平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「革新的炭素めつき技術」

研究開発成果等報告書

平成22年 3月

委託者 近畿経済産業局 委託先 アイ'エムセップ株式会社

目次

第1章 研究開発の概要	1
1.1. 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1. 2. 研究体制	2
1. 3. 成果概要	4
1.4. 当該研究開発の連絡窓口	5
第2章 本論	6
2. 1. 炭素めっきの原理と実験方法	6
2. 1. 1. MSEP による炭素めっきの原理	6
2. 1. 2. 実験方法	7
2. 2. 密着性の向上	8
2.2.1. 密着性評価方法の確立	8
2. 2. 2. 炭素めっきの電解条件最適化	10
2.2.3. 基材の前処理方法の確立	11
2.3. 耐食性、電気伝導性の向上および接触抵抗の低減	12
2.3.1. 耐食性の向上	12
2.3.2. 電気伝導性の向上および接触抵抗の低減	24
第3章 全体総括	26
参老文献	27

第1章 研究開発の概要

1.1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

燃料電池やリチウムイオン電池、自動車、ロボットなどの幅広い分野で、材料表面に高い耐食性と電気伝導性を兼備させる表面処理技術が強く求められている。

例えば、燃料電池においてこのような高機能な表面処理技術が必要とされる部材は、金属 (ステンレス)セパレータである。金属セパレータは、競合材料の一つであるカーボンセパレータと比べ、生産性や薄さ、強度などの点で優れているが、表面に形成される酸化膜(不働態膜)の電気導電性が低いことが大きな問題となっている。また、リチウムイオン電池においては、近年特にハイブリッド自動車や電気自動車用途で大幅なハイレート化(急速充放電化)が求められているが、そのための手段として、電極集電体の表面処理により電極材料との接触抵抗を低減することが有効である。さらに、自動車やロボットなどのケーシングや制御装置、センサ部材などにおいても、野外等の厳しい環境に長時間さらされる場合が多いことから、製品の信頼性や寿命を向上させるために、電気伝導性が高く、耐食性に優れた高機能な被膜形成技術が求められている。

これらの課題及び要請に応えうる技術の候補として「炭素コーティング」が有力であるが、現行技術では、高い耐食性を保持しつつ密着性や電気伝導性などの面で実用に耐える炭素膜は得られていない。

そこで本研究者らは、新規な炭素コーティング技術として、溶融塩電気化学プロセス(MSEP: Molten Salt Electrochemical Process)を利用した「炭素めっき」を提唱している。めっき浴に溶融塩を利用することで、電解により被処理基材上に炭素を緻密にめっきすることが可能となる。本研究では、ステンレス(SUS304)をモデル基材として炭素めっきを実施し、密着性や耐食性、電気伝導性などの特性評価を通じて、これらの特性向上のための作製条件を検討した。具体的な研究開発項目と各技術的目標について、以下に述べる。

【研究の目的】炭素めっき膜の機能性の向上

【1】 密着性の向上

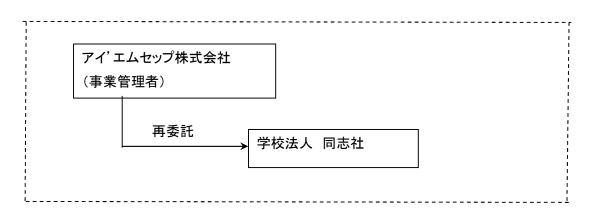
密着性に関して、数値化した定量的評価方法が未だ確立していないことから、本研究開発では、MSEP で得られる炭素膜の密着性の相対的な目標として、同一の評価法(テープ試験など)で評価した場合に、従来法(CVD や PVD)により得られる炭素膜と比較して、密着性が同等かそれ以上であることとする。

【2】耐食性、電気伝導性の向上および接触抵抗の低減

耐食性に関しても、従来法で得られる炭素膜についての値が一つの評価基準となる。例えばステンレス鋼(SUS304)を基材に用いた場合、耐食性はステンレス表面上で形成される酸化皮膜の耐食性を上回る値が目標であり、接触抵抗に関しては、腐食環境に置かれてもステンレス鋼の酸化皮膜の約 1/10 の接触抵抗が得られることを目標とする。

1. 2. 研究体制

1.2.1. 研究組織及び管理体制 【研究組織(全体)】



総括研究代表者(PL)

所属:アイ'エムセップ株式会社

役職:代表取締役 氏名:伊藤 靖彦 副総括研究代表者(SL)

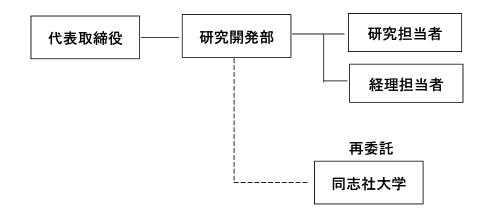
所属:アイ'エムセップ株式会社 役職:取締役研究開発部長

氏名:錦織 徳二郎

【管理体制】

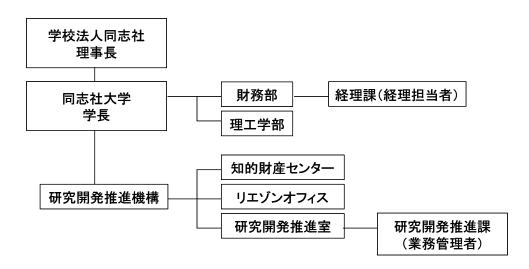
①事業管理者

[アイ'エムセップ株式会社]



②(再委託先)

[学校法人同志社]



1.2.2. 管理員及び研究員

【事業管理者】アイ'エムセップ株式会社

①管理員

氏 名	所属•役職			
伊藤 靖彦	代表取締役			
錦織 徳二郎	取締役研究開発部長			
辻村 浩行	研究開発部 主幹研究員			
大畠 誠司	研究開発部 研究員兼経理			

②研究員

氏 名	所属·役職			
錦織 徳二郎(再)	取締役研究開発部長			
辻村 浩行(再)	研究開発部 主幹研究員			
大畠 誠司(再)	研究開発部 研究員兼経理			
吉本 明史	研究開発部 研究員			
河村 優子	研究開発部 研究員			

【再委託先】学校法人 同志社

※研究員のみ

氏 名	所属·役職	
伊藤 靖彦	同志社大学 理工学部教授	

1.2.3. 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理者】アイ'エムセップ株式会社

大畠 誠司	研究開発部	研究員兼経理	経理担当者
辻村 浩行	研究開発部	主幹研究員	業務管理者

【再委託先】学校法人 同志社

(経理担当者)	研究開発推進機構研究開発推進課長	藤井邦宏
(業務管理者)	リエゾンオフィス所 長	辻内伸好

1. 3. 成果概要

【1】密着性の向上

1.1. 密着性評価方法の確立

MSEP で形成した炭素めっき膜の密着性評価方法として、テープ試験による簡易的な評価が可能であること、およびスクラッチ試験による半定量的な評価が可能であることがわかった。

