

# オーステナイト系ステンレス鋼焼鈍材の脱スケール挙動に及ぼす Si, Mn 含有率の影響

松橋 透\*・岡田 光\*<sup>2</sup>・木谷 滋\*<sup>3</sup>

Effects of Si, Mn Contents on the Descalability Behavior of the Scale of Annealed Austenitic Stainless Steels

Tooru MATSUHASHI, Hikaru OKADA and Shigeru KIYA

**Synopsis :** In order to improve descalability of annealed austenitic stainless steels, this study investigated the effects of the contents of 0.2–1.0 mass% Si and 0.8–1.6 mass% Mn on the dissolution behavior of the scale of annealed Type304 steels on electrolysis in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and pickling in HNO<sub>3</sub>-HF acid solution in descaling process.

The results obtained are as follows:

- (1) Descalability of annealed Type304 stainless steels decreased as the Si and Mn contents increased.
- (2) The increase of Mn contents made an outer scale of spinel oxide thick. A dissolution rate of the spinel oxide by the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolysis was lower than that of an inner scale of corundum oxide, therefore the time required for electrolysis descaling was longer.
- (3) The increase of Si contents made an inner scale of corundum oxide and amorphous Si oxide under the scale thick. As corundum oxide became thicker, the time required for descaling by the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolysis was longer. Besides a thick amorphous Si oxide obstructed permeation of HNO<sub>3</sub>-HF pickling solution into Cr depletion layer under Si oxide.

**Key words:** stainless steel; annealing; scale; electrolysis; pickling; descalability.

## 1. 緒言

ステンレス鋼2B鋼板の製造プロセスの一つに、冷間圧延後の連続焼鈍・脱スケール工程がある。この脱スケール工程は、焼鈍時に生成した酸化スケールを除去し金属光沢を付与するとともに、耐食性向上を目的として実施される。一般的な脱スケール方法としては、汎用鋼の一つである SUS304 鋼では、硫酸ナトリウム等の中性塩溶液中で電解処理した後に、硝ふっ酸溶液中に浸漬する方法が広く採用されている。この工程での酸化スケールの除去され易さ(脱スケール性)は、スケールの厚さだけでなく、その化学組成および構造に大きく左右されることが知られている。

筆者らはこれまでに SUS304 鋼の焼鈍時において 300~900°C の温度域を急速加熱後、1000°C 以上で短時間加熱することで、Si/Fe 比が低く、Cr/Fe 比が高いスケール構造となり、中性塩電解での脱スケール性が向上することを示した<sup>1)</sup>。そのほか福田らは、SUS304 の焼鈍温度が高いほど、スケール内層に存在するコランダム酸化物層およびスケール/母材界面の Cr 欠乏層が厚くなり、硝ふっ酸

酸洗での脱スケール性が向上することを明らかにしている<sup>2)</sup>。焼鈍雰囲気の影響については、CO 発生雰囲気中で 304 鋼の脱スケール性が低下するとの報告がある<sup>3)</sup>。

一方、鋼板の化学組成は JIS 規格でその範囲が規定されているが、製造性の改善や、材料特性の向上を目的として Si, Mn 等の含有率を規格範囲内で調整する場合がある。筆者らはこのようなわずかな Si および Mn 含有率の変更によってもスケール構造が変化し、その増加に伴い脱スケール性が悪化することを明らかにした<sup>4,5)</sup>。その他 Si, Mn 含有率の影響についての報告としては、Mn 含有率が増加するとスケール外層に存在するスピネル酸化物の成長速度が大きく、コランダムのは逆に小さくなること<sup>6)</sup>、Si はその含有率が低いと母材/スケール界面での Si 酸化物の濃化が抑制される<sup>7)</sup>等がある。しかしこれらはスケール構造の解析が主体であり、脱スケール処理中の溶解挙動との関係は、十分に説明がなされているとはいえない。

本報告では、SUS304 鋼の脱スケール性に及ぼす Si, Mn 含有率の影響について、硫酸ナトリウム電解および硝ふっ酸浸漬における溶解挙動およびそのスケール構造から検討した。

平成 15 年 9 月 9 日受付 平成 16 年 3 月 12 日受理 (Received on Sep. 9, 2003; Accepted on Mar. 12, 2004)

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所(現:新日鐵住金ステンレス(株))(Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metals Industries, Ltd., now Research & Development Center, Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp., 3434 Shimada Hikari 743-8510)

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

\* 3 元(株)住友金属直江津(Formerly Sumitomo Metals Naoetsu, Ltd.)

