

ハイエントロピー合金の材料科学と原子力材料としての可能性 High Entropy Alloys and its Possibility for Nuclear Materials

ハイエントロピー合金の電気化学特性の解析と高耐食合金開発への応用

Understanding the electrochemical properties of high-entropy alloys and application to corrosion-resistant alloy design

*西本 昌史¹, 武藤 泉¹, 菅原 優¹

¹ 東北大学

1. 緒言

耐酸性や耐孔食性に優れる Fe 系合金を開発するため、CoCrFeMnNi 系合金を中心に、ハイエントロピー合金の腐食挙動の解析と高耐食化に取り組んでいる^{[1]-[3]}。本講演ではその研究の一部を紹介する。

2. 実験方法

純金属を原料として、アーク溶解により CoCrFeMnNi 等モル合金と CoCrCuFeNi 系ハイエントロピー合金を作製した。均質化熱処理として、1200°C で 2 時間保持し、水冷を行った。作製したボタン型のインゴットを厚さ約 1 mm に輪切りにし、断面を 1 μm のダイヤモンドペーストまで鏡面に仕上げた。光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、エネルギー分散型 X 線分光装置を用いて元素分布を調査した。また、X 線回折を用いて結晶構造の同定を行った。

耐酸性と耐孔食性の評価のため、動電位アノード分極曲線を測定した。溶液としては、1 M H₂SO₄ に加え、孔食内部を模擬するため脱気した 1 M HCl、孔食が発生する環境を模擬するため非脱気の 0.1 M NaCl および 1 M NaCl を用いた。照合電極には Ag/AgCl(3.33 M KCl)電極を用いた。以下、電位は同電極基準とする。掃引速度は 23 mV/min とした。

3. 結果と考察

3-1. CoCrFeMnNi 系ハイエントロピー合金の耐食性と電気化学特性

CoCrFeMnNi 等モル合金を用いて、脱気した 0.1 M NaCl 中で動電位アノード分極曲線を測定した結果、(Mn,Cr)O₂ 系存在物の外周部に微量に存在する MnS を起点として孔食が発生することを見出した。そこで、1 M H₂SO₄ 中で、1) MnS を溶解除去する湿式処理(Method A)、2) MnS の溶解除去に加え不働態化を行う湿式処理(Method B)の比較検討を行った。図 1 に、それぞれの処理材の 0.1 M NaCl 中でのアノード分極曲線を示す。電流の急激な増加を示す電位が、孔食電位と呼ばれるものであり、これが高いほど耐孔食性が良好であると判断される。図 1 より、MnS を溶解除去するだけでは(Method A)、耐孔食性があまり改善しないことを見出した。耐孔食性を大幅に向上させるためには、MnS の除去に加え、表面皮膜中の Cr 濃度を高める必要があることを明らかにした(Method B)。

Fe-18Cr-8Ni などの一般的なステンレス鋼では、MnS

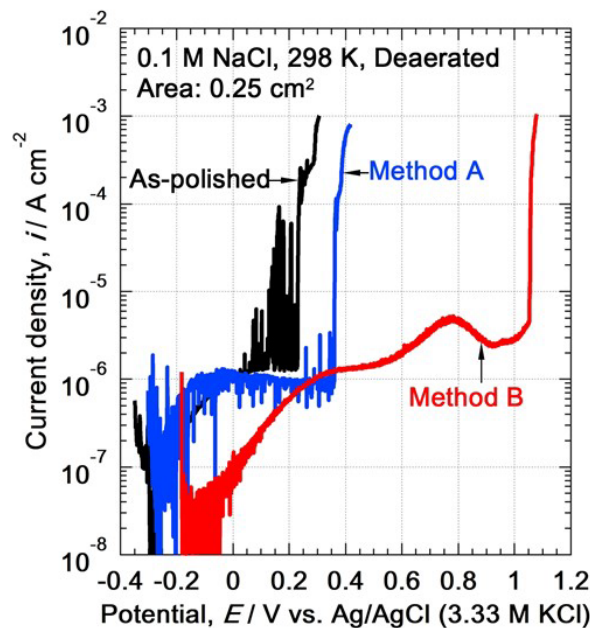


図 1 CoCrFeMnNi 等モル合金の耐孔食性に及ぼす高耐食化処理の影響(Method A: MnS 除去、Method B: MnS 除去 + 不働態化) (Reproduced from [2] with permission from Elsevier)

介在物の除去のみで耐孔食性が改善する。しかし、CoCrFeMnNi 等モル合金の場合には、耐食性を低下させる Mn が表面皮膜中に含まれるため、MnS の除去のみでは不十分であったと考えられる。したがって、電気化学的处理などにより、耐孔食性向上に寄与する Cr を表面皮膜中に濃化させることが不可欠であると思われる。

