



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118974327 A

(43) 申请公布日 2024.11.15

(21) 申请号 202380031971.X

(22) 申请日 2023.02.20

(30) 优先权数据

2022-064801 2022.04.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/006069 2023.02.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/195251 JA 2023.10.12

(71) 申请人 杰富意钢铁株式会社

地址 日本

(72) 发明人 植野卓嗣 中川祐介

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 王洋

(51) Int.Cl.

G25D 5/14 (2006.01)

G25D 3/06 (2006.01)

G25D 5/26 (2006.01)

G25D 5/48 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

表面处理钢板及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种可以在不使用6价铬的情况下制造且兼具优异的膜耐腐蚀性、涂装耐腐蚀性、膜湿润密合性、涂料二次密合性和焊接性的表面处理钢板。该表面处理钢板在钢板的至少一个面具有含Ni层、配置于上述含Ni层上的金属Cr层以及配置于上述金属Cr层上的氧化Cr层,水接触角为 50° 以下,吸附于表面的K、Na、Mg和Ca相对于Cr的原子比率的合计为5.0%以下。

1. 一种表面处理钢板,具有钢板、配置于所述钢板的至少一个表面上的含Ni层、配置于所述含Ni层上的金属Cr层以及配置于所述金属Cr层上的氧化Cr层,

水接触角为 50° 以下,

吸附于表面的K、Na、Mg和Ca相对于Cr的原子比率的合计为5.0%以下。

2. 根据权利要求1所述的表面处理钢板,其中,所述含Ni层中Ni附着量在所述钢板的每单面为 $200\text{mg}/\text{m}^2 \sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的表面处理钢板,其中,所述金属Cr层中Cr附着量在所述钢板的每单面为 $2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且小于 $40\text{mg}/\text{m}^2$ 。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的表面处理钢板,其中,所述氧化Cr层中Cr附着量在所述钢板的每单面为 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 15.0\text{mg}/\text{m}^2$ 。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的表面处理钢板,其中,所述表面处理钢板的表面上的Ni相对于Cr的原子比率为100%以下。

6. 一种表面处理钢板的制造方法,是具有钢板、配置于所述钢板的至少一个表面上的含Ni层、配置于所述含Ni层上的金属Cr层以及配置于所述金属Cr层上的氧化Cr层的表面处理钢板的制造方法,包括如下工序:

电解液制备工序,制备含有3价铬离子的电解液,

阴极电解处理工序,在所述电解液中对至少在一个面具有含Ni层的钢板进行阴极电解处理,以及

水洗工序,将所述阴极电解处理后的钢板至少水洗1次;

在所述电解液制备工序中,通过混合3价铬离子源、羧酸化合物和水,将pH调节为4.0~7.0且将温度调节为 $40 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 来制备所述电解液,

在所述水洗工序中,至少在最后的水洗中使用电导率 $100\mu\text{S}/\text{m}$ 以下的水。

表面处理钢板及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种表面处理钢板,特别涉及一种膜耐腐蚀性、涂装耐腐蚀性、膜湿润密合性、涂料二次密合性和焊接性优异的表面处理钢板。本发明的表面处理钢板可以适用于罐等容器。另外,本发明还涉及上述表面处理钢板的制造方法。

背景技术

[0002] 由于镀Sn钢板(马口铁)的耐腐蚀性、焊接性、加工性优异,也容易制造,因此作为饮料罐、食品罐、桶罐、18升罐等各种金属罐的原材料已经使用了200年以上。

[0003] 然而,由于Sn是昂贵的材料,所以开发了不使用Sn的表面处理钢板即无锡钢板(TFS)。无锡钢板是在钢板的表面形成有金属Cr层和氧化Cr层的表面处理钢板,通常,通过在含有6价Cr的电解液中对钢板进行电解处理来制造(专利文献1~3)。无锡钢板由于耐腐蚀性、涂料密合性优异,因此现在极其普遍地用作代替马口铁的容器用钢板。然而,该无锡钢板由于表层具备绝缘被膜即氧化铬层,焊接性不足。

[0004] 另一方面,作为焊接性优异且不使用Sn的表面处理钢板,已知有使用Ni代替Sn的镀Ni钢板(专利文献4、5)。然而,当使用镀Ni钢板作为焊接罐的原材料时,为了确保耐腐蚀性、涂料密合性,需要在镀Ni钢板上使用含有6价Cr的水溶液来赋予铬酸盐处理被膜。

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

[0006] 作为不使用6价铬而形成表面处理钢板的方法,已知有例如专利文献6、7中提出的方法。在该方法中,通过在含有碱式硫酸铬等3价铬化合物的电解液中进行电解处理而形成表面处理层。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开昭58—110695号公报

[0010] 专利文献2:日本特开昭55—134197号公报

[0011] 专利文献3:日本特开昭57—035699号公报

[0012] 专利文献4:日本特开平11—117085号公报

[0013] 专利文献5:日本特开2007—231394号公报

[0014] 专利文献6:日本特表2016—505708号公报

[0015] 专利文献7:日本特表2015—520794号公报

发明内容

[0016] 根据专利文献6、7中提出的方法,不使用6价铬就能形成表面处理层。并且,根据专利文献6、7,通过上述方法可以得到湿润环境下的与树脂膜的密合性(以下,称为“膜湿润密合性”)和湿润环境下的与涂料的密合性(以下,称为“涂料二次密合性”)优异的表面处理钢

板。

[0017] 然而,使用专利文献6、7中提出的那种以往的方法得到的表面处理钢板,虽然膜湿润密合性和涂料二次密合性优异,但焊接性差,作为通过使用6价铬的方法制造的表面处理钢板的代替品使用时,性能不足。

[0018] 因此,需要一种可以在不使用6价铬的情况下制造且兼具优异的膜耐腐蚀性、涂装耐腐蚀性、膜湿润密合性、涂料二次密合性和焊接性的表面处理钢板。

[0019] 本发明是鉴于上述实际情况而进行的,其目的在于提供一种可以在不使用6价铬的情况下制造且膜耐腐蚀性、涂装耐腐蚀性、膜湿润密合性、涂料二次密合性和焊接性优异的表面处理钢板。

[0020] 本发明的发明人等为了实现上述目的进行了深入研究,结果得到以下(1)和(2)的见解。

[0021] (1)在含Ni层上具有金属Cr层和氧化Cr层的表面处理钢板中,通过将水接触角、吸附于表面的K、Na、Mg和Ca相对于Cr的原子比率的合计控制在特定的范围,能够得到膜耐腐蚀性、涂装耐腐蚀性、膜湿润密合性、涂料二次密合性和焊接性优异的表面处理钢板。

[0022] (2)上述表面处理钢板可以通过使用由特定的方法制备出的含有3价铬离子的电解液进行阴极电解处理,然后,使用电导率为规定的值以下的水进行最终水洗来制造。

[0023] 本发明是根据以上见解而完成的。本发明的要旨如下。

[0024] 1.一种表面处理钢板,具有钢板、配置于上述钢板的至少一个表面上的含Ni层,配置于上述含Ni层上的金属Cr层以及配置于上述金属Cr层上的氧化Cr层,

[0025] 水接触角为 50° 以下,

[0026] 吸附于表面的K、Na、Mg和Ca相对于Cr的原子比率的合计为5.0%以下。

[0027] 2.根据上述1所述的表面处理钢板,其中,上述含Ni层中Ni附着量在上述钢板的每单面为 $200\text{mg}/\text{m}^2 \sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0028] 3.根据上述1或2所述的表面处理钢板,其中,上述金属Cr层中Cr附着量在上述钢板的每单面为 $2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且小于 $40\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0029] 4.根据上述1~3中任一项所述的表面处理钢板,其中,上述氧化Cr层中Cr附着量在上述钢板的每单面为 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 15.0\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0030] 5.根据上述1~4中任一项所述的表面处理钢板,其中,上述表面处理钢板的表面上的Ni相对于Cr的原子比率为100%以下。

[0031] 6.一种表面处理钢板的制造方法,是具有钢板、配置于上述钢板的至少一个表面上的含Ni层、配置于上述含Ni层上的配置的金属Cr层、以及配置于上述金属Cr层上的氧化Cr层的表面处理钢板的制造方法,包括如下工序:

[0032] 电解液制备工序,制备含有3价铬离子的电解液,

[0033] 阴极电解处理工序,在所述电解液中对至少在一个面上具有含Ni层的钢板进行阴极电解处理,

[0034] 水洗工序,将上述阴极电解处理后的钢板至少水洗1次;

[0035] 在所述电解液制备工序中,通过混合3价铬离子源、羧酸化合物和水,将pH调节为4.0~7.0且将温度调节为 $40 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 来制备所述电解液,

