

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2005-290501
(P2005-290501A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 1 D 9/46	C 2 1 D 9/46	Q 4 K O 3 7
C 2 1 D 1/76	C 2 1 D 1/76	F 4 K O 5 3
C 2 3 G 1/08	C 2 3 G 1/08	
C 2 3 G 1/32	C 2 3 G 1/32	
C 2 5 F 1/06	C 2 5 F 1/06	B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)		

(21) 出願番号	特願2004-109278 (P2004-109278)	(71) 出願人	503378420 新日鐵住金ステンレス株式会社 東京都中央区日本橋本石町三丁目2番2号
(22) 出願日	平成16年4月1日(2004. 4. 1)	(74) 代理人	100107892 弁理士 内藤 俊太
		(74) 代理人	100105441 弁理士 田中 久喬
		(72) 発明者	弘 正規 東京都中央区日本橋本石町三丁目2番2号 新日鐵住金ステンレス株式会社内
		(72) 発明者	國岡 信哉 東京都中央区日本橋本石町三丁目2番2号 新日鐵住金ステンレス株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 焼鈍条件と酸洗条件を共に適切に管理することで、デスケールが容易なスケールを形成させ、下地を過度に侵食することなくデスケールを完遂することで、高い白色度と高い光沢度を両立できるステンレス鋼の焼鈍酸洗条件を見出す。

【解決手段】 ステンレス鋼板を冷間圧延し、その後に酸化性雰囲気中で焼鈍し、引き続き焼鈍後の鋼板を溶融アルカリ塩処理してスケール改質を行い、硝弗酸浸漬にてスケール除去を行うステンレス鋼板の製造方法において、

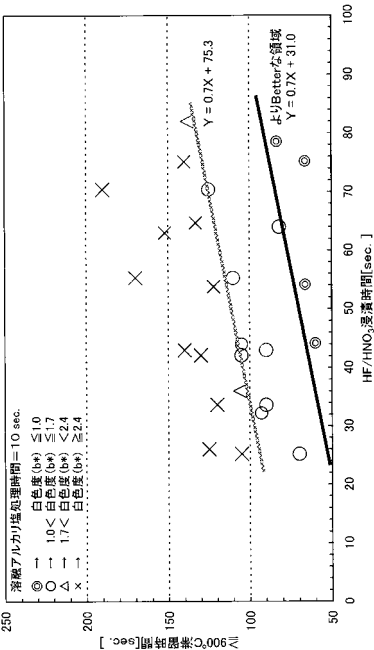
$$Y \leq 0.7X + 75.3$$

但し、Y：酸化雰囲気中での焼鈍処理において、900℃以上の温度域に滞在する時間（sec）、

X：硝弗酸浸漬時間（sec）

なる関係を満足する条件を用いて焼鈍酸洗することの特徴とする表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ステンレス鋼板を冷間圧延し、続いて酸化性雰囲気中で焼鈍処理し、続いて溶融アルカリ塩処理し、続いて硝酸水溶液で酸洗処理してスケール除去を行う製造方法において、焼鈍処理および酸洗処理を 1 式を満足する条件で行うことを特徴とする表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法。

$$Y \leq 0.7X + 75.3$$

1 式

但し、Y：酸化雰囲気中での焼鈍処理において、900℃以上の温度域に滞在する時間（sec）

X：硝酸水溶液での酸洗時間（sec）

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の焼鈍処理における各温度域での酸素濃度が、500℃未満では 3% 未満、500℃以上 900℃未満では 5% 未満、900℃以上焼鈍温度以下では 5% 以上 10% 未満に制御して焼鈍処理を行うことを特徴とする表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法。

【請求項 3】

焼鈍処理の冷却速度が、焼鈍温度から 500℃までの平均冷却速度が 5℃/sec 以上 20℃/sec 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法。

【請求項 4】

溶融アルカリ塩処理温度が 440℃以上 480℃以下、およびその時の鋼板の温度が 420℃以上 450℃以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法。

20

【請求項 5】

溶融アルカリ塩処理と硝酸浸漬の間に、電解酸洗処理を実施することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法。

【請求項 6】

請求項 5 記載の電解酸洗処理が、硝酸濃度が 100g/L 以上 150 以下、硫酸ナトリウム濃度が 100g/L 以下の混合水溶液を用い、電解電流密度が 20mA/cm² 以上 100mA/cm² 以下であることを特徴とする表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化雰囲気焼鈍、溶融アルカリ塩処理によるスケール改質、硝酸浸漬によるスケール除去を行うステンレス鋼板の製造方法に関し、特に表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ステンレス鋼は、化学工業や産業装置分野だけではなく、美しい金属光沢と耐食性を備えた素材として、家電製品、建築建材、各種装飾品、厨房器具、食品関連機器・容器、日用品などにも広く使用されている。ところで、ステンレス鋼は冷間圧延後に、燃焼性ガス雰囲気などの酸化性雰囲気中で焼鈍（酸化焼鈍）すると表面に酸化スケールが生成するため、焼鈍後にスケール除去処理を行うのが一般的である。

40

【0003】

こうした工程の中で実施される酸洗は、その前工程である焼鈍時に表面に生成した酸化スケールを除去することを目的とするものであるが、スケール除去が完全でない場合には、結果としてステンレス鋼板の表面美観を損ねるのみならず、耐食性を低下させることとなる。従って、酸洗工程では確実にデスケリングを完了させるために、例えば特許文献 1 に酸濃度を分析して酸を補給したり酸の消費量に応じて酸を補給する方法が開示されて

