

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7327719号
(P7327719)

(45)発行日 令和5年8月16日(2023.8.16)

(24)登録日 令和5年8月7日(2023.8.7)

(51)国際特許分類		F I	
C 2 5 D	5/14 (2006.01)	C 2 5 D	5/14
C 2 5 D	3/06 (2006.01)	C 2 5 D	3/06
C 2 5 D	5/26 (2006.01)	C 2 5 D	5/26 J
C 2 5 D	5/48 (2006.01)	C 2 5 D	5/48

請求項の数 19 (全43頁)

(21)出願番号	特願2023-532839(P2023-532839)	(73)特許権者	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
(86)(22)出願日	令和5年2月20日(2023.2.20)	(74)代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/006070	(74)代理人	230118913 弁理士 杉村 光嗣
審査請求日	令和5年5月30日(2023.5.30)	(74)代理人	100165696 弁理士 川原 敬祐
(31)優先権主張番号	特願2022-64802(P2022-64802)	(74)代理人	100195785 弁理士 市枝 信之
(32)優先日	令和4年4月8日(2022.4.8)	(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 J F E スチール株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	中川 祐介
早期審査対象出願			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表面上に配置された金属 C r 層と、
前記金属 C r 層上に配置された酸化 C r 層とを有し、
エチレングリコールの接触角が 5 0 ° 以下であり、
表面に吸着した K、N a、M g、および C a の、C r に対する原子比率の合計が、5 .
0 % 以下である、表面処理鋼板。

【請求項 2】

前記金属 C r 層は、前記鋼板の表面に直接配置されており、
前記金属 C r 層は、C r 付着量が前記鋼板の片面当たり 4 0 . 0 m g / m ² 以上 5 0 0 .
0 m g / m ² 以下である、請求項 1 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 3】

前記表面処理鋼板の表面における F e の、C r に対する原子比率が、1 5 % 以下である、
請求項 1 または 2 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 4】

前記鋼板の少なくとも一方の面に、前記金属 C r 層の下に配置された S n 層をさらに有する、
請求項 1 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 5】

前記 S n 層は、S n 付着量が前記鋼板の片面当たり 2 . 0 m g / m ² 以上 2 0 . 0 g /

m^2 以下であり、前記金属 Cr 層は、Cr 付着量が前記鋼板の片面当たり $2.0 \text{ mg} / m^2$ 以上 $500.0 \text{ mg} / m^2$ 以下であり、前記 Sn 付着量と Cr 付着量の合計が鋼板片面当たり $40.0 \text{ mg} / m^2$ 以上である、請求項 4 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 6】

前記表面処理鋼板の表面における Sn の、Cr に対する原子比率が、100% 以下である、請求項 4 または 5 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 7】

前記鋼板の少なくとも一方の面に、前記 Sn 層の下に配置された Ni 含有層をさらに有する、請求項 4 または 5 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 8】

前記鋼板の少なくとも一方の面に、前記 Sn 層の下に配置された Ni 含有層をさらに有する、請求項 6 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 9】

前記 Ni 含有層は、Ni 付着量が前記鋼板の片面当たり $2.0 \text{ mg} / m^2$ 以上 $2000 \text{ mg} / m^2$ 以下である、請求項 7 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 10】

前記 Ni 含有層は、Ni 付着量が前記鋼板の片面当たり $2.0 \text{ mg} / m^2$ 以上 $2000 \text{ mg} / m^2$ 以下である、請求項 8 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 11】

前記鋼板の少なくとも一方の面に、前記金属 Cr 層の下に配置された Ni 含有層をさらに有する、請求項 1 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 12】

前記 Ni 含有層は、Ni 付着量が前記鋼板の片面当たり $2.0 \text{ mg} / m^2$ 以上 $2000.0 \text{ mg} / m^2$ 以下であり、前記金属 Cr 層は、Cr 付着量が前記鋼板の片面当たり $2.0 \text{ mg} / m^2$ 以上 $500.0 \text{ mg} / m^2$ 以下であり、前記 Ni 付着量と前記 Cr 付着量の合計が鋼板片面当たり $40.0 \text{ mg} / m^2$ 以上である、請求項 11 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 13】

前記表面処理鋼板の表面における Ni の、Cr に対する原子比率が、100% 以下である、請求項 11 または 12 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 14】

前記酸化 Cr 層は、Cr 付着量が前記鋼板の片面当たり $0.1 \text{ mg} / m^2$ 以上 $15.0 \text{ mg} / m^2$ 以下である、請求項 1、2、4、5、11、または 12 に記載の表面処理鋼板。

【請求項 15】

前記酸化 Cr 層は、Cr 付着量が前記鋼板の片面当たり $0.1 \text{ mg} / m^2$ 以上 $15.0 \text{ mg} / m^2$ 以下である、請求項 7 のいずれか一項に記載の表面処理鋼板。

【請求項 16】

鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の表面上に配置された金属 Cr 層と、前記金属 Cr 層上に配置された酸化 Cr 層とを有する表面処理鋼板の製造方法であって、

3 価クロムイオンを含有する電解液を調製する電解液調製工程と、

鋼板を前記電解液中で陰極電解処理する陰極電解処理工程と、

前記陰極電解処理後の鋼板を少なくとも 1.0 秒以上 5.0 秒以下前記電解液中に無電解で浸漬する浸漬工程と

前記陰極電解処理後の鋼板を少なくとも 1 回水洗する水洗工程とを含み、

前記電解液調製工程では、

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前記電解液が調製され、

前記水洗工程では、

少なくとも最後の水洗において、電気伝導度 $100 \mu S / m$ 以下の水を使用する、表面処理鋼板の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 17】

前記表面処理鋼板が、前記金属Cr層の下に配置されたSn層をさらに有する、請求項16に記載の表面処理鋼板の製造方法。

【請求項 18】

前記表面処理鋼板が、前記Sn層の下に配置されたNi含有層をさらに有する、請求項17に記載の表面処理鋼板の製造方法。

【請求項 19】

前記表面処理鋼板が、前記金属Cr層の下に配置されたNi含有層をさらに有する、請求項16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、表面処理鋼板に関し、特に、BPAフリー塗料との密着性およびBPAフリー塗装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）、ティンフリー鋼板（TFS）、およびNiめっき鋼板などの鋼板は、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】

これらの鋼板を金属缶の素材として用いる場合、さまざまな内容物に対応するために、該鋼板の表面にエポキシ系塗料などの有機樹脂被覆が施される。有機樹脂被覆を施す場合、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層が重要な役割を果たす。すなわち、前記酸化Cr層によって有機樹脂被覆層に対する優れた密着性が達成され、その結果、さまざまな内容物に対する耐食性が担保される（特許文献1～5）。

【0004】

一方で、エポキシ系塗料に含まれるBPA（ビスフェノールA）が人間に有害な影響がある可能性が示唆されていることから、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6、7）、エポキシ系塗料からの置き換えが求められている。しかし、これまで缶用鋼板として用いられてきたぶりき、TFS、およびNiめっき鋼板などの鋼板は、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、さまざまな内容物に対する耐食性が十分に確保できず、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8で提案されている方法が知られている。この方法では、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】特開昭58-110695号公報

特開昭55-134197号公報

特開昭57-035699号公報

特開平11-117085号公報

10

20

30

40

50

特開 2007-231394 号公報

特開 2013-144753 号公報

特開 2008-050486 号公報

特表 2016-505708 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 8 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 8 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た表面処理鋼板を得ることができる。

10

【0009】

しかし、特許文献 8 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たものの、BPAフリー塗料との密着性が劣っており、結果としてBPAフリー塗装耐食性が十分ではなく、さまざま内容物への耐食性を確保したまま、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フリー塗料に対する優れた密着性と、優れたBPAフリー塗装耐食性を兼ね備えた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フリー塗料との密着性とBPAフリー塗装耐食性に優れた表面処理鋼板を提供することにある。

20

【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) 金属Cr層と酸化Cr層とを有する表面処理鋼板において、エチレングリコールの接触角と、表面に吸着したK、Na、Mg、およびCaの、Crに対する原子比率の合計を、それぞれ特定の範囲に制御することにより、BPAフリー塗料との密着性とBPAフリー塗装耐食性に優れた表面処理鋼板を得ることができる。

30

【0014】

(2) 上記表面処理鋼板は、3 価クロムイオンを含有する特定の方法で調製した電解液中で陰極電解処理を行い、上記電解液に所定の時間以上浸漬した後、電気伝導度が所定の値以下である水を用いて最終水洗を行う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表面上に配置された金属Cr層と、

前記金属Cr層上に配置された酸化Cr層とを有し、

エチレングリコールの接触角が50°以下であり、

表面に吸着したK、Na、Mg、およびCaの、Crに対する原子比率の合計が、5.0%以下

40

【0017】

2. 前記金属Cr層は、前記鋼板の表面に直接配置されており、

前記金属Cr層は、Cr付着量が前記鋼板の片面当たり40.0mg/m²以上500.0mg/m²以下である、上記1に記載の表面処理鋼板。

50

【 0 0 1 8 】

3 . 前記表面処理鋼板の表面における F e の、 C r に対する原子比率が、 1 5 % 以下である、上記 1 または 2 に記載の表面処理鋼板。

【 0 0 1 9 】

4 . 前記鋼板の少なくとも一方の面に、前記金属 C r 層の下に配置された S n 層をさらに有する、上記 1 に記載の表面処理鋼板。

【 0 0 2 0 】

5 . 前記 S n 層は、 S n 付着量が前記鋼板の片面当たり $2 . 0 \text{ mg / m}^2$ 以上 $2 0 . 0 \text{ g / m}^2$ 以下であり、前記金属 C r 層は、 C r 付着量が前記鋼板の片面当たり $2 . 0 \text{ mg / m}^2$ 以上 $5 0 0 . 0 \text{ mg / m}^2$ 以下であり、前記 S n 付着量と C r 付着量の合計が鋼板片面当たり $4 0 . 0 \text{ mg / m}^2$ 以上である、上記 4 に記載の表面処理鋼板。

10

【 0 0 2 1 】

6 . 前記表面処理鋼板の表面における S n の、 C r に対する原子比率が、 1 0 0 % 以下である、上記 4 または 5 に記載の表面処理鋼板。

【 0 0 2 2 】

7 . 前記鋼板の少なくとも一方の面に、前記 S n 層の下に配置された N i 含有層をさらに有する、上記 4 ~ 6 のいずれか一項に記載の表面処理鋼板。

【 0 0 2 3 】

8 . 前記 N i 含有層は、 N i 付着量が前記鋼板の片面当たり $2 . 0 \text{ mg / m}^2$ 以上 $2 0 0 . 0 \text{ mg / m}^2$ 以下である、上記 7 に記載の表面処理鋼板。

20

【 0 0 2 4 】

9 . 前記鋼板の少なくとも一方の面に、前記金属 C r 層の下に配置された N i 含有層をさらに有する、上記 1 に記載の表面処理鋼板

【 0 0 2 5 】

1 0 . 前記 N i 含有層は、 N i 付着量が前記鋼板の片面当たり $2 . 0 \text{ mg / m}^2$ 以上 $2 0 0 0 . 0 \text{ mg / m}^2$ 以下であり、前記金属 C r 層は、 C r 付着量が前記鋼板の片面当たり $2 . 0 \text{ mg / m}^2$ 以上 $5 0 0 . 0 \text{ mg / m}^2$ 以下であり、前記 N i 付着量と前記 C r 付着量の合計が鋼板片面当たり $4 0 . 0 \text{ mg / m}^2$ 以上である、上記 9 に記載の表面処理鋼板。

【 0 0 2 6 】

1 1 . 前記表面処理鋼板の表面における N i の、 C r に対する原子比率が、 1 0 0 % 以下である、上記 9 または 1 0 に記載の表面処理鋼板。

30

【 0 0 2 7 】

1 2 . 前記酸化 C r 層は、 C r 付着量が前記鋼板の片面当たり $0 . 1 \text{ mg / m}^2$ 以上 $1 5 . 0 \text{ mg / m}^2$ 以下である、上記 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の表面処理鋼板。

【 0 0 2 8 】

1 3 . 鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の表面上に配置された金属 C r 層と、前記金属 C r 層上に配置された酸化 C r 層とを有する表面処理鋼板の製造方法であって、

3 価クロムイオンを含有する電解液を調製する電解液調製工程と、

鋼板を前記電解液中で陰極電解処理する陰極電解処理工程と、

前記陰極電解処理後の鋼板を少なくとも 1 . 0 秒以上 5 . 0 秒以下前記電解液中に無電解で浸漬する浸漬工程と

40

前記陰極電解処理後の鋼板を少なくとも 1 回水洗する水洗工程とを含み、

前記電解液調製工程では、

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、

p H を 4 . 0 ~ 7 . 0 に調整するとともに、温度を 4 0 ~ 7 0 に調整することによって前記電解液が調製され、

前記水洗工程では、

少なくとも最後の水洗において、電気伝導度 $1 0 0 \mu \text{ S / m}$ 以下の水を使用する、表面処理鋼板の製造方法。

【 0 0 2 9 】

50

14. 前記表面処理鋼板が、前記金属Cr層の下に配置されたSn層をさらに有する、上記13に記載の表面処理鋼板の製造方法。

【0030】

15. 前記表面処理鋼板が、前記Sn層の下に配置されたNi含有層をさらに有する、上記14に記載の表面処理鋼板の製造方法。

【0031】

16. 前記表面処理鋼板が、前記金属Cr層の下に配置されたNi含有層をさらに有する、上記13に記載の表面処理鋼板の製造方法。

【発明の効果】

【0032】

本発明によれば、6価クロムを使用することなく、BPAフリー塗料との密着性とBPAフリー塗装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】

【0033】

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。

【0034】

本発明の一実施形態における表面処理鋼板は、鋼板の少なくとも一方の面に、金属Cr層と、前記金属Cr層上に配置された酸化Cr層とを有する表面処理鋼板である。本発明においては、前記表面処理鋼板のエチレングリコールの接触角が50°以下であり、かつ、表面に吸着したK、Na、Mg、およびCaの、Crに対する原子比率の合計が、5.0%以下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。

【0035】

[鋼板]

前記鋼板としては、特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。前記鋼板は、缶用鋼板であることが好ましい。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特に限定されず、任意の方法で製造された鋼板を用いることができる。通常は、前記鋼板として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。

【0036】

前記鋼板の成分組成は特に限定されないが、Cr含有量は0.10質量%以下であることが好ましく、0.08質量%以下であることがより好ましい。前記鋼板のCr含有量を上記の範囲とすれば、鋼板表面に過度にCrが濃化することがなく、後述する陰極処理電解処理工程において金属Cr層と酸化Cr層の形成を阻害することなく、緻密な金属Cr層と酸化Cr層を形成することができ、BPAフリー塗装耐食性の向上に寄与する。前記鋼板のCr含有量を上記の範囲とすれば、前記鋼板の上に前記金属Cr層が直接配置されている場合は、最終的に得られる表面処理鋼板の表面におけるFeのCrに対する原子比率を15%以下とすることができ、前記金属Cr層の下にSn層を有する場合は、最終的に得られる表面処理鋼板の表面におけるSnのCrに対する原子比率を100%以下とすることができ、前記金属Cr層の下にNi含有層を有する場合は、最終的に得られる表面処理鋼板の表面におけるNiのCrに対する原子比率を100%以下とすることができる。さらに、前記鋼板には、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、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。

【0037】

本発明の一実施形態においては、質量%で、

10

20

30

40

50

C : 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 1 3 %、
 S i : 0 ~ 0 . 0 2 0 %、
 M n : 0 . 0 1 ~ 0 . 6 0 %
 P : 0 ~ 0 . 0 2 0 %、
 S : 0 ~ 0 . 0 3 0 %、
 A l : 0 ~ 0 . 2 0 %、
 N : 0 ~ 0 . 0 4 0 %、
 C u : 0 ~ 0 . 2 0 %、
 N i : 0 ~ 0 . 1 5 %、
 C r : 0 ~ 0 . 1 0 %、
 M o : 0 ~ 0 . 0 5 %、
 T i : 0 ~ 0 . 0 2 0 %、
 N b : 0 ~ 0 . 0 2 0 %、
 B : 0 ~ 0 . 0 2 0 %、
 C a : 0 ~ 0 . 0 2 0 %、
 S n : 0 ~ 0 . 0 2 0 %、
 S b : 0 ~ 0 . 0 2 0 %、

10

および残部の F e および不可避免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、S i、P、S、A l、およびNは含有量が低いほど好ましい成分であり、C u、N i、C r、M o、T i、N b、B、C a、S nおよびS bは、任意に添加し得る成分である。

20

【 0 0 3 8 】

前記鋼板の板厚は特に限定されないが、0 . 6 0 m m以下であることが好ましい。なお、ここで「鋼板」には「鋼帯」を包含するものと定義する。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 . 1 0 m m以上とすることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

[金属 C r 層]

鋼板の少なくとも一方の面には金属 C r 層が存在する。

【 0 0 4 0 】

前記金属 C r 層の付着量は特に限定されず、任意の値とすることができる。しかし、前記金属 C r 層の付着量が過剰であると、該金属 C r 層内で凝集破壊を引き起こし、B P A フリー塗料との密着性が劣化する場合がある。そのため、B P A フリー塗料との密着性とB P A フリー塗料耐食性をより安定的に確保するという観点からは、金属 C r 層の前記鋼板の片面当たりの C r 付着量を 500.0 mg/m^2 以下とすることが好ましく、 450.0 mg/m^2 以下とすることがより好ましい。

