

|||||
 論 文
 |||||

ステンレス鋼の間接通電式電解酸洗プロセスの有限要素法による数値モデル化

河野明訓* 溝口太一郎** 末定実桜*** 藤本慎司****

Numerical Model by Finite Element Method for Indirect Energizing Electrolytic Pickling Process of Stainless Steel

Akinori Kawano, Taichiro Mizoguchi, Mio Suesada, Shinji Fujimoto

Synopsis:

Electrolytic pickling is a commonly used method of removing surface oxide layers that form during the steel-making process. A three-dimensional model of a simplified indirect energizing electrolytic pickling process was developed by using a finite element method (FEM) in which the model's results were compared with those of experiments. Good agreement was obtained between experimental measurements of the dissolution rate calculated from the thickness loss after lab-scale pickling and the model's predictions. In addition, we tried to optimize the size of anodic and cathodic electrodes by using the FEM model.

1. 緒言

ステンレス鋼の酸洗は、その製造工程（圧延・焼鈍）で生じた酸化スケールを除去し、不働態化処理を施すことで耐食性と外観の美しさを付与する重要な工程である¹⁾。

ステンレス鋼帯の連続酸洗工程としては、加熱した熔融アルカリ塩への浸漬（ソルトバス法）か、硫酸ナトリウム水溶液または酸中での電解（電解脱スケール法）により前処理した後に、硝酸に浸漬してスケールを除去する方法が考案され、現在も広く用いられている²⁻⁸⁾。

実際のステンレス鋼帯の連続酸洗工程における電解脱スケールでは通電ロール起因のかき疵の懸念がなく、通電する面積を安定化させて発熱や短絡を避けることが可能な間接通電法が一般的である。間接通電法による連続酸洗ラインを設計する際には、電極から発生した全電流のうちステンレス鋼に流入する電流の割合が最も大きくなる装置構成、電極位置を考案しなければならず、しかもステンレス鋼の組成や製造条件ごとに最適な条件を検

討する必要がある⁹⁾。しかし、間接通電法では電極間に流れた総電流や電極間電圧のみが実測でき、ステンレス鋼表面が保持される電位や電解に消費された電流量を把握するには、別報¹⁰⁾で述べたような専用の実験装置を用意する必要がある。

近年、コンピュータの高性能化に伴い、電気化学現象のシミュレーションによる解析例が報告され始めている¹¹⁻²⁰⁾。例えば、Forrestらは船舶用プロペラのカソード防食問題の解析に有限要素法（FEM）を適用した²¹⁾。電解酸洗プロセスを数値モデル化し、シミュレーションによって酸洗条件とステンレス鋼表面の電位や電流密度分布の関係を把握できれば、より効率的な酸洗条件を提案し、酸洗工程の高効率化に寄与できる。さらには従来行なわれている基礎実験に要する時間を大幅に短縮し、酸洗技術開発の高速化が期待できる。

本稿では、電解酸洗工程をFEMにより数値モデル化し、酸洗効率の改善方法を探索した結果について報告する。

*ステンレス高合金研究所

**ステンレス高合金研究所 チームリーダー

***大阪大学（現：富士電機）

****大阪大学大学院 工学研究科

2. 間接通電法における脱スケール過程の解析方法

一般的なステンレス鋼の脱スケール挙動は別報¹⁰⁾で述べたとおりである。すなわち、まずCr主体の表層スケールの多くが電解酸洗工程で除去され、その後に素地の溶解にともないSiO₂を含む素地近傍の内層スケールが脱落、除去される。さらに硝酸への浸漬工程を行い、残存したスケールを除去し、不働態化処理を施す。ここで、素地の溶解速度が脱スケールの律速過程となる。

間接通電法では、電解質水溶液(硫酸、硝酸など)で満たされた槽内に鋼帯の上部および下部にアノード電極、カソード電極が配置されており、アノード電極から槽内に流入した電流は、液中またはステンレス鋼帯中を經由してカソード電極から流出する。この回路に通電すると、ステンレス鋼帯のアノード電極対向面はカソードに、カソード電極対向面はアノードにそれぞれ分極され、アノードとなった部分で溶解反応が生じ、脱スケールが進行する。

したがって、酸洗工程での脱スケール過程の検討においては、間接通電法による素地の溶解をとまなう脱スケール過程をモデル化することが実用上重要と考えた。また、脱スケール途中のステンレス鋼帯表面は、SiO₂を含む導電率の低い酸化スケールの一部が残存することで、通電可能な有効表面積が減少していると推察される。そこで、全表面積に対する残存した酸化スケールに覆われた部分の面積の割合(以後、スケール残存率と表記する)の影響をモデルに組み入れる方法を探索した。

2.1 間接通電法における支配方程式と境界条件の考え方

間接通電法によるステンレス鋼帯の脱スケール過程のシミュレーションは、アノード・カソード電極、電解質およびステンレス鋼帯の間での電流挙動について数値モデルを作成し、ステンレス鋼帯表面の各位置での電流密度と電位を、分極特性を考慮して求める問題に帰着できる²²⁾。

