実験ノート

鋼塊の凝固組織の顕出法

郡 司 好 喜*

鋳塊の凝固組織、偏析及び欠陥が金属材料の品質に著しく影響することはよく知られており、そのために凝固過程を制御することは重要な技術の一つになっている。

鋳塊の凝固組織(あるいは铸造組織)はマクロ組織とサブ組織(あるいはミクロ組織)に分けて観察するのが普通である。酸などの強い腐食液で腐食すると肉眼で結晶粒の形状と大きさがわかるような組織が現れる。この組織をマクロ組織といい、鋳塊全般の凝固組織を観察するのに便利である。しかしこの観察では、結晶粒内にあるデンドライトなどの微細組織が現れないので結晶の成長形態はわからない。鏡面研磨した試料を適当な液で腐食し、低倍率の顕微鏡で観察すると結晶粒内のミクロ偏析

表1 文献記載の腐食液。

No.	腐食液(成分, 使用法)	用 途
S1	{ 塩 酸 50 ml 水 50 ml } 71~82°C で15~60 min 腐食	マクロ組織顕出
S2	{ 塩 酸 38 ml 硫酸 12 ml 水 50 ml } 71~82°C で15~45 min 腐食	同 上
S3	{ 硫酸 10~20 ml 水 100~90 ml } 70°C で使用	同 上
S4	{ 硝酸 10~40 ml 弗化水素(48%) 4~10ml 水 50~87 ml } 71~82°C で使用	同 上
S5	{ 硝酸 25 ml 水またはアルコール 75 ml } 室温で使用	同 上
S6	{ 塩 酸 25 ml 10% クロム酸水溶液 5~50 ml }	同 上
S7	{ 硝酸 1~5 ml エチル・アルコール 100 ml } 5~30 min 腐食 濃度高いと鮮明さおちる	ミクロ組織顕出
S8	{ ピクリン酸飽和水溶液 100 ml ティーボル 0.5 ml }	同 上

* 鉄鋼基礎共同研究会凝固部会長; 金属材料技術研究所, 鉄製錬第3研究室長
Identification of Solidification Structure of Steel Ingots;
Kōki Gunji (National Research Institute for Metals, Tokyo)
1975年3月20日受理

S9	{ (ハムフレイ氏液) 塩化第二銅 120 g 酸 50 ml 水 1000 ml }	腐食後, 表面をかるくこする	同 上 (P 偏析を検出)
S10	{ (フライ氏液) 塩化第二銅 90 g 酸 120 ml 水 100 ml }	試片を 200~250°C に 5~30 min 加熱, 腐食液を含む布で試片表面をこする。析出銅を除くためにアルコールまたは水と塩酸(1:1)溶液で洗う	マクロ組織とミクロ組織顕出
S11	{ (ステッド氏液) 塩化第二銅 10 g 塩化マグネシウム 40 g 塩 酸 20 ml エチル・アルコール 1000 ml }	塩類をできるだけ少量の温水にとかして, アルコールを加える。腐食後, 沸とう水, アルコールで洗う	同 上
S12	{ (ステッド氏液改良液) 塩化第二銅 5 g 塩化マグネシウム 40 g 塩 酸 20 ml エチル・アルコール 1000 ml }		同 上
S13	{ (ステッドールシャツリエ氏液) (I) 塩化第二銅 10 g 塩化マグネシウム 40 g 塩 酸 10~20 ml 水 180~200 ml アルコール 1000 ml (II) 塩化第二銅 3 g ピクリン酸 0.5 g 塩 酸 2 ml 水 10 ml アルコール 100 ml }		マクロ組織とミクロ組織顕出
	(注) この液はステッド氏液ともいわれている。水, アルコールの比率が重要		
S14	{ (オーバーホッフアー氏液) 塩化第二銅 1 g 塩化第二錫 0.5 g 塩化第二鉄 30 g 塩 酸 50 ml 水 500 ml エチル・アルコール 500 ml }	腐食後, 少しの塩酸を含むアルコールで試片をすすぐ	同 上
S15	{ (オーバーホッフアー氏液改良液) 塩化第二銅 1 g 塩化第二錫 0.5 g 塩化第二鉄 15 g 塩 酸 15 ml 水 500 ml エチル・アルコール 500 ml }		同 上
S16	{ 塩化第二銅 3 g 塩化第二鉄 40 g 塩 酸 40 ml 水 500 ml }	15~30 sec で腐食	同 上
S17	{ (ユーリッヒ氏液) 0.2% 蟻酸(または硼酸)を含む硫酸 }		ミクロ組織顕出
S18	{ 沃化カリ 20 g 沃 度 10 g 水 100 ml }		同 上

表2 使用されている腐食液.

