



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0065672
(43) 공개일자 2025년05월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 28/00 (2006.01) C23C 22/36 (2006.01)
C25D 3/12 (2006.01) C25D 3/56 (2006.01)
C25D 5/50 (2006.01) C25D 7/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 28/345 (2013.01)
C23C 22/361 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7011381
- (22) 출원일자(국제) 2023년07월07일
심사청구일자 2025년04월08일
- (85) 번역문제출일자 2025년04월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/025347
- (87) 국제공개번호 WO 2024/111159
국제공개일자 2024년05월30일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-187790 2022년11월24일 일본(JP)

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

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 표면 처리 강판 및 그 제조 방법

(57) 요약

6 가 크롬을 사용하지 않고 제조할 수 있으며, 또한, 우수한 BPA 프리 도료와의 밀착성이 우수한 표면 처리 강판을 제공한다. 강판의 적어도 일방의 면에, Ni 함유층과, 상기 Ni 함유층 상에 배치된 Zr 산화물 및 Ti 산화물의 적어도 일방을 함유하는 피막층을 갖는 표면 처리 강판으로서, 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하이고, 표면에 흡착된 K, Na, Mg 및 Ca 의 전체 원소에 대한 원자 비율의 합계가, 5.0 % 이하인, 표면 처리 강판.

(52) CPC특허분류

C23C 28/321 (2013.01)

C23C 28/322 (2013.01)

C25D 3/12 (2020.08)

C25D 3/562 (2020.08)

C25D 5/50 (2013.01)

C25D 7/0614 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

강판의 적어도 일방의 면에,

Ni 함유층과,

상기 Ni 함유층 상에 배치된, Zr 산화물 및 Ti 산화물의 적어도 일방을 함유하는 피막층을 갖는 표면 처리 강판으로서,

에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하이고,

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

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 Ni 함유층은, Ni 부착량이 상기 강판의 편면당 0.1 ~ 20.0 g/m² 인, 표면 처리 강판.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 피막층 중에 있어서의 Zr 산화물 및 Ti 산화물의 부착량의 합계가, 금속 Zr 량과 금속 Ti 량으로 상기 강판의 편면당 0.3 ~ 50.0 mg/m² 인, 표면 처리 강판.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피막층은, 추가로 P 를 함유하고, P 부착량이 상기 강판의 편면당 50.0 mg/m² 이하인, 표면 처리 강판.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피막층은, 추가로 Mn 을 함유하고, Mn 부착량이 상기 강판의 편면당 50.0 mg/m² 이하인, 표면 처리 강판.

청구항 6

강판의 적어도 일방의 면에, Ni 함유층과, 상기 Ni 함유층 상에 배치된 Zr 산화물 및 Ti 산화물의 적어도 일방을 함유하는 피막층을 갖는 표면 처리 강판의 제조 방법으로서,

적어도 일방의 면에 Ni 함유층을 갖는 강판의 표면을, Zr 이온 및 Ti 이온의 적어도 일방을 함유하는 수용액으로 처리하여, 상기 Ni 함유층 상에 상기 피막층을 형성하는 피막 형성 공정과,

상기 피막층의 표면에 상기 수용액이 1.0 ~ 30.0 g/m² 존재하는 상태에서, 0.1 ~ 20.0 초 유지하는 표면 조정 공정과,

상기 표면 조정 공정 후의 상기 강판을 적어도 1 회 수세하는 수세 공정을 포함하고,

상기 수세 공정에서는,

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

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 표면 처리 강판에 관한 것으로, 특히 BPA (비스페놀 A) 프리 도료와의 밀착성이 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.

배경 기술

[0002] 표면 처리 강판의 1 종인 Sn 도금 강판 (양철) 은, 내식성, 용접성, 가공성이 우수하고, 제조도 용이하다는 점에서, 음료 캔, 식품 캔, 페일 캔, 18 리터 캔 등의 각종 금속 캔의 소재로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 이들 용도에 사용되는 표면 처리 강판에는, 다양한 내용물에 대응하기 위해서, 그 강판의 표면에 에폭시계 도료 등의 유기 수지 피복이 실시된다. 유기 수지 피복을 실시하는 경우, 6 가 Cr 을 함유하는 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] 한편으로, 에폭시계 도료에 포함되는 BPA 가 인간에게 유해한 영향이 있을 가능성이 시사되어 있다. 그래서 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 양철은, 에폭시계 도료에 대한 밀착성과 비교하여, BPA 프리 도료에 대한 밀착성이 부족하다. 따라서, 다양한 내용물에 대한 내식성을 충분히 확보할 수 없어, 각종 금속 캔에 대한 BPA 프리 도료의 적용은 진행되지 못하고 있는 게 현 상황이다.

[0005] 또한 최근, 환경에 대한 의식의 고조로부터, 세계적으로 6 가 Cr 의 사용이 규제되는 방향으로 나아가고 있다. 그래서, 각종 금속 캔에 사용되는 표면 처리 강판의 분야에 있어서도, 6 가 크롬을 사용하지 않는 제조 방법의 확립이 요구되고 있다.

[0006] 6 가 크롬을 사용하지 않고 표면 처리 강판을 제조하는 방법으로는, 예를 들어, 특허문헌 8 에서 제안되어 있는 방법이 알려져 있다. 이 방법에서는, Sn 도금 강판의 표면에 지르코늄 화합물을 함유하는 피막을 형성한 표면 처리 강판이 제안되어 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 공개특허공보 2018-135569호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 특허문헌 8 에서 제안되어 있는 방법에 따르면, 6 가 크롬을 사용하지 않고 표면 처리층을 형성할 수 있다. 그리고, 특허문헌 8 에 따르면, 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 도료

에 대한 밀착성은 우수하기는 하지만, BPA 프리 도료와의 밀착성이 뒤떨어져 있고, 결과적으로 BPA 프리 도장 내식성이 충분하지 않았다. 그러므로, 다양한 내용물에 대한 내식성을 확보한 채, BPA 프리 도료로 치환할 수 없었다.

[0010] 그래서, 6 가 크롬을 사용하지 않고 제조할 수 있고, BPA 프리 도료에 대한 우수한 밀착성을 갖는 표면 처리 강판이 요구되고 있다.

[0011] 본 발명은, 상기 실상을 감안하여 이루어진 것으로서, 그 목적은, 6 가 크롬을 사용하지 않고 제조할 수 있으며, 또한, BPA 프리 도료와의 밀착성이 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) Ni 함유층 상에 Zr 산화물 및 Ti 산화물의 적어도 일방을 함유하는 피막층을 갖는 표면 처리 강판에 있어서, 에틸렌글리콜의 접촉각과, 표면에 흡착된 K, Na, Mg 및 Ca 의, 전체 원소에 대한 원자 비율의 합계를, 각각 특정한 범위로 제어함으로써, BPA 프리 도료와의 밀착성이 우수한 표면 처리 강판을 얻을 수 있다.

[0014] (2) 상기 표면 처리 강판은, 피막 형성 후, 소정의 조건에서 표면 조정을 실시하고, 또한, 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. 강판의 적어도 일방의 면에,

[0017] Ni 함유층과,

[0018] 상기 Ni 함유층 상에 배치된, Zr 산화물 및 Ti 산화물의 적어도 일방을 함유하는 피막층을 갖는 표면 처리 강판으로서,

[0019] 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하이고,

[0020] 표면에 흡착된 K, Na, Mg 및 Ca 의, 전체 원소에 대한 원자 비율의 합계가, 5.0 % 이하인, 표면 처리 강판.

[0021] 2. 상기 Ni 함유층은, Ni 부착량이 상기 강판의 편면당 0.1 ~ 20.0 g/m² 인, 상기 1 에 기재된 표면 처리 강판.

[0022] 3. 상기 피막층 중에 있어서의 Zr 산화물 및 Ti 산화물의 부착량의 합계가, 금속 Zr 량과 금속 Ti 량으로 상기 강판의 편면당 0.3 ~ 50.0 mg/m² 인, 상기 1 또는 2 에 기재된 표면 처리 강판.

[0023] 4. 상기 피막층은, 추가로 P 를 함유하고, P 부착량이 상기 강판의 편면당 50.0 mg/m² 이하인, 상기 1 ~ 3 중 어느 한 항에 기재된 표면 처리 강판.

[0024] 5. 상기 피막층은, 추가로 Mn 을 함유하고, Mn 부착량이 상기 강판의 편면당 50.0 mg/m² 이하인, 상기 1 ~ 4 중 어느 한 항에 기재된 표면 처리 강판.

[0025] 6. 강판의 적어도 일방의 면에, Ni 함유층과, 상기 Ni 함유층 상에 배치된 Zr 산화물 및 Ti 산화물의 적어도 일방을 함유하는 피막층을 갖는 표면 처리 강판의 제조 방법으로서,

[0026] 적어도 일방의 면에 Ni 함유층을 갖는 강판의 표면을, Zr 이온 및 Ti 이온의 적어도 일방을 함유하는 수용액으로 처리하여, 상기 Ni 함유층 상에 상기 피막층을 형성하는 피막 형성 공정과,

[0027] 상기 피막층의 표면에 상기 수용액이 1.0 ~ 30.0 g/m² 존재하는 상태에서, 0.1 ~ 20.0 초 유지하는 표면 조정 공정과,

[0028] 상기 표면 조정 공정 후의 상기 강판을 적어도 1 회 수세하는 수세 공정을 포함하고,

[0029] 상기 수세 공정에서는,

[0030] 적어도 최후의 수세에 있어서, 전기 전도도 100 μS/m 이하의 물을 사용하는, 표면 처리 강판의 제조 방법.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따르면, 6 가 크롬을 사용하지 않고, BPA 프리 도료와의 밀착성이 우수한 표면 처리 강판을 제공할 수 있다. 본 발명의 표면 처리 강판은, 용기 등의 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명을 실시하는 방법에 대해서 구체적으로 설명한다. 또, 이하의 설명은, 본 발명의 바람직한 실시형태의 예를 나타내는 것으로서, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다.

