(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120153128 A
(43)申请公布日 2025.06.13

(21)申请号 202380077004.7
(22)申请日 2023.07.07
(30)优先权数据
2022-187789 2022.11.24 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.04.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/025346 2023.07.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/111158 JA 2024.05.30
(71)申请人 杰富意钢铁株式会社
地址 日本
(72)发明人 植野卓嗣 中川祐介
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 王洋
(51)Int.Cl.
C23C 22/36(2006.01)
C23C 28/00(2006.01)
C25D 5/48(2006.01)
C25D 7/00(2006.01)
C25D 9/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书18页

(54)发明名称

表面处理钢板及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种可以在不使用6价铬的情况下制造且兼具优异的耐硫化黑变性、涂料二次密合性和外观的表面处理钢板。一种表面处理钢板,在钢板的至少一个面具有含Ni层和配置于上述含Ni层上的含有Zr氧化物或Ti氧化物的至少一方的被膜层,并且,其水接触角为50°以下,吸附于表面的K、Na、Mg和Ca相对于全部元素的原子比率的合计为5.0%以下。

CN 120153128 A

1.一种表面处理钢板，

在钢板的至少一个面具有：

含Ni层、以及

配置于所述含Ni层上的含有Zr氧化物和Ti氧化物的至少一方的被膜层；

并且，水接触角为50°以下，

吸附于表面的K、Na、Mg和Ca相对于全部元素的原子比率的合计为5.0％以下。

2.根据权利要求1所述的表面处理钢板，其中，所述含Ni层的Ni附着量是在所述钢板的单面当中为0.1～20.0g/m^2。

3.根据权利要求1或2所述的表面处理钢板，其中，以金属Zr量和金属Ti量计，所述被膜层中的Zr氧化物和Ti氧化物的附着量的合计是在所述钢板的单面当中为0.3～50.0mg/m^2。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的表面处理钢板，其中，所述被膜层还含有P，P附着量是在所述钢板的单面当中为50.0mg/m^2以下。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的表面处理钢板，其中，所述被膜层还含有Mn，Mn附着量是在所述钢板的单面当中为50.0mg/m^2以下。

6.一种表面处理钢板的制造方法，是在钢板的至少一个面具有含Ni层和配置于所述含Ni层上的含有Zr氧化物及Ti氧化物中的至少一方的被膜层的表面处理钢板的制造方法，包括如下工序：

被膜形成工序，使用含有Zr离子和Ti离子中的至少一方的水溶液对在至少一个面具有含Ni层的钢板的表面进行处理，在所述含Ni层上形成所述被膜层，

表面调整工序，以所述水溶液在所述被膜层的表面存在超过30.0g/m^2且为60.0g/m^2以下的状态保持0.1～20.0秒，

水洗工序，将所述表面调整工序后的所述钢板至少进行1次水洗；

并且，在所述水洗工序中，至少在最后的水洗中，使用电导率100μS/m以下的水。

表面处理钢板及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表面处理钢板,特别涉及一种涂装后的状态下的耐硫化黑变性(sulfide staining resistance)、湿润环境下的与涂膜的密合性以及外观优异的表面处理钢板。本发明的表面处理钢板可以适用于罐等容器。另外,本发明还涉及上述表面处理钢板的制造方法。

背景技术

[0002] 作为表面处理钢板的一种的镀Sn钢板(马口铁)的耐腐蚀性、焊接性、加工性优异,并且,呈光亮美观的外观,也容易制造,因此作为饮料罐、食品罐、桶罐、18升罐、艺术罐等各种金属罐的坯材广泛使用。

[0003] 对于这些用途中使用的表面处理钢板而言,要求其与涂料的密合性优异,并且要求对于由来自罐的内容物(特别是蛋白质)的硫与Sn反应引起的变色(硫化黑变)的耐性(耐硫化黑变性)也优异。因此,为了提高涂料密合性和耐硫化黑变性,通常需要对镀Sn钢板实施铬酸盐处理。

[0004] 铬酸盐处理是指一种使用含有铬酸、铬酸盐等铬化合物的处理液的表面处理。典型地,作为上述铬酸盐处理,如专利文献1~3所记载,通过在含有6价铬化合物的电解液中进行阴极电解,从而在钢板的表面形成金属Cr层和氧化Cr层。

[0005] 然而,近年来,由于对环境的意识提高,全世界范围内正在向限制6价Cr的使用的方向发展。因此,即使在用于容器等的表面处理钢板的领域中,也要求确立不使用铬的制造方法。

[0006] 例如,在专利文献4中提出了一种在镀Sn钢板的表面形成有含有锆化合物的被膜的表面处理钢板。

[0007] 另外,作为不使用6价铬而制造表面处理钢板的其他方法,还提出了使用3价铬的方法。例如,在专利文献5中提出了通过在含有3价铬离子的电解液中进行阴极电解处理,从而在镀Sn钢板的表面形成由金属Cr层和氧化Cr层构成的表面处理层的方法。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开昭58—110695号公报

[0011] 专利文献2:日本特开昭55—134197号公报

[0012] 专利文献3:日本特开昭57—035699号公报

[0013] 专利文献4:日本特开2018—135569号公报

[0014] 专利文献5:日本专利第7070823号公报

发明内容

[0015] 然而,在上述的以往的技术中存在以下的问题。

[0016] 例如,专利文献4中提出的表面处理钢板可以在不进行铬酸盐处理的情况下形成。

另外,根据专利文献4,上述表面处理钢板的耐硫化黑变性和涂膜密合性优异。

[0017] 然而,在专利文献4中,在比实际的罐环境温和的条件下评价了涂膜密合性。实际上,专利文献4中提出的表面处理钢板相对于更严格的条件即湿润环境下的涂料的密合性(以下,称为“涂料二次密合性”(coating secondary adhesion))并不充分。

[0018] 另外,根据专利文献5中提出的方法,可以在不使用6价铬的情况下形成表面处理层。根据专利文献5,使用上述方法得到的表面处理钢板在与实际的罐环境接近的严格条件下的涂料二次密合性和耐硫化黑变性优异。

[0019] 然而,使用专利文献5中提出的方法制造的表面处理钢板的马口铁所具有的原本的光亮美观的金属光泽受损,外观差。

[0020] 因此,实际情况是尚未实现可以在不使用6价铬的情况下制造且兼具优异的耐硫化黑变性、涂料二次密合性以及外观的表面处理钢板。

[0021] 本发明是鉴于上述实际情况而进行的,其目的在于提供一种可以在不使用6价铬的情况下制造且兼具优异的耐硫化黑变性、涂料二次密合性和外观的表面处理钢板。

[0022] 本发明的发明人等为了实现上述目的进行了深入研究,结果得到了以下(1)和(2)的见解。

[0023] (1)在含Ni层上具有含有Zr氧化物和Ti氧化物中的至少一方的被膜层的表面处理钢板中,通过将水接触角和吸附于表面的K、Na、Mg及Ca相对于全部元素的原子比率的合计分别控制在特定范围,可以得到兼具优异的耐硫化黑变性、涂料二次密合性和外观的表面处理钢板。

[0024] (2)上述表面处理钢板可以通过在被膜形成后以规定的条件进行表面调整,进而使用电导率为规定的值以下的水进行最终水洗来制造。

[0025] 本发明是根据以上见解完成的。本发明的要旨如下。

[0026] 1.一种表面处理钢板,在钢板的至少一个面具有含Ni层和配置于上述含Ni层上的含有Zr氧化物和Ti氧化物中的至少一方的被膜层,

[0027] 并且,水接触角为50°以下,

[0028] 吸附于表面的K、Na、Mg及Ca相对于全部元素的原子比率的合计为5.0%以下。

[0029] 2.根据上述1所述的表面处理钢板,其中,上述含Ni层的Ni附着量是在上述钢板的单面当中为0.1~20.0g/m^2。

[0030] 3.根据上述1或2所述的表面处理钢板,其中,以金属Zr量和金属Ti量计,上述被膜层中的Zr氧化物和Ti氧化物的附着量的合计是在上述钢板的单面当中为0.3~50.0mg/m^2。

[0031] 4.根据上述1~3中任一项所述的表面处理钢板,其中,上述被膜层还含有P,P附着量是在上述钢板的单面当中为50.0mg/m^2以下。

[0032] 5.根据上述1~4中任一项所述的表面处理钢板,其中,上述被膜层还含有Mn,Mn附着量是在上述钢板的单面当中为50.0mg/m^2以下。

[0033] 6.一种表面处理钢板的制造方法,是在钢板的至少一个面具有含Ni层和配置于上述含Ni层上的含有Zr氧化物和Ti氧化物中的至少一方的被膜层的表面处理钢板的制造方法,上述方法包括:

