

部会資料

UDC 620.184 : 620.186 : 669.14-412

鋼塊の凝固組織の顕出法*

郡 司 好 喜**・岡 本 平***

Identification of Solidification Structure of Steel Ingots

Koki GUNJI and Taira OKAMOTO

1. ま え が き

鋼塊の凝固組織（一次組織）に作用する因子をあきらかにして、凝固組織を制御するための基礎研究が鉄鋼基礎共同研究会凝固部会において進められている。この研究を進めるうえで最も基礎的な問題は対象としている鋼塊の凝固組織が明りように顕出されていることである。もしも顕出が不十分であると、研究が進まないかまたは誤った結論が導き出されるおそれが出てくる。そこで部会では部会に所属している委員が使っている腐食液についてのデータを提供してもらい、それをまとめたものがこの報告である。これが凝固組織の顕出を必要とする人々の参考になれば幸せである。

なお、この資料は岡本 平および岸武勝彦***によつて検討、作製されたものである。

2. 文献記載の腐食液

鋼塊の凝固組織を顕出する腐食液として, Annick et

Jean POKORNY: De Ferri Metallographia, vol. 3 (1967), 8~13 [Berger Levrault] および Metals Handbook, vol. 8, (1973), 71 [Am. Soc. Metals] その他に記載されているものを表 1 に示す。

3. 使用されている腐食液

凝固組織を顕出するには鋼種に適した腐食液を選び出すことが肝要である。現在、会社の研究所および現場において、また大学などにおいて使用されている腐食液およびその使用例を示したのが表 2 ならび 写真 1~31 である。おそらく、この表からあらゆる鋼塊の凝固組織の顕出腐食液を直ちに選び出されないまでも、その選出にある程度のヒントは与えられるはずである。しかし現状では、いかなる組成の鋼塊でも凝固組織をはつきりと顕出できるとはいえないようである。ここに示したデータから、凝固組織の顕出が不可能であつた鋼種に対して、これを可能とする新しい腐食液が見い出されることを願うものである。

凝 固 部 会 委 員 一 覧

郡 司 好 喜(部 会 長), 浅 野 鋼 一(副部会長), 岡 本 平(運営委員),
高 橋 忠 義(運営委員), 鞭 巖(運営委員), 板 岡 隆(運営委員),
鈴 木 章(運営委員), 森 久(運営委員),
石川英次郎, 伊藤 幸良, 梅田 高照, 大井 浩, 大中 逸雄, 大野 篤美,
大橋 徹郎, 梶岡 博幸, 加藤 正一, 川上 公成, 川和 高穂, 杉谷 泰夫,
相山 太郎, 鈴木 是明, 和田 和輝, 高石 昭吾, 新山 英輔, 藤井 徹也,
松野 淳一, 松原 嘉市, 丸橋 茂昭, 三塚 正志, 森 一美, 森 隆資,
渡辺 一雄, 渡辺 司郎

* 昭和 49 年 8 月 16 日受付 (Received Aug. 16, 1974)

** 鉄鋼基礎共同研究会凝固部会長, 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, Nakameguro, Meguro, 153)

*** 大阪大学産業科学研究所 (Osaka University)

表 1 文献記載の腐食液

No	腐食液 (成分, 使用法)	用途	No	腐食液 (成分, 使用法)	用途
S 1	[塩酸 50 ml 水 50 ml] 71~82°C で 15~60 min 腐食	マクロ組織顕出用	S 13	(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 1 000 ml 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。 (II) 塩化第二銅 3gr ピクリン酸 0.5gr 塩酸 2 ml 水 10 ml アルコール 100 ml	マクロとミクロ組織顕出用
S 2	[塩酸 38 ml 硫酸 12 ml 水 50 ml] 71~82°C で 15~45 min 腐食	同 上	S 14	(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
S 3	[硫酸 10~20 ml 水 100~90 ml] 70°C で使用	同 上	S 15	(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
S 4	[硝酸 10~40 ml 弗化水素 (48%) 4~10 ml 水 50~87 ml] 71~82°C で使用	同 上	S 16	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
S 5	[硝酸 25 ml 水またはアルコール 75 ml] 室温で使用	同 上	S 17	(ユーリッヒ氏液) 0.2% 蟻酸 (または硼酸) を含む硫酸	ミクロ組織顕出用
S 6	[塩酸 25 ml 10% クロム酸水溶液 5~50 ml]	同 上	S 18	[沃化カリ 20 g 沃度 10 g 水 100 ml]	同 上
S 7	[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。	ミクロ組織顕出用			
S 8	[ピクリン酸飽和水溶液 100 ml ティーボル 0.5 ml]	同 上			
S 9	(ハムフレイ氏液) 塩化第二銅アンモン 120 g 塩酸 50 ml 水 1 000 ml 腐食後、表面をかるくこする	同 上 (P 偏析を検出)			
S 10	(フライ氏液) 塩化第二銅 90 g 塩酸 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。	マクロとミクロ組織顕出用			
S 11	(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 1 000 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			
S 12	(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 1 000 ml	同 上			

表 2 使われている腐食液

鋼 種	凝固・熱処理条件	腐 食 液	摘 要	用 途	写真	提 供 者
純鉄および 0.1%C, 1.0%Si, 0.1%S または 0.5%Mn を含む二 元合金	ゾーンメルティ 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 ドライト組織を 顕出	1	新日本製鉄(株) 広畑製鉄所 (委員; 浅野鋼一)
		15% ナイタール	強く腐食	マクロ組織顕出	2	
純鉄および Fe-0.1%Cr	一方向凝固(2 kg)	30% 硝酸	室温, 2~3 min	マクロ組織顕出	3	千葉工業大学 (委員; 大野篤美)
		塩化銅アンモ ン 120 g 水 1000 ml	室温にて浸漬後, 析出銅を水洗で 除く	デンドライト組 織を顕出	4	特殊製鋼(株) (委員; 石川英次郎)
炭 素 鋼 低 合 金 鋼	16 t 鋼塊	ギュー氏液 [塩化第二銅 90 g 塩酸 110 ml 水 100 ml	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。腐食後乾 燥した紙または 布で拭く。腐食 時間は 1 hr 以 内	軽い腐食でオー ステナイト結晶 粒界を明らかに する	5	日本鑄鍛鋼(株) (委員; 渡辺司郎)
		表 1 の SiO 腐食 液 (フライ氏液)	同 上 腐食時間は 5~8 hr	強い腐食でデン ドライト組織を 明らかにする (注 1 参照)		
	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 ホッフアー氏液)	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	6	
	普通造塊および 連鑄材	[ピクリン酸飽 和水溶液 (A) ライボン F (洗剤) (B) A 液 1000cc に B 液 2~3 滴添 加する	80°C で 1~3 min	デンドライト組 織を鮮明に顕出 する	7	住友金属工業(株) (委員; 杉谷泰夫)
		2% ナイタール			8	
		[塩酸 10 ml 水 90 ml 電解腐食	3V 10~20A/dm ² の条件で, 室温 で電解, 試料と 陽極とを接触さ せないことを特 徴とする (注 2 参照)	マクロ組織の顕 出に有効		大同製鋼(株) (委員; 相山太郎)

