溶融塩中のパルス法によるチタン薄膜の電析とその特性

魏 大維*, 市野良一**, 興戸正純**, 沖 猛雄**

Electrodeposition of Ti Films by Pulse Current in Molten Salt, and Films Characteristics

Dawei WEI*, Ryouichi ICHINO**, Masazumi OKIDO** and Takeo OKI**

Ti films were electrodeposited on SUS 304 stainless substrates by a pulse current method in an equimolar KCl-NaCl molten salt bath with K_2TiF_6 . The influence of electrodeposition condition on the crystal orientation and morphology of the films was investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy respectively. The orientation index of the Ti films varied with the temperature, electrolytic time, current density and pulse shape during electrodeposition. The morphology of Ti films consisted of well-crystallized grains, which changed rapidly above 1073K. The surface of the films became smooth in the presence of an anodic reverse current. Measurement of anodic polarization curves in 3 % NaCl solution showed that the corrosion resistance of the films was almost the same as that of pure Ti sheets. It was found that films with Ti(011) preferred orientation had higher corrosion resistance than films with Ti(110) orientation.

Key Words: Ti Film, Electrodeposition, Molten Salt, Pulse Current Method, Orientation, Morphology

1. 緒 言

チタンは、優れた耐食性と比強度が高い特徴を有するため、先端技術産業に広く応用されている。特に、ステンレス鋼、銅合金などが容易に腐食される塩素イオンを含む水溶液中においても、チタンは全面腐食、孔食および応力腐食割れなどを起こさないといわれている¹⁾。そのため、金属表面上に機能性チタン薄膜を作製し、耐食性を向上させることは多くの研究者の注目を浴びている^{2)~5)}。チタン薄膜の作製方法としてはPVD, CVD, 溶融塩中不均化反応及び溶融塩中電解析出などの方法がある。しかしながら、溶融塩中からのチタンの電解析出についてはまだ十分に検討されていない。

チタンは遷移金属であり、溶融塩中に Ti^{4+} , Ti^{3+} 及び Ti^{2+} などのイオン価数をもって存在しているため金属及び溶融塩との相互反応を複雑なものにしている。このような複雑な反応は、溶融塩中からのチタンの電解採取あるいは電解析出などを困難にしており、電解効率低下する原因ともなっている。したがって、現状では塩化物溶融塩、フッ化物溶融塩及び塩化物-フッ化物混合溶融塩中におけるチタンイオンの電気化学的挙動のデータは見られるものの^{6)~11)}、チタン薄膜の析出機構については明確にされていない。例えば、A. Robinら⁴⁾およびJ. De. Lepinayら³⁾はフッ化物溶融塩中からチタン電析薄膜が得られることを報告しているが、チタンの電

解析機構あるいは電解析出条件による溶融塩中のチタン電析薄膜の構造などの析出物の特性についての報告はなされていない。

そこで、本研究では、いくつかのチタンイオンの電気化学的挙動についての研究報告^{7)~8)}に基づき、 K_2TiF_6 を添加した等モルKCl-NaCl混合溶融塩中においてパルス電流を用いてチタンコーティングを行い、電解析出条件がチタン電析薄膜の配向性及びモルフォロジーにどのような影響を及ぼすかを調べた。また、チタン電解析出薄膜の塩化物水溶液中における耐食性についても検討した。

2. 実験方法

実験に用いたセルの概略図を図1に示す。試料電極としては、厚さ0.5mmの市販SUS 304ステンレス鋼板より幅3.0mmの条板形に切り出したものを使用した。電極の大きさはおよそ210mm²である。表面をアセトンで脱脂し、カソード電極とした。対極は、純度99.5%、直径8mmφのチタン棒を用いた。

本実験で用いたパルス電流波形を図2に模式的に示す。パルス電流はカソード方向のみ(b)とアノードに反転したもの(a)の二通りのものを用いた。パルス周期は $T=5s$ であり、(a)の場合は $t_1=0.5s$, $t_2=3.5s$, $t_3=1.0s$, (b)の場合は $t_1=3s$, $t_2=2s$ である。両波形によって得られたチタン薄膜の性質をなるべく薄膜厚さを一定にして比較するため、単位時間内にカソードを流れる両波形のネット電流量が等しくなるように設定した。

