

スルファミン酸浴からの連続鋳造型用 Co-Ni めっきの電析挙動とその摩耗特性

久保田 昭*・坪田 康彦*・中野 博昭*²・大上 悟*²・小林 繁夫*³
秋山 徹也*³・福島 久哲*²

Electrodeposition Behavior and Wear Resistance of Co-Ni Alloys from Sulfamate Baths for Continuous Steel Casting Mold

Akira KUBOTA, Yasuhiko TSUBOTA, Hiroaki NAKANO, Satoru OUE, Shigeo KOBAYASHI, Tetsuya AKIYAMA and Hisaaki FUKUSHIMA

Synopsis : Electrodeposition behavior of Co-Ni alloys, which has been applied in the coating of continuous steel casting mold, was studied by measuring the polarization curves using a Cu substrate in sulfamate baths of various compositions at 55°C under galvanostatic conditions. The wear resistance of electroplated Co-Ni film was also investigated by sliding wear test of ring-on-plate type at 300°C. The results obtained were as follows :

(1) In a wide range of bath composition, Co-Ni alloy deposition shows a feature of anomalous codeposition in which the less noble Co is electrodeposited in preference to Ni. The Ni deposition is greatly polarized when compared to the Co deposition from their single baths. Therefore, Co is deposited in preference to Ni, though Ni deposition from the alloy plating bath is more largely depolarized than that from its single bath.

(2) The wear resistance of Co-Ni coating is improved with increasing Co content more than 50% in the deposits. The higher Co content in the deposit is, the thicker oxide film mainly composed of CoO and Co₃O₄ is formed on the surface of Co-Ni coating, which improves sliding property to prevent adhesive wear between Co-Ni coating and press ring.

Key words : electrodeposition; Co-Ni alloys; polarization curves; wear resistance; adhesive wear; sliding property.

1. 緒言

鉄鋼の連続鋳造用のモールドには、冷却効率をよくするため、一般に銅または銅合金が用いられている。鋳片の表面欠陥防止およびモールドの寿命延長のため、モールド内面にはコーティングが施されている。モールドのコーティング皮膜に要求される機能は、モールド上部では、鋳型内溶鋼レベルの変動に伴う急熱・急冷による繰り返し熱負荷を受けて熱疲労割れ（ヒートクラック）が発生しやすいので、熱疲労強度が要求され、急熱・急冷の少ないモールド下部では、凝固した鋳片との機械的接触が激しいため、耐摩耗性が要求される^{1,2)}。このため、モールドのコーティングには、現状、Niめっき皮膜が広く使用されている³⁾。しかし、最近では、モールドの更なる寿命延長を目的として、耐摩耗性に優れたCo-Ni合金めっきが実用化されつつある^{4,5)}。

Co-Ni合金電析については、NiとCoの標準電極電位が

Ni (-0.25 V), Co (-0.277 V) と近接しているため、硫酸塩浴、塩化物浴等の各種単純塩浴でも合金皮膜が得られることが知られている⁶⁾。また、電鋳用のスルファミン酸浴を用いた電析実験結果より、電気化学的に卑な金属であるCoがNiより優先析出する異常型共析であることも報告されているが⁷⁾、その詳細な電析挙動については不明な点が多い。一方、Co-Niめっき皮膜の摩耗特性についても、特にCo含有率が高い領域についてはほとんど報告されておらず⁸⁾、摩耗性改善のメカニズムも明らかにされていない。

そこで、本研究では、スルファミン酸浴からのCo-Ni合金電析挙動を各浴組成下での部分分極曲線を測定することにより調査した。また、Co-Ni合金めっき皮膜の耐摩耗性に及ぼす皮膜組成の影響を調査するとともに、摩耗試験の際のめっき皮膜の剥離挙動およびめっき皮膜表面の酸化物形態、酸化皮膜厚を調べることにより、Co-Niめっき皮膜による耐摩耗性改善の要因を明らかにした。

平成11年3月26日受付 平成11年6月24日受理 (Received on Mar. 26, 1999; Accepted on June 24, 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)

2. 実験方法

2.1 基本浴組成および基本電解条件

電解浴は、Co-Ni 合金浴および Co, Ni の各単独浴で、浴調整に際しては、市販特級の Co, Ni スルファミン酸塩を全金属イオン濃度で 0.8 mol/l となるように純水に溶解し、さらに硼酸 0.5 mol/l 添加し、スルファミン酸で pH 4.2 とした。電解は、電流密度規制下で行い、陽極は Ni 板 (Co 単独浴の場合のみ Pt 板)、陰極は片面をエポキシ系樹脂で絶縁被覆した Cu 板 (2×2 cm²) を用いた。浴温は 55°C、通電量は 100 kC/m² であり、静止浴にて電解を行った。

