(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0141805
(43) 공개일자 2024년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 5/14 (2006.01) *C25D 3/06* (2006.01)
C25D 5/36 (2006.01) *C25D 5/48* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 5/14 (2022.05)
C25D 3/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7028593
(22) 출원일자(국제) 2023년02월20일
심사청구일자 2024년08월26일
(85) 번역문제출일자 2024년08월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/006070
(87) 국제공개번호 WO 2023/195252
국제공개일자 2023년10월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-064802 2022년04월08일 일본(JP)

(71) 출원인
제이에프이 스틸 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방 3고
(72) 발명자
우에노 다카시
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방 3고 제이에프이 스틸 가부시키가이샤 지테키자이산부 나이
나카가와 유스케
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방 3고 제이에프이 스틸 가부시키가이샤 지테키자이산부 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **표면 처리 강판 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

6 가 크롬을 사용하지 않고 제조할 수 있으며, 또한 우수한 BPA 프리 도료와의 밀착성과 BPA 프리 도장 내식성을 겸비한 표면 처리 강판을 제공한다. 강판의 적어도 일방의 면에, 금속 Cr 층과, 상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖고, 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하이고, 표면에 흡착된 K, Na, Mg 및 Ca 의, Cr 에 대한 원자 비율의 합계가, 5.0 % 이하인, 표면 처리 강판.

(52) CPC특허분류
C25D 5/36 (2013.01)
C25D 5/48 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

강판과,

상기 강판의 적어도 일방의 표면 상에 배치된 금속 Cr 층과,

상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖고,

에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하이고,

표면에 흡착된 K, Na, Mg 및 Ca 의, Cr 에 대한 원자 비율의 합계가, 5.0 % 이하인, 표면 처리 강판.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 Cr 층은, 상기 강판의 표면에 직접 배치되어 있으며,

상기 금속 Cr 층은, Cr 부착량이 상기 강판의 편면당 40.0 mg/m^2 이상 500.0 mg/m^2 이하인, 표면 처리 강판.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Fe 의, Cr 에 대한 원자 비율이, 15 % 이하인, 표면 처리 강판.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 강판의 적어도 일방의 면에, 상기 금속 Cr 층의 아래에 배치된 Sn 층을 추가로 갖는, 표면 처리 강판.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 Sn 층은, Sn 부착량이 상기 강판의 편면당 2.0 mg/m^2 이상 20.0 g/m^2 이하이고, 상기 금속 Cr 층은, Cr 부착량이 상기 강판의 편면당 2.0 mg/m^2 이상 500.0 mg/m^2 이하이고, 상기 Sn 부착량과 Cr 부착량의 합계가 강판 편면당 40.0 mg/m^2 이상인, 표면 처리 강판.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Sn 의, Cr 에 대한 원자 비율이, 100 % 이하인, 표면 처리 강판.

청구항 7

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 강판의 적어도 일방의 면에, 상기 Sn 층의 아래에 배치된 Ni 함유층을 추가로 갖는, 표면 처리 강판.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 Ni 함유층은, Ni 부착량이 상기 강판의 편면당 2.0 mg/m^2 이상 2000 mg/m^2 이하인, 표면 처리 강판.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 강판의 적어도 일방의 면에, 상기 금속 Cr 층의 아래에 배치된 Ni 함유층을 추가로 갖는, 표면 처리 강판.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 Ni 함유층은, Ni 부착량이 상기 강판의 편면당 2.0 mg/m^2 이상 2000.0 mg/m^2 이하이고, 상기 금속 Cr 층은, Cr 부착량이 상기 강판의 편면당 2.0 mg/m^2 이상 500.0 mg/m^2 이하이고, 상기 Ni 부착량과 상기 Cr 부착량의 합계가 강판 편면당 40.0 mg/m^2 이상인, 표면 처리 강판.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Ni 의, Cr 에 대한 원자 비율이, 100 % 이하인, 표면 처리 강판.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화 Cr 층은, Cr 부착량이 상기 강판의 편면당 0.1 mg/m^2 이상 15.0 mg/m^2 이하인, 표면 처리 강판.

청구항 13

강판과, 상기 강판의 적어도 일방의 표면 상에 배치된 금속 Cr 층과, 상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖는 표면 처리 강판의 제조 방법으로서,

3 가 크롬 이온을 함유하는 전해액을 조제하는 전해액 조제 공정과,

강판을 상기 전해액 중에서 음극 전해 처리하는 음극 전해 처리 공정과,

상기 음극 전해 처리 후의 강판을 적어도 1.0 초 이상 5.0 초 이하 상기 전해액 중에 무전해로 침지하는 침지 공정과

상기 음극 전해 처리 후의 강판을 적어도 1 회 수세하는 수세 공정을 포함하고,

상기 전해액 조제 공정에서는,

3 가 크롬 이온원, 카르복실산 화합물 및 물을 혼합하고,

pH 를 4.0 ~ 7.0 으로 조정함과 함께, 온도를 40 ~ 70 ℃ 로 조정함으로써 상기 전해액이 조제되고,

상기 수세 공정에서는,

적어도 최후의 수세에 있어서, 전기 전도도 100 μS/m 이하의 물을 사용하는, 표면 처리 강판의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 표면 처리 강판이, 상기 금속 Cr 층의 아래에 배치된 Sn 층을 추가로 갖는, 표면 처리 강판의 제조 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 표면 처리 강판이, 상기 Sn 층의 아래에 배치된 Ni 함유층을 추가로 갖는, 표면 처리 강판의 제조 방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 표면 처리 강판이, 상기 금속 Cr 층의 아래에 배치된 Ni 함유층을 추가로 갖는, 표면 처리 강판의 제조 방

법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 표면 처리 강판에 관한 것으로, 특히 BPA 프리 도료와의 밀착성 및 BPA 프리 도장 내식성이 우수한 표면 처리 강판에 관한 것이다. 본 발명의 표면 처리 강판은, 캔 등의 용기에 바람직하게 사용할 수 있다.

또한, 본 발명은, 상기 표면 처리 강판의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] Sn 도금 강판 (양철), 틴 프리 강판 (TFS) 및 Ni 도금 강판 등의 강판은, 음료 캔, 식품 캔, 페일 캔, 18 리터 캔 등의 각종 금속 캔의 소재로서 널리 사용되어 왔다.

[0003] 이들 강판을 금속 캔의 소재로서 사용하는 경우, 다양한 내용물에 대응하기 위해서, 그 강판의 표면에 에폭시계 도료 등의 유기 수지 피복이 실시된다. 유기 수지 피복을 실시하는 경우, 6 가 Cr 을 포함하는 수용액 중에서 강판을 전해 처리 혹은 침지 처리함으로써 최표면에 형성한 산화 Cr 층이 중요한 역할을 한다. 즉, 상기 산화 Cr 층에 의해 유기 수지 피복층에 대한 우수한 밀착성이 달성되고, 그 결과, 다양한 내용물에 대한 내식성이 담보된다 (특허문헌 1 ~ 5).

[0004] 한편, 에폭시계 도료에 포함되는 BPA (비스페놀 A) 가 인간에게 유해한 영향이 있을 가능성이 시사되어 있는 점에서, BPA 를 함유하지 않는 폴리에스테르계 수지를 사용한 BPA 프리 도료의 개발이 진행되고 있으며 (특허문헌 6, 7), 에폭시계 도료로부터의 치환이 요구되고 있다. 그러나, 지금까지 캔용 강판으로서 사용되어 온 양철, TFS, 및 Ni 도금 강판 등의 강판은, 에폭시계 도료에 대한 밀착성과 비교하여, BPA 프리 도료에 대한 밀착성이 부족한 점에서, 다양한 내용물에 대한 내식성을 충분히 확보할 수 없어, 각종 금속 캔에 대한 BPA 프리 도료의 적용은 진행되고 있지 않다는 현상황에 있다.

[0005] 또한 최근, 환경에 대한 의식의 고조로부터, 세계적으로 6 가 Cr 의 사용이 규제되는 방향으로 나아가고 있다.

그 때문에, 각종 금속 캔에 이용되는 표면 처리 강판의 분야에 있어서도, 6 가 크롬을 사용하지 않는 제조 방법의 확립이 요구되고 있다.

[0006] 6 가 크롬을 사용하지 않고 표면 처리 강판을 형성하는 방법으로는, 예를 들어, 특허문헌 8 에서 제안되어 있는 방법이 알려져 있다. 이 방법에서는, 염기성 황산크롬 등의 3 가 크롬 화합물을 포함하는 전해액 중에서 전해 처리를 실시함으로써 표면 처리층을 형성하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소58-110695호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 소55-134197호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 소57-035699호

(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평11-117085호

(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2007-231394호

(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2013-144753호

(특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2008-050486호

(특허문헌 0008) 일본 공표특허공보 2016-505708호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 특허문헌 8 에서 제안되어 있는 방법에 의하면, 6 가 크롬을 사용하지 않고 표면 처리층을 형성할 수 있다. 그리고, 특허문헌 8 에 의하면, 상기 방법에 의해, 에폭시계 도료와의 밀착성이 우수한 표면 처리 강판을 얻을 수 있다.

[0009] 그러나, 특허문헌 8 에서 제안되어 있는 바와 같은 종래의 방법으로 얻어지는 표면 처리 강판은, 에폭시계 도료에 대한 밀착성은 우수하지만, BPA 프리 도료와의 밀착성이 열등하고, 결과적으로 BPA 프리 도장 내식성이 충분하지 않아, 다양한 내용물에 대한 내식성을 확보한 채, BPA 프리 도료로 치환할 수 없었다.

[0010] 그 때문에, 6 가 크롬을 사용하지 않고 제조할 수 있고, BPA 프리 도료에 대한 우수한 밀착성과, 우수한 BPA 프리 도장 내식성을 겸비한 표면 처리 강판이 요구되고 있다.

[0011] 본 발명은, 상기 실상을 감안하여 이루어진 것으로서, 그 목적은, 6 가 크롬을 사용하지 않고 제조할 수 있고, 또한, BPA 프리 도료와의 밀착성과 BPA 프리 도장 내식성이 우수한 표면 처리 강판을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 검토를 실시한 결과, 다음의 (1) 및 (2) 의 지견을 얻었다.

[0013] (1) 금속 Cr 층과 산화 Cr 층을 갖는 표면 처리 강판에 있어서, 에틸렌글리콜의 접촉각과, 표면에 흡착된 K, Na, Mg 및 Ca 의, Cr 에 대한 원자 비율의 합계를, 각각 특정한 범위로 제어함으로써, BPA 프리 도료와의 밀착성과 BPA 프리 도장 내식성이 우수한 표면 처리 강판을 얻을 수 있다.

[0014] (2) 상기 표면 처리 강판은, 3 가 크롬 이온을 함유하는 특정한 방법으로 조제한 전해액 중에서 음극 전해 처리를 실시하고, 상기 전해액에 소정의 시간 이상 침지한 후, 전기 전도도가 소정의 값 이하인 물을 사용하여 최종 수세를 실시함으로써 제조할 수 있다.

[0015] 본 발명은, 이상의 지견에 기초하여 완성된 것이다. 본 발명의 요지는 다음과 같다.

[0016] 1. 강판과,

[0017] 상기 강판의 적어도 일방의 표면 상에 배치된 금속 Cr 층과,

[0018] 상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖고,

[0019] 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하이고,

[0020] 표면에 흡착된 K, Na, Mg 및 Ca 의, Cr 에 대한 원자 비율의 합계가, 5.0 % 이하

[0021] 2. 상기 금속 Cr 층은, 상기 강판의 표면에 직접 배치되어 있고,

[0022] 상기 금속 Cr 층은, Cr 부착량이 상기 강판의 편면당 40.0 mg/m^2 이상 500.0 mg/m^2 이하인, 상기 1 에 기재된 표면 처리 강판.

[0023] 3. 상기 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Fe 의, Cr 에 대한 원자 비율이, 15 % 이하인, 상기 1 또는 2 에 기재된 표면 처리 강판.

[0024] 4. 상기 강판의 적어도 일방의 면에, 상기 금속 Cr 층의 아래에 배치된 Sn 층을 추가로 갖는, 상기 1 에 기재된 표면 처리 강판.

[0025] 5. 상기 Sn 층은, Sn 부착량이 상기 강판의 편면당 2.0 mg/m^2 이상 20.0 g/m^2 이하이고, 상기 금속 Cr 층은, Cr 부착량이 상기 강판의 편면당 2.0 mg/m^2 이상 500.0 mg/m^2 이하이고, 상기 Sn 부착량과 Cr 부착량의 합계가 강판 편면당 40.0 mg/m^2 이상인, 상기 4 에 기재된 표면 처리 강판.

[0026] 6. 상기 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Sn 의, Cr 에 대한 원자 비율이, 100 % 이하인, 상기 4 또는 5 에 기재된 표면 처리 강판.

[0027] 7. 상기 강판의 적어도 일방의 면에, 상기 Sn 층의 아래에 배치된 Ni 함유층을 추가로 갖는, 상기 4 ~ 6 중 어

느 한 항에 기재된 표면 처리 강판.

[0028] 8. 상기 Ni 함유층은, Ni 부착량이 상기 강판의 편면당 2.0 mg/m^2 이상 2000 mg/m^2 이하인, 상기 7 에 기재된 표면 처리 강판.

[0029] 9. 상기 강판의 적어도 일방의 면에, 상기 금속 Cr 층의 아래에 배치된 Ni 함유층을 추가로 갖는, 상기 1 에 기재된 표면 처리 강판.

[0030] 10. 상기 Ni 함유층은, Ni 부착량이 상기 강판의 편면당 2.0 mg/m^2 이상 2000.0 mg/m^2 이하이고, 상기 금속 Cr 층은, Cr 부착량이 상기 강판의 편면당 2.0 mg/m^2 이상 500.0 mg/m^2 이하이고, 상기 Ni 부착량과 상기 Cr 부착량의 합계가 강판 편면당 40.0 mg/m^2 이상인, 상기 9 에 기재된 표면 처리 강판.

[0031] 11. 상기 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Ni 의, Cr 에 대한 원자 비율이, 100 % 이하인, 상기 9 또는 10 에 기재된 표면 처리 강판.

[0032] 12. 상기 산화 Cr 층은, Cr 부착량이 상기 강판의 편면당 0.1 mg/m^2 이상 15.0 mg/m^2 이하인, 상기 1 ~ 11 중 어느 한 항에 기재된 표면 처리 강판.

[0033] 13. 강판과, 상기 강판의 적어도 일방의 표면 상에 배치된 금속 Cr 층과, 상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖는 표면 처리 강판의 제조 방법으로서,

[0034] 3 가 크롬 이온을 함유하는 전해액을 조제하는 전해액 조제 공정과,

[0035] 강판을 상기 전해액 중에서 음극 전해 처리하는 음극 전해 처리 공정과,

[0036] 상기 음극 전해 처리 후의 강판을 적어도 1.0 초 이상 5.0 초 이하 상기 전해액 중에 무전해로 침지하는 침지 공정과

[0037] 상기 음극 전해 처리 후의 강판을 적어도 1 회 수세하는 수세 공정을 포함하고,

[0038] 상기 전해액 조제 공정에서는,

[0039] 3 가 크롬 이온원, 카르복실산 화합물 및 물을 혼합하고,

[0040] pH 를 4.0 ~ 7.0 으로 조정함과 함께, 온도를 40 ~ 70 ℃ 로 조정함으로써 상기 전해액이 조제되고,

[0041] 상기 수세 공정에서는,

[0042] 적어도 최후의 수세에 있어서, 전기 전도도 100 μS/m 이하의 물을 사용하는, 표면 처리 강판의 제조 방법.

[0043] 14. 상기 표면 처리 강판이, 상기 금속 Cr 층의 아래에 배치된 Sn 층을 추가로 갖는, 상기 13 에 기재된 표면 처리 강판의 제조 방법.

[0044] 15. 상기 표면 처리 강판이, 상기 Sn 층의 아래에 배치된 Ni 함유층을 추가로 갖는, 상기 14 에 기재된 표면 처리 강판의 제조 방법.

[0045] 16. 상기 표면 처리 강판이, 상기 금속 Cr 층의 아래에 배치된 Ni 함유층을 추가로 갖는, 상기 13 에 기재된 표면 처리 강판의 제조 방법.

발명의 효과

[0046] 본 발명에 의하면, 6 가 크롬을 사용하지 않고, BPA 프리 도료와의 밀착성과 BPA 프리 도장 내식성이 우수한 표면 처리 강판을 제공할 수 있다. 본 발명의 표면 처리 강판은, 용기 등의 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 본 발명을 실시하는 방법에 대하여 구체적으로 설명한다. 또한, 이하의 설명은, 본 발명의 바람직한 실시형태의 예를 나타내는 것으로서, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다.

[0048] 본 발명의 일 실시형태에 있어서의 표면 처리 강판은, 강판의 적어도 일방의 면에, 금속 Cr 층과, 상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖는 표면 처리 강판이다. 본 발명에 있어서는, 상기 표면 처리 강판의 에틸

렌글리콜의 접촉각이 50° 이하이고, 또한, 표면에 흡착된 K, Na, Mg 및 Ca 의, Cr 에 대한 원자 비율의 합계가, 5.0 % 이하인 것이 중요하다. 이하, 상기 표면 처리 강판의 구성 요건의 각각에 대하여 설명한다.

[0049] [강판]

[0050] 상기 강판으로는, 특별히 한정되지 않으며 임의의 강판을 사용할 수 있다. 상기 강판은, 캔용 강판인 것이 바람직하다. 상기 강판으로는, 예를 들어, 극저 탄소 강판 또는 저탄소 강판을 사용할 수 있다. 상기 강판의 제조 방법에 대해서도 특별히 한정되지 않고, 임의의 방법으로 제조된 강판을 사용할 수 있다. 통상은, 상기 강판으로서 냉연 강판을 사용하면 된다. 상기 냉연 강판은 예를 들어, 열간 압연, 산세, 냉간 압연, 어닐링, 및 조질 압연을 실시하는, 일반적인 제조 공정에 의해 제조할 수 있다.

[0051] 상기 강판의 성분 조성은 특별히 한정되지 않지만, Cr 함유량은 0.10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.08 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 강판의 Cr 함유량을 상기의 범위로 하면, 강판 표면에 과도하게 Cr 이 농화되지 않고, 후술하는 음극 처리 전해 처리 공정에 있어서 금속 Cr 층과 산화 Cr 층의 형성을 저해하지 않고, 치밀한 금속 Cr 층과 산화 Cr 층을 형성할 수 있어, BPA 프리 도장 내식성의 향상에 기여한다. 상기 강판의 Cr 함유량을 상기의 범위로 하면, 상기 강판 상에 상기 금속 Cr 층이 직접 배치되어 있는 경우에는, 최종적으로 얻어지는 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Fe 의 Cr 에 대한 원자 비율을 15 % 이하로 할 수 있고, 상기 금속 Cr 층의 아래에 Sn 층을 갖는 경우에는, 최종적으로 얻어지는 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Sn 의 Cr 에 대한 원자 비율을 100 % 이하로 할 수 있고, 상기 금속 Cr 층의 아래에 Ni 함유층을 갖는 경우에는, 최종적으로 얻어지는 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Ni 의 Cr 에 대한 원자 비율을 100 % 이하로 할 수 있다. 또한, 상기 강판에는, 본 발명의 범위의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Mo, Al, 불가피적 불순물을 함유해도 된다. 그 때, 상기 강판으로는, 예를 들어, ASTM A623M-09 에 규정되는 성분 조성의 강판을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시형태에 있어서는, 질량% 로,

[0053] C : 0.0001 ~ 0.13 %,

[0054] Si : 0 ~ 0.020 %,

[0055] Mn : 0.01 ~ 0.60 %

[0056] P : 0 ~ 0.020 %,

[0057] S : 0 ~ 0.030 %,

[0058] Al : 0 ~ 0.20 %,

[0059] N : 0 ~ 0.040 %,

[0060] Cu : 0 ~ 0.20 %,

[0061] Ni : 0 ~ 0.15 %,

[0062] Cr : 0 ~ 0.10 %,

[0063] Mo : 0 ~ 0.05 %,

[0064] Ti : 0 ~ 0.020 %,

[0065] Nb : 0 ~ 0.020 %,

[0066] B : 0 ~ 0.020 %,

[0067] Ca : 0 ~ 0.020 %,

[0068] Sn : 0 ~ 0.020 %,

[0069] Sb : 0 ~ 0.020 %,

[0070] 및 잔부의 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 성분 조성을 갖는 강판을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 성분 조성 중, Si, P, S, Al, 및 N 은 함유량이 낮을수록 바람직한 성분이며, Cu, Ni, Cr, Mo, Ti, Nb, B, Ca, Sn 및 Sb 는, 임의로 첨가할 수 있는 성분이다.

[0071] 상기 강판의 판두께는 특별히 한정되지 않지만, 0.60 mm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 여기서 「강판」에는 「강대」를 포함하는 것으로 정의한다. 한편, 상기 판두께의 하한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 0.10 mm 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0072] [금속 Cr 층]

[0073] 강판의 적어도 일방의 면에는 금속 Cr 층이 존재한다.

[0074] 상기 금속 Cr 층의 부착량은 특별히 한정되지 않고, 임의의 값으로 할 수 있다. 그러나, 상기 금속 Cr 층의 부착량이 과잉이면, 그 금속 Cr 층 내에서 응집 파괴를 일으켜, BPA 프리 도료와의 밀착성이 열화되는 경우가 있다. 그 때문에, BPA 프리 도료와의 밀착성과 BPA 프리 도장 내식성을 보다 안정적으로 확보한다는 관점에서는, 금속 Cr 층의 상기 강판의 편면당 Cr 부착량을 500.0 mg/m^2 이하로 하는 것이 바람직하고, 450.0 mg/m^2 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0075] 한편, 상기 금속 Cr 층의 부착량의 하한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, BPA 프리 도장 내식성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, 금속 Cr 층의 상기 강판의 편면당 Cr 부착량은 많은 쪽이 바람직하다. 구체적으로는, 금속 Cr 층의 상기 강판의 편면당 Cr 부착량을 2.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 바람직하고, 5.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 강판 상에 상기 금속 Cr 층이 직접 배치되어 있는 경우, 즉 후술하는 Sn 층 및 Ni 함유층 모두 구비하지 않는 경우에는, 금속 Cr 층의 상기 강판의 편면당 Cr 부착량을 40.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 50.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0076] 또한, 금속 Cr 층에 있어서의 Cr 부착량은, 형광 X 선법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는, 우선, 형광 X 선 장치를 이용하여 표면 처리 강판에 있어서의 Cr 량 (전체 Cr 량) 을 측정한다. 이어서, 상기 표면 처리 강판에, 90 ℃ 의 7.5 N-NaOH 중에 10 분간 침지하는 알칼리 처리를 실시한 후, 충분히 수세한다. 그 후, 다시, 형광 X 선 장치를 이용하여 Cr 량 (알칼리 처리 후 Cr 량) 을 측정한다. 또한, 금속 Cr 층과 산화 Cr 층을 박리한 후의 강판에 대하여, 형광 X 선 장치를 이용하여, Cr 량 (원판 Cr 량) 을 측정한다. 금속 Cr 층과 산화 Cr 층의 박리에는, 예를 들어 시판되고 있는 염산계 등의 크롬 도금 박리제를 사용할 수 있다.
알칼리 처리 후 Cr 량으로부터 원판 Cr 량을 뺀 값을, 금속 Cr 층의 상기 강판의 편면당 Cr 부착량으로 한다. 한편, 상기 전체 Cr 량은, 후술하는 산화 Cr 층으로서의 Cr 부착량의 산출에 이용한다.

