



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I633210 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：106117265

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 24 日

(51)Int. Cl. : C25D11/34 (2006.01)

C25D9/06 (2006.01)

C25D9/08 (2006.01)

C25D5/48 (2006.01)

(30)優先權：2016/05/24 日本

2016-103381

(71)申請人：新日鐵住金股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：山中晉太郎 YAMANAKA, SHINTARO (JP)；平野茂 HIRANO, SHIGERU (JP)；

柳原偉男 YANAGIHARA, MORIO (JP)；橫矢博一 YOKOYA, HIROKAZU (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

TW 200907108A

CN 105358737A

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：1 共 39 頁

(54)名稱

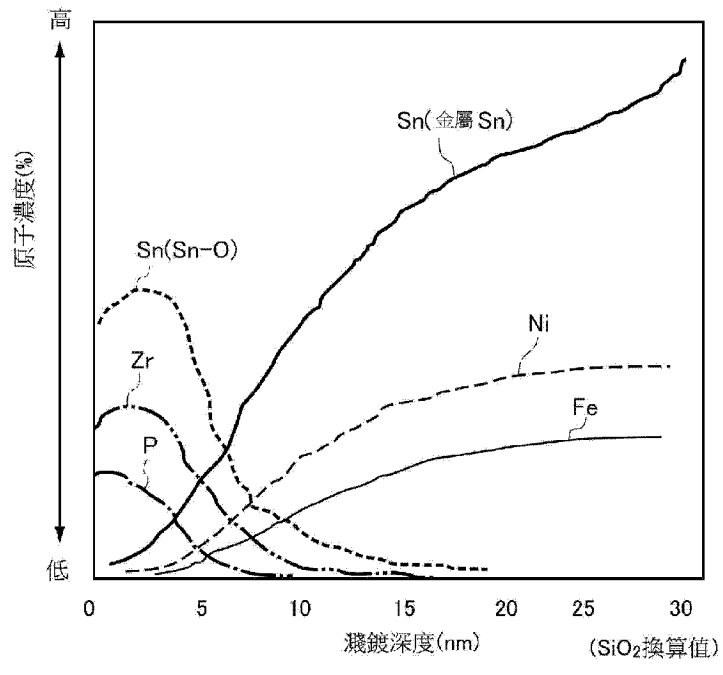
Sn 系合金鍍敷鋼板

TIN BASED ALLOY PLATED STEEL SHEET

(57)摘要

本揭示之 Sn 系合金鍍敷鋼板，具有：鋼板；複合鍍敷層，形成於鋼板的至少單面，且具有 Fe-Ni-Sn 合金層與位於前述 Fe-Ni-Sn 合金層上之島狀 Sn 層；及皮膜層，形成於前述複合鍍敷層表面，並含有銦氧化物及氧化錫；其中，前述複合鍍敷層含有預定量之 Ni 與預定量之 Sn；前述皮膜層中之前述銦氧化物的含量以金屬 Zr 量計在 0.2mg/m^2 以上且 50mg/m^2 以下，前述皮膜層中的前述氧化錫之以 X 射線光電子光譜法分析所得 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 的結合能之尖峰位置比金屬 Sn 之結合能的尖峰位置大 1.6eV 以上。

指定代表圖：



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

Sn系合金鍍敷鋼板

【英文發明名稱】

TIN BASED ALLOY PLATED STEEL SHEET

【技術領域】

【0001】本揭示是有關於Sn系合金鍍敷鋼板者。

【先前技術】

【0002】發明背景

Sn(錫)系合金鍍敷鋼板可廣泛地用作飲料罐及食品罐等容器用鋼板。這是因為Sn對人體是安全的，並且是美麗的金屬。該Sn系合金鍍敷鋼板為了確保鋼板與塗膜之密著性及耐蝕性、或抑制於塗裝前在保管時伴隨氧化錫成長所致之外觀變化(黃變)，常常會藉由使用了6價鉻酸鹽溶液之電解處理或浸漬處理等之鉻酸鹽處理，於Sn系合金鍍敷層上施以鉻酸鹽皮膜。

【0003】另一方面，近年來，因對環境及安全的意識高漲，不僅最終製品不可含有6價鉻，還要求不進行鉻酸鹽處理。然而，沒有鉻酸鹽皮膜的Sn系合金鍍敷鋼板，如上述地，會因氧化錫的成長而使外觀變黃或塗膜密著性降低。

【0004】因此，提出有幾種進行過取代鉻酸鹽皮膜之皮膜處理的Sn鍍敷鋼板或Sn系合金鍍敷鋼板。

【0005】例如，以下之專利文獻1中，提出了一種Sn

鍍敷鋼板，其是藉由使用含有磷酸離子及矽烷偶合劑之溶液來處理，以形成含有P及Si之皮膜。

以下之專利文獻2中，提出了一種Sn系合金鍍敷鋼板，其是藉由使用含有磷酸鋁之溶液來處理，以形成下述皮膜：

含有Al與P、及Ni、Co及Cu之至少一種、以及矽烷偶合劑之反應物的皮膜。

以下之專利文獻3中，提出了一種不具鉻酸鹽皮膜之Sn鍍敷鋼板的製造方法，其是在Sn鍍敷層上，於Zn鍍敷後施以加熱處理直到僅含Zn的鍍敷層消失。

以下之專利文獻4及專利文獻5中，提出了一種具有包含鋇、磷酸、苯酚樹脂等之化學轉化處理皮膜的Sn系合金鍍敷鋼板(容器用鋼板)。

以下之專利文獻6中，提出了一種Sn鍍敷鋼板或Sn系合金鍍敷鋼板(容器用鋼板)，其具有Sn鍍敷層、及含氧化錫與磷酸錫的化學轉化處理層，且該前述含氧化錫與磷酸錫的化學轉化處理層，是在Sn鍍敷層形成後，藉由於磷酸鹽水溶液中施行陰極電解處理，其次進行陽極電解處理而形成。

以下之專利文獻7中，提出了一種Sn鍍敷鋼板或Sn系合金鍍敷鋼板(容器用鋼板)，其具有含有錫氧化物、以及Zr、Ti及P的被膜。專利文獻6中，也有提出在形成被膜時，亦可實施交互進行陰極電解處理及陽極電解處理的交替電解。

以下之專利文獻8中，提出了一種具有Zr及Si之Sn鍍敷鋼板或Sn系合金鍍敷鋼板(容器用鋼板)。，於專利文獻8中，也有提出在形成被膜時，亦可實施交互進行陰極電解處理及陽極電解處理的交替電解。

【0006】專利文獻1：日本專利特開第2004-60052號公報

專利文獻2：日本專利特開第2011-174172號公報

專利文獻3：日本專利特開昭63-290292號公報

專利文獻4：日本專利特開第2007-284789號公報

專利文獻5：日本專利特開第2010-13728號公報

專利文獻6：日本專利特開第2009-249691號公報

專利文獻7：國際專利公開第2015/001598號

專利文獻8：日本專利特開2014-88587號公報

【0007】非專利文獻1：日本表面科學會編，「表面分析化學選書 X射線光電子光譜法」，丸善股份公司，P.83

【發明內容】

【0008】發明概要

發明欲解決之課題

然而，以上述專利文獻1~專利文獻8所提出之Sn系合金鍍敷鋼板及其製造方法來說，無法充分地抑制因時間經過所造成之氧化錫的成長，而有耐黃變性、塗膜密著性、及耐硫化黑性差的問題。

【0009】因此，本揭示是鑑於上述問題而作成者，其目的在於提供一種不進行以往之鉻酸鹽處理，而可使耐黃

變性、塗膜密著性、及耐硫化黑變性更加優異的Sn系合金鍍敷鋼板。

【0010】用以解決課題之手段

用以解決上述課題之手段包含以下之樣態。

【0011】(1)一種Sn系合金鍍敷鋼板，其具有：

鋼板；

複合鍍敷層，形成於前述鋼板的至少單面，且具有Fe-Ni-Sn合金層與位於前述Fe-Ni-Sn合金層上之島狀Sn層；及

皮膜層，形成於前述複合鍍敷層之表面，並含有銦氧化物及氧化錫；其中，

前述複合鍍敷層以質量%計含有以金屬Ni換算量在 $2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 以下之Ni與以金屬Sn換算量在 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下之Sn，

前述皮膜層中之前述銦氧化物的含量以金屬Zr量計在 $0.2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下，

