

CORONASURF

表面清浄度測定器 コロナサーフニュースレター

創刊にあたって

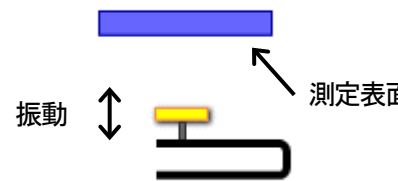

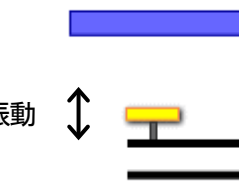
表面清浄度測定器コロナサーフは、フランスHEFグループで開発されたユニークな表面電位測定装置です。コロナ放電による電荷付与とケルビンプローブによる表面電位測定を組み合わせることによって、汚れや酸化、腐食などの金属表面の変化を感度よく検知することができます。

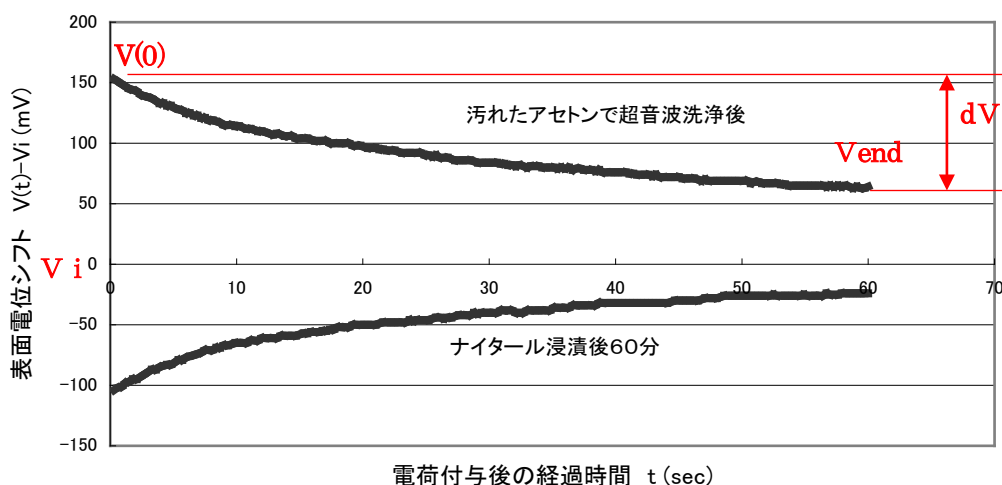
金属表面の清浄度管理は、あらゆる表面処理や接合加工において品質の信頼性を確保するために非常に重要な課題です。金属部品や金型の表面は、機械加工や研削・研磨加工、放電加工、熱処理、洗浄などの履歴を経て最終的な表面処理（たとえばPVDコーティング・めっき・塗装）工程にまわってきます。この時の金属表面は砥石の状態や洗浄液の状態などによって必ずしも一定の表面品質を保っているとは言えません。目に見えない表面変質層や、工程間の保管環境による腐食などによって後工程の表面処理に密着不良が発生すると、最終工程であるだけに大きな生産コスト増大に直結します。コロナサーフは生産現場で簡単に使用でき測定時間も数分と短いため、こうした生産現場での品質管理に力を発揮します。

一方コロナサーフは表面電位測定ですので、測定しているのは測定プローブ（金）との間の金属表面での電子のやり取り（授受）です。汚れの種類など元素に関する情報は直接には得られません。従ってコロナサーフの測定データが何を物語っているかを正しく理解するには、他の分析手段も併用して多くのデータ蓄積が必要となります。また、これまで表面清浄度の評価によく用いられてきたのは液滴の接触角測定や濡れ指数の測定などであり、コロナサーフとは測定原理がまったく異なります。

本ニュースレターでは、できるだけたくさんのお客さまの実際の測定例を紹介し、ユーザーおよび読者の皆様からご意見を頂くことによってコロナサーフ測定の理解を深め、表面処理や接合等における生産性向上のためのより優れた品質管理手法を確立し、また装置の改良を進めることを目指したいと思っております。よろしくご指導ご鞭撻の程お願い申し上げます。



