数種の金属間化合物を含む合金の示差エッチング および電解抽出条件の検討*

今井勇之進** 増本 健** 渡部 充***

Yunoshin Imai, Tsuyoshi Masumoto and Mitsuru Watanabe : Examinations on Electrolytic Conditions for Isolating and Etching Intermetallic Compounds in Alloys.

The polarizing characteristics of synthesized intermetallic compounds, FeCr, $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$, Fe_7Mo_6 , Fe_2Ti , NiAl, Ni_3Al and Ni_3Ti , were studied by means of a potentiostat in order to determine the electrolytic conditions for isolating or etching the intermetallic compounds in the alloys. From the measurement of polarization curves of the compounds, some useful information was obtained as to the electrolyte and the electrolytic potential for isolating or etching.

(Received March 2, 1967)

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

*** 秋田大学鉱山学部冶金学科 (Department of Metal-

lurgy, Faculty of Mineralogy, Akita University, Akita)

* 1966 年 4 月本会東京大会に発表

I. 緒 言

ポテンシオスタットを用いた定電位エッチングおよび定電位電解抽出法は従来の方法に比べて再現性及精度の点できわめてすぐれている。この定電位条件下では多相組織の合金中の各々の相は単独相の場合とはほぼ同一の分極挙動を示すと考えられるから、個々の相の分極特性をあらかじめ調べておけば多相組織中の特定相のみをエッチしたり、抽出することが容易である。またポテンシオスタットを利用することにより、化学腐食法に比べて広範囲にわたり酸化還元性の強さを容易にかつ精密に調節しうるので溶液や条件を選定することも容易になる。したがって電気化学的性質の類似した相が混合した多相合金の場合にとくに有効な方法である⁽¹⁾⁽²⁾。しかしこれまで化合物の電気化学的性質がほとんど調べられていないため、ポテンシオスタットを金属組織検査に応用することは困難であつた。この観点から著者らはさきに炭化物および窒化物の分極特性をポテンシオスタットにより測定して電解抽出条件を検討したが⁽³⁾⁽⁴⁾、今回はさらに鉄鋼材料とくに耐熱合金に析出して材質に大きい影響を与える代表的な金属間化合物⁽⁵⁾を選定してその分極特性を調べ、さらにその結果を用いて示差エッチおよび分別抽出の条件を検討した。

II. 試料および実験方法

本実験において使用した金属間化合物は Table 1 に示す 7 種で、高純度の Fe, Cr, Mo, Ni, Ti, Al の各金属を原料としてアルゴンアーク溶解炉により溶製した後、表に

示す熱処理により単一化合物とした。所定の単一化合物であるかどうかの判定は組織観察および Debye-Scherrer 粉

Table 1 Conditions of heat-treatment for formation of simple intermetallic compounds.

Compounds	Conditions of heat-treatment (in vacuum)
σ (FeCr)	1000°C×10 hr→780°C×500 hr→730°C×200 hr→F.C.
Laves (Fe ₂ Ti)	1000°C×12 hr→F.C.
χ (Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀)	1200°C×12 hr→900°C×20 hr→W.Q.
ϵ (Fe ₇ Mo ₆)	1200°C×12 hr→F.C.
γ' (Ni ₃ Al)	1000°C×12 hr→F.C.
η (Ni ₃ Ti)	1000°C×12 hr→F.C.
β' (NiAl)	1000°C×12 hr→F.C.

末法の X 線回折によつたが、そのほかに常温硬度も測定して参考とした。これら各化合物に対する X 線および常温硬度試験の結果をまとめて Table 2 に示す。

実験方法として、上記の各化合物を化学研摩した後、飽和甘汞電極および半導体式ポテンシオスタットを用い、Table 3 に示す酸性、中性およびアルカリ性の各溶液中で分極曲線を測定した。ポテンシオスタットの特性は応答速度が 10^{-3} ~ 10^{-4} sec, 電位精度が約 0.1 mV, 最大出力電流が 2 A である。また分極曲線の測定速度は 0.1 V/min である。さらにこの結果を利用して 0.27% C-45% Cr-Fe 合金、実用超耐熱合金 Inconel-X の各組織の示差エッチおよび分別抽出を行なつた。

Table 2 Crystal structures and hardness of synthesized intermetallic compounds.

