耐食 CVD, PVD セラミック被覆材の ピンホール評価法

深井利嗣**, 松本桂一**

** 東洋エンジニアリング株式会社 技術研究所

Electrochemical Evaluation of Pinhole in CVD, PVD Ceramic Coating*

Toshitsugu Fukai** and Keiichi Matsumoto**

** Research Center, Toyo Engineering Corp.

Pinhole of CVD, PVD ceramic film coated on stainless steel was evaluated, using electrochemical measurement in various electrolytes. Consequently, ratio of active dissolution current of a coated and a non-coated specimen in 1 N HCl+0.01 M KSCN solution gave the most reliable evaluation of pinhole. Results obtained are summarized as follows: (1) The pinhole ratios evaluated by this method are reproducible accurately as the substrate exposed to the electrolyte through penetrated pinholes is activated in 1 N HCl+0.01 M KSCN solution immediately after immersion. (2) Fewer pinholes can be evaluated compared with pre-studied methods as the anodic current by ceramic film is small and active dissolution current at pinhole is larger than ordinary electrolytes.

Key words: pinhole, evaluation, CVD, PVD, ceramic, electrochemical measurement

1. 緒 言

近年, CVD, PVD を用いてステンレス鋼基材上にセラミック被覆を施し, 耐食用をはじめとするエンジニアリング用途に使用しようとする試みがなされはじめている^{1)~8)}。そのため, 腐食などの損傷の起点となるピンホール欠陥を定量的に評価し, 被覆材の性能を把握することが重要となっている。

ピンホールの定量的な評価方法としては, 電気化学的測定法を用いて同電位における被覆材と未被覆材(基材)のアノード電流値の比により評価する方法が検討されている。評価に用いる電位域としては, ピンホールを通して基材から流れるアノード電流を大きくし, より微小なピンホールまで評価できるよう, ステンレス鋼基材の活性態域で評価する方法と過不働態域で評価する方法⁴⁾が考えられる。しかし, 前者において, 電解液として用いられる HCl や H₂SO₄ はピンホール欠陥部の基材を活性化させられないことがあり, ピンホールを正確に評価できないという問題がある。また, 後者の過不働態域では,

導電性セラミック皮膜が大きなアノード電流値を示すことが知られてきており⁵⁾, TiN, TiC といった代表的な導電性セラミック被覆材を評価する場合, 皮膜からのアノード電流が大きく, 微小なピンホール欠陥部からのアノード電流が, 皮膜からの電流を下回るため, 評価できないという問題がある。

そこで, 本研究では, セラミック皮膜からのアノード電流値が低いステンレス鋼基材の活性態域において, 電解液の工夫により, 短時間のうちにピンホール部の基材を活性化し, 基材からのアノード電流を高めた。このことにより, 皮膜と基材のアノード電流値の比を高め, 微小なピンホール欠陥まで正確に評価する方法を検討したので, その内容を報告する。

2. 実験方法

2.1 供 試 材

基材として, オーステナイト系ステンレス鋼 Steel A (25Cr-13Ni-0.9Mo-0.05C) および二相系ステンレス鋼 Steel B (25Cr-7Ni-3Mo-0.02C) を用いた。また, セラミック皮膜の特性を調べる目的で, 基材として石英ガラスも用いた。ステンレス鋼基材は, 前処理としてエメリ

* 第 38 回腐食防食討論会(北九州, 1991 年)で発表

** 〒297 茂原市東郷 1818 (1818, Togo, Mobara, Chiba, 297 Japan)

Table 1 Coating specification of the specimen

Specimen symbol*1)	Coating method	Coating material*2)	Film thickness (μm)
A-TN	Plasma CVD	TiN	2
A-TC1		TiC	1.5
A-TC2		TiC	5
A-AO		Al ₂ O ₃ /TiC	2/1.5
A-SC		SiC/TiC	1/1.5
A-SN		SiN/TiC	2/1.5
B-TN	Reactive Ion Plating	TiN	2
B-CN		CrN	2
B-SO		SiO ₂	3
B-AO		Al ₂ O ₃	3