ステップ1	ステップ2	ステップ3
		
約3秒	標準5秒	標準60秒
<p>測定表面から数 mm の距離で金めっき電極（直径約 6mm）を振動させ振動容量法で表面電位を測定します。振動する電極はケルビンプローブ（Kelvin probe）と呼ばれます。まず測定表面の初期電位 V_i を測定します。初期電位は基本的には測定面の金属の元素（標準酸化還元電位）に依存しますが、それに加えて表面の汚れや改質層（酸化、吸着、機械加工・洗浄等の前工程による化学反応層など）により変化します。</p>	<p>初期電位 V_i の測定が終わるとコロナ放電ヘッドが測定表面の前に移動し、ピン電極に数 kV の高電圧を印加して大気中でコロナ放電を発生させます。放電により電離されたプラズマから正イオンがグリッドを通して試料表面に付与されます。電荷量は試料電流と放電曝露時間を調節することにより制御されます。これはコピー機でトナーを付着させる原理と似ています。</p>	<p>コロナ放電による電荷の付与が終わると再びケルビンプローブが測定表面の前に移動し、所定の推移時間の表面電位 $V(t)$ を測定します。正電荷付与による表面電位シフト dV_0 は、清浄な金属表面の場合は負に、絶縁性の汚れや酸化層がある場合は正になります。（図1参照）データ解析には、表面電位シフト dV_0 を X 軸に初期表面電位 V_i を Y 軸にした表面電位マップ（図2参照）を用います。</p>



V_i : 初期表面電位
 $V(0)$: 電荷付与直後の表面電位
 V_{end} : 最終表面電位

表面電位シフト $dV_0 = V(0) - V_i$
 表面電位変化 $dV = V_{end} - V(0)$

図1 銅板（φ30×1mmt）の表面電位推移曲線

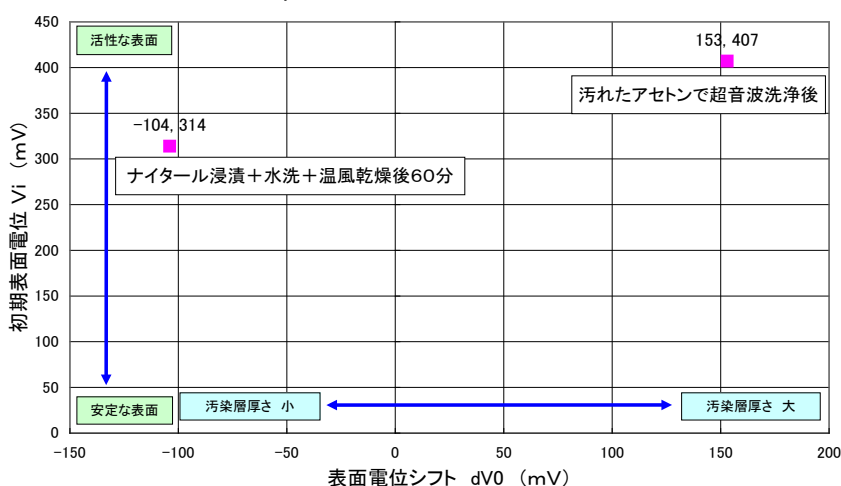


図2 銅板（φ30×1mmt）の表面電位マップ

図1の銅の例では、汚れたアセトンで洗浄した試料は表面に汚染層があるためコロナ放電によって付与された正電荷はすぐに漏洩しないため $V(0)$ は正側にシフトしその後徐々に減衰して V_i に戻ります。

一方、ナイタール（硝酸3%アルコール）に浸漬後、水洗いして温風乾燥した試料では、酸化層が除去され新生金属面が露出されているため、正電荷が付与されると表面内部から電子が移動し、 $V(0)$ は負側にシフトする現象が見られます。この電子移動のメカニズムはよくわかりませんが、光刺激により表面から放出される光電子量が清浄面ほど多いのと似ていると考えられます。

表面電位とは何か？ コロナサーフで何を測っているのだろうか？

ケルビンプローブによる振動容量法で測定しているのは一体何なのでしょう？異なる金属表面を接触（電線でつなぐ）させた時、二つの金属表面に異なる電荷が現れます。この帯電による電位差を接触電位差（Contact Potential Difference）と呼びます。接触電位差は二つの金属の仕事関数（表面から電子を奪うために必要なエネルギー）の差になります。つまり仕事関数の小さい金属の表面から大きい金属の表面へ電子が移動することによって電位差が発生します。実際の測定は、非接触で試料表面から数mmの距離でプローブ電極（金 Au めっき）をピエゾ素子で音叉のように振動させ、電極間の静電容量を変化させた時に発生する交流電流を測定し、その電流をゼロにするような直流電圧を接触電位差の出力として利用します。

