研 究

電解ピッキングの研究

—塩化ナトリウム水溶液中における電解反応
による焼成スケールの除去機構について—

鹿 田 順 生* 伊 東 祐 光*

Study on Electrochemical Pickling

—On Removal Mechanism of Oxide Scale formed at High
Temperature by Electrochemical Reaction in sodium
Chloride Solution —

by Nobuo SHIKATA & Sukemitsu ITO

The removal mechanism of the oxide scale by electrolytic reaction in sodium chloride solution, was investigated electrochemically. The scale was produced on an electrolytic iron in the air at high temperature (500°C—900°C). Two kinds of electrolytes were used; 100g/l sodium chloride solution and a mixed solution consisting of 10 wt% hydrochloric acid, 25 wt% sulfuric acid and 85 wt% phosphoric acid. The mixed solution, which is characteristic in that the scale dissolved at room temperature but the matrix iron scarcely does, was used in comparison with the removal mechanism in sodium chloride solution. The main results are as follows.

In the case of mixed electrolyte:

1. Cathodic reduction affects the scale removal rate.
2. The rest potential-time curve is useful to know the completion of the scale removal by electrochemical pickling.

In the case of sodium chloride solution;

1. The scale is not removed by anodic dissolution only when no defect exists in the scale layer.
2. As the cathodic reduction proceeds, the amount of magnetite (Fe_3O_4)

* 機械技術研究所

decrease but that of wüstite (FeO) does not change. After sufficient reduction (-2.0 V vs SCE), the magnetite change into intermediate substance which could not be identified by X-ray diffraction. The intermediate substance is removed easily by anodic dissolution.

3. The pores and cracks produced by cathodic reduction grow during anodic dissolution. As a result, iron dissolution at the matrix iron-wüstite interface occurs and the scale layer is removed.

1. 緒 言

熱間圧延によって鋼板を製造するさい、その表面に多量のスケールが生成する。このスケールは、冷間圧延作業に支障をきたす。この除去方法には大別して、酸洗方式と機械的なショットブラスト方式とがある。一般には硫酸、塩酸を用いる酸洗方式が多く採用されている。この酸洗廃液および水洗廃液が多量に排出されると環境汚染の原因となり、完全な廃酸回収装置が必要である。

この問題に対処するため、酸を使用しない、中性溶液中における電解反応によるスケール除去方法が考案された¹⁾。更に、最近高効率なスケール除去方法として、アノード溶解のみで除去するよりも、まずカソード還元を行った後、アノード溶解を行った方がはるかにすぐれた結果が得られている（特許出願中）。スケールの酸洗機構については、かなりよく知られているが²⁾、中性溶液中におけるこのようなスケール除去方法の除去機構についてはほとんど知られていない。

本報告では、熱延スケールよりも欠陥が少く、かなりの厚さのスケール層をもった焼成スケール試験片を作り、中性溶液中におけるその還元・溶解挙動を電気化学的に調べた。この焼成スケール層の溶解挙動を調べたのは、電解反応による熱延スケールの除去機構を解明するための手がかりを得るためである。

2 実 験 方 法

一般的に熱延スケールは、予備処理として、スケールブレーカによって曲げ加工を行い、スケールに亀裂を入れ、酸との接触をよくしている。中性溶液中で電解反応によるスケールの還元・溶解挙動を調べる場合、電解液が亀裂に侵入し、地鉄との反応を優先する。それ故、スケール層の挙動を検討する場合、熱延スケールは好ましくない。そこで、実験には、スケール層に欠陥が少く、かなりの厚さに生成できる焼成スケールを用いた。

2.1 試験片の作製

焼成スケール作製のための素材として電解鉄を用いた。表 1 に示す組成をもつ電解鉄(10×10 mm, 厚さ 3 mm)を 180 番エメリー紙で研摩後, 脱脂, 洗浄し, 500~900℃に保持したシリコニット炉中に 10~60 min 保持後空冷した。雰囲気は大気中である。今回の実験は主に, 酸化温度 800℃, 酸化時間 10 min の条件で, 約 60 μ の厚さの焼成スケールを有する試験の一面を測定に用いた。

表 1 電 解 鉄 の 化 学 成 分

	C	Si	P	S
	0.09	0.02	0.09	0.002
%	{	{	{	{
	0.02	0.01	0.03	0.009

2.2 測 定 方 法

使用した電解液は, 10 wt%塩酸, 25 wt%硫酸, 85 wt% 磷酸を 15 : 5 : 2 の比に混ぜた混合液と 100 g/l 塩化ナトリウム水溶液である。前者は, 総てのスケールを室温で溶かし, 鉄素地はほとんど侵かさないという利点を有し³⁾, 塩化ナトリウム水溶液中における焼成スケールの還元・溶解挙動と比較するために用いた。