[0034] 被膜形成工序,使用含有Zr离子及Ti离子的至少一方的水溶液对在至少一个面具有含Ni层的钢板的表面进行处理,在上述含Ni层上形成上述被膜层,

[0035] 表面调整工序,在上述被膜层的表面将上述水溶液以超过30.0g/m^2且为60.0g/m^2以下存在的状态保持0.1～20.0秒,

[0036] 水洗工序,将上述表面调整工序后的上述钢板至少进行1次水洗;

[0037] 在上述水洗工序中,至少在最后的水洗中使用电导率100μS/m以下的水。

[0038] 根据本发明,可以提供一种不使用6价铬且兼具优异的耐硫化黑变性、涂料二次密合性和外观的表面处理钢板。本发明的表面处理钢板能够适合用作容器等的坯材。

具体实施方式

[0039] 以下,对实施本发明的方法进行具体说明。应予说明,以下说明是表示本发明的优选的实施方式的例子,本发明不限于此。

[0040] 本发明的一个实施方式的表面处理钢板是在钢板的至少一个面具有含Ni层和配置于上述含Ni层上的被膜层,上述被膜层含有Zr氧化物和Ti氧化物中的至少一方。在本发明中,重要的是上述表面处理钢板的水接触角为50°以下,并且吸附于表面的K、Na、Mg及Ca相对于全部元素的原子比率的合计为5.0%以下。以下,对上述表面处理钢板的构成要件分别进行说明。

[0041] [钢板]

[0042] 作为上述钢板,没有特别限定,可以使用任意的钢板,但优选使用罐用钢板。作为上述钢板,例如可以使用超低碳钢板或低碳钢板。对上述钢板的制造方法也没有特别限定,可以使用通过任意的方法制造的钢板,但通常可以使用冷轧钢板。上述冷轧钢板例如可以通过进行热轧、酸洗、冷轧、退火和调质轧制的一般的制造工序进行制造。

[0043] 上述钢板的成分组成没有特别限定,上述钢板在不损害本发明范围的效果的范围内还可以含有C、Mn、Cr、P、S、Si、Cu、Ni、Mo、Al、不可避免的杂质。此时,作为上述钢板,例如可以很好地使用ASTM A623M—09中规定的成分组成的钢板。

[0044] 在本发明的一个实施方式中,优选使用具有由以质量%计C:0.0001～0.13%、Si:0～0.020%、Mn:0.01～0.60%、P:0～0.020%、S:0～0.030%、Al:0～0.20%、N:0～0.040%、Cu:0～0.20%、Ni:0～0.15%、Cr:0～0.10%、Mo:0～0.05%、Ti:0～0.020%、Nb:0～0.020%、B:0～0.020%、Ca:0～0.020%、Sn:0～0.020%、Sb:0～0.020%和剩余部分的Fe以及不可避免的杂质构成的成分组成的钢板。上述成分组成中,Si、P、S、Al及N是含量越低越好的成分,Cu、Ni、Cr、Mo、Ti、Nb、B、Ca、Sn及Sb是可以任意添加的成分。

[0045] 上述钢板的板厚的下限没有特别限定,上述板厚优选为0.10mm以上。另外,对上述板厚的上限也没有特别限定,上述板厚优选为0.60mm以下。应予说明,这里“钢板”被定义为包括“钢带”。

[0046] [含Ni层]

[0047] 上述含Ni层只要在钢板的至少一个面具备即可,也可以在两面具备。上述含Ni层覆盖钢板的至少一部分即可,也可以覆盖设置有该含Ni层的整个面。另外,上述含Ni层可以是连续层,也可以是不连续的层。作为上述不连续的层,例如可以举出具有岛状结构的层。

[0048] 作为上述含Ni层,可以使用含有镍的任意的层,例如可以使用Ni层和Ni合金层中的一方或两方。例如,Ni合金层还包括通过镀Ni后的扩散退火处理而成为Ni合金层的情况。另外,作为上述Ni合金层,例如可以举出Ni—Fe合金层。

[0049] 上述含Ni层优选为Ni基镀层。这里,将“Ni基镀层”定义为是指Ni含量是50质量%以上的镀层。换言之,上述Ni基镀层是由镀Ni层或Ni基合金构成的镀层。

[0050] 上述Ni基镀层也可以是在作为基质的Ni或Ni基合金中固体微粒子分散而成的分散镀层(复合镀层)。作为上述固体微粒子,没有特别限定,可以使用任意材质的微粒子。上述微粒子也可以是无机微粒子和有机微粒子中的任一种。作为上述有机微粒子,例如可以举出由树脂构成的微粒子。作为上述树脂,可以使用任意的树脂,但优选使用氟树脂,更优选使用聚四氟乙烯(PTFE)。作为上述无机微粒子,没有特别限定,可以使用任意的由无机材料构成的微粒子。上述无机材料例如可以为金属(包括合金),也可以为化合物,也可以为其他单体。其中,优选使用由选自氧化物、氮化物和碳化物中的至少一个构成的微粒子,优选使用金属氧化物的微粒子。作为上述金属氧化物,例如可以举出氧化铝、氧化铬、氧化钛、氧化锌等。

[0051] 上述分散镀覆中使用的微粒子的粒径没有特别限定,可以使用任意尺寸的粒子。然而,微粒子的直径优选不超过作为含Ni层的分散镀层的厚度。典型而言,优选将上述微粒子的直径设为1nm以上,更优选为10nm以上。另外,优选将上述微粒子的直径设为50μm以下,更优选为1000nm以下。

[0052] 上述含Ni层中的Ni附着量没有特别限定,可以设为任意的量。然而,从进一步提高表面处理钢板的外观和耐腐蚀性的观点出发,Ni附着量在钢板单面当中优选为20.0g/m^2以下。从同样的观点出发,优选将上述Ni附着量设为0.1g/m^2以上,更优选为0.2g/m^2以上。另外,从进一步提高加工性的观点出发,进一步优选将上述Ni附着量设为1.0g/m^2以上。

[0053] 上述含Ni层的Ni附着量通过基于荧光X射线的校准曲线法进行测定。首先,准备多个已知Ni附着量的钢板,针对该钢板,预先测定来自Ni的荧光X射线强度,将测定的荧光X射线的强度与Ni附着量的关系进行线性近似,得到校准曲线。接着,可以对来自表面处理钢板的Ni的荧光X射线强度进行测定,并使用上述校准曲线来求出上述含Ni层的Ni附着量。

[0054] 形成含Ni层的方法没有特别限定,例如可以使用电镀法等任意方法。当作为含Ni层而形成Ni—Fe合金层时,在通过电镀法等方法在钢板表面上形成Ni层后,可以通过退火形成Ni—Fe合金层。

[0055] 在上述含Ni层的表面侧可以含有Ni氧化物,或者也可以完全不含有,但从进一步提高涂料二次密合性和耐硫化黑变性的观点出发,优选在含Ni层的表面侧不含Ni氧化物。Ni氧化物也可以通过镀Ni后的清洗水中含有的溶解氧等而形成,但优选通过后述的前处理等除去上述含Ni层中含有的Ni氧化物。

[0056] [被膜层]

[0057] 在上述含Ni层上存在含有Zr氧化物和Ti氧化物中的至少一方的被膜层。为了得到优异的耐硫化黑变性、涂料二次密合性以及外观,需要在上述被膜层含有Zr氧化物和Ti氧化物中的至少一方。

[0058] 上述被膜层中的Zr氧化物和Ti氧化物的附着量的合计的下限没有特别限定。然而,从进一步提高耐硫化黑变性的观点出发,Zr氧化物和Ti氧化物的附着量的合计以金属Zr量和金属Ti量计在钢板单面当中优选为0.3mg/m^2以上,更优选0.4mg/m^2以上,进一步优选0.5mg/m^2以上。另一方面,对被膜层中的Zr氧化物和Ti氧化物的附着量的合计的上限也没有特别限定。然而,如果Zr氧化物和Ti氧化物的附着量的合计过多,则有时损害外观,并且

有时因被膜层的凝聚破坏而损害涂料二次密合性。因此,从更稳定地确保外观和涂料二次密合性的观点出发,Zr氧化物和Ti氧化物的附着量的合计以金属Zr量和金属Ti量计在钢板单面当中优选为50.0mg/m^2以下,更优选45.0mg/m^2以下,进一步优选40.0mg/m^2以下。应予说明,当计算Zr氧化物和Ti氧化物的附着量的合计时,作为Zr氧化物的附着量,使用换算为金属Zr量的值,作为Ti氧化物的附着量,使用换算为金属Ti量的值。