1.2. 炭素めっきの電解条件最適化

炭素めっきに用いる溶融塩の組成や温度を変えて電解を行ったところ、500°C程度、あるいはそれ以下の温度でめっきをした方が、密着性に優れた炭素めっき膜が得られることがわかった。

1.3. 基材の前処理方法の確立

より緻密で密着性の良い炭素めっき膜を得るためには、酸洗浄により基板表面を処理した後、炭素めっきを施す方法が望ましいことがわかった。

【2】耐食性、電気伝導性の向上および接触抵抗の低減

2.1. 耐食性の向上

前処理として酸洗浄を施し、LiCl-KCl-CaCl₂(530°C)中で電解して作製した炭素めっき膜が、耐食性においては最も優れており、ステンレス表面上で形成される酸化皮膜の耐食性を上回っていることがわかった。

2.2. 電気伝導性の向上および接触抵抗の低減

炭素めっき膜の接触抵抗の値は、炭素めっきを施していないステンレスと比較して 1/10 程度の値を示しており、腐食試験後でも接触抵抗の値に目立った変化は見られず、MSEP で炭素めっき被覆したステンレス基板が、腐食環境におかれても高い導電性(低い接触抵抗)を保っていることが示された。

1.4. 当該研究開発の連絡窓口

名 称: アイ'エムセップ株式会社

担当者: 研究開発部 企画/知財担当 国広 卓生

所在地: 〒610-0332

京都府京田辺市興戸地蔵谷1番地 D-egg 310

電話/FAX: 0774-63-2051 E-mail: kunihiro@imsep.co.jp URL: http://www.imsep.co.jp/

第2章 本論

2.1. 炭素めっきの原理と実験方法

2. 1. 1. MSEP による炭素めっきの原理

図2-1に MSEP による炭素めっきの原理を示す。炭素源として、カーバイドイオン (C_2^2) を含む溶融塩中で、炭素めっきを施す金属基板(被処理基材)を陽分極させると、金属基板上で C_2^2 が電気化学的に酸化され(2-1式)、基板表面に炭素めっき膜を形成することができる。

(陽極反応)
$$C_2^{2^-} \rightarrow 2C + 2e^-$$
 (2-1)

本炭素めっき法は、従来のめっき技術同様、簡便な装置構成で実施できる常圧プロセスであり、 安全な製造条件かつ低エネルギー消費で、炭素をコーティングすることができる。また、PVD など の気相製膜方法に比べ、装置のスケールアップやプロセスの連続化も容易である。

本炭素めっき法では、液相の溶融塩と接する処理材の全面で反応が進行するため、微小な基材から大型の基材まで、また小さな窪みや細い管の内側といった複雑形状の基材であっても、全面に炭素めっきが可能である。

さらに、電解電位や電流密度といった電解パラメータにより炭素めっき膜の構造や形態を容易に制御することができ、適切なパラメータを選択することで、平滑で緻密な炭素めっき膜を形成できる。

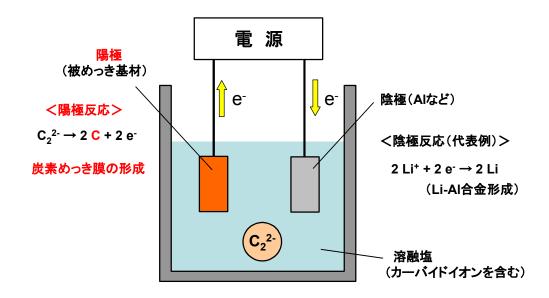


図2-1 MSEP による炭素めっきの原理(一例)

2.1.2. 実験方法

図2-2に、実験に使用した電解セルの模式図を示す。溶融塩には、LiCl-KCl(59:41 mol%) および LiCl-KCl-CaCl₂(55.2:14.3:30.5 mol%)を用い、石英製ホルダー内に設置した高純度アルミナ坩堝内で溶融後、塩化水素の吹き込みによる脱水処理を行った上でめっき浴として使用した。 C_2^{2-} 源としては CaC_2 (5 mol%添加)を使用し、浴温度は $430\sim570^\circ$ Cの範囲内で設定して電解を行った。炭素めっき膜の被処理基材となる作用極には、SUS304 板 $(10\times20\times0.1\ mm^t)$ を用い、対極にはアルミニウム板 $(50\times50\times10\ mm^t)$ を用いた。参照極には Ag+/Ag 電極を用い、この電極の電位は Ni 線上に析出させた金属 Li の電位 (Li^+/Li) により較正した。電解後の試料は蒸留水で水洗し、試料表面に付着した溶融塩を除去した。

上記電解セルを用いて得られた炭素めっき膜について、密着性、耐食性、接触抵抗の評価を 行った。それぞれの試料の作製条件、評価方法および結果の詳細は、各節において述べる。

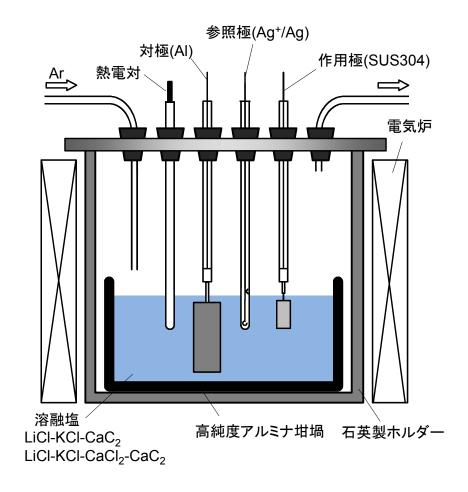


図2-2 電解セル模式図

2. 2. 密着性の向上

2.2.1. 密着性評価方法の確立

本研究開発では、従来の密着性評価方法である「テープ試験」と、密着性評価の定量性を 高めることを目指した「スクラッチ試験」の2つの評価方法を用いることにした。

MSEP による炭素めっき膜の標準的なサンプル(作製方法は表2-1にまとめる)について、上記2つの方法で密着性を評価した結果を示す。

めっき浴	浴温度	基板前処理	電解条件
LiCl-KCl-CaCl ₂	470°C	酸洗浄 50% HCl aq、50°C	定電流電解 10mA/cm² 360 秒

表2-1 密着性評価用サンプル作製条件(耐食性評価)

テープ試験の結果

テープ試験の様子を図2-3に示す。試験後のテープに付着物は見られず、炭素めっき膜の密着性は良好であるといえる。 このように、MSEP で形成した炭素めっき膜の密着性評価方法として、テープ試験を用いることで、簡易的な評価が可能であることがわかった。

