実験指南

SUMP 法のための金属エッチング法*

三原 雅之**

Etching Technique for Observation of Microstructures by SUMP Method*

by MIHARA Masayuki**

キーワード

SUMP 法, エッチング, 化学プラント, 保守検査, 劣化・損傷, 炭素鋼・低合金鋼, ステンレス鋼

1. はじめに

石油精製や石油化学プラントでは、機器・配管等の各種設備の保守検査として非破壊試験が適用されており、たとえば磁粉探傷試験や浸透探傷試験の結果検出される表面きずに対して、その性状調査を行うことはその後の処置を決定する上で非常に重要である。SUMP 法はサンプリングすることなく組織やきずの観察を行うことができる手法であり、この意味で保守検査において非常に有用である。さらに、通常の非破壊試験では検出が困難な種々の劣化・損傷調査としての SUMP 法の適用も多い¹⁾。そのため、現地において適正にエッチングを行うことは不可欠である。

その一方で、現地でのエッチング作業は、被検査面の研磨作業とともに室内でのそれと異なり、作業場所や作業姿勢など種々の制約を受けることが多い。ここでは、化学プラントで多用される鉄鋼材料を主体に、現地における SUMP 法のためのエッチング技術について、同法の手順と観察組織を交えて概説する。

2. 被観察面の研磨

SUMP 法による組織観察の成否のポイントは3つある。一つ目は被検査面を適正に研磨すること、二つ目はエッチングを適正に行うこと、そして3つ目は気泡や汚れの混入をできるだけなくした組織の転写（レプリカの作成）である。特に被検査面の研磨状態は観察組織に大きく影響するので重要である。研磨条痕の残存や塑性変形は組織やきずの観察を不鮮明にし（図1）、研磨面のうねりはレプリ

a) 研磨が不良の場合

b) 研磨が適正な場合

図1 研磨状態による観察組織の相違 (SB410 母材)¹⁾

カフィルムのしわの原因となるので、被検査面に沿ってできるだけ丁寧な研磨を行う必要がある。被検査面の研磨は通常、ベビーサンダーや棒グラインダーを用いて行うことができる。

*原稿受付 平成22年9月13日

**正 員 日本非破壊検査(株) Member, Japan Non-destructive Inspection, Inc.

a) 中間研磨の様子

b) バフ研磨の様子

図2 検査面の研磨の状況

以下に一般的な方法として、ペビーサンダーを用いた研磨手順を説明する。

2.1 粗研磨

被検査材の材質や被検査面の表面状態あるいは汚れの種類等に応じて、#24～#50 程度の砥石を用いて行う。特に化学プラントでは、高温使用設備での強固な酸化スケールの生成や腐食による凹凸などがあるので、丁寧に仕上げる必要がある。最初の研削に比較的粗目の砥石を使用した場合は、さらに#80～#150 程度の砥石で、最初の研磨方向と直行させるように仕上げておくと次の中間研磨が効率的に行える。また、オーバークライナーには十分注意することも重要であり、必要に応じて超音波厚さ計による厚さ測定を行い、研削代を管理する必要がある。

2.2 中間研磨

中間研磨には#80～#1000 程度のビニル砥石が使用できる。通常は研磨方向を90度ずつ変えながら、前の番手の条痕が消えることを目視観察しながら行う。中間研磨では特に#200～#500 程度の仕上げを入念に行うとよい結果が得られる。

2.3 仕上げ研磨

布バフと研磨剤を用いて被検査面を鏡面まで仕上げる。研磨剤としては粒度 $3\sim 1\mu\text{m}$ 程度の粘土状のアルミナ（いわゆる白棒）やダイヤモンドペーストを使用する。バフ研磨はバフ布外周部の先端の毛先をうまく使って、こまめに適量の研磨剤を付けながら、不規則に円を描くように行うとよい（図2）。

3. エッチング法

エッチングは周知のとおり、化学エッチングと電解エッチングとがあり、材質や観察目的に応じて双方を使い分ける。化学エッチングはピンセットに挟んだ脱脂綿に腐食液を浸し、被検査面全体をエッチング液ですばやくぬらしたのち、被検査面に新しい液を供給するために、軽くたたくようにして行うとよい（図3-a）。電解エッチングでは、試験体を直流電源の（+）、腐食液側を浸した脱脂綿をステンレス製のピンセットに挟み、こちらを（-）に接続してエッチングを行う（図3-b）。また、直流電源としては高価なものは必要ではなく、直流で数ボルトから十数ボルトの電圧が出力できる数千円程度のAC/DC アダプターなどが

a) 化学的エッチング

b) 電解エッチング

図3 化学的エッチングおよび電解エッチングの例

使用できる。

作業に慣れると、エッチングの良否は被検査面の曇り具合や光沢などの目視確認でおよそ把握することができるようになる。

3.1 炭素鋼・低合金鋼

化学プラントではSS 材をはじめ、SB 材やSM 材などの炭素鋼や高張力鋼あるいは高温用のCr-Mo 鋼などが多用されている。これら炭素鋼や低合金鋼のエッチングには、一般的にナイトール（硝酸アルコール溶液）が使用されている。炭素鋼や低合金鋼のエッチングではエッチングとバフ研磨を2～3 回程度繰り返すとよい。

