

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550172

研究課題名(和文) 超硬質 Ni/ナノ-マイクロダイヤモンド複合皮膜の開発

研究課題名(英文) Preparation of super hard Ni /nano- and micro-diamond particles composite coatings

研究代表者

佐治 哲夫 (Saji Tetsuo)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60142262

研究成果の概要(和文)：以下の研究成果が得られた。(1)泳動電着法と無電解めっきを組み合わせた二段階法による Ni-B/ダイヤモンド複合めっきでの硬度は、加熱処理により湿式法で得られた最も高い2,500 Hvであった。(2)沈降共析法による Ni-P/ダイヤモンド複合めっきでは、得られた皮膜の硬度は1,700 Hvであった。(3)定電流電解に基づく懸濁法による複合めっきでは、粒子サイズが大きい程高くなり、2ミクロンで2,300 Hvであった。このように高い硬度を示したのは、合金が高い硬度を有することと、高い粒子含有率等に起因すると結論された。

研究成果の概要(英文)：Super hard Ni-B/diamond composite coatings were prepared by wet methods. The coating of the first method was composed of electrophoretic deposition of diamond particles with electroless deposition of Ni-B matrix. The Vickers micro-hardness of the coating was 2,500 Hv after heat treatment. The coating of the second method was prepared by electrodeposition of Ni-B/diamond coating from Ni-B bath dispersing diamond particles. The micro-hardness of this coating was 2,300 Hv after heat treatment. The formations of super hard coatings were ascribed to the hardness of diamond and Ni-B matrix.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：複合材料・物性、ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

一般に硬質皮膜は機械部品、切削工具等に多

く用いられている。硬い表面の作成法は気相蒸着法と湿式法である電気めっきの二つに大別される。気相法による DLC や TiC の皮膜の硬度は 3,000 Hv に達するが、装置が高価で量産に向いていないため高コストである。一方、著者の知る範囲では、低コストの湿式法である電気めっきでは、最も硬い α - Si_3N_4 複合めっき皮膜でも硬度は 2,000 Hv (星野重夫編著、硬い表面、槇書店 (1998)、p105) であり、より硬い皮膜の作製法の開発が望まれている。

複合めっきは、電気めっきや無電解めっきによる析出金属マトリックス中に粒子を含む複合皮膜の作製法であり、各種の複合めっきが開発され、多方面で実用化されている。特にダイヤモンド等の硬いセラミックス粒子とニッケル (Ni) との複合めっきは、高い耐磨耗性を有し、切削工具や金型の表面処理等に利用されている。これらの性能は、粒子含有率と金属マトリックスの硬度に依存している。複合めっきの作成法は電解法と無電解法の二つに分類できる。電解法では、めっき浴にセラミックス微粒子を分散させ、金属イオンの還元とともに微粒子を取り込み複合化するが、分散剤が脱着しないため、粒子の含有率は通常 20 vol.% 以下であり、高い含有率の複合めっきは得られていない。もう一つの電解法である沈降共析法では、高い粒子含有率が得られるが、硬度の高い複合めっきは得られていない。一方、無電解法では、得られる Ni-P (または Ni-B) の硬度は高いが、金属マトリックスの成長が遅いため含有率は数 vol.% 程度であり、その硬度は 1,500 Hv が上限であった。

2. 研究の目的

以前、我々は、ダイヤモンド含有率が 58 vol.% に達する複合皮膜の作成に成功して

いるが、これらの Ni/ダイヤモンド複合皮膜の最高の硬度は約 1,000 Hv であった。しかし、この硬度では機械部品、切削工具等に十分でなく、より高い硬度を有する皮膜の作製法の開発が必要である。このように粒子含有率が高くても硬度があまり高くない理由は金属マトリックスである Ni の低い硬度に起因する。そこで、本研究は、湿式法による硬度が 2,000 Hv を超える硬質皮膜の作成法の確立を目的として、Ni より高い硬度を有する Ni-P、Ni-B 等の Ni 合金を金属マトリックスとした Ni/ナノマイクロダイヤモンド複合皮膜を作製する。

3. 研究の方法

これまでに、還元により分散能が失われる分散剤を用いることにより、含有率が 60 vol.% に達する Ni/ダイヤモンド複合めっきを作成できることを実証している。また、これらの皮膜の硬度は粒子含有率の増加とともに高くなり、耐磨耗性も改善した。この皮膜の最高硬度は 1,000 Hv であったが、この硬度が期待したほど高くなかったことは、金属マトリックス (Ni) の硬度 (200 Hv) に起因すると考えられる。本研究では、高い硬度を有するめっき皮膜の作成法を確立することを目的として、高い硬度を有するセラミックス粒子と高い硬度の Ni 合金を金属マトリックスとする複合めっきの作成を試みる。