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材料

Table 1に供試材料の化学組成を示す。真空溶解法によりSi, Mn含有率 (mass%; 以下%と表記) を変化させて溶製した10kg鋼塊を、鍛造および熱間圧延によって厚さ3mmの鋼板とした。この鋼板を研削によりスケールを除去し、1150°Cで3分間大気雰囲気中で焼鈍処理し、硝ふっ酸酸洗にて脱スケール処理した後に、厚さ0.5mmまで冷間圧延した。この冷延鋼板を100×150mmの大きさに切り出し、アセトンで超音波脱脂してから1100°Cで焼鈍した。焼鈍試験はシリコニット発熱体を用いた電気炉を用いて、1150°Cまでの昇温時間を30秒、均熱時間30秒となるよう調整した。加熱時の雰囲気は、炭化水素ガス燃焼加熱炉の雰囲気を模擬した11.5vol%CO<sub>2</sub>+3.5vol%O<sub>2</sub>+bal.N<sub>2</sub>混合ガスを用い、加湿器に通気して露点を約50°Cに調整してから加熱管内部に供給した。

### 2.2 脱スケール試験および表面分析

脱スケール試験片として、焼鈍後の試験片から50×75mmの大きさに切り出した。脱スケール方法は、硫酸ナトリウム電解法および硝ふっ酸浸漬法を用い、目的に合わせて、下記の3種類の試験を実施した。なお、硫酸ナトリウム水溶液は、特級試薬を用いて20mass%に建浴した後に硫酸を添加してpHを3に調整し、試験液温70°Cで使用した。硝ふっ酸水溶液は、特に記載がない限りは8mass%HNO<sub>3</sub>-0.7mass%HFの組成とし、液温50°Cとした。

#### (1) 試験1：実機通板模擬脱スケール評価

実機の連続焼鈍酸洗ラインでの脱スケール完了時間を模擬評価するために、硫酸ナトリウム電解時間と硝ふっ酸浸漬時間の比を2:1に固定して脱スケールが完了する時間を調査した。硫酸ナトリウム電解時間は、陽極電解2秒、陰極電解1秒、休み1秒、を1セットの交番電解とし、必要回数繰り返した。電流密度は±6A/dm<sup>2</sup>とした。

#### (2) 試験2：硫酸ナトリウム電解単独での脱スケール挙動調査

20%硫酸ナトリウム水溶液中で定電流電解を施し、溶解挙動を調査した。電解時間は0~120秒で、電解密度は+6A/dm<sup>2</sup>とした。

#### (3) 試験3：硝ふっ酸浸漬単独での脱スケール挙動調査

硫酸ナトリウム水溶液中+6A/dm<sup>2</sup>で60秒間定電流電解処理後の試験片を供試材とした。硝ふっ酸溶液の濃度は、溶解挙動を詳細に調査するためにHF濃度を低めて8mass%HNO<sub>3</sub>-0.5mass%HFとした。浸漬時間は0~120秒とした。

脱スケール性の評価は、脱スケール完了時間により評価した。この時間は、硝ふっ酸浸漬後の試験片表面を400倍の光学顕微鏡で観察し、画像処理によりスケール残存面積率を測定し、0.02%以下になる時間とした。

Table 1. Chemical compositions of the steels used (mass%).

No	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
1	0.06	0.2	1.2	0.002	0.002	17.8	8.5	0.021
2	0.06	0.4	1.2	0.002	0.002	18.3	8.4	0.018
3	0.06	0.8	1.2	0.002	0.002	18.3	8.5	0.018
4	0.06	1.0	1.2	0.002	0.002	18.3	8.4	0.019
5	0.06	0.4	0.8	0.002	0.002	18.1	8.4	0.016
6	0.07	0.4	1.6	0.002	0.002	18.2	8.5	0.018

スケール溶解挙動は電解、浸漬前後の重量変化、および水溶液中溶存金属イオン濃度によって調査した。金属イオン濃度は、ICP発光分光分析法で測定した。

表層スケールの構成元素の深さ方向濃度分布はグロー放電発光分光分析法(GDS)で調査した。装置は理学電機(株)製SYSTEM3860を用い、アノード径4mmφ、電力40W、サンプリング時間60msで測定した。スケール構造は薄膜X線回折法を用いて調査した。入射X線はCu Kα線を用い、入射角は0.5°で測定した。この入射角での回折最大深さは、Fe換算で約0.16μmであった。

またスケール直下の母材表面のCr濃度の深さ分布は、大串が提唱する電気化学的手法を用いて調査した<sup>8)</sup>。供試材は、焼鈍材のスケール層のみを除去するために、中性の20mass%硫酸ナトリウム水溶液を用いて+6A/dm<sup>2</sup>で60秒間定電流電解処理した。この試験片を試験面積10×10mm以外をシリコンシーラントで被覆し、50°Cに保持した20mass%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液中で1.4V vs. SCEで定電位電解したときの電気量変化を測定した。この電気量から(1)式を用いて深さ方向の距離を算出し、同時に別途調べた電流密度-Cr濃度曲線からCr濃度を求めて深さ方向の分布を算出した。(1)式の比例定数Pは、Cr濃度の既知なSUS304鋼の同条件での電解エッチング深さを実測して求めた。

$$x = P \times Q \dots\dots\dots (1)$$

x: 深さ方向の距離(m)

P: 比例定数(m<sup>3</sup>/C); 本試験では1.8×10<sup>-5</sup>

Q: 通電量(C/m<sup>2</sup>)

## 3. 実験結果

### 3.1 脱スケール完了時間に及ぼすSi, Mn含有率の影響

SUS304焼鈍材を、硫酸ナトリウム電解と硝ふっ酸浸漬を2:1の処理時間比で脱スケール処理した場合の脱スケール面積率の変化を調査した。その一例をFig. 1に示す。脱スケール面積率は、脱スケール時間とともに増加し、完全脱スケールには50秒が必要であった。

