

## 鋼の強腐蝕に就て

(日本鐵鋼協會第28回講演大會講演 昭和17.10 於東京)

河合正吉<sup>\*</sup>・竹田篤二<sup>\*</sup>

## STRONG ETCHING OF STEEL

Masakiti Kawai and Tokuzi Takeda.

**SYNOPSIS:**—Method of strong etching has been developed in order to investigate the homogeneity of steel.

Nippon-Gakuzyutu-Sinkōkai (Japan Society for Scientific Promotion) and Heiki-Kōgyōkai (Munition Industries Association) have recently determined the standard method of the strong etching, of which the research is rather phenomenological. On reexamining it, the following results were revealed.

When an electrolytic etching is adopted as a method, it is possible to obtain the same result as in the heretofore method with in a short time at ordinary temperature. Purity of acid, heat treatment, quality of the material tested, forging ratio, etc. are counted among factors influencing the result of etching. Pittings formed after etching are due to dissolution of sulphides and some oxides liable to be attacked by acid.

Silicates have rather little effect. Sulphides even if in small size, conglomerate into large pittings. The first means to improve the result of strong etching is nothing but desulphidation.

## 目次

- I 緒言
- II 腐蝕方法
- III 腐蝕機構
- IV 8 kg 鋼塊の横断面の強腐蝕像
- V 腐蝕結果に及ぼす影響
- VI 強腐蝕像の種類
- VII 対策
- VIII 總括

## I. 緒言

強腐蝕は主として炭素工具鋼、軸條鋼及兵器鋼等の均一性を調査する目的に依り、米國に於て早くより適用され、瑞典に於てもこれに倣ひ、軸受鋼等に適用して、その効果が認められてゐる。我國に於ても非金屬介在物と開聯して學術振興會及び兵器工業會に於て検討が行はれ、最近標準判定法の決定を見た。然しこれ等判定法の吟味は稍々現象論的であり、腐蝕像に關しては、その根本的な検討は殆んど度外視され、唯直觀的に強腐蝕結果は鋼の均一度を示すものと考へて居るにすぎなかつた。

Ed. Houdremont は、鍛造方向に直角な横断面に現れる腐蝕像は、鋼中の硫黄量と開聯し、又 L. Tronstad & J. Sejersted 等は、腐蝕に對する硫黄及磷の影響に就て検討し、特に硫化物の存在を重視してゐるが、例へば強腐蝕に最も特徴的な腐蝕孔が何に起因し、又腐蝕が如何に進行

するかに就ては、嚴密な議論は殆んど行はれてゐない。又腐蝕像が如何なる意味で鋼の均一性と開聯するか、に就ては更に述べられて居る機會は一層少ない。以下これ等に就て腐蝕の方法、腐蝕機構及対策に關して述べる。

## II. 腐蝕方法

i) 鹽酸加熱腐蝕法 一般に行はれてゐる方法で、腐蝕液は鹽酸(1:1)の水溶液で一定時間、一定温度に浸漬腐蝕する。腐蝕後は重曹の水溶液で表面を清淨し、煮沸水にて洗つた後乾燥する。適當な腐蝕時間は鋼種に依り異なるが、例へば3%クロム鋼は90°Cにて15mm 他は30mmで適當である。仕上はヘールバイト仕上程度で十分である。

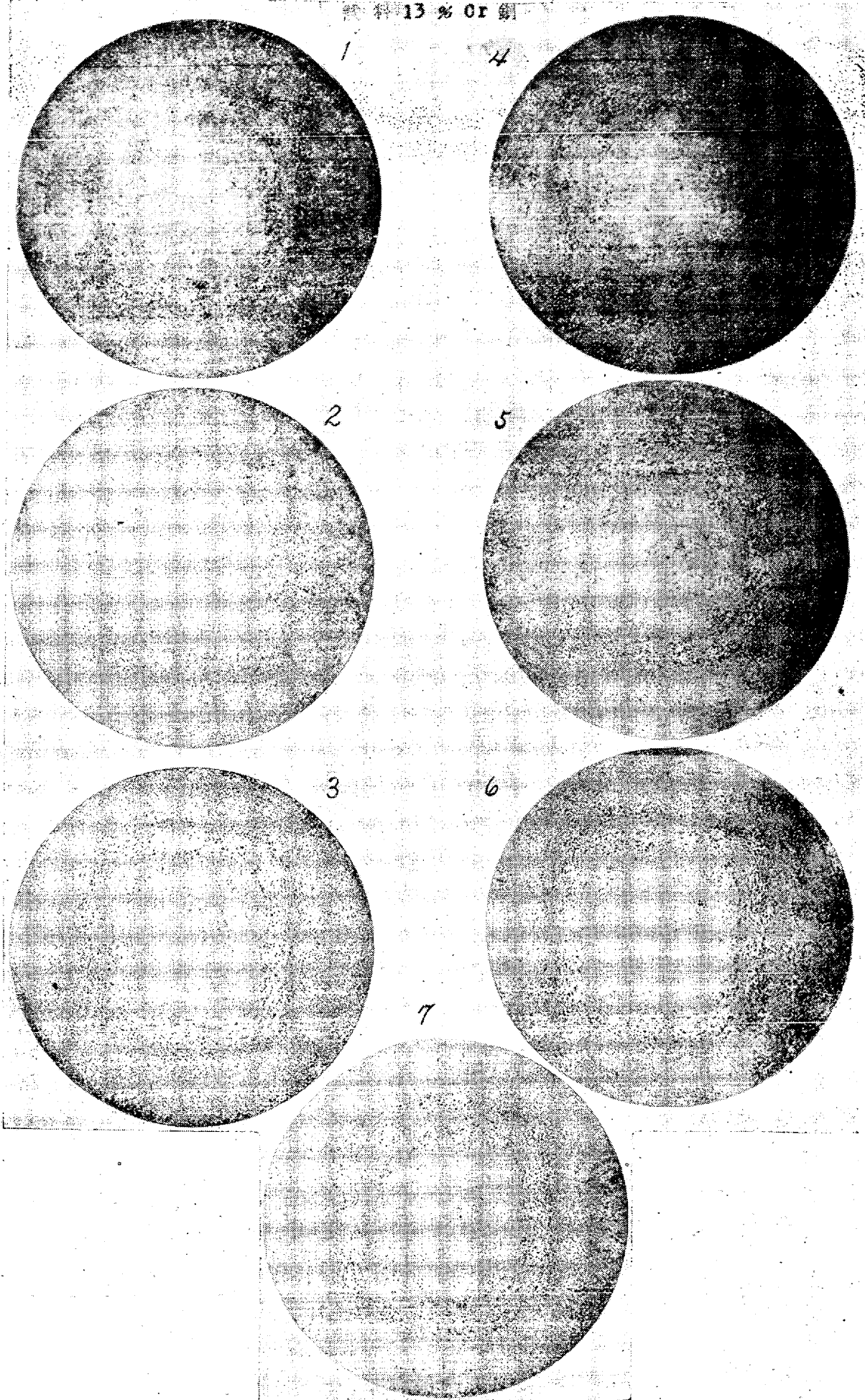
ii) 電解腐蝕法 装置は電源としてはクンガーの整流器を用ひ、試料を陽極とし、陰極には鉛板を用ひ、兩極の距離は約10cmにして電流を通じ腐蝕を行ふ。この電解腐蝕法に依れば、常温にて短時間に腐蝕する事が出来る。

今直徑100mmの13%クロム鋼棒の横断面をヘールバイト仕上を行ひ、鹽酸(1:1)を電解液として電流密度6A/dm<sup>2</sup>にて電解腐蝕を行つた結果は第1圖の通りである。

- 寫真 1. 電解腐蝕時間 1 mm
- 2. 電解腐蝕時間 5 mm
- 3. 電解腐蝕時間 15 mm
- 4. 電解腐蝕時間 30 mm
- 5. 電解腐蝕時間 60 mm

