非晶質めっき皮膜の硬さとその傾向

松井 富士夫*, 小 原 勝 彦*

On the Hardness and Its Tendency of Amorphous Plating Films

Fujio MATSUI* and Katsuhiko OHARA*

Comparative tests of the Vickers hardness and Knoop hardness of amorphous plating films were made using standard hardness blocks and a microhardness tester. It was found that there were differences in the interrelationship between the HV and HK values, depending on the standard blocks used and the films tested. Accordingly the configurations of cross sections were compared to elucidate differences in load dependence and the interrelationship between HV and HK values related to whether the structure was crystalline or amorphous. An investigation was also made of the changes in the hardness of amorphous Ni-P films with heat treatment.

Key Words : Amorphous, Plating Film, Vickers Hardness, Knoop Hardness, Applied Load Dependency

1. はじめに

工業製品の軽量化, 細密化に伴い数多くの精密部品がめっき技術を使って生産されている。また一度開発された製品についても安価でより高い信頼性を得る目的で, 常に代替え材料が求められている¹⁾。しかし, 今日の工業製品の多くは高度に複合化しており, 代替えには多方面からの検討が必要である。Teradaら²⁾は, 固定磁気ディスクの下地材料硬さが磁性媒体 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の摩耗深さに大きく依存していることを報告している。磁気ディスクの開発においては, 第一に磁気特性の良い媒体開発が要求されるけれども, この例のようにその特性を生かす下地材料の探索においては, 硬さがその第一の指針となることもある。

ところで異種材料間の硬さの比較にはビッカース硬さ (HV) が広く使用されている。しかし, 測定法が簡便でかつ, より薄い材料にも対応可能な方法としてヌープ硬さ (HK) もある。これ以外にも多種ある個々の硬さ間の換算が可能であれば, 材料開発の際に多様な相対比較ができて有益である。これらの硬さの換算表がASTM³⁾に一部採用されているが, そこでは適応する材料を制限した上で大まかな目安としての利用を勧めている。

ここでは, 非晶質めっき皮膜にこのような換算がどの程度可能であるかを明らかにする目的で, HVとHKの比較測定を行った。その結果, 従来からある硬さ基準片などの結晶質材料とは, かなり異なる傾向を見いだしたのでこれについて報告する。

2. 実験方法

硬さ試験機としては, 微小硬度計MVK-E およびビッカース硬度計AVK (榊明石製作所製) を使用した。

くぼみ形状の観察には, 断面測定装置付き走査型電子顕微鏡ESM-3200 (株式会社エリオニクス製) を使用した。

試料として, 市販の無電解めっき浴 (ニムデンHDX, SX; 上村工業(株)製) から得られた皮膜および, 文献で公表されためっき浴のうち析出状態でクラックの無い非晶質皮膜をいくつか選んで使用した。また, 比較試料として代表的非晶質材料であるMETGLAS MBF-20 (NiCrFeSiB合金; 日本非晶質金属(株)製) および, 添加剤を加えていない電解Niめっき浴から得られた皮膜を使用した。

熱処理は電気炉, N_2 雰囲気中, 3時間保持後放置する方法で行った。

硬さ基準片はJIS⁴⁾に定められたもの (榊山本科学工具研究社製) を使用した。

測定は平面方向から各5点行い, 硬さ換算値を算術平均して求めた。また, 荷重の保持時間は15sで, 負荷速度は装置により一定である。

ここで使用した試料の内訳を簡略記号とともに表1に示した。

3. 結果と考察

3.1 微小硬さの荷重依存性

一般材料のビッカース硬さ測定では, 使用する荷重によってその値は変わらない。一方, めっき皮膜の測定で頻繁に使用される, 負荷荷重1kgf以下のいわゆる微小硬さ試験 (HV, HK) では, その荷重依存性の議論にまだ結論が出ていない⁵⁾。

* 上村工業(株)中央研究所 東京分室 (〒111 東京都台東区鳥越1-1-2)

Central Res. Lab., Tokyo Branch Office, C. Uyemura & Co., Ltd. (1-2 Torigoe 1-chome, Taitou-ku, Tokyo 111)

Table 1 Symbol mark of the specimens and remarks.

SYMBOL MARK	THICKNESS μm	STRUCTURE	REMARKS
SX	2000	amorphous	commercial Ni-P bath* ¹
HDX	50	amorphous	commercial Ni-P bath* ¹
Ni-P ⁽⁶⁾	—	amorphous	commercial Ni-P bath* ²
Ni-P ⁽¹⁰⁾	50	amorphous	Watt's bath + H ₃ PO ₃
Ni-W ⁽¹¹⁾	130	amorphous	
Fe-Mo ⁽¹²⁾	50	amorphous	
Fe-W ⁽¹³⁾	35	amorphous	
Ni	80	crystalline	sulfamate bath
MBF-20	25	amorphous	commercial use* ³

*1 NIMUDEN®; C. UYEMURA & CO., LTD.