鋼 種	凝固・熱処理条件	腐 食 液	摘 要	用 途	写真	提 供 者
炭 素 鋼 低 合 金 鋼	3.5 t 砂型鑄鋼 850°C × 2 hr 空冷	塩化第二銅 3 g 水 100 ml	腐食液に 5 min 間浸漬し、表面 に付着している 銅を水で洗い流 す	デンドライト組 織を顕出する (注) 徐冷した ものではウィッ チン組織が出て、 不明りようになる 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	5	日本製鋼所 (委員；鈴木是明)
	連鑄材 900°C × 30 min 空冷	表 1 の S 14 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 理しないとベイ 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。	10	日本鋼管(株) (委員；川和高穂)
	0.2~1.2%C 炭素鋼鋼塊	表 1 の S 14 ま たは S 15 腐食 液 (オーバーホ ッファー氏液ま たはその改良液)		デンドライト組 織の顕出		北海道大学 (委員；高橋忠義)
		表 1 の S 13 腐 食液 (ステッドール シャツリエ氏液)	15% アンモニ ア水を含む脱脂 綿で析出銅を除 去	同 上		
	90 kg 鋼塊	表 1 の S 16 腐 食液		同 上	11	神戸製鋼所 (委員；鈴木 章)
	Cr-Mo 鋼塊タ ンマン炉内で冷 却	同 上		同 上	12	
	一般低合金鋼塊 炭化物を球状化 処理	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) (委員；泉田和輝)
	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。アル コールを 1~2 cc 入れると良 好な結果をうる ことがある。合 金鋼は塩化第二 鉄を 1~2 g 入 れる。	溶接部と母材と の組織差が明瞭 になる。溶接部 はビット状およ びデンドライト 状組織が顕出さ れる	13	新日本製鉄(株) 八幡技術研究所 (委員；梶岡博幸)
		10% 塩酸水溶 液電解腐食	10~20A/cm ² の 試片電流密度、 (注 2 参照)	マクロ組織の顕出		
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)

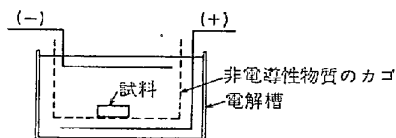
鋼 種	凝固・熱処理条件	腐 食 液	摘 要	用 途	写真	提 供 者
珪 素 鋼	一方向凝固 (1 kg)	2~4%Si に対し [ピクリン酸 2 g カ性ソーダ 25 g 水 100 ml]	120°C で約 30 min 加熱着色法 (試片を 250~300°C に加熱) を使つてもよい。	ミクロ組織の顕出	14	大阪大学 (委員; 岡本 平)
		6~10%Si に対し 塩化第二銅 5 g 塩酸 50 ml 水 100 ml		同 上		
高速度鋼	一方向凝固 (1.8 kg)	20% ナイタル	青紫色になつたとき中止	デンドライト組織の顕出	15	特殊製鋼(株)
	300 kg 鋼塊 700°C × 1hr 空冷					
18Cr 鋼		表 1 の S 14 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 によつてデンドライト組織を顕出できない。				日本冶金工業(株) (委員; 加藤正一)
	1 t 鋼塊, 1 kg 試験鋼塊	表 1 の S 14 腐食液 (オーバーホッファー氏液), 10% 蔞酸水溶液電解腐食, 王水+グリセリン+氷酢酸液によつてデンドライト組織を顕出できない。				特殊製鋼(株)
	5000 g 鋼塊 (P 添加)	表 1 の S 14 腐食液 (オーバーホッファー氏液)		デンドライト組織顕出	16	
	10 kg 鋼塊 (0.2% P 添加)	表 1 の S 14 または S 11 腐食液 (オーバーホッファー氏液, ステッド氏液) によつてデンドライト組織を顕出できない				日新製鋼(株) (委員; 丸橋茂昭)
18Cr-8Ni 鋼	90 kg 鋼塊	王 水		デンドライト組織の顕出	17	神戸製鋼所
	連 鑄 材	10% 蔞酸水溶液電解腐食		デンドライト組織を明りようにする	18	住友金属工業(株)
	金型鑄込	ギュー氏液(前出)	前出の方法で操作	マクロ組織の顕出 (オーステナイト粒)		日本鑄鍛鋼(株)
	金型鑄込	表 1 の S 10 腐食液 (フライ氏液)	前出の方法で操作	強腐食でデンドライト組織顕出	19	
23Cr-12Ni 鋼	10 kg SUS309S 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)
		塩化第二銅アンモン 28 g 塩酸 30 ml 水 193 ml	室温で 15~25 min 腐食	デンドライト組織が顕出。γ が強く腐食され黒く, δ は白くみえる	20	
		表 1 の S 11 腐食液(ステッド氏液)	室温で 1~2 min 腐食	同 上		
23Cr-12Ni 鋼	10 kg SUS309S 鋼塊	表 1 の S 14, S 9 または S 10 腐食液 (オーバーホッファー氏液, ハムフレイ氏液, フライ氏液) 10% 蔞酸水溶液電解腐食法, 30 ml ; 過酸化水素+170 ml 塩酸混合液 を使つてデンドライトは 顕出されない			21	日新製鋼(株)

鋼 種	凝固・熱処理条件	腐 食 液	摘 要	用 途	写真	提 供 者
25Cr-13Ni 鋼	一方向凝固 2 kg 鋼塊	表 1 の S 14 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	22	特殊製鋼(株)
24Cr-14Ni 鋼	一方向凝固 2 kg 鋼塊	同 上		デンドライト組織の顕出	23	
24Cr-14Ni-0.5C 鋼		同 上		デンドライト組織の顕出	24	
		10% ナイタール電解腐食	室温, ~ 0.13 A/cm ² , 10 sec	同 上		
25Cr-20Ni 鋼	スラブ型鋼塊	塩化第二銅飽和王水 (塩酸 30 ml + 硝酸 10 ml)		デンドライト組織の顕出	25	日本冶金工業(株)
		表 1 の S 11 腐食液 (ステッド氏液)		同 上		
	200 g タンマン炉中冷炉	10% 蓚酸水溶液電解腐食			26	神戸製鋼所
16Cr-16Ni 鋼	10 kg 鋼塊	[塩化第二銅アンモン 28 g 塩酸 30 ml 水 193 ml]	室温で, 1~2 min 腐食	デンドライト組織およびオーステナイト粒界の顕出	27	日新製鋼(株)
		10% 蓚酸水溶液電解腐食	6V, 4A で 10 sec 通電	同 上		
18Cr-12Ni-2.5Mo-0.06C 鋼	一方向凝固	10% 蓚酸水溶液電解腐食で δ フェライトと炭化物が腐食されデンドライト組織を顕出できない			28	日本冶金工業(株)
		表 1 の S 14 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		
		塩化第二銅飽和王水 (塩酸 30 ml + 硝酸 10 ml)		δ フェライトまたはデンドライト組織の顕出		
	一方向凝固 1.8 kg 鋼塊	表 1 の S 13 腐食液 (ステッドールシャツリエ氏液)	試片を加熱する	デンドライト組織を明りように顕出	29	特殊製鋼(株)
20Cr-20Ni-20Co-4Mo 鋼	同 上	表 1 の S 14 腐食液 (オーバーホッファー氏液)		デンドライト組織を明りように顕出		
20Cr-11Ni-2.5Mo 鋼	同 上	同 上		同 上	30	
36%Ni 鋼 (アンパー)	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	31	日本冶金工業(株)
		硝酸 30 ml 酢酸 20 ml		同 上		
20Cr-34Ni 鋼 (インコイ 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		日新製鋼(株)
ステンレス鋼 Ni 合金		10% 塩酸アルコール溶液電解腐食	室温 3V, 5~10 A/dm ² 通電, (注 2 参照)	マクロ組織の顕出		大同製鋼(株)

鋼 種	凝固・熱処理条件	腐 食 液	摘 要	用 途	写真	提 供 者
ニッケル合金	10 kg 鑄塊 (20 Cr-70Ni, 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 4 g 塩酸 20 ml 水 20 ml]		同 上		
	1 kg 鑄塊 (20 Cr-78Ni)	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 ニモニック合金鑄塊	同 上		同 上		
	1 kg 2.2Al-3.2 Ti ニッケル合金鑄塊	[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		

