

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7694855号
(P7694855)

(45)発行日 令和7年6月18日(2025.6.18)

(24)登録日 令和7年6月10日(2025.6.10)

(51)国際特許分類 F I
C 2 5 D 11/38 (2006.01) C 2 5 D 11/38 3 0 1 A
C 2 5 D 9/10 (2006.01) C 2 5 D 9/10

請求項の数 6 (全15頁)

(21)出願番号	特願2025-505612(P2025-505612)	(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6年10月31日(2024.10.31)	(74)代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
(86)国際出願番号	PCT/JP2024/038806	(74)代理人	100168985 弁理士 蜂谷 浩久
審査請求日	令和7年1月30日(2025.1.30)	(72)発明者	中川 祐介 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2023-206698(P2023-206698)	(72)発明者	川村 勇人 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
(32)優先日	令和5年12月7日(2023.12.7)	審査官	小野 久子
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 缶用鋼板およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鋼板の表面に、前記鋼板側から順に、金属クロム層およびクロム水和酸化物層を有し、前記クロム水和酸化物層は、クロム元素 Cr と、ナトリウム、マグネシウム、カリウムおよびカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素 M と、を含有し、前記クロム元素 Cr に対する前記元素 M のモル比 M / Cr が、0.010 以上 0.100 以下であり、

前記クロム水和酸化物層は、クロム水酸化物 X を含有し、前記クロム元素 Cr に対する前記クロム水酸化物 X のモル比 X / Cr が、0.400 以上 0.800 以下である、缶用鋼板。

【請求項 2】

前記金属クロム層の付着量が、50 mg / m² 以上 200 mg / m² 以下である、請求項 1 に記載の缶用鋼板。

【請求項 3】

前記クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量が、3 mg / m² 以上 20 mg / m² 以下である、請求項 1 に記載の缶用鋼板。

【請求項 4】

前記クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量が、3 mg / m² 以上 20 mg / m² 以下である、請求項 2 に記載の缶用鋼板。

【請求項 5】

10

20

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の缶用鋼板を製造する方法であって、

前記鋼板に対して、六価クロム化合物、フッ素含有化合物および硫酸を含有する水溶液 1 を用いて、陰極電解処理 C 1 を施し、その後、前記元素 M の含有量が $0.10 \sim 1.00 \text{ mmol/L}$ である水溶液 2 を用いて、 $0.30 \sim 3.00 \text{ C/dm}^2$ の電気量密度で、陰極電解処理 C 2 を施す、缶用鋼板の製造方法。

【請求項 6】

前記水溶液 2 の pH が、9.0 以上 11.5 以下である、請求項 5 に記載の缶用鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、缶用鋼板およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、鋼板の表面に「金属クロム層」および「クロム水和酸化物層」を有する缶用鋼板が知られている（特許文献 1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2005 - 298864 号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

缶用鋼板には、良好な耐食性のほか、良好な溶接性も要求される。

更に、缶用鋼板は、塗料やフィルムに対する密着性（以下、単に「密着性」ともいう）に優れることも要求される場合がある。

そこで、本発明は、密着性、溶接性および耐食性がいずれも優れる缶用鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

30

本発明者らは、鋭意検討した結果、下記構成を採用することにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、以下の [1] ~ [5] を提供する。

[1] 鋼板の表面に、上記鋼板側から順に、金属クロム層およびクロム水和酸化物層を有し、上記クロム水和酸化物層は、クロム元素 Cr と、ナトリウム、マグネシウム、カリウムおよびカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素 M と、を含有し、上記クロム元素 Cr に対する上記元素 M のモル比 M/Cr が、 0.010 以上 0.100 以下であり、上記クロム水和酸化物層は、クロム水酸化物 X を含有し、上記クロム元素 Cr に対する上記クロム水酸化物 X のモル比 X/Cr が、 0.400 以上 0.800 以下である、缶用鋼板。

40

[2] 上記金属クロム層の付着量が、 50 mg/m^2 以上 200 mg/m^2 以下である、上記 [1] に記載の缶用鋼板。

[3] 上記クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量が、 3 mg/m^2 以上 20 mg/m^2 以下である、上記 [1] または [2] に記載の缶用鋼板。

[4] 上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の缶用鋼板を製造する方法であって、上記鋼板に対して、六価クロム化合物、フッ素含有化合物および硫酸を含有する水溶液 1 を用いて、陰極電解処理 C 1 を施し、その後、上記元素 M の含有量が $0.10 \sim 1.00 \text{ mmol/L}$ である水溶液 2 を用いて、 $0.30 \sim 3.00 \text{ C/dm}^2$ の電気量密度で、陰極電解処理 C 2 を施す、缶用鋼板の製造方法。

[5] 上記水溶液 2 の pH が、9.0 以上 11.5 以下である、上記 [4] に記載の缶

50

用鋼板の製造方法。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、密着性、溶接性および耐食性がいずれも優れる缶用鋼板およびその製造方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

