TiNで被覆した軟鋼の食塩水中での腐食摩耗について

棚木 敏幸*, 湯浅 真**, 関根 功**

Corrosive Wear of TiN Ion Plated Mild Steels in Sodium Chloride Aqueous Solution

Toshiyuki TANAKI*, Makoto YUASA** and Isao SEKINE**

The corrosive wear of ion plated TiN thin film formed on mild steel by hollow cathode deposition was investigated in NaCl solution. The results show that the conditions of surface damage are classified into three groups depending upon the magnitude of loads: 1) low load...control of corrosion, 2) medium load...control of corrosion and wear, 3) high load...control of wear.

Under the control of corrosion with low load, galvanic corrosion of mild steel occurred at the defects of TiN film causing cave-in and finally breakdown of the thin film. Under the control of wear with high load, low mechanical strength and low hardness of mild steel resulted in plastic deformation of substrate and step-wise breakdown of the film. Adhesive wear was also observed partly.

Compared with dry environment, wet environment of aqueous solution gave favourable condition for removal of wear powder, cooling and lubrication on wearing surfaces.

Key Words: Ion Plating, TiN, Mild Steel, Corrosive Wear, Galvanic Corrosion

1. 緒 言

極めて高い硬さを有する窒化物として知られているTiN皮膜は、低い摩擦係数を持つため、金属材料に被覆して耐摩耗性、潤滑性、工具の切削性、耐熱性などを向上させることができる。このため工具の寿命延伸策として実用に供され、優れた実績をあげている。またTiN皮膜自身の美麗な色調¹⁾と高い耐食性^{2)~4)}から、装飾品への応用例も多い。しかしながら、水溶液環境中使用される場合の耐食性については皮膜に存在する様々な欠陥により、水溶液環境中使用される場合には、電気めっき皮膜と同様の腐食挙動が懸念される。現在まで、PVD, CVDによるTiN皮膜及びその他の皮膜の耐食性について、電気化学的手法を用いての検討^{5)~9)}がなされているが、いずれも皮膜欠陥からの腐食が問題とされている。TiN皮膜はその生成条件により、皮膜の構造は異なってくる^{10)~14)}。すなわちTiN皮膜の欠陥を低減する方法として、膜厚の増加、膜質構造を柱状晶から粒状晶へ変えること¹⁵⁾、積層化¹⁶⁾などが有効であるとされている。

本報告においては、TiNで被覆した軟鋼が食塩水環境中において、摩擦摩耗を受ける場合にどのような腐食摩耗挙動を示すかを表面及び断面観察、重量変化などから検討した。

2. 実験方法

2.1 基板および皮膜の作製

基板は市販のSS 400鋼 (C : 0.27%, Si : 0.23%, Mn : 0.57%, P : 0.019%, S : 0.016%) を用いた。形状及び寸法を図1に示す。試験片は固定試験片と回転試験片とからなっており、供試面の最終仕上げは機械研磨 (表面あらさ $R_{\max}$ 4.5 μ m) とした。

Fig. 1 Dimension of specimen (mm).

* 東京都立工業技術センター (〒115 東京都北区西ヶ丘3-13-10)
Tokyo Metropolitan Ind. Tech. Center (13-10, Nishigaoka
3-chome, Kita-ku, Tokyo 115)

** 東京理科大学理工学部 (〒278 千葉県野田市山崎2641)
Fac. of Sci. & Tech., Sci. Univ. of Tokyo (2641, Yamazaki,
Noda-shi, Chiba 278)

TiN皮膜を作製する直前にアセトンによる超音波洗浄脱脂を行った。

TiN皮膜は接触面（摩耗面）に所定の皮膜厚さが得られるように、イオンプレーティング装置に装着した。イオンプレーティング装置は、HCD（中空陰極放電）法の商用機（RIP-900型、旧東独製）を用いた。