(注 1) デンドライト組織とオーステナイト結晶粒界が重なる場合は、エメリーペーパー 320 番で軽く研磨すると、デンドライト組織だけが明りようになる。

(注 2) 電解装置



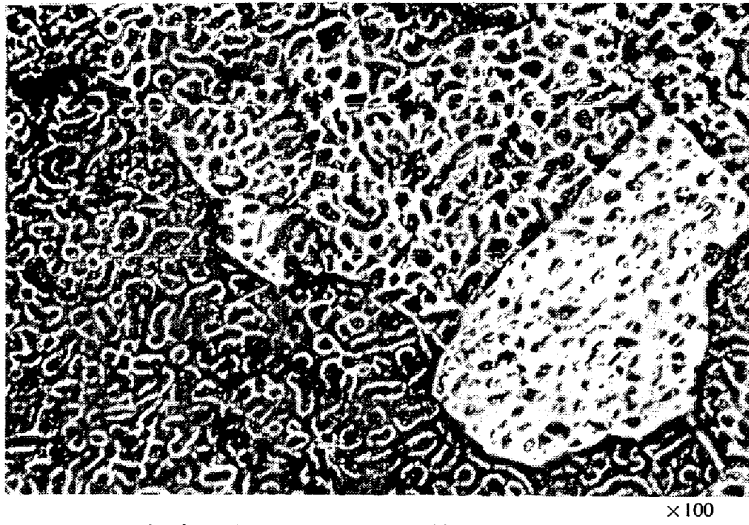


写真 1. ゾーンメルトした純鉄のミクロ組織

×100

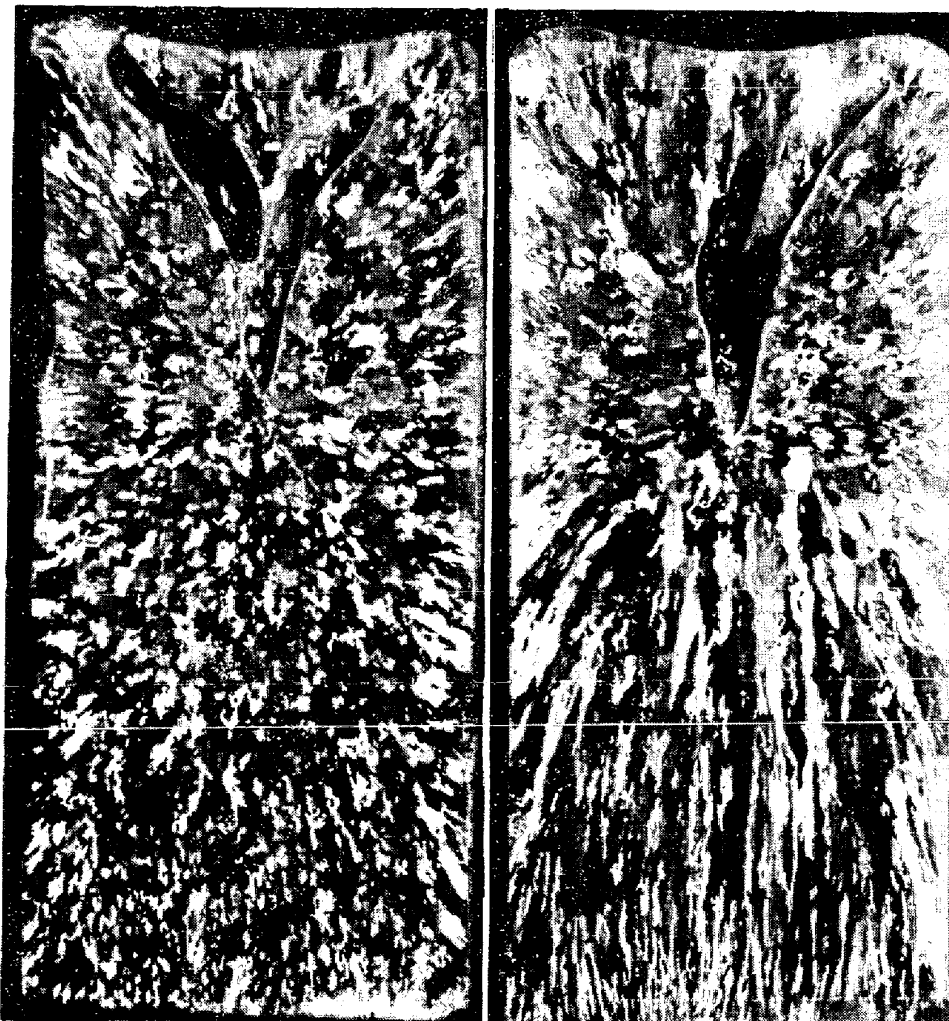


写真 3. 純鉄 (左) と Fe-0.1%Cr 合金 (右) のマクロ組織

純鉄組織 : 0.0017%C, 0.01%Si, 0.01%Mn, 0.008%P, 0.005%S, 0.01%Ni,
0.01%Cr, 0.01%Cu

×1



×1

写真 2. ゾーンメルトした Fe-0.07%C 合金のマクロ組織

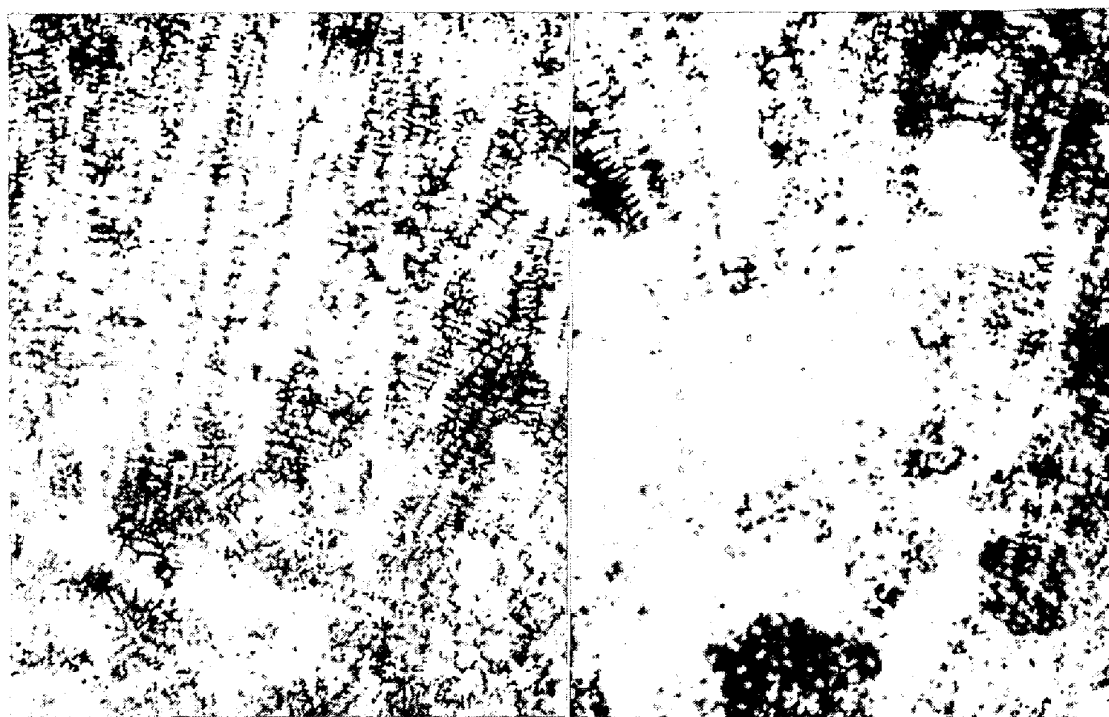


写真 4. 方向凝固した純鉄 (左) と Fe-0.1%Cr 合金 (右) のマイクロ組織. 3 と同じ試料. ×8

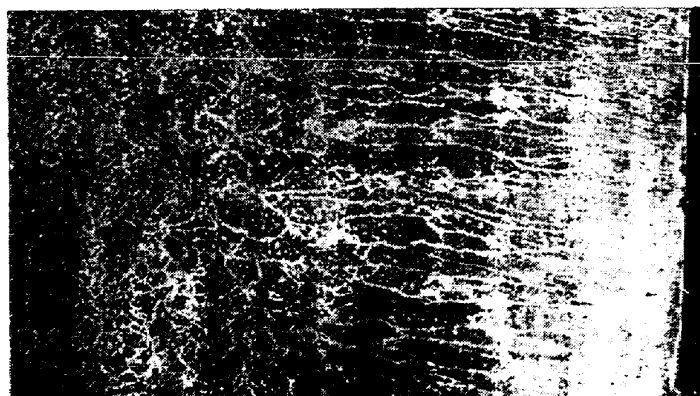


写真 5. 16 t 鋼塊のマクロ組織
0.17%C, 0.28%Si, 0.53%Mn, 0.017%P, 0.020%S

