

表面処理の基礎

ものづくり基礎講座（第41回技術セミナー）

『金属の魅力をみなおそう 第二弾 プロセス技術編 第四回』

東北大学金属材料研究所

正橋直哉

masahasi@imr.tohoku.ac.jp

2014. Dec. 2 14:05~14:35



Kansai Center

クリエイション・コア東大阪 南館3階 技術交流室A



東北大学



電気クロムメッキ



陽極酸化



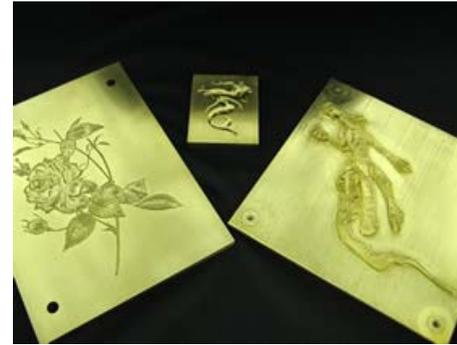
化成処理を施した亜鉛メッキ鋼板



溶射皮膜を施した鉄製ロール



撥水コーティング



ホットスタンピング



着色仕上げ



すべり止めカラー舗装材



プラズマ窒化熱間鍛造金型



ショットピーニング



FRP耐食防水塗装

素材の課題と高機能化

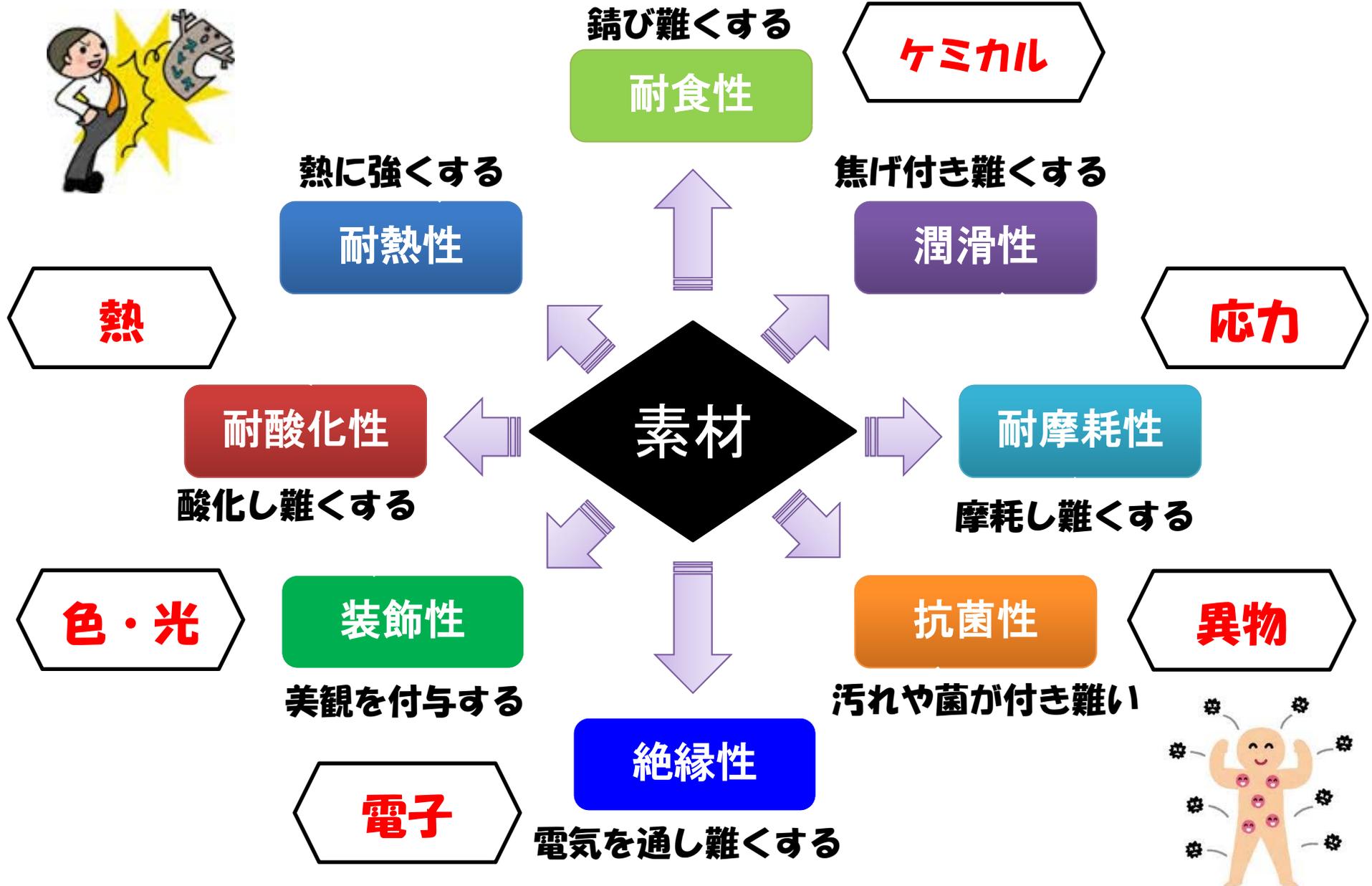
- ① 温度や雰囲気等の使用環境により素材の寿命が変わる
- ② 静電気やスパークは素材の帯電性に依存する
- ③ 素材に親水性・抗菌性・審美性等の新機能を付与する

課題解決方法

- ① 素材を環境から保護する
- ② 素材の帯電性を制御する
- ③ 表面を異物質で被覆する



金属表面に母材と異なる皮膜を形成し、所望の機能を付与することを「表面処理」と称し、その技術を「表面処理技術」と称する。



金属皮膜処理



電気・化学・物理エネルギー付与処理

鋼の表面硬化処理



雰囲気や熱エネルギー付与処理

非金属皮膜処理



非金属皮膜を形成

化成処理



溶液に浸漬し皮膜形成

鉄は水と酸素が共存する場合に (1)式の反応が進む。



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ はまだ赤くなく、 O_2 により酸化され $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となる。



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ から H_2O が取れオキシ水酸化鉄(FeOOH)が赤錆。



オキシ水酸化鉄(FeOOH)

