HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	チタンの電解エッチピット作成法
Author(s)	柴田, 俊夫; 鈴木, 恒夫; 竹山, 太郎
Citation	北海道大學工學部研究報告, 110, 167-175
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41746
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_167-176.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第110号（昭和57年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 110 (1982)

チタンの電解エッチピット作成法

柴田俊夫* 鈴木恒夫** 竹山太郎

（昭和57年6月15日受理）

An Electrolytic Etching Technique for Crystalographic Pits on Ti

Toshio SHIBATA, Tsuneo SUZUKI and Taro TAKEYAMA

(Received June 15, 1982)

Abstract

Electrochemical condition for obtaining crystalographic pits on Ti was examined using the potentiostatic etching technique in HF-HNO_3 solutions. Optimum composition of etching solution is found to be (0.5-1.0% HF+20% HNO_3) which produces a border line passivity. By examining polarization curves and etched surfaces in the above solution, it was found that well defined crystalographic etch pits are formed at -0.6 Volt in the active region for 10 min at 0℃.

1. 緒　　言

金属表面に方位性エッチピットを作成させ，結晶面の同定[1]を行なったり，転位に対応したピット[2]を現出させ転位密度を算定したりすることが広く行なわれている。エッチピット作成にはエッチング溶液を用いる化学的方法が主として用いられていきている。

エッチング溶液には酸化剤，錯化剤あるいは界面活性剤などが含まれており，これらにより金属の溶解の促進と溶解の局在化条件が与えられているものと推定される[3]。エッチング液の化学組成は，従来専ら経験的手法によって決定されてきているが，エッチングの電気化学的条件を明らかにすることによって，エッチング液組成選定方法の一般化が可能となったものと考えられる。

最近，久松ら[4]はステンレス鋼について方位性エッチピットが特定の電位において生成されることを示している。そこでTiについて定電位電解によって方位性エッチピットを生成させる条件について系統的に検討した結果，ステンレス鋼と同様特定の電位において良好な方位性エッチピットが生成することが明らかとなったので，ここに報告する。なお六方晶金属の方位性エッチピット作成についてはZn, Mg, Cdなどについての結果がいくつか報告されているが，Ti, Zrについての報告は知られていない。

附属金属化学研究施設　金属物理部門
* 現在，大阪大学工学部冶金工学科
** 現在，市川市市川高校教員

2. 実 験 方 法

実験に用いた工業用純 Ti 試料の化学組成は(C：0.009, N：0.004, O：0.101, H：0.0013, Fe：0.036, Ti：残(wt%))である。0.5 mm 厚さの供試材より 10×20 mm の板状試片を作製した。エッチング溶液組成選定の実験には上記試片をそのまま用いた。分極曲線の測定およびエッチピット作成の実験には, 4%圧延後 800℃にて 60 分間真空焼鈍し結晶粒を粗大化した試片を用いた。得られた結晶粒径は約 350 μm であった。試片の表面は 6/0 エメリー紙にて研摩した後, メタノールを用いて洗浄し実験に供した。

