

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820332

研究課題名(和文) 溶融塩電解によるニッケル基超合金の二珪化モリブデンコーティング

研究課題名(英文) MoSi<sub>2</sub> coating on nickel based super alloys by using molten salt electrolysis

研究代表者

竹田 修 (Takeda, Osamu)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60447141

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高温でも機械的・化学的に安定な耐酸化性被膜で超合金を被覆することによって、耐酸化性を飛躍的に向上させることを目標とした。具体的には、溶融塩電解による二珪化モリブデン(MoSi<sub>2</sub>)被膜の形成を検討した。特に、溶融塩中でのイオンの輸送速度と電極反応の速度、合金中の元素の拡散速度を見積もることによって、機械的・化学的に安定で緻密な厚膜を形成するのに適した電解条件を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, the improvement of oxidation-resistance of nickel based super alloys was investigated by coating the super alloys with a mechanically and chemically stable oxidation-resistant film at high temperature. Concretely, the formation of MoSi<sub>2</sub> film by using molten salt electrolysis was investigated. By estimating the transportation rate of ions in molten salt, the rate of electrode reaction, and the rate of atomic diffusion in alloys, the electrolytic condition for the formation of a dense and thick film with a mechanical and chemical stability was revealed.

研究分野：金属生産工学

キーワード：溶融塩電解 ニッケル基超合金 二珪化モリブデン コーティング

### 1. 研究開始当初の背景

現在、ジェットエンジンや火力発電機のタービンブレードに用いられている Ni 基超合金は、組成や凝固法の改良により耐用温度が著しく向上し、1100 に達している。しかし、さらなる省エネルギーや CO<sub>2</sub> の削減のために、耐用温度の一層の向上が求められている。一方で、Ni 基超合金の高温強度を増大させるために Re、W、Mo 等の強化元素を添加すると、耐酸化性が低下する問題があり、強化元素の添加には限界がある。<sup>1)</sup>

### 2. 研究の目的

本研究では、高温でも機械的・化学的に安定な耐酸化性被膜で超合金を被覆することによって、耐酸化性を飛躍的に向上させることを目標とした。具体的には、熔融塩電解による二珪化モリブデン (MoSi<sub>2</sub>) 被膜の形成を検討した。特に、熔融塩中でのイオンの輸送速度と電極反応の速度、合金中の元素の拡散速度を見積もることによって、機械的・化学的に安定で緻密な厚膜を形成するのに適した電解条件を明らかにすることを目標とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 熔融塩中でのイオンの輸送速度と電極反応速度、合金中の元素の拡散速度の見積

真空下であらかじめ乾燥した LiF、KF を Ni 坩堝に装入し、Ar バブリングを行いながら 1223 K で熔融・混合し、電解浴となる LiF-49.8 mol% KF 共晶塩を作製した。Mo 電析では、作用極 (カソード) に Ni (純度 99.5%)、対極、擬似参照極に Mo (純度 99.5%) を用い、電解浴には共晶塩に 2~10 mol% の K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> と 1~5 mol% の K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> を添加して用いた。Si 電析では、作用極 (カソード) に Mo (純度 99.5%)、対極、擬似参照極に Si (純度 99.9999%) を用い、電解浴には共晶塩に 1 mol% の K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> を添加して用いた。あらかじめ調製した電解浴を Ni 坩堝に装入し、さらにステンレス鋼 (SUS 310S) 製反応管に設置し、Ar 気流下で昇温し熔融させた。実験温度は Mo 電析では 1023~1223 K、Si 電析では 973~1223 K とした。電極を熔融塩に浸漬し、電気化学測定 (Cyclic Voltammetry: CV) および定電流電解を実施した。電解後のカソードの表面形態、析出物を SEM-EDX、XRD で分析した。基礎検討を基に、Ni 基超合金 (CMSX-4) への Mo 電析、続く Si 電析を試みた。

