

電気Ni-Pめっきチタン合金の 耐摩耗性に及ぼす熱処理の影響

屋敷 貴司*・中山 武典*²・加藤 淳*²

Effect of Heat Treatment on Wear Resistance of Ni-P Electroplated Titanium Alloy

Takashi YASHIKI, Takenori NAKAYAMA and Jun KATO

Synopsis : Effect of heat treatment in the temperature range from 200 to 550°C on sliding wear resistance of Ni-P electroplated Ti-6Al-4V has been investigated. The wear mechanism has also been discussed in terms of the film structure and the variations of hardness, toughness and internal stress of the plating films by the heat treatment.

The wear resistance was influenced by the heat treatment. When the plating film was hardened from Hv700 (as plated) to approximately Hv1100 by the heat treatment at 350°C for 1h, the wear resistance slightly deteriorated. On the other hand, when the plating films were softened to below Hv800 by the heat treatment over 450°C, the wear resistance significantly improved. These behaviors were not in good agreement with the variations of the hardness nor internal stress of the films but with the number of the cracks which were microscopically observed on the wear tracks of the plating surfaces after the sliding wear test. As the number of the cracks decreased, the wear resistance increased. It is thought that the susceptibility to cracking relates to the toughness of the plating film, and that the film with good toughness obtained at temperature over 450°C is derived from the formation of soft Ni matrix due to the precipitation and growth of Ni₃P phase by heat treatment. In conclusion, the sliding wear resistance of the Ni-P electroplated Ti-6Al-4V is considered to be largely governed by the mechanical property related to toughness of the plating films.

Key words : Ni-P ; electroplating ; titanium base alloy ; wear ; heat treatment ; hardness ; toughness ; film structure ; internal stress.

1. 緒言

従来より航空、宇宙産業で用いられてきた高強度チタン合金が、近年自動車や自転車、釣り具さらにはゴルフヘッドなどの民生品の軽量化、高性能化を目的に用いられつつある。しかし、チタンは元来活性な金属でありかつ熱伝導性が低いため、焼付きを生じ易く耐摩耗性に劣る欠点を有している。このため、構造体として十分な強度を持つにも拘わらず、表面の耐摩耗性の面で採用に至らない場合も見られる。この問題を改善し、今後のさらなる用途開拓を進めていくためにはチタンの表面硬化が有効と考えられ、湿式めっき¹⁾やPVD, CVD等の乾式めっき²⁾³⁾、ガス窒化⁴⁾⁵⁾、肉盛り⁶⁾等の表面処理法が試みられている⁷⁾。今後民生品へのチタン合金の使用増を考慮すると、耐摩耗性改善のための表面処理法には以下の特性が必要と考えられる。すなわち、高速処理による大量生産が可能で、それが低コストで達成されること、また大面積処理、複雑形状処理および表面硬化層の厚膜化が可能であることも要求される。さらに母材の機械的性質や寸法精度を保つためには低温処理であることが有利である。以上の観点から上記耐摩耗性改善法

を見直すと、乾式めっきは大面積処理や厚膜化の点で劣り、ガス窒化は高温処理であることが不利であり、肉盛りは大量生産、大面積および複雑形状処理などに不向きである。したがって湿式めっきがチタン合金の耐摩耗性改善用表面処理法として有効と考えられ⁷⁾、その中でも成膜速度が速く、めっき浴の安定性に優れた電気Ni-Pめっき⁸⁾が有用湿式めっきの1つであると考えられる。

従来より、Ni-Pめっきの特性として、めっき皮膜のP含有量を増加させることにより結晶質から非晶質に変化すること、および熱処理を施すことによりNi₃P化合物が形成され、皮膜硬度が増加することが知られている⁹⁾¹⁰⁾。こうした観点より西本らはチタン合金の転がり摩耗特性改善のため、電気Ni-Pめっきを施したTi-6Al-4V合金の転がり摩耗特性に及ぼす加熱処理の影響を検討した¹⁾。その結果、転がり摩耗特性は加熱処理によるめっき硬度変化に大きく依存し、300~400°Cの加熱処理による硬度上昇によって転がり摩耗寿命が著しく減少することを見いだしている。一般に無電解方式により形成したNi-Pめっきなどでは硬度が高まるほど耐摩耗性が向上すると言われている¹¹⁾が、西本らの結果はこれらの報告とは異なっており、Ni-Pめっきの耐摩耗性改善