このようにして求めた脱スケール完了時間と供試材のSi, Mn含有率の関係をFig. 2に示す。SiおよびMn含有率が増加するにつれて、脱スケールに必要な時間は長くなる傾向を示した。

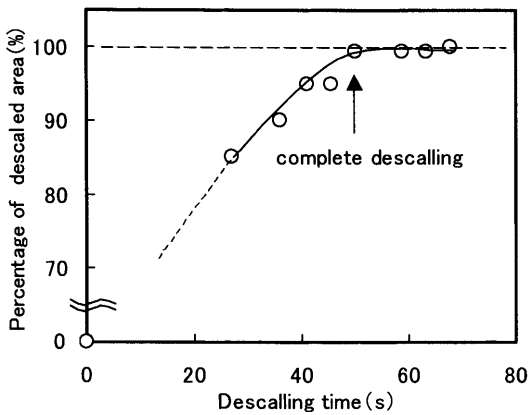


Fig. 1. An example of the change in the percentage of descaled area of annealed Type304 with the descaling time.

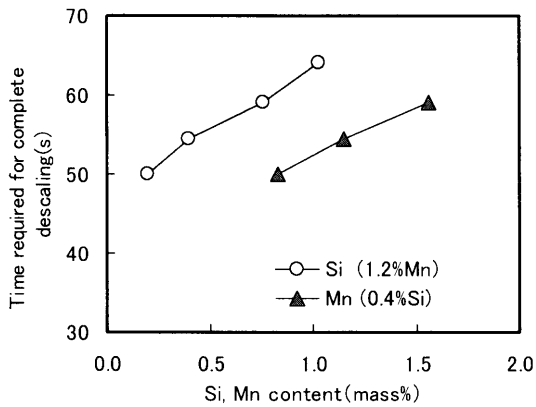


Fig. 2. Relation between the time required for complete descaling of annealed Type304 and the content of Si or Mn. Electrysis: 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by alternating current (6 A/dm<sup>2</sup>), pickling: 8% HNO<sub>3</sub>-0.7% HF solution, ratio of time of electrolysis to pickling; 2:1.

この脱スケール性へのSi, Mn含有率の影響を, 硫酸ナトリウム電解と硝ふっ酸浸漬に分けて解析した結果をFig. 3に示す。図中の各点は, 硫酸ナトリウム電解・硝ふっ酸浸漬双方を実施後に脱スケールが完了した時間を示しており, 各点より長時間側では脱スケールが完了することを表す。なお硝ふっ酸浸漬時間の影響を詳細に調査するため, ふっ酸濃度をFig. 2より低めて0.5%として試験したため, 必要な硝ふっ酸浸漬時間はFig. 2より長くなっている。いずれの供試材でも脱スケール完了には, 硫酸ナトリウム電解処理時間が短い場合は硝ふっ酸浸漬時間は長く必要であり, 逆に電解時間が長い場合には, 硝ふっ酸浸漬時間は短時間で済む傾向を示す。ここで, Si含有率が高い場合は, Fig. 3(a)に示すように脱スケール完了に必要な硫酸ナトリウム電解および硝ふっ酸浸漬時間のいずれもが長くなった。

一方Fig. 3(b)に示すように硫酸ナトリウム電解が60秒以下ではMn含有率が高いほど脱スケールに必要な硝ふっ酸

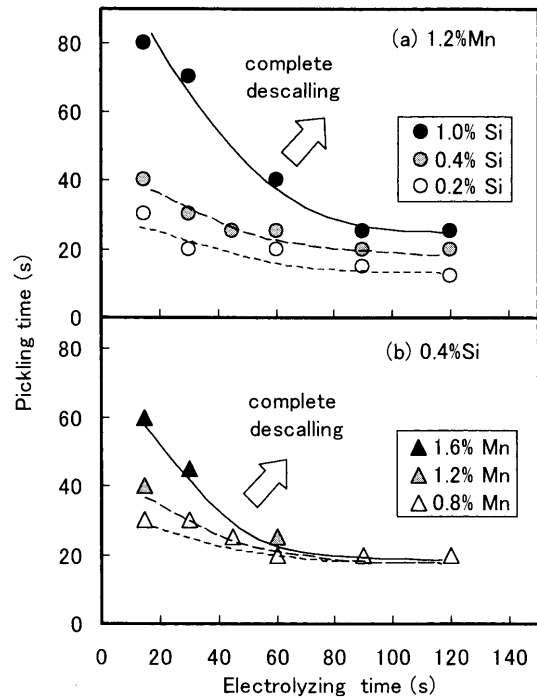


Fig. 3. Pickling time for complete descaling of annealed Type304 steels as function of time of electrolysis pretreatment in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for various Si and Mn contents in Type304 Steels. Electrysis: 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by alternating current (6 A/dm<sup>2</sup>), pickling: 8% HNO<sub>3</sub>-0.5% HF solution.

