無電解ニッケルめっきした鋼の疲労強度に及ぼす めっき膜のリン含有量の影響*

泉 久 司** 砂 田 久 吉** 近 藤 幸 夫***

Effect of Phosphorus Content in Nickel Film on Fatigue Strength of Electroless Nickel Plated Steel

by

Hisashi IZUMI, Hisakichi SUNADA and Yukio KONDO

(Himeji Institute of Technology, Himeji)

The effect of phosphorus content in nickel film on the fatigue strength of electroless nickel plated steel was studied by a rotary bending method. In addition, the change in microstructure of the film during the fatigue test was examined by transmission electron microscopy.

The results obtained are as follows;

(1) The fatigue strength of steel is improved by electroless nickel plating regardless of phosphorus content in the plating film. The hardness of film and the degree of fatigue strengthening decrease with increasing phosphorus content in the film.

(2) The baking at a temperature above 300~350℃ induces crystallization and grain-growth in the nickel film. The fatigue strength of plated steel after baking is lower than that of the non-plated one.

(3) The electroless nickel film has a tendency to crystallize during the fatigue test under cyclic over-stress.

(4) The fatigue damage of steel is suppressed by the electroless nickel film. Fatigue cracks initiate and propagate from a place just under the plating film, *i.e.*, near the surface of substratum.

(5) The nickel and phosphorus contents in plating films depend upon the pH value of the plating bath and show homogeneous distributions when the pH value in the plating bath is 5~4.

(Received Feb. 2, 1976)

1 緒 言

筆者らは、さきに炭素鋼に無電解 Ni めっきを施した場合は電気 Ni めっきしたときとは逆に、その回転曲げ疲労強度はめっき前に比べて向上することならびにめっき後のベーキング処理によって、めっき膜自身がかかなり変化するにもかかわらず、疲労強度に対し、その影響がほとんど認められないことを示した。また、電気 Ni めっき膜中には P は含有されていないが、無電解 Ni めっき膜は常に Ni-P 合金からなり、ときには 10 数%に及ぶ P を含み、これはめっき浴の pH 値に依存するといわれている³⁾。この点が両者の本質的な相違点である。すなわち、P 含有量により、めっき膜の微細構造に変化がみられるのみならず、その機械的

特性もかなり大きく変化することが指摘されており、Graham らは P 含有量 7 wt% を境にして顕著に変化することを報告している。

前報¹⁾では、主としてめっき膜厚さの影響について検討したので、本報ではめっき膜中の P 含有量が疲労強度に及ぼす影響を調べる目的で、P 含有量の異なる数種の無電解 Ni-P めっき膜（厚さ約 20 μ）を施した鋼の回転曲げ疲労強度の変化を検討した。

種々な無電解 Ni めっき膜は前報と同じめっき浴組成とし、その pH 値を 6~3 の範囲に変えることによって P 含有量の異なるめっき膜を得た。また無電解 Ni-P めっき膜は P 含有量によって、その機械的性質が変化するだけではなく、たとえば、めっき浴の pH 値の変化に伴う溶存錯体の⁵⁾変化などによってもめっき膜特性の変化が考えられる。そこで、めっき状態ならびにベーキング処理および疲労過程における微細構造の

* 原稿受理 昭和51年2月2日

** 正 会 員 姫路工業大学 姫路市書写

*** 姫路工業大学大学院 姫路市書写

変化についても透過電子顕微鏡観察によって検討した。

2 実験方法

本実験に用いためっき下地の炭素鋼は前報と同一組成の S20C および S55C 相当鋼である。形状、寸法とも全く同一の試験片を用いて回転曲げ疲労試験を行った。これを表面研摩後、脱脂し、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする無電解 Ni めっき浴の pH 値を硫酸によって、それぞれ pH 6~3 に調整し、各浴中で、鋼にめっきすることによって、P 含有量の異った無電解 Ni めっき材を得た。