平成7年7月11日受付 平成7年9月25日受理 (Received on July 11, 1995; Accepted on Sep. 25, 1995)

* (株)神戸製鋼所チタン技術部 (Titanium Technology Department, Kobe Steel, Ltd., 2-3-1 Shinham Arai-chou Takasago 676)

* 2 (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

には硬度以外の皮膜特性を考慮する必要のあることを示唆している。しかしながら、Ni-Pめっきチタン合金の耐摩耗特性やNi-Pめっきの皮膜構造・膜質と耐摩耗特性の関係についての研究報告は少ないのが現状である。

そこで、本研究ではチタン合金として最も汎用されているTi-6Al-4V合金を基材として電気Ni-Pめっきを施して種々の加熱処理を行い、摺動摩耗試験によって電気Ni-Pめっきの耐摩耗性に及ぼす熱処理の影響を調べた。さらに、熱処理がめっき皮膜の硬さ、靱性等の変化に及ぼす影響を皮膜構造との関連で調査し、電気Ni-Pめっきチタン合金の耐摩耗性支配因子について考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 供試材

市販のTi-6Al-4V製丸棒より $\phi 44 \times 8 \text{ mm}^t$ のディスクを作製し、この片面に厚さ $30 \mu\text{m}$ の電気Ni-Pめっきを行い、さらに熱処理を施し供試材とした。めっき液として、ワット浴系のめっき液($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 150\text{g/l}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 150\text{g/l}$)をベースに H_3PO_4 および H_3PO_3 を添加したものをを用い、めっき処理は $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 、電流密度 15A/dm^2 の条件で実施した。本めっき条件で作製しためっき皮膜のP量をエネルギー分散型X線分光器(EDX)で定量分析したところ平均2.9wt%であった。熱処理は $1.3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ の真空中において200, 250, 300, 350, 400, 450, 500および 550°C で1h保持した後、炉冷し実施した。さらに、めっきサンプルへのホーニング処理を行いめっき皮膜特性を人為的に変化させた試料も供試した。ホーニング処理は平均粒子径約 $200 \mu\text{m}$ のガラスビーズを用い、空気圧力 5 kgf/cm^2 で30s間実施した。なお、ノズルは試料直上約 10cm に固定した。

2.2 摺動摩耗試験

東京試験機製摺動摩耗試験機FPD-100BD-Jを用い、Fig. 1に示すピンオンディスク型の摺動摩耗試験を実施した。1 m/sで回転させたディスクにガス軟空化したSCM435製のピンを20kgfの力で押し付け、摺動距離が1000mに達した時点のディスクの重量減により摺動摩耗性を評価した。なお、ピン表面のピッカース硬さはHv650であった。

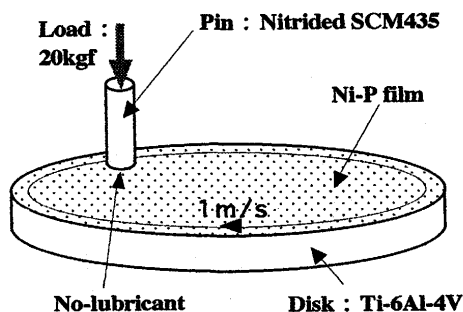


Fig. 1. Apparatus and condition of sliding wear test.

2.3 めっき皮膜の構造および膜質の評価

めっき皮膜の構造および膜質の評価のため、硬さ、組織、摺動摩耗試験後のめっき皮膜の割れ数および内部応力を調べた。なお、摺動摩耗試験によりめっき皮膜の剥離が一切認められなかったことから、密着性は十分にあるものと判断し、密着性の評価は特に実施しなかった。各調査の詳細を以下に記す。

