

# ステンレス鋼帯の中性塩電解 デ・スケール システム

## Electrolytic Descaling System Using Neutral Electrolyte for Stainless Steel

圧延後のステンレス鋼を焼鈍した後、従来は硫酸、硝酸などによる化学的デ・スケールが行なわれていた。

これは酸洗条件の設定が難しく、環境上などの問題があったため、日立製作所がオーストリアのRUTHNER社の開発による中性塩電解デ・スケール システムを広幅の大形実用設備に採用して、この問題を解決した。

本稿は、このデ・スケールのプロセスが電解によるクロム酸イオン、あるいは重クロム酸イオンの溶解反応であることを確かめるとともに、このプロセスを実用のラインに採用した場合の特長、及び設備の内容、配置などにつきその概要を述べたものである。

秦 和宣\* Hata Kazunori  
山口輝雄\* Yamaguchi Teruo  
丹野和夫\*\* Tanno Kazuo  
古谷保正\*\*\* Furutani Yasumasa

### 1 緒 言

ステンレス鋼帯の化学的デ・スケール法には、一般的に次の4方式がある<sup>1)</sup>。

- (1) 硫酸電解法： $H_2SO_4$ 電解+ ( $HNO_3$ , HF混酸処理)
- (2) 硝酸電解法： $H_2SO_4+HNO_3$ 電解+ ( $HNO_3$ , HF混酸処理)
- (3) 塩浴法：塩浴+ $H_2SO_4+HNO_3$ 電解+ ( $HNO_3$ , HF混酸処理)
- (4) 中性塩電解法： $Na_2SO_4$ 電解+ ( $HNO_3$ , HF混酸処理)

(1)~(3)の従来法では、デ・スケール プロセス上高速化(約60m/min以上)、及び広幅化(約1,300mm以上)に対して、均一な酸洗を行なうにはラインが長大になる点に問題があった。

しかし、(4)の中性塩電解法では均一な酸洗、運転状況の単純化、酸洗後の美しい表面、優れた作業環境と高能率化を進めるうえで有利な点があることに着目し、昭和43年、中性塩電解法を広幅用として世界で最初に日新製鋼株式会社に採用され、以来我が国の新設設備でも積極的に採用されてきた。

表1に、我が国での中性塩電解法の採用実績を示す。

また、外国でも13の設備に採用されている。

### 2 スケールの組成と酸洗法

ステンレスのスケールは化学的な酸洗ではデ・スケールが困難であるので、まず、どのような組成か調べる必要がある。一般にステンレス鋼帯を冷間圧延すると加工硬化が生ずるが、フェライト系では軟化と再結晶を目的として780~850°Cで焼なましされ、オーステナイト系ではそれ以外に耐食性に悪影響を及ぼす粒界への炭化物の析出を防ぐため1,000~1,150°Cで固溶化熱処理が行なわれる。

この焼鈍は、光輝焼鈍でないので表面にスケールが生ずる。特に、フェライト系に比較しオーステナイト系は、焼鈍温度が高いためスケールが厚くなる。このようなスケールの組成を調べるために、冷間圧延後焼鈍されて電解デ・スケール工程に入る前の18Cr-8Ni鋼板についてスケールを臭素-メタノール溶液ではなく離して化学分析及びX線回折による固定を行なった。

結果を表2に示す。

スケールには鉄やニッケルも含まれているが、クロムが最も多く、X線回折によりコランダム型( $M_2O_3$ )及びスピネル型( $M_3O_4$ )の酸化物が同定されたことから、スケールは酸化クロム( $Cr_2O_3$ )を主成分とし、ほかに $FeCr_2O_4$ 、 $Fe_2NiO_4$ あるいは $Fe_3O_4$ などの鉄、クロム及びニッケルを含んだスピネル型酸化物を含んでいることが分かる。

このような酸化クロムを主成分とするスケールは、緻密で化学的に非常に安定であるため、軟鋼や低合金鋼のスケールのように硫酸や塩酸に浸せきするだけでは除去できず、例

表1 中性塩電解法を採用した設備 最近ユーザーは、中性塩電解法を多く採用している。

納入先	納入年(昭和)	ライン スピード(m/min)	鋼種及び板厚(mm)	板 幅(mm)
日新製鋼株式会社	43	Max.100	冷間圧延機0.3~3.0	Max.1,300
鹿島日本ステンレス株式会社	44	Max.70	冷間圧延機0.3~4.75 熱間圧延機2.3~6.0	Max.1,380
日本金属工業株式会社	47	Max.45	冷間圧延機0.8~6.35 熱間圧延機3.2~8.0	Max.1,585
川崎製鉄株式会社	建設中	Max.50	冷間圧延機0.8~6.0 熱間圧延機3.0~8.0	Max.1,600

表2 スケールの組成 18Cr-8Ni鋼板の焼鈍によって生じたスケールの組成を示す。

板 厚	Fe	Cr	Ni	X線回折により同定された物質
0.6	0.07	0.41	0.03	Corandam型( $M_2O_3$ ) Spinel型( $M_3O_4$ )
0.8	1.0	2.4	0.05	"

