HCD法によるTiNコーティング鋼の耐孔食，耐すきま腐食性

黒河圭子^{*}，小平隆志^{*}，中山佳則^{**}，滝沢貴久男^{**}，今井八郎^{***}

Pitting and Crevice Corrosion Resistance of TiN-Coating Steels Prepared by HCD

Keiko KUROKAWA^{*}, Takashi ODAIRA^{*}, Yoshinori NAKAYAMA^{**},
Kikuo TAKIZAWA^{**} and Hachiro IMAI^{***}

TiN films were variously deposited onto SUS 304 stainless steel by an ion plating process using hollow cathode discharge (HCD). The pitting and crevice corrosion resistance of the TiN-coated specimens was estimated in chloride solutions, mainly by the electro-chemical method. The results obtained are as follows ; The effects on corrosion resistance of a TiC coating under the TiN film and of the temperature of deposition were not clear, but the effect of a Ti undercoating was evident. Corrosion morphology was also affected by Ti undercoating.

In specimens without Ti undercoating, the pitting and crevice corrosion resistance was decreased by TiN coating, whereas with Ti undercoating the pitting potential and starting potential to crevice corrosion became more noble. Accordingly the pitting and crevice corrosion resistance was improved by TiN coating, but the repassivation potential became less noble and repassivation was restrained as corrosion started.

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

1. 緒 言

イオンプレーティングにより得られたTiN皮膜は，美麗で，硬度が高く耐摩耗性等に優れていることが知られている^{1)~9)}。しかし，イオンプレーティング法によるTiN皮膜は多くの欠陥を有することから⁸⁾，^{10)~12)}，環境遮断効果が小さく，一般に，湿式環境下において素地金属の耐食性を改善させることは容易でないとされている。

本研究では，湿式環境下におけるTiN皮膜の実用性を検討するため，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，主に電気化学的方法により塩化物水溶液中での耐孔食性及び耐すきま腐食性の評価を行った。また，腐食形態などの面からその腐食挙動について考察し，同時に，Tiアンダーコートや積層の効果，皮膜形成温度の耐食性に与える影響についても検討した。なお，本研究におけるTiアンダーコート及びTiC皮膜による積層化のねらいは，厚さ数 μm 程度の比較的薄い皮膜によって，優れた環境遮断効果を得ることにある。

2. 実験方法

2. 1 供試材および皮膜形成処理

基板には，SUS 304鋼(C : 0.052, Si : 0.51, Mn : 1.24, P : 0.026, S : 0.027, Ni : 8.62, Cr : 18.16wt%)を用いた。基板形状は，孔食電位測定用を $15 \times 15 \times t$ 5 mm，自然浸せきによる耐孔食性評価用を $\phi 35 \times t$ 5 mmとした。また，すきま腐食再不動態化電位(E_R)測定あるいは自然浸せきによる耐すきま腐食性評価用の試験片は， $\phi 18$ 及び $\phi 32 \times t$ 5 mmとし，中央に ϕ 3 mmの穴をあけた。これらの試料は，表面を湿式研磨(# 1000)後ダイヤモンドペースト研磨し，トリクロールエチレン及びアセトン中で超音波洗浄してからイオンプレーティング処理を施した。

イオンプレーティング処理にはHCD式の工業炉を用い，まず槽内を 6.65×10^{-3} Paまで真空排気した後Arガスを導入し，基板に -300V のバイアス電圧を印加してスパッタクリーニングを行った。次に， 1.06×10^{-1} Paのガス圧， -70V のバイアス電圧条件下で表1に示す皮

Table 1 Coating conditions of films.

Film	Substrate Temperature
TiN	450°C
Ti-TiN	450°C
Ti-TiC-TiN	450°C
Ti-TiC-TiN	300°C
Non coating	—

* 三洋電機㈱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㈱ (〒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)

膜の形成を行った。

なお、ガラス基板（コーニング7059）上にバイアス印加電圧0 Vの条件でTiN/150℃（基板温度）処理した試料も比較材として用いた。

蒸発材料には純度99.9%の真空溶解チタンを、また窒素、炭素供給源には、それぞれ99.999%、99.4%の窒素ガス及びアセチレンガスをを用いた。

2.2 耐食性評価試験

イオンプレーティング処理した各試料の耐孔食性は、動電位法¹³⁾により30℃の3%NaCl水溶液中で測定したアノード分極曲線とそれから求めた孔食電位 ($V_c'_{100}$)、自然電位 (E_{corr}) の経時変化、及び40℃の0.1%NaClO水溶液（次亜塩素酸ソーダ、HClでpH 3及び7に調整）水溶液中での重量減少量から評価した。なお、 $V_c'_{100}$ はアノード電流密度が1 A/m²に達した時の電位とした。また、試料を溶液に一週間浸せきし、その前後の重量変化の値を重量減少量とし、重量減少量から平均腐食速度 (g/m²・h) を算出した。

