

## X線回折法による高応力ニッケルめっきの 巨視的内部応力の測定

＜高耐食性ニッケルめっきの研究 [2]＞

大阪支所化学技術課 吉村昭三

### まえがき

高耐食性ニッケルめっきの研究の一環として、高応力ニッケルめっき（市販浴）の巨視的内部応力をX線回折法によって測定した。実験は、高応力ニッケルめっきの電解条件を種々変化させ、その電解条件の変化における高応力ニッケルめっきの巨視的内部応力と、高応力ニッケルめっきのクラック密度との相関関係を調べることを目的とした。内部応力の測定および解析は、林ら<sup>1)</sup>の方法によった。

### 1 実 験

#### 1.1 試料の作製

試料として、30mm×30mm×2mmの鉄板を素地とし、この両面に高応力ニッケルめっきしたものを用いた。素地の前処理として、表面の加工層および酸化物層を除去し、平滑化するため800番の研磨紙まで順次研磨した。次に、既存の加工ひずみを取り除くため、800℃で1時間、真空焼鈍した。

めっきは、通常の電解脱脂を行った後、10%硫酸中で酸洗いをを行った後、ただちに高応力ニッケルめっきを行った。試料はめっき後、水洗し、乾燥した後、X線回折を行った。

めっき浴は、NiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 240g/l溶液に、市販されている添加剤（PN-1、PN-2、ハーショウ村田）を加えたものを使用した。なお添加剤の量は一定とした（PN-1: 50g/l、PN-2: 2.5ml/l）。めっき浴に用いた試料は、市販特級試薬を用いた。試薬を溶解後、活性炭ろ過を行った後、めっき浴として使用した。

電解条件として、電流密度は4A/dm<sup>2</sup>、8A/dm<sup>2</sup>、pH 3.5、4.0、4.5、浴温20℃、30℃、40℃にそれぞれ組み合わせ設定した。高応力ニッケルめっきの膜厚は、40μmを基準とした。

#### 1.2 X線回折法による巨視的内部応力の測定

##### 1.2.1 X線による応力測定原理<sup>2)</sup>

多結晶金属が一樣に弾性変形されるとき、それを構成

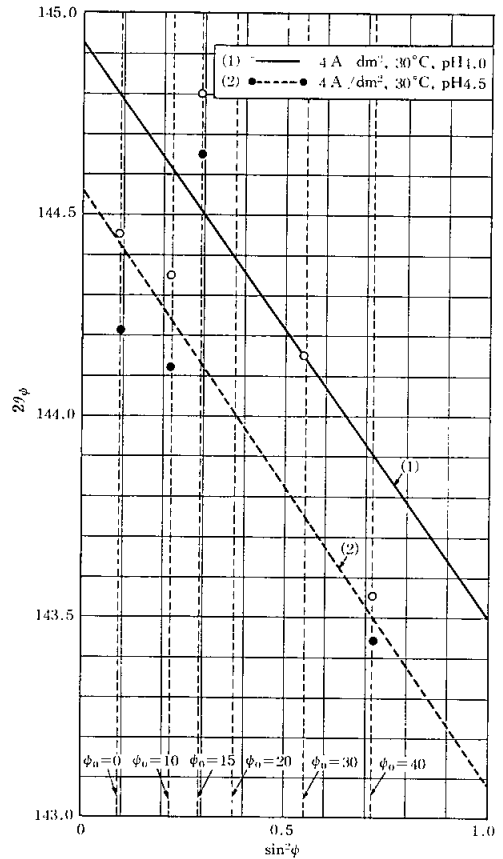


図1 2θφ-sin<sup>2</sup>φ線図

している結晶粒の格子面間隔は、応力がない場合の値から新しい値に変化する。この新しい格子面間隔の値は、ある格子面に関しては結晶粒が異なっても一定である。この均一な格子面の変化は、X線回折線のピーク位置が移動する原因となる。すなわち、Braggの条件式

$$\lambda = 2d \sin \theta \dots \dots \dots (1)$$

において、格子面間隔dが変化するためにθの値が変化することを示すものである。X線による応力測定は、この格子面間隔の変化によるBragg角の変化を精度よくとらえて、応力を決定するのがその原理である。すなわち、応力測定において、ゲージ長として格子面間隔を用いるのが他の応力測定と異なる点であり、このた

