



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0005332
(43) 공개일자 2025년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/12 (2006.01) B21B 37/16 (2006.01)
C25D 5/36 (2006.01) C25D 5/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 3/12 (2020.08)
B21B 37/165 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7038460
(22) 출원일자(국제) 2023년04월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/016948
(87) 국제공개번호 WO 2023/210822
국제공개일자 2023년11월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-075592 2022년04월29일 일본(JP)

(71) 출원인
도요 고탄 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 시나가와구 히가시고탄다 2초메 1
8반 1고
(72) 발명자
이리에 츠요시
일본국 야마구치켄 쿠다마즈시 히가시토요이
1302-1 도요 고탄 가부시키키가이샤 쿠다마즈 지교
쇼 나이
요시오카 코
일본국 야마구치켄 쿠다마즈시 히가시토요이
1302-1 도요 고탄 가부시키키가이샤 쿠다마즈 지교
쇼 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 6 항

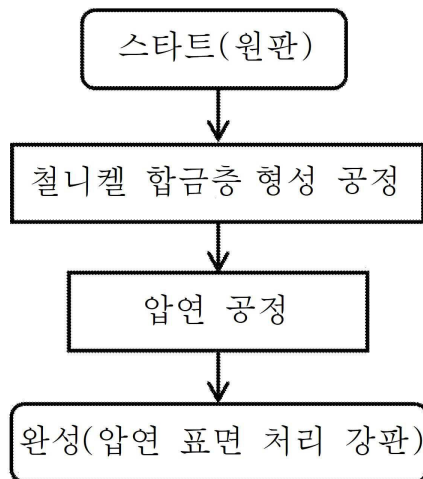
(54) 발명의 명칭 압연 표면 처리 강판의 제조 방법 및 압연 표면 처리 강판

(57) 요약

[과제] 압연 표면 처리 강판의 표면의 경도를 유지하면서, 신장이 부여된 상태에 있어서도 균열의 발생을 억제하는 것, 및 스퀴즈 롤이나 통관 롤 사이를 통과시킬 때의 통관성을 향상시키는 것.

[해결 수단] 기체가 되는 강판 상에 철니켈 합금층을 형성하는 철니켈 합금층 형성 공정, 상기 철니켈 합금층 형성 공정 후에, 상기 철니켈 합금층을 갖는 강판을 압하율 5~25%로 압연하는 압연 공정을 갖는 압연 표면 처리 강판의 제조 방법.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25D 5/36 (2013.01)

C25D 5/50 (2013.01)

(72) 발명자

타케우치 타카키

일본국 야마구치켄 쿠다마츠시 히가시토요이
1302-1 도요 고탄 가부시킴가이샤 쿠다마츠 지교쇼
나이

토야마 준야

일본국 야마구치켄 쿠다마츠시 히가시토요이
1302-1 도요 고탄 가부시킴가이샤 쿠다마츠 지교쇼
나이

우에노 미사토

일본국 야마구치켄 쿠다마츠시 히가시토요이
1302-1 도요 고탄 가부시킴가이샤 쿠다마츠 지교쇼
나이

명세서

청구범위

청구항 1

기재가 되는 강판 상에 철니켈 합금층을 형성하는 철니켈 합금층 형성 공정,
상기 철니켈 합금층 형성 공정 후에, 상기 철니켈 합금층을 갖는 강판을 압하율 5~25%로 압연하는 압연 공정을 갖는 압연 표면 처리 강판의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 철니켈 합금층 형성 공정이,
상기 기재가 되는 강판 상에 니켈 도금층을 형성하는 니켈 도금 공정,
상기 니켈 도금 공정에서 얻어진 니켈 도금층에 열처리를 실시해서 확산에 의한 상기 철니켈 합금층을 형성하는 열처리 공정을 포함하는 압연 표면 처리 강판의 제조 방법.

청구항 3

강으로 이루어지는 기재와, 상기 기재 상에 형성되는 철니켈 합금층을 갖고,
상기 철니켈 합금층에는 Fe_1Ni_1 이 포함됨과 아울러, Fe_1Ni_1 의 (200)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수가 0.7 이상, 또한 Fe_1Ni_1 의 (220)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수가 0.7 이상 2.5 미만인 것을 특징으로 하는 압연 표면 처리 강판.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
압연 표면 처리 강판의 표면에 있어서의 EBSD 측정에 의해 얻어지는 니켈의 평균 결정 입경이 $0.4\mu m \sim 1.1\mu m$ 인 압연 표면 처리 강판.

청구항 5

제 3 항에 있어서,
상기 Fe_1Ni_1 의 (200)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수와 상기 Fe_1Ni_1 의 (220)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수의 차(절대값)가 1.0 이하인 압연 표면 처리 강판.

청구항 6

제 3 항에 있어서,
상기 Fe_1Ni_1 의 (111)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수가 0.3~2.0인 압연 표면 처리 강판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 압연 표면 처리 강판의 제조 방법 및 압연 표면 처리 강판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 전지를 구성하는 부재나, 전자 관련 기기를 구성하는 부재의 소재로서, 니켈 도금 강박이 알려져 있다. 이러한 니켈 도금 강박에 있어서는, 적은 니켈량으로 내부식성을 향상시킨다는 등의 이유로, 니켈과 철을 포함

하는 확산 합금층을 강판 상에 형성하고, 또한 확산 합금층의 집합 조직을 제어한다는 등의 목적으로 니켈 도금 강판에 높은 압하율로 냉간 압연을 실시해서 니켈 도금 강박을 얻는 방법 등이 채용되어 있다.

[0003] 특허문헌 1은, 니켈 도금을 갖는 강판에 소둔을 실시해서 도금 층의 Ni와 강판의 Fe를 상호 확산시키고, 이어서 누적 압하율 70% 이상의 조건으로 냉간 압연을 행함으로써 두께를 100 μ m 이하로 함과 아울러 표층에 특정 집합 조직을 형성시킨 강박의 제조 방법을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제공개 2013/157600호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 상기 제조 방법에 한정하지 않고, 종래의 제조 방법에 의해 얻어지는 강박에는 이하와 같은 문제가 있었다. 즉, 이차전지의 집전체에 대한 충방전 등의 반복 신장이 부여되는 상황하에 있어서, 도금층 부분이 신장에 의해 균열되고, 기체가 되는 철이 노출되어, 부식성이 높은, 예를 들면 알칼리성의 전해액으로 용출되는 것이 염려되고 있었다. 게다가, 이차전지나 전자 관련 기기를 조립하는 경우, 제조 라인에 있어서 박을 통관 롤 사이로 복수회 통과시키지만, 그때에 박 표면의 흠집이 억제 가능한 강박이 회구되고 있었다.

[0006] 본 발명은 이러한 과제를 해결하는 것을 감안하여 이루어진 것으로, 표면의 경도를 유지하면서, 신장이 부여된 상태에 있어서도 균열의 발생이 억제되는 것, 및 스리프 롤이나 통관 롤 사이를 통과시킬 때의 통관성을 향상시킨 압연 표면 처리 강판의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 실시형태에 있어서의 압연 표면 처리 강판의 제조 방법은 (1) 기체가 되는 강판 상에 철니켈 합금층을 형성하는 철니켈 합금층 형성 공정, 상기 철니켈 합금층 형성 공정 후에, 상기 철니켈 합금층을 갖는 강판을 압하율 5~25%로 압연하는 압연 공정을 갖는다.

[0008] 상기 (1)에 있어서, (2) 상기 철니켈 합금층 형성 공정이, 상기 기체가 되는 강판 상에 니켈 도금층을 형성하는 니켈 도금 공정, 상기 니켈 도금 공정에서 얻어진 니켈 도금층에 열처리를 실시해서 확산에 의한 상기 철니켈 합금층을 형성하는 열처리 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0009] 또한, 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 실시형태에 있어서의 압연 표면 처리 강판은 (3) 강으로 이루어지는 기재와, 상기 기재 상에 형성되는 철니켈 합금층을 갖고, 상기 철니켈 합금층에는 Fe₁Ni₁이 포함됨과 아울러, Fe₁Ni₁의 (200)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수가 0.7 이상, 또한 상기 Fe₁Ni₁의 (220)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수가 0.7 이상 2.5 미만인 것을 특징으로 한다.

[0010] 상기 (3)에 있어서, (4) 상기 철니켈 합금층의 표면에 있어서의 EBSD 측정에 의해 얻어지는 니켈의 평균 결정 입경이 0.4 μ m~1.1 μ m인 것이 바람직하다.

[0011] 상기 (3)에 있어서, (5) 상기 Fe₁Ni₁의 (200)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수와 상기 Fe₁Ni₁의 (220)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수의 차(절대값)가 1.0 이하인 것이 바람직하다.