前述皮膜層中的前述氧化錫之以X射線光電子光譜法分析所得Sn $3d_{5/2}$ 的結合能之尖峰位置比金屬Sn之結合能的尖峰位置大 1.6eV 以上。

(2)如(1)記載之Sn系合金鍍敷鋼板，其中前述皮膜層的厚度為 2nm 以上且 100nm 以下。

(3)如(1)或(2)記載之Sn系合金鍍敷鋼板，其中前述皮膜層以每單位面積的質量比計更含有P量/金屬Zr量為 0.2 以上且 1 以下的磷。

發明效果

【0012】如以上說明地，根據本揭示，可以提供一種不進行以往之鉻酸鹽處理，而可使耐黃變性、塗膜密著性、及耐硫化黑變性更加優異的Sn系合金鍍敷鋼板。

【圖式簡單說明】

【0013】圖1是顯示本揭示之Sn系複合鍍敷鋼板的複合鍍敷層及皮膜層之厚度方向(深度方向)的元素濃度分布之一例的圖。

【實施方式】

【0014】用以實施發明之形態

以下，詳細說明本揭示。

本說明書中，使用「~」表示之數值範圍，意思是包含「~」之前後所記載的數值並以其為下限值及上限值之範圍。

本說明書中，用語「步驟」不只是獨立的步驟，即便在無法與其他步驟明確區別時，只要能達成該步驟所期望的目的，也包含於本用語。

本說明書中，用語「鋼板」意指可形成複合鍍敷層及皮膜層之對象的母鋼板(所謂之鍍敷原板)。

【0015】以下所說明之本揭示是有關於可廣泛地用於食品罐、飲料罐等之罐頭用途及其他方面的容器用鋼板、及該容器用鋼板的製造方法。更詳細地來說，是有關於不進行以往之鉻酸鹽處理，而可使耐黃變性、塗膜密著性、耐硫化黑變性更加優異的Sn系合金鍍敷鋼板，及該Sn

系合金鍍敷鋼板的製造方法者。

【0016】 具體來說，本揭示之Sn系合金鍍敷鋼板具有：鋼板；複合鍍敷層，形成於鋼板的至少一表面，且具有Fe-Ni-Sn合金層與位於Fe-Ni-Sn合金層上之島狀Sn層；及皮膜層，形成於Sn系合金鍍敷層表面，且含有銦氧化物及氧化錫。

【0017】 更詳細地來說，本揭示之Sn系合金鍍敷鋼板中，複合鍍敷層以質量%計含有以金屬Ni換算量計在 $2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 以下之Ni與以金屬Sn換算量計在 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下之Sn。

皮膜層中之銦氧化物的含量以金屬Zr量計在 $0.2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

皮膜層中的氧化錫以X射線光電子光譜法分析所得Sn $3d_{5/2}$ 的結合能之尖峰位置比金屬Sn之結合能的尖峰位置大 1.6eV 以上。

【0018】 <關於鋼板>

鋼板沒有特別規定，只要是可使用於一般Sn系合金鍍敷鋼板的鋼板，即可使用任意者。鋼板可以舉出例如低碳鋼、極低碳鋼等。又，所用鋼板之製造方法及材質也沒有特別規定，可舉出例如由鑄造經過熱軋延、酸洗、冷軋延、退火、調質軋延等步驟而製造的鋼板。

【0019】 <關於Sn系合金鍍敷層>

在鋼板之至少單面形成複合鍍敷層(以下亦僅稱「複合鍍敷層」)。該複合鍍敷層係由Fe-Ni-Sn合金層與位於

Fe-Ni-Sn合金層上之島狀Sn層構成，且該Fe-Ni-Sn合金層含有以金屬Ni換算量計每單面在 $2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 以下之Ni與以金屬Sn換算量計每單面在 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下之Sn。

此外，Fe-Ni-Sn合金層係利用熔融加熱處理使一部分或全部的Ni與一部分的Sn合金化來形成。

【0020】[Fe-Ni-Sn合金層]

Fe-Ni-Sn合金層具有提升耐蝕性之效果。其係因比鐵貴的金屬Ni與Sn可利用電化學與Fe形成合金層，來提升Fe本身的耐蝕性之故。

【0021】在此，Ni可提升耐蝕性的效果係依複合鍍敷層中的Ni量決定。而複合鍍敷層中的Ni量可利用用來形成複合鍍敷層之Ni鍍敷層或Fe-Ni鍍敷層中的Ni量來調整。

Ni量只要以金屬Ni換算量計每單面在 $2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上即可展現耐蝕性效果。Ni量越多耐蝕性提升效果越增加。另一方面，Ni量若以金屬Ni換算量計每單面超過 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 的話，其耐蝕性提升效果會飽和，再增加以經濟方面來說不適宜。而且，耐硫化黑變性差。因此，設Ni量為以金屬Ni換算量計每單面在 $2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。且Ni量較佳為以金屬Ni換算量計每單面在 $2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $180\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

【0022】[島狀Sn層]

形成於Fe-Ni-Sn合金層上之島狀Sn層具有提升耐蝕性與塗膜密著性之效果。Sn在大氣腐蝕環境下係比鐵貴的

金屬，可作為障蔽型皮膜防止Fe腐蝕。另一方面，Sn在如酸性飲料罐之酸性腐蝕環境下可對鐵進行犧牲防蝕來提升耐蝕性。又，因Sn層以島狀存在而可藉由錨固效果、及藉由相當於海部的Fe-Ni-Sn合金層抑制氧化錫的成長效果，來提升塗膜密著性。且，抑制氧化錫成長亦有可抑制黃變的效果。

此外，所謂島狀Sn層係一自複合鍍敷層的厚度方向觀察時，令Fe-Ni-Sn合金層表面為海部(亦即連續相)，且令Sn層為島部(分散相)，以多個Sn層的島部分散在海部之狀態存在之層。

【0023】 在此，Sn可提升耐蝕性的效果與提升塗膜密著性的效果係依複合鍍敷層中的Sn量決定。而複合鍍敷層中的Sn量可利用用來形成複合鍍敷層之Sn鍍敷層中的Sn量來調整。

Sn量必須以金屬Sn換算量計每單面在 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上。隨著Sn量增加，耐蝕性與塗膜密著性的提升效果會增加。另一方面，Sn量若以金屬Sn換算量計每單面超過 $10\text{g}/\text{m}^2$ 的話，其耐蝕性提升效果會飽和，再增加以經濟觀點來說不適宜。而且，塗膜密著性亦有降低之傾向。因此，設Sn量為以金屬Sn換算量計每單面在 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下。且Sn量較佳為以金屬Sn換算量計每單面在 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $8\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

【0024】 複合鍍敷層之Ni量及Sn量係藉由使用了ICP光譜分析法、或GDS(輝光放電分光法)的校準曲線法

來測定。特別是欲自複合鍍敷層上形成有皮膜層的Sn系合金鍍敷鋼板測定複合鍍敷層之金屬Ni量及金屬Sn量時，適宜採用使用了GDS(輝光放電分光法)之校準曲線法。

【0025】具體來說，利用ICP光譜分析法所進行之測定方法如下。

首先，準備複合鍍敷層上沒有形成皮膜層且複合鍍敷層露出之鋼板的試驗片(僅形成有複合鍍敷層之鋼板的試驗片)。將該試驗片浸漬於10%之硝酸中，使含Ni及Sn之複合鍍敷層溶解製出溶解液後，以ICP光譜分析法(例如，安捷倫科技公司製799ce，並使用Ar為載體氣體)求出所得溶解液中的Ni及Sn。然後，根據分析所得之強度訊號、由已知濃度之溶液製作成的校準曲線、及試驗片之複合鍍敷層的形成面積，來求出複合鍍敷層的附著量(Ni量及Sn量)。

【0026】又，使用GDS(輝光放電分光法)之校準曲線法所進行之測定方法如下。

首先，使用已知複合鍍敷層之Ni量及Sn量的基準試料，

實施濺鍍同時藉由GDS來事先求出基準試料之複合鍍敷層中之Ni量及Sn的強度訊號以及濺鍍速度的關係，來做出校準曲線。

另一方面，準備複合鍍敷層上形成有皮膜層之鋼板的試驗片(依序形成有複合鍍敷層及皮膜層之鋼板的試驗片)。自該試驗片之皮膜層表面進行濺鍍並實施以GDS進

行之分析，來測定複合鍍敷層之Ni量及Sn的強度訊號。藉由所得之Ni量及Sn的強度訊號、濺鍍速度、以及作出之校準曲線，來求得複合鍍敷層之Ni量及Sn量。

在此，複合鍍敷層是定義成下述區域：自Zr的強度訊號成為Zr的強度訊號之最大值的1/2之深度到Fe的強度訊號成為Fe的強度訊號之最大值的1/2之深度為止。並且，將該區域之Ni量及Sn量的平均值設為複合鍍敷層之Ni量及Sn量。

【0027】[複合鍍敷層之形成方法]

於該Fe-Ni-Sn合金層上，形成有島狀Sn層之複合鍍敷層係例如如下而形成。首先，於鋼板之至少單面形成成為基底之Ni鍍敷層或Fe-Ni鍍敷層。接著，於該Ni鍍敷層或Fe-Ni鍍敷層上形成Sn鍍敷層。然後，將Ni鍍敷層或Fe-Ni鍍敷層與Sn鍍敷層進行加熱熔融處理而形成複合鍍敷層。亦即，藉由熔融加熱處理使鋼板的Fe、Ni鍍敷層或Fe-Ni鍍敷層的Ni、與Sn鍍敷層之一部份的Sn合金化而形成Fe-Ni-Sn合金層，並使剩餘部分的Sn鍍敷層成為島狀Sn層。

