

## 技術資料

UDC 620.183.27 : 669.14

## 電気化学的方法による金属組織の顕出法\*

藤 井 哲 雄\*\*

## Metallographic Etching by Means of Electrochemical Method

Tetsuo Fujii

## 1. はじめに

金属の研究に顕微鏡を用いたのは 1864 年頃、英国の SORBY が隕鉄表面を観察したのにはじまるとされている。その後、試料を研磨したままで鑄鉄中の黒鉛や酸化物を識別したり、研磨抵抗の差によつてできる起伏の観察 (Relief-Etching) が行なわれた。試料をバーナーにかざしてできる酸化膜の色模様を観察する加熱着色法 (Heat-Tinting) も早くから試みられている。1883 年ごろには OSMOND が研磨液に草根の抽出液を混ぜることによつてかすかにエッチングされるのを認め、この方法はエッチング研磨 (Polish Attack) と呼ばれるようになった。ついで MARTENS, HEYN らは塩酸や硝酸のアルコール溶液を、ISCHEWSKI はピクリン酸のアルコール溶液を用いて鋼の組織を顕出するようになり、以来エッチング法は金相学の発展に多大な貢献をなし、電子顕微鏡をはじめマイクロ組織を観察するためのいろいろな手段を有する今日でも組織顕出の常套手段として、その重要性が失われたわけではない。例えば鋼塊の凝固組織を制御するための研究において初晶組織や偏析を明りように現わすことが研究進行上の鍵となつている。最近、日本鉄鋼協会の鉄鋼基礎共同研究会凝固部会によつて凝固組織の顕出に用いられている腐食液や使用例について調査されている。その結果によると、きわめて多種類の腐食液が使用され、エッチング操作も経験にもとづいたいろいろな工夫がこらされておられ組織顕出上の苦心がうかがわれる。

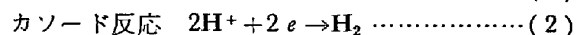
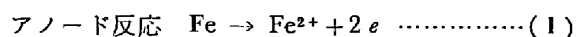
従来金属組織のエッチングはおもに金相学に携わる人達によつて試行錯誤的、ないし経験的に発展してきたため、腐食液の系統的な分類やエッチング機構に関する電気化学的あるいは腐食学的な検討はそれまでほとんど行なわれなかつた。1950年代になつてポテンショスタット (定電位電解装置) が開発され、金属腐食の研究を飛躍的に発展せしめたが、同時に金属組織顕出法への利用につ

いても EDELEANU<sup>2)</sup>を始めとして PRAZAK<sup>3)</sup>、岡本ら<sup>4)</sup>によつて試みられ、ステンレス鋼を始めとする高合金鋼の示差エッチングを可能にした。最近では、エッチング手法は単に光学顕微鏡による組織観察のためばかりでなく、電子顕微鏡観察のためのエッチング操作、鋼中の炭化物や窒化物の分離抽出、転位との一対一の対応を求めるとのエッチピットの作成、あるいはフラクトグラフィにおける破断面の結晶方位を決定するためのエッチピットの作成など材料研究の各方面に利用が広がっている。今日のように、工業、技術の高度化に伴つて、目的、用途に応じた多種類の、しかも複雑な組織を有する合金が開発されるようになると、従来のような“try and error”的な方法に代わつて系統的なエッチング手段が必要になつてくる。そこで本文では再現性のよい系統的な組織顕出をめざしたポテンショスタットによる定電位エッチング法についてこれまでの研究成果を紹介し、従来から行なわれている化学エッチングの機構および定電位エッチングとの関連についてのべたいと思う。

## 2. ポテンショスタットによる定電位エッチング

## 2-1 エッチングの電気化学的機構

金属組織を顕出するためのエッチングは腐食現象そのものであり、エッチング特性を知る上で金属腐食の電気化学反応機構を理解しておくのが便利である。いま、最も単純な系として希塩酸溶液中に浸漬した鉄の腐食の場合について考えてみよう。図 1 に示すように、希塩酸溶液に鉄片を浸漬すると鉄の腐食とともに水素ガスが発生する。これは、



両電極反応が同時に当量的に起こつたためである (簡単のため溶液中の溶存酸素の影響を考えないことにする。実際の腐食において溶存酸素濃度は腐食速度を左右する

\* 昭和51年1月16日受付 (Received Jan. 16, 1976) (依頼技術資料)

\*\* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12, Nakameguro Meguro-ku Tokyo 153)

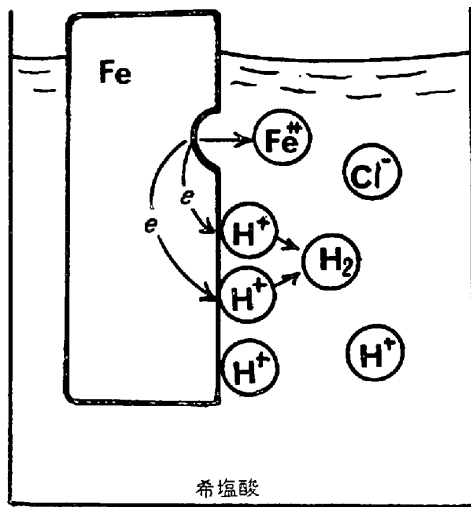


図1 希塩酸溶液中における鉄の腐食 (脱酸素下)

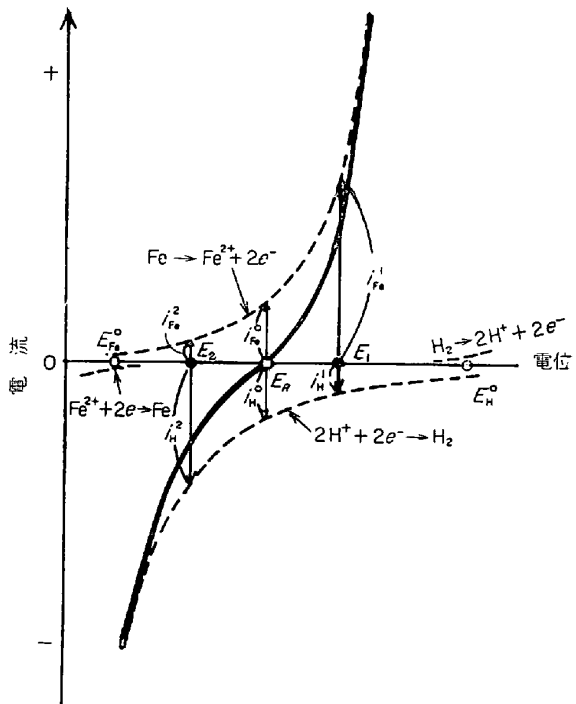


図2 分極曲線模式図

重要な因子である). この関係を電位-電流曲線, すなわち分極曲線で表わすと図2に示すごとくなる. 一般に電位と電流の関係は指数曲線を描き, アノードおよびカソード反応は図中の点線で示されている. 試料を浸漬したままの状態では(1)式のアノード反応および(2)式のカソード反応速度は等しく ( $i_{Fe}^0 = i_H^0$ ),  $E_R$  で表わされる電位(腐食電位または自然電位と呼ぶ)にとどまっている. つまり  $i_{Fe}^0$  の速度で鉄は腐食し,  $i_H^0$  の速度で水素ガスが発生している. いま, 溶液中にもう一つの電極(例えば白金の対極)を導入し, 外部電源を用いて電位を貴方向(図2において右方向)に高めたとする. 例えば  $E_1$

に分極した場合は(1)式のアノード反応電流は  $i_{Fe}^0$  から  $i_{Fe}$  に増大し, 逆に(2)式のカソード電流は  $i_H^0$  から  $i_H$  に減ずる. したがって, この操作によつてエッチングは促進されることになる. この場合,  $i_{Fe}^0 - i_H^0$  が電流計によつて実測可能な電流で図2においては太実線との交点で示される. 一方, 電位を卑方向に移し,  $E_2$  に分極すると  $i_{Fe}$  は減じ,  $i_H$  は増大する. すなわち, エッチング速度は減じ, カソード防食される. なお, ここで液に浸漬したままの, いわゆる自然電位  $E_R$  は(1)式および(2)式の熱力学的に求まる平衡電位  $E_{Fe}^0$  や  $E_{H^+}^0$  とは異なることが知られよう. さて, このように  $E_R$  から  $E_1$  または  $E_2$  への分極操作は外部電源を用いて定電流を加するか, ポテンショスタットを用いて行なわれる.

ところで, 多相合金の示差エッチングは特定の相のみを選択的に溶解させることである. もし, ある相の溶解速度が電極電位にのみ依存し, 共存する他の合金相に依存しないならば, あらかじめ種々の相について電位と溶解速度の関係をもとめておくことにより, 示差エッチングに最適な電位を簡単に知ることができる. GREENEら<sup>6)</sup>はこのような考えをもとに Zn-Sn 合金を用いてこれを立証しようと試みている. その結果によると, 1N-NaOH 溶液中ではポテンショスタットを用いた定電位エッチング, 定電流電解エッチング, および酸化剤として  $H_2O_2$  を添加した化学エッチングのいずれの方法によつても試料の電位が同じであれば, 得られるエッチング像も同じであることを認めた. この事実はポテンショスタットを用いることによつて合金の系統的なエッチングの可能性を示すものである. しかしながら, 相互に固溶しない Zn-Sn 系に較べて, ステンレス鋼のように  $\alpha$  および  $\gamma$  相中の Fe, Cr, Ni 量が広範囲に変化する系ではこのように簡単ではなく, なお検討すべき問題点が多いことは後述するとおりである.