エッチング溶液としては従来から Ti, Zr の化学研摩液として知られている HF-HNO_3系を選び,

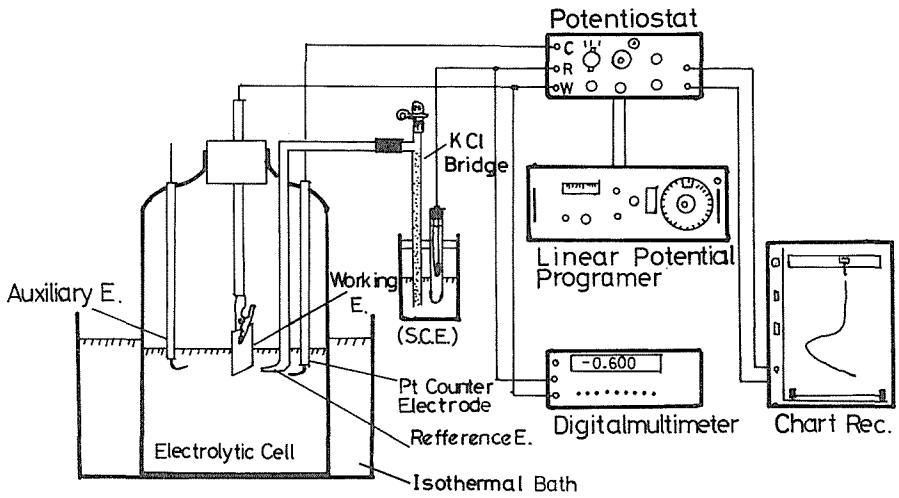

Fig. 1 Schematic illustration of the apparatus.

空気開放下で実験を行なった。実験温度は 0°～30℃であり, 試片の電位は飽和甘こう電極に照合して測定し, 測定値をそのまま V 単位で表示した。エッチング後の表面は光学顕微鏡および走査電子顕微鏡（日立 HSM-2 型）を用いて観察した。

エッチピット作成に使用したポテンシオスタットおよび測定装置の図を Fig. 1 に示した。ポテンシオスタットはエッチング用に大電流が得られるようにとくに設計・自作したものである。電解セルは, 溶液に HF を用いるのでガラスを用いず, 全てプラスチック製とした。試片の保持にはわにロクリップを用い試片の上端を狭み, 下端のみを溶液中に浸漬し, 実験後浸漬部分の面積を測定することによって, 測定電流値を電流密度値に換算した。電位移動速度は 50 mv/min を用いた。

3. 実験結果と考察

3. 1 エッチング溶液組成の選定

溶液組成選定の実験には 2 章で述べた試片のうち結晶粒成長を行なわせなかった as-received 材を用いた。試片表面を研摩脱脂洗浄し重量を測定した後, 20℃に保たれた種々の組成の HF-NNO_3 混合溶液に 1 分間浸漬した。浸漬中の試片は溶液組成に依存する状態を示した。すなわち(1)気泡発生を伴い活発に溶解する状態と, (2)ほとんど溶解しない状態, および(3)溶解状態と溶解しない

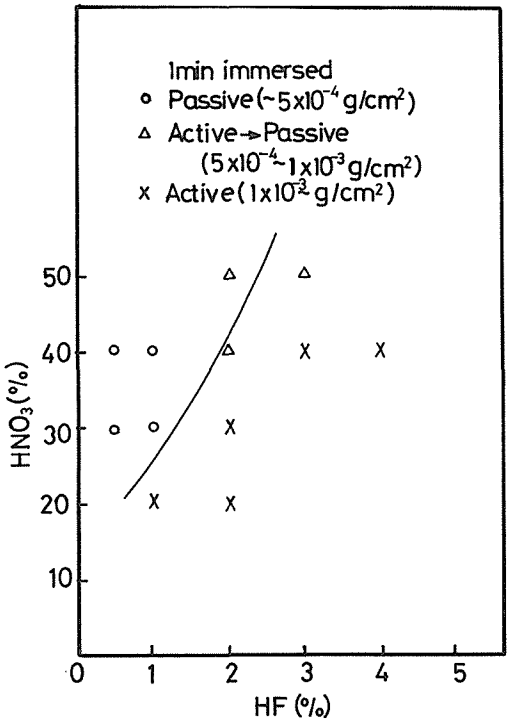

Fig. 2 Effect of HF and HNO_3 concentration on the active passive transition at 20℃.

状態を周期的に繰り返す状態の3状態が観察された。後に分極曲線の測定結果から明らかになるように，これらは(1)活性態，(2)不働態，(3)活性態－不働態遷移に対応している。

浸漬後試片を取り出しメタノールで洗浄後，再び重量を測定し，浸漬前後の重量差から溶解減量を算出し，上記の表面状態の変化との対応を検討した。その結果溶解減量は上記の3状態に対応し，(1)活性態：$1\times10^{-3}g/cm_2$～，(2)不働態：～$5\times10^{-4}g/cm^2$，(3)活性態－不働態遷移状態：6×10^{-4}～$1\times10^{-3}g/cm^2$であった。これらの結果を溶液組成の関数として示したのがFig. 2である。図中の×印は活性態を，△印は活性態－不働態遷移状態を，○印は不働態を示している。

