

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420735

研究課題名(和文)分子の複合共析によるナノ結晶めっき膜作製

研究課題名(英文)Fabrication of nano-crystalline plated films by codeposition of molecules.

研究代表者

松原 浩(MATSUBARA, Hiroshi)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：00202325

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：めっき浴に各種アミノ酸を添加し硬質めっき膜の作成を試みた。種々のアミノ酸について検討を行ったところ、ニッケルめっきにおいてはメチオニン、トリプトファン、リシン、ヒスチジンおよびアルギニンが、鉄めっきにおいてはアスパラギン、セリン、トレオニン、リシン、グルタミン、プロリンにおいてそれぞれ炭素が効率的にめっき膜内に共析する事がわかった。これにともなってめっき膜の結晶が微細化し硬さが上昇した。ホールペッチの関係が確認された。めっき時にアミノ酸は分解して炭素原子として共析する。本手法は炭素をめっき膜に取り込むために有効である事がわかった。

研究成果の概要(英文)：Fabrication of hard plated films were tried by adding some amino acids to plating baths. Methionine, Tryptophan, Lysine, Histidine, and Arginine were easily codeposited with nickel film. Asparagine, Serine, Threonine, Lysine, Glutamine and Proline were easily codeposited with iron film. The hardness of the films increased with the codeposition of carbon which came from the amino acids. Such hardness was due to fine crystal grain caused by the codeposition. The Hall-Petch relationship was observed in the film. Amino acid was decomposed when it was plated, and then carbon was deposited as atomic state. It was confirmed that this method is effective in order to fabricate the plated films which contain carbon.

研究分野：電気化学

キーワード：硬質めっき膜 アミノ酸 結晶粒微細化 ニッケルめっき 鉄めっき

1. 研究開始当初の背景

(1) めっき膜の硬さは結晶粒径と密接な関係がある。結晶質領域においてはホールペッチ則により粒径が小さいほどめっき膜は硬くなる傾向をしめす。粒径 3~5nm 前後のナノ結晶領域で Ni 系めっき膜は最も硬くなり、めっき膜のベース金属としての性質を保ったまま硬さを最大限に引き出すためにはこのようなナノ結晶組織のめっき膜の作成が重要である。

(2) めっき膜の微細構造制御法としては、異種元素の添加による合金化や、微粒子をめっき膜に取り込んで複合化する手法が知られており、これらはそれぞれ合金めっき、複合めっきと呼ばれており硬さの制御のほかさまざまな物性を有するめっき膜の作製法として広く用いられている。

(3) 以上のようなめっき膜の物性制御法としての従来の複合化手法に対して、めっき浴に添加した化学種が分子状態のままめっき膜中に取り込まれる現象(分子の複合共析)が知られており、この複合共析により分子をめっき膜と複合化することにより、めっき膜のベースとなる金属の結晶成長を阻害し、ナノ結晶組織を有する高硬度のめっき膜作製が期待される。

(4) 申請者はナノ粒子の複合めっきに対して独自の統一的解釈を行っており、本研究はその考え方をもとにその延長線上に企画立案されたものである。めっき法における分子の複合共析はめっき浴に複合共析させる化合物を添加するだけで簡単に行え、それによって炭素など一般的に共析が困難であるとされている元素が容易に複合化できる事となれば高硬度を筆頭とするめっき膜の物性改善手段のひとつとして工学的価値の高いものである。さらに複合共析の機構はこれまでほとんど明らかになっていないためこれを明らかにできれば学術的価値も高いと思われる。

2. 研究の目的

(1) ニッケルおよび鉄めっきにおいて各種アミノ酸をめっき浴に添加しアミノ酸由来の炭素がめっき膜中に共析する条件を探索する。

(2) アミノ酸がめっき膜のなかに取り込まれる際の共析挙動を解析し、分子のままめっき膜と複合化するか分解して複合化するかといった複合化機構を解明する。

(3) 炭素が共析しためっき膜の硬さを測定し、硬さと炭素含有量との相関を検討する。

(4) 硬質めっき膜の作製手法としての分子の複合共析法の有用性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 検討に用いるめっき浴の選定

