(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7401033号
(P7401033)

(45)発行日　令和5年12月19日(2023.12.19)

(24)登録日　令和5年12月11日(2023.12.11)

(51)国際特許分類

Ｃ２５Ｄ　11/38　(2006.01)	Ｃ２５Ｄ	11/38	３０１Ｚ
Ｃ２５Ｄ　9/10　(2006.01)	Ｃ２５Ｄ	9/10	

ＦＩ

請求項の数　10　（全23頁）

(21)出願番号　特願2023-544609(P2023-544609)
(86)(22)出願日　令和5年4月27日(2023.4.27)
(86)国際出願番号　PCT/JP2023/016772
審査請求日　令和5年7月24日(2023.7.24)
(31)優先権主張番号　特願2022-115038(P2022-115038)
(32)優先日　令和4年7月19日(2022.7.19)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
早期審査対象出願

(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　100147485
弁理士　杉村 憲司
(74)代理人　230118913
弁護士　杉村 光嗣
(74)代理人　100165696
弁理士　川原 敬祐
(74)代理人　100195785
弁理士　市枝 信之
(72)発明者　植野 卓嗣
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　友澤 方成

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　表面処理鋼板およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

鋼板と、

前記鋼板の少なくとも一方の面に配されたクロム含有層とを備える表面処理鋼板であって、

前記クロム含有層のクロム付着量が、片面当たり４０．０～５００．０ｍｇ/ｍ^{2}であり、

前記クロム含有層を表面方向から観察した際、クロムより原子番号が小さい元素が濃化した線状領域が存在し、

前記クロムより原子番号が小さい元素が、Ｏ、Ｃ、Ｎ、およびＳからなる群より選択される少なくとも１つであり、

前記線状領域の数が、５．０本／１００ｎｍ以上である、表面処理鋼板。

【請求項２】

前記線状領域が、網目状に連結した構造を有する、請求項１に記載の表面処理鋼板。

【請求項３】

前記網目の円相当径の標準偏差が３０ｎｍ以下である、請求項２に記載の表面処理鋼板。

【請求項４】

前記網目の真円度の平均値が０．５～１．０である、請求項２に記載の表面処理鋼板。

【請求項５】

前記網目の真円度の平均値が０．５～１．０である、請求項３に記載の表面処理鋼板。

【請求項６】

前記クロム含有層の酸化クロム付着量が、片面当たり４０．０ｍｇ/ｍ^{2}以下である、請求項１～５のいずれか一項に記載の表面処理鋼板。
【請求項７】
前記クロム含有層を表面方向から観察した際の結晶領域の面積率が３０％以下である、請求項１～５のいずれか一項に記載の表面処理鋼板。
【請求項８】
前記クロム含有層を表面方向から観察した際の結晶領域の面積率が３０％以下である、請求項６に記載の表面処理鋼板。
【請求項９】
鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の面に配されたクロム含有層とを備える表面処理鋼板の製造方法であって、
硫酸イオンを濃度３～２００ｇ／Ｌで含有する水溶液に前記鋼板を接触させ、前記鋼板の表面に前記水溶液が１．０～３０．０ｇ／ｍ^{2}存在する状態で０．１～２０．０秒保持する鋼板表面調整工程と、
３価クロムイオンを０．０５ｍｏｌ／Ｌ以上含有する電解液中で前記鋼板を陰極電解処理する陰極電解処理工程とを含む、表面処理鋼板の製造方法。
【請求項１０】
前記電解液は、３価クロムイオン源、カルボン酸化合物、および水を混合し、ｐＨを４．０～７．０に調整するとともに、温度を４０～７０℃に調整することによって調製される、請求項９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、表面処理鋼板（surface-treated steel sheet）に関し、特に、ＢＰＡ（ビスフェノールＡ）フリー塗装加工部耐食性に優れる表面処理鋼板に関する。本発明の表面処理鋼板は、缶などの容器に好適に用いることができる。また、本発明は、前記表面処理鋼板の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
Ｓｎめっき鋼板（ぶりき）や、ティンフリー鋼板（ＴＦＳ）は、飲料缶、食品缶、ペール缶、１８リットル缶などの各種金属缶の素材として、広く使用されてきた。
【０００３】
ぶりきやＴＦＳは、さまざまな内容物に対応するために、エポキシ系塗料やＰＥＴフィルムなどの有機樹脂被覆を施して使用される。ぶりきやＴＦＳに有機樹脂被覆を施す場合は、６価Ｃｒを含む水溶液中で鋼板を電解処理あるいは浸漬処理することで最表面に形成した酸化Ｃｒ層が、有機樹脂被覆層との優れた密着性を発揮する。そのため、製缶に伴う鋼板の変形に有機樹脂被覆層の変形も追随し、製缶後もさまざまな内容物に対する耐食性が担保されることとなる。
【０００４】
一方で、エポキシ系塗料に含まれるＢＰＡが人間に有害な影響がある可能性が示唆されている。そのため、ＢＰＡを含有しないポリエステル系樹脂を用いたＢＰＡフリー塗料の開発が進められており（特許文献１、２）、エポキシ系塗料からＢＰＡフリー塗料への置き換えが求められている。しかし、これまでのぶりきやＴＦＳは、エポキシ系塗料に対する密着性と比較し、ＢＰＡフリー塗料に対する密着性が乏しいことから、製缶に伴う鋼板の変形にＢＰＡフリー塗料の変形が追随できず、製缶後にさまざまな内容物に対する耐食性が十分に確保できなかった。そのため、各種金属缶へのＢＰＡフリー塗料の適用は進んでいないという現状がある。
【０００５】
さらに近年、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いる。そのため、各種金属缶に用いられる表面処理鋼板の分野においても、

６価クロムを使用しない製造方法の確立が求められている。
【０００６】
６価クロムを使用せずに表面処理鋼板を形成する方法としては、例えば、特許文献３～６で提案されている方法が知られている。これらの方法では、塩基性硫酸クロムなどの３価クロム化合物を含む電解液中で電解処理を行うことによって表面処理層を形成している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【文献】特開２０１３－１４４７５３号公報
【文献】特開２００８－５０４８６号公報
【文献】特表２０１６－５０１９８５号公報
【文献】特表２０１６－５０５７０８号公報
【文献】特開２０２０－１７２７００号公報
【文献】特開２０２０－１７２７０１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
特許文献３～６で提案されている方法によれば、６価クロムを用いることなく表面処理層を形成することができる。そして、特許文献３～６によれば、前記方法により、エポキシ系塗料との密着性に優れる表面処理鋼板を得ることができる。また、特許文献３、４によれば、エポキシ系塗料を塗装し、変形を施した後でも優れた耐食性を示す表面処理鋼板を得ることができる。
【０００９】
しかし、特許文献３～６で提案されているような従来の方法で得られる表面処理鋼板は、エポキシ系塗料に対する密着性には優れており、エポキシ系塗装加工部耐食性に優れるものの、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性が十分ではなかった。そのため、さまざま内容物への耐食性を確保したまま、従来のエポキシ系塗料をＢＰＡフリー塗料へ置き換えることができなかった。
【００１０】
そのため、６価クロムを用いることなく製造することができ、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性に優れる表面処理鋼板が求められている。
【００１１】
本発明は、上記実状に鑑みてなされたものであって、その目的は、６価クロムを用いることなく製造することができ、かつＢＰＡフリー塗装加工部耐食性に優れる表面処理鋼板を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
本発明の発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行なった結果、次の（１）および（２）の知見を得た。
【００１３】
（１）少なくとも片面にクロム含有層を有する表面処理鋼板において、クロム含有層を表面方向から観察した際に認められる、クロムより原子番号が小さい元素が濃化した線状領域の数を特定の範囲に制御することにより、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性に優れた表面処理鋼板を得ることができる。
【００１４】
（２）上記表面処理鋼板は、硫酸イオンを含有する水溶液と鋼板を接触させ、前記鋼板の表面に前記水溶液が１．０～３０．０ｇ／ｍ^{2}存在する状態で０．１～２０．０秒保持した後、３価クロムイオンを０．０５ｍｏｌ／Ｌ以上含有する電解液中で前記鋼板を陰極電解処理することにより製造することができる。
【００１５】

