室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

線材酸洗いについての二三の考察(第1報)

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 室蘭工業大學
	公開日: 2014-05-19
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 太刀川, 哲平
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3007

線材酸洗いについての二三の考察（第 1 報）

太 刀 川 哲 平

Consideration on the Acid Pickling of Steel Wire Rod (I)

Tetsuhei Tachikawa

Abstract

The single potential-time curves of steel wire rods (5.5 mm dia, 0.15%C) in H_2SO_4 solution were measured. Those of roughly polished wire rods were also measured.

At the same time the changes of thier potential with agitation were observed.

I. 序　　論

製線あるいは製釘過程において酸洗作業は重要な意義を持つているものである。しかして一般にこの原材料として酸化物 (Scale) 被覆のものを使用しておりいままで鐵と酸 (H_2SO_4 或は HCl) との關係については種々研究せられているがこの酸化物被覆狀態における酸洗に關してはあまり詳細な報告がない。

ところで衆知のように酸洗いにおいては水素吸藏 (Hydrogen occlusion) およびそれに伴う酸脆性 (Acid brittleness) が起りそののちに實施せられる引抜き作業に大なる影響を與えるのである。現在の製線あるいは製釘工場における酸洗作業を見るに使用せられている酸は H_2SO_4, HCl でその使用條件も前者は高溫度，低濃度，後者は低溫度，高濃度という常道に則りあまり理論的根據によらず從來の經驗により適當條件を定め機械的に實施している現狀である。しかしていわゆる良好な酸洗いとは最良の酸濃度酸洗時間溫度において機械的性質を余り低下させず表面に存在せる酸化物を除去することである。したがつて著者はその三者の關係および酸化物剝離機構を究明するため富士製鐵株式會社の線材 (5.5 mm dia., 0.15%C) を試

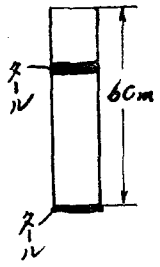
料とし H_2SO_4 溶液の酸化物被覆狀態における單極電位（鐵）を測定しまた攪拌せる場合如何に變化するかを觀察した，と同時に粗研磨狀態のものを比較するため行つた。

II. 試料および實驗裝置

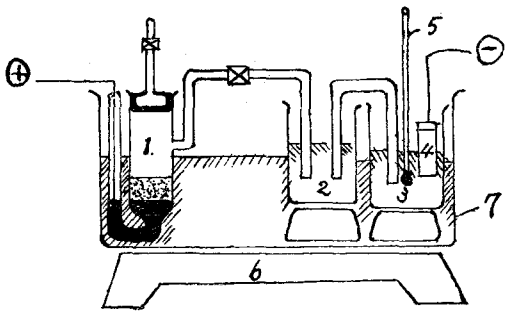
a). 試料‥‥試料は富士製鐵株式會社の酸化物（Scale）被覆せる線材である。(5.5 mm dia., 0.15%C) ただこの場合酸化物は如何なる組成よりなつているかが問題になる。

しかしてこの酸化機構ならびに組成については種々論議せられておりたとえば Pfeil[1] の說によると表層は Fe_2O_3 つぎの層は Fe_3O_4, Fe_3O_4+FeO, 內層は FeO よりなつていると說明せられている。著者もこの說を採用した，ただし試料の表面は一樣に被覆されているとは考えられずすなわち酸化物はある個所においては龜裂あるいは剝離しておりそのため地鐵が露出しているものと考えるのが妥當であろう。この際の大氣中における腐蝕は無視した。實際に用いた試料は長さ 6 cm また切斷面および液面接觸部はタールにて被覆した。(第 1 圖の如し。)

b). 裝置‥‥本實驗においては電位差計による單極電位差測定裝置を用いた。(第 2 圖の如し。)



