

ステンレス冷延鋼帯用高速酸洗法および 酸洗液自動分析装置の開発*

川崎製鉄技報
25 (1993) 2, 98-104

Development of High-Speed Pickling Process for Cold-Rolled Stainless Steel Strip and an Automated Analyzer for Pickling Solution



大和田 哲

Satoshi Owada

エンジニアリング事業
部 鋼構造研究所建築
建材研究室 主任研究
員(課長補)**



安原 久雄

Hisao Yasuhara

技術研究本部 分析・
物性研究センター 主
任研究員(掛長)



柿原 節雄

Setsuo Kakiyama

千葉製鉄所 第2冷間
圧延技術室 主査(課
長)

要旨

自動車排気系部材等の用途に供されるフェライト系ステンレス鋼の高生産性製造工程を確立するために、普通鋼の連続焼鈍ライン(CAL)でのインライン酸洗プロセスを開発した。CALで焼鈍されたステンレス冷延鋼帯には Cr_2O_3 および FeCr_2O_4 からなる酸化皮膜が生じるが、この皮膜は硝酸に適量の塩酸を添加した硝塩酸中で電解する新電解酸洗法の適用によりきわめて短時間に完全脱スケールでき、しかも酸洗後の表面品質は従来工程材と遜色のないものが得られる。また、新酸洗法では電解液中の Cl^- 濃度を適量範囲に維持することが重要となることから、あらたに硝塩酸洗液系での Cl^- 、FeおよびCr濃度の分析法を確立するとともに自動分析装置を開発し、商用工程化を実現した。

Synopsis:

To establish a high-productive manufacturing process for ferritic stainless steels used in the automotive exhaust systems and so on, a new pickling process in the continuous annealing line (CAL), designed for producing plain carbon steel, was developed. The oxide film composed of Cr_2O_3 and FeCr_2O_4 is formed on the surface of the stainless steel strip annealed in the CAL. This oxide film can be completely descaled in a very short pickling period by the new electrolytic pickling in nitric acid (HNO_3) with an appropriate amount of hydrochloric acid (HCl). In addition, the surface quality of the steel strip produced by this method is as good as that produced by the conventional process. To keep good descalability for the new pickling method, the control for the Cl^- concentration of the electrolyte within an optimum range is important. Therefore, quantitative analyzing methods for Cl^- , Fe and Cr in HNO_3 -HCl acid were established, and the automated analyzer was also developed in order to apply the new method to the commercial production plant.

1 緒 言

近年、Type 409 鋼(11 Cr-Ti 系)や Type 436 鋼(17 Cr-1 Mo 系)のようなフェライト系ステンレス鋼が自動車排気系部材などの用途に幅広く適用されつつある。これらの用途においては、鋼に要求される性能は主として耐食性、加工性、耐酸化性あるいは高温強度であり、他の用途で求められる高光沢で美しい表面は必ずしも必要とはされない。

一般にステンレス鋼冷延鋼帯は平滑で、高光沢な表面を得るためにロール径の小さいゼンジミアミルで冷間圧延を行った後、燃焼性雰囲気中焼鈍-酸洗工程あるいは光輝焼鈍工程により No.2 D, 2 B 製品あるいは BA 製品など表面の美しい製品に仕上げられる。しかしながら、前述のような機能材用途にあつては、従来工程での表面品質は過剰なものであり、むしろ大量生産プロセスによる高効率な製造工程の確立が製品の競争力を持つ上で最も重要なこととなる。

このような観点から、当社では大径ロールを装備したタンデムミ

ルを用いたフェライト系ステンレス鋼帯の冷間圧延プロセスを既に確立したが¹⁾、さらに生産性を向上させるために冷延鋼帯の高速焼鈍-酸洗プロセスの確立が求められていた。

本研究はこのような要請に応えられる製造技術の開発を目的としたもので、普通鋼製造設備でのステンレス鋼冷延鋼帯の製造工程を確立する上で最大の課題であった連続焼鈍ライン(CAL)内酸洗法ならびに酸洗液分析手法と自動分析装置を開発したので報告する。

2 ステンレス鋼に生成する酸化皮膜

普通鋼の連続焼鈍ライン(CAL)は数 100 m/min の通板速度を有する高効率な設備である。通常、CAL の炉内雰囲気は数%の H_2 を含む N_2 からなる弱還元性雰囲気である。このような焼鈍雰囲気では普通鋼は酸化されないが、Cr を多く含むステンレス鋼では酸化は避けられず、酸化皮膜が生成する条件となる²⁾。

Photo 1 に CAL 雰囲気中で焼鈍された Type 409 鋼に生成した酸化皮膜の SEM 観察例を示す。酸化皮膜の厚さは焼鈍温度や雰囲気中の露点に依存して変化するが、通常のガス燃焼雰囲気中での生成皮膜に比べ薄い。

