

侵食性ガスによるオーステナイト結晶粒の新現出法*

染野 檀**・河上 益夫***

A NEW METHOD FOR REVEALING AUSTENITE GRAIN BOUNDARIES BY CORROSIVE GASES

Mayumi Someno and Masuo Kawakami

Synopsis:

In the present investigation, the authors developed a new method for revealing austenite grain boundaries in steel. The method utilized a high-temperature corrosion by means of such corrosive gases as hydrogen chloride or chlorine.

When a polished specimen was kept at high temperature in an inert atmosphere containing a corrosive gas, its surface was more deeply etched at grain boundaries and revealed austenite grains in a few minutes. This method was more simple than other methods.

I. 緒 言

オーステナイト結晶粒度の決定法は日本工業規格に定められたが、そのほかにも各種の測定法が多数にある。一般に高温におけるオーステナイト粒度の現出にはオーステナイト粒界の特性を利用すればよい。筆者らは不銹鋼の光輝加熱に HCl ガスを利用したがそのさいに HCl ガスが結晶粒界を強く腐蝕することを認め、このような侵蝕性ガスの作用を粒度現出に利用する研究を行なった。

高温における組織を常温でしるためには、高温において化学的に組織を現出しこれを常温にもち来せばよい。このような高温での化学反応を利用する方法としては瞬間酸化法²⁾、常圧酸化法³⁾などがある。高温において HCl ガスのような侵蝕性ガスを鋼に作用させれば腐蝕速度の差異により、結晶粒界のみならず、その温度での素地の組織をも現出し得られる。

本報告はこのような侵蝕性ガスによるオーステナイト結晶粒界の現出を二、三の材料について行なった結果に関するものである。

II. 実験装置と方法

(1) 光輝加熱とガスエッチング

Fig. 1 は雰囲気調節装置ならびにガスエッチング炉の略図である。中性ガスとしてはボンベ入りの水素または窒素を用いた。まず中性ガス中で試料を光輝加熱し、ついでこれに侵蝕性ガス (たとえば HCl, Cl₂ ガス) を混入してガスエッチングを行わせる。光輝加熱の際に中性ガス中に不純物として酸素または水蒸気が混在すれば材料によつては酸化または脱炭のような副作用を起こす

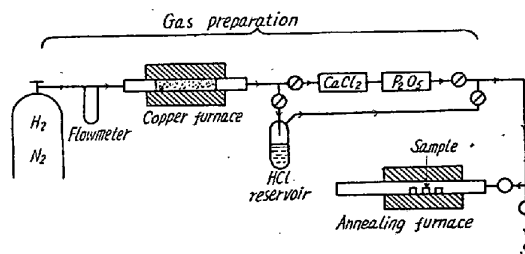


Fig. 1. Apparatus for gas preparation and the annealing furnace.

惧れがある。かかる副作用をさけるためにはこれらの酸化性ガスをあらかじめ注意して除去しておく。

(2) 真空加熱とガスエッチング

Fig. 2 はこの実験に用いた装置である。装置の主要

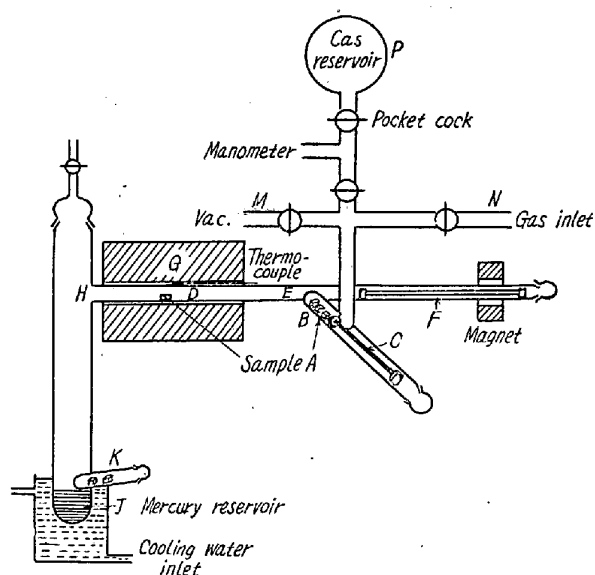


Fig. 2. Apparatus of gas etching.