本研究は硬質化に対し大きなニーズが見込まれるニッケルおよび鉄系めっき膜を検討対象とする。良好な膜質のめっき膜が安定して再現性良く作製できる金属イオンの下限濃度を探索する。ニッケルめっきについては、代表的なめっき浴とされているワット浴とスルファミン酸浴を中心に検討を行い、鉄めっきについては最も安定とされるクエン酸系浴について検討を行う。

(2) 検討に用いる添加化合物の選定

探索した各種めっき浴に炭素を含む種々の化合物を添加し、できためっき膜を組成分析し、分子状態でめっき膜に共析する化合物を探索する。ニッケルめっき、鉄めっきのそれぞれについてグリシンをはじめ、アラニン、バリン、セリン、トレオニン、イソロイシン、プロリン、アスパラギン、グルタミン、ロイシン、システイン、トリプトファン、チロシン、フェニルアラニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、メチオニン、リシン、ヒスチジン、アルギニンをめっき浴に微量添加し検討を行って、これらのなかから有効にめっき膜中に共析する化合物を探索することによって分子状態でめっき膜に共析する化合物のバリエーションを揃える。

(3) 分子の複合共析機構の解明

ニッケルめっき膜と鉄めっき膜のそれぞれについて、前項で検討した各種アミノ酸のなかから、高効率で炭素を共析できるものとめっき条件を選び出し、めっき膜中への炭素の複合化状態について検討を行い、分子がどのようにしてめっき膜中に取り込まれ、どのようにして炭素を共析するのか分子の複合共析機構をあきらかにする。

(4) 硬さ測定条件の確立と測定

前項までの検討で見出したいくつかのめっき膜について、めっき膜の硬さ測定にてきした条件を決定し、ニッケルめっき膜と鉄めっき膜のそれぞれについて硬さの精密測定を行う。

(5) めっき膜の硬さにおよぼす分子の複合共析の効果の検討

ニッケルめっき膜と鉄めっき膜のそれぞれについてめっき膜の組成と硬さの相関について詳細に検討しめっき膜の硬さにおよぼす分子の複合共析の効果を明らかにする。めっき膜中の炭素含有量と硬さの相関、およびめっき膜中の炭素含有量と結晶粒径の相関を検討し、硬さ発現の原因を考察する。

