Ti-Pd 合金の水素吸収現象におけるパラジウムの役割*

福塚 敏夫**, 下郡 一利**, 佐藤 広士**

**株式会社神戸製鋼所中央研究所

Role of Palladium in Hydrogen Absorption of Ti-Pd Alloy*

Toshio Fukuzuka**, Kazutoshi Shimogori** and Hiroshi Satoh**

**Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.

Hydrogen absorption of Ti-Pd alloys in deaerated and aerated hydrochloric acid solutions where Ti-Pd alloys are in the passive state were compared with that of pure titanium. In particular, the role of palladium in the hydrogen absorption of Ti-Pd alloy was discussed.

The results obtained are as follows;

- (1) Ti-Pd alloys are superior to pure titanium in corrosion and hydrogen absorption in hydrochloric acid solutions.
- (2) Alloying with palladium in titanium raises hydrogen absorption efficiency (HAE) in deaerated hydrochloric acid solutions but lowers it in aerated solutions.
- (3) Palladium in titanium has two kinds of effects on the cathodic reaction; alloying with palladium leads to the change in the rate-determining step of hydrogen evolution reaction (HER) from the discharge of proton on pure titanium to the electrochemical desorption of adsorbed hydrogen atoms.

Another effect is retardation of HER in aerated solutions because the corrosion potential is ennobled by the addition of palladium due mainly to a low over-voltage of palladium for oxygen reduction.

- (4) Hydrogen absorption of an actual equipment made of Ti-Pd alloy handling molten urea of 200°C was decreased by the addition of air (oxygen) to the solution.

1. 緒 言

チタンに白金, ルテニウム, イリジウム, パラジウムなどの貴金属を微量添加すると, HCl, H₂SO₄ などの非酸化性酸溶液中における耐食性を大幅に改善できることが知られている^{1),2)}。この中でも, 特に 0.1%~0.2% のパラジウムを添加した Ti-Pd 合金は, 非酸化性酸溶液中における耐食性だけでなく, 高温塩化物溶液中における耐隙間腐食性が, 非常にすぐれていることが明らかにされている^{3),4)}。このことから, Ti-Pd 合金は, ASTM⁵⁾により Grade 7 および Grade 11 として規格化されており各種化学機器の構成材料として汎用されている。

Ti-貴金属合金が, 耐食装置材料として有用であるという報告は数多く見られるが, 一方では, 表面に白金が

付着したチタン⁶⁾あるいは, Ti-Pd 合金⁷⁾などが, 純チタンより水素吸収量が多く, 脆化しやすいという問題点も報告されている。しかし, Ti-Pd 合金は, 純チタンに比べて, 必ずしも水素を吸収しやすくないという報告⁸⁾もあり, Ti-Pd 合金の水素吸収, 脆化に関しては, まだ定説のないのが現状である。

このような背景のもとに, 本研究では, 純チタンおよび Ti-Pd 合金が, HCl 溶液中において不動態域にある場合の水素吸収挙動を溶液中の溶存酸素との兼合いで検討した。ここでは, これらの実験結果ならびに Ti-Pd 合金の水素吸収現象におけるパラジウムの役割についての考察を報告する。

2. 試験片と実験方法

2.1 試験片の調整

試験片素材は, ①純チタン, ② Ti-0.15% Pd 合金および③ Ti-1% Pd 合金の 3 種類で, いずれも厚さ 1 mm の真空焼鈍を施した冷延板である。純チタンおよび Ti-

* 腐食防食協会 '79 春期学術講演大会 (於 東京・機械振興会館) で発表

** 〒651 神戸市葺合区脇浜町 1 丁目 3-18 (3-18, 1 Chome, Wakinohama-cho, Fukiai-ku, Kobe, 651 Japan)

Table 1. Chemical compositions of test materials.

