

## 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

渡辺 克人\* 大和 弘之\* 小池 宏侑\*\*

Effect of Heat Treatment Temperature and Time on Structures and Physical Properties of Electroless Ni-P Plating  
Katsuto WATANABE, Hiroyuki YAMATO and Hiroyuki KOIKE

熱処理を行っためっき皮膜の深さ方向への元素分布、結晶構造変化及び皮膜硬さ、摩擦係数について評価を行い、熱処理が無電解ニッケルめっきの皮膜構造及び物性に及ぼす影響を検討した。300°C 1.5h, 300°C 2h及び340°C以上の熱処理でNi<sub>3</sub>P結晶の析出が確認でき、ビッカース硬さも上昇した。220°C, 1.0h以上の熱処理により皮膜表面にリンを含有しないニッケル酸化物層が認められたが、皮膜硬さ、摩擦係数への影響は認められなかった。

Key words: 無電解ニッケルめっき, 熱処理

### 1 はじめに

無電解ニッケルめっきは、自動車、電子機器、航空機産業などの分野で広く利用されている。機械部品として使用される場合は、皮膜の硬度や摩擦特性を向上するため熱処理が施されることがある。熱処理に伴う皮膜の硬さ変化は、Ni<sub>3</sub>P結晶の析出によることが知られている<sup>1)</sup>。また、めっき皮膜の元素分布変化や表面酸化物層が熱処理によって生じることも報告<sup>2)</sup>されているが、これらがめっき皮膜の物性に及ぼす影響については明らかでない点もある。

本研究では、無電解ニッケルめっきに熱処理を行い、皮膜の深さ方向の元素分布、結晶構造の変化について調べ、それら構造変化が皮膜硬さ、摩擦特性に及ぼす影響について検討した。

### 2 研究の方法

#### 2.1 無電解ニッケルめっき皮膜の作製

めっき素地には、寸法70mm×50mm×0.5mmのSPCC鋼板を用いた。めっき液には、アルニックLS((株)パックス)を用い、めっき条件は浴温90~95°C、pH6.0として、膜厚約10μmの無電解ニッケル-リンめっき皮膜を成膜した。

#### 2.2 無電解ニッケルめっき皮膜の熱処理

作製しためっき試料の熱処理は、マッフル炉(KDF(株)製KDF-P90)を用いて大気雰囲気で行った。熱処理温度は220°C, 260°C, 300°C, 340°C, 380°C, 処理時間は0.5h, 1.0h, 1.5h, 2.0hとし、昇温は5°C/min、冷却は炉冷とした。

### 2.3 熱処理後のめっき皮膜構造及び物性の評価

めっき皮膜の結晶構造は、X線回折装置(以下XRD)((株)リガク製RINT 2550H)で行った。また、深さ方向分析は、グロー放電発光分析装置(以下GD-OES)((株)堀場製作所製GD-Profilier2)で行った。めっき皮膜の表面観察は、走査型電子顕微鏡(以下SEM)((株)日立ハイテクノロジー製S-3400N)で行った。

皮膜の硬さ測定は、マイクロビッカース硬さ試験機((株)フューチュアテック製FM-ARS10K)を用い、荷重50gfで測定した。皮膜の摩擦特性は、摩擦摩耗試験機(新東科学(株)製HEIDON TYPE:20)を用い、相手材に10mmのSUS304ボール、摺動速度5cm/sec、荷重1Nで摩擦係数を測定した。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 めっき皮膜構造の評価

熱処理を行った試料のXRD測定結果を図1に示す。220°C及び260°Cの熱処理においては、X線回折パターンは熱処理時間に関わらず、熱処理前とほぼ同様であった。300°Cの熱処理では、0.5hの処理時間においてはNi<sub>3</sub>Pの回折ピークは確認できないが、300°C, 1hの熱処理により、わずかにNi<sub>3</sub>Pの回折ピークが確認できるようになり、1.5h及び2hの熱処理により明瞭な回折ピークが確認できるようになった。また、340°C及び380°Cの熱処理では、処理時間0.5hからNi<sub>3</sub>Pの回折ピークが確認できた。