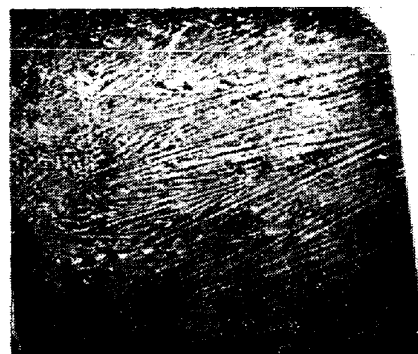


写真 6. 5 の鋼塊の組織. 圧痕はオーステナイト粒界 (5 の白線) にそってつけてある. ×13/5



写真 7. 低炭素 Si-Al キルド鋼連铸鑄片の組織.
0.10%C, 0.24%Si, 0.77%Mn, 0.018%P, 0.010%S,
0.031% sol. Al. ×10(9/10)



写真 8. 7 の鑄片と同じ ×10(9/10)

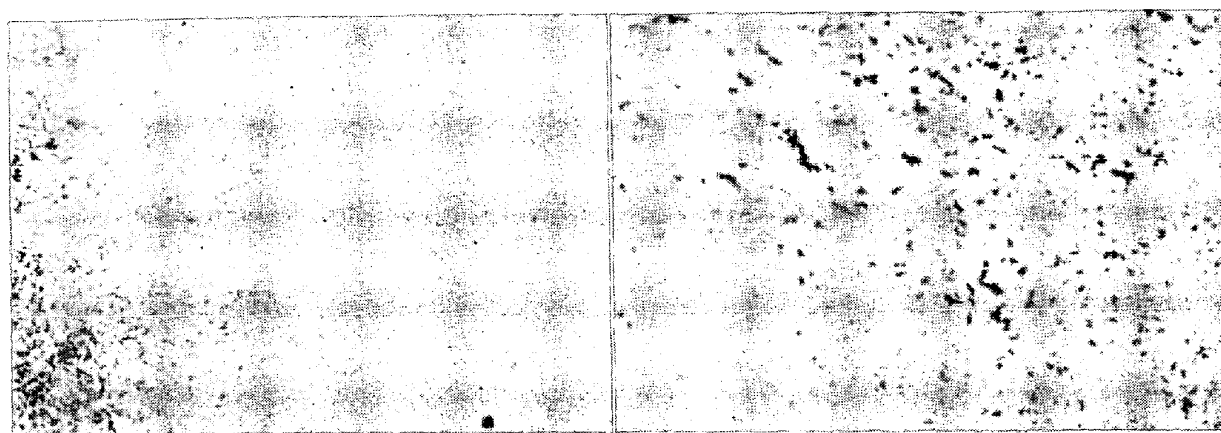


写真 9. 3.5 t 砂型鑄物の鑄造のまま (左) と熱処理後 (右) の組織
 0.26% C, 0.31% Si, 0.70% Mn, 0.006% P, 0.021% S.

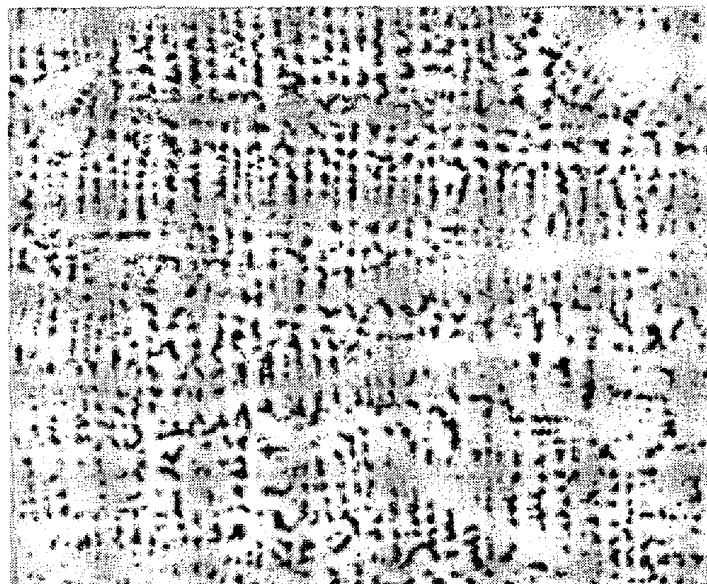


写真 10. 連 鑄 鑄 片 の 組 織
 0.13% C, 0.46% Si, 1.25% Mn, 0.019% P, 0.016% S, 0.027% Al.

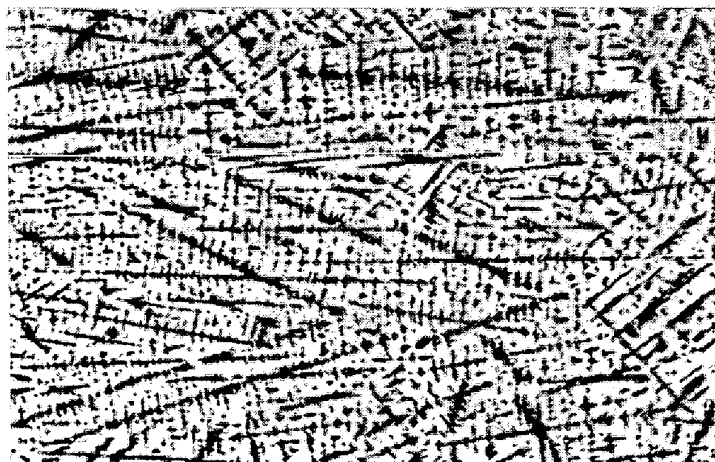


写真 11. 90 kg 鋼塊の組織
 0.62% C, 0.36% Si, 0.64% Mn, 0.015% P, 0.016% S,
 0.016% Al.

