

# スルファミン酸浴からのNi電気めっき皮膜の低サイクル疲労特性に及ぼすS共析の影響

久保田 昭\*・高田 正人\*・中尾 友則\*・中野 博昭\*<sup>2</sup>・大上 悟\*<sup>2</sup>  
秋山 徹也\*<sup>3</sup>・福島 久哲\*<sup>2</sup>・小野寺 龍太\*<sup>2</sup>

The Effect of S Content in Deposit on Low-cycle Fatigue Properties of Ni Film Electroplated from Sulfamate Baths

Akira KUBOTA, Masato TAKADA, Tomonori NAKAO, Hiroaki NAKANO, Satoshi OUE,  
Tetsuya AKIYAMA, Hisaaki FUKUSHIMA and Ryuta ONODERA

**Synopsis** : Nickel was electrodeposited from sulfamate baths containing various amounts of thiourea. The effect of S in the deposit on the fatigue properties of electroplated Ni was studied by low-cycle fatigue test and by the observation of the fractured surface of the deposit. The results obtained were as follows :

(1) In the deposit of low S content ( $1.3 \times 10^{-4}$  mass%), the low-cycle fatigue properties were able to be estimated by the tensile test on the basis of Manson's cogradient law. However, the result of tensile test was not applicable to the deposits of high S content ( $46 \times 10^{-4}$  mass%) because of their poor fatigue properties.

(2) The striation was recognized on the fracture surface of the deposit containing  $1.3 \times 10^{-4}$  mass% S, which suggested that transgranular fracture peculiar to the low-cycle fatigue occurred. On the contrary, the deposit of  $46 \times 10^{-4}$  mass% S was consisted of polycrystal colonies with the polygonal shape (several millimeters in size). Since the strength in colony boundary was lower than that in colony itself, the fracture proceeded along the colony boundary.

(3) During annealing, S in the deposits diffused into the boundary between grains recrystallized. Therefore, the fracture might occur along the grain boundary embrittled by S.

**Key words** : low-cycle fatigue; fracture; electrodeposit; S content; polycrystal colony; striation.

## 1. 緒言

鉄鋼の連続製造用モールド（銅ブロック）の内面には、鑄片の表面欠陥防止<sup>1)</sup>およびモールドの寿命延長のため、Niめっき皮膜がコーティングされている。高温の溶鋼とモールドが潤滑剤の溶融パウダーを介して接触する上部のメニスカス部では、鑄造中にモールド表面の温度が300°C以上に達する。このモールドは背面からバックフレームと呼ばれる剛体水箱で冷却されるので、熱勾配による熱膨張変形が発生する。特にスラブ鑄造用モールドの場合、百数十本のボルトで剛体水箱と連結拘束されており、熱膨張変形が拘束されることで熱応力を誘発して、これによる拘束ひずみは塑性領域にまで達する。さらにモールド表面は鑄造中の温度上昇と鑄造休止中の温度降下の繰返し（熱サイクル）を受ける。したがって長期間の鑄造使用により、モールド表面のメニスカス部には熱サイクル疲労によるき裂が発生するが、き裂が早期に発生するとモールドの寿命が短くなることから、Niめっき皮膜の疲労特性を把握することが重要となっている。Niめっき皮膜の疲労特性に

関しては、高サイクル疲労の研究<sup>2)</sup>は行われているが、実機プロセスで問題になると思われる拘束ひずみの大きな低サイクル疲労についてはこれまで報告されていない。

一方、電鑄用のスルファミン酸浴を用いたNiめっきにおいては、スルファミン酸イオンの陽極酸化により生じるアゾジスルフォネート（S-化合物）が陰極で還元され、Sがめっき皮膜中に共析し、Ni皮膜の機械的特性を劣化させることが知られている<sup>3,4)</sup>。しかし、Ni皮膜の疲労特性に及ぼすS共析の影響は明らかにされていない。

一般に、浴中に添加剤が含まれるNiめっきでは、S以外にもC、O、Hなどが共析することが知られている<sup>5)</sup>。しかし、共析物の中でも特にSがNi皮膜の機械的性質に大きな影響を及ぼすことから、本研究では、スルファミン酸浴からのNiめっき皮膜の低サイクル疲労特性に及ぼすS共析の影響を、低サイクル疲労試験および疲労破面の詳細な観察により調査した。また、静的引張り試験値による低サイクル疲労特性の予測およびNi皮膜の軟化熱処理によるSの挙動についても検討した。なお、Ni皮膜中のS含有率は、所定の値に制御し易いように、めっき浴中にチオ尿素<sup>6)</sup>を

平成11年7月15日受付 平成11年10月26日受理 (Received on July 15, 1999; Accepted on Oct. 26, 1999)

\* 三島光産（株）技術開発部 (Technical Development Department, Mishima Kosan Co., Ltd.)