*1) Substrate A:- Steel A ,B:- Steel B

*2) Upper layer / Base layer

一紙により # 1200 まで湿式研磨の後、アルミナ・バフ研磨による鏡面仕上げを行った。その後、Table 1 に示した各種セラミック皮膜をプラズマ CVD および反応性イオンプレーティングを用いて被覆し、試験に供した。

2.2 電気化学的測定法

2.2.1 アノード分極測定

試験片を一定時間、所定の電解液中で浸漬した後、アノード分極を行った。浸漬時間およびアノード分極条件

Table 2 Immersion and anode polarization condition

Electrolyte (deaerated solution)	1N HCl 1N HCl + 0.01M KSCN 1N H ₂ SO ₄ 1N H ₂ SO ₄ + 0.01M KSCN
Temperature(K)	303
Immersion time (sec)	6.0×10 ² , 3.6×10 ³ , 1.08×10 ⁴
Initial potential (V vs Ag/AgCl)	-0.35
Scanning rate(V/sec)	1.7×10 ⁻²

は Table 2 に示すとおりである。アノード分極の初期設定電位は、基材である Steel A および Steel B の腐食電位に近い -0.35 V (vs. Ag/AgCl) とした。

2.2.2 定電位測定

ピンホールの分布を調べるため、電解液として 1 N HCl+0.01 M KSCN 水溶液を使用し、一定時間 (3.6×10³ sec および 1.08×10⁴ sec) 浸漬した試験片について、アノード分極測定を行った後、試験片を定電位に保持し、ピンホールが目視観察できる程度まで腐食により孔を拡大させた。設定電位は試験片の活性状態で、より大きなアノード電流値が得られた電位 (-0.13 V vs. Ag/AgCl) とし、Steel A については 1 時間、Steel B については 3 時間保持した後、目視表面観察によりピンホールの数および分布を調べた。

Fig. 1 Anode polarization curves of ceramic films

Fig. 2 Effect of the electrolyte on the anodic polarization curve of the substrate Steel A
(1: 1 N HCl+0.01 M KSCN, 2: 1 N HCl, 3: 1 N H₂SO₄+0.01 M KSCN, 4: 1 N H₂SO₄)

3. 実験結果および考察

3.1 ピンホール欠陥率評価方法

3.1.1 電解液によるセラミック皮膜および基材のアノード分極挙動の相違

電気化学的測定法によって被覆材のピンホール欠陥率を評価するための予備実験として、皮膜および基材のアノード分極曲線を測定した。

石英ガラス上に成膜した導電性セラミックである TiN, TiC, CrN について、1 N HCl および 1 N H₂SO₄ 中、およびこれらの液に 0.01 M KSCN を添加した電解液中で、アノード分極を行った。その結果、得られたアノード分極曲線は、いずれの電解液中でも有意差が認められなかった。一例として 1 N HCl 中での測定例を Fig. 1 に示す。基材と被覆材のアノード電流値の比でピンホール欠陥率を評価する場合には、ピンホールにより露出した基材からのアノード電流値が、皮膜からのアノード電流値に影響されない程度、すなわち皮膜のもつアノード電流密度と基材のもつアノード電流密度の比が事実上の測定限界ピンホール率となる。TiN については約 0.8 V (vs. Ag/AgCl) 以上、TiC については約 0.3 V (vs. Ag/AgCl) 以上、CrN については約 0.2 V (vs. Ag/AgCl) 以上の電位で電流値が急上昇することがわかる。すなわち、これらの皮膜を被覆した材料では微少なピンホールを評価するためには、皮膜からのアノード電流密度が小さい低電位領域の方が有利であることがわかる。

次に、基材である Steel A および Steel B のアノード電流を同様の 4 種類の電解液中で求めた。その結果、Steel A, Steel B のいずれの鋼種とも同傾向のアノード分極曲線が得られた。一例として Steel A の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 1 および Fig. 2 より、基材の活性態域

