



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0021555
(43) 공개일자 2025년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 11/38 (2006.01) C25D 9/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 11/38 (2013.01)
C25D 9/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7000753
(22) 출원일자(국제) 2023년04월27일
심사청구일자 2025년01월09일
(85) 번역문제출일자 2025년01월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/016772
(87) 국제공개번호 WO 2024/018723
국제공개일자 2024년01월25일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-115038 2022년07월19일 일본(JP)

(71) 출원인
제이에프이 스틸 가부시카가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고
(72) 발명자
우에노 타카시
일본국 도쿄도 지요다꾸 우치사이와이쵸 2쵸메 2
반 3고 제이에프이 스틸 가부시카가이샤 치테키자
이산부 나이
도모자와 마사나리
일본국 도쿄도 지요다꾸 우치사이와이쵸 2쵸메 2
반 3고 제이에프이 스틸 가부시카가이샤 치테키자
이산부 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이철

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **표면 처리 강판 및 그의 제조 방법**

(57) 요약

6가 크롬을 이용하는 일 없이 제조할 수 있고, 또한, 우수한 BPA 프리 도장 가공부 내식성을 겸비한 표면 처리 강판을 제공한다. 강판과, 상기 강판의 적어도 한쪽의 면에 배치된 크롬 함유층을 구비하는 표면 처리 강판으로서, 상기 크롬 함유층을 표면 방향으로부터 관찰했을 때, 크롬보다 원자 번호가 작은 원소가 농화된 선 형상 영역이 존재하고, 상기 선 형상 영역의 수가, 5.0개/100nm 이상인, 표면 처리 강판.

(72) 발명자

나카가와 유스케

일본국 도쿄토 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2반
3고 제이에프이 스틸 가부시카가이샤 치테키자이산
부 나이

오츠카 신지

일본국 도쿄토 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2반
3고 제이에프이 스틸 가부시카가이샤 치테키자이산
부 나이

명세서

청구범위

청구항 1

강판과,

상기 강판의 적어도 한쪽의 면에 배치된 크롬 함유층을 구비하는 표면 처리 강판으로서,

상기 크롬 함유층을 표면 방향으로부터 관찰했을 때, 크롬보다 원자 번호가 작은 원소가 농화한 선 형상 영역이 존재하고,

상기 선 형상 영역의 수가, 5.0개/100nm 이상인, 표면 처리 강판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 선 형상 영역이, 그물눈 형상으로 연결한 구조를 갖는, 표면 처리 강판.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 그물눈의 원 상당 지름의 표준 편차가 30nm 이하인, 표면 처리 강판.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 그물눈의 진원도의 평균값이 0.5~1.0인, 표면 처리 강판.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 크롬 함유층의 크롬 부착량이, 편면당 40.0~500.0mg/m²인, 표면 처리 강판.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 크롬 함유층의 산화 크롬 부착량이, 편면당 40.0mg/m² 이하인, 표면 처리 강판.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 크롬 함유층을 표면 방향으로부터 관찰했을 때의 결정 영역의 면적률이 30% 이하인, 표면 처리 강판.

청구항 8

강판과, 상기 강판의 적어도 한쪽의 면에 배치된 크롬 함유층을 구비하는 표면 처리 강판의 제조 방법으로서,

상기 강판을 황산 이온을 함유하는 수용액과 접촉시키고, 상기 강판의 표면에 상기 수용액이 1.0~30.0g/m² 존재하는 상태에서 0.1~20.0초 보존유지하는 강판 표면 조정 공정과,

3가 크롬 이온을 0.05mol/L 이상 함유하는 전해액 중에서 상기 강판을 음극 전해 처리하는 음극 전해 처리 공정을 포함하는, 표면 처리 강판의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전해액은, 3가 크롬 이온원, 카본산 화합물 및, 물을 혼합하고, pH를 4.0~7.0으로 조정함과 함께, 온도를 40~70℃로 조정함으로써 조제되는, 표면 처리 강판의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 표면 처리 강판(surface-treated steel sheet)에 관한 것으로, 특히, BPA(비스페놀 A) 프리 도장 가공부 내식성이 우수한 표면 처리 강판에 관한 것이다. 본 발명의 표면 처리 강판은, 캔 등의 용기에 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 본 발명은, 상기 표면 처리 강판의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] Sn 도금 강판(블리크(tinplate))이나, 텀프리 강판(TFS)은, 음료캔, 식품캔, 페일캔(pails), 18리터캔 등의 각종 금속캔의 소재로서, 널리 사용되어 왔다.

[0003] 블리크나 TFS는, 다양한 내용물에 대응하기 위해, 에폭시계 도료나 PET 필름 등의 유기 수지 피복을 실시하여 사용된다. 블리크나 TFS에 유기 수지 피복을 실시하는 경우는, 6가 Cr을 포함하는 수용액 중에서 강판을 전해 처리 혹은 침지 처리함으로써 최표면에 형성한 산화 Cr층이, 유기 수지 피복층과의 우수한 밀착성을 발휘한다. 그 때문에, 캔 제조에 수반하는 강판의 변형에 유기 수지 피복층의 변형도 추종하고, 캔 제조 후도 다양한 내용물에 대한 내식성이 담보되게 된다.

[0004] 한편으로, 에폭시계 도료에 포함되는 BPA가 인간에게 유해한 영향이 있을 가능성이 시사되고 있다. 그 때문에, BPA를 함유하지 않는 폴리에스테르계 수지를 이용한 BPA 프리 도료의 개발이 진행되고 있고(특허문헌 1, 2), 에폭시계 도료로부터 BPA 프리 도료로의 치환이 요구되고 있다. 그러나, 지금까지의 블리크나 TFS는, 에폭시계 도료에 대한 밀착성과 비교하여, BPA 프리 도료에 대한 밀착성이 부족한 점에서, 캔 제조에 수반하는 강판의 변형에 BPA 프리 도료의 변형을 추종할 수 없어, 캔 제조 후에 다양한 내용물에 대한 내식성을 충분히 확보할 수 없었다. 그 때문에, 각종 금속캔으로의 BPA 프리 도료의 적용은 진행되고 있지 않다는 현상향이 있다.

[0005] 또한 최근, 환경에 대한 의식의 고양으로부터, 세계적으로 6가 Cr의 사용이 규제되는 방향을 향하고 있다. 그 때문에, 각종 금속캔에 이용되는 표면 처리 강판의 분야에 있어서도, 6가 크롬을 사용하지 않는 제조 방법의 확립이 요구되고 있다.

[0006] 6가 크롬을 사용하지 않고 표면 처리 강판을 형성하는 방법으로서, 예를 들면, 특허문헌 3~6에서 제안되어 있는 방법이 알려져 있다. 이들 방법에서는, 염기성 황산 크롬 등의 3가 크롬 화합물을 포함하는 전해액 중에서 전해 처리를 행함으로써 표면 처리층을 형성하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2013-144753호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2008-50486호
- (특허문헌 0003) 일본공표특허공보 2016-501985호
- (특허문헌 0004) 일본공표특허공보 2016-505708호
- (특허문헌 0005) 일본공개특허공보 2020-172700호
- (특허문헌 0006) 일본공개특허공보 2020-172701호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 특허문헌 3~6에서 제안되어 있는 방법에 의하면, 6가 크롬을 이용하는 일 없이 표면 처리층을 형성할 수 있다.

그리고, 특허문헌 3~6에 의하면, 상기 방법에 의해, 에폭시계 도료와의 밀착성이 우수한 표면 처리 강판을 얻을 수 있다. 또한, 특허문헌 3, 4에 의하면, 에폭시계 도료를 도장하여, 변형을 실시한 후라도 우수한 내식성을 나타내는 표면 처리 강판을 얻을 수 있다.

[0009] 그러나, 특허문헌 3~6에서 제안되어 있는 바와 같은 종래의 방법으로 얻어지는 표면 처리 강판은, 에폭시계 도료에 대한 밀착성에는 우수하고, 에폭시계 도장 가공부 내식성이 우수하기는 하지만, BPA 프리 도장 가공부 내식성이 충분하지 않았다. 그 때문에, 여러 가지 내용물로의 내식성을 확보한 채로, 종래의 에폭시계 도료를 BPA 프리 도료로 치환할 수 없었다.

[0010] 그 때문에, 6가 크롬을 이용하는 일 없이 제조할 수 있고, BPA 프리 도장 가공부 내식성이 우수한 표면 처리 강판이 요구되고 있다.

[0011] 본 발명은, 상기 실상을 감안하여 이루어진 것으로서, 그 목적은, 6가 크롬을 이용하는 일 없이 제조할 수 있고, 또한 BPA 프리 도장 가공부 내식성이 우수한 표면 처리 강판을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 행한 결과, 다음의 (1) 및 (2)의 인식을 얻었다.

[0013] (1) 적어도 편면에 크롬 함유층을 갖는 표면 처리 강판에 있어서, 크롬 함유층을 표면 방향으로부터 관찰했을 때에 확인되는, 크롬보다 원자 번호가 작은 원소가 농화한 선 형상 영역(linear regions)의 수를 특정의 범위로 제어함으로써, BPA 프리 도장 가공부 내식성이 우수한 표면 처리 강판을 얻을 수 있다.

[0014] (2) 상기 표면 처리 강판은, 황산 이온을 함유하는 수용액과 강판을 접촉시키고, 상기 강판의 표면에 상기 수용액이 1.0~30.0g/m² 존재하는 상태에서 0.1~20.0초 보존유지한 후, 3가 크롬 이온을 0.05mol/L 이상 함유하는 전해액 중에서 상기 강판을 음극 전해 처리함으로써 제조할 수 있다.

[0015] 본 발명은, 이상의 인식에 기초하여 완성된 것이다. 본 발명의 요지는 다음과 같다.