めっき皮膜の表面硬さについては、マイクロビッカース硬度計を用いて微小な凹凸が存在するめっきのままの表面に対して荷重10gf、保持時間10sの条件で測定を行った。本測定は微小硬さ試験方法のJIS規格JIS2251に沿ったものではないが、めっき皮膜の最表面の硬さを調べることが目的として上記条件で測定を行った。すなわち、JIS規格では、原則として平面で測定することが規定されているが、めっき表面の微小の凹凸を研磨により平坦にすれば最表面の硬さを測定する目的を達成できないため、あえて凹凸のまま硬さ測定を行った。また、凹凸の存在する表面において良好な圧痕形態を得るため、および基板の影響を最小限にする観点から、測定荷重をJIS規格では $50 \sim 1000\text{gf}$ であるところを10gfとした。従って、本測定結果には以上のような測定を行った影響が若干含まれている可能性がある。熱処理によるめっき皮膜の結晶構造の変化はCuk α 線を使用し $\theta - 2\theta$ 走査のX線回折法により調べた。まためっき皮膜の断面組織を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。一部の試料についてはイオンミリング法によってめっき皮膜の断面観察用の薄膜試料を作製し、エネルギー分散型X線分光器(EDX)を備えた分析電子顕微鏡(STEM)により断面マイクロ組織観察を行った。また、めっき皮膜の内部応力をX線回折法(ディフラクトメータ法)¹²⁾により算出した。本測定にはCrK α 線を用い、Ni(220)回折線のピーク位置より応力測定を行った。さらに摺動摩耗試験後のめっき皮膜の摺動摩耗部を拡大鏡を用い $\times 50$ で任意に5視野観察し、めっきに存在する割れ数を調べた。そして、この値を割れの面密度(単位面積当たりの割れ数)として規格化し、めっき皮膜の構造や摺動摩耗特性との関係を調査した。

3. 実験結果および考察

3.1 熱処理によるめっき皮膜の硬さ変化

各種熱処理材のめっき皮膜表面のピッカース硬さを調べた結果をFig. 2に示す。めっきのままではHv700程度であるが、熱処理温度の上昇とともに硬さは増大し、 300°C でHv1150程度の最高の硬さを示した。その後軟化が生じ、 550°C の熱処理ではHv480程度まで軟化した。

3.2 熱処理によるめっき皮膜構造の変化

各種熱処理材のX線回折チャートをFig. 3に示す。未熱処理材および 350°C 熱処理ではNi(111)とNi(200)反射を主体としたNiのピークのみ認められた。一方、450および 550°C 熱

処理材ではNi(200)配向が強まるとともにNiのピークの他にNi₃Pのピークが認められた。Fig. 4に未熱処理材および各種熱処理材のめっき断面組織を示す。未熱処理および350°C熱処理材は柱状組織であったが、450および550°C熱処理材は等軸組織を呈していた。これら等軸組織の粒径はそれぞれ0.1および0.3μm程度であり、より高温で熱処理を行った550°C熱処理材に粒成長が認められた。Fig. 3で析出を確認したNi₃Pの析出状態を調べるため、550°C熱処理材のめっき皮膜断面をSTEMにより観察した結果およびEDXによる微小組織の成分分析結果をFig. 5に示す。Fig. 5のSTEM像中の1すなわち白いコントラストの部分がNi相であり、2の部分すなわち黒いコントラストの部分がNi₃P相であることを確認した。これらのことから熱処理によってNiマトリックス中にNi₃Pが析出していることが確認された。

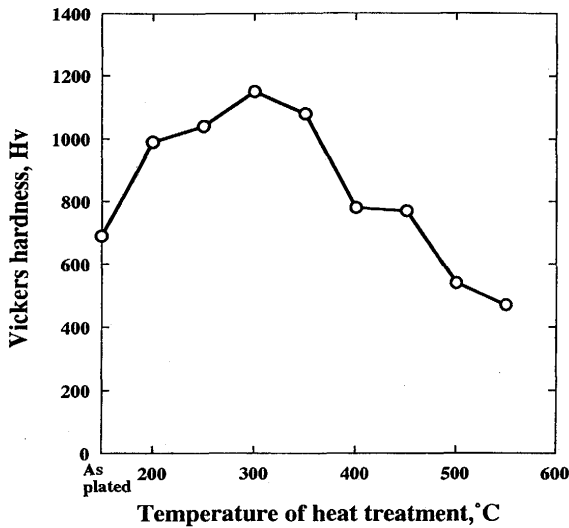


Fig. 2. Effect of heat treatment on Vickers hardness of electroplated Ni-P film.

