

軽合金の表面硬化処理に関する研究 ～皮膜形成法による表面硬化～

金属分析室 福島 清, 大貫 幸男, 石川 隆朗, 森 宏

Study on Surface-Hardening Treatment for Low-Alloys ～ Surface-Hardening by Film-Forming Method ～

Kiyoshi FUKUSHIMA, Yukio ONUKI, Takaaki ISHIKAWA and Hiroshi MORI

アルミニウム合金やマグネシウム合金材料の表面を硬くがキズつきにくくするために、無電解ニッケルめっきや溶射皮膜を施し、表面硬化を図った。皮膜処理後、各種の評価試験を行った。それぞれの合金の無電解ニッケルめっきでは、ビッカース表面硬さで1000, 500HV0.1前後の値が得られた。また、これらの皮膜処理すると素材単独の場合より耐食性は悪くなり、素材が卑な金属に対する皮膜の環境遮断性が重要であることが示された。

1. はじめに

近年、自動車、カメラ、パソコンなどで製品部材の軽量化の観点から、アルミニウム(Al)合金やマグネシウム(Mg)合金材料が多く使われてきている。これらの軽合金製品部材にも硬さや耐摩耗性を要求されることがある。Al材料の表面硬化法については、既にいくつかの手法が開発・提案されている¹⁾。Mg合金についても研究され始めた。

本研究では、Al合金とMg合金の表面硬化処理を行い、キズつきにくい軽合金材料を作製する。今年度は、Al合金及びMg合金に対し、めっきや溶射法を用いて表面皮膜形成による硬化処理を行い、それらの材料について対比させながら評価試験を行った。

2. 実験方法

2.1 使用材料

試験片素材として、Al合金は板厚12mmの展伸材A2017とA5052を、Mg合金はMC2B(ASTM AZ91E)を用いた。試験片は、Al合金は12t×33×48mm、Mg合金は5×33×48mmの寸法に切断した。

めっき用材料でAl合金の素材表面は、卓上フライス盤切削仕上げ、#240、#600、#1500研磨紙仕上げの4種類とした。Mg合金の素材表面は、#600研磨紙仕上げのみとした。また、溶射用素材表面はアルミナブラスト仕上げとした。

Al合金の化学成分を表1に、Mg合金のそれを表2に示す。

2.2 皮膜形成法

皮膜形成はめっきと溶射の2法により行った。

めっきではその手法のうち、無電解ニッケル(Ni)めっき(以下、Niめっき)を選択した。これは、正確にはNi-P合金めっきである。このめっき処理は民間企業に依頼した。

めっき工程の概要は次のとおりである。

(1) Al合金へのNiめっき

脱脂→→酸活性→→エッチング→→酸活性→→亜鉛置換→→酸活性→→亜鉛置換→→Niめっき～～熱処理(ペイキング: 320°C, 1h)

(2) Mg合金へのNiめっき

脱脂→→エッチング→→活性化→→エッチング→→活性化→→中和→→亜鉛置換→→銅ストライクめっき→→Niめっき～～熱処理(ペイキング: 200°C, 1h)

表1 Al合金の化学成分

材質	元素 (%)						
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn
A2017	0.73	0.53	3.8	0.48	0.65	0.03	0.05
A5052	0.12	0.25	0.03	0.05	2.4	0.17	0.02

表2 Mg合金の化学成分

材質	元素 (%)						
	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe
MC2B	8.3	0.50	0.35	0.01	0.002	0.0007	0.0017

Niめっき膜厚は、Al合金及びMg合金とも、2種類とした。

溶射装置は、当研究所保有のガス式粉末溶射装置(第一メテコ6P-11-H型)を使用した。

溶射材料としては、Ni-Al-Mo合金、Ni-Cr合金、アルミナ(Al_2O_3)を用いた。溶射作業では、試験片を横に8枚並べて溶射し、溶射時間は20~30秒程度とした。溶射品は溶射処理後に封孔処理する場合としない場合があるが、今回は封孔処理せずに評価試験に供した。