50

いる。また、その処理時間を長く取ったり、使用する酸の組成範囲や使用回数、温度等の管理に厳しい規制を加えたりするなどの格別な配慮が必要である。

【0004】

この酸洗工程でのデスケリング技術をより有効に実施する上で、焼鈍中に形成する酸化スケール性状をよりデスケールし易いものに制御することが重要である。こうした中で、特許文献2には酸洗でスケールを除去し易いスケール厚みを $0.15\mu\text{m}$ 以下または $0.25\mu\text{m}$ 以上となるように焼鈍条件を設定し、脱スケール性を向上させる手法が開示されている。また、特許文献3には所定加熱温度領域を $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ とし、この所定加熱温度領域における昇温速度を $50\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ で急速加熱させることによりスケール生成を抑えスケール除去の酸洗時間を短縮する方法が開示されている。さらに、特許文献4には焼鈍時の雰囲気中の残留酸素濃度を $2\text{vol.}\%$ 以上とし、 750°C までを毎秒 50°C 以上で加熱すると共に 750°C を超える温度域に 750°C までに要した加熱時間の 0.8 倍以上滞在させることによりスケール中の Cr 濃度を増大させ中性塩溶液による電解デスケールがより容易となる技術が開示されている。

10

【0005】

【特許文献1】特開昭58-147569号公報

【特許文献2】特開平11-269539号公報

【特許文献3】特開平6-212283号公報

【特許文献4】特開平5-306413号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、ステンレス鋼の表面品質に対する要求は近年益々厳しくなっている。従来のスケールが除去できていれば良いというレベルから、光学機器で計測される白色度を高位に保ち、しかも製造ロット間で均一に揃えることや、高い光沢度と白色度を共に有するなどという高い品質が求められている。この際、酸洗デスケールにおいて、過度に下地侵食を行うと、光沢度が低下し好ましくない。しかし、光沢を高めようとデスケールを弱めると軽微なスケール残りに起因する黄ばみが生じ、白色度を高めることができなくなる。また、高い光沢と白さを両立するためには、粒内は平坦で粒界のみが酸で侵食された表面形態とする必要がある。

30

【0007】

そこで、発明者らは、焼鈍条件と酸洗条件を共に適切に管理することで、デスケールが容易なスケールを形成させ、下地を過度に侵食することなくデスケールを完遂することで、高い白色度と高い光沢度を両立できるステンレス鋼の焼鈍酸洗条件を見出すことを試み成功した。

【課題を解決するための手段】

【0008】

即ち、本発明の要旨とするところは以下の通りである。

(1) ステンレス鋼板を冷間圧延し、その後に酸化性雰囲気中で焼鈍し、引き続き焼鈍後の鋼板を溶融アルカリ塩処理してスケール改質を行い、硝酸浸漬にてスケール除去を行うステンレス鋼板の製造方法において、

40

$$Y \leq 0.7X + 75.3$$

但し、Y：酸化雰囲気中での焼鈍処理において、 900°C 以上の温度域に滞在する時間(sec)、

X：硝酸浸漬時間(sec)

なる関係を満足する条件を用いて焼鈍酸洗することを特徴とする表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法。

(2) 鋼板を酸化性雰囲気中で 900°C 以上に焼鈍するまでの各温度域での酸素濃度が、 500°C 未満で 3% 未満、 500°C 以上 900°C 未満で 5% 未満、 900°C 以上で 5% 以上 10% 未満であることを特徴とする上記(1)に記載の表面光沢に優れるステンレス鋼

50

板の製造方法。

(3) 鋼板を 900°C 以上に焼鈍した後の冷却において、 500°C 以下までの鋼板の平均冷却速度が $5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上 $20^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法。

(4) 焼鈍後の鋼板を溶融アルカリ塩処理する時の溶融アルカリ塩の温度が 440°C 以上 480°C 以下、およびその時の鋼板の温度が 420°C 以上 450°C 以下であることを特徴とする上記(1)乃至(3)のいずれかに記載の表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法。

(5) 溶融アルカリ処理と硝酸浸漬の間に、電解酸洗を実施することを特徴とする上記(1)乃至(4)のいずれかに記載の表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法。

(6) 上記(5)に記載の電解酸洗において、濃度が $100\text{g}/\text{L}$ 以上 $150\text{g}/\text{L}$ 以下の硝酸と、 $100\text{g}/\text{L}$ 以下の硫酸ナトリウムの混合液を用い、電流密度が $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする表面光沢に優れるステンレス鋼板の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明は、ステンレス鋼板を冷間圧延し、その後に酸化性雰囲気中で焼鈍し、引き続き焼鈍後の鋼板を溶融アルカリ塩処理してスケール改質を行い、硝酸浸漬にてスケール除去を行うステンレス鋼板の製造方法において、焼鈍温度が 900°C 以上の時間(Y)と硝酸浸漬時間(X)の関係を $Y \leq 0.7X + 75.3$ 、溶融アルカリ塩処理時の溶融アルカリ塩の温度を 440°C 以上 480°C 以下、溶融アルカリ塩処理時の鋼板表面温度が 420°C 以上 450°C 以下、硝酸浸漬時の温度を 55°C 以上 60°C 以上、電解酸洗時に濃度が $100\text{g}/\text{L}$ 以上 $150\text{g}/\text{L}$ 以下の硝酸と $100\text{g}/\text{L}$ 以下の硫酸ナトリウムの混合液を用い、電流密度を $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下とすることにより、表面光沢に優れたステンレス鋼板を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下に、本発明の範囲の限定理由について述べる。