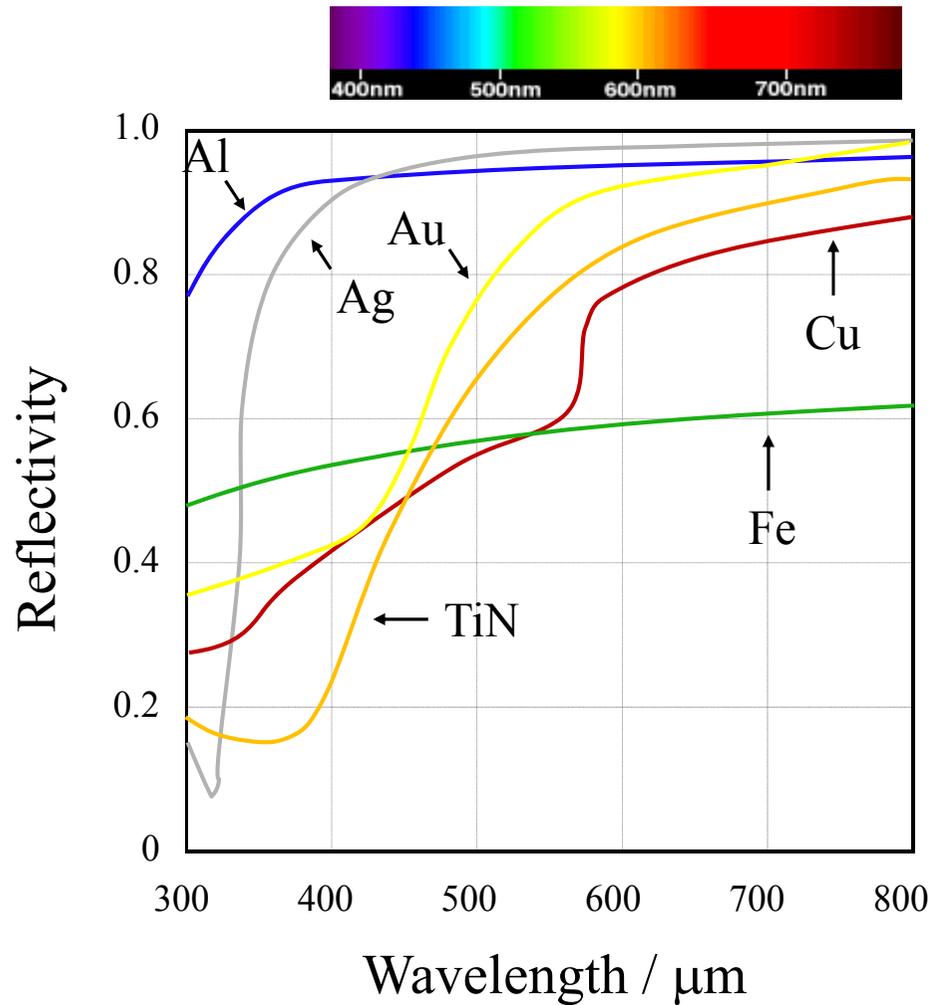
赤錆に電子が供給されると酸素と水が離され黒錆となる。



この電子は $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e^-$ で供給され、 Fe^{3+} は OH^- と反応して FeOOH (赤錆)をつくる。つまり赤錆と電子が反応して黒錆ができ、赤錆と反応する電子は Fe が溶けて生成し、溶けた Fe はまた赤錆になる。



四三酸化鉄 (Fe_3O_4)



TiNと様々な金属の反射スペクトル

日本時計学会誌 113(1985)29より



ヘアライン加工や鏡面処理を施し金属のある高級感を演出。

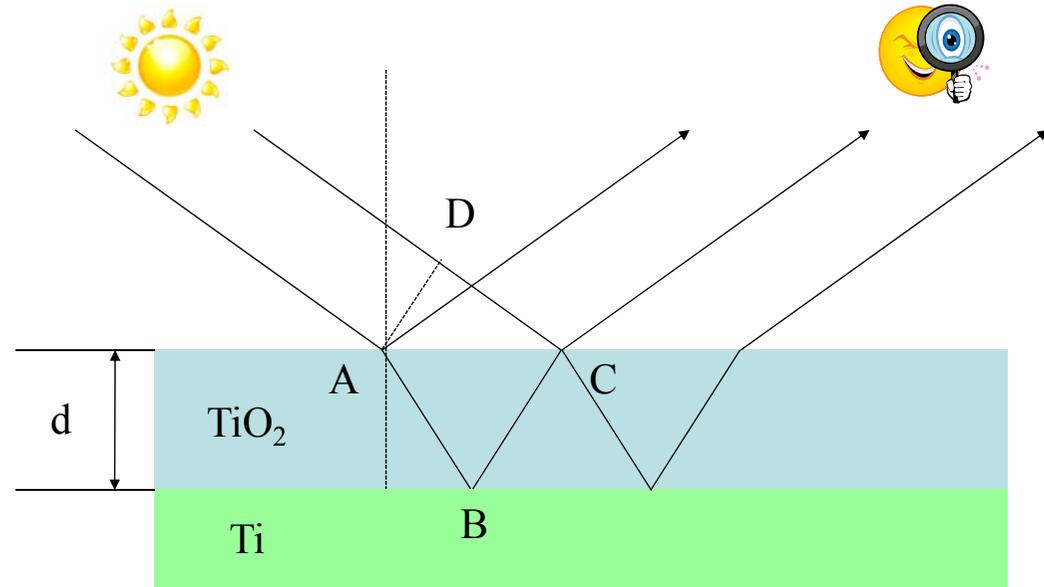
http://aukeitaidenwa.hiro-official-site.com/2007/10/au_w55t.html



透明感のあるきれいな黄緑色です。あまりない色で、シンプルで飽きのこないジッポーです。

<http://www.zippo-land-g.com/product/3838>

一般の陽極酸化膜は基板との密着性と生産性に劣り耐久性が低い。本研究では、Tiの着色技術である陽極酸化法に着目し、Ti基板にTiO₂光触媒膜担持を試行す



$$N(A \rightarrow B \rightarrow C) - N(D \rightarrow C) = n \cdot \lambda$$

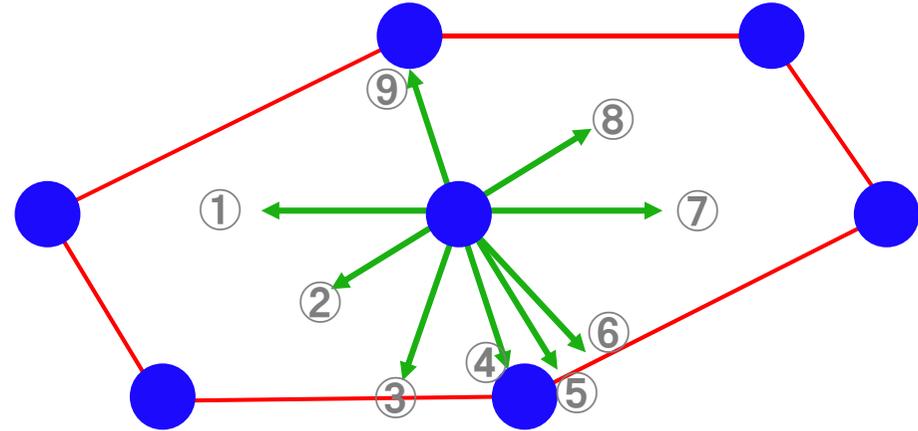
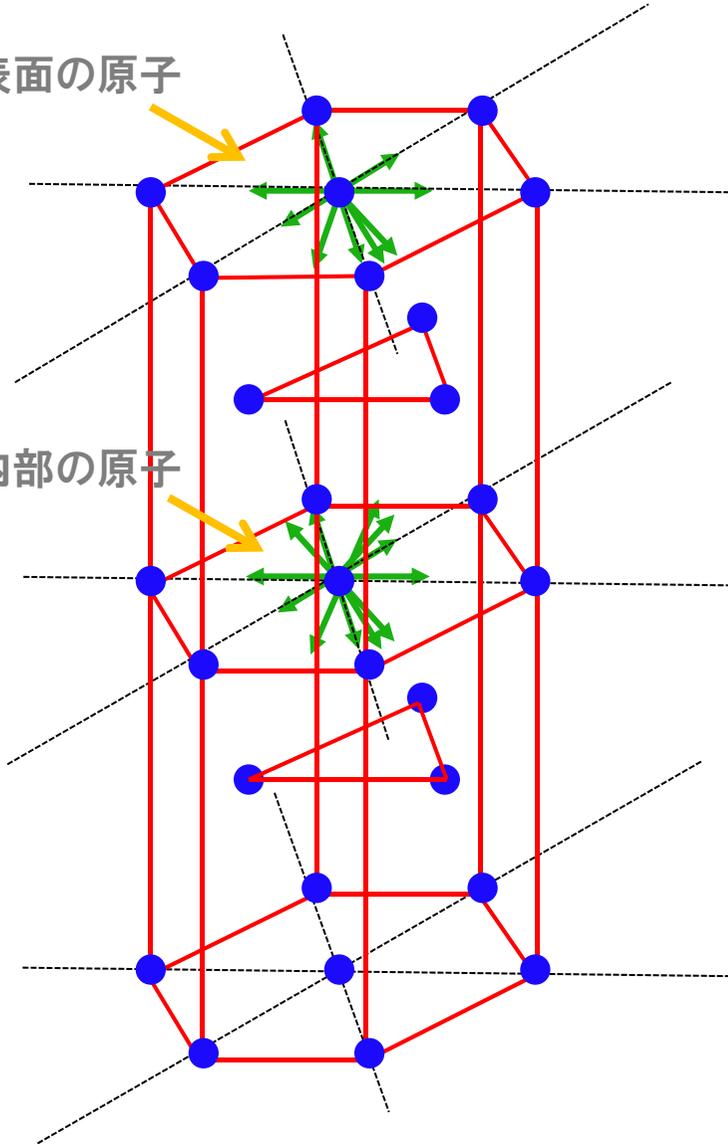
N : number of wave, n : integer, λ : wavelength

