HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Al-Crめっきの前処理としてのTiAlのアノード溶解
Author(s)	上田, 幹人; 薄田, 大吾; 近田, 昭一 他
Citation	表面技術, 54(5), 363-366 https://doi.org/10.4139/sfj.54.363
Issue Date	2003-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74936
Type	journal article
File Information	54_363.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

研究論文

Al-Cr めっきの前処理としてのTiAlのアノード溶解

上田幹人*，薄田大吾*，近田昭一*，大塚俊明*

*北海道大学大学院 工学研究科（〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目）

Anodic Dissolution of TiAl Surface as a Pretreatment for Al-Cr Electroplating

Mikito UEDA*, Daigo SUSUKIDA*, Shouichi KONDA* and Toshiaki OHTSUKA*

*Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

Anodic stripping of TiAl surface was carried out in $AlCl_3$-NaCl-KCl molten salt at 423 K as a pretreatment for the deposit formation of an Al-Cr alloy layer. The Al-Cr alloy deposit on the TiAl significantly improved the corrosion resistance against high temperature oxidation. In anodic stripping at 0.4 V vs. Al/Al^{3+}, anodic dissolution of surface occurred non-uniformly. On the other hand, an oxide film on TiAl was completely removed by uniform anodic dissolution at 1.2 V with electricity of 1 C cm^{-2}. An Al-Cr electroplating layer that was formed after the anodic stripping at 1.2 V, exhibited excellent oxidation resistance that was confirmed by an oxidation test at 1173 K for 24 h.

Key Words: Al-Cr Alloy, Molten Salt, TiAl, High Temperature Oxidation

1．緒　言

軽量で比強度の高いTiAl合金は，タービンブレードなどの現行のニッケル基合金に代わる材料として期待されている。TiAl合金は，その単体では，高温耐酸化性に劣るが，表面処理により，高温耐酸化性を向上させることができる[1)~6)]。特にAl-Cr合金による表面処理により，耐酸化性が大幅に改善されることが報告されている[7),8)]。著者らは，前報において膜厚や電析物組成の制御が容易であり，装置が安価であることが長所である溶融塩電解法を用いてTiAl上へのAl-Cr合金層を形成できることを報告した[9)]。その中で，溶融塩電解めっきにより形成したγ-Al_8Cr_5合金層で被覆したTiAlの酸化量が，被覆をしていないTiAlに比べ，1173 K，24時間の酸化試験において1/40程度に抑制されることを明らかにした。しかし，めっき前の表面に酸化皮膜が存在すると，下地とめっき界面の接合が弱くなり，その後の高温酸化試験でその界面でのはく離が起こる。本研究では，同じめっき用溶融塩電解液中でのアノード分極による酸化物皮膜を溶解させた後，裸のTiAl表面と直接めっき層を形成させることができた。このアノード前処理により，Al-Cr合金めっき膜の耐酸化性を大幅に向上させることが期待できる。本論文では，このアノード前処理の詳細に関して報告する。

2．実験方法

電解槽ならびに試薬，試験片の研磨については，前報と同様である[9)]。電解液の組成は80 mmol dm^{-3}の$CrCl_2$が溶解する$AlCl_3$-NaCl-KCl(61：26：13 mol%)溶融塩である。実験温度は423 Kで行った。ボルタモグラムの測定における試験片はTiAlならびに比較のためにTiおよびAlを用いた。電位の制御には北斗電工製ポテンシオスタットHAG-5010を用いた。アノード溶解の電気量は1，3または5 C cm^{-2}であり，その後アノード溶解した各試片にγ-Al_8Cr_5合金層の電析が可能である電析電位−0.1 V vs. Al/Al^{3+}で40 C cm^{-2}に相当するAl-Cr合金を電析させ，その後，1173 Kにおいて最大100時間の酸化試験を行った。試験前後の表面および断面はSEM，EPMAにより観察した。