【0028】Ni鍍敷或Fe-Ni鍍敷之方法並無特別限制，可使用公知電鍍法。例如可舉使用了硫酸浴或氯化物浴之鍍敷法。

【0029】對上述Ni鍍敷層或Fe-Ni鍍敷層表面施以Sn鍍敷的方法雖無特別規定，但例如宜為周知的電鍍法。電鍍法例如可以利用使用了周知的費洛斯坦浴、鹵素浴或鹼

浴等的電解法。

【0030】於Sn鍍敷後，將經鍍敷之鋼板加熱至Sn之融點即 231.9°C 以上施行加熱熔融處理。藉由該加熱熔融處理，使Sn鍍敷層熔融而與基底之Ni鍍敷層或Fe-Ni鍍敷層合金化形成Fe-Ni-Sn合金層，並形成島狀Sn層。

【0031】<關於含有銦氧化物與氧化錫之皮膜層>

本揭示之Sn系合金鍍敷鋼板，在形成於鋼板表面的複合鍍敷層表面具有含有銦氧化物及氧化錫兩者的皮膜層。

皮膜層中之銦氧化物的含量以金屬Zr量(亦即金屬Zr換算量)計每單面為 $0.2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。皮膜層中之銦氧化物的含量是每單面之銦氧化物的含量。

皮膜層中之氧化錫是以XPS分析所得Sn $3d_{5/2}$ 的結合能之尖峰位置比金屬Sn之結合能的尖峰位置大 1.6eV 以上之氧化錫。

【0032】此外，上述Sn $3d_{5/2}$ 如非專利文獻1之P.83所記載地是表示Sn中電子的能階。

【0033】氧化錫之以XPS分析所得Sn $3d_{5/2}$ 的結合能之尖峰位置，是以XPS測定皮膜層表面而獲得之尖峰位置。而當皮膜層表面進一步形成有化學轉化處理層、塗裝層等之層時，是在除去這些層之後，以藉由濺鍍而蝕刻了以SiO₂換算計深度 $0.5\sim 2\text{nm}$ 之皮膜層的表面為對象，來測定以XPS分析所得Sn $3d_{5/2}$ 的結合能之尖峰位置。

【0034】在此，本揭示之Sn系複合鍍敷鋼板，藉由在複合鍍敷層表面具有如上述之銦氧化物與氧化錫共存的皮

膜層，而可更加提升耐黃變性、塗膜密著性、及耐硫化黑變性。此外，以只有氧化錫的皮膜層，或者只有鋇氧化物的皮膜層來說，無法充分地改善耐黃變性、塗膜密著性、及耐硫化黑變性。雖然無法確定此原因，但藉由本案發明者人等詳細的調查後認為如下。

【0035】 以往生成及成長於複合鍍敷層表面的氧化錫不同於本揭示之氧化錫，是以XPS分析所得Sn3d_{5/2}的結合能之尖峰位置比金屬Sn之結合能的尖峰位置低1.6eV之氧化錫。吾人推測這是一種缺氧型、亦即具有氧空缺的氧化錫(以下，定義為「缺氧型氧化錫」)，因時間的經過複合鍍敷層表面之錫會持續氧化，而成長出缺氧型氧化錫。另一方面，以XPS分析所得Sn3d_{5/2}的結合能之尖峰位置比金屬Sn之結合能的尖峰位置大1.6eV以上之氧化錫，其氧空缺比起如上述之缺氧型氧化錫更少而更加穩定(以下，定義為「穩定型氧化錫」)。因此，當複合鍍敷層表面存在有穩定型氧化錫時，缺氧型氧化錫的成長速度即慢。然而，長期下來缺氧型氧化錫還是會增加，而造成外觀變黃或塗膜密著性變差。不過，當穩定型氧化錫與鋇氧化物共存時，即可抑制缺氧型氧化錫的成長。

【0036】 為了實現缺氧型氧化錫的成長抑制效果，在皮膜層中必須有以每單面金屬Zr量計每單面為0.2mg/m²以上且50mg/m²以下的鋇氧化物。當鋇氧化物之含量以金屬Zr量計低於0.2mg/m²時，不僅缺氧型氧化錫的成長抑制效果會不足，且耐硫化黑變性也會很差。當鋇氧化物之含

量以金屬Zr量計超過 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 時，由於鋯氧化物會過剩，因此會使塗膜密著性劣化。鋯氧化物之含量以每單面金屬Zr量計，較理想的是在 $1.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $30\text{mg}/\text{m}^2$ 以下的範圍，更理想的是在 $2.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以下的範圍。

【0037】氧化錫之以XPS分析所得 $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ 之結合能的尖峰位置必須比金屬Sn之結合能的尖峰位置大 1.6eV 以上。藉由結合能之尖峰位置為 1.6eV 以上，氧化錫為穩定型氧化錫，而可以抑制缺氧型氧化錫的成長。另一方面，當以XPS分析所得 $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ 的結合能之尖峰位置與金屬Sn之結合能的尖峰位置的差低於 1.6eV 時，氧化錫為缺氧型氧化錫，且缺氧型氧化錫的成長會持續進行。

【0038】此外，由於結合能越大氧化錫會越穩定化，因此氧化錫之 $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ 的結合能之尖峰位置的上限值雖然沒有規定，但現實上，是比金屬Sn之結合能的尖峰位置大 2.0eV 的值左右。

亦即，宜為氧化錫之以XPS分析所得 $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ 的結合能之尖峰位置比金屬Sn之結合能的尖峰位置在大 1.6eV 以上且大 2.0eV 以下之範圍。

此處，藉由後述之測定方法，只要測定出「氧化錫之以XPS分析所得 $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ 的結合能之尖峰位置是比金屬Sn之結合能的尖峰位置大 1.6eV 以上之尖峰位置」，則皮膜層即使包含穩定型氧化錫以外之其他構造的氧化錫(例如，為以XPS分析所得 $\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ 的結合能之尖峰位置比金屬Sn之結合能的尖峰位置低 1.6eV 之氧化錫等)也沒有問題。

【0039】較理想的是在皮膜層中，更含有以每單位面積之質量比計P量/金屬Zr量成為0.2以上且1以下的磷。藉由以上述質量比計含有P，可使含有銦氧化物及氧化錫之皮膜層變得更加細密，並易使氧化錫之成長抑制效果提升。當P量/金屬Zr量低於0.2時，會有氧化錫之成長抑制效果變得缺乏的情形。當P量/金屬Zr量超過1時，P會變得過剩，而有銦氧化物與氧化錫共存時之氧化錫的成長抑制效果變得缺乏的情形。每單位面積之P量與金屬Zr量的質量比宜為0.3~0.8。

【0040】含有銦氧化物及氧化錫之皮膜層，其不論是兩者之混合狀態或氧化物之固溶體皆可，不拘其存在狀態。又，皮膜層中即使含有如Fe、Ni、Cr、Ca、Na、Mg、Al、Si等之任何元素亦無礙。

【0041】此處，將本揭示之Sn系複合鍍敷鋼板的複合鍍敷層及皮膜層的厚度方向(深度方向)之元素濃度分布的一例顯示於圖1。圖1所示之元素濃度分布是藉由XPS之深度方向的分析，測定了自皮膜層表面經複合鍍敷層到鋼板表面為止的元素濃度之分布的圖。

如圖1所示，可知本揭示之Sn系複合鍍敷鋼板在複合鍍敷層表面具有銦氧化物及氧化錫共存之皮膜層。

【0042】皮膜層的厚度利用XPS分析之以SiO₂換算厚度宜為2nm以上且100nm以下。當皮膜層的厚度低於2nm時，由於皮膜層的厚度太薄導致缺乏氧穿透抑制效果，而易使缺氧型氧化錫成長。另一方面，當皮膜層的厚

度超過100nm時，由於皮膜層的厚度太厚導致氧化錫本身容易凝聚破壞，而會有塗膜密著性及塗裝後耐蝕性差的情況。不僅如此，雖然也會有耐黃變性良好，但在製造後立刻有外觀帶黃色的情況。故皮膜層的厚度宜在4nm以上且30nm以下的範圍。

皮膜層的厚度在XPS深度方向分析中，令以錫氧化物存在之Sn、以金屬錫存在之Sn、及以鋇氧化物存在之Zr的元素濃度合計為100%時，是自表面到金屬錫(以金屬錫存在的Sn)之元素濃度為10%以下之區域為止的厚度，且為以SiO₂換算厚度所求得之值。

【0043】 皮膜層中，鋇氧化物之含量(金屬Zr量)及P量，是將本揭示Sn系合金鍍敷鋼板浸漬於例如氫氟酸與硫酸等之酸性溶液中使其溶解而製得溶解液，並藉由高頻感應耦合電漿(Inductively Coupled Plasma：ICP)光譜分析法等之化學分析來測定所得溶解液的值。或者，亦可藉由螢光X射線來求得鋇氧化物之含量(金屬Zr量)及P量。

【0044】 以下，說明含有鋇氧化物及氧化錫之皮膜層的形成方法。

為了形成皮膜層，首先，是對形成有複合鍍敷層之鋼板的複合鍍敷層的表面，形成含有鋇氧化物之鋇氧化物層。

【0045】 含有鋇氧化物之鋇氧化物層，可藉由在含鋇離子之浸漬浴中將複合鍍敷層進行浸漬處理、或者，藉由在含鋇離子之陰極電解液中進行陰極電解處理，形成於複合鍍敷層表面。然而，在浸漬處理中，基底之複合鍍敷層