\* 三菱製鋼會社長崎製鋼所

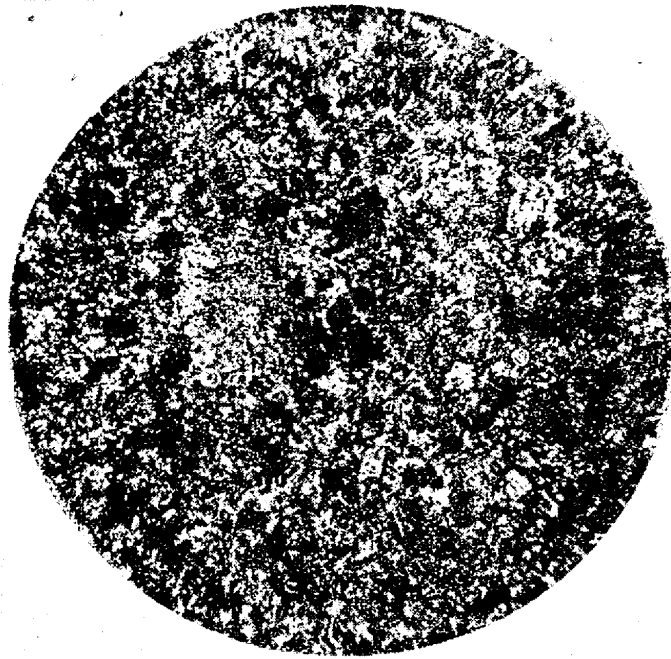
銅 13% Or 銅



第 1 圖

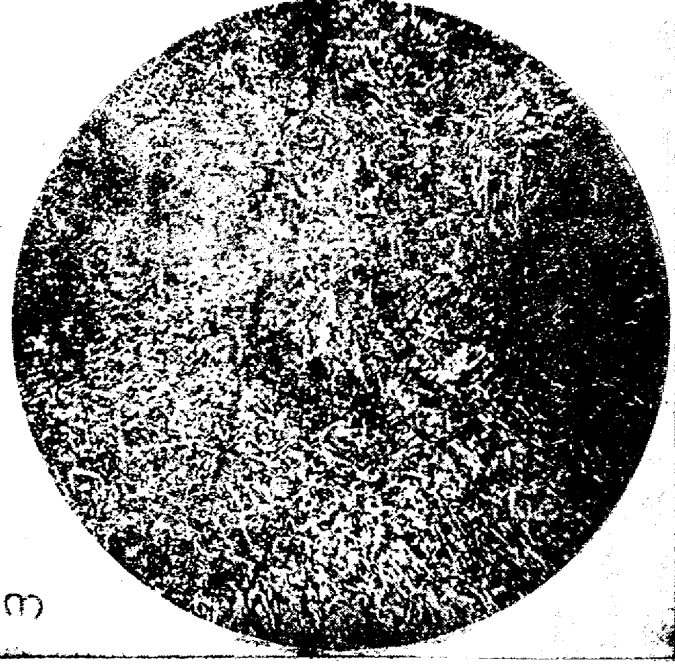
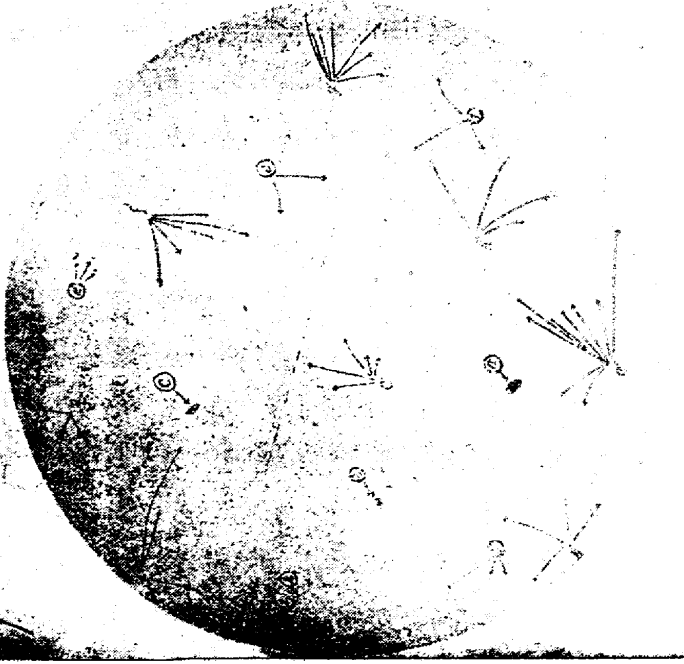
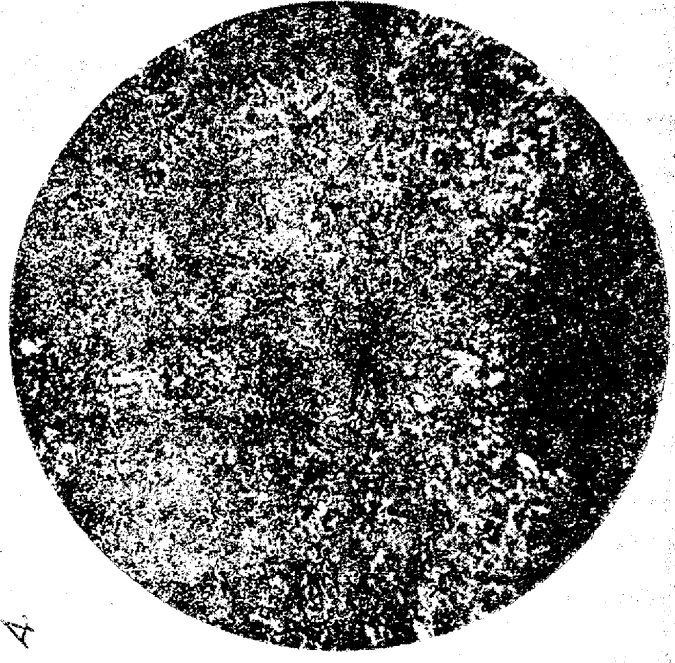
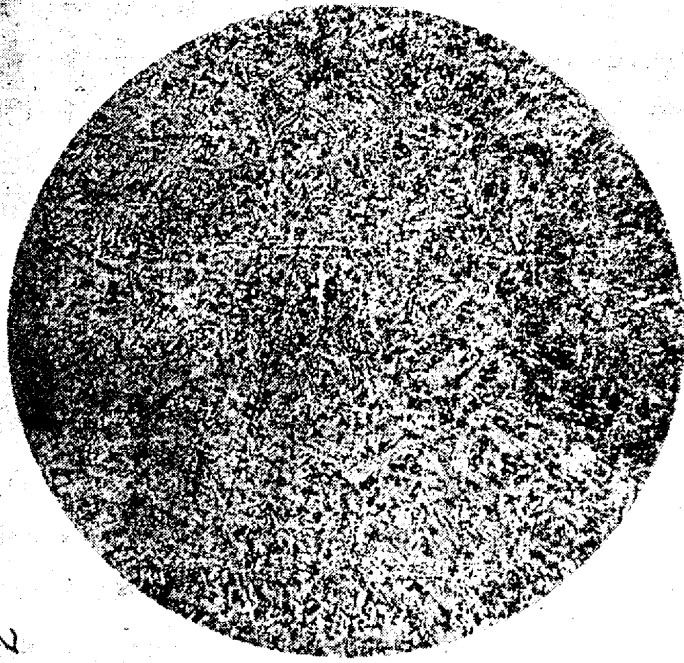
6

硫酸鹽大.....a, b, c, d.  
 小.....e, f, g, h.  
 硫化物.....a', b', c', d', e', f', g', h'.



第2圖集裏 1. 研磨の儘

- 2. ヲカリン酸に依る腐蝕
- 3. 1:1 鹽酸に依り 2mm 腐蝕
- 4. 1:1 鹽酸に依り 10mm 腐蝕
- 5. 1:1 鹽酸に依り 18mm 腐蝕後軽く磨擦



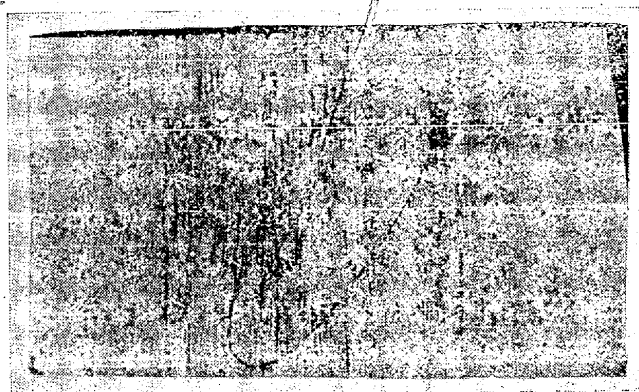
6. 電解腐蝕時間 90 mn
7. 鹽酸加熱腐蝕 85°C 15 mn

電解腐蝕時間 15 mn にして、従来の強酸腐蝕法に依る 85°C 15 mn の腐蝕結果と同程度の明瞭な腐蝕像を表はして居る。電解腐蝕に於ては時間を増加すれば、多少腐蝕程度が増加するも、加熱腐蝕法の場合程時間に依る影響は著しくない。

