

フェライト系ステンレス熱延鋼帯の硫酸-硝酸溶液 における酸洗技術の検討

槌永 雅光*・阿部 征三郎*²

The Pickling Process of Hot Rolled Ferritic Stainless Steel in Sulfuric Acid and Nitric Acid Solution

Masamitsu TSUCHINAGA and Seizaburo ABE

Synopsis : The removal of scales on hot rolled and annealed stainless steel coils is achieved only by the dissolution of matrix metal in the pickling process where the commercial pickling solution for Type 430 stainless steels is the sulfuric acid solution.

It was found that the addition of nitric acid to the sulfuric acid solution increased the dissolution rate of the matrix metals 2 to 4 times. Also, the addition of nitric acid to the pickling sulfuric acid solution improved the surface smoothness by the decrease of grain boundary corrosion due to the segregation of P.

Key words: stainless steel; pickling; dissolution rate; grain boundary corrosion; sulfuric acid; nitric acid; Cr depleted zone; P segregation; grain boundary.

1. 緒言

ステンレス鋼の熱延鋼帯あるいは熱延焼鈍鋼帯の表面には、化学的に安定なCr酸化物である酸化スケールが生成している。この酸化スケールを脱スケールするステンレス鋼の酸洗プロセスにおいては、酸化スケール自体の溶解によって除去することができないため、素地金属の溶解を行なうことで脱スケールを達成する。従って、効率的な脱スケールのためには素地金属を酸洗溶液へ露出させるためのメカニカルデスケール処理は重要なプロセスであり、ショットブラストやベンディングなどが施される¹⁻³⁾。また、素地金属の溶解速度が脱スケール速度に大きく影響するため、素地溶解能力の大きい酸洗技術を確立することが、生産性向上の点から非常に重要となる³⁾。一方、酸洗後の表面品質は、酸洗した後の鋼帯を冷延する時に被さり疵を発生させる粒界腐食溝(粒界ミクログループ)等の局部腐食を発生しないことが重要である。

これら酸洗効率ならびに酸洗後の表面性状を向上するには、素材の製造履歴に配慮し、酸洗溶液の酸種、酸濃度あるいは温度条件を適正に設定することが重要であるとの報告^{3,4)}があるが、酸洗機構も含めて系統的に検討された報告は少ない。

本研究においては、実機SUS430熱間圧延鋼帯を用い、硫酸をベースに硝酸を添加した硫酸-硝酸溶液について、素地金属の溶解能力の向上と酸洗後の表面性状を平滑にす

る条件およびその機構についての検討を行なったので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

SUS430鋼の4mm厚さで実機熱間圧延したままの熱延鋼帯と、さらにこの鋼帯を850°Cで4時間保定する熱処理を施した鋼帯について、その酸洗性を検討した。供試材の化学成分をTable 1に示す。試験片は、素地の溶解能力と酸洗後の表面性状を評価するため、4¹×20^w×30^Lmmの形状に機械加工した後、全表面を湿式320番研磨し、試験に供した。

酸洗試験に供した2種類の鋼帯は、それぞれ「粒界Cr欠乏層」と「Pの粒界偏析」という粒界の特徴を持つ鋼帯である。即ち、「実機熱間圧延したままの熱延鋼帯」は、50°Cの150g/L硝酸-50g/L弗酸溶液中における90sのエッチング処理によって粒界腐食溝を発生し、80°Cの300g/L硫酸溶液中における90sの酸洗によって粒界腐食溝を発生しないことから、「粒界Cr欠乏層」に起因する粒界腐食を発生する特徴を持つものである。これに対して、「850°C

Table 1. Chemical composition of a commercial grade Type 430 stainless steel coil. (mass%)

Fe	Cr	Si	C	Mn	P	S
Balance	16.18	0.37	0.05	0.14	0.022	0.003

平成17年5月23日受付 平成17年9月13日受理 (Received on May 23, 2005; Accepted on Sep. 13, 2005)

* 新日本製鐵(株)八幡技術研究部(Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804-8501)

*² 新日本製鐵(株)八幡技術研究部(現:(株)日鐵テクノリサーチ)(Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp. (now Nippon Steel Techno Research Corp.))