3-2. Cu 含有ハイレントロピー合金の作製と電気化学特性

CoCrFeMnNi 等モル合金の耐食性を低下させる Mn を Cu に入れ替えた合金を作製した。Cu はステンレス鋼の耐酸性を向上させることが知られている。CoCrCuFeNi 等モル合金には Cu-rich な第二相が生成した。そこで、母相の組成を参考に Cu 濃度が 0、1、3、5 at% の合金を作製したところ、均一な FCC 単相固溶体が得られた。これらの合金について 1 M HCl でアノード分極曲線を測定し、耐酸性を評価した(図 2)。その結果、活性溶解の電流値が Cu 濃度に依存して低下することを見出した。したがって、CoCrCuFeNi 系合金中の Cu は合金の耐酸性を向上させる効果を有することが分かった。

耐孔食性を評価するため、50°C の 1 M NaCl 中でアノード分極曲線を計測した(図 3)。その結果、Cu 濃度が高くなるほど孔食電位が低下することが分かった。表面皮膜の分析から、CoCrCuFeNi 系合金の表面皮膜には CuO が存在し、耐孔食性を低下させている可能性が示された。Cu の添加による耐孔食性の低下を補うため、Mo もしくは W を 1 at% 添加した CoCrCuFeNi 系合金を作製した。Mo または W の添加により、耐酸性と耐孔食性を両立する CoCrCuFeNi 系合金を作製することができた。

4. まとめ

CoCrFeMnNi 等モル合金において耐孔食性を改善するためには、MnS の除去に加え、表面皮膜中の Cr 濃度を高める必要がある。これは Mn を多く含む CoCrFeMnNi 等モル合金の特性であると思われる。

CoCrCuFeNi 系合金中の Cu は合金の耐酸性を向上させる。しかし、過度の Cu 添加は、中性塩化物水溶液中の耐孔食性を低下させる可能性がある。Mo または W の添加により、耐孔食性を向上させることができる。

参考文献

- [1] T. Aiso, M. Nishimoto, I. Muto, and Y. Sugawara, *Mater. Trans.*, **62** (2021), 1677-1680.
- [2] L. Pao, I. Muto, and Y. Sugawara, *Corros. Sci.*, **191** (2021), 109748.
- [3] M. Kato, M. Nishimoto, I. Muto, and Y. Sugawara, *Corros. Sci.*, **213** (2023), 110982.

*Masashi Nishimoto¹, Izumi Muto¹, and Yu Sugawara¹

¹Tohoku University

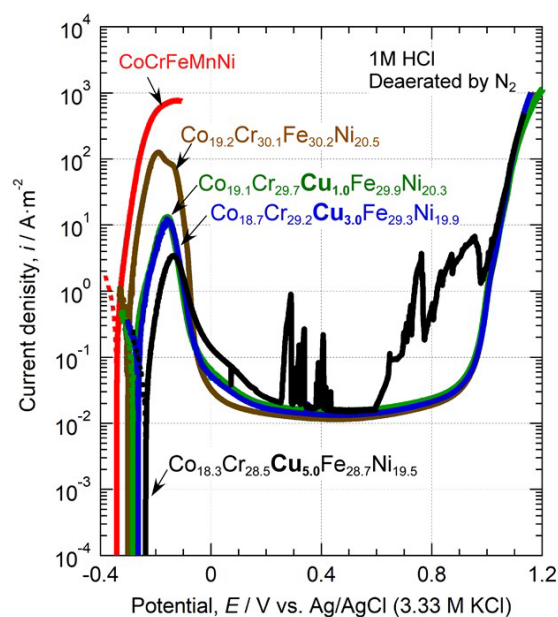


図 2 CoCrCuFeNi 系合金の 1 M HCl (25°C) 中でのアノード分極挙動に及ぼす Cu の影響 (Reproduced from [3] with permission from Elsevier)

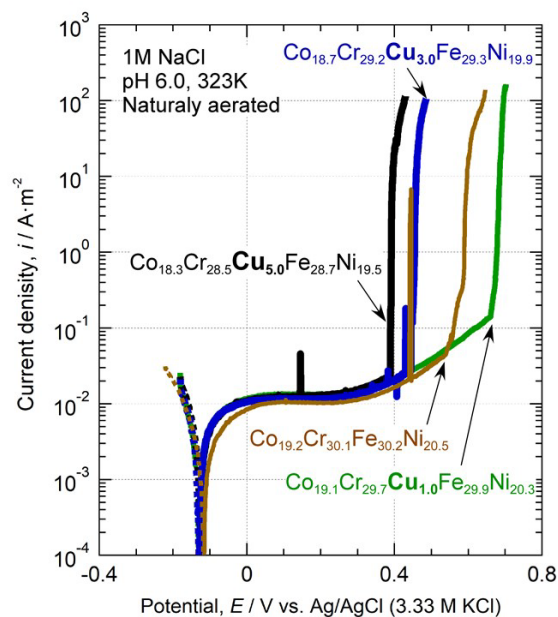


図 3 CoCrCuFeNi 系合金の 1 M NaCl (50°C) 中でのアノード分極挙動に及ぼす Cu の影響 (Reproduced from [3] with permission from Elsevier)