Materials	Chemical compositions (%)				
	Fe	O	N	H	Ti
Pure Ti	0.078	0.982	0.002	0.0020	—
Ti-0.15Pd	0.046	0.126	0.003	0.0015	0.159
Ti-1Pd	0.052	0.131	0.003	0.0013	1.035

0.15% Pd 合金は、市販級材 (JIS 2 種 TP 35 C 相当) を使用したが、Ti-1% Pd 合金は、実験室で真空アーク溶解して、鍛造圧延後 700°C で真空焼鈍を施したものを素材として使用した。表 1 に各試験片素材の化学組成を示す。

浸漬腐食試験片としては、上記素材を 25×25 mm の大きさに機械加工して作製した。また、電気化学的特性測定用試験片としては、前記浸漬腐食試験片の一端にチタン線を溶接した後、有効表面積 1 cm² を残して、それ以外を弗素系樹脂で被覆したものを使用した。なお、これら試験片の表面は、試験前に湿式エメリー紙により、# 400 仕上げを行い、水洗後アセトンで脱脂し、乾燥させた。

2.2 浸漬腐食試験

還流冷却式コンデンサを設けた容量 1 l のフラスコに 0.1%~6% の HCl 溶液を 0.8 l 入れ、ガラス製ホルダに取付けた試験片を装入し、70°C あるいは沸点 (約 100°C) に昇温して、240 時間保持した。試験は、70°C の場合には、大気平衡下で行い、沸点の場合には、溶液中に高純度アルゴンガスを連続通気することにより脱気条件下で行った。

240 時間浸漬後、試験片を取り出し、その重量を秤量し、浸漬前における試験片重量との差から平均腐食速度を求めた。

また、これらの試験片の一部を切り取り (約 0.2 g) 不活性ガスクロマトグラフ法⁹⁾により水素含有量を分析した。すなわち、チタン試験片をグラファイト製のつぼ中で溶融し、水素を抽出し、これを高純度アルゴンキャリアガスにより熱伝導度測定系に導き、水素を含まないアルゴンガスの熱伝導度との差から水素量を決定した。水素吸収量は、浸漬腐食試験前後における試験片中の水素含有量の差とした。

2.3 電気化学的試験

試験溶液は、70°C の HCl 溶液とした。還流冷却式コンデンサを設けたフラスコ中に溶液を入れ、この中に試料電極、白金板対極を浸漬した。さらに、飽和カロメル電極 (SCE) に連結したルギン細管を設けて、試料電極の自然電位を経時的に測定した。その後、白亜計器 (株) 製定電位電解装置を用いて、試料電極の電位を 50

mV/min の速度で走査させ、そのときの電流値を読みとり分極曲線を測定した。

3. 実験結果

3.1 腐食速度ならびに水素吸収量と HCl 濃度の関係

図 1 および図 2 は、それぞれ沸点の脱気条件下における純チタン、Ti-0.15% Pd 合金および Ti-1% Pd 合金の腐食速度ならびに水素吸収量と HCl 濃度との関係を示したものである。まず、図 1 より純チタンが不動態域にある HCl 濃度は、0.5% までであり、それ以上の濃度では、活性溶解を起こし非常に大きな腐食速度を示した。しかし、Ti-Pd 合金は、HCl 濃度が高くなるに従って、腐食速度が漸次大きくなるものの、6% HCl 溶液中でも 0.03~0.05 mm/y の腐食速度であり不動態域にあることがわかった。このとき腐食速度は、チタン中のパラジウム含有量が多い程小さくなった。

Fig. 1. Corrosion rate of pure titanium, Ti-0.15% Pd alloy and Ti-1% Pd alloy in boiling deaerated HCl solution. (immersion time: 240 h)

Fig. 2. Amount of hydrogen absorbed by pure titanium, Ti-0.15% Pd alloy and Ti-1% Pd alloy in boiling deaerated HCl solutions. (immersion time: 240 h)

Fig. 3. Corrosion rate of pure titanium, Ti-0.15% Pd alloy and Ti-1% Pd alloy in aerated HCl solutions at 70°C. (immersion time: 240 h)

次に、図2より各試験片の水素吸収量を見ると、純チタンは、不動態域である0.1~0.5% HCl 溶液中において、極くわずかな水素吸収量が認められた。一方、Ti-Pd 合金については、HCl 濃度が高くなるに従って、比較的多量の水素を吸収し、吸収量は、腐食速度の大きいTi-0.15% Pd 合金より腐食速度の小さいTi-1% Pd 合金の方が多いという特徴が認められた。

