

(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2010-13706

(P2010-13706A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 3 C 28/00 (2006.01)</b>	C 2 3 C 28/00 C	4 K O 2 6
<b>C 2 3 C 22/08 (2006.01)</b>	C 2 3 C 22/08	4 K O 4 4
<b>C 2 5 D 11/36 (2006.01)</b>	C 2 5 D 11/36 D	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2008-175184 (P2008-175184)	(71) 出願人	000001258 J F E 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
(22) 出願日	平成20年7月4日 (2008.7.4)	(74) 代理人	100105968 弁理士 落合 憲一郎
		(74) 代理人	100130834 弁理士 森 和弘
		(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
		(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 錫めっき鋼板の製造方法および錫めっき鋼板

(57) 【要約】

【課題】Crを用いず、錫めっき表面の酸化に起因する外観の劣化や塗料密着性の低下を抑制でき、しかも安価に化成処理が可能な錫めっき鋼板の製造方法および錫めっき鋼板を提供する。

【解決手段】鋼板の少なくとも片面に、Snの付着量が片面あたり0.05～20g/m<sup>2</sup>となるようにSnを含むめっき層を形成し、第1りん酸アルミニウムを18g/L超200g/L以下含み、pHが1.5～2.4である化成処理液中で浸漬処理を施し、あるいは該化成処理液中で電流密度10A/dm<sup>2</sup>以下で陰極電解処理を施し、次いで水洗および乾燥を行って化成処理皮膜を形成した後、付着量がSi換算で片面あたり0.10～100mg/m<sup>2</sup>となるようにシランカップリング剤との反応物を形成することを特徴とする錫めっき鋼板の製造方法。

【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、Snの付着量が片面あたり0.05～20g/m<sup>2</sup>となるようにSnを含むめっき層を形成し、第1りん酸アルミニウムを18g/L超200g/L以下含み、pHが1.5～2.4である化成処理液中で浸漬処理を施し、あるいは該化成処理液中で電流密度10A/dm<sup>2</sup>以下で陰極電解処理を施し、次いで水洗および乾燥を行って化成処理皮膜を形成した後、付着量がSi換算で片面あたり0.10～100mg/m<sup>2</sup>となるようにシランカップリング剤との反応物を形成することを特徴とする錫めっき鋼板の製造方法。

## 【請求項2】

Snを含むめっき層として、Sn層からなるめっき層、Fe-Sn層とSn層が順次積層されためっき層、のいずれか1つのめっき層を形成することを特徴とする請求項1に記載の錫めっき鋼板の製造方法。

10

## 【請求項3】

乾燥を60 未満の温度で行うことを特徴とする請求項1または2に記載の錫めっき鋼板の製造方法。

## 【請求項4】

化成処理液の温度を70 以上として陰極電解処理を施すことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の錫めっき鋼板の製造方法。

## 【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の錫めっき鋼板の製造方法により製造された錫めっき鋼板。

20

## 【請求項6】

化成処理皮膜の付着量がP換算で片面当り1.5～10mg/m<sup>2</sup>で、前記化成処理皮膜中のAlとPの質量比(Al/P)が0.20～0.87であることを特徴とする請求項5に記載の錫めっき鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、DI缶、食缶、飲料缶などに使用される錫めっき鋼板、特に、クロム(Cr)を含まない化成処理皮膜を表面に有する錫めっき鋼板の製造方法および錫めっき鋼板に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

缶用表面処理鋼板としては、従来から「ぶりき」と称される錫めっき鋼板が広く用いられている。このような錫めっき鋼板では、通常、重クロム酸などの6価のクロム化合物を含有する水溶液中に鋼板を浸漬する、もしくはこの溶液中で電解するなどのクロメート処理によって錫めっき表面にクロメート皮膜が形成される。これは、クロメート皮膜の形成によって長期保管時などで起こりやすい錫めっき表面の酸化を防止し、外観の劣化(黄変)を抑制するとともに、塗装して使用する際には、錫(Sn)の酸化膜の成長による凝集破壊を防止し、塗料などの有機樹脂との密着性(以後、単に塗料密着性と呼ぶ。)を確保するためである。