3．結　果

TiAlの浸漬電位から＋2 V vs. Al/Al^{3+}まで5 mV s^{-1}の走査速度で測定した電流−電位曲線の結果を図1に示す。TiAlを自然浸漬電位からアノード分極すると，0.4 Vおよび1.2 Vに比較的大きなアノード電流が現れ，2 Vで電位を折り返したさいに0.2 Vで再び大きなアノード電流が現れる。0.6 V～1.0 Vの範囲において，電流は1～2 mA cm^{-2}

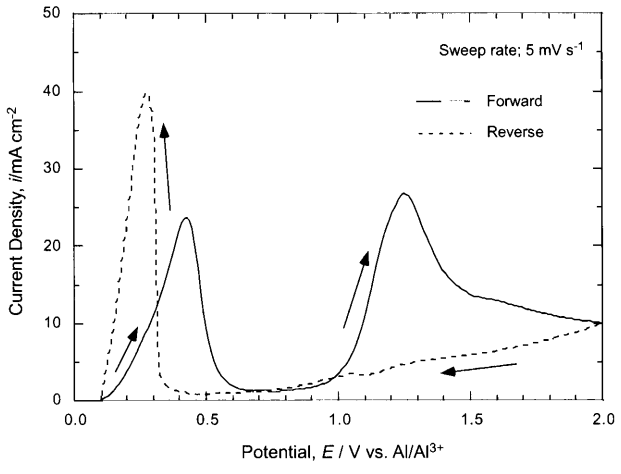

Fig. 1 Anodic polarization curve of TiAl in $AlCl_3$-NaCl-KCl melt containing 80 mmol dm^{-3} $CrCl_2$ at 423 K.

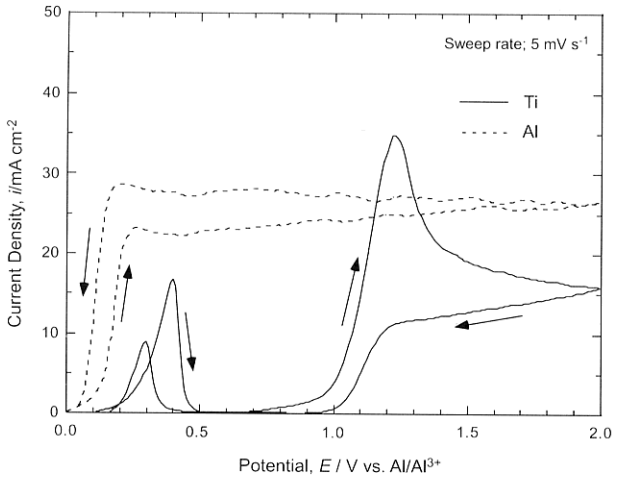

Fig. 2 Anodic polarization curve of Al and Ti in $AlCl_3$-NaCl-KCl melt containing 80 mmol dm^{-3} $CrCl_2$ at 423 K.

流れ，不働態化を示している。電極表面の観察から，1.0 V 以上から表面が紫色に変色し，2.0 V では黒色になった。2.0 V で電位を折り返した後は 0.3 V 付近から表面の黒色は徐々に薄くなり，0.2 V では分極測定前と同じ銀色を示した。

比較のために TiAl と同様の条件で測定した Ti および Al の分極曲線を図 2 に示す。Al の試片では，ほぼすべての電位域で 20 mA cm^{-2} 以上の電流が流れる。一方，Ti では，TiAl とほぼ同じ位置にピークが現れ，不働態化の電位域も一致する。電極表面の色は 1.2 V 付近から表面が紫色に変化し，電位の増加につれて，その色は濃くなり最終的に黒色を示した。

