

金属材料の結晶配向分析に係る調査研究

谷 田 幸 宏^{*1}

植 村 亮 太^{*2}

【要 旨】

本研究では、無電解Ni-Pめっき膜を施した板材に熱処理を加えて試料作製し、ナノインデンテーション試験機による硬さ分析及びEBSD (Electron backscatter diffraction) による結晶配向分析を実施し、従来よりマイクロ領域での分析を試みた。

その結果、Ni₃Pの結晶による硬度の上昇が確認できたものの、EBSDによる結晶配向分析からは十分な結晶配向データを得ることができなかった。この結果から無電解Ni-Pめっきは熱処理後もアモルファスな領域を含んでいると推定され、結晶性を増すためには熱処理方法の検討が必要である。

1 はじめに

無電解 Ni-P めっきは多くの研究、改良を重ね、表面処理分野における基幹技術として成長してきた。無電解 Ni-P めっきは化学還元反応を用いることから、めっき浴組成やめっき条件を変化させることで皮膜の特性は様々に変化し、プラスチック、セラミックス等の不導体上へのめっきにも利用され、耐薬品性・耐食性にも優れている。

これらの特性から、電子機器をはじめ、自動車、航空機産業などの分野で広く利用されており、その物性評価については従来からX線回折法、マイクロビッカース硬度試験等による評価が行われてきた^{1~4)}。

また、機械部品に使用される場合には熱処理を施すことで、皮膜の硬度や摩擦特性を飛躍的に向上することができる。熱処理に伴う皮膜の硬さ変化は、Ni₃P 結晶の析出によることが知られており、めっき浴中のP濃度によっても熱処理の影響が異なることも知られている⁵⁾。

これらはマクロ領域での分析結果から得られた事実であり、よりマイクロな領域での分析は未だ

不十分であり、分かっていない部分も多い。

本研究では、スチール基材上へ無電解 Ni-P めっきを施し、熱処理後、めっき皮膜の元素分布、結晶状態について調査し、めっき皮膜の物性への影響について考察を行った。

2 実験方法

めっき基板には寸法 30×30×0.3 mm のスチール板を使用し、無電解 Ni-P めっきは、3タイプを用いた（低Pタイプ（P含有率：3%）、中Pタイプ（P含有率：7～9%）、高Pタイプ（P含有率：11%）。めっき膜厚を蛍光X線膜厚計（日立ハイテクサイエンス製 EA6000VX）で測定した結果を表1に示す。なお、観察時は樹脂包埋した（図1）。

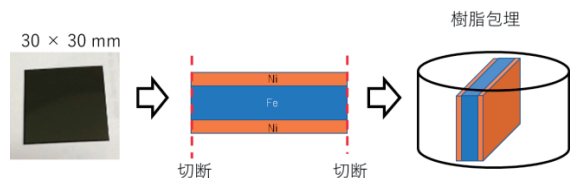


図1 無電解Ni-Pめっき断面図

*1 企画連携課 技師

*2 中丹技術支援室 副主査

(現ものづくり振興課 副主査)

表 1 蛍光X線膜厚計での膜厚分析結果

	低 P	中 P	高 P
平均膜厚 (μm)	5.66	5.34	5.48
最大値 (μm)	5.69	5.45	5.49
最小値 (μm)	5.65	5.45	5.45

めっき皮膜は、図2の条件により大気中で熱処理を行った。熱処理後のめっき皮膜表面に対してX線回折により、皮膜マクロでの結晶構造の解析を実施した。

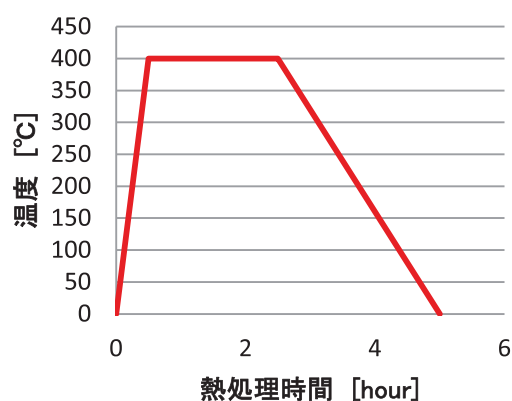


図 2 熱処理条件

また、めっき皮膜の断面を観察するため、サンプル切断後に樹脂包埋し、エメリーペーパーによる研磨処理後、ダイヤモンドペースト (1 μm) 研磨剤によりバフ研磨した。走査電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製 JSM-7100) による観察、SEM-EDS (エネルギー分散型X線分析) により組成分析、ナノインデンテーションにより硬さ評価、EBSD により微小部の結晶構造を解析することにより、皮膜内の結晶状態と物性の関係について調査した。EBSD の観察概念図を図3に示す。

