SUS 304鋼焼鈍材の脱スケール過程における溶解挙動

木谷 滋*, 林 美生*, 小島寿男**, 日向寺幸夫**

Dissolution Behavior of Annealed SUS 304 Stainless Steel in Descaling Process

Shigeru KIYA*, Yoshio HAYASHI*, Toshio KOJIMA** and Yukio HYUGAJI**

Analytical and electrochemical methods were used to study the dissolution behavior of annealed SUS 304 stainless steel in the descaling process in order to determine the annealing conditions needed to make scale easily descalable. The following conclusions are advanced :

- (1) With anodic electrolysis in 20%Na₂SO₄ solution (pH 3), oxides of Cr, Mn and Fe in the outer layer of the scale are dissolved relatively quickly, but Fe in the inner layer is dissolved at a considerably low rate. The amount of dissolved Fe increases markedly at a potential above 1.4V vs. SCE, which is nobler than that of Cr and Mn by 0.2~0.3V. Cathodic electrolysis is of no use in dissolving these oxides. Si oxide in the inner layer of the scale is not dissolved by electrolysis in 20%Na₂SO₄ solution and obstructs the dissolution of other coexisting elements such as Cr and Fe, but it is dissolved by immersion in nitric-hydrofluoric acid.
- (2) To reduce the time required for descaling, it is important to lower the Si and Fe content in the scale and raise the Cr and Mn content, while making the scale thinner.

Key Words : Annealing, Descaling, Stainless Steel, Surface Analysis

1. 緒 言

代表的オーステナイト系ステンレス鋼であるSUS 304鋼薄板の工業生産において、冷間圧延後の鋼帯は、通常、炭化水素ガスを燃料とする燃焼加熱炉で高温に加熱して焼きなました後、表面に生成した酸化スケールを中性塩電解法¹⁾や硝フッ酸浸せき法によって連続的に除去し、酸洗仕上げされる。筆者らは上記の連続焼鈍酸洗工程における脱スケール所要時間短縮を目的とし、脱スケールの容易な酸化スケールを形成させるための焼鈍時の加熱条件の検討を行っているが²⁾、このためには脱スケール過程におけるスケールの溶解挙動を知ることが重要である。中性塩電解法によるステンレス鋼の酸化スケールの溶解挙動については、すでにいくつかの研究^{3)~6)}が報告されており、脱スケールに伴うステンレス鋼表面の変化や、脱スケール処理条件の影響が明らかになりつつ

あるが、個々のスケール成分の溶解挙動については、かならずしも十分な説明がなされているとは言えない。また、中性塩電解後の硝フッ酸浸せきを含めた全体の脱スケール過程における溶解機構説明も十分であるとは言えない。

本研究では、SUS 304鋼焼鈍材のスケール中の主要成分であるCr, Mn, Fe, Siの脱スケール過程における溶解挙動説明を主目的として、種々の表面分析や化学分析手法および電気化学的手法を用いた調査を行った結果、脱スケールを容易にするための焼鈍時の加熱条件やスケール組成に関して、新たな知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2. 1 供試材

表1に化学組成を示すオーステナイト系ステンレス鋼SUS 304の冷延鋼帯を2種類の燃焼加熱炉を用いて焼鈍したものを脱スケール試験の供試材(A1およびA2)とした。すなわち、A1は主として炉壁からの輻射熱によって加熱するタイプの従来の燃焼加熱炉を用い、A2はバーナー炎を直接鋼板に噴射して急速加熱するタイプの直火式加熱炉を用いて焼鈍した。

* 住友金属工業(株) 総合技術研究所 (〒314 茨城県鹿嶋市大字光3番地)
Corp. Res. and Dev. Labs., Sumitomo Metal Ind., Ltd.
(3, Hikari, Kashima-shi, Ibaraki 314)

** 住友金属工業(株) 鹿島製鉄所 (〒314 茨城県鹿嶋市大字光3番地)
Kashima Works, Sumitomo Metal Ind., Ltd. (3, Hikari, Kashima-shi, Ibaraki 314)

Table 1 Chemical composition of SUS 304 stainless steels used (mass%).

Code	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Heating furnace
A1	0.05	0.62	1.17	0.035	0.005	18.08	8.34	0.25	0.41	Conventional type
A2	0.07	0.44	1.18	0.034	0.007	18.53	8.51	0.24	0.26	Direct flame type

Table 2 Methods, apparatus and conditions for analysis.

