

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0053138 (43) 공개일자 2014년05월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C23C 10/28</i> (2006.01) <i>B60K 15/04</i> (2006.01) <i>C25D 5/50</i> (2006.01) <i>F16L 9/02</i> (2006.01) <i>F16L 58/08</i> (2006.01) <i>H01M 2/02</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-7002295 (22) 출원일자(국제) 2012년06월29일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2014년01월27일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/066641 (87) 국제공개번호 WO 2013/002356 국제공개일자 2013년01월03일 (30) 우선권주장 JP-P-2011-145263 2011년06월30일 일본(JP)		(71) 출원인 도요 고탄 가부시키키가이샤 일본국 도쿄도 치요다구 윤방초 2-12 (72) 발명자 토모모리, 타츠오 일본 7448611 야마구치 쿠다마즈시 히가시토요이 1296-1 도요 고탄 가부시키키가이샤 테크니칼 리서 치 래버러토리 나이 요시오카, 고 일본 7448611 야마구치 쿠다마즈시 히가시토요이 1296-1 도요 고탄 가부시키키가이샤 테크니칼 리서 치 래버러토리 나이 (74) 대리인 특허법인필앤은지

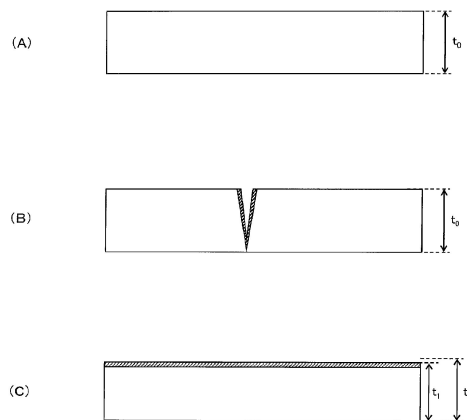
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 표면 처리 강판, 연료 파이프 및 전지캔

(57) 요약

최표면에 철-니켈 합금층이 형성되는 표면 처리 강판으로서, 상기 철-니켈 합금층의 표면에서의 오제 전자 분광 분석(Auger electron spectroscopy)에 의한 Fe/Ni치가 0.3 내지 2.0의 범위인 것을 특징으로 하는 표면 처리 강판을 제공한다. 본 발명에 의하면, 자동차용 연료유 등 각종 연료에 노출된 경우에 공식(Pitting corrosion)의 발생이 유효하게 억제되고, 또한, 뛰어난 내식성을 갖는 표면 처리 강판을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

최표면에 철-니켈 합금층이 형성되는 표면 처리 강판으로서, 상기 철-니켈 합금층의 표면에서의 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni치가 0.3 내지 2.0의 범위인 것을 특징으로 하는 표면 처리 강판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 철-니켈 합금층의 염화 나트륨 수용액 중에서의 침지 전위가, 철 단체의 염화 나트륨 수용액 중에서의 침지 전위에 대해 +0.05 내지 +0.25 V의 범위인 것을 특징으로 하는 표면 처리 강판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재된 표면 처리 강판을 성형 가공해 이루어지는 연료 파이프.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 기재된 표면 처리 강판을 성형 가공해 이루어지는 전지캔.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면 처리 강판, 그 표면 처리 강판을 이용해 얻어지는 연료 파이프, 및 전지캔에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 자동차 등의 연료 파이프용 재료로는 Sn-Pb 합금 도금이 행해진 강판이나, 니켈 도금 및 Sn-Pb 합금 도금이 행해진 다층 도금 강판이 주로 이용되고 있다.

[0003] 그러나, Sn-Pb 합금은 물에 대한 내식성을 갖기 않고, 또한, 전위적으로도 Fe보다 높기 때문에 용융 도금을 행할 때 핀홀이 발생하고, 이 핀홀에 기인해, 가솔린 연료 중에 불가피하게 포함되어 있는 수분 등의 부식 물질에 의해 공식(Pitting corrosion)이 발생한다는 문제가 있다.

