

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656453

研究課題名(和文) 溶融塩電解によるニオブ基合金の耐酸化性被膜の形成

研究課題名(英文) Formation of oxidation-resistant film on niobium based alloy using molten salt electrolysis

研究代表者

佐藤 譲 (Sato, Yuzuru)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：80108464

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、溶融塩電解法を用いてニオブ(Nb)基合金に緻密かつ強固な耐酸化性珪化物被膜を付与するために、溶融塩中でのイオンの電気化学挙動を検討し、最適な電解条件を探ることを目標としたものである。その結果、電流密度は低く(10 mA cm<sup>-2</sup>)、電解温度は高い(1173 K)方が厚い膜が生成することが分かった。溶質(シリコン)濃度は膜厚成長に大きく影響しなかった。最終的に、55～70 micronのNbSi<sub>2</sub>被膜を形成することに成功した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is determining optimum electrolytic condition by investigating the electrochemical behavior of ions in molten salt in order to form an oxidation-resistant silicide film on Nb based alloy using molten salt electrolysis. As a result, it is found that thick film forms with lower current density (10 mA cm<sup>-2</sup> is the best in this study) at higher temperature (1173 K is the best in this study). The concentration of solute (silicone source) does not show significant effect. NbSi<sub>2</sub> film with a thickness of 55 to 70 micron was successfully obtained in a certain condition.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：耐熱合金 ニオブ基合金 珪化物 耐酸化性被膜 表面処理 溶融塩電解 電気化学

### 1. 研究開始当初の背景

研究熱効率の向上や CO<sub>2</sub> の排出量削減のために、ガスタービン用のニッケル (Ni) 基超合金の耐用温度は 1100°C まで向上してきている。しかし、Ni 基超合金は、融点が高々 1350°C であるため、今後、耐用温度の飛躍的な向上は期待できない。そこで、報告者らは Ni 基超合金に代わる耐熱材料として、Nb 基合金に注目している。Nb 基合金は、融点が 2470°C の Nb を主成分とするもので、耐用温度が 1400°C を越える合金も開発されている (Nb-16Si-5Mo-15W-5Hf-5C)。<sup>1)</sup> しかし、耐酸化性に劣るため、酸化性雰囲気で使用することはできない。これまで耐酸化性を改善するために、減圧プラズマ溶射法やパックセメンテーション法によって、合金表面を珪化あるいはアルミニウム化する試みがなされている。<sup>2)</sup> しかし、基材と被膜の密着性や緻密性の問題から、実用に耐える被膜は得られていない。注目すべき研究として、鈴木らは、熔融塩中でシリコンの不均化反応を利用して Nb 表面を珪化し、均一な NbSi<sub>2</sub> の被膜を得ることに成功している。<sup>3)</sup> ただし、得られる被膜の厚さは 20 μm 程度であり、より厚膜化が求められていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまで耐酸化性に劣るため実用化されなかったニオブ (Nb) 基合金に機械的・化学的に安定な耐酸化性被膜を形成することで、耐酸化性を高めて超耐熱合金として実用化することを目標とした。その研究の一環として、熔融塩中で電気化学的に Nb 基合金表面を珪化することで Nb-Si 系合金被膜を形成することを試みた。

### 3. 研究の方法

本研究で用いた実験装置を図 1 に示す。Rao らは、LiF-NaF-KF 共晶塩 (Flinak) に K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> を添加し、純シリコンを電析することに成功している。<sup>4)</sup> これを参考に、本研究では LiF-48 mol% KF (共晶塩) に K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> を添加することとした。あらかじめ乾燥した共晶塩に K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (1~5 mol%) を混合し、Ni 坩堝に装入した。それをステンレス鋼 (SUS 310S) 製密閉容器内に設置し、Ar 雰囲気下で塩を融解して電解浴とした。作用極あるいはカソードとして Nb 棒 (φ5 mm, 純度 99.9%) を、対極あるいはアノード、参照極として Si チップ (5 x 5 x 50mm, 純度 99.9999%) を用いた。各電極は、浴面から 10 mm の深さまで浸漬した。塩を 1073~1173 K の一定温度にし、ポテンショスタット (HZ 3000, 北斗電工製) を用いて、サイクリックボルタメトリー (CV, 走査速度 50~100 mV·s<sup>-1</sup>) によりニオブ電極上での弗化珪酸イオン ([SiF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>) の電極反応を検討した。さらに、定電流電解 (10~50 mA·cm<sup>2</sup>) により Nb 表面の珪化を試みた。実験後に得られた電極の表面は X 線回折 (XRD) および

