放電焼結 Ti-Pt 合金の耐食性

伊勢 理*† 女川 淳* 後藤 隆夫*
石井 信雄** 堀川 孝志**

*東北学院大学工学部

**石福金属興業株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 5 (1995), pp. 554-558

Corrosion Resistance of Titanium-Platinum Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering

Osamu Ise*, Jun Onagawa*, Takao Goto*,
Nobuo Ishii** and Takashi Horikawa**

*Faculty of Engineering, Tohokugakuin University, Tagajo

**Ishifuku Metal Industry Co., Ltd.,

The microstructure and corrosion resistance of Ti-Pt alloys prepared from Ti and Pt powders by the Spark Plasma Sintering (SPS) method was investigated. The microstructure of SPS's specimens were observed by scanning electron micrographs and X-ray diffraction patterns. Pt phases were dispersed in the Ti matrix, and a few intermetallic compounds of Ti-Pt were formed around the Pt phases. The corrosion behavior of SPS's specimens were evaluated by potentiostatic polarization measurement in a 5 mass% HCl solution. The Pt and Ti₃Pt phases may be responsible for high corrosion resistance, and the cathode reaction on Pt phases keeps passive state Ti. Therefore, the Ti matrix becomes appreciably more passive compared with the arc melted Ti-Pt alloys. In this method, the corrosion resistance was improved by adding only a few mass% of Pt.

(Received November 9, 1994)

Keywords: spark plasma sintering, titanium, platinum, corrosion resistance, potentiostat, platinum dispersed in titanium

I. 緒 言

Tiの耐食性が、PtやPdの接触または添加により向上することは良く知られている⁽¹⁾⁽²⁾。その方法は、Ti表面にPtを析出させたり、PdOやTiO₂をコーティングする⁽³⁾⁽⁴⁾表面処理法と、TiにPt等を合金化する溶解法、とがある。また、熱間静水圧成形法等を応用して粉末焼結法によって素材を添加、高密度の材料を得る方法がある。

本実験では、新たに開発された放電プラズマ焼結機を利用して、Ti粉末にPt粉末を分散させた粒子分散型の合金を作製した。放電プラズマ焼結法(Spark Plasma Sintering: 以下、SPS法という)は、加圧した粉体にパルス電圧を加えて大電流を流し、その際、粒子間隙に発生した放電プラズマを利用して焼結する粉末冶金法の一つで、その原理は1930年に米国で提案された通電焼結にあり、日本における1965年以降の改良研究により実用化に至ったもので、次のような特徴がある。

- ① 短時間で焼結が可能である。
- ② 低温で焼結でき、素材の特性を損なわない。

- ③ 均一に焼結することが容易である。

本研究では特に、素材の特性を損なわないという利点に着目し、Tiに添加したPtが粒子状に分散する、粒子分散型合金を試作して、その組織および耐食性について調べた。

II. 実験方法

1. 試料作製

Ti粉末は、東邦チタニウム(株)製の粒径150 μm以下(#100 under)、純度99.6%以上、添加するPt粉末は石福金属興業(株)製の粒径2 μm以下、純度99.9%以上、のものを使用した。これらの素材粉末は透過式混合器のマイクロ形を用い、回転速度1 s⁻¹、時間600 sで混合した。混合した粉末20 gをカーボン型内に充填、40 MPaで加圧し、SPS法により4×10³ A、5 V、数msのパルス電圧を用いて段階的に電流を流し、Arガス雰囲気中で焼結を行った。焼結中の、試料温度の上限設定は、Pt粉末を合金させずに残すためTiの変態点以下の800℃と設定、この場合、通電開始後約10 minで設定温度に到達、ここで通電を止め自然冷却した。これらの条件により、試料内部に数μm程度の気孔しかなく、化合物の生成が極めて少ない試料が得られた。

† 東北学院大学大学院生

Pt 添加量は、0.01 mass% の微量量から行った予備実験により、0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0 mass% (以下においても mass% とする) とした。

2. 組織観察および化合物の特定

作製した試料(直径 30 mm, 高さ 5 mm の円盤状)をカッターで一辺 5 mm の立方体に切断した後、この一面を、エメリーパーペーパーおよび 0.3 μm アルミナによる羅紗研磨で研磨した。これらの試料について走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて金属組織を観察、二次電子像(SEI)および反射電子組成像(BEI)を得た。さらにエネルギー分散型 X 線分析装置を用いて元素分布図(EDS-map)を得た。また、試料中に生成された化合物の種類を特定するため、CuK α 線を用いて X 線回折実験を行った。

