

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-123744

(P2021-123744A)

(43) 公開日 令和3年8月30日(2021.8.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 9/08 (2006.01)	C 2 5 D 9/08	4 K O 4 4
C 2 3 C 28/00 (2006.01)	C 2 3 C 28/00	C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2020-17240 (P2020-17240)	(71) 出願人	000006655
(22) 出願日	令和2年2月4日(2020.2.4)		日本製鉄株式会社
			東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
		(74) 代理人	100101557
			弁理士 萩原 康司
		(74) 代理人	100096389
			弁理士 金本 哲男
		(74) 代理人	100167634
			弁理士 扇田 尚紀
		(74) 代理人	100187849
			弁理士 齊藤 隆史
		(74) 代理人	100212059
			弁理士 三根 卓也

最終頁に続く

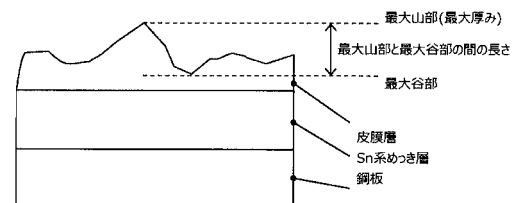
(54) 【発明の名称】 Sn系めっき鋼板

(57) 【要約】

【課題】 ジルコニウムを含有する化成処理皮膜を有していながらも、表面の色調が黄みを帯びておらず、また、経時で黄みを帯びにくいSn系めっき鋼板を提供すること。

【解決手段】 本発明に係るSn系めっき鋼板は、鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の面上に位置するSn系めっき層と、前記Sn系めっき層の上に位置する皮膜層と、を有し、前記Sn系めっき層は、Snを、金属Sn換算にて、 1 g/m^2 以上 15 g/m^2 以下含有し、前記皮膜層は、ジルコニウム酸化物を含有し、前記皮膜層の任意の断面での最大厚みが、 10 nm 以上 30 nm 以下であり、かつ、前記皮膜層の任意の断面での最大山部と最大谷部との間の長さが、 5 nm 以上 20 nm 以下である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鋼板と、
前記鋼板の少なくとも一方の面上に位置する S n 系めっき層と、
前記 S n 系めっき層の上に位置する皮膜層と、
を有し、
前記 S n 系めっき層は、S n を、金属 S n 換算にて、 1 g/m^2 以上 15 g/m^2 以下含有し、
前記皮膜層は、ジルコニウム酸化物を含有し、
前記皮膜層の任意の断面での最大厚みが、 10 nm 以上 30 nm 以下であり、かつ、前記皮膜層の任意の断面での最大山部と最大谷部との間の長さが、 5 nm 以上 20 nm 以下である、S n 系めっき鋼板。

10

【請求項 2】

前記皮膜層中のジルコニウム酸化物の含有量は、金属 Z r 換算にて、 3 mg/m^2 以上 10 mg/m^2 以下である、請求項 1 に記載の S n 系めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、S n 系めっき鋼板に関する。

20

【背景技術】

【0002】

錫 (S n) めっき鋼板は、「ブリキ」としてよく知られており、飲料缶や食缶などの缶用途その他に、広く用いられている。これは、S n が人体に安全であり、かつ、美しい金属であることによる。この S n 系めっき鋼板は、主に電気めっき法によって製造される。これは、比較的高価な金属である S n の使用量を必要最小限の量に制御するには、溶融めっき法よりも電気めっき法が有利であることによる。S n 系めっき鋼板は、めっき後、又は、めっき後の加熱溶融処理により美しい金属光沢が付与された後に、6 価クロム酸塩の溶液を用いたクロメート処理（電解処理、浸漬処理など）によって、S n 系めっき層上にクロメート皮膜が施されることが多い。このクロメート皮膜の効果は、S n 系めっき層の表面の酸化を抑えることによる外観の黄変の防止、塗装されて使用される場合における錫酸化物の凝集破壊による塗膜密着性の劣化の防止、耐硫化黒変性の向上、などである。

30

【0003】

一方、近年、環境及び安全に対する意識の高まりから、最終製品に 6 価クロムが含まれないのみならず、クロメート処理自体を行わないことが求められている。しかしながら、クロメート皮膜を有しない S n 系めっき鋼板は、上述の如く、錫酸化物の成長により外観が黄変する。このため、クロメート皮膜に替わる皮膜処理が施された S n 系めっき鋼板が、いくつか提案されている。

【0004】

例えば、以下の特許文献 1 では、リン酸イオンとシランカップリング剤とを含有する溶液を用いた処理によって、P と S i を含む皮膜を形成させた S n 系めっき鋼板が提案されている。

40

【0005】

以下の特許文献 2 では、リン酸アルミニウムを含む溶液を用いた処理によって、A l 及び P と、N i、C o 又は C u の少なくとも 1 種と、シランカップリング剤との反応物を含む皮膜を形成させた S n 系めっき鋼板が提案されている。

【0006】

以下の特許文献 3 では、S n 系めっき上に Z n めっきをした後に Z n 単独めっき層が消失するまで加熱処理を施す、クロメート皮膜を有さない S n 系めっき鋼板の製造方法が提案されている。

50

【0007】

以下の特許文献4及び特許文献5では、ジルコニウム、リン酸、フェノール樹脂等を含む化成処理皮膜を有する容器用鋼板が提案されている。

【0008】

以下の特許文献6では、Sn系めっき層と、Sn系めっき層形成後に、リン酸塩水溶液中で、陰極電解処理、次いで陽極電解処理を施して形成された、錫酸化物とリン酸錫とを含む化成処理層を有するSn系めっき鋼板が提案されている。

【0009】

以下の特許文献7では、錫酸化物、並びに、Zr、Ti及びPを含有する被膜を有するSn系めっき鋼板が提案されている。なお、特許文献7では、被膜を形成するとき、陰極電解処理と陽極電解処理とを交互に行う交番電解を実施してもよいことが提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2004-060052号公報