本発明は、以上の知見に基づいて完成されたものである。本発明の要旨は次のとおりである。

【００１６】

１．鋼板と、

前記鋼板の少なくとも一方の面に配されたクロム含有層とを備える表面処理鋼板であって、

前記クロム含有層を表面方向から観察した際、クロムより原子番号が小さい元素が濃化した線状領域が存在し、

前記線状領域の数が、５．０本／１００ｎｍ以上である、表面処理鋼板。

【００１７】

２．前記線状領域が、網目状に連結した構造を有する、上記１に記載の表面処理鋼板。

【００１８】

３．前記網目の円相当径の標準偏差が３０ｎｍ以下である、上記２に記載の表面処理鋼板。

【００１９】

４．前記網目の真円度の平均値が０．５～１．０である、上記２または３に記載の表面処理鋼板。

【００２０】

５．前記クロム含有層のクロム付着量が、片面当たり４０．０～５００．０ｍｇ/ｍ^{2}である、上記１～４のいずれか一項に記載の表面処理鋼板。

【００２１】

６．前記クロム含有層の酸化クロム付着量が、片面当たり４０．０ｍｇ/ｍ^{2}以下である、上記１～５のいずれか一項に記載の表面処理鋼板。

【００２２】

７．前記クロム含有層を表面方向から観察した際の結晶領域の面積率が３０％以下である、上記１～６のいずれか一項に記載の表面処理鋼板。

【００２３】

８．鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の面に配されたクロム含有層とを備える表面処理鋼板の製造方法であって、

前記鋼板を硫酸イオンを含有する水溶液と接触させ、前記鋼板の表面に前記水溶液が１．０～３０．０ｇ／ｍ^{2}存在する状態で０．１～２０．０秒保持する鋼板表面調整工程と、

３価クロムイオンを０．０５ｍｏｌ／Ｌ以上含有する電解液中で前記鋼板を陰極電解処理する陰極電解処理工程とを含む、表面処理鋼板の製造方法。

【００２４】

９．前記電解液は、３価クロムイオン源、カルボン酸化合物、および水を混合し、ｐＨを４．０～７．０に調整するとともに、温度を４０～７０℃に調整することによって調製される、上記８に記載の表面処理鋼板の製造方法。

【発明の効果】

【００２５】

本発明によれば、６価クロムを使用することなく、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性に優れる表面処理鋼板を提供することができる。本発明の表面処理鋼板は、容器等の材料として好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【００２６】

以下、本発明を実施する方法について具体的に説明する。なお、以下の説明は、本発明の好適な実施形態の例を示すものであって、本発明はこれに限定されない。

【００２７】

本発明の一実施形態における表面処理鋼板は、鋼板の少なくとも片面に、クロム含有層を有する表面処理鋼板である。本発明においては、前記クロム含有層を表面方向から観察した際、クロムより原子番号が小さい元素が濃化した線状領域が存在し、前記線状領域の数が、５本／１００ｎｍ以上であることが重要である。以下、前記表面処理鋼板の構成要

件のそれぞれについて説明する。

【００２８】

［鋼板］

前記鋼板としては、とくに限定されることなく任意の鋼板を用いることができるが、缶用鋼板を用いることが好ましい。前記鋼板としては、例えば、極低炭素鋼板または低炭素鋼板を用いることができる。前記鋼板の製造方法についてもとくに限定されず、任意の方法で製造された鋼板を用いることができるが、通常は冷延鋼板を使用すればよい。前記冷延鋼板は、例えば、熱間圧延、酸洗、冷間圧延、焼鈍、および調質圧延を行う、一般的な製造工程により製造することができる。

【００２９】

前記鋼板の成分組成は特に限定されないが、本発明の範囲の効果を損なわない範囲でＣ、Ｍｎ、Ｐ、Ｓ、Ｓｉ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｍｏ、Ａｌ、および不可避的不純物を含有してもよい。その際、前記鋼板としては、例えば、ＡＳＴＭ　Ａ６２３Ｍ－０９に規定される成分組成の鋼板を好適に用いることができる。

【００３０】

本発明の一実施形態においては、質量％で、

Ｃ　：０．０００１～０．１３％、
Ｓｉ：０～０．０２０％、
Ｍｎ：０．０１～０．６０％、
Ｐ　：０～０．０２０％、
Ｓ　：０～０．０３０％、
Ａｌ：０～０．２０％、
Ｎ　：０～０．０４０％、
Ｃｕ：０～０．２０％、
Ｎｉ：０～０．１５％、
Ｃｒ：０～０．１０％、
Ｍｏ：０～０．０５％、
Ｔｉ：０～０．０２０％、
Ｎｂ：０～０．０２０％、
Ｂ　：０～０．０２０％、
Ｃａ：０～０．０２０％、
Ｓｎ：０～０．０２０％、
Ｓｂ：０～０．０２０％、

および残部のＦｅおよび不可避的不純物からなる成分組成を有する鋼板を用いることが好ましい。上記成分組成のうち、Ｓｉ、Ｐ、Ｓ、Ａｌ、およびＮは含有量が低いほど好ましい成分であり、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｂ、Ｃａ、ＳｎおよびＳｂは、任意に添加し得る成分である。

【００３１】

前記鋼板の板厚は特に限定されないが、０．６０ｍｍ以下であることが好ましい。一方、前記板厚の下限についてもとくに限定されないが、０．１０ｍｍ以上とすることが好ましい。なお、ここで「鋼板」には「鋼帯」を包含するものと定義する。

【００３２】

［クロム含有層］

前記鋼板の少なくとも一方の面にはクロム含有層が存在する。前記クロム含有層を構成する成分は特に限定されないが、金属クロムとクロム化合物を含むことができる。前記クロム化合物としては、特に限定されることなく任意のクロム化合物を含むことができる。前記クロム化合物としては、例えば、酸化クロム、炭化クロム、硫化クロム、窒化クロム、塩化クロム、臭化クロム、およびホウ化クロムからなる群より選択される少なくとも１つを含むことができる。また、前記クロム含有層は、前記金属クロムおよびクロム化合物に加え、不純物を含有していてもよい。前記不純物としては、後述する電解液中に不純物

として混入したＮｉ、Ｃｕ、Ｓｎ、Ｚｎなどの金属元素が挙げられる。前記金属元素は、典型的には金属状態で前記クロム含有層中に存在すると考えられるが、化合物として存在していてもよい。

【００３３】

本発明の一実施形態におけるクロム含有層は、金属クロムとクロム化合物を構成する元素の合計含有量が９０原子％以上であることが好ましい。ここで、前記合計含有量は、Ｆｅ以外の全元素の合計原子数に対する、金属クロムとクロム化合物を構成する元素の合計原子数の比率をパーセンテージで表したものである。

【００３４】

前記合計含有量は、クロム含有層に含まれる金属クロムと、クロム化合物を構成する元素それぞれの含有量（原子％）をＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）により測定し、合計することにより求めることができる。ＸＰＳによる含有量の測定においては、各元素に対応するピークの積分強度から、相対感度係数法により当該元素の含有量（原子比率）を算出することができる。

【００３５】

例えば、炭化クロム（Cr_2C_3）の含有量は、２８１．０ｅＶ付近に現れるＣの１ｓの炭化物のピークの積分強度から求めることができる。例えば、前記ピークの積分強度から算出されるＣ含有量（Ｆｅ以外の全元素の合計に対する原子比率）が６原子％であった場合、Cr_2C_3の含有量は、６×（２＋３）／３＝１０原子％となる。

【００３６】

酸化クロムについては、５７６．７ｅＶ付近に現れるＣｒの２ｐの酸化物のピークの積分強度から、Cr_2O_3の含有量を求めることができる。また、５７９．２ｅＶ付近に現れるＣｒの２ｐの酸化物部のピークの積分強度から、CrO_3の含有量を求めることができる。

【００３７】

同様に、他のクロム化合物についても、例えば、以下に挙げるピークの積分強度を用いて含有量を求めることができる。

・硫化クロム（Cr_2S_3）：１６２．３ｅＶ付近に現れるＳの２ｐの硫化物のピーク
・窒化クロム（ＣｒＮ）：３９７．３ｅＶ付近に現れるＮの１Ｓのピーク
・塩化クロム（$CrCl_3$）：１９９．８ｅＶ付近に現れるＣｌの２ｐのピーク
・臭化クロム（$CrBr_3$）：６９．１ｅＶ付近に現れるＢｒの３ｄのピーク
・ホウ化クロム（ＣｒＢ）：１８８．２ｅＶ付近に現れるＢｒの１ｓのピーク

【００３８】

一方、金属クロムの含有量は、５７３．８ｅＶ付近に現れるＣｒの２ｐのピークの積分強度からＣｒ含有量を算出し、前記クロム含有量から、クロム化合物として含まれるＣｒ原子の含有量を差し引くことにより求められる。

【００３９】

以上の方法で得られた金属クロムの含有量と、クロム化合物を構成する各元素の含有量を足し合わせることにより、金属クロムとクロム化合物を構成する元素の合計含有量を求めることができる。

