

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-179015

(P2021-179015A)

(43) 公開日 令和3年11月18日(2021.11.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 18/52 (2006.01)	C 2 3 C 18/52	A 4 K O 2 2
C 2 3 C 18/32 (2006.01)	C 2 3 C 18/32	
C 2 3 C 18/38 (2006.01)	C 2 3 C 18/38	
C 2 3 C 18/42 (2006.01)	C 2 3 C 18/42	

審査請求 有 請求項の数 20 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2021-134696 (P2021-134696)	(71) 出願人	509011374
(22) 出願日	令和3年8月20日 (2021.8.20)		カルボデオン リミテッド オサケユイチ
(62) 分割の表示	特願2018-500495 (P2018-500495)		ア
原出願日	平成28年7月5日 (2016.7.5)		フィンランド国, 00100 ヘルシンキ
(31) 優先権主張番号	20155534	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成27年7月6日 (2015.7.6)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フィンランド (FI)	(74) 代理人	100123582
(31) 優先権主張番号	14/791, 902		弁理士 三橋 真二
(32) 優先日	平成27年7月6日 (2015.7.6)	(74) 代理人	100173107
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 胡田 尚則
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100146466
			弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属コーティング及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】より効率的であり、より安価であり、使い易く、かつ改良された機械的性質、耐食性及び熱的性質を有する爆発法ナノダイヤモンド含有金属コーティングを得られる無電解及び電解めっき法の需要が未だにある。

【解決手段】本発明は、少なくとも1つの金属イオン源と、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない爆発法ナノダイヤモンドとを含む金属めっき液、及びその液の製造方法に関する。さらに、本発明は、金属めっき法に関し、かつ金属と、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない爆発法ナノダイヤモンドとを含む金属コーティングに関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの金属イオン源と、還元剤と、酸価が 5 . 0 未満の爆発法ナノダイヤモンドを含む無電解金属めっき液であって、前記爆発法ナノダイヤモンドが、レーザードップラーマイクロ電気泳動法で水性分散体において測定されたときに、少なくとも + 4 0 m V のゼータ電位を示す、無電解金属めっき液。

【請求項 2】

前記金属は、ニッケル、銅、金、コバルト、パラジウム、鉄及び銀、又はそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 1 に記載の無電解金属めっき液。

【請求項 3】

前記めっき液中の前記爆発法ナノダイヤモンドの量が、0 . 0 0 5 ~ 1 5 g / l である、請求項 1 又は 2 に記載の無電解金属めっき液。

【請求項 4】

電解液へ加えられた前記爆発法ナノダイヤモンドの分散体の粒径分布 D 9 0 が、1 0 0 n m 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の無電解金属めっき液。

【請求項 5】

前記爆発法ナノダイヤモンドの分散体が、レーザードップラーマイクロ電気泳動法で水性分散体において測定されたときに、少なくとも + 4 5 m V のゼータ電位を示す、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の無電解金属めっき液。

【請求項 6】

前記爆発法ナノダイヤモンドの酸価が 0 である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の無電解金属めっき液。

【請求項 7】

前記めっき液は、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ、1 5 n m より大きいダイヤモンド粒子、炭化ホウ素、炭化クロム、フッ化カルシウム、炭化タンゲステン、炭化チタン、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、窒化ホウ素、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、任意の他の固体粒子添加物、又はそれらの混合物をさらに含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の無電解金属めっき液。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の無電解金属めっき液を製造する方法であって、レーザードップラーマイクロ電気泳動法で測定されたときに、少なくとも + 4 0 m V のゼータ電位を有する爆発法ナノダイヤモンドの水性分散体を、少なくとも 1 つの金属イオン源と還元剤とを含む溶液に加える工程；及び

前記溶液を混合する工程；
を含み、

前記爆発法ナノダイヤモンドの酸価が 5 . 0 未満であることを特徴とする、方法。

【請求項 9】

電解液に加えられた前記爆発法ナノダイヤモンドの水性分散体の粒径分布 D 9 0 が、1 0 0 n m 以下である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 1 0】

電解液へ加えられた前記爆発法ナノダイヤモンドの水性分散体が、レーザードップラーマイクロ電気泳動法で測定されたときに、少なくとも + 4 5 m V のゼータ電位を示す、請求項 8 又は 9 に記載の方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の無電解金属めっき液を含むめっき槽中に基材を浸漬させる工程を含む無電解めっき方法。

【請求項 1 2】

形成されためっきを熱処理する工程をさらに含む、請求項 1 1 に記載の無電解めっき方法。

【請求項 1 3】

10

20

30

40

50

金属と、酸価が5.0未満の爆発法ナノダイヤモンドとを含む金属コーティングであって、前記爆発法ナノダイヤモンドが、レーザー Doppler マイクロ電気泳動法で水性分散体において測定されたときに、少なくとも+40 mVのゼータ電位を示す、金属コーティング。

【請求項14】

前記爆発法ナノダイヤモンドの酸価が0である、請求項13に記載の金属コーティング。

【請求項15】

前記爆発法ナノダイヤモンドの量が、前記コーティングの総質量に対して、0.01~4.0質量%である、請求項13又は14に記載の金属コーティング。

10

【請求項16】

テーバー摩耗指標(TWI)の減少が、前記爆発法ナノダイヤモンドの無い金属コーティングと比較して、少なくとも10%である、請求項13~15のいずれか1項に記載の金属コーティング。

【請求項17】

コーティング摩擦係数が、前記爆発法ナノダイヤモンドの無い金属コーティングと比較して、15%を超えて増加しない、請求項13~16のいずれか1項に記載の金属コーティング。

【請求項18】

コーティング耐食性が、ASTM B117に準拠する中性塩水噴霧試験により測定されたときに、前記爆発法ナノダイヤモンドの無い金属コーティングと比較して、5Rpユニットを超えて減少しない、請求項13~17のいずれか1項に記載の金属コーティング。

20

【請求項19】

前記コーティングが、熱処理に供された、請求項13又は14に記載の金属コーティング。

【請求項20】

テーバー摩耗指標(TWI)の減少が、前記爆発法ナノダイヤモンドの無い金属コーティングと比較して、100%超である、請求項19に記載の金属コーティング。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

技術分野

本発明は、金属めっき液、及び金属めっき液の製造方法に関する。さらに、本発明は、メッキ方法、及び金属コーティングに関する。

【背景技術】

【0002】

背景技術

めっきは、金属塩を含む水溶液(電解液)から金属を表面上に堆積させることにより使用されるプロセスである。そのプロセスは、電解で(電流を掛けることにより)、又は外部電流源を適用しない単なる化学反応(無電解めっき)として、行われることができる。化学又は電気化学プロセスは、さらに3つの異なる下位群:電解めっき、自己触媒めっき、及びイオン交換めっき(置換めっき)に細分類される。

40

【0003】

無電解めっきは、無電解金属めっき又は化学若しくは自己触媒めっきとしても知られ、外部電源を使用することなく水溶液中で起こる幾つかの同時反応を伴う。その反応は、還元剤により、通常は次亜リン酸ナトリウムにより水素が放出され、酸化され、それにより部品表面が負に帯電するときに達成される。最も一般的な無電解金属めっき法は、無電解ニッケルめっきであるが、この態様で例えば銀、金及び銅の層も適用することができる。

【0004】

無電解ニッケルめっき(EN)は、金属、セラミック、又はポリマー材料などの固体基

50

板上に、ニッケル - リン又はニッケル - ホウ素合金の層を堆積させるために使用される自己触媒化学技術である。そのプロセスは、還元剤の存在、例えば金属イオンと反応して金属を堆積させる次亜リン酸ナトリウム水和物 ($\text{NaPO}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の存在に依存する。

【 0 0 0 5 】

リンの割合が異なる合金は、低リン、中リン（半リンと呼ばれることがある）、及び高リンと呼ばれる。合金の冶金学的性質は、リンの割合に応じて決まる。

【 0 0 0 6 】

無電解ニッケルめっきの一般的な形態によって、ニッケル - リン合金コーティングが提供される。無電解ニッケルコーティング中のリン含有率は、例えば、2%から13%までの範囲内であることができる。それは、摩耗耐性、硬さ及び防食性が求められる工学コーティング用途において慣用される。全てのNi - P型が、均一なコーティング厚で、最も複雑な表面上でも適用されることができる。生成コーティングの摩耗性及び硬質性は、浴組成だけでなく、堆積温度、pH及び浴槽の年代にも著しく影響される。無電解ニッケルめっき層は、適切にめっきされると極端な表面付着性を提供することが知られている。無電解ニッケル層は、容易に半田付けされず、加圧下で他の材料又は別の無電解ニッケルめっきされた加工対象物と固着することもない。電気抵抗は、純金属めっきと比較して高い。

10

【 0 0 0 7 】

無電解ニッケルめっき槽は、金属及び有機不純物の影響を受ける。非常に低い濃度の不純物でさえも、濁り、孔食、浴槽からの自然発生的なめっき漏れ等のめっき不全を起こすことがある。

20

【 0 0 0 8 】

電解めっきは、電気めっきとしても知られ、最も広範な用途で使用されるめっき技術であり、外部電源を要し、通常、液体に浸った全表面積に対して行われる。金属源は、金属イオンと、場合により、金属めっきが行われると連続的に溶解し得る金属アノードとから成る。幾つかの場合には、アノードは、単に、例えば、白金コーティングされたチタン又はグラファイト（寸法安定性アノード（DSA）として知られる）から形成された不活性導体電極であり、したがって、金属イオンが電解液から供給され、段階的に消費されるときにも、更なるイオンを電解液に頻繁に加える（補給する）のに必要である。

30

【 0 0 0 9 】

典型的な工業用電気めっきコーティングは、硬質クロム（六価クロム（ Cr^{6+} ）としても知られる）、装飾クロム及び様々なニッケルコーティングを含む。

【 0 0 1 0 】

硬質クロムの主な用途は、石油及びガス産業、自動車及び航空宇宙産業の範囲内で、並びに様々な産業機械部品において見られることができる。六価クロムめっきの機能的な欠点の1つが、低いカソード効率であり、結果として、つき廻り性が悪化する。したがって、コーティングが不均質になり、めっき端部ではコーティング厚が、より高くなる。このような問題を解決するためには、部品を過剰にめっきし、粉碎分級したり、めっきの困難な領域に補助的なアノードを使用したりすることができる。結局のところ、この結果として、電気消費量とコストが高くなる。健康の観点からは、六価クロムは、クロムのなかで最も毒性の高い形態であり、米国では、環境保護庁（EPA）により厳しく規制されている。六価クロムは、ヒト発がん性物質、水質汚染防止法の「重要度の高い汚染物質」、及び資源保全再生法の「有害成分」であるため、EPAにより有害大気汚染物質として認定されている。その低いカソード効率及び高い溶液粘度のために、水と六価クロムの毒性ミストが、めっき槽から放出される。有意な健康上のリスクのために、欧州連合が、その圏内で、硬質クロムの使用を禁止するか、又は厳しく規制することを予定している。

40

【 0 0 1 1 】

三価クロムが、特定の用途及び厚さ、例えば化粧めっきにおいて、六価クロムめっきの代替物である。そのめっき厚は、硬質クロムを用いるよりも有意に薄い。そのコーティン

50

グ厚は、硬質クロムめっきにおいて典型的な応力緩和亀裂がないことによって発生する応力コーティング剥離及び事後的なコーティング剥離ゆえに制限される。健康の観点から、三価クロムは、六価クロムよりも本質的に毒性が低い。その欠点は、制限された厚さと、それによる摩耗及び腐食耐性と、コーティング色及び金属不純物に対する感受性を調整するために様々な添加物を使用する必要があること等である。

【0012】

金めっきが、銅又は銀上に金の薄層を堆積させる典型的な方法である。電解手段及び無電解手段により金を堆積させることができる。金めっきを分類できる幾つかの標準的な方法があるが、純金と硬質金に分類されることが多く、さらに、それらのpH値に基づいて、又はそれらがシアン化物を含むか否かに基いて、細分類されることができる。純金コーティングは、摩耗耐性及び硬度に乏しく、典型的には130HVを下回る。金の硬さは、前述の金コーティングを、遷移金属と、ほとんどの場合に使用されるコバルト又はニッケルと合金化することにより向上させられることができる。硬質金の硬度は、120～300HVである。硬質金は、酸性シアン化物系槽からのみ生成可能である。コバルト又はニッケルで硬質化された金は、ダイボンディングプロセスを妨げるので、ダイボンディングのための半導体産業には使用することができない。しかしながら、欧州連合がコバルト合金の使用禁止を計画しているので、金コーティングの耐摩耗性及び耐食性を他の手段により改良するニーズが確認されている。改良されたコーティングの耐摩耗性は、コーティング寿命に関して妥協することなく、コーティング厚をより薄くすることを助けるであろうし、金属材料と加工コストの有意な節約が達成されるであろう。

