溶融塩電析によるチタン薄膜の形成および添加元素の効果

魏 大維*, 興戸 正純**, 沖 猛雄**

Electrodeposition of Ti Films from Molten Salts and the Effect of Additives

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

Titanium films were electrodeposited on 304 stainless steel by constant current and pulse current methods from the eutectic mixture of KCl-NaCl-LiCl containing 2 mol% K_2TiF_6 , with and without the additive CeF_3 . The influence of electrodeposition conditions on the crystal orientation and morphology of the films was investigated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. In the case of melts without CeF_3 , increasing temperature caused the Ti films electrodeposited by a constant current to exhibit (002) preferred orientation, while those deposited by pulse current exhibited (110) preferred orientation. In the case of melts with 1 mol% CeF_3 , increasing temperature caused the preferred orientation of the Ti films to change to (110) independent of current waveform. The morphology of the Ti films showed well-crystallized grains, which became large with increasing temperature. Under identical conditions, grains of the films from the melts with CeF_3 were larger than those from those without.

Corrosion resistances were estimated by anodic polarization in 3 % NaCl solution at 298K. It was found that the films deposited by pulse current or from melts with 1mol% CeF_3 had better corrosion resistance than those obtained at constant current or from melts without CeF_3 .

Key Words : Molten Salt, Ti Films, Orientation, Morphology, Corrosion Resistance

1. 緒 言

溶融塩法による高融点金属薄膜の電析に関する研究は、1950年後半から盛んに行われている¹⁾。この電析法は基板材料に耐食性、および耐高温酸化性などを与える溶融塩技術の一つとして注目されつつある。例えば、金属材料やセラミックス材料などは、表面にクロム、モリブデン、ニオブおよびチタンなどのような高融点金属薄膜を電析させることにより、厳しい腐食環境下でも使用可能になる²⁾。なかでも、チタンは、優れた耐食性を持ち、その資源も豊富であるため、表面改質用電析が強く望まれているものである。しかし、溶融塩中において高酸化態のチタン化合物は不安定で不均化反応などを示すため^{3)~5)}、チタンの電析機構を解明することは非常に難しい。チタン薄膜の電析を試みた報告はみられるが、耐食性に優れた均一な薄膜を電析させることはそう簡単ではない。Senderoff^{6), 7)}らはフッ化物および塩化物-フッ化物混合溶融塩中から直流電解によりチタン電析薄膜を生成させ、また、他の研究者^{8), 9)}は塩化物溶融塩中から粉末状あるいは多孔質状のチタン電析物のみを得た。しかし、実際には大きな電流密度を用いるため、電析物がデンドライト成長する場合が多い。それを防ぐた

め、Inman¹⁰⁾らは溶融塩中からのクロム電析について、電位パルス法が電析物のデンドライト生長を抑制させることを提唱した。著者らは、以前より比較的高濃度のチタンイオンを含有した溶融塩中からチタン薄膜の生成について研究しており、初めて保護性のあるチタン電析薄膜の結晶構造と電析条件の関係を確立し、塩化物-フッ化物混合溶融塩中から電流パルス法あるいは電位パルス法により作製されたチタン薄膜がち密でよりよい耐食性を示すことをすでに報告した^{11), 12)}。

本報では、2 mol% K_2TiF_6 を含有した LiCl-NaCl-KCl 共晶溶融塩中において直流電流、あるいはパルス電流を用いてチタンコーティングを行った。さらに、 Ce^{3+} は活性イオンとして表面に吸着し易いものであるため、 Ce^{3+} の存在が形成したチタン電析薄膜の結晶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について検討した。また、こうして得られたチタン電析薄膜の3 % NaCl 水溶液中における耐食性についても調べた。

2. 実験方法

カソード基板には、厚さ 5×10^{-4} m、面積約 2×10^{-4} m²の市販 SUS 304 ステンレス鋼板を使用した。前処理は #2000 エメリー紙で研磨した後、アセトンで脱脂した。アノード電極には、純度 99.5%、直径 0.01 m のチタン棒を用いた。

溶融塩には、脱水した共晶 LiCl-NaCl-KCl (52-10-38 mol%) 混合塩を用い、ここに 2 mol% K_2TiF_6 と

* 名古屋大学 大学院 (〒464-01 名古屋市千種区不老町)
Graduate School, Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)

** 名古屋大学 工学部 (〒464-01 名古屋市千種区不老町)
Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)

Fig. 1 Schematics of pulse current used in the electrolysis.

