

博士学位論文審査要旨

2014年 2月 14日

論文題目：溶融塩電気化学プロセスによる緻密質炭素膜の形成

学位申請者：湯川 晃宏

審査委員

主査：同志社大学大学院生命医科学研究科 教授 片山 傳生

副査：同志社大学大学院生命医科学研究科 教授 仲町 英治

副査：同志社大学大学院生命医科学研究科 教授 田中 和人

要 旨：

部品加工の高精度化や高速度化に伴い、平滑性、高硬度、耐摩耗性等に優れた炭素膜が注目を浴びている。従来の炭素膜成膜技術としては、CVD法やPVD法などの気相合成蒸着法が知られているが、複雑な装置で大量のエネルギーを必要とし、またコストも高い。これらの課題を克服する新たな炭素膜成膜技術として溶融塩電気化学プロセスが開発されているものの、カーバイドイオンからの陽極酸化反応を利用する方法は、使用する電気炉内外をアルゴンガス雰囲気保つ必要があり、設備が大がかりで連続使用に時間を要する。一方、炭酸カリウムイオンからの陰極還元反応を利用する方法は、低温で量産性のあるプロセスと期待されているが、密着性や緻密炭素膜の成膜等に課題が多く、実用化されるに至っていない。そこで本論文では、炭酸カリウムイオンからの陰極還元反応を用いた溶融塩電気化学プロセスによる緻密炭素膜の作製方法を開発し、基材前処理方法の影響や陰極還元反応における適切な電気分解条件を詳細に議論している。第一章では表面改質技術概論として、現在までに研究された総合的な表面改質技術に関する概論と溶融塩電気化学プロセスを用いた炭素めっきの概要について述べられている。

第二章では、溶融塩炭酸カリウムイオンの陰極還元における、定電位電解による炭素膜の析出状態、炭酸カリウム濃度の影響、浴温条件による影響を明らかにした。

第三章では、緻密炭素膜形成に及ぼす基材前処理酸活性の影響を明らかにし、良好な密着性を得るプロセスを確立した。

第四章では、緻密炭素膜形成に及ぼす電解方法の影響を明らかにし、そのプロセスを確立した。

第五章では、ラマン分光法による構造解析並びにナノインデンテーションによる炭素膜の硬度測定を行い、DLC膜と比較して硬度が極めて近い結果を得た。

第六章では、本研究の結論を述べている。

以上より、本論文は、溶融塩電気化学プロセスによる緻密炭素膜の作製方法を開発し、基材前処理方法や電気分解条件が炭素膜の緻密性や密着性に及ぼす影響を明らかにしている。本研究で得られた結果は、表面改質技術分野の発展に大きく寄与することが見込まれ、工学的価値が非常に高いと考えられる。よって、本論文は、博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認める。

総合試験結果の要旨

2014年 2月 14日

論文題目：熔融塩電気化学プロセスによる緻密質炭素膜の形成

学位申請者：湯川 晃宏

審査委員

主査：同志社大学大学院生命医科学研究科 教授 片山 傳生

副査：同志社大学大学院生命医科学研究科 教授 仲町 英治

副査：同志社大学大学院生命医科学研究科 教授 田中 和人

要 旨：

論文提出者は、2006年4月に同志社大学大学院工学研究科機械工学専攻博士課程（後期）学生として入学したのち、2008年4月に同志社大学大学院生命医科学研究科生命医科学専攻博士課程（後期）に転入し、無電解ニッケルめっき皮膜等の表面改質技術に関する研究および熔融塩電気化学プロセスによる緻密質炭素膜の形成に関する研究を行い、各年度において優れた成果を挙げ、本論文の主たる内容は、国際学術誌に1編、国内学術誌に1編がすでに掲載済みである。なお、この間2009年4月から2012年3月までは自己都合により休学している。

2014年1月11日（土）午後1時30分より約1時間15分にわたって提出論文に対する学術講演会（博士論文公聴会）が開催され、活発な質疑応答がなされたが、いずれも提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに、公聴会終了後、審査員により論文内容ならびにこれらに関連する諸問題について口頭試問を実施した結果、いずれも十分な学力を有することを確認した。

論文提出者は、本研究科修了に必要な所定の単位を修得している。また、論文提出者は、英語の語学試験に合格しており、英語力についても十分であると認められる。

よって、総合試験の結果は合格であると認める。

博士学位論文要旨

論文題目：溶融塩電気化学プロセスによる緻密質炭素膜の形成

氏名：湯川 晃宏

要旨

近年、自動車産業をはじめとした、電子部品その他の各種工業部品の機能性はめまぐるしく進化している。これらの工業を支える基盤は新材料技術であり、材料構造あるいは表面機能の付与または表面改質という範疇で捉えることができる。特に表面改質技術の進化は目覚ましいものがあり、材料改善のみではクリアできないニーズに対して大きな期待が寄せられている。表面改質技術は大きく分けて、乾式法と湿式法があり、それぞれの利点を生かし幅広く応用されている。特に近年では乾式法の CVD 法や PVD 法を用いて成膜する、炭素の同素体からなる非晶質炭素皮膜が注目されている。