\* 栃木県産業技術センター材料技術部

\*\* 栃木県産業技術センター機械電子技術部

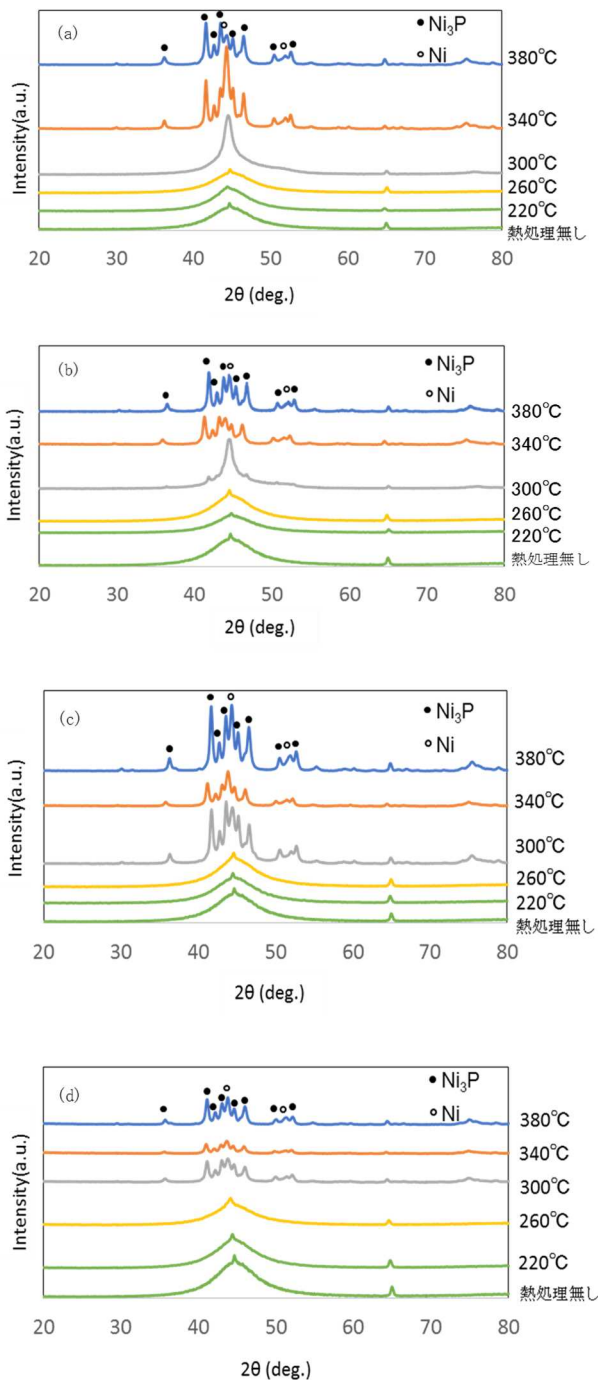


図1 各熱処理条件における XRD 測定結果  
熱処理時間 (a)0.5h (b)1.0h (c)1.5h (d)2.0h

GD-OES 測定の例として 380°C, 2h で熱処理しためっき皮膜の測定結果を図 2 (a), その表面拡大図を図 2 (b) に示す。熱処理後のめっき皮膜は、表面からニッケル酸化物層 (Ni, O), 無電解ニッケルめっき層 (Ni, P), 母材 (Fe) の 3 層であることが確認できた。また、生じた酸化物層は、リンを含有していなかった。データは示していないが、各熱処理条件におけるニッケル酸化物層の厚さを半定量で見積った結果、220°C, 0.5h の熱処理では、酸化物層はほとんど見られなかったが、熱処理時間の増加に伴って 2h の熱

処理で約 8nm の酸化物層が認められた。同様に 260°C 熱処理では約 5~8nm, 300°C 熱処理では約 7~11nm, 340°C 熱処理では約 16~23nm, 380°C 熱処理では約 21~50nm であり、処理時間及び温度の増加により表面酸化物層が厚くなる傾向が見られた。