適量のチタン板あるいはチタン線を添加した。十分に脱水および低価チタンイオンの生成をさせるため、873Kでチタン補助電極を用いて予備電解した。その後、SUS 304基板上にチタンコーティングを行った。また、これらの浴に CeF_3 を入れた場合についても、同様にチタン電析を行った。電析に使用した溶融塩の電気化学挙動は Ag/AgCl (10mol%) 電極を基準とするサイクリックボルタンメトリーによって評価した。

電析には 2000 A m^{-2} の直流あるいは図1に示すようなパルス電流を用いた。すべての実験は、既報¹²⁾と同様の電解セルを用いてアルゴンガス不活性雰囲気中で行った。電析後、試験片は炉冷し、超音波洗浄、乾燥後、各試験に供した。

X線回折装置(理学電機㈱, RINT 1500)および走査型電子顕微鏡(HITACHIS-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の評価は参照電極(SCE)を用いて、3%NaCl溶液中でアノード分極曲線を測定することにより行った。分極測定では、Potentiostat/Galvanostat(北斗電工㈱, HA-104)とFunction Generator(北斗電工㈱, HB-104)を用い、自然浸せき電位に900s間浸せきした後、アノード側に分極した。電位スイープ速度は 2.5 mV s^{-1} とした。

3. 結果および考察

3. 1 溶融塩の電気化学特性

作用電極表面あるいは作用電極表面近傍での電気化学的情報は電析プロセスに対して非常に重要なものである。このため、873Kで2 mol% K_2TiF_6 を含有する共晶溶融塩中におけるSUS 304ステンレス鋼電極のサイクリックボルタンメトリーの測定を、電位スイープ速度 0.2 V s^{-1} で行った。測定した結果を図2に示す。自然浸せき電位は約 -1.1 V を示し、これより卑な方向へ電位スイープを行うにつれてカソード電流の立ち上がりが見られた。このチタン還元反応により生じたピークに対し

Fig. 2 Voltammogram for 304 stainless steel electrode at 873K in $\text{NaCl-KCl-LiCl} + 2 \text{ mol\% K}_2\text{TiF}_6$.

Scanning speed : 0.2 V s^{-1} ; Electrode area ; 0.85 cm^2

Fig. 3 Effect of concentration of CeF_3 on rest potential for 304 stainless steel and peak potential for Ti^{2+}/Ti in voltammogram at 873K in $\text{NaCl-KCl-LiCl} + 2 \text{ mol\% K}_2\text{TiF}_6$.

て、(1)式により反応電子数 $n = 2$ と求められ、 $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ti}$ (フッ素との錯体¹³⁾の反応略書)のように簡単に表現できる反応が生じていると考えられる。

$$E_p - E_{1/2p} = -2.20RT/nF \dots \dots \dots (1)$$

したがって、Ti単体を添加して予備電解した後の溶融塩中のチタンイオンはほとんどが Ti^{2+} と推定することができる。さらに、カソード側に電位をスイープすると、拡散律速により電析結晶の核生成の不規則過程(electrocrystallization nucleation irregularity)¹⁰が見られた。ただし、このピーク電位よりさらに卑な電位では、良質のチタン薄膜は得られなかった。

CeF_3 を添加した溶融塩中における自然浸せき電位およびチタン還元ピーク電位の変化を図3に示す。この図から分かるように、 CeF_3 の含有量が増加するとともに、自然浸せき電位は卑な方向へ移行し、逆にチタン還元ピーク電位は貴な方向へシフトした。前者は、フッ素イオン濃度の増加によりフッ化チタン錯体あるいは塩化物-フッ化チタン錯体イオンが一層安定になるためと推察され、後者は、チタン錯体イオンの還元反応が一旦生じると、

Fig. 4 Effect of temperature on orientation index of Ti films electrodeposited in NaCl-KCl-LiCl + 2 mol % K_2TiF_6 by a constant current.
(a): no CeF_3 ; (b): 1 mol % CeF_3

Ce^{3+} がチタンと共析しようとして、チタンの析出を誘導した結果と考えられる。チタン電析薄膜のX線回折ピークにシフトが見られたことから、微量の他元素がチタン結晶の中に侵入していると考えられ、EPMA分析によって、この元素がCeであると確認した。誘起共析効果の発現などの点で、 CeF_3 の存在はチタン薄膜を電析する場合には有効であると推定される。この点についての具体的研究はまだ不十分であり、今後レアアースハロゲン化合物の添加効果を理論的に検討する必要がある。

