表面処理皮膜の硬さ測定

鈴木 健 生*

Hardness Measurements of Thin Film Formed by Surface Treatment

Takeo SUZUKI*

表面処理皮膜の硬さを測定することは、ますます必要性を増している。しかし、薄膜のため測定が難しいことも多い。そこで、問題点を列記して検討し、実用的測定例や硬さと他性質との関連性についても解説する。

1. まえがき

硬さは加えられた応力による塑性変形量によって求められる¹⁾が、表面処理皮膜のような薄膜の硬さを測定するには、下地の影響が出ないように、できるだけ小さい荷重の小さい変形量によって測定することが原則になる。

表面処理皮膜の厚さは、種類により、蒸着膜のようなオングストロームオーダーのものから、流動浸せき法による塗膜のように、数ミリメートルに及ぶものまである。特に薄いもので数マイクロメートル以下のものになると、これまでのマイクロビッカース硬度計の低荷重の方法によっても正しい測定はできない。最近、ダイヤモンド圧子の荷重を極力小さくして10mgf にまで抑えた超微小硬度計も市場に出てきているが、この場合、圧痕径がHV100程度のもので1マイクロメートル以下となり、試料の測定場所を確認しながら試験するには、顕微鏡の分解能や機械的精度、個人の

読取誤差などから、測定精度は期待できない。

結局、皮膜の厚さや形状を測定点で確認しながら硬さを測定するには、現在のところ、顕微鏡によるマイクロビッカースやヌープ圧子の微小硬度計を用いる方法が基本になる。

以下、この測定方法といくつかの測定例および測定によって得られた知見などについて解説する。

2. 皮膜硬さの試験方法

図1にビッカース硬度計の圧子による圧痕の形状を示す。

図1 ビッカース硬さの圧痕対角線長と圧痕深さの関係

* 愛知県工業技術センター 材料部
(〒448 愛知県刈谷市一ツ木町西新割, ☎0566-24-1841)
Industrial Research Institute Aichi Prefectural Government
(Nishishinwari, Hitotsugi-cho, Kariya-shi, Aichi 448)

図2 ビッカース及びヌーブ圧子による圧痕の大きさと硬さ

圧痕のくぼみ深さ t は対角線長 d の約 $1/7$ である。素地の影響を無くして皮膜だけの正しい硬さを測定するための皮膜厚さが圧痕くぼみ深さの7倍で良いとすれば圧痕の対角線長と同じ厚さ以上の皮膜であれば測定できる。実際には、硬さが圧痕のくぼみ深さに影響されなくなるのは、くぼみ深さの10倍以上の肉厚が必要²⁾とされている。従ってその分だけ荷重を小さくしなければならない。

図2はビッカース及びヌーブ圧子によって、荷重をそれぞれ1gf、2.5gf、5gf、10gfと切替えたときの硬さと直読する圧痕の対角線長との関係を示したものである。

ビッカース、ヌーブ硬さとも同じ原理で硬さが計られるので、同じY軸の同一スケールで眺めてみる。同じ硬さで同じ荷重の場合、直読する両者の対角線長さはヌーブ圧子のものの方がビッカースのものより約2.8倍大きい。

例えば、HV (0.01) 1000では圧痕の対角線長は4.31 μm 、HK (0.01) 1000では11.9 μm である。同様にHV (0.001) 1000では、圧痕の対角線長は1.4 μm 、HV (0.001) 1000では3.7 μm

である。

更に、ビッカース圧子の対稜角が 148° であるのに対してヌーブ圧子の第一対稜角は $172^\circ 30'$ (第二対稜角は 130°) と鈍角であることから、圧痕のくぼみ深さは同じ硬さで同じ荷重でもヌーブ圧子の方が小さくなる。

これらのことから薄膜の硬さ測定には、ヌーブ圧子の方が有利であるが、ビッカース硬さほど普及していないことや、測定する側の対稜角が大きいために、試料の僅かな傾きや表面粗さにも敏感で測定しにくいなどの使いにくい面もある。