[0012] 상기 (3)에 있어서, (6) 상기 Fe₁Ni₁의 (111)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수가 0.3~2.0인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 의하면, 경도를 유지하면서도 신장이 부여된 상태에 있어서도 균열의 발생이 억제되고, 또한 통관성을 향상시킨 압연 표면 처리 강판의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판의 제조 방법을 나타내는 플로우 차트이다.
- 도 2a는 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판의 수소 투과 전류 밀도의 측정 방법을 나타내는 모식도이다.
- 도 2b는 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판의 수소 투과 전류 밀도의 측정 방법을 나타내는 모식도이다.
- 도 2c는 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판의 수소 투과 전류 밀도의 측정 방법을 나타내는 모식도이다.
- 도 3은 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판의 단면을 나타내는 모식도이다.
- 도 4는 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판에 포함되는 철니켈 합금층의 두께를 구하는 방법을 나타내는 모식도이다.
- 도 5는 본 실시형태의 변형예에 있어서의 압연 표면 처리 강판의 단면을 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] <<압연 표면 처리 강판의 제조 방법>>
- [0016] 이하, 본 발명의 압연 표면 처리 강판의 제조 방법을 실시하기 위한 실시형태에 대하여 설명한다. 또한 본 실시형태의 제조 방법에 의해 제조된 압연 표면 처리 강판은 이차전지 등의 정극 또는 부극의 집전체나, 전자 관련 기기 등에 적용된다.
- [0017] 도 1에 나타내어지는 바와 같이, 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판의 제조 방법은, 기체가 되는 강판(원판) 상에 철니켈 합금층을 형성하는 철니켈 합금층 형성 공정과, 상기 철니켈 합금층 형성 공정 후에, 상기 철니켈 합금층을 갖는 강판을 압하율 5~25%로 압연하는 압연 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0018] <사전 공정>
- [0019] 먼저 원판을 준비한다. 여기서 말하는 원판이란, 후술하는 철니켈 합금층 형성 공정에 의해 철니켈 합금층을 형성하는 기체가 되는 강판의 부분이다. 원판은 저탄소강 또는 극저탄소강인 것이 바람직하다.
- [0020] 사전 공정의 구체예로서, 2.0mm~3.0mm 정도의 저탄소강 열연강판(핫 코일)에 대하여, 공지의 산세 방법에 의해 탈스케일을 행한다. 이어서 공지의 냉간 압연방법에 의해 압하율 60% 이상으로 압연을 행하여, 0.16mm~1.2mm 정도의 냉간 강판을 얻은 후에, 공지의 연속 소둔을 실시해서 가공 경화를 제거해 연질화를 행한다. 또한, 중간 압연에 의해 원하는 두께의 원판을 얻는 것이 가능해진다. 또한, 원판을 얻기 위한 사전 공정은 상기에 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 원판의 두께는 0.03mm~0.8mm의 범위에서 특별히 한정되지 않는다. 후술하는 압연 공정 후에 「박」이라고 칭해지는 정도의 두께의 것을 얻는 경우에는 30 μ m~190 μ m인 것이 바람직하다.
- [0022] 상기와 같이 얻어진 원판을 이용하여, 도 1에 나타내어지는 바와 같이, 원판 상에 철니켈 합금층을 형성하고(철니켈 합금층 형성 공정), 이어서 철니켈 합금층을 갖는 강판을 압하율 5~25%로 압연하는(압연 공정) 것에 의해, 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판을 제조하는 것이 가능하다.
- [0023] <철니켈 합금층 형성 공정>
- [0024] 본 실시형태의 철니켈 합금층 형성 공정으로서, 기체가 되는 강판 상에 니켈 도금층을 형성하고(니켈 도금 공정), 그 후에 상기 니켈 도금 공정에서 얻어진 니켈 도금층에 열처리를 실시해서 확산에 의한 철니켈 합금층을 형성하는(열처리 공정) 방법을 들 수 있다.
- [0025] [니켈 도금욕(와트욕) 및 도금 조건의 일례]
- [0026] · 욕 조성:
- [0027] 황산니켈 옥수화물: 200~300g/L
- [0028] 염화니켈 옥수화물: 20~60g/L
- [0029] 붕산: 10~50g/L
- [0030] 욕온: 40~70℃

- [0031] pH: 3.0~5.0
- [0032] 교반: 공기 교반 또는 분류 교반
- [0033] 전류 밀도: 5~30A/dm²
- [0034] 또한, 욕 조성에 대해서는, 상기 와트욕 외에, 공지의 숄팜산니켈욕이나 시트르산욕을 사용해도 좋다. 또한 공지의 광택제 등의 첨가물을 도금욕에 첨가하여, 광택 니켈 도금 또는 반광택 니켈 도금으로 해도 좋지만, 니켈 피막의 경질화를 피하기 위해서 황을 함유하는 광택제를 포함하지 않는 무광택 니켈 도금 또는 반광택 니켈 도금이 바람직하다.
- [0035] 본 실시형태의 제조 방법에 있어서, 강판 상에 형성시키는 니켈 도금층 또는 철니켈 합금 도금층에 있어서의 니켈의 부착량은 비용적 관점이나, 얻어지는 압연 표면 처리 강판의 내전해액성의 관점 등에서는 편면당 0.89g/m²~28.1g/m²인 것이 바람직하고, 0.93g/m²~26.7g/m²인 것이 보다 바람직하다.
- [0036] [열처리 공정]
- [0037] 본 실시형태에 있어서의 열처리 공정에 대해서, 원판에 형성한 니켈층에 대하여 열을 가함으로써, 원판의 철과 니켈층의 니켈을 상호 확산시키고, 열확산에 의한 철니켈 합금층을 형성시키기 위해서 행하여지는 공정이다. 본 실시형태의 열처리 공정은 연속 소둔(상자형 소둔)이어도 좋고 배치 소둔(상자형 소둔)이어도 좋다.
- [0038] 연속 소둔 처리의 경우의 온도와 시간의 예는 650℃~950℃에서 균열(均熱) 시간 15초~150초의 범위 내에서 행하는 것이 바람직하다. 이것보다 저온 또는 단시간인 경우, 충분한 철니켈 합금층(30)을 얻을 수 없을 가능성이 있어 바람직하지 않다. 한편, 상기 열처리 범위보다 고온 또는 장시간인 경우, 기체가 되는 강박 등의 기계적 성질의 변화가 크고, 현저하게 강도가 저하해 버리는 점, 혹은 비용적인 관점에서 바람직하지 않다.
- [0039] 배치 소둔(상자형 소둔) 처리의 경우의 온도와 시간의 예는, 450℃~690℃에서 균열 시간이 1.5시간~20시간, 승온, 균열(均熱) 및 냉각 시간을 합한 합계 시간이 4시간~80시간의 범위 내에서 행하는 것이 바람직하다. 이것보다 저온 또는 단시간인 경우, 충분한 철니켈 합금층(30)을 얻을 수 없을 가능성이 있어 바람직하지 않다. 한편, 상기 열처리 범위보다 고온 또는 장시간인 경우, 기체가 되는 강박 등의 기계적 성질의 변화가 크고, 현저하게 강도가 저하해버릴 가능성이 있는 점, 혹은 비용적인 관점에서 바람직하지 않다.
- [0040] <압연 공정>
- [0041] 다음으로, 본 실시형태에 있어서의 압연 공정에 대하여 설명한다. 본 실시형태에 있어서의 압연 공정은 상기 철니켈 합금층 형성 공정을 거친 후, 철니켈 합금층이 형성된 강판을 냉간 압연하는 공정이다. 이 압연 공정은 소망의 압연 표면 처리 강판의 두께를 얻는 것, 및 철니켈 합금층에 포함되는 금속 결정을 바람직한 상태로 제어하는 것, 얻어지는 압연 표면 처리 강판의 내균열성이나 통관성을 향상시키는 것 등을 목적으로 한다.
- [0042] 본 실시형태의 압연 공정에 있어서의 압하율로서는, 5~25%인 것을 특징으로 한다. 압하율을 5% 이상으로 함으로써, 철니켈 합금층에 포함되는 철니켈 합금(Fe₁Ni₁)의 결정립에 대하여, (200)면 및 (220)면의 양방의 배향을 적당히 혼재하는 상태로 할 수 있다고 생각된다. 구체적으로는 본 실시형태의 압연 공정에 의해, X선 회절(XRD)에 있어서의 배향 지수를, Fe₁Ni₁의 (200)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수(이하, (200)면의 배향 지수라고도 기재한다)가 0.7 이상, 또한 Fe₁Ni₁의 (220)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수(이하, (220)면의 배향 지수라고도 기재한다)가 0.7 이상 2.5 미만으로 하는 것이 바람직하다. 또한 Fe₁Ni₁의 (200)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수와 Fe₁Ni₁의 (220)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수의 차(절대값)가 1.0 이하로 하는 것이 바람직하다. 본 실시 공정의 압연 공정은, 상기와 같이 철니켈 합금의 결정 상태를 제어함으로써, 얻어진 압연 표면 처리 강판의 표면의 적절한 경도를 유지한 채로, 내균열성을 향상시키는 것이 가능하다고 생각된다.
- [0043] 한편, 얻어지는 압연 표면 처리 강판에 대하여 신장을 부여했을 때의 내균열성의 관점에서, 압연 공정의 압하율의 상한을 25%로 하는 것이 바람직하다.
- [0044] 또한 본 실시형태에 있어서의 Fe₁Ni₁의 (200)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수, 및 Fe₁Ni₁의 (220)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수에 대해서는 후술한다.
- [0045] 또한, 본 실시형태의 압연 공정에 의해, 전자선후방산란회절법(EBSD) 측정 데이터에 의한 니켈의 평균 결정 입경을 0.4μm~1.1μm로 하는 것이 바람직하다. 또한 전자선후방산란회절법(EBSD)에 의한 평균 결정 입경은 공지의

측정 기기 및 측정 프로그램에 의해 얻을 수 있다. 구체적으로는, 하기 조건으로 키쿠치 패턴이라고 불리는 회절 패턴의 정보를 얻고 해석함으로써 평균 결정 입경을 얻을 수 있다. 측정 시, 니켈의 회절 패턴을 지정하지만, 니켈에 가까운 면심 입방의 결정 구조를 갖는 철니켈 합금으로부터도 동일한 회절 패턴에서 정보가 얻어지기 때문에, 본 발명에 있어서의 EBSD 측정 데이터에 의한 니켈의 평균 결정 입경이란, 니켈의 결정, 철니켈 합금의 결정, 또는 니켈의 결정 및 철니켈 합금의 결정의 평균 결정 입경이 된다.

[0046] <EBSD 측정 조건, 해석 조건>

[0047] · SEM: 히타치 하이테크놀러지스제 SU8020

[0048] · 측정 프로그램: OIM Data Collection

[0049] · 데이터 해석 프로그램: OIM Analysis(Ver.6.2.0)

[0050] · 측정 범위 100 μ m×120 μ m

[0051] · Grain Tolerance Angle: 5°

[0052] · 스텝폭: 0.20 μ m

[0053] · Average Number(Diameter)

[0054] 본 실시 공정의 압연 공정은, 철니켈 합금층 형성 후에 5~25%의 압하율로의 압연으로 함으로써, 니켈 합금의 결정 배향을 (200)면 및 (220)면의 양방의 배향을 적당히 존재시킴과 아울러 가공 변형을 가하여, 상기와 같이 EBSD 측정 데이터에 의한 니켈의 평균 결정 입경을 0.4 μ m~1.1 μ m의 범위로 제어할 수 있다고 생각된다. 평균 결정 입경을 이 범위로 함으로써, 얻어지는 압연 표면 처리 강판 표면의 마찰계수의 증가를 억제하는 것이 가능하다고 생각된다. 또한, 얻어지는 압연 표면 처리 강판의 최표면 및 기재와 최표면의 중간층의 경도를 적절한 범위로 하는 것이 가능하다고 생각된다.

[0055] 본 실시형태의 압연 공정에 있어서 작용하는 압연 롤은 1조여도 좋고, 복수조여도 좋다. 통상 압연기는 판을 얇게 하는 데에 직접적으로 작용하는 상하의 롤, 즉 압연 롤과, 통판을 위한 롤이 복수 조합되어 구성되어 있다. 압연 시에는 압연에 작용하는 압연 롤이 1조인 경우도, 복수의 압연 롤이 작용하는 경우도 있다. 본 실시형태에 있어서, 압연 공정에 있어서 작용하는 압연 롤은 1조 또는 복수조 중 어느 것이어도 좋고, 또한 예를 들면 압연 롤 3조를 2회 통판해서 합계 6조의 압연 롤로 압연하거나 해도 좋다. 일반적으로 압연 롤을 통과시키는 회수가 증가하면, 압연 시에 가공 경화에 의한 불량이 생기기 쉬워진다. 그 때문에, 압연에 작용하는 압연 롤 6조 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3조 이하이며, 2조 또는 1조여도 좋다. 또한, 여기서 압연 롤 1조란, 직접 판에 접촉하고, 또한 그 롤의 전후에서 두께가 변화하는 상하의 롤을 대상으로 센다.