[0077] 상기 금속 Cr 층을 구성하는 금속 Cr 은, 비정질 Cr 이어도 되고, 결정성 Cr 이어도 된다. 즉, 상기 금속 Cr 층은, 비정질 Cr 및 결정성 Cr 의 일방 또는 양방을 함유할 수 있다. 후술하는 방법으로 제조되는 금속 Cr 층은, 일반적으로는 비정질 Cr 을 함유하고 있고, 또한 결정성 Cr 을 함유하고 있는 경우도 있다. 금속 Cr 층의 형성 메커니즘은 분명하지 않지만, 비정질 Cr 이 형성될 때에 부분적으로 결정화가 진행됨으로써, 비정질과 결정상의 양자를 포함하는 금속 Cr 층이 된다고 생각된다.

[0078] [산화 Cr 층]

[0079] 상기 금속 Cr 층 상에는 산화 Cr 층이 존재한다. 상기 산화 Cr 층의 부착량은 특별히 한정되지 않고, 임의의 값으로 할 수 있다. 그러나, BPA 프리 도장 내식성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, 산화 Cr 층의 부착량을, 강판의 편면당 Cr 부착량으로 0.1 mg/m^2 이상으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 상기 산화 Cr 층의 부착량의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 상기 산화 Cr 층의 부착량이 과잉이면, 산화 Cr 층 내에서 응집 파괴를 일으켜, BPA 프리 도료와의 밀착성이 열화되는 경우가 있다. 그 때문에, BPA 프리 도료와의 밀착성을 향상시키고, BPA 프리 도장 내식성을 보다 안정적으로 확보한다는 관점에서는, 15.0 mg/m^2 이하인 것이 바람직하다. 또한, 산화 Cr 층에 있어서의 Cr 부착량은, 형광 X 선법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는, 전술한 형광 X 선 장치를 이용하여 측정한 전체 Cr 량으로부터 알칼리 처리 후 Cr 량을 뺌으로써, 산화 Cr 층에 있어서의 Cr 부착량을 구할 수 있다.

[0080] 상기 금속 Cr 층 및 산화 Cr 층의 일방 또는 양방에는, C 가 함유되어 있어도 된다. 그러나, 금속 Cr 층 및 산화 Cr 층 중에 C 를 과잉으로 함유하면, 용접을 실시할 때에 용접 열영향부가 경화되어, 균열을 일으키는 경우가 있다. 그 때문에, 금속 Cr 층 중의 C 함유량은, Cr 에 대한 원자 비율로서, 50 % 이하인 것이 바람직하고, 45 % 이하인 것이 보다 바람직하다. 동일하게, 산화 Cr 층 중의 C 함유량에 대해서도, Cr 에 대한 원자 비율로서, 50 % 이하인 것이 바람직하고, 45 % 이하인 것이 보다 바람직하다. 금속 Cr 층 및 산화 Cr 층은 C 를 포함하지 않아도 되고, 따라서 금속 Cr 층 및 산화 Cr 층에 포함되는 C 의 Cr 에 대한 원자 비율

의 하한은 특별히 한정되지 않고, 0 % 여도 된다.

[0081] 금속 Cr 층 중의 C 함유량 및 산화 Cr 층 중의 C 함유량은, 각각, X 선 광전자 분광 (XPS) 에 의해 측정할 수 있다. XPS 에 의한 C 함유량의 측정은, 구체적으로는, XPS 에 의해 측정한 Cr2p 와 C1s 의 내로우 스펙트럼의 적분 강도로부터, 상대 감도 계수법으로 C 원자 비율 및 Cr 원자 비율을 구하고, C 원자 비율/Cr 원자 비율을 산출함으로써 실시할 수 있다.

[0082] 또한, 표면 처리 강판의 최표층으로부터는 컨테미네이션 유래의 C 가 검출되어 버리기 때문에, 산화 Cr 층 중의 C 의 함유량을 정확하게 측정하기 위해서 최표층으로부터 SiO_2 환산으로 예를 들어 0.2 nm 의 깊이 이상 스퍼터한 후에 측정을 실시하면 된다. 한편, 금속 Cr 층 중의 C 의 함유량은, 상기 서술한 알칼리 처리 후의 최표층으로부터 금속 Cr 층의 두께의 1/2 의 깊이까지 스퍼터한 후에 측정하면 된다.

[0083] 상기 측정에 사용하는 금속 Cr 층의 두께는, 이하의 순서로 구할 수 있다. 우선, 알칼리 처리 후의 최표층으로부터 깊이 방향으로 1 nm 마다 XPS 에 의한 측정을 실시하여, Cr 원자 비율 및 Ni 원자 비율을 측정한다. 이어서, 알칼리 처리 후의 최표층으로부터의 깊이에 대한, Ni 원자 비율/Cr 원자 비율의 관계를 근사시키는 3 차식을 최소 이승법에 의해 구한다. 얻어진 3 차식을 이용하여, Ni 원자 비율/Cr 원자 비율이 1 이 되는 최표층으로부터의 깊이를 산출하고, 이것을 금속 Cr 층의 두께로 한다.

[0084] 상기 측정에는, 예를 들면, 알박파이사 제조의 주사형 X 선 광전자 분광 분석 장치 PHI X-tool 을 사용할 수 있다. X 선원은 모노크롬 AlKα 선, 전압은 15 kV, 빔 직경은 100 ㎛φ, 취출각은 45° 로 하고, 스퍼터 조건은 Ar 이온을 가속 전압 1 kV, 스퍼터 레이트는 SiO_2 환산으로 1.50 nm/min 으로 하면 된다.

[0085] 금속 Cr 층 및 산화 Cr 층에 C 가 함유되는 메커니즘은 분명하지 않지만, 강판에 금속 Cr 층과 산화 Cr 층을 형성하는 공정에서, 전해액 중에 포함되는 카르복실산 화합물이 분해되어, 피막에 도입된다고 생각된다.

[0086] 금속 Cr 층 및 산화 Cr 층 중의 C 의 존재 형태는 특별히 한정되지 않지만, 석출물로서 존재하면 국부 전지의 형성에 의해 내식성이 저하되는 경우가 있다. 이 때문에 명확한 결정 구조를 갖는 탄화물이나 클러스터의 체적 분율의 합이 10 % 이하인 것이 바람직하고, 전혀 함유하지 않는 (0 %) 것이 보다 바람직하다. 탄화물의 유무는 예를 들어 주사형 전자 현미경 (SEM) 이나 투과형 전자 현미경 (TEM) 에 부속된 에너지 분산형 X 선 분광 (EDS) 이나 파장 분산형 X 선 분광 (WDS) 에 의한 조성 분석에 의해 확인할 수 있다. 클러스터의 유무에 관해서는, 예를 들면 3 차원 아톰 프로브 (3DAP) 에 의한 3 차원 조성 분석 후의 데이터에 대하여, 클러스터 해석을 실시함으로써 확인할 수 있다.

[0087] 금속 Cr 층에는 O 가 함유되어 있어도 된다. 금속 Cr 층 중의 O 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, O 함유량이 높은 경우에는 산화 Cr 이 석출되고, 국부 전지의 형성에 의해 내식성이 저하되는 경우가 있다. 이 때문에, O 함유량은 Cr 에 대한 원자 비율로서, 30 % 이하인 것이 바람직하고, 25 % 이하인 것이 보다 바람직하다. 금속 Cr 층은 O 를 포함하지 않아도 되고, 따라서, 금속 Cr 층에 포함되는 Cr 에 대한 하한은 특별히 한정되지 않고, 0 % 여도 된다.

[0088] 금속 Cr 층 중의 O 의 함유량은, XPS 나 SEM 이나 TEM 에 부속된 EDS 및 WDS, 혹은 3DAP 등의 조성 분석에 의해 측정할 수 있다.

[0089] 상기 금속 Cr 층 및 산화 Cr 층의 일방 또는 양방에는, Fe, Sn, Ni 가 함유되어 있어도 된다. 금속 Cr 층 중의 Fe 함유량, Sn 함유량, Ni 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, Cr 에 대한 원자 비율로서, 100 % 이하인 것이 바람직하다. 동일하게, 산화 Cr 층 중의 Fe 함유량, Sn 함유량, Ni 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, Cr 에 대한 원자 비율로서, 100 % 이하인 것이 바람직하다. 금속 Cr 층 및 산화 Cr 층은 Fe, Sn, Ni 를 포함하지 않아도 되고, 따라서, 상기 Cr 에 대한 원자 비율의 하한은 특별히 한정되지 않고, 0 % 여도 된다.

[0090] 표면 처리 강판의 표면, 즉 산화 Cr 층의 표면에 있어서의 Fe, Sn, Ni 함유량은 특별히 한정되지 않는다. 표면 처리 강판의 표면, 즉 산화 Cr 층의 표면에 있어서의 Fe, Sn, Ni 함유량은 낮으면 낮을수록 BPA 프리 도장 내식성이 향상되기 때문에, 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Fe 의, Cr 에 대한 원자 비율과, 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Sn 의, Cr 에 대한 원자 비율과, 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Ni 의, Cr 에 대한 원자 비율의 하한은 0 % 여도 되고, 0 % 인 것이 가장 바람직하다. 상기 강판 상에 상기 금속 Cr 층이 직접 배치되어 있는 경우에는, 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Fe 의, Cr 에 대한 원자 비율의 상한은 15 % 이하로 하는 것이 바람직하고, 10 % 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 금속 Cr 층의 아래에 Sn 층을 갖

는 경우에는, 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Sn 의, Cr 에 대한 원자 비율의 상한은 100 % 이하로 하는 것이 바람직하고, 80 % 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 금속 Cr 층의 아래에 Ni 함유층을 갖는 경우에는, 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Ni 의, Cr 에 대한 원자 비율의 상한은 100 % 이하로 하는 것이 바람직하고, 80 % 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0091] 금속 Cr 층 및 산화 Cr 층 중의 Fe, Sn, Ni 의 함유량은, C 의 함유량과 동일하게, XPS 에 의해 측정할 수 있다. 표면 처리 강판의 표면, 즉 산화 Cr 층의 표면에 있어서의 Fe 의, Cr 에 대한 원자 비율과, 표면 처리 강판의 표면, 즉 산화 Cr 층의 표면에 있어서의 Sn 의, Cr 에 대한 원자 비율과, 표면 처리 강판의 표면, 즉 산화 Cr 층의 표면에 있어서의 Ni 의, Cr 에 대한 원자 비율은, 표면 처리 강판의 표면의 XPS 에 의해 측정할 수 있다. 원자 비율의 산출에는 Cr2p 와 Fe2p 와 Sn3d 와 Ni2p 의 내로우 스펙트럼을 사용하면 된다.

[0092] 금속 Cr 층 및 산화 Cr 층에 Fe, Sn, Ni 가 함유되는 메커니즘은 분명하지 않지만, 강판에 금속 Cr 층과 산화 Cr 층을 형성하는 공정에서, 강판이나 Sn 층이나 Ni 함유층에 포함되는 Fe, Sn, Ni 가 전해액에 미량으로 용해되어, Fe, Sn, Ni 가 피막에 도입된다고 생각된다.

[0093] 상기 금속 Cr 층 및 산화 Cr 층에는, Cr, O, Fe, Sn, Ni, C 와 후술하는 K, Na, Mg 및 Ca 이외에는, 수용액 중에 포함되는 Cu, Zn 등의 금속 불순물이나, S, N, Cl, Br 등이 포함되는 경우가 있다. 그러나, 그들 원소가 존재하면, BPA 프리 도료와의 밀착성 및 BPA 프리 도장 내식성이 저하되는 경우가 있다. 그 때문에, Cr, O, Fe, Sn, Ni, C, K, Na, Mg, Ca 이외의 원소의 합계는, Cr 에 대한 원자 비율로서 3 % 이하인 것이 바람직하고, 전혀 함유하지 않는 (0 %) 것이 보다 바람직하다. 상기 원소의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 C 의 함유량과 동일하게 XPS 로 측정할 수 있다.

[0094] 또한, 본 발명의 표면 처리 강판의 표면 조도는, 금속 Cr 층 및 산화 Cr 층의 형성으로 크게 변화되지 않고, 통상은 금속 Cr 층의 아래에 배치되는 강판, Sn 층, Ni 함유층의 표면 조도와 거의 동등하다. 표면 처리 강판의 표면 조도는 특별히 한정되지 않지만, 산술 평균 조도 (Ra) 가 0.1 ㎛ 이상 4 ㎛ 이하인 것이 바람직하다. 또한, 10 점 평균 조도 (Rz) 는 0.2 ㎛ 이상 6 ㎛ 이하인 것이 바람직하다.

[0095] [에틸렌글리콜의 접촉각]

[0096] 본 발명에 있어서는, 표면 처리 강판의 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하인 것이 중요하다. 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하가 되도록 표면 처리 강판의 표면을 제어함으로써, BPA 프리 도료에 포함되는 폴리에스테르 수지와 표면 처리 강판 사이에 강고한 결합이 형성되고, 그 결과, BPA 프리 도료와의 높은 밀착성을 얻을 수 있고, BPA 프리 도장 내식성도 향상된다. BPA 프리 도료와의 밀착성과 BPA 프리 도장 내식성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, 에틸렌글리콜의 접촉각을 48° 이하로 하는 것이 바람직하고, 45° 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 접촉각은, 밀착성 향상의 관점에서는 낮으면 낮을수록 바람직하기 때문에, 그 하한은 특별히 한정되지 않고, 0° 여도 된다. 그러나, 제조 용이성 등의 관점에서는, 3° 이상으로 하는 것이 바람직하고, 6° 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0097] 또한, 본 발명에 있어서의 표면 처리 강판의 표면, 즉 산화 Cr 층의 표면 상태는, 열에 대하여 안정적이고, 예를 들면 도장 베이킹 상당의 열처리 후에도 에틸렌글리콜의 접촉각은 크게 변화되지 않는 것도 특징이며, 그러한 표면 상태의 열 안정성도, BPA 프리 도료와의 밀착성과 BPA 프리 도장 내식성의 향상에 기여하고 있는 것으로 추정하고 있다. 그 때문에, 도장 상당 열처리 후의 표면 처리 강판의 에틸렌글리콜의 접촉각은 50° 이하로 하는 것이 바람직하고, 48° 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 45° 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 한편, 도장 상당 열처리 후의 표면 처리 강판의 에틸렌글리콜의 접촉각에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 0° 이상이어도 되고, 3° 이상인 것이 바람직하고, 6° 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 도장 상당 열처리의 조건은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 200 ℃ 에서 10 분으로 하면 된다.

[0098] 에틸렌글리콜의 접촉각의 측정 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 쿄와 계면 과학사 제조의 자동 접촉각계 CA-VP 형을 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 2 μl 의 에틸렌글리콜을 상기 표면 처리 강판의 표면에 적하하고, 1 초 후에 θ/2 법에 의해 접촉각을 측정한다. 측정시의 표면 처리 강판의 표면 온도는 20 ℃ ± 1 ℃, 에틸렌글리콜의 온도는 20 ± 1 ℃ 로 한다. 상기 에틸렌글리콜로는, 후지 필름 와코 순약 주식회사의 시약 특급의 에틸렌글리콜을 사용할 수 있다. 5 방울분의 접촉각의 상가 평균값을 구하여, 에틸렌글리콜의 접촉각으로 한다.

[0099] 또한, 표면 처리 강판의 표면에, CSO, DOS, DOS-A, ATBC 등의 방청유가 도유되어 있는 경우가 있다. 표면 처리 강판이 도유되어 있는 경우에는, 200 ℃, 10 분간의 도장 상당 열처리를 실시하여 도유를 기화시키고

나서, 상기의 방법으로 에틸렌글리콜의 접촉각을 측정하는 것으로 한다. 상기 서술한 바와 같이 본 발명의 표면 처리 강판은 열처리에 대하여 안정적이기 때문에, 상기 열처리를 실시하고 나서 측정하는 것에 문제는 없다. 또한, 도유 중에 포함되는 방청제 등의 첨가 성분이 도장 상당 열처리 후에도 표면 처리 강판의 표면에 잔류하는 경우가 있지만, 그 양은 미량이기 때문에, 상기 서술한 에틸렌글리콜의 접촉각이나 흡착 원소의 흡착량에는 영향을 미치지 않아, BPA 프리 도료와의 밀착성과 BPA 프리 도장 내식성을 열화시키는 일은 없다.

[0100] 표면 처리 강판의 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하가 되는 메커니즘은 분명하지 않지만, 소정의 방법으로 조정한 전해액 중에서 음극 전해함으로써 금속 Cr 층과 산화 Cr 층을 형성한 후에, 전해액 중에 소정의 시간 이상 침지함으로써, 표면 처리 강판의 표면, 즉 산화 Cr 층의 표면이, 어떠한 용해 반응 등의 영향을 거쳐, 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하가 되도록 개질된다고 생각된다. 단, 후술하는 바와 같이 특정한 조건에서 전해액을 조제하지 않은 경우에는, 전해액 중에서 음극 전해한 후에 소정의 시간 이상 침지하였다고 해도, 표면 처리 강판의 표면은 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하가 되지 않는다.

[0101] 또한, 특허문헌 1 ~ 5 에서 제안되어 있는 바와 같은 종래의 6 가 크롬욕을 사용하여 제조되는 표면 처리 강판에 있어서는, 표층에 존재하는 크롬 수화 산화물층의 조성이 습윤 환경하에서의 에폭시계 도료에 대한 밀착성에 크게 영향을 미치는 것이 보고되어 있다. 습윤 환경하에서는, 에폭시계 도막을 침투해 온 물이, 에폭시계 도막과 크롬 수화 산화물층 사이의 계면의 접착을 저해한다. 그 때문에, 친수성인 OH 기가 크롬 수화 산화물층에 많이 존재하는 경우에는, 계면에 있어서의 물의 확장 젖음이 촉진되어, 접착력이 저하된다고 생각되고 있었다. 따라서, 종래의 표면 처리 강판에 있어서는, 크롬 수화 산화물의 옥소화의 진행에 의한 OH 기의 감소, 즉 표면의 소수화에 의해 습윤 환경하에서의 에폭시계 도료에 대한 밀착성을 향상시키고 있었다.

[0102] 이에 비하여 본 발명은, 물이 아니고 에틸렌글리콜에 착목하여, 에틸렌글리콜과의 친화성이 높은 표면으로 조정함으로써, BPA 프리 도료와의 강고한 밀착성을 확보할 수 있는 것을 알아내었다. 따라서 본 발명은, 상기 서술한 종래 기술과는 전혀 상이한 기술적 사상에 기초하는 것이라고 할 수 있다. 에틸렌글리콜과의 친화성이 높은 표면으로 조정하는 것에 의한, BPA 프리 도료와의 밀착성 향상 메커니즘은 분명하지 않지만, 에틸렌글리콜은, BPA 프리 도료를 구성하는 폴리에스테르 수지의 구성 성분인 수산기 모노머의 하나이기 때문에, 에틸렌글리콜과 친화성이 높은 표면으로 조정함으로써, BPA 프리 도료와의 밀착성이 향상된 것으로 추정하고 있다.

[0103] [흡착 원소의 원자 비율]

[0104] 상기 서술한 바와 같이, 본 발명의 표면 처리 강판은 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하이고, 그 표면은 화학적으로 활성이다. 그 때문에, 상기 표면 처리 강판의 표면에는, K, Na, Mg 및 Ca 등의 원소의 카티온이 흡착되기 쉽다. 본 발명자들은, 단순히 에틸렌글리콜의 접촉각을 50° 이하로 하는 것만으로는, 흡착된 상기 카티온의 영향 때문에, 본래의 밀착성이 발휘되지 않는 것을 알아내었다. 본 발명에서는, 표면 처리 강판의 표면에 흡착된 상기 카티온의 양을 저감함으로써, BPA 프리 도료와의 밀착성을 향상시키고, 우수한 BPA 프리 도장 내식성을 실현할 수 있다.

[0105] 구체적으로는, 표면 처리 강판의 표면에 흡착된 K, Na, Mg 및 Ca 의, Cr 에 대한 원자 비율의 합계를, 5.0 % 이하, 바람직하게는 3.0 % 이하, 보다 바람직하게는 1.0 % 이하로 한다. 상기 원자 비율의 합계는 낮으면 낮을수록 바람직하기 때문에, 하한은 특별히 한정되지 않고, 0 % 여도 된다. 상기 원자 비율의 합계는, 실시예에 기재한 방법으로 측정할 수 있다.

[0106] [Sn 층]

[0107] 상기 표면 처리 강판은, 금속 Cr 층의 아래에 추가로 임의로 Sn 층을 가질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 일 실시형태에 있어서의 표면 처리 강판은, 강판과, 상기 강판의 적어도 일방의 표면 상에 배치된 Sn 층과, 상기 Sn 층 상에 배치된 금속 Cr 층과, 상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖는 표면 처리 강판이어도 된다. 상기 Sn 층은, 강판의 적어도 일방의 면에 구비되어 있으면 되고, 양면에 구비되어 있어도 된다. 상기 Sn 층은, 강판의 적어도 일부를 덮고 있으면 되고, 그 Sn 층이 형성된 면의 전체를 덮고 있어도 된다. 또한, 상기 Sn 층은 연속층이어도 되고, 불연속층이어도 된다. 상기 불연속층으로는, 예를 들어 섬상 구조를 갖는 층을 들 수 있다.

[0108] 상기 Sn 층에는, 당해 Sn 층의 일부가 합금화한 것도 포함한다. 예를 들어, Sn 층의 일부가, Sn 도금 후의 가열 용융 처리에 의해 Sn 합금층으로 되어 있는 경우도 Sn 층에 포함시킨다. 상기 Sn 합금층의 예로는, Fe-Sn 합금층 및 Fe-Sn-Ni 합금층을 들 수 있다.

[0109] 예를 들어, Sn 도금 후에 통전 가열 등에 의해 Sn 을 가열 용융시킴으로써, Sn 층의 강판측의 일부를 Fe-Sn 합

금층으로 할 수 있다. 또한, Ni 층을 표면에 갖는 강판에 대하여 Sn 도금을 실시하고, 추가로 통전 가열 등에 의해 Sn 을 가열 용융시킴으로써, Sn 층의 강판측의 일부를 Fe-Sn-Ni 합금층 및 Fe-Sn 합금층의 일방 또는 양방으로 할 수 있다.

