

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4332115号
(P4332115)

(45) 発行日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int.Cl.

C23G 1/06 (2006.01)

F 1

C 2 3 G 1/06

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2004-544002 (P2004-544002)
 (86) (22) 出願日 平成15年4月25日 (2003.4.25)
 (65) 公表番号 特表2006-503182 (P2006-503182A)
 (43) 公表日 平成18年1月26日 (2006.1.26)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2003/004306
 (87) 國際公開番号 WO2004/035861
 (87) 國際公開日 平成16年4月29日 (2004.4.29)
 審査請求日 平成18年4月24日 (2006.4.24)
 (31) 優先権主張番号 PCT/EP02/11483
 (32) 優先日 平成14年10月15日 (2002.10.15)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 391008825
 ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン
 Henkel AG & Co. KGaA
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラーゼ 67
 Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseldorf, Germany
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 葵
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鋼及びステンレス鋼の酸洗い又は光沢化／不動態化用溶液及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ステンレス鋼を酸洗いする方法であって、ステンレス鋼を、
 a) 10 ~ 200 g/L の濃度の、下記 c) の複合フルオロ酸及び硝酸以外の 1 種又はそれ以上の強酸、および
 e) 3 ~ 100 g/L の濃度の、鉄(III)カチオンを含むが、鉄(III)イオン及び溶解された酸素以外の酸化剤を含まず、さらに、
 c) 50 ~ 500 mmol/L の濃度の、ケイ素の複合フルオロ酸 1 種又はそれ以上及び/又はそのアニオン、および
 f) 鉄(III)イオンの少なくとも 1 % がフッ化物錯体の形で存在するような量でフッ化物イオンを含み、かつ、遊離フッ化物イオンは 1 g/L 未満の量で含んでおり、
 Pt/Ag/AgCl 電極を用いてその動作温度で測定して、少なくとも 280 mV の酸化還元電位を有することを特徴とするプロセス溶液に接触させることからなる酸洗い方法。

【請求項 2】

プロセス溶液は、さらに、塩化物イオン及び/又は塩化水素酸を合計で 0.1 ~ 10 g/L 含む請求項 1 に記載の酸洗い方法。

【請求項 3】

プロセス溶液は、Pt/Ag/AgCl 電極を用いてその動作温度で測定して、少なくとも 300

mVから800mVまでの酸化還元電位を有する請求項1または2に記載の酸洗い方法。

【請求項4】

プロセス溶液を、ステンレス鋼の表面に対して相対的に移動させる請求項1～3のいずれかに記載の酸洗い方法。

【請求項5】

酸洗い中に生成した鉄(II)イオンの少なくとも1部を鉄(III)に酸化する請求項1～4のいずれかに記載の酸洗い方法。

【請求項6】

a) 10～200g/Lの濃度の、下記c)の複合フルオロ酸及び硝酸以外の1種又はそれ以上の強酸、および

e) 3～100g/Lの濃度の、鉄(III)カチオン

を含むが、鉄(III)イオン及び溶解された酸素以外の酸化剤を含まず、さらに、

c) 50～500mmol/Lの濃度の、ケイ素の複合フルオロ酸1種又はそれ以上及び/又はそのアニオン、および

f) 鉄(III)イオンの少なくとも1%がフッ化物錯体の形で存在するような量でフッ化物イオンを含み、かつ、遊離フッ化物イオンは1g/L未満の量で含んでおり、

Pt/Ag/AgCl電極を用いてその動作温度で測定して、少なくとも280mVの酸化還元電位を有することを特徴とする、ステンレス鋼の酸洗い用プロセス溶液。

【請求項7】

プロセス溶液は、Pt/Ag/AgCl電極を用いてその動作温度で測定して、少なくとも300mVから800mVまでの酸化還元電位を有する請求項6に記載のプロセス溶液。

【請求項8】

複合フルオロ酸c)以外の強酸は、硫酸、リン酸及びこれらの混合物から選択される請求項6または7に記載のプロセス溶液。

【請求項9】

プロセス溶液はゲル又はペーストの状態である請求項6～8のいずれかに記載のプロセス溶液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特別な鋼（「ステンレス鋼」とも言う）の酸洗いの後に光沢化及び/又は不動態化する方法、並びに低クロム鋼又はステンレス鋼を酸洗いする方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、工業用鋼は、通常の環境条件下、例えば大気酸素及び湿気の存在下又は水溶液中で、錆の発生を防止できるならば、不銹鋼又はステンレス鋼と呼ばれる。ほとんどの高合金鋼、いわゆる耐食性又は耐酸性鋼は、比較的厳しい腐食条件、例えば酸又は塩の溶液に耐性を有する。このような鋼は、通常特殊鋼又はステンレス鋼と呼ばれる。工業的に最も重要な特殊鋼のリストは、それらの製品番号、識別記号及び合金成分、更に物理的及び化学的性質と共に、Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 第4版、第22巻106～112頁及びドイツ工業規格DIN 17440（1985年7月）に記載されている。特殊鋼は、少なくとも10%のクロムを含む鉄系合金である。特殊鋼の表面に酸化クロムが形成されることにより、特殊鋼が耐食性になる。

【0003】

特殊鋼は、以下のグループに分類され得る：オーステナイト鋼、フェライト鋼、マルテンサイト鋼、析出硬化ステンレス鋼、及び2相鋼。これらのグループは、種々の合金成分の故に、物理的及び化学的性質、更に耐食性において異なっている。オーステナイト鋼は、200及び300シリーズの特殊鋼としてリストされている。これらは、最も広範に使用されている特殊鋼であり、特殊鋼市場の65～85%を占める。オーステナイト鋼は、

10

20

30

40

50

17%超のクロム含量及び8%超のニッケル含量に化学的特徴がある。これは、面心立方構造を有し、著しい延性と溶接性を有する。このような鋼の中で最も広く使用されているのは、恐らくType UNS S 30400 (Type 304)、又は「18/8」である。改良品には、S 32100 (チタンにより安定化) 及び S 34700 (ニオブにより安定化) が含まれる。より高いクロム、ニッケル又はモリブデン含量を有する合金が入手可能であり、より高い耐食性を示す。その例は、S 31600、S 31700、S 30900 及びS 31000である。一方、200 シリーズのオーステナイト特殊鋼は、低いニッケル含量を有し、代わりにマンガンを含む。

【0004】

特殊鋼を焼きなまし、熱間圧延などに付すと、スケールの層が表面に形成され、これが、鋼表面の望ましい光沢ある金属外観を損なう。従って、この表面層は、製造工程の後に酸洗いによって除去しなければならない。除去すべき酸化物含有表面層は、低合金鋼又は炭素鋼上の酸化物層とは基本的に異なる。鉄酸化物とは別に、表面層は、合金元素、例えばクロム、ニッケル、チタン又はニオブの酸化物を含む。特に熱間圧延では、表面層に酸化クロムが蓄積する。従って、酸化物層では、鉄よりもクロムが豊富である。逆に、このことは、酸化物層の直下にある鋼層からはクロムが奪われたことを意味する。適当な酸性酸洗い溶液を用いた酸洗い工程は、酸化物層の下にあるこのクロム欠乏層を優先的に溶解し、その結果、酸化物層が除去される。

【0005】

特殊鋼の酸洗い方法は、当該技術分野では周知である。初期の方法は、硝酸含有酸洗い浴を使用する。この浴は、しばしばフッ化水素酸を更に含み、フッ化水素酸は、鉄イオンとの錯化作用により、酸洗いを促進する。このような酸洗い浴は、経済的に有効であり、工業的にも満足できるが、著しい量の窒素酸化物を放出し、大量の硝酸塩が廃水中に排出されるという、生態学的に重大な問題を有する。

【0006】

従って、硝酸を使用しない代替酸洗い及び不動態化方法を見いだすために、当該技術分野では多大な努力がなされてきた。鉄(III)イオンは、硝酸の酸化作用に代わる候補である。鉄(III)イオンの濃度は、処理浴に連続的又はバッチ式に添加される過酸化水素により維持される。そのような酸洗い又は不動態化浴は、約15~65g/Lの3価鉄イオンを含む。酸洗い工程中、3価鉄イオンは2価鉄イオンに変換される。同時に、さらなる2価鉄イオンが、酸洗いされた表面から溶解される。従って、操作中に酸洗い浴からは3価鉄イオンが奪われ、一方、2価鉄イオンが蓄積する。それ故、処理液の酸化還元電位は置き換えられ、その結果、液は最後には酸洗い能を失う。2価鉄イオンは、酸化剤、例えば過酸化水素又は他の酸化剤(過硼酸塩、過酸など)又は有機過酸化物の連続的又はバッチ式添加により酸化されて、3価状態に戻る。このようにして、酸洗い又は不動態化作用に必要な酸化還元電位が維持される。