Ni 合金 (Ni-B、Ni-P) を金属マトリックスとし、最も高い硬度を有するダイヤモンド粒子との超硬複合めっき皮膜を作成すべく、以下の事項を計画した。

(1) 二段階法による Ni 合金/ダイヤモンド複合めっき

純ニッケルの硬度は約 200 Hv であるが、Ni-P 及び Ni-B 合金の硬さは、析出したままの状態では 500~800 Hv を示し、350~400 °C

で熱処理すると結晶化により 1,000~1,200 Hv に達することが知られている。第一段階で泳動電着法により数十ミクロンの厚さのダイヤモンド粒子薄膜を作成し、第二段階で無電解めっきにより Ni 合金めっき（二段階法）を行なった。

Ni とホウ素の合金の硬さは、ホウ素の含有率と処理温度に依存し、析出したままの状態では 800 Hv を示し、400 °C で熱処理すると 1200 Hv に達することが知られている。そこで、2-1 と同様の方法でダイヤモンド粒子の薄膜を作成し、続いて、無電解法より Ni-B めっきを行なった。

(2) 沈降共析法による Ni-P/ダイヤモンド複合めっき

第一段階で基板の上にダイヤモンド粒子を沈降させ、第二段階で定電位電解めっきにより Ni-P 合金めっきを行ない Ni-P/ダイヤモンド複合めっきを行った。

(3) 懸濁法による Ni-B/ダイヤモンドの複合めっき

20 と 21 年度において、二段階法による Ni 合金/ダイヤモンド複合めっき、及び沈降共析法による Ni-P/ダイヤモンド複合めっきの作製に成功し、得られた皮膜の硬度が非常に高いことを確認した。しかし、これらの作製に時間が掛ることと皮膜の平滑性に問題があった。そこで、22 年度では、一段階である懸濁法による電解めっきにより 2,500 Hv を超える硬度を有し平滑で、耐磨耗性と潤滑性に優れた硬質皮膜の作成法の確立を目的とし、種々の硬い Ni 合金を金属マトリックスとした硬度の高いダイヤモンド微子の含有率の高い皮膜を作成し、その硬度、耐磨耗性等の諸性質を調べ、さらに、実用化の可能性を検討すべく、22 年度は上記の研究

を継続するとともに、以下の研究の実施を計画した。

4. 研究成果

(1) 二段階法による Ni-B/ダイヤモンド複合めっき

ダイヤモンド粒子の含有率を増加させるため、以下のような 2 段階プロセスで Ni-B/ダイヤモンド複合めっきを作製した。1 段階目では、泳動電着法によりダイヤモンド薄膜を作製した。カソードには Ni-B 下地めっきした Fe 板、アノードには炭素板を使用し、極板間距離は 1 cm とした。

2 段階目は、1 段階目でダイヤモンド粒子を泳動させた基板に、Ni-B 無電解めっきを行った。

作製した Ni-B/ダイヤモンド複合めっきの表面 SEM 像より、ダイヤモンド粒子がめっき中に取り込まれていることが分かった。複合めっき中のダイヤモンド粒子含有率は 56.5 vol. %、Ni-B マトリックス中の B 含有率は 4.5 wt. % であった。2 段階法により、粒子含有率が大きく向上することが確認された。

Fig. 1 に、硬度測定の結果を示す。得られた皮膜の硬度は 1900 Hv であったが、300 °C で 1 時間加熱処理することにより湿式法で得られた最も高い 2,500 Hv であった。これは湿式法で作製しためっきの中では、最も硬いめっきであり、乾式法で作製した TiAlN めっきの硬度に匹敵する。Vickers 微小硬度試験のように、試料表面に圧子押し付け、その圧痕の大きさで硬度を評価する場合、塑性変形の度合いが重要となってくる。塑性変形は、本研究の複転位の移動により生じる現象であり、転位の移動が阻害されたとき塑性変形は小さくなり、すなわち、硬度が高い合

