プラズマ CVD 法による TiN コーティング鋼の耐食性

門 哲 男*, 真壁 遼 治**, 望 月 昭 一, **
中 島 貞 夫**, 荒 木 道 郎*

* 中国工業技術試験所

** 大阪工業技術試験所

Corrosion Resistivity of TiN-Coating Steels Prepared by Plasma Assisted CVD

Tetsuo Kado*, Ryoji Makabe**, Shoichi Mochizuki**
Sadao Nakajima** and Michio Araki*

*Government Industrial Research Institute, Chugoku

**Government Industrial Research Institute, Osaka

The corrosion resistivity was studied of TiN-coating steels (TiN/SS 41 and TiN/SUS 304) by anodic polarization in 1 kmol/m³ HCl at 293 K. The specimens were prepared by plasma assisted CVD. The results obtained are as follows: (1) The relationship between TiN film thickness (d) and anodic polarization current density (i), is $\log i = A + Bd$, where $A = 3.1$, $B = -0.60$ for TiN/SS 41 and $A = 2.0$, $B = -0.39$ for TiN/SUS 304. (2) The sufficient film thickness for corrosion resistance is estimated to be 10 μm for TiN/SS 41 and 12 μm for TiN/SUS 304 judging from the point where the above equation intersects the current density of TiN-coating glass.

Key words: Corrosion resistivity, plasma assisted CVD, titanium nitride, hydrochloric acid, steel

1. 緒 言

TiN の耐食性は高く、特に塩酸、硫酸、及び過塩素酸に対して優れているといわれている¹⁾。

この故に PVD あるいは CVD により、TiN をコーティングすることにより、金属材料に耐摩耗性、装飾性のみならず耐食性を向上させることが可能と考えられ²⁾、近年、そのための種々の試みがなされている^{3), 4)}。高橋らは窒化処理によりチタン上に生成させた TiN 皮膜について種々の酸中で腐食試験を行い、塩酸、硫酸中で高い耐食性を有することを認め³⁾、また、伊藤らは鋼管の内面に熱 CVD 法で最大 52 μm の厚さにコーティングした試料について濃塩酸及び塩酸、硝酸の混酸中で 12 時間の浸漬試験を行い、表面状態の変化は認められなかつ

たと報告している⁴⁾。

ところで、犠牲陽極作用を有しない TiN 等のセラミックスでコーティングを行った材料の耐食性は、本質的には皮膜の環境遮断性に依存すると考えられる。従って、コーティングした金属材料の耐食性の評価として、従来から行われてきた腐食加速試験法による評価に加えて皮膜の環境遮断性の評価を行うことが重要であると思われるが、この観点からの TiN 皮膜に関する研究はほとんどなされていない。

本研究では、鉄鋼材料の耐食性向上を目的として、鉄鋼材料に熱履歴を起こさない低い温度で皮膜が生成されるプラズマ CVD 法により TiN のコーティングを行い、塩酸中における炭素鋼及びステンレス鋼板の耐食性及び TiN 皮膜の基板に対する環境遮断性について電気化学的方法により調べた。

* 〒737-01 呉市広末広 2 丁目 2 番 2 号 (2-2-2 Hiro-Suehiro, Kure, Hiroshima, 737-01 Japan)

** 〒563 大阪府池田市緑丘 1-8-31 (1-8-31 Midori-gaoka, Ikeda, Osaka, 563 Japan)

2. 実験

2.1 TiN コーティング

TiN 皮膜の生成には、容量結合型 RF プラズマ CVD 装置を用いた^{3),6)}。原料ガスとして四塩化チタン及び窒素を用いた。四塩化チタンは 20°C に保った四塩化チタン蒸発器からキャリアガスとしての水素に随伴させ、窒素と混合した後、反応槽内の陽光柱領域の基板近傍に供給した。13.56 MHz の高周波を用い、1.5 kW の出力でプラズマを発生させた。皮膜生成時の反応槽内の全圧力は 0.35 Torr、基板温度は 500°C、水素、窒素の供給量はそれぞれ 15 及び 0.75 ml/s とした。基板には粒径 0.3 μm の α -アルミナでバフ研磨を行った厚さ 2 mm の炭素鋼 (SS 41) 及び厚さ 1.5 mm のステンレス鋼 (SUS 304) を用いた。ステンレス鋼の化学組成は重量%で Cr; 18.42, Ni; 8.39, S; 0.010, P; 0.029, Mn; 0.98, Si; 0.45, C; 0.06 及び Fe; Bal であった。TiN コーティングには主として 25×15 mm の大きさに切り出したものを用い、プラズマ CVD 装置に挿入前にアセトン中で 300 s の超音波洗浄を行った。予備実験の結果、基板をベース電極上に水平に置いた場合には上部の高周波電極等からの微細なスパッタ生成物の落下により、不均一な皮膜となることが判明したため、基板は垂直にセットした。