酸化膜による光干渉の模式図.

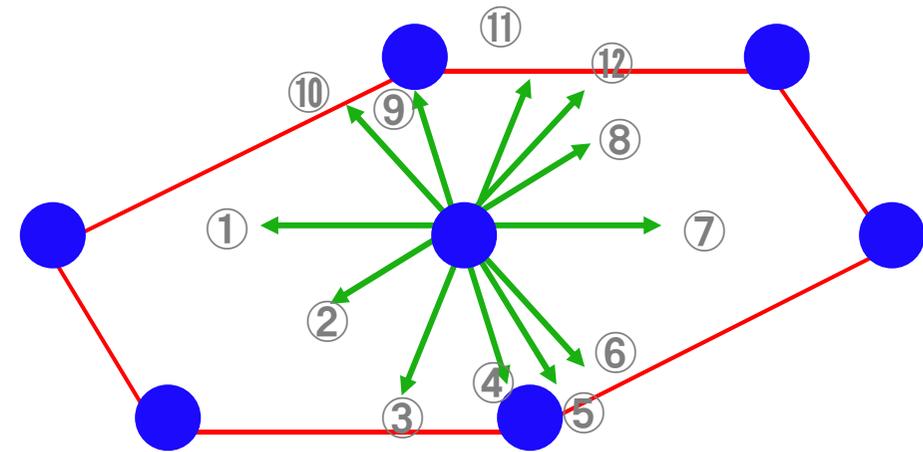


表面の原子

内部の原子

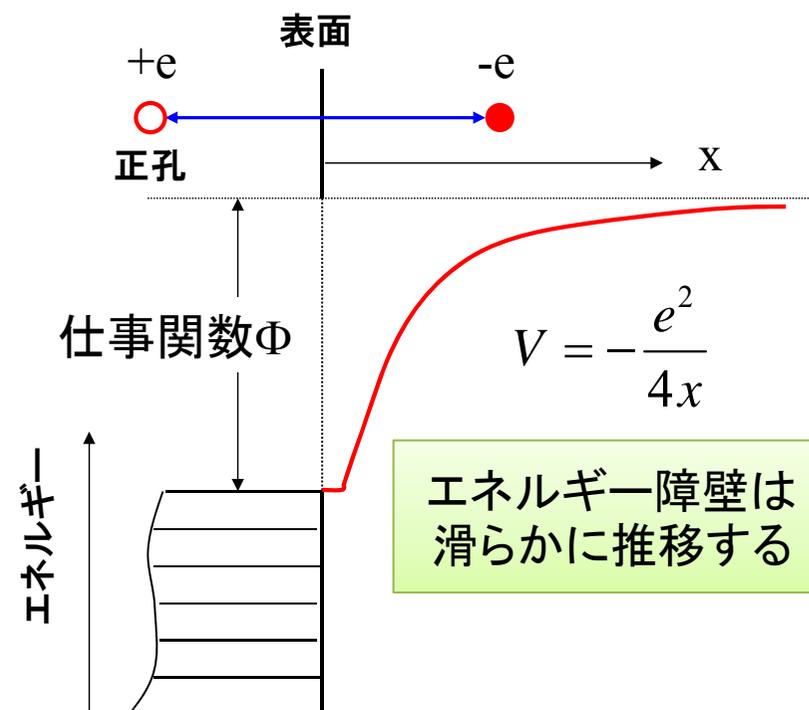


表面の近接原子数は9個→拘束弱い



内部の近接原子数は12個→拘束強い

金属表面付近は、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るため、表面近くの自由電子の存在確率は低い。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）せず、極めて不安定な準位となる。**また金属原子も引きずられて内部に変位し、表面付近の原子層間隔はバルク内部に比べ小さい。