2.2 電解装置

図3はポテンショスタットを用いた定電位エッチング法の模式図である. ポテンショスタットからは3本の端子が出ており, これらを図のように試料, 対極, および基準電極(または照合電極と呼ぶ)に接続する. 基準電極は内部抵抗の高い回路に接続され, 電解時においてもほとんど電流が流れないようにしており常に一定電位を与える. 基準電極として一般に飽和カロメル電極が用いられている (25°C における飽和カロメル電極の電位は標準水素電極に対して +0.245V である). この電極は飽和 KCl 溶液に浸されているので, 電解液によつては直接これを電解液につけることは好ましくない. そこで試料面との間をルギンキャピラリーを有する塩橋によつて液の連絡をはかる. 塩橋の片側は KCl を飽和させた寒天をつめ, もう一方から試験液を吸い上げて液を連絡する. いま, 試料を鉄とし希塩酸中に浸漬すると, 図2の  $E_R$  で示した自然電位が測定される. ついで,  $E_1$

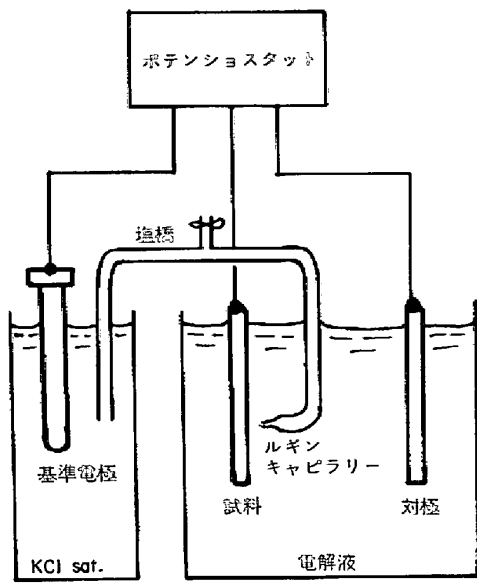


図 3 ポテンシオスタットを用いた定電位エッチング装置の模式図

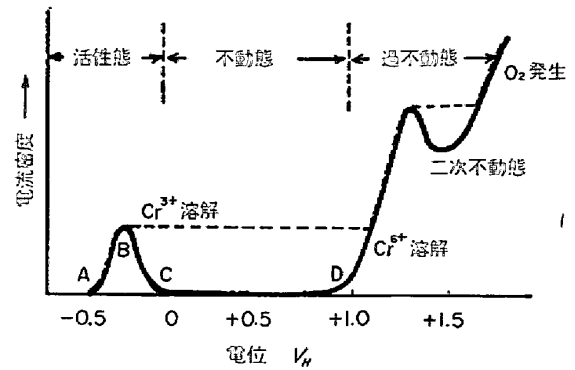


図 4 硫酸溶液中における 18-8 ステンレス鋼のアノード分極曲線<sup>4)</sup>

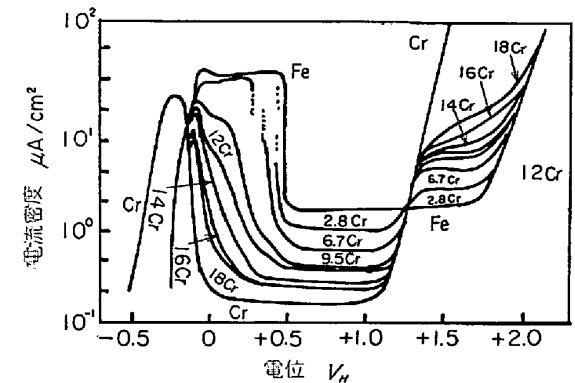


図 5 硫酸溶液中における Fe-Cr 合金のアノード分極曲線<sup>6)</sup>

に電位を設定し、ポテンシオスタットを働かせると、 $i_p - i_{ss}$  の電流が実測される。このようにして各電位に対応した電流をもとめれば図 2 の実線のごとき分極曲線がえられることになる。

さて、図 3 に示した装置はピーカーを用いて簡単な腐食実験で一般に用いられるものであるが、試料にリード線を接続したり、エッチングしない部分に絶縁被覆をほどこすなど面倒な手続を要するので、定電位エッチングを手軽に利用できるにはこの点の工夫が必要であろう。LÜDERING<sup>6)</sup>は倒立型顕微鏡の試料ステージと同様な原理により、エッチングしようとする部分のみが溶液に接するようにし、ステージの下に U 字型の電解槽を設けた装置を考案している。

2.3 Fe-Cr-Ni 系

ポテンシオスタットによる定電位エッチングはステンレス鋼や高合金鋼など化学エッチングの困難な系に対して有効とされている。図 4 はポテンシオスタットを用いて稀硫酸溶液中でえられる 18-8 ステンレス鋼の典型的なアノード分極曲線である<sup>4)</sup>。横軸は電位、たて軸は電流でエッチング速度に対応したものとみてよい。同図の実線において  $-0.5 \sim 0V_H$  (標準水素電極基準) にみられる電流の山はステンレス鋼の活性溶解を示す領域で、 $Fe^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$  イオンとなつて溶解する。この領域は図 2 における  $E_R$  より貴な電位域の実線と同じ意味を有する。 $0 \sim +1.0V_H$  の範囲は不動態域で事実上エッチング不可能な領域である。さらに  $+1.0V_H$  付近の電流の立上りは  $Cr^{6+}$  としての溶解がはじまることを示し、そのあといつたん二次不動態化により電流が減じたのち酸素発生反応により再び電流が増大する。したがって、エッチングは活性態域か過不動態域に保持したときのみ可

能になる。なお図 4 の点線は定電流法により電流を順次高めていつた場合にえられる分極曲線であるがこの方法では不動態域の情報がえられないことは明らかであろう。図 5 は  $1N-H_2SO_4$  中のアノード分極曲線に及ぼす Fe-Cr 合金組成の影響を求めた結果である<sup>7)</sup>。活性態においては Cr 量が低いほど溶解速度は大きい、逆に過不動態域では Cr 量が高いほど溶解速度が大きい。このことから活性態ではフェライト相が選択的にエッチングされ、過不動態域では  $\sigma$  相のごとき Cr 濃度の高い相が優先的に溶解することが予測される。写真 1<sup>4)</sup> は 18Cr-12Ni-3Mo-4Si 系の多相ステンレス鋼について  $0.01\% NH_4SCN$  を含む  $1N-H_2SO_4$  中で各電位に保持してえられた組織写真を示し、 $-0.35V$  (SCE) では  $\delta$  相 (フェライト) が強くエッチされ黒くみえる。 $-0.21V$  では  $\gamma$  相がエッチされるが、 $\delta$  相は光沢を呈する。 $+1.05V$  では両相のエッチング速度はほぼ等しく、両相の輪かくによつて結晶粒界が区別される<sup>4)</sup>。これらの結果をもとに 18Cr-12Ni-Mo-Si 鋼の各相のエッチング速度に及ぼす電位の影響を模式的に示したのが図 6 である<sup>4)</sup>。同図から、特定の相を選択的にエッチする、いわゆる示差エッチングの可能な電位域が知られよう。図 7 は鉄鋼基礎共同研究会凝固部会から凝固組織の検出が比較的困難なものとして提供された 8 種類の試料の  $1N H_2SO_4$  溶液中におけるア

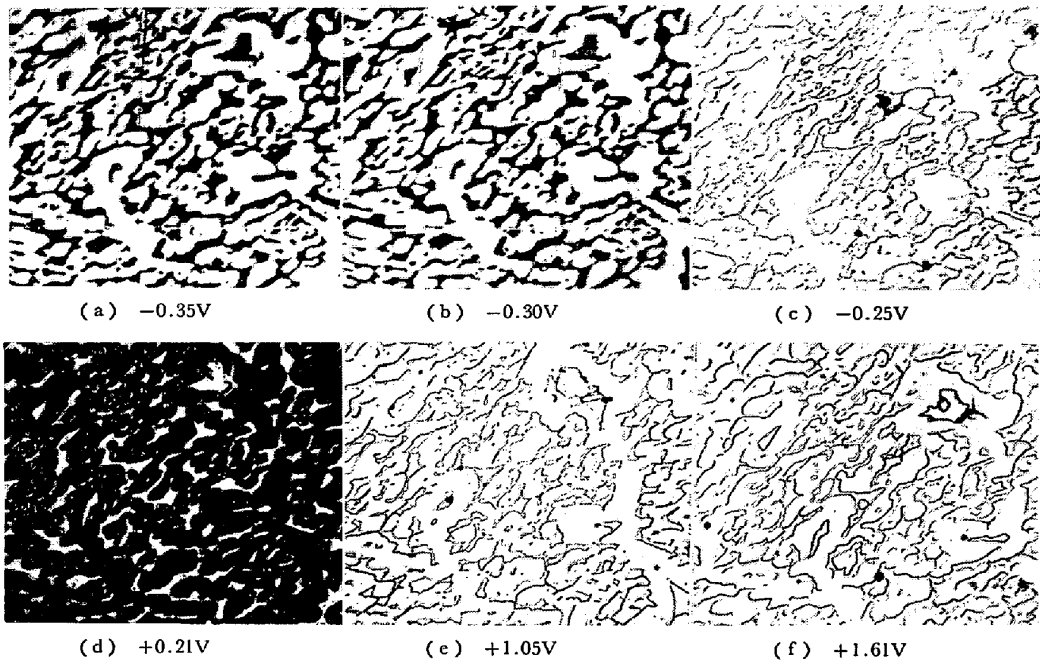


写真1 0.01% NH<sub>4</sub>SCN を含む 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中における 18Cr-12Ni-Mo-Si 鋼の定電位エッチング<sup>4)</sup>

