

**ものづくり基礎講座 金属の魅力をみなおそう**  
**プロセス技術編 第4回 表面改質 (第41回技術セミナー)**

東北大学金属材料研究所 正橋直哉

**1. はじめに**

私達の身の回りには多くの製品があり、その多くは、素材の表面に素材とは異なる物質がコーティングされ、いわゆる「お化粧」が施されています。図1は私の居室の身の回りの製品ですが、携帯電話(a)やお茶缶(c)には塗装が、水道の蛇口(b)、ペンケース(d)、ハンガーのフック(h)には光沢メッキが、急須(g)には釉薬が、CDディスク(e)は印刷可能なコーティング層が、そしてホワイトボード(f)には鋼板上にホーローが、それぞれコーティングされています。元の素材とは異なる物質を表面にコーティング（「担持」と称します）することで、新たな機能を生み出してくれますが、このよ



**図1 身の回りにおける表面処理を施した製品**

うに表面に素材と異なる物質を担持したり、素材と異なる状態にする技術を「表面改質」あるいは「表面処理」と称し、異物質や異なる状態からなる層を「皮膜」と称します。金属製品の場合、光沢は高級感を醸し出すため、装飾品や機械部品に利用されますが、その多くはクロムやニッケルなどのメッキを施して作られています。メッキ組成をコントロールすることで、高硬度や耐摩耗性などを付与することも出来ます。メッキ層の厚さはせいぜい数  $\mu\text{m}$  ですが、この程度の厚みのメッキ層を担持するだけで、製品に様々な付加価値を付与することが可能となります。

表面処理の目的を大別すると、第一は温度や雰囲気等や機械的応力が素材に負荷される環境下で、素材を保護し素材寿命を延ばすことです。そして第二は、素材に審美性・親水性・抗菌性・反射性・接着性・印刷性等の新しい機能を付与することがあげられます。

光沢は金属の特徴の一つで、黄金色を始めとした独特な色調はオリンピックのメダルや装飾品等に利用されています。図2は、金、銀、銅に様々な波長の光をあてた時の光の反射率変化を示した反射スペクトルですが、金属によって、反射する波長が異なることが判ります。オリンピック憲章によると、金メダルとは「純度 92.5%以上の銀（スターリングシルバーまたはブリタニアシルバー）製メダルの表面に 6g 以上の金メッキしたもの」と記載され、ゴールド色は表面処理で得られていることが判ります。色

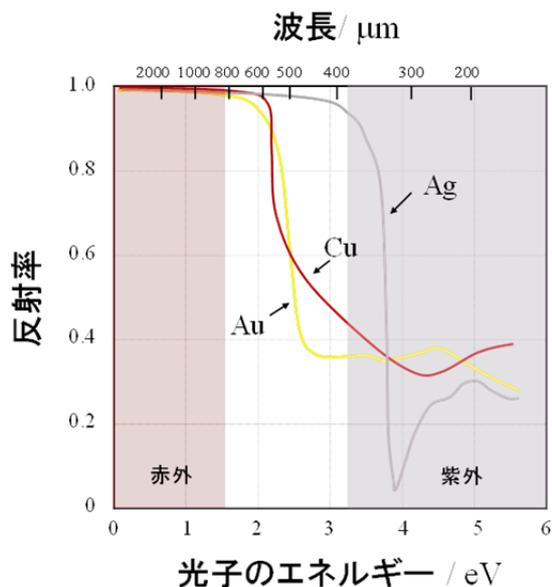


図2 様々な金属の反射スペクトル

がつかないで光沢だけであるのか、金・銀・銅の様に色が現れるかは、金属の中にある電子と光の相互作用によって決まります。少々専門的になりますが簡単に説明します。光はエネルギーを持っていますが、エネルギーは振動数の関数として表記されます。振動している光が金属にあたると、金属中の電子も振動して疎密振動を起し、これをプラズマ振動と称します。プラズマ振動数が光の振動数よりも大きい場合は、金属に光があたると金属の中の自由電子が振動して光の振動数と同じ振動数の光を放出し（反射）、金属は光沢を示します。逆に、プラズマ振動数が光の振動数がより小さい時は、光は金属の中に侵入し金属の原子核に束縛されている電子に吸収されます。束縛されている電子は金属によって異なりますから、吸収される光のエネルギーも金属に依存します。光のエネルギーと波長は反比例の関係にあり、吸収される光すなわち波長も変化しますので、それに応じて様々な色が現れることになります。