表面是藉由蝕刻才形成含鋳氧化物之鋳氧化物層。因此，複合鍍敷層之附著量容易變得不均一，而且，因為處理時間會變長，所以在工業生產方面是不利的。另一方面，陰極電解處理中，強制性之電荷移動及在鋼板界面產生氫所行之表面淨化與pH上升所致之附著促進效果也會互相起作用，而可以獲得均勻的皮膜。更進一步地，該陰極電解處理因在陰極電解液中共存有硝酸離子及銨離子，故可進行數秒到數十秒左右的短時間處理。因此，在工業方面是極為有利的。

故含有鋳氧化物之鋳氧化物層之形成宜利用陰極電解處理進行的方法。

【0046】實施陰極電解處理之陰極電解液中的鋳離子濃度，只要依生產設備、生產速度(能力)等來適當調整即可。例如，鋳離子濃度為100ppm以上且4000ppm以下較為理想。又，含鋳離子的溶液中，即使包含氟離子、銨離子、硝酸離子、硫酸離子等之其他成分亦無礙。

【0047】此外，為了於含有鋳氧化物與氧化錫之皮膜層中，含有以每單位面積之質量比計以P量/金屬Zr量計在0.2以上且1.0以下之P，則於上述浸漬浴或陰極電解浴中含有鋳離子濃度為1/10以上且3倍以下之磷酸即可。

【0048】陰極電解液中之鋳離子的供給源可以使用例如如 H_2ZrF_6 之鋳錯合物。如上述之Zr錯合物中的Zr會因陰極電極界面之pH上升而成為 Zr^{4+} 存在於陰極電解液中。而所述之Zr離子會在陰極電解液中進一步反應成為鋳

氧化物。當陰極電解液中包含磷酸時，也會形成磷酸鋅。

【0049】作為陰極電解處理時之陰極電解液的溶劑，例如可以使用蒸餾水等之水。然而，溶劑並無規定為蒸餾水等之水，可以依照要溶解之物質、形成方法等來適當選擇。

【0050】此處，陰極電解處理時之陰極電解液的液溫雖無特別規定，但宜設為例如 10°C 以上且 50°C 以下的範圍。藉由在 50°C 以下進行陰極電解，可以形成由非常細的粒子所形成之細密且均勻的皮膜層組織。另一方面，如果液溫低於 10°C 時，皮膜之形成效率差，而在夏天等外部氣溫高時會需要進行溶液冷卻，故不僅不經濟，塗裝後耐蝕性也會降低。又，當液溫超過 50°C 時，所形成之鋅氧化物皮膜組織會不均勻，而產生缺陷、裂縫、微小裂痕等而難以形成細密的皮膜，並且會成為腐蝕之起點，故不佳。

【0051】又，陰極電解液之pH雖無特別規定，但宜為3以上且5以下。如果pH小於3，則鋅氧化物之生成效率會變差，如果pH超過5，則在陰極電解液中會產生大量沉澱，使連續生產性變差。

【0052】此外，為了調整陰極電解液之pH或提高電解效率，亦可在陰極電解液中添加例如氨水等。

【0053】又，陰極電解處理時之電流密度，例如宜設為為 $0.05\text{A}/\text{dm}^2$ 以上且 $50\text{A}/\text{dm}^2$ 以下。當電流密度小於 $0.05\text{A}/\text{dm}^2$ 時，會招致鋅氧化物之形成效率降低，則不僅難以形成含有穩定之鋅氧化物的皮膜層而使耐黃變性及耐

硫化黑變性降低，塗裝後耐蝕性也會降低。當電流密度大於 $50\text{A}/\text{dm}^2$ 時，由於銦氧化物之形成效率過大，而會形成粗大且密著性差之銦氧化物，因此不佳。更理想之電流密度的範圍是 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 以上且 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 以下。

【0054】此外，在形成銦氧化物層時亦不拘陰極電解處理的時間。對於作為目標之皮膜層中的銦氧化物含量(金屬Zr量)，只要依照電流密度來適當調整陰極電解處理的時間即可。

【0055】又，陰極電解處理時之通電態樣不論連續通電或斷續通電亦無礙。

【0056】含有銦氧化物及氧化錫的皮膜層可藉由在陽極電解液中將含有銦氧化物之銦氧化物層進行陽極電解處理來獲得。陽極電解處理時，陽極電解液之具體成分並無特別規定。但，陽極電解液之液性宜為弱酸性到鹼性。此處所謂之弱酸性到鹼性，意指pH為3以上且14以下。只要pH在該範圍內，由於在陽極電解液中之複合鍍敷層的溶解會趨緩，因此可以穩定地形成含有穩定型氧化錫的皮膜層。

【0057】陽極電解處理時之陽極電解液之例，可舉含有鹼金屬及鹼土族金屬之氫氧化物、鹼金屬及鹼土族金屬的鹽(碳酸鹽、磷酸鹽、有機酸鹽、硼酸鹽、硫酸鹽)等之電解質的水溶液。具體來說，例如陽極電解液為含有碳酸鈉、碳酸氫鈉、二磷酸鈉、檸檬酸三鈉、酒石酸一鉍、硫酸鈉等電解質的水溶液。

電解質之濃度的下限並無特別規定，宜設為導電度滿足 0.1S/m 以上的濃度。這些電解質之濃度的上限也無特別規定，但如果電解質的濃度過大，由於會在保管時沉澱，而有引起配管阻塞等之阻礙的可能性，因此宜設為各電解質在 0°C 時之溶解度以下。電解質的濃度宜設為以導電度滿足 0.5S/m 以上且 4S/m 以下的濃度，較佳為設為以導電度滿足 1S/m 以上且 2.5S/m 以下的濃度。

此外，導電度只要使用市售之導電度計來測定即可，可以使用例如，亞DKK股份公司製的導電率電池CT-27112B等。

【0058】陽極電解處理時之陽極電解液的溶劑可以使用例如蒸餾水等之水。然而，溶劑並不限制為蒸餾水等之水。

【0059】此處，陽極電解處理時之陽極電解液的液溫雖無特別規定，但宜為 5°C 以上且 60°C 以下的範圍，較佳為 15°C 以上且 50°C 以下的範圍。當液溫過低時，電解效率會變差，而難以形成穩定型氧化錫。另一方面，當液溫過高時，陽極電解液之溶劑的蒸發會很顯著而造成作業性及操作穩定性便差，變得難以獲得均勻之穩定型氧化錫。

【0060】陽極電解處理時之電流密度雖無特別規定，但例如宜設為 0.5A/dm^2 以上且 10A/dm^2 以下之範圍。當電流密度為 0.5A/dm^2 以上且 10A/dm^2 以下時，可以均勻且穩定地形成穩定型氧化錫。當電流密度小於 0.5A/dm^2 ，會需要將電解處理時間拉長，而容易產生伴隨複合鍍敷層

之溶解所致之塗裝後耐蝕性降低。另一方面，如果電流密度大於 $10\text{A}/\text{dm}^2$ ，在複合鍍敷層上產生氫的情況會變得顯著，引發複合鍍敷層伴隨 pH 上升而溶解因此生產效率不佳，而且因形成不均勻之氧化錫而有耐黃變性及耐硫化黑變性降低的傾向。較理想的電流密度範圍是 $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ 以上且 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 以下。

【0061】 針對陽極電解處理時間並無特別規定。可以依照電流密度、電極長度、生產速度(通板速度)等任意決定。

【0062】 歷經以上說明之陰極電解處理及陽極電解處理而形成之皮膜層的厚度，主要可以利用陽極電解時之通電量(電量)來控制，且通電量越大皮膜層之厚度就越厚。為了要得到推薦之 2nm 以上且 100nm 以下之厚度的皮膜層，宜將陽極電解處理時之通電量設為 $0.5\text{C}/\text{dm}^2$ 以上且 $30\text{C}/\text{dm}^2$ 以下。為了要得到 4nm 以上且 30nm 以下之皮膜層，宜將陽極電解處理時的通電量設為 $1\text{C}/\text{dm}^2$ 以上且 $15\text{C}/\text{dm}^2$ 以下。

【0063】 又，陽極電解時之通電態樣，不論是連續通電或斷續通電亦無礙。

【0064】 實施例

接著，顯示實施例及比較例，並針對本揭示之 Sn 系合金鍍敷鋼板及其製造方法具體地說明。此外，以下所示之實施例，僅為本揭示之 Sn 系合金鍍敷鋼板及其製造方法的一例，本揭示之 Sn 系合金鍍敷鋼板及其製造方法並不限定

