放電プラズマ焼結チタン合金の耐食性に及ぼす 焼結温度の影響†

女川 淳 佐藤 義行††

東北学院大学工学部応用物理学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 5 (1999), pp. 569-572
Papers from JIM Fall Meeting (1998)

Effects of Sintering Temperature on Corrosion Resistance of Titanium Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering

Jun Onagawa and Yoshiyuki Sato††

Faculty of Engineering, Tohokugakuin University, Tagajo 985-8537

The present study was conducted in order to analyze the effects of sintering temperature on the microstructure and corrosion resistance of Ti-M (M=Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) alloys prepared from titanium and M powders using spark plasma sintering (SPS). In addition, the practicality of the Ti-Ru alloy as a low-cost Ti alloy was discussed. The specimens were prepared at SPS temperatures of 800, 1100 and 1500°C. The microstructure of specimens were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction. The corrosion resistances of specimens were determined by potentiodynamic polarization measurement at a scanning speed of 0.124 V/min using a 5% HCl solution open to air at 25°C. Measurement was performed at a specimen potential of from -1.0 to 2.0 V and the potential approached noble.

At a low SPS temperature, SPS alloys show a particle dispersion microstructure, in which the added element phases and intermetallic compound phases are dispersed in the Ti matrix. These phases affect the corrosion resistance of the alloys. At a high SPS temperature, the added elements and compounds are diffused in the Ti matrix, causing the alloy to approach a solid solution microstructure and increasing the formation of metastable β Ti. In particular, at a high SPS temperature, in the Ti-Pt alloy increases slightly the amount of β Ti, whereas increases greatly the amount of Ti_3Pt . High SPS temperatures reduce the added element phases that serve as the cathodic pole, thus diminishing the cathodic current. In the anodic area, the reduction or dispersion of compound phases reduces the compound active region, thus diminishing the anode current.

Furthermore, high SPS temperatures produce similar polarization curves among Ti-M alloys, and provide SPS alloys having the same corrosion resistance equivalent to that of arc-melted alloys. Therefore, no problem is associated with the replacement of Pd with Ru.

(Received November 13, 1998; In Final Form January 11, 1999)

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

I. 緒 言

チタンは酸素が存在する環境では表面にすばやく不働態皮膜を形成することで、基本的に優れた耐食性を有している。チタン材料の耐食性合金としての課題は、隙間腐食や特殊な環境下における腐食を対象とした高性能化であり⁽¹⁾、これらにはTiへのPt族元素の添加効果が知られており⁽²⁾⁻⁽⁵⁾、溶製法によるTi-0.15Pd合金などが実用化されている。Ti-Pd合金は、コスト的に採用しにくい状況も少なくなく、比較的安価なRu添加チタン合金が開発されている。また、チタン

合金は、ステンレス鋼など他の耐食性合金と比べてプロセス経費が高いという問題がある⁽⁶⁾。

粉末冶金技術は「エコマテリアル化」の重要な手段であるが、従来の方法は溶製法などと比べプロセス経費は大幅な低減が見込まれるものの、焼結時のエネルギー使用量が大きい⁽⁷⁾。放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering: 以下、SPSという)法は、焼結エネルギーの大幅削減が期待でき⁽⁸⁾、工業化に向けた応用研究が進行している。著者らは、SPS法によって作製したチタン合金の耐食性について検討を行い、SPSチタン合金の問題点や⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、その実用化について論じた⁽¹¹⁾。これによれば、SPSチタン合金の特徴が耐食性合金として問題となる場合があり、この解決にはSPS温度を上昇させることが有効であるとした。本研究では、SPS法による高耐食性Ti-M(M=Ru, Rh, Pd, Ir, Pt)合金の

† 1998年9月30日日本金属学会秋期大会において発表
†† 東北学院大学大学院生(Graduate Student, Tohokugakuin University)

開発について, SPS 設定温度が組織と耐食性に与える効果を検討し, SPS 法による Ti-Ru 合金の実用化についても論じた。

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ず, 日常的に入手できるものを用い, また Os は毒性があるために省いた。それぞれの試料の添加量は, 0.1 および 2.0 mol% (以下においても mol% とする) とした。また, Ti-2.0%Ru-2.0%Pd および Ti-0.07%Ru-0.03%Pd も加えた。素材粉末は透過式混合機のマイクロ型を用い, 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-3.20 MK-II) により, Ar ガス雰囲気中で 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, 焼結した。焼結温度の上限設定が, 800°C, 1100°C および 1500°C で試料作製した。通電開始後約 10 min から 20 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。

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, その一面にエメリー紙研磨, 羅紗研磨を行い, これを走査型電子顕微鏡 (SEM) による二次電子像 (SEI) および反射電子像 (BEI) で観