一方、皮膜の厚みを利用した光干渉で様々な色を表すこともできます。図3のようにTi上にTiO<sub>2</sub>を主体としたTiの酸化膜を担持すると、光路差  $N(A \rightarrow B \rightarrow C) - N(D \rightarrow C)$  が、光の波長の整数倍となった時に、その波長に応じた色が現れます。光路差は酸化膜の膜厚  $d$  によって決まりますから、 $d$  を変えることで色を変えることが出来、表面処理による着色技術として実用されています。

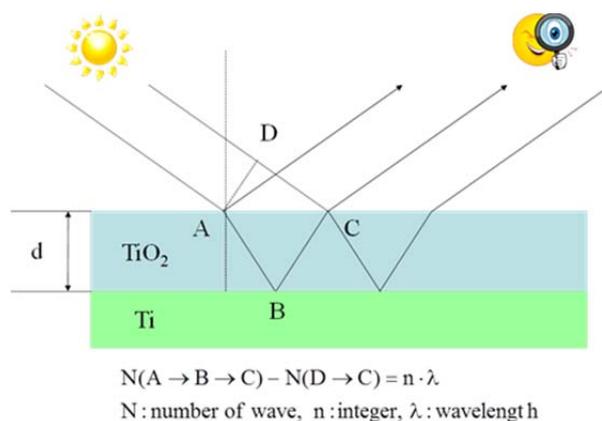


図3 酸化膜による光干渉の模式図

## 2. 表面処理技術

皮膜を素材に担持する方法には多くの方法がありますが、本稿では図4のように4種類に大別してみました。第一番目は、電気・化学・物理エネルギーを付与して担持する技術で、メッキや蒸着などの金属の皮膜処理として広く利用されています。第二は雰囲気や熱エネルギーを付与して担持する技術で、主に鋼の表面硬化として用いられます。第三は非金属皮膜を素材表面に形成する技術で、セラミックスやプラスチックの担持に利用されます。そして第四は溶液に浸漬して皮膜を形成する技術で、陽極酸化や不動態化など化成処理として分類されます。