於下述之例。

【0065】 <試驗材>

說明試驗材之製作方法。此外，後述之各例的試驗材，是根據此試驗材之製作方法而製作。

首先，對板厚0.2mm之低碳冷軋鋼板於前處理進行電解鹼脫脂、水洗、稀硫酸浸漬酸洗、水洗後，於硫酸浴中進行Ni鍍敷。Ni鍍敷層的附著量係設為以金屬Ni換算量計每單面在 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $300\text{mg}/\text{m}^2$ 以下之範圍。然後於Ni鍍敷層上使用酚磺酸浴來施行Sn電鍍。Sn鍍敷層的附著量係設為以金屬Sn換算量計每單面在 $0.08\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下之範圍。將經該等處理而製成之兩面形成有Ni鍍敷層及Sn鍍敷層之鋼板進行加熱熔融處理而製出兩面形成有複合鍍敷層之鋼板，且該複合鍍敷層具有Fe-Ni-Sn合金層與位於Fe-Ni-Sn合金層上之島狀Sn層。

【0066】 其次，在含有氟化鋯之水溶液中將兩面已形成複合鍍敷層的鋼板進行陰極電解，而在複合鍍敷層的表面形成了鋯氧化物層。將陰極電解液之液溫設為 35°C ，且陰極電解液之pH調整成為3以上且5以下，並將陰極電解處理之電流密度及陰極電解處理時間因應作為目標之皮膜層中的鋯氧化物含量(金屬Zr量)適當地進行了調整。

【0067】 更進一步地，在導電度 $2.0\text{S}/\text{m}$ 之碳酸氫鈉溶液(陽極電解溶液)中將已形成複合鍍敷層及鋯氧化物層的鋼板進行陽極電解，而自鋯氧化物層製成含有鋯氧化物及氧化錫的皮膜層。將陽極電解液之液溫設為 25°C ，且將陽

極電解處理的電流密度設為 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 。再者，在一部分之水準中，改變了陽極電解液之種類及陽極電解處理條件。並適當地調整了陽極電解處理時間。並利用玻璃電極測定了陽極電解液之pH。

【0068】針對依上述製成的Sn系合金鍍敷鋼板，進行了以下所示之種種的評價。

【0069】[複合鍍敷層之附著量(Ni量及Sn量)]

複合鍍敷層之附著量(Ni量及Sn量)是藉由已述之「ICP光譜分析法所進行之測定方法」來測定的。

【0070】[皮膜層之銦氧化物的含量(金屬Zr量)及P量]

將皮膜層之銦氧化物的含量(金屬Zr量)及P量如下進行測定。

準備了多片已知金屬Zr量及P量含量的附皮膜層鋼板的試驗片。其次，針對各試驗片，藉由螢光X射線分析裝置(理學公司製ZSX Primus)，事先從試驗片之皮膜層表面測定了來自金屬Zr及P的螢光X射線之強度。然後，分別準備顯示了測得之螢光X射線強度與金屬Zr及P之關係的校準曲線。

而且，準備可成為測定對象之Sn系複合鍍敷鋼板的試驗片。將該試驗片之皮膜層表面藉由螢光X射線分析裝置(理學公司製ZSX Primus)，來測定來自金屬Sn、金屬Zr及P之螢光X射線的強度。藉由利用有關於所得之螢光X射線強度與事先準備之金屬Zr及P的校準曲線，而算出了皮

膜層之銻氧化物的含量(金屬Zr量)及P量。

此外，測定條件設定為X射線源Rh、管電壓50kV、管電流60mA、分光結晶LiF1、測定直徑30mm。

【0071】 [在XPS下之皮膜層中的氧化錫之Sn3d^{5/2}的結合能的尖峰位置]

對皮膜層表面利用XPS(ULVAC-PHI製PHI Quantera SXM)進行測定，並調查了皮膜層中氧化錫之Sn3d^{5/2}的結合能的尖峰位置(表中標記為「XPS能峰位置」)。

此外，測定條件設定為X射線源mono-AlK α 射線(hv =1466.6eV, 100.8W)、X射線徑100 μ m ϕ 、檢測深度數nm(掠出角45°)、分析範圍1400 \times 100 μ m。

然後，如果氧化錫的Sn3d^{5/2}之結合能的尖峰位置比金屬Sn之結合能的尖峰位置(=484.9eV)大1.6eV以上，則視為主要形成有穩定型氧化錫而評價為「好(OK)」。如果小於1.6eV，則視為主要形成有缺氧型氧化錫而評價為「差(NG)」。以評價「好(OK)」為合格。

【0072】 [皮膜層之厚度]

皮膜層之厚度是藉由XPS(ULVAC-PHI製PHI Quantera SXM)進行測定。具體來說，會準備可成為測定對象之Sn系合金鍍敷鋼板的試驗片。自該試驗片之皮膜層表面，利用XPS(ULVAC-PHI製PHI Quantera SXM)進行厚度方向(深度方向)的分析，令以氧化錫存在之Sn、以金屬錫存在之Sn、及以銻氧化物存在之Zr的元素濃度合計為

100%時，將自表面到金屬錫(以金屬錫存在的Sn)之元素濃度為10%以下之區域為止的厚度以SiO₂換算厚度算出。

此外，測定條件設定為X射線源mono-AlK α 射線($h\nu = 1466.6\text{eV}$ ， 100.8W)、X射線徑 $100\mu\text{m}\phi$ 、檢測深度數nm(掠出角 45°)、分析範圍 $1400\times 100\mu\text{m}$ 、中和槍 1.0V ， $20\mu\text{A}$ 、濺鍍條件Ar⁺、加速電壓 1kV 、濺鍍速度 $1.5\text{nm}/\text{min}$ (SiO₂換算值)。

【0073】[耐黃變性]

將Sn系合金鍍敷鋼板之試驗材載置於 40°C 且相對溼度保持在80%之恆溫恆濕槽中進行4週濕潤試驗，並求出濕潤試驗前後之色差b*值的變化量 Δb^* ，而進行了評價。如果 Δb^* 是1以下評為「A」，如果是大於1且在2以下評為「B」，如果是大於2且在3以下評為「C」，如果是大於3則評為「差(NG)」。以評價「A」、「B」、及「C」為合格。b*是使用市售之色差計之須賀試驗機製SC-GV5而測定。b*之測定條件為光源C、總反射、測定直徑 30mm 。

【0074】[塗膜密著性]

塗膜密著性是以如下方式進行評價。

對Sn系合金鍍敷鋼板之試驗材，以記載於[耐黃變性]的方法進行濕潤試驗之後，在表面以乾燥質量為 $7\text{g}/\text{m}^2$ 的方式塗佈市售之罐用環氧樹脂塗料，並以 200°C 燒結10分鐘後，在室溫下放置24小時。其後，對所獲得之Sn系複合鍍敷鋼板，劃出棋盤格狀之到達鋼板表面的傷痕(以 3mm 為間隔之縱橫各7條的傷痕)，並對該部位進行膠帶剝離試

驗而評價。如果膠帶黏貼部位之塗膜全部都沒有剝離評為「A」，如果棋盤格之傷痕部位周圍有確認到塗膜剝離評為「B」，如果在棋盤格之格內有確認到塗膜剝離則評為「差(NG)」。以評價「A」、及「B」為合格。

【0075】[耐硫化黑變性]

塗膜密著性是以如下之方式進行而評價。

於經以記載於上述[塗膜密著性]的方法製作及進行過濕潤試驗的Sn系合金鍍敷鋼板之試驗材表面，以乾燥質量為 $7\text{g}/\text{m}^2$ 的方式塗佈市售之罐用環氧樹脂塗料後，以 200°C 燒結10分鐘，並在室溫下放置24小時。然後，將所獲得之Sn系複合鍍敷鋼板切成預定之尺寸，浸漬於由磷酸二氫鈉為0.3%、磷酸氫鈉為0.7%、L-半胱氨酸鹽酸鹽為0.6%所組成之水溶液中，並在密封容器中進行 $121^\circ\text{C} \cdot 60$ 分鐘的甞鯨處理後，自試驗後之外觀進行了評價。如果在試驗前後完全沒有確認到外觀之變化評為「A」，如果只有確認到些許(10%以下)之黑變評為「B」，如果在試驗面確認到超過10%的區域有黑變則評為「差(NG)」。以評價「A」、及「B」為合格。

【0076】[塗裝後耐蝕性]

塗裝後耐蝕性是以如下方式進行評價。

於經以記載於上述[塗膜緊密密著性]的方法製作及進行過濕潤試驗的Sn系合金鍍敷鋼板之試驗材表面，以乾燥質量為 $7\text{g}/\text{m}^2$ 的方式塗佈市售之罐用環氧樹脂塗料後，以 200°C 燒結10分鐘，並在室溫下放置24小時。然後，將所

獲得之Sn系複合鍍敷鋼板切成預定之尺寸，並在浸漬於60℃之市售番茄汁中7天之後，以目視來評價有無產生鏽。如果完全沒有確認到生鏽評為「A」，如果在試驗面整體之10%以下之面積率確認到生鏽評為「B」，如過在超過試驗面整體之10%之面積率確認到生鏽則評為「差(NG)」。以評價「A」、及「B」為合格。

【0077】 <實施例1>

表1是變更了複合鍍敷層中之Ni量及Sn量與皮膜層中之銳氧化物含量後的結果。含氟化銳之溶液中的銳濃度是設為1400ppm。形成銳氧化物層之後，對銳氧化物層在導電度2.0S/m之碳酸氫鈉溶液(液性：弱酸性~鹼性，pH=8)中進行陽極電解處理，而形成皮膜層。陽極電解液之液溫設為25℃，且陽極電解處理之通電量設為2C/dm²。