[0004] 이에 대해, 예를 들어, 특허 문헌 1에는, 니켈 도금층 중에 불소 화합물 입자를 분산시킨 복합 도금층을 강판 표면에 전기 도금으로 형성한 후, 불소 화합물 입자의 용점 이상의 온도로 가열 처리함으로써 얻어지는 도금 강판이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1: 일본 특허공개 평8-232092호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 본 발명자들이 검토한 결과, 상기 특허 문헌 1에 개시되어 있는 도금 강판은 공식 발생의 억제 효과가 반드시 충분한 것은 아니라고 인정되었다. 또한, 상기 특허 문헌 1에서는, 불소 화합물 입자를 이용하는 것이기 때문에, 환경 안전성의 관점에서도 바람직하지 않았다.

[0007] 본 발명의 목적은, 공식의 발생이 유효하게 억제되고, 또한, 뛰어난 내식성을 갖는 표면 처리 강판을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명은 이와 같은 표면 처리 강판을 이용해 얻어지는 연료 파이프를 제공하는 것도 목적으로

한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 최표면에, 그 표면에서의 오제 전자 분광 분석(Auger electron spectroscopy)에 의한 Fe/Ni치가 0.3 내지 2.0의 범위에 있는 철-니켈 합금층을 형성하는 표면 처리 강판에 의해, 상기 목적을 달성할 수 있다는 것을 알아내 본 발명의 완성에 이르렀다.
- [0009] 즉, 본 발명에 의하면, 최표면에 철-니켈 합금층이 형성되는 표면 처리 강판으로서, 상기 철-니켈 합금층의 표면에서의 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni치가 0.3 내지 2.0의 범위인 것을 특징으로 하는 표면 처리 강판이 제공된다.
- [0010] 본 발명의 표면 처리 강판에 있어서, 바람직하게는, 상기 철-니켈 합금층의 염화 나트륨 수용액 중에서의 침지 전위가, 철 단체의 염화 나트륨 수용액 중에서의 침지 전위에 대해 +0.05 내지 +0.25 V 범위이다. 즉, '철-니켈 합금층의 침지 전위'-'철 단체의 침지 전위'=+0.05 내지 +0.25 V이다.
- [0011] 또한, 본 발명에 의하면, 상기 어느 하나의 표면 처리 강판을 성형 가공해 이루어지는 연료 파이프가 제공된다.
- [0012] 또한, 본 발명에 의하면, 상기 어느 하나의 표면 처리 강판을 성형 가공해 이루어지는 전지캔이 제공된다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명에 따르면, 최표면에, 그 표면에서의 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni치가 0.3 내지 2.0의 범위에 있는 철-니켈 합금층을 형성함으로써, 공식의 발생이 유효하게 억제되고, 또한 내식성이 뛰어난 표면 처리 강판, 이와 같은 표면 처리 강판을 이용해 얻어지는 연료 파이프 및 전지캔을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 금속판의 부식 형태에 대해 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명의 표면 처리 강판에 대해 설명한다.
- [0016] 본 발명의 표면 처리 강판은, 최표면에 철-니켈 합금층이 형성되는 표면 처리 강판으로서, 상기 철-니켈 합금층의 표면에서의 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni치가 0.3 내지 2.0의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0017] <강판>
- [0018] 본 발명의 표면 처리 강판의 기판이 되는 강판으로는, 가공성이 뛰어난 것이면 되며 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 저탄소 알루미늄킬드강(aluminum-killed steel)(탄소량 0.01 내지 0.15 중량%), 탄소량이 0.003 중량% 이하의 극저탄소강, 또는, 극저탄소강에 Ti나 Nb를 더 첨가한 비시효성 극저탄소강 등으로 이루어지는 것을 이용할 수 있다.
- [0019] 본 발명에서는, 이들 강 of 열간 압연판을 산세(酸洗)해 표면의 스케일(산화막)을 제거한 후, 냉간 압연하고, 계속해서 압연유를 전해 세정한 다음, 소둔(annealing), 조질 압연(skin pass rolling)한 것을 기판으로 이용한다. 이 경우에서 소둔은 연속 소둔 혹은 상자형 소둔의 어느 것이라도 무방하며, 특별히 한정되지 않는다.
- [0020] <철-니켈 합금층>
- [0021] 본 발명의 표면 처리 강판은, 최표면에 철-니켈 합금층이 형성된다. 철-니켈 합금층은, 그 표면에서의 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni치(Fe/Ni의 몰비)가 0.3 내지 2.0의 범위이며, 바람직하게는 0.3 내지 1.5의 범위이다.
- [0022] 본 발명에서는, 철-니켈 합금층 표면의 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni치를 상기 범위로 제어함으로써, 자동차용 연료유 등 각종 연료에 노출된 경우에 공식의 발생을 유효하게 억제할 수 있고, 이에 따라, 내식성이 뛰어난 것으로 할 수 있다.
- [0023] 여기에서, 종래에는, 니켈 도금 강판은 내식성이 높다는 점에서, 자동차용 연료유 등 각종 연료용 파이프나 전지캔 등 내식성이 요구되는 분야에서 이용되었지만, 한편으로, 니켈 도금층은 전기 도금으로 형성되기 때문에,