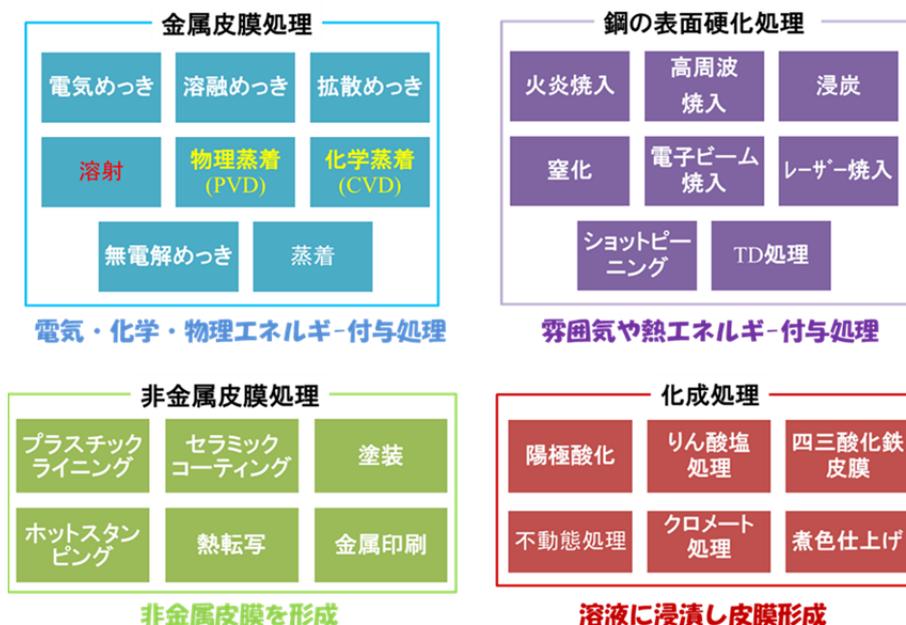


図4 表面処理技術

高いエネルギーを付与して皮膜を形成する場合、基材自体も皮膜形成時にそのエネルギーに耐えなければなりません。プラスチックや紙と比べ、金属は高いエネルギーを付与しても変形や改質などは起こりにくいので、多様な表面処理技術を適用することができます。一方、皮膜の厚みは、メッキや蒸着等のように $\mu\text{m}$ 単位から、溶射のように $\text{mm}$ に至るまで、所望の機能および、基材と皮膜の組み合わせにより広範です。また、素材とは異なる物質を担持しますので、その境界（界面）の密着性は表面処理材の性能や寿命に影響します。すなわち、いくら良い機能の皮膜でも、基材との界面で脆い脆化層を生成する場合や、剥離を誘発するような大きな歪が界面に蓄積されるような場合には、基材との相性が悪く、そのような皮膜の担持が難しくなります（4節に記載）。しかしそれぞれの表面処理技術において、このような問題を克服するための技術革新が進んでいます。本稿では紙面の都合で一部の技術の紹介に留めますが、以下では金属の表面や表面改質の課題について記述します。

### 3. 金属の表面

金属に表面処理を施す上で、大切なのは前処理です。塑性加工を施して板や棒などに成型された金属素材の表面は、潤滑油などの油分や、油分に起因して水分や汚れと反応して生成した炭水素化物、さらには表面研磨時に付着した研磨粒子等が付着しています。付着物が存在すると所望の表面処理に支障をきたしますので、前処理で除去しなければなりません。そこで、前処理として、有機溶剤による脱脂、界面活性剤と溶剤によるエマルジョン脱脂、さらには水酸化ナトリウム等のアルカリ塩に漬けることでけん化反応（エステルにアルカリを加えて酸塩とアルコールに加水分解する反応）により生成した水溶性石鹸として除去するアルカリ洗浄などが実用されています。さらに、金属はプラスイオンになる性質を持っていますので、マイナスイオンの酸素と結合すると、表面に酸化物を形成する傾向があります。酸化物形成の程度は、金属の種類、すなわち金属と酸素の親和力の大きさに依存し、金属単体よりも金属が酸素と結合して酸化物の状態にいる方がエネルギー的に安定であればあるほど、酸化物（酸化膜）は生成し易くなります。そのため、溶接や熱処理などの二次加工でも表面に酸化物を形成し、酸化膜除去は表面処理の前処理だけでなく、最終製品の表面仕上げにとっても重要となります。実際の酸化膜の除去は、酸によるエッチングや還元雰囲気での熱処理、そしてプラズマエッチング等の方法が採用されています。

ではなぜ金属の表面は酸化され易いのでしょうか。その理由は、上述したように電子のやり取り、すなわち金属の表面近傍における電子の分布が関与します。金属の表面付近は、金属原子同士を結び付ける自由電子が表面から内部に引き込まれ、表面近くでは自由電子の存在確率が低くなります。そのため、金属中の電子が非局在化（原子核の周囲に局在しない）しなくなり、極めて不安定な準位となるため、表面は反応性が高くなります。その結果、

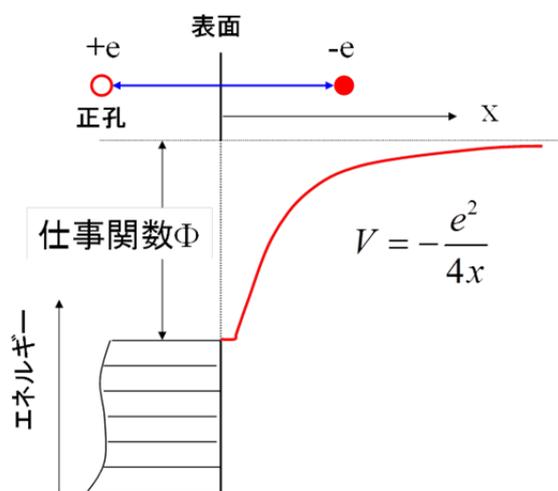


図5 金属表面の仕事関数

図5にあるように固体電子を固体外に取り出すために必要なエネルギー（仕事関数）は低下し、金属はプラスイオンになり易くなり、酸素イオンと反応して酸化物を形成し易くなります。実は、金属表面は酸化だけでなく、上記の理由から吸着もおこり易いことが判っています。特に電子の準位のうちd軌道が充填されているか、ほぼ充填されているような金属ほど電子親和力が高いため、吸着が起り易く、触媒として利用されます。

