



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월19일
 (11) 등록번호 10-1431941
 (24) 등록일자 2014년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C23C 28/00 (2006.01) C23C 22/07 (2006.01)
 C23C 22/24 (2006.01) C25D 5/26 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7024339
 (22) 출원일자(국제) 2011년03월24일
 심사청구일자 2012년09월18일
 (85) 번역문제출일자 2012년09월18일
 (65) 공개번호 10-2012-0120451
 (43) 공개일자 2012년11월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/058156
 (87) 국제공개번호 WO 2011/118848
 국제공개일자 2011년09월29일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-070305 2010년03월25일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP61060896 A
 JP1990138493 A
 JP2010013728 A
 전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
 신닛테츠스미킨 카부시카이사
 일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 6방 1고
 (72) 발명자
 히라노 시게루
 일본 1008071 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 6방 1고 신닛뽀세이테쯔 카부시카이사 내
 가와바타 마코토
 일본 1008071 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 6방 1고 신닛뽀세이테쯔 카부시카이사 내
 (74) 대리인
 성재동, 장수길

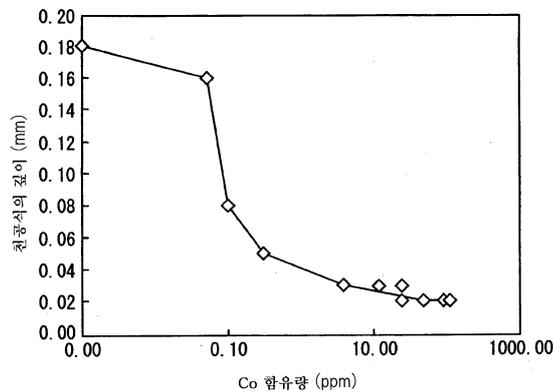
심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 **내식성이 우수한 용기용 강판**

(57) 요약

강판과, 상기 강판의 표면에, Ni량으로 0.3 내지 3g/m²의 부착량으로 형성되고; 또한 Co가 0.1 내지 100ppm의 범위로 포함되는 Ni 도금층과, 상기 Ni 도금층의 표면에 Cr 환산량으로 1 내지 40mg/m²의 부착량으로 형성된 크로메이트 피막층(또는, Ni 도금층의 표면에 Zr량으로 1 내지 40mg/m²의 부착량으로 형성된 Zr 함유 피막층)이 구비된 용기용 강판이며, 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 용기용 강판이 제공된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

강판과,

상기 강판의 표면에, Ni량으로 0.3 내지 3g/m²의 부착량으로 형성되고, 또한 Co가 0.1 내지 100ppm의 범위에서 포함되는 Ni 도금층과,

상기 Ni 도금층의 표면에, Cr 환산량으로 1 내지 40mg/m²의 부착량으로 형성된 크로메이트 피막층이 구비되어 이루어지는 것을 특징으로 하는, 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Ni 도금층의 Ni량이 0.35 내지 2.8g/m²인, 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 Ni 도금층의 Co 함유율이 0.3 내지 92ppm인, 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 크로메이트 피막층의 Cr 환산 부착량이 1.2 내지 38mg/m²인, 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.

청구항 5

강판과,

상기 강판의 표면에, Ni량으로 0.3 내지 3g/m²의 부착량으로 형성되고, 또한 Co가 0.1 내지 100ppm의 범위로 포함되는 Ni 도금층과,

상기 Ni 도금층의 표면에, Zr량으로 1 내지 40mg/m²의 부착량으로 형성된 Zr 함유 피막층이 구비되어 이루어지는 것을 특징으로 하는, 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 Ni 도금층의 Ni량이, 0.42 내지 2.4g/m²인, 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 Ni 도금층의 Co 함유율이 0.1 내지 89ppm인, 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.

청구항 8

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 Zr 함유 피막층의 Zr 환산 부착량이 1 내지 37mg/m²인, 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.

