無電解 Ni-P めっき材の腐食疲労強度

砂田 久吉*, 泉 久司*, 長谷川勝彦*

Corrosion Fatigue Strength of Electroless Ni-P Plated Steel

Hisakichi SUNADA*, Hisashi IZUMI*, Katsuhiko HASEGAWA*

Corrosion fatigue strength of electroless Ni-P steel was investigated by rotating bending fatigue test at 0.6 and 60Hz in dropping 3% NaCl solution. The changes of microstructure of Ni-P film by cyclic stressing were examined by X-ray technique. 1. Ni-P film keeps amorphous structure and exhibits an excellent corrosion resistance regardless of the presence of applied stress. 2. Since a pre-microcrystalline forms in Ni-P film by cyclic stressing, the corrosion resistance decreases, accompanied by negative shift of the corrosion potential. 3. The corrosion resistance of the plated layer decreases with increasing the number of cyclic stressings or local crystallization. Then corrosion pits were produced on the surface, stress concentration is induced at the bottom of pit and then the pit grows up to corrosion fatigue crack. 4. The corrosion fatigue life of steel was improved by about 50 percent by Ni-P plating, which is not as much as was expected for the amorphous metal.

1. 緒 言

筆者らは、さきに無電解 Ni-P めっき表面処理を施した炭素鋼の回転曲げ疲労試験を実施し、めっき前の素材にくらべて、その疲労強度がかなり向上すること¹⁾、あるいはめっき膜中の P 含有量はめっき浴 pH 値の低下とともに増加し、機械的諸性質の変化することなど²⁾を報告してきた。すなわち pH<5 のめっき浴で得られるめっき膜の P 含有量は 7mass % を越え、その結晶構造は液体急冷法によって作製された非晶質材料と全く同じ非晶質構造を有していることを透過電子顕微鏡観察³⁾および 2 体分布関数⁴⁾を用いて明らかにしてきた。Ni-P 合金が非晶質構造を示すことは以前から知られていたが、その結晶化過程に関する報告は比較的数少ない。Ni-P 合金は化学還元法だけでなく電析法によっても作製でき、加熱処理による結晶化過程に関する考察には増井らの報告⁵⁾がある。また筆者らは非晶質めっき膜の結晶化は加熱処理のほか、室温下の繰返し応力によっても局所的な結晶化が誘起され、その特性を変化させることを報告してきた。

一方、ある非晶質合金は耐食性にも非常にすぐれていることが明らかにされているので、本報告では前報^{1),2)}と同様、炭素鋼に無電解 Ni-P めっきを施した試料の人工海水ふん囲気中における回転曲げ腐食疲労強度試験を行なったので、その結果について報告する。

2. 試料および試験方法

本実験に用いた炭素鋼は S20C (0.19% C, 0.36% Si, 0.50% Mn, 0.008% P, 0.022% S) 相当鋼で、これを 1103K にて焼なまし後、図 1 に示す寸法に旋削後、加工層の影響を除去するため、電解研磨したものをめっきの下地材として使用した。

無電解 Ni-P めっき浴組成は表 1 に示す次亜リン酸ナトリウムを還元剤にしためっき浴で、そのめっき条件は浴温 363K, pH4.5, めっき厚さ約 20 μ m とし、これをめっき材とした。

腐食疲労試験には腐食槽を特設した小野式回転曲げ疲労試験機を用い、繰返し速度 0.6 および 60Hz にて行なった。腐食液は 3%NaCl 水溶液を試験片平行部に滴下

Fig. 1 Size and shape of used fatigue specimen.

Table 1 Bath composition and plating conditions.

NiSO ₄ ·6H ₂ O	30 g/l
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	10 g/l
NaC ₂ H ₃ O ₂ ·3H ₂ O	10 g/l
pH	4.5
Temp.	363K

* 姫路工業大学 (〒672-22 姫路市書写2167)
Himeji Institute of Technology (Shosha 2167,
Himeji-shi 671-22)

(滴下量 0.3 l/hr) しながら、腐食疲労試験を実施した。

腐食分極曲線はポテンシオスタットを用い、めっき膜表面の10mm×10mmを残してフロンマスクで覆って腐食液に浸し、参照電極には飽和カロメル電極を使用した。

めっき膜の繰返し応力による結晶構造変化を調べるため、まずCu板片面にめっきしたのち下地のCu板のみを溶解除去してめっき膜を得た。このめっき膜を別に用意した回転曲げ疲労試験片の表面に接着し、所定の繰返し