走査電子顕微鏡 (SEM-EDX) によって分析した。

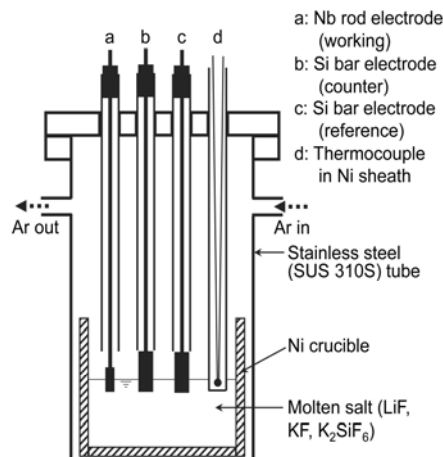


図 1 電気化学測定および電解のための実験装置の模式図。

### 4. 研究成果

#### 4.1 電気化学測定

まず、CV 測定により共晶塩の電位窓を確認した。1073 K での結果を図 2 (a) に示す。自然電位から電位を下げると、K の析出とみられる還元電流が流れ、電位走査を反転させると K の酸化とみられる酸化電流が流

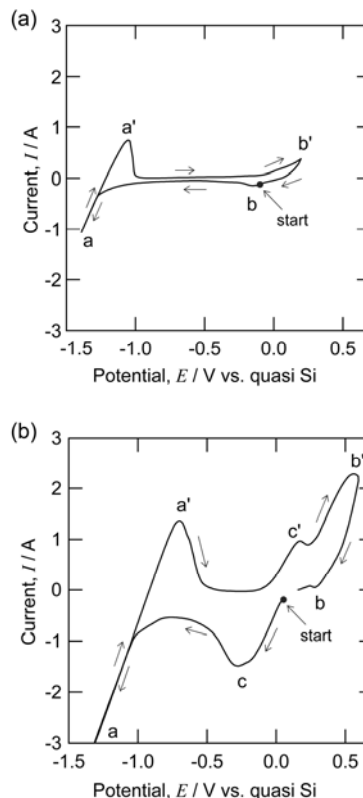


図 2 1073 K におけるニオブ作用極を用いたサイクリックボルタモグラム。  
(1) LiF-KF 共晶塩、(2) LiF-KF-1 mol% K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>。走査速度: 100 mV·s<sup>-1</sup>。

れた。さらに電位を上げてゆくと、Nb の酸化溶解とみられる酸化電流が流れた。総合すると 1073 K では、Nb 電極を用いて 1.2 V 程度の電位窓が確保できることがわかった。

$K_2SiF_6$  を添加した場合の CV 図を図 2 (b) に示す。自然電位から電位を下げると、すぐに還元電流が流れ始めた。これは、Si あるいは Si 合金の析出と考えられた。さらに、電位を下げてゆくと K の析出が見られた。一方、電位走査を反転して電位を上げてゆくと、Si あるいは Si 合金の酸化溶解と見られる酸化電流が流れ、さらに電位を上げると Nb の酸化溶解と見られる酸化電流が流れた。つまり、電位窓内で Si あるいは Si 合金の電析が可能であることがわかった。

#### 4.2 定電流電解

$K_2SiF_6$  の濃度を変えて電解を行った結果を図 3 に示す。XRD および SEM-EDX により、いずれもカソード表面に  $NbSi_2$  の被膜が形成され、さらにその上に粉末状の Si が固着することが分かった。ただし、 $K_2SiF_6$  の濃度を 1 mol% から 5 mol% に増加させても、膜厚はほとんど変わらなかった。つまり、熔融塩中から電極近傍までの Si 源の輸送が、被膜の成長を律速している訳ではないと考えられる。

電解温度を変えて電解を行った結果を図 4 に示す。1073 K、1023 K、1123 K と浴温を上昇させることによって、 $NbSi_2$  の膜厚は増

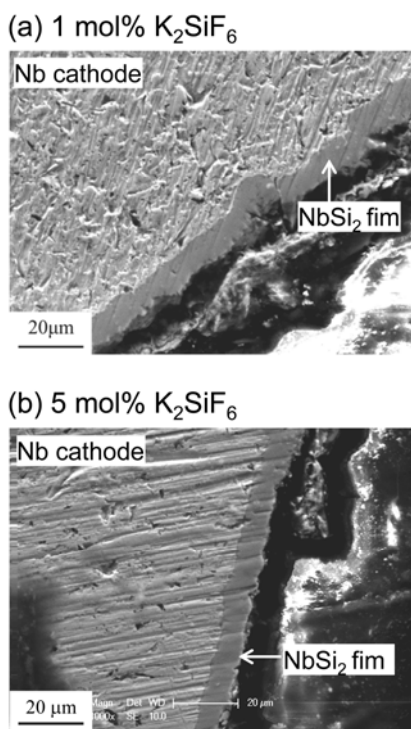


図 3 1073 K での定電流電解後に回収したカソードの断面 SEM 像。電流密度： $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (110 min)，電解浴：(a)  $\text{LiF}\cdot\text{KF}\cdot 1 \text{ mol}\% \text{ K}_2\text{SiF}_6$ ，(b)  $\text{LiF}\cdot\text{KF}\cdot 5 \text{ mol}\% \text{ K}_2\text{SiF}_6$ 。