【００４０】

なお、前記合計含有量は、クロム含有層の厚みの１／２位置における値を指すものとする。前記１／２位置の決定は以下の手順で行うことができる。まず、クロム含有層を、その最表面からスパッタしつつ、上述した方法で金属クロムとクロム化合物を構成する元素の合計含有量と、Ｆｅ含有量を測定する。測定された金属クロムとクロム化合物を構成する元素の合計含有量とＦｅ含有量とが等しくなった位置（深さ）を、クロム含有層と鋼板との間の界面とする。クロム含有層の最表面から前記界面までの厚みを、該クロム含有層の厚みとし、その１／２位置を決定する。

【００４１】

上記ＸＰＳによる測定には、例えば、アルバックファイ社製の走査型Ｘ線光電子分光分

析装置ＰＨＩ　Ｘ－ｔｏｏｌを使用することができる。Ｘ線源はモノクロＡｌＫα線、電圧は１５ｋＶ、ビーム径は１００μｍφ、取出角は４５°とし、スパッタ条件はＡｒイオンを加速電圧１ｋＶ、スパッタレートはSiO_2換算で１．５０ｎｍ／ｍｉｎとすればよい。

【００４２】

前記クロム含有層を構成する成分の空間構造は特に限定されず、例えば、クロム含有層の中で別個の層として分離していてもよいし、クロム含有層全体にわたって混合していてもよい。すなわち、前記クロム含有層を構成する成分の空間構造は、別個の層および混合した層の一方または両方を含有することができる。

【００４３】

前記クロム含有層のクロム付着量は特に限定されない。しかし、前記クロム含有層のクロム付着量が過剰であると、表面処理鋼板を加工する際にクロム含有層内で凝集破壊を引き起こす場合がある。そのため、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性をより安定的に確保するという観点からは、前記クロム含有層のクロム付着量を、片面当たり５００．０ｍｇ／m^2以下とすることが好ましく、４５０．０ｍｇ／m^2以下とすることがより好ましい。一方、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性をさらに向上させるという観点からは、前記クロム含有層のクロム付着量を、片面当たり４０．０ｍｇ／m^2以上とすることが好ましく、５０．０ｍｇ／m^2以上とすることがより好ましい。ここで、前記「クロム付着量」は、様々な形態で存在するクロムの合計付着量を指す。

【００４４】

なお、前記クロム付着量は、蛍光Ｘ線分析法により測定することができる。より具体的には、以下の手順で前記クロム付着量を測定する。まず、蛍光Ｘ線装置を用いて、表面処理鋼板におけるＣｒ量（全Ｃｒ量）を測定する。次いで、蛍光Ｘ線装置を用いて、クロム含有層を形成する前の鋼板またはクロム含有層を剥離した後の鋼板におけるＣｒ量（原板Ｃｒ量）を測定する。全Ｃｒ量から原板Ｃｒ量を差し引いた値を、クロム含有層のクロム付着量とする。なお、クロム含有層の剥離には、例えば、市販されている塩酸系などのクロムめっき剥離剤が使用できる。

【００４５】

［酸化Ｃｒ付着量］

前記クロム含有層中には酸化クロムが存在してもよい。酸化クロムの存在位置は特に限定されないが、後述する線状領域にＯが濃化する形で存在してもよい。Ｏの存在位置は例えば走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）や透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）に付属のエネルギー分散型Ｘ線分光（ＥＤＳ）や波長分散型Ｘ線分光（ＷＤＳ）による組成分析や、３次元アトムプローブ（３ＤＡＰ）による３次元組成分析で確認することができる。

【００４６】

前記クロム含有層の酸化クロム付着量は特に限定されない。しかし、前記クロム含有層の酸化クロム付着量が過剰であると、表面処理鋼板を加工する際にクロム含有層中の酸化Ｃｒを起点に凝集破壊を引き起こし、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性が劣化する場合がある。そのため、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性をより安定的に確保するという観点からは、前記クロム含有層の酸化クロム付着量は、片面当たり４０．０ｍｇ／m^2以下であることが好ましく、３５．０ｍｇ／m^2以下であることがより好ましい。一方、クロム含有層は酸化クロムをまったく含まなくてもよい。したがって、クロム含有層の酸化クロム付着量の下限は特に限定されず、片面当たり０．０ｍｇ／m^2であってよい。

【００４７】

なお、前記酸化クロム付着量は、蛍光Ｘ線分析法により測定することができる。より具体的には以下の手順で前記酸化クロム付着量を測定する。まず、表面処理鋼板のＣｒ量（全Ｃｒ量）を測定する。次いで、前記表面処理鋼板に、９０℃の７．５Ｎ－ＮａＯＨ中に１０分間浸漬させるアルカリ処理を施して、酸化クロムを除去する。前記アルカリ処理後の表面処理鋼板を十分に水洗した後、再び、蛍光Ｘ線装置を用いてＣｒ量（アルカリ処理後Ｃｒ量）を測定する。全Ｃｒ量からアルカリ処理後Ｃｒ量を差し引いた値を、前記クロ

ム含有層の酸化クロム付着量とする。

【００４８】

前記クロム含有層は、非晶質であってもよく、結晶性であってもよい。すなわち、前記クロム含有層は、非晶質および結晶性の一方または両方を含有することができる。後述する方法で製造されるクロム含有層は、一般的には非晶質を含有しており、さらに結晶性を含有している場合もある。クロム含有層の形成メカニズムは明らかではないが、非晶質が形成される際に部分的に結晶化が進むことで、非晶質と結晶相の両者を含むクロム含有層となると考えられる。結晶領域の面積率は特に限定されないが、前記クロム含有層を表面方向から観察した際、３０％以下であることが好ましい。一方、結晶領域は存在しなくてもよいため、前記結晶領域の面積率の下限は０％であってよい。

【００４９】

クロム含有層中の結晶領域は、表面処理鋼板から下地鋼板部分を除去してクロム含有層単層試料を作製し、該クロム含有層単層試料を表面側からＴＥＭやＳＴＥＭで観察することで確認できる。前記クロム含有層単層試料の作製法は特に限定されないが、例えば下地鋼板側からＡｒ等のイオンビームを照射し、鋼板をイオンミリングすることで作製できる。イオンビームでクロム含有層単層の領域を作製する場合には、加速電圧を５ｋＶ以下で、入射角度を下地鋼板に対して１度～５度の範囲でイオンビームを照射することで、数μm^2以上のクロム単層領域の視野が確保できる。この際、クロム含有層底面部も多少ミリングされ、クロム含有層の膜厚が薄くなる事もあるが、結晶領域の測定結果には影響を与えない。

【００５０】

クロム含有層中の結晶領域の面積率は、ＴＥＭで測定することができる。具体的には、まず、ＴＥＭの制限視野回折（selected area diffraction）により、前記クロム含有層の回折パターンを取得する。次いで、前記回折パターン中の回折スポットの全てについて暗視野像を取得し、前記暗視野像で輝度が高く表示される領域を結晶領域とする。得られた結晶領域の面積を画像処理により算出し、制限視野絞り（selected area aperture）内のクロム含有層の面積で除することで結晶領域の面積率を算出する。面積率の算出には、例えば、image-J等の画像解析ソフトウェアを利用することができる。

【００５１】

前記クロム含有層には、Ｃが含有されていてもよい。クロム含有層中のＣ含有量の上限は特に限定されないが、Ｃｒに対する原子比率として、５０％以下であることが好ましく、４５％以下であることがより好ましい。クロム含有層はＣを含んでいなくてもよく、したがって、クロム含有層に含まれるＣのＣｒに対する原子比率の下限は特に限定されず、０％であってよい。

【００５２】

クロム含有層中のＣの含有量はＸＰＳで測定することができる。すなわち、酸化Ｃｒ層中のＣの含有量は、最表層からSiO_2換算で０．２ｎｍの深さ以上までスパッタし、Ｃｒ２ｐとＣ１ｓのナロースペクトルの積分強度を相対感度係数法で原子比率を定量化し、Ｃ原子比率／Ｃｒ原子比率を算出すればよい。前記ＸＰＳの測定には、例えば、アルバックファイ社製の走査型Ｘ線光電子分光分析装置ＰＨＩ　Ｘ－ｔｏｏｌを使用することができる。Ｘ線源はモノクロＡｌＫα線、電圧は１５ｋＶ、ビーム径は１００μｍφ、取出角は４５°とし、スパッタ条件はＡｒイオンを加速電圧１ｋＶ、スパッタレートはSiO_2換算で１．５０ｎｍ／ｍｉｎとすればよい。

【００５３】

クロム含有層にＣが含有されるメカニズムは明らかではないが、鋼板にクロム含有層を形成する工程で、電解液中にカルボン酸化合物を含有する場合、カルボン酸化合物が分解し、皮膜に取り込まれると考えられる。

【００５４】

クロム含有層中のＣの存在位置は特に限定されないが、後述する線状領域にＣが濃化する形で存在してもよい。Ｃの存在位置は例えば走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）や透過型電子