疲労試験は小野式回転曲げ疲労試験機 (3400 rpm) により、すべて室温で実施した。めっき膜の疲労過程中ならびに加熱中における微細組織の変化を調べるため、次の方法によって電顕用薄膜試料を別個に作製した。すなわち、前報のめっき浴で、下地には純銅板を用い、その片面のみに約 20 μ の無電解 Ni めっきを施したのち、ゆっくりと下地を溶解させ、機械的ひずみのほとんどないと考えられるめっき膜を得た。これらを別に用意した平面繰返し曲げ疲労試験片に注意深く接着し、所定の応力下で、所要の繰返し数を加えたのち、溶剤にて接着剤を溶解させ、所期の疲労した状態のめっき膜とした。またベーキング処理は大気中の加熱によった。これらの試料を電解研摩によって電顕直接観察用薄膜にし、加速電圧 200 kV で組織観察ならびに電子回折を行った。また X 線マイクロアナライザを用い、めっき膜中の P および Ni の濃度分布も併せて測定した。

3 実験結果および考察

3・1 めっき膜のめっき浴による変化

Fig. 1 は X 線マイクロアナライザ (加速電圧 15kV) により、各めっき膜中の P および Ni の濃度分布測定および光学顕微鏡観察を行った結果の一例である。測定条件は Ni に対しては分光結晶; LiF, 測定範囲; 10^4 , 時定数; 0.3 であり、P についてはそれぞれ、PET, 3×10^3 , 3 で実施した。図よりめっき浴の pH 値の低下に従って P 量は増加し、Ni は減少する傾向が明らかである。しかし、pH 値 6 の場合は、Ni, P とともに濃度分布の変化のはげしいことが目立つ。さらに pH 値の低下とともに外観上、光沢は増し、検境のための腐食がされ難くなり、耐食性の向上が期待される。無電解 Ni めっき膜断面は、光学顕微鏡組織に示すように、層状組織であるが、pH 値の高いめっき膜の方がより細かい層状組織となる。これらと濃度分布曲線を詳細に対照すると、明るい部分では P 含有量が高く、硬度が後述するように低い。他方、暗い部分では P 量が低く、硬度が高いものと考えられる。

さらにめっき膜中の P 含有量を決定する目的で、モリブデン酸アンモニウム法を用いて、それぞれのめ

Fig. 1. Schematic distribution of phosphorus and nickel in electroless nickel plated film and light microscopic structures.

Fig. 2. Relation between pH value of plating bath and microhardness, phosphorus contents.

き浴から得られた膜中の P の定量分析を行った。その結果を Fig. 2 に示す。すなわち、P 含有量は pH 6 の場合に 5.8%, pH 4 で 9.6%, pH 3 で 14.3% であり、めっき浴の pH 値の低下とともにめっき膜中の P 量が急速に増加することを示す。また同時に微小ビッカース硬度 (測定荷重 100 g) を測定し、Fig. 2 に併せて示す。図のように P 含有量の増加とともに、その硬度はほぼ直線的に減少する。すなわち、無電解 Ni めっき膜の特性は P 含有量に大きく支配され、また P 含有量はめっき浴 pH 値に依存していることが確認された。

3・2 めっき材の疲労強度変化

S20C および S55C 鋼に対し、無電解 Ni めっきを

Fig. 3. S-N curves of electroless nickel plated for S20C steel.

Fig. 4. S-N curves of electroless nickel plated for S55C steel.

施した試料について、室温で回転曲げ疲労試験したときの S-N 曲線をそれぞれ、Figs. 3, 4 に示す。めっき材の疲労強度はめっき浴の pH 値、すなわちめっき膜中の P 含有量にかかわらず、両鋼とも、無電解 Ni めっきによって、非めっき材よりも向上することがわかる。しかし、pH 値の低いめっき浴でのめっき材の S'-N 曲線は pH 値の高い場合より、低応力、低繰返し数側に移動し、疲労強度上昇率の小さくなる傾向のあることが明らかである。Fig. 5 はこれらの S-N 曲線より、繰返し数 $N=10^7$ における疲労限度とめっき浴 pH 値の関係を整理した結果である。図より、無電解 Ni めっき材はめっき膜中の P 含有量が少く、しかも硬度の高いめっき膜で被覆されたものほど、疲労強度上昇率の大きいことが判明した。

一般に疲労強度はその表面硬度、残留応力あるいは吸着水素量などに著しく影響される。ことに回転曲げ疲労の場合、その最表面層の硬度とよく対応することから、めっき浴 pH 値の低下、すなわちめっき膜硬度

Fig. 5. Relation between the fatigue limit of plated steels and pH value of plating bath.

