

# チタンの電解脱スケール技術の開発

木谷 滋\*・柴田 孝志\*・岩崎 信吾\*・本田 誠次\*  
喜多 勇人\*<sup>2</sup>・高橋 正憲\*<sup>2</sup>

Development of an Electrolytic Descaling Process for Titanium Plates

Shigeru KIYA, Takashi SHIBATA, Shingo IWASAKI, Seiji HONDA,  
Hayato KITA and Masanori TAKAHASHI

**Synopsis** : A new descaling process for cold rolled and annealed titanium metal strip was developed in order to produce defectfree titanium plates efficiently. The process includes newly introduced electrolysis in certain electrolytes which promotes the descaling in cooperation with the preceding salt bath treatment (immersion in fused alkali-salt mixture) and the following pickling with nitric-hydrofluoric acid. Laboratory study by anodic electrolysis showed that HNO<sub>3</sub> or HNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub> solution was most effective electrolyte for promoting descaling, and NaOH-NaNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaNO<sub>3</sub> solution was also effective more or less, but H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl or NaOH solution was scarcely effective. It was also confirmed that intermittent alternate current electrolysis in HNO<sub>3</sub> solution promoted descaling without absorbing hydrogen and the current density on the electrolysis was desirable to be 15-20 A/dm<sup>2</sup>. Chemical analysis of the electrolyte by ICP emission spectroscopy and surface analysis of the specimen by GDS proved that the titanium scale dissolved by the anodic electrolysis, and current measurement on the electrolysis suggested that the dissolution was made easy by the salt bath treatment. Finally, the effectiveness of the electrolysis was verified by a manufacturing test using titanium metal strip.

**Key words** : titanium; descaling; electrolysis; electrolyte; salt bath; pickling; chemical analysis; surface analysis.

## 1. 緒言

チタンの薄板を製造するため、冷間圧延後のストリップ(帯板)をAPライン(APはAnnealing and Picklingの略;連続焼鈍酸洗ライン)を用いて連続的に焼鈍(焼なまし)および脱スケールする(スケールを除去する)工程が工業的に行われている。焼鈍炉は通常、炭化水素ガスを燃料とする燃焼加熱炉であり、ストリップが炉内を通過する間に750℃前後に加熱されるので、表面に酸化スケールが生成する。そこで、焼鈍後のストリップを脱スケールして、金属肌の製品とするために通常、ソルトバス(熔融アルカリ塩浴)への浸漬処理が施され、次いで硝ふっ酸(硝酸とふっ化水素酸の混酸)水溶液で酸洗される。ソルトバスは通常、水酸化ナトリウムと硝酸ナトリウムを主成分とするアルカリと塩類の混合物を470℃前後に加熱して熔融したものであり、これに浸漬することによって酸化スケール(TiO<sub>2</sub>)が溶解するといわれる。しかし、この際にストリップをソルトバスに浸漬するための鉄製の浸漬ロールとチタンストリップの間に電池作用による電圧が生じ、放電による「スパーク疵」と呼ばれる疵がストリップ表面に発生することがある。スパーク疵は一般に、スケールが厚い間は発生し難く、ソルトバスによる溶解が進んでスケールが薄

くなるにつれて発生しやすくなる傾向にあるので、チタンストリップの連続的ソルトバス処理においては、ある程度厚いスケールを残存させた状態で処理を終了させ、その後の硝ふっ酸酸洗で残存するスケールを溶解、除去する必要がある。したがって、酸洗に用いる硝ふっ酸は残存スケールを溶解できる比較的濃い濃度のものが用いられるため、表面粗度の大きい酸洗肌となるばかりでなく、酸洗に要する酸の消費量も多い。そこで、著者らはソルトバス処理後の残存スケールを水溶液中電解法でさらに溶解し、後続の硝ふっ酸酸洗で脱スケールする技術を開発するべく、基礎的な脱スケール試験および工業規模での実証試験を行った。

## 2. 試験方法

### 2.1 供試材

工業規模での連続焼鈍・脱スケール試験には工業用純チタン(JIS1種)の冷延ストリップ(板厚0.6mm)を用いた。また、実験室での脱スケール試験には、上記の冷延ストリップおよびこれをAPラインの炭化水素ガス燃焼加熱炉で焼鈍のみを行ったものから採取したチタン板を用いた。

平成12年11月10日受付 平成13年2月16日受理 (Received on Nov. 10, 2000; Accepted on Feb. 16, 2001)

\* (株)住友金属直江津 製造部 (Production Department, Sumitomo Metals Naoetsu, Ltd., 2-12-1 Minato-cho Joetsu 942-8510)

\*2 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

## 2.2 実験室での脱スケール試験

冷延板を供試材とした場合には、これを100×150 mmの大きさに切断し、雰囲気ガスの組成をN<sub>2</sub> 70.9 vol%, CO<sub>2</sub> 9.9 vol%, H<sub>2</sub>O 15.9 vol%, O<sub>2</sub> 3.3 vol%とした実験用電気炉で173秒間、800°Cで加熱処理して焼鈍した。APラインで焼鈍したチタン板または上記の実験炉で焼鈍したチタン板より50×75 mmの大きさの試験片を切り出し、430~500°Cのソルトバス（組成：82mass%NaOH-10mass%NaNO<sub>3</sub>-7mass%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-1mass%NaCl）に10~20秒間浸漬した後、水洗・乾燥し、50°Cに調節した10種類の電解質水溶液（後述のTable 1参照）中で電圧または電流を制御しながら連続的または断続的な電解を行った。水洗・乾燥後、硝ふっ酸（組成：8.5~10mass%HNO<sub>3</sub>-1~3mass%HF、温度：40~50°C）に浸漬して脱スケールし、光学顕微鏡観察によって脱スケール程度を調べた。なお、脱スケール程度は格子点法による脱スケール面積率で評価した。また、一部の試験片については表面粗さと光沢を測定し、試験前後の試験片重量より脱スケール減量を求めた。

