

ダンベル型 Ti 電極を用いた電鍍・剥離法により作製された Ni 基超合金薄板の微小硬度と引張強度特性

佐 伯 龍 聖*

Microhardness and Tensile Strength of Electroformed Ni-based Superalloy Sheets Exfoliated from a Dumbbell-shaped Titanium Cathode

Ryusei SAEKI*

In this study, Ni-Co binary alloy sheets were synthesized by electroforming in a sulfuric acid bath using exfoliation from a dumbbell-shaped titanium cathode. The Co content (X_{Co}) in the electroformed Ni-Co alloy sheets reached ca. 28 at%–57 at%, whereas the proportion depending on experimental parameters, such as cathode current density and the bath composition (the proportion of Co^{2+} ions in the electrolytic bath). The alloy sheets were shiny and the roughness values (R_a) of samples were below 1 μm because sodium dodecyl sulfate (SDS) and saccharin sodium dihydrate were added as an additive to the electrolytic bath. Based on the X-ray diffraction patterns, the electroformed Ni-Co alloy sheets have a nanocrystalline structure (crystallite size ≈ 20 nm). The lattice constant of the electroformed sheets increased with an increase in Co content (i.e., solid solution). The mechanical properties were improved due to the synergistic contribution of solid solution strengthening and crystal grain refinement. The microhardness and tensile strength of the Ni-Co alloy sheets increased up to 584 kgfmm⁻² and 2661 MPa ($X_{\text{Co}} = 57\%$), respectively. The tensile strength of the electroformed Ni-Co alloy sheets exceeded that of solidified Ni-Co alloys (ca. 370 MPa).

1. 緒言

Ni 基超合金は、優れた耐熱性や耐食性、電気伝導性を有するために自動車用部品や航空機材料、電子部品などの広範な用途に利用されている。一般に、合金材料を作製する手法としては鋳造や圧延法等が広く知られており、大型の同種製品の大量生産に適している。一方で、水溶液を用いた電析（電気めっき）法は、常温・常圧下で高速成膜を行うことが可能であり、切削加工等が難しい小型・薄型・複雑形状の金属部品の作製や表面処理技術として利用される。金属材料を工業用途に応用する上で、機械的強度は材料寿命に直結するため重要な指標の1つである。電析法では、浴組成や電流密度等の電解条件を調整することで、合金組成や結晶粒径を簡便に制御でき、ナノ結晶材料の作製も報告されているため^{1,2)}、固溶強化や結晶粒微細化を介した機械的性質の向上が期待されている。しかし、多くの先行研究では、陰極材料として Cu 板等を使用しており、電析 Ni 基合金膜との密着性に優れるために剥離が難しく、電析合金膜単体の機械的性質（引張強度や延性）を系統的に評価することや、製品化に成功した研究報告は殆どない。そこで本研究では、表面に導電性の薄い酸化被膜を有する Ti 電極を用いて、電鍍金属の基板からの剥離性を向上させることで Ni 基超合金薄板（Ni-Co 等）の作製を試みた（電鍍・剥離法）。また、得られた合金薄板の構造解析（合金組成、表面形態、結晶構造）を解析すると共に、その機械的性質（引張強度、破断歪み、微小硬度）を評価することを目的とした。

2. 実験方法

硫酸浴（硫酸ニッケル＋硫酸コバルト＝1.0 M（イオン濃度比： $[\text{Ni}^{2+}]:[\text{Co}^{2+}] = 95:5, 90:10, 80:20$ ）、0.4 M ホウ酸および 3 g/L サッカリンナトリウム、1 g/L ドデシル硫酸ナトリウム）を用いて、ダンベル型 Ti 基板上に Ni-Co 合金膜（板厚：約 180 μm ）を定電流電鍍した。電解に際しては、陽極に可溶性 Ni 板、参照電極に飽和 Ag/AgCl 電極を用いた。その後、電鍍物を Ti 基板から剥離することで合金薄板を作製した。Ni-Co 合金薄板の化学組成と表面形態は、電子プローブマイクロアナライザー（EPMA, WDX）や表面粗さ計を使用して分析した。また、合金薄板の結晶構造は、X 線回折法により結晶配向性や格子定数、結晶子径を調査した。さらに、微小硬度計および引張試験機を用いて Ni-Co 合金薄板の機械的特性を評価した。

