定量のカプセルと界面活性剤を添加し、これを 90 以上に加温した後、顕微鏡により観察した。異種の界面活性剤を用いて分散させた場合や、界面活性剤を添加しない場合に、凝集を生じ易く、分散性の良いものでも 90 になるとカプセルの潰れが見られ油滴化がみられた。

ワット浴に比べると、無電解めっき浴では分散系の安定性を良好に保つことは困難であるように思える。それは次亜リン酸塩を還元剤とする無電解ニッケルめっきではめっき中の温度が高いためカプセルが破壊されやすいものと思われる。カプセルの凝集は界面活性剤の選定の他に、当電点が pH により変化するため実験に使用しためっき液の pH も関係しているものと思われる。

保存性については冷蔵庫にて 4~12 カ月間保存したもののについて観察したが、特に大きな変化は認められなかった。

これらの結果から、ノニオン系 2 種類とカチオン系 1 種類の界面活性剤がマイクロカプセルの性状、粒度分布、めっき液への影響などの点で優れていることが明かとなった。

3.4 マイクロカプセル複合めっきの作製

ワット浴については、めっき液にノニオン系界面活性剤を用いて作製したマイクロカプセルスラリーを無光沢浴 20ml/L、光沢浴 40ml/L の割合で添加して実験を行い、クエン酸浴についてはノニオン系界面活性剤を用いて作製したマイクロカプセルの濃厚スラリーを 50、100ml/L の割合で添加して実験を行った。

試験片は軟鋼板 (SPCC100×50×1) を使用し、50×50mm にマスキングし、前処理の後、電流密度 5 A/dm² で 60 分間めっきを行った。

撹拌は機械撹拌による間欠撹拌とし、撹拌時間は 12 秒、休止時間はマイクロカプセル濃度により 1~3 分とした。

また、めっき面は鉛直方向に対し 8 度傾けた下向きとした。

3.5 マイクロカプセル複合めっきの共析量

共析量の測定は、試料切断・樹脂埋込・研磨した後アセトン・アルコールで洗浄し、顕微鏡及び画像解析システムを用いて面積比を求め、これを共析量とした。

ワット浴からの複合めっきの共析量は、無光沢浴(添加量 20ml/L)の場合 4.4%(試料 A)、光沢浴(添加量 40ml/L)の場合 2.3%(試料 B)であった。光沢剤の作用は、めっき中の光沢剤の吸着や共析による二次電流密度の改善や、微粒子の析出を防止したりすると言われている。そのため、無光沢浴の方が共析量が多くなったものと考えられる。また、めっき液中のマイクロカプセルは、めっき後も凝集や破壊は認められず安定した状態であった。

また、後述するめっき浴に比べ共析量が少ないのは、マイクロカプセルの添加量の計り方が異なるため、そのまま比較できない。ワット浴の場合の計り取り方は、マイクロカプセルスラリーを油量の 5 倍の水に分散させたものを計り取っている。これに対し、クエン酸浴では 1 昼夜以上放置したとき浮上した濃厚スラリーを計り取っている。

次に、クエン酸浴からの複合めっきにおける共析量は、ワット浴と同じ界面活性剤 N-10 によるマイクロカプセルを使用したとき、添加量 50ml/L では 62.5%(試料 C)、添加量 100ml/L では 64.5%(試料 D)を示した。この共析量では、めっき層の中はマイクロカプセルが層状になり、皮膜の機械的強度は保てない状態である。また、めっき後のマイクロカプセルの状態は多少の破壊がみられたがほぼ安定した状態であった。

界面活性剤 N-3 を用いて作製したマイクロカプセルを使用したときは、添加量 50ml/L では 5.2%(試料 E)、添加量 100ml/L では 3.6%(試料 F)であった。これはめっき中にマイクロカプセルの破壊が認められ添加濃度が変化したものと思われる。さらにこの場合めっきの密着性が非常に悪く、特に添加量の多い場合はめっき皮膜の割れ剥離が生じていた。

3.6 マイクロカプセル複合めっきの皮膜特性

含油マイクロカプセルの潤滑特性を見るために、連続加重式表面性試験機(新東科学(株)製)を用い荷重を 100、200g 一定とし、圧子に 1/8inch 超硬ボール圧子を用いて、100mm/分の速度で距離 30mm 往復 10 回試験した。このときの摩擦抵抗を測定し摩擦係数として表した。試験片は試験面を 1500 番のエメリーで研磨し、アセトン、アルコールで洗浄後試験を行った。

対象試料として光沢ニッケルめっきを用いた。対象試料では摩擦係数は試験回数とともに 0.25 から 0.48 へと増大しており、試験後の圧子を観察したところ一部にめっき皮膜の凝着が認められた。

ワット無光沢めっき浴を用いた試料 A における摩擦係数は 0.18 から 0.22 であり、わずかではあるが増加する傾向にあった。しかしながらこれはニッケルめっき皮膜に比べると 30~54%減少しており、含油マイクロカプセルの共析量が 4.4%でも潤滑効果があることを示している。

