

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5678817号
(P5678817)

(45) 発行日 平成27年3月4日(2015.3.4)

(24) 登録日 平成27年1月16日(2015.1.16)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 3 C	22/07	(2006.01)	C 2 3 C 22/07
C 2 3 C	28/00	(2006.01)	C 2 3 C 28/00 C
C 2 5 D	5/26	(2006.01)	C 2 5 D 5/26 B

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2011-139104 (P2011-139104)	(73) 特許権者	000001258
(22) 出願日	平成23年6月23日 (2011. 6. 23)		J F E スチール株式会社
(65) 公開番号	特開2012-26035 (P2012-26035A)		東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(43) 公開日	平成24年2月9日 (2012. 2. 9)	(74) 代理人	100126701
審査請求日	平成26年2月20日 (2014. 2. 20)		弁理士 井上 茂
(31) 優先権主張番号	特願2010-143265 (P2010-143265)	(74) 代理人	100130834
(32) 優先日	平成22年6月24日 (2010. 6. 24)		弁理士 森 和弘
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	中村 紀彦
			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
		(72) 発明者	鈴木 威
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 錫めっき鋼板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鋼板表面に、Snめっき層を形成した後、該Snめっき層を形成した面に第一りん酸アルミニウムを0.5～5g/L(L:リットル)、アミン系シランカップリング剤を0.5～10g/L、および第一りん酸アルミニウムとアミン系シランカップリング剤とに親和性を有する添加剤を0.1～10g/L含み、pHが2.0～5.0である化成処理液を塗布し、乾燥することを特徴とする錫めっき鋼板の製造方法。

【請求項 2】

添加剤として、アクリルアミドあるいはチオ硫酸アンモニウムを用いることを特徴とする請求項1に記載の錫めっき鋼板の製造方法。

【請求項 3】

Snめっき層を形成した後、該Snめっき層を形成した面に化成処理液を塗布する前に、pHが2.5～4.0である第一りん酸アルミニウム水溶液に浸漬することを特徴とする請求項1または2に記載の錫めっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、DI缶、食缶、飲料缶などに使用される錫めっき鋼板、特に、Crを含まない化成処理の施された錫めっき鋼板およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

缶用表面処理鋼板としては、従来から「ぶりき」と称される錫めっき鋼板が広く用いられている。このような錫めっき鋼板では、通常、重クロム酸などの6価のCr化合物を含有する水溶液中に鋼板を浸漬する、もしくはこの水溶液中で電解するなどのクロメート処理によってSnめっき表面にクロメート皮膜が形成される。これは、クロメート皮膜によって、長期保管時などで起こりやすいSnめっき表面の酸化を防止し、外観の劣化(黄変)を抑制するとともに、塗装して使用する際には、Snの酸化膜の成長による凝集破壊を防止し、塗料などの有機樹脂との密着性(以後、単に塗料密着性と呼ぶ。)を確保し、さらに耐食性を付与し、スクラッチ傷を起点とした腐食などの進行を抑制するためである。

【0003】

一方、昨今の環境問題を踏まえて、Crの使用を規制する動きが各分野で進行しており、缶用錫めっき鋼板においてもクロメート処理に替わる化成処理技術がいくつか提案されている。例えば、特許文献1には、鋼板表面上に、FeやNiなどを含有するSn合金層を形成後、PとSiを含有する化成処理液に浸漬または化成処理液中で電解処理して、Pの付着量が0.5~100mg/m²、Siの付着量が0.1~250mg/m²の化成皮膜を形成させた表面処理鋼板(錫めっき鋼板)が開示されている。また、特許文献2には、鋼板の片面または両面にSnを含むめっき層を設けた後、りん酸イオンとシランカップリング剤を含有する、すなわちPとSiを含有する化成処理液に浸漬または化成処理液を塗布し、80~200℃に加熱して乾燥させ、次いで水洗し、再度乾燥させて化成皮膜を形成する錫めっき鋼板の製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-275657号公報

【特許文献2】特開2004-60052号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1、2に記載されているように、PとSiを含有する化成処理液を用いてSnめっき層の形成された鋼板に連続的に化成皮膜を形成すると、化成処理液中のFe濃度が上昇し、Pと凝集物を形成して化成皮膜中に取り込まれることにより塗装後の耐食性が劣化しやすいという問題がある。特に、この問題は、化成処理液と鋼板の接触が長時間維持される浸漬や電解処理により化成皮膜を形成した場合に顕著となる。

