白金対極とのカップリング条件下における電気化学測定 によるプラズマ CVD コーティング膜の欠陥評価*

新田 誠司**, 木村 雄二***

** 工学院大学大学院

*** 工学院大学工学部

Evaluation of Defects in Plasma CVD Coating Film by Electrochemical Measurements under Coupling Condition with Pt Counter Electrode*

Seiji Nitta** and Yuji Kimura***

** Graduate School, Kogakuin University,

*** Department of Chemical Engineering, Kogakuin University,

Corrosion resistance of TiN-coated stainless steel by drying coating process is extremely influenced by the existence of various defects in the thin films, such as pinhole defects. Recently, the critical passivation current density (CPCD) method have been frequently used for evaluating the defect ratio (pinhole-ratio) from among various tests employing electrochemical methods. However, CPCD method showed much difficulties when applying to plasma CVD film, because relatively large scale spalling-off of the coated film was recognized after the electrochemical test. In this study, a new method, in which potential and current density changes were measured under coupling condition between specimen and counter electrode of Pt, was proposed for conducting less destructive electrochemical testing. Testing method under coupling condition was less destructive than CPCD method, for causing little peeling off in coated film. Therefore, good correspondence between the defect region in coated film and the penetrated area of it to cause substrate corrosion by electrochemical test was recognized. Also in this coupling test method, the pinhole-ratio R_a of coating can be determined quantitatively from the quantity of electricity Q_a through evaluating corrosion pit morphology.

Key words : pinhole-ratio, CPCD method, under coupling condition, plasma CVD, TiN-coating film

1. 緒 言

近年、ステンレス鋼などの金属材料の耐食性を改善するために、PVD ならびに CVD 法によるドライコーティング膜の被覆技術^{1), 2)}が数多く研究されている。例えば、TiN は、硬度が高く耐摩耗性に優れ、また金に類似した色彩を持つなど数多くの特徴を有することから、材料表面の高機能、多機能化を兼ね備えた耐食性コーティング材^{3), 4)}として注目されている。

しかしながら、通常、ドライコーティング膜は成膜時のプロセス条件を最適化した場合でも依然として多くの欠陥を含むことから、環境遮断効果に問題があり、これによって腐食環境下での素地金属の耐食性を改善、維持することに対して困難を伴うことが少なくない。ここで、これら薄膜内における欠陥の中で最も多く見られ、そしてコーティング膜の耐食性を実質的に決定しているのが、ピンホールと呼ばれる貫通型の欠陥であることが指摘されている⁵⁾。したがって、このようなピンホール欠陥を定量的に評価する手法が必要となるが、現在提案されている代表的な欠陥評価法としては、臨界不動態化電流密度 (Critical Passivation Current Density : CPCD) 法⁵⁾などが挙げられる。

* 腐食防食 '94 (つくば, 1994 年), 第 41 回腐食防食討論会 (松山, 1994 年) で一部発表

,* 〒163 東京都新宿区西新宿 1-24-2 (1-24-2, Nishishinjuku, Shinjuku, Tokyo, 163 Japan)

一方、電気化学測定法の中でも、自然電極電位の経時変化の測定は系を乱すことが少なく過大な電流が流れることによる腐食溶解をできるだけ抑制するという意味あいから、より非破壊的であるために合理的な手法であるが、これと同時に、自然腐食に近い状態すなわち白金対極とのカップリング条件下において電流密度の変化をも測定する手法をこれまで筆者らは提案し、種々のコーティング被覆材の腐食特性の評価^{9),7)}への適用を試みてきた。本報では、同手法を用いたドライコーティングの欠陥評価法を提案し、前述の CPCD 法と比較検討を行うことにより各々の手法の特徴を明らかにすることを通じて、同手法が CPCD 法に比較して基材の腐食溶解ならびにコーティング膜の局部破壊を抑制しながら欠陥評価を可能とする優れた手法であることを明らかにしたので、これらについて述べる。