ただ、SUMP 法ではサンプリング材の直接組織観察に比べて、エッチング時間を長めにする必要があり²⁾、ナイトールによるエッチングでは結晶粒界等が深めにエッチングされやすく、炭化物などの観察が困難となることがある³⁾。このような場合はナイトールとピクラルの混合液を用いるとよい結果が得られることが多い⁴⁾。エッチングの程度は低倍率の観察ではやや深めに行い、高倍率の観察やクリ

a) エッチングが不足する場合

b) エッチングが過度の場合

図4 エッチング程度（炭素鋼の例）⁹⁾

a) 5Cr 鋼の母材組織

b) 9Cr-1Mo 鋼の HAZ の組織

図5 ビレラー試薬による Cr-MO 鋼の観察例

a) SU405 ボンド部の組織（クラッド材）

b) SUS329J1 の母材組織

図6 フェライト系および二相系ステンレス鋼の組織観察例

ープ損傷観察では控えめにした方がよい。図4にはエッチングが不適切な一例を示したが、図1に示した研磨状態との相乗作用によって観察組織はさらに劣悪になるので、研磨とエッチングは適正に行う必要がある。

また、Cr-Mo 鋼のうち、5Cr 鋼以上の鋼種にはビレラー試薬（ピクリン酸＋塩酸のアルコール溶液）が適している⁹⁾。図5にはビレラー試薬エッチングによる5Cr 鋼および9Cr 鋼の組織を示した。

3.2 ステンレス鋼

ステンレス鋼は耐食材料あるいは耐熱材料として多用されており、炭素鋼・低合金鋼とともに検査の対象となる

ことが多い材料である。エッチングには10% しょう酸水溶液や王水が使用される。

3.2.1 フェライト系

フェライト系ステンレス鋼としてはSUS405が压力容器のクラッド材として多用されている。また、図6 a) には10% しょう酸水溶液電解エッチングによるSUS405クラッド溶接部の組織を示した。

3.2.2 二相系ステンレス鋼

二相系ステンレス鋼のエッチングも10% しょう酸水溶液電解エッチングにより行うことができる。図6 b) には10% しょう酸水溶液電解エッチングによるSUS329J1の

a) SUS304 材の母材組織

b) SUS316 材の鋭敏化組織

図7 オーステナイト系ステンレス鋼の組織観察例

a) クリープ試験材損傷部の様子 (溶接金属)

b) 実機における組織観察例 (SEM)

図8 SUS304 材のクリープ損傷観察用エッチングによる組織観察例

a) 健全な組織

b) 水素脆化を起こした組織

図9 純チタンの水素脆化組織

母材組織を示した。

3.2.3 オーステナイト系ステンレス鋼

(1) 通常観察

オーステナイト系ステンレス鋼は、王水あるいは10% しょう酸水溶液による電解エッチングによる方法が一般的である。10% しょう酸水溶液による方法は粒界炭化物を直接腐食させるエッチング方法であり⁶⁾、溶接影響部の鋭敏化域などの観察を行うことができる。図7にはこれらの様子を示した。

(2) クリープ損傷の観察

高温で長時間使用されたオーステナイト系ステンレス

鋼は、炭化物や σ 相など多くの析出相が現れる。通常の組織観察に使用される王水やしょう酸によるエッチングでは前述したようにこれら析出相を腐食させるため、クリープ損傷の観察には不向きである。(社)日本鉄鋼協会のクリープ損傷材に関する共同試験⁷⁾によれば、数種類の腐食液による観察が実施されている。図8は(硝酸銅+塩酸+水)+(王水)による観察条件検討のため SUS304H 材のクリープ試験材損傷部における組織状況と同材の実機高温長時間加熱材の SEM 観察組織を示した。

3.3 チタン (純チタン)

純チタンは耐食材料として圧力容器のクラッド材や多

管式熱交換器のチューブなどに使用されることが多い。純チタンは非常に柔らかい金属であり、研磨の過程で変形層が生じやすい⁸⁾。このため、粗研磨は避け、可能な限り目の細かい砥石から研磨を始める。研磨すると塗り潰されたような変形層が付着するので、研磨の都度、エッチング液でこの層を拭うようにして取り去りながら研磨するとよい結果が得られる。

チタンの検査としては水素脆化の調査を目的としたものが多い。図9にはHF+HNO₃水溶液によりエッチングを行った純チタンの組織と水素脆化によってチタン水素化物を生じた組織の例を示した。

4. おわりに

SUMP法によるエッチング技術について概説した。SUMP法は非破壊的な組織観察手法であり、また、複雑な資材も必要でない利点がある。反面、レプリカ作成までの作業は熟練を要し、その良否によって結果が著しく異なることもある。特にエッチングの程度は重要であるが、感覚的な部分が多く、文章で表現するには限界があることは否めない。なお、エッチング液は材質や観察目的によってさ

まざまな種類があるので、組織写真集などを参考に試行してみると重要と思われる。

参考文献

- 1) 三原 雅之 「SUMP法による金属組織観察方法と化学プラント保守検査における観察事例」 非破壊検査 Vol.57 No.3 2008年。
- 2) 高島徳三郎 「スンプ法に依る金属組織面の転写法について」 日本鉄鋼協会 第17回講演大会 昭和12年4月。
- 3) 材料技術教育研究会編 「組織検査用試料の作り方」 横書店。
- 4) 溶接学会溶接冶金研究委員会編 「溶接部の組織写真集」 黒木出版。
- 5) ASME 「METALS HANDBOOK VOL.7 Atlas of Microstructures of Industrial Alloys」など。
- 6) 阿部征三郎, 高橋明彦 「10%しゅう酸エッチ試験方法によって検出されるステンレス鋼における粒界鋭敏化の材質要因」 材料と環境 Vol.49 No.6 2000年。
- 7) 日本鉄鋼協会特定基礎研究会構造材料の信頼性評価部会, 高温強度ワーキンググループ 「耐熱鋼の高温クリープおよびクリープ疲労損傷材のレプリカ法による非破壊的損傷量/寿命評価」 1991年。
- 8) ギュンター・ベンツォー著 松村 源太郎訳 「金属エッチング技術」 アグネ。