高温窒化および反応性イオンプレーティングにより作製した 窒化チタンの硫酸溶液中での腐食挙動*

田 口 正 美** 栗 原 二 郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 4 (1991), pp. 431-436

Corrosion Behaviour of Titanium Nitride Produced by High Temperature Nitriding and Reactive Ion Plating in Sulfuric Acid Solution*

Masami Taguchi** and Jiro Kurihara**

The progress of nitriding followed the parabolic rate law and the apparent activation energy was calculated to be $208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at the temperature range 1073-1473 K. By X-ray analysis, the surface product was identified to be Ti_2N at 873-973 K, and a mixture of Ti_2N and TiN at 1073-1273 K. The corrosion resistance of the titanium nitrides increased with rise in nitriding temperature, although the nitrides formed at 873 K and 973 K were easily attacked in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 373 K. The dissolved amount of titanium for the nitrides at the temperatures above 1173 K was 3 orders of magnitude smaller than that for the untreated specimen, and moreover it was smaller than that for the TiN film ($\text{TiN}_{0.891}$) formed by reactive ion plating. These results explained that a very thin layer which was composed of TiN or higher nitride existed above the mixture of Ti_2N and TiN and was hardly corroded. If the mixture of Ti_2N and TiN was corroded, Ti_2N was selectively attacked and corrosion proceeded through the small cavities extending into the base metal. On the other hand, the dissolution rate of the TiN film was lower than that of the Ti_2N film ($\text{TiN}_{0.578}$) formed by reactive ion plating, and the corrosion resistance was comparable with that of the titanium passivated by oxygen.

(Received November 30, 1990)

Keywords: titanium nitride, corrosion resistance, sulfuric acid, high temperature nitriding, reactive ion plating

I. 緒 言

窒化チタンは、高融点高硬度であり、以前から、サーメット、研磨材あるいは金属溶融用ルツボなどに使用されてきた。また、最近では、PVDやCVDが表面改質法として発達してきたこととあいまって、金型や工具類への耐磨耗コーティングあるいは金メッキに代わる装飾コーティングとして広く用いられている。一方、窒化チタンは、耐食性材料としての使用も考えられており、海洋構造物や医療材料の保護被膜としての利用を中心にいくつかの報告がなされている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。しかしながら、塩酸や硫酸などに対する耐食性については報告が少なく⁽⁶⁾⁽⁷⁾、現在、このような環境での使用は行われていない。

本研究では、非酸化性の酸類に対する窒化チタンの耐食性材料としての有用性を検討する立場から、チタン板を試料とし、表面を高温窒化により窒化物に改質することを試み、得られた表面窒化層の硫酸溶液中での腐食挙動を素地

金属と比較して調査することにした。また、低温での薄膜形成と得られる窒化物の組成的均一性を考慮して、反応性イオンプレーティングにより異なる2種類の窒化チタン TiN および Ti_2N を作製し、その耐食性について検討を加えたので報告する。

II. 実 験 方 法

1. 高温窒化

試料は厚さ1 mmの純チタン板であり、その化学組成をTable 1に示す。これを15 mm×15 mmの正方形に切断し、エメリー紙にて表面を1000番まで湿式研磨した後、

Table 1 Chemical composition of titanium specimen (wt%).

C	H	O	N	Fe	Ti
0.02	0.0032	0.12	0.01	0.06	Bal.

* 1988年10月第35回腐食防食討論会に発表

** 秋田大学鉱山学部物質工学科(Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, Mining College, Akita University, Akita)

Fig. 1 Weight gain as function of time, $t^{1/2}$ for nitriding at various temperatures.

アセトン中で超音波洗浄を施した。窒化は、高純度窒素ガス(純度99.9995 vol%)を用い、873~1473 Kの各温度で3.6~90.0 ks行った。窒化の手順については、すでに報告してあるので⁽⁸⁾、ここでは省略する。反応終了後、試料は室温まで空冷し、重量測定から見かけの反応速度を求めた。また、生成した表面窒化層については、SEM観察、EPMAおよびX線回折による分析を実施した。