【0011】

酸化性雰囲気での焼鈍の後に、溶融アルカリ塩処理を行い、その後に硝酸浸漬を行うのは、低コストで高効率にスケール除去を実施すると共に材質造り込みを行うためである。すなわち、冷間圧延後のステンレス鋼は加工硬化しており、これを軟質化するために焼鈍が必要である。焼鈍には酸化性雰囲気で行うものと還元性雰囲気で行うものとがあるが、後者に比べ前者は設備費・操業費用共に低コスト化が可能である。酸化性雰囲気での焼鈍では、ステンレス鋼の基本成分であるFeとCrの酸化物が濃縮したスケールが生成する。Cr酸化物は酸類には溶解しにくいいため溶融アルカリ塩に浸漬し除去することが好適である。その後、残存物であるFe酸化物の溶解と下地金属/スケール界面に生じたCr欠乏層の溶解のためには、硝酸浸漬が好適である。以上より、本発明では、冷間圧延後に酸化性雰囲気での焼鈍し、引き続き溶融アルカリ塩処理を行い、更に硝酸浸漬を行うものとした。

【0012】

尚、溶融アルカリ塩の組成は特に限定しないが、NaOHやKOHなどのアルカリおよびアルカリ土類金属の水酸化物を主成分として、これに NaNO_3 や KMnO_4 などの $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ の酸化還元電位よりも貴な平衡電位を有する物質を添加したものが好適である。

【0013】

次いで、 900°C 以上の焼鈍時間と硝酸浸漬時間の限定理由について述べる。硝酸浸漬時間に関しては、焼鈍で生じたスケールがデスケール処理で容易に除去可能で、過度に下地侵食を行わない程度に長いことが好適であるが、焼鈍炉の加熱能力や鋼材の板厚などで通板速度が決定されるため、硝酸槽長からおのずと浸漬時間が決められてしまう。

また、焼鈍時間に関しては、スケール抑制の観点から短いほど好ましいが、材質確保のためにも、極端に短くすることは不可能である。尚、表面の高い光沢と白さを両立させるためには、高温での長時間保定は特に好ましくない。900℃以上の滞留時間が長いと、急速にCr、Mnスピネル酸化物とSiO₂が発達し、溶融アルカリ塩処理した後、硝酸浸漬を行っても残留するため、軽微なスケール残りに起因する黄ばみが生じ、白色度を高めることができなくなる。このため、可能な限り900℃以上の温度域での焼鈍時間を短くし、Mn、Siを酸化させずに硝酸浸漬で除去可能なCr₂O₃のみを生成させる事が好ましい。具体的には、硝酸浸漬時間(X)と900℃以上の温度域での焼鈍時間(Y)の関係を、 $Y \leq 0.7X + 75.3$ にする。

【0014】

10

ところで、ステンレス鋼を酸化性雰囲気中で900℃以上に焼鈍する場合において、焼鈍スケールの成長を促進させるものは、高温域での保定時間だけでなく各温度域での酸素濃度を特に規定する必要がある。したがって、特に高い表面性状を必要とする場合には温度500℃未満で酸素濃度3%未満、500℃以上900℃未満で5%未満、900℃以上で10%未満にすることが好適である。更に、焼鈍後の冷却も5℃/sec以上で急速冷却することで、900℃以上の滞留時間を短くしてやることも望ましい。しかし、焼鈍設備の制約から冷却速度は、20℃/sec以下とする。

【0015】

次に、溶融アルカリ塩処理に関した事項に関して述べる。溶融アルカリ塩にステンレス鋼の酸化スケールを浸漬すると、Crなどの酸化物は酸化溶解され、硝酸浸漬にて除去可能なFe酸化物が残存することになる。しかし、溶融アルカリ塩の温度が低すぎるとMn、Si酸化物は溶解できない。Mn、Si酸化物を溶解するためには、溶融アルカリ塩の温度を440℃以上にする好ましい。しかし、工業生産に使用されている溶融アルカリ塩の最高温度は500℃であり、これ以上高温化すると、溶融アルカリ塩バス本体の耐久性に問題が生じる可能性があるため、480℃以下とすると好ましい。また、ソルト温度が過度に高い場合には、デスケール反応に加え鋼材の溶解が過度に進行し、製品の表面品質を低下させるという問題点もある。そこで、本発明では、溶融アルカリ塩の温度を440℃以上480℃以下とした。

20

【0016】

また、鋼材が溶融アルカリ塩に浸漬される際の板温も、高いほどスケール改質が促進されることから、420℃以上にする好適である。しかし、溶融アルカリ塩バス本体のロールなど鋼材と接する設備の耐久性に問題が生じる可能性があるため、450℃以下とする必要がある。

30

【0017】

次に、硝酸浸漬に関する事項について述べる。硝酸浸漬では、溶融アルカリ塩処理により生じたFe酸化物を溶解除去することが目的である。酸液の濃度および温度が高いほどFe酸化物の除去が容易に行われる。この際、酸洗デスケールにおいて、過度に下地侵食を行うと、光沢度が低下し好ましくない。しかし、光沢を高めようとデスケールを弱めると軽微なスケール残りに起因する黄ばみが生じ、白色度を高めることができなくなる。また、高い光沢と白さを両立するためには、粒内は平坦で粒界のみが酸で侵食された表面形態とする必要がある。下地侵食を行うことなく軽微なスケール残りに起因する黄ばみを防止するためには、濃度が30g/L以上50g/L以下の硝酸と80g/L以上120g/L以下の硝酸を使用し、酸液の温度を55℃以上60℃以上にする望ましい。

40

【0018】

次に、溶融アルカリ塩処理と硝酸浸漬の間に行う電解酸洗に関する事項について述べる。ところで、焼鈍材を溶融アルカリ塩処理した後に、硝酸浸漬のみでデスケールを実施する場合、硝酸が過度にステンレス鋼母地を侵食し表面性状を低下させることがある。これを防止し高い光沢と白色度を両立させる際には、硝酸浸漬の前に予備デスケールとして電解処理を実施し、硝酸浸漬時間の短縮や温度・濃度低減などを行うことが望ま

