

|||||  
論 文  
|||||

## 間接通電式電解酸洗におけるステンレス鋼の電解効率に及ぼす槽構成の影響

溝 口 太一朗\* 河 野 明 訓\*\* 汐 月 勝 幸\*\*

## Electrolysis Efficiency of Stainless Steels in Indirect Energizing Electrolytic Pickling

Taichiro Mizoguchi, Akinori Kawano, Katsuyuki Shiotsuki

## Synopsis:

The influence of cell design on the efficiency of electrolysis in indirectly energized electrolytic pickling was studied for the high-efficiency descaling of stainless steels. The results are listed as follows:

- (1) Electrolysis efficiency  $\eta_1 (= i_a / i_{total})$  was high when the distance from anode to cathode (L) was long, the cross-sectional area of cell (S) was small, and the next relation was indicated (as  $1/\eta_1 = a(S/L) + 1$ ,  $a = 1.07$  in this study).
- (2) Current density in the surface of a strip changed by  $\eta_1$ , but had little effect on efficiency. Electrolysis efficiency  $\eta_2 (= i_d / i_a)$  was about 75% in the range of 47 - 61 mA·cm<sup>-2</sup>.

By using the analytical approach taken in this study, the relationship between cell design and the efficiency of electrolysis in commercial manufacturing lines can be analyzed.

## 1. 緒 言

ステンレス鋼の製造工程において焼鈍・酸洗が行われるが、ステンレス鋼を焼鈍した際にはCrを主体とする酸化スケールが生じるため、普通鋼に比べて酸洗による脱スケールが困難である。そのため、ステンレス鋼の焼鈍・酸洗プロセスにおいては、熔融アルカリ塩を用いたソルトバス法が利用されることが多い。ソルトバス法の一例は、焼鈍後に熔融アルカリ塩に浸漬し、その後硝酸に浸漬する方法である。ルスナー社がソルトバス法に替わるステンレス鋼の脱スケール方法として電解法を開発し、SUS304 (18Cr-8Ni) については電解法による脱スケールも広く普及している。電解法の一例は硫酸ナトリウム水溶液中で電解処理 (以下、中性塩電解と称す) を行い、次に硫酸水溶液中で電解処理 (以下、硫酸電解と称す) を行い、最後に硝酸水溶液中に浸漬する処理である。

前述の通り、SUS304に関しては電解法も普及しているが、高純度フェライト系鋼種などSUS304以外の多くの鋼種に対しては現在でもソルトバス法が主流である。ただしソルトバス法は熔融アルカリ塩を500℃程度の高温に保持する必要があるため、設備管理、環境面での課題が多いことから、電解法の適用範囲拡大を意識した種々の研究が行われている<sup>1~13)</sup>。これらの検討によって電解法の適用範囲は広がっていると考えられるが、いまだにソルトバス法に比べると生産性が劣る場合が多く、さらなる改善が望まれる。

これまでの電解法に関する研究では、主に脱スケールのメカニズムに関する研究<sup>1~3)</sup>、酸化スケールの構造に関する研究<sup>4~8)</sup>、電解条件や液組成に関する研究<sup>9~13)</sup>が行われているが、電極間距離や槽の断面積などの電解槽の構成と電解効率に着目した研究<sup>14, 15)</sup>は少ない。エネルギーの有効活用や、設置場所の確保などの工業的な面からも電解効率を高めることは重要であることから、本研究では間接通電式電解酸洗におけるステンレス鋼の電

\*ステンレス・高合金研究所 材料第一研究チーム チームリーダー

\*\*ステンレス・高合金研究所 材料第一研究チーム 主任研究員

解効率に及ぼす槽構成の影響についての検討を行った。

本稿では、中性塩電解、硫酸電解、硝フッ酸浸漬の組合せによる脱スケールを想定し、硫酸電解に着目して検討した結果について述べる。なお中性塩電解も間接通電式の電解であるが、主に酸化スケールを溶解させる工程であり、ステンレス鋼素地を溶解させる工程である硫酸電解に比べて解析が複雑になると推察し、硫酸電解を優先して研究した。

