



(10) 申请公布号 CN 116583614 A

(43) 申请公布日 2023.08.11

(21) 申请号 202180083201.0

(22) 申请日 2021.12.13

(30) 优先权数据

2020-207186 2020.12.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/045737 2021.12.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/131187 JA 2022.06.23

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 池田和彦 藤井智子 松永裕嗣

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int.Cl.

G22C 38/00 (2006.01)

权利要求书3页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

不锈钢表面的粗糙化处理方法、粗糙化不锈钢制造方法、及这些方法中使用的水性组合物

(57) 摘要

提供充分地并且以少的工序有效率地使不锈钢的表面粗糙化、并且良好地保持处理后的不锈钢的表面品质的粗糙化处理等方法。上述的课题通过具有使用第1水性组合物的粗糙化工序和使用第2水性组合物的后处理工序的不锈钢的粗糙化处理方法来处理。即，一种粗糙化处理方法，其中，粗糙化工序为：使第1水性组合物与含有铜或离子化倾向比铜大的金属的不锈钢的表面接触而进行粗糙化工序，第1水性组合物中，以第1水性组合物的总量基准计，包含0.1~20质量%的过氧化氢，以第1水性组合物的总量基准计，包含0.25~40质量%的铜离子，以第1水性组合物的总量基准计，包含1~30质量%的卤化物离子，后处理工序为：在酸性条件下使第2水性组合物与在粗糙化工序中进行了处理的不锈钢的表面接触而进行后处理的工序，第2水性组合物至少包含过氧化物。

1. 一种粗糙化处理方法,其为对不锈钢的表面进行粗糙化的粗糙化处理方法,所述粗糙化处理方法具有:使用第1水性组合物的粗糙化处理工序、和使用第2水性组合物的后处理工序,

所述粗糙化处理工序为:使所述第1水性组合物与含有铜或离子化倾向比铜大的金属的不锈钢的表面接触而进行粗糙化处理的工序,

所述第1水性组合物中,

以所述第1水性组合物的总量基准计,包含0.1~20质量%的过氧化氢,

以所述第1水性组合物的总量基准计,包含0.25~40质量%的铜离子,

以所述第1水性组合物的总量基准计,包含1~30质量%的卤化物离子,

所述后处理工序为:在酸性条件下使所述第2水性组合物与在所述粗糙化处理工序中进行了粗糙化处理的不锈钢的表面接触而进行后处理的工序,

所述第2水性组合物至少包含过氧化物。

2. 根据权利要求1所述的粗糙化处理方法,其中,所述后处理工序中,对在所述粗糙化处理工序中进行了粗糙化处理的不锈钢的表面的析出物进行蚀刻。

3. 根据权利要求2所述的粗糙化处理方法,其中,所述析出物为源自作为所述粗糙化处理的对象的不锈钢中所含的铜或离子化倾向比铜大的金属与所述第1水性组合物中所含的所述铜离子的析出物。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,所述第2水性组合物以所述第2水性组合物的总量基准计包含0.2~20质量%的过氧化物。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,所述第2水性组合物中所含的过氧化物包含选自由过氧化氢、过硫酸及其盐组成的组中的1种以上。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,所述第2水性组合物以所述第2水性组合物的总量基准计还包含0.5~15质量%的酸。

7. 根据权利要求6所述的粗糙化处理方法,其中,所述第2水性组合物中所含的酸包含选自由硫酸及硫酸氢钠组成的组中的1种以上。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,所述第2水性组合物以所述第2水性组合物的总量基准计还包含0.1~5质量%的醇。

9. 根据权利要求8所述的粗糙化处理方法,其中,所述醇为碳数1~3的醇。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,作为所述粗糙化处理的对象的不锈钢含有铜或作为离子化倾向比铜大的金属的至少铝。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,作为所述粗糙化处理的对象的不锈钢含有5质量%以上的铜或离子化倾向比铜大的金属。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,所述第1水性组合物包含铜的硫酸化物或铜的氯化物中的至少1种作为供给所述铜离子的化合物。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,所述第1水性组合物包含选自由盐酸、氯化钠、及铜的氯化物组成的组中的1种以上作为供给所述卤化物离子的化合物。

14. 根据权利要求1~13中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,所述后处理的温度为20~60℃。

15. 根据权利要求1~14中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,所述后处理的时间为10秒钟~120秒钟。

16. 根据权利要求1~15中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,进行了所述粗糙化处理工序中的粗糙化处理的不锈钢的表面及进行了所述后处理工序中的后处理的不锈钢的表面的ISO 25178规定的最大高度(Sz)均为10.0 μm 以上。

17. 根据权利要求1~16中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,进行了所述粗糙化处理工序中的粗糙化处理的不锈钢的表面及进行了所述后处理工序中的后处理的不锈钢的表面的ISO 25178规定的最大高度(Sz)均为20.0 μm 以下。

18. 根据权利要求1~17中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,进行了所述粗糙化处理工序中的粗糙化处理的不锈钢的表面及进行了所述后处理工序中的后处理的不锈钢的表面的ISO 25178规定的最大高度(Sz)的值均比未处理的不锈钢的表面的最大高度(Sz)的值大5.0 μm 以上。

19. 根据权利要求1~18中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,进行了所述粗糙化处理工序中的粗糙化处理的不锈钢的表面及进行了所述后处理工序中的后处理的不锈钢的表面的ISO 25178规定的算术平均高度(Sa)均为0.4 μm 以上。

20. 根据权利要求1~19中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,进行了所述粗糙化处理工序中的粗糙化处理的不锈钢的表面及进行了所述后处理工序中的后处理的不锈钢的表面的ISO 25178规定的算术平均高度(Sa)均为1.0 μm 以下。

21. 根据权利要求1~20中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,进行了所述粗糙化处理工序中的粗糙化处理的不锈钢的表面及进行了所述后处理工序中的后处理的不锈钢的表面的ISO 25178规定的算术平均高度(Sa)均比未处理的不锈钢的表面的算术平均高度(Sa)大0.1 μm 以上。

22. 根据权利要求1~21中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,所述不锈钢为不锈钢箔。

23. 一种粗糙化不锈钢的制造方法,其包括权利要求1~22中任一项所述的粗糙化处理方法。

24. 一种电池用集电箔、太阳能电池基材、电子器件用柔性基板、蓄电器件用基板、催化剂载体、电磁波屏蔽构件、或散热构件,其包含通过权利要求23所述的粗糙化不锈钢的制造方法制造的粗糙化不锈钢。

25. 一种水性组合物,其为第2水性组合物,该第2水性组合物用于实施了基于第1水性组合物的粗糙化处理的不锈钢的表面的后处理用,

所述第1水性组合物中,

以所述第1水性组合物的总量基准计,包含0.1~20质量%的过氧化氢,

以所述第1水性组合物的总量基准计,包含0.25~40质量%的铜离子,

以所述第1水性组合物的总量基准计,包含1~30质量%的卤化物离子,

所述第2水性组合物以所述第2水性组合物的总量基准计包含0.2~20质量%的过氧化物。

26. 根据权利要求25所述的水性组合物,其中,所述第2水性组合物中所含的过氧化物包含选自由过氧化氢、过硫酸及其盐组成的组中的1种以上。

27. 根据权利要求25或26所述的水性组合物,其中,所述第2水性组合物以所述第2水性组合物的总量基准计还包含0.5~15质量%的酸。

28. 根据权利要求27所述的水性组合物,其中,所述第2水性组合物中所含的酸包含选自自由硫酸及硫酸氢钠组成的组中的1种以上。

29. 根据权利要求25~28中任一项所述的水性组合物,其中,所述第2水性组合物以所述第2水性组合物的总量基准计还包含0.1~5质量%的醇。

30. 根据权利要求29所述的水性组合物,其中,所述醇为碳数1~3的醇。

不锈钢表面的粗糙化处理方法、粗糙化不锈钢制造方法、及这些方法中使用的水性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及不锈钢的表面的粗糙化处理方法、包含该粗糙化处理方法的粗糙化不锈钢的制造方法、及不锈钢表面的粗糙化处理方法等中使用的水性组合物。

背景技术

[0002] 不锈钢由于耐久性、耐候性优异的特性,近年来正在研究在各种领域中的展开。例如,不锈钢在电子部件、电池集电箔、汽车部件的壳体中的采用正在发展。具体而言,电池集电箔、汽车部件壳体中使用不锈钢的情况下,出于使介电物质、有机物附着的目的而将不锈钢的表面粗糙化。另外,作为散热用途而使用不锈钢的情况下,出于促进散热的目的而将不锈钢表面粗糙化。

[0003] 这样的用途中在各产品中使用不锈钢的情况下,有时希望增大表面积。因此,已知有例如用包含氯化铁的处理液对不锈钢的表面进行处理的方法等(例如,专利文献1)。但是,根据该处理方法,在处理后的不锈钢的表面也存在很多平坦的面,因此未必被充分粗糙化以用于上述用途。

[0004] 另外,作为对不锈钢的表面进行粗糙化的方法,发现了将湿法喷丸和利用药液的粗糙化处理组合的方法(例如,专利文献2),但根据这些方法,需要在粗糙化处理之前用特定的方法对表面进行处理的工序。因此,发现在粗糙化处理的效率化方面有改善的余地。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2011-168017号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2015-183239号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 如上所述,以往的不锈钢表面的粗糙化处理中,粗糙化水平未必充分,另外,需要复杂的工序,因此处理时间、成本增大。

[0011] 另外,粗糙化处理后的不锈钢的表面品质也会成为问题。例如,在本发明人等的研究的过程中,发现,通过粗糙化处理得到的不锈钢的表面的外观不均匀,因此有时给产品化带来了障碍。