[0110] 상기 Sn 층에 있어서의 Sn 부착량은, 특별히 한정되지 않고 임의의 양으로 할 수 있다. 표면 처리 강판의 BPA 프리 도장 내식성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, Sn 부착량을 강판 편면당 2.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 바람직하고, 5.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 상기 Sn 부착량이 20.0 g/m^2 를 초과하면, BPA 프리 도장 내식성을 향상시키는 효과는 포화된다. 그 때문에, 과잉의 비용을 삭감한다는 관점에서는, 상기 Sn 부착량을 20.0 g/m^2 이하로 하는 것이 바람직하고, 18.0 g/m^2 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
또한, 표면 처리 강판의 BPA 프리 도장 내식성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, 상기 Sn 층에 있어서의 Sn 부착량과, 금속 Cr 층의 Cr 부착량의 합계는, 강판 편면당 40.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 바람직하고, 45.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, Sn 층에 있어서의 Sn 부착량과, 금속 Cr 층의 Cr 부착량의 합계는, 강판 편면당 20.0 g/m^2 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0111] 또한, 상기 Sn 부착량은, 예를 들어 JIS G 3303 에 기재된 전해법이나 형광 X 선법에 의해 측정된 값으로 한다.

[0112] Sn 층의 형성은, 특별히 한정되지 않고, 전기 도금법이나 용융 도금법 등, 임의의 방법으로 실시할 수 있다.
전기 도금법에 의해 Sn 층을 형성하는 경우, 도금욕으로는 임의의 것을 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 도금욕으로는, 예를 들어, 페놀술폰산 Sn 도금욕, 메탄술폰산 Sn 도금욕, 또는 할로겐계 Sn 도금욕 등을 들 수 있다.

[0113] Sn 층을 형성한 후에는, 리플로 처리를 실시해도 된다. 리플로 처리를 실시하는 경우, Sn 층을 Sn 의 융점 (231.9 ℃) 이상의 온도로 가열함으로써, Sn 단체의 도금층의 하층 (강판측) 에 Fe-Sn 합금층 등의 합금층을 형성할 수 있다. 또, 리플로 처리를 생략한 경우에는, Sn 단체의 도금층을 갖는 Sn 도금 강판이 얻어진다.

[0114] [Ni 함유층]

[0115] 상기 표면 처리 강판은, 상기 Sn 층의 아래에 추가로 임의로 Ni 함유층을 가질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 일 실시형태에 있어서의 표면 처리 강판은, 강판과, 상기 강판의 적어도 일방의 표면 상에 배치된 Ni 함유층과, 상기 Ni 함유층 상에 배치된 Sn 층과, 상기 Sn 층 상에 배치된 금속 Cr 층과, 상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖는 표면 처리 강판이어도 된다.

[0116] 상기 Ni 함유층은, 강판의 적어도 일방의 면에 구비되어 있으면 되고, 양면에 구비되어 있어도 된다. 상기 Ni 함유층은, 강판의 적어도 일부를 덮고 있으면 되고, 그 Ni 함유층이 형성된 면의 전체를 덮고 있어도 된다.
또한, 상기 Ni 함유층은 연속층이어도 되고, 불연속층이어도 된다. 상기 불연속층으로는, 예를 들어 섬상 구조를 갖는 층을 들 수 있다.

[0117] 상기 Ni 함유층으로는, 니켈이 포함되어 있는 임의의 층을 사용할 수 있고, 예를 들어 Ni 층 및 Ni 합금층의 일방 또는 양방을 사용할 수 있다. 예를 들어, Ni 도금 후의 확산 어닐링 처리에 의해 Ni 합금층으로 되어 있는 경우도 Ni 함유층에 포함시킨다. 상기 Ni 합금층으로는, 예를 들어 Ni-Fe 합금층을 들 수 있다. 또, Ni 함유층 상에 Sn 층을 형성하고, 이어서 리플로 처리를 실시함으로써, Sn 단체의 도금층의 하층 (강판측) 에 Fe-Sn-Ni 합금층이나 Fe-Sn 합금층 등을 형성할 수도 있다.

[0118] 상기 Ni 함유층은, Ni 기 도금층인 것이 바람직하다. 여기서, 「Ni 기 도금층」이란, Ni 함유량이 50 질량% 이상인 도금층을 가리키는 것으로 정의한다. 바꾸어 말하면, 상기 Ni 기 도금층은, Ni 도금층 또는 Ni 기 합금으로 이루어지는 도금층이다.

[0119] 상기 Ni 기 도금층은, 매트릭스로서의 Ni 또는 Ni 기 합금 중에, 고체 미립자가 분산된 분산 도금층 (복합 도금층) 이어도 된다. 상기 고체 미립자로는, 특별히 한정되지 않고 임의의 재질의 미립자를 사용할 수 있다.
상기 미립자는, 무기 미립자 및 유기 미립자 중 어느 것이어도 된다. 상기 유기 미립자로는, 예를 들어 수지로 이루어지는 미립자를 들 수 있다. 상기 수지로는, 임의의 수지를 사용할 수 있지만, 불소 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 상기 무기 미립자로는, 특별히 한정되지 않고 임의의 무기 재료로 이루어지는 미립자를 사용할 수 있다. 상기 무기 재료는, 예를 들어, 금속 (합금을 포함한다) 이어도 되고, 화합물이어도 되고, 그 밖의 단체여도 된다. 그 중

에서도, 산화물, 질화물 및 탄화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나로 이루어지는 미립자를 이용하는 것이 바람직하고, 금속 산화물의 미립자를 이용하는 것이 바람직하다. 상기 금속 산화물로는, 예를 들어 산화알루미늄, 산화크롬, 산화티탄, 산화아연 등을 들 수 있다.

[0120] 상기 분산 도금에 이용하는 미립자의 입경은 특별히 한정되지 않고, 임의의 사이즈의 입자를 사용할 수 있다. 그러나, 미립자의 직경이, Ni 함유층으로서의 분산 도금층의 두께를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 전형적으로는, 상기 미립자의 직경을, 1 nm ~ 50 ㎛ 로 하는 것이 바람직하고, 10 nm ~ 1000 nm 로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0121] 상기 Ni 함유층 중의 Ni 부착량은, 특별히 한정되지 않고 임의의 양으로 할 수 있다. 표면 처리 강판의 BPA 프리 도장 내식성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, Ni 부착량을 강판 편면당 2.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 바람직하고, 5.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 상기 Ni 부착량이 2000 mg/m^2 를 초과하면, BPA 프리 도장 내식성을 향상시키는 효과가 포화된다. 그 때문에, 과잉의 비용을 삭감한다는 관점에서는, 상기 Ni 부착량을 2000 mg/m^2 이하로 하는 것이 바람직하고, 1800 mg/m^2 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0122] 상기 Ni 함유층의 형성은, 특별히 한정되지 않고, 전기 도금법 등, 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 전기 도금법에 의해 Ni 함유층을 형성하는 경우, 임의의 도금욕을 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 도금욕으로는, 예를 들어, 와트욕, 술파민산욕, 또는 우드욕 등을 들 수 있다. Ni 함유층으로서 Ni-Fe 합금층을 형성하는 경우, 전기 도금 등의 방법에 의해 강판 표면 상에 Ni 층을 형성한 후, 어닐링함으로써 Ni-Fe 합금층을 형성할 수 있다.

[0123] 상기 Ni 함유층의 표면측에는 Ni 산화물을 함유해도 되고, 전혀 함유하지 않아도 되지만, 도료 2 차 밀착성과 내황화 흑변성을 더욱 향상시키는 관점에서는, Ni 함유층의 표면측에는 Ni 산화물을 함유하지 않는 것이 바람직하다. Ni 산화물은 Ni 도금 후의 수세수 중에 함유되는 용존 산소 등에 의해서도 형성될 수 있지만, 후술하는 전처리 등으로 상기 Ni 함유층에 함유되는 Ni 산화물을 제거하는 것이 바람직하다.

[0124] 또한, 상기 표면 처리 강판은, 상기 금속 Cr 층의 아래에 추가로 임의로 Ni 함유층을 가질 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 일 실시형태에 있어서의 표면 처리 강판은, 강판과, 상기 강판의 적어도 일방의 표면 상에 배치된 Ni 함유층과, 상기 Ni 함유층 상에 배치된 금속 Cr 층과, 상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖는 표면 처리 강판이어도 된다. 상기 Ni 함유층은, 강판의 적어도 일방의 면에 구비되어 있으면 되고, 양면에 구비되어 있어도 된다. 상기 Ni 함유층은, 강판의 적어도 일부를 덮고 있으면 되고, 그 Ni 함유층이 형성된 면의 전체를 덮고 있어도 된다. 또한, 상기 Ni 함유층은 연속층이어도 되고, 불연속층이어도 된다. 상기 불연속층으로는, 예를 들어 섬상 구조를 갖는 층을 들 수 있다.

[0125] 상기 Ni 함유층으로는, 니켈이 포함되어 있는 임의의 층을 사용할 수 있고, 예를 들어 Ni 층 및 Ni 합금층의 일방 또는 양방을 사용할 수 있다. 예를 들어, Ni 도금 후의 확산 어닐링 처리에 의해 Ni 합금층으로 되어 있는 경우도 Ni 함유층에 포함시킨다. 상기 Ni 합금층으로는, 예를 들어 Ni-Fe 합금층을 들 수 있다.

[0126] 상기 Ni 함유층은, Ni 기 도금층인 것이 바람직하다. 여기서, 「Ni 기 도금층」이란, Ni 함유량이 50 질량% 이상인 도금층을 가리키는 것으로 정의한다. 바꾸어 말하면, 상기 Ni 기 도금층은, Ni 도금층 또는 Ni 기 합금으로 이루어지는 도금층이다.

[0127] 상기 Ni 기 도금층은, 매트릭스로서의 Ni 또는 Ni 기 합금 중에, 고체 미립자가 분산된 분산 도금층 (복합 도금층) 이어도 된다. 상기 고체 미립자로는, 특별히 한정되지 않고 임의의 재질의 미립자를 사용할 수 있다. 상기 미립자는, 무기 미립자 및 유기 미립자 중 어느 것이어도 된다. 상기 유기 미립자로는, 예를 들어 수지로 이루어지는 미립자를 들 수 있다. 상기 수지로는, 임의의 수지를 사용할 수 있지만, 불소 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 상기 무기 미립자로는, 특별히 한정되지 않고 임의의 무기 재료로 이루어지는 미립자를 사용할 수 있다. 상기 무기 재료는, 예를 들어, 금속 (합금을 포함한다) 이어도 되고, 화합물이어도 되고, 그 밖의 단체여도 된다. 그 중에서도, 산화물, 질화물 및 탄화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나로 이루어지는 미립자를 이용하는 것이 바람직하고, 금속 산화물의 미립자를 이용하는 것이 바람직하다. 상기 금속 산화물로는, 예를 들어 산화알루미늄, 산화크롬, 산화티탄, 산화아연 등을 들 수 있다.

[0128] 상기 분산 도금에 이용하는 미립자의 입경은 특별히 한정되지 않고, 임의의 사이즈의 입자를 사용할 수 있다.

그러나, 미립자의 직경이, Ni 함유층으로서의 분산 도금층의 두께를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 전형적으로는, 상기 미립자의 직경을, 1 nm ~ 50 ㎛ 로 하는 것이 바람직하고, 10 nm ~ 1000 nm 로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0129] 상기 Ni 함유층에 있어서의 Ni 부착량은, 특별히 한정되지 않고 임의의 양으로 할 수 있다. 표면 처리 강판의 BPA 프리 도장 내식성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, Ni 부착량을 강판 편면당 2.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 바람직하고, 5.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 상기 Ni 부착량이 2000 mg/m^2 를 초과하면, BPA 프리 도장 내식성을 향상시키는 효과가 포화된다. 그 때문에, 과잉의 비용을 삭감한다는 관점에서는, 상기 Ni 부착량을 2000 mg/m^2 이하로 하는 것이 바람직하고, 1800 mg/m^2 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 표면 처리 강판의 BPA 프리 도장 내식성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, 상기 Ni 함유층에 있어서의 Ni 부착량과, 금속 Cr 층의 Cr 부착량의 합계는, 강판 편면당 40.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 바람직하고, 50.0 mg/m^2 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 상기 Ni 함유층에 있어서의 Ni 부착량과, 금속 Cr 층의 Cr 부착량의 합계는, 강판 편면당 2000 mg/m^2 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0130] 상기 Ni 함유층의 Ni 부착량은 형광 X 선에 의한 검량선법으로 측정한다. Ni 부착량이 이미 알려진 복수의 강판을 준비하고, Ni 에서 유래하는 형광 X 선 강도를 사전에 측정하고, 측정한 형광 X 선의 강도와 Ni 부착량의 관계를 선형 근사시켜 검량선으로 한다. 표면 처리 강판의 Ni 에서 유래하는 형광 X 선 강도를 측정하고, 상기 서술한 검량선을 사용하여 상기 Ni 함유층의 Ni 부착량을 측정할 수 있다.

[0131] 상기 Ni 함유층의 형성은, 특별히 한정되지 않고, 전기 도금법 등, 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 전기 도금법에 의해 Ni 함유층을 형성하는 경우, 임의의 도금욕을 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 도금욕으로는, 예를 들어, 와트욕, 술파민산욕, 또는 우드욕 등을 들 수 있다. Ni 함유층으로서 Ni-Fe 합금층을 형성하는 경우, 전기 도금 등의 방법에 의해 강판 표면 상에 Ni 층을 형성한 후, 어닐링함으로써 Ni-Fe 합금층을 형성할 수 있다.

[0132] 상기 Ni 함유층의 표면측에는 Ni 산화물을 함유해도 되고, 전혀 함유하지 않아도 되지만, 도료 2 차 밀착성과 내황화 흑변성을 더욱 향상시키는 관점에서는, Ni 함유층의 표면측에는 Ni 산화물을 함유하지 않는 것이 바람직하다. Ni 산화물은 Ni 도금 후의 수세수 중에 함유되는 용존 산소 등에 의해서도 형성될 수 있지만, 후술하는 전처리 등으로 상기 Ni 함유층에 함유되는 Ni 산화물을 제거하는 것이 바람직하다.

[0133] [제조 방법]

[0134] 본 발명의 일 실시형태에 있어서의 표면 처리 강판의 제조 방법에서는, 이하에 설명하는 방법으로, 상기 특성을 구비한 표면 처리 강판을 제조할 수 있다.

[0135] 본 발명의 일 실시형태에 있어서의 표면 처리 강판의 제조 방법은, 강판의 적어도 일방의 면에, 금속 Cr 층과, 상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖는 표면 처리 강판의 제조 방법으로서, 다음의 (1) ~ (4) 의 공정을 포함한다. 이하, 각 공정에 대하여 설명한다.

[0136] (1) 3 가 크롬 이온을 함유하는 전해액을 조제하는 전해액 조제 공정

[0137] (2) 강판을 상기 전해액 중에서 음극 전해 처리하는 음극 전해 처리 공정

[0138] (3) 상기 음극 전해 처리 후의 강판을, 상기 전해액 중에 소정의 시간 이상 침지하는 침지 공정

[0139] (4) 상기 침지 공정 후의 강판을 적어도 1 회 수세하는 수세 공정

[0140] [전해액 조제 공정]

[0141] (i) 혼합

[0142] 상기 전해액 조제 공정에서는, 우선, 3 가 크롬 이온원, 카르복실산 화합물 및 물을 혼합하여 수용액으로 한다.

[0143] 상기 3 가 크롬 이온원으로는, 3 가 크롬 이온을 공급할 수 있는 화합물이면, 임의의 것을 사용할 수 있다. 상기 3 가 크롬 이온원으로는, 예를 들어 염화크롬, 황산크롬 및 질산크롬으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다.

[0144] 상기 수용액에 있어서의 3 가 크롬 이온 함유원의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 3 가 크롬 이온 환산으로

3 g/L 이상 50 g/L 이하인 것이 바람직하고, 5 g/L 이상 40 g/L 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 3 가 크롬 이온원으로는, Atotech 사의 BluCr (등록상표) TFS A 를 사용할 수 있다.

[0145] 상기 카르복실산 화합물로는, 특별히 한정되지 않고, 임의의 카르복실산 화합물을 사용할 수 있다. 상기 카르복실산 화합물은, 카르복실산 및 카르복실산염의 적어도 일방이어도 되고, 지방족 카르복실산 및 지방족 카르복실산의 염의 적어도 일방인 것이 바람직하다. 상기 지방족 카르복실산의 탄소수는 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 5 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 지방족 카르복실산염의 탄소수는 1 ~ 10 인 것이 바람직하고, 1 ~ 5 인 것이 바람직하다. 상기 카르복실산 화합물의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 0.1 mol/L 이상 5.5 mol/L 이하인 것이 바람직하고, 0.15 mol/L 이상 5.3 mol/L 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 카르복실산 화합물로는, Atotech 사의 BluCr (등록상표) TFS B 를 사용할 수 있다.

[0146] 본 발명에서는, 전해액을 조제하기 위한 용매로서 물을 사용한다. 상기 물로는, 이온 교환 수지 등으로 미리 카티온을 제거한 이온 교환수나, 증류수와 같은 순도가 높은 물을 사용하는 것이 바람직하다. 후술하는 바와 같이, 전해액 중에 포함되는 K, Na, Mg 및 Ca 의 양을 저감한다는 관점에서는, 전기 전도도가 30 μS/m 이하인 물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0147] 표면 처리 강판의 표면에 흡착되는 K, Na, Mg 및 Ca 를 감소시키기 위해, 상기 서술한 수용액 중에는, K, Na, Mg 및 Ca 를, 의도적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 그 때문에, 상기 서술한 3 가 크롬 이온원, 카르복실산 화합물 및 이하에 상세하게 서술하는 pH 조정제 등의, 수용액에 첨가하는 성분에는, K, Na, Mg 및 Ca 를 포함하지 않는 것이 바람직하다. pH 조정제로는, pH 저하에는 염산, 황산, 질산 등을 사용하고, pH 상승에는 암모니아수 등을 사용하는 것이 바람직하다. 수용액이나 전해액 중에 불가피적으로 혼입된 K, Na, Mg 및 Ca 는 허용되지만, K, Na, Mg 및 Ca 의 합계 농도는 2.0 mol/L 이하인 것이 바람직하고, 1.5 mol/L 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0 mol/L 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0148] 음극 전해 처리 공정에 있어서의 양극에서의 6 가 크롬 생성을 효과적으로 억제하고, 상기 서술한 전해액의 안정성을 향상시키기 위해, 상기 수용액 중에는 추가로 적어도 1 종의 할로겐화물 이온을 함유시키는 것이 바람직하다. 할로겐화물 이온의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 0.05 mol/L 이상 3.0 mol/L 이하인 것이 바람직하고, 0.10 mol/L 이상 2.5 mol/L 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 할로겐화물 이온을 함유시키기 위해서는, Atotech 사의 BluCr (등록상표) TFS C1 및 BluCr (등록상표) TFS C2 를 사용할 수 있다.

[0149] 상기 서술한 수용액에는, 6 가 크롬을 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 음극 전해 처리 공정에 있어서 양극에서 형성하는 극미량의 6 가 크롬을 제외하고, 상기 서술한 전해액 중에는 6 가 크롬을 함유하지 않는다. 음극 전해 처리 공정에 있어서 양극에서 형성하는 극미량의 6 가 크롬은 3 가 크롬으로 환원되기 때문에, 전해액 중의 6 가 크롬 농도는 증가하지 않는다.

[0150] 상기 서술한 수용액은, 3 가 크롬 이온 이외의 금속 이온을 의도적으로 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 상기 금속 이온은 한정되지 않지만, Cu 이온, Zn 이온, Fe 이온, Sn 이온, Ni 이온 등을 들 수 있고, 각각 0 mg/L 이상 40 mg/L 이하인 것이 바람직하고, 0 mg/L 이상 20 mg/L 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0 mg/L 이상 10 mg/L 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기 금속 이온 중, Fe 이온과 Sn 이온과 Ni 이온에 대해서는, 음극 전해 처리 공정 및 침지 공정에 있어서 상기 서술한 전해액 중에 용해되어, 피막 중에 공석하는 경우가 있지만, BPA 프리 도료와의 밀착성과 BPA 프리 도장 내식성에는 영향을 주지 않는다. 또한, Fe 이온과 Sn 이온과 Ni 이온 농도는, 건욕시에 상기 범위로 하는 것이 바람직하지만, 음극 전해 처리 공정 및 침지 공정에 있어서도, 전해액 중의 Fe 이온과 Sn 이온과 Ni 이온 농도를 상기 범위로 유지하는 것이 바람직하다. Fe 이온과 Sn 이온과 Ni 이온은, 상기 범위 내에서 제어하면, 금속 Cr 층과 산화 Cr 층의 형성을 저해하지 않고, 필요한 양의 금속 Cr 층 및 산화 Cr 층을 형성할 수 있다.

[0151] (ii) pH 와 온도의 조정

[0152] 다음으로, 상기 수용액의 pH 를 4.0 ~ 7.0 으로 조정함과 함께, 상기 수용액의 온도를 40 ~ 70 ℃ 로 조정함으로써 상기 전해액을 조제한다. 상기 서술한 표면 처리 강판을 제조하기 위해서는, 단순히 3 가 크롬 이온원과 카르복실산 화합물을 물에 용해시키는 것만으로는 불충분하고, 상기한 바와 같이 pH 와 온도를 적정하게 제어하는 것이 중요하다.

[0153] pH : 4.0 ~ 7.0

[0154] 상기 전해액 조제 공정에 있어서는, 혼합 후의 수용액의 pH 를 4.0 ~ 7.0 으로 조정한다. pH 가 4.0 미만 또는 7.0 초과이면, 얻어진 전해액을 이용하여 제조한 표면 처리 강판의 에틸렌글리콜의 접촉각은 50° 보다 높

아진다. pH 는 4.5 ~ 6.5 로 하는 것이 바람직하다.

[0155] 온도 : 40 ~ 70 ℃

[0156] 상기 전해액 조제 공정에서는, 혼합 후의 수용액의 온도를 40 ~ 70 ℃ 로 조정한다. 온도가 40 ℃ 미만, 혹은 70 ℃ 초과이면, 얻어진 전해액을 이용하여 제조한 표면 처리 강판의 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 보다 커진다. 또한, 40 ~ 70 ℃ 의 온도역에서의 유지 시간은 특별히 한정되지 않는다.

[0157] 이상의 순서에 의해, 다음의 음극 전해 처리 공정에 있어서 사용하는 전해액을 얻을 수 있다. 또한, 상기의 순서로 제조된 전해액은 실온에서 보관할 수 있다.

[0158] [음극 전해 처리 공정]

[0159] 다음으로, 강판을 상기 전해액 조제 공정에서 얻어진 전해액 중에서 음극 전해 처리한다. 상기 음극 전해 처리에 의해, 상기 강판 상에 금속 Cr 층과 산화 Cr 층을 형성할 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서는, 상기 표면 처리 강판이, Sn 층을 추가로 가질 수 있다. Sn 층을 구비하는 표면 처리 강판을 제조하는 경우는, 적어도 일방의 면에 Sn 층을 갖는 강판을 음극 전해에 제공하면 된다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서는, 상기 표면 처리 강판이, 상기 Sn 층의 아래에 Ni 함유층을 추가로 가질 수 있다. 상기 Sn 층의 아래에 Ni 함유층을 구비하는 표면 처리 강판을 제조하는 경우에는, 적어도 일방의 면에 Ni 함유층과, 상기 Ni 함유층 상에 배치된 Sn 층을 갖는 강판을 음극 전해에 제공하면 된다. 본 발명의 일 실시형태에 있어서는, 상기 표면 처리 강판이, Ni 함유층을 추가로 가질 수 있다. Ni 함유층을 구비하는 표면 처리 강판을 제조하는 경우에는, 적어도 일방의 면에 Ni 함유층을 갖는 강판을 음극 전해에 제공하면 된다.

