
ステンレス冷延鋼帯の中性塩電解脱スケール特性

Characteristics of Electrolytic Neutral Pickling for Cold-Rolled Stainless Steel Strip

蓮野 貞夫(Sadao Hasuno) 石川 正明(Masaaki Ishikawa) 村林 実(Makoto Murabayashi) 山口 裕弘(Yoshihiro Yamaguchi) 椎葉 末信(Suenobu Shiiba) 塩川 隆(Takashi Shiokawa)

要旨：

ステンレス冷延鋼帯の仕上げ脱鈍酸洗工程での中性塩電解脱スケール挙動を調査するとともに、脱スケール性に優れた電解条件等について検討した。中性塩電解法では酸化物の電気化学反応が脱スケール性を支配している。また、1回のみのマイナスイオン電解が従来の繰り返し電解に比較し、スケールの再付着がなく脱スケールに効率的である。さらに、電解液中の Cr^{6+} イオンの濃度管理により電解液からの電析を抑制することが脱スケール性の維持に有効である。これらの知見をもとに、新たな電解液フローシステムを開発し、阪神製造所西宮工場におけるステンレス冷延鋼帯の脱スケール工程に中性塩電解法を適用した。

Synopsis：

In order to obtain a high descalability behaviour of stainless steels in the annealing and pickling line (AP line), the electrolytic pickling in the neutral electrolyte has been investigated. The chromium oxide in the outer scale layer can be readily removed by the pickling, whereas the silicon oxide in the inner layer condenses on the surface of the steels after electrolysis due to its great difficulty in dissolution. The electrolyzing pattern also considerably affects the efficiency of descaling. To prevent the re-adhesion of the removed oxide to the descaled surface, cathodic electrolyzing of the steels following anodic one must be avoided for improved efficiency. Furthermore, control of composition of the electrolyte, especially the reduction of Cr^{6+} is also important for the descalability. On the basis of these results, the new flow system for electrolytic pickling in the neutral electrolyte has been developed and applied to the AP line of stainless steel at Hanshin Works.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

Characteristics of Electrolytic Neutral Pickling for Cold-Rolled Stainless Steel Strip



蓮野 貞夫

Sadao Hasuno

鉄鋼研究所 薄板研究
部ステンレス鋼研究室
主任研究員(課長)



石川 正明

Masaaki Ishikawa

阪神製造所 ステン
レス部生産技術室 主査
(課長)



村林 実

Makoto Murabayashi

阪神製造所 ステン
レス部生産技術室 主査
(課長)



山口 裕弘

Yoshihiro Yamaguchi

阪神製造所 ステン
レス部生産技術室 主査
(掛長)



椎葉 末信

Suenobu Shiiba

阪神製造所 設備部設
備技術室 主査(課長
補)



塩川 隆

Takashi Shiokawa

千葉製鉄所 第2冷間
圧延部冷延技術室 主
査(課長補)

1 緒 言

ステンレス冷延鋼板は耐食性のみならず表面光沢に優れることを特徴としている。したがって、焼鈍酸洗あるいは光輝焼鈍等の仕上げ製造工程は重要である。前者の仕上げ焼鈍酸洗工程においては脱スケール能力が高く、かつ表面仕上がりが良好な脱スケール方法が検討されてきた。その結果、酸洗工程に関しては、それまでの単なる酸浸漬法にくらべて、それに先立つソルト処理あるいは中性塩電解処理との併用で良好な表面品質が得られることが明らかにされ、この方法が現在広く採用されている^{2,3)}。

しかし、ステンレス鋼は、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト系などの大分類の中に多くの鋼種を有しており、焼鈍酸洗工程においては、それぞれが成分、焼鈍条件あるいは製造履歴に依存した多様なスケールを生成する。そのため、脱スケール設備においては、これに対応できる脱スケール能力と適応性が必要とされる。中性塩電解法は古くから実用化されているものの、特にフェ

要旨

ステンレス冷延鋼帯の仕上げ焼鈍酸洗工程での中性塩電解脱スケール挙動を調査するとともに、脱スケール性に優れた電解条件等について検討した。

中性塩電解法では酸化物の電気化学反応が脱スケール性を支配している。また、1回のみのマイナス・プラス電解が従来の繰り返し電解に比較し、スケールの再付着がなく脱スケールに効率的である。さらに、電解液中の Cr^{6+} イオンの濃度管理により電解液からの電析を抑制することが脱スケール性の維持に有効である。

これらの知見をもとに、新たな電解液フローシステムを開発し、阪神製造所西宮工場におけるステンレス冷延鋼帯の脱スケール工程に中性塩電解法を適用した。

Synopsis:

In order to obtain a high descalability behaviour of stainless steels in the annealing and pickling line (AP line), the electrolytic pickling in the neutral electrolyte has been investigated.

The chromium oxide in the outer scale layer can be readily removed by the pickling, whereas the silicon oxide in the inner layer condenses on the surface of the steels after electrolysis due to its great difficulty in dissolution.