[0012] 即,本发明的课题在于,能以简便的工序对不锈钢的表面有效率地实施充分的粗糙化处理、并且稳定地得到外观等的表面品质良好的粗糙化不锈钢的方法的实现等。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人等为了达成上述课题而反复进行了深入研究,结果发现,通过使用特定组成的水性组合物,能够充分地并且以少的工序有效率地将不锈钢的表面粗糙化,并且能够使不锈钢表面的外观等的表面品质为良好的状态,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明如下述。

[0016] [1]一种粗糙化处理方法,其为对不锈钢的表面进行粗糙化的粗糙化处理方法,所述粗糙化处理具有:使用第1水性组合物的粗糙化工序、和使用第2水性组合物的后处理工序,

[0017] 前述粗糙化工序为:使前述第1水性组合物与含有铜或离子化倾向比铜大的金属的不锈钢的表面接触而进行粗糙化工序,

[0018] 前述第1水性组合物中,

[0019] 以前述第1水性组合物的总量基准计,包含0.1~20质量%的过氧化氢,

[0020] 以前述第1水性组合物的总量基准计,包含0.25~40质量%的铜离子,

[0021] 以前述第1水性组合物的总量基准计,包含1~30质量%的卤化物离子,

[0022] 前述后处理工序为:在酸性条件下使前述第2水性组合物与在前述粗糙化工序中进行了粗糙化处理的不锈钢的表面接触而进行后处理的工序,

[0023] 前述第2水性组合物至少包含过氧化物。

[0024] [2]根据上述[1]所述的粗糙化处理方法,其中,前述后处理工序中,对在前述粗糙化工序中进行了粗糙化处理的不锈钢的表面的析出物进行蚀刻。

[0025] [3]根据上述[2]所述的粗糙化处理方法,其中,前述析出物为源自作为前述粗糙化处理的对象的不锈钢中所含的铜或离子化倾向比铜大的金属与前述第1水性组合物中所含的前述铜离子的析出物。

[0026] [4]根据上述[1]~[3]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,前述第2水性组合物以前述第2水性组合物的总量基准计包含0.2~20质量%的过氧化物。

[0027] [5]根据上述[1]~[4]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,前述第2水性组合物中所含的过氧化物包含选自由过氧化氢、过硫酸及其盐组成的组中的1种以上。

[0028] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,前述第2水性组合物以前述第2水性组合物的总量基准计还包含0.5~15质量%的酸。

[0029] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,前述第2水性组合物中所含的酸包含选自由硫酸及硫酸氢钠组成的组中的1种以上。

[0030] [8]根据上述[1]~[7]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,前述第2水性组合物以前述第2水性组合物的总量基准计还包含0.1~5质量%的前述醇。

[0031] [9]根据上述[8]所述的粗糙化处理方法,其中,前述醇为碳数1~3的醇。

[0032] [10]根据上述[1]~[9]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,作为前述粗糙化处理的对象的不锈钢含有铜或作为离子化倾向比铜大的金属的至少铝。

[0033] [11]根据上述[1]~[10]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,作为前述粗糙化处理的对象的不锈钢含有5质量%以上的铜或离子化倾向比铜大的金属。

[0034] [12]根据上述[1]~[11]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,前述第1水性组合物包含铜的硫酸化物或铜的氯化物中的至少1种作为供给前述铜离子的化合物。

[0035] [13]根据上述[1]~[12]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,前述第1水性组合物包含选自由盐酸、氯化钠、及铜的氯化物组成的组中的1种以上作为供给前述卤化物离子的化合物。

[0036] [14]根据上述[1]~[13]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,前述后处理的温

度为20~60℃。

[0037] [15]根据上述[1]~[14]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,前述后处理的时间为10秒钟~120秒钟。

[0038] [16]根据上述[1]~[15]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,进行了前述粗糙化处理工序中的粗糙化处理的不锈钢的表面及进行了前述后处理工序中的后处理的不锈钢的表面的ISO 25178规定的最大高度(Sz)均为10.0μm以上。

[0039] [17]根据上述[1]~[16]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,进行了前述粗糙化处理工序中的粗糙化处理的不锈钢的表面及进行了前述后处理工序中的后处理的不锈钢的表面的ISO 25178规定的最大高度(Sz)均为20.0μm以下。

[0040] [18]根据上述[1]~[17]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,进行了前述粗糙化处理工序中的粗糙化处理的不锈钢的表面及进行了前述后处理工序中的后处理的不锈钢的表面的ISO 25178规定的最大高度(Sz)的值均比未处理的不锈钢的表面的最大高度(Sz)的值大5.0μm以上。

[0041] [19]根据上述[1]~[18]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,进行了前述粗糙化处理工序中的粗糙化处理的不锈钢的表面及进行了前述后处理工序中的后处理的不锈钢的表面的ISO 25178规定的算术平均高度(Sa)均为0.4μm以上。

[0042] [20]根据上述[1]~[19]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,进行了前述粗糙化处理工序中的粗糙化处理的不锈钢的表面及进行了前述后处理工序中的后处理的不锈钢的表面的ISO 25178规定的算术平均高度(Sa)均为1.0μm以下。

[0043] [21]根据上述[1]~[20]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,进行了前述粗糙化处理工序中的粗糙化处理的不锈钢的表面及进行了前述后处理工序中的后处理的不锈钢的表面的ISO 25178规定的算术平均高度(Sa)均比未处理的不锈钢的表面的算术平均高度(Sa)大0.1μm以上。

[0044] [22]根据上述[1]~[21]中任一项所述的粗糙化处理方法,其中,前述不锈钢为不锈钢箔。

[0045] [23]一种粗糙化不锈钢的制造方法,其包括上述[1]~[22]中任一项所述的粗糙化处理方法。

[0046] [24]一种电池用集电箔、太阳能电池基材、电子器件用柔性基板、蓄电器件用基板、催化剂载体、电磁波屏蔽构件、或散热构件,其包含通过上述[23]所述的粗糙化不锈钢的制造方法制造的粗糙化不锈钢。

[0047] [25]一种水性组合物,其为第2水性组合物,该第2水性组合物用于实施了基于第1水性组合物的粗糙化处理的不锈钢的表面的后处理用,

[0048] 前述第1水性组合物中,

[0049] 以前述第1水性组合物的总量基准计,包含0.1~20质量%的过氧化氢,

[0050] 以前述第1水性组合物的总量基准计,包含0.25~40质量%的铜离子,

[0051] 以前述第1水性组合物的总量基准计,包含1~30质量%的卤化物离子,

[0052] 前述第2水性组合物以前述第2水性组合物的总量基准计包含0.2~20质量%的过氧化物。

[0053] [26]根据上述[25]所述的水性组合物,其中,前述第2水性组合物中所含的过氧化

物包含选自由过氧化氢、过硫酸及其盐组成的组中的1种以上。

[0054] [27]根据上述[25]或[26]所述的水性组合物,其中,前述第2水性组合物以前述第2水性组合物的总量基准计还包含0.5~15质量%的酸。

[0055] [28]根据上述[27]所述的水性组合物,其中,前述第2水性组合物中所含的酸包含选自由硫酸及硫酸钠组成的组中的1种以上。

[0056] [29]根据上述[25]~[28]中任一项所述的水性组合物,其中,前述第2水性组合物以前述第2水性组合物的总量基准计还包含0.1~5质量%的醇。

[0057] [30]根据上述[29]所述的水性组合物,其中,前述醇为碳数1~3的醇。

[0058] 发明的效果

[0059] 根据本发明,可以通过工序数少的有效率的方法将不锈钢的表面充分地粗糙化,能够稳定地得到外观等的表面品质良好的粗糙化不锈钢。

附图说明

[0060] 图1为示出实施例1中的后处理后的不锈钢的表面的金属显微镜图像的图。

[0061] 图2为示出比较例1中的后处理后的不锈钢的表面的金属显微镜图像。

[0062] 图3为示出比较例2中的后处理后的不锈钢的表面的金属显微镜图像。

具体实施方式

[0063] 以下,详细地对本发明进行说明,但本发明不限于下述,可以在不脱离其主旨的范围内进行各种变形。

[0064] [1.不锈钢的粗糙化处理方法]

[0065] 本发明的对不锈钢的表面进行粗糙化的粗糙化处理方法(本说明书中,也称为不锈钢的粗糙化处理方法)中,进行粗糙化处理工序和后处理工序。即,本发明的粗糙化处理方法包括:使用后面叙述详情的第1水性组合物进行不锈钢表面的粗糙化处理的粗糙化处理工序、和使用后面叙述详情的第2水性组合物进行粗糙化处理后不锈钢表面的后处理的后处理工序。此处,使用水性组合物进行不锈钢表面的粗糙化处理、后处理是指,使用于各自的处理的水性组合物与不锈钢表面接触。由此可明确,本发明的不锈钢的粗糙化处理方法至少包括使第1水性组合物及第2水性组合物与不锈钢表面接触的工序。

[0066] (1-1.粗糙化处理工序)

[0067] 粗糙化处理工序为进行使后面叙述详情的第1水性组合物与作为粗糙化处理的对象的不锈钢接触的粗糙化处理的工序。

[0068] 在粗糙化处理工序中,粗糙化处理的温度优选为20~60℃、进一步优选为25~55℃、特别优选为30~50℃。这样,在即使不是那么高温,例如即使在25℃的室温下也会进行不锈钢表面的粗糙化的方面,本发明的不锈钢的粗糙化处理方法优异。此处,粗糙化处理的温度是指,使第1水性组合物与不锈钢表面接触时的温度、特别是与不锈钢的表面接触的第1水性组合物的液温。

[0069] 另外,在粗糙化处理工序中,粗糙化处理的时间优选为30秒钟~120秒钟、进一步优选为40秒钟~100秒钟、特别优选为50秒钟~90秒钟。这样,在即使不是那么长时间也会进行不锈钢的粗糙化的方面,本发明的不锈钢的粗糙化处理方法优异。此处,粗糙化处理的

时间是指,使第1水性组合物与不锈钢表面接触的时间。例如,为使不锈钢在第1水性组合物中浸渍的时间、自对不锈钢的表面喷雾第1水性组合物时起到利用水等去除第1水性组合物为止的时间。