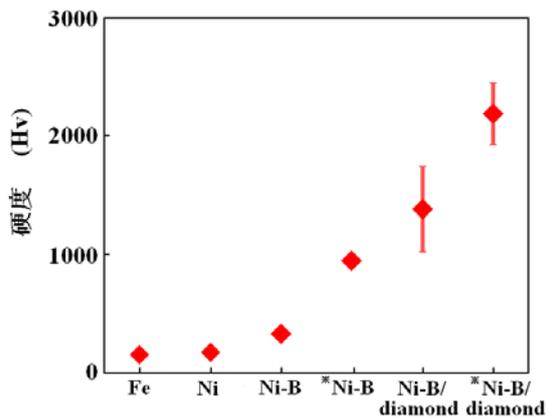


Fig. 1 二段階法による Ni-B/ダイヤモンド複合めっきの硬度

金めっきの硬度上昇には、以下の3点が起因すると考えられる。まず、Bの含有による固溶体硬化の影響である。これは、マトリックス中にB原子が過飽和に混入し、B原子に転位が固着したためだと考えられる。次に、熱処理に伴った析出硬化も起因している。過飽和固溶体を形成していたNi-Bマトリックスは、熱処理によってNi₃B、Ni₂Bを形成し、微結晶化したことにより、転位の移動を阻害したものと考えられる。これらの微結晶はXRD解析によって確認された。最後に、ダイヤモンド粒子の分散硬化である。Ni-Bマトリックスの第2相として、ダイヤモンド粒子を高含有させたことにより、これも粒子が転位の移動を妨害する一因となった。これらの影響により、塑性変形が生じづらくなり、硬度は上昇したと考えられる。

(2) 沈降共析法を用いた Ni-P/サブミクロンダイヤモンド粒子複合めっき

沈降共析法とは、粒子を分散させためっき浴中に基板を静置して粒子を堆積後、電気めっきにより粒子を金属マトリックス中に埋めて複合めっき膜を作製する方法である。現在、沈降共析法を用いた複合めっき膜の作製は、定電流電解法で行われている。沈降共析

法では、従来の複合めっき作製法より多くの粒子を取り込むことができるが、金属析出と水素発生との電位が近い場合には、定電流電解めっき中に水素が発生するため、比較的小さな粒子ではめっき中に粒子が舞い上がり、複合めっきを得ることが出来ない。したがって、水素が発生しない電位で定電位電解めっきを行えば、ダイヤモンド粒子の含有率の高い複合めっきを作製できることが期待される。そこで本研究では、比較的高硬度な金属マトリックスである Ni-P と超高硬度ダイヤモンド粒子を複合させることによる、硬度、耐磨耗性共に優れた複合めっき膜の開発を目的とし、定電位電解による沈降共析法を用いた Ni-P/サブミクロンダイヤモンド粒子複合めっきを作製し、諸性質を検討した。

CVのボルタモグラムは、-0.7 V (vs. Ag/AgCl)付近から Ni²⁺の還元電流が観測され、約-0.9 Vにピークを示した。これより卑な電位では水素発生に起因する還元電流が観測された。すなわち、-0.9 V以下の電位では Ni²⁺の還元のみが進行していると考えられる。そこで、-0.75~-0.9 Vで定電位電解めっきを行い、沈降共析法により複合めっきを作製した。得られた被膜の硬度は、-0.80 Vで最大(640 Hv)を示した。これは、-0.80 Vでは水素発生が最小限に抑えられ、かつ Ni²⁺の還元が進行する電位であるためと考えられる。また、得られた被膜を空气中で焼成したところ、硬度は最大1780 Hvにまで増加した。この硬度上昇は、焼成前のマトリックスは Ni と P のアモルファス構造であるのに対して、焼成後は硬質結晶である Ni₃P合金が生成したためと考えられる。また、共析させるダイヤモンド粒子径(100, 250, 400, 1000 nm)を変化させたところ、100 nmで硬度が最大となった。

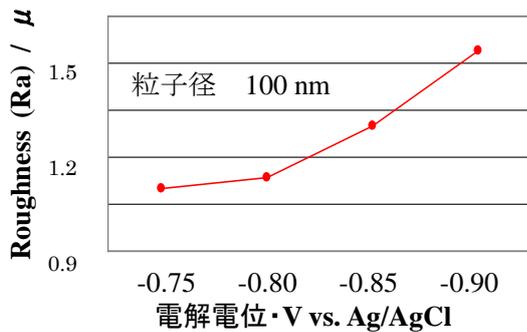


Fig. 2 表面粗さの電解電位依存

次に、表面粗さの測定結果より、電解電位が卑になるほど表面の平滑性が良くなっており、電解電位依存性が確認された。これは、より卑な電解電位では水素発生の程度が増加した結果、沈降したダイヤモンド粒子が脱離するため、表面粗さが増加したと考えられる。また、粒径が小さくなるほど表面の粗さは小さくなっており、粒径依存性が確認された。これは、粒径が大きくなることでめっき表面及び表面近くの粒子の出っ張りが大きくなり、表面が粗くなったと思われる。以上の結果より、定電位電解を用いることで、沈降共析法でも Ni-P/サブミクロンダイヤモンド粒子複合めっきを作製できることが明らかとなった。

(3) 懸濁法による硬質 Ni-B/ダイヤモンド複合めっき

二段階法を用いた硬質 Ni-B/ダイヤモンド複合めっきは、高い粒子含有率、高い硬度が得られる一方、作製に長時間を要し、また2つのステップを踏まなければならないという欠点がある。そこで本研究では、めっき浴中に粒子を分散させ、金属マトリックスと粒子を共析する懸濁法に注目し、一段階で高硬度複合めっきを作製することを目指した。