【特許文献2】特開2011-174172号公報

【特許文献3】特開昭63-290292号公報

【特許文献4】特開2007-284789号公報

【特許文献5】特開2010-013728号公報

【特許文献6】特開2009-249691号公報

【特許文献7】国際公開第2015/001598号

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、上記特許文献1～特許文献7に開示されているSn系めっき鋼板においては、特許文献6や特許文献7で開示されているようなジルコニウムを含むSn系めっき鋼板の性能のバランスが良好であるが、表面の色調がクロメート皮膜ブリキに比べて黄みを帯びている、また、経時によって黄みが増す、という問題があった。

【0012】

30

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、ジルコニウムを含有する化成処理皮膜を有していながらも、表面の色調が黄みを帯びておらず、また、経時で黄みを帯びにくいSn系めっき鋼板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討した結果、Sn系めっき鋼板の表面に、ジルコニウム酸化物を含有する皮膜層を形成させ、更に、皮膜層の厚み及び皮膜層の表面凹凸を所定の範囲内に制御することで、表面の色調が黄みを帯びておらず、また、経時で黄みを帯びにくいだけでなく、より塗膜密着性に優れるSn系めっき鋼板を実現可能であることを見出した。

40

上記知見に基づき完成された本発明の要旨は、以下の通りである。

【0014】

(1) 鋼板と、前記鋼板の少なくとも一方の面上に位置するSn系めっき層と、前記Sn系めっき層の上に位置する皮膜層と、を有し、前記Sn系めっき層は、Snを、金属Sn換算にて、 1 g/m^2 以上 15 g/m^2 以下含有し、前記皮膜層は、ジルコニウム酸化物を含有し、前記皮膜層の任意の断面での最大厚みが、 10 nm 以上 30 nm 以下であり、かつ、前記皮膜層の任意の断面での最大山部と最大谷部との間の長さが、 5 nm 以上 20 nm 以下である、Sn系めっき鋼板。

(2) 前記皮膜層中のジルコニウム酸化物の含有量は、金属Zr換算にて、 3 mg/m^2 以上 10 mg/m^2 以下である、(1)に記載のSn系めっき鋼板。

50

【発明の効果】

【0015】

以上説明したように本発明によれば、従来のクロメート処理を行うことなく、表面が黄みを帯びておらず、かつ、耐黄変性に優れるSn系めっき鋼板を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の実施形態に係るSn系めっき鋼板の厚み方向（深さ方向）の断面を模式的に示した説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

【0018】

以下に、本発明について詳細に説明する。

なお、本明細書において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されるのであれば、本用語に含まれる。また、本明細書において、「鋼板」との用語は、Sn系めっき層及び皮膜層を形成する対象の母材鋼板（いわゆるめっき基板）を意味する。

【0019】

（Sn系めっき鋼板について）

以下で説明する本発明の実施形態は、食缶、飲料缶などの缶用途その他に広く用いられるSn系めっき鋼板と、かかるSn系めっき鋼板の製造方法に関するものである。より詳細には、従来のクロメート処理を行うことなく、耐黄変性、塗膜密着性、及び、耐硫化黒変性により一層優れるSn系めっき鋼板と、かかるSn系めっき鋼板の製造方法に関するものである。

【0020】

具体的には、本実施形態に係るSn系めっき鋼板は、鋼板（母材鋼板）と、かかる鋼板の少なくとも一方の面上に位置するSn系めっき層と、Sn系めっき層の上に位置する皮膜層と、を有する。かかるSn系めっき層は、Snを金属Sn換算にて、片面当たり 1 g/m^2 以上 15 g/m^2 以下含有する。また、皮膜層は、ジルコニウム酸化物を含有し、皮膜層の任意の断面の最大厚みが、 10 nm 以上 30 nm 以下であり、かつ、皮膜層の任意の断面の最大山部と最大谷部の長さが、 5 nm 以上 20 nm 以下である。

【0021】

また、上記皮膜層中のジルコニウム酸化物の含有量は、金属Zr換算にて、片面当たり、例えば 3 mg/m^2 以上 10 mg/m^2 以下であることが好ましい。

【0022】

<鋼板について>

本実施形態に係るSn系めっき鋼板の母材として用いられる鋼板は、特に規定されるものではなく、一般的な容器用のSn系めっき鋼板に用いられている鋼板であれば、任意のものを使用可能である。このような鋼板として、例えば、低炭素鋼、極低炭素鋼などが挙げられる。また、鋼板の製造方法及び材質も特に規定されるものではなく、例えば、鋳造から熱間圧延、酸洗、冷間圧延、焼鈍、調質圧延等の工程を経て製造された鋼板が挙げられる。

【0023】

<Sn系めっき層>

上記のような鋼板の少なくとも片面には、Sn系めっき層が形成される。Sn系めっき層によって、鋼板の耐食性は向上する。なお、本明細書における「Sn系めっき層」とは、金属Sn単独のSn系めっき層だけではなく、金属Snと金属Feの合金や、金属Ni、また、金属Sn以外の微量元素及び不純物の少なくとも一方（例えば、FeやNi、Ca、Mg、Zn、Pb、Co等）を含有したSn系めっき層も含む。

【0024】

Sn系めっき層は、金属Snを、金属Sn換算で、 1 g/m^2 以上 15 g/m^2 以下含有する。つまり、Sn系めっき層の片面当たりの付着量は、金属Sn量（つまり金属Sn換算量）で 1 g/m^2 以上 15 g/m^2 以下とする。Sn系めっき層の片面当たりの付着量が金属Sn量で 1 g/m^2 未満である場合には、耐食性に劣り、好ましくない。また、Sn系めっき層の片面当たりの付着量が金属Sn量で 15 g/m^2 を超える場合、金属Snによる耐食性の向上効果は十分であり、更なる増加は経済的な観点から好ましくない。また、片面当たりの付着量が金属Sn量で 15 g/m^2 を超える場合には、塗膜密着性も低下する傾向にある。Sn系めっき層の片面当たりの付着量は、好ましくは、金属Sn換算で、 2.0 g/m^2 以上 13 g/m^2 以下の範囲内である。