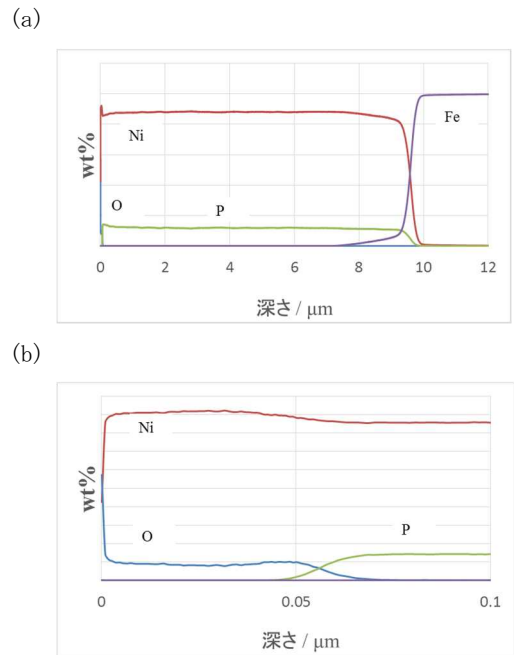


図2 GD-OES 測定結果  
(a)全体図 (b)表面拡大図

めっき皮膜表面の SEM 観察の例として、熱処理前のめっき皮膜の表面 SEM 像を図 3 (a), 220°C, 2.0h 熱処理後のめっき皮膜の表面 SEM 像を図 3 (b), 同様に、260°C, 2.0h を図 3 (c), 300°C, 2.0h を図 3 (d), 340°C, 2.0h を図 3 (e), 380°C, 2.0h を図 3 (f) に示す。220°C 及び 260°C の熱処理では、いずれも表面性状に顕著な差は観察できなかった。300°C の熱処理では、表面の荒れが観察された。340°C 及び 380°C の熱処理では、300°C での熱処理と同様に表面の荒れが観察できたが、その様子は 300°C の熱処理で観察されたものと比較してより顕著であった。図では示していないが、220°C 及び 260°C の熱処理では、0.5h, 1.0h, 1.5h の処理時間で表面に荒れは観察されず 2.0h で熱処理したものと同様であった。300°C 及び 340°C の熱処理では、0.5h, 1.0h の処理時間で表面に荒れは観察されなかったが、1.5h の処理時間では 2h 熱処理と同様の顕著な荒れが観察された。380°C の熱処理では、0.5h で僅かに表面の荒れが観察され、1.0h 及び 1.5h の処理時間では 2.0h 熱処理と同様の顕著な表面荒れが観察された。GD-OES の測定結果から、めっき皮膜表面にはニッケル酸化物層が形成されているが、その厚さは数 nm から数十 nm 程と観察倍率に対して薄膜であるため、熱処理による表面性状変化はめっき層の構造変化に由来するものと考えられる。

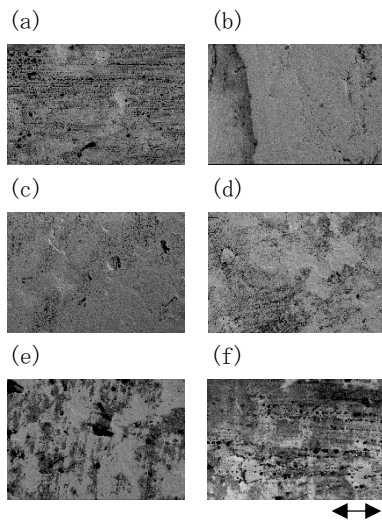


図3 めっき皮膜の表面 SEM 像  
 (a)熱処理前 (b)220°C, 2.0h (c)260°C, 2.0h  
 (d)300°C, 2.0h (e)340°C, 2.0h (f)380°C, 2.0h