[0033] 본 발명의 일 실시형태에 있어서의 표면 처리 강판은, 강판의 적어도 일방의 면에, Ni 함유층과, 상기 Ni 함유층 상에 배치된 피막층을 가지며, 상기 피막층은, Zr 산화물 및 Ti 산화물의 적어도 일방을 함유한다. 본 발명에 있어서는, 상기 표면 처리 강판의 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하이고, 또한, 표면에 흡착된 K, Na, Mg 및 Ca 의, 전체 원소에 대한 원자 비율의 합계가, 5.0 % 이하인 것이 중요하다. 이하, 상기 표면 처리 강판의 구성 요건의 각각에 대해서 설명한다.

[0034] [강판]

[0035] 상기 강판으로서는, 특히 한정되지 않으며 임의의 강판을 사용할 수 있지만, 캔용 강판을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 강판으로서는, 예를 들어, 극저 탄소 강판 또는 저탄소 강판을 사용할 수 있다. 상기 강판의 제조 방법에 대해서도 특별히 한정되지 않으며, 임의의 방법으로 제조된 강판을 사용할 수 있지만, 통상적으로는 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.

[0036] 상기 강판의 성분 조성은 특별히 한정되지 않지만, 상기 강판에는, 본 발명의 범위의 효과를 저해하지 않는 범위에서 C, Mn, Cr, P, S, Si, Cu, Ni, Mo, Al, 불가피적 불순물을 함유해도 된다. 그 때, 상기 강판으로서는, 예를 들어, ASTM A623M-09 에 규정되는 성분 조성의 강판을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시형태에 있어서는, 질량% 로,

[0038] C : 0.0001 ~ 0.13 %,

[0039] Si : 0 ~ 0.020 %,

[0040] Mn : 0.01 ~ 0.60 %

[0041] P : 0 ~ 0.020 %,

[0042] S : 0 ~ 0.030 %,

[0043] Al : 0 ~ 0.20 %,

[0044] N : 0 ~ 0.040 %,

[0045] Cu : 0 ~ 0.20 %,

[0046] Ni : 0 ~ 0.15 %,

[0047] Cr : 0 ~ 0.10 %,

[0048] Mo : 0 ~ 0.05 %,

[0049] Ti : 0 ~ 0.020 %,

[0050] Nb : 0 ~ 0.020 %,

[0051] B : 0 ~ 0.020 %,

[0052] Ca : 0 ~ 0.020 %,

[0053] Sn : 0 ~ 0.020 %,

[0054] Sb : 0 ~ 0.020 %,

[0055] 및 잔부의 Fe 및 불가피적 불순물로 이루어지는 성분 조성을 갖는 강판을 사용하는 것이 바람직하다. 상기

성분 조성 중, Si, P, S, Al 및 N 는 함유량이 낮을수록 바람직한 성분이고, Cu, Ni, Cr, Mo, Ti, Nb, B, Ca, Sn 및 Sb 는, 임의로 첨가할 수 있는 성분이다.

- [0056] 상기 강관의 관 두께의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 상기 관 두께는 0.10 mm 이상인 것이 바람직하다. 또한, 상기 관 두께의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 상기 관 두께는 0.60 mm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 여기서 「강관」에는 「강대」를 포함하는 것으로 정의한다.
- [0057] [Ni 함유층]
- [0058] 상기 Ni 함유층은, 강관의 적어도 일방의 면에 구비되어 있으면 되고, 양면에 구비되어 있어도 된다. 상기 Ni 함유층은, 강관의 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.
- [0059] 상기 Ni 함유층으로는, 니켈이 포함되어 있는 임의의 층을 사용할 수 있으며, 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 경우에도 Ni 합금층에 포함시킨다. 또한, 상기 Ni 합금층으로는, 예를 들어 Ni-Fe 합금층을 들 수 있다.
- [0060] 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.
- [0061] 상기 Ni 기 도금층은, 매트릭스로서의 Ni 또는 Ni 기 합금 중에, 고체 미립자가 분산된 분산 도금층 (복합 도금층) 이어도 된다. 상기 고체 미립자로서는, 특별히 한정되지 않으며 임의의 재질의 미립자를 사용할 수 있다. 상기 미립자는, 무기 미립자 및 유기 미립자 중 어느 것이어도 된다. 상기 유기 미립자로서는, 예를 들어 수지로 이루어지는 미립자를 들 수 있다. 상기 수지로서는, 임의의 수지를 사용할 수 있지만, 불소 수지를 사용하는 것이 바람직하고, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 상기 무기 미립자로서는, 특별히 한정되지 않으며 임의의 무기 재료로 이루어지는 미립자를 사용할 수 있다. 상기 무기 재료는, 예를 들어, 금속 (합금을 포함함) 이어도 되고, 화합물이어도 되고, 그 밖의 단체 (單體) 여도 된다. 그 중에서도, 산화물, 질화물 및 탄화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나로 이루어지는 미립자를 사용하는 것이 바람직하고, 금속 산화물의 미립자를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 금속 산화물로서는, 예를 들어, 산화알루미늄, 산화크롬, 산화티탄, 산화아연 등을 들 수 있다.
- [0062] 상기 분산 도금에 사용하는 미립자의 입경은 특별히 한정되지 않으며, 임의의 사이즈의 입자를 사용할 수 있다. 그러나, 미립자의 직경이, Ni 함유층으로서의 분산 도금층의 두께를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 전형적으로는 상기 미립자의 직경을, 1 nm 이상으로 하는 것이 바람직하고, 10 nm 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 미립자의 직경을, 50 μm 이하로 하는 것이 바람직하고, 1000 nm 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0063] 상기 Ni 함유층에 있어서의 Ni 부착량은, 특별히 한정되지 않으며 임의의 양으로 할 수 있다. 그러나, 표면 처리 강관의 외관 및 내식성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, Ni 부착량을 강판 편면당 20.0 g/m² 이하로 하는 것이 바람직하다. 동일한 관점에서, 상기 Ni 부착량을 0.1 g/m² 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.2 g/m² 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 가공성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, 상기 Ni 부착량을 1.0 g/m² 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0064] 상기 Ni 함유층의 Ni 부착량은 형광 X 선에 의한 검량선법으로 측정한다. 먼저, Ni 부착량이 이미 알려진 복수의 강판을 준비하고, 그 강판에 대해서 Ni 에서 유래하는 형광 X 선 강도를 사전에 측정하고, 측정된 형광 X 선의 강도와 Ni 부착량의 관계를 선형 근사하여 검량선으로 한다. 이어서, 표면 처리 강판의 Ni 에서 유래하는 형광 X 선 강도를 측정하고, 상기 서술한 검량선을 사용하여 상기 Ni 함유층의 Ni 부착량을 구할 수 있다.
- [0065] Ni 함유층을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 전기 도금법 등, 임의의 방법을 사용할 수 있다. Ni 함유층으로서 Ni-Fe 합금층을 형성하는 경우, 전기 도금법 등의 방법에 의해 강판 표면 상에 Ni 층을 형성한 후, 어닐링함으로써 Ni-Fe 합금층을 형성할 수 있다.

- [0066] 상기 Ni 함유층의 표면층에는 Ni 산화물을 함유해도 되고, 전혀 함유하지 않아도 된다. 그러나, 습윤 환경 하에 있어서의 도료와의 밀착성인 도료 2 차 밀착성 (coating secondary adhesion) 과 내황화 흑변성 (sulfide staining resistance) 을 향상시키는 관점에서는, Ni 함유층의 표면층에는 Ni 산화물을 함유하지 않는 것이 바람직하다. Ni 산화물은 Ni 도금 후의 수세수 중에 함유되는 용존 산소 등에 의해서도 형성될 수 있지만, 후술하는 전처리 등에서 상기 Ni 함유층에 함유되는 Ni 산화물을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0067] [피막층]
- [0068] 상기 Ni 함유층 상에는 Zr 산화물 및 Ti 산화물의 적어도 일방을 함유하는 피막층이 존재한다. Zr 산화물 및 Ti 산화물의 적어도 일방을 상기 피막층에 함유시키는 것은, 우수한 BPA 프리 도료와의 밀착성을 얻기 위해서 필요하다.
- [0069] 상기 피막층 중에 있어서의 Zr 산화물 및 Ti 산화물의 부착량의 합계의 하한은 특별히 한정되지 않는다. 그러나, BPA 프리 도료와의 밀착성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, Zr 산화물 및 Ti 산화물의 부착량의 합계는, 금속 Zr 량과 금속 Ti 량으로 강판 편면당 0.3 mg/m^2 이상이 바람직하고, 0.4 mg/m^2 이상이 보다 바람직하고, 0.5 mg/m^2 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 피막층 중에 있어서의 Zr 산화물 및 Ti 산화물의 부착량의 합계의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않는다. 그러나, Zr 산화물 및 Ti 산화물의 부착량의 합계가 과도하게 많으면, 피막층의 응집 파괴에 의해 BPA 프리 도료와의 밀착성이 저해되는 경우가 있다. 그래서, 보다 안정적으로 BPA 프리 도료와의 밀착성을 확보한다는 관점에서는, Zr 산화물 및 Ti 산화물의 부착량의 합계는, 금속 Zr 량과 금속 Ti 량으로 강판 편면당 50.0 mg/m^2 이하가 바람직하고, 45.0 mg/m^2 이하가 보다 바람직하고, 40.0 mg/m^2 이하가 더욱 바람직하다. 또, Zr 산화물 및 Ti 산화물의 부착량의 합계를 산출함에 있어서, Zr 산화물의 부착량으로는 금속 Zr 량으로 환산한 값을 사용하고, Ti 산화물의 부착량으로는 금속 Ti 량으로 환산한 값을 사용한다.
- [0070] 상기 피막층 중에 있어서의 Zr 산화물의 부착량은 형광 X 선에 의한 검량선법으로 측정한다. 먼저, 금속 Zr 로서의 부착량이 이미 알려진 복수의 강판을 준비하고, 그 강판에 대해서 Zr 에서 유래하는 형광 X 선 강도를 사전에 측정하고, 측정된 형광 X 선의 강도와 금속 Zr 로서의 부착량의 관계를 선형 근사하여 검량선으로 한다. 이어서, 표면 처리 강판의 Zr 에서 유래하는 형광 X 선 강도를 측정하고, 상기 서술한 검량선을 사용하여 상기 피막층 중에 있어서의 Zr 산화물의 부착량을 금속 Zr 환산으로 구할 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 피막층 중에 있어서의 Ti 산화물의 부착량은 형광 X 선에 의한 검량선법으로 측정한다. 먼저, 금속 Ti 로서의 부착량이 이미 알려진 복수의 강판을 준비하고, 그 강판에 대해서 Ti 에서 유래하는 형광 X 선 강도를 사전에 측정하고, 측정된 형광 X 선의 강도와 금속 Ti 로서의 부착량의 관계를 선형 근사하여 검량선으로 한다. 이어서, 표면 처리 강판의 Ti 에서 유래하는 형광 X 선 강도를 측정하고, 상기 서술한 검량선을 사용하여 상기 피막층 중에 있어서의 Ti 산화물의 부착량을 금속 Ti 환산으로 구할 수 있다.
- [0072] 상기 피막층에는, BPA 프리 도료와의 밀착성을 더욱 향상시킨다는 관점에서, P 를 함유해도 된다. 피막층에 함유되는 P 의 부착량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 피막층의 응집 파괴에 의해 BPA 프리 도료와의 밀착성이 저해되는 경우가 있기 때문에, 강판 편면당 50.0 mg/m^2 이하인 것이 바람직하다. 피막층에 함유되는 P 의 부착량의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 0.0 mg/m^2 여도 되고, 전혀 함유하고 있지 않아도 된다.
- [0073] 상기 피막층 중에 있어서의 P 의 부착량은 형광 X 선에 의한 검량선법으로 측정한다. 먼저, P 부착량이 이미 알려진 복수의 강판을 준비하고, 그 강판에 대해서 P 에서 유래하는 형광 X 선 강도를 사전에 측정하고, 측정된 형광 X 선의 강도와 P 부착량의 관계를 선형 근사하여 검량선으로 한다. 이어서, 표면 처리 강판의 P 에서 유래하는 형광 X 선 강도를 측정하고, 상기 서술한 검량선을 사용하여 상기 피막층 중에 있어서의 P 의 부착량을 구할 수 있다.
- [0074] 상기 피막층에는, BPA 프리 도료와의 밀착성을 더욱 향상시킨다는 관점에서, Mn 을 함유해도 된다. 피막층에 함유되는 Mn 의 부착량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 피막층의 응집 파괴에 의해 BPA 프리 도료와의 밀착성이 저해되는 경우가 있기 때문에, 강판 편면당 50.0 mg/m^2 이하인 것이 바람직하다. 피막층에 함유되는 Mn 의 부착량의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 0.0 mg/m^2 여도 되고, 전혀 함유하고 있지 않아도 된다.

