

人工不働態皮膜の合成と性質

杉本 克久

東北大学工学部金属工学科 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉

(1994年6月22日受理)

Formation and Properties of Artificial Passivation Films

Katsuhisa SUGIMOTO

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University
Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-77

(Received June 22, 1994)

人工不働態皮膜は、高性能な極薄防食被覆として、また、自然不働態皮膜の物性を解明するためのモデル不働態皮膜として、今後の発展が期待されている。ここでは、人工不働態皮膜の作製法、種類と特徴、性質と利用用途について解説する。

1. 人工不働態皮膜の特徴

人工不働態皮膜 (artificial passivation film) とは、高耐食金属・合金上に自然に生成する不働態皮膜の組成、厚さ、構造を模擬して人工的に形成した極薄酸化防食皮膜のことである¹⁻⁴⁾。

人工不働態皮膜の特徴としては、

① 自然にはできない組成の皮膜、あるいはきわめて高価な耐食材料上の不働態皮膜と同じ組成の皮膜を作ることができること

② 中間層として耐食性以外の機能をもつ層を組み入れ、機能を複合化できること

③ 組成、構造を制御した人工不働態皮膜を用いるモデル実験により、自然不働態皮膜中の合金元素が耐食特性に与える影響を解明できること

などが挙げられる^{2,4)}。①の特徴は、きわめて耐食性の高い皮膜を作ることができることであり、これは、非常に腐食しやすいが厚い防食被覆はかけられない電子・磁気デバイス用の希土類合金薄膜などの防食には有利である。②の特徴は、人工不働態皮膜が防食被覆以外の機能デバイス用材料として発展しうる可能性を秘めている。

③の特徴は、耐食合金の各構成元素が自然不働態皮膜の耐食性にどのような影響を与えているかを定量的に把握するのに都合がよい。

2. 人工不働態皮膜の種類

2.1 単一酸化物単層皮膜

高耐食性のバルブ金属*や Si 上の自然不働態皮膜を模擬した皮膜であり、 TiO_2 ^{5,6)}、 Al_2O_3 ^{7,8)}、 SiO_2 ^{9,10)}、 ZrO_2 ¹¹⁾、 Ta_2O_5 ¹²⁻¹⁴⁾ および Nb_2O_5 ¹⁵⁾ などの皮膜が作製されている。

2.2 複合酸化物単層皮膜

高耐食性のフェライト系およびオーステナイト系ステンレス鋼および Ni 基ステンレス合金の自然不働態皮膜を模擬した皮膜であり、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ¹⁶⁻¹⁸⁾、 $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ ¹⁶⁾、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ ^{16,17)} などの複合皮膜が作製されている。また、実用合金にはない皮膜として、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 複合皮膜¹⁹⁾ も合成されている。

2.3 酸化物多層皮膜

この種の多層皮膜は、人工不働態皮膜独特の領域である。 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (上層/下層、以下同じ)²⁰⁾、 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ²⁰⁾、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ²⁰⁾、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ ²¹⁾、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ²¹⁾ などの2層皮膜、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ²¹⁾ などの3層皮膜、 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ²⁰⁾ などの4層皮膜が作製

* Al, Ti, Ta, Nb, Zr などのアノード酸化皮膜は、カソード方向の電流は通すがアノード方向の電流は通さず、弁作用 (整流作用) を示す。このため、これらの金属はバルブ金属 (valve metal) と呼ばれている。

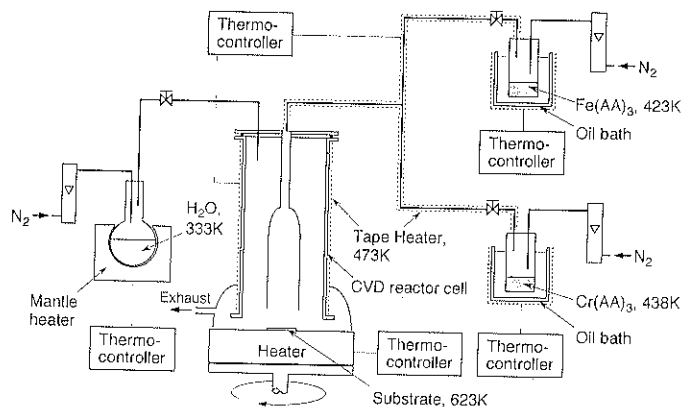


Fig. 1 Apparatus for MOCVD.