## 2. 実験方法

### 2.1 ストリップ材

本研究で想定する電解法による脱スケール挙動をFig. 1に模式的に示す。本脱スケール方法においては、まず中性塩電解においてCr濃度の高い酸化スケールが溶解し、次に硫酸電解でステンレス鋼素地の溶解に伴って酸化スケールが除去され、最後に硝フッ酸浸漬で硫酸電解後に残存した酸化スケールを除去するとともに不動態皮膜が形成されると考えられる。

したがって、本研究で着目する硫酸電解においてはステンレス鋼素地の溶解挙動が重要と考え、評価材には酸化スケールのないSUS304 (No.2B仕上)を用いた。Table 1にSUS304の化学成分を示す。本稿ではステンレス鋼ストリップの酸洗プロセスを想定し、評価材をストリップ材と呼称する。

### 2.2 電解液

電解液は濃度 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の硫酸水溶液をベースとし、連続使用によって溶出金属イオン濃度が高くなった状態を想定して $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の $\text{Fe}^{2+}$ および $0.04\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の $\text{Fe}^{3+}$ を加えた。 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ はそれぞれ $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を水溶

液に溶解させて加えた。 $\text{Fe}^{3+}$ を加えた理由は、生産設備の硫酸電解の液組成を調べたところ、溶出している金属イオンは主に $\text{Fe}^{2+}$ であるが、一部はさらに酸化されて $\text{Fe}^{3+}$ になっていることを確認したためである。

### 2.3 間接通電式硫酸電解方法

硫酸電解槽の槽構成の一例をFig. 2に示す。アノード電極とカソード電極の対を、ストリップの上面、下面に配置し、電源からアノード電極、ストリップ、カソード電極の順に電流を流すことで、カソード電極の対面でステンレス鋼を溶解させる方法である。このような通電方法は間接通電と呼ばれ、ステンレス鋼の脱スケールにおいて一般的に用いられる方法である。

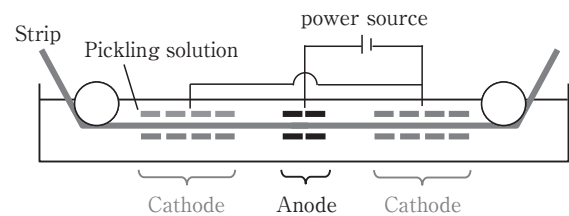


Fig. 2 Example of indirect energizing electrolytic pickling cell.

間接通電式の硫酸電解は、酸化スケールが存在しても通電できる、通電ロールとの接触による表面疵発生の懸念がないなどの利点がある一方、電流の一部が、ストリップへ流れることなく、アノード電極からカソード電極へ直接流れ、加えた電気を100%活用できない課題がある。本研究では、加えた電気のうちストリップの溶解に活用された電気の比率を電解効率とし、以下の2種類の電解方法 (Type A, Type B) を用いた実験によって電解効率に及ぼす槽構成の影響について検討した。

#### 2.3.1 Type A

Fig. 3に本研究で用いた間接通電式硫酸電解方法 (Type A) の槽構成を示す。工業生産においてはストリ

Table 1 Chemical composition of the sample (mass%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	N
0.06	0.49	0.74	8.05	18.08	0.03

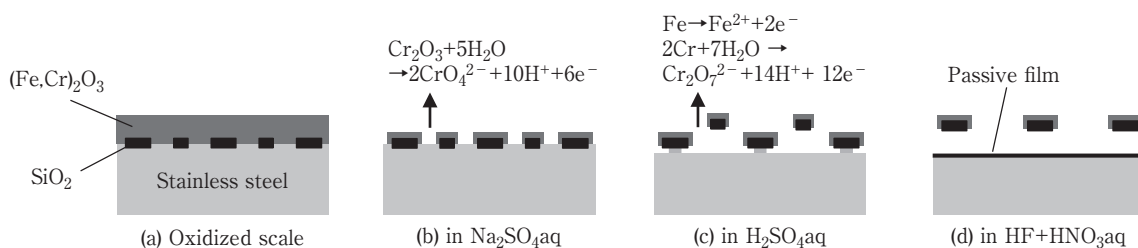


Fig. 1 Descaling behavior of stainless steel in electrolytic pickling.