[缶用鋼板]

本実施形態の缶用鋼板は、鋼板の表面に、鋼板側から順に、金属クロム層およびクロム水和酸化物層を有する。

本実施形態において、クロム水和酸化物層は、クロム元素Crと、ナトリウム、マグネシウム、カリウムおよびカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素Mと、を含有し、クロム元素Crに対する元素Mのモル比(M/Cr)が、0.010以上0.100以下である。

また、本実施形態において、クロム水和酸化物層は、クロム水酸化物Xを含有し、クロム元素Crに対するクロム水酸化物Xのモル比(X/Cr)が、0.400以上0.800以下である。

本実施形態の缶用鋼板は、密着性、溶接性および耐食性がいずれも優れる。

以下、本実施形態の缶用鋼板の各構成について、より詳細に説明する。

【0008】

鋼板

鋼板の種類は特に限定されない。通常、容器材料として使用される鋼板(例えば、低炭素鋼板、極低炭素鋼板)を使用できる。鋼板の製造方法も特に限定されない。通常の鋼片製造工程から熱間圧延、酸洗、冷間圧延、焼鈍、調質圧延等の工程を経て製造される。鋼板の組成としては、例えば、ASTM規格で定められる組成が挙げられるが、これに限定されない。鋼板の板厚も、特に限定されず、例えば0.10mm以上0.60mm以下である。なお、「鋼板」は、「鋼帯」を包含する概念である。

【0009】

金属クロム層

金属クロム層は、鋼板の表面露出を抑えて耐食性を向上させる。

【0010】

《付着量》

良好な耐食性を得る観点から、金属クロム層の付着量は、50mg/m²以上が好ましく、70mg/m²以上がより好ましく、80mg/m²以上が更に好ましい。付着量は、鋼板の片面当たりの付着量である(以下、同様)。

一方、金属クロム層の付着量が過剰に多い場合、溶接強度が低下する場合があるほか、溶接時にチリが多く発生し、これが金属クロム層を損傷して耐食性を損なう場合がある。このため、金属クロム層の付着量は、200mg/m²以下が好ましく、150mg/m²以下がより好ましく、130mg/m²以下が更に好ましい。

【0011】

《付着量の測定方法》

金属クロム層の付着量、および、後述するクロム水和酸化物層のクロム換算の付着量は、次のようにして測定する。

まず、金属クロム層およびクロム水和酸化物層を有する缶用鋼板について、蛍光X線装置を用いて、クロム量(全クロム量)を測定する。次いで、缶用鋼板を6.5Nの水酸化ナトリウム水溶液(液温:90℃)中に10分間浸漬させるアルカリ処理を実施してから、再び、蛍光X線装置を用いて、クロム量(アルカリ処理後クロム量)を測定する。アルカリ処理後クロム量を、金属クロム層の付着量とする。

次に、(アルカリ可溶性クロム量) = (全クロム量) - (アルカリ処理後クロム量)を計算し、アルカリ可溶性クロム量を、クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量とする。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

クロム水和酸化物層

クロム水和酸化物は、クロム酸化物およびクロム水酸化物などの酸素を含有するクロム化合物を含む。

金属クロム層の上に、クロム水和酸化物層を設けることにより、塗料等に対する密着性が向上する。クロム水和酸化物層のクロム水酸化物は、ヒドロキシ基を有し、極性を有する。クロム水酸化物は、塗料等との水素結合により、密着性を発揮する。

【 0 0 1 3 】

《付着量》

良好な密着性を得る観点から、クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量は、 $3 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上が好ましく、 $4 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上がより好ましい。

10

一方、クロム水和酸化物層が多すぎると、塗料等との密着界面において凝集破壊が発生し、密着性が低下する場合がある。このため、クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量は、 $20 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下が好ましく、 $15 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下がより好ましく、 $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下が更に好ましい。

【 0 0 1 4 】

《モル比 (M / Cr)》

クロム水和酸化物層のクロム水酸化物は、溶接時の加熱等によって脱水が進行し、接触抵抗が増大して、溶接性が低下する場合がある。これは、ヒドロキシ基 (-OH) を有するクロム水酸化物どうしが脱水縮合することで、Cr-O-Cr 結合が生成し、導電性の低い化合物 (クロム酸化物など) に変化するためと考えられる。

20

本実施形態においては、このような脱水の進行を抑制するため、クロム水和酸化物層に、微量の元素Mを含有させる。

すなわち、クロム水和酸化物層は、クロム元素 (Cr) のほかに、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg)、カリウム (K) およびカルシウム (Ca) からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素Mを含有する。