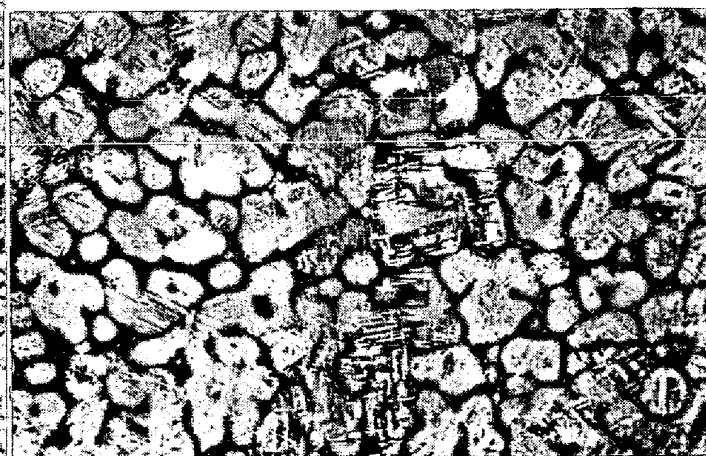


写真 12. Cr-Mo 鋼塊のミクロ組織
 0.41% C, 0.30% Si, 0.71% Mn, 1.06% Cr, 0.23% Mo.

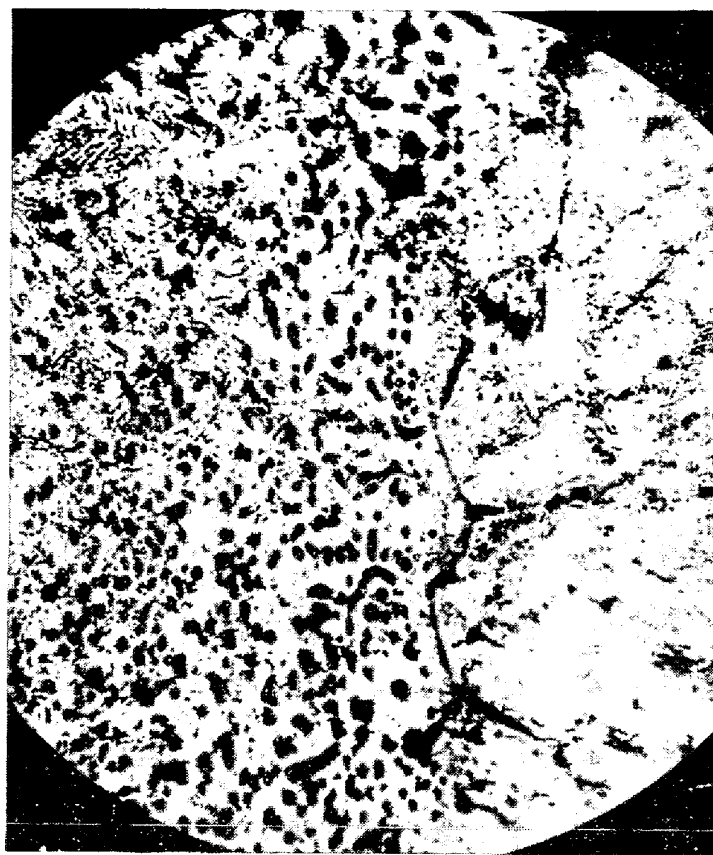
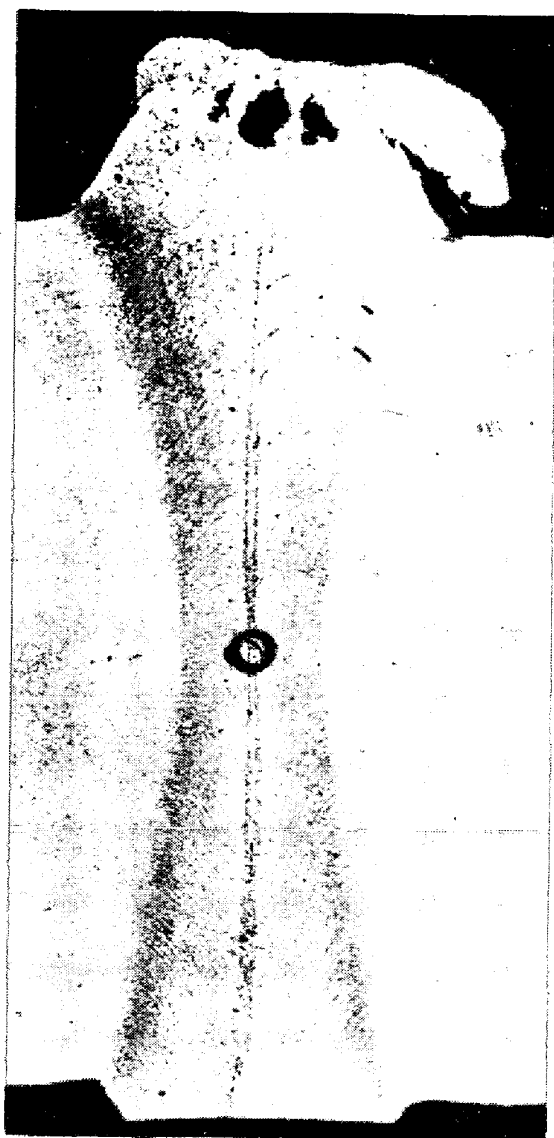


写真 13. セミ・キルド管材の溶接部組織
右は左の円形領域拡大写真
左 $\times 10$, 右 $\times 400$

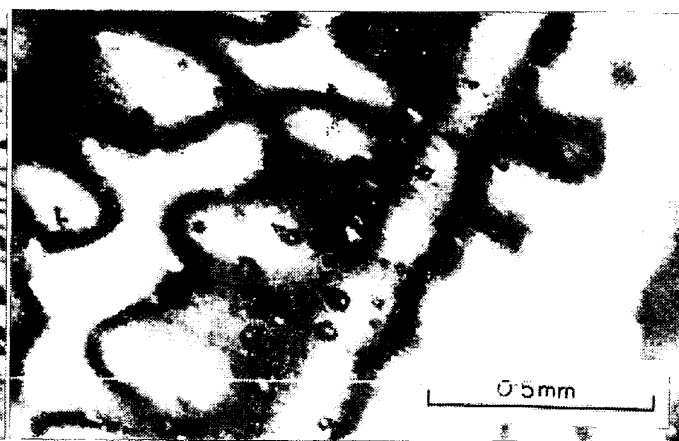
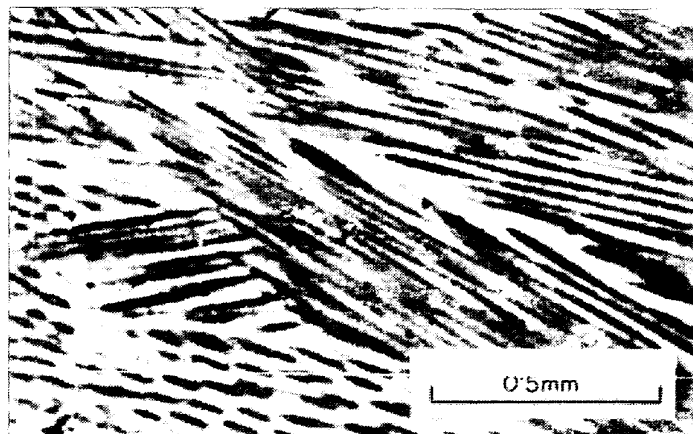
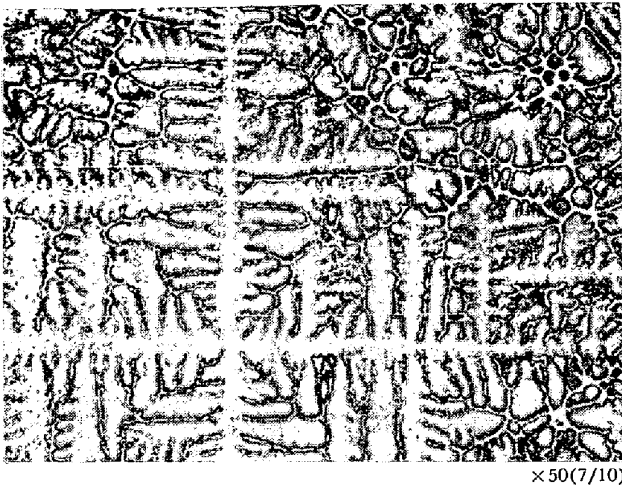
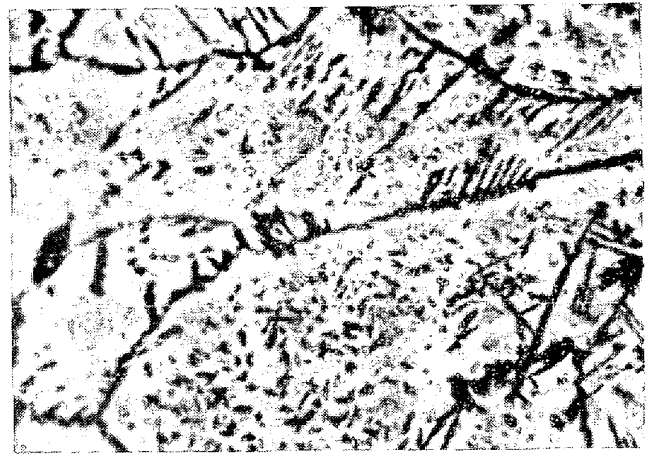


