放電プラズマ焼結により作製した 白金族元素添加チタン合金の耐食性

女川 淳* 後藤隆夫* 佐藤義行*† 伊勢 理*†
石井信雄** 堀川孝志** 澤田圭祐** 長谷川浩一**

*東北学院大学工学部応用物理学科

**石福金属興業株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 10 (1998), pp. 939-944

Corrosion Resistance of Titanium-M(M=Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering

Jun Onagawa*, Takao Goto*, Yoshiyuki Sato*†, Osamu Ise*†,
Nobuo Ishii**, Takashi Horikawa**, Keisuke Sawada** and Kouichi Hasegawa**

*Faculty of Engineering, Tohokugakuin University, Tagajo 985-8537

**Ishifuku Metal Industry Co., Ltd., Tokyo 101-0047

The present study was conducted in order to analyze the microstructure and corrosion resistance of Ti-M(M=Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) alloy prepared from titanium and M powders using spark plasma sintering (SPS). The microstructure of SPS's specimens were observed by scanning electron microscope and X-ray diffraction. Corrosion resistance was determined by measuring the potentiodynamic polarization at a scanning speed of 0.124 V/min using a 5 mass% HCl solution open to air at 25°C. For this measurement, each specimen was scanned beginning at a potential of -1.0 to +2.0 V(SCE), and potential approached noble.

The microstructure observed that the SPS alloys were the particle dispersion type, with added element phases dispersed in the Ti matrix.

Most of the added elements (Ru, Rh, Pd, Pt) formed Ti-M intermetallic compounds on the border between the Ti matrix and added element phase.

Low dispersion of the added element phase reduces the current density in the cathodic area of the SPS alloy polarization curves, and the current density may also decrease if several compounds are generated. Compared to other Ti-M alloys, the current density of Ti-Ir is low because the dispersion is low and that of Ti-Pt is low because several compounds are generated.

Since the active area of the Ti-M(Ru, Rh, Pd, Pt) compound phase is 0 to 1 V(SCE), the compounds increase the current density in the anode area. In the Ti-Pd and Ti-Pt alloys, corrosion marks were observed where the TiPd and TiPt phases were eluded. The Ti-Ir alloy generates no compounds and its current density in the anode area is smaller than those of other Ti-M alloys.

Consideration about Ti-M alloys prepared using SPS is that added element phases are dispersed in the Ti matrix as smaller particles and, moreover, no Ti-M compounds are generated. If Ti-M intermetallic compounds are generated, raising the SPS temperature disperses the compounds into the Ti matrix and reduces the related active area, reducing the corrosion resistance.

(Received March 4, 1998; In Final Form August 20, 1998)

Keywords: spark plasma sintering, titanium based alloy, elements of the platinum group, potentiostat, corrosion resistance

I. 緒 言

Tiは酸素が存在する環境では、表面にすばやくTiO₂などの不働態皮膜を形成することで高い耐食性を示す。しかし、水中など十分に酸素と結合できない環境で不働態皮膜が欠損

されると、その箇所からTiの溶出が進行する。このような環境におけるTiの耐食性は、Pt族元素の添加や接触により向上することは良く知られている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。Tiへ他の金属元素を添加した効果については、局所的電子状態によるモデルより論じられており、フェルミ準位における電子空孔数が多いほど添加元素近傍に電子が局在しやすく、フェルミ準位が高いほど局在した電子が水素イオンに放電しやすいためにカソード反応が活発化し、これにより不働態皮膜が形成されやす

† 東北学院大学大学院生(Graduate Student, Tohokugakuin University)

くなるといわれる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。現在は、溶製法により Ti-Pd 耐食性合金が実用化されている⁽⁷⁾。