得られた電着物は、硝酸で溶解し、誘導結合高周波プラズマ分光分析 (ICP) にて Co, Ni を定量し、各金属の部分電流効率を求め、分極曲線を作成した。なお、参照電極として、Ag/AgCl 電極 (0.199 V vs. NHE, 25°C) を使用したが、分極曲線を表示する際には、電位を標準水素電極 (NHE) 基準に換算して示した。

2.2 めっき皮膜の硬度測定

各合金組成浴から電流密度 500 A/m² の条件にて、厚さ 0.1 mm のめっきを行い、マイクロピッカース硬度計を用いて、荷重 300 gf、保持時間 15 s の条件にて表面硬さを測定した。

2.3 めっき皮膜の摩耗試験

供試材は、2 mm 厚の銅板に Co-Ni 合金めっきを 0.2 mm 施した後、マイクロカッターにて 30 mm×30 mm のサイズとし、600 番のペーパーで表面研磨して作製した。実機モールド下部での摩耗を想定して、供試材を 300°C×5 min 間保持後、引続き 300°C の条件にて神鋼造機社製摩擦摩耗試験機を用い、リングオンプレート型の摺動摩耗試験を実施した。固定させたプレート (供試材) に、S45C 製の外径 25.6 mm、肉厚 2.8 mm のリングを 50 mm/s で回転させながら 20 kgf の力で押付け、摺動時間が 20 min に達した時点のプレートの重量減により摺動摩耗性を評価した。また摩擦係数 (μ) は、摩耗試験時の回転トルク (T) を測定することにより下記の (1) 式より算出した。

$$\mu = T / (f \cdot r), \dots \dots \dots (1)$$

f : リング押し付け荷重, r : リング半径

なお、リング表面のピッカース硬さは Hv250 であり、参考までに、摩耗によるリングの重量減も測定した。

また、摩耗試験後のプレート、リングの各表面を X 線マイクロアナライザー (EPMA) にて観察した。

2.4 めっき皮膜の構造および表面酸化物の形態

皮膜組成によるめっき皮膜の結晶構造の変化を、Cu-K α 線を使用し、X 線回折法にて調べた。また、300°C×5 min 加熱後の酸化皮膜厚をオージェ電子分光装置 (AES) にて、表面酸化物の形態を X 線光電子分光装置 (ESCA) にて測定した。なお、AES のスパッタ深さは、既知の SiO₂ 標準試

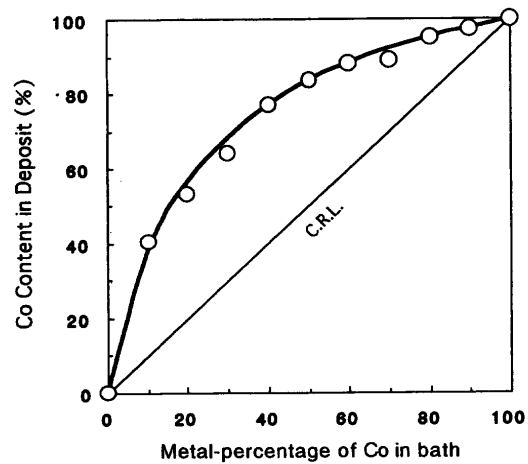


Fig. 1. Relationship between bath composition and alloy composition during electrodeposition of Co-Ni alloy.

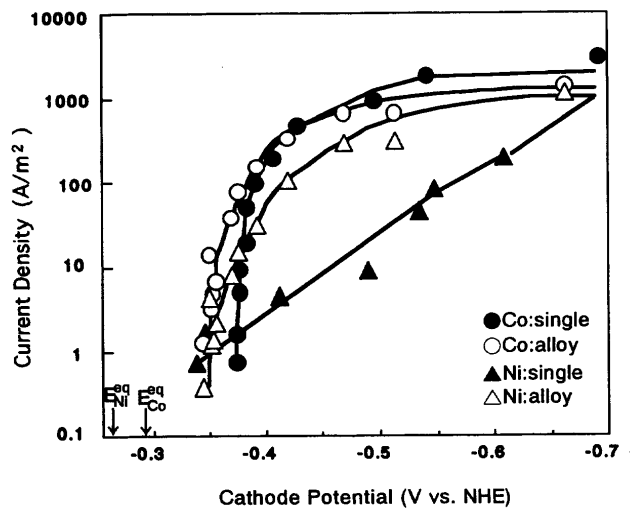


Fig. 2. Partial polarization curves for Co and Ni deposition from Co-Ni alloy plating bath and from their single baths. (Co²⁺:Ni²⁺=1:1)

料を基にスパッタレートを算出して測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 Co-Ni 合金の電析挙動

Fig. 1 に浴中の Co²⁺, Ni²⁺ トータルイオン濃度を一定として、Co²⁺ 濃度比を変化させた場合の電析皮膜中 Co 含有率を示す。皮膜中 Co 含有率は、全浴組成範囲において Co²⁺ の濃度比 (図中組成参照線 CRL で示す) よりかなり上部に位置している。Co と Ni の標準電極電位は、各々 -0.277 V, -0.25 V と接近しているが、Co の方が卑であるため、見掛け上は、卑な金属が優先析出する異常型共析⁹⁾ の挙動を示している。

