

機関番号：13102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560648

研究課題名（和文） 粒子分散型固体超潤滑材料創出を目的としたナノ粒子複合めっき機構の解明

研究課題名（英文） A Study on the Mechanism of Nano-particle Composite Plating for Solid Lubricating Materials.

研究代表者

松原 浩 (MATSUBARA HIROSHI)

長岡技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：00202325

研究成果の概要（和文）：固体超潤滑材料を高い生産性で作成する手法およびその原理を確立する事を目的として、錯形成剤に注目しめっき浴条件を精査することによって多量（～14%）のナノダイヤモンド粒子をニッケル、ニッケル・タングステン合金、および銅系めっき膜の金属マトリクスに共析する条件をそれぞれ見出した。また、ナノ粒子と金属イオンとの相互作用のほか、ナノ粒子とめっき析出フロンティア（析出反応が進行しているめっき表面）との相互作用が重要であるとする、より一般性の高いナノ粒子複合めっき機構を確立した。

研究成果の概要（英文）：A fabrication method of nickel, nickel-tungsten alloy and copper-ND composite films with a large ND content of(～14%) was established in order to produce solid lubricating materials with high productivity. It was suggested that both the interactions between nanoparticles and metal ion and between nanoparticles and deposition frontier were important for the effective incorporation of nanoparticles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：電気化学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：複合材料・物性、複合めっき、ナノダイヤモンド、固体潤滑材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 超平滑・高硬度な摺動面創成に対するニーズは非常に大きく、潤滑剤を用いずに高い潤滑性が得られれば摺動材料技術の革新的進歩につながるインパクトがある。

(2) ナノダイヤモンドは金属マトリクス中に複合化する事により上記潤滑性をもつ材料が得られる事が知られていた。

(3) めっき法によるナノダイヤモンドの複合化は困難とされていた。

2. 研究の目的

(1) ナノ粒子を安定して多量に共析できるような複合めっき機構を解明・樹立する。

(2) 上記を利用してこれまで実現できなかった

た、種々のナノ粒子複合材料を作製する。

3. 研究の方法

(1) ナノダイヤモンド粒子と金属イオンとの相互作用発現条件および、ナノダイヤモンド粒子と金属イオンとの相互作用の確認を行うことにより、ナノダイヤモンド粒子の複合めっき機構を解明する。

(2) 上記を利用してニッケルおよび銅を中心に種々のナノ粒子複合めっき膜を作成する。

(3) 以上より、より一般性の高いナノ粒子複合めっき機構を確立する。

4. 研究成果

(1) ナノダイヤモンド粒子と金属イオンとの相互作用発現条件として、混酸熱処理を行ったナノダイヤモンド粒子にクエン酸錯体が吸着する現象を確認した。ニッケル、ニッケル・タングステン合金のそれぞれのマトリクスについてナノ粒子上に金属イオンを吸着等によって付与し、金属イオンが還元析出する際に金属マトリクス中にナノダイヤモンド粒子を効率よく取り込むための条件が見出された。また、上記錯体を溶解させた水溶液の吸光度の変化よりナノダイヤモンド粒子表面に吸着した金属イオンの量を定量した。

(2) めっき析出フロンティアへのナノダイヤモンド粒子の吸着にともない、めっき速度はやや低下し、カソード分極曲線は卑側にシフトする事が確認された。

(3) 新規ナノ粒子複合めっき膜のバリエーションとめっき機構確立のための基礎データ集積を行った。

初年度で基本を確立したナノ粒子複合めっき膜の作製法を精査し、可能な限り作製条件を変化させ、作製可能なナノ粒子複合めっき膜のバリエーションを充実させた。これまで作成されていなかった銅系めっき膜を新規マトリクス材料として選定し、従来のニッケル系めっきに銅を種々の割合で含有する多種多様な新規超分散ナノ粒子複合薄膜を作製することにより、ナノ粒子複合めっき機構確立のためのデータを集積した。

(4) 上記の検討により得られたナノ粒子複合めっき膜作製条件とナノ粒子の共析量との相関をナノ粒子と金属イオンとの相互作用（親和性）（図1）の観点から総合的に考察したところ、想定しているナノ粒子の高効率複合化メカニズムに反例は見つからな

かったため、より一般性の高いナノ粒子複合めっき機構であることがわかった。

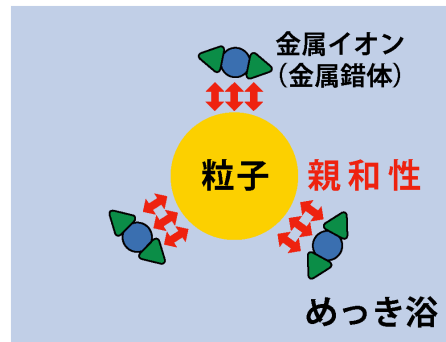


図1 ナノ粒子と金属イオンとの親和性

(5) これまでに得られたナノ粒子複合めっき膜作製条件とナノ粒子の共析量との相関をナノ粒子と金属イオンとの相互作用の観点から総合的に考察し、申請者が想定しているナノ粒子の高効率複合化メカニズムの妥当性を検証したところ、ナノ粒子と金属イオンとの相互作用のほか、ナノ粒子とめっき析出フロンティア（析出反応が進行しているめっき表面）との相互作用（親和性）（図2）が重要であるとする、より一般性の高いナノ粒子複合めっき機構が確立できた。



図2 ナノ粒子とめっき析出フロンティアとの親和性

(6) 前項の検討により確立しためっき機構より、工学的、ならびに実用的価値の高い系を念頭に、新たにチタニアナノ粒子を含むナノ粒子複合めっきに関する検討を行った。本研究より得られたナノ粒子の複合めっき機構を応用しめっき条件を最適化する事によって、17%もの多量のチタニアナノ粒子を含むナノ粒子複合めっき膜を作製することに成功した。

