HCD法による TiNコーティング鋼の耐食性に及ぼす成膜条件の影響

滝沢貴久男*, 福島 誠*, 今井 八郎**

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

Kikuo TAKIZAWA*, Makoto FUKUSHIMA* and Hachiro IMAI**

TiN films were deposited under different bias voltages onto SUS304 stainless steel substrates by a hollow cathode discharge (HCD) type ion plating process. The corrosion resistance of the TiN-coated specimens in the active region was estimated in aqueous solutions of sulfuric acid, mainly by an electrochemical method. The adherence between the TiN film and stainless steel substrate was improved by applying a bias voltage, and the films deposited using a bias voltage exhibited a dense and distinct columnar structure. Measurements of the anodic polarization curves showed that the critical current density for passivation of the TiN-coated specimens was smaller than that for specimens without a TiN coating, that is, that active dissolution was retarded by TiN coating. The corrosion resistance of the TiN-coated specimens was further improved by applying a bias voltage, and this is attributed to the fact that the bias voltage decreased the amount of defects in the TiN films, that is, increased the intercepting effect of the film from its surroundings. A compressive stress existed in the TiN films, the magnitude of which depended on the bias voltage. Moreover, there appeared to be good a correlation between the residual stress in the film and the corrosion resistance of the coated specimens.

Key Words: Corrosion, Ion Plating, Bias Voltage, Titanium Nitride, Stainless Steel

1. 緒 言

イオンプレーティングによるTiN皮膜の形成は、比較的低温で行うことができ、かつ得られた皮膜は美麗で硬度が高く耐摩耗性に優れているなどの特長を有し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り得られたTiN皮膜は多くの欠陥を含むこと^{(8)~(14)}から、環境遮断効果が小さく、これによって湿食環境下での素地金属の耐食性を改善、保護することは容易でない。門ら⁽¹⁵⁾は、プラズマCVD法によるTiN皮膜によって、素地金属であるステンレス鋼の耐食性を改善させるためには12 μm 以上の膜厚が必要であることを報告している。TiN皮膜を厚くすれば大きな環境遮断効果が得られることは期待できるが、イオンプレーティング法での実用化を考慮した場合、膜厚を厚くすることは処理時間の延長、皮膜の割れやはく離といった種々の問題を引き起こすことから適切な方法とはいえない。従って、工業的には厚さ1~3 μm 程度の比較的薄い皮膜によって十分な環境遮断効果を得る必要がある。

本研究においては、湿食環境下でのTiN被覆ステンレ

ス鋼の実用化を検討するため、HCD(Hollow Cathode Discharge)式の工業炉にて、種々のバイアス電圧下で鋼表面に1~2 μm のTiN皮膜を形成し、主に電気化学的方法により、得られた皮膜の硫酸水溶液中での耐食性を評価した。また、Tiアンダーコートや積層の効果、皮膜形成温度が耐食性に及ぼす影響についても検討した。

2. 実験方法

2. 1 供試材及び皮膜形成処理

基板には、前報⁽⁴⁾と同様のSUS304鋼を15×15×t 5 mmの形状に切削して用いた。基板表面は湿式研磨(#1000)した後ダイヤモンドペーストで仕上げ研磨し、トリクロルエチレン及びアセトン中で超音波洗浄した。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 $6.65 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 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、 $1.06 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ のガス圧及び表1に示すバイアス電圧並びに基板温度条件下でそれぞれの皮膜形成を行った。皮膜は、TiN単層(TiN)、Tiアンダーコートした上にTiNを積層(Ti-TiN)、及びTiとTiNとの間に中間層としてTiCを積層(Ti-TiC-TiN)した3種類とした。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、基板温度150℃の条件で処理した試料(TiN/150℃)も比較材として用いた。また、前報⁽⁴⁾と同様に蒸発材料には真空溶解チタンを、窒素と

* 三洋電機(株) (〒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3-9-4)
Shibaura Inst. of Tech. (9-4, Shibaura 3-chome, Minato-
ku, Tokyo 108)

Table 1 Coating conditions of films.

