スパッタリング法で作製した酸化物積層被覆鋼の孔食特性*

原田浩一郎**, 増田 正 孝***, 林 安 徳***

** 九州大学 大学院 工学研究科

*** 九州大学 工学部 材料工学科

Property of Pitting Corrosion of Steels Coated by Layered Oxides with Sputtering Method*

Koichiro Harada**, Masataka Masuda*** and Yasunori Hayashi***

** Graduate school, Kyushu University

*** Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University

Double-layer coated films consisting of oxides, which possess different pH_{pzc} , were deposited on stainless steels using RF magnetron sputtering method. To investigate the effect of the coating order of these oxides on pitting property, anodic polarization measurements in buffer solutions containing $1.0 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ and SIMS analysis were performed. The solution pH was adjusted between the values of pH_{pzc} of both oxides so that one has positive surface charge and the other has negative surface charge.

In the case of the specimens composed of Al_2O_3 and TiO_2 as well as SiO_2 and Al_2O_3 , higher pitting resistance is obtained for the specimens whose upper layers possess lower value of pH_{pzc} than lower layers. In the double-layer coated films, the distribution of chloride ions is assumed to depend on the coating order by the effect of surface charge. However, chloride ions as impurities were found to concentrate in the films originally. Therefore, the accurate change of the distribution of chloride ions that immigrate into defects from the solution was not observed in the cause of the background formed by impurities.

Key words : double-layer film, pH_{pzc} , surface charge, sputtering, chloride ion, pitting corrosion, coating order.

1. 結 言

ステンレス鋼は通常、その表面に不動態皮膜を自発的に形成することによって高い耐食性を得ている。さらに苛酷な環境下での使用を可能にするために PVD (物理蒸着法) や CVD (化学蒸着法) といったドライプロセスによる人工皮膜コーティングが試みられている。ドライプロセスにおいては、皮膜材料にほとんど制約がなく、皮膜設計が容易となっており、用途に応じた製品設計を可能にする表面処理法として注目されている¹⁾。特にスパッタリングの場合、耐食性の高いセラミックスを 300°C 以下の低温で成膜することができ、大面積の成膜が可能であることから、工業化に適しているといえる。しかしながら、これらの皮膜中には種々の欠陥が存在する。なかでも貫通型のピンホール欠陥は素地の溶解を引き起こす起点となるため、コーティング材料の耐食性の低下を招く原因となっている。皮膜の厚膜化によってこのようなコーティング膜の欠陥を減少させることは可能である^{2),3)} が、欠陥を無くすことは極めて困難であり、欠陥を含む皮膜においても耐食性を高める技術が必要である。

林ら⁴⁾ は、RF マグネトロンスパッタリングを用いて、ステンレス鋼上に酸化物を積層被覆することで単層被覆の場合よりも皮膜欠陥が減少し、下地の腐食を抑制する

傾向が見られることを報告している。杉本ら^{5),6)} は MO-CVD によって作製した異種酸化物の二層皮膜及び三層皮膜、四層皮膜の防食特性を評価している。また林ら^{7),8)} は、表面電荷が零となる零電荷 pH (以下 pH_{pzc} と表す) が異なる酸化物をステンレス鋼上に二層に被覆すると、より小さい pH_{pzc} の酸化物を上層に被覆した方が硫酸溶液中での不動態保持電流密度が小さくなり、耐食性は向上する傾向を見出ししている。

皮膜における pH_{pzc} の値は腐食現象に重要な役割を果たすと考えられており⁹⁾、溶液の pH がこの値より小さいとき、膜の表面電荷は正となりアニオン選択性を示し、逆に溶液の pH がこの値よりも大きいときは、膜の表面電荷は負となり、カチオン選択性を示す。佐藤¹⁰⁾⁻¹²⁾ らは、腐食生成物がアニオン選択性層とカチオン選択性層によるバイポーラ挙動^{13),14)} を示すことによって、金属の腐食に影響を与えることを指摘し、不動態皮膜もバイポーラ性膜の構造を持っていることを報告している。

本研究では、ステンレス鋼の高耐食化に関する研究の一環として、RF マグネトロンスパッタリングを用いて pH_{pzc} が異なる酸化物をステンレス鋼上に積層被覆させた二層膜試料を作製し、孔食特性においても積層順序の違いによる効果が現れるかを調べることを目的としている。

2. 実 験 方 法

2.1 試料の作製

電源周波数 13.56 MHz の三元 RF マグネトロンスパ

* 第 46 回材料と環境討論会 (福岡, 1999 年) で発表

**** 〒 812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka, 812-8581 Japan)

Table 1 Deposition conditions of RF magnetron sputtering for oxides.