熱処理鋼帯」は、50℃の150 g/L硝酸-50 g/L弗酸溶液中における90sのエッチングによって粒界腐食溝を発生しないが、80℃の300 g/L硫酸溶液中における90sの酸洗によって粒界腐食溝が発生することから、「Pの粒界偏析」に起因する粒界腐食を発生する特徴を有するものである⁵⁾。

さらに試験片として、粒界偏析したP量に対する酸洗溶液中での溶解挙動を検討するために、試験真空溶解炉によりSUS430鋼成分をベースにP含有量のみを0.024~0.4 mass%で変化させた80 mm角の鋼塊を溶製し、試験熱間圧延機を用いて4 mm厚さの熱間圧延材を作製した。この熱間圧延材をさらに1000℃で10分間保定した後に水冷することでPを固溶させた試験片を作製した。この試験片についても実機熱延鋼帯や850℃熱処理鋼帯と同様に表面酸化スケールを除去し、表面を湿式320番研磨した後に酸洗試験に供した。

2.2 酸洗試験方法

硫酸-硝酸溶液における酸洗試験は、90℃の300 g/L硫酸溶液をベースに0~80 g/Lの硝酸を添加し、比液量約80 mL/cm²で実施した。酸洗溶液の温度の効果は、50~100℃の温度範囲で検討した。さらに、酸洗溶液中への溶け込みイオンの影響については、溶け込み量がSUS430鋼として0~110 g/Lの濃度範囲で検討を行なった。

酸洗溶液中での素地金属の溶解速度は、酸洗前後の重量変化を秤量し、重量減少量から平均溶解深さを算出し、単位時間当りの溶解量(μm/min)として表示した。酸洗後の表面性状は、光学顕微鏡による粒界腐食溝の発生状態の観察を行ない、レーザー顕微鏡により粒界腐食溝の深さと幅を定量化するとともに、粗度計による表面粗さRzを測定し評価した。酸洗溶液中における電気化学的特性(腐食電位、分極曲線)の測定は、ポテンショスタットによって行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 硫酸-硝酸酸洗の溶解速度

実機熱間圧延したままのSUS430熱延鋼帯素地について、90℃の300 g/L硫酸溶液に0~80 g/Lの硝酸を添加することによる溶解速度の変化を測定した結果をFig. 1に示す。この結果から明らかなように、素地金属の溶解速度は、72 g/Lまでは硝酸の添加量が増えるとともに増加する。すなわち、硫酸単独溶液中での溶解速度が14 μm/minであるのに対して、硝酸を72 g/L添加するとその値は58 μm/minに増加し、約4倍の値に上昇することが検出された。一方、硝酸濃度が75 g/L以上に増加すると、溶解速度が検出されない程度に小さくなった。

酸洗実験途中の反応は、硝酸の添加量が0~72 g/Lの濃度範囲では活性溶解タイプであり、硝酸の添加量が増えるとともに発生するガスの量と赤みは増大したが、硝酸濃度

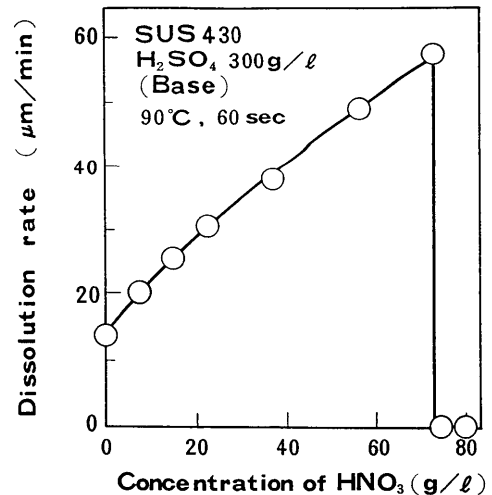


Fig. 1. Dependence of the metal dissolution rate on the concentration of HNO₃ in 300 g/L H₂SO₄-HNO₃ solutions at 90°C for 60 s.