と過不働態域で、基材と皮膜のアノード電流密度の比を比べた場合、いずれの電解液の場合でも活性態域の方が大きくなることがわかる。すなわち、これは導電性セラミック被覆材の場合、基材であるステンレス鋼の活性態域のアノード電流で評価した方が、より微少なピンホールまで評価できることを示している。そこで、本研究では基材の活性態域のアノード電流を用いてピンホール評価を試みた。

3.1.2 電解液による被覆材の電気化学的測定結果の相違

被覆材に対する電解液によるアノード電流の違いを検討するため、被覆材である A-TN および B-TN について、2.2 項で述べた 4 種類の電解液を用いて、腐食電位の経時変化および 3 時間浸漬後のアノード分極曲線を求めた。

(a) 腐食電位の経時変化

正確にピンホール率を求めるためには、ピンホールにより露出した基材表面に存在する酸化皮膜を除去し、表面を活性化させることが必要と考えられる。そのために、カソード処理する方法と長時間浸漬する方法があるが、カソード処理の場合、水素発生により皮膜が剥離する可能性があるため、長時間浸漬法を用いた。

A-TN を 3 時間浸漬したときの腐食電位の経時変化を Fig. 3 に示す。これより、1 N HCl+0.01 M KSCN 電解液を用いた場合、試験片の腐食電位は、短時間のうちに基材の活性態域まで低下するのに対し、1 N HCl を用いた場合には、試験片の腐食電位は基材の活性態域および不働態域を繰り返した。また、1 N H₂SO₄+0.01 M KSCN および 1 N H₂SO₄ を用いた場合には、腐食電位は 3 時間では基材の活性態域までは低下せず、基材の不

Fig. 3 Effect of the electrolyte on the corrosion potential of the coated specimen A-TN (1: 1 N HCl+0.01 M KSCN, 2: 1 N HCl, 3: 1 N H₂SO₄+0.01 M KSCN, 4: 1 N H₂SO₄)

Fig. 4 Effect of the electrolyte on the anodic polarization curve of the coated specimen A-TN (1: 1 N HCl+0.01 M KSCN, 2: 1 N HCl, 3: 1 N H₂SO₄+0.01 M KSCN, 4: 1 N H₂SO₄)

働状態にとどまった。このように、被覆材の腐食電位が、基材の活性状態まで低下することは、ピンホールにより露出した基材が活性化されることを示していると考えられ、正確にピンホール欠陥率を求めるには、基材の活性状態まで腐食電位が低下する必要があると考えられる。Fig. 3 より、1 N HCl+0.01 M KSCN が最も短時間にピンホール部を活性化すると考えられる。これは B-TN を用いた場合でも同様であった。このことから、腐食電位を短時間で基材の活性状態まで低下させる 1 N HCl+0.01 M KSCN を電解液として用いることが、ピンホールを正確に評価するために適していると考えられる。

(b) アノード分極曲線

A-TN をそれぞれの電解溶液に 3 時間浸漬した後、ア

ノード分極を行った。その結果を Fig. 4 に示す。これより、基材からの溶解電流として電流ピークが基材の活性状態で明瞭に認められるものは、電解液として 1 N HCl+0.01 M KSCN を用いた場合のみであり、これは Fig. 3 で、1 N HCl+0.01 M KSCN 電解液中で被覆材の腐食電位が基材の活性状態まで短時間のうちに低下したとよく対応している。また、1 N HCl+0.01 M KSCN 電解液だけが他に比べて大きなアノード電流を示すことは、より微小なピンホール欠陥まで評価するのに適していると考えられる。

以上の予備測定結果より、基材の露出部をより短時間で活性化し、かつ、より大きなアノード電流を示す 1 N HCl+0.01 M KSCN 溶液が電解液として最適であると

Fig. 5 Effect of immersion time on pinhole defect ratio (Open mark: cathode treatment at $-0.5\text{ V vs. Ag/AgCl}$, 30 sec)