このようにコロナサーフで測定される表面電位はプローブ電極（金）と試料表面の相対的な電位差です。つまりどの物質（表面）が金（Au）に対してどのくらい電子を出しやすいか、受け取りやすいかを測定しているわけです。こうした電子授受能は、仕事関数のほかに標準電極電位（標準酸化還元電位） E° であらわされます。 E° は実験値ではなく熱力学データから計算された理想値です。コロナサーフで測定される初期電位 V_i と標準電極電位 E° の関係を図3に示します。これは市販の圧延金属板を購入してアセトンでよく拭いた後5分経過後の測定です。現実の金属表面は汚染や分子吸着、酸化、加工変質層などさまざまな状態にあるため理想値は期待できませんが、 V_i と E° の間には良い相関が見られます。 E° が負側であるほど（例えば Al, Mg）電子を放出しやすい（酸化しやすい）ため V_i （金電極との電位差）は正側に大きくなります。

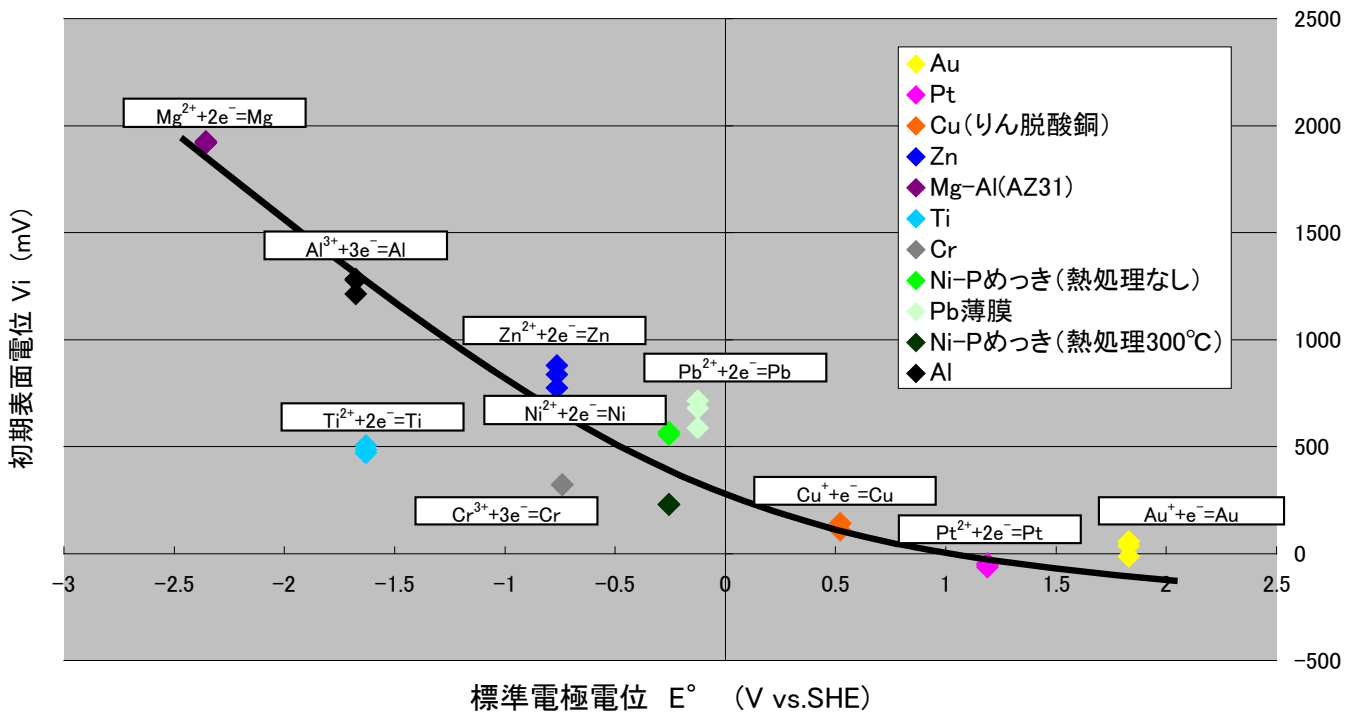


図3 各種金属板の標準電極電位 E° と初期表面電位 V_i (購入のまま、アセトン手拭き5分経過後測定)