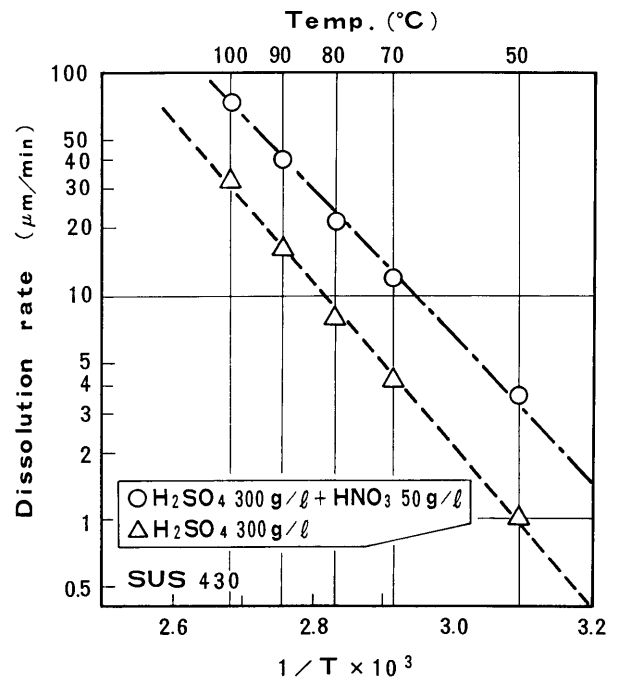


Fig. 2. Dependence of the metal dissolution rate on the temperature of 300 g/L H₂SO₄-50 g/L HNO₃ solutions and 300 g/L H₂SO₄ solutions for 60 s.

が75 g/L以上においてはガスの発生は観察されなかった。

300 g/L硫酸単独溶液中および300 g/L硫酸-50 g/L硝酸溶液中における溶解速度の温度依存性を測定し、Arrheniusプロットした結果をFig. 2に示す。Fig. 2の勾配の変化は、反応の活性化エネルギーの変化が生じていることを示している。すなわち、硫酸単独溶液中の勾配より、硝酸を添加した溶液中での勾配が若干小さくなっていることが検出された。この結果、硫酸-硝酸溶液中における溶解反応の機構は、硫酸単独溶液中のそれと若干変化していることを示唆するものと考えられる。

これら硝酸を添加し、活性溶解した後の酸洗後のサンプル

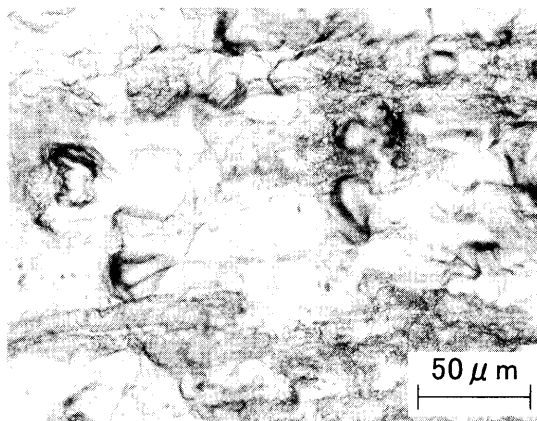


Fig. 3. Surface morphology at hot rolled Type 430 stainless steels dissolved in 300 g/L H₂SO₄-50 g/L HNO₃ solutions at 90°C for 60s.

ル表面には、硫酸単独溶液中における酸洗時と同様のスマット（黒色の酸洗生成物）が付着していた。これらのスマットは、酸洗直後に行なった水中でのブラッシングで、容易に除去することができた。

また、硫酸-硝酸溶液中で酸洗した後にスマットを除去した被酸洗材の表面について、光学顕微鏡によって観察した結果をFig. 3に示すが、粒界腐食溝は観察されず、表面粗さRzも5~7μmであり、硫酸単独溶液中における表面性状とほぼ同等であることが検出できた。

3.2 硫酸-硝酸酸洗溶液のPの粒界偏析材への適用

熱延後に850°Cで4時間保定する熱処理を施した「Pの粒界偏析」の性質を有する鋼帯を供試材として、硫酸単独溶液中および硫酸-硝酸溶液中において酸洗処理を施し、素地の溶解速度と酸洗後の表面性状に及ぼす硝酸濃度の影響を検討した。90°Cの300 g/L硫酸溶液中における溶解速度の硝酸濃度依存性を測定した結果をFig. 4に示す。Pの粒界偏析材においても、溶解速度が硝酸添加量の増加とともに著しく増えることが検出できた。一方、酸洗後の表面性状は、Fig. 4およびFig. 5に示すように、300 g/L硫酸の硫酸単独溶液中では顕著な粒界腐食を発生することが観察されたが、酸洗溶液中に硝酸添加量が増加するにつれ粒界腐食溝が軽減することが明確になった。レーザー顕微鏡によって、この粒界腐食溝の深さと幅を定量的に評価した結果、300 g/L硫酸溶液中における酸洗によって発生した最大の粒界腐食溝は、深さ9μm、幅17μmであるが、60 g/Lの硝酸を添加した酸洗溶液中における溝は、深さ1μm、幅4μmであり、酸洗表面が大幅に平滑化していることが明らかになった。