【0007】

EP-B-505 606は、硝酸を使用しないステンレス鋼の酸洗い及び不動態化方法を開示しており、その方法では、処理すべき材料を、酸洗いの少なくとも初期には少なくとも150g/Lの硫酸、少なくとも15g/Lの鉄(III)イオン、及び少なくとも40g/LのHFを含む浴に、30~70 の温度で浸漬する。この浴は、更に約1g/Lまでの添加剤、例えば非イオン性界面活性剤及び酸洗い禁止剤を含む。浴には、酸化還元電位を所望の範囲に維持するような量の過酸化水素が連続的又はバッチ式に添加される。他の浴成分も、それらの濃度が最適運転範囲に維持されるように補充される。酸洗い浴は、空気の吹き込みにより攪拌される。酸洗い浴の攪拌は、均一な酸洗い結果を達成するために必要である。上記方法とは基本的に調節された酸化還元電位のみが異なる同様の方法が、EP-A-582 121に記載されている。

【0008】

酸洗い後、表面は化学的に活性化されるが、これは、大気中で表面が光学的に干渉する表面層により再度被覆されることを意味する。化学的活性化は、酸洗い中又は後に、新たに酸洗いされた表面を不動態化することにより防止できる。不動態化は、酸洗い工程より

10

20

30

40

50

も高い酸化還元電位を不動態化に用いて、酸洗い液と類似した処理液中で行うことができる。この特別な不動態化工程により、金属表面上に光学的に不可視の不動態層が形成され、それより、鋼表面はその光沢ある金属外観を維持する。処理液が特定の鋼に対して酸洗い液又は不動態化液のいずれとして挙動するかは、主として確立される酸化還元電位に依存する。約2.5未満のpHを有する酸性液は、酸化剤の存在の故に、銀/塩化銀電極に対して約200~350mVの範囲の酸化還元電位を有するなら、酸洗い作用を有する。ステンレス鋼の種類に依存して酸化還元電位が300~350mV以上の値になると、処理液は、ベース合金に対して不動態効果を有する。より貴金属属性が低い場合(フェライト、マルテンサイトグレード)、その下限はより高い値へ移動するであろう。

【0009】

10

ステンレス鋼の酸洗い、特にフェライト及びマルテンサイトステンレス鋼の酸洗い中や、合金中に硫黄を含むオーステナイトステンレス鋼の酸洗い中でも、灰黒色スマットが酸洗い中に生成する。これは、酸洗い反応による表面での副生成物の形成に起因する。特にフェライト及びマルテンサイトグレードは、高酸化性薬品溶液を用いた酸洗いの後に、別の工程で不動態化する必要がある。この工程により、材料の漂白及び表面の不動態化の両方が行われる。

【0010】

従来技術において使用されていた常套の漂白/不動態化液は、6~20%の濃度で硝酸を使用して調製され、場合により少量のフッ化水素酸(通常、1~10g/L)を含み得る溶液である。HFの存在が場合により必要であるのは、ある種のフェライト及びマルテンサイトステンレス鋼は、その表面を効果的に漂白するために、表面を軽くエッチングする必要があることによる。このことは、実際には2種の異なる溶液が必要であることを意味する。即ち一方は上記の問題を解決するためにHFを含有する液であり、他方はHFを含まない液であるが、これは、HFの存在がベース合金上での反応速度を過度に高くし、液の挙動を不動態化から酸洗いにシフトするからである。これにより、ベース合金から大量の金属が溶解し、表面が更に黒くなる。

20

【0011】

更に、非常に低いHF濃度を使用するので、従来の漂白/不動態化システムは、適切に制御し補充することが非常に困難である。

【0012】

30

近年、硝酸の存在により引き起こされる生態学上の問題を解決するために、硝酸無含有酸洗い法が、ステンレス鋼産業において成功裏に採用された。産業プラントから硝酸を完全に排除することに関して残っている明らかな問題の1つは、酸洗い工程での硝酸代替物である。提案されたこの問題の解決策は、酸化剤として過酸化水素を含む酸溶液に実質的に基づいていた。しかしながら、この溶液の性能は、下記の2つの基本的な理由から、硝酸含有溶液よりも常に劣っていることが分かった:

a) 処理工程中に外表面からゆっくり溶け出す金属イオンの分解効果により、使用中、過酸化水素の安定性が低下すること、

b) フェライト/マルテンサイトステンレス鋼の表面仕上げ品質が、硝酸系溶液に比べて劣ること。

40

【0013】

上記問題a)を解決するため方法が存在し(WO 01/49899及びGB 1,449,525参照)、不動態化に必要な過剰の過酸化水素を分解することなく、過酸化水素系溶液で、10~15g/Lの高い鉄イオン濃度を許容する。しかしながら、適切な産業上の解決策は、問題a)及びb)を同時に解決しなければならないことは明白である。

【0014】

フェライト及びマルテンサイトグレードに硝酸無含有不動態化液を用いた場合はいつも、多くのグレードで、表面を漂白するために(硝酸含有液でもそうであったように)いくらかのHFを添加する必要があるという事実により、上記の困難さは増大する。HFの添加は、より多量の鉄が基材から溶解され、同時に過酸化水素系不動態化液の貯蔵寿命を短

50

くするという欠点を有する。いずれの場合でも、得られる表面品質は、硝酸系液を用いた場合よりたいてい低い。

【特許文献 1】EP-B-505 606

【特許文献 2】EP-A-582 121

【特許文献 3】WO 01/49899

【特許文献 4】GB 1,449,525

【非特許文献 1】Ullmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, 第 4 版、第 22 卷
106 ~ 112 頁

【非特許文献 2】ドイツ工業規格DIN 17440 (1985年7月)

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

そこで、生態学上の理由から好ましくは硝酸を含まず、表面の再エッチングの危険を伴わず、プロセス溶液の組成を変更せずに種々のステンレス鋼に採用することができる、漂白及び／又は不動態化方法が必要である。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、元素周期表第 4、13 又は 14 族の元素（旧来の周期表では、IVa、III 又は IV 族、即ちそれぞれ Ti、B 又は C で始まる族）の複合フルオロ酸又はそのアニオンを HF の代わりに用いると、上記の問題を解決することができるという知見に基づいている。

20

【0017】

最も一般的な要旨では、本発明は、鋼の酸洗い用プロセス溶液、若しくはステンレス鋼の酸洗い表面の漂白及び／又は不動態化用プロセス溶液における、元素周期表第 4、13 又は 14 族の元素、例えはケイ素の複合フルオロ酸 1 種又はそれ以上及び／又はそのアニオンの 30 ~ 500 mmol/L の濃度での使用である。

【0018】

本発明において、漂白（光沢化）及び／又は不動態化工程は、ステンレス鋼についてのみ意味があるが、酸洗い工程は、ステンレス鋼のみならず、低クロム鋼、例えは約 0.05 ~ 8 質量%、特に約 1 ~ 2 質量% のクロムを含む鋼についても採用することができる。即ち、本発明の説明では、「鋼の酸洗い」は、ステンレス鋼の酸洗い及び低クロム鋼の酸洗いを包含する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

漂白及び／又は不動態化工程用溶液中、複合フルオロ酸及び／又はそのアニオンは、好ましくは少なくとも 30 mmol/L、より好ましくは少なくとも 65 mmol/L から、220 mmol/L まで、好ましくは 220 mmol/L までの濃度で存在する。しかしながら、複合フルオロ酸及び／又はそのアニオンは、ステンレス鋼又は 0.05 ~ 8 質量% のクロム含量を有する鋼の酸洗い用プロセス溶液中、順次好ましくは少なくとも 50、70、100 又は 170 mmol/L、及び順次好ましくは最大で 400、350 又は 280 mmol/L の濃度で使用される。

40

【0020】

このような酸洗い用若しくは漂白及び／又は不動態化用プロセス溶液は、2.5 を超えない、好ましくは 1 を超えない pH 値を有するように、1 種又はそれ以上の強酸（本明細書中、常に複合フルオロ酸以外の強酸を意味する。）（同様に、強酸、又はリン酸より強い酸と規定される）を含む。これにより、プロセス溶液は高い酸洗い及び漂白能を有する。加えて、強酸は、溶液のイオン強度をほぼ一定に保つ。強酸の濃度は、通常、酸洗い用溶液では 10 ~ 200 g/L（全強酸合計）で、酸洗い表面の漂白及び／又は不動態化用溶液では 2 ~ 100 g/L で十分である。強酸は、例えは硝酸、リン酸、塩化水素酸（塩酸）、硫酸及びこれらの混合物から選択される。塩化水素酸は、塩化物孔を形成するので、好ましさは劣る。硝酸は、所望の低 pH 値を与えるための強酸として及び／又は鉄(II)イオ