\* 2 九州大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

\* 3 九州産業大学 (Kyushu Sangyo University)

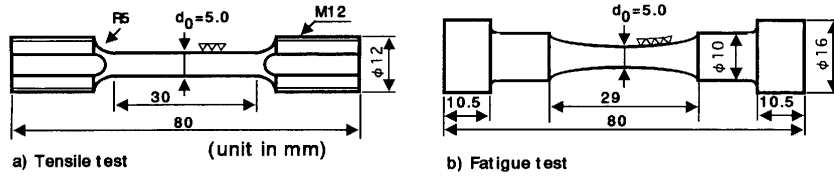


Fig. 1. Specimen configuration for tensile and fatigue tests.

種々の濃度となるように添加することにより変化させた。

## 2. 実験条件

### 2.1 基本浴組成および電解条件

電解浴は、スルファミン酸ニッケル：1.86 mol/l、ほう酸：0.49 mol/l、電導度助剤およびNiアノード溶解促進剤として塩化ニッケル：0.039 mol/l、陰極への水素気泡付着防止剤としてラウリル硫酸ナトリウム： $6.9 \times 10^{-5}$  mol/lとなるように各々純水に溶解し、さらにスルファミン酸でpH 4.2に調整して作製した。電解は電流密度5 A/dm<sup>2</sup>で行い、陽極にはチタンバスケットに装入した活性Niを、陰極には銅板(100×150 mm<sup>2</sup>)を用いた。浴温度は55°Cにて、めっき厚さ1 mmとなるように空気攪拌を行いながら通電した。なお、S添加剤としてはチオ尿素を、定量ポンプにて連続的に補給した。めっき皮膜中S濃度は、赤外線吸収法にて分析した。

### 2.2 めっき皮膜の硬度測定

Niめっき皮膜を樹脂に埋込んで研磨した後に、めっき皮膜断面からビッカース硬度計を用いて、荷重0.3 kg、保持時間15 sの条件にて測定した。

### 2.3 引張試験片および疲労試験片の作製

引張試験と疲労試験に供した試験片の形状をFig. 1のa), b)に示す。これらの丸型および砂時計型の試験片の作製に当たっては、1回のめっきにて10 mm厚以上にすると、めっき表面にディンプル状コブが発生し、その先端部に電流が集中して部分的なめっき異常成長が起こるので3回に分けてめっきを行った。1回目は厚み3 mmとなるようにした後に、めっき面に発生したディンプルを研磨除去し、2回目は厚み6 mmとなるようにめっきした後にめっき面を平滑にする機械加工と研磨を行い、3回目のめっきでトータルのめっき厚が11 mmとなるようにした。丸型試験片と砂時計型試験片は、このNiめっき皮膜を機械加工した後に研磨仕上げして作製した。

### 2.4 繰返し応力-ひずみ曲線の測定および低サイクル疲労特性の評価

繰返し応力-ひずみ曲線の測定と低サイクル疲労特性の評価は98 kN電気油圧式疲労試験機を用いて行った。制御波形はサイン波を用いて完全両振り(ひずみ比=-1)とし、繰返し速度は0.1 Hzとした。また疲労試験片の形状が砂時計型であるので、直径方向の変位を差動トランスで検

出し、ひずみを制御して応力を変動させた。繰返し応力-ひずみ曲線の測定は、直径方向のひずみ振幅を0.002とし、10サイクル繰り返して、次はひずみ振幅を0.002増加させて0.004とし、同様に10サイクル行い、これをひずみ振幅0.014まで7回繰り返して、ヒステリシスループを記録した。

疲労試験では、各ひずみ振幅において試験片が破断するまでのサイクル数を測定した。直径方向のひずみは、下記(1)~(3)式を使って軸方向ひずみに変換した。軸方向の塑性ひずみ振幅 $\epsilon_p$ は、体積一定とすると直径方向の塑性ひずみ振幅 $\epsilon_{dp}$ との間には、

$$\epsilon_p \cong 2\epsilon_{dp} = 2(\epsilon_{dt} - \nu \cdot \sigma / E) \dots \dots \dots (1)$$

の関係が成立する。( $\epsilon_{dp}$ :直径方向全ひずみ振幅,  $\nu$ :ポアソン比,  $\sigma$ :軸方向応力振幅,  $E$ :ヤング率) また、軸方向の弾性ひずみ振幅 $\epsilon_e$ は、

$$\epsilon_e = \sigma / E \dots \dots \dots (2)$$

となり、したがって軸方向の全ひずみ振幅 $\epsilon_t$ は、

$$\epsilon_t = \epsilon_p + \epsilon_e = 2\epsilon_{dt} + (1 - 2\nu) \cdot \sigma / E \dots \dots \dots (3)$$

である。なお、計算に使用したヤング率は $E = 163$  GPa(めっきまま材),  $183$  GPa(600°C×1h熱処理材)で、ポアソン比は $\nu = 0.35$ (めっきまま材),  $0.30$ (600°C×1h熱処理材)<sup>7)</sup>とした。