TiAl のアノード溶解を 0.4 V および 1.2 V の 2 つの電位でそれぞれ定電位に保持し，1，3，または 5 C cm^{-2} の電気量となるよう電流を流したさいの表面の SEM 観察写真を図 3 (a)および(b)に示す。(a)の 0.4 V でアノード溶解したさいの結果において，1 C cm^{-2} の電気量では，溶解した部分が白い部分として僅かに確認される。3 C cm^{-2} で約半分の箇所が溶解し，最も電気量が多い 5 C cm^{-2} の条件でも溶解していない部分が観察できる。また溶解箇所は横方向よりも深さ方向に溶解が進行している。一方，1.2 V では，電気量が最も少ない 1 C cm^{-2} でも TiAl は全面的に光沢のある部分が失われており，3 および 5 C cm^{-2} では，さらに表面の凹凸が大きくなり，溶解が全面で進行していることが観察された。

0.4 V でアノード溶解後に −0.1 V vs. Al/Al^{3+} で 40 C・cm^{-2} の電気量でめっきした試料について 1173 K，24 時間の酸化試験後の断面観察像を図 4 に示す。一番外側に位置する Al_2O_3 層は，断続的に形成され，その下部に $AlCr_2$ 層が連続的に形成されている。しかし，その下の $Ti(Al, Cr)_3$ 層との間には 1 μm 程度の黒色の層が形成している。めっき層と TiAl との間のこの黒色層は EPMA の線分析から酸化物であることが確認された。48 時間の酸化試験後には，$AlCr_2$ 層と $Ti(Al, Cr)_3$ 層との間ではく離が見られた。

1.2 V でアノード溶解しためっき試料について，24 時間および 100 時間後の酸化試験後の断面組織を図 5 (a)，(b)に

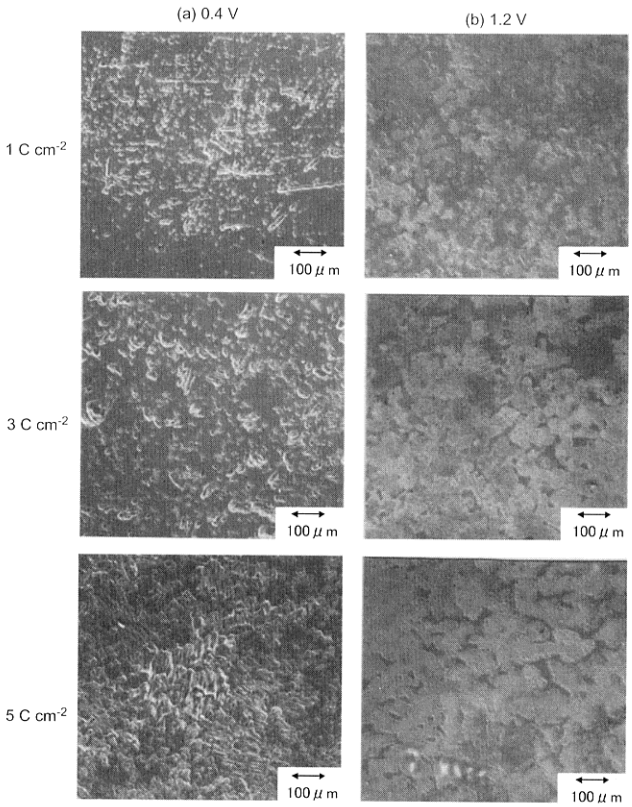

Fig. 3 SEM images of TiAl surface after anodic dissolution at (a) 0.4 V and (b) 1.2 V.

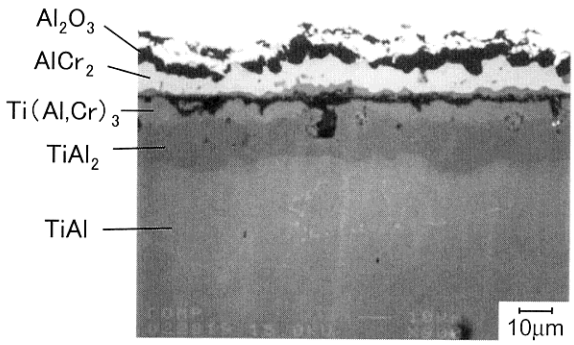

Fig. 4 Cross-sectional microstructure of Al-Cr alloy-electroplated TiAl after oxidation at 1173 K for 24 h in air. Condition of anodic dissolution : 0.4 V, 5 C cm^{-2}.