10

20

【0013】

銀の電気伝導度が、銅の電気伝導度より高いので、銀は、電子技術用途において、銅のトップコートとして多用される。これは、表皮効果のために、高周波用途で特に有効である。

【0014】

銀層が多孔質であるか、又は銀層に亀裂があるときには、下層の銅がガルバニック腐食を容易に受けたり、めっきが剥がれ落ちたり、銅そのものが暴露したりすることがあり、そのようなプロセスは、赤色ブランクとして知られる。したがって、銀めっきコーティングの耐食性の向上は、コーティング寿命を向上させ得る。さらに、コーティングの向上した耐摩耗性及び耐食性は、コーティング寿命に関して妥協することなく、コーティング厚をより薄くすることを助けるであろうし、銀材料と加工コストの有意な節約が達成されるであろう。

30

【0015】

ニッケル-リンコーティングも電解めっきされることができる。そのコーティングは、約11～13%のリンを典型的に含み、それはコーティングの良好な耐食性を示す。電解Ni-Pコーティングの硬度は、典型的には約550～600HVである。無電解ニッケル-リンめっきの利点は、例えば、より容易にめっき速度及び厚さを制御することができる、溶解性ニッケルアノードのために金属の添加が必要なく、かつニッケルのめっき漏れがないということである。

【0016】

電気めっきされたニッケル-炭化ケイ素複合体コーティングが、例えば、2サイクルエンジンにおいてシリンダー・ボアコーティングとして使用される。そのプロセスは、ニカジル(Nikasil)プロセスとしてよく知られる。一般に、そのコーティングは、普通のニッケルコーティングより耐摩耗性が高いが、加工対象物の接触面は、不整形SiC粒子の性質ゆえに、潤滑処理しない限り、急速に摩滅するであろう。コーティングに共堆積した炭化ケイ素粒子(ニカジル)は、めっきされたニッケルコーティングの油及び潤滑剤に対する親和性を改良し、それにより、摩擦対における全体的な摩擦を低減する。浴槽(電解液)のSiC粒子濃度は、典型的には40g/lである。

40

【0017】

電解及び無電解めっきは、酸性、中性及びアルカリ性条件のいずれにおいても行われる

50

ことができ、その中で様々な微粒子の安定性に影響する。電解液中の粒子は、安定性が下がるほど、凝集する傾向が高まる。この現象は、粒子の添加量を増加させ、かつ多種の適切な界面活性剤を用いることにより伝統的に解決されてきた。

【0018】

ナノダイヤモンドが、合成法又は爆発法により製造されることができる。

【0019】

合成ナノダイヤモンドは、幾つかの既知の方法により、例えば、化学蒸着又は高圧高温（HPHT）法、その後の生成ダイヤモンド粒子の粉碎及び分級などにより製造されることができる。そのような粒子の粒径分布（PSD）は広範であり、かつ粒径（D50）は数十ナノメートルから数百マイクロンまで変化する。この方法で製造されたナノダイヤモンドは表面機能性を示さず、それらの表面は、共有結合した表面官能基により官能基化されることもできない。さらに、それらの形態は不規則であり、粒子はハードエッジを示す。

10

【0020】

爆発合成法により製造されたナノダイヤモンドは「爆発法ナノダイヤモンド」と呼ばれる。すなわち、爆発法ナノダイヤモンドは、爆発法が起源である。

【0021】

爆発法ナノダイヤモンドは、超ナノ結晶ダイヤモンド又は超分散ダイヤモンド（UDD）とも呼ばれ、爆発法により数千キログラムが製造されることができる独特なナノ材料である。

20

【0022】

爆発法ナノダイヤモンド、又は爆発法に由来するナノダイヤモンドは、非酸化媒体中に陰性酸素残分を有する爆薬混合物の爆発的分解によって、1963年にソビエト社会主義共和国連邦（USSR）の研究者により最初に合成された。典型的な爆薬混合物は、トリニトロトルエン（TNT）とヘキソーゲン（RDX）の混合物であり、好ましい質量比（TNT/RDX）は40/60である。

【0023】

爆発合成法の結果として、ダイヤモンドを含む煤煙（爆発法ブレンドとも呼ばれる）が得られる。このブレンドは、典型的には約2~8nmの平均粒径を有する球状ナノダイヤモンド粒子と、爆発法チャンバ及び使用された爆発物の材料に由来する金属及び金属酸化物粒子が混じった異類の非ダイヤモンド炭素とを含む。爆発法ブレンド中のナノダイヤモンドの含有率は、典型的には30~75質量%である。

30

【0024】

爆発法から得られるナノダイヤモンド含有ブレンドは、典型的には1mmを超える直径を有する同じ硬さの凝集体を含む。そのような凝集体は壊し難い。なお、ブレンドの粒径分布は、非常に広く、典型的には数マイクロンから数十マイクロンの範囲内である。

【0025】

ダイヤモンド炭素は、 sp^3 炭素を含み、非ダイヤモンド炭素は、主として sp^2 炭素種、例えばカーボンオニオン、カーボンフラーレン殻、非晶質炭素、グラファイト炭素又はこれらの組み合わせを含む。なお、ナノダイヤモンドブレンドは、主として爆発法チャンバに由来するが時には適用された爆発物にも由来する金属不純物を含む。

40

【0026】

爆発法ブレンドの精製のための多数の方法がある。精製段階は、ナノダイヤモンドの製造において、最も複雑で高価な段階と考えられる。

【0027】

最終的にダイヤモンドを含む生成物を単離するために、材料中に存在する不純物の溶解又は気化に関する複数の化学的操作の組み合わせが使用される。不純物は、概して2種類：非炭素（金属イオン、金属酸化物、塩等）、及び炭素の非ダイヤモンド形態（グラファイト、ブラック、非晶質炭素）である。

【0028】

化学的精製技術は、酸化剤に対して炭素のダイヤモンド形態と非ダイヤモンド形態の安

50

定性が異なることに基づく。液相酸化剤は、反応領域において気体系又は固体系より高い反応物濃度を得ることが可能であり、したがって高い反応速度を提供するので、気体系又は固体系に対して有利である。

【0029】

ナノダイヤモンドは、例えば化学機械研磨、石油及び潤滑剤の添加物、様々な高分子機械及び熱複合体などの幾つかの用途があるために、注目されてきた。

【0030】

爆発法ナノダイヤモンドの有用性は、例えば粉碎分級によりマイクロダイヤモンドから誘導されたナノダイヤモンドとは逆に、爆発法ナノダイヤモンドの外面が様々な表面官能基に覆われているという事実に基づく。典型的には、爆発法ナノダイヤモンド表面は、逆帯電した複数の官能基の混合物を含み、それ故に、低い全体ゼータ電位で高い凝集力を示す。凝集は、ナノダイヤモンド粒子同士がクラスターを形成する傾向を意味し、クラスターは、数十ナノメートル～ミリメートルの凝集物の寸法を有する。

10

【0031】

実質的に単官能化されたナノダイヤモンドは、表面官能性の種類に応じて、非常に高い正又は負のゼータ電位値を有する。

【0032】

ゼータ電位値は、コロイド分散体の安定性に関することがある。ゼータ電位は、分散体又は懸濁物中で隣り合う類似の電荷を有する粒子同士の反発力の水準を示す。十分に小さい分子及び粒子について、高いゼータ電位は安定性を意味し、すなわち、その溶液又は分散体は、凝集に抵抗するであろう。電位が低いと、引力が反発力を超えて、分散体は崩壊し、凝集することになる。したがって、高い（正又は負の）ゼータ電位のコロイドは、電氣的に安定であるのに対して、低いゼータ電位のコロイドは、凝固又は凝集する傾向にある。ゼータ電位が $0 \sim \pm 5 \text{ mV}$ であれば、コロイドは急速な凝固又は凝集に供される。 $\pm 10 \text{ mV} \sim \pm 30 \text{ mV}$ の範囲内のゼータ電位値は、コロイド（分散体）の初期の不安定性を示し、 $\pm 30 \text{ mV} \sim \pm 40 \text{ mV}$ の範囲内の値は、適度な安定性を示し、 $\pm 40 \text{ mV} \sim \pm 60 \text{ mV}$ の範囲内の値は、良好な安定性を示すが、極めて優れた安定性は、 $\pm 60 \text{ mV}$ を超えるゼータ電位でのみ達成される。物質のゼータ電位を測定する慣用的な方法の一つが、レーザードップラーマイクロ電気泳動法である。分子溶液又は粒子分散体に電場を掛け、次に、それらのゼータ電位に関連する速度に応じて変化させる。この速度は、M3 - PALS（相分析光散乱）というレーザ干渉法を用いて測定される。これにより、電気泳動移動度の計算が可能になり、それからゼータ電位及びゼータ電位分布の算出も可能になる。

20

30

【0033】

異なる官能基により爆発法ナノダイヤモンドを官能基化する幾つかの方法が開発されていた。典型的な官能基化ナノダイヤモンドは、水素化ナノダイヤモンド、カルボキシル化ナノダイヤモンド、水酸化ナノダイヤモンド、及びアミノ基化ナノダイヤモンドであり、例えば、国際特許出願番号 PCT/FI2014/050290 には、負のゼータ電位のナノダイヤモンド分散体の製造方法、及び負のゼータ電位のナノダイヤモンド分散体が開示され、国際特許出願番号 PCT/FI2014/050434 には、正のゼータ電位の水素化ナノダイヤモンドパウダー、正のゼータ電位の一桁水素化ナノダイヤモンド分散体、及びそれらの製造方法が開示され、かつ国際特許出願番号 PCT/FI2014/051018 には、正のゼータ電位のアミノ基化ナノダイヤモンドパウダー、正のゼータ電位のアミノ基化ナノダイヤモンド分散体、及びそれらの製造方法が開示される。

40

【0034】

近年、ナノダイヤモンドが、無電解めっきの分野で、例えば無電解めっきされた金属コーティングの摩耗性を増加する試みにおいて、より注目されていた。

【0035】

韓国特許第 100795166 号明細書には、ナノダイヤモンドパウダー溶液を用いて金属の硬度、摩耗耐性及び耐食性を改良する無電解コーティング法が開示される。その方

50

法は、以下の：

- i) 室温でナノダイヤモンドパウダーを水中に入れる工程；
- i i) 超音波を用いてナノダイヤモンドパウダー溶液を分散する工程；及び
- i i i) 超音波を用いて、分散されたナノダイヤモンドパウダー溶液を、無電解ニッケルコーティング溶液に入れる工程；

を含む。

【0036】

国際公開第2011/089933号には、複合めっき液の製造方法、及びダイヤモンドマイクロ粒子を金属めっきフィルムに堆積させて耐摩耗性などの機能性を付与する方法が開示される。COOHなどのアニオン性官能基を有するダイヤモンドマイクロ粒子は、分散剤としてのイオン性又は非イオン性界面活性剤とともに分散されて、分散体を形成し、分散体は、金属めっき液に添加される。

10

【0037】

欧州特許出願公開第1288162A2明細書には、爆発法ナノダイヤモンド及びカチオン性表面活性剤を含む金属めっき液が開示される。爆発法ナノダイヤモンドは、ナノダイヤモンド粒子表面に、負に帯電した官能基を大量に有する。カチオン性表面活性剤は、ナノダイヤモンド表面上の負に帯電した官能基により引き付けられ、それにより溶液を安定化する。

【0038】

上記の開示内容に基づくと、より効率的であり、より安価であり、使い易く、かつ改良された機械的性質、耐食性及び熱的性質を有する爆発法ナノダイヤモンド含有金属コーティングを得られる無電解及び電解めっき法の需要が未だにある。