30

【 0 0 4 1 】

一方、前記金属 C r 層の付着量の下限についても特に限定されないが、B P A フリー塗料耐食性をさらに向上させるという観点からは、金属 C r 層の前記鋼板の片面当たりの C r 付着量は多い方が好ましい。具体的には、金属 C r 層の前記鋼板の片面当たりの C r 付着量を 2.0 mg/m^2 以上とすることが好ましく、 5.0 mg/m^2 以上とすることがより好ましい。前記鋼板の上に前記金属 C r 層が直接配置されている場合、すなわち後述する S n 層および N i 含有層のいずれも備えない場合には、金属 C r 層の前記鋼板の片面当たりの C r 付着量を 40.0 mg/m^2 以上とすることがより好ましく、 50.0 mg/m^2 以上とすることがさらに好ましい。

40

【 0 0 4 2 】

なお、金属 C r 層における C r 付着量は、蛍光 X 線法により測定することができる。具体的には、まず、蛍光 X 線装置を用いて表面処理鋼板における C r 量（全 C r 量）を測定する。次いで、前記表面処理鋼板に、90 の 7 . 5 N - N a O H 中に 10 分間浸漬するアルカリ処理を施した後、十分に水洗する。その後、再び、蛍光 X 線装置を用いて C r 量（アルカリ処理後 C r 量）を測定する。さらに、金属 C r 層と酸化 C r 層を剥離した後の

50

鋼板について、蛍光X線装置を用いて、Cr量(原板Cr量)を測定する。金属Cr層と酸化Cr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。アルカリ処理後Cr量から原板Cr量を差し引いた値を、金属Cr層の前記鋼板の片面当たりのCr付着量とする。なお、前記全Cr量は、後述する酸化Cr層としてのCr付着量の算出に用いる。

【0043】

前記金属Cr層を構成する金属Crは、非晶質Crであってもよく、結晶性Crであってもよい。すなわち、前記金属Cr層は、非晶質Crおよび結晶性Cr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金属Cr層は、一般的には非晶質Crを含有しており、さらに結晶性Crを含有している場合もある。金属Cr層の形成メカニズムは明らかではないが、非晶質Cr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金属Cr層となると考えられる。

10

【0044】

[酸化Cr層]

前記金属Cr層上には酸化Cr層が存在する。前記酸化Cr層の付着量は特に限定されず、任意の値とすることができる。しかし、BPAフリー塗装耐食性をさらに向上させるという観点からは、酸化Cr層の付着量を、鋼板の片面当たりのCr付着量で 0.1 mg/m^2 以上とすることが好ましい。一方、前記酸化Cr層の付着量の上限についても特に限定されないが、前記酸化Cr層の付着量が過剰であると、酸化Cr層内で凝集破壊を引き起こし、BPAフリー塗料との密着性が劣化する場合がある。そのため、BPAフリー塗料との密着性を向上させ、BPAフリー塗装耐食性をより安定的に確保するという観点からは、 15.0 mg/m^2 以下であることが好ましい。なお、酸化Cr層におけるCr付着量は、蛍光X線法により測定することができる。具体的には、前述の蛍光X線装置を用いて測定した全Cr量からアルカリ処理後Cr量を差し引くことにより、酸化Cr層におけるCr付着量を求めることができる。

20

【0045】

上記金属Cr層および酸化Cr層の一方または両方には、Cが含有されていてもよい。しかし、金属Cr層および酸化Cr層中にCを過剰に含有すると、溶接を行う際に溶接熱影響部が硬化し、割れを生じる場合がある。そのため、金属Cr層中のC含有量は、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。同様に、酸化Cr層中のC含有量についても、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。金属Cr層および酸化Cr層はCを含んでいなくてもよく、したがって、金属Cr層および酸化Cr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%であってもよい。

30

【0046】

金属Cr層中のC含有量および酸化Cr層中のC含有量は、それぞれ、X線光電子分光(XPS)により測定することができる。XPSによるC含有量の測定は、具体的には、XPSにより測定したCr2pとC1sのナロスpekトルの積分強度から、相対感度係数法でC原子比率およびCr原子比率を求め、C原子比率/Cr原子比率を算出することにより実施できる。

40

【0047】

なお、表面処理鋼板の最表層からはコンタミネーション由来のCが検出されてしまうため、酸化Cr層中のCの含有量を正確に測定するために最表層からSiO₂換算で例えば0.2nmの深さ以上スパッタした後に測定を行えばよい。一方、金属Cr層中のCの含有量は、上述したアルカリ処理後の最表層から金属Cr層の厚さの1/2の深さまでスパッタした後に測定すればよい。

【0048】

上記の測定に用いる金属Cr層の厚みは、以下の手順で求めることができる。まず、アルカリ処理後の最表層から深さ方向に1nmごとにXPSによる測定を行い、Cr原子比率およびNi原子比率を測定する。次いで、アルカリ処理後の最表層からの深さに対する

50

、Ni原子比率/Cr原子比率の関係を近似する3次式を最小二乗法により求める。得られた3次式を用いて、Ni原子比率/Cr原子比率が1となる最表層からの深さを算出し、これを金属Cr層の厚みとする。

【0049】

前記測定には、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PHIX-toolを使用することができる。X線源はモノクロAlK線、電圧は15kV、ビーム径は100 μ m、取出角は45 $^{\circ}$ 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SiO₂換算で1.50nm/minとすればよい。

【0050】

金属Cr層および酸化Cr層にCが含有されるメカニズムは明らかではないが、鋼板に金属Cr層と酸化Cr層を形成する工程で、電解液中に含まれる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。

【0051】

金属Cr層および酸化Cr層中のCの存在形態は特に限定されないが、析出物として存在すると局部電池の形成によって耐食性が低下する場合がある。このため明確な結晶構造を有する炭化物やクラスターの体積分率の和が10%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。炭化物の有無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)による組成分析により確認することが出来る。クラスターの有無に関しては、例えば3次元アトムプローブ(3DAP)による3次元組成分析後のデータに対して、クラスター解析を行う事で確認することができる。

【0052】

金属Cr層にはOが含有されていてもよい。金属Cr層中のO含有量の上限は特に限定されないが、O含有量が高い場合には酸化Crが析出し、局部電池の形成によって耐食性が低下する場合がある。このため、O含有量はCrに対する原子比率として、30%以下であることが好ましく、25%以下であることがより好ましい。金属Cr層はOを含んでいなくてもよく、したがって、金属Cr層に含まれるCrに対する下限は特に限定されず、0%であってもよい。

【0053】

金属Cr層中のOの含有量は、XPSやSEMやTEMに付属のEDSおよびWDS、もしくは3DAPなどの組成分析により測定することが出来る。

【0054】

上記金属Cr層および酸化Cr層の一方または両方には、Fe、Sn、Niが含有されていてもよい。金属Cr層中のFe含有量、Sn含有量、Ni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。同様に、酸化Cr層中のFe含有量、Sn含有量、Ni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。金属Cr層および酸化Cr層はFe、Sn、Ni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%であってもよい。

【0055】

表面処理鋼板の表面、すなわち酸化Cr層の表面におけるFe、Sn、Ni含有量は特に限定されない。表面処理鋼板の表面、すなわち酸化Cr層の表面におけるFe、Sn、Ni含有量は低ければ低いほどBPAフリー塗装耐食性が向上するため、表面処理鋼板の表面におけるFeの、Crに対する原子比率と、表面処理鋼板の表面におけるSnの、Crに対する原子比率と、表面処理鋼板の表面におけるNiの、Crに対する原子比率の下限は0%であってもよく、0%であることがもっとも好ましい。前記鋼板の上に前記金属Cr層が直接配置されている場合は、表面処理鋼板の表面におけるFeの、Crに対する原子比率の上限は15%以下とすることが好ましく、10%以下とすることがより好ましい。前記金属Cr層の下にSn層を有する場合は、表面処理鋼板の表面におけるSnの、Crに対する原子比率の上限は100%以下とすることが好ましく、80%以下とすること

10

20

30

40

50

がより好ましい。前記金属Cr層の下にNi含有層を有する場合は、表面処理鋼板の表面におけるNiの、Crに対する原子比率の上限は100%以下とすることが好ましく、80%以下とすることがより好ましい。

【0056】

金属Cr層および酸化Cr層中のFe、Sn、Ni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。表面処理鋼板の表面、すなわち酸化Cr層の表面におけるFeの、Crに対する原子比率と、表面処理鋼板の表面、すなわち酸化Cr層の表面におけるSnの、Crに対する原子比率と、表面処理鋼板の表面、すなわち酸化Cr層の表面におけるNiの、Crに対する原子比率は、表面処理鋼板の表面の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とSn3dとNi2pのナロー

10

【0057】

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

【0058】

上記金属Cr層および酸化Cr層には、Cr、O、Fe、Sn、Ni、Cと後述するK、Na、MgおよびCa以外には、水溶液中に含まれる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フリー塗料との密着性およびBPAフリー塗装耐食性が低下する場合がある。そのため、Cr、O、Fe、Sn、Ni、C、K、Na、Mg、Ca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。

20

【0059】

また、本発明の表面処理鋼板の表面粗さは、金属Cr層および酸化Cr層の形成で大きく変化せず、通常は金属Cr層の下に配置される鋼板、Sn層、Ni含有層の表面粗さと同様である。表面処理鋼板の表面粗さは特に限定されないが、算術平均粗さRaが0.1μm以上4μm以下であることが好ましい。また、十点平均粗さRzは0.2μm以上6μm以下であることが好ましい。

30

【0060】

[エチレングリコールの接触角]

本発明においては、表面処理鋼板のエチレングリコールの接触角が50°以下であることが重要である。エチレングリコールの接触角が50°以下となるよう表面処理鋼板の表面を制御することにより、BPAフリー塗料に含まれるポリエステル樹脂と表面処理鋼板との間に強固な結合が形成され、その結果、BPAフリー塗料との高い密着性を得ることができ、BPAフリー塗装耐食性も向上する。BPAフリー塗料との密着性とBPAフリー塗装耐食性をさらに向上させるという観点からは、エチレングリコールの接触角を48°以下とすることが好ましく、45°以下とすることがより好ましい。前記接触角は、密着性向上の観点からは低ければ低いほど好ましいため、その下限はとくに限定されず、0°であってもよい。しかし、製造しやすさなどの観点からは、3°以上とすることが好ましく、6°以上とすることがより好ましい。

40

【0061】

さらに、本発明における表面処理鋼板の表面、すなわち酸化Cr層の表面の状態は、熱に対して安定であり、例えば塗装焼付相当の熱処理後にもエチレングリコールの接触角は大きく変化しないことも特徴であり、そのような表面状態の熱安定性も、BPAフリー塗料との密着性とBPAフリー塗装耐食性の向上に寄与していると推定している。そのため、塗装相当熱処理後の表面処理鋼板のエチレングリコールの接触角は50°以下とすることが好ましく、48°以下とすることがより好ましく、45°以下とすることがさらに好

50

ましい。一方、塗装相当熱処理後の表面処理鋼板のエチレングリコールの接触角についてもとくに限定されないが、 0° 以上であってよく、 3° 以上であることが好ましく、 6° 以上であることがより好ましい。なお、上記の塗装相当熱処理の条件は特に限定されないが、例えば200で10分とすればよい。

【0062】

エチレングリコールの接触角の測定方法は特に限定されないが、例えば協和界面科学社製の自動接触角計CA-V P型を用いて測定できる。具体的には、 $2\mu\text{L}$ のエチレングリコールを前記表面処理鋼板の表面に滴下し、1秒後に / 2法によって接触角を測定する。測定時の表面処理鋼板の表面温度は 20 ± 1 、エチレングリコールの温度は 20 ± 1 とする。前記エチレングリコールとしては、富士フィルム和光純薬株式会社の試薬特級のエチレングリコールを使用することができる。5滴分の接触角の相加平均値を求め、エチレングリコールの接触角とする。

10

【0063】

なお、表面処理鋼板の表面に、CSO、DOS、DOS-A、ATBCなどの防錆油が塗油されている場合がある。表面処理鋼板が塗油されている場合は、200、10分間の塗装相当熱処理を施して塗油を気化させてから、上記の方法でエチレングリコールの接触角を測定することとする。上述したように本発明の表面処理鋼板は熱処理に対して安定であるため、上記熱処理を行ってから測定することに問題はない。また、塗油中に含まれる防錆剤などの添加成分が塗装相当熱処理後も表面処理鋼板の表面に残留することがあるが、その量は微量であるため、上述のエチレングリコールの接触角や吸着元素の吸着量には影響を及ぼさず、BPAフリー塗料との密着性とBPAフリー塗装耐食性を劣化させることはない。

20

【0064】

表面処理鋼板のエチレングリコールの接触角が 50° 以下となるメカニズムは明らかではないが、所定の方法で調整した電解液中で陰極電解することによって金属Cr層と酸化Cr層を形成した後に、電解液中に所定の時間以上浸漬することで、表面処理鋼板の表面、すなわち酸化Cr層の表面が、何らかの溶解反応などの影響を経て、エチレングリコールの接触角が 50° 以下となるように改質されると考えられる。ただし、後述するように特定の条件で電解液を調製しなかった場合は、電解液中で陰極電解した後に所定の時間以上浸漬したとしても、表面処理鋼板の表面はエチレングリコールの接触角が 50° 以下とならない。

30

【0065】

なお、特許文献1～5で提案されているような従来の6価クロム浴を用いて製造される表面処理鋼板においては、表層に存在するクロム水和酸化物層の組成が湿潤環境下でのエポキシ系塗料に対する密着性に大きく影響を及ぼすことが報告されている。湿潤環境下では、エポキシ系塗膜を浸透してきた水が、エポキシ系塗膜とクロム水和酸化物層との間の界面の接着を阻害する。そのため、親水性であるOH基がクロム水和酸化物層に多く存在する場合は、界面における水の拡張濡れが促進され、接着力が低下すると考えられていた。したがって、従来の表面処理鋼板においては、クロム水和酸化物のオキシ化の進行によるOH基の減少、すなわち表面の疎水化によって湿潤環境下でのエポキシ系塗料に対する密着性を向上させていた。

40

【0066】

これに対して本発明は、水ではなくエチレングリコールに着目し、エチレングリコールとの親和性が高い表面に調整することによって、BPAフリー塗料との強固な密着性を確保できることを見出した。したがって本発明は、上述した従来技術とはまったく異なる技術的思想に基づくものであると言える。エチレングリコールとの親和性が高い表面に調整することによる、BPAフリー塗料との密着性向上メカニズムは明らかではないが、エチレングリコールは、BPAフリー塗料を構成するポリエステル樹脂の構成成分である水酸基モノマーの一つであるため、エチレングリコールと親和性が高い表面に調整することで、BPAフリー塗料との密着性が向上したと推定している。

50

【 0 0 6 7 】

[吸着元素の原子比率]

上述したように、本発明の表面処理鋼板はエチレングリコールの接触角が 50° 以下であり、その表面は化学的に活性である。そのため、前記表面処理鋼板の表面には、K、Na、Mg、およびCaなどの元素のカチオンが吸着しやすい。本発明者らは、単純にエチレングリコールの接触角を 50° 以下とするのみでは、吸着した前記カチオンの影響のため、本来の密着性が発揮されないことを見出した。本発明では、表面処理鋼板の表面に吸着した前記カチオンの量を低減することにより、BPAフリー塗料との密着性を向上させ、優れたBPAフリー塗装耐食性を実現することができる。

【 0 0 6 8 】

具体的には、表面処理鋼板の表面に吸着したK、Na、Mg、およびCaの、Crに対する原子比率の合計を、 5.0% 以下、好ましくは 3.0% 以下、より好ましくは 1.0% 以下とする。前記原子比率の合計は低ければ低いほどよいため、下限は特に限定されず、 0% であってよい。前記原子比率の合計は、実施例に記載した方法で測定することができる。

【 0 0 6 9 】

[Sn層]

上記の表面処理鋼板は、金属Cr層の下にさらに任意にSn層を有することができる。例えば、本発明の一実施形態における表面処理鋼板は、鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の表面上に配置されたSn層と、前記Sn層上に配置された金属Cr層と、前記金属Cr層上に配置された酸化Cr層とを有する表面処理鋼板であってよい。前記Sn層は、鋼板の少なくとも一方の面に備えられていればよく、両面に備えられていてもよい。前記Sn層は、鋼板の少なくとも一部を覆ってあればよく、該Sn層が設けられた面の全体を覆っていてもよい。また、前記Sn層は、連続層であってよいし、不連続層であってよい。前記不連続層としては、例えば、島状構造を有する層が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

前記Sn層には、当該Sn層の一部が合金化したものも包含する。例えば、Sn層の一部が、Snめっき後の加熱溶融処理によってSn合金層となっている場合もSn層に含める。前記Sn合金層の例としては、Fe-Sn合金層およびFe-Sn-Ni合金層が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

例えば、Snめっき後に通電加熱などによってSnを加熱溶融させることにより、Sn層の鋼板側の一部をFe-Sn合金層とすることができる。また、Ni層を表面に有する鋼板に対してSnめっきを行い、さらに通電加熱などによってSnを加熱溶融させることにより、Sn層の鋼板側の一部をFe-Sn-Ni合金層およびFe-Sn合金層の一方または両方とすることができる。