酸洗槽内の電解質が占める領域をΩとし、この領域ではイオンの蓄積または損失が無視できると仮定すると、電気的中性条件より、酸洗槽内の電流密度*i*(A・m⁻²)は次式を満足する。

$$\text{div } i = 0 \dots\dots\dots (1)$$

また、オームの法則により、電流密度*i*とΩ内の電位φ(V)の間には次の関係がある。

$$i = k \text{ grad } \phi \dots\dots\dots (2)$$

ここで*k*は電解質(酸洗液)の電気伝導度(S・m⁻¹)である。電解質の全域で*k*が一定だと仮定すると、領域Ω内で次のラプラス方程式が常に満足される(支配方程式)。

$$\nabla^2 \phi = 0 \dots\dots\dots (3)$$

計算領域Ω(電解質)を取り囲む各種の境界(電極/電解質、鋼帯/電解質、液面および槽壁/電解質)に対してそれぞれ境界条件を設定して支配方程式(3)を解けば、各位置での電位・電流密度分布を知ることができる²³⁾。例えば、アノード電極から槽に流入する電流が既知(ノイマン型境界)で、カソード電極の電極電位が既知(ディクリレ型境界)ならば任意の数の並列等価回路を設定してアノード・カソード電極間を流れる電流を計算することができる。

ここで、金属表面/電解質境界での電位差と電流密度の関係は多くの場合、ターフェルの式やバトラー・ホルマーの式で表現されるが、ステンレス鋼の分極挙動は一般に複雑であり、電気伝導度*k*の代わりに計算に用いる分極パラメーターが非線形の境界条件式となる。本稿ではステンレス鋼帯表面の電極電位(ステンレス鋼要素と隣接する電解質要素の電位差を参照電極基準で表記した値)と電流密度の関係が分極曲線にしたがうものと考えた。

2.2 電解酸洗セルの数値モデルと境界条件

Fig. 1にFEMで使用した電解酸洗セルのモデルを示す。本研究で用いた電解酸洗セルは別報¹⁰⁾と同様のもの(Type-A)を用いた。アノード・カソード電極およびステンレス鋼帯(以後、ストリップ材)の位置も同様である。本セルを用いることで一般的な間接通電法による電解酸洗プロセスの電流挙動とステンレス鋼の脱スケール過程を模擬できる。酸洗液を模擬した電解質水溶液で満たされた電解セルの中にストリップ材を静置し、その上部にアノード電極、カソード電極を配置した。アノード電極からセル内に流入した電流は液中またはストリップ材中

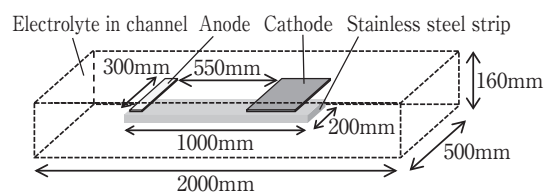


Fig. 1 The model geometry for indirect energizing electrolytic pickling process.

を経由してカソード電極からセル外に流出する。

電解酸洗におよぼす電極サイズの影響について検討する場合は、ストリップ材の長さを1800mmに拡大したモデルを用いた。Fig. 2 にストリップ材の長さを拡大した場合のモデルを示す。電解酸洗セル中におけるアノー

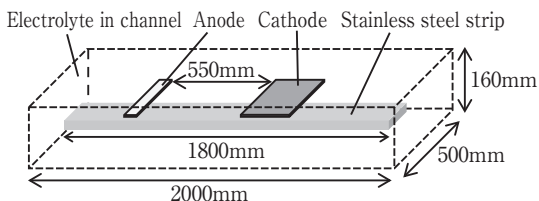


Fig. 2 The model geometry to study the effect of electrode size.

ド・カソード電極の中心ならびにストリップ材の中心がFig.1と同様の位置になるようにジオメトリを作成した。したがって、アノード・カソード電極間距離、ストリップ材と各電極間の距離はFig. 1と同様で、電解酸洗セルの長手方向(図中左右)にそれぞれ400mmずつストリップ材を延長したモデルとなる。

セルの外壁は絶縁とし、電解質水溶液の電気伝導度は $16\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ とした。アノード電極表面では総電流 $i = 50\text{A}$ の電流一定条件、カソード電極表面では電位 $\phi_{\text{cathode}} = -2.6\text{V vs. Ag/AgCl}$ (以降、記載のない電位は全てAg/AgCl基準とする)の電位一定条件とした。ストリップ材表面では、電極電位と電流密度の関係が分極曲線にしたがうと仮定し、サンプルと同様の鋼種から実測した分極曲線をもとに電極電位と電流密度の関数を作成して、それを境界条件として設定した。なお、電気化学反応におよぼすストリップ材近傍での濃度勾配の影響は分極曲線に反映されていること、電解酸洗時にストリップ材表面で生じる電気化学反応におよぼす流速の影響は小さいことから、計算の簡略化のため、電気化学反応による各化学種の増減や分布ならびに対流を含む流速分布は考慮しなかった。作成したモデルを約150万の四面体二次要素に分割し、ニュートン法を用いて電位・電流密度分布を解析した。解析にはCOMSOL Multiphysics 4.4 (COMSOL社)を用いた。