これにより、ヒドロキシ基の末端の水素原子が、元素Mのカチオンと置換されて、加熱等によっても脱水が進行しにくくなると考えられる。

【 0 0 1 5 】

このとき、クロム水和酸化物層において、クロム元素Crに対する元素Mのモル比 (M / Cr) が低すぎると、元素Mが少ないため、このような効果が発揮されにくい。

30

このため、良好な溶接性を得る観点から、クロム水和酸化物層のモル比 (M / Cr) は、0.010 以上であり、0.015 以上が好ましく、0.020 以上がより好ましく、0.025 以上が更に好ましく、0.030 以上が特に好ましい。

【 0 0 1 6 】

なお、クロム水和酸化物層のモル比 (M / Cr) は、0.050 超であってもよい。

この場合、クロム水和酸化物層のモル比 (M / Cr) は、0.055 以上が好ましく、0.060 以上がより好ましく、0.065 以上が更に好ましく、0.070 以上が特に好ましく、0.075 以上が最も好ましい。

【 0 0 1 7 】

40

一方で、クロム水和酸化物層に元素Mが過剰に含まれると、クロム水和酸化物層の連続性が損なわれて、塗料等とヒドロキシ基との結合が弱まり、密着性が低下する場合がある。また、クロム水和酸化物層は、金属クロム層のピンホール (鋼板を被覆しきれていない部分) を被覆することにより耐食性を担保するが、クロム水和酸化物層の連続性が損なわれると、この被覆が不十分となり、耐食性が低下する場合がある。

このため、良好な密着性および耐食性を得る観点から、クロム水和酸化物層のモル比 (M / Cr) は、0.100 以下であり、0.090 以下が好ましく、0.080 以下がより好ましく、0.070 以下が更に好ましく、0.065 以下が特に好ましい。

【 0 0 1 8 】

《モル比 (X / Cr)》

50

上述したように、クロム水和酸化物層のクロム水酸化物は、密着性に寄与する。

このとき、クロム水和酸化物層において、クロム元素Crに対するクロム水酸化物Xのモル比(X/Cr)が低すぎると、クロム水酸化物Xが少ないため、十分な密着性が得られない場合がある。

このため、良好な密着性を得る観点から、クロム水和酸化物層のモル比(X/Cr)は、0.400以上であり、0.410以上が好ましく、0.415以上がより好ましく、0.420以上が更に好ましく、0.425以上が特に好ましい。

【0019】

一方で、クロム水酸化物は、クロム酸化物と比べると、強度が低いため、これが多すぎると、耐食性が不足する場合がある。

このため、良好な耐食性を得る観点から、クロム水和酸化物層のモル比(X/Cr)は、0.800以下であり、0.750以下がより好ましく、0.650以下が更に好ましく、0.550以下が特に好ましい。

【0020】

《モル比の測定方法》

上述したモル比(M/Cr)およびモル比(X/Cr)は、次のように求める。

まず、金属クロム層およびクロム水和酸化物層を有する缶用鋼板(室内保管による乾燥などを除き、加熱等を施していない、いわゆる製造ままの缶用鋼板)を超高真空中に置き、下記条件にて、X線光電子分光により、クロム水和酸化物層の最表面のCr 2pスペクトルを得る。

得られたCr 2pスペクトルを、バックグラウンド補正したうえで、 574.4 ± 0.1 eVに現れる金属クロムのピーク、 577.4 ± 0.4 eVに現れるクロム水酸化物のピーク、および、 578.1 ± 1.7 eVに現れるクロム酸化物のピークに分離する。ピークの分離は、ガウス-ローレンツ複合関数を用いた非線形最小二乗法によるカーブフィッティング法で実施する。次いで、分離した各ピークの面積を求める。

【0021】

こうして、クロム水和酸化物層の最表面について、全クロムピーク(金属クロム、クロム水酸化物およびクロム酸化物のピーク)の合計ピーク面積Crに対するクロム水酸化物のピーク面積Xの比(X/Cr)を算出し、これを、上述したモル比(X/Cr)として求める。

【0022】

更に、クロム水和酸化物層の最表面について、Na 1s、Mg 1s、K 2pおよびCa 2pのスペクトル(ナロースペクトル)を得る。得られたスペクトルの積分強度から、相対感度係数法により、Na、Mg、KおよびCaの各元素を定量化して、合計のモル量Mを求める。

同様に、Cr 2pスペクトルの積分強度から、クロム元素のモル量Crを求める。

モル量Mとモル量Crとから、上述したモル比(M/Cr)を求める。

【0023】

(X線光電子分光の条件)

- ・測定装置：Ulvac-PHI社製X-tool
- ・励起源：mono Al K 25W x 15kV
- ・分析サイズ：100 μ m
- ・取り出し角角度：45°
- ・Pass Energy
Survey scan：280.0 eV
Narrow scan：112.0 eV

【0024】

[缶用鋼板の製造方法]