それぞれ示す。(a)，(b)ともに試料の全域にわたりめっき層のはく離がなく，各層が連続的に形成されている。100 時間の酸化試験後も $AlCr_2$ 層と $Ti(Al, Cr)_3$ 層の間で酸化物層は存在せず，24 時間から 100 時間までの間において，最外層の Al_2O_3 層の厚さはほとんど変化していない。

4. 考 察

4. 1 アノード分極特性

TiAl のアノード分極挙動は大部分において Ti のそれと類似している。したがって TiAl のアノード分極における電流の大部分は Ti の酸化反応によるものと考えられる。TiAl および Ti の浸漬電位は約 0.1 V で等しく，3 つのアノードピークの位置および不働態化の電位領域もほぼ一致している。

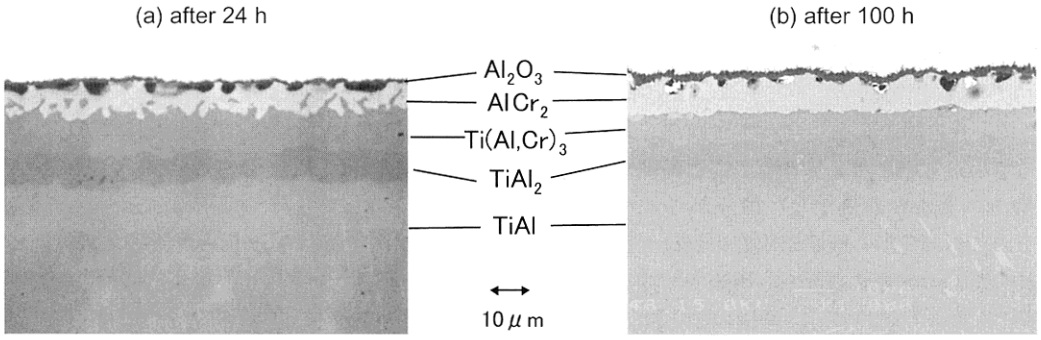

Fig. 5　Cross-sectional microstructure of Al-Cr alloy electroplated TiAl after oxidation at 1173 K for (a) 24 h and (b) 100 h.

しかし，不働態化領域における電流値は，純 Ti の場合，ほぼ 0 mA cm^{-2} に対して，TiAl の場合には 2～4 mA cm^{-2} 程度の電流が流れていることから，TiAl 上の不働態皮膜は純 Ti のそれに比べあまりち密ではないものと考えられる。0.4 V のアノード電流は Ti^{2+} へのアノード溶解反応の電流と考えられる[10]。しかし，図 2 からわかるように Ti および Al のアノード分極測定では 0.4 V で両者とも溶解電流が流れている。図 1 の 0.4 V における電流値と比較すると，Ti の電流値よりも 10 mA cm^{-2} 大きな電流が流れており，TiAl におけるアノード電流は主に Ti が Ti^{2+} になる酸化反応のほかに Al が Al^{3+} になる溶解反応が予想される。

TiAl 電極上における電位折り返し後の 0.3 V 付近の溶解電流は，Ti 電極における溶解電流の電位と一致しており，Ti の溶解反応が示唆されるが，0.4 V のさいのアノード電流と同様に TiAl と Ti の 0.3 V における電流値を比較すると，TiAl の方が 2 倍以上大きな値を示している。したがって，TiAl 上における 0.3 V の溶解電流は Ti のみならず Al の溶解反応も同時に起こっているものと考えられる。この溶解反応は Ti から Ti^{2+} の反応と考えられる。