鋼 種	凝固・熱 処理条件	腐 食 液	摘 要	用 途	提 供 者
純鉄および 0.1% C, 1% Si, 0.1% S ま たは0.5% Mnを含む2 元合金	ゾーンメルテ ング ↓ 空 冷	(1) 2% 弗化水素- 過酸化水素 (2) 15% ナイター ル	(1) 液で 20 sec 腐食後 (2) 液で 3~4 min 腐食	セル組織, デンドライト組 織の顕出	新日本製鉄 (株) 広畑製鉄 所
	16 t 鋼塊, オ ーステナイト 域に加熱 (1000°C × 1 hr) してから 油焼入れ	表1の S14 腐食 液(オーバーホッ ファー氏液)	表面をたえずハケでなで ながら, 約 1 min ごとに 液を加えて腐食する. 腐 食時間は 3~8 hr	強い腐食でデンドライト組 織を鮮明に顕出する	日本鉄鍛鋼 (株)
	普通造塊およ び連铸材	{ピクリン酸飽和 水溶液 (A) ライボン F (洗剤) (B) A 液 1000 ml に B 液 2~3 滴添加	80°C で 1~3 min	デンドライト組織の顕出	住友金属工業 (株) 中央技術 研究所
	3.5 t 砂型铸 鋼, 850°C × 2 hr 空冷	{ 塩化第二鉄 3 g 水 100 ml	腐食液に 5 min 間浸漬 し, 表面に附着している 銅を水で洗い流す	デンドライト組織を顕出す る. (註) 徐冷したものでは ウッドマンステッテン組 織が出て不明瞭になるの で, A ₃ 点以上約 50°C に加 熱して徐冷する. オーバ ーホッファー氏液, ステッド 氏液より良好	(株) 日本製鋼 所
炭 素 鋼 低合金鋼	連 铸 材	表1の S14 腐食 液(オーバーホッ ファー氏液)		デンドライト組織の顕出. 熱処理しないとペーナイト 組織が出てデンドライト組 織が不明瞭になる. ステッ ド氏液では顕出できず	日本鋼管(株) 技術研究所
	0.2~1.2% C 炭素鋼鋼塊	表1の S14 また は S15 腐食液(オ ーバーホッファー 氏液またはその改 良型) 表1の S13 腐食 液(ステッドール ジャツリエ氏液)	15% アンモニア水を含 む脱脂綿で析出銅を除去	デンドライト組織の顕出 同 上	北海道大学
	セミ・キルド 管材高周波抵 抗溶接 (電縫鋼管の 溶接部)	{ピクリン酸 5 g アルミナ粉末 10 g ネオゲン 5 g ラウリルベンゼ ンスルホン酸ナ トリウム 5 g 無水クロム酸 0.5 g 水 100 ml	混合液の上澄液で 10~15 min 間腐食する. 必要な らばアルコールを 1~2 cc 添加する 合金鋼には塩化第二鉄を 1~2 g 添加する	溶接部と母材との組織差が 明瞭になる. 溶接部はピッ ト状およびデンドライト組 織が顕出される	新日本製鉄 (株) 八幡技術 研究所
ダ イ ス 鋼		ナイタールまたは ピクラール		ミクロ組織の顕出	関東特殊製鋼 (株)
高 速 度 鋼	一方凝固 (1.8 kg), 300 kg 鋼塊 700°C × 1 hr 空冷	20% ナイタール	青紫色になったとき中止	デンドライト組織の顕出	特殊製鋼(株)

鋼 種	凝固・熱 処理条件	腐 食 液	摘 要	用 途	提 供 者
珪 素 鋼	一方向凝固 (1 kg)	2~4% Si に対し ピクリン酸 2 g カ性ソーダ 25 g 水 100 ml	120°C で約 30 min. 加熱着色法(試片を 250~ 300°C に加熱)を使っても よい	ミクロ組織の顕出	大阪大学, 産 業科学研究所
		6~10% Si に対し 塩化第二銅 5 g 塩酸 50 ml 水 100 ml		同 上	
18 Cr 鋼	500 g 鋼塊 (P 添加)	表 1 の S14 腐食液 (オーバーホッ ファー氏液)		デンドライト組織の顕出	特殊製鋼(株)
	(P 無添加)		表 1 の S14 腐食液(オーバーホッファー氏液), 10% クロム酸水溶液電解腐食, 10%硝酸水溶液電解腐食, 王水+グリセリン+氷酢酸液によってデンドライト組 織顕出できず		特殊製鋼(株), 日新製鋼(株), 日本冶金工業 (株)
18 Cr-8 Ni 鋼	90 kg 鋼塊	王 水		デンドライト組織の顕出	(株)神戸製鋼 所
	連 鑄 材	10%硝酸水溶液 電解腐食		デンドライト組織の顕出	住友金属工業 (株)中央技術 研究所
23 Cr-12 Ni 鋼	10 kg 鋼塊	{ 塩酸 50 ml 水 50 ml	70°C で 9 min 腐食	デンドライト組織の顕出	日新製鋼(株)
		表 1 の S11 腐食 液 (ステッド氏液)	室温で 1~2 min 腐食	デンドライト組織の顕出. γ は強く腐食され黒く, δ は 白く見える	
24 Cr-14 Ni 鋼 25 Cr-13 Ni 鋼	一方向凝固 2 kg 鋼塊	表 1 の S14 腐食 液(オーバーホッ ファー氏液)		デンドライト組織の顕出	特殊製鋼(株)
24 Cr-14 Ni- 0.5 C 鋼		表 1 の S14 腐食 液(オーバーホッ ファー氏液)		デンドライト組織の顕出	特殊製鋼(株)
		10%ナイトール 電解腐食		同 上	
25 Cr-20 Ni 鋼	スラブ型鋼塊	塩化第二銅飽 和王水(塩酸 30 ml+塩酸 10 ml)		デンドライト組織の顕出	日本冶金工業 (株)
		表 1 の S11 腐食 液 (ステッド氏液)		同 上	
20 Cr-20 Ni -20 Co-4 Mo 鋼	一方向凝固 1.8 kg 鋼塊	表 1 の S14 腐食 液(オーバーホッ ファー氏液)		デンドライト組織の顕出	特殊製鋼(株)
36 Ni 鋼 (アンバー)	10 kg 鋼塊	塩化第二銅飽和 王水 (前出)		デンドライト組織の顕出	日本冶金工業 (株)
		{ 硝酸 30 ml 酢酸 20 ml		同 上	
20 Co-34 Ni 鋼(インコロ イ 800)	1 kg 鋼塊	王水+グリセリ ン混合液		デンドライト組織の顕出	特殊製鋼(株)