大気平衡下 70°C の HCl 溶液中における純チタンと Ti-Pd 合金の腐食速度および水素吸収量と HCl 濃度の関係を図3および図4に示す。これらの図から明らかに、純チタンが不動態域にある HCl 濃度は、2% 以下であり、この条件下では純チタンの水素吸収量は、

Fig. 4. Amount of hydrogen absorbed by pure titanium, Ti-0.15% Pd alloy and Ti-1% Pd alloy in aerated HCl solutions at 70°C (immersion time: 240 h)

6~10 ppm であった。Ti-Pd 合金は、脱気条件下における結果と同様に 6% HCl 溶液でも不動態化しており、いずれの HCl 濃度においても、純チタンより腐食速度が小さかった。水素吸収量についても Ti-Pd 合金の方が少なく、その序列は、チタン中のパラジウム含有量の序列に一致した。

3.2 陰分極特性と自然電位

図5は、70°C の脱気 2% HCl 溶液中における純チタン、Ti-0.15% Pd 合金および Ti-1% Pd 合金の陰分極曲線を浸漬時間を変えて測定した結果である。いずれの陰分極曲線も、浸漬時間が長くなる程貴側へ移行する

Fig. 5. Cathodic polarization curves for pure titanium, Ti-0.15% Pd alloy and Ti-1% Pd alloy in deaerated 2% HCl solution at 70°C.

Fig. 6. Cathodic polarization curves of pure titanium, Ti-0.15% Pd alloy and Ti-1% Pd alloy in aerated 1% HCl solution at 70°C.

Fig. 7. Change in corrosion potentials of pure titanium, Ti-0.15% Pd alloy and Ti-1% Pd alloy with immersion time.

が、移行の割合は、純チタンより Ti-Pd 合金の方が大きかった。

また、陰分極曲線は Tafel の直線になり、水素発生反応に対応しているものと思われた。

一方、70°C の大気平衡 2% HCl 溶液中における純チタンおよび Ti-Pd 合金の陰分極曲線は、図 6 に示すように、脱気条件下における陰分極曲線と同様にパラジウム含有量の多い程貴側に移行した。また、自然電位近傍では、溶存酸素の還元電流が主であるが、この拡散限界電流に対応する電位より卑な電位領域では、水素発生反応に対応する Tafel 直線が得られた。

図 7 は、70°C の大気平衡 1% HCl 溶液中における純チタンと Ti-Pd 合金の自然電位を経時的に測定した結果である。この図より明らかなように、純チタンの自然電位は、浸漬時間 42 時間で、-0.4 V (SCE) から -0.3 V (SCE) に変動したのみであったが、Ti-0.15%

Pd 合金では、-0.15 V (SCE) から +0.1 V (SCE) へ、また、Ti-1% Pd 合金では、-0.05 V (SCE) から +0.2 V (SCE) へ、それぞれ約 0.25 V 貴側へ変化した。すなわち、Ti-Pd 合金は、純チタンに比べて、本来自然電位が貴であるが、浸漬時間とともにその差は、より大きくなることが明らかになった。

4. 考 察

4.1 純チタンおよび Ti-Pd 合金の水素吸収率

図 1 から図 4 までに示した結果から、Ti-Pd 合金は、純チタンに比べて、いずれの HCl 濃度においても、腐食速度ならびに水素吸収量とも少ないことがわかった。しかし、図 2 より、脱気溶液中では、腐食速度の大きい Ti-0.15% Pd 合金の方が腐食速度の小さい Ti-1% Pd 合金より水素吸収量が多いという特異性が認められた。水溶液中においてチタンに吸収される水素は、腐食

Fig. 8. Relation between corrosion rate and amount of hydrogen absorbed by pure titanium, Ti-0.15% Pd alloy and Ti-1% Pd alloy in boiling deaerated HCl solutions.

Fig. 9. Relation between corrosion rate and amount of hydrogen absorbed by pure titanium, Ti-0.15% Pd alloy and Ti-1% Pd alloy in aerated HCl solutions at 70°C.