* 昭和 31 年 10 月本会講演大会に発表
** 東京工業大学, *** 東京理科大学 理博

部分は透明石英管よりなつている。鋼材試片Aはあらかじめ試料溜Bに入れておく。試料の移動は押出棒Cを用いマグネットの作用によつて作動させ試料を反応管Dの一端Eに押し出す。つぎに押出棒Fで反応管Dに押し込む。反応終了後はふたたび押出棒Fで反応管の他端Hに押し出せば自然に水銀溜Jに落下し冷却される。Kは試料の取出口である。なお、この装置はMにおいて 10^{-4} mmHg 以上の真空装置に、またNにおいて Fig. 1 のガス調節装置にSで連絡できる。この装置を用いれば真空加熱後のガスエッチングが容易である。それにはあらかじめガス溜にエッチング用ガスを貯え、またはFig. 1 の装置により調製されたガスを導入口Nより導入すればよい。エッチングガスとしては空気または酸素を用いれば酸化法の実施も可能である。

(3) エッチングガス

エッチングガスとしては種々のガスが考えられるが、腐蝕生成物が気化することが望ましい。酸化物は一般に高融点であるに反して塩化物は非常に揮発性に富んでいるので塩化水素または塩素ガスによる腐蝕が有利である。このうち塩素ガスは真空装置のグリース、拡散ポンプ油などに強く作用する欠点があるので主に塩化水素を使用した。

III. 試 料

実験は主に炭素鋼 (S35C, SK7, SK4 など) について行ない特殊鋼は Table 1 に示すような鋼種について行なつた。

これらの鋼材より $10 \times 10 \times 5$ mm の試料を切り出し、観察面を鏡面に研磨仕上げして実験に供した。高温で一定時間ガスエッチ後は急冷して、ただちに水洗、乾燥して検鏡した。

IV. 実 験 結 果

IV.1. 加熱温度の影響

Photo. 1 は $850^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ に1時間加熱して結晶の成長を行わせた後、コックを切替えて塩化水素ガスを送り10分間エッチした場合の結晶粒界の現出状況を示し

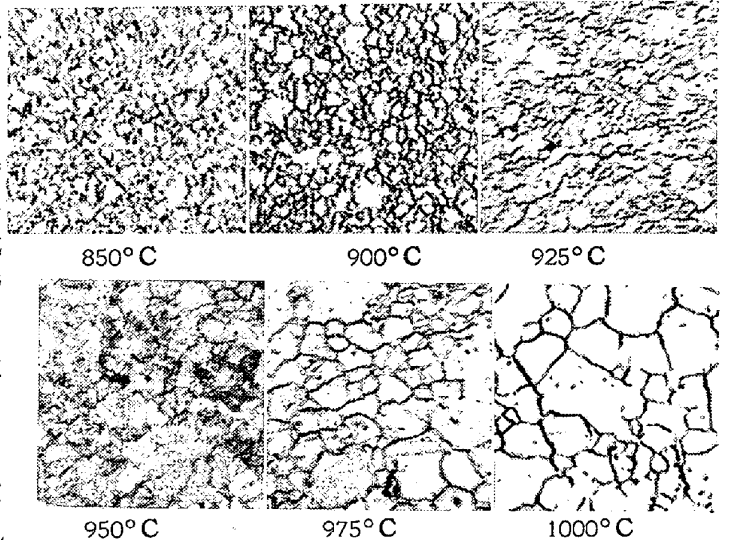


Photo. 1. Effect of temperature on surface grain size disclosed by gas etching. Sample SK7 $\times 150(1/2)$

ている。試料はSK7で結晶粒の現出は比較的良好である。比較的高温では粒界のみならず粒面の腐蝕も行われ、 975°C のものは双晶の生成が明らかに認められる。なお 950°C 以外のものは結晶粒界をはつきりさせるためエッチ面を軽くバフ研磨してある。

IV.2. ガスエッチ時間の影響

普通の顕微鏡組織の現出にもエッチ時間を適当にしないと組織の現出はうまくゆかない。高温ガスエッチの場合も同様で、ガスの種類、濃度、処理温度および鋼材の種類に依存することはもちろんである。濃塩酸上に水素ガスを送つて塩化水素を混入した場合、 1000°C で1~2分のエッチでは不充分であるが、3分では結晶粒界が明らかに現出し初め、5~10分のエッチが良好であつた。