[0016] 1. 강판과,

[0017] 상기 강판의 적어도 한쪽의 면에 배치된 크롬 함유층을 구비하는 표면 처리 강판으로서,

[0018] 상기 크롬 함유층을 표면 방향으로부터 관찰했을 때, 크롬보다 원자 번호가 작은 원소가 농화한 선 형상 영역이 존재하고,

[0019] 상기 선 형상 영역의 수가, 5.0개/100nm 이상인, 표면 처리 강판.

[0020] 2. 상기 선 형상 영역이, 그물눈 형상(mesh-like)으로 연결한 구조를 갖는, 상기 1에 기재된 표면 처리 강판.

[0021] 3. 상기 그물눈의 원 상당 지름의 표준 편차가 30nm 이하인, 상기 2에 기재된 표면 처리 강판.

[0022] 4. 상기 그물눈의 진원도(roundness)의 평균값이 0.5~1.0인, 상기 2 또는 3에 기재된 표면 처리 강판.

[0023] 5. 상기 크롬 함유층의 크롬 부착량이, 편면당 40.0~500.0mg/m²인, 상기 1~4의 어느 한 항에 기재된 표면 처리 강판.

[0024] 6. 상기 크롬 함유층의 산화 크롬 부착량이, 편면당 40.0mg/m² 이하인, 상기 1~5의 어느 한 항에 기재된 표면 처리 강판.

[0025] 7. 상기 크롬 함유층을 표면 방향으로부터 관찰했을 때의 결정 영역의 면적률이 30% 이하인, 상기 1~6의 어느 한 항에 기재된 표면 처리 강판.

[0026] 8. 강판과, 상기 강판의 적어도 한쪽의 면에 배치된 크롬 함유층을 구비하는 표면 처리 강판의 제조 방법으로서,

[0027] 상기 강판을 황산 이온을 함유하는 수용액과 접촉시키고, 상기 강판의 표면에 상기 수용액이 1.0~30.0g/m² 존재하는 상태에서 0.1~20.0초 보존유지하는 강판 표면 조정 공정과,

[0028] 3가 크롬 이온을 0.05mol/L 이상 함유하는 전해액 중에서 상기 강판을 음극 전해 처리하는 음극 전해 처리 공정을 포함하는, 표면 처리 강판의 제조 방법.

[0029] 9. 상기 전해액은, 3가 크롬 이온원, 카본산 화합물 및, 물을 혼합하고, pH를 4.0~7.0으로 조정함과 함께, 온도를 40~70℃로 조정함으로써 조제되는, 상기 8에 기재된 표면 처리 강관의 제조 방법.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 의하면, 6가 크롬을 사용하는 일 없이, BPA 프리 도장 가공부 내식성이 우수한 표면 처리 강관을 제공할 수 있다. 본 발명의 표면 처리 강관은, 용기 등의 재료로서 적합하게 이용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0032] 이하, 본 발명을 실시하는 방법에 대해서 구체적으로 설명한다. 또한, 이하의 설명은, 본 발명의 적합한 실시 형태의 예를 나타내는 것으로서, 본 발명은 이에 한정되지 않는다.

[0033] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 표면 처리 강관은, 강관의 적어도 편면에, 크롬 함유층을 갖는 표면 처리 강관이다. 본 발명에 있어서는, 상기 크롬 함유층을 표면 방향으로부터 관찰했을 때, 크롬보다 원자 번호가 작은 원소가 농화한 선 형상 영역이 존재하고, 상기 선 형상 영역의 수가, 5개/100nm 이상인 것이 중요하다. 이하, 상기 표면 처리 강관의 구성 요건의 각각에 대해서 설명한다.

[0034] [강관]

[0035] 상기 강관으로서는, 특별히 한정되는 일 없이 임의의 강관을 이용할 수 있지만, 캔용 강관을 이용하는 것이 바람직하다. 상기 강관으로서는, 예를 들면, 극저탄소 강관 또는 저탄소 강관을 이용할 수 있다. 상기 강관의 제조 방법에 대해서도 특별히 한정되지 않고, 임의의 방법으로 제조된 강관을 이용할 수 있지만, 통상은 냉연 강관을 사용하면 좋다. 상기 냉연 강관은, 예를 들면, 열간 압연, 산 세정, 냉간 압연, 어닐링 및, 조질 압연을 행하는, 일반적인 제조 공정에 의해 제조할 수 있다.

[0036] 상기 강관의 성분 조성은 특별히 한정되지 않지만, 본 발명의 범위의 효과를 해치지 않는 범위에서 C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni, Mo, Al 및, 불가피적 불순물을 함유해도 좋다. 그 때, 상기 강관으로서는, 예를 들면, ASTM A623M-09에 규정되는 성분 조성의 강관을 적합하게 이용할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시 형태에 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 이용하는 것이 바람직하다. 상기 성분 조성 중, Si, P, S, Al 및, N은 함유량이 낮을수록 바람직한 성분이고, Cu, Ni, Cr, Mo, Ti, Nb, B, Ca, Sn 및 Sb는, 임의로 첨가할 수 있는 성분이다.
- [0056] 상기 강판의 판두께는 특별히 한정되지 않지만, 0.60mm 이하인 것이 바람직하다. 한편, 상기 판두께의 하한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 0.10mm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 여기에서 「강판」에는 「강대(steel strip)」를 포함하는 것으로 정의한다.
- [0057] [크롬 함유층]
- [0058] 상기 강판의 적어도 한쪽의 면에는 크롬 함유층이 존재한다. 상기 크롬 함유층을 구성하는 성분은 특별히 한정되지 않지만, 금속 크롬과 크롬 화합물을 포함할 수 있다. 상기 크롬 화합물로서는, 특별히 한정되는 일 없이 임의의 크롬 화합물을 포함할 수 있다. 상기 크롬 화합물로서는, 예를 들면, 산화 크롬, 탄화 크롬, 황화 크롬, 질화 크롬, 염화 크롬, 브롬화 크롬 및, 붕소화 크롬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함할 수 있다. 또한, 상기 크롬 함유층은, 상기 금속 크롬 및 크롬 화합물에 더하여, 불순물을 함유하고 있어도 좋다. 상기 불순물로서는, 후술하는 전해액 중에 불순물로서 혼입한 Ni, Cu, Sn, Zn 등의 금속 원소를 들 수 있다. 상기 금속 원소는, 전형적으로는 금속 상태에서 상기 크롬 함유층 중에 존재한다고 생각되는데, 화합물로서 존재하고 있어도 좋다.
- [0059] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 크롬 함유층은, 금속 크롬과 크롬 화합물을 구성하는 원소의 합계 함유량이 90원자% 이상인 것이 바람직하다. 여기에서, 상기 합계 함유량은, Fe 이외의 전체 원소의 합계 원자수에 대한, 금속 크롬과 크롬 화합물을 구성하는 원소의 합계 원자수의 비율을 퍼센티지로 나타낸 것이다.
- [0060] 상기 합계 함유량은, 크롬 함유층에 포함되는 금속 크롬과, 크롬 화합물을 구성하는 원소 각각의 함유량(원자%)을 X선 광전자 분광법(XPS)에 의해 측정하고, 합계함으로써 구할 수 있다. XPS에 의한 함유량의 측정에 있어서는, 각 원소에 대응하는 피크(peak)의 적분 강도로부터, 상대 감도 계수법에 의해 당해 원소의 함유량(원자 비율)을 산출할 수 있다.
- [0061] 예를 들면, 탄화 크롬(Cr_2C_3)의 함유량은, 281.0eV 부근에 나타나는 C의 1s의 탄화물의 피크의 적분 강도로부터 구할 수 있다. 예를 들면, 상기 피크의 적분 강도로부터 산출되는 C 함유량(Fe 이외의 전체 원소의 합계에 대한 원자 비율)이 6원자%였던 경우, Cr_2C_3 의 함유량은, $6 \times (2+3)/3 = 10$ 원자%가 된다.
- [0062] 산화 크롬에 대해서는, 576.7eV 부근에 나타나는 Cr의 2p의 산화물의 피크의 적분 강도로부터, Cr_2C_3 의 함유량을 구할 수 있다. 또한, 579.2eV 부근에 나타나는 Cr의 2p의 산화물부의 피크의 적분 강도로부터, CrO_3 의 함유량을 구할 수 있다.
- [0063] 마찬가지로, 다른 크롬 화합물에 대해서도, 예를 들면, 이하에 드는 피크의 적분 강도를 이용하여 함유량을 구할 수 있다.
- [0064] · 황화 크롬(Cr_2C_3) : 162.3eV 부근에 나타나는 S의 2p의 황화물의 피크
- [0065] · 질화 크롬(CrN) : 397.3eV 부근에 나타나는 N의 1S의 피크
- [0066] · 염화 크롬($CrCl_3$) : 199.8eV 부근에 나타나는 Cl의 2p의 피크
- [0067] · 브롬화 크롬($CrBr_3$) : 69.1eV 부근에 나타나는 Br의 3d의 피크
- [0068] · 붕화 크롬(CrB) : 188.2eV 부근에 나타나는 Br의 1s의 피크
- [0069] 한편, 금속 크롬의 함유량은, 573.8eV 부근에 나타나는 Cr의 2p의 피크의 적분 강도로부터 Cr 함유량을 산출하고, 상기 크롬 함유량으로부터, 크롬 화합물로서 포함되는 Cr 원자의 함유량을 뺌으로써 구해진다.
- [0070] 이상의 방법으로 얻어진 금속 크롬의 함유량과, 크롬 화합물을 구성하는 각 원소의 함유량을 서로 더함으로써, 금속 크롬과 크롬 화합물을 구성하는 원소의 합계 함유량을 구할 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 합계 함유량은, 크롬 함유층의 두께의 1/2 위치에 있어서의 값을 가리키는 것으로 한다. 상기 1/2 위치의 결정은 이하의 순서로 행할 수 있다. 우선, 크롬 함유층을, 그의 최표면으로부터 스퍼터하면서, 전술한

방법으로 금속 크롬과 크롬 화합물을 구성하는 원소의 합계 함유량과, Fe 함유량을 측정한다. 측정된 금속 크롬과 크롬 화합물을 구성하는 원소의 합계 함유량과 Fe 함유량이 동일해진 위치(깊이)를, 크롬 함유층과 강판과의 사이의 계면으로 한다. 크롬 함유층의 최표면에서 상기 계면까지의 두께를, 당해 크롬 함유층의 두께로 하고, 그의 1/2 위치를 결정한다.