50

ンの鉄(II)イオンへの酸化のための酸化剤として機能する。しかし、上記のような生態学上の理由から、硝酸以外の強酸、及び硝酸以外の酸化剤を使用することが好ましい。しかしながら、硝酸を使用したとしても、本発明によれば、漂白／不動態化する材料に依存して少なくとも2種の異なる溶液(1つはHFを含まない溶液、他方はHFを含む溶液)を使用して実施する代わりに、過度の表面エッティングの危険なしに、たった1種の漂白溶液を全てのグレードのステンレス鋼に使用できるという、漂白／不動態化工程にとって特に優れた利点が得られる。

【0021】

加えて、漂白及び／又は不動態化工程でのプロセス溶液は、酸洗いしたステンレス鋼の表面を確実に不動態化状態にする酸化剤を含む。(本発明では、酸性水溶液中で鉄(II)イオンを鉄(III)イオンに酸化するのに十分な酸化力を有する剤と定義される)酸化剤の例は、第二鉄イオンそのもの、過マンガン酸イオン、(塩化物孔の故に好ましさは劣るが)ハロゲン原子のオキソ酸のアニオン(例えば、塩素酸イオン、過塩素酸イオン)、又はペルオキソ基を有する化合物(例えば、過硼酸塩、過硫酸、ペルオキソ二硫酸、過酸化物)であり、生態学上の理由から最も好ましくは過酸化水素である。本発明の全ての態様において、漂白及び／又は不動態化工程における酸化剤は、好ましくは、過酸化水素等価濃度で表して、未希釈過酸化水素として計算して、約1、より好ましくは約4g/Lから、約30、より好ましくは20g/Lまでの濃度で、存在する。「過酸化水素等価濃度」は、酸化還元反応において同じ数の電子を吸収する濃度を意味する。このような強酸及び酸化剤の説明は、先に又は後に記載の本発明の全ての態様に適用される。

【0022】

漂白及び／又は不動態化工程に用いるプロセス溶液中の過酸化水素又は過酸化水素発生化合物を酸化剤として使用する場合、プロセス溶液は、この溶液中の遷移金属イオンの触媒作用による過酸化水素の過度の分解を防止するために、好ましくは、過酸化水素安定剤(請求項において成分d)として記載)も含む。効果的な安定剤を選択すると、漂白及び／又は不動態化工程におけるプロセス溶液中の10～15g/Lという高い鉄(III)濃度を、過酸化水素の過度の分解を生じることなく、許容することができる。適当な安定剤は、当技術分野で既知である。例えば、EP-A-582 121は、8-ヒドロキシキノリン、ステアリン酸ナトリウム、リン酸、サリチル酸、ピリジンカルボン酸、及び特にフェナセチンを、有効な安定剤として開示している。特に好ましい安定剤は、IT 1246252に記載されているような飽和第3級アルコール、GB 1,449,525に教示されているようなグリコールエーテル、特にWO 01/49899に記載されているようなリン酸と組み合わせたものである。従って、リン酸を成分a)での強酸として選択しなくても、ある程度のリン酸が安定剤パッケージの部分として好ましく添加される。

【0023】

本発明のいずれの態様においても、元素周期表第4、13又は14族の元素の複合フルオロ酸及び／又はそのアニオンは、少なくとも複合フルオロ酸及び／又はそのアニオンの規定した濃度が達成できる量でプロセス溶液中に溶解できる限り、遊離酸又は塩、好ましくはアルカリ金属塩として添加することができる。いずれの場合でも、プロセス溶液のpH値及び複合フルオロ酸の解離定数に依存して、酸と複合フッ化物イオンのアニオン形との間の平衡状態が達成される。入手可能性の点から、元素周期表第4、13又は14族の元素の複合フルオロ酸及び／又はそのアニオンは、好ましくは元素B、Si、Ti及びZrの複合フルオロ酸及び／又はそのアニオンから選択される。特に好ましい例は、対応する酸又は塩の形の、 BF_4^- 、 SiF_6^{2-} 、 TiF_6^{2-} 及び ZrF_6^{2-} である。経済的及び生態学的理由から、 SiF_6^{2-} が特に好ましい。最も好ましくは、複合フルオロ酸自体が、プロセス溶液の調製及び補充に使用される。

【0024】

より特別な要旨では、本発明は、

a) 上記のとおり、下記c)の複合フルオロ酸以外の1種又はそれ以上の強酸(好ましくは硝酸以外の強酸であるが、必ずしもそうでなくてよい)、

10

20

30

40

50

b) 上記のような、1種又はそれ以上の酸化剤、
 c) 好ましくは50mmol/L以上、より好ましくは65mmol/L以上で、好ましくは300mmol/Lまで、より好ましくは220mmol/Lまでの濃度の、元素周期表第4、13又は14族の元素の複合フルオロ酸1種又はそれ以上及び/又はそのアニオンを含んでなる、ステンレス鋼の酸洗い表面の漂白及び/又は不動態化用プロセス溶液である。

【0025】

好ましくは、経済的、生態学的及び技術的理由から、酸化剤b)は、ペルオキソ基を含む化合物(最も好ましくは過酸化水素)から選択され、漂白及び/又は不動態化用プロセス溶液は更に過酸化水素安定剤(その例は上記の通り)を含む。

10

【0026】

上記のように、本発明のより特別な要旨において、漂白及び/又は不動態化用プロセス溶液中に、

a) 強酸は、1~100g/Lの濃度で存在し、
 b) 酸化剤は、過酸化水素等価濃度で表して、約1g/L以上、好ましくは約4g/L以上で、約30g/Lまで、好ましくは20g/Lまでの範囲の濃度で存在する。

【0027】

更なる要旨では、本発明は、ステンレス鋼の酸洗い表面を漂白(=光沢化、光輝化)及び/又は不動態化する方法であって、酸洗い表面を、先に詳細に記載したプロセス溶液と(浸漬又は噴霧法により)接触させる方法である。浸漬法では、溶液は、好ましくは、空気の噴出(吹き込み)又は機械的攪拌手段により攪拌される。プロセス溶液は、15~40、好ましくは30までの温度である。接触時間は、ステンレス鋼の種類、並びに漂白/不動態化工程前の酸洗い処理の種類に依存する。通常、接触時間は10秒(ストリップあたり)から10分である。接触は、ステンレス鋼の表面を、水洗、好ましくはパワー噴霧法(噴霧水を高圧でステンレス鋼の表面に吹き付ける)により、ステンレス鋼の表面をリーンスすることにより終了する。

20

【0028】

本発明の第2の主たる要旨は、
 a) 少なくとも10g/Lで200g/Lまでの合計濃度の、下記c)の複合フルオロ酸以外の1種又はそれ以上の強酸、

30

c) 50~500mmol/Lの濃度の、元素周期表第4、13又は14族の元素、特にケイ素の複合フルオロ酸1種又はそれ以上及び/又はそのアニオン

e) 少なくとも3g/L、好ましくは少なくとも5g/L、より好ましくは少なくとも10g/Lで、100g/Lまで、好ましくは60g/Lまでの濃度の、鉄(III)カチオン、及び

d) 所望により過酸化水素安定剤

を含んでなる、鋼の酸洗い用プロセス溶液

である。

【0029】

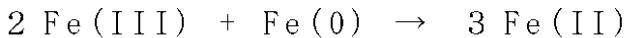
過酸化水素安定剤は、任意成分であり、その存在は、酸洗い工程で生成された鉄(II)イオンを、遊離又は結合形の過酸化水素を用いて鉄(III)に酸化する場合にのみ有利である。しかし、この酸化は、他の化学的酸化剤、例えば硝酸、オゾン、過マンガン酸イオン、過塩素酸、硫黄又は燐のペルオキソ酸などを用いて行うことができる。あるいは、鉄(II)の酸化は、電気化学的に、例えばWO 97/43463 又はWO 98/26111 の開示に準じた方法で行うこともできる。最後に、この酸化は、酸素、又は酸素含有気体(例えば、空気又は酸素富化空気)を用いて行うことができる。この場合、均一系触媒又は不均一系触媒が存在すると、酸化はより効率的に行える。WO 99/31296、未公開のPCT/EP02/09730、又はEP 795628 の開示も同様に採用することができる。

