

ステンレス鋼板用高速焼鈍・酸洗ライン

High Speed Annealing and Pickling Lines for Stainless Steel

ステンレス鋼板製品の薄板化および多品種化の要求に伴い、脱スケール設備の高速化、高効率化が求められている。これらにこたえるため、従来の中性塩電解法の問題点を解決し、いっそうの性能向上を目的とした新デスケーリング法を開発した。新方式の要点は、従来の中性塩電解、混酸浸漬のほかに新たに硝酸電解プロセスを加え、問題とされていたフェライト系鋼種でも高能率デスケーリングを可能にしたことである。

上記の新デスケーリング設備は、日本冶金工業株式会社川崎製造所に納入され、稼動を開始した。

山口輝雄* Teruo Yamaguchi
中村恒雄* Tsuneo Nakamura
阿保 亮* Ryō Abo
古谷保正** Yasumasa Furutani
伊藤雅彦** Masahiko Itō

1 緒 言

近年、ステンレス鋼板は、住宅用、車両用、ハイテクノロジー材用など用途が拡大し、品種も多様化してきている。また、薄板製品の需要の増大に伴い、ステンレス鋼板製造設備のなおいっそうの高速化、高効率化が要求されている。

近年、ステンレス鋼板の焼鈍後の酸化スケールの除去には、中性塩電解を用いた化学的デスケーリング法が多く採用されているが、本法は最近の品種の多様化にマッチしない面があった。すなわち、オーステナイト系鋼種には高能率なデスケーリングが可能であるが、フェライト系鋼種に対してはデスケーリング性が安定しないという問題点が残されていた。

日立製作所は、この不具合点を解決するために、前回述べた中性塩電解デスケーリング法のいっそうの性能向上を目的として、新デスケーリング法を開発した。

新デスケーリング法の要点は、従来の中性塩電解、混酸浸漬のほかに、新たに硝酸電解プロセスを加え、問題とされていたフェライト系鋼種でも高能率デスケーリングを可能とすることをねらったものである。

本稿では、新デスケーリング法の内容とその効果、および新デスケーリング法を採用した日本冶金工業株式会社川崎製造所納め高速ステンレスAP (Annealing and Pickling) ラインの設備概要について述べる。

2 酸化スケールの特性

冷間圧延されたステンレス鋼板は、通常1,073~1,423 K (800~1,150 °C) で連続焼鈍されるため、表面に酸化物(スケール)が生成される。このスケールの構造および組成は焼鈍条件

によって異なる。

スケールの概略構造と生成条件の関係を図1に示す。オーステナイト系とフェライト系では、生成する酸化物は同じであり、異なる点はオーステナイト系ではスケール中にNiがごくわずかに含まれることである。温度が高く、雰囲気中の過剰酸素濃度が低いとスケールは、鉄酸化物が主体の外層と鉄クロムのスピネル形酸化物が主体の内層の二層構造となり、厚い層に成長する。脱スケール時間を短縮するにはスケールの生成量を極力抑制する必要があるが、焼鈍温度は材料の機械的特性の点から決められるので、雰囲気中の酸素濃度の制御が有効となる。

