

## DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	<b>PCT/JP2018/017692</b>
International filing date:	<b>08 May 2018 (08.05.2018)</b>
Document type:	<b>Certified copy of priority document</b>
Document details:	Country/Office: <b>JP</b>
	Number: <b>2017-185614</b>
	Filing date: <b>27 September 2017 (27.09.2017)</b>
Date of receipt at the International Bureau:	<b>24 May 2018 (24.05.2018)</b>

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

## **CERTIFICATE OF AVAILABILITY OF A CERTIFIED PATENT DOCUMENT IN A DIGITAL LIBRARY**

The International Bureau certifies that a copy of the patent application indicated below has been available to the WIPO Digital Access Service since the date of availability indicated, and that the patent application has been available to the indicated Office(s) as of the date specified following the relevant Office code:

Document details: Country/Office: **JP**

Filing date: **27 Sep 2017 (27.09.2017)**

Application number: **2017-185614**

Date of availability of document: **28 Sep 2017 (28.09.2017)**

The following Offices can retrieve this document by using the access code:

**JP, US, SE, NZ, KR, EA, IN, BR, GB, AU, EP, ES, IB, EE, CN, MA, FI**

Date of issue of this certificate: **24 May 2018 (24.05.2018)**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2017年 9月27日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2017-185614

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 1 7 - 1 8 5 6 1 4

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社日立製作所

2018年 5月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

宗 像 直



【書類名】 特許願  
【整理番号】 1117012411  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C25D 15/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社 日立製作所内  
    【氏名】 川村 利則  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社 日立製作所内  
    【氏名】 兼元 大  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005108  
    【氏名又は名称】 株式会社日立製作所  
【代理人】  
    【識別番号】 100098660  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 戸田 裕二  
    【電話番号】 03-6284-3568  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 013088  
    【納付金額】 14,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【物件名】 図面 1

【書類名】明細書

【発明の名称】積層体及びその製膜方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、複数の皮膜が積層された積層体及びその製膜方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、様々な機器は以前に増して過酷環境下で使用される傾向が強まっている。例えば、洋上風力発電設備や海水淡水化で用いられる配管やポンプ、融雪剤等が多量に散布される塩害が著しい地域における自動車や建設機器などが挙げられる。

【0003】

そのような製品に用いられている金属部品においては、腐食、摩耗など複合的な要因による金属表面の劣化が進行し、メンテナンス頻度の増大や機器寿命の短縮を招くおそれがある。

【0004】

現状、前述した複合的な要因による劣化が進行する部品には、主に、耐食性、耐摩耗性に優れた6価クロムめっきによる表面処理が古くから採用されている。

【0005】

しかしながら、6価クロムはREACH規制等の環境規制や排水規制において環境高懸念物質として指定されており、その使用削減が世界的に望まれている。そのような背景を受け、6価クロムめっきに代替するめっき技術として様々な表面処理技術が提案されている。

【0006】

例えば、特許文献1には、被めっき材の表面に複数のNi合金めっき皮膜が形成され、各層Ni合金めっき皮膜がP、B、Sから選ばれる元素を異なる濃度で含有し、かつ隣接するNi合金めっき皮膜の相互の電位的関係が、外側のNi合金めっき皮膜がその内側Niめっき皮膜より30mV以上卑なる関係をもって設けられている多層Ni合金めっき皮膜等が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開昭63-105990号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1の場合、耐食性と生産性の向上を目的とした多層Ni合金めっき皮膜であり、層間電位差による犠牲防食作用を発現させるため、一つのめっき浴で電流密度を変えることで各層のめっき皮膜中のPなどの半金属元素の含有量を調整している。そのため、各層でめっき皮膜の硬度が異なり、耐摩耗性に関しては更なる向上が求められる。

【0009】

以上に鑑みて、本発明は、環境懸念物質である6価クロムを含まず、耐食性及び耐摩耗性に優れた積層体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明の積層体は、基材と、基材上に形成された、Sを含有する複数のニッケル合金皮膜を有する皮膜積層体と、複数のニッケル合金皮膜の膜間に、ニッケル合金皮膜に含有するS濃度より高いS濃度を含有する硫黄層と、を有し、複数のニッケル合金皮膜の各膜はNiを含有し、含有されたNi濃度は、90%以上であり、複数のニッケル合金皮膜の各膜のNi濃度の差は、1%以内である、構成とする。

【発明の効果】

【0011】

環境懸念物質である6価クロムを含まず、耐食性及び耐摩耗性に優れた積層体を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明に係る積層体の一実施形態の概略断面図である。