図 1 に測定回路を示す。ポテンショスタットの W, R, C 端子は試験片, 照合電極, 対極の接続端子で, 試験片の電極電位の測定はインピーダンス変換器を前置させ, 高感度 2 ペン記録計に接続し, 電流と同時に記録した。

混合電解液の場合, 焼成スケールを有する試験片表面の自然電位の経時変化を記録計に記録させた。分極測定は次のように行った。まず 500 cc 電解ビンに電解液を入れ, 恒温そう中に保持した。試験片と対極の間かくは約 10 mm, ガラス管製のルギン毛細管を試験片露出面 (0.25 cm²) に近接するように対極との間に位置させた。測定は自然電位から貴または卑な方向へ手動にて 100 mV/min の速度で移動して行った。

電解液温度は 20℃一定とし, 雰囲気は空気開放もしくは窒素脱気を行った。脱気の場合は測定前, 1 時間以上窒素で脱気を行い, バブリングを続けながら測定を行った。

電解液中の 2 価鉄イオンの溶出は 0-フェナントロリン溶液, 3 価鉄イオンの溶出は赤血塩溶液の滴下によって確かめた。

スケール層の結晶成分の同定には X 線回折装置を用いた。Cr-K α 線 (V フィルター)

図 1 測 定 回 路

を用い、記録紙送りは $3^\circ/\text{min}$ である。

スケール層表面および断面の観察は、走査型電子顕微鏡および金属顕微鏡を用いた。

3. 実験結果

焼成スケールは電解鉄素地上に、かなりち密で均一に生成し、顕微鏡断面の写真では2層のスケール(内層から FeO , Fe_3O_4)のみ観察されるが(図4参照)、結晶成分をX線回折装置で同定すると、 FeO , Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の典型的な3層スケールから構成されている(図7参照)。

3.1 混合液中における焼成スケールの還元溶解挙動

800°C で10 min 高温酸化した焼成スケールを有する試験片表面の自然電位の経時変化を図2に示す。

-510 mV (SCE) は電解鉄素地の自然電位で、スケール除去後の電位を示す。焼成スケール表面の自然電位は混合液中に浸漬後、80 min 経過しても約 $+200\text{ mV (SCE)}$ である。しかし、 -1.0 V (SCE) で60 sec カソード還元すると、自然電位は30 min 後に卑な方向へ移動し、38 min 後には電解鉄素地の値を示す。カソード還元時間が増すなど、電解鉄素地への到達時間は短くなる。

図3は各種酸化温度で生成した焼成スケールの混合液中におけるカソード還元時間と電解鉄電位到達時間の関係を示す。

酸化温度が 700°C までの焼成スケールは、最高12 min 間混合液中への浸漬でスケールは除去される。カソード還元すると、スケール除去速度は増加する。酸化温度が 800°C 以上の焼成スケールは、図2に示したようにカソード還元しないとスケールは除去されない。

図4は、図2に示した -1.0 V (SCE) で60 sec カソード還元後の自然電位の経時変化曲線の各点における試料断面の顕微鏡写真で、(a)は 800°C で10 min 高温酸化後の焼成スケール、(b)は -1.0

図2 混合液浸漬時の自然電位—時間曲線
電解液： $10\text{wt}\% \text{HCl} + 25\text{wt}\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 85\text{wt}\% \text{H}_3\text{PO}_4$, 20°C

図3 各種焼成スケールのカソード還元時間と地鉄電位到達時間の関係

電解液： $10\text{wt}\% \text{HCl} + 25\text{wt}\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 85\text{wt}\% \text{H}_3\text{PO}_4$, 20°C

図4 -1.0 V (SCE) で60 sec カソード処理後、混合液浸漬時の自然電位時間曲線の各点における試料断面の顕微鏡写真

(a) 焼成スケール, (b)~(e)自然電位の経時曲線上に示す

電解液: 10wt% HCl+25wt% H₂SO₄+85wt% H₃PO₄, 20℃

V (SCE) で60 sec カソード還元直後, (c)は自然電位が卑な値へ移動する直前, (d)は自然電位が卑な値へ移動した直後, (e)はスケール除去後, をそれぞれ示す。

