溶融塩電析による Ni シリサイド膜の作製と その高温耐食性

原 基*, 本間 朗**, 佐藤 芳幸*

Molten Salt Electrodeposition of Ni Silicide Film and Hot Corrosion Resistance

Motoi HARA*, Akira HONMA** and Yoshiyuki SATO*

A Ni silicide layer on Ni substrate was formed by electrodepositing Si and alloying it with Ni in molten salt. Electrolysis was conducted using potentiostatic polarization at constant potentials in an equimolar NaCl-KCl melt containing 5mol % K_2SiF_6 at 1023K. The maximum mass of electrodeposited material was obtained at $-1.3V$ (vs. $Ag/Ag^+(0.1)$). Deposits formed at -1.2 to $-1.5V$ were conical or cylindrical surface crystals and film-like material beneath crystals. Such deposits consist of Ni silicides such as α -NiSi₂, NiSi and ϵ -Ni₃Si₂. Si content in deposits decreased with increasing depth from the surface to the deposit/substrate interface. Nickel covered by the electrodeposit was more resistant than bare nickel to hot corrosion by molten Na₂SO₄.

Key Words: Electrodeposition, Molten Salt, Nickel Silicide, Silicon

1. 緒 言

Si と他の金属との化合物であるシリサイドは、Si の選択的酸化により酸化抵抗のきわめて高い SiO₂ 皮膜を生成するため、Cr₂O₃ および Al₂O₃ 皮膜生成合金よりも高温での耐酸化性が優れることが知られている¹⁾。また、SiO₂ は高温の溶融 Na₂SO₄ 中で溶解をほとんど起こさない²⁾ので、シリサイドは溶融 Na₂SO₄ に起因する高温腐食に対しても高い抵抗性をもつものと予想される。

一方、シリサイドは加工性に難があることから、バルク材として使用するよりも、これをコーティング材として使用し、その優れた耐環境性を活かす方が有効である。

コーティング法としては、古くより水溶液を媒体とした電析法が広く利用されているが、水溶液から電析できる物質には制約があり、Si を水溶液から電析させることはできない。

水溶液から電析できない物質でも、溶融塩を媒体にした場合に電析が可能になる場合がある。Si についても溶融塩を媒体とした電析が試みられており、とくにフッ化物浴を用いた場合には層状の Si が形成されたり^{3), 4)}、電析した Si と基板金属との拡散によりシリサイド層が形成される⁵⁾ことが報告されている。しかしながら、フッ化物浴は電解セル材料となるアルミナ、シリカなど

に対する侵食性が高いため、実際の工業プロセスを考えた場合には適さない。さらに、フッ化物浴による電析では、適当な照合電極がなく、電極電位による電析反応の制御が難しいという問題がある。したがって、フッ化物以外の溶融塩を媒体とする電析が望ましい。フッ化物以外の溶融塩による Si 電析に関しては、塩化物を媒体としたものが幾つか報告されている。Delimarskii ら⁶⁾は、1082K の NaCl、1073K の KCl および 1023K の NaCl-KCl 塩中における K_2SiF_6 の電気化学的還元挙動を調べ、これらの浴中で K_2SiF_6 の還元反応が起こることを明らかにした。また、上田ら⁷⁾は、 K_2SiF_6 と Fe および Ni イオンを添加した 723K の LiCl-KCl-LiF 塩を用いて定電位電解を行い、Fe および Ni シリサイドを得ている。しかし、Delimarskii らの研究では膜状 Si の生成を確認するには至っておらず、また上田らの研究でも得られたシリサイドはく離して粉末状になるものであり、塩化物浴を用いたこれまでの報告では、基板材料に対し保護性を付与するほど密着性が高く均一な Si およびシリサイドの膜は得られていない。

以上の背景より本研究では、1023K の NaCl-KCl- K_2SiF_6 浴を用いて Si の電析を行い、電析と同時に進行する基板 Ni との合金化により Ni シリサイド膜の作製を試みた。とくに定電位電解により電析を行い、膜形態に及ぼす分極電位の影響を調べた。さらに、このような Ni シリサイド膜の高温耐食性を評価した。

2. 実験方法

カソード基板試料には厚さ 1mm の純 Ni (99.66mass %) 板を約 10mm × 10mm の面積に切断したものをを使用した。試料表面はエメリー紙 800 番まで研磨した後ア

* 秋田大学 工学資源学部 (〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町1-1)

Fac. of Engineering and Resource Science, Akita Univ. (1-1, Tegata Gakuencho, Akita-shi, Akita 010-8502)

** 秋田大学 大学院 (〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町1-1)
Graduate School, Akita Univ. (1-1, Tegata Gakuencho, Akita-shi, Akita 010-8502)

Fig. 1 Electrolytic cell for electrodeposition experiment.