【図2】本発明に係る積層体の一実施形態の電気めっきプロセスを示す図である。

【図3】本発明の電気めっきプロセスのめっき停止時間と硬度の関係を示す図である。

【図4】本発明に係る積層体の他の実施形態を示す概略断面図である。

【図5】実施例1の全元素分析結果を示す図である。

【図6】実施例1のS元素分析結果を示す図である。

【図7】比較例1の元素分析結果を示す図である。

【図8】本発明に係る積層体のニッケル合金皮膜厚と硬度の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の一実施形態に係る積層体について説明する。なお、本発明は、これに限定されて解釈されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識、知見に基づいて、改良を加えることができるものである。

【0014】

図1に、本発明の皮膜積層体1の一実施形態の概略断面図を示す。

【0015】

基材2表面に皮膜積層体1が形成されている。皮膜積層体1は、ニッケル合金皮膜3とニッケル合金皮膜4が2層積層されている。

【0016】

本発明の皮膜積層体1の特徴は、この隣接するニッケル合金皮膜3とニッケル合金皮膜4との間(界面)に、ニッケル合金皮膜3及びニッケル合金皮膜4に含有するS濃度より高いS濃度を含有するS濃縮層5を備えることである。

【0017】

このように、本発明の皮膜積層体1は、各膜間、つまり界面に犠牲防食作用を有する硫黄層であるS濃縮層5を備えることで膜厚垂直方向に進行する孔食を膜厚水平方向に転換させて基材2の腐食を抑制することができる。すなわち、界面にS濃縮層5を備えることで耐食性を向上させることが可能となる。従って、この界面のS濃縮層5のS濃度は、隣接するニッケル合金皮膜3とニッケル合金皮膜4が含有するS濃度より高い方が良く、好適には102%以上であることが望ましい。

【0018】

また、本発明では、S濃縮層5を挟持するニッケル合金皮膜3とニッケル合金皮膜4のNi濃度を90%以上とし、且つ、ニッケル合金皮膜3のNi濃度とニッケル合金皮膜4のNi濃度のNi濃度差を1%以内にする。

【0019】

このようにすることで、各層のニッケル合金皮膜の硬度を同等に増大することができ皮膜積層体1の摩耗速度を低速で一定にすることができる。すなわち、隣接するニッケル合金皮膜のNi濃度を90%以上で、且つ、Ni濃度差1%以内とすることで耐摩耗性を向上させることが可能となる。

【0020】

なお、ニッケル合金皮膜の合金成分としては、皮膜の硬度を増大させることを目的に、P、Bなどの半金属元素やTiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸化物またはSiCなどの炭化物を選択することができるが、コスト面や生産性を考慮すると好適にはPであることが望ましい。さらにP濃度もニッケル合金皮膜の各層で同等であることが望ましい。

【0021】

また、各層のニッケル合金皮膜の厚さは300nm以上1000nm以下とすることが良好であるが、更に好適には、各層のニッケル合金皮膜の厚さは同等とすることが望ましい。

#### 【0022】

図8に、膜厚が同等のNiP層を多層化した場合のNiP層の厚さと硬度との関係を記したものである（S濃縮層有りのデータ）。図8に記載の通り、各層のニッケル合金皮膜の厚さを300nm以上1000nm以下の範囲で同等にすることにより、皮膜積層体1の硬度を800HV以上といったように最大にすることができ、耐摩耗性が向上でき、さらに生産性も向上できる。

#### 【0023】

この原因は、ニッケル合金皮膜を薄くすることで結晶粒径が微細化されるためと推察している。また、ニッケル合金皮膜の結晶粒径は、硬度が高い、つまり耐摩耗性が良いという観点から小さい方が良好であるが、好適には8nm以下であることが望まれる。

#### 【0024】

本発明の皮膜積層体1の製造方法としては、電気めっきなどの湿式処理やスパッタリングなどの乾式処理により製膜することができるが、生産性を考慮すると電気めっきが好ましい形態である。

#### 【0025】

本発明の皮膜積層体1を製膜するための電気めっき液は、特に限定は無く、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ホウ酸などを主成分とするワット浴に合金成分とS含有有機物を添加したものを使用することができる。例えば、合金成分をPとする場合にはホスホン酸などを添加することができる。また、S含有有機物は、公知の光沢剤であるサッカリン、ラウリル硫酸ナトリウム、アリルスルホン酸、チオ尿素などを使用できる。なお、電気めっき液の各種成分濃度は適宜調整することができる。このようにS系の有機物を添加することで、皮膜が硬質化、平滑化され、耐摩耗性が向上できる。

#### 【0026】

図2に本発明の皮膜積層体1を製膜するための電気めっきプロセスを示す。本発明では、図2に示すように、以下の順にの順序で行う。

#### 【0027】

- 1) ニッケル合金皮膜3のめっき処理
- 2) めっき処理停止
- 3) ニッケル合金皮膜4のめっき処理
- 4) 水洗
- 5) 乾燥
- 6) アニール処理