写真 14. Fe-3%Si 合金のセル組織 (左) とデンドライト組織 (右)



×50(7/10)

写真 15. 高速度鋼 (SKH9) の組織



×25(7/9)

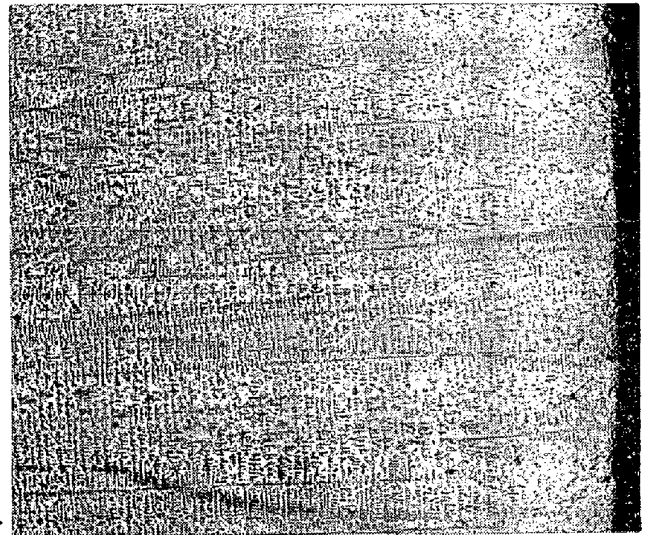
写真 16. SUS430 に P 添加した 500 g 鋼塊の組織



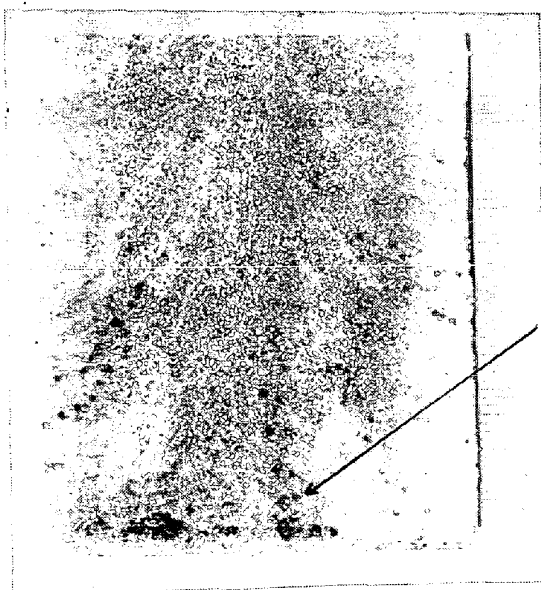
×50(8/9)

写真 17. 18-8 ステンレス鋼の組織

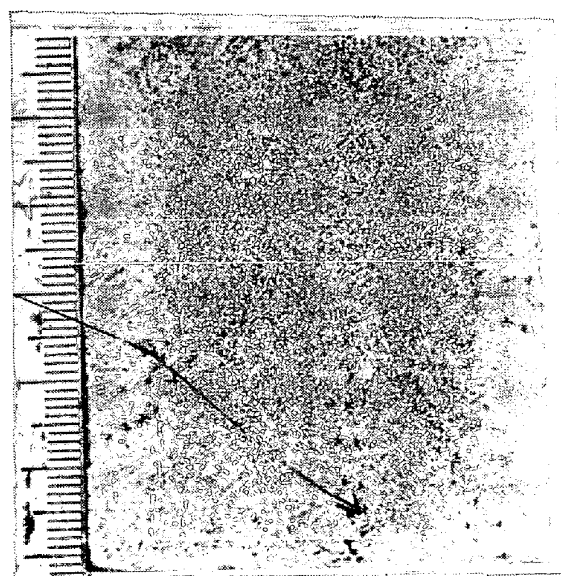
写真 18. SUS 304 の連鋳鋳片のデンドライト組織 →



×12(5/7)