[0160] 음극 전해 처리를 실시할 때의 전해액의 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 금속 Cr 층과 산화 Cr 층을 효율적으로 형성하기 위해서, 40 ℃ 이상 70 ℃ 이하의 온도 영역으로 하는 것이 바람직하다. 상기 서술한 표면 처리 강판을 안정적으로 제조하기 위해서라는 관점에서는, 음극 전해 처리 공정에 있어서, 전해액의 온도를 모니터하여, 상기의 온도역으로 유지하는 것이 바람직하다.

[0161] 음극 전해 처리를 실시할 때의 전해액의 pH 는 특별히 한정되지 않지만, 4.0 이상으로 하는 것이 바람직하고, 4.5 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 pH 는 7.0 이하로 하는 것이 바람직하고, 6.5 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 서술한 표면 처리 강판을 안정적으로 제조하기 위해서라는 관점에서는, 음극 전해 처리 공정에 있어서, 전해액의 pH 를 모니터하여, 상기 pH 의 범위로 유지하는 것이 바람직하다.

[0162] 상기 음극 전해 처리에 있어서의 전류 밀도는 특별히 한정되지 않고, 원하는 표면 처리층이 형성되도록 적절히 조정하면 된다. 그러나, 과도하게 전류 밀도가 높으면 음극 전해 처리 장치에 가해지는 부담이 과대해진다. 그 때문에, 전류 밀도는 200.0 A/dm^2 이하로 하는 것이 바람직하고, 100 A/dm^2 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 전류 밀도의 하한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 과도하게 전류 밀도가 낮으면 전해액 중에서 6 가 Cr 이 생성되어, 욕의 안정성이 무너질 우려가 있다. 그 때문에, 전류 밀도는 5.0 A/dm^2 이상으로 하는 것이 바람직하고, 10.0 A/dm^2 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0163] 강판에 음극 전해 처리를 실시하는 횟수는 특별히 한정되지 않고, 임의의 횟수로 할 수 있다. 바꾸어 말하면, 1 또는 2 이상의 임의의 수의 패스를 갖는 전해 처리 장치를 사용하여 음극 전해 처리를 실시할 수 있다. 예를 들면, 강판 (강대) 을 반송하면서 복수의 패스를 통과시킴으로써 연속적으로 음극 전해 처리를 실시하는 것도 바람직하다. 또한, 음극 전해 처리의 횟수 (즉, 패스수) 를 증가시키면, 그에 알맞은 수의 전해조가 필요해지기 때문에, 음극 전해 처리의 횟수 (패스수) 는 20 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0164] 1 패스당 전해 시간은, 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 1 패스당 전해 시간이 지나치게 길면, 강판의 반송 속도 (라인 스피드) 가 내려가 생산성이 저하된다. 그 때문에, 1 패스당 전해 시간은 5 초 이하로 하는 것이 바람직하고, 3 초 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 1 패스당 전해 시간의 하한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 전해 시간을 과도하게 짧게 하면, 그에 맞추어 라인 스피드를 높일 필요가 생겨, 제어가 곤란해진다. 그 때문에, 1 패스당 전해 시간은 0.005 초 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.01 초 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0165] 음극 전해 처리에 의해 형성되는 금속 Cr 량은, 전류 밀도와 전해 시간과 패스수의 곱으로 나타내는 토탈의 전기량 밀도로 제어할 수 있다. 상기 서술한 바와 같이, 금속 Cr 량이 과도하게 적으면, BPA 프리 도장 내식성이 손상되고, 금속 Cr 량이 과도하게 많으면 금속 Cr 층 내에서 응집 파괴를 일으켜 BPA 프리 도료와의 밀착

성이 손상되는 경우가 있기 때문에, 보다 안정적으로 BPA 프리 도료와의 밀착성과 BPA 프리 도장 내식성을 확보한다는 관점에서는, 금속 Cr 층의 상기 강판의 편면당 Cr 부착량을 적정한 범위로 하도록 토탈의 전기량 밀도를 제어하는 것이 바람직하다. 단, 금속 Cr 층의 상기 강판의 편면당 Cr 부착량과 토탈의 전기량 밀도의 관계는, 음극 전해 처리 공정에 사용하는 장치의 구성에 따라 바뀌기 때문에, 실제의 전해 처리 조건은 장치에 맞추어 조정하면 된다.

[0166] 음극 전해 처리를 실시할 때에 사용하는 양극의 종류는 특별히 한정되지 않고, 임의의 양극을 사용할 수 있다. 상기 양극으로는, 불용성 양극을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 불용성 양극으로는, Ti 에 백금족 금속 및 백금족 금속의 산화물의 일방 또는 양방을 피복한 양극, 그리고 그래파이트 양극으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나를 사용하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 상기 불용성 양극으로는, 기체로서의 Ti 의 표면에, 백금, 산화이리듐, 또는 산화루테늄을 피복한 양극이 예시된다.

[0167] 상기 음극 전해 처리 공정에서는, 강판에 대한 금속 Cr 층과 산화 Cr 층의 형성, 액의 반출이나 반입, 물의 증발 등의 영향으로, 전해액의 농도는 항상 변화된다. 음극 전해 처리 공정에 있어서의 전해액의 농도 변화는, 장치의 구성이나 제조 조건에 따라 바뀌기 때문에, 표면 처리 강판을 보다 안정적으로 제조한다는 관점에서는, 음극 전해 처리 공정에 있어서 전해액에 포함되는 성분의 농도를 모니터하여, 상기 서술한 농도 범위로 유지하는 것이 바람직하다.

[0168] 또한, 상기 음극 전해 처리에 앞서, 강판에 대하여 임의로 전처리를 실시할 수 있다. 상기 강판 상에 상기 금속 Cr 층을 직접 형성하는 경우에는, 상기 전처리로서, 탈지, 산세 및 수세 중 적어도 하나를 실시하는 것이 바람직하다.

[0169] 탈지를 실시함으로써, 강판에 부착된 압연유나 방청유 등을 제거할 수 있다. 상기 탈지는, 특별히 한정되지 않고 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 탈지 후에는 강판 표면에 부착된 탈지 처리액을 제거하기 위해 수세를 실시하는 것이 바람직하다.

[0170] 또한, 산세를 실시함으로써 강판의 표면에 존재하는 자연 산화막을 제거하고, 표면을 활성화할 수 있다. 상기 산 세정은, 특별히 한정되지 않고 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 산세 후에는 강판 표면에 부착된 산세 처리액을 제거하기 위해서 수세하는 것이 바람직하다.

[0171] 상기 Sn 층을 구비하는 표면 처리 강판을 제조하는 경우에는, 적어도 일방의 면에 Sn 층을 갖는 강판에 대하여 임의로 상기 전처리를 실시할 수 있다. 상기 전처리의 방법은 특별히 한정되지 않고, 임의의 방법을 사용할 수 있지만, 상기 전처리로서, 알칼리성 수용액 중에서의 전해 처리 및 알칼리성 수용액 중에서의 침지 처리의 일방 또는 양방을 실시하는 것이 바람직하다. 상기 전해 처리로는, 음극 전해 처리 및 양극 전해 처리의 일방 또는 양방을 사용할 수 있지만, 상기 전해 처리는 적어도 음극 전해 처리를 포함하는 것이 바람직하다. Sn 산화물량을 저감한다는 관점에서는, 상기 전처리로서, 하기 (1) ~ (3) 중 어느 것의 처리를 실시하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 (1) 또는 (2) 의 처리를 실시하는 것이 보다 바람직하고, (1) 의 처리를 실시하는 것이 더욱 바람직하다.

[0172] (1) 알칼리성 수용액 중에서의 음극 전해 처리

[0173] (2) 알칼리성 수용액 중에서의 침지 처리

[0174] (3) 알칼리성 수용액 중에서의 음극 전해 처리 및 그것에 이어지는 알칼리성 수용액 중에서의 양극 전해 처리

[0175] 상기 알칼리성 수용액은 1 또는 2 이상의 임의의 전해질을 포함할 수 있다. 전해질로는, 특별히 한정되지 않고 임의의 것을 사용할 수 있다. 전해질로는, 예를 들어 탄산염을 사용하는 것이 바람직하고, 탄산나트륨 혹은 탄산수소나트륨을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 알칼리성 수용액의 농도는 특별히 한정되지 않지만, 1 g/L 이상 30 g/L 이하로 하는 것이 바람직하고, 5 g/L 이상 20 g/L 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0176] 상기 알칼리성 수용액의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 10 ℃ 이상 70 ℃ 이하가 바람직하고, 15 ℃ 이상 60 ℃ 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0177] 또한, 상기 전처리로서 음극 전해 처리를 실시하는 경우, 그 음극 전해 처리에 있어서의 전기량 밀도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 0.2 C/dm^2 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.5 C/dm^2 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 음극 전해 처리의 전기량 밀도의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 과도하게 높게 해

도 전처리의 효과가 포화되기 때문에, 전기량 밀도는 10.0 C/dm^2 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0178] 상기 전처리로서 침지 처리를 실시하는 경우, 그 침지 처리에 있어서의 침지 시간의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 0.1 초 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.5 초 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 침지 시간의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 과도하게 길게 해도 전처리의 효과가 포화되기 때문에, 침지 시간은 10 초 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0179] 상기 전처리로서, 음극 전해 처리한 후에 양극 전해 처리하는 경우, 그 양극 전해 처리에 있어서의 전기량 밀도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 0.5 C/dm^2 이상으로 하는 것이 바람직하고, 1.0 C/dm^2 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 상기 양극 전해 처리에 있어서의 전기량 밀도의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 과도하게 높게 해도 전처리의 효과가 포화되기 때문에, 상기 전기량 밀도는 10.0 C/dm^2 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0180] 상기 전처리를 실시한 후에는, 표면에 부착된 전처리액을 제거하는 관점에서 수세하는 것이 바람직하다.

[0181] 또한, 하지 강판의 표면에 Sn 층 혹은 Ni 함유층을 형성할 때에는, 하지 강판에 대하여 전처리를 실시하는 것이 바람직하다. 상기 전처리로는, 임의의 처리를 실시할 수 있지만, 탈지, 산세 및 수세 중 적어도 하나를 실시하는 것이 바람직하다.

[0182] 상기 Ni 함유층을 구비하는 표면 처리 강판을 제조하는 경우에는, 적어도 일방의 면에 Ni 함유층을 갖는 강판에 대하여 임의로 상기 전처리를 실시할 수 있다. 상기 전처리의 방법은 특별히 한정되지 않고, 임의의 방법을 사용할 수 있지만, 상기 전처리로서, 탈지, 산세 및 수세 중 적어도 하나를 실시하는 것이 바람직하다.

[0183] [침지 공정]

[0184] 다음에, 상기 음극 전해 처리 공정에서 얻어진 강판을, 상기 전해액 중에 무전해로 침지한다 (침지 공정). 즉, 전해를 실시하지 않는 상태에서 강판을 전해액에 침지한다. 상기 침지 처리에 의해, 상기 표면 처리 강판의 에틸렌글리콜의 접촉각을 50° 이하로 조정할 수 있다. 침지 공정에서 사용하는 전해액은, 상기 전해액 조정 공정을 거쳐 조정된 전해액이면, 상기 음극 전해 공정에서 사용하는 전해액과 동일해도 되고, 상이한 전해액이어도 되지만, 비용의 관점에서는, 상기 음극 전해 공정에서 사용하는 전해액과 동일한 것이 바람직하다.

[0185] 침지 시간 : 1.0 ~ 5.0 초

[0186] 상기 침지 처리에 있어서의 침지 시간은, 1.0 초 이상 5.0 초 이하로 하는 것이 중요하다. 침지 시간이 1.0 초 미만 혹은 5.0 초 초과이면, 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 초과가 되고, BPA 프리 도료와의 밀착성이 열화되고, BPA 프리 도장 내식성이 열화된다. 에틸렌글리콜의 접촉각을 더욱 저감하는 관점에서, 상기 침지 시간은 1.2 초 이상이 바람직하고, 1.5 초 이상이 보다 바람직하다. 동일한 관점에서, 상기 침지 시간은 4.5 초 이하가 바람직하고, 4.0 초 이하가 보다 바람직하다.

[0187] 상기 침지 처리는 1 개의 침지조에서 실시해도 되고, 2 개 이상의 침지조에서 실시해도 된다. 예를 들면, 강판을 일정한 속도로 통판하면서 연속적으로 처리를 실시하는 경우, 침지 시간을 확보하기 위해서는 침지조의 길이를 길게 할 필요가 있다. 그 때문에, 2 개 이상의 임의의 수의 침지조를 연속적으로 통과시킴으로써, 상기 침지 시간을 확보해도 된다. 그러나, 다음의 수세 공정 전에 강판이 건조되면 에틸렌글리콜의 접촉각이 증가하기 때문에, 침지 처리의 도중에 강판을 건조시키지 않는 것이 바람직하다. 강판을 건조시키지 않기 위해서는, 침지조로부터 강판이 나올 때에, 링거 롤 등에 의해 강판 표면의 전해액을 제거하지 않고, 표면이 전해액으로 젖은 채로 하는 것이 바람직하다. 또한, 어느 침지조를 나오고 나서 다음 침지조에 들어갈 때까지의 사이의 시간을 가능한 한 짧게 하는 것이 바람직하다. 건조를 방지한다는 관점, 및 설비 비용 저감의 관점에서는, 상기 침지 처리를 1 개의 침지조에서 실시하는 것이 보다 바람직하다. 상기 침지 처리는, 음극 전해 처리를 실시한 전해조에 있어서 실시해도 된다.

[0188] 침지 처리를 실시할 때의 전해액의 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 표면 처리 강판의 에틸렌글리콜의 접촉각을 더욱 저감한다는 관점에서는, 40 ℃ 이상 70 ℃ 이하의 온도역으로 하는 것이 바람직하다. 상기 서술한 표면 처리 강판을 안정적으로 제조하기 위해서라는 관점에서는, 침지 공정에 있어서, 전해액의 온도를 모니터하여, 상기의 온도역으로 유지하는 것이 바람직하다.

[0189] 침지 처리를 실시할 때의 전해액의 pH 는 특별히 한정되지 않지만, 4.0 이상으로 하는 것이 바람직하고, 4.5 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 pH 는 7.0 이하로 하는 것이 바람직하고, 6.5 이하로 하는

것이 보다 바람직하다. 상기 서술한 표면 처리 강판을 안정적으로 제조하기 위해서라는 관점에서는, 침지 공정에 있어서, 전해액의 pH 를 모니터하여, 상기 pH 의 범위로 유지하는 것이 바람직하다.

[0190] 상기 침지 공정에서는, 액의 반출이나 반입, 물의 증발 등의 영향으로, 전해액의 농도는 항상 변화된다. 침지 공정에 있어서의 전해액의 농도 변화는, 장치의 구성이나 제조 조건에 따라 바뀌기 때문에, 표면 처리 강판을 보다 안정적으로 제조한다는 관점에서는, 침지 공정에 있어서 전해액에 포함되는 성분의 농도를 모니터하여, 상기 서술한 농도 범위로 유지하는 것이 바람직하다.

[0191] 또한, 상기 음극 전해 처리로부터 침지 공정 사이는, 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하로 조정한다는 관점에서, 강판이 건조되지 않도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 음극 전해 처리 공정과 침지 공정에서 상이한 조나 상이한 조성의 전해액을 사용하는 경우에는, 음극 전해 처리 공정과 침지 공정 사이에, 임의로 수세를 추가로 실시해도 된다.

[0192] [수세 공정]

[0193] 다음으로, 상기 침지 공정 후의 강판을 적어도 1 회 수세한다. 수세를 실시함으로써, 강판의 표면에 잔류하고 있는 전해액을 제거할 수 있다. 상기 수세는 특별히 한정되지 않고 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 예를 들면, 침지 처리를 실시하기 위한 침지조의 하류에 수세 탱크를 형성하고, 침지 후의 강판을 연속적으로 물에 침지할 수 있다. 또한, 침지 후의 강판에 스프레이로 물을 분사함으로써 수세를 실시해도 된다.

[0194] 수세를 실시하는 횟수는 특별히 한정되지 않고, 1 회여도 되고, 2 회 이상이어도 된다. 그러나, 수세 탱크의 수가 과잉으로 많아지는 것을 피하기 위해서, 수세의 횟수는 5 회 이하로 하는 것이 바람직하다. 또, 수세 처리를 2 회 이상 실시하는 경우, 각 수세는 동일한 방법으로 실시해도 되고, 상이한 방법으로 실시해도 된다.

[0195] 본 발명에 있어서는, 상기 수세 처리 공정의 적어도 최후의 수세에 있어서, 전기 전도도 100 μS/m 이하의 물을 사용하는 것이 중요하다. 이로써, 표면 처리 강판의 표면에 흡착되는 K, Na, Mg 및 Ca 의 양을 저감하고, 그 결과로서 BPA 프리 도료와의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 전기 전도도 100 μS/m 이하의 물은, 임의의 방법으로 제조할 수 있다. 상기 전기 전도도 100 μS/m 이하의 물은, 예를 들어 이온 교환수 또는 증류수여도 된다. 한편, 상기 전기 전도도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 과도한 저감은 제조 비용의 증가를 초래한다. 그 때문에, 제조 비용의 관점에서는, 상기 전기 전도도를 1 μS/m 이상으로 하는 것이 바람직하고, 5 μS/m 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 10 μS/m 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0196] 또한, 상기 수세 처리 공정에 있어서 2 회 이상의 수세를 실시하는 경우, 최후의 수세에 전기 전도도 100 μS/m 이하의 물을 사용하면 상기 서술한 효과가 얻어지기 때문에, 최후의 수세 이외의 수세에는 임의의 물을 사용할 수 있다. 최후의 수세 이외의 수세에도 전기 전도도 100 μS/m 이하의 물을 사용해도 되지만, 비용을 저감한다는 관점에서는, 최후의 수세에만 전기 전도도 100 μS/m 이하의 물을 사용하고, 최후의 수세 이외의 수세에는 수돗물, 공업용수 등, 통상의 물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0197] 표면 처리 강판의 표면에 흡착되는 K, Na, Mg 및 Ca 의 양을 더욱 저감한다는 관점에서는, 최후의 수세에 사용하는 물의 전기 전도도는 50 μS/m 이하로 하는 것이 바람직하고, 30 μS/m 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0198] 수세 처리에 이용하는 물의 온도는, 특별히 한정되지 않고, 임의의 온도여도 된다. 그러나, 과도하게 온도가 높으면 수세 설비에 과잉의 부담이 가해지기 때문에, 수세에 사용하는 물의 온도는 95 ℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 한편, 수세에 사용하는 물의 온도의 하한도 특별히 한정되지 않지만, 0 ℃ 이상인 것이 바람직하다. 상기 수세에 사용하는 물의 온도는 실온이어도 된다.

[0199] 수세 처리 1 회당 수세 시간은, 특별히 한정되지 않지만, 수세 처리의 효과를 높인다는 관점에서는 0.1 초 이상이 바람직하고, 0.2 초 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 수세 처리의 1 회당 수세 시간의 상한도, 특별히 한정되지 않지만, 연속 라인에서 제조를 실시하는 경우는, 라인 스피드가 내려가 생산성이 저하된다는 이유에서, 10 초 이하가 바람직하고, 8 초 이하가 더욱 바람직하다.

[0200] 상기 수세 처리 공정 후에는, 임의로 건조를 실시해도 된다. 건조의 방식은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 통상의 드라이어나 전기로 건조 방식을 적용할 수 있다. 건조 처리시의 온도로는, 100 ℃ 이하가 바람직하다. 상기 범위 내이면, 표면 처리 피막의 변질을 억제할 수 있다. 또한, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 통상 실온 정도이다.

[0201] 본 발명의 표면 처리 강판의 용도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 식품 캔, 음료 캔, 페일 캔, 18 리터

캔 등 다양한 용기의 제조에 사용되는 용기용 표면 처리 강판으로서 특히 바람직하다.

[0202] 실시예

[0203] (실시예 1)

[0204] 본 발명의 효과를 확인하기 위해, 이하에 서술하는 순서로 표면 처리 강판을 제조하고, 그 특성을 평가하였다.
본 실시예 1 에서는, 강판과, 상기 강판의 적어도 일방의 표면 상에 배치된 금속 Cr 층과, 상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖는 표면 처리 강판을 제조하였다.

[0205] (전해액 조제 공정)

[0206] 우선, 표 1 에 나타내는 조성 A ~ G 를 갖는 전해액을, 표 1 에 나타낸 각 조건으로 조제하였다. 즉, 표 1 에 나타낸 각 성분을 물과 혼합하여 수용액으로 하고, 이어서 상기 수용액을 표 1 에 나타낸 pH 및 온도로 조정하였다. 또한, 전해액 G 는, 특허문헌 6 의 실시예에서 사용되고 있는 전해액에 상당한다. pH 의 상승에는 모두 암모니아수를 사용하고, pH 의 저하에는 전해액 A, B, G 에는 황산, 전해액 C, D 에는 염산, 전해액 E, F 에는 질산을 사용하였다.

[0207] (강판에 대한 전처리)

[0208] 한편, 강판에 전해 탈지, 수세, 희황산으로의 침지에 의한 산세 및 수세를 순차 실시한 후, 키프 웨트인 채로 음극 전해 처리 공정에 제공하였다. 상기 강판으로는, Cr 함유량이 표 2, 3 에 나타내는 값이고, 판두께가 0.17 ㎜ 인 캔용 강판 (T4 원판) 을 사용하였다.

[0209] (음극 전해 처리 공정)

[0210] 다음으로, 상기 강판에 대하여 표 2, 3 에 나타내는 조건으로 음극 전해 처리를 실시하였다. 또한, 음극 전해 처리시의 전해액은 표 1 에 나타낸 pH 와 온도로 유지하였다. 음극 전해 처리시의 전류 밀도는 40 A/dm^2 로 하고, 전해 시간과 패스수는 적절히 변화시켰다. 음극 전해 처리시의 양극으로는, 기체로서의 Ti 에 산화이리듐을 코팅한 불용성 양극을 사용하였다. 음극 전해 처리를 실시한 후에는, 강판을 건조시키지 않도록 키프 웨트인 채로 침지 공정에 제공하였다.