図3にはJIS B7734に示されたヌーブ及びビッカースの荷重 対角線長 測定最小厚さ 硬さの関係図をモノグラフで示している。

図内に破線で示すように、例えば、HVまたはHKが1000で皮膜厚さが20 μm のとき、ヌーブ硬さでは300gf (圧痕対角線長65.3 μm) が最大適性荷重であり、ビッカース硬さでは100gf荷重 (圧痕対角線長13.6 μm) が最大適性荷重となり、ヌーブ硬さの方が約3倍の荷重を加える事ができることになる。

皮膜面に直接、圧子の荷重を垂直に加えて、

写真1 研磨粗さとピッカース硬さの圧痕

げて測定しなければならない。

加工による変質層の深さは、普通の研削で約7 μm 、ラップ仕上げで約2 μm 、研磨紙仕上げで約1 μm 、電解研磨で約0.1 μm とされており²⁾、くぼみの大きさに比べて小さくないので問題である。

従って、小さい圧痕で正しい測定値を求めたいときには、電解研磨面とすることが必要である。

4. 皮膜の断面組織と硬さの測定

表面処理皮膜をその断面組織でみることは、皮膜厚さはもちろん、その処理過程を示す組織や、めっきなどの析出した結晶組織まで確認することができる。しかも皮膜内の希望する組織の位置で硬さの測定ができるので、組織とかたさの関係もつかみやすい。

硬さの測定値を定量的に検討することは、もち

ろん大切なことであるが、定性的に比較検討して判別するような応用試験も有効ことが多い。

以下、硬さを実際に測定して、いろいろ応用した例について述べる。

4. 1 皮膜の定性的な比較試験

断面組織から硬さを測定する場合、皮膜厚さは、測定位置を厚さ方向の中央部としても、くぼみの対角線長の約5倍を必要とする。

皮膜がそれほど厚くないことも多いが、この場合は、正しい測定値にはならないので、AとBとを比較するといった定性的試験として応用すべきである。

写真2にこのような測定をした例を示す。

(上) (下)とも素材と皮膜の硬さを比べているが、(上)はCVDで形成された窒化チタン層が素地の高速度鋼よりもはるかに硬いことが分かる。

(下)は焼入、焼戻したクロム鋼の表層に存

(上) 高速度鋼(SKH2)上のTiN皮膜 | 素地硬さ<皮膜硬さ|
 (下) クロム鋼(SCR4)の脱炭変質層 | 素地硬さ>皮膜硬さ|

写真2 素地と表面皮膜の硬さの違い

在する白色と灰色の二重になった層があり、これが窒化のような硬化層か、脱炭のような軟化層かを調べたものである。素地の圧痕に比べて皮膜の圧痕は皮膜からはみ出すほどに大きい。従ってこの10 μm ほどの皮膜は素地よりも軟質の脱炭変質層であることが分かる。

4. 2 皮膜内の硬さ分布

表面処理の過程で、皮膜の下層と上層で硬さに差があったり、複合めっき皮膜のように軟材と硬材が混在する場合などは、皮膜断面の広い場所で、多数箇所を測定して硬さの分布をみるべきである。

写真3はAl陽極酸化皮膜の硬さ分布をみた例である。陽極酸化皮膜は電析とは逆に、内部ほど新しい酸化の皮膜層であり、硬さ値も内部のバリエーションに近い方が大きく、表層に近い方がやや軟質となることが分かる。なお、 $n=4$ の標準偏差も数値を挙げているが、圧痕の大きさに比べて測

定位置はあまり良くないので、定性的な比較データとみた方がよい。

また、陽極酸化膜は透明で反射光が少ないので、顕微鏡視野の圧痕形状が見にくいですが、この場合、金の蒸着をすることによって、白く反射するようにして、圧痕をみやすいようにしている。

写真4は工業用クロムめっき皮膜をビッカースおよびヌープ圧子によって、硬さ分布と組織の方向性などの検討を試みたものである。

しかしながら結果は、各測定値の間に有意な差異が認められなかった。このことから、逆に、クロム層の電析したクロムの結晶が非常に細かく、ランダムな配列であることなどの想像もできる。

