

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01716

研究課題名（和文）C/Cコンポジットの熔融塩電解表面改質による超軽量超耐熱材料の創成

研究課題名（英文）Production of ultra-refractory material with light weight by the surface modification of C/C composite with molten salt electrolysis

研究代表者

竹田 修（Takeda, Osamu）

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60447141

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、これまで実用化されてこなかったC/Cコンポジットに耐酸化性被膜を形成し、革新的に高い耐用温度を有する、超軽量・超耐熱材料を創成することを目標とした。具体的には、熔融塩中でのイオンの輸送速度と電極反応速度、電極内の原子の拡散速度、電解諸条件が被膜の機械的・化学的特性に与える影響を研究し、皮膜の適正形成条件を明らかにした。さらに、開発した熔融塩電解表面改質法でC/Cコンポジット表面を珪化することでSiC被膜を形成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、これまでAlやMg、レアアースといった活性金属の素材製造法に用いられてきた熔融塩電解法を耐熱材料の表面改質に適用することを実施し、耐酸化性皮膜の形成に成功した。これによって、熔融塩電解を用いた耐熱材料の表面改質という新しい学術分野の創出が期待される。また、本研究によって開発した表面改質法は、C/Cコンポジットによるタービンブレードの実用化に寄与すると期待される。超耐熱C/Cコンポジットが実用化されれば、コンバインドサイクルなどの火力発電のコストの大幅な削減が見込まれる。

研究成果の概要（英文）：In this study, the production of ultra-refractory material with a light weight that possesses significantly high endurance temperature was aimed by forming an oxidation resistance film on C/C composite that has not been commercialized. Following contents have been studied; the transportation rate of ions in molten salt, the rate of electrode reaction, the diffusion rate of atoms in solid electrode, the influence of electrolysis conditions on mechanical and chemical properties of coating film, the optimum formation conditions of coating film. The SiC coating film on C/C composite has been successfully formed by siliciding the surface of C/C composite with the developed surface modification method.

研究分野：熔融塩電気化学

キーワード：C/Cコンポジット 耐熱材料 電解 SiC 電気化学

1. 研究開始当初の背景

火力発電用ガスタービンの現行材料であるニッケル(Ni)基超合金は、組成の改良と凝固法の進歩によって耐用温度が1100℃まで到達し、タービンの高効率化に大きく貢献した。今後、原子力発電に依存しない社会の構築のために、根本的な発電効率の向上が求められている。最も効果的な方法が高温発電であるが、現行のNi基超合金は融点が高々1350℃であり^[1]、今後、耐用温度の飛躍的な向上は期待できない。そのため、新たな耐熱材料の開発が必要とされている。

抜本的な母材の代替候補としては、軽量で耐熱温度が高い材料としてカーボン/カーボンコンポジット(以下、C/Cコンポジット)が注目を集めている。C/Cコンポジットは、融点が3000℃を越え、温度の上昇と共に強度が増加する(1500℃での引張強さは300MPa)。また、Ni基超合金の密度が8~9 g/cm³であるのに対し、C/Cコンポジットの密度は1.5~1.7 g/cm³と超軽量である。このことは、動翼にかかる遠心力を軽減できるため大きな利点となる。ただし、C/Cコンポジットは耐酸化性が劣ることが実用化への障害である。

C/Cコンポジットの耐酸化性の改善は、CVD法で表面に炭化ケイ素(SiC)の被膜を堆積させる方法^[3]、高温でシリコン(Si)を含む粉末と接触させSiC層を形成させるコンバージョン法^[4]、熔融Si中に浸漬し、SiC層を形成させる含浸法^[5]が検討されてきた。しかし、被膜の不均一性や基材との密着性の悪さから、実用的な表面改質法は確立していない。一方で、電気めっき法の1つである熔融塩電解法を用いれば、C/Cコンポジットと密着性がよく機械的・化学的に安定な耐酸化性SiC被膜を形成できる可能性がある。ただし、熔融塩電解法により、均一で密着性がよく安定なSiC皮膜を形成するためには、物理化学的もしくは電気化学的な因子(熔融塩中でのSiイオンの輸送挙動と固体被膜中でのSi原子の輸送挙動など)について定量的な解析を行う必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、耐酸化性に劣るためこれまで実用化されてこなかったC/Cコンポジットに耐酸化性SiC被膜を形成し、革新的に高い耐用温度を有する超軽量・超耐熱材料を創成することを目的とする。方法は、熔融塩電解法であり、浴中のSiイオンを還元しC/Cコンポジットと反応させることでSiCを形成し、均一で密着性の良い被膜を形成することを目指した。