図にみられるように，HF濃度の増加は溶解を促進し，HNO_3濃度の増加は抑制する。そして両者の濃度比がほぼ一定の条件（$HF/HNO_3=1/10$）で活性態－不働態遷移状態が現われる。図中の境界線がこの遷移状態を表わす。

エッチピット生成は，溶解の開始した個所での溶解はますます進行し，溶解しない他の表面は不活性のままの状態で維持されることが必要である。すなわち溶解の促進と溶解の局在化が同時に成立することが必要であるが，後者の局部溶解条件は活性態－不動態遷移の生ずる，いわゆるboarder line passivityの条件下で成立することが期待される。そこで以後の実験においてはFig. 2の境界線近傍の組成の溶液をエッチング溶液として用いることとした。

3. 2 分極曲線

分極曲線の測定および後に述べるエッチピット作成の実験には2章で述べた結晶粒径約350 μの試片を用いた。Fig. 3は空気開放の1.0%HF，20%HNO_3を含む溶液中における分極曲線の温度依存性を示したものである。Fig. 3の分極曲線は，溶液中に水素イオン，硝酸イオンおよび溶存酸

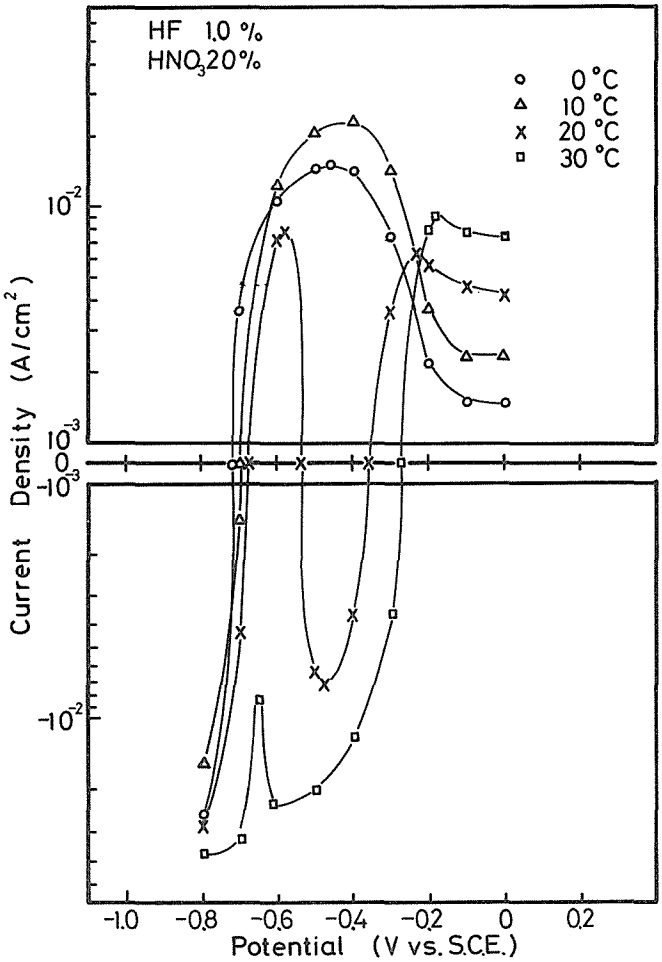

Fig. 3 Anodic polarization curves of Ti in 1%HF -20%HNO_3 solution at 0℃, 10℃, 20℃, and 30℃, using 50 mV/min.

