

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年11月19日(19.11.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/174190 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 28/00 (2006.01) C25D 9/08 (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/061458
- (22) 国際出願日: 2015年4月14日(14.04.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-101391 2014年5月15日(15.05.2014) JP
特願 2014-259985 2014年12月24日(24.12.2014) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区千代田二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 須藤 幹人(SUTO Mikito); 〒1000011 東京都千代田区千代田二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 馬場和彦(BABA Kazuhiko); 〒1000011 東京都千代田区千代田二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 中川 祐介(NAKAGAWA Yusuke); 〒1000011 東京都千代田区千代田二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 大島 安秀(OSHIMA Yasuhide); 〒1000011 東京都千代田区千代田二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 鈴木 威(SUZUKI Takeshi); 〒1000011 東京都千代田区千代田二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

(JP). ▲濱▼田 悦男(HAMADA Etsuo); 〒1000011 東京都千代田区千代田二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: STEEL PLATE FOR CONTAINER

(54) 発明の名称: 容器用鋼板

(57) Abstract: Provided is a steel plate for a container, which has exceptional corrosion resistance subsequent to film application, and corrosion resistance subsequent to coating. This steel plate for a container has: a plated steel plate which is a steel plate having on at least one surface thereof a plated layer containing Sn; and a coating film arranged on the surface of the plated layer side of the plated steel plate. The coating layer contains Ti. In preferred practice, the deposited amount, converted to Ti, per each surface of the plated steel plate is at least 1.0 mg/m² but less than 60.0 g/m², the value of A, defined by a specific equation (1), is 30 or less, the atomic ratio of F and Ti (F/Ti) at the outermost surface of the coating film is more than 0.00 but less than 0.10, and the state ratio of O (OH/MO) within the coating film is less than 0.70.

(57) 要約: フィルム貼付後耐食性および塗装後耐食性に優れる容器用鋼板を提供する。上記容器用鋼板は、鋼板の表面の少なくとも一部にSn層を含むめっき層を有するめっき鋼板と、上記めっき鋼板の上記めっき層側の表面上に配置された皮膜と、を有する容器用鋼板であって、上記皮膜は、Tiを含有し、上記めっき鋼板の片面あたりのTi換算の付着量が1.0 mg/m²以上60.0 mg/m²未満であって、かつ、特定の式(1)で定義されるA値が30以下であり、上記皮膜の最表面におけるFとTiとの原子比(F/Ti)が0.00超0.10未満であり、上記皮膜中のOの状態比(OH/MO)は0.70未満が好ましい。



WO 2015/174190 A1

明 細 書

発明の名称： 容器用鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、容器用鋼板に関する。

背景技術

[0002] 缶等の容器に用いられる鋼板（容器用鋼板）として、例えば、特許文献 1 には、「金属板表面に無機成分を主体とする表面処理層、及び該表面処理層の少なくとも片面上に有機樹脂被覆が形成されている樹脂被覆表面処理金属板であって、前記無機表面処理層が、陰極電解を断続的に実施して形成され、リン酸イオンを含有せず F と水酸基を含む T i 或いは T i 及び Z r の酸化物からなり、前記無機表面処理層の最表面に含有される、O と T i の原子比が、 $1 < O / T i < 5$ であり、F と M（但し M は、T i 或いは T i 及び Z r）の原子比が、 $0.1 < F / M < 2.5$ であり、T i の重量膜厚が $5 \sim 300 \text{ mg} / \text{m}^2$ であることを特徴とする缶又は缶蓋用樹脂被覆表面処理金属板」が開示されている（[請求項 1]）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1：特許第 4 4 8 7 6 5 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らが、特許文献 1 に記載された容器用鋼板（表面処理鋼板）について、P E T フィルムに対する密着性（以下「フィルム密着性」ともいう）および塗料に対する密着性（以下「塗料密着性」ともいう）を検討していたところ、P E T フィルムを貼り付けた状態での耐食性（以下「フィルム貼付後耐食性」ともいう）および塗料を塗布した状態での耐食性（以下「塗装後耐食性」ともいう）が不十分となる場合があることが分かった。

[0005] 本発明は、以上の点を鑑みてなされたものであり、フィルム貼付後耐食性

および塗装後耐食性に優れる容器用鋼板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

[0006] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行なった結果、Tiを含有する皮膜が特定の条件を満たすことで、PETフィルムを貼り付けた状態および塗料を塗布した状態での耐食性が優れることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は、以下の(Ⅰ)～(Ⅴ)を提供する。

(Ⅰ) 鋼板の表面の少なくとも一部にSn層を含むめっき層を有するめっき鋼板と、上記めっき鋼板の上記めっき層側の表面上に配置された皮膜と、を有する容器用鋼板であって、上記皮膜は、Tiを含有し、上記めっき鋼板の片面あたりのTi換算の付着量が 1.0 mg/m^2 以上 60.0 mg/m^2 未満であって、かつ、下記式(1)で定義されるA値が30以下であり、上記皮膜の最表面におけるFとTiとの原子比(F/Ti)が0.00超0.10未満である、容器用鋼板。

$$A = [(Ti_0 - Ti_A) / Ti_0] \times 100 \cdots (1)$$

(式(1)中、 Ti_0 は上記皮膜の上記めっき鋼板の片面あたりのTi換算の付着量(単位： mg/m^2)を表し、 Ti_A は50℃の1mol/L水酸化ナトリウム水溶液中に10分間浸漬した後の上記皮膜の上記めっき鋼板の片面あたりのTi換算の付着量(単位： mg/m^2)を表す。)

(Ⅱ) 水酸化物を構成するOとして上記皮膜中に存在するOの割合(単位：％)をOHと表記し、金属酸化物を構成するOとして上記皮膜中に存在するOの割合(単位：％)をMOと表記した場合に、 OH/MO で表される比が0.70未満である、上記(Ⅰ)に記載の容器用鋼板。

(Ⅲ) 上記皮膜の表面自由エネルギーが、 40 mN/m 以上である、上記(Ⅰ)または(Ⅱ)に記載の容器用鋼板。

(Ⅳ) 上記皮膜は、Niを含有し、上記めっき鋼板の片面あたりのNi換算の付着量が $0.1 \sim 3.0\text{ mg/m}^2$ である、上記(Ⅰ)～(Ⅲ)のいずれかに記載の容器用鋼板。

(V) 上記めっき層が、さらに、Ni層、Ni-Fe合金層、Fe-Sn合金層、および、Fe-Sn-Ni合金層からなる群から選ばれる少なくとも1層を含む、上記(I)～(IV)のいずれかに記載の容器用鋼板。

(VI) 上記めっき層と上記皮膜との間に、錫酸化物を含有する錫酸化膜を有し、上記錫酸化物の還元に要する電気量が $2.0 \sim 5.0 \text{ mC/cm}^2$ である、上記(I)～(V)のいずれかに記載の容器用鋼板。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、フィルム貼付後耐食性および塗装後耐食性に優れる容器用鋼板を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] [容器用鋼板]

本発明の容器用鋼板は、概略的には、めっき鋼板と、めっき鋼板のめっき層側の表面上に配置された特定の皮膜と、を有する。

本発明の容器用鋼板は、フィルム密着性および塗料密着性（以下、まとめて、単に「密着性」ともいう）が優れると共に、フィルム貼付後耐食性および塗装後耐食性（以下、まとめて、単に「耐食性」ともいう）が優れる。

