

白金族元素を低減した高耐食チタン材の開発

Development of High Corrosion-Resistant Titanium Material with Reduced PGMs Content

神尾 浩史* 阿部 賢 山本 晋也
Hiroshi KAMIO Masaru ABE Shinya YAMAMOTO
高橋 一浩 金子 道郎
Kazuhiro TAKAHASHI Michio KANEKO

抄 録

耐食性に及ぼす高耐食チタン材に添加される白金族元素 (PGMs) 低減の影響を調査した。その結果、PGMs 添加量を低減した場合でも、Y などを第三元素として微量添加することで高耐食化することを見出した。得られた知見により、高い耐食性、低い原料価格、低い GWP (Global Warming Potential) と TMR (Total Material Requirement) を実現する高耐食チタン材を開発した。材料の持続可能性のみならず、水素を発生する食塩電解槽や水電解槽の長寿命化に寄与できる。これにより、クリーンな水素製造と CO₂ 排出量および資源使用量の低減への貢献が期待される。

Abstract

Effects of PGMs amount on titanium corrosion-resistance were studied. As a result of the study, initial corrosion resistance was deteriorated by reduction of PGMs amount. However, the corrosion resistant deterioration was dissolved by adding a trace amount of another element, for example yttrium. Furthermore, depassivation pH was remarkably improved by the addition, although PGMs content of the titanium material was reduced. On the basis of these findings, high corrosion-resistant titanium material was developed. Advantages of the titanium material are high corrosion-resistance, cost-effectiveness and environment-friendly (lower GWP and TMR). Chemical composition of the titanium material is sustainable. The performance of its high corrosion-resistance will contribute to long life time of electrolyzers which produce clean hydrogen. Therefore, the high corrosion-resistant titanium material is effective to reduce CO₂ emission and material requirement indirectly.

1. 緒 言

チタンは表面に保護層として不動態皮膜を形成することで優れた耐食性を示し、海水機器や化学工業用途で使用されている。しかしながら、高温高濃度塩化物環境下ではすきま腐食が、非酸化性酸環境下では全面腐食が発生してしまう場合がある。そのため、工業用純チタンよりも優れた耐食性を示す高耐食材が必要とされている。

このような経緯から、過去にいくつかの高耐食チタン材が開発されてきた。1959年に Stern と Wissenberg はチタンに Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os の白金族元素 (Platinum Group Metals: PGMs) を 0.064–0.60% 添加することで著しく高耐食化した材料を研究している¹⁾。水素過電圧の小さい PGMs の添加によりカソード反応が促進され、電位が貴化する。

電位が貴化することでチタンの不動態化が促進され、後述する脱不動態化 pH が低下し高耐食化する。その結果、耐すきま腐食性、非酸化性酸環境下における耐全面腐食性が向上する^{2,3)}。この知見から、ASTM-Gr.7 (Pd: 0.12–0.25%) が広く使用されている高耐食チタン材となっている。Griess は、1968年に Pd のみならず Mo と Ni に関しても耐食性向上効果を発見していた³⁾。その後、1982年に Tomashov らがチタン中に Ni と Mo を複合添加することで高耐食化した研究を行い、ASTM-Gr.12 (Ni: 0.60–0.90%, Mo: 0.20–0.40%) として使用されている⁴⁾。ASTM-Gr.12 は PGMs を含有しないが⁵⁾、ASTM-Gr.7 などの PGMs 添加チタン材に比べると耐食性に劣るため、使用用途は限定される場合がある⁵⁻¹⁰⁾。ASTM-Gr.12 よりも後に発表された高耐食チタン材の開発は PGMs を含有することを前提としている。例示し

* 鉄鋼研究所 材料信頼性研究部 チタン・ステンレス研究室 主任研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