溶融塩としては、基本塩には脱水した等モルKCl-NaCl混合塩120gを用い、それに24gの K_2TiF_6 と適量のチタン板あるいはチタン線を添加した。こうしたの

* 名古屋大学大学院 (〒464-01 愛知県名古屋市中千種区不老町) Graduate School, Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)

** 名古屋大学工学部 (〒464-01 愛知県名古屋市中千種区不老町) Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)

は Ti^{4+} から低価チタンイオン (Ti^{3+} あるいは Ti^{2+}) を生成するためである。目的温度まで昇温し、Ti と Ti^{4+} を反応させた約 1 時間後、パルス電流によるチタンコーティングを行った。すべての実験はアルゴンガス不活性雰囲気中で行った。

実験は 973K, 1023K, 1073K, 1123K の温度で行った。電解後、試験片を炉冷し、超音波水洗、乾燥後、各試験に供した。X線回折(理学電機㈱, RINT 1500)および走査型電子顕微鏡(HITACHI S-800)によりチタン電析薄膜の結晶配向性および表面モルフォロジーを調べた。チタン薄膜の耐食性測定は参照電極 SCE を用いて、3% NaCl 溶液で分極曲線を測定することにより行った。分極測定では、 -0.5V (vs. SCE) の電位で 15 分間浸せきした後、アノード側に分極で測定した。測定の電位スイープ速度は 2.5mV/s とした。

Fig. 1 Electrolysis cell.

(1) Silicone rubber, (2) Quartz tube, (3) Alumina crucible, (4) Molten salts, (5) Thermocouple.

Fig. 2 Schematics of pulse current used in the electrolysis.

3. 実験結果

3. 1 チタン電析薄膜の配向性

図 3 に各温度でパルス電流法によって 1.5 時間電解したチタン電析薄膜への X 線回折結果を示す。縦軸は X

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Ti films electro-deposited for 1.5h (a) : pulse current (a) ; (b) : pulse current (b).

線回折ピークの相対強度である。比較のため ASTMカードのデータも示す。図3(a)はパルス電流(a)を用いて得られた電析薄膜の X線回折ピークである。この図からわかるように、973Kにおいては ASTMカードと同様に Ti(011)面の回折ピークの相対強度が強い。析出温度が973Kから1023Kまで増加するにしたがって Ti(110)面の相対強度は増加したが、1023Kからさらに上昇すると Ti(110)面の回折ピークの相対強度は減少した。1023Kの場合には、チタンの電析析出薄膜の配向性についてはやや Ti(110)面の相対強度が大きかった。

図3(b)はパルス電流(b)により得られたチタン電析薄膜の X線回折結果である。チタン電析薄膜の配向性の变化傾向は(a)の場合と類似した結果であった。すなわち、温度が低いと、ASTMカードと同様のスペクトルを示すが、1073Kまで増加すると、Ti(011)面のピーク強度が小さくなり、逆に、Ti(110)面の X線回折ピーク強度が増加した。1123Kになると、逆に元にもどる傾向を示した。

チタン電析薄膜の配向性に及ぼす電析温度の効果を明らかにするため、X線チャートより Ti(011)面及び Ti(111)面のピークの面積強度を算出し、式(1)に示す Wilson 式¹³⁾によって各結晶面の配向率 (Orientation Index) を計算した。

$$\text{配向率} = \frac{I(hkl)/\Sigma I(hkl)}{I_{ASTM}(hkl)/\Sigma I_{ASTM}(hkl)} \dots\dots(1)$$

$\left[\begin{array}{l} I_{hkl} : \text{実験による回折強度} \\ I_{ASTM} : \text{ASTMによる回折強度} \end{array} \right]$

Fig. 4 Effect of the temperature on the orientation index of Ti films (1.5h) ● : pulse current (a) ; ○ : pulse current (b).

