日本金属学会誌 第 45 卷 第 7 号 (1981) 704~710

無電解 Ni-P めっき膜の構造と諸性質に およぼす繰返し応力の影響*

山 崎 徹** 泉 久 司**
砂 田 久 吉** 近 藤 幸 夫**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 7 (1981), pp. 704~710

Effect of Cyclic Stressing on Various Properties of Electroless Deposited Ni-P Alloys*

Tohru Yamasaki**, Hisashi Izumi**, Hisakichi Sunada** and Yukio Kondo**

The microstructure of electroless deposited Ni-P alloys in the composition ranging from 5.3 to 7.9 mass%P has been studied by a large angle X-ray scattering method. The changes of microstructure and mechanical properties by cyclic stressing at various stress levels were examined by a X-ray scattering technique and also by a static bend test.

The results obtained are as follows;

(1) The microstructure of electroless Ni-P alloys containing less than about 7 mass%P is a supersaturated solid solution of *fcc* Ni in which an excess of P dissolves. On the other hand, the electroless Ni-P alloys containing more than about 7 mass%P are completely amorphous structure. This structure is quite similar to that of the amorphous alloys obtained by other methods such as rapid quenching and electrodeposition.

(2) The amorphous Ni-P alloys prepared by the present method have some excellent properties such as good ductility and high corrosion resistance. But, these excellent properties deteriorate by cyclic stressing, particularly by tensile stressing, because of a changes in amorphous structure due to structural relaxation and local crystallization.

(Received July 9, 1980)

I. 緒 言

著者らはさきに非晶質構造を有する無電解 Ni-P めっき膜は連続的に繰返し応力を負荷した状態下において徐々に結晶化することを透過電子顕微鏡観察によって示した⁽¹⁾。しかしながら、無電解 Ni-P めっき膜の非晶質構造については現在なお不明の点が多い。Dixmer と Doi⁽²⁾は無電解 Ni-P めっき膜の構造を X 線回折による干渉関数を用いて解析した結果、その構造は液体急冷法などで作製した非晶質金属と類似の構造であることを示した。他方 Graham ら⁽³⁾は無電解 Ni-P めっき膜の構造を X 線ならびに電子線回折によって解析した結果、その構造は積層欠陥を多数含んだ *fcc* Ni 中に P を過飽和に固溶した微細結晶粒構造であることを報告している。このような結果の相違は種々の条件下における無電解 Ni-P めっき膜の特性を理解するうえで大きな障害になっていると考えられる。

本論文では無電解 Ni-P めっき膜をめっき浴 pH 値を種々に変化させた条件のもとで作製し、その微細構造を X 線回折により解析した。さらに、疲労によるめっき膜の初期構造変化を詳細に検討するため、同様に X 線回折測定によって調査するとともに、その構造変化がめっき膜の抗折破

断ひずみ、ならびにめっき材の疲労強度におよぼす影響についても検討した。

II. 実験方法

本実験に用いためっき浴は前報⁽¹⁾と同様、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする酸性浴で、めっき浴の pH 値を 4.0 から 6.0 まで変化させることによってめっき膜構造を制御した。めっき膜中の P 含有量はモリブデン酸アンモニウムによる化学分析によって測定した。めっき膜のみの疲労およびめっき材の疲労試験はともに前報⁽¹⁾と同じ方法で実施した。めっき膜の X 線散乱強度の測定には MoK α 線 (40 kV, 15 mA) を用い、Zr フィルターを用いて行なった。測定範囲は $k = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ($\lambda = 0.071069$ nm) が 6~100 nm⁻¹ までとし、 $2\theta < k < 36$ の範囲では $\Delta k = 0.1$ の間隔、その他の範囲では $\Delta k = 0.2$ の間隔で 200 s のポイント・カウンティング法で測定した。得られた散乱強度に偏光因子およびバックグラウンドの補正を施した後、規格化し、干渉関数および二体分布関数を導出した。めっき膜の抗折破断ひずみの測定には井上ら⁽⁴⁾と同じ方法を用いた。すなわち 2 枚の平行板の間にめっき膜をはさみ込み、めっき膜が破断し

** 姫路工業大学 (Himeji Institute of Technology, Himeji)

* 1980 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

たときの板の間隔を測定することにより次式から求めた。

$$\varepsilon_f = t / (L - t) \quad (1)$$

ここで ε_f は破断ひずみ, t は試料の厚さ, L は平行板の間隔である。非晶質めっき膜の結晶化温度 (T_x) は示差走査熱量計 (真空理工 DSC-1500) を用いて測定し, その発熱開始点を T_x とした。なお標準物質には Al を用い, 加熱速度は約 8.33×10^{-2} K/s である。めっき膜の表面状態の観察には走査電子顕微鏡 (JSM-15) を用いた。