[0070] 使第1水性组合物与不锈钢表面接触的方法没有特别限定,例如,可以采用通过滴加或喷雾(spray处理)等形式使第1水性组合物与不锈钢接触的方法;或者将不锈钢浸渍于第1水性组合物的方法等。本发明中,可以采用任意种方法。例如,可举出:对于加工成特定形状的不锈钢喷雾第1水性组合物而得到进行了粗糙化处理的不锈钢的方法;在不锈钢箔卷间设置第1水性组合物的滴加装置、喷雾装置或浸渍装置,通过卷对卷的方法,从未处理的不锈钢箔缠绕而成的卷将不锈钢箔展开并移动期间,通过上述装置的附近而供给水性组合物,将进行了粗糙化处理的不锈钢箔卷取而得到卷的方法等。

[0071] (1-2. 后处理工序)

[0072] 后处理工序主要是为了维持在上述的粗糙化处理工序中进行了粗糙化处理的不锈钢的表面品质良好而进行的。特别是,作为粗糙化处理的对象的不锈钢中包含较多量的贱金属的情况下,可能会在不锈钢的表面生成由后面叙述详情的第1水性组合物中所含的铜离子与该贱金属的置换反应引起的析出物,因此表面品质的维持变得重要。例如,根据不锈钢的组成,在粗糙化处理后可观察到能够通过目视确认到的析出物,有时对产品外观、产品性能带来阻碍。

[0073] 作为上述的贱金属,如详情在后面叙述,可举出铜、或离子化倾向比铜大的金属。即,析出物优选为源自作为粗糙化处理的对象的不锈钢中所含的铜或离子化倾向比铜大的金属与第1水性组合物中所含的铜离子的析出物。作为这样的析出物,为主要含有铜的化合物,例如,可举出金属铜、包含铜的氧化物、氢氧化物等。

[0074] 利用后处理工序,能够将通过粗糙化处理而在不锈钢的表面产生的上述析出物蚀刻并有效率地去除。

[0075] 后处理工序为对在粗糙化处理工序中进行了粗糙化处理的不锈钢进而进行处理的工序。在后处理工序中,进行在酸性条件下使后面叙述详情的第2水性组合物与粗糙化处理后不锈钢的表面接触的后处理。

[0076] 后处理优选在20~60℃的温度下进行、进一步优选在25~55℃的温度下进行、特别优选在30~50℃的温度下进行。这样,在即使不是那么高温,例如即使在25℃的室温下也进行不锈钢表面的后处理的方面,本发明的不锈钢的粗糙化处理方法优异。此处,后处理的温度与粗糙化处理的情况下同样,是指使第2水性组合物与不锈钢表面接触时的温度,特别是指与不锈钢的表面接触的第2水性组合物的液温。

[0077] 在后处理工序中,后处理的时间优选为10秒钟~120秒钟、进一步优选为15秒钟~100秒钟、特别优选为20秒钟~90秒钟。这样,在即使不是那么长时间也可进行不锈钢的后处理的方面,本发明的不锈钢的粗糙化处理方法优异。此处,后处理的时间是指使第2水性组合物与不锈钢表面接触的时间。例如,为使不锈钢在第2水性组合物中浸渍的时间、自对不锈钢的表面喷雾第2水性组合物时起到利用水等去除第2水性组合物为止的时间。

[0078] 在后处理工序中,使第2水性组合物与不锈钢表面接触的方法跟上述的粗糙化处理工序中使第1水性组合物与不锈钢表面接触的情况同样。

[0079] 需要说明的是,如详情在后面叙述,可以对在粗糙化处理工序中进行了粗糙化处

理的不锈钢实施水洗等处理。另外,也可以对在后处理工序中进行了后处理的不锈钢实施水洗等处理。

[0080] (1-3.各处理后的不锈钢的表面粗糙度)

[0081] 根据本发明的不锈钢的粗糙化处理方法,能够将进行了粗糙化处理的不锈钢(本说明书中,也称为粗糙化不锈钢,不锈钢箔(薄膜或片)也包含在不锈钢中)的表面的最大高度(S_z)设为 $5.0\mu\text{m}$ 以上、例如 $7.0\mu\text{m}$ 以上、 $10.0\mu\text{m}$ 以上或 $12.0\mu\text{m}$ 以上。

[0082] 进而,通过后处理工序,能够将不锈钢表面的主要外观良好地维持,另一方面,表面的粗糙度能够保持为与进行了粗糙化处理的不锈钢大致同等的程度。

[0083] 即,根据作为粗糙化处理的对象的不锈钢中所含的成分等,有时在不锈钢的表面产生析出物,由于该析出物,刚进行粗糙化处理工序后的表面粗糙度可能与目标水平不同,但通过后处理工序可去除该析出物,能够实现期望的表面粗糙度。这样,能够使通过粗糙化处理工序得到的表面粗糙度即使在后处理工序后也维持为同等程度。

[0084] 因此,本发明的不锈钢的粗糙化处理方法中,在刚刚进行粗糙化处理工序和后处理工序中的任意工序后的不锈钢中,以及在全部的处理结束而最终得到的粗糙化不锈钢的表面中,能够使表面的最大高度(S_z)为 $5.0\mu\text{m}$ 以上、例如 $7.0\mu\text{m}$ 以上、 $10.0\mu\text{m}$ 以上或 $12.0\mu\text{m}$ 以上。

[0085] 这样,在刚进行粗糙化处理工序及后处理工序后、最终产品的不锈钢的表面实现目标的粗糙化水平的方面,关于以下的表面粗糙度(高度)的参数(包括 S_a)也同样。

[0086] 本发明的不锈钢的粗糙化处理方法中,粗糙化不锈钢表面的最大高度(S_z)在粗糙化处理工序后、及后处理工序后均优选为 $5.0\mu\text{m}$ 以上、 $7.0\mu\text{m}$ 以上或 $7.5\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $10.0\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $11.0\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $11.5\mu\text{m}$ 以上、进一步更优选为 $12.5\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $13.0\mu\text{m}$ 以上、特别优选为 $13.5\mu\text{m}$ 以上。

[0087] 另外,进行了粗糙化处理的不锈钢表面、及进行了后处理的不锈钢表面的最大高度(S_z)的上限值没有特别限定,例如为 $20.0\mu\text{m}$ 以下,可以为 $17.0\mu\text{m}$ 以下。

[0088] 需要说明的是,未实施粗糙化处理的(因此,也未实施粗糙化处理后)的状态的不锈钢(本说明书中也称为未处理的不锈钢)的表面的最大高度(S_z)没有特别限定,例如为 $0.2\sim 3.0\mu\text{m}$ 等,为约 $1.0\sim 2.5\mu\text{m}$ 。

[0089] 本发明的不锈钢的粗糙化处理方法中,粗糙化不锈钢表面的最大高度(S_z)在粗糙化处理工序后、及后处理工序后均可以设为比未处理的不锈钢表面的最大高度(S_z)的值大 $2.0\mu\text{m}$ 以上的值,优选设定为比未处理的不锈钢大 $5.0\mu\text{m}$ 以上的值。另外,在粗糙化处理工序后、及后处理工序后均更优选设为比未处理的不锈钢大 $7.0\mu\text{m}$ 以上的值,进一步优选设为大 $9.0\mu\text{m}$ 以上的值,可以为大 $10.0\mu\text{m}$ 以上或 $11.0\mu\text{m}$ 以上的值。

[0090] 另外,可以仅在粗糙化处理工序后、及后处理工序后中任一方中,与未处理的不锈钢表面相比时的最大高度(S_z)的增加幅度为上述的范围内。

[0091] 在本发明的不锈钢的粗糙化处理方法中,粗糙化不锈钢的表面的算术平均高度(S_a)在粗糙化处理工序后、及后处理工序后均可以设为 $0.4\mu\text{m}$ 以上。在本发明的不锈钢的粗糙化处理方法中,粗糙化不锈钢的表面的算术平均高度(S_a)在粗糙化处理工序后、及后处理工序后均优选为 $0.45\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $0.50\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $0.55\mu\text{m}$ 以上、也可以为 $0.60\mu\text{m}$ 以上、 $0.70\mu\text{m}$ 以上、 $0.80\mu\text{m}$ 以上或 $1.0\mu\text{m}$ 以上。

[0092] 另外,粗糙化不锈钢的表面的算术平均高度(Sa)的上限值没有特别限定,例如为1.0 μm 以下,可以为0.9 μm 以下。

[0093] 需要说明的是,未处理的不锈钢的算术平均高度(Sa)没有特别限定,例如为0.05~0.5 μm 、或0.1~0.3 μm 。

[0094] 在本发明的不锈钢的粗糙化处理方法中,粗糙化不锈钢的表面的算术平均高度(Sa)在粗糙化处理工序后、及后处理工序后均可以设为比未处理的不锈钢的表面的算术平均高度(Sa)大0.1 μm 以上的值,优选设为比未处理的不锈钢大0.2 μm 以上的值,更优选设为大0.3 μm 以上的值,进一步优选设为大0.4 μm 以上的值,也可以设为大0.5 μm 以上、0.6 μm 以上或0.7 μm 以上的值。

[0095] 另外,可以仅在粗糙化处理工序后、及后处理工序后中的任一方中,与未处理的不锈钢表面相比时的算术平均高度(Sa)的增加幅度为上述的范围内。

[0096] 上述的最大高度(Sz)及算术平均高度(Sa)依据ISO 25178来算出。测定中使用的装置没有特别限定,例如,可以使用激光显微镜。

[0097] 需要说明的是,可利用有粘合性的胶带等物理手段,从在粗糙化处理后产生了析出物的粗糙化不锈钢的表面将析出物去除后,测定粗糙化处理工序后的最大高度(Sz)及算术平均高度(Sa)的值。其中,这样的物理手段作为制造工序的一环并不一定实用。