最表面の電子エネルギー準位は**孤立原子の準位**に近づく。

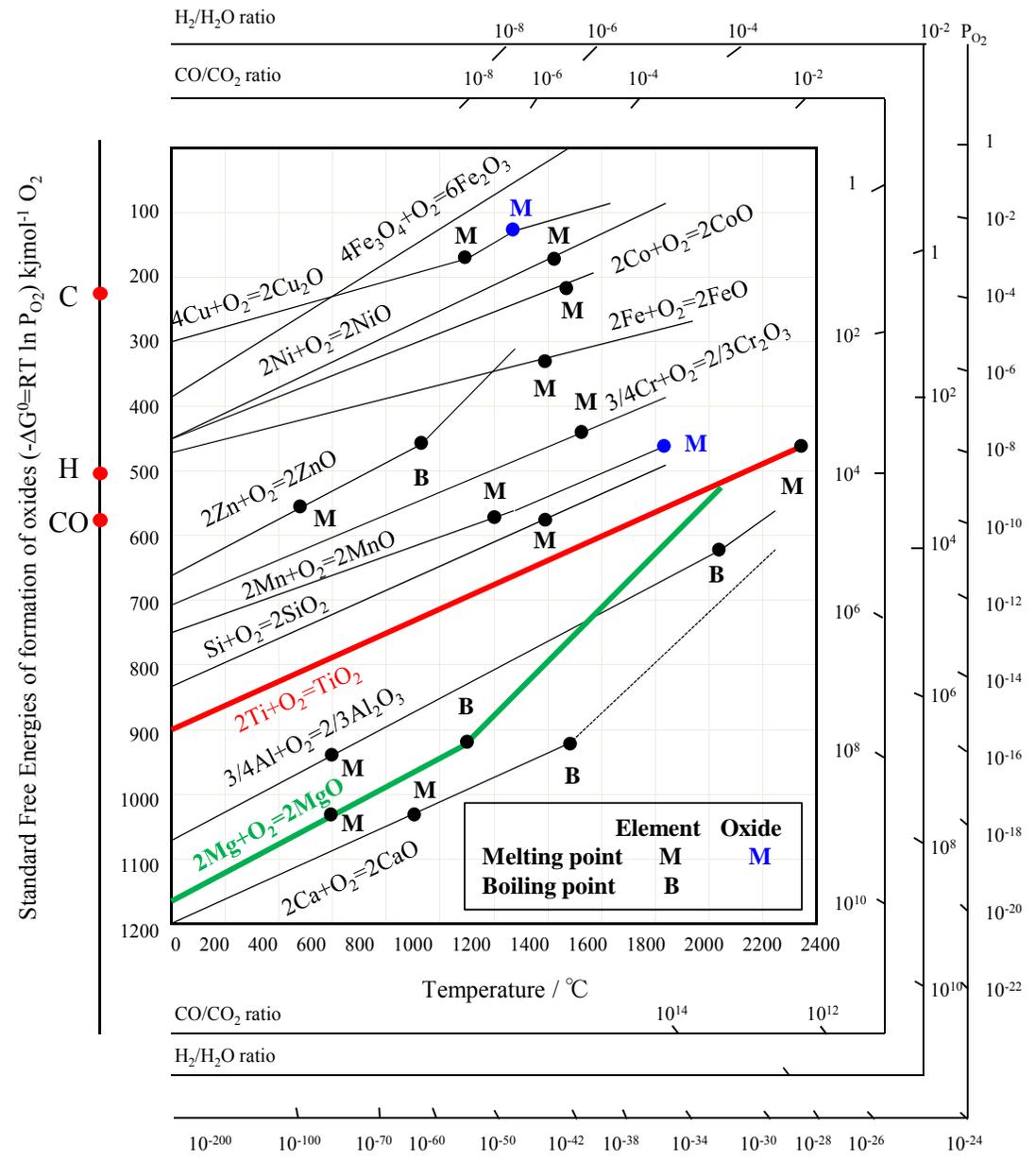
表面エネルギーが高くなり、酸素との反応(酸化)だけでなく、吸着もおこり易い。
表面エネルギーは原子の並び方に依存し、最稠密面が最小で、疎になるほど大きい。

金属最表面のエネルギーは高く、
酸素との反応が起こり易い

酸素との反応は金属と酸素との親
和力に依存する

親和力の目安は酸化物生成自由
エネルギー-図(右図)で下にあるほ
ど酸化物は安定に存在する

表面を酸化物被覆する際、エネル
ギー的安定性を右図で検討する

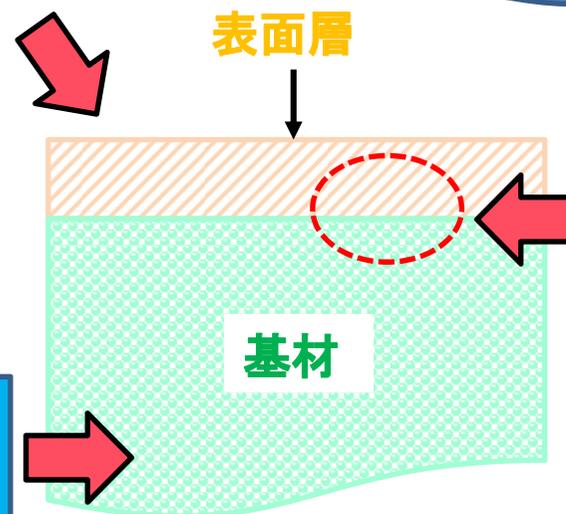


① 所望の表面層を担持する方法はあるか？

- (a) プロセス技術の対応
- (b) 表面層の化学的安定性
- (c) 表面層の組織的安定性

② 表面層を形成することで基材の性質を損なわないか？

- (a) 表面層形成による基材への歪み
- (b) 表面層から基材への元素拡散
- (c) 基材の組織改変による性質変化

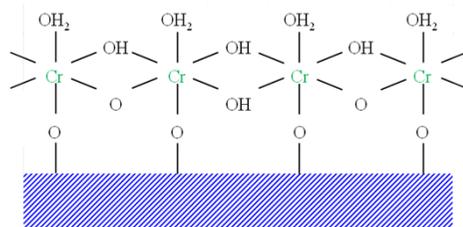


表面改質をするときの課題は何だろう



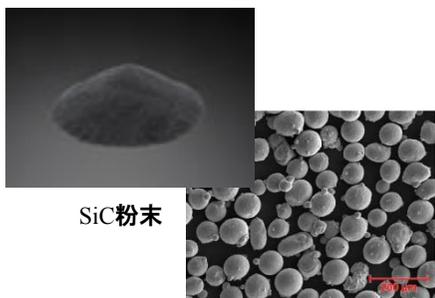
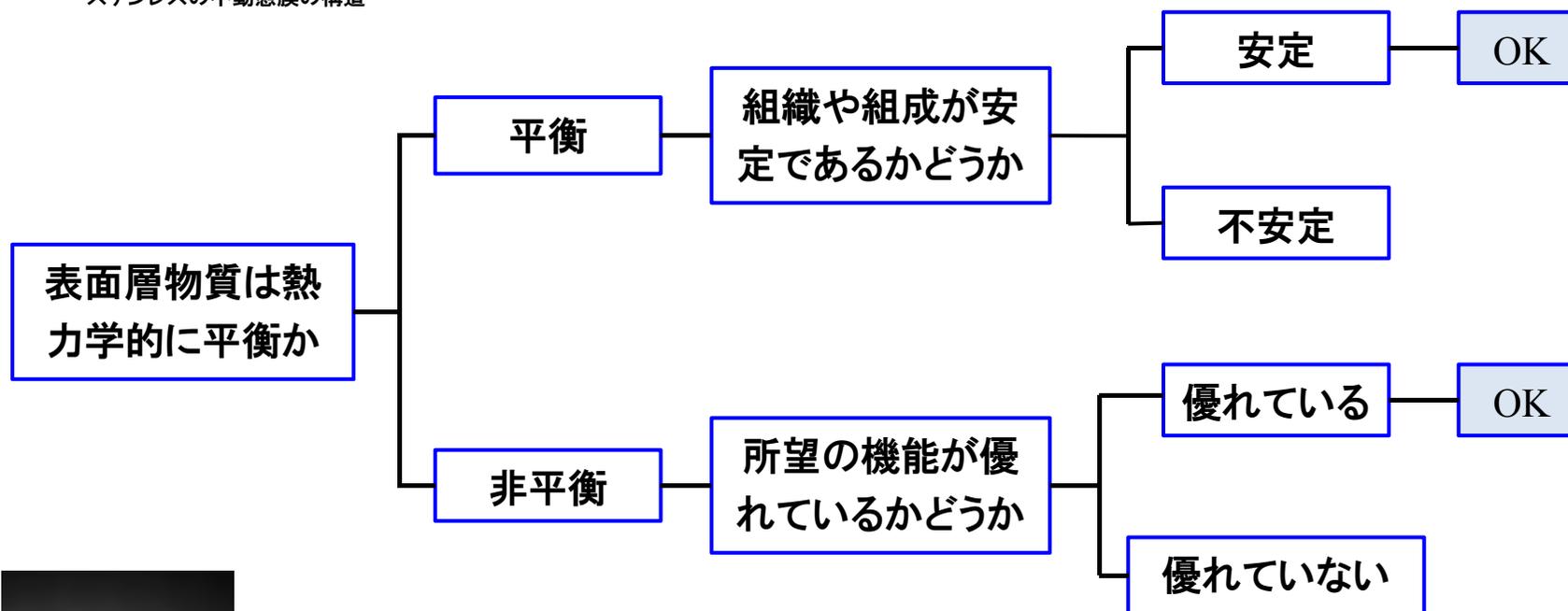
③ 表面層と基材の間の密着性は確保できるか？