* 平成 5 年 2 月 1 日原稿受付

** 前鉄鋼研究所 薄板研究部ステンレス鋼研究室 主任研究員

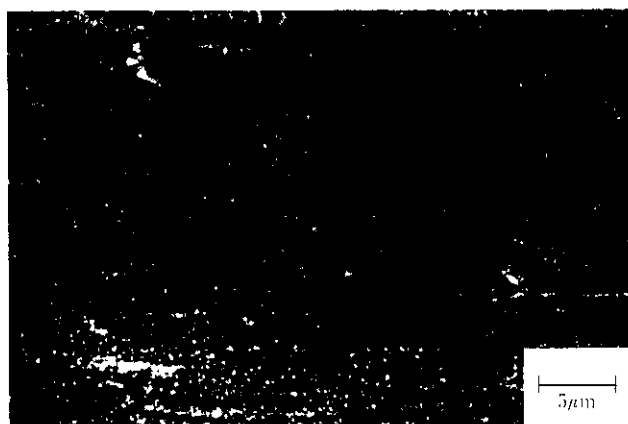


Photo 1 SEM image of oxide film formed on type 409 steel annealed in CAL atmosphere

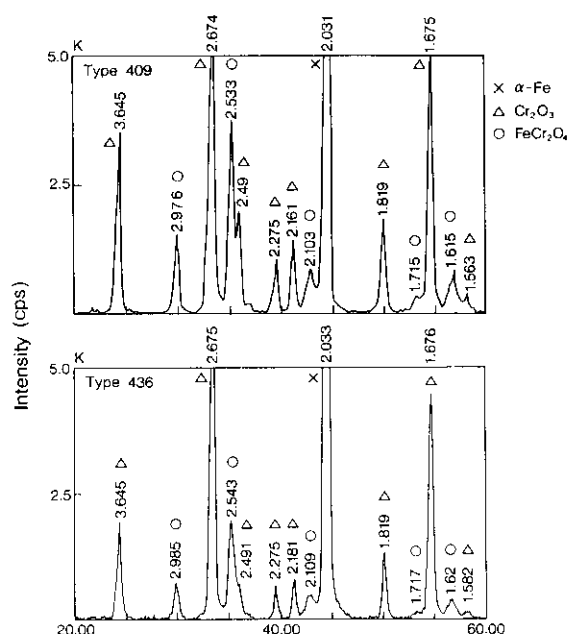


Fig. 1 Results of X-ray diffraction measurement of scale on type 409 and type 436 steels annealed in CAL atmosphere

Fig. 1 に Type 409 鋼および Type 436 鋼の CAL 焼鈍材に生じた酸化皮膜の X 線回折結果を示す。両鋼に生成する酸化皮膜の組成はほぼ同じで、コランダム型の Cr_2O_3 が主体でさらにスピネル型の FeCr_2O_4 を含む構造からなる。これらの皮膜組成は熱力学的にその生成が予想されるものと一致し^{2,3)}、酸素分圧の高いガス燃焼雰囲気中で焼鈍された場合の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および Cr_2O_3 からなる組成²⁾とは異なる。

ところで、酸化皮膜の生じた鋼板では耐食性の低下やプレスフォーミング時のダイス寿命の低下などをまねき有害であることから、焼鈍時に生成した皮膜を除去する必要がある。

そこで、CAL での高速生産性を損なうことのないインライン脱スケール技術を開発すべく、新しい酸洗法の検討を行った。

3 酸洗法の予備検討

CAL 内酸洗に際しては、通板鋼種の大部分を占める普通鋼に悪影響を及ぼさないために強酸酸洗槽の設置は好ましくなく、また、既存設備の活用と酸洗槽のスペースを最小に抑えることが求められた。これらの点をもとに、浸漬法と電解法の両面から適用の可能性を検討した結果、溶解を促進し得る電解法のみが適用可能であると判断し、以下の 4 項目を新電解酸洗法開発の基本方針とした。

- (1) 高速脱スケール処理が可能なこと (目標: 数秒以内)。
- (2) 酸洗液組成はできるだけシンプルなものとし、管理が容易であること。
- (3) 操業および設備面での安全性が高く、保守が容易であること。
- (4) 脱スケールコストが低いこと。

短時間の電解で脱スケールを完了するには十分に高い電流効率を得られることが不可欠であり、また、電解時に不動態化処理可能であることも望まれる。この点から、電解液としては硝酸がもっとも適しており、硫酸あるいは硫酸ナトリウムなど他の電解液は電流効率が低く、あるいはまた、不動態化能が不十分であった。

次に、脱スケール性促進の点から硝酸を基本電解液とする系での各種化学種の添加効果を検討した。その結果の一部を Table 1 に示す。適量のハロゲンを硝酸に添加することにより脱スケール能力を飛躍的に向上できた。しかしながら、Table 2 にまとめたようにふっ化物の添加は製品の品質や製造性で劣る。以上の結果から、新酸洗法では硝酸一塩化物系を基本とし、扱い易い硝酸一塩酸 (硝塩酸) の系を適用酸洗液とした。