その結果を図4に示す。結晶配向性がない場合には、配向率はすべての結晶面について1となる。配向率が1以上になると、その結晶面の配向性が大きいことを意味し、その結晶面が基板表面に平行により多く析出していることになる。図4に示すように、Ti(110)面の配向率はほとんど1以上である。これに対して、Ti(011)面の配向率は逆に1以下である。Ti(110)面の配向率が最大のところで、Ti(011)面の配向率は最小を示している。

パルス電流(a)を用いて電流密度 I_p を変化した場合のチタン電析薄膜の配向率の変化を図5に示す。 I_p が大きくなると、Ti(110)面の配向率は本実験の範囲内においては直線的に増加した。この結果により熔融塩中からのチタン電析薄膜の結晶配向性は電流密度に影響されることがわかる。

電析薄膜の配向性は電解電流と電解温度だけでなく、析出時間など、他の電解条件にも影響されるものと推察される。析出時間が長いほど、薄膜は厚くなる。本研究においては、1.0時間電析した薄膜の厚さはほぼ20 μm で、同じクーロン量の場合には両波形による膜厚の差がみられなかった。図6はパルス電流(a)を用いて1023Kの温度で析出時間を変化させて得られたチタン電析薄膜の Ti(110)面の配向率の変化を示したものである。析出時間が0.5時間の場合には、Ti(110)面の配向性をほとんど有していないが、析出時間が1.0時間まで増加する

Fig. 5 Influence of I_p of pulse current (a) on the orientation index of Ti films electrodeposited for 1.5h at 1023K.

Fig. 6 Effect of time on the orientation index of Ti films electrodeposited at 1023K by the pulse current (a).

Fig. 7 SEM photograph of the surface of Ti films electrodeposited for 1.5h (a) : pulse current (a) ; (b) : pulse current (b).

Fig. 8 SEM photograph of the cross section of Ti films as-electrodeposited for 1.5h at 1023K by the pulse current (a).

と配向率が急に上昇し、1.0時間以上から配向率は再び減少することがわかる。Ti(110)面の配向率の最大値は4.8となることが認められた。

以上に示した結果により、電解析出薄膜の結晶配向性は析出温度、時間及び電流密度などの条件に大きく依存していることが分かる。

3. 2 チタン電析薄膜のモルフォロジー

水溶液から金属の電析薄膜のモルフォロジーの変化は溶液温度、添加剤、電流密度などにより影響される^{14)~16)}。溶融塩中において得られた電析薄膜のモルフォロジーの変化も析出温度、電流波形によって影響されるものと考えられる。

図7(a)と(b)に、析出温度を変化させてパルス電流(a)と(b)により1.5時間電解させて得られたチタン電解析出薄膜の表面SEM写真を示す。図8は析出したチタン薄膜の断面写真の一例である。図7, 8から分かるように、すべての析出温度においてチタン電解析出薄膜のモルフォロジーは十分に結晶化した結晶粒からなることがわかる。チタン薄膜のモルフォロジーはすべての温度において粒状組織を示している。析出温度が1023K以下の場合細かい粒状組織であり、温度の上昇とともに粗い粒状組織へと変化した。パルス電流(a)を用いた場合、表面粗さがパルス電流(b)を用いた場合より小さくなった。また、反転電流が加わっている図7(a)のチタン電解析出薄膜の組織は図7(b)の反転電流のないものに比べ析出結晶粒の自形が整っている。特に、1073K以上で、明らかにパルス波形の電析薄膜のモルフォロジーへの効果の違いはみられる。図3で示したように、チタン電析薄膜の配向性が変化すれば、これに対してチタン電析薄膜の表面性状は異なったモルフォロジーを示しているものと考えられる。

図9に1023Kでパルス波形(a)の I_p を変化させて1.5時間電解したチタン電析薄膜のSEM写真を示す。これから分かるようにチタン電析薄膜の結晶粒の大きさは電流密度 I_p によりほとんど変化しないが、薄膜の表面は電流密度 I_p の増加によりやや粗くなる。チタン薄膜のモルフォロジーはこの範囲の電流密度 I_p の影響を少し受けられる。

Fig. 9 SEM photograph of Ti films electrodeposited for 1.5h at 1023K using a different I_p in pulse current (a).