エッチ時間が30分以上にもなると粒面腐蝕がいちじるしくなり、粒界は不明瞭になつた。Photo. 2 はS35C試片を 925°C で1時間加熱するさい、エッチ時間を5分~1時間とした場合のエッチの状況を示す。塩化水素の濃度が小であればエッチ時間は長時間でも粒界は明瞭に現われる。たとえば Photo. 6 では塩化水素の分圧は1mmであり、 1000°C で30分~1時間のエッチでも粒界は明瞭である。

IV.3. 稀釈ガスの影響

Table 1. Chemical composition of samples of special steels.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	
SCr 22	0.19	0.24	0.64	0.017	0.012	1.02	0.07	—	0.19	B 0.0014
SCM 4	0.41	0.31	0.53	0.019	0.005	1.11	0.09	0.22	0.21	
SNC 22	0.18	0.33	0.52	0.015	0.008	0.82	3.31	—	0.16	
Ni-Cr-Mo	0.54	0.18	0.70	0.012	0.011	1.00	2.09	0.30	—	
SNCM25	0.14	0.26	0.37	0.015	0.010	0.73	4.02	0.23	0.17	

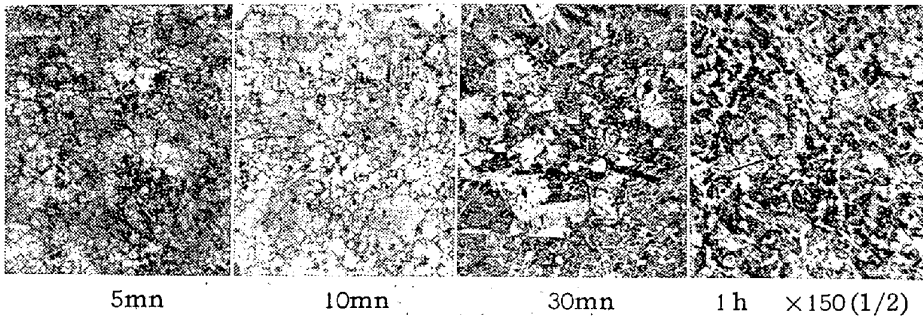


Photo. 2. Effect of treating time on surface corrosion by hydrogen chloride at 925°C. Sample: S35C.

(i) 稀釈ガスとして水素および窒素を用いる場合、本質的の差異は認められなかつた。

(ii) 脱炭の影響。稀釈ガスにより試料が脱炭または滲炭を起すことがあれば、表面に現われる結晶粒が内部の結晶粒を正しく表わさない場合も考えられる。水素または窒素を用いる場合は不純物の水蒸気または酸素により脱炭を起すことがある。脱炭の影響をするため雰囲気中の水蒸気圧を調節して試料表面の結晶粒の現出状況を調べた。この結果によれば 925°C で1時間加熱して脱炭の顕著なものでは、やや結晶粒が細かに現われる場合があつたが、脱湿に注意すれば良好な結果が得られた。鋼を湿潤水素中で 820°C 附近に長時間加熱すると試料表面に柱状の地鉄層を生ずることがある。このような場合は表面はこの地鉄層の結晶粒を示すから内部の結晶粒と異なる。

Photo. 3 は SK 7 について水素の乾燥度を変えて 820°C に3時間加熱した後の表面結晶粒を示したが、乾燥による差異は認められなかつた。またその断面を調べたが地鉄層の生成はいずれの場合も認められなかつた。しかし鋼中の炭素含量、結晶粒度、雰囲気中の脱炭性ガス成分の濃度および処理時間によつては地鉄層を生ずるおそれがあるから注意を要する。

地鉄層を生じ易い1例として高速度鋼についての実験結果をのべる。高速度鋼を水素中で加熱する場合 1100°C 以下では結晶粒は非常に小さいが、1200°C 以上では