【 0 0 7 2 】

前記Sn層におけるSn付着量は、特に限定されることなく任意の量とすることができる。表面処理鋼板のBPAフリー塗装耐食性をさらに向上させるという観点からは、Sn付着量を鋼板片面当たり $2.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以上とすることが好ましく、 $5.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以上とすることがより好ましい。一方、前記Sn付着量が $20.0\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、BPAフリー塗装耐食性を向上させる効果は飽和する。そのため、過剰なコストを削減するという観点からは、前記Sn付着量を $20.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下とすることが好ましく、 $18.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下とすることがより好ましい。また、表面処理鋼板のBPAフリー塗装耐食性をさらに向上させるという観点からは、前記Sn層におけるSn付着量と、金属Cr層のCr付着量との合計は、鋼板片面当たり $40.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以上とすることが好ましく、 $45.0\text{mg}/\text{m}^2$ 以上とすることがより好ましい。一方、Sn層におけるSn付着量と、金属Cr層のCr付着量との合計は、鋼板片面当たり $20.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下とすることが好ましい。

【 0 0 7 3 】

なお、前記Sn付着量は、例えばJIS G 3303に記載された電解法や蛍光X線法によって測定された値とする。

【0074】

Sn層の形成は、特に限定されることなく、電気めっき法や溶融めっき法など、任意の方法で行うことができる。電気めっき法によりSn層を形成する場合、めっき浴としては任意のものを用いることができる。使用できるめっき浴としては、例えば、フェノールスルホン酸Snめっき浴、メタンスルホン酸Snめっき浴、またはハロゲン系Snめっき浴などを挙げることができる。

【0075】

Sn層を形成した後は、リフロー処理を行ってもよい。リフロー処理を行う場合、Sn層をSnの融点(231.9)以上の温度に加熱することにより、Sn単体のめっき層の下層(鋼板側)にFe-Sn合金層などの合金層を形成することができる。また、リフロー処理を省略した場合には、Sn単体のめっき層を有するSnめっき鋼板が得られる。

【0076】

[Ni含有層]

上記表面処理鋼板は、上記Sn層の下にさらに任意にNi含有層を有することができる。例えば、本発明の一実施形態における表面処理鋼板は、鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の表面上に配置されたNi含有層と、前記Ni含有層上に配置されたSn層と、前記Sn層上に配置された金属Cr層と、前記金属Cr層上に配置された酸化Cr層とを有する表面処理鋼板であってよい。

【0077】

前記Ni含有層は、鋼板の少なくとも一方の面に備えられていればよく、両面に備えられていてもよい。前記Ni含有層は、鋼板の少なくとも一部を覆ってあればよく、該Ni含有層が設けられた面の全体を覆っていてもよい。また、前記Ni含有層は、連続層であってもよいし、不連続層であってもよい。前記不連続層としては、例えば、島状構造を有する層が挙げられる。

【0078】

前記Ni含有層としては、ニッケルが含まれている任意の層を用いることができ、例えば、Ni層およびNi合金層の一方または両方を用いることができる。例えば、Niめっき後の拡散焼鈍処理によってNi合金層となっている場合もNi含有層に含める。前記Ni合金層としては、例えば、Ni-Fe合金層が挙げられる。また、Ni含有層上にSn層を形成し、次いでリフロー処理を行うことにより、Sn単体のめっき層の下層(鋼板側)にFe-Sn-Ni合金層やFe-Sn合金層等を形成することもできる。

【0079】

前記Ni含有層は、Ni基めっき層であることが好ましい。ここで、「Ni基めっき層」とは、Ni含有量が50質量%以上であるめっき層を指すものと定義する。言い換えると、前記Ni基めっき層は、Niめっき層またはNi基合金からなるめっき層である。

【0080】

前記Ni基めっき層は、マトリックスとしてのNiまたはNi基合金中に、固体微粒子が分散した分散めっき層(複合めっき層)であってもよい。前記固体微粒子としては、とくに限定されることなく任意の材質の微粒子を用いることができる。前記微粒子は、無機微粒子および有機微粒子のいずれであってもよい。前記有機微粒子としては、例えば、樹脂からなる微粒子が挙げられる。前記樹脂としては、任意の樹脂を使用できるが、フッ素樹脂を用いることが好ましく、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用いることがより好ましい。前記無機微粒子としては、とくに限定されることなく任意の無機材料からなる微粒子を使用することができる。前記無機材料は、例えば、金属(合金を含む)であってもよく、化合物であってもよく、その他の単体であってもよい。中でも、酸化物、窒化物、および炭化物からなる群より選択される少なくとも1つからなる微粒子を用いることが好ましく、金属酸化物の微粒子を用いることが好ましい。前記金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化チタン、酸化亜鉛などが挙げられる。

【0081】

前記分散めっきに用いる微粒子の粒径は特に限定されず、任意のサイズの粒子を使用することができる。しかし、微粒子の直径が、Ni含有層としての分散めっき層の厚さを超えないことが好ましい。典型的には、前記微粒子の直径を、1nm～50μmとすることが好ましく、10nm～1000nmとすることがより好ましい。

【0082】

前記Ni含有層中のNi付着量は、特に限定されることなく任意の量とすることができる。表面処理鋼板のBPAフリー塗装耐食性をさらに向上させるという観点からは、Ni付着量を鋼板片面当たり2.0mg/m²以上とすることが好ましく、5.0mg/m²以上とすることがより好ましい。一方、前記Ni付着量が2000mg/m²を超えると、BPAフリー塗装耐食性を向上させる効果が飽和する。そのため、過剰なコストを削減するという観点からは、前記Ni付着量を2000mg/m²以下とすることが好ましく、1800mg/m²以下とすることがより好ましい。

10

【0083】

前記Ni含有層の形成は、特に限定されることなく、電気めっき法など、任意の方法で行うことができる。電気めっき法によりNi含有層を形成する場合、任意のめっき浴を用いることができる。使用できるめっき浴としては、例えば、ワット浴、スルファミン酸浴、またはウッド浴などを挙げることができる。Ni含有層としてNi-Fe合金層を形成する場合、電気めっき等の方法により鋼板表面上にNi層を形成した後、焼鈍することによりNi-Fe合金層を形成できる。

20

【0084】

前記Ni含有層の表面側にはNi酸化物を含有してもよいし、全く含有しなくてもよいが、塗料2次密着性と耐硫化黒変性をさらに向上させる観点からは、Ni含有層の表面側にはNi酸化物を含有しないことが好ましい。Ni酸化物はNiめっき後の水洗水中に含有される溶存酸素などによっても形成されうるが、後述する前処理などで前記Ni含有層に含有するNi酸化物を除去することが好ましい。

【0085】

また、上記表面処理鋼板は、上記金属Cr層の下にさらに任意にNi含有層を有することができる。例えば、本発明の一実施形態における表面処理鋼板は、鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の表面上に配置されたNi含有層と、前記Ni含有層上に配置された金属Cr層と、前記金属Cr層上に配置された酸化Cr層とを有する表面処理鋼板であってよい。前記Ni含有層は、鋼板の少なくとも一方の面に備えられていればよく、両面に備えられていてもよい。前記Ni含有層は、鋼板の少なくとも一部を覆ってあればよく、該Ni含有層が設けられた面の全体を覆っていてもよい。また、前記Ni含有層は、連続層であってもよいし、不連続層であってもよい。前記不連続層としては、例えば、島状構造を有する層が挙げられる。

30

【0086】

前記Ni含有層としては、ニッケルが含まれている任意の層を用いることができ、例えば、Ni層およびNi合金層の一方または両方を用いることができる。例えば、Niめっき後の拡散焼鈍処理によってNi合金層となっている場合もNi含有層に含める。前記Ni合金層としては、例えば、Ni-Fe合金層が挙げられる。

40

【0087】

前記Ni含有層は、Ni基めっき層であることが好ましい。ここで、「Ni基めっき層」とは、Ni含有量が50質量%以上であるめっき層を指すものと定義する。言い換えると、前記Ni基めっき層は、Niめっき層またはNi基合金からなるめっき層である。

【0088】

前記Ni基めっき層は、マトリックスとしてのNiまたはNi基合金中に、固体微粒子が分散した分散めっき層（複合めっき層）であってもよい。前記固体微粒子としては、とくに限定されることなく任意の材質の微粒子を用いることができる。前記微粒子は、無機微粒子および有機微粒子のいずれであってもよい。前記有機微粒子としては、例えば、樹

50

脂からなる微粒子が挙げられる。前記樹脂としては、任意の樹脂を使用できるが、フッ素樹脂を用いることが好ましく、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を用いることがより好ましい。前記無機微粒子としては、とくに限定されることなく任意の無機材料からなる微粒子を使用することができる。前記無機材料は、例えば、金属（合金を含む）であってもよく、化合物であってもよく、その他の単体であってもよい。中でも、酸化物、窒化物、および炭化物からなる群より選択される少なくとも1つからなる微粒子を用いることが好ましく、金属酸化物の微粒子を用いることが好ましい。前記金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化チタン、酸化亜鉛などが挙げられる。

【0089】

前記分散めっきに用いる微粒子の粒径は特に限定されず、任意のサイズの粒子を使用することができる。しかし、微粒子の直径が、Ni含有層としての分散めっき層の厚さを超えないことが好ましい。典型的には、前記微粒子の直径を、1nm～50μmとすることが好ましく、10nm～1000nmとすることがより好ましい。

10

【0090】

前記Ni含有層におけるNi付着量は、特に限定されることなく任意の量とすることができる。表面処理鋼板のBPAフリー塗装耐食性をさらに向上させるという観点からは、Ni付着量を鋼板片面当たり2.0mg/m²以上とすることが好ましく、5.0mg/m²以上とすることがより好ましい。一方、前記Ni付着量が2000mg/m²を超えると、BPAフリー塗装耐食性を向上させる効果が飽和する。そのため、過剰なコストを削減するという観点からは、前記Ni付着量を2000mg/m²以下とすることが好ましく、1800mg/m²以下とすることがより好ましい。また、表面処理鋼板のBPAフリー塗装耐食性をさらに向上させるという観点からは、前記Ni含有層におけるNi付着量と、金属Cr層のCr付着量との合計は、鋼板片面当たり40.0mg/m²以上とすることが好ましく、50.0mg/m²以上とすることがより好ましい。一方、前記Ni含有層におけるNi付着量と、金属Cr層のCr付着量との合計は、鋼板片面当たり2000mg/m²以下とすることが好ましい。

20

【0091】

前記Ni含有層のNi付着量は蛍光X線による検量線法で測定する。Ni付着量が既知である複数の鋼板を準備し、Niに由来する蛍光X線強度を事前に測定し、測定した蛍光X線の強度とNi付着量との関係を線形近似して検量線とする。表面処理鋼板のNiに由来する蛍光X線強度を測定し、上述の検量線を用いて前記Ni含有層のNi付着量を測定することができる。

30

【0092】

前記Ni含有層の形成は、特に限定されることなく、電気めっき法など、任意の方法で行うことができる。電気めっき法によりNi含有層を形成する場合、任意のめっき浴を用いることができる。使用できるめっき浴としては、例えば、ワット浴、スルファミン酸浴、またはウッド浴などを挙げることができる。Ni含有層としてNi-Fe合金層を形成する場合、電気めっき等の方法により鋼板表面上にNi層を形成した後、焼鈍することによりNi-Fe合金層を形成できる。

【0093】

前記Ni含有層の表面側にはNi酸化物を含有してもよいし、全く含有しなくてもよいが、塗料2次密着性と耐硫化黒変性をさらに向上させる観点からは、Ni含有層の表面側にはNi酸化物を含有しないことが好ましい。Ni酸化物はNiめっき後の水洗水中に含有される溶存酸素などによっても形成されうるが、後述する前処理などで前記Ni含有層に含有するNi酸化物を除去することが好ましい。

40

【0094】

[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。

【0095】

50

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、鋼板の少なくとも一方の面に、金属Cr層と、前記金属Cr層上に配置された酸化Cr層とを有する表面処理鋼板の製造方法であって、次の(1)~(4)の工程を含む。以下、各工程について説明する。

- (1) 3価クロムイオンを含有する電解液を調製する電解液調製工程
- (2) 鋼板を前記電解液中で陰極電解処理する陰極電解処理工程
- (3) 前記陰極電解処理後の鋼板を、前記電解液中に所定の時間以上浸漬する浸漬工程
- (4) 前記浸漬工程後の鋼板を少なくとも1回水洗する水洗工程

【0096】

[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。

【0097】

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。

【0098】

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特に限定されないが、3価クロムイオン換算で3g/L以上50g/L以下であることが好ましく、5g/L以上40g/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)TFSAを使用することができる。

【0099】

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)TFSBを使用することができる。

【0100】

本発明では、電解液を調製するための溶媒として水を使用する。前記水としては、イオン交換樹脂等であらかじめカチオンを除去したイオン交換水や、蒸留水のような純度の高い水を用いることが好ましい。後述するように、電解液中に含まれるK、Na、Mg、およびCaの量を低減するという観点からは、電気伝導度が30μS/m以下である水を使用することが好ましい。

【0101】

表面処理鋼板の表面に吸着するK、Na、Mg、およびCaを減少させるため、上述の水溶液中には、K、Na、Mg、およびCaを、意図的に含有しないことが好ましい。そのため、上述の3価クロムイオン源、カルボン酸化合物、および以下に詳述するpH調整剤などの、水溶液に添加する成分には、K、Na、Mg、およびCaを含まないことが好ましい。pH調整剤としては、pH低下には塩酸、硫酸、硝酸等を使用し、pH上昇にはアンモニア水等を使用することが好ましい。水溶液や電解液中に不可避免的に混入したK、Na、Mg、およびCaは許容されるが、K、Na、Mg、およびCaの合計濃度は2.0mol/L以下であることが好ましく、1.5mol/L以下であることがより好ましく、1.0mol/L以下であることがさらに好ましい。

【0102】

10

20

30

40

50

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、 0.05 mol/L 以上 3.0 mol/L 以下であることが好ましく、 0.10 mol/L 以上 2.5 mol/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。

【0103】

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陽極で形成する極微量の6価クロムを除き、上述の電解液中には6価クロムを含有しない。陰極電解処理工程において陽極で形成する極微量の6価クロムは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。

10

【0104】

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、 0 mg/L 以上 40 mg/L 以下であることが好ましく、 0 mg/L 以上 20 mg/L 以下であることがさらに好ましく、 0 mg/L 以上 10 mg/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イオンとSnイオンとNiイオンについては、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フリー塗料との密着性とBPAフリー塗装耐食性には影響しない。なお、FeイオンとSnイオンとNi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イオンとSnイオンとNiイオン濃度を上記範囲に維持することが好ましい。FeイオンとSnイオンとNiイオンは、上記の範囲内で制御すれば、金属Cr層と酸化Cr層の形成を阻害せず、必要な量の金属Cr層および酸化Cr層を形成することができる。

20

【0105】

(ii) pHと温度の調整

次に、前記水溶液のpHを $4.0 \sim 7.0$ に調整するとともに、前記水溶液の温度を $40 \sim 70$ に調整することによって前記電解液を調製する。上述した表面処理鋼板を製造するためには、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不十分であり、上記のとおりpHと温度を適正に制御することが重要である。

30

【0106】

pH： $4.0 \sim 7.0$

前記電解液調製工程においては、混合後の水溶液のpHを $4.0 \sim 7.0$ に調整する。pHが 4.0 未満または 7.0 超であると、得られた電解液を用いて製造した表面処理鋼板のエチレングリコールの接触角は 50° より高くなる。pHは、 $4.5 \sim 6.5$ とすることが好ましい。

【0107】

温度： $40 \sim 70$

前記電解液調製工程では、混合後の水溶液の温度を $40 \sim 70$ に調整する。温度が 40 未満、あるいは 70 超であると、得られた電解液を用いて製造した表面処理鋼板のエチレングリコールの接触角が 50° より大きくなる。なお、 $40 \sim 70$ の温度域での保持時間は特に限定されない。

40

【0108】

以上の手順により、次の陰極電解処理工程において使用する電解液を得ることができる。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。

【0109】

[陰極電解処理工程]

次に、鋼板を上記電解液調製工程で得られた電解液中で陰極電解処理する。前記陰極電

50

解処理により、前記鋼板上に金属Cr層と酸化Cr層とを形成することができる。本発明の一実施形態においては、前記表面処理鋼板が、Sn層をさらに有することができる。Sn層を備える表面処理鋼板を製造する場合は、少なくとも一方の面にSn層を有する鋼板を陰極電解に供すればよい。本発明の一実施形態においては、前記表面処理鋼板が、前記Sn層の下にNi含有層をさらに有することができる。前記Sn層の下にNi含有層を備える表面処理鋼板を製造する場合は、少なくとも一方の面にNi含有層と、前記Ni含有層上に配置されたSn層とを有する鋼板を陰極電解に供すればよい。本発明の一実施形態においては、前記表面処理鋼板が、Ni含有層をさらに有することができる。Ni含有層を備える表面処理鋼板を製造する場合は、少なくとも一方の面にNi含有層を有する鋼板を陰極電解に供すればよい。

10

【0110】

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、金属Cr層と酸化Cr層を効率的に形成するために、40以上70以下の温度域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、上記の温度域に維持することが好ましい。

【0111】

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。

20

【0112】

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/dm²以下とすることが好ましく、100A/dm²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/dm²以上とすることが好ましく、10.0A/dm²以上とすることがより好ましい。

【0113】

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または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。

30

【0114】

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パスあたりの電解時間は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パスあたりの電解時間は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。