されている。

3. 人工不働態皮膜の合成方法

人工不働態皮膜の合成には、一般に有機金属化学気相析出法 (metalorganic chemical vapor deposition: MOCVD) が用いられている。MOCVD 法には、

- ① 比較的低温 (<623 K) で化合物薄膜を合成できる
- ② 任意の組成の複合皮膜を自由に作ることができる
- ③ 急峻な組成変化の多層膜を作ることができる
- ④ 皮膜の純度が高く欠陥が少ない
- ⑤ 密着性、付回り性がよい

などの特徴があり、防食被覆の形成法として優れている。

MOCVD においては、酸化物薄膜合成のための原料ガス源として、有機金属化合物が用いられている。バルブ金属の酸化物の合成には、一般に、金属アルコキシドが用いられている。たとえば、 TiO_2 の析出にはテトライソプロピルチタネート (tetraisopropyl titanate, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$)^{5,6)}が、 Al_2O_3 の析出にはアルミニウムイソプロポキシド (aluminium isopropoxide, $\text{Al}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$)^{7,8)}が、 ZrO_2 の析出にはテトライソプロポキシジルコニウム (zirconium tetra-*i*-propoxide, $\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$)¹¹⁾が、そして Ta_2O_5 の析出にはペンタメトキシタンタル (pentamethoxy tantalum, $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$)^{13,14)}が使用される。この場合、反応ガスには O_2 が用いられている。一方、遷移金属の酸化物の合成には、一般に金属アセチルアセトナートが用いられている。たとえば、 Fe_2O_3 の析出には鉄(III)アセチルアセトナート (iron(III)acetylacetonate, $\text{Fe}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$)^{16~18)}が、 Cr_2O_3 の析出にはクロム(III)アセチルアセトナート (chromium(III)acetylacetonate, $\text{Cr}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$)^{16~18)}が、そして NiO の析出にはニッケル(II)アセチルアセトナート (nickel(II)acetylac-

tonate, $\text{Ni}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2$)¹⁶⁾が使用される。この場合、反応ガスには H_2O が用いられている。

Fig. 1 に、フェライト系ステンレス鋼の不働態皮膜を模擬した $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 複合酸化物皮膜の作製に使用した MOCVD 装置の概略を示す¹⁸⁾。原料ガス源である Fe(III)アセチルアセトナートと Cr(III)アセチルアセトナートは、それぞれ 423 K および 438 K で加熱気化され、 N_2 キャリヤガスによって CVD 反応セルに導入される。反応ガスとして、333 K で蒸発された水蒸気も同時に CVD 反応セルに導入される。CVD 反応セルでは、623 K に加熱された基板上で原料ガスと水蒸気とが加水分解反応を起こし、基板上に $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 複合皮膜が形成される¹⁸⁾。Ni(II)アセチルアセトナートの蒸発器を付け加えれば、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 複合皮膜を作製することができる¹⁷⁾。

人工不働態皮膜のような極薄皮膜を形成する場合には、膜厚のコントロールは重要である。MOCVD においては、析出時間の経過と共に膜の性状が変わったり^{12,13)}あるいは析出速度が変化することがある^{5,6)}。このため、CVD 反応セルに光学窓を取り付けて、皮膜の成長過程

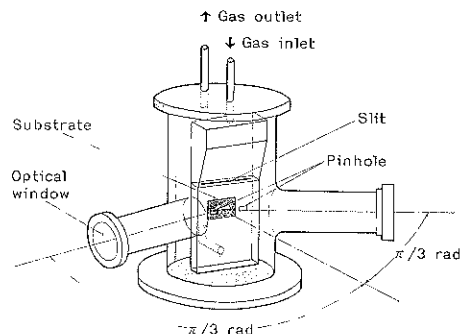


Fig. 2 CVD reactor cell for optical measurement.