で説明すると、1985年以降にTakiらが、NiとRuを複合添加することで高耐食化する研究を行いASTM-Gr.13(Ni:0.4–0.6%, Ru:0.04–0.06%)として、1991年にKitayamaとShidaがチタンに0.05%のPd添加であってもASTM-Gr.7と同等の耐食性を示す研究を行いASTM-Gr.17(Pd:0.04–0.08%)として、1994年以降にUedaらやYashikiらがチタンにNi, Pd, Ru, Crを複合添加することで高耐食化する研究を行いASTM-Gr.33, Gr.34(Ni:0.35–0.55%, Pd:0.01–0.02%, Ru:0.02–0.04%, Cr:0.10–0.20%)として使用されている^{11–19)}。以上が、過去の高耐食チタン材の開発経緯である。これらの開発において問題とされていなかったが、近年、地球環境の悪化を危惧し“持続可能性”が求められる社会になってきたことで、高耐食チタン材の抱える次のような課題がクローズアップされている。

2. 高耐食チタン材の合金元素と持続可能性

2つの社会的課題のうち、第一の課題は、添加される合金元素が希少元素であり、高価であることである。図1にPGMsの価格推移を示す。図1はアメリカ地質調査所(United States Geological Survey:USGS)から公開されている数値を整理し、PGMsの平均価格を\$/gとして描いた^{20–22)}。多くの高耐食チタン材に添加されるPdに着目して、価格推移を説明する。1959年においては、PdはPtよりも平均価格は低かった。以降、1999年まではPdはPtよりも低い平均価格で推移する関係であった。1977年から1980年の間にPdの平均価格が約4倍の6.4\$/gに高騰し、1996年まで多少の上下があるものの同水準での推移が続いた。1996

年から2000年の間に、Pdの平均価格は更に高騰し、約5倍の22.2\$/gに高騰した。このようなPdの平均価格上昇と高耐食チタン材の開発時期は関係しており、原料価格や経済性を重視した開発動機であったことが伺える。2019年におけるPdの平均価格は49.5\$/g、2020年におけるPdの平均価格は67.5\$/gである。このPd平均価格は、SternとWissenbergがチタンにPGMsを添加することで高耐食化する研究を公開した1959年に比べて80–110倍であり、近年、PGMsの平均価格は一層の高騰傾向が強まっている。PGMsを添加することを前提とした高耐食チタン材は、原料価格の高騰やその安定性に課題を抱えている。

第二の課題は、高耐食チタン材に添加されるPGMsは工業的に利用するにあたり環境負荷が大きいサステナビリティを考慮した事業運営に適していないことである。いくつかの環境分野の文献を用いて説明する^{23–25)}。材料の環境負荷を考慮する指標の中には、排出の観点から見た地球温暖化係数(Global Warming Potential:GWP)と資源使用量の観点から見た関与物質総量(Total Material Requirement:TMR)がある。本報でのGWPは各元素1kgを製造する際に排出される温室効果ガス重量を考えている。TMRは直接および間接的な物質投入に加えて、隠れた物質フローを含めて評価する指標である。隠れた物質フローとは、例えば、採掘に伴う岩石や土砂の移動、森林の伐採、石油採掘などに必要とされる水を含めた変更された水系、土地の再生や景観の保護のために必要な物質などである。GWPとTMRの両面において、可能な限り低い合金元素を選択し、最良の性能を示すことが環境に配慮した持続可能な材料開発と考えられている。

図2に、種々の元素のGWPとTMRの関係を引用して示す²⁶⁾。母材であるTiは、GWPとTMRのいずれにおいても比較的安く、使用された産業スクラップチタンを電子ビーム溶解炉を用いて再利用可能であり、環境に配慮された材料であると言える。一方、添加元素に関しては、Ruを除いて、前段にて説明したPGMsはGWPとTMRの両方が極めて高い。持続可能性の観点からは、GWPとTMRの両方が低い方が望ましいため、PGMsの添加量が僅かであっても過去に開発された高耐食チタン材は必ずしも環境に配慮されているとは言えず、持続可能性の点で課題を抱えている。