Target	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , SiO ₂
Substrate	SUS410
Deposition conditions	Atmosphere Ar
	Temperature Ambient
	RF power 150 W
	Pressure Al ₂ O ₃ , SiO ₂ : 1.33Pa
	TiO ₂ : 0.67Pa
	Pre-sputtering 5min
	Film thickness 400nm/400nm
	Base pressure < 6.7×10 ⁻⁴ Pa
	Distance to substrate from target 60mm

Table 2 Composition and pH values of the test solutions.

Oxide film	Solution	pH
Al ₂ O ₃ , TiO ₂	0.1kmol/m ³ H ₃ BO ₃ + 0.005kmol/m ³ NaOH + 1.0kmol/m ³ NaCl	7.3
TiO ₂ , SiO ₂	0.3kmol/m ³ H ₃ BO ₃ + 1.0kmol/m ³ NaCl	4.3
SiO ₂ , Al ₂ O ₃	0.09kmol/m ³ KH ₂ PO ₄ + 0.01kmol/m ³ NaOH + 1.0kmol/m ³ NaCl	5.4

ッターリング装置（日本真空技術(株)，BC 2227）により，Table 1 に示す成膜条件下で成膜を行った．ターゲットは Al₂O₃，TiO₂，SiO₂（アルバックマテリアル社製）を用いて，ステンレス鋼（SUS 410）を基板として Ar ガス雰囲気中で成膜を行った．基板はエメリー紙 #2000 まで使用して研磨した後，研磨用アルミナ懸濁液（平均粒径 0.3 μm）を用いてバフ研磨，鏡面仕上げを行い，スパッタに供した．なお，スパッタ前には，アセトン中で超音波洗浄により脱脂を行った．また，成膜中の基板温度制御は行っていない．

本文中において，例えば基板上に下層が TiO₂，上層が Al₂O₃ の順に被覆した試料は Al₂O₃/TiO₂ と表示し，基板である SUS 410 の表示は省略している．

2.2 孔食特性の評価

孔食特性に及ぼす積層順序の影響を調べるため，動電位アノード分極及び定電位アノード分極により積層順序の異なる試料で比較を行った．これらの測定に用いた溶液は Table 2 に示す 1.0 kmol/m³ の NaCl を含む緩衝溶液である．溶液の pH はそれぞれの酸化物の組み合わせについて，2 つの酸化物の pH_{pzc} の中間になるように設定した．ここで，本実験で用いた pH_{pzc} の値は Al₂O₃ = 9.11⁵⁾，TiO₂ = 5.3^{15),16)}，SiO₂ = 2.2¹⁵⁾ である．このようにすると，Fig. 1 で示した溶液の pH と表面固定電荷の関係より，例えば Al₂O₃ と TiO₂ の組み合わせの試料では，溶液の pH が 7.3 であることから，pH_{pzc} がより大きい Al₂O₃ は正の表面電荷を，pH_{pzc} がより小さい TiO₂ は負の表面電荷を持つと考えられる．他の組み合わせにおいても同様に表面電荷の正負が分かる溶液 pH を選んだ．

分極測定に用いたすべての試料は，面積 1 cm² を残してシリコンシーラントで絶縁被覆し作用電極とした．対極電極には Pt 板を，参照電極には Ag/AgCl（飽和

Fig. 1 Schematic of relationship between fixed charge on oxide surface and solution pH. Vertical lines show pHs of test solutions.

KCl) 電極を用いた．以後，すべての電極電位は本参照電極基準として示す．また，測定は室温，大気開放下で行った．動電位アノード分極では，まず試料電極を開回路状態で 30 分間保持し，その間に安定した自然電位から卑な方向に -0.5 mV/s の掃引速度で -800 mV まで掃引を行った．その電位から孔食による急激な電流の上昇が確認されるまで貴な方向に 0.5 mV/s で掃引を行った．定電位アノード分極に用いた試料電極も -800 mV に掃引するところまで動電位アノード分極と同じように行い，その電位から Al₂O₃ と TiO₂，TiO₂ と SiO₂ 及び SiO₂ と Al₂O₃ の組み合わせについてそれぞれ，-10 mV，-40 mV 及び +250 mV までアノード方向に 0.5 mV/s で掃引した後，各電位において定電位アノード分極を行った．これらの電位は，各試料の組み合わせで，孔食電位が低い試料の孔食電位よりもやや低く，数十分程度で孔食が開始する電位で決めたものである．