[0098] 粗糙化处理工序中的不锈钢的蚀刻速率没有特别限定,例如为0.5 μm /分钟以上,优选为0.7 μm /分钟以上、更优选为1.0 μm /分钟以上、进一步优选为1.2 μm /分钟以上、特别优选为1.4 μm /分钟以上。

[0099] 根据上述的不锈钢的粗糙化处理方法,实质上仅通过一阶段的处理,即,仅通过使本发明的水性组合物与作为处理对象的不锈钢的表面的接触的粗糙化处理、或仅根据需要进而进行适度的清洗(例如,水清洗),能够得到表面的凹凸扩大的不锈钢。

[0100] 进而,即使在进行了粗糙化处理的不锈钢的表面产生上述的析出物,也可以通过后处理工序将析出物去除,能够得到外观等表面品质良好的粗糙化不锈钢。

[0101] 另外,如上所述,粗糙化处理及后处理中的处理条件温和,所需时间也短,因此,根据本发明,能够有效率地进行不锈钢的粗糙化处理。

[0102] [2. 不锈钢]

[0103] 对于作为利用本发明的水性组合物的粗糙化处理及后处理的对象的不锈钢,可举出含铜或离子化倾向比铜大的金属的不锈钢。作为这样的不锈钢的具体例,可举出至少含有铝的不锈钢。具有铝这样的次级金属成分的不锈钢中,通过粗糙化处理容易在不锈钢表面产生析出物,但通过后处理工序能够有效率地将析出物去除。

[0104] 作为利用本发明的水性组合物的粗糙化处理方法的对象的不锈钢,含有5质量%以上的铜或离子化倾向比铜大的金属者是适合的,含有7质量%以上的铜或离子化倾向比铜大的金属者更适合,含有10质量%以上的铜或离子化倾向比铜大的金属者特别适合。另外,被视为粗糙化处理方法的对象的不锈钢中,铜或离子化倾向比铜大的金属的含量的上限值没有特别限定,例如上限值可以为20质量%、或30质量%。

[0105] 作为铜或离子化倾向比铜大的金属,除了上述的Al(铝)以外,还可举出Zn(锌)·Cd(镉)·Co(钴)·Sn(锡)·Pb(铅)等。

[0106] 另外,作为铜或离子化倾向比铜大的金属,也可包含依据统计品目编号(将国际贸

[0121] (4-1. 第1水性组合物(粗糙化处理工序用的组合物))

[0122] 第1水性组合物适合用于不锈钢表面的粗糙化处理,即为了使不锈钢表面变得粗糙而扩大凹凸的处理。

[0123] 第1水性组合物均以第1水性组合物的总量(总体的质量)基准计包含0.1~20质量%的过氧化氢、0.25~40质量%的铜离子、及1~30质量%的卤化物离子。除这些成分以外,水性组合物还包含水、特别是离子交换水或超纯水。

[0124] 以下,对第1水性组合物的各成分进行说明。

[0125] 4-1-1. 过氧化氢

[0126] 第1水性组合物中所含的过氧化氢通常作为适度浓度的水溶液与其他成分混合。水性组合物的制造中使用的过氧化氢水溶液中的过氧化氢的浓度没有特别限定,例如可以为10~90%,优选为符合工业用标准的35%~60%。

[0127] 另外,过氧化氢中可以包含至0.01质量%左右的稳定剂,作为可接受的稳定剂,可举出硫酸、磷酸等。过氧化氢的制造工序、入手的途径没有限定,例如,可以使用通过氢醌法制造者等。

[0128] 第1水性组合物中所含的过氧化氢的浓度以第1水性组合物的总量(总体的质量)基准计为0.1~20质量%,优选为0.12~15质量%、更优选为0.15~10质量%、特别优选为0.18~8质量%。另外,第1水性组合物中所含的过氧化氢的浓度的下限值以第1水性组合物的总量(总体的质量)基准计可以为例如0.001质量%、0.01质量%、0.05质量%、0.15质量%、0.1质量%、0.2质量%、0.3质量%、0.5质量%、1.0质量%、1.5质量%、2.0质量%,第1水性组合物中所含的过氧化氢的浓度的上限值例如以第1水性组合物的总量(总体的质量)基准计可以为40质量%、35质量%、30质量%、25质量%、18质量%、15质量%、12质量%、10质量%、8质量%、7质量%、5质量%、3质量%、2质量%等。过氧化氢的浓度的范围可以从将上述的下限值和上限值适宜组合的范围、例如0.001~40质量%、0.01~30质量%、0.05~20质量%、0.1~5.0质量%、0.1~3.0质量%、0.1~2.0质量%、0.2~20质量%、0.2~5.0质量%、0.2~3.0质量%、0.2~2.0质量%等中适宜选择。通过将过氧化氢的浓度设为所述范围,从而有能够更适宜地达成本发明的作用效果的倾向。

[0129] 4-1-2. 铜离子

[0130] 第1水性组合物中所含的铜离子可以通过使作为铜离子源的铜化合物与其他成分混合来生成。关于铜离子源的种类,只要为能够在水性组合物中供给铜离子的铜化合物,就没有特别限定。

[0131] 作为这样的铜化合物,例如,可以为无水物,也可以为五水合物,可举出硫酸铜等铜的硫酸化物、氯化铜等铜的氯化物、四氟硼酸铜、溴化铜、氧化铜、铜的磷酸化物、铜的乙酸化物、铜的甲酸化物、铜的硝酸化物等。这些之中,从更有效且可靠地发挥本发明的作用效果的方面、处理容易性、经济性的观点出发,优选铜的硫酸化物或铜的氯化物、更优选硫酸铜或氯化铜、进一步优选硫酸铜。这些可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0132] 推测介由第1水性组合物中所含的铜离子,在粗糙化处理中对作为不锈钢的成分的镍和铬发生置换反应,其后,通过将源自铜离子的置换反应产物去除,可得到粗糙化形状。

[0133] 第1水性组合物中所含的铜离子的浓度以第1水性组合物的总量(总体的质量)基

准计为0.25~40质量%，优选为0.25~30质量%或1.0~30质量%、更优选为0.5~25质量%或3.0~25质量%、特别优选为1.5~20质量%或5.0~20质量%。另外，第1水性组合物中所含的铜离子的浓度的下限值以第1水性组合物的总量(总体的质量)基准计例如可以为0.01质量%、0.1质量%、0.2质量%、0.4质量%、0.6质量%、0.8质量%、1.0质量%、1.5质量%、2.0质量%、2.5质量%，上述的值中也可以为1.0质量%、1.5质量%等。另外，第1水性组合物中所含的铜离子的浓度的上限值以第1水性组合物的总量基准计例如可以为45质量%、40质量%、35质量%、30质量%、25质量%、20质量%、18质量%、15质量%、10质量%、9质量%、7质量%、5质量%、3质量%等。铜离子的浓度的范围可以从将上述的下限值和上限值适宜组合的范围、例如0.01~45质量%、0.1~40质量%、0.2~35质量%、0.4~25质量%、1.0~9质量%、1.0~10质量%、1.5~9质量%、1.5~10质量%等中适宜选择。通过将铜离子的浓度设为所述范围内，从而有能够更适宜地达成本发明的作用效果的倾向。

[0134] 4-1-3. 卤化物离子(卤素离子)

[0135] 第1水性组合物中所含的卤化物离子的种类没有特别限定，例如，可以为氟化物离子、氯化物离子、溴化物离子、碘化物离子，氯化物离子从处理容易性、经济性的观点出发更优选。

[0136] 作为提供卤化物离子的卤素化合物，没有特别限定，例如，可举出卤化钠及卤化钾等碱金属的卤化物、卤化钙等碱土金属的卤化物、卤化铵、卤化铜、卤化氢。这些之中，从更有效且可靠地发挥本发明的作用效果的观点出发，优选碱金属的卤化物或卤化氢、更优选盐酸或氯化钠。

[0137] 卤素化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。需要说明的是，卤素化合物可以与上述的铜化合物重复。例如，使用铜的卤化物作为卤化物离子的供给源的情况下，该铜的卤化物也属于上述的作为铜离子源的铜化合物。作为铜的卤化物，优选铜的氯化物。卤素化合物(卤化物离子)在不锈钢表面的粗糙化处理中会引起对惰性覆膜的点蚀作用。

[0138] 第1水性组合物中所含的卤化物离子的浓度以第1水性组合物的总量(总体的质量)基准计为1~30质量%，优选为2.0~25质量%、更优选为3.0~20质量%、特别优选为5.0~15质量%、进一步优选为8~15质量%。另外，作为第1水性组合物中所含的卤化物离子的浓度的范围，可以将以第1水性组合物的总量(总体的质量)基准计为0.01质量%、0.1质量%、0.5质量%、1.0质量%、2.0质量%、3.0质量%、5.0质量%及8质量%中的任意者作为下限值，将以第1水性组合物的总量基准计为40质量%、35质量%、30质量%、25质量%、20质量%、15质量%、12质量%、及10质量%中的任意者作为上限值。卤化物离子浓度的范围可以从将上述的下限值和上限值适宜组合的范围、例如0.01~40质量%、0.1~40质量%、0.05~35质量%、1.0~35质量%、1.5~30质量%、2.0~20质量%、3.0~15质量%、5.0~12质量%、8.0~10质量%等中适宜选择。通过将卤化物离子的浓度设为所述范围，从而有能够更适宜地达成本发明的作用效果的倾向。

[0139] 4-1-4. 水

[0140] 本发明的第1水性组合物可以包含水，优选包含水。作为水，没有特别限定，优选通过蒸馏、离子交换处理、过滤器处理、各种吸附处理等去除了金属离子、有机杂质、颗粒等的水，更优选纯水，特别优选超纯水。

[0141] 本发明的第1水性组合物中的水的含量为上述的各成分及后面叙述详情的添加剂

的剩余部分,没有特别限定,以第1水性组合物的总量(总体的质量)基准计优选10~98.6质量%、更优选为50~98质量%、进一步优选为65~95质量%、特别优选为75~90质量%。