以上で説明した2つの課題を解決するために、日本製鉄(株)はPGMsを低減した高耐食チタン材の研究開発を行っている。

3. 高耐食チタン材の開発

3.1 チタンの耐食性に及ぼす白金族元素添加量低減の影響

まず、従来からあるASTM-Gr.17とASTM-Gr.7からPdを低減した際の、耐食性に及ぼす影響を説明する。耐食性

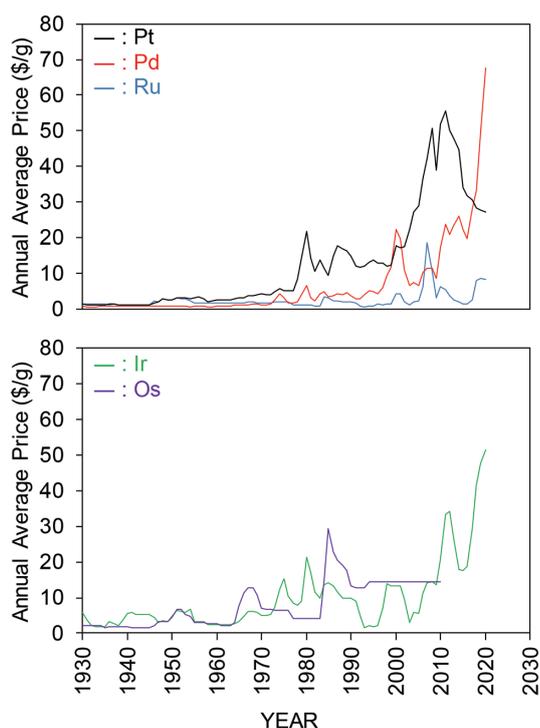


図1 PGMs(Pt, Pd, Ru, Ir, Os)の価格推移^{20–22)}
Annual average price transition of PGMs^{20–22)}