顕微鏡（ＴＥＭ）に付属のエネルギー分散型Ｘ線分光（ＥＤＳ）や波長分散型Ｘ線分光（ＷＤＳ）による組成分析や、３次元アトムプローブ（３ＤＡＰ）による３次元組成分析で確認することができる。

【００５５】

上記クロム含有層には、Ｆｅが含有されていてもよい。クロム含有層中のＦｅ含有量の上限は特に限定されないが、Ｃｒに対する原子比率として、１００％以下であることが好ましい。クロム含有層はＦｅを含んでいなくてもよく、したがって、前記Ｃｒに対する原子比率の下限は特に限定されず、０％であってよい。クロム含有層中のＦｅの含有量は、Ｃの含有量と同様、ＸＰＳにより測定することができる。原子比率の算出にはＣｒ２ｐとＦｅ２ｐのナロースペクトルを用いればよい。

【００５６】

金属Ｃｒ層および酸化Ｃｒ層にＦｅが含有されるメカニズムは明らかではないが、鋼板にクロム含有層を形成する工程で、鋼板に含まれるＦｅが電解液に微量に溶解し、Ｆｅが皮膜に取り込まれると考えられる。

【００５７】

上記クロム含有層には、Ｃｒ、Ｏ、Ｆｅ、Ｃ以外には、水中に含まれるＫ、Ｎａ、ＭｇおよびＣａ、水溶液中に含まれるＳｎ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ等の金属不純物や、Ｓ、Ｎ、Ｃｌ、Ｂｒ等が含まれる場合がある。しかし、それらの元素が存在すると、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性が低下する場合がある。そのため、Ｃｒ、Ｏ、Ｆｅ、Ｃ以外の元素の合計は、Ｃｒに対する原子比率として、３％以下であることが好ましく、まったく含有しない（０％）ことがより好ましい。上記元素の含有量は、特に限定されないが、例えば、Ｃの含有量と同様にＸＰＳで測定することができる。

【００５８】

［線状領域］

本発明の表面処理鋼板には、クロム含有層を表面方向から観察した際、クロムより原子番号が小さい元素が濃化した線状領域が存在し、前記線状領域の数が、５．０本／１００ｎｍ以上である。前記線状領域の数を５．０本／１００ｎｍ以上とすることにより、優れたＢＰＡフリー塗装加工部耐食性を実現することができる。ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性をさらに向上させるという観点からは、前記前記線状領域の数を７．０本／１００ｎｍ以上とすることが好ましく、１０．０本／１００ｎｍ以上とすることがより好ましい。一方、前記線状領域の数の上限はとくに限定されないが、例えば、５０．０本／１００ｎｍ以下であってよく、４５．０本／１００ｎｍ以下であってよく、４０．０本／１００ｎｍ以下であってもよい。

【００５９】

上記のように線状領域を設けることによりＢＰＡフリー塗装加工部耐食性が向上する理由について、以下、説明する。

【００６０】

まず、６価Ｃｒ浴や３価Ｃｒ浴から形成される一般的なクロム含有層は、金属クロムや酸化クロムで構成されている。このようなクロム含有層を備える表面処理鋼板は、一般的に、表面に有機樹脂被覆を形成した後、缶などに加工される。しかし、金属クロムは加工性に乏しいため、加工に伴う鋼板の変形にクロム含有層が完全には追随できず、その結果クロム含有層の上に存在する有機樹脂被覆にダメージが加わる。そしてその結果、加工後の耐食性が低下する。

【００６１】

そこで、従来の表面処理鋼板においては、酸化クロムを最上層に設けることで加工後の耐食性を担保していた。すなわち、酸化クロムはエポキシ系塗料との密着性に優れるため、金属クロムが下地鋼板の変形に追随できていなくても、クロム含有層とエポキシ系塗料とが強固に密着し、エポキシ系塗料による被覆性を製缶後も保つことができる。

【００６２】

しかし、このような従来の表面処理鋼板は、ＢＰＡフリー塗料に対する密着性が乏しい

ことから、ＢＰＡフリー塗装を施した場合の加工部耐食性に劣っていた。

【００６３】

これに対して本発明の表面処理鋼板では、上述したように、クロム含有層に５．０本／１００ｎｍ以上の線状領域を設けることにより、優れたＢＰＡフリー塗装加工部耐食性を実現している。このように、本発明は、塗料との密着性ではなく、クロム含有層自体の変形能を向上させるという従来とはまったく異なる技術的思想に基づくものである。

【００６４】

なお、本発明においては、クロム含有層をＳＴＥＭ／ＥＤＳ分析して得られるＥＤＳ定量マップにおいて、クロムより原子番号が小さい元素が、該クロム含有層の平均組成よりも２０原子％以上多く検出される領域を「クロムより原子番号が小さい元素が濃化した線状領域」と定義する。前記ＳＴＥＭ／ＥＤＳ分析は、クロム含有層単層試料を用いて行う。前記クロム含有層単層試料の作成は、上述した方法で行うことができる。

【００６５】

線状領域の数は、例えばクロム含有層をＥＤＳ定量マップから測定することができる。マップ像に任意に１０本の１００ｎｍの線を引き、交差した線状領域との交点を計数し、相加平均値を線状領域の数として測定できる。

【００６６】

線状領域に濃化する元素は特に限定されず、クロムより原子番号が小さい元素であれば任意の元素であってよい。本発明の一実施形態においては、前記元素は、Ｏ、Ｃ、Ｎ、およびＳからなる群より選択される少なくとも１つを含むことができる。

【００６７】

前記線状領域は、一本一本が孤立していてもよいし、交差していてもよいし、網目状に連結していてもよいが、網目状に連結した構造を有することが好ましい。

【００６８】

前記線状領域が、網目状に連結した構造を有する場合、網目の大きさや、数、形状は限定されないが、さらにＢＰＡフリー塗装加工部耐食性を向上させるという観点では、網目の円相当径の標準偏差は３０ｎｍ以下であることが好ましく、２０ｎｍ以下であることがより好ましい。一方、前記標準偏差の下限値についてもとくに限定されないが、例えば、０．５ｎｍ以上であってもよく、１．０ｎｍ以上であってもよい。

【００６９】

網目の円相当径は、ＳＴＥＭ／ＥＤＳマップの画像解析により算出することが出来る。具体的には、倍率４５万倍で観察されたＳＴＥＭ／ＥＤＳマップから、ｉｍａｇｅ－Ｊ等の画像解析ソフトを用いて網目で囲まれた領域のピクセル数を算出し、ピクセル当たりの面積を掛けること網目の面積を算出する。そして、得られた面積から円相当径を算出する。円相当径の標準偏差は合計１００個の円相当径のデータから算出する。

【００７０】

前記網目の形状は特に限定されないが、真円に近いことが望ましい。具体的には、前記網目の真円度の平均値が０．５以上であることが好ましい。網目の形状が真円である場合、真円度は１となる。そのため、前記真円度の平均値は、１．０以下であってよい。

【００７１】

網目の真円度についても、上記円相当径と同様、ＳＴＥＭ／ＥＤＳマップの画像解析により算出することが出来る。具体的には、倍率４５万倍で観察されたＳＴＥＭ／ＥＤＳマップを、ｉｍａｇｅ－Ｊ等の画像解析ソフトを用いて解析し、網目に内接する円と外接する円を描く。そして、内接円の直径を外接円の直径で除したものを真円度とする。合計１００個の内接円について真円度を算出し、その平均値を網目の真円度とする。

【００７２】

［製造方法］

本発明の一実施形態における表面処理鋼板の製造方法では、以下に説明する方法で、上記特性を備えた表面処理鋼板を製造することができる。

【００７３】

本発明の一実施形態における表面処理鋼板の製造方法は、鋼板の少なくとも片面にクロム含有層を有する表面処理鋼板の製造方法であって、鋼板表面調整工程と、陰極電解処理工程を含む。以下、各工程について説明する。

【００７４】

［鋼板表面調整工程］

本発明においては、後述する陰極電解処理に先立って、硫酸イオンを含有する水溶液と鋼板を接触させ、前記鋼板の表面に所定の量の前記水溶液が存在する状態で所定の時間保持する鋼板表面調整工程を実施することが重要である。

【００７５】

水溶液の量：１．０～３０．０ｇ／ｍ^2

保持時間：０．１～２０．０秒

最終的に得られる表面処理鋼板における線状領域の数を５．０本／１００ｎｍ以上とするためには、鋼板表面調整工程において、硫酸イオンを含有する水溶液と鋼板を接触させ、前記鋼板の表面に前記水溶液が１．０ｇ／ｍ^2～３０．０ｇ／ｍ^{2}存在する状態で０．１秒以上２０．０秒以下保持する必要がある。