3. 3 チタン薄膜の耐食性

図10に、SUS 304基板、チタン薄膜及び純チタンのアノード分極曲線を示す。曲線BとCは1073Kでパルス電流(a)と(b)によって1.5時間電解したチタン薄膜のものである。基板(D)と比べるとチタンをコーティングすることによって、アノード電流密度が著しく低下し、耐食性が向上していることが分かる。チタン薄膜の分極曲線は純チタンの場合とほとんど同じ分極特性とみなすことができ、チタン薄膜、純チタンについては分極下で孔食が起こらなかったことが明らかになった。これにより析出したチタン薄膜はよい密性と被覆性を有すると考えられる。約0.1V(vs SCE)よりアノード側に分極するとCの分極電流はBに比べてやや大きくなった。図7のSEM観察結果からCの表面がBより粗く、また図3より異なった配向性を持つということからモルフォロジーと配向性が、この分極特性の違いに影響したものと推定される。

4. 考 察

チタン電析薄膜の配向性、モルフォロジーは析出条件(析出時間、温度、電流およびパルス波形)によって変化することが分かる。

一般に薄膜コーティングという観点からは、電析物の結晶成長は結晶核形成から始まる。多結晶の場合、結晶粒の結晶方位が様々であるため、電極表面に最初に形成される結晶核もいろいろな結晶方位を持っているものと考えられる。このため電析薄膜の結晶配向性はこれらの結晶核がいかに成長するかによって支配される。しかし、結晶核が成長するとともに結晶方位のひずみが起こるので、結晶配向率が変化する。図6にはこういう結晶配向性の変化が明らかに現れている。

熔融塩中における電析機構は非常に複雑であり、電解析出薄膜の結晶構造は析出温度、電流密度及び電流波形などの因子に多重的に影響されると考えられる。したがって結晶構造の変化の原因は多種多様で一義的な決定は行

Fig. 10 Polarization curves of pure Ti (A), Ti films (B, C) and SUS 304 substrate (D) in 3% NaCl solution at 298K.

いにくい。本実験においても、各々の結晶面が成長する条件は異なるものと思われる。例えば、図7から分かるように、チタン電析薄膜のモルフォロジーは析出温度及び電流波形によって変化する。

結晶の配向性及びモルフォロジーへの影響因子としては、析出物の結晶面による表面自由エネルギーの差に起因した吸着および離脱の違いが上げられる。ここで、結晶面の表面自由エネルギーを正確に計算することは難しいが、次のような近似的な計算がある¹²⁾。ある結晶面が表面となると、表面に現れた原子は1個あたり p 個の隣接原子との結合を失う。これが平均して δS なる表面積で担われていることになるから結晶内原子の配位数を Z 、凝集エネルギーを u_s 、単位体積当たりの原子数を N とすれば、表面自由エネルギー γ は、

$$\gamma = \frac{pu_s}{ZN\delta S} \dots \dots \dots (2)$$

となる。この式から、Tiの表面自由エネルギーの計算を行うと、 $\gamma_{Ti(011)} = 2480 \text{ erg/cm}^2$ および $\gamma_{Ti(110)} = 2718 \text{ erg/cm}^2$ となる。

図3から分かるように、析出温度が上昇するとともにチタン電析薄膜の結晶配向性は変化する。以下、不純物の吸着及び脱離の観点から結晶配向性の変化について説

明してみる。より低い温度、例えば 973K の場合には、吸着不純物は小さな活量をもっているため各々の結晶面上に吸着しないかあるいは均一的に弱く吸着する。そのため、チタンの結晶はランダム的に成長する。これにより、不純物の吸着が結晶配向性に影響しなくなり、チタン電析薄膜は ASTM カードと類似した X 線回折強度スペクトルを示すことになる。析出温度が 1073K まで上昇すると、不純物の活量が大きくなるので、不純物の吸着が起りやすくなり、表面自由エネルギーの大きい Ti(110) 面により優先的に化学吸着をしてインヒビター効果を起こす。すなわち吸着された結晶面の成長が抑制されるため、これにより、Ti(011) 面の成長速度は Ti(110) 面より相対的に速くなり、Ti(110) 面の面積占有率が相対的に増えて、析出物中の Ti(110) 面の配向率が上がる。析出温度が更に高くなると、結晶面の表面自由エネルギーの差が小さくなって¹²⁾、どの結晶面上でも同様な吸着がより起りやすくなるため、電析薄膜は ASTM カードと類似した X 線回折スペクトルに近づくことになる。また、図 3(a) の場合に、成長した結晶面の先端部分あるいは表面自由エネルギーの大きい結晶面が反転アノード電流によって優先的に溶解すると考えられる。図 3(a) に示す Ti(110) 面の配向率が図 3(b) のものより小さい原因は成長する結晶面のインヒビター効果が小さくなることによるものと推察される。1023K で時間とともに Ti(110) 面の配向率が低下したのは吸着成分の減少によりインヒビター効果が減少したためと考えられる。