명세서

기술분야

본 발명은 용기용 강판에 관한 것이며, 특히 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 것으로 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 용기용 강판에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 주로 음료 캔 분야에서 사용되고 있는 철제의 용기에는, 2 피스 캔과 3피스 캔이 존재한다.
- [0003] 2피스 캔이라함은, 캔 바닥과 캔 몸통부가 일체로 된 캔체로, DrD 캔, DI 캔 등이 알려져 있고, 교축 가공, 아이어닝 가공, 반복굽힘 가공, 혹은 이들의 가공을 조합해서 성형된다. 이들 캔 본체에 사용되는 강판에는, 텅 플레이트(Sn 도금 강판)이나 TFS[전해 크롬산 처리 강판(텅 프리 스틸)]이 있고, 용도나 가공 방법에 따라 구분되어 사용되고 있다.
- [0004] 3피스 캔은 캔 몸통부와 바닥부가 별도로 된 캔 본체로, 캔 몸통부의 제조를 용접으로 행하는 용접 캔이 주류이다. 캔 몸통부의 소재로는, 얇은 층의 Sn 도금 강판이나 Ni 도금 강판이 사용되고 있다. 또한, 바닥부의 소재로는 TFS 등이 사용되고 있다.
- [0005] 2피스 캔에 있어서도 3피스 캔에 있어서도, 소비자에 상품 가치를 어필하기 위해, 캔 외면에는 인쇄가 실시되어 있다. 또한, 캔 내면에는, 내식성을 확보하기 위해서, 수지가 코팅되어 있다. 종래의 2피스 캔은, 캔체의 성형을 행한 후에, 캔 내면측이 스프레이 등으로 도장되고, 캔 외면측에는 곡면 인쇄가 실시되고 있었다. 또한, 최근에는, 미리 PET 필름을 라미네이트한 강판을 캔에 성형하는 라미네이트 2피스 캔이 대두되고 있다(특허문헌 1, 특허문헌 2). 또한, 3피스 캔을 구성하는 용접 캔에 대해서도, 종래는 캔 내면에 도장이 실시되는 동시에 캔 외면에 인쇄가 실시된 강판을 용접해서 캔체를 제조하고 있었지만, 도장 마무리 대신에 미리 인쇄 완료된 PET 필름이 적층된 라미네이트 강판을 사용해서 제조된 3피스 캔도 대두되고 있다(특허문헌 3, 특허문헌 4).
- [0006] 2피스 캔을 제조할 때에는, 용기용 강판에 교축 가공이나 아이어닝 가공, 반복굽힘 가공이 실시되고, 또한 3피스 캔을 제조할 때에도 용기용 강판에 대하여 벅 가공이나 플랜지 가공, 경우에 따라서는 의장성을 위한 익스팬드 가공이 실시된다. 따라서, 용기용 강판으로서 사용되는 라미네이트 강판에는, 이들의 가공에 추종할 수 있는 우수한 필름 밀착성이 요구되게 되었다.
- [0007] Sn 도금 강판은 Sn의 우수한 희생 방식 작용에 의해 산성의 내용물이라도 우수한 내식성을 갖지만, 그 최표층에는 취약한 Sn 산화물이 존재하기 때문에, 필름의 밀착성이 불안정하다. 그 때문에, 상기 가공을 받았을 때에, 필름이 박리되거나, 필름과 강판의 밀착력이 불충분한 개소가 부식 발생 기점으로 되는 등의 문제가 있다.
- [0008] 따라서, 가공성 및 밀착성이 우수하고, 게다가 용접이 가능한 Ni 도금 강판이 용기용의 라미네이트 강판으로서 사용되고 있다(특허문헌 5). Ni 도금 강판은 오래전부터 개시되어 있다(예를 들어 특허문헌 9). Ni 도금 강판에는, Sn 도금 강판과 같이 표면이 무광택인 것이 있는 반면, 광택제를 첨가한 Ni 도금 방법에 의해 광택 도금을 실시한 것도 알려져 있다(특허문헌 6, 특허문헌 7).
- [0009] 그런데, Ni에는 Sn과 같은 희생 방식 작용을 갖고 있지 않기 때문에, 산성 음료 등의 부식성이 높은 내용물에 대해서는, Ni 도금층의 핀 홀 등의 결함부로부터, 판 두께 방향으로 부식이 진행되는 천공 부식이 발생하고, 단 기간에 구멍 뚫림에 이르는 것이 알려져 있다. 이로 인해, Ni 도금 강판의 내식성의 향상이 요구되고 있었다. 천공 부식을 경감하기 위해서, 도금되는 강판의 전위를 비활성의 방향으로 근접해가도록 강 성분을 조정된 Ni 도금 강판도 발명되어 있다(특허문헌 8).

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 제2000-263696호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 제2000-334886호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 제3060073호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 제2998043호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허 출원 공개 제2007-231394호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허 출원 공개 제2000-26992호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 출원 공개 제2005-149735호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 출원 공개 제소60-145380호 공보

(특허문헌 0009) 일본 특허 출원 공개 제소56-169788호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 특허문헌 8에 기재의 발명에서는 천공 부식의 경감에 일정한 효과를 얻을 수 있지만, 가일층의 내식성의 향상이 기대되고 있었다. 또한, 특허문헌 8에 기재의 발명은 강 성분이 한정되기 때문에, 일부의 용도에만 적용될 뿐이었다. 따라서, 다양한 내용물이나 캔 형상에 적용 가능한 Ni 도금 강판이 요구되고 있었다.