[0072] 상기 XPS에 의한 측정에는, 예를 들면, 알박크파이사 제조(ULVAC-PHI, Inc.)의 주사형 X선 광전자 분광 분석 장치 PHI X-tool을 사용할 수 있다. X선원은 모노크로 AlK α 선, 전압은 15kV, 빔 지름은 100 μ m ϕ , 취출각(extraction angle)은 45° 로 하고, 스퍼터 조건은 Ar 이온을 가속 전압 1kV, 스퍼터 레이트는 SiO $_2$ 환산으로 1.50nm/min으로 하면 좋다.

[0073] 상기 크롬 함유층을 구성하는 성분의 공간 구조는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 크롬 함유층 중에서 별개의 층으로서 분리하고 있어도 좋고, 크롬 함유층 전체에 걸쳐서 혼합하고 있어도 좋다. 즉, 상기 크롬 함유층을 구성하는 성분의 공간 구조는, 별개의 층 및 혼합한 층의 한쪽 또는 양쪽을 함유할 수 있다.

[0074] 상기 크롬 함유층의 크롬 부착량은 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 상기 크롬 함유층의 크롬 부착량이 과잉이면, 표면 처리 강판을 가공할 때에 크롬 함유층 내에서 응집 파괴를 일으키는 경우가 있다. 그 때문에, BPA 프리 도장 가공부 내식성을 보다 안정적으로 확보한다는 관점에서는, 상기 크롬 함유층의 크롬 부착량을, 편면당 500.0mg/m 2 이하로 하는 것이 바람직하고, 450.0mg/m 2 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, BPA 프리 도장 가공부 내식성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, 상기 크롬 함유층의 크롬 부착량을, 편면당 40.0mg/m 2 이상으로 하는 것이 바람직하고, 50.0mg/m 2 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 여기에서, 상기 「크롬 부착량」은, 여러 가지 형태로 존재하는 크롬의 합계 부착량을 가리킨다.

[0075] 또한, 상기 크롬 부착량은, 형광 X선 분석법에 의해 측정할 수 있다. 보다 구체적으로는, 이하의 순서로 상기 크롬 부착량을 측정한다. 우선, 형광 X선 장치를 이용하여, 표면 처리 강판에 있어서의 Cr량(전체 Cr량)을 측정한다. 이어서, 형광 X선 장치를 이용하여, 크롬 함유층을 형성하기 전의 강판 또는 크롬 함유층을 박리한 후의 강판에 있어서의 Cr량(원판(blank sheet) Cr량)을 측정한다. 전체 Cr량으로부터 원판 Cr량을 뺀 값을, 크롬 함유층의 크롬 부착량으로 한다. 또한, 크롬 함유층의 박리에는, 예를 들면, 시판되고 있는 염산계 등의 크롬 도금 박리제를 사용할 수 있다.

[0076] [산화 Cr 부착량]

[0077] 상기 크롬 함유층 중에는 산화 크롬이 존재해도 좋다. 산화 크롬의 존재 위치는 특별히 한정되지 않지만, 후술하는 선 형상 영역에 0가 농화하는 형태로 존재해도 좋다. 0의 존재 위치는 예를 들면 주사형 전자 현미경(SEM)이나 투과형 전자 현미경(TEM)에 부속의 에너지 분산형 X선 분광(EDS)이나 파장 분산형 X선 분광(WDS)에 의한 조성 분석이나, 3차원 아톰 프로브(3DAP)에 의한 3차원 조성 분석으로 확인할 수 있다.

[0078] 상기 크롬 함유층의 산화 크롬 부착량은 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 상기 크롬 함유층의 산화 크롬 부착량이 과잉이면, 표면 처리 강판을 가공할 때에 크롬 함유층 중의 산화 Cr을 기점으로 응집 파괴를 일으켜, BPA 프리 도장 가공부 내식성이 열화하는 경우가 있다. 그 때문에, BPA 프리 도장 가공부 내식성을 보다 안정적으로 확보한다는 관점에서는, 상기 크롬 함유층의 산화 크롬 부착량은, 편면당 40.0mg/m 2 이하인 것이 바람직하고, 35.0mg/m 2 이하인 것이 보다 바람직하다. 한편, 크롬 함유층은 산화 크롬을 전혀 포함하지 않아도 좋다. 따라서, 크롬 함유층의 산화 크롬 부착량의 하한은 특별히 한정되지 않고, 편면당 0.0mg/m 2 라도 좋다.

[0079] 또한, 상기 산화 크롬 부착량은, 형광 X선 분석법에 의해 측정할 수 있다. 보다 구체적으로는 이하의 순서로 상기 산화 크롬 부착량을 측정한다. 우선, 표면 처리 강판의 Cr량(전체 Cr량)을 측정한다. 이어서, 상기 표면 처리 강판에, 90℃의 7.5N-NaOH 중에 10분간 침지시키는 알칼리 처리를 실시하여, 산화 크롬을 제거한다. 상기 알칼리 처리 후의 표면 처리 강판을 충분히 물 세정한 후, 재차, 형광 X선 장치를 이용하여 Cr량(알칼리 처리 후 Cr량)을 측정한다. 전체 Cr량으로부터 알칼리 처리 후 Cr량을 뺀 값을, 상기 크롬 함유층의 산화 크롬 부착량으로 한다.

[0080] 상기 크롬 함유층은, 비정질(amorphous)이라도 좋고, 결정성(crystalline)이라도 좋다. 즉, 상기 크롬 함유층은, 비정질 및 결정성의 한쪽 또는 양쪽을 함유할 수 있다. 후술하는 방법으로 제조되는 크롬 함유층은, 일반적으로 비정질을 함유하고 있고, 추가로 결정성을 함유하고 있는 경우도 있다. 크롬 함유층의 형성 메커니즘은 명백하지 않지만, 비정질이 형성될 때에 부분적으로 결정화가 진행함으로써, 비정질과 결정상의 양자를 포함하는 크롬 함유층이 된다고 생각된다. 결정 영역의 면적률은 특별히 한정되지 않지만, 상기 크롬 함유층을 표면 방향으로부터 관찰했을 때, 30% 이하인 것이 바람직하다. 한편, 결정 영역은 존재하지 않아도 좋다.

때문에, 상기 결정 영역의 면적률의 하한은 0%라도 좋다.