[0059] 上述被膜层中的Zr氧化物的附着量通过基于荧光X射线的校准曲线法进行测定。首先,准备多个已知作为金属Zr的附着量的钢板,针对该钢板,预先测定来自Zr的荧光X射线强度,将测定的荧光X射线的强度与作为金属Zr的附着量的关系进行线性近似,得到校准曲线。接着,可以对来自表面处理钢板的Zr的荧光X射线强度进行测定,并使用上述的校准曲线来求出以金属Zr换算的上述被膜层中的Zr氧化物的附着量。

[0060] 另外,上述被膜层中的Ti氧化物的附着量通过基于荧光X射线的校准曲线法进行测定。首先,准备多个已知作为金属Ti的附着量的钢板,针对该钢板,预先测定来自Ti的荧光X射线强度,将测定的荧光X射线的强度与作为金属Ti的附着量的关系进行线性近似,得到校准曲线。接着,测定来自表面处理钢板的Ti的荧光X射线强度,并使用上述的校准曲线来求出以金属Ti换算的上述被膜层中的Ti氧化物的附着量。

[0061] 从进一步提高耐硫化黑变性的观点出发,上述被膜层可以含有P。被膜层中含有的P的附着量的上限没有特别限定,但有时因被膜层的凝聚破坏而损害涂料二次密合性,因此钢板单面当中优选为50.0mg/m^2以下。被膜层含有的P的附着量的下限没有特别限定,例如可以为0.0mg/m^2,也可以完全不含有。

[0062] 上述被膜层中的P的附着量可以通过基于荧光X射线的校准曲线法进行测定。首先,准备多个已知P附着量的钢板,针对该钢板,预先测定来自P的荧光X射线强度,将测定的荧光X射线的强度与P附着量的关系进行线性近似,得到校准曲线。接着,测定来自表面处理钢板的P的荧光X射线强度,并使用上述的校准曲线来求出上述被膜层中的P的附着量。

[0063] 从进一步提高耐硫化黑变性的观点出发,上述被膜层可以含有Mn。被膜层中含有的Mn的附着量的上限没有特别限定,但有时因被膜层的凝聚破坏而损害涂料二次密合性,因此钢板单面当中优选为50.0mg/m^2以下。被膜层中含有的Mn的附着量的下限没有特别限定,例如可以为0.0mg/m^2,也可以完全不含有。

[0064] 上述被膜层中的Mn的附着量可以通过基于荧光X射线的校准曲线法进行测定。首先,准备多个已知Mn附着量的钢板,针对该钢板,预先测定来自Mn的荧光X射线强度,将测定的荧光X射线的强度与Mn附着量的关系进行线性近似,得到校准曲线。接着,可以测定来自表面处理钢板的Mn的荧光X射线强度,并使用上述的校准曲线求出上述被膜层中的Mn的附着量。

[0065] 上述被膜层中可以含有Ni。被膜层中的Ni含量的上限没有特别限定。被膜层可以不含有Ni,可以为0.0mg/m^2。

[0066] 上述被膜层中可以含有C。被膜层中的C含量的上限没有特别限定。被膜层可以不含有C,可以为0.0mg/m^2。

[0067] 在上述被膜层中有时含有除了Zr、Ti、O、Ni、Mn、P和C以及后述的K、Na、Mg及Ca以外的元素。作为上述元素以外的元素,可以举出后述的被膜形成工序中使用的水溶液中含有的Cu、Zn、Fe等金属杂质以及S、N、F、Cl、Br、Si等元素。然而,如果除了Zr、Ti、O、Ni、Mn、P、C、

K、Na、Mg及Ca以外的元素过度存在,则有时耐硫化黑变性或密合性降低。因此,被膜层中的Zr、Ti、O、Ni、Mn、P、C、K、Na、Mg和Ca以外的元素的含量的合计以原子比率计优选为30％以下,更优选为20％以下。被膜层可以不含有Zr、Ti、O、Ni、Mn、P、C、K、Na、Mg和Ca以外的元素,以原子比率计可以为0％。上述元素的含量可以通过XPS(X射线光电子能谱法)进行测定。

[0068] [水接触角]

[0069] 在本发明中,重要的是表面处理钢板的水接触角为50°以下。通过使水接触角成为50°以下,使表面处理钢板的表面高度地亲水化,由此在涂料所含的树脂与表面处理钢板之间形成牢固的氢键,其结果,即使在湿润环境下也可以得到高的密合性。从进一步提高涂料二次密合性的观点出发,优选将水接触角设为48°以下,更优选为45°以下。从密合性提高的观点出发,上述水接触角越低越优选,因此其下限没有特别限定,也可以为0°。然而,从制造容易度等的观点出发,可以为5°以上,也可以为8°以上。

[0070] 进而,本发明中的表面处理钢板的表面、即含有Zr氧化物和Ti氧化物中的至少一方的被膜层的表面的状态,相对于热是稳定的,例如即使在相当于涂装烘烤的热处理后,水接触角也没有明显变化。推测这种表面状态的热稳定性也有助于提高与涂料的密合性。因此,相当于涂装的热处理后的表面处理钢板的水接触角也优选为50°以下,更优选为48°以下,进一步优选为45°以下。另外,相当于涂装的热处理后的表面处理钢板的水接触角的下限没有特别限定,也可以为0°,上述水接触角可以为5°以上,也可以为8°以上。应予说明,上述相当于涂装的热处理的条件中,将最高温度设为200℃,上述最高温度下的保持时间设为10分钟。

[0071] 表面处理钢板的表面亲水化的机理尚不明确,但可以认为是由于后述的表面调整工序中表面的微小的粗糙度得到调整,被赋予高度的亲水性。在不经过如后述的表面调整工序的情况下,即使在刚刚制造后表面处理钢板的表面为亲水化,也不能在亲水化的状态下进行固定,水接触角超过50°。

[0072] 应予说明,上述水接触角可以通过θ/2法测定。在上述测定中,将测定对象的表面处理钢板的温度设为20℃,将温度20℃的蒸馏水滴在表面处理钢板的表面。通过θ/2法计算从滴加起经过1秒后的接触角。更具体而言,可以通过实施例中记载的方法进行测定。这里,有时会在表面处理钢板的表面涂CSO(Cottonseed Oil)、DOS(Dioctyl Sebacate)、ATBC(Acetyl Tributyl Citrate)等防锈油。在表面处理钢板经过涂油的情况下,实施上述相当于涂装的热处理而使被涂油的油气化,然后,将通过实施例中记载的方法测定的水接触角作为涂油后的该表面处理钢板的水接触角。如上所述,本发明的表面处理钢板相对于热处理是稳定的,因此在进行上述热处理后测定的水接触角以及后述的吸附元素的原子比率如果满足本发明的条件,则认为对于上述热处理前的表面处理钢板也起到了本发明的效果。应予说明,被涂油的油中含有的防锈剂等的添加成分有时在相当于涂装的热处理后也会残留在表面处理钢板的表面,但由于该量微小,因此对上述水接触角和吸附元素的原子比率没有影响。

[0073] 应予说明,已报道在专利文献1～3中提出的那种使用以往的6价铬浴制造的表面处理钢板中,存在于表层的水合铬氧化物层的组成对在湿润环境下的涂料或膜的密合性造成很大的影响。在湿润环境下,浸透到涂膜或膜中的水会阻碍涂膜或膜与水合铬氧化物层之间的界面的粘接。因此,在水合铬氧化物层中存在大量亲水性的OH基时,促进了界面上的

水的铺展润湿,粘接力降低。因此,在以往的表面处理钢板中,通过水合铬氧化物的氧化的进行而减少OH基,即通过表面的疏水化而提高在湿润环境下的与涂料或膜的密合性。

[0074] 与此相对,本发明基于与上述现有技术完全不同的技术思想,即,通过在后述的表面调整工序中形成的被膜层的表面的微细凹凸的作用而表现出高度的亲水性,由此涂料进入微细凹凸,在涂膜与表面处理钢板之间的界面形成基于锚固效应的牢固的机械结合,由此即使在湿润环境下也维持高的密合性。

[0075] [吸附元素的原子比率]

[0076] 如上所述,本发明的表面处理钢板具有水接触角为50°以下这种高的亲水性,该表面具有化学活性。因此,K、Na、Mg和Ca等元素的阳离子容易吸附在上述表面处理钢板的表面。本发明人等发现仅通过单纯地将水接触角设为50°以下,由于吸附的上述阳离子的影响而无法发挥原本的密合性。在本发明中,通过减少吸附于表面处理钢板的表面的上述阳离子的量,能够提高相对于树脂的密合性,实现优异的涂料二次密合性,并且表现出相对于硫的浸透的稳固的阻隔性,因此能够实现优异的耐硫化黑变性。