[0056] 또한 상기 서술한 압하율이란, 압연 공정 전후에 있어서의 판의 두께로부터 얻어지는 압하율을 가리킨다. 즉, 압연 롤 3조를 2회 통판할 때는, 1회째의 통판 전의 두께와, 2회째의 통판 후의 두께로부터 구해지는 압하율을 가리킨다.

[0057] 압연 공정에 있어서, 압연 표면 처리 강판의 내균열성, 통판성을 향상시키는 관점에서 10~20%의 압하율로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 1조째의 압연 롤에 의한 압하율은 특별히 제한되지 않는다.

[0058] 압연 공정 후에, 압연 표면 처리 강판을 얻을 수 있다. 얻어진 압연 표면 처리 강판의 니켈 부착량은 편면당 0.89g/m²~26.7g/m²인 것이 바람직하다.

[0059] <<압연 표면 처리 강판>>

[0060] 이하, 본 실시형태에 있어서의 압연 표면 처리 강판에 대하여 설명한다. 또한 본 실시형태에 있어서의 압연 표면 처리 강판은 상기 서술한 제조 방법에 의해 제조된다.

[0061] 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판(1)은 강으로 이루어지는 기재(20), 및 상기 기재(20) 상에 형성된 철니켈 합금층(30)을 포함한다.

[0062] <기재(20)>

[0063] 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판(1)을 구성하는 기재(20)로서는, Cr 및 다른 첨가 금속 원소가 1.0중량% 미만인 철을 기초로 하는 강판이 바람직하다. 구체적으로는, 저탄소 알루미늄킬드강으로 대표되는 저탄소강(탄소량 0.01~0.15중량%), 탄소량이 0.01중량% 미만인 극저탄소강, 또는 극저탄소강에 Ti나 Nb 등을 첨가해서 이루

어지는 비시효성 극저탄소강이 바람직하게 사용된다.

[0064] 본 실시형태의 압연 표면 처리 강관(1)을 구성하는 기재(20)의 두께로서는, 0.03mm~0.8mm의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.03mm~0.15mm이다. 기재(20)의 두께는 광학현미경이나 주사전자현미경(SEM)의 단면 관찰에 의한 두께 측정이 바람직하게 사용된다.

[0065] <철니켈 합금층(30)>

[0066] 본 실시형태의 압연 표면 처리 강관(1)에 포함되는 철니켈 합금층(30)은 철(Fe)과 니켈(Ni)이 포함되는 합금층이며, 철과 니켈로 이루어지는 합금(「철-니켈 합금」, 「Fe-Ni 합금」이라고도 칭한다)이 포함되는 금속층이다. 또한 이 철과 니켈로 이루어지는 합금 상태로서는, 고용체, 공석·공정, 화합물(금속 간 화합물) 중 어느 것이어도 좋고, 그것들이 공존하고 있어도 좋다.

[0067] 본 실시형태의 압연 표면 처리 강관(1)에 포함되는 철니켈 합금층(30)은 본 발명의 과제를 해결할 수 있는 한, 다른 금속 원소나 불가피 불순물을 포함하고 있어도 좋다. 예를 들면, 철니켈 합금층(30) 중에는 코발트(Co), 몰리브덴(Mo) 등의 금속 원소나 붕소(B) 등의 첨가 원소가 포함되어 있어도 좋다. 또한, 철니켈 합금층(30) 중의 철(Fe)과 니켈(Ni) 이외의 금속 원소의 비율은 10중량% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5중량% 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1중량% 이하가 바람직하다. 철니켈 합금층(30)은 실질적으로 철과 니켈만으로 구성되는 2원 합금이어도 되기 때문에, 불가피 불순물을 제외한 다른 금속 원소의 함유 비율의 하한은 0%이다.

[0068] 함유되는 다른 금속 원소의 종류 및 양은 형광 X선(XRF) 측정 장치나 GDS(글로 방전 발광 표면 분석법) 등의 공지의 수단에 의해 측정하는 것이 가능하다.

[0069] 본 실시형태에 있어서의 압연 표면 처리 강관(1)에 있어서, 상기 서술한 철니켈 합금층(30)에는 Fe₃Ni₁이 포함됨과 아울러, Fe₃Ni₁의 (200)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수가 0.7 이상, 또한 Fe₃Ni₁의 (220)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수가 0.7 이상 2.5 미만인 것을 특징으로 한다. 또한 Fe₃Ni₁의 (200)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수와 Fe₃Ni₁의 (220)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수의 차(절대값)가 1.0 이하인 것이 바람직하다. 또한 상기 배향 지수는 철니켈 합금층(30)에 대한 압연의 부여에 의해 실현하는 것이 가능하다. 상기 배향 지수에 의해, 압연 표면 처리 강관(1)의 표면의 적절한 경도를 유지한 채, 내균열성, 및 통관성을 향상시키는 것이 가능하다고 생각된다. 또한, (200)면과 (220)면이 적당하게 혼재하는 랜덤 배향으로 함으로써, 결정 간의 수소의 통로(경로)를 길게 할 수 있고, 수소 배리어성도 우수하다고 생각된다. 적절한 경도의 유지, 내균열성, 및 통관성 향상의 관점에서, (220)면의 배향 지수는 0.7 이상 2.0 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.7 이상 1.9 미만이다. 적절한 경도의 유지, 내균열성, 및 통관성 향상의 관점에서 (200)면의 상한값은 2.0 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.7 이하이다. 또한, 보다 안정적인 통관성을 얻을 수 있다는 관점에서 (200)면의 배향 지수와 (220)면의 배향 지수의 차(절대값)가 0.8 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.7 이하인 것이 더욱 바람직하다. (200)면의 배향 지수와 (220)면의 배향 지수는 동일한 값이어도 상관없기 때문에, 이들의 차의 하한값은 0이다.

[0070] Fe₃Ni₁의 (200)면의 X선 회절의 결정 배향 지수 I_{co}-Fe₃Ni₁(200), 및 Fe₃Ni₁의 (220)면의 X선 회절의 결정 배향 지수 I_{co}-Fe₃Ni₁(220)은 하기 식으로 정의하고 산출했다. 첨자 co는 crystal orientation을 의미하는 것이다.

[0071] $I_{co_Fe_3Ni_1(200)} =$

[0072] $[I_{Fe_3Ni_1(200)} / [I_{Fe_3Ni_1(111)} + I_{Fe_3Ni_1(200)} + I_{Fe_3Ni_1(220)} + I_{Fe_3Ni_1(311)} + I_{Fe_3Ni_1(222)}]]$

[0073] $/ [I_{s_Fe_3Ni_1(200)} / [I_{s_Fe_3Ni_1(111)} + I_{s_Fe_3Ni_1(200)} + I_{s_Fe_3Ni_1(220)} + I_{s_Fe_3Ni_1(311)} + I_{s_Fe_3Ni_1(222)}]]$

[0074] $I_{co_Fe_3Ni_1(220)} =$

[0075] $[I_{Fe_3Ni_1(220)} / [I_{Fe_3Ni_1(111)} + I_{Fe_3Ni_1(200)} + I_{Fe_3Ni_1(220)} + I_{Fe_3Ni_1(311)} + I_{Fe_3Ni_1(222)}]]$

[0076] $/ [I_{s_Fe_3Ni_1(220)} / [I_{s_Fe_3Ni_1(111)} + I_{s_Fe_3Ni_1(200)} + I_{s_Fe_3Ni_1(220)} + I_{s_Fe_3Ni_1(311)} + I_{s_Fe_3Ni_1(222)}]]$

[0077] 여기서, X선 회절에 의해 측정된 Fe₃Ni₁의 각 결정면의 회절 강도는 이하와 같이 표현된다.

