

イオンプレーティング法 Cr-C-O 皮膜の耐食性向上に関する検討

Research for the Improvement of Corrosion-Resistance with Cr-C-O Coatings Deposited by an Ion Plating Method

今岡睦明

Mutsuharu Imaoka

機械素材研究所 無機材料科

クロムオキシカーバイド (Cr-C-O) は、クロムと酸素および炭素からなる化合物であり、ビッカース硬さが 1000HV 以上で、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 や窒化クロム (CrN) よりも優れた耐食性能を示す。この Cr-C-O 層を含む多層膜をイオンプレーティング法で成膜し、Cr-C-O 単層膜に比べて良好な耐食性を発現するための膜構造を見出した。

Chromiumoxycarbide (Cr-C-O) is known as a compound that consists of chrome, oxygen, and carbon, with Vickers hardness of more than 1000 HV, and shows corrosion-resistance performance, which is superior to austenitic stainless steel (SUS304) and/or chromiumnitride (CrN). In this research, multi layers including the Cr-C-O layer were coated on base materials by using an ion plating method. It was then was found that the particular multi-layered structure has better corrosion-resistance than a Cr-C-O single-layered film.

1. はじめに

1.1 クロムオキシカーバイドの成膜について

産業プラントや食品加工プラント用の機械部品では、耐食性と耐摩耗性の両立が必要である。これらの器具では、一般に耐食性を優先してステンレス鋼 (特にオーステナイト系ステンレス) が使用されることが多い。現状でも企業からの技術相談には、材料の摩耗を抑えるための手法についての問い合わせが多く、耐食性と耐摩耗性の両方を必要とする材料のニーズは強い。そこで本研究では、優れた耐食性と高硬度が期待できるクロムオキシカーバイド (Cr-C-O) に注目した。

金属オキシカーバイドは金属と酸素及び炭素から成る化合物である。これまで、(独) 産業技術総合研究所において成膜技術に関する研究が精力的に行われ、プラズマ CVD 法やスパッタリング法による成膜手法が検討されてきた。ここで合成された皮膜は、非常に硬質かつ導電性に優れ、硫酸や塩酸中ではクロムや SUS304 材よりも優れた耐食性を示すことが報告されている^{1)~3)}。このため、オキシカーバイド

はハードコーティング材として有望であるほか、燃料電池用セパレータへの適用が検討される⁴⁾など、今後幅広い用途が期待される材料である。

イオンプレーティングは、物理蒸着 (PVD) 法の一つであり、工業的な成膜方法として幅広く採用されるが、イオンプレーティングによるクロムオキシカーバイド成膜例はこれまでほとんどない。そこで、イオンプレーティング法で得られる皮膜特性について調査を行った⁵⁾。本報はその続報である。

1.2 腐食電位差を利用した膜の高耐食化について

Cr-C-O 層を含む多層膜の耐食性能を高める手段として、本研究では腐食電位の異なる皮膜を多層に被覆する方法を検討した。

素地金属の腐食を防止するためには、素地金属を完全に皮膜で被覆し腐食環境を遮断できればよい。つまり、電気化学的に卑な素地金属の上に、それよりも貴な金属を被覆すれば、皮膜自体の耐食性が優れるために腐食環境を遮断するバリアーとなって耐食性能が得られる。しかし、皮膜にピンホールやク

ラック等の欠陥が形成されると、欠陥部を通して素地金属が局部アノードとなり選択的に溶解され腐食されてしまう。一方で、電気化学的に卑な金属を被覆すれば、皮膜と素地金属との局部電池作用によって皮膜自体がアノード溶解し、皮膜がある限り素地金属の腐食を抑制できる。これらの電気化学的な特性を応用した手法として、ニッケル皮膜中の硫黄含有量の違いによる電位差を利用した二重ニッケルめっき法^{6,7)}がよく知られている。これは、素地金属と接する第1層に硫黄を含まないニッケルめっきを施し、その上層に硫黄を含む(第1層より電位が卑の)ニッケルめっきを施すめっき法である。つまり、腐食は、第1層のニッケルめっき層に達した後、第2層のニッケルめっき層の水平方向に進行する。そのため、第1層のニッケルめっき層で穿孔的な腐食がくい止められて、素地金属への腐食孔の到達を遅らせることができる。本研究ではこの手法を Cr-C-O 皮膜に適用することとした。

