

酸洗による鋼の水素吸収量に就て

(日本鉄鋼協会第 23 回 (工学大會第 3 回) 講演大會講演 昭和 15. 4)

鵜 漣 達 二*

ON THE AMOUNT OF HYDROGEN ABSORBED IN STEEL BY PICKLING.

Tatsuji Unotoro.

SYNOPSIS.—During the pickling operation of steel, part of iron is dissolved into acid and evolves hydrogen. Some part of hydrogen, thus evolved, is absorbed in steel and causes many troubles during their after treatments. The author determined the effects of pickling time, temperature of acid and its concentration on the amount of hydrogen absorbed in steel.

Specimens used were 0.3%, 0.7% and 0.9% carbon steels, of which the diameter and length were 15mm. and 50mm. respectively.

These were soaked in acid, washed, dried and then the amount of hydrogen quickly determined by the vacuum extraction method.

Following are the results obtained:—

- (1) The amount of hydrogen absorbed in steel increases as the time of pickling increases, but the rate of increase gradually drops.
- (2) The higher the temperature of acid, the more hydrogen is absorbed.
- (3) The higher the acid concentration, the more hydrogen is absorbed at a temperature of 53°C, but scarcely any difference between concentrations of 10% and 20% is not observed at 70°C.
- (4) The ratio of hydrogen absorbed to the hydrogen evolved is considerably great at the beginning of pickling, but after a few minutes this ratio decreases markedly.

I 緒 言

鋼を歴延鍛造等の高温加工したり或は熱処理を施せばその雰囲気は酸化性なる限りスケールと稱する酸化物の層が鋼の表面を被覆する。スケールは一般には各種の酸化鐵より成る物であるが之が鋼の表面を被覆すれば鋼の表面にエナメル塗装を施したり或は錫又は亜鉛の鍍金をしたりすることが出来ない。其の爲に此のスケールは除去せねばならず一般には酸洗なる操作によって此の目的を達してゐる。所が酸洗を行へばスケールも溶解するが鋼自身も溶解し水素を發生する。此の水素はスケールを機械的に剝離する作用をなし酸を通じて空氣中に逸出する。然し乍ら若干の水素は鋼中に擴散して吸収されるものであって其の爲に鋼の機械的性質は害はれ¹⁾²⁾或は又水泡狀膨れの成因となり³⁾⁴⁾美觀を害ふのみならず或は全く廢品となさざるを得ない原因となる。更に内部に吸収されたる水素は鍍金に際して加熱される事によって放出せられて疵を作る。かゝる諸點を考ふれば酸洗に於てはスケールは除去せられるが鋼中には水素の吸収されない事が望ましい。

それならば酸洗を行へば鋼中にどの位の水素が吸収され

るものであるかと言ふ問題が先づ第一に起る。然るに從來の文獻によれば電解的に酸洗を行ひ水素を吸収し易い條件で行た實驗⁵⁾⁶⁾とか或は常溫の酸に就て行た實驗⁷⁾等で實際に現場で操業してゐる様な條件で行た場合に鋼がどの位の量の水素を吸収するかと言ふ問題には及んでゐない。

著者は實際に現場で行てゐるに近い條件で鋼を酸洗してその水素吸収量を測定せんとした。

II 試 料 及 酸

試料として用ひたる鋼は 0.3%, 0.7%, 0.9% の各炭素鋼で直徑 15mm 長さ 50mm の圓壘形とし表面はエメリ紙 00 番程度に研磨した物である。此の試料は實驗に先立ち含有ガスを除き且試料組織を均一にする目的で高真空 (10⁻⁴mm Hg 以上) の石英管内で 850°C に約 2 時間保持したる後徐冷しデシケーター内に保存する。

酸としては硫酸を用ひた。硫酸中に微量に含有される不純分が鋼の溶解量及水素吸収量に影響を及ぼす⁷⁾事を考慮し實驗は全部同一の壘よりの硫酸を用ひて行た。用ひたる硫酸は國産最純品である。