皮膜中 Co 含有率が CRL より高くなる原因を明らかにするため、Co, Ni 単独浴と Co-Ni 合金浴からの各金属析出の部分分極曲線を測定した。Fig. 2 に示すように、各単独浴

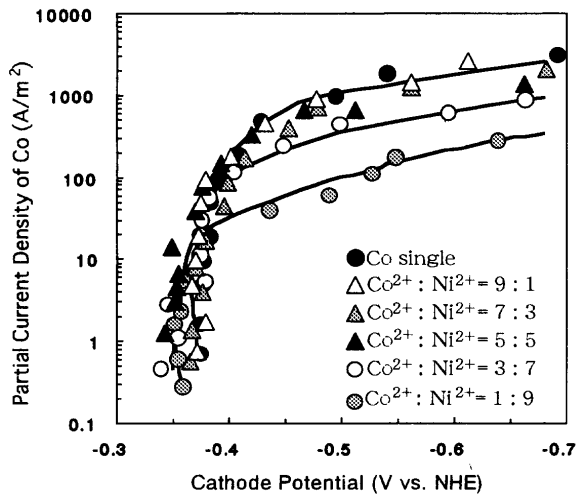


Fig. 3. Effect of bath composition on partial polarization curves for Co deposition.

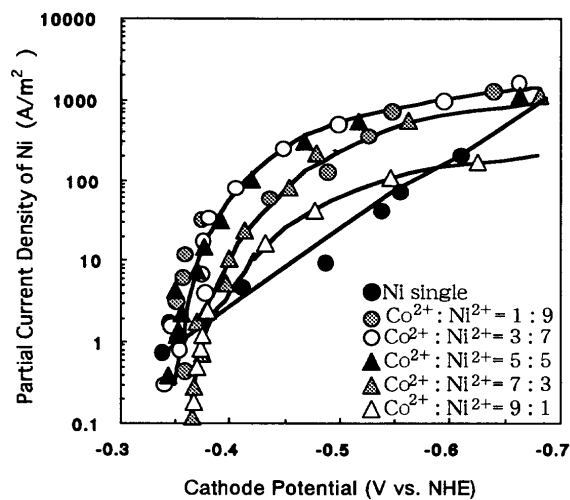


Fig. 4. Effect of bath composition on partial polarization curves for Ni deposition.

からのNi, Co析出の部分分極曲線を比較すると、いずれもそれらの平衡電位より約0.1V程度卑な電位から析出を開始しているが、Co析出に比べNi析出の方が大きく分極することがわかる。このため、合金浴からのNi析出は、単独浴からのそれに比較して復極しているが、その部分分極曲線はCoより卑な領域に位置する。よって、卑なCoの方が貴なNiより優先析出する。このように、Co-Niの電析挙動は、電位的には、異常型共析の形をとっているが、これは単に各単独浴からの電析挙動を反映したものとして説明できる。なお、合金析出により、Coも若干復極しているが、復極の程度は、Niの方が大きくなっている。また、合金浴からの各金属の拡散限界電流密度に達する電位を比較すると、Co: 約-0.43V, Ni: 約-0.47Vであり、Co析出の方が僅かではあるが先に拡散限界電流密度に達していることがわかる。

次に、浴組成を種々変化させた場合のCo, Ni析出の部分分極曲線をFig. 3, 4に示す。Fig. 3より、Coの析出は、

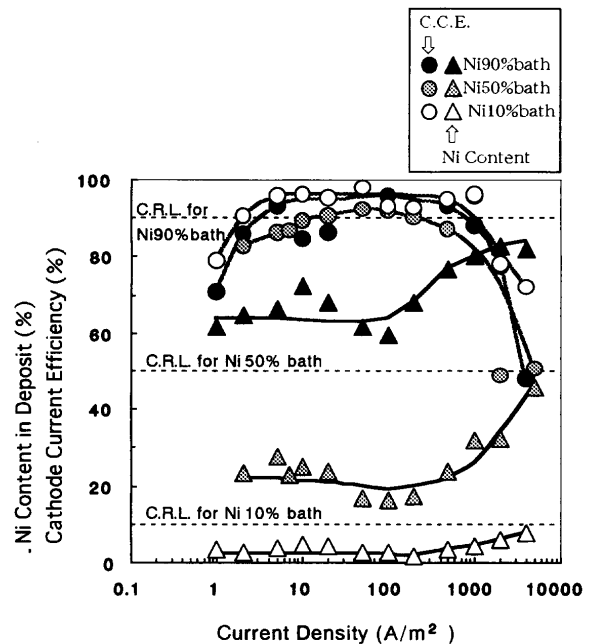


Fig. 5. Effect of current density on alloy composition and current efficiency for Co-Ni alloy deposition from various bath compositions.

