GA方式によるステンレス鋼脱スケール法の研究

山 崎 恒 博*

Investigation for GA Descaling Process of Stainless Steel

Tsunehiro YAMAZAKI*

The GA process for descaling hot rolled stainless steel is proposed, in which ammonium chloride vapor is introduced soon after annealing, reacting at high temperature with only the surface of the steel though use of the heat held in the steel, without damage to equipment composing materials.

Fundamental studies of the GA process were conducted to confirm of its descaling effect, with the following results:

1. By confirming GA treatment with bending and brushing, it was possible to reduce descaling times for SUS 430 steel by acid cleaning using the ordinary HNO_3 -HF mixture to 10 seconds. In comparison with descaling times by bending only of 30~50 seconds, this represented a time saving of $1/5 \sim 1/3$.
2. It was confirmed that the hydrogen chloride and chlorine generated in GA treatment produced by the thermal decomposition of ammonium chloride and ferric chloride affected the scale, and changed the properties of the scale to acid soluble and mechanically frangible.
3. Problems still remain in terms of optimum GA process conditions for Austenite stainless steels and systems for by-product recovery, but the process are judged to be practicable in principle.

Key Words : Descaling Process, GA Descaling Process, Stainless Steel, Bending Treatment, Ammonium Chloride

1. 緒 言

熱間圧延ステンレス鋼の連続焼鈍酸洗には、従来、図1(A)に示す方式が広く採用されている。この中でショットブラスト処理装置では、その脱スケール促進効果は大きい、一方、装置が非常に高価であり、運転費が高く、作業環境が悪く、製品の品質が低下する（熱延板で販売する場合）等の難点があるため、これに代わる方法が要望されている。

GA方式脱スケール法では、図1(B)に示すように、焼鈍後の高温状態にあるステンレス鋼を塩化アンモニウム蒸気と接触させ（これをGA処理という）、塩化アンモニウムの熱分解により生じる発生機の塩化水素または塩素ガスの作用により、スケールを酸可溶性の脆くはく離しやすいものに変えるプロセスで、この方法によれば、ショットブラスト処理を曲げ処理に変え、更に、塩浴または電解酸洗処理を省略し、酸洗時間を大幅に短縮することが可能である等の利点を有する¹⁾。

この方式の脱スケール効果を確認し、処理条件を把握するため、実験室規模の試験を行った結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試験片

K社及びN社から入手した熱間圧延後無処理のSUS

Fig. 1 Comparison of descaling processes for hot rolled stainless steel.

(A): Usual process (B): GA process
 FA: Furnace for annealing FQ: Fog quenching unit
 SB: Shot blasting unit EA: Electrolytic acid cleaning or salt bath
 AC: Acid cleaning GA: GA treating unit
 B: Bending unit W: Washing by water

430材(18Cr鋼)及びSUS304材(18Cr-8Ni鋼)を寸法200×50mmに切断して使用した。

2.2 昇温方式による試験

GA処理用の薬剤を選定するための予備試験では、試験片に予め各種薬剤の10%水溶液を塗布し、電気炉中にて、800~900℃まで加熱して薬剤の蒸気と接触させ、続いて水により急冷して熱衝撃を与えてから酸洗し、その脱スケール促進効果を判定した。

2.3 冷却方式による試験

試験片は電気炉中にて900℃以下に加熱して取り出し、直ちに図2に示す試験装置に挿入しGA処理を行った。試験片の温度と電気炉中での加熱時間との関係、及び試験片を電気炉から取り出してから放冷時間との関係は予め試験片に熱電対を取り付けて測定し、それにより加熱時間及び取り出す温度を設定した。図3及び図4にその関係の代表例を示した。

* 菱明技研㈱ (〒733 広島県広島市西区観音新町4-6-22)
 Ryomei Engineering Co., Ltd. (6-22, Kan-On-Shinmachi
 4-chome, Nishi-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 733)

Fig. 2 Outline of test apparatus for GA treatment.
T : Test piece TC : Temperature controller
CA : Chromel-alumel thermocouple
AC : Asbestos cloth MH : Mantle heater
SP : Slate plate

Fig. 3 Typical heating curves of test pieces

Material	Thickness	Temp. of furnace
A : SUS 304	4 mm	1100°C
B : SUS 430	4 mm × 2	1100°C
C : SUS 430	3 mm	900°C

Fig. 4 Typical cooling curves of test pieces.
A : SUS 430, thickness 4 mm × 2
B : SUS 304, thickness 4 mm
C : SUS 430, thickness 4 mm × 2

Table 1 Conditions of brush treatment.

