寄 書

ポテンシオスタットを用いた純鉄のエッチピット作成法

(Etch Pits of Pure Iron by Potentiostatic Technique)

柴田 俊夫* 八戸 光夫* 竹山 太郎*

(Toshio Shibata, Mitsuo Hachinohe and Taro Takeyama)

転位に対応したエッチピットを作成する方法として、従来は腐食溶液を用いる化学的方法⁽¹⁾が主として用いられており、電気化学的方法はほとんど用いられていない。

最近ポテンシオスタットが発達したので、これを用いて電気化学反応である金属の溶解反応を正確に制御することができるようになった^{(2)~(4)}。そこでこの方法を純鉄のエッチピット作成法に応用した結果、良好なピットが得られることが見出されたので、ここに報告する。

実験に用いた試料は、再電解鉄を真空溶解した純鉄であって、その組成は、O; 0.0013, C; 0.005, Si; 0.004, S; 0.0054, Al; 0.004 (wt%) である。多結晶試料、ならびに歪焼鈍法によって作成した単結晶試料から、厚さ 2 mm, 巾 5 mm, 長さ 2 cm の試片を作成して用いた。多結晶試料は、1000°C×4 hr 炉冷、750°C×30 min 水水焼入した後、転位にデコレートするために、さらに 200°C において 3 hr 加熱した。なお 1000°C 急冷処理のみの試片においては、ピットは形成され難かった。試片の表面はいずれの場合も、06 までエメリー研摩し、その後水酢酸+過塩素酸溶液を用いて、電解研摩した後、エッチング実験に供した。エッチング用のセルには、100 mL のビーカーを用い、飽和甘コウ電極に接続する電極電位測定用のルチアン細管、2 本の白金電極、ならびに試料電極を設けた。1 本の白金電極は対極として用い、他の 1 本はあらかじめポテンシオスタットを働かせておくための補助電極として用いた。エッチングに際しては、ピンセットではさみ固定した鉄試片を、あらかじめ所定の電位に設定してある白金補助電極に接続させることによって試片の電極電位を所定電位とした。使用したポテンシオスタットは、チョッパー型であり、電流量容量 ±150 mA である。エッチング温度は、水水ビーカー中にセルを浸漬することによって得られる 0.8°C とした。

Fig.1 は多結晶試片についての、0.8°C, 1N H₂SO₄ 溶液、および 1N CH₃COOH 溶液中におけるアノード分極曲線である。図中に示した各電位において、通過電流量が同一となるような一定時間、多結晶試片を 1N H₂SO₄ 溶液中で分極した後、その表面を光学顕微鏡を用いて観察した。その結果、図中 A に示したアノード電流のピークが認められる -0.3 V (vs. SCE) 近傍、いわゆる活性態域において、ピラミッド状のピットが、いくつかの粒界内に認められた。

Fig.1 Anodic polarization curves of iron in 1N H₂SO₄ (a), and in 1N CH₃COOH (b) at 0.8°C

0.4~1.5 V 間の不動態域では、アノード電流は小さくほとんど鉄は溶解せず、長時間アノード分極を行なった後も、電解研摩面とほとんど変わらない表面が得られる。1.5 V 以上の過不動態域では、各所に浅いくぼみが生成するが、それらは下地の方位には関係しない。すなわち、すでに佐藤⁽⁵⁾が Ni/H₂SO₄ 系において観察したと同様に、下地金属の方位に依存するピットは、活性態において生ずると結論される。

* 北海道大学工学部附属金属化学研究施設 (Metals Research Institute, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

(1) L.C.Lovell, F.L.Vogel and J.H.Wernick: Metla Progress, 75 (1959), 96.

(2) 岡本, 永山, 三谷: 化学技術, 3 (1959), 68.

(3) 下平, 蛸子: 金属学会会報, 4 (1965), 739.

(4) 今井, 増本: 金属学会会報, 5 (1966), 121.

(5) N.Sato: Trans. JIM, 6 (1965), 63.

多結晶，ならびに単結晶面について，上記の硫酸中における活性態エッチング ($-0.3\text{ V} \times 10\text{ sec}$) によって得られた表面の光学顕微鏡写真を **Photo.1** (a), (b) (約 940 倍) に示した。硫酸中においては (a) にみられるように，各粒によって異なった方位性を有するピットが生成されるが，ピット

は， $1\text{ N CH}_3\text{COOH}$ 溶液中で， -0.15 V および 0 V において得られた多結晶，単結晶試片のエッチング表面である。(c) の多結晶面には，特定の粒界内にピットや，亜粒界がきわめて明りょうに認められる。しかも他の下地面はほとんど荒れていない。(d) は，単結晶面のピットであるが，

Photo.1 Etch figures of pure iron developed on polycrystal ((a), (c)), and on the (100) plane of singlecrystal ((b), (d)).

Etched potentiostatically, (a) at -0.3 V , 10 sec , 0.8°C in $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$, (b) at -0.3 V , 10 sec , 0.8°C in $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$, (c) at -0.15 V , 5 min , 0.8°C in $1\text{ N CH}_3\text{COOH}$, (d) at 0 V , 10 min , 0.8°C in $1\text{ N CH}_3\text{COOH}$

ト以外の表面の溶解も激しいために，ピットと単なるステップ溶解面との判別が困難である。しかしながら，数は少ないが巨大なピラミッドピットが生長することが認められる。(b) は (100) と 15° の傾きを有する単結晶面を硫酸中においてエッチングした場合に生成する巨大ピットであって，ゴニオメーターを用いれば簡単に面の方位を決定することができる。しかしながら，これらのピットの密度は，(a) で $10^6/\text{cm}^2$ ，(b) で $10^4/\text{cm}^2$ 程度であって，通常知られている値よりも小さく，必ずしも転位と 1 対 1 の対応をしていないようである。

そこで下地面を荒らさずに，転位に対応したピットを形成させる溶液を見出すために，硫酸以外の種々の無機酸，有機酸について検討した結果，磷酸，および酢酸系において良好なピットが得られた。Photo.1 (c), (d) (約 2900 倍)

明りょうなピラミッド状ピットが，下地を荒らさずに得られている。ピット密度は (c) で $10^8/\text{cm}^2$ ，(d) で $10^6/\text{cm}^2$ であって，文献値⁽⁶⁾ とほぼ一致していることから考えて，転位と 1 対 1 の対応を有するピットが生成していると推定される。

結論として，(1) 粒の方位決定に応用できる巨大ピラミッドピットの生成には，硫酸溶液を用いて，活性態のアノード溶解速度が最大となる電位 (-0.3 V 近傍) で，短時間 ($10 \sim 30\text{ sec}$) エッチングを行なうとよい。(2) 転位に対応したピットは，酢酸溶液を用いて， 0 V 近傍では比較的長時間 ($5 \sim 10\text{ min}$) エッチングすることによって得られる。なお酢酸溶液の場合には，Fig.1 (b) から明らかなように，エッチング電位の最適値の巾はかなり広い。

(6) G.T.Hahn : Trans. Met.Soc. AIME, **224** (1962), 395.