The electrolyzing pattern also considerably affects the efficiency of descaling. To prevent the re-adhesion of the removed oxide to the descaled surface, cathodic electrolyzing of the steels following anodic one must be avoided for improved efficiency. Furthermore, control of composition of the electrolyte, especially the reduction of Cr^{6+} is also important for the descalability.

On the basis of these results, the new flow system for electrolytic pickling in the neutral electrolyte has been developed and applied to the AP line of stainless steel at Hanshin Works.

ライト系ステンレス鋼に対しては鋼種間で脱スケール能力に大きな差を生じるため、適用できる鋼種は非常に限定されており、安定で高い脱スケール性を維持するための技術開発がなお必要とされている。

本報告においては、ステンレス鋼の仕上げ焼鈍酸洗工程での中性塩電解脱スケール挙動を明らかにするとともに、脱スケール性と操業安定性に優れた電解条件を検討し、それを阪神製造所西宮工場の焼鈍酸洗設備へ適用したのでその結果について報告する。

2 実験材と実験方法

供試材として実験の焼鈍酸洗設備にて、焼鈍のみ実施した冷延鋼帯より採取した Table 1 に示す 1.0 mm 厚の 2 種類のフェライト

* 平成2年11月27日原稿受付

Table 1 Chemical composition of specimens used

(wt. %)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Nb	N
A	0.063	0.26	0.52	0.032	0.003	0.01	0.10	16.3	0.01	0.027
B	0.009	0.51	0.17	0.025	0.003	0.53	0.16	19.1	0.46	0.012

系ステンレス鋼を用いた。供試材 A は SUS 430 鋼で、供試材 B は Nb 添加の低 C、低 N フェライト単相ステンレス鋼である。焼鈍をいずれもボタン燃焼ガス雰囲気中で実施し、焼鈍温度は前者で 850°C 後者で 980°C とした。

脱スケール挙動の調査には 50 mm×100 mm の試験片を使用し、200 g/l の硫酸ナトリウム電解液 (80°C) 中で電流密度 6 A/dm² の中性塩電解を行った。脱スケール性は、電解に伴う試料表面の光沢度および JIS-Z-8722 に準拠した測色計にて得られる Lab 測色値のうち b 値 (青⇄黄を示す) の変化を測定することで評価し、また電解脱スケール前後の試料表面について SIMS と薄膜 X 線回折で調査した。

さらに脱スケール挙動を調査するため、電解脱スケールに伴う電解液中の金属イオンの変化および電解パターンの変化による脱スケール性への影響を調査した。そのほか、焼鈍酸洗材を電極とするカソード分極特性と定電位電解を、脱スケールに使用した古い電解液中と微量の金属イオンを調合した未使用の電解液中で行い、電解液の劣化の脱スケール特性への影響を調査した。

3 実験結果

3.1 中性塩電解脱スケール挙動

中性塩電解液中で陽極電解により脱スケールした供試材 A、B の表面の光沢度と測色 b 値の変化を Fig. 1 に示す。供試材 A はわずか 4 秒の電解で光沢度が飽和し脱スケールされるが、一方供試材 B は短時間電解で測色 b 値の高い黄色の表面に変化した。これは外観上テンパーカラーに似た表面で、電解時間を十分とんでも中性塩電解のみでは除去できず、脱スケールが完了しない。

中性塩電解で黄変を呈した供試材 B の電解前後の表面についての

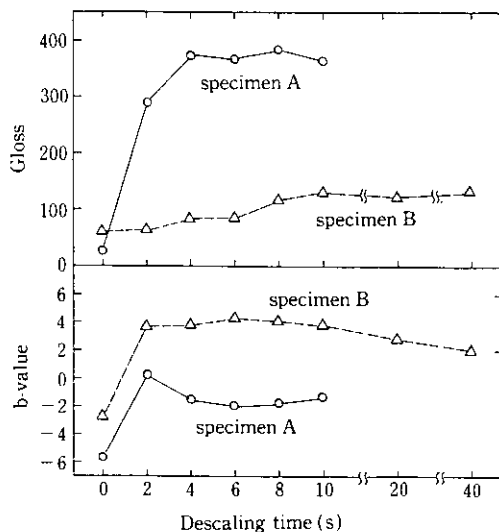


Fig. 1 Change in surface characteristics during the electrolytic neutral pickling (current density: 6 A/dm²)

SIMS ならびに薄膜 X 線回折による分析結果を Fig. 2 および 3 に示す。電解前の酸化スケールは表層の Cr 系酸化物と下層の Si およ

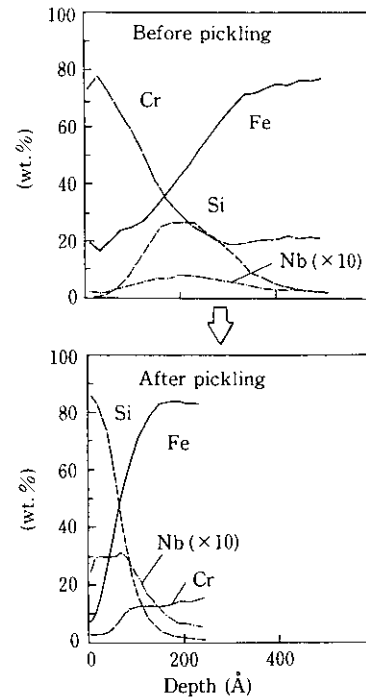


Fig. 2 Depth profile of alloy elements of specimen B before and after the electrolytic neutral pickling