Table 1 Effect of several additives in HNO_3 acid on descaling efficiency^{a)}

Electrolyte (amount of additive)		Descal
$\text{HNO}_3 + \text{Cl}^-$	(Cl^- : 4g/l)	Complete
$\text{HNO}_3 + \text{F}^-$	(F^- : 40g/l)	Complete
$\text{HNO}_3 + \text{FeF}_6^{3-}$	(FeF_6^{3-} : 45g/l)	Incomplete
$\text{HNO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$	(SO_4^{2-} : 48g/l)	Incomplete

^{a)} Electrolysis condition: HNO_3 150 g/l, $20 \pm 1 \text{ A/dm}^2$, $60 \pm 2^\circ\text{C}$, 3.0 s

Table 2 Comparison of Cl^- and F^- additives

Electrolyte	$\text{HNO}_3 + \text{Cl}^-$	$\text{HNO}_3 + \text{F}^-$
Surface quality of descaled steel	smooth	rough
Corrosion resistance of descaled steel	good	slightly poor
Durability of electrode	long	short
Cost of chemicals	low	high
Handling of acid	easy	troublesome

4 硝塩酸電解酸洗での脱スケール性に及ぼす酸洗条件の影響

ステンレス鋼の CAL 焼鈍時の酸化皮膜を最も効率よく、短時間で除去できる適正な硝塩酸組成および電解条件の検討を行った。

4.1 酸洗液組成

Fig. 2 に, Type 409 鋼焼鈍材を短時間電解した場合の脱スケール性に及ぼす硝酸および塩酸濃度の影響を示す。数秒以内の電解で脱スケールを完了するには, 適正な範囲に硝酸, 塩酸のそれぞれを限定することが必要である。この組成範囲から高, 低いずれにはずれても, 脱スケールに要する電解時間が長くなる。特に, 塩酸濃度の影響は大きく, 適量に維持することが重要である。この結果から, 脱スケール性が良好な硝塩酸組成は硝酸 100~200 g/l, 塩酸 2~7 g/l といえる。

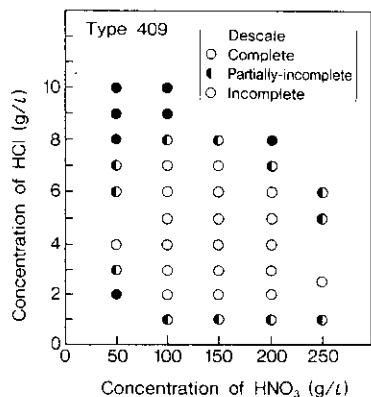


Fig. 2 Appropriate range of concentration of HNO₃ and HCl for electrolytic descaling (Electrolysis condition: 25 ± 1 A/dm², 55 ± 2°C, 3.0~4.0 s)

4.2 電解条件

適正な酸洗液組成における, 電解電流密度および酸洗液温度と脱スケール完了までの必要電解時間との関係を Fig. 3 および 4⁵⁾ に示す。必要電解時間は電流密度の増大につれて短縮されるが, 30 A/dm²を超えるとほぼ飽和し, その効果は小さい。一方, 40°C~65°Cの範囲で酸洗液温度が上昇するにつれて必要電解時間は短くなるが, 60°C以上では脱スケール完了時間の著しい短縮は認められない。これらの結果から, 脱スケール性が良好な電解条件は電解電流密度 20~30 A/dm², 酸洗液温度 50~60°Cとなる。

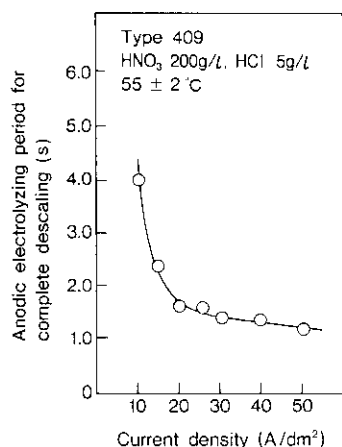


Fig. 3 Effect of current density on descaling efficiency⁵⁾

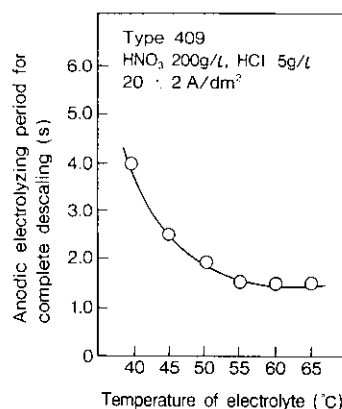


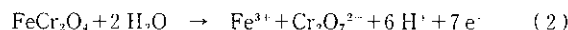
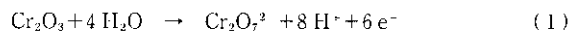
Fig. 4 Effect of temperature of electrolyte on descaling efficiency⁵⁾