40

## 【0003】

一方、昨今の環境問題を踏まえて、Crの使用を規制する動きが各分野で進行しており、缶用錫めっき鋼板においてもクロメート処理に替わる化成処理技術がいくつか提案されている。例えば、特許文献1には、りん酸系溶液中で錫めっき鋼板を陰極として直流電解することにより化成処理皮膜を形成する錫めっき鋼板の表面処理法が開示されている。特許文献2には、りん酸イオン、塩素酸塩および臭素酸塩の1種または2種以上、錫イオンを含有するpH3～6の化成処理液が開示されている。特許文献3には、りん酸カルシウム、りん酸マグネシウム、りん酸アルミニウムの1種または2種以上を皮膜厚みとして15μg/cm<sup>2</sup>以下塗布するぶりきの表面処理法が開示されている。特許文献4には、鋼板面に、鉄(Fe)-ニッケル(Ni)拡散層、Ni層、Ni-Sn合金層、非合金化Sn層を順次形成し、さらにりん(P)換算

50

で1~100mg/m<sup>2</sup>のりん酸皮膜層を設けた容器用表面処理鋼板が開示されている。

【0004】

しかし、特許文献1~4に記載された化成処理皮膜では、従来のクロメート皮膜に比べ、錫めっき表面の酸化に起因する外観の劣化や塗料密着性の低下を抑制できない。

【0005】

これに対し、特許文献5には、錫めっきを施した後、錫イオンとりん酸イオンを含有する化成処理液中に浸漬し、または化成処理液中で陰極電解し、次いで、60~200 に加熱して化成処理皮膜を形成することにより、錫めっき表面の酸化に起因する外観の劣化や塗料密着性の低下を抑制できる錫めっき鋼板の製造方法が開示されている。

【特許文献1】特公昭55-24516号公報

【特許文献2】特公昭58-41352号公報

【特許文献3】特開昭49-28539号公報

【特許文献4】特開2005-29808号公報

【特許文献5】特開2007-239091号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献5に記載された化成処理皮膜は従来のクロメート皮膜と同等以上の優れた性能を有するが、この化成処理皮膜を形成するには、錫イオン源として高価な塩化第1錫、塩化第2錫、硫酸錫などを用い、さらに化成処理後に加熱設備が必要であり、化成処理コストが高いという問題があった。

【0007】

本発明は、Crを用いず、錫めっき表面の酸化に起因する外観の劣化や塗料密着性の低下を抑制でき、しかも安価に化成処理が可能な錫めっき鋼板の製造方法および錫めっき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】

【0008】

本発明者らは、Crを用いず、錫めっき表面の酸化に起因する外観の劣化や塗料密着性の低下を抑制でき、しかも安価に化成処理が可能な錫めっき鋼板について鋭意研究を重ねた結果、Snを含むめっき層を形成し、第1りん酸アルミニウムを含み、pHが1.5~2.4である化成処理液中で浸漬処理を施し、あるいは該化成処理液中で陰極電解処理を施して化成処理皮膜を形成後、シランカップリング剤との反応物を形成することが効果的であることを見出した。

【0009】

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、Snの付着量が片面あたり0.05~20g/m<sup>2</sup>となるようにSnを含むめっき層を形成し、第1りん酸アルミニウムを18g/L超200g/L以下含み、pHが1.5~2.4である化成処理液中で浸漬処理を施し、あるいは該化成処理液中で電流密度10A/dm<sup>2</sup>以下で陰極電解処理を施し、次いで水洗および乾燥を行って化成処理皮膜を形成した後、付着量が珪素(Si)換算で片面あたり0.10~100mg/m<sup>2</sup>となるようにシランカップリング剤との反応物を形成することを特徴とする錫めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0010】