粉末冶金技術は溶製法に比べて、製造行程の簡略化などいくつかの面において優れている一方、エネルギー効率が低いという問題がある⁽⁸⁾。放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering: 以下、SPS という)法は、加圧した粉体にパルス電圧を加えて大電流を流し、その際に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技術であり、短時間で焼結が可能であり、製造行程の省エネルギー化が図られるなどの点から、近年は工業的な実用化に向けて研究が進められている⁽⁹⁾。先の報告において著者等は、SPS 法によって Ti に Pt を添加した合金の非酸化性環境における耐食性について、アーク溶解法や従来の焼結法によって作製した Ti-Pt 合金と比較しながら、SPS Ti-Pt 合金の特長や問題点について示した⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。そこで問題となったのは、SPS によって形成された TiPt がアノード域における低電位で溶出し、添加元素相が欠落するという、溶製法ではみられない現象であった。本研究では、前報に続き放電プラズマ焼結機を使用して、Ti 相中に添加した Pt 族元素の相が粒子状に分散する粒子分散型 Ti-M (M=Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 合金を作製し、生成する組織の変化と耐食性との関係から、SPS によって Ti 基耐食性合金を開発する場合の問題点を提起し、その解決法について検討した。

II. 実験方法

1. 試料作製

Ti 粉末は、粒径 150 μm 以下 (#100 under)、純度 99.6 mass% 以上、添加する Pt 族金属の粉末は、粒径数 μm 、純度 99.9 mass% 以上のものを使用した。これらは実用化を意識して特に粒径などをそろえることなく、日常的に入手できるものを用い、また Os は毒性があるため省いた。それぞれの試料の添加量は、原子比として 0.1, 0.2, 1.0, 2.0 mol% (以下においても mol% とする) とした。素材粉末は透過式混合機のマクロ型を用い、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 機(住友石炭鉱業株式会社 DR. SINTER Model SPS-3.20MK-II)により、5 V、数 ms のパルス電圧を用いて段階的に電流を $4 \times 10^3\text{ A}$ まで上げながら流し、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、Ti の変態点以下の 800°C と設定、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 程度の気孔を含む、密度 98% 以上の試料が得られた。一部試料は、試料温度の上限設定を 1100°C および 1500°C でも作製した。

これらの SPS 試料を石英管に真空封入し、750°C で 1 h, 5 h, 10 h から最長 40 h までの焼鈍を行いながら、金属組織の変化と耐食性の関係を検討した。

2. 組織観察および結晶構造解析

作製した試料(直径 30 mm、高さ 5 mm の円盤状)をカッターで 5 mm 角の立方体に切断したのち、その一つの面にエメリー紙研磨、羅紗研磨を行い、これを観察面とした。このような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し、二次電子像(SEI)および反射電子像(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、結晶構造解析のため、Cu K α 線を用いた 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、電位走査法でポテンシオスタットを用いて動電位分極曲線を得た。電解液には 5 mass% HCl 溶液を使用し、基準電極として飽和甘汞電極(SCE)を用いた。以下、電位はすべて SCE を基準とした値である。対極として Pt 電極を用い、液温 25°C、走査速度 0.124 V/min で貴側に走査し、試料電位 -1.0 V より 2.0 V までの分極曲線を得た。測定は、試料を研磨したのち室温大気中に 5 min 放置し、電解液に試料を浸けた直後から素早く開始した。

III. 実験結果および考察

1. 組織

Fig. 1 は、Pt 族元素を 1.0 mol% 添加した試料の SEI 写真である。EDS-map の観察から判断すると、いずれにおいても、灰色の Ti 相中に白色の添加元素相が粒子状に分散している。Fig. 1(a) は添加元素が Ru の場合である。この試料の X 線回折線図では、Ti および βTi 、TiRu と Ru のピークがみられた。試料を焼鈍すると TiRu や βTi 相の回折線のピークが高くなり、SEI では Ti 相と添加元素相との境界に暗灰色の相が観察された。これらのことから、SPS では、TiRu や βTi が、Ti や Ru と共晶状態で存在し、一部の Ru は Ti 相中に拡散したと考えられる。

Fig. 1(b) の Rh は、Ru と同様の実験結果が得られたことより、Ru の場合と同様の組織構造と考えられる。

Fig. 1(c) の Pd では、灰色の Ti 相と白色相との境界に明灰色の相が観察された。X 線回折線図では、Ti および βTi 、TiPd、Ti₂Pd 等のピークが認められた。すなわち、添加された Pd は、Ti-Pd 化合物と Pd が拡散固溶した Ti 相との共晶体を形成したと考えられる。このように SPS では、Ti と Pd は化合物を形成し、一部の Pd は Ti 相中へ拡散したと考えられる。