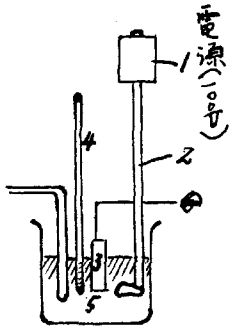
第 1 圖



(1) 飽和鹽化加里甘汞電池
(2) 飽和鹽化加里溶液
(3) H_2SO_4 溶液
(4) 試料
(5) 寒暖計
(6) ヒーター
(7) 恒溫槽

第 2 圖

溶液攪拌の際は第 3 圖のような攪拌裝置を用いた



①： モーター
②： 硝子棒
③： 試　料
④： 寒暖計
⑤： 酸溶液

第 3 圖

III. 實驗方法

本實驗においては H_2SO_4 のみを使用し測定の際の溫度および濃度はつぎのようである。

溫度： +25°C

濃度： 31.5%, 40%, 50%, 70% H_2SO_4

つぎに各試料（14 本）の酸濃度（+25°C）表面狀態處理條件を示せば第 1 表のようである。

1) L. B. Pfeil: J. Iron & Steel Inst., 123, 237/258
Trans. Amer. Soc. Steel. Treat., 21. 868

第 1 表

試料番號	溫　度	濃度 (%)	表面狀態	處理條件
1	+25°C	31.5%	酸化物複覆のまま	攪拌せず
2	〃	〃	粗研磨	浸漬後 30 分より攪拌
3	〃	〃	〃	浸漬後直ちに攪拌
4	〃	40%	酸化物被覆のまま	攪拌せず
5	〃	〃	〃	〃
6	〃	〃	粗研磨	浸漬後直ちに攪拌
7	〃	50%	酸化物被覆のまま	浸漬後 45 分より攪拌
8	〃	〃	粗研磨	浸漬後 33 分より攪拌
9	〃	〃	〃	浸漬後直ちに攪拌
10	〃	〃	〃	〃
11	〃	70%	酸化物被覆せず	攪拌せず
12	〃	〃	〃	浸漬後 30 分より攪拌
13	〃	〃	〃	攪拌せず
14	〃	〃	〃	浸漬後直ちに攪拌

※ 粗研磨－エメリー紙 0 番にて研磨せるもの

上記の條件の下に各試料につき時間に伴う電位變化を測定した。たゞし測定最大時間は 60 分までとした。

IV. 實驗結果および所見

試料 ①, ②, ③, について得られた時間－電位曲線を示せば第 4 圖のようである。

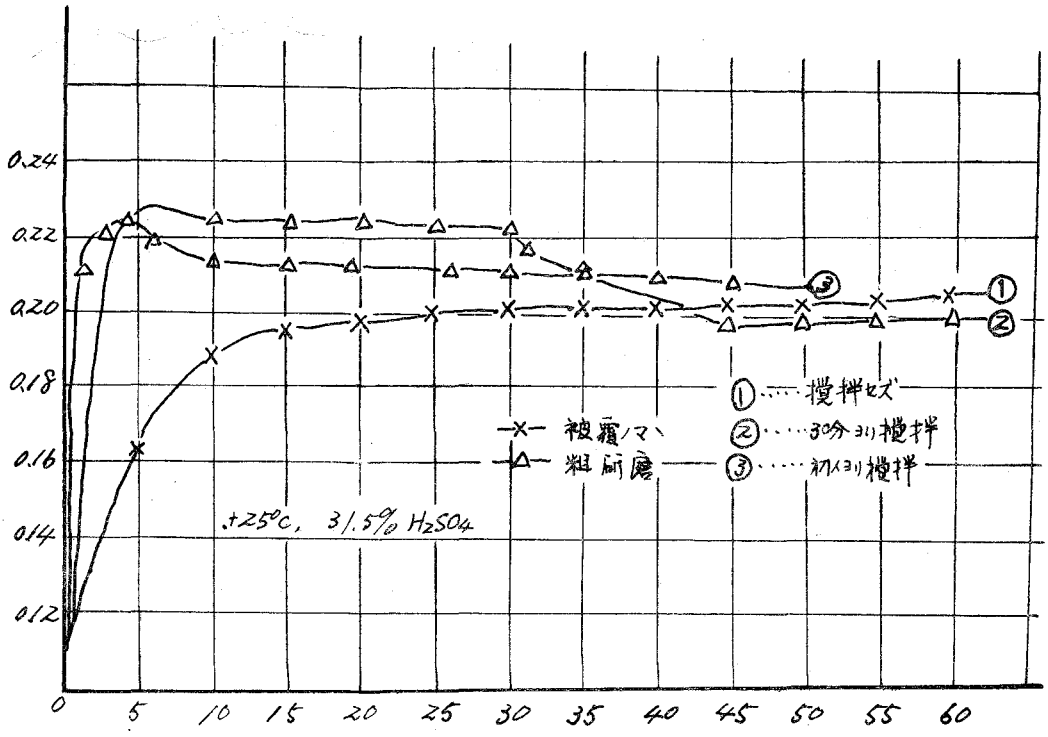
試料 ④, ⑤, ⑥, について得られた時間－電位曲線は第 5 圖のようである。