め、他の測定法に比較して、ゲージ長さが非常に短くなるので、きわめて微小な領域の応力測定が可能であり、多くの利点を有している。また最も大きな特徴は、残留応力が非破壊的に測定される唯一の手段であるということである。またX線の金属材料への浸入深さは、高々0.03mmまでであることから、この測定法は材料表面の測定法である。

材料内に一様な弾性応力が存在する場合に生ずるひずみの大きさとその方向は、フックの法則により応力の大きさと方向に関係づけられる。X線応力測定では、表面層の応力を測定するのであるから、表面の法線方向の応力成分は0と考えてよい。

試料表面上に任意の1点Oをとり、その点Oにおける主応力を $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$ 、表面に垂直な方向の主応力を $\sigma_3$ とすると、 $\sigma_1$ 軸より $\varphi$ 、 $\sigma_3$ 軸より $\psi$ の角度をもつOP方向のひずみ $E_{\varphi, \psi}$ は、次の(2)式で与えられる。

$$E_{\varphi, \psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_x \cdot \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 $\sigma_x$ はOP方向の平面成分で $\sigma_1$ 軸と角度 $\varphi$ をなしている。また、Eはヤング率[kg/mm<sup>2</sup>]、 $\nu$ はポアソン比である。ここで、X線によって測定されるのは、格子面間隔dであるため、(2)式をdに置き換えると(3)式となる。

$$d_{\varphi, \psi} = \frac{1+\nu}{E} d_0 \sigma_x \sin^2 \psi + \left\{ 1 - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \right\} d_0 \dots\dots(3)$$

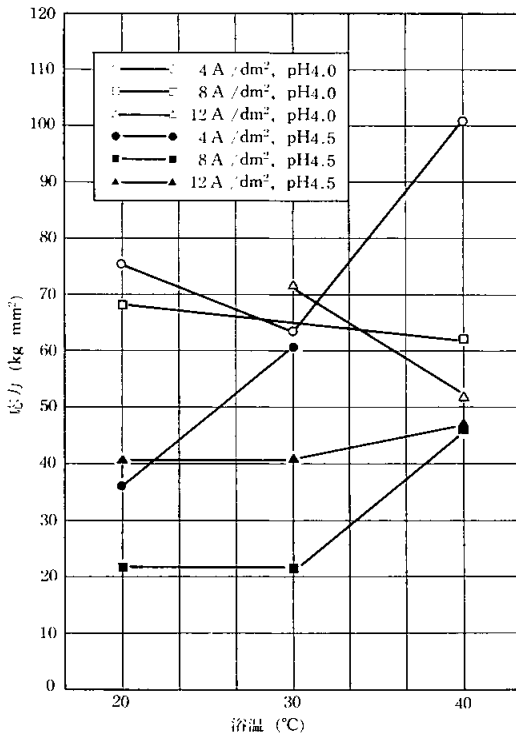


図2 内部応力に及ぼす浴温の影響

ここで、 $d_{\varphi, \psi}$ はOP方向に法線をもつ回折面の格子面間隔、 $d_0$ は無応力状態のときの格子面間隔である。

計数法による測定の場合、Bragg角が直接求まるので測定式は、(1)式と(3)式を組み合わせると(4)式のように簡単なものとなる。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta d}{d} &= -\cot \theta \cdot \Delta \theta \approx \cot \theta_0 (\theta_0 - \theta_\varphi) \\ &= \frac{1+\nu}{E} \sigma_x \cdot \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \dots\dots\dots(4) \end{aligned}$$