5 硝塩酸電解酸洗における脱スケール機構の考察

Photo 2 に示すように, 本酸洗液中に浸漬したままでは長時間においても脱スケールは進まず, 電解を施すことで初めて短時間でのスケール除去が可能となる。陽極性での電解時の銅の電位は電解電流密度 20~25 A/dm²においては 1.4~1.5 V vs NHE (標準水素電極基準) となることから, Fig. 5 に示す Pourbaix ダイアグラム⁶⁾を勘案すると脱スケール時には, 硝酸中で以下の陽極での電極反応が生じると考えられる。

(陽極反応)

- ・スケールの溶解⁷⁾



- ・素地の溶解

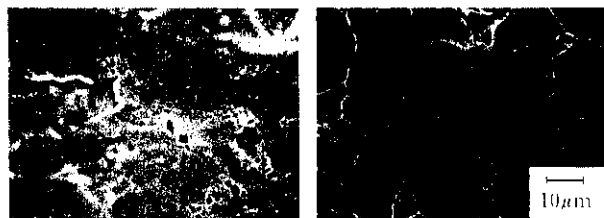


- ・O₂発生



また, Fig. 5 から高電流密度では O₂発生反応が優先的に生じる電位域となる結果, (1), (2)式の反応効率が低下するものと考えられる。

一方, 陰極性での電解時の銅の電位は同じく電解電流密度 20~25 A/dm²において -0.9~-1.0 V vs NHE となるとともに, 酸洗液中に溶解した Cr はそのほとんどが Cr³⁺で存在することから, 陰極での反応として以下の反応が考えられる。



(A) Without electrolysis (immersion period, 60s)

(B) With electrolysis (anodic electrolyzing period, 1.6 s; anodic current density, 20 A/dm²)

Photo 2 SEM image of type 409 steel annealed in CAL atmosphere after immersion in HNO₃-HCl acid with and without electrolysis

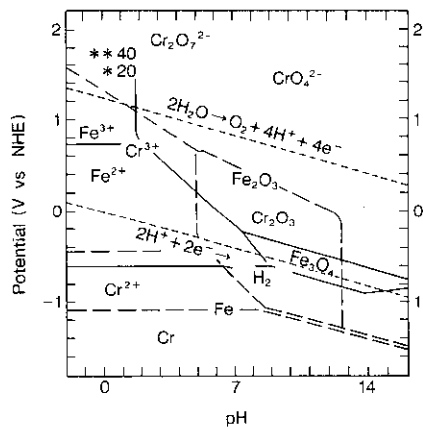


Fig. 5 Potential-pH diagram of Fe-Cr-H₂O system⁹⁾ (*20 and **40 show the potentials of steels subjected to electrolyzing with current density 20 and 40 A/dm² respectively)

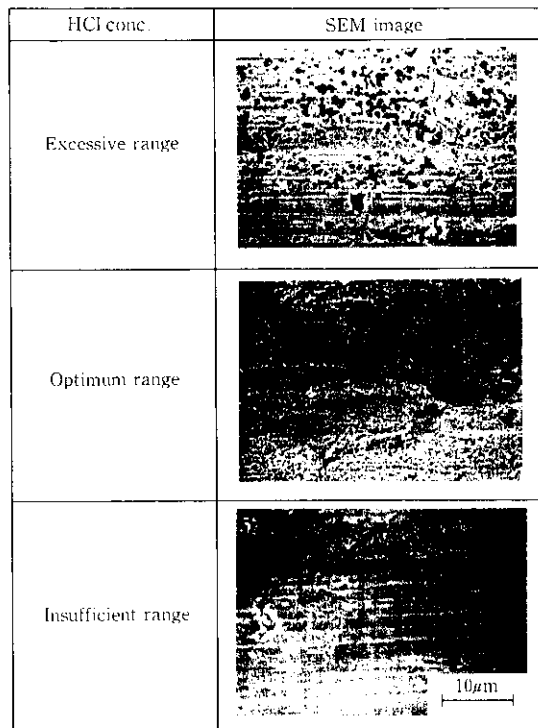


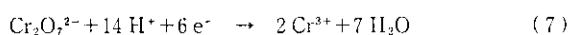
Photo 3 Appearance of scale layers in the initial stage of electrolysis (Electrolysis condition: HNO₃ 200g/L, 20±1A/dm², 60±2°C)⁹⁾

〔陰極反応〕

・ H₂発生



・ Cr³⁺の還元



ところで、前述のように本電解酸洗系では硝酸に適量 Cl を添加することで格段の脱スケール促進効果を発揮する。この作用について Cl 添加量との関係からさらに検討した。

Photo 3に電解開始直後の Type 409 鋼 CAL 焼鈍材の酸化皮膜の表面状況を示す。Cl 濃度が適正な範囲にある場合には鋼表面全面にわたって均一に微細なピット状侵食が生じる。これに反して Cl 濃