3. 電気化学的試験

耐食性の評価には、定電位電解法でポテンシオスタットを用い

て分極曲線を得た。電解液には 5 mass% HCl 溶液を使用し、基準電極に飽和甘汞電極(SCE)、対極に Pt 電極を用い、液温 25°C, 走査速度 0.124 V/min で分極曲線を得た。試料は導線を接続したのち、観察面以外をレジンで被覆した。測定は、研磨した試料を室温大気中に 5 min 放置した後、電解液に試料を浸けた直後から、試料電位 -1.0 V より素早く開始した。

4. 熱処理

金属組織と耐食性の関係を検討するために、SPS 法により製作した試料を石英管に真空封入し、750°C で 10 h ごとに焼鈍、そのたびに組織観察、X 線回折、電気化学的試験を行った。

III. 実験結果および考察

1. 組織

Fig. 1 に示した Pt 添加量 10% の試料の SEI, および BEI

Fig. 1 SEM micrographs of SPS 10%Pt-Ti alloy (a) SEI $\times 100$, (b) SEI $\times 1000$, (c) BEI $\times 1000$ and 40 h heat treatmented SPS 3.0%Pt-Ti alloy (d) BEI $\times 1000$.

Fig. 3 The pressure variation curves of aluminum borate whiskers and alumina short fiber during infiltration.

Fig. 4 Effect of pre-heat temperature of aluminum borate whisker preform on the curve of pressure variation.

2. 加圧含浸材料の組織

9A2B-21 と Al-22 に、アルミニウムを加圧含浸させた時の断面状況を Fig. 5 に示す。加圧前に、高さ 40 mm あったプリフォームは、加圧後にプリフォームの中央部の高さが 31.3 mm, 37.1 mm, と圧縮変形を受けて低くなっており、ホウ酸アルミニウムの方が圧縮されていた。また、9A2B-25 の予熱温度毎の複合材断面状況を Fig. 6 に示す。予熱温度が 933 K

Fig. 5 Appearance of deformed preforms after pressure infiltration with molten aluminum: (a) $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, (b) Al_2O_3 .

のプリフォーム高さは 31.1 mm まで圧縮変形しているが、溶湯はプリフォームの底部まで浸透していた。しかし、673 K 以下の予熱温度では途中でアルミニウムの溶浸が停止した。その距離は 673 K が 20.5 mm, 473 K が 6.3 mm, 303 K が 4.0 mm であった。また、Fig. 7 は 9A2B-21 および Al-22 にアルミニウムが含浸した時のプリフォーム表面付近の光学顕微鏡組織写真を示す。ホウ酸アルミニウムウイスカは黒く斑点状にみえる。アルミナ短繊維では繊維が明確に認められ、繊維径の大きいことがよく分かる。

3. 硬さ測定

浸透深さとビッカース硬さの関係を Fig. 8 および Fig. 9 に示した。ホウ酸アルミニウムの硬さは、浸透初期の表面近傍では一定であるが、ある浸透距離から上昇を開始している。硬さが表面の一定値から上昇開始点までの距離は、 V_f が 21%, 25%, 30% の順で 12 mm, 14 mm, 20 mm となっており、 V_f が高いほどその距離は大きくなっている。硬さ上昇開始後は、浸透距離が大きくなるほど硬さは増加していく。しかし、アルミナでは明確な硬さの上昇開始点は認められなかった。また、凝固現象を伴う場合についてはプリフォームの予熱温度が低いほど硬さの上昇開始点距離は小さくなり、硬さ増加は非常に大きくなっている。

IV. 考 察

1. 浸透開始圧力

Fig. 3 のホウ酸アルミニウムの実験において、加圧開始直後に急な圧力上昇があり、 V_f が大きくなるほど、その圧力が高

Fig. 6 Appearance of deformed preforms after pressure infiltration with molten aluminum at each pre-heat temperature of $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

くなる傾向がある。これは、供試材のホウ酸アルミニウムウイスカとアルミニウム溶湯との濡れ性による浸透開始圧力、およびプリフォーム中の空気層の背圧が、圧力上昇の原因と考えられる。プリフォーム浸透開始圧力 $P_c^{(15)}$ は式(1)で表される。

$$P_c = \frac{4V_f \gamma \cos \theta}{d_f(1 - V_f)} \quad (1)$$

ここで、 γ : 融体表面張力、 θ : 繊維と融体間接触角、 d_f : 繊維直径である。また、空気の背圧は前報⁽⁹⁾で述べたようにダルシーの法則により算出することができる。濡れ性による浸透開始圧力と空気の背圧の合計は、接触角を 160° ⁽¹⁶⁾、融体表面張力を $0.893 \text{ Pa} \cdot \text{m}$ ⁽¹⁷⁾ として計算すると、 V_f が 21%, 25%, 30% の順で各々 1.1 MPa, 1.4 MPa, 1.9 MPa となる。実験値は、約 2 MPa, 3 MPa, 4 MPa であり、計算値に比べ約 2 倍の値であった。これは、実験での溶湯の浸透速度が速いため、浸透開始圧力 P_c が計算値以上に大きくなっていることも考えられる。また、アルミナの浸透開始圧力と空気の背圧を計算すると 0.3 MPa と、非常に小さい値であり、実験では明確な圧力上昇が現れなかったと考えられる。

2. 含浸現象の解析のための条件

プリフォームにアルミニウム溶湯が浸入する流路を非円形管

Fig. 7 Microstructures of composites obtained at the location near the preform surface: (a) $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (V_f : 21%), (b) Al_2O_3 (V_f : 22%).