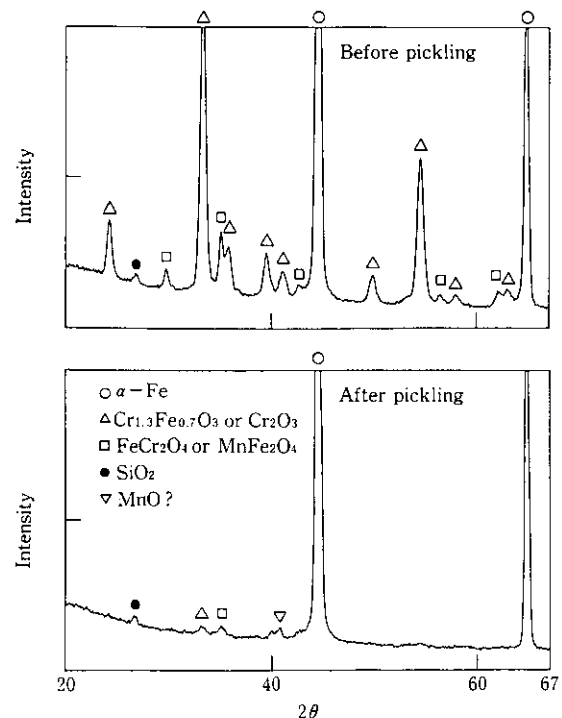


Fig. 3 Thin film X-ray analysis of the surface of specimen B before and after the electrolytic neutral pickling

び Nb 系酸化物から成っており、中性塩電解を施すと表層の Cr 濃度が減少し、一方 Si、Nb が表面に濃化する。すなわち、Si、Nb 系の下層スケールが中性塩電解で除去されずに表面に濃化し、表面が黄変したものと考えられる。

したがって、黄変は焼鈍温度が高く下層スケールの発達が顕著な供試材 B で著しいが、焼鈍温度の低い供試材 A においても黄変には至らないものの中性塩電解後で供試材 B の場合と同様に Si の表面濃化が認められた。ただしこの場合、下層スケールの発達が小さいため濃化層の厚みは薄い。

このように中性塩電解で著しい表面組成変化が生じたため、SUS 430 焼鈍材(供試材 A とは焼鈍条件が若干異なる)を用いて、中性塩電解、硫酸電解および硝酸電解で脱スケール性を比較した結果を

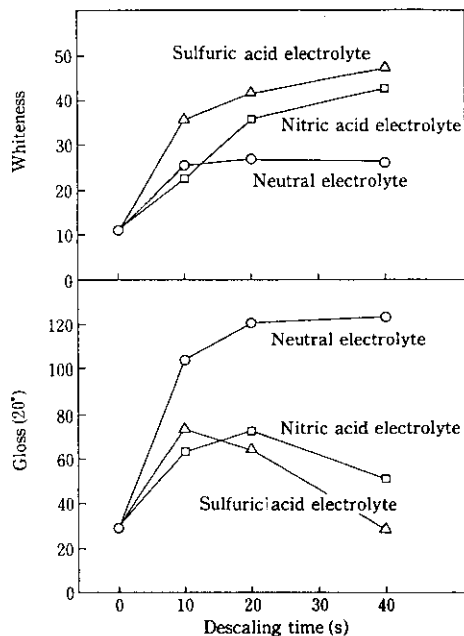


Fig. 4 Change in the surface characteristics of SUS 430 with electrolytic pickling

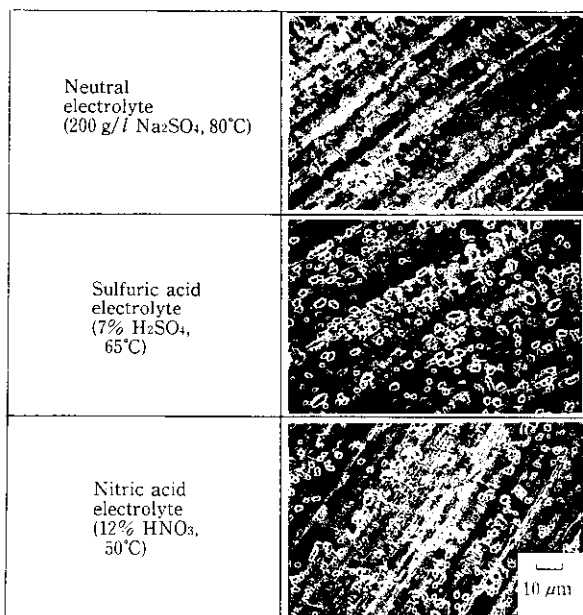


Photo 1 Electrolytically pickled surfaces of SUS 430 sheet in the three kinds of electrolyte