2. 実験方法

2.1 供試材

基材には Table 1 に示す化学組成を有する SUS 304 鋼を用い、成膜を行う面はエメリー紙により #2,000 まで研磨した後、0.3 μm の研磨用アルミナ懸濁液によって鏡面に仕上げた。なお、一部研磨傷を残留させて、表面の凹凸の状態を変化させたものも同時に用意した。

続いて、Table 2 に示す成膜条件でプラズマ CVD 法により、約 5 μm の同じ膜厚を有し膜の表面形態の異なる 2 種類の TiN 被覆 SUS 304 鋼材を準備した。すなわち、双方の試験片とも約 5 μm という比較的厚い膜厚の

ため、基材に直接貫通した欠陥、つまりピンホール欠陥の存在は極めて少ない⁸⁾ものであると予想されるが、基材の粗さに依存したコーティング膜表面の凹凸の程度に差異があるので、便宜上表面粗さの粗い方を表面形態が粗、比較的平坦な方を表面形態が滑の試験片と呼ぶことにする。これら試験片の欠陥評価試験前の TiN 薄膜の表面形態を Fig. 1 に示す。表面形態が滑のものは、ほとんどが 20 μm 以下の欠陥が存在するだけでその数は極めて少ないが、表面形態が粗のものは、場所によってはコーティング表面の荒れが顕著なところがあり、膜が盛り上がった形態を示している。このように 2 種類の試験片において皮膜表面の形態に差異が生じる理由としては、他の成膜条件はまったく同じなので、下地金属の表面粗さ⁹⁾が影響しているものと考えられる。これらの差異が生ずる可能性を示唆する事実として、例えばステンレス基材における硫化物系介在物の存在が皮膜欠陥の原因になるなど、素地金属表面の欠陥を受け継いで皮膜中の欠陥が形成されることが報告されている^{3), 4), 10)}。したがって、下地金属の研磨状況に差異がある本試験片では、その下地金属の欠陥の履歴を受けて皮膜表面の形態に差異が生じたものと考えられる。

2.2 欠陥面積率の評価方法

セラミック被覆材の耐食性ならびに膜中に存在する欠陥の程度を検討するために、0.5 M-H₂SO₄+0.05 M-KSCN 水溶液中での臨界不働態化電流密度法 (CPCD

Table 2 Coating specification of the specimen used.

Pressure (Pa)	133.3
Substrate temperature (K)	973
RF power (W)	400
Gas flow (vol.%)	N ₂ :79 H ₂ :19 TiCl ₄ :2

Table 1 Chemical composition of SUS 304.

Elements	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
w.t.%	0.050 0.070	0.34 0.55	0.99 1.18	0.028 0.032	0.003 0.025	8.40 8.66	18.11 18.37	Bal.

Fig. 1 BSE morphologies of the defects recognized in TiN coating film before electrochemical test.
(a) Surface topography ; rough, (b) Surface topography ; smooth

Fig. 2 Schematic block diagram for potential and current density measurements under coupling condition with Pt counter electrode.

法) ならびに KSCN 濃度のみを適度に変化させた 0.5 M-H₂SO₄+KSCN 水溶液中において, Fig. 2 に示した 3 電極方式による白金対極 (板状サイズ: 10×10 mm) とのカップリング条件下で, 対極と基材との間に流れる電流密度ならびに基材の電極電位の経時変化を測定する方法 (以下においてはカップリング条件下での電気化学測定法と称する) の 2 種類の電気化学的手法を用いた。溶液は 60 分間以上窒素ガスで脱気した状態で使用し, 実験中溶液温度は 25±1°C に保持した。なお, CPCD 試験は電位掃引速度 20 mV/min, 電位掃引範囲 -0.5~+0.4 V の測定条件で行った。

白金対極とのカップリング条件下における電気化学試験後の試験片については, 測定表面 (面積: 1 cm²) に対して光学顕微鏡の 400 倍程度で観察される腐食ピット各々を撮影し, 写真上での腐食痕の投影面積から等価直径を求めた。さらに, 走査型レーザー顕微鏡 (レーザーテック製 1 LM 21) により腐食ピットの等価直径と深さの関係を求めた。また, CPCD 法ならびにカップリング条件下での電気化学測定後の双方の試験片表面を走査型電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製 JSM-T 330) ならびに走査型プローブ顕微鏡 (AFM: セイコー電子工業株式会社製 SPA 300) によって詳細な微視組織観察を行い, 欠陥評価試験後の薄膜表面における欠陥部分の腐食状況を調べた。

Fig. 3 Change of potential under coupling condition with time in corroding solutions with different concentrations of KSCN.

