

## 無電解ニッケルめっきに関する研究（第5報）

－レーザー光照射処理の影響－

阿部 芳彦, 片山 直樹, 西村 智也\*

## Study on Electroless Nickel Plating (Part V)

－ On The Effect of Laser Irradiation Treatment －

Yoshihiko ABE, Naoki KATAYAMA, Tomoya NISIMURA\*

## 抄 録

無電解ニッケルめっき皮膜は硬質クロムめっきと同程度の硬さを示す表面処理法の1つとして、金型等の精密機械部品等の耐食・耐摩耗性皮膜を中心に利用分野を拡大しつつある。本研究はこれまで検討してきた複合表面処理技術を発展させ、無電解ニッケルめっき皮膜表層のレーザー光照射処理によって、めっき皮膜内への硬さの傾斜性や表層への軟化・硬化領域の導入の可能性について検討したものである。厚い無電解ニッケルめっき中間層（約800 $\mu$ m）を作製し、種々の照射条件のもとで皮膜表層に炭酸ガス及びYAGレーザー光を照射した結果、無電解ニッケルめっき皮膜内に人為的な硬さ分布の変動や、自由に硬化領域の幅及び軟化領域の設定のことができることがわかった。複合表面処理によってめっき皮膜内に全体的硬化や局部的硬化を自由に導入できるようになると、金型等の精密機械部品等に対しても初期馴染みや高負荷環境下での使用を改善しためっき皮膜を開発できる。

化領域の導入等の可能性を検討しようとするものである。

## 1. はじめに

表面処理、特にめっき法は多種多様な皮膜を形成できる技術としてよく知られている。なかでも無電解ニッケルめっき皮膜は耐食耐摩耗性を有する表面改質法として注目され、金型等の精密機械分野への応用を含め、道内でも次第にその利用分野を拡げつつある。当场においても有力な表面硬化技術の一つとして無電解ニッケルめっきを取り上げ、厚膜化、加熱、複合化（分散）、複合表面等の一連の処理技術を行って、めっき皮膜の高機能化の検討を進めてきた。現在開発中の複合表面処理は異なる表面処理法を組み合わせ、めっき皮膜の特性に任意に影響を与えようとする方法である。

本研究は無電解ニッケルめっき皮膜が加熱によって硬さの変化することを利用して、レーザー光照射による複合表面処理（炭酸ガス及びYAGレーザー照射光の吸収による昇温）について、照射処理条件を変化させることによりめっき皮膜内に任意の硬さ分布を有する傾斜機能性（硬化・軟化層、極大値の導入等）の設定やレーザー光照射位置を中心とする軟化・硬

## 2. 実験方法

## 2.1 試料調整及び前処理

本研究では、めっき用試験片に市販の一般構造用圧延鋼材SS400材を所定寸法（50×50×3mm）に切断後表面をエメリー紙（700番）で研磨し、アセトン中で0.6ks間超音波脱脂後、側面および裏面に絶縁塗料（フロンマスク）を塗布した。固化後メチルアルコール中で0.6ks間超音波脱脂、10%塩酸中で0.6ks間酸洗し、連続型無電解ニッケルめっき液と全自動めっきシステムを用いて、厚いめっき皮膜（約800 $\mu$ m）の中間層を作製した。複合表面処理としてYAGレーザー光照射処理及び炭酸ガスレーザー光照射を行った。無電解ニッケルめっき皮膜の複合表面処理による特性変化、主に硬さ変化、をマイクロビッカース硬度計とダイナミック皮膜硬度計を用いて測定した。

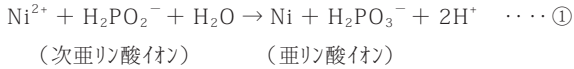
## 2.2 全自動無電解ニッケルめっきシステム

中間層もしくは高機能化層としての極厚無電解ニッケルめ

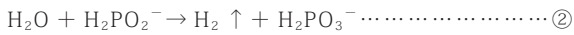
\*旭川市工業技術センター

めっき皮膜を連続型無電解ニッケルめっき液（エンプレート Ni-411）と全自動めっきシステム<sup>1)</sup>を用いて、長時間一定範囲にめっき液管理を行いながら作製した。無電解ニッケルめっき液は溶液中の金属塩を、添加還元剤を使って析出させるもので、めっきの進行に伴って老廃物がめっき液中に蓄積され、めっき液は電気めっきに比べ比較的短時間で寿命を向かえることが知られている。本研究ではめっき速度がほぼ0となるまで連続してめっきを行った。

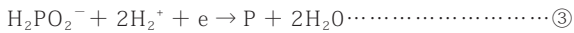
無電解ニッケルめっきの基礎反応を以下に示しておく。



①式よりニッケルが析出する。①式の主反応と平行して②式の水素ガス生成の副反応が起こる。



また③式の反応によってニッケル中にリンが析出する。



となる。この③式によってニッケルめっき皮膜中にリンが析出することが、めっき皮膜を硬くする原因となっている。

無電解ニッケルめっき皮膜の厚膜化は、めっき温度（343 K）をできるだけ低くし長時間ゆっくりとめっきすることで可能であった。本研究では中間層もしくは高機能化層として約 800～850 μm の皮膜厚さを評価対象とすることができた。

2.3 熱処理

無電解ニッケルめっき皮膜はある熱処理温度までは硬化するが、温度を上げすぎると逆に軟化することが知られており、主に無電解ニッケルめっき皮膜の結晶構造の変化によるものとされている。無電解ニッケルめっき皮膜の硬さに及ぼす熱処理温度の影響を調べるために、熱処理条件として窒素ガス雰囲気の中 423～1073K まで 50K 間隔で各々 1 時間加熱保持し、その後 373K まで炉冷した。

2.4 蒸着 (TiN) 処理

RFIP（高周波励起型イオンプレーティング）法による TiN 等のセラミックス薄膜の形成は、コーティングに付随して基板温度の上昇を生じる。この熱影響はプラズマイオンを利用した膜形成では不可避の現象である。この温度上昇は、主に基板上における衝突イオンの運動エネルギーが熱エネルギーに転換されたことによるもので、プラズマに曝された皮膜の極表層は数 1000 度の超高温に、基板自体の温度も数 100 度に達する。この発生熱により無電解ニッケルめっき皮膜が二次硬化を示す。そのためコーティング条件を一定とし時間のみを 0.9ks から 14.4ks まで変化させて、めっき皮膜内の硬さ分布への影響について調べた。

2.5 YAG レーザ照射処理工程

本研究では、(株)東芝製のパルス発振型 YAG レーザ加工機を使用し、無電解ニッケルめっき皮膜表面にレーザ照射を行い、めっき皮膜の硬さ挙動について調べた。

レーザ照射条件はパルス条件（パルス幅、パルス繰り返し数）、移動速度およびデフォーカス値を一定として、平均出力と照射回数を表 1 に示す範囲で変化させた。YAG レーザ照射の模式図を図 1 に示す。

ここで、平均出力とは単位時間当たりのエネルギー値であり、(株)日本レーザ製のパワーメータによって測定した。この平均出力から 1 パルスのエネルギー、ピーク出力、パワー密度およびエネルギー密度が以下のように算出される。

- ・ 1 パルスのエネルギー (J) :  
平均出力 (W) / パルス繰り返し数 (1/s)

表1 YAGレーザ照射条件

平均出力	12～280W
パルス幅	1ns
繰り返し数	30pps
デフォーカス値	6mm
ビーム径	2mm
移動速度	1mm/s
照射距離	7mm
照射回数	1～100回
ピーク出力	400～9939W
パワー密度	3.8～89.1W/mm <sup>2</sup>
エネルギー密度	6～140J/mm <sup>2</sup>

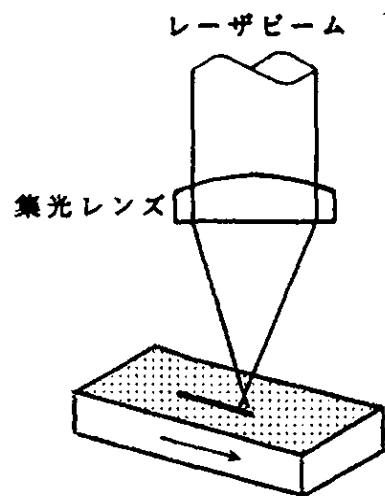


図1 YAGレーザ照射の模式図

- ・ピーク出力 (W) :  
1 パルスのエネルギー (J) / パルス幅 (s)
- ・パワー密度 (W/mm<sup>2</sup>) :  
平均出力 (W) / ビーム面積 (mm<sup>2</sup>)
- ・エネルギー密度 (J/mm<sup>2</sup>) :  
平均出力 (W) / 移動速度 (mm/s) ・ビーム径 (mm)

## 2.6 炭酸ガスレーザー照射処理

本研究では(株)三菱電機製の連続発振型炭酸ガス(以下、CO<sub>2</sub>として示す)レーザー加工機を使用し、無電解ニッケルめっき皮膜にレーザー光照射を行い、めっき皮膜の硬さ挙動について調べた。

レーザー照射条件はレーザー出力と移動速度を一定として、デフォーカス値および照射時間を表2に示す範囲で変化させた。本加工機には、図2に示すようにレーザー光を広範囲に高速で照射できるビームスキャン装置が組み込まれており、今回は一定位置においてスキャンミラーを50Hzで走査させながら400mm/sのビーム移動速度で試験を行った。

表2 CO<sub>2</sub>レーザー照射条件

出力	100～750W
デフォーカス値	0～40mm
ビーム径	1.6～3.1mm
移動速度	400mm/s
照射距離	4mm
照射時間	0.5～2.0秒
パワー密度	13.2～359.4W/mm <sup>2</sup>
エネルギー密度	0.1～1.2J/mm <sup>2</sup>