次に、本実施形態の缶用鋼板を製造する方法を説明する。

本実施形態においては、概略的には、まず、六価クロム化合物を含む水溶液1中で、鋼

10

20

30

40

50

板に、陰極電解処理 C 1 を実施する。これにより、鋼板の表面では、還元反応が発生して、金属クロムが析出し、更に、金属クロムの表面に、金属クロムへの中間生成物であるクロム水和酸化物が析出する。析出量は、例えば、陰極電解処理 C 1 の条件によって、任意にコントロールできる。こうして、鋼板の表面には、金属クロム層およびクロム水和酸化物層が形成される。

更に、本実施形態においては、陰極電解処理 C 1 の後、元素 M を含有する水溶液 2 を用いて、陰極電解処理 C 2 を施す。これにより、形成されたクロム水和酸化物層に、元素 M が導入される。

以下、水溶液 1 ~ 2 および陰極電解処理 C 1 ~ C 2 について、詳細に説明する。

【 0 0 2 5 】

水溶液 1

陰極電解処理 C 1 に用いる水溶液 1 は、少なくとも、六価クロム化合物、フッ素含有化合物および硫酸を含有する。

【 0 0 2 6 】

六価クロム化合物としては、例えば、三酸化クロム (CrO_3) ; ニクロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) などのニクロム酸塩 ; クロム酸カリウム (K_2CrO_4) などのクロム酸塩 ; 等が挙げられる。

水溶液 1 中の六価クロム化合物の含有量は、長時間安定して金属クロムを高効率で析出できるという理由から、Cr 量として、 0.50 mol/L 以上が好ましく、 0.80 mol/L 以上がより好ましい。

一方、水溶液 1 中の Cr 量は、 5.00 mol/L 以下が好ましく、 3.00 mol/L 以下がより好ましい。

【 0 0 2 7 】

フッ素含有化合物としては、例えば、フッ化水素酸 (HF)、フッ化カリウム (KF)、フッ化ナトリウム (NaF)、ケイフッ化水素酸 (H_2SiF_6)、ケイフッ化水素酸の塩などが挙げられる。ケイフッ化水素酸の塩としては、例えば、ケイフッ化ナトリウム (Na_2SiF_6)、ケイフッ化カリウム (K_2SiF_6)、ケイフッ化アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) などが挙げられる。

水溶液 1 中のフッ素含有化合物の含有量は、F 量として、 0.100 mol/L 超が好ましく、 0.110 mol/L 以上がより好ましく、 0.150 mol/L 以上が更に好ましく、 0.200 mol/L 以上が特に好ましい。

一方、水溶液 1 中の F 量は、 4.000 mol/L 以下が好ましく、 3.000 mol/L 以下がより好ましく、 2.000 mol/L 以下が更に好ましく、 1.000 mol/L 以下が特に好ましい。

【 0 0 2 8 】

硫酸をフッ素含有化合物と併用することにより、金属クロムの付着効率が向上する。

硫酸は、その一部または全部が、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウムなどの硫酸塩であってもよい。

水溶液 1 中の硫酸の含有量は、 SO_4^{2-} 量として、 0.0001 mol/L 以上が好ましく、 0.0003 mol/L 以上がより好ましく、 0.0010 mol/L 以上が更に好ましい。

一方、水溶液 1 中の SO_4^{2-} 量は、 0.1000 mol/L 以下が好ましく、 0.0500 mol/L 以下がより好ましい。

【 0 0 2 9 】

水溶液 1 の液温は、 20 以上が好ましく、 30 以上がより好ましく、 40 以上が更に好ましい。

一方、水溶液 1 の液温は、 80 以下が好ましく、 60 以下がより好ましい。

陰極電解処理 C 1 においては、水溶液 1 を 1 種類のみ用いることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

陰極電解処理 C 1

10

20

30

40

50

上述したように、陰極電解処理 C 2 では、金属クロムおよびクロム水和酸化物が析出する。これにより、鋼板の表面に、金属クロム層およびクロム水和酸化物層が形成される。

【0031】

陰極電解処理 C 1 の電流密度は、 $5 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以上が好ましく、 $10 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以上より好ましく、 $20 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以上が更に好ましい。

一方、陰極電解処理 C 1 の電流密度は、 $60 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以下が好ましく、 $50 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以下より好ましく、 $40 \text{ A} / \text{dm}^2$ 以下が更に好ましい。

【0032】

陰極電解処理 C 1 の電気量密度は、 $70.0 \text{ C} / \text{dm}^2$ 以下が好ましく、 $60.0 \text{ C} / \text{dm}^2$ 以下がより好ましく、 $50.0 \text{ C} / \text{dm}^2$ 以下が更に好ましい。

10

一方、陰極電解処理 C 1 の電気量密度は、 $10.0 \text{ C} / \text{dm}^2$ 以上が好ましく、 $20.0 \text{ C} / \text{dm}^2$ 以上がより好ましく、 $30.0 \text{ C} / \text{dm}^2$ 以上が更に好ましい。