電解質水溶液中での電解はFig.1に示すように50×50 mmの大きさの白金板を対極として行い、定電圧電解においては電解電流を電圧に変換して記録し、電流制御交番電解においてはSCE（飽和カロメル電極）を基準とした電位を記録した。電解後に溶液中のチタンの濃度をICP発光分光分析法で分析し、これより試験片単位面積あたりのチタンの溶出量を算出した。なお、中性およびアルカリ性電解液へのチタン溶出量の分析においては、電解後の溶液に硫酸を添加し、pHを約1.5としてチタンを溶解した後、分析に供した。また、比較のために、一部の試験片についてはソルトバス処理または電解処理を省略した脱スケールを行った。

## 2.3 工業規模試験

炭化水素ガス燃焼加熱炉、ソルトバス、電解槽および酸洗槽を有するAPラインを用いてチタンの冷延ストリップを焼鈍および脱スケール処理した。電解槽としてFig. 2に示す電極配置のものを2槽用い、各槽には約30°Cの10 mass%硝酸水溶液を入れた。ストリップが陽極の近傍（上下一対の陽極板の間）を通過する際に陰極電解、陰極の近傍を通過する際に陽極電解が行われるが、このくり返しが後述のFig. 7(a)のパターン（陰極電解と陽極電解の順番および電解時間と休止時間の長さ）になるようにライン速度を調節し、ストリップ表面での電解電流密度の平均値が15~20 A/dm<sup>2</sup>になるように各槽の電解電流を調節した。酸洗槽には約40°Cの硝ふっ酸酸洗液（概略組成：10mass%HNO<sub>3</sub>-2mass%HF）を入れ、約90秒間の酸洗を行った。また、比較のため、ストリップの一部を電解処理無しで脱スケールした。脱スケール後のストリップより試験片を採取し、顕微鏡観察によって脱スケール程度を調べると同時に、表面粗さと光沢を測定し、水素含有率を分析

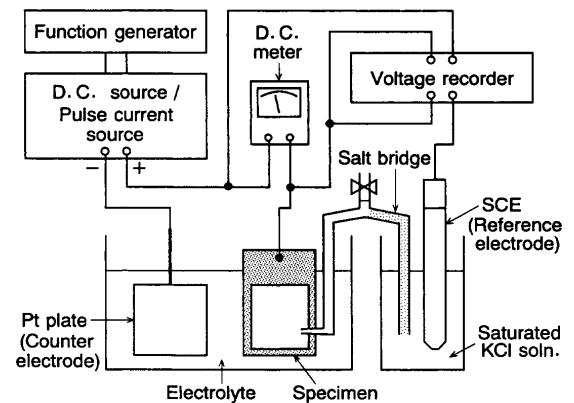


Fig. 1. Apparatus for electrolysis test.

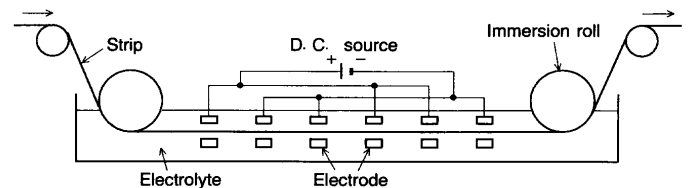


Fig. 2. Schematic cross-section (longitudinal) of an electrolytic pickling tank for metal strip.

した。

## 2.4 試験装置

実験室での脱スケール試験のために、定電圧直流電源、定電流パルス電源および任意関数発生器を用いた。

## 2.5 表面分析

焼鈍後、ソルトバス処理後および電解処理後の試験片表面を高周波グロー放電発光分析 (GDS) 装置を用いて調べた。

## 3. 実験室試験結果

### 3.1 電解による脱スケール促進効果

APラインで焼鈍したチタン板を470°Cで10秒間ソルトバス処理した後、50°Cに調節した10種類の電解質溶液中で300秒間定電圧電解（陽極電解、陰極電解）し、40°Cの硝ふっ酸（組成：10mass%HNO<sub>3</sub>-2mass%HF）に60秒間浸漬して脱スケールした。その結果、Table 1に示すように、ソルトバス処理後に電解処理を行わない場合の脱スケール面積率が10%未満であるのに対して、1.6 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>、3.2 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> および 1.6 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>-1.6 mol/dm<sup>3</sup> NaNO<sub>3</sub>を電解液として定電圧陽極電解（15 V）することによって脱スケールが著しく促進され、脱スケール面積率が100%となった。

また、1.6 mol/dm<sup>3</sup> NaOH-1.6 mol/dm<sup>3</sup> NaNO<sub>3</sub>、1.6 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>-0.8 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および 0.8 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1.6 mol/dm<sup>3</sup> NaNO<sub>3</sub> 中で定電圧陽極電解することによっても脱スケールが促進されたが、それ以外の電解液についてはほとんど脱スケール促進効果が認められなかった。一方、定電

Table 1. Percentage of the area descaled by pickling with 10% $\text{HNO}_3$ -2% $\text{HF}$  (40°C, 60 s) after immersion in a salt bath (470°C, 10 s) and electrolysis at fixed voltages in 10 kinds of electrolyte (50°C, 300 s).