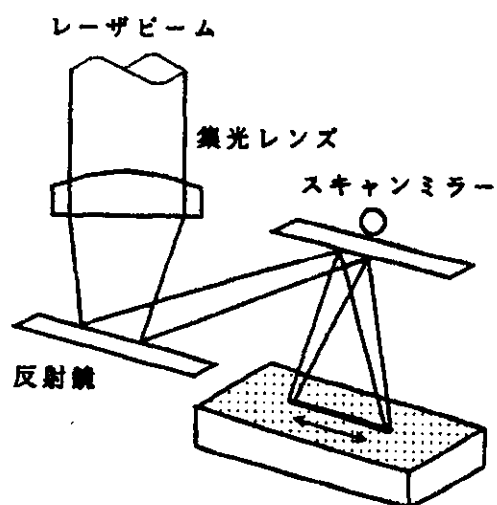


図2 CO<sub>2</sub>レーザー光照射の模式図

## 2.7 硬さ測定

無電解ニッケルめっき皮膜の硬さは、(株)アスカ製のマイクロピッカース硬度計を用いて、荷重50g、保持時間15secで測定を行った。熱処理を行った試験片は、任意の9点を測定し、蒸着処理を行った試験片は、垂直方向(処理表面に対して垂直方向)に素地界面から50μm間隔でめっき表面まで測定した。YAG、CO<sub>2</sub>レーザー照射処理を行った試験片は、蒸着処理の試験片と同様に素地界面から50μm間隔でめっき表面まで、さらにレーザー照射した位置を中心として水平方向(照射表面に対して平行方向)にめっき表層下50～400μmの範囲で50μm間隔に測定した。

またダイナミック皮膜硬度計<sup>2)</sup>(フィッシャー製、荷重0.4～500mN、圧下時間10秒、四角錐圧子)を用いて垂直方向及び水平方向に測定し、測定結果から硬さへの弾性変形と塑性変形の寄与分を分離し、弾性変形の回復挙動からヤング率(縦弾性係数)を含む項を求め、通常のピッカース硬さとの比較検討を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 熱処理温度の影響

無電解ニッケルめっき皮膜の硬さ変化に及ぼす熱処理温度の影響を図3に示す。図からわかるように、(a)はピッカース硬さ、(b)は超微小硬さ、(c)はヤング率項の変化を示し、めっきままでピッカース硬さが550～600HVで明瞭な温度依存性を示している。(a)と(b)の硬さ変化はほぼ同じ傾向を示し、熱処理温度が423K以上で徐々に硬くなりはじめ、523Kを過ぎると急激に硬くなり、573～773Kの範囲で約1100HVと最も硬くなる。さらに温度を上げるとめっき皮膜は軟化しはじめ、熱処理温度を1073Kまで上昇させると皮膜硬さは約450HVとなり、めっきしたままよりも軟らかくなった。一方、ヤング率の変化は同じ硬さ値を示しても、573K以下と773K以上では20～30GPaの差を示し、高温側で高い数値(再結晶ニッケルによる)をとることがわかった。

各熱処理温度に保持された無電解ニッケルめっき皮膜の構造変化に対して次のような提案<sup>3)</sup>がなされている。本研究での無電解ニッケルめっき皮膜(10wt%以上のリン(P)を含み非晶質で、硬さは550～600HV)は熱処理温度を上げてゆくと、まず過飽和固溶体(Ni-P)が形成され、その固溶体中でリン(P)とニッケル(Ni)が結合して、非常に硬い金属間化合物のリン化ニッケル(Ni<sub>3</sub>P)として析出し、めっき皮膜中に準安定結晶相として分散しニッケル微結晶相との2相組織となる。このためめっき皮膜は773K前後まで硬くなる。さらに温度が上昇するとめっき皮膜は軟化するが、これは準安定結晶相のリン化ニッケル(Ni<sub>3</sub>P)の成長に伴って、リン量の低いニッケル結晶の成長が進むためである。純ニッケルは、非常に軟らかい金属(200～250HV)であることを

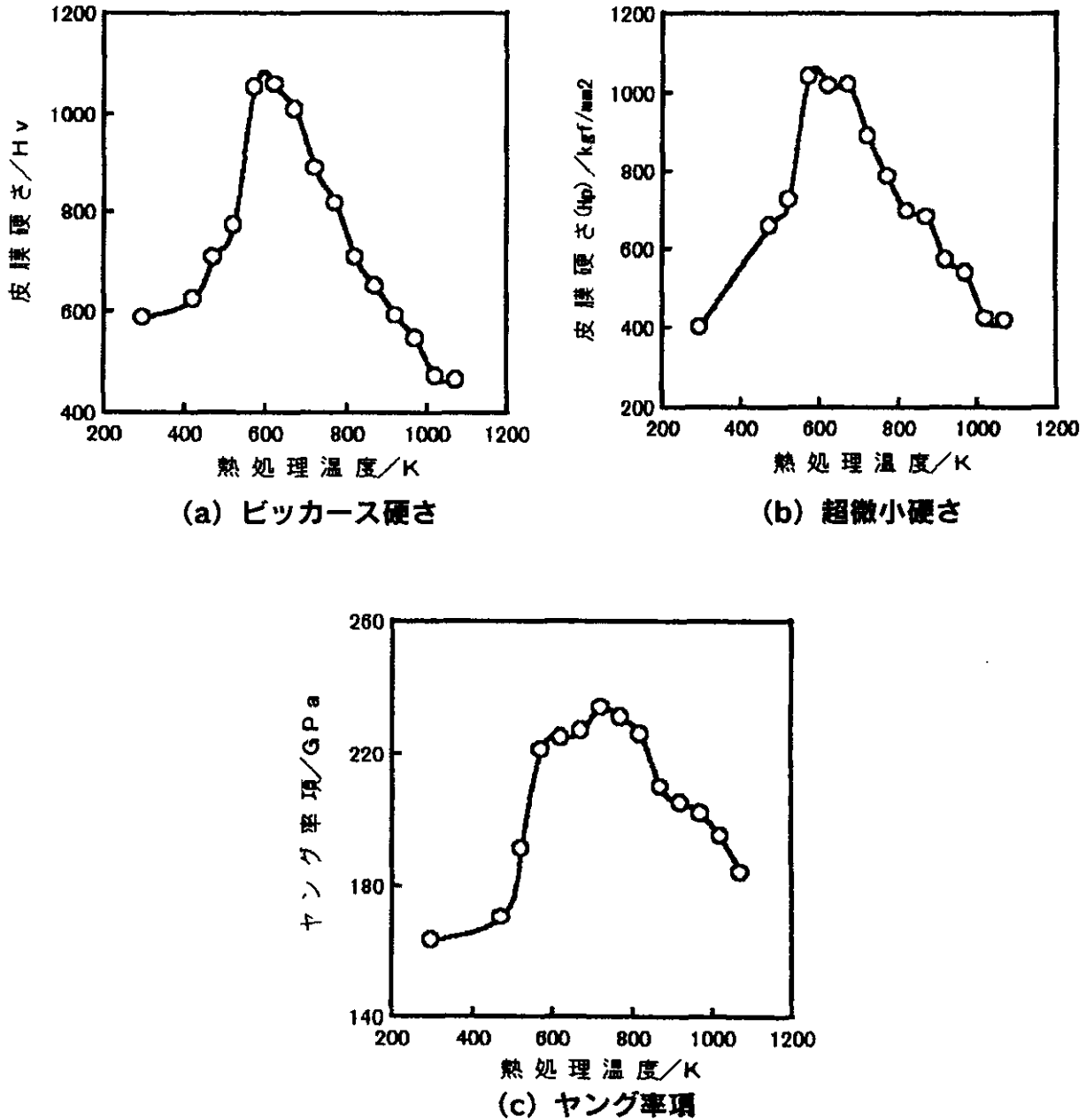


図3 無電解Niめっき皮膜に及ぼす熱処理温度の影響 (3.6ks)

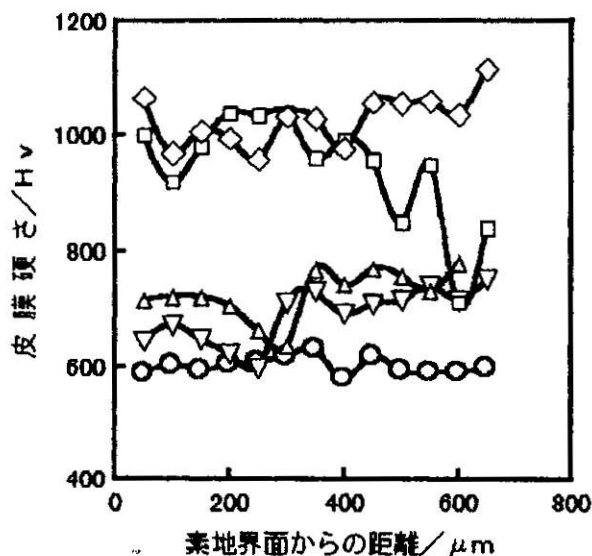
考えると、ニッケル結晶の成長と準安定結晶相のリン化ニッケル (Ni<sub>3</sub>P) の再溶解がめっき皮膜硬さの軟化を生じることがわかる。

