

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-31348

(P2010-31348A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 28/00 (2006.01)	C 2 3 C 28/00 C	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 A	4 K 0 4 4
	B 3 2 B 15/08 G	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-279982 (P2008-279982)	(71) 出願人	000001258
(22) 出願日	平成20年10月30日 (2008.10.30)		J F E スチール株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2007-282806 (P2007-282806)		東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(32) 優先日	平成19年10月31日 (2007.10.31)	(74) 代理人	100105968
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 落合 憲一郎
(31) 優先権主張番号	特願2008-168073 (P2008-168073)	(74) 代理人	100130834
(32) 優先日	平成20年6月27日 (2008.6.27)		弁理士 森 和弘
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	西原 友佳
			東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
			F E スチール株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 威
			東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
			F E スチール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理鋼板および樹脂被覆鋼板

(57) 【要約】

【課題】Crを用いず、湿润樹脂密着性および耐食性に優れ、ティンフリー鋼板の代替材となり得る表面処理鋼板およびこの表面処理鋼板に樹脂が被覆された樹脂被覆鋼板を提供する。

【解決手段】鋼板の少なくとも片面に、Ni層、Sn層、Fe-Ni合金層、Fe-Sn合金層およびFe-Ni-Sn合金層のうちから選ばれた少なくとも1層からなる耐食性皮膜を有し、前記耐食性皮膜上に、Tiを含み、さらにCo、Fe、Ni、V、Cu、MnおよびZnのうちから選ばれた少なくとも1種をその合計でTiに対する質量比として0.01~10含有する密着性皮膜を有することを特徴とする表面処理鋼板。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

鋼板の少なくとも片面に、Ni層、Sn層、Fe-Ni合金層、Fe-Sn合金層およびFe-Ni-Sn合金層のうちから選ばれた少なくとも1層からなる耐食性皮膜を有し、該耐食性皮膜上に、Tiを含み、さらにCo、Fe、Ni、V、Cu、MnおよびZnのうちから選ばれた少なくとも1種をその合計でTiに対する質量比として0.01～10含有する密着性皮膜を有することを特徴とする表面処理鋼板。

【請求項 2】

密着性皮膜の厚さが20～800nmであり、かつ該密着性皮膜には、1個/μm以上の線密度で凸部が存在することを特徴とする請求項1に記載の表面処理鋼板；
ここで、密着性皮膜の厚さとは、透過電子顕微鏡(TEM)で観察した皮膜断面プロファイルにおいて、皮膜下面から測定した凸部の最大高さHのことであり、密着性皮膜の凸部の線密度とは、凹部の底の皮膜下面からの最小高さをLとし、 $(H+L)/2$ の位置を中心にして±10nmの上下レベルの水平線を引いたとき、下レベルの水平線と断面プロファイルの曲線が交差する2点間において、上レベルの水平線とプロファイルの曲線が交差する点が1回以上存在する場合に1個の凸部が存在するとして求めた凸部の単位長さあたりの個数のことである。

10

【請求項 3】

密着性皮膜の厚さが20～800nmであり、かつ該密着性皮膜には、16個/μm²以上の面密度で凸部が存在することを特徴とする請求項1に記載の表面処理鋼板；
ここで、密着性皮膜の凸部の面密度とは、走査電子顕微鏡(SEM)で観察した皮膜表面のSEM像を3次元解析し、1.0μmのカットオフ波長でフィルター処理を施して求めた凹凸の平均線+0.005μm以上の高さを有する凸部の単位面積あたり個数のことである。

20

【請求項 4】

SEMによる3次元データから断面曲線を抜き出して、1.0μmのカットオフ波長でフィルター処理後求めたJIS B 0601:2001に規定される二乗平均平方根粗さ(Rq)と算術平均粗さ(Ra)との比(Rq/Ra)が1.3以下であることを特徴とする請求項3に記載の表面処理鋼板。

【請求項 5】

SEMによる3次元データから断面曲線を抜き出して、1.0μmのカットオフ波長でフィルター処理後求めたJIS B 0601:2001に規定されるスキューネス(Rsk)が0.6以下、またはクルトシス(Rku)が4以下であることを特徴とする請求項3または4に記載の表面処理鋼板。

30

【請求項 6】

密着性皮膜のTi量が片面あたり3～200mg/m²であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の表面処理鋼板。

【請求項 7】

請求項1～6のいずれか1項に記載の表面処理鋼板に、樹脂が被覆されていることを特徴とする樹脂被覆鋼板。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

40

本発明は、表面に樹脂フィルムなどをラミネートする、または樹脂を含有する塗料を塗装することにより樹脂が被覆された後、主に缶などの容器に用いられる表面処理鋼板、特に、高温湿潤環境下において被覆された樹脂との密着性(以後、湿潤樹脂密着性と呼ぶ)に優れ、かつ被覆された樹脂が欠落しても優れた耐食性を示す表面処理鋼板、およびこの表面処理鋼板に樹脂が被覆された樹脂被覆鋼板に関する。

【背景技術】**【0002】**

飲料缶、食品缶、ペール缶や18リットル缶などの各種金属缶には、錫めっき鋼板やティンフリー鋼板と呼ばれる電解クロム酸処理鋼板などの金属板が用いられている。なかでも、ティンフリー鋼板は、6価Crを含むめっき浴中で鋼板を電解処理することにより製造さ

50

れ、塗料など樹脂に対して優れた湿潤樹脂密着性を有していることに特長がある。

【0003】

近年、環境に対する意識の高まりから、世界的に6価Crの使用が規制される方向に向かっており、6価Crのめっき浴を用いて製造されるティンフリー鋼板に対してもその代替材が求められている。例えば、特許文献1には、タングステン酸溶液中で電解処理が施された容器用鋼板が開示されている。また、特許文献2には、表面にリン酸塩層が形成された容器用表面処理鋼板が開示されている。さらに、特許文献3には、Sn、Niの1種以上を含む表面処理層の上にタンニン酸または酢酸の1種以上およびTiまたはZrまたはそれらの化合物の1種以上を含んだフェノール構造を有する樹脂皮膜が形成された容器用鋼板が提案されている。さらにまた、特許文献4には、リン酸イオンを含有しない、Ti、O、Fを主成分とする無機表面処理層と有機表面処理層が形成されている表面処理金属材料が提案されている。