20

【発明の概要】

【0039】

発明の概要

本発明は、請求項1に記載の無電解金属めっき液に関する。

【0040】

さらに、本発明は、請求項8に記載の無電解金属めっき液の製造方法に関する。

【0041】

さらに、本発明は、請求項12に記載の無電解めっき方法に関する。

30

【0042】

さらに、本発明は、請求項14に記載の金属コーティングに関する。

【0043】

現在では、驚くべきことに、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない爆発法ナノダイヤモンドを無電解金属めっき液中に導入することによって、形成された金属コーティングの摩耗性及び摩擦性が有意に改良されることが分かっている。負の電荷を帯びた官能基を含まない爆発法ナノダイヤモンドを使用すると、より良好な結果さえも得られる。

【0044】

例えば、コーティングの研磨耐性を測定するテーバー摩耗指標(TWI)の減少が、爆発法ナノダイヤモンドの無い金属コーティングと比較して、少なくとも10%、好ましくは少なくとも100%、より好ましくは少なくとも200%である。理論に拘束されことなく、生成する複合コーティングの粒径及び構造を最適化するというナノダイヤモンド粒子の能力に基づくと、コーティング性の改良が想定される。

40

【0045】

負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない爆発法ナノダイヤモンドを用いることにより、めっき液中の爆発法ナノダイヤモンドの濃度を低く保つことができ、なおも改良された性質を得て、めっき法を採算性があるものにする。

【0046】

また、驚くべきことに、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まないか、又は負の電荷を帯びた官能基を含まない爆発法ナノダイヤモンドを無電解金属めっき液において使用する

50

ることによって、爆発法ナノダイヤモンドを含む安定な無電解又は電解金属めっき液を得るために界面活性剤を要しなくなることが分かった。すなわち、複数の爆発法ナノダイヤモンド及び/又は複数の金属イオンの凝集が起こらない。上述の爆発法ナノダイヤモンドは、強酸性、弱酸性、中性、弱アルカリ性及びアルカリ性のいずれの電解液条件下においても有益に適用されることができる。ナノダイヤモンド添加物は、アルカリ条件でさえも、正電荷を解放せず、正電荷があり、したがって、複合コーティング形成において、粒子添加物の有効利用に必要な負電荷を帯びた表面官能基がない。

【0047】

負の電荷を帯びた表面官能基を有するナノダイヤモンドは、金属めっき液中のカチオン性金属元素と作用し、したがって、塊となり、容器の底へ容易に堆積することが見出された。最適化されていない全表面電荷のために、ナノダイヤモンド添加物は、コーティング形成プロセスに関与する余地を失う。したがって、負に帯電したナノダイヤモンド表面官能基の含有率が低いほど、形成された複合コーティングの一部になるナノダイヤモンド添加物の能力が良好になり、かつ電解液そのものにおけるナノダイヤモンド添加物の安定性が高くなる。したがって、めっき電解液中の添加剤として正に帯電したナノダイヤモンドを適用することが有利である。ナノダイヤモンドの正電荷が高いほど、電解液中のナノダイヤモンド添加物の（凝集に対する）安定性が高くなる。さらに、電解液中のナノダイヤモンド添加物の安定性が高いほど、機械、腐食及び熱特性が改良された金属コーティングを製造するために電解液に必要なナノダイヤモンド添加物粒子が減る。電解液中のナノダイヤモンド添加物が少ないほど、調製された金属コーティングの機械、腐食及び熱特性における上記の改良を達成するためのナノダイヤモンドの使用量と必要性が少なくなる。

10

20

【0048】

電解液中のナノダイヤモンド添加物の濃度が低いので、めっきプロセスの実施が、容易かつ再現可能になる。さらに、ナノダイヤモンド添加物の濃度を低く保つことができるので、電解液全体の電気伝導性に有害な影響がない。

【0049】

ナノダイヤモンド粒子の正電荷を提供する典型的なナノダイヤモンド表面官能基としては、限定されるものではないが、水素、アミン及びヒドロキシル基が挙げられる。

【0050】

驚くべきことに、超音波処理なしで、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない爆発法ナノダイヤモンドを電解液中に分散させ、分散したまま維持できることが見出された。これはコーティング製造全体のコストに良い影響がある。

30

【0051】

さらに、驚くべきことに、形成された爆発法ナノダイヤモンド含有金属コーティングをアニール処理などの熱処理に供することにより、コーティング特性が、アニール処理されていない個別のナノダイヤモンド含有コーティングよりもさらに高い水準で向上することが見出された。ナノダイヤモンド添加物は、コーティング構造に不可逆的に影響し、コーティングの機械、化学及び熱特性に少なくとも部分的に影響するので、コーティングは、ナノダイヤモンド添加物の許容値よりも高い温度に曝されることもできる。ナノダイヤモンド粒子の酸化が約450 で始まり、真空中で黒鉛化が、1150 以上で起こる。

40

【0052】

さらに、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まず、好ましくは負の電荷を帯びた官能基を含まない爆発法ナノダイヤモンドを、同様に、電気めっき法にも利用できることが見出された。負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まず、好ましくは負の電荷を帯びた官能基を含まない爆発法ナノダイヤモンドを電解金属めっき液中に導入すると、形成された金属コーティングの性質が有意に改良される。さらに、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まず、好ましくは負の電荷を帯びた官能基を含まないナノダイヤモンドを、同様に、強酸性、弱酸性、中性、弱アルカリ性及びアルカリ性のいずれの電解液においても有益に利用できることが見出された。

【図面の簡単な説明】

50

【0053】

【図1】図1は、本発明及び参考例に係るめっきしたままのサンプルの Al_2O_3 に対する摩擦係数を示す。

【図2】図2は、400で1時間アニールされた本発明及び参考例に係るサンプルの Al_2O_3 に対する摩擦係数を示す。

【図3】図3は、400で1時間アニールされた本発明及び参考例に係るサンプルの鉄に対する摩擦係数を示す。

【図4】図4は、電解ニッケル、Ni-SiC並びに本発明に係るNi-ND0.01g/l、Ni-ND1g/l及びNi-ND7.5g/lの摩擦係数を示す。

【図5】図5a及び図5bは、電解ニッケルと本発明に係るNi-ND水素D7.5g/lの摩擦痕跡のSEM像を示す。

【発明を実施するための形態】

【0054】

発明の詳細な説明

本発明の第一の態様では、無電解金属めっき液が提供される。また、金属めっき液は、電解金属めっき液でもよい。

【0055】

より詳細には、すくなくとも1つの金属イオン源と、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない爆発法ナノダイヤモンドとを含む無電解金属めっき液が提供され、電解液とも呼ばれる。

【0056】

金属は、ニッケル、銅、金、コバルト、パラジウム、鉄及び銀、又はそれらの混合物から成る群から選択され、好ましくは、金属はニッケルである。

【0057】

一実施形態では、ニッケルイオン源は、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、酢酸ニッケル、ニッケルメチルスルホネート、又はそれらの混合物から成る群から選択される。

【0058】

めっき液中の金属の量は、無電解金属めっきプロセスにおけるコーティング形成の所望の特性に応じて調整されることができる。一実施形態では、めっき液中の金属の量は、0.1~10g/lであり、好ましくは3~6.5g/lである。

【0059】

前駆体ナノダイヤモンド材料が、実質的に純粋な爆発法ナノダイヤモンド材料でよく、好ましくは少なくとも87質量%、より好ましくは少なくとも97質量%のナノダイヤモンド含有率を有する。爆発法ナノダイヤモンドは、爆発法ナノダイヤモンドの製造に由来するグラファイトと非晶質炭素を含んでよい。また、それらは、幾つかの残留金属不純物を、金属、金属塩、又は金属酸化物、窒化物若しくはハロゲン化物形態のいずれかとして含んでよい。

【0060】

本発明に係る爆発法ナノダイヤモンドは、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない。用語「負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない」は、適用された爆発法ナノダイヤモンド材料の酸価が5.0未満であることを意味する。酸価の決定に関する包括的な説明が、実施例の項目にある。

【0061】

爆発法ナノダイヤモンド面に含まれる酸性末端基が、Boehm滴定法により決定されることができる。Boehm滴定は、炭素材料上の酸性末端基を決定するために広く使用される方法である。本方法の基本原理は、酸性を有する炭素材料の表面酸素基(カルボキシル、ラクトン及びフェノール)が、強さの異なる複数の塩基でそれらを中和することにより識別されることができるというものである。本方法は、弱塩基性の重炭酸ナトリウム($NaHCO_3$)により中和可能な表面カルボキシル基の量を決定するために最もよく使用される。

10

20

30

40

50

【0062】

一実施形態では、爆発法ナノダイヤモンドの酸価は、4.0未満であり、好ましくは3.5未満であり、例えば0~3.5である。

【0063】

負の電荷を帯びた官能基の例としては、限定されるものではないが、カルボン酸基、スルホン酸基及び硝酸基並びにそれらの多種の塩が挙げられる。

【0064】

好ましい実施形態では、爆発法ナノダイヤモンドが、負の電荷を帯びた官能基を含まず、すなわち、酸価が0である。

【0065】

ナノダイヤモンド面内における負の電荷を帯びた官能基の不在は、Boehm滴定により測定されて保証されることができ、その方法は、「Rivka Fidel, Evaluation and implementation of methods for quantifying organic and inorganic components of biochar alkalinity, Iowa State University, Digital Repository at Iowa State University, 2012」により包括的に説明されている。本方法は、強酸と強塩基が、それぞれ、全ての塩基と全ての酸に反応し得るのに対して、弱酸の共役塩基が、より強い酸(すなわち、より低いpKa値の酸)からのみプロトンを受容し得るという原理に基づく。

【0066】

負に帯電していない爆発法ナノダイヤモンド上の官能基の例は、水素、アミン及びヒドロキシル末端基である。そのような爆発法ナノダイヤモンドは市販されている。好ましい一実施形態では、爆発法ナノダイヤモンドは、水素及び/又はアミン官能基により官能基化される。

【0067】

本発明の一実施形態では、爆発法ナノダイヤモンドは、グラファイト及び非晶質炭素などの煤を含んでよく、そして酸化可能な炭素の含有率が、好ましくは少なくとも5質量%、より好ましくは少なくとも10質量%である。

【0068】

好ましくは、爆発法ナノダイヤモンドが、一桁(single digit)形態である。一実施形態では、爆発法一桁ナノダイヤモンド粒子が、1nm~10nmの平均一次粒径、好ましくは2nm~8nm、より好ましくは3nm~7nm、最も好ましくは4nm~6nmの平均一次粒径を有する。そのような粒径が、例えばトンネル電子顕微鏡(TEM)により決定されることができる。

【0069】

一実施形態では、爆発法ナノダイヤモンド分散体の粒径分布D90が、100nm以下、例えば1~100nm、好ましくは20nm以下、例えば1~20nm、最も好ましくは12nm以下、例えば1~12nmである。そのような粒径分布は、例えば、動的光散乱法により測定されることができる。

【0070】

めっき液中の爆発法ナノダイヤモンドの量が、0.005~15g/l、例えば0.01~10g/l、好ましくは0.01~3g/l、より好ましくは0.01~2g/l、さらに好ましくは0.01~1g/l、よりさらに好ましくは0.01~0.5g/l、最も好ましくは0.01~0.1g/l、例えば0.05g/lである。めっき液(電解液)中のナノダイヤモンドの「g/l」は、めっき液(電解液)1リットル当たりのダイヤモンド粒子のグラムを意味する。

【0071】

一実施形態では、爆発法ナノダイヤモンドが、レーザードップラーマイクロ電気泳動で測定された少なくとも+40mV、好ましくは、少なくとも+45mV、より好ましくは

10

20

30

40

50

、少なくとも + 5 0 m V のゼータ電位を示す。

【 0 0 7 2 】

めっき液が、一種の還元剤又は多種の還元剤をさらに含んでよい。還元剤の例は、次亜リン酸ナトリウムなどの次亜リン酸塩化合物、及び水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) などのホウ素化合物である。

【 0 0 7 3 】

めっき液中の還元剤の量は、無電解金属めっきプロセスにおけるコーティング形成の所望の特性に応じて調整されることができる。

【 0 0 7 4 】

一実施形態では、めっき液が、安定化剤、界面活性剤、漂白剤及び / 又は pH 調整剤などの追加成分をさらに含んでよい。めっき液の pH は、任意の適切な pH 値へ調整されることができる。一実施形態では、pH は 3 ~ 6 へ調整される。適切な pH 調整剤は、例えば、炭酸カリウム、水酸化アンモニウム及び硫酸である。