素を含むため，これらの還元に伴うカソード電流がTiのアノード溶解電流に重畳しており，いわゆる外部分極曲線である。

Tiのアノード分極曲線は−0.8 Vから+0.1 Vの電位領域にて0.1 V間隔で10～20分間電位保持した後の重量減少をFaraday則によって電流密度値に換算することによって得た。これをFig. 4に示した。Fig. 4から明らかなように，Tiはこの溶液中において−0.2 V近傍に不働態化電位を示し，活性態溶解電流の電位依存性は小さい。

Fig. 3とFig. 4とを対比すれば明らかなように，Fig. 3の外部の分極曲線上にみられる0℃, 10℃におけるアノードピーク電流密度は活性態から不働態への移行の不働態化臨界電流密度にほぼ対応している。またこれらの温度での自然浸漬電位は活性態にある。

Fig. 3において，20℃，30℃の外部分極曲線上には，0℃，10℃でみられた−0.4 V近傍のピーク電流密度値が消失し，ピーク電流密度の認められる電位はさらに卑の電位へ移行している。しかしながらFig. 4のアノード分極曲線上には20℃，30℃においても0℃，10℃と円様な不働態化臨界電流密度が認められることから，Fig. 4におけるアノードピーク電流の消失，あるいは移動は

温度上昇に伴うカソード反応の促進によって生じたことは明らかである。

なおFig. 3の20℃の外部分極曲線は−0.68 V, −0.54 V, −0.35 Vの3電位において電流符号が反転している。すなわちこの温度においては外部電流零の自然浸漬電位として3つの電位をとりうる。したがってTiをこの溶液中に浸漬すると活性態と不働態の二状態をとることになり，3. 1節に述べた活性態−不働態間の周期的遷移現象は上述の外部分極曲線の挙動と良く一致している。

3. 3 表面状態の観察

3·3·1 温度依存性

Fig. 4に示したアノード分極曲線を作成するために用いた定電位保持試片の実験後の表面を光学顕微鏡にて観察した結果，温度，電位に依存した特徴ある表面状態が認められた。それらのうち温度依存性について，活性態電位である−0.6 Vに保持した試片

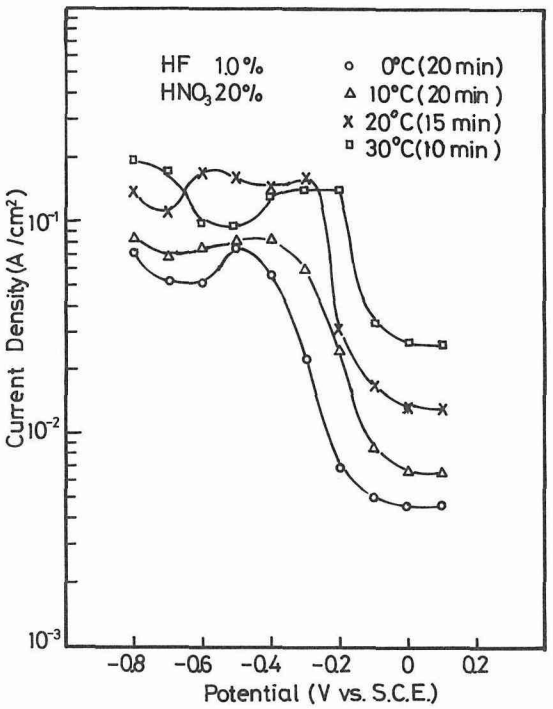

Fig. 4 Anodic polarization curves obtained from weight loss of Ti in 1%HF-20%HNO_3 solution at 0℃, 10℃, 20℃, and 30℃ for 10 min.