Items	Conditions
1. Brush	
(1) Kind of grinding yarm	Nyron-SiC mixture
(2) Roll	Dia. 320mm Width 75mm
2. Rotation rate	1200rpm
3. Pressed down amount	3mm
3. Line speed	Equivalent to 30m/min

GA処理に続いて、水洗し、直径60mmのロール及び万能材料試験機を用いて5～8％の表面伸び率を与えるように曲げ処理を行った（表面伸び率＝試験片の厚さ／曲げロールの直径×曲げ回数×100）。

曲げ処理に加えてブラシ処理する場合には、炭化ケイ素粒を含むナイロン研磨糸から成るブラシロールを用い、表1に示す条件で行った。酸洗は60℃、15％HNO₃－3％HFの混酸を入れたピーカに浸せきして、完全に脱スケールするに要する時間を求めた。

3. 結 果

3. 1 昇温方式試験

NH₄Cl、(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃、NaNO₃、FeCl₃、Fe₂(SO₄)₃等の10％塩水溶液を塗布し、加熱方式により予備試験した結果、NH₄Cl及びFeCl₃で大きな脱スケール促進効果が認められ、その他の塩ではほとんど認められなかった。また、塩化アンモニウムと塩化第2鉄とを比較すると、その脱スケール効果では大差ないが、取り扱いの容易さ、毒性の低いこと等から塩化アンモニウムが最も適していると判定された。

なお、塩化アンモニウム及び塩化第2鉄蒸気の接触による電気炉の損傷は非常に早く、加熱用のニクロム線は1～2日の使用で切れ、炉体の耐火物は1～2週間ではろぼろになることが観察された。

3. 2 冷却方式試験

冷却方式による試験結果を表2及び表3に示した。これから、SUS430材ではGA処理による脱スケール促進効果が大きく、曲げ処理だけでは脱スケールに30～50秒要していたものが、最適条件では10秒まで短縮できることが観察された。

一方、SUS304材では、同じ条件でのGA処理の効果が比較的少なく、曲げ処理だけで脱スケール時間が25秒まで短縮されており、これにGA処理を加えた場合の脱スケール時間は20秒で、僅かに5秒短縮されただけであった。

3. 3 スケールの状態

図5及び図6にはスケール断面の走査型電子顕微鏡による観察結果を示した。GA処理時には、スケールが赤紫色のものに変化し、更に、曲げ処理することにより、

Table 2 Descaling test results of SUS 430 stainless steel.

Run No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Items												
Thickness of test pieces (mm)	4	4	4×2	4×2	4×2	4×2	4	4	4×2	4×2	4×2	4×2
Temp. of heating furnace (℃)	—	—	1100	1100	1100	1100	—	—	1100	1100	1100	1100
Temp. of GA treating (℃)	—	—	850	850	800	750	—	—	850	850	800	750
Temp. of GA bath (℃)	—	—	340	340	340	340	—	—	340	340	340	340
Times of GA treating (sec)	—	—	10	10	10	10	—	—	10	10	10	10
Bending (%)	—	6.7	—	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
Brushing (times)	—	—	—	—	—	—	1	2	1	2	2	2
Conc. of HNO ₃ (wt%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Conc. of HF (wt%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Temp. of HNO ₃ -HF soln (℃)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Descaling times (sec)	1620	30~50	120~130	15	20	20	30	25	15	10	15~20	15~20

Table 3 Descaling test results of SUS 304 stainless steel.

Run No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Items									
Thickness of test pieces (mm)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Temp. of heating furnace (℃)	—	—	1100	1100	1100	1100	—	1100	1100
Temp. of GA treating (℃)	—	—	850	850	800	750	—	850	800
Temp. of GA bath (℃)	—	—	340	340	340	340	—	340	340
Times of GA treating (sec)	—	—	10	10	10	10	—	10	10
Bending (%)	—	6.7	—	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
Brushing (times)	—	—	—	—	—	—	1	1	1
Conc. of HNO ₃ (wt%)	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Conc. of HF (wt%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Temp. of HNO ₃ -HF soln (℃)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Descaling times (sec)	180	25	150	20	20~25	25	25	20	20~25

Fig. 5 Cross-sections of scales observed by scanning electron microscope (SUS 430).
a : Non-treatment b : GA treatment c : GA treatment + bending

Fig. 6 Cross-sections of scales observed by scanning electron microscope (SUS 304).
d : Non-treatment e : GA treatment f : GA treatment + bending

スケールが砕かれて細粒化することが観察された。また、スケールの厚さは約 $10\mu\text{m}$ あった。

4. 考 察

4. 1 GA処理条件と鋼種との関係

フェライト系のSUS430材に対しては、GA処理は有効な脱スケール促進効果を示し、鋼板温度 $750\sim 850^\circ\text{C}$ で処理した時に脱スケール時間を $1/3\sim 1/5$ に短縮できた。この温度はSUS430材の焼鈍温度とほとんど一致しているので、焼鈍後直ちにGA処理し、次に冷却する工程とすることで実機に組み入れることが可能であろう。

オーステナイト系のSUS304材に対しては、実験範囲内ではGA処理してもその脱スケール促進効果は僅かであった。これはSUS304材に含まれるニッケルの影響によるものと考えられ、ニッケルは工業的に最も優れた耐塩素材であることが知られている（反応機構については次節参照）。従ってニッケルを含むオーステナイト系ステンレス鋼については、GA処理温度を 850°C 以上に高め、例えば $950\sim 1000^\circ\text{C}$ 、GA処理反応速度を促進させることが考えられ、これにより、次の急冷工程との関係も都合よくなり、実機組み込みが容易になるであろう。