【００７６】

前記鋼板表面調整工程によって、クロムより原子番号が小さい元素が濃化した線状領域が形成されるメカニズムは明らかではないが、次のように考えられる。鋼板を硫酸イオンを含有する水溶液と接触させると、該鋼板の表面ではＦｅの溶解反応と溶存酸素の分解反応が生じ、鋼板表面のｐＨが上昇する。その際、前記水溶液の量を上記範囲とすると、鋼板上における前記水溶液の厚さが非常に薄くなるため、水溶液中の溶存酸素が増加する。その結果、上記反応がさらに促進される。なお、鋼板上における前記水溶液の存在状態はとくに限定されないが、反応を均一にするという観点からは、前記水溶液は液膜状であることが好ましい。

【００７７】

このときｐＨが上昇した鋼板表面に溶解したＦｅイオンが存在すると、前記Ｆｅイオンが酸化されて酸化Ｆｅとなり、鋼板表面に非常に微量に堆積する。のちの陰極電解処理工程においては、堆積した微量の酸化Ｆｅが還元されるとともにクロム含有層が形成される。また、微量に堆積した酸化Ｆｅが存在する部分と存在しない部分では、微視的には表面電位が異なる。その結果、クロムより原子番号が小さい元素が濃化した線状領域が形成されると推定している。

【００７８】

より多くの線状領域を形成し、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性をさらに向上させるという観点からは、前記水溶液の量は、２．０ｇ／ｍ^{2}以上ととることが好ましく、３．０ｇ／ｍ^{2}以上とすることがより好ましい。同様の観点から、前記水溶液の量は、２８．０ｇ／ｍ^{2}以下とすることが好ましく、２５．０ｇ／ｍ^{2}以下とすることがより好ましい。

【００７９】

また、より多くの線状領域を形成し、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性をさらに向上させるという観点からは、前記保持時間は、０．２秒以上とすることが好ましく、０．３秒以上とすることがより好ましい。同様の観点から、前記保持時間は、１８．０秒以下とすることが好ましく、１５．０秒以下とすることがより好ましい。

【００８０】

なお、鋼板の表面に存在する水溶液の量は、フィルター式赤外吸収法による水分計で測定することができる。具体的には、フィルター式赤外吸収法による水分計により鋼板表面における吸光度を測定し、予め求めておいた検量線を用いて前記吸光度から水溶液の量を求める。なお、前記検量線は、以下の手順で作成することができる。まず、電子天秤上に鋼板を設置する。前記鋼板上に水溶液をピペットで滴下して鋼板表面全体に液膜を形成する。水溶液を滴下する前の鋼板重量と、水溶液を滴下した後の鋼板重量から、鋼板上に存在する水溶液の重量を求める。得られた水溶液の重量を鋼板の面積で割ることにより、単位面積あたりの水溶液の量を求める。同時に、フィルター式赤外吸収法による水分計によ

り鋼板表面における吸光度を測定する。以上の測定を、水溶液の量を変化させながら複数回実施し、水溶液の量と吸光度の相関を表す検量線を作成する。前記検量線としては、水溶液の量と吸光度の相関を線形近似したものを用いることができる。

【００８１】

鋼板表面に存在する水溶液の量を調整する方法は特に限定されず、任意の方法を用いることができる。例えば、リンガーロールで液を絞る方法や、ワイピングなどの方法を用いればよい。

【００８２】

前記水溶液の組成はとくに限定されないが、希硫酸などの硫酸水溶液であることが好ましい。ここで、硫酸水溶液とは硫酸の水溶液を意味し、硫酸以外の成分が含まれる場合を包含する。

【００８３】

後述する前処理工程の酸洗処理液として硫酸水溶液を使用する場合には、該酸洗処理液を前記鋼板表面調整工程における水溶液として用いることもできる。なお、酸洗処理液には一般的に、酸洗抑制剤や酸洗促進剤などが添加されているが、これらの成分は線状領域の形成を特に妨げない。したがって、酸洗処理液に酸洗抑制剤や酸洗促進剤などが添加されていても、その酸洗処理液を前記鋼板表面調整工程における水溶液として用いることができる。

【００８４】

前記水溶液に含有する硫酸イオンの濃度の下限は特に限定されないが、３ｇ／Ｌ以上であることが好ましく、５ｇ／Ｌ以上であることがより好ましい。前記水溶液に含有する硫酸イオンの濃度の上限は特に限定されないが、２００ｇ／Ｌ以下であることが好ましく、１５０ｇ／Ｌ以下であることがより好ましい。

【００８５】

前記水溶液の温度の下限は特に限定されないが、１０℃以上であることが好ましく、１５℃以上であることがより好ましい。前記水溶液の温度の上限は特に限定されないが、７０℃以下が好ましく、６０℃以下がより好ましい。

【００８６】

前記鋼板表面調整工程の後は、前記鋼板に付着している前記水溶液を除去するために、水洗を施すことが好ましい。

【００８７】

［陰極電解処理工程］

次に、３価クロムイオンを０．０５ｍｏｌ／Ｌ以上含有する電解液中で鋼板を陰極電解処理する。前記陰極電解処理により、前記鋼板上にクロム含有層を形成することができる。前記３価クロムイオン源としては、３価クロムイオンを供給できる化合物であれば、任意のものを使用できる。前記３価クロムイオン源としては、例えば、塩化クロム、硫酸クロム、および硝酸クロムからなる群より選択される少なくとも１つを使用することができる。

【００８８】

陰極電解処理を行う際の電解液の温度は、特に限定されないが、クロム含有層を効率的に形成するために、４０℃以上とすることが好ましい。同様の理由から、前記電解液の温度を７０℃以下とすることが好ましい。上述した表面処理鋼板を安定的に製造するためという観点からは、陰極電解処理工程において、電解液の温度をモニターし、電解液の温度を４０～７０℃の温度域に維持することが好ましい。

【００８９】

陰極電解処理を行う際の電解液のｐＨは特に限定されないが、４．０以上とすることが好ましく、４．５以上とすることがより好ましい。また、前記ｐＨは、７．０以下とすることが好ましく、６．５以下とすることがより好ましい。上述した表面処理鋼板を安定的に製造するためという観点からは、陰極電解処理工程において、電解液のｐＨをモニターし、上記ｐＨの範囲に維持することが好ましい。

【００９０】
上記陰極電解処理における電流密度は特に限定されず、所望の表面処理層が形成されるよう適宜調整すればよい。しかし、過度に電流密度が高いと陰極電解処理装置にかかる負担が過大となる。そのため、電流密度は２００．０Ａ／ｄｍ^{2}以下とすることが好ましく、１００Ａ／ｄｍ^{2}以下とすることがより好ましい。また、電流密度の下限についても特に限定されないが、過度に電流密度が低いと電解液中で６価Ｃｒが生成し、浴の安定性が崩れるおそれがある。そのため、電流密度は５．０Ａ／ｄｍ^{2}以上とすることが好ましく、１０．０Ａ／ｄｍ^{2}以上とすることがより好ましい。
【００９１】
鋼板に陰極電解処理を施す回数は特に限定されず、任意の回数とすることができる。言い換えると、１また２以上の任意の数のパスを有する電解処理装置を用いて陰極電解処理を行うことができる。例えば、鋼板（鋼帯）を搬送しながら複数のパスを通過させることによって連続的に陰極電解処理を実施することも好ましい。なお、陰極電解処理の回数（すなわち、パス数）を増加させると、それに見合った数の電解槽が必要となるため、陰極電解処理の回数（パス数）は２０以下とすることが好ましい。
【００９２】
１パスあたりの電解時間は、特に限定されない。しかし、１パスあたりの電解時間が長すぎると、鋼板の搬送速度（ラインスピード）が下がって生産性が低下する。そのため、１パス当たりの電解時間は５秒以下とすることが好ましく、３秒以下とすることがより好ましい。１パスあたりの電解時間の下限についても特に限定されないが、電解時間を過度に短くすると、それに合わせてラインスピードを上げる必要が生じ、制御が困難となる。そのため、１パス当たりの電解時間は０．００５秒以上とすることが好ましく、０．０１秒以上とすることがより好ましい。
【００９３】
陰極電解処理によって形成されるクロム含有層のＣｒ付着量は、電流密度と電解時間とパス数の積で表されるトータルの電気量密度で制御することができる。上述したように、Ｃｒ付着量が過度に少ないと、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性が損なわれ、Ｃｒ付着量が過度に多いと加工時にクロム含有層内で凝集破壊を引き起こす場合があるため、より安定的にＢＰＡフリー塗装加工部耐食性を確保するという観点からは、クロム含有層の前記鋼板の片面当たりのＣｒ付着量を適正な範囲とするようにトータルの電気量密度を制御することが好ましい。ただし、クロム含有層の前記鋼板の片面当たりのＣｒ付着量とトータルの電気量密度の関係は、陰極電解処理工程に使用する装置の構成で変わるため、実際の電解処理条件は装置に合わせて調整すればよい。
【００９４】
陰極電解処理を実施する際に使用する陽極の種類は特に限定されず、任意の陽極を使用できる。前記陽極としては、不溶性陽極を用いることが好ましい。前記不溶性陽極としては、Ｔｉに白金族金属および白金族金属の酸化物の一方または両方を被覆した陽極、ならびにグラファイト陽極からなる群より選択される少なくとも１つを用いることが好ましい。より具体的には、前記不溶性陽極としては、基体としてのＴｉの表面に、白金、酸化イリジウム、または酸化ルテニウムを被覆した陽極が例示される。
【００９５】
上記陰極処理工程では、鋼板へのクロム含有層の形成、液の持ち出しや持ち込み、水の蒸発等の影響で、電解液の濃度は常に変化する。陰極電解処理工程における電解液の濃度変化は、装置の構成や製造条件で変わるため、表面処理鋼板をより安定的に製造するという観点からは、陰極電解処理工程において電解液に含まれる成分の濃度をモニターし、後述する濃度範囲に維持することが好ましい。
【００９６】
上記陰極電解処理工程後の鋼板は少なくとも１回水洗することが好ましい。水洗を行うことにより、鋼板の表面に残留している電解液を除去することができる。
【００９７】