### III. 腐蝕機構

腐蝕像を見ると、ゴースト或は中心部外周に点々とした腐蝕孔がある。この腐蝕孔が如何にして形成されたか観察を行ふ事とする。今ニッケル-クロム鋼を壓延後、灰中冷却し壓延方向に直角な横断面を見ると、第 2 圖寫真 1 の如き、非金属介在物が認められる。

硫化物の密に分布する箇所(例へば a の周囲)は、ピクリン酸に依り既に暗色に腐蝕されるが、組織的にも他の部分と異なり、偏析と關聯のある事が想像される。腐蝕滓の進行を通覧すると、先づ硫化物の溶解に始まり、その附近は腐蝕滓の爲め黒色となり。鍛造材に於ては、硫化物が良く延されてゐるから腐蝕孔は鋭い。次いで珪酸鹽の周囲の腐蝕が進行する。而して硫化物の密集する部分、即ち硫黄の偏析部に於ては、多數の腐蝕孔が合一して、大腐蝕孔を形成するのである。その経緯は寫真 5 に見られる。更にこの腐蝕機構を明にする爲に、縦断面に就て調査せる結果、第 3 圖に於て大腐蝕孔の下部分には暗色に犯される部分が鍛

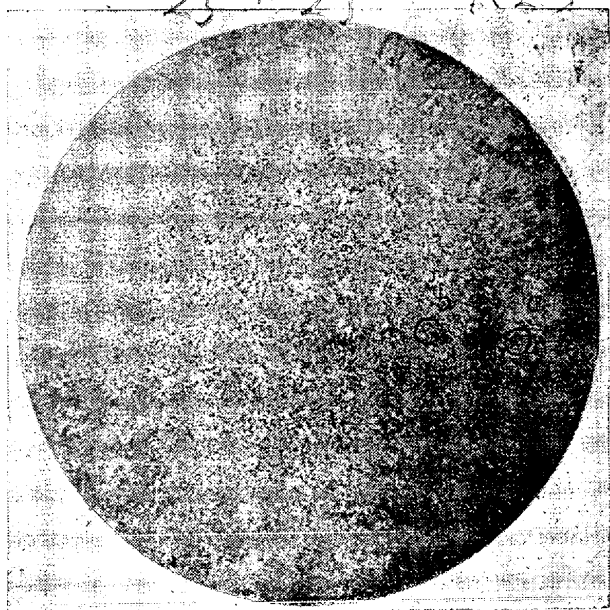


第 3 圖

造方向に延びてゐる。これは宛も横断面に於ける硫黄の偏析部に相當する。

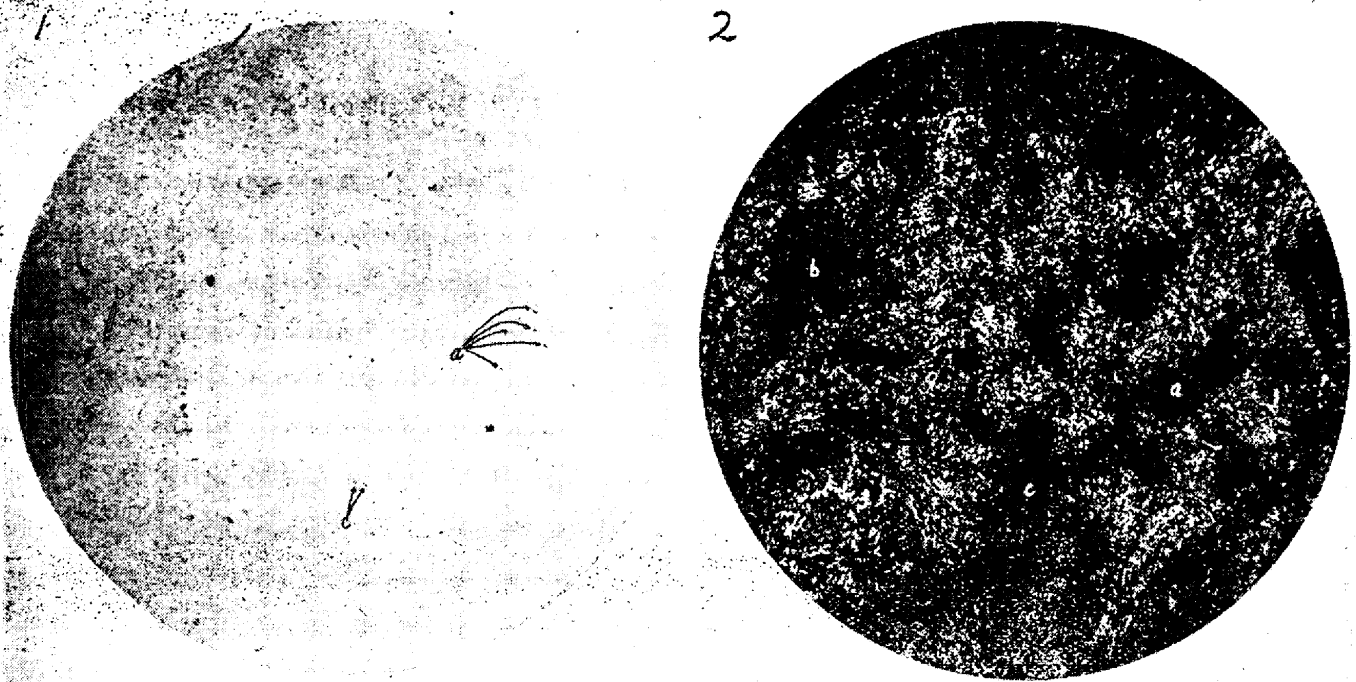
### IV. 8 kg 鋼塊の横断面の強腐蝕像

樹状組織の充填部、及び塊状組織の結晶粒界が、強度に腐蝕されて居る事が寫真第 4 圖に依り分る。介在物は主としてマンガンの硫化物と見做されるが、樹状偏析の際は充填部に散在し、塊状組織の結晶粒界には線状に点々として排列して居る。第 4 圖に於ける a, b 部の硫化物の分布状態及腐蝕状態をそれぞれ第 5 圖及第 6 圖に示す。普通硫化マンガンは熔融點高き爲、既に熔鋼中に析出するものと考へられてゐるが、強腐蝕で問題となる様な偏析部に存在する硫化物は、鐵及びマンガンの硫化物の固溶體であり、熔融點は比較的 low、凝固の進むに従つて液體中の硫黄量が増加し、遂に上述の如き結果に到達するものと考へられる。

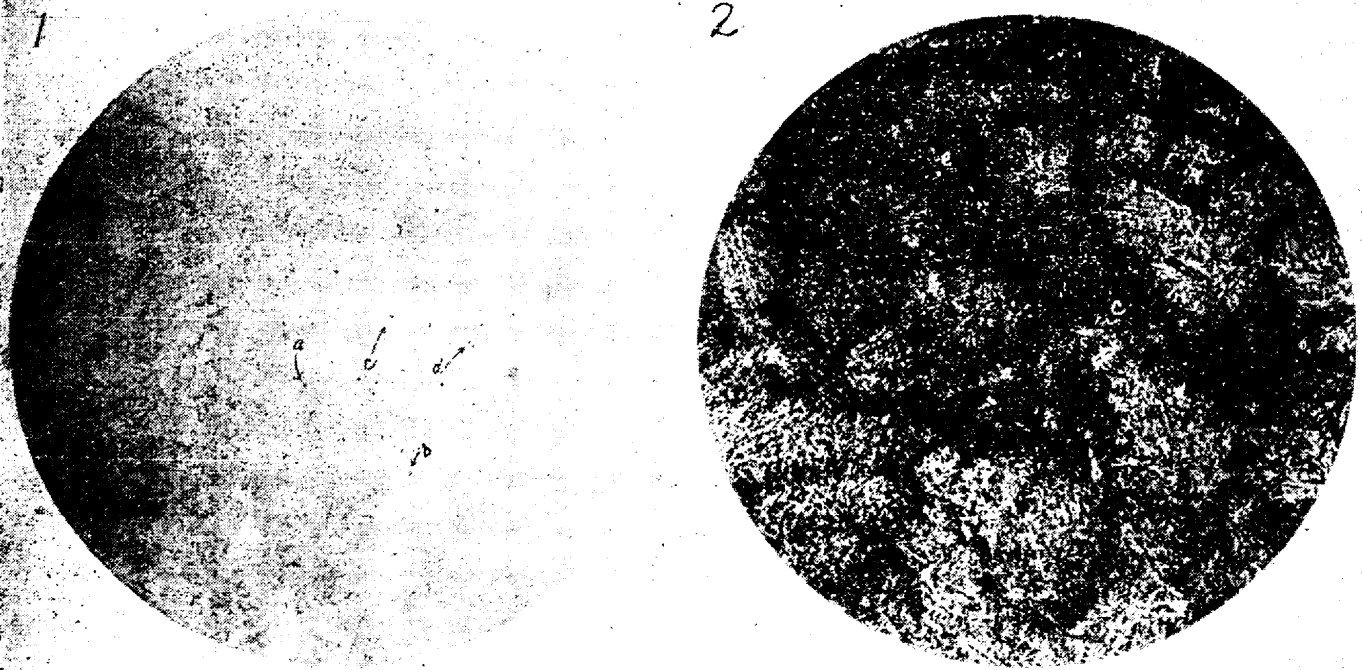


第 4 圖

中心部に特に大なる腐蝕孔を生ずる所以は、特に大形の粗大晶が生じた場合、結晶粒界附近の不純層の厚さが大となる爲と考へられる。同一の熔鋼を鑄込溫度を僅に變化して鑄込んだ場合、柱状晶、沈澱晶、粗大晶等に著しい差異を生じ、鑄込溫度高きものに於て、上部の中心部がその腐蝕像に於て極めて多孔的なる事が想像される。