[0077] 具体而言,将吸附于表面处理钢板的表面的K、Na、Mg和Ca相对于全部元素的原子比率的合计设为5.0%以下,优选为3.0%以下,更优选为1.0%以下。由于上述原子比率的合计越低越好,因此下限没有特别限定,可以为0.0%。上述原子比率的合计可以通过XPS进行测定。在上述测定中,可以根据表面处理钢板的最表面的K2p、Na1s、Ca2p、Mg1s的窄谱的积分强度,通过相对灵敏度系数法求出K、Na、Mg和Ca相对于全部元素的原子比率。更具体而言,可以通过实施例中记载的方法进行测定。应予说明,在表面处理钢板经过涂油的情况下,实施上述相当于涂装的热处理而使被涂油的油气化,然后将通过实施例中记载的方法测定的原子比率作为涂油后的该表面处理钢板的吸附元素的原子比率。

[0078] [制造方法]

[0079] 在本发明的一个实施方式的表面处理钢板的制造方法中,可以使用以下说明的方法制造具备上述特性的表面处理钢板。

[0080] 本发明的一个实施方式的表面处理钢板的制造方法是在钢板的至少一个面具有含Ni层和配置于上述含Ni层上的被膜层的表面处理钢板的制造方法,包括以下(1)~(3)的工序。

[0081] (1)被膜形成工序

[0082] (2)表面调整工序

[0083] (3)水洗工序

[0084] 以下,对各工序进行说明。

[0085] [被膜形成工序]

[0086] 在上述被膜形成工序中,使用含有Zr离子和Ti离子的至少一方的水溶液对在至少一个面具有含Ni层的钢板的表面进行处理,在上述含Ni层上形成被膜层。形成的上述被膜层是含有Zr氧化物和Ti氧化物的至少一方的被膜层。

[0087] 使用上述水溶液的处理没有特别限定,可以通过任意的方法进行。上述处理例如可以通过电解进行。在通过电解进行上述处理的情况下,优选将具有含Ni层的钢板在上述水溶液中进行阴极电解处理。上述阴极电解处理中,可直接使用用于铬酸盐处理等的现有设备。因此,从降低设备成本的观点出发,优选通过阴极电解处理而形成被膜层。

[0088] 上述水溶液的制备方法没有特别限定,例如可以通过将作为Zr离子源的含Zr化合物和作为Ti离子源的含Ti化合物中的一方或双方溶解于水来制备。作为上述水,可以使用蒸馏水或去离子水,但不限于此,可以使用任意的水。

[0089] 作为上述含Zr化合物和含Ti化合物,可以分别使用可供给Zr离子和Ti离子的任意的化合物。作为上述含Zr化合物,例如优选使用ZrF_4等Zr盐或H_2ZrF_6、K_2ZrF_6等Zr络合物。Zr离子随着阴极的表面的pH升高而成为Zr氧化物,形成被膜。作为上述含Ti化合物,例如优选使用TiF_4等Ti盐或H_2TiF_6、K_2TiF_6等Ti络合物。Ti离子随着阴极的表面的pH升高而成为Ti氧化物,形成被膜。

[0090] 在上述水溶液中,可以进一步包含选自氟离子、硝酸根离子、铵根离子、磷酸根离子、Mn离子、硫酸根离子中的至少一个。在上述水溶液中含有硝酸根离子和铵根离子这两者的情况下,可以在从几秒到几十秒左右的短时间内进行处理,在工业上极其有利。因此,上述水溶液中除了Zr离子和Ti离子中的至少一方外,还优选含有硝酸根离子和铵根离子这两者。以下,除另有说明外,离子浓度的单位“ppm”是指质量百万分率。

[0091] 在上述水溶液中含有Zr离子的情况下,Zr离子的浓度的下限没有特别限定,优选为100ppm以上。另外,对Zr离子的浓度的上限也没有特别限定,优选为4000ppm以下。同样地,在上述水溶液中含有Ti离子的情况下,Ti离子的浓度的下限没有特别限定,优选为100ppm以上。另外,对Ti离子的浓度的上限也没有特别限定,优选为4000ppm以下。

[0092] 另外,上述水溶液含有氟离子的情况下,氟离子的浓度的下限没有特别限,优选为120ppm以上。另外,对氟离子的浓度的上限也没有特别限定,优选为4000ppm以下。上述水溶液含有磷酸根离子的情况下,磷酸根离子的浓度的下限没有特别限定,优选为50ppm以上。另外,对磷酸根离子的浓度的上限也没有特别限定,优选为5000ppm以下。上述水溶液含有Mn离子的情况下,Mn离子的浓度的下限没有特别限定,优选为50ppm以上。另外,对Mn离子的浓度的上限也没有特别限定,优选为5000ppm以下。上述水溶液含有铵根离子的情况下,铵根离子的浓度的下限没有特别限定,可以为0ppm。另外,对铵根离子的浓度的上限也没有特别限定,优选为20000ppm以下。上述水溶液含有硝酸根离子的情况下,硝酸根离子的浓度的下限没有特别限定,可以为0ppm。另外,对硝酸根离子的浓度的上限也没有特别限定,优选为20000ppm以下。上述水溶液含有硫酸根离子的情况下,硫酸根离子的浓度的下限没有特别限定,可以为0ppm。另外,对硫酸根离子的浓度的上限也没有特别限定,优选为20000ppm以下。

[0093] 进行阴极电解处理时的上述水溶液的温度上限没有特别限定,例如优选为50℃以下。通过在50℃以下进行阴极电解,能够生成由非常细的粒子构成致密且均匀的被膜组织。另外,通过将上述水溶液的温度设为50℃以下,能够抑制所形成的被膜层中的缺陷、裂纹、微裂纹等的产生,能够进一步提高涂膜密合性。另外,对进行阴极电解处理时的上述水溶液的温度下限也没有特别限定,例如优选为10℃以上。通过将上述水溶液的温度设为10℃以上,能够提高被膜的生成效率。另外,如果将上述水溶液的温度设为10℃以上,即使在夏季等外部气温高的情况下,也不需要冷却该水溶液,因此是经济的。

[0094] 上述水溶液的pH的下限没有特别限定,优选为3以上。如果pH为3以上,能够进一步提高Zr氧化物或Ti氧化物的生成效率。另外,对上述水溶液的pH的上限也没有特别限定,优选为5以下。如果pH为5以下,则能够防止上述水溶液中产生大量沉淀,使连续生产性变好。

[0095] 应予说明,为了调节pH、提高电解效率,可以在上述水溶液中添加例如硝酸、氨水等。

[0096] 进行阴极电解时的电流密度的下限没有特别限定,例如优选为0.05A/dm^2以上,更优选为1A/dm^2以上。如果电流密度为0.05A/dm^2以上,则提高Zr氧化物或Ti氧化物的生成效率。其结果,能够生成含有更稳定的Zr氧化物或Ti氧化物的被膜层,能够进一步提高耐硫化黑变性和耐黄变性(anti-yellowing property)。另外,对进行阴极电解时的电流密度的上限也没有特别限定,例如优选为50A/dm^2以下,更优选为10A/dm^2以下。如果电流密度为50A/dm^2以下,则能够使Zr氧化物或Ti氧化物的生成效率适中,可以抑制粗大且密合性差的Zr氧化物或Ti氧化物的生成。

[0097] 应予说明,上述阴极电解处理中的电解时间没有特别限定,可以根据电流密度适当地调整以得到上述的Zr附着量和Ti附着量。

[0098] 上述阴极电解处理中的通电模式可以是连续通电,也可以是间歇通电。另外,进行上述阴极电解时的水溶液与钢板的关系没有特别限定,可以相对静止,也可以移动,但从促进反应和提高均匀性的观点出发,优选一边使钢板与水溶液相对移动,一边进行阴极电解。例如,通过使钢板一边通过收纳有含有Zr离子或Ti离子中的至少一方的水溶液的处理槽中,一边连续地进行阴极电解,可以使钢板与水溶液相对移动。

[0099] 在一边使钢板与水溶液相对移动一边进行阴极电解的情况下,水溶液与钢板的相对流速优选为50m/min以上。如果相对流速为50m/min以上,则随着通电而产生氢的钢板表面的pH进一步均匀,能够有效地抑制粗大的Zr氧化物或Ti氧化物的生成。应予说明,相对流速的上限没有特别限定。

[0100] [表面调整工序]

[0101] 接着,对在上述被膜形成工序中得到的被膜层进行表面调整。具体而言,在上述被膜层的表面将上述水溶液以超过30.0g/m^2且为60.0g/m^2以下存在的状态保持0.1~20.0秒。通过在上述条件下进行表面调整,能够将上述被膜层以高度亲水化的状态进行固定。