陰極電解処理 C 1 の通電時間（単位：s）は、電流密度および電気量密度から、適宜設定される。

【0033】

陰極電解処理 C 1 は、連続電解処理でなくてもよい。

すなわち、陰極電解処理 C 1 は、それぞれ、工業生産上、複数の電極に分けて電解することにより不可避免的に無通電浸漬時間が存在する断続電解処理であってもよい。断続電解処理の場合、トータルの電気量密度が好適範囲内であることが好ましい。

これは、後述する陰極電解処理 C 2 についても、同様である。

20

【0034】

なお、陰極電解処理 C 1 の後に、クロム水和酸化物層の付着量のコントロールおよび改質などを目的として、六価クロム化合物を含有する水溶液中に鋼板を無電解で浸漬させてもよい。

【0035】

水溶液 2

水溶液 2 は、元素 M（Na、Mg、K および Ca からなる群から選ばれる少なくとも 1 種）を含有する。

水溶液 2 は、例えば、溶媒である水に、元素 M を含有する化合物（「M 化合物」ともいう）を添加することにより調製される。

30

M 化合物としては、硫酸塩、硝酸塩、塩化物およびフッ化物は避け、水酸化物および炭酸塩が好ましい。

元素 M の水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム（NaOH）、水酸化マグネシウム（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）、水酸化カリウム（KOH）、水酸化カルシウム（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）が挙げられる。

元素 M の炭酸塩としては、例えば、炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）、炭酸マグネシウム（ MgCO_3 ）、炭酸カリウム（ K_2CO_3 ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）が挙げられる。

【0036】

水溶液 2 における元素 M の合計の含有量は、十分な量の元素 M をクロム水和酸化物層に導入する観点から、 $0.10 \text{ mmol} / \text{L}$ 以上であり、 $0.20 \text{ mmol} / \text{L}$ 以上が好ましく、 $0.30 \text{ mmol} / \text{L}$ 以上がより好ましく、 $0.40 \text{ mmol} / \text{L}$ 以上が更に好ましい。

40

一方、元素 M をクロム水和酸化物層に過剰に導入することを抑制するため、水溶液 2 における元素 M の合計の含有量は、 $1.00 \text{ mmol} / \text{L}$ 以下であり、 $0.90 \text{ mmol} / \text{L}$ 以下が好ましく、 $0.80 \text{ mmol} / \text{L}$ 以下がより好ましく、 $0.70 \text{ mmol} / \text{L}$ 以下が更に好ましく、 $0.60 \text{ mmol} / \text{L}$ 以下が特に好ましい。

【0037】

水溶液 2 における元素 M の合計の含有量は、ICP（Inductively Coupled Plasma）発光分光分析法または ICP 質量分析法により測定する。

50

【 0 0 3 8 】

水溶液 2 は、後述する理由から、弱アルカリ性であることが好ましい。

具体的には、水溶液 2 の pH は、9 . 0 以上が好ましく、9 . 5 以上がより好ましく、10 . 0 以上が更に好ましい。

一方、水溶液 2 の pH は、11 . 5 以下が好ましく、11 . 0 以下がより好ましく、10 . 5 以下が更に好ましい。

【 0 0 3 9 】

水溶液 2 の液温は、例えば 40 以上である。

もっとも、元素 M がクロム水和酸化物層に過剰に導入されることを抑制する観点からは、75 以下が好ましく、65 以下がより好ましく、55 以下が更に好ましい。

10

【 0 0 4 0 】

陰極電解処理 C 2

陰極電解処理 C 1 の後、金属クロム層およびクロム水和酸化物層が形成された鋼板に対して、適宜水洗してから、元素 M を含有する水溶液 2 を用いて、陰極電解処理 C 2 を実施する。これにより、上述したように、陰極電解処理 C 1 で形成されたクロム水和酸化物層に、元素 M が導入される。その結果、クロム水和酸化物層のクロム水酸化物が有するヒドロキシ基の末端の水素原子は、元素 M のカチオンと置換されると考えられる。

【 0 0 4 1 】

更に、陰極電解処理 C 2 の実施により、クロム水和酸化物層には、ヒドロキシ基も導入される。すなわち、クロム水酸化物が増加する。

20

陰極電解処理 C 1 の後におけるクロム水和酸化物層の表面には、硫酸根 (SO_4^{2-}) やフッ素含有化合物などが吸着していたり、取り込まれていたりする。この状態で、弱アルカリ性の水溶液 2 を用いて、陰極電解処理 C 2 を実施することにより、硫酸根などが除去されて、代わりに、クロム水和酸化物層には、ヒドロキシ基が導入される。

【 0 0 4 2 】

陰極電解処理 C 2 の電気量密度が低すぎると、クロム水和酸化物層にヒドロキシ基が導入されにくい。ヒドロキシ基の導入を促進して、クロム水酸化物を増加させる観点から、陰極電解処理 C 2 の電気量密度は、 0.30 C/dm^2 以上であり、 0.35 C/dm^2 以上が好ましく、 0.40 C/dm^2 以上がより好ましく、 0.45 C/dm^2 以上が更に好ましく、 0.50 C/dm^2 以上が特に好ましい。