判断した。

3.2 各種被覆材のアノード分極挙動

3.2.1 浸漬時間によるピンホール率の変化

ピンホール欠陥率（占有面積率）は、良好な再現性が得られた活性態域におけるアノード電流のピーク値を用いて次のように定義した。

$$\text{ピンホール欠陥率} = (\text{被覆材のピーク電流値} / \text{基材のピーク電流値}) \quad (1)$$

Table 1 に示した各種被覆試験片を $1\text{ N HCl} + 0.01\text{ M KSCN}$ の電解液中で 10 分間、1 時間および 3 時間浸漬した後にアノード分極し、式 (1) で定義したピンホール欠陥率を求めた。ここで、10 分間の浸漬では、基材の活性態域の電位まで十分に低下しないものがあったため、その試験片については $-0.5\text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ で 30 秒間カソード処理をした後、更に 10 分間浸漬した。10 分間の浸漬では腐食電位が一定値になりにくいことや、カソード処理によるピンホール部への影響を正確に把握できないため、参考値として取り扱うことにした。1 時間および 3 時間の浸漬については、浸漬開始後 20 分で腐食電位が基材の活性域まで低下しなかった B-CN および A-TC2 についてのみ、同様のカソード処理を施した後、所定の時間浸漬を行った。測定結果を Fig. 5 にまとめて示す。図中、カソード処理したものについては、シンボルを白ぬきで示した。これより、B-SO および B-AO 以外の試験片については、浸漬時間が 1 時間と 3 時間のものでもピンホール欠陥率は約 10 倍の増加範囲にとどまっており、浸漬時間 10 分間と 3 時間のデータを比較しても約 10 倍の増加範囲にとどまっている。一方、B-SO および B-AO については、浸漬時間が 1 時間と 3 時

間のものでもピンホール率はいずれの場合も約 20 倍、浸漬時間が 10 分間と 3 時間のデータを比較すると、それぞれ 260 倍および 5600 倍に増大している。このように、B-SO および B-AO が浸漬時間の増加によりピンホール率が急増した理由を検討するため、浸漬後の被覆表面観察を行った。浸漬前、1 時間浸漬後および 3 時間浸漬後の被覆表面の様子を Fig. 6 に示す。これより、浸漬前に小さな黒点に見えた箇所から電解液が侵入し、浸漬時間が 1 時間、3 時間と増すにしたがって、溶液侵入部の領域半径が増加していることがわかる。これより、溶液の基材と皮膜の界面への侵入が原因でピンホール欠陥率が増大したものと考えられる。次に、B-SO および B-AO の欠陥部近傍に容易に電解液が侵入した理由について皮膜の密着性を用いて定性的に考察を試みた。Table 3 は、用いた試験片のうち単層のものについて、スクラッチテスターを用いてその皮膜密着強度を調べた結果である。ここで、数値的には A-TC1 および B-SO が他の試験片の 1/2 倍、B-AO が 1/4 倍と低い値となっていることがわかる。しかし、スクラッチテスターのデータの性格上、膜厚が小さくなるほど測定される密着力が低くなる⁹⁾ことを考慮すると、A-TC1 の膜厚が B-SO の半分であることから、A-TC1 の皮膜の密着力は B-SO のものより大きいと考えられる。これらのことから、B-SO および B-AO の皮膜の密着力がほかのものに比べて著しく低く、部分的には皮膜と基材が密着していないことも考えられ、このことが原因で欠陥部から侵入した溶液が容易に基材と皮膜の間に広がったものと推察される。

以上のことを考慮すれば、耐食用途として、実用的なピンホール欠陥率を求めるには、1 時間以上浸漬した上

Fig. 6 Appearance of the coating surface after immersion test in 1 N HCl+0.01 M KSCN solution (immersion time: 0 sec, 3.60×10^3 sec, 1.08×10^4 sec)

Table 3 Adhesion force of the specimen

Specimen symbol	Adhesion force(N) ^{*)}	Film thickness (μm)
A-TN	1.96	2
A-TCI	0.98	1.5
B-TN	2.45	2
B-CN	2.45	2
B-SO	0.98	3
B-AO	0.49	3