2.3 皮膜中における塩化物イオン分布の分析

二層膜中における塩化物イオン分布の深さ方向の変化を調べるために SIMS（日立製作所，IMA-2 AS）を用いて分析を行った．実験に用いた一次イオン照射条件は，Ar イオン種を使用し，加速エネルギーを 13 keV，イオン電流を 0.8 μA にした．

分析を行った試料は (a) 成膜後の試料，(b) 開回路状態に 10 分間保持した試料，(c) Al₂O₃ と TiO₂，TiO₂ と SiO₂ 及び SiO₂ と Al₂O₃ の組み合わせについてそれぞれ -10 mV，-40 mV，+400 mV まで掃引した試料の 3 通りである．(c) では動電位分極における手順に沿って各電位まで掃引している．また，(b)，(c) ではそれぞれ溶液中から取り出し，純水で洗浄し乾燥させたものを用いた．一般に酸化物皮膜のような絶縁物にイオン照射を行うと試料表面に帯電現象が起こるため，それを防止するために Au を表面上に蒸着してから分析を行った．

3. 結果及び考察

3.1 動電位アノード分極曲線

Fig. 2 は，被覆しない基板 SUS 410 と，異なる酸化物で二層に積層被覆した試料を，それぞれ溶液の pH を調製した 1.0 kmol/m³ NaCl を含む緩衝溶液中で電位走査分極したアノード分極曲線を示したものである．ま

Fig. 2 Anodic polarization curves of the double-layered oxide-coated steels measured in buffer solution containing 1.0 kmol/m^3 NaCl (a) Al_2O_3 and TiO_2 , $\text{pH}=7.3$ (b) TiO_2 and SiO_2 , $\text{pH}=4.3$ (c) SiO_2 and Al_2O_3 , $\text{pH}=5.4$.

ず Fig. 2(a)においてそれぞれ、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ は30 mV付近、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は410 mV付近で孔食による急激な電流密度の上昇が起きていることが分かる。つまり、積層順序の違いにより孔食特性に差が現れ、 pH_{pzc} がより小さい酸化物を上層に被覆した試料（表面電荷は上層が負、下層が正）の方がより耐孔食性に優れているということがわかる。同様に、Fig. 2(c)で示した Al_2O_3 と SiO_2 の組み合わせにおいても、積層順序を変えることによって孔食特性に差が現れた。それぞれ、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ は480 mV付近、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は880 mV付近で孔食が起きているのが分かる。つまり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の方の孔食電位がより貴であることから、 Al_2O_3 と TiO_2 の組み合わせの場合と同じように、 pH_{pzc} がより小さい酸化物を上層にした試料の方が、積層順序が逆の場合よりも耐孔食性に優れているといえる。これに対して、Fig. 2(b)の TiO_2 と SiO_2 の組み合わせではそれぞれ、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ は40 mV付近、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ は-20 mV付近で孔食が起きており、積層順序を変えても孔食特性にはっきりとした差は現れなかった。なお、同一被覆条件での試料ごとの孔食電位の差は10 mV程度と小さく、孔食電位の測定値に高い再現性が見られた。これらの腐食形態が孔食であることは、腐食発生位置、腐食痕の形

Fig. 3 Charge in the anodic current density of the double-layered oxide-coated steels measured in buffer solution containing 1.0 kmol/m^3 NaCl (a) Al_2O_3 and TiO_2 held at -10 mV , $\text{pH}=7.3$ (b) TiO_2 and SiO_2 held at -40 mV , $\text{pH}=4.3$ (c) SiO_2 and Al_2O_3 held at $+250 \text{ mV}$, $\text{pH}=5.4$.

態、腐食発生個数などから確認された。

また、不動態保持電流密度に注目すると、Fig. 2(a), (b), (c)すべてにおいて、 pH_{pzc} がより小さい酸化物を上層にした試料の方がより小さくなっており、耐食性がより高いということがわかる。