【0006】

本発明は、PとSiを含有する化成処理液を用いてSnめっき層の形成された鋼板に連続的に化成皮膜を形成しても、クロメート処理皮膜に匹敵する優れた塗装後の耐食性が安定して得られる錫めっき鋼板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】

【0007】

本発明者らは、上記の目的とする錫めっき鋼板の製造方法について鋭意検討を行った結果、Pの供給源として第一りん酸アルミニウム、Siの供給源としてアミン系シランカップリング剤、および第一りん酸アルミニウムとアミン系シランカップリング剤とに親和性を有する添加剤を含有し、pHを2.0~5.0に制御した化成処理液を塗布して化成皮膜を形成することにより、優れた塗装後の耐食性が安定して得られることを見出した。

【0008】

本発明は、このような知見に基づきなされたもので、鋼板表面に、Snめっき層を形成した後、第一りん酸アルミニウムを0.5~5g/L、アミン系シランカップリング剤を0.5~10g/L、および第一りん酸アルミニウムとアミン系シランカップリング剤とに親和性を有する添加剤を0.1~10g/L含み、pHが2.0~5.0である化成処理液を塗布し、乾燥することを特徴とする錫めっき鋼板の製造方法を提供する。

【0009】

添加剤としては、アクリルアミドあるいはチオ硫酸アンモニウムを用いることが好ましい。

【0010】

本発明の錫めっき鋼板の製造方法では、Snめっき層を形成した後、化成処理液を塗布する前に、pHが2.5～4.0である第一りん酸アルミニウム水溶液に浸漬することが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、PとSiを含有する化成処理液を用いてSnめっき層の形成された鋼板に連続的に化成皮膜を形成しても、クロメート処理皮膜に匹敵する優れた塗装後の耐食性が安定して得られる錫めっき鋼板を製造できるようになった。

【発明を実施するための形態】

【0012】

1) Snめっき層の形成

まず、耐食性を付与するために、低炭素鋼や極低炭素鋼などを用いた一般的な缶用の冷延鋼板の鋼板表面に、Snめっき層を形成する。ここで、Snめっき層としては、Snを含むすべてのめっき層を適用できるが、なかでもFe-Sn-Ni合金層あるいはFe-Sn合金層上にSn層を形成した二層構造のめっき層やFe-Ni合金層上にFe-Sn-Ni合金層とSn層を順次形成した三層構造のめっき層が好ましい。また、鋼板片面当りのSnの付着量は0.05～20g/m²であることが好ましい。これは、Snの付着量が0.05g/m²以上であれば耐食性に優れ、20g/m²以下であればコスト高を招くことがないためである。なお、Snの付着量は、電解剥離法または蛍光X線による表面分析法により測定することができる。

【0013】

鋼板表面にSnめっき層を形成するには、周知の方法を適用できる。例えば、Fe-Sn合金層とSn層からなる二層構造のめっき層を形成するには、通常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、あるいはハロゲン系Snめっき浴を用い、鋼板片面当りのSnの付着量が0.05～20g/m²となるようにSnを電気めっきした後、表面光沢を付与するためにSnの融点231.9以上の温度でリフロー処理を行う方法を適用できる。

【0014】

2) 化成皮膜の形成

次に、上記金属Sn層上に、PとSiを含有する化成処理液を塗布し、乾燥して化成皮膜を形成する。このとき、Pの供給源として第一りん酸アルミニウムを、Siの供給源としてアミン系シランカップリング剤を、さらに第一りん酸アルミニウムとアミン系シランカップリング剤とに親和性を有する添加剤を含有し、pHが2.0～5.0に制御された化成処理液を用いる。

【0015】

Pの供給源として第一りん酸アルミニウムを用いるのは、化成皮膜のバリアー性向上のためである。第一りん酸アルミニウムの含有量は、0.5g/L未満ではPの付着量を確保するために塗布量が著しく増加して生産性を阻害し、5g/Lを超えると余剰のりん酸アルミニウムがアミン系シランカップリング剤と反応して沈殿が生成するために化成処理液の安定性が低下するので、0.5～5g/Lとする。なお、鋼板片面当りのPの付着量は1.0～10g/m²であることが好ましい。Pの付着量が1.0～10mg/m²であれば塗装後の耐食性に優れるためである。なお、Pの付着量は、蛍光X線による表面分析法により測定することができる。