Fig. 1(f) は、Pd を添加した試料を 750°C で 2 h 焼鈍したものである。Fig. 1(c) と比べ明灰色の相が増加している。X 線回折線図では、 βTi 相や TiPd のピークが SPS 試料に比べて減少し、Ti₂Pd のピークが高くなった。また SPS の設定温度 1100°C で作製した試料の添加元素相は明灰色の相のみが観察され、X 線回折線図は、800°C に比べて βTi 相のビ

Fig. 1 SEM micrographs of SPS Ti-1.0 mol%M alloys where M is (a) Ru, (b) Rh, (c) Pd, (d) Ir, (e) Pt and (f) Pd annealed at 750°C for 2 h, respectively.

ークが高く、化合物相のピークは低くなった。さらに 1500°C のものでは β Ti のピークがより高く、化合物相のピークはより低くなった。

Fig. 1(d) は添加元素が Ir の場合である。この試料の X 線回折線図では、Ti と Ir のピークのみがみられたので、Ir は Ti 相中にあまり拡散せずに、多くの Ti と Ir は素材の状態を保ったまま結合していると考えられる。試料を焼鈍すると TiIr_3 や β Ti 相の回折線が現れるので、SPS では、Ti と Ir は化合物を形成しないか形成しても極微量であると考えられる。

他の試料と比較すると、Ti 相中に分散している Ir の粒子は大きい。これより、素材粉末を SEM 観察すると、Ir 粉末の大きさは他と同等であるものの、10 μm 程に凝集しているものが多く、混合しても分離しにくいと考える。

Fig. 1(e) の Pt では⁽¹⁰⁾、灰色の Ti 相と白色相との境界に明灰色の相が観察された。X 線回折線図では、Ti および Pt, Ti_3Pt , TiPt , TiPt_8 等のピークが認められた。すなわち、添加した Pt は、Pt や Ti-Pt 化合物との共結晶を形成したと考えられる。

2. 分極特性

Fig. 2 は、Ti に Pt 族元素を 0.1% 添加した試料の分極曲線である。カソード域の電流密度は、Ti-Rh 合金で大きく、それに Ti-Ru 合金と Ti-Pd 合金が続く。それらに対して Ti-Pt 合金と Ti-Ir 合金は小さい。カソード反応が促進されるには、Ti 相中に M (M=Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 粒子が小さく分散することが必要と考えられる。Ti-Ir 合金では 1 個の合金粒

Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of SPS Ti-0.1% M alloys measured in a 5 mass% HCl solution open to air at 25°C.

子が大きく粒子間距離が離れており、Ti 相中への Ir 原子の拡散固溶も、ほとんどみられない。実験によると、SPS 試料においては添加粒子間距離が 100 μm までカソード電流が増加する傾向があり、100 μm 以下になるとほぼ一定となる。このような状態とするためには、Ti-Ir 合金は 1.0% 以上の添加が必要であった。また、Ti-Pt 合金や Ti-Pd 合金では化合物の生成が多くなると化合物の影響を受けてカソード電流が小さくなる傾向を示した。

アノード域においては、 -0.4 V から -0.3 V 付近にアノード電流ピーク (不働態化電流密度) が現れ、 -0.2 V 付近で不働態化した後、Ti-Ru 合金や Ti-Rh 合金は 0.5 V 付近に nadir かな山のピークを持つ。Ti-Pd 合金は 0.5 V 付近に、また Ti-Pt 合金は 0.9 V 付近に比較的明瞭な山を形成し、Ti-Ir 合金は特に山を形成しない。その後 1 V 過ぎから nadir かな電流密度の増加がみられる。