従来からNi-Pめっきの熱処理による硬さ変化はNi₃Pの析出成長挙動で説明されている¹⁰⁾¹¹⁾。すなわち、めっき皮膜の硬化はHv900程度の硬く微細なNi₃Pの析出の結果であり、軟化はNi₃Pの凝集、成長により軟らかいNiマトリックスが分離されるためとされている。しかし、従来のNi-Pめっきの熱処理による硬さ変化の研究はP含有量が3-15wt%と高い領域のものを用いており、3wt%以下のPを含むNi-Pめっきの熱処理による硬化は必ずしもNi₃Pの析出によるものではないとの説もある¹³⁾。すなわち、熱処理による硬さの上昇

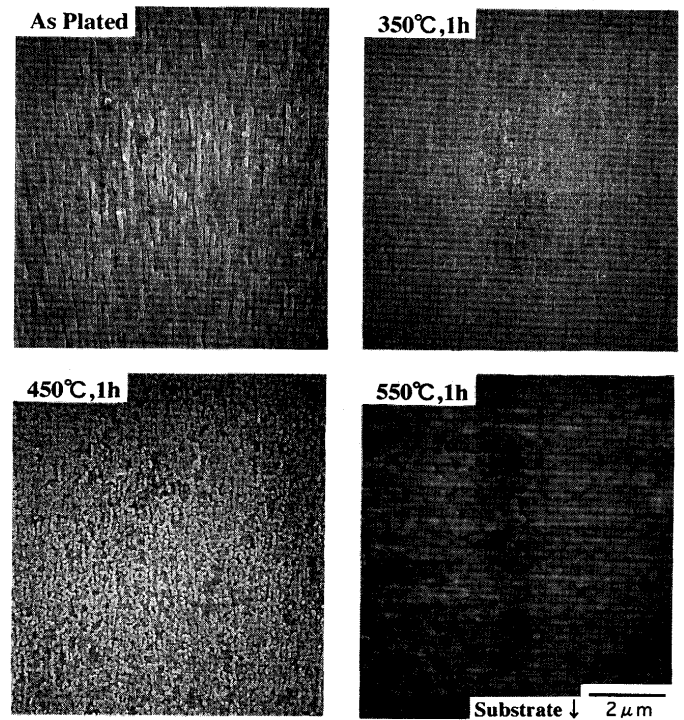


Fig. 4. SEM images of cross sectional structure of electroplated Ni-P films.

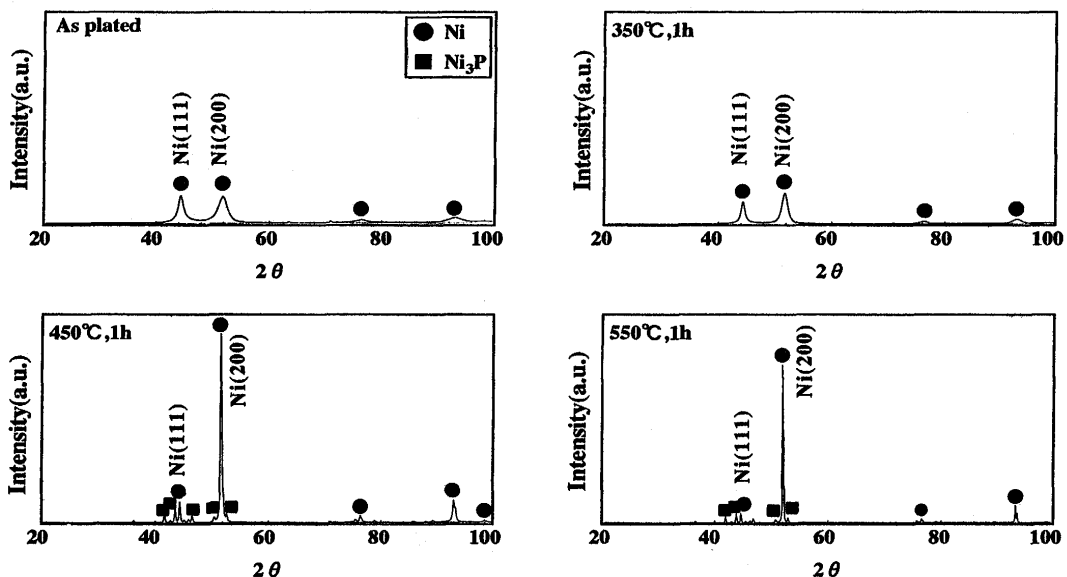


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ni-P electroplated Ti-6Al-4V heat-treated at various temperatures.