10

【0004】

一方、各種金属缶は、従来より、ティンフリー鋼板などの金属板に塗装を施した後に、缶体加工して製造されていたが、近年、製造に伴う廃棄物の抑制のために、塗装に代わって樹脂フィルムなどの樹脂を被覆した樹脂被覆金属板を缶体加工する方法が多用されるようになってきている。この樹脂被覆金属板には、樹脂が金属板に強く密着していることが必要であり、特に飲料缶や食品缶として用いられる樹脂被覆金属板には、内容物の充填後にレトルト殺菌工程を経る場合があるため、高温の湿潤環境下でも樹脂が剥離することのない強い湿潤樹脂密着性が要求される。また、この樹脂被覆金属板には、引っ掻きなどで部分的に樹脂が欠落した場合でも、缶の内容物などに侵されて穴開きが生ずることのない優れた耐食性も必要とされる。

20

【特許文献1】特開2004-285380号公報

【特許文献2】特開2001-220685号公報

【特許文献3】特開2002-355921号公報

【特許文献4】特開2006-009046号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載のタングステン酸溶液中で電解処理が施された容器用鋼板、特許文献2に記載の表面にリン酸塩層が形成された容器用表面処理鋼板を用いた樹脂被覆鋼板、特許文献3に記載のフェノール構造を有する樹脂皮膜が形成された容器用鋼板、特許文献4に記載のTi、O、Fを主成分とする無機表面処理層と有機表面処理層が形成されている表面処理金属材料では、いずれもレトルト雰囲気における湿潤樹脂密着性が不十分である。

30

【0006】

本発明は、Crを用いず、湿潤樹脂密着性および耐食性に優れ、ティンフリー鋼板の代替材となり得る表面処理鋼板、およびこの表面処理鋼板に樹脂が被覆された樹脂被覆鋼板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0007】

本発明者らは、Crを用いず、湿潤樹脂密着性および耐食性に優れ、ティンフリー鋼板の代替材となり得る表面処理鋼板について鋭意研究を重ねた結果、次のことを見出した。

【0008】

1) 鋼板表面に、Ni層、Sn層、およびこれらの元素のFe合金層からなる耐食性皮膜を形成し、この耐食性皮膜上に、Tiを含み、さらにCo、Fe、Ni、V、Cu、Mn、Znなどの元素を含有する密着性皮膜を形成することにより極めて優れた湿潤樹脂密着性と耐食性が両立し得る。

【0009】

2) 特に、極めて優れた湿潤樹脂密着性を得るには、多数の微細な凸部を均一に有する

50

密着性皮膜を形成することが好ましい。

【0010】

本発明は、このような知見に基づきなされたもので、鋼板の少なくとも片面に、Ni層、Sn層、Fe-Ni合金層、Fe-Sn合金層およびFe-Ni-Sn合金層のうちから選ばれた少なくとも1層からなる耐食性皮膜を有し、前記耐食性皮膜上に、Tiを含み、さらにCo、Fe、Ni、V、Cu、MnおよびZnのうちから選ばれた少なくとも1種をその合計でTiに対する質量比として0.01~10含有する密着性皮膜を有することを特徴とする表面処理鋼板を提供する。

【0011】

本発明の表面処理鋼板では、密着性皮膜の厚さが20~800nmであり、かつ該密着性皮膜には、1個/ μm 以上の線密度で凸部が存在することが好ましい。ここで、密着性皮膜の厚さとは、透過電子顕微鏡(TEM)で観察した皮膜断面プロファイルにおいて、皮膜下面から測定した凸部の最大高さHのことであり、密着性皮膜の凸部の線密度とは、凹部の底の皮膜下面からの最小高さをLとし、 $(H+L)/2$ の位置を中心にして $\pm 10\text{nm}$ の上下レベルの水平線を引いたとき、下レベルの水平線と断面プロファイルの曲線が交差する2点間において、上レベルの水平線とプロファイルの曲線が交差する点が1回以上存在する場合に1個の凸部が存在するとして求めた凸部の単位長さあたりの個数のことである。

10

【0012】

また、本発明の表面処理鋼板では、密着性皮膜の厚さが20~800nmであり、かつ該密着性皮膜には、16個/ μm^2 以上の面密度で凸部が存在することが好ましい。ここで、密着性皮膜の凸部の面密度とは、走査電子顕微鏡(SEM)で観察した皮膜表面のSEM像を3次元解析し、1.0 μm のカットオフ波長でフィルター処理を施して求めた凹凸の平均線+0.005 μm 以上の高さを有する凸部の単位面積あたり個数のことである。

20

【0013】

このとき、SEMによる3次元データから断面曲線を抜き出して、1.0 μm のカットオフ波長でフィルター処理後求めたJIS B 0601:2001に規定される二乗平均平方根粗さ(Rq)と算術平均粗さ(Ra)との比(Rq/Ra)が1.3以下であったり、JIS B 0601:2001に規定されるスキューネス(Rsk)が0.6以下またはクルトシス(Rku)が4以下であることがより好ましい。

【0014】

さらに、本発明の表面処理鋼板では、密着性皮膜に含有されるTi量は片面あたり3~200 mg/m^2 であることが好ましい。

30

【0015】

本発明は、また、本発明の表面処理鋼板に樹脂が被覆されている樹脂被覆鋼板を提供する。

【発明の効果】

【0016】

本発明により、Crを用いず、湿潤樹脂密着性および耐食性に優れる表面処理鋼板を製造できるようになった。本発明の表面処理鋼板は、これまでのティンフリー鋼板の代替材として問題なく、油、有機溶剤、塗料などを内容物とする容器に樹脂被覆することなく使用できる。また、樹脂を被覆して樹脂被覆鋼板とし、缶や缶蓋に加工してレトルト雰囲気暴露しても、樹脂の剥離が全く生じない。また、引っかき傷などの樹脂の欠落部においても、素地であるFeの溶出が著しく少なく、耐食性にも極めて優れている。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

1) 表面処理鋼板

本発明の表面処理鋼板では、鋼板の少なくとも片面に、Ni層、Sn層、Fe-Ni合金層、Fe-Sn合金層およびFe-Ni-Sn合金層のうちから選ばれた少なくとも1層からなる耐食性皮膜を形成後、この耐食性皮膜上に、Tiを含み、さらにCo、Fe、Ni、V、Cu、MnおよびZnのうちから選ばれた少なくとも1種を含有する密着性皮膜が形成されている。