焼成スケールを有する試験片(a)をカソード還元すると(b), Fe₃O₄ 層は除去され, FeO 層の一部も侵かされている。(c)点に達すると, FeO 層はかなり除去され, (d)点では, FeO 層の大部分は除去され, 電解鉄素地が一部露出する。(e)点に達すると, スケール層は完全に除去され, 断面は電解鉄素地のみとなる。

焼成スケールは混合液中で, 次式に従って還元されながら溶解される。

図5は走査型電子顕微鏡によるスケール層表面の観察結果を示す。

(a)は焼成スケールの表面, (b)~(d)はFeO層の溶解状態, (e)はスケール除去後の電解鉄表面, をそれぞれ示す。

以上の結果から, 次の事が明らかとなった。混合電解液の場合, カソード還元時間が増加するにつれて, スケール除去速度は増加する。また, 試料表面の自然電位の経時変化を追跡することによって, ス

図5 走査型電子顕微鏡によるスケール層表面の観察

(a) 焼成スケール, (b)~(e) 自然電位の経時曲線上に示す

電解液: 10wt% HCl + 25 wt% H_2SO_4 + 85 wt% H_3PO_4 , 20°C

ケール除去の判別ができる。

3.2 塩化ナトリウム水溶液中における焼成スケールの還元・溶解挙動

試料は, 800°Cで10min 高温酸化した焼成スケールを有する試験片を用いた。

この試験片を0.5 cm × 0.5 cm 残して, 周りをフロンテックスで絶縁被覆し, 100g/l 塩化ナトリウム水溶液中にしばらく浸漬すると, 自然電位は+260 mV (SCE) に一定になる。この状態からアノードおよびカソード分極曲線を求めた結果を図6に示す。

溶液中の脱気および空気開放の影響はほとんどみられなかった。かなり貴な電位までアノード分極してもスケールのはく離, 溶解はみられず, 電流値の増加はガス発生によるものである。カソード分極した場合, 電解前には褐色であったスケール表面は, 還元の影響で黒色となった。

アノード溶解 (+2.0 V (SCE)) およびカソード還元 (-2.0 V (SCE)) 後のスケールの結晶成分のX線回折装置による同定結果を図7に示す。

アノード溶解した場合(b), スケールの結晶成分は処理前(a)と全く同じであるが, カソード還元(c)する

図6 焼成スケールを有する試験片の分極曲線

電解液: 100 g/l NaCl, 20°C

と、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および Fe_3O_4 の結晶成分が消失し、焼成スケールは FeO 層のみで構成されているように見える。 $2\theta = 44.2^\circ$ に現われるピークは、試料ホルダに使用した粘土の成分である。

そこで、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ および Fe_3O_4 の結晶成分が消失するカソード電位を確認するため、還元時間は 10 min とし、カソード電位を $-1.0\text{V}(\text{SCE})$ および $-1.5\text{V}(\text{SCE})$ の場合について検討した結果を図 8 に示す。

カソード電位が $-1.0\text{V}(\text{SCE})$ (b) で、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は消失し、スケールの結晶成分は Fe_3O_4 および FeO となる。 $-1.5\text{V}(\text{SCE})$ (c) では、スケールの結晶成分は $-1.0\text{V}(\text{SCE})$ の場合と同様であるが、 Fe_3O_4 の回折強度は弱くなる。 $-2.0\text{V}(\text{SCE})$ (d) については、図 7 に示した通りである。

電解液中には、はく離した沈殿物および O -フェナントロリン溶液の滴下による Fe^{2+} イオンの溶出は認められなかった。

図 9 はカソード還元後の試料断面の顕微鏡写真を示す。研磨面は硝酸アルコールでエッチングした。

カソード電位が $-1.0\text{V}(\text{SCE})$ (b) の場合、スケール層に気孔の発生がみられる他は、処理前(a)と変わらない。しかし、 $-1.5\text{V}(\text{SCE})$ (c) になると、スケール層に割れ目が発生し、 Fe_3O_4 層表面から $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$ 界面にかけて変色した部分が現われる。更に、 $-2.0\text{V}(\text{SCE})$ (d) になると、気孔、割れ目がかなり発生し、 Fe_3O_4 層に相当する部分が完全に変色している。

図 8 および図 9 の結果から、 Fe_3O_4 の消失は、カソード還元によって除去されたのではなく、X線回折装置で同定されない他の物質へ電気化学的に還元されたためである。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の消失も同じ現象によるものと思われる。以下これを“中間物質”