なお、皮膜積層体1のニッケル合金皮膜の層数に応じて、1)～3)は適宜繰り返し行う。

#### 【0028】

本発明の皮膜積層体1における優れた耐食性と耐摩耗性を発現させるためには、上記プロセスにおける2.)めっき処理停止と6)アニール処理が重要となる。

#### 【0029】

2)めっき処理停止では、めっき液に浸漬したまま停止時間を30sec以上とすることが良好である。これは我々が鋭意検討した結果から得られた知見であり、S含有有機物がニッケル合金皮膜3の表面に十分に吸着するために必要な時間である。

#### 【0030】

すなわち、めっき停止時間を30sec以上とすることにより、界面にS濃縮層5を形成することができる。更に、めっき停止時間により皮膜積層体1の硬度が異なることがわかった。

#### 【0031】

図3にめっき停止時間と積層体硬度の関係を示す。比較のため2)めっき処理停止を水洗とした場合も合わせて示す。この結果、ニッケル合金皮膜3とニッケル合金皮膜4の層間

では、水洗を行わず、めっき液に浸漬させたまま、めっき停止時間を30sec以上とすることで皮膜積層体1の硬度が向上することが確認された。逆に、このめっき停止時に水洗を行うと、硬度が低下することが確認された。

【0032】

なお、めっき皮膜へのS含有効果としては、一般的には表面の平滑化や硬質化および犠牲防食作用などが知られているが、この界面への濃縮による皮膜積層体の硬度向上についての原因は、アニール処理時における結晶粗大化抑制ではないかと推察している。

【0033】

すなわち、界面ではSなどの有機物が濃縮していることからアニール処理時の結晶粗大化速度が界面以外の結晶より遅くなるために微細結晶を維持できるからと推察する。

【0034】

6) アニール処理では、アニール温度を300℃以下とすることが良好である。これは我々が鋭意検討した結果から得られた知見であり、アニール温度300℃以下の場合、結晶粒径は8nm以下を保持することができるが、アニール温度400℃以上の場合、結晶が粗大化し皮膜積層体1の硬度が低下するためである。また、アニール時間は、特に限定は無いが1時間以上行くと良好である。

【0035】

なお、プロセスの1) ニッケル合金皮膜3のめっき処理と3) ニッケル合金皮膜4のめっき処理の電解条件は同様とし、電流密度および処理時間などは適宜調整することができる。

【0036】

また、必要に応じて1) ニッケル合金皮膜3のめっき処理の基材2の前処理として、脱脂、酸洗などの不純物除去を行っても良い。

【0037】

このように、本発明の皮膜積層体1は、1つのめっき浴を用いて、同じ電解条件にて、ニッケル合金皮膜を複数層形成するため簡便で生産性は良好である。

上記した皮膜積層体1を形成する基材2は、特に限定されないが、鉄鋼、炭素鋼、ステンレス、Cu、Al、それらの合金など、目的に応じて適宜選択できる。

【0038】

また、図4に示すように、積層体は、基材2の種類に応じて基材2とニッケル合金皮膜3との間に密着層6を設けてもよい。これは、表面に安定な酸化皮膜などを有する基材2とニッケル合金皮膜3のようなめっき皮膜とは、密着性が弱くなる場合がある。そのため、基材2とニッケル合金皮膜3との間に密着層6を設けることで、より密着性を向上させる。例えば、ステンレスなどの表面が不動態化しやすい基材2では、ウッド浴を用いて密着層6を形成することができる。

【0039】

なお、上記した一実施形態では、ニッケル合金皮膜3とニッケル合金皮膜4の2層を積層した皮膜積層体1について説明したが、適用される部品や製品に要求される耐食性、耐摩耗性、寿命などの仕様に応じて、ニッケル合金皮膜の層数は適宜設定することができる。

【0040】

本発明の皮膜積層体1は、耐食性、耐摩耗性が要求される部品や製品に適用できる。

【0041】

基材2の形状は特に限定されないが、塊状、平板、曲板、円筒状の部品に適用できる。電気めっきにより構造皮膜を形成する場合は、部品形状により電流分布の影響で場所により膜厚がばらつくおそれがあるため、事前に電流分布の影響を解析および実測により測定し、必要に応じて、被めっき物と対極間に遮蔽板等を設置するなど、場所による膜厚ばらつきを低減した条件下で実施することが好ましい。

【0042】

上記の皮膜積層体1を基材2に形成した実施例を以下に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0043】



[結晶構造解析]