3.3 素地の溶解速度と表面性状に及ぼす溶け込みイオンの影響

実機酸洗では、酸洗溶液中に被酸洗材であるステンレス鋼自体の溶け込みイオン量が増加した状態で操業が行なわれることから、溶解速度への溶け込みイオン量の影響を検

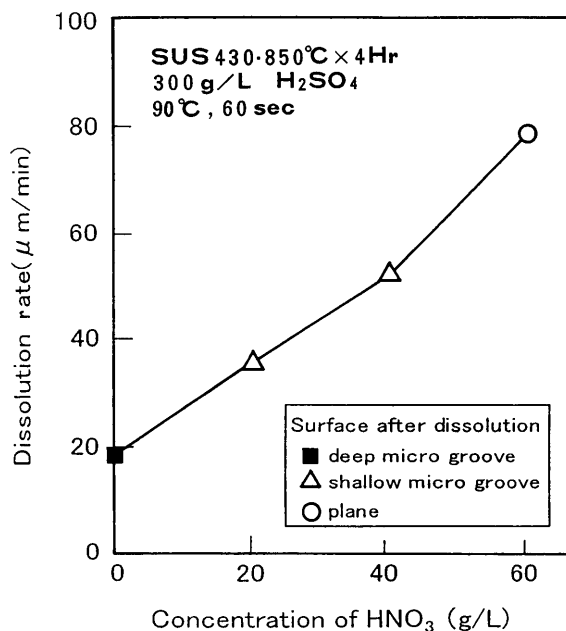


Fig. 4. Dependence of the metal dissolution rate and the surface morphology of Type 430 stainless steels heat treated at 850°C 4h on the concentration of HNO₃ in 300 g/L H₂SO₄-HNO₃ solutions at 90°C for 60s.

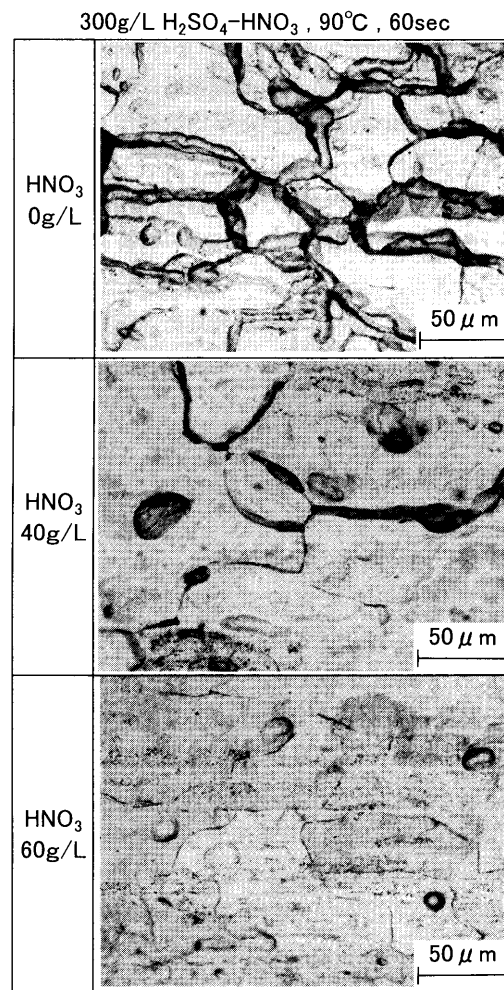


Fig. 5. Surface morphology of Type 430 stainless steels with P segregated grain boundary, as dissolved in 300 g/L H₂SO₄-HNO₃ solutions at 90°C for 60s.