[0142] 需要说明的是,本发明的第1水性组合物优选为溶解液,优选不含有针对作为溶解液的组合物而言的非溶解性的成分、例如研磨颗粒等固体颗粒。

[0143] 4-1-5. 第1水性组合物的功能及性状

[0144] 认为包含上述各成分的第1水性组合物在不锈钢表面的粗糙化处理中如下地发挥功能。

[0145] 卤化物离子在不锈钢的表面通常起到对形成的氧化膜进行点蚀的作用。认为铜离子如上所述,有对作为不锈钢成分的镍和铬发生置换反应的作用,其后,源自铜离子的置换反应产物被去除,从而在不锈钢的表面形成 S_z 大的凹凸、即,粗糙化形状。

[0146] 另外,过氧化氢发挥将上述的置换反应后的源自铜离子的置换反应产物去除的作用。

[0147] 第1水性组合物可以通过加入如上所述的含过氧化氢成分、铜离子供给成分、卤化物离子供给成分及水、以及根据需要的其他成分并搅拌至均匀来调整。

[0148] 对第1水性组合物的性状没有特别限定,pH值优选为-1.0~4.0、更优选为-0.5~3.0、进一步优选为-0.25~2.5、特别优选为0.0~2.0。pH值例如可以根据实施例中记载的方法进行测定。

[0149] (4-2. 第2水性组合物(后处理工序用的水性组合物))

[0150] 第2水性组合物主要是出于将通过使用第1水性组合物的粗糙化处理在不锈钢表面析出的析出物去除的目的而在上述的后处理工序中使用。

[0151] 利用第2水性组合物,由第1水性组合物中所含的铜离子与不锈钢中的铜或离子化倾向比铜大的上述的金属的置换反应引起的析出物被有效率地蚀刻而从不锈钢表面去除。

[0152] 第2水性组合物包含过氧化物(氧化剂)。第2水性组合物优选以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计包含0.2~20质量%的过氧化物(氧化剂)。第2水性组合物均以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计优选还包含0.5~15质量%的酸,更优选进而包含0.1~5.0质量%的醇。除这些成分以外,第2水性组合物还包含水、特别优选是离子交换水或超纯水。

[0153] 以下,对第2水性组合物的各成分进行说明。

[0154] 4-2-1. 过氧化物(氧化剂)

[0155] 作为第2水性组合物中所含的过氧化物,没有特别限定,优选选自自由过氧化氢、过硫酸、及过硫酸的盐组成的组。这些可以仅使用任一者,也可以为多种的混合物。作为过硫酸的盐,例如,可使用过硫酸钠、过硫酸钾、过硫酸铵等。这些之中,从更有效且可靠地发挥本发明的作用效果的观点出发,优选过氧化氢、过硫酸、过硫酸钠。

[0156] 另外,可以使用过氧化物以外的氧化剂。过氧化物以外的氧化剂可以代替过氧化物来使用、或者与过氧化物一起使用。

[0157] 第2水性组合物中所含的过氧化物的浓度以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计优选为0.2~20质量%、更优选为0.5~10质量%、进一步优选为0.7~6质量%、特别优选为1.0~4质量%、更进一步优选为1.5~3质量%。另外,第2水性组合物中所含的过氧化物的浓度的下限值以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计例如可以为0.01质

量%、0.05质量%、0.1质量%、0.25质量%、0.3质量%、0.6质量%、1.0质量%、1.2质量%、1.8质量%、2.0质量%、2.5质量%，第2水性组合物中所含的过氧化物的浓度的上限值例如以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计可以为30质量%、25质量%、20质量%、15质量%、12质量%、10质量%、9质量%、7质量%、5质量%、4.5质量%、3.5质量%等。过氧化物的浓度的范围可以从将上述的下限值和上限值适宜组合的范围、例如0.01~30质量%、0.05~25质量%、0.1~20质量%、0.1~15质量%、0.25~12质量%、0.3~9质量%、0.6~7质量%、1.2~5.0质量%、1.8~4.5质量%、2.0~3.5质量%等中适宜选择。通过将过氧化物的浓度设为所述范围，从而有能够更适宜地达成本发明的作用效果的倾向。组合使用2种以上的过氧化物的情况下，其合计量只要满足上述范围即可。

[0158] 使用过氧化氢作为第2水性组合物中的过氧化物的情况下，过氧化氢的浓度的范围以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计优选为0.3~18质量%、更优选为0.5~15质量%、进一步优选为1.0~12质量%、特别优选为1.2~10质量%、也可以为1.5~8.0质量%。需要说明的是，第2水性组合物中的过氧化氢的含量可以为前面段落中记载的范围。

[0159] 另外，使用过硫酸或过硫酸的盐作为第2水性组合物中的过氧化物的情况下，过硫酸及过硫酸的盐的合计的含量优选比使用过氧化氢时的过氧化氢的含量多一些。例如，过硫酸及过硫酸的盐的合计的含量以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计优选为5.0~20质量%、更优选为5.5~18质量%、进一步优选为6.0~16质量%、特别优选为7.0~14质量%，也可以为8.0~12质量%。

[0160] 其中，第2水性组合物中的过硫酸及过硫酸的盐的合计含量可以为前面段落中记载的范围。

[0161] 4-2-2. 酸

[0162] 后处理工序在酸性条件下进行，因此第2水性组合物优选包含酸。作为第2水性组合物中所含的酸，可以没有特别限制地使用质子酸(布朗斯台德酸)、质子酸的盐、路易斯酸等，优选可以使用质子酸、例如硫酸、盐酸、硝酸等。另外，此处的酸也可包含酸的盐，可以使用硫酸氢钠、硫酸氢钾、硫酸钙等盐。这些可以仅使用任一种，也可以为多种的混合物。

[0163] 这些之中，从更有效且可靠地发挥本发明的作用效果的观点出发，优选硫酸或硫酸氢钠、更优选硫酸。

[0164] 第2水性组合物中所含的酸的浓度以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计优选为0.5~15质量%、更优选为2.0~10质量%、进一步优选为3.0~8.0质量%、特别优选为3.5~6.0质量%，也可以为4.0~5.0质量%。另外，第2水性组合物中所含的酸的浓度的下限值以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计例如可以为0.05质量%、0.1质量%、0.2质量%、0.3质量%、0.7质量%、1.0质量%、1.5质量%、1.8质量%、2.5质量%、3.5质量%，第2水性组合物中所含的酸的浓度的上限值例如以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计可以为40质量%、30质量%、25质量%、20质量%、18质量%、15质量%、12质量%、9.0质量%、7.0质量%、6.5质量%等。酸的浓度的范围可以从将上述的下限值和上限值适宜组合的范围、例如0.05~40质量%、0.1~30质量%、0.2~25质量%、0.3~20质量%、0.7~18质量%、1.0~15质量%、1.5~12质量%、1.8~9.0质量%、2.5~7.0质量%、3.5~6.5质量%等中适宜选择。通过将酸的浓度设为所述范围，从而有能够更适宜地达成本发明的作用效果的倾向。

[0165] 4-2-3. 醇

[0166] 第2水性组合中优选包含醇、特别是水溶性的醇。作为醇,优选碳数为1~5的醇,更优选碳数为1~3的醇,例如为甲醇、乙醇、正丙醇等。作为醇,可以仅使用任一种,也可以为多种的混合物。

[0167] 第2水性组合中所含的醇的浓度以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计优选为0.1~5.0质量%、更优选为0.2~4.0质量%、进一步优选为0.3~3.5质量%、特别优选为0.5~2.5质量%,也可以为0.7~2.0质量%。另外,第2水性组合中所含的醇的浓度的下限值以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计例如可以为0.005质量%、0.01质量%、0.05质量%、0.1质量%、0.25质量%、0.35质量%、0.4质量%、0.6质量%、0.8质量%、1.0质量%、1.5质量%、1.8质量%,第2水性组合中所含的醇的浓度的上限值例如以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计可以为20质量%、15质量%、10质量%、9.0质量%、8.0质量%、6.0质量%、5.5质量%、5.0质量%、4.5质量%、3.0质量%、2.8质量%等。醇的浓度的范围可以从将上述的下限值和上限值适宜组合的范围、例如0.005~20质量%、0.01~15质量%、0.1~10质量%、0.25~9.0质量%、0.35~8.0质量%、0.4~6.0质量%、0.6~5.5质量%、0.8~4.5质量%、0.8~3.0质量%等中适宜选择。通过将醇的浓度设为所述范围,从而有能够更适宜地达成本发明的作用效果的倾向。

[0168] 4-2-4. 水

[0169] 本发明的第2水性组合可以包含水,优选包含水。作为水,没有特别限定,优选通过蒸馏、离子交换处理、过滤器处理、各种吸附处理等去除了金属离子、有机杂质、粒子等的水,更优选纯水,特别优选超纯水。

[0170] 本发明的第2水性组合中的水的含量为上述的各成分及后面叙述详情的添加剂的剩余部分,没有特别限定,以第2水性组合物的总量(总体的质量)基准计优选50~99.8质量%、更优选为60~99质量%、进一步优选为70~97质量%、特别优选为80~95质量%。

[0171] 需要说明的是,本发明的第2水性组合优选为溶解液,优选不含有针对作为溶解液的组合物的非溶解性的成分、例如研磨颗粒等固体颗粒。

[0172] 4-2-5. 第2水性组合物的功能及性状

[0173] 认为包含上述各成分的第2水性组合在不锈钢表面的后处理工序中如下地发挥功能。

[0174] 认为过氧化物或氧化剂、及、酸仅与在不锈钢的表面析出的源自铜离子等的析出物进行反应,变化为水溶性的化合物,对不锈钢表面的粗糙度不会产生影响,或者不会产生使表面的粗糙度大幅变化程度的影响。另外,认为醇作为溶剂发挥功能,使析出物的分解物容易分散于水性组合、清洗水中,对析出物的去除有贡献。