- [0081] 크롬 함유층 중의 결정 영역은, 표면 처리 강판으로부터 하지 강판 부분을 제거하여 크롬 함유층 단층 시료를 제작하고, 당해 크롬 함유층 단층 시료를 표면측으로부터 TEM이나 STEM으로 관찰함으로써 확인할 수 있다. 상기 크롬 함유층 단층 시료의 제작법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 하지 강판측으로부터 Ar 등의 이온 빔을 조사하고, 강판을 이온 밀링(ion milling)함으로써 제작할 수 있다. 이온 빔으로 크롬 함유층 단층의 영역을 제작하는 경우에는, 가속 전압을 5kV 이하로, 입사 각도를 하지 강판에 대하여 1도~5도의 범위에서 이온 빔을 조사함으로써, 수 μm^2 이상의 크롬 단층 영역의 시야를 확보할 수 있다. 이 때, 크롬 함유층 저면부도 다소 밀링되어, 크롬 함유층의 막두께가 얇아지는 경우도 있지만, 결정 영역의 측정 결과에는 영향을 주지 않는다.
- [0082] 크롬 함유층 중의 결정 영역의 면적률은, TEM으로 측정할 수 있다. 구체적으로는, 우선, TEM의 제한 시야 회절(selected area diffraction)에 의해, 상기 크롬 함유층의 회절 패턴을 취득한다. 이어서, 상기 회절 패턴 중의 회절 스팟(diffraction spots)의 전체에 대해서 암시야상(dark field image)을 취득하고, 상기 암시야상에서 휘도가 높게 표시되는 영역을 결정 영역으로 한다. 얻어진 결정 영역의 면적을 화상 처리에 의해 산출하고, 제한 시야 조리개(selected area aperture) 내의 크롬 함유층의 면적으로 나눔으로써 결정 영역의 면적률을 산출한다. 면적률의 산출에는, 예를 들면, image-J 등의 화상 해석 소프트웨어를 이용할 수 있다.
- [0083] 상기 크롬 함유층에는, C가 함유되어 있어도 좋다. 크롬 함유층 중의 C 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, Cr에 대한 원자 비율로서, 50% 이하인 것이 바람직하고, 45% 이하인 것이 보다 바람직하다. 크롬 함유층은 C를 포함하고 있지 않아도 좋고, 따라서, 크롬 함유층에 포함되는 C의 Cr에 대한 원자 비율의 하한은 특별히 한정되지 않고, 0%라도 좋다.
- [0084] 크롬 함유층 중의 C의 함유량은 XPS로 측정할 수 있다. 즉, 산화 Cr층 중의 C의 함유량은, 최표층으로부터 SiO₂ 환산으로 0.2nm의 깊이 이상까지 스퍼터하고, Cr2p와 C1s의 네로우(narrow) 스펙트럼의 적분 강도를 상대 감도 계수법으로 원자 비율을 정량화하여, C 원자 비율/Cr 원자 비율을 산출하면 좋다. 상기 XPS의 측정에는, 예를 들면, 알박과이샤 제조의 주사형 X선 광전자 분광 분석 장치 PHI X-tool을 사용할 수 있다. X선원은 모노 크로 AlK α 선, 전압은 15kV, 빔 지름은 100 $\mu\text{m}\phi$, 취출각은 45°로 하고, 스퍼터 조건은 Ar 이온을 가속 전압 1kV, 스퍼터 레이트는 SiO₂ 환산으로 1.50nm/min으로 하면 좋다.
- [0085] 크롬 함유층에 C가 함유되는 메커니즘은 명백하지 않지만, 강판에 크롬 함유층을 형성하는 공정에서, 전해액 중에 카본산 화합물을 함유하는 경우, 카본산 화합물이 분해하여, 피막에 취입된다고 생각된다.
- [0086] 크롬 함유층 중의 C의 존재 위치는 특별히 한정되지 않지만, 후술하는 선 형상 영역에 C가 농화하는 형태로 존재해도 좋다. C의 존재 위치는 예를 들면 주사형 전자 현미경(SEM)이나 투과형 전자 현미경(TEM)에 부속의 에너지 분산형 X선 분광(EDS)이나 파장 분산형 X선 분광(WDS)에 의한 조성 분석이나, 3차원 아톰 프로브(3DAP)에 의한 3차원 조성 분석으로 확인할 수 있다.
- [0087] 상기 크롬 함유층에는, Fe가 함유되어 있어도 좋다. 크롬 함유층 중의 Fe 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, Cr에 대한 원자 비율로서, 100% 이하인 것이 바람직하다. 크롬 함유층은 Fe를 포함하지 않아도 좋고, 따라서, 상기 Cr에 대한 원자 비율의 하한은 특별히 한정되지 않고, 0%라도 좋다. 크롬 함유층 중의 Fe의 함유량은, C의 함유량과 마찬가지로, XPS에 의해 측정할 수 있다. 원자 비율의 산출에는 Cr2p와 Fe2p의 네로우 스펙트럼을 이용하면 좋다.
- [0088] 금속 Cr층 및 산화 Cr층에 Fe가 함유되는 메커니즘은 명백하지 않지만, 강판에 크롬 함유층을 형성하는 공정에서, 강판에 포함되는 Fe가 전해액에 미량으로 용해하여, Fe가 피막에 취입된다고 생각된다.
- [0089] 상기 크롬 함유층에는, Cr, O, Fe, C 이외에는, 물 중에 포함되는 K, Na, Mg 및 Ca, 수용액 중에 포함되는 Sn, Ni, Cu, Zn 등의 금속 불순물이나, S, N, Cl, Br 등이 포함되는 경우가 있다. 그러나, 그들 원소가 존재하면, BPA 프리 도장 가공부 내식성이 저하하는 경우가 있다. 그 때문에, Cr, O, Fe, C 이외의 원소의 합계는, Cr에 대한 원자 비율로서, 3% 이하인 것이 바람직하고, 전혀 함유하지 않는(0%) 것이 보다 바람직하다. 상기 원소의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, C의 함유량과 마찬가지로 XPS로 측정할 수 있다.
- [0090] [선 형상 영역]
- [0091] 본 발명의 표면 처리 강판에는, 크롬 함유층을 표면 방향으로부터 관찰했을 때, 크롬보다 원자 번호가 작은 원소가 농화한 선 형상 영역이 존재하고, 상기 선 형상 영역의 수가, 5.0개/100nm 이상이다. 상기 선 형상 영역

의 수를 5.0개/100nm 이상으로 함으로써, 우수한 BPA 프리 도장 가공부 내식성을 실현할 수 있다. BPA 프리-도장 가공부 내식성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, 상기 상기 선 형상 영역의 수를 7.0개/100nm 이상으로 하는 것이 바람직하고, 10.0개/100nm 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 상기 선 형상 영역의 수의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 50.0개/100nm 이하라도 좋고, 45.0개/100nm 이하라도 좋고, 40.0개/100nm 이하라도 좋다.

- [0092] 상기와 같이 선 형상 영역을 형성함으로써 BPA 프리 도장 가공부 내식성이 향상하는 이유에 대해서, 이하, 설명한다.
- [0093] 우선, 6가 Cr속이나 3가 Cr속으로부터 형성되는 일반적인 크롬 함유층은, 금속 크롬이나 산화 크롬으로 구성되어 있다. 이러한 크롬 함유층을 구비하는 표면 처리 강판은, 일반적으로, 표면에 유기 수지 피복을 형성한 후, 캔 등으로 가공된다. 그러나, 금속 크롬은 가공성이 부족하기 때문에, 가공에 수반하는 강판의 변형에 크롬 함유층이 완전하게는 추종할 수 없고, 그 결과 크롬 함유층의 위에 존재하는 유기 수지 피복에 데미지가 가해진다. 그리고 그 결과, 가공 후의 내식성이 저하한다.
- [0094] 여기에서, 종래의 표면 처리 강판에 있어서는, 산화 크롬을 최상층에 형성함으로써 가공 후의 내식성을 담보하고 있었다. 즉, 산화 크롬은 예폭시계 도료와의 밀착성이 우수하기 때문에, 금속 크롬이 하지 강판의 변형에 추종할 수 없어도, 크롬 함유층과 예폭시계 도료가 강고하게 밀착하여, 예폭시계 도료에 의한 피복성을 캔 제조 후도 유지할 수 있다.
- [0095] 그러나, 이러한 종래의 표면 처리 강판은, BPA 프리 도료에 대한 밀착성이 부족한 점에서, BPA 프리 도장을 실시한 경우의 가공부 내식성이 뒤떨어져 있었다.
- [0096] 이에 대하여 본 발명의 표면 처리 강판에서는, 전술한 바와 같이, 크롬 함유층에 5.0개/100nm 이상의 선 형상 영역을 형성함으로써, 우수한 BPA 프리 도장 가공부 내식성을 실현하고 있다. 이와 같이, 본 발명은, 도료와의 밀착성이 아니라, 크롬 함유층 자체의 변형능을 향상시킨다는 종래와는 완전히 상이한 기술적 사상에 기초하는 것이다.
- [0097] 또한, 본 발명에 있어서는, 크롬 함유층을 STEM/EDS 분석하여 얻어지는 EDS 정량 맵에 있어서, 크롬보다 원자 번호가 작은 원소가, 당해 크롬 함유층의 평균 조성보다도 20원자% 이상 많이 검출되는 영역을 「크롬보다 원자 번호가 작은 원소가 농화한 선 형상 영역」이라고 정의한다. 상기 STEM/EDS 분석은, 크롬 함유층 단층 시료를 이용하여 행한다. 상기 크롬 함유층 단층 시료의 작성은, 전술한 방법으로 행할 수 있다.
- [0098] 선 형상 영역의 수는, 예를 들면 크롬 함유층을 EDS 정량 맵으로부터 측정할 수 있다. 맵상(map image)에 임의로 10개의 100nm의 선을 긋고, 교차한 선 형상 영역과의 교점을 계수하여, 상기 평균값을 선 형상 영역의 수로서 측정할 수 있다.
- [0099] 선 형상 영역에 농화하는 원소는 특별히 한정되지 않고, 크롬보다 원자 번호가 작은 원소이면 임의의 원소라도 좋다. 본 발명의 일 실시 형태에 있어서는, 상기 원소는, O, C, N 및, S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함할 수 있다.
- [0100] 상기 선 형상 영역은, 1개 1개가 고립하고 있어도 좋고, 교차하고 있어도 좋고, 그물눈 형상으로 연결되어 있어도 좋지만, 그물눈 형상으로 연결한 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- [0101] 상기 선 형상 영역이, 그물눈 형상으로 연결한 구조를 갖는 경우, 그물눈의 크기나, 수, 형상은 한정되지 않지만, 추가로 BPA 프리 도장 가공부 내식성을 향상시킨다는 관점에서는, 그물눈의 원 상당 지름의 표준 편차는 30 nm 이하인 것이 바람직하고, 20nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 한편, 상기 표준 편차의 하한값에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 0.5nm 이상이라도 좋고, 1.0nm 이상이라도 좋다.
- [0102] 그물눈의 원 상당 지름은, STEM/EDS 맵의 화상 해석에 의해 산출할 수 있다. 구체적으로는, 배율 45만배로 관찰된 STEM/EDS 맵으로부터, image-J 등의 화상 해석 소프트웨어를 이용하여 그물눈으로 둘러싸인 영역의 픽셀수를 산출하고, 픽셀당의 면적을 곱함으로써 그물눈의 면적을 산출한다. 그리고, 얻어진 면적으로부터 원 상당 지름을 산출한다. 원 상당 지름의 표준 편차는 합계 100개의 원 상당 지름의 데이터로부터 산출한다.
- [0103] 상기 그물눈의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 진원에 가까운 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 그물눈의 진원도의 평균값이 0.5 이상인 것이 바람직하다. 그물눈의 형상이 진원인 경우, 진원도는 1이 된다. 그 때문에, 상기 진원도의 평균값은, 1.0 이하라도 좋다.

