

## 研究ノート

## めっき・陽極酸化膜の電子顕微鏡による微細構造分析

杉本貴紀\*1、吉田陽子\*1、中尾俊章\*1、杉山信之\*2

## Nano Scale Observation with SEM/TEM for Plating and Anodized Coating

Takanori SUGIMOTO\*1, Yoko YOSHIDA\*1, Toshiaki NAKAO\*2  
and Nobuyuki SUGIYAMA\*2

Research Support Department\*1\*2

めっきや酸化被膜といった金属表面処理による機能付与は、高機能化や部材の軽量化、低コスト化という観点から常に改良されており、ナノレベルでの組織・構造制御が行われている。そこで本研究では、ニッケルめっきに耐食性を向上させるコロイダルシリカを添加した場合と、異なる印加電圧で成膜したアルミニウムの陽極酸化膜（アルマイト）について、走査電子顕微鏡（SEM）及び透過電子顕微鏡（TEM）による微細構造観察を行った。ニッケルめっきにコロイダルシリカを添加すると、最表面に数十 nm 程度のシリカの層が形成されるが、ニッケルめっき中にも分散すること、めっきの成長が異なることが分かった。アルマイトは、印加電圧が異なると、アルマイトの孔の構造や大きさが異なることが分かった。

## 1. はじめに

めっきや酸化被膜といった金属表面処理は、工業部品に耐食性、耐摩耗性や優れた外観を付与する目的で広く用いられてきた。このような処理による機能付与は、さらなる高機能化や部材の軽量化、低コスト化という観点から常に改良されており、ナノレベルでの組織・構造制御が行われている。そのため、それらの物性や機能発現を裏付けるナノスケールでの観察・分析は不可欠である。

そこで本研究では、自動車用部品で代表的なニッケルめっきとアルミニウムの陽極酸化膜について、走査電子顕微鏡（SEM）及び透過電子顕微鏡（TEM）による微細構造観察を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 ニッケルめっき断面の微細構造観察

ニッケルめっきは、基材を鉄としてワット浴で処理をした。耐食性・耐摩耗性向上のために市販のコロイダルシリカ（粒径 4~6nm）を添加した場合に、めっき中にコロイダルシリカがどのように分布するのか、めっきの成長に影響があるのかどうかを調べた。コロイダルシリカの添加以外のめっき条件は同一である。

めっき中のコロイダルシリカの分布を調べるために、集束イオンビーム加工観察装置（FIB、日立ハイテック製 FB2200）により試料作製を行い、TEM（日本電子製 JEM-2100F）を用いて、走査透過（STEM）像と組成分布を取得した。

めっきの成長を調べるために、イオンミリング装置（日立ハイテック製 IM4000）により断面試料作製を行い、結晶方位解析（SEM-EBSD）を行った。測定には、EBSD 検出器（オックスフォードインスツルメンツ製 Nordlys-Max）を搭載した FE-SEM（日立ハイテック製 SU-70）を用いた。

## 2.2 アルマイトの微細構造観察

アルマイトは、5000 番系のアルミニウム合金を用いて、硫酸浴にて印加電圧を 10V/20V の 2 条件で作製した。アルマイトの表面の形態を調べるために FE-SEM による表面観察を行った。また、アルマイトの厚さや孔の構造を調べるために、機械研磨で出した断面の FE-SEM による観察と、FIB による試料作製の後、TEM によるアルマイト層及び界面の断面観察を行った。

## 3. 結果

## 3.1 ニッケルめっき断面の微細構造観察

TEM 観察・分析結果を図 1 に示す。試料最表面の保護のために、FIB 加工前に白金（画像の白いコントラスト）を蒸着しており、その直下からが試料である。組成分布を見ると、試料最表面に厚さ数十 nm 程度のシリカ（赤）の相、その下にニッケルめっきがあり、ニッケルめっきの内部にまでシリカが分散して存在することが分かった。

めっきの成長を調べるために行った SEM-EBSD 測定結果を図 2 に示す。バンドコントラストを見ると、コロ

\*1 共同研究支援部 計測分析室 \*2 共同研究支援部 計測分析室（現あいちシンクロトロン光センター）

イダルシリカを添加しためっきが厚くなった。また、コロイダルシリカが無い場合に比べて、基材界面から細長く大きな結晶粒が成長した様子が分かる。コロイダルシリカの添加の有無によってめっき作製時の電流効率が異なり、めっきの成長に違いが出た可能性が考えられる。また、基板に垂直な方向の結晶方位を示すマップを見ると、大部分がニッケルの 001 面を示す赤系で占められており、ニッケルの結晶成長の配向が分かる。

効果的に耐食性・耐摩耗性を向上させるためには、最表面にシリカを偏在させると良いと考えられ、シリカの添加によりめっきの成長の様子が異なることから、めっき条件の検討が必要であるが、TEM や SEM の観察・分析により、効果的な機能発現に繋がる組織・構造を調べることができる。