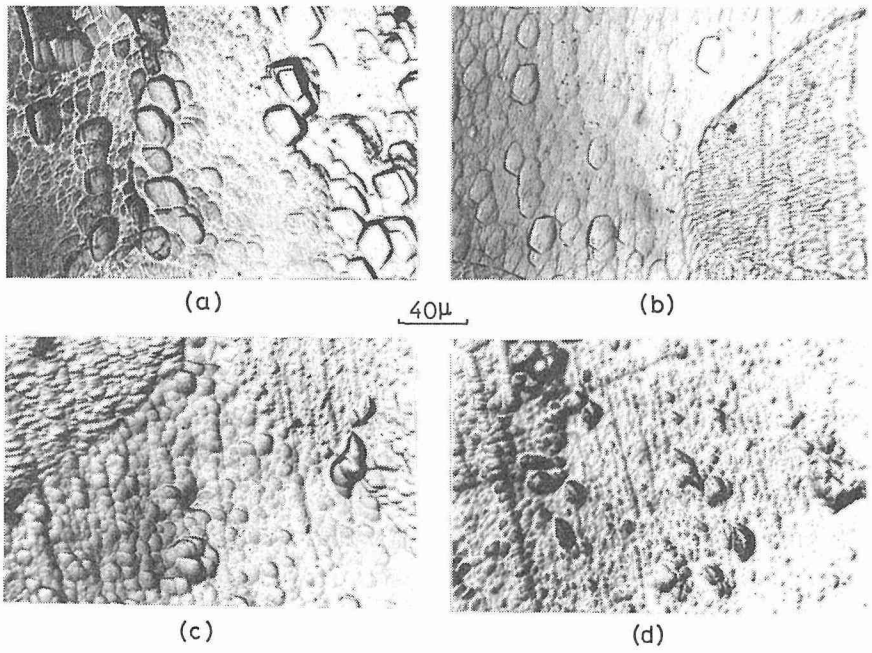

Photo. 1 Etch figures obtained in 1%HF-20%HNO_3 solution at −0.6V, (a) 0℃(20 min), (b) 10℃(20 min), (c) 20℃(15 min), and (d) 30℃(10 min).

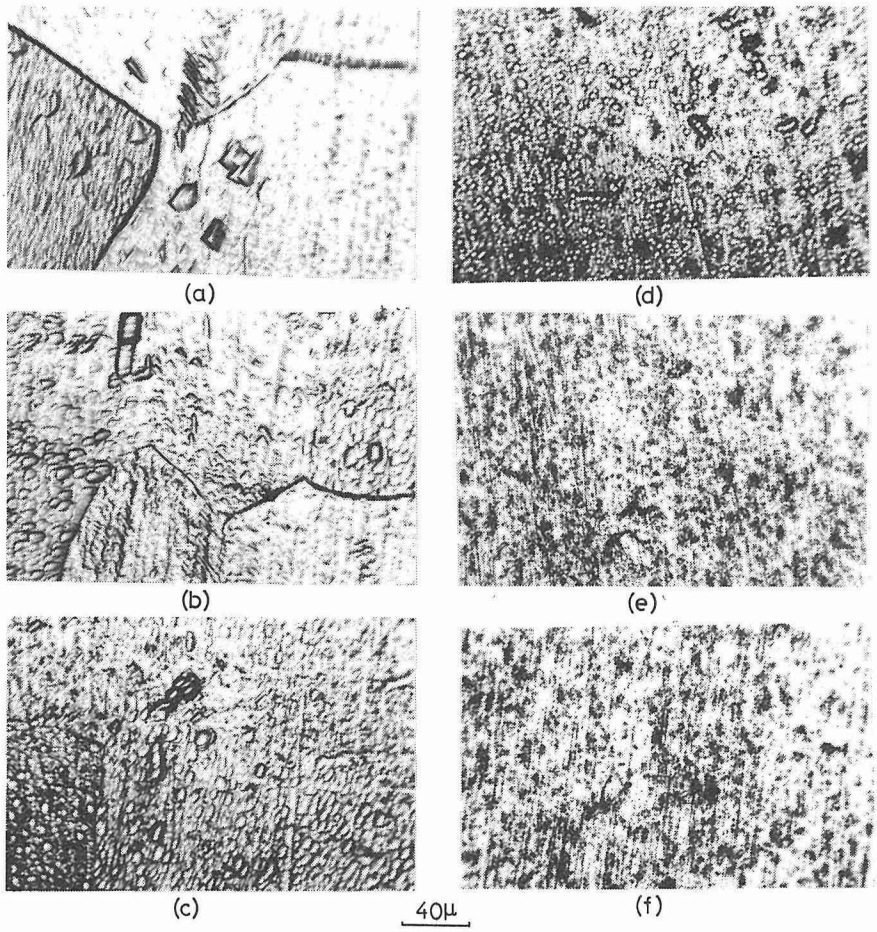

Photo. 2 Etch figures obtained in 0.5%HF HNO_3 solution at (a) −1.0V, (b) −0.8V, (c) −0.6V, (d) −0.4V, (e) −0.2V, and (f) 0V, for 15 min at 0℃.