成膜条件は次の通りである。Arガスによるスパッタクリーニングを、50Vから400Vまで段階的に上昇させ、計30分行った。次いで基板バイアス電圧を-600Vとして皮膜形成を行った。皮膜の構成は、密着性向上のため中間膜としてTi皮膜を最初に形成させ、その上にTiN皮膜を形成した（以下、単層皮膜）。また単層皮膜では皮膜欠陥を十分抑制できないと考えられるため、さらにTi皮膜、TiN皮膜の順に皮膜を形成させた（以下、積層皮膜）。得られた皮膜の硬さ、皮膜厚さ（平均膜厚）及び密着力の結果を表1に示す。密着力は、同一表面仕上げの平板試験片について、同一成膜条件下で皮膜形成したものをスクラッチ試験機（レベテスト、スイスLSRH社製）により測定した。

2. 2 耐腐食摩耗性の評価

腐食摩耗試験機は神代式迅速摩耗試験機を腐食環境中で使用できるように改造し、摩耗部が水中に浸せき可能な水槽を設けたものである。摩擦形態は、上部側試験片（以下、固定試験片）を固定し、下部側試験片（以下、回転試験片）を回転させ、上部レバーに重錘をかけたアムスラー型の面接触、すべり摩擦形式である。

Table 1 Hardness, thickness and adhesion strength of TiN film layers.

	SS400	TiN film mono layer	TiN film multiple layers
Hardness (Hv)	161	720~970	1300~1700
Thickness (μm)	—	Stater 2.9 Rotor 2.8	Stater 6.5 Rotor 6.3
Critical load (N)	—	Stater 16.3 Rotor 14.7	Stater 34.3 Rotor 20.7

試験片をベンゼンで脱脂後、乾燥し、精密天秤で秤量し試験前重量とした。次いで塩化ゴム系塗料（ラバマリン、関西ペイント（株）製）で摩耗面以外を被覆した。試験溶液は、恒温器で一定温度に制御し、試験槽に循環供給させた。液量は約2000ccで固定試験片の下側1/4以下が液中に浸せきするようにした。試験時間は5hとした。試験片の組合せ及び他の試験条件を表2に示す。

試験終了後、塗膜をはく離し、重量測定を行い試験後重量とし、重量減少量を腐食摩耗量とした。表面状況の観察には走査型電子顕微鏡を用い、断面組織の観察には金属顕微鏡を用いた。表面分析にはオージェ電子分光法を用いた。またガルバニック腐食の検討に無抵抗電流計を用いた。

3. 実験結果及び考察

3. 1 食塩水中での腐食摩耗

3. 1. 1 単層皮膜 (Ti/TiN)

図2に荷重と重量減少量の関係を示す。固定試験片は荷重 9.8×10^{-1} MPaまでは荷重の上昇とともに、ばらつきはあるものの重量減少量は増加の傾向を示す。9.8

Fig. 2 Relation between load and weight loss. (TiN film mono layer)

Table 2 Applied condition.

Specimen		Environment	Temperature (°C)	Sliding speed (m/s)	Load (MPa)		
Stater	Rotor						
SS400+TiN mono layer	SS400+TiN mono layer	NaCl solution Cl⁻ : 10⁴ppm	35	0.136	9.8×10^{-2} 4.9×10^{-1}	1.96×10^{-1} 9.8×10^{-1}	2.94×10^{-1} 4.9 9.8
SS400+TiN multiple layers	SS400+TiN multiple layers	NaCl solution Cl⁻ : 10⁴ppm	35	0.136	9.8×10^{-2} 4.9×10^{-1}	1.96×10^{-1} 9.8×10^{-1}	2.94×10^{-1} 4.9 9.8
SS400+TiN mono layer	SS400+TiN mono layer	Dry (air)	Room temp	0.136	9.8×10^{-2}	9.8×10^{-1}	9.8
SS400+TiN multiple layers	SS400+TiN multiple layers	Dry (air)	Room temp	0.136	9.8×10^{-2}	9.8×10^{-1}	9.8

Fig. 3 Optical micrographs of cross section of specimen after corrosive-wear test.
(TiN film mono layer)