*2 KANIGEN® bath

*3 METGLAS®; NIPPON AMORPHOUS METALS CO., LTD.

そこで、硬さ基準片HV500 と約2 mm厚にめっきした非晶質試料 (SX) を使って、1～50kgfにおいてHVの値に荷重依存性がないことを確認した。次に微小硬度計によって、HMV700とHMV300, HV500の硬さ基準片の荷重依存性を調べた。その結果 (図1), HMV700とHV500の硬さ基準片では、部分的にHK>HVの傾向が認められた。硬い試料の低い荷重側では読み取り誤差が急激に大きくなることを考慮すると、基準片に荷重依存性があると判断するには無理があるかもしれない。しかし、高荷重側(100gf以上)では荷重依存性が無く、しかもHVとHKの値がほぼ等しいという結果が得られた。

3. 2 Niおよび高Ni合金の微小硬さと荷重依存性

次に、代表的非晶質Ni-Pめっき皮膜SXと液体急冷法によるMBF-20 (Ni約83wt%含有) について同様の測定を行い、結果を図2に示した。ASTM⁽³⁾の換算表 (Niおよび高Ni合金) では、試験荷重1, 5, 10, 30kgfのHVと試験荷重500, 1000gfでのHKの換算をHV382からHV119という範囲で行っており、この範囲では、HKがHVよりも約14%高い。一方、SXの測定結果は1～50kgfの平均がHV566であり、HKの500と1000gfでの平均値は、HK481であった。また、300gfにおけるMBF-20についての比較ではHV850とHK685の値を得た。すなわち、ここで測定した非晶質材料の値はSXで18%, MBF-20で24%, HVの方がHKよりも高く、換算表の値とは逆の関係となった。

ところで、K. Parker⁽⁶⁾は、リンを9～10wt%含有する無電解Ni-Pめっき浴 (市販カニゼン浴) を使って同様の実験を行っている。その結果を文献のグラフから読み取って、図2に破線で示した。この値は我々のデータと比較すると、より大きな荷重依存性を示しているが、傾向は同じである。測定装置 (Leitz Miniload) および皮膜によって、このように大きな違いが観測されることに注目する必要がある。また、彼は“ピッカースくぼ

Fig. 1 Hardness of standard hardness blocks.

Fig. 2 Hardness of typical amorphous materials.

みの対角線長さは、ヌープのその約3分の1であり、硬い皮膜のピッカース測定における、特に25gfでの測定値は読み取り誤差が大きい”との指摘をしている。

このような背景から、荷重依存性について今少し検討し、結果を表2にまとめた。Parker⁽⁶⁾の数値では、300gfから25gfへの荷重減少によってHVの値が640から520

Table 2 Applied test load dependency of microhardness.

SYMBOL MARK	HV 300gf	HV 10gf	RATIO %	HK 300gf	HK 10gf	RATIO %	COMPOSITION* ¹ and REMARKS
SX	571	426	-25	472	507	+7	Ni ₉₁ P ₉
HDX	576	490	-15	496	526	+6	Ni ₈₈ P ₁₂
Ni-P ⁽⁶⁾	640	520* ²	-19	430	590	+37	Parker ⁽⁶⁾
Ni-P	550	467	-15	465	513	+10	Ni ₈₇ P ₁₃
Ni-W	577	498	-14	584	701	+20	Ni ₅₅ W ₄₅
Fe-Mo	405	395	-2	395	472	+19	Fe ₅₅ Mo ₃₅
Fe-W	788	726	-8	685	790	+15	Fe ₅₅ W ₄₅
Ni	317	387	+22	354	453	+28	pure Ni
MBF-20	850	730	-14	685	830	+21	NiCrFeSiB* ³

*1 weight %, *2 25gf, *3 NiCr₇Fe₃Si_{4.5}B_{3.2}

に19%減少した。また、HKの値は430から590に37%増加した。

同様に、MBF-20について比較した結果は、300から10gfへの荷重減少でHVでは14%の減少、HKでは21%の増加となりいずれも無視できない値である。

ところで、図3に示した電解Niめっき皮膜（結晶質）

では、300から10gfへの荷重減少の間、HKがHVよりも約11%高い値を示した。

そこで、IIVがHKよりも高い値を示す現象や硬さの大きな荷重依存性は非晶質材料に特有のものではないか、との観点から、くぼみの断面形状の観察およびこれらの皮膜の熱処理後の値との比較を行った。また、他の電解めっきによる非晶質皮膜の硬さ測定を行った。