焼鈍雰囲気中の過剰酸素濃度とスケール生成量の関係を図2に示す。焼鈍温度によらず、いずれの場合でも過剰酸素

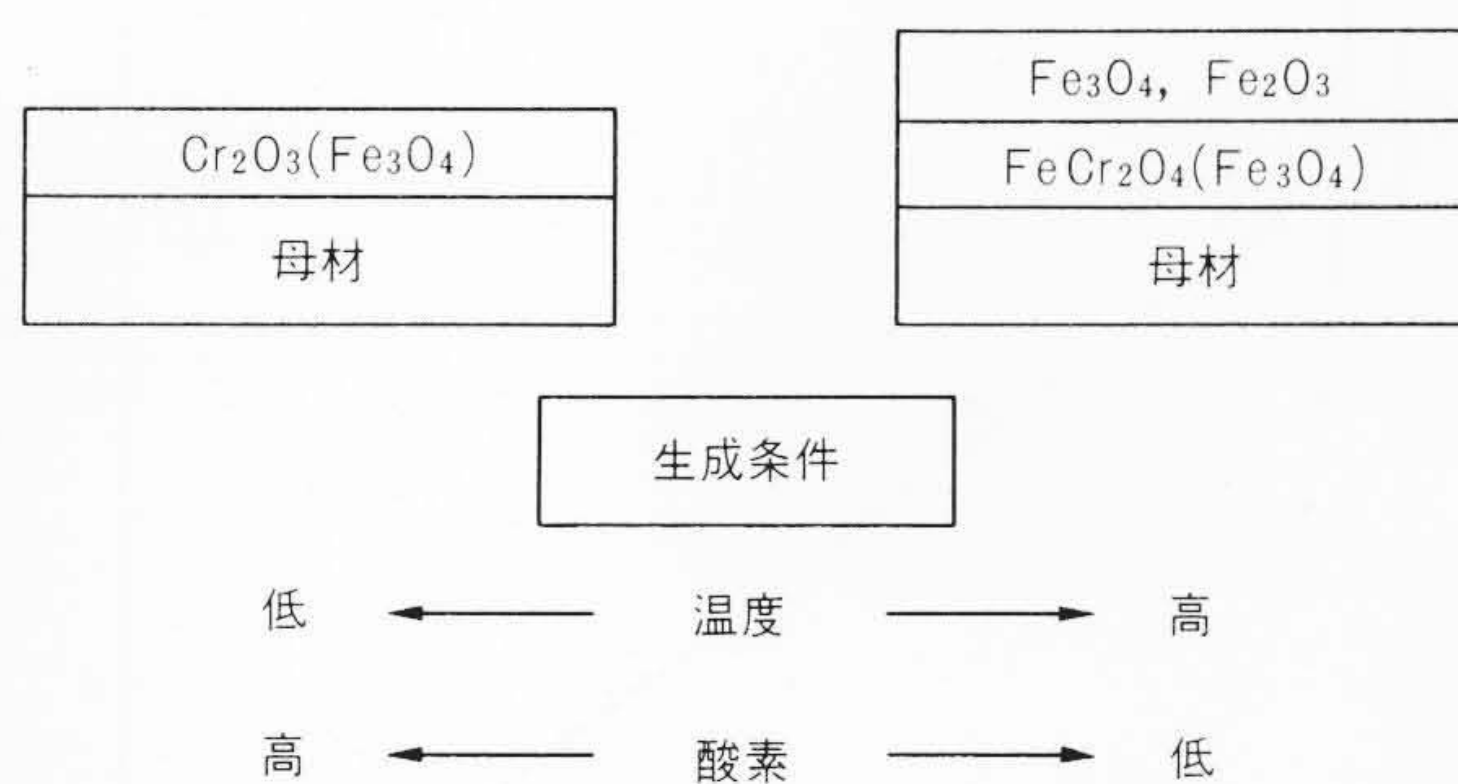


図1 スケールの生成 温度が高く、過剰酸素濃度が低いとスケールは二層構造となり、厚く成長する。

* 日立製作所 日立工場 ** 日立製作所 日立研究所

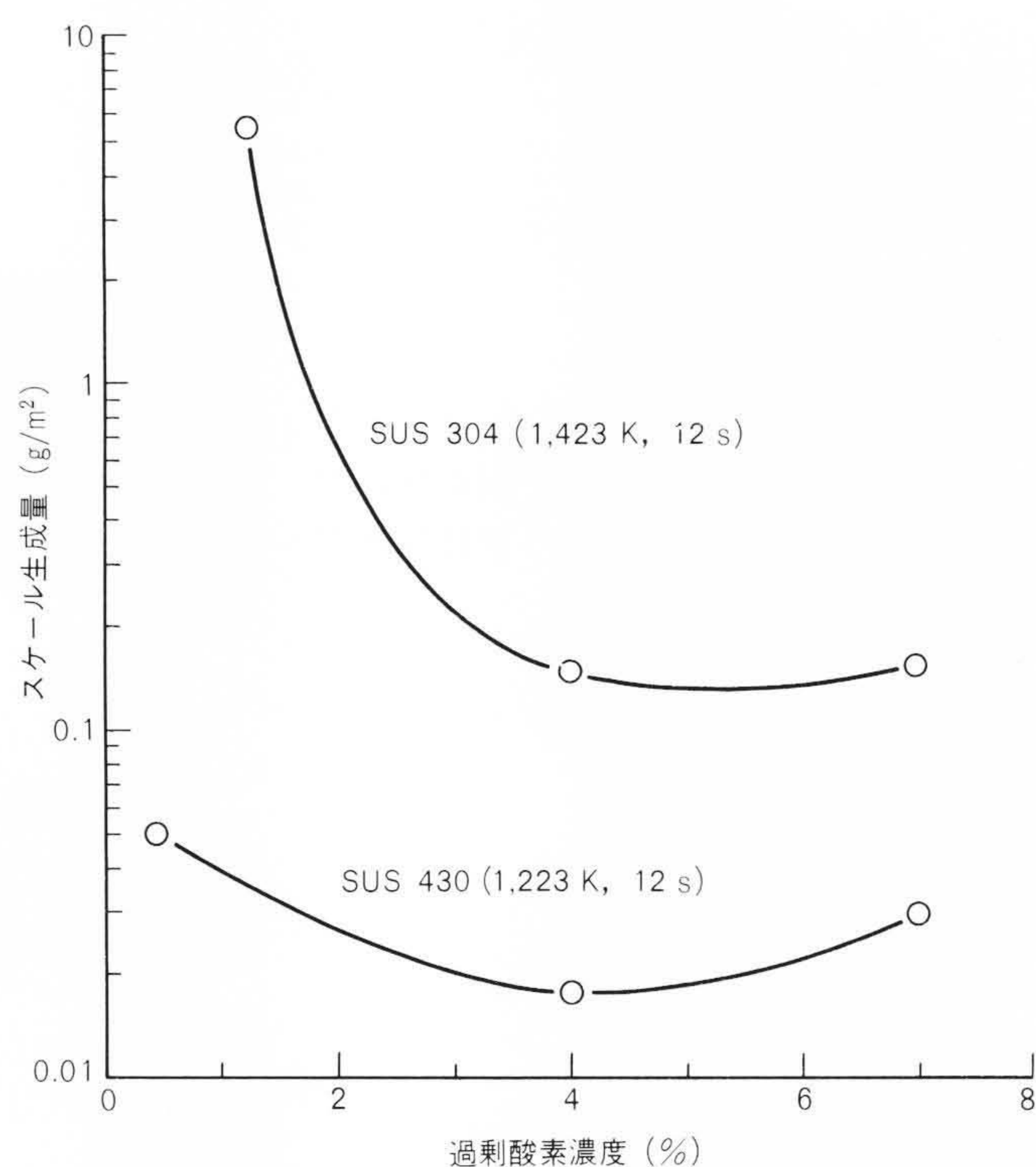


図2 スケール生成量に及ぼす過剰酸素濃度の影響 焼鈍時の過剰酸素濃度が低いと、スケール生成量が増大する。

濃度が低いほどスケール生成量が多い。すなわち、脱スケール時間を短縮するためには、過剰酸素濃度を4%程度に制御することが望ましい。過剰酸素濃度が低いほどスケール生成量が多くなる理由として、燃焼によって生じた水分による高温水蒸気酸化が考えられる。

