(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5772845号
(P5772845)
(45)発行日　平成27年9月2日(2015.9.2)　(24)登録日　平成27年7月10日(2015.7.10)

(51)Int.Cl.			F I		
C25D	9/08	(2006.01)	C25D	9/08	
C25D	5/26	(2006.01)	C25D	5/26	A
			C25D	5/26	L
			C25D	5/26	B

請求項の数 2　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2013-28510(P2013-28510)
(22)出願日　平成25年2月18日(2013.2.18)
(62)分割の表示　特願2007-331329(P2007-331329)の分割
原出願日　平成19年12月25日(2007.12.25)
(65)公開番号　特開2013-127124(P2013-127124A)
(43)公開日　平成25年6月27日(2013.6.27)
審査請求日　平成25年2月18日(2013.2.18)

前置審査

(73)特許権者　000001258
ＪＦＥスチール株式会社
東京都千代田区内幸町二丁目２番３号
(74)代理人　100126701
弁理士　井上　茂
(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　ＪＦＥ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　ＪＦＥスチール株式会社内
(72)発明者　槇石　規子
東京都千代田区内幸町二丁目２番３号　ＪＦＥスチール株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】表面処理鋼板の製造方法

(57)【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形成後、フルオロチタン酸イオンを含有し、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種の金属を含むイオンを含有し、かつＴｉが０．００８～０．０７モル／ｌであり、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種の金属がＴｉに対して合計のモル比で０．０１～０．８６含まれる水溶液（ただし、Ｐ化合物を含む水溶液を除く）中で陰極電解処理してＴｉの酸化物を主体とする密着性皮膜を形成することを特徴とする表面処理鋼板の製造方法。
【請求項２】
密着性皮膜は、Ｔｉ量として片面あたり３～２００ｍｇ／ｍ^{2}とすることを特徴とする請求項１に記載の表面処理鋼板の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
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の製造方法に関

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。
【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、缶体に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に加工する方法が多用されるようになっている。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。
【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。
【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の製造方法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】
【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、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ことを見出した。

【０００８】

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形成後、Tiを含むイオンを含有し、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種の金属を含むイオンを含有する水溶液中で陰極電解処理して密着性皮膜を形成することを特徴とする表面処理鋼板の製造方法を提供する。

【０００９】

このとき、Tiが0.008～0.07モル/l(l:リットル)であり、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種の金属がTiに対してモル比で0.01～10含まれる水溶液を用いることが好ましい。また、密着性皮膜は、Ti量として片面あたり3～200mg/m^2とすることが好ましい。

【発明の効果】

【００１０】

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。本発明の製造方法で製造された表面処理鋼板は、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に暴露しても、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。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】180°ピール試験を説明する図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

1)表面処理鋼板の製造方法

本発明の製造方法では、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を含むイオンを含有し、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種の金属を含むイオンを含有する水溶液中で陰極電解処理して密着性皮膜を形成する。

【００１３】

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。

【００１４】

鋼板表面に形成する耐食性皮膜は、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。

【００１５】

この耐食性皮膜は、含有される金属元素に応じた公知の方法で形成できる。

【００１６】

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。

【００１７】

この密着性皮膜は、Tiを含むイオンを含有し、さらにCo、Fe、Ni、V、Cu、ＭｎおよびZ

nのうちから選ばれた少なくとも1種の金属を含むイオンを含有する水溶液中で陰極電解処理して形成できる。このとき、Tiが0.008～0.07モル/l、好ましくは0.02～0.05モル/lであり、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種の金属がTiに対してモル比で0.01～10、好ましくは0.1～2.5含まれる水溶液を用いることが、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を形成し、より優れた湿潤樹脂密着性を得る上で好ましい。

【００１８】

また、密着性皮膜には、さらにOを含有させることが好ましい。Oを含有させることによりTiの酸化物を主体とする皮膜となり湿潤樹脂密着性に寄与すると考えられるからである。