된다.

- [0075] 상기 피막층 중에 있어서의 Mn 의 부착량은 형광 X 선에 의한 검량선법으로 측정한다. 먼저, Mn 부착량이 이미 알려진 복수의 강판을 준비하고, 그 강판에 대해서 Mn 에서 유래하는 형광 X 선 강도를 사전에 측정하고, 측정된 형광 X 선의 강도와 Mn 부착량의 관계를 선형 근사하여 검량선으로 한다. 이어서, 표면 처리 강판의 Mn 에서 유래하는 형광 X 선 강도를 측정하고, 상기 서술한 검량선을 사용하여 상기 피막층 중에 있어서의 Mn 의 부착량을 구할 수 있다.
- [0076] 상기 피막층에는, Ni 가 함유되어 있어도 된다. 피막층 중의 Ni 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않는다. 피막층은 Ni 를 함유하고 있지 않아도 되고, 0.0 mg/m² 여도 된다.
- [0077] 상기 피막층에는, C 가 함유되어 있어도 된다. 피막층 중의 C 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않는다. 피막층은 C 를 함유하고 있지 않아도 되고, 0.0 mg/m² 여도 된다.
- [0078] 상기 피막층에는, Zr, Ti, O, Ni, Mn, P 및 C 그리고 후술하는 K, Na, Mg 및 Ca 이외의 원소가 포함되는 경우가 있다. 상기 원소 이외의 원소로서는, 후술하는 피막 형성 공정에서 사용하는 수용액 중에 포함되는 Cu, Zn, Fe 등의 금속 불순물 및 S, N, F, Cl, Br, Si 등의 원소를 들 수 있다. 그러나, Zr, Ti, O, Ni, Mn, P, C, K, Na, Mg 및 Ca 이외의 원소가 과도하게 존재하면, BPA 프리 도료와의 밀착성이 저하되는 경우가 있다. 그래서, 피막층 중의 Zr, Ti, O, Ni, Mn, P, C, K, Na, Mg 및 Ca 이외의 원소의 함유량의 합계가, 원자 비율로 30 % 이하인 것이 바람직하고, 20 % 이하인 것이 보다 바람직하다. 피막층은 Zr, Ti, O, Ni, Mn, P, C, K, Na, Mg 및 Ca 이외의 원소를 함유하고 있지 않아도 되고, 원자 비율로 0 % 여도 된다. 상기 원소의 함유량은 XPS (X 선 광전자 분광법) 로 측정할 수 있다.
- [0079] [에틸렌글리콜의 접촉각]
- [0080] 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 함유되는 폴리에스테르 수지와 표면 처리 강판의 사이에 강고한 결합이 형성되고, 그 결과, BPA 프리 도료와의 높은 밀착성을 얻을 수 있다. BPA 프리 도료와의 밀착성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, 에틸렌글리콜의 접촉각을 48° 이하로 하는 것이 바람직하고, 45° 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 상기 에틸렌글리콜의 접촉각은, BPA 프리 도료와의 밀착성 향상의 관점에서는 낮으면 낮을수록 바람직하기 때문에, 그 하한은 특별히 한정되지 않으며, 0° 여도 된다. 그러나, 제조 용이함 등의 관점에서는, 5° 이상이어도 되고, 8° 이상이어도 된다.
- [0081] 또한, 본 발명에 있어서의 표면 처리 강판의 표면, 즉 Zr 산화물 및 Ti 산화물의 적어도 일방을 함유하는 피막층 표면의 상태는, 열에 대해 안정적이고, 예를 들어 도장 베이킹 상당의 열 처리 후에도 에틸렌글리콜의 접촉각이 크게 변화되지 않는다. 그와 같은 표면 상태의 열 안정성도, BPA 프리 도료와의 밀착성 향상에 기여하고 있는 것으로 추정되고 있다. 그래서, 도장 상당 열 처리 후의 표면 처리 강판의 에틸렌글리콜의 접촉각에 대해서도 50° 이하인 것이 바람직하고, 48° 이하인 것이 보다 바람직하고, 45° 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 도장 상당 열 처리 후의 표면 처리 강판의 접촉각의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 0° 여도 되지만, 상기 접촉각은, 5° 이상이어도 되고, 8° 이상이어도 된다. 또, 상기 도장 상당 열 처리의 조건은, 최고 온도를 200 °C 로 하고, 상기 최고 온도에서의 유지 시간을 10 분으로 한다.
- [0082] 표면 처리 강판의 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하가 되는 메커니즘은 명확하지 않지만, 후술하는 표면 조정 공정에서 표면의 미소한 거칠기가 조정되어, 에틸렌글리콜과의 친화성이 높은 표면으로 개질되는 것으로 생각된다. 후술하는 표면 조정 공정을 거치지 않은 경우에는, 제조 직후에 표면 처리 강판의 표면이 에틸렌글리콜과의 친화성이 높은 표면을 하고 있었더라도, 상기 피막층을, 상기 친화성이 높은 상태로 정착시킬 수 없고, 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 를 상회한다.
- [0083] 또, 상기 에틸렌글리콜의 접촉각은, $\theta/2$ 법에 의해 측정할 수 있다. 상기 측정에 있어서는, 측정 대상의 표면 처리 강판의 온도를 20 °C 로 하고, 온도 20 °C 의 에틸렌글리콜을 표면 처리 강판의 표면에 적하한다. 적하로부터 1 초 경과 후의 접촉각을, $\theta/2$ 법에 의해 산출한다. 보다 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다. 여기서, 표면 처리 강판의 표면에, CSO (Cottonseed Oil), DOS (Dioctyl Sebacate), ATBC (Acetyl Tributyl Citrate) 등의 방청유가 도유(塗油) 되어 있는 경우가 있다. 표면 처리 강판이 도유되어 있는 경우에는, 상기 도장 상당 열 처리를 실시하여 도유된 오일을 기화시키고 나서, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한 접촉각을, 도유 후의 당해 표면 처리 강판의 에틸렌글리콜의 접촉각으로 한다.

상기 서술한 바와 같이 본 발명의 표면 처리 강판은 열 처리에 대해 안정적이기 때문에, 상기 열 처리를 실시하고 나서 측정된 접촉각 및 후술하는 흡착 원소의 원자 비율이 본 발명의 조건을 충족시킨다면, 상기 열 처리 전의 표면 처리 강판에 대해서도 본 발명의 효과를 발휘하는 것으로 생각된다. 또, 도유된 오일 내에 함유되는 방청제 등의 첨가 성분이 도장 상당 열 처리 후에도 표면 처리 강판의 표면에 잔류하는 경우가 있지만, 그 양은 미량이기 때문에, 상기 서술한 에틸렌글리콜의 접촉각 및 흡착 원소의 원자 비율에는 영향을 미치지 않는다.

[0084] 또, 특허문헌 1 ~ 5 에서 제안되어 있는 바와 같은 종래의 6 가 크롬욕 (浴) 을 사용하여 제조되는 표면 처리 강판에 있어서는, 표층에 존재하는 크롬 수화 산화물층의 조성이 습윤 환경 하에서의 에폭시계 도료에 대한 밀착성에 크게 영향을 미치는 것이 보고되어 있다. 습윤 환경 하에서는, 에폭시계 도막을 침투해 온 물이, 에폭시계 도막과 크롬 수화 산화물층 사이의 계면의 접촉을 저해한다. 그래서, 친수성인 OH 기가 크롬 수화 산화물층에 많이 존재하는 경우에는, 계면에 있어서의 물의 확장 젖음이 촉진되어, 접착력이 저하되는 것으로 생각되었다. 따라서, 종래의 표면 처리 강판에 있어서는, 크롬 수화 산화물의 옥소화의 진행에 따른 OH 기의 감소, 즉 표면의 소수화에 의해 습윤 환경 하에서의 에폭시계 도료에 대한 밀착성을 향상시켰다.