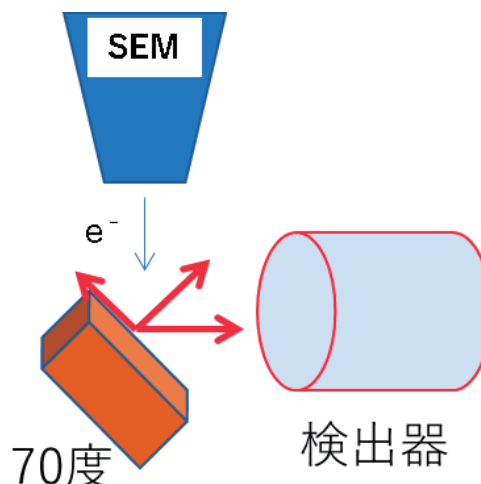


図 3 EBSD 観察概念図

3. 実験結果及び考察

3. 1 X線回折による分析

サンプルの熱処理後、X線回折装置 (島津製作所製 XRD - 6100) により分析を行った結果、Ni₃P 結晶のスペクトルを確認した (図4)。

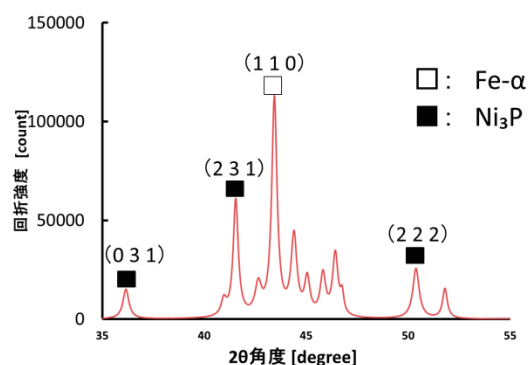


図 4 サンプルのXRD 分析結果

3. 2 走査電子顕微鏡による観察及び分析

めっき皮膜断面部分の SEM 観察像及び SEM-EDS 結果を図5に示す。図5 (c) ではめっき皮膜内でPの偏った分布は見られなかった。図3の XRD 結果と合わせると、めっき皮膜中で均一に Ni₃P の結晶構造を作っていることが推定される。

図6に皮膜断面部分の反射電子像を示す。反射

電子像からはPの分布を確認することはできなかった。

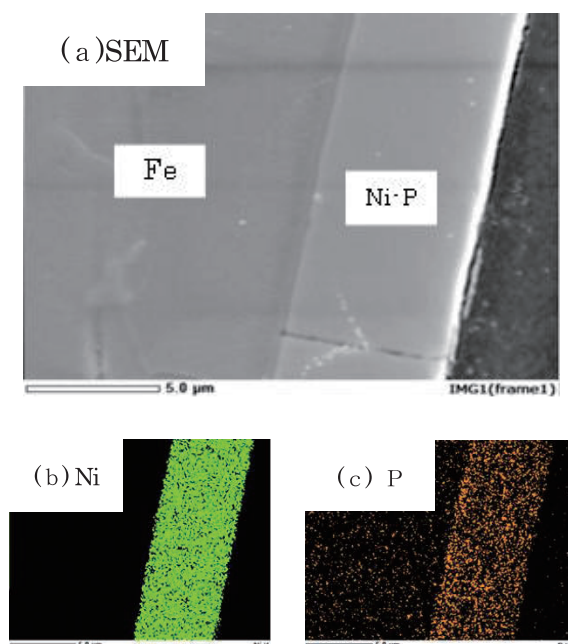


図5 めっき断面のSEM像(a)、SEM-EDS像(b)(c)