3.2 定電位アノード分極曲線

孔食が起こるまでの誘導時間を定電位アノード分極によって求めることで、積層順序が異なる試料どうしの耐孔食性の比較を行った。Fig. 3は、異なる酸化物で二層に積層被覆した試料を、動電位アノード分極測定で用いた溶液と同じ、 1.0 kmol/m^3 NaClを含んだそれぞれのpHの緩衝溶液中で定電位アノード分極を行った結果である。Fig. 2(a), (c)のように孔食電位にはっきりとした差が現れた、 Al_2O_3 と TiO_2 及び SiO_2 と Al_2O_3 の組み合わせについての結果をそれぞれ、Fig. 3(a), (c)に示した。どちらの組み合わせにおいても、動電位アノード分極において孔食電位がより貴であった $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ は、電位走査を停止させた後、しだいに電流密度が減少し一定になり、200分以上経過しても孔食は起こらなかった。これに対して、孔食電位がより卑であった $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ は、電位走査を

停止後、電流密度が安定する前に孔食が起こり、孔食発生までの誘導時間はそれぞれ、約30分と約20分であった。つまり、上層の pH_{pzc} が下層よりも小さい $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の方が、誘導時間がより長いことから耐孔食性に優れているといえる。

またFig. 3(b)には、Fig. 2(b)のように積層順序を変えても孔食电位にはっきりとした差が現れなかった TiO_2 と SiO_2 の組み合わせについての結果を示す。この場合、2つの試料における孔食が起こるまでの誘導時間の差は数分程度であり、耐孔食性に差はないということがわかる。したがってどちらの分極測定の結果においても、 TiO_2 と SiO_2 の組み合わせでは積層順序の違いによって孔食特性にはっきりとした差が現れなかった。これは溶液に含まれる塩化物イオンが欠陥を通して基板に向かって移動していく際、それぞれの皮膜から受ける影響の差が小さいためであると考えられる。つまり、酸化物の pH_{pzc} はその作製履歴により大きく変化することが報告されており¹⁷⁾、本研究で作製した TiO_2 と SiO_2 の pH_{pzc} の差が参考にした値の差より小さかったことも考えられる。補足実験で行ったXPSによる膜の組成分析では、今回作成した TiO_2 膜はTi過剰の組成であるとの結果が示され、これが原因で pH_{pzc} の値が変化したとも考えられる。

したがって、2つの分極測定の結果から、 TiO_2 と SiO_2 の組み合わせを除いて、溶液側の皮膜が負の表面電荷、基板側の皮膜が正の表面電荷を持つ二層膜の方がより耐孔食性に優れているということが分かる。佐藤ら^{10)~12)}によれば、溶液側にカチオン選択性層と金属側にアニオン選択性層を持つ腐食生成物の双極沈殿膜は、アノード方向のイオン電流を大幅に抑制する。さらに、金属表面に生成される不動態皮膜も、過剰イオンあるいはイオン空孔によって内層がアニオン選択性と外層がカチオン選択性となる。ここで、我々の実験の場合も溶液側の皮膜がカチオン選択性、基板側の皮膜がアニオン選択性であると考え、アノード反応が抑制されるとともに、塩化物イオンの基板への移行が抑制される。その結果、孔食特性も改善されているということが説明でき、これらの現象に類似したものであるといえる。

3.3 皮膜中における塩化物イオン分布

酸化物皮膜の積層順序が異なるときの孔食特性の違いが現れる原因が表面電荷の影響によるものであるとすれば、積層順序が異なる試料において塩化物イオンの挙動に差が生じることが考えられる。そこで、SIMSによって皮膜中における塩化物イオンの深さ方向の分布を調べた。

Fig. 4(a)~(c)に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の各条件における深さ方向の塩化物イオン分布を示した。Fig. 4(a)に示すように、成膜後の試料においてすでに SiO_2 よりも Al_2O_3 の方に不純物として塩化物イオンが多く含まれていることが分かった。この成膜後の試料における塩化物イオンの分布状態を基準にしたとき、Fig. 4(b),(c)に示すように、それぞれ溶液中において開回路状態で保持した場合、また400 mVまで電位の掃引をした場合においても、塩化物イオンの分布の変化を導くことは困難である。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の場合においても同じような結

Fig. 4 SIMS profiles of Cl^- in $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ coated steels (a) as-deposited (b) held for 10 min at ocp (c) anodically polarized at 400 mV, in buffer solution containing 1.0 kmol/m³ NaCl, pH=5.4.