ここで、 $\theta_0$ は無応力時の回折角であり、 $\theta_\varphi$ は入射X線と試料法線とのなす角が $\psi$ のときの回折角である。これより任意方向の応力 $\sigma_x$ は、(5)式ようになる。

$$\sigma_x = -\frac{E \cdot \cot \theta_0}{1+\nu} \cdot \frac{\partial \theta_\varphi}{\partial \sin^2 \psi} \dots\dots\dots(5)$$

ゴニオメータを使用するときはBragg角は普通 $2\theta_\varphi$ と測定されるので、(5)式は(6)式ようになる。

$$\sigma_x = -\frac{E \cdot \cot \theta_0}{2(1+\nu)} \cdot \frac{\partial 2\theta_\varphi}{\partial \sin^2 \psi} \dots\dots\dots(6)$$

この式で、ヤング率Eおよびポアソン比 $\nu$ は金属に固有の値であり、また、 $\theta_0$ もX線源と回折面により一定の値をとる。そこで、(6)式において、右辺第1項、第2項は定数となり、応力 $\sigma_x$ は(6)式から、 $2\theta_\varphi - \sin^2 \psi$ 線図の傾きにより求められる。

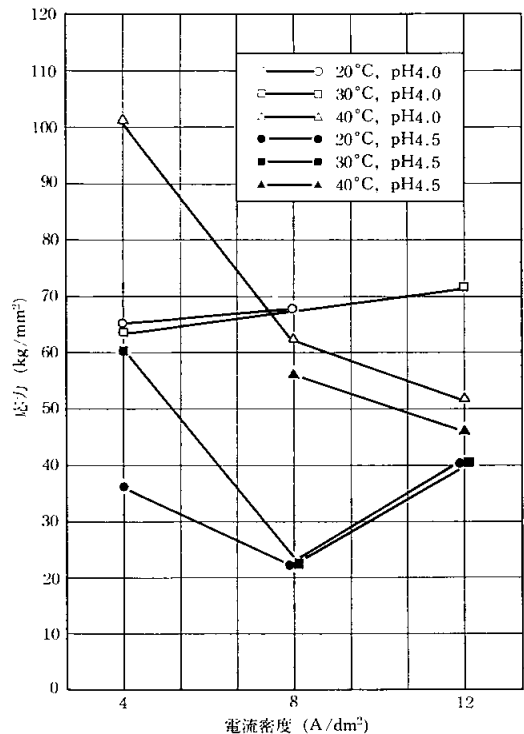


図3 内部応力に及ぼす電流密度の影響

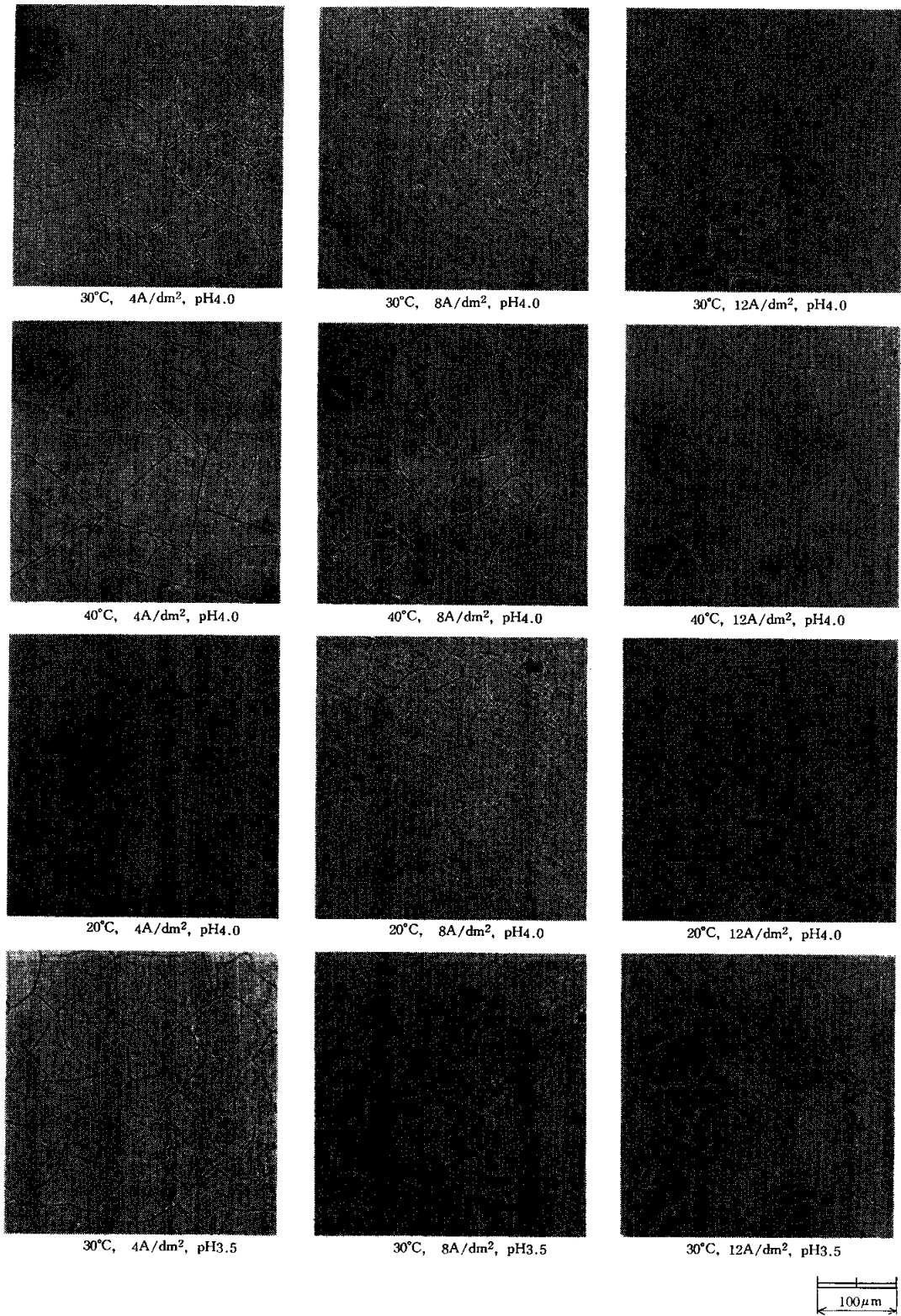
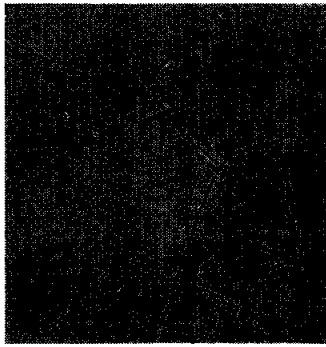
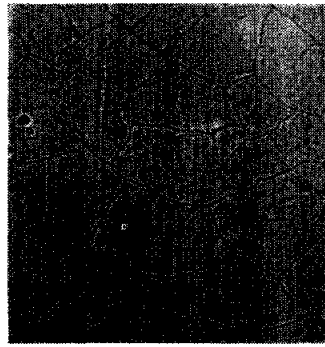