Table 2. Slope of cathodic Tafel line of hydrogen evolution reaction in acidic solution.

	Characteristic of mechanism	Rate determining step	$-\frac{1}{2.303} b$ (V/decade) at 70°C (343°K)
(i)	Slow discharge - fast recombination	Discharge	$2RT/F = 0.136$
(ii)	Slow discharge - fast electrochemical	Discharge	$2RT/F = 0.136$
(iii)	Fast discharge - Slow recombination	Recombination	$RT/2F = 0.034$
(iv)	Fast discharge - slow electrochemical	Electrochemical	$2RT/3F = 0.045$
(v)	Coupled discharge and recombination	Discharge	$2RT/F = 0.136$
(vi)	Coupled discharge electrochemical	Discharge	$2RT/F = 0.136$

R: gas constant, T: absolute temperature, F: Faraday constant

反応に伴って起こる陰極反応である水素イオンの放電反応により生成した水素原子に由来している。従って、チタンの水素吸収量と腐食速度とは相関があるものと予想される。

そこで、図1と図2、また図3と図4とから、それぞれ脱気および大気平衡条件下における純チタンとTi-Pd合金の水素吸収量を腐食速度に対してプロットした。これらの結果を図8および図9に示す。まず図8より、脱気溶液中においては、水素吸収量は、腐食速度が増大するに従って直線的に増大し、吸収量の序列は、チタン中のパラジウム含有量の序列に一致した。この図において、今純チタンおよびTi-Pd合金についてある腐食速度を考えると、これらの試験片上における陰極反応（水素発生反応とみなせる）は等しく、従って発生する水素量も等しいとみなせる。このことから、図8に示した水素吸収量と腐食速度の関係は、発生した水素の吸収率を示すものであり、チタン中にパラジウムが含有されると水素吸収率が大きくなると言い換えることができる。

一方、図9より、大気平衡溶液中においては、各試験片の水素吸収量は、脱気溶液中における結果と比較して大幅に低減するとともに、吸収量の序列は、チタン中のパラジウム含有量が多くなるに従って、逆に、水素吸収量が極くわずかながら減少する傾向が認められた。

4.2 Ti-Pd 合金の水素吸収現象におけるパラジウムの役割

一般に、水素発生反応の総括反応は、

で表わされ、酸溶液中では、一般に次の三つの素反応が提案されている¹⁰⁾。

ここにおいて、水素発生反応の Tafel の式

$$E = a + b \log i \tag{5}$$

の傾き $b(\partial \log E / \partial \log i)_{pH}$ は、上記三つの素反応の組合せの相違により変化する。吸着水素原子 (H_{ad}) の表面被覆率 θ が非常に小さく ($\theta \ll 1$)、また通過係数 $\alpha = 0.5$ と仮定し、水素の吸着等温式として Langmuir の式を適用して求めた b の計算値は川嶋ら¹¹⁾により表2のように与えられている。表2の右欄には、70°C (343°K) の値を併記した。

次に純チタンと Ti-Pd 合金の陰分極曲線測定結果は図5に示したとおりであるが、これらの曲線から、Tafel の傾きを求めた結果を表3に示す。すなわち、浸漬時間が120時間の場合、純チタン、Ti-0.15% Pd 合金およ

Table 3. Tafel slopes of pure titanium, Ti-0.15% Pd and Ti-1% Pd alloy in a 2% HCl solution at 70°C.

Materials	Slope of Tafel line(V/decade)		
	Immersion time (h)		
	1	50	120
Pure Ti	0.145	0.142	0.140
Ti-0.15Pd	0.065	0.058	0.050
Ti-1Pd	0.060	0.055	0.050

Table 4. Current of hydrogen evolution reaction i_H , of pure titanium, Ti-0.15% Pd alloy and Ti-1% Pd alloy in aerated 2% HCl solutions.