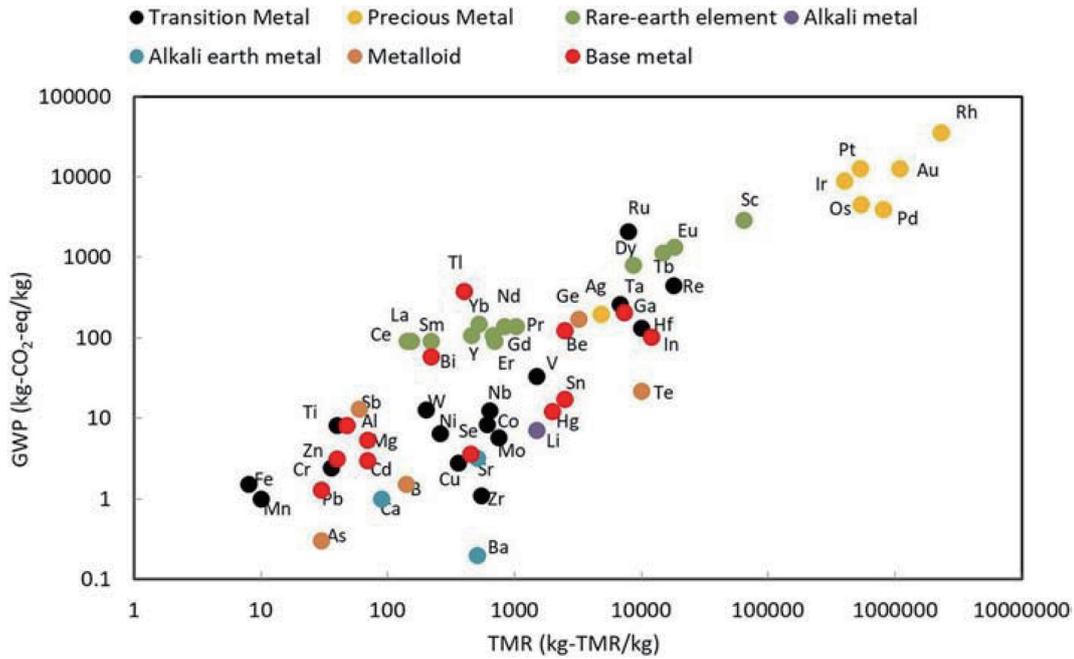


図2 種々の元素のGWPとTMRの関係²⁵⁾
Relations between GWP and TMR²⁵⁾

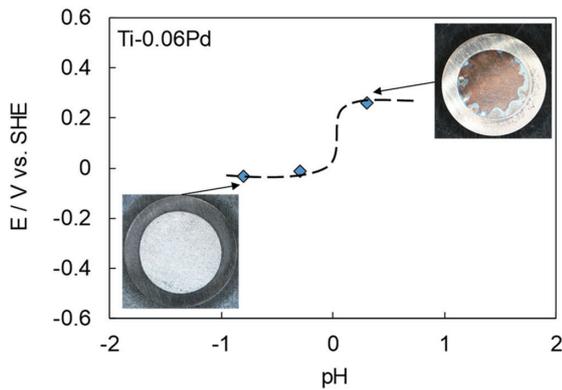


図3 脱不動態化pHの測定例
Measurement example of depassivation pH in deaerated acid solution at 90°C

の評価には脱不動態化pHおよび電位貴化時間の2つを用いた。図3に、脱不動態化pHの測定例を示す。脱不動態化pHは、チタンやステンレス鋼などの耐食性に関する指標の1つであり、保護層として機能する不動態皮膜が形成し得なくなるpHの境界条件を意味する。この値が低いほど高濃度の酸においても不動態皮膜を形成できるため、耐食性に優れると判断される。また、局部的に酸性環境となることで発生するすきま腐食においても同様であり、脱不動態化pHが低いほど耐すきま腐食性が優れると判断される。図3の例では、およそ0のpHが境界条件となり、0よりも高いpHでは不動態化している。写真の茶褐色部が成長した不動態皮膜による干渉色である。その周囲は測定時にパッキンにより水溶液との接触を防止しているため、試験前の金属光沢を有している部分である。0よりも低いpHでは目視でも確認できるほど明瞭に腐食して減肉している。

電位貴化時間は試験溶液に浸漬してから電位貴化するまでに要する時間であり、短いほど早期に不動態化するため浸漬初期耐食性に優れる。本報では、pH=+0.3の場合、電位貴化時間の基準とする電位を-0.2V vs. SHEとした。いくつかのPd添加量が異なるチタン材の浸漬電位挙動は、既報にて報告されている²⁶⁾。Pd添加量によらず共通する挙動として、まず浸漬初期に電位が-0.5から-0.4V vs. SHE程度に卑化する。その後、浸漬電位は-0.1から+0.1V vs. SHE程度に貴化する。さらに浸漬時間の経過に伴い、徐々に浸漬電位が貴化して不動態化し、浸漬電位が安定する挙動を示す。電位貴化挙動時にPd添加量によらず経由する電位として、今回は-0.2V vs. SHEを電位貴化時間の基準とした。なお、この電位基準は、ルチル型TiO₂またはTiO₂・H₂Oから形成される不動態皮膜において、それぞれの不動態化電位のおおよその中間点に相当する。いずれの試験も90°C、脱気条件で250g/L NaCl水溶液にHCl水溶液を添加することでpHを調整した環境下で実施し、浸漬電位が安定するまで試験を行った。

図4にチタンの脱不動態化pHに及ぼすPd添加量の影響、図5にチタンの電位貴化時間に及ぼすPd添加量の影響を示す。脱不動態化pHはPd添加量に依らず約0である。一方、電位貴化時間はPd添加量が少ないほど長くなる。ASTM-Gr.1においては-0.2V vs. SHEに到達することはなく不動態化しない。これらの結果から、Pd添加量を低減した場合、境界条件である脱不動態化pHには悪影響がないものの、電位貴化時間が長くなり浸漬初期においてチタンの溶解時間が長くなるため、浸漬初期耐食性が劣化してしまう。