をエリプソメトリーによって *in situ* 解析することが試みられている^{5,6,12,13,15,22,23}。低圧 MOCVD による Al_2O_3 皮膜の形成過程の *in situ* 解析に用いられた CVD 反応セルの概略を Fig. 2 に示す⁸。光学窓は、入射角と反射角がそれぞれ 60° となる位置に取り付けられている。また、原料ガスが反応セル内に充満するのを避けるため、基板ホルダー全体を光の入射、反射用のピンホールを有するカバーで覆っている。これによって、光学窓への原料ガスの凝縮は生じず、エリプソメトリーによる連続測定が可能である。常圧 MOCVD では、光学窓の前にガスカーテン室を取り付ける方式¹⁵や機械式シャッターを取り付ける方式^{5,12,13}によって *in situ* エリプソメトリー測定が行われている。

4. 単一酸化物単層人工不働態皮膜の性質

酸化物薄膜を防食被覆に用いる場合に大切なことは、その酸化物自体の耐食性と被覆としての完全性である。

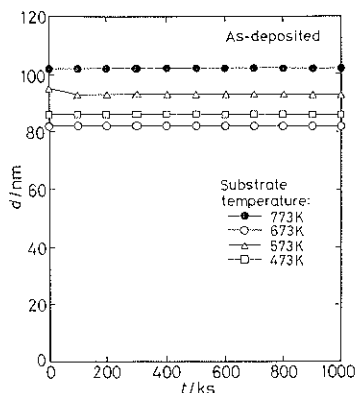


Fig. 3 Film thickness, d , as a function of immersion time, t , for Ta_2O_5 films in $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl.

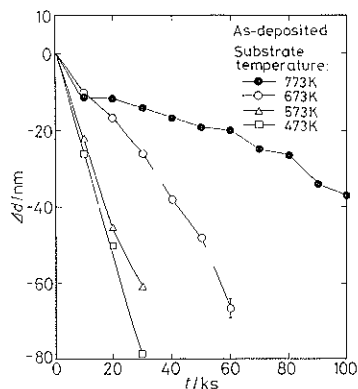


Fig. 4 Decrease in film thickness, Δd , as a function of immersion time, t , for Ta_2O_5 films in buffered HF solution.

すなわち、防食被覆は、環境の水溶液に溶解することなく、また、そのような水溶液の自由な透過を許してはならない。このうち、酸化物皮膜自体の耐食性については、形成した皮膜を各種の酸およびアルカリ中でエッチングし、膜厚減少の時間的変化をエリプソメトリーで解析することによって知ることができる。Fig. 3 は、基板温度 $473 \sim 773 \text{ K}$ で Pt 基板上に形成した Ta_2O_5 皮膜を $6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 中に浸漬したときの膜厚の時間的変化を示す¹³。1000 ks 経過しても膜厚はまったく変化せず、MOCVD で形成した人工不働態皮膜は優れた耐食性を有することがわかる。Fig. 4 は、同じ皮膜を緩衝フッ酸溶液 ($46.5\% \text{ HF} : 40\% \text{ NH}_4\text{F} = 3 : 17$) に浸漬したときの膜厚減少量の時間的変化を示す¹³。いずれの皮膜も緩衝フッ酸溶液には侵され膜厚が減少するが、膜厚減少速度は高い温度で形成された皮膜ほど小さくなる。上記の基板温度範囲では Ta_2O_5 皮膜はすべてアモルファスであるが、透過電子顕微鏡組織写真を見ると、形成温度が高くなるほど微細な粒状組織が増え、結晶化の前駆段階が進行していることがわかる¹³。結晶性の向上と耐食性の間には密接な関係があり、 ZrO_2 皮膜では形成温度が結晶化温度以上になると耐食性が飛躍的に向上する¹¹。また、結晶化温度以下で形成した Al_2O_3 皮膜や Ta_2O_5 皮膜を結晶化温度以上でアニーリングすると、耐食性が顕著に向上する^{7,13}。すなわち、皮膜構成物質の結晶性が完全になるほど、その皮膜の化学的安定性は増大すると考えられる。

5. 複合酸化物単層人工不働態皮膜の性質

MOCVD で形成した $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ 、および $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 複合皮膜の組成と耐食性の関係が、 $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 中での膜厚減少速度および重量減少速度の両面から調べられている¹⁶。膜厚減少速度はエリプソメトリーによって、また、重量減少速度は溶液中に溶出した金属イオン量を誘導結合プラズマ発光分光法 (ICPS) で分析することによって求められている。

Fig. 5 は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 複合皮膜の重量減少速度と皮膜中の Cr^{3+} イオンのカチオン分率 X_{Cr} との関係を示す。重量減少速度は X_{Cr} の増加と共に対数的に減少し、 $X_{\text{Cr}} = 0.7$ の皮膜では Fe_2O_3 皮膜よりも 2 けた以上小さくなる。