3.2 蒸着処理時間の影響

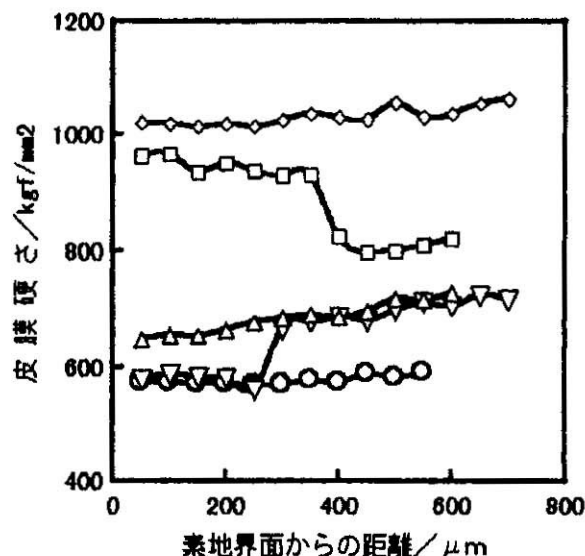
蒸着処理 (TiN) のコーティング時間を変えて、中間層のめっき皮膜の加熱温度を変化させた場合の無電解ニッケルめっき皮膜の硬さ変化に及ぼす影響を図4に示す。図は素地界面から表面まで垂直方向に測定したもので、(a) はビッカース硬さを、(b) は超微小硬さを、(c) はヤング率項の変化を示す。

図中の(a)と(b)から7.2ksの硬化挙動を除きほぼ同様の傾

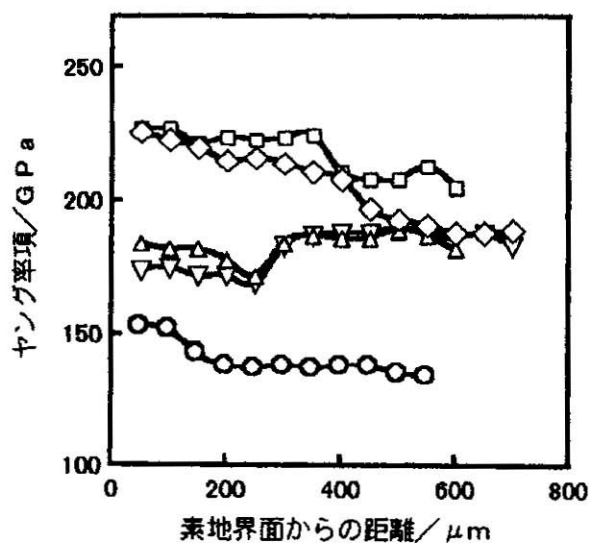
向を示し、蒸着処理は熱処理と同様にめっき皮膜全体を硬化することが可能であった。これはコーティング時のめっき表面へのプラズマイオンの衝突によって皮膜全体の温度が上昇したことによるものである。その特徴はめっき皮膜内の断面硬さに及ぼすコーティング時間の影響はほぼ均一な硬さ分布を示すことと、3.6ksまでは微増であるがその後急激に硬化し14.4ksで最大値を示すことである。また(c)のヤング率項からは0.9ksではめっきままと同じであること、1.8～3.6ksでは表面側で大きな数値を示し、少なくとも素地側より高温でしかも573K以下であること、また7.2ks以上では入熱方向である表面側に向かって数値が低下していることから、最表層では973K以上に達していると思われる。ヤング



(a) ビッカース硬さ



(b) 超微小硬さ



(c) ヤング率項

コーティング時間

- 0.9ks
- ▽ 1.8ks
- △ 3.6ks
- 7.2ks
- ◇ 14.4ks

### 図4 無電解Niめっき皮膜に及ぼすTiNコーティング時間の影響

率項の数値から、コーティングにより加熱された（めっき皮膜の）温度を推定すると、1.8～3.6ksで約550～600K、7.2～14.4ksで950～1000K前後となる。これらのことからコーティング条件を変えることで入熱量の調整が可能であり、めっき膜内の硬さ分布をある程度任意に変動（例えば、皮膜全体の硬さを調節したり、皮膜内の素地側の硬さを低く押さえて表面に近づくほど硬化させること等）でき、しかも極大値を含む硬さの傾斜が可能であることがわかった。

#### 3.3 レーザ照射の影響

熱処理による複合処理は、均一な硬さの無電解ニッケルめっき皮膜を作製するには適しているが、雰囲気を選ぶことと比較的長い処理時間を必要とすることが問題である。また蒸着処理による複合処理は任意に硬さ変動を導入することができるが、特別の真空装置を必要とし、長時間を要することと比較的複雑な前処理を必要とすることが問題である。これらの問題を解決するために、高エネルギー密度を有するレーザー光をめっき皮膜表面に照射する複合表面処理について検討した。

このレーザー照射処理は非常に短時間で効率よく加熱でき、しかも加熱領域を局部的に制限できるという利点がある。

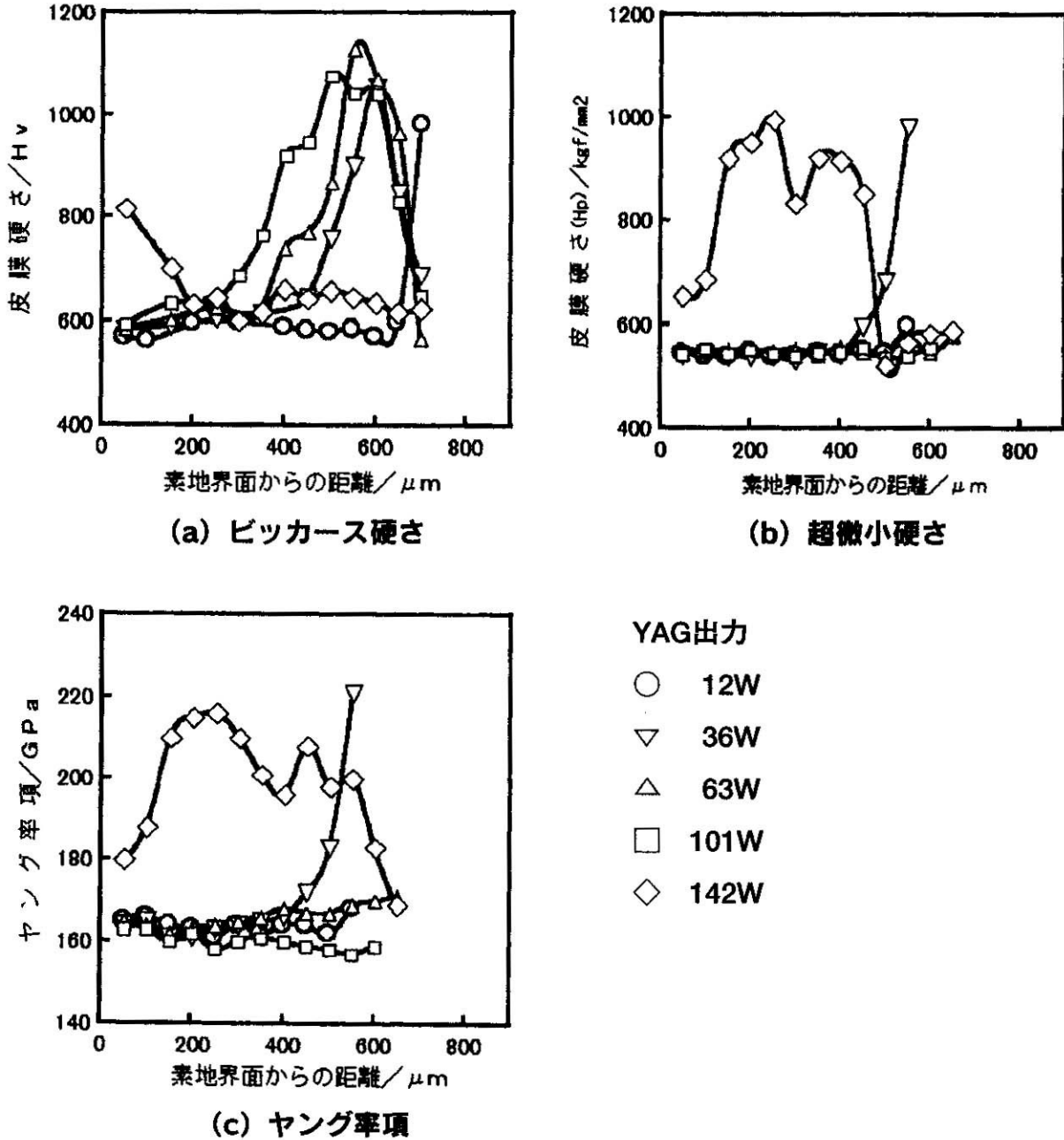


図5 無電解Niめっき皮膜に及ぼすYAG照射処理の影響 (出力)

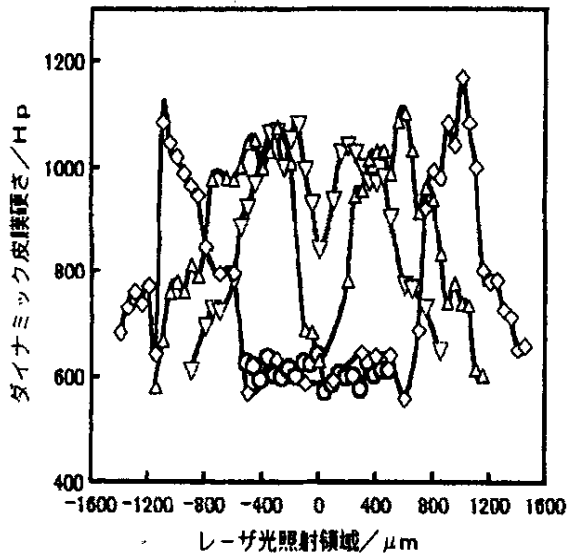
レーザー照射処理として2種類のレーザー光 (YAG レーザ、C O<sub>2</sub> レーザ) について調べた。