浸漬時間が長くなったが, 60秒以上ではMn含有率が増加しても脱スケールに要する硝ふっ酸浸漬時間は一定となった。

以上より, Si, Mn含有率はいずれも高いほど脱スケール性が低下するが, 脱スケール処理条件によりその影響は異なることがわかった。

### 3.2 硫酸ナトリウム電解におけるスケール溶解挙動

次に焼鈍スケールの溶解挙動に対するSi含有率の影響を調べるため, 硫酸ナトリウム電解における試験片の重量減少量と, その電解液中のCrおよびMnイオン濃度から算出した単位試料面積あたりの溶解量を測定した。

Fig. 4(a)に示す重量減少量は, 電解開始とともに直線的に増加するが, 変曲点を示したのちにその傾きが小さくなる。この変曲点では, 表面スケールが目視観察で褐色からごく薄い茶色に変化し, それ以後色調変化がほとんど認められなかった。従ってこの変曲点で硫酸ナトリウム電解での脱スケールが大部分完了し, この前後で溶解する物質が異なると考えられる。

Si含有率の影響を0.2%と1.0%とで比較すると, 脱スケール開始から15秒までの溶解速度はほぼ同じであり, 変曲点後の溶解速度も同じであったが, 変曲点に達する時間はSi含有率が高い1.0%Si鋼の方が遅くなり, 重量減少量も大きくなった。

このとき, 電解液中のCrおよびMn溶解量は, Fig. 4(b)および(c)に示すように, 電解後約20秒まではSi含有率に

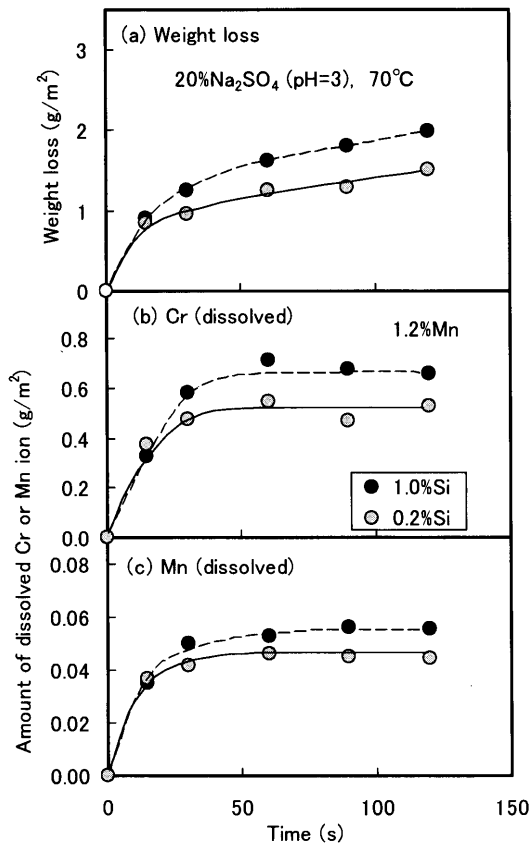


Fig. 4. Weight loss and the amounts of dissolved Cr or Mn of Type304 steels containing 0.2 or 1.0% Si, by electrolytic descaling in 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 70°C.

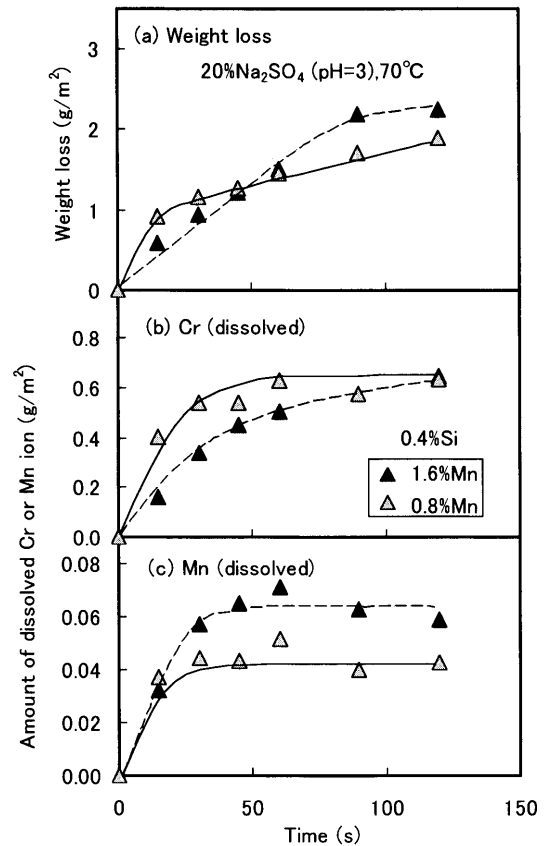


Fig. 5. Weight loss and the amounts of dissolved Cr or Mn of Type304 steels containing 0.8 or 1.6% Mn, by electrolytic descaling in 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 70°C.