ダイヤモンドを用いた表面改質技術は、1950 年代に高压法によるダイヤモンド合成に始まり 1970 年代には CVD 法によるダイヤモンドホイースカーの成長、更にはダイヤモンド低圧気相合成法の提案をきっかけに気相合成法に関する研究が盛んに行われた。

近年では、フィラメント CVD 法、高周波プラズマ CVD 法、マイクロ波 CVD 法等の研究がさかんに行われているが、現状においては製造コストや成膜速度、成膜面積等の点で勝るフィラメント CVD 法が切削工具や過熱加工用ツールへのコーティングで一部工業化されているに過ぎない。

また近年注目されているダイヤモンドライクカーボン（以下 DLC）は固体炭素からスパッタリングや陰極アーク放電を利用して成膜する PVD 法と、炭化水素ガスをプラズマ化して成膜する CVD 法が応用されているが、基板表面の活性化度合いの差による密着性のばらつきや、内部応力による密着性の低下、大がかりな設備による製造コストの問題等課題も多い。

ダイヤモンドを中心に、グラファイトや炭化膜等の薄膜は工業材料として究極的な特性を多く有するキーテクノロジーのひとつであることに疑う余地はない。現在も各研究機関や大学等で地道な研究が続けられているが、工業部品への応用を考えたとき、その莫大な設備コストや量産性の悪さから一般的に広く活用されるには至っていない。

本研究の目的

本研究では、気相合成法に比較して、安価な設備を用い低温で量産性のある炭素膜を得ることができる溶融塩電気化学プロセスを用いる炭素膜形成法に着目した。

溶融塩系からの炭素の電析の研究は古くからなされており、溶融塩炭素系、溶融フッ化物系などから炭素粒子が得られている。

熔融塩電気化学プロセスによる炭素膜の作成方法には、カーバイドイオンからの陽極酸化反応を利用する方法と、炭酸カリウムイオンからの陰極還元反応を利用する方法がある。カーバイド浴は炭酸イオン源として使用しているカルシウムカーバイドが空気中の酸素や水酸化物を吸着しやすい為、使用する電気炉内外をアルゴンガス雰囲気で保つ必要がある。そのため設備がやや大がかりで連続使用に時間を要する。また陽極酸化反応であるため、基材表面の酸化による密着性の低下や、成膜時にカルシウムが炭素と共析してしまう等の問題がある。

それに比較して、炭酸カリウムイオンからの陰極還元反応法は電気炉内をアルゴンガス雰囲気に保つ必要はあるが、カーバイド浴のように空気中の水分を吸着することが少ない為、設備も簡素化でき連続処理などの作業が安易である。

カーバイドイオンからの陽極酸化反応による炭素膜形成法は様々な開発が進められ多くの研究報告が見られるが、炭酸カリウムイオンからの陰極還元反応による炭素膜形成法における成膜技術としての研究報告が非常に少なく、トライボロジー的観点からの密着性や緻密膜の形成方法に関する所見も極めて少なく、実用例もない。

そこで、本研究では、炭酸カリウムイオンからの陰極還元反応による炭素膜形成法を用いて、最も一般的な定電位電解による炭素膜の析出状態の確認をはじめとし、前処理が炭素膜の密着性に及ぼす影響を明らかにし、また定電位電解、定電流電解、定電流パルス電解、定電流 PR 電解を用いて緻密膜の作成を可能とする成膜プロセスの確立を目的とした。

各章の内容

本研究論文は6章からなる。

第一章では表面改質技術概論として、現在までに研究された総合的な表面改質技術に関する概論を述べた。

また熔融塩電気化学プロセスを用いた炭素めっきの概要について述べた。

第二章では、熔融塩炭酸カリウムイオンの陰極還元における、定電位電解による炭素膜の析出状態、炭酸カリウム濃度の影響、浴温条件による影響を明らかにした。

第三章では緻密炭素膜形成時の基材前処理酸活性の影響を明らかにし、良好な密着性を得るプロセスを確立した。

第四章では、電解方法が緻密炭素膜に及ぼす影響を明らかにし、緻密炭素膜を得るプロセスを確立した。

第五章では、ラマン分光法による構造解析並びにナノインデンテーションによる炭素膜の硬度測定を行い、DLC 膜と比較して硬度が極めて近い結果を得た。また、炭素膜の結晶構造は sp^3 混成結合の炭素粒子の割合が高いことを明らかにした。

第六章 結論

本研究では、炭酸カリウムイオンからの陰極還元反応による炭素膜形成法に着目し、密

着性に有効な前処理方法を明らかにし、新しい電解条件を確立することにより、均一で緻密な炭素膜が得られることを明らかにした。また通電電気量を増加させる膜厚の増加が確認され、実用性の高い成膜プロセスであることを明らかにした。