3.3.1 YAG レーザ光照射の影響

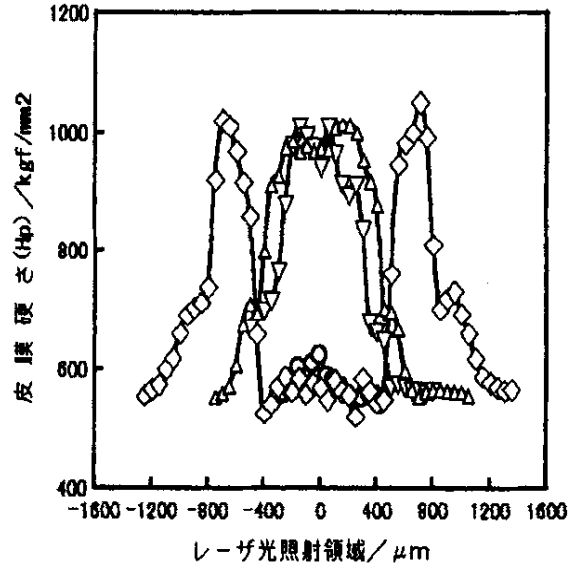
YAG レーザ光を無電解ニッケルめっき皮膜に照射すると、レーザー光の一部 (70%前後は反射される) が熱エネルギーとして吸収され、照射出力に応じてめっき皮膜への入熱量が変化し、皮膜硬さに影響を及ぼすと考えられる。レーザー照射条件は表1に示すとおりで、主に平均出力: 12 ~ 280 W と照射回数: 1 ~ 100 回の範囲で検討した。

(1) レーザ光照射出力の違いによるめっき皮膜の垂直方向の硬さに及ぼす影響

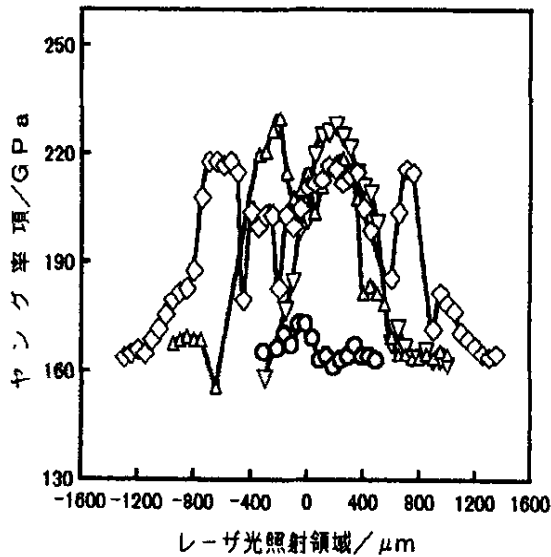
図5に無電解ニッケルめっき皮膜の硬さ変化に及ぼすレーザー光照射出力の影響を垂直方向について示す。図中 (a) はビッカース硬さ、(b) は超微小硬さ、(c) はヤング率項の変化であり、(a) のビッカース硬さの変化から出力が大きくなるほど、最大硬さの得られる位置がめっき皮膜内 (素地界面側) に移動し、硬化範囲も広がっていることがわかる。出力の一番小さい 12W ではめっき皮膜表面近傍で急激な硬化を示すが、36W 以上になると表面近傍に軟化傾向が認められ、最大出力の 142W では一度硬くなっためっき皮膜の大部分が再び軟化し、わずかに素地界面近傍のみに硬化層を示している。(b) の超微小硬さからは 12 ~ 101W までほぼ同じ数値で、142W でのみめっき皮膜内部に大きな硬さ上昇を示す。また



(a) ビッカース硬さ



(b) 超微小硬さ



(c) ヤング率項

レーザー出力

- 12W
- ▽ 36W
- △ 63W
- ◇ 142W

図6 無電解Niめっき皮膜に及ぼすYAG照射処理の影響 (出力、表層下50 μm)

(c) のヤング率項からもほぼ同様の傾向が得られ、12～101 W では低い数値を、142W でのみ大きな数値を示している。ビッカース硬さと超微小硬さ及びヤング率項の傾向の違いは、測定位置と YAG 照射位置がほぼ一致しているため、図 6 に示すように照射条件によって表面からの軟化領域の拡がりによる変動を含めて表示されているためと、めっき皮膜の YAG 光照射による硬さの変動が急熱急冷に起因する部分と再結晶に起因する部分が混合して表示されているために、同種の硬さ測定であってもビッカース硬度計の塑性変形面積からの教値とダイナミック皮膜硬度計の変動負荷と変形速度から求められた数値では(測定原理が異なっているために)違った結果を示したと考えている。特にこの場合には急冷急熱と

表3 YAGレーザー照射に伴う熱影響部の変化 (表層下50 μm)

レーザー出力 W	熱影響部 (μm)	
	硬化領域	軟化領域
12	—	—
36	250	—
63	550	250
142	1450	950

再結晶に起因する硬さ変動部が混在しており、より一層複雑な結果を示すことになる。これらの数値から推定される照射近傍でのめっき皮膜の加熱温度を推定すると、12～101Wで300～420K、142Wでも600～850K程度と思われる。即ちYAGレーザー光照射では、1回の照射回数で得られる硬さ変化は再結晶現象によるものでなく一部Ni<sub>3</sub>P晶の析出硬化を伴う急熱急冷現象によるものと思われる。また(b)と(c)に認められる素地界面から300μmの位置を中心とする数値の大幅な低下は、めっき皮膜内に存在するクラックによるもので、この種の欠陥はダイナミック皮膜硬度計では非常に敏感に検出される。

無電解ニッケルめっき皮膜に及ぼすYAGレーザー光出力の影響は、出力が小さい時は素地界面まで熱の影響を受けずに表面近傍のみを硬くすることができ、出力が大きくなるに従って徐々に素地界面まで熱の影響が拡がり硬くなる。同時に表面近傍ではめっき皮膜への総入熱量が大きくなるために、一度最大まで硬くなった後次第に軟化していくと考えられる。

次に、レーザー光照射領域として照射位置を中心に無電解ニッケルめっき皮膜の硬さ変化を水平方向に表層下50μmで測定した結果を平均出力別に図6に示す。図中(a)はビッカース硬さ、(b)は超微小硬さ、(c)はヤング率項の変化であり、何れの数値ともほぼ同様の傾向を示している。

最小の12Wではめっきままと同じであるが、出力が大きくなるほど硬化領域が認められるようになり、同時に照射位置を中心に軟化領域が現れる。各レーザー出力での硬化領域と軟化領域幅をヤング率項の変化幅から求め表3に示す。ヤング率項の変化幅は硬さより小さく求められ、照射位置での軟化も142Wを除くとそれほど大きくないことがわかる。これは図3に示したように600～800Kでのヤング率項の変化が硬さ変化に比べて小さいことを反映しており、前述した照射近傍でのめっき皮膜の加熱温度の推定からもこの程度の温度差ではヤング率項が大きく変化しないことが裏付けられる。すなわち硬さ変化から認められる照射位置を中心とする軟化領域の存在の可能性がダイナミック皮膜硬さでは測定されない場合もあることを意味し、実際の複合処理に当たって注意が必要と考えている。

また、各レーザー出力で照射領域を中心に表層下からの距離を変えて水平方向に測定した結果を図7に示す。(a)は12W、(b)は142Wでの数値であり、○印は表層下50、▽印は100、△印は200、□印は400μmの深さで測定した。12Wでは一番浅い50μmで若干硬さ上昇が認められる程度であり、入熱量の小さいことがわかる。一方、142Wでは照射領域を中心に大きな軟化領域とその外側の硬化領域の存在が表層下400μmでも明瞭に認められており、入熱量が極めて大きいことや、表層下の距離が大きくなるほど軟化領域幅が狭くなっていることがわかった。即ち142Wの距離

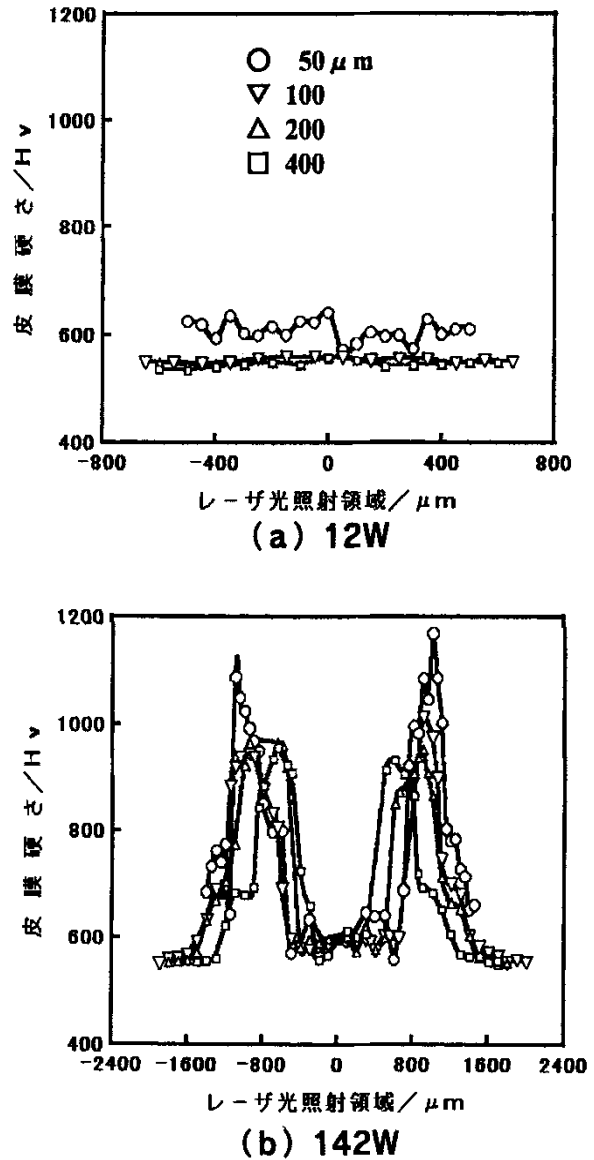


図7 めっき皮膜表層からの深さ方向の硬さ分布に及ぼすレーザー照射出力の影響 (YAG)

による変化は、50μmでは硬化領域幅2400μm(内軟化領域1500μm)、100μmで2300(1400)、200μmで2000(1100μm)、400μmで1700(800)となっており、このことにより図5(a)で示した最高出力142Wでの再軟化領域の存在が再確認されたことになる。