[0085] 이에 비해 본 발명은, 물이 아니라 에틸렌글리콜에 주목하고, 에틸렌글리콜과의 친화성이 높은 표면으로 조정함으로써, BPA 프리 도료와의 강고한 밀착성을 확보할 수 있는 것을 알아내었다. 따라서 본 발명은, 상기 서술한 종래 기술과는 전혀 다른 기술적 사상에 의거하는 것으로 말할 수 있다. 에틸렌글리콜과의 친화성이 높은 표면으로 조정하는 것에 따른, BPA 프리 도료와의 밀착성 향상 메커니즘은 명확하지 않다. 그러나, 에틸렌글리콜은, BPA 프리 도료를 구성하는 폴리에스테르 수지의 구성 성분인 수산기 모노머의 하나이기 때문에, 에틸렌글리콜과 친화성이 높은 표면으로 조정함으로써, BPA 프리 도료와의 밀착성이 향상된 것으로 추정되고 있다.

[0086] [흡착 원소의 원자 비율]

[0087] 상기 서술한 바와 같이, 본 발명의 표면 처리 강판은 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 이하이고, 그 표면은 화학적으로 활성이다. 그래서, 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 저감시킴으로써, BPA 프리 도료와의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[0088] 구체적으로는 표면 처리 강판의 표면에 흡착된 K, Na, Mg 및 Ca 의 전체 원소에 대한 원자 비율의 합계를, 5.0 % 이하, 바람직하게는 3.0 % 이하, 보다 바람직하게는 1.0 % 이하로 한다. 상기 원자 비율의 합계는 낮으면 낮을수록 좋기 때문에, 하한은 특별히 한정되지 않으며, 0.0 % 여도 된다. 상기 원자 비율의 합계는, XPS 에 의해 측정할 수 있다. 상기 측정에 있어서는, 표면 처리 강판의 최표면에 있어서의 K2p, Na1s, Ca2p, Mg1s 의 좁은 스펙트럼의 적분 강도로부터, 상대 감도 계수법에 의해 K, Na, Mg 및 Ca 의 전체 원소에 대한 원자 비율을 구하면 된다. 보다 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다. 또, 표면 처리 강판이 도유되어 있는 경우에는, 상기 도장 상당 열 처리를 실시하여 도유된 오일을 기화시키고 나서, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된 원자 비율을, 도유 후의 당해 표면 처리 강판의 흡착 원소의 원자 비율로 한다.

[0089] [제조 방법]

[0090] 본 발명의 일 실시형태에 있어서의 표면 처리 강판의 제조 방법에서는, 이하에 설명하는 방법으로 상기 특성을 구비한 표면 처리 강판을 제조할 수 있다.

[0091] 본 발명의 일 실시형태에 있어서의 표면 처리 강판의 제조 방법은, 강판의 적어도 일방의 면에, Ni 함유층과, 상기 Ni 함유층 상에 배치된 피막층을 갖는 표면 처리 강판의 제조 방법으로서, 다음의 (1) ~ (3) 의 공정을 포함한다. 이하, 각 공정에 대해서 설명한다.

[0092] (1) 피막 형성 공정

[0093] (2) 표면 조정 공정

[0094] (3) 수세 공정

[0095] [피막 형성 공정]

- [0096] 상기 피막 형성 공정에 있어서는, 적어도 일방의 면에 Ni 함유층을 갖는 강판의 표면을, Zr 이온 및 Ti 이온의 적어도 일방을 함유하는 수용액으로 처리하여, 상기 Ni 함유층 상에 피막층을 형성한다. 형성되는 상기 피막층은, Zr 산화물 및 Ti 산화물의 적어도 일방을 함유하는 피막층이다.
- [0097] 상기 수용액에 의한 처리는, 특별히 한정되지 않으며 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 상기 처리는, 예를 들어 전해로 실시할 수 있다. 상기 처리를 전해에 의해 실시하는 경우에는, Ni 함유층을 갖는 강판을 상기 수용액 중에서 음극 전해 처리하는 것이 바람직하다. 상기 음극 전해 처리에는, 크로메이트 처리 등에 사용되고 있는 종래의 설비를 그대로 사용하는 것이 가능하다. 그래서, 설비 비용 저감의 관점에서는, 음극 전해 처리에 의해 피막층을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0098] 상기 수용액의 조제 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, Zr 이온원으로서의 Zr 함유 화합물 및 Ti 이온원으로서의 Ti 함유 화합물의 일방 또는 양방을 물에 용해시킴으로써 조제할 수 있다. 상기 물로서는, 증류수 또는 탈이온수를 사용할 수 있지만, 그것에 한정되지 않으며 임의의 것을 사용할 수 있다.
- [0099] 상기 Zr 함유 화합물 및 Ti 함유 화합물로서는, 각각 Zr 이온 및 Ti 이온을 공급할 수 있는 임의의 화합물을 사용할 수 있다. 상기 Zr 함유 화합물로서는, 예를 들어, ZrF_4 등의 Zr 염 또는 H_2ZrF_6 이나 K_2ZrF_6 등의 Zr 착물을 사용하는 것이 바람직하다. Zr 이온은, 음극의 표면에 있어서의 pH 상승에 수반하여 Zr 산화물이 되어 피막을 형성한다. 상기 Ti 함유 화합물로서는, 예를 들어, TiF_4 등의 Ti 염, 또는 H_2TiF_6 이나 K_2TiF_6 등의 Ti 착물을 사용하는 것이 바람직하다. Ti 이온은, 음극의 표면에 있어서의 pH 상승에 수반하여 Ti 산화물이 되어 피막을 형성한다.
- [0100] 상기 수용액 중에는, 추가로 불소 이온, 질산 이온, 암모늄 이온, 인산 이온, Mn 이온, 황산 이온으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개가 함유되어 있어도 된다. 상기 수용액 중에, 질산 이온과 암모늄 이온의 양자를 함유하는 경우, 수 초 내지 수 십초 정도의 단시간에 처리가 가능하여, 공업적으로는 매우 유리하다. 그래서, 상기 수용액 중은, Zr 이온 및 Ti 이온의 적어도 일방에 추가하여, 질산 이온과 암모늄 이온의 양자를 함유하는 것이 바람직하다. 이하, 이온 농도의 단위인 「ppm」은, 특별히 언급되지 않는 한 질량 백만 분율을 가리킨다.
- [0101] 상기 수용액 중에 Zr 이온을 함유하는 경우, Zr 이온의 농도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 100 ppm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, Zr 이온의 농도의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 4000 ppm 이하로 하는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 상기 수용액 중에 Ti 이온을 함유하는 경우, Ti 이온의 농도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 100 ppm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, Ti 이온의 농도의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 4000 ppm 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0102] 또한, 상기 수용액이 불소 이온을 함유하는 경우, 불소 이온의 농도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 120 ppm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 불소 이온의 농도의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 4000 ppm 이하로 하는 것이 바람직하다. 상기 수용액이 인산 이온을 함유하는 경우, 인산 이온의 농도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 50 ppm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 인산 이온의 농도의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 5000 ppm 이하로 하는 것이 바람직하다. 상기 수용액이 Mn 이온을 함유하는 경우, Mn 이온의 농도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 50 ppm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, Mn 이온의 농도의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 5000 ppm 이하로 하는 것이 바람직하다. 상기 수용액이 암모늄 이온을 함유하는 경우, 암모늄 이온의 농도의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 0 ppm 이어도 된다. 또한, 암모늄 이온의 농도의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 20000 ppm 이하로 하는 것이 바람직하다. 상기 수용액이 질산 이온을 함유하는 경우, 질산 이온의 농도의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 0 ppm 이어도 된다. 또한, 질산 이온의 농도의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 20000 ppm 이하로 하는 것이 바람직하다. 상기 수용액이 황산 이온을 함유하는 경우, 황산 이온의 농도의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 0 ppm 이어도 된다. 또한, 황산 이온의 농도의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 20000 ppm 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0103] 음극 전해 처리를 실시할 때 상기 수용액의 온도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 50 °C 이하로 하는 것이 바람직하다. 50 °C 이하에서 음극 전해를 실시함으로써, 매우 미세한 입자로 이루어지는, 치밀하고 균일한 피막 조직의 생성이 가능해진다. 또한, 상기 수용액의 온도를 50 °C 이하로 함으로써, 형성되는 피막층에 있어서의 결함, 균열, 마이크로 크랙 등의 발생을 억제하고, BPA 프리 도료와의 밀착성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 음극 전해 처리를 실시할 때 상기 수용액의 온도의 하한에 대해서도 특별히 한정되지 않

지만, 예를 들어 10 °C 이상으로 하는 것이 바람직하다. 상기 수용액의 온도를 10 °C 이상으로 함으로써, 피막의 생성 효율을 높일 수 있다. 또한, 상기 수용액의 온도를 10 °C 이상으로 하면, 여름철 등 외부 기온이 높은 경우에도 그 수용액의 냉각이 불필요해지기 때문에 경제적이다.

[0104] 상기 수용액의 pH의 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 3 이상으로 하는 것이 바람직하다. pH가 3 이상이면, Zr 산화물 혹은 Ti 산화물의 생성 효율을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 수용액의 pH의 상한에 대해서도, 특별히 한정되지 않지만, 5 이하로 하는 것이 바람직하다. pH가 5 이하이면, 상기 수용액 중에 침전이 다량으로 발생하는 것을 방지하여, 연속 생산성을 양호하게 할 수 있다.

[0105] 또, pH의 조정이나 전해 효율의 향상을 목적으로 하여, 상기 수용액에, 예를 들어 질산, 암모니아수 등을 첨가해도 된다.

[0106] 음극 전해할 때의 전류 밀도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 0.05 A/dm² 이상으로 하는 것이 바람직하고, 1 A/dm² 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 전류 밀도가 0.05 A/dm² 이상이면, Zr 산화물 혹은 Ti 산화물의 생성 효율이 향상된다. 그 결과, 보다 안정적인 Zr 산화물 혹은 Ti 산화물을 함유하는 피막층의 생성이 가능해지고, BPA 프리 도료와의 밀착성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 음극 전해할 때의 전류 밀도의 상한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 50 A/dm² 이하로 하는 것이 바람직하고, 10 A/dm² 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 전류 밀도가 50 A/dm² 이하이면, Zr 산화물 혹은 Ti 산화물의 생성 효율을 적당히 할 수 있고, 조대하면서 밀착성이 뒤떨어지는 Zr 산화물 혹은 Ti 산화물의 생성을 억제할 수 있다.