Compound	Formula	Crystal type	Lattice parameter (Å)	Hardness at room temp. (Hv)	Hardness at as cast (Hv)
σ	FeCr	Tetragonal	$a=8.722$ $c=4.536$	1120	281
Laves	Fe ₂ Ti	Hexagonal Close-packed	$a=5.150$ $c=8.497$ $c/a=1.650$	1096	698
χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	Body Centered Cubic	$a=8.919$	1319	762
ϵ	Fe ₇ Mo ₆	Mono-clinic	$a=8.97$ $\alpha=30^\circ38'$	1199	920
γ'	Ni ₃ Al	Face-Centered Cubic	$a=3.573$	432	291
η	Ni ₃ Ti	Hexagonal Close-packed	$a=5.106$ $c=8.307$ $c/a=1.63$	766	431
β'	NiAl	Body-Centered Cubic	$a=2.882$	432	351

III. 実験結果および考察

1. 純金属間化合物の分極特性

各化合物の各溶液中での分極曲線を Fig.1~Fig.7 に示

- (1) 今井, 増本: 金属学会会報, 5(1966), 121.
- (2) 下平, 蛭子: 金属学会会報, 4(1965), 739.
- (3) 今井, 増本: 本誌, 27(1963), 593.
- (4) 今井, 増本: 1963 年 10 月本会名古屋大会に発表
- (5) 今井, 増本: 金属学会会報, 1(1962), 411 参照.

す。これらの各水溶液中での分極曲線からわかるように、化合物によって電気化学的性質が明瞭に異なることが見られ

Table 3 Electrolytes employed in present work.

Medium	Composition of solution
Acid	0.2 N HCl aqueous solution 10% HNO ₃ aqueous solution 2% H ₃ PO ₄ aqueous solution 2 N H ₂ SO ₄ aqueous solution
Neutral	10% Na-Citrate + 1% KBr + 0.1% KI aqueous solution 10% KBr aqueous solution
Alkali	10% NaOH aqueous solution

Fig.1 Polarization curves of intermetallic compounds in 0.2 N hydrochloric acid solution.

Fig.2 Polarization curves of intermetallic compounds in 10% nitric acid solution.

Fig.3 Polarization curves of intermetallic compounds in 2 N sulfuric acid solution.

る。0.2 N HCl 水溶液中では Al および Ni を含む化合物 Ni₃Al および NiAl が最も卑で、約 -0.2 V 付近から活性

Fig.4 Polarization curves of intermetallic compounds in 2% phosphoric acid solution.

Fig.5 Polarization curves of intermetallic compounds in 10% sodiumcitrate + 1% potassium-bromide + 0.1% potassium-iodide solution.

Fig.6 Polarization curves of intermetallic compounds in 10% potassium-bromide solution.

化しはじめる。これは Ni の溶出によるものと考えられる。つぎに Fe₇Mo₆, Ni₃Ti, Fe₂Ti が約 0 V 付近から活性化す。これに対し Cr を含む FeCr, Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ の化合物は約 +0.9 V まで不働態化し、それ以上で Cr の溶出に伴う過不働態化が生ずる。つぎに酸化性を有する 10% HNO₃ 水溶液では Fig.2 に見られるごとくなる。NiAl および Ni₃Al は約 0 V 付近に Ni の溶出に伴う活性化の山が存在し、各々約 +0.1 および +0.3 V の電位以上で不働態化する。Fe₇Mo₆ は約 0 V 以上で活性化しはじめる。一方 Cr を含む FeCr, Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ は不働態化後約 +0.9 V 以上で過不働態化状態になる。同じ酸性液でも H₂SO₄ および

H₃PO₄ 水溶液の場合には Fig. 3, 4 に見られるようにやや特異な分極特性を示す。両溶液ではほぼ同じ分極挙動を

Fig. 7 Polarization curves of intermetallic compounds in 10% sodium-hydroxide solution.

Ni₃Al, Ni₃Ti, NiAl の各化合物は約 +0.4 V 付近からいずれも活性化しており、その差は極めて小さい。以上の測定結果から各化合物の活性化範囲の電位を表にまとめると Table 4 のごとくなる。

2. 定電位エッチングおよび定電位電解抽出条件の検討

いま A および B の 2 相が混在する合金において A 相のみの示差腐食を行なうための条件は、両相の活性化電位 E_A および E_B 間に $E_A < E_B$ の関係がある場合、両者の分極曲線のある電位 E における単位面積当りの電流密度 (腐食速度に対応する) の比, $D_A = (i_A/i_B)_E$ により決り、この値が十分大きいことが必要である。一方この合金では B 相のみ抽出することが可能で、その電解抽出条件は $E_A \sim E_B$ 間

Table 4 Activation potential ranges of synthesized intermetallic compounds in various electrolytes.