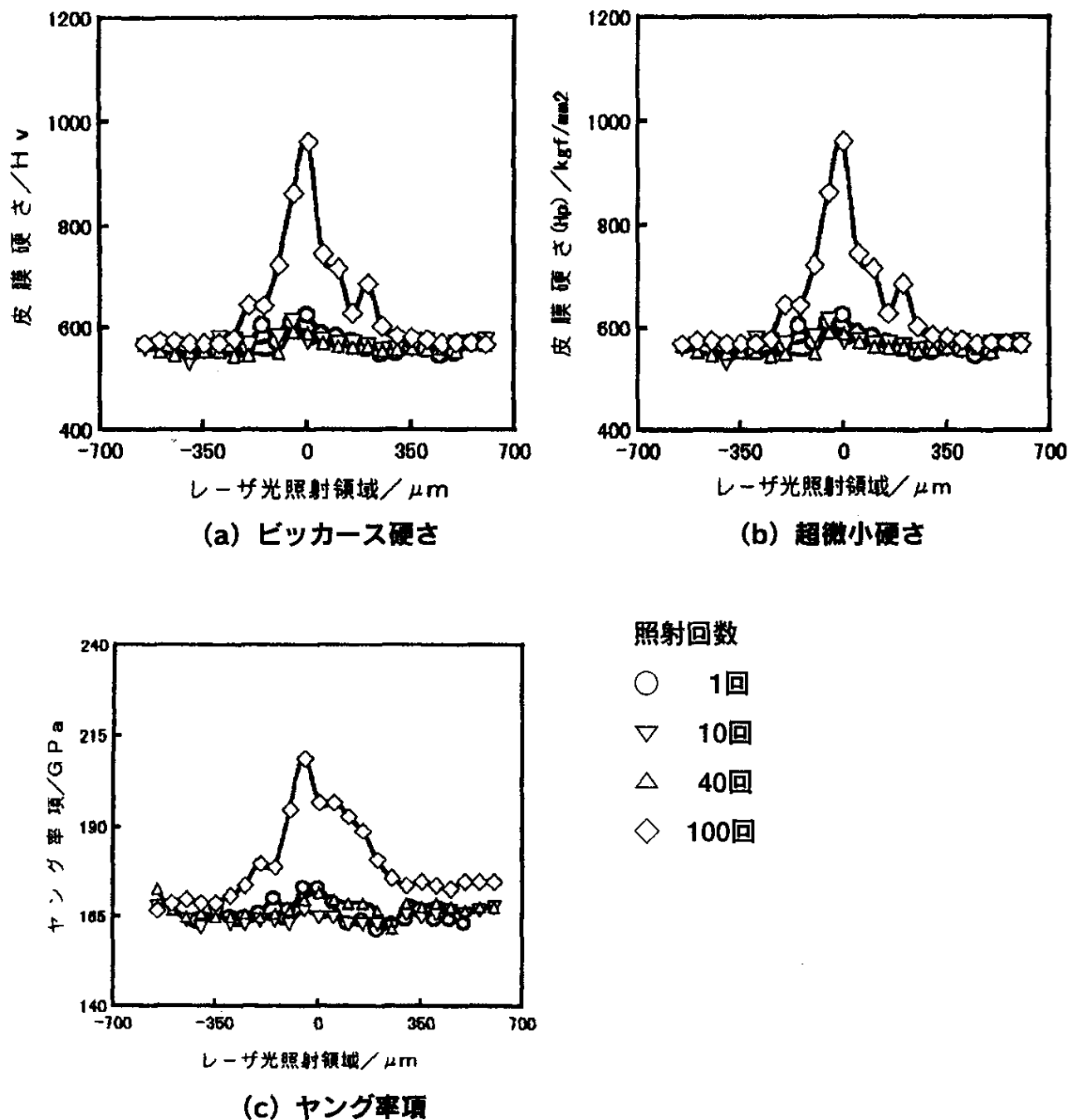


図8 無電解Niめっき皮膜に及ぼすYAG照射処理の影響 (回数、表層下50 μm、12W)

(2) めっき皮膜の硬さに及ぼす照射回数の影響

充電電圧 450V (平均出力 13.5 ~ 15.6W) で行った無電解ニッケルめっき皮膜の硬さ変化に及ぼすレーザー照射回数の影響を、水平方向に表層下 50 μm の位置で照射位置を中心に測定した結果を図 8 に示す。

図中(a)はビッカース硬さ、(b)は超微小硬さ、(c)はヤング率項の変化を示す。(a)のビッカース硬さから、照射回数が1回ではほとんどレーザー照射の影響による硬さの変化が認められないが、10回照射以上になると中心部分の硬さが

800HVで上がり、100回照射では中心部分が約950HVまで硬くなることがわかった。一方(b)と(c)の超微小硬さとヤング率では100回照射でのみ中心部分が硬くなることがわかった。また、測定結果からめっき皮膜内にクラックの存在が予測された。

これらのことから照射回数によるめっき皮膜の硬さの上昇は確認されるが、硬さ変化に及ぼす影響は照射回数よりも出力の方が大きいと考える。

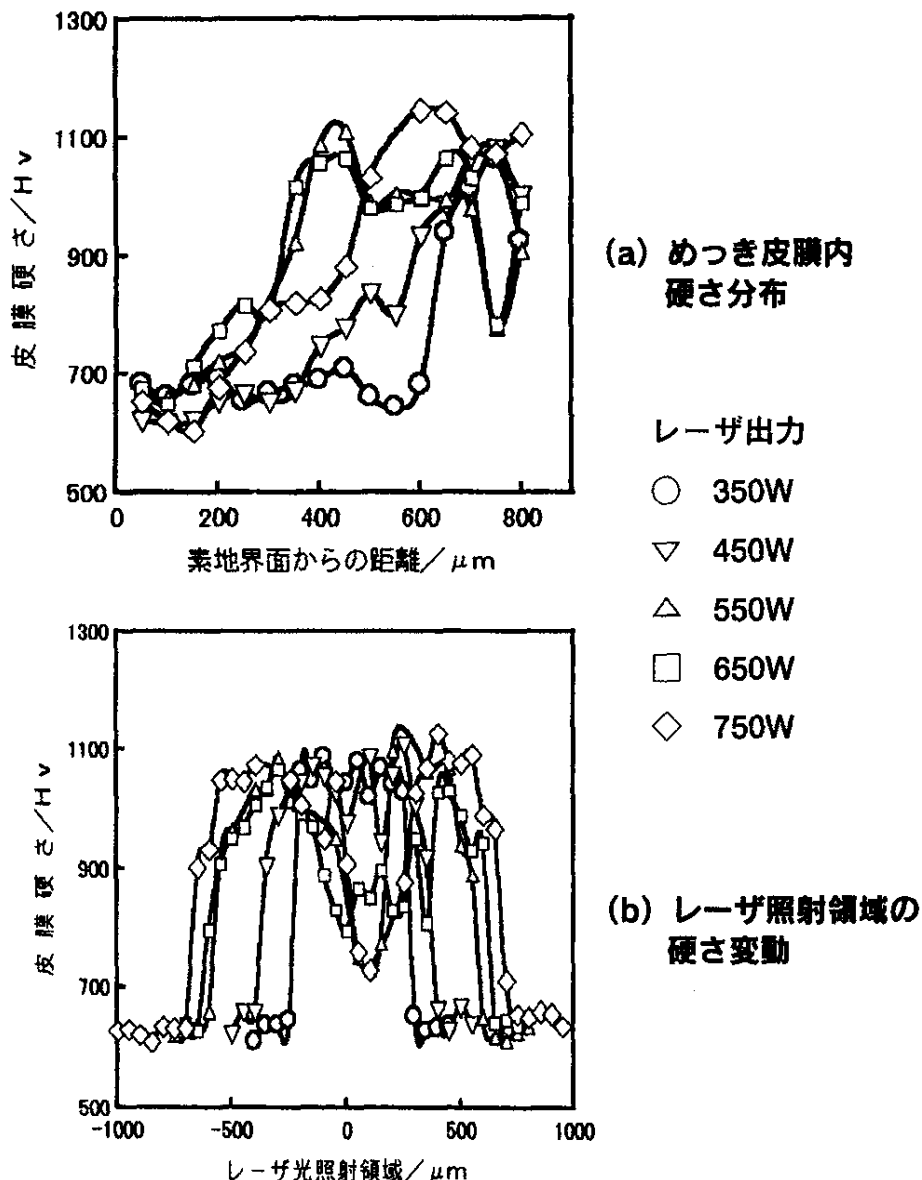


図9 無電解Niめっき皮膜の硬さに及ぼすレーザー照射処理の影響 (CO<sub>2</sub>、出力)

3.3.2 炭酸ガスレーザー照射の影響

CO<sub>2</sub> レーザを無電解ニッケルめっき皮膜に照射すると、その反射率は90%前後で10%前後のレーザー光が熱エネルギーとして吸収される。そのためYAG レーザと同様に出力の違いは、加熱の程度に影響を与え熱量を変化させる。レーザー照射条件は表2に示すとおりで、出力：100～750W、照射時間：0.5～2.0s、デフォーカス値：±0～+40mmの範囲で検討した。

(1) めっき皮膜の硬さに及ぼすレーザー光出力の影響

図9は無電解ニッケルめっき皮膜の硬さ変化に及ぼすレーザー照射出力の影響を照射時間1.0sの条件で調べたもので、(a)は垂直方向を、(b)は水平方向のビッカース硬さを示す。図中(a)からレーザー出力が大きくなるにつれて素地界面に向かって硬化範囲が広くなり、同時に全ての出力で表面近

表4 炭酸ガスレーザー照射に伴う熱影響部の変化 (表層下50μm)