スクラッチ試験の結果

図2-4にスクラッチチャート(垂直荷重、摩擦力、AE 強度)と剥離部の光学顕微鏡写真を示す (同一サンプルの3回の試験結果のうち代表例)。剥離開始位置は微小剥離が生じ始めた位置であり、完全剥離位置はその荷重よりも高加重側でスクラッチ痕をまたがって炭素めっき膜が残留していない位置と定義され、それぞれの位置に対応する荷重が剥離開始荷重(5~6 N)および完全剥離荷重(33~36 N)となる。完全剥離加重は、AE 信号が増大する位置とほぼ一致していることがわかる。

この完全剥離荷重の値は、従来法である PVD 法で得られた炭素膜(DLC、膜厚:1 µm 程度、基板:ハイス鋼、中間層なし)の 5~10 N と比較して明らかに大きく、密着性向上のために中間層 (Cr 層や W 層、金属-炭素傾斜層など)を用いた多層膜形態のもの(およそ 30 N 以上)と同じく、比較的密着性は高いものと考えられる。2. 3. 1. 節で後述するように、本手法により得られた炭素めっき膜では、基板中への炭素の拡散が確認されており、この炭素拡散層が中間層の役割を果たし、炭素めっき膜の密着性を高めている可能性がある。炭素めっき膜と基板との界面状態をさらに詳しく分析し、電解条件との関係性を明らかにすることで、今後さらに密着性を向上させ得ると考えられる。

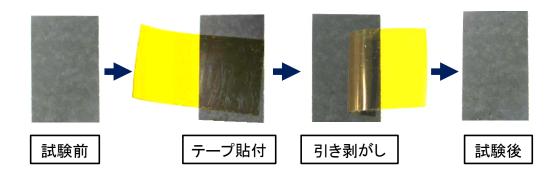


図2-3 テープ試験の手順

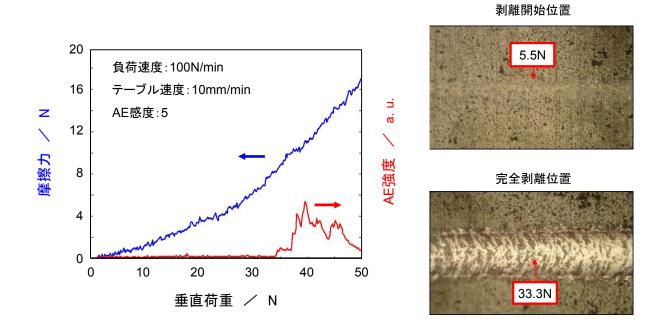


図2-4 スクラッチチャートと剥離部の光学顕微鏡写真

2.2.2. 炭素めっきの電解条件最適化

これまで、炭素めっきに用いる溶融塩としては、LiCl-KCl(59:41 mol%、融点:352°C)を用いてきた。炭素源である CaC_2 のこの系における溶解度は 820°Cで 3.2 mol%と報告されており[2]、実際に炭素めっきを行っている 500°C程度では、 CaC_2 を添加後、安定して炭素めっきが実施できるまで、半日から 1 日程度の時間を要していた。一方、LiCl-CaCl₂ 系(63:37 mol%)は、820°Cで 7.7 mol%と報告されており[2]、LiCl-KCl 系よりも CaC_2 の溶解度は大きくなるが、融点は 475°Cとやや高く、炭素めっき実施温度がかなり高く制限される。そこで、 CaC_2 の溶解度が LiCl-KCl よりも大きいことが期待され、融点は LiCl-CaCl₂ よりも低い浴組成として、新たに LiCl-KCl-CaCl₂ 系(55.2:14.3:30.5 mol%、融点:425°C[3])を選択し、炭素めっき浴としての可能性を検討した。

図2-5に、浴温 500°Cの LiCl-KCl-CaCl₂(55.2:14.3:30.5 mol%) 中に CaC_2 を 1~5 mol%添加し、対極にアルミニウム板、作用極にタングステン線を用いて走査速度 100 mV/sec で電位を走査した際に得られたサイクリックボルタモグラムを示す。 CaC_2 添加量の増加に伴い、カーバイドイオンの陽極酸化反応(2-1式)に対応するアノード電流が増加している。また、 CaC_2 を添加した後、浴が安定するまでの時間も数時間程度と、LiCl-KCl 系に比べて明らかに短時間であった。

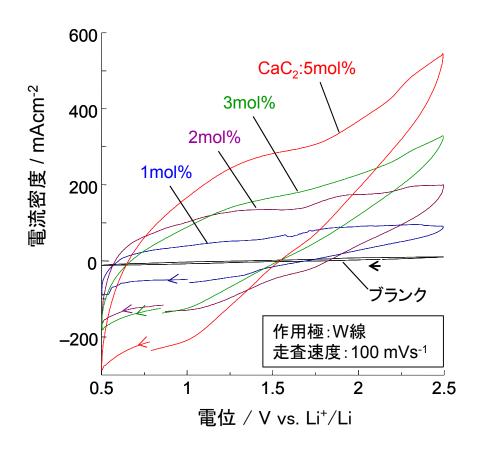


図2-5 溶融 LiCI-KCI-CaCl₂中(500°C)でのサイクリックボルタモグラム

溶融塩として LiCl-KCl(59:41 mol%、470°C)、LiCl-KCl-CaCl₂(55.2:14.3:30.5 mol%、530°C、570°C)を用い、それぞれ CaC_2 を 5 mol%添加した浴において、酸洗浄(50% HCl 水溶液、50°C) した SUS304を基板として、10 mA/cm²で 360 秒の定電流電解を行って得られた試料についてのテープ試験を行った。テープ試験後の試料を観察すると、LiCl-KCl(470°C)、LiCl-KCl-CaC₂(530°C)では、炭素めっき膜の付着(剥離)は見られないのに対し、LiCl-KCl-CaC₂(570°C)では、わずかに炭素めっき膜が剥離し、テープに付着していた。また、2.3.1節で後述する腐食試験後のサンプルについてテープ試験を行った結果においても、同様に炭素めっき膜の剥離が見られた。このように、500°C程度、あるいはそれ以下の温度でめっきをした方が、密着性に優れた炭素めっき膜が得られることがわかった。高温で処理を施した炭素めっき膜の方が密着性が低下する原因としては、炭素めっき膜中の残留応力の影響などが考えられる。