40

【0030】

酸洗い溶液中で、鉄(II)イオンは酸洗い反応により形成される

【化1】



ここで、表面スケール層（ステンレス鋼の場合、主としてクロム消耗層）の下にあるベース金属は、主として鉄(III)イオンによる酸化により溶解される。この反応は、鉄(III)イオンの濃度を低下させ、鉄(II)イオンの濃度を上昇させる。従って、酸化還元電位は、ネルンスト式に従って低下する。酸化還元電位を回復し、十分な「酸化還元力のプール」が利用できるようにするために、鉄(II)イオンは、上記のような方法の1つにより鉄(III)に酸化されなければならない。酸洗い反応のために十分な「酸化還元力のプール」を確実にするために、少なくとも3g/L、好ましくは少なくとも5g/L、より好ましくは10g/Lの濃度の鉄(III)イオンが必要である。本発明に従った実用酸洗い溶液中、鉄(III)イオンの濃度は、通常20～40g/Lである。この目的には、100g/L又は60g/Lの最大濃度で十分であり、実際、これを超えることはまれである。

【0031】

鉄(II)の酸化を行うための通常の便利な方法は、攪拌されている酸洗い浴に直接、又は、より好ましくは酸洗い溶液が循環している配管に、過酸化水素溶液を添加することである（例えば、工業的製品として、過酸化水素溶液は通常、製造業により添加された常套の安定剤、若しくは1種又はそれ以上の上記安定剤を含む）。この過酸化水素の添加は、漂白及び/又は不動態化溶液とは逆に、通常、酸洗い溶液中で過酸化水素を過剰にはしない。むしろ、過酸化水素は、所望の鉄(III)イオン濃度及び所望の酸化還元電位を達成するのに必要な量でのみ（連続的又は間欠的に）添加される。そのためには、通常は酸洗い溶液中の全ての鉄イオンを3価に酸化する必要はない（可能であっても）。その代わり、より好ましくは、全鉄イオンの一部分はなお2価の状態で存在する。使用される酸洗い溶液中、鉄(II)イオンの濃度は、約5～80g/Lの範囲であってよい。しかし、鉄(III)：鉄(II)イオンの濃度比は、少なくとも0.1、より好ましくは少なくとも0.3である。

【0032】

全鉄イオン（2価及び3価）の濃度は、ほとんどの場合酸洗いされた表面に付着した酸洗い溶液を抜き出し、かつ鉄イオンを含まない補充溶液を酸洗い溶液に補充することにより、上限以下（通常、130g/L以下、より好ましくは100g/L以下）に維持される。あるいは、消耗された酸洗い溶液の一部を排出し、新しい酸洗い溶液を補充し、又は鉄塩を（例えば、酸洗い溶液の冷却により）結晶化して除去する。

【0033】

使用される酸洗い溶液中の鉄(II)イオンの存在は、存在する過酸化水素が直ちに鉄(II)イオンを酸化するので、過剰の過酸化水素の存在を排除する。それにも拘わらず、酸洗い溶液中に過酸化水素安定剤、例えば上記に記載の1種を使用することがなお有利である。その理由は、新しく添加される過酸化水素が鉄(II)の酸化のみならず、酸洗い溶液中に存在する遷移金属イオンにより自然に分解されることにより消費されるからである。酸洗い溶液中の安定剤の存在は、分解反応速度を低下させ、従って、鉄(II)の酸化率を増加する。即ち、過酸化水素安定剤が存在すると、工程全体としてより少ない過酸化水素しか必要でなく、それ故、より経済的になる。

【0034】

このように、本発明の好ましい酸洗い溶液は、鉄(III)それ自体と、酸洗い溶液が空気と接触することにより（特に、空気吹き込み又は噴霧適用の場合に）該溶液に溶解して存在し得る酸素以外の酸化剤（酸洗い溶液中で鉄(II)を鉄(III)へ酸化できる剤と定義される）は含まない。しかしながら、環境への配慮がそれほど重要でない、又は技術的に解決できるなら、硝酸を、有効かつ経済的な酸化剤として使用してよい。

【0035】

酸洗い溶液は、従来技術の酸洗い溶液に通常使用される添加剤又は助剤を更に含んでいてよい。例えば、界面活性剤又は乳化剤は、特に密に巻回したコイルを酸洗いする場合に、基材の潤滑性を増す。非イオン性界面活性剤、例えば、アルキル鎖に約8～22個の炭

10

20

30

40

50

素原子を含むポリエトキシル化アルキルアルコールを使用することができる。他の有用な添加剤には、研磨剤及び酸攻撃防止剤が含まれる。これら添加剤の合計濃度は、通常0.1～2g/L-浴の範囲であり、必要なら、添加剤溶液を供給して保持される。

【0036】

本発明の要点は、健康及び環境に対するHFの影響の故に、酸洗い溶液中の遊離HFを代替することである。従って、酸洗い溶液は、該溶液中の平衡反応の故に、HFをほとんど含まないのが好ましい。「遊離HF」は、例えば酸洗い溶液中の鉄(III)又はクロム(III)イオンとの錯体形成に使用されていない、HF分子又は(酸洗い溶液中のヒドロニウムカチオンと反応してHFを形成できる)フッ化物イオンを意味する。従って、HFが浴に添加されても、そのような錯体の形成に使用される限り、「遊離HF」が存在することはならない。しかしながら、非常に困難な酸洗いの場合、技術的な効率性のために、遊離HFを低濃度で供給することが必要であるかもしれない。しかし、遊離フッ化物イオンとHF分子の合計濃度を10g/L未満、好ましくは5g/L未満、より好ましくは1g/L未満に制限することがなお好ましい。

10

【0037】

しかしながら、あるステンレス鋼グレード(例えば、オーステナイト鋼、又はアニーリングの後に機械的又は化学的に前処理されていない4xxシリーズのグレード)については、HFを、鉄(III)及びクロム(III)イオンの一部又は全部と錯化するが、必ずしも過剰の遊離HFとはならない量で添加すると、酸洗い速度が増す。従って、このようなグレードを酸洗いする場合、少なくとも1%、最大全ての鉄(III)イオンがフッ化物錯体として存在するのが有利である。

20

【0038】

EP 1 050 605 から、0.1～10g/Lの濃度範囲の塩化物イオンの触媒濃度が酸洗い速度を増すことが知られている。本発明の酸洗い溶液でもそうである。従って、本発明のプロセス溶液は、塩化物イオン又は塩化水素酸を0.1～10g/L、より好ましくは1～5g/Lの合計濃度で、付加的に含んでいてよい。

【0039】

酸洗い用プロセス溶液の酸化還元電位は(Pt/Ag/AgCl電極を用い、この電極に対する電位として、即ちこの2次電極の電位をゼロとして、作動温度で測定して)、少なくとも280mV、好ましくは少なくとも300mVに設定し、維持する。実際には、酸化還元電位は、通常800mVを超えない。上記のように、酸化還元電位は、鉄(II)イオンの一部を鉄(III)イオンに酸化するために酸洗い溶液に酸化剤を添加することにより、管理される。

30

【0040】

更に、本発明は、鋼(上記のステンレス鋼又は低クロム鋼)を酸洗いする方法であって、鋼を先に記載のプロセス溶液と接触させる方法を含む。酸洗い溶液の温度は、好ましくは20～80の温度、より好ましくは30～70である。最適温度範囲は、基材に依存し、実験的に選び出すことができる。酸洗いは、浸漬又は噴霧法により実施することができる。酸洗い時間は、鋼の種類、その形状、及び圧延又はアニーリングと酸洗いとの間の前処理に大きく依存する。実際には、酸洗いを完了させるのに要する時間は、通常1～90分である。酸洗い時間は、鉄(III)のフルオロ錯体の存在、及び塩化物イオンの存在にも依存する。酸洗い時間は、実験的に最適化され得る。

40

【0041】

浴の揺動又はプロセス溶液を酸洗いする表面に対して移動させるための他の手段により、完全な酸洗いに要する時間を短縮することができる。従って、酸洗い溶液を鋼の表面に対して移動することが好ましい。また、酸洗いされる材料を浴液中で移動させることも可能である。揺動のための他の効果的な方法は、攪拌、ループ内での酸洗い溶液のポンプ送り、及び特に空気吹き込みである。後者では、空気を少なくとも3m³/m³-浴/時間のオーダー、例えば10～40m³/m³-浴/時間の速度で、吹き込む。

【0042】

50

酸洗い工程中、上記の通り、鉄(III)の濃度は減少し、鉄(II)の濃度は増加する。これにより、酸化還元電位が低下し、酸洗い効率も低下する。従って、酸洗い工程中に生成する鉄(II)の少なくとも一部を鉄(III)イオンに酸化することが好ましい。これをどのようにして行うかは、酸洗い溶液に関連して、先に説明した。

【0043】

これまでの説明から明らかなように、本発明の方法は、一連の処理：前処理（酸処理、溶融塩処理、ショット・ピーニング、スケールの物理的破碎など）、酸洗い（例えば背景技術の項に記載の酸洗い溶液又は本発明の酸洗い溶液を用いる1又はそれ以上の工程）、本発明又は従来技術による漂白／不動態化、水洗、及び乾燥の一部である。少なくとも1つの酸洗い工程又は少なくとも1つの漂白／不動態化工程を、本発明に従って実施しなければならない。言うまでもないが、本発明に従って少なくとも1つの酸洗い工程及び漂白及び／又は不動態化工程を行うのが最も好ましい。