10

【0025】

ここで、Sn系めっき層の金属Sn量（つまり、Sn系めっき層の片面当たりの付着量）は、例えば、JIS G 3303に記載された電解法、又は、蛍光X線法によって測定された値とする。

【0026】

また、例えば次の方法でも、Sn系めっき層中の金属Sn量を求めることができる。

まず、皮膜層が形成されていない試験片を準備する。その試験片を10%硝酸に浸漬して、Sn系めっき層を溶解し、得られた溶解液中のSnをICP発光分析法（例えば、アジレント・テクノロジー社製799ce、キャリアガスにArを使用。）で求める。そして、分析で得た強度信号と、濃度が既知の溶液から作成した検量線と、試験片のSn系めっき層の形成面積と、に基づいて、金属Sn量を求めることができる。

20

【0027】

また、皮膜層が形成されている試験片の場合は、GDS（グロー放電発光分光法）を用いた検量線法にて、金属Sn量を求めることができ、その方法は例えば、次の通りである。金属Sn量が既知であるめっき試料（基準試料）を用い、GDSにより基準試料中における金属Snの強度信号及びスパッタ速度との関係をあらかじめ求め、検量線を作っておく。この検量線をもとに、金属Sn量が未知の試験片の強度信号及びスパッタ速度から、金属Snの量を求めることができる。

【0028】

この際、Sn系めっき層は、Snの強度信号が、Snの強度信号の最大値の $1/2$ になる深さから、Feの強度信号が、Feの強度信号の最大値の $1/2$ になる深さまでの部分と定義した。

30

【0029】

なお、金属Sn量の測定方法について、測定精度及び迅速性の観点からは、工業的には蛍光X線法による測定方法を用いることが好ましい。

【0030】

Sn系めっきを鋼板表面に施す方法は、特に規定するものではないが、公知の電気めっき法が好ましい。電気めっき法としては、例えば、公知の硫酸浴、ホウフッ化浴、フェノールスルホン酸浴、メタンスルホン酸浴といった酸性浴、又は、アルカリ浴などを用いた電解法を利用することができる。なお、溶融したSnに鋼板を浸漬することでSn系めっきする溶融法を用いてもよい。

40

【0031】

また、Sn系めっき後に、Sn系めっき層を有する鋼板をSnの融点である 231.9°C 以上に加熱する加熱溶融処理を施してもよい。この加熱溶融処理によって、Sn系めっき層の表面に光沢が出るとともに、Sn系めっき層と鋼板との間に、SnとFeとの合金層が形成され、耐食性が更に向上する。

【0032】

<ジルコニウム酸化物を含有する皮膜層>

[皮膜層の任意の断面の厚み]

本実施形態に係るSn系めっき鋼板は、鋼板の表面に形成されたSn系めっき層の表面

50

に、ジルコニウム酸化物を含有する皮膜層を有する。この皮膜層の任意の断面の厚みは、10 nm以上30 nm以下である必要がある。皮膜層の厚みが10 nm未満である場合には、皮膜のバリア効果が不十分なため、耐食性に劣る。一方、皮膜層の厚みが30 nmを超える場合には、皮膜に垂直な入射光が入った際に、その反射光中の青色成分が光の干渉により吸収されるため、皮膜は黄みを帯びて見えるようになる。

【0033】

従来、電解法によりジルコニウムイオンを含む水溶液中からジルコニウム酸化物をSn系めっき上に形成させる方法においては、ジルコニウム酸化物を含む皮膜層の厚みを30 nm以下にすることは、不可能であった。その理由は、以下の通りである。

【0034】

すなわち、電解法により水溶液中からジルコニウム酸化物をSn系めっき上に形成させるメカニズムは、Sn系めっき上での水素発生反応に伴うSn系めっき近傍の水溶液のpH上昇によって、水溶液中で沈殿析出したジルコニウム酸化物が、Sn系めっき上に付着するというものである。ここで、水溶液中で沈殿析出したジルコニウム酸化物は粗大である。また、沈殿析出したジルコニウム酸化物がSn系めっき上に移動して、付着するまでに更に粗大化し、Sn系めっき上に付着した際には、30 nmを超えてしまうためと考えられる。

【0035】

本実施形態に係る皮膜層として、厚みが30 nm以下のものを製造可能な理由については、以下で改めて説明する。

【0036】

皮膜層の任意の断面の厚みは、本実施形態に係るSn系めっき鋼板の断面の観察によって測定される値とする。具体的には、本発明のSn系めっき鋼板の任意の部位を、FIB (Focused Ion Beam; 収束イオンビーム) にて、TEM (Transmission Electron Microscope: 透過型電子顕微鏡) 観察用の試料を作製し、10万倍以上の倍率で10視野観察した際の平均厚みと定義する。

【0037】

[皮膜層の任意の断面の最大山部と最大谷部の長さ]

また、図1に模式的に示したように、皮膜層の任意の断面における最大山部と最大谷部との間の長さは、5 nm以上20 nm以下とする。これは、上記長さが5 nm以上であれば、本実施形態に係るSn系めっき鋼板が塗装されて用いられる場合、塗膜との接触面積が十分であり、良好な塗膜密着性を有するようになるからであり、上記長さが20 nm以下であれば、本実施形態に係るSn系めっき鋼板を未塗装で用いる場合に、色味が黄みを帯びることを防止できるからである。

【0038】

しかしながら、最大山部と最大谷部との間の長さが5 nm未満である場合には、アンカー効果が不十分となり、塗装されて用いられる場合の塗膜密着性が劣る。一方、最大山部と最大谷部との間の長さが20 nmを超える場合には、未塗装で用いられる場合に、その表面積が大きいために酸素拡散による皮膜内部への酸素量が多くなり、酸化錫の生成量が多くなって、その外観が黄みを帯び易くなる。