[0107] 또, 상기 음극 전해 처리에 있어서의 전해 시간은 특별히 한정되지 않으며, 상기 서술한 Zr 부착량과 Ti 부착량이 얻어지도록 전류 밀도에 따라 적절하게 조정하면 된다.

[0108] 상기 음극 전해 처리에 있어서의 통전 패턴은, 연속 통전이거나 단속 통전이어도 된다. 또한, 상기 음극 전해를 실시할 때의, 수용액과 강관의 관계는 특별히 한정되지 않으며, 상대적으로 정지되어 있어도 되고 이동하고 있어도 되지만, 반응의 촉진 및 균일성 향상의 관점에서는, 강관과 수용액을 상대적으로 이동시키면서 음극 전해를 실시하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 강관을, Zr 이온 혹은 Ti 이온의 적어도 일방을 함유하는 수용액이 수용된 처리조 안을 통과시키면서 연속적으로 음극 전해를 실시함으로써, 강관과 수용액을 상대적으로 이동시킬 수 있다.

[0109] 강관과 수용액을 상대적으로 이동시키면서 음극 전해를 실시하는 경우, 수용액과 강관의 상대 유속을 50 m/min 이상으로 하는 것이 바람직하다. 상대 유속이 50 m/min 이상이면, 통전에 수반하여 수소가 발생하는 강관 표면의 pH를 더 균일하게 하고, 조대한 Zr 산화물 혹은 Ti 산화물의 생성을 효과적으로 억제할 수 있다. 또, 상대 유속의 상한은 특별히 한정되지 않는다.

[0110] [표면 조정 공정]

[0111] 다음으로, 상기 피막 형성 공정에서 얻어진 피막층에 대해 표면 조정을 실시한다. 구체적으로는 상기 피막층의 표면에 상기 수용액이 1.0 ~ 30.0 g/m² 이하 존재하는 상태에서, 0.1 ~ 20.0 초 유지한다. 상기 조건에서 표면 조정을 실시함으로써, 상기 피막층을, 에틸렌글리콜에 대한 친화성이 높은 상태에서 정착시킬 수 있다.

[0112] 상기 표면 조정 공정에 의해, 상기 피막층을 에틸렌글리콜에 대한 친화성이 높은 상태에서 정착시킬 수 있는 메커니즘은 명확하지 않지만, 다음과 같이 생각된다. 즉, 상기 피막층을 상기 수용액과 접촉시킴으로써, 그 피막층의 표면이 약간 에칭되어, 피막층의 표면에 미세한 요철이 형성된다. 이 미세한 요철의 작용으로 인해, 피막층의 에틸렌글리콜에 대한 친화성이 향상된다. 이 친화성은, OH기 등의 친수성 관능기의 존재에서 기인하는 친화성과는 상이하고, 표면의 거칠기라는 물리적인 구조에서 기인하는 것이기 때문에, 열에 대한 안정성도 우수하다.

[0113] 또, 상기 피막층의 표면에 있어서의 상기 수용액의 존재 상태는 특별히 한정되지 않지만, 에칭을 균일하게 진행시킨다는 관점에서는 액막 형성인 것이 바람직하다.

[0114] · 수용액의 양 : 1.0 ~ 30.0 g/m²

- [0115] 표면 조정을 실시할 때의 수용액의 양이 1.0 g/m^2 이하이면, 에칭이 충분히 진행되지 않고, 그 결과, 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 보다 커진다. 그래서, 상기 수용액의 양은, 1.0 g/m^2 이상, 바람직하게는 2.0 g/m^2 이상, 보다 바람직하게는 3.0 g/m^2 이상으로 한다. 한편, 상기 수용액의 양이 30.0 g/m^2 보다 많으면, 오히려 에틸렌글리콜에 대한 친화성이 저하되고, 그 결과, 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 보다 커진다. 그래서, 상기 수용액의 양을, 30.0 g/m^2 이하, 바람직하게는 28.0 g/m^2 이하, 보다 바람직하게는 25.0 g/m^2 이하로 한다.
- [0116] · 유지 시간 : 0.1 ~ 20.0 초
- [0117] 또한, 상기 표면 조정에 있어서, 유지 시간이 0.1 초 미만이면 에칭이 충분히 진행되지 않고, 그 결과, 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 보다 커진다. 그래서, 상기 유지 시간을, 0.1 초 이상, 바람직하게는 0.2 초 이상, 보다 바람직하게는 0.3 초 이상으로 한다. 한편, 상기 유지 시간이 20.0 초를 초과하는 경우에도, 에틸렌글리콜의 접촉각이 50° 보다 커진다. 이것은 에칭이 과도하게 진행되어, 에틸렌글리콜에 대한 친화성의 발현에 적합한 표면 상태에서 벗어나기 때문인 것으로 생각된다. 그래서, 상기 유지 시간을, 20.0 초 이하, 바람직하게는 18.0 초 이하, 보다 바람직하게는 15.0 초 이하로 한다.
- [0118] 또, 상기 수용액의 양은, 필터식 적외 흡수법에 의한 수분계로 측정할 수 있다. 구체적으로는 필터식 적외 흡수법에 의한 수분계에 의해 표면에 있어서의 흡광도를 측정하고, 미리 구해 둔 검량선을 사용하여 상기 흡광도로부터 수용액의 양을 구한다. 또, 상기 검량선은, 이하의 수순으로 작성할 수 있다. 먼저, 전자 천칭 상에 상기 피막층을 갖는 강판을 설치한다. 상기 피막층을 갖는 강판 상에 수용액을 피펫으로 적하하여 상기 피막층을 갖는 강판 표면 전체에 액막을 형성한다. 수용액을 적하하기 전의 상기 피막층을 갖는 강판 중량과, 수용액을 적하한 후의 상기 피막층을 갖는 강판 중량으로부터, 상기 피막층을 갖는 강판 상에 존재하는 수용액의 중량을 구한다. 얻어진 수용액의 중량을, 상기 피막층을 갖는 강판의 면적으로 나눔으로써, 단위 면적당 수용액의 양을 구한다. 동시에, 필터식 적외 흡수법에 의한 수분계에 의해 상기 피막층을 갖는 강판 표면에 있어서의 흡광도를 측정한다. 이상의 측정을, 수용액의 양을 변화시키면서 복수 회 실시하고, 수용액의 양과 흡광도의 상관을 표시하는 검량선을 작성한다. 상기 검량선으로서는, 수용액의 양과 흡광도의 상관을 선형 근사한 것을 사용할 수 있다.
- [0119] 상기 피막층의 표면에 존재하는 수용액의 양을 조정하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 임의의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 링거 롤로 액을 짜는 방법이나 와이핑 등의 방법에 의해, 상기 강판 표면의 상기 수용액의 양을 조정하면 된다.
- [0120] 또, 상기 피막 형성 공정에 앞서서, Ni 함유층을 갖는 강판에 대해 임의로 전처리를 실시할 수 있다. 전처리를 실시함으로써, 예를 들어, Ni 함유층의 표면에 존재하는 자연 산화막을 제거할 수 있다. 자연 산화막을 제거함으로써, Ni 산화물의 양을 조정할 수 있고, 또한, 표면을 활성화시킬 수 있다.
- [0121] 상기 전처리의 방법은 특별히 한정되지 않으며, 임의의 방법을 사용할 수 있다. 상기 전처리로서는, 예를 들어 산세를 실시할 수 있다. 상기 산세는, 특별히 한정되지 않으며 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 상기 산세에 사용하는 산세 처리액의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 묽은 황산 등의 황산 수용액인 것이 바람직하다. 여기서, 황산 수용액이란 황산의 수용액을 의미하고, 황산 이외의 성분이 함유되는 경우를 포함한다. 황산 수용액에 함유되는 황산 이온의 농도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 3 g/L 이상인 것이 바람직하고, 5 g/L 이상인 것이 보다 바람직하다. 황산 수용액에 함유되는 황산 이온의 농도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 200 g/L 이하인 것이 바람직하고, 150 g/L 이하인 것이 보다 바람직하다. 황산 수용액의 온도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 10°C 이상인 것이 바람직하고 15°C 이상인 것이 보다 바람직하다. 황산 수용액의 온도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 70°C 이하인 것이 바람직하고 60°C 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0122] 상기 전처리를 실시한 후에는, 표면에 부착된 전처리액을 제거하는 관점에서 수세하는 것이 바람직하다.
- [0123] 또한, 하지 강판의 표면에 Ni 함유층을 형성할 때에는, 하지 강판에 대해 전처리를 실시하는 것이 바람직하다. 상기 전처리로서는, 임의의 처리를 실시할 수 있지만, 탈지, 산세, 및 수세 중 적어도 하나를 실시하는 것이 바람직하다.
- [0124] 탈지를 실시함으로써, 강판에 부착된 압연유나 방청유 등을 제거할 수 있다. 상기 탈지는, 특별히 한정되지 않으며 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 탈지 후에는 강판 표면에 부착된 탈지 처리액을 제거하기 위해서

수세를 실시하는 것이 바람직하다.