セトン中で超音波洗浄することにより調製した。Ni 試料の上端部にリード線として直径0.5mmの白金線をスポット溶接したものを試料極とした。この場合、リード線が熔融塩と接する部分に被覆材の被覆は行わなかった。また Ni 試料にも被覆材を被覆せず、試料全体が熔融塩と接するようにした。対極のアノード電極には、直径6mm、長さ約50mmのグラッシカーボン棒を使用した。電解溶には、5および10mol%の K_2SiF_6 を添加した等モル組成のNaCl-KCl混合塩を使用した。NaCl、KClおよび K_2SiF_6 には市販の特級試薬を使用し、NaClおよびKClについては混合する前に543Kで86.4ksの真空乾燥処理を行った。

図1に、電解セルの概略図を示す。セル容器には内径35mm、高さ158mmのアルミナつばを使用した。このセルをさらに外径63mm、高さ300mmの石英製の管に入れ、縦型電気炉中に設置した。照合電極、熱電対用保護管を設置したセル容器中に混合塩を入れ、これを昇温し、塩が熔融し1023Kに達した後、実験直前に基板の試料極ならびに対極を浴中に浸漬した。シリコンカバーを電極の固定栓としたが、試料極と対極については上下に移動できるようにした。電解浴の量は、熔融後の液面が試料極の上端より約10mm高くなるように決定した。電気化学測定に際しては、混合塩の昇温前に、セル中をロータリーポンプにより真空引きした後、高純度 Ar ガスを導入し、セル中を Ar 雰囲気にした。混合塩の昇温中ならびに電析実験中には Ar ガスを流速 $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ でセル中に流し込んだ。照合電極には、外径6mm、長さ500mmのムライト管（㈱ニッカトール、NC保護管）の中にNaCl-KCl-AgCl(45:45:10mol%)混合塩を

入れ、この中に Ag 線を浸漬したものを使用した。

カソード分極曲線の測定は、基板試料の純 Ni を試料極とし、電位掃引法により行った。測定温度は1023Kとし、掃引速度は $1.7 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。電析実験は、カソード分極曲線より明らかになった Si イオンの還元電位に7.2ks、定電位分極することにより行った。定電位分極中、カソード電流の時間変化を測定し、カソード反応における電気量を測定した。また、電析物質の質量を求めるため、定電位分極後の試料質量の増加を測定した。

電析実験後、電解浴から試料を取り出し、試料表面に付着した塩を水洗いにより除去した後、試料表面、断面をSEMならびにEPMAにより観察、分析した。さらに電析物の同定を、X線回折法により行った。X線源には $CuK\alpha$ 線を使用した。

Ni シリサイド膜を形成した試料の高温腐食性を評価するため、定電位分極により電析物を被覆した Ni 試料と純 Ni 試料の各表面に Na_2SO_4 塩を均一塗布して純 O_2 雰囲気下において石英スプリングバランスを用いて酸化増量曲線を測定した。

3. 結果および考察

3.1 カソード分極挙動

図2に、1023KのNaCl-KCl熔融塩中とこれに5ならびに10mol%の K_2SiF_6 を添加した熔融塩中における純 Ni 試料のカソード分極曲線を示す。 K_2SiF_6 を添加していない塩中においては、 -2 V 付近までは電位を低下させてもほとんどカソード電流は流れなかった。 -2 V 以下の電位域では Na^+ あるいは K^+ の還元反応によると推定されるカソード電流の上昇が観察される。

Fig. 2 Cathodic polarization curves of nickel measured at 1023K in the NaCl-KCl melt without and with 5 and 10mol% K_2SiF_6 .

Fig. 3 Current density-time curves during potentiostatic polarization of nickel cathode at various potentials in the NaCl-KCl melt containing 5 mol % K_2SiF_6 at 1023K.