依存せずほぼ同じ速度で増加したが、それ以後は1.0% Si鋼の方が変曲点までに達する時間が長く、溶解量も多くなった。なおSiは電解液中からは検出されなかった。

一方Mn含有率の影響をFig. 5に示す。Fig. 4(a)のSi含有率の場合と異なり、電解初期の重量減少量の傾きで示される減量速度はMn含有率の高い1.6% Mn鋼の方が小さく、変曲点に達するまでの時間は長くなった。また変曲点に達するのに必要な重量減少量は、1.6% Mn鋼の方が大きくなった。

このときの溶出したCr溶解量の変化は、Fig. 5(b)に示すように1.6% Mn鋼の方が電解初期の増加速度が小さく、変曲点に達するまでの時間が長くなった。またMn溶解量は、Fig. 5(c)に示すように電解初期の増加速度はMn含有率によらずほぼ同じ速度で増加したが、それ以後の変曲点に達するまでの時間は1.6% Mn鋼の方が長く、溶解量も多くなった。

### 3.3 硝ふっ酸浸漬脱スケール時の溶解挙動

続いて硝ふっ酸浸漬時の溶解挙動を調査するため、硫酸ナトリウム電解を60秒間処理した試料を硝ふっ酸中に浸漬したときの重量減少量の経時変化をFig. 6に示す。

重量減少量は、いずれも硝ふっ酸浸漬開始直後に急激に増大し、その後変曲点を示したのち緩やかに増加する。浸漬後の表面観察より、変曲点で大部分のスケールが除去さ

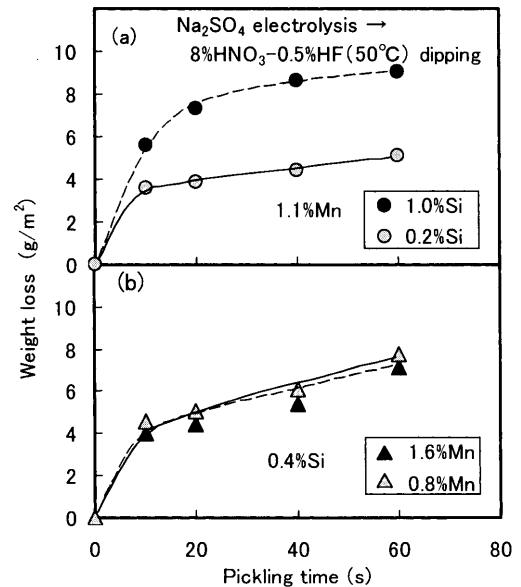


Fig. 6. Weight loss curves of Type304 steels with different contents of Si and Mn by pickling in 8% HNO<sub>3</sub>-0.5% HF solution at 50°C, followed by electrolytic descaling in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

れていることから、この変曲点以前では主に脱スケールが進行し、それ以降は母材自身の溶解が主体と判断される。ただし変曲点では、重量減少量に反映されないような小さなスケールが点在しており、これらが完全に除去されるの

は、変曲点よりもより長時間必要であった。

ここでSi含有率の影響は、1.0%Si鋼の重量減少量が0.2%Si鋼より大きく変曲点までの時間も長くなった。一方、Mn含有率の影響は、0.8%Mn鋼と1.6%Mn鋼では重量減少量の差は認められなかった。

#### 4. 考察

##### 4.1 Si, Mn含有率とスケール構造

SUS304焼鈍材の脱スケール挙動とSi, Mn含有率の関係を調査した結果、Si, Mn含有率が高いほど脱スケール性は低下することが判明した。このようなSi, Mn含有率による脱スケール性への影響を、スケール組成および構造から検討した。

標準組成のSUS304焼鈍材表面のGDS分析結果をFig. 7に示す。

福田らはSUS304の冷延焼鈍材のスケールは4層構造をとり、最外層の第1層は $FeSi_2O_4$ 、第2層にスピネル $(Fe,Mn)Cr_2O_4$ 、第3層に $(Fe,Cr)_2O_3$ と $Cr_2O_3$ 、最内層の第4層に $SiO_2$ が生成するとしており、古主らも同様の酸化層が生成することを報告している<sup>2)</sup>。Fig. 7もこれらの報告と同様に外層側より、主にSi, Mn, Cr, Siの濃化が確認できる。ここで、最外層のSi層は非常に薄く濃化も小さいため、脱スケール性への影響は小さいと判断し、Mn, Cr, Siが濃化した3つの酸化層に分類して解析した。

Fig. 8にスケール中のMn, Cr, Siの濃化におよぼすSiおよびMn含有率の影響を示す。

Si含有率の影響は、含有率の高い1.0%Si鋼ではMn濃化層(第2層)のMnピーク高さは大きくなるもののその厚みの差は小さいのに対し、Cr濃化層(第3層)およびSi濃化層(第4層)はともにピーク高さも大きく、幅も広がっている。従って、Si含有率が高い場合は第2層のMn主体のスピネル層 $(Fe,Mn)Cr_2O_4$ への影響は小さいが、Cr濃化層およびSi濃化層が厚くなると考えられる。

一方Mn含有率の影響は、Mn含有率の高い1.6%Mn鋼では、Mn濃化層(第2層)がMnピークも高く、その幅も広がるが、Cr濃化層およびSi濃化層はそのピーク位置が深さ方向にシフトするだけで、ピーク高さおよび幅もほぼ同じであった。これよりMnの影響は、Mnが濃化する第2層の厚みを大きくするだけで、Cr濃化層およびSi濃化層に対する影響は小さいことがわかる。