第 5 圖



第 6 圖

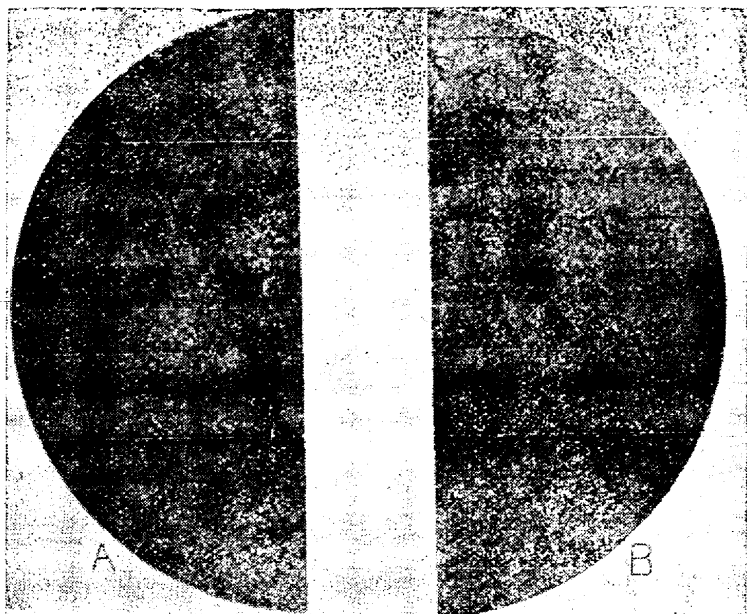
**V. 腐蝕結果に及ぼす影響**

次に腐蝕結果に影響を及ぼす主なる因子に就て述べる事とする。

- i) 酸の純度 濃度が 10% 以上變化するとき、或は鹽酸中に砒素化合物を含むときは、結果を不同ならしめる。
- ii) 焼入 焼入した試料を顯微鏡下で觀察すると、焼入

しない場合と異なる處は、先づピクリン酸腐蝕に依り、硫黄の偏析部は寧ろ腐蝕され難くなり、1:1 鹽酸に依り 2mm 腐蝕するも、硫化物附近の汚損の程度は遙に小である。これは主として地材の耐蝕性が増す爲に、良好なる結果を示すものと考へられるこれを第7圖に示す。

iii) 材質の影響 強腐蝕結果は、單に非金屬介在物が酸に溶解されて、腐蝕孔が現はれるのみならず、更に腐蝕孔



A 焼入せるもの B 焼入焼戻せるもの

材質 ヌツケル-クロム鋼鹽酸 (1:1) 90°C 30 mn 腐蝕

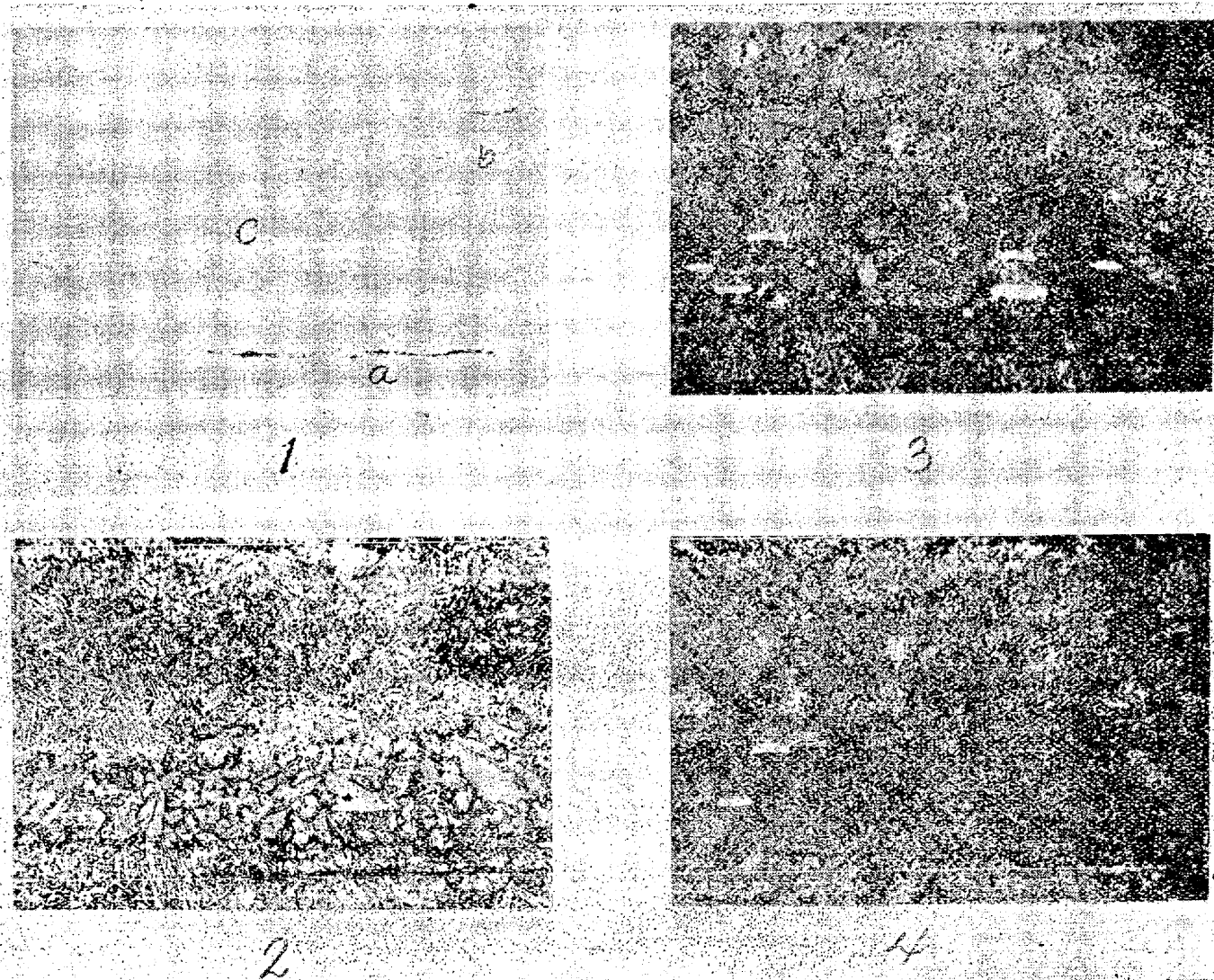
第 7 圖 13% クロム鋼の腐蝕

を中心として、地材が腐蝕擴大された結果を示すものである。従つて鋼種と酸の種類に依り、結果は甚だ不同を來たす時間の短いのは鹽酸に對する耐酸性が他の鋼種に較べて悪いからである。