K_2SiF_6 を添加した塩では、 $-0.7V$ 付近からカソード電流の上昇が認められる。この場合、10mol% の K_2SiF_6 を添加した塩の方が5 mol% の K_2SiF_6 を添加した塩よりも分極電位の低下に伴うカソード電流の上昇が大きい。したがって、 K_2SiF_6 添加によりカソード電流の上昇が認められる $-0.7V$ 以下の電位域では K_2SiF_6 が関与したカソード還元反応が起こっているものと考えられる。

3. 2 電析質量の分極電位による変化

5 mol% の K_2SiF_6 を添加した1023K の NaCl-KCl 溶融塩を電析実験用の浴とし、図2より K_2SiF_6 が関与したカソード還元反応のみが起こると推定された $-1.1 \sim -1.6V$ の各電位で7.2ks、定電位カソード分極を行い、Ni 試料上へのSiの電析を試みた。

図3に、 $-1.1 \sim -1.5V$ の各電位に定電位分極したときのカソード電流密度-時間曲線を示す。各分極電位とも、カソード電流密度は分極の初期段階で大きく、時間の経過とともに減少する。とくに $-1.5V$ における電流密度の低下が大きい。このような大きな電流密度の低下は $-1.6V$ においても見られた。 -1.5 および $-1.6V$ に定電位分極後の浴から取り出した試料表面には、黒い物質が厚く付着していた。この物質は、電解塩を含むため、蒸留水による電極洗浄の際に除去された。この物質を蒸留水に溶かし、この溶液をろ過すると灰色の粉末状物質が得られた。この物質をX線回折により分析した結果、 K_2SiF_6 とSiが同定された。この K_2SiF_6 は電解塩中の K_2SiF_6 が水に対する溶解度が低い⁸⁾ ために沈殿したものであり、Siはデンドライト状に電析したSiが粉末状に浴中に分散したものと推定される。 -1.5 および $-1.6V$ に定電位分極した場合に観察された電流密度の

Fig. 4 Mass gain of nickel measured after potentiostatic polarization for 7.2ks in the NaCl-KCl melt containing 5 mol % K_2SiF_6 at 1023K.

低下は、電極表面近傍の浴中に分散した粉末状SiがSiイオンの電極表面への拡散を妨げるることによって考えられる。

図4に、 $-1.1 \sim -1.5V$ の各電位に7.2ks 定電位分極したときの電極質量の増加量を分極電位に対して示す。この値は、電着したSiの質量に対応する。電着したSiの質量は $-1.3V$ で極大となることがわかる。電着反応の電流効率の分極電位依存性を調べるため、各電位における電着物の質量を電気量に変換し、図3に示したカソード電流密度-時間曲線を積分することにより得られるカソード反応に費やされた全電気量と比較した。ただし、次節で示すように、この場合の生成膜が電着したSiと基板Niの相互拡散により生じたNi シリサイドであることから、式(1)の4電子反応によりSiが電着すると仮定して、

電着Siの質量を電気量に換算した。図5に、このような電着Siの質量から見積もられた電気量を全電気量とともに分極電位に対して示す。 $-1.1 \sim -1.2V$ の電位域では電着反応の電流効率は高い。しかし、 $-1.3 \sim -1.6V$ の低電位域では、全電気量と電着Siの質量から見積もられた電気量との差が大きくなり電流効率は悪くなる。図2からわかるように、この電位域ではベース塩のカチオンである Na^+ 、 K^+ の還元反応は起こらない。すでに述べたように、 -1.5 および $-1.6V$ の分極においては、電極表面に付着した塩中に粉末状Siが認められた。したがって、これらの電位域では電着しない粉末状Siの生成割合が多くなり、電着反応の電流効率が低下したものと考えられる。

3. 3 電析膜の形態および組成

図6に、 -1.2 、 -1.3 および $-1.5V$ に7.2ks 定電位分

極を行った試料表面の SEM 写真（2 次電子線像）を示す。−1.2 および −1.5V では細い円柱状の結晶が多数観察される。電着質量が最大値となる −1.3V では大きな円錐状の結晶が観察される。

図 7 には、これら試料の表面近傍断面の SEM 写真（反射電子線像）を示す。各試料とも基板 Ni 上に電析層の生成が認められる。電析層の厚さは電着質量に対応しており、−1.3V で最も厚い。各試料とも電析層の表面部には図 6 の表面写真に対応する円柱状あるいは円錐状結晶が認められ、この結晶の下には基板 Ni を膜状に均一に覆った電析物が観察される。−1.2V に分極した試料では膜状電析物と下地 Ni の間にクラックが観察さ

れた。

図 8 には、図 7 に示した −1.2V の定電位分極により生成した電析層の白線部分を Si と Ni について EPMA により分析した結果を示す。電析層中には Si と Ni の両元素が含まれ、電析層が Si と Ni の合金であることがわかる。電析層中、Si と Ni 濃度がともに大きく減少

Fig. 5 Quantity of electricity for electrodeposition estimated from mass of deposit, and total quantity of electricity passed during potentiostatic polarization for 7.2ks in the NaCl-KCl melt containing 5 mol % K_2SiF_6 .