図 7 焼成スケールの結晶成分の X 線回折装置による同定

(a) 焼成スケール (b) $+2.0\text{V}$ でアノード溶解
(c) -2.0V でカソード還元

電解液: 100g/l NaCl , 20°C

図 8 各種カソード電位で処理した焼成スケールの結晶成分の X 線回折装置による同定

(a) 焼成スケール (b) -1.0V (c) -1.5V
(d) -2.0V

電解液: 100g/l NaCl , 20°C

とよぶ。

走査型電子顕微鏡によるスケール層表面の観察結果を図10に示す。

図9 各種カソード電位で処理した焼成スケール断面の顕微鏡写真
(a) 焼成スケール (b) -1.0 V (c) -1.5 V (d) -2.0 V
電解液: 100 g/l NaCl , 20°C

図10 各種カソード電位で処理した焼成スケール表面の走査型電子顕微鏡写真
(a) 焼成スケール (b) -1.0 V (c) -1.5 V (d) -2.0 V
電解液: 100 g/l NaCl , 20°C

カソード電位が -1.5 V (SCE) (c)で、スケール層表面に割れが発生し、 -2.0 V (SCE) (d)になると、 -1.5 V (SCE) で割れの発生した部分がかかなり除去され、下地層に割れの発生が認められる。

次に、カソード還元で、 FeO の結晶成分のみX線回折装置で同定された試験片の定電位分極を行った結果を図11に示す。

図11 -2.0 V (SCE) でカソード処理した焼成スケールを有する試験片の分極曲線
電解液： 100 g/l NaCl ， 20°C

アノード分極曲線は、電流密度が -0.5 V (SCE) まで上昇し、その後電位を貴にしても減少し、 $0.3 \sim 1.0\text{ V (SCE)}$ ではほとんど変化しない。更に、電位を貴にするとガスの発生をともなって電流密度は増加する。電解液の脱気の差はさほど大きくない。

アノード分極曲線の各点におけるスケールの結晶成分のX線回折装置による同定結果を図12に示す。左図に示した(a)～(d)は、それぞれ(a)は -2.0 V (SCE) で10min カソード還元、(b)は(a)の試験片を -0.5 V (SCE) で10min アノード溶解、(c)は(a)の試験片を $+0.5\text{ V (SCE)}$ で10min アノード溶解、(d)は(a)の試験片を $+2.0\text{ V (SCE)}$ で10min アノード溶解、である。

アノード溶解電位が貴になるに従って、 FeO の回折強度は増大する。(c)点に達すると、 $2\theta = 66.2^\circ$ で Fe_3O_4 の回折ピークが現われる。図12に示した $0.3 \sim 1.0\text{ V (SCE)}$ での電流密度の停帯領域は、アノード酸化で生じた Fe_3O_4 の影響によるものと思われる。 Fe_3O_4 は、更に貴な電位でアノード溶解(d)しても除去されなかった。

この試料断面の顕微鏡写真を図13に示す。

カソード還元で生じた中間物質(b)は、アノード溶解(c)で除去される。カソード還元によって発生した

図 12 各種電位で処理した焼成スケールの結晶成分のX線回折装置による同定

(a) 焼成スケール (b)～(e) 分極曲線上に示す

電解液：100g/l NaCl, 20℃

スケール層内の気孔、割れ目は、アノード溶解が進むに従って拡大され、(e)点に達すると、気孔、割れ目における地鉄の溶解が観察される。また、アノード溶解が進むにつれて、試料表面のおう突がはげしくなる。アノード酸化で生じた Fe_3O_4 は、断面の写真からは明らかでない。

走査型電子顕微鏡によるスケール層表面の観察結果を図14に示す。

カソード還元後(b)、アノード溶解すると、スケール層表面に結晶粒界が現われる(c)。更に、貴な電位でアノード溶解すると、粒界部の浸食がはげしくなる(d)、(e)。(d)、(e)でみられる結晶粒内の白く光っている部分は、アノード酸化で生じた Fe_3O_4 と思われる。

カソード還元のみでは、電解液中に2価および3価鉄イオンの溶出は認められなかった。しかし、カソード還元後、アノード溶解すると、O-フェナントロリン溶液の滴下によって発色し、2価鉄イオンの溶出が認められた。