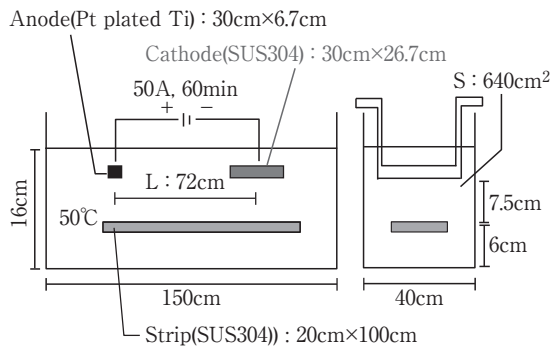


Fig. 3 Experimental indirect energizing electrolytic pickling cell (Type A).

ップの上下面に対して電極を配置するが、実験においては上面に対してのみ電極を配置した。ストリップ材には板厚 1 mm、幅 20 cm、長さ 100 cm の SUS304、アノード電極には幅 30 cm、奥行 6.7 cm の白金めっきを施したチタン、カソード電極には幅 30 cm、奥行 26.7 cm の SUS304 を用いた。アノード電極とカソード電極の寸法を変えた理由は、工業生産におけるアノード電極にも高価な白金族が用いられており、コストの点でアノード電極はカソード電極に比べて電極面積は小さいことが一般的であることを考慮したものである。

幅 40 cm、長さ 150 cm の電解槽に、深さが 16 cm となるように電解液を加え、液温を 50°C に保持した。槽の底から 6 cm の高さにストリップ材を配置し、ストリップ材から 7.5 cm 上方にアノード電極を配置し、さらに電極中央間の距離を 72 cm 離してカソード電極を配置した。整流器を用いて、アノード電極へ 50 A の電流を 60 min 流し、電解後の板厚減少量を 1 cm 間隔で測定した。測定点の周囲 1 cm × 1 cm の範囲の板厚減少量は均一とみなし、比重を  $7.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  として単位時間、単位面積あたりの溶解量 ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ) を求めた。また電解前後の重量

差を総溶解量とした。

### 2.3.2 Type B

間接通電式の硫酸電解における電流は Fig. 4 に示す回路のように流れると考えられる。電源から供給された総電流 ( $i_{total}$ ) は、大部分がアノード電極からストリップへ流れるが ( $i_a$ )、一部はアノード電極からカソード電極へ直接流れ ( $i_b$ )、電流ロスを生じる。

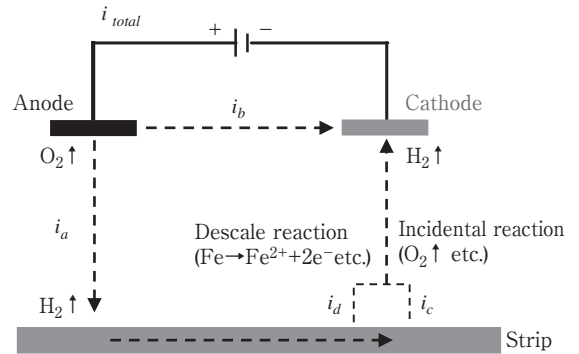


Fig. 4 Electrical circuit of indirect energizing electrolytic pickling.

ストリップへ流れた電流によって、アノード電極の対面でも水素発生反応、カソード電極の対面でも金属や酸化物の溶解などの脱スケール反応が起こるが ( $i_d$ )、カソード電極対面では、脱スケール反応と同時に酸素発生反応などの付随反応が起こる ( $i_c$ )。

この回路の考えに基づき、電解効率を詳細に検討するために間接通電式硫酸電解方法 (Type B) を用いた。その方法を Fig. 5 に示す。アノード電極には面積  $4 \text{ cm}^2$  の白金めっきチタン、カソード電極は面積  $16 \text{ cm}^2$  の SUS304、ストリップ材は SUS304 を使い、面積は対向する電極と同じ寸法とした。セル A にアノード電極とストリップ

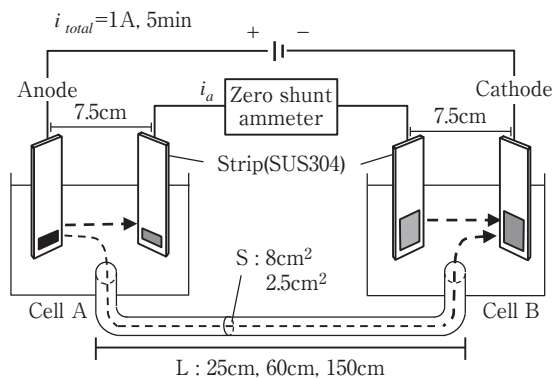


Fig. 5 Experimental indirect energizing electrolytic pickling cell (Type B).