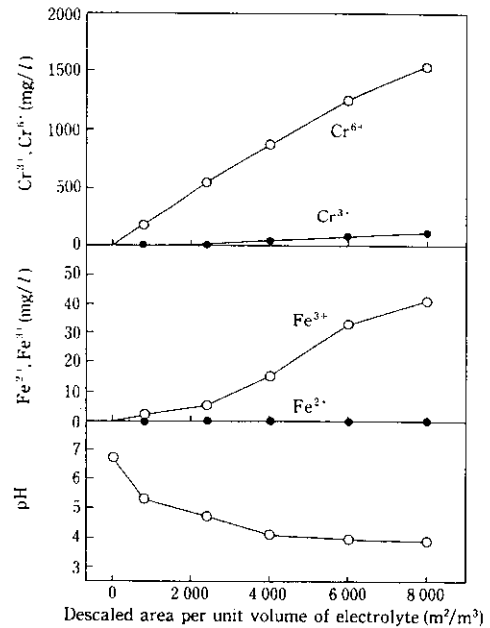
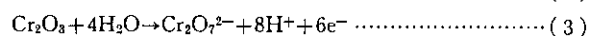
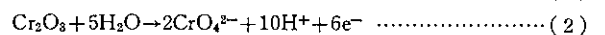
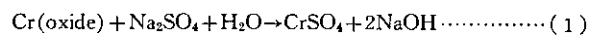


Fig. 5 Change in the constitution of neutral electrolyte with the descaling of stainless steel

Fig. 4 に示す。中性塩電解では硫酸および硝酸電解の場合に比べ脱スケールに伴う光沢度の向上が顕著であり、また Photo 1 のごとく脱スケール表面の浸食がより少ない。また Fig. 2 でみられた Si の表面濃化は、硫酸あるいは硝酸電解では認められなかった。脱スケール過程での Si および Nb の表面濃化と黄変は中性塩電解に特有な現象であると考えられる。

つぎに、中性塩電解脱スケールに伴う電解液の変化を調査した結果を Fig. 5 に示す。電解脱スケールに伴い液中の金属イオンが増加する。特に、 Cr^{6+} の増加が著しく、 Fe^{3+} もわずかに増加し pH は低下する。

中性塩電解脱スケール機構として、(1)式に示す反応^{4,5)}および秦⁶⁾らが示した式(2)および(3)の反応が提唱されているが、Fig. 5 でみられた脱スケールに伴う電解液中での Cr^{6+} の増加および pH の低下は秦⁶⁾らが示した反応を強く支持するものと考えられる。



また、脱スケール反応での Cr^{6+} イオンの生成は、Pourbaix による酸化物の電位-pH 図⁷⁾において中性塩電解脱スケールでの試料電位(約 1.7 V vs SHE)、電解液の pH が 3~5 の範囲では Cr^{6+} イオンの安定域にあることと一致している。

さらに、Fig. 2 および 3 に示した Si、Nb の下層スケールの表面濃化については、中性塩電解条件が電位-pH 図での Si、Nb 酸化物の安定域に入るためと考えられる。このように、中性塩電解脱スケールでは表層の Cr 系酸化物が除去されるが、下層の Si および Nb の酸化物が除去されないため、下層スケールの発達が大きい場合、脱スケール性が低下する。

したがって、中性塩電解脱スケールでは下層スケールを過度に成長させない焼鈍条件の選定が重要と考えられる。

3.2 脱スケール条件と脱スケール性

ステンレス鋼の実機での電解脱スケールでは通電ロールでのかき傷等の表面性状劣化の懸念から間接電解法が使用されている。その

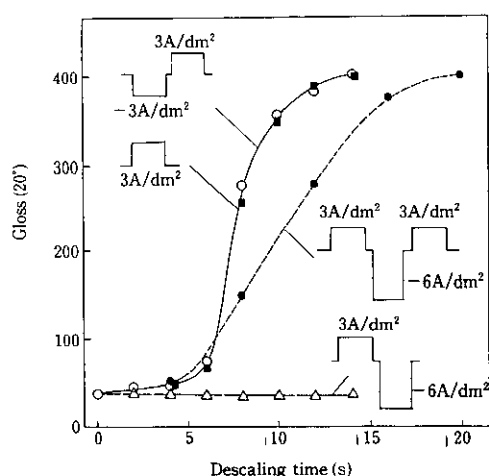


Fig. 6 Effect of the electrolyzing pattern in neutral electrolyte on the gloss of the surface of specimen A

Table 2 Constitutions of electrolyte used (g/l)

Na_2SO_4	Cr^{6+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}
194	4.2	0.04	0.03	<0.01	0.08