- [0125] 또한, 산세를 실시함으로써, 강관의 표면에 존재하는 자연 산화막을 제거하여, 표면을 활성화시킬 수 있다. 상기 산세는, 특별히 한정되지 않으며 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 산세 후에는 강관 표면에 부착된 산세 처리액을 제거하기 위해서 수세하는 것이 바람직하다.
- [0126] [수세 공정]
- [0127] 다음으로, 상기 표면 조정 공정 후의 강관을 적어도 1 회 수세한다. 수세를 실시함으로써, 강관의 표면에 잔류되어 있는 수용액을 제거할 수 있다. 상기 수세는, 특별히 한정되지 않으며 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 예를 들어, 피막 형성을 실시하기 위한 조의 하류에 수세 탱크를 형성하고, 피막 형성 공정 후의 강관을 연속적으로 물에 침지시킬 수 있다. 또한, 피막 형성 공정 후의 강관에 스프레이로 물을 분사함으로써 수세를 실시해도 된다.
- [0128] 수세를 실시하는 횟수는 특별히 한정되지 않으며, 1 회여도 되고, 2 회 이상이어도 된다. 그러나, 수세 탱크의 수가 과잉으로 많아지는 것을 피하기 위해, 수세의 횟수는 5 회 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 수세 처리를 2 회 이상 실시하는 경우, 각 수세는 동일한 방법으로 실시해도 되고, 상이한 방법으로 실시해도 된다.
- [0129] 본 발명에 있어서는, 상기 수세 처리 공정의 적어도 최후의 수세에 있어서, 전기 전도도 100 $\mu\text{S/m}$ 이하의 물을 사용하는 것이 중요하다. 이에 따라, 표면 처리 강관의 표면에 흡착되는 K, Na, Mg 및 Ca 의 양을 저감시키고, 그 결과로서 밀착성을 향상시킬 수 있다. 전기 전도도 100 $\mu\text{S/m}$ 이하의 물은, 임의의 방법으로 제조할 수 있다. 상기 전기 전도도 100 $\mu\text{S/m}$ 이하의 물은, 예를 들어 역삼투막수, 이온 교환수, 증류수여도 된다. 수세에 사용하는 물의 전기 전도도는, 도전율계를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0130] 또, 상기 수세 처리 공정에 있어서 2 회 이상의 수세를 실시하는 경우, 최후의 수세에 전기 전도도 100 $\mu\text{S/m}$ 이하의 물을 사용하면 상기 서술한 효과가 얻어지기 때문에, 최후의 수세 이외의 수세에는, 임의의 물을 사용할 수 있다. 최후의 수세 이외의 수세에도 전기 전도도 100 $\mu\text{S/m}$ 이하의 물을 사용해도 된다. 그러나, 비용을 저감시킨다는 관점에서는, 최후의 수세에만 전기 전도도 100 $\mu\text{S/m}$ 이하의 물을 사용하고, 최후의 수세 이외의 수세에는, 수도물, 공업용수 등, 통상적인 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0131] 표면 처리 강관의 표면에 흡착되는 K, Na, Mg 및 Ca 의 양을 더욱 저감시킨다는 관점에서는, 최후의 수세에 사용하는 물의 전기 전도도는 50 $\mu\text{S/m}$ 이하로 하는 것이 바람직하고, 30 $\mu\text{S/m}$ 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 상기 전기 전도도의 하한은 특별히 한정되지 않으며, 0 $\mu\text{S/m}$ 이어도 된다. 그러나, 비용을 저감시킨다는 관점에서는, 상기 전기 전도도를 1 $\mu\text{S/m}$ 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0132] 수세 처리에 사용하는 물의 온도는, 특별히 한정되지 않으며, 임의의 온도여도 된다. 그러나, 과도하게 온도가 높으면 수세 설비에 과잉의 부담이 가해지기 때문에, 수세에 사용하는 물의 온도는 95 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 하는 것이 바람직하다. 한편, 수세에 사용하는 물 온도의 하한도 특별히 한정되지 않지만, 0 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 것이 바람직하다. 상기 수세에 사용하는 물의 온도는 실온이어도 된다.
- [0133] 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 경우에는, 라인 스피드가 떨어져 생산성이 저하된다는 이유에서, 10 초 이하가 바람직하고, 8 초 이하가 더욱 바람직하다.
- [0134] 상기 수세 처리 공정 후에는, 임의로 건조를 실시해도 된다. 건조의 방식은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 통상적인 드라이어나 전기로 건조 방식을 적용할 수 있다. 건조 처리 시의 온도로서는, 100 $^{\circ}\text{C}$ 이하가 바람직하다. 상기 범위 내이면, 표면 처리 피막의 변질을 억제할 수 있다. 또, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 실온 정도이다.
- [0135] 본 발명의 표면 처리 강관의 용도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 식품 캔, 음료 캔, 페일 캔, 18 리터 캔 등 각종 용기의 제조에 사용되는 용기용 표면 처리 강관으로서 특히 적합하다.
- [0136] 실시예
- [0137] 본 발명의 효과를 확인하기 위해서, 이하에 서술하는 수순으로 표면 처리 강관을 제조하고, 그 특성을 평가하였다. 다만, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.

- [0138] (Ni 함유층의 형성)
- [0139] 먼저, 강관에 전해 탈지, 수세, 묽은 황산에 대한 침지에 의한 산세, 및 수세를 순차적으로 실시하였다. 이어서, 상기 강관에 전기 Ni 도금을 실시하여, 상기 강관의 양면에 Ni 함유층으로서의 Ni 도금층을 구비하는 Ni 도금 강관을 얻었다. 그 때, 통전 시간을 변경함으로써 상기 Ni 함유층의 Ni 부착량을 표 2, 3 에 나타내는 값으로 하였다. 상기 Ni 함유층의 Ni 부착량은, 상기 서술한 형광 X 선에 의한 검량선법으로 측정하였다. 또, 일부의 실시예에 있어서는, Ni 함유층으로서 Ni-Fe 합금층을 형성하였다. 즉, 상기 서술한 방법에 의해 Ni 도금층을 형성한 후, 어닐링함으로써 Ni-Fe 합금층을 형성하였다.
- [0140] 상기 강관으로는, 관 두께가 0.17 mm 인 캔용 강관 (T4 원관) 을 사용하였다.
- [0141] (Ni 함유층을 형성한 강관에 대한 전처리)
- [0142] 그 후, 얻어진 Ni 함유층을 형성한 강관에 대해, 표 2, 3 에 나타내는 바와 같이 묽은 황산에 대한 침지에 의한 산세, 및 수세를 순차적으로 실시하였다. 또, 비교를 위해서 일부의 실시예에 있어서는 전처리를 실시하지 않았다.
- [0143] (피막 형성 공정)
- [0144] 이어서, 상기 Ni 함유층의 형성 및 전처리를 실시한 강관의 표면을 수용액으로 처리함으로써, 상기 Ni 함유층 상에 피막층을 형성하였다. 구체적으로는 상기 수용액으로서 표 1 에 나타내는 조성의 수용액을 사용하고, 그 수용액 중에서 음극 전해 처리를 실시함으로써 피막층을 형성하였다. 상기 수용액의 온도는 35 ℃ 로 하고, pH 는 3 이상 5 이하가 되도록 조정하였다. 전기량 밀도를 조정함으로써 Zr 부착량 및 Ti 부착량을 제어하였다. 또, Zr 함유 화합물로서는 불화지르코늄 (ZrF₄) 을 사용하며, Ti 함유 화합물로서는 불화티탄 (TiF₄) 을 사용하였다. 그리고, 상기 수용액은, 표 1 에 나타내는 조성을 갖도록, Zr 함유 화합물 및 Ti 함유 화합물 이외의 화합물을 추가로 사용하여 각 이온의 농도를 조정 함으로써 제조하였다.
- [0145] (표면 조정 공정)
- [0146] 상기 피막 형성 공정 후, 표 2, 3 에 나타낸 조건에서 표면 조정을 실시하였다. 구체적으로는 피막 형성 공정이 종료된 시점의, 표면에 수용액이 부착된 상태의 강관을 링거 롤로 압착함으로써, 피막층의 표면에 존재하는 수용액의 양을 표 2, 3 에 기재된 양으로 조정하였다. 상기 수용액의 양은, 앞서 서술한 바와 같이 필터 식 적외 흡수법에 의한 수분계로 측정하였다. 그 후, 표 2, 3 에 나타낸 유지 시간 동안에 유지하였다. 즉, 표면 조정 공정에서 사용한 수용액은, 상기 피막 형성 공정에서 사용한 수용액과 동일하다.
- [0147] (수세 공정)
- [0148] 이어서, 상기 표면 조정 공정 후의 강관에 수세 처리를 실시하였다. 상기 수세 처리는, 표 2, 3 에 나타낸 조건에서 1 ~ 5 회 실시하였다. 각 회의 수세의 방법과, 사용한 물의 전기 전도도는 표 2, 3 에 나타낸 바와 같이 하였다. 또, 수세의 방법을 「침지」로 한 회에서는, 강관을 물에 침지시켜 수세를 실시하였다. 한편, 수세의 방법을 「스프레이」로 한 회에서는, 강관에 스프레이로 물을 분사함으로써 수세를 실시하였다. 또한, 전기 전도도는 도전율계를 사용하여 측정하였다.
- [0149] 얻어진 표면 처리 강관의 각각에 대해서, 피막층 중에 있어서의 Zr 산화물의 부착량, Ti 산화물의 부착량, P 부착량, 및 Mn 부착량을 측정하였다. 상기 측정은, 상기 서술한 형광 X 선에 의한 검량선법에 의해 실시하였다. 측정 결과를 표 4, 5 에 나타낸다. 또, 표 4, 5 에 있어서는, Zr 산화물 및 Ti 산화물의 부착량을, 각각 금속 Zr 량 및 금속 Ti 량으로서 기재하였다.
- [0150] 얻어진 표면 처리 강관의 각각에 대해서, 이하의 수순으로 에틸렌글리콜의 접촉각, 흡착 원소의 원자 비율을 측정하였다. 측정 결과는 표 4, 5 에 나타낸다.
- [0151] (에틸렌글리콜의 접촉각)
- [0152] 얻어진 표면 처리 강관의 에틸렌글리콜의 접촉각은, 교와 계면 과학사 제조의 자동 접촉각계 CA-VP 형을 사용하여 측정하였다. 표면 처리 강관의 표면 온도를 20 ℃ ± 1 ℃ 로 하고, 에틸렌글리콜은 20 ± 1 ℃ 의 후지 필름 와코 준야쿠 주식회사의 시약 특급의 에틸렌글리콜을 사용하였다. 2 μl 의 액적량으로 에틸렌글리콜을 표면 처리 강관의 표면에 적하하고, 1 초 후에 $\theta/2$ 법에 의해 접촉각을 측정하고, 5 물방울분의 접촉각의 상가 평균값을 에틸렌글리콜의 접촉각으로 하였다.