本発明の製造方法では、Snを含むめっき層として、Sn層からなるめっき層、Fe-Sn層とSn層が順次積層されためっき層、のいずれか1つのめっき層を形成することが好ましい。さらに、乾燥を60 未満の温度で行ったり、化成処理液の温度を70 以上として陰極電解処理を施すことが好ましい。

【0011】

本発明は、また、このような錫めっき鋼板の製造方法により製造された錫めっき鋼板を提供する。

【0012】

10

20

30

40

50

本発明の錫めっき鋼板では、化成処理皮膜の付着量がP換算で片面当り1.5~10mg/m<sup>2</sup>で、化成処理皮膜中のAlとPの質量比(Al/P)が0.20~0.87であることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明により、Crを用いず、錫めっき表面の酸化に起因する外観の劣化や塗料密着性の低下を抑制でき、しかも安価に化成処理が可能な錫めっき鋼板を製造できるようになった。本発明の錫めっき鋼板は、特に、高い塗料密着性が要求される溶接飲料缶や2ピース缶などに好適である。また、本発明の錫めっき鋼板の化成処理皮膜は、現状のクロメート処理の場合と同様に、300m/分以上の高速のライン速度で形成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

1) Snを含むめっき層の形成

まず、低炭素鋼や極低炭素鋼などを用いた一般的な缶用の冷延鋼板の少なくとも片面に、Sn層からなるめっき層(以下、Sn層と記す。)、Fe-Sn層にSn層を積層した2層構造のめっき層(以下、Fe-Sn層/Sn層と記す。)、Fe-Sn-Ni層にSn層を積層した2層構造のめっき層(以下、Fe-Sn-Ni層/Sn層と記す。)、Fe-Ni層にFe-Sn-Ni層とSn層を順次積層した3層構造のめっき層(以下、Fe-Ni層/Fe-Sn-Ni層/Sn層と記す。)などのSnを含むめっき層を形成する。

【0015】

このとき、いずれのSnを含むめっき層の場合も、Snの付着量は片面あたり0.05~20g/m<sup>2</sup>とする必要がある。これは、付着量が0.05g/m<sup>2</sup>未満だと耐食性が劣る傾向にあり、20g/m<sup>2</sup>を超えるとめっき層が厚くなり、コスト高を招くためである。ここで、Snの付着量は、電量法または蛍光X線により表面分析して測定することができる。なお、本発明におけるSnを含むめっき層は連続した層であってもよいし、不連続の島状の錫めっき層であってもよい。

【0016】

上記Snを含むめっき層の形成には、周知の方法を適用できる。例えば、通常フェノールスルホン酸錫めっき浴、メタンスルホン酸錫めっき浴、あるいはハロゲン系錫めっき浴を用い、片面あたり付着量が2.8g/m<sup>2</sup>となるようにSnを電気めっきした後、Snの融点231.9以上の温度でリフロア処理を行ってFe-Sn層/Sn層のめっき層を形成させ、リフロア処理後に表面に生成したSnの酸化膜を除去するため、10~15g/Lの炭酸ナトリウム水溶液中で1~3A/dm<sup>2</sup>の陰極電解処理後、水洗する方法で形成できる。

【0017】

なお、上記のSnを含むめっき層のうちNiを含むめっき層は、いずれも錫めっき前にニッケルめっきを行い、必要に応じて焼鈍処理を施したり、あるいは錫めっき後のリフロア処理などを施して形成されるため、ニッケルめっき設備が必要になる上、工程が煩雑となり、Niを含まない場合に比べてコスト高になる。そのため、Snを含むめっき層としては、Sn層やFe-Sn層/Sn層のようなNiを含まないめっき層が好ましい。