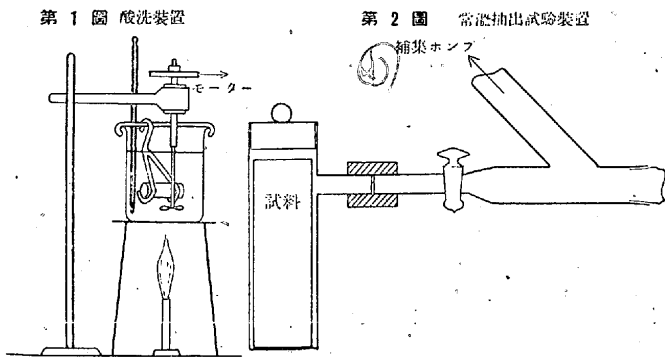
硫酸の濃度は比重計によつて定め 5%, 10%, 20% の三

* 東北帝國大學

種の濃度に就て實驗を進めた。

III 實驗装置

酸洗装置は第1圖に示す如き装置である。圖に示されてゐるビーカーは 500cc 容量の物で此の中に酸を入れ此の酸は攪拌装置により攪拌される。ビーカーは下部よりガス



で加熱して酸の温度を調節し温度は挿入せる寒暖計で読むことが出来る。注意すれば 70°C に於て ±1° の範圍に温度を調節する事が可能である。

試料は圖に見る様な硝子製のかぎ型の試料掛にのせて酸中に浸漬せしめる。

水素定量装置は日本學術振興會第 19 小委員會制定の眞空加熱法⁸⁾に依た。但しガスの量が微量であるからビューレットは管を細くし容量は 5cc として微量分析に對して正確を期した。

IV 實驗方法

酸洗開始に先立ち水素定量装置は試料封込石英管以外の部分は高眞空となし直に水素定量が出来る状態にして置かねばならぬ。

酸洗は次の如く行ふ。第1圖のビーカーに實驗せんとする濃度の硫酸 360cc 入れ之を加熱する。實驗温度に近付いたら攪拌を始め温度分布を一様ならしめ所定温度に達したる時試料を試料掛にのせて浸漬する。温度を一定に保ちながら所定の時間酸洗したら直に取り出し水、アルコール・エーテルと順次に浸漬して洗滌し乾燥空気を吹きつけて乾燥し速かに水素定量装置の石英管内に封入し 5 分以内に 10⁻⁴mm Hg 以上の高眞空に達せしめたる後通常の方法に従て水素分析の操作を行ふのである。

試料を酸洗して酸中より取り出してから試料を封入したる石英管を高眞空にし水素定量の操作に至る迄の時間は 8 分前後で足りる。而して實驗に際しては此の時間を一定に

して誤差の原因を一定にした。

然し乍ら此處で考へねばならぬ事は酸洗によつて鋼中に吸収された水素は比較的逸出し易いと言はれる事である。試料を石英管内に封じ込みてよりガス捕集を開始する迄には 5 分要する。此の 5 分の間は高眞空ではないけれども兎に角眞空ポンプが作用して漸次高眞空になりつゝあるのであるから常温ではあつても水素の一部が逸出する可能性はある。逸出する水素の量を直接測定せん爲に次の如き方法を探た。即ち第2圖に示す様に試料が丁度入る位の大きさの硝子容器を作り之を水素定量装置の一端に眞空用ゴム管を以て接続した。圖のコツクより右方は充分高眞空に達して居り捕集ポンプが働いてゐる状態にしてある。酸洗したる試料は直に洗滌乾燥し此の硝子容器に入れ蓋をする。然

第1表 常温抽出試驗結果

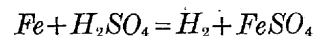
経過時間分	10	20	30	75	100	計
捕集ガスメ量cc	1.12	1.69	1.47	0.57	0.08	4.93
水素量cc	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03

る時コツクより左方の空間の容積は 5cc である。コツクを開いて此の硝子容器内を眞空にすれば逸出水素は當然空氣と共に捕集せられる筈である。此の捕集せられたるガスを適當な時間毎に分析した結果は第1表の如くなる。