疲労試験後の破断面は、脱脂洗浄後にSEMにて観察した。また、皮膜の組織は、ナイタル腐食液にてエッチング後、光学顕微鏡にて観察した。

### 2.5 めっき皮膜熱処理後の分析

Ni皮膜を大気中にて600°C×1hの熱処理後に3 mmφ×14 mm長さ加工して、オージェ電子分光(AES)装置中で折損させて破面の定性分析を行った。また、皮膜中Sの分布は、供試材を真空中で600°C×1hの熱処理後EPMAにて測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 Niめっき皮膜中S濃度と皮膜硬度の関係

めっき浴中に添加したチオ尿素の濃度とめっき皮膜中S濃度の関係をFig. 2に示す。ただし、Fig. 2の横軸は、浴中チオ尿素とニッケルイオン濃度の関係をS/(S+Ni)として示

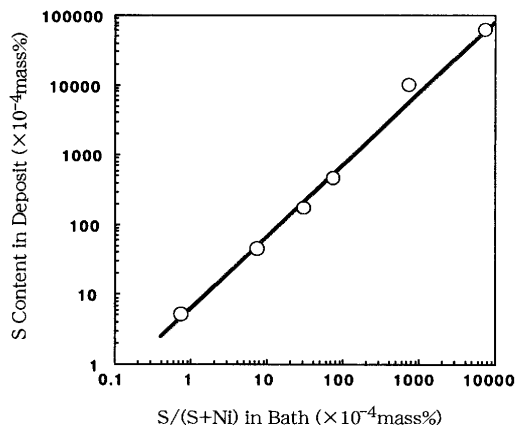


Fig. 2. Effect of concentration of thiourea in bath on S content in deposit.

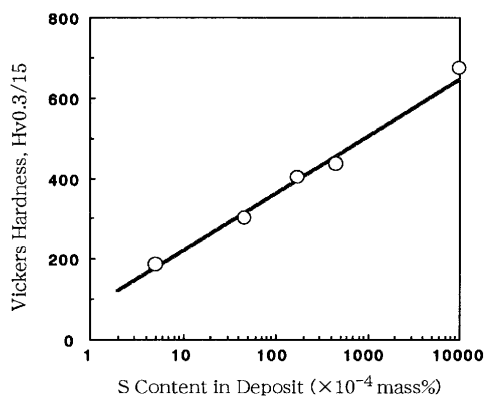


Fig. 3. Effect of S content in deposit on vickers hardness of electroplated Ni.

した。これはチオ尿素の分子構造が $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ であり、S原子が1分子中に1個含まれる理由による。皮膜中S濃度は、浴中に添加したチオ尿素の濃度に比例して高くなる。陰極で還元析出した金属Niは、強磁性体であり、3d帯に整数個でない不対電子を有している<sup>8)</sup>ことから、孤立電子対を有するS-化合物を吸着させ易く<sup>9)</sup>、Sを容易に共析させると考えられる。

Fig. 3にめっき皮膜中S濃度と皮膜硬度の関係を示す。皮膜硬度は、皮膜中S濃度の増加に伴い高くなっている。これはNiに比べて原子半径の小さなSが、Niのf.c.c格子中の隙間に侵入する固溶強化によるものであり、Hammond<sup>4)</sup>らも同様な傾向を報告している。またS共析によるNi皮膜の結晶粒微細化効果<sup>10)</sup>も硬度上昇に寄与していると考えられる。

### 3・2 Niめっき皮膜の静的引張試験および低サイクル疲労試験結果

S濃度を変化させたNiめっき皮膜の静的引張試験結果をTable 1にまとめて示す。Ni皮膜の引張強さと0.2%耐力(以下耐力と呼ぶ)は、S濃度の高い方が増加しているが、伸びはS濃度が高くなると低下している。ただし、絞りは両者で同じような値を示している。

Table 1. Effect of S content in deposit on mechanical properties of electroplated Ni.

S content in deposit ( $\times 10^{-4}$ mass%)	Tensile strength, $\sigma_B$ (MPa)	0.2% yield strength, $\sigma_{0.2}$ (MPa)	Elongation, $\epsilon$ (%)	Reduction of area, $\psi$ (%)
1.3	695	461	20.4	77.0
3.4	551	370	20.2	73.0
46.4	1078	715	13.8	73.0

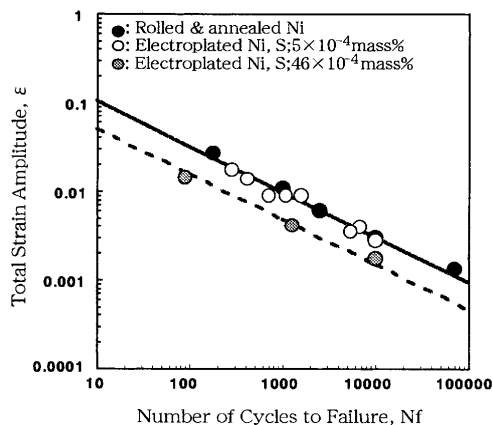


Fig. 4. Relationship between number of cycles to failure and strain amplitude of Ni.