50

しい。その際の電解液としては、硝酸、リン酸、硫酸、中性塩水溶液など種々の物が適用可能であるが、望ましくは硝酸と硫酸ナトリウムの混合液が好適である。その際、硝酸濃度は 100 g/L 以上とすることが望ましい。これは硝酸濃度が低いと、鋼材の自己不働態化作用が失われ金属素地の溶解が起こり光沢が低下するためである。また、硝酸濃度を 150 g/L 超にすると設備に腐食が発生するため、硝酸濃度は 100 g/L から 150 g/L にする必要がある。硫酸ナトリウムは電解処理時に触媒作用的に働き、スケールのみの溶解を促進する効果を有する。溶解限である 100 g/L 程度まで添加しても構わないが、コストと製品特性とのバランスを考慮すると $15\sim 25\text{ g/L}$ の添加が最適である。また、電解電流密度であるが、電流値が低いとスケール溶解効果が弱く表面性状向上効果を期待できない。硝酸への浸漬時間を短縮し、表面性状向上効果を得るには、 20 mA/cm^2 以上の電解電流が不可欠である。電流は大きくても問題がないため上限は規定しないが、電流効率の点から概ね 100 mA/cm^2 以下が好適である。過度の電流は水の電気分解に電流を消費するのみで、スケール溶解速度は電流増加に見合うほど向上しないためである。

【実施例】

【0019】

以下、下記の実施例1～8に基づいて本発明を詳細に説明する。

【0020】

表1に示す化学組成が異なるステンレス鋼を真空溶解にて製造し、 2.0 mm 厚さまで冷間圧延—焼鈍処理—溶融アルカリ塩処理—硝酸浸漬の工程を用いて焼鈍とスケール除去を行った。尚、実施例7、8では硝酸浸漬前に電解酸洗を施した。焼鈍は実施例2を除いて焼鈍条件を模擬した $18\text{ vol}\% \text{O}_2 + 11\text{ vol}\% \text{H}_2\text{O} + 12\text{ vol}\% \text{CO}_2 + \text{残部 N}_2$ の雰囲気内で赤外線加熱方式で加熱した。熱処理温度は 1080°C とし、 900°C 以上の滞留時間は実施例1を除いて 120 sec とした。 1080°C から 500°C 以下までの鋼板の冷却速度は、実施例3を除いて 5°C/sec とした。溶融アルカリ塩処理には $30\text{ wt}\% \text{NaNO}_3 + 2.5\% \text{KOH} + 2.5\% \text{NaCl} + \text{残部 NaOH}$ という混合塩を使用し、浸漬した後、水冷・乾燥した。硝酸浸漬は実施例5を除いて 30 g/L の硝酸と 80 g/L の硝酸を使用し、浸漬した後、水冷・乾燥した。そして、鋼板の表面品質は、光沢度と白色度の機器測定で評価した。

【0021】

光沢度は、JIS Z 8741に基づく鏡面光沢度 $Gs45^\circ$ で、鋼板の白色度 b^* はJIS Z 8715に基づいて計測した。表面品質としては、 b^* 値がゼロに近いほど優れている。これに加え、 $Gs45^\circ$ が 240 以上 310 以下であるものは、特に極めて良好と判断した。

【0022】

【表1】

mass %													
No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Ti	Al	N	O
A	0.052	0.51	0.78	0.033	0.0070	8.20	18.13	0.17	0.24	0.010	0.007	0.0290	0.0050
B	0.056	0.47	1.46	0.027	0.0036	9.09	18.19	0.19	0.85	0.002	0.004	0.0216	0.0031

【0023】

（実施例1）

表2に示すように、 900°C 以上の滞留時間、溶融アルカリ塩処理時間、硝酸浸漬時間を変化させて処理を行った。

【0024】

10

20

30

40

【表 2】

番号	焼鈍		冷却	溶融アルカリ塩処理		電解酸洗		硝酸酸浸漬		浸漬時間	光沢度	白色度	表面光沢度			
	焼鈍温度 [°C]	焼鈍時間 [sec]		酸素濃度 (vol%) 500°C 未満	酸素濃度 (vol%) 500°C ~ 900°C 以上	冷却速度 [°C/sec]	処理温度 [°C]	溶融時の温度 [°C]	浴温度 [°C]					HNO ₃ 濃度 [g/l]	Na ₂ SO ₄ 濃度 [g/l]	温度 [°C]
A-1	1,080	140	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	43.0	—	2.6	×
A-2	1,080	133	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	75.1	—	3.1	×
A-3	1,080	152	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	63.0	—	3.6	×
A-4	1,080	170	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	55.3	—	3.0	×
A-5	1,080	190	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	70.4	—	3.3	×
A-6	1,080	93	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	32.3	—	2.0	△
A-7	1,080	105	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	25.2	—	2.1	△
A-8	1,080	115	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	53.8	—	2.4	×
A-9	1,080	120	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	33.7	—	2.5	×
A-10	1,080	125	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	64.5	—	2.6	×
A-11	1,080	130	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	42.1	—	2.7	×
A-12	1,080	125	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	26.0	—	2.9	×
A-13	1,080	105	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	44.0	—	2.1	△
A-14	1,080	106	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	36.0	—	1.9	△
A-15	1,080	183	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	82.0	—	2.0	△
A-16	1,080	90	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	43.0	—	1.5	○
A-17	1,080	110	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	55.3	—	1.6	○
A-18	1,080	125	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	70.4	—	1.7	○
A-19	1,080	70	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	25.2	—	1.1	○
A-20	1,080	90	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	33.7	—	1.2	○
A-21	1,080	105	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	42.1	—	1.5	○
A-22	1,080	58	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	44.0	—	0.7	◎
A-23	1,080	63	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	75.0	—	0.7	◎
A-24	1,080	65	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	54.0	—	0.9	◎
A-25	1,080	71	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	79.0	—	0.8	◎
A-26	1,080	82	18	5	390	440	10.0	—	—	30	80	50	64.0	—	1.1	○
A-27	1,080	120	0.5	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	33.7	—	1.1	○
A-28	1,080	110	1.5	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	55.3	—	1.5	○
A-29	1,080	120	3.0	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	70.4	—	1.7	○
A-30	1,080	130	5.0	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	82.0	—	1.9	△
A-31	1,080	140	7.5	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	94.0	—	2.0	△
A-32	1,080	150	10.0	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	106.0	—	1.4	○
A-33	1,080	160	12.5	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	118.0	—	1.5	○
A-34	1,080	170	15.0	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	130.0	—	1.6	○
A-35	1,080	180	17.5	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	142.0	—	1.8	△
A-36	1,080	190	20.0	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	154.0	—	2.0	△
A-37	1,080	200	22.5	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	166.0	—	1.9	△
A-38	1,080	210	25.0	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	178.0	—	1.8	△
A-39	1,080	220	27.5	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	190.0	—	1.2	○
A-40	1,080	230	30.0	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	202.0	—	1.5	○
A-41	1,080	240	32.5	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	214.0	—	1.3	○
A-42	1,080	250	35.0	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	226.0	—	2.1	△
A-43	1,080	260	37.5	3.0	7.5	390	12.7	—	—	30	80	50	238.0	—	2.3	△