핀홀이 발생한다는 문제가 있었다. 그리고, 니켈 도금 강판에서는, 이와 같은 핀홀이나 결함에 기인한 공식이 발생하고, 공식에 의해 연료 등의 내용물의 누출이 발생한다는 문제가 있었다.

[0024] 이에 대해, 본 발명자들은 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni치가 상기 범위로 제어된 철-니켈 합금층을 강판의 표면에 형성함으로써, 니켈 도금층이 갖는 뛰어난 내식성을 확보하면서, 공식의 발생을 유효하게 억제할 수 있다는 것을 알아내 본 발명의 완성에 이르렀다. 특히, 본 발명자들은, 내식성이 높은 니켈층 중에 철을 분산시킴으로써, 니켈 도금층이 뛰어난 내식성을 확보하면서, 공식의 발생을 유효하게 억제할 수 있다는 것을 알아냈다.

[0025] 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni치가 너무 낮으면, 공식 발생의 억제 효과를 얻을 수 없고, 한편, Fe/Ni치가 너무 높으면, 철-니켈 합금층의 내식성이 저하해, 합금층 전면에서의 부식 속도가 빨라진다. 여기에서, 도 1을 참조하여 강판 등의 금속판의 부식 형태에 대해 설명한다. 도 1의 (A)는 부식이 발생하기 전의 금속판을 나타내는 도면이고, (B)는 공식이 발생한 금속판을 나타내는 도면이고, (C)는 전면 부식이 발생한 금속판을 나타내는 도면이다. 한편, 도 1의 (A) 내지 (C)에서는, 금속판이 도면 상측에서 부식성 액체와 접촉하고 있는 것으로 한다. 이 경우에서, 부식성 액체가 액체 상태로 금속판에 직접 접촉하는 경우 외에, 부식성 액체가 기화해 기체 상태로 금속판에 접촉하는 경우, 나아가, 부식성 액체가 기화한 가스가 금속판 표면에서 액적으로서 석출되는 경우도 포함된다. 도 1의 (B)에 나타내는 바와 같이, 공식은 금속판의 두께 방향으로 국소적으로 발생하는 것인데 대해, 도 1의 (C)에 나타내는 바와 같이, 전면 부식은 금속판의 전면에서 발생하는 것으로, 전면 부식에 의해 금속판의 두께가 얇아지게 된다. 즉, 도 1의 (C)에서는, 금속판의 두께가 t_0 에서 t_1 로 감소한 예를 나타내고 있다. 그리고, 본 발명에 있어서는, Fe/Ni치가 너무 낮으면, 도 1의 (B)에 나타내는 바와 같이 공식이 발생하고, 한편, Fe/Ni치가 너무 높으면, 도 1의 (C)에 나타내는 전면 부식의 진행 속도가 빨라져, 결과적으로, 전체의 두께가 얇아진다는 문제가 발생한다.

