

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Co-electrodeposition of Metal Matrix Composites with Supercritical Carbon Dioxide Emulsified Electrolyte
著者(和文)	ChienYu-An
Author(English)	Yu-An Chien
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12453号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:CHANG TSO-FU,曾根 正人,細田 秀樹,北本 仁孝,柳田 保子,三宮 工
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12453号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Chien, Yu-An		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	Tso-Fu Mark Chang	准教授	審査員	柳田 保子	教授
	審査員	曾根 正人	教授		三宮 工	准教授
		細田 秀樹	教授			
北本 仁孝		教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Co-electrodeposition of Metal Matrix Composites with Supercritical Carbon Dioxide Emulsified Electrolyte」と題し、全7章で構成され、英語で書かれている。

第1章 “General introduction”では、金属基複合材料、共析プロセス、超臨界流体、超臨界二酸化炭素 (SC-CO₂) 乳化電解質による電気めっきの背景を取り上げている。技術的背景を述べた後、SC-CO₂ アシスト共電着法の説明および本論文の動機と目的について述べている。

第2章 “SC-CO₂ assisted co-electrodeposition of Ni-TiO₂ composite film and the dispersity”では、電解質中に SC-CO₂ と界面活性剤を添加すると、SC-CO₂ ミセルが形成され、電解質中でソフト粒子として働き、バルクから電極表面への物質移動効率を向上させることができることを述べている。SC-CO₂ ミセルの連続的な運動により粒子膜が形成され、固体酸化チタン (TiO₂) ナノ粒子の移動効率を加速させることができる。また、SC-CO₂ ミセルと TiO₂ ナノ粒子の間の引力作用により、TiO₂ ナノ粒子の凝集を抑制し、粒子膜によるバルクから電極表面への TiO₂ ナノ粒子の移動効率をさらに向上させることを見出している。この結果、SC-CO₂ アシスト共電着法で作製した Ni-TiO₂ 複合被膜は、従来法で作製した複合被膜と比較して、TiO₂ 含有量が高く、分散性に優れ、硬度も高いことを示している。

第3章 “Effect of SC-CO₂ soft particles in SC-CO₂ assisted co-electrodeposition of Ni-TiO₂ composite film”では、Ni-TiO₂ 電解液に SC-CO₂ と界面活性剤を添加して乳化し、Ni-TiO₂ 電解液に懸濁する SC-CO₂ ソフト粒子を形成し、電解液中の CO₂ 体積分率と圧力を変化させ、電解液中の SC-CO₂ ソフト粒子の物性を変化させることに成功している。CO₂ 体積分率が増加するにより、共電着した Ni-TiO₂ 複合被膜の TiO₂ 粒子含有量はわずかに減少する。共電着した Ni-TiO₂ 複合被膜の TiO₂ 粒子分散度は、CO₂ 体積分率の変化に対してあまり変化しない。圧力が増加すると、Ni 粒径の局所的な極小値、TiO₂ 含有量の局所的な極大値、および分散度の局所的な極大値を示す。TiO₂ 含有率の多さ、TiO₂ ナノ粒子の均一な分散性は、いずれも乳化電解質中の SC-CO₂ ソフト粒子による移動効率の向上の結果であることを明らかにしている。

第4章 “Effect of TiO₂ hard particles in SC-CO₂ assisted co-electrodeposition of Ni-TiO₂ composite film”では、3種類の粒子径を持つ TiO₂ 粒子を用いて Ni-TiO₂ 複合被膜を共電着し、SC-CO₂ アシスト共電着法における懸濁 TiO₂ 粒子径の影響を検討している。SC-CO₂ アシスト共電着法で用いる TiO₂ 粒子の平均粒径が大きくなるにつれて、Ni 結晶粒の微細化効果が向上する。また、Ni-TiO₂ 複合被膜中の TiO₂ 粒子含有量も TiO₂ 粒子の平均サイズが大きくなるにつれて増加する。一方、大きな TiO₂ 粒子の場合は Ni マトリックス中で分散性が低く、小さな TiO₂ ナノ粒子は Ni マトリックス中でより均一に分散する。この結果から、SC-CO₂ ソフト粒子