3. 実験による溶解速度の算出およびシミュレーション結果の検証

本研究の数値モデルは電位・電流密度分布のみを計算しており、電気化学反応による化学種の増減、輸送や、それともなうステンレス鋼/電解質境界の移動(板厚

減少)を考慮していない。したがって、脱スケールの度合いを検討する上で最も重要なストリップ材の各位置での溶解速度分布を知るためには、数値解析により得られた電位・電流密度分布から別途計算を行う必要がある。直接電解法のビーカー実験により各電極電位での溶解速度を実測し、溶解速度-電極電位曲線を作成した。ストリップ材上の各位置での電極電位をシミュレーション結果により見積もり、溶解速度-電極電位曲線から各位置での溶解速度を算出した。

さらに、シミュレーション結果の妥当性を検証するため、実機を模擬した間接通電法の電解酸洗セルを作製し、酸洗模擬実験を行った。

3.1 定電位分極試験による溶解速度の測定

供試材として、難酸洗鋼種の一つであるフェライト系ステンレス鋼SUS430J1L (19Cr-0.5Cu-Nb-LCN)の冷延焼鈍板を用いた。板厚は1mm、表面はNo.2B仕上である。Table 1 に供試材の組成を示す。供試材を放電加工で15mmφの円板状に切り出し、表面を#600までエメリー研磨紙で湿式研磨した後、メタノール、脱イオン水の順に超音波洗浄を行い、温風乾燥して試験片とした。

Table 1 Chemical composition of SUS430J1L (mass%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Nb
0.01	0.5	0.3	0.1	18.2	0.4	0.4

試験片を所定の電位で2h定電位保持し、電流密度の経時変化を測定した。試験片ホルダーの露出部における表面積は 1cm^2 である。試験溶液は実機の酸洗液組成に近づけるため金属イオンを添加した硫酸水溶液である。液組成をTable 2 に示した。液量は500mL、液温は50℃

Table 2 Chemical composition of pickling solution (g/L)

H_2SO_4	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
66.7	10	3.1	1.6	1	0.02

とし、電位保持には全自動ポテンショスタットを用いた。定電位分極後の試験片を脱イオン水で洗浄し、温風乾燥した後、試験片の重量減を測定した。定電位保持中の溶解速度は一定と仮定し、試験前後の重量減から各電極電位における溶解速度を算出した。

3.2 シミュレーション結果の検証のための酸洗模擬実験

使用した電解酸洗セルは別報¹⁰⁾のType-Aと同様である。ストリップ材として1000mm×200mmの前節と同じSUS430J1Lの冷延焼鈍板を用いた。試験溶液は前節と同様で液温は50℃とした。アノード電極にはPtめっきを施したTi板を、カソード電極にはステンレス鋼板(SUS304)をそれぞれ用いた。SiO₂を含む酸化スケールの残存による表面被覆の影響について検討する場合は、ストリップ材に幅10mmのテフロンテープを格子状に貼り、表面積を規定した。電極に50Aの電流が流れるように2hの定電流保持を行い、電圧の経時変化を測定した。試験後のストリップ材について外観観察を行うとともに幅中央部の板厚減少量をマイクロメーターで測定した。

4. 結果および考察

4.1 SUS430J1Lの分極挙動ならびに溶解速度の電位依存性

Fig. 3 に各電極電位での定電位分極試験より得られたSUS430J1Lの分極曲線を示す。-0.50Vより卑な電位域でカソード電流が認められた。-0.50V以上の電位域

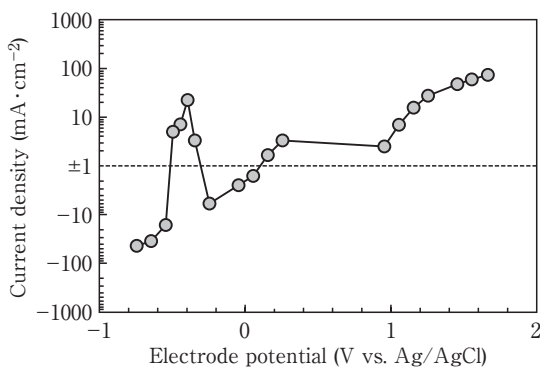


Fig. 3 Potentiostatic polarization curve of SUS430J1L in pickling solution.

では、貴な電位ほど電流密度が大きくなり、-0.40Vで20mA·cm⁻²のピーク(極大電流密度)を示したのちに急激に減少した。-0.30~0.05Vまではカソード電流が、0.10~0.95Vまでは比較的小さなアノード電流が認められた(不働態域)。その後、0.95V以上の電位域において再び緩やかに電流密度が上昇した(過不働態域)。

また、定電位試験中の溶解速度は一定と仮定し、試験後の重量減と試験時間から式(4)を用いて溶解速度を算出した。

$$v = \frac{m}{S \times t} \dots\dots\dots (4)$$

v:溶解速度 [mg·cm⁻²·min⁻¹]
 m:重量減少量 [mg]
 S:試料表面積 [cm²]
 t:電解時間 [min]

さらに、測定された電流が全て試験片の溶解反応に消費されたと仮定して、式(5)から計算溶解速度を見積もった。

$$v = \frac{60i \cdot M}{z \cdot F} \times 10^{-3} \dots\dots\dots (5)$$

i:電流密度 [mA·cm⁻²]
 M:原子量
 z:価電子数
 F:ファラデー定数

価電子数はNiとFeで2、Crでは3(6価で溶解した後に還元されて3価になる)を用いた。

こうして得られたSUS430J1Lの溶解速度ならびに計算溶解速度と電極電位の関係をFig. 4にまとめた。-0.55Vより卑な電位では溶解速度はほぼ0であった。-0.55V

