チタンの電気化学的性質に関する研究 (第3報) チタンの電解析出及びその応用

森岡 進* 柴田悌二郎** 梅園昭巳***

Susumu Morioka, Teijiro Shibata and Akimi Umezono: The Electrochemical Properties of Titanium (3rd Report). Electrodeposition of Titanium and its Use. Black titanium powder is electrodeposited from aqueous solution of $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$. Since electrolytic titanium powder is very fine, it is very active and is oxidized rapidly in air at room temperature. This oxide film is very thin, non-conductive and stable at high temperature. Therefore it may be used as an insulating material of magnetic core.

(Received September 17, 1956)

I. 結 言

Tiの標準単極電位は $E^0 = -1.63^{(1)}$ 或いは $-1.75 \text{ V}^{(2)}$ と報告されていて Al と同じ位か或いはそれよりも卑であるから、水溶液中から Ti を電解析出させることは非常に困難であろうと考えられる。しかし Ti はその表面に生ずる酸化物皮膜が優秀な耐蝕性および電気絶縁性をもつから、それを利用する目的で Ti の電解析出の試みが各所で行わ

れている⁽³⁾。その詳しい文献は省略して本報告には著者らが行ってきた水溶液からの電解析出実験およびその酸化によつて得られる TiO_2 皮膜の利用の目的で行つた磁性材料の絶縁実験の経過を報告する。

II. 電 解 析 出 実 験

1. 予 備 実 験

まず予備実験に用いた溶液の組成、電解条件および電解結果について、その主なものを簡単に述べる。

(1) 水 溶 液 か ら の 電 解 析 出

(イ) 六弗化チタン酸塩: カリウム塩或いはアンモニウ

(3) 例えば佐藤, 山根, 科学研究所報告, **31**(30), 345; Sibert and Steinbery, J. Electrochem. Soc., **102** (1955), 641.

* 東北大学工学部金属工学科

** 東北大学工学部通信工学科

*** 東北大学大学院学生

(1) Latimer, Oxidation Potential, 2nd Ed., (1952), 269.

(2) Bockris, Herringshaw, Discussion of Faraday Soc., **43**(1947), 328.

ム塩を用い陽極に Ti 或いはカーボンを用いて Cu, Ni, Fe, Zn を始めとして種々の陰極に容易に黒色微粉状の Ti を析出させることが出来た。液温は 20~95°, 陰極電流密度は 0.3~60 A/dm², カリウム塩はアンモニウム塩に比較して溶解しにくいので主にアンモニウム塩について実験を行った。その結果は 2 に述べる。

(ロ) 硫酸塩: Ti-H₂SO₄-NaOH-H₂O₂ より成る溶液を用いその組成や pH を広い範囲にわたって変化させて電解したが、析出物は得られなかった。

(ハ) Ti-H₂SiF₆: Ti 中に含まれている他の不純物が析出したが Ti の析出は認められなかった。

(ニ) Ti-酒石酸錯塩: 20~70°, 1~5 A/dm², pH 1~10 の条件で陽極に Pb, 陰極に Pb, Cu, Zn を用いて電解した。黒色析出物が認められたが成分は不明であつた。

(ホ) NH₄F-NaOH: 水溶液から Ti を電解析出させるためには pH の高い方が有利であるが pH が高いと Ti は加水分解して Ti(OH)₄ または TiO₂ として析出沈殿する。故に適量の NH₄F + NaOH, pH=10 以上の Ti を含まない溶液を用い陽極に Ti を用いてその微量の溶解を待つて陰極に析出させることを試みた。その結果黒色微粉状に Ti が析出することを確認した。しかしこの方法は析出する Ti より加水分解して沈殿する Ti の量が多くて不経済であり、また微量の溶解した Ti は TiF₆⁻ のアンモニウム塩の状態にあることを考え、この結果から 2 に述べる電解液を着想したのである。