III. 実験結果および考察

1. 無電解 Ni-P めっき膜の構造

無電解 Ni-P めっき膜の P 含有量による微細構造変化を調べるため, めっき浴 pH 値を変化させた条件で, めっき膜を作製し, それらの X 線散乱強度曲線を求めた。その結果を Fig.1 に示す。これから明らかなように約 7% P[†] を境として, それ以下では Ni の鋭い回折ピークが出現する。しかし, Ni 中への P の最大固溶量は, 約 0.32% 以下である⁽⁶⁾ ことから, Ni 粒子は P を過飽和に固溶していることが明らかである。一方, P 含有量が 7% 以上のめっき膜では, X 線散乱強度曲線は連続的にブロード化し, Ni の (111) および (220) 付近で最大強度をもつ非晶質金属特有の

Fig.1 Effect of pH on coherent X-ray intensity curve of electroless Ni-P alloy.

† 本報では試料組成はすべて質量百分率 (mass%) で示してある。

Fig.2 Effect of pH on interference function of electroless Ni-P alloy.

形状を示す。pH 4.0 および 4.5 の X 線散乱強度曲線上に原子間どうしが全くランダムな状態で存在するときの X 線散乱強度を点線で示してある⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これより無電解 Ni-P めっき膜は非晶質状態でも, ある程度の規則性を有していることが認められる。

Fig.2 は, このめっき膜の干渉関数を示している。これは原子間どうしが全くランダムな状態の X 線散乱強度を基準とし, これを 1 とおくことによってめっき膜の X 線散乱強度のずれを示したものである。約 7% P 以上を含有する pH 4.0 および 4.5 のめっき膜は Dixmer と Doi⁽²⁾ が報告した結果と極めてよく一致している。つまり, この干渉関数の第 2 ピークに注目すると, 図中矢印に示すとおり第 2 ピークの高角度側で分離現象が認められる。これは液体急冷法⁽⁸⁾ や電解析出法⁽⁹⁾ などで作製した非晶質金属と全く同様の特徴であり, この分離現象はどのような微細結晶粒モデルからも完全な複元ができないことが知られている⁽¹⁰⁾。したがって, 無電解析出法によって作製されためっき膜は液体急冷法などで作製された非晶質金属と同様の構造を有するものであるといえる。

2. 無電解 Ni-P めっき膜の諸特性

Photo.1 は, めっき浴 pH 値によるめっき膜の表面状態の変化を示す走査電子顕微鏡写真である。結晶質構造を示す pH 6.0 のめっき膜は表面の凹凸が比較的大きく, 多

Photo.1 Scanning electron micrographs showing the effect of pH on surface condition of electroless Ni-P alloy.

数のビットも認められる。しかしながら、めっき浴の pH 値の低下に伴い表面状態は写真に見るように平滑となる。

Fig.3 は、めっき膜の抗折破断ひずみ、および硬さのめっき浴 pH 値による変化を示している。pH 4.0 および 4.5 の非晶質めっき膜は延性があり、 π rad, (180°) 完全密着曲げ ($\epsilon_f=1.0$) でも破断しないが、pH 値の上昇とともに延性は急激に低下する。これはめっき膜構造が非晶質から結晶質に遷移したためである。一方、めっき膜の硬さ(マイクロビッカース硬さ)は非晶質状態(pH 4.0 および 4.5)で 500~600 程度であり、pH 値の上昇とともに約 700 に上昇する。これは破断ひずみの変化より明らかなとおり、結晶生成に伴う脆化である。

以上の測定結果から、非晶質構造を有する無電解 Ni-P めっき膜は結晶質めっき膜に比べて種々のすぐれた特性を有することが明らかとなった。しかし、同じ非晶質構造を

Fig.3 Effect of pH on fracture strain and Vickers hardness of electroless Ni-P alloy.

有する pH 4.0 (7.9%P) および pH 4.5 (7.2%P) の条件で作られためっき膜においても構造的安定性に相違点があるように思われる。**Fig.4** は非晶質 Ni-P めっき膜の示差熱曲線の pH 値による変化を示している。結晶化温度は pH 4.0 (7.9%P) で 536 K であり、pH 4.5 (7.2%P) で 462 K で

Fig.4 Differential scanning calorimetry profiles for two electroless Ni-P amorphous alloys containing 7.2 mass% and 7.9 mass% phosphorus.