	Type A	Type B
Current : $i_{total}$ (A)	50	1
Electrode area ( $\text{cm}^2$ )	Anode	200
	Cathode	800
Cross-sectional area of cell : S ( $\text{cm}^2$ )		640
		8
Distance from strip to electrode (cm)		7.5
		7.5
Distance from anode to cathode : L (cm)		25
		60
		150

材, セルBにカソード電極とストリップ材を, 電極とストリップ間の距離を7.5cmとなるように浸漬し, それぞれのストリップ材を導線で繋いだ。

セルAとセルBを断面積  $8\text{ cm}^2$  および  $2.5\text{ cm}^2$  の樹脂チューブで繋ぐことでアノード電極からカソード電極へ電流が直接流れる回路を形成した。チューブ長さは25cm, 60cm および 150cm のものを用いた。

アノード電極とカソード電極に整流器を繋ぎ, 1A の電流を流した。無抵抗電流計を用いてセルAのストリップ材からセルBのストリップ材へ流れる電流を測定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 間接通電式硫酸電解におけるストリップ材の溶解挙動

Fig. 6 に間接通電式硫酸電解方法 (Type A) によるストリップ材の溶解量の分布を示す。幅方向の溶解量はほぼ均一であったため, 溶解量は幅方向20箇所の平均値を算出した。カソード電極対面の溶解量は  $0.45 \sim 0.6\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  であり, カソード電極対面から離れた

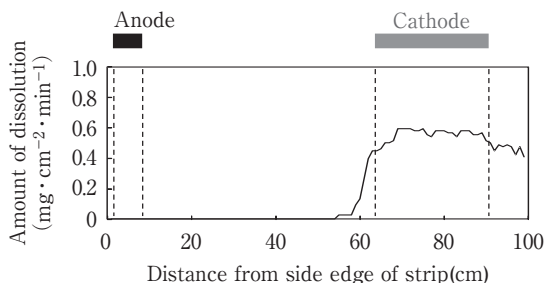
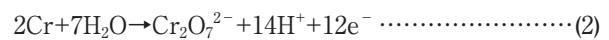
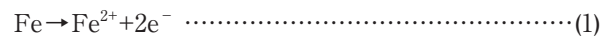


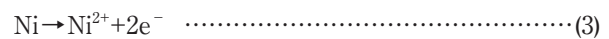
Fig. 6 Amount of dissolution after indirect energizing electrolytic pickling (Type A, 50A, 60min).

位置でもアノード電極側では8cmまで, その反対側では8cm以上の範囲で溶解が起こっていた。各位置における溶解挙動については, ストリップ材の電位分布をシミュレートすることで検討した結果を別に報告する<sup>16)</sup>。

50Aで60min電解後の総溶解量は20.7gであった。溶解を全てSUS304の代表成分であるFe-18Cr-8Niの組成比に応じた式(1)~(3)に示すFe, Cr, Niの溶解と仮定すると, Fe, Cr, Niの原子量(それぞれ55.85, 52.00, 58.69), ファラデー定数  $96485\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  より, 溶解に用いられた電気量  $Q_d$  は式(4)で表される。



(その後,  $\text{Fe}^{2+}$  等との反応によって  $\text{Cr}^{3+}$  に還元)



$$Q_d = \text{溶解量} \times 96485 \times \left( \frac{2 \times 0.74}{55.85} + \frac{6 \times 0.18}{52.00} + \frac{2 \times 0.08}{58.69} \right) \\ = 4824.5 \times \text{溶解量} \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式の溶解量に20.7gを代入して得られる  $Q_d$  を, 加えた電気量  $1.80 \times 10^5\text{ C}$  (50A, 60min) で除すことで総電解効率を求めることができ, 今回の実験では55.5%となった。ただしここで求めた総電解効率は, アノード電極から直接カソード電極へ電流が流れることによる電解効率の低下と, 脱スケール反応と同時に起こる酸素発生反応などの付随反応による電解効率の低下を複合したものである。そこで, それぞれの影響について間接通電式硫酸電解方法 (Type B) を用いて検討した。

