硬鋼線の塩酸酸洗イにおける水素吸収について

若松良徳*・相良 学**・大西正己*・藤渕秀雄***

Hydrogen Absorption of Hard Steel Wire in Hydrochloric Acid

Yoshinori WAKAMATSU, Manabu SAGARA, Masami ONISHI and Hideo FUJIBUCHI

The authors measured the amounts of hydrogen absorbed by a hard steel wire (0.6%C) with scale during immersion in 5, 10, and 15% of hydrochloric acid for various times. The rate of hydrogen absorption increased with the increase in descaling ratio and it reached maximum at the descaling time at which the scale was completely removed. The amount of hydrogen absorbed after complete descaling was nearly proportional to the square root of the time after the descaling. The proportion between the two factors decreased with the increase in HCl concentration. The similar relationship was obtained in the hard steel wire with no scale. It was observed by scanning electron microscopy that Fe_3C plate crystals protruded out of the steel surface after immersing in HCl. The shapes of Fe_3C plates tended to be rounded with the increase in HCl concentration. The protrusion of Fe_3C indicated that Fe_3C acted as an effective cathodic site for deposition of hydrogen and the rounded Fe_3C indicated that Fe_3C was decomposed into Fe and CH_4 by the attack of deposited hydrogen. The decrease in the amount of absorbed hydrogen with the increase in HCl concentration would be due to the decrease in effective absorbed hydrogen from the decomposition of Fe_3C .

1. 緒 言

鉄鋼の酸洗イでは、スケールの除去速度が大なることとともに素地の酸食が少ないこと、同時に水素吸収量の少ないことが要求される。酸浸セキの条件と水素吸収量との関係については、多くの研究^{1)~3)}があるが、これらの研究のほとんどはスケールなしの研摩した低炭素鋼について行なわれたもので、スケールの付着した試料はもちろんのこと高炭素鋼についての研究はほとんどないように思われる。

過去数十年にわたり、鉄鋼の酸洗イは主として硫酸浴中で行なわれていたが、近年にいたり塩酸浴が用いられるようになった。本研究では塩酸浴を使用し、スケールの付着したままの熱延硬鋼線のスケール除去過程における水素吸収量を調べた。この場合、塩酸濃度と水素吸収量との間には従来軟鋼で報告された結果¹⁾とは異なる関係が得られたので、とくにスケールを除去した硬鋼線についても実験を行ない、硬鋼線のスケールの有無と水素

吸収量との関係を調べるとともに、比較試料としての軟鋼線の水素吸収量についても検討した。

2. 実験方法

実験に供した熱延硬鋼線は黒皮付きの状態で直径7 mm、素材の化学組成はC 0.61, Si 0.26, Mn 0.46, P 0.009, S 0.002%であり、この試料を以後、黒皮硬鋼線と称する。黒皮除去後の硬鋼線の水素吸収量を調べるにさいし、黒皮硬鋼線をあらかじめ20°C、10% HCl中2 A/dm²の電流密度で陰極酸洗イを行ない、その後10⁻⁵ mmHgの真空中で600°C、2 h加熱することにより、陰極酸洗イの間に吸収された水素を除去してから実験に供した。以後、この試料を皮なし硬鋼線と称する。比較試料としての軟鋼線はスケールのまったく付着しない冷延6.5mmφの溶接線素材を使用した。冷間加工材では加工度によって水素吸収量が異なることが報告^{4),5)}されているので、この試料についてはあらかじめ10⁻⁵ mmHgの真空中600°C、2 h加熱することによりヒズミ取りを行なった。溶接線素材の化学組成はC 0.12, Si 0.02, Mn 0.55, P 0.009, S 0.019%であり以後この試料を軟鋼線と称する。

線材はすべて長さ50mm一定として、切断面をエメリ紙1000番まで研摩した。さらにトリクレン中に浸セキ脱脂の後、フロンテックスで切断面を被覆して酸浸セキ

* 九州工業大学(福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1)
The Kyushu Institute of Technology

** 長崎大学工学部(長崎県長崎市文教町1)
Faculty of Engineering, Nagasaki University

*** 九州工業大学大学院(福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1) Graduate School, The Kyushu Institute of Technology