此の場合は空氣が多量に存在する爲水素の定量値は幾分不正確であるかも知れぬが大體の値を知り得ると思ふ。而して此の試料と同一の條件で酸洗した試料を眞空加熱法によつて水素を定量した結果 0.25cc なる値を得た。之によつて見れば常温で眞空にする操作中に逸出する水素は極めて微量であつて實驗に際しては無視しても差支へはないと考へられる。

V 實驗結果

實驗は 0.3%, 0.7%, 0.9% の各炭素鋼を 5%, 10% 及 20% の硫酸で 53°C 及 70°C の温度に於て酸洗した。試料は酸洗前後に秤量して酸洗による溶解減量を求め鐵の溶解が



によるものとして溶解減量より發生水素量を計算した。定量して求めた水素は吸収量とし吸収量の發生量に對する百分率を水素吸収率と稱する。

以下各試料に就て得たる結果を示す。

(1) 0.3% 炭素鋼, 0.3% 炭素鋼の酸洗は 10%, 20% の濃度で 70°C の場合のみ行た。その結果は第2表及第

第2表 0.3% 炭素鋼, 20% 硫酸 70°C

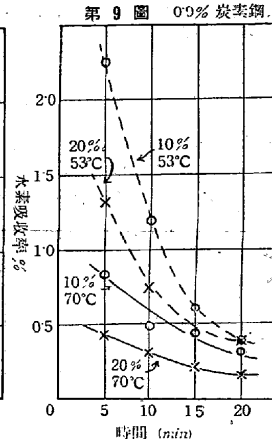
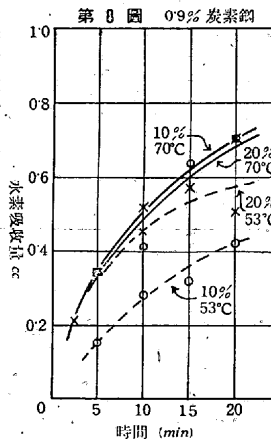
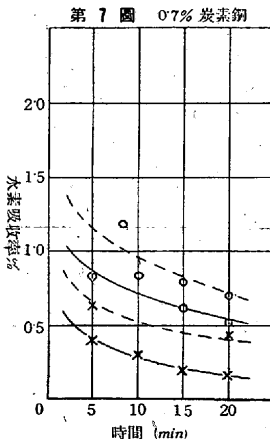
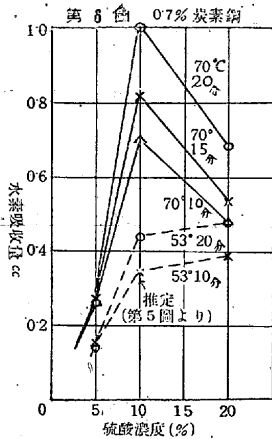
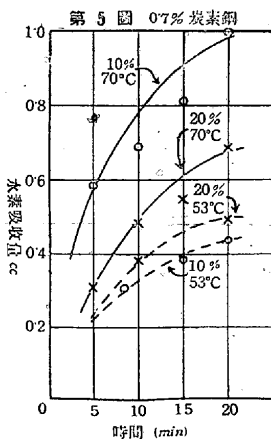
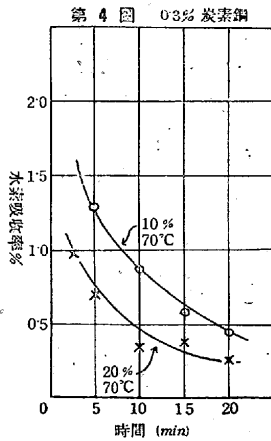
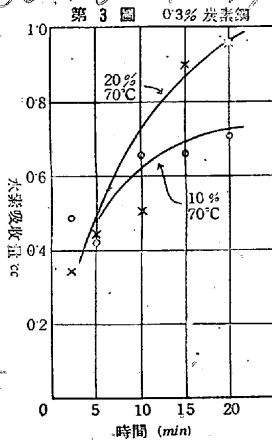
時間 分	溶解減量 g	水素發生量 cc	水素吸収量 cc	水素吸収率 %
20	0.7809	313.3	0.95	0.30
15	0.5492	220.3	0.90	0.41
10	0.3275	131.4	0.49	0.37
5	0.1603	64.3	0.44	0.68
2.5	0.0894	39.5	0.35	0.99