【0016】

Siの供給源としてアミン系シランカップリング剤を用いると、均一塗布性に優れる。アミノ基は水と親和性があり水溶液中で凝集しないため、塗布後に形成された皮膜中でもシランカップリング剤が均一に分散するからである。アミン系シランカップリング剤の含有量は、0.5g/L未満ではSiの付着量を確保するために塗布量が著しく増加して生産性を阻害し、10g/Lを超えると余剰のアミン系シランカップリング剤が第一りん酸アルミニウムと反応して沈殿が生成するために化成処理液の安定性が低下するので、0.5～10g/Lとする。

アミン系シランカップリング剤としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランが好適である。なお、鋼板片面当りのSiの付着量は0.01~100g/m²であることが好ましい。Siの付着量が0.01~100mg/m²であれば塗装後の耐食性に優れるためである。なお、Siの付着量は、蛍光X線による表面分析法により測定することができる。

【0017】

化成処理液の安定性をさらに向上させるために、第一りん酸アルミニウムとアミン系シランカップリング剤とに親和性を有する添加剤が含有される。添加剤としては、アクリルアミドあるいはチオ硫酸アンモニウムが好ましい。第一りん酸アルミニウムとの親和性は、アクリル基あるいはチオ硫酸基が有し、アミン系シランカップリング剤との親和性は、アミド基あるいはアンモニウム基が有する。そのため第一りん酸アルミニウムとアミン系シランカップリング剤が共存した系で界面活性剤のような働きをして、化成処理液中でりん酸アルミニウムとアミン系シランカップリング剤が反応して沈殿を生じることを抑制する。添加剤の含有量は、0.1g/L未満では化成処理液の安定性向上が望めず、10g/Lを超えるとその効果が飽和してコスト高を招くので、0.1~10g/Lとする。

10

【0018】

化成処理液のpHは、2.0未満では鋼板からのFeの溶出を引き起こし、5.0を超えると化成処理液中でりん酸アルミニウムとアミン系シランカップリング剤が反応して沈殿を生じるために白濁して不安定になるため、2.0~5.0とする。pHの調整は、必要に応じて、オルトリン酸もしくはアンモニア水により行う。

20

【0019】

化成処理液には、被処理材への濡れ性を向上させる目的で、ラウリル硫酸ナトリウム、アセチレングリコールなどの界面活性剤、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩などのFeとキレート形成するスラッジ抑制剤、その他、pH緩衝剤なども適宜添加できる。

【0020】

上述したように、鋼板を連続的に化成処理すると化成処理液中のFe濃度が上昇し、化成皮膜の耐食性の劣化を招きやすい。特に、浸漬法による化成処理では、鋼板を連続的に処理すると経時により化成処理液中にFeが蓄積され、Fe濃度の上昇が顕著となりやすく、上記問題を生じやすい。この観点から、本発明の塗布法による化成処理では、化成処理液の鋼板との接触が短時間であり、上記問題を生じることがない。ここで、第一りん酸アルミニウム含有液とアミン系シランカップリング剤含有液の2種類の処理液を順次別々のコーターで塗布する方法も考えられるが、この方法では、コーター設備がさらに1基必要となり設備投資がかさみコスト高となってしまう。したがって、本発明では、第一りん酸アルミニウム、アミン系シランカップリング剤および添加剤(アクリルアミドあるいはチオ硫酸アンモニウム)をそれぞれ所定の含有量とし、pHを規定し、安定性および均一塗布性の優れた化成処理液を用いて、一回の塗布で塗装後の耐食性に優れた化成皮膜を形成させる。

30

【0021】

化成処理液の塗布後は、シランカップリング剤の分子内および金属Sn層表面との脱水縮合反応を確実にするために鋼板温度が150℃以上となるように乾燥させることが好ましい。乾燥は、例えば、熱風、冷風などのドライヤーを用いて行うことができる。また、乾燥後、化成皮膜中のオルトリン酸のような副生成物や未反応物のような不純物を除去するために水洗することが好ましい。水洗後は鋼板温度を80℃以下として水分を蒸発させる乾燥を行えばよい。

40

【0022】

本発明の錫めっき鋼板の製造方法では、Snめっき層を形成した後、化成処理液を塗布する前に、pHが2.5~4.0である第一りん酸アルミニウム水溶液に浸漬することが好ましい。これは、この浸漬処理により、化成処理皮膜形成前に薄いらん酸アルミニウムを含有する皮膜(りん酸アルミニウム系皮膜)が形成され、より優れた塗装後の耐食性が得られるから