ため、鋼帯はプラス電解による脱スケール反応ばかりでなく、マイナス電解を必然的に受けることになる。

そこで、電解パターンの脱スケール性に及ぼす影響について調査した結果を Fig. 6 に示す。試験材には供試材 A を使用し、電解液は Table 2 に示す組成からなる長時間使用後の 20% 硫酸ナトリウム溶液を用いた。電解脱スケールは、図中に示すプラス、プラスマイナス、プラスマイナスプラスおよびマイナスプラスの 4 電解パターンで行った後、ブラッシングを施した。なお、電解時間としては脱スケール性に寄与する全プラス電解時間で整理した。

プラス電解のみでは、電解時間 10 秒程度で脱スケールされるが、プラスマイナス電解後では十分なプラス電解時間を施した場合でもまったく脱スケールが進んでいない。この原因は、プラス電解直後ではスケールが試料表面をまだ覆っており、これを機械的に除去しないでマイナス電解すると Photo 2 に示すごとくスケールの再

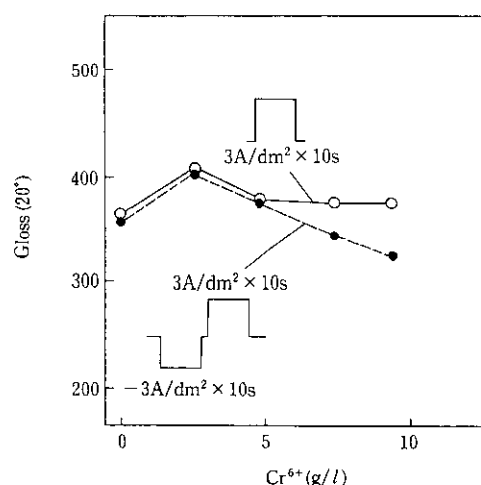


Fig. 7 Effects of electrolyzing pattern and Cr^{6+} ion in the neutral electrolyte on the gloss of the surface of the specimen B

付着を生じたためである。その結果、プラスマイナスプラスの電解パターンではプラスマイナス電解で生じた再付着スケールを最後のプラス電解で除去することになり脱スケール効率が低下することになる。一方、マイナスプラスの電解パターンでは Fig. 6 のごとくプラス電解のみと同じ脱スケール能力が得られた。

すなわち、マイナス電解はプラス電解に引き続いて行われるとスケールの再付着を生じるため脱スケールに有害であるが、焼鈍で酸化スケールに覆われた表面にマイナス電解を実施するマイナスプラス電解の場合にはこうした有害性は生じない。

電解液を長時間使用した場合のマイナスプラス電解における脱スケール性について、使用期間の異なる電解液を用いて使用度の指標となる液中 Cr^{6+} 濃度で評価した結果を Fig. 7 に示す。

Cr^{6+} 濃度が 5 g/L を超えるとマイナスプラス電解パターンにおいても脱スケール性が低下する。この原因は、後述するごとくマイナス電解で試料表面に電着物が生成したためで、中性塩電解法においては電解液中の Cr^{6+} 濃度の管理が重要である。

したがって、1 回のマイナスプラス電解で脱スケールを行い、かつ液管理をすることで、プラス電解とマイナス電解を繰り返す従来の電解パターンに替わる脱スケール性に優れ安定操業に適した中性塩電解脱スケールが可能である。

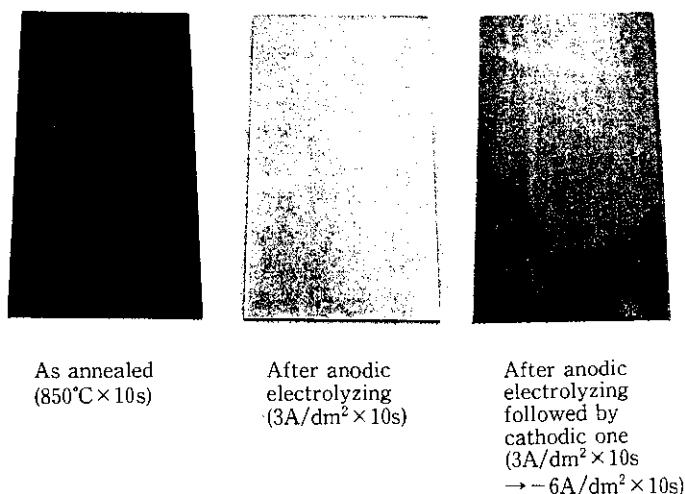


Photo 2 Appearance of the surface of specimen A before and after the electrolytic descaling in neutral electrolyte

4 考 察

前節で示したように中性塩電解脱スケールでは、マイナス電解においても、マイナス電解で脱スケール性が阻害される場合があり、その程度は電解液の使用期間すなわち液中への金属イオンの濃化度と関係があると考えられる。そこで、脱スケール障害となるマイナス電解の挙動について分極特性で調査した。

SUS 430 2B材を電極として、20% 硫酸ナトリウムの新浴と Table 2 に示した電解脱スケールに供した旧浴中にて測定したカソード分極特性を Fig. 8 に示す。新浴では水素発生によるカソード電流のみが検出されるが、金属イオンが濃化した旧浴では水素発生以外のカソード電流(付加電流)が認められる。