#### 4. 表面改質のポイント

表面改質の目的は、基材の保護や新しい機能の付与です。どの皮膜をどの技術で担持するかにはいくつかのポイントがありますので要点を紹介します（図 6）。まず所望の機能を得るための皮膜物質の選択ですが、皮膜物質として熱力学的に基材と平衡にあるかどうか重要です。例えばステンレス表面に形成される不動態膜は耐食性を担いますが、不動態膜のような自然酸化膜の場合、基材であるステンレスと平衡に共存し、熱的・組成的に安定性が高く再生が可能です。一方、表面層がセラミックスの場合は、熱的・組成的な安定性は高くても金属との相互固溶が小さく、非平衡共存の場合が殆どで、再生することはありませんから、最終的に所望の機能が得られるかどうか判断基準となります。最近、不動態化処理のように人工的に平衡層を担持する技術も普及し、耐久性に優れた表面処理が開発されていますが、皮膜が平衡か非平衡かは寿命に大きく影響します。

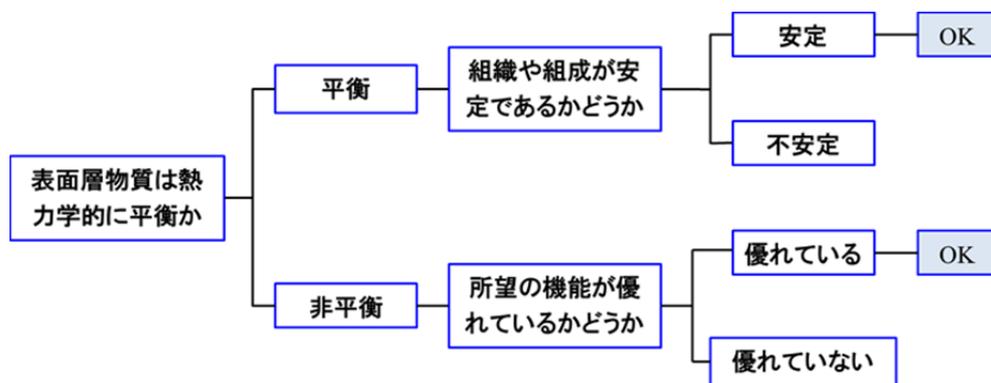


図6 表面皮膜の選択

次の作業が、所望の機能を備えた皮膜の担持技術の選択です。ポイントは、皮膜の化学的および組織的安定性を付与できるかどうかです。使用中に環境物質と反応したり、改質して組織が変化すると、期待した機能を得ることが出来ません。これは皮膜だけでなく基材に対しても考慮すべきで、皮膜形成により少なからず発生する基材への歪みの影響、皮膜から基材への元素の拡散、基材の組織改変等が起こると、基材の性質変化をおこす可能性があります。また、皮膜と基材の間の密着性にも注意を払う必要があります。皮膜と基材の接合が、機械的接合か、化学的接合か、そして物理的接合か、トラブルの原因に成り易い界面状態は各様式とも関係しますので、健全な界面状態を得ることのできる担持技術を選択する必要があります。皮膜と基材間の構造的整合性や化学的安定性を確保できないと、剥離を促進する界面歪みや脆化を招く界面での反応生成物を発生させ、材料寿命を縮めます。特に高エネルギー印加技術を用いる場合、基材が加熱されることで皮膜との間の熱膨張差が生じ、界面歪が残存し反応生成物の形成も助長されます。

材料表面に引張応力が残存すると割れの進展を促進するため、実用の材料には圧縮応力を残すように設計されます。表面改質は基材と皮膜の複合材ですから、上述のような高エネルギー印加過程で生じる歪に起因した残留応力は、使用時のトラブルになりかねません。図7は蒸着等の皮膜形成の場合ですが、成膜後の冷却時に基材の拘束により引張応力が発生する可能性があります。そのため、密着性も兼ねてあらかじめ基材を加熱したり、粒子蒸着速度の増加により圧縮残留応力を増加させます。しかし基材の予熱温度をあまり高めると、熱膨張の影響が大きくなり冷却による収縮が増加し、皮膜中での割れを生じますので注意が必要です。