一方、耐すきま腐食性を評価する場合、 E_R 測定用の試料はφ18とφ32mmの試料を、自然浸せき試験用の試料はφ32mmの試料2枚をそれぞれ重ね合わせ、中央穴を通したポリカーボネート製ボルトナットで締め付けることによりすきまを構成した¹⁴⁾。すきま腐食開始電位 ($V'_{crev100}$) 及び E_R の測定は、試料を30℃の3%NaCl水溶液中に5 min間浸せき後、前報¹⁴⁾で述べた電気化学的測定法に準じて定電位操作することにより行った。なお、 $V'_{crev100}$ はアノード電流が10⁻⁴ Aに達した時の電位とした。また、自然浸せき試験においては、試料を40℃、3%NaCl水溶液中に1ヶ月間浸せきした後の重量減少量から耐すきま腐食性を評価した。

なお、電解溶液は $V_c'_{100}$ を測定する場合にはAr脱気、その他の場合にはいずれも大気開放下の条件とし、照合電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。

また、皮膜解析や腐食形態の観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM)、波長分散型X線マイクロアナライザー

(EPMA) 及びCu-Kαのターゲットを用いた薄膜X線回折装置を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 生成皮膜の解析

膜厚は、機械的に破壊した皮膜の破面のSEM観察及び皮膜断面のEPMAによる線分析結果から判断して、Ti-TiN/450℃、Ti-TiC-TiN/450℃が約1 μm、TiN/450℃、Ti-TiC-TiN/300℃が2～3 μmであった。図1に一例としてTi-TiC-TiN/300℃の断面の線分析結果を示す。Ti, C, Nの分布から膜厚の確認ができると同時に、TiCとTiNの存在も予測できる。なお、Ti-TiC-TiN/450℃においては膜厚が約2 μmの試料も作製し、孔食電位測定用とした。図2に示すように、皮膜表面は比較的平坦であり、機械的に破壊した皮膜の破面は柱状組織を呈し、皮膜表面に対してほぼ垂直に割れた。

図3に各皮膜のX線回折結果を示す。TiN皮膜は、いずれも(111)配向が強い。また、TiN/450℃の表面をEPMAにより組成分析した結果、この皮膜はN/Ti原子比≒0.75となり、化学量論比1:1に近い組成を持つ膜

Fig. 2 SEM images of mechanically broken films.
(a) TiN/450℃ (b) Ti-TiN/450℃
(c) Ti-TiC-TiN/450℃ (d) Ti-TiC-TiN/300℃

Fig. 1 SEM and line analysis of Ti, C, and N contents of cross section of Ti-TiC-TiN/300℃.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of films.

であることがわかった。EPMAで薄膜の組成分析を行う場合、母材側の影響を防ぐために皮膜の厚さはX線発生領域より厚くする必要がある。西田ら¹⁵⁾は、EPMAの加速電圧を10kVとした場合、TiNの膜厚が2.5 μm 前後であれば皮膜厚さはX線発生領域を越えており、分析が可能であることを報告している。本実験用試料においても、皮膜厚さは2～3 μm あることからTiNの組成分析は可能と判断できる。なお、Ti-TiC-TiN/450°CにおいてTiN(111)のピークが低く、母材のピーク(111) γ が高いのは、皮膜が薄かったためと考えられる。さらに、積層したもの（多層膜）からは、TiあるいはTiCの存在も認められるが、これらは前述したようにEPMAの結果からも支持される。また、ガラス基板上においても(111)配向の強いTiN皮膜が形成された。

3. 2 耐孔食性

図4に30°Cの3%NaCl水溶液中での各試料のアノード分極曲線を、図5に $V_{c'100}$ を示す。図4で明らかにように、未処理材の場合、活性態域においてアノード溶解ピークが認められる。また、不動態域においても電位が貴になると、孔食の発生と再不動態化の繰り返し¹⁶⁾による電流の変動が認められ、不動態が不安定であることがわかる。さらに、0.2V付近まで電位を掃引すると孔食の発生、成長に起因した電流の増大が認められる。

一方、TiN処理した試料はいずれも活性態域でのアノード反応が抑制され、比較的貴な電位まで不動態が安定している。特にTiをアンダーコートした試料は、未処理材に比べて孔食電位が貴となり耐孔食性が改善される。

Fig. 4 Anodic polarization curves of the specimens in 3% NaCl solution at 30°C.