2.2 評価試験機器

評価試験に使用した機器は、次のとおりである。

- (1) 表面形態観察：走査電子顕微鏡
日本電子(株) 5310LV
- (2) 膜厚測定等：金属顕微鏡，(株)ニコンインステック オプチフォトX150-UWTT-NR
- (3) 表面粗さ測定：表面粗さ測定機，
(株)ミットヨ SV-700・3D
- (4) 硬さ測定：①微小硬度計，松沢精機(株) MHT-1 ②全自動ロックウェル硬度計，松沢精機(株) DTR-FA300
- (5) 結晶解析：X線回折装置
マックスサイエンス(株) MXP-3A
- (6) 耐食性試験：塩水噴霧試験機，
スガ試験機(株) STP-120

3. 結果及び考察

3.1 皮膜観察

皮膜形成後の皮膜表面を走査電子顕微鏡で観察した。

写真1は素材A5052-Niめっき品の表面写真である。結晶形状は円形に近い多角形状といえるが、直線的な粒界があるようにも見える。これは素材の研磨方向に影響されているように思われる。黒い斑点部分は皮膜欠陥(ピンホール)である。素材A2017-Niめっき品でもこれと同様の形態であった。

写真2に素材MC2B-Niめっき品の皮膜表面写真を示す。これはAl素材のものより表面凸部が大きいと認められ、表面粗さが大きいように見える。

また、A2017-Ni-Al-Mo溶射皮膜品の表面写真を写真3に示す。さらに、皮膜断面を光学顕微鏡で観察した。写真4にそれを示す。溶着した粒子は粗く、ポーラス(多孔質)な状態が認められる。

3.2 膜厚測定

Niめっき及び溶射皮膜の各試験片について、顕微鏡断面試験方法により膜厚測定した。

Niめっきの膜厚測定結果は、表3のとおりである。また、溶射皮膜の膜厚はばらつきが大きかったが、250~520 μ mであった。

3.3 表面粗さ測定

Niめっき処理前後の表面粗さRaを測定した。

Al合金A2017の測定結果を図1に示すが、A2017やA5052では、めっき前の素材では4種類の仕上げのうち#240研磨仕上が一番粗く、#1500研磨仕上が細かい。めっき後も、ほぼ同様の結果であるといえる。