10

【 0 0 7 5 】

また、めっき液は、無電解又は電解金属めっきプロセスにより得られる最終金属コーティングの性質に影響する粒子をさらに含んでよい。これらの粒子は、軟質又は硬質粒子であることができる。軟質粒子は、コーティングの摩擦係数を減らすが、その摩損及び硬度特性を損なう。硬質粒子は、コーティングの硬度及び摩耗性を増強するが、コーティングの摩擦特性を損なう。軟質粒子の例は、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、六方晶窒化ホウ素、フッ化カルシウム及び二硫化モリブデン (MoS_2) である。硬質粒子の例は、炭化ケイ素、15 nm より大きいダイヤモンド粒子、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、炭化ホウ素、炭化クロム、炭化タン及び炭化タングステンだけでなく、他の固体粒子もある。めっき液は、軟質粒子と硬質粒子の両方、例えば P T F E と炭化ケイ素を含んでよい。

20

【 0 0 7 6 】

一実施形態では、めっき液が、界面活性剤を含まない。

【 0 0 7 7 】

本発明の第二の態様では、無電解金属めっき液の製造方法が提供される。また、提供される金属めっき液は、電解金属めっき液であることができる。

【 0 0 7 8 】

より詳細には、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない、好ましくは、負の電荷を帯びた官能基を含まない爆発法ナノダイヤモンドを、少なくとも 1 つの金属イオン源を含む溶液に加える工程 ; 及びその溶液を混合する工程を含む上述の無電解又は電解金属めっき液の製造方法が提供される。

30

【 0 0 7 9 】

爆発法ナノダイヤモンドは、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない。用語「負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない」は、適用された爆発法ナノダイヤモンド材料の酸価が 5 . 0 未満であることを意味する。酸価は、電位差滴定により測定されることができる。

【 0 0 8 0 】

好ましい実施形態では、爆発法ナノダイヤモンドは、負の電荷を帯びた官能基を含まず、すなわち、酸価は 0 である。

40

【 0 0 8 1 】

負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない爆発法ナノダイヤモンドは、乾燥粉末として、少なくとも 1 つの金属イオン源を含む溶液に加えられることができる。爆発法ナノダイヤモンドは、好ましくは水性懸濁物として、より好ましくは水性分散体として、加えられることができる。懸濁物は、100 nm より高い粒径分布 D 9 0 を有するナノダイヤモンド懸濁物を意味する。分散体は、最大で 100 nm より高い粒径分布 D 9 0 を有するナノダイヤモンド懸濁物を意味する。粒径分布 D 9 0 は、粒子の 9 0 % が、所定の粒径より小さく、かつ粒子の 1 0 % が、所定の粒径より大きいことを意味する。

50

【0082】

好ましい実施形態では、爆発法ナノダイヤモンドが、界面活性剤を含まない水性分散体として加えられる。

【0083】

一実施形態では、電解液が、水に基づく。別の実施形態では、電解液が、イオン性液体に基づく。後者の実施形態では、ナノダイヤモンドのパウダー、懸濁物又は分散体は、イオン性液体中に加えられて混合されることができ、或る追加的な実施形態では、その後ナノダイヤモンド分散体を含む水又は別の溶媒を蒸発させることができる。また、ナノダイヤモンド粒子は、任意の他の電解質成分の添加前に、イオン性液体へ加えられることができる。

10

【0084】

ナノダイヤモンドのパウダー、懸濁物又は分散体は、事前に用意された電解液と、又は電解液が製造される成分のいずれかと混合されることができ。

【0085】

一実施形態では、めっき液のpHが、0～14へ調整される。pHは、好ましくは3～6へ、より好ましくは4～6へ、例えば5へ調整される。

【0086】

電解液とも呼ばれる液体中へのナノダイヤモンドの混合は、任意の適切な方法により行われることができる。そのような方法の例は、磁力を利用した攪拌又は超音波などの機械混合である。好ましい実施形態では、超音波が使用されない。

20

【0087】

本発明の第三の態様では、無電解めっき方法が提供される。また、提供される金属めっき方法は、電解金属めっき方法であることができる。

【0088】

より詳細には、上述の無電解金属めっき液を含むめっき槽中へ基材を浸漬させる工程を含む無電解めっき方法が提供される。

【0089】

一実施形態では、基材は、1～360分間、好ましくは1～90分間、最も好ましくは30～90分間に亘ってめっき槽中へ浸漬させられる。また、非常に薄い金属コーティングを製造するならば、基材をめっき槽中へ数秒間だけ浸漬させることができる。非常に厚いコーティングを製造するか、又はこの方法を電鍍法のために適用するならば、基材をめっき槽中へ、より長い期間、360分間を超える期間などに亘って、浸漬させることができる。

30

【0090】

一実施形態では、めっき槽の温度が、20～100、好ましくは50～95、より好ましくは80～95、例えば90である。

【0091】

金属とナノダイヤモンドの堆積速度は、様々な要因、例えば、槽のリン含有率、槽の温度、槽のpH、槽の活性、槽の攪拌及び年代などに依存する。

【0092】

基材は、任意の適切なものでよい。基材は、金属、合金、セラミック、又はポリマー材料でよい。一実施形態では、金属は、鉄、銅、金、鉄、亜鉛、アルミニウム、コバルト、ニッケル、ロジウム、パラジウム及び白金から選択される。アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)重合体が、適切なポリマーの一例である。

40

【0093】

基材は、浸漬工程前に処理されることができ。そのような前処理法は、基材の機械的クリーニング、すなわち、サンドブラスト、溶剤クリーニング、加熱脱脂、電気クリーニング、例えばカソード又はアノード電気クリーニング等を含む。単数又は複数の前処理法に基材を供してよい。前処理の後に、基材は、例えば水で濯がれることができる。また、(単数又は複数の)前処理の後、浸漬工程の前に、基材の表面を活性化してよい。例えば

50

、ポリマーの（単数又は複数の）表面が、好ましくは、めっき前に活性化される。

【0094】

一実施形態では、基材は、最初に金属で下層めっきされ、所望により濯がれ、次に最外層として爆発法ナノダイヤモンド含有金属層を製造するために上述された無電解又は電解金属めっき液を含むめっき槽中へ浸漬させられる。所望により、（単数又は複数の）追加層が、爆発法ナノダイヤモンド含有金属層にめっきされることができる。

【0095】

一実施形態では、必要に応じて、無電解又は電解めっきプロセス中、pH、還元剤濃度、金属濃度、及び爆発法ナノダイヤモンド濃度が、監視されて調整される。

【0096】

一実施形態では、無電解又は電解めっき方法は、（単数又は複数の）後処理工程、例えば、形成された金属コーティングの濯ぎ、不動態化及び/又は加熱処理などをさらに含む。好ましくは、加熱処理はアニール処理である。アニール処理によって、金属コーティングの結晶構造が改良される。アニール処理は、100～1000、好ましくは100～700、例えば400の昇温で、15分間～2時間、例えば1時間に亘って行われることができる。熱処理温度及び時間は、所望の特定に応じて変わる。アニール処理は、空気雰囲気又は95%窒素及び5%水素などの還元ガス雰囲気において行われることができ、さもなければ空気が使用されることができる。また、不活性ガスの使用によって、めっきの酸化を減らすことができる。

【0097】

本発明の第四の態様では、金属コーティングが提供される。

【0098】

より詳細には、金属と、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない爆発法ナノダイヤモンドを含む金属コーティングが提供され、好ましくは上記の方法で製造される。

【0099】

爆発法ナノダイヤモンドは、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない。用語「負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない」は、適用された爆発法ナノダイヤモンド材料の酸価が5.0未満であることを意味する。酸価は、電位差滴定により測定されることができる。

【0100】

好ましい実施形態では、爆発法ナノダイヤモンドは、負の電荷を帯びた官能基を含まず、すなわち、酸価は0である。

【0101】

一実施形態では、金属コーティングは、上述の方法により製造されることができる。

【0102】

金属コーティング中の爆発法ナノダイヤモンドの量が、金属コーティングの総質量に対して、0.01～4.0質量%、好ましくは0.01～1.0質量%、より好ましくは0.01～0.5質量%、例えば0.2質量%である。

【0103】

一実施形態では、金属コーティングは、0.01～100μm、より好ましくは10～30μm、例えば25μmの厚さを有する。

【0104】

金属コーティングは、爆発法ナノダイヤモンドの無い金属コーティングと比べて、テーパー摩耗指標（TWI）の減少を示す。TWIの減少は、爆発法ナノダイヤモンドの無いコーティングと比較して、少なくとも10%、好ましくは少なくとも50%、より好ましくは少なくとも100%、最も好ましくは少なくとも200%である。

【0105】

金属コーティングの摩擦係数が、爆発法ナノダイヤモンド添加物の無いコーティングと比べて15%を超える増加ではない。

【0106】

10

20

30

40

50

金属コーティングの耐食性が、中性塩水噴霧試験により測定されたときに、ナノダイヤモンド添加物の無いコーティングと比べて5 R_p ユニットを超える減少ではない。中性塩水噴霧試験は、鉄基材が、特定の金属及び関連する厚さを有する金属コーティングによりめっきされて、所定の期間に亘って5質量%のNaCl蒸気に曝されることを意味する。サンプルは、鉄のさびを抑制する能力について評価されている。試験手順及び装置のより詳しい仕様は、ASTM B117、EN ISO 9227:2012及びEN ISO 10289:2001規格において説明される。

【0107】

金属コーティングを加熱処理に、好ましくはアニール処理に供することができる。そのように熱処理された、好ましくはアニールされたコーティングは、爆発法ナノダイヤモンドの無い金属コーティングと比較して、好ましくは100%超、より好ましくは200%超、最も好ましくは300%超のTWIの減少を示す。

10

【0108】

また、上記で定義された爆発法ナノダイヤモンドは、電解めっき方法に利用されることができる。負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない、好ましくは負の電荷を帯びた官能基を含まない爆発法ナノダイヤモンドを電気金属めっき液中に導入するとき、形成された金属コーティングのトライボロジー特性、例えば摩耗性、硬度及び耐食性などが、爆発法ナノダイヤモンドを有しないコーティングと比べて、有意に向上する。

【0109】

電解（電気とも呼ばれる）金属めっき液は、少なくとも1つの金属イオン源と、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない爆発法ナノダイヤモンドとを含む。

20

【0110】

爆発法ナノダイヤモンドは、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない。用語「負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない」は、適用された爆発法ナノダイヤモンド材料の酸価が5.0未満であることを意味する。酸価は電位差滴定により測定されることができる。

【0111】

好ましい実施形態では、爆発法ナノダイヤモンドは、負の電荷を帯びた官能基を含まず、すなわち、酸価は0である。酸性表面官能基の存在は、例えば、電位差滴定又はBoehm滴定により決定されることができる。

30

【0112】

負の電荷を帯びていない爆発法ナノダイヤモンド上の官能基の例は、水素、アミン及びヒドロキシル末端基である。そのような爆発法ナノダイヤモンドが市販されている。好ましい一実施形態では、爆発法ナノダイヤモンドが、水素及び/又はアミン官能基により官能基化される。

【0113】

一実施形態では、電解金属めっき液は、酸をさらに含む。適切な酸の例は、硫酸、ギ酸、酢酸、クエン酸、酒石酸、及び乳酸である。

【0114】

他の実施形態では、電解金属めっき液は、単数又は複数の適切な塩基添加物をさらに含む。適切な塩基の例としては、限定されるものではないが、水酸化アンモニウム及び水酸化ナトリウムである。

40

【0115】

クロム金属系電解液の例は、六価クロム(Cr⁶⁺)と三価クロム(Cr³⁺)である。三酸化クロムは、典型的な六価クロム源である。硫酸クロム又は塩化クロムが、典型的な三価クロム源である。多数の他の純金属だけでなく、それらの2種以上の金属の合金も電気めっきすることが可能である。電解的に堆積させることができる金属及び半金属としては、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb及びBiが挙げられる。典型的な工業的に電気めっきされた耐摩耗性及び耐食性コーティ

50

ングとしては、硬質クロム、装飾クロム及び様々なニッケルコーティングが挙げられる。硬質クロムは、六価クロム (Cr^{6+}) としても知られ、主成分として三酸化クロム (無水クロム酸としても知られる) を用いる。硬質クロムは、金属基材 (典型的なベース金属としては、鉄、銅、合金又はアルミニウム) だけでなくプラスチック及びセラミックにも適用されることができる。その特性は、顕著な摩耗耐性、硬度、及び低い摩擦特性を含む。その主な用途は、石油及びガス産業と自動車及び航空宇宙産業において、並びに様々な工業機械部品において見出されることができる。典型的なコーティング厚は、10 ~ 50 ミクロンであるが、例えば、米国で製造された車のショックアブソーバーにおいては、500 ミクロン厚であることができる。