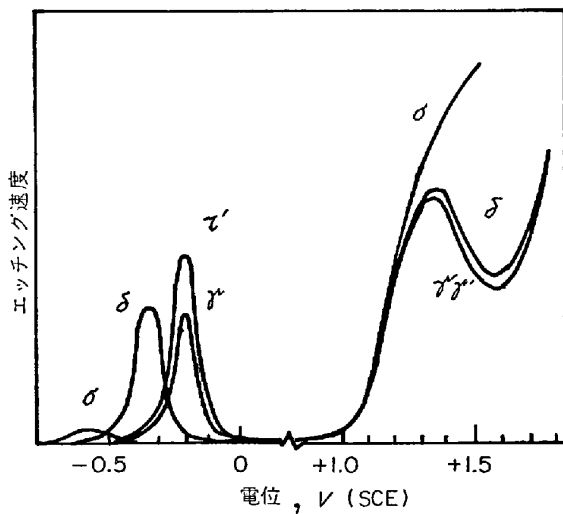


図6 エッチング速度の電位依存性<sup>4)</sup>

ノード分極曲線である<sup>9)</sup>。これらの分極特性をもとに 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中でそれらの試料を定電位エッチングした結果を写真2と3に示す。写真2はデンドライト組織の縦断面と横断面の組織を比較して示す。一般に Cr 含量の高い合金は過不動態域で良い結果がえられた。また縦断面に比べて横断面のエッチング速度は速い。

以上はいずれも硫酸酸性水溶液を用いた結果であるが NAUMANN ら<sup>9)</sup>は同様な手法により、アルカリ水溶液を用いて多相ステンレス鋼のエッチング可能な電位域を求めている。図8は 10N-NaOH 中における Fe-Cr-Ni 系合金の過不動態域におけるアノード分極曲線を示す。ステンレス鋼は常温アルカリ水溶液中では -1000mV 付近から不動態化し、活性態を示さない。図8に示すよう

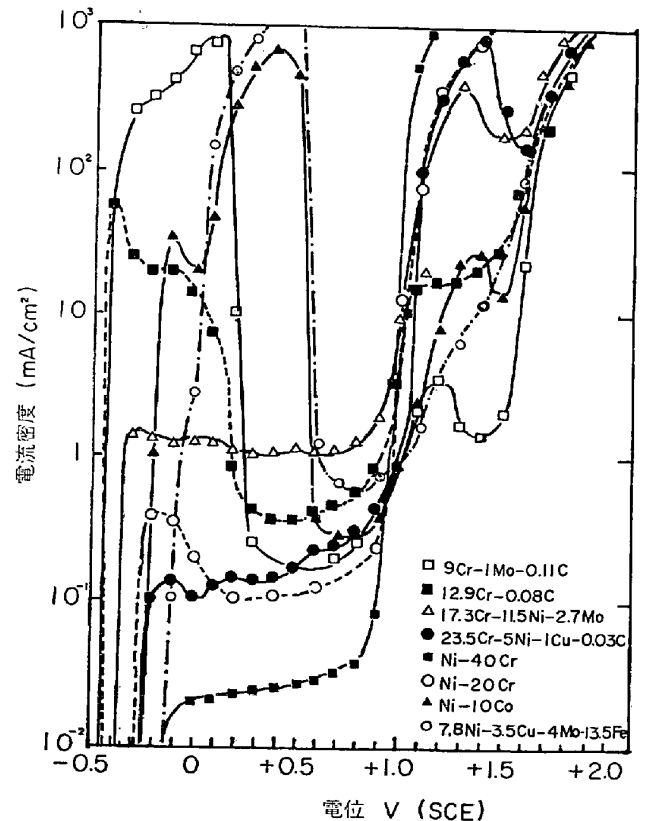


図7 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中におけるアノード分極曲線<sup>7)</sup>

に、-200mV 以上でエッチング可能な電流がみとめられるようになり、+300mV 以上で酸素発生となる。硫酸溶液中の場合と同様に過不動態では Cr 含量が高いほど溶解速度が大きい。また、一定 Cr 量では Ni 量とともに溶解が阻止される傾向がある。写真4<sup>8)</sup>は 22.45%Cr, 4.94%Ni, 1.62%Mo 組成のステンレス鋼を 1050°C 溶

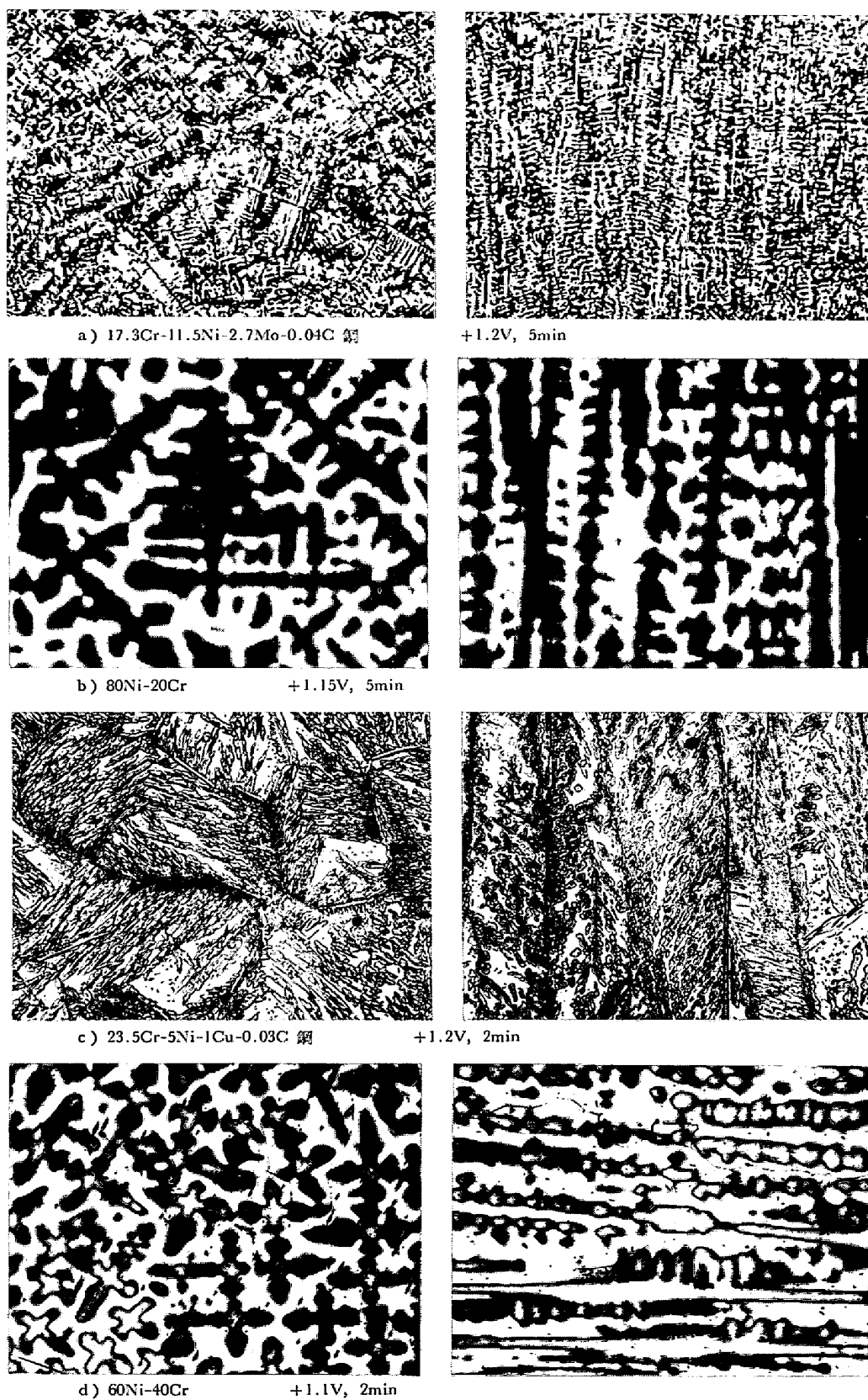
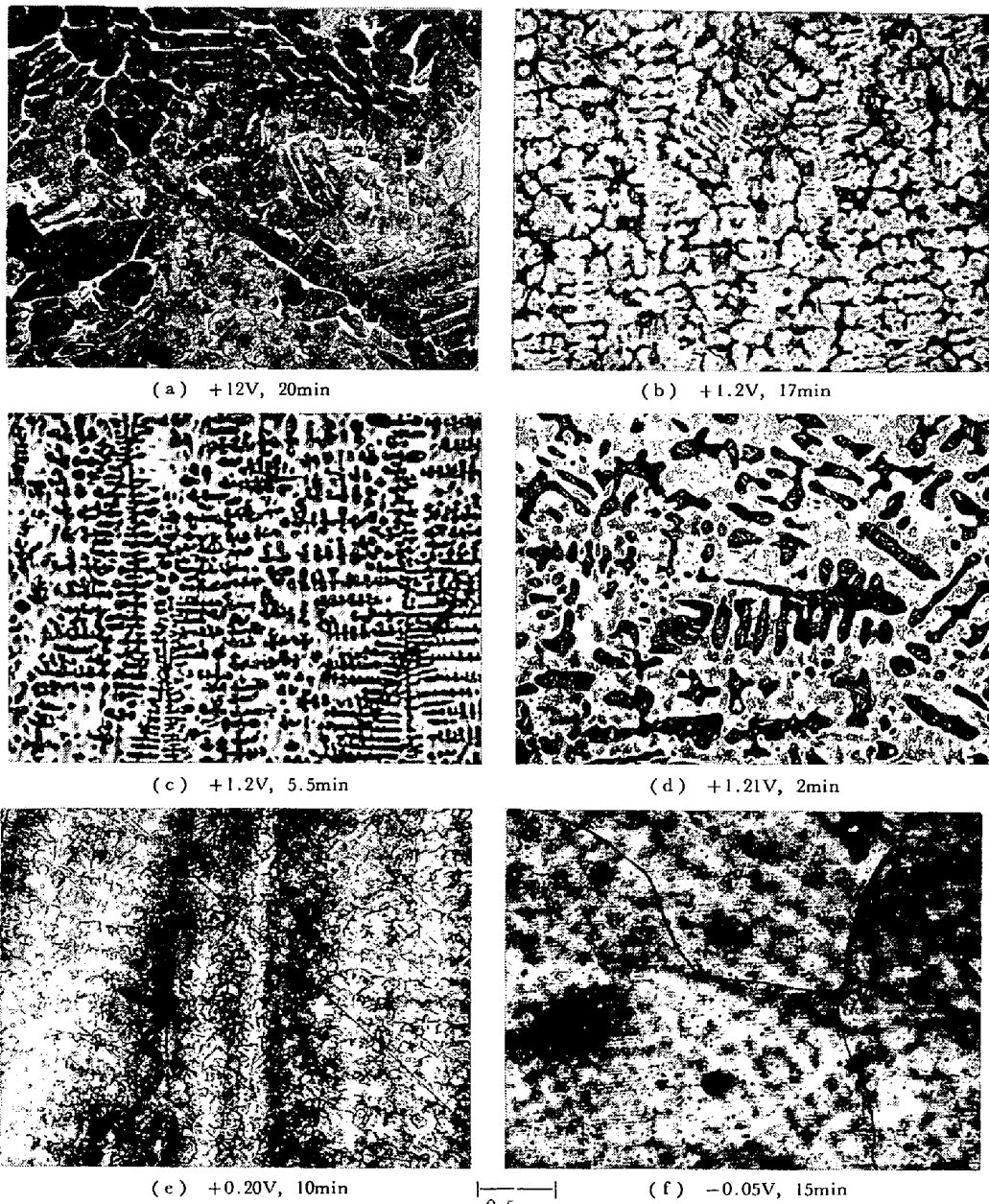