50

である。このとき、pHが2.5以上4.0以下であればFeの溶出を引き起こすことなく、より優れた塗装後の耐食性が得られるのに必要なりん酸アルミニウム系皮膜が形成される。したがって、pHは2.5～4.0とすることが好ましい。

【0023】

このとき浸漬時間は0.5秒以上とすることが好ましい。これは、浸漬時間が0.5秒以上であれば、より優れた塗装後の耐食性が得られるのに必要なりん酸アルミニウム系皮膜が形成されるからである。また、浸漬後にロール絞りを行うことが好ましい。ロール絞りは、通常の処理槽出側等に設置される絞りロールを使用できる。浸漬後、必要に応じてロール絞りを行った後に、乾燥することが好ましい。乾燥時の鋼板温度にとくに制限はなく、水分が完全に除去され、次に塗布する化成処理液に第一りん酸アルミニウム水溶液が混入しないようにすればよい。

10

【実施例1】

【0024】

板厚0.2mmの低炭素冷延鋼板の両面に、メタスルホン酸Snめっき浴を用い、表2に示す鋼板片面当りのSnの付着量となるようにSnめっき層を形成後、Snの融点以上でリフロー処理を施し、鋼板との界面近傍にFeおよびSnを含む合金層を形成した。次に、リフロー処理後に表面に生成したSnの酸化膜を除去するため、浴温50℃、10g/Lの炭酸ナトリウム水溶液中で1C/dm²の陰極電解処理を施し、FeおよびSnを含む合金層上にSn層を形成し、二層構造のSnめっき層を形成した。その後、水洗し、表1に示す濃度の第一りん酸アルミニウム(Al)とアミン系シランカップリング剤[a:3-アミノプロピルトリメトキシラン、またはb: N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン]、およびアクリルアミドを含み、表1に示すpHの化成処理液を塗布し、鋼板温度が表1に示す温度となるようにドライヤー乾燥し、水洗後鋼板温度が80℃以下となるように乾燥して化成皮膜を形成し、錫めっき鋼板の試料No.1～26を作製した。

20

【0025】

そして、鋼板片面当りのSnの付着量、Pの付着量、およびSiの付着量を、付着量が既知の標準板を蛍光X線により表面分析して作成した検量線を用いて測定した。

【0026】

また、以下の方法で、化成処理液の安定性と作製した錫めっき鋼板の塗装後の耐食性を評価した。

30

化成処理液の安定性：第一りん酸Al、アミン系シランカップリング剤、およびアクリルアミド(あるいはチオ硫酸アンモニウム)からなり、pHを調整した化成処理液を、作製後24時間経過したときの沈殿物の有無を目視で観察して次のように評価し、○であれば安定性が良好であるとした。

○：沈殿なし

×：沈殿あり

塗装後の耐食性：錫めっき鋼板に、付着量が50mg/dm²となるようにエポキシフェノール系塗料を塗布した後、210℃で10分間の焼付を行った。次いで、市販のトマトジュースに60℃で10日間浸漬し、塗膜の剥離、錆の発生の有無を目視観察して次のように評価し、○であれば塗装後の耐食性が良好であるとした。

40

○：塗膜剥離なし、錆発生なし(クロメート処理材同等)