30

【 0 0 4 3 】

一方、クロム水酸化物が過剰に増加することを抑制するため、陰極電解処理 C 2 の電気量密度は、 3.00 C/dm^2 以下であり、 2.50 C/dm^2 以下が好ましく、 2.00 C/dm^2 以下がより好ましく、 1.50 C/dm^2 以下が更に好ましい。

【 0 0 4 4 】

陰極電解処理 C 2 の電流密度は、電気量密度が上記範囲内であれば特に限定されないが、 0.5 A/dm^2 以上が好ましく、 1.0 A/dm^2 以上がより好ましく、 1.5 A/dm^2 超が更に好ましい。

一方、陰極電解処理 C 2 の電流密度は、 10.0 A/dm^2 未満が好ましく、 9.0 A/dm^2 以下がより好ましく、 8.0 A/dm^2 以下が更に好ましい。

40

【 0 0 4 5 】

陰極電解処理 C 2 の通電時間 (単位: s) は、電流密度および電気量密度から適宜設定されるが、 0.10 s 以上が好ましく、 0.20 s 以上がより好ましい。

上限は特に限定されないが、連続製造における能率の観点から、陰極電解処理 C 2 の通電時間は、 5.00 s 以下が好ましく、 3.50 s 以下がより好ましく、 2.00 s 以下が更に好ましい。

【 0 0 4 6 】

水洗

陰極電解処理 C 2 の後、得られた缶用鋼板に対して、更に、一般的な工業用水を洗浄水として用いて、水洗を実施してもよい。水洗を実施することにより、缶用鋼板の表面に残

50

留している電解液を除去できる。水洗時間は、特に限定されない。

もっとも、クロム水和酸化物層において、末端の水素原子が元素Mに置換されたヒドロキシ基が、再び元のヒドロキシ基に戻ることを抑制するため、洗浄水の液温は、40以下が好ましく、30以下がより好ましい。

水洗の方法は、特に限定されず、従来公知の方法を採用できる。例えば、陰極電解処理C1～C2に用いる電解槽の下流側に水洗タンクを設け、陰極電解処理C2後の缶用鋼板を、連続的に、洗浄水に浸漬してもよい。また、陰極電解処理C2後の缶用鋼板に、スプレーを用いて、洗浄水を吹き付けてもよい。

水洗の回数は、特に限定されない。各水洗は、同じ方法で実施してもよく、異なる方法で実施してもよい。

10

【実施例】

【0047】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は、以下に説明する実施例に限定されない。

【0048】

缶用鋼板の作製

0.22mmの板厚で製造した鋼板(調質度:T4CA)に対して、通常脱脂および酸洗を施した。

この鋼板に対して、水溶液1を用いて陰極電解処理C1を実施し、次いで、水溶液2を用いて陰極電解処理C2を実施した。

20

水溶液1の組成を下記表1に、水溶液2の組成を下記表2に、陰極電解処理C1および陰極電解処理C2の条件を下記表3に示す。用いた水溶液2のpHは、いずれも、9.0以上11.5以下の範囲内であった。陰極電解処理C2を実施しなかった場合は、下記表3中の該当する欄に「-」を記載した。

陰極電解処理C1～C2において、水溶液1～2は、流動セルでポンプにより100mpm相当で循環させ、鉛電極を使用した。

こうして、缶用鋼板を作製した。作製後の缶用鋼板は、工業用水(液温:25)に浸漬させることにより水洗し、ブローを用いて室温で乾燥した。

【0049】

付着量など

作製した缶用鋼板について、金属クロムの付着量、および、クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量(下記表3では単に「付着量」と表記)を測定した。

更に、作製した缶用鋼板について、クロム水和酸化物層のモル比(M/Cr)およびモル比(X/Cr)は測定した。

測定方法は、いずれも上述したとおりである。結果を下記表3に示す。

30

【0050】

評価

作製した缶用鋼板について、以下の試験を実施することにより、密着性、耐食性および溶接性を評価した。結果を下記表3に示す。

【0051】

《密着性》

作製した缶用鋼板から、2枚の試験片を切り出して、その表面を塗装した。具体的には、試験片の表面に、エポキシフェノール系塗料を、50mg/dm²の塗布量で塗布し、210で10分間の焼付を実施した。

2枚の試験片の塗装面どうし間に、ナイロンフィルムを挟み、190で1分間予熱し、次いで、30秒間、3kgf/cm²の圧力で圧着し、試験体を作製した。

その後、試験体を、5mm幅にせん断してから、55の試験液(1.5質量%のクエン酸および1.5質量%の塩化ナトリウムの混合水溶液)に、336時間浸漬した。

浸漬後、試験体を、試験液から取り出し、水洗してから、乾燥した。その後、試験体の2枚の試験片どうしを、引張試験機を用いて、3.33mm/sの引張速度で引っ張り、

40

50

引き剥がれたときの引張強さを、剥離強さ（単位： kgf/cm^2 ）として求めた。実用上、剥離強さが、下記「A」または「B」であれば、密着性に優れると評価できる。