[0012] 본 발명은 상기 사정을 감안해서 이루어진 것으로, 내식성이 우수한 용기용 강판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은 예의 연구의 결과, Ni 도금층에 특정 범위의 Co를 함유시킴으로써 지철의 천공 부식이 억제되어, 상기 목적의 달성을 위해 지극히 우수한 효과를 발휘하는 것을 발견했다.

[0014] 본 발명의 용기용 강판은 상기 발견에 기초하는 것으로, 보다 상세하게는, 강판과; 상기 강판의 표면에, Ni량으로 0.3 내지 3g/m²의 부착량으로 형성되고, 또한 Co가 0.1 내지 100ppm의 범위에서 포함되는 Ni 도금층과; 상기 Ni 도금층의 표면에, Cr 환산량으로 1 내지 40mg/m²의 부착량으로 형성된 크로메이트 피막층이 구비되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 용기용 강판이다.

[0015] 본 발명에 따르면, 또한, 강판과; 상기 강판의 표면에, Ni량으로 0.3 내지 3g/m²의 부착량으로 형성되고, 또한 Co가 0.1 내지 100ppm의 범위로 포함되는 Ni 도금층과; 상기 Ni 도금층의 표면에, Zr량으로 1 내지 40mg/m²의 부착량으로 형성된 Zr 함유 피막층이 구비되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 용기용 강판이 제공된다.

[0016] 상기 구성을 갖는 본 발명의 용기용 강판이 우수한 효과를 발휘하는 이유는 본 발명자들의 발견에 따르면, 아래와 같이 추정된다.

[0017] 즉, 본 발명자들은, 천공 부식의 경감에 대응하기 위해서, Ni 도금층 중의 미량 첨가 원소가 내식성에 미치는 영향에 대해서 다양한 검토를 행했을 때에, 특정량(미량)의 Co를 Ni 도금층에 포함시키는 것으로, Ni 도금층의 핀 홀 등의 결함부에서 부식이 진행할 때에, Ni 도금층과 지철의 계면을 따라 부식이 진행되는 현상을 발견했다(도 1을 참조).

[0018] 본 발명자는 거듭 연구를 진행시킨 결과, 지철과 Ni 도금층의 계면을 따라 부식이 진행되는 경향을 가짐으로써, 지철의 "두께" 방향으로의 천공 부식이 억제되는 것도 추가로 발견했다.

[0019] 이 현상은, 본 발명자들의 발견에 따르면, 다음과 같은 메커니즘에 의해 진행되는 것으로 추측되었다. 즉, Co를 미량 첨가한 Ni 도금 강판에 있어서는, Ni에 대하여 전기 화학적으로 활성인 Co가 Ni 도금층중에 용해되고, 용해된 Co 이온이 Ni 도금층과 지철의 계면의 지철측에 석출된 상태로 된다. 부식은, 석출된 Co와 지철 사이에서 주로 발생하고, Ni 도금층과 지철의 계면에 있어서 부식이 진행되는 것으로 생각된다.

[0020] 또한, 본 발명자들의 발견에 따르면, 이온화된 Co가, Ni 도금층상의 크로메이트층이나 Zr 함유 피막층의 부동태 효과를 완화하고, 지철의 공식(Fe의 산화 반응)의 대응하는 산소 또는 수소의 환원 반응이 Ni 도금층상에서 발생하고 있을 가능성도 있는 것으로 생각된다.

[0021] 본 발명자들은 이 현상을 이용함으로써, 상기 구성을 갖고, 밀착성, 내식성, 용접성이 우수한 용기용 강판을 발명하는 데에 이른 것이다.

[0022] 본 발명은, 예를 들어 이하의 형태를 가질 수 있다.

[0023] [1] 강판과,

[0024] 상기 강판의 표면에, Ni량으로 0.3 내지 3g/m²의 부착량으로 형성되고, 또한 Co가 0.1 내지 100ppm의 범위에서 포함되는 Ni 도금층과,

[0025] 상기 Ni 도금층의 표면에, Cr 환산량으로 1 내지 40mg/m²의 부착량으로 형성된 크로메이트 피막층이 구비되어

이루어지는 것을 특징으로 하는 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.