#600研磨仕上のAl合金とMg合金を比較して表面粗さ測定した結果を、表4に示す。

Al合金では、めっきすることで表面粗さは少し

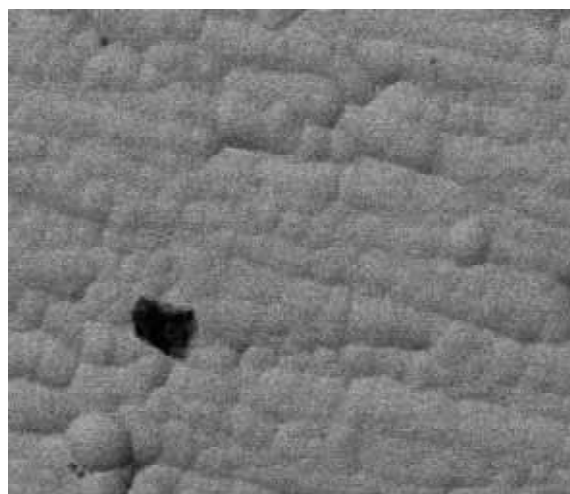


写真1 A5052-Niめっき品の皮膜表面

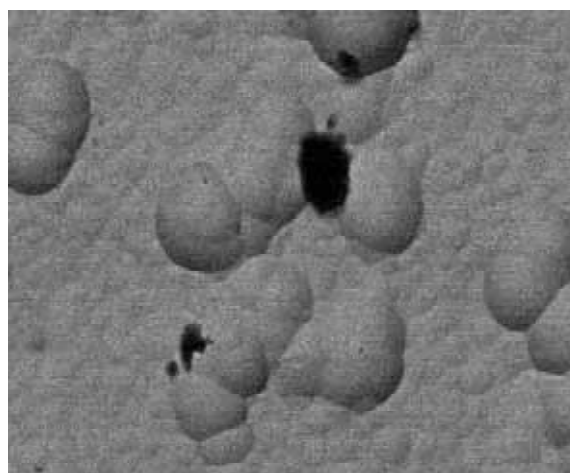


写真2 MC2B-Niめっき品の皮膜表面

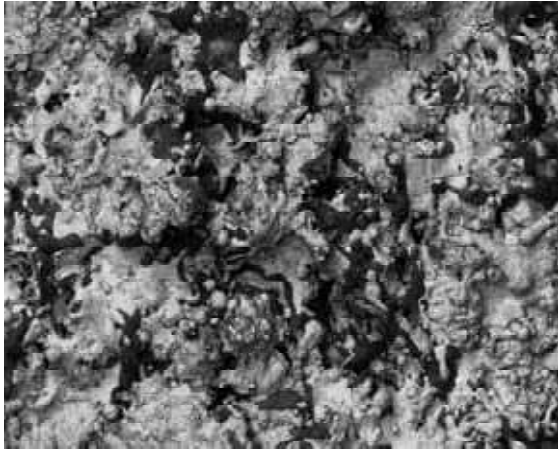


写真3 A2017-Ni-Al-Mo溶射品の皮膜表面

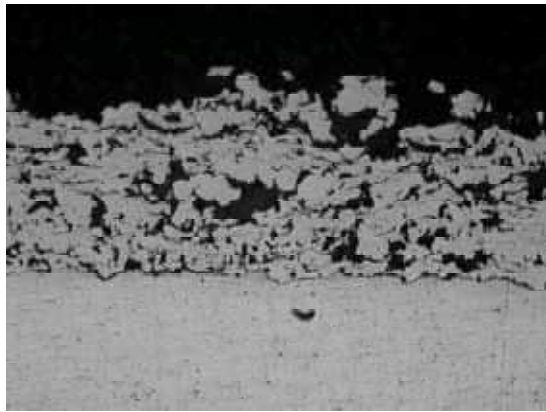


写真4 A2017-Ni-Al-Mo溶射品の皮膜断面

表3 Niめっきの膜厚測定結果

素 材	Niめっき膜厚(μm) 注)	
	皮膜の分類	実測値
A2017	①薄いめっき	11
	②厚いめっき	26
A5052	①薄いめっき	11
	②厚いめっき	26
MC2B	①薄いめっき	10
	②厚いめっき	25

注) 銅ストライク等を含む全膜厚

大きくなった。Mg合金の場合、めっき前の素材はAl合金とほぼ同じでRa0.27μmであり、Niめっき後はRa1.4μmであった。めっき後はAl合金よりMg合金の方が粗くなっており、このことは写真1と写真2の結果から予想されたことである。

溶射品については、ブラスト後で溶射前はRa5~7μm、溶射後はRa15~27μmとなった。今回の

溶射装置はガス溶射であり、皮膜表面粗さとしては溶射方法の中では粗い方に属する。微細な皮膜を得たいならば、プラズマ溶射等の方法を選択する必要がある。

3.3 硬さ測定

それぞれの材料について、素材断面部の硬さやNiめっき処理後の表面硬さなどを測定した。

フライス、#1500、#600研磨仕上げしたA2017にNiめっきした後の表面硬さをビッカース(マイクロビッカース)硬さ試験した結果を図3~4に示す。#240仕上げについては表面の凹凸がひどく、圧痕が測定しにくかったので除外した。

測定荷重が小さく、めっきが厚いほどNiめっきのみの硬さに近くなるといえる。この結果から、A2017とA5052のNiめっき品(膜厚26μm)については、試験荷重0.98N(=100gf)で1000HV0.1前後の硬さであり、これは工業用クロムめっきと同等の硬さである。