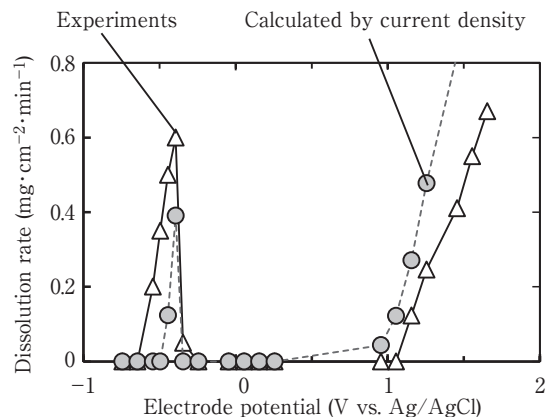


Fig. 4 Dissolution rate curves obtained from weight loss of SUS430J1L samples after potentiostatic holding experiments in pickling solution and calculated by current density.

以上の電位域では活性溶解が認められた。電極電位が貴なほど溶解速度が増大し、極大電流密度が認められた-0.40Vで0.6mg·cm⁻²·min⁻¹のピークを示した後、急激に減少して-0.25Vで0になった。-0.25Vから0.96Vの不働態域では、溶解は認められなかった。1.16V以上の過不働態域では、電位が貴なほど溶解速度が大きかった。

溶解が認められた-0.55~-0.25V間ならびに1.16V以

上の電位域のうち、卑な電位側では溶解速度が計算溶解速度と比較して大きく、 -0.55V と -0.50V ではカソード電流が認められるにもかかわらず試験片の溶解が認められた。これは試験片がFe, Cr酸化物の還元電位に保持され、不動態皮膜の保護性が失われることで、硫酸による化学溶解が生じたためと推察される。また、 1.16V 以上の貴な電位側では、溶解速度が計算溶解速度と比較して小さく、電位が貴になるにつれてその差が大きくなっている。これは過不動態溶解に加えて水の電気分解(酸素発生)に起因する電流が生じており、電位が貴なほど過不動態溶解反応の過電圧と酸素発生反応の過電圧の差が小さくなるため、電流のうち過不動態溶解に消費される割合が少なくなった結果と考えられる。

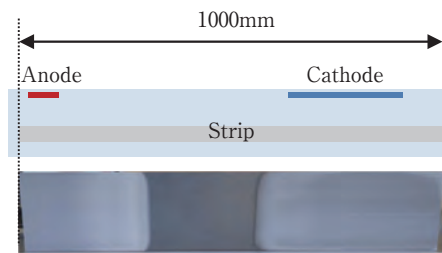
以上の検討で得られたプロット (Fig. 3, Fig. 4) を折れ線近似して非線形の関数を作成し、シミュレーションに適用した。

4.2 SUS430J1Lの酸洗模擬実験における各位置での板厚減少

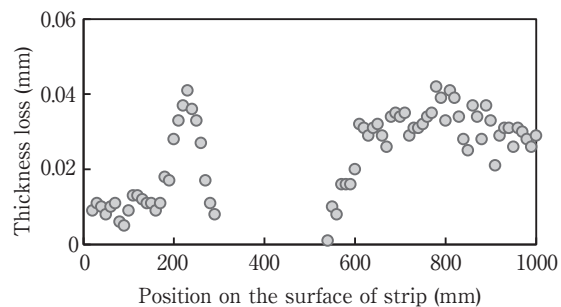
Fig. 5 (a)に間接通電による酸洗模擬実験後でのストリップ材の外観を示す。アノード電極・カソード電極の対向面およびその近傍で溶解が生じ、外観が白く変色していることが分かる。Fig. 5 (b)は長手方向の各位置における平均板厚減少量である。アノード電極対向部での板厚減少量は $0 \sim 150\text{mm}$ の範囲でほぼ一定(約 0.01mm)であり、 $150 \sim 300\text{mm}$ の範囲に最大で約 0.04mm の局所的な板厚減少量のピークが認められた。一方、カソード電極対向部の板厚減少量は $0.03 \sim 0.04\text{mm}$ であり、カソード電極から離れるほど板厚減少量は小さかった。

4.3 数値モデルより得られた電位・電流密度分布とその妥当性の検討

Fig. 6に、本研究で作成した数値モデルより得られた、ストリップ材の幅中央を含む断面における電解質中の電位・電流密度分布をコンター図として示す。各位置での色はカラースケールに対応した電位を表してい



(a) Appearance of strip.



(b) Thickness loss of strip on longitudinal direction.

Fig. 5 Thickness loss in the central part of SUS430J1L strip after lab-scale pickling.