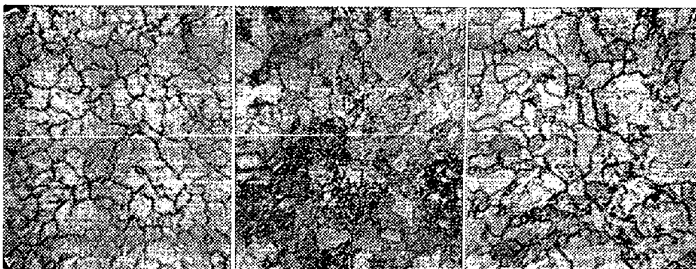
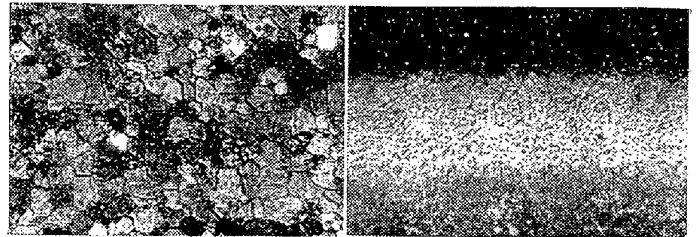
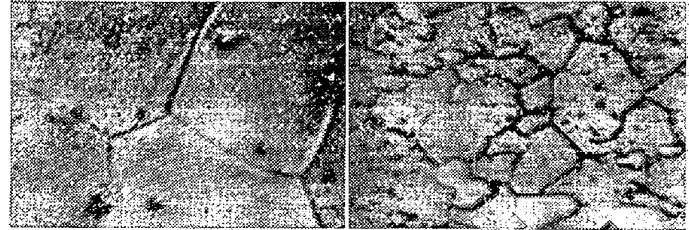


Photo. 3. Effect of water vapor on surface grains by gas etching method at 820°C. Sample: SK7.

非常に大きな表面結晶粒を現出した。Photo. 4 は高速度鋼第2種 (SKH2) を 1200°C で1.5時間加熱したさいの結晶粒を示している。No.1~2 は塩化水素ガス腐蝕による表面結晶粒の現出模様で結晶粒は非常に大きい。しかしその断面を調べてみると内部の結晶粒はNo.4に示すように大変細かである。試



No. 1 surface grain by gas etching. (1/2)×150 No. 3 decarburization structure ×150(1/2)



No. 2 surface grains by gas etching. ×1500(1/2) No. 4 inner grains. ×1500(1/2)

Photo. 4. Decarburization and grain size of high speed steel (SKH2) at 1200°C.

料表面は No. 3 に示すようにいちじるしく脱炭し δ 鉄層を生じ、このものの結晶粒界が非常に大きいことがわかる。したがつて前記の No. 1~2 表面結晶粒はこの δ 鉄層の結晶粒を表わしていることは明らかである。

高速度鋼の状態図によればこの処理温度では低炭素側では δ 固液体と炭化物よりなり、高炭素側では γ 固溶体を主体としている。このような材料が脱炭する場合、 δ 固溶体中の炭素の拡散係数は γ 固溶体のそれに比較して非常に大きくかつ δ 固溶体の炭素固溶度はかなり大きいので、炭素は拡散速度の速い δ 固溶体層を通つて急速に脱炭し表面に δ 固溶体層を生ずる。この δ 固溶体層の生成にさいし、結晶の再配列にともない大きな結晶粒に生長する。したがつてこのような δ (α) 固溶体層を表面に生成する条件下では、このガスエッチ法を用いることはさげねばならず、そのためには無脱炭雰囲気によればよい。

高速度鋼の場合は処理温度が非常に高くきわめて特殊な例である。普通の鋼材では雰囲気中の酸化成分の酸素や湿分の除去に注意すれば充分良好な結果が得ら

れた。

IV.4. 鋼種の影響

普通の溶液エッチでは鋼種によりエッチ速度がいちじろしく異なる。高温ガスエッチでも鋼種により腐蝕速度に差異を生じ、また添加元素によつては酸化その他の副作用により結晶粒現出に悪影響をおよぼす場合もあり得る。

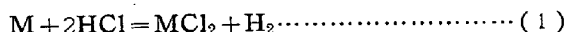
各種金属と塩化水素との高温化学作用を考える場合、その金属塩化物の性質が重要である。Table 2 に金属塩化物の融点および沸点を示してある。

Table 2. Melting and boiling points of metal chlorides.

Metal chloride	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
CuCl ₂	630°	decompose
NiCl ₂		973° (Sublimates)
FeCl ₂	677°	1023° (Sublimates)
CrCl ₂		1200°
TiCl ₄	-30°	136.4°
AlCl ₃	190° (2.5atm)	177.8° (Sublimates)
SiCl ₄	-70°	57.71°

これでわかるように金属の塩化物は一般に揮発し易く結晶粒度を測定する温度範囲ではその蒸気圧は相当高く試料表面に塩化物被膜を生ずることはない。この点は酸化物と全く異なる性質である。