討した。粒界Cr欠乏層を有するSUS430鋼の実機熱間圧延したままの熱延銅帯を10~20 g/Lづつ溶解させながら110 g/Lまで、溶液成分を分析し、硫酸溶液の場合にはステンレス溶解量1 g/Lあたり消費された1.6 g/L硫酸を、硫酸-硝酸溶液の場合には2.8 g/L硫酸、0.8 g/L硝酸を追酸しながら酸洗試験を繰り返し、溶け込みイオン量と溶解速度の関係を測定した結果をFig. 6に示す。

硫酸単独溶液中においては、110 g/Lの溶け込みイオン量まで、溶解速度はほぼ一定である。硫酸-硝酸溶液中では、硝酸の濃度が10~20 g/Lの範囲では溶け込みイオン量の増加による溶解速度への影響は検出されず、硫酸単独溶液中における溶解速度の2~2.5倍の能力が保持された。しかしながら、硝酸濃度が30 g/L以上になると比較的少ない溶け込みイオン量で溶解速度が検出されない程度に小さくなった。これらの測定結果から、硫酸-硝酸酸洗溶液の実機適用可能な濃度組成は、300 g/L硫酸-10~20 g/L硝酸で

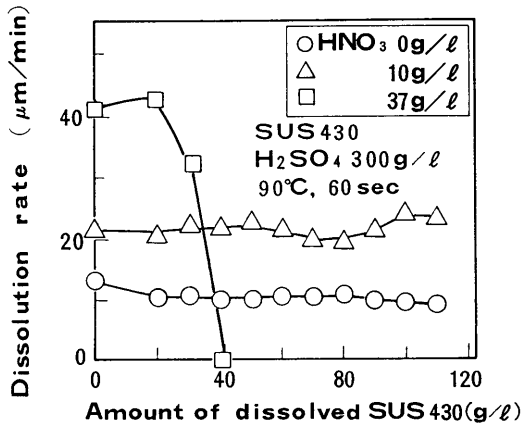


Fig. 6. Dependence of the metal dissolution rate on the amount of dissolved Type 430 stainless steels in 300 g/L H₂SO₄-HNO₃ solutions at 90°C for 60 s.

あると考えられる。

溶け込みイオン量を増加させた酸洗溶液中での酸洗後の表面性状については、溶け込みイオン量によらず粒界腐食溝は観察されず、表面粗さRzは5~7 μmであり、硫酸単独溶液中における酸洗表面と同等であることが観察された。なお、溶け込みイオン量が増加した酸洗溶液中における金属イオン種を分析した結果、硫酸単独溶液中においてはFe²⁺、Cr³⁺であったが、硫酸-硝酸溶液中ではFe³⁺、Cr³⁺であり、Feイオンが2価から3価に酸化されていることが検出された。

3.4 硫酸-硝酸酸洗溶液中におけるSUS430鋼の電気化学的特性について

70°Cの300 g/L硫酸-硝酸溶液中における実機熱間圧延したままのSUS430熱延銅帯の分極特性に及ぼす硝酸添加量の影響を測定した結果をFig. 7に示す。この図から、硝酸添加量の増加とともにカソード電流密度が増加し、腐食電位が上昇し、腐食電流密度が増加することが検出された。この測定結果は、Fig. 1に示した硫酸溶液に硝酸添加量が増えたと素地金属の溶解速度が増加した測定結果と良い対応を示している。この場合、硫酸単独溶液中におけるカソード反応は、水素イオンの還元反応のみであるが、硝酸溶液を添加すると硝酸の分解反応(HNO₃+H⁺+e⁻→NO₂↑+H₂O)によるカソード電流が付加されると考えられる。前述したように、硝酸の添加量が増えるとともに発生するガスの量と赤みが増大したが、これはNO₂ガスであると考えられる。

一方、Fig. 1に示したように、硝酸の添加量が75 g/L以上になると溶解速度が検出されない程度に小さくなる。これはカソード電流密度がアノード活性ピーク電流密度(不動態化限界電流密度)を越え、不動態化したことによると