る。図中の矢印は電流密度ベクトルを表しており、向きが電流密度の方向を、長さは電流密度の絶対値(対数に比例)に対応している。電位はアノード電極周辺で最も貴に、カソード電極周辺で最も卑になっていた。アノード電極から酸洗槽内に生じた電流がストリップ材のアノード電極対向部に流入し、カソード電極対向部から流出してカソード電極に流れ込んでおり、間接通電法の電流挙動が再現されていることがわかる。また、シミュレーションから算出したアノード電極とカソード電極間の電位差は 8.2V であり、酸洗模擬実験で実測した 8.7V と近い値であった。Fig. 7はカソード電極の長手方向中央部を含む断面での電解質中の電位・電流密度分布を表したコンター図である。電極裏面ならびにストリップ材裏面への電流の回り込みが少ないこと、電流密度ベクトルの幅方向成分が小さく、幅方向での電

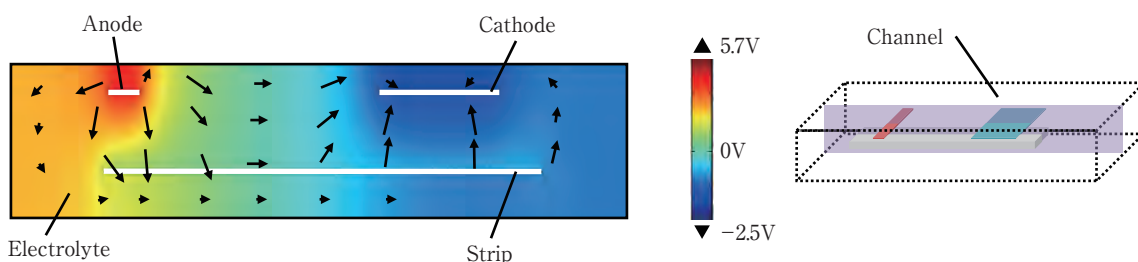


Fig. 6 Potential and current density distribution in electrolyte on longitudinal section of channel, at the center of strip.

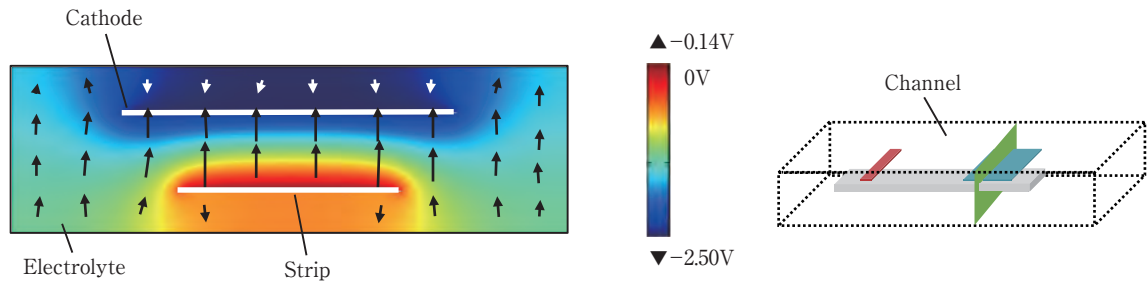


Fig. 7 Potential and current density distribution in electrolyte on the cross section of channel, at the center of cathode electrode.

流のやり取りはほぼ生じないことがわかる。

Fig. 8はFig. 6に対応したストリップ材の電極対向面での幅中央における長手方向の電流密度分布である。

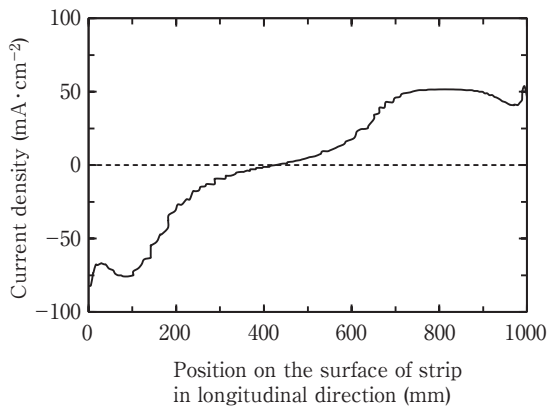


Fig. 8 Current density curve in the central part of SUS430J1L strip simulated by FEM.

アノード電極対向部の80mm位置で最も大きなカソード電流 ($-76\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) が認められ、カソード電極対向部に近づくほどカソード電流は小さくなった。400mm位置近傍でカソード電流が認められなくなり、よりカソード電極対向部側ではアノード電流が生じた。アノード電流密度はカソード電極対向部のほぼ中央(800mm位置)で最大値($52\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)を示した。Fig. 9はFig. 7に対応したストリップ材のカソード電極対向面での幅方向における電流密度分布である。端部である0mm位置、200mm位置およびその近傍に電界集中に起因するアノード電流の増大が認められるが、50~150mm位置での電流密度は約 $50\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ではほぼ一定であった。

4.4 シミュレーション結果の妥当性

4.2節で述べたように、間接通電法では電流の一部が気体発生反応に消費される、回路に流れた電流に依存

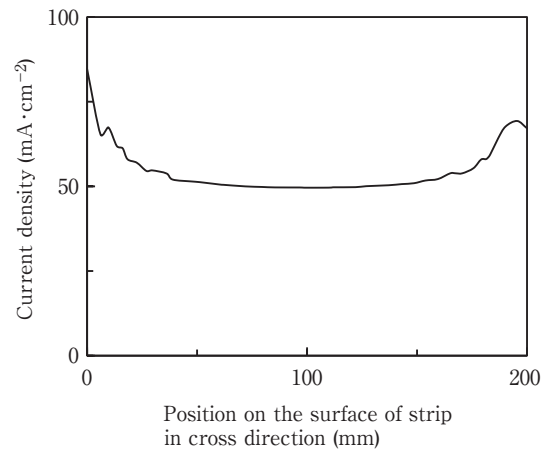


Fig. 9 Current density curve in the part of SUS430J1L strip facing cathode electrode simulated by FEM.