- [0026] [2] 상기 Ni 도금층의 Ni량이 0.35 내지 2.8g/m²인 [1]에 기재된 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.
- [0027] [3] 상기 Ni 도금층의 Co 함유율이 0.3 내지 92ppm인 [1] 또는 [2]에 기재된 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.
- [0028] [4] 상기 크로메이트 피막층의 Cr 환산 부착량이 1.2 내지 38mg/m²인 [1] 내지 [3]의 어느 한 항에 기재된 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.
- [0029] [5] 강판과,
- [0030] 상기 강판의 표면에, Ni량으로 0.3 내지 3g/m²의 부착량으로 형성되고, 또한 Co가 0.1 내지 100ppm의 범위에서 포함되는 Ni 도금층과,
- [0031] 상기 Ni 도금층의 표면에, Zr량으로 1 내지 40mg/m²의 부착량으로 형성된 Zr 함유 피막층이 구비되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.
- [0032] [6] 상기 Ni 도금층의 Ni량이 0.42 내지 2.4g/m²인 [5]에 기재된 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.
- [0033] [7] 상기 Ni 도금층의 Co 함유율이 0.1 내지 89ppm인 [5] 또는 [6]에 기재된 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.
- [0034] [8] 상기 Zr 함유 피막층의 Zr 환산 부착량이 1 내지 37mg/m²인 [5] 내지 [7]의 어느 한 항에 기재된 2피스 캔 및 3피스 캔에 사용되는 용기용 강판.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따르면, 내식성이 우수하고, 또한 라미네이트한 수지 필름과의 밀착성 및 용접성이 우수한 용기용 강판을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 Ni 도금층의 Co 농도와 천공식 깊이의 관계를 도시하는 그래프이다.
 도 2는 Ni-Co 도금 부식 상황의 일 예를 도시하는 것으로, (a)는 SE(주사 전자 현미경)상, 및 (b)는 상기 Ni-Co 도금의 부식 거동(추정)을 도시하는 모식 단면도이다.
 도 3은 Ni 도금 부식 상황의 일 예를 도시하는 것으로, (a)는 SE상, 및 (b)는 상기 Ni 도금의 부식 거동(추정)을 도시하는 모식 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 본 발명의 실시형태인 내식성, 밀착성, 용접성이 우수한 용기용 강판을 상세하게 설명한다.
- [0038] 본 실시형태의 용기용 강판은, 강판과, 강판의 표면에 Ni량으로 0.3 내지 3g/m²의 부착량으로 형성되고 또한 Co가 0.1 내지 100ppm의 범위로 포함되는 Ni 도금층과, Ni 도금층의 표면에 형성된 크로메이트 피막층 또는 Zr 함유 피막층이 구비되어 구성되어 있다.
- [0039] 크로메이트 피막층은 Cr 환산량으로 1 내지 40mg/m²의 부착량으로 Ni 도금층 상에 형성되어 있다. 또한, Zr 함유 피막층은 Zr량으로 1 내지 40mg/m²의 부착량으로 Ni 도금층 상에 형성되어 있다.
- [0040] 강판은 용기용 강판의 도금 원판이며, 통상의 강편 제조 공정으로부터 열간 압연, 산세, 냉간 압연, 어닐링, 조질 압연 등의 공정을 거쳐서 제조된 강판을 예시할 수 있다.
- [0041] 도금 원판으로서의 강판에, 내식성, 밀착성, 용접성을 확보하기 위해서, Co를 미량 함유한 Ni 도금층이 형성되어 있다. Ni는 강판에 대한 밀착성과 단점성(융점 이하의 온도에서 접합하는 특성)을 겸비한 금속이기 때문에, 강판에 Ni 도금을 실시할 때의 부착량으로서 Ni량으로 0.3g/m² 이상으로 함으로써, 실용적인 밀착성이나 용접성을 발휘하기 시작한다. 또한, Ni 도금의 부착량을 증가하면, 밀착성이나 용접성이 향상하지만, 부착량이 3g/m²

를 초과하면, 밀착성 및 용접성의 향상 효과가 포화하여, 공업적으로는 불이익이다. 따라서, Ni 도금층의 부착량은 0.3 내지 3g/m²로 할 필요가 있다.