Fig. 4 Change of current density under coupling condition with time in corroding solutions with different concentrations of KSCN.

3. 実験結果及び考察

3.1 腐食試験溶液濃度の決定

カップリング条件下の電気化学測定法において, 電解溶液は CPCD 法に用いられている H₂SO₄+KSCN 系水溶液を用いた。すなわち同試験溶液の特徴としては, ステンレス鋼の鋭敏化度を検出するための電気化学的活性化法 (EPR 法) に用いられていることから明らかなように, KSCN の存在によってピンホール欠陥部などを通じて溶液と接触している金属基材を迅速かつ適度に活性化することに適している点が挙げられる。また, 外部電源を用いず, 電位を印加していない同手法においては, アノード側の電位を印加する CPCD 法に比較してよりマイルドな試験法であるので, 皮膜の欠陥部分における局所的な腐食溶解を促進する CPCD 法に比べより KSCN 濃度を高くする必要があるものと考えられるので, この点に関して検討した結果を Fig. 3 ならびに Fig. 4 に示す。これらによると, 本実験で用いた試験片のように約 5 μm という比較的厚い膜厚を有する場合には 0.1 M の濃度の KSCN を含む 0.5 M-H₂SO₄ 水溶

Fig. 5 Anodic polarization curves of specimens in 0.5M-H₂SO₄ solution contained 0.05 M-KSCN at 298 K.

液環境下において、試験時間として設定した 120 分以内で一定時間後に電流密度ならびに電極電位の値がそれぞれ活性な状態に推移することを示し、これらの変化量が十分に検出されることから、約 5 μm の厚みのコーティングに対しては 0.1 M 程度の KSCN 添加濃度が適正であることを示唆しているものと思われる。したがって、さらに膜厚が薄く、欠陥を多く有する場合には、KSCN 濃度を少しうすくするなどの再検討が必要となるものと考えられる。なお、1 試料に対する測定時間については、JIS に規定される孔食電位測定¹¹⁾に要する時間と同程度に迅速であり、かつ正確な欠陥評価の行えることを考慮し、前述の 120 分に設定した。

3.2 CPCD 法ならびにカップリング条件下での電気化学測定法により得られた腐食データの特徴

はじめに、本実験で使用した基材の粗さに依存し、欠陥の存在状態の異なる 2 種類の厚み 5 μm の TiN 被覆 SUS 304 鋼の欠陥評価を CPCD 法を用いて行った結果を Fig. 5 に示す。その結果、表面形態が粗の試験片の方が滑のものに比較して数百倍大きな電流密度のピーク値を示した。続いて、これら 2 種類の試験片に対して、白金対極とのカップリング条件下における白金対極と試験片との間に流れる電流密度ならびに試験片の電極電位の経時変化の測定を行った結果を Fig. 6 (a) ならびに Fig. 7 (a) に、また同図中の実線で囲まれた箇所の拡大図を Fig. 6 (b) ならびに Fig. 7 (b) に示す。ここで、試験片 No. 9 では測定時間中ほとんど電流が検出されなかったが、Fig. 6 (a) および Fig. 7 (a) の矢印で示した部分において 0.05 μA 以下の微小電流が測定された。試験片により個体差はあるものの、表面形態が

Fig. 6 Change of current density of specimens under coupling condition with time. [Fig. 6 (b) corresponds to area □ shown in Fig. 6 (a)]

粗の試験片のほうが容易に活性化（急激に電流密度が増加し、電極電位が卑側に移行する状態）する傾向が示された。なお、CPCD 法による欠陥評価においても最大 2 桁のオーダーで欠陥面積率の値がばらつくことが報告されている¹²⁾ので、カップリング条件下での電気化学的測定法がデータの再現性の点で少なくとも前者と同程度以上の精度を有しているものと考えている。

