

奨励金No.1577

溶融塩中での高耐食性構造材料の開発を目指した 炭素めっき系金属の腐食挙動の評価

鈴木 祐太
同志社大学 助教

Corrosion behavior of carbon-plated metals in molten salt for the development of highly corrosion-resistant structural materials

Yuta Suzuki
Doshisha University, Assistant Professor



本研究は、第 IV 世代原子炉で注目される溶融塩炉中での金属腐食を抑えるため、二酸化炭素を原料とした炭素めっきを金属表面に施す手法を提案・検証した。室温イオン液体および高温溶融塩を用いた電解により密着性の高い炭素膜が形成され、Fe 基板で均一な成膜が可能であった。また電気化学測定によって耐食性が評価され、炭素めっきにより耐食性が約 2 倍向上することが明らかとなった。本手法は二酸化炭素を高耐食性炭素めっきに活用する新規プロセスとして期待される。

This study proposed and verified a method of applying carbon electroplating using carbon dioxide as a raw material to suppress metal corrosion in molten salts, which is attracting attention in fourth-generation nuclear reactors. Using room-temperature ionic liquids and high-temperature molten salts in an electrolytic process, a highly adherent carbon film was formed, enabling uniform film formation on an Fe substrate. Corrosion resistance was evaluated through electrochemical measurements, revealing that the carbon electroplating approximately doubled the corrosion resistance. This method is expected to serve as a novel process for utilizing carbon dioxide in high-corrosion-resistant carbon plating.

1. 研究内容

1.1 研究背景

第 IV 世代原子炉の一つである溶融塩原子炉は、核燃料や冷却系に高温溶融塩を用いる安全炉として注目を集め、世界的に研究が進められている。将来的に安定的な運用を目指す上で、腐食性の高い溶融塩中で耐え得る構造材料の新規開発が課題となっている。溶融塩中での腐食反応は高温溶融塩／金属界面での金属の溶解反応が律速となり進行する場合があり、如何にこの界面腐食現象の進行を抑制するかが重要となる。これまでの研究では、耐食性の高い合金組成に焦点が当てられるこ

とが多かった。一方で、高温溶融塩中への金属の溶解を抑制するためには、金属と溶融塩との直接的な接触を避けることができる新たな界面の形成を可能とする材料の開発という視点も考え得る。

そこで本研究では、新たな高耐食性材料として炭素めっきを施した金属材料の利用を提案する。金属表面に炭素めっきを施すことで金属の溶解反応を抑制し、結果的に腐食反応の抑制が期待される。金属上に密着性の良い炭素をめっきするプロセスとして、電気化学的手法による炭素析出反応が候補となる。本手法では、電解条件の調整によってめっきされる炭素の特性を制御可能である

上に、炭素の原料として二酸化炭素を用いることができる（Y. Suzuki et al., *Electrochim. Acta*, 2023）。二酸化炭素からの固体炭素への変換を可能とするプロセスであり、近年の地球環境問題に対しても新規な二酸化炭素の資源化技術として期待される。以上より、本研究では電気化学的手法による二酸化炭素を原料とした炭素めっきを行い、高温溶融塩中での炭素めっきした金属の腐食挙動を解明することを目的とした。炭素めっきプロセスでは、電解条件と電析する炭素の特性との関係を明らかにするため、2種類の電解液として室温系のイオン液体と高温系の溶融塩を用いて炭素めっき試験を行った。

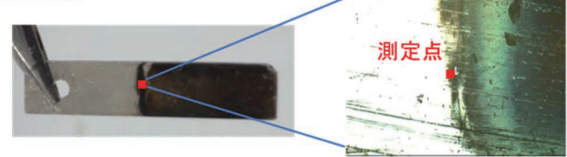
1.2 実験方法

金属上への炭素めっきには2種の電解液；室温イオン液体系および高温溶融塩系を使用した。イオン液体にはホスホニウム系 P_{2225} -TFSI を使い、高温溶融塩には 600°C の $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 系を用いた。実験はすべて大気圧 Ar または CO_2 雰囲気下で行った。電気化学測定は三電極方式で行い、作用極に Ni、Fe、Ag 板を適宜使用し、対極に Pt、参照極に Ag^+/Ag を用いた。炭素析出の電気化学的挙動を調べるために CO_2 雰囲気下で電気化学測定を実施した。炭素析出が進行する電位領域にて一定時間において定電位を印加することで炭素を成膜した。析出炭素は表面分析手法により分析を行い特性評価した。炭素めっきを施した金属板の耐食性の評価には、汎用性の高い SUS304 を基材とした電極を試験片として使い、 600°C の NaCl 系の溶融塩化物中において電気化学的交流インピーダンス法によって炭素めっきの効果を検証する試験を行った。