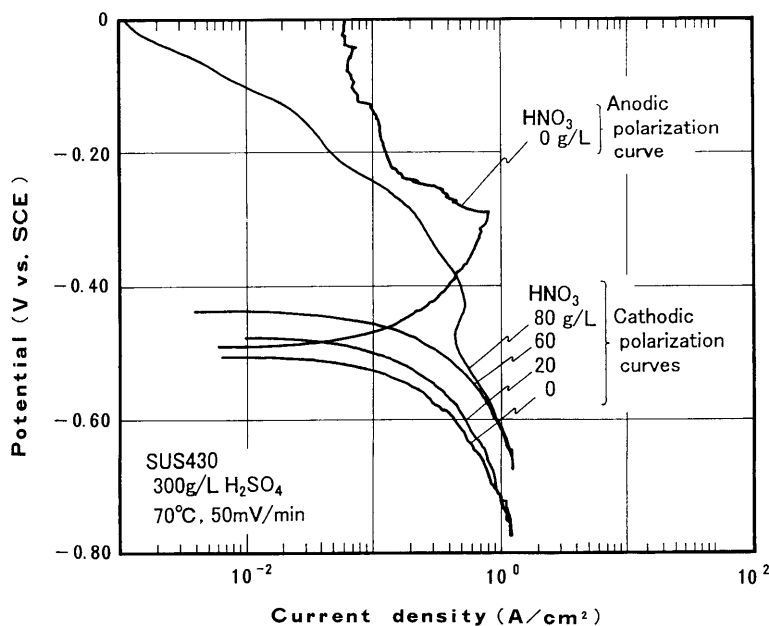


Fig. 7. Polarization curves of Type 430 stainless steels in 300 g/L H₂SO₄-HNO₃ solutions at 70°C.

考えられる。さらに、Fig. 6に示したように、酸洗溶液中への溶け込みイオン量が30 g/L以上に増加すると溶解速度が検出されない程度に小さくなった。これは、Fig. 8に示すように、硝酸の添加によってFe²⁺イオンがFe³⁺イオンに酸化された状態で溶液中に存在し、このFe³⁺イオンがFe²⁺イオンに還元されることによるカソード電流が、水素イオンの還元反応によるカソード電流密度と硝酸の分解反応によるカソード電流密度に更に付加されることになり、アノード活性ピーク電流密度（不動態化限界電流密度）をより越え易く、不動態化し易くなったことによるものと考えられる。

Fig. 5に示したように、Pの粒界偏析材に硫酸-硝酸溶液を適用すると、酸洗後の表面に認められる粒界腐食溝の程度が、硝酸添加量の増加にともない軽減する。SUS430鋼成分をベースにP含有量のみを変えてPを固溶させた試

験片を用い、溶解速度への鋼中P含有量依存性を、硫酸単独溶液中ならびに硝酸を添加した溶液中で測定した結果、Fig. 9に示すように硝酸濃度の増加にともない溶解速度の鋼中P含有量依存性が減少していることが明瞭に検出された。

Fig.10には、SUS430鋼成分をベースにP含有量のみを変えてPを固溶させた試験片を用い硫酸単独溶液中および硫酸-硝酸溶液中におけるカソード分極挙動を測定した結果を示す。いずれの溶液中においても鋼中P含有量の増加とともにカソード電流密度の増加が検出され、鋼中不純物Pが水素イオンを還元して水素ガスを発生するカソード反応を促進させるという従来知見とも符合する⁵⁾。また、硫酸-硝酸溶液中でのカソード電流密度は、硫酸単独溶液中に比べ著しい増加を示す一方で、P濃度の増加によるカソード反応に及ぼす促進作用は小さくなった。さらに、

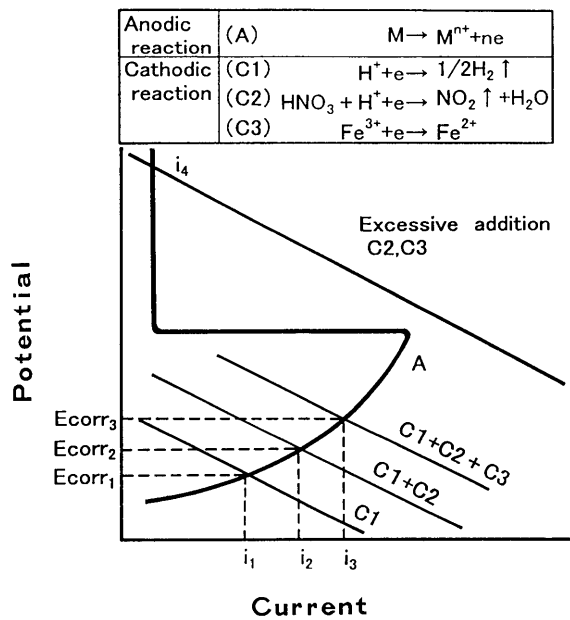


Fig. 8. Schematic illustration of polarization curves of Type 430 stainless steels in H₂SO₄-HNO₃ solutions.