- [0153] 또, 열에 의한 접착각의 변화를 확인하기 위해, 표면 처리 강판에 200 °C, 10 분간의 열 처리를 실시한 후의 접착각도 측정하였다. 측정은 상기와 동일하게 하였다. 그 결과, 본 발명의 조건을 충족시키는 표면 처리 강판에서는, 열 처리 전후에 접착각의 값이 실질적으로 동일하였다. 반면에, 본 발명의 조건을 충족시키지 못하는 표면 처리 강판에서는, 열 처리에 의해 접착각의 값이 크게 변화하는 것이 있었다.
- [0154] (흡착 원소의 원자 비율)
- [0155] 표면 처리 강판의 표면에 흡착된 K, Na, Mg 및 Ca 의 전체 원소에 대한 원자 비율의 합계를, XPS 에 의해 측정하였다. 측정에 있어서는, 스퍼터는 실시하지 않았다. 시료 최표면의 K2p, Na1s, Ca2p, Mg1s 의 좁은 스펙트럼의 적분 강도로부터, 상대 감도 계수법에 의해 검출된 전체 원소에 대한 원자 비율을 정량화하고, (K 원자 비율 + Na 원자 비율 + Ca 원자 비율 + Mg 원자 비율) 을 산출하였다. XPS 의 측정에는, 알박파이사 제조의 주사형 X 선 광전자 분광 분석 장치 PHI X-tool 을 사용하고, X 선원은 모노크로 AlK α 선, 전압은 15 kV, 빔 직경은 100 $\mu\text{m}\phi$, 취출각은 45° 로 하였다.
- [0156] 또한, 얻어진 표면 처리 강판에 대해서, 이하의 방법으로 BPA 프리 도료와의 밀착성을 평가하였다. 평가 결과를 표 4, 5 에 나타낸다.
- [0157] (샘플의 제작)
- [0158] BPA 프리 도료와의 밀착성의 평가에 사용하는 샘플로서의 BPA 프리 도장 강판을, 이하의 수순으로 제작하였다.
- [0159] 얻어진 표면 처리 강판의 표면에, 캔 내면용 폴리에스테르계 도료 (BPA 프리 도료) 를 도포하고, 180 °C 에서 10 분간의 베이킹을 실시하여 BPA 프리 도장 강판을 제작하였다. 도장의 부착량은 60 mg/dm² 로 하였다.
- [0160] (BPA 프리 도료와의 밀착성)
- [0161] 동일한 조건에서 제작된 BPA 프리 도장 강판 2 장을, 나일론 접착 필름을 사이에 두고 도장면이 마주보게 되도록 적층시킨 후, 압력 2.94 × 10⁵ Pa, 온도 190 °C, 압착 시간 30 초의 압착 조건 하에서 첩합시켰다. 그 후, 이것을 5 mm 폭의 시험편으로 분할하였다. 분할된 시험편은, 1.5 질량% 시트르산과 1.5 질량% 식염을 함유하는 혼합 수용액으로 이루어지는 55 °C 의 시험액에, 168 시간 침지시켰다. 침지 후, 세정 및 건조를 한 후, 분할된 시험편의 2 장의 강판을 인장 시험기로 박리시키고, 박리시켰을 때의 인장 강도를 측정하였다. 3 개의 시험편의 평균값을 하기의 4 수준으로 평가하였다. 실용상, 결과가 1 ~ 3 이면, BPA 프리 도료와의 밀착성이 우수한 것으로서 평가할 수 있다.
- [0162] 1 : 2.5 kgf 이상
- [0163] 2 : 2.0 kgf 이상 2.5 kgf 미만
- [0164] 3 : 1.5 kgf 이상 2.0 kgf 미만
- [0165] 4 : 1.5 kgf 미만
- [0166] 표 4, 5 에 나타낸 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 조건을 충족시키는 표면 처리 강판은, 모두 6 가 크롬을 사용하지 않고 제조했음에도 불구하고, 우수한 BPA 프리 도료와의 밀착성을 갖고 있었다.

표 1

수용액	조성 (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

[0167]

표 2

No.	Ni 함유층		진차리	성막 형성 공정			표면 조성 공정			계조 조건					비고		
	종류	Ni 농도 [g/m ²]		수용액	수용액의 양 [μl/m ²]	유지 시간 [sec]	1 회계		2 회계		3 회계		4 회계			5 회계	
							방법	전기 전도도 [μS/cm]	방법	전기 전도도 [μS/cm]	방법	전기 전도도 [μS/cm]	방법	전기 전도도 [μS/cm]		방법	전기 전도도 [μS/cm]
1	Ni	15.3	산세	A	7.8	4.3	침지	16	-	-	-	-	-	-	-	불량에	
2	Ni	1.2	없음	B	19.2	2.1	스프레이	23	-	-	-	-	-	-	-	불량에	
3	Ni	5.3	산세	C	11.3	11.5	스프레이	106	침지	16	-	-	-	-	-	불량에	
4	Ni	0.5	없음	D	8.9	0.5	스프레이	63	스프레이	21	-	-	-	-	-	불량에	
5	Ni	0.2	산세	E	5.6	10.1	스프레이	7	침지	16	침지	16	-	-	-	불량에	
6	Ni	0.6	없음	F	15.3	13.9	침지	16	침지	8	스프레이	7	-	-	-	불량에	
7	Ni	0.9	산세	G	14.2	8.2	스프레이	102	침지	38	침지	113	침지	22	-	불량에	
8	Ni	2.5	없음	H	22.5	4.7	침지	16	침지	75	스프레이	215	스프레이	1.3	-	불량에	
9	Ni	3.3	산세	I	19.5	7.2	침지	25	침지	156	침지	143	침지	38	침지	16	불량에
10	Ni	8.2	없음	A	24.3	1.6	침지	135	스프레이	61	스프레이	21	침지	181	스프레이	13	불량에
11	Ni	0.3	산세	B	21.0	2.7	침지	24	침지	189	스프레이	16	침지	-	-	-	불량에
12	Ni	0.7	없음	C	22.6	4.6	침지	71	스프레이	89	스프레이	28	-	-	-	-	불량에
13	Ni	2.1	산세	D	13.9	2.2	침지	101	침지	27	침지	18	-	-	-	-	불량에
14	Ni	1.4	없음	E	4.6	0.4	침지	162	스프레이	16	스프레이	21	-	-	-	-	불량에
15	Ni	1.9	산세	F	9.3	1.3	침지	79	침지	49	스프레이	18	-	-	-	-	불량에
16	Ni	0.8	없음	G	6.8	0.9	침지	35	침지	99	침지	9	-	-	-	-	불량에
17	Ni	0.5	산세	H	15.0	14.4	침지	12	침지	53	스프레이	22	-	-	-	-	불량에
18	Ni	1.0	없음	I	14.5	12.3	침지	25	침지	16	침지	18	-	-	-	-	불량에
19	Ni	1.5	산세	A	13.0	8.0	침지	12	침지	170	스프레이	6	-	-	-	-	불량에
20	Ni	0.8	없음	B	7.8	4.6	스프레이	24	침지	35	침지	8	-	-	-	-	불량에
21	Ni	0.8	산세	D	15.8	12.1	침지	21	침지	26	스프레이	28	-	-	-	-	불량에
22	Ni	0.8	없음	E	8.9	11.9	침지	113	스프레이	204	침지	12	-	-	-	-	불량에
23	Ni	0.8	산세	H	16.5	7.4	침지	39	침지	278	스프레이	27	-	-	-	-	불량에
24	Ni	0.8	없음	I	6.7	1.2	침지	16	침지	31	침지	21	-	-	-	-	불량에
25	Ni	0.8	산세	C	18.3	14.2	침지	19	침지	28	스프레이	7	-	-	-	-	불량에
26	Ni	0.8	없음	D	5.9	0.7	침지	20	침지	89	침지	16	-	-	-	-	불량에
27	Ni	0.8	산세	G	15.2	12.3	침지	36	침지	15	스프레이	13	-	-	-	-	불량에
28	Ni	0.8	없음	H	6.3	0.8	침지	11	침지	103	침지	22	-	-	-	-	불량에
29	Ni	0.8	산세	H	18.3	7.2	침지	42	침지	147	스프레이	8	-	-	-	-	불량에
30	Ni	0.8	없음	I	23.8	14.9	침지	73	침지	16	스프레이	10	-	-	-	-	불량에
31	Ni	0.8	산세	B	13.7	13.8	침지	20	침지	141	스프레이	12	-	-	-	-	불량에
32	Ni	0.8	없음	C	7.5	10.6	침지	72	침지	15	스프레이	17	-	-	-	-	불량에
33	Ni	0.8	산세	D	26.3	8.6	침지	10	침지	165	스프레이	24	-	-	-	-	불량에

[0168]