#### 3.2 間接通電式硫酸電解における電解効率

Table 2 に間接通電式硫酸電解 (Type B) による実験結果を示す。  $i_a$  は通電した電流  $i_{total}$  のうち, ストリップ材へ流れて脱スケールに活用される電流であることから,  $i_a$  を  $i_{total}$  で除した値を構成的電解効率  $\eta_1$  とする。

Table 2 Results of indirect energizing electrolytic pickling (Type B)

	L : 25cm		L : 60cm		L : 150cm
	S : 2.5cm <sup>2</sup>	S : 8cm <sup>2</sup>	S : 2.5cm <sup>2</sup>	S : 8cm <sup>2</sup>	S : 2.5cm <sup>2</sup>
Electrolytic voltage (V)	5.8	5.6	6.0	5.7	6.0
Current : $i_a$ (A)	0.893	0.754	0.940	0.859	0.975
Current density (mA · cm <sup>-2</sup> )	55.8	47.1	58.8	53.7	61.0
Amount of dissolution (mg · cm <sup>-2</sup> · min <sup>-1</sup> )	0.51	0.44	0.56	0.49	0.58

Fig. 7 に  $\eta_1$  に及ぼす電極間距離  $L$  およびチューブ断面積  $S$  の影響を示す。 $L$  が長く、 $S$  が小さいほど  $\eta_1$  は高い傾向を示し、 $L=150\text{cm}$ 、 $S=2.5\text{cm}^2$  の場合に  $\eta_1=97.5\%$ 、 $L=25\text{cm}$ 、 $S=8\text{cm}^2$  の場合に  $\eta_1=75.4\%$  であった。 $L$  が長く、 $S$  が小さいことで、アノード電極から直接カソード電極へ電流が流れる回路の電気抵抗が大きくなったためであると考えられる。

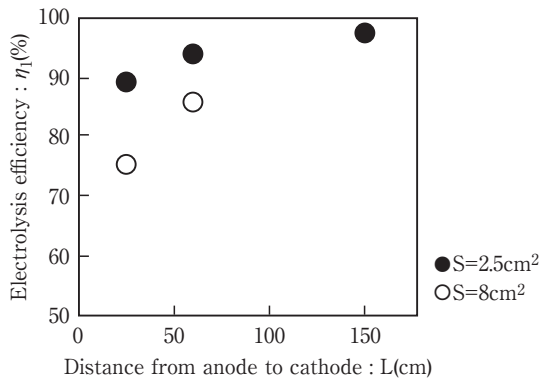


Fig. 7 Influence of L, S on the electrolysis efficiency  $\eta_1$ .

次にストリップ材へ流れた電流  $i_a$  に対する、金属の溶解に活用された電流  $i_d$  の比率を検討した。前項と同様に、式(4)を用いて溶解に用いられた電気量を計算し、加えた電気量 ( $i_a$ , 5min) で除すことで電解効率を求めた。ここで求めた電解効率を反応電解効率  $\eta_2$  とする。なお溶解に活用されない電流は、式(5)、(6)に示す付随反応に使用されると考えられる。

[付随反応]

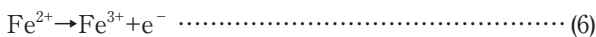
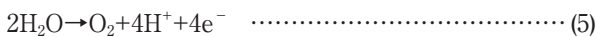


Fig. 8 に  $\eta_2$  に及ぼす電流密度の影響を示す。 $\eta_2$  はストリップ材へ流れた電流から計算しているため槽構成の影響は直接受けませんが、 $\eta_1$  が高いと溶解反応表面における電流密度が高くなることから電流密度の影響として

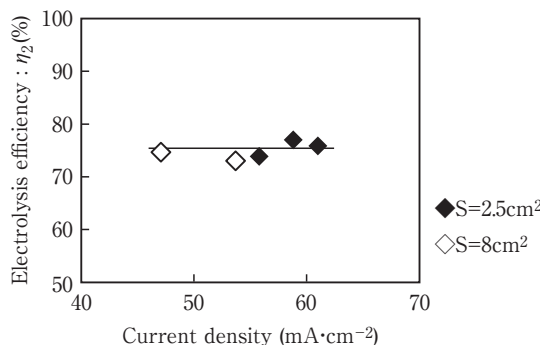


Fig. 8 Influence of current density on the electrolysis efficiency  $\eta_2$ .