40

【0115】

陰極電解処理によって形成される金属Cr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、金属Cr量が過度に少ないと、BPAフリー塗料耐食性が損なわれ、金属Cr量が過度に多いと金属Cr層内で凝集破壊を生じBPAフリー塗料との密着性が損なわれる場合があるため、より安定的にBPAフリー塗料との密着性とBPAフリー塗料耐食性を確保するという観点から

50

は、金属Cr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、金属Cr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。

【0116】

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。

10

【0117】

上記陰極電解処理工程では、鋼板への金属Cr層と酸化Cr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、上述した濃度範囲に維持することが好ましい。

【0118】

なお、前記陰極電解処理に先だって、鋼板に対して任意に前処理を施すことができる。前記鋼板の上に前記金属Cr層を直接形成する場合は、前記前処理として、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。

20

【0119】

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。

【0120】

また、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を除去し、表面を活性化することができる。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。酸洗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。

【0121】

前記Sn層を備える表面処理鋼板を製造する場合は、少なくとも一方の面にSn層を有する鋼板に対して任意に前記前処理を施すことができる。前記前処理の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が、前記前処理として、アルカリ性水溶液中での電解処理およびアルカリ性水溶液中での浸漬処理の一方または両方を行うことが好ましい。前記電解処理としては、陰極電解処理および陽極電解処理の一方または両方を用いることができるが、前記電解処理は少なくとも陰極電解処理を含むことが好ましい。Sn酸化物量を低減するという観点からは、前記前処理として、下記(1)~(3)のいずれかの処理を行うことが好ましく、中でも(1)または(2)の処理を行うことがより好ましく、(1)の処理を行うことがさらに好ましい。

30

(1) アルカリ性水溶液中での陰極電解処理

(2) アルカリ性水溶液中での浸漬処理

(3) アルカリ性水溶液中での陰極電解処理およびそれに続くアルカリ性水溶液中での陽極電解処理

40

【0122】

前記アルカリ性水溶液は、1または2以上の任意の電解質を含むことができる。電解質としては、特に限定されることなく任意のものを用いることができる。電解質としては、例えば炭酸塩を用いることが好ましく、炭酸ナトリウムあるいは炭酸水素ナトリウムを用いることがさらに好ましい。アルカリ性水溶液の濃度は特に限定されないが、1g/L以上30g/L以下とすることが好ましく、5g/L以上20g/L以下とすることがさらに好ましい。

50

【 0 1 2 3 】

前記アルカリ性水溶液の温度は特に限定されないが、10 以上70 以下が好ましく、15 以上60 以下とすることがさらに好ましい。

【 0 1 2 4 】

また、前記前処理として陰極電解処理を行う場合、該陰極電解処理における電気量密度の下限は特に限定されないが、 0.2 C / dm^2 以上とすることが好ましく、 0.5 C / dm^2 以上とすることがより好ましい。一方、陰極電解処理の電気量密度の上限についても特に限定されないが、過度に高くしても前処理の効果が飽和するため、電気量密度は 10.0 C / dm^2 以下とすることが好ましい。

【 0 1 2 5 】

前記前処理として浸漬処理を行う場合、該浸漬処理における浸漬時間の下限は特に限定されないが、0.1秒以上とすることが好ましく、0.5秒以上とすることがより好ましい。一方、浸漬時間の上限についても特に限定されないが、過度に長くしても前処理の効果が飽和するため、浸漬時間は10秒以下とすることが好ましい。

【 0 1 2 6 】

前記前処理として、陰極電解処理した後に陽極電解処理する場合、該陽極電解処理における電気量密度の下限は特に限定されないが、 0.5 C / dm^2 以上とすることが好ましく、 1.0 C / dm^2 以上とすることがよりに好ましい。一方、前記陽極電解処理における電気量密度の上限についても特に限定されないが、過度に高くしても前処理の効果が飽和するため、前記電気量密度は 10.0 C / dm^2 以下とすることが好ましい。

【 0 1 2 7 】

前記前処理を行った後には、表面に付着した前処理液を除去する観点で水洗することが好ましい。

【 0 1 2 8 】

また、下地鋼板の表面にSn層あるいはNi含有層を形成する際には、下地鋼板に対して前処理を施すことが好ましい。前記前処理としては、任意の処理を行うことができるが、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。

【 0 1 2 9 】

前記Ni含有層を備える表面処理鋼板を製造する場合は、少なくとも一方の面にNi含有層を有する鋼板に対して任意に前記前処理を施すことができる。前記前処理の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が、前記前処理として、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。

【 0 1 3 0 】

[浸漬工程]

次に、前記陰極電解処理工程で得られた鋼板を、前記電解液中に無電解で浸漬する（浸漬工程）。すなわち、電解を行わない状態で鋼板を電解液に浸漬する。前記浸漬処理により、前記表面処理鋼板のエチレングリコールの接触角を 50° 以下に調整することができる。浸漬工程で使用する電解液は、前記電解液調整工程を経て調整された電解液であれば、前記陰極電解工程で使用する電解液と同じであってもよいし、異なる電解液であってもよいが、コストの観点からは、前記陰極電解工程で使用する電解液と同じであることが好ましい。

【 0 1 3 1 】

浸漬時間：1.0 ~ 5.0秒

上記浸漬処理における浸漬時間は、1.0秒以上5.0秒以下とすることが重要である。浸漬時間が1.0秒未満あるいは5.0秒超であると、エチレングリコールの接触角が 50° 超となり、BPAフリー塗料との密着性が劣化し、BPAフリー塗装耐食性が劣化する。エチレングリコールの接触角をさらに低減させる観点から、前記浸漬時間は、1.2秒以上が好ましく、1.5秒以上がより好ましい。同様の観点から、前記浸漬時間は4.5秒以下が好ましく、4.0秒以下がより好ましい。

【 0 1 3 2 】

10

20

30

40

50

前記浸漬処理は、1つの浸漬槽で行ってもよく、2つ以上の浸漬槽で行ってもよい。例えば、鋼板を一定の速度で通板しながら連続的に処理を行う場合、浸漬時間を確保するためには浸漬槽の長さを長くする必要がある。そのため、2つ以上の任意の数の浸漬槽を連続的に通過させることにより、上記浸漬時間を確保してもよい。しかし、次の水洗工程の前に鋼板が乾燥するとエチレングリコールの接触角が増加するため、浸漬処理の途中で鋼板を乾燥させないことが好ましい。鋼板を乾燥させないためには、浸漬槽から鋼板が出る際に、リンガーロールなどにより鋼板表面の電解液を除去せず、表面が電解液で濡れたままとすることが好ましい。また、ある浸漬槽を出てから次の浸漬槽に入るまでの間の時間をできる限り短くすることが好ましい。乾燥を防ぐという観点、および設備コスト低減の観点からは、前記浸漬処理を1つの浸漬槽で行うことがより好ましい。前記浸漬処理は、陰極電解処理を行った電解槽において行ってもよい。

10

【0133】

浸漬処理を行う際の電解液の温度は、特に限定されないが、表面処理鋼板のエチレングリコールの接触角をさらに低減するという観点からは、40以上70以下の温度域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、浸漬工程において、電解液の温度をモニターし、上記の温度域に維持することが好ましい。

【0134】

浸漬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、浸漬工程において、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。

20

【0135】

上記浸漬工程では、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。浸漬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、浸漬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、上述した濃度範囲に維持することが好ましい。

【0136】

なお、前記陰極電解処理から浸漬工程の間は、エチレングリコールの接触角が50°以下に調整するという観点から、鋼板が乾燥しないようにすることが好ましい。なお、前記陰極電解処理工程と浸漬工程で異なる槽や異なる組成の電解液を使用する場合は、陰極電解処理工程と浸漬工程の間に、任意に水洗をさらに施してもよい。

30

【0137】

[水洗工程]

次に、上記浸漬工程後の鋼板を少なくとも1回水洗する。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。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。

【0138】

水洗を行う回数は特に限定されず、1回でも、2回以上でもよい。しかし、水洗タンクの数が増えることを避けるため、水洗の回数は5回以下とすることが好ましい。また、水洗処理を2回以上行う場合、各水洗は、同じ方法で行ってもよく、異なる方法で行ってもよい。

40

【0139】

本発明においては、前記水洗処理工程の少なくとも最後の水洗において、電気伝導度100 μ S/m以下の水を使用することが重要である。これにより、表面処理鋼板の表面に吸着するK、Na、Mg、およびCaの量を低減し、その結果としてBPAフリー塗料との密着性を向上させることができる。電気伝導度100 μ S/m以下の水は、任意の方法で製造することができる。前記電気伝導度100 μ S/m以下の水は、例えば、イオン交

50

換水または蒸留水であってよい。一方、前記電気伝導度の下限はとくに限定されないが、過度の低減は製造コストの増加を招く。そのため、製造コストの観点からは、前記電気伝導度を $1 \mu\text{S}/\text{m}$ 以上とすることが好ましく、 $5 \mu\text{S}/\text{m}$ 以上とすることがより好ましく、 $10 \mu\text{S}/\text{m}$ 以上とすることがさらに好ましい。

【0140】

なお、前記水洗処理工程において2回以上の水洗を行う場合、最後の水洗に電気伝導度 $100 \mu\text{S}/\text{m}$ 以下の水を使用すれば上述した効果が得られるため、最後の水洗以外の水洗には、任意の水を用いることができる。最後の水洗以外の水洗にも電気伝導度 $100 \mu\text{S}/\text{m}$ 以下の水を用いても良いが、コストを低減するという観点からは、最後の水洗にのみ電気伝導度 $100 \mu\text{S}/\text{m}$ 以下の水を使用し、最後の水洗以外の水洗には、水道水、工業用水など、通常の水を使用することが好ましい。

10

【0141】

表面処理鋼板の表面に吸着する K、Na、Mg、および Ca の量をさらに低減するという観点からは、最後の水洗に使用する水の電気伝導度は $50 \mu\text{S}/\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $30 \mu\text{S}/\text{m}$ 以下とすることがより好ましい。

【0142】

水洗処理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よい。

20

【0143】

水洗処理1回あたりの水洗時間は、特に限定されないが、水洗処理の効果を高めるといふ観点からは 0.1 秒以上が好ましく、 0.2 秒以上がさらに好ましい。また、水洗処理の1回あたりの水洗時間の上限も、特に限定されないが、連続ラインで製造を行う場合は、ラインスピードが下がって生産性が低下するという理由から、 10 秒以下が好ましく、 8 秒以下がさらに好ましい。

【0144】

上記水洗処理工程の後には、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としては、 100 以下が好ましい。上記範囲内であれば、表面処理皮膜の変質を抑制できる。なお、下限は特に限定されないが、通常、室温程度である。

30

【0145】

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】

【0146】

(実施例1)

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。本実施例1では、鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の表面上に配置された金属 Cr 層と、前記金属 Cr 層上に配置された酸化 Cr 層とを有する表面処理鋼板を製造した。

40

【0147】

(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 には硫酸、電解液 C、D には塩酸、電解液 E、F には硝酸を使用した。

【0148】

50

(鋼板に対する前処理)

一方、鋼板に電解脱脂、水洗、希硫酸への浸漬による酸洗、および水洗を順次施したのち、キープウェットのまま陰極電解処理工程に供した。前記鋼板としては、Cr含有量が表2、3に示す値であり、板厚が0.17mmである缶用鋼板(T4原板)を使用した。

【0149】

(陰極電解処理工程)

次に、前記鋼板に対して、表2、3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 40 A/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、鋼板を乾燥させないようキープウェットのまま浸漬工程に供した。

10

【0150】

(浸漬工程)

次に、上記陰極電解処理後の鋼板を前記電解液中に浸漬した。浸漬時間は表2、3に示す値とした。なお、浸漬の際の電解液は表1に示したpHと温度に保持した。陰極電解処理工程と浸漬工程で同じ電解液を使用した際は、水洗を施さず、リンガーロールなどで電解液を絞らずに、鋼板を乾燥させないようキープウェットのまま浸漬工程に供した。陰極電解処理工程と浸漬工程で異なる電解液を使用した際は、浸漬工程の電解液槽に陰極電解処理工程の電解液を持ち込まないように、陰極電解処理工程後に水洗を施し、鋼板を乾燥させないようキープウェットのまま浸漬工程に供した。浸漬処理を行った後は、鋼板を乾燥させないようキープウェットのまま水洗工程に供した。

20

【0151】

(水洗工程)

次いで、上記浸漬工程後の鋼板に水洗処理を施した。前記水洗処理は、表2、3に示した条件で1~5回行った。各回的水洗の方法と、使用した水の電気伝導度は表2、3に示したとおりとした。水洗後は、ブローを用いて室温で乾燥を行った。

【0152】

得られた表面処理鋼板のそれぞれについて、上述の方法で金属Cr層の前記鋼板の片面当たりのCr付着量、酸化Cr層の前記鋼板の片面当たりのCr付着量を測定した。また、得られた表面処理鋼板のそれぞれについて、エチレングリコールの接触角、吸着元素量、Fe原子比率、Sn原子比率、Ni原子比率、を後述の方法で測定した。測定結果は表4、5に示す。

30

【0153】

(エチレングリコールの接触角)

得られた表面処理鋼板のエチレングリコールの接触角は、協和界面科学社製の自動接触角計CA-V P型を用いて測定した。表面処理鋼板の表面温度を 20 ± 1 とし、エチレングリコールは 20 ± 1 の富士フィルム和光純薬株式会社の試薬特級のエチレングリコールを使用し、 $2\ \mu\text{l}$ の液滴量を表面処理鋼板の表面に滴下し、1秒後に/2法によって接触角を測定し、5滴分の接触角の相加平均値をエチレングリコールの接触角とした。

【0154】

40

なお、熱による接触角の変化を確認するため、表面処理鋼板に200、10分間の熱処理を施した後の接触角も測定した。測定条件は上記と同様とした。その結果、本発明の条件を満たす表面処理鋼板では、熱処理得前後で接触角の値が実質的に同じであった。それに対し、本発明の条件を満たさない表面処理鋼板では、熱処理により接触角の値が大きく変化するものがあった。

【0155】

(吸着元素量)

表面処理鋼板の表面に吸着したK、Na、Mg、およびCaの、Crに対する原子比率の合計を、XPSにより測定した。測定においては、スパッタは行わなかった。試料最表面のK2p、Na1s、Ca2p、Mg1s、およびCr2pのナロースペクトルの積分

50

強度から、相対感度係数法により原子比率を定量化し、(K原子比率 + Na原子比率 + Ca原子比率 + Mg原子比率) / Cr原子比率を算出した。XPSの測定には、アルバックファイ社製走査型X線光電子分光分析装置PHI X-toolを用い、X線源はモノクロAlK線、電圧は15kV、ビーム径は100μm、取出角は45°とした。

【0156】

(Fe原子比率)

表面処理鋼板の表面におけるFeの、Crに対する原子比率を、XPSにより測定した。測定においては、スパッタは行わなかった。試料表面のFe2pおよびCr2pのナロースペクトルの積分強度から、相対感度係数法により原子比率を定量化し、Fe原子比率 / Cr原子比率を算出した。XPSの測定には、アルバックファイ社製走査型X線光電子分光分析装置PHI X-toolを用い、X線源はモノクロAlK線、電圧は15kV、ビーム径は100μm、取出角は45°とした。

10

【0157】

さらに、得られた表面処理鋼板について、以下の方法でBPAフリー塗料との密着性、BPAフリー塗装耐食性を評価した。評価結果を表4、5に示す。

【0158】

(サンプルの作製)

BPAフリー塗料との密着性およびBPAフリー塗装耐食性の評価に使用するサンプルとしてのBPAフリー塗装鋼板を、以下の手順で作製した。

【0159】

得られた表面処理鋼板の表面に、缶内面用ポリエステル系塗料(BPAフリー塗料)を塗布し、180℃で10分間の焼付を行ってBPAフリー塗装鋼板を作製した。塗装の付着量は60mg/dm²とした。

20

【0160】

(BPAフリー塗料との密着性)

同じ条件で作製したBPAフリー塗装鋼板2枚を、ナイロン接着フィルムを挟んで塗装面が向かい合わせになるように積層した後、圧力 2.94×10^5 Pa、温度190℃、圧着時間30秒の圧着条件下で貼り合わせた。その後、これを5mm幅の試験片に分割した。分割した試験片は、1.5質量%クエン酸と1.5質量%食塩とを含有する混合水溶液からなる55℃の試験液に、168時間浸漬した。浸漬後、洗浄および乾燥をした後、分割した試験片の2枚の鋼板を引張試験機で引き剥がし、引き剥がしたときの引張強度を測定した。3つの試験片の平均値を下記の4水準で評価した。実用上、評価が1~3であれば、BPAフリー塗料との密着性に優れるといえる。

30

1 : 2.5kgf以上

2 : 2.0kgf以上2.5kgf未満

3 : 1.5kgf以上2.0kgf未満

4 : 1.5kgf未満

【0161】

(BPAフリー塗装耐食性)

作製したBPAフリー塗装鋼板の塗装面に、カッターを用いて地鉄(鋼板)に達する深さのクロスカットを入れた。クロスカットを入れた塗装鋼板を、1.5質量%クエン酸と1.5質量%食塩とを含有する混合水溶液からなる55℃の試験液に、96時間浸漬した。浸漬後、洗浄および乾燥をした後、BPAフリー塗装鋼板の塗装面にセロハン粘着テープを貼り付け、引き剥がすテープ剥離を行った。BPAフリー塗装鋼板のクロスカット部の任意の4箇所について塗装剥離幅(カット部から広がる左右の合計幅)を測定し、4箇所の平均値を求め、腐食幅とみなした。BPAフリー塗装耐食性は、前記腐食幅に基づいて下記の4水準で評価した。実用上、評価が1~3であれば、BPAフリー塗装耐食性に優れるといえる。