A5052-Niめっき品についても、ほぼ同様の結果が得られた。

次に、#600研磨仕上げしたMg合金MC2B-Niめっき品のビッカース硬さ試験結果を図5に示す。MC2B

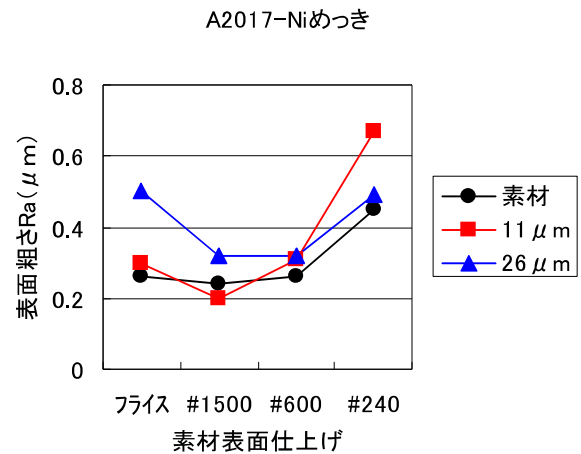


図1 めっき前後の表面粗さ(A2017)

表4 Niめっき等の表面粗さ測定結果

素材(研磨)	表面粗さRa(μm)		
	素材	①薄いめっき	②厚いめっき
Al(#600)	0.26 ~0.37	0.31 ~0.44	0.32 ~0.51
Mg(#600)	0.27	1.4	1.4

材についてはAl合金とほぼ同じ $25\mu\text{m}$ という膜厚でも、測定荷重 0.98N で $500\text{HV}0.1$ 程度の硬さでしかない。これは、めっき後のベイキング温度の違いによると思われる。なお、Mg合金試験片についてはベイキング温度が 200°C を超えると、めっき皮膜に微小な膨れを生じるようになった。それで、ベイキング温度は 200°C が限界の温度であった。今回、Mg素材は市販の材料をそのまま機械加工したものであり、金属組織の調整は行っていない。例えば、素材を熱処理して結晶粒の微細化を図ったりすれば、その後のめっきやベイキング条件に影響を与える可能性はあると思われる。

さらに、Al合金A5052-Niめっき品についてはベイキング温度は 320°C を基本条件としているが、

350°C 、 400°C と変化させてみた。これらのビッカース表面硬さ測定結果を、図6に示す。この結果では、これらの温度範囲では硬さの変化は殆んど無い。ただし、高温になるほどNiめっきが焼けたような色相になるので注意を要する。

次に、めっき前後の試験片素材断面部のビッカース硬さ測定結果を、表4に示す。これらのうち、A2017材がめっき後に硬さ値がかなり減少している。A2017はいわゆるジュラルミンで熱処理合金であり、今回の場合、めっき後のベイキングにより金属組織が変化し軟化したといえる。A5052材はベイキングの影響を殆ど受けていないと思われるが、MC2B材は少し硬化している。

以上はビッカース硬さ試験機で局所的に測定し

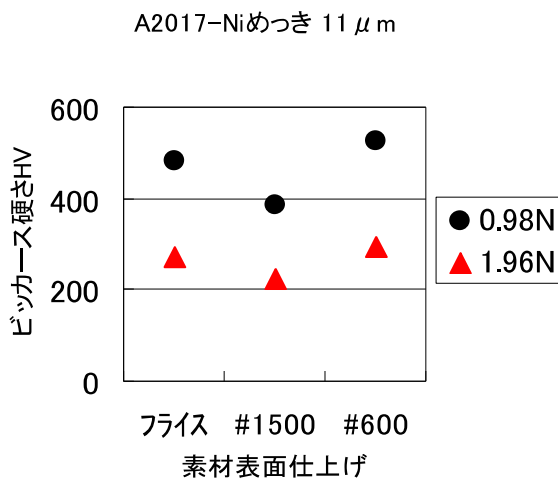


図3 Niめっき後の表面硬さ (A2017)