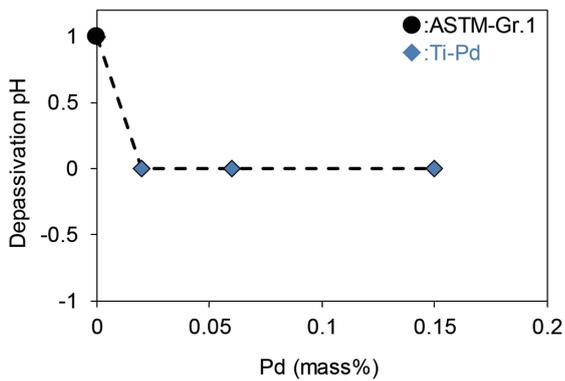


図4 90°C, 脱気, 非酸化性酸環境下におけるチタンの脱不動態化 pH に及ぼす Pd 添加量の影響

Effect of Pd addition amount on titanium depassivation pH in deaerated acid solution at 90°C

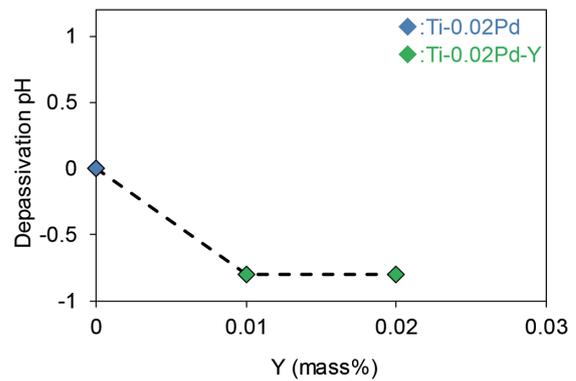


図6 90°C, 脱気, 非酸化性酸環境下における Ti-0.02Pd の脱不動態化 pH に及ぼす Y 添加量の影響

Effect of Y addition amount on Ti-0.02Pd depassivation pH in deaerated acid solution at 90°C

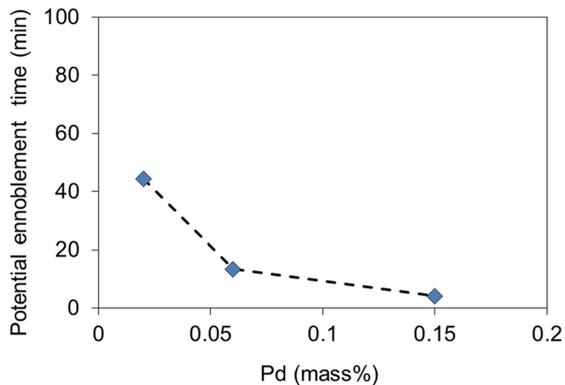


図5 90°C, 脱気, 非酸化性酸環境下 (pH=+0.3) におけるチタンの電位貴化時間に及ぼす Pd 添加量の影響

Effect of Pd addition amount on titanium potential ennoblement time in deaerated acid solution (pH=+0.3) at 90°C

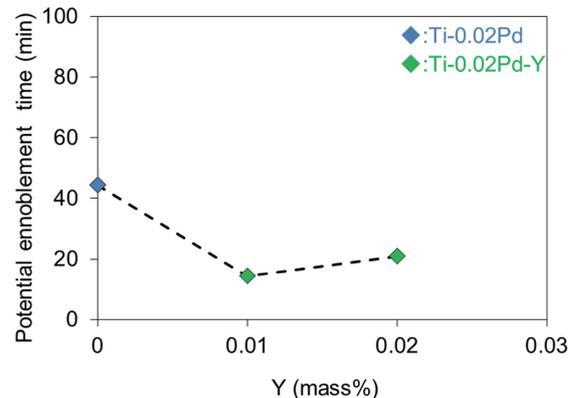


図7 90°C, 脱気, 非酸化性酸環境下 (pH=+0.3) における Ti-0.02Pd の電位貴化時間に及ぼす Y 添加量の影響

Effect of Y addition amount on Ti-0.02Pd potential ennoblement time in deaerated acid solution (pH=+0.3) at 90°C