Film	Bias voltage (V)	Temperature (°C)
TiN	0	300
	-20	
	-60	450
	-100	
Ti-TiN	0	300
	-60	
	-100	
Ti-TiC-TiN	0	300
	-60	
	-100	

炭素の供給源には窒素ガス及びアセチレンガスを用いた。

2. 2 耐食性評価試験及び皮膜の解析

イオンブレーティング処理した各試料の耐食性は、Arガスで脱気した30℃の5% H_2SO_4 水溶液中でのアノード分極曲線、定電位電解電流密度の経時変化、自然電位(E_{corr})の経時変化を測定することにより、あるいは沸騰5% H_2SO_4 水溶液中での腐食形態を観察することにより評価した。分極曲線の測定は、試料の測定面を1 cm^2 残してシリコン樹脂で被覆し、これらの被覆した試料を溶液に浸せきした後直ちに $-1 A/m^2$ で1minカソード処理し、その後 E_{corr} から20mV/minの電位掃引速度で分極を開始することにより行った。なお、照合電極には飽和カロメル電極(SCE)を用いた。

皮膜解析や腐食形態の観察には、走査型電子顕微鏡(SEM)、X線マイクロアナライザー(EPMA)、グロー放電分光分析装置(GDS)及びCu-K α 線を用いた薄膜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

機械的に破壊した皮膜破面の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、皮膜厚さはTiN、Ti-TiN及びTi-TiC-TiNのいずれにおいても、バイアス電圧あるいは基板温度に関係なく1~2 μm であった。図1に一例として、TiN/300℃の破面をSEMで観察した結果を示す。バイアス電圧0V(印加なし)で形成した皮膜(図1(a))は表面が荒れており、不規則な割れ方をした破面を呈している。なお、バイアス電圧を印加した皮膜は、数回の繰り返しU曲げまで基板との密着性を保ったが、バイアス電圧0Vで形成した皮膜は、1回のU曲げで皮膜が基板からはく離したことから、後者は前者に比して基板との密着性が悪いことがわかる。皮膜表面の荒れはバイアス電圧が-20Vの場合(図1(b))にも認められるが、-60V(図1(c))及び-100V(図1(d))になると平滑になってくる。なお、皮膜はバイアス電圧を印加すると密な柱状組織を有するようになり、破壊した場合、柱状晶に沿って膜表面に対しては

Fig. 1 Scanning electron micrographs of cross section of mechanically broken films (TiN/300°C).

(a) Bias voltage; 0 V, (b) Bias voltage; -20V
(c) Bias voltage; -60V, (d) Bias voltage; -100V

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of films.

ば垂直方向に割れる。

図2に種々のバイアス電圧を印加して形成したTiN/300℃のX線回折結果を示す。TiN皮膜はいずれも(111)配向が強い。なお、 γ (111)あるいは α (110)からの回折ピークも若干認められるが、これらは皮膜が薄いことに起因した基板からのピークである。なお、結果は示していないが、TiN/450℃あるいは積層皮膜のいずれにおいても、TiN膜の配向性はバイアス電圧に無関係で、TiN/300℃の場合と同様に(111)配向が強かった。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 電気化学的測定

図3に30℃の5% H_2SO_4 水溶液中で測定したTiN/300℃及びTiN/450℃のアノード分極曲線を示す。なおガラス基板上に形成したTiN及び未処理(Non coating)材の分極曲線も比較のために図中に示してある。基板温度が300℃(図3(a))あるいは450℃(図3(b))のいずれの場合においても、TiN処理材には、ガラス基板上に形成したTiNの場合と同様に、未処理材において認められた活性態電位域でのアノード溶解ピークが認められないことから、ステンレス鋼の活性態溶解はTiN処理によって抑制されることがわかる。一方、活性態溶解に及ぼすバイアス電圧の影響は認められない。過不動態電位域での溶解もTiN処理によって抑制されるが、この電位域ではバイアス電圧の影響が認められ、バイアス電圧の大きい試料ほどアノード電流が小さく過不動態溶解は抑制される傾向にある。また、過不動態溶解に及ぼす基板温度の影響をみると、300℃処理材の方が450℃処理材に

比してアノード電流が小さく、溶解が抑制される傾向にあることがわかる。これは、300℃処理材の方が450℃処理材に比してTiN皮膜中の欠陥が少なく、皮膜の環境遮断効果が大いことを示唆している。

同様に、5% H_2SO_4 水溶液中で測定したTi-TiC-TiN/300℃のアノード分極曲線を図4に示す。分極挙動は、TiN単層の場合とほぼ同じであるが、積層化すると単層の場合に比して過不動態溶解が抑制される傾向にある。この傾向はTi-TiN/300℃においても同様に認められた。すなわち、皮膜の積層化によって膜の環境遮断効果を大きくすることができる。