- [0078] I-Fe₁Ni₁(111): X선 회절에 의해 측정된 Fe₁Ni₁(111) 결정면의 회절 강도
- [0079] I-Fe₁Ni₁(200): X선 회절에 의해 측정된 Fe₁Ni₁(200) 결정면의 회절 강도
- [0080] I-Fe₁Ni₁(220): X선 회절에 의해 측정된 Fe₁Ni₁(220) 결정면의 회절 강도
- [0081] I-Fe₁Ni₁(311): X선 회절에 의해 측정된 Fe₁Ni₁(311) 결정면의 회절 강도
- [0082] I-Fe₁Ni₁(222): X선 회절에 의해 측정된 Fe₁Ni₁(222) 결정면의 회절 강도
- [0083] 여기서 말하는 회절 강도관, JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, PDF 카드 번호: 01-071-8322)에 기재된 각 회절 각도(2θ) ± 0.11° 의 범위에서 측정된, 회절 강도(cps)의 최대값이다.
- [0084] 구체적으로는, (111)면은 43.83° ± 0.11° , (200)면은 51.05° ± 0.11° , (220)면은 75.10 ± 0.11, (311)면은 91.23 ± 0.11, (222)면은 96.56 ± 0.11의 범위에 있어서의 최대값이다.
- [0085] 또한, 내균열성, 통관성을 더욱 높이는 관점에서, 본 실시형태에 있어서의 압연 표면 처리 강판(1)의 철니켈 합금층(30) 중의 철니켈 합금은 상기와 마찬가지로 산출되는 Fe₁Ni₁(111)면의 배향 지수가 0.3~2.0인 것이 바람직하다. 상세한 것은 불분명하지만 (200)면, (220)면에 추가해, (111)면에도 치우치지 않는 결정 배향임으로써, 보다 특성을 향상시킬 수 있다고 생각된다. 보다 바람직하게는 Fe₁Ni₁(111)면의 배향 지수가 0.3~1.3이다. 또한, Fe₁Ni₁(111)면의 배향 지수가 0.3~1.0 또는 (111)면의 배향 지수가 (200)면 및 (220)면보다 작은 것이 바람직하다.
- [0086] 다음으로, 수소 배리어성의 평가 방법에 대하여 설명한다. 압연 표면 처리 강판 중을 수소가 투과·이동하는 경우, 수소 침입측으로부터 수소 검출측에 도달한 수소 원자는 산화되어서 수소 이온이 된다. 이때의 산화 전류의 값은 수소 검출면에 도달한 수소량에 따라 증감하기 때문에, 검출된 전류값에 의해 압연 표면 처리 강판의 수소 배리어성을 수치화·평가하는 것이 가능해진다.(츠루 토오루, 도쿄 공업 대학, 재료와 환경, 63, 3-9(2014), 전기화학법에 의한 철강의 수소 침입·투과의 계측)
- [0087] 상기 예상의 결과, 발명자들이 측정·평가를 행하고, 본 실시형태에 있어서, 상기 서술한 바와 같은 전압 저하(자기 방전)의 발생을 억제하기 위해서는, 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판은 전기화학적으로 측정되는 산화 전류값으로부터 얻어지는 수소 투과 전류 밀도가 10 μA/cm² 이하인 것이 바람직하다는 결론에 귀결했다. 또한, 본 실시형태에 있어서의 수소 투과 전류 밀도의 측정 조건은, 전해액의 액온: 45℃로 하고, 측정 지름 φ60mm의 측정 면적(28.26cm²)에 대하여 수소 침입측은 전류를 2.25A 인가, 수소 검출측은 전류 인가 없음으로 한다. 여기서 수소 발생측의 전류값을 2.25A로 한 이유는, 압연 표면 처리 강판 중을 투과·이동하기 위해서 필요한 수소량을 충분히 발생시키기 위해서이다.
- [0088] 본 실시형태에 있어서의 수소 투과 전류 밀도의 측정 방법의 구체예로서, 도 2a에 나타내는 바와 같은 구성의 측정 장치를 이용하여 전류값(전류 밀도)을 검출함으로써, 압연 표면 처리 강판의 수소 배리어성을 수치화 및 평가하는 것이 가능하다. 도 2a에 나타내는 측정 장치에 대해서 이하에 설명한다. 이하의 설명에 있어서, 수소 침입측은 수소 발생측이라고도 기재하고, 바이폴라 전극 구조의 수소 흡장 합금을 배치하는 측이다. 또한, 수소 검출측은 수소 침입측의 반대면이며, 바이폴라 전극 구조의 정극측이다.
- [0089] 수소 발생용의 셀(X) 및 투과 수소의 검출용 셀(Y)의 2개의 셀을 준비하고, 이 2개의 측정 셀 사이에 압연 표면 처리 강판의 시험편(샘플)을 설치한다. 각 측정 셀에는 전해액(KOH를 주성분으로서 6mol/L 포함하고, KOH, NaOH, LiOH의 합계 농도가 농도: 7Mol/L인 알카리 수용액)을 충전하고, 대극(CE1 및 CE2)을 침지하고 있다. 대극에는 백금(Pt)을 사용한다. 또한, 전해액의 온도는 45℃로 한다. 또한, 도 2b에 나타내는 바와 같이 압연 표면 처리 강판에 있어서의 측정 지름은 φ60mm(측정 면적 28.26cm²)로 한다.
- [0090] 수소 침입측의 전류 제어는 도 2a에 나타내는 바와 같이 정류기를 사용한다. 정류기로서는 예를 들면, 키쿠스이덴시 코교 가부시킴이샤제의 「컴팩트 직류 안정화 전원 PMX18-5A」를 사용할 수 있다. 또한, 수소 검출측의 전류 측정은 도 2a에 나타내는 바와 같이 전류계를 사용한다. 전류계로서는 예를 들면, 히오키 덴키 가부시킴이샤제의 「디지털 멀티미터 DT4282」를 사용할 수 있다. 또한, 평가하는 압연 표면 처리 강판의 샘플 및 각 장치의 접속은 도 2a에 나타내는 바와 같이 행할 수 있다.
- [0091] 수소 발생측(X)에서는 샘플에 2.25mA를 30분간 인가하여, 샘플 표면에 수소를 발생시키고, 수소를 침입시킨다.

또한, 수소 검출측(Y)에서는 전위는 인가하지 않고, 전류계의 접속만으로 한다. 수소 발생측으로부터 수소 원자가 투과해 온 경우, 투과해 온 수소 원자가 수소 검출측에서 산화되면, 수소 검출측의 전류계에서 측정되는 산화 전류가 변화(증대)한다. 따라서, 이 산화 전류 변화에 의해, 압연 표면 처리 강판의 수소 투과성의 수치화·평가가 가능해진다.

[0092] 또한, 수소 발생측의 전류 인가 전에, 압연 표면 처리 강판의 표면을 안정화시키기 위해서 20분간 이상 전해액 중에 침지 유지하고, 수소 검출측의 전류계의 전류값이 $10\mu\text{A}$ 이하에서 안정이 되는 것을 확인한다. 상기 공정 에 의해, 후술하는 산화 전류의 최소값을 얻는 것이 가능해진다. 또한, 산화 전류값의 측정 플롯은 10초마다로 한다.

[0093] 상기 방법으로 얻어진 수소 검출측의 산화 전류 변화로부터, 수소 투과 전류 밀도 $I(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ 를 산출하는 것이 가능해진다. 구체적으로는, 전류 인가 30분 시에 있어서의 상기 산화 전류와, 전류 인가 직전(0초)의 전류값의 차를 측정 면적 28.26cm^2 로 나눈 값이 수소 투과 전류 밀도가 된다. 플롯 및 수소 투과 전류 밀도 $I(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ 의 수치화 이미지를 도 2c에 나타낸다.

[0094] 본 실시형태에 있어서는, 도 2에 기재된 장치를 이용하여, 45°C 의 상기 전해액에 있어서, 수소 침입측의 전류값이 2.25A 의 조건하에서 측정된 경우에 있어서의 수소 검출측의 수소 투과 전류 밀도가 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하인 경우에, 압연 표면 처리 강판 중의 수소 배리어성의 관점에서 바이폴라 전극에 바람직하다는 결론에 이르렀다. 전압 저하를 보다 억제한다는 관점에서 $2.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하인 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $2.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하, 특히 바람직하게는 $1.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 미만인 것이 바람직하다.

[0095] 또한, 본 실시형태에 있어서의 압연 표면 처리 강판(1)의 철니켈 합금층(30) 표면에 있어서, 전자선 후방 산란 회절법(EBSD) 측정 데이터에 의한 니켈의 평균 결정 입경을 $0.4\mu\text{m}\sim 1.1\mu\text{m}$ 로 하는 것이 바람직하다. 또한 상기 평균 결정 입경은 철니켈 합금층(30)에 대한 압연의 부여에 의해 실현하는 것이 가능하다. 또한 전자선 후방 산란 회절법(EBSD)에 의한 평균 결정 입경은 상기와 같이 공지의 측정 기기 및 측정 프로그램에 의해 얻을 수 있다. 상기 평균 결정 입경의 제어에 의해, 압연 표면 처리 강판(1) 표면의 마찰계수의 증가를 억제하는 것이 가능하다고 생각된다. 또한, 압연 표면 처리 강판(1)의 최표면 및 기재와 최표면의 중간층의 경도를 적절한 범위로 하는 것이 가능하다고 생각된다.

[0096] 본 실시형태에 있어서의 압연 표면 처리 강판(1)의 표면 경도는 내균열성, 내흠집성의 관점에서 마이크로비커스 경도 시험기를 이용하여 하중 10g 으로 측정했을 때의, 표면으로부터 $0\sim 2.2\mu\text{m}$ 의 깊이에 있어서의 경도가 $120\sim 230$ 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 $126\sim 230$, 더욱 바람직하게는 $136\sim 230$ 이다. 또한 내균열성의 관점에서, 하중 50g 으로 측정했을 때의, 표면으로부터 $2.2\sim 4.4\mu\text{m}$ 의 깊이에 있어서의 경도가 $110\sim 200$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $120\sim 200$ 이다.

[0097] 본 실시형태에 있어서의 압연 표면 처리 강판(1)에 있어서, 내흠집성의 관점에서, 볼 온 디스크 방식의 마찰 시험에 있어서의 4바퀴에서의 마찰계수가 0.4 이하인 것이 바람직하다. 한편 마찰계수의 하한에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 통상 0.05 이상이다.

[0098] 또한, 롤 통관 시에 물에 반복 접촉했을 때의 마모에 의한 흠집성 억제의 관점에서, 0바퀴부터 5바퀴까지의 0.5 바퀴 피치로의 마찰계수의 총합(이하, 5바퀴까지의 마찰계수의 총합이라고도 기재한다)이 4.0 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3.5 미만이며, 더욱 바람직하게는 3.1 이하이다. 또한, 5바퀴까지의 마찰계수의 총합의 하한은 특별히 없지만, 통상 0.3 이상이다.

[0099] 볼 온 디스크 방식의 마찰 시험은 JIS R 1613:2010에 준거하고, 볼 직경 6mm 의 크롬 스틸구(SUJ2)를 접촉자로서 사용하고, 회전 반경 10mm , 하중 1.0N , 모터 속도 10rpm 의 조건으로 행하고, 회전수 10 으로 해서 시험을 행한 후, 4바퀴에서의 마찰계수 및 5바퀴까지의 마찰계수의 총합을 구할 수 있다.

[0100] 다음으로, 철니켈 합금층(30)의 두께에 대하여 설명한다. 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판(1)에 포함되는 철니켈 합금층(30)의 두께로서는, $0.4\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $0.5\mu\text{m}$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $0.6\mu\text{m}$ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한은 특별히 없지만, 지나치게 두꺼워지면 압연 표면 처리 강판(1) 중에서 차지하는 경질한 층의 비율이 많아져 균열되기 쉬워질 가능성이 있고, 또한 저항이 높아지게 되므로, 편면당 $6\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 $4\mu\text{m}$ 이하이다. 특히, 기재(20)로서 연속 강대를 사용하는 경우, 즉 연속 강대에 표면 처리를 실시해 본 실시형태의 철니켈 합금층을 갖는 압연 표면 처리 강판을 얻는 경우에는, 도금 부착량 제어나 열처리에 있어서의 불균일 회피의 관점에서, 철니켈 합금층(30)의 두께는 바람직하게는 $3.5\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $3.0\mu\text{m}$ 이하이다.