### 3. 2 めっき皮膜硬さ及び摩擦特性評価

各条件で熱処理を行っためっき皮膜のマイクロビッカース硬さ及び摩擦係数を表1に示す。ビッカース硬さは、260°C以下で熱処理を行った試料ではいずれも 550HV 程度であり、熱処理前の試料とほぼ同等の数値であった。300°Cの熱処理では、ビッカース硬さは熱処理時間の増加により上昇し、熱処理時間 0.5h で 588HV, 1.0h で 666HV, 1.5h で 697HV, 2.0h で 884HV であった。また、340°C以上の温度で熱処理を行った試料では 870~900HV 程度であり、380°C, 2h の熱処理を行った試料で最も硬くなった。

ビッカース硬さは、300°C, 2.0h 及び 340°C, 380°Cの熱処理条件で大きな上昇が見られた。これらのめっき皮膜は XRD 測定から Ni<sub>3</sub>P 結晶析出が確認されており、知られているとおり<sup>1)</sup>Ni<sub>3</sub>P 結晶析出により硬さが上昇したためと考えられる。300°C, 1.5h の熱処理を行った試料では、Ni<sub>3</sub>P の明瞭な回折ピークは確認できるが、ビッカース硬さは HV697 であり、同様の回折ピークを示すものと比較して低い数値であった。これは、300°C, 1.5h の熱処理条件が Ni<sub>3</sub>P 結晶析出に対して過渡的な条件になっており、処理時間 1.5h から 2h の間で硬さを増しているためと考えられる。また、GD-OES の測定結果から、めっき皮膜表面には熱処理条件に応じて酸化層が見られるが、厚さは最大で 50nm 程度であるため、ビッカース硬さへの影響は無かったと考えられる。

摩擦係数は、いずれの熱処理条件でも 0.6 程度であり、処理条件による差は認められなかった。これは、ビッカース硬さ測定と同様に、酸化層が最大でも 50nm 程度であるため、摩擦係数にはほとんど寄与せず、めっき層の摩擦係数が反映されたためと考えられる。

表1 ビッカース硬さ及び摩擦係数測定結果

時間(h)	温度(°C)	硬さ(HV)	摩擦係数(-)
0.5	220	543	0.61
	260	545	0.63
	300	588	0.68
	340	876	0.64
	380	879	0.64
1.0	220	538	0.62
	260	533	0.66
	300	666	0.66
	340	876	0.63
	380	873	0.65
1.5	220	559	0.65
	260	539	0.68
	300	697	0.65
	340	878	0.64
	380	884	0.65
2.0	220	547	0.62
	260	551	0.66
	300	884	0.64
	340	897	0.64
	380	898	0.64

### 4 おわりに

熱処理が無電解ニッケルめっきの皮膜構造及び物性に及ぼす影響を検討した。各種熱処理条件による皮膜の結晶構造変化、深さ方向への元素分布、皮膜硬さ及び摩擦係数についてそれぞれ評価し、以下の知見を得た。

- (1) 220°C, 1h 以上の熱処理により、めっき皮膜表面にニッケル酸化物層、300°C, 1.5h 以上の熱処理により、めっき層では Ni<sub>3</sub>P 結晶析出が認められた。また、めっき層の構造変化の影響と考えられる皮膜表面の荒れが観察された。
- (2) 300°C 1.5h, 300°C 2.0h 及び 340°C, 380°Cの熱処理により Ni<sub>3</sub>P 結晶析出が認められ、ビッカース硬さが上昇した。
- (3) 260°C, 1.0h 以上の熱処理によりめっき皮膜表面にニッケル酸化物層が認められ、熱処理温度及び時間の増加により厚くなる傾向が見られたが、ビッカース硬さへの影響は見られなかった。
- (4) 摩擦係数は、いずれの熱処理条件でも 0.6 程度であり、熱処理による影響は認められなかった。

### 参考文献

- 1) めっき技術マニュアル編集委員会編：“めっき技術マニュアル”，81，日本規格協会，(1987)
- 2) 宮脇彰，我妻和明，広川吉之助：分析化学，43，125-129，(1994)