【0044】

鋼の酸洗い、又は酸洗いしたステンレス鋼の漂白／不動態化における本発明は、どのような形状のステンレス鋼（例えば線材、棒、チューブ、板、コイル及び完成品）の製造にも適用することができる。フェライト及びマルテンサイトステンレス鋼の全てのグレードを漂白及び／又は不動態化するために、単一のプロセス溶液を、処理するステンレス鋼のグレードにプロセス溶液の組成を合わせる必要なく、使用することができる。同じ溶液を、酸洗いの後に硫黄含有オーステナイトグレード（例えば、AISI 303）の表面からスマット（smuts）を除去するために使用することができる。従来技術の硝酸無含有漂白溶液と比べ、本発明のプロセス溶液は、必要なスマット除去を達成するために、より少量の合金しか溶解しない。これにより、無駄が少くなり、速度が増し、表面仕上げが改良され、過酸化水素の分解速度が低下する。従って、他の欠点を伴わず、それどころか表面仕上げ又はプロセスの経済性（例えば、発生する無駄、処理時間）における利点を伴って、硝酸系漂白／不動態化溶液の生態学的及び／又は経済的不利益を回避することができる。また、強酸として硝酸を使用したとしても、本発明は、漂白／不動態化する材料に依存して少なくとも2種の異なる溶液（1つはHFを含まず、1つはHFを含む）を用いる代わりに、ただ1種の漂白溶液を、過度の表面エッチングの危険を伴わずに使用することができるという実際的な利点をもたらす。

【0045】

酸洗い工程を本発明に従って実施する場合、酸洗い溶液の組成は、酸洗いする材料に従って、及び／又は酸洗い前の前処理に従って、調節することができる。例えば、4xxシリーズのステンレス鋼グレードを酸洗いする際に、該ステンレス鋼が予め前処理（溶融塩、ショットブラスト、 $KMnO_4/NaOH$ 溶液、スケール破碎など）に付されているなら、鉄(III)イオンを錯化するためにHFを添加する必要はない。特に前処理していない4xxシリーズステンレス鋼を酸洗いする場合、鉄(III)イオンの少なくとも1部は錯化されるが、遊離フッ化物（即ち、錯体形成に関与しないフッ化物イオン）が酸洗い溶液中に存在しないような量で、HFを酸洗い溶液に添加すると、酸洗いがより早くなる。オーステナイトステンレス鋼を酸洗いするため、鉄(III)イオンの少なくとも1部は錯化されるが、遊離フッ化物が酸洗い溶液中に存在しないような量で、HFを酸洗い溶液に添加すると、やはり酸洗いがより速くなる。10g/L未満の濃度での遊離フッ化物又は遊離HFの存在は、実際の産業現場で見いだせる特定の臨界的な状態に限定される。

【0046】

基材及び酸洗い前の前処理に依存して、酸洗いは1つ又はそれ以上の工程、例えば2つの工程で行うことができる。異なる工程に、同じ又は異なる浴組成を選択することができる。酸化還元電位も、工程ごとに変えることができ、最初の工程よりも後の工程ほど高くなる。しかしながら、2価及び3価鉄イオンの合計濃度は、後の工程でよりも最初の工程でのほうが高い。

【0047】

酸洗いの分野では、プロセス溶液がゲル又はペースト状で存在し得ることはよく知られ

10

20

30

40

50

ている。本発明のプロセス溶液でも、そのような状態は可能であり、これは本発明の1つの態様である。プロセス溶液をこのような物理的状態にするために添加する増粘剤は、酸洗いの分野で知られている。その例は、アルミニウム、マンガン又はカルシウムの酸化物若しくはそれらの混合物に基づく無機増粘剤、ポリビニルピロリドン、セルロースエーテル及び変性ポリアクリル酸のような有機増粘剤である。もちろん、無機増粘剤と有機増粘剤との混合物も使用できる。

【0048】

鋼の酸洗い又はステンレス鋼の酸洗い表面の漂白／不動態化のためのプロセス溶液の活性成分は、工程中に部分的に消費される。従って、そのような成分は、浴の分析結果に従って、又は経験に従って、定期的に又は多少とも連続的に補充する必要がある。そのために、必要に応じて、単一成分を別個に添加することができる。しかしながら、少なくともいくつかの成分を補充溶液として一緒に添加するのが好ましい。これにより、プロセス溶液に添加すべき異なる溶液の数を最小にすることができる。通常、酸化剤は、不安定性の故に、他の成分とは別に添加される。しかしながら、酸化剤を過酸化水素安定剤と共に添加してもよい。強酸、複合フルオロ化合物及び過酸化水素安定剤を1つの溶液として一緒に添加することは、非常に実際的である。

【0049】

従って、本発明のさらに別の要旨は、

a) 下記c)の複合フルオロ酸以外の1種又はそれ以上の強酸、

c) 元素周期表第4、13又は14族の元素の複合フルオロ酸1種又はそれ以上及び／又はそのアニオン

d) 過酸化水素安定剤

を、請求項6で規定した濃度より高い濃度で含んでなる、本発明のプロセス溶液のための補充溶液を含む。

【0050】

もちろん、好ましい成分a)、c)及びd)についての上記の説明は、本発明のこの要旨にも当てはまる。補充溶液中の成分a)、c)及びd)の質量比は、プロセス溶液中のこれら成分の実験的に決定された消費速度に従って選択することができる。補充溶液は、必要なら、付加的成分、例えば界面活性剤又は他の添加剤を含んでいてよい。補充溶液は、HFも含んでいてよいが、HFの量は、酸洗い浴中に過剰の遊離HFを生成することなく、鉄(III)及びクロム(III)と錯体を形成して酸洗い浴中で急速に消費されるような量である。

【実施例】

【0051】

パートI：ステンレス鋼の漂白／不動態化

実施例シリーズ1

AISI 420 Fは、非常に高い反応性、及び不動態から活性形態（恐らく、硝酸を使用したトランス不動態形態）への非常に複雑な移動の故に、本発明の目的にとって最も重要なグレードである。

【0052】

圧延AISI 420 Fのワイヤ試料を、溶融還元塩により前処理し、硫酸溶液中で10分間、及びCleanoxTM溶液中で10分間、酸洗いした（なお、CleanoxTM溶液は、EP-B-582 121による本出願人から販売の、硫酸／HF／鉄(III)を含む酸洗い溶液であり、鉄(III)濃度、従って酸化還元電位は過酸化水素の添加により管理する）。

【0053】

すすぎの後、試料は、表面上の黒色スマットの存在により、完全に黒かった。試料を秤量し、直ちに、従来技術（比較例：硝酸系又は硝酸無含有系溶液）又は本発明に従って、異なる溶液中において室温（25）で4分間、光沢化及び不動態化した。この工程の後、試料を低圧水スプレーにより1分間すすぎ、乾燥し、再度秤量した。その後、試料を目視により評価して、表面の明度を1～5の評点によりランク付けした：

10

20

30

40

50

- 1 = 非常に悪い (光沢化前の外観と同じ)
 2 = 悪い (表面は部分的に漂白された; 白い紙で表面を擦ると紙が黒くなる)
 3 = 許容できる (ほぼ漂白された表面、しかし白い紙で擦るとすこし残渣がある)
 4 = 良好 (白い紙を表面上に通過させても事実上黒色残渣はないが、非常に均一ではない)
 5 = 優秀 (完全に漂白された均一な表面; 紙で表面を擦っても黒色残渣はない)

【0054】

【表1】

漂白結果

10

例番号 (comp. = 比較, inv. = 本発明)	組成	濃度 (g/l)	損失重量 (g/m ²)	表面明度
1a (comp.)	HNO ₃	100	28	4
2a (comp.)	HNO ₃ /HF	100/2	125	3
1b (comp.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	20/6	1.8	2
2b (comp.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	80/6	1.9	3
3b (comp.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	20/80	0.9	2
1c (comp.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HF	20/6/2	111	2
2c (comp.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HF	80/6/2	100	2
3c (comp.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HF	20/24/2	70	4
4c (comp.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HF	80/24/2	70	4
1d (comp.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ SiF ₆	0/6/20	1.0	2
4d (inv.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ SiF ₆	10/6/10	26.0	4
5d (inv.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ SiF ₆	5/6/20	27.1	5
6d (inv.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ SiF ₆	20/6/10	26.2	5
7d (inv.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ SiF ₆	20/6/15	26.5	5
8d (inv.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ SiF ₆	20/6/20	35.7	5
2e (inv.)	H ₃ PO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ SiF ₆	30/6/15	17.4	5
3e (inv.)	H ₃ PO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ SiF ₆	30/6/20	20.4	5