X 線回折によりその結晶構造を調べた結果、TiN の (111), (200), (220) の回折線が認められたことから皮膜は TiN であることを確認した。

TiN の膜厚は薄膜段差計あるいは SEM による皮膜断面の観察により調べた。

TiN の膜厚は 1.2~14 μm とし、膜厚から求めた皮膜生成速度は 80~120 $\text{\AA}/\text{min}$ であった。

2.2 耐食性評価試験

耐食性評価用の試料として、各バッチから TiN 皮膜にむらがなく色調が同一なものを 2~5 枚選り出して用いた。

2.2.1 電位走査によるアノード分極試験

電位走査によるアノード分極試験では、試験片を 293 K の 1 kmol/m³ 塩酸中に 600 s 浸漬後、到達した浸漬電位を出発点として 0.33 mV/s の速度で電位走査を行い、その際の電流密度の測定を行った。塩酸には特級試薬と再蒸留水とで調製し窒素パブリングにより脱酸素したものを用い、試験片には TiN コーティング鋼を TiN 皮膜の部分 1 cm² を残してエポキシ樹脂被覆したものを用いた。

2.2.2 定電位分極による耐食性加速試験

コーティング試料の耐食性加速試験として、分極曲線で電流密度が一定となる基板の自然浸漬電位より 0.5 V 貴な電位において定電位分極試験を行った。分極試験開始 1.2, 2.4, 3.6 ks 後に溶液を採取し、ICP 発光分析法

Fig. 1 Anodic polarization curves of TiN/SS 41 and TiN/glass in 1 kmol/m³ HCl at 293 K.

により分極に伴って溶出する Fe, Cr, Ni 及び Ti イオン量を調べた。

定電位分極の結果目視により食孔の発生が認められた試料について、SEM により詳細な観察を行った。

3. 結果

3.1 電位走査によるアノード分極試験

3.1.1 アノード分極曲線

Fig. 1 に 0~14 μm 厚の TiN 膜を有する TiN/SS 41 の塩酸中における分極曲線を示す。自然浸漬電位より電位が貴になるに従って、電流密度はいずれの試料においても急激に増加したが、0 V 以上の電位域ではほぼ一定値を示した。

TiN 皮膜が厚くなるに従って一定電位における電流密度は低下した。すなわち TiN 厚さが 1.2, 1.9, 5.0, 6.5, 14.0 μm となるに従って 0.23 V における電流密度は基板の $5 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ から 8×10^2 , 1×10^1 , 7×10^{-1} , 2×10^{-1} , $3 \times 10^{-8} \text{ A/m}^2$ へと低下した。TiN 厚さが 14 μm の TiN/SS 41 では電流密度は最も低く、-0.15 V の自然浸漬電位から 0.5 V までの電位域では 10^{-2} A/m^2 以下であり、0.5~1.2 V で $3 \times 10^{-8} \text{ A/m}^2$ であった。これは基板の SS 41 の電流密度の $1/10^5$ であった。この値は TiN をスライドガラスに 2.4 μm の厚さにコーティングした試料 (TiN/ガラスと称する。) の電流密度、すなわち、TiN 皮膜自体の分極電流密度とほぼ等しかった。

TiN/SUS 304 の塩酸中における分極曲線を Fig. 2 に示す。TiN/SS41 の場合と同様、膜厚が増加するに従って一定電位における電流密度は減少した。すなわち TiN 厚さが 1.2, 1.9, 5.0, 6.5, 14.0 μm となるに従って 0.33 V における電流密度は基板の $8 \times 10^1 \text{ A/m}^2$ から 3×10^1 , 1×10^1 , 1.5×10^{-2} , $3 \times 10^{-8} \text{ A/m}^2$ へと低下した。膜厚が

Fig. 2 Anodic polarization curves of TiN/SUS 304 and TiN/glass in 1 kmol/m³ HCl at 293 K.