図2 水素放出量-時間曲線

図1 水素測定装置

に供した。HCl濃度は5, 10および15%の3種類, 温度は $20 \pm 1^\circ\text{C}$ および $40 \pm 1^\circ\text{C}$ の2種類として, 種々なる時間の浸セキを行なった。酸浸セキ後ただちに水洗し, フロンテックス除去乾燥を経て水素吸収量の測定の段取りとなるが, この過程は水素の放散を防止するためできるかぎり時間を短縮する必要がある, ここでは2 min 要した。

水素吸収量の測定はHudson^{9), 6)}が使用した水銀置換法を採用した。図1は測定装置の概略を示す。Aは水素ガスの捕集器であり, 水素測定部は約3 mm 間隔で0.01 cc ごとに目盛られた2 mm ϕ の毛細管から成っている。捕集器の下部に試料を入れ, 図のように水銀を満たした容器B中に置く。捕集器A上部の活栓を利用して, アスピレーターにより水銀を吸い上げた状態で48 h 恒温に保持する。温度は常に $45 \pm 1^\circ\text{C}$ 一定とした。試料中の水素は試料表面で水素ガスとなり, 水銀と置換して捕集器Aの上部に蓄積する。水素吸収量はすべて標準状態(0°C , 1 気圧)の体積に換算し, Hudson⁹⁾にしたがって試料100 g 当たりの水素吸収量とした。

溶接後の溶着金属の水素量測定法を示したJIS Z 3113によれば, 水銀の代わりにグリセリンを使用し, 温度は 45°C , 時間は48 h となっている。したがって本研究における水素吸収量の測定条件はJISに準拠したことになるが, 溶着金属は普通軟鋼であるから, 高炭素鋼では 45°C , 48 h の置換で吸収水素の全量が放出されるかについて疑問が生じる。

図2は黒皮硬鋼線および比較に用いた軟鋼線を 40°C , 5%のHCl中に30 min 浸セキの後, 45°C で最高700 h 恒温保持したさいの水銀と置換した水素量と保持時間との関係を示したものである。黒皮硬鋼線は700 h 後においても一定速度で水素ガスの放出を続けるので, 45°C , 48 h では吸収水素の全量が放出されないのは明らかである。他方比較試料の軟鋼線は約200 h 後に放出水素量が飽和値に達する。鋼中に吸収された水素は格子中に固溶

図3 酸食量-浸セキ時間曲線

する以外にフェライト-不純物界面, フェライト-セメントタイト界面⁷⁾などの異相境界にも捕そくされる。異相界面にトラップされた水素の抽出には時間を要し, 低温ほど水素は放出されにくい⁸⁾。

Boniszewski¹⁰⁾は陰分極により5.5 ml/100 gの水素を吸収させた含硫快削鋼の常温における水素放出曲線を測定し, 100 day 後に水素放出量が飽和値に達した時点で吸収水素の全量が放出されたと述べている。同様に考えれば, 図2の軟鋼線では48 h 後に吸収水素の92%が放出されたことになる。硬鋼線の吸収水素の全量は不明であるが, 含硫快削鋼と同様100 day 後に吸収水素の全量が放出されるとして, 図2黒皮硬鋼線の長時間側曲線をそのまま100 day まで外推した値を吸収水素の全量とすれば, 48 h 後には約70%の水素が放出されたことになる。快削鋼での測定は常温, 本研究は 45°C であるから48 h 後における黒皮硬鋼線の水素放出量は上記70%以上と推察されるが, 70%としても水素放出量を水素吸収量とみなして水素吸収量の多少を比較することは可能である。

もっとも精度の高い水素量測定法は $600 \sim 700^\circ\text{C}$ における真空抽出法¹⁰⁾と考えられるが, 測定法がきわめて簡単なこと, さらに図1の装置を多数用いることによって多くの測定が比較的短時間で可能ということから, 45°C , 48 h の水銀置換法を採用することにした。