2. 反応性イオンプレーティング

高周波イオンプレーティング装置を用いて、ガラスあるいは銅板上に、組成の異なる2種類の窒化チタン被膜、TiNおよびTi₂Nをプレーティングした。被膜のN/Ti比は、高周波電力600 W、ガス圧力 2.7×10^{-2} Pa一定のもと、チタン蒸発源のエミッション電流および窒素ガス導入量をそれぞれ0.1 A、 $9.2 \sim 11.7 \times 10^{-8}$ m³·s⁻¹あるいは0.3 A、 $4.3 \sim 5.7 \times 10^{-7}$ m³·s⁻¹に設定することで制御した。得られた被膜は、蛍光X線分析装置により膜厚を測定し、さらに、比色法によりチタンを、ケルダール法により窒素を分析して、組成を決定した。

3. アノード電流の測定

高温窒化を行った試料については、脱気1 kmol·m⁻³硫酸にてアノード電流の温度依存性を調査した。ここで、試料は、導電性樹脂により導線を接続した後、10 mm×10 mmの反応面を残してシリコン系樹脂で被覆し、電極とした。アノード電流の測定は、対極に白金電極を、参照電極に室温の銀・塩化銀(3.33 kmol·m⁻³ KCl)電極を使用を行い、電位をチタンの不動態安定域である0.1 Vに設定した後、液温を313~353 Kまで段階的に上昇させ、各温度

で300 s保持した際の電流値を読み取った。

4. 腐食試験

高温窒化ならびに反応性イオンプレーティングにて作製した窒化チタンの耐食性を評価するために、前述と同様の方法で電極を作製し、373 K、沸騰1 kmol·m⁻³硫酸による加速的腐食試験を実施した。試験では、水冷コンデンサー付きのセルに 500×10^{-6} m³の腐食液を満たし、373 Kに加熱した時点で電極を浸漬し、試料の腐食電位を測定した。また、一定時間毎に腐食液を採取し、ICP発光分光法により溶出チタン量を分析した。さらに、腐食後の試料については、洗浄乾燥した後、SEM観察ならびにX線回折を行った。また、一部の試料については、液中に酸素を吹き込んで不動態化させたチタンと耐食性を比較するため、313 K、脱気1 kmol·m⁻³硫酸で腐食試験を実施し、溶出チタン量を求めた。

III. 実験結果および考察

1. チタンの窒化挙動

Fig. 1には、窒化温度1073~1473 Kにおける重量増加曲線を示す。いずれの温度においても、窒化時間の1/2乗値と単位面積当たりの重量増加量との間には直線関係が認められ、反応が放物線則に従って進行することが明らかになった。また、これらの直線から求めた反応速度定数 K_p の温度依存性は、

$$\log K_p = -1.084 \times 10^4 \cdot (1/T) - 0.665$$

で表わされ、見かけの活性化エネルギーは208 kJ·mol⁻¹と算出された。

Fig. 2は窒化生成物表面のX線回折パターンを示す。これまでの報告によれば⁽⁹⁾、チタン-窒素系化合物としては33.3 at%NのTi₂Nと38~50 at%Nの広い組成域を有するTiNが存在し、前者は正方晶系、後者は立方晶系の結晶構造を持つとされる。本研究においては、窒化温度873~973 KでTi₂Nが生成し、1073~1273 KではTi₂NとTiNの2相が存在することが認められた。また、さらに高温で窒化処理を施すと、Ti₂N相からの回折ピークが減衰し、TiNが優勢になることが判明した。一方、断面のEPMA分析によると、1073 K以上において表層に化合物層が見いだされ、窒化温度の上昇に伴ってその厚みが急激に増大することが確認された。しかも、これらの層内には複数の化合物から成る境界を見いだすことができないことから、単一層を形成しているものと判断された。

2. アノード電流に及ぼす窒化温度の影響

Fig. 3には、脱気1 kmol·m⁻³硫酸中における窒化生成物のアノード電流の温度依存性を示す。ここで、電位はチタンの不動態安定領域である0.1 V vs. Ag/AgClに設定した。未窒化のチタンの場合には、 $1/T = 3.0 \times 10^{-3}$ 付近

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of titanium nitrides obtained by nitriding and reactive ion plating.

Fig. 3 Temperature dependence of anodic current for titanium and titanium nitrides obtained by nitriding in deaerated $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$.