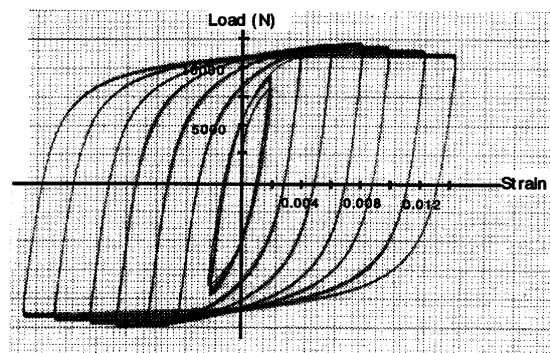


Fig. 5. Cyclic stress-strain curves of electroplated Ni. (S:  $3.4 \times 10^{-4}$  mass%)

S濃度が $5 \times 10^{-4}$  mass%と $46 \times 10^{-4}$  mass%であるNiめっき皮膜の低サイクル疲労試験結果をFig. 4に示す。図中には、参考までに、溶解法にて作製したNiの圧延および焼鈍材の試験結果<sup>11)</sup>を引用してプロットした。S濃度が $5 \times 10^{-4}$  mass%のNiめっき皮膜の疲労特性は、圧延および焼鈍材と同等であるが、S濃度 $46 \times 10^{-4}$  mass%のNi皮膜では、破断までの繰返し数Nfが圧延および焼鈍材に比べて一桁程度劣った値を示している。

Fig. 5に皮膜中S濃度が $3.4 \times 10^{-4}$  mass%の繰返し応力-ひずみ曲線を示す。Niめっき皮膜は、拘束ひずみの少ない領域では加工硬化するが、拘束ひずみが0.004以上では加工軟化しており、基本的には加工軟化型の材料特性を示している。言い換えれば、Niめっき皮膜は予め冷間加工されたような材料特性を有していることがわかる。

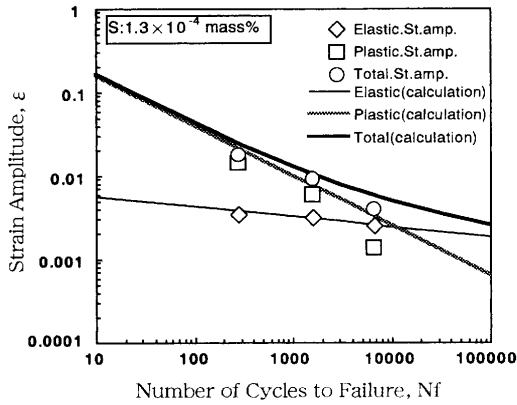


Fig. 6. Relationship between number of cycles to failure and strain amplitude of electroplated Ni. (S:  $1.3 \times 10^{-4}$  mass%)

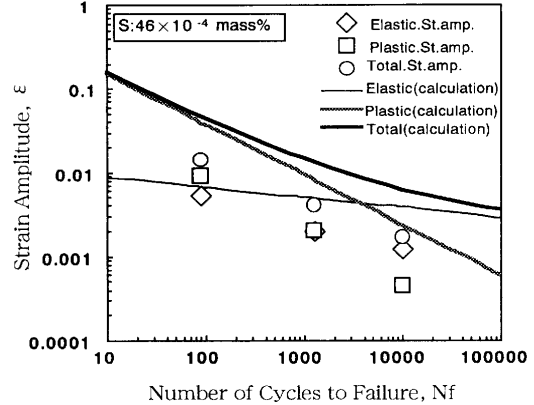


Fig. 7. Relationship between number of cycles to failure and strain amplitude of electroplated Ni. (S:  $46 \times 10^{-4}$  mass%)

皮膜中S濃度が  $1.3 \times 10^{-4}$  mass% の疲労試験結果を Fig. 6 に示す。破断までの繰返し数  $N_f$ : 282 の試験片の場合は、直径制御変位: 0.041 mm, 試験片直径: 4.97 mm で軸方向応力振幅: 569 Mpa であるので、塑性ひずみ振幅  $\epsilon_p$  (図中の □) は(1)式より、

$$\epsilon_p = 2(\epsilon_{dl} - \nu \cdot \sigma/E) = 0.014$$

弾性ひずみ振幅  $\epsilon_e$  (図中の ◇) は(2)式より、

$$\epsilon_e = \sigma/E = 0.0035$$

全ひずみ振幅  $\epsilon_t$  (図中の ○) は(3)式から、

$$\epsilon_t = \epsilon_p + \epsilon_e = 0.0175$$

である。これらを用いて疲労試験結果を図中にプロットした。また低サイクル疲労においてはクリープを無視できる低温度では、多くの金属について破断までの繰返し数  $N_f$  と弾性ひずみ範囲及び塑性ひずみ範囲で一定の関係が成り立つ<sup>12-14)</sup>ことが知られており、ここではMansonの共通勾配法<sup>15)</sup>により、Table 1の静的引張試験結果を用いて疲労寿命を推定した。この疲労寿命推定曲線式をひずみ振幅で書き直すと、

$$\epsilon_t = \epsilon_e + \epsilon_p = 1.75 \cdot (\sigma_B/E) \cdot N_f^{-0.12} + (1/2) \cdot \epsilon_f^{0.6} \cdot N_f^{-0.6} \dots \dots \dots (4)$$