【0116】

電気めっき液中の爆発法ナノダイヤモンドの量は、0.005 ~ 15 g/l、好ましくは0.01 ~ 3 g/l、より好ましくは0.01 ~ 2 g/l、さらに好ましくは0.01 ~ 1 g/l、よりさらに好ましくは0.01 ~ 0.5 g/l、最も好ましくは0.01 ~ 0.1 g/l、例えば0.1 g/lである。

【0117】

電解めっき液は、安定化剤、界面活性剤、錯化剤、導電性塩、ミスト防止剤、漂白剤、pH緩衝剤及び/又はpH調整剤などの追加成分をさらに含んでよい。

【0118】

電解めっき液の製造方法は、以下の：

負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない、好ましくは負の電荷を帯びた官能基を含まない爆発法ナノダイヤモンドを、少なくとも1つの金属イオン源を含む溶液に加える工程；及び

その溶液を混合する工程；
を含む。

【0119】

負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない爆発法ナノダイヤモンドは、乾燥粉末として、少なくとも1つの金属イオン源と酸を含む溶液に加えられることができる。爆発法ナノダイヤモンドは、好ましくは水性懸濁物として、より好ましくは水性分散体として、加えられる。

【0120】

好ましい実施形態では、爆発法ナノダイヤモンドは、界面活性剤を含まない水性分散体として加えられる。

【0121】

一実施形態では、電気めっき液のpHが、爆発法ナノダイヤモンドの添加前に調整される。

【0122】

混合工程は、任意の適切な方法で行われることができる。そのような方法の例は、磁気を利用した攪拌又は超音波である。好ましい実施形態では、超音波は使用されない。

【0123】

基材は、浸漬工程前に処理されることができる。そのような前処理法は、基材の機械的クリーニング、すなわち、サンドブラスト、溶剤クリーニング、加熱脱脂、電気クリーニング、及びリパースエッチングである。基材を単数又は複数の前処理法に供することができる。前処理法の後に、基材は、例えば水で、濯がれることができる。また、基材の表面が、(単数又は複数の)前処理工程の後に、浸漬工程の前に、活性化されることができる。例えば、ポリマーの(単数又は複数の)表面が、好ましくはめっき前に活性化される。

【0124】

一実施形態では、基材は、最初に金属で下層めっきされ、所望により濯がれ、次に最外層として爆発法ナノダイヤモンド含有金属層を製造するための上述の無電解金属めっき液を含むめっき槽中へ浸漬させられる。所望により、(単数又は複数の)別の層が、爆発法ナノダイヤモンド含有金属層にめっきされることができる。

10

20

30

40

50

【0125】

電気めっき方法の一例は、以下の：

- i) 基材の表面を活性化する工程；
 - ii) 所望により、基材の活性化表面を濯ぐ工程；
 - iii) 上記の電気めっき液を含む電気めっき槽中に活性化基材を浸漬させて、電流を掛ける工程；及び
 - iv) 所望により、電気めっきされた基材を少なくとも1回濯ぐ工程；
- を含む。

【0126】

好ましい実施形態では、任意的な濯ぎ工程 ii) 及び iv) が、行われる。

10

【0127】

基材は、活性化工程前に処理されることができる。そのような前処理法は、基材の機械的クリーニング、すなわち、サンドブラスト、溶剤クリーニング、加熱脱脂及び電気クリーニングである。基材を単数又は複数の前処理法に供することができる。前処理法の後に、基材は、例えば水で濯がれることができる。

【0128】

一実施形態では、基材は、最初に金属で下層めっきされ、所望により濯がれ、次に最外層として爆発法ナノダイヤモンド含有金属層を製造するための上述の電気めっき液を含む電気めっき槽中に浸漬させられる。所望により、(単数又は複数の)別の層が、爆発法ナノダイヤモンド含有金属層にめっきされることができる。

20

【0129】

基材は、任意の適切なものでよい。基材は、例えば、鉄、銅、アルミニウムなどの金属、合金、セラミック、又はポリマー材料でよく、好ましくは、鉄、銅又はアルミニウムである。

【0130】

基材表面の活性化は、活性化槽内で行われることができる。一実施形態では、活性化槽は、硫酸又はクロム酸などの酸を含む。例示的な一実施形態では、活性化槽は、クロム酸を含み、逆電流が流れている。これは、基材表面をエッチングして、任意のスケールを除去する。

【0131】

一実施形態では、活性化工程は、上記の電気めっき液を含む電気めっき槽において行われる。

30

【0132】

工程 iii) の電流は、直流若しくは交流でよく、又は電流は、最初に直流で次に交流に、若しくは最初に交流で次に直流に、切り替えられることができる。電流は、めっきプロセス中に、流したり、止めたりすることができる。

【0133】

一実施形態では、電流密度が、電気めっき工程 iii) 中に、平方デシメートル当たり 10 ~ 130 アンペアである。

【0134】

電気めっき工程 iii) では、基材は、5 ~ 90 秒間に亘って槽に浸漬させられることができる。

40

【0135】

一実施形態では、電気めっき槽の温度が、20 ~ 70 である。

【0136】

電気めっきされた基材を少なくとも1回濯ぐことができ、所望により、乾燥又は不動態化させることができる。

【0137】

一実施形態では、電気めっきプロセス中、必要に応じて、pH、金属濃度、及び爆発法ナノダイヤモンド濃度が、監視されて調整される。

50

【0138】

一実施形態では、硬質クロムとしても知られる六価クロムが、基材にめっきされる。六価クロム (Cr^{6+}) は、主成分として三酸化クロム (無水クロム酸としても知られる) を用いる。典型的なコーティング厚は、10~50ミクロンであるが、500ミクロン厚であることができる。例示的な実施形態では、六価クロムめっき法は、以下のプロセス工程：(a) 活性化、(c) 電気めっき、(d) 少なくとも1回の濯ぎを含む。活性化槽は、好ましくはクロム酸のタンクであり、逆電流が流れる。これは、基材面をエッチングし、かつ任意のスケールを除去する。一実施形態では、活性化工程は、クロム槽 (電気めっき槽) 内で行われる。クロム槽は、三酸化クロム (CrO_3) 及び硫酸を含み、それらの質量比は、75:1~250:1の間で変わり、さらには爆発法ナノダイヤモンドを含む。この結果として、pHが0の酸性槽になる。槽内の温度及び電流密度が、輝度及び最終被覆率に影響する。硬質コーティングについては、温度は40 から75 まで変わる。また、より高い電流密度は、より高い温度を要するので、温度は電流密度に依存する。槽は、所望により、温度を安定に保ち、均質な堆積を達成するために攪拌される。クロム槽におけるめっきプロセスの後に、コーティングを備えるめっき基材は、少なくとも1回濯がれる。

10

【0139】

一実施形態では、基材上に三価クロムを堆積させる。三価クロムめっきは、トリクロム、 Cr^{3+} 及びクロム (III) めっきとしても知られ、主成分として硫酸クロム又は塩化クロムを用いる。三価クロムめっきプロセスは、槽の化学薬品及びアノード組成以外は、六価クロムめっきプロセスと類似する。また、一実施形態では、槽は、硫酸と、グラファイト又は複合アノードを用いる爆発法ナノダイヤモンドと、さらには、三価クロムの酸化を防ぐアノードへの添加物とを含む塩化物系又は硫酸塩系電解液である。また、他の実施形態では、槽は、硫酸と爆発法ナノダイヤモンドとを含む硫酸塩系槽であり、硫酸が充填されたボックスで囲まれたリードアノード (シールドアノードとして知られる) を用いて、アノードで三価クロムを酸化させないようにする。また、さらに別の実施形態では、槽は、硫酸と爆発法ナノダイヤモンドとを含む硫酸塩系槽であり、不溶性触媒アノードを用いて、酸化を防ぐ電極電位を維持する。三価クロムめっきプロセスは、六価クロムと比較して、同等の温度、速度及び硬度で加工対象物をめっきすることができる。一実施形態では、めっき温度は、30~50 の範囲内にある。三価クロムの典型的なコーティング厚は、0.10~1.30 μm の範囲内にあるが、今や10ミクロン厚へ拡張されることができる。産業用途の大半において六価クロムを代替するためには、コーティング厚が、100ミクロンに到達するべきであり、専用では厚さが500ミクロンを超える。

20

30

【0140】

一実施形態では、電気めっき法が、形成された金属コーティングを加熱処理する工程をさらに含む。好ましくは、加熱処理は、アニール処理である。アニール処理によって、金属コーティングの結晶構造が改良される。アニール処理は、100~1300 の昇温で、例えば400 で、15分間~24時間に亘って、例えば1時間に亘って行われる。熱処理温度及び時間は、所望の特性に応じて変わる。アニール処理は、大気環境若しくは95%窒素及び5%水素などの還元ガスにおいて行われることができ、さもなければ空気が使用されることができる。また、不活性ガスの使用によって、めっきの酸化を減らすことができる。

40

【0141】

一実施形態では、ニッケル複合コーティングは、その主成分としての硫酸ニッケルと、pH緩衝剤としてのホウ酸と、槽を安定化する専用添加剤とを使用する。めっき温度は、好ましくは40~50、より好ましくは43~47、例えば45 であることができる。めっき電流は、1~40 A/dm^2 で変わることができる。

【0142】

金属コーティングは、好ましくは上述の電気めっき法で形成されており、金属と、負の電荷を帯びた官能基を実質的に含まない、好ましくは負の電荷を帯びた官能基を含まない

50

爆発法ナノダイヤモンドとを含む。

【0143】

金属コーティング中の爆発法ナノダイヤモンドの量は、金属コーティングの総質量に対して、0.01～4.0質量%であり、好ましくは0.01～1.5質量%、より好ましくは0.01～0.5質量%、よりさらに好ましくは0.01～0.4質量%、例えば0.2質量%である。

【0144】

金属コーティングの厚さは、堆積金属とプロセス条件に応じて決まる。貴金属を有するコーティングが、最大で0.2μmまで可能であり、クロムを有するコーティングが、最大で、極小mm～数mmまで可能である。

【0145】

金属コーティングは、爆発法ナノダイヤモンドの無い金属コーティングと比較して、テーパー摩耗指標(TWI)の減少を示す。TWIの減少は、爆発法ナノダイヤモンドの無いコーティングと比較して、少なくとも50%、好ましくは少なくとも100%、より好ましくは少なくとも200%である。

【0146】

金属コーティングを熱処理、好ましくはアニール処理に供することができる。そのような熱処理されたコーティングは、爆発法ナノダイヤモンドの無い金属コーティングと比較して、TWIの減少として、好ましくは100%超、より好ましくは200%超、最も好ましくは300%超を示す。

【0147】

以下の実施例により本発明がより詳しく説明され得る。実施例は、特許請求の範囲を限定する意図ではない。

【実施例】

【0148】

実施例

装置及び材料

超音波装置：ヒールシャー(Hielscher)社Hielscher UP400S
超音波チップH22

アニール炉：Keracomp社KERAKOチューブ炉

アニール保護ガス：アルゴン

ボール・オン・ディスク装置：CSM Instruments社CSM Instrument Tribometer

測定は、東フィンランド大学(University of Eastern Finland、フィンランド、Joensuu)及びデンマーク工科大学(Danmarks Teknologisk Universitet、デンマーク、Kgs. Lyngby)で行われた。