10

20

30

40

【0025】

図1に硝酸酸浸漬時間と900°C以上の滞留時間を変化させた時の、処理条件とb*値との関係を整理した。図中の印は、「×」はb*値が2.4以上、「△」は、2.4未満1.7越、「○」は1.7以下1.0越、「◎」は1.0以下であることを示している。

【0026】

「○」と「◎」が本発明の範囲であり、「×」と「△」は比較例である。この図より、

50

900℃以上の滞留時間 (sec) を Y 、硝酸浸漬時間 (sec) を X とした時、 $Y \leq 0.7X + 75.3$ の関係をみたすことで良好な表面品質の鋼板を得ることができることが分かる。さらに、必要に応じては $Y \leq 0.7X + 31.0$ の関係を満たすことでより優れた表面品質の鋼材を得ることができる。

【0027】

(実施例2)

表2に示すように900℃以上の滞留時間を120secとし、500℃未満、500℃以上900℃未満、900℃以上の時の酸素濃度を变化させて処理を行った。

【0028】

図2に各温度域での酸素濃度と表面評価の関係を示す。この図より、各温度域での酸素濃度を500℃未満で3%未満、500℃以上900℃未満で5%未満、900℃以上で5%以上10%未満を満たすことで、良好な表面品質の鋼板を得ることができることが分かる。

【0029】

(実施例3)

表3に示すように900℃以上の滞留時間を120secとし、500℃以下に冷却するまでの冷却速度を变化させて処理を行った。

【0030】

【表 3】

番号	焼鈍 温度 [°C]	焼鈍 ≥900°Cの 滞留時間 [sec]	焼鈍		冷却 速度 [°C/sec]	溶融アルカリ塩処理 処理温度 [°C]	溶融アルカリ塩処理 板温度 [°C]	電解酸洗			硝酸浸漬			光沢度 [Gs45]	白色 度 [b*]	表面 光沢 評点
			500°C 未満	500°C ~ 900°C 以上				HNO ₃ 濃度 [g/l]	Na ₂ SO ₄ 濃度 [g/l]	温度 [°C]	電流 密度 [mA/cm ²]	HF 濃度 [g/l]	HNO ₃ 濃度 [g/l]	温度 [°C]	浸漬 時間 [sec]	
A-44	1,080	120		18	1	390	440	12.7	—	—	—	30	80	50	33.7	x
A-45	"	"		"	2	"	"	"	—	—	—	"	"	"	"	x
A-46	"	"		"	3	"	"	"	—	—	—	"	"	"	"	△
A-47	"	"		"	4	"	"	"	—	—	—	"	"	"	"	△
A-48	"	"		"	5	"	"	"	—	—	—	"	"	"	"	△
A-49	"	"		"	7	"	"	"	—	—	—	"	"	"	"	○
A-50	"	"		"	10	"	"	"	—	—	—	"	"	"	"	○
A-51	"	"		"	15	"	"	"	—	—	—	"	"	"	"	◎
A-52	"	"		"	5	420	400	10.0	—	—	—	"	"	"	"	◎
A-53	"	"		"	"	"	410	"	—	—	—	"	"	"	"	x
A-54	"	"		"	"	"	420	"	—	—	—	"	"	"	"	x
A-55	"	"		"	"	"	430	"	—	—	—	"	"	"	"	△
A-56	"	"		"	"	"	440	"	—	—	—	"	"	"	"	○
A-57	"	"		"	"	"	450	"	—	—	—	"	"	"	"	○
A-58	"	"		"	"	"	460	"	—	—	—	"	"	"	"	○
A-59	"	"		"	"	"	470	"	—	—	—	"	"	"	"	◎
A-60	"	"		"	"	"	480	"	—	—	—	"	"	"	"	◎
A-61	"	"		"	"	"	490	"	—	—	—	"	"	"	"	○
A-62	"	"		"	"	"	500	"	—	—	—	"	"	"	"	○
A-63	"	"		"	"	400	450	"	—	—	—	"	"	"	"	△
A-64	"	"		"	"	410	"	"	—	—	—	"	"	"	"	△
A-65	"	"		"	"	420	"	"	—	—	—	"	"	"	"	○
A-66	"	"		"	"	430	"	"	—	—	—	"	"	"	"	○
A-67	"	"		"	"	440	"	"	—	—	—	"	"	"	"	◎
A-68	"	"		"	"	450	"	"	—	—	—	"	"	"	"	◎
A-69	"	"		"	"	460	"	"	—	—	—	"	"	"	"	◎
A-70	"	"		"	"	470	"	"	—	—	—	"	"	"	"	○
A-71	"	"		"	"	480	"	"	—	—	—	"	"	"	"	○
A-72	"	"		"	"	490	"	"	—	—	—	"	"	"	"	○
A-73	"	"		"	"	500	"	"	—	—	—	"	"	"	"	○