[0026] 한편, 본 발명에서, 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni치는, 예를 들어 다음과 같은 방법에 의해 측정할 수 있다. 즉, 우선, 철-니켈 합금층의 표면에 대해 주사형 오제 전자 분광 분석 장치(AES)를 이용해 측정을 행하여 철-니켈 합금층 표면의 Ni 및 Fe의 원자%를 산출한다. 그리고, 철-니켈 합금층의 표면 중 5개소에 대해 주사형 오제 전자 분광 분석 장치에 의한 측정을 행하고, 얻어진 결과를 평균함으로써 Fe/Ni치(Fe의 원자%/Ni의 원자%)를 산출할 수 있다. 한편, 본 발명에서는, 주사형 오제 전자 분광 분석 장치를 이용한 측정에 의해 얻어진 피크 가운데 820 내지 850 eV의 피크를 Ni의 피크로 하고, 570 내지 600 eV의 피크를 Fe의 피크로 하고, 이들 Ni, Fe의 합계를 100 원자%로 하여 Ni 및 Fe의 원자%를 측정한다.

[0027] 또한, 본 발명의 표면 처리 강판에서 철-니켈 합금층은, 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni치가 상기 범위에 있는 것 외에, 염화 나트륨 수용액 중에서의 침지 전위가, 철 단체의 염화 나트륨 수용액 중에서의 침지 전위에 대해 바람직하게는 +0.05 내지 +0.25 V의 범위, 보다 바람직하게는 +0.07 내지 +0.22 V의 범위에 있는 것이 바람직하다. 즉, 염화 나트륨 수용액 중에서의 철 단체의 침지 전위와의 차이가 상기 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명에서는, 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni치 외에, 염화 나트륨 수용액 중에서의 침지 전위를 상기 범위로 함으로써, 공식 발생의 억제 효과를 한층 향상시킬 수 있다. 철-니켈 합금층의 침지 전위가 너무 낮으면(철 단체의 침지 전위와의 차이가 너무 작으면), 철-니켈 합금층의 내식성이 저하되어, 합금층 전면에서의 부식 속도가 빨라진다. 한편, 침지 전위가 너무 높으면(철 단체의 침지 전위와의 차이가 너무 크면), 공식 발생의 억제 효과가 저하된다.

[0029] 한편, 본 발명에서 철-니켈 합금층의 염화 나트륨 수용액 중에서의 침지 전위는, 예를 들어 5 중량%의 염화 나트륨 수용액 중에 철-니켈 합금층을 침지시킨 다음, 15분 후의 자연 전위를 측정해, 이것을 침지 전위로 할 수 있다. 여기에서, 염화 나트륨 수용액 중에 철-니켈 합금층을 침지하는 시간은, 침지 후에 자연 전위의 값이 안정될 때까지 필요로 하는 시간에 기초해 설정할 수 있고, 예를 들어 상기와 같이 15분으로 설정할 수 있다. 한편, 침지 전위의 구체적인 측정 방법으로는, 전해액을 5 중량%의 염화 나트륨 수용액으로 하고, 참조 전극: Ag/AgCl, 대극: Pt, 측정 온도 35℃의 조건으로 측정을 행함으로써 Ag/AgCl에 대한 자연 전위를 측정하고, 얻어진 자연 전위와 Fe 단체의 Ag/AgCl에 대한 자연 전위의 차이를 구함으로써 측정할 수 있다.

[0030] 한편, 본 발명의 철-니켈 합금층에서, 염화 나트륨 수용액 중에서의 철-니켈 합금층의 침지 전위의 철 단체의 침지 전위에 대한 전위차는, '철-니켈 합금층의 침지 전위'-'철 단체의 침지 전위'로 산출되는 전위차이다.