Fig. 3 Relationship between TiN film thickness of TiN/SS 41 and anodic polarization current density at 0.23 V in 1 kmol/m³ HCl.

○; potential sweep method
△; potentiostatic method

14 μm の TiN/SUS 304 は測定電位域で 3×10^{-2} A/m² 以下の電流密度を示した。これは皮膜厚さが 14 μm の TiN/SS 41 の電流密度とほぼ同じ値であった。また、基板の SUS 304 の電流密度の $1/10^4$ であり、TiN/ガラスの電流密度とほぼ等しかった。

3.1.2 TiN 膜厚と分極電流密度との関係

Fig. 1 及び 2 に示した電流密度と TiN 膜厚との関係を再整理して Fig. 3 及び 4 に示す。電流密度は基板の自然浸漬電位より 0.5 V 貴な電位 (SS 41 では 0.23 V, SUS 304 では 0.33 V) における値を示してある。これは、分極曲線において電流密度が安定な電位ということと、長時間の分極後では皮膜の環境遮断性が低下する可能性

Fig. 4 Relationship between TiN film thickness of TiN/SUS 304 and anodic polarization current density at 0.33 V in 1 kmol/m³ HCl.

○; potential sweep method
△; potentiostatic method

を考慮し、分極初期における電位ということから選んだ。

ここで、○印はアノード分極曲線から得たデータを示してある。Fig. 3 の TiN/SS 41 では、TiN 膜厚 14 μm 以外のものについて電流密度 i と TiN 皮膜厚さ d は、

$$\log i = A + B \cdot d \quad (1)$$

の関係で表すことができた。最小二乗法による計算の結果、0.23 V では、 $A=3.1$, $B=-0.60$ であった。

Fig. 4 の TiN/SUS 304 では、TiN/SS 41 におけると同様、膜厚 14 μm 以外のものについて電流密度 i と TiN 皮膜厚さ d は (1) 式の関係で表すことができた。0.33 V では、

$$A=2.0, B=-0.39 \text{ であった。}$$

なお、△印は基板の自然浸漬電位より 0.5 V 貴な電位において定電位分極試験を行った際に分極開始後 1.5 ks までの分極初期の電流密度と皮膜厚さとの関係である。△印は定電位分極による腐食加速試験の結果として比較のため示したが、アノード分極曲線からのデータと良い一致を示した。

また、電流密度が安定な電位域における他の電位においても、その電流密度と膜厚との関係は Fig. 3, 4 の関係とほぼ同じであった。

Fig. 3 及び 4 より、TiN/SS 41 と TiN/SUS 304 の分極電流密度-膜厚の関係を比べると、膜厚 6.5 μm 以下では TiN/SS 41 の方が TiN/SUS 304 より分極電流密度が高かった。

3.2 定電位分極試験

TiN 皮膜の基板に対する環境遮断性を調べるため定

Fig. 5 Relationships between polarization time and current density of TiN/SS 41 (TiN film thickness; 14 μm , 5 μm) in anodic polarization at 0.23 V.

電位分極試験を行い、その際、TiN 皮膜を通して基板から溶出する金属イオン量及び基板の腐食に伴う電流密度を測定した。

Fig. 5 に TiN が 5 μm 及び 14 μm 厚さの TiN/SS 41 の 0.23 V の定電位分極における電流密度-時間曲線を示す。1.2, 2.4 及び 3.6 ks における電流密度の切断とそれに続く急激な上昇は、この時点で溶液を交換して分極を新たに開始したために生じたものである。

膜厚 5 μm の TiN/SS 41 では電流密度は分極開始時には約 1 A/m² であり、分極時間の経過に伴ってわずかに減少したが 1.2 ks 以後は徐々に増加し、3.6 ks 後には 5 A/m² となった。

一方、膜厚 14 μm の TiN/SS 41 では電流密度は分極開始後 1.2 ks までは分極時間の経過と共に徐々に増加したが、その後は 25.2 ks まで 2×10^{-2} A/m² のほぼ一定値を示した。この値は膜厚 5 μm の試料の分極 7.2 ks 後の電流密度の約 $1/10^3$ であった。

Fig. 6 に定電位分極により溶出した Fe イオン量の経時変化を示す。膜厚 5 μm の TiN/SS 41 では溶出 Fe イオン量は時間とともに増加し、7.2 ks では、 5×10^{-8} kg/m² であった。膜厚 14 μm の TiN/SS 41 では、Fe イオンの溶出は認められなかった。

なお、Ti イオンの溶出は膜厚 14, 5 μm の試料のいずれにおいても認められなかった。

Fig. 6 Relationships between polarization time and amount of Fe ion dissolved from TiN/SS 41

(TiN film thickness; ●: 14 μm , ○: 5 μm)

Fig. 7 Optical micrographs of surface of TiN-coating SS 41.

