

(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2005-290532

(P2005-290532A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 11/38	C 2 5 D 11/38 3 0 7	4 K 0 4 4
C 2 3 C 28/00	C 2 3 C 28/00 C	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-111738 (P2004-111738)</p> <p>(22) 出願日 平成16年4月6日(2004.4.6)</p>	<p>(71) 出願人 000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号</p> <p>(74) 代理人 100074790 弁理士 椎名 彊</p> <p>(74) 代理人 100097995 弁理士 松本 悦一</p> <p>(72) 発明者 山口 伸一 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新 日本製鐵株式会社八幡製鐵所内</p> <p>(72) 発明者 平野 茂 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新 日本製鐵株式会社八幡製鐵所内</p> <p>Fターム(参考) 4K044 AA02 AB02 BA06 BA15 BB03 BC02 BC04 CA04 CA11 CA16 CA18</p>
---	--

(54) 【発明の名称】 Niめっき鋼板の化学処理法

(57) 【要約】

【課題】 Niめっき鋼板に塗料密着性、耐食性及び溶接性に優れた化学処理被膜を形成させる方法を提供する。

【解決手段】 $300 \sim 2000 \text{ mg/m}^2$ のNiめっきを施した鋼板上を、 CrO_3 及び CrO_3 との質量比で $1/50 \sim 1/300$ の H_2SO_4 を含む浴温 45 未満の処理浴中で 30 A/dm^2 以上の陰極電解に引き続いて CrO_3 を含んだ浴温 50 以上の処理浴中で浸漬処理を行い、かつ、金属クロム付着量が $30 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、オキサイドクロム付着量が $1 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ であることを特徴とする耐食性、塗料密着性、溶接性に優れたNiめっき鋼板の化学処理法。陰極電解処理浴中における CrO_3 の濃度が $100 \sim 250 \text{ g/l}$ とすること、浸漬処理浴中における CrO_3 の濃度が $10 \sim 200 \text{ g/l}$ とすることが望ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

300 ~ 2000 mg/m² のNiめっきを施した鋼板上を、CrO₃及びCrO₃との質量比で1/50 ~ 1/300のH₂SO₄を含む浴温45未満の処理浴中で30A/dm²以上の陰極電解に引き続いてCrO₃を含んだ浴温50以上の処理浴中で浸漬処理を行い、かつ、金属クロム付着量が30 ~ 200 mg/m²、オキサイドクロム付着量が1 ~ 15 mg/m²であることを特徴とする耐食性、塗料密着性、溶接性に優れたNiめっき鋼板の化学処理法。

【請求項2】

陰極電解処理浴中におけるCrO₃の濃度が100 ~ 250 g/lであることを特徴とする請求項1に記載の耐食性、塗料密着性、溶接性に優れたNiめっき鋼板の化学処理法。

10

【請求項3】

浸漬処理浴中におけるCrO₃の濃度が10 ~ 200 g/lであることを特徴とする請求項1 ~ 2に記載の耐食性、塗料密着性、溶接性に優れたNiめっき鋼板の化学処理法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Niめっき鋼板に塗料密着性及び耐食性及び溶接性に優れた化学処理被膜を形成させる方法に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

従来、ニッケルめっき鋼板は、缶詰、乾電池など種々の金属容器用の材料として広く使用されているが、缶内外に塗装を施して耐食性を確保するという使われ方が増加している。この場合、塗膜密着性の良否が耐食性を左右する重要な因子となる。ニッケルめっき鋼板の塗膜密着性を高める方法として硫酸、フッ素化合物などを助剤として含有する無水クロム酸系処理浴中で陰極電解することにより、金属クロム(以後Me-Crという)と水和酸化クロム(以後Ox-Crという)からなる被膜を形成させる方法や以上の処理後高温洗浄する方法{特開昭57-35697号公報(特許文献1)、や{特開昭57-35698号公報(特許文献2)等}が知られているが、単に無水クロム酸系浴中で陰極電解処理を行っただけでは下記のような問題点がある。すなわち、塗料密着性向上を得るのに必要なMe-Cr量を生成させた場合、同時に生成するOx-Cr量が多くなり過ぎる傾向にあり、シーム溶接性を損なうとともに、Ox-Cr生成量の不均一による外観ムラが生じやすい。