[0031] 본 발명에서 철-니켈 합금층을 형성하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 다음 방법을 들 수 있다. 즉, 니켈 도금욕을 이용해, 강판의 표면에 니켈 도금층을 형성하고, 계속해서 이것에 열처리를 실시함으로

써 열화산시키는 방법 등을 들 수 있다. 단, 본 발명에서 철-니켈 합금층을 형성하는 방법은, 이와 같은 방법으로 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0032] 구체적으로는, 우선, 니켈 도금욕으로서 니켈 도금에서 통상적으로 이용되는 도금욕, 즉, 와트욕이나, 슬팜산욕, 시트르산욕, 붕불화물욕, 염화물욕 등을 이용해 두께 0.3 내지 5 μ m, 바람직하게는 0.3 내지 2 μ m의 니켈 도금층을 형성한다. 예를 들어, 니켈 도금층은, 와트욕으로서 황산 니켈 200 내지 350 g/L, 염화 니켈 20 내지 50 g/L, 붕산 20 내지 50 g/L의 욕 조성을 이용해, pH 3 내지 4.8, 욕온 40 내지 70℃, 전류 밀도 5 내지 30 A/dm²의 조건으로 형성할 수 있다. 니켈 도금층의 두께가 너무 얇으면, 후속 공정에서 형성하는 합금층이 얇아지기 때문에 합금층 전면에서의 내식성이 저하될 우려가 있고, 한편, 너무 두꺼우면, 후속 공정의 열처리에서 충분히 철이 확산되지 않아 합금을 형성할 수 없게 될 우려가 있으며, 비용 증대로 이어진다.

[0033] 계속해서, 니켈 도금층을 형성한 강판에 대해 열처리를 실시함으로써 열화산시켜, 철-니켈 합금층(철-니켈 확산층)을 형성한다. 이 경우에서 열처리는, 연속 소둔, 또는 상자형 소둔의 어느 것으로 행해되 되고, 또한, 열처리 조건은 니켈 도금층의 두께에 따라 적절하게 선택하면 되는데, 예를 들어, 상자형 소둔에 의해 열처리를 행하는 경우에는, 아래와 같은 조건으로 하는 것이 바람직하다.

[0034] 열처리 온도: 400 내지 800℃

[0035] 열처리 시간: 30분 내지 16시간

[0036] 열처리 분위기: 비산화성 분위기 또는 환원성 보호 가스 분위기

[0037] 또한, 연속 소둔으로 행하는 경우에는 하기 조건이 바람직하다.

[0038] 열처리 온도: 600 내지 900℃

[0039] 열처리 시간: 3초 내지 120초

[0040] 열처리 분위기: 비산화성 분위기 또는 환원성 보호 가스 분위기

[0041] 한편, 상자형 소둔, 연속 소둔의 어느 경우에도, 상기의 조건에서 니켈 도금층의 두께가 비교적 얇은 경우에는, 열처리 온도를 비교적 낮게 하고, 또한, 열처리 시간을 비교적 짧게 하는 것이 바람직하다. 또한, 상기의 조건에서, 니켈 도금층의 두께가 비교적 두꺼운 경우에는, 열처리 온도를 비교적 높게 하고, 또한, 열처리 시간을 비교적 길게 하는 것이 바람직하다. 또한, 열처리 분위기를 환원성 보호 가스 분위기로 하는 경우에는, 보호 가스로서, 열전달이 좋은 수소 부화(富化) 소둔이라고 불리는 암모니아 크랙법에 의해 생성되는 75% 수소-25% 질소로 이루어지는 보호 가스를 이용하는 것이 바람직하다.

[0042] 열처리 온도가 너무 낮거나 혹은 열처리 시간이 너무 짧으면, 철-니켈 합금층 중에서의 열화산이 불충분하게 되어, 오제 전자 분광 분석에 의한 철-니켈 합금층 표면의 Fe/Ni치가 낮아져, 결과적으로, 공식 발생의 억제 효과가 얻어지지 않게 된다. 한편, 열처리 온도가 너무 높거나 혹은 열처리 시간이 너무 길면, 오제 전자 분광 분석에 의한 철-니켈 합금층 표면의 Fe/Ni치가 너무 높아져, 철-니켈 합금층의 내식성이 저하되어 합금층 전면에서의 부식 속도가 빨라진다.