4. 考 察

図 13 各種電位で処理した焼成スケール断面の顕微鏡写真
(a)焼成スケール (b)～(e)分極曲線上に示す
電解液：100g/l NaCl，20℃

図 14 各種電位で処理した焼成スケール表面の走査型電子顕微鏡写真
(a)焼成スケール (b)～(e)分極曲線上に示す
電解液：100g/l NaCl，20℃

酸性溶液中におけるスケールの除去機構に関する研究は、すでに多くの研究者によって行われているが、中性溶液中における研究はほとんどみられない。今回の塩化ナトリウム水溶液中におけるスケールの還元・溶解挙動に関するわれわれの研究から、次のような事が考えられる。

焼成スケールを -2.0 V (SCE) でカソード還元すると

の反応により、 Fe_3O_4 は、結晶成分がX線回折装置で同定されない中間物質に還元される。松島ら⁴⁾は、鉄鋼のさび層に関する研究で、各種カソード電位での Fe_3O_4 の回折強度を求め、 -900 mV (SCE) より卑になると、回折強度が弱くなり Fe_3O_4 が他の物質に変化すると述べている。また、鈴木ら⁵⁾は、カソード還元による $\gamma\text{-FeOOH}$ の消失は、化学的溶解によるものでなく、固相内の電気化学的還元現象によるものとしている。これらは、われわれの結果と同一現象と思われる。

カソード還元によって、スケール層内に

の反応により気孔、割れ目が発生する。

カソード還元後、 -0.5 V (SCE) でアノード溶解すると、中間物質は除去され、電解液中に Fe^{2+} イオンの溶出が認められる。この現象は、

(2) 中間物質がなんらかの作用で除去され、スケール層の成分は FeO のみとなり、

(3) スケール層内に発生した気孔、割れ目が鉄素地まで貫通している部分が存在し、

いずれの影響によるものか明らかでない。

更に、貴な電位でアノード溶解すると、スケール層内の気孔、割れ目が

の反応によって成長し、鉄素地表面にまで達する。

次に、 $\text{FeO}-\text{Fe}$ 界面で(8)の反応による Fe の溶解および(9)の反応で発生するガスの作用で、スケールははく離する。また、同時にスケール層表面は、 FeO 層表面からはく離または溶解によって、局部的に除去されおう突がはげしくなる(図13-e)。

カソード還元後、アノード溶解すると上記の2つの挙動によって、スケールは除去されるものと思われる。

一方、アノード溶解のみの場合、スケール層にかなりの欠陥が存在すると、 $\text{FeO} - \text{Fe}$ 界面での Fe の溶解によるスケールはく離を生じるが、上記方法に比べて除去能率はかなり悪い。スケール層に欠陥が少い場合、アノード溶解のみでは、スケール除去はみられず、スケール層の結晶成分は、処理前と全く同じである(図7)。

中間物質の生成、除去およびスケール層表面(FeO)のはく離・溶解現象について今後、更に検討する予定である。

5. 結 論

塩化ナトリウム水溶液中における電解反応による熱間圧延鋼板スケールの除去機構を解明するため、焼成スケールを用いて、スケールの除去機構について電気化学的な方法によって検討し、次の結果を得た。

混合電解液の場合

1. カソード還元は、スケール除去速度に大きな影響をおよぼす。
2. 自然電位-時間曲線は、スケール除去の完了を判断するのに有効である。

塩化ナトリウム水溶液の場合

1. アノード溶解のみでは、スケール層に欠陥が存在しない限り、スケールは除去されない。
2. カソード還元が進むにつれて、マグネタイトは減少するが、ウスタイトは変化しない。充分カソード還(-2.0 V vs SCE)すると、マグネタイトはX線回折装置で同定できない中間物質に変換され、アノード溶解によって除去され易くなる。
3. カソード還元で、スケール層に発生した気孔、割れ目はアノード溶解で成長する。その結果、鉄素地-ウスタイト界面で鉄の溶解が容易に生じ、スケール層は試料表面から除去される。

最後に、走査型電子顕微鏡による観察および鉄イオンの検出に御協力下さった機械技術研究所斎藤慶子技官、山本秀夫技官両氏ならびに、X線回折装置の使用に便宜を計っていただいた岡本重威主任研究官に深く感謝致します。

(1975. 6. 7 受付)

参 考 文 献

- 1) 本多, 伊東 特許出願中 特公報 47-99290
- 2) 例えば F. Wever, H. J. Engell
Ach für Eisenhüttenwesen Heft 7 Juli (1956) 475
- 3) W. Fackert Stah U Eisen 75 (1955) 1705
- 4) 松島, 上野, 防蝕技術 17 (1968) 485
- 5) 鈴木, 増子, 久松 防蝕技術 23 (1974) 141