#### (2) 平滑かつ緻密な皮膜を形成できる条件の探査

電気化学測定 真空下であらかじめ乾燥した LiF、KF を Ni 坩堝に装入し、Ar バブリングを行いながら 1223 K で熔融・混合し、電解浴となる LiF-49.8 mol% KF 共晶塩 (以後、FLiK と表記) を調製した。グラッシーカーボン棒 (φ2 mm) を作用極、グラファイ

ト棒 (φ6 mm) を対極および参照極として用いた。FLiK に、Mo 源として K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> を 1 mol% となるように、あるいは B 源として K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> を 0.5 mol% となるように、さらに両方を添加した。Ar 雰囲気下で塩を加熱、熔融、1223 K に保持し、電極を浸漬してサイクリックボルタンメトリー (CV, 走査速度 200 mV·s<sup>-1</sup>) を行った。

定電流電解による Mo 電析 Ni 板 (10x5x2 mm) をカソード、Mo 板 (10x10x2 mm, カソードを挟むように 2 枚配置) をアノード、Mo 棒 (φ2 mm) を参照極として用いた。電解浴は、FLiK に K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> を 10 mol% となるように、さらに B 源として K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> を 0.01~5 mol% となるように添加した。電気化学測定と同様に 1223 K に保持し、電極を浸漬して定電流電解 (カソード電流密度 5~80 mA·cm<sup>-2</sup>) を行った。電解後のカソードは、純水で付着塩を洗浄、除去し、表面形態、析出物を SEM-EDX、XRD、ICP-AES、GD-OES で分析した。試料の粒界を観察する際は、過酸化水素・アンモニア水溶液でエッチングを行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 熔融塩中でのイオンの輸送速度と電極反応速度、合金中の元素の拡散速度の見積

##### Mo 電析

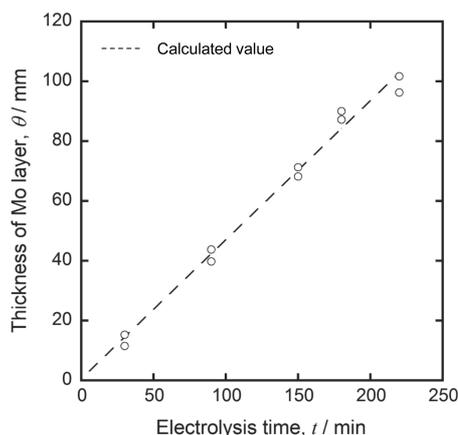
Mo 電析浴における Ni 電極の CV では、単一の還元電流ピークが観測された。Mo は熔融塩中の複数の価数を取りうるが、本測定からは式(1)に示す 1 段階の反応が起こったと考えられた。



10 mol% K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-5 mol% K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 浴で、カソード電流密度 30 mA·cm<sup>-2</sup> で定電流電解 (8.4 ks) を実施したところ、1023 K ではほとんど Mo が析出しなかったが (電流効率約 25%)、1223 K では Ni カソードに密着性が良く均一な Mo 被膜が形成された (電流効率約 97%)。これは、温度の上昇によって浴中のモリブデン酸イオンの物質輸送が促進されたためと考えられた。また、1223 K において溶質濃度を 2 mol% K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-1 mol% K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> とした場合、ほとんど Mo が析出しなかったため (電流効率約 8%)、溶質濃度が高い方が電解に有利であることがわかった。

静止浴において 100 mA·cm<sup>-2</sup> で定電流電解を実施したところ、Mo はデンドライト状に析出したが、Ar バブリングで電解浴を攪拌することでデンドライトの析出は抑制された。このことから、本電解浴では電極近傍でモリブデン酸イオンの欠乏が生じやすいと考えられる。1223 K において、Ar バブリングを行いながら、50 mA·cm<sup>-2</sup> で定電流電解をして得られた Mo 層の厚みを図 1 に示す。図中の点線は、与えた電量が全て Mo の析出に用

いられた場合の Mo 層の厚み (計算値) を示している。図より、電解時間の増加と共に線形に膜厚は増加し、計算値とほぼ一致していることがわかる。Mo 層の形成速度は約  $0.46 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  であった。