察した。またエネルギー分散型 X 線分析装置による元素分布図 (EDS-map) を得た。結晶構造解析は, $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた X 線回折実験を行った。

3. 電気化学的試験

耐食性の評価は, ポテンシオスタットを用いた電位走査法で描いた動電位分極曲線から行った。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 放置した後を開始した。

III. 実験結果および考察

1. 組織

組織観察は Ti-2%M 合金で行った。Fig. 1(a) は SPS 800°C で作製した Ti-Ru, Fig. 1(b) は SPS 1500°C で作製した Ti-Ru である。SPS 800°C では, Ti 相中に Ru が粒子状に分散する粒子分散型合金である⁽¹¹⁾。SPS 1500°C では, Ru の多くは Ti 相中に拡散し, 一部が粒子状に残存し, αTi -粒界 βTi 組織が観察された。X 線回折線図では, SPS 800°C で作製した Ti-Ru には, Ti, Ru, βTi および TiRu のピークがみられ, SPS 1100°C, 1500°C で作製した Ti-Ru では, Ru のピークは消滅し, SPS 温度が高いほど βTi のピークは高く, TiRu のピークは低くなった。これらのことから, SPS 温度を高くすると Ti の一部は βTi となり, Ti 相中に Ru や TiRu が拡散して, 準安定 βTi が形成されたと考えられる。

Ti-Rh は, Ti-Ru と同様の実験結果が得られたことから, Ti-Ru と同様の組織構造と考えられる。

Fig. 1 SEM micrographs of SPS Ti-2.0 mol%M alloys where M is (a) Ru by SPS 800°C, (b) Ru by SPS 1500°C, (c) Pd by SPS 800°C, (d) Pd by SPS 1500°C and (e) SPS Ti-2.0%Ru-2.0%Pd by SPS 1500°C.

Fig. 1(c)はSPS 800°Cで作製したTi-Pd, Fig. 1(d)はSPS 1500°Cで作製したTi-Pdである. SPS 800°Cでは, Ti相中にTi-Pd化合物が粒子状に分散する粒子分散型合金である⁽¹¹⁾. SPS 1500°Cでは, Pdの多くはTi相中に拡散して, α Ti- β Ti針状組織が観察された. X線回折線図では, SPS 800°Cで作製したTi-Pdには, Ti, TiPd, Ti_2Pd および β Tiのピークがみられ⁽¹¹⁾, SPS 1100°C, 1500°Cで作製したTi-Pdでは, SPS温度が高いほど β Tiのピークは高くなり, TiPdと Ti_2Pd のピークは消滅した. これらのことから, SPS温度を高くするとTiの一部は β Tiとなり, Ti相中にPdが拡散して, 準安定 β Tiが形成されたと考えられる.

Ti-IrはTi-Ruと類似し, SPS 800°Cでは粒子分散型合金で, SPS温度を高くすると, IrはRuよりも拡散が進行して多くの α Ti-粒界 β Ti組織が観察された.

Ti-Ptは, SPS 800°CではTi-Ruと類似の粒子分散型合金である. しかし, SPS温度を高くするとPtの拡散が進行するものの β Tiの形成は僅かで, Ti_3Pt が形成された.

Fig. 1(e)はSPS 1500°Cで作製したTi-2%Ru-2%Pdで, α Ti-粒界 β Ti組織が観察された. EDSでは, Ruの一部は白い粒子中に残存し, PdはTi相中に拡散していた. X線回折線図では, α Tiおよび β Tiのみのピークがみられた.

2. 分極特性

Fig. 2はTi-2%Ruの動電位分極曲線である. SPS 800°Cは, カソード域から立ち上がり-0.25 V付近で不動態化した後, 0.5 V付近でTiRuの活性域がみられ⁽¹¹⁾, その後は1 V過ぎから電流密度が増加した. SPS 1100°C, 1500°Cでは, カソード電流が減少し, 特に低電位でその傾向が現れる. アノード電流は0 Vから1 Vの間で減少が著しい. 先の組織構造から考え合わせると, SPS 800°Cの粒子分散型合金では, 添加元素相がカソード極となることで比較的大きなカソード電流がみられるが, SPS温度を上昇させると固溶体型

合金に近づき, カソード電流が減少すると考えられる. アノード域においてもSPS温度を高くすると, 化合物相がTi相中に拡散し, その化合物に関わる活性域が小さくなる効果によってアノード電流が減少すると考えられる.

Ti-Rhの動電位分極曲線はTi-Ruと同様の傾向となった.