30

【0003】

【特許文献1】特開昭57-35697号公報

【特許文献2】特開昭57-35698号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

そこで、発明者らは鋭意検討した結果、請求項記載の無水クロム酸系浴での陰極電解処理浴温度を低下するほどMe-Cr、Ox-Crの被覆性は共に良好で、また、Ox-Cr量は増加するものの、このとき生成したOx-Cr被膜中上層のオール型Ox-Crは硫酸イオンの共析量が多いため溶解性の高く、電解した後高温の無水クロム酸浴に浸漬処理することで容易に溶解することができ、また、このとき残留したOx-Crはオキシ化度の高い密着性に優れた被膜であることを明らかにした。

40

【0005】

すなわち、本発明は所定の浴組成、低温浴での高電流密度による電解によるMe-Crの被覆性向上及び高温浴での浸漬処理により効率的なOx-Crの低減により、半田性、溶接性、外観均一性の向上、連続製造ラインでの生産性向上を図り、さらに塗料密着性に対しても著しい効果をもたらすニッケルめっき鋼板の化学処理法を提供することを目的と

50

している。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の要旨は次の通りである。

(1) $300 \sim 2000 \text{ mg/m}^2$ のNiめっきを施した鋼板上を、 CrO_3 及び CrO_3 との質量比で $1/50 \sim 1/300$ の H_2SO_4 を含む浴温 45 未満の処理浴中で 30 A/dm^2 以上の陰極電解に引き続いて CrO_3 を含んだ浴温 50 以上の処理浴中で浸漬処理を行い、かつ、金属クロム付着量が $30 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、オキサイドクロム付着量が $1 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ であることを特徴とする耐食性、塗料密着性、溶接性に優れたNi-Crめっき鋼板の化学処理法。

10

【0007】

(2) 陰極電解処理浴中における CrO_3 の濃度が $100 \sim 250 \text{ g/l}$ であることを特徴とする前記(1)に記載の耐食性、塗料密着性、溶接性に優れたNi-Crめっき鋼板の化学処理法。

(3) 浸漬処理浴中における CrO_3 の濃度が $10 \sim 200 \text{ g/l}$ であることを特徴とする前記(1)～(2)に記載の耐食性、塗料密着性、溶接性に優れたNi-Crめっき鋼板の化学処理法にある。

【発明の効果】

【0008】

本発明により化学処理されたNiめっき鋼板は、優れたシーム溶接性、塗料密着性および耐食性を得ることが出来る。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

Niめっきは、耐食性とシーム溶接性確保向上のために必要であり、鋼板表面を十分に被覆できる付着量は 300 mg/m^2 であり十分な耐食性確保のために 300 mg/m^2 以上の付着量が必要である。Ni付着量が増加すると共に耐食性・シーム溶接性も向上するが 2000 mg/m^2 を超えると、その効果も飽和し不経済であるため上限を 2000 mg/m^2 とする。Niめっきを施した後に、請求項記載の低温無水クロム酸系浴中で陰極電解処理及び高温無水クロム酸系浴中への浸漬処理によりMe-CrとOx-Crからなる被膜を形成させるがその付着量はそれぞれ $30 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 及び $1 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ (いづれも片面当たり)が必要である。

30

【0010】

Me-Cr付着量が 30 mg/m^2 未満だとNi上を完全に被覆することができないためNiとMe-Crで局部電池を形成し耐食性が悪化する。また、Me-Cr付着量の増加と共に耐食性は向上するが 200 mg/m^2 を超えると効果は飽和し不経済であるため上限値を 200 mg/m^2 とする。また、Ox-Cr付着量は 1 mg/m^2 未満では塗料密着性が悪化するし 15 mg/m^2 を超えると表面抵抗値が増加するためシーム溶接性が悪化する。よって、Ox-Cr付着量は下限を 1 mg/m^2 、上限を 15 mg/m^2 とする。