【００１９】

さらに、密着性皮膜は、Ti量として片面あたり3～200mg/m^2とすることが好ましい。これは、Ti量が3mg/m^2以上200mg/m^2以下で湿潤樹脂密着性改善の効果が十分に得られ、200mg/m^2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(X線光電子分光分析装置)による表面分析でその存在を確認することができる。

【００２０】

Tiを含むイオンを含有する水溶液としては、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。

【００２１】

また、Co、Fe、Ni、V、Cu、MnおよびZnを含む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。

【００２２】

さらに、Tiが0.008～0.07モル/l、好ましくは0.02～0.05モル/lとし、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種の金属の量を合計でTiに対してモル比で0.01～10、好ましくは0.1～2.5とするには、前記水溶液中のTiと金属の質量比を調整すればよい。また、陰極電解処理においては、電流密度を5～20A/dm^2、電解時間を2～10secとすることが好ましい。

【００２３】

2)樹脂被覆鋼板(ラミネート鋼板)

本発明の表面処理鋼板の製造方法で製造された表面処理鋼板の少なくとも片面に、樹脂を被覆して樹脂被覆鋼板を製造することができる。上述したように、本発明の製造方法で製造された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。

【００２４】

本発明で製造された表面処理鋼板に被覆する樹脂としては、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。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、アイオノン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ラ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

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:0.1～5.0μm)等が好ましく用いられる。さらに熱硬化性塗料を、厚み0.05～2μm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。

【００２５】

さらに、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-ブタジェ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種以上の組合わせであってもよい。

【００２６】

樹脂被覆層の厚みは3～50μm、特に5～40μmの範囲にすることが望ましい。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が生じやすいためである。

【００２７】

本発明で製造された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。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エッ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。

【００２８】

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

【００２９】

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１】

【００３０】

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%H_2+90 vol%N_2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%H_2+90 vol%N_2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。

【００３１】

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量については、表3、4に示す。

【００３２】

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。

【００３３】

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。

【００３４】

また、これらの表面処理鋼板No.1～31の両面に、延伸倍率3.1×3.1、厚さ25μm、共重合比12モル%、融点224℃のイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタラ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:1sec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。

湿潤樹脂密着性：温度130℃、相対湿度100%のレトルト雰囲気における180°ピール試験により湿潤樹脂密着性の評価を行う。180°ピール試験とは、図1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×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1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°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1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。

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、1.5質量%NaCl水溶液と1.5質量%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℃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。

○：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に示す。本発明例であるラミネート鋼板No.2、5、6、8～14、26～28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。

【００３５】

【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(65質量%):35g/l、光沢剤:適量

【００３６】

【表２】

表面処理鋼板No.	めっき処理	陰極電解処理					耐食性皮膜		密着性皮膜			備考
	めっき方法	処理浴組成	処理浴中のTi量(モル/l)	処理浴中の金属MのTiに対するモル比	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M	質量比M/Ti	
							Ni	Sn				
1	A	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l	0.044	0	6	2	290	0	60	-	0	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	0.044	0.48	5	2	295	0	20	Co	0.10	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	0.044	1.43	6	2	295	0	60	Co	1.2	参考例
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	0.044	1.43	7	2	295	0	100	Co	1.3	参考例
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	0.044	0.40	7	2	295	0	60	Co	0.10	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	0.044	0.40	8	2	295	0	100	Co	0.10	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	0.044	1.36	6	2	295	0	20	Fe, Co	1.2	参考例
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	0.044	0.41	7	2	295	0	60	Fe	0.11	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	0.044	0.41	6	2	295	0	20	Fe	0.10	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	0.044	0.40	6	2	300	0	20	Cu	0.1	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	0.044	0.72	6	2	295	0	20	V	0.15	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	0.044	0.40	7	2	295	0	60	Zn	0.12	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	0.044	0.47	6	2	300	0	20	Mn	0.10	発明例