(6) めっき膜の高硬度発現に対する分子の複合共析のポテンシャルの評価と材料設計指針の確立

ニッケルめっき膜と鉄めっき膜のそれぞれについて、多結晶金属組織の硬さをあらわす基

本則であるホールペッチ則および逆ホールペッチ則との相関を軸として具体的に本手法の持つ硬質めっき膜作製に対するポテンシャルを評価する。

4. 研究成果

(1) ニッケルめっきにおいてはメチオニン、トリプトファン、リシン、ヒスチジンおよび

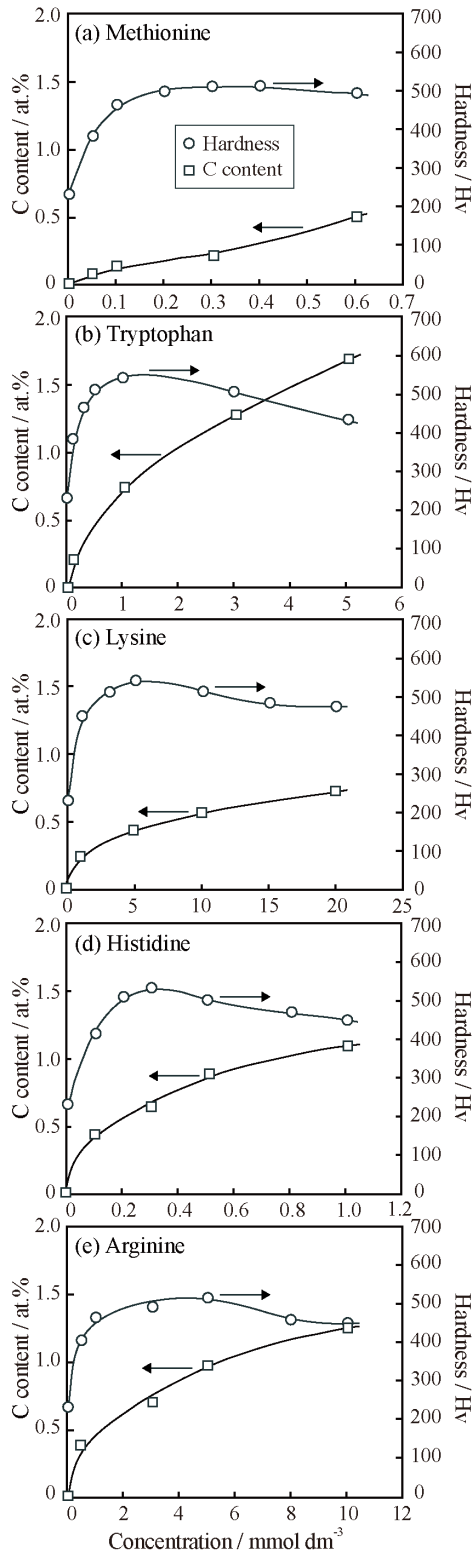


図1 ニッケルめっき膜へのアミノ酸添加による炭素共析と硬さの変化

アルギニンについて、めっき膜中に炭素が高効率で共析することがわかった。また、鉄めっきにおいてはリシン、セリン、トレオニン、アスパラギン、グルタミンおよびプロリンについて、めっき膜中に炭素が高効率で共析することがわかった。

(2) ニッケルめっきにおいてはメチオニン、トリプトファン、リシン、ヒスチジンおよびアルギニンについて、めっき浴中への炭素添加にともない図1のようにめっき膜中に炭素が共析し、硬さが増加することがわかった。

(3) ニッケルめっきにおいてみられたアミノ酸添加にともなう硬さの変化は粒径と相関が見られ図2に示すようにいずれのアミノ酸についても添加とともに粒径が減少し粒径約10nm以上の領域ではそれとともに硬さが増加しホールペッチ則に従っていることが明らかとなった。

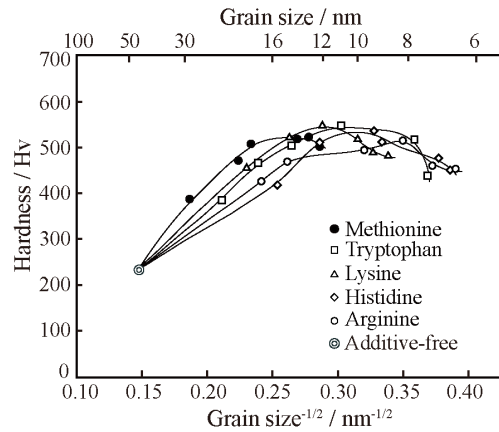


図2 ニッケルめっきの粒径と硬さの関係

(4) 図3に示すように鉄めっきにおいてはニッケルめっき膜よりも膜中に炭素が多く共析できることがわかった。

(5) 鉄めっきにおいてみられたアミノ酸添加にともなう硬さの変化は粒径と相関が見られ図4に示すようにいずれのアミノ酸についても添加とともに粒径が減少し粒径約18nm以上の領域ではそれとともに硬さが増加しホールペッチ則に従っていることが明らかとなった。

(6) めっき膜に取り込まれやすいアミノ酸は分子状の複数箇所をめっき表面に吸着しておりこのためめっき時に錯体が脱配位子を起こしにくくめっき膜に取り込まれやすい傾向となると推定された。

(7) アルギニンを例にとりアミノ酸分子のめっき膜中への複合共析挙動について詳細に調べたところ、アミノ酸分子はめっき膜に取り込まれる際に分解して炭素原子の状態でめ