Fig. 4 Scanning electron micrographs of surface appearance after corrosive-wear test.
(TiN film mono layer)

MPaでは急激な重量減少量の増大となる。回転試験片では、ばらつきが少なく、荷重依存性が小さい。9.8MPaでは固定試験片とは異なり、逆に減少傾向となる。光学顕微鏡により断面組織を観察すると(図3), 固定試験片では荷重 $9.8 \times 10^{-2} \sim 4.9 \times 10^{-1}$ MPaまではTiN皮膜はほぼ健全であるが 9.8×10^{-1} MPa以上では皮膜層の部分的な消失が認められ、9.8MPaでは全面にわたり消失している。回転試験片では、 4.9×10^{-1} MPaにおいて、TiN皮膜層の消失と、母材の溶解に伴う陥没が発生し、 9.8×10^{-1} MPaでその傾向は顕著となる。9.8MPaになると逆に表面は平坦で皮膜層の消失あるいは陥没などの様子は認められない。

表面の走査型電子顕微鏡観察(図4)では、固定試験片において、 4.9×10^{-1} MPaまでは腐食侵食部が広い範囲で存在するが、荷重の上昇とともに減少し、侵食深さも浅くなる傾向を示す。9.8MPaではほとんど腐食侵食の痕跡は認められず、全面に摩耗条痕がみられる。回転試験片でもほぼ同様の傾向にあるが、腐食侵食の深さはより深い。しかし9.8MPaに至ると、腐食侵食の痕跡は存在せず、摩耗条痕と付着物のみとなる。

3. 1. 2 積層皮膜 (Ti/TiN/Ti/TiN)

図5は積層皮膜材での荷重と重量減少量の関係であるが、その挙動は単層皮膜材の場合とほぼ類似している。また断面組織(図6)および表面状況(図7)も同様である。

重量減少量に及ぼす荷重の影響は、固定試験片と回転試験片で著しい相違が示された。このことは、固定試験片が常に摩耗を受けているのに対して、回転試験片は間欠的な摩耗であることによるものと思われる。すなわ

Fig. 5 Relation between load and weight loss.
(TiN film multiple layers)

ち、固定試験片においては $9.8 \times 10^{-2} \sim 9.8 \times 10^{-1}$ MPa付近までは、TiN皮膜層の欠陥部における腐食侵食と、それに付随する皮膜層の破壊現象があり、4.9MPa以上では、摩耗が主導となるため、腐食侵食部は減少し、かわりに全面摩耗に転換し、9.8MPaにおける重量減少量の増加に至るものと思われる。固定試験片が常に回転試験片と接触状態にあるのに対して、回転試験片は固定試験片と接触している部分以外は食塩水環境におかれる。従って、皮膜欠陥からの腐食侵食は固定試験片より大きいものの、9.8MPaでは、固定試験片の摩擦摩耗による減肉が大きいため、摩耗粉および腐食生成物などの付着も加わって見かけ上重量減少量の低下につながったもの

Fig. 6 Optical micrographs of cross section of specimen after corrosive-wear test.
(TiN film multiple layers)

Fig. 7 Scanning electron micrographs of surface appearance after corrosive-wear test.
(TiN film multiple layers)

と思われる。この回転試験片表面を AES 分析した結果 Fe および O が検出され、色調が黒褐色を呈していることから鉄の酸化物ないしは水酸化物と想定された。

腐食侵食の形態の特徴は、開口部が狭く、中で広がるすり鉢型であり、最表面に耐食性の良いめっき処理を施した場合の欠陥部におけるガルバニック腐食特有の形態を示している。従って、低荷重では腐食侵食が明瞭な場合が多く、4.9MPa 付近までの荷重領域においては、基板が侵食されることにより陥没が発生し、皮膜の破壊を促進する。