iv) 鍛造比の影響 壓延後、灰中冷却の儘の試料、焼入試料、及 1/4 に鍛造せる試料を 85°C でそれぞれ

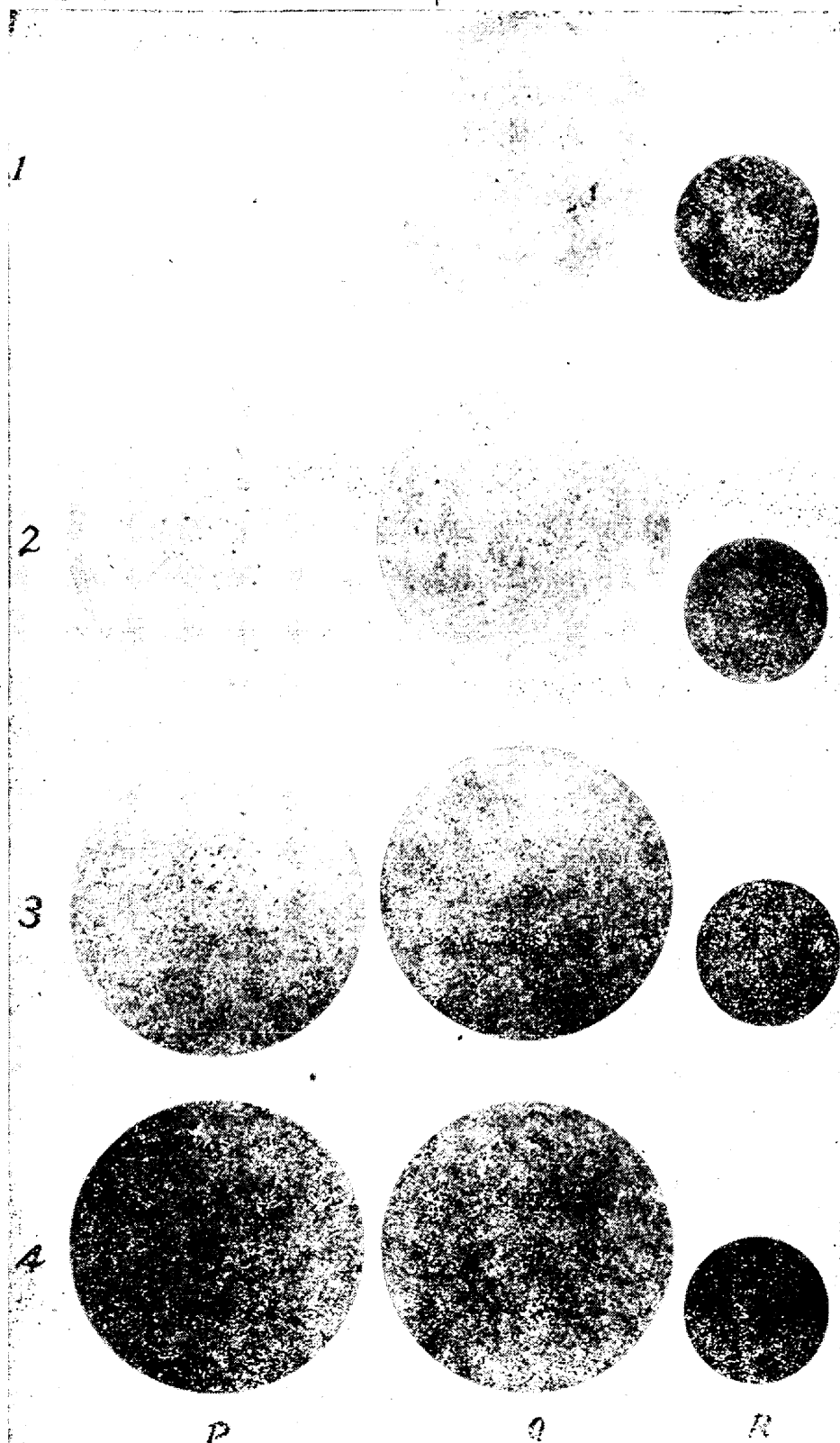
寫眞 1:5 mm 寫眞 2:10 mm 寫眞 3:20 mm 寫眞 4:40mm 強腐蝕せる腐蝕像を第 8 圖に示す。P, Q, R がそれぞれ 3 種の試料に相當する。肉眼的には特に R 試料の腐蝕度が大なる如く見えるが、これは鍛造に依り、腐蝕孔が近接した爲めと考へられる。殊に腐蝕時間の短い間は輪狀ゴーストに相當する腐蝕像が明瞭に現れるが、腐蝕時間の増大と共に不明瞭になる。これは要するに、硫化物等は鍛造に依り細かくはな

46 x 59 = 27.14



7

37 × 66 = 25.74



寫眞 1. 研磨のみ 2. 電解腐蝕時間 30s 3. 電解腐蝕時間 3mn  
 A 電解腐蝕時間 8mn a, b 珪酸鹽 c 硫化物

第 8 圖

るが、腐蝕孔を生ずる効果に於ては何等異なる處はないから、鍛造に依る近接効果と相俟つて、全面の腐蝕度は大となり、ゴーストの如く介在物の密集部は比較的明瞭となる。併し中心部に存在する硫化物の偏析部は全體として細かくなるから、それに對應する腐蝕孔は小となる、次に焼入試料はP試料と肉眼的には殆んど差異はないが、顯微鏡試験の結果から豫想される如く、全腐蝕量、腐蝕孔の徑等は比較的小となり、その傾向は或程度認められる様である。

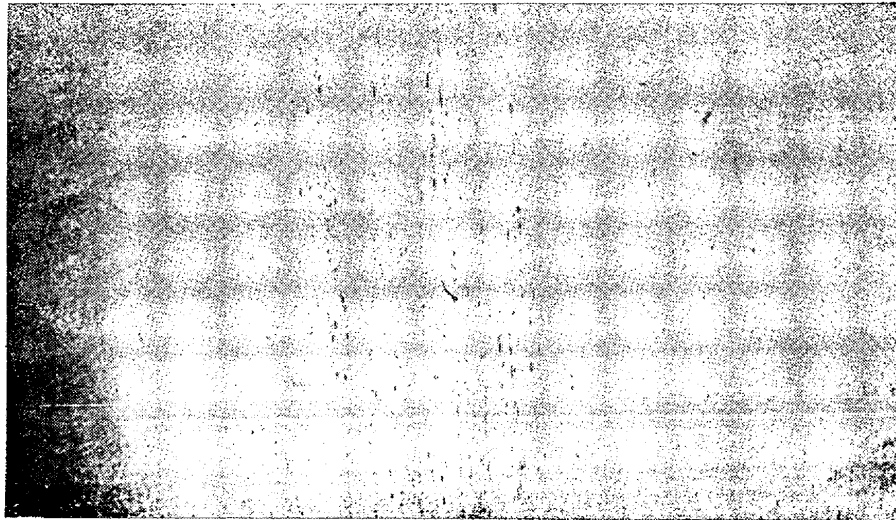
v) **珪酸鹽の影響** 鋼材の断面を強腐蝕すれば、先づ硫化物及比較的酸に犯され易い酸化物等が溶解して、多くの腐蝕孔を形成する事が判明したが珪酸鹽の介在物ほどの程度の役割をしてゐるか知る爲に、珪酸鹽の分布状態現出を弗化水素酸(1:3)を電解液として試みた。まづ豫備實驗として、13%クロム鋼の縦断面を電流密度  $7 \text{ A/dm}^2$  にて電解を行つた。その経過を第9圖に示す。

鹽酸腐蝕とは逆に珪酸鹽の溶解に始まり、硫化物の腐蝕は非常に遅れて居る。珪酸鹽の腐蝕部は腐蝕滓を洗ひ除けば細長い疵を形成して居る。以上の實驗に依り、珪酸鹽が選擇的に腐蝕される事が明かになつたので、13%クロム鋼

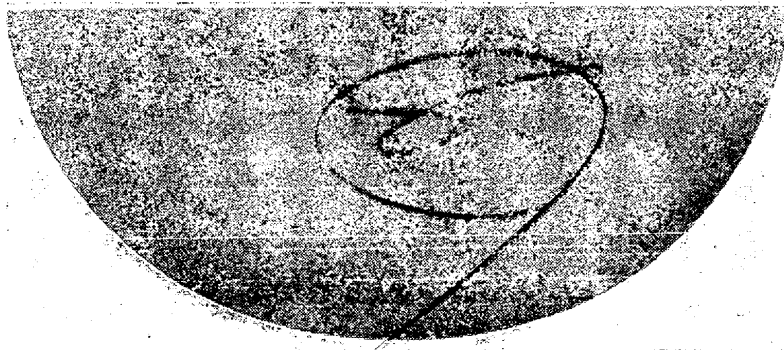
の鋼塊(700 kg)を直徑 100 mm に壓延した鋼棒のトップ側より試料を採取し、縦断面をエメリー 04 迄研磨し、電流密度  $3 \text{ A/dm}^2$  にて電解した所、第 10 圖の如き分布圖を得た。即ち外殼に微小な珪酸鹽があり、その内側にやゝ大きな珪酸鹽が分布し、次に珪酸鹽の少ない部分がある(ゴーストに相當する)。これを過ぎると中心迄可成り大きな珪酸鹽が分布して居る事が分る。この試料の横断面を鹽酸(1:1)にて  $85^\circ\text{C}$  15 mn 強腐蝕した所、寫眞 11 圖の如き、腐蝕像にて、弗化水素酸に依る電解腐蝕像と可成り相違して居る。顯微鏡下で見ると、以上の事實と全く一致して、第 12 圖の様に、外側には微小な珪酸鹽が分布し、ゴースト部には小さな硫化物がある幅を以て列をなし、珪酸鹽は見あたらない。中心部には大きな珪酸鹽と微小な硫化物が混在して居る。この實驗に依り、鹽酸の強腐蝕結果には、珪酸鹽の影響が非常に小なる事が證明せられた。