ニッケル合金皮膜積層体の結晶粒径測定には、広角X線回折法（XRD）を用いた。

【0044】

[元素分析]

ニッケル合金皮膜積層体中の元素分布測定には、二次イオン質量分析法（SIMS）を用いた。

【0045】

[硬度測定]

硬度測定には、ビッカース硬度計を用いた。計測条件は、荷重25gf、荷重保持時間15sとし、表面側を測定した。

【0046】

[耐食性評価]

耐食性評価には、JISK5600—7—9「中性塩水噴霧サイクル試験法」に準拠した複合サイクル試験を用いた。評価方法は、犠牲防食作用による効果を見るために、腐食開始時のサイクル数ではなく、試験片が50%以上腐食したサイクル数とした。

【0047】

[耐摩耗性評価]

耐摩耗性評価には、往復摺動試験機を用いた。相手材を無潤滑の条件化所定荷重と所定速度で往復摺動させた後の試験片の摩耗痕をレーザ顕微鏡で測定し、単位摺動距離あたりの摩耗量（ $\mu\text{g}/\text{m}$ ）を算出し、その逆数（ $\text{m}/\mu\text{g}$ ）を指標とした。摺動条件は、速度0.1m/s、荷重9.8N、距離0.04m、相手材SUJ2（球径 $\phi$ 10mm）とした。

【実施例1】

【0048】

基材として、サイズ50×70mm、板厚3mmの表面を機械研磨により表面粗さRa0.05 $\mu\text{m}$ に仕上げた鉄鋼SS400を用いた。

【0049】

ニッケル合金皮膜の製膜には、ワット浴を基本とした表1に示す電気めっき液を用いた。合金成分はPとし、ホスホン酸を用いた。S含有有機物はサッカリンとした。

【0050】

【表1】

硫酸ニッケル	260 g/l
塩化ニッケル	12 g/l
ほう酸	30 g/l
ホスホン酸	25 g/l
クエン酸	適量
サッカリン	適量

【0051】

電気めっきプロセスは図2とし、2)めっき処理停止では停止時間30secとし、6)アニール処理では温度300°C、時間2hrとして行った。

【0052】

なお、電気めっきプロセスの前には基材の前処理として、脱脂、酸洗を行った。皮膜積層体の構造条件としては、ニッケル合金皮膜は、各層ともに厚さ500nm、層数20層とした。なお、皮膜積層体としての膜厚は10 $\mu\text{m}$ である。電解条件としては、対極にNi板を用いて定電流で行った。

【0053】

実施例1の皮膜積層体について、結晶構造解析、元素分析、硬度測定、耐食性評価、耐摩耗性評価を行った。

【0054】

表2に結晶構造解析の結果を示す。積層体には結晶性Niと非結晶性Niが確認され、Niの

結晶粒径は6.0nmであった。

【0055】

【表2】

	Ni	Ni <sub>3</sub> P	Amorphous Ni	結晶粒径 (nm)
実施例1	○	-	○	6.0
比較例3	○	○	-	12.4

【0056】

図5に皮膜成分をSIMS分析した全元素 (Ni、O、S、C) の分析結果と、図6にS元素の分析結果と、を示す。主成分であるNiとPは積層体中でほぼ均一に分布しているのに対して、サッカリン由来と推察されるSは各界面でピークが見られ、Cについては基材から積層体表面に向けて増加する傾向が見られた。皮膜積層体中のNi濃度は96~97wt%、P濃度は3~4wt%であった。また、S濃度については、ニッケル合金皮膜中では0.040wt%、界面では0.041~0.043wt%であった。

【0057】

このように、実施例1の積層体構造は、結晶粒径6.0nmと微細であり、各層のニッケル合金皮膜のNi濃度は96%以上で、且つ、Ni濃度の差は1%以下であることが確認された。

【0058】

また、隣接する2層のニッケル合金皮膜の界面のS濃度は、隣接するニッケル合金皮膜の含有するS濃度の102%以上であることが確認された。

【0059】

表3には、硬度測定と耐食性評価および耐摩耗性評価の結果を示す。硬度は885HV、耐食性は42サイクル、耐摩耗性は4.32m/μgであった。

【0060】

【表3】

	硬度 (HV)	耐食性 (サイクル)	耐摩耗性 (m/μg)
実施例1	885	42	4.32
実施例2	858	42	3.52
実施例3	849	42	4.08
比較例1	800	33	1.61
比較例2	617	36	0.88
比較例3	644	40	1.27

【実施例2】

【0061】

実施例2では、実施例1の皮膜積層体の構造条件における各層のニッケル合金皮膜の厚さと層数だけを300nm、34層に変更して皮膜積層体を形成し、硬度測定、耐食性評価、耐摩耗性評価を行った。なお、皮膜積層体としての膜厚は実施例1とほぼ同様の10.2μmである。