*) Critical load measured with scratch tester

Fig. 7 Comparison of the appearance between A-TCI and A-SC after 1 hour immersion at -0.13 V vs. Ag/AgCl

で、評価する方が良好な結果が得られると考えられる。

3.2.2 ポンホール欠陥率とピンホール数の関係

本測定法で評価したピンホール欠陥率とピンホールを成長させて目視観察したピンホール数の相関を調べた。

Fig. 5 で 3 時間浸漬後のピンホール欠陥率を比較すると、プラズマ CVD により成膜したものについては、単層被膜の A-TCI および A-TN がほかの 2 層被覆のものに比べて、1 オーダー大きくなっていることがわかる。また、反応性イオンプレーティングにより被覆した B-TN はプラズマ CVD により被覆した A-TN に比べて、ピンホール欠陥率は約 15 倍大きくなっている。これらピンホール欠陥率が大きく異なる原因を、定電位保持によってピンホール径を大きくし、目視によりその分布および個数を観察することにより検討した。観察結果の一例を Fig. 7 に示す。これより、ピンホール欠陥率の相違は、ピンホールの個数に依存していると考えることができる。そこで次に、ピンホール欠陥率とピンホール数の関係を定量的に検討するため、プラズマ CVD により被

Fig. 8 Relationship between the pinhole defect ratio and the number of pinholes

覆した試験片について、浸漬時間が3時間のピンホール欠陥率およびピンホール数を比較検討した。結果をFig. 8にまとめて示す。この図より、TiCの単層被覆材(A-TCと表記)および第1層目のTiCの上に任意の1層を重ねて被覆した2層被覆材(A-X/TCと表記)はそれぞれの傾きをもって1本の直線に整理されることがわかる。すなわち、同一の被覆仕様材について、ピンホール欠陥率とピンホール数の間には比例関係があることがわかる。

以上のことより、同一の被覆仕様材であれば、ピンホール数とピンホール欠陥率の関係を事前に測定してあれば、ピンホール欠陥率を測定することにより、その被覆材のピンホール数を概推定できることがわかる。

4. 結 論

ステンレス鋼上にCVD, PVDを用いて成膜したセラミック被覆材のピンホール欠陥率定量評価法を提案した。電解液として1N HCl+0.01 M KSCNを用い、活性態域での被覆材および未被覆材のアノード電流のピーク値の比によってピンホール欠陥率を求める本方法の特徴は、次のようにまとめられる。

(1) ピンホールによって露出した基材表面を短時間で活性化させることから、より正確なピンホール欠陥率を求めることができる。

(2) 導電性セラミック被覆材において、皮膜からのアノード電流を最小に抑えられ、基材からのアノード電流を高めていることから、従来より測定できるピンホール欠陥率の限界値が小さい。

(3) 同一の被覆仕様材について、ピンホール数とピンホール欠陥率の関係を事前に測定してあれば、ピンホール欠陥率を測定することにより、その被覆材のピンホール数を概推定できる。

(Received April 22, 1992)

文 献

- 1) 小野昇一, 熊谷幹朗, 帆足興次, 川名淳雄, 市川博司: 第37回腐食防食討論会予稿集, B-111 (1990).
- 2) 伊藤 功, 小森唯志, 及川雄介, 橋本 操, 伊藤 毅: 第35回腐食防食討論会予稿集, A-305 (1988).
- 3) R. Ebara, H. Nakajima, T. Odohira, T. Wada & M. Hatano: Proceedings of the Sixteenth Turbomachinery Symposium, 3 (1988).
- 4) 梶村治彦: 腐食防食 '90 予稿集, B-201 (1990).
- 5) 高谷泰之, 富田友樹, 土井哲也, 原田良夫, 中平宏: 第84回腐食防食シンポジウム資料, 65 (1990).
- 6) 斉藤正弘, 伊藤義康, 柏谷英夫: 溶接学会全国大会講演概要集, 309 (1990).