し応力を加えた後溶剤にてめっき膜をはく離し、X線回折用試料とした。X線にはMoK α (40kV, 15mA)線を用い、測定範囲 $K(=4\pi \sin \theta/\lambda)$ は6～100nm⁻¹とし、 $\Delta K=0.2\text{nm}^{-1}$ 間隔のポイント・カウンティング法によって前報⁴⁾と同様にして2体分布関数を求めた。

3. 試験結果およびその考察

腐食疲労試験に先立って応力と腐食環境の共存するふん囲気での耐食性を知る目的で鋼およびめっき膜に静的曲げ応力を負荷したまま3%NaCl水溶液中に浸せきし、その腐食減量を測定した。すなわち、負荷は3点曲げ法により、試験片の圧縮側は被覆して、伸長側に0～700MPaの引張曲げ応力を加えたまま腐食液に浸せきして、その重量変化を測定した。その測定結果を図2に示す。炭素鋼の腐食減量は無応力状態でも浸せき時間の増加とともにほぼ直線的に増加している。一方、Ni-P めっき膜の腐食減量は負荷応力の大きさに関係なく浸せき時間の増加とともに飽和する傾向が見られ、静的な応力条件下では安定な保護被膜を形成するようである。したがってこのNi-P めっき膜の耐食性は完璧なものとは言えないが、負荷状態でも鋼にくらべれば明らかに耐食性は良好で、腐食疲労寿命もかなりの向上が期待される。

図3はS20Cおよびそのめっき材を繰返し速度60Hzで大気中および3%NaCl水溶液滴下ふん囲気で腐食疲労した場合の繰返し応力—破断までの繰返し数(以下これをS-N曲線と呼ぶ)曲線を示す。図のように大気中では鋼裸材およびめっき材ともに一定の疲労限を示し、その値はめっき材のほうが約18%高くなっており、めっき表面処理によって疲労強度は改善されている。

次に腐食ふん囲気では裸材、めっき材ともにそれらのS-N曲線は繰返し数の増加とともにその破断強度は漸次低下し、一定の疲労限は存在しなくなる。しかしめっき材のS-N曲線は鋼裸材のそれよりも右上方側に移行し、めっきによる腐食疲労寿命はかなり延び、低応力側ほど大きい延命効果が認められる。しかし繰返し応力下でのめっき膜は図2に示したほどの耐食性は確保できないよ

Fig. 2 Weight loss vs immersion time.

Fig. 3 S-N curves at 60Hz.

Fig. 4 (a) S-N curves in corrosive atmosphere.

Fig. 4 (b) S-T curves in corrosive atmosphere.

うである。いずれにせよ、めっき材の腐食疲労強度はめっき膜自身の耐食性に大きく依存しているように思われる。

図4は腐食疲労強度に及ぼす繰返し速度の影響を調べる目的でその速度を0.6および60Hzに変えた場合のS-N曲線を図4-(a)に示す。一般に腐食疲労試験では繰返し速度が遅くなると破断までの繰返し数は減少するが、破断までの試験時間は長くなると言われる。図4-(a)

(a) at 147 MPa and 0.6 Hz.

(b) at 147 MPa and 60 Hz.

Fig. 5 Anodic and cathodic polarization curves.

S-N 曲線では60Hz 曲線は0.6Hz 曲線の右側にあるが、これを繰返し応力-破断までの時間曲線（以下これをS-T 曲線と呼ぶ）に再プロットすれば図4-(b)に示すように0.6Hz 曲線が右上方に移行し、従来の試験結果と同様な結果となった。

以上の結果より炭素鋼に無電解 Ni-P めっきを施すことによって腐食疲労寿命はかなり延命される。しかし Ni-P めっき膜の防食効果が図2の静的腐食試験結果ほどに顕著に認められないのは、このめっき膜は動的な繰返し応力によって腐食電位が低下することや組織的な劣化挙動を誘発していることが推察される。