3. 2 チタン薄膜の結晶配向性

本研究においては、電析薄膜の結晶配向性はWilsonの方法により求められる配向率¹⁵⁾を用いて評価した。

図4(a)は、 CeF_3 の無添加の場合に各温度下で3.6ks直流電析を行って得られたチタン薄膜の結晶配向率の変化を示したものである。析出温度が上昇するにしたがって、(002)および(110)面の配向率は大きくなり、逆に(010)と(011)面の配向率は減少した。773Kの温度においてはすべての面の配向率はほぼ1となっており、この場合の配向性はJCPDSカードから得られるものとはほぼ等しく、チタン電析薄膜はほぼランダムな配向性を持っていることが分かる。これより高い温度でのチタン電析薄膜は、特に(002)面の配向性が強いことが分かる。

1.0mol% CeF_3 を添加した熔融塩中で、3.6ks直流電析したチタン薄膜の配向率の温度依存性を図4(b)に示す。電析温度の上昇に伴い、(110)面の配向が増加したが、(002)および(011)面の配向は低下した。また、(010)面の配向率はほぼ変わらなかった。これより、本実験の温度範囲では、チタン電析薄膜は(110)面の配向性を有することが分かった。

Fig. 5 Effect of concentration of CeF_3 on orientation index of Ti films electrodeposited for 3.6ks by a constant current in NaCl-KCl-LiCl + 2 mol % K_2TiF_6 at 873K.

Fig. 6 Effect of temperature on orientation index of Ti films electrodeposited in NaCl-KCl-LiCl + 2 mol % K_2TiF_6 by a pulse current.
(a): no CeF_3 ; (b): 1 mol % CeF_3

図5は直流電流を用いて873Kの温度で CeF_3 の濃度を変化させて得られたチタン電析薄膜の配向率を示したものである。 CeF_3 の濃度が0.6mol%以下の場合には、チタン電析薄膜は(002)面の配向を有していた。更に CeF_3 の濃度が増加すると、(002)面の配向がなくなり、(110)面の配向性が現れた。(010)と(011)面の配向率はほぼ0.5となり、 CeF_3 の濃度による大きな変化を示さなかった。

図6(a)に、 CeF_3 の無添加熔融塩から、図1に示すパルス電流によって3.6ks電析したチタン薄膜の配向性の温度依存性を示す。この図からわかるように、773Kの温度においては、配向率がいずれも約1となっており、

Fig. 7 SEM photograph of the surface of Ti films electrodeposited for 3.6ks in NaCl-KCl-LiCl + 2 mol% K_2TiF_6 .
(a) : by a constant current ; (b) : by a pulse current

チタン電析薄膜はランダムな配向性を示した。析出温度が上昇するにしたがってチタン電析薄膜の配向性は(110)面に優先配向した。なお、温度が823Kの場合には、チタン電析薄膜は(002)の配向性を示した。また図6(b)に示すように、1.0mol% CeF_3 を添加した熔融塩から電析を行った場合、チタン薄膜はすべての電析温度で(110)面に優先配向していた。析出温度の上昇とともに、(110)の配向率は大きくなり、(002)面の配向率はほぼ一定であった。

熔融塩電析における不均一な結晶成長は、電気二重層内部に入り込んでいるイオンあるいは不活性イオン、例えば、アルカリ金属イオンなどによって、吸着原子がある特定結晶面上で表面拡散を妨げられる場合や、あるいは低電流密度での電析において、表面拡散速度が大きく、結晶面による成長速度あるいは吸着性に明確な差異がある場合に生じるであろう¹⁶⁾。

表面拡散速度は表面エネルギーに依存すると考えられる。すなわち、表面エネルギーの高い結晶面は他の原子あるいはイオンを吸着させる能力が大きいので、この面における結晶成長は表面エネルギーの低い結晶面より相対的に遅くなる。これはチタン以外の化学種の吸着インヒビター効果と呼ばれる。以下、吸着インヒビションの観点から結晶配向性の変化について説明してみる。

チタンはhcp構造であり、表面エネルギーの大小関係は、 $\gamma_{(011)} < \gamma_{(002)} < \gamma_{(110)}$ の順となる。より低い温度の場合には、吸着原子の活性は小さいため表面拡散しにくく、またいずれの結晶面上でも他の化学種に対する吸着力は弱いので、チタンの結晶はランダムに成長する。析出温度が上昇すると、表面自由エネルギーの大きい面