についての表面観察結果をPhoto. 1に示した。いずれの温度においても六角状のピットが生じているのが認められるが，温度の上昇とともに下地金属の溶解が進み，ピットの形状が不明確となっている。0℃の低温度においては下地金属の溶解もわずかであり，明瞭な形状ピットが得られることが判明した。

3・3・2 電位依存性

上記の結果に基づいて下地を粗らさず，かつ明瞭な方位性エッチピットを形成させることを目的として，HF濃度を低下させた（0.5%HF＋20%HNO_3）溶液を用いて0℃において表面状態の電位依存性を検討した。Photo. 2がその結果である。写真から明らかなようにエッチング表面状態は電位に依存して変化し，かつその特徴は3つの電位領域に分類される。すなわち(1)～0.6 V：方位性エッチピットは生ずるが下地金属もかなり溶解しており，ピットの形状はやや不明瞭である。(2)−0.6 V～−0.5 V：方位性ピットが明瞭に生じており，下地金属の溶解もわずかである。(3)−0.5 V～：方位性ピットはみられず，ピット形状は丸くなっている。

なお以上の写真の試片に対応した外部分極曲線および真のアノード分極曲線はFig. 5およびFig. 6

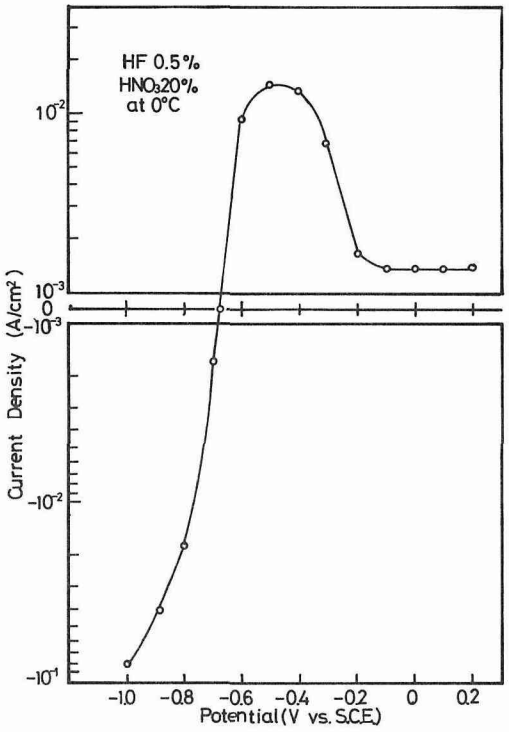

Fig. 5 Anodic polarization curve of Ti in 0.5%HF-20%HNO_3 solution at 0℃, using 50 mV/min.

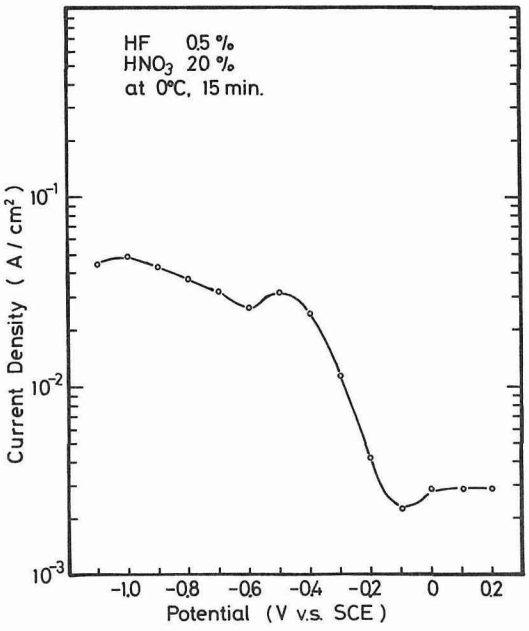

Fig. 6 Anodic polarization curve obtained from weight loss of Ti in 0.5%HF -20%HNO_3 solution for 15 min at 0℃.