Electrolyte [M: mol/dm <sup>3</sup> ]	Anodic electrolysis		Cathodic electrolysis	
	Voltage (V)	Percentage of descaled area (%)	Voltage (V)	Percentage of descaled area (%)
1.6M $\text{HNO}_3$	15	100	-4.3	<10
3.2M $\text{HNO}_3$	15	100	-4.3	<10
1.6M $\text{HNO}_3$ -1.6M $\text{NaNO}_3$	15	100	-4.3	<10
1.6M $\text{HNO}_3$ -0.8M $\text{H}_2\text{SO}_4$	15	60~90	-4.3	<10
0.8M $\text{H}_2\text{SO}_4$	15	<10	-4.3	<10
0.8M $\text{H}_2\text{SO}_4$ -0.2M $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	15	<10	-4.3	<10
1.6M $\text{HCl}$	15	<10	-3.6	<10
1.6M $\text{NaOH}$	15	<10	-4.3	<10
1.6M $\text{NaOH}$ -1.6M $\text{NaNO}_3$	15	90~100	-4.3	<10
0.8M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -1.6M $\text{NaNO}_3$	15	40~50	-6.6	<10

< Note > (1) Specimen : Titanium plate annealed at AP line  
(2) Percentage of the descaled area without electrolysis : <10%

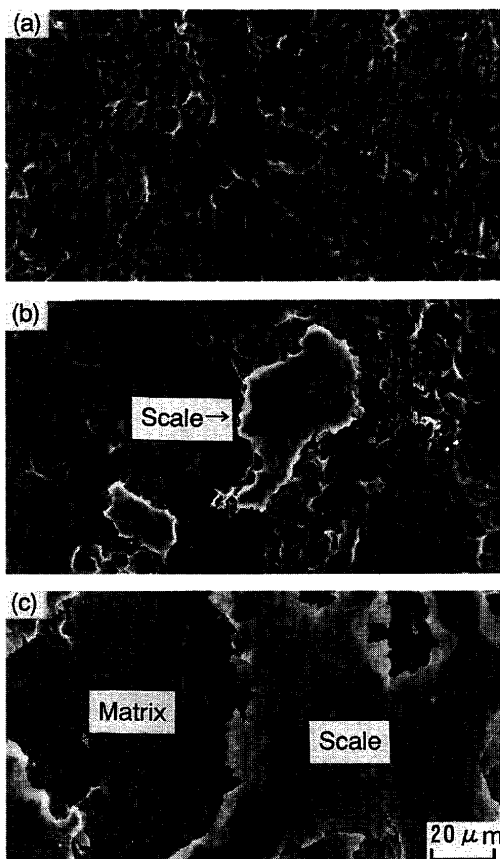


Fig. 3. SEM micrographs of the surface of the titanium plates annealed at AP line and descaled in laboratory by salt bath treatment (470°C, 10 s), anodic electrolysis (15 V, 300 s, 50°C) in (a) 1.6 M  $\text{HNO}_3$ , (b) 1.6 M  $\text{NaOH}$ -1.6 M  $\text{NaNO}_3$  or (c) 0.8 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -1.6 M  $\text{NaNO}_3$ , and pickling with 10%  $\text{HNO}_3$ -2% $\text{HF}$  (40°C, 60 s).

圧陰極電解の場合はいずれの電解液についても脱スケール促進効果は認められなかった。なお、陰極電解の正味の電解電圧を陽極電解のそれよりかなり低い3.6~6.6 Vとしたのは、陰極電解における電気抵抗が小さく、15 Vの電解電圧では過大な電解電流が流れるためである。

Fig. 3(a)~(c)に上記の脱スケール後の試験片表面をSEM観察した例を示す。(a)は50°Cの1.6 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$ 中で300

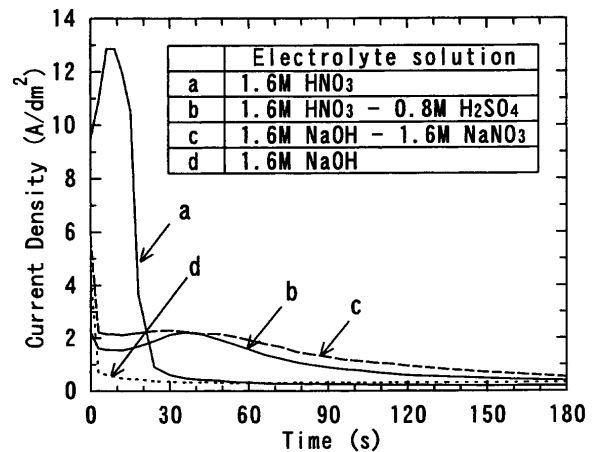


Fig. 4. Current-time curves by anodic electrolysis (15 V) in some electrolytes (50°C) after salt bath treatment (470°C, 10 s) of the titanium plate annealed at AP line.

秒間定電圧陽極電解 (15 V) 後に40°C 10% $\text{HNO}_3$ -2% $\text{HF}$  中で60秒間酸洗したものであり、残存スケールは全く認められなかった。(b)は電解液が1.6 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{NaOH}$ -1.6 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{NaNO}_3$ の場合の表面であり、わずかの残存スケールが観察された。(c)は電解液が0.8 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -1.6 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{NaNO}_3$ の場合の表面であり、多量のスケールが残存した。

### 3.2 定電圧電解時の電流変化

APラインで焼鈍したチタン板を470°C、10秒間のソルトバス処理後に電解質水溶液中で300秒間定電圧陽極電解 (15 V) した場合の最初の180秒間の電解電流の経時変化をFig. 4に示す。1.6 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$ を電解液とした場合には電解の初期に大きな電解電流が流れ、その後約30 s以内に急速に減衰した (曲線 a)。一方、1.6 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$ -0.8 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ を電解液とした場合には、1.6 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$ の場合のピーク電流に比べてかなり小さい電流が比較的長時間継続する形を示した (曲線 b)。また、1.6 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{NaOH}$ -1.6 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{NaNO}_3$ の電解電流値 (曲線 c) は1.6 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{NaOH}$ 単味の場合 (曲線 d) に比べてかなり大きかった。なお、電解時間が180~300秒間においては、これらのいずれの電解液についても電流密度が0.5 A/dm<sup>2</sup>以下で、ほとんど変化がなかった。これらの電解電流値をTable 1の脱スケール面積率と比較すると、電流値が大きいものほど脱スケール面積率が大きい傾向が認められた。

### 3.3 スケールの溶解挙動

APラインで焼鈍したチタン板を470°Cで10秒間ソルトバス処理した後、50°Cに調節した10種類の電解質溶液中で300秒間定電圧陽極電解 (15 V) することによって溶出したチタン量をTable 2に示す。また、一部の溶液については、比較のために、ソルトバス処理せずに直接電解した場合の溶出量も示した。硝酸および硝酸に硝酸ナトリウムを添加した溶液には最も多くのチタン (1.02~1.40 g/m<sup>2</sup>) が溶出した。また、硫酸および硫酸に重クロム酸ナトリウムを

Table 2. Amount of Titanium dissolved by anodic electrolysis at a fixed voltage (15 V) in 10 kinds of electrolyte (50°C, 300 s).