過剰酸素が存在すれば、プロパンガスが完全燃焼すると仮定したときの過剰酸素濃度と水分濃度の関係を図3に示す。

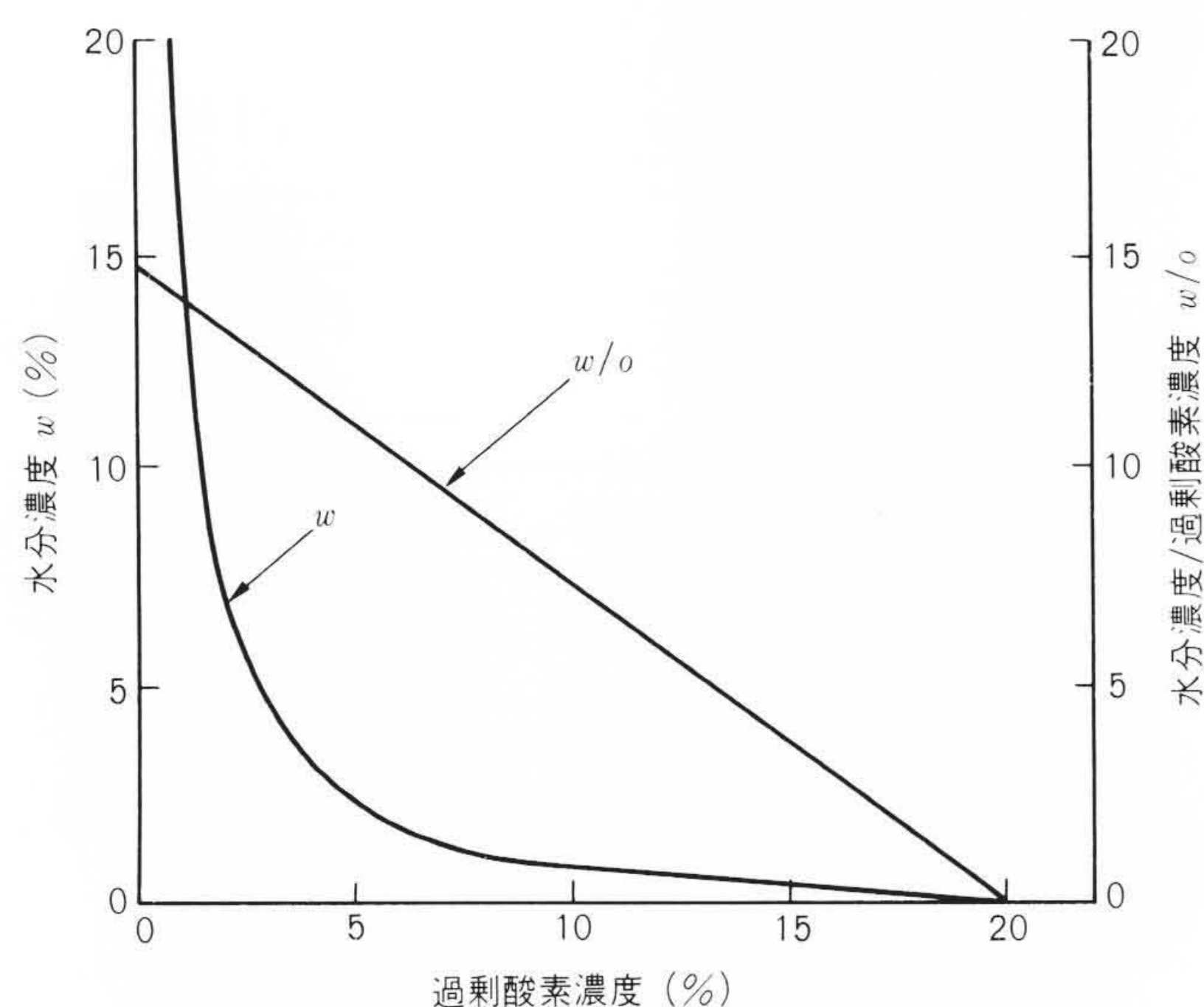


図3 過剰酸素濃度の関係(理論値) 焼鈍雰囲気中の過剰酸素濃度が低いほど、水分濃度が高くなる。

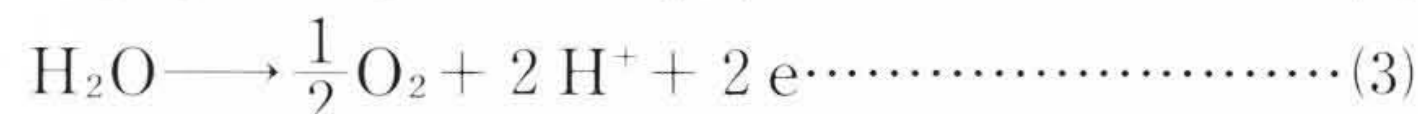
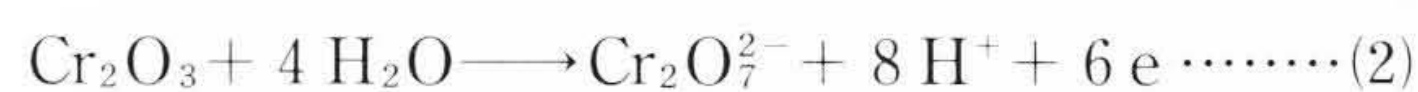
過剰酸素濃度が低い場合には、水分濃度と過剰酸素濃度の比が非常に大きい。このため、過剰酸素濃度によって酸化機構が異なり、過剰酸素が多い場合には酸素による酸化が優先し、逆に過剰酸素が少ない場合は水分による酸化が優先すると考えられる。