写真2 各種試料の 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中の定電位エッチング



a) 13Cr-0.08C 鋼                      d) 50Ni-50Cr  
 b) 13Cr-0.33C-0.026P 鋼            e) 78Ni-3.5Cu-4Mo-13.5Fe  
 c) 22.5Cr-14.5Ni-0.06C-0.02P 鋼    f) 90Ni-10Co

写真3 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中の定電位エッチング

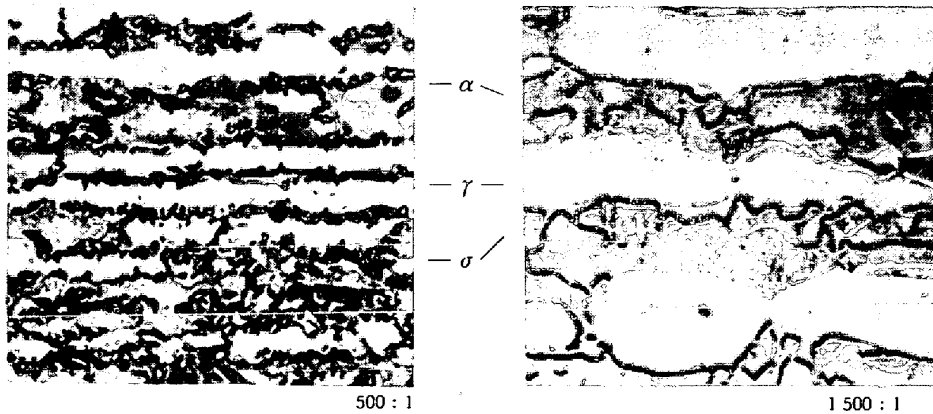


写真4 10-NaOH, +100mV における 22.45Cr-4.94Ni-1.62Mo 鋼の定電位エッチング組織<sup>9)</sup>

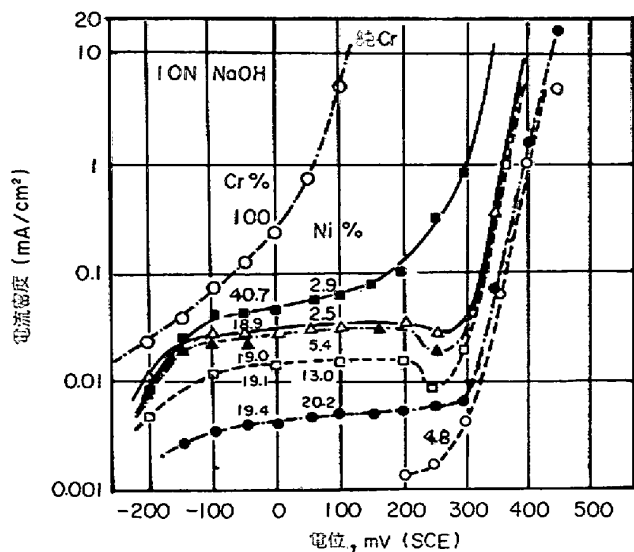


図8 10N-NaOH 中における Fe-Cr-Ni 合金のアノード分極曲線

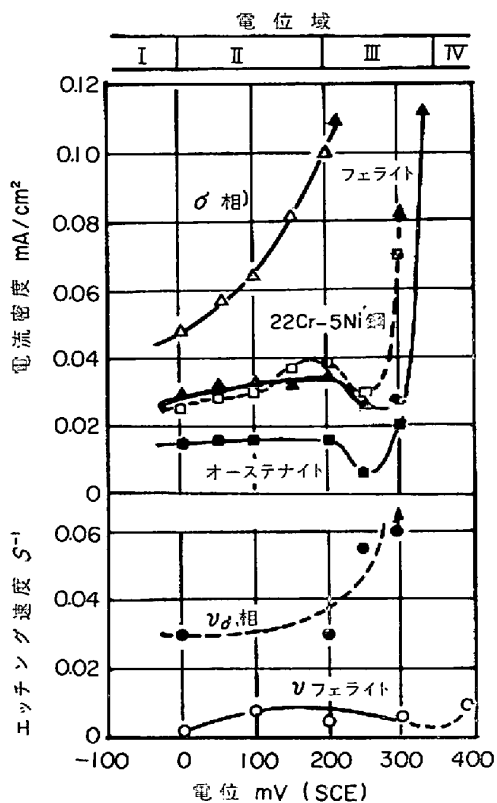


図9 10N-NaOH 中における電流密度およびエッチング速度の電位依存性

体化処理後、700°C、190hr 保持してえられたフェライト 11%、オーステナイト 59%、 $\sigma$ 相 30% の 3 相組成の試料を +100mV で 4min 保持したときのエッチング組織である。 $\sigma$ 相が強くエッチされ、ついでフェライトであり、オーステナイト相はほとんどエッチされていない。NAUMANN<sup>9)</sup>は 10N-NaOH を用いた場合の各相のエッチング速度と電位の関係を図 9 のごとく示してい

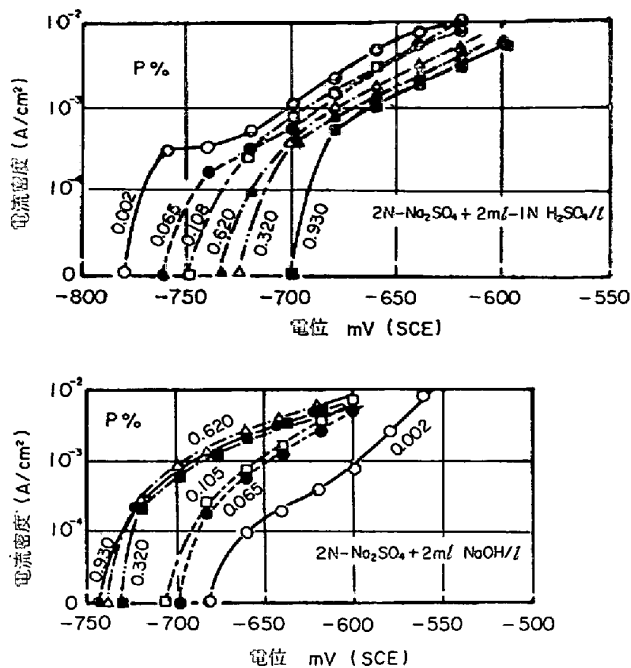


図10 Fe-P 合金のアノード分極曲線

る。すなわち、領域 I (0mV 以下) ではほとんどエッチングされないが、高 Cr 域がわずかに溶解する。領域 II は高 Cr 域とフェライト相がエッチされる。領域 III ではフェライト相はほとんど溶解せず、高 Cr 域が強くエッチされる。領域 IV (+350mV 以上) ではフェライトは弱く、 $\sigma$ 相が強くエッチされ、被膜の生成がみとめられる。結局、 $\alpha$ 、 $\gamma$ および $\sigma$ 相を含むような合金では電位域 II が最もよい結果を与えるとしている。

このように、Fe-Cr-Ni 系のエッチングは酸性溶液でもアルカリ溶液を用いた場合も過不動態域でよい結果がえられるが、アルカリ溶液を用いた場合、 $Cr^{+6}$  溶解にともなう同時に溶解する Fe が酸化物として再析出することにより着色する二次的効果が期待される。