【0062】

表3に硬度測定と耐食性評価および耐摩耗性評価の結果を示す。硬度は858HV、耐食性は42サイクル、耐摩耗性は3.52m/μgであった。

【0063】

このように、実施例1の皮膜積層体の構造条件における各層のニッケル合金皮膜の厚さを300nmに変更した積層体でも実施例1とほぼ同等の硬度、耐食性、耐摩耗性を得られることが確認された。

【実施例3】

【0064】

実施例3では、実施例1の皮膜積層体の構造条件における各層のニッケル合金皮膜の厚

さと層数だけを1000nm、10層に変更して積層体を形成し、硬度測定、耐食性評価、耐摩耗性評価を行った。なお、皮膜積層体としての膜厚は実施例1と同様の10 $\mu$ mである。

【0065】

表3に硬度測定と耐食性評価および耐摩耗性評価の結果を示す。硬度は849HV、耐食性は42サイクル、耐摩耗性は4.08m/ $\mu$ gであった。

【0066】

このように、実施例1の皮膜積層体の構造条件における各層のニッケル合金皮膜の厚さを1000nmに変更した積層体でも実施例1とほぼ同等の硬度、耐食性、耐摩耗性を得られることが確認された。

【0067】

〔比較例1〕

比較例1では、実施例1の皮膜積層体の構造条件における各層のニッケル合金皮膜の厚さと層数だけを10 $\mu$ m、1層に変更して皮膜積層体を形成し、元素分析、硬度測定、耐食性評価、耐摩耗性評価を行った。なお、皮膜積層体としての膜厚は実施例1と同様に10 $\mu$ mである。

【0068】

図7に全元素分析の結果を示す。主成分であるNi、Pおよびサッカリン由来と推察されるS、Cは積層体中でほぼ均一に分布している。積層体中のNi濃度は96~97wt%、P濃度は3~4wt%、S濃度は0.040wt%であった。

【0069】

表3に硬度測定と耐食性評価および耐摩耗性評価の結果を示す。硬度は800HV、耐食性は33サイクル、耐摩耗性は1.61m/ $\mu$ gであった。

【0070】

このように、実施例1の皮膜積層体の構造条件をニッケル合金皮膜1層に変更した単層体では、実施例1と比較して硬度、耐食性、耐摩耗性の低下が確認された。特に、耐食性低下の原因としては、図7の元素分析結果からもわかるように、単層であることからS濃縮層が形成されていないため犠牲防食作用が働かず、孔食が基材まで進行しやすくなったためと推察する。

【0071】

〔比較例2〕

比較例2では、実施例1の皮膜積層体の構造条件における各層のニッケル合金皮膜の厚さと層数だけを100nm、100層に変更して皮膜積層体を形成し、硬度測定、耐食性評価、耐摩耗性評価を行った。なお、皮膜積層体としての膜厚は実施例1と同様の10 $\mu$ mである。

【0072】

表3に硬度測定と耐食性評価および耐摩耗性評価の結果を示す。硬度は617HV、耐食性は36サイクル、耐摩耗性は0.88m/ $\mu$ gであった。

【0073】

このように、実施例1の皮膜積層体の構造条件における各層のニッケル合金皮膜の厚さを100nmに変更した皮膜積層体では、実施例1と比較して、特に硬度、耐摩耗性の低下が確認された。この結果から、硬度、耐摩耗性低下の原因は、各層のニッケル合金皮膜の厚さであると推察される。すなわち、実施例1~3および比較例1と比較してわかるように、優れた硬度、耐摩耗性を得るためには、各層のニッケル合金皮膜の厚さを300~1000nmとすることが重要であることが確認された。

【0074】

〔比較例3〕

比較例3では、実施例1の電気めっきプロセス条件における6) アニール処理の温度だけを400 $^{\circ}$ Cに変更して皮膜積層体を形成し、結晶構造解析、硬度測定、耐食性評価、耐摩耗性評価を行った。

【0075】

表2に結晶構造解析の結果を示す。皮膜積層体には結晶性Niと結晶性Ni<sub>3</sub>Pが確認され、

Niの結晶粒径は12.4nmであった。

【0076】

表3に硬度測定と耐食性評価および耐摩耗性評価の結果を示す。硬度は644HV、耐食性は40サイクル、耐摩耗性は1.27m/μgであった。

【0077】

このように、実施例1の電気めっきプロセス条件におけるアニール処理の温度だけを400°Cに変更した皮膜積層体では、実施例1と比較して、特に硬度、耐摩耗性の低下が確認された。表2の結晶構造解析の結果から、硬度、耐摩耗性低下の原因は、アニール処理による結晶粒の粗大化であると推察される。すなわち、実施例1と比較してわかるように、優れた硬度、耐摩耗性を得るためには、Niの結晶粒径は8nm以下とすることが重要であることが確認された。