2. 実験方法

2.1 供試材料

2.1.1 成膜材料

皮膜合成のための材料として、反応ガスに二酸化炭素(純度 99.995%)を使用し、蒸発用金属にクロム(純度 99.9%以上)を用いた。

2.1.2 成膜条件

イオンプレーティング装置は、不二越製 SS-2-8SP 中空陰極放電(HCD)方式を用いた。成膜用基板には、山本鍍金試験器製ハルセル陰極板鉄材(67 mm × 100 mm × t 0.3 mm)、あるいは SUS304 材を用いた。成膜前に鉄材はアルカリ脱脂処理、SUS304 材はアセトン中で超音波洗浄を行った。成膜工程直前には、アルゴンボンバード工程を経た。表 1 に成膜工程の条件を示す。

表 1 成膜条件

蒸発原料	クロム
プラズマ電流	180 A
バイアス電圧	-150 V
圧力	約 0.08 Pa
Ar	20 sccm
温度	約 400 °C
時間	60 min

2.2 皮膜の評価方法

膜の化学組成は、SEM-EDS(日立ハイテクノロジー製 S-3500、堀場製作所製 EMAX7490H)を用いて調べた。硬さは、マイクロビッカース硬さ試験機(アカシ製 AAV-4)を用いて、荷重 98 mN で試験を行った。耐食性は、キャス試験、自然電位測定およびアノード分極測定により評価した。キャス試験はスガ試験機製 CYP-90A を用いて、試験温度 50°C、試験 8 時間後の評価面をレイティングナンバ(RN)法により判定した。自然電位測定とアノード分極測定は、北斗電工製 VMP3 を用いて、脱気した 5%硫酸(液温 23°C)を試験溶液として行った。自然電位は、試験片の電位を -0.7 V (SCE) に設定して 10 min のカソード処理を行った後、不通電状態の電位を測定した。アノード分極測定は、自然電位測定に続いて自然電位から 1.2 V (SCE) まで電位掃引速度 20 mV · min⁻¹ の動電位法で行った。膜厚は単層膜については、不二越製球面穴開け装置およびキーエンス製レーザ顕微鏡 VK-9500 を用いて、φ 20 mm の金属球を使ってカロテスト法により顕微鏡で観察して研磨痕形状から算出した。多層膜については、堀場製作所製グロー放電発光分光分析装置 JY-5000RF により、各層のスパッタリングレートから算出した。酢酸溶液中での溶出試験⁸⁾では、検液中のクロム濃度をエスアイアイナテクノロジー製 ICP 発光分光分析装置 SPS3100H24 で定量した。

3. 結果

3.1 Cr-C-O 皮膜の作製

3.1.1 反応ガスによる影響

表 2 に反応ガスの流量を変えて成膜した Cr-C-O 単層膜の組成分析結果を示す。図 1 にビッカース硬さとキャス試験結果を示す。硬さは、Cr 膜は 400 HV と低いが、それ以外の条件では 1100 HV 以上を示した。耐食性能については、アセチレンガスを導入して作製した皮膜の RN は低く、耐食性が悪かった。

図 2 にアセチレンガスを導入した系 (sample No.1: C₂H₂ 100 sccm – CO₂ 0 sccm) と二酸化炭素のみ導入した系 (sample No.7: C₂H₂ 0 sccm – CO₂ 100 sccm) の顕微鏡観察像を示す。アセチレンガス導入系皮膜の表面には、直径 2 μm 程度の塊状粒子が多数観察された。一方、二酸化炭素のみ導入した系では、塊状粒子は観察されなかった。塊状粒子が皮膜中に取り込まれれば、粒子の脱落等によって皮膜欠陥となる可能性が高い。本実験では、このような粒子の発生によって皮膜の耐食性が悪化したと考えられる。

表 2 単層膜の化学組成

sample No.	反応ガス流量[sccm]		SEM-EDS
	CO ₂	C ₂ H ₂	
1	0	100	Cr _{0.58} C _{0.42}
2	50	50	Cr _{0.51} C _{0.20} O _{0.29}
3	30	30	Cr _{0.72} C _{0.15} O _{0.13}
4	0	0	Cr
5	45	0	Cr _{0.72} C _{0.12} O _{0.16}
6	68	0	Cr _{0.52} C _{0.15} O _{0.34}
7	100	0	Cr _{0.48} C _{0.10} O _{0.42}