ある。このように結晶化温度はP含有量の増加と共に上昇する。同様な傾向は電析 Ni-P 非晶質合金においても認められている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

3. 無電解 Ni-P めっき材の疲労強度

非晶質構造を有する無電解 Ni-P めっき膜は高硬度および高延性などのすぐれた特性を有するため、これを炭素鋼の表面に被覆すると疲労強度の改善が期待できる。Fig. 5 は pH 4.0, 5.0 および 6.0 のめっき浴条件で Ni-P めっき膜を被覆した炭素鋼材の室温における平面曲げ疲労試験結果を示している。S-N 曲線の高応力側で非晶質構造をもつ pH 4.0 のめっき材では多少の改善が認められる。しかし結晶質めっき膜を被覆した鋼材 (pH=5.0 および 6.0) の疲労強度は裸材に比べてむしろ低下している。一方、無電解 Ni-P めっき材の疲労限応力は裸材に比べてわずかながら向上しているが、本来すぐれた特性をもつ非晶質めっき材でも、その効果はわずかである。この原因として前報¹では、疲労によってめっき膜の結晶化が促進され、めっき膜の強度特性が劣化したためであることを示唆した。

Fig. 5 S-N curves of electroless Ni-P plated steel.

4. 非晶質 Ni-P めっき膜の繰返し応力による構造変化

上述のように非晶質構造を有する無電解 Ni-P めっき膜はすぐれた強度特性をもつにもかかわらず繰返し応力が負荷された条件下では、めっき材の疲労強度に及ぼす効果はわずかである。そこで疲労による非晶質めっき膜の初期構造変化を詳細に検討するため、前報⁽¹⁾の透過電子顕微鏡観察にひき続き、X線回折測定による二体分布関数を用いて解析した。

Fig. 6 は、めっき膜の疲労中におこる微細構造変化が応力レベルによってどのように変化するかを検討するため、室温でめっき膜に応力振幅 $\sigma_a=196, 245$ および 275 MPa で $N=1.0 \times 10^7$ 回の繰返し応力を加えた後の二体分布関数を示している。(a)のめっきのままと比較し、(b)に示す $\sigma_a=196$ MPa の疲労材では第1ピークが若干上昇するが、特に目立った変化は認められない。応力レベルがさらに上

Fig. 6 Changes in the pair distribution function of electroless Ni-P amorphous alloy containing 7.9 mass%P after cyclic stressing for $N=1.0 \times 10^7$ cycles at various stress levels.

(a) As deposited (b) $\sigma_a=196$ MPa
(c) $\sigma_a=245$ MPa (d) $\sigma_a=275$ MPa

昇すると、(c)の $\sigma_a=245$ MPa および (d)の $\sigma_a=275$ MPa に見るように、 $r=0.34$ nm のサブピークの成長と第3ピーク以降 ($r>0.55$ nm) で二体分布関数の振動状態が徐々に不規則になっている。これは非晶質構造を有する無電解 Ni-P めっき膜が室温においても疲労中に構造変化することを示している。しかしながら、疲労中の組織変化は、かならずしも一様ではない。前報⁽¹⁾で示したごとく、Photo. 2 は疲労被害の累積とともに非晶質組織中に微細析出物からなる結晶域が局部的に生成する様子を示している。非晶質金属は一般に結晶化と同時に著しく脆化することから、このような結晶域が疲労ひずみに耐えられず疲労き裂発生源あるいは、き裂伝播の容易領域になったものと考えられる。

このような疲労中の構造変化がめっき膜の強度特性に、どのような影響を及ぼしているかを調べるため、繰返し応力を $\sigma_a=275$ MPa と一定にし、繰返し数の増加に伴う抗折破断ひずみ量の変化を Fig. 7 に示す。めっきのままで $\epsilon_f=1.0$ でも破断しないが、繰返し数が $N=1.0 \times 10^5$ 回で急激に低下しはじめ、疲労被害の累積とともに徐々に脆化していく傾向が認められる。一方、X線回折測定による構造変化の程度は Fig. 8 に示す二体分布関数の変化から明かなように、(a)のめっきのままと比較して、(b)の $N=3.0 \times 10^6$ 回まで疲労させると、矢印に示すように、第2ピークの分離現象が緩和されているのが認められる。こ

Photo.2 Transmission electron micrographs showing the microcrystalline site in the electroless Ni-P amorphous alloy containing 7.9 mass%P after cyclic stressing for $N=1.0 \times 10^7$ cycles at $\sigma_a=245$ MPa.

(a) bright field image (b) selected area diffraction pattern from microcrystalline site

Fig.7 Changes in the fracture strain of electroless Ni-P amorphous alloy containing 7.9 mass%P during cyclic stressing at $\sigma_a=275$ MPa.