前記水洗は、特に限定されることなく任意の方法で行うことができる。例えば、浸漬処理を行うための浸漬槽の下流に水洗タンクを設け、浸漬後の鋼板を連続的に水に浸漬することができる。また、浸漬後の鋼板にスプレーで水を吹き付けることによって水洗を行ってもよい。

【００９８】

前記水洗に用いる水は、特に限定されないが、逆浸透水（ＲＯ水）、イオン交換水、および蒸留水の少なくとも一つを用いることが好ましい。前記水洗に用いる水の電気伝導度は特に限定されないが、１００μＳ／ｍ以下であることが好ましく、５０μＳ／ｍ以下であることがより好ましく、３０μＳ／ｍ以下であることがさらに好ましい。

【００９９】

前記水洗に用いる水の温度は、特に限定されず、任意の温度であってよい。しかし、過度に温度が高いと水洗設備に過剰な負担がかかるため、水洗に使用する水の温度は９５℃以下とすることが好ましい。一方、水洗に使用する水の温度の下限も特に限定されないが、０℃以上であることが好ましい。前記水洗に使用する水の温度は室温であってもよい。

【０１００】

上記水洗後には、任意に乾燥を行ってもよい。乾燥の方式は特に限定されず、例えば、通常のドライヤーや電気炉乾燥方式が適用できる。乾燥処理の際の温度は、表面処理皮膜の変質を抑制するという観点から、１００℃以下とすることが好ましい。なお、下限は特に限定されないが、通常、室温程度である。

【０１０１】

なお、前記鋼板表面調整工程に先だって、鋼板に対して任意に前処理を施すことができる。前記前処理としては、脱脂、酸洗、および水洗の少なくとも１つを行うことが好ましい。

【０１０２】

脱脂を行うことにより、鋼板に付着した圧延油や防錆油等を除去することができる。前記脱脂は、特に限定されず任意の方法で行うことができる。脱脂後は鋼板表面に付着した脱脂処理液を除去するために水洗を行うことが好ましい。

【０１０３】

酸洗を行うことにより、鋼板の表面に存在する自然酸化膜が除去できるため、のちの鋼板表面調整工程で効果的に表面を調整することができる。前記酸洗は、特に限定されず任意の方法で行うことができる。前記酸洗の後は、鋼板表面に付着した酸洗処理液を除去するために水洗することが好ましい。酸洗処理液に硫酸イオンを含有する水溶液を使用した際には、そのまま前記鋼板表面調整工程に供することが好ましい。

【０１０４】

前記陰極電解処理工程で使用する電解液の調整方法は特に限定されないが、以下に述べる電解液調整工程を経ることでより、長期間安定的に陰極電解処理工程に供することができる。

【０１０５】

［電解液調製工程］

（ｉ）混合

上記電解液調製工程では、まず、３価クロムイオン源、カルボン酸化合物、および水を混合して水溶液とする。

【０１０６】

前記３価クロムイオン源としては、３価クロムイオンを供給できる化合物であれば、任意のものを使用できる。前記３価クロムイオン源としては、例えば、塩化クロム、硫酸クロム、および硝酸クロムからなる群より選択される少なくとも１つを使用することができる。

【０１０７】

前記水溶液における３価クロムイオン含有源の含有量は３価クロムイオン換算で０．０５ｍｏｌ／Ｌ以上であることが必要であり、０．０８ｍｏｌ／Ｌ以上であることが好まし

く、０．１０ｍｏｌ／Ｌ以上であることがより好ましい。３価クロムイオン含有源の含有量の上限は特に限定されないが、３価クロムイオン換算で１．５０ｍｏｌ／Ｌ以下であることが好ましく、１．３０ｍｏｌ／Ｌ以下であることがより好ましい。前記３価クロムイオン源としては、Ａｔｏｔｅｃｈ社のＢｌｕＣｒ（登録商標）ＴＦＳ　Ａを使用することができる。

【０１０８】

前記カルボン酸化合物としては、特に限定されることなく、任意のカルボン酸化合物を使用できる。前記カルボン酸化合物は、カルボン酸およびカルボン酸塩の少なくとも一方であってよく、脂肪族カルボン酸および脂肪族カルボン酸の塩の少なくとも一方であることが好ましい。前記脂肪族カルボン酸の炭素数は、１～１０であることが好ましく、１～５であることがより好ましい。また、前記脂肪族カルボン酸塩の炭素数は、１～１０であることが好ましく、１～５であることが好ましい。前記カルボン酸化合物の含有量は特に限定されないが、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上５．５ｍｏｌ／Ｌ以下であることが好ましく、０．１５ｍｏｌ／Ｌ以上５．３ｍｏｌ／Ｌ以下であることがより好ましい。前記カルボン酸化合物としては、Ａｔｏｔｅｃｈ社のＢｌｕＣｒ（登録商標）ＴＦＳ　Ｂを使用することができる。

【０１０９】

前記水溶液を調製するための溶媒としては、水を使用することができる。前記水としては、イオン交換水および蒸留水の少なくとも一方を用いることが好ましい。

【０１１０】

陰極電解処理工程における陽極での６価クロム生成を効果的に抑制し、上述の電解液の安定性を向上させるため、前記水溶液中にはさらに少なくとも１種のハロゲン化物イオンを含有させることが好ましい。ハロゲン化物イオンの含有量は特に限定されないが、０．０５ｍｏｌ／Ｌ以上３．０ｍｏｌ／Ｌ以下であることが好ましく、０．１０ｍｏｌ／Ｌ以上２．５ｍｏｌ／Ｌ以下であることがより好ましい。前記ハロゲン化物イオンを含有させるには、Ａｔｏｔｅｃｈ社のＢｌｕＣｒ（登録商標）ＴＦＳ　Ｃ１およびＢｌｕＣｒ（登録商標）ＴＦＳ　Ｃ２を使用することができる。

【０１１１】

上述の水溶液には、６価クロムを添加しないことが好ましい。陰極電解処理工程においても６価クロムは原理的に形成しないことを確認しているが、仮に陽極などで微量の６価クロムが形成したとしても、ただちに３価クロムに還元されるため、電解液中の６価クロム濃度は増加しない。

【０１１２】

上述の水溶液は、３価クロムイオン以外の金属イオンを意図的に添加しないことが好ましい。上記金属イオンは限定されないが、Ｃｕイオン、Ｚｎイオン、Ｆｅイオン、Ｓｎイオン、Ｎｉイオン等が挙げられ、それぞれ、０ｍｇ／Ｌ以上４０ｍｇ／Ｌ以下であることが好ましく、０ｍｇ／Ｌ以上２０ｍｇ／Ｌ以下であることがさらに好ましく、０ｍｇ／Ｌ以上１０ｍｇ／Ｌ以下であることが最も好ましい。上記金属イオンのうち、Ｆｅイオンは、陰極電解処理工程および浸漬工程において上述の電解液中に溶解し、皮膜中に共析することがあるが、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性には影響しない。なお、Ｆｅイオン濃度は、建浴時に上記範囲とすることが好ましいが、陰極電解処理工程および浸漬工程においても、電解液中のＦｅイオン濃度を上記範囲に維持することが好ましい。Ｆｅイオンは、上記の範囲内で制御すれば、前記クロム含有層の形成を阻害せず、必要な量のクロム含有層を形成することができる。