[0036] 在所述水洗工序中,至少在最后的水洗中使用电导率 $100\mu\text{S}/\text{m}$ 以下的水。

[0037] 根据本发明,能够提供一种不使用6价铬而膜耐腐蚀性、涂装耐腐蚀性、膜湿润密合性、涂料二次密合性和焊接性优异的表面处理钢板。本发明的表面处理钢板可以适合用作容器等的材料。

具体实施方式

[0038] 以下,对实施本发明的方法进行具体说明。应予说明,以下说明是表示本发明的优选的实施方式的例子,本发明不限于此。

[0039] 本发明的一个实施方式的表面处理钢板是具有钢板、配置于上述钢板的至少一个表面上的含Ni层、配置于上述含Ni层上的金属Cr层以及配置于上述金属Cr层上的氧化Cr层的表面处理钢板。本发明中重要的是上述表面处理钢板的水的接触角为 50° 以下,且吸附于表面的K、Na、Mg和Ca相对于Cr的原子比率的合计为5.0%以下。以下,对上述表面处理钢板的构成要件分别进行说明。

[0040] [钢板]

[0041] 作为上述钢板,没有特别限定,可以使用任意的钢板。上述钢板优选罐用钢板。作为上述钢板,例如可以使用超低碳钢板或低碳钢板。上述钢板的制造方法没有特别限定,可以使用通过任意的方法制造的钢板。通常可以使用冷轧钢板作为上述钢板。上述冷轧钢板例如可以通过进行热轧、酸洗、冷轧、退火和调质轧制的一般的制造工序来制造。

[0042] 上述钢板的成分组成没有特别限定,Cr含量优选为0.10质量%以下,更优选为0.08质量%以下。如果使上述钢板的Cr含量为上述范围,则Cr不会过度富集在钢板表面,其结果,最终得到的表面处理钢板的表面上的Ni的相对于Cr的原子比率可以为100%以下。进而,上述钢板在不损害本发明范围的效果的范围内还可以含有C、Mn、P、S、Si、Cu、Ni、Mo、Al、不可避免的杂质。此时,作为上述钢板,例如可以适当地使用ASTM A623M-09中规定的成分组成的钢板。

[0043] 在本发明的一个实施方式中,优选使用具有如下成分组成的钢板,所述成分组成由以质量%计C:0.0001~0.13%、Si:0~0.020%、Mn:0.01~0.60%、P:0~0.020%、S:0~0.030%、Al:0~0.20%、N:0~0.040%、Cu:0~0.20%、Ni:0~0.15%、Cr:0~0.10%、Mo:0~0.05%、Ti:0~0.020%、Nb:0~0.020%、B:0~0.020%、Ca:0~0.020%、Sn:0~0.020%、Sb:0~0.020%、以及剩余部分的Fe和不可避免的杂质构成。上述成分组成中,Si、P、S、Al和N是含量越低越好的成分,Cu、Ni、Cr、Mo、Ti、Nb、B、Ca、Sn和Sb是可以任意添加的成分。

[0044] 上述钢板的板厚没有特别限定,优选为0.60mm以下。应予说明,这里“钢板”被定义为包括“钢带”。另一方面,上述板厚的下限也没有特别限定,优选为0.10mm以上。

[0045] [含Ni层]

[0046] 将表面处理钢板用作罐用钢板时,通常通过线缝焊等电阻焊进行焊接。由于Ni是锻焊性优异的元素,因此可以通过配置含Ni层来提高焊接性。即,当存在含Ni层时,可以由较低的电阻发热得到优异的焊接强度,因此可焊接的电流的下限变宽。

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

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

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

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

[0051] 上述分散镀覆中使用的微粒的粒径没有特别限定,可以使用任意尺寸的粒子。然而,微粒的直径优选不超过作为含Ni层的分散镀层的厚度。典型地,上述微粒的直径优选为1nm~50 μ m,更优选为10nm~1000nm。

[0052] 上述含Ni层中的Ni附着量没有特别限定,可以设为任意的量。然而,从进一步提高表面处理钢板的焊接性和耐腐蚀性的观点出发,优选将Ni附着量设为钢板每单面200mg/m²以上,更优选为250mg/m²以上。另一方面,如果上述Ni附着量大于2000mg/m²,则提高焊接性的效果饱和。因此,从削减过高的成本的观点出发,上述Ni附着量优选为2000mg/m²以下,更优选为1800mg/m²以下。

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

[0054] 上述含Ni层的形成没有特别限定,可以使用电镀法等任意的方法进行。当通过电镀法形成含Ni层时,可以使用任意的镀浴。作为可使用的镀浴,例如可以举出瓦特浴、氨基磺酸浴、或者伍德(Wood)浴等。在作为含Ni层而形成Ni—Fe合金层的情况下,在通过电镀等方法在钢板表面上形成Ni层后,可以通过退火形成Ni—Fe合金层。

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

[0056] [金属Cr层]

[0057] 在上述含Ni层上存在金属Cr层。

[0058] 上述金属Cr层的附着量没有特别限定,可以设为任意的值。然而,从进一步提高耐腐蚀性的观点出发,金属Cr层的附着量以上述钢板的每单面的Cr附着量计优选为2mg/m²以上,更优选为4mg/m²以上。另一方面,上述金属Cr层的附着量的上限也没有特别限定,但如果上述金属Cr层的附着量过多,接触电阻变大,有时焊接性会受损。因此,从更稳定地确保

焊接性的观点出发,金属Cr层的附着量以上述钢板的每单面的Cr附着量计优选小于40mg/m²,更优选为35mg/m²以下。

[0059] 应予说明,金属Cr层中的Cr附着量可以通过荧光X射线法进行测定。具体而言,首先,使用荧光X射线装置测定表面处理钢板的Cr量(总Cr量)测定。接下来,对上述表面处理钢板实施在90℃的7.5N-NaOH中浸渍10分钟的碱处理后,进行充分水洗。然后,再次使用荧光X射线装置测定Cr量(碱处理后Cr量)。进而,对剥离金属Cr层和氧化Cr层后的钢板,使用荧光X射线装置测定Cr量(原板Cr量)。金属Cr层与氧化Cr层的剥离可以使用例如市售的盐酸系等的镀铬剥离剂。将碱处理后Cr量减去原板Cr量而得的值作为金属Cr层的上述钢板的每单面的Cr附着量。应予说明,上述总Cr量用于后述的作为氧化Cr层的Cr附着量的计算。

[0060] 构成上述金属Cr层的金属Cr可以是非晶Cr,也可以是结晶Cr。即,上述金属Cr层可以含有非晶Cr和结晶Cr中的一方或两方。通过后述的方法制造的金属Cr层一般含有非晶Cr,有时也进一步含有结晶Cr。金属Cr层的形成机理尚不明确,但认为由于在形成非晶Cr时,部分地发生结晶化,因此成为包含非晶和结晶相这两者的金属Cr层。

[0061] 金属Cr层所含的结晶Cr相对于非晶Cr和结晶Cr的合计的比例优选为0%~80%,更优选为0%~50%。这里,上述结晶Cr的比例可以通过用扫描型透射电子显微镜(STEM)观察金属Cr层来测定。具体而言,首先,使用获得1nm以下的分辨率的光束直径,以200万倍到1000万倍左右的倍率获取STEM图像。在得到的STEM图像中,将可以看到晶格条纹的区域作为结晶相,将可以看到迷宫图案的区域作为非晶,求出两者的面积。根据该结果,计算结晶Cr的面积与非晶Cr和结晶Cr的合计面积之比。

[0062] [氧化Cr层]

[0063] 在上述金属Cr层上存在氧化Cr层。上述氧化Cr层的附着量没有特别限定,可以设为任意的值。然而,从进一步提高耐腐蚀性的观点出发,氧化Cr层的附着量以钢板的每单面的Cr附着量计优选为0.1mg/m²以上。另一方面,上述氧化Cr层的附着量的上限也没有特别限定,但如果上述氧化Cr层的附着量过多,接触电阻变大,有时焊接性会受损。因此,从更稳定地确保焊接性的观点出发,氧化Cr层的附着量以钢板的每单面的Cr附着量计优选为15.0mg/m²以下。应予说明,氧化Cr层中的Cr附着量可以通过荧光X射线法进行测定。具体而言,通过从使用上述的荧光X射线装置测定的总Cr量中减去碱处理后Cr量,能够求出氧化Cr层中的Cr附着量。