[0102] 通过上述表面调整工序,能够将上述被膜层以高度亲水化的状态进行固定的机理尚不明确,但认为如下。即,通过使上述被膜层与上述水溶液接触,该被膜层的表面被轻微蚀刻,在被膜层的表面形成微细的凹凸。利用该微细的凹凸的作用,表现出高度的亲水性。该亲水性不同于由OH基等亲水性官能团的存在而引起的亲水性,是由表面的粗糙度这样的物理结构而引起的,因此对于热的稳定性也优异。

[0103] 应予说明,上述被膜层的表面的上述水溶液的存在状态没有特别限定,从均匀地进行蚀刻的观点出发,优选液膜状。

[0104] • 水溶液的量:超过30.0g/m^2且为60.0g/m^2以下

[0105] 如果进行表面调整时的水溶液的量为30.0g/m^2以下,则蚀刻不能充分进行,其结果是水接触角大于50°。因此,上述水溶液的量超过30.0g/m^2,优选为32.0g/m^2以上,更优选为35.0g/m^2以上。另一方面,如果水溶液的量超过60.0g/m^2,蚀刻反而无进展,无法得到所希望的亲水性。认为这是由于上述蚀刻的进行取决于在被膜层与水溶液之间的界面附近存在的溶解氧的量。即,如果水溶液的量过多,水溶液形成的层的厚度增加,因此未能对上述界面供给足够的氧,其结果,蚀刻未充分进行。因此,将上述水溶液的量设为60.0g/m^2以下,优选为58.0g/m^2以下,更优选为55.0g/m^2以下。

[0106] • 保持时间:0.1～20.0秒

[0107] 另外,在上述表面调整中,如果保持时间小于0.1秒,则蚀刻不能充分进行,其结果是水接触角大于50°。因此,将上述保持时间设为0.1秒以上,优选为0.2秒以上,更优选为0.3秒以上。另一方面,如果上述保持时间超过20.0秒的情况下,水接触角也大于50°。认为这是由于过度地进行蚀刻而偏离适合呈现亲水性的表面状态。因此,将上述保持时间设为20.0秒以下,优选为18.0秒以下,更优选为15.0秒以下。

[0108] 应予说明,上述水溶液的量可以使用基于滤光型红外吸收法的水分计进行测定。具体而言,通过基于滤光型红外吸收法的水分计测定表面的吸光度,使用预先求出的校准曲线根据上述吸光度求出水溶液的量。应予说明,上述校准曲线可以按照以下步骤制作。首先,在电子天秤上设置具有上述被膜层的钢板。使用移液器将水溶液滴在具有上述被膜层的钢板上,在整个具有上述被膜层的钢板表面形成液膜。根据滴加水溶液前的具有上述被膜层的钢板重量以及滴加水溶液后的具有上述被膜层的钢板重量,求出具有上述被膜层的钢板上存在的水溶液的重量。将所得的水溶液的重量除以具有上述被膜层的钢板的面积,由此求出每单位面积当中的水溶液的量。同时,通过基于滤光型红外吸收法的水分计测定具有上述被膜层的钢板表面的吸光度。一边改变水溶液的量一边实施多次上述的测定,制作表示水溶液的量与吸光度的相关性的校准曲线。作为上述校准曲线,可以使用将水溶液的量与吸光度的相关性进行线形近似而得的曲线。

[0109] 调整上述被膜层的表面存在的水溶液的量的方法没有特别限定,可以使用任意的方法。例如可以通过用挤水辊挤压溶液的方法、擦拭等方法来调整上述钢板的表面的上述水溶液的量。

[0110] 应予说明,在上述被膜形成工序之前,可以任意地对具有含Ni层的钢板实施前处理。通过进行前处理,可以除去例如在含Ni层的表面存在的自然氧化膜。通过除去自然氧化膜,能够调整Ni氧化物的量,另外,能够使表面活性化。

[0111] 上述前处理的方法没有特别限定,可以使用任意的方法。作为上述前处理,例如,可以进行酸洗。上述酸洗没有特别限定,可以使用任意的方法进行。上述酸洗所使用的酸洗处理液的种类没有特别限定,优选为稀硫酸等硫酸水溶液。这里,硫酸水溶液是指硫酸的水溶液,也包括含有硫酸以外的成分的情况。硫酸水溶液含有的硫酸根离子的浓度的下限没有特别限定,优选为3g/L以上,更优选为5g/L以上。硫酸水溶液含有的硫酸根离子的浓度的上限没有特别限定,优选为200g/L以下,更优选为150g/L以下。硫酸水溶液的温度的下限没有特别限定,优选为10℃以上,更优选为15℃以上。硫酸水溶液的温度的上限没有特别限定,优选为70℃以下,更优选为60℃以下。

[0112] 在进行上述前处理后,从除去表面附着的前处理液的观点出发,优选进行水洗。

[0113] 另外,在基底钢板的表面形成含Ni层时,优选对基底钢板实施前处理。作为上述前处理,可以进行任意的处理,但优选进行脱脂、酸洗和水洗中的至少一个。

[0114] 通过进行脱脂,能够除去附着在钢板的轧制油、防锈油等。上述脱脂没有特别限定,可以使用任意的方法进行。脱脂后为了除去附着在钢板表面的脱脂处理液,优选进行水洗。

[0115] 另外,通过进行酸洗,除去存在于钢板的表面的自然氧化膜,能够使表面活性化。上述酸洗没有特别限定,可以使用任意的方法进行。酸洗后为了除去在钢板表面附着的酸

洗处理液,优选进行水洗。

[0116] [水洗工序]

[0117] 接着,将上述表面调整工序后的钢板至少水洗1次。通过进行水洗,能够除去钢板表面残留的水溶液。上述水洗没有特别限定,可以使用任意的方法进行。例如,可以在用于进行被膜形成的槽的下游设置水洗槽,将被膜形成工序后的钢板连续地浸渍在水中。另外,也可以通过用喷射器对被膜形成工序后的钢板喷水来进行水洗。

[0118] 进行水洗的次数没有特别限定,可以为1次,也可以为2次以上。然而,为了避免水洗槽的数量过度增加,水洗的次数优选5次以下。另外,当进行2次以上的水洗处理时,各水洗可以采用相同的方法进行,也可以采用不同方法进行。

[0119] 本发明中重要的是在上述水洗处理工序的至少最后的水洗中使用电导率100μS/m以下的水。由此,减少吸附于表面处理钢板的表面的K、Na、Mg和Ca的量,其结果能够提高密合性。电导率100μS/m以下的水可以使用任意的方法制造。上述电导率100μS/m以下的水例如可以是反渗透水、离子交换水、蒸馏水。水洗中使用的水的电导率可以使用电导率计测定。

[0120] 应予说明,当在上述水洗处理工序中进行2次以上的水洗时,如果在最后的水洗中使用电导率100μS/m以下的水,则能够获得上述效果,因此对于最后的水洗以外的水洗而言,可以使用任意的水。最后的水洗以外的水洗也可以使用电导率100μS/m以下的水。但从减少成本这样的观点出发,优选仅在最后的水洗中使用电导率100μS/m以下的水,在最后的水洗以外的水洗中使用自来水、工业用水等通常的水。

[0121] 从进一步减少吸附于表面处理钢板的表面的K、Na、Mg和Ca的量的观点出发,最后的水洗中使用的水的电导率优选为50μS/m以下,更优选为30μS/m以下。另一方面,上述电导率的下限没有特别限定,可以为0μS/m。然而,从减少成本这样的观点出发,上述电导率优选为1μS/m以上。

[0122] 水洗处理中使用的水的温度没有特别限定,可以是任意的温度。然而,如果温度过高,对水洗设备造成过度负担,因此水洗中使用的水的温度优选为95℃以下。另一方面,水洗中使用的水的温度的下限也没有特别限定,但优选为0℃以上。上述水洗中使用的水的温度也可以是室温。

[0123] 每次水洗处理的水洗时间没有特别限定,但从提高水洗处理的效果这样的观点出发,优选0.1秒以上,进一步优选0.2秒以上。另外,每次水洗处理的水洗时间的上限也没有特别限定,但当在连续生产线上进行制造时,出于线速度下降会使生产率降低的理由,优选为10秒以下,进一步优选为8秒以下。

[0124] 在上述水洗处理工序后可以任意地进行干燥。干燥的方式没有特别限定,例如可以适用通常的干燥机、电炉干燥方式。作为干燥处理时的温度,优选为100℃以下。若在上述范围内,可以抑制表面处理被膜的变质。应予说明,下限没有特别限定,通常为室温左右。

[0125] 本发明的表面处理钢板的用途没有特别限定,但特别适用于作为例如食品罐、饮料罐、桶罐、18升罐等各种容器的制造中使用的容器用表面处理钢板。

[0126] 实施例

[0127] 为了确认本发明的效果,按照以下所述的步骤制造表面处理钢板,评价其特性。其中,本发明不限于这些。

[0128] (含Ni层的形成)