- [0042] 또한, Ni 도금층 중의 Co의 함유율이 너무 낮으면, 부식의 진행 방향이 강관의 관 두께 방향으로 되고, 천공 부식이 우위로 되므로 바람직하지 않다. Ni 도금층 중의 Co 함유율이 0.1ppm이상에서, 부식이 Ni 도금층과 지철의 계면을 따라 진행하기 시작한다. 한편, Ni 도금층 중의 Co 함유율이 과잉으로 되면, Ni의 단접성이 저해되어, 그 결과 용접성이 열화한다. 따라서, Ni 도금층 중의 Co 함유율은 100ppm 이하로 할 필요가 있다.
- [0043] 또한, Ni 도금층에는, Co의 이외에 불가피적 불순물 및 잔량부 Ni가 포함된다.
- [0044] 상기의 Co를 함유하는 Ni 도금층을 강관에 형성하는 방법으로서, 황산 니켈 또는 염화니켈로 구성되는 공지의 산성 니켈 도금 용액에, 황산 코발트나 염화 코발트를 용해시킨 용액을 도금욕으로 해서, 캐소드 전해하는 방법이 공업적으로는 유용하지만, 특별히 이들 방법에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] Ni 도금층의 위에는, 내식성, 수지 필름과의 밀착성, 특히 가공 후의 2차 밀착성을 높이기 위해서, 크로메이트 처리가 행해진다. 크로메이트 처리에 의해, 수산화 Cr로 구성되거나, 또는 수산화 Cr과 금속 Cr로 구성되는 크로메이트 피막이 형성된다.
- [0046] 크로메이트 피막층을 구성하는 금속 Cr 또는 수산화 Cr은 우수한 화학적 안정성을 가지므로, 크로메이트 피막층에 비해서 용기용 강관의 내식성이 향상된다. 또한, 수산화 Cr은 수지 필름의 관능기와 강한 화학적인 결합을 형성함으로써 가열 수증기 분위기에서도 우수한 밀착성을 발휘하기 때문에, 크로메이트 피막층의 부착량이 많아질수록, 수지 필름과의 밀착성이 향상된다. 실용상, 충분한 내식성 및 밀착성을 발휘시키기 위해서는, 금속 Cr 환산량으로 1mg/m² 이상의 크로메이트 피막층이 필요하다.
- [0047] 크로메이트 피막층의 부착량의 증가에 의해 내식성, 밀착성의 향상 효과도 증대하지만, 크로메이트 피막층중의 수산화 Cr은 전기적으로 절연체이기 때문에, 크로메이트 피막층의 부착량이 증대하면 용기용 강관의 전기 저항이 매우 높아지고, 용접성을 열화시킬 수 있는 요인으로 된다. 구체적으로는, 크로메이트 피막층의 부착량이 금속 Cr 환산으로 40mg/m²를 초과하면 매우 용접성이 열화된다. 따라서, 크로메이트 피막층의 부착량은 금속 Cr 환산으로 40mg/m² 이하로 할 필요가 있다.
- [0048] 크로메이트 처리 방법은 각종 Cr산의 나트륨염, 칼륨 염, 암모늄염의 수용액에 의한 침지 처리, 스프레이 처리, 전해 처리 등의 어느 방법으로 행해도 좋다. Cr산에 도금 조제로서 황산 이온, 불화물 이온(착 이온을 포함) 또는 그들의 혼합물을 첨가한 수용액중에서의 음극 전해 처리를 실시하는 것이 공업적으로도 우수하다.
- [0049] 또한, 상기의 크로메이트 피막층 대신에, Ni 도금층에 Zr 함유 피막층을 형성해도 좋다. Zr 함유 피막층은 산화 Zr, 인산 Zr, 수산화 Zr, 불화 Zr 등의 Zr 화합물로 이루어지는 피막 또는 이들의 복합 피막이다. Zr 함유 피막층을 금속 Zr량으로서 1mg/m² 이상의 부착량으로 형성하면, 상술한 크로메이트 피막층과 마찬가지로 수지 필름과의 밀착성이나 내식성의 비약적인 향상이 인정된다. 한편, Zr 함유 피막층의 부착량이 금속 Zr량으로 40mg/m²를 초과하면, 용접성 및 외관성이 열화한다. 특히, Zr 피막층은 전기적으로 절연체이기 때문에 전기 저항이 매우 높으므로, 용접성을 열화시킬 수 있는 요인으로 되고, 부착량이 금속 Zr 환산으로 40mg/m²를 초과하면 용접성이 매우 열화된다. 따라서, Zr 피막층의 부착량은 금속 Zr량으로 1 내지 40mg/m²로 할 필요가 있다.
- [0050] 크로메이트 피막층을 사용하는 본 발명의 형태에 있어서는 하기의 범위가 적합하다.
- [0051] Ni 도금층의 Ni량(g/m²) : 0.35 내지 2.8(또한 0.6 내지 2.4; 특히 0.8 내지1.8)
- [0052] Ni 도금층의 Co 함유율(ppm) : 0.3 내지 92(또한 0.3 내지 25; 특히 0.3 내지 24)
- [0053] 크로메이트 피막층의 Cr 환산 부착량(mg/m²) : 1.2 내지 38(또한 4 내지 22); 특히 5 내지 22)
- [0054] Zr 함유 피막층을 형성하는 방법은, 예를 들어 불화 Zr, 인산 Zr, 불산을 주성분으로 하는 산성 용액에 Ni 도금층 형성후의 강관을 침지 처리하거나, 또는 캐소드 전해 처리하는 방법 등을 채용하면 좋다.
- [0055] Zr 함유 피막층을 사용하는 본 발명의 형태에 있어서는, 하기의 범위가 적합하다.
- [0056] Ni 도금층의 Ni량(g/m²) : 0.42 내지 2.4(또한 0.8 내지 2.4; 특히 1.1 내지 2.4)
- [0057] Ni 도금층의 Co 함유율(ppm) : 0.1 내지 89(또한 0.2 내지 89; 특히 0.2 내지 47)
- [0058] Zr 함유 피막층의 Zr 환산 부착량(mg/m²) : 1 내지 37(또한 12 내지 37; 특히 12 내지 28)