注：単位(mg/dm<sup>2</sup>)

\* 日立製作所日立工場 \*\* 日立製作所日立研究所 工学博士 \*\*\* 日立製作所日立研究所

えば前述の(1)~(3)が従来用いられた。

しかし、(3)の塩浴法以外はスケールの除去にかなりの時間がかかり、ライン スピードをあまり上げることができない。そこで、このような点を解決する方法として考案されたのが中性塩電解法である。

### 3 中性塩電解法の方法と原理

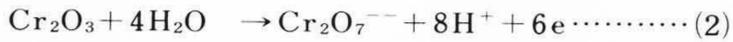
#### 3.1 方法と原理

中性塩電解法は、硫酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)などの中性塩の溶液中でステンレス鋼帯をアノードとして電解した後、HNO<sub>3</sub>あるいはHNO<sub>3</sub>+HF混酸液に浸せきすることにより、スケールを除去しようとするもので、オーストリアのRUTHNER社により採用されていた。この際、スケールが除去される機構として言われていたものは、電解の際にアノードで次式の反応によるというものである<sup>※(1)</sup>。

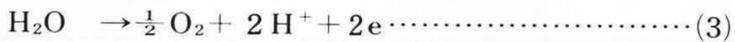


すなわち、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が生じ、これによりスケールが溶解するといわれていた。ところがH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中ではステンレスのスケールは除去されないことは周知のことであり、電解によりH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が生じたとしてもスケールが除去されるはずがなく、電解はもっと別の作用を持っているのではないかという疑問をもって新たに調査した結果、次のような興味深いプロセスであることが分かった。

まず、電解後の溶液の分析あるいは電解時の電位測定を行ない、電解によってどのような反応が生じているのかを検討した結果、最も重要な反応は次の(1)式、あるいは(2)式のようにアノードで酸化クロームが6価のクローム、すなわちクローム酸イオン(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、あるいは重クローム酸イオン(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>)として溶解する反応であり、上述のような単純な酸洗でないことが分かった。



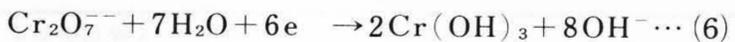
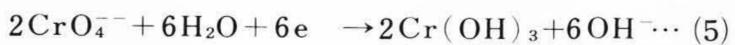
この主反応だけでデ・スケールは不十分であり、次のような二次的なプロセスも進行する。まず、アノードは(3)式で示されるような酸素発生反応が同時に生ずる。



これらのアノード反応に対応して、カソードでは(4)式で示されるような水素発生反応が生ずる。



いずれのアノード反応でも水素イオンが生ずるので、アノード電極近傍は幾分塩基性になっていると推定される。これらの水素イオンと水酸イオンは、溶液中で結合して水にもどるが、アノードで生じた水素イオンの量は生じたクローム酸イオン、あるいは重クローム酸イオンに相当する分だけカソードで生じた水酸イオンより多いため、溶液はしだいに酸性となる。一方、クローム酸イオンや重クローム酸イオンの濃度が高くなるとカソードでは、



のような還元反応を生じ、水酸化クロームの沈殿を生成するとともに水酸イオンを生ずるので、溶液のpHはある程度以下には下がらない。

以上の反応にみられるように、電解液中の電解質は反応に直接関与しないので消費することはなく、消費されるのは水

だけであるから、原理的には水だけを補給するだけでよい点ユニークなプロセスと言える。

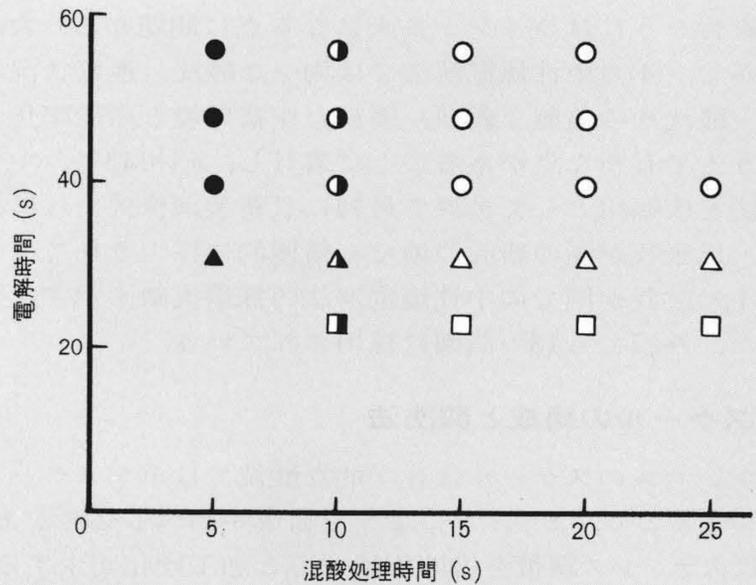
以上のようにして、スケール中の主成分である酸化クロームが溶解して除去されるが、表面にはその他の鉄の酸化物を主成分とするスケールの残査が残っていることになる。これを、HNO<sub>3</sub>+HF混酸液に浸せきすれば素地の表面が一様に溶解し、スケールは完全に除去される。これが解明された内容である。