- [0101] 본 실시형태에 있어서 철니켈 합금층(30)의 두께의 산출 방법에 대하여 설명한다. 본 실시형태의 철니켈 합금층(30)의 두께 산출 방법으로서, 압연 표면 처리 강판(1)의 단면에 있어서의 SEM-EDX(에너지 분산형 X선 분광법)에 의한 분석에서, 표층측으로부터 두께 방향으로 적어도 10 μ m까지의 깊이에 있어서의 니켈 및 철의 정량 분석을 행할 수 있다. 철니켈 합금층 두께가 10 μ m를 초과하는 경우에는 필요한 깊이까지의 정량 분석을 행한다.
- [0102] SEM-EDX에 의해 얻어진 그래프로부터 철니켈 합금층(30)의 두께를 얻는 방법의 일례를 나타낸다. 도 4의 그래프에 있어서, 가로축은 표층측으로부터의 깊이 방향의 거리(μ m), 세로축은 Ni 및 Fe의 X선 강도를 나타낸다. 도 4의 그래프에서는 두께 방향을 향해서 얇은 부분은 니켈 함유량이 많고 철 함유량이 적은 것이 나타내어진다. 한편 두께 방향으로 나아감에 아울러 철의 함유량이 증가해 간다.
- [0103] 니켈의 곡선과 철의 곡선이 교차하는 전후의 부분에 있어서, 본 실시형태에 있어서는 니켈과 철 각각의 최대값의 2/10 사이의 거리를 철니켈 합금층(30)으로 하고, 그래프로부터 그 두께를 판독하는 것이 가능하다.
- [0104] 또한 본 실시형태에 있어서 니켈과 철 각각의 최대값의 2/10 사이의 거리를 철니켈 합금층(30)의 두께로 한 이 유는 이하와 같다.
- [0105] 즉 본 발명에 있어서는, 철니켈 합금층(30)의 두께를 소정 이상으로 하는 것이 바람직한 바, SEM-EDX로 철니켈 합금층(30)의 두께를 측정할 경우, 열처리를 실시하지 않은 샘플, 즉 니켈 중에 철의 확산이 없는 샘플에 있어서도, 니켈 강도가 피크가 되는 위치에 있어서의 철 강도가, 니켈 강도에 대하여 10%~20% 정도의 수치로 검출되는 것이 판명되었다. 또한, 니켈 강도가 감소한 후, 즉 기재(20) 부분의 측정에 있어서, 니켈 강도는 최대 니켈 강도의 3~8% 정도의 수치를 계속해서 검출했다. 이때의 니켈 강도는 철 강도에 대하여도 2% 정도이며, 감소하고 나서 2 μ m 이상 계속해서 측정해도 1%를 넘는 일은 없었다. 즉, SEM-EDX에 의한 측정에 있어서, 니켈 강도 및 철 강도는 미량 범위에 있어서 서로의 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 그래서, 본 명세서에 있어서는, 보다 확실하게 합금으로 되어 있는 합금층의 두께로서, 각 최대 강도의 2/10 이상의 강도가 검출되는 범위를 규정하는 것으로 했다.
- [0106] 또한, 도 1에서는 철니켈 합금층(30)은 기재(20)의 편면에 형성되어 있지만, 이것에 한정되지 않고, 도시는 하지 않지만 기재(20)의 양면에 형성되어 있는 것이 바람직하다. 또한 양면에 철니켈 합금층(30)이 형성되는 경우의 일방의 철니켈 합금층(30)의 두께는 타방의 철니켈 합금층(30)과 동일한 두께여도 좋고, 상이한 두께여도 좋다.
- [0107] 철니켈 합금층(30)의 형성 방법으로서, 도금 또는 도금 및 열처리에 의한 방법이 바람직하고, 도금으로서, 예를 들면 전해 도금, 무전해 도금, 용해 도금, 건식 도금 등의 방법을 들 수 있다. 이 중, 비용이나 막두께 제어 등의 관점으로부터 특히 전해 도금에 의한 방법이 바람직하다.
- [0108] 예를 들면, 기재(20)의 적어도 편면에, 전해 도금 등의 방법에 의해 니켈 도금층을 형성하고, 그 후 열확산 처리 등에 의해 기재(20) 중의 철(Fe) 및 니켈 도금층 중의 니켈(Ni)을 확산시켜서 합금화하는 방법이나, 철니켈 합금 도금에 의해 합금층을 형성하는 방법 등을 들 수 있다. 특히, 상기 결정 배향, 입경을 제어하여, 내균열성, 통관성이 우수한 압연 표면 처리 강판을 얻기 위해서는, 니켈 도금을 실시하고, 열처리에 의해 철 및 니켈을 상호 확산시켜서 합금화해서 철니켈 합금층을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0109] 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판(1)에 있어서, 철니켈 합금층(30)에 있어서의 니켈의 부착량은 0.89g/m²~26.7g/m²인 것이 바람직하다. 또한, 철니켈 합금층(30)에 있어서의 니켈의 부착량은 형광 X선 분석(XRF) 등에 의해 측정 가능하다.
- [0110] 본 실시형태에 있어서의 니켈 부착량 측정 방법으로서, 예를 들면 W02020/017655호 국제 공개 공보나, W02021/020338호 국제 공개 공보에 기재된 방법 등을 적절히 채용할 수 있다. 즉, 압연 표면 처리 강판(1)에 대해서 형광 X선 분석(XRF) 등을 이용하여 총니켈량을 측정함으로써 구할 수 있다.
- [0111] 본 실시형태에 있어서의 압연 표면 처리 강판(1) 전체의 두께에 대하여 설명한다. 또한, 본 실시형태에 있어서의 「압연 표면 처리 강판(1)의 두께」란, 주사전자현미경(SEM)의 단면 관찰에 의한 두께 측정, 또는 마이크로미터로의 두께 측정도 적용 가능하다.
- [0112] 본 실시형태에 있어서의 압연 표면 처리 강판(1)의 전체의 두께는 0.03mm~0.8mm의 범위가 바람직하다. 또한, 강도의 관점, 및 요망되는 전지 용량의 관점 등으로부터, 보다 바람직하게는 0.03mm~0.3mm, 보다 내균열성, 통관성이 요구되는 박으로서 사용하는 경우에는 0.03mm~0.15mm가 더욱 바람직하게 사용된다.

- [0113] 상기 두께 범위의 상한을 초과한 경우, 판두께가 두꺼운 경우, 통관 시의 변형에 대한 표면 부하(신장 등)가 보다 커지고, 표면 변형이 보다 증가하는 형태가 되기 때문에 바람직하지 않다. 한편 상기 두께 범위의 하한 미만의 두께에서는, 취급 시 등에 깨짐이나 찢어짐·주름 등이 발생할 가능성이 높아지고, 또한 전지 부재용으로서 사용하는 경우에는 전지의 충방전에 따르는 영향에 대하여 충분한 강도를 갖는 것이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0114] <<변형예>>
- [0115] 또한 도 5에 나타내어지는 바와 같이, 본 실시형태는 철니켈 합금층(30) 상에, 금속층(40)이 형성되는 압연 표면 처리 강판(2)이어도 좋다. 또한 금속층(40)은 니켈층이어도 좋고, 니켈 이외의 다른 금속으로 이루어지는 층이어도 좋고, 예를 들면 아연, 주석, 크롬으로 이루어지는 층 등을 들 수 있다. 아연이나 주석은 이들을 기초로 하는 합금층이어도 좋다. 크롬으로 이루어지는 층은 크로메이트층도 포함된다. 본 실시형태의 철니켈 합금층(30)은 기재의 신장에 추종해 균열되기 어려운 특성을 갖는다. 그리고, 상층에 금속층(40)이 형성되어 있는 경우도, 중간층이 되는 철니켈 합금층이 균열되기 어렵기 때문에, 표층의 금속층(40)(예를 들면 니켈층)의 내균열성도 양호해진다. 금속층(40)의 두께로서는, 0.05~3.0 μm 가 바람직하다. 금속층(40)으로서 니켈층을 형성하는 경우, 특히 하층의 철니켈 합금층(30)의 결정 구조를 이어받은 결정 구조가 되어 양호한 내균열성으로 할 수 있다는 관점에서, 상층의 니켈층의 두께가 0.05~0.8 μm 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~0.8 μm 이며, 0.15~0.7 μm 인 것이 더욱 바람직하다. 상층의 니켈층은 철니켈 합금층을 압연한 후의 강판에 있어서, 니켈 도금으로 형성하는 것이 가능하다.
- [0116] 압연 표면 처리 강판(2)에 있어서, 결정 배향이나 니켈의 평균 결정 입경은, 금속층(40)이 니켈층 또는 크롬으로 이루어지는 층인 경우에는 형성된 상태에 있어서 측정된다. 즉 압연 표면 처리 강판(2)에 있어서의 철니켈 합금층(30)에는 Fe_1Ni_1 이 포함됨과 아울러, Fe_1Ni_1 의 (200)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수가 0.7 이상, 또한 Fe_1Ni_1 의 (220)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수가 0.7 이상 2.5 미만인 것을 특징으로 한다. 또한, Fe_1Ni_1 의 (200)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수와 Fe_1Ni_1 의 (220)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수의 차(절대값)가 1.0 이하인 것이 바람직하다. 또한, Fe_1Ni_1 의 (111)면의 X선 회절에 있어서의 배향 지수가 0.3~2.0인 것이 보다 바람직하다. 또한, 금속층(40)이 아연 또는 주석으로 이루어지는 층인 경우에는 금속층(40)만을 용해한 후, 측정하는 것이 바람직하다.
- [0117] 본 실시형태에 있어서의 압연 표면 처리 강판(2)은, 금속층(40)이 니켈층인 경우에는 금속층(40)의 표면에 있어서, 전자선 후방 산란 회절법(EBSD) 측정 데이터에 의한 니켈의 평균 결정 입경이 0.4 μm ~1.1 μm 인 것이 바람직하다. 또한, 상기 서술한 실시형태와 마찬가지로, 본 개시의 니켈의 평균 결정 입경은 니켈의 결정, 철니켈 합금의 결정, 또는 니켈의 결정 및 철니켈 합금의 결정의 평균 결정 입경이 된다. 즉 본 변형예에 있어서는, 금속층(40)의 두께나 요철에 따라서 압연 표면 처리 강판(2)의 표면에 부분적으로 철니켈 합금층(30)이 노출되는 경우도 있지만, 압연 표면 처리 강판(2)의 표면의 니켈의 평균 결정 입경의 값은, 철니켈 합금층(30) 및 금속층(40)의 양방의 입경을 반영한 값이 된다. 또한, 금속층(40)이 아연 또는 주석으로 이루어지는 층인 경우에는, 금속층(40)만을 용해한 후, 측정하는 것이 바람직하다.
- [0118] 본 실시형태의 압연 표면 처리 강판(1)에 있어서는, 그 표면이 철니켈 합금층(30)이며, 적어도 최표면의 철의 비율이 0~65% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 압연 표면 처리 강판의 표면의 철의 비율은 GDS(글로 방전 발광 표면 분석법)에 의해 측정 가능하다. 또한, 상기 변형예에 있어서의 압연 표면 처리 강판(2)은 그 표면이 금속층(40)(예를 들면 니켈층)이다. 금속층(40)이 니켈층인 경우의 변형예에 있어서도, 적어도 최표면의 철의 비율이 0~65% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 변형예에 있어서도, 상기 서술한 철의 비율은 GDS에 의해 측정 가능하다.
- [0119] <<실시예>>
- [0120] 이하에, 실시예를 들어서 본 발명에 대해서 보다 구체적으로 설명한다. 우선, 실시예에 있어서의 측정 방법에 대해서 기재한다.
- [0121] [균열(비커스 경도)에 대한 측정 및 평가]
- [0122] 압연 표면 처리 강판의 표층에 있어서의 비커스 경도를 경도계에 의해 측정하고 평가했다. 마이크로비커스 경도 시험기(미츠토요사제 HM-103)를 사용하고, JIS Z 2244(비커스 경도 시험-시험 방법)에 준해서 측정했다. 압자로서 하중 10g 및 하중 50g의 2종류를 사용했다. 하중 10g으로 측정된 결과, 어느 실시예, 비교예에 있어서도 0~2.2 μm 의 깊이에서 측정되어 경도를 얻을 수 있었다. 또한 하중 50g으로 측정된 결과, 어느 실시예, 비교예에 있

어서도 2.2 μ m~4.4 μ m의 깊이에서 측정되어 경도를 얻을 수 있었다.