[0064] 在上述金属Cr层和氧化Cr层中的一方或两方还可以含有C。然而,如果在金属Cr层和氧化Cr层中含有过量的C,则在焊接时焊接热影响部固化,有时会产生裂纹。因此,对于金属Cr层中的C含量,作为相对于Cr的原子比率,优选为40%以下,更优选为35%以下。同样地,对于氧化Cr层中的C含量,作为相对于Cr的原子比率,优选为40%以下,更优选为35%以下。金属Cr层和氧化Cr层也可以不含C,因此,金属Cr层和氧化Cr层中含有的C含量的下限分别以相对于Cr的原子比率计,可以为0%。

[0065] 金属Cr层中的C含量和氧化Cr层中的C含量可以通过X射线光电子能谱(XPS)分别进行测定。具体而言,基于XPS的C含量的测定可以通过以下实施:根据XPS测定的Cr2p与C1s的窄谱的积分强度,通过相对灵敏度系数法求出C原子比率和Cr原子比率,计算C原子比率/Cr原子比率。

[0066] 应予说明,由于从表面处理钢板的最表层检测到来自污染的C,因此为了正确测定

氧化Cr层中的C的含量,只要从最表层起以SiO₂换算例如溅射0.2nm的深度以上后进行测定即可。另一方面,金属Cr层中的C的含量只要从上述碱处理后的最表层起溅射到金属Cr层的厚度的1/2的深度后进行测定即可。

[0067] 上述测定中使用的金属Cr层的厚度可以按照以下步骤求出。首先,从碱处理后的最表层起在深度方向上每1nm进行基于XPS的测定,测定Cr原子比率和Ni原子比率。接下来,通过最小二乘法求出将Ni原子比率/Cr原子比率相对于碱处理后的距最表层的深度的关系进行近似的3次方程式。使用得到的3次方程式,计算Ni原子比率/Cr原子比率为1的距最表层的深度,将其作为金属Cr层的厚度。

[0068] 在上述测定中,例如可以使用ULVAC-PHI公司制的扫描型X射线光电子能谱分析装置PHI X-tool。X射线源为单色AlK α 射线,电压为15kV,光束直径为100 μ m ϕ ,取出角为45°,溅射条件只要设为Ar离子、加速电压1kV、溅射速度以SiO₂换算为1.50nm/min即可。

[0069] 金属Cr层和氧化Cr层中含有C的机理尚不明确,但认为在钢板上形成金属Cr层和氧化Cr层的工序中,电解液中含有的羧酸化合物分解并进入被膜。

[0070] 金属Cr层和氧化Cr层中的C的存在形态没有特别限定,但如果作为析出物存在,有时因局部电池的形成而耐腐蚀性下降。因此,优选具有明确的晶体结构的碳化物或团簇的体积分率之和为10%以下,更优选完全不含(0%)。碳化物的有无例如可以通过扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)附带的能量色散型X射线光谱(EDS)、波长色散型X射线光谱(WDS)的组成分析进行确认。关于有无团簇,例如可以通过对利用三维原子探针(3DAP)进行三维组成分析后的数据进行团簇分析来确认。

[0071] 金属Cr层中还可以含有O。金属Cr层中的O含量的上限没有特别限定,但在O含量高的情况下,氧化Cr析出,有时因局部电池的形成而耐腐蚀性下降。因此,O含量作为相对于Cr的原子比率,优选为30%以下,更优选为25%以下。金属Cr层也可以不含O,因此,相对于金属Cr层所含的Cr的下限没有特别限定,也可以是0%。

[0072] 金属Cr层中的O的含量可以通过SEM、TEM附带的EDS和WDS、或3DAP等的组成分析进行测定。

[0073] 在上述金属Cr层和氧化Cr层中的一方或两方还可以含有Ni。金属Cr层中的Ni含量的上限没有特别限定,作为相对于Cr的原子比率,优选小于100%。同样地,氧化Cr层中的Ni含量的上限没有特别限定,作为相对于Cr的原子比率,优选小于100%。金属Cr层和氧化Cr层可以不含Ni,因此,上述Ni相对于Cr的原子比率的下限没有特别限定,可以为0%。

[0074] 表面处理钢板的表面、即氧化Cr层的表面上的Ni含量没有特别限定,越低膜湿润密合性和涂料二次密合性越优异。因此,表面处理钢板的表面上的Ni相对于Cr的原子比率优选为100%以下,更优选为80%以下。

[0075] 金属Cr层和氧化Cr层中的Ni的含量可以与C的含量同样地通过XPS进行测定。表面处理钢板的表面、即氧化Cr层的表面上的Ni相对于Cr的原子比率可以通过表面处理钢板的表面的XPS进行测定。只要在原子比率的计算中使用Cr2p和Ni2p的窄谱即可。

[0076] 金属Cr层和氧化Cr层中含有Ni的机理尚不明确,但认为在钢板形成金属Cr层和氧化Cr层的工序中,含Ni层所含的Ni在电解液中微量溶解,Ni进入被膜。

[0077] 在上述金属Cr层和氧化Cr层中,除了Cr、O、Ni、C与后述的K、Na、Mg和Ca以外,有时含有水溶液中含有的Cu、Zn、Sn、Fe等金属杂质及S、N、Cl、Br等。然而,如果存在这些元素,则

有时膜湿润密合性和涂料二次密合性降低。因此,对于金属Cr层和氧化Cr层中的Fe的含量,作为相对于Cr的原子比率,优选为10%以下,更优选完全不含(0%)。对于除Cr、O、Ni、C、K、Na、Mg、Ca、Fe以外的元素的合计,作为相对于Cr的原子比率,优选为3%以下,更优选完全不含(0%)。上述元素的含量没有特别限定,例如可以通过与C的含量同样地使用XPS进行测定。特别地,当通过XPS测定Fe元素的含量时,虽然使用Fe2p的窄谱,但有时与NiLLM峰值重叠,算出的Fe含量的定量值高于实际,因此如上所述,Fe含量与其他元素不同,作为相对于Cr的原子比率,优选控制在10%以下。

[0078] 上述金属Cr层和氧化Cr层优选无裂缝。裂缝的有无例如可以通过聚焦离子束(FIB)等切出被膜截面,通过透射型电子显微镜(TEM)直接观察来确认。

[0079] 另外,本发明的表面处理钢板的表面粗糙度在金属Cr层和氧化Cr层的形成中没有明显变化,而与通常使用的基底钢板的表面粗糙度大致相同。表面处理钢板的表面粗糙度没有特别限定,算术平均粗糙度Ra优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$ 。另外,十点平均粗糙度Rz优选为 $0.2\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ 。

[0080] [水接触角]

[0081] 在本发明中,重要的是表面处理钢板的水接触角为 50° 以下。通过使水接触角成为 50° 以下,使表面处理钢板的表面高度地亲水化,由此在涂料所含的树脂与表面处理钢板之间形成牢固的氢键,其结果,即使在湿润环境下也可以得到高的密合性。从进一步提高涂料二次密合性的观点出发,优选将水接触角设为 48° 以下,更优选为 45° 以下。从提高密合性的观点出发,上述水接触角越低越好,因此其下限没有特别限定,也可以为 0° 。然而,从容易制造等的观点出发,优选为 3° 以上,更优选为 6° 以上。应予说明,上述水接触角可以按照实施例中记载的方法进行测定。

[0082] 表面处理钢板的表面亲水化的机理尚不明确,但认为这是因为通过在电解液中进行阴极电解而形成金属Cr层和氧化Cr层时,电解液所含的羧酸或羧酸盐发生分解而进入被膜,对表面赋予羧基等亲水性的官能团。其中,不在后述的特定的条件下制备电解液的情况下,即使电解液中含有的羧酸或羧酸盐,表面处理钢板的表面也不会亲水化。电解液的制备条件对表面处理钢板的表面的亲水化影响的机理尚不明确,但推测在后述的条件下适当地制备电解液的情况下,形成容易对表面赋予羧基等亲水性的官能团的络合物。

[0083] 应予说明,据报道,在专利文献1~5中提出的那种使用以往的6价铬浴制造的表面处理钢板中,存在于表层的水合氧化铬层的组成对湿润环境下的涂料或膜的密合性造成很大的影响。在湿润环境下,能够浸透涂膜、膜中的水阻碍涂膜或膜与水合氧化铬层之间的界面的粘接。因此,认为在水合氧化铬层中存在大量亲水性的OH基时,促进了界面上的水的铺展润湿,粘接力降低。因此,在以往的表面处理钢板中,由于水合氧化铬进行氧化而减少OH基,即由于表面的疏水化而提高湿润环境下的与涂料或膜的密合性。

[0084] 与此相对,本发明是基于与上述的以往技术完全相反的技术思想进行的,通过使表面进行亲水化至超亲水性水平,在涂膜与表面处理钢板之间的界面形成牢固的氢键,因此即使在湿润环境下也可以维持高密合性。

[0085] [吸附元素的原子比率]