- A：2.5 kgf/cm^2 以上
- B：2.0 kgf/cm^2 以上、2.5 kgf/cm^2 未満
- C：1.5 kgf/cm^2 以上、2.0 kgf/cm^2 未満
- D：1.5 kgf/cm^2 未満

【0052】

《溶接性》

作製した缶用鋼板から、2枚の試験片を切り出して、バッチ炉中で加熱した。具体的には、到達板温210で10分保持する加熱を2回実施した。加熱後の2枚の試験片を重ね合わせた。

10

次いで、DR型1質量%Cr-Cu電極（先端径を2.3mm、曲率半径を40mmとして加工した電極）を用いて、重ね合わせた2枚の試験片を挟み込み、40 kgf/cm^2 の加圧力で、直流電源を用いて矩形波で1ms（ミリ秒）通電した。試験片どうしが接合した電流値を下限電流（単位：kA）として求め、試験片の表面が過熱してスパッタが発生した電流値を上限電流（単位：kA）として求め、更に、両者から電流範囲（=上限電流-下限電流）を求めた。実用上、電流範囲が下記「A」または「B」であれば、溶接性に優れると評価できる。

- A：1.0 kA 以上
- B：1.0 kA 未満0.6 kA 以上
- C：0.6 kA 未満0.2 kA 以上
- D：0.2 kA 未満

20

【0053】

《耐食性》

作製した缶用鋼板から、2枚の試験片を切り出した。て、被覆層およびクロム含有層が形成された面を評価面とした。2枚の試験片を、評価面（金属クロム層およびクロム水和酸化物層が形成されている面）どうしが対面する向きで重ね合わせた状態で、金属ロールの間に通板させて、40MPaの面圧をかけた。

その後、2枚のうち、1枚の試験片の評価面に、エポキシフェノール樹脂を塗布し、210で10分間加熱する処理を2回実施して、塗膜を形成した。

30

次いで、塗膜に鋼板まで達する深さのクロスカットを入れてから、試験片を45の試験液（1.5質量%のクエン酸および1.5質量%の塩化ナトリウムの混合水溶液）に168時間浸漬させた。浸漬後、試験片を、試験液から取り出し、水洗してから、乾燥した。その後、テープを用いて、塗膜を剥離する試験を実施した。

クロスカットの交差部から10mm以内の4箇所の剥離巾（交差部から広がる左右の合計巾）を測定し、4箇所の剥離巾の平均値を、腐食巾として求めた。実用上、腐食巾が、「A」または「B」であれば、耐食性に優れると評価できる。

- A：1.0 mm 以下
- B：1.0 mm 超2.0 mm 以下
- C：2.0 mm 超3.0 mm 以下
- D：3.0 mm 超

40

【0054】

【表 1】

表1

水溶液 1	組成			
	全体	mol/L		
		Cr	F	SO ₄ ²⁻
A	CrO ₃ : 180 g/L Na ₂ SiF ₆ : 6.5 g/L H ₂ SO ₄ : 1.0 g/L	1.80	0.207	0.0102
B	CrO ₃ : 100 g/L Na ₂ SiF ₆ : 5 g/L H ₂ SO ₄ : 1.0 g/L	1.00	0.160	0.0102

10

20

【 0 0 5 5 】

【表 2】

表2

水溶液 2	組成	
	M化合物	元素M
		mmol/L
<u>a1</u>	Ca(OH) ₂	<u>0.08</u>
a2	Ca(OH) ₂	0.10
a3	Ca(OH) ₂	0.50
a4	Ca(OH) ₂	1.00
<u>a5</u>	Ca(OH) ₂	<u>1.50</u>
b1	NaOH	0.50
b2	Na ₂ CO ₃	0.50
c	KOH	0.50
d	Mg(OH) ₂	0.10

30

40

【 0 0 5 6 】

50

【表 3】

表3 (1/2)