Fig. 5 $V_{c'100}$ of the specimens in 3% NaCl solution at 30°C.

しかし、ほぼ酸素発生域までアノード電流の増大が認められないTiN/ガラス試料と比べると孔食電位は著しく卑である。これは、皮膜が欠陥を含んでいるために十分な環境遮断効果を示さず、孔食電位が母材の影響を受けていることを示唆している。特に、TiNのみの試料は、図5に示すようにバラツキによっては $V_{c'100}$ が未処理材よりも卑となる場合がある。これは、皮膜形成時の加熱によって母材が鋭敏化され、母材自体の耐孔食性が低下していることに加え、TiNのみの場合、皮膜の欠陥がTiアンダーコートしたものよりも多いということに起因しているものと考えられる。

Ti-TiC-TiN/300℃は Vc'_{100} が最も貴で、Ti-TiC-TiN/450℃よりも耐孔食性が優れている傾向にある。Ti-TiC-TiN/450℃はTi-TiC-TiN/300℃に比べて皮膜が薄いために耐孔食性が低下したことも考えられるが、2 μ mに皮膜を増した試料についても Vc'_{100} を測定してみたところ、その値はいずれも同様の範囲に入り耐孔食性の改善は認められなかった。従って、450℃処理材と300℃処理材とで耐孔食性が異なる主な原因は膜厚以外にあるものと考えられる。

イオンプレーティング処理時に基板表面に酸化膜が存在すると皮膜の密着性が低下するため、皮膜形成前にスパッタクリーニングなどが行われている。しかし、一般にステンレス鋼は非常に不動態化しやすい金属であり、酸素との親和力が大きく、通常イオンプレーティング処理が行われる 10^{-2} Pa前後の真空度では、再酸化が起こりうると考えられるが、この傾向は温度が高いほど顕著であると推定される。また、基板と皮膜の熱膨張率の差(SUS 304, TiC, TiNの熱膨張係数はそれぞれ18.7, 7.7及び $9.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)から皮膜に生じる残留応力は、高温から冷却したもののほど大きくなり、割れ、はく離など皮膜欠陥を誘発する原因となることが考えられる。門ら¹⁷⁾は、TiN/SUS 304の場合、大きな圧縮残留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、分極試験中に容易にピンホールを形成することを報告している。こうしたことからSUS 304鋼では、450℃処理材は300℃処理材に比べ耐孔食性が低下することが考えられる。

なお、多層構造であるほど素地に達する欠陥が減少し、また、中間層としてTiCを積層化すると層間密着性が向上し皮膜が強化して皮膜欠陥の抑制につながるものが経験的に知られている。こうしたことから、耐食性の改

Fig. 7 Corrosion rate of the specimens in 0.1 % NaClO solution at 40°C.

善に及ぼすTiC積層の効果が期待されたが、Ti-TiN/450℃とTi-TiC-TiN/450℃との比較で明かなように Vc'_{100} はTi-TiC-TiN/450℃の方が若干貴となる傾向にはあるものの、両試料間に顕著な差は認められなかった。

図6に30℃の3%NaCl水溶液中での E_{corr} の経時変化を示す。 E_{corr} はTiNのみの場合、活性態域にとどまるのに対して、その他の処理材の場合には不動態域と活性態域の間を周期的に変動する傾向を示し、 E_{corr} の経時変化にもTiアンダーコートの有無による顕著な相違が認められる。すなわちTiNのみの場合、浸せき直後から活性態腐食が連続して進行するが、Tiアンダーコートした場合には、一旦腐食が起こってもある程度まで腐食が進むと再不動態化してしまうことを示している。再不動態化の理由は、アノードとして作用する皮膜欠陥部の面積がカソード面積に比べて著しく小さく、欠陥部に集中する電流密度が一時的に不動態化限界電流密度を越えてしまうことにある。なお、Ti-TiC-TiN/300℃の一部の試料は破線で示すように E_{corr} が全く活性態域に落ち込まず、不動態域にとどまるものも認められ、この結果から300℃処理材は450℃処理材に比べて皮膜欠陥が少ないことが示唆される。