【0018】

素材の鋼板としては、一般的な缶用の鋼板を用いることができる。

50

【0019】

鋼板表面に形成された耐食性皮膜は、下地鋼板と強固に結合し、樹脂被覆鋼板とされた後に引っ掻きなどで部分的に樹脂が欠落した場合でも、鋼板に優れた耐食性を付与するために、Ni層、Sn層、Fe-Ni合金層、Fe-Sn合金層およびFe-Ni-Sn合金層の単層あるいはそれらの多層からなる皮膜とする必要がある。

【0020】

こうした耐食性皮膜の形成は、含有される金属元素に応じた公知の方法で行える。

【0021】

耐食性皮膜上に、Tiを含み、さらにCo、Fe、Ni、V、Cu、MnおよびZnのうちから選ばれた少なくとも1種を含有する密着性皮膜を形成することにより、優れた湿潤樹脂密着性が得られる。この原因は、現在のところ明らかではないが、こうした金属元素がTiを含む皮膜中に取り込まれることにより、緻密で、表面の凹凸が均一に分布した皮膜が形成されるためと考えられる。

10

【0022】

密着性皮膜に含有されるCo、Fe、Ni、V、Cu、MnおよびZnの量は、その合計でTiに対する質量比で0.01~10にする必要があり、その結果、より緻密で、表面の凹凸がより均一に分布した密着性皮膜が形成され、優れた湿潤樹脂密着性が得られる。より好ましくは0.1~2の範囲である。これら金属元素の皮膜中の含有量は、後述するTEM観察においてエネルギー分散型X線分析法(EDX)あるいは電子線エネルギー損失分光法(EELS)により測定することができる。

20

【0023】

密着性皮膜にはさらにOが含有されることが、湿潤樹脂密着性の向上させる上で好ましい。Oを含有することによりTiの酸化物を主体とする皮膜となり、樹脂との間に強い分子間力を発生すると推測される。

【0024】

密着性皮膜のTi量は、片面あたり3~200mg/m²であることが好ましい。これは、Ti量が3mg/m²以上200mg/m²以下で湿潤樹脂密着性改善の効果が十分に得られ、200mg/m²を超えるとさらなる湿潤樹脂密着性の向上が望めず、コスト高となるためである。なお、密着性皮膜のTi量の測定は、蛍光X線による表面分析により行うことができる。また、O量については、特に規定しないが、XPS(光電子分光装置)による表面分析でその存在を確認することができる。

30

【0025】

密着性皮膜の厚さを20~800nmとし、かつ密着性皮膜に1個/μm以上の線密度で凸部を存在させるとすることが、より優れた湿潤樹脂密着性を得る上で好ましい。厚さが20nm以上とするとより優れた湿潤樹脂密着性が得られ、800nm以下とすると皮膜自体が脆くなることがなく湿潤樹脂密着性が優れるためである。また、密着性皮膜に1個/μm以上の線密度で凸部を存在させると湿潤樹脂密着性が向上する理由は、次のように考えられる。すなわち、図1に本発明のより好ましい態様である表面処理鋼板の密着性皮膜断面を模式的に示したが、このように凸部を均一で密に存在させる、具体的には1個/μm以上の線密度で存在させると、図2に模式的に示したような表面処理鋼板の不均一で疎な凸部が存在する皮膜に比べ、表面積が増大して樹脂との接着面積が増加するとともに、均一で密に存在する凹凸部によるアンカー効果が増大して極めて優れた湿潤樹脂密着性が得られる。一方、こうした凸部の線密度が1個/μm未満だと、樹脂との接着面積が減少するとともに、アンカー効果が十分でなくなり、上記のような効果が発揮されず湿潤樹脂密着性を向上させる効果が小さい。図3に、収束イオンビーム加工(FIB)により本発明例(後述する実施例のNo.8)および比較例(後述する比較例のNo.1)の表面処理鋼板の断面を加工して作製した薄膜サンプルのTEM(透過電子顕微鏡)観察結果を示したが、本発明例(a)では、比較例(b)の場合に比べ、皮膜の凸部が均一で密に存在していることがわかる。

40

【0026】

ここで、密着性皮膜の厚さや密着性皮膜の凸部の線密度は、図3に示したTEM観察による

50

皮膜断面プロファイルを基に、以下のように定義される。このとき、皮膜面内の任意の方向で観察した皮膜断面プロファイルを用いることができる。

【 0 0 2 7 】

図4に、本発明である表面処理鋼板の密着性皮膜の厚さ、凸部の線密度を説明するための模式図を示す。密着性皮膜の厚さとは、TEMで観察した皮膜断面プロファイルにおいて、皮膜下面から測定した凸部の最大高さHのことであり、密着性皮膜の凸部の線密度とは、凹部の底の皮膜下面からの最小高さをLとし、 $(H+L)/2$ の位置を中心にして $\pm 10\text{nm}$ の上下レベルの水平線を引いたとき、下レベルの水平線と断面プロファイルの曲線が交差する2点間において、上レベルの水平線とプロファイルの曲線が交差する点が1回以上存在する場合に1個の凸部が存在するとして求めた凸部の単位長さあたりの個数のことである。

10

【 0 0 2 8 】

密着性皮膜の厚さHを測定するには、TEMで観察した皮膜断面プロファイルから最も高い凸部を選び、皮膜下面から測定したその高さを求めればよい。一方、凹部の底の皮膜下面からの最小高さLを測定するには、観察している皮膜断面プロファイルから最も低い凹部の底を選び、皮膜下面から測定したその高さを求めればよい。

【 0 0 2 9 】

本発明では、SEMで観察した密着性皮膜表面のSEM像を3次元解析することにより、密着性皮膜に存在する凸部の分布状態を $16\text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上の面密度で定義することもできる。図5に、本発明例(後述する実施例のNo.8)および比較例(後述する比較例のNo.1)のSEM像を示したが、本発明例(a)では、比較例(b)の場合に比べ、皮膜の凸部が均一で密に存在していることがわかる。上述したように、均一で密な凸部の存在により表面積が増大して樹脂との接着面積が増加するとともに、凹凸部によるアンカー効果が増大して極めて優れた湿潤樹脂密着性が得られると考えられる。

20

【 0 0 3 0 】

ここで、密着性皮膜の凸部の面密度は、図5に示したSEM像($6\mu\text{m}\times 4.5\mu\text{m}$ の領域)を3次元解析し、 $1.0\mu\text{m}$ のカットオフ波長でフィルター処理を施してうねり成分を除去して求めた凹凸の平均線 $+0.005\mu\text{m}$ 以上の高さを有する凸部の単位面積あたり個数として求めることができる。