Fig. 6 は、Fig. 5 に示した人工不働態皮膜の溶解速度と Kirchheim ら²⁴の実験結果に基づいて計算で求めた Fe-Cr 合金の不働態皮膜の溶解速度とを比較している¹⁶。Kirchheim ら²⁴の実験は $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 中で行われているが、この溶液中での Fe-Cr 合金の不働態皮膜の溶解速度が $5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl 中での人工不働態皮

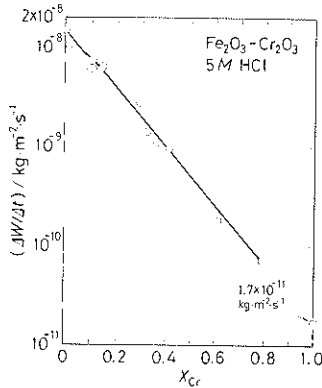


Fig. 5 Dissolution rate, $\Delta W/\Delta t$, as a function of cationic fraction of Cr^{3+} , X_{Cr} , for Fe_2O_3 - Cr_2O_3 films in $5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl.

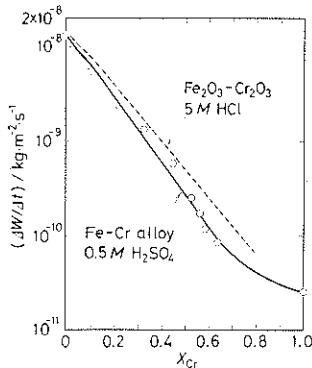


Fig. 6 Dissolution rate, $\Delta W/\Delta t$, of passive films on Fe-Cr alloys in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 as a function of cationic fraction of Cr^{3+} , X_{Cr} , of the films. Dashed line exhibits the corresponding relation for Fe_2O_3 - Cr_2O_3 films in $5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ HCl.

膜の溶解速度とほとんど同じであることがわかる。このように、人工不働態皮膜は、同じ組成の自然不働態皮膜に比べて、高い耐食性を示す。自然不働態皮膜の耐食性が人工不働態皮膜のそれに比べて劣る理由のひとつは、自然不働態皮膜は下地合金の結晶学的不完全さに由来する多くの欠陥を有していることであると考えられる。

Fig. 7 は、組成の異なる Fe_2O_3 - Cr_2O_3 皮膜を $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 中でカソードおよびアノード分極したときの膜厚減少速度と電位の関係を示す¹⁸⁾。 Fe_2O_3 皮膜および X_{Cr} が 0.77 までの Fe_2O_3 - Cr_2O_3 複合皮膜は 0.4 V 以下のカソード電位域で還元溶解 (Fe^{2+} イオンとしての溶解) を起こす。 Fe_2O_3 皮膜および X_{Cr} が 0.39 までの Fe_2O_3 - Cr_2O_3 複合皮膜は、0.8 V 以上のアノード電位域で電場加速溶解 (Fe イオンの原子価が変わらない溶解) を起こす。そして、 Cr_2O_3 皮膜および X_{Cr} が 0.46 以上

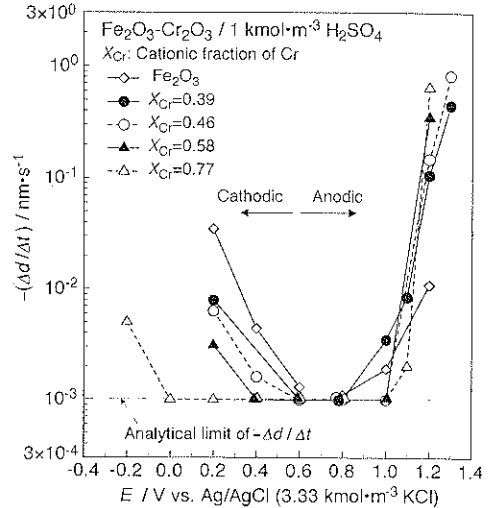
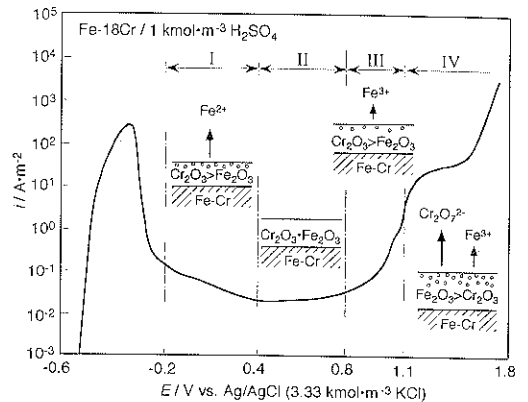


Fig. 7 Decrease rate of film thickness, $-\Delta d/\Delta t$, as a function of potential, E , for Fe_2O_3 - Cr_2O_3 films in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 .