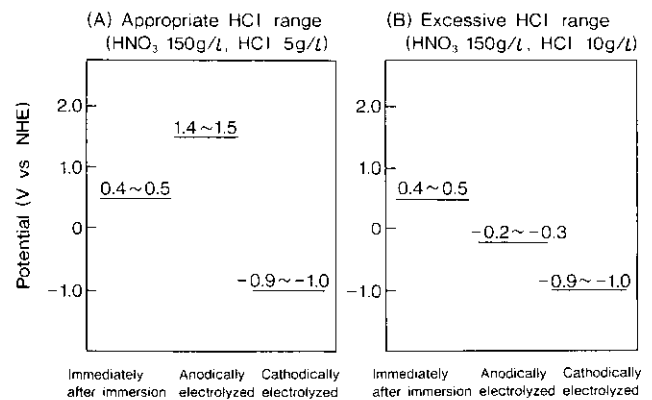


Fig. 6 Behavior of potential of type 409 steel electrolyzed in HNO₃-HCl acid (Electrolysis condition: 20±1A/dm², 60±2°C)

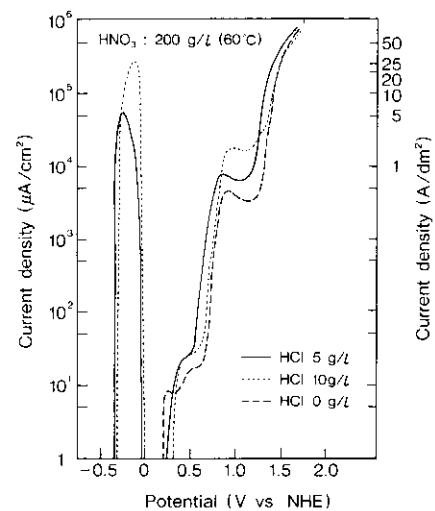


Fig. 7 Effect of HCl concentration on anodic polarization curve of type 409 steel in HNO₃ solution

度が過剰な際には粗くかつ深いピット状侵食が偏在して生じ、溶解はピットをより深くする方向で進行する。また一方、Cl 濃度が不十分な場合にはピット状侵食は生じない。これらの結果から適量の Cl (塩酸) による鋼帯表面での微細なピット状侵食作用が硝酸中での電解時の酸化皮膜の溶解を促進することがわかる。

そこで、本電解系での鋼の電位の変化挙動および陽分極挙動から Cl の侵食作用の違いを電気化学的に考察した。鋼素地の分極挙動は酸化皮膜のそれと同一とは言えないが、Cl がピット状侵食作用に及ぼす影響を定性的に検討する上では有用と考えた。**Fig. 6**に Cl 適正濃度および Cl 過剰濃度の場合の鋼の電位の変化を示す。前述のように Cl 濃度が適正な条件では、陽極性での電解時の電位は 1.4 ~ 1.5 V vs NHE となるのに対し、Cl 過剰濃度の場合には -0.2 ~ -0.3 V vs NHE と低い電位になる。一方、**Fig. 7**に示した陽分極曲線を見ると、硝酸中での Cl 濃度が増すにつれて -0.2 ~ -0.3 V vs NHE 付近にピークをもつ活性溶解態が現れ、かつそのピーク電流密度は増大し、酸洗液中の Cl が過剰な場合でその電流密度は 30 A/dm²以上となる。これらの挙動から、Cl 濃度が適正あるいは不十分な領域においては、陽極性での電解時に過不動態域での鋼の溶解が進行するのに対し、Cl が過剰な領域では活性溶解域での溶解が進むことがわかる。これらの電解挙動の違いにより、前者では (1)、(2) 式に示す酸化皮膜の溶解が進むのに対し、後者では素地の溶解

が進む結果、粗いピット状侵食の成長が進行し皮膜の溶解が進行しないものと考えられる。

6 酸洗液分析手法と自動分析装置の開発

前述したように本酸洗法では、スケールを効率よく除去するために Cl 濃度を適正範囲に管理する必要がある。また、酸の補充、あるいは酸洗液交換の判断を的確に行うためには、酸洗液中の酸濃度および金属イオン (Fe, Cr) 濃度を迅速かつ正確に把握しなければならない。そこで、ラインでの自動分析への適用が容易な酸洗液分析法を検討した。分析に用いた装置を Table 3 に示す。

Table 3 Analytical equipments

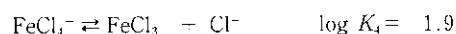
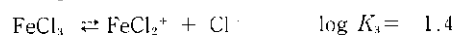
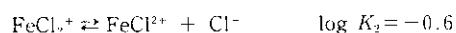
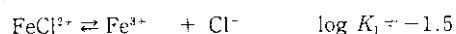
Automatic titrator	Kyoto Electronics AT-118
pH electrode	TOA Electronics GST-155C
Platinum electrode	TOA Electronics HP-105
Reference electrode	Kyoto Electronics R-111
	Orion No.90-02
Cl electrode	Orion No.94-17