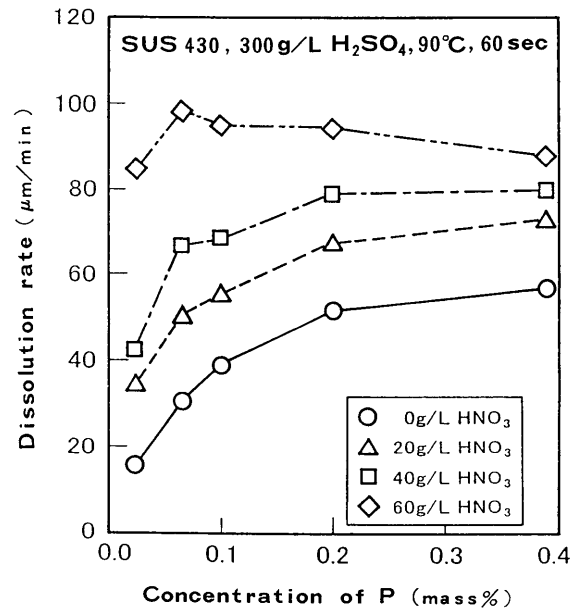


Fig. 9. Dependence of the metal dissolution rate on the concentration of P content of Type 430 stainless steels in 300 g/L H₂SO₄-HNO₃ solutions at 90°C for 60 s.

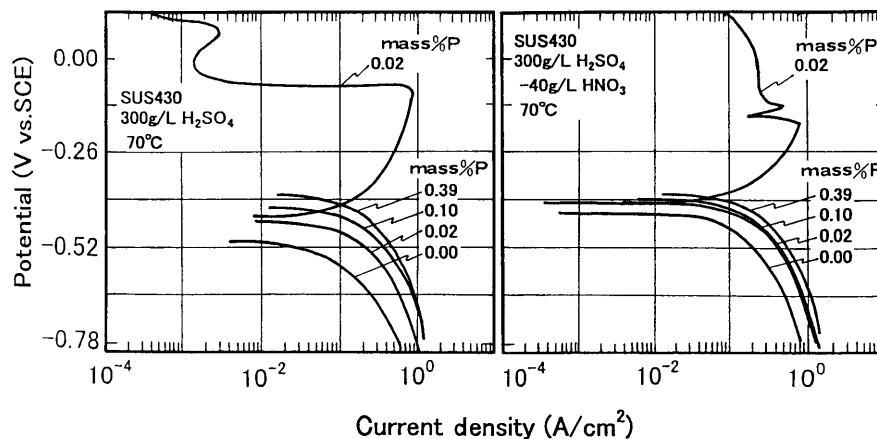


Fig. 10. Polarization curves of Type 430 stainless steels with various P content in 300 g/L H₂SO₄ solutions with and without HNO₃ at 70°C.