まず、以下に、めっき鋼板および皮膜の具体的な態様について詳述する。

[0010] [めっき鋼板]

めっき鋼板は、鋼板の表面の少なくとも一部を覆うめっき層を有し、めっき層は、少なくともSn層を含む。

素材の鋼板としては、一般的な缶用の鋼板を使用できる。めっき層は、連続層であってもよいし、不連続の島状であってもよい。また、めっき層は、鋼板の少なくとも片面に設けられていればよく、両面に設けられていてもよい。めっき層の形成は、含有される金属元素に応じた公知の方法で行える。

以下に、鋼板およびめっき層の好適態様について詳述する。

[0011] 〈鋼板〉

鋼板の種類は特に限定されるものではなく、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）を用いることができる。こ

の鋼板の製造方法、材質なども特に限定されるものではなく、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。

鋼板は、必要に応じて、その表面にニッケル（Ni）含有層を形成したものを用い、このNi含有層上に後述するSn層を含むめっき層を形成してもよい。Ni含有層を有する鋼板を用いてSnめっきを施すことにより、島状Snを含むめっき層を形成することでき、溶接性が向上する。

Ni含有層としてはニッケルが含まれていればよく、例えば、Niめっき層（Ni層）、Ni－Fe合金層などが挙げられる。

鋼板にNi含有層を付与する方法は特に限定されず、例えば、公知の電気めっきなどの方法が挙げられる。また、Ni含有層としてNi－Fe合金層を付与する場合、電気めっきなどにより鋼板表面上にNi付与後、焼鈍することにより、Ni拡散層を配位させ、Ni－Fe合金層を形成できる。

Ni含有層中のNi付着量は特に限定されず、片面当たりの金属Ni換算量として50～2000mg/m²が好ましい。上記範囲内であれば、コスト面でも有利となる。

なお、Ni付着量は、蛍光X線により表面分析して測定できる。この場合、Ni付着量既知のNi付着サンプルを用いて、Ni付着量に関する検量線をあらかじめ特定しておき、同検量線を用いて相対的にNi付着量を特定する。

ただし、後述する皮膜がNiを含む場合には、上記の蛍光X線による表面分析によりNi含有層中のNi付着量のみを測定することは困難である。その場合は、Ni含有層中のNi付着量は、蛍光X線により求めたNi付着量から後述する皮膜中に含まれるNi付着量を差し引いて求めることができる。

[0012] 〈めっき層〉

めっき鋼板は、鋼板表面の少なくとも一部に、Sn層を含むめっき層を有する。このめっき層は鋼板の少なくとも片面に設けられていればよく、両面

に設けられていてもよい。また、めっき層は、鋼板表面上の少なくとも一部を覆う層であり、連続層であってもよいし、不連続の島状であってもよい。

めっき層の鋼板片面当たりのS n付着量は、 $0.1 \sim 15.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。S n付着量が上記範囲内であれば、容器用鋼板の外観特性および耐食性に優れる。なかでも、これらの特性がより優れる点で、 $0.2 \sim 15.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましく、加工性が優れる点で、 $1.0 \sim 15.0 \text{ g/m}^2$ がさらに好ましい。

なお、S n付着量は、蛍光X線により表面分析して測定できる。蛍光X線の場合、S n量既知のS n付着量サンプルを用いて、S n量に関する検量線をあらかじめ特定しておき、同検量線を用いて相対的にS n量を特定する。

[0013] めっき層としては、S nをめっきして得られるS n層からなるめっき層のほか、S nめっき後通電加熱などによりS nを加熱溶融させて得られる、S n層の最下層（S n層／鋼板界面）にFe-S n合金層が一部形成されためっき層も挙げられる。

また、めっき層としては、Ni含有層を表面に有する鋼板に対してS nめっきを行い、さらに通電加熱などによりS nを加熱溶融させて得られる、S n層の最下層（S n層／鋼板界面）にFe-S n-Ni合金層、Fe-S n合金層などが一部形成されためっき層も挙げられる。

なお、本発明においては、上述したNi含有層（Ni層、Ni-Fe合金層）も、めっき鋼板のめっき層に含まれるものとする。

[0014] めっき層の製造方法としては、周知の方法（例えば、電気めっき法や溶融したS nに浸漬してめっきする方法）が挙げられる。

例えば、フェノールスルホン酸S nめっき浴、メタンスルホン酸S nめっき浴、またはハロゲン系S nめっき浴を用い、片面あたりの付着量が所定量（例えば、 2.8 g/m^2 ）となるように鋼板表面にS nを電気めっきした後、S nの融点（ 231.9°C ）以上の温度で加熱溶融処理を行って、S n単体のめっき層（S n層）の最下層（S n層／鋼板界面）にFe-S n合金層を形成しためっき層を製造できる。加熱溶融処理を省略した場合、S n

単体のめっき層（S n 層）を製造できる。

また、鋼板がその表面上にN i 含有層を有する場合、N i 含有層上にS n めっき後、加熱溶融処理を行うと、S n 単体のめっき層（S n 層）の最下層（S n 層／鋼板界面）にF e－S n－N i 合金層、F e－S n 合金層などが形成される。

[0015] 〔皮膜〕

次に、上述しためっき鋼板のめっき層側の表面上に配置される皮膜について説明する。皮膜は、概略的には、その成分として、T i（チタニウム元素）を含有する皮膜であり、後述する処理液（本発明の処理液）を用いて形成される。なお、本発明の処理液には、六フッ化チタン酸イオン（ TiF_6^{2-} ）が含まれるため、皮膜にはFも含まれ得る。

[0016] 皮膜は、めっき鋼板の片面あたりのT i 換算の付着量（以下、「T i 付着量」ともいう）が $1.0\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上 $60\text{ mg}/\text{m}^2$ 未満である。T i 付着量が $1.0\text{ mg}/\text{m}^2$ 未満または $60\text{ mg}/\text{m}^2$ 以上であると密着性および耐食性が劣る。T i 付着量は、密着性および耐食性がより優れるという理由から、 $3\sim30\text{ mg}/\text{m}^2$ が好ましく、 $5\sim20\text{ mg}/\text{m}^2$ がより好ましい。

[0017] また、皮膜がN i を含有する場合、皮膜は、めっき鋼板の片面あたりのN i 換算の付着量（以下、「N i 付着量」ともいう）が、 $0.1\sim3.0\text{ mg}/\text{m}^2$ であるのが好ましい。N i 付着量が上記範囲内であれば、本発明の容器用鋼板は、密着性および耐食性がより優れる。

[0018] T i 付着量およびN i 付着量は、蛍光X線による表面分析により測定する。

皮膜中のT i およびN i は、それぞれ、各種のT i 酸化物およびN i 酸化物として含まれ、これら化合物の種類や態様は特に限定されない。

なお、蛍光X線分析は、例えば、下記条件により実施される。

- ・装置：リガク社製蛍光X線分析装置System 3270
- ・測定径：30 mm
- ・測定雰囲気：真空

- ・ スペクトル : $Ti-K\alpha$ 、 $Ni-K\alpha$

- ・ スリット : COARSE

- ・ 分光結晶 : TAP

上記条件により測定した表面処理皮膜の蛍光X線分析の $Ti-K\alpha$ 、 $Ni-K\alpha$ のピークカウント数を用いる。付着量既知の標準サンプルを用いて、 Ti 付着量および Ni 付着量に関する検量線をあらかじめ特定しておき、同検量線を用いて相対的に Ti 付着量および Ni 付着量を求める。