[0086] 如上所述,本发明的表面处理钢板具有水接触角为 50° 以下的高亲水性,其表面具有化学活性。因此,K、Na、Mg和Ca等元素的阳离子容易吸附在上述表面处理钢板的表面。本

发明人等发现仅通过简单地将水的接触角设为 50° 以下,由于吸附的上述阳离子的影响而无法发挥原本的密合性。在本发明中,通过减少吸附于表面处理钢板的表面的上述阳离子的量,能够提高与树脂的密合性,实现优异的膜湿润密合性和涂料二次密合性。

[0087] 具体而言,将吸附于表面处理钢板的表面的K、Na、Mg和Ca相对于Cr的原子比率的合计设为5.0%以下,优选为3.0%以下,更优选为1.0%以下。由于上述原子比率的合计越低越好,因此下限没有特别限定,可以为0%。上述原子比率的合计可以按照实施例记载的方法进行测定。

[0088] [制造方法]

[0089] 在本发明的一个实施方式的表面处理钢板的制造方法中,可以使用以下说明的方法制造具备上述特性的表面处理钢板。

[0090] 本发明的一个实施方式的表面处理钢板的制造方法是在钢板的至少一个面具有含Ni层、配置于上述含Ni层上的金属Cr层以及配置于上述金属Cr层上的氧化Cr层的表面处理钢板的制造方法,包括以下的(1)~(3)的工序。以下,对各工序进行说明。

[0091] (1) 电解液制备工序,制备含有3价铬离子的电解液

[0092] (2) 阴极电解处理工序,对具有含Ni层的钢板在上述电解液中进行阴极电解处理

[0093] (3) 水洗工序,将上述浸渍工序后的钢板至少水洗1次

[0094] [电解液制备工序]

[0095] (i) 混合

[0096] 在上述电解液制备工序中,首先,将3价铬离子源、羧酸化合物和水混合而制成水溶液。

[0097] 作为上述3价铬离子源,只要是供给3价铬离子的化合物,则可以使用任意的化合物。作为上述3价铬离子源,例如可以使用选自氯化铬、硫酸铬和硝酸铬中的至少一种。

[0098] 上述水溶液中的含3价铬离子源的含量没有特别限定,以3价铬离子换算优选为3g/L~50g/L,更优选为5g/L~40g/L。作为上述3价铬离子源,可以是使用Atotech公司的BluCr(注册商标)TFS A。

[0099] 作为上述羧酸化合物,没有特别限定,可以使用任意的羧酸化合物。上述羧酸化合物可以是羧酸和羧酸盐中的至少一方,优选脂肪族羧酸和脂肪族羧酸的盐中的至少一方。上述脂肪族羧酸的碳原子数优选为1~10,更优选为1~5。另外,上述脂肪族羧酸盐的碳原子数优选为1~10,优选为1~5。上述羧酸化合物的含量没有特别限定,优选为0.1mol/L~5.5mol/L,更优选为0.15mol/L~5.3mol/L。作为上述羧酸化合物,可以使用Atotech公司的BluCr(注册商标)TFS B。

[0100] 在本发明中,使用水作为用于制备电解液的溶剂。作为上述水,优选使用离子交换树脂等预先除去了阳离子的离子交换水、蒸馏水那样的高纯度的水。如后所述,从减少电解液中含有的K、Na、Mg和Ca的量的观点出发,优选使用电导率为 $30\mu\text{S}/\text{m}$ 以下的水。

[0101] 为了减少吸附在表面处理钢板的表面的K、Na、Mg和Ca,优选在上述的水溶液中不刻意地含有K、Na、Mg和Ca。因此,在上述3价铬离子源、羧酸化合物、以及以下详述的pH调节剂等的添加至水溶液中的成分中,优选不含K、Na、Mg和Ca。作为pH调节剂,优选使用盐酸、硫酸、硝酸等降低pH,优选使用氨水等提高pH。虽然允许在水溶液、电解液中不可避免地混入K、Na、Mg和Ca,但K、Na、Mg和Ca的合计浓度优选为2.0mol/L以下,更优选为1.5mol/L以下,进

一步优选为1.0mol/L以下。

[0102] 为了有效抑制阴极电解处理工序中的阳极上的6价铬生成,提高上述电解液的稳定性,优选在上述水溶液中进一步含有至少一种的卤化物离子。卤化物离子的含量没有特别限定,优选为0.05mol/L~3.0mol/L,更优选为0.10mol/L~2.5mol/L。含有上述卤化物离子时,可以使用Atotech公司的BluCr(注册商标)TFS C1和BluCr(注册商标)TFS C2。

[0103] 上述水溶液中优选不添加6价铬。在阴极电解处理工序中,除了阳极上形成的极微量的6价铬以外,在上述电解液中不含6价铬。在阴极电解处理工序中阳极上形成的极微量的6价铬被还原成3价铬,因此电解液中的6价铬浓度不增加。

[0104] 上述水溶液优选不刻意添加除3价铬离子以外的金属离子。上述金属离子没有限定,可以举出Cu离子、Zn离子、Ni离子、Fe离子、Sn离子等,分别优选为0mg/L~40mg/L,进一步优选为0mg/L~20mg/L,最优选为0mg/L~10mg/L。关于上述金属离子中的Ni离子,虽然可能在阴极电解处理工序中因上述的钢板在电解液中的浸渍而溶解于电解液,在被膜中发生共析,但对于膜湿润密合性、涂料二次密合性和焊接性没有影响。Ni离子优选为0mg/L~40mg/L,进一步优选为0mg/L~20mg/L,最优选为0mg/L~10mg/L。应予说明,Ni离子浓度优选在制备镀浴时设为上述范围,但在阴极电解处理工序中,优选将电解液中的Ni离子浓度维持在上述范围。如果Ni离子控制在上述范围内,则不会阻碍金属Cr层和氧化Cr层的形成,能够形成所需厚度的金属Cr层和氧化Cr层。

[0105] (ii)pH与温度的调节

[0106] 接着,将上述水溶液的pH调节为4.0~7.0且将上述水溶液的温度调节为40~70℃,由此制备上述电解液。为了制造上述的表面处理钢板,只是简单地使3价铬离子源和羧酸化合物溶解在水中是不充分的,重要的是如上所述适当地控制pH和温度。

[0107] pH:4.0~7.0

[0108] 在上述电解液制备工序中,将混合后的水溶液的pH调节为4.0~7.0。如果pH小于4.0或大于7.0,则使用得到的电解液制造的表面处理钢板的水接触角高于50°。pH优选为4.5~6.5。

[0109] 温度:40~70℃

[0110] 在上述电解液制备工序中,将混合后的水溶液的温度调节为40~70℃。如果温度小于40℃或大于70℃,使用得到的电解液制造的表面处理钢板的水接触角大于50°。应予说明,40~70℃的温度区间内的保持时间没有特别限定。

[0111] 根据以上的步骤,在以下的阴极电解处理工序中可以得到使用的电解液。应予说明,上述步骤中制造的电解液可以在室温下保存。

[0112] [阴极电解处理工序]

[0113] 接下来,将至少一个面具有含Ni层的钢板在上述电解液制备工序中得到的电解液中进行阴极电解处理。通过上述阴极电解处理,可以在上述含Ni层上形成金属Cr层和氧化Cr层。

[0114] 进行阴极电解处理时的电解液的温度没有特别限定,但为了高效地形成金属Cr层和氧化Cr层,优选设为40℃~70℃的温度区间。从稳定地制造上述的表面处理钢板的观点出发,优选在阴极电解处理工序中,监测电解液的温度,维持在上述温度区间。

[0115] 进行阴极电解处理时的电解液的pH没有特别限定,优选为4.0以上,更优选为4.5

以上。另外,上述pH优选为7.0以下,更优选为6.5以下。从为了稳定地制造上述的表面处理钢板的观点出发,优选在阴极电解处理工序中,监测电解液的pH,维持在上述pH的范围。

[0116] 上述阴极电解处理中的电流密度没有特别限定,只要适当地调整以形成所希望的表面处理层即可。然而,如果电流密度过高,则金属Cr层中的C含量增加,有时使焊接性恶化。因此,电流密度优选小于 $5.0\text{A}/\text{dm}^2$,更优选为 $3.0\text{A}/\text{dm}^2$ 以下。电流密度的下限没有特别限定,但如果电流密度过低,在电解液中生成6价Cr,镀浴的稳定性可能被破坏。因此,电流密度优选为 $0.01\text{A}/\text{dm}^2$ 以上,更优选为 $0.03\text{A}/\text{dm}^2$ 以上。