- (a) 両物質間の構造的整合性
- (b) 両物質間の化学的親和性
- (c) 表面層形成による付与歪み



ステンレスの不動態膜の構造

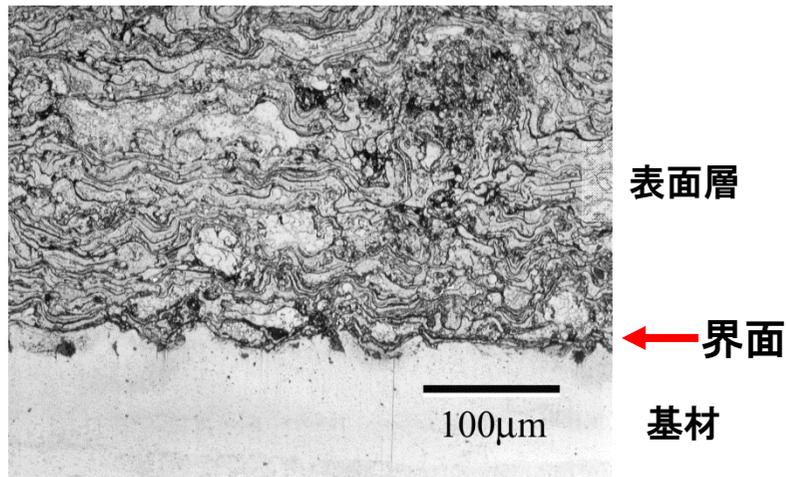
表面層が不動態膜のような自然酸化膜の場合、金属とは平衡に共存し、熱的・組成的に安定性が高く、表面層には有効。



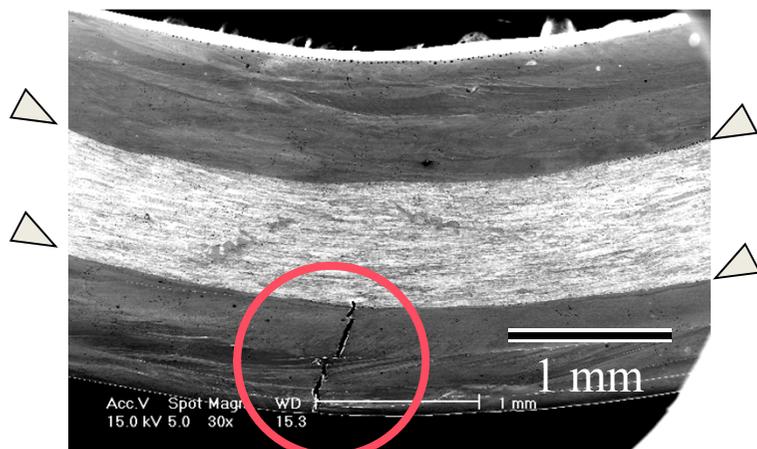
SiC粉末

NiCrAlYのSEM像

表面層がセラミックスの場合、金属と相互固溶が少なく非平衡共存の場合が多いが、熱的・組成的安定性は高く、表面層には有効。



溶射材の基板と溶射層の界面近傍写真



複合鋼板の三点曲げにより発生したクラック

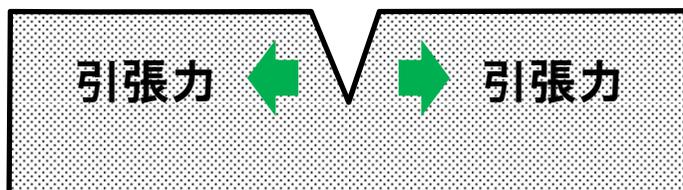
異種材料の界面の特徴

- ① 原子配列の連続性が損なわれている
- ② 熱膨張差による界面歪みが蓄積する
- ③ 剥離クラックの起点となる
- ④ 腐食が発生しやすい(界面腐食)
- ⑤ 二次加工により応力集中が ocorrência 易い

表面層と基材との密着性を高めることが重要

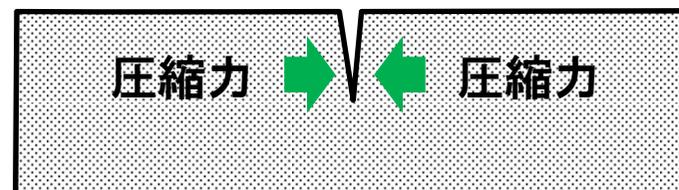
- ① 両材料のエネルギー平衡を保つ
→ 両材料間での物質移動を平衡させる
- ② 界面で反応層を形成させない
→ 反応層形成により三層となる
- ③ 表面処理前の基材表面の清浄化
→ 破壊を誘起する異物を取り除く
- ④ 非平衡担持の場合は表面粗度を上げる
→ 機械的接合力を高める (アンカー効果)