[0211] (침지 공정)

[0212] 다음으로, 상기 음극 전해 처리 후의 강판을 상기 전해액 중에 침지하였다. 침지 시간은 표 2, 3 에 나타내는 값으로 하였다. 또한, 침지시의 전해액은 표 1 에 나타낸 pH 와 온도로 유지하였다. 음극 전해 처리 공정과 침지 공정에서 동일한 전해액을 사용했을 때에는, 수세를 실시하지 않고, 링거 롤 등으로 전해액을 짜내지 않고, 강판을 건조시키지 않도록 키프 웨트인 채로 침지 공정에 제공하였다. 음극 전해 처리 공정과 침지 공정에서 상이한 전해액을 사용했을 때는, 침지 공정의 전해액조에 음극 전해 처리 공정의 전해액을 반입하지 않도록, 음극 전해 처리 공정 후에 수세를 실시하고, 강판을 건조시키지 않도록 키프 웨트인 채로 침지 공정에 제공하였다. 침지 처리를 실시한 후에는, 강판을 건조시키지 않도록 키프 웨트인 채로 수세 공정에 제공하였다.

[0213] (수세 공정)

[0214] 이어서, 상기 침지 공정 후의 강판에 수세 처리를 실시하였다. 상기 수세 처리는, 표 2, 3 에 나타낸 조건으로 1 ~ 5 회 실시하였다. 각 회의 수세의 방법과, 사용한 물의 전기 전도도는 표 2, 3 에 나타낸 바와 같이 하였다. 수세 후에는, 블로어를 사용하여 실온에서 건조를 실시하였다.

[0215] 얻어진 표면 처리 강판의 각각에 대하여, 상기 서술한 방법으로 금속 Cr 층의 상기 강판의 편면당 Cr 부착량, 산화 Cr 층의 상기 강판의 편면당 Cr 부착량을 측정하였다. 또한, 얻어진 표면 처리 강판의 각각에 대하여, 에틸렌글리콜의 접촉각, 흡착 원소량, Fe 원자 비율, Sn 원자 비율, Ni 원자 비율을 후술하는 방법으로 측정하였다. 측정 결과는 표 4, 5 에 나타낸다.

[0216] (에틸렌 글리콜의 접촉각)

[0217] 얻어진 표면 처리 강판의 에틸렌글리콜의 접촉각은, 교와 계면 과학사 제조의 자동 접촉각계 CA-VP 형을 사용하여 측정하였다. 표면 처리 강판의 표면 온도를 20 ℃ ± 1 ℃ 로 하고, 에틸렌글리콜은 20 ± 1 ℃ 의 후지 필름 와코 순약 주식회사의 시약 특급의 에틸렌글리콜을 사용하고, 2 μl 의 액적량을 표면 처리 강판의 표면에 적하하고, 1 초 후에 θ/2 법에 의해 접촉각을 측정하여, 5 방울분의 접촉각의 상가 평균값을 에틸렌글리콜의

접촉각으로 하였다.

[0218] 또한, 열에 의한 접촉각의 변화를 확인하기 위해, 표면 처리 강판에 200 ℃, 10 분간의 열처리를 실시한 후의 접촉각도 측정하였다. 측정 조건은 상기와 동일하게 하였다. 그 결과, 본 발명의 조건을 만족하는 표면 처리 강판에서는, 열처리 전후에서 접촉각의 값이 실질적으로 동일하였다. 그에 비하여, 본 발명의 조건을 만족하지 않는 표면 처리 강판에서는, 열처리에 의해 접촉각의 값이 크게 변화되는 경우가 있었다.

[0219] (흡착 원소량)

[0220] 표면 처리 강판의 표면에 흡착된 K, Na, Mg 및 Ca 의, Cr 에 대한 원자 비율의 합계를, XPS 에 의해 측정하였다. 측정에 있어서는, 스퍼터는 실시하지 않았다. 시료 최표면의 K2p, Na1s, Ca2p, Mg1s, 및 Cr2p 의 내로우 스펙트럼의 적분 강도로부터, 상대 감도 계수법에 의해 원자 비율을 정량화하고, (K 원자 비율 + Na 원자 비율 + Ca 원자 비율 + Mg 원자 비율) / Cr 원자 비율을 산출하였다. XPS 의 측정에는, 알박파이사 제조 주사형 X 선 광전자 분광 분석 장치 PHI X-tool 을 이용하고, X 선원은 모노크롬 AlKα 선, 전압은 15 kV, 빔 직경은 100 ㎛Φ, 취출각은 45° 로 하였다.

[0221] (Fe 원자 비율)

[0222] 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Fe 의, Cr 에 대한 원자 비율을, XPS 에 의해 측정하였다. 측정에 있어서는, 스퍼터는 실시하지 않았다. 시료 표면의 Fe2p 및 Cr2p 의 내로우 스펙트럼의 적분 강도로부터, 상대 감도 계수법에 의해 원자 비율을 정량화하고, Fe 원자 비율/Cr 원자 비율을 산출하였다. XPS 의 측정에는, 알박파이사 제조 주사형 X 선 광전자 분광 분석 장치 PHI X-tool 을 이용하고, X 선원은 모노크롬 AlKα 선, 전압은 15 kV, 빔 직경은 100 ㎛Φ, 취출각은 45° 로 하였다.

[0223] 또한, 얻어진 표면 처리 강판에 대하여, 이하의 방법으로 BPA 프리 도료와의 밀착성, BPA 프리 도장 내식성을 평가하였다. 평가 결과를 표 4, 5 에 나타낸다.

[0224] (샘플의 제조)

[0225] BPA 프리 도료와의 밀착성 및 BPA 프리 도장 내식성의 평가에 사용하는 샘플로서의 BPA 프리 도장 강판을, 이하의 순서로 제조하였다.

[0226] 얻어진 표면 처리 강판의 표면에, 캔 내면용 폴리에스테르계 도료 (BPA 프리 도료) 를 도포하고, 180 ℃ 에서 10 분간의 베이킹을 실시하여 BPA 프리 도장 강판을 제조하였다. 도장의 부착량은 60 mg/dm^2 로 하였다.

[0227] (BPA 프리 도료와의 밀착성)

[0228] 동일한 조건에서 제조한 BPA 프리 도장 강판 2 장을, 나일론 접착 필름을 사이에 두고 도장면이 마주보게 되도록 적층한 후, 압력 2.94 × 10^5 Pa, 온도 190 ℃, 압착 시간 30 초의 압착 조건하에서 첩합하였다. 그 후, 이것을 5 ㎜ 폭의 시험편으로 분할하였다. 분할한 시험편은, 1.5 질량% 시트르산과 1.5 질량% 식염을 함유하는 혼합 수용액으로 이루어지는 55 ℃ 의 시험액에, 168 시간 침지하였다. 침지 후, 세정 및 건조를 한 후, 분할한 시험편의 2 장의 강판을 인장 시험기로 박리하고, 박리했을 때의 인장 강도를 측정하였다. 3 개의 시험편의 평균값을 하기의 4 수준으로 평가하였다. 실용상, 평가가 1 ~ 3 이면, BPA 프리 도료와의 밀착성이 우수하다고 할 수 있다.

[0229] 1 : 2.5 kgf 이상

[0230] 2 : 2.0 kgf 이상 2.5 kgf 미만

[0231] 3 : 1.5 kgf 이상 2.0 kgf 미만

[0232] 4 : 1.5 kgf 미만

[0233] (BPA 프리 도장 내식성)

[0234] 제조한 BPA 프리 도장 강판의 도장면에, 커터를 이용하여 지철 (강판) 에 달하는 깊이의 크로스컷을 넣었다. 크로스컷을 넣은 도장 강판을, 1.5 질량% 시트르산과 1.5 질량% 식염을 함유하는 혼합 수용액으로 이루어지는 55 ℃ 의 시험액에, 96 시간 침지하였다. 침지 후, 세정 및 건조를 한 후, BPA 프리 도장 강판의 도장면에 셀로판 점착 테이프를 첩부하고, 박리하는 테이프 박리를 실시하였다. BPA 프리 도장 강판의 크로스컷부의 임의의 4 개소에 대하여 도장 박리 폭 (컷부로부터 퍼지는 좌우의 합계 폭) 을 측정하고, 4 개소의 평균값을

구하여, 부식 폭으로 간주하였다. BPA 프리 도장 내식성은, 상기 부식 폭에 기초하여 하기 4 수준으로 평가하였다. 실용상, 평가가 1 ~ 3 이면, BPA 프리 도장 내식성이 우수하다고 할 수 있다.

[0235] 1 : 부식 폭 0.3 ㎜ 미만

[0236] 2 : 부식 폭 0.3 ㎜ 이상 0.5 ㎜ 미만

[0237] 3 : 부식 폭 0.5 ㎜ 이상 1.0 ㎜ 미만

[0238] 4 : 부식 폭 1.0 ㎜ 이상

표 1

[0239]

표 1

전해액		A	B	C	D	E	F	G
성분 (mol/L)	$Cr(OH)SO_4 \cdot Na_2SO_4$	-	-	-	-	-	-	0.39
	$Cr_2(SO_4)_3$	0.1	0.2	-	-	-	-	-
	$CrCl_3$	-	-	0.2	0.5	-	-	-
	$Cr(NO_3)_3$	-	-	-	-	0.2	0.5	-
	HCO_2H	4.2	-	0.4	-	4.8	-	-
	NH_4CHO_2	-	0.5	-	3.5	-	0.5	-
	HCO_2K	-	-	-	-	-	-	0.61
	NH_4Cl	1.1	1.4	0.7	-	1.5	-	-
	NH_4Br	-	0.3	0.6	0.4	0.2	1.3	-
	KCl	-	-	-	-	-	-	3.35
	KBr	-	-	-	-	-	-	0.13
pH		5.0	5.7	5.1	4.3	6.8	5.8	2.3
온도 (℃)		42	50	65	55	55	53	50
비고		발명예	발명예	발명예	발명예	발명예	발명예	비교예

표 2

No.	제조 조건																		비고
	강판	음극 전해 처리		침지 처리		수세 처리													
						1회째		2회째		3회째		4회째		5회째					
	Cr 함유량 [%]	전해액	전기량 밀도 [C/dm²]	전해액	침지 시간 [sec]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]				
F1	0.04	A	160	A	1.65	침지	24	-	-	-	-	-	-	-	-				발명예
F2	0.04	B	80	B	2.34	스프레이	12	-	-	-	-	-	-	-	-				발명예
F3	0.04	C	60	C	1.89	스프레이	8	침지	11	-	-	-	-	-	-				발명예
F4	0.04	D	120	D	3.50	스프레이	7	스프레이	8	-	-	-	-	-	-				발명예
F5	0.04	E	240	E	3.64	스프레이	15	침지	23	침지	25	-	-	-	-				발명예
F6	0.04	F	160	F	2.81	침지	16	침지	18	스프레이	17	-	-	-	-				발명예
F7	0.04	A	400	A	2.87	스프레이	11	침지	12	침지	9	침지	13	-	-				발명예
F8	0.04	B	60	B	3.10	침지	13	침지	28	스프레이	16	스프레이	19	-	-				발명예
F9	0.04	C	240	C	3.95	침지	8	침지	13	침지	23	침지	16	침지	22				발명예
F10	0.04	D	400	D	1.53	침지	22	스프레이	12	스프레이	24	침지	8	스프레이	12				발명예
F11	0.04	E	160	E	2.46	침지	203	침지	63	스프레이	26	-	-	-	-				발명예
F12	0.04	F	180	F	2.51	침지	13	스프레이	154	스프레이	9	-	-	-	-				발명예
F13	0.04	A	60	A	2.81	침지	49	침지	38	스프레이	11	-	-	-	-				발명예
F14	0.04	B	120	B	3.60	침지	33	스프레이	103	스프레이	4	-	-	-	-				발명예
F15	0.04	C	360	C	2.45	침지	82	침지	94	스프레이	19	-	-	-	-				발명예
F16	0.04	D	40	D	2.53	침지	154	스프레이	48	스프레이	23	-	-	-	-				발명예
F17	0.04	E	120	E	2.71	침지	46	-	-	-	-	-	-	-	-				발명예
F18	0.04	F	450	F	2.94	스프레이	38	-	-	-	-	-	-	-	-				발명예
F19	0.04	A	120	A	3.74	침지	92	-	-	-	-	-	-	-	-				발명예
F20	0.04	B	170	B	3.54	스프레이	68	-	-	-	-	-	-	-	-				발명예
F21	0.04	C	120	C	1.93	침지	117	-	-	-	-	-	-	-	-				비교예
F22	0.04	D	160	D	1.79	스프레이	216	-	-	-	-	-	-	-	-				비교예
F23	0.04	E	180	E	3.25	침지	12	침지	34	-	-	-	-	-	-				발명예
F24	0.04	F	300	F	1.79	침지	9	스프레이	42	-	-	-	-	-	-				발명예
F25	0.04	A	360	A	2.89	침지	22	침지	58	-	-	-	-	-	-				발명예
F26	0.04	B	160	B	3.55	침지	18	스프레이	67	-	-	-	-	-	-				발명예
F27	0.04	C	100	C	3.03	침지	11	침지	109	-	-	-	-	-	-				비교예
F28	0.04	D	180	D	2.84	침지	17	스프레이	184	-	-	-	-	-	-				비교예
F29	0.04	E	120	E	1.90	침지	26	침지	13	침지	39	-	-	-	-				발명예
F30	0.04	F	160	F	2.07	스프레이	13	침지	12	스프레이	33	-	-	-	-				발명예
F31	0.04	A	60	A	2.74	침지	11	스프레이	8	침지	61	-	-	-	-				발명예
F32	0.04	B	100	B	3.25	침지	12	침지	10	스프레이	71	-	-	-	-				발명예
F33	0.04	C	120	C	4.43	침지	14	스프레이	19	침지	104	-	-	-	-				비교예
F34	0.04	D	340	D	3.20	침지	24	침지	20	스프레이	159	-	-	-	-				비교예
F35	0.04	E	100	E	3.12	침지	19	침지	21	스프레이	13	침지	49	-	-				발명예
F36	0.04	F	120	F	1.57	침지	11	스프레이	16	침지	15	스프레이	43	-	-				발명예
F37	0.04	A	180	A	1.80	침지	21	침지	13	스프레이	12	침지	56	-	-				발명예

[0240]

표 3

No.	강판	음극전해처리		침지처리		제조조건												비고
						수세처리												
						1회째		2회째		3회째		4회째		5회째				
	Cr 함유량 [%]	전해액	전기량 밀도 [C/dm²]	전해액	침지 시간 [sec]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]			
F38	0.04	B	200	B	2.32	스프레이	26	침지	11	스프레이	9	스프레이	66	-	-			발명예
F39	0.04	C	200	C	3.56	침지	27	침지	15	스프레이	10	침지	147	-	-			비교예
F40	0.04	D	120	D	2.87	스프레이	10	침지	18	스프레이	23	스프레이	204	-	-			비교예
F41	0.04	E	100	E	3.62	침지	16	스프레이	23	스프레이	11	침지	24	침지	41			발명예
F42	0.04	F	120	F	2.94	침지	14	스프레이	22	침지	18	침지	20	스프레이	31			발명예
F43	0.04	A	80	A	1.97	침지	18	침지	20	스프레이	15	침지	13	침지	67			발명예
F44	0.04	B	40	B	3.46	침지	19	침지	17	스프레이	23	침지	21	스프레이	82			발명예
F45	0.04	C	240	C	3.50	침지	23	침지	16	스프레이	11	침지	15	침지	163			비교예
F46	0.04	D	300	D	2.98	침지	22	침지	15	스프레이	19	침지	13	스프레이	118			비교예
F47	0.04	E	280	E	1.67	수세 없음	-	-	-	-	-	-	-	-	-			비교예
F48	0.04	G	300	G	2.12	침지	23	침지	21	스프레이	13	-	-	-	-			비교예
F49	0.04	G	240	G	3.39	침지	21	스프레이	23	침지	12	-	-	-	-			비교예
F50	0.04	A	40	A	2.19	침지	12	스프레이	21	-	-	-	-	-	-			발명예
F51	0.04	B	30	B	3.59	스프레이	16	스프레이	16	-	-	-	-	-	-			발명예
F52	0.04	C	480	C	2.35	스프레이	13	스프레이	11	-	-	-	-	-	-			발명예
F53	0.04	D	500	D	2.37	스프레이	28	스프레이	8	-	-	-	-	-	-			발명예
F54	0.04	D	100	D	1.38	스프레이	15	스프레이	12	-	-	-	-	-	-			발명예
F55	0.04	E	280	E	1.15	스프레이	11	스프레이	14	-	-	-	-	-	-			발명예
F56	0.04	F	180	F	0.75	스프레이	22	스프레이	15	-	-	-	-	-	-			비교예
F57	0.04	A	160	A	4.34	스프레이	23	스프레이	16	-	-	-	-	-	-			발명예
F58	0.04	B	200	B	4.80	스프레이	9	스프레이	10	-	-	-	-	-	-			발명예
F59	0.04	C	100	C	5.25	스프레이	15	스프레이	13	-	-	-	-	-	-			비교예
F60	0.04	A	60	B	3.98	스프레이	8	스프레이	17	-	-	-	-	-	-			발명예
F61	0.04	B	120	D	2.42	스프레이	16	스프레이	28	-	-	-	-	-	-			발명예
F62	0.04	C	340	F	3.83	스프레이	19	스프레이	26	-	-	-	-	-	-			발명예
F63	0.04	D	440	E	2.85	스프레이	22	스프레이	22	-	-	-	-	-	-			발명예
F64	0.04	E	300	A	2.13	스프레이	20	스프레이	24	-	-	-	-	-	-			발명예
F65	0.04	F	80	C	1.78	스프레이	16	스프레이	21	-	-	-	-	-	-			비교예
F66	0.04	B	160	G	2.67	스프레이	13	스프레이	16	-	-	-	-	-	-			비교예
F67	0.04	C	240	G	2.45	스프레이	7	스프레이	17	-	-	-	-	-	-			비교예
F68	0.04	E	160	G	2.91	스프레이	24	스프레이	8	-	-	-	-	-	-			비교예
F69	0.04	G	240	A	3.43	스프레이	12	스프레이	12	-	-	-	-	-	-			비교예
F70	0.04	G	200	D	2.67	스프레이	23	스프레이	26	-	-	-	-	-	-			비교예
F71	0.04	G	60	F	3.01	스프레이	11	스프레이	21	-	-	-	-	-	-			비교예
F72	0.09	E	100	E	2.59	스프레이	15	스프레이	20	-	-	-	-	-	-			발명예
F73	0.12	F	160	F	3.09	스프레이	9	스프레이	10	-	-	-	-	-	-			발명예

[0241]

표 4

표 4

No.	측정 결과					평가		비고
	금속 Cr 층 Cr 부착량 [mg/m2]	산화 Cr 층 Cr 부착량 [mg/m2]	에틸렌글리콜의 접촉각 [°]	흡착 원소의 원자 비율 [%]	Fe 원자 비율 [%]	BPA 프리 도료와의 밀착성	BPA 프리 도장 내식성	
F1	203.5	2.6	41.3	0.0	1.6	1	1	발명예
F2	102.3	4.8	25.6	0.0	2.3	1	1	발명예
F3	82.3	9.6	16.3	0.0	3.2	1	1	발명예
F4	156.3	13.2	12.1	0.0	4.3	1	1	발명예
F5	302.4	11.4	24.3	0.0	0.0	1	1	발명예
F6	188.2	1.3	40.5	0.0	2.6	1	1	발명예
F7	409.2	0.2	30.8	0.6	2.8	1	1	발명예
F8	67.3	13.5	21.2	0.2	8.3	1	1	발명예
F9	266.5	0.1	22.5	0.0	2.6	1	1	발명예
F10	387.3	10.1	20.3	0.5	1.2	1	1	발명예
F11	171.2	3.5	13.8	0.0	1.3	1	1	발명예
F12	221.3	1.8	30.4	0.0	0.0	1	1	발명예
F13	58.3	6.5	41.2	0.7	7.3	1	1	발명예
F14	121.3	7.4	16.8	0.0	2.9	1	1	발명예
F15	351.6	3.5	17.5	0.8	6.2	1	1	발명예
F16	48.6	3.9	24.9	0.0	5.1	1	1	발명예
F17	135.5	2.1	21.8	1.3	0.0	2	2	발명예
F18	441.3	1.5	31.0	2.6	2.3	2	2	발명예
F19	135.0	0.4	44.2	4.2	0.8	3	3	발명예
F20	170.8	0.6	12.3	3.9	1.8	3	3	발명예
F21	122.5	1.8	34.2	5.1	2.0	4	4	비교예
F22	165.3	2.5	40.1	7.3	0.0	4	4	비교예
F23	174.8	5.8	13.9	2.1	2.4	2	2	발명예
F24	304.6	7.2	24.9	1.1	0.9	2	2	발명예
F25	374.9	1.6	28.1	3.3	1.9	3	3	발명예
F26	153.7	0.3	15.5	3.6	5.6	3	3	발명예
F27	93.8	2.9	18.4	6.3	7.4	4	4	비교예
F28	189.9	6.7	28.1	5.7	1.2	4	4	비교예
F29	132.6	3.4	32.9	2.8	3.8	2	2	발명예
F30	162.6	8.4	16.3	1.6	1.2	2	2	발명예
F31	62.3	12.6	26.5	3.2	1.8	3	3	발명예
F32	91.9	14.5	23.4	4.9	5.6	3	3	발명예
F33	134.0	12.3	22.1	8.3	9.7	4	4	비교예
F34	345.2	11.6	20.3	5.2	4.6	4	4	비교예
F35	103.2	9.8	17.6	2.1	9.2	2	2	발명예
F36	122.9	13.2	19.4	2.3	7.1	2	2	발명예
F37	176.3	14.2	33.4	4.2	0.4	3	3	발명예

[0242]

표 5

표 5

No.	측정 결과					평가		비고
	금속 Cr 층 Cr 부착량 [mg/m2]	산화 Cr 층 Cr 부착량 [mg/m2]	에틸렌글리콜의 접촉각 [°]	흡착 원소의 원자 비율 [%]	Fe 원자 비율 [%]	BPA 프리 도료와의 밀착성	BPA 프리 도장 내식성	
F38	223.6	7.2	16.7	3.5	1.5	3	3	발명예
F39	197.0	5.6	27.7	5.5	6.5	4	4	비교예
F40	142.5	6.6	13.6	5.7	5.4	4	4	비교예
F41	101.3	13.5	22.8	1.7	1.7	2	2	발명예
F42	120.8	12.0	40.9	1.4	3.8	2	2	발명예
F43	72.5	8.4	37.0	4.4	4.4	3	3	발명예
F44	53.2	6.4	19.5	3.8	2.8	3	3	발명예
F45	224.6	5.5	24.9	7.3	3.2	4	4	비교예
F46	305.1	4.7	39.4	6.2	0.0	4	4	비교예
F47	278.3	6.0	82.3	8.6	2.6	4	4	비교예
F48	241.6	2.3	72.6	0.0	0.0	4	4	비교예
F49	189.3	2.2	66.3	0.0	2.7	4	4	비교예
F50	43.4	4.1	16.7	0.3	3.4	1	2	발명예
F51	37.2	3.8	18.4	0.1	2.8	1	3	발명예
F52	472.6	3.3	22.5	0.0	3.7	2	2	발명예
F53	523.1	12.5	26.8	0.0	9.4	3	3	발명예
F54	100.1	11.0	47.3	0.0	4.6	2	2	발명예
F55	265.6	13.2	49.1	0.3	6.1	3	3	발명예
F56	187.3	2.5	52.8	0.0	5.1	4	4	비교예
F57	154.2	2.3	45.4	0.0	1.1	2	2	발명예
F58	229.5	3.8	48.6	0.2	0.0	3	3	발명예
F59	136.3	4.9	51.6	0.0	2.6	4	4	비교예
F60	72.3	11.2	31.8	0.4	3.2	1	1	발명예
F61	129.6	13.8	38.5	0.0	1.5	1	1	발명예
F62	332.1	11.2	22.1	0.0	0.0	1	1	발명예
F63	440.3	10.5	28.6	0.5	1.7	1	1	발명예
F64	281.5	13.2	23.8	0.1	3.0	1	1	발명예
F65	90.3	11.2	21.2	0.0	2.6	1	1	발명예
F66	178.7	12.3	58.2	0.0	1.2	4	4	비교예
F67	212.4	11.7	62.3	0.0	1.7	4	4	비교예
F68	163.8	1.5	55.6	0.0	0.0	4	4	비교예
F69	249.8	0.8	87.6	0.0	9.3	4	4	비교예
F70	202.3	2.1	72.2	0.3	5.4	4	4	비교예
F71	57.1	1.4	56.3	0.0	6.1	4	4	비교예
F72	98.6	2.8	27.9	0.1	11.2	2	2	발명예
F73	154.3	4.8	36.3	0.3	16.3	3	3	발명예

[0243]

[0244] (실시예 2)

[0245] 다음으로, 상기 금속 Cr 층의 아래에 배치된 Sn 층을 추가로 갖는 표면 처리 강판을 제조하고, 그 특성을 평가하였다. 즉, 본 실시예 2 에서는, 강판과, 상기 강판의 적어도 일방의 표면 상에 배치된 Sn 층과, 상기 Sn 층의 표면 상에 배치된 금속 Cr 층과, 상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖는 표면 처리 강판을 제조하였다.