○：塗膜剥離なし、僅かに錆発生

×：塗膜剥離あり、顕著に錆発生

結果を表1および表2に示す。本発明の試料No.1～21では、いずれも化成処理液の安定性に優れ、塗装後の耐食性にも優れていることがわかる。

【0027】

【表1】

錫めっき 鋼板 試料No.	化成処理液						乾燥 鋼板 温度 (°C)	備考
	第一りん酸 Al濃度 (g/L)	シラン カップリング剤		アクリル アミド 濃度 (g/L)	pH	安定性		
		種類	濃度 (g/L)					
1	0.5	a	1.0	0.1	3.5	○	190	発明例
2	0.5	a	1.5	0.1	3.0	○	180	発明例
3	0.5	a	2.0	0.1	3.5	○	150	発明例
4	0.5	a	3.0	0.1	4.5	○	180	発明例
5	0.5	b	1.0	0.1	3.5	○	190	発明例
6	0.5	b	1.5	0.1	3.0	○	200	発明例
7	0.5	b	2.0	0.1	3.5	○	180	発明例
8	0.5	b	3.0	0.1	4.5	○	160	発明例
9	0.5	a	1.0	0.1	3.5	○	190	発明例
10	1.0	a	1.5	0.1	3.0	○	200	発明例
11	1.0	a	2.0	0.1	2.5	○	180	発明例
12	1.0	a	3.0	0.1	4.5	○	180	発明例
13	1.0	b	1.0	0.1	2.5	○	180	発明例
14	1.0	b	1.5	0.1	3.5	○	190	発明例
15	1.0	b	2.0	0.1	3.5	○	200	発明例
16	1.0	b	3.0	0.1	4.5	○	160	発明例
17	1.5	a	1.5	0.1	2.5	○	170	発明例
18	0.5	b	2.0	0.2	3.5	○	190	発明例
19	1.5	a	3.0	0.5	2.5	○	200	発明例
20	2.0	b	3.0	2.0	4.0	○	180	発明例
21	5.0	a	8.0	8.0	2.0	○	200	発明例
22	6.0	a	0.5	0.1	2.0	×	180	比較例
23	0.5	a	12.0	0.1	4.5	×	160	比較例
24	3.0	a	1.0	0	3.5	×	190	比較例
25	1.0	a	5.0	0.6	1.0	○	180	比較例
26	3.0	b	2.0	0.8	5.5	×	150	比較例

【0028】

10

20

30

40

【表2】

錫めっき 鋼板 試料No.	Sn 付着量 (g/m ²)	P 付着量 (mg/m ²)	Si 付着量 (mg/m ²)	塗装後 耐食性	備考
1	0.8	2.1	5.2	○	発明例
2	0.8	2.3	6.1	○	発明例
3	1.3	1.5	6.2	○	発明例
4	2.5	1.5	7.5	○	発明例
5	5.0	2.8	5.3	○	発明例
6	0.8	2.7	5.5	○	発明例
7	2.8	1.8	3.2	○	発明例
8	0.8	2.1	5.0	○	発明例
9	0.8	2.9	5.6	○	発明例
10	0.8	3.3	7.2	○	発明例
11	0.8	2.6	4.2	○	発明例
12	5.0	2.7	6.8	○	発明例
13	0.8	2.9	6.3	○	発明例
14	0.8	2.9	7.5	○	発明例
15	1.3	2.5	3.4	○	発明例
16	0.8	2.8	7.1	○	発明例
17	0.8	3.2	8.4	○	発明例
18	0.8	1.5	6.4	○	発明例
19	5.0	4.4	4.9	○	発明例
20	0.8	5.8	4.7	○	発明例
21	10.0	8.6	21.2	○	発明例
22	2.5	17.5	0.8	×	比較例
23	0.8	1.5	19.4	×	比較例
24	2.5	8.8	1.6	×	比較例
25	2.5	2.9	8.1	×	比較例
26	2.5	8.8	3.2	×	比較例

10

20

30

【実施例2】

【0029】

実施例1と同様な方法で、板厚0.2mmの低炭素冷延鋼板の両面に二層構造のSnめっき層を形成後、水洗し、表3に示す濃度の第一りん酸Alとアミン系シランカップリング剤[a: 3-アミノプロピルトリメトキシラン、またはb: N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン]、およびチオ硫酸アンモニウムを含み、表3に示すpHの化成処理液を塗布し、鋼板温度が表3に示す温度となるようにドライヤー乾燥し、水洗後鋼板温度が80以下となるように乾燥して化成皮膜を形成し、錫めっき鋼板の試料No.27~52を作製した。