【 0 0 3 1 】

密着性皮膜の凸部の密度を、TEMで観察した皮膜断面プロファイルから求めた線密度とSEMで観察した皮膜表面の像を3次元解析することにより求めた面密度とで別々に規定した理由は、前者では、密着性皮膜そのものを直接観察できるが、試料作製や測定に時間がかかるという問題があり、後者では、皮膜上に樹脂被覆層がある場合などは樹脂被覆層を除去するのに時間がかかるが、測定自体は簡便であり、迅速に行えるためである。なお、本発明では、線密度で規定した場合も面密度で規定した場合も、等価な湿潤樹脂密着性が得られることを確認している。

30

【 0 0 3 2 】

さらに、SEMによる3次元データから断面曲線を抜き出して、 $1.0\mu\text{m}$ のカットオフ波長でフィルター処理後求めたJIS B 0601:2001に規定されるRqとRaとの比(Rq/Ra)を1.3以下にすると、より均一で密な凸部分布が得られるので好ましい。また、同様に、SEMによる3次元データから断面曲線を抜き出して、 $1.0\mu\text{m}$ のカットオフ波長でフィルター処理後求めたJIS B 0601:2001に規定されるRskを0.6以下、またはRkuを4以下にすると、密着性皮膜上に樹脂を被覆する時に表面積が大きくなるだけでなく、強固な界面を作るために成形時の圧力に耐え、かつアンカー効果を発現できるのでより好ましい。

40

【 0 0 3 3 】

密着性皮膜の形成方法としては、Tiを含み、さらにCo、Fe、Ni、V、Cu、MnおよびZnのうちから選ばれた少なくとも1種の金属イオンを含有する水溶液中で、耐食性皮膜形成後の鋼板を陰極電解処理または浸漬処理する方法が好ましい。Tiを含む水溶液としては、フルオロチタン酸イオンを含む水溶液、またはフルオロチタン酸イオンおよびフッ素塩を含む水溶液が好適である。フルオロチタン酸イオンを与える化合物としては、フッ化チタン

50

酸、フッ化チタン酸アンモニウム、フッ化チタン酸カリウムなどを用いることができる。フッ素塩としては、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化銀、フッ化錫などを用いることができる。特に、フッ化チタン酸カリウムを含む水溶液中で、あるいはフッ化チタン酸カリウムおよびフッ化ナトリウムを含む水溶液中で、耐食性皮膜形成後の鋼板を陰極電解処理する方法は、効率良く均質な皮膜を形成することが可能であり好適である。

【0034】

また、Co、Fe、Ni、V、Cu、MnおよびZnイオンを与える化合物としては、硫酸コバルト、塩化コバルト、硫酸鉄、塩化鉄、硫酸ニッケル、硫酸銅、酸化硫酸バナジウム、硫酸亜鉛、硫酸マンガンなどを用いることができる。

【0035】

さらに、密着性皮膜のTiに対するこれら金属元素の質量比が0.01~10となるように、前記水溶液中のTiイオンと金属イオンの質量比を調整すればよい。また、陰極電解処理における電流密度および電解時間、ならびに浸漬処理における浸漬時間は、必要なTi量に応じて適宜決定すればよい。

【0036】

2) 樹脂被覆鋼板

本発明の表面処理鋼板上に、樹脂を被覆して樹脂被覆鋼板とすることができる。上述したように、本発明の表面処理鋼板は湿潤樹脂密着性に優れているため、この樹脂被覆鋼板は優れた耐食性と加工性を有する。

【0037】

本発明の表面処理鋼板に被覆する樹脂としては、ラミネート用の樹脂フィルムであっても、塗装用の樹脂塗料であってもよく、特に限定はなく、各種熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を挙げることができる。ラミネート用としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリルエステル共重合体、アイオノマー等のオレフィン系樹脂フィルム、またはポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、もしくはナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム等の熱可塑性樹脂フィルムの未延伸または二軸延伸したものであってもよい。積層(ラミネート)の際に接着剤を用いる場合は、ウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤、酸変性オレフィン樹脂系接着剤、コポリアミド系接着剤、コポリエステル系接着剤(厚さ:0.1~5.0 μ m)等が好ましく用いられる。さらに熱硬化性塗料を、厚み0.05~2 μ mの範囲で表面処理鋼板側、あるいはフィルム側に塗布し、これを接着剤としてもよい。

【0038】

さらに、塗装用としては、フェノールエポキシ、アミノ-エポキシ等の変性エポキシ塗料、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体けん化物、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、エポキシ変性-、エポキシアミノ変性-、エポキシフェノール変性-ビニル塗料または変性ビニル塗料、アクリル塗料、スチレン-ブタジエン系共重合体等の合成ゴム系塗料等の熱可塑性または熱硬化性塗料の単独または2種以上の組み合わせであってもよい。

【0039】

本発明において、樹脂被覆層の厚みは3~50 μ m、特に5~40 μ mの範囲にあることが望ましい。厚みが上記範囲を下回ると耐食性が不十分となり、厚みが上記範囲を上回ると加工性の点で問題を生じやすい。

【0040】

本発明において、表面処理鋼板への樹脂被覆層の形成は任意の手段で行うことができる。ラミネートにより樹脂被覆する場合は、例えば、押出コート法、キャストフィルム熱接着法、二軸延伸フィルム熱接着法等により行うことができる。押出コート法の場合、表面処理鋼板の上に樹脂を溶融状態で押出コートして、熱接着させることにより製造することができる。すなわち、樹脂を押出機で溶融混練した後、T-ダイから薄膜状に押し出し、押し出された溶融樹脂膜を表面処理鋼板と共に一対のラミネートロール間に通して冷却下に

10

20

30

40

50

押圧一体化させ、次いで急冷する。多層の樹脂被覆層を押出コートする場合には、各層用の押出機を複数使用し、各押出機からの樹脂流を多重多層ダイ内で合流させ、以後は単層樹脂の場合と同様に押出コートを行えばよい。また、一対のラミネートロール間に垂直に表面処理鋼板を通し、その両側に溶融樹脂ウェブを供給することにより、表面処理鋼板両面に樹脂被覆層を形成させることができる。