6.1 Cl 分析法

Cl 分析法としては、硝酸銀滴定法、イオンクロマトグラフィーなどが用いられるが、後者は溶離液にアルカリを用いており、前処理で試料中の金属イオンを除去する必要があることから、硝酸銀水溶液による沈澱滴定を用いることにした。

ラボ実験で酸洗液濃度と脱スケール性の関係を調査した結果、脱スケール性の良好な酸洗液中の Cl 濃度範囲は Fe 濃度によって変化し、Fe 濃度が上昇すると脱スケール性の良好な Cl 濃度範囲は高濃度側へ移行することがわかった。これは Fe と錯体を形成する Cl イオンが増加するためと考えられる。しかも硝酸濃度によっても脱スケール性の最適 Cl 濃度範囲が変化することから、遊離 Cl 濃度の管理が重要と考えられる。

硝酸酸洗液中では、遊離 Cl 濃度に関与する成分は、下式に示す平衡関係にあると考えられる (液温 25℃ のとき)⁹⁾。



平衡定数は温度や酸濃度等の影響を受けて変化するが、溶液中の全 Cl、遊離酸、および Fe 濃度が既知であれば、錯体の平衡関係から遊離 Cl 濃度を計算で求めることができる。そこで、合成液を 10 倍に希釈した溶液について、平衡定数による計算値と Cl 電極による分析値を比較した。結果を Table 4 に示す。この結果から、10 倍希釈液に関しては、両者の値は良く一致し、計算値が妥当であることが確認された。

この遊離 Cl 濃度計算法が酸洗液原液に適用できるかを確認するため、ラボ実験における遊離 Cl の計算値と脱スケール性の関係を調べた。結果を Fig. 8 に示す。脱スケール性の良好な遊離 Cl 濃度の範囲は、Fe 濃度が低い場合は広範囲にわたっているが、遊離 Cl 濃度を管理すれば、Fe 濃度に関係なく脱スケール性が良好であることがわかる。このように平衡定数による遊離 Cl 濃度計算値は、脱スケール性の良否の指標として適用可能と考えられることから、遊離 Cl 濃度は計算により求めることにした。

Table 4 Comparison of concentration of free Cl between calculated values and measured values with Cl electrode (mol/l)

Added value			Calculated value	Measured value
HCl	HNO ₃	Fe ^a		
0.020	0.25	0.02	0.0173	0.0175
		0.05	0.0149	0.0159
		0.10	0.0128	0.0131
	0.30	0.02	0.0175	0.0181
		0.05	0.0152	0.0156
		0.10	0.0131	0.0134
	0.35	0.02	0.0177	0.0175
		0.05	0.0155	0.0156
		0.10	0.0134	0.0139
0.010	0.30	0.02	0.0088	0.0091
		0.05	0.0076	0.0080
		0.10	0.0066	0.0067

^a Added as Fe (NO₃)₃.

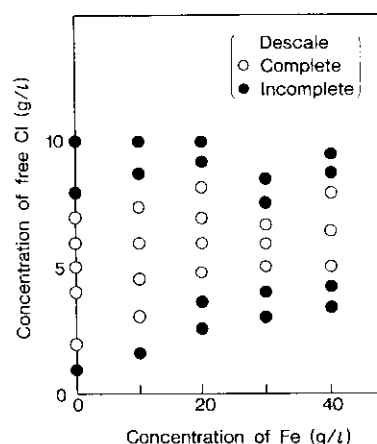


Fig. 8 Appropriate range of concentration of free Cl and Fe for electrolytic descaling

以下、遊離 Cl の計算および酸洗液の管理に必要な、遊離酸、金属イオン (Fe, Cr) の分析法について検討した。

6.2 遊離酸および Fe, Cr 分析法

遊離酸分析法として用いる中和滴定において、アルカリ添加時に共存する金属イオンも水酸イオンと反応することに着目し、遊離酸と金属イオンの同時分析を検討した。硝酸酸洗液中では、Fe は 3 価で存在するが、Fe (III) イオンは pH 2~3 で加水分解し、アルカリ滴定の場合、遊離酸の滴定終点と区別できない。一方、Fe (II) イオンは pH 7~8 で加水分解するため、あらかじめ Fe を 2 価に還元し、遊離酸の滴定終点と分離すれば、遊離酸と Fe を同時に分析できる。さらに、酸洗液中に存在する Cr のアルカリ滴定終点は pH 5~6 で、酸および Fe のそれと異なることから、3 成分連続滴定が可能である。

しかし、この方法は溶液温度の影響を受け、液温が低下すると、Cr 分析値が高くなる傾向がみられた。これは、液温が低いと Cr と水酸イオンの反応速度が遅くなり、アルカリが過剰に入ってから Cr の当量点が検出されるため、Cr の分析値が高くなるためと考えられる。