3. 実験結果

3-1 黒皮硬鋼線

3-1-1 酸食量と付着スケール量

黒皮硬鋼線を 40°C , 5, 10および15% HCl に浸セキし, 浸セキ時間と酸食量との関係を求めた結果を図3に示す。各濃度に共通して酸食量は浸セキ初期に著しく, その後酸食速度は低下し始め最終的には定常状態に落ち着く。図3の■, ▲および●印に対応する浸セキ時間では黒皮が完全に脱落することが認められたので, 浸セキ初期における重量の急減は主としてスケールの脱落に基づき, 定常状態はスケールが完全に脱落した後での鋼素

図4 水素吸収曲線

地の溶解に基づくものと考えられる。脱スケール過程における素地鋼の溶解を無視すると、前記■、▲および●に対応する縦軸（酸食量）は近似的にスケール付着量に、横軸は脱スケール時間に相当する。40°Cにおける脱スケール時間は5% HClで7～9 min、10% HClでは4～5 min、15% HClでは3～4 minであった。一定温度ではHCl濃度が高くなると脱スケール時間が短くなり、20°Cでも同様であった。

一定温度、一定HCl濃度においても脱スケール時間に範囲があるのは硬鋼線の場所によってスケール付着量が異なるからである。ここで上記脱スケール時間の上限を選び、5% HCl中で9 min浸セキ後における酸食量を試料68個について測定した結果、酸食量はほぼ完全な正規分布を示した。前述のようにここでの酸食量は近似的にスケール付着量に等しいので、酸食量から試料単位面積当たりのスケール量を求めると、平均スケール量は3.55mg/cm²で標準偏差は0.35mg/cm²となる。

3-1-2 水素吸収量

40°C、5、10および15% HCl中に黒皮硬鋼線を種々なる時間浸セキしたときの水素吸収量と浸セキ時間との関係を図4に示す。水素吸収量は浸セキ時間の経過にしたがって増加するが、増加速度はHCl濃度によって著しく異なる。図4では4～9 minを境にして長時間側の水素吸収量は5>10>15% HClの順で示されるのに対し、短時間側ではほぼ逆の傾向を示す。水素吸収量が逆転する時間帯の4～9 minは前項で述べたスケールの脱落時間と関係があることがわかる。なお、20°C浸セキの水素吸収量は、40°Cにおける水素吸収量の経時変化と同じ挙動を示した。

3-1-3 酸食量と水素吸収量との関係

スケール付着量が試料によって異なるので、一定の浸セキ条件下で測定した酸食量はかなり分散する。したがって酸食量と水素吸収量の関係を求めるには多数の試料について測定を行ない、全体としての傾向から判断する必要がある。図5は40°C、5、10および15% HCl中における酸食量と水素吸収量との関係を上述の観点に基づ

図5 酸食量と水素吸収量との関係

いて示したものである。△、●および○印はそれぞれ5、10および15% HClの測定値を示し、酸食量が多くなるにしたがって△印は上部に、●印は中間、○印は下部に集まる傾向が認められる。しかし平均スケール3.55mg/cm²を境にして、これより左側では印の位置が逆転する傾向が認められる。このように硬鋼線の水素吸収量にはスケールの有無が大きく影響するので、つぎにスケールのない硬鋼線について実験を行なった。

3-2 皮なし硬鋼線

図6は40°C、5、10および15% HCl中での皮なし硬鋼線の酸食量と浸セキ時間の関係を示す。いずれの濃度においても定常状態に達すると、時間に比例した一定速度の溶解が進行する。図7は皮なし硬鋼線および比較試料の軟鋼線についての水素吸収量が近似的に浸セキ時間の平方根に比例することを示しており、この関係は軟鋼について今までに報告された結果¹¹⁻¹³⁾と一致する。

定常状態での酸食量は浸セキ時間に比例し、水素吸収量は時間の平方根に比例するので、水素吸収量は定常状態における酸食量の平方根に比例することになる。図8は皮なし硬鋼線の20°Cおよび40°C各種温度のHCl浸セキにおける上記の関係を示したものであり、同一浸セキ条件では水素吸収量 H と酸食量 AW の平方根との間に直線関係($H = k\sqrt{AW}$)が成立することがわかる。同図より求めた k の値を表1に示す。一定温度における k の値はHCl濃度が増加するにしたがって減少する。つまり、スケールの付着しない硬鋼線ではHCl濃度が上昇するにしたがって酸食量は増加し、逆に水素吸収量は減少するのである。