[0129] 首先,对钢板依次实施电解脱脂、水洗、浸渍于稀硫酸的酸洗以及水洗。接着,对上述钢板实施电镀Ni,得到在上述钢板的两面具备作为含Ni层的镀Ni层的镀Ni钢板。此时,通过改变通电时间而将上述含Ni层的Ni附着量设为表2、3所示的值。上述含Ni层的Ni附着量是通过基于上述荧光X射线的校准曲线法进行测定。应予说明,在一部分的实施例中,形成Ni—Fe合金层作为含Ni层。即,通过上述方法形成镀Ni层后,通过退火形成Ni—Fe合金层。

[0130] 作为上述钢板,使用了板厚为0.17mm的罐用钢板(T4原板)。

[0131] (对形成有含Ni层的钢板的前处理)

[0132] 然后,对得到的形成有含Ni层的钢板依次实施表2、3所示的浸渍于稀硫酸的酸洗和水洗。应予说明,为了比较,在一部分的实施例中不进行前处理。

[0133] (被膜形成工序)

[0134] 接着,对形成有上述含Ni层和实施了前处理的钢板的表面,通过使用水溶液进行处理,从而在上述含Ni层上形成被膜层。具体而言,作为上述水溶液,使用表1所示的组成的水溶液,在该水溶液中进行阴极电解处理,由此形成被膜层。将上述水溶液的温度调整为35℃,pH调整为3~5。通过调整电量密度来控制Zr附着量和Ti附着量。应予说明,作为含Zr化合物,使用氟化锆(ZrF_4),作为含Ti化合物,使用氟化钛(TiF_4)。并且,通过进一步使用除含Zr化合物和含Ti化合物以外的化合物来调整各离子的浓度,以使上述水溶液具有表1所示的组成,由此来制备水溶液。

[0135] (表面调整工序)

[0136] 上述被膜形成工序后,以表2、3所示的条件进行表面调整。具体而言,通过用挤水辊将被膜形成工序结束时刻的、表面附着有水溶液的状态的钢板挤水,将被膜层的表面存在的水溶液的量调整为表2、3中记载的量。上述水溶液的量如上所述使用基于滤光型红外吸收法的水分计进行测定。然后,在表2、3所示的保持时间期间保持。即,表面调整工序中使用的水溶液与上述被膜形成工序中使用的水溶液相同。

[0137] (水洗工序)

[0138] 接着,对上述表面调整工序后的钢板实施水洗处理。上述水洗处理在表2、3所示的条件下进行1~5次。各次水洗的方法和使用的水的电导率如表2、3所示。应予说明,使水洗的方法为“浸渍”时,将钢板浸渍在水中进行水洗。另一方面,使水洗的方法为“喷射”时,通过用喷射器向钢板喷水进行水洗。另外,电导率使用导电率计测定。

[0139] 分别对得到的表面处理钢板测定被膜层中的Zr氧化物的附着量、Ti氧化物的附着量、P附着量和Mn附着量。上述测定通过上述基于荧光X射线的校准曲线法实施。将测定结果示于表4、5。应予说明,在表4、5中,Zr氧化物和Ti氧化物的附着量分别作为金属Zr量和金属Ti量记载。

[0140] 按照以下步骤分别对得到的表面处理钢板测定水接触角、吸附元素的原子比率。测定结果示于表4、5。

[0141] (水接触角)

[0142] 水接触角使用协和界面科学公司制的自动接触角计CA—VP型进行测定。表面处理钢板的表面温度为20℃±1℃,水使用20±1℃的蒸馏水。将蒸馏水以2μl的液滴量滴到表面处理钢板的表面,1秒后通过θ/2法测定接触角,将5滴量的接触角的算术平均值作为水接触

角。

[0143] 应予说明,为了确认因热引起接触角的变化,还对表面处理钢板实施200℃、10分钟的热处理后的接触角进行了测定。测定条件与上述相同。其结果,在满足本发明的条件的表面处理钢板中,在热处理前后的接触角的值实质上相同。与此相对,在不满足本发明的条件的表面处理钢板中,因热处理而接触角的值有时明显变化。

[0144] (吸附元素的原子比率)

[0145] 通过XPS测定表面处理钢板的表面所吸附的K、Na、Mg和Ca相对于全部元素的原子比率的合计。在测定中,不进行溅射。根据试样最表面的K2p、Na1s、Ca2p、Mg1s的窄谱的积分强度,通过相对灵敏度系数法对相对于检测到的全部元素的原子比率进行定量,计算(K原子比率+Na原子比率+Ca原子比率+Mg原子比率)。XPS的测定使用ULVAC—PHI公司制的扫描型X射线光电子光谱分析装置PHI X—tool,X射线源为单色AlKα射线,电压为15kV,光束直径为100μmφ,取出角为45°。

[0146] 并且,按照以下方法对得到的表面处理钢板评价耐硫化黑变性、涂料二次密合性和外观。评价结果示于表4、5。

[0147] (耐硫化黑变性)

[0148] 将市售的罐用环氧树脂涂料以干燥质量为60mg/dm^{2}涂布在使用上述的方法制作的表面处理钢板的表面后,在200℃的温度下烘烤10分钟,然后在室温下放置24小时。然后,将得到的钢板切割成规定的尺寸。制备含有无水磷酸氢二钠:7.1g/L、无水磷酸二氢钠:3.0g/L、L半胱氨酸盐酸盐:6.0g/L的水溶液,煮沸1小时后,将因蒸发而减少的体积部分用纯水补充。将得到的水溶液注入TEFLON(注册商标)制的耐压耐热的容器中,将切割成规定的尺寸的钢板浸渍在上述水溶液中,关闭容器的盖进行密封。对密闭的上述容器实施温度131℃、60分钟的蒸煮处理。

[0149] 根据上述蒸煮处理后的钢板的外观评价耐硫化黑变性。如果在试验前后外观完全无变化,则为“1”,如果产生10面积%以下的黑变,则为“2”,如果产生20面积%以下且超过10面积%的黑变,则为“3”,如果产生超过20面积%的黑变,则为“4”。将评价为1~3的情况视为合格,在实用上耐硫化黑变性优异。

[0150] (涂料二次密合性)

[0151] 对得到的表面处理钢板的表面涂布环氧酚系涂料,在210℃下进行10分钟的烘烤,制作涂装钢板。涂装的附着量为50mg/dm^2。

[0152] 以使涂装面相对的方式将两张以相同条件制作的涂装钢板夹着尼龙粘接膜层叠,然后在压力2.94×10^{5}Pa、温度190℃、压接时间30秒的压接条件下进行贴合。然后,将其分割成5mm宽度的试验片。分割的试验片在由含有1.5质量%柠檬酸和1.5质量%食盐的混合水溶液构成的55℃的试验液中浸渍168小时。浸渍后,进行洗净和干燥,然后使用拉伸试验机将分割的两张试验片的钢板撕下,测定撕下时的拉伸强度。按照下述的4个基准评价3个试验片的平均值。在实用上,如果结果为1~3,则可以评价为涂料二次密合性优异。

[0153] 1:2.5kgf以上

[0154] 2:2.0kgf以上且小于2.5kgf

[0155] 3:1.5kgf以上且小于2.0kgf

[0156] 4:小于1.5kgf

[0157] (外观)

[0158] 对利用上述方法制作的表面处理钢板和被膜形成工序前的钢板的L值进行测定。L值是使用日本电色工业公司制的分光色彩计SQ—2000,将测定直径设为30mmφ测定,采用SCI(Specular Component Include:包含正反射)的值。而且,使用(被膜形成工序前的钢板的L值)—(得到的表面处理钢板的L值)的公式计算L值的差ΔL。L值表示颜色亮度,ΔL越大,意味着外观越受损。按照下述的4个基准来评价ΔL。如果结果为1~3,则在实用上可以作为外观优异来评价。

[0159] 1:小于1.0

[0160] 2:1.0以上且小于3.0

[0161] 3:3.0以上且小于5.0

[0162] 4:5.0以上

[0163] 根据表4、5所示的结果可知,满足本发明的条件的表面处理钢板虽然均不使用6价铬而制造,但兼具优异的耐硫化黑变性、涂料二次密合性、外观。

[0164] 表1

[0165]

水溶液	组成(ppm)						
	Zr^{4+}	Ti^{4+}	Mn^{4+}	PO_4^{3-}	F^-	NO_3^{3-}	NH_4^+
A	3000	-	-	-	4000	-	-
B	1500	-	-	-	2000	3000	2000
C	2000	-	-	950	2000	1600	1000
D	2000	-	-	950	2000	7000	2500
E	2000	2000	-	950	2000	7000	2500
F	-	1500	-	-	2000	3000	2000
G	-	2000	-	950	2000	1600	1000
H	-	2000	-	950	2000	7000	2500
I	2000	2000	2000	950	2000	7000	2500