【符号の説明】

【0078】

- 1 皮膜積層体
- 2 基材
- 3 ニッケル合金皮膜
- 4 ニッケル合金皮膜
- 5 S濃縮層
- 6 密着層

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

基材と、

前記基材上に形成された、Sを含有する複数のニッケル合金皮膜を有する皮膜積層体と

、  
前記複数のニッケル合金皮膜の膜間に、前記ニッケル合金皮膜に含有するS濃度より高いS濃度を含有する硫黄層と、を有し、

前記複数のニッケル合金皮膜の各膜はNiを含有し、含有されたNi濃度は、90%以上であり、

前記複数のニッケル合金皮膜の各膜のNi濃度の差は、1%以内であることを特徴とする積層体。

【請求項 2】

前記硫黄層のS濃度は、前記複数のニッケル合金皮膜の含有するS濃度の102%以上である請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 3】

前記複数のニッケル合金皮膜の各膜の厚さは、ほぼ同一である請求項 1 又は請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 4】

前記複数のニッケル合金皮膜の各膜の厚さは、300nm以上1000nm以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 5】

前記複数のニッケル合金皮膜の各膜の合金成分はPである請求項 1 又は請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 6】

前記複数のニッケル合金皮膜の各膜の結晶粒径は8nm以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 7】

アニール処理を有する電気めっき処理で製膜され、

前記アニール処理のアニール温度は300℃以下とする、請求項 1 に記載の積層体の製膜方法。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

環境懸念物質である6価クロムを含まず、耐食性及び耐摩耗性に優れた皮膜積層体を提供する。

【解決手段】

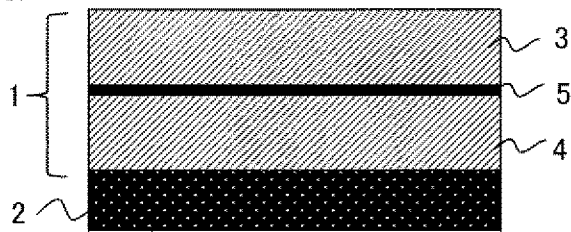
基材表面にニッケル合金皮膜を複数備える皮膜積層体であって、ニッケル合金皮膜間の界面におけるS濃度は、各層のニッケル合金皮膜が含有するS濃度より高く、各層のニッケル合金皮膜が含有するNi濃度は90%以上であり、且つ、Ni濃度の差は1%以内である構成とする。