[0019] ただし、めっき層が Ni を含む場合は、上記の蛍光X線による表面分析により皮膜中に含まれる Ni 付着量のみを測定することは困難である。

その場合は、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) や透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) による断面観察とグロー放電発光分析とを併用することで皮膜中に含まれる Ni 付着量とめっき層中に含まれる Ni 量とを区別できる。

具体的には、皮膜およびめっき層の断面を収束イオンビーム (Focused Ion Beam : FIB) 加工により露出させ、SEMまたはTEMによる断面観察から皮膜の厚さを算出する。次いで、グロー放電発光分析によるスパッタリング深さとスパッタリング時間との関係を求める。その後、皮膜厚さに相当するスパッタリング時間までのグロー放電発光分析の Ni 元素による発光カウント積算値を求める。この Ni 元素による発光カウント積算値から、あらかじめ求めておいた検量線を用いて、 Ni 付着量を求めることができる。

ここで、検量線は以下の方法で作成する。

まず、 Ni を含まないめっき層上に Ni を含む皮膜を有する、 Ni 付着量の異なる複数のサンプルについてグロー放電発光分析し、 Ni 元素による発光カウントが検出されなくなるスパッタリング時間までのカウント積算値を求める。次いでこれらのサンプルの Ni 付着量を蛍光X線による表面分析により求める。このようにして、グロー放電発光分析による Ni カウント積算値と Ni 付着量との検量線を作成する。

[0020] ところで、皮膜は、 $Ti-O-Ti$ 結合のような架橋を有する Ti 酸化物

を含有すると考えられるが、本発明者らは、皮膜の架橋が進み高分子量化が進行すると、皮膜の表面自由エネルギーが大きくなり、皮膜とフィルムおよび塗料との相互作用が強くなって密着性が向上し、これにより、鋼板の腐食が進行しにくくなって、フィルム貼付後および塗装後の耐食性に優れることを見出した。そして、本発明者らは、架橋密度の指標として、後述するA値、原子比（F／Ti）およびOの状態比（OH／MO）を見出した。

[0021] 〈A値〉

皮膜は、下記式（1）で定義されるA値が30以下である。

$$A = [(Ti_0 - Ti_A) / Ti_0] \times 100 \cdots (1)$$

式（1）中、 Ti_0 は、皮膜のTi付着量（単位：mg／m²）を表し、蛍光X線により測定される。また、 Ti_A は、 Ti_0 測定後に容器用鋼板を50℃の1mol／L水酸化ナトリウム水溶液中に10分間浸漬した後のTi付着量（単位：mg／m²）を表し、蛍光X線により測定される。

式（1）で定義されるA値は、皮膜の架橋密度を示す指標となる。すなわち、容器用鋼板を上記水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬した場合において、皮膜の架橋が不十分で細切れであると皮膜から多くのTiが溶出してA値は大きくなる一方で、架橋が進み皮膜の高分子量化が進行しているとTi溶出量は低減してA値は小さくなる。

このため、密着性および耐食性の観点から、本発明においては、A値を30以下とする。密着性および耐食性がより優れるという理由から、A値は20以下が好ましく、15以下がより好ましい。

[0022] 〈原子比（F／Ti）〉

また、皮膜は、めっき層側とは反対側の最表面におけるFとTiとの原子比（F／Ti）が、 $0.00 < F / Ti < 0.10$ である。

皮膜は、後述する処理液（本発明の処理液）を用いて形成されるが、具体的には、処理液に含まれる六フッ化チタン酸イオン（ TiF_6^{2-} ）が、めっき鋼板の表面に生じたOH⁻によって加水分解反応を受けて、 $Ti(OH)_nF_{6-n}^{2-}$ （ $n = 0 \sim 6$ の整数）となってめっき鋼板の表面に吸着し、脱水縮合反応が

進行することで皮膜が形成される。このとき、 $Ti(OH)_nF_{6-n}^{2-}$ のFを効率良く取り除くことで、脱水縮合による $Ti-O-Ti$ 結合が多数形成され、皮膜の架橋が進み、高分子量化すると考えられる。つまり、皮膜の高分子量化には皮膜中に残存するFを低下させることを要する。このため、架橋が進み高分子量化した皮膜においては、上記原子比(F/Ti)の値が相対的に小さくなる。

すなわち、上記原子比(F/Ti)も、皮膜の架橋密度を示す指標となる。密着性および耐食性の観点から、本発明においては、上記原子比(F/Ti)を0.00超0.10未満とする。密着性および耐食性がより優れるという理由から、上記原子比(F/Ti)は0.03以下とすることが好ましい。

なお、上記原子比は、X線光電子分光法(XPS)によりF1sおよびTi3dのピークをそれぞれ測定し、解析ソフトウェアにより原子濃度を求めた値から測定できる。ここで、XPSのX線源として、単色化した $AlK\alpha$ ($h\nu: 1486.6\text{ eV}$)を用いた。測定に際しては、容器用鋼板の皮膜最表面をそのまま解析する。

[0023] 〈Oの状態比(OH/MO)〉

本発明においては、水酸化物を構成するOとして上記皮膜中に存在するOの割合(単位:%)をOHと表記し、金属酸化物を構成するOとして上記皮膜中に存在するOの割合(単位:%)をMOと表記した場合に、 OH/MO で表される比(本明細書中、「Oの状態比(OH/MO)」または単に「状態比(OH/MO)」ともいう)が0.70未満であることが好ましい。

[0024] なお、「OH」および「MO」は、いずれも、水酸化物を構成するOとして上記皮膜中に存在するO量(単位:原子%)と、金属酸化物を構成するOとして上記皮膜中に存在するO量(単位:原子%)との合計量(以下「合計O量」ともいう)(単位:原子%)を基準とする。

すなわち、「OH」は、水酸化物を構成するOとして上記皮膜中に存在するO量(単位:原子%)の合計O量(単位:原子%)に対する割合(単位:

％)を意味する。

同様に、「MO」は、金属酸化物を構成するOとして上記皮膜中に存在するO量(単位:原子%)の合計O量(単位:原子%)に対する割合を意味する。

[0025] ここで、皮膜中のO(酸素元素)の状態比(OH/MO)の意義について説明する。

まず、上記状態比(OH/MO)は、上述した定義どおり、水酸化物を構成するOとして皮膜中に存在するOの割合(OH)と、金属酸化物を構成するOとして皮膜中に存在するOの割合(換言すれば、金属元素に結合したO(M-O-M)として皮膜中に存在するOの割合)(MO)との比を意味する。

したがって、上記状態比(OH/MO)は、六フッ化チタン酸イオン(TiF_6^{2-})が加水分解反応を受けて生成する $\text{Ti}(\text{OH})_n\text{F}_{6-n}^{2-}$ ($n=0\sim6$ の整数)と、脱水縮合反応により形成される $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合との存在割合を表しており、皮膜の架橋が進行して $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合が多数形成された、高分子量化した皮膜の場合、OH/MOの値は相対的に小さくなる。