拡散限界電流密度こそ浴濃度に依存して変化し、Co濃度が高くなるほど拡散限界電流密度も高くなっているが、これより貴な電位領域では、浴組成にかかわらず析出速度はほぼ一定であることがわかる。これに対して、Ni析出の部分分極曲線は、Fig. 4に示すように、浴組成によりかなり異なっている。Ni析出は、浴中にCoが10%存在するだけで単独浴からに比べ大きく復極し、復極の程度は浴中Co濃度が30~50%で最大となっている。浴中Co濃度が50%を超えると、復極の程度は、逆にCo濃度が高くなるほど小さくなっている。このような浴組成の変化による金属析出電位の貴な領域への移行の原因としては、合金化による金属の活量の低下¹⁰⁾が考えられる。しかしながら、本系の場合、析出電位の変化がNiのみに顕著にみられ、金属の活量低下だけで説明することは困難であり、より詳細な検討が必要である。

Fig. 5に、種々の組成の浴から得られた電析皮膜中のNi含有率および電流効率の電流密度依存性を示す。電流密度1~200 A/m²の範囲では、電析皮膜中Ni含有率は、いずれの浴組成においてもC.R.L. (浴中Ni²⁺濃度比)以下であり、Coが優先析出している。また、この範囲では電流効率は、高い値に保たれている。次に電流密度200 A/m²近傍で、Co析出が先に拡散限界電流に達するため(Fig. 2)、それ以上の電流密度範囲では、電流密度の増加とともに皮膜中Ni含有率は増加する。なお、Ni含有率が立上がり始める電流密度は、浴中Co濃度が高くなるほど高電流密度側にシフトしている。さらに、電流密度が2000 A/m²以上になると、Ni析出も限界電流に近づくため、電流効率が急激に低下する。

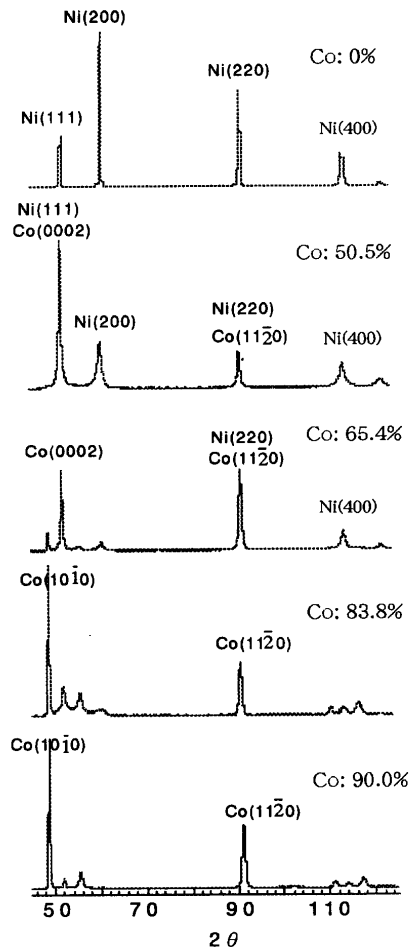


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of electroplated Co-Ni of various alloy compositions.

3・2 皮膜組成によるめっき皮膜構造の変化

各種組成の Co-Ni 皮膜の X 線回折チャート を Fig. 6 に示す。Co, Ni 各単体のピークが認められるのみで、金属間化合物は特に認められない。S. S. Abd El-Rehim らは、類似の皮膜について、 $\alpha(\text{Co})$, $\beta(\text{Ni})$ の固溶体相から形成されることを報告しており¹¹⁾、Fig. 6 のピークは、 $\alpha(\text{Co})$, $\beta(\text{Ni})$ 相に起因するものと考えられる。なお、Co の配向性は、皮膜組成により若干変化しており、Co% の増加に伴い、(0002) 面から (10 $\bar{1}$ 0) 面への配向となっている。

3・3 めっき皮膜の硬さに及ぼす皮膜組成の影響

Fig. 7 に、Co-Ni めっき皮膜の硬度に及ぼす皮膜組成の影響を示す。皮膜硬度は、Ni に Co が僅かに共析するだけで急激に上昇し、その後広い組成範囲で高い値を保持している。ただし、Co% が 60~100% の範囲では、Ni めっきと同レベルまで硬度は低下し一定となっていることから、 $\alpha(\text{Co})$ 相では組成が変化しても硬度は変化し難いことがわかる。これまでにスルファミン酸浴で、Co% が 40% 前後で皮膜の最高硬さが得られたという報告⁸⁾ がなされているが、本研究では、Co が 5% 程度で最高硬さに近い値が得られた。この原因については不明であるが、Co% が少ない範囲で硬度が急上昇していることから、結晶粒微細化等

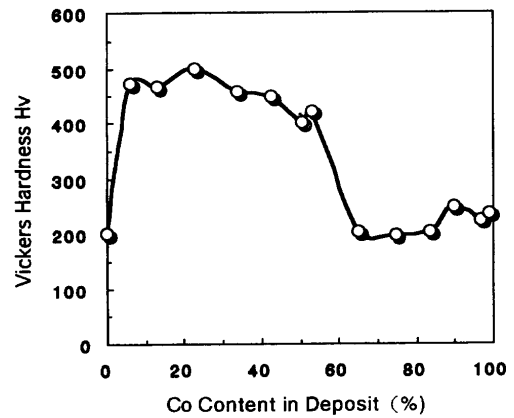


Fig. 7. Effect of alloy composition on vickers hardness of electroplated Co-Ni.