果が得られた。このように塩化物イオン分布の変化が確認されないのは、もともと皮膜中に含まれていた不純物の塩化物イオンによって形成されたバックグラウンドが非常に高いためである。つまり、不純物の塩化物イオンの量と比較して、溶液中より皮膜中の欠陥を通して侵入する塩化物イオンの量は非常に少ないため、このバックグラウンドに打ち消されているものと思われる。他の組み合わせについても塩化物イオン分布を調べたが、開回路電位における保持やアノード方向への電位の掃引による塩化物イオン分布の変化は確認されなかった。また、 Al_2O_3 よりもさらに TiO_2 の方に不純物としての塩化物イオンがより多く含まれていることが分かった。

今回の実験では塩化物イオンの挙動を示す明確な塩化物イオン分布の変化は得られなかったが、実際には開回路電位で保持したりアノード方向へ電位を掃引したりすると、積層順序の違いによって異なった塩化物イオン分布の変化が生じると考えられる。酸化物皮膜の表面電荷を考慮すると、上層の pH_{pzc} が下層よりも大きい場合は、上層の正の表面電荷によって上層により多くの塩化物イオンが集中し、さらに基板付近にも多くなると予想される。これに対して、積層順序が逆の場合は、上層の負の表面電荷により塩化物イオンは欠陥中に侵入しにく

いために二層膜中における塩化物イオン分布の変化は生じないと予想される。仮に、アノード方向に電位を掃引させていくにつれて正の表面電荷を持つ下層に集中していくとしても、前者の二層膜中に侵入する塩化物イオンの量に比べるとより微量であると思われる。

4. 結 論

RF マグネトロンスパッタリングにより pH_{pzc} が異なる酸化物をステンレス鋼上に積層被覆させた二層膜試料を作製し、積層順序の違いによって孔食特性にどのような効果が現れるかを調べた結果、以下のようなことが分かった。

(1) Al_2O_3 と TiO_2 及び SiO_2 と Al_2O_3 の二層膜試料では、それぞれ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の方が孔食電位はより貴になり、また、孔食が起こるまでの誘導時間はより長くなった。つまり、 pH_{pzc} がより小さい酸化物を上層に被覆した試料の方が耐孔食性に優れているということが分かった。

(2) TiO_2 と SiO_2 の二層膜試料では作製した TiO_2 が Ti 過剰の膜であり、積層順序による孔食特性の変化は明らかにならなかった。

(3) 酸化物皮膜中にはもともと不純物として塩化物イオンが多く含まれており、そのバックグラウンドの影響で、溶液中から欠陥を通して侵入する塩化物イオンの分布の明確な変化は得られなかった。

参 考 文 献

- 1) 影近 博：表面技術協会第 91 回講演大会要旨集，p.268 (1995)。

- 2) 門 哲男，真壁遼治，望月昭一，中島貞夫，荒木道郎 (T. Kado, R. Makabe, S. Mochizuki and S. Nakasima)：防食技術 [*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)*], 36, 551, (1987)。
- 3) 李鐘樂，増田正孝，林 安德：表面技術，47 [2]，76 (1996)。
- 4) 李鐘樂，増田正孝，林 安德：表面技術，47 [8]，707 (1996)。
- 5) 石川盛夫，杉本克久：日本金属学会誌，51 [11]，1054 (1987)。
- 6) 石川盛夫，杉本克久 (M. Ishikawa and K. Sugimoto)：防食技術 [*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)*], 38, 579 (1989)。
- 7) 李 鐘樂，小島道明，増田正孝，林 安德 (J. Lee, M. Kozima, M. Masuda and Y. Hayashi)：材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], 45 [1]，23 (1996)。
- 8) Y. Hayashi, M. Masuda, J. Lee and M. Kojima：Mater. Sci. Eng. A., 198, 71 (1995)。
- 9) P. M. Natishan, E. McCafferty and G. K. Huber：J. Electrochem. Soc., 135 [2]，321 (1988)。
- 10) M. Sakashita and N. Sato：Corros. Sci., 17, 473 (1977)。
- 11) M. Sakashita and N. Sato：Corrosion, 35 [8]，351 (1979)。
- 12) 佐藤教男 (N. Sato)：防食技術 [*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)*], 39, 495 (1990)。
- 13) Y.C. Lu and C.R. Clayton：J. Electrochem. Soc., 132, 2517 (1985)。
- 14) 天谷 尚，幸 英昭：日本金属学会誌，61 [6]，475 (1997)。
- 15) 會川義寛 (Y. Aikawa)：材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], 41, 111 (1992)。
- 16) W.W. Dunn, Y. Aikawa and A.J. Bard：J. Am. Chem. Soc., 103, 3456 (1981)。
- 17) 虫明克彦，増子 昇：生産研究，29, 1 (1977)。

(Manuscript received March 7, 2000 ;
in final form July 3, 2000)