Method	Apparatus	Condition
ICP Atomic emission spectrometry	SHIMAZU/ICPS-1000 II	Frequency : 27.12MHz, RF power : 1.2kW, Observation height : 15mm above the load coil, Analytical lines : Fe(Ⅱ)259.837nm, Cr(Ⅱ)267.716nm, Mn(Ⅱ)257.610nm
Secondary ion mass spectrometry (SIMS)	HITACHI/IMA-3	Primary ion : $^{28}\text{N}_2^+$, Acceleration voltage : 15kV, Primary ion current : $1\times 10^{-7}\text{A}$ (in Faraday Cup), Secondary ions : $^{16}\text{O}^+$, $^{28}\text{Si}^+$, $^{50}\text{Cr}^+$, $^{55}\text{Mn}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$, $^{60}\text{Ni}^+$
X-ray photoelectron mass spectroscopy (XPS)	VG/ESCALAB MK II	X-ray : Al K α , 10KV, 20mA Pass energy : 20eV Reference peak : Ag 3d5/2 = 368.3eV

2. 2 脱スケール方法

80℃、20%Na₂SO₄（硫酸ナトリウム）水溶液中での交番電解（中性塩電解）を行った後に、50℃、8% HNO₃-0.7%HF（硝フッ酸）中へ浸せき（硝フッ酸浸せき）することにより脱スケールした。なお、中性塩電解に用いた20%Na₂SO₄水溶液は少量の硫酸を加えてpHを3に調節したものを用いた。電解電源としてポテンショ／ガルヴァノスタットまたは定電流直流電源と極性交換装置の組み合わせを使用し、前者は後述の電解溶出試験と電位測定に用い、後者は表面分析用試料作製と脱スケール試験に用いた。

2. 3 調査方法

硫酸ナトリウム水溶液中での電解に伴うステンレス鋼表面電位の変化を調べるとともに、液中に溶け出した金属イオンの溶解量をICP発光分光分析法によって求めた。また、脱スケール時間（脱スケール程度）の異なる試験片を作り、表面を光学顕微鏡観察すると同時に、二次イオン質量分析法（SIMS）およびX線光電子分光分析法（XPS）によって表面分析し、脱スケールに伴う表面組成などの変化を調べた。これらの分析法の分析条件を表2に示す。

3. 実験結果

3. 1 中性塩電解時のスケール溶解挙動

SUS 304の焼鈍材（A1）を20%Na₂SO₄水溶液（pH 3、80℃）中で白金板を対極とし、ガルヴァノスタットにより電流制御しながら交番電解（+800A/m²、2s → -800A/m²、1sの繰り返し）または断続陽極電解（+800A/m²、2s → 0A/m²、1sの繰り返し）することによって電解液中に溶出したCr、Fe、Mn濃度の経時変化を図1に示す。スケール中のCrやMnの溶解量は電解の初期に大きく増加し、その後の溶解速度は小さいのに対して、Feの溶解速度は時間が経過してもあまり減少しなかった。また、CrとMnの溶解量は交番電解と断続陽極電解でほとんど差が無く、Feの溶解量

Fig. 1 Change of the amount of Cr, Mn and Fe dissolved into 20%Na₂SO₄ solution from annealed SUS304 with electrolysis applying aquare wave current.

はむしろ交番電解の方が少ない傾向が認められた。これより、これらの元素が陽極電解によって溶解し、陰極電解は溶解に役立たないことが確かめられた。次に、上記の試験と同様にして、80℃、20%Na₂SO₄水溶液（pH3）中で交番電解（+800A/m²、2s → 0A/m²、2sの繰り返し）した場合のSUS 304焼鈍材（A1）の電位の変化を図2に示す。電流密度800A/m²での陽極電解時の電位はおよそ+1.7V（vs. SCE）、陰極電解時の電位はおよそ-1.7V（vs. SCE）であり、これを図1の結果およびPourbaixの電位-pH図¹⁾と考え合わせると、スケール中のCr、MnおよびFeは陽極電解時に高原子価のCr₂O₇²⁻、MnO₄⁻およびFeO₄²⁻イオンとして溶解する可能性がある。ただし、これらのイオンの内、Cr₂O₇²⁻が生成することは知られているが^{3), 4)}、他の2つの生成は確認されていない。また、図3は同じ試料を同じ電解液中でポテンショスタットにより30秒間定電位電解した場合

Fig. 2 Change of the potential with alternating current square wave, $+800\text{A/m}^2$ (2s) $\rightarrow$ 0A/m^2 (2s) $\rightarrow$ -800A/m^2 (2s) $\rightarrow$ 0A/m^2 (2s), applied to annealed SUS 304.

Fig. 3 Effect of the potential on the amount of Cr, Mn and Fe dissolved into $20\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ solution from annealed SUS 304 by the anodic electrolysis for 30s.