[0175] 对第2水性组合物的性状没有特别限定,pH值低于7,例如,pH值优选为0~6.5、更优选为0~6、进一步优选为0~5、更进一步优选为0~4、特别优选为0~3。pH值可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0176] 另外,第2水性组合pH的下限值例如可以为0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2,第2水性组合pH的上限值例如可以为6.5、5.5、4.5、3.5、3.0、2.8、2.5、2.0等。第2水性组合pH的范围可以为将上述的下限值和上限值适宜组合的范围。

[0177] (4-3. 水性组合中所含的添加剂)

[0178] 第1水性组合物在发挥本发明效果的范围可以包含添加剂作为除上述的过氧化氢、铜离子、及卤化物离子以外的成分。另外,关于第2水性组合物也同样可以包含除过氧化物(氧化剂)和酸以外的添加剂。

[0179] 作为这些添加剂,例如,可举出杂环氮化合物(唑系化合物)、有机溶剂等。这些可以单独使用1种或组合使用2种以上。另外,作为添加剂,也可以举出表面活性剂、pH调节剂等,但本发明的水性组合物中不包含这些为宜。

[0180] 各水性组合物中可以包含的添加剂的浓度分别优选为10质量%以下、更优选为5.0质量%以下、更优选为2.0质量%以下、特别优选为1.0质量%以下。

[0181] 实施例

[0182] 以下,通过实施例更详细地对本发明进行说明,但本发明不限于这些实施例。

[0183] (合金(不锈钢)表面的铜残存量评价)

[0184] 对实施例及比较例的通过粗糙化处理及后处理得到的表面处理箔(板状表面处理合金),使用金属显微镜(奥林巴斯株式会社制、产品名“MX-63L”),在倍率200倍的视野区域通过目视评价不锈钢箔(板)上存在的铜(Cu析出物)的有无。在表面没有铜的残存的情况下定为○(良好),可观察到铜的残存的情况下定为×(不良)。

[0185] (pH值的测定)

[0186] 对于实施例及比较例中的水性组合物的pH值,在25℃下使用pH计(HORIBA,Ltd.制的pH计F-52)进行测定。

[0187] (不锈钢箔的表面粗糙度的测定)

[0188] 对作为原材料使用的未处理的不锈钢箔、以及以下的实施例及比较例中得到的表面处理完的不锈钢箔,使用激光显微镜(KEYENCE CORPORATION制、产品名“VK-X250”),测定依据ISO 25178的最大高度(Sz)及算术平均高度(Sa)。

[0189] [实施例1]

[0190] 准备厚度为40μm、纵和横的长度为30mm×30mm、材质为JFE20-5USR(JFE STEEL株式会社制)的不锈钢(箔)。JFE20-5USR的不锈钢(箔)包含5.5质量%的铝作为离子化倾向比铜大的金属。依据上述“不锈钢箔的表面粗糙度的测定”测得的该不锈钢箔、即未处理的状态的不锈钢箔的Sz为2.2μm、Sa为0.1μm。将未处理的不锈钢箔的表面粗糙度的值作为参考例示于下述表1。

[0191] 准备在118ml的超纯水分别添加有最终成为0.3质量%的量的过氧化氢(60wt%的过氧化氢水溶液1g)、硫酸铜五水合物6质量%(12g)、盐酸的35wt%水溶液35质量%(69g)的水性组合物A1(相当于第1水性组合物)。该组合物A1中的源自硫酸铜的铜离子(Cu²⁺)的浓度以水性组合物总量基准计为1.5质量%、源自盐酸的卤化物离子(Cl⁻)的浓度以水性组合物的总量基准计为12质量%。

[0192] 另外,准备在171ml的超纯水中分别添加有最终成为2质量%的量的过氧化氢(60wt%的过氧化氢水溶液7g)、最终成为4.5质量%的量的硫酸(46wt%的硫酸水溶液20g)、正丙醇1质量%(2g)的水性组合物B1(相当于第2水性组合物)。

[0193] (工序1:粗糙化工序)

[0194] 将上述不锈钢箔首先在液温35℃的上述水性组合物A1中浸渍60秒钟。接着,用超纯水对浸渍后的不锈钢箔进行充分水洗,使不锈钢箔的表面表现粗糙化形状。在这样进行

了粗糙化处理的不锈钢箔的表面,可观察到认为源自上述水性组合物A1的铜离子等的析出物(Cu析出物)。即,确认到与后述的比较例1、2中最终未去除的析出物同样的Cu析出物。

[0195] (工序2:后处理工序)

[0196] 将经过工序1的粗糙化处理的不锈钢箔在液温30℃的上述水性组合物B1中浸渍30秒钟。接着,用超纯水对浸渍后的不锈钢箔进行充分水洗后,使其充分干燥而得到表面处理箔。对得到的表面处理箔,按照上述“合金(不锈钢)表面的铜残存量评价”的栏中的记载,确认在后处理后的不锈钢表面是否残存有Cu析出物。在金属显微镜图像中未观察到Cu析出物的残存,因此判断为○(良好)。将此时的金属显微镜图像示于图1。根据显示带有金属光泽的表面的图1,确认到Cu析出物被去除。另外,按照上述“不锈钢箔的表面粗糙度的测定”来测定得到的表面处理箔的表面的最大高度(Sz)和算术平均高度(Sa)的各值,结果Sz的值为13.8μm,Sa的值为0.6μm。将上述的实施例1的结果示于下述表1。

[0197] [实施例2]

[0198] 准备厚度为40μm、纵和横的长度为30mm×30mm、材质为JFE20-5USR(JFE STEEL株式会社制)的不锈钢(箔)。JFE20-5USR的不锈钢(箔)包含5.5质量%的铝作为离子化倾向比铜大的金属。

[0199] 准备在118ml的超纯水中分别添加有最终成为0.3质量%的量的过氧化氢(60wt%的过氧化氢水溶液1g)、硫酸铜五水合物6质量%(12g)、盐酸的35wt%水溶液35质量%(69g)的水性组合物A1(相当于第1水性组合物)。该组合物A1中的源自硫酸铜的铜离子(Cu²⁺)的浓度以水性组合物总量基准计为1.5质量%、源自盐酸的卤化物离子(Cl⁻)的浓度以水性组合物总量基准计为12质量%。

[0200] 另外,准备在173ml的超纯水中分别添加有最终成为2质量%的量的过氧化氢(60wt%的过氧化氢水溶液7g)、最终成为4.5质量%的量的硫酸(46wt%的硫酸水溶液20g)的水性组合物B2(相当于第2水性组合物)。

[0201] (工序1:粗糙化处理工序)

[0202] 将上述不锈钢箔首先在液温35℃的上述水性组合物A1中浸渍60秒钟。接着,用超纯水对浸渍后的不锈钢箔进行充分水洗,使不锈钢箔的表面表现粗糙化形状。在这样进行了粗糙化处理的不锈钢箔的表面,可观察到析出物(Cu析出物)。

[0203] (工序2:后处理工序)

[0204] 将经过工序1的粗糙化处理的不锈钢箔在液温30℃的上述水性组合物B2中浸渍30秒钟。接着,用超纯水对浸渍后的不锈钢箔进行充分水洗后,使其充分干燥而得到表面处理箔。对得到的表面处理箔,按照上述“合金(不锈钢)表面的铜残存量评价”的栏中的记载,确认在后处理后的不锈钢表面是否残存有Cu析出物。在金属显微镜图像中未观察到Cu析出物的残存,因此判断为○(良好)。另外,按照上述“不锈钢箔的表面粗糙度的测定”来测定得到的表面处理箔的表面的最大高度(Sz)和算术平均高度(Sa)的各值,结果Sz的值为13.5μm,Sa的值为0.6μm。将这些结果示于下述表1。

[0205] [实施例3]

[0206] 准备厚度为40μm、纵和横的长度为30mm×30mm、材质为JFE20-5USR(JFE STEEL株式会社制)的不锈钢(箔)。JFE20-5USR的不锈钢(箔)包含5.5质量%的铝作为离子化倾向比铜大的金属。

[0207] 准备在118ml的超纯水中分别添加有最终成为0.3质量%的量的过氧化氢(60wt%的过氧化氢水溶液1g)、硫酸铜五水合物6质量%(12g)、盐酸的35wt%水溶液35质量%(69g)的水性组合物A1(相当于第1水性组合物)。该组合物A1中的源自硫酸铜的铜离子(Cu^{2+})的浓度以水性组合物总量基准计为1.5质量%、源自盐酸的卤化物离子(Cl^-)的浓度以水性组合物总量基准计为12质量%。

[0208] 另外,准备在180ml的超纯水中分别添加有最终成为9.0质量%的量的过硫酸钠(18g)、正丙醇1质量%(2g)的水性组合物B3(相当于第2水性组合物)。

[0209] (工序1:粗糙化处理工序)

[0210] 将上述不锈钢箔首先在液温35℃的上述水性组合物A1中浸渍60秒钟。接着,用超纯水对浸渍后的不锈钢箔进行充分水洗,使不锈钢箔的表面表现粗糙化形状。在这样进行了粗糙化处理的不锈钢箔的表面,可观察到析出物(Cu析出物)。

[0211] (工序2:后处理工序)

[0212] 将经过工序1的粗糙化处理的不锈钢箔在液温30℃的上述水性组合物B3中浸渍30秒钟。接着,用超纯水对浸渍后的不锈钢箔进行充分水洗后,使其充分干燥而得到表面处理箔。对得到的表面处理箔,按照上述“合金(不锈钢)表面的铜残存量评价”的栏中的记载,确认后处理后的不锈钢表面是否残存有Cu析出物。在金属显微镜图像中未观察到Cu析出物的残存,因此判断为○(良好)。另外,按照上述“不锈钢箔的表面粗糙度的测定”来测定得到的表面处理箔的表面的最大高度(S_z)和算术平均高度(S_a)的各值,结果 S_z 的值为13.0 μm , S_a 的值为0.6 μm 。将这些结果示于下述表1。