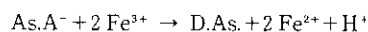
そこで、アルカリ滴定は酸分析のみに適用し、中和滴定の前に Fe

を還元する必要がある。このときの還元剤の添加量から Fe を分析し、同時に Fe を還元して中和滴定で遊離酸を分析することを試みた。Fe の還元剤としては、チオ硫酸ナトリウムを用いた例が報告されている⁹⁾が、より還元反応速度が速く、酸と反応することなく、しかもブランク値の低いアスコルビン酸ナトリウムを使用することにした。本法によれば、一台の滴定装置で Fe と遊離酸を連続分析することが可能である。

次に Cr 分析について述べる。前述したように、本酸洗液中ではスケール、素地からの溶解時に Cr は 6 価で溶出するが、酸洗液中では Cr は 3 価の状態が存在する。したがって、Cr 分析法として用いられるジフェニルカルバジド吸光度法、過マンガン酸カリウム滴定法等¹⁰⁾の分析方法では Cr を 6 価に酸化しなければならない。そこで、Cr (III) 自身が溶液中で有色錯体を形成していることに着目し、試料を希釈して直接吸光度法(波長 575 nm)で分析することにした。

6.3 分析結果

酸洗液中成分の定量結果を Table 5 に示す。還元剤にアスコルビン酸ナトリウムを用いた場合、Fe (III) の還元時に、下式の反応により、H⁺が生成する¹¹⁾ため、遊離酸濃度は Fe 濃度で補正した。



As.A⁻: アスコルビン酸イオン

D.As.: 酸化型アスコルビン酸

本法による遊離酸分析値は、ふっ化カリウムによる Fe マスクー中和滴定法¹²⁾の分析結果と良く一致した。一方、本法は Fe および遊離酸を連続分析でき、ライン分析への対応が容易であるという特徴がある。

また、Fe, Cr の分析値は原子吸光分析法による分析値と良く一致している。分析精度もいずれも変動係数 1% 以下と良好であった。

Table 5 Analytical results for free acid, Fe, and Cr in electrolyte (mol/l, $n=5$)

		Free acid	Fe	Cr
Sample A	Certified*	2.74	0.12	0.015
	$\bar{X}$	2.722	0.126	0.016
	σ	0.020	0.001	0
	CV	0.74%	0.61%	0%
Sample B	Certified*	2.28	0.55	0.037
	$\bar{X}$	2.290	0.557	0.041
	σ	0.018	0.004	0
	CV	0.80%	0.66%	0%

*Certified value

Free acid: Obtained by neutralization titration method with masking Fe

Fe, Cr: Obtained by atomic absorption spectrometry

6.4 自動分析装置の概要

確立した分析法のフローを Fig. 9 に示す。試料を一定量分取後、アスコルビン酸ナトリウムで Fe を酸化還元滴定で定量し、同時に Fe を 2 価に還元する。その後、連続して中和滴定で遊離酸、硝酸銀滴定で全 Cl を分析し、分析操作の簡素化を図った。遊離 Cl は、Fe、遊離酸、および全 Cl 分析値から計算で求める。Cr は、試料を希釈し、吸光度法(波長 575 nm)により測定する。

以上の考え方で、オフライン自動分析装置を作製した。概要を

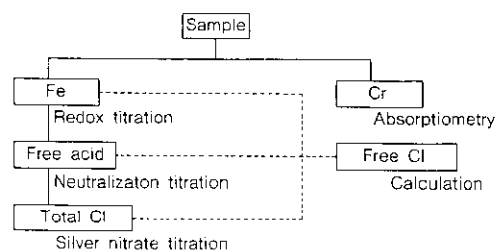


Fig. 9 Analytical methods

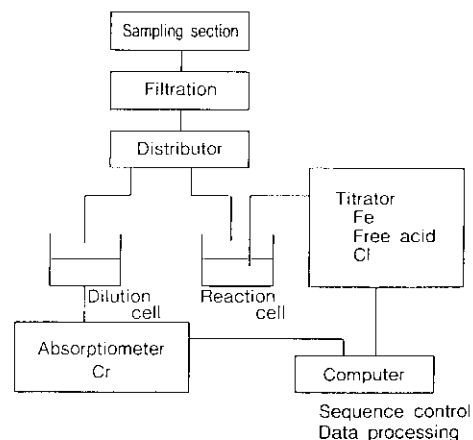


Fig. 10 Scheme of automatic analyzer system

Fig. 10 に示す。サンプリング部に導入された試料は、ポンプで吸引され、フィルターでろ過してスラッジを除去後、分注器で反応槽(滴定用)と希釈槽(吸光度測定用)にそれぞれ一定量分取される。反応槽に分取された試料は自動滴定装置により、Fig. 9 のフローにしたがい、Fe、遊離酸、Cl の順に分析される。これとは別に希釈槽に分取された試料は一定倍率に希釈後、吸光度を測定し、Cr が分析される。サンプリング部への試料セット後から分析結果の出力までの一連のシーケンス制御、およびデータ処理はコンピュータが管理している。