【０１１３】

（ｉｉ）ｐＨと温度の調整

次に、前記水溶液のｐＨを４．０～７．０に調整するとともに、前記水溶液の温度を４０～７０℃に調整することによって前記電解液を調製する。上述したように、長期間安定的に陰極電解処理工程に供するためには、単に３価クロムイオン源とカルボン酸化合物を水に溶解させるだけではなく、上記のとおりｐＨと温度を適正に制御することが好ましい。

【０１１４】
ｐＨ：４．０～７．０
前記電解液調製工程においては、混合後の水溶液のｐＨを４．０～７．０に調整する。前記ｐＨは、４．５以上とすることが好ましい。また、前記ｐＨは、６．５以下とすることが好ましい。
【０１１５】
ｐＨの調製には任意の試薬を用いることができる。例えば、ｐＨを下げる場合には、塩酸、硫酸、硝酸等を使用し、ｐＨを上昇させる場合にはアンモニア水等を使用することが好ましい。
【０１１６】
温度：４０～７０℃
前記電解液調製工程では、混合後の水溶液の温度を４０～７０℃に調整する。なお、４０～７０℃の温度域での保持時間は特に限定されない。
【０１１７】
以上の手順で得られた電解液は、長期間安定的に陰極電解処理工程に供することができる。なお、上記の手順で製造された電解液は室温で保管することができる。
【０１１８】
本発明の表面処理鋼板の用途は特に限定されないが、例えば、食缶、飲料缶、ペール缶、１８リットル缶など種々の容器の製造に使用される容器用表面処理鋼板として特に好適である。
【実施例】
【０１１９】
本発明の効果を確認するために、以下に述べる手順で表面処理鋼板を製造し、その特性を評価した。
【０１２０】
（電解液調製工程）
まず、表１に示す組成Ａ～Ｇを有する電解液を、表１に示した各条件で調製した。すなわち、表１に示した各成分を水と混合して水溶液とし、次いで前記水溶液を表１に示したｐＨおよび温度に調整した。なお、電解液Ｇは、特許文献６の実施例で使用されている電解液に相当する。ｐＨの上昇にはいずれもアンモニア水を使用し、ｐＨの低下には、電解液Ａ、Ｂ、Ｇでは硫酸、電解液Ｃ、Ｄでは塩酸、電解液Ｅ、Ｆでは硝酸を、それぞれ使用した。
【０１２１】
（鋼板に対する前処理）
鋼板としては冷延鋼板を使用した。より具体的には、板厚が０．１７ｍｍである缶用鋼板（Ｔ４原板）を使用した。前記鋼板に対し、前処理として、電解脱脂、水洗、および酸洗を順次施した。前記酸洗には、表２に示す硫酸イオン濃度の硫酸水溶液を使用し、鋼板を前記水溶液に浸漬することにより酸洗を行った。前記酸洗後の鋼板は、水洗せずに次の鋼板表面調整工程に供した。
【０１２２】
（鋼板表面調整工程）
次に、前記酸洗後の鋼板に、表面調整を施した。具体的には、前記鋼板の表面に残存している前記酸洗処理液をリンガーロールで絞ることにより、該酸洗処理液の付着量を表２に「水溶液の量」として示した量に調整した。その後、当該付着量を維持した状態で、表２に示した保持時間の間保持した後、水洗を行って前記酸洗処理液を除去した。
【０１２３】
（陰極電解処理工程）
次に、前記鋼板に対して、表２に示す条件で陰極電解処理を施した。なお、陰極電解処理の際の電解液は表１に示したｐＨと温度に保持した。陰極電解処理時の電流密度は４０Ａ／ｄｍ^{2}とし、電解時間とパス数は適宜変化させた。陰極電解処理時の陽極としては、

基体としてのＴｉに酸化イリジウムをコーティングした不溶性陽極を使用した。陰極電解処理を行った後は、電気伝導度は１００μＳ／ｍ以下の水で水洗し、ブロワーを用いて室温で乾燥を行った。

【０１２４】

得られた表面処理鋼板のそれぞれについて、上述した方法でクロム含有層の前記鋼板の片面当たりのクロム付着量、前記鋼板の片面当たりの酸化クロム付着量を測定した。得られた表面処理鋼板のそれぞれについて、クロムより原子番号が小さい元素が濃化した線状領域の数、網目構造の有無、網目の標準偏差、網目の真円度を上述の方法で測定した。測定結果は表３に示す。

【０１２５】

なお、いずれの実施例においても、陰極電解処理によって得られたクロム含有層には、金属クロムに加え、酸化クロム、炭化クロムなどのクロム化合物が含まれていた。前記クロム含有層における金属クロムとクロム化合物を構成する元素の合計含有量は９０質量％以上であった。また、線状領域には、Ｏ、Ｃ、Ｎ、およびＳからなる群より選択される少なくとも１つが濃化していた。特に、Ｏは、すべての実施例における線状領域において濃化していることが観察された。

【０１２６】

（ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性）

次に、得られた表面処理鋼板のそれぞれについて、以下に述べる手順でＢＰＡフリー塗装加工部耐食性を評価した。

【０１２７】

まず、表面処理鋼板の表面にＢＰＡフリー塗料を塗装してＢＰＡフリー塗装鋼板を作製した。前記ＢＰＡフリー塗料としては、缶内面用ポリエステル系塗料（ＢＰＡフリー塗料）を使用した。塗装においては、表面処理鋼板の表面に前記ＢＰＡフリー塗料を塗布した後、８０℃で１０分間の焼付を行った。塗装の付着量は６０ｍｇ／ｄｍ^{2}とした。

【０１２８】

得られたＢＰＡフリー塗装鋼板に下地鋼板まで貫通するクロスカットを施し、次いで、エリクセン試験機を用いてクロスカットの交点部を中心に高さ４ｍｍの張り出しを形成し、試験片とした。

【０１２９】

次いで、前記試験片を用いて、以下の手順で耐食性試験を行った。まず、試験液を入れたテフロン（登録商標）製容器に試験片を浸漬し、蓋をかぶせた。その状態で、温度１２１℃で１時間のレトルト処理を施した。その後、容器から試験片を取り出し、水洗して試験液を除去した後、ブロワーで乾燥させた。

【０１３０】

乾燥後の試験片に対してテープ剥離を２回実施した後、試験片の表面をマイクロスコープなどで観察し、塗膜剥離面積や錆などの変色面積を目視評価し、５段階で評点付けした。１が最も劣位で、５が最も優れる性能である。同じ評価を１水準あたり２つのサンプルで評価し、評点の相加平均値を算出し、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性の指標とした。実用上、従来のＴＦＳと同等以上の評点であれば、ＢＰＡフリー塗装加工部耐食性に優れるものとして評価できるが、従来のＴＦＳと同等以上の評点かつ評点が３．０以上であればより好ましい。

【０１３１】

なお、表面処理鋼板を缶に用いた場合の内容物による腐食環境の違いを模擬するために、上記耐食性試験は、下記（１）～（４）の組成を有する４つの試験液を用いて実施した。評価結果を表４に示す。

【０１３２】

（１）システイン

・リン酸二水素ナトリウム：３．５６ｇ／Ｌ

・リン酸水素二ナトリウム１２水和物：１４．５２ｇ／Ｌ

・Ｌシステイン塩酸塩一水和物：０．５ｇ／Ｌ
【０１３３】
（２）乳酸
・乳酸：２２．５ｇ／Ｌ
【０１３４】
（３）クエン酸
・クエン酸：１９．２ｇ／Ｌ
・Ｌ（＋）－アスコルビン酸：３．９２ｇ／Ｌ
【０１３５】
（４）食塩＋酢酸
・食塩：１８．７ｇ／Ｌ
・酢酸：３０ｇ／Ｌ
【０１３６】
表４に示した結果から明らかなように、本発明の条件を満たす表面処理鋼板は、いずれも６価クロムを用いずに製造することが可能であり、かつ、従来のＴＦＳ同等以上の優れたＢＰＡフリー塗装耐食性を兼ね備えていた。ただし、（４）食塩＋酢酸の試験液でのレトルト処理は、非常に過酷な腐食環境にあるため、従来のＴＦＳと同様、本発明の条件を満たす表面処理鋼板の評点は、３．０未満だった。したがって、特に酢酸を含む内容物に対して本発明の表面処理鋼板を適用する際は、ＢＰＡフリー塗料による塗装をダブルコートとすることや、レトルト処理条件を適正化することなど、従来のＴＦＳを使用する際と同様の注意を払うことに留意する必要がある。
【０１３７】
【表１】