( $N_f$ : 破断までの繰返し数,  $\sigma_B$ : 引張強さ,  $\epsilon_f$ : 真破断延性) ここで  $\epsilon_f$  は次式で求められる。

$$\epsilon_f = \ln(100/(100 - \psi)) \dots \dots \dots (5)$$

( $\psi$ : 絞り)

したがって、弾性ひずみ振幅の疲労寿命推定曲線は、引張強さ  $\sigma_B = 695$  Mpa であるので、

$$\epsilon_e = 1.75 \cdot (\sigma_B/E) \cdot N_f^{-0.12} = 0.0074 \cdot N_f^{-0.12}$$

となり、図中に細実線で示す。塑性ひずみ振幅の疲労寿命

推定曲線は、絞り  $\psi = 77.0\%$  であり、真破断延性  $\epsilon_f = \ln(100/(100 - 77.1)) = 1.47$  となるので、

$$\epsilon_p = (1/2) \cdot \epsilon_f^{0.6} \cdot N_f^{-0.6} = 0.63 \cdot N_f^{-0.6}$$

となり、図中に灰色太実線で示す。したがって全ひずみ振幅の疲労寿命推定曲線は、

$$\epsilon_t = \epsilon_e + \epsilon_p = 0.0074 \cdot N_f^{-0.12} + 0.63 \cdot N_f^{-0.6}$$

となり図中の黒太実線で示す。また、S濃度が  $46 \times 10^{-4}$  mass% のNi皮膜についても同様に Fig. 7に示す。なお、Fig. 7の計算に際しては、ヤング率、ポアソン比とも、S濃度  $1.3 \times 10^{-4}$  mass% の皮膜と同一の値を用いた。Fig. 6に示すようにS濃度が  $1.3 \times 10^{-4}$  mass% の皮膜について、疲労試験結果と疲労寿命推定曲線を比較すると、同一の  $N_f$  では、疲労試験実測値からの塑性ひずみ振幅が寿命推定曲線からの塑性ひずみ振幅に比べてわずかに低い値を示しているが全体としては一致しており、皮膜中S濃度が低い場合は静的引張試験の結果から低サイクル疲労特性を推定することが可能である。しかし、皮膜中のS濃度が  $46 \times 10^{-4}$  mass% になると Fig. 7に示すように、疲労試験からの実測値が疲労寿命推定曲線からのものに比べて、同一の  $N_f$  では、弾性ひずみ、塑性ひずみ振幅とも小さくなっており、この材料が脆化したことが推定される。

次に、皮膜中S濃度が  $1.3 \times 10^{-4}$  mass% の疲労破面を Fig. 8に示す。破面外観は一般的な低サイクル疲労破面を示しており、き裂進展A部およびき裂最終端B部では明瞭なストライエーションが観察され、低サイクル疲労特有の粒内破壊を示している。Fig. 9に示すS濃度  $46 \times 10^{-4}$  mass% の皮膜の破面は Fig. 8に示すものとは全く異なった脆性破面を呈している。破面の上部には部分的なストライエーションは観察されるものの、き裂の進展B, C部にファセット状の破壊と見られる破面が観察される。そこで図中破面の白矢印Aに沿って破面と垂直方向にサンプルを切断して図中黒矢印の方向から切断面を観察した結果を Fig. 10の a) に示

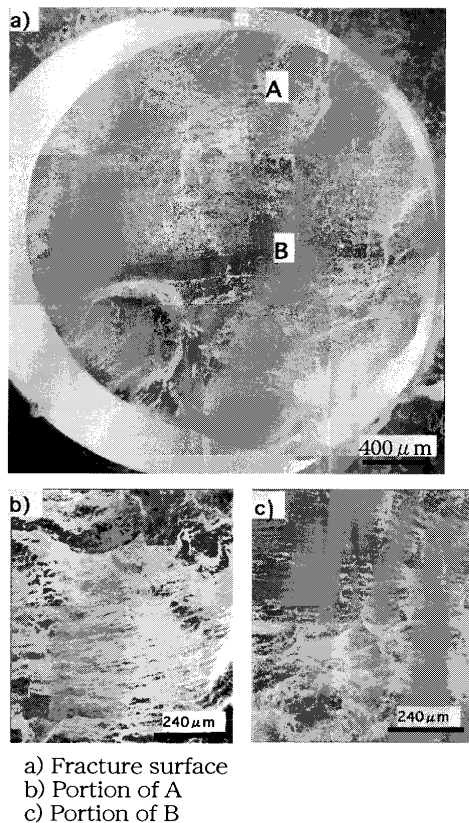


Fig. 8. Fracture appearance of electroplated Ni. (S:  $1.3 \times 10^{-4}$  mass%)