【0039】

なお、図1に模式的に示したような最大山部と最大谷部との間の長さは、好ましくは7 nm以上15 nm以下である。

【0040】

ここで、皮膜層の任意の断面における最大山部と最大谷部との間の長さは、先だって説明した皮膜層の厚みの求め方と同様に、TEMで任意の皮膜断面を観察した際の最大皮膜厚み部分と最も皮膜が薄い部分の間の長さとして定義する。

【0041】

[皮膜層に含まれるジルコニウム酸化物の含有量 (金属Zr換算)]

皮膜層に含まれるジルコニウム酸化物の含有量は、金属Zr換算にて、3 mg/m² 以

10

20

30

40

50

上 $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下であることが好ましい。ジルコニウム酸化物の含有量が $3 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上であれば、ジルコニウム酸化物によるバリア性が十分であり、アミノ酸を含む食品等に対する耐硫化黒変性が良好である。ジルコニウム酸化物の含有量が $3 \text{ mg} / \text{m}^2$ 未満である場合には、ジルコニウム酸化物によるバリア性が不十分となり、耐硫化黒変性が劣る。一方、ジルコニウム酸化物の含有量が $10 \text{ mg} / \text{m}^2$ を超える場合には、ジルコニウム酸化物自体の凝集破壊により、塗膜密着性が低下する傾向にある。なお、皮膜層中におけるジルコニウム酸化物の含有量は、片面当たりのジルコニウム酸化物の含有量である。

【0042】

皮膜層に含まれるジルコニウム酸化物の含有量は、より好ましくは、 $5 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以上 $8 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下である。

10

【0043】

また、皮膜層中には、Fe、Ni、Cr、Ca、Na、Mg、Al、Si 等のような、如何なる元素が含まれていても、何ら問題ない。

【0044】

皮膜層中におけるジルコニウム酸化物の含有量（金属Zr量）は、本実施形態に係るSn系めっき鋼板を、例えば、フッ酸と硫酸などの酸性溶液に浸漬して溶解し、得られた溶解液を高周波誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma：ICP）発光分析法などの化学分析によって測定された値とする。また、ジルコニウム酸化物の含有量（金属Zr量）を蛍光X線測定によって求めても構わない。

20

【0045】

なお、金属Zr量の測定方法について、測定精度及び迅速性の観点からは、工業的には蛍光X線法による測定方法を用いることが好ましい。

【0046】

<皮膜層の形成方法について>

以下では、本実施形態に係るジルコニウム酸化物を含有する皮膜層の形成方法について、詳細に説明する。

本実施形態に係るジルコニウム酸化物を含有する皮膜層は、ジルコニウムイオンを含む水溶液中にSn系めっき鋼板を浸漬し、Sn系めっき系鋼板を陰極として陰極電解処理を行うことにより、Sn系めっき層の表面に形成することができる。陰極電解処理による、強制的な電荷移動及び鋼板界面での水素発生による表面清浄化とpH上昇による付着促進効果も相まって、ジルコニウム酸化物を含む皮膜層をSn系めっき鋼板上に得ることができる。

30

【0047】

しかしながら、単純な陰極電解処理のみでは、先だって言及したように、Sn系めっき上での水素発生反応に伴うSn系めっき近傍の水溶液のpH上昇によって、水溶液中で沈殿析出した粗大なジルコニウム酸化物又はジルコニウム水酸化物が、Sn系めっき上に移動して付着するまでに更に粗大化し、Sn系めっき上に付着した際には、皮膜層の厚みは 30 nm を超えてしまう。

【0048】

このような粗大化現象を抑制するために、陰極電解処理に用いるジルコニウムイオンを含む水溶液（以下、「陰極電解処理液」と記載する。）中の不溶解成分濃度を、 5 ppm 以上 50 ppm 以下とする必要がある。ここでいう不溶解成分は、Sn、Fe、Ca、Mg、Pのうちの1種又は2種以上からなる化合物を含む物質である。この不溶解成分は、水溶液中で沈殿析出するジルコニウム酸化物の析出起点となり、また、粗大なジルコニウム酸化物又は水酸化物を形成する要因にもなる。不溶解成分濃度を 50 ppm 以下とすることで、粗大なジルコニウム酸化物又は水酸化物の生成を抑制でき、最大厚みが 30 nm 以下のジルコニウム酸化物を含む皮膜層を、Sn系めっき鋼板上に形成することが可能となる。

40

【0049】

一方、不溶解成分濃度が 5 ppm 未満である場合には、ジルコニウム酸化物又は水酸化

50

物の析出起点が少なく、ジルコニウム酸化物を含む皮膜層の形成効率が劣るだけでなく、析出起点が少なくなるために平滑な皮膜となり、最大山部と最大谷部との間の長さが5 nm以上の皮膜が形成されない。

【0050】

陰極電解処理液における不溶解成分濃度は、好ましくは、10 ppm以上30 ppm以下である。なお、この不溶解成分濃度は、陰極電解処理液をフィルタリングすることで、所望の値に制御することが可能である。

【0051】

陰極電解処理液中のジルコニウムイオンの濃度は、生産設備、生産速度（能力）などに応じて適宜調整すればよい。例えば、ジルコニウムイオン濃度は、1000 ppm以上4000 ppm以下であることが好ましい。また、ジルコニウムイオンを含む溶液中には、フッ素イオン、リン酸イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオンなどの他の成分が含まれていても何ら問題ない。陰極電解処理液中のジルコニウムイオンの供給源は、例えば、 H_2ZrF_6 のようなジルコニウム錯体を使用できる。上記のようなZr錯体中のZrは、陰極電極界面におけるpHの上昇により Zr^{4+} となって陰極電解処理液中に存在する。このようなZrイオンは、陰極電解処理液中で更に反応し、ジルコニウム酸化物となる。また、陰極電解処理する際の陰極電解処理液の溶媒としては、例えば、蒸留水等の水を使用することができる。ただし、溶媒は、蒸留水等の水に規定されるものではなく、溶解する物質、形成方法等に応じて、適宜選択することが可能である。