【0018】

2) 化成処理皮膜の形成

次に、上記したSnを含むめっき層の上に、第1りん酸アルミニウムを18g/L超200g/L以下含み、pHが1.5~2.4である化成処理液中で浸漬処理を施し、あるいはこの化成処理液中で電流密度10A/dm<sup>2</sup>以下で陰極電解処理を施し、次いで水洗および乾燥を行って化成処理皮膜を形成する。

【0019】

このとき、第1りん酸アルミニウムを18g/L超200g/L以下含む化成処理液を用いるのは、第1りん酸アルミニウムが18g/L以下では皮膜中のAlの均一分散性が低下し、局所的な付着量過多が生じて塗料密着性や耐食性が劣化し、200g/Lを超えると化成処理液の安定性が損なわれ、処理液中に沈殿物が形成され、錫めっき鋼板の表面に付着し、外観の劣化や塗料密着性の低下を引き起こすためである。また、化成処理液のpHを1.5~2.4とするのは、pHが1.5未満だと皮膜の析出が困難になり、処理時間を数10秒まで極端に長く施しても十分

10

20

30

40

50

な付着量に到達ができず、2.4を超すと陰極電解処理時に析出反応が急激に起こり、電流密度の変動に対して付着量が大きく変動し、付着量の制御が困難になるためである。このようなpHの調整は、りん酸、硫酸や水酸化ナトリウムなどの酸、アルカリを添加することにより可能である。なお、化成処理液には、その他、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、塩素酸ナトリウム、亜硝酸塩などの促進剤、フッ素イオンなどのエッチング剤、ラウリル硫酸ナトリウム、アセチレングリコールなどの界面活性剤を適宜添加することもできる。

#### 【0020】

現状のクロメート処理は、通常、300m/分以上のライン速度で行われており、非常に生産性が高いことを鑑みると、クロメート処理に代わる新しい化成処理も少なくとも現状のライン速度で処理できることが望ましい。これは、処理時間が長くなると処理タンクのサイズを大きくしたり、タンク数を増やす必要があり、設備コストやその維持コストの増大を招くためである。設備改造を行わず、300m/分以上のライン速度で化成処理を行うには、現状のクロメート処理と同じく処理時間は2.0秒以下にすることが好ましい。さらに、好ましくは1秒以下である。したがって、本発明において化成処理皮膜を形成するには、上記の化成処理液中で浸漬処理あるいは陰極電解処理を施す必要がある。また、陰極電解処理時の電流密度は $10\text{A}/\text{dm}^2$ 以下とする必要があるが、これは、 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 超では電流密度の変動に対する付着量変動幅が大きくなるため、安定した付着量確保が難しくなるためである。なお、化成処理皮膜を形成するには、浸漬処理や陰極電解処理の他に、塗布や陽極電解処理による方法もあるが、前者では表面の反応ムラが生じやすいため、均一な外観が得られにくく、また、後者では皮膜が粉状に析出しやすいため、外観の劣化や塗料密着性の劣化が生じやすいため、これらの方法は不適である。

10

20

#### 【0021】

浸漬処理や陰極電解処理後は、水洗および乾燥を行うが、乾燥を60 未満の温度で行うことが好ましい。これは、本発明の製造方法では、乾燥温度が60 未満でも十分にSnの酸化膜の成長を抑制でき、特別な加熱設備が不要であるためである。このように、60 未満の低温でも十分にSnの酸化膜の成長を抑制でき理由は、必ずしも明らかではないが、皮膜中にAl成分が導入されたことにより、より強固なバリア性を有する複合りん酸塩皮膜が形成されたためと思われる。また、陰極電解処理を施す際の化成処理液の温度は70 以上にすることが望ましい。これは、70 以上にすると温度の上昇にともない付着速度が増大し、より高速のライン速度で処理が可能になるためである。しかしながら、温度が高すぎると処理液からの水分の蒸発速度が大きくなり、処理液の組成が経時的に変動するため、処理液の温度は85 以下であることが好ましい。