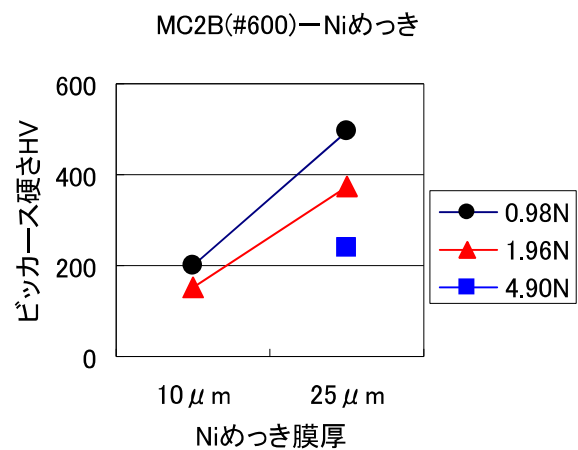


図5 Niめっき後の表面硬さ (MC2B)

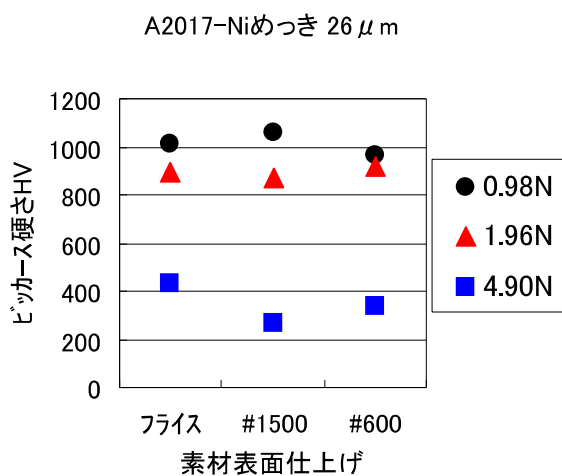


図4 Niめっき後の表面硬さ (A2017)

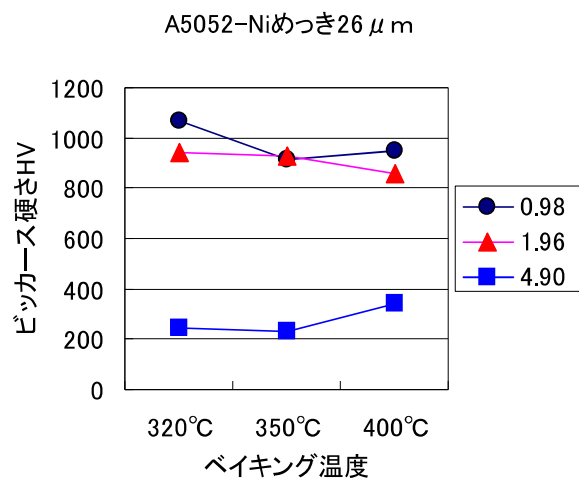


図6 Niめっきとベイキング温度の影響 (A5052)

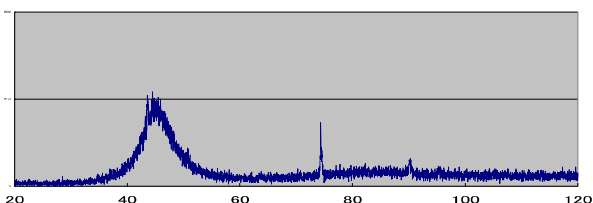
たが、さらに測定荷重の大きなロックウェル硬さ試験機により、Al合金の素材硬さやNiめっき表面硬さを測定した。その結果を表5に示す。ビッカース硬さ試験結果より、値として極端にその傾向が出ている。これらのうち、A2017材ではNiめっき後にAl素材は軟化するが、表面硬さはめっき前より上昇している。HRBS測定は試験荷重980N(=100kgf)で、圧子はめっき皮膜を十分に貫通して