- [0104] 그물눈의 진원도에 대해서도, 상기 원 상당 지름과 마찬가지로, STEM/EDS 맵의 화상 해석에 의해 산출할 수 있다. 구체적으로는, 배율 45만배로 관찰된 STEM/EDS 맵을, image-J 등의 화상 해석 소프트웨어를 이용하여 해석하고, 그물눈에 내접하는 원과 외접하는 원을 그린다. 그리고, 내접원의 직경을 외접원의 직경으로 나누는 것을 진원도로 한다. 합계 100개의 내접원에 대해서 진원도를 산출하고, 그의 평균값을 그물눈의 진원도로 한다.
- [0105] [제조 방법]
- [0106] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 표면 처리 강판의 제조 방법에서는, 이하에 설명하는 방법으로, 상기 특성을 구비한 표면 처리 강판을 제조할 수 있다.
- [0107] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 표면 처리 강판의 제조 방법은, 강판의 적어도 편면에 크롬 함유층을 갖는 표면 처리 강판의 제조 방법으로서, 강판 표면 조정 공정과, 음극 전해 처리 공정을 포함한다. 이하, 각 공정에 대해서 설명한다.
- [0108] [강판 표면 조정 공정]
- [0109] 본 발명에 있어서는, 후술하는 음극 전해 처리에 앞서, 황산 이온을 함유하는 수용액과 강판을 접촉시켜, 상기 강판의 표면에 소정의 양의 상기 수용액이 존재하는 상태에서 소정의 시간 보존유지하는 강판 표면 조정 공정을 실시하는 것이 중요하다.
- [0110] 수용액의 양: 1.0~30.0g/m²
- [0111] 보존유지 시간: 0.1~20.0초
- [0112] 최종적으로 얻어지는 표면 처리 강판에 있어서의 선 형상 영역의 수를 5.0개/100nm 이상으로 하기 위해서는, 강판 표면 조정 공정에 있어서, 황산 이온을 함유하는 수용액과 강판을 접촉시키고, 상기 강판의 표면에 상기 수용액이 1.0g/m²~30.0g/m² 존재하는 상태에서 0.1초 이상 20.0초 이하 보존유지할 필요가 있다.
- [0113] 상기 강판 표면 조정 공정에 의해, 크롬보다 원자 번호가 작은 원소가 농화한 선 형상 영역이 형성되는 메커니즘은 명백하지 않지만, 다음과 같이 생각된다. 강판을 황산 이온을 함유하는 수용액과 접촉시키면, 당해 강판의 표면에서는 Fe의 용해 반응과 용존 산소의 분해 반응이 발생하여, 강판 표면의 pH가 상승한다. 그 때, 상기 수용액의 양을 상기 범위로 하면, 강판상에 있어서의 상기 수용액의 두께가 매우 얇아지기 때문에, 수용액 중의 용존 산소가 증가한다. 그 결과, 상기 반응이 더욱 촉진된다. 또한, 강판상에 있어서의 상기 수용액의 존재 상태는 특별히 한정되지 않지만, 반응을 균일하게 한다고 하는 관점에서는, 상기 수용액은 액막상인 것이 바람직하다.
- [0114] 이 때 pH가 상승한 강판 표면에 용해한 Fe 이온이 존재하면, 상기 Fe 이온이 산화되어 산화 Fe가 되고, 강판 표면에 매우 미량으로 퇴적한다. 후의 음극 전해 처리 공정에 있어서는, 퇴적한 미량의 산화 Fe가 환원됨과 함께 크롬 함유층이 형성된다. 또한, 미량으로 퇴적한 산화 Fe가 존재하는 부분과 존재하지 않는 부분에서는, 미시적으로는 표면 전위가 상이하다. 그 결과, 크롬보다 원자 번호가 작은 원소가 농화한 선 형상 영역이 형성된다고 추정하고 있다.
- [0115] 보다 많은 선 형상 영역을 형성하고, BPA 프리 도장 가공부 내식성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, 상기 수용액의 양은, 2.0g/m² 이상으로 취하는 것이 바람직하고, 3.0g/m² 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 마찬가지로의 관점에서, 상기 수용액의 양은, 28.0g/m² 이하로 하는 것이 바람직하고, 25.0g/m² 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0116] 또한, 보다 많은 선 형상 영역을 형성하고, BPA 프리 도장 가공부 내식성을 더욱 향상시킨다는 관점에서는, 상기 보존유지 시간은, 0.2초 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.3초 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 마찬가지로의 관점에서, 상기 보존유지 시간은, 18.0초 이하로 하는 것이 바람직하고, 15.0초 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0117] 또한, 강판의 표면에 존재하는 수용액의 양은, 필터식 적외 흡수법에 의한 수분계로 측정할 수 있다. 구체적으로는, 필터식 적외 흡수법에 의한 수분계에 의해 강판 표면에 있어서의 흡광도를 측정하고, 미리 구해둔 검량선을 이용하여 상기 흡광도로부터 수용액의 양을 구한다. 또한, 상기 검량선은, 이하의 순서로 작성할 수 있다. 우선, 전자 천칭(electronic balance) 상에 강판을 설치한다. 상기 강판 상에 수용액을 피펫(pipette)으로 적하하여 강판 표면 전체에 액막을 형성한다. 수용액을 적하하기 전의 강판 중량과, 수용액을 적하한 후의 강판

중량으로부터, 강판 상에 존재하는 수용액의 중량을 구한다. 얻어진 수용액의 중량을 강판의 면적으로 나눈으로써, 단위 면적당의 수용액의 양을 구한다. 동시에, 필터식 적외 흡수법에 의한 수분계에 의해 강판 표면에 있어서의 흡광도를 측정한다. 이상의 측정을, 수용액의 양을 변화시키면서 복수회 실시하여, 수용액의 양과 흡광도의 상관관계를 나타내는 검량선을 작성한다. 상기 검량선으로서는, 수용액의 양과 흡광도의 상관관계를 선형 근사한 것을 이용할 수 있다.

[0118] 강판 표면에 존재하는 수용액의 양을 조정하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 임의의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 링거 롤(wringer roll)로 액을 짜내는(squeezing) 방법이나, 와이핑(wiping) 등의 방법을 이용하면 좋다.

[0119] 상기 수용액의 조성은 특별히 한정되지 않지만, 희황산(dilute sulfuric acid)등의 황산 수용액인 것이 바람직하다. 여기에서, 황산 수용액이란 황산의 수용액을 의미하고, 황산 이외의 성분이 포함되는 경우를 포함한다.

[0120] 후술하는 전처리 공정의 산 세정 처리액으로서 황산 수용액을 사용하는 경우에는, 당해 산 세정 처리액을 상기 강판 표면 조정 공정에 있어서의 수용액으로서 이용할 수도 있다. 또한, 산 세정 처리액에는 일반적으로, 산 세정 억제제나 산 세정 촉진제 등이 첨가되어 있지만, 이들 성분은 선형상 영역의 형성을 특별히 방해하지 않는다. 따라서, 산 세정 처리액에 산 세정 억제제나 산 세정 촉진제 등이 첨가되어 있어도, 그의 산 세정 처리액을 상기 강판 표면 조정 공정에 있어서의 수용액으로서 이용할 수 있다.

[0121] 상기 수용액에 함유하는 황산 이온의 농도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 3g/L 이상인 것이 바람직하고, 5g/L 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 수용액에 함유하는 황산 이온의 농도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 200g/L 이하인 것이 바람직하고, 150g/L 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0122] 상기 수용액의 온도의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 10℃ 이상인 것이 바람직하고, 15℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 수용액의 온도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 70℃ 이하가 바람직하고, 60℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0123] 상기 강판 표면 조정 공정의 후는, 상기 강판에 부착되어 있는 상기 수용액을 제거하기 위해, 물 세정을 실시하는 것이 바람직하다.

[0124] [음극 전해 처리 공정]

[0125] 다음으로, 3가 크롬 이온을 0.05mol/L 이상 함유하는 전해액 중에서 강판을 음극 전해 처리한다. 상기 음극 전해 처리에 의해, 상기 강판 상에 크롬 함유층을 형성할 수 있다. 상기 3가 크롬 이온원으로서, 3가 크롬 이온을 공급할 수 있는 화합물이면, 임의의 것을 사용할 수 있다. 상기 3가 크롬 이온원으로서, 예를 들면, 염화 크롬, 황산 크롬 및, 질산 크롬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 사용할 수 있다.

[0126] 음극 전해 처리를 행할 때의 전해액의 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 크롬 함유층을 효율적으로 형성하기 위해, 40℃ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 마찬가지로의 이유로부터, 상기 전해액의 온도를 70℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 전술한 표면 처리 강판을 안정적으로 제조하기 위함이라는 관점에서는, 음극 전해 처리 공정에 있어서, 전해액의 온도를 모니터하고, 전해액의 온도를 40~70℃의 온도역으로 유지하는 것이 바람직하다.

[0127] 음극 전해 처리를 행할 때의 전해액의 pH는 특별히 한정되지 않지만, 4.0 이상으로 하는 것이 바람직하고, 4.5 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 pH는, 7.0 이하로 하는 것이 바람직하고, 6.5 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 전술한 표면 처리 강판을 안정적으로 제조하기 위함이라는 관점에서는, 음극 전해 처리 공정에 있어서, 전해액의 pH를 모니터하고, 상기 pH의 범위로 유지하는 것이 바람직하다.

[0128] 상기 음극 전해 처리에 있어서의 전류 밀도는 특별히 한정되지 않고, 소망하는 표면 처리층이 형성되도록 적절히 조정하면 좋다. 그러나, 과도하게 전류 밀도가 높으면 음극 전해 처리 장치에 가해지는 부담이 과도하게 된다. 그 때문에, 전류 밀도는 200.0A/dm² 이하로 하는 것이 바람직하고, 100A/dm² 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 전류 밀도의 하한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 과도하게 전류 밀도가 낮으면 전해액 중에서 6가 Cr이 생성하여, 욕(bath)의 안정성이 무너질 우려가 있다. 그 때문에, 전류 밀도는 5.0A/dm² 이상으로 하는 것이 바람직하고, 10.0A/dm² 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0129] 강판에 음극 전해 처리를 실시하는 횟수는 특별히 한정되지 않고, 임의의 횟수로 할 수 있다. 환언하면, 1 또는 2 이상의 임의의 수의 패스(passes)를 갖는 전해 처리 장치를 이용하여 음극 전해 처리를 행할 수 있다. 예를 들면, 강판(강대)을 반송하면서 복수의 패스를 통과시킴으로써 연속적으로 음극 전해 처리를 실시하는 것도 바람직하다. 또한, 음극 전해 처리의 횟수(즉, 패스수)를 증가시키면, 그에 알맞은 수의 전해조가 필요해지기

때문에, 음극 전해 처리의 횟수(패스수)는 20 이하로 하는 것이 바람직하다.