Fig. 8 Relationship between infiltration distance and Vickers hardness of composites.

とし、パンチ速度を 10 mm/s としてレイノルズ数を計算すると、 $9\text{Al}_2\text{B}-21$ は 0.11, $\text{Al}-22$ は 0.35 となり、1 より小さくなる。したがって、ダルシーの法則を適用することができると思われる。そこで、ダルシーの法則の微分型と連続の式は次のようである。

分極特性をみると SPS 法試料は Pt に類似する。アーク溶解法は Ti に近い分極曲線を示し、Ti と比べて -0.9 V のカソード電流、 1.7 V のアノード電流に Pt 添加の効果が見られる。

すなわち、SPS 法では微量な添加でも試料表面に Pt 相を分散できることで、Pt、Pt 化合物のカソード反応により高耐食性を保つため、Pt に近い分極曲線が得られる。アーク溶解法でも同様の機構で高耐食性を保つが、添加された Pt は Ti_3Pt となって均一に拡散し、表面に十分な量がないため、また今回の試験条件では、一旦、電解液中に溶出した Pt が、試料表面で濃縮⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾される時間がなかったため、分極曲線は Ti に近く、わずかな改善効果に止まったと考える。

追加実験により SPS 法で添加量を 0.5% 以下にした試料を製作し、分極試験を行うと、添加量の減少と共に分極曲線は次第に Ti に近づき、 0.1% Pt でアーク溶解法 1.0% とほぼ同じ分極曲線となる。

N. 総 括

放電プラズマ焼結法 (SPS 法) により、Ti の耐食性改善を目的として Pt を添加した試料を製作し、その効果を検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) SPS 法では、粉末粒子の表面付近のわずかな部分が溶融し、圧着するので、 0.5% Pt 程の微量な添加でも、試料表面に Pt 相を分散して存在させることができる。

(2) SPS 法により製作した試料では、アーク溶解法による試料の $1/10$ の Pt 添加量で、同等の耐食性改善効果が得られた。

(3) SPS 法により製作した試料では、 $1\sim 3\%$ の Pt 添加で、大きな耐食性改善効果が現れ、それ以上の添加によっては、添加量に見合う耐食性の改善効果は現れない。

(4) SPS 法により溶融した Ti と Pt の接触部分では、 TiPt 、 Ti_3Pt 、 TiPt_3 等の化合物を形成する。化合物の中では、 TiPt の耐食性が劣っているが、焼鈍により TiPt を Pt と共晶状態にすることで、耐食性改善効果の喪失を防止できる。

(5) SPS 法により製作した試料の耐食性の改善効果は、主として Pt と化合物のカソード化による。十分な焼鈍により試料に存在する Pt が Ti_3Pt となった場合、同じ面積での耐食性改善効果は減少するが、試料表面の Pt 組織の増加により、全体的な耐食性は僅かに良くなる。

文 献

- (1) M. Stern and H. Wissenberg: J. Electrochem. Soc., **106**(1959), 759.
- (2) 西村秀雄, 平松剛毅: 日本金属学会誌, **21**(1957), 465.
- (3) T. Fukuzuka, K. Shimogori, H. Satoh and F. Kamikubo: *Titanium '80 Science and Technology*, (1980), 2631.
- (4) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤広土, 上窪文生: 神戸製鋼技報 **32**(1982), 32.
- (5) N. T. Thomas and K. Nobe: J. Electrochem. Soc., **119**(1972), 1450.
- (6) Eugene. J. Kelly: J. Electrochem. Soc., **126**(1979), 2064.
- (7) Eugene. J. Kelly: J. Electrochem. Soc., **123**(1976), 162.
- (8) 黄 雲碩, 虫明克彦, 増子 昇: 日本金属学会誌, **52**(1988), 670.
- (9) R. D. Armstrong, R. E. Firman and H. R. Thirsk: Corros. Sci., **13**(1973), 409.
- (10) 宮城政和, 佐藤幸弘, 水野利昭, 沢田重政: 日本金属学会誌, **44**(1980), 1060.