整理したものである。図示したように、今回の実験における電流密度  $47 \sim 61\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  の範囲において  $\eta_2$  は約 75% であり、 $\eta_2$  に及ぼす電流密度の影響は認められなかった。液組成、液温あるいは電流密度を大きく変えた場合には  $\eta_2$  が変化する可能性があるが、槽構成の影響を比較的受けにくいと考えられる。

## 4. 考察

### 4.1 構成的電解効率 $\eta_1$ と槽構成の関係

間接通電式硫酸電解における電流の流れを、Fig. 9 に示すアノード電極-ストリップ-カソード電極と流れる回路と、アノード電極からカソード電極へ直接流れる回路の並列回路とみなし、ストリップを流れる回路の電気抵抗を  $R_1$ 、電極間を直接流れる回路の電極抵抗を  $R_2$  とすると、 $\eta_1$  との間に式(7)の関係が成り立つ。

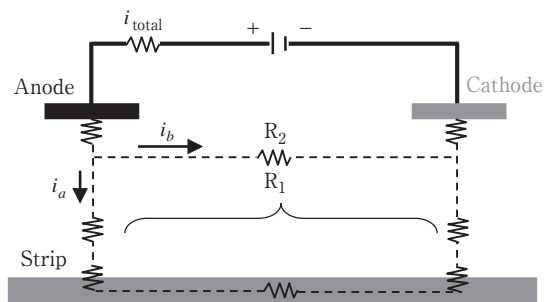


Fig. 9 Electrical circuit of indirect energizing electrolytic pickling.

$$R_2 = \frac{\eta_1}{1 - \eta_1} R_1 \dots\dots\dots (7)$$

ここで  $R_1$  は、電極-ストリップ間の電解液の電気抵抗、ストリップ上で起こる反応の分極抵抗およびストリップの電気抵抗の総和である。

電解液の電気抵抗率を  $\rho$ 、電極間距離を  $L$ 、槽の断面積を  $S$  とすると、 $R_2$  は次のように表すことができる。

$$R_2 = \frac{\rho L}{S} \dots\dots\dots (8)$$

式(7)、(8)より、電解槽の構成を表す  $S/L$  と  $\eta_1$  の間に式(9)を導くことができる。

$$\frac{1}{\eta_1} = \alpha \left( \frac{S}{L} \right) + 1, \text{ ただし } \alpha = \frac{R_1}{\rho} \dots\dots\dots (9)$$

Fig.10に実験結果を $1/\eta_1$ と $S/L$ の関係として整理した結果を示す。本研究においては $1/\eta_1$ と $S/L$ の間に式(10)の関係が認められた。

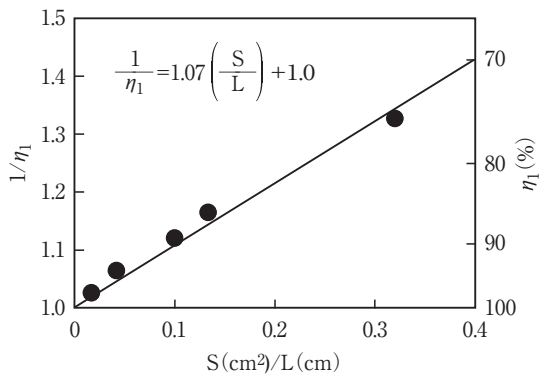


Fig.10 Relationship between  $1/\eta_1$  and  $S/L$ .

$$\frac{1}{\eta_1} = 1.07 \left( \frac{S}{L} \right) + 1 \quad \dots\dots\dots (10)$$

#### 4.2 大型の間接通電式硫酸電解における電解効率の検討

前項の考えに基づき、間接通電式硫酸電解方法 (Type A) における電解効率についての考察を行った。Type Aでは電流が50Aであるため、Fig.11に示すように1回路あたりの電流を1Aとする50回路に分割し、断面積 $S=12.8\text{cm}^2$ 、電極間距離 $L=72\text{cm}$ として考えた。これらを式(10)に代入することで、構成的電解効率 $\eta_1$ は84%と求めることができる。

$\eta_1$ が84%であることから、ストリップ材を流れる電流は42Aであり、溶解が起こる面積は幅20cm、長さはFig. 4より約40cmであることから、平均電流密度は約 $52.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ である。この電流密度の場合、Fig. 8より反応電解効率 $\eta_2$ は75%と推定される。