**図 1** 1223 K における LiF-KF-10 mol%  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ -5 mol%  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  中での定電流電解によって Ni カソード上に析出した Mo 層の厚さ。カソード電流密度:  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

#### Si 電析

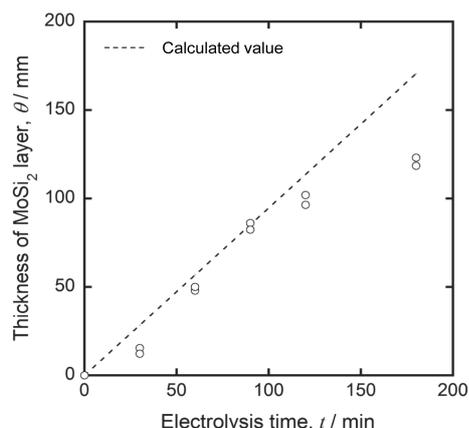
Si 電析浴における Mo 電極の CV でも、単一の還元電流ピークが観測された。式 (2) に示す 1 段階の反応が起こっていると考えられた。



1073 K において、カソード電流密度  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  で定電流電解を実施したところ、電位は、電解初期は一定で、その後、約  $0.13 \text{ V}$  低下したのち再度一定になる二段階の推移を示した。平衡論的には、 $\text{MoSi}_2$  の析出電位は Si の析出電位より約  $0.15 \text{ V}$  高いため<sup>2)</sup>、電解初期には  $\text{MoSi}_2$  が形成され、電解中期～後期には Si が析出していたと考えられる。実験後、カソードを XRD および SEM-EDX で分析することによって、 $\text{MoSi}_2$  単相が形成したと共に、最表面へ Si が析出していることが確認された。電流密度を上げると Si の堆積が顕著になった。これは、電極内部への Si の拡散に対して Si の析出速度が相対的に速く、Mo との合金化に供されることなく最表面に積層していったためと考えられる。浴温を  $1223 \text{ K}$  まで上げると、 $\text{MoSi}_2$  の生成効率が低下した。原因は明らかでないが、低温の方が Si 電析に有利であることがわかった。

$50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  で定電流電解をして得られた  $\text{MoSi}_2$  層の厚みを図 2 に示す。図中の点線は、与えた電量が全て  $\text{MoSi}_2$  の析出に用いられた場合の  $\text{MoSi}_2$  層の厚み (計算値) を示している。図より、厚みが  $100 \mu\text{m}$  程度までは電解時間の増加と共に線形に膜厚が増加し、

計算値とほぼ一致するが、それ以上の膜厚になると計算値から大きくずれることがわかった。これも、ある程度の膜厚になると  $\text{MoSi}_2$  層中の Si の内方拡散が追いつかず、膜厚成長が停滞するためと考えられる。



**図 2** 1073 K における LiF-49.3 mol% KF-1 mol%  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  中での定電流電解によって Mo カソード上に生成した  $\text{MoSi}_2$  層の厚さ。カソード電流密度:  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