ところで、アノード分極は活性態、不動態あるいは過不動態など広範囲の電位域における腐食挙動を比較的短時間で予測できる迅速評価法であるが、動電位法であるため微小欠陥などを十分に検出できない場合がある。TiNのような耐食性のある環境遮断膜によって被覆された鋼の活性態域での耐食性を電気化学的に評価するためには、腐食媒体が皮膜の微小欠陥部を移動(拡散)して鋼表面に到達し、腐食反応が起こるまでの十分な時間を考慮しておく必要がある。そこで、活性態のピーク電位にはば対応した-0.3Vで定電位保持し、バイアス電圧ごとにアノード電流密度の経時変化を測定した結果をTiN/300℃、Ti-TiC-TiN/300℃についてそれぞれ図5及び図6に示す。用いた電解溶液は30℃の5% H_2SO_4 水溶液、また電流の変化はTiN/300℃についての各々のバイアス電圧に対して5試料測定し、その範囲で示してある。バイアス電圧が0Vの場合、アノード電流は保持時間が経過するにつれて大きくなり、24h後には測定開始時の約1,000倍にも達する。すなわち、皮膜中には基板にまで達する多数の欠陥が存在していることが示唆

Fig. 3 Anodic polarization curves of the specimens in 5% H_2SO_4 solution at 30°C.
(a) TiN/300℃ (b) TiN/450℃

Fig. 4 Anodic polarization curves of the specimens in 5% H_2SO_4 solution at 30°C.

Fig. 5 Change in the current density of the specimens held at -0.3V in $5\%\text{H}_2\text{SO}_4$ solution at 30°C .

Fig. 6 Change in the current density of the specimens held at -0.3V in $5\%\text{H}_2\text{SO}_4$ solution at 30°C .

される。一方、 -20V あるいは -60V のバイアスが印加された場合にはアノード電流の増大はほとんど認められなくなる。特に -60V の場合には電流の増大がなく、皮膜欠陥が最も少ないことが示唆される。さらにバイアス電圧が -100V になるとアノード電流は再び増大する傾向にあり、皮膜欠陥も -20V あるいは -60V の場合に比して増加していることが示唆される。

図6に示すように、Ti-TiC-TiN/ 300°C の場合にはTiN/ 300°C に比していずれのバイアス電圧の場合にもアノード電流の増大が少なくなる。中でもバイアス電圧が -100V の試料においては、約90h保持後も電流の増大は認められず、耐食性に優れていることがわかる。このよ

Fig. 7 Corrosion morphology after immersion in boiling $5\%\text{H}_2\text{SO}_4$ solution for 10min of TiN/ 300°C .

(a) Bias voltage; 0V , (b) Bias voltage; -20V
(c) Bias voltage; -60V , (d) Bias voltage; -100V

うな傾向はTi-TiN/ 300°C においても同様に認められた。すなわち、前報^{10, 16)}にも示したように皮膜の積層化(Tiアンダーコート)は環境遮断性を高め、耐食性の改善に有効である。さらに、耐食性を改善するにはバイアス電圧の印加が有効で、Tiアンダーコートなし(TiN)の場合には -60V 、Tiアンダーコート(Ti-TiNあるいはTi-TiC-TiN)した場合には -100V のバイアス印加が耐食性の改善に最も効果がある。

3. 3 浸せき試験

沸騰 $5\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液に10min浸せきした後のTiN/ 300°C の腐食(主に皮膜はく離)状況を図7に示す。バイアス電圧が 0V の場合、小さいが数多くの腐食の痕跡が認められる。一方、 -20V あるいは -60V のバイアスを印加すると腐食部の数が減少する。特に -60V の場合にはその数が極端に減少しており、腐食の起点となる皮膜欠陥が少ないことが示唆される。さらに、 -100V になると、腐食部の数は減少するが、その面積は逆に増大する。すなわち、皮膜欠陥の数は少ないが、大きな欠陥を有するか、あるいは腐食環境中で割れやすい皮膜が形成されていることが考えられる。

TiN皮膜の割れ形態に及ぼす腐食条件の影響は顕著で、水素発生を伴う場合の腐食においては劈開状の割れが生じる^{10, 16)}。本実験においても、腐食後のTiN皮膜は劈開状の割れを示したことから、水素割れを起こしたものと考えられる。また、 0V あるいは -100V のバイアス電圧印加条件下で形成されたTiN皮膜は、はく離が容易であることから、水素割れの影響を受けやすい膜であることが示唆されるが、これについては後述する。なお、Tiアンダーコートなしの試料においては、TiN皮膜と

Fig. 8 Corrosion morphology after immersion in boiling 5 %H₂SO₄ solution for 30min.