3. 3 くぼみの断面形状

図4、5に走査型電子顕微鏡で観測した断面形状を無電解Ni-Pめっき、電解Niめっき皮膜について示した。

非晶質の無電解めっき皮膜に特徴的なこととして、ピッカースくぼみでは、対面方向がふくらんだ樽形を示して、その外側にはくっきりとした縞模様が現れた^{*)} (図6-a)。電解Niめっき皮膜（結晶質）と比べて対面方向の盛り上がり量は大きな値を示したが、対角方向の盛り上がり量は小さな値であった (図4、5)。このことは弾性限度を越えた場合における非晶質金属特有の塑性流動性の良さ⁸⁾に起因していると考えられる。また、樽形に見える原因は、対面方向の盛り上がり高さにあることが、同一平面を観察した写真 (図6-b, c) との対比から分かる。さらに、ヌープくぼみの長対角線方向の傾斜について比

Fig. 3 Hardness of Ni and Ni-P electroplating films.

Fig. 4 Cross section of Vickers indenter of typical amorphous Ni-P.

Fig. 5 Cross section of Vickers indenter of typical crystalline Ni.

Fig. 6 Vickers indenter photo. of HDX.

a) appearance of indenter
b), c) overcoated with Cu plating, then cut off.

Fig. 7 Cross section of long diagonal direction of Knoop indenter.

較すると、電解Niめっき皮膜の場合は底部から表面まで一定の角度になっているが、無電解皮膜の場合は表面に近づくほど傾斜が緩くなっている。したがって、後者では表面付近で弾性回復量が小さいことが分かる(図7)。

一般にヌープくぼみの長対角方向は、盛り上がりがないといわれているが、ピッカースくぼみの対角方向と同じ程度の盛り上がりが認められた。また、その値は無電解皮膜のほうが大きく測定された。非晶質金属のピッカース硬さとヌープ硬さの違いの原因は、表面近くの弾性回復量の差とこの盛り上がりにあるのかも知れない。

一方電解Niめっきのピッカースくぼみに注目すると、50gfの断面の対角方向で大きな盛り上がりが発生し(図5-a)、くぼみの角度が大きくなっているのが分かる。ところが、300gfにおける盛り上がりおよび角度はHDXのものとはほとんど変わらない。さらに、図3で示したようにこの皮膜のみはHKがHVよりも大きいという傾向となった。このような変形挙動の原因は不明であるが、硬さの荷重依存性の原因となっているものと思われる。

3. 4 熱処理による硬さの変化

良く知られているように、無電解Ni-Pめっき皮膜の硬さは400℃の熱処理によって最高硬さを示す⁹⁾。この条件で、皮膜はすでに結晶化しているにもかかわらず、その硬さは、非晶質であるMBF-20の硬さと非常によく似た傾向を示した(図2と図8を比較参照)。このことは、結晶質、非晶質といったとらえ方ではHV, HKの値の逆転現象を説明できないことを示している。

ところで、MBF-20を750℃、3および12h、N₂雰囲気にて熱処理後硬さを、300gfにて測定した。その結果、3hではHV949, HK866となった。ところが12hではHV250~700となり、HKの測定では、くぼみが正常な菱形を示さなかった。そこで、後者の試料表面をよく観察す

*) この現象は、増本¹⁾が液体急冷法によって作製した非晶質PdSiで示したものと同一のものと思われる。

Fig. 8 Hardness of HDX before and after heat treatment.

Fig. 9 Hardness of typical amorphous electroplating films.

ると20~150μm程度の不定形の斑点が現れているのがわかった。この斑点は加熱によって生成した化合物の結晶が相分離してできたものと推定される。同じように測定値がばらつく現象は電解めっき皮膜の400℃、3hの熱処理をした際にも現れた(図3)。このような硬さ値のばらつきは、複合めっきにおいて極端に硬さの異なる材料を、共析させた場合の硬さ測定の問題と類似しており、今後硬さの定義を含めた論議が必要と思われる。

これらの論議についても、断面形状の正確な測定などが必要になるであろう。

3. 5 電析非晶質めっき皮膜の硬さ

文献で公表されている非晶質めっき皮膜のうちNi-P¹⁰⁾、Ni-W¹¹⁾、Fe-Mo¹²⁾、Fe-W¹³⁾についての硬さの測定結果を図3、9に示した。それぞれの文献の100gfにおける値と比較したところ、HVで約50程度の差があるものもあったが、測定装置、測定条件などの違いを考慮すれば十分考えられる値の差である。また、これらの皮