2.4 Fe-P 系<sup>10)</sup>

オーバーホッファー氏液を用いて P の偏析をみる場合 P 濃度が低いデンドライト幹部がエッチングされ、P が高いデンドライトと枝間部はエッチされない。ピクラールでエッチした場合はオーバーホッファー氏液とは逆に P の高い部分が褐色の析出物で覆われる。このようにオーバーホッファー氏液では電気化学的に卑である高 P 濃度域に Cu 析出が起こらないことになる。図 10 は 2N-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> に NaOH を添加したアルカリ溶液および 2 ml-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/l を加えた酸性溶液中における Fe-P 合金 (0.002 ~ 0.06% C) のアノード分極曲線に及ぼす P 含量の影響をみた結果である。アルカリ溶液中では、P が低くなるとともに分極曲線は貴な電位に移る。他方、酸性液では P が低いほど卑な電位に移っている。したがって、アルカリ溶液では一定電位に保持した場合 P の高い部分がエッチングされるのに対し、酸性液では P の低い方がエ

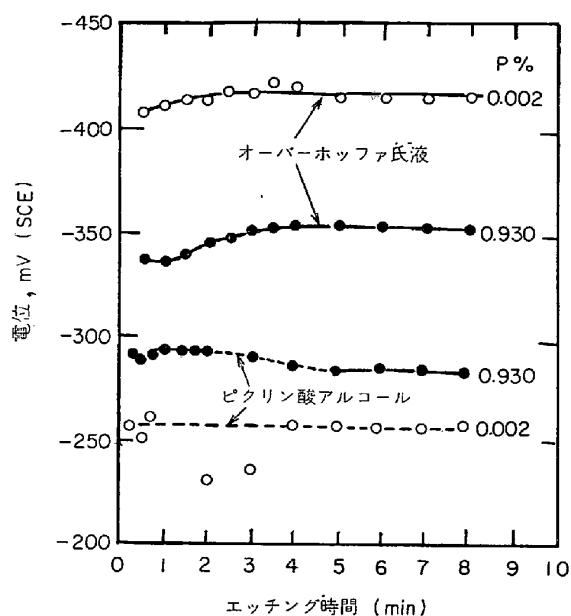


図11 オーバーホッフア氏液およびピクリン酸アルコール中における Fe-P 合金の自然電位

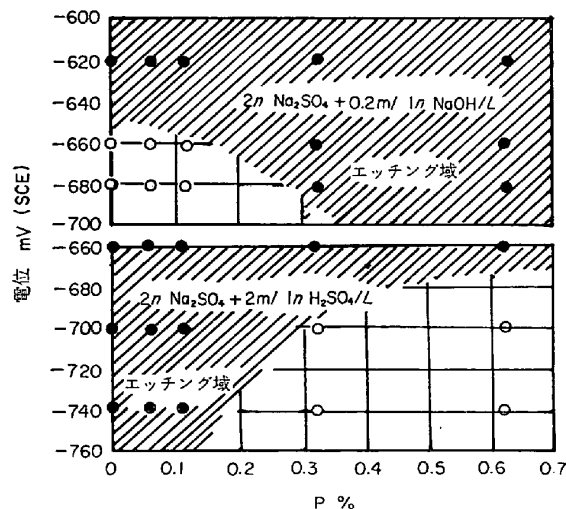


図12 P 含量とエッチング可能な電位域の関係

エッチングされやすく、オーバーホッフア氏液によるエッチングと同様な結果となる。図 11 はオーバーホッフア氏液およびアルコールピクリン酸溶液中における Fe-P 合金のエッチング時における自然電位の経時的変化を示す。図 10 の場合のようにオーバーホッフア氏液では P の高い方が貴な電位を示し、ピクリン酸では P の低いほうが貴となっている。NAUMANN ら<sup>10)</sup>は Fe-P 合金の P 含量によるエッチング可能な領域を図 12 のごとく示している。図から明らかなように、酸性液では 0.3% P 以下の部分が -700~-740mV でエッチされ、アルカリ液では 0.1% P 以上の部分が -660~-680mV でエッチされることを示している。写真 5 は 0.006% C, 0.32% P 合金を 1000°C で 6 hr 加熱冷却したときの組織写真で左側はアルカリ溶液で -680mV, 右側には酸



写真5 Fe-0.006C-0.32P 合金の定電位エッチング<sup>10)</sup>

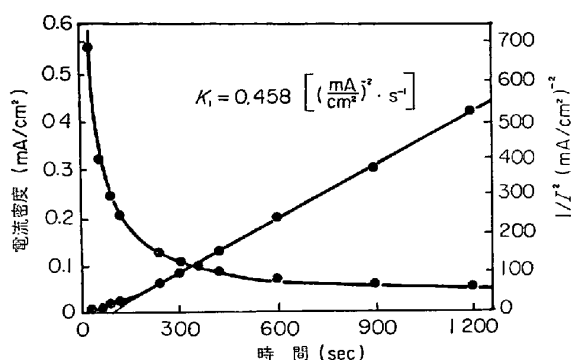


図13 Fe-4.88Si 合金の定電位電解における電流の経時変化

性溶液で -700mV に保持した場合である。写真にみられるように、3% P を境として酸とアルカリではエッチング像が反転するのがみとめられる。

### 2.5 Fe-C-Si 系<sup>11)</sup>

Si の偏析を顕出する場合には Si のみを溶解させることはできないので、Si 濃度の差によつて厚さの異なる被膜を成長させ、その色調の差によつて区別することになる。アルカリ溶液中では Si を含む鉄上の皮膜成長は放物線則に従う。図 13 は 4.88% Si 試料を 20°C, 1.4N -NaOH 溶液中で +100mV の一定電位に保持したときの電流の経時変化を示している。電位設定直後には高い電流が流れるが次第に減衰していく。この電流は皮膜の成長速度に対応する。この関係を  $1/I^2$  と時間の関係にプロットし直すと、ほぼ 1 min 以降は直線となり、放物線則に従つて成長することを示す。このときの成長速度定数は  $2/\sqrt{K_1}$  で表わされる。図 14 は Si 濃度に対する成長速度定数の変化を示す。同図にみるように、皮膜の成長速度は Si 量の増大にともなう皮膜のイオン伝導性の増大に依存している。皮膜のイオン伝導性、したがつて成長速度定数の Si 濃度依存性により金属表面の Si 量に応じた皮膜厚さを与え、Si 偏析による着色模様を呈することになる。しかし、20°C, +100mV という条件は酸素発生副反応がないので成長速度則を評価するには



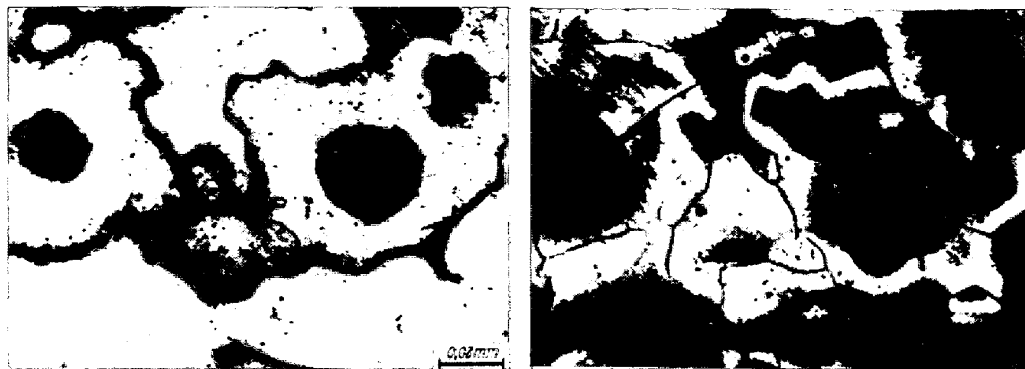


写真6 3.9%C, 2.7%Si 鑄鉄の定電位エッチング(1)

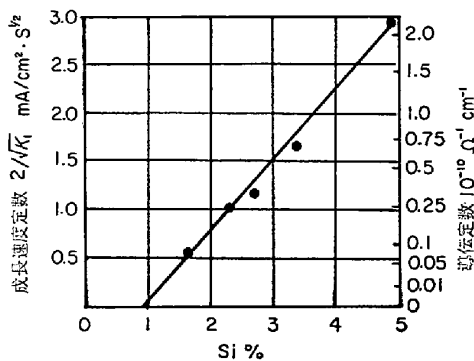


図14 鑄鉄中の Si 含量と皮膜の成長速度定数の関係

好都合であるが、皮膜成長速度が低いのでエッチングに対して長時間を要する。そこでエッチング速度を上げるには電位を貴にするか、温度を高めることが考えられる。写真6は3.9%C, 2.7%Si 鑄鉄の Si 偏析を20°Cで電位を+400mVに上げた場合と、-900mVで温度を100°Cと高くした場合について比較した結果である。球状黒鉛の周囲は3.5%Siの高濃度の相でかこまれ、やや薄い部分は1%Siに減じている様子を示している。

2.6 鋼中の炭化物、窒化物

粒界の脆性あるいは粒界腐食を解明する手がかりとして、ステンレス鋼中の炭化物を顕出しようとする場合、理想的なエッチング条件はマトリックスの溶解速度に比べて析出炭化物の溶解速度は十分に小さいことである。HERBSLEB<sup>17)</sup>はポテンシオスタットを用いてこのような条件を実現する方法について検討し、化学エッチングの条件とも比較することによって炭化物の電子顕微鏡観察のための試料準備法を調べている。