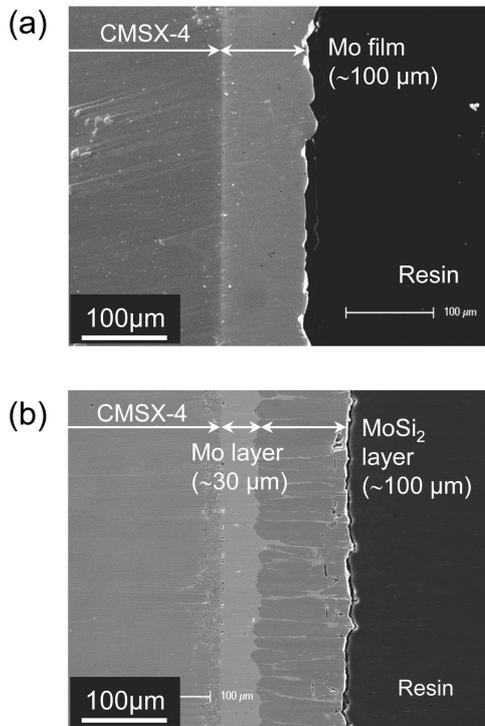
#### CMSX-4 への二段階コーティング

基礎検討を基に、CMSX-4 に Mo 電析した ( $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $1223 \text{ K}$ ) 後の試料断面を図 3 (a) に、さらに Si 電析した ( $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $1073 \text{ K}$ ) 後の試料断面を図 3 (b) に示す。図に示すように、最終的に三層 (CMSX-4/Mo/ $\text{MoSi}_2$ ) からなる被覆系を形成することに成功した。CMSX-4 と Mo 層の界面は比較的滑らかなが、CMSX-4 側に若干のポイドが見られた。Mo 層の上に形成された  $\text{MoSi}_2$  は櫛状の形態を示し、若干の Mo が珪化されずに線状に残存していた。

#### (2) 平滑かつ緻密な皮膜を形成できる条件の探査

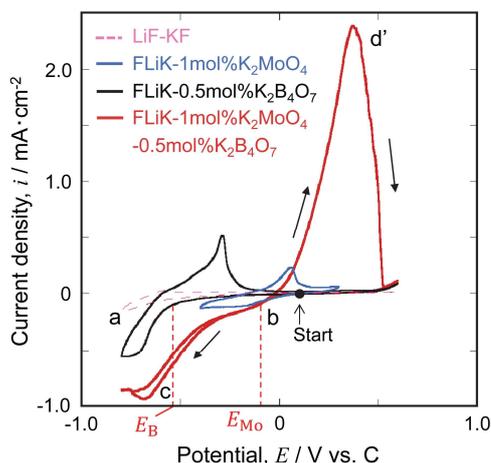
##### 電気化学測定

FLiK に  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  を 1 mol% 添加した浴でカソード分極してゆくと、約  $-0.1 \text{ V}$  から Mo(VI) イオンの還元電流が流れ始め、約  $-0.2 \text{ V}$  で拡散限界に伴う還元電流のピークが観測された (図 4)。電位走査を反転させると Mo の酸化電流が観測された。一方で、FLiK に  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を 0.5 mol% 添加した浴でカソード分極してゆくと、約  $-0.5 \text{ V}$  から B(III) イオンの還元電流が流れ始め、電位走査を反転させると、B の酸化電流が観測された。つまり、Mo イオンの方が還元電位が高いことがわかる。さらに、FLiK に  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  および  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を添加した浴では、はじめに Mo イオンの還元電流が流れるが、ピークは観測されず、電位を下げるほど還元電流が増大した。このことから、Mo イオンだけでなく、B イオンも部分的に還元されていると推察される。電位走査を反転させると、B の酸化電流は観測



**図3** CMSX-4 カソード断面の SEM 像。  
 (a) Mo コーティングのための定電流電解後，  
 温度：1223 K ,カソード電流密度：50 mA·cm<sup>-2</sup>。  
 (b) Mo 層の珪化のための定電流電解後，温  
 度：1073 K ,カソード電流密度：30 mA·cm<sup>-2</sup>。

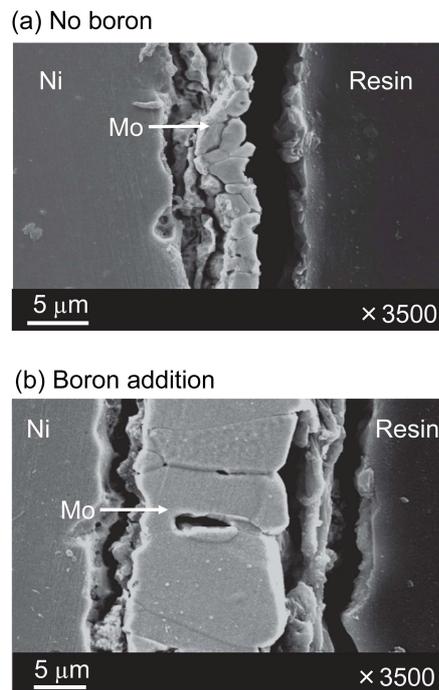
されず、約 0 V から Mo の酸化電流が観測された。このことは還元析出した B が、即座に Mo イオンを還元していることを暗示している。以上の結果から、B 化合物を添加しない浴でも Mo イオンの還元（カソード反応）そのものは起こることが、また、B 化合物を添加すると還元電流が増大することが分かった。