すなわち、上記状態比(OH/MO)も、皮膜の架橋密度を示す指標となる。

[0026] 上記状態比(OH/MO)は、密着性および耐食性の観点から、0.70未満が好ましく、耐食性がより優れるという理由から、0.40以下がより好ましい。

なお、上記状態比(OH/MO)の下限值は特に限定されないが、0.05以上が好ましく、0.15以上がより好ましい。

[0027] 上記状態比(OH/MO)を求める方法としては、例えば放射光等を用いて測定してもよいが、本発明においては、XPSで酸素の状態を測定することで求める方法を採用する。具体的には、単色化した $\text{AlK}\alpha$ をX線源として、酸素O1sピークを測定し、結合エネルギーが529.5~532.8 eVの範囲にある、金属酸化物を構成するO(金属元素に結合したO)とし

て存在するOと、結合エネルギーが530.9～532.8 eVの範囲にある、水酸化物を構成するOとして存在するOとにピーク分離し、解析ソフトにより積分強度比を算出して状態比(OH/MO)の値を求める。測定面積は100 μm ϕ 以上であればよい。測定に際しては、容器用鋼板の皮膜最表面をそのまま解析する。

[0028] なお、上記のようなA値、原子比(F/Ti)および状態比(OH/MO)を有する皮膜は、後述するように、陰極電解処理時の電解電流密度を高電流密度にした皮膜形成工程および／または後浸漬工程を備える本発明の製造方法によって得られる。

[0029] 〈表面自由エネルギー〉

上述したように、皮膜の架橋が進み高分子量化が進行すると、皮膜の表面自由エネルギー(γ_s)が大きくなって、密着性および耐食性が優れる。

このため、本発明においては、皮膜のめっき層側と反対側の表面における表面自由エネルギーが、40 mN/m以上であるのが好ましい。60 mN/m以上がより好ましい。

なお、表面自由エネルギーの測定方法については、後述する。

[0030] [錫酸化膜]

本発明の容器用鋼板は、皮膜とめっき鋼板のめっき層との間に、錫酸化物を含有する錫酸化膜を有することが好ましい。そして、この錫酸化膜の錫酸化物の還元に要する電気量(以下、「還元電気量」ともいう)が2.0～5.0 mC/cm²である。

本発明の容器用鋼板は、このような錫酸化膜を有することにより、皮膜の着色を抑制でき、外観に優れる。これは、錫酸化膜によって、めっき層から皮膜中への不純物(主にSn)ドーパが抑制され、その結果、皮膜中のTi酸化物のバンドギャップの縮小が抑制されて可視光吸収が低下することで、茶系色の呈色が改善されるためと考えられる。

もっとも、錫酸化膜が多すぎると、皮膜に干渉色がついてしまい、かえって外観が劣る場合があることから、錫酸化膜の還元電気量は5.0 mC/cm²

m²以下とする。

また、錫酸化膜の還元電気量が5.0 mC/cm²超であると、錫酸化膜内での凝集破壊が生じ、フィルム密着性および塗料密着性が低下する場合があることから、錫酸化膜の還元電気量は5.0 mC/cm²以下とする。

錫酸化膜の還元電気量は、容器用鋼板の外観がより優れるという理由から、3.0～5.0 mC/cm²が好ましく、3.6～5.0 mC/cm²がより好ましい。

錫酸化物の還元に要する電気量は、窒素ガスのバブリング等の手段によって溶存酸素を除去した0.001 mol/Lの臭化水素酸水溶液中で0.05 mA/cm²の定電流で容器用鋼板を陰極電解し、得られる電位－時間曲線から求めることができる。

なお、皮膜がNiを含有する場合には、上述の定電流法では水素発生電流が共存し、錫酸化物の還元電流を直接測定できない。そのため、浸漬電位から－0.7 V (vs. Ag/AgCl)の電位まで電位を掃引する過程で得られる1回目の還元電流曲線と、その後、同じく浸漬電位から－0.7 V (vs. Ag/AgCl)の電位まで電位を掃引する2回目の還元電流曲線との差分に相当する電気量から求めることができる。

[0031] [容器用鋼板の製造方法]

次に、上述した本発明の容器用鋼板を製造する方法（以下、「本発明の製造方法」ともいう）について説明する。本発明の製造方法は、少なくとも、後述する処理液（以下、「本発明の処理液」ともいう）を用いて上述した皮膜を形成する皮膜形成工程を備える。

[0032] [皮膜形成工程]

皮膜形成工程は、めっき鋼板のめっき層側の表面上に、上述した皮膜を形成する工程であって、後述する本発明の処理液中にめっき鋼板を浸漬する（浸漬処理）、または、浸漬しためっき鋼板に陰極電解処理を施す工程である。

陰極電解処理は、浸漬処理よりも、めっき鋼板の表面OH⁻濃度がより増加

し、六フッ化チタン酸イオン (TiF_6^{2-}) の加水分解反応がより促進され、その後の脱水縮合による皮膜の架橋進行がより促進されるという理由から、好ましい。なお、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。

以下に、使用される本発明の処理液や陰極電解処理の条件などについて詳述する。

[0033] 〈処理液〉

本発明の処理液は、上記皮膜に Ti (チタニウム元素) を供給するための Ti 成分 (Ti 化合物) を含有する。この Ti 成分としては、チタンフッ化水素酸 (H_2TiF_6) および／またはその塩が挙げられる。なお、チタンフッ化水素酸の塩の具体例としては、六フッ化チタン酸カリウム (K_2TiF_6)、六フッ化チタン酸ナトリウム (Na_2TiF_6)、六フッ化チタン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$) 等が挙げられる。

本発明の処理液における Ti 成分の含有量は、特に限定されないが、チタンフッ化水素酸および／またはその塩を使用する場合、六フッ化チタン酸イオン (TiF_6^{2-}) に換算した量が、 $0.004 \sim 0.4 \text{ mol/L}$ であるのが好ましく、 $0.02 \sim 0.2 \text{ mol/L}$ がより好ましい。

[0034] また、上記皮膜に Ni (ニッケル元素) を含有させる場合、本発明の処理液は、上記皮膜に Ni (ニッケル元素) を供給するための Ni 成分 (Ni 化合物) を含有する。

この Ni 成分としては、特に限定されないが、硫酸ニッケル (NiSO_4)、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル (NiCl_2)、塩化ニッケル六水和物などが挙げられる。

本発明の処理液における Ni 成分の含有量は、特に限定されないが、 Ni イオン (Ni^{2+}) に換算した量が、 $0.002 \sim 0.04 \text{ mol/L}$ であるのが好ましく、 $0.004 \sim 0.02 \text{ mol/L}$ がより好ましい。

[0035] 本発明の処理液中の溶媒としては、通常水が使用され、有機溶媒を併用してもよい。

本発明の処理液のpHは、特に限定されないが、pH 2.0～5.0が好ましい。該範囲内であれば、処理時間を短くでき、かつ、処理液の安定性に優れる。pHの調整には公知の酸成分（例えば、リン酸、硫酸）・アルカリ成分（例えば、水酸化ナトリウム、アンモニア水）を使用できる。

また、本発明の処理液には、必要に応じて、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が含まれていてもよい。また、付着挙動の経時的な安定性の観点から、処理液には、ピロリン酸塩などの縮合リン酸塩が含まれていてもよい。