次に、このスケール構造を薄膜X線回折法で測定した結果をFig. 9に示す。回折ピークから $FeCr_2O_4$ 、 $MnCr_2O_4$ ならびに $(Fe,Cr)_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 等の存在が推定されたが、分離が困難なため、それぞれ $M_3O_4$ のスピネル酸化物ならびに $(Fe,Cr)_2O_3$ のコランダム酸化物として表した。 $M_3O_4$ のX線強度は $Fe_3O_4$ の(220)面、 $M_2O_3$ のX線強度は $Cr_2O_3$ の(012)面による回折線で測定した。

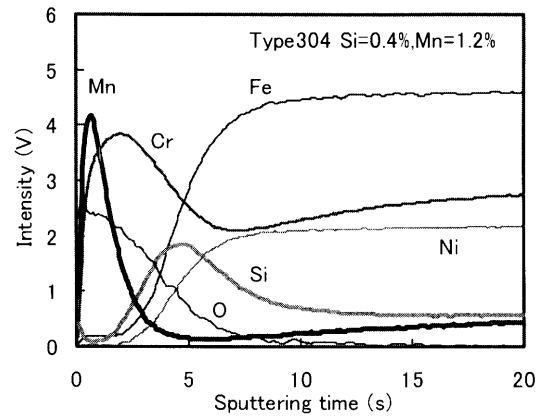


Fig. 7. Depth profile of the surface layer of annealed Type304 by GDS.

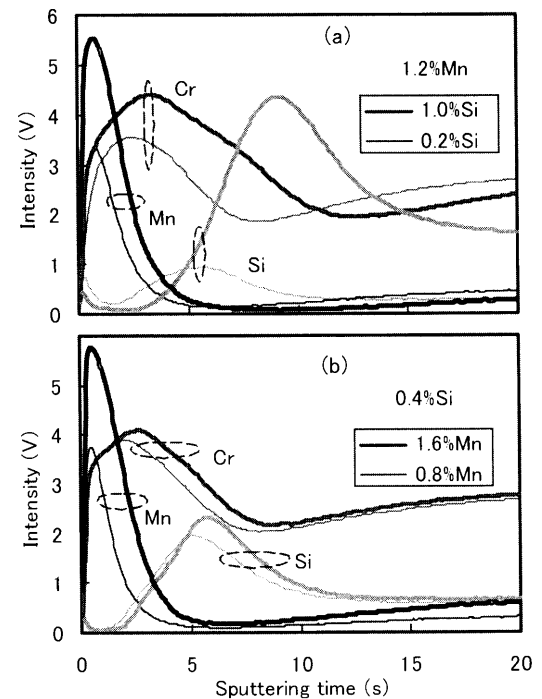


Fig. 8. Comparison of the depth profiles of the surface layers of annealed Type304 steels with different contents of Si or Mn by GDS.

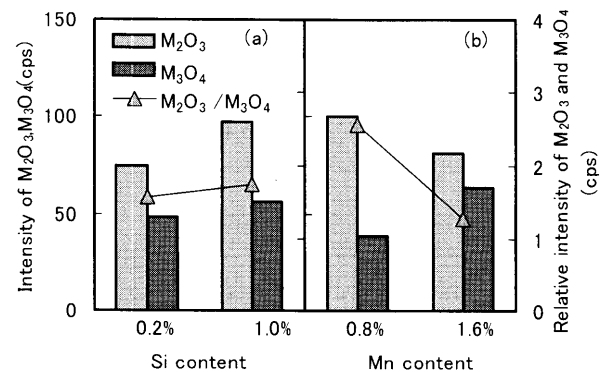


Fig. 9. Comparison of the diffraction intensities of annealed Type304 with different contents of Si or Mn.

0.2% Si鋼と1.0% Si鋼を比較すると、後者の方がM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびM<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の回折強度とも強くなったが、特にM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が大きくなった。一方0.8% Mn鋼と1.6% Mn鋼では、後者のほうがM<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の回折強度が大きく、M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のそれは小さくなった。これはMn含有率が高くなると、スピネル酸化物が増加することを意味するものと考えられ、Fig. 8のGDSの結果と一致する。

なおこの測定でSi回折ピークは観察されなかったが、後述するようにSiは大部分が非晶質SiO<sub>2</sub>としてスケール/母材界面に存在する。

#### 4.2 硫酸ナトリウム電解脱スケール時の溶解挙動

硫酸ナトリウム電解による焼鈍スケールの溶解挙動は、Fig. 4で示したように、脱スケール完了に必要な電解時間は、1.0% Si鋼の方が0.2% Si鋼より長く、また溶解減量値ならびに電解液中へのCr, Mn溶解量も多くなった。この結果をFig. 8(a)やFig. 9(a)の表面分析結果と比較すると、Si含有率が高い場合はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とするコランダム酸化物層が厚くなるために、硫酸ナトリウム電解における溶解により多くの時間を要したと推測される。

一方Mnの影響は、Fig. 5に示した通り、Mn含有率が高いほど初期の溶解減量値の増加速度は小さいが、長時間電解における溶解減量値は多くなる。電解液中のMn溶解量は高Mnほど大きくなるが、その初期の傾きはMn含有率に依存せず、一方Cr溶解量は初期の増加速度が大きくなるものの、到達する溶解量はMn含有率によらず一定となった。