- [0130] 1패스당의 전해 시간은, 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 1패스당의 전해 시간이 지나치게 길면, 강관의 반송 속도(라인 스피드)가 내려가 생산성이 저하한다. 그 때문에, 1패스당의 전해 시간은 5초 이하로 하는 것이 바람직하고, 3초 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 1패스당의 전해 시간의 하한에 대해서도 특별히 한정되지 않지만, 전해 시간을 과도하게 짧게 하면, 그에 맞추어 라인 스피드를 올릴 필요가 발생하여, 제어가 곤란해진다. 그 때문에, 1패스당의 전해 시간은 0.005초 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.01초 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0131] 음극 전해 처리에 의해 형성되는 크롬 함유층의 Cr 부착량은, 전류 밀도와 전해 시간과 패스수의 곱으로 나타나는 토탈의 전기량 밀도로 제어할 수 있다. 전술한 바와 같이, Cr 부착량이 과도하게 적으면, BPA 프리 도장 가공부 내식성이 손상되고, Cr 부착량이 과도하게 많으면 가공 시에 크롬 함유층 내에서 응집 파괴를 일으키는 경우가 있기 때문에, 보다 안정적으로 BPA 프리 도장 가공부 내식성을 확보한다는 관점에서는, 크롬 함유층의 상기 강관의 편면당의 Cr 부착량을 적정한 범위로 하도록 토탈의 전기량 밀도를 제어하는 것이 바람직하다. 단, 크롬 함유층의 상기 강관의 편면당의 Cr 부착량과 토탈의 전기량 밀도의 관계는, 음극 전해 처리 공정에 사용하는 장치의 구성으로 바뀌기 때문에, 실제의 전해 처리 조건은 장치에 맞추어 조정하면 좋다.
- [0132] 음극 전해 처리를 실시할 때 사용하는 양극의 종류는 특별히 한정되지 않고, 임의의 양극을 사용할 수 있다. 상기 양극으로서는, 불용성 양극을 이용하는 것이 바람직하다. 상기 불용성 양극으로서는, Ti에 백금족 금속 및 백금족 금속의 산화물의 한쪽 또는 양쪽을 피복한 양극, 그리고 그래파이트 양극으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1개를 이용하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 상기 불용성 양극으로서는, 기체로서의 Ti의 표면에, 백금, 산화 이리듐, 또는 산화 루테튬을 피복한 양극이 예시된다.
- [0133] 상기 음극 처리 공정에서는, 강관으로의 크롬 함유층의 형성, 액의 반출이나 반입, 물의 증발 등의 영향으로, 전해액의 농도는 항상 변화한다. 음극 전해 처리 공정에 있어서의 전해액의 농도 변화는, 장치의 구성이나 제조 조건으로 바뀌기 때문에, 표면 처리 강관을 보다 안정적으로 제조한다는 관점에서는, 음극 전해 처리 공정에 있어서 전해액에 포함되는 성분의 농도를 모니터링하여, 후술하는 농도 범위로 유지하는 것이 바람직하다.
- [0134] 상기 음극 전해 처리 공정 후의 강관은 적어도 1회 물 세정하는 것이 바람직하다. 물 세정을 행함으로써, 강관의 표면에 잔류하고 있는 전해액을 제거할 수 있다.
- [0135] 상기 물 세정은, 특별히 한정되는 일 없이 임의의 방법으로 행할 수 있다. 예를 들면, 침지 처리를 행하기 위한 침지조의 하류에 물 세정 탱크를 설치하고, 침지 후의 강관을 연속적으로 물에 침지할 수 있다. 또한, 침지 후의 강관에 스프레이로 물을 분사함으로써 물 세정을 행해도 좋다.
- [0136] 상기 물 세정에 이용하는 물은, 특별히 한정되지 않지만, 역침투수(RO수), 이온 교환수 및, 증류수의 적어도 하나를 이용하는 것이 바람직하다. 상기 물 세정에 이용하는 물의 전기 전도도는 특별히 한정되지 않지만, 100 μS/m 이하인 것이 바람직하고, 50 μS/m 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 μS/m 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0137] 상기 물 세정에 이용하는 물의 온도는, 특별히 한정되지 않고, 임의의 온도라도 좋다. 그러나, 과도하게 온도가 높으면 물 세정 설비에 과잉의 부담이 가해지기 때문에, 물 세정에 사용하는 물의 온도는 95℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 한편, 물 세정에 사용하는 물의 온도의 하한도 특별히 한정되지 않지만, 0℃ 이상인 것이 바람직하다. 상기 물 세정에 사용하는 물의 온도는 실온이라도 좋다.
- [0138] 상기 물 세정 후에는, 임의로 건조를 행해도 좋다. 건조의 방식은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 통상의 드라이어나 전기로(electric furnace) 건조 방식을 적용할 수 있다. 건조 처리 시의 온도는, 표면 처리 피막의 변질을 억제한다는 관점에서, 100℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 하한은 특별히 한정되지 않지만, 통상, 실온 정도이다.
- [0139] 또한, 상기 강관 표면 조정 공정에 앞서, 강관에 대하여 임의로 전처리를 실시할 수 있다. 상기 전처리로서는, 탈지, 산 세정 및, 물 세정의 적어도 1개를 행하는 것이 바람직하다.
- [0140] 탈지를 행함으로써, 강관에 부착된 압연유나 방청유 등을 제거할 수 있다. 상기 탈지는, 특별히 한정되지 않고 임의의 방법으로 행할 수 있다. 탈지 후는 강관 표면에 부착된 탈지 처리액을 제거하기 위해 물 세정을 행하는 것이 바람직하다.
- [0141] 산 세정을 행함으로써, 강관의 표면에 존재하는 자연 산화막을 제거할 수 있기 때문에, 후의 강관 표면 조정 공정에서 효과적으로 표면을 조정할 수 있다. 상기 산 세정은, 특별히 한정되지 않고 임의의 방법으로 행할 수

있다. 상기 산 세정의 후는, 강판 표면에 부착한 산 세정 처리액을 제거하기 위해 물 세정하는 것이 바람직하다. 산 세정 처리액에 황산 이온을 함유하는 수용액을 사용했을 때에는, 그대로 상기 강판 표면 조정 공정에 제공하는 것이 바람직하다.

[0142] 상기 음극 전해 처리 공정에서 사용하는 전해액의 조정 방법은 특별히 한정되지 않지만, 이하에 서술하는 전해액 조정 공정을 거침으로써 보다, 장기간 안정적으로 음극 전해 처리 공정에 제공할 수 있다.

[0143] [전해액 조제 공정]

[0144] (i) 혼합

[0145] 상기 전해액 조제 공정에서는, 우선, 3가 크롬 이온원, 카본산 화합물 및, 물을 혼합하여 수용액으로 한다.

[0146] 상기 3가 크롬 이온원으로서, 3가 크롬 이온을 공급할 수 있는 화합물이면, 임의의 것을 사용할 수 있다. 상기 3가 크롬 이온원으로서, 예를 들면, 염화 크롬, 황산 크롬 및, 질산 크롬으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 사용할 수 있다.

[0147] 상기 수용액에 있어서의 3가 크롬 이온 함유원의 함유량은 3가 크롬 이온 환산으로 0.05mol/L 이상인 것이 필요하고, 0.08mol/L 이상인 것이 바람직하고, 0.10mol/L 이상인 것이 보다 바람직하다. 3가 크롬 이온 함유원의 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 3가 크롬 이온 환산으로 1.50mol/L 이하인 것이 바람직하고, 1.30mol/L 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 3가 크롬 이온원으로서, Atotech사의 BluCr(등록상표) TFS A를 사용할 수 있다.

[0148] 상기 카본산 화합물로서는, 특별히 한정되는 일 없이, 임의의 카본산 화합물을 사용할 수 있다. 상기 카본산 화합물은, 카본산 및 카본산염의 적어도 한쪽이라도 좋고, 지방족 카본산 및 지방족 카본산의 염의 적어도 한쪽인 것이 바람직하다. 상기 지방족 카본산의 탄소수는, 1~10인 것이 바람직하고, 1~5인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 지방족 카본산염의 탄소수는, 1~10인 것이 바람직하고, 1~5인 것이 바람직하다. 상기 카본산 화합물의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 0.1mol/L 이상 5.5mol/L 이하인 것이 바람직하고, 0.15mol/L 이상 5.3mol/L 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 카본산 화합물로서는, Atotech사의 BluCr(등록상표) TFS B를 사용할 수 있다.

[0149] 상기 수용액을 조제하기 위한 용매로서는, 물을 사용할 수 있다. 상기 물로서는, 이온 교환수 및 증류수의 적어도 한쪽을 이용하는 것이 바람직하다.

[0150] 음극 전해 처리 공정에 있어서의 양극에서의 6가 크롬 생성을 효과적으로 억제하고, 전술의 전해액의 안정성을 향상시키기 위해, 상기 수용액 중에는 추가로 적어도 1종의 할로겐화물 이온을 함유시키는 것이 바람직하다. 할로겐화물 이온의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 0.05mol/L 이상 3.0mol/L 이하인 것이 바람직하고, 0.10mol/L 이상 2.5mol/L 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 할로겐화물 이온을 함유시키기 위해서는, Atotech사의 BluCr(등록상표) TFS C1 및 BluCr(등록상표) TFS C2를 사용할 수 있다.