- (a-1) 5 μm -TiN/SS 41 before the anodic polarization
- (a-2) 5 μm -TiN/SS 41 after the anodic polarization at 0.23 V for 7.2 ks
- (b-1) 14 μm -TiN/SS 41 before the anodic polarization
- (b-2) 14 μm -TiN/SS 41 after the anodic polarization at 0.23 V for 7.2 ks

Fig. 7 に TiN/SS 41 の定電位分極前後の表面の光学顕微鏡写真を示す。

(a-1) 及び (a-2) は膜厚 5 μm の TiN/SS 41 の同一視野における分極前及び分極 7.2 ks 後の表面状態である。この試料では (a-2) の右上に直径約 1 mm の食孔が認められた。同一の分極処理を行った試験片について調べた結果、食孔の発生量は 1 cm² あたり、2 個程度であった。

(b-1) 及び (b-2) は、膜厚 14 μm の TiN/SS 41 の同一視野における分極前及び分極 25.2 ks 後の表面状態である。(b-2) で示したように分極後の表面には食孔等の欠陥は認められず、分極前とほとんど変わりがなかった。

Fig. 8 に膜厚 5 及び 14 μm の TiN/SUS 304 の 0.33 V の定電位分極における電流密度-時間曲線を示す。

膜厚 5 μm の試料では、分極開始時には 1 A/m² の電流密度を示したが、分極時間の経過に伴って電流密度は

Fig. 8 Relationships between polarization time and current density of TiN/SUS 304 (TiN film thickness; 14 μm , 5 μm) in anodic polarization at 0.33 V.

Fig. 9 Relationships between polarization time and amount of Fe, Cr and Ni ion dissolved from TiN/SUS 304.

(TiN film thickness; ●, ▲, ■: 14 μm ,
○, △, □: 5 μm)

増加し、7.2 ks では 10^2 A/m^2 の値を示した。この試料では食孔の発生、成長に伴い電流密度にノイズが認められた。

膜厚 14 μm の試料では、分極開始後 7.2 ks までにおける電流密度は $3 \sim 5 \times 10^{-8} \text{ A/m}^2$ であった。97.2 ks 後には電流密度は $2 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ まで増加したが、7.2 ks 後の 5 μm の試料の電流密度の $1/10^4$ の低い値であった。

Fig. 9 に TiN/SUS 304 の定電位分極により溶出した Fe イオン量の経時変化を示す。膜厚 5 μm の試料では Fe, Cr 及び Ni イオンの溶出が認められた。溶出イオン量は分極時間の経過に伴って増加し、7.2 ks 後には Fe, Cr 及び Ni イオンの溶出量はそれぞれ、 3×10^{-2} 、 8×10^{-3} 及び $4 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ であった。溶出イオン量の存在割合は、それぞれ 73.3, 17.8 及び 8.9% であり、この値は SUS 304 の化学組成、Fe; 71.7, Cr; 18.4 及び Ni; 8.4% に近く、基板からの選択的な溶出は認められないといえる。膜厚 14 μm の試料では、Fe, Cr 及び Ni イオンの溶出は 7.2 ks の分極において認められなかった。

なお、Ti イオンの溶出は膜厚 5 μm 及び 14 μm の試料のいずれにおいても認められなかった。

Fig. 10 に TiN/SUS 304 の分極前後の表面の光学顕微鏡写真を示す。

(a-1) 及び (a-2) は膜厚 5 μm の TiN/SUS 304 の同一

Fig. 10 Optical micrographs of surface of TiN-coating SUS 304.