【0078】 此外，作為比較，也一併製作了其次的試驗材。

比較例之a1~a2：在鋼板之兩面形成複合鍍敷層後，使銳氧化物層形成，且不對銳氧化物層進行陽極電解處理的試驗材

比較例之a9：於鋼板之兩面形成複合鍍敷層後，於銳氧化物層形成前，在導電度2.0S/m、液溫25℃之碳酸氫鈉溶液(陽極電解液)中，於電流密度2A/dm²之條件下實施陽極電解處理，然後，形成銳氧化物層，且不對銳氧化物層進行陽極電解處理的試驗材

比較例之a10：於鋼板之兩面形成複合鍍敷層後，在

液溫 35°C 且 $\text{pH}4$ 之含氟化鋇之水溶液中，於電流密度 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 之條件下，藉由交互進行陰極電解處理與陽極電解處理之交替電解處理而形成鋇氧化物層，且不對鋇氧化物層進行陽極電解處理的試驗材

比較例之a11：於鋼板之兩面形成複合鍍敷層後，對鋼板之複合鍍敷層，在導電度 $2.0\text{S}/\text{m}$ 、液溫 25°C 之碳酸氫鈉溶液(陽極電解液)中，於電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 之條件下實施陽極電解處理，然後，不形成鋇氧化物層的試驗材

再者，表1中，比較例之a1~a2、a9、a10(未對鋇氧化物層施行陽極電解處理之例)中的鋇氧化物層的特性記載於「皮膜層」的欄位。

又，比較例之a11中的錫氧化物層之特性記載於「皮膜層」的欄位。

【0079】[表1]

表1

	No	複合鍍敷層		皮膜層			特性評價							備註	
		Ni量 (mg/m ²)	Sn量 (g/m ²)	Zr 氧化物	氧化錫	厚度 (nm)	耐黃變性			塗膜 密着性	耐硫化 黑變性	塗裝後 耐蝕性			
				含量 (金屬Zr量) (mg/m ²)	XPS 能峰 位置 (eV)		色差 b*								
		初始	歷時後	Δb*											
實施例	A1	2.3	1.0	5.0	OK	486.6	13	3.0	3.5	0.5	A	A	A	B	
	A2	25	1.1	5.1	OK	486.7	13	3.0	3.4	0.4	A	A	A	A	
	A3	190	1.0	5.0	OK	486.7	13	3.0	3.4	0.4	A	A	B	A	
	A4	25	0.1	5.0	OK	486.5	13	3.0	3.4	0.4	A	B	A	B	
	A5	26	1.0	5.1	OK	486.7	14	3.0	3.4	0.4	A	A	A	A	
	A6	25	9.5	5.0	OK	486.6	13	3.0	3.5	0.5	A	A	A	A	
	A7	26	1.1	0.2	OK	486.7	2	2.7	5.1	2.4	C	A	B	A	
	A8	25	1.2	1.2	OK	486.7	6	2.8	3.9	1.1	B	A	B	A	
	A9	25	1.1	2.0	OK	486.6	8	2.8	3.8	1.0	A	A	A	A	
	A10	25	1.0	4.8	OK	486.7	12	2.9	3.5	0.6	A	A	A	A	
	A11	26	1.2	10	OK	486.6	10	3.0	3.4	0.4	A	A	A	A	
	A12	24	1.1	32	OK	486.6	45	4.1	4.2	0.1	A	A	A	A	
	A13	25	1.1	48	OK	486.7	80	4.3	4.4	0.1	A	B	A	A	
	A14	2.2	1.2	0.2	OK	486.6	3	2.7	4.8	2.1	C	B	B	B	
	A15	195	1.2	46	OK	486.7	85	4.2	4.5	0.3	A	B	B	A	
	A16	25	0.1	0.2	OK	486.7	3	2.7	4.8	2.1	C	B	B	B	
	A17	26	10.0	45	OK	486.7	90	4.2	4.6	0.4	A	B	A	A	
比較例	a1	25	1.1	0.2	NG	486.2	4	2.8	11.5	8.7	NG	A	B	A	無陽極電解處理
	a2	25	1.2	49	NG	486.3	45	4.5	11.4	6.9	NG	B	A	A	無陽極電解處理
	a3	1.4	1.1	5.0	OK	486.6	10	2.9	3.5	0.6	A	A	A	NG	
	a4	250	1.1	5.1	OK	486.6	12	3.2	3.5	0.3	A	A	NG	A	
	a5	26	0.05	5.0	OK	486.6	10	2.9	3.4	0.5	A	NG	A	NG	
	a6	25	15.2	5.2	NG	486.3	11	3.0	3.6	0.6	A	NG	A	A	
	a7	25	2.8	0.1	NG	486.2	2	3.3	7.7	4.4	NG	A	B	A	
	a8	27	2.8	60	OK	486.6	70	5.4	5.5	0.1	A	NG	A	A	
	a9	25	1.5	5.1	NG	486.3	10	2.9	8.5	5.6	NG	B	NG	B	
	a10	25	1.4	5.5	NG	486.2	12	2.8	8.7	5.9	NG	B	NG	B	
	a11	26	1.6	0	OK	486.5	2	2.7	7.8	5.1	NG	NG	NG	B	

【0080】如上述表1所明示，在本揭示之範圍的A1~A17，任一性能皆良好。另一方面，可知比較例之a1~a8，其耐黃變性、塗膜密著性、耐硫化黑變性、及塗裝後耐蝕性中之其中任一為差。

特別是如比較例之a9，可知即便在鋼板之兩面形成複合鍍敷層後且在銻氧化物層形成前實施陽極電解處理，在之後所形成之銻氧化物層上主要仍不會形成穩定型氧化錫。

如比較例之a10，可知即使藉由交互進行陰極電解處理與陽極電解處理之交替電解處理來形成銻氧化物層，在

銻氧化物層上主要仍不會形成穩定型氧化錫。

如比較例之a11，如果不形成銻氧化物層，就對鋼板之複合鍍敷層實施陽極電解處理的話，即會形成氧化錫層作為皮膜層。但，可知該氧化錫層並非穩定型氧化錫層。

【0081】<實施例2>

表2是變更皮膜層之厚度後的結果。皮膜層之厚度是藉由改變陽極電解處理之通電量而作變更。

【0082】[表2]

表2

	No	複合鍍敷層		皮膜層			特性評價							備註	
		Ni量 (mg/m ²)	Sn量 (g/m ²)	Zr氧化物	氧化錫		耐黃變性			塗膜 密着性	耐硫化 黑變性	塗裝後 耐蝕性			
				含量 (金屬Zr量) (mg/m ²)	XPS 能峰 位置 (eV)	厚度 (nm)	色差 b*								
							初始	歷時後	Δb*						
實施例	B1	24	1.1	5.0	OK	486.6	1	3.1	4.3	1.2	B	A	B	A	
	B2	25	1.1	5.1	OK	486.7	2	3.1	3.8	0.7	B	A	A	A	
	B3	24	1.0	5.0	OK	486.7	4	3.0	3.5	0.5	A	A	A	A	
	B4	25	1.2	5.0	OK	486.6	7	3.1	3.5	0.4	A	A	A	A	
	B5	26	1.2	5.1	OK	486.6	25	3.4	3.7	0.3	A	A	A	A	
	B6	24	1.1	5.1	OK	486.7	50	3.6	3.8	0.2	A	B	A	A	
	B7	26	1.1	5.2	OK	486.7	98	4.1	4.2	0.1	A	B	A	A	
	B8	25	1.0	5.0	OK	486.7	115	5.2	5.2	0.0	A	B	A	B	

【0083】如上述表2所明示，可知會有皮膜層之厚度越厚，黃變性之指標Δ b*變得越小的傾向，且如果皮膜層之厚度為4nm以上，Δ b*會特別小。

【0084】<實施例3>

表3是當皮膜層中含有磷時的結果。這些試驗材，是在含有添加了60ppm~5000ppm的磷酸離子之含1400ppm的銻離子的陰極電解處理液中，將複合鍍敷層的鋼板進行陰極電解處理而製成。

【0085】[表3]

表3

	No	複合鍍敷層		皮膜層					特性評價						備註	
		Ni量 (mg/m ²)	Sn量 (g/m ²)	Zr氧化物 含量 (金屬Zr量) (mg/m ²)	磷		氧化錫		厚度 (nm)	耐黃變性			塗膜 密着性	耐硫化 黑變性		塗裝後 耐蝕性
					P量 (mg/m ²)	P量 /金屬Zr 量	XPS 能峰 位置 (eV)	色差 b*								
		初始	歷時後	Δb*												
實施例	C1	25	1.1	5.1	0.1	0.0	OK	486.6	2	3.1	3.7	0.6	A	A	A	A
	C2	25	1.0	5.2	1.0	0.2	OK	486.7	2	3.2	3.4	0.2	A	A	A	A
	C3	25	1.1	5.0	5.0	1.0	OK	486.7	2	3.0	3.3	0.3	A	A	A	A
	C4	24	1.1	5.0	6.2	1.2	OK	486.6	2	3.0	4.1	1.1	B	A	A	A