処理液の液温は、20～80℃が好ましく、40～60℃がより好ましい。

[0036] 〈陰極電解処理〉

上述した高分子量化した皮膜を得るための手法の1つとして、皮膜形成工程において、陰極電解処理を実施する際の電解電流密度を高電流密度とする。陰極電解処理時の電流密度を高めることで、めっき鋼板の表面OH⁻濃度が増加し、TiF₆²⁻の加水分解反応が促進され、その後の脱水縮合による皮膜の架橋が進行して、高分子量化した皮膜が得られる。また、高電流密度にすることで、皮膜のNi付着量が過大になることを抑制する効果も期待できる。具体的には、電解電流密度は、20.0 A/dm²超100.0 A/dm²以下が好ましく、25.0～100.0 A/dm²がより好ましく、30.0～100.0 A/dm²がさらに好ましい。

もっとも、本発明の製造方法が後述する後浸漬工程を備える場合、高電流密度は必須ではなく、電解電流密度としては、例えば、1.0～20.0 A/dm²が挙げられる。

なお、陰極電解処理の通電時間は、0.1～5秒が好ましく、0.3～2秒がより好ましい。また、電気量密度は、電流密度と通電時間との積であり、適宜設定される。

[0037] 〔後浸漬工程〕

また、上述した高分子量化した皮膜を得るための別の手法として、本発明

の製造方法は、皮膜形成工程における浸漬処理または陰極電解処理の後に、めっき鋼板を酸性浴中に0.1秒以上浸漬させる後浸漬工程を備える。このような後浸漬工程を経ることで、めっき鋼板の表面に吸着した $Ti(OH)_nF_{6-n}^{2-}$ のFが効率良く取り除かれ、脱水縮合による $Ti-O-Ti$ 結合が多数形成され、皮膜の架橋が進み、高分子量化した皮膜が得られる。

酸性浴中への浸漬時間は、0.1秒以上であれば特に限定されないが、0.5秒以上が好ましく、1.0～3.0秒がより好ましい。

酸性浴のpHは、例えば5.0以下が挙げられ、pH調整には公知の酸成分（例えば、リン酸、硫酸、硝酸など）が用いられる。

なお、酸性浴としては、上述した本発明の処理液（ $pH=2.0\sim5.0$ ）を用いてもよい。つまり、皮膜の高分子量化の程度は酸性浴に含まれるイオンの影響を受けないと推定している。

酸性浴の温度としては、例えば、 $60\sim100^{\circ}C$ が挙げられる。

もっとも、上述した皮膜形成工程において、陰極電解処理時の電解電流密度を高電流密度（ $20.0A/dm^2$ 超 $100.0A/dm^2$ 以下）にした場合には、本発明の製造方法は後浸漬工程を備えなくてもよい。

[0038] なお、後浸漬工程の後、または、後浸漬工程を経ない場合には陰極電解処理時の電解電流密度を高電流密度にした皮膜形成工程の後、皮膜中に含まれる不純物を低減させるという理由から、得られた鋼板の水洗処理を行うのが好ましい。

水洗処理の方法は特に限定されず、例えば、連続ラインで製造を行う場合、皮膜処理タンクの後に水洗タンクを設け、皮膜処理後に連続して水に浸漬する方法などが挙げられる。水洗処理に用いる水の温度は、 $40\sim90^{\circ}C$ が好ましい。

このとき、水洗時間は、水洗処理による効果がより優れるという理由から、0.5秒超が好ましく、1.0～5.0秒が好ましい。

さらに、水洗処理に代えて、または、水洗処理の後に、乾燥を行ってもよい。乾燥の際の温度および方式は特に限定されず、例えば、通常のドライヤ

一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、皮膜の酸化を抑制でき、皮膜組成の安定性が保たれる。なお、下限は特に限定されないが、通常室温程度である。

[0039] 〔前処理工程〕

本発明の製造方法は、上述した皮膜形成工程の前に、前処理工程を備えることが好ましい。前処理工程は、酸化剤もしくは炭酸塩を含有する前処理液に、めっき鋼板を浸漬する、または、上記前処理液中で陽極電解処理することにより、めっき鋼板のめっき層側の表面上に、上述した錫酸化膜を形成する工程である。

めっき鋼板を上記前処理液に浸漬する、または、上記前処理液中で陽極電解処理することで、めっき鋼板が有するSn層を含むめっき層の一部が、前処理液中の酸化剤もしくは炭酸塩によって酸化されて、錫酸化物を含有する錫酸化膜が形成される。

[0040] 前処理液に含有される酸化剤または炭酸塩は特に限定されない。

酸化剤としては、従来公知の酸化剤を用いることができ、例えば、二酸化塩素；過塩素酸、過ヨウ素酸などの過ハロゲン酸；過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸アンモニウムなどの過塩素酸塩類；亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウムなどの亜塩素酸塩類；次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウムなどの次亜塩素酸塩類；臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウムなどの臭素酸塩類；ヨウ素酸ナトリウム、ヨウ素酸カリウムなどのヨウ素酸塩類；過ヨウ素酸ナトリウム、過ヨウ素酸カリウムなどの過ヨウ素酸塩類；過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化マグネシウム、過酸化カルシウム、過酸化バリウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の過酸化物；過酸化水素、過炭酸ナトリウムなどの過酸化水素またはその誘導体；等が挙げられる。

また、炭酸塩としては、従来公知の水溶性の炭酸塩を用いることができ、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩類が挙

げられる。

これらのうち、錫酸化膜を鋼板上に連続的かつ緻密に形成できるという理由から、酸化剤としては、過塩素酸塩類、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の過酸化物、過酸化水素またはその誘導体が好ましく、炭酸塩としては、炭酸ナトリウムが好ましい。

また、前処理液中の酸化剤または炭酸塩の含有量は、錫酸化膜を鋼板上に連続的かつ緻密に形成できるという理由から、 $5 \sim 30 \text{ g/L}$ が好ましく、 $10 \sim 20 \text{ g/L}$ がより好ましい。

[0041] 前処理液の液温は、形成される錫酸化膜量が適量となって、皮膜の色調変化をより抑制できるという理由から、 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ が好ましく、 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ がより好ましい。

前処理液中への浸漬時間は、同様の理由から、 $0.1 \sim 5$ 秒が好ましく、 $0.2 \sim 2$ 秒がより好ましい。前処理液への浸漬後には、必要に応じて、水洗処理を施してもよい。

前処理液中での電解条件は、同様の理由から、鋼板側が陽極になるよう電解し、電解電流密度は $1.0 \sim 10.0 \text{ A/dm}^2$ が好ましく、 $3.0 \sim 6.0 \text{ A/dm}^2$ がより好ましい。さらに通電時間は、 $0.1 \sim 5$ 秒が好ましく、 $0.2 \sim 2$ 秒がより好ましい。前処理液中での電解処理後には、必要に応じて、水洗処理を施してもよい。

[0042] 本発明の製造方法によって得られる本発明の容器用鋼板は、D I 缶、食缶、飲料缶など種々の容器の製造に使用される。

実施例

[0043] 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、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0044] 〈めっき鋼板の製造〉

以下の方法によって、めっき鋼板を製造した。

まず、板厚 0.22 mm の鋼板（T4原板）を電解脱脂し、ワット浴を用いて第5表に示す片面当たりのNi付着量でニッケルめっき層を両面に形成

した。その後、10 vol. % H_2 + 90 vol. % N_2 雰囲気中にて700℃で焼鈍してニッケルめっきを拡散浸透させることによりNi-Fe合金層（Ni含有層）（第5表にNi付着量を示す）を両面に形成した。