合の溶出金属濃度と設定電位との関係を示している。CrとMnは $1.1\sim 1.2\text{V}$ (vs. SCE)より貴の電位で溶解量が増加するが、Feは 1.4V (vs. SCE)より貴の電位で溶解が進む。

3. 2 脱スケール過程での表面の変化

SUS 304の焼鈍材およびこれらの脱スケール過程における表面をSIMSで調べた結果(成分元素の深さ方向の濃度プロファイル)を図4に示す。2種類のSUS 304焼鈍材(A1, A2)の焼鈍ままの表面には、いずれも最表面にMnおよびFeの小さなピークがあり、その少し内側にCrのピーク、さらに内側に幅広いSiのピークが認められる。一方、Niは母材部より表面濃度が低下

Fig. 4 Elemental concentration profiles by SIMS in the near surface region of two SUS 304 stainless steels annealed or additionally pickled (The figures enclosed by a rectangular solid line or a rectangular dotted line shows the period for the electrolysis in $20\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ solution or for the immersion in $8\%\text{HNO}_3$ - $0.7\%\text{HF}$ solution, respectively).

している。表面濃化元素の内、Mn, CrおよびSiのピークは明らかにA2よりA1の方が幅が広く(高さも高い)、これらの元素が表面付近により多く濃化していることがうかがえる。また、酸素のイオン強度のプロフィールからも、A1の方がA2より表面酸化物層(スケール)が厚いことが推定される。そして、これらの焼鈍材を $20\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液(pH 3, 80°C)中で交番電解($+800\text{A/m}^2$, 2s $\rightarrow$ -800A/m^2 , 1sの繰り返し)することにより、表面付近のCrやMnのピークは小さくなり、42s後には完全に消失し、最表面にはSi濃化層が現れた。このSi濃化層は中性塩電解では溶解せず、続いて行われた硝酸浸せき処理によって溶解した。ただし、焼鈍材A1(従来の燃焼加熱炉使用)とA2(直火式加熱炉使用)を比較すると、A2が15sの中性塩電解によってCrのピークがほとんど消失したのに対して、A1は残存し、硝酸浸せき後のSi濃化層の残存も多かった。次に、 $20\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液(pH 3, 80°C)中で交番電解($+800\text{A/m}^2$, 2s $\rightarrow$ -800A/m^2 , 1sの繰り返し)

した後、電解時間の半分の時間だけ50℃、8% HNO_3 -0.7% HF に浸せきする方法でA1とA2を脱スケールし、光学顕微鏡観察でスケール残存が認められなくなるのに要する時間（脱スケール時間）を調べたところ、A1が85.5~90s、A2が56s（各3回実験）であった。図5は溶解過程における酸化物の状態をXPSによって追跡した結果であるが、これより焼鈍ままの表面ではFeは酸化物の形で存在するが、中性塩電解による溶解が進むにつれて金属状態のものが多くなり、硝酸フッ酸浸せき後は金属がさらに多くなることがわかった。また、中性塩電解15s後の表面からは SiO_2 が明瞭に検出されたが、これは図4のSIMS分析結果と整合する。

4. 考 察

中性塩電解による SUS 304 焼鈍材表面の構成元素の溶解速度について考えると、図1と図3の溶解量の実測

データおよび図4の焼鈍まま材の濃度プロファイルより、外層スケール中のCrやMn酸化物の溶解速度はかなり速いものと推測される。また、スケール外層中のFe酸化物の溶解速度もかなり速いようであるが、これは溶解しやすいCrやMn酸化物と共存するためでもあると推測される。そして、Feは表面から内側へ入るにつれて含有率が高くなるにもかかわらず溶解速度はほとんど大きくならない。この理由としては、表面から内側へ入るにつれて、①CrとMnの含有率が減少し、中性塩電解では溶解しないSiの含有率が増加する、②酸素含有率が低くなり、より金属に近い状態のFeが増加する、ことが考えられる。以上をまとめると、中性塩電解で溶解しやすいSUS 304焼鈍材のスケール組成はCrとMn酸化物の濃度が高く、SiとFeの濃度が低いものであると推測される。

次に、SUS 304鋼の加熱条件とスケール組成および脱スケール性の関係について考察する。SUS 304冷延材の焼鈍過程で生成する酸化スケールの組成は加熱温度によって大きく異なる²⁾。すなわち、スケール中のCrとMnはSUS 304の焼鈍温度付近（1100~1150℃）で加熱された場合に最も濃化するが、Siはこれより低温の900~1000℃で最も濃化し、SiとCrの濃度比は800℃前後で最大となる。従って、焼鈍温度への昇温に要す

Fig. 5 Spectrograms for Fe, Cr, Mn and Si by XPS surface analysis of a SUS304 stainless steel annealed or additionally pickled, where the figures enclosed by a rectangular solid line or a rectangular dotted line shows the period for the electrolysis in 20 % Na_2SO_4 solution or for the immersion in 8 % HNO_3 -0.7 % HF solution, respectively.