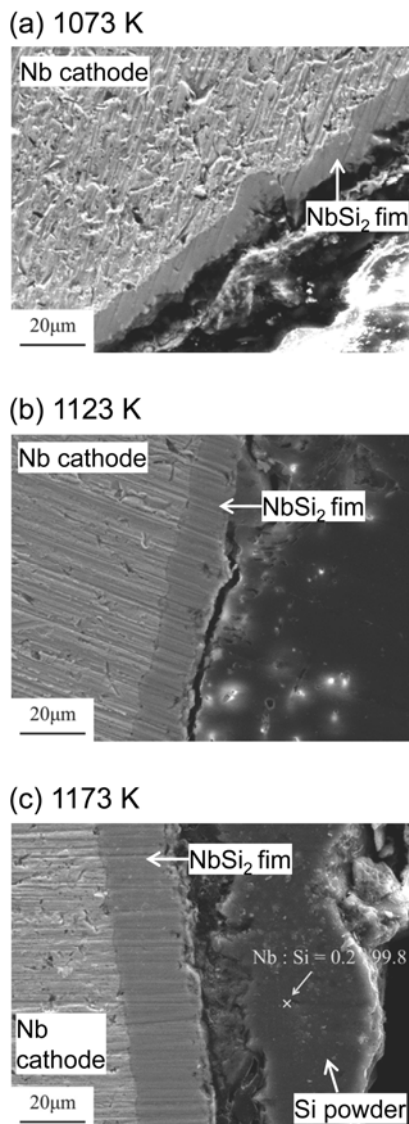


図 4 定電流電解後に回収したカソードの断面 SEM 像。電流密度： $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (110 min)，電解浴： $\text{LiF}\cdot\text{KF}\cdot 1 \text{ mol}\% \text{ K}_2\text{SiF}_6$ ，浴温：(a) 1073 K，(b) 1123 K，(c) 1173 K。

加した。浴温の上昇は熔融塩中での Si 源の拡散も、電極中の Si の拡散も促進するが、前述の理由から電極中の Si の拡散が被膜の成長を律速していると考えの方が妥当である。Si 粉末が固着することも、電極内の Si の内方拡散が遅いため、析出した Si が  $NbSi_2$  の形成には十分に寄与せず、外側に向かって純 Si として堆積すると考えると整合性が合う。よって、低速で Si を電析することで被膜の形成効率が高まると考えられる。

以上の検討結果を踏まえ、温度は高く (1173 K)、電流密度を低くして ( $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 定電流電解を行い、被膜の成長挙動を検討した。電解時間は、60、180、360、540 min とした。カソード断面の SEM 像を図 5 に示す。電解時間が長くなるにつれて、

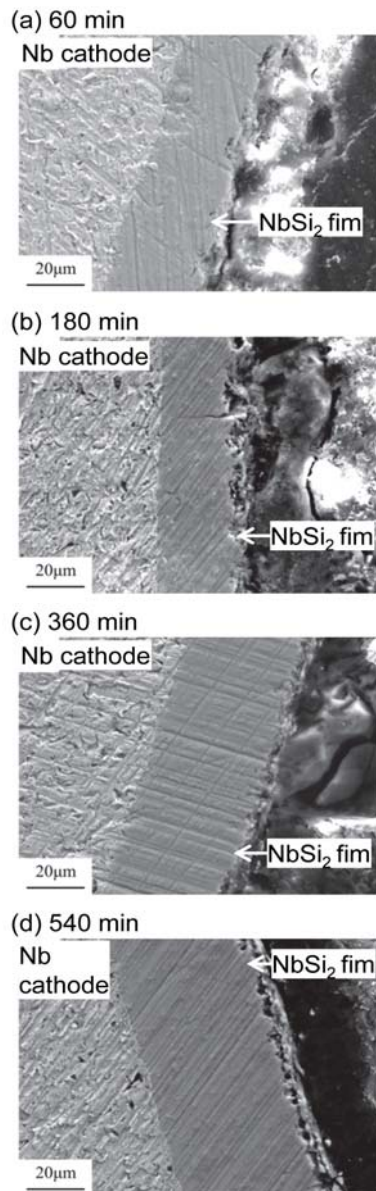


図 5 1173 K での定電流電解後に回収したカソードの断面 SEM 像. 電流密度:  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (110 min), 電解浴:  $\text{LiF}\cdot\text{KF}\cdot 1 \text{ mol}\% \text{ K}_2\text{SiF}_6$ , 電解時間(a) 60 min, (b) 180 min, (c) 360 min, (d) 540 min.