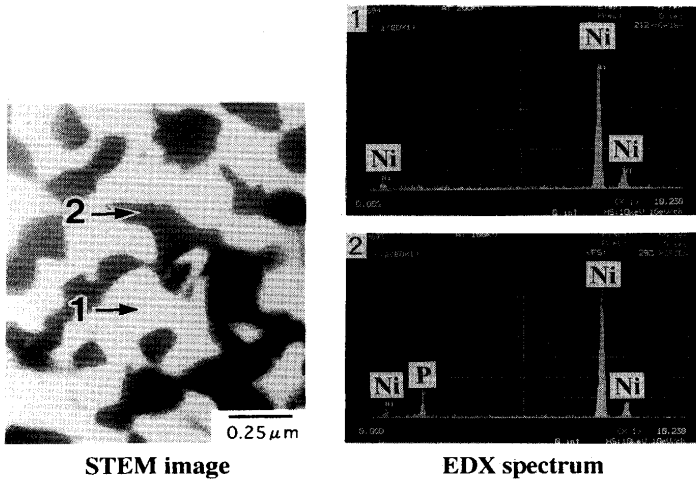


Fig. 5. STEM image and EDX spectrum of cross sectional structure of electroplated Ni-P film heat-treated at 550°C for 1h.

はNiマトリックス中より Ni_3P が析出する前段階のPの均一化およびクラスター化による歪みのためであり、軟化は Ni_3P の析出による蓄積された歪みの放出および再結晶によるものとしている。Fig. 3のX線回折チャートではFig. 2において最高の硬さに近い値を示した350°C熱処理材に Ni_3P のピークが認められていないこと、および本研究に用いためっきのP量が2.9wt%であることから、本めっきの熱処理による硬さ変化は後者の説による可能性が高いと考えられる。

3.3 摺動摩耗特性に及ぼす熱処理の影響

各種熱処理材の摺動摩耗試験結果をFig. 6に示す。熱処理により最高硬度近傍まで硬化した350°C熱処理材の摩耗量は未熱処理材のものに比べ若干増加したが、熱処理により未熱処理材と同等以下にまで軟化した450および550°C熱処理材の摩耗量は未熱処理材のものより小さく、熱処理による耐摺動摩耗性の改善が認められた。最小の摩耗量は550°C、1hの熱処理材で見られ、その摩耗量は未熱処理材のもの約1/6であった。

3.4 耐摺動摩耗性とめっき皮膜特性の関係

Fig. 7に摺動摩耗試験後のめっき皮膜摺動面の光学顕微鏡写真を示す。直線上の切削傷ならびに引きちぎられたような荒れた凹凸が存在しており、これらのことはアブレイシブ摩耗と凝着摩耗の混合型の摩耗様式であることを示唆している。更に、めっき皮膜表面に割れが存在するのがわかる。これらの割れはFig. 7のように、割れ同士が合体することなく、摺動方向に対し概ね垂直に近い角度で摺動面を横切るように存在していた。この割れの発生のし易さはめっき皮膜の靱性に関係すると考えられる。そこで、割れの数を経験的に観察し調べ、この数を割れの面密度(単位面積当たりの割れ数)として規格化した値を加熱温度で整理した。その結果をFig. 8に示す。めっき皮膜の靱性はめっき皮膜の内部応力に関係すると考えられることから、Fig. 8ではX線回折により求めた内部応力の温度変化依存性も表示した。

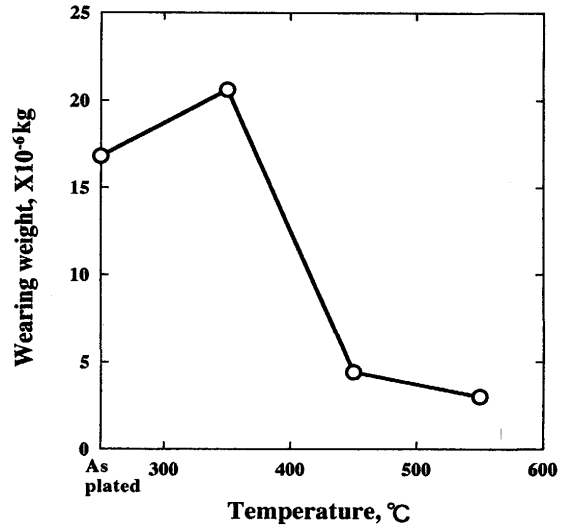


Fig. 6. Effect of heat treatment on sliding wear resistance of Ni-P electroplated Ti-6Al-4V.

