HCD法によるTiNコーティング鋼の硫酸水溶液中での耐食性

黒河圭子*, 小平隆志*, 福島 誠**, 滝沢貴久男**, 今井八郎***

Corrosion Resistance in Sulfuric Acid Solution of TiN-Coating Steels Prepared by the HCD Process

Keiko KUROKAWA*, Takashi ODAIRA*, Makoto FUKUSHIMA**, 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）により得られたTiN皮膜は、美麗で硬度が高く耐摩耗性に優れていることが知られているが、多くの欠陥を含むことから環境遮断効果が小さく、これによって湿式環境下における素地金属の耐食性を改善させることは容易ではないとされている^{1)~3)}。

著者らは、HCD（Hollow Cathode Discharge）式の工業炉にて種々の条件でステンレス鋼上にTiN皮膜を形成し、Tiアンダーコートや積層の効果あるいは皮膜形成温度が耐食性に及ぼす影響等について、主として電気化学的な評価を行い、これまでに塩化物水溶液中における耐孔食性及び耐すきま腐食性について明らかにしてきた⁴⁾。さらに、本報では硫酸水溶液中での耐食性について検討した結果を報告する。

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処理を施したものをを用いた。

TiN/450℃, 300℃（処理温度）、Ti-TiN/450℃, 300℃, Ti-TiC-TiN/450℃, 300℃および未処理材。

なお、ガラス基板にTiN/150℃処理したものも比較材として用いた。

試料の耐食性は、硫酸水溶液中におけるアノード・カソード分極曲線、自然電位（ E_{corr} ）の経時変化、定電位電解電流密度の変化、定電位保持や浸せき時のTi溶出量、自然浸せきによる重量減少量等を測定する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。

3. 結果および考察

3. 1 生成皮膜の解析

膜厚は、TiN/300℃, Ti-TiN/450℃, 300℃処理材が約1 μm 、その他の処理材が約2 μm であった。X線回折の結果、いずれもTiN（111）の強いピークが認められた。また、皮膜の表面は比較的平坦であり、機械的に破壊した膜の破面は柱状組織を呈し、皮膜表面に対しほぼ垂直に割れた。

3. 2 耐食性

図1に、450℃でIPを行った各処理材（1, 2, 3）、TiN/ガラス材(4)及び未処理材(5)の30℃, 5% H_2SO_4 水溶液中でのアノード・カソード分極曲線を示す。各処理

Fig. 1 Anodic and cathodic polarization curves in 5% H_2SO_4 at 30°C.

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

Table 1 Relationship between solubility of titanium and potential in 5 % H₂SO₄ at 30°C or boiling.

Ti ions (ppm)		
Potential (V)	5% H ₂ SO ₄	
	30°C 3h	Boiling 5h
E _{corr}	—	0.9
0.5	<0.2	
1.5	0.2	
1.8	0.5	

材は、未処理材に比べ不動態限界電流密度 (I_{crit}) が著しく小さく、安定した不動態域が認められ、過不動態域及びカソード域での反応も抑制されている。この傾向は、Ti-TiC-TiN材が最も顕著であり、TiN/ガラス材の場合と同様に活性態ピークが全く現れておらず、Tiアンダーコート及び皮膜の積層化の効果が認められる。

さらに、300°C処理材においては、いずれの試料にも活性態ピークが認められず、450°C処理材に比べ活性溶解抵抗が大きいことが明らかとなった。これは、皮膜中の欠陥が450°C処理材に比べ少なかったためと推定される。

また、30°C、5 %H₂SO₄水溶液中での E_{corr} の経時変化及び定電位電解電流密度の経時変化、70°C、5 %H₂SO₄水溶液中への自然浸せきによる重量減少量からも、同様の結果が得られた。

表1に、TiN/300°C材を30°C、5 %H₂SO₄水溶液中で定電位保持あるいは沸騰、5 %H₂SO₄水溶液中に浸せきし、Tiの溶出量を測定した結果を示す。30°Cにおいて E_{corr} 及び0.5VではほとんどTiの溶出が認められないのに対し、1.5V、1.8VではTiの溶出が認められた。また、沸騰硫酸中においてもTiの溶出が認められた。よって、活性態域及び過不動態域での耐食性には欠陥の量だけではなく、TiN皮膜自体の溶解抵抗も影響すると考えられる。

3. 3 腐食形態

腐食試験において、TiNのみの皮膜は容易にはく離し、腐食部の面積が大きくなるのに対し、Tiアンダーコートした試料は皮膜はく離が起りにくく、腐食部が拡がらず母材部が深くえぐられたような腐食形態を示した。

また、図2に示すようにTiN皮膜の破面の形態は腐食条件の影響を大きく受ける。写真には示していないが、沸騰硫酸中での浸せき試験や水素発生電位域でカソード分極 (b), (d) した場合には機械的あるいは腐食破壊の

Fig. 2 Cracking morphology of TiN films.

いずれにおいても、劈開状の割れ形態を示したのに対し、腐食環境にさらすことなく機械的に破壊した場合(a)やカソード分極しない場合(c)には、柱状組織に沿った垂直な割れ形態を示した。よって、TiN皮膜の割れ形態には水素が大きな影響を及ぼしているものと考えられる。

4. 結 言

TiNをIP処理したステンレス鋼の硫酸水溶液中での耐食性を検討した結果、次のことが明らかとなった。

- (1)TiN処理することにより、 I_{crit} が著しく小さくなり、活性溶解が抑制される。不動態電位域も安定し、過不動態域及びカソード域での腐食反応も抑制される。
- (2)Tiアンダーコート及び皮膜の積層化の効果も認められる。また、450°C処理材に比べ、300°C処理材の方が活性溶解抵抗が大きい。
- (3)活性態域及び過不動態域における耐食性には、欠陥の量だけではなく、皮膜自体の溶解抵抗も影響する。
- (4)TiN皮膜の割れ形態には、腐食条件の影響が大きく、水素発生を伴う腐食の場合には劈開状の割れ形態を示す。

終わりに、本研究を行うにあたりご協力を頂きました芝浦工業大学学生、玉井章喜君 (現、三桜工業㈱) 並びに有益なご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、棚木敏幸氏に感謝の意を表します。

(1989-12-15 受理)

文 献

1) 松村義人, 黄 燕清; 金属表面技術, 35, 39 (1984)
2) 渋谷邦夫, 塚本哲治, 高津宗吉; 金属表面技術, 35, 77 (1984)
3) 福富勝夫, 岡田雅年; 金属表面技術, 35, 45 (1984)
4) 黒河圭子, 小平隆志, 中山佳則, 滝沢貴久男, 今井八郎; 表面技術, 40, 792 (1989)