【００３７】

【表３】

表面処理鋼板No.	めっき処理	陰極電解処理					耐食性皮膜			密着性皮膜			備考
	めっき方法	処理浴組成	処理浴中のTi量(モル/l)	処理浴中の金属MのTiに対するモル比	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M	質量比M/Ti	
							Ni	Sn	純Sn残量				
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	0.044	0.040	7	2	80	0	0	60	Co	0.10	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	0.044	1.23	7	2	80	0	0	60	Fe	1	参考例
16	B	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l	0.044	0	7	2	80	0	0	60	-	0	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	0.044	2.43	7	2	80	150	25	60	Co	3	参考例
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	0.044	1.23	7	2	80	300	50	60	Fe	1	参考例
19	C	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l	0.044	0	7	2	80	300	50	60	-	0	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	0.044	2.43	7	2	80	500	70	60	Co	3	参考例
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	0.044	1.23	7	2	80	500	70	60	Fe	1	参考例
22	C	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l	0.044	0	7	2	80	500	70	60	-	0	比較例

【００３８】
【表４】

表面処理鋼板No.	めっき処理	陰極電解処理					耐食性皮膜			密着性皮膜			備考
	めっき方法	処理浴組成	処理浴中のTi量(モル/l)	処理浴中の金属Mの Tiに対するモル比	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M	質量比 M/Ti	
							Ni	Sn	純Sn残量				
23	D	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l＋硫酸ニバルト7水和物15g/l	0.044	1.21	7	2	0	2000	1500	60	Co	1.8	参考例
24	D	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l＋硫酸ニバルト7水和物15g/l	0.044	1.21	8	2	0	700	300	100	Co	1.8	参考例
25	D	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l＋硫酸ニバルト7水和物15g/l	0.044	1.21	5	2	0	500	70	20	Co	1.8	参考例
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	0.044	0.41	7	2	0	500	70	60	Fe	0.8	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	0.044	0.86	7	2	0	500	70	60	Ni	0.05	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	0.044	0.57	7	2	0	1500	900	60	Fe	0.8	発明例
29	D	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l	0.044	0	7	2	0	700	300	60	-	0	比較例
30	なし（鋼板上）	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l＋硫酸ニバルト7水和物15g/l	0.044	1.21	7	2	0	0	0	60	Co	1.8	比較例
31	なし（鋼板上）	フッ化チタン酸カリウム 10.6g/l＋硫酸鉄7水和物5g/l	0.044	0.41	7	2	0	0	0	60	Fe	0.8	比較例

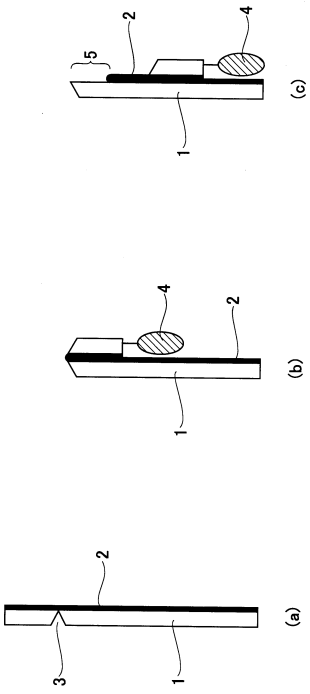
【００３９】
【表５】

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	○	参考例
4	7	○	参考例
5	8	○	発明例
6	9	○	発明例
7	7	○	参考例
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	○	参考例
16	14	○	比較例
17	6	○	参考例
18	7	○	参考例
19	70	○	比較例
20	8	○	参考例
21	9	○	参考例
22	70	○	比較例
23	9	○	参考例
24	8	○	参考例
25	7	○	参考例
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

【符号の説明】
【００４０】
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】



フロントページの続き

(72)発明者　田中　匠
東京都千代田区内幸町二丁目２番３号　ＪＦＥ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　ＪＦＥ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　ＪＦＥスチール株式会社内

審査官　瀧口　博史

(56)参考文献　国際公開第２００１／０４２５３０（WO，Ａ１）
特開２００７－２１７７２８（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１０５３２１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２５Ｄ　　９／００
Ｃ２３Ｃ　２２／００
Ｃ２３Ｃ　２８／００
Ｂ３２Ｂ　１５／０８
Ｂ３２Ｂ　１５／１８