レーザー出力	熱影響部(μm)	
	硬化領域	軟化領域
350	500	100
450	600	300
550	900	550
650	950	550
750	1200	600

傍において軟化の傾向が認められる。特に、650W以上では400μmにわたってほぼ同程度の硬化領域が得られている。

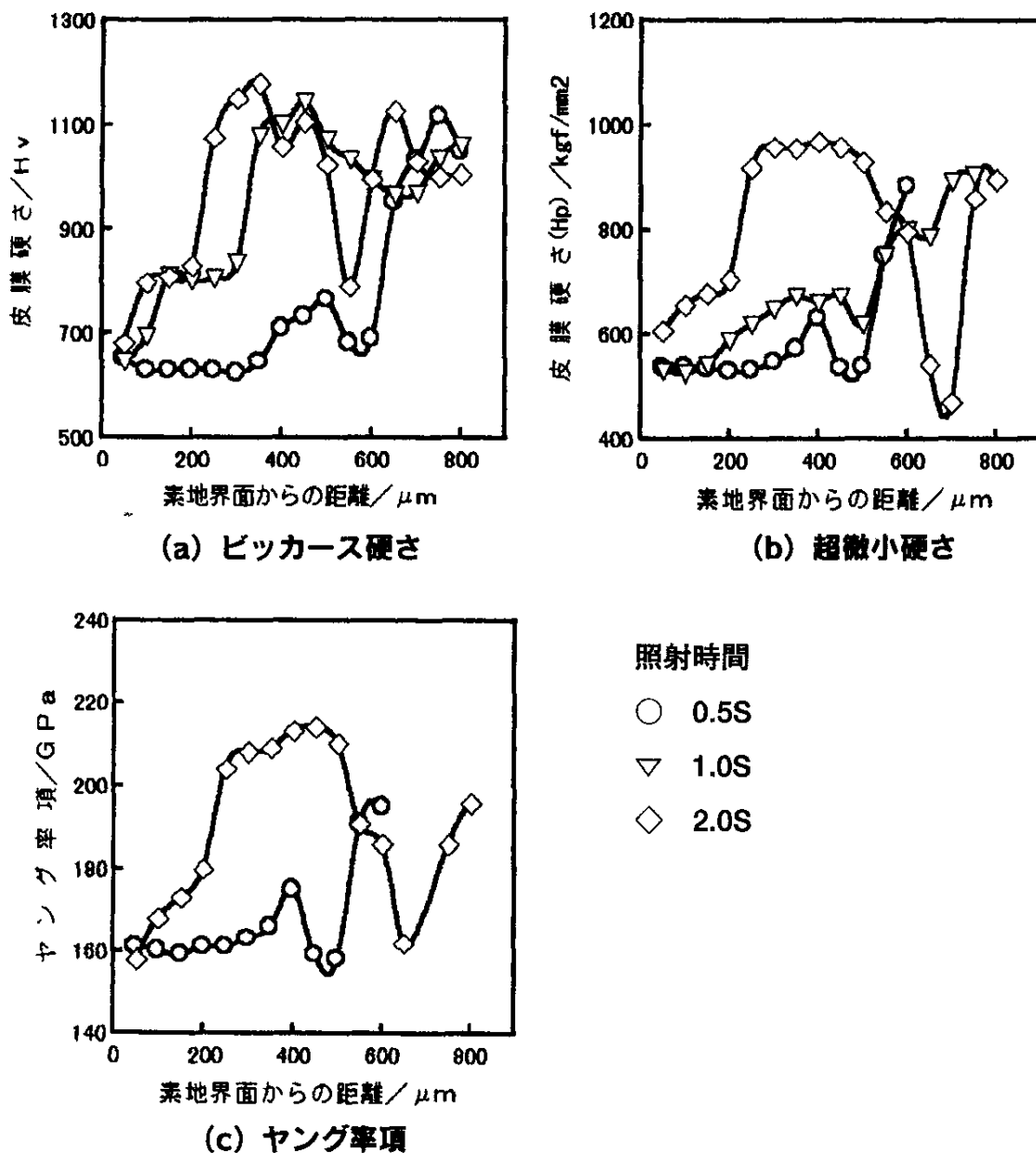


図10 無電解Niめっき皮膜に及ぼすCO<sub>2</sub>レーザー照射処理の影響 (375W)

また (b) の水平方向の硬さ変化では出力が大きくなるにつれて硬化領域も広くなる傾向を示し、詳細には 450W 以下と 550W 以上で硬化領域幅に明瞭な差が認められる。表 4 に各レーザー光照射出力で得られた硬化領域と軟化領域幅を示す。また CO<sub>2</sub> レーザでは照射位置を中心とする硬さの軟化領域とその程度が YAG レーザに比べて小さいことと、550W 以上ではほぼ同レベルの硬さ低下 (約 400HV) を示し、総入熱量としてほぼ一定に達していると思なすことができる。

レーザー光照射出力による違いは、CO<sub>2</sub> レーザと YAG レーザとも同じような硬さ変化をとるが、CO<sub>2</sub> レーザの方が軟化する部分が小さくめっき皮膜の硬さ分布への影響は小さいと思われる。これはレーザー光の吸収率の違いと発振形態の違いに由来しているものと考えている。

(2) めっき皮膜の硬さに及ぼすレーザー光照射時間の影響

図 10 は無電解ニッケルめっき皮膜内の硬さ変化に及ぼすレーザー光照射時間の影響について照射出力 375W で調べた結果であり、(a) はビッカース硬さ、(b) は超微小硬さ、(c) はヤング率項の変化を示す。(a) のビッカース硬さの変化は YAG レーザで得られた結果とほぼ同様の傾向で、出力が大きくなるほど最大硬さの得られる位置がめっき皮膜内 (素地界面側) に移動するとともに、硬化範囲が広がっていることがわかる。(b) と (c) からは 1.0s 以下の照射時間ではめっき皮膜表面に向かって硬さが次第に増加する傾斜性を、2.0s ではほぼ 600 μm にわたる硬化範囲の拡がり、表面近傍で 250 μm にわたって軟化する傾向が認められる。

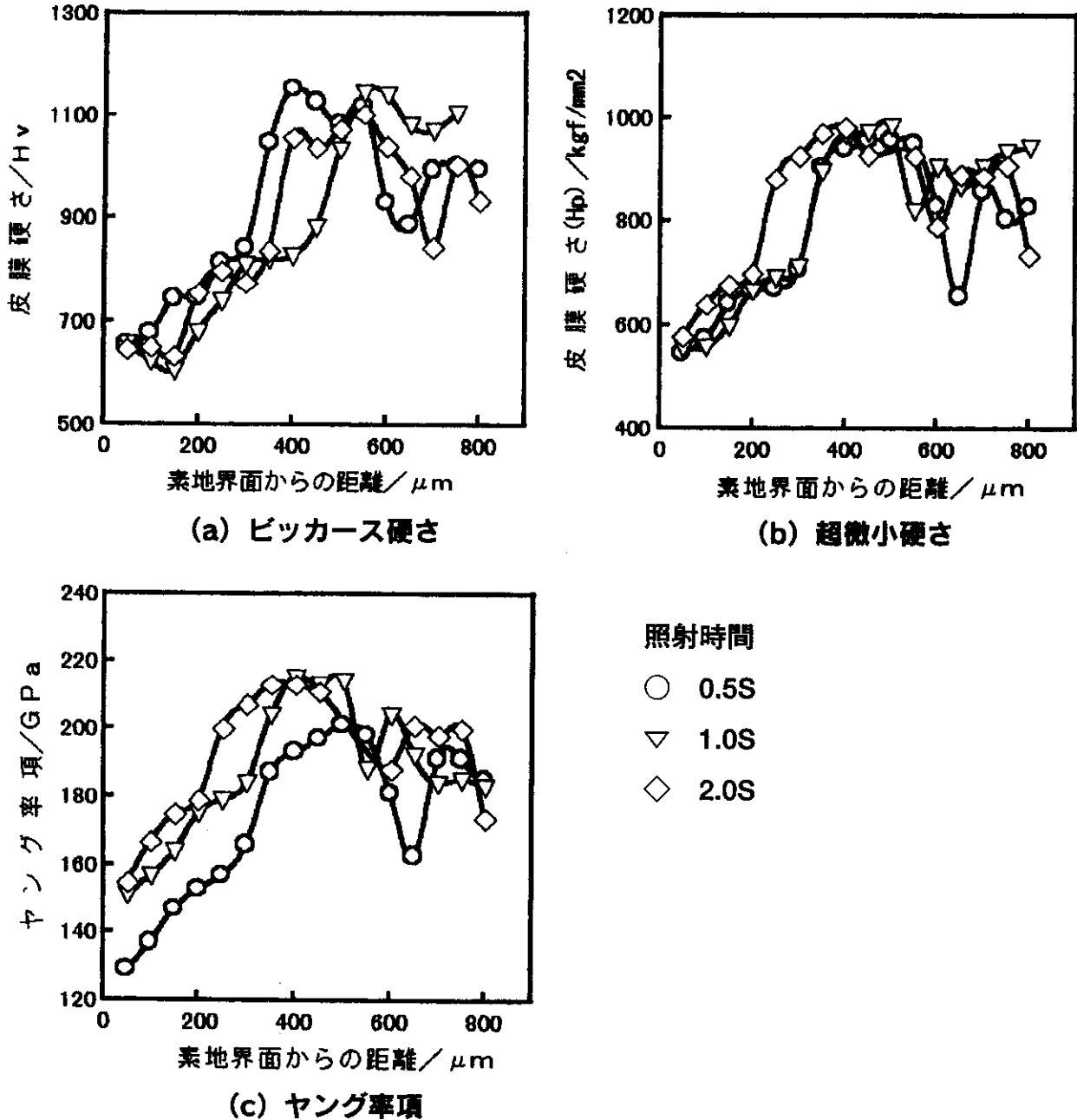


図11 無電解Niめっき皮膜に及ぼすCO<sub>2</sub>レーザー照射処理の影響 (750W)