なお、フェライト系では焼鈍温度が低いので、スケールは極めて薄く、電解だけできれいな表面が得られるのでHNO<sub>3</sub>+HF、混酸液に浸せきする必要は少なく、ただ表面を不働態化させる場合にはHNO<sub>3</sub>溶液に浸せきするだけでよい。しかし、フェライト系でも過剰に焼鈍するとスケールが厚くなるため、電解だけではスケールの残査が残り、HNO<sub>3</sub>+HF混酸液に浸せきすることが必要となるので特に過剰焼鈍には注意が必要である。

オーステナイト系では、いずれにしても混酸液に浸せきするので過剰焼鈍の影響はあまりない。

#### 3.2 処理条件

使用する電解液の種類は、(1)式あるいは(2)式の反応だけを行ない、電解によって電解質自体が反応しないもの、あるいはステンレス鋼に影響を及ぼさないものとして、幾種類かの中性塩、例えばハロゲン塩などについて調べてみたところ、結果的には硫酸ナトリウムが電解してもそれ自体が反応することはなく、また素地への悪影響もなく、かつ安価であるなどにより、本法で用いる電解質として最も適している。



- 1.電解条件  
 { Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 250g/l  
 pH: 7  
 温度: 80°C  
 電流密度: 6A/dm<sup>2</sup>
- 2.混酸処理条件  
 { HNO<sub>3</sub>: 100g/l+HF30g/l  
 温度: 40°C

注: 表面状況表示記号

脱スケール 状況	完全にスケール除去	ややスケール残	スケール多量に残
光沢あり	○	△	□
やや光沢あり	◐	◑	◒
光沢なし	●	▲	■

図1 デ・スケールに及ぼす電解及び混酸処理時間の影響 表2に示した試料の板厚0.6mmの18Cr-8Ni鋼板についての影響と表面状況の観察結果を示す。

※(1) (特許出願公告昭38-12162)

そこで、硫酸ナトリウムを用いた場合の電解条件の影響について調査した。

(1) 電解時間と混酸浸せき時間の関係

- (a) スケールを完全に除去するためには、一定以上の電解時間(約40秒)が必要である。
- (b) きれいな光沢ある表面を得るには、一定以上の混酸浸せき時間(約15秒)が必要である。

図1, 2にその関係を示す。

(2) 電解液濃度と電解時間の関係

電解液濃度10~300g/lの範囲ではほとんど時間差は認められない。

(3) 電解液のpHと電解時間の関係

- (a) pHが3~10の範囲ではほとんど時間差は認められない。
- (b) pHが3以下では素地の溶解反応が優先して生ずるためスケールの溶解速度が遅くなり電解時間が長くなる。
- (c) pHが10以上では酸素発生反応が優先して生ずるため、スケールの溶解速度が遅くなり電解時間が長くなる。

(4) 電解液の温度と電解時間の関係

電解液の温度は80~90°Cが最も効果的である。例えば、70°Cの場合は約2倍の電解時間が必要となる。

(5) 電流密度と電解時間の関係

電流密度は1A/dm<sup>2</sup>以上では時間差は認められない。しかし、実用面では大面積の鋼板を処理する場合、不均一になりやすいので余裕ある電流密度で電解することが必要である。

(6) 混酸濃度と処理時間の関係

濃度HNO<sub>3</sub>, 30g/l以上, HF10g/l以上であればよいが、濃度が高くてもデ・スケール効果はあまり差が認められない。しかし、実用面では液の消耗とともに濃度が低下するので、余裕のある濃度とすることが望ましい。

(7) 混酸溶液温度と処理時間の関係

温度は40°C以上であれば約15秒で光沢のある表面が得られる。結局、最適な処理条件は次のとおりである。

(1) 電解条件

- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度：100~300g/l
- 温 度：80~90°C
- pH：4~9
- アノード電流密度：2~6 A/dm<sup>2</sup>

(2) 混酸処理条件

- HNO<sub>3</sub>濃度：60~200g/l
- H F 濃 度：20~50g/l
- 温 度：40~60°C

4 電解システムの問題点

従来からステンレス酸洗システム上の問題点については、設備の改良、運転条件の改良などにより徐々に改善されてきたが、抜本的な改良までには至らなかった。

これらの問題点について列挙すれば、次の6項目に集約される。

- (1) 電解液が強酸性液であり、有害物質であること。
- (2) 廃酸、排気ガスが公害物質として排出されること。
- (3) 酸を使用するため、作業環境が悪いこと。
- (4) 電解液によって設備を腐食させること。
- (5) 設備停止時には、電解タンク内のストリップだけオーバーピッキングが起こること。
- (6) ランニング コストが高いこと。

以上の問題点を解決し、従来法を大幅に改善したのが中性塩電解法である。

以下、中性塩電解法について特長を記述する。

(1) 電解液が無害であること。

電解液Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は(3)に記述したように、電解反応によって初めて活性となり、無通電では中性であり無害である。

(2) 廃液、排気ガスは低公害物質であること。

廃液として排出されるNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中には、スケールが水酸化鉄の形で排出されるので、中和処理することで無害化することができる。また、排気ガスとしては水蒸気だけが排出され無害である。