Fig. 9 Effect of bias voltage on oxygen contents and N/Ti ratio in films.

基板との密着性が悪いためにそれらの界面に腐食媒体の浸透が起りやすく、界面がすきま腐食的に優先的に腐食するために、Tiアンダーコート材に比して皮膜はく離は急速に進む¹⁰⁾。

図8に沸騰5% H₂SO₄水溶液に30min浸せきした後のTi-TiN/300°C及びTi-TiC-TiN/300°Cの腐食状況を示す。Ti-TiN及びTi-TiC-TiNのいずれにおいても、バイアス電圧を印加すると皮膜はく離が減少し、耐食性が向上する。なお、耐食性はバイアス電圧が-100Vの場合に、また皮膜積層化、特にTiアンダーコートによって著しく改善される。以上のように、腐食に起因した皮膜はく離は、積層膜の場合にはバイアス電圧が増大するにつれて減少したが、TiN単層膜の場合には-100Vになると再び大きくなる傾向が認められ、電気化学的方法を用いた評価結果と良い一致がみられた。

Fig. 10 2θ - $\sin^2\phi$ diagram, and relation between the residual stress and bias voltage.

(a) 2θ - $\sin^2\phi$ diagram of (220) plane of TiN/300°C formed with various of bias voltage.

(b) Relation between the residual stress of films and bias voltage.

3. 4 皮膜性状と耐食性

TiN皮膜中の酸素量はバイアス電圧によって変化し^{10), 17)}, またTiNと同じ結晶構造を有するTiCにおいては、皮膜中に酸素が取り込まれることによって圧縮応力が発生することが報告¹⁰⁾されている。さらに、TiN皮膜の性質はN/Ti比によっても変化する^{17), 18)}。従って、バイアスの印加によって皮膜中の酸素量あるいはN/Ti比が変われば、それらは皮膜の密着性や環境遮断性などの皮膜性状にも影響を及ぼしてくることが考えられる。

図9は、バイアス電圧と耐食性との関係を明らかにするために、種々のバイアス印加の条件下で形成したTiN/300°Cの酸素含有量とN/Ti比（いずれも相対比較）とをGDSによって測定した結果を示す。酸素は基板中と同様にいずれの皮膜中にもほとんど含まれていない。一方、N/Ti比はバイアス電圧を印加すると若干小さくなり、その比は-60Vの場合に最も小さくなる傾向にあるが、顕著な違いではない。従って、バイアスの印加と活性態域での腐食に起因した皮膜はく離挙動の間にはある程度の対応を認めることはできるが、これらの関係をN/Ti比で十分に説明することはできない。なお、スパッタリング時間30s付近から試料間のN/Ti比に大差が認められてくるが、これは各々の皮膜厚さに多少のバラツ

キがあることに起因した現象である。以上、酸素量並びにN/Ti比に及ぼすバイアス電圧印加の影響は小さいことから、バイアスの印加によって耐食性が変わる主な原因は、酸素量あるいはN/Ti比以外にあるものと推察される。

図10に種々のバイアス電圧で形成したTiN/300℃の(220)面における 2θ - $\sin^2\phi$ 線図及びそれから求めた皮膜の応力を示す。皮膜の応力測定は計数管法による $\sin^2\phi$ 法で、測定にはCu-K α 線を用いた。応力 σ は 2θ - $\sin^2\phi$ 線図のプロットの傾き M を求めることにより次式¹⁰⁾を用いて計算した。

$$\sigma = - \{ E / 2 (1 + \nu) \} \cdot (\pi / 180) \cdot \cot \theta \cdot M \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 E はヤング率、 ν はポアソン比である。TiNの場合、 E 、 ν の正確な値は明らかでないが、代表値として $E=250\text{GPa}$ 、 $\nu=0.2$ を用いた。なお、応力測定で用いる回折線には通常高角側のものを使用するが、本実験の場合、十分なピーク強度が得られなかったため(220)面の回折線を用いた。図10(a)において、 2θ - $\sin^2\phi$ 線図の直線の傾きは、バイアス電圧0Vで最も大きく、-60Vで小さくなる。TiN皮膜の応力は、図10(b)に示すようにバイアス電圧0Vの場合に最大の圧縮応力-9.3GPaの値を示すが、バイアスが印加されると応力値は小さくなり、-60Vの場合には-5.4GPaとなる。さらに、-100Vになると再び大きくなる傾向にあり、-6.5GPaとなる。すなわち、TiN/300℃皮膜には圧縮応力が存在し、その値は耐食性(環境遮断性)の最も悪かったバイアス電圧0Vの場合に最も大きな値を示し、また一方、耐食性の優れた-60Vの場合には小さな値を示すことから、応力と耐食性との間には良い相関をみることが出来る。