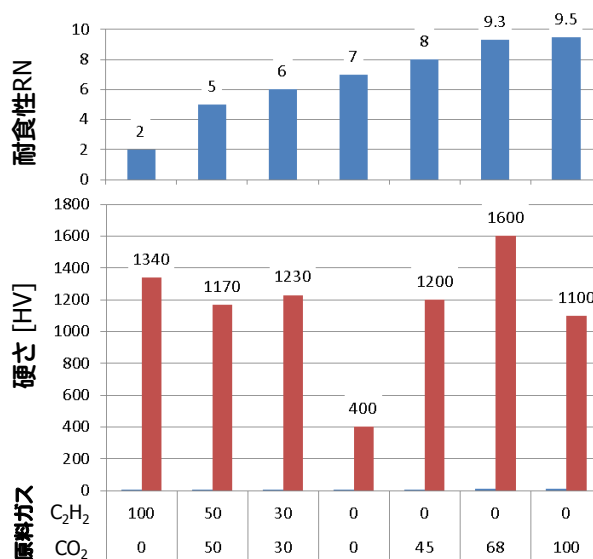


図 1 成膜時の反応ガス量と皮膜の硬さ、キャス試験結果

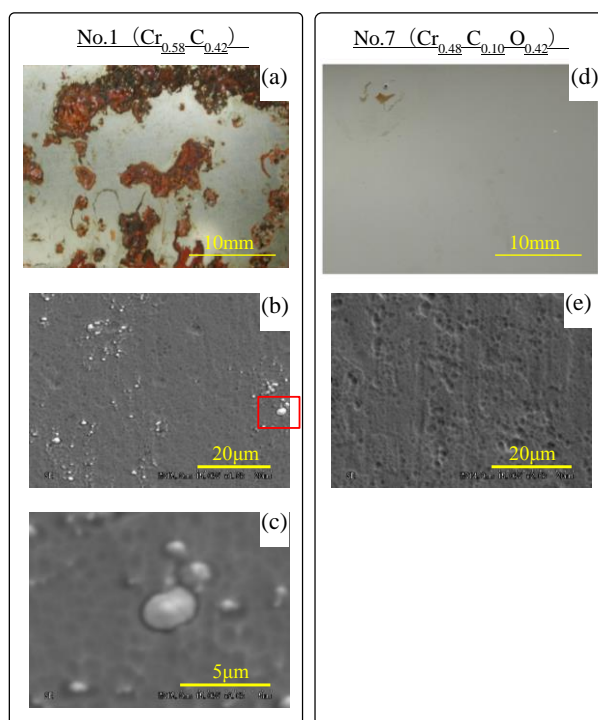


図 2 顕微鏡観察像

(a), (d) はキャス試験後の実体顕微鏡観察像
(b), (c), (e) はキャス試験前の走査型電子顕微鏡観察像

3.1.2 バイアス電圧、真空度の影響

イオンプレーティング法で成膜する時、膜の物性に大きな影響を及ぼす因子にはバイアス電圧と真空度がある。これらを所定条件から変更して成膜を行った。

バイアス電圧を-100 V、-150 V、-200 V として

作製した皮膜を比較すると、バイアス電圧が-200 V のときピッカース硬さが最も大きくなり、バイアス電圧が-150 V のとき、耐食性は最も良くなった。

真空度は、アルゴンガス導入量を変えることで、成膜時の圧力を調整した。真空度を 0.08 Pa、0.20 Pa、0.32 Pa として作製した皮膜を比較すると、いずれも 1000 HV 以上を示し、耐食性は真空度 0.08 Pa が最も良くなった。