す。図より、き裂が数mmサイズの多角形の集合体（以下コロニーと称す）境界に沿って進展したことがわかる。めっきの結晶成長は、表面に核が生成して、これがある程度成長すると電場方向にある角度を持った枝が発生する。この枝が成長するとまた別の枝を発生するといった成長を繰り返して一つの束になった電場配向柱状結晶を形成する<sup>16)</sup>。これら多数の柱状結晶束が成長しながらお互いを拘束するため、成長方向表面からみると柱状結晶が集合した多角形のコロニーを形成すると考えられる。皮膜中S濃度が高くなると、このコロニーはmmオーダーのかなり大きいものとなることわかる。なお、コロニーを形成しているめっき皮膜に熱処理を施すと、Fig.11に示すように数μmオーダーの再結晶粒が認められることから、このコロニーは、微細な結晶が数多く集合した多結晶体であることが予想される。Fig.10 b)に示すようにコロニー境界と内部のビッカース硬度は、境界部の方が内部に比べて30%程度低くなっている。一般に、硬度と機械的強度の間には、比例あるいは平行関係が成立することが知られている<sup>17)</sup>。よって上記のビッカース硬度の測定値より、繰返し荷重を受けると、内部に比べて強度の低いコロニー境界の表面にき裂が発生して、薄い境界層に応力が集中することによりき裂がコロニー境界に沿って優先的に進展し、あたかもコロニー境界が脆化したような破壊を起こすと考えられる。またFig. 3の皮膜中S濃度と皮膜硬度の関係から、コロニー境

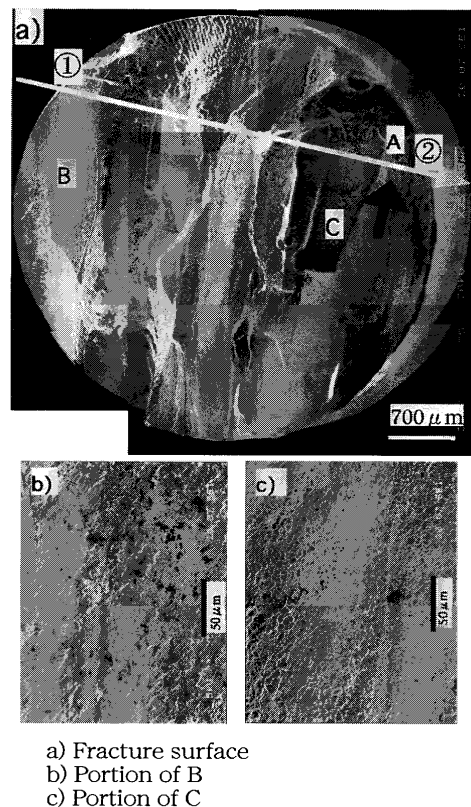


Fig. 9. Fracture appearance of electroplated Ni. (S:  $46 \times 10^{-4}$  mass%)

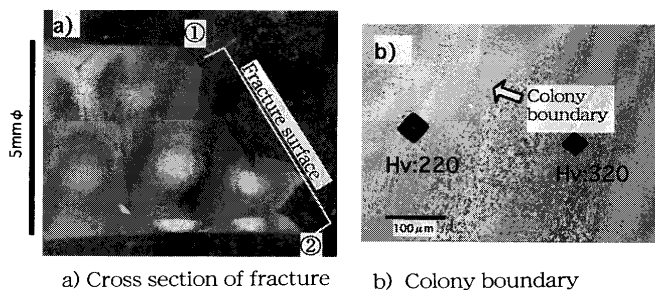


Fig. 10. Cross section of fracture of electroplated Ni. (S:  $46 \times 10^{-4}$  mass%)

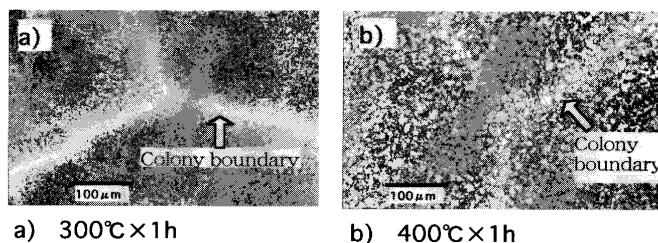
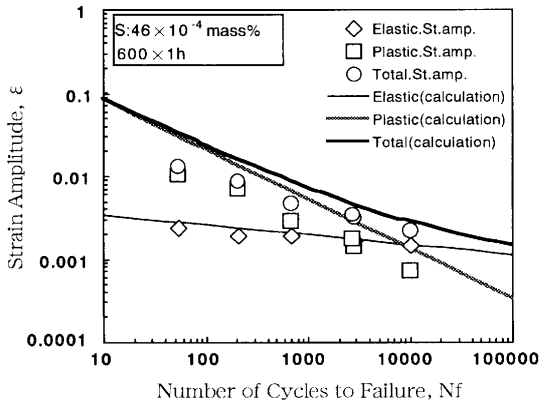