図15はフェライト系ステンレス鋼(0.12%C, 18.0%Cr, 0.14%Ni, 0.02%N)を用いて750°C, 3hr加熱水冷却した試料と、その後さらに900°Cに1hr焼鈍した試料について25°C, 2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中で求めたアノード分極曲線である。図において実線は各電位に24hr保持して求めた腐食速度と電位の関係を示し、点線は通常の電位-電流曲線である。-100~75mV<sub>H</sub>(標準水素電

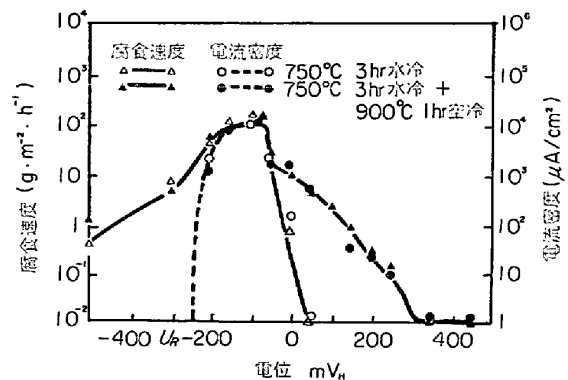


図15 25°C, 2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中における 18Cr 鋼の腐食速度および分極電流の電位依存性

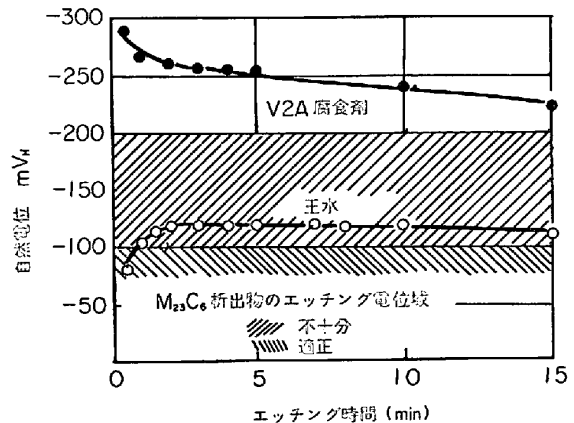


図16 V2A 腐食液および王水中における -18Cr 鋼の自然電位の経時変化

極基準)の活性態域で最も高い溶解速度を示すのに対し-500~+100mV<sub>H</sub>ではM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>はほとんど溶解しないことが知られている。したがって、-100~75mV<sub>H</sub>に保持するのがエッチングに最も都合がよい。図16は同じ鋼をV2A腐食液(50ml HCl, 5ml HNO<sub>3</sub>, 添加剤, 50ml H<sub>2</sub>O)および王水中で化学エッチングしたときの電位の経時変化を示す。V2A液ではかなり卑な電位にあり、ほとんどエッチングされない。それに対し王水では-120mV<sub>H</sub>付近にありエッチング可能であるが、ポ

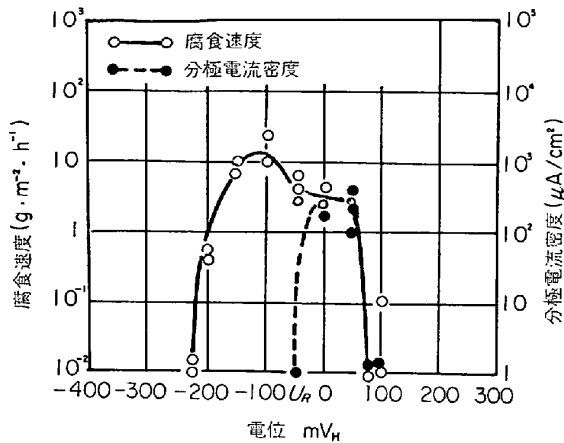


図17 60°C, 2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中における 18Cr-9Ni 鋼の腐食速度および分極電流の電位依存性

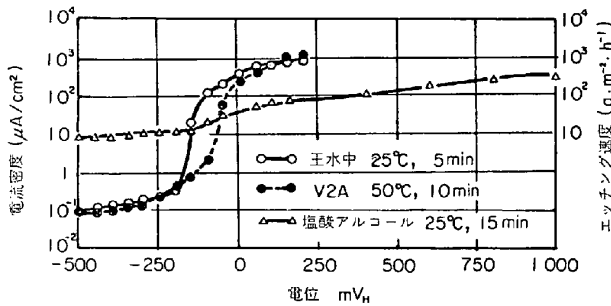


図18 不動態化しないエッチング溶液中における 18Cr-9Ni 鋼のアノード分極曲線

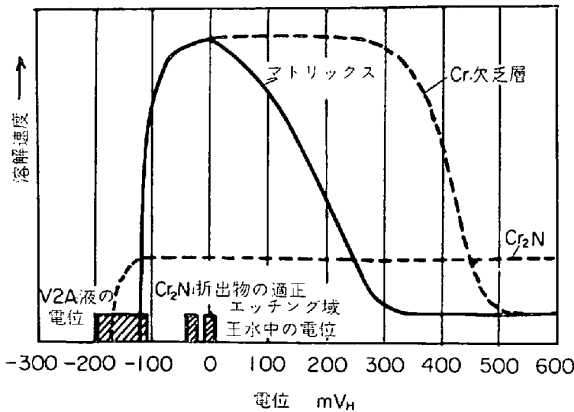


図19 2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25°C におけるマトリックス, Cr 欠乏層, 窒化物の溶解速度に及ぼす電位の影響

テンショスタットで  $-75 \sim -100 \text{ mV}_H$  に定電位保持したときのようなよい結果はえられないことが推測される。

オーステナイト系ステンレス鋼の場合もほぼ同様な可能性があり、図 17 は 0.07% C, 18.24% Cr, 9.24% Ni 0.025% N 組成の鋼について 60°C, 2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中におけるアノード分極曲線および腐食速度-電位曲線を示す。この酸溶液では  $-200 \sim -50 \text{ mV}_H$  のカソード電位域でも溶解しているのが知られる。しかし、 $-200 \sim 0 \text{ mV}_H$

の狭い電位域でのみ良好なエッチングを与える。一般に硫酸溶液中では活性-不動態-過不動態の遷移を示し、良好なエッチングを与える条件は活性態の狭い領域に限られる。図 18 は王水、V2A および塩酸アルコール溶液中におけるオーステナイトステンレス鋼のアノード分極曲線を示す。王水と V2A の場合は硫酸中のような不動態現象を示さないので  $-500 \sim 0 \text{ mV}_H$  の広い電位範囲で良好な結果がえられる。さらに高い電位でもエッチングできるが表面を粗くするとともに沈澱物を生じてきれいな写真がえられないとしている。一方、塩酸アルコール溶液では  $-350 \sim +1800 \text{ mV}_H$  と広い電位域で不動態化しないので都合がよい。図 19 は同様に 0.007% C, 17.30% Cr, 14.16% Ni, 0.23% N 組成の鋼について 25°C, 2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中でのマトリックス、クロム欠乏層、および Cr<sub>2</sub>N の溶解速度の電位依存性を模式的に示したものである。 $+50 \text{ mV}_H$  付近が Cr<sub>2</sub>N とマトリックスとの溶解速度の比が最も大きく硫酸中での Cr<sub>2</sub>N 析出物の顕出に都合のよい電位である。 $+100 \text{ mV}$  以上でもエッチング可能であるが、 $+100 \sim +500 \text{ mV}_H$  では粒界腐食感受性が大きくなる。王水によるエッチング電位は硫酸中の最適エッチング電位に近いことがわかる。

NAUMANN ら<sup>13)</sup>は 10N-NaOH 溶液中において Fe<sub>3</sub>C, M<sub>3</sub>C, および M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> の分離を与える電解条件を求めている。また LANGESCHEID<sup>14)</sup>らは Fe<sub>3</sub>C と Fe<sub>3</sub>P の区別する方法について検討しており、8N-NaOH では  $-750 \text{ mV}$  に保持することにより Fe<sub>3</sub>C が着色し、Fe<sub>3</sub>P, Fe<sub>4</sub>N はエッチされず、1.25N-NaOH では  $-200 \text{ mV}$  に保持したとき Fe<sub>3</sub>C が着色し、Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>4</sub>N は輝いたままであることから、定電位法によつて炭化物、窒化物の区別が可能となる。

### 3. 定電流式電解エッチング

従来から行なわれている定電流電解エッチングでは端子電圧または電流規制によつて条件が設定されるので、試料の電位は一定に保たれない。すなわち、陽極と陰極の間にかかる端子電圧 ( $E_B$ ) は陽極電位 ( $E_a$ , 試料の電位), 溶液による電圧降下 ( $E_S$ ) および陰極電位 ( $E_c$ ) の総和,

$$E_B = E_a + E_S + E_c \dots \dots \dots (3)$$

であり、対極すなわち陰極の電位  $E_c$  は反応の進行に伴つて経時的に変化する。 $E_S$  は溶液の電気抵抗にもとづく IR 降下であるから、電解槽の幾何形状、試料と対極の位置関係によつて変化するものであつて、 $E_B$  を一定にしても  $E_a$  を一定に保持できないことは明らかであろう。これらの事情からわかるように、適正なエッチング像をうるための電位域が狭い場合には是非ともポテンショスタットの使用によつて試料を一定電位に保つことが必要である。図 4 に示したステンレス鋼のアノード分極曲線において活性態ピーク電流と同程度の電流で電解エ