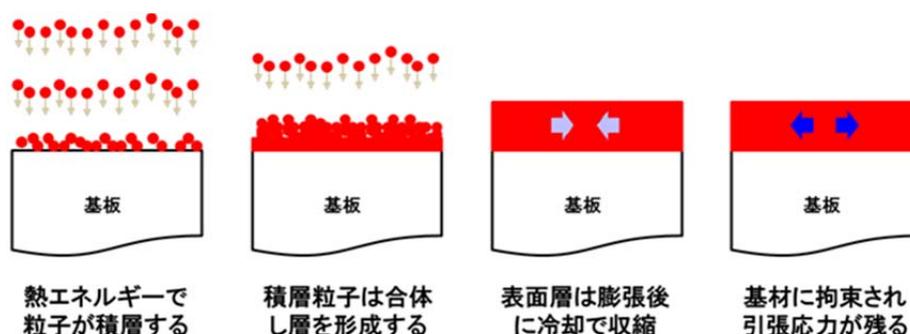


図7 表面層中の残留応力

金属へのセラミックスの担持は耐食性や耐熱性を付与してくれますので、広く実用に供されています。表1は代表的なセラミックスの物性値ですが、熱膨張係数は金属より小さいため、引張の残留応力が残りやすいことに加え、ヤング率が金属より大きいために残留歪みの蓄積が大きいという問題があります。さらにセラミックスは破壊靱性が小さいために、皮膜形成時に発生する熱応力や、使用時に材料に印加される応力でクラック等の破壊が起こりやすいことも知っておかなければなりません。即ち、担持の際には可能な限り歪みを蓄積させないことが重要です。

表1 セラミックスの物性値

物質	熱膨張係数 ×10 <sup>-6</sup> / K	ヤング率/ GPa	破壊靱性/ MPa・m <sup>1/2</sup>	硬度/ GPa
AlN	4.6	320	3	9.8
SiC	4.4	440	2~3	22.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.2	470	3~4	15.7
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2.6	300	7	13.9
ZrO <sub>2</sub>	10.5	200	4~5	12.3
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.2	190	2.5	10.0
SUS304	18.0	200	49.5	5.0

## 5. 溶液法による表面改質

溶液を用いた表面改質では皮膜は化学反応で形成されますが、その代表格はメッキです。メッキには電気を流す場合と、流さない場合があります、前者を電気メッキ、後者を無電解メッキと称します。図8はその模式図です。電気メッキでは基材を負極とし、溶液中で正極との間に電気を流して負極表面に皮膜を形成させますが、皮膜物質の供給源として、正極物質の場合と電解質の場合の二通りがあります。図8(a)は前者の場合ですが、正極の金属  $M$  が溶けだして陽イオンとなり、負極表面で外部回路を通して移動した電子を受取って  $M$  が負極に担持されます。電気メッキの特徴は、皮膜が基材と高い密着性を有する反面、基材は導電性のある金属に限られ、外部電源を必要としてムラが出やすいという欠点があります。ムラが出やすい理由は、電流が基材表面の等電位面に垂直に流れることに関与します。すなわち、基材の角や辺では、電流分布は不均一で皮膜が厚くなります。また凹凸がある場合は電流分布がさらに不均一となり、電流密度の高い凸部では皮膜が厚く、電流密度の低い凹部は皮膜が薄くなり、均一な皮膜形成が難しくなります。一方、無電解メッキでは、電解質溶液に含まれる還元剤が酸化する際に生成する電子を溶液中の陽イオンが受け取り、基材表面で陽イオンが還元されることで皮膜を形成します。図8(b)にはホルムアルデヒドを還元剤として金属イオン  $M^+$  を還元させた場合です。電解浴に接している部分が均一に皮膜を形成し、絶縁物質にも皮膜を形成できる特徴があります。浴中に電流が流れないため、基材は絶縁体でも可能で皮膜も均一に形成することができますが、反応の進行に伴い金属イオンや還元剤が消耗するため、補給の必要があり浴管理が難しいという欠点があります。