の低下に伴う耐疲労性の低下によるものと考えられることもできよう。しかしながら、硬度低下しためっき膜といえども、下地の炭素鋼に比べ、なお非常に高い硬度を保有していることがわかる。

また、pH 6 でのめっき材では 350℃ のベーキング処理によってめっき膜中には Ni_3P が析出し、最高硬度を示し、しかも残留応力も軽減されるにもかかわらず疲労強度にはほとんど変化のないことを示した。そこで P 含有量の多い場合についてもベーキングの影響を検討した。Fig. 6 は S20C 鋼に pH 4 のめっき浴で、厚さ約 20μ の無電解 Ni めっきしたのち、350℃×30 分、加熱後の S-N 曲線である。図のようにめっき膜の P 量の多い場合はベーキングによって疲労強度が低下し、非めっき材よりも低下することがわかった。

Table I はめっき膜の P 含有量を変化させたとき、ベーキング処理前後の疲労強度を比較したものである。

Fig. 6. S-N curves of baking treatment of electroless nickel plated steel.

Table I. Change of the fatigue limit caused by baking of electroless nickel plated steel (S20C).

pH value of plating bath	Phosphorus content	Fatigue limit (kg/mm²)				
		Not plated	As plated	Increase by plating (%)	350°C baking	Decrease by baking (%)
6	5.8	16.0	19.2	20.0	18.7	2.6
4	9.6	16.0	17.1	6.9	14.3	16.4

無電解めっき材は電気めっき材とは逆に、ベーキングによって疲労強度は明らかに低下する。さらにP量が5.8%の場合は疲労限度低下率が2.6%で、非めっき材より高い強度を確保できたが、P量が9.6%になると、16.4%の低下率で、無電解めっきの効果は消滅し、より低い疲労限度となる。このように無電解Niめっき膜のP含有量の高い方がベーキングによる疲労強度低下率の大きいことが明らかになった。

他方、Graham⁴⁾によれば、めっき膜のP量7%以下の場合、その基地はNiで、7%以上になると逆にNiのP化合物が基地になっているといわれている。したがって、pH 6でのP含有量の少いめっき膜ではNi基地全体にわたって格子ひずみが比較的一様に生ずるため、局所的な内部応力は生じ難いであろうことが推察できる。またP含有量が7%以上のNi-P化合物基地のときは化合物より軟かくて弱いNi部分に局部

Fig. 7. The transmission microscopic changes of the electroless nickel plating films by the baking treatment.

的な応力集中を起しやすくなるものと考えれば Figs. 3, 4 の疲労強度の変化を大きな矛盾はなく説明できよう。また、めっき膜中の P 含有量の多い方がベーキングによる疲労強度低下率の大きい結果も膜中の Ni_3P の凝集成長による影響を考慮せざるを得ない。しかしながら、上述の結果だけから、無電解 Ni めっき材の疲労強度の変化をめっき膜自体の特性によるものか、あるいは疲労中の繰返し応力によるめっき膜の組織変化など、ほかの外的因子に基づくものかを判断することは容易なことではない。

3・3 めっき膜の組織変化

無電解 Ni めっき膜中の P 含有量はめっき膜自身のみならず、めっき材の疲労強度に対してもかなりの影響を及ぼす。そこで、めっき膜の微細構造の変化を透過電子顕微鏡によって直接観察した。Fig. 7 は pH 6 での無電解 Ni めっき膜のベーキング処理による微細組織変化である。(a)はめっきのままのもので、明りょうな結晶組織とは認められない。このように無電解