- [0059] 본 실시형태에 따르면, 용기용 강판의 내천공 부식성을 향상하는 동시에, 용접성, 수지 필름에 대한 밀착성 및 가공 후에 있어서의 수지 필름에 대한 밀착성을 높일 수 있다.
- [0060] 실시예
- [0061] 본 발명에 대해서, 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다.
- [0062] 우선, 본 발명의 실시예 및 비교예에 대해서 서술하고, 그 결과를 표 1에 나타낸다. 이하의 (1)에 나타내는 방법으로 시료를 제작하고, (2)의 (A) 내지 (D)의 각 항목에 대해서 성능 평가를 행했다.
- [0063] (1) 시료 제작 방법
- [0064] 강판(도금 원판):
- [0065] 판 두께 0.2mm의 템퍼 그레이드3(T-3)의 틴플레이트용 냉연 강판을 도금 원판으로서 사용했다.
- [0066] Ni 도금 조건:
- [0067] 농도 20%의 황산 니켈, 농도 15%의 염화니켈, 1%의 붕산을 포함하고, pH=2로 조정한 수용액에, 황산 코발트를 0.1 내지 1% 첨가하고, 5A/dm²로 음극 전해를 행하고, 강판에 Ni 도금층을 형성했다. Ni 부착량은 전해 시간으로 제어했다.
- [0068] 크로메이트 처리 조건:
- [0069] 농도 10%의 산화크로뮴(VI), 농도 0.2%의 황산, 농도 0.1%의 불화 암모늄을 포함하는 수용액중에서, 10A/dm²의 캐소드 전해를 행하고, 10초간 수세하여, Ni 도금층에 크로메이트 피막층을 형성했다. 크로메이트 피막층의 Cr 부착량은 전해 시간으로 제어했다.
- [0070] Zr 함유 피막층의 처리 조건:
- [0071] 농도 5%의 불화 지르코늄, 농도 4%의 인산, 농도 5%의 불산의 수용액중에서, 10A/dm²의 캐소드 전해를 행하고, Ni 도금층에 Zr 함유 피막층을 형성했다. Zr 함유 피막층의 Zr 부착량은 전해 시간으로 제어했다.
- [0072] <도금량의 측정 방법>
- [0073] Ni, Zr, Cr량의 측정은 형광 X선으로 측정했다. Co는 도금층을 10% 염산에 용해시켜, 원자 흡광 분석에 의해 Co 농도를 측정하고, 산출했다.
- [0074] (2) 시료 평가 방법
- [0075] (A) 용접성
- [0076] 시험편에 두께 15 μ m의 PET 필름을 라미네이트하고, 랩값 0.5mm, 가압력 45kgf, 용접 와이어 스피드 80m/min의 조건에서, 전류를 변경해서 용접을 실시하고, 충분한 용접 강도를 얻을 수 있는 최소 전류값 및 플래쉬 등의 용접 결함이 눈에 띄기 시작하는 최대 전류값으로 이루어지는 적정 전류 범위의 넓이와, 용접 안정 상태로부터 적정 용접 조건의 범위를 종합적으로 판단하여, 4단계(◎: 매우 넓음, ○: 넓음, △: 실용상 문제 없음, ×: 좁음)로 평가했다.
- [0077] (B) 밀착성
- [0078] 시료에 15 μ m 두께의 PET 필름을 라미네이트하고, DrD 프레스로 컵을 제작했다. 그 컵을 DI 머신으로 DI 캔으로 성형했다. 성형후의 DI 캔의 캔 벽부의 필름의 박리 상황을 관찰하여, 종합적으로 4단계(◎: 전혀 박리가 인정되지 않음, ○: 약간의 필름 부상이 인정됨, △: 큰 박리가 인정됨, ×: 필름이 DI 성형중에 박리하고, 동체 파괴에 이른다)로 평가했다.
- [0079] (C) 2차 밀착성
- [0080] 시료에 15 μ m 두께의 PET 필름을 라미네이트하고, DrD 프레스로 컵을 제작했다. 그 컵을 DI 머신으로 DI 캔으로 성형후, PET 필름의 용접을 초과하는 온도(240℃ 정도)에서 10분간 열처리를 행하고, 또한 125℃, 30분의 가열 수증기 분위기에서 처리(레토르트 처리)했다. 그리고, 레토르트 처리 후의 DI 캔의 캔 벽부의 필름의 박리 상황을 관찰하여, 종합적으로 4단계(◎: 전혀 박리가 인정되지 않음, ○: 약간의 필름 부상이 인정됨, △: 큰 박리가 인정됨, ×: 필름이 DI 성형중에 박리하고, 동체 파괴에 이른다)로 평가했다.