40

【0011】

この発明の特に重要なポイントはクロム酸系浴中で 30 A/dm^2 以上で陰極電解させる浴を低温化し、かつ高温浴での浸漬処理を施すことである。陰極電解処理浴の温度低下によりMe-Crの均一被覆性が向上する。また、Ox-Crは上層にオール型化合物、下層にオキソ型化合物の2層構造を呈しており、電解処理浴の低温下によりオール型及びオキソ型Ox-Crの析出量は増加するが、この際、上層のオール型Ox-Cr中への硫酸イオンの共析量が増加し、次の浸漬処理工程でのオール型Ox-Crの溶解性が増すことを明らかにした。そのため電解処理浴の浴温は 45 未満が必要である。電解処理浴温の下限については特に設けないがあまり低すぎると強力な冷却器の設置が必要となり不経済であるため、 10 を下限とするのが好ましい。

50

【0012】

さらに、Niめっき上に均一なMe-Cr被膜を形成させるためには、 30 A/dm^2 以上の電解が必要である。また、電解処理浴中に含まれる CrO_3 濃度を 100 g/l 以上にするのが望ましく、あまり高すぎると Ox-Cr の生成が不均一になり、塗料・フィルム密着性の低下が生じるため 250 g/l を上限とするのが望ましい。

【0013】

処理浴への硫酸添加はMe-Crの生成には不可欠であり、無水クロム酸に対する質量比（以下硫酸濃度比という） $1/300 \sim 1/50$ とする必要がある。硫酸濃度比は、高すぎても低すぎてもMe-Cr電析効率が著しく低下するので、硫酸濃度比の下限は $1/300$ 、上限は $1/50$ とする。

10

なお、上記処理浴はMe-Cr析出助剤として、硫酸以外にケイフッ化ナトリウム、ホウフッ化ナトリウム、フッ化アンモニウムなどのフッ素化合物を含有してもかまわない。また、処理浴中への三価のクロムイオンの購入量が $0.1 \sim 5\text{ g/l}$ ではクロメート被膜の均一化に悪影響を及ぼさないため、混入してもかまわない。

【0014】

上記処理条件での陰極電解処理に引き続いて、この陰極電解処理で過剰に生成したオール型 Ox-Cr 量の低減及び高オキシ化度の Ox-Cr の形成による塗膜密着性の向上を目的とした無水クロム酸水溶液浸漬処理を行う。オール型 Ox-Cr の溶解能力は浴温の上昇と共に増加し、効率的に溶解させるためには 50 以上の浴温が必要である。浴温の上限は特に規定しないが、あまり高温にすると浴のヒューム回収が大がかりとなり不経済

20

【0015】

また、無水クロム酸濃度が 10 g/l 未満ではオール型 Ox-Cr を溶解する能力が著しく低下するため、これ以上の濃度が望ましく、 200 g/l 超の高濃度とするとエッチング作用が強すぎてオキシ型 Ox-Cr も溶解されるため塗料密着性、耐食性の低下につながることもある。そこで無水クロム酸濃度の上限を 200 g/l とするのが望ましい。好ましくは 50 g/l 以下とするのが望ましい。

なお、上記処理浴中には無水クロム酸以外に三価のクロム酸イオン、硫酸、ケイフッ化ナトリウム、ホウフッ化ナトリウム、フッ化アンモニウムなどのフッ素化合物等を含有してもかまわない。

30

【実施例】

【0016】

以下、本発明の実施例について説明する。

冷間圧延、焼鈍及び調質圧延を施した鋼板に、脱脂・酸洗したのちNiめっきを施した素材に化学処理を施し、外観均一性、シーム溶接性、塗膜密着性、耐食性への影響を調べた。