- [0123] [균열(응력 부가 후의 철(Fe)의 노출 용이함)에 대한 측정 및 평가]
- [0124] 압연 표면 처리 강관의 균열 특성에 대해서, 인장 시험(JIS Z 2241)에 의해 3%의 신장을 부여한 후에, 주사형 전자현미경(SEM)을 사용한 SEM 관찰 및 에너지 분산형 X선 분석(EDS)을 행하고, 표면에서의 철(Fe)의 노출을 관찰했다. 측정 조건은 이하와 같이 했다.
- [0125] · 인장 시험 조건
- [0126] · 샘플 사이즈: JIS K 6251 규격 시험편 6호
- [0127] · 인장 장치: 시마즈사제 AGX-V
- [0128] · 신장계: 시마즈사제 TRViewX
- [0129] · 인장 속도: 1.0(mm/min)
- [0130] · 신장률: 1.0%, 3.0%
- [0131] · SEM 조건
- [0132] · 장치: KEYENCE사제 VE-8800
- [0133] · 빔 조건: 가속 전압 15kV, 조사 전류량 5×10^{-8} A
- [0134] · 워크 디스턴스: 35mm
- [0135] · 관찰 시야: 150 μ m \times 150 μ m
- [0136] · 관찰면: 압연면
- [0137] · 관찰 배율: 1000배, 3000배
- [0138] · EDS 조건
- [0139] 장치: OXFORD사제 X-act
- [0140] 분석 방법: 10점(N=10)
- [0141] 인장 시험에 의한 신장 3.0%를 부여한 샘플에 대해서, SEM 화상에서 표면이 오목부가 되어 있는 개소를 임의로 10점 관찰하고, 각 관찰 개소에서 EDS 점분석을 행했다. 다른 측정점에 대하여 유난히 철의 피크가 높은(Fe 리치) 부분의 유무를 확인하고, 그 개수를 카운트해 확인수로 했다. Fe 리치 부분이 있으면 신장 3.0% 부여 시에 균열이 발생해 철이 노출되기 쉬운 상태가 되었다고 판단된다. Fe 리치 부분의 확인 개소는 6점 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3점 이하이다. 또한, 각 EDS 점분석에 있어서, Fe의 K α 의 카운트수에 대한 Ni의 K α 의 카운트수를 비로 산출했다. 이 비를 K α 카운트비라고 한다. 이 K α 카운트비가 3.0 미만인 부분을 Fe 리치인 개소 이외의 부분으로 하고, K α 카운트비가 최대가 되는 개소를 가장 Fe 리치인 개소로 했다. 그리고, Fe 리치인 개소 이외의 K α 카운트비와 가장 Fe 리치인 개소의 K α 카운트비의 비(카운트수비)를 산출하고, 철 성분의 노출 정도를 평가했다.
- [0142] 즉, 표 2 중의 카운트수비는 하기 식으로 산출된다.
- [0143] K α 카운트비=측정점의 Fe의 K α 의 카운트수/측정점의 Ni의 K α 의 카운트수
- [0144] 카운트수비=가장 Fe 리치인 개소의 K α 카운트비/Fe 리치인 개소 이외의 부분의 K α 카운트비
- [0145] 상기 카운트수비가 높을수록 철이 노출되어 있는 것을 나타낸다. 카운트수비가 100을 초과하고 있으면 기재의 철이 노출되어 있다고 판단되고, 20 이상 100 이하이면 기재 또는 철니켈 합금층에 있어서의 철이 노출되어 있다고 판단되고, 5 이상 20 미만이면 적어도 철 성분의 노출이 있다고 판단되고, 5 미만이면 철 노출이 충분히 억제되어 있다고 판단할 수 있다.
- [0146] [통관성(볼 온 디스크 시험)에 대한 측정 및 평가]
- [0147] 압연 표면 처리 강관의 마찰 특성은 볼 온 디스크 방식의 마찰 시험(Anton Paar사제 마찰마모 시험기 Tribometer TRB3)에 의해 측정하고, 통관성의 평가를 행했다. 볼 직경 6mm의 크롬 스틸구(SUJ2)를 접촉자로서

사용하고, 회전 반경 10mm, 하중 1.0N, 모터 속도 10rpm, 회전수 10으로 했다. 또한, 마찰 시험은 윤활제 없음(드라이 조건)의 조건으로, JIS R 1613:2010에 준거해 행했다.

[0148] 마찰계수는 시험기의 소프트웨어로부터 제공되는 값을 사용했다. 그리고, 마찰계수에 명확하게 차가 나는 4바퀴에서의 마찰계수 및 0바퀴부터 5바퀴까지의 0.5바퀴 피치로의 마찰계수의 총합을 각각 비교해서 통관성을 평가했다. 마찰계수가 보다 낮음으로써, 가공이나 연속 도공에 있어서의 금형이나 물 데미지가 경감되고, 재료의 품질 향상으로 이어지는 것, 및 설비(금형, 물)에의 데미지가 적고, 설비의 장수명화로 이어지는 것을 감안하여, 통관성이 높다고 평가했다.

[0149] [수소 배리어성의 측정(수소 투과 전류 밀도 측정) 및 평가]

[0150] 도 2에 기재된 장치를 이용하여, 수소 투과 전류 밀도의 측정을 행했다. 구체적인 샘플의 세팅 방법으로서, 도 2a에 나타내는 바와 같이 수소 발생용 셀(X) 및 투과 수소의 검출용 셀(Y)의 2개의 셀을 준비하고, 이 2개의 측정 셀 사이에 압연 표면 처리 강판의 시험편(샘플)을 설치했다. 그리고, 각 측정 셀에 45℃의 전해액(KOH)을 주성분으로서 6mol/L 포함하고, KOH, NaOH, LiOH의 합계 농도가 농도: 7mol/L인 알칼리 수용액)을 충전하고, 대극(CE1 및 CE2)을 침지했다. 또한, 대극에는 백금(Pt)을 사용했다. 또한, 도 2b에 나타내는 바와 같이 압연 표면 처리 강판에 있어서의 측정 지름은 $\phi 60\text{mm}$ (측정 면적 28.26cm^2)로 했다. 수소 침입측의 전류 제어에는 정류기(키쿠스이 덴시 코교 가부시킴가이사제, 콤팩트 직류 안정화 전원 PMX18-5A)를 이용하고, 수소 검출측의 전류 측정에는 전류계(히오키 덴키 가부시킴가이사제, 디지털 멀티미터 DT4282)를 사용했다.

[0151] 구체적인 측정 조건은, 수소 발생측에서 샘플로 2.25A를 30분간 인가하고, 샘플 표면에 수소를 발생시키고, 수소 검출측에서 수소 원자가 투과해 왔을 때에 발생하는 산화 전류의 변화를 10초마다 측정했다. 또한, 수소 검출측은 전류 인가 없음으로 했다. 또한, 수소 발생측의 전류 인가 전에, 압연 표면 처리 강판의 표면을 안정화시키기 위해서 20분간 이상 전해액 중에 침지 유지하고, 수소 검출측의 전류계의 전류값이 $10\mu\text{A}$ 이하로 안정이 되는 것을 확인했다.

[0152] 상기 방법으로 얻어진 수소 검출측의 산화 전류의 변화로부터, 수소 투과 전류 밀도 $I(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ 를 산출했다. 구체적으로는, 전류 인가 30분 시에 있어서의 산화 전류값과, 전류 인가 직전(0초)의 전류값의 차를 측정 면적 28.26cm^2 로 나눈 값을 수소 투과 전류 밀도로 했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0153] 수소 배리어성 평가는 하기와 마찬가지로 평가하고, 판정 C 이상이 실용에 바람직하다고 판단했다.

[0154] A: 수소 투과 전류 밀도가 $1.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 미만

[0155] B: 수소 투과 전류 밀도가 $1.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이상, $2.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 미만

[0156] C: 수소 투과 전류 밀도가 $2.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이상, $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 미만

[0157] D: 수소 투과 전류 밀도가 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이상, $30\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 미만

[0158] E: 수소 투과 전류 밀도가 $30\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이상

[0159] [X선 회절(XRD) 측정]

[0160] 압연 표면 처리 강판에 포함되는, 철과 니켈로 이루어지는 합금의 상태를 평가할 목적으로, X선 회절(XRD) 측정을 행했다. X선 회절 측정 장치로서는, Rigaku제 SmartLab을 사용했다. 시료는 $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ 로 절단해서 사용했다. X선 회절의 구체적인 측정 조건으로서, 다음의 사양으로 했다. Fe_1Ni_1 의 (200)면의 X선 회절의 결정 배향 지수, Fe_1Ni_1 의 (220)면의 X선 회절의 결정 배향 지수, Fe_1Ni_1 의 (111)면의 X선 회절의 결정 배향 지수를 각각 산출하고, 또한 (200)면과 (220)면의 결정 배향 지수의 차분을 구했다. 결과를 표 5에 기재한다.