Electrolyte [M: mol/dm <sup>3</sup> ]	S.B.T.	Ti (g/m <sup>2</sup> )	Electrolyte [M: mol/dm <sup>3</sup> ]	S.B.T.	Ti (g/m <sup>2</sup> )
1.6M HNO <sub>3</sub>	A	1.40	1.6M NaOH	A	0.02
3.2M HNO <sub>3</sub>	A	1.32	1.6M NaOH-1.6M NaNO <sub>3</sub>	A	0.03
1.6M HNO <sub>3</sub> -1.6M NaNO <sub>3</sub>	A	1.02	0.8M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1.6M NaNO <sub>3</sub>	A	0.02
1.6M HNO <sub>3</sub> -0.8M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A	0.61	1.6M HNO <sub>3</sub>	N	0.40
0.8M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	A	0.19	3.2M HNO <sub>3</sub>	N	0.27
0.8M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0.2M Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	A	0.22	1.6M HNO <sub>3</sub> -1.6M NaNO <sub>3</sub>	N	0.39
1.6M HCl	A	233	1.6M HNO <sub>3</sub> -0.8M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	N	0.04

( Note ) (1) Specimen : Titanium plate annealed at AP line  
 (2) S.B.T.: Salt Bath Treatment(470°C, 10s), A: Applied, N: Not applied

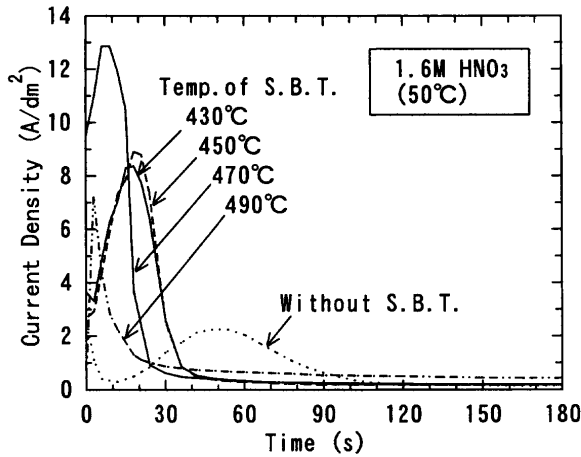


Fig. 5. Current-time curves by anodic electrolysis (15 V) in 1.6 M HNO<sub>3</sub> solution (50°C) after salt bath treatment (S.B.T.) at 430~490°C for 10s, or without S.B.T., of the titanium plate annealed at AP line.

添加した溶液にはおよそ 0.2 g/m<sup>2</sup> のチタンが溶出し、硝酸と硫酸の混合液にはそれらの中間の量のチタン（約 0.6 g/m<sup>2</sup>）が溶出した。一方、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウムと硝酸ナトリウムの混合水溶液、硫酸ナトリウムと硝酸ナトリウムの混合水溶液にはごく少量のチタン (0.02~0.03 g/m<sup>2</sup>) が溶出したのみであった。また、塩酸水溶液には多くのチタン (233 g/m<sup>2</sup>) が溶出したが、これは局部的に試験面が侵食され、地金が溶出したものである。硝酸系および硫酸系溶液については、ソルトバス浸漬無しで定電圧電解した場合のチタン溶出量を調べたが、これらはいずれもソルトバス浸漬した場合の数分の一から十分の一以下であった。

次に、APラインで焼鈍したチタン板を温度の異なるソルトバス（組成は 2.2 節に記載）に 10 秒間浸漬した後、50°C の 1.6 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> 水溶液中で 300 秒間定電圧陽極電解 (15 V) した場合の電解電流の経時変化をソルトバス処理無しの場合も併せて Fig. 5 に示す。ソルトバス処理の温度が 430°C から 470°C に高まるにつれて電解電流のピークが短時間側へシフトすると同時にピーク電流値自体も大きくなる傾向を示したが、490°C では大きく減少した。一方、ソルトバス処理を行わずに電解した場合には、電解初期の電流は比較的小さく、電解開始約 50 s 後に低い電流ピークが現れる形を示した。また、電解後の溶液を ICP 発光分光

Table 3. Comparison of the amounts of titanium dissolved by anodic electrolysis (15 V, 300 s) in 1.6 M HNO<sub>3</sub> (50°C) after salt bath treatment (S.B.T.) at 430~490°C for 10s, or without S.B.T., with quantities of electricity required for the electrolysis.