I: Film is porous due to reduction dissolution of Fe_2O_3
 II: Film is compact without dissolution of both Cr_2O_3 and Fe_2O_3
 III: Film is slightly porous due to field-assisted dissolution of Fe_2O_3
 IV: Film is porous due to oxidation dissolution of Cr_2O_3

Fig. 8 Four ranges of anodic polarization curve for Fe-18Cr alloy in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 .

の Fe_2O_3 - Cr_2O_3 複合皮膜は酸化溶解 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ イオンとしての溶解) を起こす。還元溶解域と電場加速溶解域との間に、ほとんど溶解の見られない電位域が存在する。

Fe_2O_3 - Cr_2O_3 複合皮膜に見られる上記の特徴ある四つの領域を $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 中の Fe-18Cr 合金のアノード分極曲線と重ね合わせてみた結果が Fig. 8 である¹⁸⁾。領域 I は、 Fe_2O_3 成分の還元溶解を伴う不働態域である。領域 II は、 Fe_2O_3 成分も Cr_2O_3 成分も溶解しない本質的な不働態域 (intrinsic passivity) である。領域 III は、 Fe_2O_3 成分の電場加速溶解が起こる不働態域である。

領域IVは、 Cr_2O_3 成分の酸化溶解(過不働態溶解)が起こる不働態域である。Fig. 8 から明らかなように、Fe-18Cr 合金の不働態維持電流密度は領域II (intrinsic passivity) で最小となっている。このように、Fe-Cr 合金の不働態皮膜の本来の性質は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 複合皮膜のintrinsic passivity に相当する電位域で現れるものと考えられる¹⁸⁾。

6. 酸化物多層人工不働態皮膜とその性質

多層皮膜の利点は、各層に機能を分担させることができること、各層を最も欠陥の少ない範囲の厚さにすることができること、各層の欠陥を互いにカバーし合せて全体として貫通型欠陥の密度を小さくできること、などである。

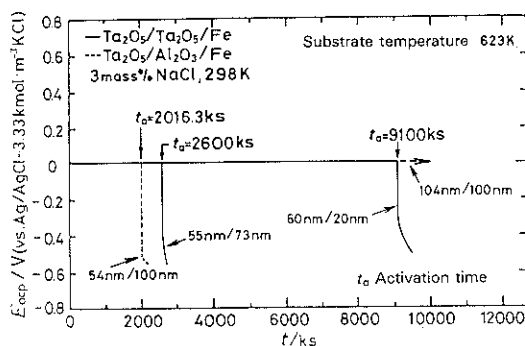


Fig. 9 Potential decay curves of Fe coated with $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ and $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ films in 3mass% NaCl.

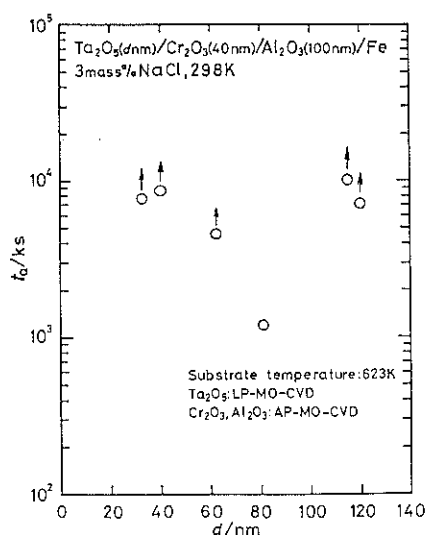


Fig. 10 Change in activation time, t_a , as a function of Ta_2O_5 layer thickness, d , for Fe coated with $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ films in 3mass% NaCl.