[0161] <장치 구성>

[0162] · X선원: $\text{CuK}\alpha$

[0163] · 고니오미터 반경: 300mm

[0164] · 광학계: 집중법

[0165] (입사측 슬릿계)

[0166] · 슬릿 슬릿: 5°

- [0167] · 길이 제한 슬릿: 5mm
- [0168] · 발산 슬릿: 2/3°
- [0169] (수광측 슬릿계)
- [0170] · 산란 슬릿: 2/3°
- [0171] · 슬라 슬릿: 5°
- [0172] · 수광 슬릿: 0.3mm
- [0173] · 단색화법: 카운터 모노크로메이터법
- [0174] · 검출기: 신틸레이션 카운터
- [0175] <측정 파라미터>
- [0176] · 타겟: Cu
- [0177] · 관전압-관전류: 45kV 200mA
- [0178] · 주사축: 2θ/θ(집중법)
- [0179] · 주사 모드: 연속
- [0180] · 측정 범위: 2θ 40~100°
- [0181] · 주사 속도: 10° /min
- [0182] · 스텝: 0.02°
- [0183] [전자선 후방 산란 회절법(EBSD) 측정 데이터에 의한 평균 입경을 구하는 방법]
- [0184] 얻어진 압연 표면 처리 강판에 있어서, 주사 전자현미경(SEM)을 이용하여, EBSD(electron back scattering diffraction) 측정에 의한 결정 방위 해석을 행함으로써, 니켈 입경을 구했다. 구체적으로는, 하기 조건으로 키쿠치 패턴으로 불리는 회절 패턴의 정보를 얻고 해석함으로써 평균 결정 입경을 얻었다. 구체적으로는 AverageNumber(Diameter)로서 산출되는 수치를 평균 결정 입경으로서 얻었다. 또한, 측정 시, 니켈의 회절 패턴을 지정하지만, 니켈에 가까운 면심입방의 결정 구조를 갖는 철니켈 합금으로부터도 동일한 회절 패턴으로 정보가 얻어지기 때문에, 본 발명에 있어서의 EBSD 측정 데이터에 의한 니켈의 평균 결정 입경이란, 니켈의 결정, 철니켈 합금의 결정, 또는 니켈의 결정 및 철니켈 합금의 결정의 평균 결정 입경을 표 6에 나타냈다.
- [0185] <EBSD 측정 조건, 해석 조건>
- [0186] · SEM: 히타치 하이테크놀러지즈제 SU8020
- [0187] · 측정 프로그램: OIMDataCollection
- [0188] · 데이터 해석 프로그램: OIMAnalysis(Ver.6.2.0)
- [0189] · 측정 범위 100μm×120μm·GrainToleranceAngle: 5°
- [0190] · 스텝폭: 0.20μm
- [0191] · AverageNumber(Diameter)
- [0192] <실시에 1>
- [0193] 먼저 기재로서 하기에 나타내는 화학 조성을 갖는 저탄소 알루미늄킬드강의 냉간 압연박(두께 55μm)을 준비했다.
- [0194] C: 0.04중량%, Mn: 0.32중량%, Si: 0.01중량%, P: 0.012중량%, S: 0.014중량%, 잔부: Fe 및 불가피적 불순물
- [0195] 다음으로, 준비한 기재에 대하여 전해 탈지, 황산 침지의 산세를 행한 후, 하기 조건으로 강박의 양면에 니켈 도금을 행하여, 두께 0.5μm의 니켈 도금층을 양면에 형성했다. 또한, 니켈 도금의 조건은 이하와 같이 했다.

- [0196] (니켈 도금의 조건)
- [0197] 욕 조성:
- [0198] 황산니켈 욕수화물: 250g/L
- [0199] 염화니켈 욕수화물: 45g/L
- [0200] 붕산: 30g/L
- [0201] 욕온: 60℃
- [0202] pH: 4.0~5.0
- [0203] 교반: 공기 교반 또는 분류 교반
- [0204] 전류 밀도: 10A/dm²
- [0205] 이어서, 상기에서 형성한 니켈 도금층을 갖는 강박에 대하여, 상자형 소둔에 의해, 균열(均熱) 온도 560℃, 균열 시간 6시간, 환원 분위기의 조건으로 열처리를 행했다(열처리 공정). 이 열처리에 의해, 철니켈 합금층을 양면에 갖는 니켈 도금 표면 처리 강관을 얻었다. 이어서, 이 니켈 도금 표면 처리 강관에 대하여 압연을 행했다(압연 공정). 압연 조건으로서는 압하율 11%의 냉간 압연으로 했다. 또한 압하율은 압연 전의 니켈 도금 강관의 두께(기재 두께 및 양면 니켈 도금층의 두께)를 압연에 의해 50μm로 한 경우의 산출값으로 했다. 이렇게 하여 얻어진 압연 표면 처리 강관(압연 공정 후의 니켈 도금 표면 처리 강관)에 대하여, 균열(경도 및 인장에 의한 신장 부여 후의 Fe 노출) 평가, 통관성(마찰계수)의 평가, 수소 배리어성 평가, X선 회절 측정, 평균 입경의 산출을 행했다.
- [0206] <실시예 2>
- [0207] 니켈 도금에 의한 양면의 니켈 도금층의 두께를 각각 1.0μm로 한 점, 압연 공정에 있어서의 압하율을 12%로 한 점 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 행했다.
- [0208] <실시예 3>
- [0209] 열처리 공정에 있어서의 균열 온도를 590℃로 한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 행했다.
- [0210] <실시예 4>
- [0211] 니켈 도금에 의한 양면의 니켈 도금층의 두께를 각각 1.0μm로 한 점, 열처리 공정에 있어서의 균열 온도를 590℃로 한 점, 압연 공정에 있어서의 압하율을 12%로 한 점 이외에는, 실시예 2와 마찬가지로 행했다.
- [0212] <실시예 5>
- [0213] 기재의 두께를 60μm로 한 점, 열처리 공정에 있어서의 균열 온도를 590℃로 한 점, 압연 공정에 있어서의 압하율을 18%로 한 점 이외에는, 실시예 3과 마찬가지로 행했다.
- [0214] <실시예 6>
- [0215] 니켈 도금에 의한 양면의 니켈 도금층의 두께를 각각 0.4μm로 한 점, 열처리 공정에 있어서의 균열 온도를 560℃로 한 점, 압연 공정에 있어서의 압하율을 18%로 한 점 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 행했다.
- [0216] <실시예 7>
- [0217] 니켈 도금에 의한 양면의 니켈 도금층의 두께를 각각 0.2μm로 한 점 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 행했다.
- [0218] <실시예 8>
- [0219] 니켈 도금에 의한 양면의 니켈 도금층의 두께를 각각 0.18μm로 한 점 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 행했다.
- [0220] <실시예 9>
- [0221] 니켈 도금에 의한 양면의 니켈 도금층의 두께를 각각 0.2μm로 한 점 이외에는, 실시예 5와 마찬가지로 행했다.
- [0222] <실시예 10>
- [0223] 니켈 도금에 의한 양면의 니켈 도금층의 두께를 각각 0.1μm로 한 점 이외에는, 실시예 6과 마찬가지로 행했다.

- [0224] <실시에 11>
- [0225] 압연 공정 후에, 추가로 스트라이크 니켈 도금 처리 및 제 2 니켈 도금 처리를 실시하여, 철니켈 합금층 상에 니켈층을 형성했다. 그 이외는 실시예 8과 마찬가지로 행했다. 제 2 니켈 도금 처리는 기재에 니켈 도금 처리를 실시했을 때와 동일한 도금 조건으로 행했다. 제 2 니켈 도금 처리 후의 철니켈 합금층 상의 니켈층의 두께는 0.5 μm 였다. 각 평가는 니켈층 형성 후의 압연 표면 처리 강판을 사용해서 행했다.
- [0226] <비교예 1>
- [0227] 기재의 두께를 50 μm 로 하고, 니켈 도금에 의한 양면의 니켈 도금층의 두께를 각각 0.35 μm 로 하고, 열처리 및 압연을 행하지 않았다.
- [0228] <비교예 2>
- [0229] 기재의 두께를 200 μm 로 하고, 니켈 도금에 의한 양면의 니켈 도금층의 두께를 편면 0.4 μm /타면 1.0 μm 로 했다. 또한 열처리 공정에 있어서의 열처리 온도를 800 $^{\circ}\text{C}$, 열처리 시간 1분의 연속 소둔으로 하고, 압연을 행하지 않았다. 그 이외는 실시예 1과 마찬가지로 행했다.
- [0230] <비교예 3>
- [0231] 기재의 두께를 200 μm 로 하고, 니켈 도금에 의한 양면의 니켈 도금층의 두께를 편면 3.0 μm /타면 1.0 μm 로 했다. 또한 열처리 공정에 있어서의 열처리 온도를 800 $^{\circ}\text{C}$, 열처리 시간 1분의 연속 소둔으로 하고, 압연을 행하지 않았다. 그 이외는 실시예 1과 마찬가지로 행했다.
- [0232] <비교예 4>
- [0233] 기재의 두께를 200 μm 로 하고, 니켈 도금에 의한 양면의 니켈 도금층의 두께를 각각 5.0 μm 로 했다. 또한 열처리 공정에 있어서의 열처리 온도를 670 $^{\circ}\text{C}$, 40초의 연속 열처리로 했다. 압연 공정에 있어서의 압하율은 니켈 도금 공정 후의 최초의 압하율로 65-75%로 했다. 그 이외는 실시예 1과 마찬가지로 행했다.
- [0234] <비교예 5>
- [0235] 65~75%의 압하율로 압연한 후, 상자형 소둔으로 590 $^{\circ}\text{C}$, 6시간의 열처리를 실시하고, 또한 그 후에 15~20%의 압하율로 냉간 압연을 실시한 것 이외에는 비교예 4와 마찬가지로 행했다.
- [0236] 이하, 표 1에 기재의 두께와 각 공정의 조건 등을 나타낸다. 또한 표 2 이후에 각 측정값 및 평가 결과를 나타낸다.

표 1

	기재 두께 (μm)	Ni 도금 두께 (μm) 편면/타면	열처리 공정		압하율 (%)
			온도 (°C)	시간	
실시예 1	55	0.5/0.5	560	6시간	11
실시예 2	55	1.0/1.0	560	6시간	12
실시예 3	55	0.5/0.5	590	6시간	11
실시예 4	55	1.0/1.0	590	6시간	12
실시예 5	60	0.5/0.5	590	6시간	18
실시예 6	60	0.4/0.4	560	6시간	18
실시예 7	60	0.2/0.2	560	6시간	17
실시예 8	60	0.18/0.18	560	6시간	17
실시예 9	60	0.2/0.2	590	6시간	17
실시예 10	60	0.1/0.1	560	6시간	17
실시예 11	60	0.18/0.18	560	6시간	17
비교예 1	50	0.35/0.35	-	-	-
비교예 2	200	0.4/1.0	800	1분	-
비교예 3	200	3.0/1.0	800	1분	-
비교예 4	200	5.0/5.0	670	40초	70
비교예 5	200	5.0/5.0	670	40초	70

[0237]

표 2

	비커스 경도(Hv)		인장 3% 후의 Fe 노출	
	하중 10g	하중 50g	확인수/측정수	카운트수비
실시예 1	172	165	0점/10점	0~2
실시예 2	195	172	0점/10점	0~2
실시예 3	183	176	0점/10점	0~2
실시예 4	199	186	0점/10점	0~2
실시예 5	199	179	0점/10점	0~2
실시예 6	175	158	0점/10점	0~2
실시예 7	136	154	0점/10점	0~2
실시예 8	144	154	0점/10점	0~2
실시예 9	175	156	0점/10점	0~2
실시예 10	164	151	0점/10점	0~2
실시예 11	139	159	0점/10점	0~2
비교예 1	191	158	9점/10점	60
비교예 2	113	101	0점/10점	0~2
비교예 3	152	135	0점/10점	0~2
비교예 4	245	235	(3% 미만에서 파단)	122*
비교예 5	171	139	4점/10점	10