[0117] 对钢板实施阴极电解处理的次数没有特别限定,可以设为任意的次数。换言之,可以使用具有1个或2个以上的任意个数的通路的电解处理装置进行阴极电解处理。例如也优选通过一边输送钢板(钢带)一边通过多个通路连续地实施阴极电解处理。应予说明,如果增加阴极电解处理的次数(即通路个数),则需要有与该数量相应的电解槽,因此阴极电解处理的次数(通路个数)优选为20次以下。

[0118] 每一个通路的电解时间没有特别限定。然而,如果每一个通路的电解时间过长,则钢板的输送速度(生产线速度)下降,生产率降低。因此,每一个通路的电解时间优选为5秒以下,更优选为3秒以下。每一个通路的电解时间的下限没有特别限定,若过度缩短电解时间,则相应地产生提高生产线速度的需要,很难控制。因此,每一个通路的电解时间优选为0.005秒以上,更优选为0.01秒以上。

[0119] 通过阴极电解处理形成的金属Cr量可以通过由电流密度、电解时间与通路个数的乘积表示的总电量密度来控制。如上所述,如果金属Cr量过多,则接触电阻变大,有时焊接性会受损,如果金属Cr层过少,有时耐腐蚀性会受损,因此控制总电量密度以使金属Cr层的上述钢板的每单面的Cr附着量为 $2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且小于 $40\text{mg}/\text{m}^2$ 。其中,由于金属Cr层量与总电量密度的关系因阴极电解处理工序中使用的装置的构成而改变,因此根据装置来调整实际的电解处理条件即可。

[0120] 实施阴极电解处理时使用的阳极的种类没有特别限定,可以使用任意的阳极。作为上述阳极,优选使用不溶性阳极。作为上述不溶性阳极,优选使用选自Ti被覆铂族金属和铂族金属的氧化物中的一方或两方的阳极、以及石墨阳极中的至少一种。更具体而言,作为上述不溶性阳极,可以例示在作为基体的Ti的表面被覆铂、氧化铱或氧化钨的阳极。

[0121] 在上述阴极处理工序中,由于钢板上的金属Cr层和氧化Cr层的形成、液体的带出和带入、水的蒸发等的影响,电解液的浓度经常变化。阴极电解处理工序中的电解液的浓度变化因装置的构成、制造条件而改变,因此从更稳定地制造表面处理钢板的观点出发,在阴极电解处理工序中,优选监测电解液所含的成分的浓度,维持在上述的浓度范围。

[0122] 应予说明,在上述阴极电解处理之前,可以对具有含Ni层的钢板实施任意的预处理。通过进行预处理,能够除去含Ni层的表面存在的自然氧化膜,使表面活化。上述预处理的方法没有特别限定,可以使用任意的的方法,例如可以进行利用浸渍于稀硫酸的酸洗等。

[0123] 在进行上述预处理后,从除去表面附着的前处理液的观点出发,优选进行水洗。

[0124] 另外,在基底钢板的表面形成含Ni层时,优选对基底钢板实施预处理。作为上述预处理,可以进行任意的处理,但优选进行脱脂、酸洗和水洗中的至少一种。

[0125] 通过进行脱脂,能够除去附着在钢板上的轧制油、防锈油等。上述脱脂没有特别限定,可以使用任意的的方法进行。脱脂后为了除去附着在钢板表面的脱脂处理液,优选进行水

洗。

[0126] 另外,通过进行酸洗,除去存在于钢板的表面的自然氧化膜,使表面活化。上述酸洗没有特别限定,可以使用任意的方法进行。酸洗后为了除去附着于钢板表面附着的酸洗处理液,优选进行水洗。

[0127] [水洗工序]

[0128] 接下来,对上述阴极电解处理后的钢板至少进行1次水洗。通过进行水洗,能够除去钢板的表面残留的电解液。上述水洗没有特别限定,可以使用任意的方法进行。例如,可以在用于进行阴极电解处理的电解槽的下游设置水洗槽,将阴极电解处理后的钢板连续地浸渍在水中。另外,也可以通过用喷雾器对阴极电解处理后的钢板喷水来进行水洗。

[0129] 进行水洗的次数没有特别限定,可以为1次也可以为2次以上。然而,为了避免水洗槽的数量过度增加,水洗的次数优选5次以下。另外,当进行2次以上的水洗处理时,各水洗可以通过相同的方法进行,也可以通过不同方法进行。

[0130] 本发明中重要的是在上述水洗处理工序的至少最后的水洗中使用电导率 $100\mu\text{S}/\text{m}$ 以下的水。由此,减少吸附于表面处理钢板的表面的K、Na、Mg和Ca的量,其结果能够提高密合性。电导率 $100\mu\text{S}/\text{m}$ 以下的水可以使用任意的方法制造。上述电导率 $100\mu\text{S}/\text{m}$ 以下的水例如可以是离子交换水或蒸馏水。另一方面,上述电导率的下限没有特别限定,但过度降低会导致制造成本的增加。因此,从制造成本的观点出发,优选将上述电导率设为 $1\mu\text{S}/\text{m}$ 以上,更优选为 $5\mu\text{S}/\text{m}$ 以上,进一步优选为 $10\mu\text{S}/\text{m}$ 以上。

[0131] 应予说明,当在上述水洗处理工序中进行2次以上的水洗时,如果在最后的水洗中使用电导率 $100\mu\text{S}/\text{m}$ 以下的水,则能够获得上述效果,因此最后的水洗以外的水洗可以使用任意的水。虽然最后的水洗以外的水洗也可以使用电导率 $100\mu\text{S}/\text{m}$ 以下的水,但从降低成本的观点出发,优选仅在最后的水洗中使用电导率 $100\mu\text{S}/\text{m}$ 以下的水,最后的水洗以外的水洗中优选使用自来水、工业用水等通常的水。

[0132] 从进一步减少吸附于表面处理钢板的表面的K、Na、Mg和Ca的量的观点出发,最后的水洗使用的水的电导率优选为 $50\mu\text{S}/\text{m}$ 以下,更优选为 $30\mu\text{S}/\text{m}$ 以下。

[0133] 水洗处理中使用的水的温度没有特别限定,可以是任意的温度。然而,如果温度过高,对水洗设备造成过大的负担,因此水洗中使用的水的温度优选为 95°C 以下。另一方面,水洗中使用的水的温度的下限没有特别限定,但优选为 0°C 以上。上述水洗中使用的水的温度也可以是室温。

[0134] 每一次水洗处理的水洗时间没有特别限定,但从提高水洗处理的效果的观点出发,优选为0.1秒以上,进一步优选为0.2秒以上。另外,每一次水洗处理的水洗时间的上限也没有特别限定,但在连续生产线上进行制造的情况下,出于生产线速度下降会使生产率降低的理由,优选为10秒以下,进一步优选为8秒以下。

[0135] 在上述水洗处理工序后可以任意地进行干燥。干燥的方式没有特别限定,例如可以适用通常的干燥机、电炉干燥方式。作为干燥处理时的温度,优选为 100°C 以下。若在上述范围内,可以抑制表面处理被膜的变质。应予说明,下限没有特别限定,通常为室温左右。

[0136] 本发明的表面处理钢板的用途没有特别限定,但特别适用于作为例如食品罐、饮料罐、桶罐、18升罐等各种容器的制造中使用的容器用表面处理钢板。

[0137] 实施例

[0138] 为了确认本发明的效果,按照以下所述的步骤制造表面处理钢板,评价其特性。

[0139] (电解液制备工序)

[0140] 首先,在表1所示的条件下制备具有表1所示的组成A~G的电解液。即,将表1所示的各成分与水混合而制成水溶液,接着将上述水溶液调整为表1所示的pH和温度。应予说明,电解液G相当于专利文献6的实施例中使用的电解液。提高pH均使用氨水,为了降低pH,在电解液A、B、G中使用硫酸,在电解液C、D中使用盐酸,在电解液E、F中使用硝酸。

[0141] (含Ni层的形成)

[0142] 另一方面,对钢板在两面实施电镀Ni,得到在上述钢板的两面具备作为含Ni层的镀Ni层的镀Ni钢板。在上述电镀Ni中使用瓦特浴。另外,在上述电镀Ni前,依次对上述钢板实施电解脱脂、水洗、通过在稀硫酸中浸渍进行的酸洗、以及水洗。在上述电镀Ni中,通过改变电量密度使镀Ni层的Ni附着量为表2、3所示的值。上述含Ni层的Ni附着量通过基于上述荧光X射线的校准曲线法进行测定。Ni层形成后实施水洗,以湿润的状态供于接下来的阴极电解处理工序。应予说明,在一部分的实施例中,作为含Ni层,形成Ni—Fe合金层。即,在通过上述的方法形成镀Ni层后,通过退火而形成Ni—Fe合金层。