図 3 (a)に示すように 0.4 V でのアノード溶解によって TiAl 表面に形成される酸化皮膜は部分的にしか溶解していないことがわかり，TiAl の酸化皮膜の比較的薄い箇所や不連続な点が基点となり，深さ方向に進行したためと考えられる。

TiAl の 1.2 V の溶解電流について，電極表面の紫色の生成物から Ti の 3 価の塩化物 $TiCl_3$ の関与が考えられる。したがって 1.2 V の電位において TiAl 中の Ti は 3 価のイオンとして溶解し，電極表面で塩化物イオンとの反応により $TiCl_3$ の沈殿層を形成すると予想される。能登谷と緑川は NaCl-$AlCl_3$ 溶融塩を用い 473 K において同様の測定をし，本系とほぼ同じ電位における Ti 電極からの Ti^{2+}，Ti^{3+} の溶解反応および Ti^{3+} からの $TiCl_3$ の生成を報告している[10]。

1.2 V でアノード溶解後にめっきすると 100 時間の高温酸化試験においてもはく離が発生しないことが示された。溶解の電気量が 1，3 および 5 C cm^{-2} の試料で耐酸化性に明らかな差が見出せなかった。1 C cm^{-2} の電気量で十分に TiAl 表面の酸化物層は除去されているものと予想される。一方，0.5C cm^{-2} でも同様の実験を行ったところ，部分的にはく離が確認され，0.5C cm^{-2} という電気量では表面の

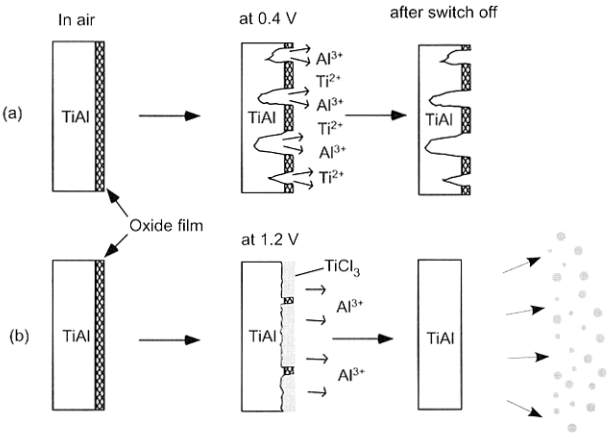

Fig. 6　Schematic illustration of anodic dissolution mechanism at (a) 0.4 V and (b) 1.2 V.

酸化皮膜を除去するには不十分な電気量であると考えられる。この結果より 1.2 V におけるアノード溶解の電気量は 1 C cm^{-2} 以上が適当である。

以上の結果をもとに 0.4 V と 1.2 V のアノード溶解メカニズムについて示した模式図を図 6 に示す。図 6 (a)に示す 0.4 V では，溶解は深さ方向に進行するのに対し，1.2 V では，全面で溶解が進行する。1 C の電気量の印加後には，0.4 V では，酸化皮膜が残存するのに対し，1.2 V では，ほとんどが除去され，表面に $TiCl_3$ の沈殿層が生成する。開回路にすると，この沈殿層は速やかに溶融塩中に溶解し，酸化物の無い TiAl のみの表面になると予想される。

4. 2　酸化試験

1.2 V でアノード溶解処理後のめっき試料では，24 時間および 100 時間の酸化試験後においても最外層の Al_2O_3 層，その内側の $AlCr_2$ 層，$Ti(Al, Cr)_3$ 層が隙間無く形成している(図 5 (a)，(b))。$AlCr_2$ 層および $Ti(Al, Cr)_3$ 層は，電析物の Al および Cr が，酸化試験中に各層に拡散し，形成したものと考えられる。24 時間の酸化試験後の $AlCr_2$ と $Ti(Al, Cr)_3$ との層間が凹凸になっているのは Al および Cr の拡散速度が速いためと考えられる。図 5 (b)に示す 100 時間後の拡散速度が遅くなると層間は平滑になるものと考えられる。図 5 (a)および(b)の結果を図 4 の 0.4 V の溶解前処理による結果と比較すると，1.2 V によるアノード溶解は，酸化皮膜を除去するために有効な手段と考えられる。