## VI. 強腐蝕像の種類

強腐蝕像は多種多様な型を示して居る事は次に掲げる寫眞例の通りで、これは精鍊及鑄込状態と密接な關係があ

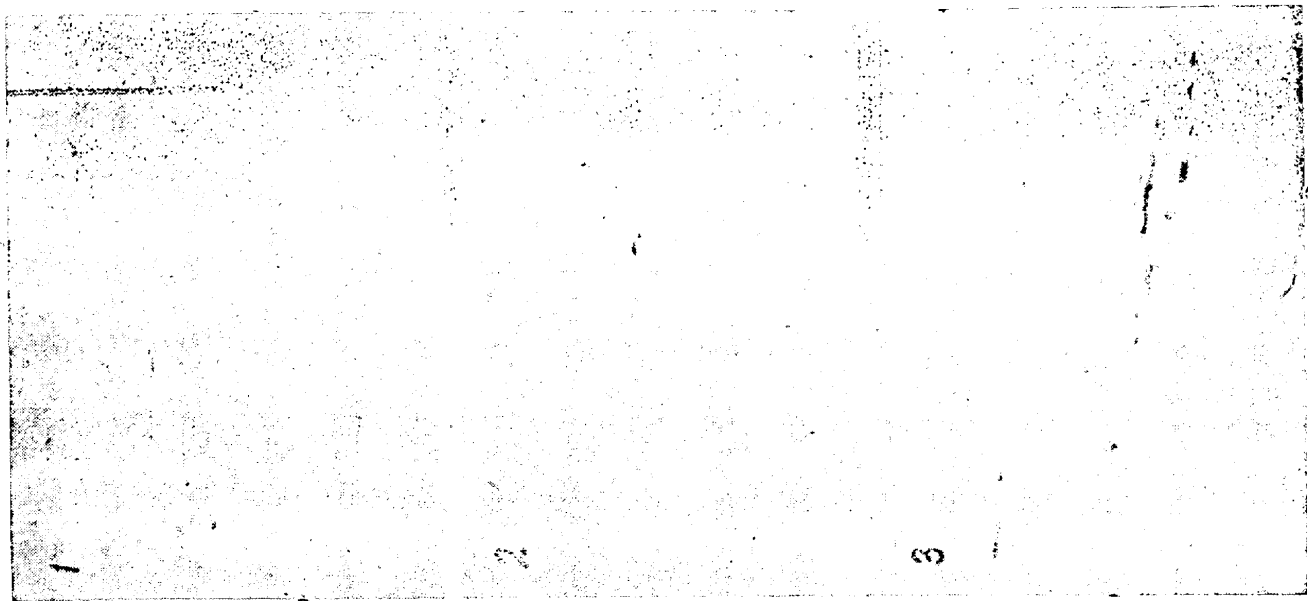


第 10 圖 弗化水素酸にて電解腐蝕して得られた珪酸鹽の分布



第 11 圖 同上試料の横断面の鹽酸に依る強腐蝕像





第 12 圖

る。この関係の吟味は次の機会にゆづることとする。

VII. 對 策

強腐蝕結果に及ぼす非金屬介在物の影響として、硫化物のそれが第一である事は今迄述べた通りであるが、長崎製鋼所に於ける検査標準に依り判定した各等級の鋼の偏析状況を調査した結果を次に示す。腐蝕試料は何れも鋼塊のトッ

プ側切捨部に接続せる部分より採取する爲に硫黄の偏析が比較的顯著なる事を附言して置く。

偏析成分は硫黄が第一にして、燐、炭素これにつぎ、等級の順位は殆んど硫黄量に比例して居る。これに依つても精鍊中脱硫に最大の注意を拂ふ事が強腐蝕結果に對する對策の第一である事が分る。アルミニウム、フェロチタン、フェロモリブデンは偏析輕減に効果があると云はれてゐる。