Salt bath treatment (S.B.T.)	Temp. of S.B.T. (°C)	Amount of Ti dissolved (g/m <sup>2</sup> ) (a)	Quantity of electricity (C/m <sup>2</sup> ) (b)	Ratio of (a) to (b) (g/C)
Applied	430	0.75	2.16 × 10 <sup>4</sup>	3.5 × 10 <sup>-5</sup>
	450	0.76	2.17 × 10 <sup>4</sup>	3.5 × 10 <sup>-5</sup>
	470	1.40	2.43 × 10 <sup>4</sup>	5.8 × 10 <sup>-5</sup>
	490	1.00	1.26 × 10 <sup>4</sup>	7.9 × 10 <sup>-5</sup>
Not applied	—	0.40	1.33 × 10 <sup>4</sup>	3.0 × 10 <sup>-5</sup>

分析法で分析してチタン溶出量を調べると共に、電解電流を時間で積分して電解に要した電気を算出した結果も併せて Table 3 に示す。電解の前にソルトバス処理を行った場合には、処理温度が 430°C から 470°C に高まるにつれてチタン溶出量が増加したが、490°C では逆に減少した。一方、ソルトバス処理を行わずに電解した場合には、行った場合よりチタン溶出量がかなり少なかった。また、これらのチタン溶出量と電解に要した電気の比はソルトバス処理を行わない場合が最も小さく、ソルトバス処理の温度が高くなるにつれて大きくなる傾向を示した。Fig. 6 は (a) APラインでの焼鈍後、(b) ソルトバス処理後 (470°C, 10s) および (c) 硝酸電解後 (50°C, 1.6 M HNO<sub>3</sub>, 15 V, 300 s) の試験片表面を GDS 法で分析した結果であり、縦軸が各分析元素の光強度、横軸がスパッタリング時間を示している（スパッタリング時間 1 s が深さ 20~30 nm に相当）。焼鈍後とソルトバス処理後を比較すると、いずれも表面付近に酸素強度が大きくチタン強度が小さい領域があり、これが酸化スケールに対応するものと考えられるが、横軸方向への広がり、すなわちスケールの厚さ自体は同程度か、後者がやや小さい程度とみられる。一方、後者の酸素および水素の強度は表面付近でかなり高まっている。また、ソルトバス処理後と硝酸電解後を比較すると、後者の酸素強度の大きい領域が前者の数分の一程度となっており、スケールが薄くなったことがうかがえる。さらに、酸素および水素の表面付近の強度も後者の方が小さい。

### 3.4 硝酸電解の効果

3.1~3.3 節の試験により、硝酸水溶液が電解液として最も有効であることがわかったので、次に APラインの電解槽における間接通電法を模擬した実験室試験により硝酸

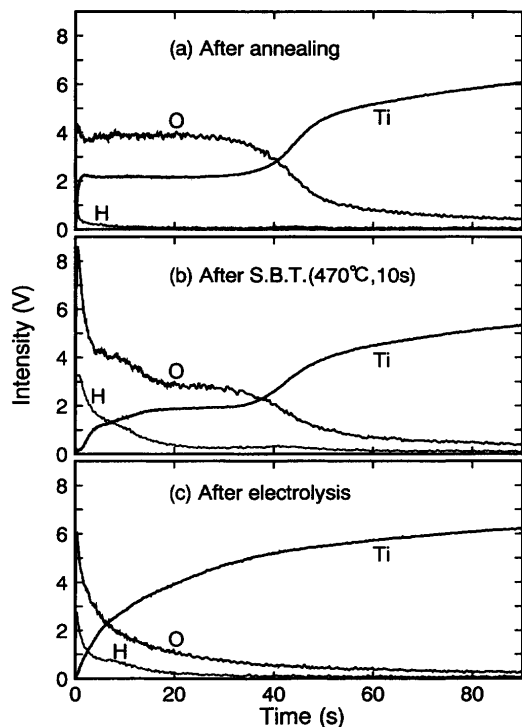


Fig. 6. GDS profiles of Ti, O and H in specimens after (a) annealing at AP line, (b) salt bath treatment (470, 10s) and (c) electrolysis (15 V, 300s) in 1.6 M  $\text{HNO}_3$  (50°C).

電解の効果を確認した。すなわち、間接通電法においては、必然的に電解パターンが断続的な交番電解となるので、これを模擬するため Fig. 1 に示したパルス電源および関数発生器を用いて、電流制御交番電解を行った。

2・1節に記載した冷延ストリップより採取したチタン板を供試材として、2・2節に記載した実験炉での焼鈍およびソルトバス処理を施した後、50°Cの1.6 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$  水溶液中で交番電解（陰極電解と陽極電解のパルス電解を各6回実施）した。交番電解のパターンおよび電解時の試験片表面の電位の経時変化の例（電流密度20 A/dm<sup>2</sup>の場合）を Fig. 7 に示す。また、電流密度は0~20 A/dm<sup>2</sup>の範囲で段階的に変化させた。次に、50°Cの8.5mass%  $\text{HNO}_3$ -2.5mass%  $\text{HF}$  水溶液に90秒間浸漬し、水洗・乾燥後に光学顕微鏡観察によって脱スケール程度を調べた。また、脱スケール前後の試験片の重量差より脱スケール減量を求めた。その結果、Fig. 8 に示すように、電流密度が大きくなるにつれて脱スケール減量が増加すると共に残存スケールが減少し、15 A/dm<sup>2</sup>以上では完全に脱スケールされた。なお、Fig. 8 において電流密度が大きいほど脱スケール減量が増加したのは、硝酸電解後の残存スケールが少なくなり、硝酸によるスケールの溶解が比較的短時間で終了するので、その後の地金の溶解量が多くなったためと推測される。

次に、APラインで焼鈍したチタン板より採取した供試材を用い、2・2節と同じ組成のソルトバスに処理温度

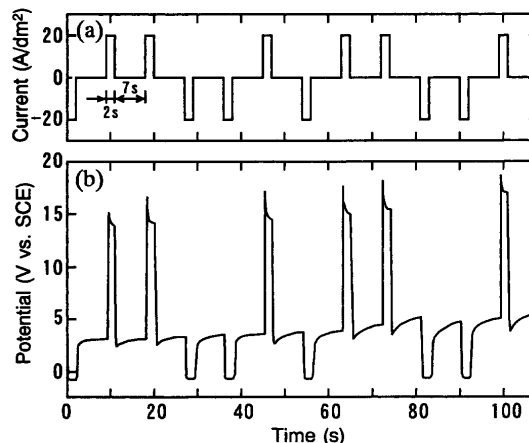


Fig. 7. Fluctuation of current and potential at an intermittent alternate current electrolysis in 1.6 M  $\text{HNO}_3$  solution (50°C).