20

30

40

【0055】

表1のデータから、澄んだ明るい表面を回復するための表面を覆った黒色スマットの除

50

去は、操作の間の最小限の損失重量（この場合 15 ~ 27 g / m²）と密接に関連していることは、全く明らかである。これらのデータは、硝酸溶液を用いて得たデータに匹敵する。

【0056】

硝酸又は硫酸 / 過酸化水素系への非常に低濃度でのHFの添加でさえ、硫酸 / 過酸化水素系の場合には酸化剤濃度をかなり増さない限り、ベース合金の再エッチングを直ちに生じ、再び灰黒色表面を形成する傾向がある。しかし、そうすると、参照例（硝酸）よりもかなり大きい損失重量が生じ、過酸化水素の消費の故に相当なコスト上昇となる。

【0057】

表面の再エッチングを生じることなくうまく制御できる濃度範囲で実施できることは、

10

フッ化物錯体を添加することの明らかな利点である。

【0058】

実施例シリーズ2

別のマルテンサイトグレード (AISI 410) を酸洗い後に漂白して、先の最も困難なグレードで得たデータを確認した。方法手順は、実施例シリーズ1と同じであった。

【0059】

【表2】

漂白結果

AISI410				
例番号 (comp. = 比較, inv. = 本発明)	組成	濃度 (g/l)	損失重量 (g/m ²)	表面明度
1a(comp.)	HNO ₃	100	1.0	4
2a(comp.)	HNO ₃ /HF	100/2	10.5	5
1b(comp.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	20/6	0.5	3
2b(comp.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	20/20	0.3	3
3b(comp.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	50/6	0.3	3
1c(comp.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HF	20/6/2	11	5
2c(comp.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HF	20/20/2	9.7	5
1d(inv.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ SiF ₆	20/6/15	5.7	5
2d(inv.)	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ SiF ₆	40/20/20	6.3	5
1e(inv.)	H ₃ PO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ SiF ₆	30/6/15	3.3	5
2e(inv.)	H ₃ PO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ SiF ₆	30/6/30	5.4	5

20

30

40

【0060】

このグレードの鋼は、硝酸溶液へのHF添加がステンレス鋼の表面の仕上げを改良することを可能にする例である。この鋼はAISI 420 Fよりも耐食性がよいので、損失重量の増加は許容でき、ベース合金の重大な再エッチングは引き起こされない。類似の挙動が、硫酸 / 過酸化水素 / HFでも得られ、同様の損失重量を伴う。しかしながら、この場合、

50

本発明の溶液は、試験した全ての組み合わせについて最良の仕上げ結果を達成し、損失重量も従来技術より約50%少なかった。

【0061】

実施例シリーズ3

4xxグレード

異なる複合フルオロ酸の作用を、2つの別のマルテンサイトグレード(420B, 420C1)について対比試験した。また、硝酸へのフルオロ珪酸の添加の作用も評価した。

【0062】

【表3-1】

溶液	1	2	3	4	5	6	7	8
H ₂ SO ₄ g/l			20			20	20	20
HNO ₃ g/l	100	100		25	100			
HF g/l		1						
H ₂ SiF ₆ g/l			15	15	15			
H ₂ TiF ₆ g/l						17.1		
H ₂ ZrF ₆ g/l							21.6	
HBF ₄ g/l								13.7
H ₂ O ₂ g/l			6			6	6	6

10

20

【0063】

結果

【表3-2】

溶液	420B		420C1	
	損失重量 (g/m ²)	漂白指数	損失重量 (g/m ²)	漂白指数
1	4.1	4	4.3	5
2	13.8	5	22.6	4
3	11.1	5	20.3	5
4	6.3	4	9.5	4
5	7.8	5	11.1	5
6	24.3	5	30.3	5
7	18.2	5	31.8	5
8	5.1	5	12.4	5

30

40

【0064】

実施例シリーズ4

3xxグレード

オーステナイトグレードに光沢化溶液を使用する理由の1つは、酸洗い工程中に生じ得るスマット又は堆積物を表面から除去することである。そのようなスマット又は沈積物は

50

、貴金属属性が低いオーステナイトグレード、例えば硫黄含有合金においてより頻繁に生じる。酸洗いの終了時にこのようなグレードの表面は、硫黄を含む副反応による灰色 / 黒色スマットによって覆われ得る。加えて、銅含有合金を酸洗いする酸洗い浴中に通常する元素である銅も、鋼の表面に堆積して、赤褐色膜を形成するが、この膜も除去しなければならない。

【0065】

以下の試験を、AISI 303 グレードワイヤ試料について行った。

AISI 303 グレードの試料を、次の溶液で酸洗いした。

【表4-1】

酸洗い溶液	CX 1	CX 2
H ₂ SO ₄	100 g/l	100 g/l
HF	30 g/l	30 g/l
Fe ³⁺	20 g/l	20 g/l
Fe ²⁺	30 g/l	30 g/l
Cu ²⁺	-	1.4
温度	35°C	35°C

10

20

【0066】

溶液 CX 1 及び CX 2 中での酸洗い後、試料は、比較のために下記光沢化溶液 A) 、 B) 及び C) 中で 4 分間光沢化した。

【表4-2】

光沢化溶液	A) HNO ₃	B) HNO ₃ + HF	C) 本発明
HNO ₃ g/l	100	100	//
HF g/l	//	10	//
H ₂ SO ₄ g/l	//	//	20
H ₂ O ₂ (100%), g/l	//	//	20
H ₂ SiF ₆ g/l	//	//	20
H ₂ O ₂ 安定剤 *	//	//	7
温度	28°C	28°C	28°C

30

40

* リン酸とブチルセロソルブTMの 1 : 1 (質量) 混合物

【0067】

試料を水に浸漬し、次いで新鮮な水を低圧噴霧してすすいだ。溶液 CX 1 中で酸洗いした試料についても、光沢化工程中の損失重量を測定した。

【表4-3】

	損失重量 (g/m ²)	漂白指數	銅除去 (有/無)	
			浸漬後	噴霧後
A) HNO ₃	4.2	4	無	有
B) HNO ₃ + HF	24.6	5	無	有
C) 本発明	1.5	5	有	有

【0068】

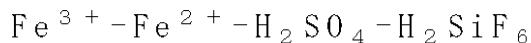
本発明の溶液C)は、非常に小さい損失重量と共に、非常に優れた光沢化特性を示した。加えて、銅除去能も、従来の溶液よりも優れており、最後の噴霧すすぎなしでも効果的であった。

【0069】

パートII：化学平衡及び酸化還元電位 (Pt/Ag/AgCl)

EP 505 606 による従来技術と比較した場合の相違点の1つは、酸洗い溶液中に遊離状態(即ち未錯化)で存在するFe³⁺の濃度が非常に高いことである。文献データ及び系中の実験データから、Fe³⁺とH₂SiF₆との間の顕著な錯体形成はない：

【化2】



酸化還元電位測定は、以下のとの明瞭な表示を与える：

データ1.

【表5-1】

溶液 H ₂ SO ₄ = 120 g/l H ₂ SiF ₆ = 0		
Fe ³⁺ , g/l	Fe ²⁺ g/l	E (mV)
33.97	14.7	472

【表5-2】

溶液 H ₂ SO ₄ = 120 g/l H ₂ SiF ₆ = 50 g/l		
Fe ³⁺ , g/l	Fe ²⁺ g/l	E (mV)
30.86	12.79	464

【0070】

データ2.