TiN 皮膜と基板の SS 400 鋼との組合せで、ガルバニック対の構成は TiN 皮膜はカソード、SS 400 鋼はアノードとなる。基板の SS 400 鋼にまで達する当初の皮膜欠陥部は、非常に小さいと考えられることから、面積比は圧倒的にカソード側の TiN 皮膜の方が大きく、SS 400 鋼の欠陥部にはアノード電流が集中することとなる。このガルバニック腐食を確認するために、ガラス基板上に形成させた TiN 皮膜と SS 400 鋼を短絡させ、無抵抗電流計によりガルバニック電流を計測した。面積比は TiN 皮膜 : SS 400 鋼 = 1300 : 1 で、腐食環境条件は腐食摩耗実験と同一である。その結果、平均 $200 \mu\text{A}$ の電流が観測された。この電流値より SS 400 鋼の年間腐食速度を計算すると 145 mm/年 となった。また SS 400 鋼の侵食深さの実測値は $85 \mu\text{m}/5 \text{ h}$ であり年間腐食速度は 149 mm/年 となり、さきに電流値より求めた値とよく合致した。一方、図 4 の表面状況からは、腐食侵食部分の層状パーライト組織において、セメントタイト部分を残してフェライト部分が消失しているディープエッチングともいえる状況が観察された。断面組織よりすり鉢状の腐食侵食部の侵食深さを測定すると約 $20 \mu\text{m}$ 程度であり、この腐食速度は 35 mm/年 となった。いずれの結果も、海水中の普通鋼の腐食速度 0.1 mm/年 ¹⁰⁾ と比較すると異常に大きな腐食速度であり、皮膜欠陥部分における基板の腐食侵食は、短時間で急速なアノード溶解反応であったことが推察できる。

単層および積層皮膜での、重量変化、断面組織および表面状況が、きわめて類似していることは、当初期待した積層皮膜形成による皮膜欠陥の発生を抑制する効果はなかったことを意味している。 $4.9 \times 10^{-1} \text{ MPa}$ 以下の低荷重領域においては、機械的な皮膜の破壊は少ないと考えれば、皮膜欠陥は皮膜形成時から存在していたと考えられる。

また皮膜の破壊形態は高荷重側においては、基板の塑性変形に伴い短冊状に裁断され階段様の破壊形態を示した。SS 400 鋼は本来、低強度材料であるため荷重が増大すると、塑性変形を免れることはできない。従って、TiN 皮膜のような極めて硬度の高い皮膜であっても、基板材料の強度の影響を大きく受けるため、基板は十分な強度を持つ材料を選択する必要がある。

荷重と重量減少量の関係において、単層皮膜では値にばらつきが目立ったのに対して、積層皮膜では小さかった。この傾向は、積層皮膜が腐食を抑制する皮膜欠陥の減少には影響を与えなかったものの、表 1 に示したように、皮膜の硬さ、厚さおよび臨界荷重のいずれも積層皮膜の方が単層皮膜より上回っていることにより、機械的性質が改善されたためではないかと考えられる。

3. 2 乾式摩耗

荷重が $9.8 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ では、皮膜が単層、積層のいか

Fig. 8 Relation between load and weight loss in dry environment

んによらず、固定、回転両試験片とも TiN 皮膜は健全であった。 4.9×10^{-1} MPa では単層、積層とも、固定試験片においては TiN 皮膜ははく離し、基板の塑性変形が認められた。部分的に相手材の凝着摩耗による金属転移 (Metal Transfer) も観察された。回転試験片においても、TiN 皮膜層の層間にはく離 (積層の場合) あるいは破損が生じ、破片の基板へのめり込みが観察された。 9.8×10^{-1} MPa では単層において、固定、回転両試験片ともに激しい凝着摩耗が発生し、金属転移の箇所が多数観察された。

表面の SEM 観察によれば、荷重 4.9×10^{-1} MPa 以上で TiN 皮膜層が欠落し、うろこ状のむしれ状態を呈し、 9.8×10^{-1} MPa ではその傾向が顕著であった。