【0041】

こうした樹脂被覆鋼板は、側面継ぎ目を有するスリーブ缶やシームレス缶(ツーピース缶)に適用することができる。また、ステイ・オン・タブタイプのイーザーオープン缶蓋やフルオープンタイプのイーザーオープン缶蓋にも適用することができる。

【0042】

上述したところは、この発明の実施形態の一例を示したに過ぎず、請求の範囲内において種々の変更を加えることができる。

【実施例】

【0043】

ティンフリー鋼板(TFS)の製造のために使用される冷間圧延ままの低炭素鋼の冷延鋼板(板厚0.2mm)の両面に、表1に示すめっき浴a、bを用いて、次のA~Dの方法により耐食性皮膜を形成する。

A: 冷延鋼板を700 程度で焼鈍して、伸び率1.5%の調質圧延を行った後、アルカリ電解脱脂し、硫酸酸洗を施した後、めっき浴aを用いてNiめっき処理を施しNi層からなる耐食性皮膜を形成する。

B: 冷延鋼板をアルカリ電解脱脂し、めっき浴aを用いてNiめっき処理を施した後、10 vol %H₂+90 vol %N₂雰囲気中で、700 程度で焼鈍して、Niめっきを拡散浸透させた後、伸び率1.5%の調質圧延を行い、Fe-Ni合金層からなる耐食性皮膜を形成する。

C: 冷延鋼板をアルカリ電解脱脂し、めっき浴aを用いてNiめっきを施した後、10 vol %H₂+90 vol %N₂雰囲気中で、700 程度で焼鈍して、Niめっきを拡散浸透させ、伸び率1.5%の調質圧延を行った後、脱脂、酸洗し、めっき浴bを用いてSnめっき処理を施し、錫の融点以上に加熱保持する加熱溶融処理を施す。この処理により、Fe-Ni-Sn合金層とこの上層のSn層からなる耐食性皮膜を形成する。

D: 冷延鋼板をアルカリ電解脱脂し、条件Aと同様に焼鈍、調質圧延した後、めっき浴bを用いてSnめっきを施した後、錫の融点以上に加熱保持する加熱溶融処理を施す。この処理により、Fe-Sn合金層とこの上層のSn層からなる耐食性皮膜を形成する。

【0044】

C、Dの処理において、加熱溶融処理によりSnめっきの一部は合金化する。合金化せず残存した純Sn残量については、耐食性皮膜中のNi量、Sn量とともに表3、4に示す。

【0045】

次いで、鋼板両面に形成された耐食性皮膜上に、表2~4に示す陰極電解処理の条件で陰極電解を行い、乾燥して密着性皮膜を形成して、表2~4に示す表面処理鋼板No.1~31を作製する。なお、表面処理鋼板No.1、16、19、22、29は、密着性皮膜にCo、Fe、Ni、V、Cu、MnおよびZnが含有されておらず、比較例である。また、No.30、31は耐食性皮膜を形成しておらず、比較例である。

【0046】

そして、密着性皮膜のTi量は、蛍光X線分析法により、それぞれ予め付着量を化学分析して求めた検量板と比較して求める。また、Co、Fe、Ni、V、Cu、MnおよびZnの付着量についてはTiと同様の蛍光X線分析法、ならびに化学分析、オージェ電子分光分析および二次イオン質量分析から適宜測定方法を選択して求め、密着性皮膜に含有されるTiに対するCo、Fe、Ni、V、Cu、MnおよびZnの質量比を評価する。また、Oは、No.1~31のすべてについてXPSによる表面分析でその存在を確認することができる。

【0047】

一部の表面処理鋼板について、密着性皮膜の厚さや凸部の線密度を、前述のように、皮膜断面をFIBにより加工して薄膜サンプルを作製し、TEM観察による断面プロファイルを基

10

20

30

40

50

に測定する。このとき、予めSEM観察して評価部位を位置決め、保護皮膜を形成させた上でGaイオンを用いたFIBにより断面加工を行って約0.1 μ mの薄膜としてTEM観察を行う。なお、本発明ではFIBはSII-NT(株)製SMI-3050MS2、TEMは日本電子(株)製JEM-2010Fを用いる。

【0048】

また、SEM像を、凹凸形状を測定できるSEMで取得する。本発明では、エリオニクス(株)製の高分解能SEM ERA-8800FEを用いる。この装置は、試料方向を向いた4本の二次電子検出器を備えており、二次電子の和信号や差信号から組成の違いを強調した像や特定方向の凹凸を反映した像を表示することができる。得られたSEM像をもとに、一部の表面処理鋼板について、密着性皮膜のRq、Ra、Rsk、Rkuを前記装置付属の画像処理ソフトを用いて算出する。凸部の面密度については前記装置で得たSEM像を、長岡技術大学柳研究室が開発した三次元表面形状解析ソフト「SUMMIT」を用いて算出する。このとき、試料は観察前にAuを約10nm蒸着し、加速電圧5kV、倍率20000倍でSEM像観察を行う。各試料とも任意の5箇所の視野で解析し、平均して凸部の面密度などを求める。なお、Rq、Ra、Rsk、Rkuを算出する際は、各視野につき断面曲線を100本以上抜き出し、それぞれについて抽出した粗さ曲線を評価した値を平均してそれぞれの視野の評価値とし、さらにそれを5視野で平均する。

10

【0049】

また、これらの表面処理鋼板No.1~31の両面に、延伸倍率3.1 $\times$ 3.1、厚さ25 μ m、共重合比12mol%、融点224 $^{\circ}$ Cのイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートフィルムを用い、フィルムの二軸配向度(BO値)が150になるようなラミネート条件、すなわち鋼板の送り速度:40m/min、ゴムロールのニップ長:17mm、圧着後水冷までの時間:1秒でラミネートして、ラミネート鋼板No.1~31を作製する。ここで、ニップ長とは、ゴムロールと鋼板が接する部分の搬送方向の長さのことである。そして、作製したラミネート鋼板No.1~31について、下記の湿潤樹脂密着性および耐食性の評価を行う。