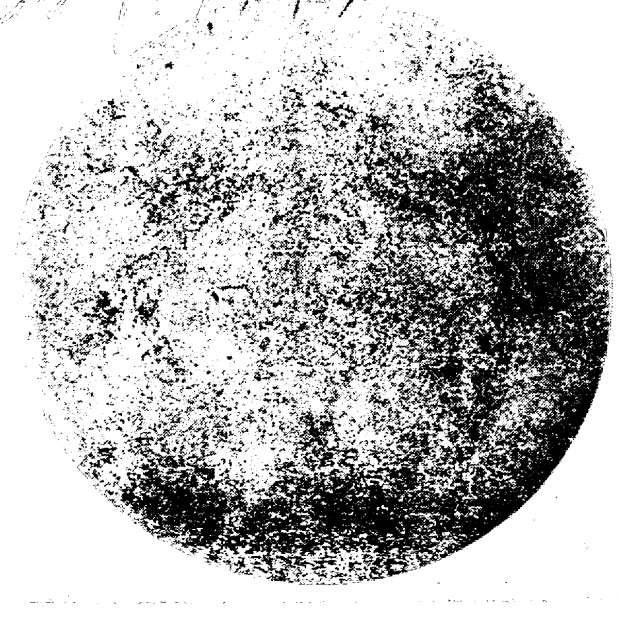
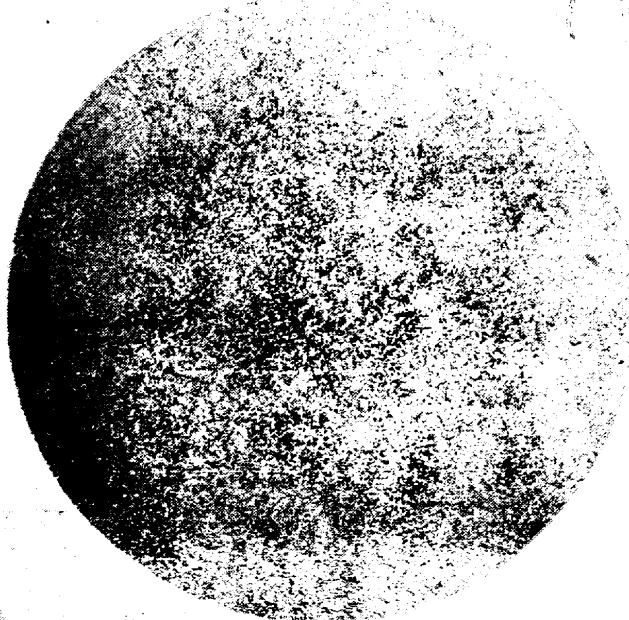
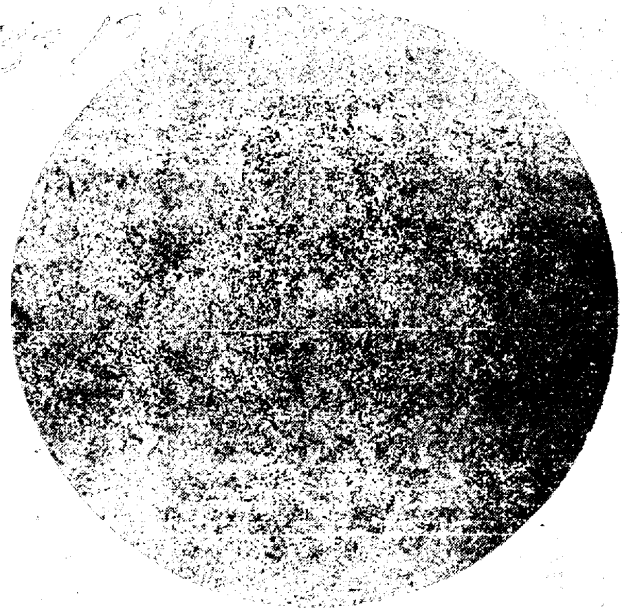
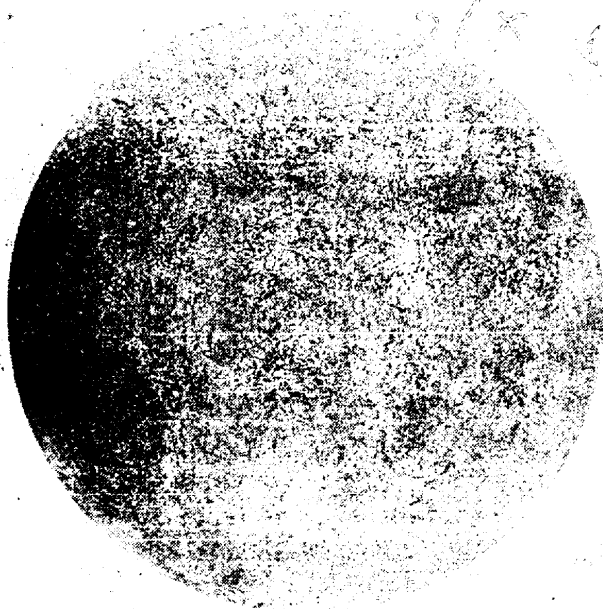
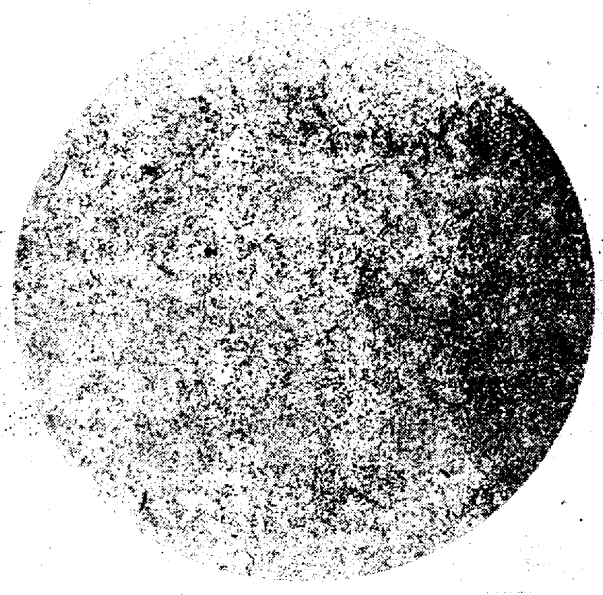
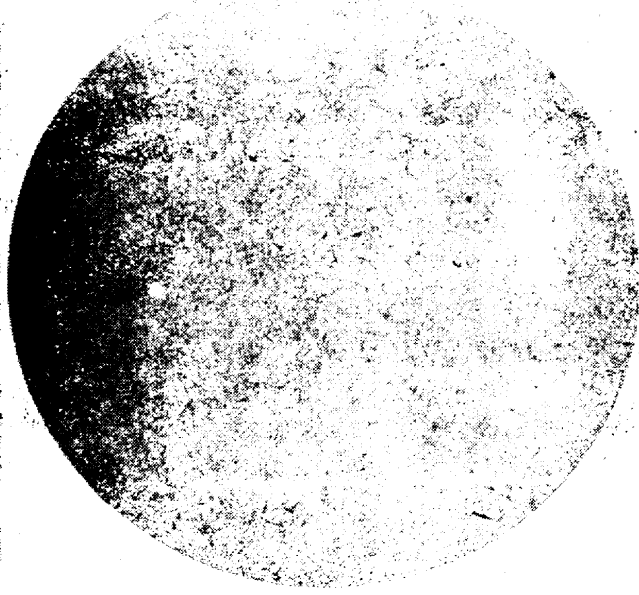
材 質	等級	炭 素				燐				硫 黄			
		中心部	ゴースト部	外殻部	取鋼試料	中心部	ゴースト部	外殻部	取鋼試料	中心部	ゴースト部	外殻部	取鋼試料
ニッケル肌焼鋼	1	0.13	0.16	0.13	0.13	0.015	0.019	0.019	0.017	0.011	0.013	0.013	0.013
	3	0.13	0.13	0.14	0.13	0.023	0.024	0.019	0.020	0.013	0.017	0.015	0.016
	特4	0.11	0.14	0.11	0.13	0.028	0.030	0.028	0.028	0.030	0.036	0.034	0.035
	特4	0.14	0.16	0.13	0.14	0.018	0.019	0.016	0.017	0.034	0.041	0.038	0.036
クロムモリブデン鋼	1	0.32	0.32	0.29	0.31	0.020	0.024	0.019	0.019	0.004	0.006	0.007	--
	2	0.23	0.24	0.22	0.22	0.023	0.025	0.027	0.027	0.015	0.019	0.017	0.018
	4	0.28	0.33	0.27	0.29	0.038	0.038	0.032	0.034	0.013	0.018	0.015	0.017
	特4	0.32	0.30	0.27	0.31	0.026	0.032	0.027	0.028	0.019	0.024	0.015	0.019
	特4	0.31	0.34	0.28	0.31	0.018	0.021	0.016	0.017	0.026	0.030	0.026	0.025
	5	0.29	0.32	0.32	0.31	0.030	0.035	0.032	0.032	0.028	0.032	0.027	0.030
ニッケルクロム鋼	5	0.33	0.39	0.37	0.38	0.012	0.019	0.012	0.012	0.032	0.037	0.033	0.034
	1	0.27	0.27	0.24	0.25	0.022	0.027	0.023	0.021	0.015	0.021	0.021	0.018
	1	0.25	0.23	0.23	0.24	0.023	0.028	0.028	0.025	0.015	0.019	0.017	0.016
	2	0.40	0.40	0.34	0.35	0.016	0.016	0.013	0.015	0.015	0.019	0.017	0.015
	2	0.31	0.34	0.29	0.31	0.025	0.029	0.026	0.027	0.015	0.019	0.019	0.019
	3	0.38	0.39	0.33	0.38	0.025	0.030	0.025	0.027	0.031	0.031	0.026	0.030
	特4	0.26	0.32	0.29	0.28	0.014	0.015	0.015	0.016	0.027	0.030	0.027	0.030
	不 銹 鋼	1	0.12	0.09	0.08	0.09	0.017	0.018	0.016	0.018	0.011	0.012	0.013
2	0.11	0.14	0.14	0.13	0.019	0.023	0.017	0.018	0.014	0.016	0.016	0.016	
2	0.11	0.11	0.12	0.12	0.030	0.030	0.027	0.029	0.011	0.021	0.017	0.015	
3	0.12	0.12	0.10	0.12	0.023	0.023	0.023	0.022	0.026	0.034	0.028	0.033	
3	0.11	0.15	0.17	0.14	0.016	0.018	0.015	0.018	0.019	0.022	0.017	0.021	
特4	0.15	0.19	0.19	0.19	0.018	0.023	0.018	0.019	0.017	0.021	0.017	0.019	
特4	0.10	0.11	0.11	0.12	0.014	0.013	0.011	0.012	0.030	0.033	0.030	0.030	

8 kg 鋼塊に於て同じ製鋼素材を用ひ、フェロマンガ、フェロシリコンにて同様に處理し、尙アルミニウムを 0.07% 添加、チタニウムを 1% 添加、及兩者の何れも添加せざる 3 本の鋼塊を熔製し、縦断面、横断面の強腐蝕を行つた所、何も添加せざる鋼塊は結果不良にして、アルミニウム及チタニウムを使用したものは結果が良好にして、樹状組織の發達が著しかつた。鋼中のガスが偏析に大きな役割をしてゐる事は、今迄よく云はれてゐる。同一溶解に屬し、同一取鍋より鑄鋼され、第 1 鋼塊ではそのまゝ、第 2 鋼塊、第 3 鋼塊は鑄込進行中アルミニウムを添加し、他の條件は略々相等しい 3 鋼塊の断面のサルファープリントを比較した結果、アルミニウムに依り良好な結果を得られる事が知られた。この鋼塊の氣泡の成分は、水素が大部分であるが脱酸と同時にこれらの脱ガスを行へば、更に偏析は輕減され、尙從來鋼塊の形は他の事項に比し餘りかへり見られなかつたが、強腐蝕の適用が行はれる様になれば鋼塊の形状も考慮すべきものと考へられる。