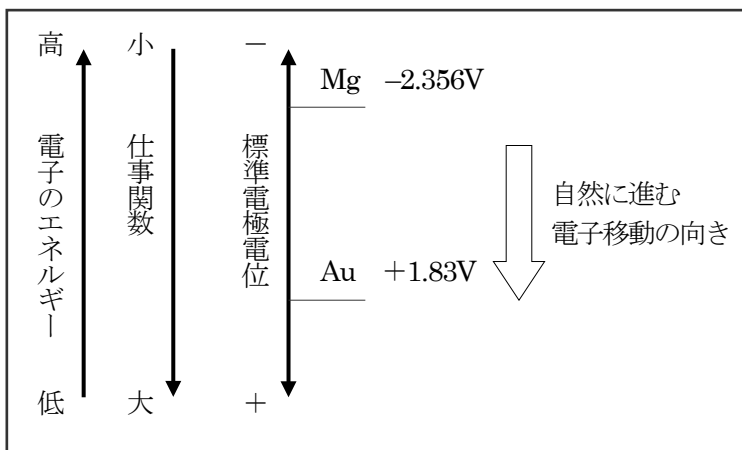


図4 自発的に進む電子授受の向き

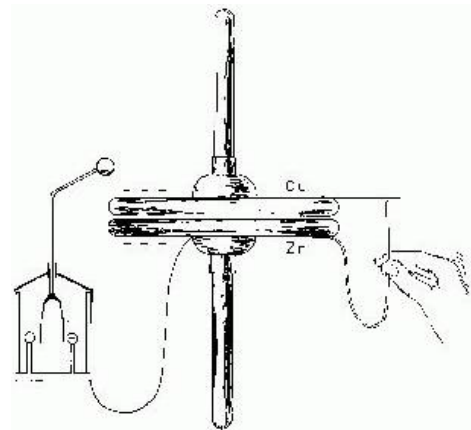


図5 Kelvinの接触電位差実験 (1898年)

前頁で示したコロナサーフで測定した初期電位 V_i と標準電極電位 E° の関係は、購入したままの圧延金属板をアセトンで拭いたのち測定したものです。従ってその表面は材料によっては酸化が進行していて安定な酸化膜が生成しているはずですが、それでは、この表面を磨いたらどうなるのでしょうか？図6は、図3と同じ試料を#800の研磨ペーパーで磨いた後アセトンで拭いて5分経過後の測定結果です。初期電位 V_i は変動はあるものの大きな変化は見られず標準電極電位との関係も研磨前とほぼ同様でした。これは、ペーパー研磨による表面の変化に対して初期表面電位 V_i の測定だけでは感度が低いことを意味します。一方、コロナ放電により電荷付与後の表面電位シフト dV_0 を見ると、安定な表面のAu, Pt, Crを除き、研磨前と後で大きく+から-側へのシフトが起きていることがわかります。（図7）コロナ放電による電荷付与を利用することにより、表面の酸化層等の変化を感度よく検出できるのがコロナサーフの特徴です。