[0213] [实施例4~8]

[0214] 实施例4~8中,使用与实施例1不同的水性组合物,除此以外,与实施例1同样地实施粗糙化处理工序及后处理工序。将实施例4~8的工序1(粗糙化处理工序)及工序2(后处理工序)中使用的水性组合物的组成和处理的结果示于下述表1。

[0215] [比较例1]

[0216] 准备厚度为40 μm 、纵和横的长度为30mm×30mm、材质为JFE20-5USR(JFE STEEL株式会社制)的不锈钢(箔)。JFE20-5USR的不锈钢(箔)包含5.5质量%的铝作为离子化倾向比铜大的金属。

[0217] 准备在118ml的超纯水中分别添加有最终成为0.3质量%的量的过氧化氢(60wt%的过氧化氢水溶液1g)、硫酸铜五水合物6质量%(12g)、盐酸的35wt%水溶液35质量%(69g)的水性组合物A1。该组合物A1中的源自硫酸铜的铜离子(Cu^{2+})的浓度以水性组合物总量基准计为1.5质量%、源自盐酸的卤化物离子(Cl^-)的浓度以水性组合物总量基准计为12质量%。

[0218] 另外,准备在178ml的超纯水中分别添加有硫酸4.5质量%(46wt%的硫酸水溶液20g)、正丙醇1质量%(2g)的水性组合物B4。

[0219] (工序1:粗糙化处理工序)

[0220] 将上述不锈钢箔首先在液温35℃的上述水性组合物A1中浸渍60秒钟。接着,用超纯水对浸渍后的不锈钢箔进行充分水洗,使不锈钢箔的表面表现粗糙化形状。

[0221] (工序2:后处理工序)

[0222] 将经过工序1的粗糙化处理的不锈钢箔在液温30℃的上述水性组合物B4中浸渍30

秒钟。接着,用超纯水对浸渍后的不锈钢箔进行充分水洗后,使其充分干燥而得到表面处理箔。对得到的表面处理箔,按照上述“合金(不锈钢)表面的铜残存量评价”的栏中的记载,确认后处理后的不锈钢表面是否残存有Cu析出物。在金属显微镜图像中几乎在整面残存有Cu析出物,因此判断为×(不良)。将此时的金属显微镜图像示于图2。图2中,虽然在彩色图像中显示为带红色的源自铜的析出物的区域在黑白图像中并不一定容易辨别,但显示为比图1暗的区域,通常可观察到暗的区域。另一方面,图2中,仅在一部分区域中确认到图1所示的源自金属光泽的带白色调的明亮区域。由于在处理表面上残存有铜从而无法实现准确的表面粗糙度,因此没有实施上述“不锈钢箔的表面粗糙度的测定”。

[0223] [比较例2]

[0224] 准备厚度为40 μm 、纵和横的长度为30mm \times 30mm、材质为JFE20-5USR(JFE STEEL株式会社制)的不锈钢(箔)。JFE20-5USR的不锈钢(箔)包含5.5质量%的铝作为离子化倾向比铜大的金属。

[0225] 准备在118ml的超纯水中分别添加有最终成为0.3质量%的量的过氧化氢(60wt%的过氧化氢水溶液1g)、硫酸铜五水合物6质量%(12.0g)、盐酸的35wt%水溶液35质量%(69g)的水性组合物A1。该组合物A1中的源自硫酸铜的铜离子(Cu^{2+})的浓度以水性组合物总量基准计为1.5质量%、源自盐酸的卤化物离子(Cl^-)的浓度以水性组合物总量基准计为12质量%。

[0226] 另外,准备在191ml的超纯水中分别添加有最终成为2质量%的量的过氧化氢(60wt%的过氧化氢水溶液7g)、正丙醇1质量%(2g)的水性组合物B5。

[0227] (工序1:粗糙化处理工序)

[0228] 将上述不锈钢箔首先在液温35 $^{\circ}\text{C}$ 的上述水性组合物A1中浸渍60秒钟。接着,用超纯水对浸渍后的不锈钢箔进行充分水洗,使不锈钢箔的表面表现粗糙化形状。

[0229] (工序2:后处理工序)

[0230] 将经过工序1的粗糙化处理的不锈钢箔在液温30 $^{\circ}\text{C}$ 的上述水性组合物B5中浸渍30秒钟。接着,用超纯水对浸渍后的不锈钢箔进行充分水洗后,使其充分干燥而得到表面处理箔。对得到的表面处理箔,按照上述“合金(不锈钢)表面的铜残存量评价”的栏中的记载,确认后处理后的不锈钢表面是否残存有Cu析出物。在金属显微镜图像中几乎在整面残存有Cu析出物,因此判断为×(不良)。将此时的金属显微镜图像示于图3。在图3中,也与图2同样地,确认到在彩色图像中显示为带红色、在黑白图像中显示为暗色的析出物的区域占据不锈钢箔的表面的大半。由于在处理表面残存有铜从而无法实现准确的表面粗糙度,因此未实施上述“不锈钢箔的表面粗糙度的测定”。

[0231] [比较例3]

[0232] 实施例3中,工序1(粗糙化处理工序)中使用与比较例1不同的水性组合物,进而实施工序2(后处理工序)。将比较例3的各工序中使用的水性组合物的组成和处理的结果示于下述表1。

[0233] [表1]

[0234]

	不锈钢的种类	工序1/水性组合物A				工序2/水性组合物B						铜析出物的 残存评价	Sa / μm	Sz / μm
		过氧化氢 /wt%	铜离子 /wt%	氯化物离子 /wt%	过硫酸 /wt%	酸		醇		浓度/wt%	药液 pH			
						种类	浓度/wt%	种类	浓度/wt%					
实施例 1	JFE20-5USR (A1 5.5%)	0.3	1.5	12	-	硫酸	4.5	正丙醇	1.0	0.8	○	0.6	13.8	
实施例 2	JFE20-5USR (A1 5.5%)	0.3	1.5	12	-	硫酸	4.5	-	-	1.0	○	0.6	13.5	
实施例 3	JFE20-5USR (A1 5.5%)	0.3	1.5	12	过硫酸钠 9.0	-	-	正丙醇	1.0	2.8	○	0.6	13.0	
实施例 4	JFE20-5USR (A1 5.5%)	0.1	0.25	20	-	硫酸	4.5	正丙醇	1.0	0.8	○	0.6	5.5	
实施例 5	JFE20-5USR (A1 5.5%)	0.3	1.5	12	-	硫酸	1.0	正丙醇	5.0	1.2	○	0.5	7.5	
实施例 6	JFE20-5USR (A1 5.5%)	0.3	1.5	12	-	硫酸	15	正丙醇	5.0	0.7	○	0.7	7.0	
实施例 7	JFE20-5USR (A1 5.5%)	10	3.0	10	-	硫酸	4.5	正丙醇	1.0	0.8	○	1.0	12.5	
实施例 8	JFE20-5USR (A1 5.5%)	15	0.5	5.0	-	硫酸	4.5	正丙醇	1.0	0.8	○	0.7	5.7	
比较例 1	JFE20-5USR (A1 5.5%)	0.3	1.5	12	-	硫酸	4.5	正丙醇	1.0	0.6	×	-	-	
比较例 2	JFE20-5USR (A1 5.5%)	0.3	1.5	12	-	-	-	正丙醇	1.0	2.1	×	-	-	
比较例 3	JFE20-5USR (A1 5.5%)	0.3	1.5	-	-	硫酸	4.5	正丙醇	1.0	0.8	○	0.2	1.9	
参考例 (未处理)	JFE20-5USR (A1 5.5%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	2.2	

[0235] 产业上的可利用性

[0236] 根据本发明,通过使用特定组成的水性组合物,能够充分地且以少的工序和短的

时间有效率地将不锈钢的表面粗糙化,进而能够良好地维持不锈钢的表面品质。而且,这样将在外观良好的状态下使表面粗糙的不锈钢用于电池集电箔、汽车部件壳体等时,能够使介电物质、有机物有效地附着或保持。另外,对于用于散热的构件,也可以适合使用表面经粗糙化的不锈钢。