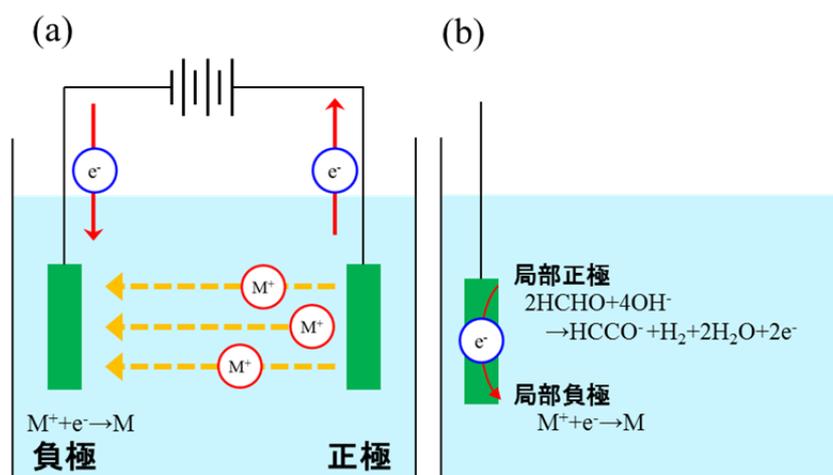


図8 (a)電気メッキと(b)無電解メッキ

メッキが金属皮膜であるのに対し、化学的に非金属皮膜を生成する方法を化成処

理と称します。化学的なリン酸塩処理やクロム酸塩処理、浸硫処理、陽極酸化、等がありますが、ここでは陽極酸化について紹介します。陽極酸化では、Al, Ti, Nb, Ta, Zr, Zn 等の酸化しやすい金属（バルブ金属と称します）を正極として、電解質溶液中に浸漬して通電すると、金属が水の酸素と結合して酸化物を表面に形成します。酸化物は絶縁体の場合と半導体の場合があり、金属の耐食皮膜や着色などの装飾技術として多用されています。陽極酸化で最も汎用的に実用されているのが、Al の陽極酸化でその製造技術は「アルマイト処理」と称されます。陽極酸化処理は Al に耐食性や耐摩耗性を付与し、調理器具、建材、装飾品などに使われます。図 9 は、

Al の陽極酸化における、電流の経時変化と膜厚方向の組織模式図を描いたものです。例えば電解浴に希硫酸を用い、陽極電解すると表面にバリアー層とセル状六角柱からなる多孔質酸化皮膜を生成します。通電初期には均一バリアー層の形成に伴い電流値が低下します(a)。続いてバリアー層が体積膨張し酸化層表面は凹凸になります(b)。そして、凹部は電流密度が高く、凸部は電流密度が小さいことから、凹部は電場の作用と溶解作用により細孔が発生し、細孔の一部は他の孔より成長していきます(c)。その後、孔は深くなり一定孔数の細孔を形成し(d)、多孔質酸化膜皮膜を形成します。耐食性を上げるには、さらに水蒸気処理や沸騰水処理で多孔質を封孔しますが、硬質化が目的の場合には多孔質の状態を実用に供せられます。