3.2 白金族添加チタンの耐食性に及ぼす第三元素微量添加の影響

前節で説明した通り, Pd 添加量を 0.02% まで低減すると電位貴化時間が長くなり浸漬初期の耐食性が劣化してしまう。この耐食性劣化は, Y などの第三元素を微量添加することで解決できる。図6に Ti-0.02Pd の脱不動態化 pH に及ぼす Y 添加量の影響, 図7に Ti-0.02Pd の電位貴化時間に及ぼす Y 添加量の影響を示す。0.01–0.02% の Y の添加により脱不動態化 pH は低下し約 -0.8 となり, 耐食性は大きく向上する。電位貴化時間も短くなり, 浸漬初期においてチタンの溶解時間が長くなってしまいう問題も解決できる。第三元素微量添加の耐食性向上機構について説明する。浸漬初期において溶液中に Y を含むイオンが共存することで, チタンの不動態化が促進される効果がある。微量添加する第三元素は Y に限らず, Mm (ミッシュメタル) などであっても同様の効果がある。添加する PGMs は Pd に限らず, より TMR の低い Ru を添加した場合でも同様の耐食性を発揮する。この開発材の機械的特性は ASTM-Gr.1 相当であり, 加工性や成形性にも優れている。

以上の知見から, PGMs 添加量の低減と高耐食性を両立

するチタン材を開発した。

4. 高耐食チタン材のGWPとTMRの比較

開発した高耐食チタン材の持続可能性を比較評価するために, 図8に高耐食チタン材の GWP, 図9に高耐食チタン材の TMR を示す。これらの図は, 各元素の GWP と TMR を図2から見積り, それぞれのチタン材における添加量の重量比から算出して描いた。通常チタン材中に僅かに含まれる Fe や O の影響は除いている。ASTM-Gr.7 は Ti-0.15Pd, ASTM-Gr.17 は Ti-0.06Pd を代表的な化学組成として用いた。Mm に関しては La と Ce がそれぞれ 50% と仮定し, 配合比は 0.01% と仮定した。今回開発した高耐食チタン材は GWP と TMR のいずれにおいても, 従来の高耐食チタン材よりも低い。特に TMR の低下が顕著であり, 従来よりも資源使用量の観点から環境に配慮された材料であると言える。