一般に、皮膜に圧縮応力が存在すると粉状はく離^{8), 10)}や割れを起こしやすいが、本実験においても圧縮応力の大きいTiN皮膜においては図7(a), (d)に示したように無数の粉状はく離あるいは大きな割れに起因したと考えられる腐食の痕跡が認められる。一方、TiN皮膜は H_2SO_4 水溶液中での腐食において水素割れを起こす^{14), 16)}ことが示唆されたが、水素割れは残留応力の大きい皮膜ほど容易に起こることを考えれば、バイアス電圧0Vあるいは-100Vの場合には、浸せき後の水素割れに起因した皮膜の環境遮断性の低下を耐食性低下のもう一つの大きな要因として挙げる事が出来る。

ところで、圧縮応力の発生原因としては、皮膜と基板との熱膨張係数の差による熱応力と皮膜の形成過程に起因する応力の二つが考えられる¹⁰⁾。後者の場合、皮膜の内部応力は主としてランダムに基板表面に到達したコーティング粒子が凝結固化するときの構造不整に基づく歪みエネルギーに起因するものである¹⁰⁾が、圧縮応力が生

じるためには皮膜の体積膨張が必要であり、それをもたらす要因の一つとして皮膜中への酸素原子の取込みがある¹⁸⁾。しかし、本実験においてはバイアス電圧の印加によるTiN皮膜中の酸素濃度の変化は認められず、また西田らも¹⁹⁾圧縮応力とTiN皮膜中の酸素濃度とは対応しないことを報告していることから、応力発生の主な原因は酸素以外にあるものと推察される。なお、これに関しては今後の検討が必要である。

4. 結 言

HCD式の工業炉にて、種々のバイアス電圧下で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 H_2SO_4 水溶液中での活性態域における耐食性の評価を行った結果、次のことが明らかとなった。

- 1) バイアス電圧印加の有無にかかわらず(111)配向の強いTiN皮膜が得られた。皮膜と基板との密着性はバイアスの印加によって改善され、またバイアスが印加された皮膜はち密で明瞭な柱状組織を呈した。
- 2) TiN被覆によって、鋼の不動態化限界電流密度が小さくなり、活性態溶解が著しく抑制される。しかし、バイアス電圧0Vの場合、活性態域でのアノード電流は電解時間が経過するにつれて大きくなることから、TiN皮膜中には多数の欠陥が存在していることが示唆される。一方、バイアス電圧を印加した場合にはアノード電流の増大はほとんど認められなくなる。すなわち、バイアスの印加によって皮膜の環境遮断効果が大きくなり耐食性が改善されることがわかる。
- 3) TiN単層膜の場合、バイアス電圧印加の効果は-60Vで最大となる。なお、皮膜の積層化(Tiアンダーコート)によって膜の密着性が向上し、耐食性も一段と改善される。
- 4) 耐食性に及ぼすバイアス電圧印加及び皮膜積層化の効果は、浸せき試験においても同様に認められた。
- 5) 皮膜中には圧縮の残留応力が存在する。その大きさはバイアス電圧0Vの場合に最大となり、-60Vの場合に最小となる。なお、皮膜中の応力と耐食性との間には良い相関をみることができ、応力の小さい皮膜ほど腐食環境中ではく離や割れが起こりにくく環境遮断性に優れている。

(1990-11-1 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) 波木邦夫, 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) 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)
- 14) 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, 41, 524 (1990)
- 15) 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)
- 16) 黒河圭子, 小平隆志, 福島 誠, 滝沢貴久男, 今井八郎; 表面技術, 41, 327 (1990)
- 17) 西田典秀, 横山文男; 金属表面技術, 36, 330 (1985)
- 18) 金原 粲, 馬場 茂, 松田七美男; 応用物理, 53, 228 (1984)
- 19) 西田典秀, 川崎仁士, 本田和男, 細川智生; 金属表面技術, 38, 483 (1987)