(a-1) 5 μm -TiN/SUS 304 before the anodic polarization

(a-2) 5 μm -TiN/SUS 304 after anodic polarization at 0.33 V for 7.2 ks

(b-1) 14 μm -TiN/SUS 304 before the anodic polarization

(b-2) 14 μm -TiN/SUS 304 after the anodic polarization at 0.3 V for 7.2 ks

視野における分極前及び分極 7.2 ks 後の表面状態である。分極後には、直径 0.1~1 mm の円形の食孔が認められ、その量は 1 cm^2 あたり 30 個程度であった。

同じ膜厚の TiN/SS 41 と比較すると、TiN/SS 41 では、食孔の発生量は 1 cm^2 当たり 2 個であり、このことから膜厚 5 μm では TiN/SS 41 の方が TiN/SUS 304 より高い耐食性を示すといえる。

(b-1) 及び (b-2) は膜厚 14 μm の TiN/SUS 304 の同一視野における分極前及び分極 97.2 ks 後の表面状態である。膜厚 14 μm の TiN/SS 41 と同様、分極後においても表面状態には変化は認められなかった。

3.3 SEM による TiN 皮膜の観察

3.3.1 食孔の形態

7.2 ks の定電位分極により TiN/SS 41 及び TiN/SUS

Fig. 11 Scanning electron micrographs of surface of TiN/SUS 304 after the anodic polarization at 0.33 V for 7.2 ks

- (a) 3.8 μm -TiN/SUS 304
- (b) 6.5 μm -TiN/SUS 304
- (c-1) 3.8 μm -TiN/SUS 304
- (c-2) 3.8 μm -TiN/SUS 304 after removing TiN film mechanically

304 に多数の食孔が発生したが、その腐食形態を SEM で観察し、Fig. 11 に類型別に示した。

(a) は TiN 膜厚 3.8 μm の TiN/SUS 304 の食孔である。食孔周辺の TiN 皮膜の破断面は TiN 皮膜面に対して垂直で、層あるいは階段のない平坦な面であった。この食孔の形態は円形に近いものが多く、TiN 膜厚が 3.8 μm 以下の試料に認められた。

(b) は TiN 膜厚が 6.5 μm の TiN/SUS 304 の食孔である。食孔の周辺部に層状に剝離されたように見える TiN 皮膜が認められた。この形態の食孔は TiN 膜厚が 3.8 μm 以上の試料に多く認められた。

(c-1) は (b) と同じ膜厚 3.8 μm の TiN/SUS 304 に発生した食孔であるが、直径 150 μm の孔の淵から半径方向約 100 μm の周囲に亀裂が認められた。この亀裂のある部分は光学顕微鏡の焦点位置のずれの測定より、基板より 18 μm 盛り上がっていることがわかった。(c-2) はこの亀裂のある部分を機械的に取り除いた後に写したものであるが、(a) の形態に類似していることがわかった。なお、皮膜部分を取り除くと、その下は直径 480 μm 、深さ 440 μm の孔状になっていることが認められた。このことから (c-1) は、食孔を通して TiN 皮膜下で基板の腐食が進行し、腐食した基板の上の TiN 皮膜が脱落せずに残っている形態といえる。この形態の腐食は 5 μm 以下の試料に多く認められた。

3.3.2 TiN 皮膜の層状の破断面

Fig. 11 の (b) で TiN 皮膜厚さ 6.5 μm の TiN/SUS 304 の食孔周辺において TiN 皮膜が基板に平行に形成されている様子が認められたが、皮膜厚さの異なる他の

Fig. 12 Scanning electron micrographs of surface of TiN/SUS 304 after the anodic polarization at 0.33 V for 7.2 ks.

- (a) 3.8 μm -TiN/SUS 304
- (b-1) 5 μm -TiN/SUS 304
- (b-2) 5 μm -TiN/SUS 304 inclined at 85°, magnified view of the enclosed area in (b-1)
- (c) 14 μm -TiN/SUS 304
The film was broken by the action of Vickers diamond corn before anodic polarization

試料の同様な形態の写真を Fig. 12 に示す。(a)、(b-1) 及び (c) はそれぞれ、TiN 皮膜厚さが 3.8、5 及び 14 μm の TiN/SUS 304 の食孔である。

(a) は Fig. 11 (c-1) の形態を示す比較的小さな食孔である。TiN 皮膜に階段状に見える破断面が認められた。

(b-1) の食孔周辺の TiN 皮膜部分では同心円状の縞が認められた。各縞の幅はおおむね等しく、約 2 μm であった。□ で示した部分を 85° 傾けて拡大して撮影した写真を (b-2) に示す。中央部より右方に交互に白く写っている部分及び黒く写っている部分はそれぞれ TiN 皮膜の表面及び断面である。断面部分の幅を加算し、傾斜角の補正を行うと TiN 膜厚さの 5 μm に近い値となることから、縞状の部分は平行な段差と確認できた。