(3) 作業環境がよい。

従来法では工場のふんい気を悪くするのは塩浴タンク部分であるが、本法では電解タンクから出る気体は水蒸気だけであり、作業員の環境は格段に良くなった。

(4) 電解液によって設備を腐食させない。

(1)に記述したように電解液は中性であるため、機器設備を腐食することはない。

(5) 設備停止中でもオーバーピッキングしない。

電解電源を停電させるだけで、電解液は中性にもどるので電解タンク内でのオーバーピッキングは生じない。

(6) 電解条件の設定を頻繁に行なう必要がない。

3.に記述したように電解条件の適用範囲が広いため、条件設定を頻繁に行なう必要がない。また、設定も簡単であるため、熱間材、冷間材の兼用ラインに適する。

(7) 成品の表面光沢が良い。

中性塩の電解反応はスケールだけの溶解であり、地金はおかされる度合が少ないため、平滑な表面が得られ、かつ光沢

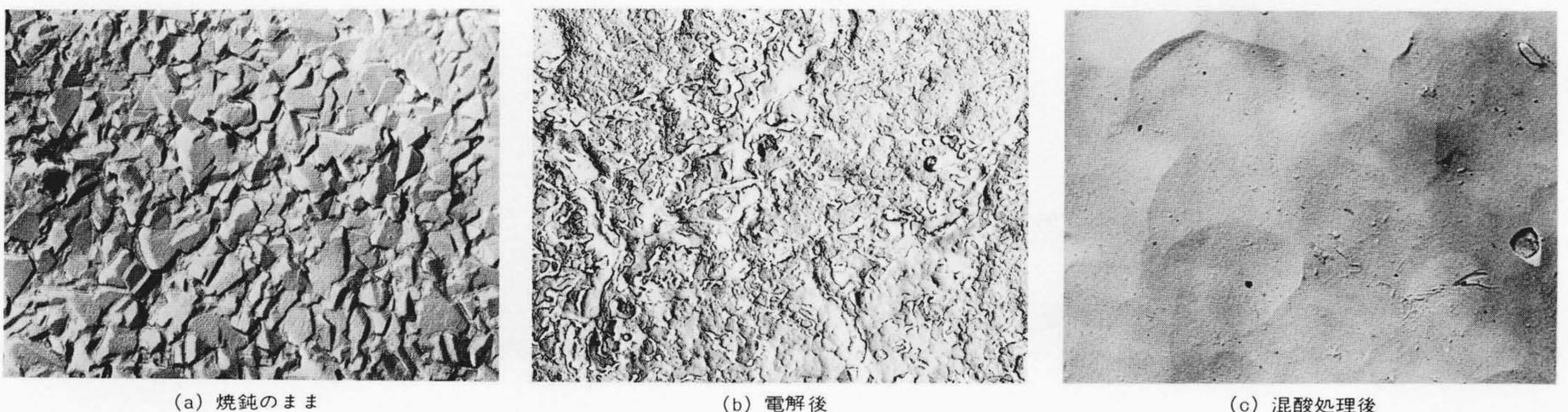


図2 各処理工程における表面状況 処理前のスケールは電解すると素地が露出し、部分的に残査が残っているが、混酸処理で表面素地が一様に溶解され滑らかな表面となる。

が良い。

(8) ランニング コストが安価である。

中性塩電解液の価格が低廉であり、更に自己再生されるため消費量が少なく、他の方法に比べ約80~90%である。

**5 中性塩電解方式と従来方式の設備比較**

中性塩電解法の設備と従来法の代表例である塩浴法の設備の比較を表3に示す。

**6 最新設備の構成**

中性塩電解酸洗設備は、大別して次の4セクションから構成される。

- (1) 入側設備
- (2) 焼鈍設備
- (3) 中性塩電解デ・スケール設備
- (4) 出側設備

表3 設備の比較 中性塩電解法は、電解液及び処理液とも循環方式を採用して、化学反応効果の安定化を図っている。

機器	比較項目	中性塩電解法	塩浴法
電解タンク	電解液	中性塩(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	硝酸(HNO <sub>3</sub> )
	液の循環	循環方式	ディプ式(液は循環しない)
	電解電源	D.C 4,000A×16台	D.C 9,000A×3台
	電極	陽極-ステンレス鋼 陰極-普通鋼	高い素鉄
タンク		鋼板製に内面ライニング	鋼板製に内面ライニング
最終処理タンク	処理液	HNO <sub>3</sub> 又はHNO <sub>3</sub> +HFの循環式	HNO <sub>3</sub> 又はHNO <sub>3</sub> +HFのディプ式
	処理液温度	40~45°C	60~75°C
	タンク長さ	1	約1.5~2.0倍
塩浴タンク	条件	-	450~480°Cで作業環境悪い。
	目的	不要	スケール中のCrの酸化物をSalt中へ溶解させるため