2.2.3. 基材の前処理方法の確立

基材の前処理方法としては、①アセトン脱脂のみ、②#2000 のエメリー研磨紙での機械研磨、③50% HCI 水溶液(50° C)中で 5 分間の酸洗浄、の3つの条件を比較した。溶融塩として LiCI-KCI-CaCl₂(55.2:14.3:30.5 mol%、 530° C)を用い、 CaC_2 を 5 mol%添加した浴において、それ ぞれの前処理を施した SUS304を基板として、10 mA/cm² で 360 秒の定電流電解を行って得られた試料についてのテープ試験を行った。テープ試験後の試料を観察すると、いずれの前処理方法の場合も、腐食試験の前のサンプルでは炭素めっき膜の剥離は見られなかった。一方、2.3.1節で後述する腐食試験後のサンプルについてテープ試験を行った結果では、①アセトン脱脂のみ、②機械研磨では、炭素めっき膜の剥離が見られた。後述する腐食試験との結果とも関連するが、より緻密で密着性の良い炭素めっき膜を得るためには、酸洗浄により基板表面を処理した後、炭素めっきを施す方法が望ましいことがわかった。

2.3. 耐食性、電気伝導性の向上および接触抵抗の低減

2.3.1. 耐食性の向上

膜構造の分析

耐食性や電気伝導性などの炭素めっき膜の特性を向上させるのに先立ち、MSEP によって得られる炭素めっき膜(表2-2)の構造や特性などについて、以下の分析を行って詳細に評価した。

- ①断面 SEM(走査型電子顕微鏡)観察+AES(オージェ電子分光)分析および断面 STEM(走査型透過電子顕微鏡)+EDX(エネルギー分散型蛍光 X 線)分析
- ②断面 TEM(透過型電子顕微鏡)観察
- ③AES 反射 EELS(電子エネルギー損失分光)分析
- 4)ナノインデンテーションによる硬さ評価

	めっき浴	浴温度	基板前処理	電解条件		
サンプル1	LiCI-KCI	470°C	酸洗浄	定電流電解		
サンプル2	LiCl-KCl-CaCl ₂	530°C	50% HCl aq、50°C	10mA/cm^2		
サンプル3	LiCl-KCl-CaCl ₂	570°C	アセトン脱脂のみ	360 秒		

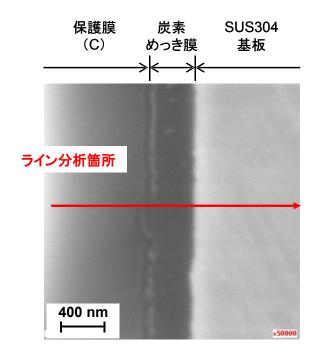
表2-2 炭素めっき膜作製条件

①断面 SEM 観察 + AES 分析および断面 STEM 観察 + EDX 分析

図2-6、7にサンプル1、2の断面 SEM 観察および AES 分析の結果、図2-8にサンプル3の断面 STEM 観察および EDX 分析の結果を示す。

断面 SEM 像、断面 STEM 像を見ると、炭素めっき膜はいずれも厚み 400 nm 程度の緻密な膜であり、サンプル間で大きな違いはない。また、AES やEDXの分析結果を見ると、いずれのサンプルでも炭素が基板内部に拡散しており、傾斜組成の中間層を形成していることがわかる。逆に、ステンレス基板側から炭素めっき膜中への金属成分の拡散については、炭素めっき膜と基板との界面に凹凸があるため、AES ライン分析からの判断が難しい。図2-8を見ると、少なくとも Ni と Fe については、界面の基板側で濃度が薄くなっているとともに、炭素めっき膜側に高濃度の領域があり、炭素めっき膜中への金属成分の侵入が示唆された。

サンプル間での大きな違いは、サンプル2、3(LiCI-KCI-CaCl₂ 使用)では膜中に Ca の存在が確認されたことである。いずれのめっき浴でも、炭素源として Ca を含む塩 CaC₂(5 mol%添加)を用いているが、LiCI-KCI-CaCl₂ 中の CaCl₂量は 30.5 mol%であり、浴中の Ca(II)量はさらに大きくなる。この浴中の Ca(II)がおそらく CaCl₂の形で炭素めっき膜中に取り込まれているものと考えられる。炭素めっき膜中の Ca 含有塩等が膜の物性や実用時に与える影響については今後検討していく必要があるが、より不純物の少ない炭素めっき膜を得るためには、Ca 含有量がなるべく小さい溶融塩の使用が望ましいと考えられる。



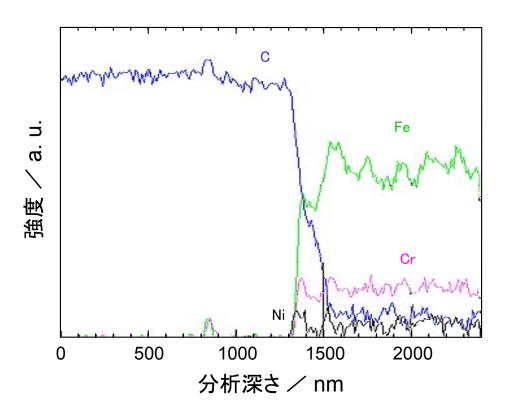
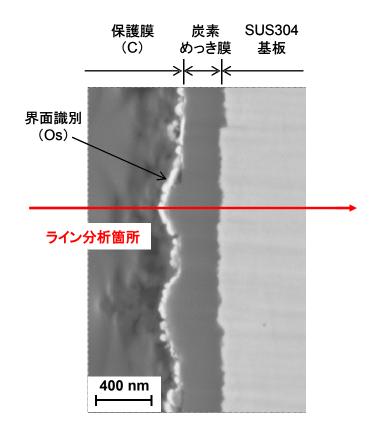


図2-6 サンプル1の断面 SEM 像(上)と AES ライン分析結果(下)



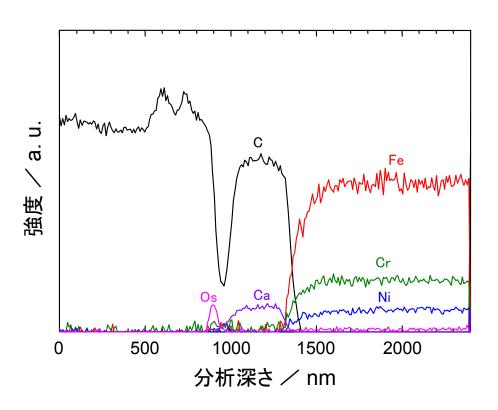
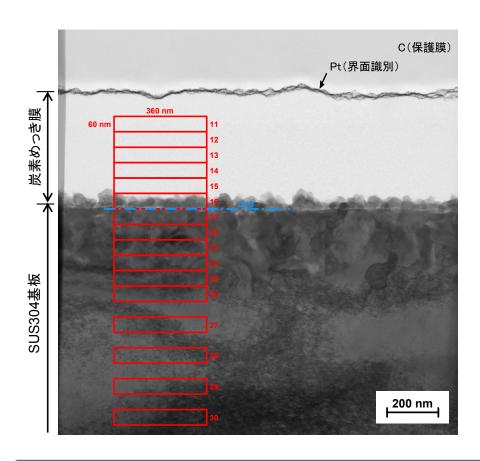