【0052】

また、陰極電解処理する際の陰極電解処理液の液温は、特に規定するものではないが、例えば、5℃以上50℃以下の範囲とすることが好ましい。50℃以下の液温で陰極電解を行うことにより、非常に細かい粒子により形成された、緻密で均一な皮膜層の組織の形成が可能となる。一方、液温が5℃未満である場合には、皮膜の形成効率が劣る可能性がある。また、液温が50℃を超える場合には、形成される皮膜が不均一となって、欠陥、割れ、マイクロクラック等が発生して緻密な皮膜形成が困難となり、腐食等の起点となる可能性があるため好ましくない。

【0053】

また、陰極電解処理液のpHは、3.5以上4.5以下とすることが好ましい。pHが3.5未満である場合には、Zr皮膜の析出効率が劣る可能性があり、pHが4.5を超える場合には、液中でZr酸化物が沈殿して、粗大で粗いZr皮膜となりやすい。なお、陰極電解液のpHを調整したり電解効率を上げたりするために、陰極電解処理液中に、例えば硝酸、アンモニア水等を添加してもよい。

【0054】

また、陰極電解処理する際の電流密度は、1 A/dm²以上10 A/dm²以下にすることが好ましい。電流密度が1 A/dm²未満である場合には、皮膜の形成効率の低下を招き、疎な皮膜となり耐黄変性及び耐硫化黒変性が低下する可能性がある。一方、電流密度が10 A/dm²を超える場合には、Sn系めっき鋼板表面からの水素発生が盛んになり、鋼板表面近傍のpHが処理液の沖合まで高くなるために、処理液中でZr酸化物が生成し、生成したZr酸化物が鋼板表面に付着するまでに更に粗大化するために、粗い皮膜となる可能性がある。

【0055】

なお、上記の皮膜層の形成に際して、陰極電解処理の時間は、問うものではない。狙いとする皮膜層中のジルコニウム酸化物の含有量（金属Zr量）に対し、電流密度に応じて適宜、陰極電解処理の時間を調整すればよい。また、陰極電解処理する際の通電パターンとしては、連続通電であっても断続通電であっても何ら問題はない。

【0056】

また、ジルコニウム酸化物を有する皮膜層の最大山部と最大谷部との間の長さを、5 nm以上20 nm以下とするために、ジルコニウム酸化物を有する皮膜を形成後に、液温2

0℃以上50℃以下、pH2以下の水溶液に、1秒以上5秒以下浸漬する。これにより、先だって説明したような、最大山部と最大谷部との間の長さを実現できる。

【0057】

pH2以下の水溶液に浸漬することで、凸状に付着したジルコニウム酸化物が優先溶解し、ジルコニウム酸化物を有する皮膜層の凹凸を制御することができる。一方、pHが2超では、ジルコニウム酸化物を溶解することができない。pH2以下の水溶液の温度が20℃未満又は浸漬時間が1秒未満では、ジルコニウム酸化物の溶解性に劣り、最大山部と最大谷部との間の長さを安定的に20nm以下にできない。一方、pH2以下の水溶液の温度が50℃超又は浸漬時間が5秒超では、ジルコニウム酸化物の溶解能力が過剰で、最大山部と最大谷部との間の長さが安定的に制御できず、5nm未満になりやすい。

10

【0058】

以上、図1を参照しながら、本実施形態に係るSn系めっき鋼板について、詳細に説明した。

【実施例】

【0059】

続いて、実施例及び比較例を示しながら、本発明に係るSn系めっき鋼板について、具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、あくまでも本発明のSn系めっき鋼板の一例にすぎず、本発明のSn系めっき鋼板が下記の例に限定されるものではない。

【0060】

(実施例1)

20

<試験材の作製方法>

試験材の作製方法について説明する。なお、後述する各例の試験材は、この試験材の作製方法に準じて作製した。まず、板厚0.2mmの低炭素冷延鋼板に対し、前処理として、電解アルカリ脱脂、水洗、希硫酸浸漬酸洗、水洗した後、フェノールスルホン酸浴（フェロスタン浴）を用いて電気Sn系めっきを施し、更にその後、加熱溶融処理をした。これらの処理を経て、鋼板の両面にSn系めっき層を形成した。Sn系めっき層の付着量は、片面当たり約2.8g/m²を標準とした。Sn系めっき層の付着量は、通電時間を変えることで調整した。

【0061】

次に、Sn系めっき層を形成した鋼板を、フッ化ジルコニウムを含む水溶液（陰極電解液）中で陰極電解処理し、Sn系めっき層の表面にジルコニウム酸化物とマンガン酸化物とを含む皮膜層を形成した。陰極電解液の液温は35℃とし、かつ、陰極電解液のpHは3以上5以下となるように調整し、陰極電解処理の電流密度及び陰極電解処理時間を、狙いとする皮膜層中のジルコニウム酸化物の含有量（金属Zr量）に応じて適宜調整した。その後、所定のpHを有する水溶液を準備し、陰極電解処理後の浸漬処理を実施した。