図 11 は照射出力 750W、デフォーカス値±0mm で測定した結果であるが、図 10(c) と非常に類似した傾向を示している。しかし硬さ及びヤング率項の変化は照射時間が 4 倍変化しているにもかかわらず、硬化範囲は 500～600 μm とほぼ一定で、しかも表面近傍 200 μm にわたって硬さの軟化が認められることから、これらの照射条件ではめっき皮膜への入熱量がほぼ一定となっていることが考えられる。

これらのことから出力が小さい場合は照射時間を変えることで、任意に硬さを変化させることができるが、出力が大きくなると硬さを大きく変化させることができなくなることがわかる。

(3) めっき皮膜の硬さに及ぼすデフォーカス値の影響

無電解ニッケルめっき皮膜内の硬さ分布に及ぼすデフォーカス値の影響を照射時間を変化させて調べた結果を図 12 に示す。(a) はデフォーカス値が±0mm、(b) は+30mm、(c) は+40mm であり、デフォーカス値が小さいほど硬化範囲が素地界面まで広がっている。±0 と +30mm では硬さ分布の傾向(±0mm では硬化範囲は 400 μm、+30mm ではほぼ 300 μm) が類似しているが、+40mm では皮膜表面に向かって一定割合で硬化する傾向を示している。これはデフォーカス値が小さいほどレーザー光の照射位置でのエネルギー密度が高くめっき皮膜への入熱量が大きくなるためと考えられる。照射時間の影響は+30mm ではっきり差が認められる以

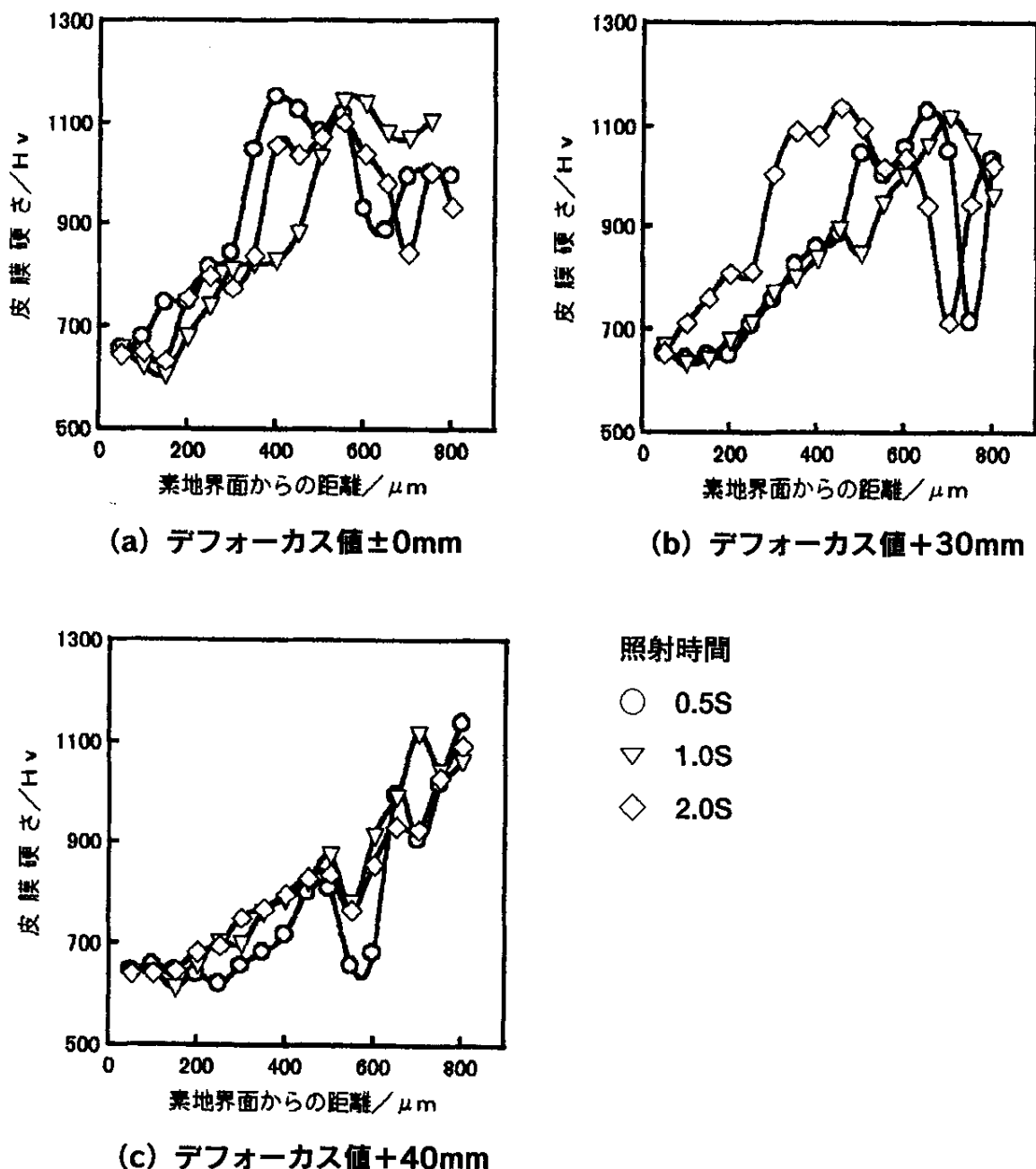


図12 無電解Niめっき皮膜内の硬さ分布に及ぼすデフォーカス値の影響 (CO<sub>2</sub>、750W)

外はほぼ同程度の硬化挙動を示している。

次に図 13 に照射位置を中心に無電解ニッケルめっき皮膜の硬さ変化を水平方向に表層下 50 μm で測定した結果を示す。照射位置の中心ではデフォーカス値±0mm で若干軟化し、デフォーカス値が大きくなるに伴い軟化の程度が減少していることがわかる。(a)での照射時間 0.5s でのデータがこれまでの入熱量と硬さとの関係からはずれた数値を示している以外は、照射時間及びデフォーカス値の影響はほぼこれまで述べてきた硬化挙動を満足している。即ち照射位置を中心とする硬化領域は、(a) で照射時間が長くなるほど広がっており、(b) および (c) でもほぼ同様の傾向を示している。照射時間 1.0s とした場合の硬化領域幅に及ぼすデフォーカス値

の影響は、±0mm で 900 μm、+ 30mm で 1000 μm、+ 40mm で 1100 μm となり、デフォーカス値が増すほど硬化領域が広がる傾向を示している。しかしその程度は小さく、これはデフォーカス値によって照射領域へのエネルギー吸収に大きな差が生じると考えていたが、めっき皮膜へのレーザー吸収率の低いこととビームスキニングによる照射により、予想した以上に入熱量が均一化されたためではないかと思われる。

次に各レーザー出力で照射領域を中心に表層下からの距離を変えて水平方向に測定した結果を図 14 に示す。何れもジャストフォーカス (0mm) で (a) は 375W (0.5s)、(b) は 750W (2.0s) での数値であり、○印は表層下 50、▽印

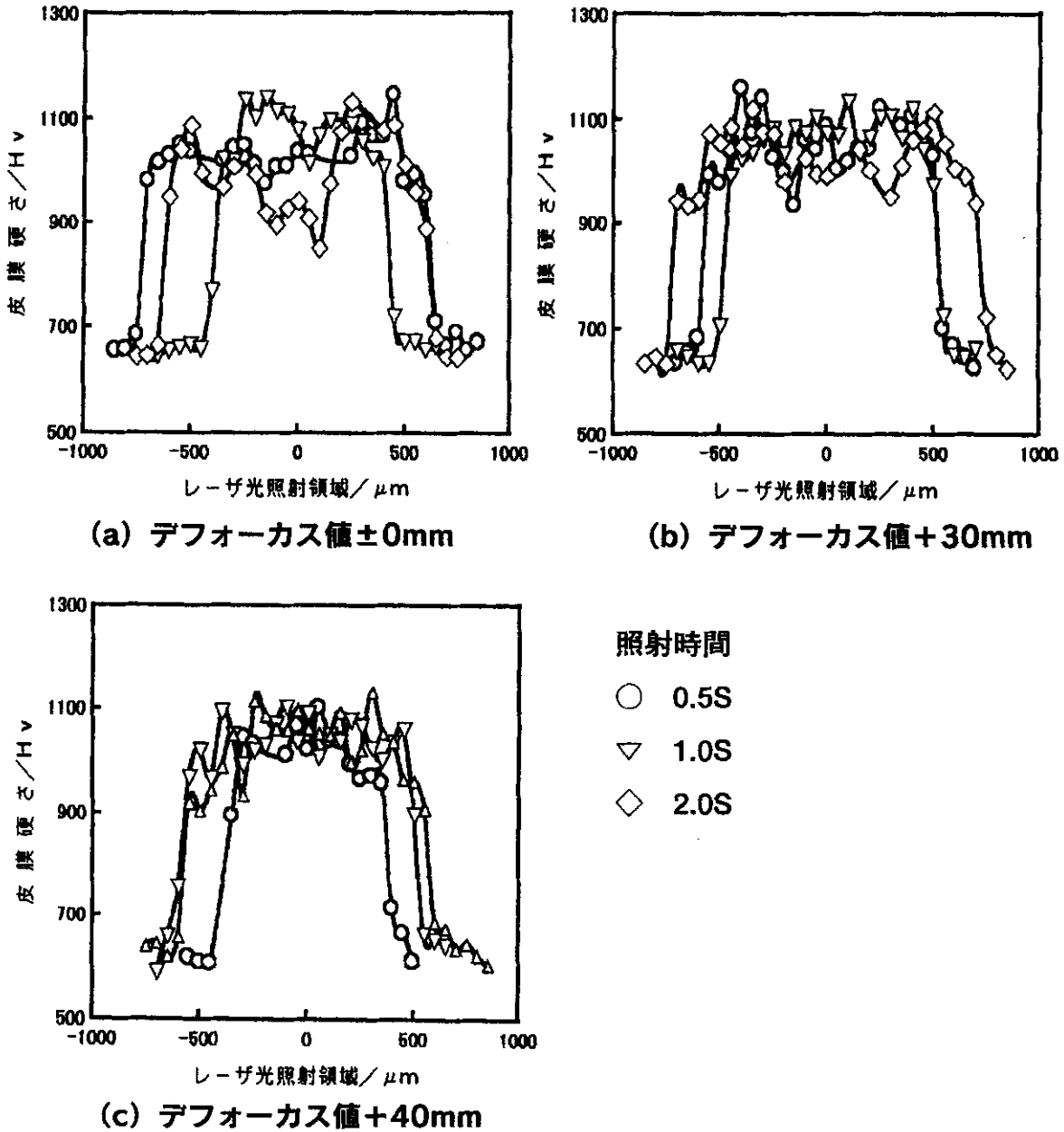


図13 無電解Niめっき皮膜の硬さ変化に及ぼすデフォーカス値の影響 (CO<sub>2</sub>、表層下50μm、750W)