4. 2 GA処理時の反応機構

GA処理時には、塩化アンモニウム熱分解により生じる塩化水素の作用で、次式のような反応を生じ、スケールを脆く、細粒化及び酸に溶解し易い性状のものに変えたと推定される。

この際、塩化第2鉄の一部は分解して塩素を生成し（分解温度： 315°C ）、この塩素がさらに上記の反応を促進する。塩素が発生していることは、図2のGA処理装置中のガス分析を行い、 $30\mu\text{g/L}$ の塩素が検出されたことで裏付けられた。また、スケールの色が赤紫色に変わったことは、 CrCl_3 の生成を裏付けるであろう。

GA浴の温度を 300°C に低下させた場合の脱スケール促進効果が、 340°C の場合と比較して著しく劣ったことは、塩化アンモニウム蒸気圧が少し低くなったことだけでは理解し難いが、塩素の発生量が 320°C 付近から始まることで説明できる。すなわち、塩素は、スケールと母材との境界部に対する作用が、塩化水素に比較して格段に大きいので、食込みスケールまで作用することができ、これによる脱スケール時間の短縮効果が大きくなったと考えられる。

4. 3 装置材料

約 600°C 以上の塩素ガス雰囲気では工業的に使用可能な装置材料（金属）はほとんど見当たらないが、その温度

を 340°C まで低下させれば、インコネル、ハステロイB、C、モネル等の金属材料やガラス、磁器、耐酸レンガ等の非金属材料を装置構成材として使用できる。また、SUS316材（ $18\text{Cr}-8\text{Ni}-2\text{Mo}$ 鋼）でも使用可能と考えられるが、これは腐食試験等による確認が必要であろう。

従って、GA処理装置の温度は、塩化アンモニウムを気化し、塩化水素及び若干の塩素を発生できる程度まで低下させ、鋼板の保有する焼鈍熱を利用して、鋼板表面だけを 600°C 以上の高温の塩化水素及び塩素ガスに接触させる方式の採用により、工業的に使用できる装置材料の存在する領域に持ってきた効果が認められる。

4. 4 副産物の回収系²⁾

GA処理時には、4.2項の(1)(2)式に示すような反応の進行に伴い、消費する塩化アンモニウムと等モルのアンモニアと水蒸気を生成するので系の圧力は増大していく。従って、反応の進行に伴う圧力増大を防止するための対策が必要である。副生する水蒸気の水蒸気分離除去には、冷却液化することが最も普通であるが、この場合には、塩化アンモニウムガスが 340°C における平衡濃度（分圧 760torr ）で存在するため、僅かでも冷却することは、塩化アンモニウムの析出固着を促し、装置の閉塞を招く恐れがある。また、 340°C の高温で有効に作用する脱水剤も見当たらない。従って、原理的には図7に示すような回収系を考え、冷却する時には広い空間で徐々に冷却して析出する塩化アンモニウム粉末を分離回収して循環使用する方式にしたい。

5. 結 言

連続焼鈍方式で製造した熱間圧延ステンレス鋼を対象に、GA方式脱スケール法の効果を確認するため、実験室における基礎試験を行い、次のような結果を得た。

(1) GA処理と曲げ処理及びブラシ処理を組合せることにより、SUS430材では脱スケール時間を10秒まで短縮で

Fig. 7 Recovery system for by-product of GA treatment.

GA : Equipment for GA treatment

NT : Neutralizing tower of NH_3 by HCl

BF : Bag filter

V : Vaporizing equipment of NH_4Cl

きた。曲げ処理だけの場合の脱スケール時間、30～50秒、に比較して1/3～1/5に短縮されており、ショットブラスト処理はGA処理及び曲げ処理に代えることにより、コスト低減、脱スケール時間の短縮、品質向上等の効果を上げれる可能性を示した。

(2)GA処理では、塩化アンモニウムの熱分解で生成する発生機の塩化水素及び塩素ガスの作用により、スケールの塩素化が行われ、特に、スケールと母材の境界部に作用して、スケールを脆く、酸に溶解し易い性状のものに変化させることが示された。

(3)今後の課題として、オーステナイト系ステンレス鋼に

対する最適GA処理条件の把握、副製品回収系の検討、連続ラインにおける効果確認等の事項が残されているが、本方式による脱スケール法は原理的には実用化の可能性ありと考えられる。

終わりに、本研究の実施に当たり御協力頂いた菱船エンジニアリング(株)技師長藤原敏夫殿に深く感謝します。

(1988-8-18 受理)

文 献

- 1)山崎恒博, 藤原敏夫; 特開昭62-274085 (1987)
- 2)山崎恒博, 藤原敏夫; 特開昭63-042384 (1988)