Electrolyte Compound	0.2N HCl	10% HNO ₃	2% H ₃ PO ₄	10% Na-Citrate + 1% KBr + 0.1% KI	10% KBr	2 NH ₂ SO ₄	10% NaOH
	(V)	(V)	(V)	(V)	(V)	(V)	(V)
FeCr	+0.92~	+0.92~	+0.92~	+0.90~	+0.92~	-0.62~-0.48, +0.92~	+0.32~
Fe ₂ Ti	+0.50~	—	—	+0.58~	+0.28~	—	+0.54~
Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	+0.94~	+0.90~	+0.90~	+0.88~	+1.12~	+0.84~	+0.30~
Fe ₇ Mo ₆	+0.04~	+0.02~	+0.02~	-0.38~	-0.12~	+0.04~	-0.48~
Ni ₃ Al	-0.13~	-0.16~ +0.26	—	+0.48~	+0.16~	—	+0.42~
Ni ₃ Ti	-0.12~	—	—	+0.90~	+0.38~	—	+0.32~
NiAl	-0.21~	-0.17~ +0.02	—	+0.20~	-0.10~	—	+0.42~

示し、Al あるいは Ti を含む各化合物 NiAl, Ni₃Al, Ni₃Ti, Fe₂Ti はいずれも不活性である。これは不動態化によるものと考えられる。Fe₇Mo₆ は約 -0.1 V 以上で活性化する。一方 Cr を含む FeCr および Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ は約 +0.9 V 以上で過不動態となる。なお H₂SO₄ 水溶液における FeCr の分極曲線には約 -0.5 V の活性化の山が存在するが、これは Fe の溶出のためと考えられる。つぎに中性液中では Fig. 5 および Fig. 6 に示すように化合物の種類により明瞭に活性化電位が異なる。10% Na-Citrate + 1% KBr + 0.1% KI 水溶液での活性化電位は Fe₇Mo₆, NiAl, Ni₃Al, Fe₂Ti, FeCr, Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀, Ni₃Ti の順に、また 10% KBr 水溶液では NiAl, Fe₇Mo₆, Ni₃Al, Fe₂Ti, Ni₃Ti, FeCr, Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ の順に高くなる。とくに注目すべき溶液は 10% KBr 水溶液であり、各化合物の活性化電位に明瞭な差があり、示差エッチや分別抽出に極めて有利な溶液といえよう。アルカリ性溶液の一例として 10% NaOH

水溶液の測定結果を Fig. 7 に示す。この溶液は従来示差エッチに有効であることが知られている。本実験の結果では Fe₇Mo₆ が約 -0.5 V 付近から、つぎに FeCr および Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ が約 -0.3 V 付近から活性化する。一方

Photo. 1 Photographs of Cr₂₃C₆ and FeCr phases electrolytically etched by 10% sodium-hydroxide solution.
(A) Cr₂₃C₆ phase etched at +0.25 V.
(B) Cr₂₃C₆ and FeCr phases etched at +0.40 V.

の電位となる。このような観点から考えると、Table 4 に示した各化合物の活性化開始電位は電解エッチの場合にはエッチ可能な最低電位を、また電解抽出の場合には抽出可能な最高電位を示すことになる。一方母相の活性化開始電

位は電解エッチでは最高電位を、また電解抽出では最低電位となる。したがって、使用する合金の分極曲線を求めれば、Table 4 の活性化電位範囲の値と比較して使用可能な溶液の種類、および適切な電解条件の選定が可能となる。