[0143] 作为上述钢板,使用Cr含量为表2、3所示的值且板厚为0.17mm的罐用钢板(T4原板)。

[0144] (阴极电解处理工序)

[0145] 接下来,对上述镀Ni钢板在表2、3所示的条件下实施阴极电解处理。应予说明,阴极电解处理时的电解液保持在表1所示的pH和温度。阴极电解处理时的电量密度为表2、3所示的值,适当地改变电解时间和通路个数。作为阴极电解处理时的阳极,使用在作为基体的Ti上涂覆了氧化钛的不溶性阳极。进行阴极电解处理后,进行水洗处理,使用鼓风机在室温下进行干燥。

[0146] (水洗工序)

[0147] 接下来,对上述阴极电解处理后的钢板实施水洗处理。上述水洗处理在表2、3所示的条件下进行1~5次。各次水洗的方法和使用的水的电导率如表2、3所示。

[0148] 对得到的各表面处理钢板,通过上述方法测定金属Cr层的上述钢板的每单面的Cr附着量、氧化Cr层的上述钢板的每单面的Cr附着量。同样地,按照上述方法测定金属Cr层的C原子比率。应予说明,表4、5所示的金属Cr层的“C原子比率”是以相对于Cr的原子比率表示金属Cr层中的C含量的值。另外,对得到的各表面处理钢板,通过下述的方法测定水接触角、吸附元素量和最表面的Ni的原子比率。测定结果示于表4、5。

[0149] (水接触角)

[0150] 水接触角使用协和界面科学公司制的自动接触角仪CA—VP型进行测定。表面处理钢板的表面温度为 $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$,水使用 $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的蒸馏水,将蒸馏水,以 $2\mu\text{l}$ 的液滴量滴加到表面处理钢板的表面,1秒后通过 $\theta/2$ 法测定接触角,将5滴量的接触角的算术平均值作为水接触角。

[0151] (吸附元素量)

[0152] 通过XPS测定吸附于表面处理钢板的表面的K、Na、Mg和Ca相对于Cr的原子比率的合计。测定过程中没有进行溅射。根据试样最表面的K2p、Na1s、Ca2p、Mg1s和Cr2p的窄谱的积分强度,通过相对灵敏度系数法对原子比率进行定量,计算(K原子比率+Na原子比率+Ca

原子比率+Mg原子比率)/Cr原子比率。XPS的测定使用ULVAC-PHI公司制的扫描型X射线光电子能谱分析装置PHI X-tool, X射线源为单色AlK α 射线, 电压为15kV, 光束直径为100 μm ϕ , 取出角为45°。

[0153] (最表面的Ni的原子比率)

[0154] 通过XPS测定表面处理钢板的最表面的Ni含量相对于Cr的原子比率。测定过程中没有进行溅射。根据试样最表面的Ni2p和Cr2p的窄谱的积分强度, 通过相对灵敏度系数法对原子比率进行定量, 计算Ni原子比率/Cr原子比率。XPS的测定使用ULVAC-PHI公司制的扫描型X射线光电子能谱分析装置PHI X-tool, X射线源为单色AlK α 射线, 电压为15kV, 光束直径为100 μm ϕ , 取出角为45°。

[0155] 此外, 对得到的表面处理钢板通过以下的方法评价膜湿润密合性、涂料二次密合性、焊接性。评价结果一并记录在表4、5中。

[0156] (样品的制作)

[0157] 按照以下步骤制作用于膜耐腐蚀性和膜湿润密合性的评价的样品的层压钢板。

[0158] 在得到的表面处理钢板的两面层压拉伸倍率: 3.1 \times 3.1、厚度25 μm 、共聚比12摩尔%、熔点224°C的间苯二甲酸共聚对苯二甲酸乙二醇酯膜而制成层压钢板。上述层压在树脂膜的结晶度为10%以下的条件下、具体而言钢板的进给速度: 40m/min、橡胶辊的夹持长度: 17mm、压接后到水冷的时间: 1sec来实施。应予说明, 树脂膜的结晶度是通过依据JIS K7112的密度梯度管法求出的。另外, 夹持长度是指橡胶辊与钢板接触的部分的运送方向的长度。

[0159] 另外, 按照以下步骤制作用于涂装耐腐蚀性和涂料二次密合性的评价的样品的涂装钢板。

[0160] 在得到的表面处理钢板的表面涂覆环氧酚醛系涂料, 进行210°C下10分钟的烘烤, 制作涂装钢板。涂装的附着量为50mg/dm²。

[0161] (膜耐腐蚀性、涂装耐腐蚀性)

[0162] 使用刀具在制作的层压钢板的膜面和涂装钢板的涂装面划出到达基底(钢板)的深度的十字划格。将切出十字划格的层压钢板和涂装钢板在由含有1.5质量%柠檬酸和1.5质量%食盐的混合水溶液构成的55°C的试验溶液中浸渍96小时。浸渍后, 进行清洗和干燥, 然后, 在层压钢板的膜面和涂装钢板的涂装面贴附玻璃纸粘性胶带, 进行剥离的胶带剥离。关于膜耐腐蚀性, 对层压钢板的十字划格部的任意4个位置测定膜剥离宽度(从切割部扩展的左右的合计宽度), 求出4个位置的平均值, 视为腐蚀宽度。关于涂装耐腐蚀性, 对涂装钢板的十字划格部的任意4个位置测定涂装剥离宽度(从切割部扩展的左右的合计宽度), 求出4个位置的平均值, 视为腐蚀宽度。膜耐腐蚀性和涂装耐腐蚀性按照下述的4个基准进行评价。在实用上, 如果评价为1~3, 则可以说耐腐蚀性优异。

[0163] 1: 腐蚀宽度小于0.3mm

[0164] 2: 腐蚀宽度0.3mm以上且小于0.5mm

[0165] 3: 腐蚀宽度0.5mm以上且小于1.0mm

[0166] 4: 腐蚀宽度1.0mm以上

[0167] (膜湿润密合性)

[0168] 膜湿润密合性是使用上述层压钢板, 通过温度130°C、相对湿度100%的蒸煮气氛

下的180°剥离试验进行评价的。具体步骤如下。

[0169] 首先,从上述各层压钢板中切出以表面为对象面的3片试验片,以背面为对象面的3片试验片,合计6片试验片。各试验片的尺寸为宽度30mm、长度100mm。接下来,在各试验片的长度方向的距上部15mm的位置,残留对象面的膜,将与对象面相反一侧的面的膜与钢板切断。以钢板与地面垂直的方式将切断后的试验片在试验片的长度方向固定从下部至15mm为止的部分,比切断位置靠上方的宽度30mm、长度15mm的部位在用对象面的膜连接的状态下垂下。然后,在垂下的宽度30mm长度15mm的部位安装100g的重物。

[0170] 将该状态的试验片在温度130°、相对湿度100%的蒸煮气氛中放置30分钟后,向大气开放。将对象面的膜从表面处理钢板剥离的长度作为膜剥离长度,对各层压钢板求出6个试验片的膜剥离长度的平均值。使用得到的膜剥离长度的平均值,按照以下4个基准评价膜湿润密合性。在实用上,如果评价为1~3,则可以说膜湿润密合性优异。

[0171] 1:剥离长度小于20mm

[0172] 2:剥离长度为20mm以上且小于40mm

[0173] 3:剥离长度为40mm以上且小于60mm

[0174] 4:剥离长度为60mm以上

[0175] (涂料二次密合性)

[0176] 将相同的条件下制作的2张涂装钢板以隔着尼龙粘接膜而使涂装面相对的方式层叠,然后在压力 2.94×10^5 Pa、温度190°C、压接时间30秒的压接条件下贴合。然后,将其分割成5mm宽度的试验片。将分割后的试验片在由含有1.5质量%柠檬酸与1.5质量%食盐的混合水溶液构成的55°C的试验溶液中浸渍168小时。浸渍后,进行清洗和干燥,然后使用拉伸试验机将分割的2片试验片的钢板撕下,测定撕下时的拉伸强度。按照下述的4个基准评价3个试验片的平均值。在实用上,如果评价为1~3,则可以说涂料二次密合性优异。

[0177] 1:2.5kgf以上

[0178] 2:2.0kgf以上且小于2.5kgf

[0179] 3:1.5kgf以上且小于2.0kgf

[0180] 4:小于1.5kgf

[0181] (焊接性)

[0182] 假设涂装烘烤工序,对得到的表面处理钢板实施210°C×10分钟的热处理,然后将2片样品用DR型1质量%Cr—Cu电极(前端直径2.3mm、曲率R40mm进行加工的电极)夹住,在下述条件下通电。

[0183] • Amada Miyachi公司制的晶体管式电源:MDA—8000A

[0184] • 焊接头:AH—200

[0185] • 加压:40kgf

[0186] • 通电时间:1.6msec.(斜率0.2msec.)