そこで、液中への濃化の大きい Cr イオンのカソード分極特性への影響について、 Cr^{6+} および Cr^{3+} イオンをそれぞれ単独に添加した新浴で調査した結果を Fig. 9 および 10 に示す。また、旧浴と

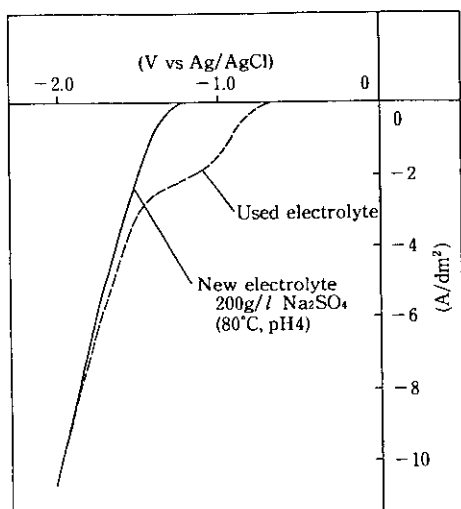


Fig. 8 Cathodic polarization curves in the used and new neutral electrolytes

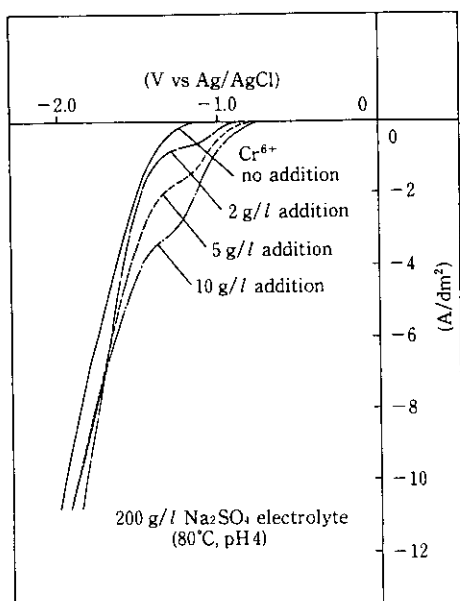


Fig. 9 Effect of Cr^{6+} on the cathodic polarization curves in the neutral electrolyte

Cr イオンを添加した新浴中で、SUS 430 2B材を 60 秒間定電位電解した場合の保持電位と試料表面の光沢度との関係を Fig. 11 に示す。旧浴の場合、 -1.0 から -1.25 V vs Ag·AgCl の電位域で試料表面に電着物が観察された、その電着域は Fig. 8 で認められた付加電流の電位域と対応している。一方、 Cr^{3+} イオンを添加した液では付加電流と電着物が検出された。また、 Cr^{6+} イオン添加の場合では付加電流は検出されたが電着物は認められなかった。 Fe イオンを添加した場合、図は割愛するが Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ともに対象とす

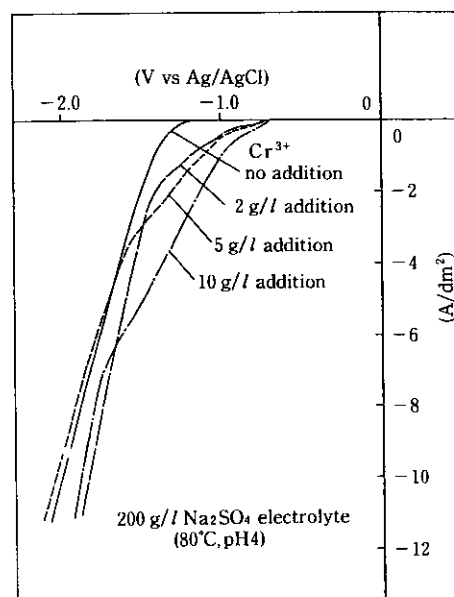


Fig. 10 Effect of Cr^{3+} on the cathodic polarization curves in the neutral electrolyte

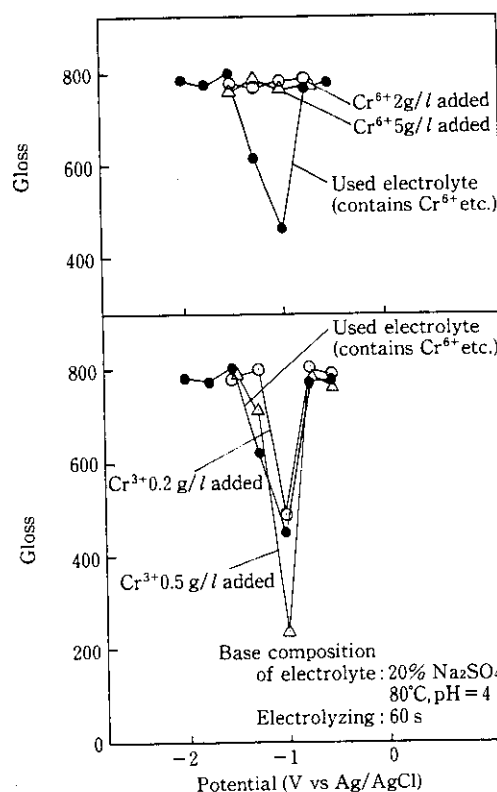


Fig. 11 Influence of Cr^{6+} and Cr^{3+} ions on the surface specimen A electrolytically pickled in the neutral electrolyte