図2-7 サンプル2の断面 SEM 像(上)と AES ライン分析結果(下)



	d	С	Al	Si	CI	К	Ca	Cr	Fe	Ni
	(nm)	(at%)								
area-11	-330	95.6			2.0	1.3	1.0	0.0	0.2	
area-12	-270	96.9			1.5	0.9	0.6	0.0	0.1	
area-13	-210	96.6			1.7	0.9	0.7	0.0	0.1	
area-14	-150	96.4	0.0	0.0	1.8	0.9	0.7	0.0	0.1	
area-15	-90	96.1	0.0	0.0	1.9	1.0	0.8	0.0	0.1	0.0
area-16	-30	52.4	7.5	3.8	1.7	0.8	1.0	1.4	20.4	11.0
area-21	30	28.5	0.8	1.5				17.3	50.1	1.8
area-22	90	23.4	0.3	1.1				17.3	56.4	1.4
area-23	150	13.5	0.6	2.3				17.0	62.5	4.1
area-24	210	7.8	0.1	1.2				19.5	66.6	4.7
area-25	270	6.9	0.4	1.2				18.1	67.2	6.3
area-26	330	3.4	0.0	1.1				20.2	68.7	6.6
area-27	450	5.6	0.0	0.6				19.3	66.2	8.2
area-28	570	4.8	0.0	0.8				18.8	69.8	5.8
area-29	690	5.7	0.0	0.5				17.7	69.6	6.5
area-30	810	1.9	0.0	0.7				20.1	70.1	7.2

図2-8 サンプル3の断面 STEM 像(上)と EDX 面分析結果(下)

②断面 TEM 観察

図2-9、10にサンプル3の断面TEM観察の結果を示す。観察範囲において、炭素めっき膜は完全に緻密であり、ピットなどは見られない。また、炭素めっき膜はコントラストのない均一な組織からなっており、ほぼ非晶質であるものと見られる。一方、SUS304基板の炭素めっき膜との界面付近を見ると、基板内部とは異なる組織が観察される。これは、先に示したSTEM像やEDX分析の結果から考えて、基板中に炭素が拡散した傾斜層や、炭素めっき膜中にFeやNiが侵入した層であると考えられる。

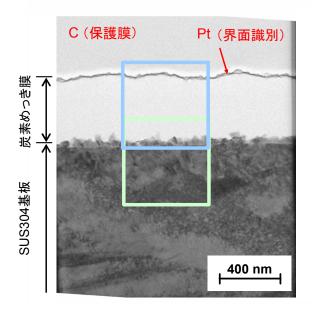


図2-9 サンプル3の断面 TEM 写真

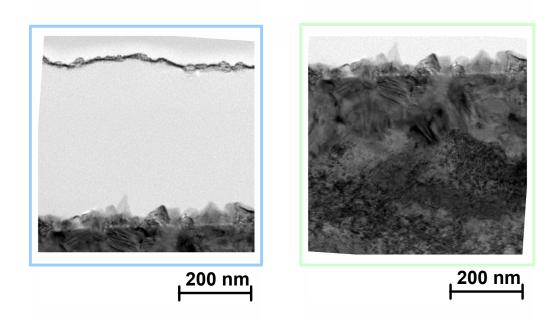


図2-10 サンプル3の断面 TEM 写真(図2-9の一部拡大)

③AES 反射 EELS 分析

図2-11~13にサンプル1~3の EELS 分析の結果を示す。サンプル1、2については、ELNES(吸収端近傍)スペクトルのバックグラウンド除去、他の炭素材料(グラファイト、ダイヤモンド、フラーレン、グラッシーカーボン)との比較、ピークフィッティングおよび動径分布関数の解析まで行ったが、サンプル3については、サンプル1、2とは異なる分析装置を用いた関係で、これらのデータ解析は行えていない。

図2-11の ELNES のスペクトルにおいて、サンプル1のスペクトルとサンプル2のスペクトルは非常に似通っている。280~288 eV に現れる π^* ピークは、炭素の 1s 軌道の電子の空 π 混成軌道への遷移によるエネルギー損失であり、290 eV 付近に高エネルギー側に見られる σ^* ピークは炭素の 1s 軌道から空 σ 混成軌道への遷移によるエネルギー損失である。ダイヤモンド(sp^3 炭素)においては π^* ピークは現れない。サンプル1、2いずれのスペクトルでも、 σ^* ピークの立ち上がりは、ダイヤモンド以外の比較炭素材料に近く、 sp^2 炭素の割合が多いと考えられる。 π^* ピークのガウシアンフィットから求めた sp^3 率は、サンプル1で 54%、サンプル2で 39%であった(同様の方法で求めた一般的な DLC 膜の sp^3 率の範囲は $20\sim70\%$ 程度である)。また、比較炭素材料(ダイヤモンド、グラファイト、フラーレン)のスペクトルを用いて最小二乗法によるピークフィットを行った結果、それぞれの成分の割合は、サンプル1でダイヤモンド 20.5%、グラファイト 6.5%、グラッシーカーボン 73.0%、サンプル2でダイヤモンド 15.4%、グラファイト 19.1%、グラッシーカーボン 65.5%となりサンプル2の方がグラファイトの割合が大きくなった。また、いずれも残差の総和は 5%以下であった(フラーレンとグラッシーカーボンはスペクトル形状が似通っており、両者を同時に考慮するのは難しいため、ここでは非晶質成分としてグラッシーカーボンのみを用いた)。

図2-12は EELFS 振動スペクトルのフーリエ変換により得られた動径分布関数である。横軸は動径距離(Å)、縦軸はフーリエ変換により得られた強度を示しており、原子の存在確率と関係している。なお、図中の動径距離は原子による位相シフトを考慮していないため、実際の原子間距離とは若干異なる(一般的に小さくなる)が、傾向は一致するものと考えられている。

サンプル1、2とも、1~3 Å付近のピーク高さは、ダイヤモンド以外の、sp² 炭素が主体と成っている比較炭素材料に近くなっている。また、ピーク位置、形状はサンプル2の方がよりグラッシーカーボンに近いといえる。