Fig. 6 Scanning electron micrographs of cathode surface after potentiostatic polarization at −1.2, −1.3 and −1.5V for 7.2ks in the NaCl-KCl melt containing 5 mol % K_2SiF_6 at 1023K.

Fig. 7 Cross-sectional micrographs of cathode surface after potentiostatic polarization at −1.2, −1.3 and −1.5V for 7.2ks in the NaCl-KCl melt containing 5 mol % K_2SiF_6 at 1023K.

Fig. 8 X-ray line scanned profiles of Ni and Si for cathode surface after potentiostatic polarization at -1.2V for 7.2ks in the NaCl-KCl melt containing 5 mol% K_2SiF_6 at 1023K.

する箇所は、電析層中に含まれるボイドやクラックに対応する。電析層中の Si と Ni の濃度は電析層の深さ方向に対し変化している。すなわち、電析層中の Si 濃度は表面部で最も多く、深さ方向に対し減少する。Ni 濃度は深さ方向に対しわずかに増加する。

表 1 に、図 7 に示した各電位で生成した電析層中、写真上に示した (a), (b), (c) の箇所の EPMA, エネルギー分散型分析器 (EDS) による定量分析結果を示す。またこの表には化学組成より生成が推定される Ni シリサイドを併せて示す。各電析層とも (a), (b), (c) と深くなるにつれて Si 濃度が減少し Ni 濃度が増大する。X 線回折より、 -1.2V ならびに -1.5V に定電位分極した試料からは NiSi および $\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$ が同定され、 -1.3V に定電位分極した試料からは $\alpha\text{-NiSi}_2$, NiSi および $\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$ が同定された。これらの同定結果は表 1 に示した各電位で生成が推定された Ni シリサイドに一致する。 -1.3V のみ $\alpha\text{-NiSi}_2$ が生成したことは、 -1.3V で Si の電着質量が最も大きくなることに対応している。

このように、 $-1.2\sim -1.5\text{V}$ の電位に定電位分極すると Ni 基板上に複数層の Ni シリサイドが生成することが明らかになった。このような複数層の Ni シリサイドの生成機構を検討するため、分極時間を変化させて電析膜の形態変化を調べた。図 9 は、すでに図 7 に示した -1.3V に 7.2ks 定電位分極を行ったときの試料表面近傍の断面写真を、同じ -1.3V に 0.9 ならびに 1.8ks 定電位分極を行ったときの断面写真と比較して示したものである。0.9ks の分極試料では、膜状電析物とその上に小さな針状電析物が観察される。これらの化学組成を

Table 1 Chemical compositions of (a), (b) and (c) points on cross-sections of Ni silicide layers shown in Fig. 7 and Ni silicide phases estimated from chemical compositions.

Potential	Points on Cross-section	Chemical Composition (mol%)		Estimated Phase
		Si	Ni	
-1.2V	(a)	44.8	55.2	NiSi , $\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$
	(b)	38.6	61.4	$\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$
	(c)	33.8	66.2	$\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$, $\delta\text{-Ni}_4\text{Si}$
-1.3V	(a)	55.6	44.4	$\alpha\text{-NiSi}_2$, NiSi
	(b)	44.8	55.2	NiSi , $\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$
	(c)	39.0	61.7	$\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$
-1.5V	(a)	46.3	53.7	NiSi , $\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$
	(b)	46.8	53.2	NiSi , $\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$
	(c)	40.1	59.9	$\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$

Fig. 9 Cross-sectional micrographs of cathode surface after potentiostatic polarization for 0.9, 1.8 and 7.2ks at -1.3V in the NaCl-KCl melt containing 5 mol% K_2SiF_6 at 1023K.