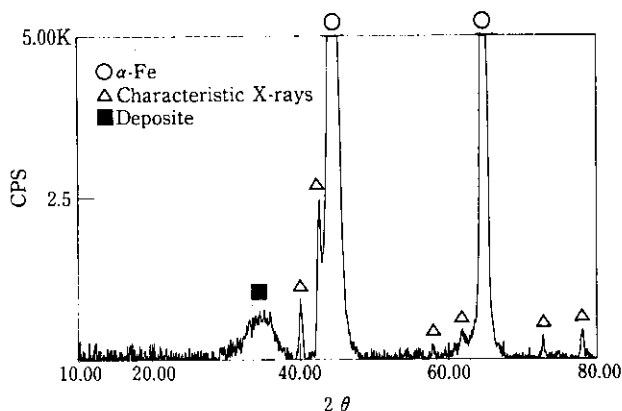


Fig. 12 Thin film X-ray analysis of the deposit on the SUS 430 * 2B steel sheet cathodically electrolyzed at -1.0 V vs Ag/AgCl for 60 s in the used neutral electrolyte

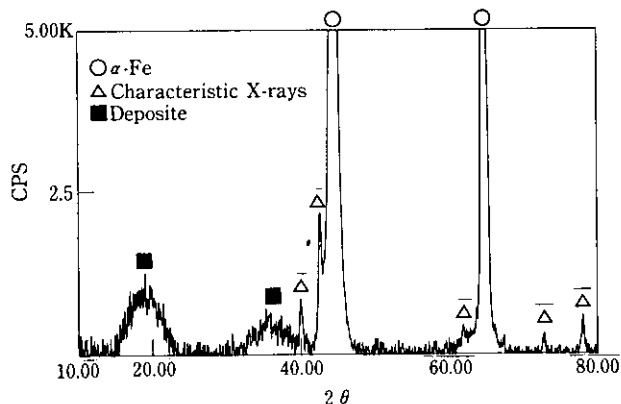


Fig. 13 Thin film X-ray analysis of the deposit on the SUS 430 * 2B steel sheet cathodically electrolyzed at -1.0 V vs Ag/AgCl for 60 s in the new neutral electrolyte containing 0.2 g/l of Cr^{3+} ion

る電着域での付加電流も電着も少なかった。

旧浴と Cr^{3+} 添加浴中で -1.0 V vs Ag · AgCl の定電位電解で生じた電着物を薄膜 X 線回折分析した結果を Fig. 12 および 13 に示す。いずれの電着物も結晶性の悪い回折ピークを示し、その一部は共通のピークを有しているものの完全には同一ではない。一方、ESCA による分析結果により、旧浴で生じた電着物は 92% Fe-8% Cr の組成からなり、水和物を含む酸化物であることがわかった。

以上のごとく、旧浴を用いた場合のマイナス電解付着物の主な組成は Fe であるが、Fe イオンの単独添加浴では電着は生じない。しかし、旧浴での電着挙動は Cr^{3+} イオン添加浴でのそれと酷似していることから、旧浴では Cr^{3+} イオンの電着が引金となって Fe イオンの電着を誘導することが考えられる。

また、Fig. 11 のごとく脱スケールに有害な電着物が固有の電位域でのみ生じるので、カソード電流を大きくし、試料電位をさらに低下することで電着を防止するのは可能である。この原因は、試料のカソード電位を下げると、試料表面での水素発生が活発になり、電着が機械的に妨げられたためと推測される。しかし、カソード電流を増加すると対極（陽極）でのアノード電流も増加するため、陽極材の消耗が増大することが設備上の難点になる。また、電解液の pH を下げると、水素発生電位が上昇し電着域でも活発な水素発生を生じるため、電着を防止することが可能である。しかし、pH を下げると中性塩電解から酸電解へ移行するため、脱スケール後の表面は、Fig. 4, Photo 1 で示した硫酸電解および硝酸電解の場合のごとく、美麗さが失われる。

5 実機への適用結果

ステンレス鋼帯における中性塩電解脱スケール法の特徴をふまえ、阪神製造所西宮工場の焼鈍酸洗設備へ中性塩電解脱スケール技術を適用した、また、高い脱スケール能力を維持するため、Fig. 14 に示す電解液フローシステムを新たに開発した。その結果、従来の