30

#### 【0022】

このようにして形成した化成処理皮膜では、その付着量がP換算で片面当り $1.5 \sim 10\text{mg}/\text{m}^2$ であり、皮膜中のAlとPの質量比(Al/P)が $0.20 \sim 0.87$ であることが好ましい。これは、P換算の付着量が $1.5\text{mg}/\text{m}^2$ 未満であったり、質量比(Al/P)が0.20未満だと錫めっき表面の酸化を抑制する効果が不十分となり、外観が劣化したり、塗料密着性が低下し、また、P換算の付着量が $10\text{mg}/\text{m}^2$ を超えると化成処理皮膜自体の凝集破壊が起き、塗料密着性が低下しやすくなるためである。なお、質量比(Al/P)の上限である0.87は、皮膜の全量が第3りん酸アルミニウムになった場合に化学量論的に導き出される最大値である。ここで、P換算の付着量は蛍光X線により表面分析して測定することができ、質量比(Al/P)は蛍光X線により表面分析してPとAlの付着量を求めれば算出できる。

40

#### 【0023】

こうしたP換算の付着量 $1.5 \sim 10\text{mg}/\text{m}^2$ に短時間で到達できるようにするには、第1りん酸アルミニウムを60~120g/Lとすることが好ましい。また、高速のライン速度でP換算の付着量を $1.5 \sim 10\text{mg}/\text{m}^2$ にするには、浸漬処理よりも陰極電解処理の方が好ましく、陰極電解により水素ガスを発生させて錫めっき表面と処理液の界面近傍のプロトンを消費し、pHを強制的に上げることがより好ましい。

#### 【0024】

このように、本発明では、化成処理液中に高価なSnを添加していないので、安価に化成

50

処理が可能な錫めっき鋼板の製造方法を提供できることになる。なお、化成処理皮膜中には、AlやPの他に、Snを含むめっき層から不可避免的にSnが混入する場合があるが、同等な効果が得られることには変わりがない。

#### 【0025】

##### 3) シランカップリング剤との反応物の形成

上記したようなSnを含むめっき層と化成処理皮膜を形成しただけでも、塗料密着性の低下を抑制できるが、より高い塗料密着性が必要な溶接飲料缶や2ピース缶などでも安定して良好な塗料密着性を確保するには、シランカップリング剤との反応物を形成する必要がある。このシランカップリング剤との反応物の形成は、シランカップリング剤の処理液、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤を0.1~3質量%含む水溶液中に浸漬し、リンガーロールで絞った後、70~100℃で乾燥させて行える。このとき、付着量がSi換算で片面あたり0.10~100mg/m<sup>2</sup>となるようにシランカップリング剤との反応物を形成する必要がある。これは、付着量が0.10mg/m<sup>2</sup>未満だとシランカップリング剤の被覆が不十分となり、また、100mg/m<sup>2</sup>を超えるとシランカップリング剤自体が凝集破壊し、より高い塗料密着性が得られないためである。ここで、Si換算の付着量は、蛍光X線により表面分析して測定することができる。

#### 【実施例】

#### 【0026】

素材の鋼板として、  
 鋼板A: 板厚0.2mmの低炭素冷延鋼板  
 鋼板B: 板厚0.2mmの低炭素冷延鋼板の両面に、ワット浴を用いて片面当り100mg/m<sup>2</sup>の付着量でニッケルめっき層を形成後、10vol.%H<sub>2</sub>+90vol.%N<sub>2</sub>雰囲気中で700℃で焼鈍してニッケルめっきを拡散浸透させた鋼板  
 を使用し、市販の錫めっき浴を用い、表3に示す片面当りのSnの付着量でSn層を形成後、Snの融点以上でリフロー処理を施し、鋼板AにはFe-Sn層/Sn層のSnを含むめっき層を、また、鋼板BにはFe-Ni層/Fe-Ni-Sn層/Sn層のSnを含むめっき層を形成した。次に、リフロー処理後に表面に生成したSnの酸化膜を除去するため、浴温50℃、10g/Lの炭酸ナトリウム水溶液中で1A/dm<sup>2</sup>の陰極電解処理を施した。その後、水洗し、表1、2に示す第1りん酸アルミニウム、オルトリン酸の量、pHおよび温度の化成処理液を用い、表1、2に示す電流密度と電解時間で陰極電解処理を施した後、リンガーロールで絞り、一般的なブローを用いて室温で乾燥して化成処理皮膜を形成した。なお、表1、2に示す化成処理液のpHは、酸またはアルカリを添加して調整した。化成処理皮膜を形成後は、一部の試料を除いて、次の処理液a、bを用いて、表1、2に示す条件でシランカップリング剤との反応物を形成させて試料No.1~26を作製した。