表4 素材断面部の硬さ測定結果

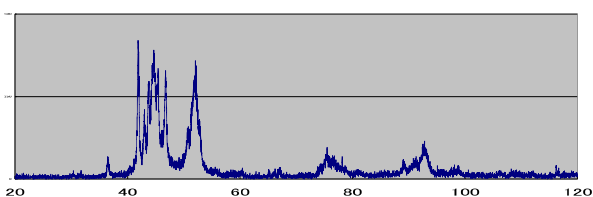
素材材質	硬さ HV0.2	
	めっき前	めっき後
A2017	135	77
A5052	60	63
MC2B	64	79

表5 ロックウェル硬さ測定結果(Al合金)

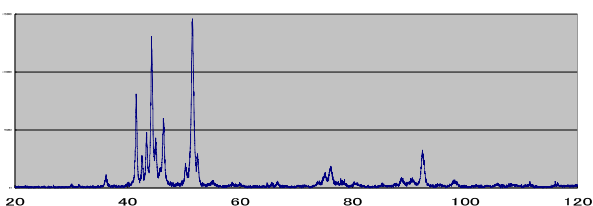
素材材質	HRBS硬さ		
	素材断面硬さ		Niめっき表面硬さ
	めっき前	めっき後	
A2017	74	22	77 ~ 78
A5052	測定不能	測定不能	51 ~ 53



①MC2B素材-Niめっき品-ベイキング温度200°C



②A5052素材-Niめっき品-ベイキング温度320°C



③A5052素材-Niめっき品-ベイキング温度400°C

図7 Niめっき皮膜のX線回折図形

おり、それでも素材+めっきの材料全体としては硬さが増加しているといえる。A5052材では素材は軟らかくてHRBSでは測定不能であったが、めっきすることにより表面硬さが測定できるようになった。なお、Mg合金ではいずれも測定不能であった。

溶射皮膜品については皮膜が粗く多孔質なため、ビッカース、ロックウェル、ブリネル、いずれの硬さ試験でも測定不能であった。

3.4 X線回折測定

ここでは、X線回折装置によりNiめっき皮膜の結晶解析を行った。測定したのは素材-ベイキング温度の組合せで、MC2B-200°C、A5052-320°C、A5052-400°Cの3種類である。その結果を図7に示す。

MC2B-200°Cの回折図形は回折ピークがブロードな非晶質構造である。A5052-320°Cでは $2\theta = 41^\circ \sim 52^\circ$ に回折ピークが現れるが、これらはNi及びNi₃Pのピークである。A5052-400°Cではピークが更にシャープになっていて、高温になるほどNiめっきの結晶化が進んでいると認められる。

3.5 中性塩水噴霧試験

各試験片について、中性塩水噴霧試験を10日間(240時間)行った結果を次に示す。なお、試験片端部はパラフィン(ろう)で保護して試験した。

- (1) 写真5にA2017-Niめっき品の塩水噴霧試験結果を示す。A2017-Niめっき品、A5052-Niめっき品では、局所的なさびが試験初期に見られるが、それら以外の場所からの新たなさび発生は時間経過しても少なく、240時間後でも変化の無い健全部もある。Niめっきが厚いものと薄いものとを比較すると、前者の方がさび量は少ない。A5052-Niめっき品では白さびのみであるが、A2017-Niめっき品では白さびの他に茶色のさびが認められた。これらのさびはNiめっきで素材まで貫通するピンホールからAl合金素材が腐食したものである。
- (2) MC2B-Niめっき品の塩水噴霧試験結果を写真6に示す。局所的なさびが試験初期に発生し、時間経過と共に腐食生成物が固まりとなって増加する。さびを生じない健全部も存在し、めっきピンホールの有無の重要性が認められる。
- (3) A2017-溶射品の塩水噴霧試験結果を、写真7に示す。局所的なさびが試験初期から認められ、240時間後でもさびの少ない部分もある。