Fig. 6 Relation among the heating conditions (heating rate over a temperature range from 400℃ to 900℃, and soaking time at a temperature above 1000℃), the composition of the scale analyzed by SIMS and the time required for descaling.

る時間なるべく短縮（急速加熱）した後、焼鈍温度で保持することにより、Si と Cr の濃度比の小さいスケールが生成し、中性塩電解で溶けやすくなることが推測される。

図 6 には 4 種類の加熱パターン（400～900℃での加熱速度と 1000℃以上での均熱時間を図上部の枠内に表示）で焼鈍した SUS 304 のスケール組成（SIMS によるイオン強度比またはイオン強度の深さ方向分布）と脱スケール所要時間（前記の 3. 2 で述べたものと同じ脱スケール条件で求めた値を図上部の枠内に表示）の関係²⁾を示している。酸素イオン強度のプロフィールより、4 種類の焼鈍材のスケール厚さにはあまり差が無く、Cr/Fe 比と Mn/Fe 比が大きく、Si/Cr 比が小さい（Cr と Mn 濃度が高く、Fe と Si 濃度が低い）ものほど脱スケール時間が短いこと、およびこのためには加熱速度が速く、均熱時間を 10s 以上とすることが重要であることがわかる。ただし、均熱時間が長すぎる場合には、スケール外層中の Cr や Mn の濃度が高まって中性塩電解で溶解しやすい組成にはなるが、スケール（特に、Si の濃化したスケール内層）が厚くなるために硝酸浸せきを含めた全体の脱スケール時間は長くなる。

以上の実験および考察の結果を、スケール組成および厚さと脱スケール性の関係についてまとめると、スケール外層中の Si や Fe 濃度が低く、Cr や Mn 濃度が高いことと、スケール（外層および Si 濃化層）が薄いことが SUS 304 焼鈍材の脱スケール所要時間を短くするために有効である。

5. 結 言

SUS 304 鋼焼鈍材のスケール中の主要成分である Cr, Mn, Fe および Si の脱スケール過程における溶解挙動を調べた結果、以下のことが明らかになった。

(1) 中性塩電解脱スケールにおいて、スケール外層に多く含まれる Cr および Mn の酸化物は、比較的短時間の電解で大部分が溶解する。また、外層に含まれる Fe の酸化物も比較的容易に溶解するが、表面から内側へ入るにつれて溶解し難くなる。これは、スケール内層では、

Cr, Mn の濃度が低くなり、中性塩電解で溶解しない Si の濃度が高くなると同時に、より金属状態に近い Fe が増えるためと推測される。

(2) スケール中の Cr, Mn および Fe は中性塩電解の陽極電解時に溶解するものと推定される。また、Cr と Mn は 1.2V (vs. SCE) より貴の電位で溶解速度が速まるが、Fe は 1.4V (vs. SCE) より貴の電位で溶解が進む。

(3) 中性塩電解後に硝酸浸せきすることにより、中性塩電解で溶解しなかった内層の Si 濃化層が溶解する。従って、Si 濃化層が厚いほど、硝酸による脱スケールに長時間を要する。

以上のスケール成分の溶解挙動より、脱スケール時間短縮のためにはスケール外層中の Si, Fe 濃度を低め、Cr, Mn 濃度を高めると同時に、スケール（外層および Si 濃化層）厚さを薄くする焼鈍条件が望ましい。

謝 辞

本研究のため表面分析をしていただいた住友金属テクノロジー(株)殿、焼鈍材の製作に協力していただいた三菱重工業(株)広島研究所殿、研究の推進および論文の執筆にあたり貴重な御助言をいただいた住友金属工業(株)諸石大司博士、渋谷敦義博士、津田哲明博士、ならびに中性塩電解液の分析をしていただいた住友金属工業(株)直江津製造所黒田貞夫殿、高橋勝巳殿に厚く御礼申し上げます。

(Received November 24, 1995 ; Accepted January 17, 1996)

文 献

- 1) フリードリッヒ マチニー；特公昭 38-12162 (1963)
- 2) 木谷 滋, 林 美生, 小島寿男, 日向寺幸夫；鉄と鋼, 81, 1007 (1995)
- 3) 秦 和宣, 山口輝雄, 丹野和夫, 古谷保正；日立評論, 58, 7 (1976)
- 4) 古谷保正, 丹野和夫；電気化学, 45, 252 (1977)
- 5) 蓮野貞夫, 石川正明, 村林 実, 山口裕弘, 椎葉末信, 塩川 隆；川崎製鉄技報, 23, 29 (1991)
- 6) 松橋 亮, 伊藤 勲, 中田朝雄, 及川雄介, 大村圭一；材料と環境, 42, 576 (1993)
- 7) P. Pourbaix ; Atlas of Electrochemical Equilibria, p.286~463 (Pergamon Press, 1966)