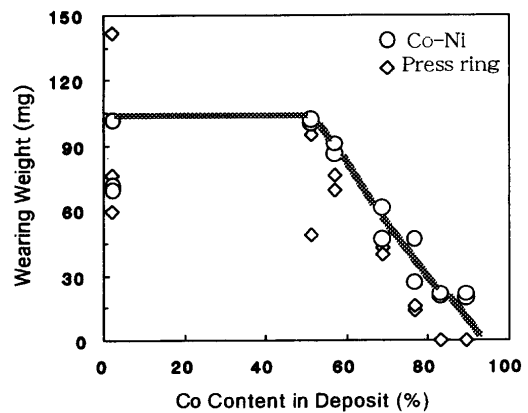


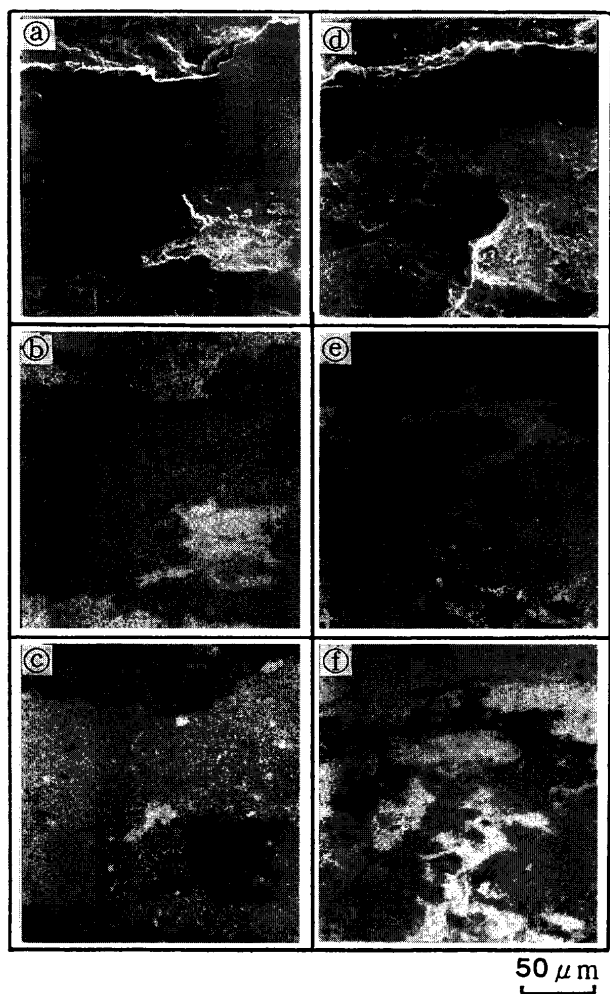
Fig. 8. Effect of alloy composition on sliding wear resistance of electroplated Co-Ni.

の固溶強化以外の強化機構¹²⁾ が働いていると考えられる。

3・4 耐摩耗性とめっき皮膜特性の関係

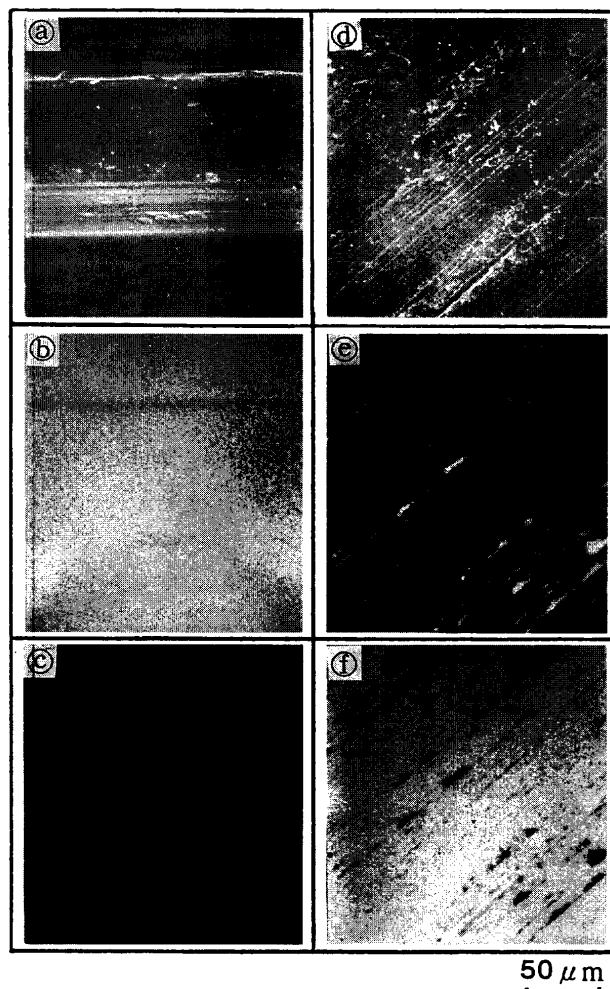
Fig. 8 に、Co-Ni 合金めっき皮膜の 300°C での耐摩耗性に及ぼす皮膜中 Co 含有率の影響を示す。Co-Ni 皮膜の耐摩耗性は、Co 含有率が 0% と 50% ではほとんど差が認められないが、Co 50% 以上の領域では、Co% が高くなるほど良好となる。また、供試材に押付けているリング側 (S45C) の摩耗量も供試材の摩耗量と同様の値となり、皮膜中 Co% が高くなるほど小さくなっている。