[0246] (Sn 층)

[0247] 상기 Sn 층의 형성은, 전기 Sn 도금에 의해 실시하였다. 구체적으로는, 강판에 전해 탈지, 수세, 희황산으로의 침지에 의한 산세, 및 수세를 순차 실시한 후, 페놀술폰산욕을 사용한 전기 Sn 도금을 실시하고, 상기 강판의 양면에 Sn 층을 형성하여, Sn 도금 강판을 얻었다. 그 때, 통전 시간을 바꿈으로써 상기 Sn 층의 Sn 부착량을 표 6 ~ 8 에 나타내는 값으로 하였다. 상기 강판으로는, Cr 함유량이 표 6 ~ 8 에 나타내는 값이고, 판두께가 0.17 ㎜ 인 캔용 강판 (T4 원판) 을 사용하였다.

[0248] (Ni 함유층)

[0249] 또한, 일부 실시예에 있어서는, 상기 전기 Sn 도금에 앞서, 강판에 와트욕을 이용한 전기 Ni 도금을 실시하여, 상기 강판의 양면에 Ni 함유층을 형성하였다. 그 때, 통전 시간과 전류 밀도를 바꿈으로써 상기 Ni 함유층의 Ni 부착량을 표 6 ~ 8 에 나타내는 값으로 하였다. 상기 Ni 함유층의 Ni 부착량은, 상기 서술한 형광 X 선에 의한 검량선법으로 측정하였다. Ni 함유층을 형성한 경우, 표면 처리 강판은, 강판과, 상기 강판의 적어도 일방의 표면 상에 배치된 Ni 함유층과, 상기 Ni 함유층의 표면 상에 형성된 Sn 층과, 상기 Sn 층의 표면 상에 배치된 금속 Cr 층과, 상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖는다.

[0250] (리플로 처리)

[0251] 또한, 일부 실시예에 있어서는, 상기 Sn 층을 형성한 후, 리플로 처리를 실시하였다. 상기 리플로 처리에 있어서는, 직접 통전 가열 방식에 의해 50 ℃/sec 의 가열 속도로 5 초간 가열하고, 그 후, 수중에 도입하여 급랭시켰다.

[0252] (Sn 도금 강판에 대한 전처리)

[0253] 그 후, 얻어진 Sn 도금 강판에 대하여, 탄산수소나트륨 수용액 중에서의 음극 전해 처리에 의한 전처리를 실시하였다. 상기 탄산수소나트륨 수용액의 농도는 10 g/L, 온도는 50 ℃ 로 하였다. 또한, 상기 음극 전해 처리시의 전기량 밀도는 1.0 C/dm^2 로 하였다.

[0254] 전처리 후, 상기 Sn 도금 강판을 수세하고, 키프 웨트인 채로 음극 전해 처리 공정, 침지 공정, 및 수세 공정에 제공하여, 표면 처리 강판을 얻었다. 상기 음극 전해 처리 공정, 침지 공정, 및 수세 공정은, 표 6 ~ 8 에 나타낸 조건으로 실시하고, 그 밖의 조건은 모두 실시예 1 과 동일하게 하였다.

[0255] 얻어진 표면 처리 강판의 각각에 대하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 금속 Cr 층의 상기 강판의 편면당 Cr 부착량, 산화 Cr 층의 상기 강판의 편면당 Cr 부착량을 측정하였다. 또한, 얻어진 표면 처리 강판의 각각에 대하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 에틸렌글리콜의 접촉각, 흡착 원소량, Fe 원자 비율을 측정하였다. 또한 본 실시예에서는, Sn 원자 비율을 하기의 순서로 측정하였다. 측정 결과를 표 9 ~ 11 에 나타낸다. 표 9 ~ 11 에는, 상기 Sn 층의 Sn 부착량과 상기 금속 Cr 층의 Cr 부착량의 합계를 병기한다.

[0256] (Sn 원자 비율)

[0257] 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Sn 의, Cr 에 대한 원자 비율을, XPS 에 의해 측정하였다. 측정에 있어서는, 스퍼터는 실시하지 않았다. 시료 표면의 Sn3d 및 Cr2p 의 내로우 스펙트럼의 적분 강도로부터, 상대 감도 계수법에 의해 원자 비율을 정량화하고, Sn 원자 비율/Cr 원자 비율을 산출하였다. XPS 의 측정에는, 알박파이사 제조 주사형 X 선 광전자 분광 분석 장치 PHI X-tool 을 이용하고, X 선원은 모노크롬 AlKα 선, 전압은 15 kV, 빔 직경은 100 ㎛φ, 취출각은 45° 로 하였다.

[0258] 또한, 얻어진 표면 처리 강판에 대하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 BPA 프리 도료와의 밀착성 및 BPA 프리 도장 내식성을 평가하였다. 평가 결과를 표 9 ~ 11 에 나타낸다.

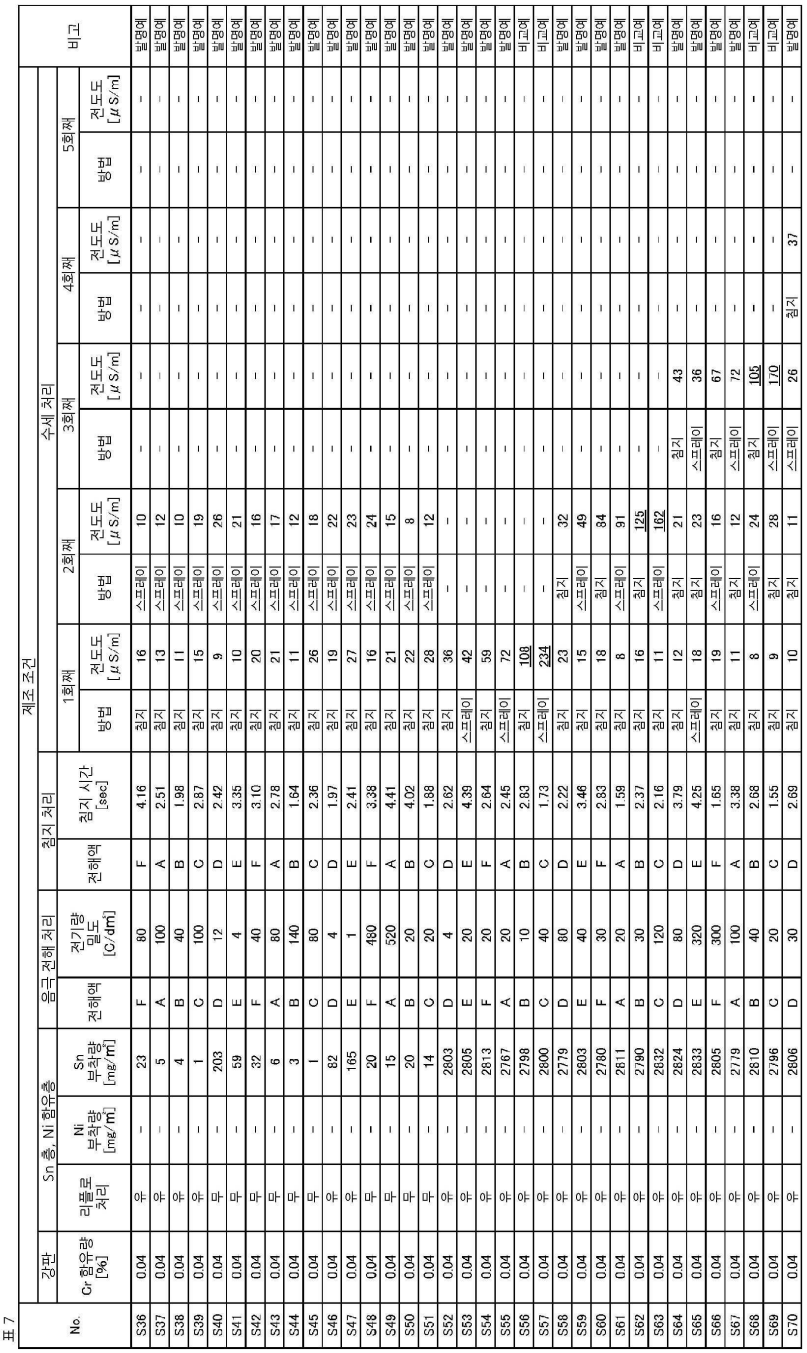
표 6

[0259]

표 6

No.	제조 조건																						비고
	강판	Sn 층, Ni 함유층			음극 전해 처리		침지 처리		수세 처리														
									1회째		2회째		3회째		4회째			5회째					
	Cr 함유량 [%]	리플로 처리	Ni 부착량 [mg/㎡]	Sn 부착량 [mg/㎡]	전해액	전기량 밀도 [C/dm²]	전해액	침지 시간 [sec]	방법	전도도 [㎲/m]	방법	전도도 [㎲/m]	방법	전도도 [㎲/m]	방법	전도도 [㎲/m]	방법	전도도 [㎲/m]	방법	전도도 [㎲/m]		
S1	0.04	유	-	2802	A	10	A	3.23	침지	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		발명예
S2	0.04	유	-	2803	B	8	B	2.87	스프레이	21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		발명예
S3	0.04	유	-	2789	C	20	C	3.10	스프레이	29	침지	21	-	-	-	-	-	-	-	-		발명예
S4	0.04	유	-	2813	D	20	D	1.80	스프레이	22	스프레이	16	-	-	-	-	-	-	-	-		발명예
S5	0.04	유	-	2816	E	100	E	2.11	스프레이	13	침지	8	침지	16	-	-	-	-	-	-		발명예
S6	0.04	유	-	2805	F	160	F	3.87	침지	7	침지	17	스프레이	22	-	-	-	-	-	-		발명예
S7	0.04	유	-	2795	A	120	A	1.56	스프레이	8	침지	11	침지	13	침지	15	-	-	-	-		발명예
S8	0.04	유	-	2806	B	240	B	2.25	침지	11	침지	16	스프레이	20	스프레이	12	-	-	-	-		발명예
S9	0.04	유	-	2803	C	400	C	3.31	침지	12	침지	21	침지	15	침지	28	침지	10				발명예
S10	0.04	유	-	2801	D	300	D	1.74	침지	10	스프레이	15	스프레이	13	침지	24	스프레이	8				발명예
S11	0.04	유	-	2809	E	280	E	1.58	침지	36	침지	11	스프레이	8	-	-	-	-				발명예
S12	0.04	유	-	2763	F	80	F	2.65	침지	15	스프레이	58	스프레이	16	-	-	-	-				발명예
S13	0.04	유	-	2803	A	360	A	3.98	침지	9	침지	105	스프레이	28	-	-	-	-				발명예
S14	0.04	유	-	2841	B	180	B	2.49	침지	39	스프레이	83	스프레이	15	-	-	-	-				발명예
S15	0.04	유	-	2803	C	40	C	3.54	침지	106	침지	72	스프레이	13	-	-	-	-				발명예
S16	0.04	유	-	2815	D	40	D	2.67	침지	33	스프레이	201	스프레이	17	-	-	-	-				발명예
S17	0.04	유	-	5625	E	20	E	3.20	침지	12	스프레이	23	-	-	-	-	-	-				발명예
S18	0.04	유	-	8432	F	40	F	1.83	침지	11	스프레이	16	-	-	-	-	-	-				발명예
S19	0.04	유	-	11189	A	80	A	2.63	침지	15	스프레이	20	-	-	-	-	-	-				발명예
S20	0.04	무	-	2769	B	10	B	3.76	침지	9	스프레이	15	-	-	-	-	-	-				발명예
S21	0.04	무	-	5584	C	40	C	1.69	침지	16	스프레이	13	-	-	-	-	-	-				발명예
S22	0.04	무	-	8388	D	10	D	2.71	침지	14	스프레이	23	-	-	-	-	-	-				발명예
S23	0.04	무	-	11232	E	4	E	3.10	침지	13	스프레이	20	-	-	-	-	-	-				발명예
S24	0.04	유	3	798	F	10	F	2.45	침지	7	스프레이	11	-	-	-	-	-	-				발명예
S25	0.04	유	6	903	A	10	A	1.76	침지	10	스프레이	9	-	-	-	-	-	-				발명예
S26	0.04	유	10	1021	B	20	B	2.83	침지	11	스프레이	18	-	-	-	-	-	-				발명예
S27	0.04	유	42	396	C	20	C	2.43	침지	19	스프레이	26	-	-	-	-	-	-				발명예
S28	0.04	유	101	306	D	10	D	2.41	침지	22	스프레이	25	-	-	-	-	-	-				발명예
S29	0.04	무	2	803	E	10	E	2.95	침지	29	스프레이	22	-	-	-	-	-	-				발명예
S30	0.04	무	5	912	F	10	F	3.13	침지	19	스프레이	10	-	-	-	-	-	-				발명예
S31	0.04	무	11	1023	A	10	A	2.70	침지	21	스프레이	29	-	-	-	-	-	-				발명예
S32	0.04	무	36	412	B	20	B	1.92	침지	26	스프레이	21	-	-	-	-	-	-				발명예
S33	0.04	무	123	303	C	10	C	2.01	침지	24	스프레이	17	-	-	-	-	-	-				발명예
S34	0.04	유	-	113	D	10	D	3.17	침지	22	스프레이	11	-	-	-	-	-	-				발명예
S35	0.04	유	-	43	E	12	E	2.67	침지	14	스프레이	8	-	-	-	-	-	-				발명예

표 7



No.	강판	Sn 층, Ni 함유층			음극전해처리	침지처리	제조 조건																비고
							수세처리																
							1회째		2회째		3회째		4회째		5회째								
	Cr 함유량 [%]	리플로 처리	Ni 부착량 [mg/m²]	Sn 부착량 [mg/m²]	전해액	전기량 밀도 [C/dm²]	전해액	침지 시간 [sec]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]					
S36	0.04	유	-	23	F	80	F	4.16	침지	16	스프레이	10	-	-	-	-	-	-					발명예
S37	0.04	유	-	5	A	100	A	2.51	침지	13	스프레이	12	-	-	-	-	-	-					발명예
S38	0.04	유	-	4	B	40	B	1.98	침지	11	스프레이	10	-	-	-	-	-	-					발명예
S39	0.04	유	-	1	C	100	C	2.87	침지	15	스프레이	19	-	-	-	-	-	-					발명예
S40	0.04	무	-	203	D	12	D	2.42	침지	9	스프레이	26	-	-	-	-	-	-					발명예
S41	0.04	무	-	59	E	4	E	3.35	침지	10	스프레이	21	-	-	-	-	-	-					발명예
S42	0.04	무	-	32	F	40	F	3.10	침지	20	스프레이	16	-	-	-	-	-	-					발명예
S43	0.04	무	-	6	A	80	A	2.78	침지	21	스프레이	17	-	-	-	-	-	-					발명예
S44	0.04	무	-	3	B	140	B	1.64	침지	11	스프레이	12	-	-	-	-	-	-					발명예
S45	0.04	무	-	1	C	80	C	2.36	침지	26	스프레이	18	-	-	-	-	-	-					발명예
S46	0.04	유	-	82	D	4	D	1.97	침지	19	스프레이	22	-	-	-	-	-	-					발명예
S47	0.04	유	-	165	E	1	E	2.41	침지	27	스프레이	23	-	-	-	-	-	-					발명예
S48	0.04	무	-	20	F	480	F	3.38	침지	16	스프레이	24	-	-	-	-	-	-					발명예
S49	0.04	무	-	15	A	520	A	4.41	침지	21	스프레이	15	-	-	-	-	-	-					발명예
S50	0.04	무	-	20	B	20	B	4.02	침지	22	스프레이	8	-	-	-	-	-	-					발명예
S51	0.04	무	-	14	C	20	C	1.88	침지	28	스프레이	12	-	-	-	-	-	-					발명예
S52	0.04	유	-	2803	D	4	D	2.62	침지	36	-	-	-	-	-	-	-	-					발명예
S53	0.04	유	-	2805	E	20	E	4.39	스프레이	42	-	-	-	-	-	-	-	-					발명예
S54	0.04	유	-	2813	F	20	F	2.64	침지	59	-	-	-	-	-	-	-	-					발명예
S55	0.04	유	-	2767	A	20	A	2.45	스프레이	72	-	-	-	-	-	-	-	-					발명예
S56	0.04	유	-	2798	B	10	B	2.83	침지	108	-	-	-	-	-	-	-	-					비교예
S57	0.04	유	-	2800	C	40	C	1.73	스프레이	234	-	-	-	-	-	-	-	-					비교예
S58	0.04	유	-	2779	D	80	D	2.22	침지	23	침지	32	-	-	-	-	-	-					발명예
S59	0.04	유	-	2803	E	40	E	3.46	침지	15	스프레이	49	-	-	-	-	-	-					발명예
S60	0.04	유	-	2780	F	30	F	2.83	침지	18	침지	84	-	-	-	-	-	-					발명예
S61	0.04	유	-	2611	A	20	A	1.58	침지	8	스프레이	91	-	-	-	-	-	-					발명예
S62	0.04	유	-	2790	B	30	B	2.37	침지	16	침지	125	-	-	-	-	-	-					비교예
S63	0.04	유	-	2632	C	120	C	2.16	침지	11	스프레이	162	-	-	-	-	-	-					비교예
S64	0.04	유	-	2824	D	80	D	3.79	침지	12	침지	21	침지	43	-	-	-	-					발명예
S65	0.04	유	-	2633	E	320	E	4.25	스프레이	18	침지	23	스프레이	36	-	-	-	-					발명예
S66	0.04	유	-	2805	F	300	F	1.65	침지	19	스프레이	16	침지	67	-	-	-	-					발명예
S67	0.04	유	-	2719	A	100	A	3.38	침지	11	침지	12	스프레이	72	-	-	-	-					발명예
S68	0.04	유	-	2810	B	40	B	2.68	침지	8	스프레이	24	침지	105	-	-	-	-					비교예
S69	0.04	유	-	2796	C	20	C	1.55	침지	9	침지	28	스프레이	170	-	-	-	-					비교예
S70	0.04	유	-	2806	D	30	D	2.69	침지	10	침지	11	스프레이	26	침지	37	-	-					발명예

[0260]

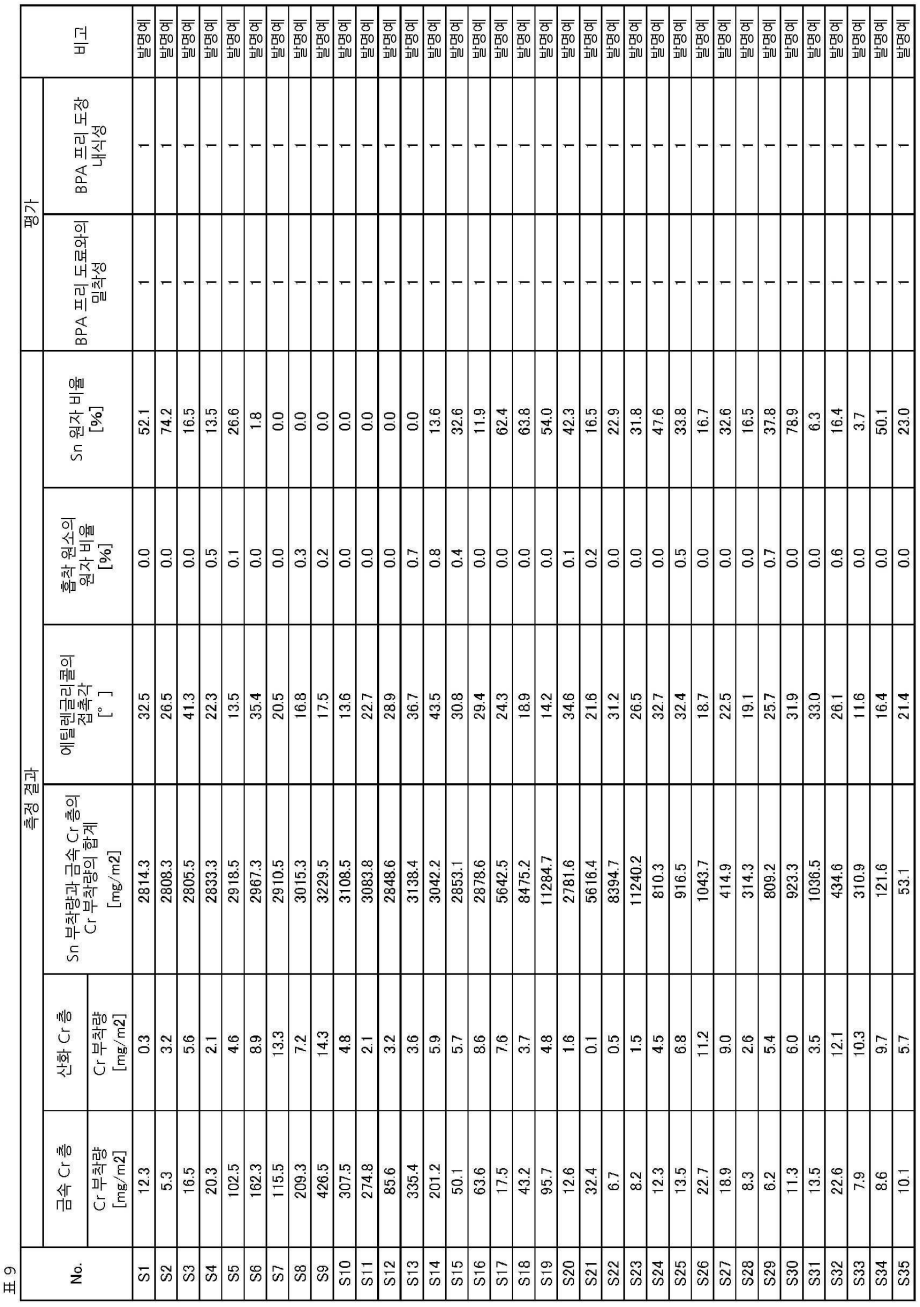
표 8

[0261]