引き続き、上記表層にNi含有層を有する鋼板を、Snめっき浴を用い、第5表中に示す片面当たりのSn付着量でSn層を両面に形成した。その後、Snの融点以上で加熱溶融処理を施し、めっき層をT4原板の両面に形成した。このようにして、下層側から順に、Ni-Fe合金層／Fe-Sn-Ni合金層／Sn層からなるめっき層を両面に形成した。

[0045] 〈容器用鋼板の試験材の作製〉

以下のようにして、めっき鋼板の両面に皮膜が形成された容器用鋼板の試験材を作製した。

《前処理工程》

製造しためっき鋼板を水洗し、第1表に示す組成の前処理液（溶媒：水）を用いて、第4表に示す処理液温度ならびに第4表に示す浸漬条件（浸漬時間）または陽極電解条件（電流密度、通電時間）により、両面に錫酸化膜を形成した。なお、前処理工程によって錫酸化膜を形成しなかった場合には、第4表に「－」を記載した。

《皮膜形成工程》

次いで、前処理工程後を経た、または前処理工程を経なかっためっき鋼板を水洗し、pHを4.0に調整した第2表に示す組成の処理液（溶媒：水）を用い、第4表に示す処理液温度および電解条件（電流密度、通電時間、電気量密度）で陰極電解処理を施した。

《後浸漬工程》

一部の試験材については、皮膜形成工程の後、第3表に示す組成の酸性浴を用いて、第4表に示す処理液温度および浸漬時間で浸漬を行った。なお、後浸漬工程を経なかった場合には、第4表に「－」を記載した。

なお、後浸漬工程の後、または、後浸漬工程を経なかった場合には皮膜形成工程の後に、得られた鋼板を水洗処理して、ブローを用いて室温で乾燥を

行った。

[0046] その後、作製した容器用鋼板の試験材について、以下の方法で、フィルム密着性、塗料密着性、フィルム貼付後耐食性、塗装後耐食性、および、外観を評価した。評価結果を下記第5表に示す。

錫酸化膜の還元電気量、ならびに、皮膜のTi付着量、Ni付着量、A値、原子比(F/Ti)および状態比(OH/MO)は、上述した方法により測定ないし計算した。また、皮膜の表面自由エネルギーを以下の方法により測定した。いずれも結果を下記第5表に示す。

ただし、前処理工程によって錫酸化膜を形成しなかった場合、第5表の還元電気量の欄に「-」を記載した。なお、実際に、還元電気量を測定したところ、いずれも1.0mC/cm²未満であった。

[0047] 〈表面自由エネルギー(γ_s)〉

試験材表面に液体を滴下したときの接触角をθ、試験材表面の表面自由エネルギーの分散力成分をγ_{s^d}、その極性力成分をγ_{s^h}、また、液体の表面自由エネルギーをγ_l、その分散力成分をγ_{l^d}、その極性力成分をγ_{l^h}とすると、次の関係を満足する。

$$\begin{aligned} \gamma_l (1 + \cos \theta) / 2 &= (\gamma_{l^d})^{1/2} \times (\gamma_{l^h})^{1/2} \\ &= (\gamma_{s^d})^{1/2} \times (\gamma_{s^h})^{1/2} \end{aligned}$$

そこで、表面自由エネルギーが既知(γ_l、γ_{l^h}、γ_{l^d}が既知)の5つの液体(水、グリセロール、ホルムアミド、エチレングリコール、ジエチレングリコール)を使用し、接触角計(協和界面科学社製CA-D型)を用いて、静的接触角を求めた(相対湿度:55~66%、温度20℃)。上記式に、上記5液の各々について測定した接触角θと各々の液体のγ_l、γ_{l^h}、γ_{l^d}の値を代入して、最小二乗法フィッティングで、γ_{s^d}、γ_{s^h}を求め、表面自由エネルギーγ_s(=γ_{s^d}+γ_{s^h})を算出した(単位:mN/m)。なお、測定に用いた5液の表面自由エネルギーを第6表に示す。

[0048] 〈フィルム密着性〉

作製した容器用鋼板の表面に、市販のPETフィルム(Melindex 8

50、デュポン社製）を、ロール加圧4 kg/cm²、板送り速度40 mm/min、ロール通過後の板の表面温度が160℃となる条件で熱融着させ、次いで、バッチ炉中で後加熱（到達板温210℃で120秒保持）を行い、ラミネート鋼板を作製した。

作製したラミネート鋼板（幅50 mm×長さ50 mm）に対し、先端径3/16インチRのポンチを用い、1 kgの錘を25 cmの高さから落下させ、フィルムを貼った面の側が凸になるようデュポン衝撃加工を行った。このような加工試験片を4つ作成し、レトルト装置内に、凸面が上になるように置き、130℃のレトルト環境で30分間保持後、取り出し、加工部のフィルム剥離の程度を目視で、下記5段階で評価し、4つの試験片の平均値（小数点以下1桁）を用いて、フィルム密着性を評価した。実用上、結果が3.0以上であれば、フィルム密着性に優れるものとして評価できる。

5：剥離なし

4：加工部の面積の5%未満で剥離発生

3：加工部の面積の5%以上20%未満で剥離発生

2：加工部の面積の20%以上50%未満で剥離発生

1：加工部の面積の50%以上で剥離発生

[0049] 〈塗料密着性〉

作製した容器用鋼板（幅100 mm×長さ150 mm）の表面に、エポキシフェノール系塗料を塗布し、210℃で10分間の焼付を行い、付着量50 mg/dm²の塗装を施した。次いで、上記塗装を施した同一の条件で作製した2枚の容器用鋼板を、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2.94×10⁵ 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5 mm幅の試験片に分割した。分割した試験片の2枚の容器用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。2つの分割試験片の平均値を下記基準で評価した。実用上、結果が○または△であれば、塗料密着性に優れるものとして評価できる。

◎：2.0 kg f 以上（クロメート処理材同等）

○：1.0 kg f 以上2.0 kg f 未満

×：1.0 kg f 未満

[0050] 〈フィルム貼付後耐食性〉

作製した容器用鋼板の表面に、市販のPETフィルム（Melinex 850、デュポン社製）を、ロール加圧4 kg/cm²、板送り速度40 mm/min、ロール通過後の板の表面温度が160℃となる条件で熱融着させ、次いで、バッチ炉中で後加熱（到達板温210℃で120秒保持）を行い、ラミネート鋼板を作製した。

次いで、作製したラミネート鋼板（幅70 mm×長さ40 mm）のフィルム面に、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ラミネート鋼板を、1.5 mass %クエン酸と1.5 mass %食塩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、乾燥した後、フィルム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。クロスカットの交差部から10 mm以内の4箇所についてフィルム剥離幅（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た。フィルム剥離幅の平均値を腐食幅とみなし、下記基準で評価した。実用上、結果が◎または○であれば、耐食性に優れるものとして評価できる。

◎：腐食幅0.8 mm未満

○：腐食幅0.8 mm以上1.5 mm未満

△：腐食幅1.5 mm以上2.0 mm未満

×：腐食幅2.0 mm以上

[0051] 〈塗装後耐食性〉

作製した容器用鋼板（幅70 mm×長さ40 mm）の表面に、エポキシフェノール系塗料を塗布した後、210℃で10分間の焼付を行い、付着量50 mg/dm²の塗装を施した。

