

耐熱・耐食性に優れた ナノ膜コーティング技術開発

Development of a heat- and corrosion/rust-resistant nano-film coating

高橋 尚久 村越 功

技術紹介

Abstract

Often, when you see a group of motorcycles in a parking lot the contrast between the shiny finish of the body and the discoloration or rust of the exhaust pipes and mufflers stands out. Exhaust pipes/mufflers are usually made of polished stainless steel or mild steel with a chrome plating and are considered an important part of the motorcycle, not only for the exhaust pipe/muffler functions of reducing exhaust noise, cleaning the exhaust/emissions and regulating or optimizing engine output, but also as an important design element determining the machine's appearance. This has brought increasing calls for the development of exhaust pipes and mufflers that don't discolor and don't rust. Because exhaust pipes and mufflers are constantly exposed to high-temperature exhaust gasses from the inside, Yamaha Motor has tried numerous countermeasures such as applying surface coating layers of enamel or glass by sol-gel processes. However, these efforts to develop heat- and corrosion/rust-resistant coating have failed to produce completely effective solutions. As a result, we have had to continue using such methods as double or triple tube exhaust pipe constructions or covering the exhaust pipes and mufflers with external covers in order to deal with the problems of unsightly discoloration or rusting. In this report we introduce the development of a new surface coating technology that deals with these issues.

1 はじめに

一般の二輪車駐輪場等で車両を眺めたとき、ボディーの輝きとは対象的に排気管の変色や錆びの発生をよく目にすることがある。排気管は一般的に磨かれたステンレス管や、普通鋼管に装飾クロムめっきを施した物で構成されており、消音、排ガス浄化、エンジン出力調整などの役割を担うだけでなく、二輪車のデザイン上重要な部分であると認知されている。こうしたことから折りに触れて「変色しない、錆びない排気管」の開発要望が高まってきていた。しかし、排気管は常に内側から高温の排気ガスに曝されているため、当社では、表面にほうろうやゾル-ゲル法によるガラス皮膜を塗布するなどの方策で対応を試みてきた。しかし一般的な耐熱・耐食コーティング法では確実な対応策を見出すことができず、2重3重の多重管構造や、外側へのカバー取付けなどで対応してきたのが現状である。本稿では、これらの課題を解決する新しい表面処理コーティング技術を開発したので紹介する。

2 開発の経緯とねらい

一般的に、金属光沢のある排気管に使用されるステンレス管や装飾クロムめっき管は、通常表面が薄いクロム酸化皮膜(不動態皮膜)で覆われ、非常に錆びにくい状態になっている。しかし大気中で、400℃以上の温度に長時間曝されると高温酸化し、変色が生じる。変色が激しくなると同時に、急激な耐食性の低下が生じ、錆びが発生し易くなる。また、早期に異常変色が生じると、時にはクレーム対象となることさえある。図1に変色や錆びが発生している二輪車の排気管を示す。新車時は非常にきれいであった外観が、使用後は熱変色や錆びが発生している。これは排気管のみでなく、高温に曝される金属製品(たとえば石油ストーブやステンレス焼却炉)に多く観られる高温酸化現象である。従来これらの対策は、表面温度を下げる為に多重管構造にしたり、カバーを取付けたりして対応してきた。その結果、重量増や部品点数の増加となり、コストアップの要因にもなっていた。そこで、クリーンで有害な物質を出さず、コストアップを極力抑えた新たな製法で問題を解決できるかどうか検討した。



図1 変色や錆びが発生している二輪車の排気管

3 技術概要および性能と効果

3.1 耐熱コーティング

金属の高温酸化を防ぐ方法としては、従来から耐熱コーティングと言われる多くの表面処理方法がある。これらは、耐熱塗料、セラミックス塗料、溶射、ゾル-ゲル法などである。塗膜厚さも数 μm ～数 mm とやや厚めで、色調は主に黒色、灰色、白色等で有色である。そのため、排気管に塗布した場合に研磨した金属の光沢感や装飾クロムめっきの質感をそのまま活かすことができない。ゾル-ゲル法でのガラス系コーティングには無色透明の物もあるが耐熱性が低く、塗布ムラによる干渉縞が発生して商品性が成り立たなかった。このように、排気管に適する耐熱コーティング方法が無いことから新しい方法を開発することとした。