20

湿潤樹脂密着性: 温度130 $^{\circ}$ C、相対湿度100%のレトルト雰囲気における180 $^{\circ}$ Cピール試験により湿潤樹脂密着性の評価を行う。180 $^{\circ}$ Cピール試験とは、図6の(a)に示すようなフィルム2を残して鋼板1の一部3を切り取った試験片(サイズ:30mm $\times$ 100mm、表裏の二面をそれぞれn=1とし、各ラミネート鋼板についてn=2となる)を用い、図6の(b)に示すように、試験片の一端に重り4(100g)を付けてフィルム2側に180 $^{\circ}$ 折り返して30min間放置して行うフィルム剥離試験のことである。そして、図6の(c)に示す剥離長5を測定して評価し、各ラミネート鋼板について表裏二面の剥離長(n=2)の平均を求める。剥離長5は小さいほど、湿潤樹脂密着性が良好であるといえるが、剥離長5が10mm未満であれば、本発明の目的とする優れた湿潤樹脂密着性が得られていると評価する。

30

耐食性: ラミネート鋼板のラミネート面にカッターナイフを用い鋼板素地に達するカットを交差して施し、1.5mass%NaCl水溶液と1.5mass%クエン酸水溶液を同量ずつ混合した試験液80mlに浸漬し、55 $^{\circ}$ Cで9日間放置して、カット部の耐食性(表裏の二面をそれぞれn=1とし、各ラミネート鋼板についてn=2となる)を次のように評価し、○であれば耐食性が良好であるとする。

40

○: n=2とも腐食なし

×: n=2の1以上において腐食あり

結果を表5、6に示す。本発明例であるラミネート鋼板No.2~15、17、18、20、21、23~28では、いずれも優れた湿潤樹脂密着性と耐食性を示している。これに対し、比較例であるラミネート鋼板No.1、16、19、22、29は、耐食性には問題ないが、湿潤樹脂密着性に劣っており、ラミネート鋼板No.30、31は湿潤樹脂密着性には問題ないが、耐食性に劣っている。

【0050】

【表 1】

めっき浴	浴組成
a (Niめっき浴)	硫酸ニッケル:250g/l、塩化ニッケル:45g/l、ほう酸:30g/l
b (Snめっき浴)	硫酸第一錫:55g/l、フェノールスルホン酸(65mass%):35g/l、光沢剤:適量

【0051】

【表 2】

表面 処理 鋼板 No.	めっき 方法	陰極電解処理			耐食性皮膜		密着性皮膜				備考
		処理浴組成	電流 密度 (A/dm ²)	電解 時間 (sec)	皮膜中の Ni、Sn量 (mg/m ²)		Ti量 (mg/m ²)	添加 元素	質量比 M/Ti	厚さ (nm)	
					Ni	Sn					
1	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l	6	2	290	0	60	なし	0	70	比較例
2	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 塩化コバルト6水和物5g/l	5	2	295	0	20	Co	0.10	80	発明例
3	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 塩化コバルト6水和物15g/l	6	2	295	0	60	Co	1.2	200	発明例
4	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 塩化コバルト6水和物15g/l	7	2	295	0	100	Co	1.3	300	発明例
5	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸コバルト7水和物5g/l	7	2	295	0	60	Co	0.10	180	発明例
6	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸コバルト7水和物5g/l	8	2	295	0	100	Co	0.10	300	発明例
7	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸鉄7水和物5g/l + 塩化コバルト6水和物10g/l	6	2	295	0	20	Fe, Co	1.2	90	発明例
8	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸鉄7水和物5g/l	7	2	295	0	60	Fe	0.11	200	発明例
9	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸鉄7水和物5g/l	6	2	295	0	20	Fe	0.10	90	発明例
10	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸銅5水和物5g/l	6	2	300	0	20	Cu	0.1	70	発明例
11	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 塩化バナジウム5g/l	6	2	295	0	20	V	0.15	80	発明例
12	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸亜鉛7水和物5g/l	7	2	295	0	60	Zn	0.12	300	発明例
13	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸マンガン5水和物5g/l	6	2	300	0	20	Mn	0.10	320	発明例

【0052】

10

20

30

40

【表 3】

表面 処理 鋼板 No.	めっき 方法	陰極電解処理			耐食性皮膜			密着性皮膜				備考
		処理浴組成	電流 密度 (A/dm ²)	電解 時間 (sec)	皮膜中の			Ti量 (mg/m ²)	添加 元素	質量比 M/Ti	厚さ (nm)	
					Ni、Sn、純Sn残量 (mg/m ²)							
					Ni	Sn	純Sn残					
14	B	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸コバルト7水和物5g/l	7	2	80	0	0	60	Co	0.10	260	発明例
15	B	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸鉄7水和物15g/l	7	2	80	0	0	60	Fe	1	200	発明例
16	B	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l	7	2	80	0	0	60	なし	0	70	比較例
17	C	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸コバルト7水和物30g/l	7	2	80	150	25	60	Co	3	400	発明例
18	C	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸鉄7水和物15g/l	7	2	80	300	50	60	Fe	1	150	発明例
19	C	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l	7	2	80	300	50	60	なし	0	100	比較例
20	C	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸コバルト7水和物30g/l	7	2	80	500	70	60	Co	3	500	発明例
21	C	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l + 硫酸鉄7水和物15g/l	7	2	80	500	70	60	Fe	1	200	発明例
22	C	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l	7	2	80	500	70	60	なし	0	140	比較例

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

【表 4】

表面 処理 鋼板 No.	めっき 方法	陰極電解処理 処理浴組成	耐食性皮膜		密着性皮膜					備考		
			電流 密度 (A/dm ²)	電解 時間 (sec)	皮膜中の Ni、Sn、純Sn残量 (mg/m ²)		Ti量 (mg/m ²)	添加 元素	質量比 M/ Ti		厚さ (nm)	
					Ni	Sn						純Sn残
23	D	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l＋ 硫酸コバルト7水和物 15g/l	7	2	0	2000	1500	60	Co	1.8	240	発明例
24	D	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l＋ 硫酸コバルト7水和物 15g/l	8	2	0	700	300	100	Co	1.8	250	発明例
25	D	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l＋ 硫酸コバルト7水和物 15g/l	5	2	0	500	70	20	Co	1.8	100	発明例
26	D	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l＋ 硫酸鉄7水和物 5g/l	7	2	0	500	70	60	Fe	0.8	180	発明例
27	D	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l＋ 硫酸ニッケル6水和物 10g/l	7	2	0	500	70	60	Ni	0.05	150	発明例
28	D	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l＋ 塩化鉄無水 5g/l	7	2	0	1500	900	60	Fe	0.8	180	発明例
29	D	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l	7	2	0	700	300	60	なし	0	100	比較例
30	なし (銅板上)	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l＋ 硫酸コバルト7水和物 15g/l	7	2	0	0	0	60	Co	1.8	240	比較例
31	なし (銅板上)	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l＋ 硫酸鉄7水和物 5g/l	7	2	0	0	0	60	Fe	0.8	150	比較例