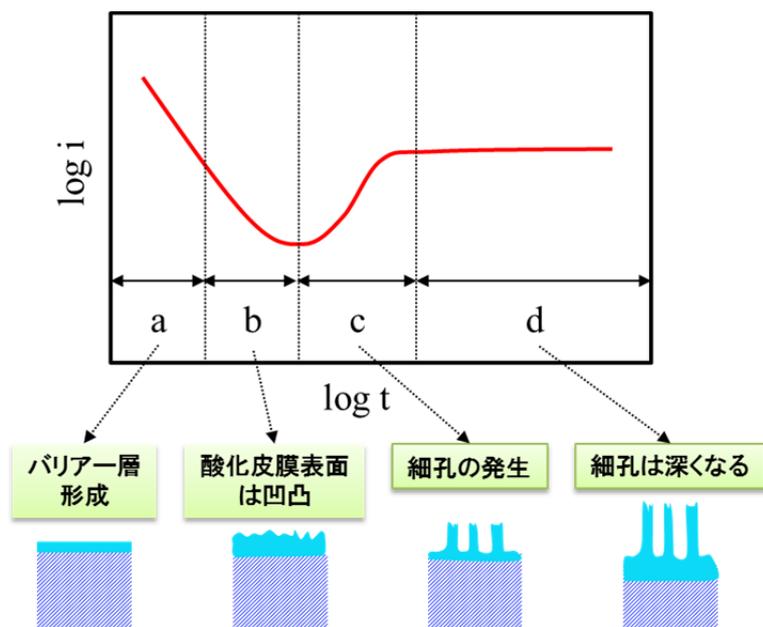


図9 Alの陽極酸化における電流変化と皮膜模式図

## 6. 積層法による表面改質

粒子やクラスターを基材に積層する方法としては、PVD、CVD、蒸着、溶射等の方法があります。どれも積層する物質に高エネルギーを印加して基材に担持しますので、電源や雰囲気制御チャンバーなどを備えた大掛かりな装置を使用しますが、所望の皮膜を担持できることから、広く実用化されています。

イオン蒸着は、プラズマ中に蒸発粒子を通過させてプラス電荷を帯びさせ、マイナス電荷の基板に粒子を堆積させる成膜法です。一般の蒸着法より密着性が強く、

最近では DLC (Diamond-Like Carbon) 膜の成膜技術として多用されています。DLC 膜とは、カーボン为原料とし、高硬度と高い熱伝導性を備えたダイヤモンドに類似したカーボン薄膜の総称です。アモルファス (非晶質) 構造で、高硬度・電気絶縁性・赤外線透過性などの機能を示し、精密機器部材や金型の表面処理に多用されています。図 10 は CVD 法による成膜の模式図ですが、真空容器中に固体カーボン、メタン、アセチレン、ベンゼンなどの炭化水素系ガスを原料に、プラズマ中で分解蒸発させて水素を含有した炭素膜を基板上に担持します。これに対して、PVD 法では固体カーボンを原料としますので炭素だけが蒸発させられ、CVD のように膜中に水素を含有することはありません。DLC 膜は多様な機能に加え、200~300°Cの低温で皮膜を形成でき、原料の炭素資源が潤沢であることから、応用が広がっている技術です。

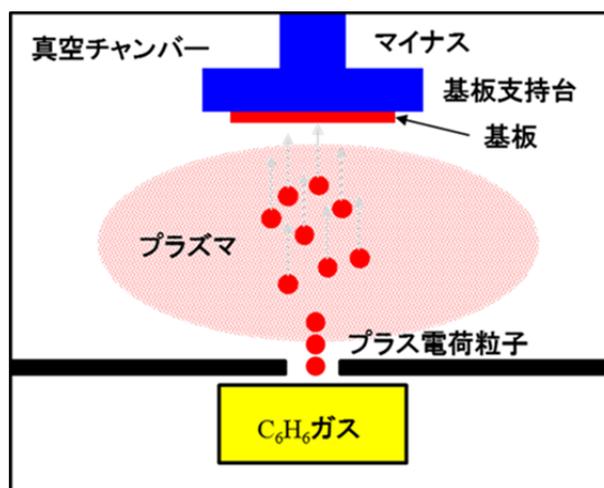


図10 DLC成膜の模式図

また、金属やセラミックスの粒子を加熱して熔融あるいは軟化させ、基材に向けて加速衝突させ、粒子を凝固・堆積する方法を溶射と称し、工業的に広く実用されています。図 11 は溶射ノズルの一例ですが、溶射ガン内の W 電極を負に帯電させ、作動ガスにより燃焼室の圧力を高めて基材に向けてプラズマ流を発生させます。プラズマ気流中に粉末粒子を供給し、粉末を熔融または半熔融状態にして、高速で基材に衝突させます。図 12 は典型的な溶射皮膜の積層方向の組織図で、粒子が基板表面垂直方向に堆積し、緻密で密着力の高い皮膜が基材に担持されます。CVD や PVD に比べ、皮膜生成速度が速く、厚い皮膜を形成でき、基材に耐摩耗性・耐食性・熱伝導性など多彩な機能を付与することができます。また金属は勿論、プラスチックや紙等あらゆる材料に皮膜を生成できることも大きな特徴と言えます。