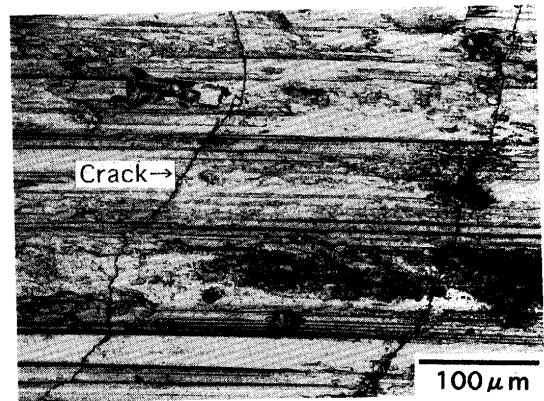


Fig. 7. Micrograph of surface of electroplated Ni-P film heat-treated at 350°C for 1h after sliding wear test.

まず、割れの面密度に着目すると、350°Cの熱処理では面密度が若干増加したが、450および550°Cの熱処理では面密度が激減した。内部応力に着目すると、未熱処理材では圧縮応力であったが、熱処理により引張応力に転じた。よって350°C熱処理材のめっき皮膜の割れの面密度の増加は内部応力の引張り応力化が関与しているものと考えられるが、450および550°C熱処理材では引張りの内部応力が更に増大しているにも拘わらず面密度が減少している。これは熱処理によるめっき皮膜の構造変化ならびにこれに伴う機械的性質の変化を考慮することにより説明可能と考えられる。すなわち、Fig. 5に示したマイクロ組織の観察結果などから、450°C以上に熱処理することにより Ni_3P が析出、凝集、成長し、比較的延性のあるNiマトリックスに硬い Ni_3P が支持される構造になるものと考えられる。この結果、めっき皮膜の硬さが未熱処理材と同等以下にまで低下し、変形能が大きく向上して靱性が高まったものと考えられる。このため、引張応力にも拘わらずめっき皮膜の割れが生じ難くなったものと

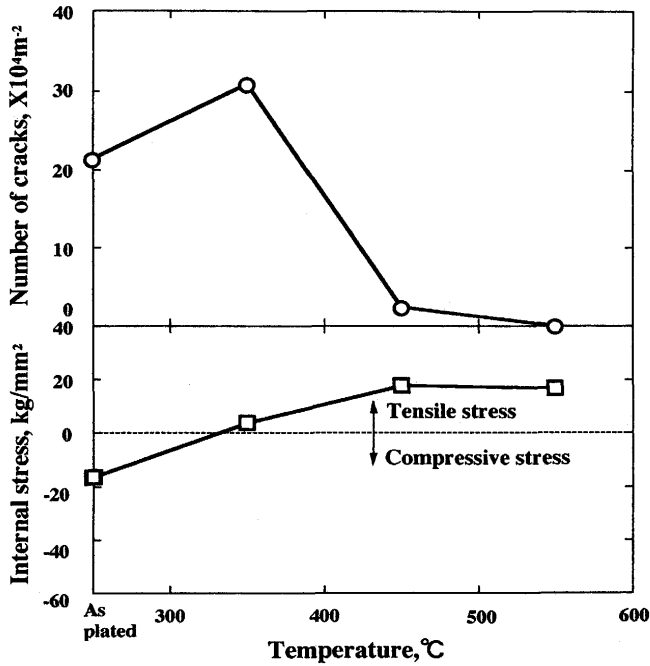


Fig. 8. Effect of heat treatment on number of cracks on wear tracks and internal stress of electroplated Ni-P films.

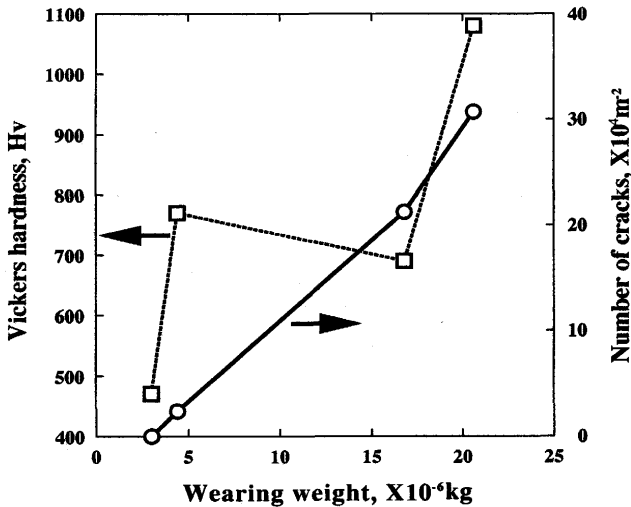


Fig. 9. Effect of Vickers hardness and number of cracks on sliding wear resistance.