第3表 0.3% 炭素鋼, 10% 硫酸 70°C

時間 分	溶解減量 g	水素發生量 cc	水素吸収量 cc	水素吸収率 %
20	0.3760	150.8	0.71	0.47
15	0.2853	114.4	0.61	0.58
10	0.1825	73.2	0.66	0.90
5	0.0803	32.2	0.42	1.30
2.5	0.0360	14.4	0.48	3.30

3表に示す。酸洗時間と水素吸収量の関係は第3圖に示した。之によつて見れば水素吸収量は時間と共に増してゐるが吸収量の増加は時間の経過につれてゆるやかになる傾向が認められる。又10%と20%と酸の濃度の差異は短時間の間は著しくないが20%の酸による場合の方が幾分水素吸収量を大ならしめる様である。酸洗時間と水素吸収率の関係は第4圖に示す如くで最初の數分間は相當高い値を示すが急激に降下する様が認められ10%硫酸による場合の方が20%硫酸による場合より高いのは水素吸収量は水素發生量(即ち溶解減量)程濃度の影響を受けぬからで

80x18 = 14.4



ある。

(2) 0.7% 炭素鋼, 0.7% 炭素鋼は5%, 10%, 20%の各濃度の硫酸で何れも53°C及70°Cの場合に就て實驗した。結果は第4~9表に示す如くである。5%硫酸に

第4表 0.7% 炭素鋼, 20% 硫酸 70°C

時間 分	溶解減量 g	水素發生量 cc	水素吸収量 cc	水素吸収率 %
20	0.9169	367.81	0.67	0.18
15	0.6649	266.72	0.53	0.20
10	0.4150	166.83	0.49	0.29
5	0.1912	76.70	0.31	0.40

第5表 0.7% 炭素鋼, 10% 硫酸 70°C

時間 分	溶解減量 g	水素發生量 cc	水素吸収量 cc	水素吸収率 %
20	0.4482	179.79	1.00	0.56
15	0.3328	133.50	0.81	0.61
10	0.2055	82.43	0.69	0.84
5	0.0960	38.51	0.59	1.53
0.5	—	—	0.09	—

第6表 0.7% 炭素鋼, 5% 硫酸 70°C

時間 分	溶解減量 g	水素發生量 cc	水素吸収量 cc	水素吸収率 %
20	0.229	91.9	0.24	0.26
15	0.184	73.9	0.26	0.35
10	0.122	49.0	0.24	0.49

第7表 0.7% 炭素鋼, 20% 硫酸 53°C

時間 分	溶解減量 g	水素發生量 cc	水素吸収量 cc	水素吸収率 %
20	0.3332	133.66	0.49	0.37
10	0.1504	60.33	0.39	0.65

第8表 0.7% 炭素鋼, 10% 硫酸 53°C

時間 分	溶解減量 g	水素發生量 cc	水素吸収量 cc	水素吸収率 %
20	0.1580	63.33	0.44	0.69
15	0.1277	51.23	0.39	0.76
8	0.0628	25.19	0.30	1.19

第9表 0.7% 炭素鋼, 5% 硫酸 53°C

時間 分	溶解減量 g	水素發生量 cc	水素吸収量 cc	水素吸収率 %
20	0.081	32.5	0.13	0.39
10	0.036	14.5	0.16	1.11

よる場合は水素吸収量が極めて少いから結果も不規則的である。第5圖には時間と水素吸収量の関係を示した。之に

よって見れば 70°C の場合は 10% 硫酸で酸洗した方が 20% 硫酸による場合よりも水素吸収量が大きくなってゐるが 53°C では濃度大なる方が水素吸収量も大きい。濃度と水素吸収量の関係は第 6 圖に示す。70°C の場合に於ては時間に関せず 20% で 10% よりも低下してゐる事が認められる。53°C では殆んど著しい差は無いが 20% の方が高い値をとつてゐる。水素吸収率は第 7 圖に示した。此の関係は前の 0.3% 炭素鋼の場合と同様である。