표 8

No.	제조 조건																						비고
	강판	Sn 층, Ni 함유층			음극전해 처리			침지 처리		수세 처리													
										1회째		2회째		3회째		4회째		5회째					
	Cr 함유량 [%]	리플로 처리	Ni 부착량 [mg/㎡]	Sn 부착량 [mg/㎡]	전해액	전기량 밀도 [C/dm²]	전해액	침지 시간 [sec]		방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]				
S71	0.04	우	-	2803	E	10	E	3.74		침지	20	스프레이	21	침지	27	스프레이	41	-	-				발명예
S72	0.04	우	-	2824	F	4	F	4.19		침지	26	침지	24	스프레이	17	침지	58	-	-				발명예
S73	0.04	우	-	2798	A	2	A	2.23		스프레이	28	침지	21	스프레이	22	스프레이	83	-	-				발명예
S74	0.04	우	-	2708	B	20	B	2.43		침지	23	침지	20	스프레이	18	침지	111	-	-				비교예
S75	0.04	우	-	2806	C	4	C	2.77		스프레이	22	침지	9	스프레이	15	스프레이	123	-	-				비교예
S76	0.04	우	-	2829	D	8	D	3.64		침지	16	스프레이	11	스프레이	8	침지	24	침지	34				발명예
S77	0.04	우	-	2843	E	20	E	2.83		침지	11	스프레이	26	침지	18	침지	20	스프레이	39				발명예
S78	0.04	우	-	2783	F	320	F	2.74		침지	17	침지	13	스프레이	16	침지	21	침지	57				발명예
S79	0.04	우	-	2796	A	240	A	1.68		침지	14	침지	19	스프레이	10	침지	16	스프레이	68				발명예
S80	0.04	우	-	2832	B	20	B	3.20		침지	12	침지	21	스프레이	11	침지	9	침지	120				비교예
S81	0.04	우	-	2819	C	30	C	2.16		침지	11	침지	10	스프레이	25	침지	15	스프레이	114				비교예
S82	0.04	우	-	2759	D	20	D	1.95		수세 없음	-	-	-	-	-	-	-	-	-				비교예
S83	0.04	우	-	2807	G	10	G	2.34		침지	12	침지	23	스프레이	17	-	-	-	-				비교예
S84	0.04	우	-	2815	G	10	G	3.41		침지	19	스프레이	13	침지	21	-	-	-	-				비교예
S85	0.04	우	-	2834	D	20	E	1.32		스프레이	13	스프레이	15	-	-	-	-	-	-				발명예
S86	0.04	우	-	2789	F	20	F	1.08		스프레이	11	스프레이	21	-	-	-	-	-	-				발명예
S87	0.04	우	-	2806	A	40	A	0.73		스프레이	18	스프레이	22	-	-	-	-	-	-				비교예
S88	0.04	우	-	2601	B	25	B	4.13		스프레이	24	스프레이	16	-	-	-	-	-	-				발명예
S89	0.04	우	-	2819	C	25	C	4.64		스프레이	22	스프레이	21	-	-	-	-	-	-				발명예
S90	0.04	우	-	2803	D	20	D	5.13		스프레이	29	스프레이	24	-	-	-	-	-	-				비교예
S91	0.04	우	-	2768	A	10	B	3.61		스프레이	14	스프레이	19	-	-	-	-	-	-				발명예
S92	0.04	우	-	2832	B	25	D	2.36		스프레이	17	스프레이	8	-	-	-	-	-	-				발명예
S93	0.04	우	-	2638	C	30	F	2.79		스프레이	28	스프레이	18	-	-	-	-	-	-				발명예
S94	0.04	우	-	2811	D	20	E	3.95		스프레이	21	스프레이	22	-	-	-	-	-	-				발명예
S95	0.04	우	-	2805	E	40	A	4.08		스프레이	20	스프레이	29	-	-	-	-	-	-				발명예
S96	0.04	우	-	2603	F	40	C	2.46		스프레이	9	스프레이	15	-	-	-	-	-	-				비교예
S97	0.04	우	-	2791	B	20	G	3.79		스프레이	17	스프레이	11	-	-	-	-	-	-				비교예
S98	0.04	우	-	2783	C	30	G	3.09		스프레이	11	스프레이	19	-	-	-	-	-	-				비교예
S99	0.04	우	-	2779	E	30	G	1.99		스프레이	23	스프레이	12	-	-	-	-	-	-				비교예
S100	0.04	우	-	2637	G	160	A	2.84		스프레이	28	스프레이	21	-	-	-	-	-	-				비교예
S101	0.04	우	-	2619	G	20	D	3.17		스프레이	21	스프레이	16	-	-	-	-	-	-				비교예
S102	0.04	우	-	2824	G	4	F	4.34		스프레이	8	스프레이	13	-	-	-	-	-	-				비교예
S103	0.09	우	-	2803	E	10	E	3.69		스프레이	25	스프레이	21	-	-	-	-	-	-				발명예
S104	0.12	우	-	2805	F	10	F	2.55		스프레이	24	스프레이	27	-	-	-	-	-	-				발명예

표 9



No.	측정 결과						평가		비고
	금속 Cr 층 Cr 부착량 [mg/m2]	산화 Cr 층 Cr 부착량 [mg/m2]	Sn 부착량과 금속 Cr 층의 Cr 부착량의 합계 [mg/m2]	에틸렌글리콜의 접촉각 [°]	흡착 원소의 원자 비율 [%]	Sn 원자 비율 [%]	BPA 프리 도료와의 밀착성	BPA 프리 도장 내식성	
S1	12.3	0.3	2814.3	32.5	0.0	52.1	1	1	발명예
S2	5.3	3.2	2808.3	26.5	0.0	74.2	1	1	발명예
S3	16.5	5.6	2805.5	41.3	0.0	16.5	1	1	발명예
S4	20.3	2.1	2833.3	22.3	0.5	13.5	1	1	발명예
S5	102.5	4.6	2918.5	13.5	0.1	26.6	1	1	발명예
S6	162.3	8.9	2967.3	35.4	0.0	1.8	1	1	발명예
S7	115.5	13.3	2910.5	20.5	0.0	0.0	1	1	발명예
S8	209.3	7.2	3015.3	16.8	0.3	0.0	1	1	발명예
S9	426.5	14.3	3229.5	17.5	0.2	0.0	1	1	발명예
S10	307.5	4.8	3108.5	13.6	0.0	0.0	1	1	발명예
S11	274.8	2.1	3083.8	22.7	0.0	0.0	1	1	발명예
S12	85.6	3.2	2848.6	28.9	0.0	0.0	1	1	발명예
S13	336.4	3.6	3138.4	36.7	0.7	0.0	1	1	발명예
S14	201.2	5.9	3042.2	43.5	0.8	13.6	1	1	발명예
S15	50.1	5.7	2853.1	30.8	0.4	32.6	1	1	발명예
S16	63.6	8.6	2878.6	29.4	0.0	11.9	1	1	발명예
S17	17.5	7.6	5642.5	24.3	0.0	62.4	1	1	발명예
S18	43.2	3.7	8475.2	18.9	0.0	63.8	1	1	발명예
S19	95.7	4.8	11284.7	14.2	0.0	54.0	1	1	발명예
S20	12.6	1.6	2781.6	34.6	0.1	42.3	1	1	발명예
S21	32.4	0.1	5616.4	21.6	0.2	16.5	1	1	발명예
S22	6.7	0.5	8394.7	31.2	0.0	22.9	1	1	발명예
S23	8.2	1.5	11240.2	26.5	0.0	31.8	1	1	발명예
S24	12.3	4.5	810.3	32.7	0.0	47.6	1	1	발명예
S25	13.5	6.8	916.5	32.4	0.5	33.8	1	1	발명예
S26	22.7	11.2	1043.7	18.7	0.0	16.7	1	1	발명예
S27	18.9	9.0	414.9	22.5	0.0	32.6	1	1	발명예
S28	8.3	2.6	314.3	19.1	0.0	16.5	1	1	발명예
S29	6.2	5.4	809.2	25.7	0.7	37.8	1	1	발명예
S30	11.3	6.0	923.3	31.9	0.0	78.9	1	1	발명예
S31	13.5	3.5	1036.5	33.0	0.0	6.3	1	1	발명예
S32	22.6	12.1	434.6	26.1	0.6	16.4	1	1	발명예
S33	7.9	10.3	310.9	11.6	0.0	3.7	1	1	발명예
S34	8.6	9.7	121.6	16.4	0.0	50.1	1	1	발명예
S35	10.1	5.7	53.1	21.4	0.0	23.0	1	1	발명예

[0262]

표 10

[0263]

No.	측정 결과					평가		비고
	금속 Cr 층	산화 Cr 층	Sn 부착량과 금속 Cr 층의 Cr 부착량의 합계 [mg/m2]	에틸렌글리콜의 접촉각 [°]	흡착 원소의 원자 비율 [%]	Sn 원자 비율 [%]	BPA 프리 도료와의 밀착성	BPA 프리 도장 내식성	
	Cr 부착량 [mg/m2]	Cr 부착량 [mg/m2]							
S36	68.3	4.0	91.3	33.2	0.7	5.2	1	1	발명예
S37	126.3	6.3	131.3	38.0	0.0	24.5	1	1	발명예
S38	56.8	2.6	60.8	26.1	0.0	11.3	1	2	발명예
S39	82.3	3.7	83.3	38.9	0.0	16.5	1	3	발명예
S40	12.2	1.3	215.2	21.3	0.1	32.3	1	1	발명예
S41	5.6	3.2	64.6	22.7	0.0	46.3	1	1	발명예
S42	41.0	5.6	73.0	37.8	0.0	13.6	1	1	발명예
S43	93.6	8.3	99.6	34.5	0.3	8.5	1	1	발명예
S44	156.2	4.9	159.2	31.6	0.8	0.0	1	2	발명예
S45	103.0	5.0	104.0	32.3	0.0	7.6	1	3	발명예
S46	4.6	2.3	86.6	27.4	0.0	68.3	1	2	발명예
S47	1.3	4.6	166.3	21.6	0.0	79.8	1	3	발명예
S48	462.7	2.2	482.7	23.6	0.0	1.2	2	2	발명예
S49	531.3	0.3	546.3	22.7	0.2	4.3	3	3	발명예
S50	22.5	1.2	42.5	27.5	0.7	13.6	2	2	발명예
S51	23.8	7.8	37.8	34.5	0.0	1.2	3	3	발명예
S52	6.0	14.2	2809.0	33.3	1.6	3.8	2	2	발명예
S53	14.2	3.0	2819.2	30.4	2.1	16.2	2	2	발명예
S54	15.3	11.2	2828.3	24.5	3.8	33.5	3	3	발명예
S55	11.3	2.5	2778.3	22.3	4.7	18.3	3	3	발명예
S56	12.1	3.8	2810.1	21.9	6.8	22.5	4	4	비교예
S57	26.9	4.7	2826.9	24.0	5.5	30.3	4	4	비교예
S58	78.5	5.9	2857.5	21.9	1.1	41.3	2	2	발명예
S59	41.2	6.7	2844.2	27.5	1.6	22.9	2	2	발명예
S60	34.2	3.7	2814.2	24.3	3.2	32.6	3	3	발명예
S61	16.9	4.8	2827.9	14.7	3.6	13.8	3	3	발명예
S62	32.4	1.2	2822.4	17.8	8.3	31.2	4	4	비교예
S63	100.1	0.7	2932.1	15.0	5.4	0.0	4	4	비교예
S64	89.3	1.2	2913.3	37.8	2.0	13.8	2	2	발명예
S65	361.2	3.8	3194.2	41.5	2.7	1.1	2	2	발명예
S66	313.5	3.5	3118.5	40.3	4.8	2.4	3	3	발명예
S67	121.2	4.6	2900.2	22.1	4.1	0.0	3	3	발명예
S68	51.2	3.8	2861.2	23.8	5.4	41.3	4	4	비교예
S69	22.5	8.9	2818.5	21.9	6.1	16.3	4	4	비교예
S70	31.2	9.3	2837.2	18.5	1.9	32.4	2	2	발명예

표 11

No.	측정 결과						평가		비고
	금속 Cr 층	산화 Cr 층	Sn 부착량과 금속 Cr 층의 Cr 부착량의 합계 [mg/m2]	에틸렌글리콜의 접촉각 [°]	흡착 원소의 원자 비율 [%]	Sn 원자 비율 [%]	BPA 프리 도료와의 밀착성	BPA 프리 도장 내식성	
	Cr 부착량 [mg/m2]	Cr 부착량 [mg/m2]							
S71	12.3	4.6	2815.3	17.2	2.3	33.3	2	2	발명예
S72	7.6	13.8	2831.6	25.5	4.1	65.4	3	3	발명예
S73	6.1	10.4	2804.1	16.8	3.7	41.3	3	3	발명예
S74	13.5	7.8	2721.5	32.4	5.7	31.0	4	4	비교예
S75	8.6	4.5	2814.6	41.8	6.4	14.2	4	4	비교예
S76	8.9	2.1	2837.9	28.3	2.5	32.3	2	2	발명예
S77	14.6	3.0	2857.6	22.7	2.7	16.5	2	2	발명예
S78	302.4	3.8	3065.4	20.6	3.3	0.0	3	3	발명예
S79	211.3	7.5	3007.3	27.9	3.4	0.0	3	3	발명예
S80	12.5	4.3	2844.5	34.9	5.8	13.7	4	4	비교예
S81	32.3	2.4	2851.3	27.5	7.2	33.1	4	4	비교예
S82	16.5	5.6	2775.5	78.3	6.8	51.0	4	4	비교예
S83	10.6	5.2	2817.6	52.7	0.0	43.5	4	4	비교예
S84	14.0	6.4	2829.0	63.8	0.0	19.6	4	4	비교예
S85	17.8	6.8	2851.8	45.6	0.0	20.3	2	2	발명예
S86	28.5	3.5	2817.5	49.1	0.0	30.5	3	3	발명예
S87	26.2	8.9	2832.2	53.5	0.0	12.3	4	4	비교예
S88	23.8	7.9	2824.8	46.2	0.3	23.0	2	2	발명예
S89	22.5	4.5	2841.5	48.3	0.0	32.5	3	3	발명예
S90	32.3	11.7	2835.3	61.7	0.1	16.5	4	4	비교예
S91	11.5	3.7	2779.5	33.6	0.0	74.5	1	1	발명예
S92	15.8	12.5	2847.8	43.8	0.0	55.4	1	1	발명예
S93	32.1	8.6	2870.1	24.4	0.0	13.8	1	1	발명예
S94	23.5	1.6	2834.5	29.0	0.5	16.5	1	1	발명예
S95	42.5	0.2	2847.5	18.4	0.0	53.8	1	1	발명예
S96	60.8	6.4	2863.8	16.6	0.0	12.9	1	1	발명예
S97	22.5	2.1	2813.5	72.1	0.0	32.6	4	4	비교예
S98	32.6	3.6	2815.6	68.3	0.6	19.3	4	4	비교예
S99	33.8	4.8	2812.8	51.3	0.0	8.9	4	4	비교예
S100	129.6	9.8	2966.6	68.9	0.0	2.1	4	4	비교예
S101	13.8	5.2	2832.8	53.5	0.0	10.6	4	4	비교예
S102	7.4	1.7	2831.4	57.8	0.4	33.5	4	4	비교예
S103	11.1	4.7	2814.1	26.7	0.0	92.6	2	2	발명예
S104	12.9	3.5	2817.9	31.5	0.3	111.3	3	3	발명예

[0264]

[0265] (실시예 3)

[0266] 다음에, 상기 금속 Cr 층의 아래에 배치된 Ni 함유층을 추가로 갖는 표면 처리 강판을 제조하고, 그 특성을 평가하였다. 즉, 본 실시예 3 에서는, 강판과, 상기 강판의 적어도 일방의 표면 상에 배치된 Ni 함유층과, 상기 Ni 함유층의 표면 상에 배치된 금속 Cr 층과, 상기 금속 Cr 층 상에 배치된 산화 Cr 층을 갖는 표면 처리 강판을 제조하였다.

[0267] (Ni 함유층)

[0268] Ni 함유층으로는, 표 12, 표 13 에 나타낸 바와 같이, Ni 층 및 Ni-Fe 합금층 중 어느 것을 사용하였다.

[0269] 상기 Ni 층의 형성은, 전기 Ni 도금에 의해 실시하였다. 구체적으로는, 강판에 전해 탈지, 수세, 희황산으로의 침지에 의한 산세 및 수세를 순차 실시한 후, 와트욕을 사용한 전기 Ni 도금을 실시하고, 상기 강판의 양

면에 Ni 층을 형성하여, Ni 도금 강판을 얻었다. 그 때, 전기량 밀도를 바꿈으로써 상기 Ni 층의 Ni 부착량을 표 12, 13 에 나타내는 값으로 하였다. 상기 Ni 층의 Ni 부착량은, 상기 서술한 형광 X 선에 의한 검량선법으로 측정하였다. 상기 강판으로는, Cr 함유량이 표 12, 13 에 나타내는 값이고, 판두께가 0.17 ㎜ 인 캔용 강판 (T4 원판) 을 사용하였다. Ni 층 형성 후에는 수세를 실시하여, 키프 웨트인 채로 음극 전해 처리 공정에 제공하였다.

[0270] 일부 실시예에서는, 상기 순서로 Ni 층을 형성한 후, 어닐링함으로써 Ni-Fe 합금층을 형성하였다.

[0271] 이어서, 얻어진 Ni 도금 강판을 음극 전해 처리 공정, 침지 공정, 및 수세 공정에 제공하여, 표면 처리 강판을 얻었다. 상기 음극 전해 처리 공정, 침지 공정, 및 수세 공정은, 표 12, 13 에 나타낸 조건으로 실시하고, 그 밖의 조건은 모두 실시예 1 과 동일하게 하였다.

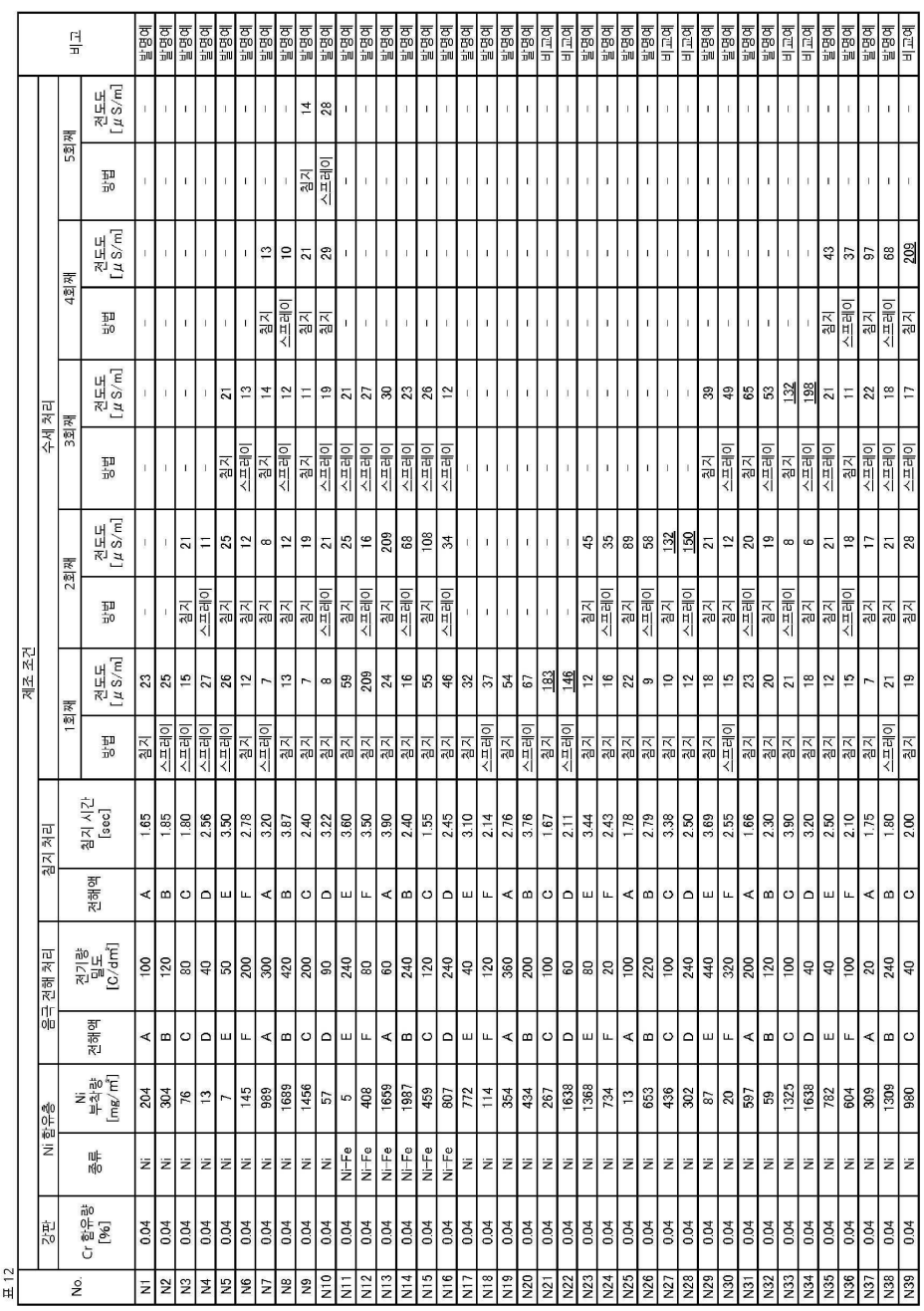
[0272] 얻어진 표면 처리 강판의 각각에 대하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 금속 Cr 층의 상기 강판의 편면당 Cr 부착량, 산화 Cr 층의 상기 강판의 편면당 Cr 부착량을 측정하였다. 또한, 얻어진 표면 처리 강판의 각각에 대하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 에틸렌글리콜의 접촉각, 흡착 원소량, Fe 원자 비율을 측정하였다. 또한 본 실시예에서는, Ni 원자 비율을 하기의 순서로 측정하였다. 측정 결과를 표 14, 15 에 나타낸다. 표 14, 15 에는, 상기 Ni 함유층의 Ni 부착량과 상기 금속 Cr 층의 Cr 부착량의 합계를 병기한다.