(2) 非水溶液からの電解析出

(イ) TiCl₄-アルコール溶液: 容積で TiCl₄ 1 に対しエチル, プチル或いはアミルアルコール 10~30 の溶液を電解液とし、陽極に Pt, 0.6~1.5 A/dm², 50~80° の条件で電解した。その結果は陽極の Pt が溶解して Cu の陰極上に金属的に析出した。微量の Ti を含んでいる電着物もあつた。陽極にカーボンを用いると Cu の陰極からガスが盛んに発生し、その附近に黒色モヤ状のものが生ずるが析出物は見られない。電解と同時に陰極附近の液は紫色~褐色に着色するから Ti³⁺ 或いは Ti²⁺ にまである程度の還元が起るものと思われる。電解を中止して液をそのまま放置すればやがて褪色する。

(ロ) Ti-有機塩溶液: Ti-オキシソル或いは Ti-クッペロン錯塩を氷醋酸に溶かし水で 1~3 倍に稀釈した溶液を電解液とし、液温 10~60°, 1~4 A/dm², Pt-陽極, Cu-陰極の条件で電解を行った。黒色粉状析出物が認められたが成分は不明であつた。

以上のうち Ti が実用的に析出したのは六弗化チタン酸塩溶液のみであつた。次項にこの水溶液を電解液とする Ti 析出の電解条件および結果について述べる。

2. 六弗化チタン酸アンモニウム水溶液から Ti の析出

(1) 電解条件および電解結果

Ti の析出状態は (NH₄)₂TiF₆ の濃度には比較的影響をうけないからこの点は甚だ有利である。実験には主に 25 g/L の水溶液 (pH 3.6) を用いた。陽極に炭素を用いると崩潰して液がよごれるから素焼の筒に入れて液のよごれるのを防いだ。液温は 20~95° の広範囲に亘つて殆んど同じ結果が得られるが、40° 附近で析出状態が最もよいようである。陰極電流密度も 25 g/L 溶液では 0.3~60 A/dm² の広範囲に亘つて行えるが、試片の作成には 10 A/dm² を採用した。電解時間は 30~45 秒である。

析出した Ti は微粉状である為に黒色で非常に活性である。電解中は発生する水素ガスの為に酸化が抑制されているが、電解を中止したり浴よりひき上げ空気に触れると速かに酸化して白色の酸化チタンに変化する。この白色粉末は勿論酸にもアルカリにも強い。電解後直ちに湯洗、水洗を繰返してから黒色析出物をけずりとつて分析した結果、Ti であることを確めた。すなわち 80% 位の H₂SO₄ や HF にはよく溶解するが HNO₃ には不溶であり、また H₂SO₄-H₂O₂ で黄色乃至赤色を呈する。酸素、水素或いは窒素が含まれていることが当然考えられるが、防蝕の意味からは害がないようである。また析出物を緻密にするために種々の添加剤を用いてみたが、有効なものはまだ見つからない。ただしソープレスソープのような適当な表面活性剤或いはアニリン、キノリンなどを極く微量添加すると析出物が滑かになり均一電着性および析出物の密着性が良好になる。また析出後酸化しないうちに真空或いは不活性ガス中で加熱しても密着性が改善される。

Ti の析出機構については次報に報告する予定である。

Photo. 1

Photo. 2

Photo. 3

Photo. 4

Photo. 1~4 Micro-structures of TiO₂ film obtained by electrodeposition of titanium from (NH₄)₂TiF₆ solution (unetched) (×200)

(2) 顕微鏡的観察

Photo. 1 は Cu の陰極上に析出した Ti が常温の空气中で酸化した状態を 200 倍の倍率で見たものである。灰白色網目状に酸化物皮膜が出来ている。処々白く光っているのはピンホールであるが、この程度のピンホールは肉眼では認められない。この皮膜を形成する酸化物は非常に微粒子であるために電子線廻折によつてその結晶形を判定することが出来なかつた。