【0086】如上述表3所明示，可知因皮膜層中含有磷，故有耐黃變性之指標 Δb^* 變小的傾向，且P量/金屬Zr量為0.2以上且1以下之試驗材的 Δb^* 特別小。

【0087】<實施例4>

表4~表7是將鋇氧化物層之形成條件(陰極電解處理條件)與皮膜層之形成條件(陽極電解處理條件)進行各種變更後的結果。

再者，作為比較，也一併製作了以下試驗材。

比較例之d1~d2：在鋼板之兩面形成複合鍍敷層後，形成鋇氧化物層，且不對鋇氧化物層進行陽極電解處理的試驗材

此外，表4~表7中，比較例之d1~d2(未對鋇氧化物層施行陽極電解處理之例)中的鋇氧化物層的特性記載於「皮膜層」的欄位。

【0088】[表4]

表4

	No	複合鍍敷層		銦氧化物的形成條件						皮膜層的形成條件				
		Ni量 (mg m ⁻²)	Sn量 (g m ⁻²)	電解液組成				陰極電解條件		電解液組成		陽極電解條件		
				Zr 離子 (ppm)	F 離子 (ppm)	磷酸 離子 (ppm)	其他 離子 (50ppm 添加)	電流 密度 (A dm ⁻²)	液溫 (°C)	電解質 種類	電解質 濃度 (mol/L)	pH	電流 密度 (A dm ⁻²)	浴溫 (°C)
實施例	D1	25	1.1	1400	2000	0	—	0.02	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D2	25	1.0	1400	2000	0	—	0.05	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D3	25	1.1	1400	2000	0	—	1	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D4	25	1.0	1400	2000	0	—	10	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D5	25	1.1	1400	2000	0	—	50	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D6	25	1.0	1400	2000	0	—	60	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D7	26	1.1	1400	2000	0	—	3	5	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D8	26	1.2	1400	2000	0	—	3	15	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D9	25	1.0	1400	2000	0	—	3	50	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D10	25	1.0	1400	2000	0	—	3	60	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D11	25	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.02	8	2	45
	D12	25	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.05	8	2	45
	D13	25	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.08	8	2	45
	D14	25	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.2	8	2	45
	D15	25	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.5	8	2	45
	D16	25	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	1	8	2	45
	D17	24	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	0.2	45
	D18	24	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	0.5	45
	D19	25	1.1	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	1	45
	D20	25	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	3	45
	D21	25	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	10	45
	D22	26	1.1	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	15	45
	D23	25	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	20
	D24	26	1.1	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	30
	D25	26	1.1	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	35
	D26	24	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	50
	D27	26	1.1	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	60
	D28	25	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	70

【0089】[表5]

表5

	No	複合鍍敷層		銦氧化物的形成條件						皮膜層的形成條件				
		Ni量 (mg m ⁻²)	Sn量 (g m ⁻²)	電解浴組成				陰極電解條件		電解浴組成		陽極電解條件		
				Zr 離子 (ppm)	F 離子 (ppm)	磷酸 離子 (ppm)	其他 離子 (50ppm 添加)	電流 密度 (A dm ⁻²)	液溫 (°C)	電解質 種類	電解質 濃度 (mol L)	pH	電流 密度 (A dm ⁻²)	浴溫 (°C)
實施例	D29	26	1.2	1400	2000	60	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D30	24	1.1	1400	2000	140	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D31	26	1.1	1400	2000	850	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D32	26	1.0	1400	2000	1600	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D33	25	1.2	1400	2000	4200	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D34	25	1.0	1400	2000	5000	—	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D35	25	1.2	1400	2000	850	Fe	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D36	25	1.1	1400	2000	850	Ni	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D37	26	1.0	1400	2000	850	Co	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D38	26	1.1	1400	2000	850	Ca	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D39	25	1.0	1400	2000	850	Na	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D40	25	1.0	1400	2000	850	Mg	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D41	26	1.2	1400	2000	850	Al	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D42	24	1.1	1400	2000	850	Si	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D43	25	1.0	1400	2000	850	Fe,Cr,Ca	3	25	碳酸氫鈉	0.1	8	2	45
	D44	24	1.1	1400	2000	0	—	3	25	碳酸鈉	0.1	11	2	45
	D45	25	1.0	1400	2000	0	—	3	25	碳酸鈉	0.1	11	2	45
	D46	26	1.1	1400	2000	0	—	3	25	二磷酸鈉	0.1	10	2	45
	D47	25	1.2	1400	2000	0	—	3	25	二磷酸鈉	0.1	10	2	45
	D48	24	1.0	1400	2000	0	—	3	25	檸檬酸三鈉	0.1	8	2	45
	D49	24	1.0	1400	2000	0	—	3	25	檸檬酸三鈉	0.1	8	2	45
	D50	24	1.1	1400	2000	0	—	3	25	酒石酸一銨	0.1	6	2	45
	D51	25	1.0	1400	2000	0	—	3	25	酒石酸一銨	0.1	6	2	45
	D52	26	1.1	1400	2000	0	—	3	25	硫酸鈉	0.1	7	2	45
	D53	24	1.0	1400	2000	0	—	3	25	硫酸鈉	0.1	7	2	45
D54	25	1.0	1400	2000	0	—	3	25	磷酸	0.1	2	2	45	
D55	26	1.0	1400	2000	0	—	3	25	磷酸	0.1	2	2	45	
比較例	d1	24	1.0	1400	2000	0	—	3	25	—	—	—	—	—
	d2	25	1.2	1400	2000	0	—	3	25	—	—	—	—	—

【0090】[表6]

表6

	No	銻氧化物			皮膜層		評價結果							
		Zr 氧化物		磷	氧化錫	厚度 (nm)	色差b*			耐 黃變性	塗膜 密着性	耐硫化 黑變性	塗裝後 耐蝕性	
		含量 (金屬Zr量) (mg m ⁻²)	P量 (mg m ⁻²)				P量 /金屬Zr 量	XPS 能峰 位置 (eV)	初值					歷時後
				初值	歷時後	Δb*								
實施例	D1	5	0.0	0.0	OK	486.5	4	2.9	5.1	2.2	C	A	B	B
	D2	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	2.9	4.5	1.6	B	A	B	A
	D3	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.1	3.5	0.4	A	A	A	A
	D4	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.2	3.4	0.2	A	A	A	A
	D5	10	0.0	0.0	OK	486.6	4	3.5	4.1	0.6	A	B	A	A
	D6	10	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.7	4.1	0.4	A	B	B	A
	D7	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.2	3.4	0.2	A	A	A	B
	D8	5	0.0	0.0	OK	486.6	4	3.2	3.5	0.3	A	A	A	A
	D9	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.2	4.0	0.8	A	A	A	A
	D10	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.3	4.1	0.8	A	B	B	B
	D11	5	0.0	0.0	OK	486.6	4	3.1	3.9	0.8	A	A	A	B
	D12	5	0.0	0.0	OK	496.7	4	3.0	3.8	0.8	A	A	A	A
	D13	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.1	3.4	0.3	A	A	A	A
	D14	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.2	3.5	0.3	A	A	A	A
	D15	5	0.0	0.0	OK	486.6	4	3.2	3.5	0.3	A	A	A	A
	D16	5	0.0	0.0	OK	486.6	4	3.1	3.4	0.3	A	A	A	A
	D17	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.1	3.4	0.3	B	A	A	B
	D18	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.3	3.5	0.2	A	A	A	B
	D19	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.2	3.3	0.1	A	A	A	A
	D20	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.2	3.7	0.5	A	A	A	A
	D21	5	0.0	0.0	OK	486.6	4	3.0	4.3	1.3	B	A	A	A
	D22	5	0.0	0.0	OK	486.6	4	3.1	5.6	2.5	C	A	B	B
	D23	5	0.0	0.0	OK	486.6	4	3.0	5.1	2.1	C	A	A	A
	D24	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.0	4.3	1.3	B	A	A	A
	D25	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.3	3.5	0.2	A	A	A	A
	D26	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.3	3.4	0.1	A	A	A	A
	D27	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.0	4.4	1.4	B	A	A	A
	D28	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.1	5.6	2.5	C	A	A	A

【0091】[表7]