エッチングを行なつたとすると、原理的にはエッチング時の電位が活性態域に保持されたり、過不働態に移つたりする可能性がある。すでにのべたように、活性態と過不働態ではエッチングされる相が異なるためエッチング像は再現性が悪い。しかし活性態ピーク電流自体が十分小さいか、活性態ピーク電流より十分高い電流でエッチングすれば必然的に試料電位は過不働態にとどまることになる。例えば、ステンレス鋼の定電流電解エッチングでは 10% 蔞酸溶液がよく用いられる。それは弱酸性の蔞酸溶液中では活性態の山が小さく、必然的に過不働態域で電解が行なわれるためであり、また、蔞酸溶液中における鉄は錯塩を形成して高い溶解度を与えるため過不働態域における溶解速度が硫酸などに比べて高いことがよい結果をうる原因と考えられる。

これらの知識をもとに従来の定電流電解エッチング法をみると図 20 に示すような二つのケースに分類されよう。すなわち、同図 a) はステンレス鋼のような不働態化しやすい合金の場合で、電解エッチング時の電位が必然的に過不働態 ( $E_{a1}$ ) に保持されており、他方、b) で示すように不働態化しない炭素鋼のような場合は定電流エッチングを適用すると、活性態域で自然電位  $E_{R2}$  から  $E_{a2}$  に電位がわずかに移動する効果と、エッチング速度を加速する効果を利用していることになる。

4. 化学エッチング

炭素鋼の化学エッチング液としては 2~5%  $HNO_3$  のアルコール溶液であるナイトール、およびピクリン酸のアルコール溶液であるピクラールが古くから知られている。また、鋼塊の凝固組織の顕出にはオーバーホッフ氏液やフライ氏液がよく用いられる。このように、化学エッチング液の主成分は酸、アルコールおよび酸化剤からなるものが最も多い。アルコールは溶液の電気抵抗を高くし、エッチング速度を抑制する働きがある。酸化剤は腐食を促進するとともに、エッチング時の電位を変化させる作用があり、酸化剤の種類と濃度を変化させることによつてポテンショスタットで電位を変化させるのと

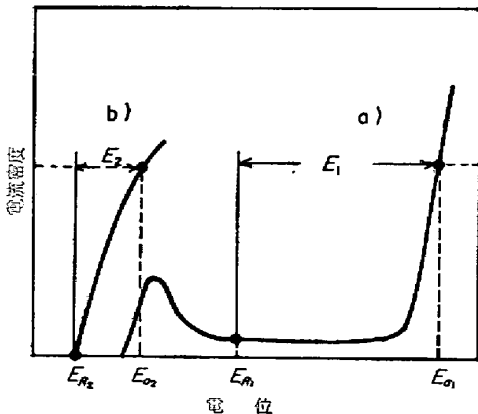


図20 定電流電解エッチング時における試料の電位

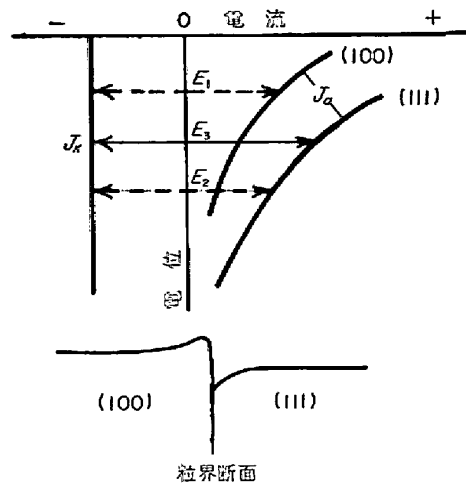


図21 Fe の分極特性と粒界断面

同じ効果を与えるものである。しかし、酸溶液中では高い酸化還元電位を示す酸化剤がないので、アルカリ溶液が用いられるが、村上氏液はこの種の腐食液として有名で高電位でエッチングされる。

4.1 粒界エッチング

ENGELL<sup>15)</sup> は結晶方位の異なる鉄単結晶を用いて結晶方位による酸溶液中の鉄の溶解挙動を求め、その結果をもとに粒界のエッチング機構について考察している。図 21 は希薄硝酸溶液による粒界エッチングに対する電流-電位曲線の模式図である。同図の横軸は電流、縦軸は電位をとっている。 $J_a$  で示す二つの曲線は (100) 面および (111) 面の鉄単結晶のアノード分極曲線 (Fe の溶解) であり、 $J_K$  は両単結晶に共通なカソード分極曲線を表わしている。カソード反応、



によつて  $NO_3^-$  が消費されるので、反応速度は溶液沖合から電極界面への  $NO_3^-$  イオンの拡散速度に律速され、カソード分極曲線  $J_K$  は電位に依存しない電位軸に平行な線として表わされている。(100) 方位の単結晶と (111) 方位の単結晶を希硝酸中に浸漬した場合、それぞれ  $E_1$  および  $E_2$  で示す自然電位で溶解するとき、これら二つの単結晶をつなぎ合せてできる粒界では両結晶は同じ電位をとらなければならないから、自然電位は  $E_3$  に移動する。その結果、図 21 に示すように粒界では両単結晶の溶解速度の差が大きくなる。すなわち、(100) 面の溶解速度が減ずるのに対し、(111) 面は増大することになり、その結果として同図下段に示すような粒界断面となることを示している。このように隣合う結晶の各々のカソードおよびアノード分極挙動の組合せによつて図 22 に示すような種々のエッチング像があらわれる可能性が考えられる。a) では両結晶が同じアノード分極挙動を示すのに対し、A 結晶は B 結晶よりカソード分極が大きい場合で、A、B 結晶境界では点線で示すような同じ溶解速度で溶解し境界から遠ざかるにもなつて個

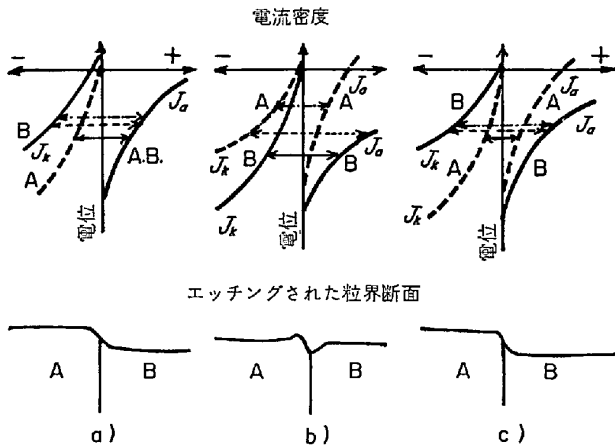


図22 分極特性とエッチングされた粒界断面

々の結晶粒の溶解速度に近づくことになる。その結果、同図下段に示すように傾斜をもつた粒界断面を与える。その勾配は溶液の電気伝導度に依存し、伝導度が低いと接触腐食電流が及ぶ範囲は狭くなり腐食は結晶粒界に集中し、勾配は急になるため、粒界が鮮明にあらわれる。ナイトールはアルコールを含み溶液の電気抵抗が高いため粒界を現出させるのに有効なエッチング剤である。図22 b) はA結晶のアノード分極が大で、カソード分極が小さく、B結晶は逆にアノード分極が小で、カソード分極が大きい場合である。また、c) 図はA結晶のアノード及びカソード分極とも小さく、B結晶は逆に両反応とも分極が大きい場合で、それぞれ同図下段に示すような粒界断面を与えることが推測される。

4.2 多相合金の化学エッチング

以上にのべたのは単相で結晶方位によるエッチング速度の差によつて粒界を現出させた。多相合金では金属の電気化学系列から推測されるように合金元素や合金相の溶解が特定な電位で起こる。この性質を利用してポテンショスタットにより示差エッチングを行ないうることはすでにのべたとおりである。化学エッチングではポテンショスタットの代わりに酸化剤の種類や濃度を変えることによつてエッチング電位を与えることである。したがつて、酸化剤の種類と濃度の組合せによつて種々のエッチング溶液をつくるのが可能であり、事実、これまでに開発されたエッチング溶液はきわめて多数にのぼっていることから明らかであろう。

さて、凝固組織の顕出によく用いられるフライ氏液は酸化剤として塩化第2銅を含む塩酸酸性溶液である。図23はフライ氏液による鉄の分極模式図を示し、縦軸は電位、横軸は対数目盛の電流を表わし、右上りの直線はアノード反応、右下りは酸化剤の還元反応(カソード反応)の分極曲線である。希塩酸に塩化第2銅を添加すると、水素イオンの還元反応に比べて、 $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ による銅の析出反応が容易に起こるため、エッチング時の電位は  $E_1$  から  $E_2$  に貴方向に移り、エッチング速度は  $i_1$  か

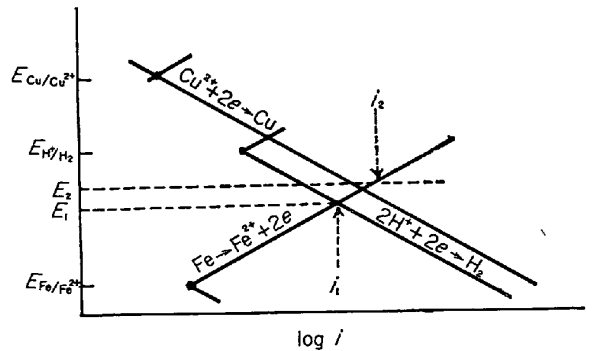


図23 フライ氏液における鉄の分極模式図

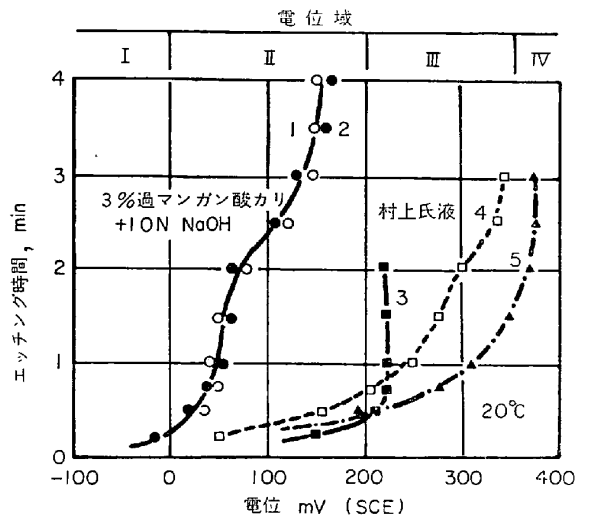
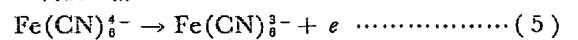