※인장 1% 후의 값

[0238]

표 3

	마찰계수	
	①4마퀴제	②총합
실시예 1	0.16	1.76
실시예 5	0.18	1.71
실시예 6	0.15	1.63
실시예 8	0.19	1.83
실시예 9	0.20	1.89
실시예 10	0.19	1.81
실시예 11	0.24	3.08
비교예 1	0.52	4.58
비교예 2	0.67	7.96
비교예 3	1.04	10.6
비교예 5	0.73	5.78

[0239]

표 4

	수소 배리어성	
	수소 투과 전류 밀도 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	평가
실시예 1	1.16	B
실시예 2	0.91	A
실시예 3	0.92	A
실시예 4	0.67	A
실시예 5	1.21	B
실시예 6	1.01	B
실시예 7	1.87	B
실시예 8	2.30	B
실시예 9	2.00	B
실시예 10	9.50	C
실시예 11	2.20	B
비교예 1	49.19	E
비교예 2	1.05	A
비교예 4	29.21	D
비교예 5	2.50	C

[0240]

표 5

	XRD 배향 지수			
	FeNi(200)	FeNi(220)	(200)-(220)	FeNi(111)
실시예 1	1.33	1.33	0.00	0.85
실시예 5	1.34	1.42	0.08	0.82
실시예 6	1.37	1.29	0.08	0.85
실시예 8	1.36	1.95	0.59	0.62
실시예 9	1.10	1.88	0.78	0.80
실시예 10	1.22	1.62	0.40	0.80
실시예 11	1.20	1.59	0.39	0.78
비교예 1	FeNi 없음	FeNi 없음	-	FeNi 없음
비교예 2	1.11	0.38	0.73	1.18
비교예 3	1.21	0.46	0.75	1.07
비교예 4	1.27	2.73	1.46	0.27
비교예 5	1.77	3.56	1.79	0.25

[0241]

표 6

	평균 결정 입경 (EBSD)
실시예 1	0.68
실시예 2	1.03
실시예 3	0.78
실시예 4	1.27
실시예 5	0.75
실시예 6	1.03
실시예 7	0.59
실시예 8	0.45
실시예 9	0.52
실시예 10	0.63
실시예 11	0.45
비교예 1	0.36
비교예 3	1.50
비교예 5	1.50

[0242]

[0243] 실시예 및 비교예에 의해, 본 실시형태에 있어서의 압연 표면 처리 강판은 이하와 같이 평가할 수 있었다.

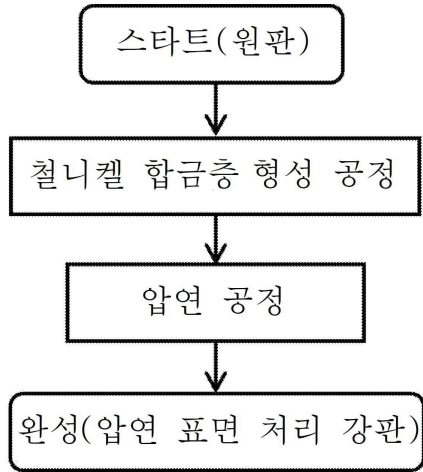
[0244] 균열성에 관해서, 일반적으로 니켈과 같은 단단한 피막은 균열되기 쉽다고 할 수 있다. 한편 실시예 1~11 및 비교예 1을 대비한 결과, 실시예의 압연 표면 처리 강판은, 경도를 비교예 1의 니켈 도금 강판과 동일한 정도로 유지한 채, 인장 등의 응력을 부가해도 철의 노출이 발생하기 어렵고 균열되기 어렵다는 양호한 특성을 갖는다고 평가할 수 있다.

[0245] 또한 실시예 1~11 및 비교예 2~3을 대비한 결과, 실시예의 압연 표면 처리 강판은, 경도를 비교예의 니켈 도

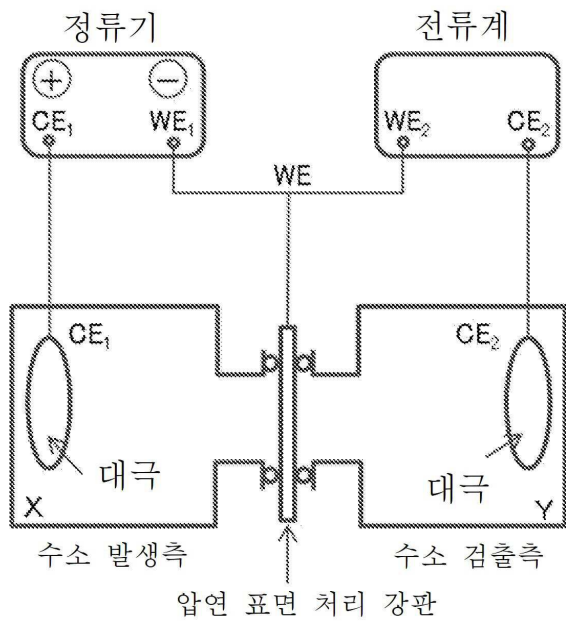
40: 금속층

도면

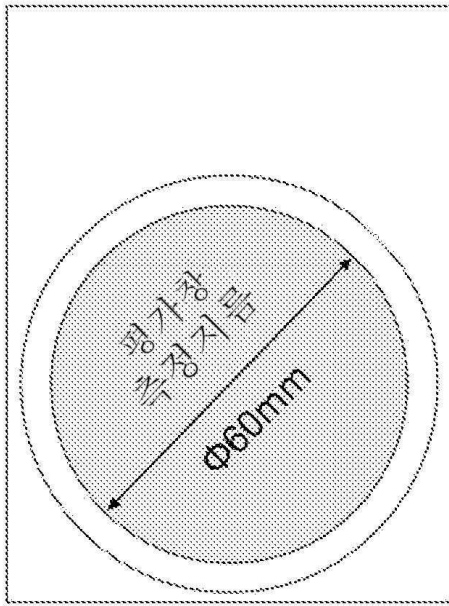
도면1



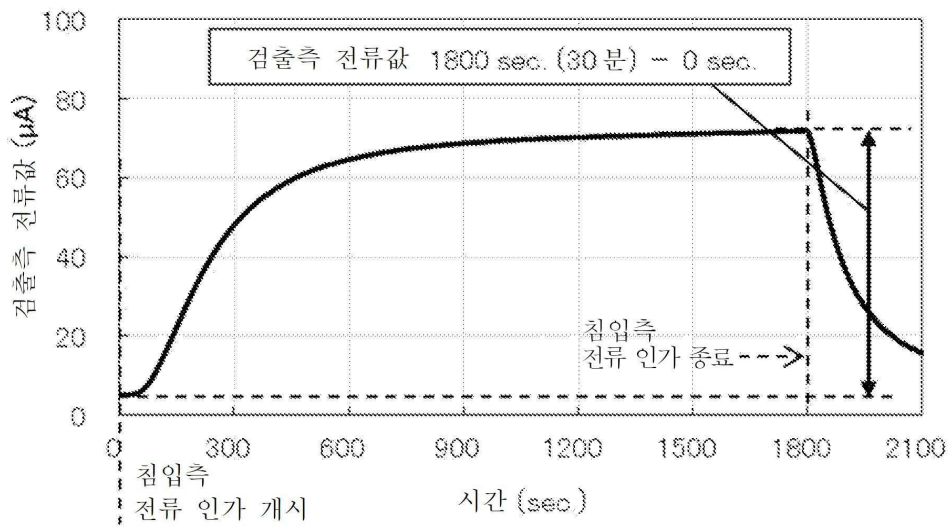
도면2a



도면2b

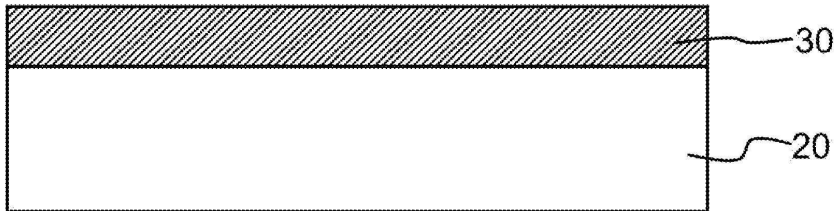


도면2c

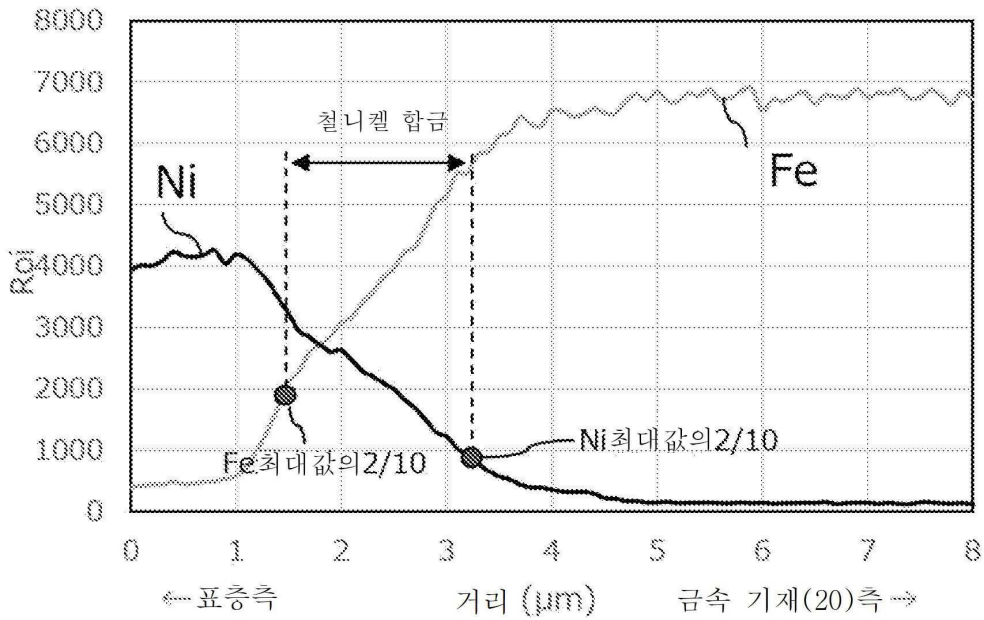


도면3

1 ↘



도면4



도면5

2 ↘