写真1は皮なし硬鋼線を40°CのHClに浸セキしたときの鋼材表面の走査型電子顕微鏡像である。写真1a、bおよびcは10% HCl中に浸セキしたときの表面像を示し、アルファベットの順に浸セキ時間が長くなってい

図6 皮なし硬鋼線の酸食量と浸セキ時間との関係

図8 水素吸収量と酸食量との関係

る。鋼の腐食ではセメンタイトがカソード、フェライトがアノードとなることによってフェライトの優先溶解することが知られているが^{14),15)}、写真1 a, b および c でも同じ現象が認められ、浸セキ時間の経過にしたがって初析のフェライトおよびパーライト中のフェライトの優先溶解が目立つようになる。写真1 d, e および f は同じく40°Cの5, 10および15% HCl中に30min 浸セキ後の表面像である。腐食が激しくフェライト部分は観察されないが、HCl濃度が高くなるにしたがってセメンタイトの溶解も激しくなり、セメンタイトが不鮮明になることがわかる。

4. 考 察

Hudson¹⁾ は低炭素鋼 (0.022% C) を 38°C 各種濃度の HCl 中に浸セキし、酸食量と水素吸収量との関係を求めた結果、試料100 g 当たりの水素吸収量 H (cc) と酸食量 (mg/cm^2) との間に $H=8.5 \times \Delta W^{0.37}$ が成立することを示した。一定の ΔW を得るには、高濃度の HCl では短時間低濃度の HCl では長時間を要するが、HCl 濃度あるいは時間とは無関係に一定の ΔW に対しては定まった H が得られるのであり、この点が同一の酸食量

であっても酸濃度が変化すると水素吸収量も変化する本研究結果 (図8) と著しく異なる。

皮なし硬鋼線と軟鋼線の水素吸収量を比較した図7から明かなように、軟鋼線は硬鋼線よりも水素吸収量が1ケタ以上大となっている。また、酸浸セキの温度が異なり、試料寸法も異なるので Hudson の結果と本研究結果とは直接の比較はできないが、いま酸食量 ΔW を $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ とすれば Hudson の結果では水素吸収量 H は $8.5 \text{ cc}/100 \text{ g}$ となる。この値を図8に示された酸食量 $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 当たりの水素吸収量と比べると、40°C、5% HCl の値よりも30倍以上大となるので、鋼中に含有される炭素含有量が鋼の水素吸収量を左右する重大な因子であることがわかる。

Abdul Azim¹⁶⁾ は種々なる濃度の HCl 中における鋼の酸食量を調べた結果、鋼中の炭素含有量が多くなるにしたがって酸食量が増加することを示している。鋼中のセメンタイトはフェライトよりも水素過電圧が少ない¹⁴⁾ ので、腐食が水素発生活性支配であるかぎりセメンタイト量が多くなるにしたがって腐食量が増大する。高炭素鋼では水素ガスのほとんどはセメンタイト上で発生し、低炭素鋼では水素ガスのほとんどはフェライト上で発生すると考えてさしつかえない。このように、主たる

図7 水素吸収量と浸セキ時間との関係

表1 k の 値

温度 °C	HCl %	k (cc/100g)/(mg¹/²/cm)
20	5	0.127
	10	0.085
	15	0.069
40	5	0.520
	10	0.265
	15	0.133

水素ガスの発生点が異なることが炭素鋼の水素吸収量を決定する因子となり、結果において高炭素鋼は水素吸収量が少なく、逆に低炭素鋼は水素吸収量が多くなる。

硬鋼線における酸食量と水素吸収量との関係は、図8に示したように HCl 濃度が高いと酸食量が多くなるにもかかわらず、逆に水素吸収量が減少することで特筆されるべきである。この点について、すべてを無理なく説明することは困難であるが、下記のような解釈も成立する。写真1 d, e および f に見受けられるように、HCl 濃度が高くなるにしたがってセメントタイトの溶解が顕著になる。Staicopolus¹⁴⁾ および Cron¹⁷⁾ らによればセメントタイトはメタンなどの炭化水素ガスを発生しながら溶解するといわれている。硬鋼線のセメントタイト上でも炭化水素ガスが発生するならば、HCl 濃度が高くなるにしたがって鋼素地の溶解が激しくなり水素発生量も増大するが、セメントタイトの溶解も激しくなると同時に発生する炭化水素ガスも増大する。炭化水素ガスと水素ガスとの比率は HCl 濃度が高くなるにしたがって大きくなり、結果として鋼材に吸収される水素量も減少する可能性を考えることができる。