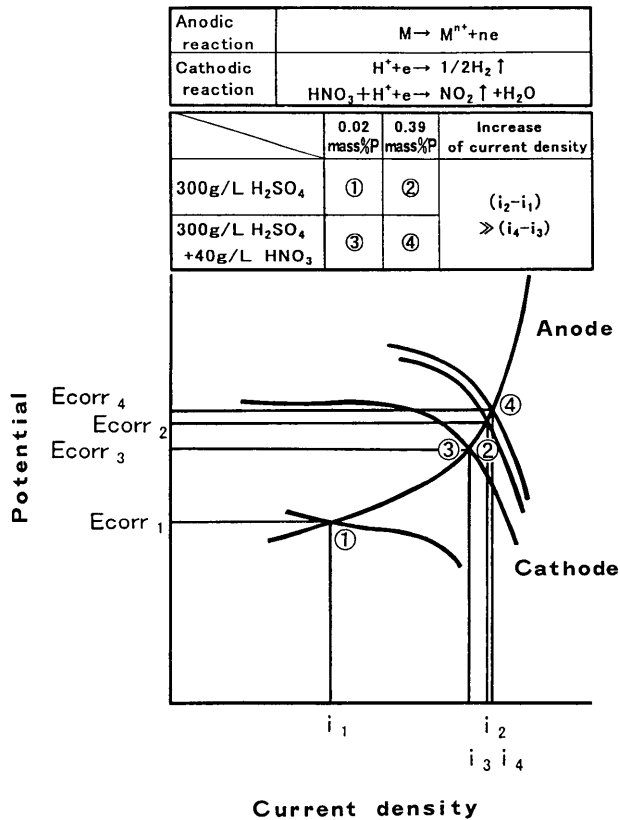


Fig. 11. Schematic illustration of polarization curves of Type 430 stainless steels in H₂SO₄ solutions with and without HNO₃.

Fig.10を元に、硫酸単独溶液中ならびに硫酸-硝酸溶液中でのP濃度とカソード電流密度の関係を比較するため、Fig.11に模式図としてまとめた。Pの粒界偏析材において硫酸-硝酸溶液の硝酸濃度の増加とともに粒界腐食溝が減少する現象は、Fig.11に示すように硝酸の添加により硝酸の分解反応が付加されることによって、Pによる水素ガス発生反応への促進作用が相対的に小さくなったことによるものと考えられる。

4. 結言

90℃での300g/Lの硫酸溶液をベースに硝酸を添加した酸洗溶液中におけるSUS430熱延鋼帯の素地溶解能力の向上と酸洗後の表面性状の平滑化条件およびその機構について検討を行なった結果、以下の点が明らかとなった。

(1) 硫酸溶液に硝酸を添加すると、硝酸濃度の増加とともに素地金属の溶解速度が増加し、硫酸単独溶液中の約4倍の値にまで増加した。しかし、硝酸添加量を限度以上に添加すると溶解速度が検出されない程度に小さくなった。

(2) 硫酸溶液に10~20g/Lの硝酸を添加した溶液中においては、SUS430鋼の溶け込みイオン量が増加しても、溶解速度は硫酸単独溶液中の2~2.5倍の能力が保持され、溶け込みイオンの影響はない。しかし、硝酸添加量が30g/L以上に増えると、比較的少ない溶け込みイオン量で溶解速度が検出されない程度に小さくなることから、実用的な酸洗溶液成分としては、300g/L硫酸-10~20g/L硝酸溶液が適していると考えられる。

(3) 硫酸-硝酸溶液で酸洗したSUS430鋼の表面性状について、粒界Cr欠乏材では粒界腐食溝の発生はなく平滑であった。また、Pの粒界偏析材では硝酸濃度の増加とともに粒界腐食溝の程度が軽減し平滑化した。

(4) 硫酸溶液中に硝酸を添加することによって、硝酸の分解反応によるカソード電流が硫酸単独溶液中での水素イオンの還元反応に付加され、腐食電流密度が増加する。しかし、硝酸の添加量が多すぎると、カソード電流密度がアノード活性ピーク電流密度（不動態化限界電流密度）を越えて不動態化する。被酸洗材であるステンレス鋼自体の溶け込みイオン量の影響は、Fe³⁺イオンがFe²⁺イオンに還元されることによるカソード電流が付与されるためさらに不動態化しやすくなるものと考えられる。

(5) Pの粒界偏析材について、硫酸-硝酸溶液中での酸洗により粒界腐食溝が軽減した。これは、水素イオンの還元によるカソード反応に、硝酸の分解反応が付加されることによって、Pによる水素ガス発生反応への促進作用が相対的に小さくなったことによるものと考えられる。

文 献

- 1) 広政梅夫：ステンレス鋼便覧，日刊工業新聞社，東京，(1973)，841.
- 2) M.Ito, R.Tachibana, Y.Seino, A.Yamamoto, Y.Kawabata and K.Uchino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997), 7404.
- 3) 中田潮雄：ステンレス鋼便覧，日刊工業新聞社，東京，(1995)，1133.
- 4) 阿部征三郎：ステンレス鋼便覧，日刊工業新聞社，東京，(1995)，280.
- 5) S.Abe, M.Kaneko and T.Mizunuma: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 706.