表1

電解液		A	B	C	D	E	F	G
成分(mol/L)	$Cr(OH)SO_4 \cdot Na_2SO_4$	–	–	–	–	–	–	0.39
	$Cr_2(SO_4)_3$	0.1	0.2	–	–	–	–	–
	$CrCl_3$	–	–	0.2	0.5	–	–	–
	$Cr(NO_3)_3$	–	–	–	–	0.2	0.5	–
	HCO_2H	4.2	–	0.4	–	4.8	–	–
	NH_4CHO_2	–	0.5	–	3.5	–	0.5	–
	HCO_2K	–	–	–	–	–	–	0.61
	NH_4Cl	1.1	1.4	0.7	–	1.5	–	–
	NH_4Br	–	0.3	0.6	0.4	0.2	1.3	–
	KCl	–	–	–	–	–	–	3.35
	KBr	–	–	–	–	–	–	0.13
pH		5.0	5.7	5.1	4.3	6.8	5.8	2.3
温度(℃)		42	50	65	55	55	53	50

【０１３８】

【表２】

表2

No.	鋼板表面調整工程			陰極電解処理工程		備考
	硫酸イオン濃度 [g/L]	水溶液の量 [g/m^2]	保持時間 [sec]	電解液	電気量密度 [C/dm^2]	
1	15	7.6	1.5	A	80	発明例
2	50	12.0	3.5	B	100	発明例
3	35	15.6	2.2	C	180	発明例
4	120	4.3	0.5	D	120	発明例
5	5	22.5	0.4	E	110	発明例
6	100	19.3	1.4	F	72	発明例
7	80	3.3	14.2	A	84	発明例
8	150	16.5	7.6	B	140	発明例
9	30	16.2	13.7	C	380	発明例
10	80	8.9	2.6	D	300	発明例
11	65	12.9	0.8	E	100	発明例
12	40	5.4	3.5	F	150	発明例
13	130	8.9	12.6	A	60	発明例
14	90	11.3	9.0	B	160	発明例
15	20	24.5	3.4	C	120	発明例
16	70	16.7	5.2	D	136	発明例
17	50	10.9	13.6	E	200	発明例
18	15	6.4	6.6	F	116	発明例
19	140	13.4	5.9	A	52	発明例
20	100	15.8	4.3	B	42	発明例
21	30	7.2	0.6	C	460	発明例
22	60	14.4	9.8	D	480	発明例
23	80	20.3	0.4	E	320	発明例
24	45	11.5	9.8	F	240	発明例
25	95	13.2	0.2	A	140	発明例
26	115	8.9	16.3	B	140	発明例
27	130	29.4	3.2	C	150	発明例
28	75	2.5	1.4	D	150	発明例
29	60	27.3	4.6	E	90	発明例
30	10	1.5	13.4	F	90	発明例
31	20	17.8	0.1	A	130	発明例
32	105	3.6	18.2	B	130	発明例
33	15	18.0	0.05	C	180	比較例
34	50	23.2	21.5	D	180	比較例
35	40	36.5	10.3	E	200	比較例
36	80	0.6	2.5	F	190	比較例
37	70	6.7	4.5	G	160	発明例
38	60	8.9	17.2	G	160	発明例
39	55	57.6	1.5	G	160	比較例
40	TFS （6価クロムを使用）					比較例

【０１３９】

【表３】

表3

No.	測定結果							備考
	クロム付着量 [mg/m^2]	酸化クロム付着量 [mg/m^2]	線状領域の数 [本/100nm]	網目構造の有無	網目の円相当径の標準偏差 [nm]	網目領域の平均真円度	結晶領域の面積率 [%]	
1	82.8	3.2	12.6	有	3.0	0.9	12.0	発明例
2	103.5	4.3	25.7	有	2.1	0.8	10.0	発明例
3	211.9	15.3	10.5	有	4.7	0.7	20.0	発明例
4	156.7	12.3	34.3	有	2.1	0.8	13.0	発明例
5	110.3	0.5	24.5	有	2.4	0.9	16.0	発明例
6	58.6	19.6	22.8	有	3.0	0.8	21.0	発明例
7	77.3	20.8	15.6	有	3.2	0.9	9.1	発明例
8	142.1	6.5	26.4	有	2.7	0.9	23.0	発明例
9	439.2	32.1	11.6	有	6.2	0.6	11.0	発明例
10	334.6	29.5	21.8	有	3.1	0.7	0.0	発明例
11	93.5	0.2	11.2	有	5.1	0.6	14.0	発明例
12	148.9	10.9	14.5	有	3.1	0.7	25.0	発明例
13	73.9	8.9	21.9	有	1.9	0.9	2.0	発明例
14	154.6	7.4	35.2	有	1.5	0.9	23.0	発明例
15	122.9	13.2	14.2	有	3.8	0.8	17.0	発明例
16	139.5	10.5	11.0	有	7.6	0.6	5.0	発明例
17	191.1	5.3	16.7	有	4.0	0.7	29.0	発明例
18	122.2	2.2	28.7	有	2.1	0.8	2.0	発明例
19	45.2	4.6	30.7	有	3.1	0.8	12.0	発明例
20	36.3	7.8	26.2	有	2.1	0.9	14.0	発明例
21	473.1	5.4	15.6	有	2.5	0.9	17.0	発明例
22	506.9	6.5	18.8	有	1.8	0.9	19.0	発明例
23	313.5	37.8	20.4	有	4.1	0.5	12.0	発明例
24	221.1	42.5	11.3	有	3.0	0.7	11.0	発明例
25	163.5	12.2	8.3	有	11.0	0.8	23.0	発明例
26	160.2	8.3	8.4	有	12.0	0.8	22.0	発明例
27	146.3	1.5	7.6	無	−	−	16.0	発明例
28	140.3	2.3	7.8	無	−	−	15.0	発明例
29	100.9	3.6	6.2	無	−	−	21.0	発明例
30	101.4	3.8	6.0	無	−	−	23.0	発明例
31	141.3	6.5	5.4	有	19.0	0.5	14.0	発明例
32	138.5	6.3	5.5	有	18.0	0.6	15.0	発明例
33	194.3	16.9	4.3	有	18.0	0.4	22.0	比較例
34	193.5	15.2	3.7	有	19.0	0.5	20.0	比較例
35	209.5	15.4	0.1	無	−	−	22.0	比較例
36	211.3	4.9	0.0	無	−	−	25.0	比較例
37	111.4	5.6	13.4	有	9.0	0.9	17.0	発明例
38	105.6	6.7	8.9	有	13.0	0.9	10.0	発明例
39	107.9	6.3	3.2	無	−	−	18.0	比較例
40	121.3	11.3	0.0	無	−	−	100.0	比較例

【０１４０】

【表４】

表4

No.	BPAフリー塗装加工部耐食性				備考
	(1) システイン	(2) 乳酸	(3) クエン酸	(4) 食塩＋酢酸	
1	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
2	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
3	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
4	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
5	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
6	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
7	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
8	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
9	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
10	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
11	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
12	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
13	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
14	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
15	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
16	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
17	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
18	5.0	5.0	5.0	2.5	発明例
19	5.0	5.0	4.5	2.0	発明例
20	5.0	5.0	4.0	2.0	発明例
21	5.0	5.0	4.5	2.0	発明例
22	5.0	5.0	4.0	2.0	発明例
23	5.0	5.0	4.5	2.0	発明例
24	5.0	5.0	4.0	2.0	発明例
25	5.0	5.0	4.5	2.0	発明例
26	5.0	5.0	4.5	2.0	発明例
27	5.0	5.0	4.5	2.0	発明例
28	5.0	5.0	4.5	2.0	発明例
29	5.0	5.0	4.0	2.0	発明例
30	5.0	5.0	4.0	2.0	発明例
31	5.0	5.0	4.0	2.0	発明例
32	5.0	5.0	4.0	2.0	発明例
33	1.5	1.5	2.5	0.5	比較例
34	1.5	1.5	2.5	0.5	比較例
35	1.0	1.5	2.0	0.5	比較例
36	1.0	1.0	1.0	0.0	比較例
37	5.0	5.0	4.5	2.0	発明例
38	5.0	5.0	4.0	2.0	発明例
39	1.5	1.5	1.0	0.5	比較例
40	5.0	5.0	4.0	2.0	比較例

【要約】
６価クロムを用いることなく製造することができ、かつ、優れたＢＰＡフリー塗装加工部耐食性を兼ね備えた表面処理鋼板を提供する。鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の面に配されたクロム含有層とを備える表面処理鋼板であって、前記クロム含有層を表面方向から観察した際、クロムより原子番号が小さい元素が濃化した線状領域が存在し、前記線状領域の数が、５．０本／１００ｎｍ以上である、表面処理鋼板。

フロントページの続き

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　中川　祐介
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　大塚　真司
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　岡田　隆介

(56)参考文献　特開２０２１－０３８４２９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３４０９９８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１０８２６５（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１３０８９１（ＪＰ，Ａ）
特表２０１６－５０１９８５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１３１３９２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２５Ｄ　１１／３８
Ｃ２５Ｄ　９／１０