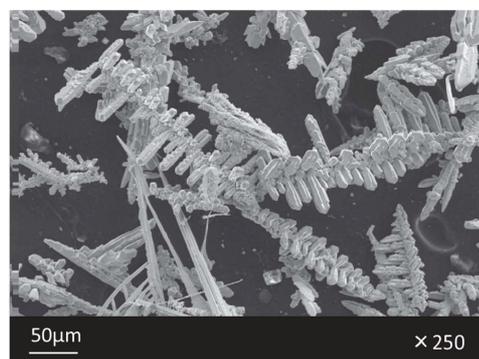
**図4** 1223 K における溶融 FLiK- K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 系でのサイクリックボルタモグラム。走引速度：200 mV·s<sup>-1</sup>。

### 定電流電解による Mo 電析

FLiK-10 mol% K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> および FLiK-10 mol% K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>- 5 mol% K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> における電解（カソード電流密度 10 mA·cm<sup>-2</sup>）で得られたカソード断面の SEM 像を **図5** に示す。B 源を添加しない場合、電解後に回収した電極には析出物が付着していたが、付着塩の洗浄段階で電極から脱離した。脱離した析出物を SEM で観察すると樹脂状晶であった（**図6**）。また、電極上の Mo は粒子状に結晶成長していることが確認された（**図5 (a)**）。一方、B 源を添加した場合、Mo は柱状晶に成長し、皮膜を形成していた（**図5 (b)**）。



**図5** 定電流電解後の Ni カソード断面の SEM 像。電流密度：10 mA·cm<sup>-2</sup>。浴組成 (a) FLiK- 10 mol% K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, (b) FLiK-10 mol% K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>- 5 mol% K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>。実験後、電極は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> aq. でエッチングした。



**図6** 定電流電解後に Ni カソードから剥離した析出物の SEM 像。電流密度：10 mA·cm<sup>-2</sup>。浴組成：FLiK-10 mol% K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>。

つまり、Mo 析出物が回収できるかどうかは、生成した Mo の結晶形態しだいとわかった。カソード電流密度を  $5 \sim 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  に変化させた電解での見かけの電流効率（脱離した Mo 樹脂状晶は析出重量の勘定に入れない）を表に示す。B 源を添加しない場合、電流密度を上げると見かけの電流効率が低下し、 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  では 4%と、ほとんど電極上に残らないことがわかった。これは、電流密度の増大と共に樹脂状晶の発生が顕著になったためである。一方で、B 源を添加した場合、電流密度を上げて膜組織は柱状晶のまま、見かけの電流効率は変わらず、ほぼ 100%であった。つまり、B 源の添加は樹脂状晶の抑制に効果があると言える。

$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  濃度を 0.01, 0.1, 1, 5 mol%と変えて  $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  で電解を行ったところ、見かけの電流効率はそれぞれ 8.4, 33, 92, 95%となった。つまり、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$  濃度が増大するにつれ、樹脂状晶の抑制が強くなり、1 mol%を越えると、ほぼ柱状晶になることがわかった。