膜を硬さの荷重依存性の観点から見ると、それぞれ特徴があって興味深い。

ところで、ここで取り上げたFe-Moめっき皮膜は添加剤を加えていないものであるが、高度に光沢のあるなめらかな析出物であった。そしてHVの測定中25gf以上の負荷荷重を加えることによって、くぼみの外部対角線上にクラックが発生した。一方、HKの測定では1kgfで初めてクラックの発生が認められた。

測定中にクラックが発生する場合の硬さ値の取り扱いについてISO⁽⁴⁾では、試験荷重を減らして測定すると有効な場合があると述べている。また、電析した皮膜にクラックがある場合や、測定中にクラックや、“butterfly”模様が現れた場合の値を無効とする規定が、めっき皮膜の硬さ測定法を定めたASTM⁽⁵⁾にある。

一方、一般則としてはあるがJIS⁽⁶⁾では、“試験荷重の大きさは、他に制限のないかぎり、大きく選ぶのがよい”としている。これらの規定や指針は、極端に薄い皮膜や非晶質材料を念頭に置いたものとは限らないために、材料評価の現実と合致しない面がいくつか現れてきていると思われる。

4. まとめ

記憶用の磁性膜のようにその性能上の要求から厚い皮膜では測定の意味が変わるもの⁽⁷⁾や、厚みを増やすには膨大な時間がかかるめっき皮膜もある。このような理由から、薄い皮膜の硬さ測定に適したヌープ硬さ(HK)のピッカース硬さ(HV)への換算について検討を行った。しかし、いくつかの皮膜において、その試験荷重を変えた際にそれらの値が交差する現象がみられ、その交わり方も一定でないことが分かった。

ここでは、非晶質めっき皮膜について、

- 1) 微小硬さの値には、荷重依存性がありHVとHKの換算には無理があること。
 - 2) いくつかのNi合金については、ASTM⁽⁸⁾の高Ni合金の値とHV、HKの関係が逆になったこと。
 - 3) 硬さ測定結果の公表には、その試験荷重の表示が不可欠であること。
- などを指摘した。

低い試験荷重での測定を必要とする、薄い皮膜の硬さ測定では、測定誤差以外に荷重依存性が含まれる可能性

がある。したがって、このような条件で測定された材料の、硬さの比較には特別な注意が必要である。

また、断面形状測定装置は、微小硬さ試験についての荷重依存性の議論⁽⁹⁾に、有力な手がかりを与えてくれるかも知れない。

終わりに、本研究についてご指導頂きました武蔵工業大学の星野重夫教授に深く感謝申し上げます。

(1988-10-12 受理)

本論文中的非SI単位のSI単位による換算

量	単位記号	SI単位に対する換算
荷重	kgf	1kgf=9.807N

文 献

- 1) L. T. Romankiw ; *Oberfläche-Surface*, 25, (8), 238 (1984)
- 2) A. Terada, O. Ishii and S. Ohta ; *IEEE Transactions on Magnetics*, MAG-21, (5), 1521 (1985)
- 3) ASTM E 140-86 Standard Hardness Conversion Tables for Metals (1986)
- 4) JIS B 7735 ピッカース硬さ基準片 (1986)
- 5) 吉沢武男編 ; 硬さ試験法とその応用, p. 54~58 (裳華房, 1977)
- 6) K. Parker ; *Plating*, 61, 834 (1974)
- 7) 増本 健 編著 ; アモルファス金属の基礎, p. 210 (オーム社, 1982)
- 8) 増本 健 編著 ; アモルファス金属の基礎, p. 214 (オーム社, 1982)
- 9) Von H. Wiegand, G. Heinke and K. Schwitzgebel ; *Metaloberfläche*, 22, Heft 10, 304 (1968)
- 10) 三谷裕康, 庄司啓一郎, 神戸徳蔵 ; 金属表面技術, 17, 384 (1966)
- 11) 榎本英彦, 小見 崇 ; 合金めっき, p. 134 (日刊工業新聞社, 1987)
- 12) 小見 崇, 平松 実, 花田定典, 山本 久 ; 金属表面技術, 31, 85 (1980)
- 13) 小見 崇, 山本 久 ; 金属表面技術, 24, 428 (1973)
- 14) ISO 4516-1980(E) Metallic and related coatings-Vickers and Knoop microhardness tests (1980)
- 15) ASTM B 578-80 Standard Testmethod for Microhardness of Electroplated Coatings (1980)
- 16) JIS Z 2251 微小硬さ試験方法 (1980)
- 17) 小岩一郎, 岡部 豊, 松原 浩, 逢坂哲彌 ; 金属表面技術, 36, 204 (1985)