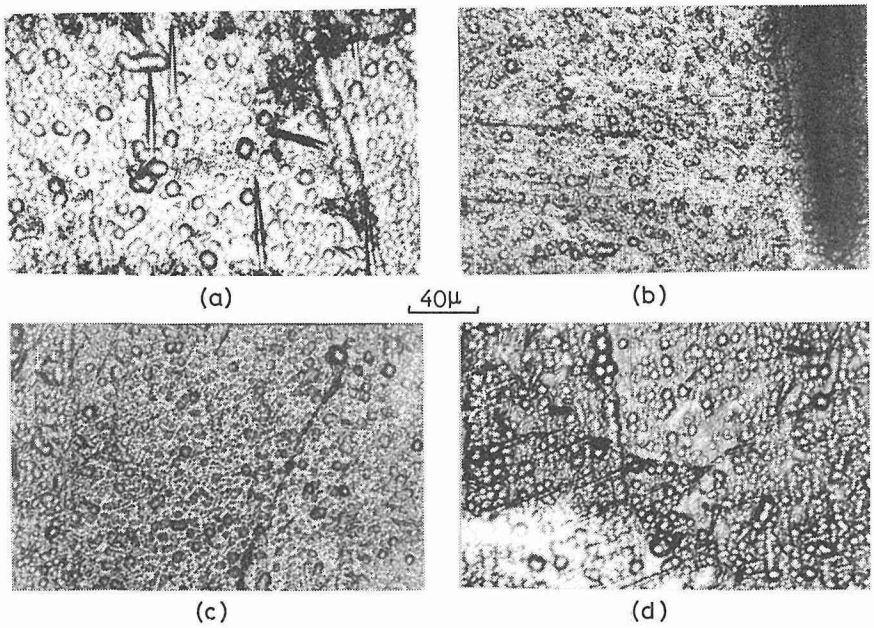

Photo. 3 Etch figures obtained in 0.5%HF 20%HNO_3 solution at (a) -0.3V(33 min), (b) -0.2V(104 min), (c) -0.1V(176 min), and (d) 0V(180 min).

に示してある。Fig. 6 にみられるように−0.1 V の溶解速度は−0.6 V の溶解速度の 1/2 程度である。したがって同一時間エッチングした場合には，−0.6 V に保持した表面の溶解量は−0.1 V に保持した場合の 2 倍となり，同一の表面状態とならない。そこで溶解電気量を同一にして，保持電位の異なる試片の表面状態の比較を試みた。その結果を Photo. 3 に示した。

これらの結果はすでに述べた(2)の領域で明瞭な方位性エッチピットが形成されるという結論をより一層明確に支持している。すなわち下地方位に依存した方位性エッチピットは−0.6 V～−0.5 V の活性態電位域で生ずることが明らかとなった。

以上の結果から，本実験の範囲において Ti に方位性エッチピットを形成させる溶液および電解の最適条件は，（0.5～1%HF+20%HNO_3）溶液を用いて，0℃にて電位を−0.6 V に保持することであることが明らかとなった。

3. 4 Ti の粒界応力腐食割れ破面上の方位性エッチピット

上述の方位性エッチピット作成の最適条件を用いて，Ti の粒界応力腐食割れ破面上に方位性エッチピットを作成することを試みた。

Ti はヨード・メタノール溶液中において引張荷重のもとで容易に粒界応力腐食割れを生ずることが知られている。本実験においては粒径を 300～400 μm に調整した試片（5×34×0.4 mm）を，（0.4 gI_2−100 m$l$$CH_3OH$）溶液中において，3 点支持により曲げ荷重を負荷し粒界応力腐食割れも生じさせた。得られた破面には粒界割れ，粒内割れ，延性破面が認められた。