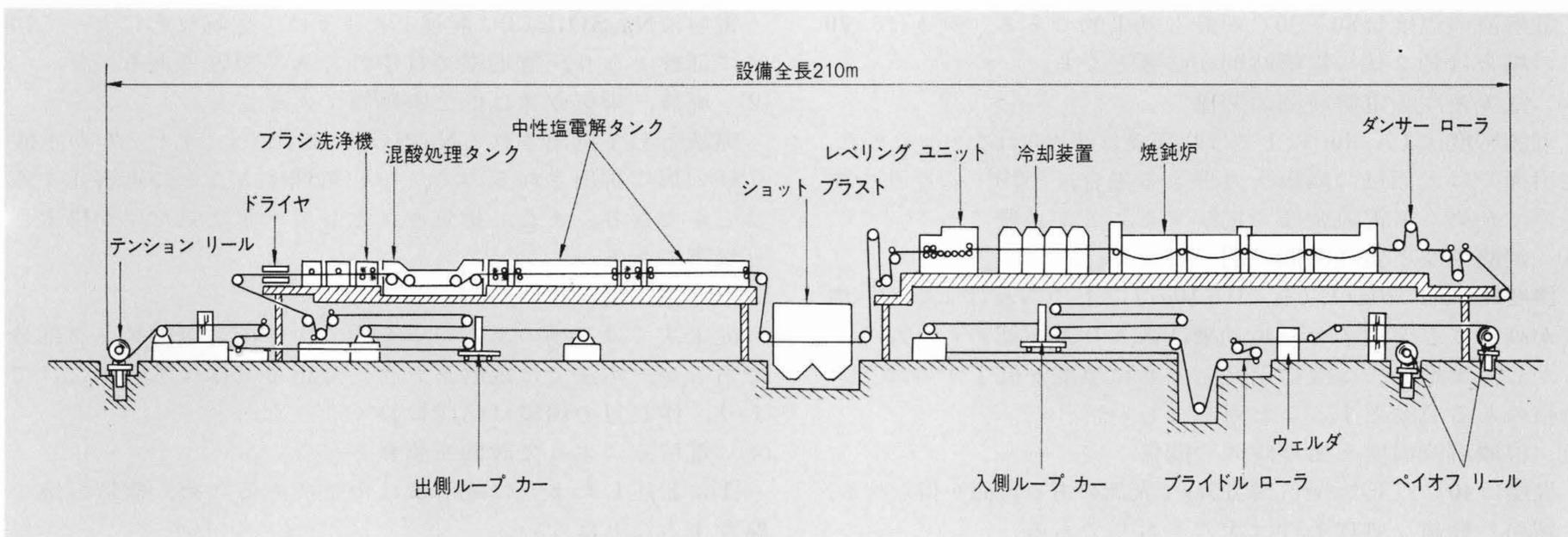


図3 最新式中性塩電解デ・スケール システムを採用した設備 熱間圧延機及び冷間圧延機用のコンビネーション ラインを示す。

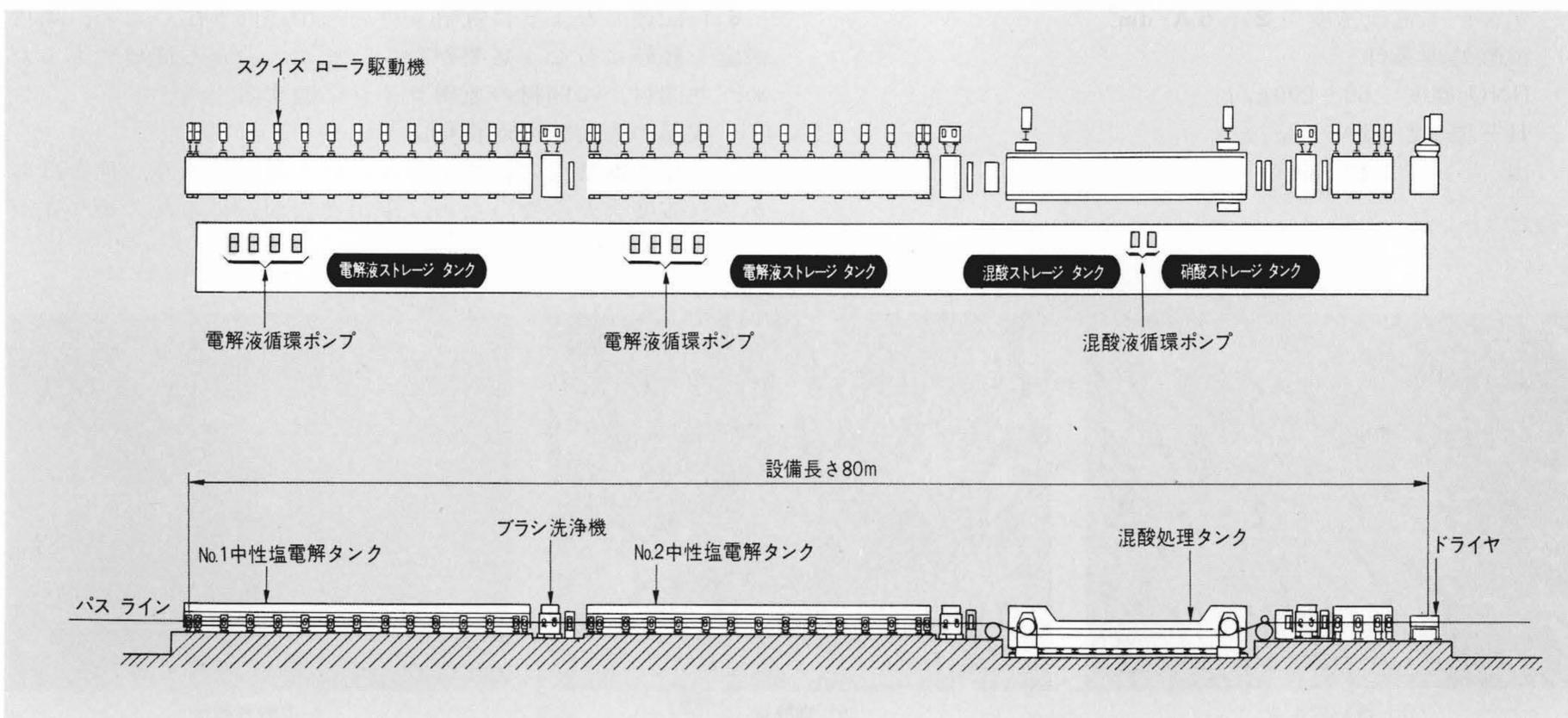


図4 中性塩電解デ・スケール設備 従来法に比べ混酸処理タンク長さが約1/2で済む。

図3は、川崎製鉄株式会社へ納入した新鋭設備の機器構成及び自動化の概要を示したものである。

また、この設備は最新の機能を備え、電子計算機を設備の制御用だけでなく生産管理用としても広範囲に使用し、各ブロックごとの自動化を行なう段階まで進めた。

本稿は特に中性塩電解設備に絞って紹介する。中性塩電解デ・スケール設備は図4に示す機器で構成され、その要点は次のとおりである。

(1) 中性塩電解タンク

タンクは鋼板製で内面には絶縁の目的でライニングされ、パス方向に陰極タンク及び陽極タンクが交互に配置され、それぞれの電極間にはスクイズローラを配置し、ストリップの上下に配置された電極との接触を避ける構造となっている。