グロー放電発光分光装置：Spectruma Analytic社Spectrum Analytic GDA 750

測定は、オウル大学(University of Oulu、フィンランド、オウル)で行われた。

微小硬度計：Future-Tech社Future-Tech FM-700

測定は、デンマーク工科大学(デンマーク、Kgs. Lyngby)で行われた。

耐摩耗性試験機：Taber Instruments社Taber Rotary Abraser 5135

測定は、Carbodeonラボラトリ(フィンランド、Vantaa)で行われた。

塩水噴霧室：Q-FOG CCT-1100

測定は、メトロポリア応用科学学校(Metropolia School of Applied Sciences、フィンランド、Vantaa)で行われた。

塩水噴霧試験用基材：Erichsen社CR4鉄プレート

10

20

30

40

50

そのプレートは、ISO 3574に従い、有機コーティングについてはDIN EN ISO 9227に従う。

秤量器：Sartorius社Sartorius CPA324S

走査型電子顕微鏡：JEOL社Jeol JSM 5900

画像化は、デンマーク工科大学（デンマーク、Kgs. Lyngby）で行われた。

トンネル電子顕微鏡：FEI社Tecnai Spirit G2

研磨ホイール：Taber Instruments社CS-10

表面処理ディスク：Taber Instruments社S-11

基材：無酸素銅（CW008）。

電気クリーニング槽：Atotech社Uniclean 251

活性化槽：Atotech社Uniclean 675

光沢ニッケル 電解液：Atotech社Supreme Plus

中リン無電解ニッケル槽：Atotech社NicheM 1122

中リン無電解ニッケル槽：Artek Surfin Chemicals社Kemtek Ni-508

低リン無電解ニッケル槽：Artek Surfin Chemicals社Kemtek Ni-515

電解ニッケルめっき槽：Atotech社Scanimet（登録商標）

炭化ケイ素粒子：Scanimet（登録商標）炭化ケイ素

【0149】

適用された爆発法ナノダイヤモンド添加物：

水素Dは、水素化された爆発法ナノダイヤモンドであり、その水性分散体の形態だけでなく様々な極性有機溶媒においても入手可能である。また、水素D含有ナノダイヤモンドは、製品名「Hydrogen P（水素P）」のパウダー級製品として入手可能である。水素D及びP製品が、Carbodeon社（フィンランド）から市販されている。水素P及びD製品は、高い正のゼータ電位を示し、市販品は、最低で+50mVのゼータ電位を示す。水性ナノダイヤモンド分散体は、3～9のpHでは凝集が無く、かつ強酸性条件においても、例えばCarbodeon社の市販ナノダイヤモンド分散体「uDiamond Andante」より高い正のゼータ電位を示す。水素D水のナノダイヤモンド濃度は、2.5重量%であり、すなわち、1Lの水素Dナノダイヤモンド分散体は、25gのナノダイヤモンド粒子を含む。

【0150】

アミンDは、アミン官能基化された爆発法ナノダイヤモンドであり、その水性分散体の形態だけでなく様々な極性有機溶媒においても入手可能である。また、アミンD含有ナノダイヤモンドは、製品名「Amine P（アミンP）」のパウダー級製品として入手可能である。アミンD及びP製品は、Carbodeon社（フィンランド）から市販されている。アミンP及びアミンDの製品は、高い正のゼータ電位を示し、市販品は、最低で+50mVのゼータ電位を示す。アミンD水のナノダイヤモンド濃度は、0.5重量%であり、すなわち、1LのアミンDナノダイヤモンド分散体は、5gのナノダイヤモンド粒子を含む。

【0151】

VoxDは、カルボキシル基化された爆発法ナノダイヤモンドであり、その水性分散体の形態だけでなく様々な極性有機溶媒においても入手可能である。また、VoxD含有ナノダイヤモンドは、製品名「Vox P」のパウダー級製品として入手可能である。VoxD及びP製品は、Carbodeon社（フィンランド）から市販されている。VoxP及びVoxDの製品は、高い負のゼータ電位を示し、市販品は、最低で-50mVのゼータ電位を示す。水性ナノダイヤモンド分散体は、5～12のpHでは凝集が無く、VoxD水のナノダイヤモンド濃度が、5.0重量%であり、すなわち、1LのVoxDナノダイヤモンド分散体は、50gのナノダイヤモンド粒子を示す。

【0152】

10

20

30

40

50

適用された爆発法ナノダイヤモンド材料は、5.0未満の酸価を示す爆発法ナノダイヤモンド材料のいずれかであることができる。市販の爆発法ナノダイヤモンド分散体「uDiamond Andante」の酸価は、5.0であり、その金属電解液への有効な導入には、超音波の使用を要する。さらに、電解液の凝集体が金属イオンを含有したので、その表面は、カルボン酸官能基などの酸性官能基を含有した。水性Andante爆発法ナノダイヤモンド添加物は、3～6のpHでは凝集が無い。「uDiamond Andante」ナノダイヤモンド濃度は、5重量%であり、すなわち、1LのAndanteナノダイヤモンド分散体が、50gのナノダイヤモンド粒子を含む。酸価は、電位差滴定により測定されることができる。

【0153】

電位差滴定による爆発法ナノダイヤモンドの酸価の測定

爆発法ナノダイヤモンドパウダー及び分散体の酸価を電位差滴定により測定することができ、そのプロセスは次の工程を含む：各サンプルの測定を2回行って、滴定毎に1.5gのサンプルサイズを用いた。自動Metrohm滴定装置を用いて滴定を行った。

酸官能基の決定：固体サンプル(1.5g)を正確に秤量した。Hielscher 400W超音波装置を用いて、用意したサンプルを75mlの中和されたエタノール(水分0.5質量%)中へ分散した。指示薬としてフェノールフタレインを用いて、調製したサンプルを0.1MのKOH(メタノール溶液)で滴定した。滴定中、アルゴンガ스로サンプルを連続的に処理した。指示薬を用いて、電位差滴定手段で、「Metrohm Solvotrode」電極を用いて、滴定曲線を描くことによって、滴定終点を検出した。酸価は、1gのナノダイヤモンド材料中の酸性官能基を中和するのに必要なKOH(水酸化カリウム)のミリグラム(mg)量として決定される。測定は、様々なカーボネートを含む水相の影響を受けることがあり、したがって、検討対象の爆発法ナノダイヤモンドサンプルより高い測定値が示され得る。

【0154】

検討されたカルボキシル化ナノダイヤモンドパウダーサンプルは、VoxP製品としても表され、34.7の酸価を示した。検討されるカルボキシル化ナノダイヤモンド水性分散体サンプルは、VoxD水性製品としても表され、30.2の酸価を示した。

【0155】

検討された水素化ナノダイヤモンドパウダーサンプルは、水素P製品としても表され、1.3の酸価を示した。検討された水素化ナノダイヤモンド水性分散体サンプルは、水素D水性製品としても表され、1.8の酸価を示した。

【0156】

検討された末端アミン化ナノダイヤモンドパウダーサンプルは、アミンP製品としても表され、3.0の酸価を示した。検討された水素化ナノダイヤモンド水性分散体サンプルは、アミンD水性製品としても表され、3.1の酸価を示した。

【0157】

酸性官能基を含有した爆発法ナノダイヤモンド表面を決定するBoehm滴定

一般的な方法：

1.5gの爆発法ナノダイヤモンドパウダーを、0.05M(c_B)の NaHCO_3 溶液50ml(V_B)中へ混合した。混合物を24時間に亘って振とうして、ナノダイヤモンドの表面カルボキシル基の全てを塩基により中和させる。次に、8240の相対遠心力(RCF)で30分間に亘って溶液を遠心分離した。さらに、溶液を0.8 μm の膜によりろ過して、全てのダイヤモンド粒子を抽出した。逆滴定法を使用して、カルボキシル基により中和された NaHCO_3 分子の量を決定する。逆滴定を行うために、ろ過されたサンプル10ml(V_a)を0.05MのHCl溶液20mlで中和する。溶解した CO_2 による誤差を避けるために、この新たな混合物を、サンプルを通じたアルゴンフラックスにより2時間に亘って脱気する。最後に、脱気されたサンプルを0.05MのNaOH溶液で滴定する。HClは強塩基であり、かつNaOHは強酸であるから、滴定の当量点を7.00になるように設定する。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 8 】

逆滴定について、カルボキシル基の量を下記式：

【 数 1 】

$$n_{CSF} = \frac{n_{HCl}}{n_B} c_B V_B - \frac{V_B}{V_a} (c_{HCl} V_{HCl} - c_{NaOH} V_{NaOH})$$

{ 式中、 n_{CSF} は、炭素表面官能基の量を表し、 c_B 及び V_b は、ダイヤモンドパウダーと混合される塩基の濃度及び体積であり、かつ V_a は、HCl 溶液中で中和されるサンプルの体積である。}

10

により決定することができる。比 n_{HCl} / n_B は、反応化学の化学量論的因子であり、重炭酸ナトリウムの場合には、それは 1 と等しい。さらに、得られた n_{CSF} を炭素材料の質量により除することにより、結果の単位が、 $\mu\text{mol} / \text{g}$ になるものである。

【 0 1 5 9 】

水素 P 爆発法ナノダイヤモンドパウダー：

Boehm 滴定法を適用して、Carbodeon 社の「uDiamond」水素 P 爆発法パウダー上の酸性基の量を測定した。確定した結果は $-73.9 \mu\text{mol} / \text{g}$ であった。この負の結果は、水素 P ナノダイヤモンドパウダーを水と混合するとき、そのスラリーが塩基性 ($\text{pH} > 7$) であるという事実により説明されることができる。水素 P パウダー自体が、逆滴定において HCl により中和される必要があるヒドロキシル基の量を増加させる。したがって、結果が負であり、水素 P ナノダイヤモンドパウダーはカルボキシル基を含まないことが結論付けられる。

20

【 0 1 6 0 】

超音波混合を用いる爆発法ナノダイヤモンド含有無電解ニッケル液の調製

供給元の指示に従って無電解ニッケル液（無電解ニッケルめっき溶液）を調製した。溶液の pH を 5 へ調整し、槽を安定化させるために終夜で攪拌したままにした。

室温の溶液 1 L を 2 L ビーカー中へ入れた。爆発法ナノダイヤモンド分散体をピペットで液中に入れて、超音波混合を全出力で 10 分間行った。この手順を 5 回繰り返して、5 L の爆発法ナノダイヤモンド含有液を形成した。

【 0 1 6 1 】

30

超音波混合を用いない爆発法ナノダイヤモンド含有無電解ニッケル液の調製

供給元の指示に従って無電解ニッケル液（無電解ニッケルめっき溶液）を調製した。溶液の pH を 5 へ調整し、槽を安定化させるために、得られた溶液を終夜で攪拌したままにした。

所定量の爆発法ナノダイヤモンドを小型ビーカー中へ測り取り、250 ml の脱イオン水で希釈し、静かに攪拌した。この希釈分散体を無電解ニッケル槽中へ加え、マグネチックスターラーを用いて 15 分間に亘って混ぜたままにしてから、槽を動作温度へ加熱した。

【 0 1 6 2 】

超音波混合を用いる爆発法ナノダイヤモンド含有電解ニッケル液の調製

40

最初に、500 g / l の Scanimet ニッケル塩 $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ が脱イオン水中へ溶解した電解ニッケル液を調製した。次に、40 g / l のホウ酸を溶解させて、最後に、16.5 ml / l の Scanimet TA 添加剤を加えて十分に混合した。爆発法ナノダイヤモンド分散体をピペットで電解液中へ入れて、超音波混合を 10 分間に亘って行った。炭化ケイ素粒子も試験したが、添加直後には超音波処理しなかった。

【 0 1 6 3 】

無電解ニッケルサンプル用めっき手順

以下の工程ルートに従って、全ての無電解ニッケルサンプルのめっきを行った：

カソード電気クリーニング 20 秒、2 A / dm^2 脱イオン水による 2 回の濯ぎ 活性化 20 秒、室温 脱イオン水による濯ぎ 光沢ニッケルストライク 90 秒、55、4

50

A / d m ² 脱イオン水による2回の濯ぎ 活性化20秒 濯ぎ 無電解ニッケルめっき
1時間、89 ± 1。

電解液のpH及びニッケル濃度を監視し、製造元の指示に従って調整し、製造元により設定された制限値内に保った。

【0164】

電解ニッケルサンプル用めっき手順

銅プレートを3分間に亘ってカソード的に脱脂し、DeWeKアドライアシッドで活性化し、ニッケルSLOTONIK40（登録商標）において3.5 A / d m ² の電流密度で55 で攪拌しながら11.5分間に亘って電気めっきした。

電解ニッケル-ナノダイヤモンド複合体を30 A / d m ² の電流密度でめっきし、30分間に亘ってめっきした。

【0165】

熱処理手順（アニール）

アルゴン雰囲気下、400 で1時間に亘って熱処理を行って、ニッケルコーティングの酸化を抑制した。所望の特性に応じて熱処理温度及び時間を変えることができる。当業者にとって、無電解ニッケル・リンは、部分的に非晶質コーティングを形成するが、その結晶性を熱処理プロセスで改良できることが周知である。また、保護ガスは、95%窒素及び5%水素などの還元ガスであることができ、さもなければ空気を使用することも知られている。