の構造緩和現象は増井ら⁽¹²⁾によって非晶質金属の結晶化の前駆段階として報告されており、作製直後の非晶質金属の原子配列が、より安定な配列に緩和した結果認められるもので結晶核が発生する以前の段階として認められている。Fig.7 に示したとおり、抗折破断ひずみ量は構造緩和現象が認められた $N=3.0 \times 10^6$ 回より、はるかに以前から低下しはじめていることから判断し、めっき膜の脆化は構造変化の極めて初期の段階から引き起こされているといえる。

このような疲労中の構造緩和現象や局所的な結晶域の生成は、めっき膜の強度特性のみならず、その腐食特性にも大きな影響を及ぼすものと考えられる。特に非晶質 Ni-P めっき膜は、そのすぐれた耐食性を利用して広く実用化されているため、疲労中の構造変化が耐食性に及ぼす影響は非常に重大な問題であろう。

Fig.9 はめっきのままのめっき膜のみを 5% HNO_3 溶液

Fig.8 Changes in the pair distribution function of electroless Ni-P amorphous alloy containing 7.9 mass%P during cyclic stressing at $\sigma_a=275$ MPa, (a) As deposited, (b) $N=3.0 \times 10^6$ cycles, (c) $N=1.0 \times 10^7$ cycles.

中に 144 ks (40 h) 浸漬後の単位面積あたりの腐食減量を示している。非晶質めっき膜 (pH 4.0 および 4.5) の腐食減量は約 2 g/m^2 であり、著しく良好な耐食性を示す。一方、結晶質めっき膜 (pH 5.0 以上) では腐食減量は急激に増加する。しかしながら、非晶質めっき膜においても繰返し応力が負荷した後では、その腐食形態に差が認められる。

Photo.3 は、同一条件 (pH 4.0) で作製されためっき膜について、めっきのままのもの、ならびに Fig.9 で構造緩和現象のみれた $\sigma_a=275$ MPa で $N=3.0 \times 10^6$ 回疲労被害

を加えためっき膜を 5% HNO_3 溶液中に 144 ks 浸漬後の表面状態を示す走査電子顕微鏡写真である。(a)のめっきのままでも表面に微細なピットが均一に分布した状態がみられるが、(b)の繰返し応力を負荷した後は多数のピットが集中して分布している様子が認められる。

これらの結果から、非晶質構造を有するめっき膜は、たとえわずかの構造変化でも腐食環境に敏感になったものと

Fig.9 Effect of pH on corrosion loss in mass of electroless Ni-P alloy after 144 ks (40 h) immersion.

Photo.3 Scanning electron micrographs showing the surface condition of electroless Ni-P amorphous alloy containing 7.9 mass%P after soaking in 5 mass% HNO_3 solution for 144 ks (40 h).

(a) as deposited

(b) after cyclic stressing for $N=3.0 \times 10^6$ cycles at $\sigma_a=275$ MPa.

考えられる。したがって、腐食環境下で繰返し応力が負荷する場所に無電解 Ni-P めっき膜を使用するときは、上述の配慮が必要と思われる。

このような繰返し応力によって構造変化が誘起される原因として引張応力もしくは圧縮応力の影響、あるいは疲労中の温度上昇の効果などが考えられる。Fig.10 は図中に示す曲げ法により、引張応力および圧縮応力をそれぞれ静的に 18 Ms (5000 h) 加えた後のめっき膜の二体分布関数を示している。(a)のめっきのままのものと比較して、(b)の引張応力を加えたものでは矢印に示すように第 2 ピークの分離現象が若干緩和されると同時に、二体分布関数の振動状態が乱れてくるのが認められる。この現象は Fig.6 に示した疲労中の構造変化をよく示唆していると思われる。一方、(c)の圧縮応力の加わったものでは、(a)と比較して変化は認められない。以上のことから、疲労中のめっき膜の構造変化は、引張応力成分によって加速されているといえる。

Fig.10 Changes in the pair distribution function of electroless Ni-P amorphous alloy containing 7.9 mass%P after static stressing for 18 Ms (5000 h) at $\sigma_a=275$ MPa.