引張残留応力

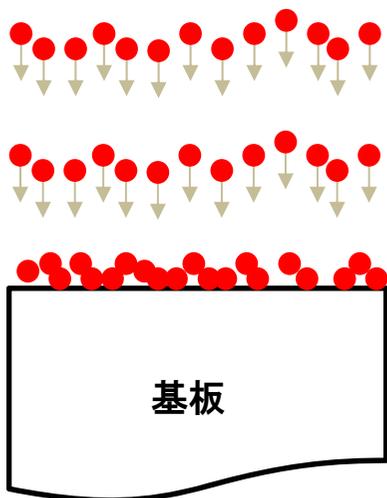


引張残留応力があると
表面のクラックは広がる

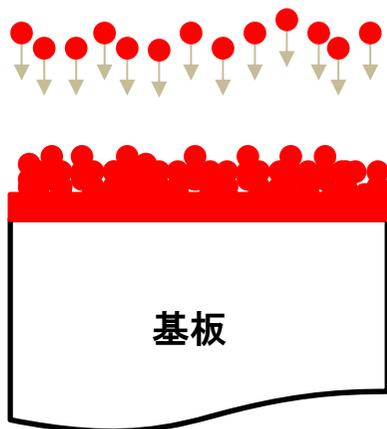
圧縮残留応力



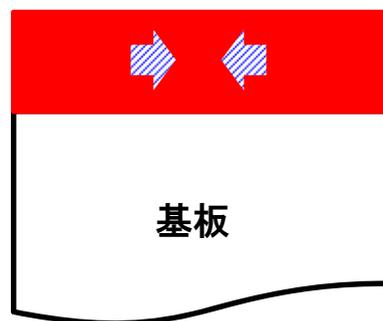
圧縮残留応力があると
表面のクラックは閉じる



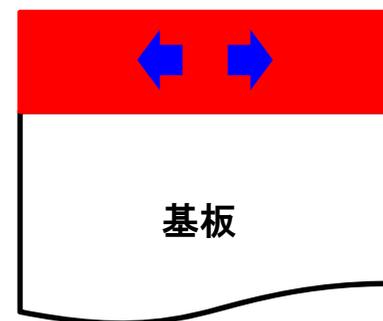
熱エネルギーで
粒子が積層する



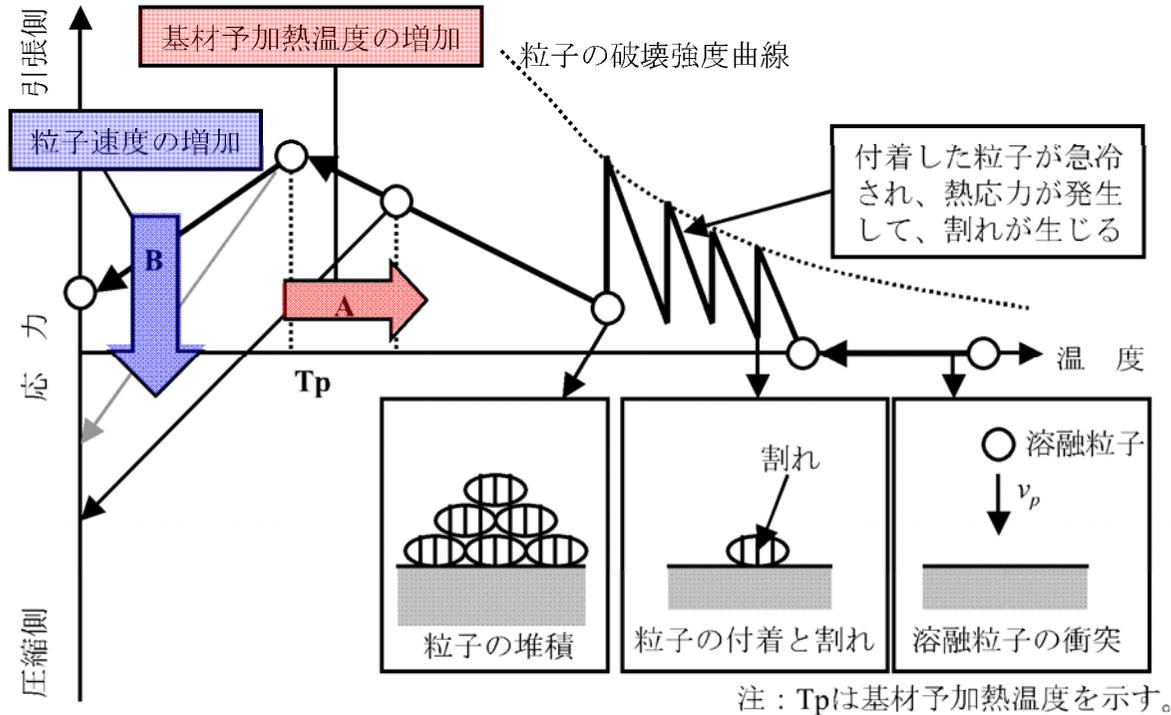
積層粒子は合体
し層を形成する



表面層は膨張後
に冷却で収縮



基材に拘束され
引張応力が残る



電中研報告 Q06012 平成19年5月

- ① 基材予熱温度の増加や粒子速度の増加により圧縮方向に残留応力が増加する
- ② 粒子速度の増加は粒子間の密着性を高めるため、表面層の弾性係数を高める
- ③ 基材予熱温度の増加は基材の熱膨張を大きくし、冷却による収縮が増える。

セラミックス系の熱エネルギー印加による基板金属担持の場合、熱膨張係数やヤング率等の物質の物性や機械的特性が表面処理材に対し大きく影響を及ぼす。



- ① 熱膨張係数が金属より小さいため、**引張の残留応力が残りやすい**
- ② ヤング率が金属より大きいために**残留ひずみの蓄積が大きい**
- ③ 破壊靱性が小さいために**熱応力や使用時の応力で破壊が起こりやすい**