図5は負荷応力 $\sigma = 147 \text{ MPa}$ 、繰返し速度0.6および60 Hz で所定の繰返し数まで腐食疲労させたのちの試験片の腐食分極曲線の一例を示す。カソード側分極曲線は繰返し数の増加によって、その電流密度は僅かずつ増加の方向に移行している。これは腐食疲労中に水素を発生し易くなり、その腐食速度は加速されているものと考えられる。一方、アノード側では同様に繰返し数の増加とともに電流密度は増加し、擬似不動態化とみなせるプラトー部もこわれ、その耐食性の劣化が予想される。さらに、非晶質構造をもつめっき膜は前報⁵⁾で述べたごとく、静的応力条件下では動的応力条件下よりも構造変化を起こし難い。従って分極曲線の形状に変化を生じた原因は動的応力によるめっき膜の構造変化と密接な関係を有しているものと判断した。

また繰返し数の増加とともに腐食電位も卑の方向に移動しているので、めっき膜は疲労の進行に伴い腐食され易い状態になっているようである。繰返し速度による差は少ない。これらの分極曲線にターフェル線を引き、腐食電位 E_c および腐食電流 I_c を求め、繰返し数によるこれらの値の変化を示した結果が図6である。繰返し数の増加により腐食電位は低下するが、負荷応力による差は認め難い。しかし同一繰返し速度では高応力のほうが腐

Fig. 6 Effect of the cyclic stressing number on polarization.

食電流 I_c は大きい。また同一応力では低繰返し速度の方が腐食電流が大きくなっているのは腐食時間が長くなり、より腐食が進行していることを示すものと思われる。

図7-(a)は繰返し速度 0.6Hz、負荷応力 $\sigma=137\text{MPa}$ 、大気中疲労によるめっき膜の2体分布関数 $g(r)$ の変化を示す。非晶質状態の特徴である⁶⁾、第1ピークが鋭くあらわれるとともに第2ピークの第1サブピーク(約 $r=0.4\text{nm}$)の高さが第2サブピーク(約 $r=0.5\text{nm}$)よりも高くなるなどの変化が認められる。繰返し数の増加とともに $r=0.35\text{nm}$ 近くにサブピークの緩和(↖印)が

みられる。第2ピークの分離(↗印)には顕著な変化はみられない。しかし僅かながらの形状変化が認められることから、前報⁴⁾の平面曲げ疲労の場合と同様に何らかの構造緩和、結晶化の前駆段階に達していると考えられる。すなわち応力による2体分布関数曲線の形状変化に関する報告は数少ないが、圧延加工された $\text{Pd}_{80}\text{-Si}_{20}$ 非晶質合金⁷⁾では第2ピークに僅かな緩和がみられていて、本実験結果とはほぼ同様な傾向が確認されている。

図7-(b)は試験環境を大気中から3%NaCl腐食ふん囲気に変えたのみで、他の試験条件は全く同じ場合である。繰返し応力による第2ピークの変化の状態は大気中の場合と殆んど同じで、めっき膜の本質的な変化は大気中の場合と大差のないことがわかる。

図7-(c)は繰返し速度を60Hzに変化させた場合の2体分布関数曲線を示す。図より第2ピークに緩和から再分離の変化を生じているので、低繰返し速度の遅い場合よりも早く結晶化の前駆段階に達しているようである。

これまでの測定結果から、Ni-P合金のめっき膜は繰返し応力によってめっき状態の非平衡相の非晶質状態から何らかの局所的な構造緩和を生じているのであろうが、2体分布関数からは大気中と腐食環境による結晶化の相違を明確化することは困難である。従ってめっき膜の耐食性が繰返し応力によって変化する傾向は、むしろ腐食分極曲線のほうが変化が大ききようである。すなわち繰返し応力によって生じた局所的な結晶化域が、特にアノード側で腐食電流によって溶解速度を速めるために静的応力状態の如き防食効果を発揮しないため、図2のS-N曲線に示すように腐食疲労強度の顕著な改善には至らなかったものと考えられる。

(a) at 137 MPa and 0.6 Hz in air.

(b) at 137 MPa and 0.6 Hz under corrosive condition.

(c) at 137 MPa and 60 Hz under corrosive condition.

Fig. 7 Changes in the pair distribution function of Ni-P film during cyclic stressing.