40

1 : 腐食幅0.3mm未満

2 : 腐食幅0.3mm以上0.5mm未満

50

3 : 腐食幅 0 . 5 mm 以上 1 . 0 mm 未満

4 : 腐食幅 1 . 0 mm 以上

【 0 1 6 2 】

【 表 1 】

表1

電解液		A	B	C	D	E	F	G
成分 (mol/L)	$\text{Cr(OH)SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	-	-	-	-	-	-	0.39
	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0.1	0.2	-	-	-	-	-
	CrCl_3	-	-	0.2	0.5	-	-	-
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	-	-	-	-	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	<u>2.3</u>
温度 (°C)		42	50	65	55	55	53	50
備考		発明例	発明例	発明例	発明例	発明例	発明例	比較例

【 0 1 6 3 】

10

20

30

40

50

【表 2】

No.	銅板 Cr含有量 [%]	陰極電解処理		浸漬処理		製造条件										備考		
		電解液	電氣量 密度 [C/dm ²]	電解液	浸漬時間 [sec]	1回目		2回目		3回目		4回目		5回目				
						方法	伝導度 [μS/cm]	方法	伝導度 [μS/cm]	方法	伝導度 [μS/cm]	方法	伝導度 [μS/cm]	方法	伝導度 [μS/cm]			
F1	0.04	A	160	A	1.65	浸漬	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
F2	0.04	B	80	B	2.34	スプレー	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
F3	0.04	C	60	C	1.89	スプレー	8	浸漬	11	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
F4	0.04	D	120	D	3.50	スプレー	7	スプレー	8	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
F5	0.04	E	240	E	3.64	スプレー	15	浸漬	23	浸漬	25	-	-	-	-	-	-	発明例
F6	0.04	F	160	F	2.81	浸漬	16	浸漬	18	スプレー	17	-	-	-	-	-	-	発明例
F7	0.04	A	400	A	2.87	スプレー	11	浸漬	12	浸漬	9	浸漬	13	-	-	-	-	発明例
F8	0.04	B	60	B	3.10	浸漬	13	浸漬	28	スプレー	16	スプレー	19	-	-	-	-	発明例
F9	0.04	C	240	C	3.95	浸漬	8	浸漬	13	浸漬	23	浸漬	16	浸漬	22	-	-	発明例
F10	0.04	D	400	D	1.53	浸漬	22	スプレー	12	スプレー	24	浸漬	8	スプレー	12	-	-	発明例
F11	0.04	E	160	E	2.46	浸漬	203	浸漬	63	スプレー	26	-	-	-	-	-	-	発明例
F12	0.04	F	180	F	2.51	浸漬	13	スプレー	154	スプレー	9	-	-	-	-	-	-	発明例
F13	0.04	A	60	A	2.81	浸漬	49	浸漬	38	スプレー	11	-	-	-	-	-	-	発明例
F14	0.04	B	120	B	3.60	浸漬	33	スプレー	103	スプレー	4	-	-	-	-	-	-	発明例
F15	0.04	C	360	C	2.45	浸漬	82	浸漬	94	スプレー	19	-	-	-	-	-	-	発明例
F16	0.04	D	40	D	2.53	浸漬	154	スプレー	48	スプレー	23	-	-	-	-	-	-	発明例
F17	0.04	E	120	E	2.71	浸漬	46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
F18	0.04	F	450	F	2.94	スプレー	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
F19	0.04	A	120	A	3.74	浸漬	92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
F20	0.04	B	170	B	3.54	スプレー	68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
F21	0.04	C	120	C	1.93	浸漬	117	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
F22	0.04	D	160	D	1.79	スプレー	216	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
F23	0.04	E	180	E	3.25	浸漬	12	浸漬	34	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
F24	0.04	F	300	F	1.79	浸漬	9	スプレー	42	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
F25	0.04	A	360	A	2.89	浸漬	22	浸漬	58	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
F26	0.04	B	160	B	3.55	浸漬	18	スプレー	67	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
F27	0.04	C	100	C	3.03	浸漬	11	浸漬	109	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
F28	0.04	D	180	D	2.84	浸漬	17	スプレー	184	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
F29	0.04	E	120	E	1.90	浸漬	26	浸漬	13	浸漬	39	-	-	-	-	-	-	比較例
F30	0.04	F	160	F	2.07	スプレー	13	浸漬	12	スプレー	33	-	-	-	-	-	-	発明例
F31	0.04	A	60	A	2.74	浸漬	11	スプレー	8	浸漬	61	-	-	-	-	-	-	発明例
F32	0.04	B	100	B	3.25	浸漬	12	浸漬	10	スプレー	71	-	-	-	-	-	-	発明例
F33	0.04	C	120	C	4.43	浸漬	14	スプレー	19	浸漬	104	-	-	-	-	-	-	比較例
F34	0.04	D	340	D	3.20	浸漬	24	浸漬	20	スプレー	159	-	-	-	-	-	-	比較例
F35	0.04	E	100	E	3.12	浸漬	19	浸漬	21	スプレー	13	浸漬	49	-	-	-	-	発明例
F36	0.04	F	120	F	1.57	浸漬	11	スプレー	16	浸漬	15	スプレー	43	-	-	-	-	発明例
F37	0.04	A	180	A	1.80	浸漬	21	浸漬	13	スプレー	12	浸漬	56	-	-	-	-	発明例

表2

【 0 1 6 4 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

表3

No.	製造条件										備考				
	銅板 Cr含有量 [%]	陰極電解処理		浸漬処理		水洗処理									
		電解液	電気量 密度 [C/dm ²]	電解液	浸漬時間 [sec]	1回目 方法	伝導度 [μS/cm]	2回目 方法	伝導度 [μS/cm]	3回目 方法		伝導度 [μS/cm]	4回目 方法	伝導度 [μS/cm]	5回目 方法
F38	0.04	B	200	B	2.32	スプレー	26	浸漬	11	スプレー	9	スプレー	66	-	発明例
F39	0.04	C	200	C	3.56	浸漬	27	浸漬	15	スプレー	10	浸漬	147	-	比較例
F40	0.04	D	120	D	2.87	スプレー	10	浸漬	18	スプレー	23	スプレー	204	-	比較例
F41	0.04	E	100	E	3.62	浸漬	16	スプレー	23	スプレー	11	浸漬	24	41	発明例
F42	0.04	F	120	F	2.94	浸漬	14	スプレー	22	浸漬	18	浸漬	20	31	発明例
F43	0.04	A	80	A	1.97	浸漬	18	スプレー	20	スプレー	15	浸漬	13	67	発明例
F44	0.04	B	40	B	3.46	浸漬	19	浸漬	17	スプレー	23	浸漬	21	82	発明例
F45	0.04	C	240	C	3.50	浸漬	23	浸漬	16	スプレー	11	浸漬	15	163	比較例
F46	0.04	D	300	D	2.98	浸漬	22	浸漬	15	スプレー	19	浸漬	13	118	比較例
F47	0.04	E	280	E	1.67	水浴注下	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
F48	0.04	G	300	G	2.12	浸漬	23	浸漬	21	スプレー	13	-	-	-	比較例
F49	0.04	G	240	G	3.39	浸漬	21	スプレー	23	浸漬	12	-	-	-	比較例
F50	0.04	A	40	A	2.19	浸漬	12	スプレー	21	-	-	-	-	-	発明例
F51	0.04	B	30	B	3.59	スプレー	16	スプレー	16	-	-	-	-	-	発明例
F52	0.04	C	480	C	2.35	スプレー	13	スプレー	11	-	-	-	-	-	発明例
F53	0.04	D	500	D	2.37	スプレー	28	スプレー	8	-	-	-	-	-	発明例
F54	0.04	D	100	D	1.38	スプレー	15	スプレー	12	-	-	-	-	-	発明例
F55	0.04	E	280	E	1.15	スプレー	11	スプレー	14	-	-	-	-	-	発明例
F56	0.04	F	180	F	0.75	スプレー	22	スプレー	15	-	-	-	-	-	比較例
F57	0.04	A	160	A	4.34	スプレー	23	スプレー	16	-	-	-	-	-	発明例
F58	0.04	B	200	B	4.80	スプレー	9	スプレー	10	-	-	-	-	-	発明例
F59	0.04	C	100	C	5.25	スプレー	15	スプレー	13	-	-	-	-	-	比較例
F60	0.04	A	60	B	3.98	スプレー	8	スプレー	17	-	-	-	-	-	発明例
F61	0.04	B	120	D	2.42	スプレー	16	スプレー	28	-	-	-	-	-	発明例
F62	0.04	C	340	F	3.83	スプレー	19	スプレー	26	-	-	-	-	-	発明例
F63	0.04	D	440	E	2.85	スプレー	22	スプレー	22	-	-	-	-	-	発明例
F64	0.04	E	300	A	2.13	スプレー	20	スプレー	24	-	-	-	-	-	発明例
F65	0.04	F	80	C	1.78	スプレー	16	スプレー	21	-	-	-	-	-	発明例
F66	0.04	B	160	G	2.67	スプレー	13	スプレー	16	-	-	-	-	-	比較例
F67	0.04	C	240	G	2.45	スプレー	7	スプレー	17	-	-	-	-	-	比較例
F68	0.04	E	160	G	2.91	スプレー	24	スプレー	8	-	-	-	-	-	比較例
F69	0.04	G	240	A	3.43	スプレー	12	スプレー	12	-	-	-	-	-	比較例
F70	0.04	G	200	D	2.67	スプレー	23	スプレー	26	-	-	-	-	-	比較例
F71	0.04	G	60	F	3.01	スプレー	11	スプレー	21	-	-	-	-	-	比較例
F72	0.09	E	100	E	2.59	スプレー	15	スプレー	20	-	-	-	-	-	発明例
F73	0.12	F	160	F	3.09	スプレー	9	スプレー	10	-	-	-	-	-	発明例

【 0 1 6 5 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4

No.	測定結果					評価		備考
	金属Cr層	酸化Cr層	エチレン グリコールの 接触角 [°]	吸着元素の 原子比率 [%]	Fe原子比率 [%]	BPAフリー塗料 との密着性	BPAフリー塗装 耐食性	
	Cr付着量 [mg/m ²]	Cr付着量 [mg/m ²]						
F1	203.5	2.6	41.3	0.0	1.6	1	1	発明例
F2	102.3	4.8	25.6	0.0	2.3	1	1	発明例
F3	82.3	9.6	16.3	0.0	3.2	1	1	発明例
F4	156.3	13.2	12.1	0.0	4.3	1	1	発明例
F5	302.4	11.4	24.3	0.0	0.0	1	1	発明例
F6	188.2	1.3	40.5	0.0	2.6	1	1	発明例
F7	409.2	0.2	30.8	0.6	2.8	1	1	発明例
F8	67.3	13.5	21.2	0.2	8.3	1	1	発明例
F9	266.5	0.1	22.5	0.0	2.6	1	1	発明例
F10	387.3	10.1	20.3	0.5	1.2	1	1	発明例
F11	171.2	3.5	13.8	0.0	1.3	1	1	発明例
F12	221.3	1.8	30.4	0.0	0.0	1	1	発明例
F13	58.3	6.5	41.2	0.7	7.3	1	1	発明例
F14	121.3	7.4	16.8	0.0	2.9	1	1	発明例
F15	351.6	3.5	17.5	0.8	6.2	1	1	発明例
F16	48.6	3.9	24.9	0.0	5.1	1	1	発明例
F17	135.5	2.1	21.8	1.3	0.0	2	2	発明例
F18	441.3	1.5	31.0	2.6	2.3	2	2	発明例
F19	135.0	0.4	44.2	4.2	0.8	3	3	発明例
F20	170.8	0.6	12.3	3.9	1.8	3	3	発明例
F21	122.5	1.8	34.2	5.1	2.0	4	4	比較例
F22	165.3	2.5	40.1	7.3	0.0	4	4	比較例
F23	174.8	5.8	13.9	2.1	2.4	2	2	発明例
F24	304.6	7.2	24.9	1.1	0.9	2	2	発明例
F25	374.9	1.6	28.1	3.3	1.9	3	3	発明例
F26	153.7	0.3	15.5	3.6	5.6	3	3	発明例
F27	93.8	2.9	18.4	6.3	7.4	4	4	比較例
F28	189.9	6.7	28.1	5.7	1.2	4	4	比較例
F29	132.6	3.4	32.9	2.8	3.8	2	2	発明例
F30	162.6	8.4	16.3	1.6	1.2	2	2	発明例
F31	62.3	12.6	26.5	3.2	1.8	3	3	発明例
F32	91.9	14.5	23.4	4.9	5.6	3	3	発明例
F33	134.0	12.3	22.1	8.3	9.7	4	4	比較例
F34	345.2	11.6	20.3	5.2	4.6	4	4	比較例
F35	103.2	9.8	17.6	2.1	9.2	2	2	発明例
F36	122.9	13.2	19.4	2.3	7.1	2	2	発明例
F37	176.3	14.2	33.4	4.2	0.4	3	3	発明例

【 0 1 6 6 】

10

20

30

40

50

【表 5】

表5

No.	測定結果					評価		備考
	金属Cr層	酸化Cr層	エチレン グリコールの 接触角 [°]	吸着元素の 原子比率 [%]	Fe原子比率 [%]	BPAフリー塗料 との密着性	BPAフリー塗装 耐食性	
	Cr付着量 [mg/m ²]	Cr付着量 [mg/m ²]						
F38	223.6	7.2	16.7	3.5	1.5	3	3	発明例
F39	197.0	5.6	27.7	<u>5.5</u>	6.5	4	4	比較例
F40	142.5	6.6	13.6	<u>5.7</u>	5.4	4	4	比較例
F41	101.3	13.5	22.8	1.7	1.7	2	2	発明例
F42	120.8	12.0	40.9	1.4	3.8	2	2	発明例
F43	72.5	8.4	37.0	4.4	4.4	3	3	発明例
F44	53.2	6.4	19.5	3.8	2.8	3	3	発明例
F45	224.6	5.5	24.9	<u>7.3</u>	3.2	4	4	比較例
F46	305.1	4.7	39.4	<u>6.2</u>	0.0	4	4	比較例
F47	278.3	6.0	<u>82.3</u>	<u>8.6</u>	2.6	4	4	比較例
F48	241.6	2.3	<u>72.6</u>	0.0	0.0	4	4	比較例
F49	189.3	2.2	<u>66.3</u>	0.0	2.7	4	4	比較例
F50	43.4	4.1	16.7	0.3	3.4	1	2	発明例
F51	37.2	3.8	18.4	0.1	2.8	1	3	発明例
F52	472.6	3.3	22.5	0.0	3.7	2	2	発明例
F53	523.1	12.5	26.8	0.0	9.4	3	3	発明例
F54	100.1	11.0	47.3	0.0	4.6	2	2	発明例
F55	265.6	13.2	49.1	0.3	6.1	3	3	発明例
F56	187.3	2.5	<u>52.8</u>	0.0	5.1	4	4	比較例
F57	154.2	2.3	45.4	0.0	1.1	2	2	発明例
F58	229.5	3.8	48.6	0.2	0.0	3	3	発明例
F59	136.3	4.9	<u>51.6</u>	0.0	2.6	4	4	比較例
F60	72.3	11.2	31.8	0.4	3.2	1	1	発明例
F61	129.6	13.8	38.5	0.0	1.5	1	1	発明例
F62	332.1	11.2	22.1	0.0	0.0	1	1	発明例
F63	440.3	10.5	28.6	0.5	1.7	1	1	発明例
F64	281.5	13.2	23.8	0.1	3.0	1	1	発明例
F65	90.3	11.2	21.2	0.0	2.6	1	1	発明例
F66	178.7	12.3	<u>58.2</u>	0.0	1.2	4	4	比較例
F67	212.4	11.7	<u>62.3</u>	0.0	1.7	4	4	比較例
F68	163.8	1.5	<u>55.6</u>	0.0	0.0	4	4	比較例
F69	249.8	0.8	<u>87.6</u>	0.0	9.3	4	4	比較例
F70	202.3	2.1	<u>72.2</u>	0.3	5.4	4	4	比較例
F71	57.1	1.4	<u>56.3</u>	0.0	6.1	4	4	比較例
F72	98.6	2.8	27.9	0.1	11.2	2	2	発明例
F73	154.3	4.8	36.3	0.3	16.3	3	3	発明例

【0167】

(実施例2)

次に、前記金属Cr層の下に配置されたSn層をさらに有する表面処理鋼板を製造し、その特性を評価した。すなわち、本実施例2では、鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の表面上に配置されたSn層と、前記Sn層の表面上に配置された金属Cr層と、前記金属Cr層上に配置された酸化Cr層とを有する表面処理鋼板を製造した。

【0168】

(Sn層)

上記Sn層の形成は、電気Snめっきにより行った。具体的には、鋼板に電解脱脂、水洗、希硫酸への浸漬による酸洗、および水洗を順次施したのち、フェノールスルホン酸浴を用いた電気Snめっきを施して、前記鋼板の両面にSn層を形成し、Snめっき鋼板を得た。その際、通電時間を変えることにより前記Sn層のSn付着量を表6～8に示す値とした。前記鋼板としては、Cr含有量が表6～8に示す値であり、板厚が0.17mmである缶用鋼板(T4原板)を使用した。

【0169】

(Ni含有層)