においてアノード電流の温度依存性に变化が認められる。すなわち、この境界に相当する 332 K がチタンの不動態保持臨界温度であり、高温域での電流値の増大は活性溶解の促進を意味する⁽¹⁰⁾。一方、窒化生成物にはこのような臨界温度は存在せず、 873 K で窒化した試料に見られるように、アノード電流は液温の上昇とともに急激に増大することから、大部分は窒化層自体の溶解反応に起因するものと推定される。また、このアノード電流は窒化温度の上昇とともに減少する傾向を示し、 1073 K 以上では窒化温度にかかわらずほぼ同一の電流曲線が得られた。このことは、前述の X 線回折の結果と同様、生成する表面窒化層がこの温度以上で質的に変化していることを示唆する。

3. 高温窒化により生成した窒化チタンの腐食挙動

各温度で 57.6 ks 窒化した試料について 373 K 、沸騰 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸による加速的腐食試験を行った。その際の腐食電位の経時変化を Fig. 4 に、また、溶出チタン量の経時変化を Fig. 5 に示す。未窒化のチタンの腐食電位は、浸漬直後 -0.75 V 程度であったが、 5 ks を過ぎた時点で漸次上昇し、 -0.6 V 前後となった。一方、高温窒化を行った試料では、いずれも -0.1 V 付近から出発し、初期に低下する傾向を示したが、その後、 873 K および 973 K で窒化した試料が電位降下を続けるのに対し、 1073 K の温度では降下が抑制され、さらに 1173 K 以上になると、 -0.07 V 前後の比較的高い電位で安定することが分かった。また、溶出チタン量を調べると、チタンが浸漬直後から侵食されているのに対し、 873 K および 973 K では侵食が開始されるまでに誘導時間が存在し、その後は時間に

Fig. 4 Change in corrosion potential with time for titanium and for titanium nitrides obtained by nitriding and reactive ion plating in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 373 K .

Fig. 5 Change in dissolved amount of titanium with time for titanium and for titanium nitrides obtained by nitriding and reactive ion plating in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 373 K.

比例して直線的にチタン溶出量が増大することが示された (Fig. 5(A) 参照). これは生成した Ti_2N が幾ばくかの保護性を示した結果であり, 誘導時間は腐食液が素地金属に達するまでの時間と解釈される. また, 1073 K の温度では, 浸漬直後からチタンの溶出が起こっているものの, その量は低く抑えられており, 1173 K 以上では $10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ のオーダーではほとんど変動が認められなかった (Fig. 5(B) 参照).

次に, 窒化温度と浸漬 14.4 ks における溶出チタン量の関係をまとめて, Fig. 6 に示す. 図中には, 窒化時間 32.4 ks の結果も併せて記載した. これによると, 窒化温度が高く窒化時間が長いほど溶出チタン量が抑制されていることが分かる. また, 1173 K においては, 溶出チタン量は未窒化のチタンに比べ 3 オーダー低い値に抑えられ, さらに窒化温度が上昇してもその値にはほとんど影響のないことが明らかになった.

Fig. 6 Relationship between dissolved amount of titanium and nitriding temperature for titanium nitrides obtained by nitriding for 32.4 ks and 57.6 ks. The data on titanium and titanium nitrides obtained by reactive ion plating are given for comparison.

4. 反応性イオンプレーティングで作製した窒化チタンの腐食挙動

高温窒化により生成する窒化チタン, 特に 1173 K 以上の高温で生成する表面窒化層では, 前述のように溶出チタン量がきわめて低く抑えられており, 良好な耐食性材料となることが判明した. しかしながら, この方法は, 工業的な見地からすると, 処理温度が高いという欠点がある. また, これらの生成窒化層は表面において最も窒素含有率が高く, 深部に向かい漸次減少するため, 耐食性に及ぼす組成の影響を十分に明らかにすることができない.

そこで, 本研究では, 473 K 前後の低い温度で表面改質が可能であり, しかも生成する被膜が組成的に均質と考えられる反応性イオンプレーティングにより, TiN と Ti_2N の 2 種類の窒化チタン被膜を作製し, 耐食性の評価を試みた. 以後, これらをそれぞれ IP-TiN, IP-Ti₂N と称する. 蛍光 X 線分析による測定の結果, 作製した IP-TiN の膜厚は $3.51 \mu\text{m}$ であり, IP-Ti₂N は $3.32 \mu\text{m}$ であった. また, 化学分析より組成はそれぞれ $\text{TiN}_{0.891}$ ($N=47.12 \text{ at}\%$), $\text{TiN}_{0.578}$ ($N=36.61 \text{ at}\%$) と決定された.