3. 研究の方法

本研究で検討したC/Cコンポジットの電気化学的珪化法の概念図を図1に示す。珪化物を主体とするハライド系熔融塩に、アノードとしてSiを、カソードとして炭素系材料を浸漬し、Si化合物を溶解させて、Siイオンを導入する。両極に電圧を印加し、アノードのSiを酸化溶解させると共に、カソードでSiイオンを還元する。Siは析出すると同時にCと反応しSiCを形成する。

具体的な実験方法を以下に示す。電気化学的珪化処理を行う炭素系基板をカソードとし、Si板(純度99.999%)をアノードおよび参照極として用いた。炭素系基板は、等方性黒鉛(東洋炭素社、ISEM-3、2×5×30mm)、C/Cコンポジット(東洋炭素社、CX-741、2×5×30mm)、マトリクスの空隙率が高くなるように市販のC/Cコンポジットを改質した基板を用いた。

真空下であらかじめ乾燥したLiF-KF共晶塩に20mol%のKClと1~3mol%のK₂SiF₆を添加した混合塩を黒鉛製坩堝に装入し、坩堝ごとステンレス鋼

(SUS310S)製反応管に設置した。Ar雰囲気下で1273Kまで昇温し、塩を熔融した。上述の電極を浸漬して、ポテンショスタット(HZ-7000, 北斗電工製)を用いて、熔融塩の電気化学的挙動をサイクリックボルタメトリ法(Cyclic Voltammetry: CV)などで分析した。さらに定電流電解(5, 10 mA/cm²)及びパルス電解(平均電流密度5, 10 mA/cm², パルス電流密度200 mA/cm²)によりSiを電析した。電解後、カソードを回収し、附着塩をイオン交換水で洗浄・除去し、断面を走査電子顕微鏡(SEM-EDX)で分析した。

4. 研究成果

(1) 熔融塩中でのイオンの輸送速度、電極反応速度、固体電極中でのSi原子の拡散速度

CV法により、熔融塩中でのSiイオンの輸送速度や電極反応の速度を見積もった。その結果、1mol% K₂SiF₆の濃度でも、80 mA/cm²の還元電流を引き出すことができ、熔融塩中での

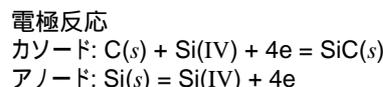
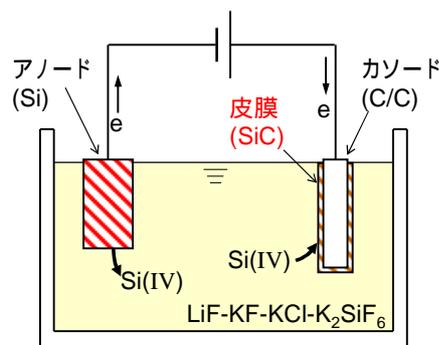


図1 本研究で検討したC/Cコンポジットの電気化学的珪化法の概念図。

Si イオンの輸送速度および電極反応は十分な速さを有することが分かった。また、定電流電解法を用いて、電極中での Si 原子の拡散速度を見積もった。具体的には、黒鉛カソードを用い、1273 K において $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度で 100 min、定電流電解を行った（目標膜厚 $10 \mu\text{m}$ ）。電解後の黒鉛カソードの断面 SEM 像および元素マッピング (Si) を図 2 に示す。黒鉛カソード表面に、約 $2 \mu\text{m}$ の SiC 皮膜が形成された。これは、熔融塩中の Si イオンの輸送速度に比較して、固体 (SiC) 中の Si の拡散速度が極度に遅いことを意味する。同条件で、電解時間を 300 min まで増加させても膜厚は有意に大きくならなかった。従って、SiC 膜の成長は SiC 中の Si の拡散に律速され、数 μm からは著しく遅くなったと考えられる。