図 8 (A), (B) に荷重と重量減少量の関係を示す。

TiN 単層、積層いずれも 4.9×10^{-1} MPa までは水溶液中と同程度あるいは低い重量減少量であるが、 9.8×10^{-1} MPa で積層の回転試験片以外は重量減少量が急激に増加した。これらの結果は表面および断面の観察結果と一致した。固定試験片においては、すべての荷重下において単層と積層の間に顕著な差があった。回転試験片では、低荷重においてその差はわずかであったが、9.8 MPa の高荷重下では明瞭な差があった。すなわち無潤滑状態においては、TiN 単層ではせん断応力に対して脆弱であり、積層にすることで機械的性質 (密着力など) が向上するためと考えられた。また、固定試験片は常に摩擦状態にあるため、回転試験片と比較して大きな重量減少量となったものと思われる。

水溶液中での腐食摩耗の結果と比較すると、1/10 の荷重で急激な重量減少を起こす。このことは、無潤滑での摩耗は、より低荷重側に重摩耗領域が移行することから、水溶液環境は摩耗粉の除去作用、冷却作用および潤滑作用などを有するものと考えられる。

4. 結 言

硬質、高耐食性皮膜である TiN を、イオンプレーティング法により軟鋼上に形成させ、塩水中における腐食摩耗挙動を検討し、以下の結果を得た。

- (1) 損傷状況より、荷重 $9.8 \times 10^{-2} \sim 9.8 \times 10^{-1}$ MPa までは腐食が支配的であり、 $9.8 \times 10^{-1} \sim 4.9$ MPa では腐食と摩耗の混合支配、9.8 MPa では摩耗が支配的であった。
- (2) 低荷重の腐食支配領域では、TiN 皮膜の欠陥部からガルバニック腐食が進行し、同時に母材の侵食に伴う皮膜の陥没が誘起され、皮膜の破壊が進行した。
- (3) 高荷重の摩耗支配領域では、母材の強度が不十分のため、塑性変形が起こり、それに伴って皮膜の階段状の破壊が発生した。同時に凝着摩耗の傾向も認められた。
- (4) 乾燥摩耗と比較して、水溶液環境は摩耗粉の除去作用、冷却作用、潤滑作用などを有していた。

(1992-11-10 受理)

文 献

- 1) 岸 松雄, 渡辺 昭, 下山良造, 金属表面技術, 35, 50 (1984)
- 2) 高橋教司, 林 博行, 防食技術, 24, 231 (1975)
- 3) 高橋教司, 林 博行, 防食技術, 25, 213 (1976)
- 4) 高橋教司, 林 博行, 防食技術, 26, 19 (1977)
- 5) E I Meletis, W B Carter and R F Hochman; *Microstructural Science*, 13, 417 (1984)
- 6) T A Mantyla, P J Helevirta, T T Lepisto and P T. Shtonen; *Thin Solid Films*, 126, 275 (1985)
- 7) B A Okorie, *Thin Solid Films*, 130, 237 (1985)
- 8) A Erdemir and R. F. Hochman, *J. Materials for Energy Systems*, 7, 265 (1985)
- 9) 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)
- 10) 網沢英二, 稲垣賢一郎, 山中久彦; 金属表面技術, 28, 454 (1977)
- 11) 柏木邦宏, 村山洋一; 金属表面技術, 35, 32 (1984)
- 12) J. H. Thornton and D W Hoffman; *Thin Solid Films*, 171, 5 (1989)
- 13) I Petrov, L Hultman, U Helmersson, J E Sundgren and J E Greene, *Thin Solid Films*, 169, 299 (1989)
- 14) 王 東冬, 沖 猛雄, 表面技術, 41, 823 (1990)
- 15) 福富勝夫, 岡田雅年, 金属表面技術, 35, 45 (1984)
- 16) 江原隆一郎, 尾土平俊彦, 和田哲義, 日本金属学会報, 26, 876 (1987)
- 17) 腐食防食協会編, 防食技術便覧, p 198 (日刊工業新聞社, 1986)