[0166]

表2

No.	含Ni层		前处理	被膜形成工序	表面调整工序		制造条件												备注
							水洗处理												
							第1次		第2次		第3次		第4次		第5次				
	种类	Ni附着量 [g/m²]		水溶液	水溶液的量 [g/m²]	保持时间 [sec]	方法	电导率 [μS/m]	方法	电导率 [μS/m]	方法	电导率 [μS/m]	方法	电导率 [μS/m]	方法	电导率 [μS/m]			
1	Ni	15.3	酸洗	A	38.5	0.8	浸渍	21	–	–	–	–	–	–	–	–			发明例
2	Ni	1.2	无	B	43.2	11.2	喷射	17	–	–	–	–	–	–	–	–			发明例
3	Ni	5.3	酸洗	C	48.3	2.3	喷射	100	浸渍	15	–	–	–	–	–	–			发明例
4	Ni	0.5	无	D	31.3	6.5	喷射	61	喷射	12	–	–	–	–	–	–			发明例
5	Ni	0.2	酸洗	E	51.9	1.8	喷射	9	浸渍	30	浸渍	15	–	–	–	–			发明例
6	Ni	0.6	无	F	37.5	0.5	浸渍	15	浸渍	6	喷射	8	–	–	–	–			发明例
7	Ni	0.9	酸洗	G	40.3	13.8	喷射	98	浸渍	43	浸渍	106	浸渍	27	–	–			发明例
8	Ni	2.5	无	H	41.3	2.6	浸渍	12	浸渍	59	喷射	262	喷射	9	–	–			发明例
9	Ni	3.3	酸洗	I	41.8	7.2	浸渍	21	浸渍	213	浸渍	103	浸渍	31	浸渍	13			发明例
10	Ni	8.2	无	A	42.0	13.6	浸渍	121	喷射	63	喷射	25	浸渍	191	喷射	18			发明例
11	Ni	0.3	酸洗	B	53.9	8.0	浸渍	14	浸渍	194	喷射	15	–	–	–	–			发明例
12	Ni	0.7	无	C	47.4	13.2	浸渍	73	喷射	101	喷射	22	–	–	–	–			发明例
13	Ni	2.1	酸洗	D	45.0	5.3	浸渍	118	浸渍	76	浸渍	17	–	–	–	–			发明例
14	Ni	1.4	无	E	37.4	4.5	浸渍	123	喷射	63	喷射	29	–	–	–	–			发明例
15	Ni	1.9	酸洗	F	39.5	11.5	浸渍	67	浸渍	40	喷射	13	–	–	–	–			发明例
16	Ni	0.8	无	G	49.5	9.9	浸渍	31	浸渍	94	浸渍	8	–	–	–	–			发明例
17	Ni	0.5	酸洗	H	51.8	4.1	浸渍	19	浸渍	51	喷射	24	–	–	–	–			发明例
18	Ni	1.0	无	I	38.6	2.3	浸渍	21	浸渍	14	浸渍	19	–	–	–	–			发明例
19	Ni	1.5	酸洗	A	37.7	1.0	浸渍	13	浸渍	171	喷射	18	–	–	–	–			发明例
20	Ni	0.8	无	B	45.3	2.6	喷射	29	浸渍	36	浸渍	6	–	–	–	–			发明例
21	Ni	0.8	酸洗	D	41.6	8.7	浸渍	20	浸渍	69	喷射	13	–	–	–	–			发明例
22	Ni	0.8	无	E	48.9	5.6	浸渍	16	喷射	225	浸渍	28	–	–	–	–			发明例
23	Ni	0.8	酸洗	H	46.5	11.3	浸渍	32	浸渍	52	喷射	16	–	–	–	–			发明例
24	Ni	0.8	无	I	53.0	8.2	浸渍	15	浸渍	43	浸渍	24	–	–	–	–			发明例
25	Ni	0.8	酸洗	C	46.5	3.2	浸渍	13	浸渍	16	喷射	21	–	–	–	–			发明例
26	Ni	0.8	无	D	49.2	0.7	浸渍	15	浸渍	32	浸渍	26	–	–	–	–			发明例
27	Ni	0.8	酸洗	G	38.3	2.8	浸渍	26	浸渍	39	喷射	26	–	–	–	–			发明例
28	Ni	0.8	无	H	52.4	0.8	浸渍	53	浸渍	151	浸渍	15	–	–	–	–			发明例
29	Ni	0.8	酸洗	H	39.5	2.8	浸渍	24	浸渍	16	喷射	14	–	–	–	–			发明例
30	Ni	0.8	无	I	46.3	11.2	浸渍	86	浸渍	22	喷射	13	–	–	–	–			发明例
31	Ni	0.8	酸洗	B	52.6	13.2	浸渍	16	浸渍	151	喷射	17	–	–	–	–			发明例
32	Ni	0.8	无	C	41.6	11.2	浸渍	20	浸渍	13	喷射	20	–	–	–	–			发明例
33	Ni	0.8	酸洗	D	56.2	8.9	浸渍	9	浸渍	136	喷射	11	–	–	–	–			发明例

[0167]

表3

No.	含Ni层		制造条件																		备注
	种类	Ni附着量 [g/m²]	前处理	被膜形成工序		表面调整工序		水洗处理													
				水溶液		水溶液的量 [g/m²]	保持时间 [sec]	第1次		第2次		第3次		第4次		第5次					
								方法	电导率 [μS/m]	方法	电导率 [μS/m]	方法	电导率 [μS/m]	方法	电导率 [μS/m]	方法	电导率 [μS/m]				
34	Ni	0.8	无	E		59.3	6.8	浸渍	21	浸渍	209	喷射	18	–	–	–	–				发明例
35	Ni	0.8	酸洗	F		63.0	7.8	浸渍	106	浸渍	168	喷射	13	–	–	–	–				比较例
36	Ni	0.8	无	G		33.6	4.5	浸渍	89	浸渍	13	喷射	16	–	–	–	–				发明例
37	Ni	0.8	酸洗	H		30.8	1.5	浸渍	154	浸渍	22	喷射	18	–	–	–	–				发明例
38	Ni	0.8	无	J		29.2	0.9	浸渍	135	浸渍	9	喷射	6	–	–	–	–				比较例
39	Ni	0.8	酸洗	A		40.3	16.1	浸渍	101	浸渍	14	喷射	25	–	–	–	–				发明例
40	Ni	0.8	无	B		37.2	19.4	浸渍	116	浸渍	69	喷射	11	–	–	–	–				发明例
41	Ni	0.8	酸洗	C		36.5	20.8	浸渍	132	浸渍	89	喷射	10	–	–	–	–				比较例
42	Ni	0.8	无	D		38.6	0.2	浸渍	16	浸渍	163	喷射	29	–	–	–	–				发明例
43	Ni	0.8	酸洗	E		42.3	0.1	浸渍	19	浸渍	117	喷射	20	–	–	–	–				发明例
44	Ni	0.8	无	F		52.9	0.05	浸渍	109	浸渍	105	喷射	13	–	–	–	–				比较例
45	Ni	0.8	酸洗	G		39.3	11.3	喷射	43	–	–	–	–	–	–	–	–				发明例
46	Ni	0.8	无	H		40.6	13.5	浸渍	83	–	–	–	–	–	–	–	–				发明例
47	Ni	0.8	酸洗	J		37.2	10.0	浸渍	151	–	–	–	–	–	–	–	–				比较例
48	Ni	0.8	无	A		52.2	2.5	浸渍	105	浸渍	36	–	–	–	–	–	–				发明例
49	Ni	0.8	酸洗	B		53.6	3.3	浸渍	11	喷射	78	–	–	–	–	–	–				发明例
50	Ni	0.8	无	C		50.9	12.1	浸渍	9	浸渍	205	–	–	–	–	–	–				比较例
51	Ni	0.8	酸洗	D		43.2	7.4	浸渍	106	浸渍	132	喷射	47	–	–	–	–				发明例
52	Ni	0.8	无	E		48.5	5.0	浸渍	13	浸渍	16	浸渍	68	–	–	–	–				发明例
53	Ni	0.8	酸洗	F		44.4	1.5	浸渍	21	浸渍	9	喷射	112	–	–	–	–				比较例
54	Ni	0.8	无	G		39.5	1.6	浸渍	38	浸渍	153	喷射	22	浸渍	40	–	–				发明例
55	Ni	0.8	酸洗	H		36.1	2.6	浸渍	109	浸渍	12	浸渍	105	喷射	53	–	–				发明例
56	Ni	0.8	无	J		42.1	7.9	浸渍	121	浸渍	165	喷射	13	浸渍	101	–	–				比较例
57	Ni	0.8	酸洗	A		49.2	10.5	浸渍	13	浸渍	80	喷射	199	浸渍	103	喷射	38				发明例
58	Ni	0.8	无	B		44.1	11.5	浸渍	119	浸渍	74	浸渍	106	浸渍	79	浸渍	93				发明例
59	Ni	0.8	酸洗	C		52.3	1.9	浸渍	125	浸渍	39	喷射	51	浸渍	83	喷射	261				比较例
60	Ni-Fe	0.8	无	D		39.3	2.6	浸渍	19	浸渍	34	喷射	23	–	–	–	–				发明例
61	Ni-Fe	0.8	酸洗	E		45.1	3.4	浸渍	22	浸渍	46	喷射	15	–	–	–	–				发明例
62	Ni-Fe	0.8	无	F		36.5	0.9	浸渍	20	浸渍	20	喷射	11	–	–	–	–				发明例
63	Ni-Fe	0.8	酸洗	G		48.9	6.6	浸渍	89	浸渍	13	喷射	19	–	–	–	–				发明例
64	Ni-Fe	0.8	无	H		51.8	8.9	浸渍	30	浸渍	67	喷射	10	–	–	–	–				发明例
65	Ni-Fe	0.8	酸洗	J		40.9	5.3	浸渍	25	浸渍	54	喷射	18	–	–	–	–				发明例