40

【0030】

そして、実施例1と同様な測定、評価を行った。

【0031】

結果を表3および表4に示す。本発明の試料No.27~47では、いずれも化成処理液の安定性に優れ、塗装後の耐食性にも優れていることがわかる。

50

【 0 0 3 2 】

【 表 3 】

錫めっき 鋼板 試料No.	化成処理液						乾燥	備考
	第一りん酸 Al濃度 (g/L)	シラン カップリング剤		チオ硫酸 アンモ ニウム 濃度 (g/L)	pH	安定性		
		種類	濃度 (g/L)					
27	0.5	a	1.0	0.5	3.5	○	190	発明例
28	0.5	a	1.5	0.3	3.0	○	180	発明例
29	0.5	a	2.0	0.1	3.5	○	150	発明例
30	0.5	a	3.0	0.2	4.5	○	180	発明例
31	0.5	b	1.0	0.1	3.5	○	190	発明例
32	0.5	b	1.5	0.2	3.0	○	200	発明例
33	0.5	b	2.0	0.1	3.5	○	180	発明例
34	0.5	b	3.0	0.1	4.5	○	160	発明例
35	1.0	a	1.0	0.1	3.5	○	190	発明例
36	1.0	a	1.5	0.3	3.0	○	200	発明例
37	1.0	a	2.0	0.1	2.5	○	180	発明例
38	1.0	a	3.0	3.0	4.5	○	180	発明例
39	1.0	b	1.0	0.1	2.5	○	180	発明例
40	1.0	b	1.5	1.0	3.5	○	190	発明例
41	1.0	b	2.0	0.1	3.5	○	200	発明例
42	1.0	b	3.0	0.6	4.5	○	160	発明例
43	1.5	a	1.5	0.1	2.5	○	170	発明例
44	0.5	b	2.0	0.2	3.5	○	190	発明例
45	1.5	a	3.0	0.5	2.5	○	200	発明例
46	2.0	b	3.0	2.0	4.0	○	180	発明例
47	5.0	a	8.0	8.0	2.0	○	200	発明例
48	<u>8.0</u>	a	0.5	0.1	2.0	×	180	比較例
49	0.5	a	<u>20.0</u>	0.1	4.5	×	160	比較例
50	3.0	a	1.0	<u>0</u>	3.5	×	190	比較例
51	1.0	a	5.0	0.6	<u>1.0</u>	○	180	比較例
52	3.0	b	2.0	0.8	<u>5.5</u>	×	150	比較例

【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

【表4】

錫めっき 鋼板 試料No.	Sn 付着量 (g/m ²)	P 付着量 (mg/m ²)	Si 付着量 (mg/m ²)	塗装後 耐食性	備考
27	0.8	2.1	5.2	○	発明例
28	0.8	2.3	6.1	○	発明例
29	1.3	1.5	6.2	○	発明例
30	2.5	1.5	7.5	○	発明例
31	5.0	2.8	5.3	○	発明例
32	0.8	2.7	5.5	○	発明例
33	2.8	1.8	3.2	○	発明例
34	0.8	2.1	5.0	○	発明例
35	0.8	2.9	5.6	○	発明例
36	0.8	3.3	7.2	○	発明例
37	0.8	2.6	4.2	○	発明例
38	5.0	2.7	6.8	○	発明例
39	0.8	2.9	6.3	○	発明例
40	0.8	2.9	7.5	○	発明例
41	1.3	2.5	3.4	○	発明例
42	0.8	2.8	7.1	○	発明例
43	0.8	3.2	8.4	○	発明例
44	0.8	1.5	6.4	○	発明例
45	5.0	4.4	4.9	○	発明例
46	0.8	5.8	4.7	○	発明例
47	10.0	8.6	21.2	○	発明例
48	2.5	23.4	0.8	×	比較例
49	0.8	1.5	32.4	×	比較例
50	2.5	8.8	1.6	×	比較例
51	2.5	2.9	8.1	×	比較例
52	2.5	8.8	3.2	×	比較例

10

20

30

【実施例3】

【0034】

実施例1と同様な方法で、板厚0.2mmの低炭素冷延鋼板の両面に二層構造のSnめっき層を形成後、水洗し、表5に示す濃度とpHの第一りん酸Al水溶液に1.0秒浸漬し、ロール絞りをを行い、ドライヤー乾燥後、表5に示す濃度の第一りん酸Alとアミン系シランカップリング剤[a: 3-アミノプロピルトリメトキシラン、またはb: N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン]、およびアクリルアミドを含み、表5に示すpHの化成処理液を塗布し、鋼板温度が表5に示す温度となるようにドライヤー乾燥し、水洗後鋼板温度が80以下となるように乾燥して化成皮膜を形成し、錫めっき鋼板の試料No.53~58を作製した。

40

【0035】

そして、実施例1と同様な測定、評価を行った。ただし、塗装後の耐食性については、トマトジュースへの浸漬条件をより過酷な70 で10日間の条件に変更して、評価した。

50

【 0 0 3 6 】

結果を表5および表6に示す。本発明の試料No.53～58では、いずれも化成処理液の安定性に優れ、より過酷な条件でも優れた塗装後の耐食性が得られていることがわかる。