5. 期待される使用例

開発したチタン材は高耐食性が要求される化学工業用途での使用が期待され, 特に水素製造に関する電解槽におい

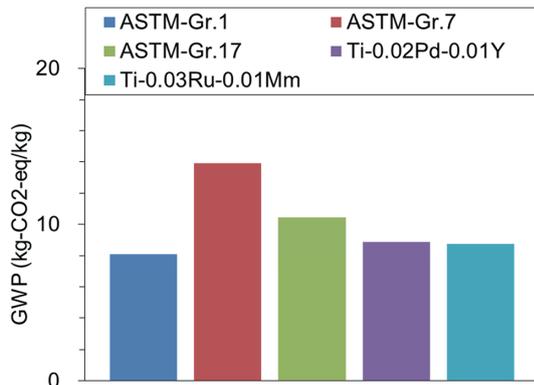


図8 高耐食チタン材のGWP
GWP of high corrosion-resistant titanium materials

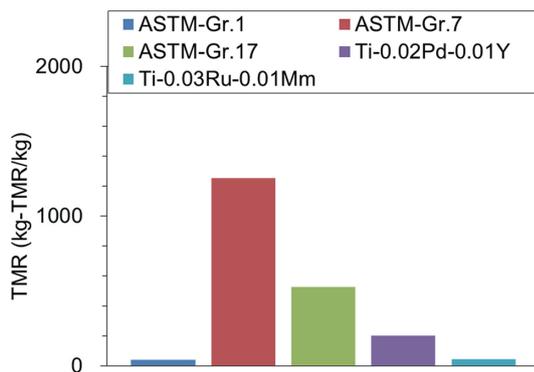


図9 高耐食チタン材のTMR
TMR of high corrosion-resistant titanium materials

表1 各種電解槽の腐食環境と生成物²⁷⁻²⁹⁾
Environments and products of electrolyzers²⁷⁻²⁹⁾

	Environments		Products
	Anode	Cathode	
Chlorine-Alkaline electrolyzer	NaCl solution	NaOH solution	NaOH Cl ₂ H ₂
PEM water electrolyzer	Acid solution		H ₂ , O ₂

で有用である。表1に各種電解槽の腐食環境と生成物を示す²⁷⁻²⁹⁾。

5.1 食塩電解槽

食塩電解槽は高濃度食塩水を電気分解することでNaOHとCl₂を主要な生成物とし得る電解装置である。食塩電解槽の陽極側は高温高濃度の食塩水環境となることから、高い耐食性が要求される。従来は、陽極側の特に高い耐食性が要求されるすさま構造部材にASTM-Gr.7やASTM-Gr.17が使用される例があったが、近年のPd高騰の影響で原材料価格に課題がある。

加えて、食塩電解槽は化成品製造用途だけではなく、副生成物として発生する水素製造の面を持つ。従来、食塩電解由来の副生水素は必ずしも十分に有効活用されていなかったが、近年の脱炭素化志向から、副生水素を有効活用する動きがある。開発した高耐食チタン材を用いることで、

原材料価格優位性と従来以上の高寿命化が期待でき、電解槽の構成材料においても低いGWPとTMRを実現できる。

5.2 PEM水電解槽

水電解槽は、水を電気分解することで水素を製造する装置であり、再生可能エネルギーを電力源としたグリーン水素製造に有用であると期待されている。酸性環境下での長時間運転に対応する必要があるため、その部材には高い耐食性が求められる。水電解槽には、触媒層としてPtやIrが使用される場合が多く、GWPとTMRの観点からは必ずしも持続可能な構成材料にはなっていない。触媒層におけるPGMsを一層低減することで、構成材料の点でも環境に配慮された水素製造が可能となる。耐食性の観点では、開発した高耐食チタン材を用いることで、従来以上の高寿命化が期待できる。

6. 結 言

原材料価格と持続可能性における課題を解決することを目的として、高耐食チタン材の耐食性に及ぼすPGMs添加量低減の影響を調査し、低いGWPとTMRを実現する高耐食チタン材を開発した。得られた知見は以下の通りである。

- (1) チタンに添加するPd量を低減した場合、脱不動態化pHに悪影響はないが、電位貴化時間が長時間化するため浸漬初期の耐食性が劣化する。
- (2) Pd添加量を低減した場合でも、Yなどの第三元素を添加することで耐食性が向上し、電位貴化時間はASTM Gr.17 (Ti-0.06Pd)と同程度、脱不動態化pHはASTM Gr.7 (Ti-0.15Pd)を上回る優れた耐食性を示す。
- (3) 開発した高耐食チタン材は、従来の高耐食チタン材に比べて特にTMRが低く、持続可能性に寄与する。

材料の添加元素における持続可能性のみならず、水素を発生する食塩電解槽や水電解槽の長寿命化へ寄与する可能性が考えられる。水素製造に使用されることで、社会全体の持続可能性への貢献が期待される。

謝 辞

立命館大学 山末英嗣教授、光斎翔貴助教には、元素のGWPとTMRについて助言を頂いた。深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Stern, M. et al.: J. Electrochem. Soc. 106, 759 (1959)
- 2) Takamura, A.: Corrosion. 23 (10), 306 (1967)
- 3) Griess, C. J. Jr.: Corrosion. 24 (4), 96 (1968)
- 4) Tomashov, N.: Protection of Metals. 18 (1), 44 (1982)
- 5) Tomashov, C.N., Kasatkina, V.I., Shcherbakov, I.A., Koigushskii, N.A., Anokhin, M. V.: Protection of Metals. 25 (5), 624 (1990)