[0081] (D) 내식성

[0082] PET 필름을 라미네이트한 용접 캔을 제작하고, 용접부는 보수 도료를 도포하여, 1.5% 구연산-1.5% 식염 혼합액으로 이루어지는 시험액을 용접 캔에 충전하고, 덮개를 설치하고, 55℃, 1개월간 항온실에 안치했다. 그 후, 용접 캔 내부에 있어서의 필름 흡집부의 부식 상황을 4단계(◎: 천공 부식이 인정되지 않음, ○: 실용상 문제없는 정도의 약간의 천공 부식이 인정됨, △: 천공 부식의 진행이 인정됨, ×: 천공 부식에 의해 구멍이 발생하고 있다)로 판단해서 평가했다. 또한, 광학 현미경으로 부식 개소를 10점 관찰하고, 부식 깊이의 평균값을 측정했다.

[0083] Ni 도금의 부착량, Co 함유율, 크로메이트 피막층 또는 Zr 함유 피막층을 변경한 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 7에 대해서, 용접성, 밀착성, 2차 밀착성 및 내식성의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0084] 표 1에 있어서, 본 발명의 범위 외로 되는 수치에 밑줄을 붙인다.

표 1

번호	Ni 도금층		크로메이트 피막층 (mg/m ²)	Zr 함유 피막층 (mg/m ²)	용접성	밀착성	2차 밀착성	내식성	
	Ni 량 (g/m ²)	Co 함유율 (ppm)						부식 상황	부식 깊이 (μm)
1	2.8	92	1.2	-	◎	◎	◎~◎	◎	8
2	1.2	25	1.5	-	◎	◎	◎	◎	7
3	0.8	0.3	4	-	◎	◎	◎	◎	10
4	0.35	0.1	5	-	◎	◎	◎	◎~◎	18
5	0.6	3.8	38	-	◎	◎	◎	◎	11
6	2.4	24	8	-	◎	◎	◎	◎	7
7	1.8	12	22	-	◎	◎	◎	◎	5
8	0.42	0.1	-	1	◎	◎	◎~◎	◎~◎	24
9	0.8	0.2	-	12	◎	◎	◎	◎	12
10	1.1	47	-	28	◎	◎	◎	◎	13
11	2.4	89	-	37	◎	◎	◎	◎	4
1	0.25	24	10	-	×~△	○	△~○	△~×	160
2	1.3	0	21	-	◎	◎	◎	×	140
3	0.8	110	7	-	×	◎	◎	◎	15
4	2.5	44	0.7	-	◎	◎	×	◎	22
5	0.6	2	45	-	×	◎	◎	◎	14
6	1.5	4	-	0.1	◎	◎	×	◎	18
7	0.8	32	-	48	×	◎	◎	◎	5

제 1 표

[0085]

[0086] 표 1에 도시한 바와 같이, 실시예 1 내지 11의 강관은 모두 용접성, 밀착성, 2차 밀착성 및 내식성이 우수한 것을 알았다.

[0087] 비교예 1은 Ni 도금층의 부착량이 낮기 때문에, 용접성과 내식성이 특히 저하되었다.

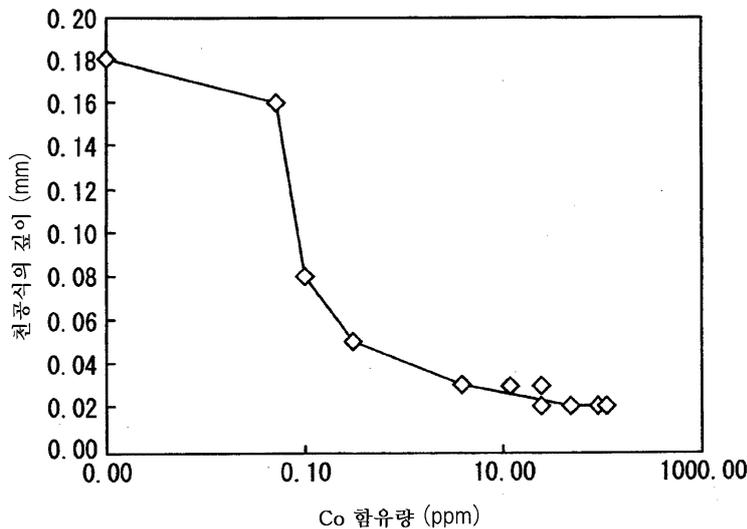
[0088] 비교예 2, 3은 Ni 도금층 중의 Co 함유율이 본 발명의 범위 외이므로, 비교예 2에서는 내식성이, 비교예 3에서