[0043] 이상과 같이, 강판상에 전술한 소정의 철-니켈 합금층을 형성함으로써, 본 발명의 표면 처리 강판을 얻을 수 있다. 본 발명의 표면 처리 강판은, 부식성의 액상 내용물이나 증기에 노출되었을 경우, 예를 들면 자동차용 연료유 등 각종 연료에 노출되는 경우나, 전지의 전해액에 노출되는 경우에 공식의 발생이 유효하게 억제되고, 또한 내식성이 뛰어나다. 그 때문에, 본 발명의 표면 처리 강판은 각종 연료 등의 액상 내용물에 노출된 상태로 이용되는 용도로 적합하게 이용할 수 있다. 구체적으로는, 연료 파이프, 연료 탱크, 전지캔 등의 각종 용도로 매우 적합하게 이용할 수 있다. 혹은, 본 발명의 표면 처리 강판은 음료캔이나 음식캔 용도로 이용하는 경우에도, 음료캔이나 음식캔 용도로서 종래 이용되는 재료와 비교해 뛰어난 내식성을 발휘할 수 있기 때문에, 음료캔이나 음식캔 용도로도 적합하게 이용할 수 있다. 특히, 본 발명의 표면 처리 강판을 구성하는 철-니켈 합금층은, 철과 니켈이 충분히 합금화한 것이기 때문에, 음료캔이나 음식캔 용도로 이용한 경우에도 철 혹은 니켈의 용출을 적절히 억제할 수 있다.

[0044] <연료 파이프>

[0045] 본 발명의 연료 파이프는, 전술한 본 발명의 표면 처리 강판을 성형 가공함으로써 얻을 수 있다. 구체적으로 본 발명의 연료 파이프는, 전술한 본 발명의 표면 처리 강판을 레벨러(leveler)에 의해 형상 수정하고, 슬리터(slitter)로 소정의 외경 치수로 절단한 후, 철-니켈 합금층이 내면층이 되도록 성형기에 의해 파이프 형상으로

만들어, 길이 방향의 단면끼리를 고주파 유도 용접에 의해 심 용접(seam welding)함으로써 얻어진다. 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 연료 파이프는, 전술한 본 발명의 표면 처리 강판을 이용해 이루어지는 것이기 때문에, 자동차용 연료유 등 각종 연료에 노출되었을 경우에 공식의 발생이 유효하게 억제되고, 또한 내식성이 뛰어나다. 이 때문에, 본 발명의 연료 파이프는, 예를 들어, 연료를 탱크에 도입하는 급유 파이프나, 탱크로부터 엔진으로 연료를 도입하는 파이프나, 환기를 행하는 파이프 등 각종 용도에 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 이 경우에서의 연료로는, 가솔린이나 경유, 바이오 에탄올 또는 바이오 디젤 연료 등 자동차용 각종 연료를 들 수 있다.

[0046] <전지캔>

[0047] 본 발명의 전지캔은, 전술한 본 발명의 표면 처리 강판을 이용해 얻어진다. 구체적으로 본 발명의 전지캔은, 전술한 본 발명의 표면 처리 강판을 드로잉(drawing), 아이어닝(ironing), DI(drawing-ironing) 또는 DTR(Draw Thin Redraw) 성형으로 철-니켈 합금층이 전지캔 내면층이 되도록 성형함으로써 얻어진다. 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 전지캔은, 전술한 본 발명의 표면 처리 강판을 이용한 것이기 때문에, 공식의 발생이 유효하게 억제되고, 또한 내식성이 뛰어나다. 특히, 전술한 본 발명의 표면 처리 강판은, 자동차용 연료유 등 각종 연료에 노출되었을 경우 뿐만이 아니라, 강알칼리성 전해액과 접촉해 이용되는 경우에도, 공식의 발생을 유효하게 억제할 수 있고, 또한 뛰어난 내식성을 실현할 수 있다. 이 때문에, 본 발명의 전지캔은 알칼리 전지, 니켈수소 전지 등 강알칼리성 전해액을 이용하는 전지의 전지 용기로서 적합하게 이용할 수 있다.

[0048] 실시예

[0049] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예로 한정되지 않는다.

[0050] 한편, 각 특성의 정의 및 평가 방법은 이하와 같다.