図 3 に 1 0 8 0 ℃ から 5 0 0 ℃ 以下に冷却するまでの冷却速度と白色度 (b*) の関係を示す。この図より、冷却速度を 5 ℃ / s e c 以上を満たすことで、良好な表面品質の鋼板を得ることができることが分かる。さらに、必要に応じては冷却速度を 1 0 ℃ / s e c 以上を満たすことでより優れた表面品質の鋼材を得ることができる。

【 0 0 3 2 】

(実施例 4)

表 3 に示すように 9 0 0 ℃ 以上の滞留時間を 1 2 0 s e c とし、熔融アルカリ塩処理時の鋼板の温度と浴温度を変化させて処理を行った。

【 0 0 3 3 】

図 4 に熔融アルカリ塩処理時の浴温度と白色度の関係を、図 5 には熔融アルカリ塩処理時の鋼板の温度と白色度の関係を示す。この図より、浴温度が 4 4 0 ℃ 以上、鋼板の温度 4 2 0 ℃ 以上を満たすことで、白色度 (b*) が 1 . 7 以下となる良好な表面品質の鋼板を得ることができることが分かる。さらに表 2 に示すように、この範囲では G s 4 5 ° についても、特に極めて良好と判断できる。

【 0 0 3 4 】

(実施例 5)

表 4 に示すように 9 0 0 ℃ 以上の滞留時間を 1 2 0 s e c とし、弗酸濃度を変化させて処理を行った。硝酸濃度は 8 0 g / L とし、硝弗酸の温度は 5 0 ℃ とした。

【 0 0 3 5 】

【表 4】

番号	焼鈍			冷却		溶融アルカリ塩処理		電解酸洗			硝酸酸浸漬			光沢度 [Gs45]	白色 度 [b*]	表面 光沢 評点	
	焼鈍 温度 [°C]	≥900°Cの 滞留時間 [sec]	酸素濃度 (vol%) 500°C 500 ~ 900°C 未満 900°C 以上	冷却 速度 [°C/sec]	処理時 板温度 [°C]	溶 温度 [°C]	処理 時間 [sec]	HNO ₃ 濃度 [g/l]	Na ₂ SO ₄ 濃度 [g/l]	温度 [°C]	電流 密度 [mA/cm2]	HF 濃度 [g/l]	HNO ₃ 濃度 [g/l]				温度 [°C]
実施例 5																	
A-74	1,080	120	18	5	400	450	10.0	—	—	—	—	10	80	50	33.7	—	△
A-75	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	15	"	"	"	—	△
A-76	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	20	"	"	"	—	△
A-77	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	30	"	"	"	—	△
A-78	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	40	"	"	"	—	△
A-79	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	50	"	"	"	—	△
A-80	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	60	"	"	"	—	△
B-1	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	10	"	"	"	—	×
B-2	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	15	"	"	"	—	×
B-3	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	20	"	"	"	—	×
B-4	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	30	"	"	"	—	△
B-5	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	40	"	"	"	—	△
B-6	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	50	"	"	"	—	△
B-7	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	60	"	"	"	—	△
実施例 6																	
B-8	"	"	"	"	430	"	"	—	—	—	—	30	"	"	"	—	△
B-9	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	51	"	—	△
B-10	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	52	"	—	△
B-11	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	53	"	—	△
B-12	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	54	"	—	△
B-13	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	55	"	—	○
B-14	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	56	"	—	○
B-15	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	57	"	—	○
B-16	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	58	"	—	○
B-17	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	59	"	—	○
B-18	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	"	"	60	"	—	○

図 6 に硝酸浸漬時の硝酸濃度と白色度の関係を示す。この図より、鋼 A は請求項 1 を満たしていれば硝酸濃度に関係なく白色度 (b*) で Δ (2.4 未満 1.7 越) になる。しかし、鋼 B は硝酸濃度 30 g/L 以上を満たすことで、白色度 (b*) で Δ を得ることができることが分かる。

【0037】

(実施例 6)

表 4 に示すように 900℃ 以上の滞留時間を 120 sec、硝酸浸漬時間を 33.7 sec とし、硝酸の温度を変化させて処理を行った。硝酸濃度は 30 g/L とし、硝酸濃度は 80 g/L とした。また、試験片は表 1 の鋼 B (Mn 量: 1.46 mass%) とした。

【0038】

図 7 に硝酸浸漬時の硝酸の温度と白色度の関係を示す。この図より、硝酸温度 5℃ 以上を満たすことで、良好な表面品質の鋼板を得ることができることが分かる。

【0039】

(実施例 7)

表 1 の鋼 B (Mn 量: 1.46 mass%) について、表 5 に示すように電解酸洗の条件を変化させて処理を行った。電解酸洗時間は、SUS304 鋼を対極として、試験片を 8 sec 間カソード電解を施した後、自然浸漬電位に 4 sec 間保持し、その後直ちに 8 sec 間アノード電解を実施した。カソードとアノード電解時の電流密度は、共に 20 mA/cm² とした。表 5 に示すように電解酸洗処理を施すことで、良好な表面品質の鋼板