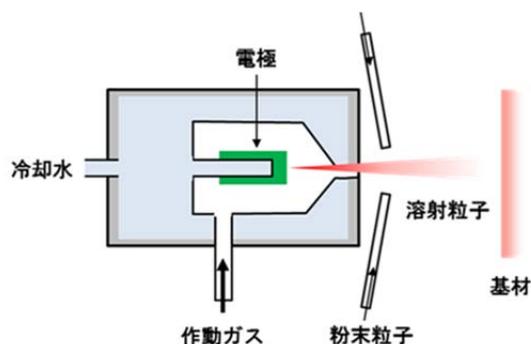


図11 溶射ノズル模式図

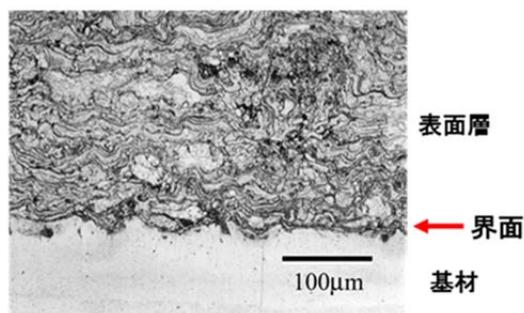


図12 溶射皮膜の積層断面図

## 7. おわりに

最後に、生物に学ぶ「材料系バイオミメティクス」を紹介します。多くの生物の表面は nm から  $\mu\text{m}$  の階層構造で構成されていますが、この構造が生物の機能を創る場合があります。類似構造を持つ表面を有する材料を創ることで、構造由来の機能を付与した材料の研究を「材料系バイオミメティクス」と称します。その代表が、蓮の葉表面の微細構造と葉から分泌される物質による撥水性とセルフクリーニングを備えた機能を備えた材料です。蓮の葉の表面は数  $\mu\text{m}$  の凸凹構造ですが、葉から分泌されたワックス微結晶が突起状に並ぶことで撥水性を発現します。図 13 の左図のように、蓮の葉表面の撥水性により液滴は球状に存在します。この液滴が表面についた汚れを右端図のように吸着し、汚れのついた液滴が転がって表面をきれいにしてくれます。液滴が球状でない場合は、汚れを取り込めません（真ん中の図）。この発見を機に疎水性シリカなどのナノ微粒子をバインダーに分散した **Lotusan** という塗料が開発され、ドイツの **Evonik** 社など複数の企業から商品化されました。

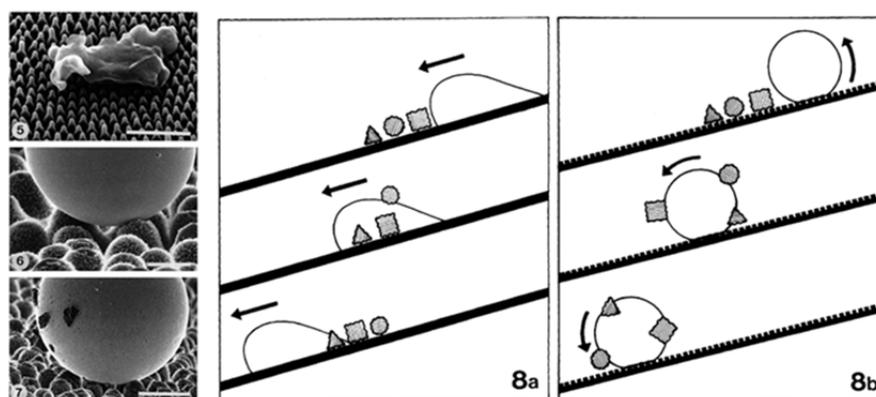


図13 ハスの葉表面の汚れを水銀粒子が吸着して取り除く（左）と撥水表面でのセルフクリーニングの模式図（右）  
Planta 202(1997) 1-8のFig.5, 6, 7, 8を転用

どんな固体にも表面があり、表面は大気や水分と接しています。生物は長い進化の過程で、環境に順応するために表面を利用した独自の機能を築いてきました。生物と金属の違いは、多くの金属の表面は、多少の差はあっても酸化物を有することです。実際、酸化し易い金属ほど表面は酸化膜で覆われていますので、金属の表面はこうした酸化物をどのように扱うかが重要です。酸化物を活かすのであれば腐食に対して抵抗力のある不動態膜の様に使いますし、酸化膜に依存しない使用方法であれば、この酸化膜を除去するか影響の出ないような膜構造にしなければなりません。材料の高機能化や寿命を延ばす意味で、金属の表面の研究は今後ますます盛んになると予想します。