前述の結果より、これらの 2 種類の手法により得られた測定データそれぞれは、薄膜中の欠陥の存在状態に依存した同様な対応関係を示すことがわかった。すなわち、CPCD 法によって欠陥面積率の高いと判断された試験片は、カップリング条件下における電気化学測定法においても、活性化されやすいという傾向が示された。したがって、CPCD 法においては、臨界不動態電流密度の値（分極曲線のピーク値）あるいは活性溶解電気量によって欠陥面積率を評価⁵⁾するのに対し、カップリング条件下における電気化学測定法は活性化に至るまでの時間ならびに活性化後の任意の一定時間の間に流れる電気量という 2 種類のパラメータにより、欠陥の存在状態のみならず活性化速度までが同時に評価可能になるものと考えられる。

Fig.7 Change of potential of specimens under coupling condition with time. [Fig. 7 (b) corresponds to area □ shown in Fig. 7 (a)]

3.3 試験法の差異ならびに皮膜欠陥の存在の程度が腐食形態に与える影響

欠陥評価試験では、当初から存在する欠陥部に対応した形で腐食ピットを生成させることが必要ことから、同手法により正確な欠陥評価が行われているか否かについては各々電気化学試験後の腐食ピット形態の観察により判断されなくてはならない。

そこでまず、CPCD 法による測定ならびにカップリング条件下における電気化学測定後に観察される代表的な腐食損傷形態を Fig. 8 ならびに Fig. 9 に示す。その結果、CPCD 試験後に見られる腐食形態は、薄膜中の欠陥の存在程度ならびに皮膜表面の粗さによって異なっていることが明らかとなった。すなわち、皮膜表面が滑らかで、存在する欠陥の少ない試験片 (CPCD-No. 2) では Fig. 8 (a) に示されるような膜の剥離が起これ、初期欠陥サイズ以上に腐食ピットのサイズが拡大した場所が 20 点ほど確認された。それに対して皮膜表面の凹凸の激しい試験片 (CPCD-No.1) には、Fig. 8 (b) のように皮膜の欠陥部に対応してクラックの発生が観察されたが、その進展挙動は健全部に比べてくぼんだ欠陥内で停止した形態を示した。また、超音波洗浄によって欠陥部に対応した部分の薄膜を取り去ると、欠陥寸法を超えない程度に下地金属の腐食溶解が発生していることを確認できた。したがって、表面形態が粗の試験片にお

Fig.8 Morphologies of corrosion damage observed by SEM after electrochemical tests.

- (a) Surface topography ; smooth, CPCD method
- (b) Surface topography ; rough, CPCD method
- (c) Surface topography ; rough, electrochemical measurements under coupling condition

いては CPCD 法によって十分に精度の良い欠陥評価が可能であると予想される。

一方、カップリング条件下における電気化学測定後の腐食損傷は欠陥面積率の大小にかかわらず、当初より試験片に存在する欠陥にほぼ対応した様相を示していた。すなわち、Fig. 8 (c) に示すように表面形態が粗の試験片 (No. 6) では当初より存在する欠陥の範囲内の皮膜の局所的な剝離を伴う基材の腐食溶解が進行したものであった。また表面形態が滑の試験片においても、当初より試験片に存在する欠陥にほぼ対応した腐食損傷形態を示しており、さらに、大部分の欠陥寸法が $10\mu\text{m}$ 以下と微小なものであり、その数も極めて少なかった。ここで、試験片 No. 9 に比べ活性化までの時間が短く、計測された電流量が多かった試験片 No. 8 は、等価直径 $100\mu\text{m}$ 以上の寸法の腐食ピットが 4 点観察される点で試験片 No. 9 と異なっているが、この結果は欠陥の少ない緻密な膜においては数個の寸法の大きな欠陥の存在に被覆材の腐食特性が支配されることを示していると

Fig. 9 AFM micrographs of corrosion damage observed in the film with low pinhole-ratio after electrochemical measurements under coupling condition.