徐々に被膜は厚くなった。電解時間と被膜厚さの関係を図 6 に示す。図中には、通電した電気が全て  $\text{NbSi}_2$  の形成に使われると考えた場合の被膜厚さ (図中” Theoretical limit”) も示す。また、被膜は、シリコンが表面から侵入し  $\text{NbSi}_2$  中を拡散して内部のニオブに到達、反応して形成されるかと考えられることから、Einstein の式

$$\bar{x} = \sqrt{2Dt} \quad (7)$$

から算出した平均拡散距離も示す。<sup>5)</sup> ニオブからの  $\text{NbSi}_2$  の形成は体積膨張も伴うため、平均拡散距離とは単純に比較できないが、体

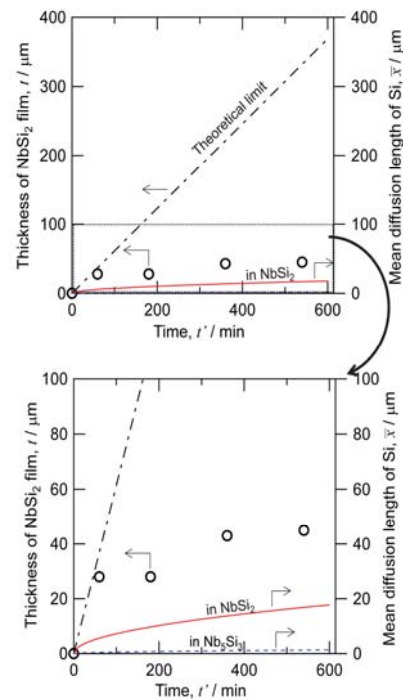


図 6 1173 K での定電流電解後にカソード表面に生成した  $\text{NbSi}_2$  被膜の厚さ. 電流密度:  $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (110 min), 電解浴:  $\text{LiF}\cdot\text{KF}\cdot 1 \text{ mol}\% \text{ K}_2\text{SiF}_6$ .

拡散から予想されるよりも速く被膜が成長していることが分かる。つまり、体拡散だけでなく、粒界拡散等の高速拡散も伴って被膜が成長していると考えられる。

#### 参考文献

- 1) M. Fujikura, A. Kasama, R. Tanaka and S. Hanada: Mater. Trans., 45 (2004), 493-501.
- 2) 村上敬, 伊藤和博, 山口正治: まてりあ, 41 (2002), 432-439.
- 3) R.O. Suzuki, M. Ishikawa, K. Ono: J. Alloys Compd., 336 (2002), 280-285.
- 4) G.M. Rao, D. Elwell, R.S. Feigelson: J. Electrochem. Soc., 127 (1980), 1940-1944.
- 5) S. Prasad, A. Paul: Acta Materialia, 59 (2011) 1577-1585.

#### 5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕 (計 0 件)

#### 〔学会発表〕 (計 4 件)

- ① 竹田 修, 長見 祐弥, 梅本 大輝, 佐藤 譲, 朱鴻民, 熔融塩電解によるニオブ表面の珪化、資源・素材学会平成 26 年度春季大会、東京大学生産技術研究所 (東京), 2014 年 3 月 26 日~28 日

- ② 山中 茂樹、竹田 修、星政 義、佐藤 讓、朱 鴻民、熔融塩電解による Ni 基超合金への  $\text{MoSi}_2$  被膜の形成」日本金属学会春季大会(154 回)、東京工業大学大岡山キャンパス(東京)、2014 年 3 月 21 日～23 日
- ③ 長見 裕弥、竹田 修、佐藤 讓、Nb 電極を用いた弗化珪酸イオンの電極反応日本鉄鋼協会秋季大会(165 回)、東京電機大学(東京)、2013 年 3 月 27 日～29 日
- ④ 山中 茂樹、竹田 修、星 政義、佐藤 讓、弗化物熔融塩中での弗化珪酸イオンの電極反応、日本金属学会秋期大会(151 回)、愛媛大学城北キャンパス(松山)、2012 年 9 月 17 日～19 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 無

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 讓 (Sato, Yuzuru)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80108464