しない化学溶解が生じるなどの理由により、電流密度分布と溶解速度が一致しない傾向にある。そこで、シミュレーション結果から得られたストリップ材表面の電極電位分布に基づき、定電位試験結果から作成した溶解速度-電極電位曲線を参照して各位置における溶解速度を読み取り、ストリップ材の溶解速度分布を見積もった。算出した溶解速度分布と酸洗模擬実験から実測した溶解速度分布とを比較することで、シミュレーション結果の妥当性について検証した。

酸洗模擬実験中の溶解速度を一定と仮定した場合、溶解速度は次式で表せる。

$$v = \frac{\delta \times \rho}{t} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 v は溶解速度 ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$)、 t は電解時間 (min)、 δ は板厚減少量 (mm)、 ρ はステンレス鋼の密度 ($\approx 7.874\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)である。

Fig.10にシミュレーション結果と酸洗模擬実験結果の溶解速度分布を比較して示す。シミュレーション結果は酸洗模擬実験の実測値と概ね対応しており、特にカ

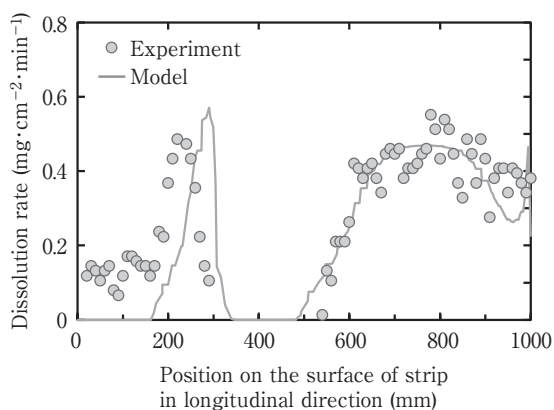


Fig.10 Comparison of dissolution rate in the central part of SUS430J1L strip calculated from the thickness loss after lab-scale pickling, and simulated by FEM.

ソード電極対向部(過不働態溶解の生じた部分)で良好な一致を示した。アノード電極対向部の溶解速度ピーク的位置にずれが生じているが、これは活性溶解域ではわずかな電位の差異で溶解速度が急激に変化するため、シミュレーションとラボ酸洗模擬実験の電位分布のずれが大きく反映された結果と考えられる。

溶解速度分布がよく一致していることから、ストリップ材表面での電極電位・電流密度分布が再現されていることが示唆され、本研究で作成した間接通電法の数値モデルは妥当と考えた。

4.5 電極形状による酸洗効率の改善検討

4.4節までで間接通電法によるステンレス鋼の電解酸洗プロセスの数値モデル化を行い、その妥当性が確認できた。そこで、本節では作成したモデルを用いて効率的な酸洗条件の探索を試みる。電流量を変えずに電極の配置や形状の最適化のみで設備の酸洗能力を向上できれば、大きなコストメリットを得られる可能性がある。設備の酸洗能力におよぼす電極配置の影響については別報¹⁰⁾で報告した。本稿では電極の形状(サイズ)に着目し、溶解速度分布との関係を検討する。溶解速度分布におよぼす電極サイズの影響を詳細に検討するため、本節ではストリップ材の長さを1000mmから1800mmに拡大したモデル(Fig. 2)を用いてシミュレーションを行った。

Fig.11にカソード電極の幅寸法を50mm, 175mm, 300mm(標準条件), 425mmとした場合におけるストリップ材の幅方向での溶解速度分布を示す。いずれも中央部の溶解速度はほぼ同等であり、カソード電極幅の影響は小さかった。一方、端部の溶解速度はカソード電極幅がストリップ材幅より小さいときは遅く、大きいとき

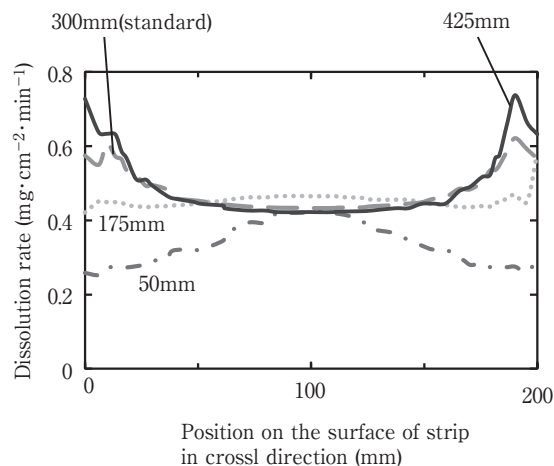


Fig.11 Dissolution rate curve in the central part of SUS430J1L strip simulated by FEM when changing the width of cathode electrode.