処理液a: N-2-(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシランの0.004~4.0質量%水溶液

処理液b: 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.2質量%水溶液

このとき、試料No.13では、陰極電解処理の代わりに、表1に示す化成処理液中で1秒浸漬処理を施して化成処理皮膜を形成した。試料No.12では、化成処理液の乾燥を、ブローを用いず、70℃の熱風乾燥で行った。試料No.23、25では、シランカップリング剤との反応物を形成させなかった。

#### 【0027】

そして、各層や皮膜を形成後、上記の方法で、Snを含むめっき層のSnの付着量、化成処理皮膜のP換算の付着量、Al換算の付着量、質量比(Al/P)、およびシランカップリング剤との反応物のSi換算の付着量を求めた。また、作製した錫めっき鋼板に対して、以下の方法で、作製直後の外観、長期保管後のSnの酸化膜量と外観、塗料密着性、および耐食性を評価した。

作製直後の外観: 作製直後の錫めっき鋼板の外観を目視観察して次のように評価し、または、顕微鏡観察であれば外観が良好であるとした。

10

20

30

40

50

- : 表面に粉状の析出物が存在せず、金属光沢が保たれた美しい外観
- : 表面に粉状の析出物が存在せず、若干白味がかっているものの、美しい外観
- : 表面に局所的に粉状析出物が存在している、やや白味がかった不均一な外観
- ×: 表面に多量の粉状析出物が存在する、白味がかった外観

長期保管後のSnの酸化膜量と外観：錫めっき鋼板を60℃、相対湿度70%の環境下で10日間保管し、外観を目視観察するとともに、表面に形成されたSnの酸化膜量を、1/1000NのHBr溶液の電解液中で電流密度 $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で電解し、電気化学的還元に必要な電気量を求めて次のように評価し、 $\Delta$ であれば長期保管後のSnの酸化膜量が少なく、外観も良好であるとした。

- : 還元電気量 $2\text{mC}/\text{cm}^2$ 未満、外観優(クロメート処理材より良好)
- : 還元電気量 $2\text{mC}/\text{cm}^2$ 以上 $3\text{mC}/\text{cm}^2$ 未満、外観良(クロメート処理材同等)
- : 還元電気量 $3\text{mC}/\text{cm}^2$ 以上 $5\text{mC}/\text{cm}^2$ 未満、外観やや黄色み
- ×: 還元電気量 $5\text{mC}/\text{cm}^2$ 以上、外観はっきりとわかる黄色み

10

塗料密着性：作製直後の錫めっき鋼板に、付着量 $50\text{mg}/\text{dm}^2$ のエポキシフェノール系塗料を塗布後、210℃で10分間の焼付を行った。次いで、塗布・焼付を行った2枚の錫めっき鋼板を、塗装面がナイロン接着フィルムを挟んで向かい合わせになるように積層し、圧力 $2.94 \times 10^5\text{Pa}$ 、温度190℃、圧着時間30秒間の圧着条件下で貼り合わせた後、これを5mm幅の試験片に分割し、この試験片を引張試験機を用いて引き剥がし、強度測定を行って次のように評価し、 $\Delta$ であれば塗料密着性が良好であるとした。また、錫めっき鋼板を室温環境で6ヶ月間保管後にも同様の塗料密着性の評価を行った。