[0151] 전술의 수용액에는, 6가 크롬을 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 음극 전해 처리 공정에 있어서도 6가 크롬은 원리적으로 형성하지 않는 것을 확인하고 있지만, 만일 양극 등에서 미량의 6가 크롬이 형성했다고 해도, 즉각 3가 크롬으로 환원되기 때문에, 전해액 중의 6가 크롬 농도는 증가하지 않는다.

[0152] 전술의 수용액은, 3가 크롬 이온 이외의 금속 이온을 의도적으로 첨가하지 않는 것이 바람직하다. 상기 금속 이온은 한정되지 않지만, Cu 이온, Zn 이온, Fe 이온, Sn 이온, Ni 이온 등을 들 수 있고, 각각, 0mg/L 이상 40mg/L 이하인 것이 바람직하고, 0mg/L 이상 20mg/L 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0mg/L 이상 10mg/L 이하인 것이 가장 바람직하다. 상기 금속 이온 중, Fe 이온은, 음극 전해 처리 공정 및 침지 공정에 있어서 전술의 전해액 중에 용해하고, 피막 중에 공석(共析)하는 경우가 있지만, BPA 프리 도장 가공부 내식성에는 영향을 주지 않는다. 또한, Fe 이온 농도는, 건축(建浴) 시에 상기 범위로 하는 것이 바람직하지만, 음극 전해 처리 공정 및 침지 공정에 있어서도, 전해액 중의 Fe 이온 농도를 상기 범위로 유지하는 것이 바람직하다. Fe 이온은, 상기 범위 내에서 제어하면, 상기 크롬 함유층의 형성을 저해하지 않고, 필요한 양의 크롬 함유층을 형성할 수 있다.

[0153] (ii) pH와 온도의 조정

[0154] 다음으로, 상기 수용액의 pH를 4.0~7.0으로 조정함과 함께, 상기 수용액의 온도를 40~70℃로 조정함으로써 상기 전해액을 조제한다. 전술한 바와 같이, 장기간 안정적으로 음극 전해 처리 공정에 제공하기 위해서는, 단순

히 3가 크롬 이온원과 카본산 화합물을 물에 용해시키는 것뿐만 아니라, 상기와 같이 pH와 온도를 적정하게 제어하는 것이 바람직하다.

- [0155] pH: 4.0~7.0
- [0156] 상기 전해액 조제 공정에 있어서는, 혼합 후의 수용액의 pH를 4.0~7.0으로 조정한다. 상기 pH는, 4.5 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 pH는, 6.5 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0157] pH의 조제에는 임의의 시약을 이용할 수 있다. 예를 들면, pH를 낮추는 경우에는, 염산, 황산, 질산 등을 사용하고, pH를 상승시키는 경우에는 암모니아수 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0158] 온도: 40~70℃
- [0159] 상기 전해액 조제 공정에서는, 혼합 후의 수용액의 온도를 40~70℃로 조정한다. 또한, 40~70℃의 온도역에서의 보존유지 시간은 특별히 한정되지 않는다.
- [0160] 이상의 순서로 얻어진 전해액은, 장기간 안정적으로 음극 전해 처리 공정에 제공할 수 있다. 또한, 상기의 순서로 제조된 전해액은 실온에서 보관할 수 있다.
- [0161] 본 발명의 표면 처리 강판의 용도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 음식캔, 음료캔, 페일캔, 18리터캔 등 여러 가지의 용기의 제조에 사용되는 용기용 표면 처리 강판으로서 특히 적합하다.
- [0162] 실시예
- [0163] 본 발명의 효과를 확인하기 위해, 이하에 서술하는 순서로 표면 처리 강판을 제조하여, 그의 특성을 평가했다.
- [0164] (전해액 조제 공정)
- [0165] 우선, 표 1에 나타내는 조성 A~G를 갖는 전해액을, 표 1에 나타낸 각 조건으로 조제했다. 즉, 표 1에 나타낸 각 성분을 물과 혼합하여 수용액으로 하고, 이어서 상기 수용액을 표 1에 나타낸 pH 및 온도로 조정했다. 또한, 전해액 G는, 특허문헌 6의 실시예에서 사용되고 있는 전해액에 상당한다. pH의 상승에는 어느 것이나 암모니아수를 사용하고, pH의 저하에는, 전해액 A, B, G에서는 황산, 전해액 C, D에서는 염산, 전해액 E, F에서는 질산을, 각각 사용했다.
- [0166] (강판에 대한 전처리)
- [0167] 강판으로서는 냉연 강판을 사용했다. 보다 구체적으로는, 판두께가 0.17mm인 캔용 강판(T4 원판)을 사용했다. 상기 강판에 대하여, 전처리로서, 전해 탈지, 물 세정 및, 산 세정을 순차 실시했다. 상기 산 세정에는, 표 2에 나타내는 황산 이온 농도의 황산 수용액을 사용하여, 강판을 상기 수용액에 침지함으로써 산 세정을 행했다. 상기 산 세정 후의 강판은, 물 세정하지 않고 다음의 강판 표면 조정 공정에 제공했다.
- [0168] (강판 표면 조정 공정)
- [0169] 다음으로, 상기 산 세정 후의 강판에, 표면 조정을 실시했다. 구체적으로는, 상기 강판의 표면에 잔존하고 있는 상기 산 세정 처리액을 링거 롤로 짜냄으로써, 당해 산 세정 처리액의 부착량을 표 2에 「수용액의 양」으로서 나타낸 양으로 조정했다. 그 후, 당해 부착량을 유지한 상태에서, 표 2에 나타낸 보존유지 시간의 동안 보존유지한 후, 물 세정을 행하여 상기 산 세정 처리액을 제거했다.
- [0170] (음극 전해 처리 공정)
- [0171] 다음으로, 상기 강판에 대하여, 표 2에 나타내는 조건으로 음극 전해 처리를 실시했다. 또한, 음극 전해 처리 시의 전해액은 표 1에 나타낸 pH와 온도로 보존유지했다. 음극 전해 처리 시의 전류 밀도는 40A/dm²로 하고, 전해 시간과 패스수는 적절히 변화시켰다. 음극 전해 처리 시의 양극으로서는, 기체로서의 Ti에 산화 이리듐을 코팅한 불용성 양극을 사용했다. 음극 전해 처리를 행한 후는, 전기 전도도는 100 μS/m 이하의 물로 물 세정하고, 블로어(blower)를 이용하여 실온에서 건조를 행했다.
- [0172] 얻어진 표면 처리 강판의 각각에 대해서, 전술한 방법으로 크롬 함유층의 상기 강판의 편면당의 크롬 부착량, 상기 강판의 편면당의 산화 크롬 부착량을 측정했다. 얻어진 표면 처리 강판의 각각에 대해서, 크롬보다 원자 번호가 작은 원소가 농화한 선 형상 영역의 수, 그물눈 구조의 유무, 그물눈의 표준 편차, 그물눈의 진원도를 전술의 방법으로 측정했다. 측정 결과는 표 3에 나타낸다.
- [0173] 또한, 어느 실시예에 있어서도, 음극 전해 처리에 의해 얻어진 크롬 함유층에는, 금속 크롬에 더하여, 산화 크

롬, 탄화 크롬 등의 크롬 화합물이 포함되어 있었다. 상기 크롬 함유층에 있어서의 금속 크롬과 크롬 화합물을 구성하는 원소의 합계 함유량은 90질량% 이상이었다. 또한, 선 형성 영역에는, O, C, N 및, S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개가 농화하고 있었다. 특히, O는, 모든 실시예에 있어서의 선 형성 영역에 있어서 농화하고 있는 것이 관찰되었다.