また試料 ⑦, ⑧, ⑨, ⑩, について得られた時間－電位曲線は第 6 圖のようである。

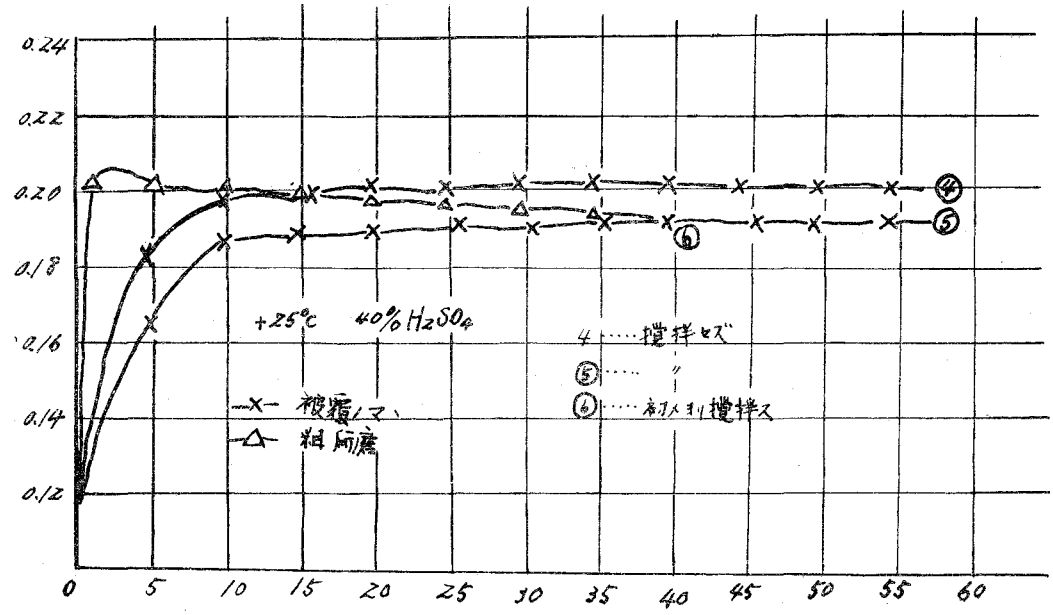
試料 ⑪, ⑫, ⑬, ⑭, について得られた－時間電位曲線は第 7 圖のようである。