表7

	No	鋅氧化物層			皮膜層			評價結果								
		Zr 氧化物 含量 (金屬Zr量) (mg/m ²)	磷		氧化錫 XPS 能峰 位置 (eV)	厚度 (nm)	色差b*			耐 黃變性	塗膜 密着性	耐硫化 黑變性	塗裝後 耐蝕性			
			P量 (mg/m ²)	P量 /金屬Zr 量			初始	歷時後	Δb*							
												初	後	差	變	密
實施例	D29	5	0.5	0.1	OK	386.5	4	3.2	5.4	2.2	C	A	A	A		
	D30	5	1.5	0.3	OK	486.7	4	3.2	4.5	1.3	B	A	A	A		
	D31	5	3.0	0.7	OK	486.7	4	3.1	3.4	0.3	A	A	A	A		
	D32	5	4.0	0.8	OK	486.7	4	3.2	3.4	0.2	A	A	A	A		
	D33	5	5.0	1.0	OK	486.7	4	3.0	4.3	1.3	B	A	A	A		
	D34	5	6.0	1.3	OK	486.7	4	3.0	5.5	2.5	C	A	A	A		
	D35	5	0.0	0.0	OK	486.7	4	3.0	3.2	0.2	A	A	A	A		
	D36	5	1.3	0.3	OK	486.6	4	3.2	3.6	0.4	A	A	A	A		
	D37	5	1.3	0.3	OK	486.7	4	3.2	3.4	0.2	A	A	A	A		
	D38	5	1.3	0.3	OK	486.7	4	3.1	3.4	0.3	A	A	A	A		
	D39	5	1.3	0.3	OK	486.6	4	3.2	3.4	0.2	A	A	A	A		
	D40	5	1.3	0.3	OK	486.7	4	3.0	3.4	0.4	A	A	A	A		
	D41	5	1.3	0.3	OK	486.6	4	3.1	3.4	0.3	A	A	A	A		
	D42	5	1.3	0.3	OK	486.7	4	3.2	3.4	0.2	A	A	A	A		
	D43	5	1.3	0.3	OK	486.7	4	3.1	3.3	0.2	A	A	A	A		
	D44	5	0.6	0.1	OK	486.6	4	3.3	3.9	0.6	A	A	A	A		
	D45	10	3.0	0.3	OK	486.6	4	3.2	3.6	0.4	A	A	A	A		
	D46	5	0.6	0.1	OK	486.7	4	3.3	3.7	0.4	A	A	A	A		
	D47	10	3.0	0.3	OK	486.7	4	3.3	3.4	0.1	A	A	A	A		
	D48	5	0.6	0.1	OK	486.7	4	3.2	3.6	0.4	A	A	A	A		
	D49	10	3.0	0.3	OK	486.6	4	3.3	3.5	0.2	A	A	A	A		
	D50	5	0.6	0.1	OK	486.7	4	3.0	3.5	0.5	A	A	A	A		
	D51	10	3.0	0.3	OK	486.7	4	3.2	3.5	0.3	A	A	A	A		
	D52	5	0.6	0.1	OK	486.6	4	3.3	3.6	0.3	A	A	A	A		
	D53	10	3.0	0.3	OK	486.7	4	3.2	3.5	0.3	A	A	A	A		
D54	5	0.6	0.1	OK	486.7	4	3.1	3.4	0.3	A	B	A	A			
D55	10	3.0	0.3	OK	486.7	4	3.2	3.6	0.4	A	B	A	A			
比較例	d1	5	0.0	0.0	NG	486.4	12	2.9	14.4	11.5	NG	A	A	A		
	d2	50	0.0	0.0	NG	486.3	12	4.6	13.1	8.5	NG	B	A	A		

【0092】如上述表4~表7所明示，按照本揭示中規定之條件所製作之試驗材的性能，皆為良好。

【0093】以上，雖詳細地說明了本揭示，但本揭示並不限定於該例。且應當了解的是，只要係具有本發明所屬技術領域之通識人士，即可在申請專利範圍中所記載之技術思想範疇內思及各種變更例或修正例，並知悉該等亦理當歸屬本發明之技術範圍。

【0094】 產業上之可利用性

如以上，本揭示之Sn系合金鍍敷鋼板不需要進行以往之鉻酸鹽處理，即具優異耐黃變性、塗膜密著性、耐硫化黑變性，因此可作為環境友好型之罐用材料而廣泛地使用於食品罐、飲料罐等上，產業上之利用價值極高。

【0095】 本說明書乃參照日本專利申請2016-103381之揭示整體並將其收錄於其中。

本說明書所記載之所有的文獻、專利申請、及技術規格，是與具體且分別記載已藉由參照各個文獻、專利申請、及技術規格而收錄之情況相同地，藉由參照而收錄於本說明書中。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

Sn系合金鍍敷鋼板

【英文發明名稱】

TIN BASED ALLOY PLATED STEEL SHEET

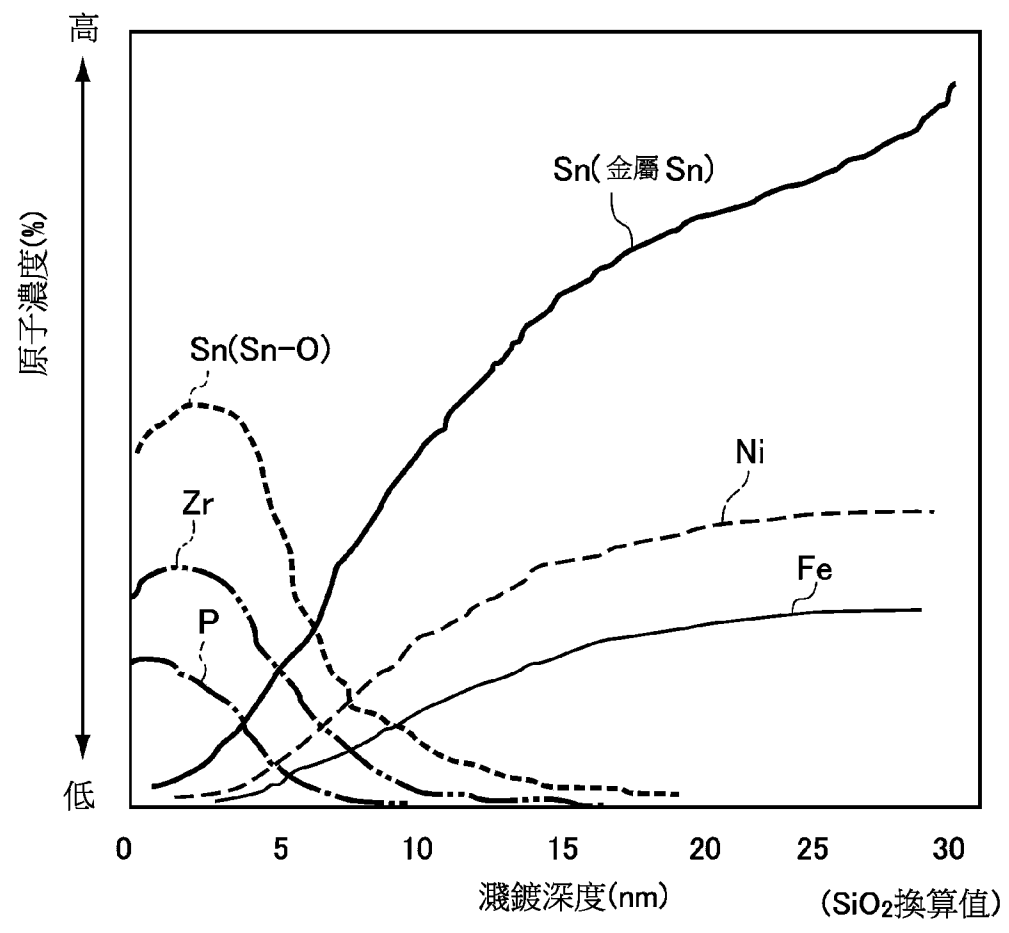
【中文】

本揭示之Sn系合金鍍敷鋼板，具有：鋼板；複合鍍敷層，形成於鋼板的至少單面，且具有Fe-Ni-Sn合金層與位於前述Fe-Ni-Sn合金層上之島狀Sn層；及

皮膜層，形成於前述複合鍍敷層表面，並含有鋇氧化物及氧化錫；其中，前述複合鍍敷層含有預定量之Ni與預定量之Sn；前述皮膜層中之前述鋇氧化物的含量以金屬Zr量計在 $0.2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下，

前述皮膜層中的前述氧化錫之以X射線光電子光譜法分析所得 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 的結合能之尖峰位置比金屬Sn之結合能的尖峰位置大 1.6eV 以上。

【發明圖式】



【圖1】

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種Sn系合金鍍敷鋼板，其具有：

鋼板；

複合鍍敷層，形成於前述鋼板的至少單面，且具有Fe-Ni-Sn合金層與位於前述Fe-Ni-Sn合金層上之島狀Sn層；及

皮膜層，形成於前述複合鍍敷層表面，並含有銦氧化物及氧化錫；

其中，前述複合鍍敷層含有以金屬Ni換算量計為 $2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 以下之Ni與以金屬Sn換算量計為 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下之Sn；

前述皮膜層中之前述銦氧化物含量以金屬Zr量計在 $0.2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下，

前述皮膜層中的前述氧化錫以X射線光電子光譜法分析所得Sn $3d_{5/2}$ 的結合能之尖峰位置比金屬Sn之結合能的尖峰位置大 1.6eV 以上。

【第2項】 如請求項1之Sn系合金鍍敷鋼板，其中前述皮膜層的厚度為 2nm 以上且 100nm 以下。

【第3項】 如請求項1或2之Sn系合金鍍敷鋼板，其中前述皮膜層以每單位面積的質量比計更含有P量/金屬Zr量為 0.2 以上且 1 以下的磷。