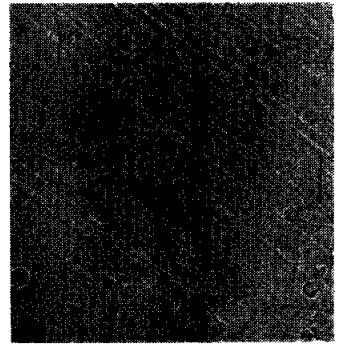
写真 1 (1) 応力測定試料の表面観察写真



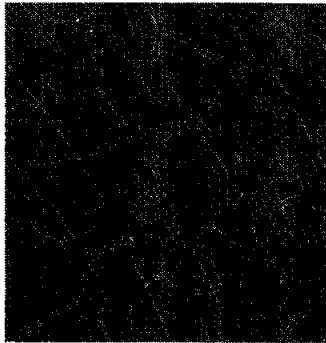
40°C, 4A/dm<sup>2</sup>, pH3.5



40°C, 8A/dm<sup>2</sup>, pH3.5



40°C, 12A/dm<sup>2</sup>, pH3.5



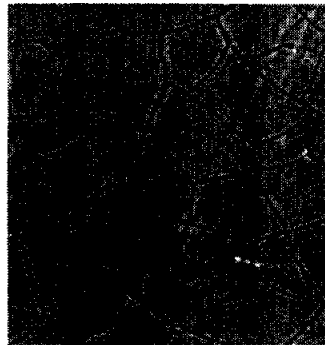
20°C, 4A/dm<sup>2</sup>, pH3.5



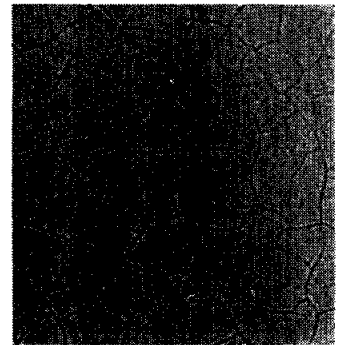
20°C, 8A/dm<sup>2</sup>, pH3.5



30°C, 4A/dm<sup>2</sup>, pH4.5



30°C, 8A/dm<sup>2</sup>, pH4.5



30°C, 12A/dm<sup>2</sup>, pH4.5



40°C, 4A/dm<sup>2</sup>, pH4.5



40°C, 8A/dm<sup>2</sup>, pH4.5



40°C, 12A/dm<sup>2</sup>, pH4.5

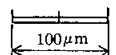


写真1(2) 応力測定試料の表面観察写真

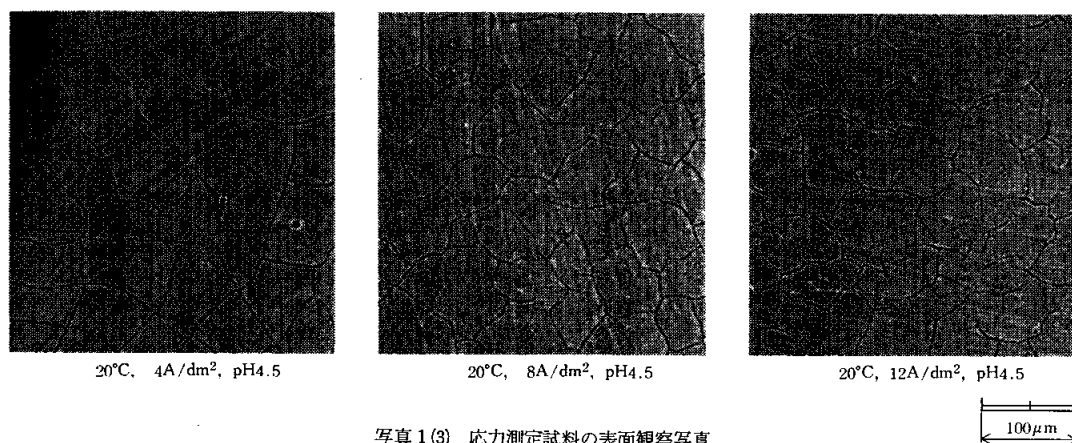


写真1(3) 応力測定試料の表面観察写真

### 1.2.2 X線回折法による巨視的内部応力の測定法

高応力ニッケルめっきの巨視的内部応力を  $2\theta\phi\text{-sin}^2\phi$  法により求めた。各  $\phi$  における X線回折プロファイルは、理学電機製 D-3 F型ディフラクトメータに、応力測定用アタッチメントを取り付け、ニッケルの (222) 面について平行ビーム法により  $+\eta$  側を測定した。X線源としては  $\text{FeK}\alpha$  線を用い、管電圧 35kV、管電流を 7.5mA とした。X線照射面積  $20\text{mm}\times 17\text{mm}$  とし、試料への X線入射角  $\phi_0$  は、 $0^\circ$ 、 $10^\circ$ 、 $15^\circ$ 、 $20^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $40^\circ$  の 6 点とした。ゴニオメータの走査速度は  $2^\circ/\text{min}$ 、記録紙送り速度は  $40\text{mm}/\text{min}$ 、時定数は 2sec とし、計数管電圧を 1,450V とした。 $2\theta\phi$  ピーク角度は半価幅法により求めた。高応力ニッケルめっきの巨視的内部応力は(6)式により、 $2\theta\phi\text{-sin}^2\phi$  線図の傾きより算出した。 $2\theta\phi\text{-sin}^2\phi$  線図の傾きは、6 点での  $\phi_0$  の  $2\theta\phi$  の値より、それらの測定点を通る直線を、最小自乗法により決定し求めた。