推察される。

Fig. 9 に摺動摩耗試験で得られた電気Ni-Pめっきの摩耗量とめっき皮膜の硬さおよび摺動摩耗試験後のめっき皮膜の割れの面密度の関係を示す。割れの面密度と摩耗量がよく相関しており、面密度が小さいほど摩耗量が低減することがわかる。上述の通り、めっき皮膜の割れの発生し易さは皮膜の靱性に関係するものと考えられることから、電気Ni-Pめっきチタン合金の摺動摩耗性はめっき皮膜の硬さよりも靱性により大きく支配されていると考えられる。めっき皮膜の靱性が高いほど耐摺動摩耗性に優れる理由の1つとして、摺動作用によるめっき皮膜の欠け落ちが少なく

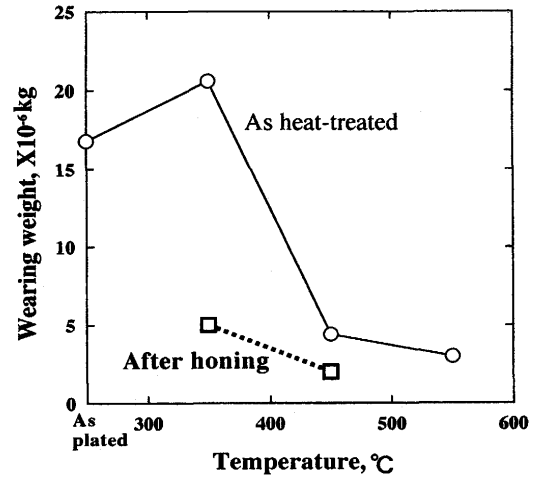


Fig. 10. Effect of honing on sliding wear resistance of Ni-P electroplated Ti-6Al-4V as a function of heat treatment temperature.

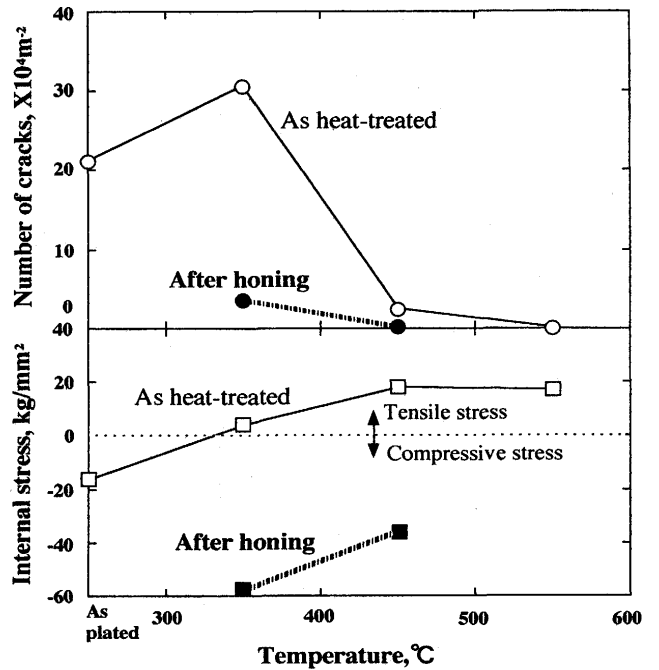


Fig. 11. Effect of honing on number of cracks on wear tracks and internal stress of electroplated Ni-P films as a function of heat treatment temperature.