(c) は TiN の膜厚が大きな試料の例として示した。この試料では分極処理により食孔の発生が認められなかったため、試料表面にマイクロビッカースのダイヤモンド圧子で 0.5 kg の荷重を加え皮膜を機械的に破壊した

後、定電位分極を行った。この試料では孔の周辺の TiN 皮膜に層状に劈開破壊したような跡が認められた。

4. 考 察

4.1 TiN コーティング材の耐食性

TiN/ガラスの分極曲線は Fig. 1 及び 2 において点線で示したが、この試料の電流密度は 10^{-2} A/cm² オーダーであり、還元処理を行わないチタンのそれに近い、低い値であった。このことから、TiN 皮膜は塩酸中では、電気化学的に非常に安定であるといえる。

Fig. 1 及び 2 に示したように 1.2~14 µm までの種々の厚さの TiN/SS 41 及び TiN/SUS 304 について電位走査による分極試験を行った結果、膜厚 6.5 µm の試料では TiN/ガラスに比べて 2 けた高い電流密度を示した。一方、膜厚 14 µm の試料では TiN/ガラスに近い電流密度を示した。また、基板の自然浸漬電位より 0.5 V 貴な電位で定電位分極による腐食加速試験を行った Fig. 5, 6, 8 及び 9 の結果では、 10^{-2} A/m² 以下の電流密度を示し、基板からの Fe, Cr 及び Ni イオンの溶出は認められなかった。このことから TiN を 14 µm 以上コーティングすれば、基板に対して十分な環境遮断性を付与でき、コーティング材の耐食性は著しく向上するといえる。

4.2 TiN コーティング材の腐食形態

皮膜厚さ 6.5 µm 以下の TiN/SS 41 及び TiN/SUS 304 では、分極時間に伴って、電流密度及び基板からの溶出量が増加し、基板の腐食が進行していることが認められた。その腐食形態は、Fig. 11 の (c-1) 及び (c-2) に示したように、基本的にはバリアー形防食めっき皮膜の腐食にみられるような、皮膜の欠陥を通して侵入した腐食液により皮膜と基板との界面において隙間腐食が進行する形態⁷⁾と考えられる。このような腐食形態は Fig. 12 (a) にも認められるが、基板の腐食が進行するに従って食孔の直径が増大し、食孔を覆っていた TiN 皮膜が割れて、脱落したものが Fig. 11 の (a) 及び (b) であると考えられる。

TiN 皮膜は孔食により、局部的に破壊されるが、その破壊形態は大きく 2 つに分けられる。一つは Fig. 11 (a) にみられるような剝離を伴わない割れであり、他の一つは Fig. 11 (b) にみられるような剝離を伴う割れである。

前者の割れは TiN 膜厚が 5 µm 以下のものに認められ、後者は TiN 膜厚 3.8 µm 以上のものに認められた。

4.3 TiN 膜厚と分極電流密度との関係

膜厚 d の TiN 皮膜は平均膜厚 x の多数の薄膜からなり、各薄膜では半径 r の円筒状のピンホールが独立して存在するとして (1) 式について考察する。

基板表面よりその薄膜を順に $f_1, f_2, \dots, f_k$ とする。ここで k は d/x である。さらに、各薄膜においてピンホー

ルが単位面積あたり平均して n 個存在するものと仮定すると、ピンホールによる欠陥部分の面積 s は $\pi r^2 n$ となる。各薄膜の欠陥の存在確率はすべて、 R (但し、 $0 < R < 1$) であると仮定すると、皮膜表面より基板にまでピンホールが貫通しているような欠陥の存在確率 R_d は $R_d = R^k = R^{d/x}$ となる。この式を変形すると

$$\log R_d = d/x \cdot \log R$$

となる。腐食電流密度 i は基板の電流密度 i_0 及び欠陥の存在確率 R_d にそれぞれ比例すると仮定すれば、比例定数を c として

$$i = c i_0 R_d \text{ であり、}$$

$$\begin{aligned} \log i &= \log c i_0 + \log R_d \\ &= \log c i_0 + d/x \cdot \log R \end{aligned}$$