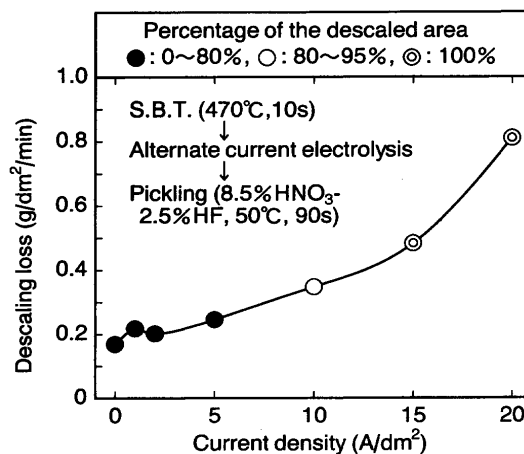


Fig. 8. Effect of the current density at the alternate current electrolysis in 1.6 M  $\text{HNO}_3$  (50°C) on the descaling loss and percentage of the descaled area of the titanium plate annealed in laboratory.

470°C および 500°C で各 20 秒間浸漬した後、一部の試験片については50°Cの1.6 mol/dm<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$  水溶液中で Fig. 7 と同じ電解パターンおよび電流密度 (20 A/dm<sup>2</sup>) での硝酸電解処理を施し、その後、HF濃度の異なる3種類の硝酸（組成：10mass%  $\text{HNO}_3$ -1~3mass%  $\text{HF}$ 、温度：40°C）に60秒間浸漬して脱スケールする試験を行った。その結果、Fig. 9 に示すように、470°Cでのソルトバス処理後に硝酸電解処理を追加することにより、脱スケール面積率が大きくなり、500°Cでのソルトバス処理と同等以上の脱スケール効果が認められた。また、脱スケールがほぼ完了した脱スケール面積率100%の試験片について表面粗さ、光沢度および水素含有率を調べた結果、Table 4 に示すように、ソルトバス処理を500°Cで行い、硝酸電解処理を行わなかったものに比べて、470°Cのソルトバス処理後に硝酸電解処理したものの方が表面粗度が小さく、鏡面光沢度が大きい傾向が認められた。また、水素含有率はいずれの試験片も同程度であり、電解処理による水素吸収は起きないこ

Temp. of salt bath treatment (°C)	Electrolysis in HNO <sub>3</sub> soln.	HF (%)	Descalced area (%)			
			0~40	50~90	95~99	100
			Descaling grade			
			1	2	3	4
470	Applied	1	[Bar chart showing ~10% area]			
		2	[Bar chart showing ~25% area]			
		3	[Bar chart showing ~45% area]			
500	Not Applied	1	[Bar chart showing ~15% area]			
		2	[Bar chart showing ~35% area]			
		3	[Bar chart showing ~55% area]			
470	Not Applied	1	[Bar chart showing ~5% area]			
		2	[Bar chart showing ~15% area]			
		3	[Bar chart showing ~30% area]			

Fig. 9. Effect of temperature of the salt bath treatment, alternate current electrolysis (20A/dm<sup>2</sup>) in 1.6M HNO<sub>3</sub> solution (50°C) and HF concentration of 10%HNO<sub>3</sub>-1~3%HF (40°C, 60s) on percentage of the descaled area of the titanium plate annealed at AP line.

Table 4. Comparison of surface roughness, glossiness and hydrogen content between specimens annealed at AP line and descaled by pickling in 10%HNO<sub>3</sub>-3%HF solution (40°C, 60s), with or without alternate current electrolysis (20A/dm<sup>2</sup>) in 1.6M HNO<sub>3</sub> solution (50°C) after salt bath treatment at 470°C or 500°C.

Salt bath treatment		Electrolysis in HNO <sub>3</sub> soln.	Roughness		Glossiness (60°)	Hydrogen (ppm)
Temp. (°C)	Time (s)		Ra (μm)	Ry (μm)		
470	20	Applied	0.56	5.32	24	33
500	20	Not applied	0.83	7.38	9	32

Table 5. Results of a descaling test at an AP line.

Electrolysis in HNO <sub>3</sub> soln.	Remaining scale	Glossiness (60°)	Hydrogen (ppm)
Not applied	Be found	22	25
Applied	Not found	28~33	26~27

とを確認した。

#### 4. 工業規模試験結果

APラインを用いて行った工業規模試験結果を Table 5 に示す。ソルトバスへの浸漬時間を意図的に短くして脱スケール不足の状態とし、硝酸水溶液中で電解処理を行わない場合には光学顕微鏡観察で微細な残存スケールが認められたが (Fig.10参照), 電解処理によって残存スケールは全く無くなり、表面光沢も向上した。また、電解による水素含有率の上昇もほとんどなかった。

#### 5. 考察

##### 5.1 スケールの溶解機構

前述のように、試験した10種類の電解液の中では、硝酸イオンを含む水溶液が比較的脱スケール促進効果が大きかった。特に、硝酸単味溶液の場合には、定電圧陽極電解時に大きな電解電流が流れ、電解後の電解液中のチタン

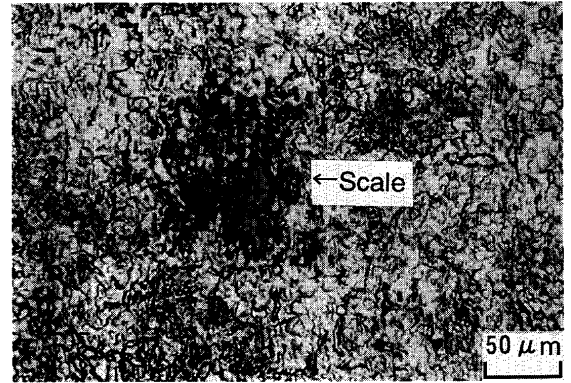
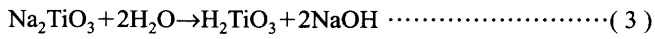
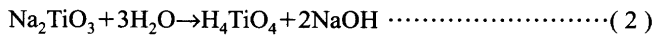
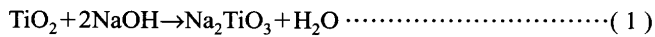


Fig. 10. Optical micrograph of surface scale remaining after descaling at AP line.