【 0 0 3 7 】

【表5】

錫めっき 鋼板 試料No.	化成処理前浸漬処理		化成処理液						乾燥		備考
	第一りん酸 Al濃度 (g/L)	pH	第一りん酸 Al濃度 (g/L)	シラン カップリング剤 種類	シラン 濃度 (g/L)	アクリル アミド 濃度 (g/L)	pH	安定性	鋼板 温度 (°C)		
										種類	
53	1.0	2.5	0.5	a	1.0	0.1	3.6	○	180	発明例	
54	1.0	2.5	0.5	a	1.5	0.1	3.5	○	170	発明例	
55	1.0	2.5	0.5	a	2.0	0.1	3.5	○	155	発明例	
56	1.0	2.5	0.5	b	1.0	0.1	3.7	○	160	発明例	
57	1.0	2.5	0.5	b	1.5	0.1	3.5	○	190	発明例	
58	1.0	2.5	0.5	b	2.0	0.1	3.7	○	200	発明例	

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

【表6】

錫めっき 鋼板 試料No.	Sn 付着量 (g/m ²)	P 付着量 (mg/m ²)	Si 付着量 (mg/m ²)	塗装後 耐食性	備考
53	1.3	2.2	7.1	○	発明例
54	0.8	2.3	5.5	○	発明例
55	1.3	2.5	8.5	○	発明例
56	2.5	2.4	6.2	○	発明例
57	0.8	2.7	5.5	○	発明例
58	0.8	2.0	6.1	○	発明例

10

【実施例4】

【0039】

実施例1と同様な方法で、板厚0.2mmの低炭素冷延鋼板の両面に二層構造のSnめっき層を形成後、水洗し、表7に示す濃度とpHの第一りん酸Al水溶液に1.0秒浸漬し、ロール絞りをを行い、ドライヤー乾燥後、表7に示す濃度の第一りん酸Alとアミン系シランカップリング剤[a:3-アミノプロピルトリメトキシラン、またはb:N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン]、およびチオ硫酸アンモニウムを含み、表7に示すpHの化成処理液を塗布し、鋼板温度が表7に示す温度となるようにドライヤー乾燥し、水洗後鋼板温度が80以下となるように乾燥して化成皮膜を形成し、錫めっき鋼板の試料No.59~64を作製した。

20

【0040】

そして、実施例3と同様な測定、評価を行った。

【0041】

結果を表7および表8に示す。本発明の試料No.59~64では、いずれも化成処理液の安定性に優れ、より過酷な条件でも優れた塗装後の耐食性が得られていることがわかる。

【0042】

【 表 7 】

錫めっき 鋼板 試料No.	化成処理前浸漬処理		化成処理液					乾燥		備考
	第一りん酸 Al濃度 (g/L)	pH	第一りん酸 Al濃度 (g/L)	シラン カップリング剤		チオ硫酸 アンモニウム 濃度 (g/L)	pH	安定性	鋼板 温度 (°C)	
				種類	濃度 (g/L)					
59	1.0	2.5	0.5	a	1.0	0.1	3.6	○	180	発明例
60	1.0	2.5	0.5	a	1.5	0.1	3.5	○	170	発明例
61	1.0	2.5	0.5	a	2.0	0.1	3.5	○	155	発明例
62	1.0	2.5	0.5	b	1.0	0.1	3.7	○	160	発明例
63	1.0	2.5	0.5	b	1.5	0.1	3.5	○	190	発明例
64	1.0	2.5	0.5	b	2.0	0.1	3.7	○	200	発明例

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

【表 8】

錫めっき 鋼板 試料No.	Sn 付着量 (g/m ²)	P 付着量 (mg/m ²)	Si 付着量 (mg/m ²)	塗装後 耐食性	備考
59	1.3	2.2	7.1	○	発明例
60	0.8	2.3	5.5	○	発明例
61	1.3	2.5	8.5	○	発明例
62	2.5	2.4	6.2	○	発明例
63	0.8	2.7	5.5	○	発明例
64	0.8	2.0	6.1	○	発明例

フロントページの続き

- (72)発明者 宮本 友佳
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
- (72)発明者 飛山 洋一
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
- (72)発明者 岩佐 浩樹
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 川村 健一

- (56)参考文献 特開2001-240977(JP,A)
特開2010-018834(JP,A)
特開2010-133014(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 22/00 - 22/86