また水素雰囲気中での塩化水素と金属の反応は



により示される。したがつて (1) 式の平衡が左方に偏している銅、ニッケルなどではあまり腐蝕は進行せず、右方に偏している珪素、アルミニウム、チタン、クロムなどでは相当速やかに反応することが予想される。このような塩化水素による高温腐蝕の1例を Fig. 3 に示してある¹⁾。同図は塩化水素分圧 1mmHg の水素気流中で炭素鋼、19% クロム鋼、18-8 不銹鋼を加熱した場合の腐蝕量を示している。炭素鋼では、900°~1050°C において腐蝕量は時間とともにほとんど直線的に増加して

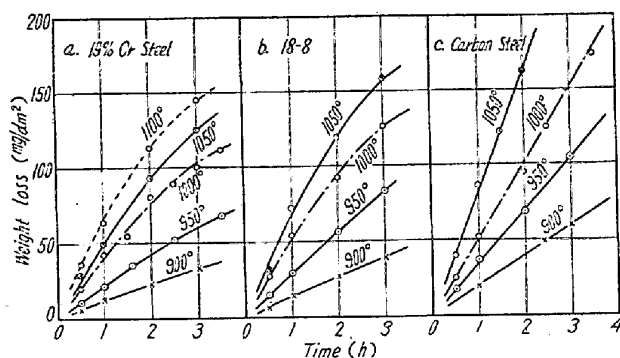


Fig. 3. Effect of temperature on weight change of steels by high temperature corrosion with hydrogen chloride.

いるが、合金鋼では抛物線的に増加しており、腐蝕が局部的に強く進行していることを示している。

また鋼材中にクロム、珪素、マンガンなどを多量含む場合は雰囲気中の酸化成分により、これらの金属が酸化されて結晶粒の現出を不明瞭にすることがある。しかし普通の構造用鋼の範囲では雰囲気中の湿分の除去を十分にすれば、塩化水素を微量混入することにより光輝加熱が容易に行えるので支障はない。

Photo. 5 は二、三の鋼材の結晶粒現出の模様を示しいずれも結晶粒をよく現出している。この写真でわかるようにニッケルを含む鋼では結晶粒面はヴィデマンステッテン組織を呈しているが、これは冷却途中での変態に基ずくものと思われる。

一般に特殊鋼は炭素鋼より結晶粒の現出が容易である。高クロム鋼ではクロムの選択酸化のために光輝加熱が大変困難であるが、Photo. 6 は 18-8 不銹鋼および 19% クロム鋼の高温腐蝕模様を示している。処理条件は塩化水素分圧 1mmHg の水素中で 1000°C 2 時間の加熱したものである、いずれも結晶粒界を明瞭に現わすと同時にオーステナイト不銹鋼とフェライト不銹鋼の高温腐蝕の差異を明らかに示している。

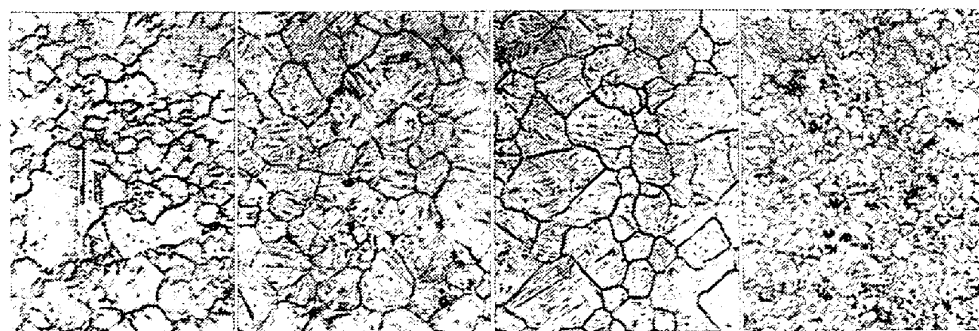
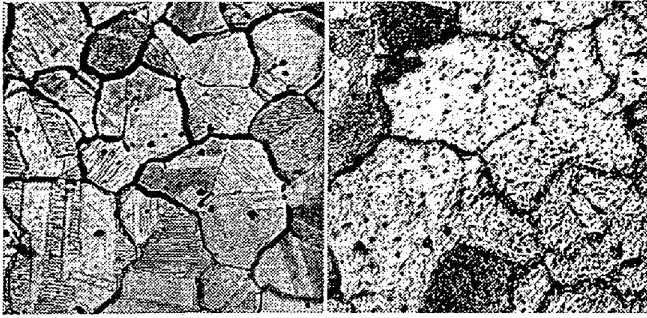


Photo. 5. Grain boundaries of steels revealed by gas etching method at 925 °C.