30

陰極電解処理の条件及び陰極電解処理後の浸漬処理の条件を表1に示す。

【0062】

【表 1】

製法No.	陰極電解処理						浸漬処理		
	陰極電解処理液				陰極電解		浸漬処理液		処理時間 (sec)
	ジルコニウムイオン濃度 (ppm)	不溶解成分濃度 (ppm)	液温 (°C)	pH	電流密度 (A/dm ²)	処理時間 (sec)	液温 (°C)	pH	
A1	1000	15	35	3.6	2.0	1.0	33	1.1	3.0
A2	1200	15	35	3.7	2.0	0.8	33	1.1	3.0
A3	1400	15	35	3.8	2.0	0.8	33	1.0	3.0
A4	2500	15	35	3.9	2.0	0.8	33	1.0	3.0
A5	4000	15	35	3.6	2.0	0.8	33	1.0	3.0
A6	1400	8	35	3.5	2.0	0.8	31	1.0	3.0
A7	1400	12	35	3.5	2.0	0.8	31	1.1	3.0
A8	1400	28	35	3.5	2.0	0.8	31	1.1	3.0
A9	1400	50	35	3.8	2.0	0.8	33	1.2	3.0
A10	1400	17	5	3.5	2.0	0.8	35	1.5	3.0
A11	1400	17	20	3.5	2.0	0.8	35	1.5	3.0
A12	1400	15	30	3.8	2.0	0.8	33	1.0	3.0
A13	1400	18	50	3.7	2.0	0.8	35	1.2	3.0
A14	1400	27	35	4.0	2.0	0.8	34	1.5	3.0
A15	1400	29	35	4.3	2.0	0.8	35	1.2	3.0
A16	1400	26	35	3.6	1.0	6.0	35	1.2	3.0
A17	1400	32	35	3.5	5.0	0.6	36	1.2	3.0
A18	1400	32	35	3.5	10.0	0.4	36	1.2	3.0
A19	1400	31	35	3.4	2.0	0.8	25	1.1	3.0
A20	1400	30	35	3.5	2.0	0.8	45	1.4	3.0
A21	1400	32	34	3.5	2.0	0.8	35	1.8	3.0
A22	1400	29	34	3.5	2.0	0.8	34	1.1	5.0
A23	1400	20	35	3.4	2.0	0.8	35	1.3	3.0
A24	1400	22	35	3.4	2.0	0.8	35	1.2	3.0
A25	1400	20	34	3.5	2.0	0.8	35	1.0	3.0
A26	1400	21	35	3.5	2.0	0.8	35	1.0	3.0
B1	500	15	35	3.6	2.0	1.0	33	1.1	3.0
B2	6000	15	35	3.6	2.0	0.8	33	1.0	3.0
B3	1400	3	35	3.4	2.0	0.8	35	1.1	3.0
B4	1400	60	35	3.4	2.0	0.8	35	1.3	3.0
B5	1400	17	0	3.5	2.0	0.8	35	1.5	3.0
B6	1400	18	70	3.7	2.0	0.8	35	1.2	3.0
B7	1400	27	35	2.5	2.0	0.8	34	1.5	3.0
B8	1400	29	35	5.5	2.0	0.8	35	1.2	3.0
B9	1400	26	35	3.6	0.5	6.0	35	1.2	3.0
B10	1400	32	35	3.5	20.0	0.4	36	1.2	3.0
B11	1400	10	35	3.5	2.0	0.8	10	1.3	3.0
B12	1400	10	36	3.4	2.0	0.8	60	1.2	3.0
B13	1400	29	35	3.4	2.0	0.8	35	3.0	3.0
B14	1400	25	35	3.3	2.0	0.8	36	1.4	0.5
B15	1400	25	36	3.5	2.0	0.8	35	1.4	6.0
B16	1400	60	36	3.5	2.0	0.8	35	1.4	6.0
B17	1400	60	36	3.5	2.0	0.8	35	1.4	6.0

【0063】

以上のようにして作製したSn系めっき銅板について、以下に示す種々の評価をした。

10

20

30

40

50

【0064】

〔Sn系めっき層の片面当たりの付着量（Sn系めっき層の金属Sn量）〕

Sn系めっき層の片面当たりの付着量（Sn系めっき層の金属Sn量）を、次の通り測定した。金属Snの含有量が既知である複数のSn系めっき層付き鋼板の試験片を準備した。次に、各試験片について、蛍光X線分析装置（リガク社製ZSX Primus）により、試験片のSn系めっき層の表面から、金属Snに由来する蛍光X線の強度を事前に測定した。そして、測定した蛍光X線の強度と金属Sn量との関係を示した検量線を準備した。その上で、測定対象となるSn系めっき鋼板について、皮膜層を除去し、Sn系めっき層を露出させた試験片を準備した。このSn系めっき層を露出させた表面を、蛍光X線装置により、金属Snに由来する蛍光X線の強度を測定した。得られた蛍光X線強度と予め準備した検量線とを利用することで、Sn系めっき層の片面当たりの付着量（つまり、金属Snの含有量）を算出した。

10

【0065】

なお、蛍光X線の測定条件は、X線源Rh、管電圧50kV、管電流60mA、分光結晶LiF、測定径30mmとした。

【0066】

〔皮膜層の厚み及び最大山部と最大谷部との間の長さの測定〕

皮膜層の厚み、及び、最大山部と最大谷部との間の長さを確認するために、FIB（FEI社製Quanta 3D FEG）にて、TEM観察用のサンプルを作製し、作製したサンプルを、TEM（日本電子製、電解放出型透過型電子顕微鏡JEM-2100F）にて、加速電圧200kV、10万倍で、任意の視野を10視野観察し、皮膜層の厚み（最大皮膜厚み）、及び、最大山部と最大谷部との間の長さを求めた。なお、サンプル作製時、表面を保護するために、カーボン蒸着を施した。

20

【0067】

〔表面の色調（黄み）及び経時での黄変性〕

表面の色調（黄み）は、市販の色差計であるスガ試験機製SC-GV5を用い、b*の値で判定した。b*の測定条件は、光源C、全反射、測定径30mmである。また、経時での黄変性は、Sn系めっき鋼板の試験材を、40℃、相対湿度80%に保持した恒温恒湿槽中に4週間載置する湿潤試験を行い、湿潤試験前後における色差b*値の変化量 Δb^* を求めて、評価した。 Δb^* が1以下であれば「A」とし、1超過2以下であれば「B」とし、2超過3以下であれば「C」とし、3を超過していれば「NG」とした。評価「A」、「B」、「C」を合格とした。