3.2 真空成膜法の検討

緻密で密着性の良い薄膜を作る方法として「真空成膜法」を検討することとした。「真空成膜法」とは、近年CDやDVDディスク記録面へのアルミ膜や、薄型テレビガラス面への導電膜、切削工具刃先への硬質膜成膜などに幅広く活用されており、めっき等のウェットプロセスに対してドライプロセスと呼ばれている。これらは有害な物質をほとんど出さない環境や地球にやさしい技術であり、物理的蒸着法(PVD)、化学的蒸着法(CVD)などの方法がある。

皮膜組成の選定には、水蒸気バリア膜や酸素ガスバリア膜として食品ラップなどに使われているSiO₂膜やSiN膜、有機EL用保護フィルムやラッピング用フィルムに使われているSiO_x膜などを参考にした⁽¹⁾⁽²⁾。また、いつまでも輝きを失わないルビーやサファイアなどの宝石の主成分でもあるアルミの酸化物(Al₂O₃)で、宝石の様な質感が得られないか検討した。

これらの酸化物・窒化物は酸素透過率が低く、薄膜では無色透明で耐熱性も高いと言われている。

3.3 膜の評価

皮膜特性は次の5つを目標とした。

- 1) 耐熱性: 500℃×24hr加熱で基板の変色無きこと
- 2) 耐食性: CASS試験16hr×5サイクルでRN9.0以上
- 3) 耐摩耗性: 基板の硬さの1.2倍以上
- 4) 色調: 無色透明および有色
- 5) 適切な生産性・コスト

表1 各種耐熱コーティングの特徴

方法	組成	膜厚 (μm)	耐熱温度 (℃) ※1)	外観性			耐熱性※2)		耐食性 ※3)
				光沢	透明性	色調	変色	剥離	
① 溶射	セラミック系	200-2000	2000	×	×	×	○	○	○
② 耐熱塗装	セラミック系	100-500	1200	×	×	×	○	△	○
③ ゾル-ゲル法	SiO ₂	0.1-0.5	400	○	×	×	×	○	×
④ ゾル-ゲル法	ZrO ₂	0.1-0.5	500	○	×	×	×	○	×
⑤ PVD: イオンプレーティング	SiO ₂	0.05-1.0	400	○	○	○	×	○	—
⑥ PVD: イオンプレーティング	TiN、TiAlN	0.5-2.0	400	○	×	×	×	○	—
⑦ PVD: イオンプレーティング	CrN、CrAlN	0.5-2.0	700	×	×	×	×	○	—
⑧ PVD: スパッタリング	TiO ₂	0.05-1.0	400	○	×	○	×	○	—
⑨ PVD: スパッタリング	Al ₂ O ₃	0.05-1.0	600	○	○	○	×	○	—
⑩ PVD: スパッタリング	SiO ₂ 、SiN	0.05-1.0	400	○	○	○	×	○	×

※1) 耐熱限界温度 (メーカーカタログ値)

評価記号: ○良好、△まあまあ、×不良

2) 耐熱性評価: 500℃×24hr 大気炉中連続加熱⇒空冷

3) 耐食性: CASS 試験 16hr×5 サイクルで R.N.9.0 以上

表1に各種耐熱コーティングの特徴を示す。耐熱性は大気炉加熱試験により評価した。基板には、排気管で使われるSUS304の鏡面研磨板や、装飾クロムめっき銅板を用いて評価を行った。

3.4 コーティング技術

従来のコーティング膜では3.3で述べた5つの目標すべてを満足することは極めて困難である。そこで5つの目標を達成するために開発された新しい技術が、金属母材上に20～150nmの厚さの緻密なSixOyNz(x, y, zは整数ではない特徴をもつ。以下は省略してSiON膜とする)セラミックス皮膜を物理的蒸着法(PVD)のDCマグネトロン反応性スパッタリング法により成膜する「ナノ膜コーティング」である。

図2に反応性スパッタリング法の概略、図3にガスバリア膜による変色・錆び防止のメカニズムについて示す。まず、真空装置内に金属母材(排気管)をセットし高真空($10^{-2} \sim 10^{-4}$ Pa)に引く。真空槽の中にArガス等を導入し、金属母材とSiターゲット間に高電圧を印加する。導入ガス分子がイオン化し、ターゲットに衝突、Si元素を叩き出す。叩き出されたSi元素は途中で窒素や酸素ガスイオンと反応し、金属母材に堆積していく。その膜がガスバリア性を有し、酸素や水分、塩素イオンなどを遮断することで、金属母材の変色や錆びの進行を防ぐことができる。