鉄鋼の酸洗イにおける脱スケール過程では、スケールがカソード、鋼素地がアノードとなる。高炭素鋼では脱スケールによって鋼素地が露出し始めるとやがてカソード位置はスケールからセメントタイトに移り変わる。HCl 濃度が高いとアノード溶解および水素ガスの発生も多いので、浸セキ時間が比較的短くスケールが支配的なカソードとして働く間は HCl 濃度が大なるほど水素吸収量は多くなる。脱スケール過程が進行し、素地が露出する

ことによってセメントタイトが支配的なカソードになると高炭素鋼特有の性質が表われ、HCl 濃度が高いほど酸食量は多くなるが、逆に水素吸収量が減少することになる。要するにスケールあるいはセメントタイトのどちらかが支配的なカソードになるかによって水素吸収量と酸濃度との関係が逆転するのであり、これによって水素吸収量の交錯現象(図4)は説明可能である。

5. 結 言

0.61% C を含有する黒皮付きの熱延硬鋼線について、5, 10 および 15% HCl による酸洗イの間の酸食量と水素吸収量との関係を調べた。黒皮付き硬鋼線では HCl 濃度が高くなるにしたがってスケール脱落時間は短くなり、酸洗イ時間が短縮できると同時に、水素吸収量は少なくなることがわかった。本研究では黒皮の付着していない硬鋼線についても検討した結果、硬鋼線では浸セキ HCl 濃度が高くなるにしたがって酸食量は増大するが、水素吸収量は減少することが明らかになった。この原因としては HCl 濃度が高くなるとメタンを発生しながらセメントタイトの腐食が進行するので、発生水素の一部がメタンとなることによって、鋼材中に吸収される水素量が減少することも考えることが可能である。

(1973—5—16 受理)

文 献

- 1) R. M. Hudson, Corrosion, **20**, 245 (1964)
- 2) R. M. Hudson and C. J. Warning, Metal Finishing, October, 58 (1966)
- 3) R. M. Hudson and C. J. Warning, Corros. Sci., **10**, 121 (1970)
- 4) R. M. Hudson, K. J. Riedy and G. L. Stragand, Corrosion, **16**, 115 (1960)
- 5) R. M. Hudson and G. L. Stragand, Corrosion, **16**, 253 (1960)
- 6) R. M. Hudson, J. K. Magor and G. L. Stragand, J. Am. Ceram. Soc., **41**, 23 (1958)
- 7) J. F. Newman and L. L. Shreir, J. Iron Steel Inst., **207**, 1369 (1969)
- 8) J. F. Newman and L. L. Shreir, Corros. Sci., **11**, 25 (1971)
- 9) T. Boniszewski and J. Moretone, Brit. Weld. J., **14**, 321 (1967)
- 10) K. Sachs and M. Odgers, J. Iron Steel Inst., **196**, 406 (1960)
- 11) L. S. Darken and R. P. Smith, Corrosion, **5**, 1 (1949)
- 12) R. M. Hudson and G. L. Stragand, Corrosion, **15**, 135 (1959)
- 13) R. M. Hudson and G. L. Stragand, Corros. Sci., **4**, 363 (1964)
- 14) D. N. Staicopolus, J. Electrochem. Soc., **110**, 1121 (1963)
- 15) H. J. Cleary and N. D. Greene, Corros. Sci., **9**, 3 (1969)
- 16) A. A. Abdul Azim and S. H. Sanad, Corros. Sci., **12**, 313 (1972)
- 17) C. J. Cron, J. H. Payer and R. W. Staehle, Corrosion, **27**, 1 (1971)

写真1 HCl 浸セキした硬鋼線表面の走査型電子顕微鏡像