Fig. 3 は、純 Ti と添加元素単体金属、およびアーク溶解法により作製した Ti-0.1%Pd 合金の分極曲線である。純 Ti の分極曲線には -0.4 V 付近にアノード電流ピークが現れ、 -0.2 V 付近で不働態化のあと、 1 V 過ぎに活性域が観察される。白金族元素の分極曲線には -0.2 V 付近にアノード電流ピークが現れ、 0 V 付近で不働態化のあと、 1 V 過ぎから酸素発生域に入る。アーク溶解法による Ti-0.1%Pd 合金は、Ti 相中に Pd が分散固溶しており、分極曲線は -0.4 V 付近

にアノード電流ピークが現れ、 0 V 付近で不働態化のあと、 1 V 過ぎから nadir かな電流密度の増加がみられる。

これより Fig. 2 と Fig. 3 を比較すると、アノード域における電流密度は、純 Ti や添加元素単体金属では 0 V から 1 V において特に活性域を持たないことより、SPS による Ti-M (M=Ru, Rh, Pd, Pt) 合金の場合は、生成された化合物相が 0 V から 1 V に活性域を持つと考えられる。Ti-Ru 合金や Ti-Rh 合金を焼鈍して化合物相を増加させると、電流密度がより上昇することから 0.5 V 付近における nadir かな山のピークは、TiRu や TiRh に関わる活性域と考えられた。これらの合金においては分極試験をくりかえしながら試験面を SEM 観察しても、選択的に腐食を受けた跡は認められなかった。Ti-Pd 合金に分極試験をくりかえしながら試験面を SEM 観察すると Fig. 1(c) に示した明灰色の相に腐食痕を認め、分極試験を続けると、やがて明灰色や白色の相はすべてが溶出した。腐食痕が生じた試料の X 線回折線図では、TiPd に関わるピークが減少していくことから、 0.5 V 付近の活性域は TiPd に関わるものと考えられた。Ti-Pt 合金の 0.9 V 付近における活性域は TiPt に関わるものである⁽¹⁰⁾。

アノード域における電流密度や不働態域から⁽¹²⁾各試料の耐食性を比較すると、最も電流密度が大きいのは Ti-Rh 合金であり、Ti-Ru 合金、Ti-Pd 合金、Ti-Pt 合金がそれに続き、Ti-Ir 合金の電流密度が最も小さく、広い不働態域を持っている。電流密度が大きな合金には、それぞれ化合物相の活性域があり、この影響によって分極曲線が持ち上げられていると考えられた。

3. 焼結温度と分極特性の変化

Fig. 4(1) は Ti に Pd を 2.0% 添加し、SPS 温度の上限設定を、 800°C 、 1100°C 、 1500°C で作製したもの、および SPS 800°C で作製した試料を 750°C で 1 h および 10 h 焼鈍した試料のアノード分極曲線である。焼鈍を行ったり、SPS の設定温度を高くすると、化合物相に関わる 0.5 V のピークが低くなり、腐食痕も観察されなくなる。 1500°C で作製した試料の分極曲線は、アーク溶解法により作製した Ti-0.1%Pd 合金とはほぼ同様な傾向を示した。

これらは、焼鈍や SPS 温度設定を高くするに従って、化合物相が Ti 相内に拡散していく効果と考えられる。カソード域においては、焼鈍 10 h で電流密度が減少する他、すべての分極曲線はほぼ同様な傾向であった。

Fig. 4(2) は Ti に Pt を 2.0% 添加した、(1) の Pd 添加合金と同様な分極曲線である。焼鈍によって化合物相に関わるピークが減少する効果⁽¹⁰⁾と同様な効果が SPS の温度設定を高くすることで得られた。ここでも 1500°C で作製した試料の分極曲線は、アーク溶解法により作製した Ti-0.1%Pd 合金とはほぼ同様な傾向を示した。

Ti-Ru および Ti-Rh は焼結温度を高く設定しても、TiRu や TiRh のピークが小さくなることはなく。焼鈍すれば化合物相の増加により 0.5 V のピークは高くなる。また Ti-Ir は

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of pure Ti, pure M and Arc Ti-0.1%Pd alloy measured in a 5 mass% HCl solution open to air at 25°C .

Fig. 4 Effects of SPS-temperature and annealing at 750°C on anodic potentiodynamic polarization curves of SPS Ti-2.0%M alloys measured in a 5 mass% HCl solution open to air at 25°C. (1) Pd, (2) Pt.