また、一部の実施例においては、前記電気Snめっきに先立ち、鋼板にワット浴を用い

10

20

30

40

50

た電気Niめっきを施して、前記鋼板の両面にNi含有層を形成した。その際、通電時間と電流密度を変えることにより前記Ni含有層のNi付着量を表6～8に示す値とした。前記Ni含有層のNi付着量は、上述した蛍光X線による検量線法で測定した。Ni含有層を設けた場合、表面処理鋼板は、鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の表面上に配置されたNi含有層と、前記Ni含有層の表面上に形成されたSn層と、前記Sn層の表面上に配置された金属Cr層と、前記金属Cr層上に配置された酸化Cr層とを有する。

【0170】

(リフロー処理)

さらに、一部の実施例においては、前記Sn層を形成した後、リフロー処理を施した。前記リフロー処理においては、直接通電加熱方式により50 / secの加熱速度で5秒間加熱し、その後、水中に導入し急冷した。

10

【0171】

(Snめっき鋼板に対する前処理)

その後、得られたSnめっき鋼板に対して、炭酸水素ナトリウム水溶液中での陰極電解処理による前処理を施した。前記炭酸水素ナトリウム水溶液の濃度は10 g / L、温度は50 とした。また、前記陰極電解処理の際の電気量密度は1.0 C / dm²とした。

【0172】

前処理の後、前記Snめっき鋼板を水洗し、キープウェットのまま陰極電解処理工程、浸漬工程、および水洗工程に供し、表面処理鋼板を得た。前記陰極電解処理工程、浸漬工程、および水洗工程は、表6～8に示した条件で実施し、その他の条件はすべて実施例1と同様とした。

20

【0173】

得られた表面処理鋼板のそれぞれについて、実施例1と同様の方法で金属Cr層の前記鋼板の片面当たりのCr付着量、酸化Cr層の前記鋼板の片面当たりのCr付着量を測定した。さらに、得られた表面処理鋼板のそれぞれについて、実施例1と同様の方法でエチレングリコールの接触角、吸着元素量、Fe原子比率を測定した。さらに本実施例では、Sn原子比率を下記の手順で測定した。測定結果を表9～11に示す。表9～11には、前記Sn層のSn付着量と前記金属Cr層のCr付着量の合計を併記する。

【0174】

(Sn原子比率)

表面処理鋼板の表面におけるSnの、Crに対する原子比率を、XPSにより測定した。測定においては、スパッタは行わなかった。試料表面のSn 3dおよびCr 2pのナロースペクトルの積分強度から、相対感度係数法により原子比率を定量化し、Sn原子比率 / Cr原子比率を算出した。XPSの測定には、アルバックファイ社製走査型X線光電子分光分析装置PHI X-toolを用い、X線源はモノクロAlK線、電圧は15 kV、ビーム径は100 μm、取出角は45°とした。

30

【0175】

さらに、得られた表面処理鋼板について、実施例1と同様の方法でBPAフリー塗料との密着性およびBPAフリー塗装耐食性を評価した。評価結果を表9～11に示す。

【0176】

40

【表 6】

No.	製造条件										水洗処理										備考
	鋼板		Sn層・Ni含有層		陰極電解処理		浸漬処理		1回目		2回目		3回目		4回目		5回目				
	Cr含有量 [%]	リフロー処理	Ni付着量 [mg/m ²]	Sn付着量 [mg/m ²]	電解液	電気量密度 [C/dm ²]	電解液	浸漬時間 [sec]	電解液	電解液	方法	伝導度 [μS/m]	方法	伝導度 [μS/m]	方法	伝導度 [μS/m]	方法	伝導度 [μS/m]	方法	伝導度 [μS/m]	
S1	0.04	有	-	2802	A	10	A	3.23	A	16	浸漬	16	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
S2	0.04	有	-	2803	B	8	B	2.87	B	21	スプレー	21	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
S3	0.04	有	-	2789	C	20	C	3.10	C	29	スプレー	29	浸漬	21	-	-	-	-	-	-	発明例
S4	0.04	有	-	2813	D	20	D	1.80	D	22	スプレー	22	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例
S5	0.04	有	-	2816	E	100	E	2.11	E	13	スプレー	13	浸漬	8	-	-	-	-	-	-	発明例
S6	0.04	有	-	2805	F	180	F	3.87	F	7	スプレー	7	スプレー	17	浸漬	22	-	-	-	-	発明例
S7	0.04	有	-	2795	A	120	A	1.56	A	8	スプレー	8	浸漬	11	浸漬	13	浸漬	15	-	-	発明例
S8	0.04	有	-	2806	B	240	B	2.25	B	11	浸漬	11	スプレー	18	スプレー	20	スプレー	12	-	-	発明例
S9	0.04	有	-	2803	C	400	C	3.31	C	12	浸漬	12	浸漬	21	浸漬	15	浸漬	28	浸漬	10	発明例
S10	0.04	有	-	2801	D	300	D	1.74	D	10	スプレー	10	スプレー	15	スプレー	13	浸漬	24	スプレー	8	発明例
S11	0.04	有	-	2809	E	280	E	1.58	E	36	浸漬	36	浸漬	11	スプレー	8	-	-	-	-	発明例
S12	0.04	有	-	2763	F	80	F	2.65	F	15	スプレー	15	スプレー	58	スプレー	16	-	-	-	-	発明例
S13	0.04	有	-	2803	A	380	A	3.98	A	9	浸漬	9	浸漬	105	スプレー	28	-	-	-	-	発明例
S14	0.04	有	-	2841	B	180	B	2.49	B	39	浸漬	39	スプレー	83	スプレー	15	-	-	-	-	発明例
S15	0.04	有	-	2803	C	40	C	3.54	C	106	浸漬	106	浸漬	72	スプレー	13	-	-	-	-	発明例
S16	0.04	有	-	2815	D	40	D	2.67	D	33	浸漬	33	スプレー	201	スプレー	17	-	-	-	-	発明例
S17	0.04	有	-	5625	E	20	E	3.20	E	12	浸漬	12	スプレー	23	-	-	-	-	-	-	発明例
S18	0.04	有	-	8432	F	40	F	1.83	F	11	浸漬	11	スプレー	16	-	-	-	-	-	-	発明例
S19	0.04	有	-	11169	A	80	A	2.63	A	15	浸漬	15	スプレー	20	-	-	-	-	-	-	発明例
S20	0.04	無	-	2769	B	10	B	3.76	B	9	浸漬	9	スプレー	15	-	-	-	-	-	-	発明例
S21	0.04	無	-	5564	C	40	C	1.69	C	16	浸漬	16	スプレー	13	-	-	-	-	-	-	発明例
S22	0.04	無	-	8388	D	10	D	2.71	D	14	浸漬	14	スプレー	23	-	-	-	-	-	-	発明例
S23	0.04	無	-	11232	E	4	E	3.10	E	13	浸漬	13	スプレー	20	-	-	-	-	-	-	発明例
S24	0.04	有	3	798	F	10	F	2.45	F	7	浸漬	7	スプレー	11	-	-	-	-	-	-	発明例
S25	0.04	有	6	903	A	10	A	1.76	A	10	浸漬	10	スプレー	9	-	-	-	-	-	-	発明例
S26	0.04	有	10	1021	B	20	B	2.83	B	11	浸漬	11	スプレー	18	-	-	-	-	-	-	発明例
S27	0.04	有	42	396	C	20	C	2.43	C	19	浸漬	19	スプレー	26	-	-	-	-	-	-	発明例
S28	0.04	有	101	306	D	10	D	2.41	D	22	浸漬	22	スプレー	25	-	-	-	-	-	-	発明例
S29	0.04	無	2	803	E	10	E	2.95	E	29	浸漬	29	スプレー	22	-	-	-	-	-	-	発明例
S30	0.04	無	5	912	F	10	F	3.13	F	19	浸漬	19	スプレー	10	-	-	-	-	-	-	発明例
S31	0.04	無	11	1023	A	10	A	2.70	A	21	浸漬	21	スプレー	29	-	-	-	-	-	-	発明例
S32	0.04	無	36	412	B	20	B	1.92	B	26	浸漬	26	スプレー	21	-	-	-	-	-	-	発明例
S33	0.04	無	123	303	C	10	C	2.01	C	24	浸漬	24	スプレー	17	-	-	-	-	-	-	発明例
S34	0.04	有	-	113	D	10	D	3.17	D	22	浸漬	22	スプレー	11	-	-	-	-	-	-	発明例
S35	0.04	有	-	43	E	12	E	2.67	E	14	浸漬	14	スプレー	8	-	-	-	-	-	-	発明例

表6

【 0 1 7 7 】

10

20

30

40

50

【表 7】

No.	製造条件										水洗処理										備考
	銅板		Sn層、Ni含有層		陰極電解処理		浸漬処理		1回目		2回目		3回目		4回目		5回目				
	C ₁ 含有量 [%]	リフロー処理	Ni付着量 [mg/cm ²]	Sn付着量 [mg/cm ²]	電解液	電気量密度 [C/dm ²]	電解液	浸漬時間 [sec]	方法	伝導度 [μ S/cm]	方法	伝導度 [μ S/cm]	方法	伝導度 [μ S/cm]	方法	伝導度 [μ S/cm]	方法	伝導度 [μ S/cm]			
S36	0.04	有	-	23	F	80	F	4.16	浸漬	16	スプレー	10	-	-	-	-	-	発明例			
S37	0.04	有	-	5	A	100	A	2.51	浸漬	13	スプレー	12	-	-	-	-	-	発明例			
S38	0.04	有	-	4	B	40	B	1.98	浸漬	11	スプレー	10	-	-	-	-	-	発明例			
S39	0.04	有	-	1	C	100	C	2.87	浸漬	15	スプレー	19	-	-	-	-	-	発明例			
S40	0.04	無	-	203	D	12	D	2.42	浸漬	9	スプレー	26	-	-	-	-	-	発明例			
S41	0.04	無	-	69	E	4	E	3.35	浸漬	10	スプレー	21	-	-	-	-	-	発明例			
S42	0.04	無	-	32	F	40	F	3.10	浸漬	20	スプレー	16	-	-	-	-	-	発明例			
S43	0.04	無	-	6	A	80	A	2.78	浸漬	21	スプレー	17	-	-	-	-	-	発明例			
S44	0.04	無	-	3	B	140	B	1.84	浸漬	11	スプレー	12	-	-	-	-	-	発明例			
S45	0.04	無	-	1	C	80	C	2.36	浸漬	26	スプレー	18	-	-	-	-	-	発明例			
S46	0.04	有	-	82	D	4	D	1.97	浸漬	19	スプレー	22	-	-	-	-	-	発明例			
S47	0.04	有	-	165	E	1	E	2.41	浸漬	27	スプレー	23	-	-	-	-	-	発明例			
S48	0.04	無	-	20	F	480	F	3.38	浸漬	16	スプレー	24	-	-	-	-	-	発明例			
S49	0.04	無	-	15	A	520	A	4.41	浸漬	21	スプレー	15	-	-	-	-	-	発明例			
S50	0.04	無	-	20	B	20	B	4.02	浸漬	22	スプレー	8	-	-	-	-	-	発明例			
S51	0.04	無	-	14	C	20	C	1.88	浸漬	28	スプレー	12	-	-	-	-	-	発明例			
S52	0.04	有	-	2803	D	4	D	2.82	浸漬	36	-	-	-	-	-	-	-	発明例			
S53	0.04	有	-	2805	E	20	E	4.39	スプレー	42	-	-	-	-	-	-	-	発明例			
S54	0.04	有	-	2813	F	20	F	2.84	浸漬	59	-	-	-	-	-	-	-	発明例			
S55	0.04	有	-	2767	A	20	A	2.45	スプレー	72	-	-	-	-	-	-	-	発明例			
S56	0.04	有	-	2798	B	10	B	2.83	浸漬	108	-	-	-	-	-	-	-	比較例			
S57	0.04	有	-	2800	C	40	C	1.73	スプレー	234	-	-	-	-	-	-	-	比較例			
S58	0.04	有	-	2779	D	80	D	2.22	浸漬	23	浸漬	32	-	-	-	-	-	発明例			
S59	0.04	有	-	2803	E	40	E	3.46	浸漬	15	スプレー	49	-	-	-	-	-	発明例			
S60	0.04	有	-	2780	F	30	F	2.83	浸漬	18	浸漬	84	-	-	-	-	-	発明例			
S61	0.04	有	-	2811	A	20	A	1.89	浸漬	8	スプレー	91	-	-	-	-	-	発明例			
S62	0.04	有	-	2790	B	30	B	2.37	浸漬	16	浸漬	125	-	-	-	-	-	比較例			
S63	0.04	有	-	2832	C	120	C	2.16	浸漬	11	スプレー	162	-	-	-	-	-	比較例			
S64	0.04	有	-	2824	D	80	D	3.79	浸漬	12	浸漬	21	浸漬	43	-	-	-	発明例			
S65	0.04	有	-	2833	E	320	E	4.25	スプレー	18	浸漬	23	スプレー	36	-	-	-	発明例			
S66	0.04	有	-	2805	F	300	F	1.85	浸漬	19	スプレー	16	浸漬	67	-	-	-	発明例			
S67	0.04	有	-	2779	A	100	A	3.38	浸漬	11	浸漬	12	スプレー	72	-	-	-	発明例			
S68	0.04	有	-	2810	B	40	B	2.66	浸漬	8	スプレー	24	浸漬	105	-	-	-	比較例			
S69	0.04	有	-	2796	C	20	C	1.55	浸漬	9	浸漬	28	スプレー	110	-	-	-	比較例			
S70	0.04	有	-	2806	D	30	D	2.89	浸漬	10	浸漬	11	スプレー	26	浸漬	37	-	発明例			

【 0 1 7 8 】

10

20

30

40

50

【表 8】

No.	製造条件											備考							
	銅板			Sn層、Ni含有層			陰極電解処理		浸漬処理		水洗処理								
	C ₁ 含有量 [%]	リフロー処理	Ni付着量 [mg/m ²]	Sn付着量 [mg/m ²]	電解液	電気量密度 [C/dm ²]	電解液	浸漬時間 [sec]	1回目 方法	1回目 伝導度 [μS/m]	2回目 方法		2回目 伝導度 [μS/m]	3回目 方法	3回目 伝導度 [μS/m]	4回目 方法	4回目 伝導度 [μS/m]	5回目 方法	5回目 伝導度 [μS/m]
S71	0.04	有	-	2803	E	10	E	3.74	浸漬	20	スプレー	21	浸漬	27	スプレー	41	-	-	発明例
S72	0.04	有	-	2824	F	4	F	4.19	浸漬	26	スプレー	24	浸漬	17	スプレー	58	-	-	発明例
S73	0.04	有	-	2798	A	2	A	2.23	スプレー	28	スプレー	21	浸漬	22	スプレー	83	-	-	発明例
S74	0.04	有	-	2708	B	20	B	2.43	浸漬	23	浸漬	9	浸漬	18	浸漬	111	-	-	比較例
S75	0.04	有	-	2806	C	4	C	2.77	スプレー	22	スプレー	20	浸漬	15	スプレー	123	-	-	比較例
S76	0.04	有	-	2829	D	8	D	3.64	浸漬	16	スプレー	11	浸漬	8	スプレー	24	浸漬	34	発明例
S77	0.04	有	-	2843	E	20	E	2.83	浸漬	11	スプレー	26	浸漬	18	浸漬	20	スプレー	39	発明例
S78	0.04	有	-	2783	F	320	F	2.74	浸漬	17	浸漬	13	浸漬	16	スプレー	21	浸漬	57	発明例
S79	0.04	有	-	2796	A	240	A	1.68	浸漬	14	浸漬	19	浸漬	10	スプレー	16	スプレー	68	発明例
S80	0.04	有	-	2832	B	20	B	3.20	浸漬	12	浸漬	21	浸漬	11	浸漬	9	浸漬	120	比較例
S81	0.04	有	-	2819	C	30	C	2.16	浸漬	11	浸漬	10	浸漬	25	スプレー	15	スプレー	114	比較例
S82	0.04	有	-	2759	D	20	D	1.95	水洗なし	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
S83	0.04	有	-	2807	G	10	G	2.84	浸漬	12	浸漬	23	浸漬	17	スプレー	-	-	-	比較例
S84	0.04	有	-	2815	G	10	G	3.41	浸漬	13	浸漬	13	浸漬	21	浸漬	-	-	-	比較例
S85	0.04	有	-	2834	D	20	E	1.32	スプレー	19	スプレー	15	-	-	-	-	-	-	発明例
S86	0.04	有	-	2789	F	20	F	1.08	スプレー	11	スプレー	21	-	-	-	-	-	-	発明例
S87	0.04	有	-	2806	A	40	A	0.73	スプレー	18	スプレー	22	-	-	-	-	-	-	比較例
S88	0.04	有	-	2801	B	25	B	4.13	スプレー	24	スプレー	16	-	-	-	-	-	-	比較例
S89	0.04	有	-	2819	C	25	C	4.84	スプレー	22	スプレー	21	-	-	-	-	-	-	発明例
S90	0.04	有	-	2803	D	20	D	5.13	スプレー	29	スプレー	24	-	-	-	-	-	-	比較例
S91	0.04	有	-	2768	A	10	B	3.61	スプレー	14	スプレー	19	-	-	-	-	-	-	比較例
S92	0.04	有	-	2832	B	25	D	2.36	スプレー	17	スプレー	8	-	-	-	-	-	-	発明例
S93	0.04	有	-	2838	C	30	F	2.79	スプレー	28	スプレー	18	-	-	-	-	-	-	発明例
S94	0.04	有	-	2811	D	20	E	3.95	スプレー	21	スプレー	22	-	-	-	-	-	-	発明例
S95	0.04	有	-	2805	E	40	A	4.08	スプレー	20	スプレー	29	-	-	-	-	-	-	発明例
S96	0.04	有	-	2803	F	40	C	2.46	スプレー	9	スプレー	15	-	-	-	-	-	-	発明例
S97	0.04	有	-	2791	B	20	G	3.79	スプレー	17	スプレー	11	-	-	-	-	-	-	比較例
S98	0.04	有	-	2783	C	30	G	3.09	スプレー	11	スプレー	19	-	-	-	-	-	-	比較例
S99	0.04	有	-	2779	E	30	G	1.99	スプレー	23	スプレー	12	-	-	-	-	-	-	比較例
S100	0.04	有	-	2837	G	160	A	2.84	スプレー	28	スプレー	21	-	-	-	-	-	-	比較例
S101	0.04	有	-	2819	G	20	D	3.17	スプレー	21	スプレー	16	-	-	-	-	-	-	比較例
S102	0.04	有	-	2824	G	4	F	4.34	スプレー	8	スプレー	13	-	-	-	-	-	-	比較例
S103	0.09	有	-	2803	E	10	E	3.89	スプレー	25	スプレー	21	-	-	-	-	-	-	発明例
S104	0.12	有	-	2805	F	10	F	2.55	スプレー	24	スプレー	27	-	-	-	-	-	-	発明例