EDSにより分析した結果、膜状電析物は、7.2ks の分極試料で観察された膜状電析物 (c) と同様に、 $\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$ と同定された。また針状電析物は、7.2ks の分極試料で観察された円錐状電析物の中心部 (b) と同様に、 NiSi と $\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$ の混合物と同定された。1.8ks の分極試料では、0.9ks の分極試料で観察された針状電析物が円錐状

Fig. 10 Mass gain of Ni specimens with and without Ni silicide layer wetted by Na_2SO_4 , measured under 0.1MPa O_2 at 1173K.

に成長したことがわかる。円錐状電析物の表面部には、反射電子線像において暗く見える層の生成が認められる。この層は、EDS分析により、7.2ks の分極試料で観察された円錐状電析物の表面部 (a) と同様に、 $\alpha\text{-NiSi}_2$ と NiSi の混合物と同定された。分極時間が7.2ks になると、円錐状電析物が一層成長することがわかる。このような分極時間に伴う電析膜形態の変化から、複数層となる Ni シリサイド膜の生成過程を推定すると次のようになる。初期過程では、電析した Si と下地 Ni の相互拡散により膜状の $\varepsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$ が生成する。次いで、 $\varepsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$ 膜上に電析する Si と $\varepsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$ の相互拡散により円錐状の NiSi が生成する。さらに、 NiSi 上に電析する Si と NiSi の相互拡散により $\alpha\text{-NiSi}_2$ が生成し、最終的に電析膜は内部から表面に向かって $\varepsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2/\text{NiSi}/\alpha\text{-NiSi}_2$ の三層構造になったものと考えられる。1.8から7.2ks の分極時間において認められた主として NiSi より成る円錐状電析物の成長の機構については、今後検討する予定である。

3. 4 電析試料の高温耐腐食性

図10に、 -1.3V に7.2ks 定電位分極することにより Ni シリサイド膜を被覆した Ni 試料ならびに純 Ni 試料にそれぞれ7.4ならびに $5.6\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ の Na_2SO_4 塩を塗布し、純 O_2 中、1173K で酸化実験を行ったときの酸化増量曲線を示す。純 Ni 試料に比べシリサイド膜を被覆した Ni 試料の酸化増量は約1/2となり、シリサイド膜の被覆により耐食性が向上することがわかる。本実験では、純 Ni 試料の方が Na_2SO_4 の塗布量は少ないが、純 Ni 試料では Na_2SO_4 の塗布量が多いほど酸化増量が多くなることが報告されている⁹⁾ ため、同じ塗布量で実験した場合には両試料間の酸化増量の差はさらに大

きくなると推定される。

図11に、図9に示した腐食試験を50.4ks まで行ったときの試料表面近傍の断面写真を示す。図中 (a) は純 Ni 試料の結果であり、(b) ならびに (c) は Ni シリサイド膜を被覆した Ni 試料の結果である。(b) は下地 Ni とシリサイド膜の密着性の良い部分であり、(c) は局部的に認められたこれらの密着性の悪い部分である。純 Ni 試料においては、厚いスケールの生成が認められる。このスケールには、試料を電気炉から取り出したときの冷却過程で生じたと思われるスケールはく離による空隙が観察され、空隙の外側には厚い多孔質スケールが、空隙の内側には下地 Ni に接した密なスケールがそれぞれ観察される。EPMA 分析によると、外側の多孔質スケールは Ni と O より成るため NiO と推定される。内側の密なスケールは Ni と S から成ることから Ni 硫化物と推定される。シリサイド膜を被覆した Ni 試料においては、下地 Ni とシリサイド膜の密着性の良い部分 (b) と悪い部分 (c) でシリサイド膜自体の形態にはほとんど違いは認められない。すなわち、両部分ともシリサイド膜の表面部、下地 Ni との界面部、膜中のボイド内部にそれぞれスケールの生成が認められる。シリサイド膜の表面部、下地 Ni との界面部に生成するスケールは純 Ni 試料に生成するスケールに比べかなり薄い。EPMA 分析の結果、これらのスケールは Si と O で構成されていることから、 SiO_2 と推定される。下地 Ni との界面部ならびに膜中のボイド内にこのようなスケールが生成したのは、熔融 Na_2SO_4 および O_2 ガスが下地 Ni との界面部ならびに膜中のボイド内に入りこみ、シリサイド中の Si が優先的な酸化を引き起こしたことによると考えられる。これらのスケールが厚く成長しなかったのは、 SiO_2 の熔融 Na_2SO_4 に対する抵抗性が高いことに起因すると考えられる。このように、下地 Ni とシリサイド膜の密着性の良い部分 (b) と悪い部分 (c) とでシリサイド膜自体の形態は違わないが、下地 Ni の形態は大きく異なる。すなわち、シリサイド膜との密着性の良い部分では下地 Ni にスケールは観察されないのに対し、シリサイド膜との密着性の悪い部分では Ni 表面上にスケール生成が認められる。このスケールは EPMA 分析により NiO と同定された。このスケールの生成は、シリサイド膜と下地 Ni の密着性の悪いことに起因して、シリサイド膜下地 Ni 界面の隙間に多量の熔融 Na_2SO_4 および O_2 が入り込んだことによると考えられる。