Photo. 2 は電流密度が比較的高い部分である。肉眼で見える大きなピンホールが光っているが酸化物皮膜は比較的に発達している。

Photo. 3 は電解時間が長過ぎた場合である。皮膜は厚くピンホールがなくなつてはいるが割れ目が生じて剥げ易い。

Photo. 4 はパーマロイ上に析出させたものを 1050° で H₂ 気流中で焼鈍したもので、灰黒色を呈している。析出して空气中で酸化しただけでは **Photo. 1** と同じであるが、高温焼鈍を行うと析出微粒子が凝集結晶化する。写真に見る黒い部分は電子線廻折像による測定で rutile 型の TiO₂ であることが判明した。白く光っている部分は地金パーマロイである。なお何れもエッチしてない。

III 高透磁率合金の絶縁実験

高透磁率合金を変圧器などの鉄心として高周波交流で使用する際、渦流損失を減じ実効透磁率の低下を防ぐ目的から合金を薄板としその層間を絶縁する必要がある。例えば筆塗り或いは電気泳動法などにより合金板上に MgO 膜を作り、水素気流中で焼鈍して高透磁率性を与え、次にラッカーなどで層間絶縁を施す。巻鉄心の如く焼鈍後そのまま巻線し鉄心とする場合は焼鈍時の粘着防止に用いた MgO 膜が鉄心の層間絶縁を兼ねるが、焼鈍後鉄心の積み重ねを行う打抜鉄心の場合はさらに有機絶縁体の塗布或いは酸化絶縁を施す必要がある。前者の場合極めて薄い塗布膜の実現が困難なため鉄心の占積率が悪く (**Table 2** 参照)、後者の場合は透磁率が極めて高くなると酸化歪により透磁率の劣化が現れ使用に限度がある。Ti の電解析出によつて得られる酸化チタン薄膜は緻密で密着性もよく、耐熱および絶縁性も勝れているのでこの種の絶縁の目的には極めて適当だと考えられる。

(1) 試料の作成および測定法

透磁率が高い程、絶縁材料による歪の影響が顕著に現れるので、ここでは試料として Mo パーマロイおよび強圧延磁気異方性 50% Ni パーマロイを選んだ。試料は薄いほど絶縁材料の影響がよく現われるが取扱いの便からすべて 0.1 mm とし、形状寸法はそれぞれの目的から **Table 1** に

示すものとした。Mo パーマロイは打抜き後清浄にして、(NH₄)₂TiF₆ 水溶液を 30°, 電流密度を 10 A/dm² に保つて約 40 秒 Ti の電解析出を行い、常温で乾燥して酸化チタン薄膜となし、次に水素中 (露点約 -20°) で 1050° で 3 hr 磁気焼鈍を行った。50% Ni パーマロイは酸化チタン薄膜生成後巻鉄心に成形し、水素中で 1050° で焼鈍しそのまま巻銅線を施した。

磁気異方性 50% Ni パーマロイは矩形磁気履歴曲線を有し、抗磁力が低くかつ残留磁気が高い程実用上好ましいので、ここでは直流弾動検流計法でその磁気履歴曲線を測定した。Mo パーマロイは通常高周波機器鉄心として用いられるからその層間絶縁を検討するため交流 Maxwell Bridge を用い磁場 5 m Oe において実効透磁率或いはインダクタンスを測定した。測定周波数は 300 c/s より 100 kc/s までとつた。

(2) 測定結果および検討

磁気異方性 50% Ni パーマロイ巻鉄心の代表的磁気履歴曲線を **Fig 1** に示す。図において実線は絶縁を施さない

Fig. 1 D. C. Magnetic hysteresis loops of anisotropic 50% Ni permalloy (Hard rolled and recrystallized)

場合の曲線を、また点線は酸化チタン薄膜の絶縁を施した場合の曲線を示す。両者共抗磁力は 0.12 Oe で差異は全く認められず残留磁気は絶縁を施した場合約 2% 低下しているが、他の実測例から見て特に劣る差異とは認め難い。磁気増巾機用鉄心として実用上殆んど差支えないと考えられる。これら鉄心の 63 c/s, 400 c/s など交流特性によらず層間絶縁の程度は動特性を測定していないので実証はないが、次に述べる Mo パーマロイの実験から絶縁性は充分であると考えられる。以上のことから絶縁による鉄心の磁気歪は殆んど認められないようである。**Fig 2** は Mo パーマロイ板を打ち抜いたトロイダル型鉄心について得た実効透磁率の周波数特性である。図において実線は MgO 塗布後焼鈍し、巻線に際し層間を洋紙で絶縁した鉄心の曲線を示し、また点線は酸化チタン薄膜を形成し焼鈍後その