ワット光沢めっき浴を用いた試料 B における摩擦係数は試験中ずっと 0.17 のまま変化せず良好な結果が得られた。このときの共析量は 2.3%であり無光沢浴の場合の約半分程度しか共析していないにもかかわらず

摩擦係数は 32～65%の改善がなされている。これは光沢浴が無光沢浴に比べ皮膜が硬いため皮膜中の潤滑油量が少なくても潤滑効果が現れたものと考えられる。

さらに、試験荷重 100g と 200g の試験結果を比較した場合、光沢浴複合めっきでは摩擦係数に変化がないが、無光沢浴では試験荷重と共に高くなる傾向にある。これは無光沢浴では皮膜硬度が低いために試験によって皮膜が摩耗し一音 K に凝着を生じているためと考えられる。

クエン酸浴からの試料 C の摩擦係数は 0.14～0.15 のまま変化せず良好な摩擦特性であった。この試験後の圧子

の表面を観察すると、明かな油膜と摩耗屑が観察された。これはマイクロカプセルの共析量が 62.5%もあるため試験中に皮膜中のマイクロカプセルが破壊され油がにじみでてきたものである。しかしながら、この試料では磨耗が認められた。これは共析量があまりにも大きいために皮膜強度が低下しているためと考えられる。

これと同様な結果は、共析量 64.5%の試料 D でも見られその摩擦係数は 0.16～0.18 であった。

試料 E の摩擦係数は 0.14～0.15 を示した。しかしこの試料ではめっき中にマイクロカプセルの割れ・油滴化がみられたため、共析量の測定結果は 6.2%であるもののその断面からは油がにじみでてくる状態であった。

また、試験荷重を変えても試料 B, C, D, E は、それぞれ同じ摩擦係数を示した。

3.7 自己潤滑性複合めっきのまとめ

自己潤滑性を有する含油マイクロカプセル複合めっきについて、マイクロカプセルの作製、めっき液中における安定性、マイクロカプセル複合めっきの共析量及び皮膜特性などについて検討した結果をまとめると、次のことが言える。

- 1) マイクロカプセル作製時に使用する界面活性剤はその種類によって、カプセルの表面性状や粒度分布に大きな影響を与える。
- 2) マイクロカプセルのめっき液中での安定性は、その作製時に使用した界面活性剤により異なり、適切な選定が必要である。
- 3) マイクロカプセル共析量が 2.3%の皮膜で摩擦係数 0.17 の良好な結果が得られた。またこのとき凝着は認められなかった。

今回の含油マイクロカプセル複合めっきに関する実験の中で、最適共析量・添加量、マイクロカプセルの最適粒子径、複合めっきにおける攪拌方法など、検討すべき課題はまだ多いと考えている。

おわりに、マイクロカプセル複合めっきの応用について考えてみると、本実験で行った潤滑油を用いた含油マイクロカプセル複合めっきは、潤滑油を含浸させた焼結金属と同じような使い方ができるものと思われる。さらに、マイクロカプセルにはいろいろな物質を閉じ込めることができることから、芯物質として香料や染料を用いたマイクロカプセル複合めっきなども考えられる。さらには、複合めっきしにくい微粒子をカプセル化によって粒子の性質を変化させたり、防錆剤を含むマイクロカプセル複合めっきによる耐食性の向上

などが考えられる。

4. 新しい無電解めっき液

4.1 実験方法

めっき浴の調製にあたっては、ニッケル塩には酢酸ニッケルを、還元剤には次亜リン酸ナトリウムを用い、緩衝剤にはリンゴ酸及びコハク酸を用いた。

めっき条件は、温度 85 ℃ pH は 4.0, 4.2, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0 で行った。めっきは、3×5 cm の銅箔を 5% 硫酸に 15 秒程度浸せきし、水洗後、0.1% 塩化パラジウム溶液に数秒浸せきしてパラジウムの置換層を銅箔上に形成してからめっき液に浸せきさせ、めっきを開始するし、銅箔は 30 分、60 分、90 分で取り出し、重さを測定し、経過時間と析出重量の関係を調べた。

安定剤の効果の検討ではめっきを行ったときに分解してしまった液について、安定剤による液の安定性の変化を、安定剤の量を変えて検討した。なお、安定剤のめっき液への添加は、めっき開始時に所定の濃度を加え、その後 30 分間経過毎に同じく所定の濃度を補給する方法で行った。安定剤には硝酸鉛、硝酸ビスマス、硝酸タリウムを使用した。