緒言で述べたように、 SiO_2 の熔融 Na_2SO_4 に対する高い抵抗性からシリサイド膜被覆試料の熔融 Na_2SO_4 下での耐食性はきわめて高いことが推定された。しかし、図9に示したように、シリサイド膜を被覆した試料の酸化増量は純 Ni 試料の1/2程度でしかなかった。この理由は、図11(c)に示したように、局部的に下地 Ni とシ

Fig. 11 Cross-sectional micrographs of surface of Ni specimens with and without Ni silicide layer wetted by Na_2SO_4 after oxidation for 50.4ks under 0.1MPa O_2 at 1173K.

(a) Ni specimen without Ni silicide layer

(b) Ni specimen with Ni silicide layer (the part whose adhesion between Ni and Ni silicide layer is good)

(c) Ni specimen with Ni silicide layer (the part whose adhesion between Ni and Ni silicide layer is not good)

リサイド膜の密着性が悪い部分があり、この部分の下地 Ni が酸化されたことによる。もし、シリサイド膜と下地 Ni の密着性が改善されるならば、シリサイド膜を被覆した Ni 試料の酸化増量は図 9 で示した値よりも小さくなるものと推定され、一層の耐食性の向上が期待される。

以上のように、Ni シリサイド電析物で覆われた Ni 試料の熔融 Na_2SO_4 塗布下、純 O_2 中での高温耐食性は、電析物で覆われない純 Ni 試料よりも高くなることがわかった。

4. 結 言

K_2SiF_6 を含む NaCl-KCl 熔融塩中、定電位カソード分極により Ni 基板上に Si を電析させ、Ni シリサイド膜を生成し、その高温耐腐食性を調べた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 電着物の質量は -1.3V (vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+(0.1)$) で極大値を示し、この電位より卑の電位域では電着反応の電流効率は大きく低下した。

(2) $-1.2 \sim -1.5\text{V}$ で形成された電析物は、表面部の円錐状あるいは円柱状の結晶とその下の膜状電析物により構成された。構成物は $\epsilon\text{-Ni}_3\text{Si}_2$ 、 NiSi であり、電析物の質量が極大となる -1.3V ではこの他に $\alpha\text{-NiSi}_2$ が

認められた。各電析物とも表面部ほど Si 量の多い Ni シリサイドになった。

(3) 生成した Ni シリサイドは熔融 Na_2SO_4 塗布下、高温の酸素中において高い耐食性を示し、Ni シリサイド膜と下地 Ni との密着性が高い場合には、Ni シリサイド膜は下地 Ni に対し保護皮膜として作用することがわかった。

(Received May 23, 1997; Accepted February 23, 1998)

文 献

- 1) 黒川一哉; 日本金属学会会報, **32**, 668 (1993)
- 2) D. Z. Shi and R. A. Rapp; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 849 (1986)
- 3) U. Cohen and R. A. Huggins; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 381 (1976)
- 4) G. M. Rao, D. Elwell and R. S. Feigelson; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1940 (1980)
- 5) K. H. Stern and M. E. Mcellum; *Thin Solid Films*, **124**, 129 (1985)
- 6) Yu. K. Delimarskii, A. G. Golov, A. P. Nizov and R. V. Chernov; *Ukr. Khim. Zh.*, **34**, 1227 (1968)
- 7) 上田剛史, 後藤啄也, 伊藤靖彦; 表面技術, **46**, 101 (1995)
- 8) 日本化学会編; 化学便覧基礎編 (改訂 3 版) II, p. 171 (丸善, 1984)
- 9) 品田 豊, 小林紀夫, 西 義澄; 日本金属学会誌, **49**, 267 (1985)