Ni めっきのままのものは特徴ある組織は得られなかった。また電子回折環は写真のようにブロードしていているとともにX線的にも同様の結果を示すことより、無電解 Ni めっき膜は非晶質あるいは超微細粒の集合体からなっているものと思われる。これらを大気中にて 200~500℃の各温度に30分間ベーキングした場合の一例を(b)~(d)に示す。処理温度が高くなるに従い、徐々に変化が顕著になる。すなわち 200℃ではほとんど変化が認められず、300℃ベーキングによって組織は(b)のように雲海状の模様が観察されたが、これは明りょうな金属結晶組織とは考え難い。しかるに、電子回折環はめっきのままのものに比し、明らかな変化を示し、結晶構造は fcc で、微細粒組織と判断できる。さらに 350℃処理では(c)のように電子回折環には明らかにスポットが現れ、より結晶化の進行したことを示している。この処理温度ではX線的にも確認されており、ここで最高硬度を示す。さらに 400℃ベーキングによって非晶質状態であっためっき膜もほぼ結晶化は完了し

Fig. 8. The transmission microscopic changes of the electroless nickel plating films of pH 6 by the repeated stress.

ているようで、450℃ベーキングでは数十～数百Å程度の微細結晶粒が認められるようになる。さらに500℃では(d)に示すときにはほぼ完全な結晶粒組織で、その大きさは2～3000Å程度にまで粒成長していることがわかる。また、これらめっき膜の回折環のうち、Niのfcc回折は非常に薄く、スポットの数も少ない。これは電解研磨の際、Niが優先的に溶解したためであろうと考えられる。したがって、組織として観察されたうちの暗い部分は Ni_3P 化合物と解釈している。

つぎに繰返し応力による無電解Niめっき膜の微細構造の変化についても調べた。一般に平面曲げ疲労限度は回転曲げ疲労限度より高い応力水準を示すが、実験の都合上、めっき膜に平面曲げ繰返し応力を加えて疲労させた。すなわち、無電解Niめっき膜を化学処理によってハク離したのち、シェンク型疲労試験片に接着してから一定応力のもとで所定の繰返し数を加えて疲労させた。繰返し応力については、めっき膜自身の疲労限度が明らかでないため、一つの目安として、

Fig. 4 に示したS55Cめっき材の疲労限度直上の応力水準で、疲労寿命の10%、80%および110%の繰返し数まで疲労させ、試験を中断して溶剤で接着剤を分離除去してから電子顕微鏡用薄膜を作製した。それらの組織変化をFigs. 8 および 9 に示す。Fig. 8 は pH 6 でのめっき膜で、Fig. 9 は pH 4 でのめっき膜の場合である。めっきのままの状態では先述のように非晶質であるが、P含有量の多い pH 6 の方が非晶質により近いともみえるがその根拠はない。これらのめっき膜にめっき材の疲労寿命の10%の繰返し数を加えた組織が Fig. 8 (a) で、Fig. 7 (a) のものと全く変化ない。寿命の80%の場合、回折環は疲労前とほとんど変化なく、スポットも現れない。しかし、組織中には均一分布した微細な模様のみみられるようになる (Fig. 8 (b))。さらに繰返し数を増し、疲労寿命の110%にあたるときのめっき膜は一部の結晶粒内において、Fig. 8 (c) に示すように350℃ベーキングしたときと非常によく似た組織が認められる。また回折環上にもかなりの数

Fig. 9. The transmission microscopic changes of the electroless nickel plating films of pH 4 by the repeated stress.

のスポットが出現し、結晶化現象の起り始めたことがわかる。

Fig. 9 (a) は pH 4 でのめっきのままの組織で、回折環からは明らかに非晶質で、pH 6 の場合と大差はない。しかし微細組織中には極めて微小な斑点が多数みられる。これは膜中の P 含有量が 7% 以上のため、Ni-P 化物かも知れないが、確認するまでにはいたっていない。一方、疲労過程の進行とともに基地中の斑点が次第に大きく成長しているようにも見えるが、80% 疲労では回折環はほとんど変化ない (Fig. 9 (b))。さらに疲労寿命の 110% 過程のものが Fig. 9 (c) である。回折環の変化より判断すれば、pH 6 の場合ほどではないが、少数のスポットが認められ、一部において結晶化していることがわかる。また組織中の斑点は明らかに凝集成長しているの、疲労過程中かなりの熱エネルギーが加えられたものとみて差し支えなからう。