濃度も高かった。したがって、この場合には電解によってスケールが溶解して薄くなるために、後続の硝酸洗による脱スケールが容易になるものと推測される。また、この推測は Fig. 6 に示した GDS 分析結果とも整合している。一方、1.6 mol/dm<sup>3</sup> NaOH-1.6 mol/dm<sup>3</sup> NaNO<sub>3</sub>あるいは0.8 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1.6 mol/dm<sup>3</sup> NaNO<sub>3</sub>を電解液とした場合には、電解後のチタン濃度が低いにもかかわらず、かなり大きな脱スケール促進効果が認められた。また、1.6 mol/dm<sup>3</sup> NaOH-1.6 mol/dm<sup>3</sup> NaNO<sub>3</sub>と1.6 mol/dm<sup>3</sup> NaOHを比較すると、前者の電解電流値が後者よりかなり大きかった。これらのことから、硝酸イオンを含む電解液中で陽極電解することにより、電気化学的酸化反応を伴うスケールの溶解や変質が起きることが推測される。すなわち、電解液が酸性の場合にはスケールがイオンとして溶解し、アルカリ性または中性の場合には、後続の硝酸洗で溶解しやすい物質に変化することが考えられる。また、一部のスケールが不溶解粒子のような形で剥離することも考えられる。

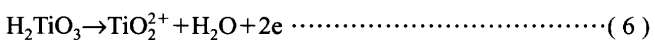
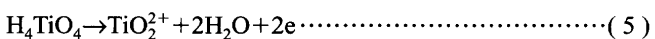
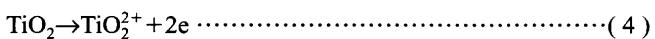
Fig. 5 および Table 3 に示したように、硝酸水溶液中での電解においては、ソルトバス処理無しで電解した場合の電流ピークが最も低く、長時間側に現れると共に、チタン溶出量が最も少なかった。そして、ソルトバス処理後に電解した場合には処理温度が430°Cから470°Cに高まるにつれてピーク電流値が大きくなり、短時間側へシフトすると同時にチタン溶出量も増加した。これらのことから、焼鈍後のスケールは上記の硝酸電解のみでは溶けにくい、430~470°Cのソルトバス処理によって硝酸電解で溶けやすいスケールに変化すると考えられる。また、Fig. 6 のGDS分析結果によれば、470°Cのソルトバス処理によってスケールの厚さ自体はほとんど変わらないが、表面の酸素および水素濃度が高まった。ソルトバス処理後に水洗した試験片を観察すると、処理温度が430°Cから490°Cに高まるにつれて、表面の白さが増すのが観察された。これは、チタンのスケールの主成分である二酸化チタンが下記の(1)式の反応でメタチタン酸ナトリウムとなり<sup>1)</sup>、これがさら

にリンスあるいは水洗の過程で(2)式または(3)式のように加水分解して、白色のチタン酸(オルトチタン酸またはメタチタン酸)を生じたものと推測される。

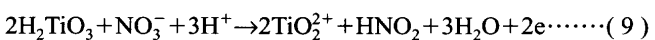
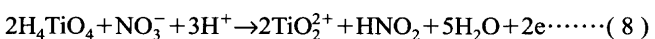
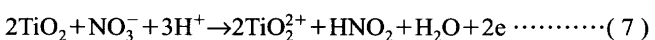


そして、前述のGDS分析結果のように、スケール表面の酸素と水素の濃度が高まったのは、このチタン酸が検出されたものと考えられる。また、Table 3に示したように、チタン溶出量と電解電気量の比がソルトバス処理温度が高まるにつれて大きくなったのは、処理温度が高いほど(1)式および(2)、(3)式の反応による二酸化チタンからメタチタン酸ナトリウムおよびチタン酸への変換が進み、それが電解によるチタン溶出の電流効率を高めたものと推測される。一方、490°Cのソルトバス処理後の硝酸電解の電解電流およびチタン溶出量が470°Cより低下したのは、ソルトバス処理によるスケールの溶解が進んで、残存スケールが減少したためと推測される。

ところで、Pourbaixの電位-pH図には、強酸性、高電位(例えば、pH -1~0, 電位2.0~2.2 V vs. SHE)では、 $\text{TiO}_2^{2+}$ の形のオレンジ色の6価のチタンイオンが存在しうることが示されている<sup>2)</sup>。したがって、1.6 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>中での電圧15 Vの陽極電解においては、チタンスケール中のTiO<sub>2</sub>およびこれが変化したH<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>またはH<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>は下記の(4)~(6)式の反応で $\text{TiO}_2^{2+}$ として溶出する可能性がある。

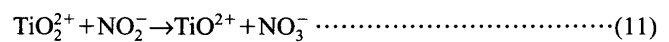
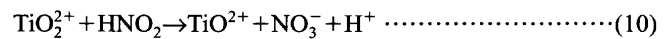


しかし、前述のように、電解液が硫酸水溶液の場合にスケールの溶解が起こり難く、硝酸中では起こりやすいことを考えあわせると、硝酸あるいは硝酸イオンが(4)~(6)式の反応を促進する働きをしているものと推測され、例えば下記の(7)~(9)式で示されるような、陽極電解による酸化作用と硝酸イオンによる酸化作用が複合的に作用する化学反応によってスケールの溶解が進み、4価のチタンの化合物(TiO<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>)が6価の $\text{TiO}_2^{2+}$ になることが考えられる。