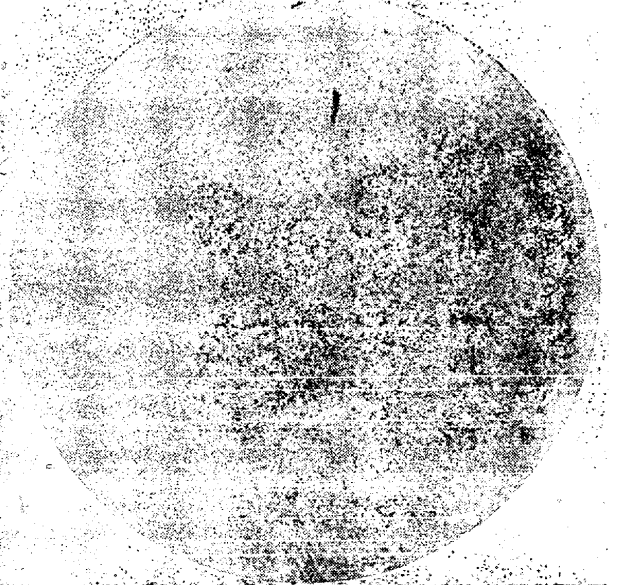
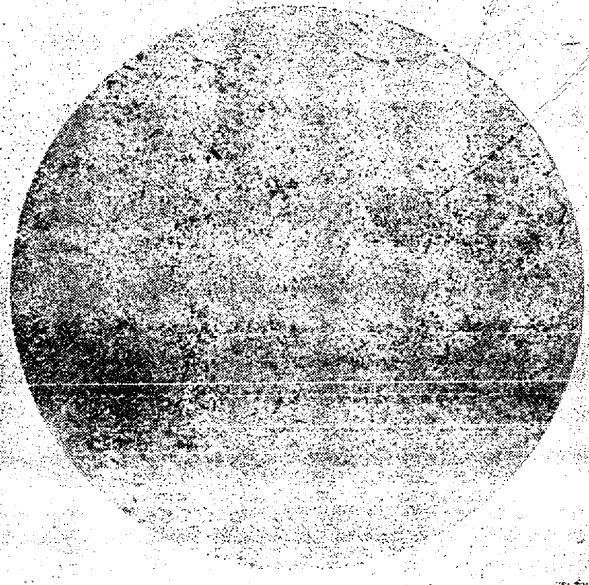
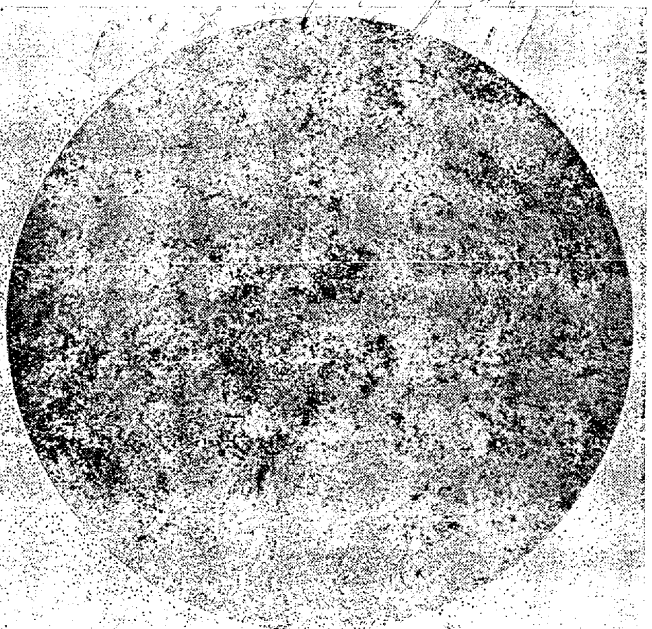
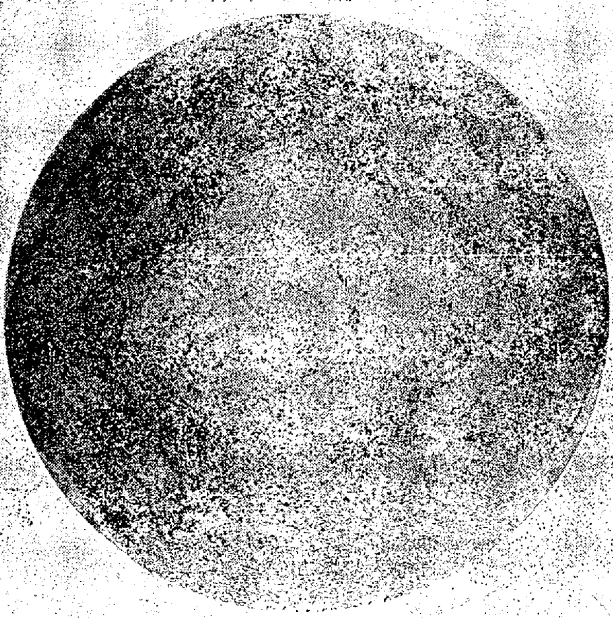
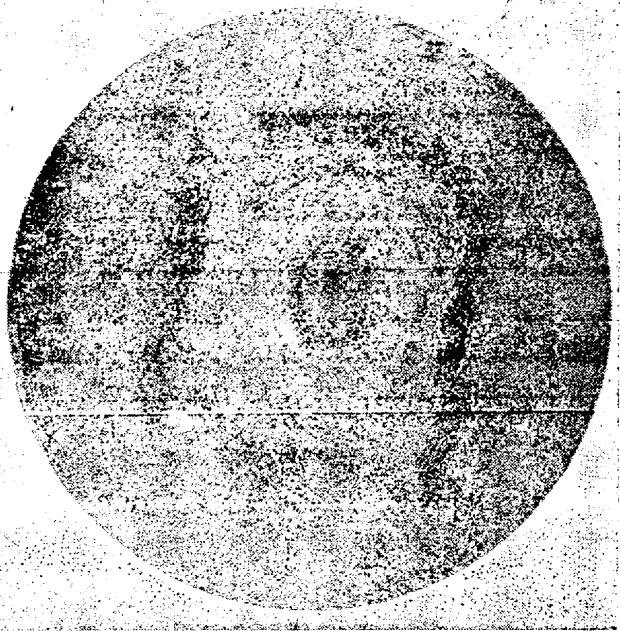
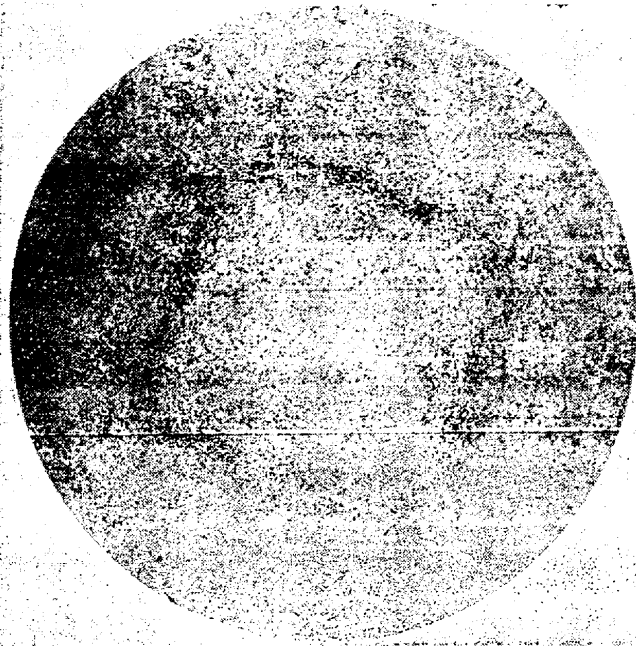
## VIII. 總 括

強腐蝕法に就ては電解腐蝕に依り、常溫にて短時間にて從來の方法に依るものと同様な腐蝕像を得る事が出来る。形成された腐蝕孔は、硫化物及比較的酸に犯され易い酸化物等の溶解に依るものである。珪酸鹽は腐蝕結果には餘り關係がない。この事は弗化水素酸を電解液として、電解腐蝕を行つて得られた珪酸鹽の分布と、強腐蝕像と全く異なる事に依り結論される。強腐蝕結果に及ぼす影響としては、酸の純度、熱處理、材質、鍛造比等があげ得る。特に注目すべき點は硫化物は多く偏析する爲に、1 個 1 個の硫化物は小形であつても、これ等が合一して大腐蝕孔を形成して、良く見られる鋼の中心部の多孔性を生ずる結果となる。尙又中心部に特に大なる腐蝕孔を生ずる所以は、特に大形粗大晶が生じた場合、結晶粒界が大となる爲と考へられる。對策として長崎製鋼所の検査標準に依る判定等級の良否は、硫黄量に比例してゐる事からしても、第一に脱硫を計る事である。

寫眞(附圖)



7  
1896.11.10



10