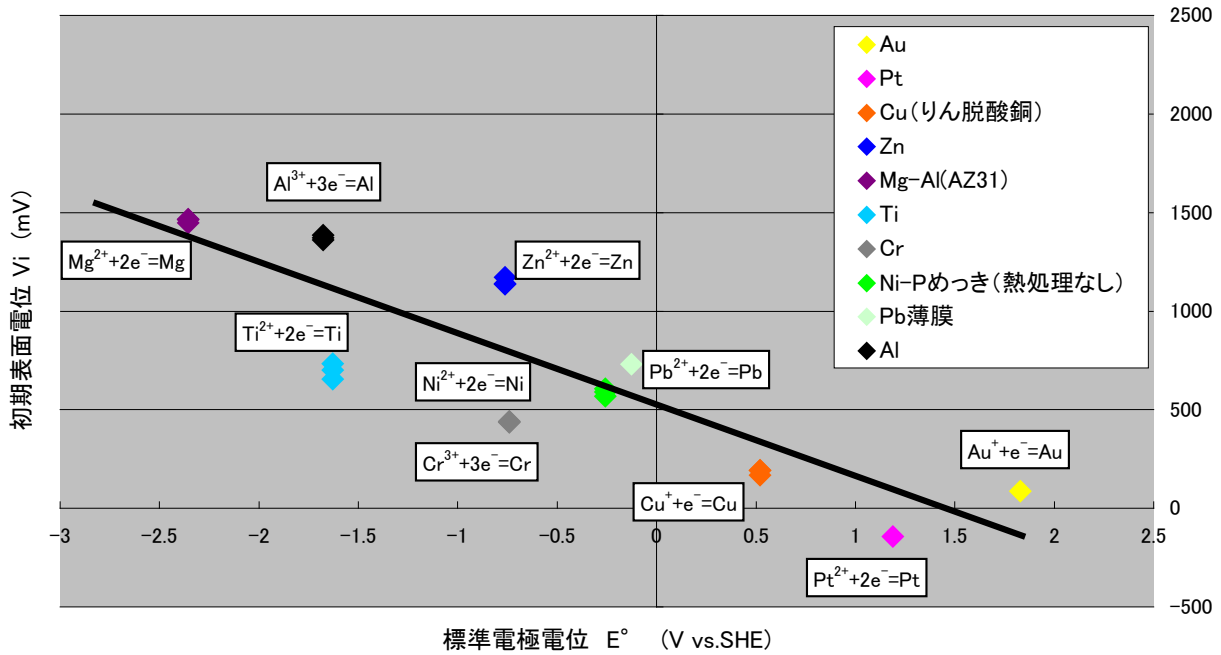


図6 各種金属板の標準電極電位 E° と初期表面電位 V_i (#800 ペーパー研磨、アセトン手拭き5分経過後測定)

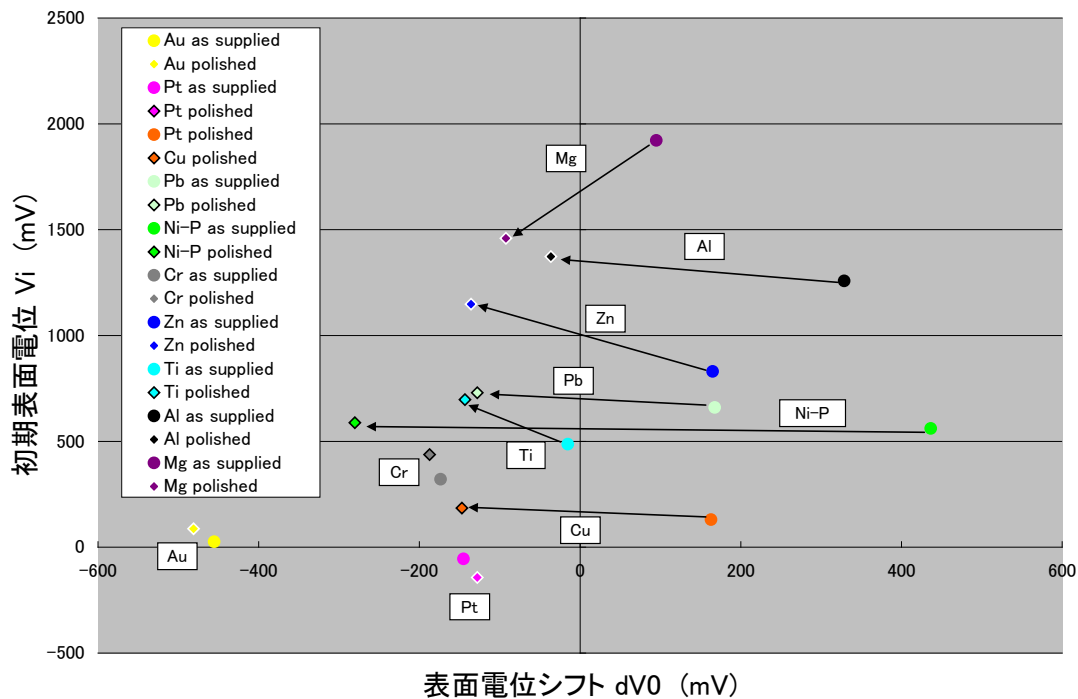


図7 各種金属板の初期表面電位 V_i と表面電位シフト dV_0 の#800 ペーパー研磨による変化