なることが推察される。

以上のことから、電気Ni-Pめっき皮膜の靱性を何らかの方法で向上させれば、耐摺動摩耗性の更なる改善が期待できると考えられる。そこで圧縮応力化による靱性の向上が期待できるホーニング処理に着目し、一部の熱処理材にこの処理を行い摺動摩耗性を調べた結果をFig.10に示す。ホーニング処理により摩耗量が大きく減少し、耐摺動摩耗性の改善が認められた。Fig.11はホーニング処理材の摺動摩耗試験後のめっき皮膜の割れの面密度とめっき皮膜の内部応力を調べた結果である。ホーニング処理により引張りの内部

応力が圧縮の内部応力に転じていることが明らかである。なお、ホーニング処理によるめっき皮膜表面の硬さ変化は生じていなかったことを別途確認している。したがって、ホーニング処理によってめっき皮膜の靱性が高まって耐摩耗性が向上するとともにめっきの割れの面密度も減少したものと考えられる。以上の結果より、電気Ni-Pめっきチタン合金の摺動摩耗性はめっき皮膜の靱性に大きく支配されており、これを向上させることで耐摺動摩耗性の更なる改善が可能であると思われる。

4. 結論

Ti-6Al-4V合金上に電気Ni-Pめっきを被覆後、200~550°Cの範囲で熱処理を施し、摺動摩耗試験によって耐摩耗性に及ぼす熱処理の影響を調べた。さらに熱処理がめっき皮膜の硬さ、靱性等の変化に及ぼす影響をめっき皮膜の構造との関連で調べ、電気Ni-Pめっきチタン合金の耐摩耗支配因子について考察した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1) 電気Ni-Pめっき皮膜(P量: 2.9wt%)の硬さは熱処理温度に大きく依存した。めっきままではHv700前後であったが、熱処理温度の上昇に伴い硬化し300°C、1hの熱処理によりHv1150の最高硬さを示した。その後軟化が生じ550°C、1hの熱処理ではHv480にまで硬さが低下した。

(2) 摺動摩耗特性も熱処理により大きく変化した。即ち、350°C、1hの熱処理によってめっき皮膜を最高硬さ近傍まで硬化させた場合は摩耗量が未熱処理材に比べ若干増加したが、450°C以上の熱処理によりめっき皮膜を軟化させると摩耗量が大きく低減した。最小の摩耗量は550°C、1hの熱処理材で見られ、その摩耗量は未熱処理材のもの約1/6

であった。

(3) 摩耗量の熱処理依存性はめっき皮膜の硬さや内部応力と一致せず、摺動摩耗試験後のめっき皮膜表面で観察された割れの面密度とよく対応し、これが小さいほど耐摩耗性に優れた。めっき皮膜の割れ発生のし易さはめっき皮膜の靱性に関係し、強靱であるほど割れが生じ難いと考えられる。以上のことはホーニング処理によって人為的にめっき皮膜の特性を変化させたサンプルの摺動摩耗試験結果によって裏付けられた。従って、電気Ni-Pめっき材の摺動摩耗特性はめっき皮膜の靱性に大きく支配され、これが高いほど耐摩耗性に優れるものと考えられる。

文 献

- 1) 西本英敏, 杉崎康昭, 佐藤廣士: 材料とプロセス, 3(1990), p.1565
- 2) P.H.Morton and T. Bell: Sixth World Conference on Titanium, France, (1988), p.1075
- 3) M.Meyer, R.Suchentrunk and H.Franz: Titanium '92 Science and Technology, (1993), p.2017 [The Minerals, Metals & Materials Society]
- 4) 古谷国夫, 橘田 美, 日原政彦, 齊藤 修: 山梨県工業技術センター研究報告, 3 (1989), p.56
- 5) F.Preisser and P.Minarski: Titanium '92 Science and Technology, (1993), p.1979 [The Minerals, Metals & Materials Society]
- 6) 高橋 涉, 岡田 稔, 志田善明, 中西睦夫: 鉄と鋼, 77 (1991), p.124
- 7) 中山武典, 和田恭典, 井戸秀和: R&D神戸製鋼技報, 43 (1993), p.3, p.71
- 8) 榎木英彦, 小見 崇: 合金めっき, (1998), p.120 [日刊工業新聞社]
- 9) 米間清志, 山田克美, 佐藤 馨, 影近 博: 表面技術, 42 (1991), p.10, p.51
- 10) 増井寛二, 丸野重雄, 山田敏夫: 日本金属学会誌, 41 (1977), p.1130
- 11) Ronald N.Duncan: Metal Finishing, 88 (1990), p.11
- 12) B.D.Cullity, 松野源太郎訳: カリティ新版X線回折要論, (1980), p.421 [アグネ]
- 13) 長谷川和泰, 高田秀男, 山岡壮太郎, 伊藤喬志, 吉田幸一: 表面技術, 40 (1989), p.419