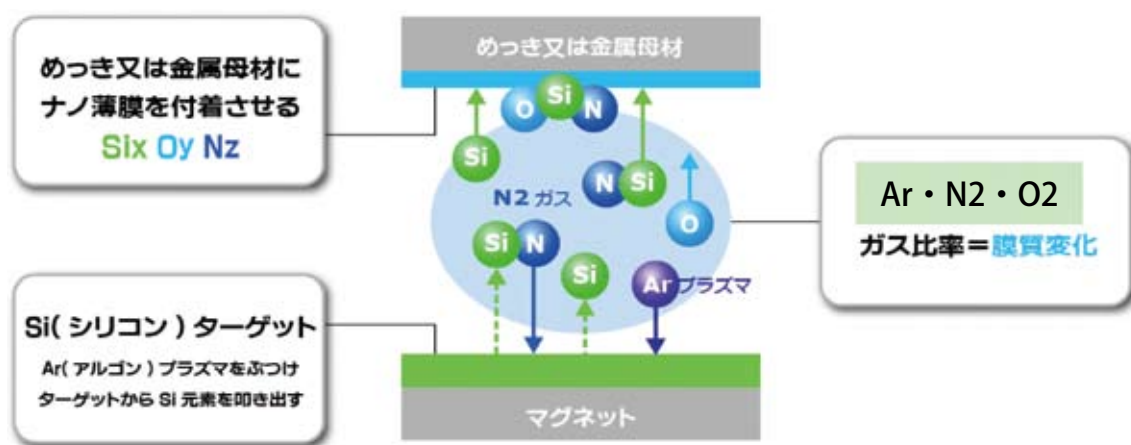


図2 DCマグネトロン反応性スパッタリング法によるSiON膜生成

従来の装置による一般的なSiO₂膜やTiN膜では、400℃以上の加熱で剥離やクラック、変色を生じていたが、本技術のSiON膜は、500℃以上の加熱でもガスバリア性を有し、コーティングされた金属は熱変色しないし、錆びも発生しない。皮膜はアモルファス構造をしており、バルクのSiONセラミックスとは物理的性質が大きく異なっている。

排気管は3次元に曲がっている形状なので、表面へ均一にコーティングする為、ワークに合わせて治具を工夫し、PVD装置も改良した。

実車による走行テストでは、コーティングされた排気管を用い、a)耐高温酸化性、b)耐摩耗性、c)耐食性の評価を行い、十分満足な性能を得ることができた。また、コーティングにより泥汚れや、油・タイヤ屑などが付着しにくく、洗車し易いなどの効果も得られた。



図3 ガスバリア膜による変色・錆び防止のメカニズム

図4に試験結果の一例を示す。試験片は装飾クロムめっき鋼板を用い、SiON膜のコーティング有無について、高温加熱試験および発錆試験、防錆油塗布加熱試験を実施した結果である。コーティング無し品は加熱後黄色に変色し、その後の発錆試験では赤錆びが発生した。コーティング品は熱による変色も錆びも発生していない(図4-1)。また防錆油を塗布後に加熱しても、油の跡が残らない(図4-2)。






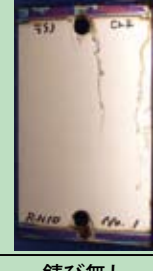
	加熱前	加熱後 (500℃-24hr)	発錆試験
装飾クロムめっき			
		黄色く変色	赤錆発生
ナノ膜コート			
	※←→コート範囲	変色無し(コート範囲)	錆び無し

図 4-1 基板の高温加熱試験および発錆試験 (CASS)







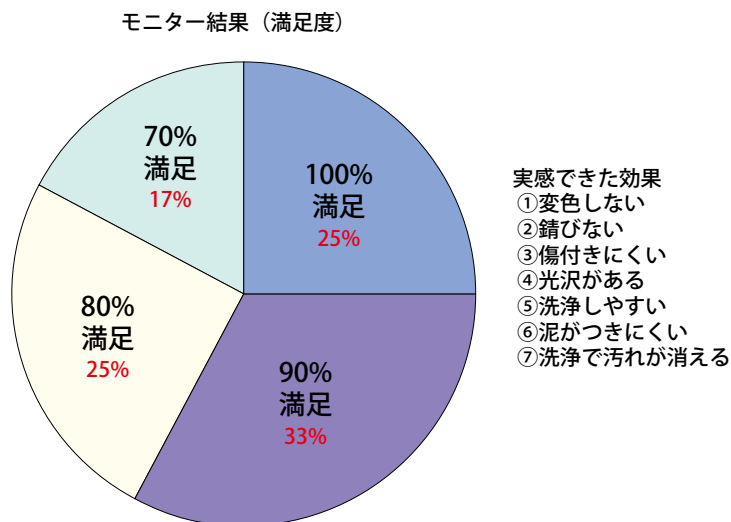
材質	装飾クロムめっき	
ナノ膜	無し	有り
塗布部	上半分	上半分
工場防錆油		
試験前		
500℃ × 1hr 加熱後		

