HCD法によるTiNコーティング鋼の耐食性

黒河圭子*, 小平隆志*, 中山佳則**,

滝沢貴久男**, 今井八郎***

Corrosion Resistance of TiN-Coating Steels Prepared by the HCD Process

Keiko KUROKAWA*, Takashi ODAIRA*, Yoshinori NAKAYAMA**,

Kikuo TAKIZAWA** and Hachiro IMAI***

Key Words : Corrosion, Ion Plating, HCD Process, Titanium Nitride, Stainless Steel

1. 緒 言

イオンプレーティング（以下IP）を用いたTiN皮膜生成、並びに得られた皮膜の性質に関しては、多くの報告^{1)~3)}がなされており、耐摩耗性等に優れていることが知られている。しかし、湿式環境下での耐食性に関する報告例は少ない。

本研究ではHCD (Hollow Cathode Discharge) 式の工業炉⁴⁾にて、種々の条件でステンレス鋼上にTiN皮膜を形成し、主に電気化学的方法によって耐食性の評価を行い、同時にTiアンダーコートや積層の効果、皮膜形成温度が与える影響についても検討した。

2. 実験方法

試料は、母材にSUS 304鋼を用い、表面を#1000まで湿式研磨した後ダイヤモンドペースト仕上げし、HCD式の工業炉にて、以下に示す条件でIP処理を施した。Na1; TiNのみ450℃, Na2; Ti-TiN 450℃, Na3; Ti-TiC-TiN 450℃, Na4; Ti-TiC-TiN 300℃, Na5; Non coating (未処理)

耐孔食性および耐すきま腐食性は、それぞれ塩化物水溶液中でのアノード分極曲線、自然電位 (E_{corr}) の経時変化、すきま腐食再不動化電位 (E_R)、自然浸せきによる重量減少量などの測定を行うことにより評価した。また皮膜解析や腐食形態の観察には、SEM, EPMA, X線回折装置を用いた。

* 三洋電機株式会社空調研究センター (〒370-05 群馬県邑楽郡大泉町坂田180)

Air-Conditioning R&D Center, Sanyo Electric Co., Ltd. (180, Sakata, Oizumi-machi, Ora-gun, Gunma 370-05)

** 三洋電機株式会社 (〒369-01 埼玉県北足立郡吹上町前砂160-1) Sanyo Electric Co., Ltd (160-1, Maesuna, Fukiage-machi, Kitaadachi-gun, Saitama 369-01)

*** 芝浦工業大学 (〒108 東京都港区芝浦3-9-14)

Shibaura Inst. of Tech. (9-14, Shibaura 3-chome, Minato-ku, Tokyo 108)

3. 結果および考察

3. 1 得られた皮膜の解析

膜厚は、Na1, 4が2~3 μm , Na2, 3が1 μm 前後であった。膜の表面は比較的平坦で、断面は、Na1が明確な柱状組織、Na4がTiC-TiNの二重構造を示しているのに対し、Na2, 3は組織のはっきりしない緻密な膜であった。また、EPMAによる定量やX線回折の結果、TiN膜は(111)の配向が強く、化学量論比に近い組成 (N/Ti原子比 ≈ 0.75) を持つ膜であることが分かった。

3. 2 耐孔食性

図1に30℃, 3%NaCl水溶液中でのアノード分極曲線を示す。Tiアンダーコートした試料は、未処理材に比べ孔食発生電位が貴となり、耐孔食性が改善された。一方、TiNのみのNa1は、未処理材とほとんど変わらず、バラツキによっては悪い場合もあった。

Fig. 1 Anodic polarization curves in 3%NaCl at 30°C.

Fig. 2 Cyclic polarization curves in 3% NaCl at 30°C.

E_{corr} の経時変化にも、Tiアンダーコートの有無により顕著な差が認められ、No.1は活性態域にとどまるのに対し、No.2～4は、周期的に不動態域と活性態域の間を変動する傾向を示した。

また、40°C、0.1% NaCl水溶液、1週間の自然浸せきによる重量減少量は、処理材（特にTiNのみ）の方が、未処理材よりも多かった。これは、重量減少量がはく離したTiN膜の重量を含んでいることにも原因があるが、一旦孔食が発生すると、その後の孔食の進行は、TiN皮膜によって電気化学的に促進されることを示唆している。

3.3 耐すきま腐食性

図2に30°C、3% NaCl水溶液中にて、処理材どうし、処理材と未処理材、未処理材どうしの組み合わせで、 E_R を測定した場合の繰り返し分極曲線を示す。処理材を含む組み合わせは、未処理材のみに比べてすきま腐食開始電位の値が貴となり、 E_R の値が卑となった。すなわち、未処理材に比べて腐食は起こりにくいが、一旦起こると再不動態化はしにくいということが分かった。

また、40°C、3% NaCl水溶液、1ヶ月間の自然浸せきによる重量減少量は、TiNのみの組み合わせの場合、TiNのはく離のために著しく多くなったが、Tiアンダーコートした試料は、皮膜のはく離がほとんど認められず、未処理材どうしよりも少なくなった。なお、TiN処理によって、活性態域でのカソード反応が抑制されるが、これは、耐すきま腐食性の改善と関連があるものと考えられる。

3.4 腐食形態

図3に示したように、孔食電位測定後の腐食形態は、TiNのみの試料は、広く浅く腐食しており、母材に、特有の波状が認められ、母材が浸食される前に次々と膜がはがれ落ちていったものと推定される。一方、Tiアンダーコートした試料は、腐食孔があまり広がらず、母

Fig. 3 Corrosion morphology after the anodic polarization in 3% NaCl at 30°C.

(a) TiN, 450 °C (b) Ti-TiN, 450 °C

材部が深く浸食されていた。

また、膜の破面は、機械的に破壊した場合には、ほぼ垂直に割れるのに対し、腐食によって破壊された場合は、斜めに割れた部分が認められるなど、割れ形態に明瞭な差があり、TiN膜自体も、母材等の腐食反応により影響を受けているものと推定される。

4. 結 言

- (1)今回、HCD式の工業炉によって得られたTiN皮膜は、柱状組織で(111)配向が強く、化学量論比に近い膜であった。
- (2)TiN処理することにより、孔食発生電位、すきま腐食発生電位は貴となり、耐食性が向上するが、一旦腐食が始まった場合には、再不動態化しにくく、腐食が進行しやすい傾向を持つことが分かった。
- (3)TiC積層や皮膜形成温度による差が少なく、Tiアンダーコートの有無による差が顕著であった。Tiアンダーコートすることにより、機械的な密着性だけでなく、耐孔食性、耐すきま腐食性も向上し、腐食形態にも差が認められた。

終わりに、本研究を遂行するにあたり、有益な御助言を賜りました東京都立工業技術センター仁平宣弘氏、並びに棚木敏幸氏に感謝の意を表します。

(1989-5-2 受理)

文 献

- 1) 柏木邦宏; 金属表面技術, 30, 233 (1979)
- 2) 仁平宣弘; プラズマを利用した表面処理技術, 東京都立工業技術センター編 (1988)
- 3) 岸 松雄, 渡辺 昭, 下山良造; 金属表面技術, 35, 50 (1984)
- 4) 高橋夏木; 金属表面技術, 34, 16 (1984)