（i） 酸化物被覆と粗研磨との比較

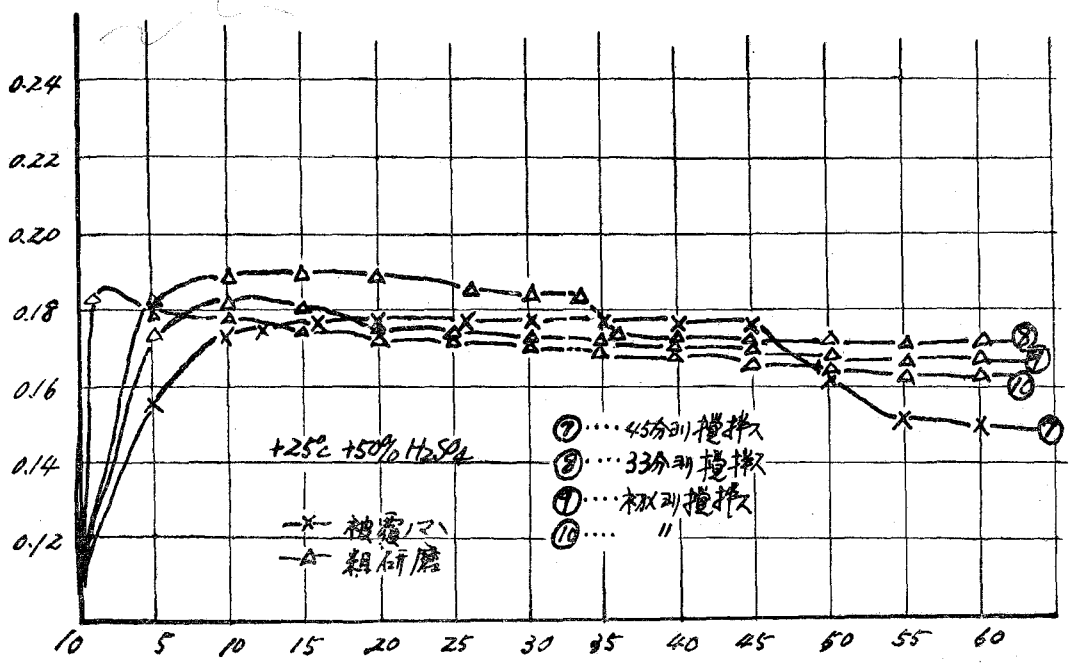
各試料の酸化物被覆と粗研磨との電位を比較して見ると第 4 圖および第 6 圖の示すように前者は後者より低い電位を示し又第 4 圖の ① 曲線第 5 圖の ④, ⑤ 曲線第 6 圖の ⑦ 曲線第 7 圖の ⑪, ⑬, 曲線を見るに試料を酸中に浸漬して 5～20 分（最高）間において電位は上昇しそれ以後は大体直線的すなわち安定的な狀態を示した。唯同一溫度，濃度下において同一電位が表われなかつたのは表面狀態が均一相をなしていないことを示すものであろう。第


0.24
0.22
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
+25°C, 31.5% H2SO4
—×— 被覆ノマヽ
—△— 粗研磨
①……攪拌セズ
②……30分ヨリ攪拌
③……初メヨリ攪拌