の Ni マトリックス中への分散性向上効果は、固体粒子径が大きくなるにつれて減少することを明らかにしている。Ni の微細化、TiO₂ 粒子の含有量、および Ni マトリックス中の TiO₂ 粒子の均一性向上の結果、最小の TiO₂ ナノ粒子を用いて最も均一な TiO₂ 粒子分布を有する Ni-TiO₂ 複合材料で 1274HV の最高硬度が得られることを見出している。

第 5 章 “Micro-mechanical property and sample size effect in Ni-TiO₂ composite films fabricated by SC-CO₂ assisted co-electrodeposition” では、SC-CO₂ アシスト共電着法で作製した Ni-TiO₂ 複合被膜の微小機械特性とサンプルサイズ効果を微小圧縮試験で評価している。従来の共電着 Ni-TiO₂ 複合被膜と SC-CO₂ アシスト共電着法で作製した Ni-TiO₂ 複合被膜における Ni マトリックス結晶粒の平均粒径はそれぞれ 23.6 nm と 9.7 nm であり、また TiO₂ 含有量は、従来の Ni-TiO₂ 複合被膜が 3.83 wt%、SC-CO₂ Ni-TiO₂ 複合被膜が 4.05 wt% である。SC-CO₂ アシスト共電着法で作製した Ni-TiO₂ ピラーの強度は、いずれも従来の Ni-TiO₂ ピラーよりもはるかに大きいことを見出している。7.5 μm × 7.5 μm × 15 μm の SC-CO₂ 型 Ni-TiO₂ ピラーの降伏強度は 3.4 GPa であり、従来の Ni-TiO₂ ピラーの約 3 倍の値を示している。試料サイズの影響については、SC-CO₂ 型 Ni-TiO₂ ピラーの断面の一边が 5 μm から 10 μm まで変化した場合、降伏強度にはサンプルサイズ効果はないことを明らかにしている。

第 6 章 “Co-electrodeposition of Au-TiO₂ nanocomposites and the micro-mechanical properties” では、Au マトリックス複合材料の作製に SC-CO₂ アシスト共電着法を適用するための先行研究として、マイクロ加速度計のプルーフマスの Si の代替材料となりうる Au-TiO₂ の共電着を実施している。Au マトリックス中の TiO₂ 含有量が、表面モルフォロジー、結晶構造、微細構造、および複合被膜の機械的性質に及ぼす影響について検討している。Au マトリックスへの TiO₂ ナノ粒子の取り込みの結果として、SEM および XRD により Au の表面粗化および結晶粒の微細化を観察している。さらに、ビッカース硬度および圧縮降伏強度は、純 Au と比較してわずか 2% の質量密度の減少で明らかに改善される結果を見出している。

第 7 章 “Conclusions and future work” では、各章において得られた結果をまとめ、本論文の結論を述べている。

以上を要するに、本論文では SC-CO₂ アシスト共電着法に関する理論的な研究において、SC-CO₂ ミセルは界面活性剤により電解質中で形成され、ソフト粒子として機能し、従来の共電着法から得られる効果と比較して、分散ナノ粒子の物質移動促進および分散ナノ粒子の凝集抑制に正の効果を与えることを明らかにしている。次に、SC-CO₂ ミセルのサイズと量を操作することにより、SC-CO₂ 乳化液中の CO₂ 体積分率を変化させ、金属基複合材料への固体ナノ粒子の組み込みと分散性の促進効果を見出している。最後に、固体粒子の粒径が大きくなると、SC-CO₂ ミセルの粒子膜によって促進されていた固体粒子の物質移動が抑制されることを明らかにしている。本論文は、SC-CO₂ を用いた新規分散めっき技術である SC-CO₂ アシスト共電着法を提案しており、既存の分散めっき被膜より優れた性能を与える点において、表面処理技術およびめっきの電気化学の基礎に貢献できることを示しており、工学上・工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があると認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。