【 0 1 7 9 】

10

20

30

40

50

【表 9】

表9

No.	測定結果						評価			備考
	金属Cr層	酸化Cr層	Sn付着量と金属Cr層のCr付着量の合計		エチレングリコールの接触角	吸着元素の原子比率	Sn原子比率	BPAフリース料との密着性	BPAフリース料耐食性	
	Cr付着量 [mg/m ²]	Cr付着量 [mg/m ²]	[mg/m ²]		[°]	[%]	[%]			
S1	12.3	0.3	2814.3		32.5	0.0	52.1	1	1	発明例
S2	5.3	3.2	2808.3		26.5	0.0	74.2	1	1	発明例
S3	16.5	5.6	2805.5		41.3	0.0	16.5	1	1	発明例
S4	20.3	2.1	2833.3		22.3	0.5	13.5	1	1	発明例
S5	102.5	4.6	2918.5		13.5	0.1	26.6	1	1	発明例
S6	162.3	8.9	2967.3		35.4	0.0	1.8	1	1	発明例
S7	115.5	13.3	2910.5		20.5	0.0	0.0	1	1	発明例
S8	209.3	7.2	3015.3		16.8	0.3	0.0	1	1	発明例
S9	426.5	14.3	3229.5		17.5	0.2	0.0	1	1	発明例
S10	307.5	4.8	3108.5		13.6	0.0	0.0	1	1	発明例
S11	274.8	2.1	3083.8		22.7	0.0	0.0	1	1	発明例
S12	85.6	3.2	2848.6		28.9	0.0	0.0	1	1	発明例
S13	335.4	3.6	3138.4		36.7	0.7	0.0	1	1	発明例
S14	201.2	5.9	3042.2		43.5	0.8	13.6	1	1	発明例
S15	50.1	5.7	2853.1		30.8	0.4	32.6	1	1	発明例
S16	63.6	8.6	2878.6		29.4	0.0	11.9	1	1	発明例
S17	17.5	7.6	5642.5		24.3	0.0	62.4	1	1	発明例
S18	43.2	3.7	8475.2		18.9	0.0	63.8	1	1	発明例
S19	95.7	4.8	11284.7		14.2	0.0	54.0	1	1	発明例
S20	12.6	1.6	2781.6		34.6	0.1	42.3	1	1	発明例
S21	32.4	0.1	5616.4		21.6	0.2	16.5	1	1	発明例
S22	6.7	0.5	8394.7		31.2	0.0	22.9	1	1	発明例
S23	8.2	1.5	11240.2		26.5	0.0	31.8	1	1	発明例
S24	12.3	4.5	810.3		32.7	0.0	47.6	1	1	発明例
S25	13.5	6.8	916.5		32.4	0.5	33.8	1	1	発明例
S26	22.7	11.2	1043.7		18.7	0.0	16.7	1	1	発明例
S27	18.9	9.0	414.9		22.5	0.0	32.6	1	1	発明例
S28	8.3	2.6	314.3		19.1	0.0	16.5	1	1	発明例
S29	6.2	5.4	809.2		25.7	0.7	37.8	1	1	発明例
S30	11.3	6.0	923.3		31.9	0.0	78.9	1	1	発明例
S31	13.5	3.5	1036.5		33.0	0.0	6.3	1	1	発明例
S32	22.6	12.1	434.6		26.1	0.6	16.4	1	1	発明例
S33	7.9	10.3	310.9		11.6	0.0	3.7	1	1	発明例
S34	8.6	9.7	121.6		16.4	0.0	50.1	1	1	発明例
S35	10.1	5.7	53.1		21.4	0.0	23.0	1	1	発明例

【 0 1 8 0 】

10

20

30

40

50

【表 10】

No.	測定結果						評価			備考	
	金属Cr層		酸化Cr層		Sn付着量と 金属Cr層のCr付着量の 合計 [mg/m ²]	エチレングリコールの 接触角 [°]	吸着元素の 原子比率 [%]	Sn原子比率 [%]	BPAフリー塗料 との密着性		BPAフリー塗装 耐食性
	Cr付着量 [mg/m ²]	Cr付着量 [mg/m ²]	Cr付着量 [mg/m ²]	Cr付着量 [mg/m ²]							
S36	68.3	4.0	91.3	33.2	0.7	5.2	1	1	発明例		
S37	126.3	6.3	131.3	38.0	0.0	24.5	1	1	発明例		
S38	56.8	2.6	60.8	26.1	0.0	11.3	1	2	発明例		
S39	82.3	3.7	83.3	38.9	0.0	16.5	1	3	発明例		
S40	12.2	1.3	215.2	21.3	0.1	32.3	1	1	発明例		
S41	5.6	3.2	64.6	22.7	0.0	46.3	1	1	発明例		
S42	41.0	5.6	73.0	37.8	0.0	13.6	1	1	発明例		
S43	93.6	8.3	99.6	34.5	0.3	8.5	1	1	発明例		
S44	156.2	4.9	159.2	31.6	0.8	0.0	1	2	発明例		
S45	103.0	5.0	104.0	32.3	0.0	7.6	1	3	発明例		
S46	4.6	2.3	86.6	27.4	0.0	68.3	1	2	発明例		
S47	1.3	4.6	166.3	21.6	0.0	79.8	1	3	発明例		
S48	462.7	2.2	482.7	23.6	0.0	1.2	2	2	発明例		
S49	531.3	0.3	546.3	22.7	0.2	4.3	3	3	発明例		
S50	22.5	1.2	42.5	27.5	0.7	13.6	2	2	発明例		
S51	23.8	7.8	37.8	34.5	0.0	1.2	3	3	発明例		
S52	6.0	14.2	2809.0	33.3	1.6	3.8	2	2	発明例		
S53	14.2	3.0	2819.2	30.4	2.1	16.2	2	2	発明例		
S54	15.3	11.2	2828.3	24.5	3.8	33.5	3	3	発明例		
S55	11.3	2.5	2778.3	22.3	4.7	18.3	3	3	発明例		
S56	12.1	3.8	2810.1	21.9	6.8	22.5	4	4	比較例		
S57	26.9	4.7	2826.9	24.0	5.5	30.3	4	4	比較例		
S58	78.5	5.9	2857.5	21.9	1.1	41.3	2	2	発明例		
S59	41.2	6.7	2844.2	27.5	1.6	22.9	2	2	発明例		
S60	34.2	3.7	2814.2	24.3	3.2	32.6	3	3	発明例		
S61	16.9	4.8	2827.9	14.7	3.6	13.8	3	3	発明例		
S62	32.4	1.2	2822.4	17.8	8.3	31.2	4	4	比較例		
S63	100.1	0.7	2932.1	15.0	5.4	0.0	4	4	比較例		
S64	89.3	1.2	2913.3	37.8	2.0	13.8	2	2	発明例		
S65	361.2	3.8	3194.2	41.5	2.7	1.1	2	2	発明例		
S66	313.5	3.5	3118.5	40.3	4.8	2.4	3	3	発明例		
S67	121.2	4.6	2900.2	22.1	4.1	0.0	3	3	発明例		
S68	51.2	3.8	2861.2	23.8	5.4	41.3	4	4	比較例		
S69	22.5	8.9	2818.5	21.9	6.1	16.3	4	4	比較例		
S70	31.2	9.3	2837.2	18.5	1.9	32.4	2	2	発明例		

表10

【 0 1 8 1 】

10

20

30

40

50

【表 1 1】

No.	測定結果				評価				備考
	金属Cr層	酸化Cr層	Sn付着量と金属Cr層のCr付着量の合計 [mg/m ²]	エチレングリコールの接触角 [°]	吸着元素の原子比率 [%]	Sn原子比率 [%]	BPAフッ素塗料との密着性	BPAフッ素塗料耐食性	
	Cr付着量 [mg/m ²]	Cr付着量 [mg/m ²]							
S71	12.3	4.6	2815.3	17.2	2.3	33.3	2	2	発明例
S72	7.6	13.8	2831.6	25.5	4.1	65.4	3	3	発明例
S73	6.1	10.4	2804.1	16.8	3.7	41.3	3	3	発明例
S74	13.5	7.8	2721.5	32.4	5.7	31.0	4	4	比較例
S75	8.6	4.5	2814.6	41.8	6.4	14.2	4	4	比較例
S76	8.9	2.1	2837.9	28.3	2.5	32.3	2	2	発明例
S77	14.6	3.0	2857.6	22.7	2.7	16.5	2	2	発明例
S78	302.4	3.8	3085.4	20.6	3.3	0.0	3	3	発明例
S79	211.3	7.5	3007.3	27.9	3.4	0.0	3	3	発明例
S80	12.5	4.3	2844.5	34.9	5.8	13.7	4	4	比較例
S81	32.3	2.4	2851.3	27.5	7.2	33.1	4	4	比較例
S82	16.5	5.6	2775.5	78.3	6.8	51.0	4	4	比較例
S83	10.6	5.2	2817.6	52.7	0.0	43.5	4	4	比較例
S84	14.0	6.4	2829.0	63.8	0.0	19.6	4	4	比較例
S85	17.8	6.8	2851.8	45.6	0.0	20.3	2	2	発明例
S86	28.5	3.5	2817.5	49.1	0.0	30.5	3	3	発明例
S87	26.2	8.9	2832.2	53.5	0.0	12.3	4	4	比較例
S88	23.8	7.9	2824.8	46.2	0.3	23.0	2	2	発明例
S89	22.5	4.5	2841.5	48.3	0.0	32.5	3	3	発明例
S90	32.3	11.7	2835.3	61.7	0.1	16.5	4	4	比較例
S91	11.5	3.7	2779.5	33.6	0.0	74.5	1	1	発明例
S92	15.8	12.5	2847.8	43.8	0.0	55.4	1	1	発明例
S93	32.1	8.6	2870.1	24.4	0.0	13.8	1	1	発明例
S94	23.5	1.6	2834.5	29.0	0.5	16.5	1	1	発明例
S95	42.5	0.2	2847.5	18.4	0.0	53.8	1	1	発明例
S96	60.8	6.4	2863.8	16.6	0.0	12.9	1	1	発明例
S97	22.5	2.1	2813.5	72.1	0.0	32.6	4	4	比較例
S98	32.6	3.6	2815.6	68.3	0.6	19.3	4	4	比較例
S99	33.8	4.8	2812.8	51.3	0.0	8.9	4	4	比較例
S100	129.6	9.8	2966.6	68.9	0.0	2.1	4	4	比較例
S101	13.8	5.2	2832.8	53.5	0.0	10.6	4	4	比較例
S102	7.4	1.7	2831.4	57.8	0.4	33.5	4	4	比較例
S103	11.1	4.7	2814.1	26.7	0.0	92.6	2	2	発明例
S104	12.9	3.5	2817.9	31.5	0.3	111.3	3	3	発明例

表 11

【 0 1 8 2】

(実施例 3)

次に、前記金属Cr層の下に配置されたNi含有層をさらに有する表面処理鋼板を製造し、その特性を評価した。すなわち、本実施例3では、鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の表面上に配置されたNi含有層と、前記Ni含有層の表面上に配置された金属Cr層と、前記金属Cr層上に配置された酸化Cr層とを有する表面処理鋼板を製造した。

【 0 1 8 3】

(Ni含有層)

Ni含有層としては、表12、13に示したように、Ni層およびNi-Fe合金層の

いずれかを使用した。

【0184】

上記Ni層の形成は、電気Niめっきにより行った。具体的には、鋼板に電解脱脂、水洗、希硫酸への浸漬による酸洗、および水洗を順次施したのち、ワット浴を用いた電気Niめっきを施して、前記鋼板の両面にNi層を形成し、Niめっき鋼板を得た。その際、電気量密度を変えることにより前記Ni層のNi付着量を表12、13に示す値とした。前記Ni層のNi付着量は、上述した蛍光X線による検量線法で測定した。前記鋼板としては、Cr含有量が表12、13に示す値であり、板厚が0.17mmである缶用鋼板(T4原板)を使用した。Ni層形成後は水洗を施し、キープウェットのまま陰極電解処理工程に供した。

10

【0185】

一部の実施例では、上記の手順でNi層を形成した後、焼鈍することによりNi-Fe合金層を形成した。

【0186】

次いで、得られたNiめっき鋼板を陰極電解処理工程、浸漬工程、および水洗工程に供し、表面処理鋼板を得た。前記陰極電解処理工程、浸漬工程、および水洗工程は、表12、13に示した条件で実施し、その他の条件はすべて実施例1と同様とした。

【0187】

得られた表面処理鋼板のそれぞれについて、実施例1と同様の方法で金属Cr層の前記鋼板の片面当たりのCr付着量、酸化Cr層の前記鋼板の片面当たりのCr付着量を測定した。さらに、得られた表面処理鋼板のそれぞれについて、実施例1と同様の方法でエチレングリコールの接触角、吸着元素量、Fe原子比率を測定した。さらに本実施例では、Ni原子比率を下記の手順で測定した。測定結果を表14、15に示す。表14、15には、前記Ni含有層のNi付着量と前記金属Cr層のCr付着量の合計を併記する。

20

【0188】

(Ni原子比率)

表面処理鋼板の表面におけるNiの、Crに対する原子比率を、XPSにより測定した。測定においては、スパッタは行わなかった。試料表面のNi2pおよびCr2pのナロースペクトルの積分強度から、相対感度係数法により原子比率を定量化し、Ni原子比率/Cr原子比率を算出した。XPSの測定には、アルバックファイ社製走査型X線光電子分光分析装置PHI X-toolを用い、X線源はモノクロAlK線、電圧は15kV、ビーム径は100μm、取出角は45°とした。