これらの結果をFig. 8(b)や、Fig. 9(b)の表面分析結果と比較すると、1.6% Mn鋼の外層部には0.8% Mnに比較しMn濃度が高いMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等のスピネル酸化物が厚く形成されており、これが内層のCr主体のコランダム酸化物層に比べて硫酸ナトリウム電解での溶解速度が小さいことが推測される。

このため、外層のスピネル酸化物がより内層のコランダム酸化物の溶解を阻害するために、Mn含有率が高い場合に電解での脱スケール性が低下したと考えられる。

なおFig. 5(c)に示したように、Mnの溶解減少量の増加速度が。電解初期においてMn含有率に依存しない理由として、スケール自身の溶解速度が小さいものの、1.6% Mn鋼の表層スケール中のMn含有率が0.8% Mn鋼に比べて高いために結果として同じになったと推察される。

このMn含有率の影響を、硫酸ナトリウム電解途中の表面観察から比較した結果をFig. 10に示す。1.6% Mn鋼と0.8% Mn鋼焼鈍材を20%硫酸ナトリウム水溶液中で10秒間陽極電解した表面は、両鋼とも白色部(a, a')と黒色部(b, b')が存在するが、1.6% Mn鋼ではMn比率の高い黒色部の面積が広いことが確認された。図中に示したAES分析値より、白色部はFeおよびSi濃度が高く、黒色部はMn, Cr濃度が高いことから、白色部はSi濃化層で黒色部は外

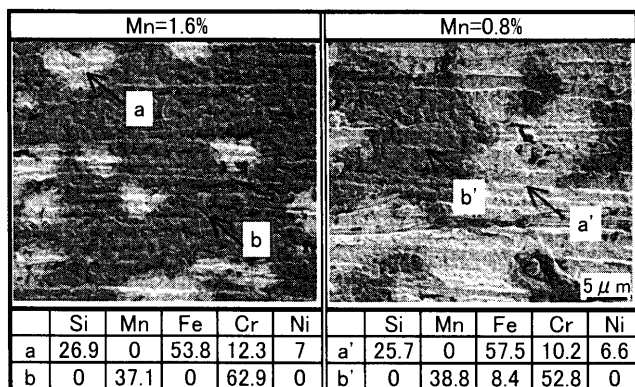


Fig. 10. Surface microstructure of specimens after short time Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolysis (+6 A/dm<sup>2</sup>×10 s) by SEM.

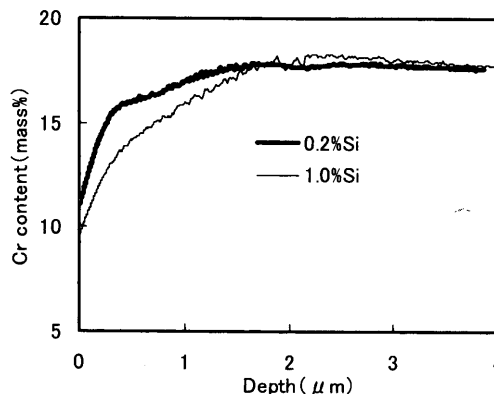


Fig. 11. The depth-profile of Cr concentration near the surface of annealed and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyzed Type304 steels containing 0.2% Si or 1.0% Si.

層のMn主体のスピネル層と判断される。さらに白色部や黒色部が島状に存在していることから、硫酸ナトリウム電解では必ずしも全面で均一に溶解していくのではなく、同じ組成でも溶解しやすい部分が存在し、その部分が溶解した後に内層のスケールが溶解すると推定される。これは先に記したFig. 5(b)で、1.6% Mn鋼が0.8% Mn鋼より初期溶解速度が遅く、変曲点までの時間が長くなる結果と合致する。

#### 4.3 硝ふっ酸浸漬脱スケール時の溶解挙動

硫酸ナトリウム電解処理後の試験材の硝ふっ酸浸漬中での溶解挙動は、Fig. 6に示したようにSi含有率が高い方が脱スケール完了に時間を要し、その時の重量減少量も多くなったが、Mn含有量の影響は認められなかった。この脱スケール性の差をCr欠乏層の厚さより比較した。

硫酸ナトリウム電解処理した後のCr濃度深さ方向分布におよぼすSi含有率の影響をFig. 11に示す。Cr濃度が低下した深さはSi含有率でほとんど変わらず約2μmであるが、その濃度は1.0% Si鋼の方が0.2% Si鋼より低くなる。

SUS304焼鈍材の硝ふっ酸浸漬における脱スケール性は、スケール直下のCr欠乏層が厚いほど良好との報告がある<sup>2)</sup>が、Fig. 2, 3およびFig. 11では、Si含有率が高いほどCr

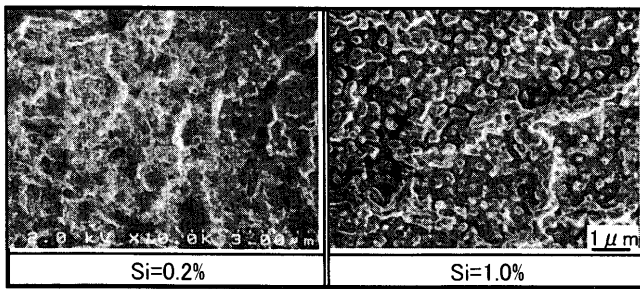


Fig. 12. Surface microstructure of specimens after  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolysis ( $+6 \text{ A/dm}^2 \times 60 \text{ s}$ ) by SEM.