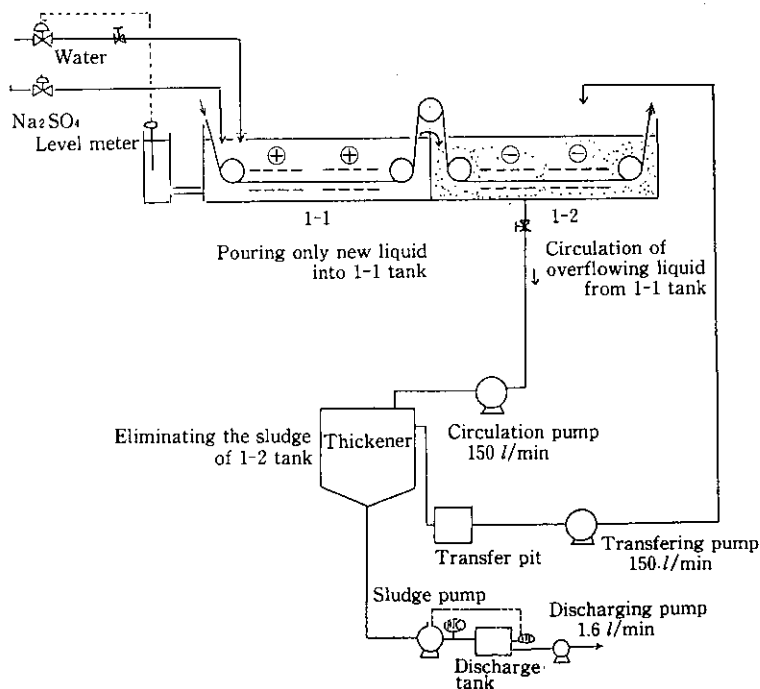


Fig. 14 Flow system of neutral electrolyte at Hanshin Works

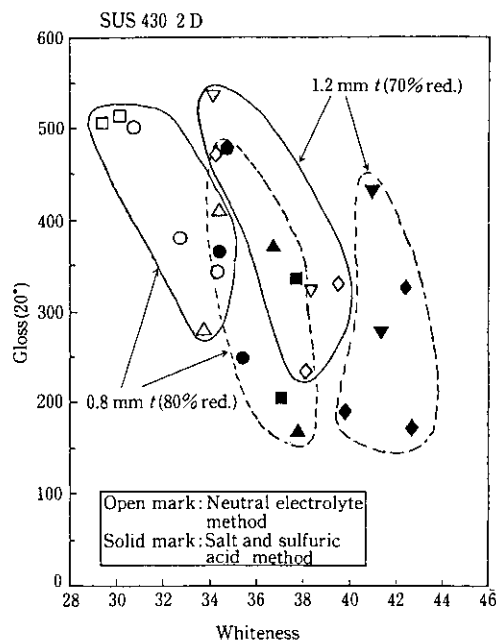


Fig. 15 Gloss and whiteness of SUS 430 after annealing and pickling treatment

ソルト処理法に替えて、中性塩電解法の工程で電解液中の金属イオンの制御と1回のマイナス・プラス電解を行い、脱スケールの効率向上を図り、SUS 430の脱スケールを安定して現在実施している。

また脱スケール表面に対しては、Fig. 15に示すごとく中性塩電

解脱スケール法の特徴が生かされ、従来法に比べて白色度が低く、高い光沢度の優れた表面性状が得られている。また、SUS 304についても中性塩電解に硝酸浸漬を追加した方法で安定した脱スケール化を達成した。

5 結 言

ステンレス鋼の仕上げ焼鈍酸洗工程での中性塩電解脱スケール挙動を明らかにするとともに、脱スケール性に優れた電解条件について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 中性塩電解法ではスケールの電気化学反応が脱スケール性を支配している。スケール表層のCr系酸化物は Cr^{6+} イオンとして溶解するが、下層のSiおよびNb系酸化物は電気化学的に安定なので除去できず表面に残留する。
- (2) プラス電解に引き続いてマイナス電解を行うとプラス電解で除去したスケールが再付着し脱スケール性が著しく低下する。しかし、マイナス・プラス電解を1回のみ行う場合は、優れた脱スケール性が得られる。
- (3) マイナス・プラス電解においても、長期間使用した電解液ではマイナス電解で脱スケール性を阻害する電着物が生じるため、電解液中の Cr^{6+} イオン濃度を5 g/l以下に管理する必要がある。
- (4) これらの知見をもとに、中性塩電解法において新たな電解液フローシステムを開発し、阪神製造所西宮工場におけるステンレス冷延鋼帯の仕上げ焼鈍酸洗工程に適用した。

参 考 文 献

- 1) Othmar Ruthner: 特公昭 38-12162
- 2) 志賀一法, 北島邦男: 日新製鋼技報, (1971) 25, 10-17
- 3) B. S. Covino, J. V. Scalera, and P. M. Fabis: "Pickling of Stainless—a review", Information Circular/US department of the Interior, Bureau of Mines, 8985
- 4) E. Braun: *Iron and Steel Engineer*, 57 (1980) 4, 79-81
- 5) 鉄鋼便覧 (第3版) III, (1980), 698-707
- 6) 秦 和宣, 山口輝男, 丹野和夫, 古谷保正: 日立評論, 58 (1976) 9, 7-12
- 7) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", (1974), [Pergamon Press]