[0168]

表4

No.	测定结果							评价			备注
	被膜层					水接触角 [°]	吸附元素的原子比率 [%]	耐硫化黑变性	涂料二次密合性	外观	
	Zr氧化物和Ti氧化物			P 附着量 [mg/m^2]	Mn 附着量 [mg/m^2]						
	Zr 附着量 [mg/m^2]	Ti 附着量 [mg/m^2]	合计 [mg/m^2]								
1	5.8	0.0	5.8	0.0	0.0	22.3	0.3	1	1	1	发明例
2	3.2	0.0	3.2	0.0	0.0	42.3	0.0	1	1	1	发明例
3	16.3	0.0	16.3	22.1	0.0	33.1	0.0	1	1	1	发明例
4	7.8	0.0	7.8	10.3	0.0	9.3	0.0	1	1	1	发明例
5	11.5	3.2	14.7	8.6	0.0	6.8	0.0	1	1	1	发明例
6	0.0	15.6	15.6	0.0	0.0	13.5	0.0	1	1	1	发明例
7	0.0	2.8	2.8	33.9	0.0	11.3	0.0	1	1	1	发明例
8	0.0	13.5	13.5	47.3	0.0	17.3	0.0	1	1	1	发明例
9	9.3	1.2	10.5	8.2	12.3	11.3	0.5	1	1	1	发明例
10	2.1	0.0	2.1	0.0	0.0	22.5	0.2	1	1	1	发明例
11	15.3	0.0	15.3	0.0	0.0	36.3	0.0	1	1	1	发明例
12	32.5	0.0	32.5	13.8	0.0	7.6	0.7	1	1	1	发明例
13	39.4	0.0	39.4	3.7	0.0	41.9	0.1	1	1	1	发明例
14	12.5	11.3	23.8	9.3	0.0	30.3	0.0	1	1	1	发明例
15	0.0	20.4	20.4	0.0	0.0	18.3	0.0	1	1	1	发明例
16	0.0	16.8	16.8	28.5	0.0	20.6	0.0	1	1	1	发明例
17	0.0	25.6	25.6	16.7	0.0	44.5	0.0	1	1	1	发明例
18	6.9	0.8	7.7	12.6	32.1	39.6	0.0	1	1	1	发明例
19	13.6	0.0	13.6	0.0	0.0	13.2	0.0	1	1	1	发明例
20	22.9	0.0	22.9	0.0	0.0	22.5	0.0	1	1	1	发明例
21	7.6	0.0	7.6	16.8	0.0	13.5	0.2	1	1	1	发明例
22	4.8	3.7	8.5	17.2	0.0	24.3	0.0	1	1	1	发明例
23	0.0	12.6	12.6	0.4	0.0	32.6	0.0	1	1	1	发明例
24	24.6	14.3	38.9	3.2	48.3	18.6	0.1	1	1	1	发明例
25	13.5	0.0	13.5	16.3	0.0	9.8	0.0	1	1	1	发明例
26	19.3	0.0	19.3	2.7	0.0	12.6	0.6	1	1	1	发明例
27	14.6	0.0	14.6	12.6	0.0	10.3	0.1	1	1	1	发明例
28	17.6	0.0	17.6	3.8	0.0	26.1	0.0	1	1	1	发明例
29	0.0	47.9	47.9	11.3	0.0	41.5	0.0	2	2	2	发明例
30	36.3	22.0	58.3	17.5	7.5	16.3	0.0	3	3	3	发明例
31	0.3	0.0	0.3	0.0	0.0	25.3	0.0	2	2	1	发明例
32	0.2	0.0	0.2	34.1	0.0	19.2	0.0	3	3	1	发明例
33	3.6	0.0	3.6	9.1	0.0	46.2	0.0	2	2	1	发明例

[0169]

表5

No.	测定结果								评价			备注
	被膜层						水接触角 [°]	吸附元素的原子比率 [%]	耐硫化黑变性	涂料二次密合性	外观	
	Zr氧化物和Ti氧化物			P 附着量 [mg/m²]	Mn 附着量 [mg/m²]							
	Zr 附着量 [mg/m²]	Ti 附着量 [mg/m²]	合计 [mg/m²]									
34	1.2	34.5	35.7	22.7	0.0		48.9	0.0	3	3	1	发明例
35	0.0	16.2	16.2	0.0	0.0		53.3	0.0	4	4	1	比较例
36	0.0	11.2	11.2	39.6	0.0		45.6	0.0	2	2	1	发明例
37	0.0	4.3	4.3	11.2	0.0		49.3	0.2	3	3	1	发明例
38	21.6	9.8	31.4	16.8	16.3		68.6	0.0	4	4	1	比较例
39	8.3	0.0	8.3	0.0	0.0		45.2	0.0	2	2	1	发明例
40	15.5	0.0	15.5	0.0	0.0		48.3	0.0	3	3	1	发明例
41	13.6	0.0	13.6	13.8	0.0		54.6	0.0	4	4	1	比较例
42	12.3	0.0	12.3	7.5	0.0		47.6	0.1	2	2	1	发明例
43	6.3	4.2	10.5	5.2	0.0		49.9	0.0	3	3	1	发明例
44	0.0	15.6	15.6	0.0	0.0		73.6	0.0	4	4	1	比较例
45	0.0	24.1	24.1	13.4	0.0		16.2	1.2	2	2	1	发明例
46	0.0	16.3	16.3	12.8	0.0		13.8	3.6	3	3	1	发明例
47	22.5	1.3	23.8	1.9	8.2		22.8	5.3	4	4	1	比较例
48	22.1	0.0	22.1	0.0	0.0		41.3	2.1	2	2	1	发明例
49	16.2	0.0	16.2	0.0	0.0		31.4	4.6	3	3	1	发明例
50	32.5	0.0	32.5	3.7	0.0		36.9	6.9	4	4	1	比较例
51	16.3	0.0	16.3	16.2	0.0		13.2	1.8	2	2	1	发明例
52	11.2	26.5	37.7	17.9	0.0		8.9	3.3	3	3	1	发明例
53	0.0	29.8	29.8	0.0	0.0		29.8	7.2	4	4	1	比较例
54	0.0	10.5	10.5	6.4	0.0		16.4	2.3	2	2	1	发明例
55	0.0	12.3	12.3	4.8	0.0		11.9	3.9	3	3	1	发明例
56	1.8	2.9	4.7	18.5	29.8		10.0	5.8	4	4	1	比较例
57	16.2	0.0	16.2	0.0	0.0		12.6	1.1	2	2	1	发明例
58	13.2	0.0	13.2	0.0	0.0		38.2	4.3	3	3	1	发明例
59	9.0	0.0	9.0	16.4	0.0		34.5	6.2	4	4	1	比较例
60	6.3	0.0	6.3	4.2	0.0		16.3	0.0	1	1	1	发明例
61	5.2	12.3	17.5	11.5	0.0		22.5	0.1	1	1	1	发明例
62	0.0	7.8	7.8	0.0	0.0		43.0	0.0	1	1	1	发明例
63	0.0	15.6	15.6	21.3	0.0		32.6	0.0	1	1	1	发明例
64	0.0	5.1	5.1	6.8	0.0		18.7	0.3	1	1	1	发明例
65	19.3	8.8	28.1	15.6	11.2		19.3	0.0	1	1	1	发明例