前述したように非晶質構造を示す Ni-P 無電解めっき膜の耐食性は繰返し応力によって若干低下し、腐食ピットを生成し易くなる。図 8 はそれぞれ腐食疲労被害を受けためっき膜表面に発生する腐食ピット密度を示す一例である。(a)および(b)は 3%NaCl ふん囲気で、 $\sigma=137$ MPa, 60Hz の条件下で $N=10^5$ および 10^6 回腐食させたときの腐食ピットであり、(c)および(d)は 0.6Hz で $N=10^4$ および 4×10^4 回腐食させた後の腐食ピットである。なお比較のため、(e)にはめっき状態のもの、(f)は室温で 3%NaCl 水溶液中に無応力状態で 2.6×10^4 ks (=72hr) 間浸せきしたままのものを示した。いずれにしても腐食疲労被害を多く受けたものほどピット密度の高くなっていることが認められる。そこでこれらの腐食ピットを計量化し、ピット数と応力繰返し数の関係を調べてみた結果が図 9 である。図から明らかなように繰返し速度に関係なく、繰返し数の増加とともにほぼ同じ傾向で腐食ピット数も増加している。また同一繰返し数では 0.6Hz の場合は 60Hz の場合より腐食ピット数が多く発生していることがわかる。この現象もこれまで述べてきたように非晶質めっき膜が多数の繰返し応力によって、局所的な結晶化前駆段階の過程が発生し、非晶質域と結晶化域の間に局部電池が形成され、そこに腐食ピットが誘起されると同時に、応力集中を起こしやすくなる。したがって、そこに腐食疲労き裂が発生し易くなったものと考えていくと、これまでの実験結果をほぼ都合よく説明できるものと考えている。

本実験では Ni-P めっき膜の結晶化過程を X 線回折より推察するに止まり、透過電顕観察などによる確認するには至らなかったが、これについては今後検討を加えていきたい。

4. 結 言

炭素鋼に無電解 Ni-P めっきを施した試料を人工海水ふん囲気で回転曲げ腐食試験を実施し、腐食疲労寿命とめっき膜の微細構造の変化について検討した結果を総括すると次の如くなる。

(1) 無電解 Ni-P めっき膜は無応力あるいは静的応力条件下では非晶質状態を維持し、負荷応力の大小にかかわらず、かなりすぐれた耐食性を示す。

(2) 炭素鋼を無電解 Ni-P めっき膜で被覆することによって、3%NaCl 水溶液滴下ふん囲気での回転曲げ疲労強度はかなり向上し、繰返し速度 60Hz の場合、 $N=10^5$ 回疲労強度は裸材に比し、約 50% 近く上昇する。

(3) 無電解 Ni-P めっき膜は腐食疲労環境中でも繰返し応力によって、大気中の場合と同様な結晶化前駆段階挙動を示すことがわかった。このため腐食電位の低下など腐食ピットが発生しやすくなり、耐食性は低下する傾向を示す。

Fig. 8 Scanning electron micrographs on the Ni-P film.

Fig. 9 Relationship between number of pit and that of stress cycles.

(4) 無電解 Ni-P めっき膜は腐食環境中の繰返し応力の繰返し数とともに腐食ピット数も増加し、ここに応力集中を誘起し、さらに腐食疲労き裂へと成長していく過程をとる。従って非晶質めっきとして、期待されたほど顕著な改善には寄与しないことがわかった。

(1981—8—28 受理)

文 献

- 1) 泉 久司, 砂田久吉, 近藤幸夫; 無電解 Ni めっき材の疲労強度, 材料, **24**, 320 (1975)
- 2) 泉 久司, 砂田久吉, 近藤幸夫; 無電解 Ni めっきした鋼の疲労強度におよぼすめっき膜のリン含有量の影響, *ibid.*, **26**, 164 (1977)
- 3) 泉 久司, 砂田久吉, 近藤幸夫, 山崎徹; 無電解 Ni-P めっき鋼板の疲労強度とめっき層の微細組織, 日本金属学会誌, **44**, 829 (1980)
- 4) 山崎 徹, 泉 久司, 砂田久吉, 近藤幸夫; 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, *ibid.*, **45**, 704 (1981)
- 5) 増井寛二, 山田敏夫, 久松敬弘; 電析 Ni-P 非晶合金の結晶化過程, 本誌, **31**, 967 (1980)
- 6) 早稻田嘉夫; 非晶質金属の構造に関する最近のデータ, 日本金属学会報, **15**, 169 (1976)
- 7) T. Masumoto, Y. Waseda, H. Kimura, and A. Inoue: On Rapidly Quenched Metals, Proc. of 2nd International Conf. (1975)