刻印



×1

写真 19. 18-8 ステンレス鋼のマクロ組織 (左) とデンドライト組織 (右)
 右は左をエメリーペーパーで軽く研磨。刻印はオーステナイト粒界を示す。

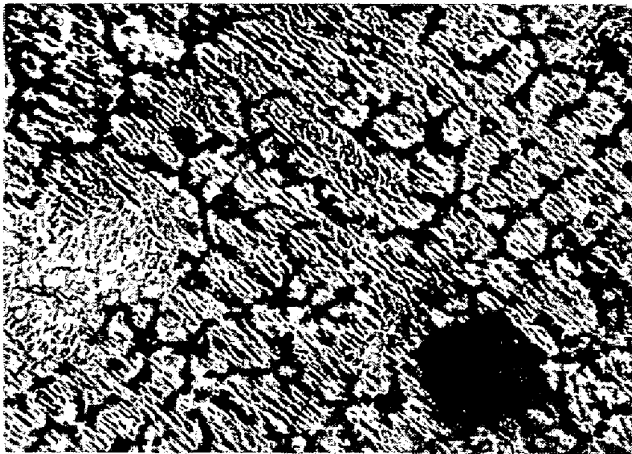


写真 20. SUS309 510 kg 鋼塊の組織 $\times 35(5/6)$

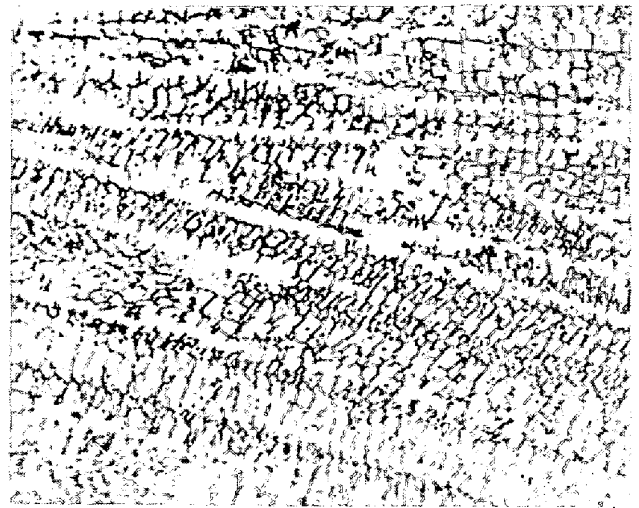


写真 21. 20 と同じ鋼塊をオーバーホッファー氏液で腐食 $\times 75(7/8)$

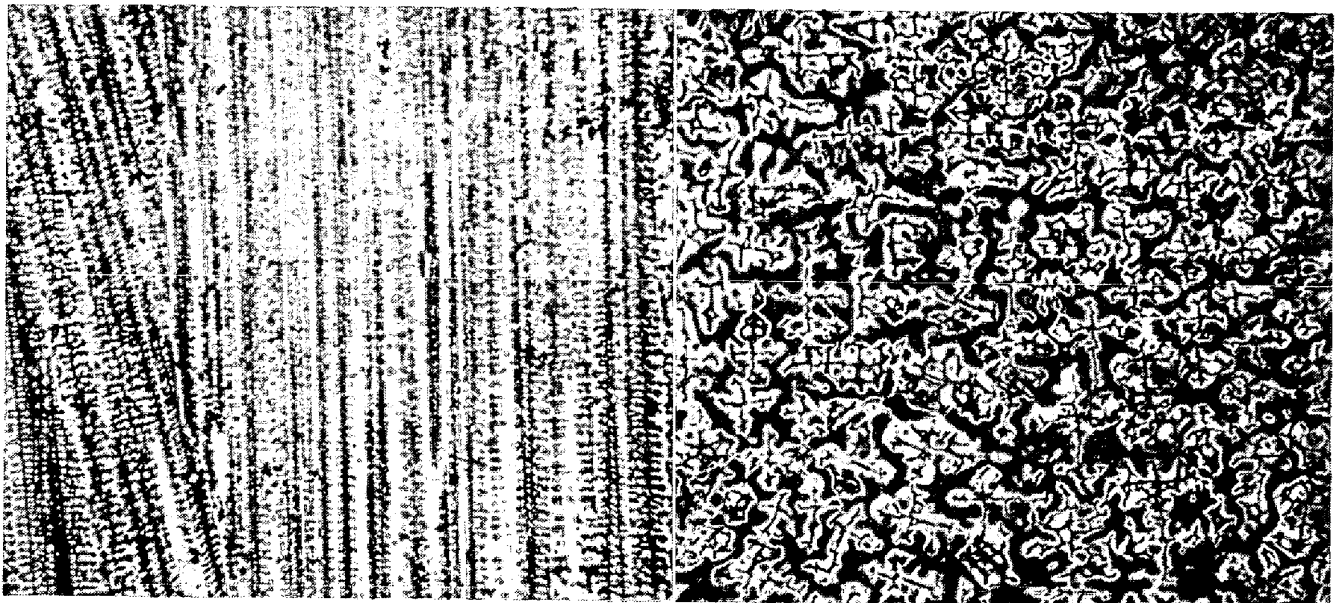


写真 22. 一方向凝固鋼塊のデンドライト組織 (樹枝: フェライト, 樹間: オーステナイト)
左: 縦断面, 右: 横断面
 $0.03\%C, 0.4\%Si, 2.0\%Mn, 13\%Ni, 25\%Cr.$

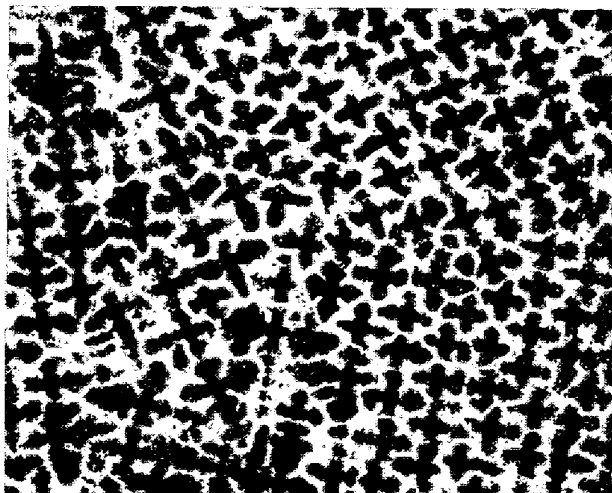


写真 23. 一方向凝固鋼塊のミクロ組織
(オーステナイト相)

$0.03\%C, 0.4\%Si, 2.0\%Mn, 13.5\%Ni,$
 $24\%Cr, 0.1\%N.$

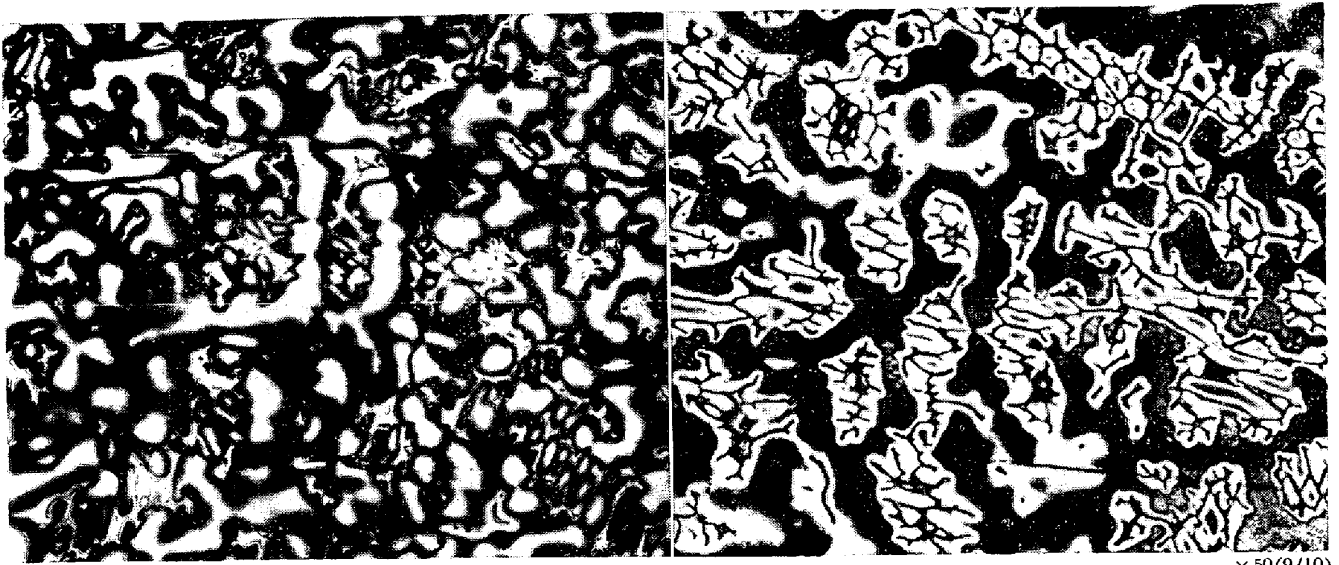


写真 24. 24Cr-14Ni-0.5C 鋼のミクロ組織. 左: オーバーホッファー氏液, 右: 10%ナイトール電解腐食
0.48%C, 0.33%Si, 1.65%Mn, 13.7%Ni, 24.23%Cr.