以上の観察結果より、無電解 Ni めっき材のめっき膜はめっきのままの状態では非晶質あるいは超微細粒子の集合体組織であるが、かなり大きい繰返し応力ならびに繰返し数をうけることによって、結晶化する傾向のあることがわかった。

疲労中の結晶化の機構については電着銅に関する報告⁶⁾がある。これによると、繰返し応力によって、連続的に転位の増殖があり、構造的に不安定な結晶から成長するといわれている。また繰返し応力により、微視的な thermal flash 的溫度上昇領域が発生するという見解もある。本実験の場合、めっき膜の結晶化傾向が機械的エネルギーによるものか、あるいは熱的エネルギーに支配されているかについては明らかではない。

しかし、少くともめっき膜は極めて薄く、かつ、疲

労試験片の最表面に接着させていた点ならびに Ni は鋼に比較して、熱伝導度がよくないことを考慮しながら微細構造変化を検討すると、疲労中発生したと考えられる微視的領域の溫度上昇が組織変化を大きく支配しているように思われる。これらの結果より、無電解 Ni めっき膜は疲労過程⁸⁾中に結晶化の傾向を示し、非晶質金属特有の性質である結晶化によって、その機械的性質の劣化が起ったものと考えられる。

しかしながら、めっき膜自身、劣化しても相当の硬度を保持しているため、めっき膜に直接疲労き裂の発生を考えるよりも、むしろめっき膜直下の下地である鋼の最表面層において発生するであろうと考える方が妥当性がある。事実、Fig. 10 は無電解 Ni めっき材の疲労破断面近傍においてみられた疲労き裂の一例で、めっき膜直下の鋼の結晶粒内において発生しているのが確認できた。

4 結 言

無電解 Ni めっき浴の pH 値を変え、炭素鋼に施した無電解 Ni めっき膜の P 含有量がそのめっき材の回転曲げ疲労強度に及ぼす影響について検討するとともに、無電解 Ni めっき膜のピーキング処理および繰返し応力による変化を調査した結果を総括すると次のようになる。

(1) 無電解 Ni めっきした炭素鋼の回転曲げ疲労強度はめっき膜中の P 含有量にかかわらず上昇する。また、P 含有量の多いほど硬度は低く、疲労強度上昇率も小さくなる傾向を示す。

(2) 無電解 Ni めっき膜は 300~350℃ 以上のピーキング処理により、結晶化ならびに結晶成長を引起す。また、ピーキング処理材の疲労強度は非めっき材よりも低下し、膜中に P 含有量の多いほどピーキングの影響は大きい。

(3) 無電解 Ni めっき膜は疲労試験中、過大応力を多数、繰返しうけるとき、結晶化する傾向が認められた。

(4) 無電解 Ni めっき材の疲労被害はめっき膜によってかなり抑制され、疲労き裂はめっき膜直下の炭素鋼の最表面層において発生し、伝ばする。

(5) めっき膜中の Ni と P 含有量はめっき浴の pH 値に依存し、めっき浴 pH 値 5~4 において Ni, P とともに安定した濃度分布を示す膜が得られる。

終りに X 線マイクロアナライザによる測定にご協力いただいた山陽特殊製鋼株式会社研究所次長多田強氏に感謝いたします。

(昭和50年5月21日 日本材料学会第24期総会学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 泉 久司, 砂田久吉, 近藤幸夫, 材料, 24, 320 (1975).

Fig. 10. The fatigue crack just under the plated film.

- 2) Izumi, H., H. Sunada, and Y. Kondo, Proc. 18th Japan Cong. on Materials Research, 47 (1975).
- 3) Gutzeit, G., Plating, **46**, 1158; 1275 (1959).
- 4) Graham, A.H., R.W. Lindsay, and H.J. Read, J. Electrochem. Soc., **112**, 401 (1965).
- 5) 石橋 知, “無電解メッキ”, p.76 (1968) 朝倉書店
- 6) 鈴木正彦, 飯野 豊, 深倉寿一, 日本金属学会会報, **9**, 169 (1970).
- 7) Foryth, P.J.E., J. Inst. Metals, **83**, 531 (1954).
- 8) 増本 健, 第19回材料強度と破壊国内総合シンポジウム論文集, 14 (1974).