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

【 表 5 】

表面 処理 鋼板 No.	密着性皮膜					備考
	凸部の 線密度 (個/ μm)	凸部の 面密度 (個/ μm^2)	Rq/ Ra	Rsk	Rku	
1	<1.0	14	1.32	0.80	4.3	比較例
8	3.4	22	1.24	0.28	3.2	発明例
9	2.9	26	1.27	0.42	4.1	発明例
10	2.0	20	1.22	0.62	3.8	発明例
11	3.5	27	1.23	0.36	3.5	発明例
12	2.3	19	1.18	0.81	4.5	発明例
13	4.0	28	1.31	0.32	3.6	発明例
15	2.2	20	1.25	0.51	3.5	発明例
16	<1.0	15	1.32	0.75	4.2	比較例
26	2.0	18	1.20	0.55	3.1	発明例
27	2.3	17	1.20	0.61	3.5	発明例
28	2.1	20	1.21	0.54	3.2	発明例
29	<1.0	14	1.35	0.80	4.3	比較例
31	2.2	15	1.30	0.55	3.6	比較例

【 0 0 5 5 】

【表 6】

ラミネート 鋼板 No.	湿潤樹脂密着性 :剥離長 (mm)	耐食性	備考
1	50	○	比較例
2	5	○	発明例
3	6	○	発明例
4	7	○	発明例
5	8	○	発明例
6	9	○	発明例
7	7	○	発明例
8	8	○	発明例
9	9	○	発明例
10	9	○	発明例
11	8	○	発明例
12	9	○	発明例
13	9	○	発明例
14	7	○	発明例
15	9	○	発明例
16	14	○	比較例
17	6	○	発明例
18	7	○	発明例
19	70	○	比較例
20	8	○	発明例
21	9	○	発明例
22	70	○	比較例
23	9	○	発明例
24	8	○	発明例
25	7	○	発明例
26	8	○	発明例
27	8	○	発明例
28	8	○	発明例
29	70	○	比較例
30	7	×	比較例
31	6	×	比較例