以上から、高耐食皮膜を得るには、バイアス電圧が-150 V、成膜時の圧力が 0.08 Pa が最適であることを確認した。

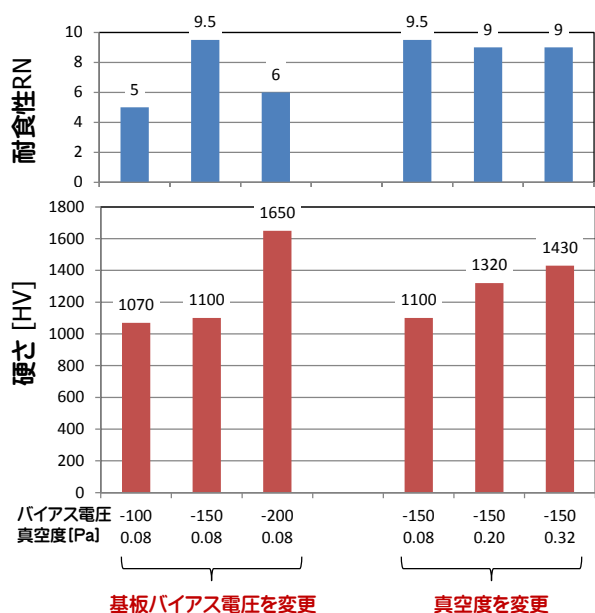


図3 バイアス電圧・真空度と皮膜の硬さ、キャス試験結果

3.2 多層被覆による高耐食化の試み

3.2.1 多層被覆した Cr-C-O 皮膜の作製

多層 Cr-C-O 皮膜に利用する膜は、HCD 方式イオンプレーティング法で 1 回の処理工程内で成膜可能である Cr と CrN、Cr-C-O の 3 種とした。表 3 に自然電位、図 4 にアノード分極測定結果を示す。自然電位は Cr-C-O が最も貴であり、順に CrN、Cr であった。そこで、素地金属と接する第 1 層に CrN 層、第 2 層に Cr 層、最表面に Cr-C-O 層とする多層膜を基本として、皮膜 A~Q を作製した。ここでは成膜時間は 60 min とした (サンプル N を除く)。表 4 に各層ごとの成膜時間を示し、図 5 に膜厚測定結果を

示す。

表 3 自然電位測定結果

	自然電位 [V (SCE)]
SUS304	-0.30
Cr	-0.21
CrN	0.06
Cr-C-O	0.16

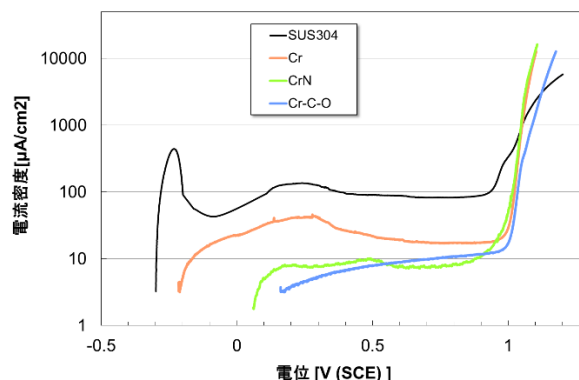


図4 アノード分極曲線

表 4 多層 Cr-C-O 皮膜の成膜時間

成膜条件		A	B	C	D	E	F	G
最表面 ↑ ↓ 基材側	Cr-C-O	30	30	30	30	30	30	0
	Cr	0	5	10	15	20	30	30
	CrN	30	25	20	15	10	0	30
		H	I	J	K	L	M	N
		10	15	20	10	15	20	15
		20	15	10	30	30	30	5
		30	30	30	20	15	10	10
		O	P	Q				
		(単層Cr-C-O)	(単層Cr)	(単層CrN)				
		60	0	0				
		0	60	0				
		0	0	60				

単位 : min

3.2.2 多層被覆した Cr-C-O 皮膜の耐食性能

図 6 に作製した多層 Cr-C-O 皮膜のキャス試験結果を示す。成膜条件 J、O は RN9 以上、条件 C は膜に欠陥が見られない RN10 であった。

最表面に成膜時間 30 min で Cr-C-O 層を形成 (膜厚 2.5~2.9 μm) した成膜条件 A~F で比較すると、

高耐食化には中間の Cr 層を 0.5 μm 程度形成した条件 C が最良で、それよりも Cr 層が厚いあるいは薄いものは RN が低下した。同様に、素地金属と接する CrN 層を成膜時間 30 min 形成(膜厚 2.3~2.5 μm)した成膜条件 G~J で比較すると、中間の Cr 層を 0.3 μm 程度形成した条件 J が最良で、それよりも Cr 層が厚いものは RN が低下している。成膜条件 N は、耐食性能が最良であった条件 C の成膜時間をそれぞれ 1/2 にしたものであるが、RN はかなり低い。