Fig. 11. Photomicrographs of electroplated Ni after annealing. (S:  $46 \times 10^{-4}$  mass%)

界のS濃度は内部に比べて低くなっている可能性もある。S濃度  $46 \times 10^{-4}$  mass% のNi皮膜において、静的引張試験の引張強さ、耐力と絞りが良好な値を示しているにもかかわらず疲労特性が低下したのは、静的引張試験では全てのすべり系が同時に作用するのに対して、疲労試験では特定の

Table 2. Effect of annealing on mechanical properties of electroplated Ni. (S:  $46 \times 10^{-4}$  mass%)

Annealing	Tensile strength, $\sigma_B$ (MPa)	0.2% yield strength, $\sigma_{0.2}$ (MPa)	Elongation, $\epsilon$ (%)	Reduction of area, $\psi$ (%)
As Plated	1078	715	13.8	73
600°C×1h	475	349	40	51

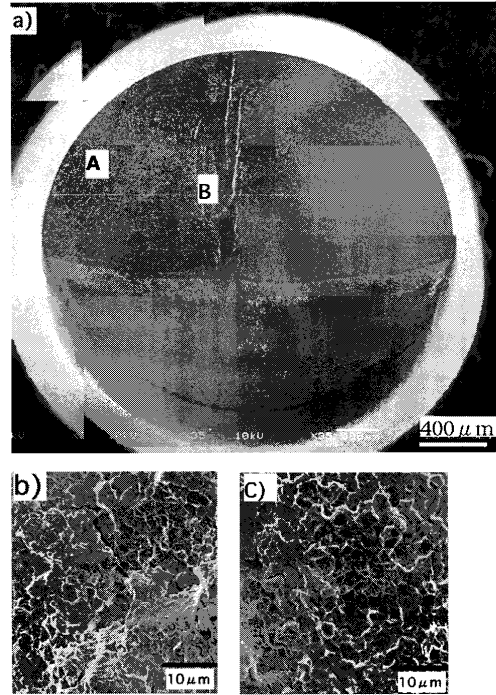
Fig. 12. Relationship between number of cycles to failure and strain amplitude of electroplated Ni film annealed at 600°C for 1h. (S:  $46 \times 10^{-4}$  mass%)

すべり系、この場合はコロニー境界が優先的にすべりを起こしたためと考えられる。

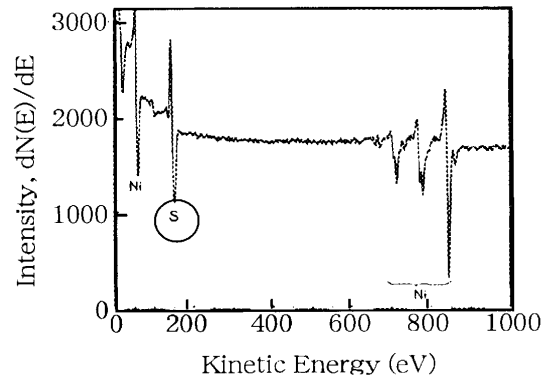
### 3.3 疲労特性およびNi皮膜中S分布に及ぼす熱処理の影響

S濃度が  $46 \times 10^{-4}$  mass% のNi皮膜に600°C×1hの軟化熱処理して静的引張試験をした結果をTable 2に示す。軟化熱処理によって引張強さと耐力は低下しているが、伸びが13.8%から40%に改善され、逆に絞り率は73%から51%と少なくなっている。この熱処理材の低サイクル疲労試験結果およびTable 2の値から計算した疲労寿命推定曲線をFig.12に示す。熱処理後の疲労試験実測値の弾性ひずみ振幅は疲労寿命推定曲線の値と一致しているが、塑性ひずみ振幅は、疲労寿命推定曲線の値に比べて一桁程度の低い値を示している。疲労破面はFig.13に示すように、破壊形態は全て微細な再結晶粒界の粒界破壊であり、部分的に再結晶粒界がすべった痕跡が認められる。

S濃度が  $37 \times 10^{-4}$  mass% のめっき皮膜を600°C×1hの軟化熱処理後、AES装置内で折損させて破面をAESにて分析した結果をFig.14に示す。折損破面からSが検出されることから、再結晶粒界にSが偏析していることが示唆される。Niめっきマトリックスに固溶されたSは熱処理されると結晶粒界に拡散偏析する<sup>18-20)</sup>との報告もあり、以下この検証を行った。皮膜中S濃度が数  $10 \times 10^{-4}$  mass% 程度では、EPMA面分析ではSが検出できないことから、S濃度が  $170 \times 10^{-4}$  mass% のNi皮膜を用いて、600°C×1hの軟化熱処理後、表面をEPMA分析した。Fig.15より、めっき層中



a) Fracture surface  
b) Portion of A  
c) Portion of B

Fig. 13. Fracture appearance of electroplated Ni film annealed at 600°C for 1h. (S:  $46 \times 10^{-4}$  mass%)Fig. 14. AES spectrum of fracture surface of electroplated Ni film annealed at 600°C for 1h. (S:  $37 \times 10^{-4}$  mass%)