Fig. 3はTi-2%Pdの動電位分極曲線である. SPS 800°Cは, カソード域から立ち上がり-0.2 V付近で不動態化した後, 0.5 V付近でTiPdの活性域がみられる. SPS 1100°C, 1500°Cでカソード電流の減少が僅かであることは, Ti-PdではSPS 800°CでもPdの拡散が比較的進行していて, SPS温度を高くしてもカソード電流の減少は比較的小さくなると考えられる. アノード電流は, 化合物相の減少により0から1 Vの間での減少が顕著である⁽¹¹⁾.

Ti-Irの動電位分極曲線は, 他の試料と比べてカソード電流が小さく, アノード域においては化合物相に関わる活性域がみられない⁽¹¹⁾. このような傾向は, SPS温度を高くしても特に変化はみられなかった.

Ti-Ptの動電位分極曲線はTi-Pdと同様の傾向であった⁽¹¹⁾.

Fig. 4はSPS 1500°Cで作製したTi-2%M合金の動電位分極曲線である. 各試料は, カソード域からアノード域までほぼ同様な傾向となる.

Fig. 5は, SPS 1500°Cで作製したTi-0.1%Ru, Ti-0.1%PdおよびTi-0.07%Ru-0.03%Pdの分極曲線である. これより, SPS法によるTi-Ru合金の耐食性を検討した. 比較のため, アーク溶解法により作製したTi-0.1%Ru, Ti-0.1%PdおよびTi-0.07%Ru-0.03%Pdを示した. 溶製法による試料よりも, カソード電流密度はSPS試料の方が大きく, アノード電流密度はSPS試料の方がやや小さい. SPS Ti-0.07%Ru-0.03%Pdは, アノード域において1 V過ぎの電流密度がSPS Ti-0.1%Ruよりもやや小さく, これはPdを添加した効果と考えられる. 各試料は, ほぼ同様な傾向で,

Fig. 2 Effects of SPS-temperature on potentiodynamic polarization curves of SPS Ti-2.0%Ru alloys measured in a 5 mass% HCl solution open to air at 25°C.

Fig. 3 Effects of SPS-temperature on potentiodynamic polarization curves of SPS Ti-2.0%Pd alloys measured in a 5 mass% HCl solution open to air at 25°C.

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of SPS Ti-2.0% M alloys by SPS 1500°C measured in a 5 mass% HCl solution open to air at 25°C.

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of Ti-0.1%Ru or Pd and Ti-0.07%Ru-0.03%Pd alloys by SPS 1500°C or Arc melting measured in a 5 mass% HCl solution open to air at 25°C.

低コスト指向から開発された Ti-Ru 合金を, SPS 法により作製することについて問題はないと考えられる。

N. 総 括

放電プラズマ焼結 (SPS) 法により, Ti に Pt 族元素を添加した Ti-M (M = Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) 合金を作製し, それらの添加効果および焼結設定温度について検討を行った結果, 以下のような知見を得た。

(1) SPS 温度を高く設定した Ti-M 合金ほど, 添加元素および化合物が Ti 相中に拡散し, 粒子分散型合金から固溶体型合金に近づき, 準安定 β Ti の形成量が増加する。しかし, Ti-Pt は SPS 温度を高く設定しても, β Ti の形成は僅かで, Ti_3Pt の形成量が増加する。

(2) SPS の設定温度を高くするにしたがい, カソード極となっていた添加元素相が減少し, カソード電流が小さくなる。

アノード域においては, 化合物相が減少または Ti 相中へ拡散することで, 化合物の活性域が小さくなり, それに関わる電流密度も小さくなり, アノード域の分極曲線が押し下げられる。

(3) SPS の設定温度を高くすると, Pt 族を添加した Ti 合金の分極曲線は全て類似の形状となり, これらと溶製法との差も認められない。

これより, 添加元素を Pd から Ru に置換することについて特に問題はないと考えられる。

文 献

- (1) 河部義邦: まてりあ, **37**(1998), 17.
- (2) M. Stern and H. Wissenberg: J. Electrochem. Soc., **106**(1959), 759.
- (3) 西村秀雄, 平松剛毅: 日本金属学会誌, **21**(1957), 465.
- (4) T. Fukuzuka, K. Shimogori, H. Satoh and F. Kamikubo: *Titanium '80 Science and Technology*, ASM, (1980), 2631.
- (5) 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.
- (6) 伊藤善昌: まてりあ, **37**(1998), 9.
- (7) 原田幸明: まてりあ, **37**(1998), 42.
- (8) 鶴田正雄: 粉体工学会誌, **30**(1993), 790.
- (9) 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.
- (10) J. Onagawa, T. Goto, O. Ise, N. Ishii, T. Horikawa and K. Sawada: Mater. Trans., JIM, **37**(1996), 1699.
- (11) 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: 日本金属学会誌, **37**(1998), 939.