【選択図】 図1

【書類名】 図面

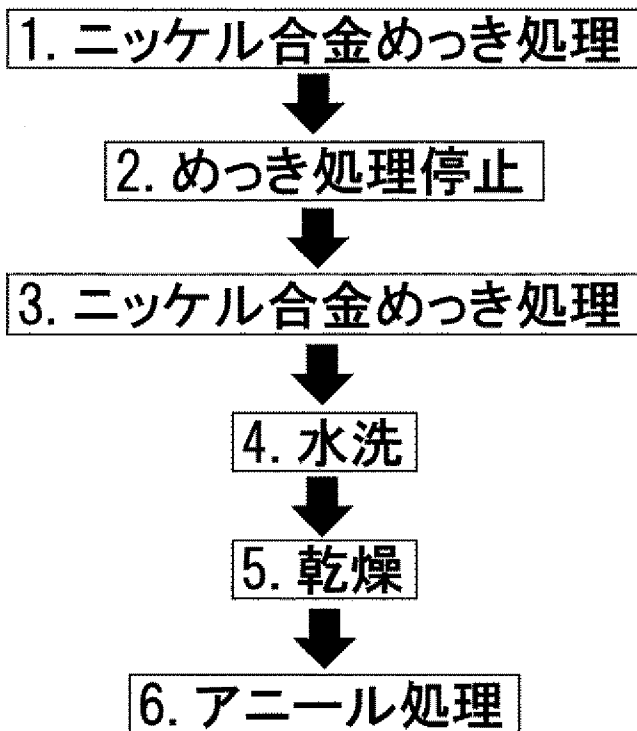
【図 1】

【図 1】



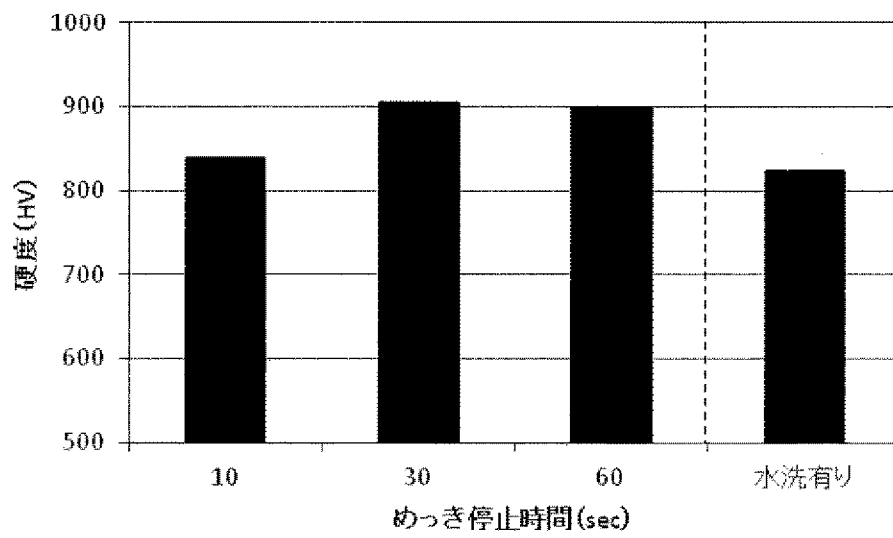
【図 2】

【図 2】



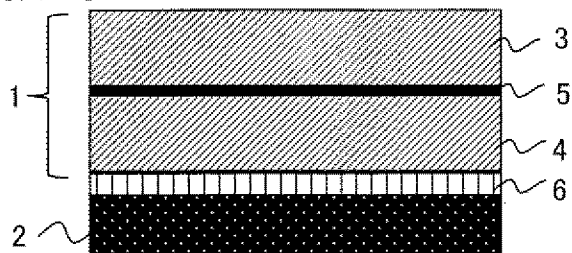
【図3】

【図3】



【図4】

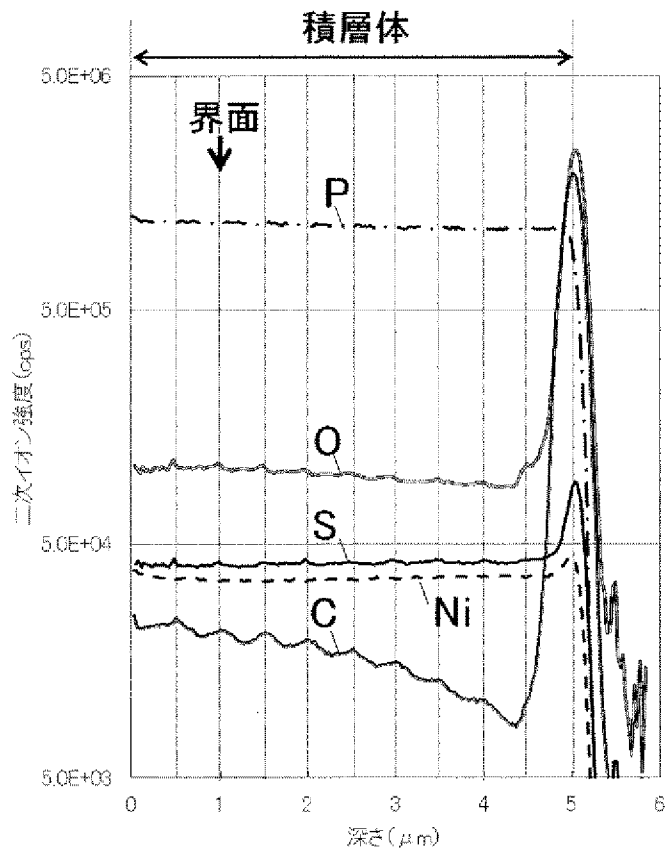
【図4】