4.2 実験結果及び考察

安定剤を加えない場合、リンゴ酸の場合 pH4.5 以下、コハク酸では pH4.2 以下でないと使用できない。しかし、安定剤を加えると双方とも、析出速度も上昇し安定な浴上して使用できることがわかった。あっき液の pH を大きくすると、現在使用している硫酸ニッケルや塩化ニッケルを用いためっき浴同様に、析出量が増加することもわかった。表面状態を観察した結果では、リンゴ酸浴で鉛、ビスマスを安定剤とした場合、 $120 \times 10^{-6} \text{N}$ (20mg/L) 以上添加すると、表面の光沢がなくなり、表面の色も変色した。タリウムでは、多量に添加しても表面状態に大きな差がみられなかった。一方コハク酸浴では鉛の場合、pH が低いとき (4.5, 5.0) は $6 \times 10^{-6} \text{N}$ (1mg/L) 添加すると光沢のある皮膜となったが、pH が高いとき (5.5, 6.0) には鉛の添加によって無光沢の皮膜であった。リンゴ酸浴のように表面が変色し、表面状態も悪くなる添加量は、pH4.5, 5.0, 5.5, 6.0 ではそれぞれ 24, 30, 60, $120 \times 10^{-6} \text{N}$ (4, 5, 10, 20mg/L) であった。ビスマスの場合、pH が低いとき (4.5, 5.0) には $180 \times 10^{-6} \text{N}$ (30mg/L) 添加しても良好な光沢が得られたが、pH5.5 でははじめ無光沢になるが、添加量を高くするにつれて光沢がでてきた。 $180 \times 10^{-6} \text{N}$ (30mg/L) 添加では表面が割れて剥離してしまった。6.0 の時には無光沢の皮膜で光沢になることはなかった。ビスマスを安定剤とした場合には、割れなかったものでも少し皮膜を曲げただけでクラックが入り硬い皮膜であった。タリウムでは、pH5.5 までは多量に添加した場合でも光沢のある表面が得られたが、6.0 では半光沢の表面であった。

安定剤の濃度を変化させた場合のニッケル析出量の変化を見ると、鉛、ビスマスの場合には少量の添加で、分解が抑えられ、析出量の増加があり、安定剤の効果が顕著にみられた。タリウムではビスマスよりさらに添加量を多くしなければ安定剤としての効果が得られなかった。特にコハク酸浴の pH6.0 では浴の分解を抑えられず安定剤としては使用できなかった。リンゴ酸浴とコハク酸浴を比較すると、コハク酸浴は

リンゴ酸浴と同量の安定剤添加では分解する事もあり、コハク酸浴の方が不安定であった。またリンゴ酸浴で、鉛を安定剤とした場合に微量の変化で急激な析出量の低下が起こり、安定剤となり得る濃度範囲が狭く、添加量の微妙なコントロールが必要であった。これらの結果から、安定剤によるニッケルの自己触媒を抑制する効果(触媒毒の強さ)は鉛で最も大きく、ビスマス、タリウムの順に小さくなることがわかった。また、同時に安定剤の使用可能な濃度範囲が大きくなることから、安定剤の濃度管理の容易さは、この逆の順である。

安定剤によって、安定性が向上するのは、安定剤がニッケルよりも先に析出するために、ニッケルの急激な析出反応が抑えられ、分解が起こらないものと考えられる。

なお、安定剤の使用可能領域が大きかったのはタリウム、ビスマス、鉛の順であった。

本研究を進めるにあたりご助言をいただいた工業技術院物質工学工業技術研究所 複合材料界面工学研究室長 尾形幹夫氏、武蔵工業大学 教授 松本誠臣氏、全国鍍金組合連合会 参事 神戸徳蔵氏に謝意を表します。

参考文献

1. 耐摩耗性複合めっき

- 1) E. Broszet; Thin Solid Films 95, 133 (1982)
- 2) A. M. J. Kariapper and J. Foster ; Trans. Inst. Metal Finishing 52, 87 (1974)
- 3) J. Sadowska-Mazur, M. E. Warwick and R. Walker; Trans. Inst. Metal Finishing 64, 142 (1986)
- 4) T. W. Tomaszewski; Trans. Inst. Metal Finishing 54, 45 (1976)

2. 自己潤滑性複合めっき

- 5) マイクロカプセル, 近藤朝士, 日刊工業新聞社, (1971)
- 6) マイクロカプセル, 近藤保・小石真純, 三共出版, (1987)

- 7) “含油マイクロカプセルを共析させた自己潤滑性電析複合材料について”, 松本誠臣・三枝努
- 8) “自己潤滑性複合めっきについて”, 松本誠臣・秋山美智子
- 9) “境界潤滑条件下における電析自己潤滑性軸受の性能について”, 松本誠臣・皆川英明

3. 新しい無電解めっき液

- 9) 神戸, 浅野; 表面技術協会第87回講演大会要旨集 p. 47 (1993)
- 10) 神戸, 浅野; 表面技術協会第88回講演大会要旨集 p. 185 (1993)
- 11) Pourbaix ; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution (1966) Pergamon Press
- 12) 神戸; 無電解めっき (1984)
- 13) 神戸; 光応用技術, III-11, (1990)