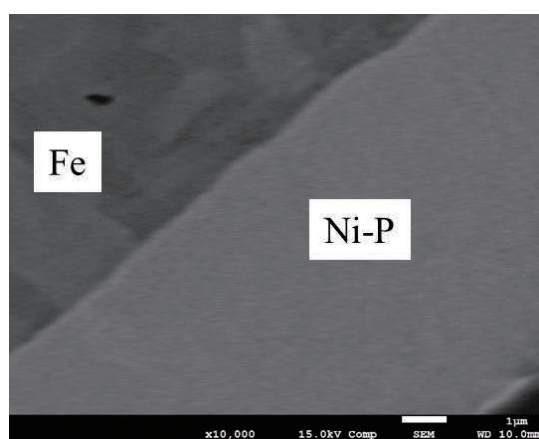


図6 めっき皮膜内の反射電子像

3. 3 EBSD による結晶配向分析

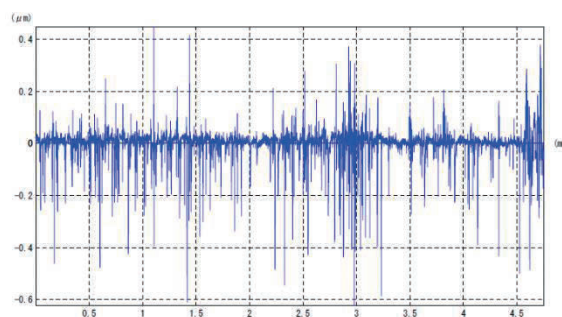
めっき皮膜内の Ni_3P の結晶配向を調査するため、EBSD による分析を実施した。電子顕微鏡に付属している EBSD 装置では、通常電子顕微鏡で使用する電流よりも大きい電流を使用する。これ

により、サンプルがチャージアップしやすく、フォーカスが合わせにくくなるため、この対策として導電性樹脂（フェノール樹脂＋カーボン）によりサンプルを包埋した（図7）。

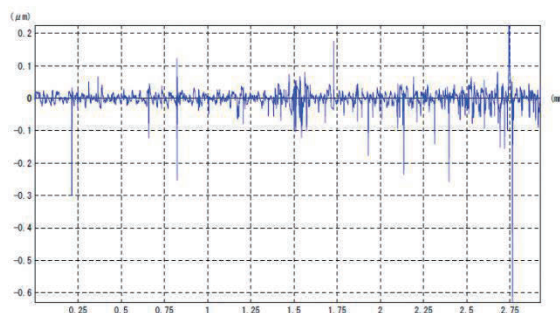


図7 導電性樹脂による包埋

また、EBSD で結晶配向分析するためには平滑な面が必要となる⁶⁾。今回はサンプルをエメリーペーパーで研磨し、アルミナ（ $1\mu\text{m}$ ）によるバフ研磨後、コロイダルシリカ（ $0.05\mu\text{m}$ ）でバフ研磨した。研磨後の表面性状の変化を図8に示す。



#2000 のエメリーペーパー研磨後：Ra 0.0275 μm



コロイダルシリカによるバフ研磨後：Ra 0.0145 μm

図8 表面性状の変化

EBSD 分析をするにあたり観察できた電子線回折像を図9に示す。図9のとおり、めっき皮膜内では僅かに菊池パターンが確認できるのみであり、結晶配向性を分析するためには電子線回折像の画像品質が低かった。しかし、図8から表面の平滑性は十分満足していると考えられるため、めっき皮膜内の結晶化度が足りないと考えられる。

したがって、めっき皮膜内にはアモルファス部分が依然存在しており、結晶化度を上げるためには、熱処理方法の検討が必要だと考えられる。

また、無電解 Ni-P めっき皮膜に大気中で現在の条件より高温を与えた場合、無電解 Ni-P めっきが剥離する可能性があるため(図10)、急冷又は不活性ガス内での熱処理方法の検討が必要である。

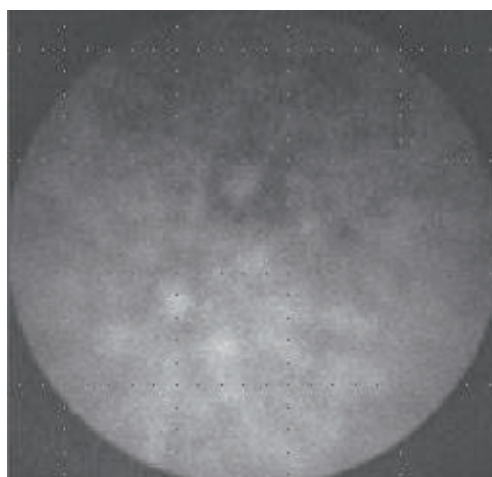


図9 電子線回折像から観察できた菊池パターン



図10 600°C、2時間熱処理した結果

3. 4 ナノインデンテーションによる硬さ分布測定

サンプルの無電解 Ni-P めっき皮膜部分について、ナノインデンテーションによる硬さ測定を実施した。めっきの厚み(5μm)及び変形範囲による硬さへの影響を考慮し、測定条件は表2のとおりとした。