### 1.2.3 応力測定試料の表面観察

応力測定試料の表面状態を、オリンパス社製 BHM システム金属顕微鏡により観察した。

## 2 結果と考察

図 1 に、高応力ニッケルめっきの巨視的内部応力を、(222) 面について  $\text{sin}^2\phi$  法により測定した各  $\phi$  の X線回折プロファイルからピーク角度を決定し、最小自乗法によって求めた  $2\theta\phi\text{-sin}^2\phi$  線図を示した。図 2, 3 に内部応力に及ぼす浴温と電流密度、ならびに pH の影響を示した。内部応力に及ぼす浴温と電流密度の影響は、はっきりとした傾向を示さなかった。一方、pH の変化が及ぼす内部応力への影響は、いずれの浴温、電流密度の条件においても、pH が 4.0 から 4.5 に上昇すれば、一様に内部応力値は減少している。このことは、クラック密度を

支配する因子が、めっき皮膜の内部応力であるならば、自振協技術研究所報告 No. 9 に報告した、高応力ニッケルめっきは浴の pH が上昇すれば、クラック密度が減少するという結果に一致している。

ここでは pH 3.5 の浴条件で高応力ニッケルめっきを行った試料の内部応力値をあげていないが、これは浴の pH が 3.5 と低くなると、高応力ニッケルめっきの素地との密着が極端に悪くなり、ほとんどはく離した状態のめっきで、X線測定ができなかったためである。

ここで注意しておかなければならないのは、高応力ニッケルめっきは、めっき中すでにクラックが発生していると思われるため、めっき皮膜の内部応力の一部、または大部分が開放されているものと考えられる。その結果、高応力ニッケルめっきの真の内部応力は測定されていないと思われる。しかし、高応力ニッケルめっきの内部応力値は、ワット浴から得られたニッケルめっきの内部応力値と比較して、約 5~10 倍高いことがわかった。

応力測定試料の顕微鏡写真を写真 1 に示す。試料表面のクラックの状態は、めっき厚さ 2~3  $\mu\text{m}$  の試料面のクラック状態と比較して、全般的に大きなものとなっている。また一般的な傾向として、めっき皮膜のクラック密度は、電流密度の上昇、pH の減少、そして浴温の低下とともに増加していることが写真からわかった。

本研究を遂行するにあたり、終始指導を賜った大阪府立大学工学部林忠夫教授、松岡正夫助手に深く感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 林, 佐々木, “X線回折法によるニッケルめっきの内部応力に関する研究” 大阪府立大学工学部修士論文 (1974)
- 2) “X線による応力測定法”, 日本材料学会, 養賢堂 (1971)