以上のことから、脱スケール性の改善には焼鈍雰囲気中の過剰酸素濃度を4%程度に制御することが有効である。

3 新しい中性塩電解法と原理

中性塩電解法はオーストリアのRUTHNER社で開発された脱スケール法であり、 Na_2SO_4 水溶液中でステンレス鋼帯をアノード電解し、次いで $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 混酸液あるいは HNO_3 溶液中に浸漬するものである。中性塩電解では次の反応によってクロム酸化物が溶解する¹⁾。

アノード



カソード



中性塩水溶液中でのアノード電解では、表1に示すようにスケール中のクロム酸化物は容易に溶解するが、鉄酸化物は溶解しにくいため後処理として酸浸漬が必要である。

中性塩電解後のステンレス鋼断面モデルと、従来の後処理法($\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 混酸浸漬、あるいは HNO_3 浸漬)の特徴を図4に示す。オーステナイト系では焼鈍によってクロム欠乏層が生じるが、これを除去するため $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 混酸浸漬処理が有効である。一方、フェライト系では $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ 混酸浸漬処理では表面肌荒れが生じ、また HNO_3 浸漬処理ではスケールの溶解速度がきわめて小さいという問題があり、これを解決する必要があった。

新開発の中性塩電解脱スケール法では、フェライト系ステンレス鋼の脱スケール速度の向上を目的に後処理を従来の HNO_3 浸漬法に変えて HNO_3 溶液電解法を採用した。すなわち、フェライト系の場合は中性塩電解でスケール中のクロム酸化物を溶解し、次いでスケール中に残存する鉄酸化物を HNO_3 溶液中でカソード電解して溶解除去し、脱スケール速度および表面品質の向上を図った。オーステナイト系の場合は

表1 中性塩電解によるスケールの溶解性 スケール中の鉄酸化物は、中性塩電解では溶解しにくい。

処理	スケール	溶解性
中性塩電解	Cr 酸化物	◎
	Fe 酸化物	×

	オーステナイト系	フェライト系
中性塩電解後の断面		
Cr欠乏層	大	極小
後処理法と特徴	HNO ₃ +HF混酸浸漬 ● 溶解速度大 ● Cr欠乏層除去	HNO ₃ +HF混酸浸漬 ● 表面肌荒れ HNO ₃ 浸漬 ● 溶解速度小