[0187] • 波形:矩形波

[0188] 根据获得充分的强度的下限电流以及不产生飞散的上限电流,求出适当的电流范围(=上限电流—下限电流),按照下述的4个基准进行评价。实用上,如果评价为1~3,则可以说焊接性优异。

[0189] 1:2.5kA以上

[0190] 2:2.0kA以上且小于2.5kA

[0191] 3:1.5kA以上且小于2.0kA

[0192] 4:小于1.5kA

[0193] 由表4、5所示的结果可知满足本发明的条件的表面处理钢板尽管均未使用6价铬制造,仍兼具优异的膜耐腐蚀性、涂装耐腐蚀性、膜湿润密合性、涂料二次密合性和焊接性。

[0194] [表1]

[0195]

电解液		A	B	C	D	E	F	G
成分(mol/L)	Cr(OH)SO ₄ ·Na ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	0.39
	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0.1	0.2	-	-	-	-	-
	CrCl ₃	-	-	0.2	0.5	-	-	-
	Cr(NO ₃) ₃	-	-	-	-	0.2	0.5	-
	HCO ₂ H	4.2	-	0.4	-	4.8	-	-
	NH ₄ CHO ₂	-	0.5	-	3.5	-	0.5	-
	HCO ₂ K	-	-	-	-	-	-	0.61
	NH ₄ Cl	1.1	1.4	0.7	-	1.5	-	-
	NH ₄ Br	-	0.3	0.6	0.4	0.2	1.3	-
	KCl	-	-	-	-	-	-	3.35
KBr	-	-	-	-	-	-	0.13	
pH		5.0	5.7	5.1	4.3	6.8	5.8	2.3
温度(°C)		42	50	65	55	55	53	50
备注		发明例	发明例	发明例	发明例	发明例	发明例	比较例

[0196]

[表2]

No.	钢板 Cr含量 [%]	含Ni层		阴极电解处理			制造条件										备注			
		种类	Ni 附着量 [mg/m ²]	电解液	电流密度 [A/dm ²]	电量密度 [C/dm ²]	水洗处理													
							第1次 方法	第1次 电导率 [μS/m]	第2次 方法	第2次 电导率 [μS/m]	第3次 方法	第3次 电导率 [μS/m]	第4次 方法	第4次 电导率 [μS/m]	第5次 方法	第5次 电导率 [μS/m]				
1	0.04	Ni	612	A	0.15	2.10	浸渍	23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
2	0.04	Ni	503	B	1.30	1.30	喷雾	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
3	0.04	Ni	321	C	0.50	1.25	浸渍	16	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
4	0.04	Ni	265	D	0.90	1.80	喷雾	8	29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
5	0.04	Ni	765	E	2.90	4.35	浸渍	9	15	浸渍	12	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
6	0.04	Ni	1212	F	0.35	4.90	浸渍	29	8	喷雾	19	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
7	0.04	Ni	1002	A	2.85	6.27	喷雾	11	4	浸渍	27	浸渍	21	-	-	-	-	-	-	发明例
8	0.04	Ni	1893	B	0.05	3.25	浸渍	3	25	喷雾	21	喷雾	14	-	-	-	-	-	-	发明例
9	0.04	Ni	815	C	0.35	3.15	浸渍	6	18	浸渍	10	浸渍	21	浸渍	13	-	-	-	-	发明例
10	0.04	Ni	556	D	0.65	5.20	浸渍	11	22	喷雾	14	喷雾	17	喷雾	26	-	-	-	-	发明例
11	0.04	Ni-Fe	287	E	0.75	3.75	浸渍	62	23	浸渍	28	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
12	0.04	Ni-Fe	1796	F	0.10	1.55	浸渍	109	18	喷雾	30	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
13	0.04	Ni-Fe	1983	A	0.60	1.23	浸渍	19	268	浸渍	12	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
14	0.04	Ni-Fe	1230	B	0.50	1.45	浸渍	22	56	喷雾	17	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
15	0.04	Ni-Fe	929	C	0.20	1.70	浸渍	51	112	浸渍	26	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
16	0.04	Ni-Fe	789	D	2.10	3.15	浸渍	45	38	喷雾	27	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
17	0.04	Ni	306	E	1.90	2.66	浸渍	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
18	0.04	Ni	465	F	1.20	5.76	喷雾	42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
19	0.04	Ni	328	A	1.30	7.80	浸渍	58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
20	0.04	Ni	402	B	2.60	5.46	喷雾	83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
21	0.04	Ni	267	C	0.06	4.32	浸渍	211	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比较例
22	0.04	Ni	1511	D	0.15	7.65	喷雾	152	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比较例
23	0.04	Ni	1275	E	0.45	1.35	浸渍	21	49	浸渍	-	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
24	0.04	Ni	347	F	1.50	3.75	浸渍	25	32	喷雾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
25	0.04	Ni	711	A	0.25	8.00	浸渍	10	66	浸渍	-	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
26	0.04	Ni	456	B	0.10	2.85	浸渍	5	78	喷雾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
27	0.04	Ni	302	C	0.95	2.85	浸渍	7	113	浸渍	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比较例
28	0.04	Ni	661	D	0.55	7.70	浸渍	21	109	喷雾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比较例
29	0.04	Ni	205	E	2.55	5.61	浸渍	29	17	浸渍	36	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例
30	0.04	Ni	830	F	1.30	1.30	喷雾	9	22	浸渍	41	-	-	-	-	-	-	-	-	发明例

[0197]

[表3]

No	钢板		含Ni层			阴极电解处理		水洗处理					备注				
	Cr含量 [%]	种类	Ni附着量 [mg/m ²]	电解液	电流密度 [A/dm ²]	电量密度 [C/dm ²]	第1次		第2次		第3次			第4次		第5次	
							方法	电导率 [μ S/m]	方法	电导率 [μ S/m]	方法	电导率 [μ S/m]		方法	电导率 [μ S/m]	方法	电导率 [μ S/m]
31	0.04	Ni	632	A	2.20	2.20	浸渍	12	喷雾	29	浸渍	52	-	-	-	-	发明例
32	0.04	Ni	1024	B	0.07	3.64	浸渍	14	浸渍	21	喷雾	98	-	-	-	-	发明例
33	0.04	Ni	1232	C	0.50	4.00	浸渍	10	喷雾	4	浸渍	135	-	-	-	-	比较例
34	0.04	Ni	1561	D	0.70	4.27	浸渍	12	浸渍	7	喷雾	189	-	-	-	-	比较例
35	0.04	Ni	603	E	0.25	5.55	浸渍	19	浸渍	24	喷雾	15	浸渍	48	-	-	发明例
36	0.04	Ni	559	F	0.60	3.00	浸渍	27	喷雾	15	浸渍	12	喷雾	43	-	-	发明例
37	0.04	Ni	823	A	1.00	7.00	浸渍	10	浸渍	19	喷雾	11	浸渍	77	-	-	发明例
38	0.04	Ni	996	B	1.90	5.89	喷雾	17	浸渍	24	喷雾	28	喷雾	63	-	-	发明例
39	0.04	Ni	1826	C	0.28	3.08	浸渍	21	浸渍	29	喷雾	13	浸渍	106	-	-	比较例
40	0.04	Ni	293	D	1.10	4.40	喷雾	25	浸渍	24	喷雾	22	喷雾	103	-	-	比较例
41	0.04	Ni	689	E	1.50	4.50	浸渍	8	喷雾	18	浸渍	16	浸渍	21	浸渍	31	发明例
42	0.04	Ni	302	F	1.80	2.70	浸渍	26	喷雾	24	浸渍	17	浸渍	14	喷雾	45	发明例
43	0.04	Ni	405	A	2.20	2.53	浸渍	19	浸渍	7	喷雾	22	浸渍	9	浸渍	59	发明例
44	0.04	Ni	379	B	2.90	1.16	浸渍	10	浸渍	9	浸渍	28	浸渍	10	浸渍	84	发明例
45	0.04	Ni	338	C	3.00	1.95	浸渍	20	浸渍	15	浸渍	21	浸渍	16	浸渍	255	发明例
46	0.04	Ni	368	D	2.20	2.20	浸渍	16	浸渍	20	浸渍	25	浸渍	14	浸渍	108	比较例
47	0.04	Ni	1481	E	1.60	7.28	无水洗	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比较例
48	0.04	Ni	809	G	1.20	3.60	浸渍	11	浸渍	16	浸渍	21	浸渍	-	-	-	比较例
49	0.04	Ni	723	G	5.60	4.20	浸渍	12	喷雾	24	浸渍	8	浸渍	-	-	-	比较例
50	0.04	Ni	234	A	1.40	5.74	喷雾	16	喷雾	15	-	-	-	-	-	-	发明例
51	0.04	Ni	189	B	1.50	6.60	喷雾	17	喷雾	12	-	-	-	-	-	-	发明例
52	0.04	Ni	503	D	3.60	1.32	喷雾	8	喷雾	24	-	-	-	-	-	-	发明例
53	0.04	Ni	226	E	5.40	1.15	喷雾	10	喷雾	22	-	-	-	-	-	-	发明例
54	0.04	Ni	436	A	2.40	0.96	喷雾	8	喷雾	24	-	-	-	-	-	-	发明例
55	0.04	Ni	609	B	1.50	0.75	喷雾	10	喷雾	22	-	-	-	-	-	-	发明例
56	0.04	Ni	668	A	0.60	8.40	喷雾	24	喷雾	16	-	-	-	-	-	-	发明例
57	0.04	Ni	1630	B	1.50	9.60	喷雾	16	喷雾	14	-	-	-	-	-	-	发明例
58	0.09	Ni	810	D	0.70	4.90	喷雾	15	喷雾	12	-	-	-	-	-	-	发明例
59	0.12	Ni	653	F	0.85	4.25	喷雾	26	喷雾	11	-	-	-	-	-	-	发明例