への化学吸着が優先的に生じ、インヒビター効果が現れてくる。すなわち吸着原子の表面拡散あるいは吸着された結晶面の成長が抑制され、表面自由エネルギーの低い面方向への結晶成長が起こり易くなる。これにより、表面自由エネルギーの比較的大きい(002)および(110)面の配向率が析出温度の上昇に伴って大きくなる。電流波形による析出物の結晶配向性の違いは、電気二重層内部にある吸着種のインヒビター効果の異方性により生じると考えられる。パルス電析の場合、 I_1 によって高い過電圧が生じ、あるいは吸着種の供与が十分になされ、(110)面への吸着インヒビター効果が強くなるのではないかと考えられる。 CeF_3 を添加した場合、 Ce^{3+} が活性イオンとして表面自由エネルギーのより大きい(110)面に強く吸着するため、電流波形によらず電析薄膜が(110)面を配向すると推察される。

3.3 チタン薄膜のモルフォロジー

電解条件あるいは添加物はチタン電析薄膜の配向性だけでなく、モルフォロジーにも影響する。析出温度を変化させて、3.6ks電析させて得られたチタン薄膜の表面SEM写真を図7に示す。この図から分かるように、チタン薄膜はすべての温度において粒状組織を示し、十分に結晶化した結晶粒からなっており、粒径は温度の上昇により大きくなった。優先配向するチタン電析薄膜に比較的大きな結晶粒が観察され、特に CeF_3 を添加した場合、 CeF_3 の無添加の場合に比べ、チタン電析薄膜はより大きな粒状構造へ変化した(図8)。

析出温度が上昇すると、イオンの拡散速度および原子移動度が大きくなり、チタンの結晶成長が起こり易くなるためと考えられる。チタン電析薄膜は、823K以上の

Fig. 8 SEM photograph of the surface of Ti films electrodeposited for 3.6ks in NaCl-KCl-LiCl + 2 mol% K_2TiF_6 + 1 mol% CeF_3 .
(a) : by a constant current ; (b) : by a pulse current

温度で、銀白色で金属光沢のある良好な膜となった。

パルス電析の利点の一つは、イオンの濃度分極を避けて濃度分布を改善できることである。特に、パルス電流による電析の初期に、分布が均一で表面被覆率の高い結晶核が生成および成長することは、平滑で緻密な電析薄膜になるための必要条件である。パルス電流を利用した場合、直流電析の場合よりも、電析物の結晶粒は大きくなったが、これは前述したように、パルス電析の場合において、吸着インヒビター効果が強められたことによると考えられる。また、パルス電流を用いた場合には反転電流により、電析薄膜の突出部分およびエッジ部が優先放電して溶解することにより、チタン薄膜の表面が更に平滑になることも特徴の一つである。パルス電流によって得られた薄膜の表面は巨視的にも直流の場合より平滑であった。

CeF_3 を添加した場合のモルフォロジーへの影響の具体的なメカニズムはまだ分かっていないが、結晶配向性への寄与と同様、 Ce^{3+} が高エネルギー面への吸着に参与し、非吸着面、または弱い吸着面の結晶成長を促進することに役立つものと推察される。

3. 4 チタン薄膜の耐食性

電析条件とチタン電析薄膜の耐食性の関係についてアノード分極曲線により評価した。図9、10に、3.6ks電析したチタン薄膜の3%NaCl溶液中におけるアノード分極曲線を示す。比較のために市販チタン板とSUS 304ステンレス鋼板のアノード分極曲線を図9に示す。電析電流波形に関わらず、電析温度の上昇にしたがって、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

Fig. 9 Polarization curves of Ti films in 3%NaCl solution at 298 K, which were electrodeposited for 3.6ks in NaCl-KCl-LiCl + 2 mol% K_2TiF_6 at 923K.

Fig. 10 Polarization curves of Ti films in 3% NaCl solution at 298K, which were electrodeposited for 3.6ks in NaCl-KCl-LiCl + 2 mol% K_2TiF_6 + 1 mol% CeF_3 .