30

【0068】

〔塗膜密着性〕

塗膜密着性は、以下のようにして評価した。

Sn系めっき鋼板の試験材を、〔耐黄変性〕に記載の方法で湿潤試験した後、表面に、市販の缶用エポキシ樹脂塗料を乾燥質量で 7 g/m^2 塗布し、200℃で10分焼き付け、24時間室温に置いた。その後、得られたSn系めっき鋼板に対し、鋼板表面に達する傷を碁盤目状に入れ（3mm間隔で縦横7本ずつの傷）、その部位のテープ剥離試験をすることで評価した。テープ貼り付け部位の塗膜が全て剥離していなければ「A」とし、碁盤目の傷部周囲で塗膜剥離が認められれば「B」とし、碁盤目の枅内に塗膜剥離が認められれば「NG」とした。評価「A」、「B」を合格とした。

40

【0069】

〔耐硫化黒変性〕

耐硫化黒変性は、以下のようにして評価した。

上記〔塗膜密着性〕に記載の方法で作製し、湿潤試験を実施したSn系めっき鋼板の試験材の表面に、市販の缶用エポキシ樹脂塗料を乾燥質量で 7 g/m^2 塗布した後、200℃で10分焼き付け、24時間室温に置いた。その後、得られたSn系めっき鋼板を所定のサイズに切断し、リン酸二水素ナトリウムを0.3%、リン酸水素ナトリウムを0.7%、L-システイン塩酸塩を0.6%からなる水溶液中に浸漬し、密封容器中で121℃

50

・60分のレトルト処理を行い、試験後の外観から評価した。試験前後で外観の変化が全く認められなければ「A」とし、僅かに(10%以下)黒変が認められれば「B」とし、試験面の10%超過の領域に黒変が認められれば「NG」とした。評価「A」、「B」を合格とした。

【0070】

〔塗装後耐食性〕

塗装後耐食性は、以下のようにして評価した。

上記〔塗膜密着性〕に記載の方法で作製し、湿潤試験を実施したSn系めっき鋼板の試験材の表面に、市販の缶用エポキシ樹脂塗料を乾燥質量で 7 g/m^2 塗布した後、 200°C で10分焼き付け、24時間室温に置いた。その後、得られたSn系めっき鋼板を所定のサイズに切断し、市販のトマトジュースに 60°C で7日間浸漬した後の錆の発生有無を、目視にて評価した。錆が全く認められなければ「A」とし、試験面全体の10%以下の面積率で錆が認められれば「B」とし、試験面全体の10%超えの面積率で錆が認められれば「NG」とした。評価「A」、「B」を合格とした。

10

【0071】

表2は、ジルコニウム酸化物を含有する皮膜層を表面に有するSn系めっき鋼板において、皮膜層の厚み、及び、最大山部と最大谷部との間の長さを変化させた場合の結果と、その製造条件とを示したものである。Sn系めっきは、上記のように、公知のフェロスタン浴から電解法によって作製し、Sn付着量が 0.5 g/m^2 以上 20 g/m^2 の範囲となるように、電解時の通電量を変化させた。なお、いずれの試験片においても、皮膜中に含まれるジルコニウムは、それぞれ本発明で規定するジルコニウム酸化物であることを、別途XPSで確認した。

20

【0072】

【表 2】

表2

No.	製法No.	Sn系めっき層	皮膜層		特性評価							備考
		金属Sn換算 含有量 (g/m ²)	最大 厚み (nm)	最大山部と 最大谷部と の間の長さ (nm)	表面色調			塗膜 密着性	耐硫化 黒変性	塗装後 耐食性		
					初期 b*	湿潤 試験後 b*	湿潤試験 前後Δb*					
a1	A1	5.6	10	6	2.7	3.5	0.8	A	B	B	B	発明例
a2	A2	5.5	11	5	2.8	3.7	0.9	A	B	B	B	発明例
a3	A3	5.5	15	10	2.9	3.8	0.9	A	A	B	A	発明例
a4	A4	5.6	23	20	3.3	4.4	1.1	B	B	A	A	発明例
a5	A5	5.6	30	20	3.8	5.9	2.1	C	B	A	A	発明例
a6	A6	5.5	15	10	2.9	3.7	0.8	A	B	B	B	発明例
a7	A7	5.5	15	10	2.9	3.8	0.9	A	A	B	A	発明例
a8	A8	5.5	12	5	3.1	3.6	0.5	A	B	A	B	発明例
a9	A9	5.4	30	18	3.5	5.8	2.3	C	B	A	A	発明例
a10	A10	5.6	12	7	2.8	3.6	0.8	A	A	B	B	発明例
a11	A11	5.6	12	7	2.8	3.4	0.6	A	A	B	B	発明例
a12	A12	5.5	15	10	2.9	3.8	0.9	A	A	B	A	発明例
a13	A13	5.6	30	18	3.5	5.3	1.8	B	B	A	B	発明例
a14	A14	5.8	10	5	2.9	3.8	0.9	A	A	B	B	発明例
a15	A15	5.6	28	19	3.7	5.9	2.2	C	B	A	B	発明例
a16	A16	5.5	25	14	3.1	4.3	1.2	B	A	B	B	発明例
a17	A17	5.6	30	18	3.7	6	2.3	C	B	A	A	発明例
a18	A18	5.6	30	18	3.7	6	2.3	C	B	A	A	発明例
a19	A19	5.5	12	18	2.9	5.3	2.4	B	A	B	A	発明例
a20	A20	5.6	10	8	3.1	3.9	0.8	A	B	A	A	発明例
a21	A21	5.6	11	15	2.8	5.2	2.4	B	A	B	A	発明例
a22	A22	5.5	10	5	2.9	3.6	0.7	A	B	A	A	発明例
a23	A23	1.2	15	10	2.5	3.4	0.9	A	A	B	B	発明例
a24	A24	2.2	12	10	2.6	3.3	0.7	A	A	B	A	発明例
a25	A25	13.0	15	12	2.8	3.6	0.8	A	A	B	A	発明例
a26	A26	15.0	15	10	2.9	4.4	1.5	B	B	A	A	発明例
b1	B1	5.6	5	5	2.9	3.8	0.9	A	B	NG	NG	比較例
b2	B2	5.6	45	30	4.1	8.5	4.4	NG	NG	A	A	比較例
b3	B3	5.5	5	2	2.7	3.6	0.9	A	A	NG	NG	比較例
b4	B4	5.5	35	18	4.1	7.5	3.4	NG	NG	A	A	比較例
b5	B5	5.6	5	7	2.8	3.6	0.8	A	A	NG	NG	比較例
b6	B6	5.6	45	32	4.3	7.7	3.4	NG	NG	B	NG	比較例
b7	B7	5.8	5	3	2.9	4.2	1.3	A	A	NG	NG	比較例
b8	B8	5.6	32	30	3.7	7.2	3.5	NG	B	A	B	比較例
b9	B9	5.5	5	5	2.8	4.3	1.5	B	A	NG	NG	比較例
b10	B10	5.6	40	25	3.7	6.9	3.2	NG	B	A	A	比較例
b11	B11	5.6	11	25	2.9	6.5	3.6	NG	A	A	A	比較例
b12	B12	5.6	10	5	3.1	3.8	0.7	A	NG	A	A	比較例
b13	B13	5.5	12	29	2.7	5.9	3.2	NG	A	A	A	比較例
b14	B14	5.6	11	30	2.6	5.7	3.1	NG	A	A	A	比較例
b15	B15	5.6	10	2	2.9	3.1	0.2	A	NG	A	A	比較例
b16	B16	0.1	40	30	2.9	7.1	4.2	NG	A	NG	NG	比較例
b17	B17	30.0	40	25	3.8	8.5	4.7	NG	NG	A	A	比較例