① 複合めっき膜の表面形態

粒径の異なるダイヤモンド粒子を用いて懸濁法により作製した Ni-B/ダイヤモンド複合めっき膜の表面形態は、0.25 μ m の小さい粒

子を用いた場合にもダイヤモンド粒子は複合めっき膜中に均一に分散していた。また、11 μ m よりも大きなダイヤモンド粒子を添加した場合には粒子はほとんどめっき膜に組み込まれなかった。

② 複合めっき膜の硬度へのダイヤモンド粒子の粒径の影響

粒子サイズの異なるダイヤモンド粒子を用いて作製した Ni-B/ダイヤモンド複合めっき膜の硬度を Fig. 3 に示す。このように、ダイヤモンドの粒径によって複合めっき膜の硬度は大きく変化した。このように、ダイヤモンドの粒径によって複合めっき膜の硬度は大きく変化した。

粒子サイズが大きい 9.2 μ m のダイヤモンド粒子を用いた場合に硬度は最大となり 1900 Hv に達した。さらに大きなダイヤモンド粒子を用いると、粒子がマトリックス中に共析しないことが光学顕微鏡写真から確認された。

Fig. 3 から分かるように、加熱処理により Ni-B めっき膜の硬度が上昇し、添加するダイヤモンドの粒子サイズが大きいものほど硬度は高く、最大 2,300 Hv であった。

Ni-B/ダイヤモンド複合めっきが高い硬度を示した理由として、金属マトリックスの (a) 結晶粒微細化硬化、(b) 固溶体硬化 (c) 析出硬化、及び高い粒子含有率による (c) 分散硬化等が考えられた。

このように、二段階法により作製された複合めっきと同程度の硬さを有する硬質めっきが、一段階のステップで作製できることが明らかとなった。

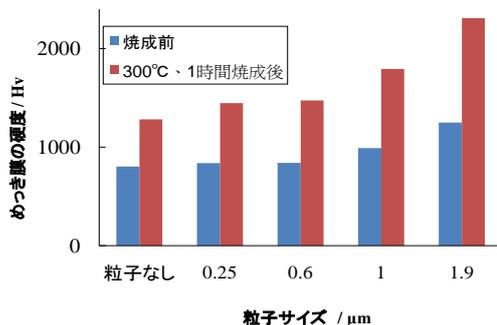


Fig. 3 焼成前後の複合めっき膜の硬度

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Hitoshi Ogihara, Atsushi Hara, Kazuyuki Miyamoto, Nabeen K. Shrestha, Takeshi Kaneda, Shigenori Ito, Tetsuo Saji: Synthesis of super hard Ni-B/diamond composite coatings by wet processes; *Chem. Commun.*, **46**, 442-444 (2010), 査読有
- ② 羽迫義浩、照山周一郎、ナビーン K. シュレスタ、荻原仁志、佐治哲夫: アゾベンゼン修飾界面活性剤とナノおよびマイクロ WC 粒子を用いた Watt 浴からのパルス電解による Ni-WC 複合めっき皮膜の作製; *表面技術*, **60** 448-452 (2009), 査読有
- ③ 草開一樹、荻原仁志、岩田瞬、ナビーン K. シュレスタ、佐治哲夫: アゾベンゼン修飾界面活性剤および SiC 粒子を含有する Watt 浴から電析された Ni-SiC 複合めっき皮膜の諸特性に及ぼすパルス電解の効果; *表面技術*, **59**[9] 605-609 (2008), 査読有

[学会発表] (計 4 件)

- ① 宇田川華織, 宮本起孝, 荻原仁志, 佐

治哲夫; 硬質Ni-B/ダイヤモンド複合めっきの作製および諸性質の検討、表面技術協会、2010年9月7日、東北大学 (仙台市)

- ② 宇田川華織, 荻原仁志, 佐治哲夫; 硬質Ni-B電解めっきの作製と諸性質の検討、表面技術協会、2009年9月18日、幕張メッセ (千葉市)
- ③ 宮本起孝, 原 淳, 荻原仁志, 佐治哲夫; 硬質Ni-B/ダイヤモンド複合めっきの作製とその諸性質の検討、表面技術協会、2009年9月18日、幕張メッセ (千葉市)
- ④ 花村謙太郎, 荻原仁志, 佐治哲夫; 沈降共析法を用いたNi-P/サブミクロンダイヤモンド粒子複合めっきの作製、表面技術協会、2008年9月2日、近畿大学本部キャンパス (東大阪市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐治 哲夫 (SAJI TETSUO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 60142262

(2) 研究分担者

荻原 仁志 (OGIHARA HITOSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 60452009