次いで、上記塗装を施した容器用鋼板（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 mass %クエン酸と1.5 mass %食塩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、乾燥した後、塗膜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。クロスカットの交差部から10mm以内の4箇所についてフィルム剥離幅（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た。フィルム剥離幅の平均値を腐食幅とみなし、下記基準で評価した。実用上、結果が◎または○であれば、耐食性に優れるものとして評価できる。

◎：腐食幅0.2mm未満

○：腐食幅0.2mm以上0.6mm未満

△：腐食幅0.6mm以上1.0mm未満

×：腐食幅1.0mm以上

[0052] 〈外観〉

作製した直後（作製後60分以内）の容器用鋼板について、皮膜の茶系色の呈色について評価した。具体的には、皮膜のL値を、日本電色工業社製SQ-2000を用いて測定し、下記基準で評価した。◎または○であれば、皮膜の着色が抑制され、外観に優れるものとして評価できる。

◎：L値75以上

○：L値70以上75未満

△：L値60以上70未満

×：L値60未満

[0053]

[表1]

第1表

前処理液 の種類	成分	g/L
P1	過炭酸ナトリウム	10
P2	過酸化水素	10
P3	過酸化ナトリウム	10
P4	過塩素酸ナトリウム	15
P5	炭酸ナトリウム	10

[0054] [表2]

第2表

処理液 の種類	Ti成分		Ni成分	
	種類	含有量 [mol/L]	種類	含有量 [mol/L]
T1	六フッ化チタン酸カリウム	0.042	硫酸ニッケル・六水和物	0.0076
T2	六フッ化チタン酸カリウム	0.042	硫酸ニッケル・六水和物	0.0152
T3	六フッ化チタン酸カリウム	0.042	—	—
T4	六フッ化チタン酸カリウム	0.042	硫酸ニッケル・六水和物	0.0114
T5	チタンフッ化水素酸	0.042	硫酸ニッケル・六水和物	0.0114
T6	六フッ化チタン酸アンモニウム	0.042	硫酸ニッケル・六水和物	0.0114
T7	六フッ化チタン酸ナトリウム	0.042	硫酸ニッケル・六水和物	0.0114

[0055] [表3]

第3表

酸性浴 の種類	酸成分	pH
A1	硫酸	1.0
A2	硫酸	3.0
A3	硫酸	5.0
A4	硝酸	3.0
A5	第2表のT1	4.0

[0056] [表4]

第4表

試験材 No.	前処理工程					皮膜形成工程					後浸漬工程			備考
	処理液 の種類	処理液 温度 [°C]	浸漬 時間 [sec]	電流 密度 [A/dm ²]	通電 時間 [sec]	処理液 の種類	処理液 温度 [°C]	電流 密度 [A/dm ²]	通電 時間 [sec]	電気量 密度 [C/dm ²]	処理液 の種類	処理液 温度 [°C]	浸漬 時間 [sec]	
1	—	—	—	—	—	T1	60	10.0	0.5	5.0	A1	60	0.5	発明例
2	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
3	—	—	—	—	—	T1	60	50.0	0.2	10.0	—	—	—	発明例
4	—	—	—	—	—	T1	60	80.0	0.2	16.0	—	—	—	発明例
5	—	—	—	—	—	T1	60	100.0	0.2	20.0	—	—	—	発明例
6	—	—	—	—	—	T2	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
7	—	—	—	—	—	T3	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
8	—	—	—	—	—	T4	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
9	—	—	—	—	—	T5	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
10	—	—	—	—	—	T6	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
11	—	—	—	—	—	T7	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
12	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	0.3	6.0	A2	60	0.5	発明例
13	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	0.3	6.0	A3	60	0.5	発明例
14	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	0.3	6.0	A4	60	0.5	発明例
15	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	0.3	6.0	A5	60	0.1	発明例
16	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	0.3	6.0	A5	60	0.2	発明例
17	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	0.3	6.0	A5	60	0.5	発明例
18	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	0.3	6.0	A5	60	1.0	発明例
19	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	0.3	6.0	A5	60	2.0	発明例
20	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	0.2	4.0	A5	60	0.2	発明例
21	—	—	—	—	—	T1	60	50.0	0.2	10.0	A5	60	0.2	発明例
22	—	—	—	—	—	T1	60	100.0	0.2	20.0	A5	60	0.2	発明例
23	—	—	—	—	—	T2	60	50.0	0.2	10.0	—	—	—	発明例
24	—	—	—	—	—	T3	60	50.0	0.2	10.0	—	—	—	発明例
25	—	—	—	—	—	T4	60	50.0	0.2	10.0	—	—	—	発明例
26	—	—	—	—	—	T5	60	50.0	0.2	10.0	—	—	—	発明例
27	—	—	—	—	—	T6	60	50.0	0.2	10.0	—	—	—	発明例
28	—	—	—	—	—	T7	60	50.0	0.2	10.0	—	—	—	発明例
29	P1	50	0.5	—	—	T1	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
30	P1	50	—	4.0	0.5	T1	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
31	P1	50	—	8.0	0.5	T1	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
32	P2	50	—	4.0	0.5	T1	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
33	P3	50	—	4.0	0.5	T1	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
34	P4	50	—	4.0	0.5	T1	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
35	P5	50	0.5	—	—	T1	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
36	P5	50	—	4.0	0.5	T1	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
37	P5	50	—	8.0	0.5	T1	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.5	発明例
38	P5	50	—	4.0	0.5	T1	60	50.0	0.1	5.0	—	—	—	発明例
39	P5	50	—	4.0	0.5	T1	60	80.0	0.1	8.0	—	—	—	発明例
40	P5	50	—	4.0	0.5	T1	60	100.0	0.1	10.0	—	—	—	発明例
41	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	0.3	6.0	—	—	—	比較例
42	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	0.3	6.0	A1	60	0.01	比較例
43	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	5.0	100.0	A1	60	0.5	比較例
44	—	—	—	—	—	T1	60	20.0	0.01	0.2	A1	60	0.5	比較例
45	—	—	—	—	—	T1	60	3.0	0.5	1.5	A1	60	0.5	比較例

[0057]

[表5]