는 용접성이 각각 저하되었다.

- [0089] 비교예 4, 5는 크로메이트 피막층의 부착량이 본 발명의 범위 외이므로, 비교예 4에서는 2차 밀착성이, 비교예 5에서는 용접성이 각각 저하되었다.
- [0090] 비교예 6, 7에서는, Zr 함유 피막층의 부착량이 본 발명의 범위 외이므로, 비교예 6에서는 2차 밀착성이, 비교예 7에서는 용접성이 각각 저하되었다.
- [0091] 다음에, 도금 원판으로서, 판 두께 0.2mm의 템퍼 그레이드 3(T-3)의 티플레이트용 냉연 강판을 복수 준비하고, 상기와 같은 Ni 도금 조건하에서 도금을 행하고, 각 강판에 Ni 도금층을 형성했다. Ni 부착량은 0.7g/m²로 통일했다.
- [0092] 다음에, 상기와 같은 크로메이트 처리 조건하에서, Ni 도금층에 크로메이트 피막층을 형성했다. 크로메이트 피막층의 Cr 부착량은 8g/m²로 통일했다.
- [0093] 얻어진 각종 강판에 대해서, 상기와 마찬가지로 하여 내식성 시험을 행하고, 천공식의 깊이를 측정했다. 결과를 도 1에 도시한다.
- [0094] 도 1에 도시한 바와 같이, Ni 도금층 중의 Co 함유율이 0.1 내지 100ppm의 범위이고, 천공식 깊이가 0.02 내지 0.08mm의 범위로 되어있고, 천공 부식에 대한 내식성이 대폭으로 향상되어 있는 것을 알 수 있다. Co 함유율이 0.1 내지 100ppm의 범위에서는, 부식이 Ni 도금층과 지철의 계면을 따라 진행하고 있었다. 한편, Co 함유율이 0.1ppm 미만인 범위에서는, 부식이 강판의 두께 방향을 따라서 진행하고 있었다.

도면

도면1



도면2

(a)

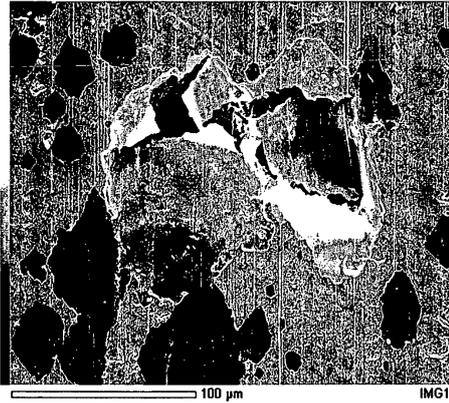
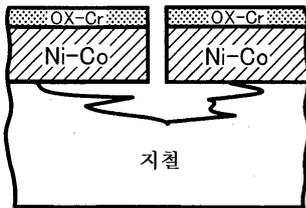


사진1-1 Ni-Co 도금의 부식 상황 (SE상)

(b)



Ni-Co의 부식 거동 (추정)

도면3

(a)

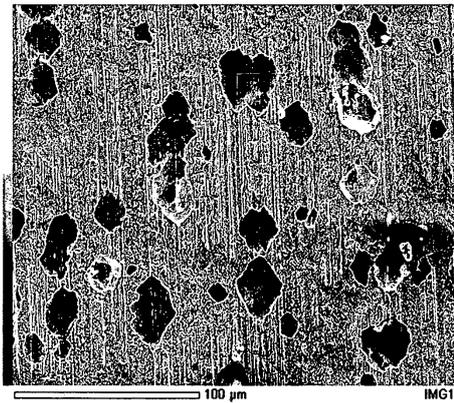
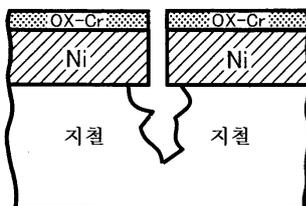


사진1-2 Ni 도금의 부식 상황 (SE상)

(b)



Ni 도금의 부식 거동 (추정)