各処理材について、以下に示す(A)～(D)の各項目について実施し、その性能を評価した。

(A) 外観均一性

目視により下記の通り評価した。

40

○：色調ムラ無し

×：色調ムラ有り

【0017】

(B) シーム溶接性

ラップ代 0.5 mm 、加圧力 45 kgf 、溶接ワイヤースピード 100 m/min の条件で、電流を変更して溶接を実施し十分な溶接強度が得られる最小電流値とチリなどの溶接欠陥が目立ち始める最大電流値からなる適正電流範囲の広さから総合的に判断し、3段階、(○：非常に広い、○：実用上問題なし、×：狭い)で評価した。

【0018】

(C) 塗料密着性

50

試験片の缶内面側に相当する面にエポキシフェノール系の塗料を 55 mg/dm^2 塗布し、さらに缶外面に相当する面にクリヤーラッカーを 40 mg/dm^2 塗布し、290 まで15secの焼き付け条件で乾燥硬化した。引き続き、各々の面に1mm間隔でスクラッチを入れ、100個の碁盤目を作製し、速やかにテープ剥離し、その剥離状況を観察し、3段階、(: 剥離無し、 : 1~4個剥離、x : 5個以上剥離)で塗料密着性を評価した。

【0019】

(D) UCC (アンダーカッティングコロージョン) 評価テスト

試験片の缶内面に相当する面の耐食性を評価するため、缶内面側に相当する面に厚さ $15 \mu\text{m}$ のPET (ポリエチレンテレフタレート) 系フィルムをラミネートした。その後地鉄に達するまでクロスカットを入れ、1.5%クエン酸 - 1.5%食塩混合液からなる試験液中に大気開放下55 x 4日間浸漬した。試験終了後、速やかにスクラッチ部および平面部をテープで剥離して、スクラッチ部近傍の腐食状況、スクラッチ部のピitting状況および平面部のフィルム剥離状況を3段階、(: 剥離が無く腐食も認められない、 : 僅かな剥離があるが腐食は認められない、x : 大部分で剥離し激しい腐食が認められる)で総合的に評価した。

表1に示すように、本発明により化学処理されたNiめっき鋼板は、優れたシーム溶接性、塗料密着性および耐食性を有することが明らかになった。

【0020】

【表1】

表 1

No.	Ni 付着量 (g/m^2)	電 解			浸 漬		Ox-Cr 付着量 (mg/m^2)	Me-Cr 付着量 (mg/m^2)	性 能				総合判定	備 考	
		$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CrO}_3$	電 流 密 度 (A/m^2)	浴温度 ($^{\circ}\text{C}$)	CrO_3 濃 度 (g/L)	浴温度 ($^{\circ}\text{C}$)			CrO_3 濃 度 (g/L)	外 観 均 一 性	シ ーム 溶 接 性	塗 料 密 着 性			U C C テ ス ト
1	312	1/300	32	43	30	90	200	1	30	○	◎	◎	◎	○	本 発 明 例
2	1996	1/50	70	35	250	50	10	14	140	○	◎	◎	◎	○	
3	550	1/100	50	30	200	70	100	6	50	○	◎	◎	◎	○	
4	600	1/150	70	32	230	80	150	7	190	○	◎	◎	◎	○	
5	600	1/100	50	30	200	80	300	0.5	50	○	◎	×	○	×	比 較 例
6	600	1/100	20	35	250	50	5	30	15	×	×	○	×	×	
7	200	1/100	50	30	200	70	100	6	50	○	◎	◎	×	×	
8	550	1/100	50	50	200	80	300	18	40	×	×	×	×	×	
9	600	1/100	50	30	200	40	100	20	50	○	×	◎	◎	×	
10	550	1/30	50	30	200	70	100	7	20	×	×	○	×	×	
11	400	1/350	50	30	200	70	100	8	15	×	×	○	×	×	