めっき皮膜中 Co 含有率が 50% と 90% の供試材の摩耗試験後の表面および供試材に押付けているリング側表面の EPMA 観察像を Fig. 9, 10 に示す。Co 含有率が 50% の供試材では、供試材表面、リング表面ともに引きちぎられたような荒れた凹凸が存在している。Co, Fe の特性 X 線像より、供試材側に Fe の付着が、リング側に Co の付着が認められることから、めっき皮膜とリング表面が凝着摩耗を起し、めっき皮膜、リング表面ともに剥離し、接触している相手側に移行して付着したと考えられる。なお、供試材の表面には、直線状の深い切削傷は生じていないことから、アブレイシブ摩耗までには到っていないと思われる。一方、Co 含有率が 90% の供試材では、局部的に軽い擦り傷が認



①SEM of Co-Ni ②Co of Co-Ni ③Fe of Co-Ni
 ④SEM of press ring ⑤Co of press ring ⑥Fe of press ring

Fig. 9. EPMA images of surface of electroplated Co-Ni film and press ring after sliding wear test. (Co content: 50%)



①SEM of Co-Ni ②Co of Co-Ni ③Fe of Co-Ni
 ④SEM of press ring ⑤Co of press ring ⑥Fe of press ring

Fig. 10. EPMA images of surface of electroplated Co-Ni film and press ring after sliding wear test. (Co content: 90%)

められる程度で、全体的に平滑なままである。Co, Fe の特性X線像よりリング側に線状に若干Coが付着していることから、僅かではあるがめっきが剥離し、リング側に移行していることがわかる。ただし、そのCo付着量は、Co含有率が50%の供試材に比べると非常に少なく、また、供試材表面にFeの付着がほとんど認められないことから、基本的に凝着摩耗が起り難くなっていると考えられる。

めっき皮膜の耐摩耗性に及ぼす因子については、従来より、1) 表面の硬さ⁶⁾、2) 表面の潤滑性⁶⁾、3) めっき皮膜の韌性¹³⁾等が報告されている。この中で3)のめっき皮膜の韌性は、Fig. 9に示したように摩耗試験後のめっき皮膜表面に割れが存在していないことから、本研究の耐摩耗性には特に影響を及ぼしていないと予想される。そこで、表面の硬さ、表面の潤滑性について、耐摩耗性との関係を以下に調査した。

Fig.11に耐摩耗性とめっき皮膜硬度の関係を示す。摩耗性とめっき皮膜硬度との間には特に相関関係が認められな

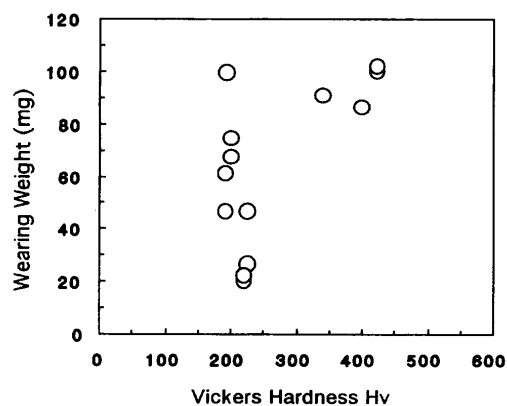


Fig. 11. Relationship between wear resistance and vickers hardness of electroplated Co-Ni.