(7) 以上の研究により、図3～図5に示すような各種めっき膜についてナノ粒子を多量に複合化させた種々の新規めっき膜が作成

できた。すなわち、ニッケルめっきについては無電解めっきおよび電解めっきについて高い含有量のナノダイヤモンド複合めっき膜が作成できた(図3)。ニッケル・タングステン合金めっき膜については無電解めっき法により高い含有量のナノダイヤモンド複合めっき膜が作成できた(図4)。さらに、銅系めっき膜についてはこれまでナノダイヤモンド複合めっき膜は全く報告が見られなかったにもかかわらず、本研究により提案した複合化機構を応用することにより、高い含有量の電解めっき膜、および少量のニッケルを含む無電解めっき膜をそれぞれ作成できた(図5)。

このように、本研究により、これまで報告の無かった高い複合化量を有する各種ナノ粒子複合めっき膜が作成可能となった。これらをもって、めっき法による粒子分散型固体超潤滑材料のカテゴリーが形成できた。

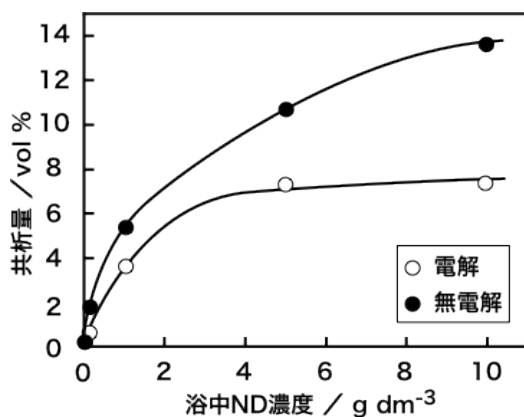


図3 無電解および電解ニッケルめっき膜中へのナノダイヤモンド複合化挙動

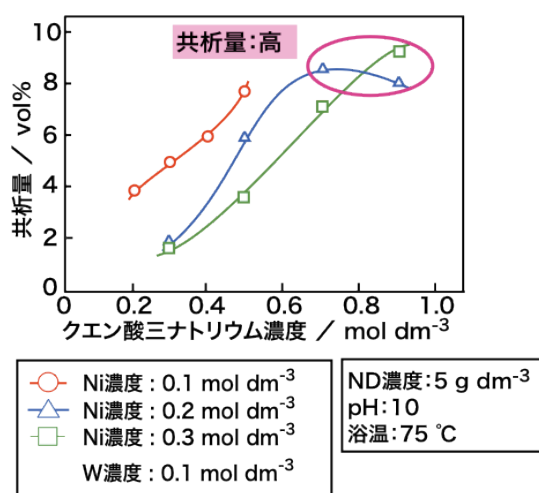


図4 無電解ニッケル・タングステン合金めっき膜中へのナノダイヤモンド複合化挙動

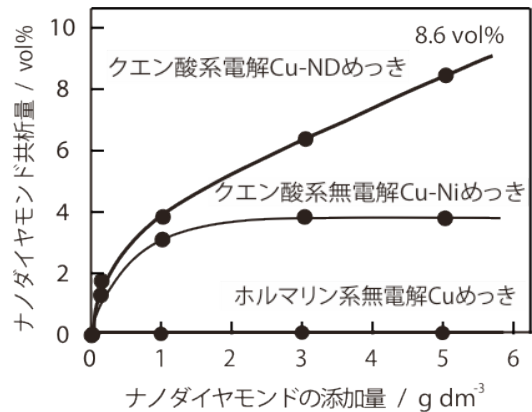


図5 無電解および電解銅系めっき膜中へのナノダイヤモンド複合化挙動

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3件)

- ① 松原 浩、表面技術、ナノダイヤモンドの複合めっき、査読有、61巻、2010、199
- ② 松原 浩、表面科学、めっき膜へのナノダイヤモンドの複合化による新材料作製、査読有、30巻、2009、279-286
- ③ 松原 浩、NEW DIAMOND、めっき法による金属・ナノダイヤモンド複合材料の作製、査読無、2009、30-31

[学会発表] (計16件)

- ① 松原 浩、銅系めっき膜へのナノダイヤモンドの共析機構、表面技術協会第123回講演大会、2011年3月17日、神奈川県横浜市
- ② Hiroshi Matsubara、Codeposition behavior of Nanodiamond / Single Nanodiamond in Nickel-Plated Films、The 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry、2010年9月28日、フランス・ニース
- ③ 松原 浩、ナノ粒子を共析する複合めっき、表面技術協会将来めっき技術検討部会第2回例会、2010年6月22日、東京都大田区(招待講演)
- ④ 松原 浩、ナノダイヤモンドの複合めっき、表面技術協会第121回講演大会、2010年3月15日、成蹊大学(東京都武蔵野市)(招待講演)
- ⑤ Hiroshi Matsubara、Co-Deposition Behavior of Nanodiamond Particles in Nickel Tungsten Plated Films、The 58th

Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry、2008年9月8日、スペイン・セビリヤ

⑥ 松原 浩、めっき法による金属・ナノダイヤモンド複合材料の作製、日本真空協会関西支部&日本表面科学会関西支部合同セミナー2008「21世紀に輝くダイヤモンド-ナノダイヤの形成・機能・応用の最前線-」、2008年7月25日、神戸大学（兵庫県神戸市）（招待講演）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松原 浩 (MATSUBARA HIROSHI)
長岡技術科学大学・工学部・准教授
研究者番号：00202325

(2) 研究協力者

程内 和範 (HODOUCHI KAZUNORI)
長岡技術科学大学・技術専門職員