[0051] <Fe/Ni 치>

[0052] 표면 처리 강판의 철-니켈 합금층의 최표층을 약 10nm 에칭하고, 에칭 후의 표면 처리 강판에 대해 주사형 오제 전자 분광 분석 장치(AES)를 이용해 5개소에 대해 Ni 및 Fe의 원자율을 측정함으로써, 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni 치를 구했다.

[0053] <침지 전위>

[0054] $\phi 5\text{mm}$ 의 영역을 남기고 마스킹한 표면 처리 강판을 5 중량%의 염화 나트륨 수용액에 침지시키고, 참조 전극: Ag/AgCl, 대극: Pt, 측정 온도 35℃의 조건에서, 철-니켈 합금층의 Ag/AgCl에 대한 자연 전위를 측정해, 얻어진 자연 전위와 Fe 단체의 Ag/AgCl에 대한 자연 전위의 차이를 구함으로써, 철-니켈 합금층의 염화 나트륨 수용액 중에서의 침지 전위를 측정했다.

[0055] <공식>

[0056] 20×20mm의 영역을 남기고 마스킹한 표면 처리 강판을 5 중량%의 염화 나트륨 수용액에 침지시키고, 참조 전극: Ag/AgCl, 대극: Pt, 측정 온도 35℃의 조건에서, 전위를 강제적으로 서서히 인가함으로써 애노드 분극을 행하고, 표면 처리 강판의 부식이 개시된 시점에서의 전위로 30분간 유지함으로써 부식을 촉진시켰다. 그리고, 부식을 촉진시킨 결과, 20×20mm 영역에서 표면 처리 강판에 공식이 발생했는지 여부를 육안으로 관찰했다.

[0057] 《실시예 1》

[0058] 원판으로서 하기에 나타내는 화학 조성을 갖는 저탄소 알루미늄킬드강의 냉간 압연판(두께 0.25mm)을 소둔해 얻어진 강판을 준비했다.

[0059] C: 0.045 중량%, Mn: 0.23 중량%, Si: 0.02 중량%, P: 0.012 중량%, S: 0.009 중량%, Al: 0.063 중량%, N: 0.0036 중량%, 잔부: Fe 및 불가피한 불순물

[0060] 그리고, 준비한 강판에 대해 알칼리 전해 탈지, 황산 침지의 산세를 행한 후, 하기 조건으로 니켈 도금을 행하여 두께 0.5 μm 의 니켈 도금층을 형성했다.

[0061] 욕 조성: 황산 니켈 250 g/L, 염화 니켈 45 g/L, 붕산 30 g/L

[0062] pH: 3 내지 4.8

[0063] 욕온: 60℃

- [0064] 전류 밀도: 10 A/dm²
- [0065] 계속해서, 니켈 도금층을 형성한 강판에 대해, 상자형 소둔에 의해 온도 650℃, 2시간, 비산화성 분위기(진공 소둔)의 조건으로 열처리를 행하고, 니켈 도금층에 대해 열확산 처리를 행함으로써 철-니켈 합금층을 형성해 표면 처리 강판을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 표면 처리 강판에 대해, 상기 방법에 따라 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni 치, 염화 나트륨 수용액 중에서의 침지 전위, 공식 발생 유무의 각 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0066] 《실시에 2》
- [0067] 열처리 시간을 4시간으로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0068] 《실시에 3》
- [0069] 니켈 도금층의 두께를 1μm로 한 것 외에는, 실시예 2와 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0070] 《실시에 4》
- [0071] 열처리 시간을 8시간으로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0072] 《실시에 5》
- [0073] 열처리 시간을 8시간으로 변경한 것 외에는, 실시예 3과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0074] 《실시에 6》
- [0075] 니켈 도금층의 두께를 2μm로 하고, 열처리 시간을 12시간으로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0076] 《실시에 7》
- [0077] 열처리를 온도 800℃, 1분, 비산화성 분위기(진공 소둔)의 연속 소둔으로 변경한 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0078] 《실시에 8》
- [0079] 열처리 온도를 900℃로 변경한 것 외에는, 실시예 7과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0080] 《비교예 1》
- [0081] 열처리를 행하지 않은 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0082] 《비교예 2 내지 4》
- [0083] 니켈 도금층의 두께를 각각 1μm(비교예 2), 2μm(비교예 3), 3μm(비교예 4)로 한 것 외에는, 비교예 1과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0084] 《비교예 5》
- [0085] 니켈 도금층의 두께를 1μm로 한 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0086] 《비교예 6》
- [0087] 니켈 도금층의 두께를 3μm로 한 것 외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0088] 《비교예 7, 8》