となる。

この関係は $\log c i_0 = A$ 及び $1/x \cdot \log R = B$ とすれば、(1) 式となる。薄膜の厚さ x が一定であれば、欠陥が少ないほど、すなわち i が小さいほど B の絶対値、 $|B|$ が大きくなる。

TiN/SS 41 及び TiN/SUS 304 の $|B|$ は基板の自然浸漬電位より 0.5 V 貴な電位でそれぞれ、0.60 及び 0.39 であった。このことは TiN/SS 41 の方が欠陥が少ないことを意味する。

これはまた、Fig. 7 及び 10 に示した定電位分極後の TiN/SS 41 及び TiN/SUS 304 の表面観察結果と一致している。

TiN/SS 41 と TiN/SUS 304 において B が異なる原因の一つとして TiN と基板の熱膨張率の差から冷却に伴い TiN 皮膜に生ずる残留応力の大きさが異なることが考えられる。すなわち、TiN, SS 41 及び SUS 304 の熱膨張係数はそれぞれ 9.4, 11 及び 17×10^{-6} /K、TiN のヤング率は 250 GPa であり、皮膜生成時の基板温度は 773 K であるので常温で TiN 皮膜に誘起される残留応力を計算すると、TiN/SS 41 では 0.20 GPa の圧縮応力が、TiN/SUS 304 では 0.91 GPa の圧縮応力が TiN 皮膜内に存在していることになる。TiN/SUS 304 では、この大きな残留圧縮応力のため、皮膜中に存在する欠陥は化学的に不安定となり、塩酸中での分極試験で容易にピンホールを形成するものと考えられる。

(1) の直線が TiN/ガラスの分極電流密度 (TiN/SS 41 では 0.23 V の電流密度; 2.5×10^{-8} A/m², TiN/SUS 304 では 0.33 V の電流密度; 3.2×10^{-8} A/m²) と交差する厚さを d_r とすれば、 d_r は充分な環境遮断性を示す臨界皮膜厚さといえる。 d_r は基板の種類が同じであれば、分極曲線において電流密度が安定な電位域でほぼ同じ値が得られ、TiN/SS 41 及び TiN/SUS 304 でそれぞれ約 10 及び 12 µm であった。従って、SS 41 では 10 µm 以上、また、SUS 304 では 12 µm 以上の厚さに TiN をコーテ

ィングすれば基板に十分な耐食性を付与することが可能であると考えられる。

5. ま と め

炭素鋼 (SS 41) 及びステンレス鋼 (SUS 304) にプラズマ CVD 法により TiN をコーティングした試料を作製し、 1 kmol/m^3 の塩酸中において腐食挙動を調べた結果、以下のことがわかった。

(1) 分極曲線において自然浸漬電位より 0.5 V 貴な電位における電流密度 i と皮膜厚さ d との間には $\log i = A + B \cdot d$ の関係が認められた。TiN/SS 41 の場合 $A = 3.1$, $B = -0.60$, TiN/SUS 304 の場合 $A = 2.0$, $B = -0.39$ が得られた。

(2) 上式と TiN/ガラスの電流密度との交点より、充分な環境遮断性を与え得る膜厚は TiN/SS 41 においては $10 \mu\text{m}$ 以上、TiN/SUS 304 においては $12 \mu\text{m}$ 以上

であると推定される。

(Received December 27, 1986)

文 献

- 1) L. A. Lay 原著, 井関孝善訳: “セラミックスの耐食性ハンドブック”, 共立出版社, p. 111 (1985).
- 2) 友野理平監修: “セラミックコーティング技術”, 総合技術センター, p. 41 (1984).
- 3) 高橋教司, 林 博行: 防食技術, **24**, 231 (1975); **25**, 231 (1976); **26**, 19 (1977).
- 4) 伊藤秀章, 権田正夫, 杉山幸三: 金属表面技術, **12**, 590 (1984).
- 5) 真壁遼治, 河村新吾, 望月昭一, 中島貞夫, 田畑 収: 応用物理学会第 46 回学術講演会予稿集, p. 227 (1985).
- 6) 河村新吾, 真壁遼治, 望月昭一, 木村三郎, 中島貞夫, 田畑 収: 応用物理学会第 33 回連合講演会予稿集, p. 290 (1986).
- 7) 林 忠夫: 金属表面技術, **31**, 635 (1980).