同様に、C/C コンポジットカソードに対して実施した定電流電解 (LiF-KF-KCl-1 mol% K_2SiF_6 , 1273 K, $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 100 min) の結果 (SEM 像および元素マッピング) を図 3 に示す。SEM 像中の点線丸は、炭素繊維の断面を示す。C/C コンポジットは炭素繊維と炭素マトリクスの混合体であるため、表面の炭素マトリクス層の厚さは不均一である。それを反映して、生成した SiC の膜厚は $2 \sim 5 \mu\text{m}$ とばらついていった。ただし、いずれの箇所も黒鉛カソードの場合と同様、SiC の膜厚は数 μm の水準であった。

(2) Si と C の共析の検討

上述の通り、熔融塩中の Si イオンを還元し、拡散する方法では、SiC 中の Si の拡散速度が極度に遅いため、十分な膜厚の皮膜が形成できないことが分かったため、Si 源だけでなく、C 源も熔融塩側から供給することを考えた。つまり、Si と C を共析することを検討した。

まず、基礎検討として、CV 法を用いて、LiF-KF-KCl-5mol% Li_2CO_3 -1 mol% K_2SiF_6 浴中での Si イオンと C イオンの電気化学的挙動を調査した。その結果、 CO_3^{2-} イオンからの C 析出を示す還元電流と、 SiF_6^{2-} イオンからの Si 析出を示す還元電流が観測され、C および Si イオンが共存する浴から両者の還元析出が可能であることがわかった。そこで、 CO_3^{2-} イオンと SiF_6^{2-} イオンの濃度比を変えながら、定電流電解を用いて SiC の共析を試みた。その結果、 CO_3^{2-} イオン過剰組成では C が、 SiF_6^{2-} イオン過剰組成では Si が、それぞれ析出した。両者の中間域では Si が析出した。これは、還元電位の差の影響が予想以上に大きいためであり、また、僅かな電解条件 (濃度、電流密度) の違いによって、どちらか一方に析出が偏ってしまうためと考えられた。様々な組成と電流密度を検討したが、SiC が生成する条件は見いだせなかった。結論として、SiC として同時析出させることは難しいことが分かった。

(3) 炭素材の改質による Si 導入深さの改善

上述の通り、熔融塩中での共還元では SiC 皮膜の形成が難しいことが分かった。そこで、基板である C/C コンポジットの表面を改質することで、Si の導入を促進させることを狙った。具体的には、C/C コンポジット基板を大気下で弱酸化させ、表面近傍の C マトリックスを燃焼除去し、その空隙を通じて熔融塩を浸透導入することを考えた。マトリックスを部分燃焼 (大気下、873 K、30 min 保持) して得た表面改質 C/C コンポジットの断面 SEM 像を図 4 に示す。黒く丸い相は炭素繊維を、グレーの相は試験片固定のために用いた金属埋め材を示す。C/C コンポジット表面から約 $50 \mu\text{m}$ の深さまで、炭素繊維がグレーの相に囲まれていることがわかる。これは、炭素繊維を燃焼せずに、C マトリックスだけを選択的に燃焼で

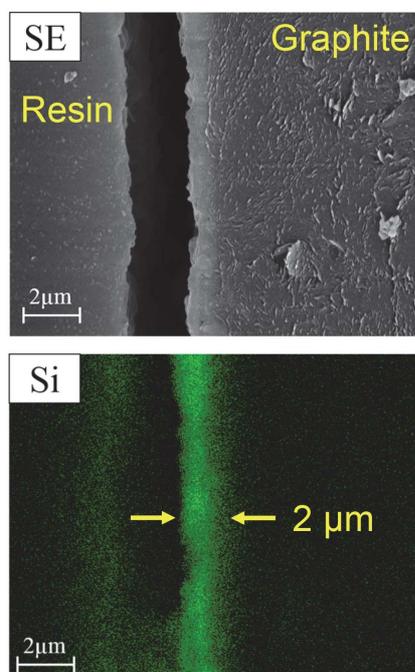


図 2 定電流電解後の黒鉛カソードの断面。(上) 二次電子像、(下) 元素マッピング (Si)。(LiF-KF-KCl-1 mol% K_2SiF_6 , 1273 K, $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 100 min)