Fig. 2 には, IP-TiN および IP-Ti₂N の X 線回折パターンを, 高温窒化により作製した窒化チタンとともに示してある. IP-TiN は, 高温窒化により作製した窒化チタンに比べ結晶性に乏しく, (111)あるいは(200)のブロードな回折ピークがわずかに観察されるだけであった. 一方, IP-Ti₂N では, (112)と(224)の回折ピークが見いだされ⁽¹¹⁾, 配向性の強い被膜であることがうかがわれた.

373 K, 沸騰 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸による腐食試験の結果, 両者の腐食電位に大きな相違は見られないが (Fig. 4 参照), IP-TiN のチタン溶出量は IP-Ti₂N に比較しておおよそ 1 オーダー低いことが示され, 高次の窒化チタンが低次のものよりも耐食性に優れていることが確認された (Fig. 5 参照). また, IP-TiN では, 47.12 at% という高い窒素含有率であるにもかかわらず, 1173 K 以上で高温窒化して得た試料よりも溶出チタン量が多いということが判明した (Fig. 6 参照).

さらに, Fig. 7 には, 反応性イオンプレーティングにて作製した窒化チタンの 313 K, 脱気 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸中のチタン溶出量を, 高温窒化にて作製した窒化チタンならびに液中に酸素を吹き込むことにより不動態化したチタン (図中, P-Ti で記入) の場合と比較して示してある. IP-TiN のチタン溶出速度は, この実験においても高温窒化で作製した窒化チタンを上回ったが, 不動態化チタンと比較して遜色のない低い値であることが示され, 酸化剤が存在しない硫酸溶液中において優れた耐食性材料であること

Fig. 7 Change in dissolved amount of titanium with time for titanium nitrides and passivated titanium in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 313 K.

が確認された. しかしながら, これらの試料では, 腐食試験の途中, 基板成分の溶出が認められたものもあり, 被膜自体の健全性あるいは基板との密着性についてはさらに改良を必要とする.

5. 表面窒化層の組織と耐食性との関係

前述のように, 1173 K 以上で高温窒化した試料では, 47.12 at% という高い窒素含有率を有する IP-TiN よりも溶出チタン量が低く抑えられた. ところが, これらの試料は, Fig. 2 に示すように Ti₂N と TiN の混合組織と同定されており, 状態図に基づけば⁽⁹⁾⁽¹²⁾, 平均窒素含有率は 40 at% に満たないことが理解される. さらに, 著者らは, 合成した窒化チタン粉末の腐食試験によって, チタン溶出速度は窒素含有率の増加とともに漸次減少することを確認している⁽⁷⁾. したがって, これらの高温窒化した試料では, 高橋らが指摘したのと同様に⁽⁶⁾, Ti₂N と TiN の混合組織の上部に X 線回折では計測できないきわめて薄い窒化物層が存在していると判断される. さらに, この窒化物層は, IP-TiN に比べて溶出チタン量が少ないことから, TiN 相またはより高次の窒化物で形成されている可能性が高い. また, これらの試料の腐食電位が -0.07 V 前後の貴な値で安定しているのは, 腐食がこの最表層に限定され, 深部に進行していないことを示すと考えることができる.

一方, 1073 K で窒化した試料では, Fig. 4 に見られるように, 5 ks 以降にわずかながら電位の降下傾向が認められた. これは, 腐食が前述の最表層にとどまらず, 下部にある Ti₂N と TiN の混合組織に進行したためと推定される. そこで, さらに長時間にわたり腐食試験を実施し, 観察を行った. その結果, 腐食電位は徐々に低下し, 浸漬後約 90 ks で -0.55 V に達して, 気泡を発生しながら激しく溶解した. Fig. 8 にはこの試料の腐食試験前後の表面 SEM 観察像を, また, Fig. 9 には X 線回折パターンを示す. 腐食後の試料表面からは窒化物層が部分的に大きく脱落し, その内部が激しく侵食されているのが観察される (Fig. 8(B) 参照). また, 残存する窒化層には, 微細な腐食孔が多数確認された (Fig. 8(C) 参照). 一方, X 線回折による調査では, Ti₂N の回折線が腐食前に比較して大きく減衰しているのに対し, TiN からの強度はさほど減少

Fig. 8 Scanning electron micrographs of (A) titanium nitride surface obtained by nitriding for 57.6 ks at 1073 K and (B) (C) the surface after corrosion test for 90 ks in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 373 K.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of titanium nitride surface obtained by nitriding for 57.6 ks at 1073 K and the surface after corrosion test for 90 ks in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 373 K.