표 3

No.	Ni 함유층		전처리	성막 형성 공정		표면 조성 공정		수세 처리					비고				
	종류	Ni 부착량 [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]		수용액	수용액의 양 [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	유지 시간 [sec]	1 회 세		2 회 세		3 회 세			4 회 세		5 회 세	
							방법	전기 전도도 [$\mu\text{S}/\text{m}$]	방법	전기 전도도 [$\mu\text{S}/\text{m}^2$]	방법	전기 전도도 [$\mu\text{S}/\text{m}$]		방법	전기 전도도 [$\mu\text{S}/\text{m}^2$]	방법	전기 전도도 [$\mu\text{S}/\text{m}$]
34	Ni	0.8	없음	E	29.1	9.3	침지	20	침지	194	스프레이	10	스프레이	15	스프레이	-	비고에
35	Ni	0.8	산세	F	30.8	4.2	침지	115	침지	162	스프레이	10	스프레이	15	스프레이	-	비고에
36	Ni	0.8	없음	G	2.6	4.1	침지	205	침지	17	스프레이	13	스프레이	13	스프레이	-	비고에
37	Ni	0.8	산세	H	1.3	3.4	침지	106	침지	26	스프레이	19	스프레이	19	스프레이	-	비고에
38	Ni	0.8	없음	I	0.5	2.5	침지	36	침지	31	스프레이	8	스프레이	8	스프레이	-	비고에
39	Ni	0.8	산세	A	3.9	15.8	침지	109	침지	17	스프레이	21	스프레이	21	스프레이	-	비고에
40	Ni	0.8	없음	B	14.2	18.2	침지	162	침지	10	스프레이	16	스프레이	16	스프레이	-	비고에
41	Ni	0.8	산세	C	15.6	21.1	침지	133	침지	19	스프레이	21	스프레이	21	스프레이	-	비고에
42	Ni	0.8	없음	D	11.2	0.2	침지	14	침지	38	스프레이	16	스프레이	16	스프레이	-	비고에
43	Ni	0.8	산세	E	9.8	0.1	침지	18	침지	49	스프레이	17	스프레이	17	스프레이	-	비고에
44	Ni	0.8	없음	F	4.8	0.05	침지	105	침지	53	스프레이	20	스프레이	20	스프레이	-	비고에
45	Ni	0.8	산세	G	16.3	5.3	스프레이	39	-	-	-	-	-	-	-	-	비고에
46	Ni	0.8	없음	H	17.2	6.2	침지	73	-	-	-	-	-	-	-	-	비고에
47	Ni	0.8	산세	I	18.3	13.2	침지	141	-	-	-	-	-	-	-	-	비고에
48	Ni	0.8	없음	A	11.9	7.5	침지	107	침지	35	스프레이	-	-	-	-	-	비고에
49	Ni	0.8	산세	B	10.7	5.9	침지	15	스프레이	83	-	-	-	-	-	-	비고에
50	Ni	0.8	없음	C	3.9	3.5	침지	11	침지	225	-	-	-	-	-	-	비고에
51	Ni	0.8	산세	D	6.5	0.6	침지	17	침지	106	스프레이	42	스프레이	42	스프레이	-	비고에
52	Ni	0.8	없음	E	22.1	2.8	침지	38	침지	32	침지	63	침지	63	침지	-	비고에
53	Ni	0.8	산세	F	15.4	13.5	침지	63	침지	16	스프레이	105	스프레이	105	스프레이	-	비고에
54	Ni	0.8	없음	G	8.9	11.2	침지	58	침지	116	스프레이	20	스프레이	20	스프레이	-	비고에
55	Ni	0.8	산세	H	7.7	10.5	침지	32	침지	13	침지	105	스프레이	59	스프레이	-	비고에
56	Ni	0.8	없음	I	16.9	9.4	침지	88	침지	35	스프레이	56	스프레이	56	스프레이	-	비고에
57	Ni	0.8	산세	A	17.9	7.7	침지	46	침지	81	스프레이	204	침지	105	스프레이	33	비고에
58	Ni	0.8	없음	B	21.4	3.2	침지	51	침지	16	침지	87	침지	88	침지	91	비고에
59	Ni	0.8	산세	C	20.1	2.6	침지	105	침지	51	스프레이	68	스프레이	76	스프레이	253	비고에
60	Ni-Fe	0.8	없음	D	16.3	10.3	침지	45	침지	31	스프레이	22	스프레이	22	스프레이	-	비고에
61	Ni-Fe	0.8	산세	E	11.5	5.8	침지	32	침지	41	스프레이	13	스프레이	13	스프레이	-	비고에
62	Ni-Fe	0.8	없음	F	4.8	1.8	침지	22	침지	17	스프레이	19	스프레이	19	스프레이	-	비고에
63	Ni-Fe	0.8	산세	G	22.8	0.9	침지	65	침지	15	스프레이	9	스프레이	9	스프레이	-	비고에
64	Ni-Fe	0.8	없음	H	8.9	6.7	침지	42	침지	8	스프레이	12	스프레이	12	스프레이	-	비고에
65	Ni-Fe	0.8	산세	I	7.6	3.4	침지	23	침지	25	스프레이	16	스프레이	16	스프레이	-	비고에

[0169]

표 4

No.	측정 결과										비고	
	피막층					속경 결과						평가
	Zr 산화물 및 Ti 산화물					에틸렌글리콜 점속각 [^o]	출착 원소의 원자 비율 [%]	BPA 폴리 도포와의 밀착성				
	Zr 부착량 [mg/m ²]	Ti 부착량 [mg/m ²]	합계 [mg/m ²]	P 부착량 [mg/m ²]	Mn 부착량 [mg/m ²]							
1	9.3	0.0	9.3	0.0	0.0	22.3	0.0		0.0	1	발명예	
2	4.5	0.0	4.5	0.0	0.0	43.2	0.0	0.0	1	발명예		
3	12.3	0.0	12.3	11.6	0.0	33.6	0.0	0.0	1	발명예		
4	8.3	0.0	8.3	10.9	0.0	16.2	0.0	0.0	1	발명예		
5	15.2	6.8	22.0	7.3	0.0	27.5	0.0	0.0	1	발명예		
6	0.0	15.6	15.6	0.0	0.0	29.1	0.5	0.0	1	발명예		
7	0.0	5.6	5.6	16.5	0.0	39.8	0.0	0.0	1	발명예		
8	0.0	11.3	11.3	48.3	0.0	21.3	0.0	0.0	1	발명예		
9	8.4	2.5	10.9	5.3	15.1	10.6	0.1	0.0	1	발명예		
10	1.3	0.0	1.3	0.0	0.0	15.3	0.0	0.0	1	발명예		
11	8.2	0.0	8.2	0.0	0.0	29.3	0.0	0.0	1	발명예		
12	29.3	0.0	29.3	12.5	0.0	36.3	0.0	0.0	1	발명예		
13	38.6	0.0	38.6	2.1	0.0	8.5	0.1	0.0	1	발명예		
14	16.2	8.3	24.5	9.9	0.0	12.6	0.0	0.0	1	발명예		
15	0.0	22.5	22.5	0.0	0.0	32.8	0.0	0.0	1	발명예		
16	0.0	33.5	33.5	25.6	0.0	14.3	0.8	0.0	1	발명예		
17	0.0	39.4	39.4	14.2	0.0	12.1	0.0	0.0	1	발명예		
18	7.2	0.5	7.7	10.6	8.1	8.6	0.0	0.0	1	발명예		
19	12.6	0.0	12.6	18.4	0.0	18.4	0.6	0.0	1	발명예		
20	21.3	0.0	21.3	0.0	0.0	15.3	0.0	0.0	1	발명예		
21	3.6	0.0	3.6	15.6	0.0	15.4	0.0	0.0	1	발명예		
22	5.6	2.8	8.4	17.3	0.0	22.1	0.0	0.0	1	발명예		
23	0.0	12.9	12.9	0.3	0.0	17.5	0.0	0.0	1	발명예		
24	11.3	22.1	33.4	3.5	22.3	16.8	0.3	0.0	1	발명예		
25	11.3	0.0	11.3	4.2	0.0	26.3	0.4	0.0	1	발명예		
26	13.5	0.0	13.5	2.8	0.0	27.5	0.0	0.0	1	발명예		
27	10.1	0.0	10.1	4.2	0.0	16.2	0.0	0.0	1	발명예		
28	15.3	0.0	15.3	2.8	0.0	26.3	0.0	0.0	1	발명예		
29	0.0	48.3	48.3	10.6	0.0	27.1	0.1	0.0	2	발명예		
30	29.8	26.5	56.3	1.8	6.3	24.3	0.0	0.0	3	발명예		
31	0.3	0.0	0.3	0.0	0.0	13.4	0.0	0.0	2	발명예		
32	0.2	0.0	0.2	31.1	0.0	16.2	0.1	0.0	3	발명예		
33	6.5	0.0	6.5	8.2	0.0	47.1	0.0	0.0	2	발명예		

[0170]

표 5

No.	속성 결과							비고
	피막층				에틸렌과리플 점속각 [°]	출착 원수의 원자 비율 [%]	평가	
	Zr 산화물 및 Ti 산화물							
	Zr 부착량 [mg/m ²]	Ti 부착량 [mg/m ²]	합계 [mg/m ²]	P 부착량 [mg/m ²]				
34	0.8	36.9	37.7	25.0	49.3	0.0	3	비교예
35	0.0	14.1	14.1	0.0	51.6	0.0	4	비교예
36	0.0	10.8	10.8	41.3	45.3	0.2	2	비교예
37	0.0	3.9	3.9	12.5	48.2	0.0	3	비교예
38	25.3	10.8	35.9	11.3	49.3	0.2	4	비교예
39	7.2	0.0	7.2	0.0	45.6	0.0	2	비교예
40	14.0	0.0	14.0	0.0	48.5	0.0	3	비교예
41	11.9	0.0	11.9	3.8	71.3	0.0	4	비교예
42	13.5	0.0	13.5	2.5	47.0	0.0	2	비교예
43	7.2	3.1	10.3	6.9	48.3	0.0	3	비교예
44	0.0	4.5	4.5	0.0	59.3	0.0	4	비교예
45	0.0	26.3	26.3	3.4	43.2	1.3	2	비교예
46	0.0	17.2	17.2	1.8	13.6	3.5	3	비교예
47	20.3	2.5	22.8	2.5	32.4	5.4	4	비교예
48	15.7	0.0	15.7	0.0	16.3	2.2	2	비교예
49	13.1	0.0	13.1	0.0	25.7	4.3	3	비교예
50	9.3	0.0	9.3	12.1	16.6	6.7	4	비교예
51	10.1	0.0	10.1	1.3	34.9	1.5	2	비교예
52	5.2	34.5	39.7	8.5	13.9	3.1	3	비교예
53	0.0	38.8	38.8	0.0	21.7	7.1	4	비교예
54	0.0	25.1	25.1	4.5	25.4	2.2	2	비교예
55	0.0	13.3	13.3	8.2	21.3	4.1	3	비교예
56	1.2	5.3	6.5	7.3	17.4	5.2	4	비교예
57	11.3	0.0	11.3	0.0	38.6	1.9	2	비교예
58	8.6	0.0	8.6	0.0	13.2	4.2	3	비교예
59	9.2	0.0	9.2	12.1	11.9	6.0	4	비교예
60	7.9	0.0	7.9	3.7	22.5	0.1	1	비교예
61	3.3	9.8	13.1	2.6	13.6	0.0	1	비교예
62	0.0	12.5	12.5	0.0	34.3	0.0	1	비교예
63	0.0	6.3	6.3	8.6	25.1	0.2	1	비교예
64	0.0	7.9	7.9	4.2	19.6	0.0	1	비교예
65	11.0	2.5	13.5	12.3	28.9	0.0	1	비교예

[0171]