[0237] 因此,本发明在材料的构件、例如上述产品中使用的不锈钢的表面的粗糙化处理中有产业上的可利用性。

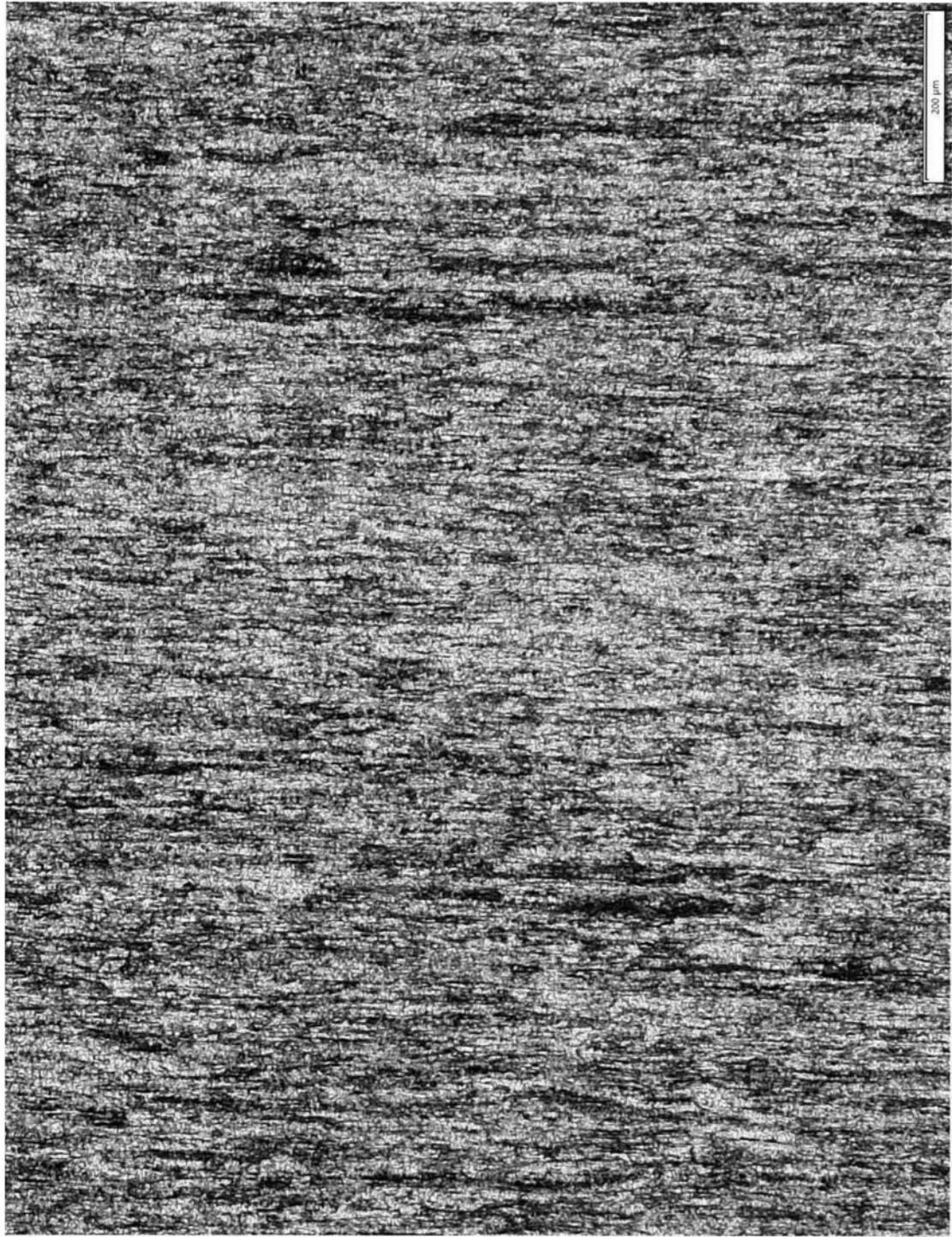


图1

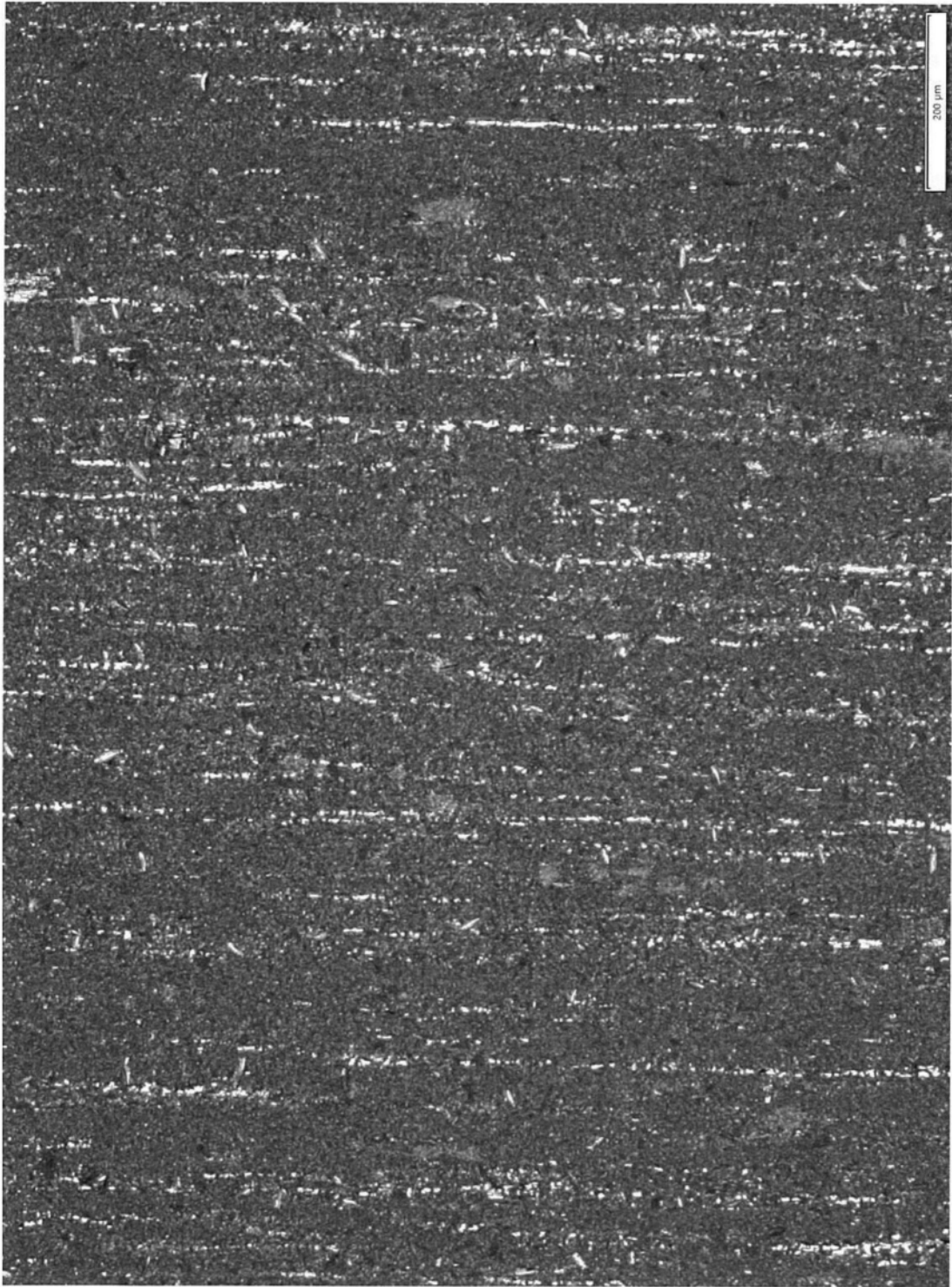


图2

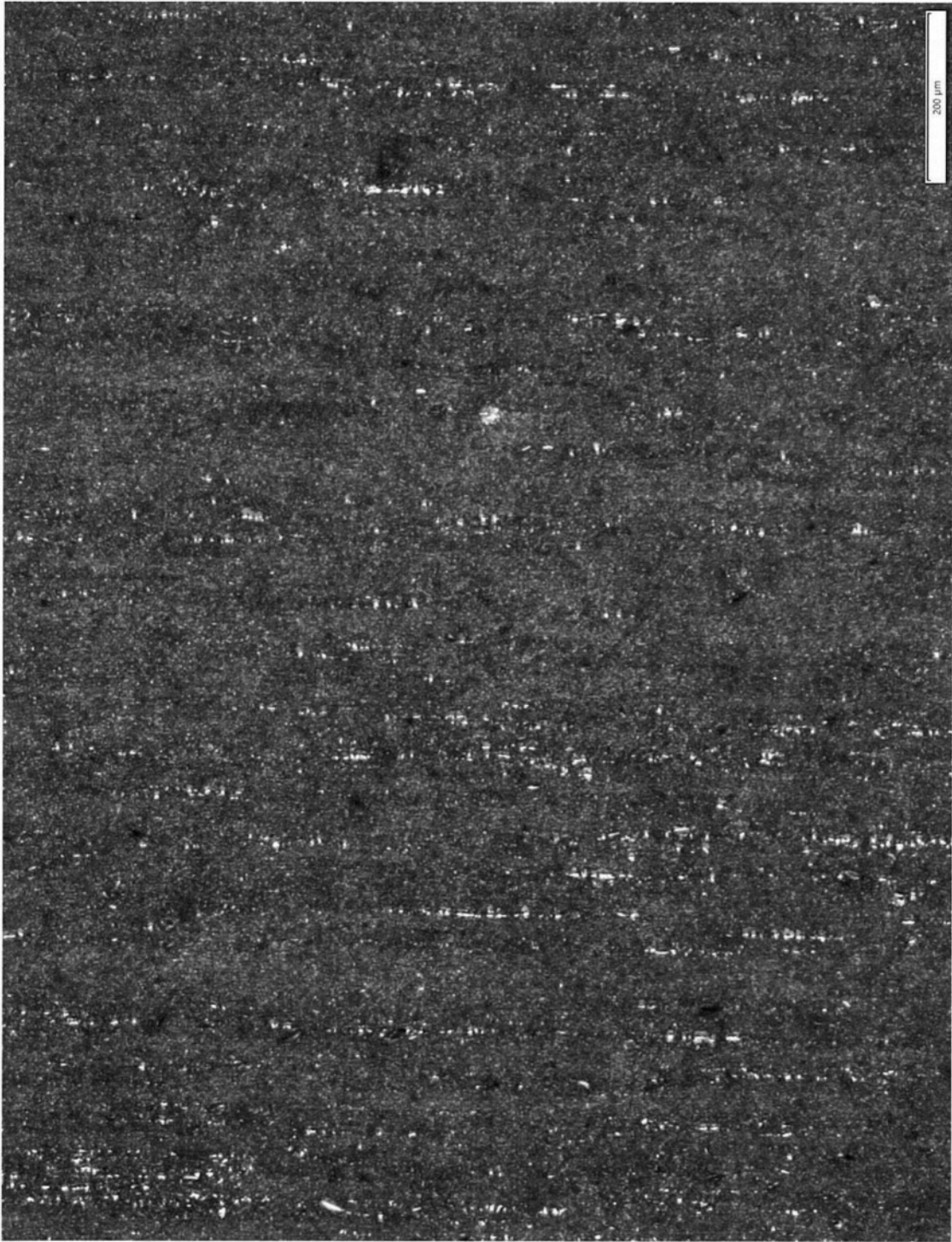


图3