- 6) 津森芳勝, 成田憲二, 児山佑二, 上窪文生: 鉄と鋼. 72 (6), 693 (1986)
- 7) 上窪文生, 佐藤廣士, 下郡一利: 鉄と鋼. 72 (6), 701 (1986)
- 8) Satoh, H., Shimogori, H., Kamikubo, F.: Platinum Metals Rev. 31 (3), 115 (1987)
- 9) Wong, L.L., Estill, C.J., Fix, V.D., Rebak, B.R.: PVP. 467, 63 (2003)
- 10) Hua, F., Mon, K., Pasupathi, P., Gordon, G., Shoesmith, D.: Corrosion. 61 (10), 987 (2005)
- 11) 滝千博, 作山秀夫: 鉄と鋼. 71, S734 (1985)
- 12) 滝千博, 作山秀夫: 日本金属学会会報. 27 (4), 290 (1988)
- 13) 滝千博, 作山秀夫: 鉄と鋼. 81 (10), 1013 (1995)
- 14) 滝千博, 作山秀夫: 材料と環境. 44, 151 (1995)
- 15) 滝千博, 坂爪孝郎, 高橋一浩, 進藤卓嗣, 金子道郎: 新日鉄技報. (375), 73 (2001)
- 16) 北山司郎, 志田喜明: 鉄と鋼. 77 (9), 1495 (1991)
- 17) Kitayama, S., Shida, Y.: ISIJ International. 31 (8), 897 (1991)
- 18) 上田啓司, 杉咲康昭, 屋敷貴司, 佐藤廣士: 鉄と鋼. 80 (4), 353 (1994)
- 19) 屋敷貴司: チタン. 45 (4), 18 (1997)
- 20) Salazar, K., McNutt, K.M.: Metal Prices in the United States Through 2010. Reston, United States Geological Survey, 2013, p.119-132
- 21) Jewell, S., Kimball, K.S.: U.S. Mineral Commodity Summaries 2016. Reston, United States Geological Survey, 2016, p.126
- 22) U.S. Mineral Commodity Summaries 2021. Reston, United States Geological Survey, 2021, p.124
- 23) 山末英嗣, 光斎翔貴: Journal of Life Cycle Assessment, Japan. 17 (1), 22 (2021)
- 24) 中島謙一, 原田幸明, 井島清, 長坂徹也: Journal of Life Cycle Assessment, Japan. 2 (2), 152 (2006)
- 25) Kosai, S., Yamasue, E.: Science of the Total Environment. 651, 1764 (2019)
- 26) Kamio, H., Kaminaka, H.: Proceedings of the 13th World Conference on Titanium, San Diego, 2016, TMS
- 27) Delrrate, A.: Hydrogen Science and Engineering. 1st ed. New York, 2016, p.41
- 28) Sapountzi, M.F., Gracia, M.J., Weststrate, J.C., Fredriksson, O.A. H., Niemantsverdriet, W.J.: Progress in Energy and Combustion Science. 58, 1 (2017)
- 29) Bessarabow, D., Millet, P.: PEM Water Electrolysis. 1st ed. 2018, 126p



神尾浩史 Hiroshi KAMIO
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部
チタン・ステンレス研究室 主任研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



高橋一浩 Kazuhiro TAKAHASHI
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部
チタン・ステンレス研究室長 博士(工学)



阿部 賢 Masaru ABE
チタン事業部 チタン技術部
チタン商品技術室 上席主幹



金子道郎 Michio KANEKO
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部
主席研究員 博士(工学)



山本晋也 Shinya YAMAMOTO
日鉄ステンレス(株)
八幡製造所 厚板管理室 主幹