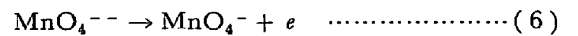
図24 3%過マンガン酸カリ + 10N-NaOH および村上氏液中における 22.45%Cr-4.94%Ni-1.62%Mo 鋼の自然電位の経時変化

ら  $i_2$  へと増大する。この塩化第2銅の濃度が高いと全面がCuの析出で黒くなるが、適当な濃度を選ぶと、強加工部に優先的にCu析出が起こり、強加工部位を検出するといわれている。また、オーバーホッフ氏液は酸化剤として塩化第2銅のほか、塩化第2錫、塩化第2鉄などを含むやや複雑な組成であるが、原理的には図23の場合と同様な機構によりエッチング時の電位および電流を微妙に左右しているものと考えられる。

一方、村上氏液は高合金鋼や炭化物のエッチングに有効な試薬として有名である。図24は村上氏液および3%  $KMnO_4 + 10N-NaOH$  溶液を用いてステンレス鋼をエッチングしたときの自然電位の経時変化を示す。同図上段に定電位エッチングの電位区分(図9参照)を示してある。村上氏液では



のレドックス反応を、3%過マンガン酸アルカリ溶液では、



のレドックス反応を利用している。過マンガン酸カリ溶液を用いた場合のエッチング時の電位は電位域IIの範囲

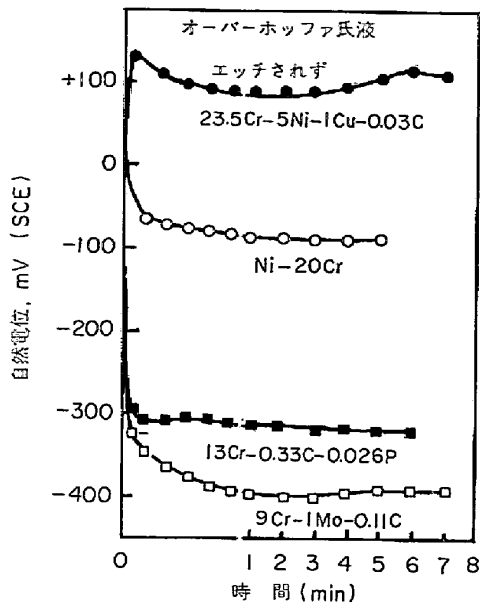


図25 オーバーホッフ氏液中における自然電位の経時変化

にとどまり、使い古した液でもほとんど変わらず電位域Ⅱの組織を顕出する。それに対して村上氏液では最初、電位域Ⅱにあるが、時間とともに電位域ⅢからⅣにまで変化し、古い液では一層貴な電位に移る傾向がある。このように適当な酸化剤を選ぶとポテンショスタットによる定電位エッチングに対応した組織が化学エッチングでえられる理由が知られよう。図25はCr含量が異なる4種の合金をオーバーホッフ氏液に浸漬し、試料電位の経時変化を実測した結果である。同図にみるように、Cr含量の高いほど貴な電位を示し、図7と比較すれば9Cr-1Mo-0.11C, 13Cr-0.33P-0.026P および Ni-20Crの電位はいずれも活性態にあるが、23.5Cr-5Ni-1Cu-0.03Cの電位は不動態域にあり、事実、この試料はオーバーホッフ氏液でエッチングはむずかしい。いずれにしても、この4種類の合金はオーバーホッフ氏液を用いては過不動態域まで電位を高めることはできない。表1は化学エッチングに用いられる酸化剤の種類と標準酸化還元電位を示す。一般に酸化還元電位の高い酸化剤を用いるほど高電位域でのエッチング組織がえられる。一方、図26は酸化剤の濃度によってエッチング時の電位がどのように変化するかを模式的に示したもので、実線で示すアノード反応はステンレス鋼にみられるような活性-不動態遷移を示す場合である。酸化剤の濃度が低いと、酸化剤の還元反応曲線は1または2で示すようにアノード分極曲線とAまたはBで交るため、ポテンショスタットを用いて活性態域に保持したと同様な組織が得られよう。酸化剤濃度が増し、曲線4, 5のような場合には不動態域で交差するためエッチングは期待できない。さらに酸化剤濃度が増し、曲線6, 7のようにアノ

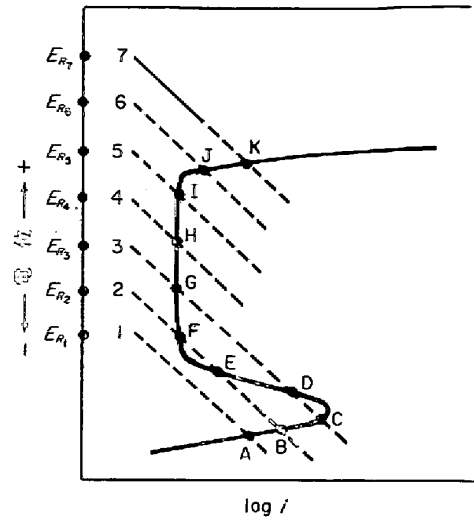


図26 酸化剤濃度とエッチング電位の関係

表1 酸化剤の標準酸化還元電位 (E°)

電極反応	E°, V (NHE)
$2H^+ + 2e = H_2$	0.0
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+0.15
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0.337
$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	+0.36
$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	+0.564
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+0.771
$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	+0.94
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+1.229
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.288
$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	+1.61
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+1.776
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	+2.01
$F_2 + 2H^+ + 2e = 2HF(aq)$	+3.06

ード分極曲線と過不動態で交叉すると過不動態特有のエッチング組織がえられよう。

以上にのべたように、レドックス系を用いた化学エッチングの特徴はポテンショスタットを用いる電気化学的方法に比べると金属-液界面で酸化剤が消費され酸化電位が時間とともに下ること、Cuイオンを含む溶液ではCu析出によつて表面が汚れることなどが欠点であろう。しかし、化学エッチングで簡単に組織を顕出することができればポテンショスタットのような面倒な装置を使う必要がない利点があることは言うまでもない。

### 5. ま と め

金属組織を顕出するためのエッチングを行なおうとする場合、きわめて多数のエッチング溶液の中から対象とする材料および目的に最も適したものを選び出すことはなかなか容易ではない。その原因は数多くの腐食液がその特性に基づいて系統的に分類されていないこと、エッチングを行なう際の指導原理が確立されていないことによるものであろう。本文ではエッチング操作が腐食現象にほかならないことから、まず、その電気化学的機構の

理解を容易にするためポテンシオスタットを用いた定電位エッチング法について検討し、それをもとに従来の化学エッチングの機構を振り返った。そして定電位エッチング法は再現性のよい結果をうるとともに、通常の化学エッチングでは組織顕出が困難な系に対しても顕出の可能性を知った。しかしながら、C, S, Pなどの溶質成分の少ない試料の顕出や、一次組織と二次組織をエッチングによつて区別することなど凝固組織の顕出においても今後検討すべき問題が残されている。一般に検鏡が可能なコントラストをうるためには一相が他相の5倍以上の選択溶解性が必要であるとされている。したがつて、微量成分の偏析を顕出するためには選択溶解よりもむしろ皮膜の成長速度の差異を利用した組織顕出法を考えるべきであろう。

一方、エッチングを金属組織顕出のための手段として利用するものにとつては目的に応じた腐食液とエッチング条件を簡単に選び出し、迅速かつ確実に組織を顕出することこそ最も望まれるところであり、そのような観点から、定電位エッチング法を含めて従来から知られている腐食液の系統的な分類が期待される。

終わりに、本稿をまとめるにあたり、種々のご便宜、ご助言を賜りました金属材料研究所製錬研究部室長、郡司好喜博士、および同所腐食防食研究部室長、小林豊治氏に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) 郡司, 岡本: 鉄と鋼, 61 (1975) 6, p. 884
- 2) C. EDELEANU: JISI, 185 (1958), p. 68
- 3) M. PRAZAK: Werk. u. Korr., 9 (1958), p. 517
- 4) 岡本, 三谷, 伊藤: 日本金属学会誌, 23 (1959), A-351, 伊東, 岡本: 日本金属学会誌, 24(1960) p. 109
- 5) N. D. GREENE, P. S. RUDAW, and L. LEE: Corr. Sci., 6 (1966), p. 371
- 6) H. LÜDERING: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959) 10, p. 605
- 7) R. OLIVER: Int. Com. Electrochem. Therm. and Kinetics, (1955), p. 34
- 8) 藤井, 小林: 未発表
- 9) W. SCHAARWÄCHTER, H. LÜDERING, and F. K. NAUMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960) 6, p. 385
- 10) F. K. NAUMANN, G. LANGENSCHIED, M. HÜSER: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967) 2, p. 145
- 11) H. LÜDERING: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1965) 2, p. 153
- 12) G. HERBSLEB, P. SCHWAAB: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 211
- 13) F. K. NAUMANN and G. LANGENSCHIED: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967), p. 463
- 14) G. LANGENSCHIED and F. K. NAUMANN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 505
- 15) H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 73