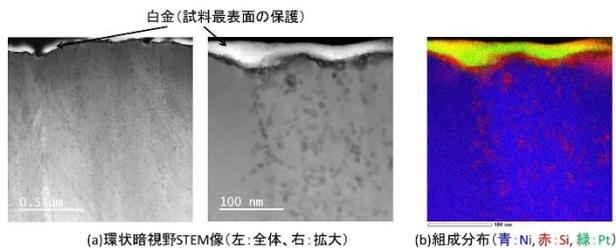


図1 TEM 観察・分析結果

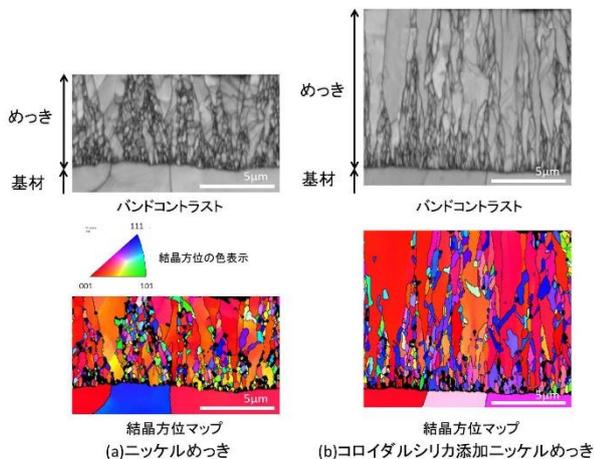


図2 SEM-EBSD 測定結果

### 3.2 アルマイトの微細構造観察

印加電圧 20V で作製したアルマイトの FE-SEM による表面観察結果を図 3 に示す。大きさのそろった数十 nm 程度の孔が均一に観察されたが、孔の大きさを正確に評価したり、アルマイトの壁の子を観察するのは難しい。そこで、アルマイトの横断面を TEM により観察した結果を図 4 に示す。

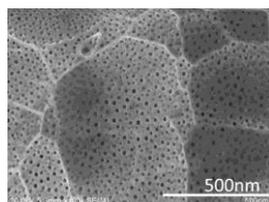


図3 アルマイトの FE-SEM 観察結果

す。印加電圧 10V で作製したアルマイトでは、小さな孔が横方向に繋がっている様子が見える。一方、印加電圧 20V では、10V に比べて孔は大きく、15~20nm 程度の孔が規則的にできており、壁が多角形状であることが分かった。

次に、断面 SEM 観察と TEM 観察を行った結果を図 5 に示す。印加電圧によってアルマイトの厚さは異なり、10V では 6.7 μm、20V では 62 μm であった。印加電圧 10V では、孔の構造が乱れ、隣接した孔が繋がっていること、界面の白いコントラストの部分が基材から一部剥がれていることが分かった。印加電圧 20V では、10V に比べて孔が整然と垂直に成長したことが分かった。

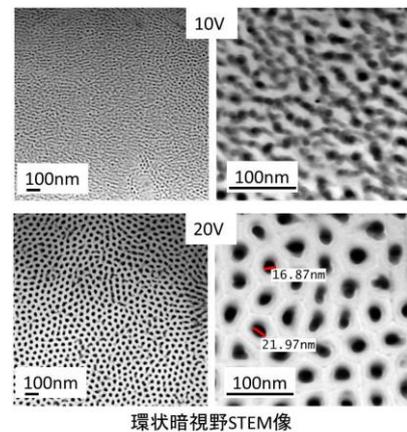


図4 アルマイト横断面の TEM 観察結果

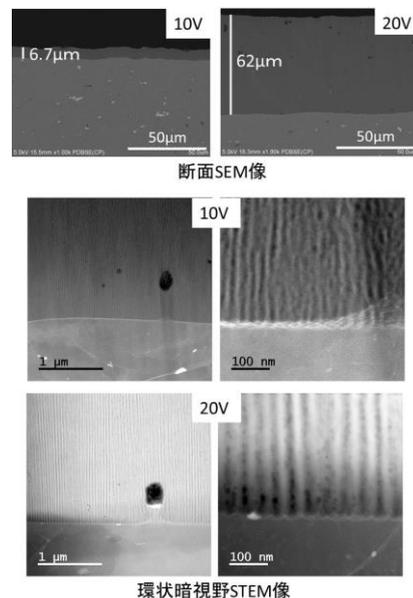


図5 アルマイト縦断面の FE-SEM/TEM 観察結果

## 4. 結び

本研究により、高度化するめっきや陽極酸化膜といった金属表面処理について、SEM 及び TEM による微細構造観察を行うと、それらの物性や機能発現を裏付けるナノスケールでの観察・分析が可能であることが分かった。