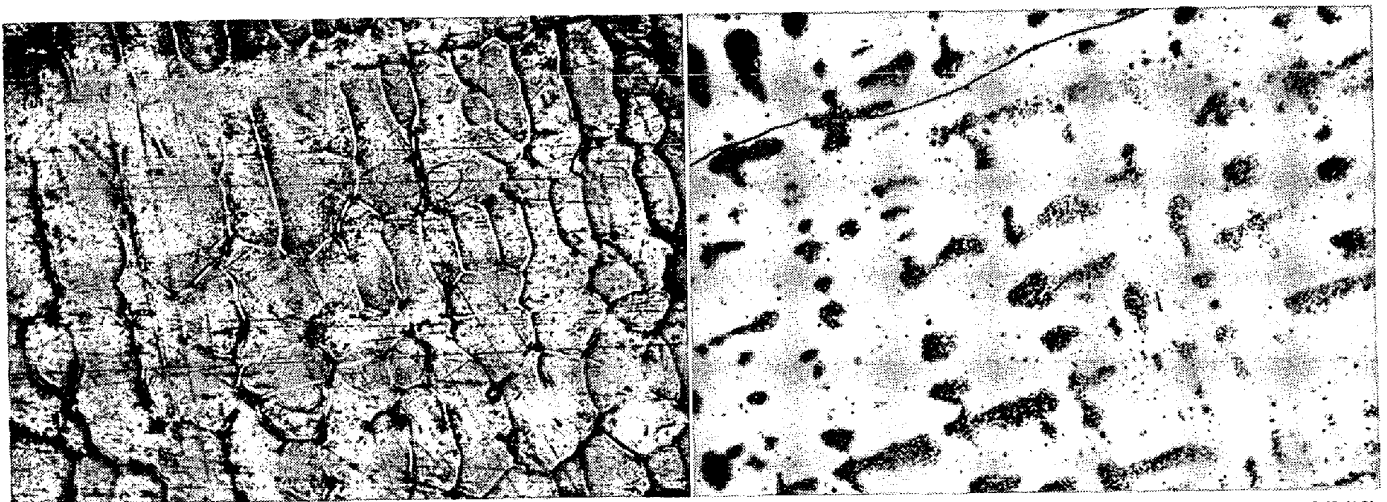


写真 25. 25Cr-20Ni 鋼塊の組織. 左: 塩化第二銅飽和と王水, 右: ステッド氏液による腐食



写真 26. 25Cr-20Ni 鋼塊の組織
0.06%C, 0.38%Si, 1.72%Mn, 0.021%P,
0.020%S, 21.24%Ni, 26.13%Cr.

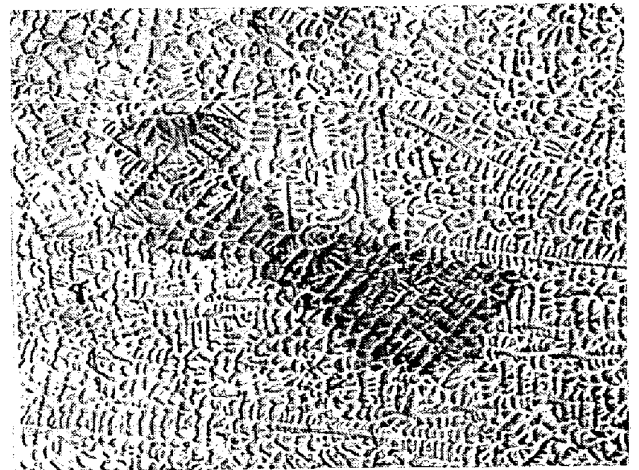


写真 27. 16Cr-16Ni 10 kg 鋼塊の組織

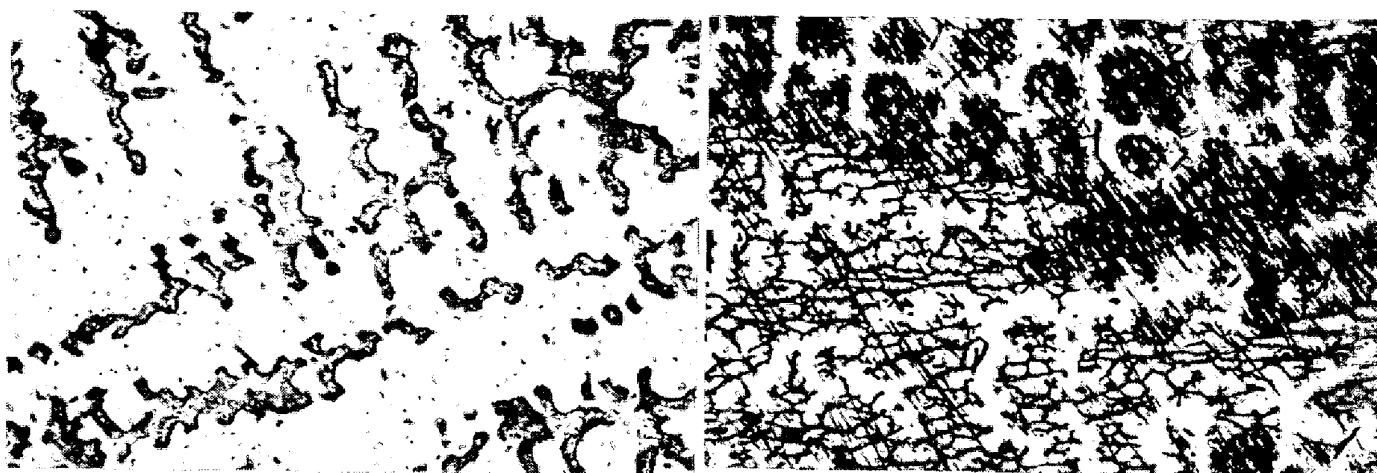
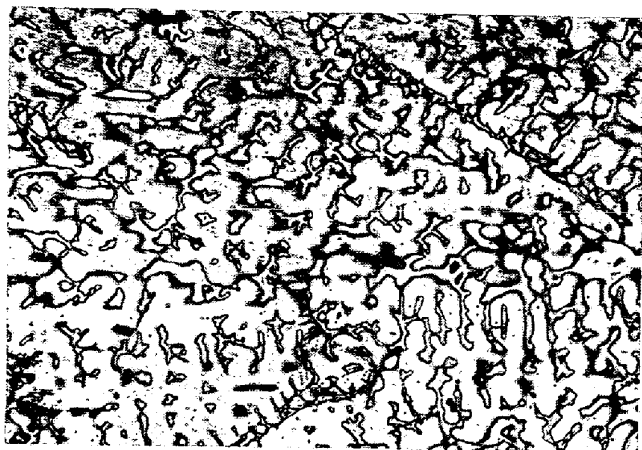


写真 28. SUS 316 鋼塊の組織. 左: オーバーホッファー氏液, 右: 塩化第二銅飽和王水による腐食 ×50



×50(7/9)

写真 29. SUS 316 鋼塊の組織

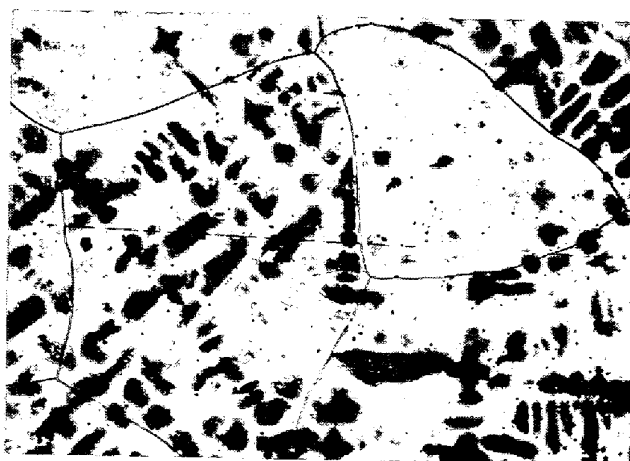
0.05% C, 0.51% Si, 1.72% Mn, 0.020% P,
0.008% S, 10.40% Ni, 16.81% Cr, 2.23% Mo.



×50(7/9)

写真 30. 20Cr-11Ni-2.5Mo 鋼の組織

0.19% C, 0.08% Si, 1.0% Mn, 0.22% P,
11.8% Ni, 19.9% Cr, 2.49% Mo.



×50(5/6)

写真 31. アンバー鋼塊の組織