- [0174] (BPA 프리 도장 가공부 내식성)
- [0175] 다음으로, 얻어진 표면 처리 강관의 각각에 대해서, 이하에 서술하는 순서로 BPA 프리 도장 가공부 내식성을 평가했다.
- [0176] 우선, 표면 처리 강관의 표면에 BPA 프리 도료를 도장하여 BPA 프리 도장 강관을 제작했다. 상기 BPA 프리 도료로서는, 캔 내면용 폴리에스테르계 도료(BPA 프리 도료)를 사용했다. 도장에 있어서는, 표면 처리 강관의 표면에 상기 BPA 프리 도료를 도포한 후, 80℃에서 10분간의 소부(baked)를 행했다. 도장의 부착량은 60mg/dm²로 했다.
- [0177] 얻어진 BPA 프리 도장 강관에 하지 강관(base steel sheet)까지 관통하는 크로스컷(cross-cut)을 실시하고, 이어서, 에릭센 시험기(Erichsen tester)를 이용하여 크로스컷의 교점부를 중심으로 높이 4mm의 장출을 형성하여, 시험편으로 했다.
- [0178] 이어서, 상기 시험편을 이용하여, 이하의 순서로 내식성 시험을 행했다. 우선, 시험액을 넣은 테플론(등록상표)제 용기에 시험편을 침지하여, 뚜껑을 씌웠다. 그 상태에서, 온도 121℃에서 1시간의 레토르트 처리(retort treatment)를 실시했다. 그 후, 용기로부터 시험편을 취출하여, 물 세정하여 시험액을 제거한 후, 블로어로 건조시켰다.
- [0179] 건조 후의 시험편에 대하여 테이프 박리를 2회 실시한 후, 시험편의 표면을 마이크로스코프 등으로 관찰하여, 도막 박리 면적이나 녹(rust) 등의 변색 면적을 육안 평가하여, 5단계로 평점을 매겼다. 1이 가장 열위이고, 5가 가장 우수한 성능이다. 동일한 평가를 1수준당 2개의 샘플로 평가하여, 평점의 상가 평균값(arithmetic mean value)을 산출하여, BPA 프리 도장 가공부 내식성의 지표로 했다. 실용상, 종래의 TFS와 동등 이상의 평점이면, BPA 프리 도장 가공부 내식성이 우수한 것으로서 평가할 수 있지만, 종래의 TFS와 동등 이상의 평점 또한 평점이 3.0 이상이면 보다 바람직하다.
- [0180] 또한, 표면 처리 강관을 캔에 이용한 경우의 내용물에 의한 부식 환경의 차이를 모의하기 위해, 상기 내식성 시험은, 하기 (1)~(4)의 조성을 갖는 4개의 시험액을 이용하여 실시했다. 평가 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0181] (1) 시스테인
- [0182] · 인산 2수소 나트륨 : 3.56g/L
- [0183] · 인산 수소 2나트륨 12수화물 : 14.52g/L
- [0184] · L 시스테인 염산염-수화물 : 0.5g/L
- [0185] (2) 락트산
- [0186] · 락트산 : 22.5g/L
- [0187] (3) 구연산
- [0188] · 구연산 : 19.2g/L
- [0189] · L(+)-아스코르빈산 : 3.92g/L
- [0190] (4) 식염+아세트산
- [0191] · 식염 : 18.7g/L
- [0192] · 아세트산 : 30g/L
- [0193] 표 4에 나타난 결과로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 조건을 충족하는 표면 처리 강관은, 어느 것이나 6가 크롬을 이용하지 않고 제조하는 것이 가능하고, 또한, 종래의 TFS 동등 이상의 우수한 BPA 프리 도장 내식성을 겸비하고 있었다. 단, (4) 식염+아세트산의 시험액에서의 레토르트 처리는, 매우 과혹한 부식 환경에 있기 때문에, 종래의 TFS와 마찬가지로, 본 발명의 조건을 충족하는 표면 처리 강관의 평점은, 3.0 미만이었다. 따라

서, 특히 아세트산을 포함하는 내용물에 대하여 본 발명의 표면 처리 강판을 적용할 때는, BPA 프리 도료에 의한 도장을 더블 코팅으로 하는 것이나, 레토르트 처리 조건을 적정화하는 것 등, 종래의 TFS를 사용할 때와 마찬가지로 주의할 기울이는 것에 유의할 필요가 있다.

표 1

전해액		A	B	C	D	E	F	G
성분 (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
온도 (°C)		42	50	65	55	55	53	50

[0194]

표 2

No.	강판 표면 조정 공정			음극 전해 처리 공정		비고
	황산 이온 농도 [g/L]	수용액의 양 [g/m ²]	보존유지 시간 [sec]	전해액	전기량 밀도 [C/dm ²]	
1	15	7.6	1.5	A	80	발명예
2	50	12.0	3.5	B	100	발명예
3	35	15.6	2.2	C	180	발명예
4	120	4.3	0.5	D	120	발명예
5	5	22.5	0.4	E	110	발명예
6	100	19.3	1.4	F	72	발명예
7	80	3.3	14.2	A	84	발명예
8	150	16.5	7.6	B	140	발명예
9	30	16.2	13.7	C	380	발명예
10	80	8.9	2.6	D	300	발명예
11	65	12.9	0.8	E	100	발명예
12	40	5.4	3.5	F	150	발명예
13	130	8.9	12.6	A	60	발명예
14	90	11.3	9.0	B	160	발명예
15	20	24.5	3.4	C	120	발명예
16	70	16.7	5.2	D	136	발명예
17	50	10.9	13.6	E	200	발명예
18	15	6.4	6.6	F	116	발명예
19	140	13.4	5.9	A	52	발명예
20	100	15.8	4.3	B	42	발명예
21	30	7.2	0.6	C	460	발명예
22	60	14.4	9.8	D	480	발명예
23	80	20.3	0.4	E	320	발명예
24	45	11.5	9.8	F	240	발명예
25	95	13.2	0.2	A	140	발명예
26	115	8.9	16.3	B	140	발명예
27	130	29.4	3.2	C	150	발명예
28	75	2.5	1.4	D	150	발명예
29	60	27.3	4.6	E	90	발명예
30	10	1.5	13.4	F	90	발명예
31	20	17.8	0.1	A	130	발명예
32	105	3.6	18.2	B	130	발명예
33	15	18.0	0.05	C	180	비교예
34	50	23.2	21.5	D	180	비교예
35	40	36.5	10.3	E	200	비교예
36	80	0.6	2.5	F	190	비교예
37	70	6.7	4.5	G	160	발명예
38	60	8.9	17.2	G	160	발명예
39	55	57.6	1.5	G	160	비교예
40	TFS (6가 크롬을 사용)					비교예

[0195]

표 3

No.	측정 결과							비고
	크롬 부착량 [mg/m ²]	산화 크롬 부착량 [mg/m ²]	선형상 영역의 수 [개/100nm]	그물눈 구조의 유무	그물눈의 지름의 상당표준 [nm]	그물눈 영역의 평균 진원도	결정 영역의 면적률 [%]	
1	82.8	3.2	12.6	유	3.0	0.9	12.0	발명예
2	103.5	4.3	25.7	유	2.1	0.8	10.0	발명예
3	211.9	15.3	10.5	유	4.7	0.7	20.0	발명예
4	156.7	12.3	34.3	유	2.1	0.8	13.0	발명예
5	110.3	0.5	24.5	유	2.4	0.9	16.0	발명예
6	58.6	19.6	22.8	유	3.0	0.8	21.0	발명예
7	77.3	20.8	15.6	유	3.2	0.9	9.1	발명예
8	142.1	6.5	26.4	유	2.7	0.9	23.0	발명예
9	439.2	32.1	11.6	유	6.2	0.6	11.0	발명예
10	334.6	29.5	21.8	유	3.1	0.7	0.0	발명예
11	93.5	0.2	11.2	유	5.1	0.6	14.0	발명예
12	148.9	10.9	14.5	유	3.1	0.7	25.0	발명예
13	73.9	8.9	21.9	유	1.9	0.9	2.0	발명예
14	154.6	7.4	35.2	유	1.5	0.9	23.0	발명예
15	122.9	13.2	14.2	유	3.8	0.8	17.0	발명예
16	139.5	10.5	11.0	유	7.6	0.6	5.0	발명예
17	191.1	5.3	16.7	유	4.0	0.7	29.0	발명예
18	122.2	2.2	28.7	유	2.1	0.8	2.0	발명예
19	45.2	4.6	30.7	유	3.1	0.8	12.0	발명예
20	36.3	7.8	26.2	유	2.1	0.9	14.0	발명예
21	473.1	5.4	15.6	유	2.5	0.9	17.0	발명예
22	506.9	6.5	18.8	유	1.8	0.9	19.0	발명예
23	313.5	37.8	20.4	유	4.1	0.5	12.0	발명예
24	221.1	42.5	11.3	유	3.0	0.7	11.0	발명예
25	163.5	12.2	8.3	유	11.0	0.8	23.0	발명예
26	160.2	8.3	8.4	유	12.0	0.8	22.0	발명예
27	146.3	1.5	7.6	무	-	-	16.0	발명예
28	140.3	2.3	7.8	무	-	-	15.0	발명예
29	100.9	3.6	6.2	무	-	-	21.0	발명예
30	101.4	3.8	6.0	무	-	-	23.0	발명예
31	141.3	6.5	5.4	유	19.0	0.5	14.0	발명예
32	138.5	6.3	5.5	유	18.0	0.6	15.0	발명예
33	194.3	16.9	4.3	유	18.0	0.4	22.0	비교예
34	193.5	15.2	3.7	유	19.0	0.5	20.0	비교예
35	209.5	15.4	0.1	무	-	-	22.0	비교예
36	211.3	4.9	0.0	무	-	-	25.0	비교예
37	111.4	5.6	13.4	유	9.0	0.9	17.0	발명예
38	105.6	6.7	8.9	유	13.0	0.9	10.0	발명예
39	107.9	6.3	3.2	무	-	-	18.0	비교예
40	121.3	11.3	0.0	무	-	-	100.0	비교예

[0196]

표 4

No.	BPA 프리 도장 가공부 내식성				비고
	(1) 시스테인	(2) 락트산	(3) 구연산	(4) 식염 + 아세트산	
1	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
2	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
3	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
4	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
5	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
6	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
7	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
8	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
9	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
10	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
11	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
12	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
13	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
14	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
15	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
16	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
17	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
18	5.0	5.0	5.0	2.5	발명예
19	5.0	5.0	4.5	2.0	발명예
20	5.0	5.0	4.0	2.0	발명예
21	5.0	5.0	4.5	2.0	발명예
22	5.0	5.0	4.0	2.0	발명예
23	5.0	5.0	4.5	2.0	발명예
24	5.0	5.0	4.0	2.0	발명예
25	5.0	5.0	4.5	2.0	발명예
26	5.0	5.0	4.5	2.0	발명예
27	5.0	5.0	4.5	2.0	발명예
28	5.0	5.0	4.5	2.0	발명예
29	5.0	5.0	4.0	2.0	발명예
30	5.0	5.0	4.0	2.0	발명예
31	5.0	5.0	4.0	2.0	발명예
32	5.0	5.0	4.0	2.0	발명예
33	1.5	1.5	2.5	0.5	비교예
34	1.5	1.5	2.5	0.5	비교예
35	1.0	1.5	2.0	0.5	비교예
36	1.0	1.0	1.0	0.0	비교예
37	5.0	5.0	4.5	2.0	발명예
38	5.0	5.0	4.0	2.0	발명예
39	1.5	1.5	1.0	0.5	비교예
40	5.0	5.0	4.0	2.0	비교예

[0197]