それは皮膜膜厚が大きな試験片である。A5052一溶射品でもほぼ同様の結果が得られた。

- (4) MC2B一溶射品の24時間後の塩水噴霧試験結果を写真8に示す。試験開始1時間後で変化が認められるものもある。4時間後では殆んどどの試験片で、皮膜が素材から分離してしまっている。24時間後では発生した腐食生成物の固まりにより皮膜が浮き上がってしまっている。これらは24時間で試験を止めた。
- (5) Al合金素材の各種研磨仕上品も塩水噴霧試験した。写真9に塩水噴霧試験結果を示す。写真上列はA2017素材、写真下列はA5052素材である。前者では局所的なさびが多く認められるが、後者では変色はあるものの、盛り上がるようなさびは認められず、耐食性の良さを示している。
- (6) MC2B素材の各種研磨仕上品の塩水噴霧試験結果を写真10に示す。A2017素材よりはさびが多いが、MC2BのNiめっき品や溶射品の場合のように、固まりとなって大きくなるようなさびでは無い。

Niめっき品に関しては、Al合金もMg合金も素材単独の場合より、発生するさびの量が多い。それは、AlやMgという卑な金属をNiという貴な金属でカバーしているからである。めっきに素材まで貫通するピンホールなどがあれば、隙間腐食、異種金属接触腐食が急激に進行する。

このような組合せでは外部との環境遮断性が重要となり、単一めっきではなく、①多層めっき、②めっき+化成処理、③めっき+塗装処理などの工夫をして耐食性を高める必要がある。

溶射皮膜は、今回は封孔処理せずに試験に供した。処理してあれば耐食性の向上が見込まれるが、本来が多孔質の皮膜であり、めっきの場合と同様、耐食性については外部環境との遮断性が重要となる。

4. むすび

Al合金やMg合金表面に、無電解Niめっきや溶射皮膜を形成し、表面硬化を図った。その結果、Al合金の無電解Niめっき品では工業用クロムめっきに匹敵する硬さが得られ、当初の目的は達成できた。Mg合金については未だ検討を要する。また、耐磨耗試験など他の評価試験も行いたいと考えている。

これらの軽合金は、本来、卑な金属であり、外部との環境遮断を完全に行わないと、耐食性には懸念が残る。今回は、めっきや溶射の後処理をせずに評価試験を行ったが、後処理を行えば別の評価結果が得られるであろう。

最後に、この研究を行うにあたり、無電解Niめっきを千葉県習志野市の有限会社エフコーポレーション、東京都中央区日本橋のキザイ株式会社で処理していただいた。記して、謝意を表する。

参考文献

- 1) アルミニウム合金の表面厚膜硬化技術, (財)金属系材料研究開発センター編 日刊工業新聞社刊 1995



写真5 A2017-Niめっき品の塩水噴霧試験結果



写真6 MC2B-Niめっき品の塩水噴霧試験結果



写真7 A2017一溶射品の塩水噴霧試験結果



写真9 Al合金素材の塩水噴霧試験結果
(写真上列：A2017, 写真下列：A5052)

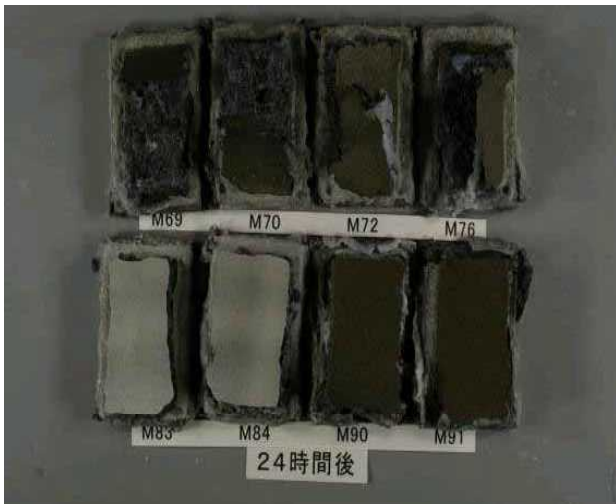


写真8 MC2B一溶射品の塩水噴霧試験結果



写真10 Mg合金素材MC2Bの塩水噴霧試験結果