(a) Pinhole-defect (b) Non-penetrating defect (depth < 1.5 μm) (c) Swelling region

考えられる。

次に、欠陥面積率小の試験片に存在する大部分の欠陥寸法が 10 μm 以下であるので、ナノオーダーの測定が可能な AFM を使用したより詳細な観察を行い、電気化学試験後に膜の剝離、割れの生じないことを確認した結果を Fig. 9 に示す。この際に観察される欠陥部分の形態は、(a) 基材まで貫通した腐食痕、(b) くぼみ状ではあるが基材まで貫通していない欠陥、そして (c) 凸状に盛り上がった形態を示す欠陥の 3 種類に分類された。これらの中で、基材の腐食に直接関与する欠陥は (a) のみであり、したがって、光学顕微鏡レベルの低倍率観察により欠陥と判断される部分すべてが必ずしも現実に基材の腐食に関与しているものではないことが明らかとなった。

以上のことより、CPCD 法に比べカップリング条件下による電気化学試験の方が過大な皮膜の割れや剝離を生じさせない点で、皮膜に試験前から存在する欠陥に起因する腐食損傷のみを検討することに適した、より穏やかな試験法であると考えられる。

3.4 欠陥面積率の評価

前節までにおいて、白金対極とのカップリング条件下での電気化学測定がプラズマ CVD 皮膜中に試験前から存在する欠陥の評価に対して、極めて有効な手法であることを明らかにした。一方、本実験で使用したプラズマ CVD 膜のように電気化学試験後に皮膜の割れ、剝離が生じ、試験後に皮膜の損傷が拡大し試験前の欠陥形態と著しく異なる場合には、CPCD 法の適用に際してこの点の補正を行う必要が生ずるものと考えられる。

そこで、白金とのカップリング条件下における電気化学測定法により求められる電流密度の経時変化の測定データを利用したドライコーティング膜中の欠陥の定量的な評価手法を以下のように提案する。

すなわち、ファラデー則により、金属の腐食量を W (kg)、このとき流れた電流を I (A)、時間を t (s) とす

れば、

$$W = kIt = (M/nF)It \quad (1)$$

で表わされる。ここで比例定数 k は電気化学当量であり、 M はモル質量 (kg/mol)、 n はイオン価数、 F は Faraday 定数である。

また、さらに腐食量 W は i 番目の腐食ピットの試験片表面への投影面積 A_i (dm²) ならびに腐食ピット深さ d_i (μm) とすると、

$$W = \rho \sum_{i=1}^n a_i A_i d_i \quad (2)$$

ここで、 a_i : i 番目の腐食ピットの形状補正係数

ρ : 密度 (kg/m³)、 n : 腐食ピットの総数

とも表せられる。したがって、すべての腐食ピットが相似的な形態を示す場合に

$$W = \rho a \sum_{i=1}^n A_i d_i \quad (3)$$

となり、かつ、変数である腐食ピットの投影面積 A と腐食ピット深さ d の関係が明らかとなれば、電流量 $Q = It$ すなわち腐食量 W の値により腐食ピットの投影面積 A の評価、換言すればドライコーティング膜に存在するピンホール欠陥面積率の定量的評価が可能となるであろう。

そこで、走査型レーザー顕微鏡を使用してピットの投影面積を円として求めた腐食ピットの等価直径 $2r_{eq}$ と腐食ピット d の最大深さとの関係を検討した結果を Fig.10 に示す。これによると、カップリング条件下で生成した腐食ピットの寸法の増加に伴って、腐食ピットの最大深さの増加が認められるようなほぼ直線的な関係が示された。また、同図中に CPCD 法による腐食試験後の結果 (□で記入) も並記したが、この結果は前述の腐食ピット寸法と最大深さの関係から下側にずれる傾向を示した。これは、腐食ピット発生箇所において欠陥部周囲の皮膜が局部的に剝離することによって腐食溶液が侵入し皮膜と基材の界面方向に腐食が進行したため、結

Fig. 10 Relationship between pit diameter and pit depth.