つぎに本実験の結果を用いて実際の多相合金の示差エッチおよび分別抽出を行なった。まず Fe-Cr 合金における σ 相と Cr_{23}C_6 の示差エッチの条件を Fig. 1 ~ Fig. 7 の各溶液中の分極曲線と $1300^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ 加熱後水冷した純 Fe-45% Cr 合金の分極曲線から検討した。組織検査に使用した Fe-Cr 合金の化学組成は 0.2% C, 45% Cr で $1100^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 加熱後水冷し、 $750^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ 時効処理した。この合金は溶体化処理状態では多量の未溶解粒状 Cr_{23}C_6 炭化物を含み、 750°C での時効処理により σ 相が生成する。この場合一般の化学腐食液では 750°C における時効初期で析出する σ 相と粒状の Cr_{23}C_6 炭化物とを区別することが困難である。しかし NaOH 水溶液を用いれば容易に示差エッチすることが可能となる。Photo. 1 は 10% NaOH 水溶液中における各化合物および溶体化処理した Fe-Cr 合金の分極曲線と、 750°C 時効した Fe-45% Cr-0.2% C 合金の定電位エッチング組織を示している。NaOH 水溶液では Cr_{23}C_6 、

σ 、母相の順に活性化開始電位が上昇し、その差が明瞭に見られる。Photo. 1(A) は $+0.25 \text{ V}$ で 1 分間電解エッチした組織で、溶体化処理状態で存在する大きい粒状炭化物 Cr_{23}C_6 、および 750°C 時効で析出する微細な粒界 Cr_{23}C_6 が認められる。一方 σ 相と Cr_{23}C_6 とが同時に、エッチされる電位 $+0.40 \text{ V}$ で 1 分間電解エッチした組織を Photo. 1(B) に示すが、一層深く腐食された Cr_{23}C_6 炭化物相と多角形状の大きな σ 相が見られる。従来 σ 相の示差エッチ用溶液として濃い NaOH 溶液が用いられているが⁽⁶⁾、 Cr_{23}C_6 の存在する場合にはその示差エッチは極めて困難とされている。しかし本実験における定電位エッチングにより容易に区別しうることが判る。

つぎにオーステナイト系超耐熱合金の一つである Inconel X を選んで示差エッチングを試みた。この合金の化学組成は 0.04% C, 15% Cr, 73% Ni, 2.5% Ti, 0.9% Al,

0.9% Nb で、微量の C のほかに Ti, Al, Nb を含み、溶体化処理後の時効析出相が Ni_3Al , Cr_{23}C_6 , NbC, TiC, Ni_3Ti

Photo. 2 Photographs of Cr_{23}C_6 , Ni_3Al and Ni_3Ti electrolytically etched by 10% sodium-hydroxide and 0.2N hydrochloric acid solutions. (A) Cr_{23}C_6 phase etched by 10% NaOH at $+0.40 \text{ V}$, (B) Ni_3Al phase etched at 0.00 V , (C) Ni_3Al and Ni_3Ti phases etched at $+0.40 \text{ V}$, (D) Ni_3Al , Ni_3Ti and matrix phases etched at $+1.10 \text{ V}$ by 0.2N HCl. ($\times 500 \times 2/3$)

であり⁽⁷⁾、時効時間とともに Ni_3Al から Ni_3Ti への化合物の遷移が生じる⁽⁸⁾ことが知られている。まずこの Inconel X の溶体化処理合金の分極曲線を測定した後、各溶液中での化合物の分極曲線と比較した結果、 Cr_{23}C_6 のみのエッチには 10% NaOH 水溶液が、 Ni_3Al および Ni_3Ti の示差エッチには 0.2N HCl および 10% KBr 水溶液が適切である。Photo. 2 は各化合物および $1200^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$ 溶体化処理した Inconel X 合金の分極曲線と、 $1200^\circ\text{C} \times 2 \text{ hr}$ 溶体化処理後 $750^\circ\text{C} \times 500 \text{ hr}$ 時効した Inconel X 合金の定電位エッチ組織を示す。Photo. 2(A) は NaOH 水溶液中で $+0.4 \text{ V} \times 30 \text{ sec}$ 電解エッチした組織で、粒界に網状に析出した Cr_{23}C_6 がみられる。また 0.2N HCl 水溶液を用い $0 \text{ V} \times 1 \text{ min}$ エッチした組織が Photo. 2(B) で、粒内に極微細な点状析出物が多量みられる。これは分極曲線から判るように

(6) W. Schaubwächter, H. Lüdering and F. K. Nauman: Arch. Eisenhütt., **31** (1960), 385.

(7) W. C. Hagel and H. J. Beattie: Trans. AIME, **215** (1959), 967.

(8) C. C. Clark and J. S. Iwanski: Trans. AIME, **215** (1959), 648.