い。従来より報告されているめっき皮膜（例えばNiめっき、Crめっき）の耐摩耗性は、硬度が高い方が優れているが¹⁴⁾、そのような傾向は全くみられない。アブレイシブ摩耗については、皮膜硬度の高い方が有利であることが知

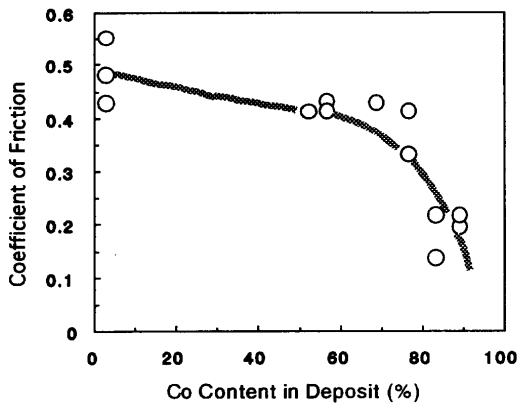


Fig. 12. Effect of alloy composition on friction coefficient of electroplated Co-Ni.

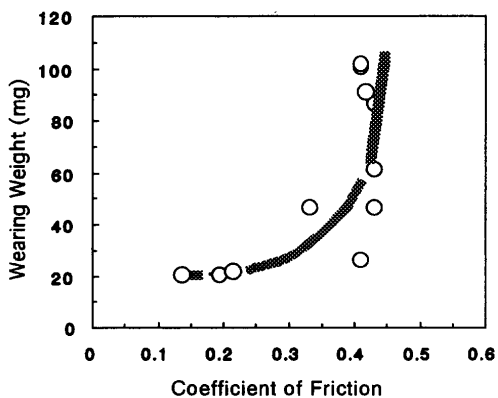


Fig. 13. Relationship between wear resistance and friction coefficient of electroplated Co-Ni.

られている⁶⁾。本研究での摩耗形態は、Fig. 9 に示したように凝着摩耗が主体であることが、皮膜硬度の影響が認められない一因として考えられる。

そこで次に、表面の潤滑性との関係を調査した。Fig. 12 にめっき皮膜の300°Cでの摩擦係数と皮膜組成の関係を示す。Co-Niめっき皮膜の摩擦係数は、皮膜中Co含有率が増加するほど小さくなり、特にCo70%前後を境に急激に低下している。Fig. 8 と Fig. 12 の結果より、めっき皮膜の耐摩耗性と摩擦係数の関係を Fig. 13 に整理した。耐摩耗性と摩擦係数の間には相関があり、摩擦係数が低くなるほど耐摩耗性は向上している。以上の結果から、Co-Niめっき皮膜においてCo%が高くなるほど耐摩耗性が向上するのは、Coの増加に伴いめっき皮膜の潤滑性が改善され、めっき皮膜と皮膜に押付けているリング間の凝着が抑制されたためと考えられる。

3・5 表面酸化皮膜層の分析

通常、めっき皮膜の潤滑性は、皮膜の硬度にも依存するがCo-Niめっきについては、摩耗性に及ぼす皮膜硬度の影響が認められないことから、むしろ表面に形成される酸化皮膜の影響を強く受けることが予想された。そこで、300°C×5 min加熱後のCo-Niめっき皮膜の酸化皮膜層の厚さ、形態に及ぼす皮膜組成の影響をAESおよびESCAにて

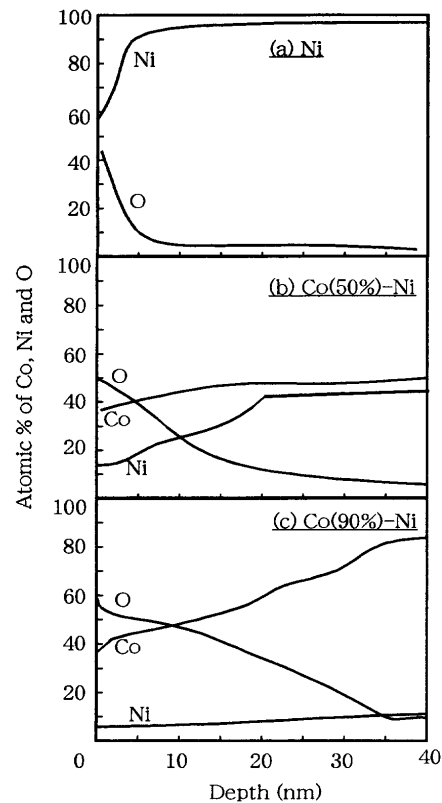


Fig. 14. AES depth profiles of O, Co and Ni for surface layer of coatings heat-treated at 300°C for 5 min.