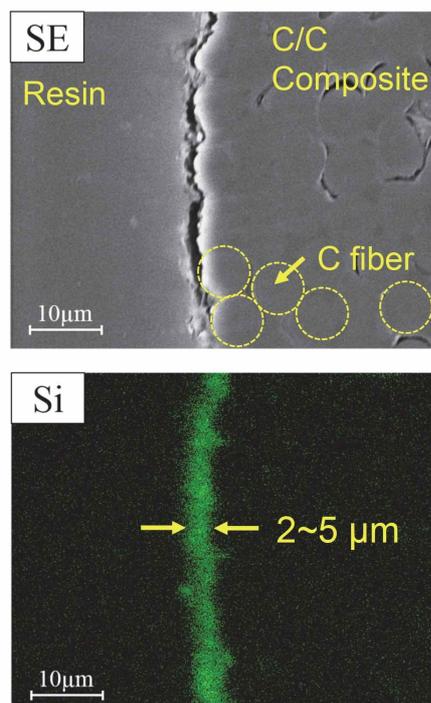


図 3 定電流電解後の C/C コンポジットカソードの断面。(上) 二次電子像、(下) 元素マッピング (Si)。(LiF-KF-KCl-1 mol% K_2SiF_6 , 1273 K, $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 100 min)

きたことを示している(Cマトリックスが消失した空隙に金属埋め材が侵入している)。さらに、場所によっては、表面から約 80 μm の深さでも C マトリックスの消失が起こっていることがわかる。

こうして得られた表面改質 C/C コンポジットに対し、溶媒に分散させた黒鉛粉末 (黒鉛 40 ~ 60 mass%、フェノール樹脂 40 ~ 60 mass%、他メタノール等) を塗布、浸透導入した。その後、Ar 雰囲気下、1273 K で 2 h 保持し、含浸させたフェノール樹脂を黒鉛化し、密度の低い C マトリックス領域を形成した。

こうして作製した改質 C/C コンポジットカソードにパルス電解 ($\text{LiF-KF-KCl-1 mol\% K}_2\text{SiF}_6$, 1273 K, 平均電流密度 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, パルス電流密度 200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 200 min) を適用した。パルス電解後の C/C コンポジットカソードの断面を図 5 に示す。SEM 像 (上図) 中の黒く丸い相は炭素繊維を、明るいグレーの相は試験片固定のために用いた金属埋め材を、中間色の相は珪化相を示す。Si の元素マッピング (下図) に示されるように、炭素繊維の周りに Si が存在し、SiC が形成されたことが分かった。Si 導入深さは、場所によってばらつきがあったが、表面からおおよそ 60 ~ 70 μm の深さまで SiC を形成することができた。つまり、C/C コンポジット中の C マトリックスの改質によって Si 導入深さが大きく改善された。二次的に形成されたマトリックスは、珪化もされやすく、炭素繊維を均一に包んでいるため、耐酸化性を大きく向上させると考えられる。以上のことから、適切な C/C コンポジットプリフォームを熔融塩電解に供することで、SiC を表面から奥深くまで形成できることがわかった。

参考文献

- [1] 原田広史: NIMS Now, Vol. 9, No. 10 (2009), 2-9.
- [2] O. Takeda, S. Yamanaka, M. Hoshi, H. Zhu, Y. Sato, J. Electrochem. Soc., 164 (7) (2017).
- [3] 小野文衛, 斎藤俊仁, 植田修一, 若松義男: 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, JAXA-RR-04-008 (2004).
- [4] 近藤雅之, 森本立男: 日本金属学会誌, 第 61 巻 (1997), 1228-1233.
- [5] 八田博志, 須藤恵美, 向後保雄, 塩田一路, 日本金属学会誌: 第 62 巻 (1998), 861-867.