図4 中性塩電解処理後のステンレス鋼の断面モデルと後処理法の特徴 従来の後処理法は、フェライト系ステンレス鋼に対しては問題があった。

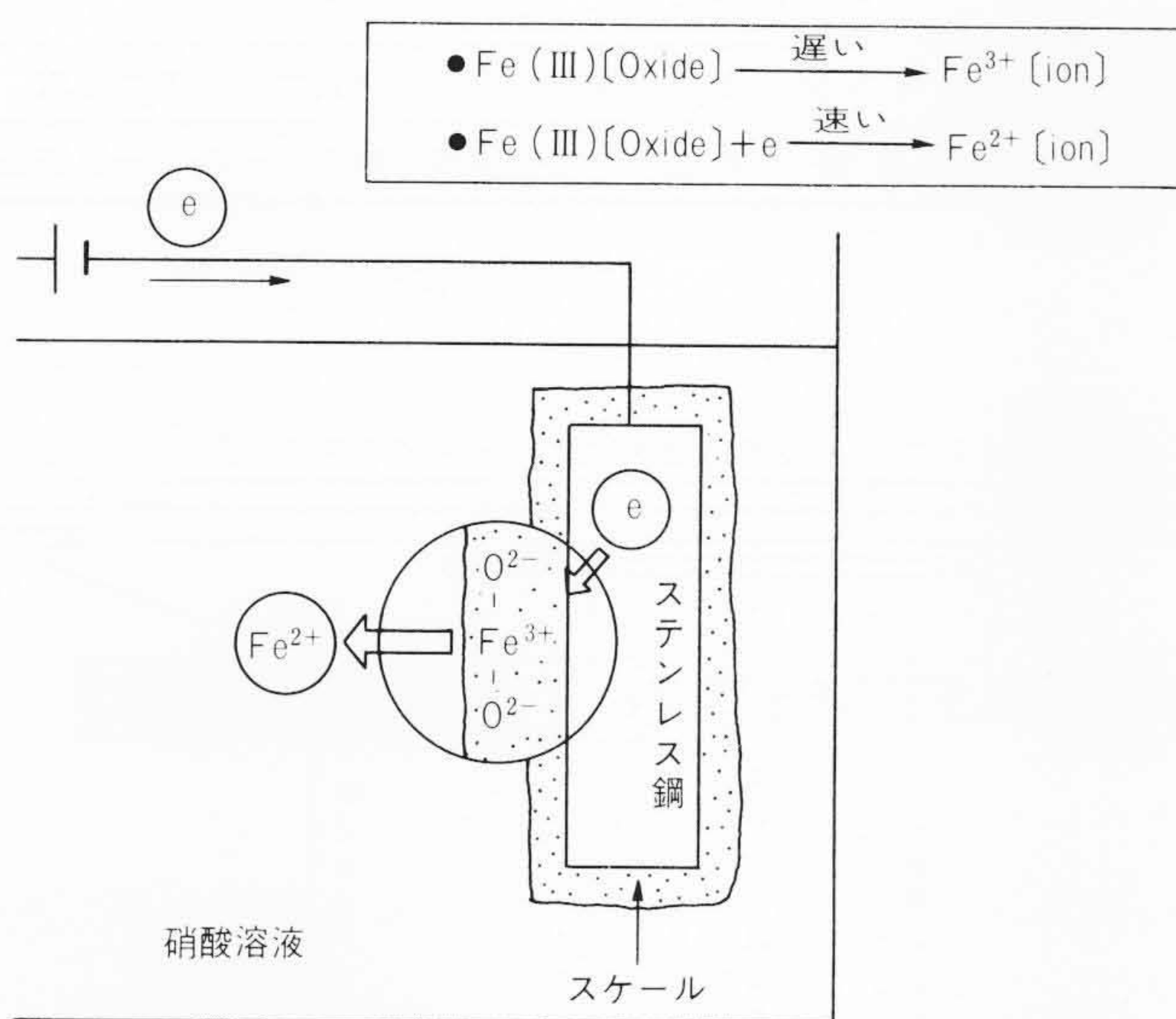
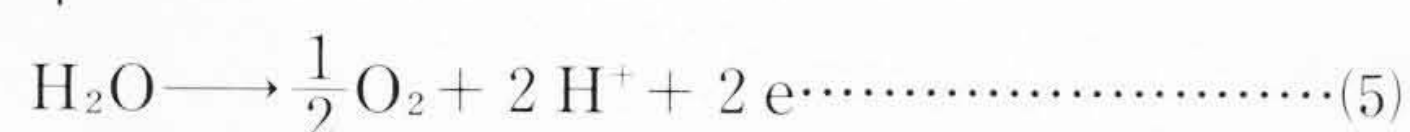


図5 カソード電解によるスケール溶解促進モデル カソード電解することによって、三価の鉄酸化物を還元溶解させる。

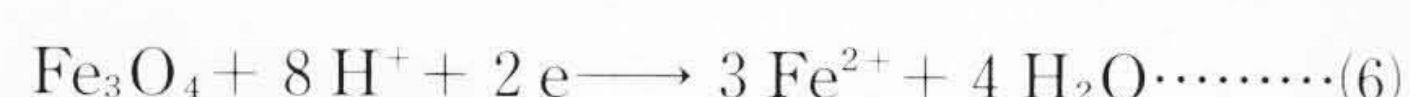
従来どおりHNO₃+HF混酸浸漬を用いる。スケール中の鉄はFe(Ⅱ)およびFe(Ⅲ)酸化物として存在する。これらの酸化物の酸溶液中での溶解速度はFeの価数に大きく影響され、Fe(Ⅲ)はFe(Ⅱ)に比べて溶解速度はきわめて小さい。