電解液は電解タンク側面に配置されたストレージタンクから循環ポンプでノズルを介してストリップの流れに対しカウンタフローさせ、均一な酸洗とする効果を得ている。電解タ

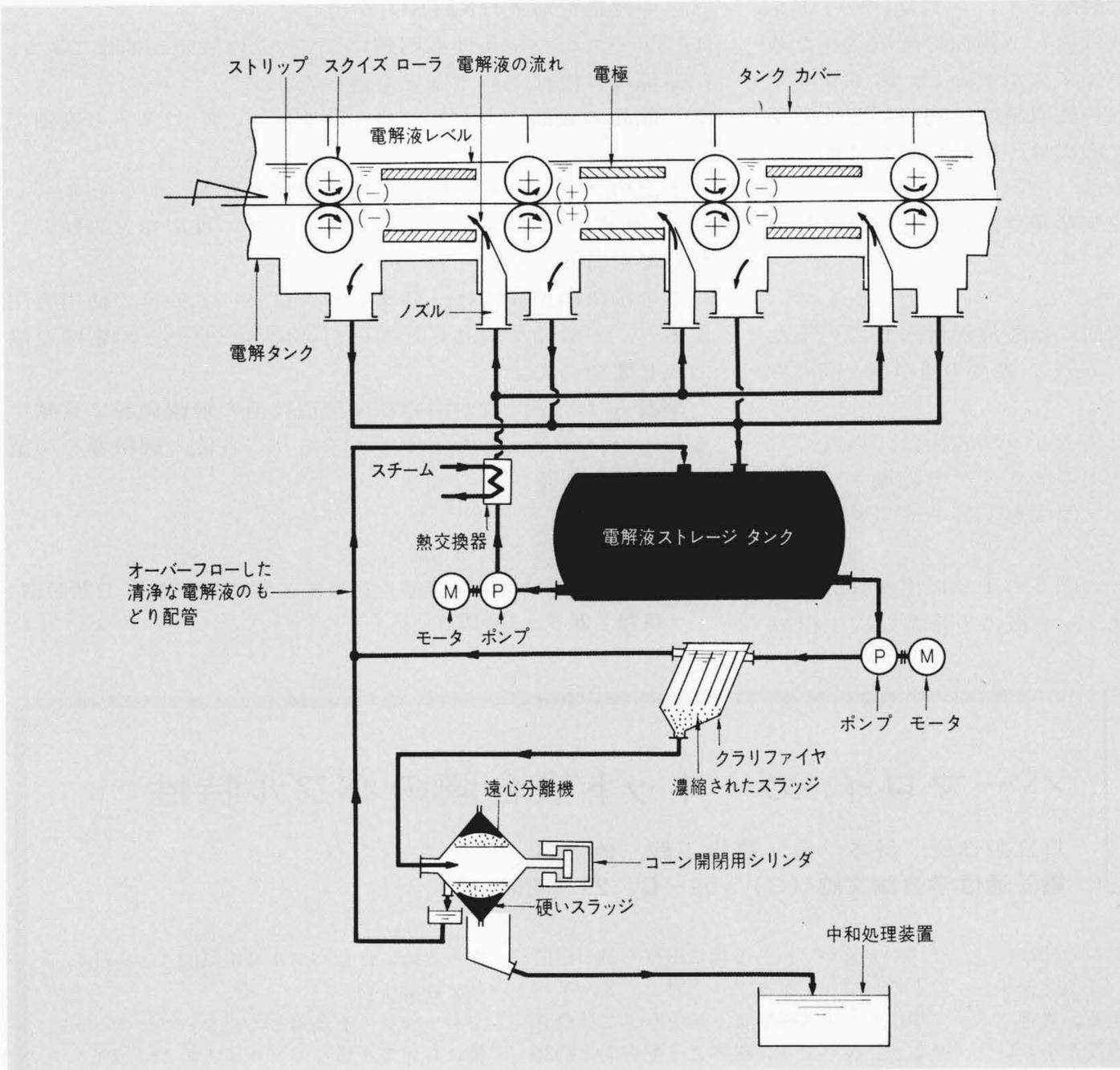


図5 中性塩電解タンク回り構成図 電解液の循環系統とスラッジ分離系統から成り、たえず清浄な電解液が電解タンクへ供給される。

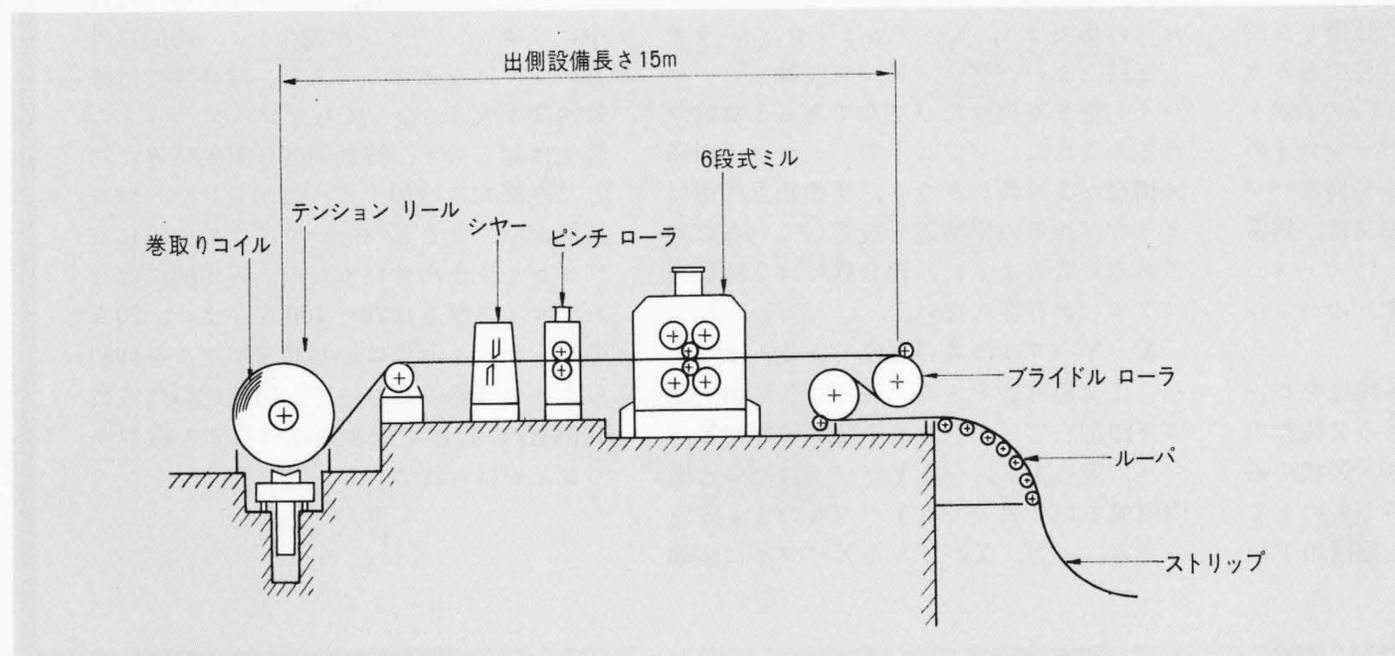


図6 インラインミルを配置した設備例 6段式ミルを配置した出側設備を示す。

ンク内の電解レベルはオーバーフローパイプで保たれる。電解液の循環配管には、保温性及び絶縁性に優れたパイプを採用している。

電解液の温度調整は配管途中に設けた熱交換器によって自動調整される。図5にこれらの構成を示す。

## (2) ブラシ洗浄機

各電解タンク出側及び最終処理タンク出側にそれぞれ配置し、ブラッシングと同時にストリップ上下面に清水をスプレーして、溶解されたストリップ表面のスケールを除去する。

## (3) 混酸処理タンク

タンクは鋼板製で、内面には耐酸ライニング及びカーボンレンガで内張りしてあり、酸液はタンク側面に配置されたストレージタンクより循環ポンプでノズルを介し、ストリップの流れに沿って吐出しタンク内の酸液濃度を均一にし化学反応効果の均一化を図っている。液温は、約40～45℃で他の方式と比べ約35～40%低温である。

