メゾスコピック構造を有する 多層薄膜防食被覆

杉本 克久*

1. メゾスコピック防食被覆—人工不働態皮膜

高 Cr ステンレス鋼や Al, Ti, Ta などのバルブ金属は、自発的にかあるいはアノード酸化によって 1~5 nm 程度の厚さの不働態皮膜を表面に形成する。これらの不働態皮膜は薄くても緻密で極めて高い耐食性を有している。このような高耐食合金や金属に生ずる不働態皮膜の組成、厚さ、構造を模倣した極薄酸化皮膜が最近人工的に合成されており、人工不働態皮膜 (artificial passivation film) ⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾ と呼ばれている。人工不働態皮膜は化学気相析出 (CVD) 法や物理気相析出 (PVD) 法によって形成されており、十分に緻密であれば、金属・合金上に自然に形成される不働態皮膜よりもはるかに高い耐食性を示すことが知られている。

人工不働態皮膜には単層構造のものと多層構造のものがあるが ⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾、多層構造のものは各層を最も欠陥の少ない厚さの層で構成できること、および各層に種々の機能を分担させることができること、などの利点がある。ここでは、各層の厚さが nm のオーダーであるメゾスコピック構造を持つ多層人工不働態皮膜としての酸化物多層薄膜および酸化物/金属多層薄膜の防食性能について紹介する。

2. 酸化物多層薄膜の防食性能

酸化物多層薄膜としては、有機金属化学気相析出 (MOCVD) 法によって $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (上層/下層、以下同

じ) ⁽⁶⁾、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁶⁾、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ⁽⁶⁾、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ ⁽⁷⁾、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁷⁾ などの 2 層皮膜、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁷⁾ などの 3 層皮膜、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁶⁾ などの 4 層皮膜が作製されている。

多層皮膜が良い防食特性を示す例として、Fe 基板 (純 Fe 板) 上に $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造の 4 層皮膜を形成し、これを試料として 3 質量% NaCl 溶液中での活性化時間を求めた結果を図 1 に示す ⁽⁶⁾。各層の厚さは図の下に記してある。この場合、 Cr_2O_3 層は主として耐食性を受け持っており、また、 Al_2O_3 層は密着性を受け持っている。図から分かるように、①の被覆のように各層の厚さの配分が適切なきときには、合計膜厚が 126 nm 程度の被覆であっても、高い耐食性が得られる。表 1 は、図 1 中の①の 4 層皮膜被覆試料と SUS304 鋼および SUS430 鋼の 3 質量% NaCl 溶液中でのピット発生時間を比較した結果を示す ⁽⁶⁾。4 層皮膜の防食性は SUS304 鋼および SUS430 鋼の空気中生成不働態皮膜よりも著しく高いことが分かる。このタイプの 4 層皮膜で高い防食性を得るために必要なことは、最上層の Cr_2O_3 層の厚さを 40~50 nm にすることと、中間層の Cr_2O_3 層の合計厚さを大きくすることである ⁽⁶⁾。このような 4 層皮膜の他、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2 層皮膜、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3 層皮膜など良い耐食性を与える ⁽⁷⁾。

3. 酸化物/金属多層薄膜の防食性能

酸化物/金属多層薄膜としては、イオンビームスパッタ蒸着 (IBS) 法および真空蒸着 (VE) 法を用いて $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ (上層/下層、以下同じ) ⁽⁸⁾、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ ⁽⁸⁾ などの 2 層皮膜、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁸⁾、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁸⁾ などの 3 層皮膜、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$

- ① Cr_2O_3 (39 nm) / Al_2O_3 (30 nm) / Cr_2O_3 (15 nm) / Al_2O_3 (42 nm) / Fe.
 ② Cr_2O_3 (13 nm) / Al_2O_3 (11 nm) / Cr_2O_3 (6 nm) / Al_2O_3 (21 nm) / Fe.
 ③ Cr_2O_3 (14 nm) / Al_2O_3 (40 nm) / Cr_2O_3 (16 nm) / Al_2O_3 (38 nm) / Fe.