Fig. 11 Relationship between detected quantity of electricity Q_a and pinhole-ratio R_a .

果として腐食ピットの等価直径に対する深さの比はカップリング条件下での結果と比較して小さくなったものと解釈できよう。

そこで、白金対極とのカップリング条件下における電気化学測定法の電流-時間曲線から得られる電気量 Q_a と光学顕微鏡を使用し試験部全表面積 1 cm^2 上の腐食ピットの分布状態を計測することによって求めた欠陥面積率 R_a の両者を両対数グラフにプロットすると Fig. 11 に示すような相関関係を見出すことができ、電気量 Q_a による薄膜の欠陥面積率の定量的評価が可能となる。

次に Fig. 11 に示した相関関係の妥当性を検討するために、式(1)、(3)ならびに Fig. 10 の関係を使用して、試験面積 1 cm^2 上の光学顕微鏡によって観測される腐食ピットの分布状態から電気量 Q_a' を算出して得られた関係を Fig. 12 中の実直線として示す。ここでイオン価数 n の値は Fe, Cr, Ni がそれぞれ Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} のイオンとして溶解すると考え^{13), 14)}, Table 1 の化学成分から平均的なイオン価数として $n=2.18$ を求めて計算に用いた。そして、アノード溶解量 W の値は、腐食ピットの形状を試験片表面への投影図形が半径 r (μm) の円で、その深さを d (μm) とする半楕円状の回転体であると仮定して、 $W = (2/3)\pi\rho\sum_{i=1}^n r_i^2 d_i$ (kg) として計算し、さらにモル質量 $M=0.0552$ (kg/mol),

Fig. 12 Relationship between detected quantity of electricity Q_a and corrected pinhole-ratio R_a' .

Faraday 定数 $F=96500$ (C/mol), 密度 $\rho=7782$ (kg/ m^3) としている。Fig. 11 ならびに Fig. 12 中の相関関係は、欠陥面積率 R_a の大きな領域ではほぼ一致しているが、 R_a の値が小さくなるに従って両者の差異が大きくなることを示した。したがって、この事実は光学顕微鏡により観察される皮膜の欠陥すべてを対象として式(1)により求めた電気量 Q_a' の値が著しく過大に評価されることを示唆している。

この理由として、試験片 No. 9 には Fig. 9 (a) に示した基材まで貫通した寸法 $10 \mu\text{m}$ 以下の腐食痕のみならず、Fig. 9 (b), (c) に示したように腐食に直接関与していない、同じく寸法 $10 \mu\text{m}$ 以下の非貫通型の欠陥が数多く存在することが考えられよう。そこで、400 倍の光学顕微鏡による観察からは腐食の進行に関与する皮膜中の欠陥であると判断される部分を無作為に 40 点サンプルとして取り上げ、これらすべてに対して前述の Fig. 9 と同様な詳細な AFM 観察を行った結果、Fig. 9 (a) に対応する貫通型の腐食ピットを現実形成しているものはその内の 7.5% に対応する 3 ヶ所のみであることが明らかとなった。したがって、光学顕微鏡観察により求めた欠陥面積率 R_a は、実際に生じている腐食ピットの分布状況を式(1)、(3)に当てはめて計算から求めた欠陥面積率 R_a' に比べ、現実の腐食に関与しないものまで評価対象にしたために欠陥面積率 R_a の過大な評価が行われたものと考えられる。そこで、欠陥面積率の大小に対応する試験片 No. 6 と No. 9 の両試験片で実測した電気量 Q_a に対して Fig. 12 の相関関係から求めた欠陥面積率 R_a' ならびに光学顕微鏡によるその実測値 R_a の両者をまとめて Table 3 に示した。その結果、コーティング皮膜の欠陥面積率が最大の領域に対応する試験片 No. 6 ではこれらの値の対応が確認され、欠陥面積率が小である試験片 No. 9 の場合には R_a' の値は R_a の約 8.8% となった。この結果は、40 点のサン

Table 3 Comparison of Pinhole-ratio of R_a determined by microscopic observation with that of R_a' corrected by calculated quantity of electricity Q_a' .