以上から、耐食性の優れる多層 Cr-C-O 皮膜の構造には次の共通項が確認された。

<高耐食多層皮膜の共通項>

- ・皮膜厚さ：4 μm 以上
- ・中間 Cr 層厚さ：0.3~0.5 μm
- ・中間 Cr 層の占める割合：7~10%

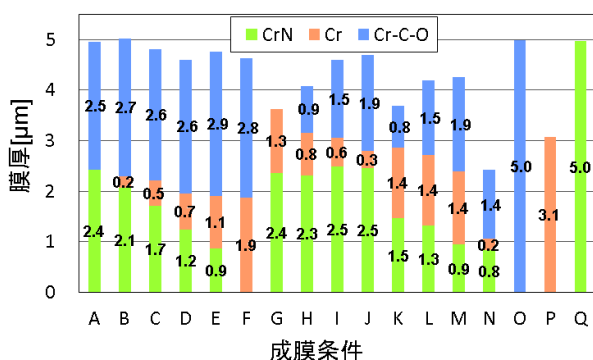


図5 多層 Cr-C-O 皮膜の膜厚

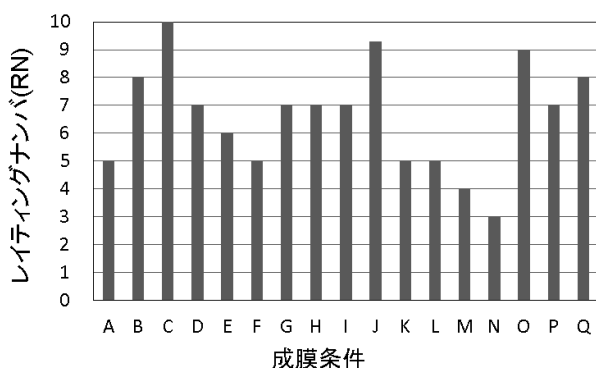


図6 多層 Cr-C-O 皮膜のキャス試験結果

3.2.3 酢酸中での溶出試験

食品プラント用の器具として利用されることを想定して 4% 酢酸中での重金属溶出試験を行った。

SUS304 板に成膜条件 C および J の膜面積が 10 cm^2 となる試験片を用意した。これを 95°C の 4% 酢酸中に 30 min 浸せきし、溶液のクロム濃度を分析した。その結果、溶液中の Cr は、定量下限未満(膜 1 cm^2 あたりに換算して 5 μg 未満)であることを確認した。

4. おわりに

イオンプレーティング法による Cr-C-O 成膜は、これまで報告がほとんどなかった。本研究では、イオンプレーティング法で成膜した Cr-C-O 膜が硬質で耐食性能を有することが確認できた。また、膜を多層化することによって、さらに耐食性能に優れる被覆材となることが明らかになった。食品プラント等への適用を想定した酢酸中での溶出試験でも、Cr が溶出しないことが確認された。この研究成果が、県内企業に広く利用されることを期待する。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JKA から競輪等の収益の一部である自転車等機械工業振興事業の補助を受けた設備を利用して研究を行いました。

文献

- 1) 門哲男, 荒木道郎; プラズマ CVD 法により作製したクロムオキシカーバイド皮膜の特性, J.Vac.Soc.Jpn, 32(3), p.274-276(1989).
- 2) T. Kado and Y. Noda; Characteristics of Chromium Oxycarbide Thin Film Prepared by Plasma-Assisted CVD Method, J.Electrochem.Soc, 136(8), p.2184-2187(1989).
- 3) 門哲男; 誘導結合型高周波プラズマ支援マグネトロンスパッタリング法による金属オキシカーバイドの合成, J.Vac.Soc.Jpn, 47(8), p.638-643 (2004).
- 4) 特許第 4604164 号「燃料電池セパレータおよびその製造方法」.
- 5) 今岡睦明; イオンプレーティング法によるオキシカーバイド皮膜作製, 鳥取県産業技術センタ

一研究報告, 15, p.44-46(2012).

- 6) 齋藤圀ら; 銅-ニッケル-クロムおよび二重ニッケル-クロムメッキの局部電池作用について (その1), 金属表面技術, 13(8), p.349-353(1962).
- 7) 尾形幹夫; 高耐食性ニッケルめっき, 金属表面総覧, p.311(1983).
- 8) 食品、添加物等の規格基準 (昭和 34 年厚生省告示第 370 号) .