今回開発した後処理法の原理モデルを図5に示す。すなわち、HNO₃溶液中でステンレス鋼をカソードとして電解することによって、スケール中に電子(e⁻)を注入してスケール中のFe(Ⅲ)を溶解速度の大きいFe(Ⅱ)に還元して、HNO₃溶液中にFe²⁺として溶解させて、中性塩電解で残存したスケールを除去するものである。このときのスケールの溶解反応は次式のように表される。

アノード



カソード



硫酸あるいは塩酸溶液中でカソード電解しても効果が小さいのに対して今回開発した方法の効果が大きいのは次の理由による。硫酸あるいは塩酸溶液中の電解ではカソードで水素が発生するのに対し、今回開発した硝酸溶液中の電解では水素が発生せず(7)式の反応が生じるため、(6)式の溶解反応が促進されるものと考えられる。

焼鈍後のSUS430(板厚0.32 mm)を中性塩電解処理〔353 K(80℃)の200 g/dm³Na₂SO₄溶液中で電流密度 6 A/dm²で20秒間アノード電解〕した後の後処理法と脱スケール性の関係のテスト結果を表2に示す。硝酸溶液中に浸漬しただけでは30～60秒でもスケールは除去されないのに対し、今回開発した硝酸電解では15秒でスケールが完全に除去され光沢のある表面が得られた。

4 最新設備の構成

日立製作所では、新方式の高速ステンレス鋼板APラインを日本冶金工業株式会社川崎製造所に納入し、平成元年6月から稼動を開始している。この設備は薄板ステンレス鋼板の高速生産を目的としたもので、酸洗セクションには本稿で述べた新デスケーリング法を採用し、入側、中央、出側の各設備に新機構を採り入れている。この設備の主な仕様を表3に、各設備ごとの機器の特徴を表4に、全体配置を図6に示す。

この設備の特徴をまとめると下記ようになる。

(1) 高速APライン

板幅750～1,300 mm、板厚0.1～2.5 mmの広範囲の製品のうち、一例として板厚0.6 mmを100 m/minの高速で生産することが可能となった。

(2) ライン全体配置

プロセスセクションは架台上に、巻出し、巻取り設備は架台下の1か所に集約配置したことによってライン全長が短縮化し、入側、出側の作業人員の抑制が可能になった。

(3) 新デスケーリング法

焼鈍後のデスケーリングは、従来法の中性塩電解、混酸浸漬のほかに、新たに硝酸電解処理プロセスを加えることによって、多品種の製品にもかかわらず良好な表面品質を得るこ

表2 SUS430鋼の脱スケール性に及ぼす後処理の影響 中性塩電解後に、硝酸中でカソード電解することによって短時間でスケール除去ができ、光沢のある表面が得られる。

後処理	時間(s)	スケール除去	表面光沢
硝酸浸漬*	30～60	×	×
硝酸電解**	15	○	○

注：* HNO₃ 100 g/dm³，温度 323 K
 ** HNO₃ 100 g/dm³，電流密度 1.4 A/dm² カソード電解温度 323 K

表 3 日本冶金工業株式会社川崎製造所新ステンレスAPラインの主仕様 薄板，高速生産の設備仕様を示す。

主 要 仕 様	
1	処理材料 (1) 鋼 種：SUS300および400系ステンレス鋼ストリップ (2) 板 厚：冷間 0.1～2.5 mm(オフゲージ±10%) (3) 板 幅：750～1,300 mm (4) コイル内径：入側 610 mm 出側 508 mm/610 mm (5) コイル外径：最大 φ1,800 mm 最小 φ900 mm
2	ライン速度 エントリーセクション：10～150 m/min センターセクション：10～100 m/min デリバリーセクション：10～135 m/min スレディングスピード：約20 m/min
3	生 産 量 (1) Cr-Ni系 1.0 mm×1,300 mm×60 m/min×36.7 t/h (2) Cr 系 1.0 mm×1,300 mm×36 m/min×22.0 t/h

表 4 日本冶金工業株式会社川崎製造所新ステンレスAPラインの特徴 薄板，高速生産が特徴であり，各所に新技術を採用している。

設 備	項 目	特 徴
入 側	入 側 通 板	ベルト式通板コンベヤ採用による薄板の自動通板
中 央	酸 洗	中性塩電解，硝酸電解，混酸浸漬の組み合わせによる多品種，高効率生産 酸液の循環攪拌(かくはん)による酸洗効率の向上
	張 力 制 御	高，低張力切換式駆動系の採用による張力制御精度の向上
出 側	スキンプスミル，テンションレベラ	ライン内設置により製造工程の短縮化
	フライングシャー	走間カット，停止カットの切換式
	先端鼻曲げ装置	厚物材巻取り時のリールマーク防止