本系合金の時効硬化性化合物 Ni_3Al の存在を示している。さらに電位をあげて $+0.4\text{ V} \times 1\text{ min}$ エッチすると Photo.

Fig.8 Polarization curves of Inconel X, Cr_{23}C_6 , Ni_3Ti and Ni_3Al in 2% phosphoric and 2N surfuric solutions.

2(C) に示すように粒内の Ni_3Al の他に中央の白い部分に針状の析出物が現われてくる。これが Ni_3Ti である。つぎに $+1.1\text{ V} \times 3\text{ sec}$ エッチでは Photo.2 (D) のごとく母相および Ni_3Al , Ni_3Ti が腐食される。

つぎに定電位電解抽出の一例として時効した Inconel X 合金中の Ni_3Al の抽出条件を検討した。前述した Fig.1~Fig.7 および Table 4 からわかるように Ni_3Al の抽出液としては H_3PO_4 および H_2SO_4 両水溶液が適当である。従来 Ni 基合金中の Ni_3Al の抽出液として H_3PO_4 液がよいことが知られているが⁽⁹⁾、本実験の結果 H_2SO_4 液の方が優れていることが判明した。Fig.8 は H_3PO_4 および H_2SO_4 両溶液における溶体化処理 ($1200^\circ\text{C} \times 2\text{ hr} \rightarrow$ 水冷) した Inconel X 合金と Ni_3Al , Ni_3Ti および Cr_{23}C_6 の各分極曲線を示している。2% H_3PO_4 水溶液の場合には $+1.2\text{ V}$ で電解することにより地と Cr_{23}C_6 が溶出し、 Ni_3Al , Ni_3Ti が抽出される。また 2N H_2SO_4 水溶液の場合には $+1.05\text{ V}$ で電解すると Cr_{23}C_6 , Ni_3Al , Ni_3Ti が同時に抽出され、 $+1.2\text{ V}$ で電解すると地と Cr_{23}C_6 が溶出して Ni_3Al , Ni_3Ti のみが抽出される。両液を比較すると H_2SO_4 溶液の方が電解条件を選定しやすいことがわかる。

つぎに Ni_3Al のみを抽出するために $1200^\circ\text{C} \times 2\text{ hr}$ 溶体化後水冷し、 Ni_3Ti の析出しない $800^\circ\text{C} \times 100\text{ hr}$ 時効処理

(9) C. Ilchner-Gensch: Arch. Eisenhütt., 31 (1960), 97.

した Inconel X 合金を 2N H_2SO_4 溶液中で 1.15 V で電解した。Photo.3 は抽出された Ni_3Al 粒子の電子顕微鏡写

Photo.3 Ni_3Al (γ') phase extracted electrolytically by using the potentiostat.

Specimen: Inconel-X alloy aged for 100 hr at 800°C after solution treating for 2 hr at 1200°C .

Extracted condition: Electrolyzed at $+1.15\text{ V}$ in 10% H_2SO_4 solution.

真写で、約 0.2μ の正方晶の形態を示す。X線回折により、 $a=3.583\text{ \AA}$ の面心立方晶であり、その化学分析により $\text{Ni}_3(\text{Ti}_{0.7}\text{Al}_{0.3})$ の化学組成であつた。

以上の実験例で示したようにポテンショスタットを使用して行なつた定電位エッチングおよび定電位電解抽出法は従来の経験的に決めていた定電流法における場合に比べてきわめて精度の高い組織分析を行ない得、一層緻密な金属組織の研究を可能にすると考えられる。

4. 結 言

鉄鋼材料とくに耐熱合金に現われる代表的金属間化合物 (FeCr , $\text{Fe}_{35}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$, Fe_7Mo_6 , Fe_2Ti , NiAl , Ni_3Al , Ni_3Ti) を合成し、その分極曲線をポテンショスタットにより測定して合金中の金属間化合物の定電位エッチング条件、および定電位電解抽出条件を検討した。その結果合成化合物の分極特性は溶液の種類により異なり、その活性化開始電位と合金の活性化電位との比較から定電位下での示差エッチング、および分別抽出条件を容易に知り得る。また二、三の実用合金についてこの点を検討し精密な組織分析が可能であることを示した。

なお本実験試料のアーク溶解に御協力下さった山田務氏に深く感謝する。