上記のスケール溶解機構を実験室試験によって検証するために、陰イオン交換膜を用いて陰極セルと隔離した

1.6 mol/dm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>水溶液中でソルトバス処理後の試験片を電圧15 Vで陽極電解し、波長360~450 nmにおける電解液の吸光度を測定したが、全く吸収のピークが現れなかった。しかし、この電解液に少量の30%過酸化水素を添加した場合には溶液が黄色に着色し、過酸化チタン(過チタン酸)特有の410~420 nm付近の吸収ピークが現れたので、電解によって溶出したチタンは6価の過酸化チタンの形ではないと考えられる。したがって、これらのチタンは $\text{TiO}_2^{2+}$ として溶出した後、硝酸中の亜硝酸あるいは亜硝酸イオンによって(10)式あるいは(11)式のように還元されて、無色の $\text{TiO}^{2+}$ イオンになるものと推測される。



なお、上記の(7)~(9)式のように、スケールの溶解においてチタン2原子に対して電子2個を奪う必要があるとして、前述の異なる温度でのソルトバス処理後の電解によるチタン溶出量から電解電気量(理論値)を求め、これを実際に要した電解電気量で除すことによって計算した電流効率は、ソルトバス処理無し、処理温度430°C、450°C、470°Cおよび490°Cの場合にそれぞれ、6.1%、7.0%、7.1%、11.6%および16.0%となる。また、電解時には水の電気分解で生じた酸素ガスおよび水素ガスとみられる気泡が試験面(陽極)および白金板(陰極)から多量に発生するので、電解電流の多くがこれらのガスの発生に消費されるものと推測される。

## 5.2 従来技術との比較

脱スケールのための電解処理としてはステンレス鋼の中性塩電解法<sup>3-5)</sup>や硝酸電解法<sup>6,7)</sup>がよく知られており、APラインにおいても多く採用されている。前者は硫酸ナトリウム等の水溶液を電解液として、焼鈍後の鋼帯を交番電解するものであり、陽極電解の過程でスケール中のCr酸化物が重クロム酸イオン( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )として溶解することを利用している<sup>5)</sup>。また、後者は中性塩電解法等の脱スケール後に残存するスケールを除去するためのものであり、交番電解時の陰極電解の過程で3価の鉄酸化物が2価に還元されて溶解するといわれる<sup>7)</sup>。

一方、チタンの脱スケールにおいては従来、電解脱スケール法は一般的に行われておらず、ソルトバス処理後に硝ふっ酸酸洗する方法<sup>8,9)</sup>が最も多く採用されているようである。ソルトバス処理はスケールの溶解速度が速いという点では優れているが、前述のようにスパーク疵発生の危険性があるため、工業的に実施する上では厳密な作業条件の管理が必要である。これに比べて、このたび開発したソルトバス処理、硝酸電解処理および硝ふっ酸酸洗を組合せた脱スケール法によれば、ソルトバス処理による残存スケールを従来より厚くできるので、スパーク疵防止に有効

と考えられる。また、硝ふっ酸酸洗におけるふっ化水素酸濃度を低減することにより、チタン地金の酸洗減量の削減によるコストメリットや表面粗度低下の効果も期待できる。

## 6. 結言

電解質水溶液中電解処理法を適用したチタンの脱スケール技術を開発した。本開発のために行った基礎的な脱スケール試験および工業規模での実証試験の結果を要約すると以下の通りである。

(1) ソルトバス処理後に種々の電解質水溶液中で陽極電解することによってチタンのスケールがさらに溶解し、後続の硝ふっ酸酸洗との組み合わせによる脱スケールが促進された。

(2) 電解質水溶液としては硝酸水溶液または硝酸と硝酸ナトリウムの混合水溶液が最も脱スケール促進効果が大きく、水酸化ナトリウムと硝酸ナトリウム、硝酸と硫酸および硫酸ナトリウムと硝酸ナトリウムの混合水溶液もかなり大きな効果を示した。

(3) 硝酸水溶液中で陽極電解した場合のスケールの溶解速度は電解前のソルトバス処理によって速められた。

(4) ソルトバス処理、硝酸水溶液中交番電解および硝ふっ酸酸洗を順次行う脱スケール方法では、電解電流の電流密度を15~20 A/dm<sup>2</sup>とすることによって大きな脱スケール促進効果が得られた。

(5) 硝酸電解の脱スケール促進効果はAPラインを用いて行った工業規模試験によっても検証された。

本脱スケール技術はスパーク疵発生の危険性低減、酸洗液の節約、チタン地金の酸洗減量の削減あるいは表面粗度低下(光沢向上)に役立つ可能性がある。

## 文 献

- 1) X.Cai, Y.Zhang, P.Li and H.Zheng: Proc. of Titanium '92 Science and Technology, ed. by F.H.Froes *et al.*, TMS, Warrendale, (1993), 2149.
- 2) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, (1966), 218.
- 3) 特公昭38-12162, (1963).
- 4) K.Hata, T.Yamaguchi, K.Tanno and Y.Furutani: *Hitachi Hyoron*, **58** (1976), 695.
- 5) Y.Furutani and K.Tanno: *Denki Kagaku*, **45** (1977), 252.
- 6) 特開昭49-123936, (1974).
- 7) T.Yamaguchi, T.Nakamura, R.Abo, Y.Furutani and M.Itou: *Hitachi Hyoron*, **72** (1990), 437.
- 8) Y.Otake: *Sumitomo Met.*, **11** (1959), 200.
- 9) S.Ban, M.Okami, M.Okano, A.Fujitani, Y.Koyama, M.Fukuda and A.Okamoto: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1344.