表2 ナノインデンテーション試験条件

試験方法	負荷－除荷試験
圧子形状	バーコビッチ
圧子先端補正	オリバー方式
最大荷重	5 mN

図11に熱処理及びめっき浴中のP濃度による硬さの違いを示す。また、サンプルのめっき内の硬さ測定結果を図12に示す。

図11からは熱処理による硬さの上昇及びP濃度による差異が示され、図12からはめっき皮膜内の局所部位で硬さ変化は特に無いことが示された。このことから、熱処理後のめっき皮膜内のNi₃P結晶分布は均一であることが示唆された。

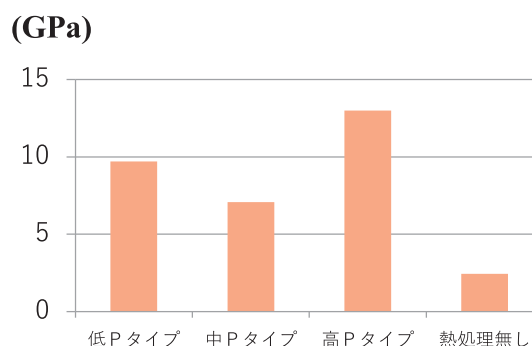


図11 熱処理による硬さ変化

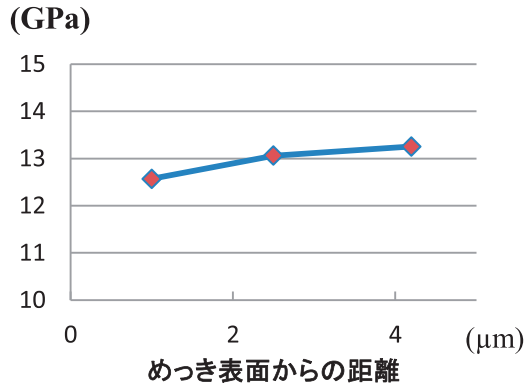


図12 めっき皮膜内での硬さ

4 まとめ

本調査研究から以下の結果が得られた。

- ① めっき皮膜の SEM-EDS 分析結果及び反射電子像から、 Ni_3P 結晶の分布はめっき皮膜内に均一に広がっている。このことは、ナノインデンテーション試験による結果からも示唆されている。
- ② EBSD での分析にあたり、コロイダルシリカによるバフ研磨、導電性樹脂による包埋は有効である。
- ③ 無電解 Ni-P めっきの熱処理後の結晶状態は Ni_3P であり、めっき皮膜内で均一に形成されていると考えられるが、十分な結晶性を持っていない。めっき皮膜内ではアモ

ルファス部分が存在しており、結晶配向のデータを得ることが困難であると推定される。

(参考文献)

- 1) 渡辺 克人、大和 弘之、小池 宏侑、“熱処理による無電解ニッケルめっき皮膜の構造変化とその物性”、栃木県産業技術センター研究報告、No. 16、2019
- 2) 伊藤 清、王 峰、渡辺 徹、“無電解 Ni-P 合金めっき膜の微細構造と磁性”、東京都立産業技術研究所研究報告、第5号、2002
- 3) 岡 博幸、“無電解ニッケルめっき - 機能分類と応用”、表面技術、Vol 53、2002
- 4) Jie Chen、Guanlin Zhao、“Metastable phase evolution and nanoindentation behavior of amorphous Ni-Cu-P coating during heat treatment process”、Journal of Alloys and Compounds、805、597-608 (2019)
- 5) 三谷 裕康、庄司 啓一郎、神戸 徳蔵、“無電解 Ni-P めっき皮膜の熱処理による相変化”、金属表面技術、
- 6) 鈴木 清一、“EBSD 読本”、株式会社 TSL ソリューションズ