20

- : 19.6N(2kgf)以上(溶接缶用クロメート処理材同等)
- : 3.92N(0.4kgf)以上19.6N未満(クロメート処理材同等)
- : 1.96N(0.2kgf)以上3.92N未満
- ×: 1.96N(0.2kgf)未満

耐食性：錫めっき鋼板に、付着量 $50\text{mg}/\text{dm}^2$ のエポキシフェノール系塗料を塗布した後、210℃で10分間の焼付を行った。次いで、市販のトマトジュースに60℃で10日間浸漬し、塗膜の剥離、錆の発生の有無を目視で評価し、 $\Delta$ であれば密着性が良好であるとした。

- : 塗膜剥離、錆の発生なし
- : 塗膜剥離なし、ごくわずか点状の錆の発生(クロメート処理材同等)
- : 塗膜剥離なし、微小な錆の発生
- ×: 塗膜剥離あり、錆発生あり

30

結果を表3に示す。本発明の製造方法で製造された錫めっき鋼板No.1~18では、いずれも製造直後および長期保管後の外観が良好であり、長期保管後のSnの酸化膜量も少なく、耐食性にも優れているが、特に塗料密着性に優れていることがわかる。

【0028】

【表 1】

試料 No.	素材 の 鋼板	化成処理皮膜										シランカップリング剤との反応物			備考
		処理液				陰極電解 (浸漬)		乾燥		処理液	濃度 (質量%)	到達 板温 (°C)			
		第1りん酸 アルミニウム の量 (g/L)	オルトリン酸 の量 (g/L)	pH	温度 (°C)	電流 密度 (A/dm <sup>2</sup> )	時間 (秒)	方式	到達 板温 (°C)						
1	A	19	8.5	1.74	70	4	1	ブロー	室温	a	0.3	100	発明例		
2	A	19	4.2	1.97	70	4	1	ブロー	室温	a	0.3	100	発明例		
3	A	19	3.0	2.08	70	4	1	ブロー	室温	a	0.6	100	発明例		
4	A	54	3.0	2.12	80	6	1	ブロー	室温	a	0.3	100	発明例		
5	A	19	20.0	1.60	70	4	2	ブロー	室温	a	0.3	100	発明例		
6	A	19	8.5	1.74	50	4	1	ブロー	室温	a	0.15	100	発明例		
7	A	60	8.5	1.80	50	4	0.5	ブロー	室温	a	0.3	100	発明例		
8	A	80	8.5	1.80	50	4	0.5	ブロー	室温	a	0.3	100	発明例		
9	A	120	8.5	1.80	50	4	0.5	ブロー	室温	a	0.3	100	発明例		
10	A	200	8.5	1.80	50	4	0.5	ブロー	室温	a	0.3	100	発明例		
11	A	19	8.5	1.74	70	4	1	ブロー	室温	b	0.2	100	発明例		
12	A	60	8.5	1.80	50	4	0.5	熱風乾燥	70	b	0.2	70	発明例		
13	A	60	8.5	1.80	70	浸漬	0.8	ブロー	室温	a	0.004	100	発明例		