Table 1 Dimension of materials used in this experiment

Material	Specimen's Form	Inner dia mm	Outer dia mm	Height mm	Window mm	Outer dimension mm
Hard rolled 50% Ni-Fe	spiral	25	35	10	—	—
Mo-Permalloy	punched toroidal	35	45	10	—	—
" "	punched	—	—	5	4×14	20×22

まま巻線を施した鉄心の曲線を示す。図から酸化チタン薄膜を用いた場合の透磁率が僅かであるが優れていることがわかる。しかしこれは余り有意義な差異ではない。処理、巻

Fig. 2 Effective permeability versus frequency curves in laminated Mo-permalloy sheets.

Table 2 Effects of insulating method on inductance of laminated Mo-permalloy sheets.

Frequency (kC)	TiO ₂ Laminated with 61 pieces Inductance (mH)		Lacquer Laminated with	
			54 pieces Inductance (mH)	61 pieces Inductance Calc. (mH)
0.3	104.0	105.1	89.5	101.1
0.7	100.3	101.3	87.0	98.3
1.0	96.9	98.0	84.1	95.0
1.5	90.7	91.9	78.9	89.2
2.0	84.3	85.4	73.7	83.2
3.0	72.1	73.0	63.1	71.3
4.0	61.9	65.3	54.1	61.1
5.0	53.0	53.9	47.0	53.2
8.0	37.1	37.1	31.6	35.7
10.0	30.3	30.5	26.9	30.4
20.0	17.0	18.9	15.4	17.4
30.0	13.0	13.0	11.7	13.2
50.0	9.9	9.9	8.9	10.0
70.0	8.4	8.4	7.5	8.5
100.0	7.0	7.0	6.3	7.1
Space factor %	95		84	—

線および測定の違いに含まれると考えられる。実用上の打抜鉄心では磁気回路抵抗がトロイダル型の場合より間隙の

ため大きいから、両処理の差異はさらに小となる。Table 2 に各周波数におけるインダクタンスの値を示した。表において第 3 欄は焼鈍後黒ラッカーの吹き付け塗装によつて層間絶縁を施したもので、占積率が悪く、54 枚しか打抜板を積み重ね得なかつた。比較のため 61 枚積み重ねた場合の値に換算したインダクタンスを第 4 欄に示した。表より実用打抜鉄心においては透磁率の差異は認められず、酸化チタン絶縁のものは占積率がより高く、従つて高いインダクタンスを得ることが出来る利点がある。

以上の結果から Ti の析出によつて得られる酸化チタン薄膜による絶縁は、従来の上記絶縁法に比べ磁気特性の差異はないが、占積率の向上、絶縁法の簡易化など種々の利点を挙げることが出来る。

IV. 総 括

六弗化チタン酸塩の水溶液を電解して陰極に Ti を電着させ得ることがわかつたので、簡単な実験報告としてまとめた。

いままでのところ析出 Ti は微粉状であるために非常に活性で、空気に触れると、或いは液中でさえも、速やかに酸化する。密着性は割合によいが、析出後直ちに高真空または不活性気流中で適当な温度で熱処理を行うと密着性が一層よくなる。適当な添加剤を研研して緻密な金属光沢をもつ電着層を得るように努力することも必要であるが、他方において析出微粒状 Ti は直ちに酸化して薄い、絶縁性の、しかも高温処理に耐える皮膜を形成するから、絶縁性皮膜を施す表面処理法としての利用も考えられる。磁気機器のコアの絶縁に利用する実験を行つてこれを確めた*。

終りに本研究を行うに当り御助力をいただいた東北大学金属材料研究所小川研究室および遠藤研究室の方々に厚く感謝致します。なお本研究は文部省科学研究費によるものである。

* この方法について特許申請中。