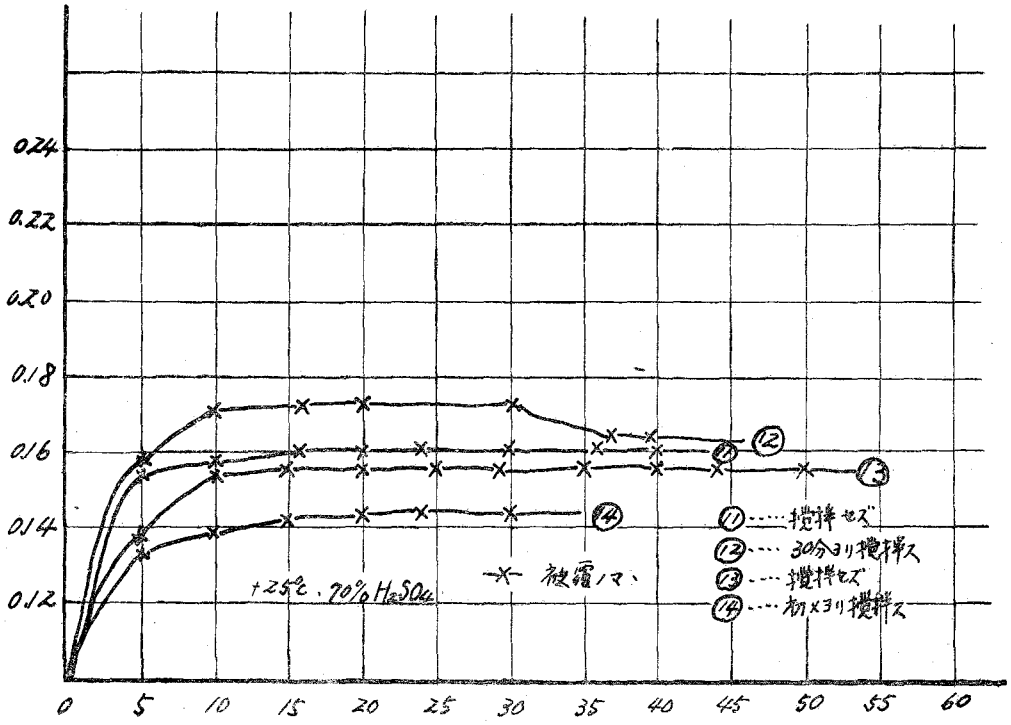
第 4 圖


0.24
0.22
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
+25°C 40% H2SO4
—×— 被覆ノマヽ
—△— 粗研磨
④……攪拌セズ
⑤……〃
⑥……初メヨリ攪拌ス

第 5 圖


0.24
0.22
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
10 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60
+25°C +50% H2SO4
⑦…45分ヨリ攪拌ス
⑧…33分ヨリ攪拌ス
⑨…初メヨリ攪拌ス
⑩… 〃
被覆ノマ、
親研磨

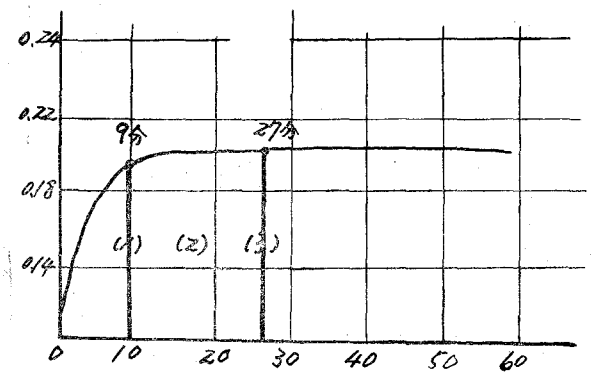
第 6 圖


0.24
0.22
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60
+25°C、70% H2SO4
被覆ノマ、
⑪…攪拌セズ
⑫…30分ヨリ攪拌ス
⑬…攪拌セズ
⑭…初メヨリ攪拌ス

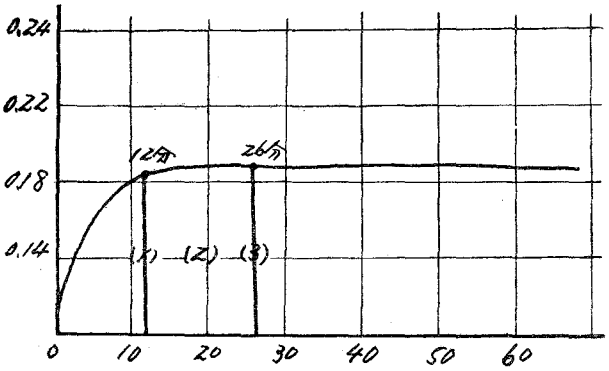
第 7 圖

4 圖の ①, ②, 曲線および第 6 圖の ⑦, ⑧ 曲線の示すように粗研磨のものは被覆のものより初めの上昇勾配は大であつた。また發生せる水素は兩者の場合電位曲線と平行的であつた。がしかし肉眼的觀察であつたためその量的關係については分らなかつた。ここで第5圖の ④, ⑤ 曲線の場合ほかには現われなかつた剝離現象が現われた。すなわちその狀態を圖示すれば第 8 圖, 第 9 圖のようである。