表 2 の つづき

鋼 種	凝固・熱 処理条件	腐 食 液	摘 要	用 途	提 供 者
ニッケル 合 金	10 kg 鋳塊 (20 Cr-70 Ni インコネル)	10%クロム酸水 溶液電解腐食		デンドライト組織の顕出	日本冶金工業 (株)
		マーブル氏液 { 硫酸銅 4g 塩酸 20 ml 水 20 ml		同 上	
	1 kg 鋳塊 (20 Cr-78 Ni)	王水+グリセリン		デンドライト組織の顕出	特殊製鋼(株)
	1 kg 鋳塊 (2.2 Al-3.2 Ti ニッケル 合金)	{ 硝酸 30 ml 氷酢酸 20 ml 塩酸 数滴 グリセリン		デンドライト組織の顕出に 良好	

を示すサブ組織が現れる。サブ組織は凝固した固相における元素の拡散がおそいために生ずるミクロ偏析を示すものであるから、そのまま凝固過程における結晶の成長形態を示している。

凝固過程の情報を正確にうるためには、正しい凝固組織を知らなければならない。しかしながら、金属や合金の種類、溶質の濃度分布、結晶の方位あるいは表面の活性状態などが異なるために、あらゆる鋳塊の凝固組織を正しく顕出する単純な腐食液や簡易な腐食法は望むべくもない。そのために、いろいろな合金の凝固組織を顕出するための腐食液や腐食法が試みられ、提案されているし、またいまだに凝固組織を顕出できない合金も少なくないはずである。

鉄鋼基礎共同研究会(金属学会・鉄鋼協会・学振 合同)の凝固部会は、鋼の凝固過程を基礎的に解明するために幅広い研究活動を続けているが、研究を進める上で凝固組織を正しく顕出する手段のあいまいなことが大きな障害となっている。そこで部会では、部会に属している各委員から現在使用している腐食法とその使用例を提出してもらい、それらをまとめて部会の研究を推進する

ための参考資料としている。ここにその代表的なものを紹介するが、とくにサブ組織の顕出法を重点的に示した。表 1 には文献⁽¹⁾⁽²⁾に記載されている代表的な腐食液を示し、表 2 には各委員が使用している腐食液および腐食法を示した。この表からあらゆる鋼塊の凝固組織を顕出する方法を選び出すことが無理であっても、その選出にある程度のヒントが与えられることは期待される。

顕出の困難な合金についてはポテンシオスタット法の適用なども考えられるが、いずれにしてもすぐれた腐食法を見出すには腐食機構を基礎的に解明する必要がある。近い将来、電気化学的見地からこの問題が究明されることを切望してやまない。

終りに、凝固部会の資料をまとめていただいた大阪大学 岡本 平教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- (1) Annick et Jean Pokorny : *De Ferri Metallographia*, Vol.3, Berger-Levrault, (1967), 8~13.
- (2) *Metals Handbook*, vol.8, Am. Soc. Metals, (1973), 71.

学術会議だより

「日本学術会議と学協会 との懇談会」報告

上記懇談会が3月10日に開催されたが、本会からはいつものとおり小生が出席した。

まず、学術会議の新役員の紹介があったのち、越智会長(留任)から“日本学術会議第10期にあたって”その抱負が述べられた。

ついで、学術会議主催で本年11月に開かれる“国際

環境保全科学会議”についての簡単な紹介があり、各学協会に協力方の要請があった。その会議の概要はつぎのとおりである。

会議の規模 海外からの参加者を100名前後、国内参加者は200~300名と予想している。分科会はそれぞれ数十名の規模で、実質的に討論を行う予定で、熱意ある科学者の参加が歓迎されている。なお会議用語は英語である。

会議の期間 11月16日(日) 登録;17日(月) 開会行事;18日(火)~21日(金) 分科会;22日(土)~23日(日) 現地視察;24日(月)~26日(水) 全体討論, 閉会行事