【0040】

【表 5】

番号	工程	評価	備考
B-19	焼鈍→ソルト→硝酸	○	本発明例
B-20	焼鈍→ソルト→硝酸電解(1)→硝酸	◎	好ましい 本発明例
B-21	焼鈍→ソルト→硝酸電解(2)→硝酸	◎	
B-22	焼鈍→ソルト→硫酸電解(3)→硝酸	◎	
B-23	焼鈍→ソルト→硝酸/硫酸ナトリウム電解(4)→硝酸	◎	

電解条件 硝酸電解(1)※ 硝酸濃度 100g/L、50℃

硝酸電解(2)※ 硝酸濃度 150g/L、55℃

硝酸電解(3)※ 硫酸濃度 100g/L、50℃

硝酸/硫酸ナトリウム電解(4)※ 硝酸濃度 100g/L、硫酸ナトリウム濃度 100g/L、50℃

※ 上表中の硝酸電解(1)～(3)、硝酸/硫酸ナトリウム電解(4)の電解条件

【0041】

(実施例 8)

表 1 の鋼 B (Mn 量: 1.46 mass%) について、表 6 に示すように、硫酸ナトリウムの濃度を変化させて処理を行った。硝酸濃度は 100 g/L、温度を 50℃ とし、電解電流密度は 20 mA/cm² とした。

【0042】

10

20

30

40

【表 6】

番号	焼鈍		冷却 速度 [°C/sec]	溶融アルカリ塩処理		電解酸洗			硝酸浸漬			光沢度 [Gs45]	白色 度 [b*]	表面 光沢 評点			
	焼鈍 温度 [°C]	≥900°Cの 滞留時間 [sec]		酸素濃度(vol%) 500°C 500 ~ 900°C 未満 900°C 以上	処理時 の 板温度 [°C]	溶 浴 温度 [°C]	処理 時間 [sec]	HNO ₃ 濃度 [g/l]	Na ₂ SO ₄ 濃度 [g/l]	温度 [°C]	電流 密度 [mA/cm2]				HF 濃度 [g/l]	HNO ₃ 濃度 [g/l]	温度 [°C]
B-24	1,080	120	5	430	450	10.0	100	0	50	20	30	80	55	64.5	219	1.0	◎
B-25	"	"	"	"	"	"	"	1	"	"	"	"	"	"	244	0.9	◎
B-26	"	"	"	"	"	"	"	5	"	"	"	"	"	"	258	0.9	◎
B-27	"	"	"	"	"	"	"	10	"	"	"	"	"	"	266	0.9	◎
B-28	"	"	"	"	"	"	"	20	"	"	"	"	"	"	279	0.9	◎
B-29	"	"	"	"	"	"	"	40	"	"	"	"	"	"	281	0.8	◎
B-30	"	"	"	"	"	"	"	60	"	"	"	"	"	"	288	0.7	◎
B-31	"	"	"	"	"	"	"	80	"	"	"	"	"	"	294	0.8	◎
B-32	"	"	"	"	"	"	"	100	"	"	"	"	"	"	301	0.7	◎
B-33	"	"	"	"	"	"	"	120	"	"	"	"	"	"	310	1.0	◎

実施例 8

実施例 8

10

20

30

40

図 8 に電解酸洗処理時の硫酸ナトリウムの濃度と白色度の関係を示す。この図より、硫酸ナトリウム濃度が 1 g/L 以上を満たすことで、良好な表面品質の鋼板を得ることが分かる。さらに表 6 から、この範囲では G s 4 5 ° についても、特に極めて良好と判断できる。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図 1】 硝酸浸漬時間と 900℃ 以上の滞留時間による、茶濁模様の評価結果を示す図である。