(3) 0.9% 炭素鋼, 0.9% 炭素鋼に就ては 10%, 20%, の二つに對し夫々 70°C 及 53°C で酸洗を行つた。結果は

第 10 表 0.9% 炭素鋼, 20% 硫酸 70°C

時間 分	溶解減量 g	水素發生量 cc	水素吸収量 cc	水素吸収率 %
20	0.9147	366.92	0.70	0.19
15	0.6574	263.71	0.58	0.22
10	0.4125	165.47	0.52	0.31
5	0.1931	77.46	0.35	0.45
2.5	—	—	0.21	—

第 11 表 0.9% 炭素鋼 10% 硫酸 70°C

時間 分	溶解減量 g	水素發生量 cc	水素吸収量 cc	水素吸収率 %
20	0.4497	180.39	0.70	0.39
15	0.3383	130.70	0.63	0.47
10	0.2104	84.40	0.41	0.49
5	0.1143	45.85	0.35	0.76

第 12 表 0.9% 炭素鋼, 20% 硫酸 53°C

時間 分	溶解減量 g	水素發生量 cc	水素吸収量 cc	水素吸収率 %
20	0.3214	128.98	0.51	0.40
10	0.1588	63.70	0.47	0.74
5	0.0686	27.52	0.35	1.27

第 13 表 0.9% 炭素鋼, 10% 硫酸 53°C

時間 分	溶解減量 g	水素發生量 cc	水素吸収量 cc	水素吸収率 %
20	0.2579	103.45	0.42	0.41
15	0.1279	51.31	0.32	0.62
10	0.0561	23.50	0.28	1.24
5	0.0177	7.10	0.16	2.25

第 10~13 表に示す。時間と吸収量の関係を見れば第 8 圖の如くである。70°C の場合に於ても 0.7% 炭素鋼の際の様な 10% 硫酸と 20% 硫酸の間の逆関係は見られないが其の差は極めて小であるが 53°C の場合には明かに

20% 硫酸の方が水素吸収量を大ならしめる。水素吸収率の関係は第 9 圖に示す。

VI 結 論

以上の結果より次の事が結論される。

1) 酸洗による鋼の水素吸収量は時間と共に増加するが増加の割合は漸次ゆるやかになりほど時間の對數に比例するものである。

2) 水素吸収量は他の條件が同じならば温度の高い酸による場合の方が大である。

3) 53°C の場合は水素吸収量は濃度大なる方が大であるが 70°C になると 10% と 20% の 2 種の酸濃度に著しい差が認められず 0.7% 炭素鋼では却て 20% の場合に 10% の場合より水素吸収量が低下してゐる。

4) 水素吸収率は酸洗の初期に於ては極めて大であるが時間の経過につれ急激に減少して來るものである。

終りに本實驗に當り終始御懇篤な御指導を賜た的場幸雄先生に厚く御禮申上げる。更に又熱心に實驗を援助された工學士小谷守彦、名生昌文の兩君にも感謝の意を表する

文 獻

- 1) S. C. Langdon, M. A. Grossmann: Trans. Amer. Electrochem. Soc. 37 (1920) 543
- 2) H. Sutton: J. Iron Steel Inst. 1929, 179
- 3) A. Sieverts: Z. Metallkunde 21 (1929) 37
- 4) T. Fuller: Trans. Amer. Electrochem. Soc. 36 (1919) 113
- 5) F. Körber, H. Ploum: M. K. W. I. Eisenf. 14 (1932) 229
- 6) P. Bardenhever, H. Ploum: M. K. W. I. Eisenf. 16 (1934) 129
- 7) D. Alexejew, M. Polukarow: Z. Elektrochem. 32 (1926) 248
- 8) 依國一 鐵と鋼 25 (1939) 413