【0166】

耐摩耗性測定

Taber社の耐摩耗性試験機「5135 rotary abraser」を用いて、耐摩耗性測定を行った。1kgのウェイトを有するCS-10研磨ローラーを使用した。試験長は、6000回転であり、1000回転毎に基材を測定した。平均重量損失は、mg / 1000回転（最初の1000回転を除く）の単位において、めっきのテーバー摩耗指標である。1000回転おきに、研磨ローラーを表面処理した。試験は、ASTM B733規格に準拠するが、コーティング厚及び基材について異なる。

【0167】

微小硬度測定

10g荷重のFuture-Tech社製FM-700微小硬度計を用いてピッカース微小硬度測定を行った。

【0168】

コーティング中の炭素含有率の決定

コーティング厚の全体に亘って炭素含有率を得られるグロー放電発光分光装置（GDOES）を用いて、オウル大学（フィンランド）で炭素（ダイヤモンド）含有率測定を行った。

【0169】

例1

超音波混合を用いて、ナノダイヤモンド水素D水をAtotech社の電解液Nichem1122中へ（ナノダイヤモンド濃度で計算した）濃度0.05g / l及び0.1g / lで分散し、上述のルートを用いて、めっきした。0.05g / lは、1Lの電解液における0.05gのナノダイヤモンド粒子を意味する。0.1g / lは、1Lの電解液における0.1gのナノダイヤモンド粒子を意味する。アニールされたサンプルとめっきしたままのサンプルの両方について、それらの耐摩耗性を試験した。結果を表1に示す。水素Dナノダイヤモンド添加物なしでめっきした対照サンプルと比較して、0.05g / lの水素D含有ナノダイヤモンド粒子でめっきしたパネルは、216%向上した耐摩耗性を示し、0.1g / lの水素D含有ナノダイヤモンド粒子でめっきしたパネルは、252%向上した耐摩耗性を示した。水素Dナノダイヤモンド添加物なしでめっきされてアニールされた対照サンプルと比較して、0.05g / lの水素D含有ナノダイヤモンド粒子を有するアニールされたパネルは、コーティング摩耗耐性に296%の向上を示し、0.1g

10

20

30

40

50

／1の水素D含有ナノダイヤモンド粒子を有するアニールされたパネルは、コーティング摩耗耐性に346%の向上を示した。

【0170】

【表1】

表1

	めっきしたままのTWI	アニールされたTWI
水素 D 0.05 g/l	5.8	2.7
水素 D 0.1 g/l	5.2	2.4

【0171】

10

例2

超音波混合を用いて、ナノダイヤモンドアミンD水をAtotech社の電解液Nichem1122中へ(ナノダイヤモンド濃度で計算した)濃度0.05g/l及び0.1g/lで分散し、上述のルートを用いて、めっきした。アニールしたサンプルとめっきしたままのサンプルの両方について、それらの耐摩耗性を試験した。結果を表2に示す。アミンDナノダイヤモンド添加物なしでめっきされた対照サンプルと比較して、0.05g/lのアミンD含有ナノダイヤモンド粒子でめっきされたパネルは、195%向上した耐摩耗性を示し、0.1g/lのアミンD含有ナノダイヤモンド粒子でめっきされたパネルは、216%向上した耐摩耗性を示した。アミンDナノダイヤモンド添加物なしでめっきされてアニールされた対照サンプルと比較して、0.05g/lのアミンD含有ナノダイヤモンド粒子を有するアニールされたパネルは、コーティング摩耗耐性に282%の向上を示し、0.1g/lのアミンD含有ナノダイヤモンド粒子を有するアニールされたパネルは、コーティング摩耗耐性に406%の向上を示した。

20

【0172】

【表2】

表2

	めっきしたままのTWI	アニールされたTWI
アミン D 0.05 g/l	6.2	2.8
アミン D 0.1 g/l	5.8	2.1

30

【0173】

例3(参考)

超音波混合を用いて、ナノダイヤモンド分散体VoxD水をAtotech社の電解液Nichem1122中へ(ナノダイヤモンド濃度で計算した)濃度0.05g/lで分散し、上述のルートを用いて、めっきした。めっきしたままのサンプルの摩耗耐性について試験した。結果を表3に示す。結果から、カルボン酸及び他の酸性官能基を含有したナノダイヤモンド表面は、コーティング摩耗耐性の効果を損なうことが明らかに実証される。0.05g/lのVoxD含有ナノダイヤモンドでめっきされたパネルは、耐摩耗性に49%の向上しか示さず、その結果は、公開されたデータの範囲内では良好であるが、有意に高いナノダイヤモンド濃度に基づくものである。

40

【0174】

【表3】

表3

	めっきしたままのTWI
Vox D 0.05 g/l	12.3

【0175】

例4

超音波混合を使用することなく、ナノダイヤモンド水素DをAtotech社の電解液Nichem1122中へ(ナノダイヤモンド濃度で計算した)濃度0.1g/lで分散

50

し、上述のルートを用いて、めっきした。アニールされたサンプルとめっきしたままのサンプルの両方について、それらの耐摩耗性を試験した。水素Dナノダイヤモンド添加物なしでめっきされた対照サンプルと比較して、0.1 g/lの水素D含有ナノダイヤモンド粒子でめっきされたパネルは、221%向上した耐摩耗性を示した。水素Dナノダイヤモンド添加物なしでめっきされてアニールされた対照サンプルと比較して、0.1 g/lの水素D含有ナノダイヤモンド粒子を有するアニールされたパネルは、コーティング摩耗耐性に312%の向上を示した。結果を表4に示す。結果は、ナノダイヤモンドを電解液中へ分散させるために超音波を用いる必要はないが、超音波工程なしでも同等の性能を達成できることを明示する。

【0176】

【表4】

表4

	めっきしたままのTWI	アニールされたTWI
水素 D 0.1 g/l	5.7	2.6

【0177】

例5

超音波混合を使用することなく、ナノダイヤモンドアミンDをAtotech社の電解液Nichem1122中へ(ナノダイヤモンド濃度で計算した)濃度0.05 g/l及び0.1 g/lで分散し、上述のルートを用いて、めっきした。アニールされたサンプルとめっきしたままのサンプルの両方について、それらの耐摩耗性を試験した。アミンDナノダイヤモンド添加物なしでめっきされた対照サンプルと比較して、0.1 g/lのアミンD含有ナノダイヤモンド粒子でめっきされたパネルは、190%向上した耐摩耗性を示した。アミンDナノダイヤモンド添加物なしでめっきされてアニールされた対照サンプルと比較して、0.05 g/lのアミンD含有ナノダイヤモンド粒子を有するアニールされたパネルは、コーティング摩耗耐性に157%の向上を示し、0.1 g/lのアミンD含有ナノダイヤモンド粒子を有するアニールされたパネルは、コーティング摩耗耐性に365%の向上を示した。結果を表5に示す。

【0178】

【表5】

表5

	めっきしたままのTWI	アニールされたTWI
アミン D 0.05 g/l	-	3
アミン D 0.1 g/l	6.3	2.3

【0179】

例6(参考)

上述のルートを用いて、対照サンプルをNichem1122電解液でめっきしたが、そのめっき液は、ナノダイヤモンドを含んでいなかった。アニールされたサンプルとめっきしたままのサンプルの両方について、それらの耐摩耗性を試験した。結果を表6に示す。

【0180】

【表6】

表6

	めっきしたままのTWI	アニールされたTWI
対照	18.3	10.7

【0181】

表1~6から明らかとなっており、本発明に係る複数のサンプルは、対照サンプルより良好なTWI結果を示した。それらの向上は、アニールされたサンプルにおいてさえも際立っ

10

20

30

40

50

ている。

【0182】

例7

超音波混合を使用することなく、ナノダイヤモンド水素DをArtek Chemicals社の電解液Kemtek Ni-508中へ(ナノダイヤモンド濃度で計算した)濃度0.1g/lで分散し、上述のルートを用いて、めっきした。アニールされたサンプルとめっきしたままのサンプルの両方について、それらの耐摩耗性を試験した。水素Dナノダイヤモンド添加物なしでめっきされた対照サンプルと比較して、0.1g/lの水素D含有ナノダイヤモンド粒子でめっきされたパネルは、76%向上した耐摩耗性を示した。水素Dナノダイヤモンド添加物なしでめっきされてアニールされた対照サンプルと比較して、0.1g/lの水素D含有ナノダイヤモンド粒子を有するアニールされたパネルは、コーティング摩耗耐性に155%の向上を示した。結果を表7に示す。

10

【0183】

【表7】

表7

	めっきしたままのTWI	アニールされたTWI
対照	19.0	10.7
水素 D 0.1 g/l	10.8	4.2

20

【0184】

例8(低リン無電解ニッケルにおける水素D)

超音波混合を使用することなく、ナノダイヤモンド水素DをArtek Chemicals社の電解液Kemtek Ni-515中へ(ナノダイヤモンド濃度で計算した)濃度0.1g/lで分散し、上述のルートを用いて、めっきした。アニールされたサンプルとめっきしたままのサンプルの両方について、それらの耐摩耗性を試験した。水素Dナノダイヤモンド添加物なしでめっきされた対照サンプルと比較して、0.1g/lの水素D含有ナノダイヤモンド粒子でめっきしたパネルは、63%向上した耐摩耗性を示した。水素Dナノダイヤモンド添加物なしでめっきされてアニールされた対照サンプルと比較して、0.1g/lの水素D含有ナノダイヤモンド粒子を有するアニールされたパネルは、コーティング摩耗耐性に110%の向上を示した。結果を表8に示す。

30

【0185】

【表8】

表8

	めっきしたままのTWI	アニールされたTWI
対照	6.2	4.4
水素 D 0.1 g/l	3.8	2.1

【0186】

炭素含有率分析

グロー放電発光分光法を用いて炭素含有率を測定した。Atotech社のNiche m1122でめっきされたサンプルに由来する炭素分析結果を表9に示す。「超音波処理された」は、電解液へのナノダイヤモンドの導入中に超音波ツールを適用したことを意味する。実際のサンプルめっき中には超音波を適用しなかった。「超音波処理なし」は、電解液へのナノダイヤモンドの導入中にもサンプルめっき中にも、超音波ツールを適用しなかったことを意味する。

40

【0187】

【表 9】

表 9

サンプル	炭素含有率 [質量%]
水素 D 0.05 g/l 超音波処理された	0.15
水素 D 0.1 g/l 超音波処理された	0.28
水素 D 0.1 g/l 超音波処理なし	0.28
アミン D 0.1 g/l 超音波処理なし-サンプル1	0.22
アミン D 0.1 g/l 超音波処理なし-サンプル2	0.16

10

【0188】

摩擦係数測定結果

A t o t e c h社のN i c h e m 1 1 2 2でめっきされたサンプル選択物について、ボール・オン・ディスク法で摩擦係数測定を行った。サンプルをめっきし、 Al_2O_3 及び硬質鉄球に対する摩擦係数を測定した。測定を行った温度は、 24 ± 1 であった。加えられた力は、2 Nであり、回転速度は、5 cm/sであった。結果を図1～3に示す。

図1は、本発明及び参考例に係るめっきしたままのサンプルの Al_2O_3 に対する摩擦係数を示す。

図2は、400で1時間アニールされた本発明及び参考例に係るサンプルの Al_2O_3 に対する摩擦係数を示す。

図3は、400で1時間アニールされた本発明及び参考例に係るサンプルの鉄に対する摩擦係数を示す。

図1～3から明らかとなっており、本発明に係るめっきされたサンプルは、結果として、対照サンプルより低い摩擦係数を示した。

【0189】

耐食性測定

めっきされた無電解ニッケルサンプルの耐食性を中性塩水噴霧(96時間)で測定した。A t o t e c h社のN i c h e m 1 1 2 2を用いて、E r i c h s e n社の鉄パネルにめっきを $25.4 \mu m \pm 2 \mu m$ の厚さまで堆積させた。以下の態様でめっきを行った：

基材のエタノールクリーニング、濯ぎ、アノード電気クリーニング - U n i c l e a n 2 5 1 4 A / d m ^ 2 1 2 0 秒、2回の濯ぎ、活性化 - U n i c l e a n 6 7 5 2 0 秒、2回の濯ぎ、無電解ニッケルめっき - A t o t e c h社のN i c h e m 1 1 2 2を $25.4 \mu m$ 厚まで。