図 4-2 防錆油塗布加熱試験

3.5 通勤車両による社内モニターの実施

ナノ膜コーティングの長期における性能評価のため、テストコースでの走行耐久試験の他に、通勤車両による社内モニター走行を実施することとし、5車種14台の車両の排気管に成膜を施し2年間継続した。走行距離は最高約4万kmに及び、良好な結果を得ることができた。モニター終了後のアンケートでは



写真：約4万km走行車両 (TDM-900)
変色・錆び発生無し

図 5 モニター結果

モニター参加者全員が結果に満足できたと回答し、「長く乗るほど違いがわかる」というコーティングの効果を実感して頂いたと考えている。図5にモニター結果を示す。モニター車両は現在も引続き走行して頂いている。

3.6 排気管の軽量化、コストダウン

ロングセラーモデルであるSR400は従来、熱変色防止対応の為に3重管構造の排気管を採用していたが、2010年モデルでは本技術を採用したことにより、2重管構造にすることができた。熱変色防止はもとより、20%の軽量化、および材料費と加工費のコストダウンを図ることができた。

図6にSR400(2010年モデル)を示す。

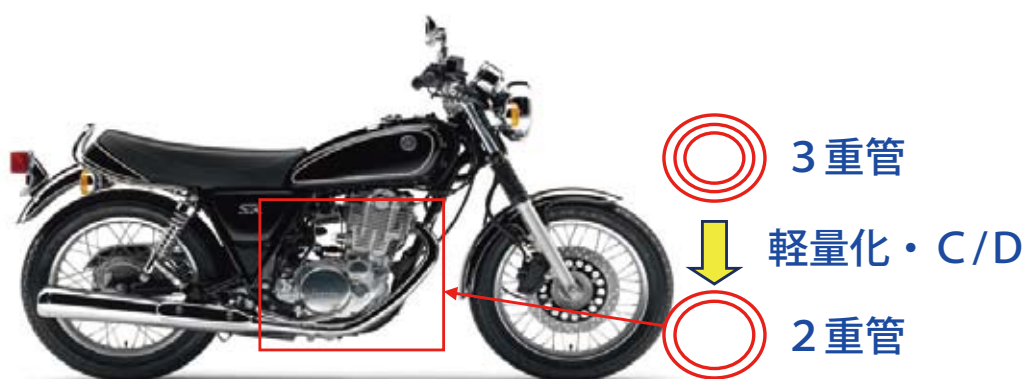


図6 ナノ膜コーティングの排気管を採用した SR400 (2010 年モデル)

3.7 金属への着色

このコーティングは、膜厚と屈折率をコントロールすることで干渉色による着色もできる。現在「無色透明」「金色」「青色」の3色での生産実績がある。いつまでも輝きを失わないルビーやサファイアなどの宝石を思わせる質感を狙っており、他の色も改良中である。

4 採用状況

1998年にスポーツモデル：FZ1、FZ1 FAZER(図7)で採用されて以来、最上級モデルでもあるYZF-R1(図8)やMT-01(限定車)、SR400(国内)の4モデルで量産され続けている。今後は、アセアン諸国や、ブラジルなどへの展開も視野に入れている。



図7 ナノ膜コーティングの排気管を採用した FZ1「FAZER」



図8 ナノ膜コーティングのテールキャップを採用した YZF-R1

5 おわりに

この技術を開発したことにより、長年の要望事項であった「変色しない、錆びない排気管」を作ることができた。今回採用した真空成膜法は、従来の湿式めっき技術などに比べ有害な物質をほとんど出さない非常にクリーンな技術で、塗装やクロムめっきなどの代替技術として注目されている。今後も研究開発を続け、様々な用途で使えるよう進めていく所存である。

6

参考文献

- [1] 桐生春雄, 三代澤良明, “特殊機能コーティング技術”, 東京, シーエムシー出版, 2002, 289p.
[2] 永井一清, “気体分離膜・透過膜・バリア膜の最新技術”, 東京, シーエムシー出版, 2007, 335p.

■著者



高橋 尚久
Naohisa Takahashi
技術本部
生産技術統括部
材料技術部



村越 功
Isao Murakoshi
技術本部
生産技術統括部
生産技術部