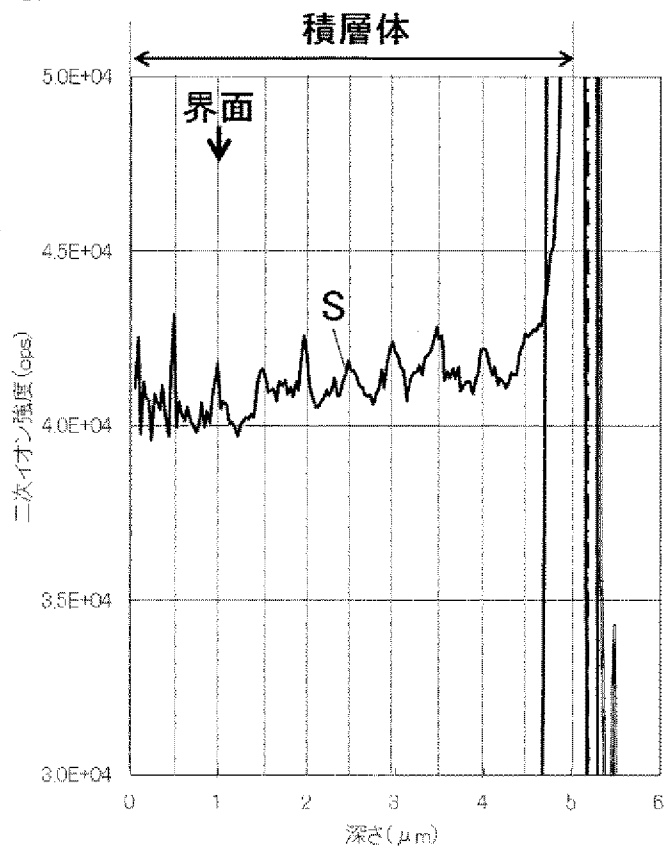
【図 5】

【図 5】



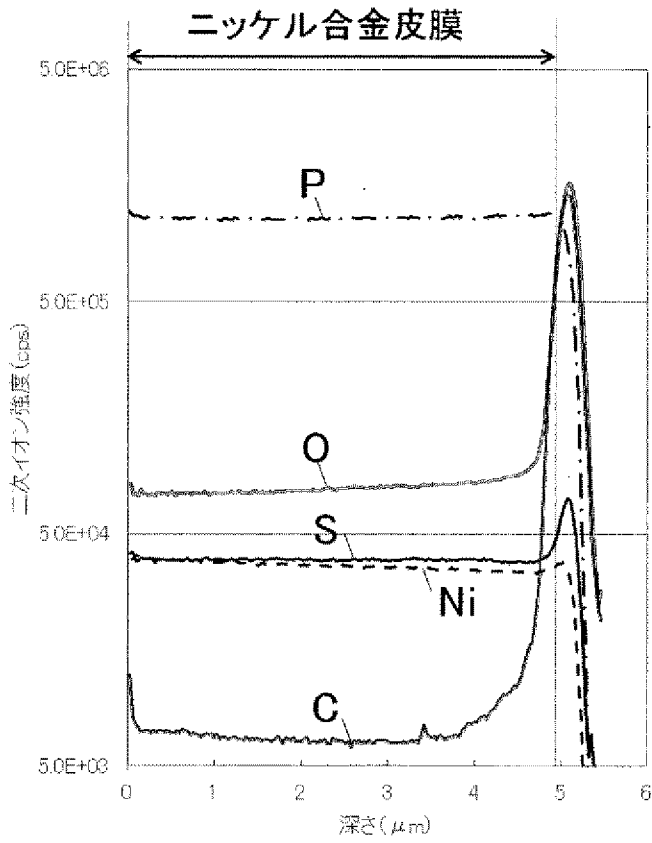
【図 6】

【図 6】



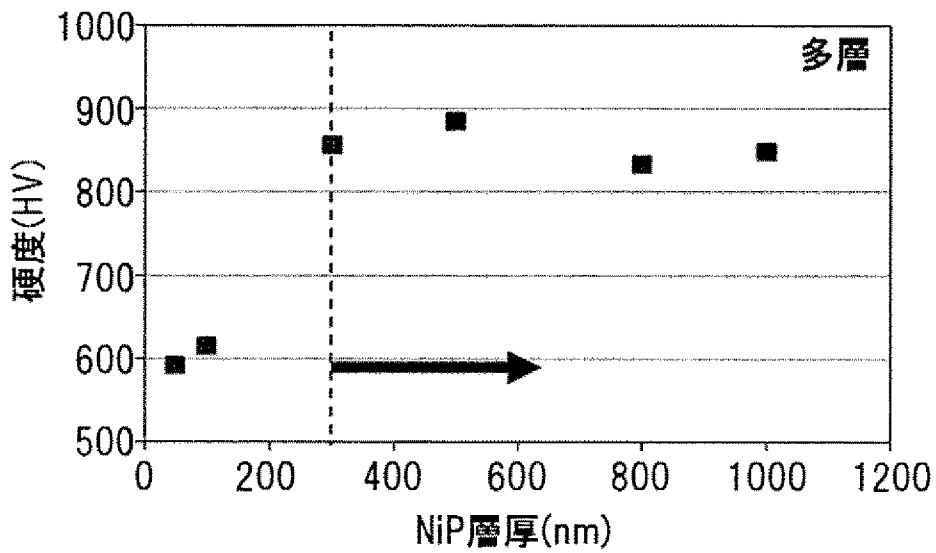
【図7】

【図7】



【図8】

【図8】



出願人履歴

000005108

20040908

住所変更

東京都千代田区丸の内一丁目6番6号

株式会社日立製作所