上記試片を（0.5%HF+20%HNO_3）溶液中，0℃，−0.6 V にて，10 分間保持し，破面にエッチピットを生成させた。エッチング後の表面を走査電子顕微鏡を用いて観察した結果，粒界破面上に明瞭な方位性エッチピットの生成しているのが認められた。Photo. 4 は得られた方位性エッ

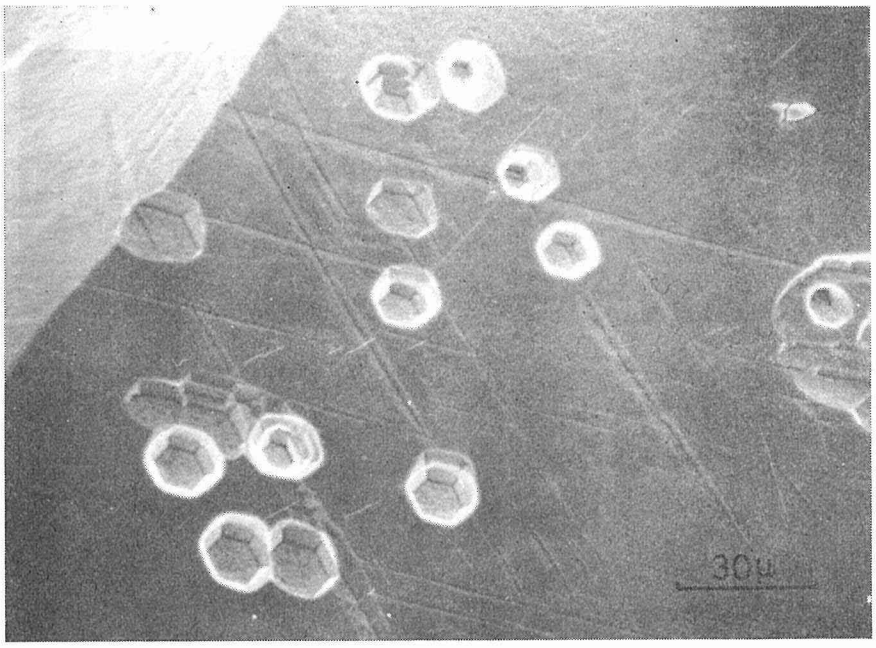

Photo. 4 Crystalographic etch pits formed on intergranular stress corrosion fracture surface in 0.5%HF-20%HNO_3 solution at -0.6V, 0℃ for 10 min.

チピットの一例である。エッチピットは六角形の側面と平滑な底面を有しており，六方晶金属でみられる（0001）面を底面，（1010）面を側面とする典型的な方位性ピットである。ピットの発生はすべり線の交点から生じており，また底面にすべりステップの認められるものもある。

また，ピットの深さ/径の比は約4である。可視的に発達するピットになるためには，ピット横方向への拡がり速度 V_s と表面に垂直方向への成長速度 V_r との比が $V_s/V_n \leqq 10$ である必要があると言われている[5]が，得られた結果はこの条件を満足している。

なお明瞭な方位性ピットを形成させるためには，出発表面の酸化皮膜の状態も重要と考えられるが，この点についてはさらに検討を必要とする。

4. 結　　論

$HF-HNO_3$ 溶液を用いて，定電位電解法によって Ti の表面に方位性エッチヒットを生成させる条件について検討した。溶液濃度，電位，濃度を系統的に変化させ，分極曲線を測定するとともに表面のエッチング状態を観察した結果，（0.5～1%HF+20%HNO_3），0℃，−0.6 V において良好な方位性エッチピットが形成されることが明らかとなった。

参 考 文 献

1) Barrett, C. S. and Massalski, T. B.: Structure of Melals, 3 rd ed., 208 (1966) Mc Graw-Hill.
2) 幸田成康：改訂金属物理学序論，242（1973）コロナ社
3) J. M. ウエスト，石川，柴田訳：電析と腐食，第2版 115（1977） 産業図書
4) 久松敬弘：日本金属学会会報，**20**，3（1981）
5) 久松敬弘：電気化学，**38**，691（1970）