このため、有害ガスの発生及び蒸発ロスは約 $\frac{1}{6}$ ～ $\frac{1}{8}$ に抑えることができる。

## (4) 高圧水洗タンク

混酸処理されたストリップ表面には酸液が付着しているため、約25kg/cm<sup>2</sup>の高圧水をスプレーし、表面の清浄度を高める。

## (5) 温水タンク及びドライヤ

電解デ・スケール処理されたストリップ表面は、ぬれており次工程へ通板するためには、次のドライヤで乾燥させるため温水をスプレーしてストリップ温度を上昇させて乾燥を速める。

以上のほか、最新の設備中には図6のように出側部分にインラインミルを配置し、熱延材シート板の生産及び次工程の

表面研削作業時に要求されるストリップの平坦度を得るなどの多目的用として、4段式ミル、又は6段式ミルが配置されるようになった。

## 7 結 言

以上、中性塩電解デ・スケールについて、まとめて次に述べる。

- (1) 電解によるクロム酸イオンの溶解反応が主体である。
- (2) 鉄などの氧化物除去のためHNO<sub>3</sub>+HFによる最終処理を必要とするが、この必要時間は従来法の半分でよい。
- (3) 中性塩電解液はNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が適している。
- (4) デ・スケール条件も明確にして、この設定が簡単であり、作業環境に優れていることも述べた。
- (5) 成品の表面仕上がりが良く、ランニングコストも安価である。

上記のプロセスも実機に採用した例を示し、コンビネーションラインへの採用、インラインミルの採用などの傾向についても言及した。

この種の精整設備は、各ユーザーによって独自の使用方法があり、一般論で論じられないだけにユーザーとの密接な協力が必要である。

筆者らは今後、我が国の鉄鋼製造技術の飛躍発展に貢献するため、いっそう努力する考えであり、各位の御指導を切望する次第である。

## 参考文献

- 1) 志賀, 北島: 「No. 4 連続焼鈍酸洗装置について」, 日新製鋼技報, 25号, 10(1971)

## 論文抄録

# パーマロイ ガーネット複合膜のバブル特性

日立製作所 鈴木 良・高橋正毅, 他1名

電子通信学会論文誌 (C) 59-C, 29 (昭51-1)

磁気バブルの中には異常バブルと呼ばれる磁壁中に多くのブロッホライン(ネール磁壁)を含んだバブルが存在する。異常バブルは消滅磁界が大きく移動速度が小さいため、バブル素子中に異常バブルが発生すると素子は誤動作する。日立製作所では、異常バブルの発生を抑制するために、パーマロイ蒸着法と呼ばれる独自の技術を採用している。すなわち、バブル材料であるガーネットの上にパーマロイ(NiとFeの合金)を真空蒸着し、ガーネットとパーマロイの間に働く交換相互作用を利用して異常バブルの発生を抑制している。本論文は、異常バブル抑制を行なったパーマロイ ガーネット複合膜(以下、複合膜と略す)のバブル特性を検討したものである。

バブル上のパーマロイの磁区模様をピクチャー法により調べると、特徴ある2種類の磁区模様が見られる。すなわち、X状の磁壁を持つものとY状の磁壁を持つものとの

バブルをXバブル、Y状の磁壁を持つ磁区の下をYバブルと呼ぶ。X、Yバブルにバイアス磁界こう配を与えて移動させると、Xバブルは磁界こう配方向と約30度の角度を持って斜めに移動し、Yバブルは磁界こう配方向に移動する。また、Xバブルの移動速度はYバブルより大きい。これらの事実より、Xバブルはブロッホラインを持たないバブル、Yバブルはブロッホラインを2本持ったバブルであると結論される。これは、バブル上のパーマロイの磁区構造が2種類しかなく、交換相互作用によりバブルの磁壁構造を規定しているためである。このように、複合膜には2種類のバブルしか存在しない。

X、Yバブルは共存可能である。また、互いに交換可能である。Xバブルに面内磁界を印加していくと、ある臨界磁界でYバブルに変換する。一度Yバブルになると面内磁界を取り去ってもYバブルのまま安定である。一方、YバブルをXバブルに変換

するためには、バブルに磁氣的じょう乱を与えればよい。

パーマロイを蒸着していないガーネット膜において正常なバブル(ブロッホラインの非常に少ないバブル)の移動速度を測定すると、移動速度はある値以上にならず飽和する。この原因は、バブルが高速で移動中にブロッホラインが発生し、一時的に異常バブルになることにある。複合膜では移動速度が大きくなってもブロッホラインの発生は起こらず、移動速度は駆動磁界に対して直線的に増加する。しかし、パーマロイ層が厚くなるとパーマロイ中の欠陥にバブルがピン止めされるため、実用的にはパーマロイの厚さは70～100Åがよい。70Åのパーマロイ薄膜により異常バブルを抑制したメモリ素子において、回転磁界周波数100kHzの動作で±8%のバイアス磁界マージンが得られている。