最後に、サンプル3では、ELNES スペクトル(図2-13)の基本的な形はサンプル1、2とよく似ているが、300 eV 付近に2つのピークが確認できる。これは、サンプル1、2や他の比較炭素材料でも見られないものであり、炭素の結合状態が異なることを示唆している。炭素膜中に存在する Ca が影響を与えている可能性もあるが、現時点で詳細は不明である。また、先述したように、サンプル3については、サンプル1、2とは異なる分析装置を利用しており、検出器のエネルギー分解能等の差異により、ピークが分離して観測された可能性もある。

以上の結果から、得られた炭素めっき膜はsp²炭素の割合が高く、非晶質でグラッシーカーボンに近い構造になっているといえる。

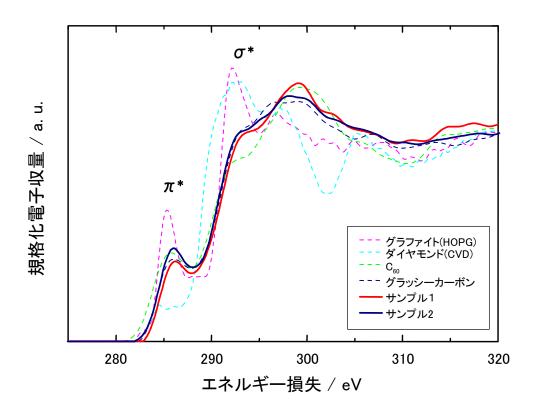


図2-11 サンプル1、2および比較炭素試料の ELNES スペクトル

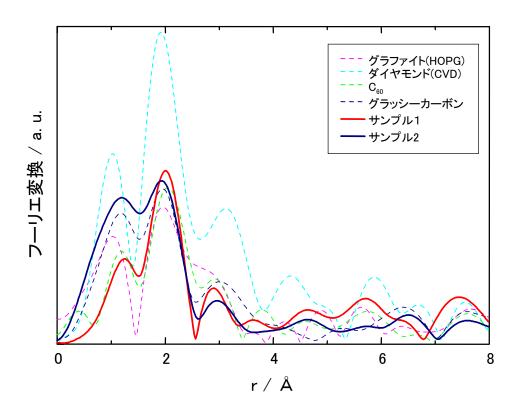


図2-12 サンプル1、2および比較炭素試料の動径分布関数

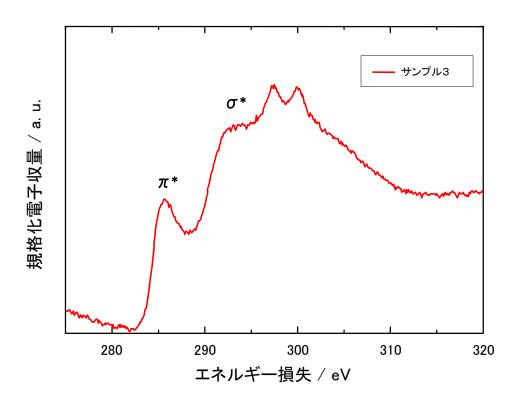


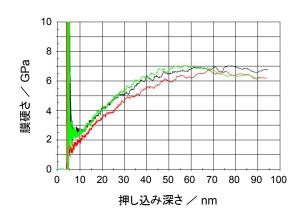
図2-13 サンプル3の ELNES スペクトル

④ナノインデンテーションによる硬さ評価

ナノインデンテーション法とは、先端形状がダイヤモンドチップから成る正三角錐(バーコビッチ型)の圧子を材料の表面に押し込み、そのときの圧子にかかる荷重と圧子の下の射影面積から、材料の表面硬さやヤング率を求めるものである。サンプル1(LiCI-KCI、470°C)、およびサンプル2(LiCI-KCI-CaCI₂、530°C)についてのナノインデンテーションによる硬さ評価を行った。

図2-14にサンプル1についてのナノインデンテーションによる硬さ評価の結果(膜硬さ、ヤング率と押し込み深さの関係)を示す。今回は、炭素めっき膜の断面方向から測定を行った。一般に、ナノインデンテーションによる硬さ、ヤング率測定では、圧子の押し込みに伴い試料最表面の微小凹凸の影響を受けない安定領域に達し、さらに押し込み深さが増加すると下地の影響を受け、再度上昇(下地がやわらかい場合は減少)に転ずる。今回の測定は膜断面からの測定であるが、押し込み深さを深くしすぎると、圧子の横方向に存在する基板や膜表面の影響を受ける可能性がある。

膜硬度、ヤング率をそれぞれ安定領域で評価した場合、膜硬度はサンプル1で約 6.6 GPa、サンプル2で約 5.6 GPa、ヤング率はサンプル1で約 72 GPa、サンプル2で約 70 GPa となった。この値は、高硬度 DLC 膜の膜硬度 20-30 GPa、ヤング率 200-300 GPa に比べると低い値であるが、低硬度 DLC 膜の膜硬度 5 GPa、ヤング率 50 GPa と同程度の値を示している。また、サンプル1の方が、膜硬さ、ヤング率とも大きな値を示しているが、これはサンプル1の sp³率がサンプル2よりも大きい結果と一致している。



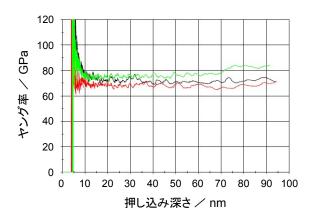


図2-14 ナノインデンテーションによるサンプル1の硬度評価 (上)押し込み深さと膜硬さの関係、(下)押し込み深さとヤング率の関係

腐食試験

炭素めっき膜の材料の耐食性評価としては、電気化学的な評価法としてアノード分極測定を用いた。図2-15に、酸性溶液中におけるステンレスのアノード分極曲線の例[4]を示す。まず、卑な電位領域 A で観測される電流の立ち上がりはステンレス中の Fe の陽極溶出反応に起因するものであり、この領域は活性態と称される。一方、活性態より貴な電位領域 B においては、ステンレスの表面に形成した酸化膜の破壊と、酸化膜の再生が進行しており、比較的小さな電流が観測される。この領域を不働態、またここで流れる電流を不働態維持電流と称し、耐食性が高いほどこの不働態維持電流は小さくなる。

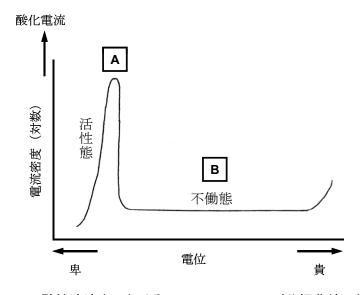


図2-15 酸性溶液中におけるステンレスのアノード分極曲線の例[4]