4. 3 皮膜の硬さと圧痕形状・金属組織

めっき皮膜の硬さは、光沢性、耐食性、析出金属の結晶粒の大きさや形状、成長の方向性にまで関係が深いので各性質の検討資料にもなる。また、

写真3 Al陽極酸化皮膜の硬さ分布

写真4 工業用クロムめっきの硬さ分布

写真5 リードフレーム上のICチップ断面

圧痕の形状そのものも、被測定物の物性によって、特徴のあるものになる。

写真5はリードフレーム上にろう付けされたICチップの断面である。チップの高純度シリコンは硬くて脆い材料であり、圧痕形状は糸巻き形で各先端にはクラックが長く入っている。このクラックの長さを測定することによって、セラミックスの場合と同様に、計算式から破壊靱性を求め

ることもできる。リードフレームはニッケルの多い粘い材料であり、圧痕は樽形で、硬さは一般鋼材と同程度である。

写真6は硫酸銅に2種類の添加剤を加えた電鍍銅の皮膜断面である。添加剤の違いで金属の結晶組織や圧痕の形状にもかなりの差がある。

同じように 500℃の不活性ガス中で45分保持後、炉冷却しているが、(上)の添加剤Aのものは銅

(上) 添加剤 A

	圧痕の対角線長	ビッカース硬さ
素地面に平行側	187 (μm)	53.1 {HV(1)}
素地面に垂直側	177	59.6

(下) 添加剤 B

	圧痕の対角線長	ビッカース硬さ
素地面に平行側	188 (μm)	52.6 {HV(1)}
素地面に垂直側	187	52.9

写真6 添加剤の差による硫酸銅電鍍（500℃焼鈍）
の組織と硬さ圧痕形状

の結晶が樹枝状に下（素地側）から上に成長しており、FCC金属特有の双晶が無数に水平の左右方向に走って層状組織を作っている。

（下）の添加剤Bのものは既に焼鈍されて結晶は不定形状で、双晶も少なくなっている。

ビッカースの圧痕形状はともに非鉄金属特有の焼鈍後の糸巻き形である。（上）の添加剤Aのものは、形状に大きい特徴がある。即ち、正方形の筈の圧痕が糸巻き形で、上下に短く、左右に長い歪んだ形に変わっている。

このことは、結晶組織の方向性と大きい関係がある。硬さのように塑性変形にたいする抵抗というような強さは、写真の上下方向に走る結晶粒界が弱く、水平方向に細かく並んで走っている双晶の存在は逆に強くする方に働いていることを示している。（下）の添加剤Bのものではこの方向性は無く、硬さもやや小さく、軟質になっていることが分かる。以上のように、微小硬さの試験も皮膜の組織や性質の解析にいろいろ応用できる。

5. あとがき

表面処理もますます多種多様化しており、しかも高度の性質、性能が要求されている。

硬さが処理皮膜の各種性質や物性を代表する重要な試験項目として多用されている。当然のように、微小硬さ試験機も進歩し、高度化しているのであるが、膜厚のマイクロメーター以下、オングストロームオーダーのものまで、測定点を確実にとらえて、確認しながら、直接測定できる硬さ計は未だ開発されていない。直接的に測定する超微小度計の進歩はもちろん期待されるが、同時に、間接的に測定できる引っ掻き式硬さ計¹⁾や曲げ割れの曲率半径から硬さを類推する曲げ割れ試験方法などの有効な活用ものぞまれる。

参考文献

- 1) 日本材料試験技術協会；「現場の硬さ試験」講習会テキスト '86
- 2) J I S Z2251-1980（解説）
- 3) 香川勝一；材料, 35, 398, 1321 (1986)
- 4) 山本 普；本誌, 30 (10) 27 (1986)

THICKNESS TESTER

電解式めっき厚さ測定器

TH-9型

測定時間を従来の1/2に短縮!!
プリンタが付いてさらに
正確な管理を!!

THP-10
(オプション)

株式会社 中央製作所

本社 〒467 名古屋瑞穂区内浜町2-75 ☎(052)821-6111(大代)FAX(052)821-9154
東京支店 ☎(03) 788-1571 大阪営業所 ☎(06) 762-1901 仙台出張所 ☎(0222)91-3330
新潟出張所 ☎(0256)34-8394 群馬出張所 ☎(0276)46-5209 神奈川出張所 ☎(0462)22-2323
北陸出張所 ☎(0762)92-0531 広島出張所 ☎(082)291-7495 福岡出張所 ☎(092)522-1785