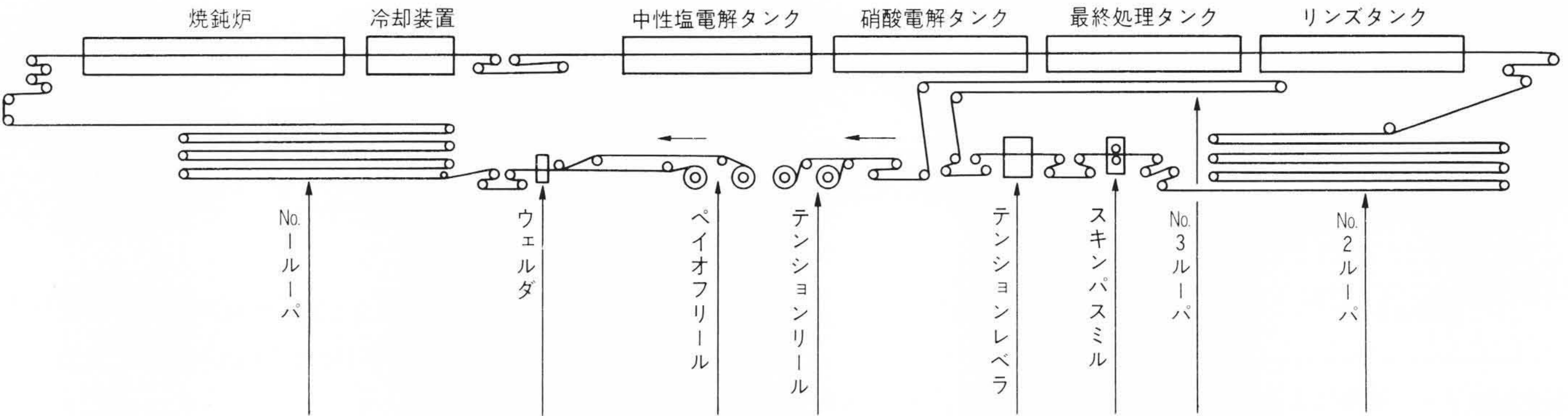


図 6 日本冶金工業株式会社川崎製造所新ステンレスAPラインの全体配置図 プロセスセクションを架台上に，巻出し，巻取り設備を架台下に集約化し，ライン長の短縮と操業人員の抑制を図った配置としている。

とが可能である。

(4) ライン内張力コントロール

高，低張力切換式のライン駆動系の採用およびライン内各ゾーンのテンションコントロールによって張力制御精度の向上を図り，薄板生産に対しても，安定な運転が可能である。

(5) ライン出側設備

インラインスキンプスミル，テンションレベラの設置と，走間，停止切換式フライングシャー，2テンションリールの採用により，設備の効率化，工程の短縮を図っている。

5 結 言

冷間圧延ステンレス鋼の焼鈍後のデスケーリング設備の高速化，効率化の開発を行い，

(1) デスケーリングに適するスケール組成と，その焼鈍条件を明らかにした。

(2) フェライト系鋼種での中性塩電解の後処理は硝酸電解が最適である。そのデスケーリングメカニズムは，中性塩電解でスケール中のクロム酸化物を溶解し，次いでスケール中に残存する鉄酸化物を硝酸電解で完全に除去するものである。
(3) 本稿で述べた新方式APラインが日本冶金工業株式会社川崎製造所に設置され，平成元年6月から稼動に入っている。

ステンレス製品は，今後ますます薄肉化，品種の多様化が進められると考えられるため，なおいっそうの高速化および多品種生産に適した焼鈍酸洗技術の確立を期す必要がある。

終わりに，新方式焼鈍酸洗設備の実現に，積極的に推進，ご指導をいただいた日本冶金工業株式会社の関係各位に対し深謝申し上げる次第である。

参考文献

1) 秦，外：ステンレス鋼帯の中性塩電解デ・スケールシステム，日立評論，58，9，695～700(昭51-9)