図2-16にアノード分極測定に用いた装置の模式図を示す。電解浴には不活性ガスで十分脱気した硫酸水溶液 $(0.5 \text{mol/L}, 30^{\circ}\text{C})$ を用いた。作用極には炭素めっきを施したサンプルを治具で固定し、電極面積を規定した $(\phi 7 \text{mm}, 0.385 \text{ cm}^2)$ 。対極には Pt 電極、参照極には銀/塩化銀電極を用いた。アノード分極条件は電位走査速度 1 mV/sec、電位走査範囲は-0.79 V から+092 V (vs. NHE)までの範囲で行った。

まず、基板の前処理が炭素めっき膜の耐食性に与える影響を確かめるために、2. 2. 3節と同様に、①アセトン脱脂のみ、②#2000のエメリー研磨紙での機械研磨、③50% HCI 水溶液(50°C)で5分間の酸洗浄、の3つの条件を比較することにした。溶融塩として LiCI-KCI-CaCl₂(55.2:14.3:30.5 mol%、530°C)を用い、CaC₂を5 mol%添加した浴において、それぞれの前処理を施した SUS304を基板として、10 mA/cm²で360秒の定電流電解を行って得られた試料についてアノード分極測定を行い、耐食性を評価した。

図2-17に、得られたアノード分極曲線をまとめる。前処理に酸洗浄を施した試料では、-0.1V付近までアノード電流の立ち上がりが見られず、不動態維持電流も炭素めっきをしない SUS304と比較して一桁近く小さくなっており、耐食性の向上が確認された。一方、アセトン脱脂のみや機械研磨では、アノード電流の立ち上がり電位が炭素めっきをしない SUS304 板とほぼ同じであり、不動態維持電流も大きいことから、炭素めっき膜が基板表面を完全に被覆できておらず、ステンレス基板の腐食挙動が現れているものと考えられる。以上の結果から、基板の前処理方法としては、酸洗浄が適当であることがわかった。

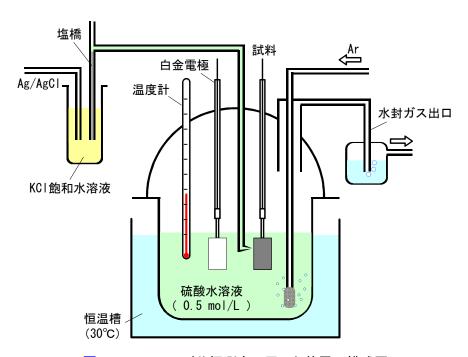


図2-16 アノード分極測定に用いた装置の模式図

電位 / V (vs. NHE)

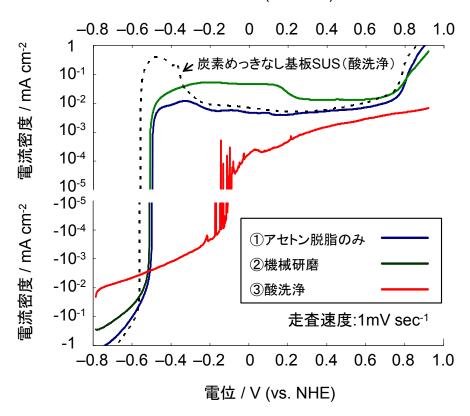


図2-17 基板の前処理方法の違いによる耐食性の比較(アノード分極曲線)

つぎに、耐食性に優れた炭素めっき膜を得るための電解条件(浴組成、浴温)を検討することを目的として、表2-3にまとめた条件で試料を作製し、それぞれ上記と同様のアノード分極測定を行い、耐食性を評価した。図2-18に、得られたアノード分極曲線をまとめる。

表2-3 炭素めっき膜作製条件(耐食性評価)

	めっき浴	浴温度	基板前処理	電解条件
サンプル4	LiCI-KCI	470°C	酸洗浄	定電流電解
サンプル5	LiCl-KCl-CaCl ₂	530°C	50% HCl aq	10mA/cm²
サンプル6	LiCl-KCl-CaCl ₂	570°C	50°C	360 秒

電位 / V (vs. NHE) -0.8 -0.6 -0.4 -0.20.6 0 0.2 0.4 0.8 1.0 電流密度 / mA cm-2 炭素めっきなし基板SUS(酸洗浄) 10-1 10-2 **10**-3 10-4 10-5 -10-5 電流密度 / mA cm-2 -10-4 サンプル4 **-10**⁻³ サンプル5 -10-2 サンプル6 -10⁻¹ 走査速度:1mV sec-1 -1 -0.8 -0.6 -0.4 -0.20.2 0 0.4 0.6 0.8 1.0

図2-18 電解条件の違いによる耐食性の比較(アノード分極曲線)

電位 / V (vs. NHE)

いずれの試料も、炭素めっきをしない SUS304と比較してアノード電流の立ち上がる電位は貴であり、不動態維持電流は一桁近く小さく、耐食性は向上している。サンプル4、6は、サンプル5に比べるとアノード電流の立ち上がり電位が卑であり、0.8 V 付近での電流の増加も顕著であることから、炭素めっき膜による被覆が不十分であると考えられる。また、サンプル6に関しては、2. 2. 2. 節で示したように、腐食試験後の炭素めっき膜の密着性がやや低下していた。

以上から、前処理として酸洗浄を施し、LiCl-KCl-CaCl₂(530°C)中で電解して作製した炭素めっき膜が、耐食性においては最も優れており、ステンレス表面上で形成される酸化皮膜の耐食性を上回っていることがわかった。

2.3.2. 電気伝導性の向上および接触抵抗の低減

炭素めっき膜で被覆した金属材料を電極や燃料電池セパレータ等に用いる場合には、低い接触抵抗が求められる。接触抵抗の評価に用いた試験セルの概略図を図2-19に示す。炭素めっきを施した試料の両側をカーボンペーパーで挟み、この両側をさらに Au 板で固定する。100 N の荷重を掛けた状態で、両端の Au 板に電圧を印加したときに流れる電流値から、以下の要領で接触抵抗の値を算出する。

まずセル全体の抵抗値 R_{Total}は、

$$R_{Total} = 2 \times (R_{Au} + R_{L} + R_{CP}) + R_{sample} + 2 \times r_{1}/S_{1} + 2 \times r_{2}/S_{2}$$
 (2-2)

R_{Διι}: Au 板の内部抵抗[Ω]

 R_i : リードの Au 板との接触抵抗および内部抵抗[Ω]

 R_{cp} : カーボンペーパーの内部抵抗[Ω]

R_{sample}: 試料の内部抵抗[Ω]

 r_1 : Au 板/カーボンペーパーの接触抵抗値[Ω cm²]

S₁: Au 板/カーボンペーパーの接触面積[cm²]

 r_2 : 試料/カーボンペーパーの接触抵抗値[Ω cm²]

S₂: 試料/カーボンペーパーの接触面積[cm²]