一方，0.4Vのアノード溶解後の酸化試験試料では，不連続なAl_2O_3層が形成されている。さらに$AlCr_2$層とTi(Al, Cr)$_3$層との間から内部酸化物層が現れている。この酸化物層は，0.4Vのアノード溶解で除去しきれずに残存した酸化皮膜が起点になっているものと考えられる。高温環境においてAl-Cr層と下地との密着性の良くない部分からはく離，割れが起こり，その割れ部分から酸素が内部に供給され，層間に酸化物が成長したものと考えられる。実験で印加した1～5 C cm^{-2}の電気量すべてにおいて，同様の酸化物の存在が確認できる。0.4Vにおける上記電気量のアノード溶解は，酸化皮膜を除去するには不適切であると結論できる。

前報のアノード溶解をしていないめっき試料では，48時間後の高温酸化試験においてめっき層のはく離が確認された。0.4Vのアノード溶解による前処理の効果は，アノード溶解前処理をしていないものとほとんど変わらない。一方，1.2Vのアノード溶解後のめっき試料では，100時間の酸化試験後もめっき層は良好に保たれており，めっき層と下地TiAlとの間に酸化物層も見られなかった。このめっき試料では，さらに長い時間における耐酸化性が期待できる。以上の結果より，1.2Vにおけるアノード溶解による酸化物皮膜の除去によって，耐酸化性を大幅に改善する効果があることが確認できた。

5. 結　論

TiAlのアノード溶解特性を検討し，アノード溶解後のTiAlにAl-Cr合金をめっきし高温酸化試験の結果，以下のことが明らかになった。

- TiAlの溶解電流は主に0.4Vと1.2V (vs. Al/Al^{3+})において観察される。
- 0.4Vにおけるアノード溶解では，TiAl上の酸化皮膜は除去されない。一方，1.2Vにおいて1 C•cm^{-2}以上の電気量を印加することで酸化皮膜は除去される。
- 1.2Vで酸化物皮膜をアノード溶解した後のめっき試料は，900°C，100時間の高温酸化試験においても優れた耐酸化性を示す。
- 1.2Vでアノード溶解しためっき試料は，アノード溶解前処理をしないめっき試料に比較して耐高温酸化性が大幅に向上する。

(Received December 13, 2002；Accepted March 20, 2003)

文　献

1) F. Huang, J. A. Barnerd and M. L. Weaver；*Surface & Coatings Technology*, **155**, 2-3, 146 (2002)
2) M. R. Yang and S. K. Wu；*Acta Materialia*, **50**, 4, 691 (2002)
3) A. Katsman, A. Ginzburg, T. Werber, I. Cohen and L. Levin；*Surface & Coatings Technology*, **127**, 2-3, 220 (2000)
4) J. P. Kim, H. G. Jung, and K. Y. Kim；*Surface & Coatings Technology*, **112**, 1-3, 91 (1999)
5) Z. L. Tang, F. H. Wang and W. T. Wu；*Surface & Coatings Technology*, **99**, 3, 248 (1998)
6) 吉岡隆幸, 成田敏夫；材料と環境, **45**, 712, (1996)
7) M. Yatagai, T. Izumi, T. Yoshioka and T. Narita；*Intermetallics.*, **8**, 371 (2000)
8) C. G. Zhou, Y. Yang, S. K. Gong, and H. B. Xu；*Materials Science and Engineering A*, **307**, 1-2, 182 (2001)
9) M. Ueda, D. Susukida, S. Konda and T. Ohtsuka；*Surface & coating technology*, impress.
10) 能登谷武紀, 緑川林造；電気化学, **36**, 114 (1968)