図7は40℃の0.1%NaClO水溶液に各試料を自然浸せきした場合の腐食速度を示す。いずれの処理材も未処理材に比べて腐食速度が大きい。これは、重量減少量がはく離した皮膜の重量を含んでいることにも原因があるが、いずれの処理材においても、強腐食環境下では一旦孔食が発生した後の腐食の進行は、TiN皮膜によって促進されることを示唆している。H₂SO₄中の結果¹⁸⁾から推察すると、TiN被覆することによってカソード反応が抑制され、腐食抑制につながると考えられる。しかし、図7に示したように自然浸せき条件下で腐食反応が促進させられた理由は、カソードとして作用するTiNの電位が母材よりも著しく貴であったため、反応のDriving force、

Fig. 6 Change in the corrosion potential of the specimens in 3 % NaCl solution at 30°C.

Fig. 8 $V'_{crev100}$ and E_R of the specimens in 3 % NaCl solution at 30°C.

すなわち電位差が大きくなったためであると考えられる。

3. 3 耐すきま腐食性

図8に30℃の3%NaCl水溶液中で、Ti-TiC-TiN/450℃どうし、Ti-TiC-TiN/450℃と未処理材、未処理材どうしの組み合わせで、 $V'_{crev100}$ 及び E_R を測定した結果を示す。Ti-TiC-TiN/450℃どうしの場合、 $V'_{crev100}$ は貴となるが E_R は卑となる。すなわち、TiN処理材はすきま腐食は起こりにくい、一旦起こると再不動態化しにくいことを示している。Ti-TiC-TiN/450℃と未処理材との組み合わせではその傾向が一層明瞭となる。TiN被覆によって E_R が卑となる理由の一つとして、すきまの幾何学的条件の変化¹⁹⁾が挙げられる。すきま腐食は、すきま内の腐食に関与する物質移動が妨げられる結果起こる現象²⁰⁾である。皮膜欠陥部で腐食が起こり、母材中へ深くあるいは皮膜と母材との界面に沿って複雑な形状で腐食が進行すると、すきま内は物質移動が妨げられ、金属塩化物の濃縮、pHの低下が起こり、不動態皮膜の溶解が一層容易になるため再不動態化が抑制され、 E_R が卑になったものと考えられる。また、Ti-TiC-TiN/450℃と未処理材との組み合わせにおいては、他の組み合わせに比べてすきま腐食がより成長²¹⁾したため、 E_R が一層卑となったものと考えられる。

図9は40℃の3%NaCl水溶液にすきまを形成した試料を自然浸せきした場合の腐食速度を示す。TiNのみの組み合わせの場合、腐食速度は著しく大きい。これは、Tiアンダーコートなしの場合、TiN皮膜の密着性が弱いために皮膜はく離が起こりやすく、母材と皮膜界面での腐食が著しく進行しやすいことに起因した結果と考えられる。一方、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、欠陥部が拡がらないために

Fig. 9 Corrosion rate of the specimens in 3 % NaCl solution at 40°C.

Fig. 10 Corrosion morphology after the anodic polarization in 3 % NaCl solution at 30°C.
(a) TiN/450℃ (b) Ti-TiN/450℃

(一種のアノード律速)、未処理材よりも腐食速度が小さくなったものと考えられる。

通常、 E_R はすきま腐食発生の下限界電位 (V_{crev}) に一致する¹⁹⁾。これから考えると、処理材は図8に示したように E_R が卑となることから、それだけ不動態保証電位域が狭くなり、耐すきま腐食性が低下することになる。しかし、Tiアンダーコートした場合にはTiN皮膜の密着性が向上するためにTiN被覆によるカソード反応抑制効果が現れ、自然浸せき条件下においては未処理材に比べて腐食速度が小さくなるものと推察される。

3. 4 腐食形態

図10に孔食電位測定後の腐食形態のSEM写真を示す。TiNのみの試料は広く浅く腐食しており、母材に特有の波状紋が認められる。拡大すると皮膜は母材との界面ではく離しており、母材の界面での浸食に対応して次々と剥がれ落ちていったものと推定される。一方、Tiアン

Fig. 11 Schematic illustration of corrosion behavior.