は速い傾向が認められ、カソード電極幅が175mmのときに中央部と端部の溶解速度がほぼ同等となった。幅方向で溶解速度の差異が生じる原因は端部への電界集中の影響と考えられる。製造工程では幅方向の板厚公差が小さい方が望ましいため、本研究(幅200mm)における最適なカソード電極の幅寸法は175mm程度と推察される。

Fig.12にアノード電極の長さ寸法を67.5mm(標準), 270mm, 405mm, 540mmとした場合におけるストリップ材の電極対向面での長手方向の電極電位分布を示す。Fig.13に溶解速度分布もあわせて示した。なお、いずれの寸法の場合も、アノード電極とカソード電極間の距離は一定(標準条件と同様の550mm)である。ストリップ材

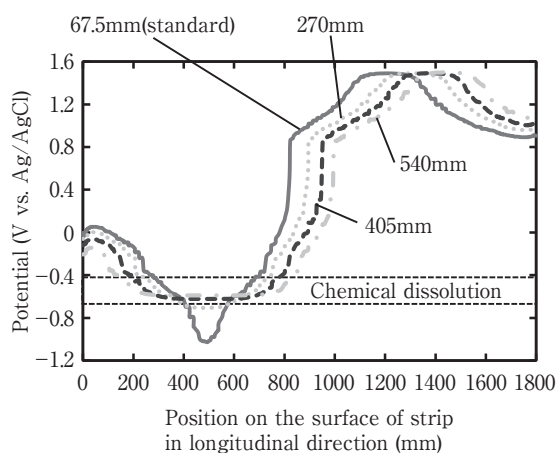


Fig.12 Potential curve in the central part of SUS430J1L strip simulated by FEM when changing the length of anode electrode.

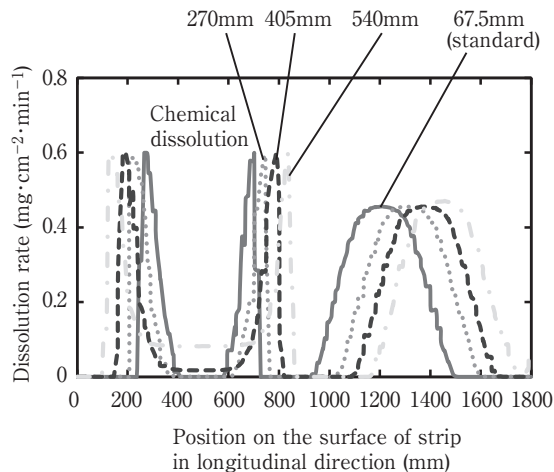


Fig.13 Dissolution rate curve in the central part of SUS430J1L strip simulated by FEM when changing the length of anode electrode.

材の長さを拡大したため、化学溶解による溶解速度のピークが2カ所で認められた。アノード電極が大きいほど対向部の二つの溶解速度ピークの間が広がるとともに、ピーク間でも溶解が認められるようになった。すなわち、化学溶解の生じる範囲が広がることでストリップ材の溶解量が増大した。このことから、電極サイズを大型化することで、電流量を増大させることなく酸洗能力を向上させることが可能と推察される。ただし、電極間距離を維持しつつ電極を大型化すると槽の単位長さあたりの酸洗能力が減少する場合があること、アノード電極には金属基体を白金族金属またはその酸化物を主成分とした皮膜で覆った不溶性金属電極を用いるため、電極の大型化にともなう設備費用の増加が大きいこと、などのデメリットに注意する必要がある。

これらの結果から、本研究のシミュレーションモデルから、別報¹⁰⁾で述べた電極配置のみならず、電極を大型化することでも装置の酸洗能力を改善可能と示唆された。単に電極サイズを変更する他にも、電極の形状を変更することで同様の効果が得られる可能性がある。

4.6 溶解速度分布におよぼすスケール残存率の影響

2.1節で述べたように、実機の脱スケール過程では、残存したSiO₂を含む酸化スケールに表面が部分的に覆われた状態で素地が溶解し、酸化スケールが脱落・除去されて脱スケールが進行する。そこで、本節では表面のスケール残存率(有効表面積の減少)の影響をモデルに組み込む方法について検討し、テフロンテープで被覆したストリップ材の酸洗模擬実験結果と比較する。

溶解速度におよぼすスケール残存率の影響として、露

出部への電流の集中と、ストリップ材に流れ込む総電流量の減少が考えられる。数値モデルにこれらの影響を反映するため、ストリップ材/酸洗液の境界条件に、有効表面積(=表面積×(1-スケール残存率))の寄与を組み込んだ。すなわち、これまでは電極電位と電流密度の関係が分極曲線にしたがうと設定していたが、それを電極電位は分極曲線の電流密度を(1-スケール残存率)で除した値にしたがうものとして計算を行った。また、シミュレーションの電位分布と溶解速度-電極電位曲線から算出された溶解速度は露出部に板厚減少が集中した場合の値であるため、各位置における平均溶解速度を求める場合は、得られた溶解速度に(1-スケール残存率)を乗じた。

Fig.14に、スケール残存率0%、50%、75%でのシミュレーションと酸洗模擬実験との溶解速度分布を比較した結果を示した。なお、上述のとおり、実測された溶解速度は露出部のみが溶解したときの値であるため、シミュレーションと同様に(1-スケール残存率)を乗じて各位置での単位面積あたりの平均板厚減少量として表記した。全てのスケール残存率でシミュレーション結果と酸洗模擬実験結果の溶解速度分布が良く一致していることがわかる。