焼結温度を高く設定したり、焼鈍を行っても、特に分極曲線に変化はみられなかった。

4. 添加量と分極特性の変化

Fig. 5 は、Ti に Pt 族元素を 0.2% 添加した試料の分極曲線である。カソード域においては、0.1% 添加した試料よりカソード電流が増加し、Ir 添加試料の電流密度も大きくなり Pt 添加試料の分極曲線も他の元素を添加した試料の場合と類似の形状となる。アノード域においては、化合物相に関わる電流密度の増加がみられた。

Ti に対する Pt 族元素添加量を 1.0%, 2.0% と増加させると、カソード域の電流密度は、添加元素の電流密度に近づいていき、Ir 添加試料の分極曲線も他の元素を添加した試料の場合と類似の形状となる。アノード域の電流密度は、添加量の増加により化合物相が増加する影響を受けて、化合物相の関わるピークが高くなった。

IV. 総 括

放電プラズマ焼結 (SPS) 法により、Ti の耐食性改善を目的として Ti-M (M=Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 粒子分散型合金を作製し、それらの添加効果を比較検討した結果、以下のような

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of SPS Ti-0.2% M alloys measured in a 5 mass% HCl solution open to air at 25°C.

知見を得た。

(1) カソード域の電流密度は、Ti-Rh 合金が大きく、それに Ti-Ru 合金と Ti-Pd 合金が続く。それらに対して Ti-Pt 合金と Ti-Ir 合金は小さい。

添加元素相の粒子分散密度が、カソード域における電流密度に影響をおよぼす。分散密度が低いとカソード電流は小さく、粒子間距離が 100 μm までカソード電流は増加し、100 μm 以下ではほぼ一定となる。

また、化合物の生成が多くなると、カソード電流は小さくなる。

(2) アノード域の電流密度は、Ti-Ru 合金や Ti-Rh 合金が大きく、分極曲線も高い位置にあり、これに比べて Ti-Pd 合金、Ti-Ir 合金、Ti-Pt 合金は小さく、分極曲線も低い位置にある。しかし、Ti-Pd 合金や Ti-Pt 合金では SPS によって生成した化合物相が低電位で溶出し、これに伴って添加元素相が欠落する。Ti-Ir 合金の活性態電流ピークは試験した合金中で最も小さい。

(3) Ti への Pt 族元素 (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) の添加量を増加させると、カソード電流が増加し、アノード域においては、化合物相の増加に伴って化合物相に関わる活性域が大きくなり、アノード電流が上昇する。

(4) SPS の設定温度を高くすると、Pd や Pt の化合物相は Ti 相内に分散し、腐食痕も観察されなくなり、分極曲線

では、これに関わるピークが小さくなる。

以上のように、SPS Ti-M 合金を作製する際に考慮すべき点は、SPS によって生成した化合物相の耐食性である。問題となる化合物相が生成する場合は、SPS の設定温度を変化させることにより合金組織の調整を行うことが有効と考える。

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*, ASM, (1980), 2631.
- (4) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤広士, 上窪文生: 神戸製鋼技報, **32**(1982), 32.
- (5) 森下政夫, 筑田昌宏, 芦田喜郎, 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会誌, **54**(1990), 1369.
- (6) 森下政夫, 筑田昌宏, 芦田喜郎, 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 日本金属学会誌, **55**(1991), 720.
- (7) 河部義邦: まてりあ, **37**(1998), 20.
- (8) 原田幸明: まてりあ, **37**(1998), 42.
- (9) 鶴田正雄: 粉体工学会誌, **30**(1993), 790.
- (10) 伊勢 理, 女川 淳, 後藤隆夫, 石井信雄, 堀川孝志: 日本金属学会誌, **59**(1995), 554.
- (11) J. Onagawa, T. Goto, O. Ise, N. Ishii, T. Horikawa and K. Sawada: Mater. Trans., JIM., **37**(1996), 1699.
- (12) 日本金属学会(編): 金属便覧改訂 5 版(丸善), (1990), 181.