	Rough surface (No.6)	Smooth surface (No.9)
Pinhole-ratio R_a determined by microscopic observation	0.139% [▲]	0.0102% [□]
Pinhole-ratio R_a' corrected by calculated Q_a'	0.180% ^{▲*}	0.0009% ^{□*}

ルから判断した貫通型腐食ピットの割合である7.5%とはほぼ対応関係が認められることを示唆するものである。

したがって、白金対極とのカップリング条件下における電気化学測定により実測される電気量 Q_a に対して分布する腐食ピットの形態を考慮に入れた考察からコーティング皮膜の欠陥面積率 R_a' を評価する手法 (Fig. 12 を検量線として利用) は、欠陥面積率の大小にかかわらず皮膜に存在し現実に腐食に関与する可能性の高い欠陥の存在率を定量的に評価する手法として有用であることが示された。また、平滑な基材表面にプラズマ CVD 法により形成された厚さ $5\mu\text{m}$ 程度の TiN 薄膜はピンホール欠陥を 0.0001% 程度しか含まない緻密な膜であることが確認された。

4. 結 言

白金対極とのカップリング条件下における電流密度と電極電位の経時変化の測定法を用い、ドライコーティング膜の欠陥評価への適用を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) CPCD 法に比べカップリング条件下における電気化学測定法のほうが過大な皮膜の割れや剝離を生じさせない点で、皮膜に試験前から存在する欠陥に起因する腐食損傷のみを検討することに適した、より穏やかな試験法である。

(2) 膜厚が $5\mu\text{m}$ 以上を有し、かつ緻密な構造のプラズマ CVD 皮膜中に存在する欠陥は $10\mu\text{m}$ 以下の微

小なサイズのものが大部分であった。したがって、光学顕微鏡レベルによる腐食損傷形態の観察では現実に腐食に関与した欠陥のみの分別は困難であり、これがカップリング条件下における電気化学測定後に光学顕微鏡観察により求めた欠陥面積率の過大評価の原因となる。

(3) 3次元観察の可能な AFM を使用して腐食に直接関与した欠陥のみを分類し、その割合を考慮した電気量と欠陥面積率との関係を見出すことで正確な皮膜の欠陥評価が可能となった。

謝 辞

本実験の実施にあたり、レーザー顕微鏡による観察にご協力いただきました (株) レーザーテック小堀めぐみ氏に感謝の意を表する。

(Manuscript received February 5, 1996 ;
in final form May 7, 1996)

参 考 文 献

- 1) 竹田博光:「セラミックコーティング」, 日刊工業新聞社, (1988).
- 2) 麻蒔立男:「薄膜作成の基礎 (第2版)」, 日刊工業新聞社, (1991).
- 3) 滝沢貴久男, 今井八郎:熱処理, **31**, 292 (1991).
- 4) 滝沢貴久男:材料科学, **30**, 70 (1993).
- 5) 杉本克久:「第95回 腐食防食シンポジウム資料」, p.1 (1993).
- 6) 木村雄二, 矢ヶ崎隆義, 吉岡寿扇, 金沢 基:材料, **41**, 945 (1992).
- 7) 木村雄二, 伊藤晃数:「腐食防食'93講演集」, p.225 (1993).
- 8) 梶村治彦:「第95回腐食防食シンポジウム資料」, p.46 (1993).
- 9) 大村敏夫, 松田史郎:「第95回腐食防食シンポジウム資料」, p.20 (1993).
- 10) 腐食防食協会編:「材料環境学入門」, p.127, 丸善 (1993).
- 11) JIS G 0577 (1981), ステンレス鋼の孔食電位測定法
- 12) 杉本克久:「第105回腐食防食シンポジウム資料」, p.11 (1995).
- 13) 吉井紹泰, 久松敬弘, 松村義一:日本金属学会誌, **35**, 633 (1971).
- 14) 木村雄二, 矢ヶ崎隆義, 国尾 武:日本機械学会論文集 A 編, **50**, 33 (1984).