[0198]

[表4]

No.	测定结果				评价					备注			
	金属Cr层		氧化Cr层		水接触角 [°]	吸附元素的 原子比率*1 [%]	Ni原子比率*2 [%]	膜耐 腐蚀性	涂装 耐腐蚀性		膜湿润 密合性	涂料 二次密合性	焊接性
	Cr附着量 [mg/m ²]	C原子比率 [%]	Cr附着量 [mg/m ²]	Cr附着量 [mg/m ²]									
1	10.3	13.5	2.2	43.5	0.0	24.5	1	1	1	1	1	1	发明例
2	4.6	23.4	3.5	34.5	0.0	56.3	1	1	1	1	1	1	发明例
3	5.7	9.8	5.6	12.3	0.0	4.6	1	1	1	1	1	1	发明例
4	8.7	12.3	7.2	41.1	0.0	12.3	1	1	1	1	1	1	发明例
5	17.6	16.9	1.3	23.1	0.7	22.4	1	1	1	1	1	1	发明例
6	22.0	13.8	1.2	35.2	0.0	12.9	1	1	1	1	1	1	发明例
7	34.5	14.7	0.5	15.8	0.0	7.8	1	1	1	1	1	1	发明例
8	25.4	29.8	0.1	28.7	0.0	5.6	1	1	1	1	1	1	发明例
9	13.4	8.9	4.6	24.1	0.0	12.8	1	1	1	1	1	1	发明例
10	22.9	4.8	5.8	10.8	0.0	34.0	1	1	1	1	1	1	发明例
11	15.0	13.0	9.2	17.8	0.0	13.5	1	1	1	1	1	1	发明例
12	6.9	32.4	4.4	14.5	0.3	22.4	1	1	1	1	1	1	发明例
13	4.8	20.9	3.0	26.4	0.0	18.8	1	1	1	1	1	1	发明例
14	5.9	18.3	3.2	27.8	0.6	45.4	1	1	1	1	1	1	发明例
15	7.9	11.0	5.6	32.2	0.0	67.8	1	1	1	1	1	1	发明例
16	14.3	10.6	6.3	12.3	0.2	66.5	1	1	1	1	1	1	发明例
17	12.3	32.3	2.1	7.8	1.5	54.3	2	2	2	2	2	2	发明例
18	23.8	3.9	1.5	13.0	2.3	22.3	2	2	2	2	2	2	发明例
19	34.0	6.5	1.2	8.9	3.7	25.6	3	3	3	3	3	3	发明例
20	23.4	8.3	0.6	11.4	3.2	73.4	3	3	3	3	3	3	发明例
21	17.9	16.3	5.6	15.8	5.3	12.5	4	4	4	4	4	4	比较例
22	30.9	25.0	8.6	21.0	6.7	54.3	4	4	4	4	4	4	比较例
23	5.6	11.2	5.4	44.8	1.9	13.4	2	2	2	2	2	2	发明例
24	16.2	16.3	3.4	39.8	2.8	22.5	2	2	2	2	2	2	发明例
25	32.5	17.4	12.3	32.1	4.6	2.8	3	3	3	3	3	3	发明例
26	11.3	18.9	1.2	14.2	3.2	4.3	3	3	3	3	3	3	发明例
27	8.0	7.4	3.4	26.4	5.7	16.9	4	4	4	4	4	4	比较例
28	32.2	15.3	12.6	21.2	8.7	35.8	4	4	4	4	4	4	比较例
29	23.3	10.4	13.4	47.5	2.3	65.4	2	2	2	2	2	2	发明例
30	5.3	9.6	2.5	32.1	1.1	32.4	2	2	2	2	2	2	发明例

*1 吸附于表面的K、Na、Mg和Ca相对于Cr的原子比率的合计

*2 表面上的Ni相对于Cr的原子比率

[0199]

[表5]

No.	金属Cr层			测定结果			评价					备注	
	Cr附着量 [mg/m ²]		C原子比率 [%]	氧化Cr层	水接触角 [°]	吸附元素的原子比率*1 [%]	Ni原子比率*2 [%]	膜耐腐蚀性	涂装耐腐蚀性	膜湿润密合性	涂料二次密合性		焊接性
	Cr附着量 [mg/m ²]			Cr附着量 [mg/m ²]									
31	8.9	12.4	4.5	27.6	3.6	24.6	3	3	3	3	1	发明例	
32	15.4	16.9	6.7	28.4	4.8	43.5	3	3	3	3	1	发明例	
33	16.7	32.6	4.3	23.6	5.3	12.4	4	4	4	4	1	比较例	
34	16.9	15.9	3.7	16.4	5.9	22.3	4	4	4	4	1	比较例	
35	22.3	17.9	2.8	6.0	2.2	15.6	2	2	2	2	1	发明例	
36	12.3	12.8	9.6	21.8	1.2	27.5	2	2	2	2	1	发明例	
37	28.9	15.0	7.4	24.1	3.4	34.2	3	3	3	3	1	发明例	
38	24.3	9.1	3.2	19.0	3.5	17.8	3	3	3	3	1	发明例	
39	13.9	5.4	1.2	16.4	5.6	34.2	4	4	4	4	1	比较例	
40	17.8	13.7	3.4	36.5	5.9	54.5	4	4	4	4	1	比较例	
41	19.5	4.9	6.5	25.0	2.1	32.5	2	2	2	2	1	发明例	
42	12.2	12.8	7.4	38.8	1.8	14.3	2	2	2	2	1	发明例	
43	10.6	6.7	3.0	13.2	4.6	77.4	3	3	3	3	1	发明例	
44	4.5	3.9	3.4	37.4	4.3	44.3	3	3	3	3	1	发明例	
45	7.9	13.9	4.2	16.3	6.7	32.6	4	4	4	4	1	比较例	
46	8.6	17.4	1.8	18.3	5.4	54.3	4	4	4	4	1	比较例	
47	28.7	22.9	2.7	67.9	8.9	27.3	4	4	4	4	1	比较例	
48	14.7	26.5	6.7	73.4	0.0	43.7	4	4	4	4	4	比较例	
49	16.4	43.4	8.6	68.9	0.0	15.4	4	4	4	4	4	比较例	
50	24.3	14.8	5.0	16.3	0.0	21.4	2	2	1	1	2	发明例	
51	27.1	10.8	4.3	8.9	0.0	53.7	3	3	1	1	3	发明例	
52	5.8	38.9	1.2	14.6	0.0	25.3	1	1	1	1	2	发明例	
53	4.8	42.5	8.9	17.6	0.4	12.4	1	1	1	1	3	发明例	
54	3.9	21.8	1.2	12.3	0.0	43.7	2	2	1	1	1	发明例	
55	1.8	16.7	0.6	6.7	0.3	38.6	3	3	1	1	1	发明例	
56	36.3	12.2	7.8	10.8	0.0	15.4	1	1	1	1	2	发明例	
57	42.4	16.9	2.3	15.4	0.0	7.8	1	1	1	1	3	发明例	
58	18.9	12.6	2.9	21.8	0.0	86.5	2	2	1	1	1	发明例	
59	16.5	11.2	3.1	32.3	0.0	110.3	3	3	1	1	1	发明例	

*1 吸附于表面的K、Na、Mg和Ca相对于Cr的原子比率的合计

*2 表面上的Ni相对于Cr的原子比率