第 8 圖および第 9 圖の示すように 9～12 分に剝離現象が開始したがこの時間のずれは酸化物被覆が均一でなくかつその酸化物層の弱さによるものであろう。またそれ以後 20 分位まで最も激しかつたが漸次時間經過とともに減じ 26～27 分にてこの剝離現象は停止した。しかして剝離が現われる原因としては酸の濃度あるいは酸化物層の强弱等如何なる因子が支配しているか不明であつた。ただこの剝離現象が開始せられてから電位はほとんど急激な變化を示さず剝離せぬものと同じ型を示した。ここて剝離過程を考えるにつぎの二過程がある。すなわち一次過程として最初に酸化物および龜裂のため露出している地鐵が酸と反應し溶解し(前者は多孔性になる) 水素および $FeSO_4$ が生成せられる。つぎに二次過程としてこの水素が地鐵と酸化物間にあつて時間とともに壓力を增し機械的に剝離される。しかして前述のように剝離現象が起つた場合電位に特異變化がなかつたところを考えると一次過程すなわち化學反應過程より二次過程が大なる因子になつているのではないかと推定したが例が少なかつたため今後大いに確認しなければならぬ。(ただしこの測定裝置ではその變化が感ぜぬのかも知れない。)



第 8 圖



第 9 圖

(1): 剝離現象開始　(2): 剝離現象が盛んな域
(3): 剝離現象終了

(ii) 濃度との關係

測定溫度は +25°C のみで行つたが第 4 圖の ① 曲線, 第 5 圖の ④, ⑤ 曲線, 第 6 圖

の ⑦ 曲線, 第 7 圖の ⑪, ⑬ 曲線の示すように濃度上昇するにしたがい最高電位に達するまでの時間が左にずれた。すなわち短時間において安定的狀態になる傾向を示した。ここで遠藤, 森岡氏[2]によれば硫酸中に鐵を浸漬すればその溶解度は水素イオン濃度 (液の電導度) に比例して增加するがしかし 50% 以上では溶解度が減じている。これは生成された $FeSO_4$ が約 60% で不溶になるからでありまた同時に液の粘性も 60% 附近より著しく大なるため $FeSO_4$ が鐵面より機械的に除去され難くなることを述べている。しかして研磨面の場合はこれに大体沿うものと考えられるが酸化物被覆の場合は研磨せる場合に比して複雜性があるため若干の差異があるように見受けられる。

(iii) 攪拌による影響

攪伴の影響を見るため被覆および研磨の兩狀態について浸漬直後およびある時間經過後に攪拌して電位の時間的變化を觀察した。すなわちある時間經過後攪拌せる場合被覆研磨の兩狀態においても電位は時間とともに急激に降下した, この原因は (ii) において說明せるように機械的運動を與えることにより生成せられた $FeSO_4$ の酸溶液への擴散を大ならしめかつ發生せる水素を放散させ反應速度を大ならしめるためであろう。一方浸漬直後研磨狀態のものを攪拌すれば第 5 圖の ⑥ 曲線, 第4圖の ③ 曲線, 第6圖の ⑨, ⑩ 曲線の示すように浸漬後數分にして最高電位に達しそれ以後直線的に電位が時間經過とともに降下する傾向があることが分つた。また被覆狀態のものを浸漬後直ちに攪拌せる場合一例であるが第 7 圖の ⑭ 曲線の示すように 10 分頃まで急激に電位は上昇しそののちは余り變化なく直線的變化をなした。しかして 31.5%, 40%, 50% の各濃度については次報告に記載する。

V. 結　　論

以上はなはだ簡單な實驗を行つたが得られた結論としてつぎの三項が擧げられる。

1) 表面が酸化物被覆の場合研磨せる場合に比して電位は低く現われ, しかして前者の電位の時間的變化は 5～20 分にして最高電位に達しそれ以後は直線的に變化した。

2) 剝離現象が現われた際電位には變化がなかつた。

3) 研磨せる試料を浸漬直後攪拌せる場合浸漬後數分にして最高位に達しそれ以後は直線的に降下した。また被覆狀態のものをある時間經過後攪拌せる場合急激の電位降下を示した。

最後に本實驗に種々御指導を賜つた北海道大學工學部生產冶金學科幸田教授ならびに本學金屬學教室西田助教授に深甚なる感謝の意を表するものである。

(昭昭 26 年 9 月　日本化學會北海道支部　日本金屬學會北海道支部ならびに
日本鐵鋼協會北海道支部の合同學術講演會にて發表) (昭和 25 年 10 月 31 日受付)

(2) 金屬大系 9 卷 47/48