調査した。Fig. 14 に、皮膜中Co含有率が0, 50, 90%の供試材のAESによる深さ方向元素分析結果を示す。酸素は、Coが0%の皮膜では、最表層部から極浅くまでしか分布していないのに対して、Co%が高くなるに伴い、表層部からより深くまで分布していることがわかる。酸化皮膜の厚さを、酸素の濃度が最高濃度から最小濃度までの中間濃度に達するまでの厚さとして測定すると、Co%が0, 50, 90%では、それぞれ、2.5, 9.4, 21.0 nm となり、Co%の増加とともに明らかに厚くなっている。また、Co50%の皮膜でCo, Niのプロフィールを比較すると、Niは内部(めっき層)に比べ表層(酸化皮膜層)の方が濃度が大きく低下しているのに対して、Coは内部と表層との濃度差が小さい。このことから、Coの方が選択的に表面に拡散して優先酸化されていることがわかる。このため、Co90%の供試材では、酸化皮膜は、Niの濃度が非常に低く、ほとんどCo系の酸化物より形成されている。

次に、Fig. 15 にCo含有率が50, 90%の皮膜の最表面のCo2p ESCA スペクトルを示す。CoOとCo₃O₄の結合エネルギーが近接しているため、CoOとCo₃O₄の明確な同定は困難であるが、スペクトルの形状から、最表面のCoは、CoO+Co₃O₄の混成体を形成していることが予想される。また、Co50, 90%の皮膜でCo酸化物の形態に特に有意差は認められないことから、それぞれの皮膜で、潤滑性に大きな差が生じたのは、酸化皮膜厚の差によるものと考えられる。

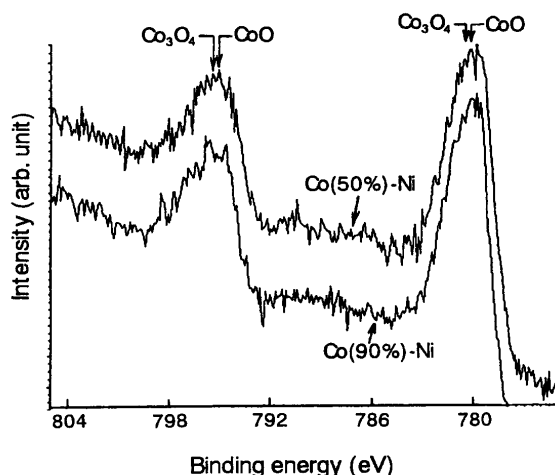


Fig. 15. XPS Co_{2p} spectra for surface layer of coatings heat-treated at 300°C for 5 min.

4. 結言

スルファミン酸塩浴からの Co-Ni 合金電析挙動を各浴組成下での部分分極曲線により調査し、また、Co-Ni めっき皮膜による耐摩耗性改善の要因を検討した結果、以下のことがわかった。

(1) Co-Ni 合金電析では全浴組成範囲において、単なる Co が優先析出する異常型共析の挙動を示す。

(2) 各単独浴からの Co, Ni 析出の部分分極曲線を比較すると、Ni 析出の方が Co 析出よりかなり分極している。このため、合金浴からの Ni 析出は、単独浴からの場合より復極しているものの、その分極曲線は Co のそれより卑

に位置している。このように、Co-Ni 電析挙動は、各単独浴からの電析挙動を反映したものとして説明できる。

(3) Co-Ni めっき皮膜の耐摩耗性は、Co50%以上の範囲では、Co含有率が高くなるほど良好となる。Co含有率が高くなると摩擦係数が低下していることから、凝着摩耗が抑制されたためと考えられる。

(4) Co含有率が高くなるとめっき皮膜の潤滑性が向上するのは、Coの増加に伴い、CoO+Co₃O₄の酸化皮膜が厚く形成されるためと考えられる。

文 献

- 1) H.Kanayama, A.Ichihara, Y.Watanabe, G.Hattori and K.Suzuki: *Kawasaki Steel Giho*, **14** (1982), 416.
- 2) M.Kitamura, T.Soejima, T.Kominami and T.Okubo: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), S159.
- 3) A.Ichihara, K.Kubota, E.tanno, K.Ishigame and S.Sato: *Kawasaki Steel Giho*, **12** (1980), 531.
- 4) A.Kubota, Y.Tsubota, Y.Tashiro and K.Yamasaki: *Mishimakosan Eng. Rep.*, **20** (1999), 21.
- 5) T.Hutamura: *Mishimakosan Eng. Rep.*, **19** (1998), 27.
- 6) 榎本英彦, 小見 崇: 合金めっき, 日刊工業新聞社, 東京, (1987), 123.
- 7) D.W.Endicott and J.R.Knapp Jr: *Plating*, **53** (1966), 43.
- 8) W.R.Wearmouth: *Trans. Inst. Met. Finish.*, **60** (1982), 68.
- 9) H.Fukushima, T.Akiyama, J.Lee, M.Yamaguchi and K.Higashi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **33** (1982), 574.
- 10) I.Ohno and S.Haruyama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **30** (1991), 735.
- 11) S.S.Abd El-Rehim, A.M.Abd El-Halim and M.M.Osman: *J. Appl. Electrochem.*, **15** (1985), 107.
- 12) 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), 8.
- 13) T.Yashiki, T.Nakayama and J.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 1156.
- 14) 川崎元雄, 小西三郎, 土肥信康, 中川 融, 林 忠男, 光村 武男: 実用電気めっき, 日刊工業新聞社, 東京, (1980), 138.