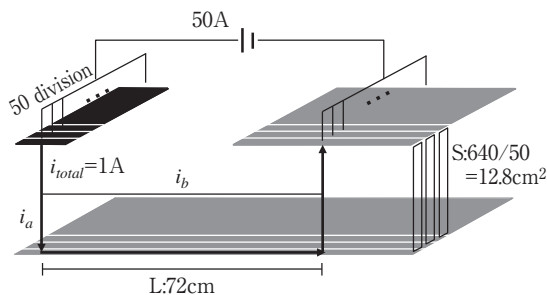


Fig.11 Analysis method of the electrolysis efficiency of type A.

総電解効率は $\eta_1$ と $\eta_2$ を掛け合わせたものであり、実験では55.5%であったが、解析からも63%と比較的近い値で計算することができた。電極の寸法や電解液の深さを考慮して、電極間距離を細かく設定して計算することで、さらに解析の精度を高めることが期待できる。ステンレス鋼帯を営業生産する上では、さらに大型の電解槽が利用されるが、その場合も、適正な条件設定をすることで、槽構成と電解効率の関係を検討することが可能と考えられる。

## 5. 結 言

ステンレス鋼の脱スケール方法の高効率化を目的として、硫酸電解における電解効率に及ぼす槽構成の影響について検討し、以下の知見を得た。

- (1) 電極間距離 $L$ が長く、槽の断面積 $S$ が小さいほど、構成的電解効率 $\eta_1$ は高くなり、 $1/\eta_1 = a(S/L) + 1$ の関係で表すことができることが分かった。今回の電解条件においては、 $a=1.07$ と求められた。
- (2) ストリップ表面における電流密度は $\eta_1$ によって変化するが、電解効率に及ぼす影響は小さく、電流密度 $47 \sim 61\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の範囲において反応電解効率 $\eta_2$ は電流密度によらず約75%であった。

本研究で示した解析手法を用いることで、営業生産設備における槽構成と電解効率の関係を検討することも可能であると考えられる。

## 参考文献

- 1) 蓮野貞夫, 石川正明, 村林実, 山口裕弘, 椎葉末信, 塩川隆: 川崎製鉄技報, 23 (1991), 29.
- 2) 福田國夫, 河野雅昭, 宇城工, 佐藤進, 太田裕樹: 材料とプロセス, 11 (1998), 594.
- 3) 木谷滋, 林美生, 小島寿男, 峯浦潔: 材料とプロセス, 5 (1992), 1588.
- 4) 松橋透, 岡田光, 木谷滋: 鉄と鋼, 90 (2004), 487.
- 5) 木谷滋, 林美生, 小島寿男, 日向寺幸夫: 鉄と鋼, 81 (1995), 1007.
- 6) 福田國夫, 宇城工, 佐藤進, 太田裕樹, 池田雅晴, 古澤英哉: 材料とプロセス, 10 (1997), 562.
- 7) 福田國夫, 宇城工, 佐藤進, 太田裕樹: 鉄と鋼, 84 (1998), 345.
- 8) 蓮野貞夫, 村林実, 石川正明: 材料とプロセス, 4 (1991), 522.
- 9) 秦和宣, 山口輝雄, 丹野和夫, 古谷保正: 日立評論, 58 (1976), 695.
- 10) 林美生, 木谷滋, 金子啓文, 小池正夫: 材料とプロセス, 6 (1993), 476.
- 11) 伊藤雅彦, 緑川平八郎, 中村恒雄, 高橋順昭, 中乗敬之: 日本金属学会会報, 31 (1992), 556.
- 12) 山崎恒博: 「ステンレス鋼板の脱スケール法に関する研究」, 博士論文 (1985), 広島大学.
- 13) 桜井一生, 大田利行, 板野重夫: 材料とプロセス, 6 (1993), 1864.
- 14) 末定実桜, 河野明訓, 藤本慎司, 斎藤実: 日本金属学会講演概要, 153 (2013), 663.
- 15) 溝口太一郎: 材料とプロセス, 29 (2016), 313.
- 16) 河野明訓, 溝口太一郎, 末定実桜, 藤本慎司: 日新製鋼技報, 97 (2016), 8.