Materials	Current density (mA/cm ²)			$i_H/i_{total} \times 100(\%)$
	i_{total}	i_{O_2}	i_H	
Pure Ti	0.030	0.0230	0.0070	23.3
Ti-0.15%Pd	0.030	0.0235	0.0065	21.7
Ti-1%Pd	0.030	0.0250	0.0050	16.7

び Ti-1% Pd 合金の陰分極 Tafel の傾き b は、それぞれ、0.140, 0.050 および 0.050 になった。純チタンあるいは、Ti-Pd 合金上における水素発生反応機構を詳細に明らかにするためには、Tafel の傾きだけでなく次のパラメータ

$$(\partial \log i / \partial \text{pH})_E, (\partial E / \partial \log \theta)_{\text{pH}}, (\partial \log \theta / \partial \text{pH})_E$$

θ : チタン表面の吸着水素原子の被覆率

の値を求める必要があるが、本研究では、これらのパラメータは、測定しなかった。従って、チタンあるいは Ti-Pd 合金上における水素発生反応機構を明確にすることはできないが、表 3 に示した Tafel の傾きの実測値は、表 2 から、純チタンの場合には、(i), (ii), (v) あるいは (vi) の場合に相当し、(2) 式に示した水素イオン放電反応が律速であることを示唆するものと思われる。また、Ti-0.15% Pd 合金および Ti-1% Pd 合金については、表 2 の (iii) または (iv) の場合に相当し、再結合反応が電気化学的脱離反応が律速になっているものと推定される。

Ti-Pd 合金の陰分極 Tafel の傾きは 0.05 であったが、この値は、Hoare ら¹²⁾ および Schuldiner ら¹³⁾ によって得られた金属パラジウム上における水素発生反応の Tafel の傾きとほぼ同等である。このことから、Ti-Pd 合金上の水素発生反応は、合金元素としてのパラジウムが重要な役割を果たしていることがわかる。

脱気溶液中におけるカソード反応は、水素発生反応と考えられるが、今、純チタンと Ti-Pd 合金とについて同じ腐食速度を考えると、両者における水素発生反応速度（単位時間における水素発生量）も等しいとみなせる。前述の考察により、純チタン上では、水素イオン放電反応が律速で、水素分子が生成する反応である再結合反応や電気化学的脱離反応は、速いことが予想されるため、純チタン上の H_{ad} の停滞時間（停滞確率）は小さく、従ってこの H_{ad} を純チタンが吸収する確率は小さいものと思われる。

一方、Ti-Pd 合金では、 H_{ad} の再結合反応が電気化

学的脱離反応が律速と推定されるので（放電反応は速い）、Ti-Pd 合金上における H_{ad} の停滞時間（停滞確率）は、大きいことになる。従って、Ti-Pd 合金は、 H_{ad} を吸収する確率が大きいばかりでなく、Ti-Pd 合金上には、経時的にパラジウムの濃縮が起こること¹⁴⁾、そしてこのパラジウムは、水素吸蔵能力が著しく大きいこと¹⁵⁾などを併せて考えると、図 8 に示したように、脱気溶液中では、純チタンより Ti-Pd 合金の方が水素吸収率が多いという事実を理解できる。

大気平衡溶液の場合には、カソード反応は、溶存酸素の還元が主になり、副反応として水素発生反応が同時に起こる。図 6 に示した陰分極曲線から、純チタン、Ti-0.15% Pd 合金および Ti-1% Pd 合金のカソード総電流密度 i_{total} を仮に 0.03 mA/cm² とした場合の溶存酸素還元電流 i_{O_2} と水素発生電流 i_H を求めると表 4 のとおりになった。（ i_H の求め方は、次のとおりである。図 6 より純チタンの陰分極曲線で、 i_{total} が 0.03 mA/cm²

Fig. 10. Change in amount of hydrogen absorbed by pure titanium and Ti-0.15% Pd alloy immersed in molten urea at 200°C.