[0273] (Ni 원자 비율)

[0274] 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 Ni 의, Cr 에 대한 원자 비율을, XPS 에 의해 측정하였다. 측정에 있어서는, 스퍼터는 실시하지 않았다. 시료 표면의 Ni2p 및 Cr2p 의 내로우 스펙트럼의 적분 강도로부터, 상대 감도 계수법에 의해 원자 비율을 정량화하고, Ni 원자 비율/Cr 원자 비율을 산출하였다. XPS 의 측정에는, 알박파이사 제조 주사형 X 선 광전자 분광 분석 장치 PHI X-tool 을 이용하고, X 선원은 모노크롬 AlKα 선, 전압은 15 kV, 빔 직경은 100 ㎛φ, 취출각은 45° 로 하였다.

[0275] 또한, 얻어진 표면 처리 강판에 대하여, 실시예 1 과 동일한 방법으로 BPA 프리 도료와의 밀착성 및 BPA 프리 도장 내식성을 평가하였다. 평가 결과를 표 14, 15 에 나타낸다.

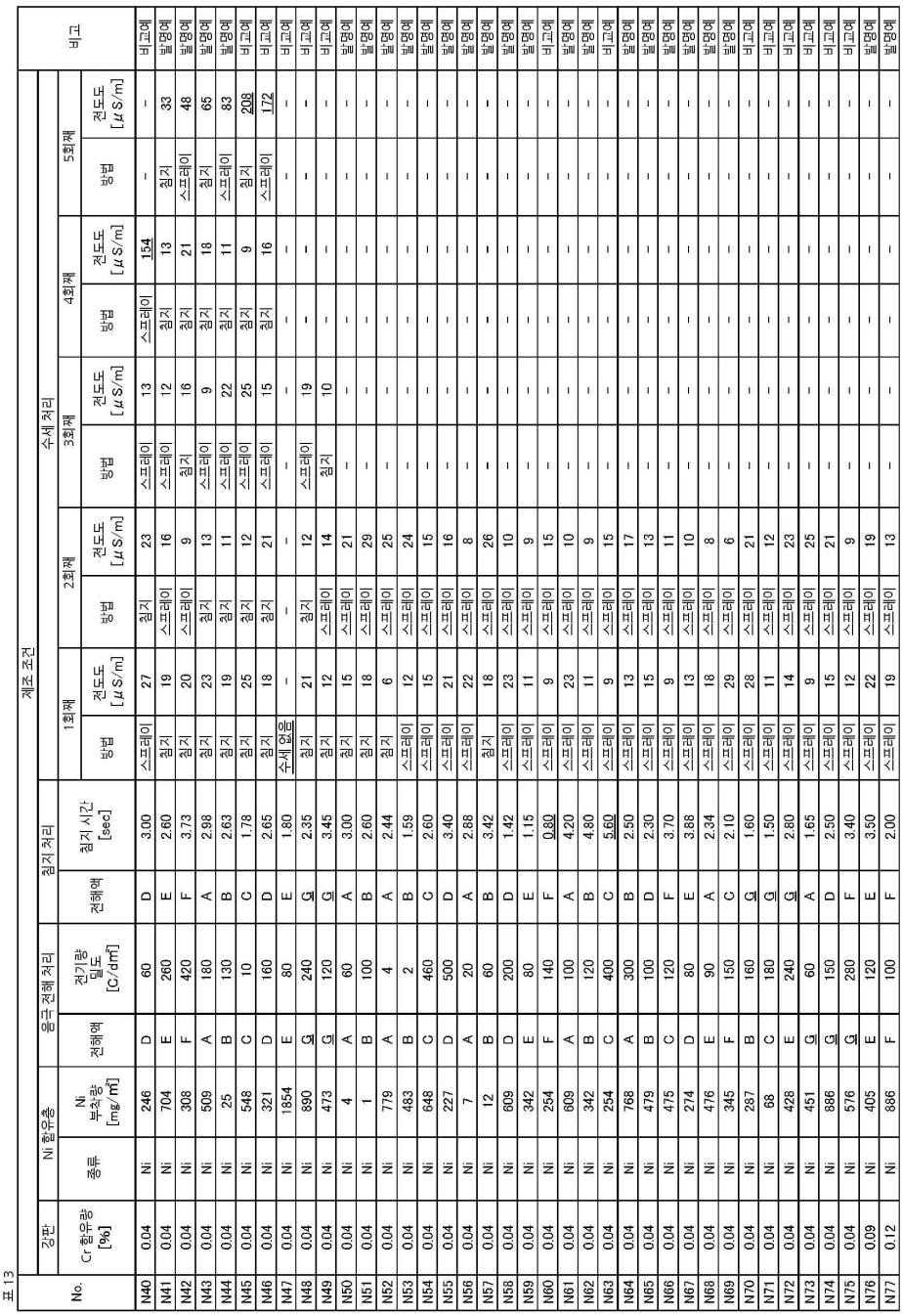
표 12



No.	강판	Ni 흡유층		음극 전해 처리			침지 처리		수세 처리										비고
									1회째		2회째		3회째		4회째		5회째		
	Cr 흡우량 [%]	종류	Ni 부착량 [mg/m²]	전해액	전기량 밀도 [C/dm²]	전해액	침지 시간 [sec]		방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	
N1	0.04	Ni	204	A	100	A	1.65		침지	23	-	-	-	-	-	-	-	-	발명예
N2	0.04	Ni	304	B	120	B	1.85		스프레이	25	-	-	-	-	-	-	-	-	발명예
N3	0.04	Ni	76	C	80	C	1.80		스프레이	15	침지	21	-	-	-	-	-	-	발명예
N4	0.04	Ni	13	D	40	D	2.56		스프레이	27	스프레이	11	-	-	-	-	-	-	발명예
N5	0.04	Ni	7	E	50	E	3.50		스프레이	26	침지	25	침지	21	-	-	-	-	발명예
N6	0.04	Ni	145	F	200	F	2.78		침지	12	침지	12	스프레이	13	-	-	-	-	발명예
N7	0.04	Ni	989	A	300	A	3.20		스프레이	7	침지	8	침지	14	침지	13	-	-	발명예
N8	0.04	Ni	1689	B	420	B	3.87		침지	13	침지	12	스프레이	12	스프레이	10	-	-	발명예
N9	0.04	Ni	1456	C	200	C	2.40		침지	7	침지	19	침지	11	침지	21	침지	14	발명예
N10	0.04	Ni	57	D	90	D	3.22		침지	8	스프레이	21	스프레이	19	침지	29	스프레이	28	발명예
N11	0.04	Ni-Fe	5	E	240	E	3.60		침지	59	침지	25	스프레이	21	-	-	-	-	발명예
N12	0.04	Ni-Fe	408	F	80	F	3.50		침지	209	스프레이	16	스프레이	27	-	-	-	-	발명예
N13	0.04	Ni-Fe	1659	A	60	A	3.90		침지	24	침지	209	스프레이	30	-	-	-	-	발명예
N14	0.04	Ni-Fe	1987	B	240	B	2.40		침지	16	스프레이	68	스프레이	23	-	-	-	-	발명예
N15	0.04	Ni-Fe	459	C	120	C	1.55		침지	55	침지	108	스프레이	26	-	-	-	-	발명예
N16	0.04	Ni-Fe	807	D	240	D	2.45		침지	46	스프레이	34	스프레이	12	-	-	-	-	발명예
N17	0.04	Ni	772	E	40	E	3.10		침지	32	-	-	-	-	-	-	-	-	발명예
N18	0.04	Ni	114	F	120	F	2.14		스프레이	37	-	-	-	-	-	-	-	-	발명예
N19	0.04	Ni	354	A	360	A	2.76		침지	54	-	-	-	-	-	-	-	-	발명예
N20	0.04	Ni	434	B	200	B	3.76		스프레이	67	-	-	-	-	-	-	-	-	발명예
N21	0.04	Ni	267	C	100	C	1.67		침지	183	-	-	-	-	-	-	-	-	비교예
N22	0.04	Ni	1638	D	60	D	2.11		스프레이	146	-	-	-	-	-	-	-	-	비교예
N23	0.04	Ni	1368	E	80	E	3.44		침지	12	침지	45	-	-	-	-	-	-	발명예
N24	0.04	Ni	734	F	20	F	2.43		침지	16	스프레이	35	-	-	-	-	-	-	발명예
N25	0.04	Ni	13	A	100	A	1.78		침지	22	침지	89	-	-	-	-	-	-	발명예
N26	0.04	Ni	653	B	220	B	2.79		침지	9	스프레이	58	-	-	-	-	-	-	발명예
N27	0.04	Ni	436	C	100	C	3.38		침지	10	침지	132	-	-	-	-	-	-	비교예
N28	0.04	Ni	302	D	240	D	2.50		침지	12	스프레이	150	-	-	-	-	-	-	비교예
N29	0.04	Ni	87	E	440	E	3.69		침지	18	침지	21	침지	39	-	-	-	-	발명예
N30	0.04	Ni	20	F	320	F	2.55		스프레이	15	침지	12	스프레이	49	-	-	-	-	발명예
N31	0.04	Ni	597	A	200	A	1.66		침지	23	스프레이	20	침지	65	-	-	-	-	발명예
N32	0.04	Ni	59	B	120	B	2.30		침지	20	침지	19	스프레이	53	-	-	-	-	발명예
N33	0.04	Ni	1325	C	100	C	3.90		침지	21	스프레이	8	침지	132	-	-	-	-	비교예
N34	0.04	Ni	1638	D	40	D	3.20		침지	18	침지	6	스프레이	198	-	-	-	-	비교예
N35	0.04	Ni	782	E	40	E	2.50		침지	12	침지	21	스프레이	21	침지	43	-	-	발명예
N36	0.04	Ni	604	F	100	F	2.10		침지	15	스프레이	18	침지	11	스프레이	37	-	-	발명예
N37	0.04	Ni	309	A	20	A	1.75		침지	7	침지	17	스프레이	22	침지	97	-	-	발명예
N38	0.04	Ni	1309	B	240	B	1.80		스프레이	21	침지	21	스프레이	18	스프레이	68	-	-	발명예
N39	0.04	Ni	980	C	40	C	2.00		침지	19	침지	28	스프레이	17	침지	209	-	-	비교예

[0276]

표 13



No.	제조 조건																				비고
	강판	Ni 함유층		음극 전해 처리			침지 처리	수세 처리													
	Cr 함유량 [%]	종류	Ni 부착량 [mg/㎡]	전해액	전기량 밀도 [C/dm²]	전해액	침지 시간 [sec]	1회째		2회째		3회째		4회째		5회째					
								방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]	방법	전도도 [μS/m]			
N40	0.04	Ni	246	D	60	D	3.00	스프레이	27	침지	23	스프레이	13	스프레이	154	-	-				비교예
N41	0.04	Ni	704	E	260	E	2.60	침지	19	스프레이	16	스프레이	12	침지	13	침지	33				발명예
N42	0.04	Ni	308	F	420	F	3.73	침지	20	스프레이	9	침지	16	침지	21	스프레이	48				발명예
N43	0.04	Ni	509	A	180	A	2.98	침지	23	침지	13	스프레이	9	침지	18	침지	65				발명예
N44	0.04	Ni	25	B	130	B	2.63	침지	19	침지	11	스프레이	22	침지	11	스프레이	83				발명예
N45	0.04	Ni	548	C	10	C	1.78	침지	25	침지	12	스프레이	25	침지	9	침지	208				비교예
N46	0.04	Ni	321	D	160	D	2.65	침지	18	침지	21	스프레이	15	침지	16	스프레이	172				비교예
N47	0.04	Ni	1854	E	80	E	1.80	수세 없음	-	-	-	-	-	-	-	-	-				비교예
N48	0.04	Ni	890	G	240	G	2.35	침지	21	침지	12	스프레이	19	-	-	-	-				비교예
N49	0.04	Ni	473	G	120	G	3.45	침지	12	스프레이	14	침지	10	-	-	-	-				비교예
N50	0.04	Ni	4	A	60	A	3.00	침지	15	스프레이	21	-	-	-	-	-	-				발명예
N51	0.04	Ni	1	B	100	B	2.60	침지	18	스프레이	29	-	-	-	-	-	-				발명예
N52	0.04	Ni	779	A	4	A	2.44	침지	6	스프레이	25	-	-	-	-	-	-				발명예
N53	0.04	Ni	483	B	2	B	1.59	스프레이	12	스프레이	24	-	-	-	-	-	-				발명예
N54	0.04	Ni	648	C	460	C	2.60	스프레이	15	스프레이	15	-	-	-	-	-	-				발명예
N55	0.04	Ni	227	D	500	D	3.40	스프레이	21	스프레이	16	-	-	-	-	-	-				발명예
N56	0.04	Ni	7	A	20	A	2.88	스프레이	22	스프레이	8	-	-	-	-	-	-				발명예
N57	0.04	Ni	12	B	60	B	3.42	침지	18	스프레이	26	-	-	-	-	-	-				발명예
N58	0.04	Ni	609	D	200	D	1.42	스프레이	23	스프레이	10	-	-	-	-	-	-				발명예
N59	0.04	Ni	342	E	80	E	1.15	스프레이	11	스프레이	9	-	-	-	-	-	-				발명예
N60	0.04	Ni	254	F	140	F	0.80	스프레이	9	스프레이	15	-	-	-	-	-	-				비교예
N61	0.04	Ni	609	A	100	A	4.20	스프레이	23	스프레이	10	-	-	-	-	-	-				발명예
N62	0.04	Ni	342	B	120	B	4.80	스프레이	11	스프레이	9	-	-	-	-	-	-				발명예
N63	0.04	Ni	254	C	400	C	5.60	스프레이	9	스프레이	15	-	-	-	-	-	-				비교예
N64	0.04	Ni	768	A	300	B	2.50	스프레이	13	스프레이	17	-	-	-	-	-	-				발명예
N65	0.04	Ni	479	B	100	D	2.30	스프레이	15	스프레이	13	-	-	-	-	-	-				발명예
N66	0.04	Ni	475	C	120	F	3.70	스프레이	9	스프레이	11	-	-	-	-	-	-				발명예
N67	0.04	Ni	274	D	80	E	3.88	스프레이	13	스프레이	10	-	-	-	-	-	-				발명예
N68	0.04	Ni	476	E	90	A	2.34	스프레이	18	스프레이	8	-	-	-	-	-	-				발명예
N69	0.04	Ni	345	F	150	C	2.10	스프레이	29	스프레이	6	-	-	-	-	-	-				발명예
N70	0.04	Ni	287	B	160	G	1.60	스프레이	28	스프레이	21	-	-	-	-	-	-				비교예
N71	0.04	Ni	68	C	180	G	1.50	스프레이	11	스프레이	12	-	-	-	-	-	-				비교예
N72	0.04	Ni	428	E	240	G	2.80	스프레이	14	스프레이	23	-	-	-	-	-	-				비교예
N73	0.04	Ni	451	G	60	A	1.65	스프레이	9	스프레이	25	-	-	-	-	-	-				비교예
N74	0.04	Ni	886	G	150	D	2.50	스프레이	15	스프레이	21	-	-	-	-	-	-				비교예
N75	0.04	Ni	576	G	280	F	3.40	스프레이	12	스프레이	9	-	-	-	-	-	-				비교예
N76	0.09	Ni	405	E	120	E	3.50	스프레이	22	스프레이	19	-	-	-	-	-	-				발명예
N77	0.12	Ni	886	F	100	F	2.00	스프레이	19	스프레이	13	-	-	-	-	-	-				발명예

[0277]

표 14

[0278]

No.	측정 결과					평가		비고
	금속 Cr 층	산화 Cr 층	Ni 부착량과 금속 Cr 층의 Cr 부착량의 합계	에틸렌글리콜의 접촉각	흡착 원소의 원자 비율	Ni 원자 비율	BPA 프리 도료와의 밀착성	BPA 프리 도장 내식성	
	Cr 부착량 [mg/m2]	Cr 부착량 [mg/m2]	[mg/m2]	[°]	[%]	[%]			
N1	103.5	2.3	307.5	34.2	0.0	21.3	1	1	발명예
N2	122.4	3.5	426.4	23.4	0.0	13.4	1	1	발명예
N3	80.9	6.5	156.9	16.7	0.0	34.5	1	1	발명예
N4	40.3	2.3	53.3	23.4	0.0	22.3	1	1	발명예
N5	56.7	1.2	63.7	21.7	0.3	27.0	1	1	발명예
N6	215.6	2.8	360.6	43.5	0.6	11.5	1	1	발명예
N7	304.5	2.5	1293.5	20.6	0.0	7.8	1	1	발명예
N8	445.6	3.9	2134.6	11.5	0.3	2.3	1	1	발명예
N9	202.3	2.1	1658.3	8.9	0.9	12.0	1	1	발명예
N10	89.0	6.7	146.0	23.4	0.0	0.0	1	1	발명예
N11	228.3	8.8	233.3	22.3	0.0	14.6	1	1	발명예
N12	78.9	14.5	486.9	12.6	0.0	13.2	1	1	발명예
N13	43.2	2.4	1702.2	11.3	0.2	0.0	1	1	발명예
N14	208.7	11.2	2195.7	16.4	0.0	12.4	1	1	발명예
N15	112.3	6.7	571.3	12.3	0.1	0.0	1	1	발명예
N16	205.6	7.8	1012.6	14.3	0.0	22.5	1	1	발명예
N17	56.7	5.6	828.7	34.5	1.3	67.4	2	2	발명예
N18	123.4	3.4	237.4	28.7	2.4	45.4	2	2	발명예
N19	349.0	4.3	703.0	19.8	3.6	23.3	3	3	발명예
N20	212.3	2.7	646.3	35.7	4.6	12.8	3	3	발명예
N21	89.7	14.3	356.7	33.2	5.6	12.4	4	4	비교예
N22	56.0	10.9	1694.0	11.2	7.9	14.7	4	4	비교예
N23	66.5	6.7	1434.5	14.5	2.1	13.2	2	2	발명예
N24	23.5	4.5	757.5	29.0	2.5	15.8	2	2	발명예
N25	98.7	3.2	111.7	14.3	3.4	18.3	3	3	발명예
N26	210.3	4.5	863.3	25.4	3.1	64.3	3	3	발명예
N27	100.3	5.5	536.3	27.4	6.5	43.7	4	4	비교예
N28	204.5	5.9	506.5	32.8	8.9	26.4	4	4	비교예
N29	432.7	6.9	519.7	18.3	1.2	68.7	2	2	발명예
N30	356.7	13.9	376.7	15.1	2.8	3.5	2	2	발명예
N31	210.8	9.4	807.8	19.8	4.6	24.5	3	3	발명예
N32	143.2	7.8	202.2	12.2	3.2	0.0	3	3	발명예
N33	122.6	4.5	1447.6	32.5	5.2	22.4	4	4	비교예
N34	46.7	1.1	1684.7	25.8	5.8	10.7	4	4	비교예
N35	54.3	0.8	836.3	17.6	2.2	0.7	2	2	발명예
N36	98.0	1.4	702.0	29.0	2.5	0.0	2	2	발명예
N37	12.6	0.3	321.6	43.1	3.6	2.4	3	3	발명예
N38	234.5	2.3	1543.5	21.5	3.9	14.6	3	3	발명예
N39	41.2	2.8	1021.2	32.7	5.6	34.2	4	4	비교예

표 15

표 15

No.	측정 결과					평가			비고
	금속 Cr 층 Cr 부착량 [mg/m2]	산화 Cr 층 Cr 부착량 [mg/m2]	Ni 부착량과 금속 Cr 층의 Cr 부착량의 합계 [mg/m2]	에틸렌글리콜의 접촉각 [°]	흡착 원소의 원자 비율 [%]	Ni 원자 비율 [%]	BPA 프리 도료와의 밀착성	BPA 프리 도장 내식성	
N40	57.8	2.6	303.8	36.8	6	16.7	4	4	비교예
N41	209.0	2.8	913.0	18.9	1.3	24.3	2	2	발명예
N42	422.1	1.4	730.1	13.2	1.8	17.8	2	2	발명예
N43	165.5	4.8	674.5	16.5	3.4	24.6	3	3	발명예
N44	132.5	5.8	157.5	10.9	4.2	13.5	3	3	발명예
N45	12.5	9.0	560.5	12.1	5.8	11.2	4	4	비교예
N46	154.6	5.7	475.6	11.7	7.6	35.6	4	4	비교예
N47	78.9	4.7	1932.9	67.9	9.0	23.5	4	4	비교예
N48	234.7	3.9	1124.7	73.4	0.0	1.8	4	4	비교예
N49	132.5	5.2	605.5	68.9	0.2	0.0	4	4	비교예
N50	56.7	7.8	80.7	33.5	0.0	24.5	1	2	발명예
N51	109.7	9.6	110.7	32.9	0.0	0.0	1	3	발명예
N52	4.8	4.2	783.8	21.4	0.0	11.3	1	2	발명예
N53	1.8	3.3	484.8	23.6	0.4	17.6	1	3	발명예
N54	467.0	8.7	1115.0	32.6	0.0	14.6	2	2	발명예
N55	512.3	3.6	739.3	25.9	0.3	12.3	3	3	발명예
N56	36.5	4.2	43.5	26.8	0.0	43.5	1	2	발명예
N57	22.1	3.6	34.1	33.5	0.1	32.2	1	3	발명예
N58	223.4	13.7	832.4	46.4	0.3	34.7	2	2	발명예
N59	89.0	2.1	431.0	48.9	0.5	28.6	3	3	발명예
N60	136.7	1.0	390.7	53.6	0.3	35.7	4	4	비교예
N61	117.8	0.8	726.8	45.8	0.0	23.5	2	2	발명예
N62	123.4	3.5	465.4	49.7	0.6	27.6	3	3	발명예
N63	354.9	7.3	608.9	51.7	0.0	35.6	4	4	비교예
N64	289.7	2.4	1057.7	21.7	0.0	23.7	1	1	발명예
N65	143.9	7.8	622.9	22.3	0.0	28.7	1	1	발명예
N66	131.6	5.7	606.6	21.8	0.0	24.3	1	1	발명예
N67	78.9	4.8	352.9	32.9	0.8	18.6	1	1	발명예
N68	88.4	3.6	564.4	23.4	0.3	0.0	1	1	발명예
N69	144.6	2.4	489.6	21.9	0.0	65.5	1	1	발명예
N70	154.8	1.7	441.8	64.3	0.0	24.4	4	4	비교예
N71	176.2	2.4	244.2	77.8	0.0	2.0	4	4	비교예
N72	234.3	2.8	662.3	53.4	0.0	22.8	4	4	비교예
N73	55.8	4.7	506.8	58.9	0.4	25.2	4	4	비교예
N74	129.8	9.8	1015.8	78.9	0.3	15.7	4	4	비교예
N75	265.8	6.7	841.8	89.0	0.0	13.5	4	4	비교예
N76	121.3	2.4	526.3	21.4	0.2	90.3	2	2	발명예
N77	112.2	12.8	998.2	34.5	0.0	121.3	3	3	발명예

[0279]

[0280] 상기 실시예 1 ~ 3 의 결과로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 조건을 만족하는 표면 처리 강판은, 모두 6 가 크롬을 사용하지 않고 제조할 수 있으며, 또한, 우수한 BPA 프리 도료와의 밀착성, BPA 프리 도장 내식성을 겸비하고 있었다.