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

膜厚

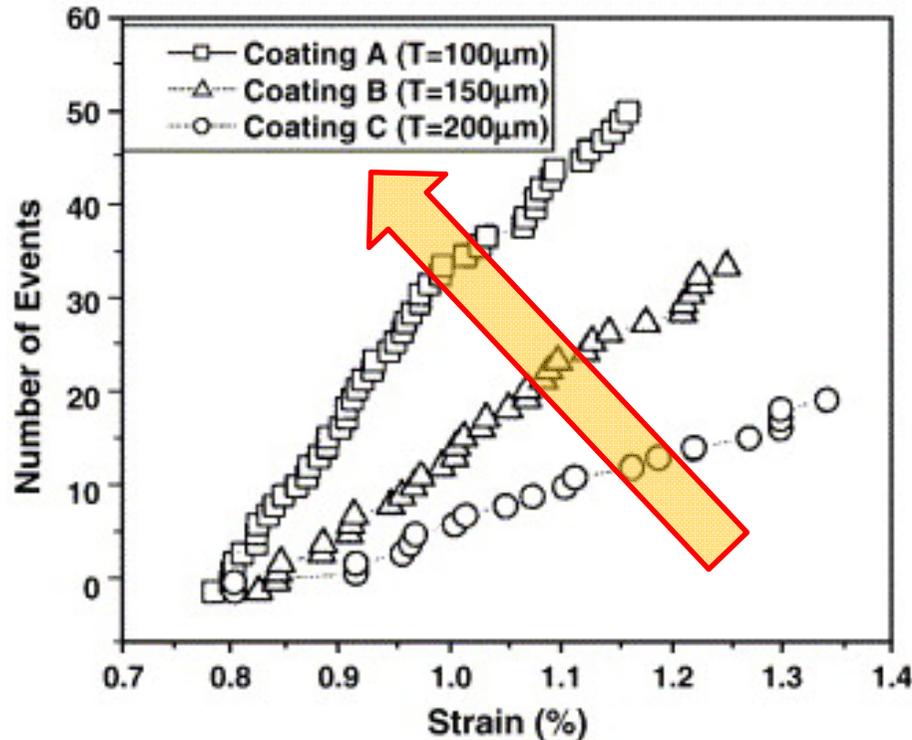


図 歪みに対する破壊への表面層の膜厚依存性

表面層の厚みは、薄いより厚い方が破壊に対する抵抗が大きい。

☞ 厚いほど、歪みの緩和に有効

弾性率

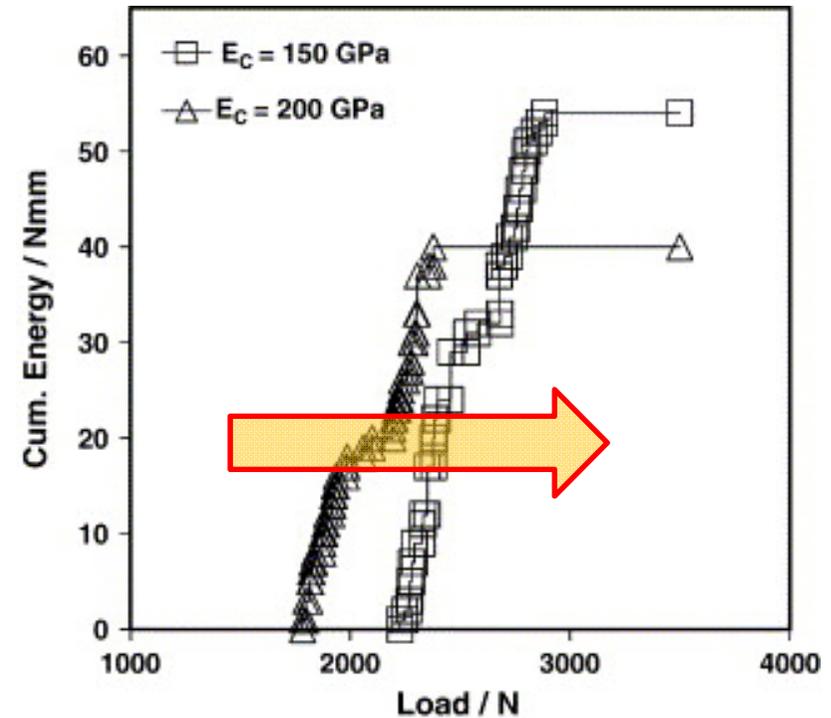
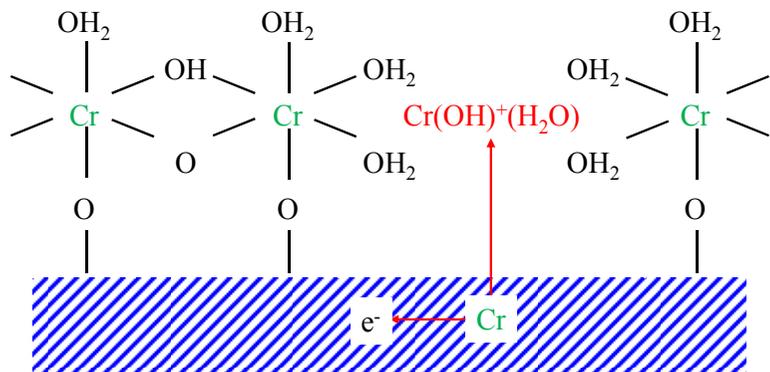