図 7 に示すようなチタン薄膜のモルフォロジーは、他の報告⁴⁾と類似したものがえられた。析出温度が上昇すると、原子移動度が上昇するため、チタン電析薄膜のモルフォロジーは細かい粒状組織から粗い粒状組織に変わるものと考えられる。析出温度が 1023K 以下の場合には、チタン電析薄膜の粒状組織はより細かくなっている。析出温度が 1073K 以上になると、チタン電析薄膜の結晶粒度は急激に大きくなった。この結晶粒の粗大化は再結晶によって行われるものと考えられる。図 2(a) の波形の場合には反転電流があるために、電析薄膜の高エネルギー部分すなわちエッジ部が溶解することにより、チタン薄膜の表面がより平滑になったものと考えられる。

5. 結 言

K₂TiF₆ を添加した塩化物溶融塩中においてパルス電流法により得られたチタン薄膜の特性について、次のようにまとめられる。

- (1) 析出温度が低い(973K)場合には、電析薄膜の X 線回折からの配向性はみられない。析出温度が高くなると、Ti(110)面の配向率が徐々に増加する、析出温度が更に上昇すると、Ti(110)面の配向率が減少する。電解的にアノード反転電流を加えると、Ti(110)面の配向率は反転電流がない場合に比べて低くなった。
- (2) Ti(110)面の配向率はパルス電流密度(I_p)の増加とともに増加した。1023K において、Ti(110)面の配向率は析出時間の増加により低下した。
- (3) 析出温度が高くなると、チタン電析析出薄膜の結晶粒は大きくなった。パルス電流(a)の場合には、チタン電析析出薄膜の表面は平滑になった。
- (4) 3% NaCl 溶液中に分極曲線の測定結果により、チタン電析析出薄膜は純チタン材と同様な優れた耐食性を有することおよび被覆性がよい。Ti(011)面の配向性を持つ薄膜の耐食性は Ti(110)面のものより良好であった。
(1992-7-27 受理)

文 献

- 1) 滝 千博, 作山秀夫; 日本金属学会会報, **27**, 290 (1988)
- 2) L. P. Polyakova, P. T. Stangrit and E. G. Polyakov *Electrochimica. Acta*, **31**, 159 (1986)
- 3) J. De. Lepinay, J. Bouteillon, S. Traore, D. Renaud and M. J. Barbier; *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 294 (1987)
- 4) N. F. H. Bright and J. G. Wurm; *Can. J. Chem.*, **36**, 615 (1958)
- 5) A. Robin, J. De Lepinary and M. J. Barbier; *J. Electroanal. Chem.*, **230**, 125 (1987)
- 6) G. S. Chen, M. Okido and T. Oki; *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 80 (1988)
- 7) G. S. Chen, M. Okido and T. Oki; *Electrochimica. Acta*, **32**, 1637 (1987)
- 8) Q. Q. Yang, G. K. Liu and B. L. Fang; *Rare Metals of China*, **1**, 38 (1982)
- 9) S. Mori, T. Kuroda and K. Kawamura; *Denki Kagaku*, **42**, 175 (1974)
- 10) M. Makyta and K. Matiasovsky; *Electrochimica. Acta.*, **34**, 861 (1989)
- 11) B. N. Popov, M. C. Kimble and R. E. White; *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 351 (1991)
- 12) 日本金属学会編; 薄膜・微粒子の構造と物性, p.363 (1974)
- 13) K. S. Wilson and J. A. Roger; *Tech. Proc. Amer. Electrochem. Soc.*, **51**, 92 (1964)
- 14) 沖 猛雄, 興戸正純, 市野良一, 周 延伶, 大塚 敦; 資源素材学会誌, **106**, 539 (1990)
- 15) 周 延伶, 興戸正純, 沖 猛雄; 資源素材学会誌, **107**, 537 (1991)
- 16) 周 延伶, 市野良一, 興戸正純, 沖 猛雄; 表面技術, **42**, 1245 (1991)