多層皮膜が良い防食性を示す例として、Fe 基板上に $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2層皮膜および $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 2層皮膜を形成して、これらを試料として 3% NaCl 水溶液中での活性化時間を求めた結果を Fig. 9 に示す²¹⁾。各層の厚さの組合せで活性化時間は変化するが、上層の Ta_2O_5 層の厚さを 100 nm 程度にすると良い結果が得られている。

Fig. 10 は、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3層皮膜被覆試料の活性化時間の上層の Ta_2O_5 層の厚さによる変化を示す²¹⁾。この場合、中間層の Cr_2O_3 層の厚さは 40 nm、下層の Al_2O_3 層の厚さは 100 nm に固定されている。中間層に Cr_2O_3 を用いることによって、上層の Ta_2O_5 層の厚さが 40 nm 程度であっても高い耐食性が得られている。なお、この3層皮膜において、上層の Ta_2O_5 は主耐食層として、中間層の Cr_2O_3 は補助耐食層として、そして下層の Al_2O_3 層は基板との結合層として用いられている。

7. 今後の課題

人工不働態皮膜は、きわめて高い耐食性を得るための防食被覆として、および、合金上の自然不働態皮膜の機能を解析するためのモデル不働態皮膜として、今後ますます重要性を増すものと思われる。今後の課題として考えられることをまとめると、つぎようになる。

(1) 単一酸化物皮膜の耐食性については、かなり明らかになっている。今後は、これらの皮膜を実用金属材料に被覆したときの防食特性について調べる必要がある。特に、貫通型欠陥密度と密着性については、詳しく検討する必要がある。

(2) 複合酸化物皮膜については、ステンレス鋼の微量合金元素が、自然不働態皮膜の物性に及ぼす影響を明らかにするためのモデル皮膜として利用すると有用である。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系皮膜の耐食性に及ぼす第3合金成分の影響は詳しく調べる必要がある。また、実用合金上の不働態皮膜としては存在しないタイプの複合酸化物人工不働態皮膜を創製することも重要である。

(3) 酸化物多層皮膜については、各層の組合せと防食特性の関係について、広範囲に調べる必要がある。各層の酸化物の種類と厚さを変えたとき、貫通型欠陥密度、密着性、内部応力などがどのように変化するか、詳しく検討する必要がある。

文 献

- 1) 杉本克久: 防食技術 38, 190 (1989).
- 2) 杉本克久: 化学工学 54, 922 (1990).
- 3) 杉本克久: 化学工業 41, 984 (1990).

- 4) 杉本克久：鉄と鋼 **77**, 1116 (1991).
- 5) 豊田正道, 杉本克久：日本金属学会誌 **54**, 925 (1990).
- 6) 呉 徹, 原 信義, 杉本克久：日本金属学会誌 **58**, 448 (1994).
- 7) 呉 徹, 杉本克久：日本金属学会誌 **56**, 184 (1992).
- 8) 呉 徹, 原 信義, 杉本克久：日本金属学会誌 **57**, 1041 (1993).
- 9) 遠藤 修, 杉本克久：日本金属学会誌 **55**, 957 (1991).
- 10) 吉川周仁, 呉 徹, 原 信義, 杉本克久：材料と環境 **42**, 275 (1993).
- 11) 天野浩平, 杉本克久：日本金属学会誌 **56**, 204 (1992).
- 12) 安 春鎬, 杉本克久：日本金属学会誌 **55**, 58 (1991).
- 13) C. H. An and K. Sugimoto : J. Electrochem. Soc. **139**, 1956 (1992).
- 14) C. H. An and K. Sugimoto : J. Electrochem. Soc. **141**, 853 (1994).
- 15) N. Hara, E. Takahashi, J. H. Yoon and K. Sugimoto : J. Electrochem. Soc. **141**, 1669 (1994).
- 16) K. Sugimoto, M. Seto, S. Tanaka and N. Hara : J. Electrochem. Soc. **140**, 1586 (1993).
- 17) S. Tanaka, N. Hara and K. Sugimoto : Proc. of the Symp. on Corrosion Protection by Coatings and Surface Modification, ed. by M. W. Kending, K. Sugimoto and N. R. Sorensen (The Electrochem. Soc., 1994) p. 54.
- 18) S. Tanaka, N. Hara and K. Sugimoto : Paper No. 8, Japan-U.S. Seminar on Development and Environmental Characteristics of New Materials, Timberline Lodge, OR, 7-9 June 1994.
- 19) 天野浩平, 杉本克久：日本金属学会誌 **56**, 1192 (1992).
- 20) 石川盛夫, 杉本克久：日本金属学会誌 **51**, 1054 (1987).
- 21) 石川盛夫, 杉本克久：防食技術 **38**, 579 (1989).
- 22) 杉本克久：表面技術 **43**, 424 (1992).
- 23) 杉本克久：DENKI KAGAKU **62**, 212 (1994).
- 24) R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofman, H. Knote and U. Stolz : Corros. Sci. **29**, 899 (1989).