していないことが示された。したがって、これらの事柄から、 Ti_2N と TiN の混合組織では、腐食は表面から均一に起こるのではなく、低次の窒化物である Ti_2N の存在する部分を中心に進行し⁽⁸⁾、写真に見られるような微細な腐食孔を形成するとの推定がなされる。また、腐食液はこの孔を通じて内部に侵入し、化合物層に比べればはるかに耐食性の劣る拡散層あるいは未窒化の素地金属に達した時、激しい溶解反応を引き起こすと考えられる。さらに、この反応に伴い発生した水素が窒化物層を物理的に破壊するため、腐食はさらに加速されると思われる。

IV. 結 論

高温窒化および反応性イオンプレーティングにて窒化チタンを作製し、硫酸溶液中における腐食挙動を調査した。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) チタンの窒化反応は放物線則に従って進行し、1073~1473 K の温度範囲で見かけの活性化エネルギーは $208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と算出された。X 線回折の結果、873~973 K では窒化層表面に Ti_2N が生成し、1073~1273 K では Ti_2N と TiN の 2 相が存在することが分かった。また、さらに高温では、 Ti_2N からの回折ピークが減衰し、 TiN が優勢になることが判明した。

(2) 373 K、沸騰 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸腐食試験において、873 および 973 K で窒化したチタンは激しく腐食された

が、1073 K 以上では、窒化温度が高く窒化時間が長い試料ほど耐食性に改善が認められた。特に、1173 K 以上の高温で窒化した場合には、チタン溶出量は未窒化のチタンに比べ 3 オーダー低い値に抑制された。

(3) 反応性イオンプレーティングにより作製した TiN 被膜 ($\text{TiN}_{0.891}$) は Ti_2N 被膜 ($\text{TiN}_{0.578}$) に比較してチタン溶出速度が小さく、高次の窒化チタンが低次のものよりも耐食性に優れることが確認された。また、その耐食性は酸素で不動態化したチタンに匹敵することが判明した。

(4) 1173 K 以上で窒化して得られた試料の場合には、チタン溶解量が TiN 被膜 ($\text{TiN}_{0.891}$) に比較してさらに低く抑えられていることから、 Ti_2N と TiN の混合組織の上部には TiN 相あるいはより高次の窒化物を含有する極めて薄い層が形成されており、腐食がそれ以上進展しないものと判断された。一方、腐食が Ti_2N と TiN の混合組織で発生した場合には、 Ti_2N が優先的に溶出し、微細な食孔を通じて内部に進行すると推定された。

本研究の実施にあたり、北海道立工業試験場 阿部芳彦氏ならびに秋田県工業技術センター 高橋 昇氏、野村 修氏に実験面で数多くのご協力を頂いた。ここに深く感謝の意を表する。

文 献

- (1) A. Raman and G. Nnaïke: Proceedings of the 5th International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Barcelona, Spain, (1980), 360.
- (2) A. Raman, G. Nnaïke, A. Choudhury and C. R. Das: Corrosion Science, **25** (1985), 107.
- (3) S. Motojima and M. Kohno: Thin Solid Films, **137** (1986), 59.
- (4) K. Z. Gordashnik, V. I. Gorokhovskiy and B. A. Uryukov: Proceedings of the First International Congress on Ion Engineering, Kyoto, Japan, (1983), 1315.
- (5) E. I. Meletis, W. B. Carter and R. F. Hochman: Microstructural Science, **13** (1986), 417.
- (6) 高橋教司, 林 博行: 防食技術, **24** (1975), 231.
- (7) 柴田 尚, 石井芳朗, 小林邦明: 日本金属学会誌, **54** (1990), 1112.
- (8) 田口正美, 佐藤博信, 栗原二郎: 防食技術, **39** (1990), 674.
- (9) L. E. Toth: Refractory Materials, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press Inc., New York, NY, **7** (1971), 88.
- (10) 田口正美, 栗原二郎, 石川達雄: 防食技術, **37** (1988), 354.
- (11) G. Lobier and J. P. Marcon: C. R. Acad. Sci. Paris, **268** (1969), 1132.
- (12) E. Etchessahar, J. P. Bars and J. Debuigne: J. Less-Common Met., **134** (1987), 123.