は 100、△印は 200、□印は 400 μm の深さで測定した。(a) では比較的浅い 100 μm 以内で硬さの著しい上昇が認められるが、それ以上深くなるとほとんど影響を示さないことがわかる。また 50 μm では照射中心で若干の軟化領域が認められている。また (b) からは YAG レーザ照射の場合と同様に照射位置を中心とする軟化領域と周辺での硬化領域の存在が認められる。しかし各領域の広がりや硬さの軟化程度は YAG レーザの方が大きいことがわかった。

これらのことより CO<sub>2</sub> レーザ照射処理では、熱影響を与える領域を広範囲に変えたい場合には、デフォーカス値を小さくして高いエネルギー密度を与えるレーザ照射を、一方、表面近傍に軟化層を生じさせないように熱影響を与えたい場合には、大きなデフォーカス値で低いエネルギー密度の

レーザ照射を行うことで、目的に応じてめっき皮膜内の硬さをかなり自在に制御できることがわかった。

4 複合表面処理によるめっき皮膜内の硬さ分布の変動

複合表面処理によってめっき皮膜内に発見された硬さ分布をまとめて示したのが図 15 である。

これまで述べてきたように熱処理や長時間の蒸着処理によるめっき皮膜全体の硬さ上昇や、短時間蒸着処理による皮膜表層部での局所的な硬さ上昇、また各種レーザ照射処理にみられる照射条件に伴う急激な硬さ変化(硬化・軟化領域)がめっき皮膜の垂直方向と水平方向で得られ、めっき皮膜内に硬さの傾斜を含め多彩な硬さ分布を発現できると考えてい

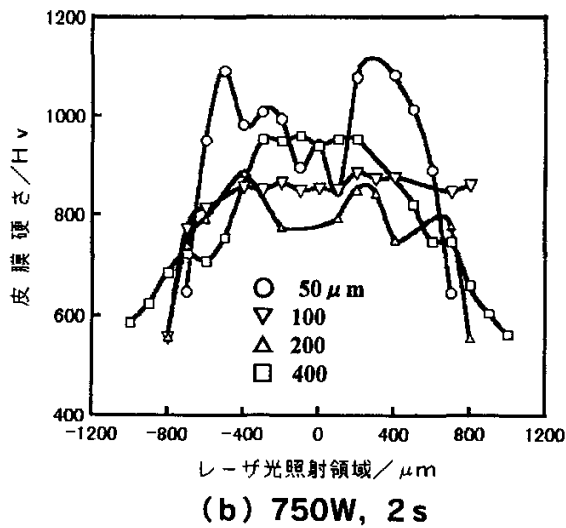
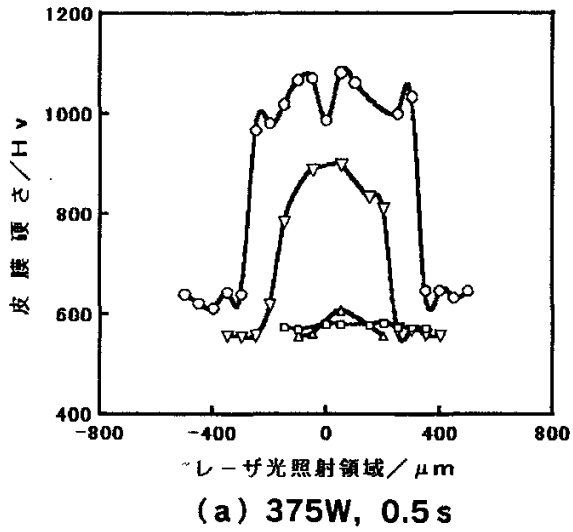


図14 レーザ光照射位置を中心とした皮膜表面からの深さ方向の硬さ分布 (CO<sub>2</sub>, 0mm)

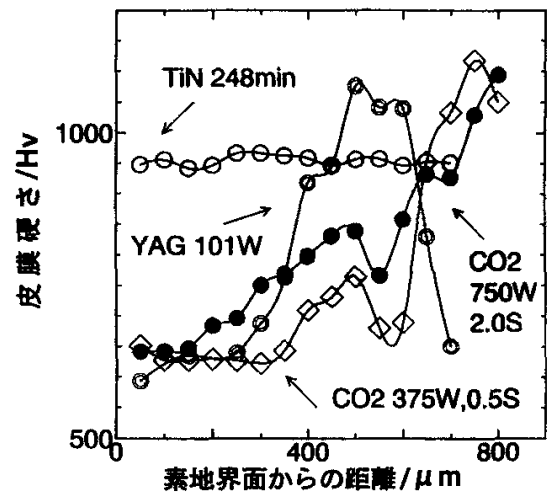


図15 各種複合表面処理によってめっき皮膜内に発現された硬さ分布の変動例

る。図は実際に発現された硬さの傾斜機能を垂直方向について示したもので、蒸着処理からはめっき皮膜内でほぼ一様な硬さを、YAGとCO<sub>2</sub>レーザ光照射処理からは素地界面からめっき皮膜内に向かって連続的な硬さ上昇(硬さ値とその増加割合を自由に変動)や、めっき皮膜内での極大硬さ領域の位置と拡がりや表面近傍での硬さ低下が可能であることが見出される。

## 5. まとめ

本研究は無電解ニッケルめっき皮膜の高機能化を目的とし、800  $\mu\text{m}$  程度の厚い無電解ニッケルめっき皮膜を作製し、熱処理による硬さ変化を指針として、蒸着処理、YAG 及び  $\text{CO}_2$  レーザ光照射処理を行い、それらの複合表面処理による影響について検討した。その結果次のような知見が得られた。

- 1) 蒸着処理ではコーティング時間を変えることによって、皮膜全体の硬さを上昇させたり、皮膜内の硬さを低く抑え表面近傍のみを硬くしたり、逆に表面近傍の硬さを低下させることが、自由に設定できることがわかった。しかし、特殊装置を必要とし、複雑な前処理や長時間を要することがわかった。
- 2) YAG レーザ光照射の影響は、出力が小さい時は素地界面の方まで熱の影響を受けずに表面近傍のみを硬くすることができ、出力が大きくなるに従って徐々に素地界面まで入熱の影響が拡がり硬化することができる。同時に表面近傍では一度最大まで硬くなっためっき皮膜が熱を与え続けることによって、次第に軟化していくこともわかった。さらに照射回数によるめっき皮膜の硬さの上昇が確認され、硬さ変化に及ぼす影響は照射回数よりも出力の方が大きいことがわかった。
- 3)  $\text{CO}_2$  レーザ光照射の影響は、出力が小さいときには照射時間を変えることで任意に硬さを変えることができるが、出力が大きくなると大きく硬さを変化させることができなくなる。また、デフォーカス値によって熱影響領域を広範囲に変えたい場合には、デフォーカス値を小さくして照射部のエネルギー密度を高くしてやる。一方、表面近傍に軟化層を生じさせないように熱影響を与えたい場合には、大きなデフォーカス値で低いエネルギー密度のレーザ光照射をすることで、目的に応じてめっき皮膜の硬さ領域をある程度自在に設定することができることがわかった。
- 4) YAG レーザ光と  $\text{CO}_2$  レーザ光では、発振形態の違いや波長の違いがあり無電解ニッケルめっきに与える影響も若干異なり、研究結果からは YAG レーザの方が硬さ変化に対する影響が強く、大きな傾斜機能性を導入できることがわかった。
- 5) レーザ光照射処理はめっき皮膜内への硬さ分布の任意導入に加えて、処理条件の微調整により照射位置を中心に軟化領域とそれを取り巻く硬化領域の組み合わせや硬化領域みの設定等、また表層部分の強制軟化が可能であることがわかった。
- 6) 今後の機械工業分野への利用に当たって単なる硬質耐摩耗性皮膜としてではなく、摺動部や勘合部等の初期馴染みの改善を組み込んだ製品も開発可能と考えている。

## 文献

- 1) 阿部芳彦, 片山直樹, 浅野信夫, 中尾英弘; 北海道立工業試験場報告 No.294 (1995)
- 2) 例えば, D.Dengel (山本 普訳; 材料試験技術, Vol.36, No.4, p.470 (1991))
- 3) 逢坂哲弥, 小岩一郎; 金属表面技術, Vol.34, No.6, P.330 (1983)  
増井寛二, 丸山重雄, 山田敏夫; 日本金属学会誌, Vol.11, No.2, p.1130 (1977)  
増井寛二, 立原三樹, 山田敏夫, 辻本得蔵; 日本金属学会誌, Vol.44, No.2, p.124 (1980)