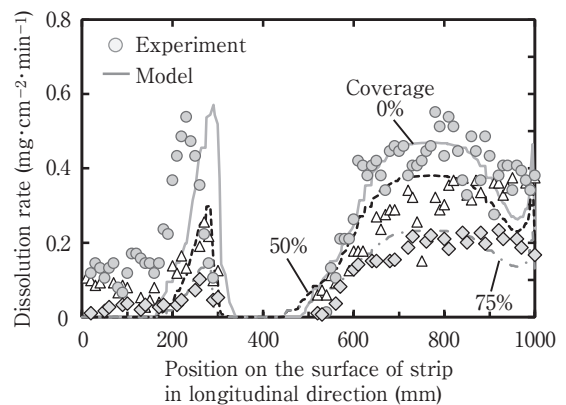


Fig.14 Comparison of dissolution rate in the central part of SUS430J1L strip affected by coverage 0%, 50% or 75% calculated from the thickness loss after lab-scale pickling, and simulated by FEM.

以上の結果から、脱スケール過程でのスケール構造を詳細に観察し、スケール残存率に関する知見を組み込むことで、本モデルにより実機の脱スケール過程を検討できると考えられる。別報¹⁰⁾での電極配置の影響、4.5節で述べた電極サイズの影響などの知見とあわせて、各種のステンレス鋼での最適な電解酸洗条件の探索が可能で

ある。

5. 結 言

ステンレス鋼の電解酸洗で広く用いられる間接通電法について、表面に残存したスケールによる有効表面積の減少を考慮した数値モデルを作成した。数値モデルの妥当性を検証するとともに、電解酸洗におよぼす電極サイズの影響を検討し、効率的な酸洗条件の探索を行った。

得られた主な知見は以下のとおりである。

- (1) スケール残存率の影響を考慮した間接通電法の数値モデルを作成し、電解酸洗時の溶解速度分布の解析を行った。シミュレーション結果は、模擬酸洗実験より得られた溶解速度分布と良好な一致を示し、作成したモデルの妥当性が確認できた。
- (2) カソード電極対向部の過不働態溶解が生じる領域において、カソード電極幅がストリップ材幅より大きい場合は、端部に電界集中による溶解速度の増大が認められた。カソード電極幅を最適化(今回の場合、ストリップ材幅200mmに対してカソード電極幅175mm程度)とすることで、端部と中央部の溶解速度がほぼ同等となり、電解酸洗後に平坦な表面を得られると推察される。
- (3) アノード電極の長手方向での寸法を長くするほど、ストリップ材の化学溶解が生じる範囲が拡大され、アノード電極対向面での総溶解量が増大した。アノード電極を大型化することで、消費電力を増大させることなく、設備の酸洗能力を向上できる可能性が示唆された。

参考文献

- 1) L.-F. Li, P. Caenen, M. Daerden, D. Vaes, G. Meers, C. Dhondt and J.-P. Celis : Corros. Sci., 47 (2005), 1307.
- 2) L.-F. Li and J.-P. Celis : Can. Metall. Quart., 42 (2003), 365.
- 3) A. Tamba, N. Azzerrri : J. Appl. Electrochem., 2 (1972), 175.
- 4) N. Azzerrri, A. Tamba : J. Appl. Electrochem., 6 (1976), 347.
- 5) B. Vincentini and G. Bombara : Electrochem. Metall., 3 (1968), 313.
- 6) G. Bombara, A. Tamba and N. Azzerrri : J. Electrochem. Soc., 118 (1971), 676.
- 7) S. Shimada and A. Kawaguchi : J. Met. Finish. Soc. Jpn., 37 (1986), 115.
- 8) B.S. Covino, J.V. Scalera, T.J. Driscoll and J.P. Carter : Metall. Trans. A, 17 (1986), 137.
- 9) S. Fortunati, E. Novaro, C. Pedrazzini and A. Pollastrelli : Proc. Innovation Stainless Steel, Florence, Italy, (1993) 2119.
- 10) 溝口太一朗, 河野明訓, 汐月勝幸 : 日新製鋼技報, 97 (2016), 1.
- 11) N. Ipek, B. Holm, R. Pettersson, G. Runnsjo and M. Karlsson : Materials and Corrosion, 56 (2005), 521.
- 12) J. N. Harb and R. Alkire : J. Electrochem. Soc., 138 (1991), 2594.
- 13) M. W. Verbrugge, D. R. Baker and J. Newman : J. Electrochem. Soc., 140 (1993), 2530.
- 14) R. G. Kasper and M. G. April : Corrosion, 39 (1983), 181.
- 15) J. W. Fu : Corrosion, 38 (1982), 295.
- 16) J. W. Fu : Corrosion, 40 (1984), 540.
- 17) J. W. Fu : Proc. Corrosion '86, NACE, Houston, (1986), Paper No. 44.
- 18) R. S. Munn : Proc. Corrosion '86, NACE, Houston, (1986), Paper No. 46.
- 19) M. A. Warne : Proc. Corrosion '86, NACE, Houston, (1986), Paper No. 313.
- 20) R. S. Munn and O. F. Devereux : Corrosion, 47 (1991), 612.
- 21) A. W. Forrest JR. and R. T. Bicicchi : Corrosion, 37 (1981), 349.
- 22) 青木繁, 天谷賢治, 宮坂松甫 : 境界要素法による腐食防食問題の解析, 裳華房, 東京 (1998), 2.
- 23) K. Ohara : J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 50 (1999), 416.