図 負荷応力に対する破壊への表面層の弾性率依存性

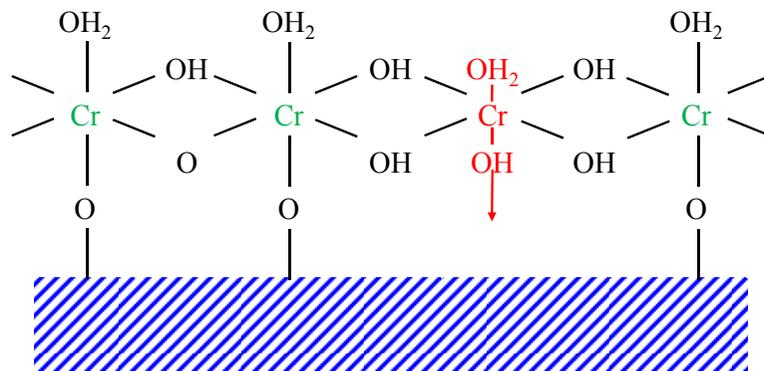
表面層物質の弾性率は低い方が破壊抵抗が大きい。

☞ 低いとクラックは高負荷が必要

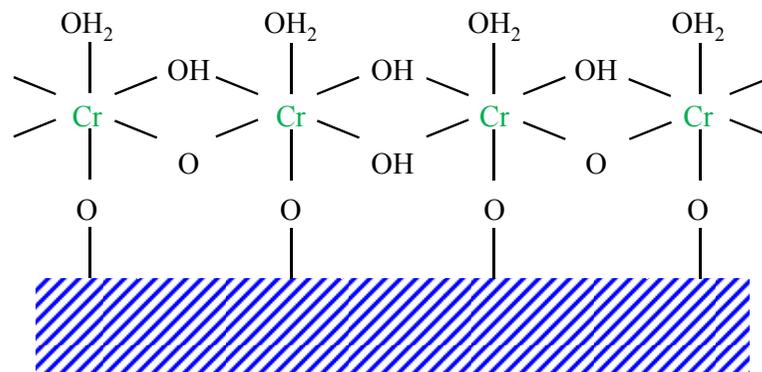
自然酸化膜である不動態膜は、構造的・化学的な安定性に優れ自己修復が可能



① 皮膜が破れると、基材のCrと大気中の酸素、水が反応。



② 不動態皮膜を瞬時再生



③ 何度でも不動態皮膜は再生し錆は発生しない。

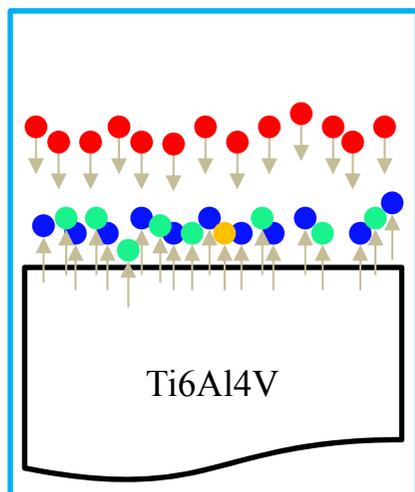


陽極酸化は基材の構成元素の酸素親和力がコーティング層の酸化物分率を変える

- ①基板密着性が高い、②電解条件で膜質制御が可能、③簡便な技術で低コスト

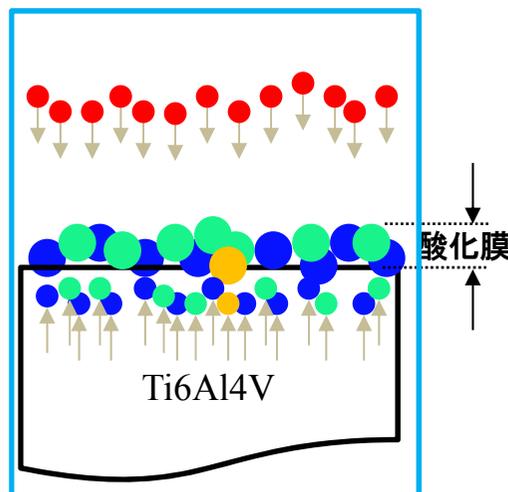
イオン移動

溶液側から酸素が、基板側から基板構成元素が移動する



酸化膜形成初期

基板表面ではAl酸化が基板組成よりも先行して反応する



酸化膜成長

Alの酸化は膜成長と共に減衰する

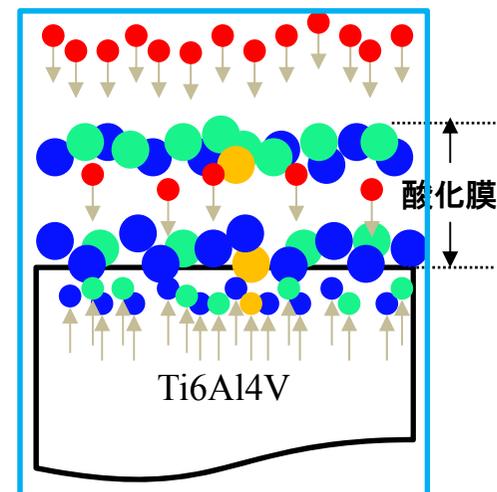
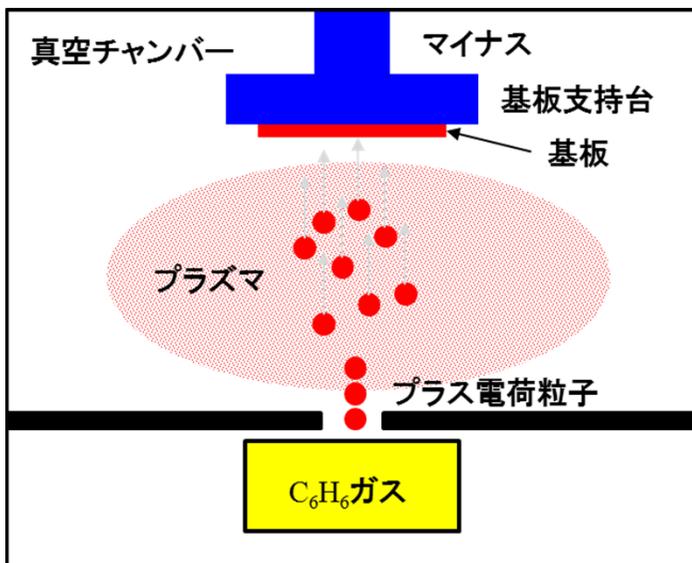


図 Ti6Al4V基板陽極酸化反応の酸化物生成の模式図

● O ● Ti ● Al ● V ● TiO₂ ● Al₂O₃ ● VO₂ or V₂O₅

DLCは非平衡担持だが、炭素原子の高い結合力を利用し強固な表面層を作る



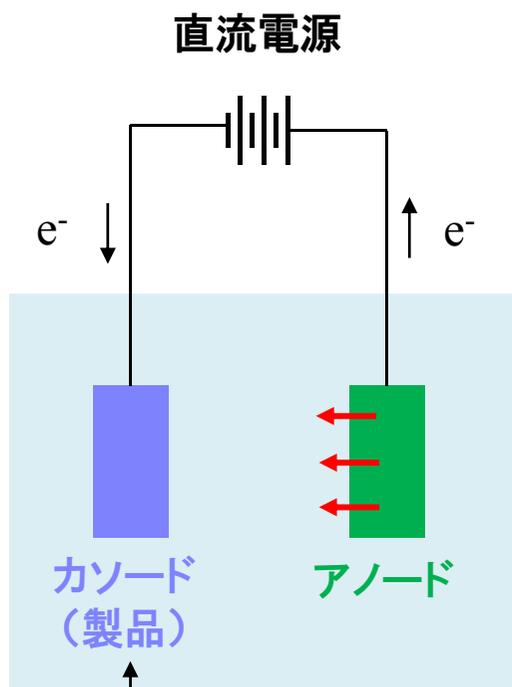
イオン化蒸着法は、プラズマ中に蒸発粒子を通過させてプラス電荷を帯びさせ、マイナス電荷の基板に粒子を堆積させる成膜法。一般の蒸着法より密着性が強く、DLC成膜に多用される。

DLC (Diamond-Like Carbon) 膜

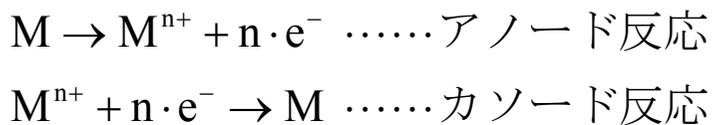
- ① 硬度、耐摩耗性、絶縁性、焼付性、生体親和性、赤外線透過性を示す
- ② 200℃程度の低温で合成可能
- ③ 資源が多く環境を悪化させない



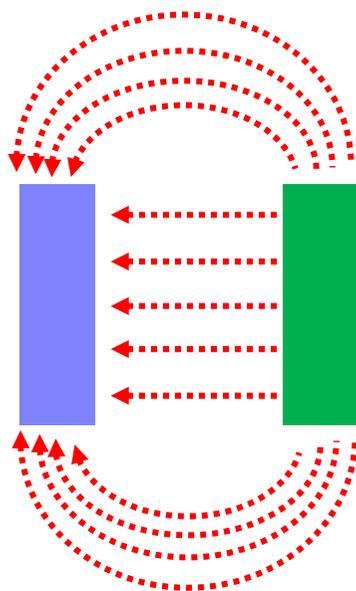
電解メッキは導電製品を溶液や溶融塩中で通電し、製品上に還元物質の薄層を形成



導電体に限定される



電気メッキは製品に耐摩耗性・耐腐食性・潤滑性・審美性などを付与する目的で行い、熱的エネルギーが付与される環境では使用することは少ない。そのため表面層は熱力学的な平衡状態を得る必要はない。



電流は電極表面の等電位面に垂直に流れるため、製品上の電流分布は不均一で、角では皮膜が厚くなる。電流密度の高い凸部は厚くなり、低い凹部では薄い。

① 基材を保護することに加え、新機能を付与することで高機能かさせる重要な技術

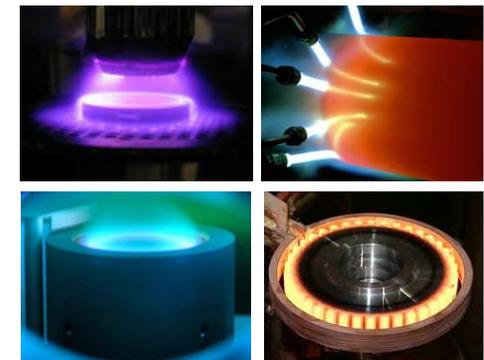
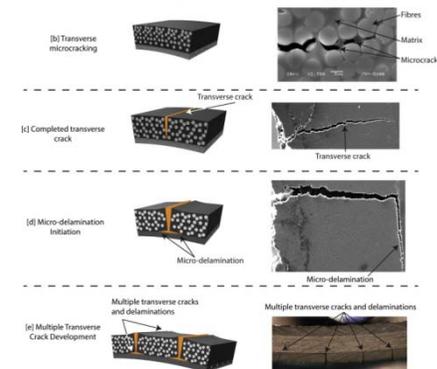
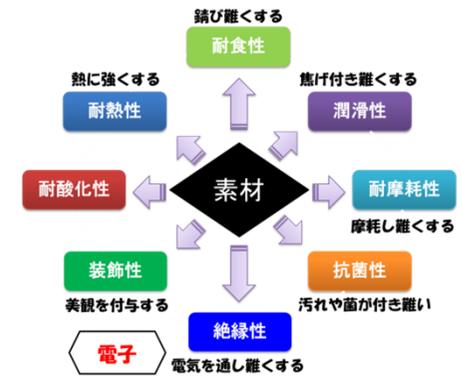
- (a) 基材保護により基材の**耐久性が向上**
- (b) 新機能付与により、**基材用途が拡充**

② 表面処理材は、材料科学的に表面層と基材の複合材料と見ること、残留応力や界面などの問題も発生する

- (a) **引張残留応力**を低減させる
- (b) 基材と表面層の**接合強度**を高める

③ 様々な技術が開発され、目的用途に応じて、熱力学には平衡と非平衡の表面層の形成が可能。

- (a) 平衡では熱的安定性が高いが**物質は限られる**
- (b) 非平衡では熱的安定性は低い**が応用範囲が広い**



御清聴有難うございました