のS (図中矢印で示す)は、熱処理されると、そのほとんどが再結晶粒界に拡散偏析していることがわかる。このSの偏析により再結晶粒界が脆化していると考えられる。

## 4. 結論

Niめっき皮膜の低サイクル疲労特性に与えるS共析の影響について検討し、以下の知見が得られた。

- (1) 浴中へのチオ尿素添加濃度が高くなると皮膜中に共析するS濃度が増加し、皮膜硬度が高くなる。
- (2) Ni皮膜の低サイクル疲労特性は、皮膜中S濃度が

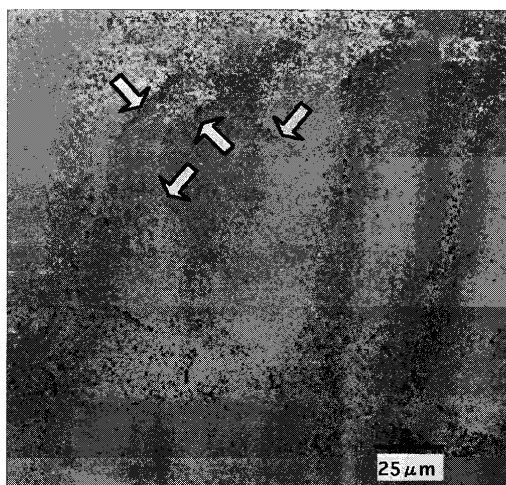


Fig. 15. EPMA image of S in electroplated Ni film annealed at 600°C for 1 h. (S:  $170 \times 10^{-4}$  mass%)

$1.3 \times 10^{-4}$  mass%と低い場合はMansonの共通勾配法により静的引張試験値を用いて推定した値と一致する。しかし、皮膜中S濃度が $46 \times 10^{-4}$  mass%と高くなると疲労特性は劣化し、その推定値を外れる。

(3) 疲労破面は、S濃度が $1.3 \times 10^{-4}$  mass%の皮膜では、ストライエーションが認められ、低サイクル疲労特有の粒内破壊を示している。それに対して、S濃度が $46 \times 10^{-4}$  mass%の皮膜では、めっき成長方向の表面からみると数mmサイズの多角形のコロニーが形成されており、このコロニー境界の強度が内部の強度より低いため、コロニー境界からの破壊を示している。

(4) Ni皮膜の軟化熱処理材では、マトリックスに固溶されていたSが再結晶粒界に拡散偏析して粒界を脆化させ粒界破壊を起こす。

## 文 献

- 1) N.Fujino, Y.Sugitani and T.Harada: *Sumitomo Met.*, **30** (1978), 137.
- 2) A.Okabe and M.Matsumoto: *Proc. J. Sur. Finish. Soc. Jpn.*, **82** (1990), 4.
- 3) Nickel Electroforming, INCO Ltd., New York, (1991), 12.
- 4) R.A.F.Hammond: *Metalloberflache*, **26** (1972), 291.
- 5) A.Bodnevass and J.Zahavi: *Plat. Surf. Finish.*, **81** (1994), 75.
- 6) H.Fukushima and K.Higashi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **29** (1978), 627.
- 7) M.Takada, Y.Tsubota, Y.Tasiro and K.Yamasaki: *Mishimakosan Eng. Rep.*, **19** (1998), 40.
- 8) C.Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, (1956), 335.
- 9) W.Suetaka: *J. Jpn. Inst. Met.*, **12** (1973), 801.
- 10) M.Yokoi and S.Konishi: *Jitsumu Hyomen Gijutsu (Met. Finish. Pract.)*, **29** (1982), 264.
- 11) 低サイクル疲労強度, 金属材料疲労強度の設計資料IV, 日本機械学会編, 丸善, (1996), 43.
- 12) O.H.Basquin: *Proc. ASTM*, **10** (1910), 625.
- 13) S.S.Manson: *NASA Tech. Note*, (1953), 2933.
- 14) L.F.Coffin: *Trans. ASME*, **76** (1954), 931.
- 15) S.S.Manson: *Exp. Mech.*, **5** (1965), 193.
- 16) R.Winand: *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991), 377.
- 17) 機能めっき皮膜の物性, 電気鍍金研究会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1986), 19.
- 18) W.R.Wearmouth and K.C.Belt: *Plat. Surf. Finish.*, **76** (1979) Oct., 53.
- 19) P.D.Merica and R.G.Waltenberg: *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, **71** (1925), 709.
- 20) K.M.Olsen, C.F.Larkin and P.H.Schmit Jr: *Trans. Am. Soc. Met.*, **59** (1961), 349.