7 製品の表面品質

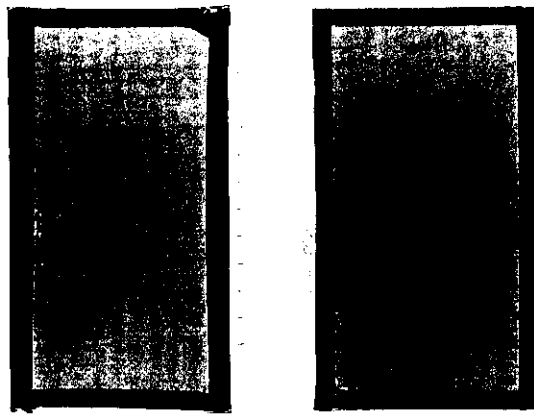
本電解酸洗プロセスは、既に商用生産ラインに適用され、そこで製造された Type 409、Type 436 等の製品は主として自動車排気系部材用素材として実用されている。本工程製品は、従来の溶融塩法^{13,14)}あるいは中性塩電解法^{15,16)}を用いて製造された製品に比し、Photo 4 に示すように表面粗度がやや大きく光沢の低いものの、



Developed method
(HNO₃-HCl)

Conventional method
(Na₂SO₄-H₂SO₄-HNO₃)

Photo 4 Surface view of descaled type 409 steel (SEM image)



Developed method
(HNO₃-HCl)

Conventional method
(Na₂SO₄-H₂SO₄-HNO₃)

Photo 5 External appearance of descaled type 409 steel after salt spray test (24 h)

Photo 5 に示すように耐食性は従来材と同等で、機能材として何ら遜色はない。各ユーザーにおいても本工程製品は高い評価を戴いている。

8 結言

フェライト系ステンレス鋼冷延鋼帯の生産性と品質を同時に改善できる新しい高速焼鈍-酸洗プロセスの検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 普通鋼の製造設備である連続焼鈍ライン (CAL) を用いた弱還元性雰囲気下での焼鈍工程と、それに引続いたインラインでの電解酸洗工程からなる高速焼鈍-酸洗技術を開発した。特に、電解酸洗法は硝酸 (硝酸-塩酸) 1 液系のシンプルな系からなり、操業安定性とコストパフォーマンスに優れる。
- (2) 硝酸への適量の Cl 添加により脱スケール時間は大幅に短縮化でき、わずか数秒間で脱スケール可能である。
- (3) 滴定法および吸光度法による硝酸系酸洗液中の遊離酸、Fe、Cr 濃度の分析法、および錯体の平衡関係から遊離塩素イオン濃度を計算で求める方法を確認した。さらに、自動分析装置を開発し、適正酸洗液管理を可能とした。
- (4) 本プロセスによる製品の表面品質は従来プロセスによる製品と同等である。
- (5) 本 CAL インライン酸洗プロセスは Type 409, Type 430 および Type 436 等のフェライト系ステンレス鋼に適用可能であり、当社千葉製鉄所で実用化され、自動車排気系部材等に使用されるステンレス鋼冷延鋼帯の製造に寄与している。

参 考 文 献

- 1) M. Kobayashi, T. Kawasaki, Y. Mihara, H. Sato, M. Takada, and F. Yanagishima: "Characteristics of Stainless Steel for Automotive Exhaust System and Its Production by Tandem Cold Rolling Mill", *Kawasaki Steel Technical Report*, 19(1988), 63
- 2) 山崎恒友: 表面科学, 9(1988) 9, 46
- 3) 安原英子, 川崎龍夫, 井苑爾, 鈴木重治: 熱処理, 25(1988) 6, 49
- 4) 鹿田順生, 菊池薫: 精密機械, 50(1984) 6, 37
- 5) S. Owada, E. Yasuhara, O. Hashimoto, T. Kawasaki, and K. I.: "A New Electrolytic Descaling in HNO₃-HCl Acid for Development of Functional Stainless Steels", *Proceedings of International Conference on Stainless Steels, ISIJ, Chiba*, (1991), 937
- 6) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", (1966), [Pergamon Press, Oxford]
- 7) 古谷保正, 丹野和夫: 電気化学, 45(1977) 4, 252
- 8) The Chemical Society: "Stability Constants of Metal-Ion Complexes Special Publication, No.17", (1964)
- 9) 片桐秀明, 増田清隆, 増野登彦: 計装, 29(1986), 13
- 10) JIS G-1217: 「鉄及び鋼中のクロム定量方法」, (1981)
- 11) 荒川信彦, 大塚恵, 倉田忠男: ビタミン, 56(1982), 255
- 12) リンパブリック社: 私信
- 13) ジェドウィン: 「金属表面からのスケールの除去」, (1964), [日ソ通信社]
- 14) R. H. Shoemaker: *Wire Journal*, July (1974), 60
- 15) Othmar Ruthner: 特公昭 38-12162
- 16) 秦 和宣, 山口輝雄, 丹野和夫, 古谷保正: 日立評論, 58 (1976) 9, 7