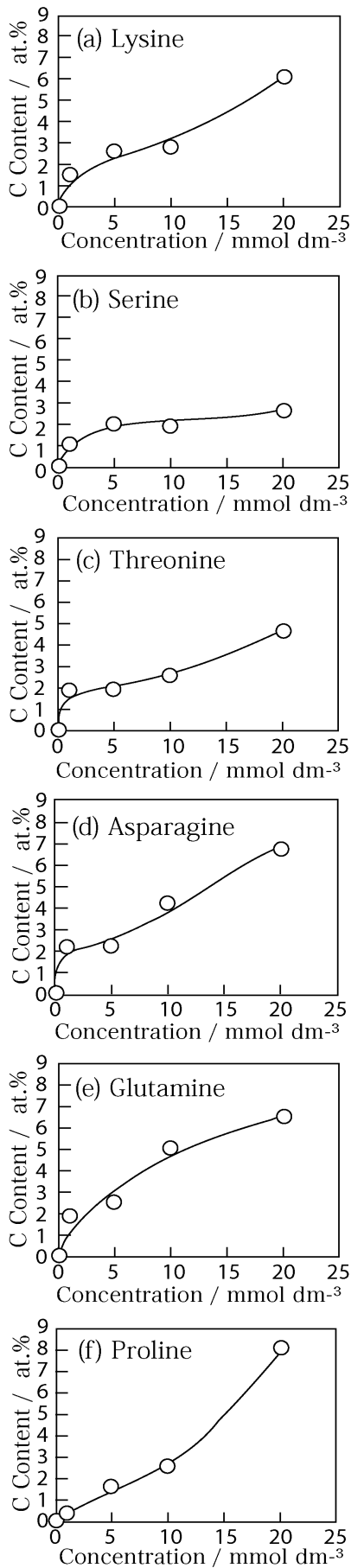


図3 鉄めっきへのアミノ酸添加にともなう炭素共析

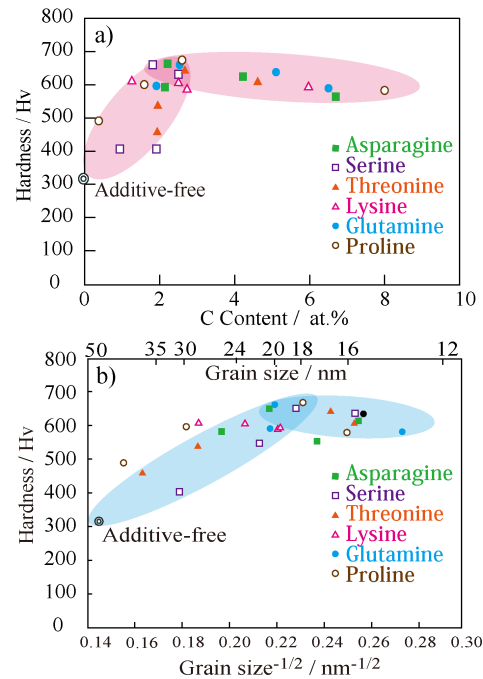


図4 鉄めっきにおける炭素含有量および粒径と硬さの関係

つき膜内に取り込まれている事がわかった。

(8) アミノ酸をめっき浴に添加し分子の複合共析を起こさせることでめっき時にアミノ酸は分解し原子状で炭素を共析させることが可能である。この手法によりこれまで合金化が困難とされてきた炭素を極めて容易にめっき膜中に合金化し、めっきの結晶を微細化させて高硬度を発現することが可能である。以上よりこの手法は高硬度めっき膜の作製において非常に有効であると結論される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

①永井太一、程内和範、松原浩;「電析ニッケルめっき膜へのアミノ酸の共析」、表面技術、査読あり、66巻(2015)、p. 59-64.

〔学会発表〕(計3件)

①鮫島彰吾、程内和範、松原浩、工藤孝一;「Feめっき膜中へのアミノ酸の共析」、表面技術協会第132回講演大会、2015年09月09日、長野市、信州大学.

② 鮫島彰吾、程内和範、松原浩、工藤孝一;「アミノ酸添加による高硬度めっき膜の作製」、電気化学会北陸支部/表面技術協会関東支部 合同講演・見学会、2015年10月20日、長岡市、長岡グランドホテル.

③ Hiroshi Matsubara, Shogo Samejima, Kazunori Hodouchi and Kouichi Kudou ;

"Effect of Amino Acid Additives on the Hardness of Fe plated films", The 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2016年08月24日、Den Haag, Netherland.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松原 浩 (MATSUBARA, Hiroshi)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：00202325