- [0089] 열처리 시간을 각각 4시간(비교예 7), 8시간(비교예 8)으로 한 것 외에는, 비교예 6과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0090] 《비교예 9》
- [0091] 열처리 온도를 720℃로 변경한 것 외에는, 실시예 7과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0092] 《비교예 10》
- [0093] 열처리를 온도 720℃, 1분, 비산화성 분위기(진공 소둔)의 연속 소둔으로 변경한 것 외에는, 실시예 3과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0094] 《비교예 11》
- [0095] 열처리 온도를 800℃로 변경한 것 외에는, 비교예 10과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0096] 《비교예 12》
- [0097] 열처리 온도를 900℃로 변경한 것 외에는, 비교예 10과 마찬가지로 하여 표면 처리 강판을 얻어 동일하게 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	Ni도금층 두께(μm)	열처리조건	NaCl수용액 중에서의 Fe 단체와의 침지전위차(V)	오제전자분광 분석에 의한 Fe/Ni치	공식의 유무
실시예1	0.5	상자형소둔, 650℃×2시간	0.13	0.45	무
실시예2	0.5	상자형소둔, 650℃×4시간	0.09	0.78	무
실시예3	1	상자형소둔, 650℃×4시간	0.22	0.3	무
실시예4	0.5	상자형소둔, 650℃×8시간	0.07	1.43	무
실시예5	1	상자형소둔, 650℃×8시간	0.18	0.41	무
실시예6	2	상자형소둔, 650℃×12시간	0.19	0.39	무
실시예7	0.5	연속소둔, 800℃×1분	0.13	0.79	무
실시예8	0.5	연속소둔, 900℃×1분	0.1	1.65	무
비교예1	0.5	없음	0.25	0.11	유
비교예2	1	없음	0.27	0.07	유
비교예3	2	없음	0.3	0.07	유
비교예4	3	없음	0.32	0.07	유
비교예5	1	상자형소둔, 650℃×2시간	0.24	0.17	유
비교예6	3	상자형소둔, 650℃×2시간	0.32	0.12	유
비교예7	3	상자형소둔, 650℃×4시간	0.33	0.17	유
비교예8	3	상자형소둔, 650℃×8시간	0.34	0.24	유
비교예9	0.5	연속소둔, 720℃×1분	0.28	0.16	유
비교예10	1	연속소둔, 720℃×1분	0.26	0.12	유
비교예11	1	연속소둔, 800℃×1분	0.25	0.18	유
비교예12	1	연속소둔, 900℃×1분	0.23	0.21	유

- [0098]
- [0099] 표 1에 나타내는 바와 같이, 철-니켈 합금층의 표면에서의 오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni치가 0.3 내지 2.0의 범위에 있는 실시예 1 내지 8에서는, 공식의 발생이 억제되고 있어 양호한 결과가 되었다. 또한, 실시예 1 내지 8에서는, 염화 나트륨 수용액 중에서의 철 단체에 대한 침지 전위도 +0.05 내지 +0.25 V의 범위 내였다.
- [0100] 한편, 철-니켈 합금층 대신에 니켈 도금층을 최표면에 형성한 비교예 1 내지 4, 철-니켈 합금층의 표면에서의

오제 전자 분광 분석에 의한 Fe/Ni 치가 0.3 미만인 비교예 5 내지 12에서는 공식이 발생하였다. 이 때문에 연료 파이프나 전지캔 용도 등 부식성의 액상 내용물에 노출된 상태로 이용되는 경우에는 공식을 통해 내용물이 외부로 누출될 우려가 있었다.

도면

도면1