最初にH₂SO₄ = 120 g/L、H₂SiF₆ = 34 g/Lを含む溶液に、26.7 g のFe²⁺ (FeSO₄ · 7H₂Oとして添加) を添加し、酸化還元電位を測定した。2価イオンの一部を過酸化水素により段階的に酸化し、各酸化段階で酸化還元電位を測定した：

10

20

30

40

【表 6】

Fe ³⁺ , g/l	Fe ²⁺ , g/l	E (mV)
0	26.7	270
0.3	26.4	337
5.5	20.9	402
11.9	14.6	425
19.4	6.9	467
25.6	1.0	537

10

【0071】

Fe³⁺ = 0について得たデータは、新鮮な分析用試薬を用いてのみ可能であった。対照的に、工業用原料を用いると、300 mVを超える酸化還元電位を達成するのに、ごく少量のFe³⁺（2番目の実験データ）で十分である。

3価鉄イオンの不存在下では、酸化還元電位に対する単一酸の特別な影響は無い：

【表 7-1】

溶液 H ₂ SO ₄ = 0 g/l		
H ₂ SiF ₆ = 34 g/l		
Fe ³⁺ , g/l	Fe ²⁺ g/l	E (mV)
0	26	265

20

【表 7-2】

溶液 H ₂ SO ₄ = 120 g/l		
H ₂ SiF ₆ = 0		
Fe ³⁺ , g/l	Fe ²⁺ g/l	E (mV)
0	26	271

30

【表 7-3】

溶液 H ₂ SO ₄ = 0		
H ₂ SiF ₆ = 0		
Fe ³⁺ , g/l	Fe ²⁺ g/l	E (mV)
0	26	260

40

【0072】

EP 505 606による従来の酸洗い溶液と比較して酸化還元電位に対するFe³⁺の強い効果は、溶液中のFe³⁺とアニオンとの間に強い錯化が無いという事実に起因する。

溶液へのHFの添加の影響は、Fe³⁺の錯化に起因する酸化還元電位に対するより強い影響を確認したが、これは、最初にはHFを含んでいない溶液に異なる段階でHFを添加した以下の実験から理解できる。

【0073】

50

【表8】

Fe ³⁺ g/l	Fe ²⁺ g/l	H ₂ SO ₄ g/l	H ₂ SiF ₆ g/l	HF添加量 g/l	E, mV
9.9	37.8	120	34	0	0.390
				1	0.390
				5	0.373
				10	0.347
				20	0.303
				37.2	0.249

【0074】

HFを添加すると、酸化還元電位は低下し始める。HF = 10 g/Lでは、存在する全てのFe³⁺が理論的には錯化し、酸化還元電位は、初期の溶液と比べて約50 mVも低下した。HFをさらに10 g/L添加すると（合計20 g/Lで、理論的には10 g/Lは遊離HF）、酸化還元電位はさらに50 mV低下した。

【0075】

B. 酸洗いデータ

実施例B1

ステンレス鋼グレード400

ステンレス鋼ワイヤ試料AISI 416 及びAISI 420を、溶融還元塩（Ferropur）で前処理した後、異なる溶液で酸洗いした。2つの異なる酸洗い温度（30、40）でも調べた。

【表9】

	F1	F2	F3（比較）
H ₂ SO ₄ , g/l	120	120	120
H ₂ SiF ₆ , g/l	50	17	50
Fe ³⁺ g/l	30.8	30.8	<1
Fe ²⁺ g/l	12.8	12.8	13.11
合計F ⁻ (HFとして添加), g/l	0	0	0

10

20

30

40

【0076】

酸洗いサイクルの最後に、試料を、本発明の「漂白形態」に従った溶液中で漂白及び不動態化した。

H₂SO₄H₂SiF₆H₂O₂

安定剤

【0077】

これらのサイクルを、以下の酸洗い及び漂白溶液を用いるCleanoxTM (EP 505 606) に従

50

った方法) 酸洗いサイクルと比較した。

【表10】

パラメータ	Cleanox 352 酸洗い溶液 (比較)	Cleanox 352 漂白溶液 (比較)
Fe ³⁺ g/l	25	
Fe ²⁺ g/l	35	
H ₂ SO ₄ free g/l	100	30
HF _{free} g/l	25	
Total F ⁻ g/l	50	
H ₂ O ₂ g/l		6.0

10

【0078】

結果を、下記の表にまとめて示す (C X = Cleanox ; m.p.t. = 最短酸洗い時間 ; n.d. = 測定せず)。

【表11-1】

20

T = 30°C	AISI 416				AISI 420 F			
	F1	F2	F3 (比較)	CX 352	F1	F2	F3 (比較)	CX 352
最短酸洗い時間、秒	600	600	>> 1000	480	300	300	>> 1000	480
m.p.t. での損失重量 g/m ²	85.7	106.9	n.d.	142	30.7	37.3	n.d.	124

30

【表11-2】

T = 40°C	AISI 416		AISI 420 F	
	F1	F2	F1	F2
最短酸洗い時間、秒	300	300	180	240
m.p.t. での損失重量 g/m ²	84.9	85.9	47.5	63

40

【0079】

以下の一般的な観察結果を得た:

Fe³⁺ の不存在 (F3 比較溶液) では、無視できる程度の酸洗い反応しか起こらなかった。完全な脱スケール表面を得るために最短酸洗い時間は、温度を変更することにより、あらゆる濃度の H₂SiF₆ について、参照と比較して短縮できる。最短酸洗い時間での損失重量は、従来技術 (CleanoxTM) と比較して、著しく減少した。これらのグレードに対して CleanoxTM を使用した場合の温度上昇は、可能ではない。何故なら、そうすると表面の

50

過酸洗いが生じるからである。

【0080】

実施例B2

未前処理4××グレード

圧延しアニールしたが、物理的又は物理化学的前処理は行っていないAISI 430 試料を、溶液F1で酸洗いした。この溶液にHFとして30g/L全フッ化物イオンを添加して第2溶液を調製した(溶液F4)。このフッ化物イオンは、溶液中に存在する Fe^{3+} イオンと錯化して、溶液中には遊離HFが含まれないように、フルオロ錯体 $FeF_x^{(3-x)}$ を形成した。比較のため、実施例1と同様に、CleanoxTM溶液を試験した。目視で表面に酸化物が存在しない酸洗い状態になったときを、最短酸洗い時間とした。

10

結果を下記表に示す(略号については先の表を参照)。

【0081】

【表12】

T = 30°C	F1	F4	CX 35(比較)
H ₂ SO ₄ , g/l	120	120	100
H ₂ SiF ₆ , g/l	50	17	-
Fe ³⁺ , g/l	30.8	30.8	25
Fe ²⁺ , g/l	12.8	12.8	35
合計F ⁻ (HFとして添加), g/l	0	30	50
HF _{free} , g/l	0	0	25
最短酸洗い時間, (分)	→ ∞	15	19
m.p.t.での損失重量 g/m ²	n.d.	34.9	226.5

20

30

【0082】

この場合、非常に密な酸化物構造の故に、実施例1で試験した溶液は、表面を完全に酸洗いできなかった。錯化状態の FeF_x 中のフッ化物イオンの添加により、表面からは完全にスケールが無くなり、CleanoxTM参照溶液と比べて最短酸洗い時間が短縮され、試料の損失重量は最少となった。

【0083】

40

実施例B3

オーステナイトステンレス鋼

AISI 304/4 試料を、硫酸濃度、 Fe^{3+} 及び Fe^{2+} 濃度並びに酸洗い温度(45℃)を一定にして、異なる溶液に浸漬して酸洗いした。H₂SiF₆と全フッ化物イオンとの比は変化させた。酸洗い結果を5分ごとに評価し、酸化物が表面から目視で完全に無くなった時点を評価した。

【0084】

【表 1 3 - 1】

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
H_2SO_4 , g/l	120	120	120	120	120	120	120	120
H_2SiF_6 , g/l	50	50	50	50	34	34	34	34
Fe^{3+} , g/l	30	30	30	30	30	30	30	30
Fe^{2+} , g/l	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
合計 F^- (HFとして添加)	0	10	20	30	0	10	20	30
HF_{free} , g/l	0	0	0	0	0	0	0	0
最短酸洗い時間 (分)	10	10	10	10	10	5	5	5
m.p.t. での損失重量 g/m ²	88.2	91.9	96.6	106.4	87.0	85.3	92.6	94.7

10

20

【表 1 3 - 2】

	S9	S10	S11	S12	Cleanox 溶液 (比較)
H_2SO_4 , g/l	120	120	120	120	120
H_2SiF_6 , g/l	17	17	17	17	-
Fe^{3+} , g/l	30	30	30	30	30
Fe^{2+} , g/l	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
合計 F^- (HFとして添加)	0	10	20	30	56
HF_{free} , g/l	0	0	0	0	25
最短酸洗い時間	10	5	5	5	5
m.p.t. での損失重量	85	85.8	90.8	88.5	93.6

30

40

【0 0 8 5】

実施例 B 4

オーステナイトステンレス鋼 AISI 304 L

304/4 よりも困難な鋼を酸洗いすることにより、先の試験を繰り返した。

50

【0086】
【表14-1】

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
H ₂ SO ₄ , g/l	120	120	120	120	120	120	120	120
H ₂ SiF ₆ , g/l	50	50	50	50	34	34	34	34
Fe ³⁺ , g/l	30	30	30	30	30	30	30	30
Fe ²⁺ , g/l	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
合計F ⁻ (HFとして添加), g/l	0	10	20	30	0	10	20	30
HF _{free} , g/l	0	0	0	0	0	0	0	0
最短酸洗い時間, 分	>70	60	45	35	>70	60	35	35
m.p.t. での損失重量 g/m ²	n.d.	135	154.3	195.2	n.d.	152	153	177