10

20

30

40

【図面の簡単な説明】

【0056】

【図1】本発明である表面処理鋼板の密着性皮膜断面の模式図である。

【図2】比較例である表面処理鋼板の皮膜断面の模式図である。

【図3】本発明例の密着性皮膜と比較例の皮膜の断面のTEM観察結果を示す図である。

【図4】本発明である表面処理鋼板の密着性皮膜の厚さ、凸部の線密度を説明するための模式図である。

【図5】本発明例の密着性皮膜と比較例の皮膜表面のSEM観察結果を示す図である。

50

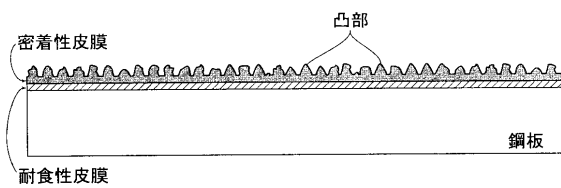
【図 6】180°ピール試験を説明する図である。

【符号の説明】

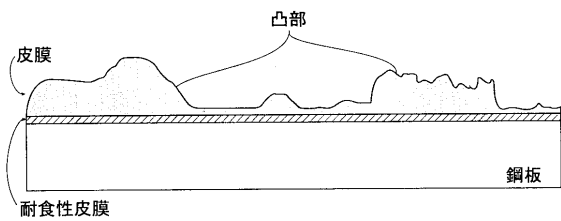
【 0 0 5 7 】

- 1 鋼板
- 2 フィルム
- 3 鋼板の切り取った部位
- 4 重り
- 5 剥離長

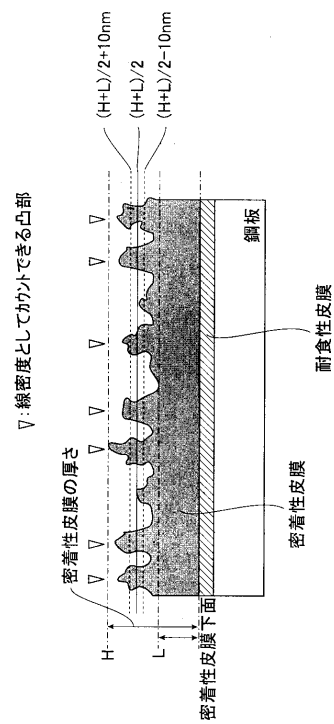
【図 1】



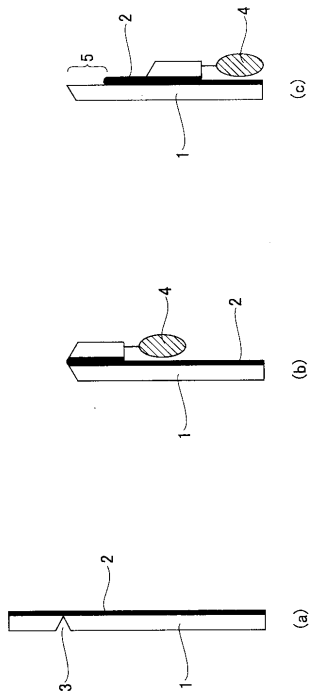
【図 2】



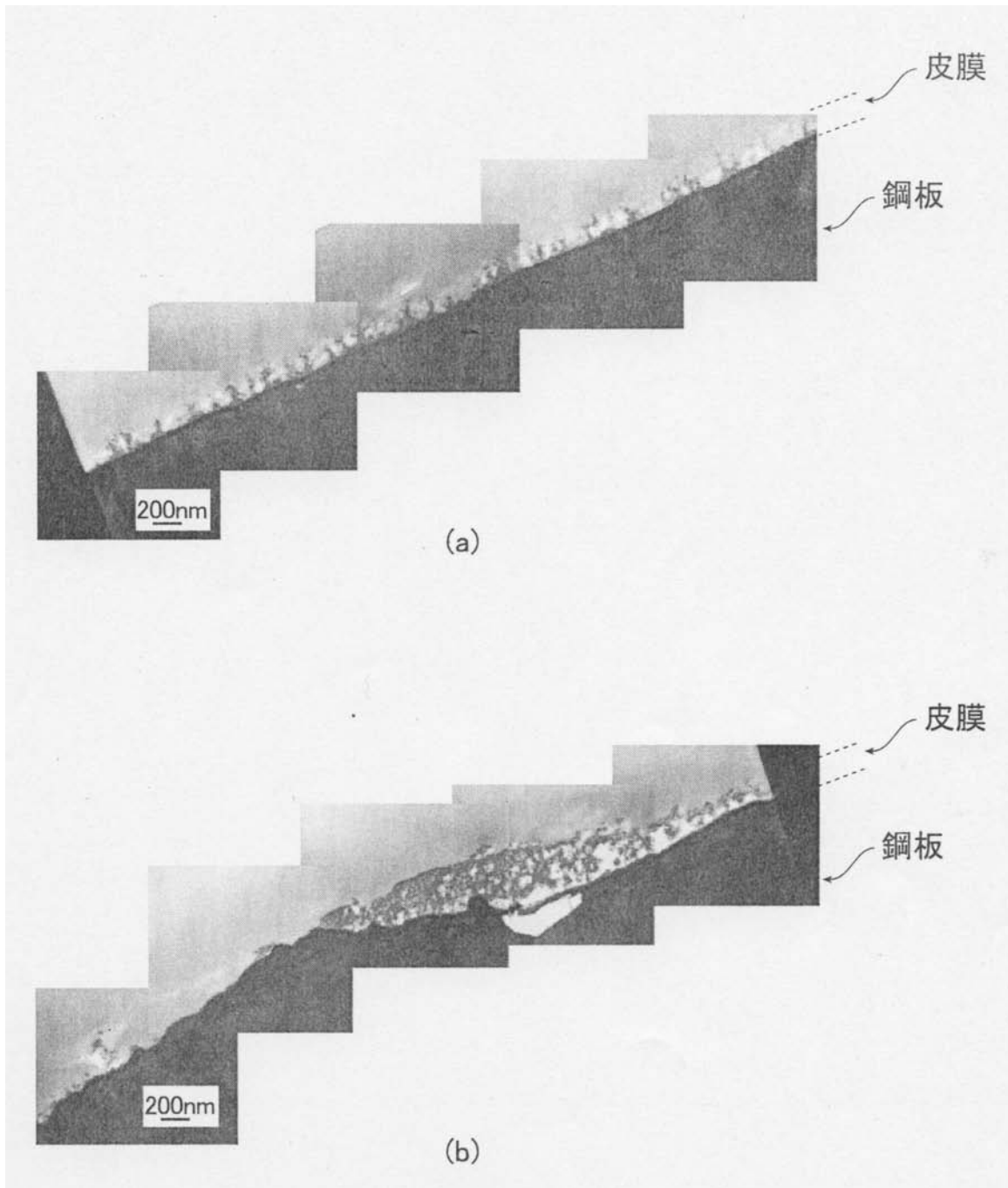
【図 4】



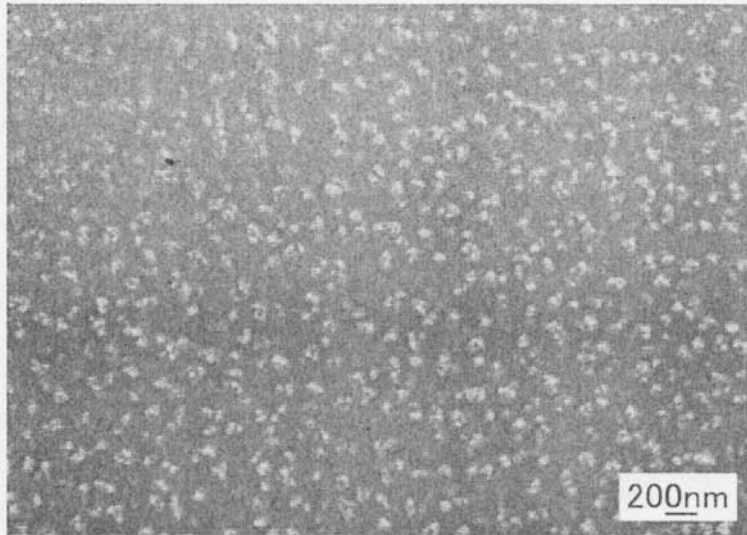
【 図 6 】



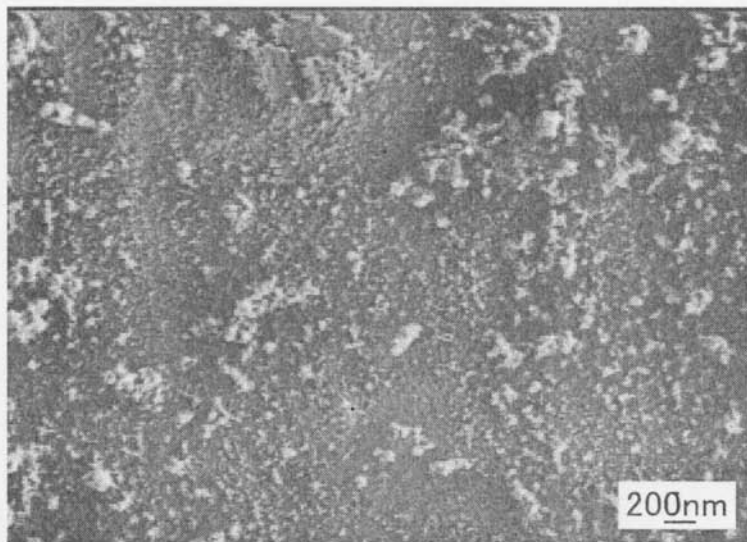
【 図 3 】



【図 5】



(a)



(b)

フロントページの続き

- (72)発明者 横石 規子
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
- (72)発明者 田中 匠
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
- (72)発明者 岩佐 浩樹
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
- (72)発明者 中村 紀彦
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AB01C AB02B AB02C AB03A AB12C AB14C AB15C AB16B AB16C AB17C
AB18C AB21B AB31B AK01D AK42 AL01 AR00B AR00C BA04 BA07
BA10A BA10D DD07C EJ64 GB16 GB23 JB02 JB02B JL11 JL11C
YY00C
4K044 AA02 BA06 BA10 BA11 BA20 BB03 BB04 BB05 BC02 BC04
CA16 CA17 CA18 CA53