IV.5. 他の方法との比較

オーステナイト結晶粒現出方法には種々の方法があるが、そのうち焼入焼戻法⁴⁾、瞬間酸化法および常圧酸化法³⁾と比較した。

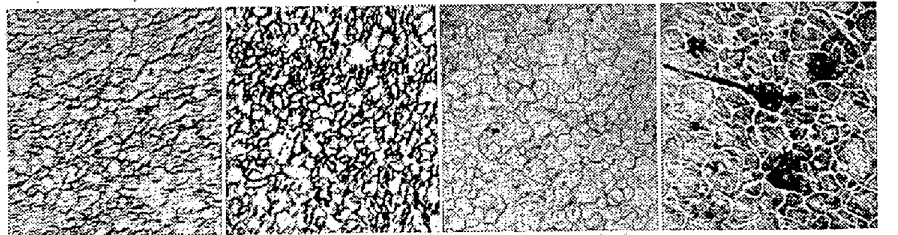
Photo. 7 はこれらの結果を示す。Photo. 7 a は炭素鋼 SK 7 を 925°C 1 時間加熱した場合の結果である。(常圧酸化法



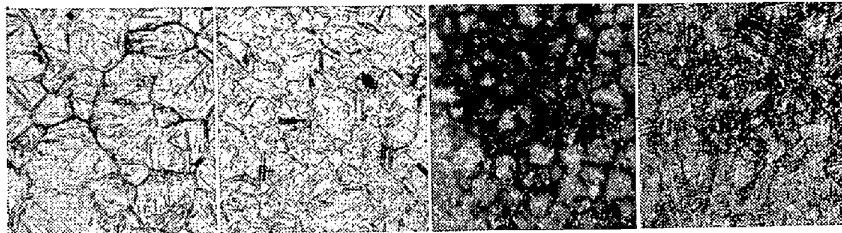
18-8 stainless steel $\times 300(1/2)$ 19% Cr steel $\times 300(1/2)$
 Photo. 6. Surface structures of stainless steels revealed by a gas etching method at 1000°C .

V. 総 括

オーステナイト結晶粒の新現出法として塩化水素のような腐蝕性ガスを利用する方法について述べた。この方法は高温での化学反応速度の差異を利用してその温度での組織を現出し、これを常温でそのまま調べることができるので最も簡易な方法である。そして装置と検出方法は比較的簡単で現出粒度も内部の真の粒度をよく再現し酸化法やその他の方法とも一致する結果が得られ実用に適していると思われる。



HCl gas etching (H_2) (1h) HCl gas etching (N_2) (1h) Instantaneous oxidizing method (1h) Atmospheric oxidizing method (5h)
 (a) Sample: SK7. Temp.: 925°C $\times 150(1/2)$



HCl gas etching Instantaneous oxidizing method Atmospheric oxidizing method (5h) Annealing method
 (b) Sample: SNCM 25. Temp. 925°C $\times 150(1/2)$

Photo. 7. Austenite grain boundaries revealed by a gas etching method and other methods.

は5時間加熱後の結果である。)常圧酸化法では酸化後試料を斜に切断して研磨すると正しい結晶粒を現出するとの報告があるが、本実験では表面よりただちに研磨した。そのためと思われるがやや細かに現われる場合が時々見受けられた。

Photo. 7b は特殊鋼の一例として SNCM 25 を 925°C に加熱した場合の結果である。ガス腐蝕法ではヴィドマン組織を呈しているが結晶粒界ははつきりわかる。焼入焼戻法は熟練を要するらしく結晶粒界の現出が困難な場合があるが、これらの方法の間には大差は認められない。

終りに臨み熱心に実験に従事した松本治夫君、加藤和夫君に感謝する。(昭和 32 年 9 月寄稿)

文 献

- 1) 河上, 染野: 日本金属学会誌 **21** (1957) 99
- 2) 遠藤, 大竹: 同上 **19** (1955). 1
今井, 神山: 鉄と鋼, **42** (1956) 179
- 3) 河合: 同上, **27** (1941) 462.
- 4) E. C. Bain and J. R. Vilella: ASM Metals Handbook (1948) 399
- 4) 浅田, 門脇: 鉄と鋼, **42** (1956) 476