ダーコートした試料は、腐食孔があまり拡がらず母材部が深く浸食されている。また、皮膜と母材とはく離はほとんど認められない。

なお、皮膜は、機械的に破壊した場合には図2に示したように皮膜表面に対して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には劈開状に斜めに割れている部分が多かった。

以上のような腐食形態から推定される腐食挙動を模式的に図11に示す。Tiアンダーコートの有無に係わらず、まず皮膜の欠陥部から腐食が始まる。Tiアンダーコートなしの場合、皮膜と母材との密着性が弱いためにそれらの界面に腐食媒体の浸透が起こりやすく、界面がすきま腐食的に優先的に腐食し、皮膜はく離が急速に進む。次いで皮膜が母材から浮いた状態となり、ある程度大きくなると支えきれなくなり欠け落ちる。これが繰り返されるために母材部の浸食は深くならず、特有の波状紋が形成される。一方、Tiアンダーコートした場合、皮膜と母材との密着性が優れているために界面での腐食が進行しにくく、母材部の腐食が深さ方向に優先的に進む。そして皮膜下の母材が溶出した後に皮膜が欠け落ちる。

なお、腐食に伴う割れは機械的な割れと形態を異にするが、これには腐食反応で生じる水素が関与¹⁸⁾しているものと考えられる。

4. 結 言

HCD式の工業炉にて種々の条件でSUS 304鋼上にTiN皮膜を形成し、主に電気化学的方法によって塩化物水溶液中での耐孔食性並びに耐すきま腐食性の評価を行った結果、次のことが明らかとなった。

(1)TiC積層や皮膜形成温度が耐孔食性、耐すきま腐食性に与える影響は少なく、Tiアンダーコートの有無によ

る差が顕著である。Tiアンダーコートすることにより、腐食形態にも差が認められる。

(2)Tiアンダーコートなしの場合、TiN処理することにより耐孔食性及び耐すきま腐食性が未処理材よりも低下する。これは皮膜が多くの欠陥を含み、また、皮膜と母材との密着性が悪いために、皮膜と母材の界面で起こる腐食が優先し、それに起因して皮膜はく離が促進されることによる。

(3)Tiアンダーコートした場合、TiN処理材は孔食電位が貴となり耐孔食性が向上する。また、すきま腐食開始電位が貴となり、すきま腐食発生に対する抵抗が大きくなる。これは皮膜の欠陥が少なく、さらに、皮膜の密着性が向上したことによるものと推定される。しかし、一旦腐食が始まった場合には、再不動態化電位が卑となり、再不動態化が抑制される。

終わりに、本研究にご協力をいただきました芝浦工業大学学生、玉井章喜君（現在、三桜工業株式会社）、並びに有益な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。

(1989-12-25 受理)

文 献

- 1) R. Buhl, H. K. Pulker, E. Moll; *Thin Solid Films*, **80**, 265 (1981)
- 2) Y. Murayama; *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**, 818 (1975)
- 3) H. Yoshihara and H. Mori; *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 1007 (1979)
- 4) 松村義人, 黄 燕清; 金属表面技術, **35**, 39 (1984)
- 5) R. E. Jacobson; *Thin Solid Films*, **63**, 333 (1979)
- 6) 渋谷邦夫, 塚本哲治, 高津宗吉; 金属表面技術, **35**, 77 (1984)
- 7) 高橋夏木; 金属表面技術, **34**, 16 (1984)
- 8) 岸 松雄, 渡辺 昭, 下山良造; 金属表面技術, **35**, 50 (1984)
- 9) 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, p. 1 (1988)
- 10) 西田典秀, 川崎仁士, 本田和男, 細川智生; 金属表面技術, **37**, 346 (1986)
- 11) 市村博司; セラミックス, **24**, 433 (1989)
- 12) 滝沢貴久男; 表面技術, **40**, 988 (1989)
- 13) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男; 鉄と鋼, **70**, 741 (1984)
- 14) 滝沢貴久男, 志水康彦, 樋口義弘, 田村今男; 金属表面技術, **36**, 265 (1985)
- 15) 西田典秀, 横山文男; 金属表面技術, **36**, 330 (1985)
- 16) 塩原國雄, 森岡 進; 日本金属学会誌, **36**, 471 (1972)
- 17) 門 哲男, 真壁遼治, 望月昭一, 中島貞夫, 荒木道郎; 防食技術, **36**, 551 (1987)
- 18) 黒河圭子, 小平隆志, 福島 誠, 滝沢貴久男, 今井八郎; 表面技術協会第80回講演大会講演要旨集, p.126 (1989)
- 19) 辻川茂男, 久松敬弘; 防食技術, **29**, 37 (1980)
- 20) 鈴木紹夫; 防食技術, **28**, 38 (1979)
- 21) 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)