(a) As deposited (b) after static tensile stressing
(c) after static compressive stressing

5. 非晶質 Ni-P めっき膜の焼なましによる構造変化

これまで、疲労中の構造変化は局部的に起こり、その変化が極めて初期の段階でも抗折破断ひずみは比較的敏感に作用し、めっき膜の延性が低下することを示した。しかしながら一般に均一核発生すると考えられている焼なまし処理による結晶化過程でも同様の現象が増本ら⁽⁸⁾によって報告されている。すなわち Fe 系非晶質合金で、X 線的に構造変化がほとんど進行していない段階でも抗折破断ひずみ量の低下がはじまることを見出している。また、Walter ら⁽¹³⁾

は Fe-Ni-B 系非晶質合金の焼なまし処理による結晶化過程で、Mackhsos⁽¹⁴⁾は電析 Ni-P 非晶質合金の電子線照射による結晶化過程で、ともに Photo.2 で示した疲労中の結晶域の生成形態と極めて類似した形態を示すことを報告している。したがって、今回使用した無電解 Ni-P めっき膜においても疲労中にみられたものと類似の現象が熱処理によって起こり得ることが考えられる。Fig.11 は、473 K 焼なまし処理時間の増加に伴うめっき膜 (pH 4.0) の抗折破断ひずみ量の変化を示している。図から明らかとなっており、めっきのままでは π rad, (180°) 完全密着曲げでも破断しないが 473 K-3.6 ks 焼なまし処理材の破断ひずみ量は急激に低下する。一方、X線回折による構造変化は Fig.12 に示すとおり、二体分布関数を用いて観察すると、(a) のめっきのままに比べて、(b) の 473 K-10⁵ s (約 28 h) 焼なまし

し処理後の試料でも、矢印にみられる第 2 ピークの緩和現象がみられるのみで X 線的には結晶化まで達しているとはいえない。このような挙動は Fig.7 および Fig.8 で示した疲労中のめっき膜特性の変化と極めて類似しているといえる。

IV. 結 言

無電解 Ni-P めっき膜をめっき浴 pH 値を変化させた条件で作製し、その微細構造および疲労特性について検討した結果をまとめると次のとおりである。

(1) 無電解 Ni-P めっき膜の構造は P 含有量が 7 mass% 以下では P を過飽和に含む fcc Ni であるが、7 mass% 以上の場合では非晶質となる。この非晶質構造は液体急冷法や電解析出法によって作製された非晶質金属と同様の構造的特徴を有している。

(2) 非晶質構造を有する無電解 Ni-P めっき膜はめっきのままの状態で大きな延性や耐食性などの優れた特性を示す。しかしながら、繰返し応力が連続的に加わると、その特性が次第に認められなくなる。これは繰返し応力によって非晶質組織が構造緩和や局所的な結晶化を起し、めっき膜強度が劣化するためである。このような疲労中の構造変化は引張応力成分によって促進されていることがわかった。

本研究にあたり、熱心な御討議を戴いた東北大学金属材料研究所 井上明久博士に対し厚く御礼申し上げます。また X 線構造解析法について御指導いただいた姫路工業大学教授 荻野喜清博士ならびに大阪大学工学部 喜多善史氏に感謝の意を表します。

文 献

- (1) 泉 久司, 砂田久吉, 近藤幸夫, 山崎 徹: 日本金属学会誌, **44** (1980), 829.
- (2) J. Dixmer and K. Doi: Compt. Rend., **257** (1963), 2451.
- (3) A.H. Graham, R.W. Lindway and H.J. Read: J. Electrochem. Soc., **112** (1965), 401.
- (4) 井上明久, 増本 健, 木村久道: 日本金属学会誌, **42** (1978), 303.
- (5) E.P. Elliott: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Co., (1965), 661.
- (6) Don.T. Cromer: Acta Cryst., **18** (1965), 17.
- (7) Don.T. Cromer: *ibid.*, **18** (1965), 104.
- (8) T. Masumoto, Y. Waseda, H. Kimura and A. Inoue: The 1658 th report of the Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, (1979).
- (9) G.S. Cargill III: J. Appl. Phys., **41** (1970), 12.
- (10) 市川禎宏: 日本金属学会会報, **15** (1976), 159.
- (11) 増井寛二, 丸野重雄, 山田敏夫: 日本金属学会誌, **41** (1977), 1130.
- (12) 増井寛二, 立原三樹, 山田敏夫, 辻本得蔵: *ibid.*, **44** (1980), 124.
- (13) J.L. Walter, S.F. Bartman and R.P. Russell: Met. Trans., **9A** (1978), 803.
- (14) E.V. Mackhsos, E.L. Thomas and L.E. Toth: *ibid.*, **9A** (1978), 1449.

Fig.11 Changes in the fracture strain of electroless Ni-P amorphous alloy containing 7.9 mass%P during annealing treatment at 473 K.

Fig.12 Changes in the pair distribution function of electroless Ni-P amorphous alloy containing 7.9 mass%P during annealing treatment at 473 K.

(a) As deposited (b) 1.0×10^5 s (27.8 h) annealing
(c) 1.0×10^6 s (277.8 h) annealing