B 源を加えた電解によって得られた Mo 皮膜断面を SEM-EDX で分析したところ、僅かではあるが B が検出された。このことは、GD-OES でも確認された。そこで、Mo 皮膜を硝酸で溶解し、得られた溶液を ICP-AES で分析したところ、皮膜中に B が最大で 0.46 mol%含まれていることがわかった。つまり、Mo イオンだけでなく B イオンも同時に還元されて、Mo 皮膜中に混入していることがわかった。Mo 中の B の固溶度は幾つかの報告があり、共晶点 (2448 K) で 0.2 ~ 1.75 mol%、1223 K では無視できるほど小さい。<sup>3)</sup> B の存在形態は明らかでないが、過飽和で Mo 中に固溶しているか、 $\text{Mo}_2\text{B}$  等金属間化合物の微小な結晶として Mo 中に分散していると考えられる。同じ Mo 皮膜を XRD で分析したところ、Mo の標準パターンと比べて (200) 面のピークが大きくなっており、特定の結晶面が配向していると考えられる。また、回折角  $56^\circ$  付近に不明のピークがあり、Mo 中の B と関連している可能性がある。

以上より、電解浴に添加された B 化合物は Mo イオンと共に還元され Mo 中に混入し、Mo の析出様式を樹脂状から柱状に変えることで、Mo の皮膜を形成させる役割を果たしていると考えられる。

#### 参考文献

- 1) K. Kawagishi, A. Sato, T. Kobayashi and H. Harada: *J. Japan Inst. Metals*, **69** (2005), 249-252.
- 2) I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, 1989)
- 3) B. Predel, *LANDOLT-BORNSTEIN, Group IV: Macroscopic and Technical Properties of Matter, Volume 5 Phase Equilibria, Crystallographic and*

Thermodynamic Data of Binary Alloys, Subvolume b (1992).

表 Mo 電析の見かけの電流効率<sup>a)</sup>

Current density, $i / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Apparent current efficiency, $\varepsilon$ (%)	
	No B	B addition
5	104	105
10	95	101
20	64	98
30	46	107
40	13	104
50	4.3	97

a) Galvanostatic electrolysis at 1223 K in FLiK-10 mol%  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  and FLiK-10 mol%  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ -5 mol%  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

O. Takeda, Y. Hoshino, Y. Anbo, K. Yanagase, M. Aono, Y. Sato, "Viscosity of Molten Alkaline-earth Fluorides", *Int. J. Thermophys.*, Vol. 36, No. 4 (2015), 648-657. (査読有)  
DOI: 10.1007/s10765-014-1828-5

[学会発表] (計 6 件)

竹田 修、井関 千暁、星 政義、朱 鴻民、溶融塩電解による Mo 電析と B 化合物添加効果、資源・素材学会平成 28 年度春季大会、2016 年 3 月 28 日 ~ 30 日、東京大学本郷キャンパス (東京)  
井関 千暁、竹田 修、星 政義、朱 鴻民、Mo の溶融塩電析への B 化合物添加の影響、資源素材学会 東北支部 平成 27 年度秋季大会、2015 年 11 月 16 日、東北大学大学院環境科学研究科 Ecolab (仙台)  
井関 千暁、竹田 修、星 政義、朱 鴻民、溶融塩中での Mo 電析における B 化合物添加の影響、第 47 回溶融塩化学討論会、2015 年 10 月 28 日 ~ 29 日、神戸大学百年記念館 (神戸)

O. Takeda, S. Yamanaka, M. Hoshi, Y. Sato, H. Zhu, Formation of Molybdenum Silicide via Molten Salt Electrolysis, 10th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology & 5th Asian Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, June 10-14, 2015, Shenyang, China

竹田 修、山中 茂樹、星 政義、佐藤 譲、朱 鴻民、溶融塩電解を用いた耐熱合金への二珪化モリブデン被膜の形成、資源・素材学会平成 27 年度春季大会、2015 年 3 月 27 日 ~ 29 日、千葉工業大学津田沼キャンパス (千葉)

竹田 修、山中 茂樹、星 政義、佐藤 譲、朱 鴻民、溶融塩電解を用いた珪化モリブデン耐酸化被膜の形成、第 46 回溶融塩化

学討論会、2014年11月13日～14日、  
かずさアカデミアホール（千葉）

〔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

竹田 修（TAKEDA, Osamu）

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60447141