	陰極電解処理C1					陰極電解処理C2				
	水溶液 1	温度	電流 密度	通電 時間	電気量 密度	水溶液 2	温度	電流 密度	通電 時間	電気量 密度
		°C	A/dm ²	s	C/dm ²		°C	A/dm ²	s	C/dm ²
比較例 1	A	40	25.0	1.50	37.5	-	-	-	-	-
比較例 2	A	40	25.0	1.50	37.5	a1	50	2.0	0.50	1.00
実施例 1	A	40	25.0	1.50	37.5	a2	50	2.0	0.50	1.00
実施例 2	A	40	25.0	1.50	37.5	a3	50	2.0	0.50	1.00
実施例 3	A	40	25.0	1.50	37.5	a4	50	2.0	0.50	1.00
比較例 3	A	40	25.0	1.50	37.5	a5	50	2.0	0.50	1.00
比較例 4	A	45	25.0	1.50	37.5	a3	50	0.5	0.50	0.25
実施例 4	A	45	25.0	1.50	37.5	a3	50	0.7	0.50	0.35
実施例 5	A	45	25.0	1.50	37.5	a3	50	1.0	0.50	0.50
実施例 6	A	45	25.0	1.50	37.5	a3	50	5.0	0.50	2.50
比較例 5	A	45	25.0	1.50	37.5	a3	50	7.0	0.50	3.50
実施例 7	A	45	25.0	1.50	37.5	a3	80	1.0	0.50	0.50
実施例 8	A	45	25.0	1.50	37.5	b1	50	0.7	0.50	0.35
実施例 9	A	45	25.0	1.50	37.5	b1	50	2.0	0.50	1.00
実施例 10	A	45	25.0	1.50	37.5	b1	50	5.0	0.50	2.50
実施例 11	A	45	25.0	1.50	37.5	b2	50	0.7	0.50	0.35
実施例 12	A	45	25.0	1.50	37.5	b2	50	2.0	0.50	1.00
実施例 13	A	45	25.0	1.50	37.5	b2	50	5.0	0.50	2.50
実施例 14	A	45	25.0	1.50	37.5	c	50	0.7	0.50	0.35
実施例 15	A	45	25.0	1.50	37.5	c	50	2.0	0.50	1.00
実施例 16	A	45	25.0	1.50	37.5	c	50	5.0	0.50	2.50
実施例 17	A	45	25.0	1.50	37.5	d	50	0.7	0.50	0.35
実施例 18	A	45	25.0	1.50	37.5	d	50	2.0	0.50	1.00
実施例 19	A	45	25.0	1.50	37.5	d	50	5.0	0.50	2.50
実施例 20	B	45	30.0	1.50	45.0	a3	50	2.0	0.50	1.00

10

20

30

40

50

表3 (2/2)

	金属 ケム層	ケム水和酸化物層			評価			
		付着 量	付着 量	M/Cr	X/Cr	密着 性	溶接 性	耐食 性
比較例 1	101	5	<u>0.000</u>	<u>0.358</u>	C	D	B	
比較例 2	102	5	<u>0.005</u>	0.418	B	C	B	
実施例 1	97	5	0.033	0.437	A	A	A	
実施例 2	100	5	0.056	0.502	A	A	A	
実施例 3	99	5	0.089	0.590	B	A	B	
比較例 3	104	5	<u>0.181</u>	0.635	C	A	D	
比較例 4	102	5	0.046	<u>0.379</u>	C	A	A	
実施例 4	103	5	0.015	0.451	A	A	A	
実施例 5	105	5	0.021	0.481	A	A	A	
実施例 6	105	5	0.078	0.566	B	A	B	
比較例 5	102	4	0.051	<u>0.815</u>	B	A	C	
実施例 7	100	4	0.075	0.580	B	A	B	
実施例 8	105	5	0.025	0.496	A	A	A	
実施例 9	103	5	0.047	0.539	A	A	A	
実施例 10	107	7	0.080	0.617	B	A	B	
実施例 11	109	6	0.019	0.425	A	A	A	
実施例 12	107	5	0.043	0.447	A	A	A	
実施例 13	108	5	0.061	0.505	A	A	A	
実施例 14	109	5	0.021	0.430	A	A	A	
実施例 15	103	5	0.055	0.521	A	A	A	
実施例 16	100	5	0.085	0.561	B	A	B	
実施例 17	107	5	0.013	0.415	A	A	A	
実施例 18	103	5	0.040	0.455	A	A	A	
実施例 19	103	5	0.069	0.513	B	A	B	
実施例 20	115	5	0.027	0.499	A	A	A	

10

20

30

40

【 0 0 5 7 】

評価結果まとめ

上記表3に示すように、実施例1～20の缶用鋼板は、密着性、溶接性および耐食性がいずれも良好であった。

これに対して、比較例1～5の缶用鋼板は、密着性、溶接性および耐食性の少なくともいずれかが不十分であった。

50

【要約】

密着性、溶接性および耐食性がいずれも優れる缶用鋼板を提供する。上記缶用鋼板は、鋼板の表面に、上記鋼板側から順に、金属クロム層およびクロム水和酸化物層を有し、上記クロム水和酸化物層は、クロム元素Crと、ナトリウム、マグネシウム、カリウムおよびカルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素Mと、を含有し、上記クロム元素Crに対する上記元素Mのモル比 M/Cr が、0.010以上0.100以下であり、上記クロム水和酸化物層は、クロム水酸化物Xを含有し、上記クロム元素Crに対する上記クロム水酸化物Xのモル比 X/Cr が、0.400以上0.800以下である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭55-148799(JP,A)
国際公開第2022/138005(WO,A1)
特開昭57-131392(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C25D 11/38
C25D 9/10
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)