1.3 研究成果

本研究ではラボスケールの実験により、約数 cm^2 四方の金属板に二酸化炭素を原料とした炭素めっきを施すプロセスを検討した。図1には、室温系

測定点



ラマンスペクトル

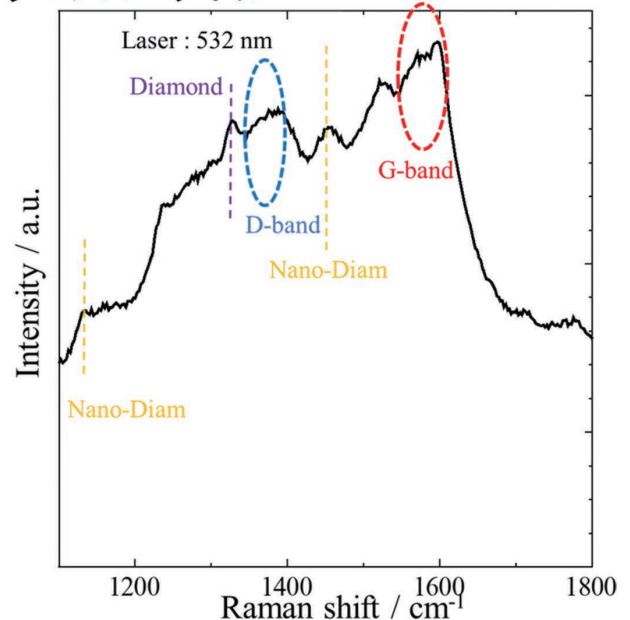


図1. イオン液体中での電解によって成膜した CO_2 由来の固体炭素膜。

イオン液体中での電解によって Ag 板上に施した炭素めっきの概観写真、光学顕微鏡像、そしてラマンスペクトルを示した。概観写真より、電解液に浸漬していない Ag の金属光沢が見られる箇所に対して、電解液に浸漬した箇所では炭素析出に由来する黒色の析出物が確認された。特に浸漬界面には二酸化炭素の供給量が多いことから厚い炭素膜の成膜が見られ、ラマン分光法によって炭素の結晶性を調べたところ、グラファイト構造に起因する G-band、炭素骨格の欠陥構造に起因する D-band、ナノダイヤモンド構造、ダイヤモンド構造に対応するラマンバンドの検出が認められた。炭素めっきが可能であることが示されたものの、複数種の炭素構造の存在が不均一な炭素成膜の原因となっている可能性が考えられ、均一な炭素めっき条件の制御が必要であった。

図2には高温炭酸塩系での炭素めっき試験を行った結果を示した。基板にはNiとFeを用い、析出した黒色炭素を電子顕微鏡によって観察した。いずれの基板上でも密着性の高い炭素が認められたが、同じ30分の電解試験でもNi上では不均一な析出形態となり、Fe上では比較的均一な炭素めっきが可能であった。この結果は各基板において炭素の核発生・成長機構が異なることを示唆し、特に各金属と炭素との化合物である炭化物の形成が寄与していることが考えられた。Feでの均一な炭素めっきは、より安価かつ加工性の高い金属上での炭素めっきの実現においては有利な結果であり、ステンレス系材料の使用が可能となることを意味している。

炭素めっきの耐食性への効果を電気化学的手法によって評価した。評価手法は電気化学的交流インピーダンス法であり、電極／溶融塩界面での電荷移動抵抗値を測ることで炭素めっき前後での相対的な耐食性の変化が明らかとなる。測定の結果、炭素めっき処理を施していないSUS304基板では抵抗値が $196.6\ \Omega$ であったのに対して、炭素めっき後のSUS304基板では $406.3\ \Omega$ となった。炭素めっきによる抵抗値の増加分は2.01倍であり、耐

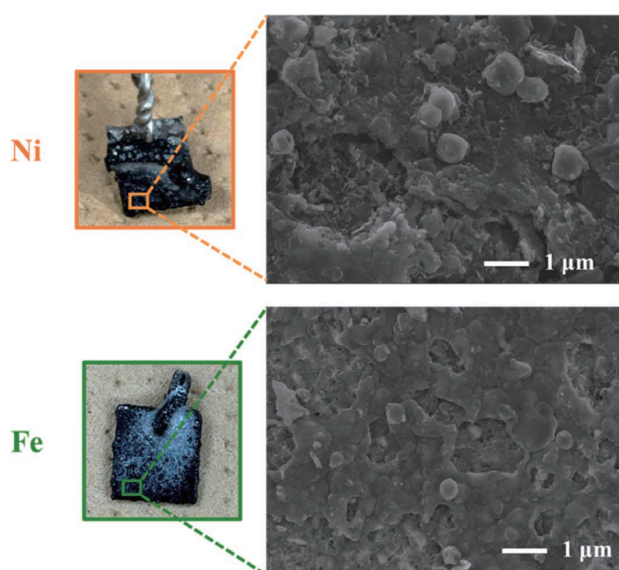


図2. 高温溶融塩中での電解によって成膜した CO_2 由来の固体炭素膜。

食性の向上が実験的に示された。以上のように、本研究によって、電気化学的手法によってFe系の金属上に二酸化炭素からの炭素めっきが可能であること、そして炭素めっきによって耐食性の向上が見込まれることを示す知見を獲得できた。

2. 発表（研究成果の発表）

- (1) Yuta Suzuki, Seiya Tanaka, Takashi Watanabe, Takane Tsuchii, Tomohiro Isogai, Akiyoshi Yamauchi, Yosuke Kishikawa, Takuya Goto Acetylene Synthesis from CO_2 and H_2O via Electrochemical Formation of Metal Carbides in High-Temperature Chloride Melt, PRiME 2024, (Honolulu, United States, 2024).
- (2) 渡邊崇、鈴木祐太、後藤琢也、塩化物溶融塩高速炉のフィージビリティ研究（IV）（9）腐食挙動試験及び解析、日本原子力学会 2024 年秋の大会、（宮城、2024）。
- (3) 福原聖、鈴木祐太、田中聖也、磯貝智弘、山内昭佳、岸川洋介、後藤琢也、溶融 NaCl-CaCl_2 中における Al 電極上での CO_2 電解還元による Al_4C_3 形成、第 56 回溶融塩化学討論会、（千葉、2024）。
- (4) 垣内勇希、鈴木祐太、小島秀和、田中聖也、後藤琢也、室温・常圧イオン液体中での CO_2 電解還元による粒状炭素めっき、第 56 回溶融塩化学討論会、（千葉、2024）。
- (5) 高瀬弘太郎、鈴木祐太、田中聖也、後藤琢也、溶融 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ における CO_2 由来の DCFC 用炭素燃料の合成および放電特性の評価、第 56 回溶融塩化学討論会、（千葉、2024）。