【図 2】 各焼鈍温度域での酸素濃度と茶濁模様の評価結果を示す図である。

【図 3】 1080℃ から 500℃ 以下に冷却するまでの冷却速度と白色度との関係を示す図である。 10

【図 4】 溶融アルカリ塩処理時の浴温度と白色度との関係を示す図である。

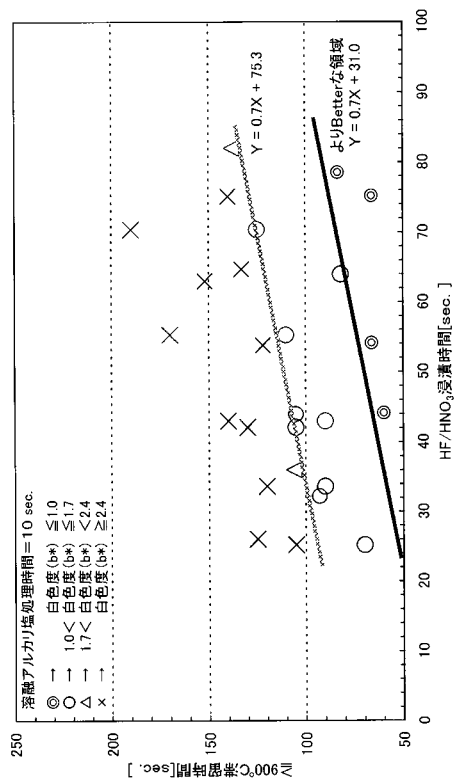
【図 5】 溶融アルカリ塩処理時の鋼板の温度と白色度との関係を示す図である。

【図 6】 硝酸浸漬時の硝酸濃度と白色度との関係を示す図である。

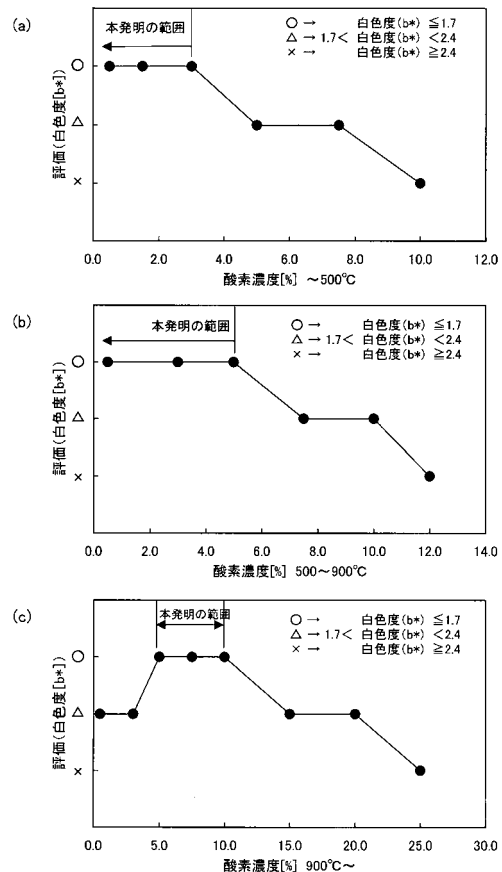
【図 7】 硝酸浸漬時の硝酸の温度と白色度の関係を示す図である。

【図 8】 電解酸洗処理時の硫酸ナトリウムの濃度と白色度の関係を示す図である。

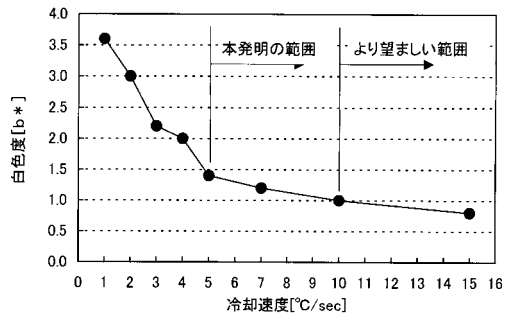
【図 1】



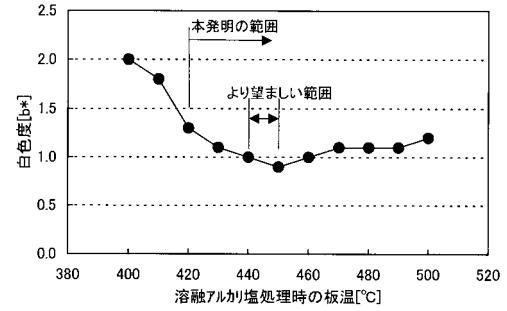
【図 2】



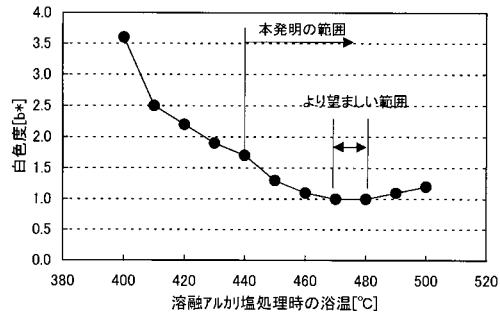
【図 3】



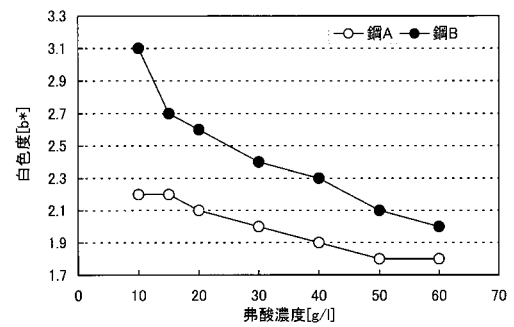
【図 5】



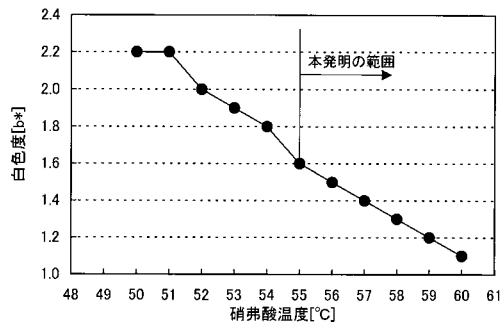
【図 4】



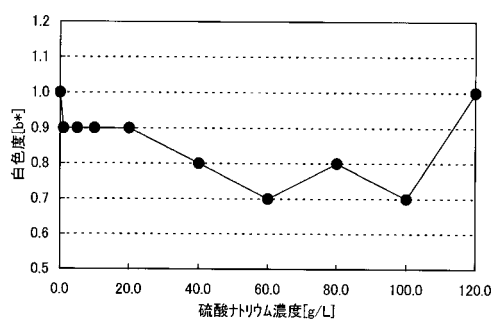
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 藤井 孝樹
東京都中央区日本橋本石町三丁目2番2号 新日鐵住金ステンレス株式会社内
- (72)発明者 小塚 淳一
東京都中央区日本橋本石町三丁目2番2号 新日鐵住金ステンレス株式会社内
- (72)発明者 武藤 泉
東京都中央区日本橋本石町三丁目2番2号 新日鐵住金ステンレス株式会社内
- (72)発明者 濱田 純一
東京都中央区日本橋本石町三丁目2番2号 新日鐵住金ステンレス株式会社内
- Fターム(参考) 4K037 EA01 EA05 EA12 EA13 EA15 EA17 EA18 EA21 EA22 EA23
EA25 EA27 EA31 FH01 FJ02 FJ06 FJ07 FK02 FK03 GA08
HA05
4K053 PA04 PA12 QA01 RA06 RA16 RA17 RA22 RA23 RA25 RA26
TA04 TA14 TA15 TA16 TA18 YA01 YA02 ZA10