2025 年 2 月 26 日 受理

* 豊田理研スカラー

九州大学大学院工学研究院材料工学部門

3. 結果と考察

本研究では、Ni-Co 合金薄板の電鍍に適した陰極電流密度を決定するため、分極曲線（陰極電位を掃引した際に、電気化学的還元反応に伴う電流密度の変化を測定したもの）を作成した。陰極分極曲線に基づく、電流密度が 800 A/m^2 よりも増加した場合には、電析反応の律速段階が電荷移動過程から物質移動過程（陰極近傍への金属イオンの泳動・供給）に遷移することが予測できた。電鍍物の堆積速度は電解時の電流密度に依存するため、Ni-Co 合金の効率的な作製には、電流密度を高める（ 200 A/m^2 以上）ことが有効であると考えられる。しかしながら、一般に、物質移動過程を律速段階となるような電解条件下で電鍍を行うと、表面状態が悪くなり平滑な試料を作製することが難しい。そこで本研究では、これらの中間領域として、 $200 \text{ A/m}^2 \sim 800 \text{ A/m}^2$ の陰極電流密度で定電流電解を行うことで電鍍 Ni-Co 合金薄板を作製した。図 1 に示す様に、電鍍した Ni-Co 合金薄板は、陰極基板に用いたダンベル型 Ti 電極の形状をよく反映していた。合金薄板は光沢を有しており、高電流密度（ 800 A/m^2 ）で電鍍した合金薄板においてデンドライド状組織が確認されたものの、いずれの試料も表面粗さ R_a 値は $1 \mu\text{m}$ 以下であった。電解浴中に、サッカリンナトリウム（光沢剤：結晶核発生を促すことで平滑化を促すとされる）や、ドデシル硫酸ナトリウム（界面活性剤：副反応として発生する水素の気泡が電極や電析物から脱離することを促すとされる）を添加することで平滑な電鍍薄板を作製することに成功した。また、電鍍時の電解条件（金属イオン濃度比や陰極電流密度）の調整することで Ni-Co 合金薄板の化学組成（Co 含有率）を ca. 28 at%–57 at% の範囲で制御することができた。BSE 像に基づく、組成の異なる化合物相等は殆ど確認されず、電鍍薄板は広い範囲で均一な組成を有していると考えられる。電解浴中の全金属イオンに占める Co^{2+} イオン割合が 20 mol% 以下（5–20 mol%）であることを考慮すると、Ni-Co 合金の電析では電気化学的に卑な Co が優先的に析出する異常型（変則型）共析機構が確認された。鉄族金属基合金の異常型共析機構は、先行研究でも報告されており、鉄族金属の還元（電析）反応が MOH^+ イオン（M: Fe, Co, Ni）を反応中間体とした多段階反応を介して進行することに起因する。この反応中間体の生成定数が $\text{Ni}(\text{OH})^+$ よりも $\text{Co}(\text{OH})^+$ イオンの方が大きいため³⁾、電気化学的に貴な Ni よりも Co が優先的に析出すると考えられている。次に、X線回折パターンに基づいて電鍍 Ni-Co 合金薄板の結晶構造解析を行うと、主に Fcc 相の (111) 及び (200) に由来する回折ピーク等が観測された。また、高角度領域の回折ピーク位置に基づき格子定数を計算すると、合金薄板中の Co 含有率が増加に伴って格子定数が増大する傾向が見られた。これは Ni 結晶格子中に Co 原子が固溶し、格子歪みが導入されたためであると考えられる。更に、回折ピークの半値全幅に基づき、Scherrer の式を用いて Ni-Co 合金薄板の結晶子径を見積もると 20 nm 程度であった。図 2 は Co 含有率が電鍍 Ni-Co 合金薄板の (a) 微小硬度及び (b) 引張強度に及ぼす影響を示す。先行研究で、熔融凝固法で作製された Ni-50%Co 合金の機械的特性として、微小硬度 91 HV、引張強度 367 MPa、破断歪み 18.7% が報告されている⁴⁾。本研究で作製された電鍍 Ni-Co 合金薄板では、固溶強化や結晶粒微細化により、微小硬度と引張強度はそれぞれ最大で 500 HV と 2000 MPa を超越した。一般的に、熔融凝固法や圧延法で作製された金属材料の結晶粒径が mm または μm オーダーであることを考慮すると、電鍍合金薄板において機械的強度が大幅に向上したことに關しては、結晶粒微細化による寄与が大きいと推察される。一方で、破断歪みは 3% 以下に留まっており、延性は失われてしまった。後熱処理（アニーリング）等を通して、結晶粒を適切な粒径まで粗大化させることができれば、優れた強度と適度な延性を兼ね備えた合金材料としての応用も可能になると期待される。

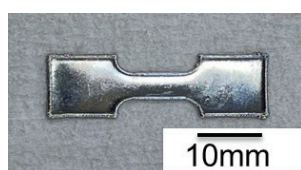


図 1 電鍍 Ni-Co 合金薄板の外観。

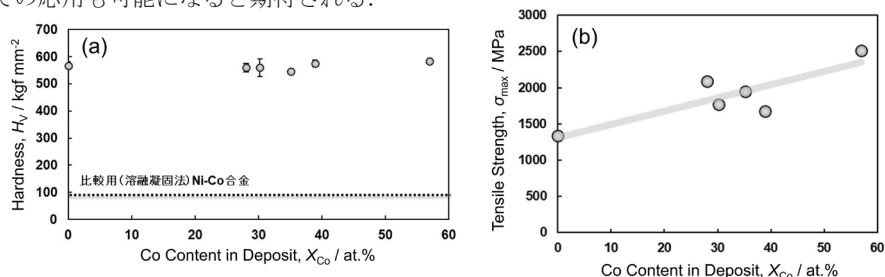


図 2 Co 含有率が電鍍 Ni-Co 合金薄板の (a) 微小硬度及び (b) 引張強度に及ぼす影響。

4. 結言・今後の展望

光沢剤や界面活性剤を含有する硫酸浴を用いて、電鍍・剥離法により Ni-Co 合金薄板を作製した。合金薄板は平滑性に優れ（ R_a 値 < 1 ）、結晶子径が 20 nm 程度の超微結晶組織を有した。固溶強化と結晶粒微細化による強化機構を介して、電鍍合金薄板の微小硬度と引張強度はそれぞれ最大で 500 HV と 2000 MPa 以上に達し、熔融凝固法や圧延法で作製された合金の機械的強度を大幅に上回った。今後は、TEM 観察等を用いた超微結晶組織の解析を実施することも検討している。

REFERENCES

- 1) J. H. Liu, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, **404** (2020) 126476.
- 2) F. Su, *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, **139** (2013) 663-673.
- 3) D. Golodnitsky, *et al.*, *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 2707-2714.
- 4) M. Ishizaki, *et al.*, *J. J. Dent. Mater.*, **5** (1986) 791-797.