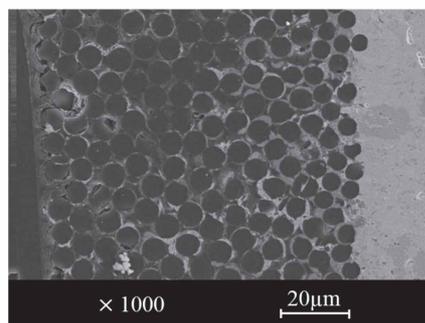


図 4 マトリックスを部分燃焼して得た表面改質 C/C コンポジットの断面 SEM 像。(大気下、873 K、30 min 保持)

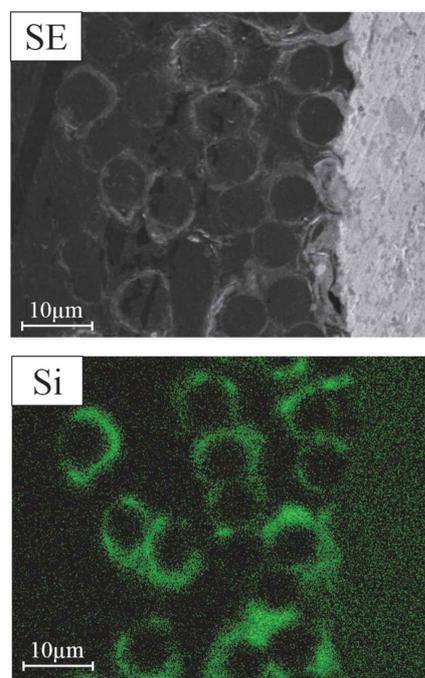


図 5 パルス電解後の C/C コンポジットカソードの断面。(上) 二次電子像, (下) 元素マッピング (Si)。(LiF-KF-KCl-1 mol% K_2SiF_6 , 1273 K, 平均電流密度 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, パルス電流密度 200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 200 min)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Osamu Takeda, Masaya Yamada, Masane Kawasaki, Mayu Yamamoto, So Sakurai, Xin Lu, Hongmin Zhu	4. 巻 60
2. 論文標題 Development of wide-range viscometer and the viscosity measurement for SiO ₂ -Na ₂ O-NaF system	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 590-596
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-412	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 O. Takeda, K. Suda, X. Lu, H. Zhu	4. 巻 4
2. 論文標題 Zirconium Metal Production by Electrorefining of Zr Oxycarbide	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Sust. Metall.	6. 最初と最後の頁 506-515
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s40831-018-0199-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Xin Lu, Takuya Ono, Osamu Takeda, Hongmin Zhu	4. 巻 60
2. 論文標題 Production of Fine Titanium Powder from Titanium Sponge by the Shuttle of the Disproportionation Reaction in Molten NaCl-KCl	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Mater. Trans.	6. 最初と最後の頁 405-410
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MA201811	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 竹田修, 岡部徹	4. 巻 137
2. 論文標題 スカンジウムの資源と製造技術の現況	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. MMIJ	6. 最初と最後の頁 36-44
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2473/journalofmmij.137.36.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中村真聖, Xin Lu, 竹田修, 朱鴻民
2. 発表標題 熔融塩電解によるカーボン/カーボンコンポジット内部へのSiの析出
3. 学会等名 第51回熔融塩化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村真聖, Xin Lu, 竹田修, 朱鴻民
2. 発表標題 セラミックス基複合材料内部の炭素質の電気化学的珪化
3. 学会等名 日本金属学会春期大会 (166回)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤建志, Lu Xin, 竹田修, 星政義, 朱鴻民
2. 発表標題 マルチステップパルス電解によるMoSi ₂ 皮膜の形成
3. 学会等名 第50回熔融塩化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Lu Xin, 張新ゲン, 竹田修, 朱鴻民
2. 発表標題 熔融塩電解精製を用いた廃棄ネオジム磁石の水平リサイクル
3. 学会等名 第50回熔融塩化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹田修, 中村真聖, Lu Xin, 朱鴻民
2. 発表標題 炭素基および SiC基材料内部の炭素質の電気化学的珪化
3. 学会等名 資源・素材学会2020年度秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 O. Takeda and T.H. Okabe	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 439
3. 書名 Chapter 16: Recycling of Ti, Extractive Metallurgy of Titanium	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	安田 幸司 (Yasuda Koji) (20533665)	京都大学・工学研究科・特定准教授 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------