欠乏層が厚いものの、脱スケール性は低下している。

この結果を、20% $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で60秒間電解処理した表面SEM像より調べた。Fig.12に示すように、1.0%Si鋼の表面は白色の粒状物で全面が覆われているのに対し、0.2%Si鋼の表面には白色粒状物はほとんど認められなかった。この粒状物は、抽出レプリカ法によるTEM電子線回折から、非晶質のSi酸化物であることを確認した。

従って、Fig. 2やFig. 3(a)に示したように1.0%Si鋼の脱スケール完了に長時間を要したのは、厚く生成した最内層のSi酸化物が、その直下のCr濃度が低下した母材部への硝ふっ酸洗液の浸透を妨げ、脱スケールを阻害したと考えられる。

Si含有率の増加は、ステンレス鋼の耐酸化性向上に有効であると言われるが<sup>13)</sup>、本試験では高Si鋼ほどスケールが厚く生成し、Cr欠乏層も厚くなった。これは別途均熱時間を7~60秒まで変化させた焼鈍試験を実施しスケール構造を測定したが、同様の結果が得られた。これより本試験のようなごく短時間の酸化では、1.0%程度のSi含有率の増加では、耐酸化性を改善できるほどのSi酸化物の保護層を形成できないが、脱スケールにおける酸液浸透を阻害する程度には十分緻密な構造を持つと判断される。

なお、Fig. 6に示したように、硝ふっ酸浸漬の初期において重量減少速度が大きく、かつ1.0%Si鋼の重量減少量が0.2%Si鋼のそれより大きいのは、硫酸ナトリウム電解で残存したスケール量が多く、かつ硝ふっ酸中でのステンレス鋼の溶解速度は鋼中のCr濃度が低いほど大きいと推測される。

一方Mn含有率の硝ふっ酸浸漬脱スケールへの影響を、Fig.11と同様にCr濃度分布より比較した結果、0.8%Mn鋼と1.6%Mn鋼のCr濃度分布は、濃度、深さともほぼ同じ

であった。Fig. 8のGDS分析結果からも0.8%Mn鋼と1.6%Mn鋼焼鈍材のスケール内層のCr主体の酸化物層およびSi濃化層の厚さはほぼ同じであることから、Fig. 6(b)に示すように硝ふっ酸浸漬時の重量減少量がほぼ同じになったものと推測される。

## 5. 結言

SUS304鋼の冷延焼鈍材における脱スケール性とSi, Mn含有率の関係を、スケール構造および脱スケール過程での溶解挙動の面から検討した結果、以下のことが判明した。

(1) SUS304冷延焼鈍材の脱スケール性は、Si, Mn含有率が高くなるほど低下する傾向を示した。

(2) Mn含有率が高い場合は、外層のMn主体のスピネル酸化物層が厚く生成するが、この硫酸ナトリウム電解での溶解速度が、より内層のコランダム酸化物に比較し遅いため、電解時間が長く必要となる。

硝ふっ酸浸漬による脱スケール性におよぼすMn含有率の影響は少なかった。

(3) Si含有率が高い場合は、1%程度まではその増加に伴い、コランダム酸化物層が厚く生成するために、硫酸ナトリウム電解による脱スケールの所要時間が長くなる。同時にスケール/母材界面に非晶質のSi酸化物が厚く生成し、Cr欠乏部への硝ふっ酸液の浸透を阻害するため、脱スケール性が悪化する。

## 文 献

- 1) S.Kiya, Y.Hayashi, T.Kojima and Y.Hyuugaji: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 1007.
- 2) K.Fukuda, T.Ujiro, S.Satou and Y.Oota: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 345.
- 3) T.Ohgushi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **37** (1986), 41.
- 4) T.Matsuhashi and S.Kiya: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 1276.
- 5) T.Matsuhashi, H.Okada and S.Kiya: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 1296.
- 6) Y.Furunushi and M.Masuda: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 143.
- 7) K.Fukuda, T.Ujiro, Y.Oota, M.Kouno, S.Satou and H.Nakajima: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 1158.
- 8) T.Ohgushi: *Zairyo-to-Kankyo*, **41** (1992), 662.
- 9) S.Kiya, Y.Hayashi, T.Kojima and Y.Hyuugaji: *Hyomen Gijutsu*, **47** (1996), 32.
- 10) M.Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, Oxford, (1966).
- 11) Bahri Ozturk and R.Matway: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 169.
- 12) R.Matsuhashi, S.Itou, M.Nakata, Y.Oikawa and K.Ohmura: *Zairyo-to-Kankyo*, **42** (1993), 576.
- 13) ステンレス鋼便覧第3版, 日本ステンレス協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1995), 376.