【0073】

上記表2から明らかなように、本発明の範囲内であるa1～a26は、いずれの性能も

10

20

30

40

50

良好であった。一方、本発明の比較例である b 1 ～ b 1 7 は、耐黄変性、塗膜密着性、耐硫化黒変性、塗装後耐食性の少なくともいずれかが劣ることがわかる。

【 0 0 7 4 】

(実施例 2)

表 3 に記載の製法 No. C 1 ～ C 4 の条件にて、ジルコニウム酸化物を含有する皮膜層を表面に有する S n 系めっき鋼板を作製し、上記実施例 1 と同様にして評価を行った。なお、皮膜層中のジルコニウム酸化物の含有量の測定方法は、以下の通りである。皮膜層中のジルコニウム酸化物の含有量を変化させながら行った評価結果を、以下の表 4 にまとめて示した。

【 0 0 7 5 】

[皮膜層のジルコニウム酸化物の含有量 (金属 Z r 量)]

皮膜層中のジルコニウム酸化物の含有量 (金属 Z r 量) は、S n 系めっき層の片面当たりの付着量 (S n 系めっき層の金属 S n 量) の測定方法に準じて測定した。つまり、測定対象となる S n 系めっき鋼板の試験片を準備し、試験片の皮膜層の表面を、蛍光 X 線分析装置 (リガク社製 Z S X P r i m u s) により、金属 Z r に由来する蛍光 X 線の強度を測定した。得られた蛍光 X 線強度と予め準備した金属 Z r に関する検量線とを利用することで、皮膜層中のジルコニウム酸化物の含有量 (金属 Z r 量) を算出した。

【 0 0 7 6 】

【表 3】

表 3

製法 No.	陰極電解処理						浸漬処理		
	陰極電解処理液				陰極電解		浸漬処理液		処理時間 (sec)
	ジルコニウムイオン濃度 (ppm)	不溶解成分濃度 (ppm)	液温 (°C)	pH	電流密度 (A/dm ²)	処理時間 (sec)	液温 (°C)	pH	
C1	1400	12	35	3.6	2.0	0.5	32	1.0	3
C2	1400	12	35	3.6	2.0	1.0	32	1.0	3
C3	1400	15	35	3.9	2.0	1.2	31	1.0	3
C4	1400	18	35	3.8	2.0	2.0	37	1.2	3
C5	1400	25	35	3.9	2.0	2.5	31	1.0	3
C6	1400	20	35	3.8	2.0	3.0	37	1.2	3

【 0 0 7 7 】

【表 4】

表 4

No.	製法No.	Sn系めっき層	皮膜層				特性評価							備考
		金属Sn換算含有量 (g/m ²)	ジルコニウム酸化物金属Zr換算含有量 (mg/m ²)	最大厚み (nm)	最大山部と最大谷部との間の長さ (nm)	表面色調			塗膜密着性	耐硫化黒変性	塗装後耐食性			
						初期b*	湿潤試験後b*	湿潤試験前後Δb*						
c1	C1	8.4	2	8	5	3.1	3.7	0.6	A	A	B	B	発明例	
c2	C2	8.4	4	12	7	3.1	3.5	0.4	A	A	A	A	発明例	
c3	C3	8.4	5	14	9	3.2	3.3	0.1	A	A	A	A	発明例	
c4	C4	8.4	8	16	10	3.3	3.4	0.1	A	A	A	A	発明例	
c5	C5	8.4	10	18	10	3.6	4.4	0.8	A	A	A	A	発明例	
c6	C6	8.4	12	20	10	3.9	4.8	0.9	A	B	A	A	発明例	

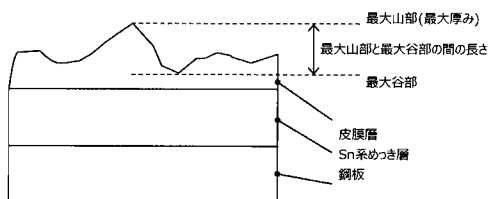
【 0 0 7 8 】

表 4 から明らかなように、皮膜層中のジルコニウム酸化物の含有量が好ましい範囲である c 2 ～ c 5 は、特に性能が良好であることが分かる。

【 0 0 7 9 】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 山中 晋太郎
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 佐藤 恭彦
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 安東 宏晃
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 横矢 博一
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 太田 明宏
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
- Fターム(参考) 4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BB03 BC02 CA17 CA18