【表14-2】

	S9	S10	S11	S12	Cleanox 溶液 (比較)
H ₂ SO ₄ , g/l	120	120	120	120	120
H ₂ SiF ₆ , g/l	17	17	17	17	
Fe ³⁺ , g/l	30	30	30	30	30
Fe ²⁺ , g/l	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
合計F ⁻ (HFとして添加), g/l	0	10	20	30	56
HF _{free} , g/l	0	0	0	0	25
最短酸洗い時間 (分)	>70	60	35	35	35
m.p.t. での損失重量 g/m ²	n.d.	153	158	195	196

【0087】

これらのデータから、オーステナイト鋼の場合にも、HFを添加せずにH₂SiF₆のみを用いて酸洗いでき、最短酸洗い時間は従来のCleanoxTMプロセスよりもかなり長いことが確認できる。フッ化第2鉄錯体の形のフッ化物イオンを約20g/L(F⁻として)の濃度で添加すると、この時間は匹敵する値にまで短くなり、より少ない全損失重量で酸洗いを行えるという利点が得られる。

明らかに、最良の結果は、 H_2SiF_6 を 17 ~ 34 g/L の範囲で使用した時に得られた。

【0088】

C. 硫酸濃度の影響

AISI 304 L オーステナイトステンレス鋼を用いて、45 の温度で、以下の溶液を比較した。

【表15】

T = 45°C	S13	S14	S15
H_2SO_4 , g/l	60	120	160
H_2SiF_6 , g/l	34	34	34
Fe^{3+} , g/l	30	30	30
Fe^{2+} , g/l	14.5	14.5	14.5
合計 F^- (HFとして添加), g/l	20	20	20
HF_{free} , g/l	0	0	0
最短酸洗い時間 (分)	35	35	35
m.p.t. での損失重量	157.7	153	149

10

20

【0089】

これらのデータは、少なくとも H_2SiF_6 の濃度を一定に保った場合、60 ~ 160 g/L の範囲では硫酸濃度は酸洗い効果に意味ある影響を与えないことを明らかに示している。

【0090】

D. 塩化物イオンの触媒効果

2 g/L の Cl^- イオンを塩化第1鉄 ($FeCl_2$) として添加した溶液 S13 及び S15 溶液中で、塩化物イオンの触媒量を試験した。即ち、下記表の溶液を比較して、下記の結果を得た。

【表16】

30

T = 45°C	S13	S15	S16	S17
H_2SO_4 , g/l	60	160	60	160
H_2SiF_6 , g/l	34	34	34	34
Cl^- , g/l	-	-	2	2
Fe^{3+} , g/l	30	30	30	30
Fe^{2+} , g/l	14.5	14.5	14.5	14.5
合計 F^- (HFとして添加), g/l	20	20	20	20
HF_{free} , g/l	0	0	0	0
最短酸洗い時間 (分)	35	35	25	25
m.p.t. での損失重量	157.7	149	157.8	167.4

40

【0091】

両方の場合、2 g/L の塩化物イオンを加えると、非常に一般的なステンレス鋼グレードでは、反応が促進され、最短酸洗い時間は約 30 % 減少した。

【0092】

50

D. 温度の影響

いずれの場合も304 L ステンレス鋼ワイヤ試料を用いて、溶液 S 1 5 を 3 つの異なる温度で試験した。

【表 17】

	T = 45°C	T = 55°C	T = 63°C
最短酸洗い時間 (分)	35	20	15
m.p.t. での損失重量	149	152	157

10

温度を高くすると、損失重量を実際に増加させることなく、最短酸洗い時間を大きく短縮でき、従って、EP 505 606 に従った従来の酸洗い溶液では通常生じる化学薬品の消費を抑えることができる。

【0093】

E. フルオロ珪酸の代わりにフルオロホウ酸を用いた酸洗い試験

同じモル濃度を用い、溶液にHFを添加し又は添加せずに、AISI 304 L について、温度45°Cで、フルオロホウ酸及びフルオロ珪酸を比較する試験を行った。

【0094】

【表 18】

20

T = 45°C	S5	S7	S18	S19
H ₂ SO ₄ , g/l	120	120	120	120
H ₂ SiF ₆ , g/l	34	34	-	-
HBF ₄ , g/l	-	-	20.7	20.7
Fe ³⁺ , g/l	30	30	30	30
Fe ²⁺ , g/l	14.5	14.5	14.5	14.5
合計F ⁻ (HFとして添加)	0	20	0	20
HF _{free} , g/l	0	0	0	0
最短酸洗い時間 (分)	> 70	35	> 70	45
m.p.t. での損失重量	n.d.	153	n.d.	147.7

30

【0095】

この試験は、酸洗いメカニズムは同じで、結果も極めて似ていることを示している。フルオロ珪酸は、最短酸洗い時間及び表面仕上げ(光沢表面)について、わずかに優れている。この結果は、同等の錯体安定性及び酸強度を有する他の複合フルオロ酸、例えばチタン及び亜鉛の複合フルオロ酸、さらにそれらのアニオンも類似の挙動を示すであろうことを示している。

40

【0096】

酸洗い結果に対するFe³⁺ / Fe²⁺比の効果

3種の異なるグレードのオーステナイトステンレス鋼ワイヤ試料を、下記の本発明の溶液により酸洗いした。

【表 1 9 - 1】

	LK	HK
Fe ³⁺ , g/l	20.3	36.2
Fe ²⁺ , g/l	34	11.5
E, mV	363	398
H ₂ SO ₄ , g/l	100	100
H ₂ SiF ₆ , g/l	34	34
合計F ⁻ (HFとして添加)	19	30
HF _{free} , g/l	0	0

10

【0 0 9 7】

目視により酸化物スケールが表面から完全に無くなるまで、試料を、45で段階的に酸洗いした。下記の表に、酸洗い終了時の損失重量及び観察された最短酸洗い時間(m.p.t.)で表した実験結果を示す。

【表 1 9 - 2】

20

溶液		302BK 溶融塩前処理	E308L 溶融塩前処理	E316L8 アニールのまま
LK	m.p.t., 分	20.0	40.0	60
	損失重量, g/m ²	111.7	102.7	171.3
HK	m.p.t., 分	20.0	35	55
	損失重量, g/m ²	131.8	112.5	168.4

30

これらデータは、全てのFe³⁺ / Fe²⁺比で、酸洗い速度に対する効果はほとんど又は全く無いことを示している。

【0 0 9 8】

低クロム含有鋼の酸洗い

鋼、低クロム含有鋼(約1.5%) (商品名100Cr6) (通常塩酸浴で酸洗い)を、本発明に従って酸洗いした。酸洗い後、産業サイクル内の材料を、アルカリ性酸化剤溶液で漂白/中和し、次いで、高被覆重量リン酸亜鉛処理浴でリン酸塩処理した。ステンレス鋼を酸洗いするのに通常使用される酸洗い液は、一般に低クロム鋼に対して攻撃的であるので、実際には使用できない。

以下の溶液を比較した。

40

【0 0 9 9】

【表 20-1】

	本発明	比較
HCl, g/l	-	200
Fe ²⁺ , g/l	28.2	50
Fe ³⁺ , g/l	15.7	-
H ₂ SO ₄ , g/l	100	-
H ₂ SiF ₆ , g/l	34	-
T, °C	30-50-60	65
空気吹き込みによる攪拌	有	無

10

結果

【表 20-2】

		T = 30°C	T = 50°C	T = 60°C	T = 65°C
本発明	m.p.t., 分	25	15	10	-
	損失重量, g/m ²	85.5	90.4	105	-
比較	m.p.t., 分	-	-	-	20
	損失重量, g/m ²	-	-	-	82.1

20

【0100】

本発明の場合、攪拌は、酸洗い結果に確実に影響することが分かった。これらデータは、酸洗い時間が顕著に短縮されるが、損失重量はわずかにしか増加しなかったことを示している。酸洗い後の表面仕上げの光沢が、比較溶液の場合よりも劣っているとしても、リン酸塩処理後の最終結果はほとんど同程度であった。

30

フロントページの続き

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(72)発明者 パオロ・ジョルダーニ

イタリア、イ-26013クレーマ、ヴィア・カッピチーニ80/ア番

(72)発明者 マウロ・リガモンティ

イタリア、イ-20090オペラ、ヴィア・ドン・ミンツォーニ2/ア番

(72)発明者 ヴァレンティーノ・ガスパレット

イタリア、イ-23887オルジアーテ・モルゴーラ、ヴィア・パリーニ8番

審査官 馳平 憲一

(56)参考文献 特開2002-121689(JP, A)

特許第2655770(JP, B2)

特表平10-510593(JP, A)

特開平11-264087(JP, A)

特開平11-152590(JP, A)

特開平10-001791(JP, A)

特開昭63-020493(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23G 1/00-5/06