に相当する電位は、 -0.41 V になる。次に、Tafel の直線を貴側へ外そうして、 -0.41 V との交点を i_H とした。さらに $i_{\text{total}} = i_{O_2} + i_H$ として、 i_{O_2} を求めた。表 4 より明らかなごとく、チタン中のパラジウム含有量が大きい程、 i_H は小さくなるが、 i_{O_2} は、逆に大きくなった。これは、チタン中のパラジウムが溶存酸素の還元過電圧を低減させる効果¹⁶⁾を有しているためと考えられる。すなわち、溶液中に溶存酸素が存在する場合には、パラジウムの作用により、溶存酸素の還元反応が促進される結果、水素発生反応が抑制されるため、図 9 に示したごとく、脱気溶液中より大幅に水素吸収量が低下するとともに、純チタンより Ti-Pd 合金の方が、わずかながら水素吸収量が少なかったものと考えられる。また、図 7 に示したように、Ti-Pd 合金は、その自然電位が、経時的に貴になるので、ますます水素を吸収し難くなる傾向が強くなるものと予想される。

図 10 は、実機における Ti-Pd 合金の適用例である。すなわち、 200°C の溶融尿素を取扱うチタン製反応塔に、空気を吹込み、溶液中の酸素を富化した結果、Ti-Pd 合金の水素吸収量は、3 年間で約 700 ppm であり、純チタンの水素吸収量 35,000 ppm/3 年間の約 1/50 に低減することができた。

5. ま と め

HCl 溶液中において不働態にある Ti-Pd 合金の水素吸収現象を純チタンと比較しながら検討し、水素吸収現象におけるパラジウムの役割について考察した。得られた結果は、次のように要約される。

(1) Ti-Pd 合金は、純チタンに比べて、不働態域にある HCl 濃度が高く、同一 HCl 濃度では、水素吸収量も少ない。

(2) 純チタンと Ti-Pd 合金の水素吸収量を同一の腐食速度で評価すると、脱気溶液中では、Ti-Pd 合金の方が吸収量が大きい。すなわち、水素吸収率が大きい。しかし大気平衡溶液中では、Ti-Pd 合金および純チタンとも脱気溶液中に比べて大幅に水素吸収量が低下する。しかも、Ti-Pd 合金の方が、わずかながら、水素吸収量が

少ない。

(3) これらの水素吸収現象におけるパラジウムの役割としては、パラジウムは、酸溶液中においてチタン表面に濃縮し、表面に吸着する水素原子を多くする作用をするとともに、その水素吸蔵能が大きいことにより、脱気溶液中では、チタンの水素吸収率を大きくするものと推定される。一方、大気平衡溶液中では、パラジウムは、溶存酸素の還元反応を促進するため、間接的に水素発生反応を抑制し、表面に吸着する水素原子の量を少なくすることにより、水素吸収を抑制するものと考えられる。

(Received July 18, 1980)

文 献

- 1) M. Stern and H. Wissenberg: *J. Electrochem. Soc.*, **106**, No. 9, 759 (1959).
- 2) M. Stern and C. R. Bishop: *Trans. ASM*, **52**, 239 (1959).
- 3) 下瀬高明, 高村 昭: 日本金属学会誌, **29**, 416 (1965).
- 4) 下郡一利, 佐藤広土, 泊里治夫: 日本金属学会誌, **42**, No. 6, 567 (1978).
- 5) ASTM B 265-78.
- 6) J. B. Cotton: *Chem. Eng. Prog.*, **66**, No. 10, 57 (1970).
- 7) 武川哲也: チタニウム協会耐食性分科会資料, 昭和 48 年 10 月 15 日 (東京).
- 8) 高村 昭, 山形敏明: チタニウム・ジルコニウム, **15**, No. 8 192 (1967).
- 9) JIS H 1696
- 10) J. O'M. Bockris and S. Srinivasan: *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 844 (1964).
- 11) 川嶋朝日, 橋本功二, 下平三郎: 日本金属学会誌, **38**, No. 6, 553 (1974).
- 12) J. P. Hoare and S. Schuldiner: *J. Electrochem. Soc.*, **102**, No. 8, 485 (1955).
- 13) S. Schuldiner and J. P. Hoare: *J. Electrochem. Soc.*, **103**, No. 3, 178 (1956).
- 14) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤広土, 泊里治夫, 青木啓: 神戸製鋼技報 R & D, **27**, No. 3, 55 (1977).
- 15) 白鳥 一: 電気化学, **29**, 765 (1961).
- 16) J. O'M. Bockris: *J. Electroanal. Chem.*, **11**, 350 (1966).