【表 2】

試料 No.	素材 の 鋼板	化成処理皮膜										シランカップリング剤との反応物			備考
		処理液				陰極電解 (浸漬)			乾燥		処理液	濃度 (質量%)	到達 板温 (°C)		
		第1りん酸 アルミニウム の量 (g/L)	オルトリりん酸 の量 (g/L)	pH	温度 (°C)	電流 密度 (A/dm <sup>2</sup> )	時間 (秒)	方式	到達 板温 (°C)						
14	A	19	8.5	1.74	70	5	1	ブロー	室温	a	0.3	100	発明例		
15	B	19	8.5	1.74	70	5	1	ブロー	室温	a	0.3	100	発明例		
16	A	19	8.5	1.74	70	3	1	ブロー	室温	b	0.2	70	発明例		
17	B	19	8.5	1.74	70	3	1	ブロー	室温	b	0.2	70	発明例		
18	A	80	0	1.91	70	4	0.5	ブロー	室温	a	3.0	70	発明例		
19	B	2	8.5	1.73	70	4	1	ブロー	室温	a	0.004	100	比較例		
20	A	250	8.5	2.00	70	4	2	ブロー	室温	a	0.3	100	比較例		
21	A	60	8.5	1.30	85	6	20	ブロー	室温	a	0.3	100	比較例		
22	A	60	8.5	2.50	50	4	0.5	ブロー	室温	b	0.2	100	比較例		
23	A	10	30.0	1.80	70	4	2	ブロー	室温		なし		比較例		
24	A	*	6.0	2.10	60	6	1	ブロー	室温	a	0.004	100	比較例		
25	A	19	8.5	2.08	70	15	1	ブロー	室温		なし		比較例		
26	A	19	8.5	1.74	70	4	1	ブロー	室温	a	4.0	100	比較例		

\*SnCl<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O2.7g/L

10

20

30

40

【表 3】

試料 No.	Snを 含む めっき層	化成処理皮膜			シラン カップ リング剤 との 反応物	作製 直後 の外観	長期 保管後 のSnの 酸化膜量 と外観	塗料密着性		耐食性	備考
	Sn 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	P換算 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	Al換算 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	質量比 (Al/P)	Si換算 付着量 (mg/m <sup>2</sup> )			作製 直後	6ヶ月 後		
1	0.8	3.20	1.70	0.53	9.0	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
2	0.8	4.50	2.39	0.53	9.0	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
3	0.8	6.50	3.45	0.53	18.0	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
4	0.8	9.50	5.13	0.54	9.0	○	◎	◎	◎	○	発明例
5	2.8	1.80	0.97	0.54	9.0	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
6	0.8	2.50	1.38	0.55	4.5	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
7	0.8	3.00	1.62	0.54	9.0	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
8	0.8	4.00	2.20	0.55	9.0	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
9	0.8	5.00	2.85	0.57	9.0	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
10	0.8	5.10	2.96	0.58	9.0	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
11	0.8	3.20	1.70	0.53	8.0	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
12	0.8	3.00	1.62	0.54	8.0	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
13	0.8	1.80	1.40	0.78	0.1	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
14	0.8	3.30	1.75	0.53	9.0	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
15	0.8	3.40	1.77	0.52	9.0	◎	◎	◎	◎	◎	発明例
16	0.1	3.60	1.94	0.54	8.0	◎	◎	◎	◎	○	発明例
17	0.1	3.70	1.96	0.53	8.0	◎	◎	◎	◎	○	発明例
18	0.1	4.10	2.21	0.54	90.0	◎	◎	◎	◎	○	発明例
19	0.8	2.50	0.45	0.18	0.1	◎	△	◎	△	△	比較例
20	0.8	11.00	7.59	0.69	9.0	×	◎	△	△	△	比較例
21	0.8	1.40	0.74	0.53	9.0	◎	△	◎	○	○	比較例
22	0.8	12.00	6.72	0.56	8.0	△	◎	△	△	△	比較例
23	2.8	5.40	2.86	0.53	0	◎	◎	△	△	△	比較例
24	0.8	10.80	0	0	0.1	○	×	○	×	◎	比較例
25	0.8	14.00	6.58	0.47	0	×	◎	×	×	×	比較例
26	0.8	3.20	1.70	0.53	130	○	◎	△	△	◎	比較例

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(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

Fターム(参考) 4K026 AA02 AA10 AA12 AA22 BA03 BB06 BB08 CA13 CA24 DA03

EB07

4K044 AA02 BA10 BA17 BA19 BA21 BB04 BC02 BC04 CA16 CA17

CA18 CA53