図 1 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造の 4 層皮膜で被覆した Fe 基板の空気飽和 3 質量% NaCl 溶液中での電位減衰曲線。

* 東北大学教授；工学部金属工学科
 (〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉)
 Multilayer Thin Protection Films with Mesoscopic Structures;
 Katsuhisa Sugimoto (Department of Metallurgy, Faculty of
 Engineering, Tohoku University, Sendai)
 Keywords: mesoscopic structure, oxide multilayer film, oxide/
 metal multilayer film, corrosion protection
 1995年 6 月 1 日受理

表1 Cr₂O₃/Al₂O₃/Cr₂O₃/Al₂O₃ 構造の4層皮膜で被覆したFe基板(図1中の①)とSUS304鋼, SUS430鋼の空気飽和3質量%NaCl溶液中でのピット発生時間の比較.

試料	SUS304	SUS430	4層皮膜被覆Fe
活性化時間(ks)	<324.0	<129.6	>8500.0

表2 皮膜構造と期待される防食機能.

名称	皮膜構造	期待される機能
1層皮膜	酸化物/下地	環境遮断性 耐摩耗性
1層皮膜	金属/下地	直接的カソード防食性
3層皮膜	酸化物/金属/酸化物/下地	環境遮断性 耐摩耗性 間接的カソード防食性 自己修復性
4層皮膜	酸化物/金属/酸化物/金属/下地	環境遮断性 耐摩耗性 間接的カソード防食性 自己修復性 直接的カソード防食性

Al₂O₃/Al⁽⁸⁾, Al₂O₃/Nb/Al₂O₃/Nb⁽⁸⁾などの4層皮膜が作製されている. これらの皮膜において, 中間層に用いたAlやNbは皮膜が破壊されたとき直ちに酸化して皮膜を自己修復する機能が, また最下層に用いたAlなどの卑な金属は下地Feをカソード防食する機能が, それぞれ期待される. 酸化物/金属多層薄膜防食被覆に期待される機能を表2にまとめておいた⁽⁸⁾.

Al₂O₃/Al/Al₂O₃/Al 4層皮膜が自己修復機能を有することを示す例を図2に示した⁽⁸⁾. すなわち, Fe基板(ガラス板上にFe薄膜を蒸着したもの)上にこの4層皮膜を被覆し, これを試料として空気飽和の1.0 kmol・m⁻³ Na₂SO₄ 溶液中に浸漬し, 自然電極電位が安定した後鋭いガラス片で皮膜にスクラッチ傷を入れ, 自然電極電位の経時変化を測定した. 皮膜構造および各層の厚さは図中に示してある. 図から分かるように, スクラッチ傷を入れると電位は急に卑になり裸のFe基板が示す電位に近づくが, その後電位は直ぐスクラッ

図2 Al₂O₃/Al/Al₂O₃/Al 構造の4層皮膜で被覆したFe基板の空気飽和1.0 kmol・m⁻³ Na₂SO₄ 溶液中における自然電極電位の経時変化.

チ前の値に復帰し, スクラッチによる傷が修復されたことを示した. しかし, 傷が修復可能なサイズ以上になると, 電位は裸のFe基板に相当する値まで急激に低下した. 同様の自然電極電位の挙動は, Al₂O₃/Nb/Al₂O₃/Nb 4層皮膜被覆Fe基板についても観察された⁽⁸⁾.

酸化物層中に金属層を挿入することは, 前述のような自己修復やカソード防食の他に, 金属基板と酸化物層との間の熱膨張率の差の緩和, 塑性変化を受けたときの酸化物層の割れによる剝落の防止, などにも有効に機能するものと考えられる.

文 献

- (1) 杉本克久: 防食技術, **38**(1989), 190.
- (2) 杉本克久: 化学工学, **54**(1990), 922.
- (3) 杉本克久: 化学工業, **41**(1990), 984.
- (4) 杉本克久: 鉄と鋼, **77**(1991), 1116.
- (5) 杉本克久: 表面科学, **15**(1994), 440.
- (6) 石川盛夫, 杉本克久: 日本金属学会誌, **51**(1987), 1054.
- (7) 石川盛夫, 杉本克久: 防食技術, **38**(1989), 579.
- (8) 乗杉 周, 赤尾 昇, 原 信義, 杉本克久: 腐食防食'93講演集, 腐食防食協会, (1993), 217.