と表される。求めたい値は試料の接触抵抗値 r₂ であり、この接触抵抗値にはステンレス基板と炭素めっき膜との界面における抵抗成分も含まれている。ここで、両端の Au 板に一枚のカーボンペーパーを挟んだ場合の抵抗値 R_{ref} は次式のようになる。

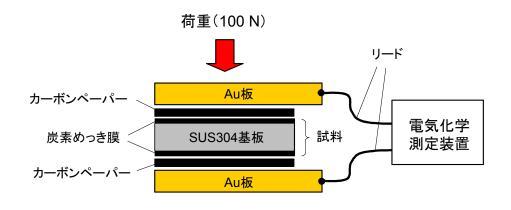


図2-19 接触抵抗試験装置の模式図

$$R_{ref} = 2 \times (R_{Au} + R_L) + 2 \times r_1 / S_1 + R_{CP}$$
 (2-3)

(2-2)式および(2-3)式から、次式が導かれる。

$$2 \times r_2 / S_2 = R_{Total} - R_{ref} - R_{CP} - R_{sample}$$
 (2-4)

カーボンペーパーおよび試料の内部抵抗は、試料の接触抵抗と比較して無視できるほど小さいと仮定すると、試料の接触抵抗値 r₂ は次のように近似できる。

$$r_2 = (R_{Total} - R_{ref}) \times S_2/2 \tag{2-5}$$

表2-4に、このような方法で測定された、様々な電解条件で作製した試料の、腐食試験(前節と同様の条件)前後の接触抵抗の値をまとめる。比較のために、炭素めっきを施していないステンレスについても、腐食試験前後の接触抵抗を測定した。

炭素めっきを施していないステンレスでは、接触抵抗の値は腐食試験後に2倍程度に増加しており、表面酸化皮膜がさらに成長していることが示唆される。一方、炭素めっきを施したいずれの試料においても、接触抵抗の値は、炭素めっきを施していないステンレスと比較して一桁以上小さい値を示しており、腐食試験後でも接触抵抗の値に目立った変化は見られなかった。これにより、MSEPで炭素めっき被覆したステンレス基板が、腐食環境におかれても高い導電性(低い接触抵抗)を保っていることが示された。

表2-4 様々な条件で作製した炭素めっき膜および SUS304 基板の、 腐食試験前後の接触抵抗の値

めっき浴	接触抵抗	mΩ cm ²
(前処理)	腐食試験前	腐食試験後
SUS304基板 ※比較 (酸洗浄)	110	220
LiCl-KCl-CaC ₂ 、470°C (酸洗浄)	15	7
LiCl-KCl-CaCl ₂ -CaC ₂ 、530°C		
(アセトン脱脂のみ)	10	8
(機械研磨)	9	9
(酸洗浄)	10	10
LiCl-KCl-CaCl ₂ -CaC ₂ 、570°C (酸洗浄)	7	6

※電解条件は10mA/cm²×360s

第3章 全体総括

本研究は、溶融塩電気化学プロセス(MSEP: Molten Salt Electrochemical Process)を利用した「炭素めっき膜」の機能性向上を目的に進められ、以下に示すような成果が得られた。

【1】密着性の向上

1.1. 密着性評価方法の確立

MSEP で形成した炭素めっき膜の密着性評価方法として、テープ試験による簡易的な評価が可能であること、スクラッチ試験による半定量的な評価が可能であることがわかった。

スクラッチ試験においては、完全剥離荷重が約30Nとなり、従来法であるPVD法で得られた炭素膜(DLC、膜厚:1μm程度、基板:ハイス鋼、中間層なし)の5~10Nと比較して明らかに大きく、密着性の高いものであることが示された。

1.2. 炭素めっきの電解条件最適化

炭素めっきに用いる溶融塩の組成や温度を変えて電解を行ったところ、500°C程度、あるいはそれ以下の温度でめっきをした方が、密着性に優れた炭素めっき膜が得られることがわかった。

1.3. 基材の前処理方法の確立

より緻密で密着性の良い炭素めっき膜を得るための基材の前処理方法としては、酸洗浄により基板表面を処理した後、炭素めっきを施す方法が望ましいことがわかった。

【2】耐食性、電気伝導性の向上および接触抵抗の低減

耐食性や電気伝導性などの特性の向上に先立ち、様々な分析を通じて炭素めっき膜の構造や 物性について、様々な分析で詳細に評価した。

その結果、炭素めっき膜は sp² 炭素の割合が多く、非晶質でグラッシーカーボンに近い構造をしており、SEM 観察や、TEM 観察からは非常に緻密な膜であることが確認された。めっき浴としてLiCI-KCI-CaCl₂を用いた場合は、膜中に Ca の存在が認められており、より不純物の少ない炭素めっき膜を得るためには、Ca 含有量がなるべく小さい溶融塩の使用が望ましいと考えられる。また、膜の硬さとしては、低硬度 DLC 膜と同程度の値を示しており、導電性の炭素膜としては十分な硬度が得られているものと考えられる。

2.1. 耐食性の向上

前処理として酸洗浄を施し、LiCI-KCI-CaCl₂(530°C)中で電解して作製した炭素めっき膜が、耐食性においては最も優れており、ステンレス表面上で形成される酸化皮膜の耐食性を上回っていることがわかった。

2.2. 電気伝導性の向上および接触抵抗の低減

炭素めっき膜の接触抵抗の値は、炭素めっきを施していないステンレスと比較して一桁以上小

さい値を示しており、腐食試験後でも接触抵抗の値に目立った変化は見られず、MSEP で炭素めっき被覆したステンレス基板が、腐食環境におかれても高い導電性(低い接触抵抗)を保っていることが示された。

以上のように、「MSEP を利用する炭素めっき」で得られた炭素膜の機能性について、密着性、電気伝導性(接触抵抗)のいずれにおいても、当初の目標を達成することができた。一方で、炭素膜中の電解浴由来の不純物(Ca)の存在や、腐食試験後の密着性の低下など、新たな課題も明確になってきた。今後は、より特性の優れた炭素めっき膜作製のための電解条件や基板前処理条件をさらに探求するとともに、異種基板材料や大型基板、複雑形状基板など、炭素めっき膜の適用範囲を広げ、様々な応用分野での実用化をさらに加速するための開発を進めていく予定である。

参考文献

[1] HP より引用

http://www.techno-qanda.net/Collection-10/Collection-15/Collection-102/Collection-50/Collection-830/Collection-804/Document-4095/at download/file

- [2] W.A. Barber and C.L. Sloan, J. Phys. Chem., 961, 2026 (1961).
- [3] V.E. Plyushchev and F.V. Kovalev, Zhur. Neorg. Khim., 1, 1016 (1956).
- [4] 「腐食・防食ハンドブック」、腐食防食協会編、丸善(2000).