調製されたサンプルの鉄層を保護する能力(赤さびの形成)について外観検査した。96時間後、サンプルを水道水で濯ぎ、圧縮空気で乾燥させた。試験結果を表10に示す。

【0190】

20

30

【表 10】

表 10 ナノダイヤモンドの有無による無電解ニッケルコーティングの防食能力

サンプル	厚さ [μm]	Rp-値
対照, アニールされた	24.3	9
対照, アニールされた	25.8	9
対照, めっきされたまま	26.1	9
対照, めっきされたまま	25.5	9
アミン D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, アニールされた	24.7	9
アミン D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, アニールされた	25.1	9
アミン D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, アニールされた	24.5	9
水素 D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, アニールされた	26.7	9
水素 D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, アニールされた	26.4	9
水素 D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, アニールされた	23.0	9
水素 D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, アニールされた	26.8	9
水素 D, 0.05 g/l, 超音波処理された, アニールされた	23.7	9
水素 D, 0.05 g/l, 超音波処理された, アニールされた	24.7	9
水素 D, 0.05 g/l, 超音波処理された, アニールされた	23.7	8
水素 D, 0.05 g/l, 超音波処理された, めっきされたまま	25.6	8
水素 D, 0.05 g/l, 超音波処理された, めっきされたまま	25.7	8
水素 D, 0.05 g/l, 超音波処理された, めっきされたまま	27.3	8
水素 D, 0.05 g/l, 超音波処理された, めっきされたまま	27.2	8
水素 D, 0.05 g/l, 超音波処理された, アニールされた	24.6	8
水素 D, 0.1 g/l, 超音波処理された, アニールされた	24.5	8
水素 D, 0.1 g/l, 超音波処理された, めっきされたまま		8
水素 D, 0.1 g/l, 超音波処理された, めっきされたまま		8
水素 D, 0.1 g/l, 超音波処理された, めっきされたまま		8
水素 D, 0.1 g/l, 超音波処理された, めっきされたまま		8
水素 D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, めっきされたまま	24.3	8
アミン D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, めっきされたまま	25.8	8
アミン D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, めっきされたまま	24.2	8
アミン D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, めっきされたまま	24.2	8
アミン D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, アニールされた	24.8	8
水素 D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, めっきされたまま	23.7	7
水素 D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, めっきされたまま	24.2	7
アミン D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, めっきされたまま	26.0	7
水素 D, 0.1 g/l, 超音波処理なし, めっきされたまま	23.7	6

10

20

30

40

【0191】

例 9 (電解ニッケル)

ナノダイヤモンド水素 D を上記のとおり槽中へ (ナノダイヤモンド濃度で計算した) 濃度 0.01 g/l、1 g/l 及び 7.5 g/l で分散した。SiC 槽中の炭化ケイ素粒子濃度は、40 g/l であり、対照 Ni は、いずれの粒子も含有しなかった。30 A/dm² を用いて 30 分間に亘って全ての槽をめっきした。アノードとして白金めっきチタンウエブを用いて、ピーカーにおいて、めっきを行った。

【0192】

図 4 は、全サンプルの Al₂O₃ 球に対する摩擦係数を示す。試験長は、500 m であ

50

り、使用された力は、10 Nであり、かつ速度は、10 cm/sであった。図4から、全てのND-複合コーティングは、Ni又はNi-SiCコーティングより良好な耐摩耗性を示すことが分かった。また、コーティング中の爆発法ナノダイヤモンド粒子の添加は、SiC粒子のように表面粗さを増加させないことも分かる。

【0193】

図5a及び5bは、電解ニッケルとNi-ND7.5g/lの摩擦痕跡のSEM像を示す。摩擦痕跡の幅と外観の観察から、ナノダイヤモンド含有コーティング(図5b)は、より高い耐摩耗性を有することが明らかである。図5aは、純電解ニッケルからめっきされたコーティングの摩擦痕跡を表し、図5bは、7.5g/lの水素D含有爆発法ナノダイヤモンドがある電解液から形成された摩擦痕跡を表す。

10

以下、本発明の実施形態の例を列記する。

〔1〕 少なくとも1つの金属イオン源と、還元剤と、酸価が5.0未満の爆発法ナノダイヤモンドとを含む無電解金属めっき液。

〔2〕 前記金属は、ニッケル、銅、金、コバルト、パラジウム、鉄及び銀、又はそれらの混合物から成る群から選択され、好ましくは、前記金属は、ニッケルである、項目1に記載の無電解金属めっき液。

〔3〕 前記めっき液中の前記爆発法ナノダイヤモンドの量が、0.005~15g/lであり、好ましくは0.01~3g/l、より好ましくは0.01~2g/l、さらに好ましくは0.01~1g/l、よりさらに好ましくは0.01~0.5g/l、最も好ましくは0.01~0.1g/l、例えば0.05g/lである、項目1又は2に記載の無電解金属めっき液。

20

〔4〕 電解液へ加えられた前記爆発法ナノダイヤモンドの分散体の粒径分布D90が、100nm以下であり、好ましくは20nm以下、最も好ましくは12nm以下である、項目1~3のいずれか1項に記載の無電解金属めっき液。

〔5〕 前記爆発法ナノダイヤモンドの分散体が、レーザードップラーマイクロ電気泳動法で測定されたときに、少なくとも+40mVのゼータ電位を示し、好ましくは、少なくとも+45mV、より好ましくは、少なくとも+50mVのゼータ電位を示す、項目1~4のいずれか1項に記載の無電解金属めっき液。

〔6〕 前記爆発法ナノダイヤモンドの酸価が0である、項目1~5のいずれか1項に記載の無電解金属めっき液。

30

〔7〕 前記めっき液は、追加成分をさらに含み、好ましくは、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ、15nmより大きいダイヤモンド粒子、炭化ホウ素、炭化クロム、フッ化カルシウム、炭化タンゲステン、炭化チタン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、窒化ホウ素、炭化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、任意の他の固体粒子添加物、又はそれらの混合物をさらに含む、項目1~6のいずれか1項に記載の無電解金属めっき液。

〔8〕 酸価が5.0未満の爆発法ナノダイヤモンドを、少なくとも1つの金属イオン源と還元剤とを含む溶液に加える工程；及び

前記溶液を混合する工程；

を含む、項目1~7のいずれか1項に記載の無電解金属めっき液を製造する方法。

40

〔9〕 前記爆発法ナノダイヤモンドが、水性分散体として、好ましくは、界面活性剤を含まない水性分散体として、加えられる、項目8に記載の方法。

〔10〕 電解液に加えられた前記爆発法ナノダイヤモンドの分散体の粒径分布D90が、100nm以下であり、好ましくは20nm以下、最も好ましくは12nm以下である、項目8又は9に記載の方法。

〔11〕 電解液へ加えられた前記爆発法ナノダイヤモンドの分散体が、レーザードップラーマイクロ電気泳動法で測定されたときに、少なくとも+40mVのゼータ電位を示し、好ましくは、少なくとも+45mV、より好ましくは、少なくとも+50mVのゼータ電位を示す、項目8~10のいずれか1項に記載の方法。

〔12〕 項目1~7のいずれか1項に記載の無電解金属めっき液を含むめっき槽中に基

50

材を浸漬させる工程を含む無電解めっき方法。

〔13〕 形成されためっきを熱処理する、好ましくはアニールする工程をさらに含む、項目12に記載の無電解めっき方法。

〔14〕 金属と、酸価が5.0未満の爆発法ナノダイヤモンドとを含む金属コーティング。

〔15〕 前記爆発法ナノダイヤモンドの酸価が0である、項目14に記載の金属コーティング。

〔16〕 前記爆発法ナノダイヤモンドの量が、前記コーティングの総質量に対して、0.01~4.0質量%であり、好ましくは0.01~1.0質量%、より好ましくは0.01~0.5質量%である、項目14又は15に記載の金属コーティング。

〔17〕 TWIの減少が、爆発法ナノダイヤモンドの無い金属コーティングと比較して、少なくとも10%であり、好ましくは少なくとも100%、より好ましくは少なくとも200%である、項目14~16のいずれか1項に記載の金属コーティング。

〔18〕 コーティング摩擦係数が、爆発法ナノダイヤモンド添加物の無いコーティングと比較して、15%を超えて増加しない、項目14~17のいずれか1項に記載の金属コーティング。

〔19〕 コーティング耐食性が、中性塩水噴霧試験により測定されたときに、ナノダイヤモンド添加物の無いコーティングと比較して、5Rpユニットを超えて減少しない、項目14~18のいずれか1項に記載の金属コーティング。

〔20〕 前記コーティングが、熱処理、好ましくはアニールに供された、項目14又は15に記載の金属コーティング。

〔21〕 TWIの減少が、爆発法ナノダイヤモンドの無い金属コーティングと比較して、好ましくは100%超、より好ましくは200%超、最も好ましくは300%超である、項目20に記載の金属コーティング。

10

20

【図1】

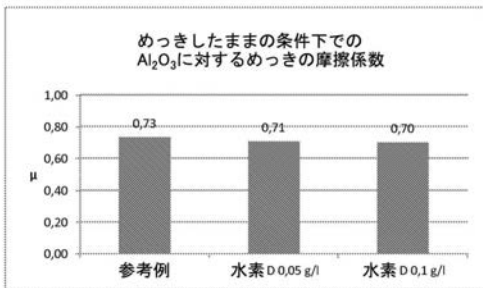


FIG. 1

【図3】

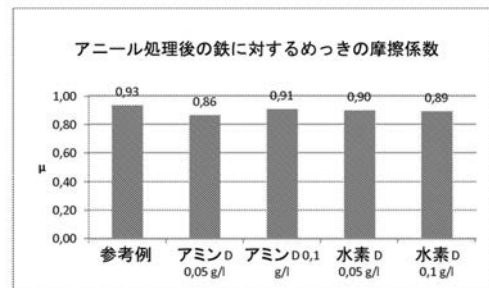


FIG. 3

【図2】

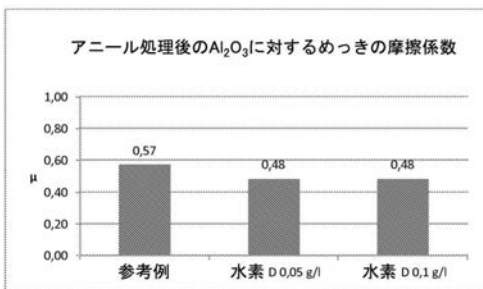


FIG. 2

【図4】

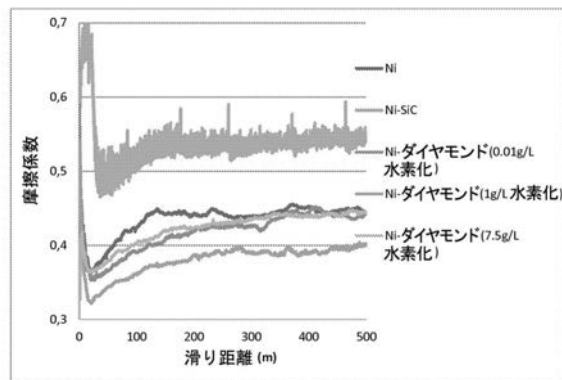


FIG. 4

【 図 5 】

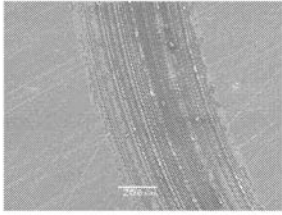


FIG. 5a

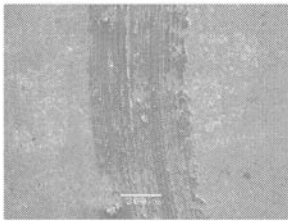


FIG. 5b

フロントページの続き

(74)代理人 100135895

弁理士 三間 俊介

(72)発明者 ベサ ミュッリュマキ

フィンランド国, 00210 ヘルシンキ, プルイェーンテキヤンクヤ 13 セー 33

(72)発明者 ニコ ロステット

フィンランド国, 00270 ヘルシンキ, トゥクホルマンカトゥ 13 セー 48

Fターム(参考) 4K022 AA02 AA04 AA13 BA01 BA03 BA06 BA08 BA09 BA14 BA18

BA34 DA01