30

【0189】

さらに、得られた表面処理鋼板について、実施例1と同様の方法でBPAフリー塗料との密着性およびBPAフリー塗装耐食性を評価した。評価結果を表14、15に示す。

【0190】

40

50

【表 1 2】

表 12

No.	製造条件										水洗処理										備考
	銅板		Ni含有層		陰極電解処理		浸漬処理		1回目		2回目		3回目		4回目		5回目				
	Cr含有量 [%]	種類	Ni付着量 [mg/cm ²]	電解液	電量密度 [C/dm ²]	電解液	浸漬時間 [sec]	方法	伝導度 [μS/cm]	方法	伝導度 [μS/cm]	方法	伝導度 [μS/cm]	方法	伝導度 [μS/cm]	方法	伝導度 [μS/cm]				
N1	0.04	Ni	204	A	100	A	1.65	浸漬	23	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例			
N2	0.04	Ni	304	B	120	B	1.85	スプレー	25	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例			
N3	0.04	Ni	76	C	80	C	1.80	スプレー	15	浸漬	21	-	-	-	-	-	-	発明例			
N4	0.04	Ni	13	D	40	D	2.56	スプレー	27	スプレー	11	-	-	-	-	-	-	発明例			
N5	0.04	Ni	7	E	50	E	3.50	スプレー	26	浸漬	25	浸漬	21	-	-	-	-	発明例			
N6	0.04	Ni	145	F	200	F	2.78	浸漬	12	スプレー	13	-	-	-	-	-	-	発明例			
N7	0.04	Ni	989	A	300	A	3.20	スプレー	7	浸漬	8	浸漬	14	浸漬	13	-	-	発明例			
N8	0.04	Ni	1639	B	420	B	3.87	浸漬	13	スプレー	12	スプレー	12	スプレー	10	-	-	発明例			
N9	0.04	Ni	1456	C	200	C	2.40	浸漬	7	浸漬	19	浸漬	11	浸漬	21	浸漬	14	発明例			
N10	0.04	Ni	57	D	90	D	3.22	浸漬	8	スプレー	21	スプレー	19	浸漬	29	スプレー	28	発明例			
N11	0.04	Ni-Fe	5	E	240	E	3.60	浸漬	59	浸漬	25	スプレー	21	-	-	-	-	発明例			
N12	0.04	Ni-Fe	408	F	80	F	3.50	浸漬	209	スプレー	16	スプレー	27	-	-	-	-	発明例			
N13	0.04	Ni-Fe	1639	A	60	A	3.90	浸漬	24	浸漬	209	スプレー	30	-	-	-	-	発明例			
N14	0.04	Ni-Fe	1987	B	240	B	2.40	浸漬	16	スプレー	68	スプレー	23	-	-	-	-	発明例			
N15	0.04	Ni-Fe	459	C	120	C	1.55	浸漬	55	浸漬	108	スプレー	26	-	-	-	-	発明例			
N16	0.04	Ni-Fe	807	D	240	D	2.45	浸漬	46	スプレー	34	スプレー	12	-	-	-	-	発明例			
N17	0.04	Ni	772	E	40	E	3.10	浸漬	32	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例			
N18	0.04	Ni	114	F	120	F	2.14	スプレー	37	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例			
N19	0.04	Ni	354	A	360	A	2.76	浸漬	54	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例			
N20	0.04	Ni	434	B	200	B	3.76	スプレー	67	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例			
N21	0.04	Ni	267	C	100	C	1.67	浸漬	183	-	-	-	-	-	-	-	-	発明例			
N22	0.04	Ni	1638	D	60	D	2.11	スプレー	146	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例			
N23	0.04	Ni	1368	E	80	E	3.44	浸漬	12	浸漬	45	-	-	-	-	-	-	発明例			
N24	0.04	Ni	734	F	20	F	2.43	浸漬	16	スプレー	35	-	-	-	-	-	-	発明例			
N25	0.04	Ni	13	A	100	A	1.78	浸漬	22	浸漬	89	-	-	-	-	-	-	発明例			
N26	0.04	Ni	653	B	220	B	2.79	浸漬	9	スプレー	58	-	-	-	-	-	-	発明例			
N27	0.04	Ni	436	C	100	C	3.38	浸漬	10	浸漬	132	-	-	-	-	-	-	比較例			
N28	0.04	Ni	302	D	240	D	2.50	浸漬	12	スプレー	150	-	-	-	-	-	-	比較例			
N29	0.04	Ni	87	E	440	E	3.69	浸漬	18	浸漬	21	浸漬	39	-	-	-	-	発明例			
N30	0.04	Ni	20	F	320	F	2.55	スプレー	15	浸漬	12	スプレー	49	-	-	-	-	発明例			
N31	0.04	Ni	987	A	200	A	1.66	浸漬	23	スプレー	20	浸漬	65	-	-	-	-	発明例			
N32	0.04	Ni	59	B	120	B	2.30	浸漬	20	浸漬	19	スプレー	53	-	-	-	-	発明例			
N33	0.04	Ni	1325	C	100	C	3.90	浸漬	21	スプレー	8	浸漬	132	-	-	-	-	比較例			
N34	0.04	Ni	1638	D	40	D	3.20	浸漬	18	浸漬	6	スプレー	198	-	-	-	-	比較例			
N35	0.04	Ni	782	E	40	E	2.50	浸漬	12	浸漬	21	スプレー	21	浸漬	43	-	-	発明例			
N36	0.04	Ni	604	F	100	F	2.10	浸漬	15	スプレー	18	浸漬	11	スプレー	37	-	-	発明例			
N37	0.04	Ni	309	A	20	A	1.75	浸漬	7	浸漬	17	スプレー	22	浸漬	97	-	-	発明例			
N38	0.04	Ni	1309	B	240	B	1.80	スプレー	21	浸漬	21	スプレー	18	スプレー	68	-	-	発明例			
N39	0.04	Ni	980	C	40	C	2.00	浸漬	19	浸漬	28	スプレー	17	浸漬	209	-	-	比較例			

10

20

30

40

【 0 1 9 1】

50

【表 13】

表 13

No.	鋼板 C ₂ 含有量 [%]	Ni含有層		陰極電解処理		浸漬処理		製造条件												備考								
		種類	Ni 付着量 [mg/m ²]	電解液	電気量 密度 [C/dm ²]	電解液	浸漬時間 [sec]	1回目			2回目			3回目			4回目				5回目							
								方法	伝導度 [μS/m]	方法	伝導度 [μS/m]	方法	伝導度 [μS/m]	方法	伝導度 [μS/m]	方法	伝導度 [μS/m]	方法	伝導度 [μS/m]		方法	伝導度 [μS/m]	方法	伝導度 [μS/m]				
N40	0.04	Ni	246	D	60	D	3.00	スプレー	27	浸漬	23	スプレー	13	スプレー	154	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例	
N41	0.04	Ni	704	E	260	E	2.60	浸漬	19	スプレー	16	スプレー	12	浸漬	13	浸漬	33	浸漬	33	浸漬	33	浸漬	33	浸漬	33	浸漬	33	発明例
N42	0.04	Ni	308	F	420	F	3.73	浸漬	20	スプレー	9	浸漬	16	浸漬	21	浸漬	48	浸漬	48	浸漬	48	浸漬	48	浸漬	48	浸漬	48	発明例
N43	0.04	Ni	509	A	180	A	2.98	浸漬	23	浸漬	13	スプレー	9	浸漬	18	浸漬	65	浸漬	65	浸漬	65	浸漬	65	浸漬	65	浸漬	65	発明例
N44	0.04	Ni	25	B	130	B	2.63	浸漬	19	浸漬	11	スプレー	22	浸漬	11	スプレー	83	浸漬	83	浸漬	83	浸漬	83	浸漬	83	浸漬	83	発明例
N45	0.04	Ni	548	C	10	C	1.78	浸漬	25	スプレー	12	スプレー	25	浸漬	9	浸漬	208	浸漬	208	浸漬	208	浸漬	208	浸漬	208	浸漬	208	比較例
N46	0.04	Ni	321	D	160	D	2.65	浸漬	18	浸漬	21	スプレー	15	浸漬	16	浸漬	172	浸漬	172	浸漬	172	浸漬	172	浸漬	172	浸漬	172	比較例
N47	0.04	Ni	1854	E	80	E	1.80	水洗なし	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N48	0.04	Ni	890	G	240	G	2.35	浸漬	21	浸漬	12	スプレー	14	浸漬	19	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N49	0.04	Ni	473	G	120	G	3.45	浸漬	12	スプレー	14	浸漬	10	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N50	0.04	Ni	4	A	60	A	3.00	浸漬	15	スプレー	21	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N51	0.04	Ni	1	B	100	B	2.60	浸漬	18	スプレー	29	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N52	0.04	Ni	779	A	4	A	2.44	浸漬	6	スプレー	25	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N53	0.04	Ni	483	B	2	B	1.59	スプレー	12	スプレー	24	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N54	0.04	Ni	648	C	460	C	2.60	スプレー	15	スプレー	15	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N55	0.04	Ni	227	D	500	D	3.40	スプレー	21	スプレー	16	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N56	0.04	Ni	7	A	20	A	2.88	スプレー	22	スプレー	8	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N57	0.04	Ni	12	B	60	B	3.42	浸漬	18	スプレー	26	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N58	0.04	Ni	609	D	200	D	1.42	スプレー	23	スプレー	10	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N59	0.04	Ni	342	E	80	E	1.15	スプレー	11	スプレー	9	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N60	0.04	Ni	254	F	140	F	0.80	スプレー	9	スプレー	15	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N61	0.04	Ni	609	A	100	A	4.20	スプレー	23	スプレー	10	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N62	0.04	Ni	342	B	120	B	4.80	スプレー	11	スプレー	9	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N63	0.04	Ni	254	C	400	C	5.60	スプレー	9	スプレー	15	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N64	0.04	Ni	768	A	300	A	2.50	スプレー	13	スプレー	17	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N65	0.04	Ni	479	B	100	B	2.30	スプレー	15	スプレー	13	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N66	0.04	Ni	475	C	120	C	3.70	スプレー	9	スプレー	11	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N67	0.04	Ni	274	D	80	D	3.88	スプレー	13	スプレー	10	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N68	0.04	Ni	476	E	90	A	2.34	スプレー	18	スプレー	8	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N69	0.04	Ni	345	F	150	C	2.10	スプレー	29	スプレー	6	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N70	0.04	Ni	287	B	160	G	1.60	スプレー	28	スプレー	21	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N71	0.04	Ni	68	C	180	G	1.50	スプレー	11	スプレー	12	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N72	0.04	Ni	428	E	240	G	2.80	スプレー	14	スプレー	23	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N73	0.04	Ni	451	G	60	A	1.65	スプレー	9	スプレー	25	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N74	0.04	Ni	886	G	150	D	2.50	スプレー	15	スプレー	21	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N75	0.04	Ni	576	G	280	F	3.40	スプレー	12	スプレー	9	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N76	0.09	Ni	405	E	120	E	3.50	スプレー	22	スプレー	19	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例
N77	0.12	Ni	886	F	100	F	2.00	スプレー	19	スプレー	13	浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例

【 0 1 9 2 】

10

20

30

40

50

【表 1 4】

No.	測定結果		評価				備考		
	金属Cr層 Cr付着量 [mg/m ²]	酸化Cr層 Cr付着量 [mg/m ²]	Ni付着量と 金属Cr層のCr付着量の 合計 [mg/m ²]	エチレングリコールの 接触角 [°]	吸着元素の 原子比率 [%]	Ni原子比率 [%]		BPAフッ素塗料 との密着性	BPAフッ素塗料 耐食性
N1	103.5	2.3	307.5	34.2	0.0	21.3	1	1	発明例
N2	122.4	3.5	426.4	23.4	0.0	13.4	1	1	発明例
N3	80.9	6.5	156.9	16.7	0.0	34.5	1	1	発明例
N4	40.3	2.3	53.3	23.4	0.0	22.3	1	1	発明例
N5	56.7	1.2	63.7	21.7	0.3	27.0	1	1	発明例
N6	215.6	2.8	360.6	43.5	0.6	11.5	1	1	発明例
N7	304.5	2.5	1293.5	20.6	0.0	7.8	1	1	発明例
N8	445.6	3.9	2134.6	11.5	0.3	2.3	1	1	発明例
N9	202.3	2.1	1658.3	8.9	0.9	12.0	1	1	発明例
N10	89.0	6.7	146.0	23.4	0.0	0.0	1	1	発明例
N11	228.3	8.8	233.3	22.3	0.0	14.6	1	1	発明例
N12	78.9	14.5	486.9	12.6	0.0	13.2	1	1	発明例
N13	43.2	2.4	1702.2	11.3	0.2	0.0	1	1	発明例
N14	208.7	11.2	2195.7	16.4	0.0	12.4	1	1	発明例
N15	112.3	6.7	571.3	12.3	0.1	0.0	1	1	発明例
N16	205.6	7.8	1012.6	14.3	0.0	22.5	1	1	発明例
N17	56.7	5.6	828.7	34.5	1.3	67.4	2	2	発明例
N18	123.4	3.4	237.4	28.7	2.4	45.4	2	2	発明例
N19	349.0	4.3	703.0	19.8	3.6	23.3	3	3	発明例
N20	212.3	2.7	646.3	35.7	4.6	12.8	3	3	発明例
N21	89.7	14.3	356.7	33.2	5.6	12.4	4	4	比較例
N22	56.0	10.9	1694.0	11.2	7.8	14.7	4	4	比較例
N23	66.5	6.7	1434.5	14.5	2.1	13.2	2	2	発明例
N24	23.5	4.5	757.5	29.0	2.5	15.8	2	2	発明例
N25	98.7	3.2	111.7	14.3	3.4	16.3	3	3	発明例
N26	210.3	4.5	863.3	25.4	3.1	64.3	3	3	発明例
N27	100.3	5.5	536.3	27.4	6.5	43.7	4	4	比較例
N28	204.5	5.9	506.5	32.8	8.9	26.4	4	4	比較例
N29	432.7	6.9	519.7	18.3	1.2	68.7	2	2	発明例
N30	356.7	13.9	376.7	15.1	2.8	3.5	2	2	発明例
N31	210.8	9.4	807.8	19.8	4.6	24.5	3	3	発明例
N32	143.2	7.8	202.2	12.2	3.2	0.0	3	3	発明例
N33	122.6	4.5	1447.6	32.5	5.2	22.4	4	4	比較例
N34	46.7	1.1	1684.7	25.8	5.8	10.7	4	4	比較例
N35	54.3	0.8	836.3	17.6	2.2	0.7	2	2	発明例
N36	98.0	1.4	702.0	29.0	2.5	0.0	2	2	発明例
N37	12.6	0.3	321.6	43.1	3.6	2.4	3	3	発明例
N38	234.5	2.3	1543.5	21.5	3.9	14.6	3	3	発明例
N39	41.2	2.8	1021.2	32.7	5.6	34.2	4	4	比較例

表 14

【 0 1 9 3】

【表 15】

No.	金属Cr層		酸化Cr層		Ni付着量と金属Cr層のCr付着量の合計		エチレングリコールの接触角		吸着元素の原子比率		Ni原子比率		BPAフリー塗料との密着性		BPAフリー塗料との密着性		備考
	Cr付着量 [mg/m ²]	Cr付着量 [mg/m ²]	Cr付着量 [mg/m ²]	Cr付着量 [mg/m ²]	合計 [mg/m ²]	合計 [mg/m ²]	接触角 [°]	接触角 [°]	原子比率 [%]	原子比率 [%]	Ni原子比率 [%]	Ni原子比率 [%]	密着性	密着性	密着性	密着性	
N40	57.8	2.6	303.8	36.8	6	16.7	4	4	比較例								
N41	209.0	2.8	913.0	18.9	1.3	24.3	2	2	発明例								
N42	422.1	1.4	730.1	13.2	1.8	17.8	2	2	発明例								
N43	165.5	4.8	674.5	16.5	3.4	24.6	3	3	発明例								
N44	132.5	5.8	157.5	10.9	4.2	13.5	3	3	発明例								
N45	12.5	9.0	560.5	12.1	5.8	11.2	4	4	比較例								
N46	154.6	5.7	475.6	11.7	2.6	35.6	4	4	比較例								
N47	78.9	4.7	1932.9	67.9	9.0	23.5	4	4	比較例								
N48	234.7	3.9	1124.7	73.4	0.0	1.8	4	4	比較例								
N49	132.5	5.2	605.5	68.9	0.2	0.0	4	4	比較例								
N50	56.7	7.8	60.7	33.5	0.0	24.5	1	2	発明例								
N51	109.7	9.6	110.7	32.9	0.0	0.0	1	3	発明例								
N52	4.8	4.2	783.8	21.4	0.0	11.3	1	2	発明例								
N53	1.8	3.3	484.8	23.6	0.4	17.6	1	3	発明例								
N54	467.0	8.7	1115.0	32.6	0.0	14.6	2	2	発明例								
N55	512.3	3.6	739.3	25.9	0.3	12.3	3	3	発明例								
N56	36.5	4.2	43.5	26.8	0.0	43.5	1	2	発明例								
N57	22.1	3.6	34.1	33.5	0.1	32.2	1	3	発明例								
N58	223.4	13.7	832.4	46.4	0.3	34.7	2	2	発明例								
N59	89.0	2.1	431.0	48.9	0.5	28.6	3	3	発明例								
N60	136.7	1.0	390.7	53.6	0.3	35.7	4	4	比較例								
N61	117.8	0.8	726.8	45.8	0.0	23.5	2	2	発明例								
N62	123.4	3.5	465.4	49.7	0.6	21.6	3	3	発明例								
N63	354.9	7.3	608.9	51.7	0.0	35.6	4	4	比較例								
N64	289.7	2.4	1057.7	21.7	0.0	23.7	1	1	発明例								
N65	143.9	7.8	622.9	22.3	0.0	28.7	1	1	発明例								
N66	131.6	5.7	606.6	21.8	0.0	24.3	1	1	発明例								
N67	78.9	4.8	352.9	32.9	0.8	18.6	1	1	発明例								
N68	88.4	3.6	564.4	23.4	0.3	0.0	1	1	発明例								
N69	144.6	2.4	489.6	21.9	0.0	65.5	1	1	発明例								
N70	154.8	1.7	441.8	64.3	0.0	24.4	4	4	比較例								
N71	176.2	2.4	244.2	77.8	0.0	2.0	4	4	比較例								
N72	234.3	2.8	662.3	53.4	0.0	22.8	4	4	比較例								
N73	55.8	4.7	506.8	58.9	0.4	25.2	4	4	比較例								
N74	129.8	9.8	1015.8	78.9	0.3	15.7	4	4	比較例								
N75	265.8	6.7	841.8	89.0	0.0	13.5	4	4	比較例								
N76	121.3	2.4	526.3	21.4	0.2	90.3	2	2	発明例								
N77	112.2	12.8	998.2	34.5	0.0	121.3	3	3	発明例								

表15

【 0 1 9 4 】

上記実施例 1 ~ 3 の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でき、かつ、優れた B P A フリー塗料との密着性、B P A フリー塗料耐食性を兼ね備えていた。

10

20

30

40

50

【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フリー塗料との密着性とBPAフリー塗装耐食性を兼ね備えた表面処理鋼板を提供する。鋼板の少なくとも一方の面に、金属Cr層と、前記金属Cr層上に配置された酸化Cr層とを有し、エチレングリコールの接触角が50°以下であり、表面に吸着したK、Na、Mg、およびCaの、Crに対する原子比率の合計が、5.0%以下である、表面処理鋼板。

10

20

30

40

50

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 J F E スチール株式会社内

審査官 今井 拓也

- (56)参考文献 特開2020-200533(JP,A)
特開2009-035806(JP,A)
特開2020-109205(JP,A)
特表2014-513214(JP,A)
国際公開第2007/129979(WO,A1)
中国特許出願公開第105386089(CN,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C25D 5/14
C25D 3/06
C25D 5/26
C25D 5/48