ことが分かった。これは、前に述べたように、析出温度の増加に伴って、原子の拡散速度が大きくなり、結晶化が十分に達成され、膜が厚くかつ欠陥が少なくなったためと考えられる。直流電析の場合、923Kで得られたチタン薄膜を2.0V(vs SCE)まで分極して、孔食が起らなかった。一方、パルス電析によるチタン薄膜は、同様にアノード分極下で孔食が起らず、さらに923Kで得られたチタン薄膜の分極曲線は、純チタンに匹敵する分極特性となった。これにより、直流電析と比べてパルス電析によって得られたチタン薄膜の耐食性が優れていることが確認された。パルス電析によるチタン薄膜がよりよい密性と被覆性を有するためと考えられる。

CeF₃を添加した溶融塩中から電析した場合、3% NaCl水溶液中におけるチタン薄膜のアノード分極曲線を図10に示す。CeF₃無添加の場合と同様に、電析温度が上昇すると、アノード電流密度が小さくなり、耐食性の向上が認められた。直流電析の場合、873K以上の温度で得られたチタン薄膜に対し、孔食の発生は認められなかった。一方、パルス電析によるチタン薄膜は、アノード分極下で孔食が起らず、さらに823K以上の温度で得られたチタン薄膜の分極曲線は、純チタンとほとんど同じ分極特性を示した。特に高電位下で、パルス電析によるチタン薄膜は、純チタンより優れた耐食性を示した。CeF₃添加による耐食性の向上も、チタン電析薄膜の密性、被覆性および均一性の改善に起因するものと考えられる。

4. 結 言

CeF₃を無添加および添加した場合の、2mol% K₂TiF₆を含有した塩化物溶融塩から、直流電析およびパルス電析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) CeF₃が無添加の場合、温度が上昇すると、直流電流によるチタン電析薄膜は(002)面の配向率が高くなった。パルス電流の場合には、温度が823Kまで上昇すると、(002)面の配向率が高くなり、更に温度が上昇すると、(110)面に優先配向した。1mol%CeF₃を添加した場合、電析電流波形によらず、温度が上昇すると、電

析薄膜は(110)面に優先配向した。

(2) チタン電析薄膜のモルフォロジーは粒状晶からなっており、粒径は電析温度の上昇とともに大きくなった。パルス電流によって得られた薄膜の表面は巨視的に直流電流の場合より均一、平滑またち密であった。1mol% CeF₃を添加した場合、チタンの結晶粒は更に大きくなり、電析薄膜の均一性および被覆性が一層改善された。

(3) チタン電析薄膜の分極特性により、チタン電析薄膜の被覆性は電析温度が高いほど良好であることが分かった。また、直流電析に比べてパルス電析によって得られた薄膜の被覆性が優れていた。1mol%CeF₃を添加した場合、チタン電析薄膜の耐食性は向上した。

(Received December 3, 1993; Accepted January 26, 1994)

文 献

- 1) Thomas B. Reddy; *Electrochemical Technology*, 1, 325 (1963)
- 2) R. S. Sethi; *J. Appl. Electrochem.*, 9, 411 (1979)
- 3) E. Chassaing, F. Basile and G. Lorthioir; *J. Appl. Electrochem.*, 11, 187 (1981)
- 4) Alain Robin and Jacques De Lepinary; *Electrochimica Acta*, 36, 1009 (1991)
- 5) V. I. Taranenko, I. V. Zarutskii, V. I. Shapoval, M. Makyta and K. Matiasovsky; *Electrochimica Acta*, 37, 263 (1992)
- 6) A. Brenner and S. Senderoff; *J. Electrochem. Soc.*, 99, 233C (1952)
- 7) S. Senderoff; *Metall. Revs.*, 11, 97 (1966)
- 8) 松本晃一, 沼田博雄, 大野 源, 春山志郎; 日本金属学会誌, 56, 399 (1992)
- 9) 久間英典, 伊藤公允, 川上正博; 鉄と鋼, 76, 1656 (1990)
- 10) T. Vargas and D. Inman; *J. Appl. Electrochem.*, 17, 270 (1988)
- 11) 魏 大維, 市野良一, 興戸正純, 沖 猛雄; 表面技術, 44, 35 (1993)
- 12) Dawei WEI, Toshiya TADA and Takeo OKI; *ISIJ International*, 33, 1016 (1993)
- 13) G. S. Chen, M. Okido and T. Oki; *J. Appl. Electrochem.*, 18, 80 (1988)
- 14) G. Gunawadana, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker; *J. Electroanal. Chem.*, 138, 225 (1982)
- 15) K. S. Wilson and J. A. Roger; *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, 51, 92 (1964)
- 16) 緑川林造, 石川達雄; 日本金属学会会報, 12, 735 (1973)