第5表

試験材 No.	めっき層		銅酸化度	皮膜						評価結果					備考
	Ni 付着量 [mg/m ²]	Sn 付着量 [g/m ²]		Ti 付着量 [mg/m ²]	Ni 付着量 [mg/m ²]	A 値	原子比 (F/Ti)	状態比 (OH/ MO)	γs [mN/m]	フィルム 密着性	塗料 密着性	フィルム 貼付後 耐食性	塗装後 耐食性	外観	
1	70	0.8	—	6.2	1.1	25	0.05	0.60	52	5.0	○	○	○	○	発明例
2	70	0.8	—	7.1	1.0	23	0.06	0.52	55	5.0	○	○	○	○	発明例
3	70	0.8	—	8.2	0.9	22	0.06	0.53	54	5.0	○	○	○	○	発明例
4	70	0.8	—	8.3	0.8	15	0.03	0.30	62	5.0	○	◎	◎	○	発明例
5	70	0.8	—	8.3	0.7	10	0.02	0.27	65	5.0	○	◎	◎	○	発明例
6	70	0.8	—	7.1	1.0	23	0.06	0.50	56	5.0	○	○	○	○	発明例
7	70	0.8	—	7.2	0.0	22	0.05	0.56	57	5.0	○	○	○	○	発明例
8	70	0.8	—	7.4	1.0	23	0.04	0.50	51	5.0	○	○	○	○	発明例
9	70	0.8	—	7.3	1.0	24	0.05	0.62	53	5.0	○	○	○	○	発明例
10	70	0.8	—	7.1	1.0	22	0.07	0.60	55	5.0	○	○	○	○	発明例
11	70	0.8	—	7.2	1.0	23	0.06	0.48	59	5.0	○	○	○	○	発明例
12	70	0.8	—	7.2	1.0	22	0.05	0.64	55	5.0	○	○	○	○	発明例
13	70	0.8	—	7.4	1.0	23	0.06	0.59	57	5.0	○	○	○	○	発明例
14	70	0.8	—	7.3	1.0	24	0.05	0.50	59	5.0	○	○	○	○	発明例
15	70	0.8	—	7.5	0.8	28	0.09	0.69	43	4.0	○	○	○	○	発明例
16	70	0.8	—	7.2	0.7	27	0.07	0.65	49	4.0	○	○	○	○	発明例
17	70	0.8	—	7.3	1.1	22	0.06	0.52	53	5.0	○	○	○	○	発明例
18	70	0.8	—	7.1	0.5	15	0.03	0.33	61	5.0	◎	◎	◎	○	発明例
19	70	0.8	—	7.2	0.6	8	0.01	0.25	66	5.0	◎	◎	◎	○	発明例
20	70	0.8	—	7.4	0.6	25	0.06	0.53	57	5.0	◎	○	○	○	発明例
21	70	0.8	—	7.3	0.6	14	0.03	0.28	61	5.0	◎	◎	◎	○	発明例
22	70	0.8	—	7.4	0.6	9	0.02	0.25	64	5.0	◎	◎	◎	○	発明例
23	70	0.8	—	7.6	0.5	21	0.04	0.63	57	5.0	◎	○	○	○	発明例
24	70	0.8	—	7.5	0.0	15	0.05	0.57	56	5.0	◎	○	○	○	発明例
25	70	0.8	—	7.4	0.5	14	0.06	0.54	55	5.0	◎	○	○	○	発明例
26	70	0.8	—	7.3	0.7	17	0.05	0.50	58	5.0	◎	○	○	○	発明例
27	70	0.8	—	7.4	0.8	18	0.06	0.42	59	5.0	◎	○	○	○	発明例
28	70	0.8	—	7.6	0.9	15	0.07	0.62	51	5.0	◎	○	○	○	発明例
29	70	0.8	2.3	7.5	0.8	21	0.05	0.58	54	4.0	○	○	○	◎	発明例
30	70	0.8	3.4	7.6	0.9	22	0.06	0.64	52	4.0	○	○	○	◎	発明例
31	70	0.8	3.6	7.4	1.1	23	0.07	0.60	55	4.0	○	○	○	◎	発明例
32	70	0.8	3.2	7.3	0.8	25	0.05	0.62	51	4.0	○	○	○	◎	発明例
33	70	0.8	3.5	7.2	1.3	24	0.06	0.65	49	4.0	○	○	○	◎	発明例
34	70	0.8	3.4	7.6	1.4	21	0.07	0.55	53	4.0	○	○	○	◎	発明例
35	70	0.8	2.2	7.7	0.5	22	0.05	0.52	56	4.0	○	○	○	◎	発明例
36	70	0.8	3.4	7.5	0.7	23	0.06	0.50	54	4.0	○	○	○	◎	発明例
37	70	0.8	3.7	7.4	0.6	25	0.07	0.49	55	4.0	○	○	○	◎	発明例
38	70	0.8	3.5	7.8	0.6	22	0.05	0.52	51	4.0	○	○	○	◎	発明例
39	70	0.8	3.2	7.4	0.5	14	0.03	0.35	62	4.0	○	◎	◎	◎	発明例
40	70	0.8	3.3	7.9	0.6	8	0.01	0.40	65	4.0	○	◎	◎	◎	発明例
41	70	0.8	—	7.5	0.8	52	0.50	1.10	25	3.0	○	△	△	○	比較例
42	70	0.8	—	7.4	0.9	41	0.40	0.74	32	3.0	○	△	△	○	比較例
43	70	0.8	—	78.1	0.6	25	0.09	0.58	54	1.0	×	△	△	×	比較例
44	70	0.8	—	0.5	0.05	21	0.08	0.65	51	1.0	×	×	×	◎	比較例
45	70	0.8	—	7.5	6.0	46	0.60	0.89	28	1.0	×	×	×	○	比較例

[0058]

[表6]

第6表

液体 の種類	γ_l^d [mN/m]	γ_l^h [mN/m]	γ_l [mN/m]
水	21.5	50.3	71.8
グリセロール	34.0	30.0	64.0
ホルムアミド	39.5	18.7	58.2
エチレングリコール	32.8	15.2	48.0
ジエチレングリコール	38.1	6.7	44.8

[0059] 上記第1～5表に示す結果から明らかなように、本発明例（試験材N o. 1～40）は、いずれも、フィルム密着性および塗料密着性、ならびに、フィルム貼付後耐食性および塗装後耐食性が優れていた。

また、還元電気量が2.0～5.0 mC/cm²である錫酸化膜を有する発明例（試験材N o. 29～40）は、外観がより優れることが分かった。

[0060] これに対して、A値が30以下ではなく、かつ、原子比（F/Ti）が0.10未満ではなく、さらに、状態比（OH/MO）が0.70未満ではない比較例（試験材N o. 41および42）は、フィルム貼付後耐食性および塗装後耐食性が劣っていた。

また、皮膜のTi付着量が1.0 mg/m²以上60.0 mg/m²未満でない比較例（試験材N o. 43および44）は、フィルム密着性および塗料密着性、ならびに、フィルム貼付後耐食性および塗装後耐食性が劣っていた。

また、Ni付着量が0.1～3.0 mg/m²ではなくて、さらに、A値が30以下ではなく、原子比（F/Ti）が0.10未満ではなく、かつ、状態比（OH/MO）が0.70未満ではない比較例（試験材N o. 45）は、フィルム密着性および塗料密着性、ならびに、フィルム貼付後耐食性および塗装後耐食性が劣っていた。

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板の表面の少なくとも一部にS n層を含むめっき層を有するめっき鋼板と、前記めっき鋼板の前記めっき層側の表面上に配置された皮膜と、を有する容器用鋼板であって、
- 前記皮膜は、Tiを含有し、前記めっき鋼板の片面あたりのTi換算の付着量が 1.0 mg/m^2 以上 60.0 mg/m^2 未満であって、かつ、下記式(1)で定義されるA値が30以下であり、
- 前記皮膜の最表面におけるFとTiとの原子比(F/Ti)が0.00超0.10未満である、容器用鋼板。
- $$A = [(Ti_0 - Ti_A) / Ti_0] \times 100 \dots (1)$$
- (式(1)中、 Ti_0 は前記皮膜の前記めっき鋼板の片面あたりのTi換算の付着量(単位： mg/m^2)を表し、 Ti_A は 50°C の 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液中に10分間浸漬した後の前記皮膜の前記めっき鋼板の片面あたりのTi換算の付着量(単位： mg/m^2)を表す。)
- [請求項2] 水酸化物を構成するOとして前記皮膜中に存在するOの割合(単位：％)をOHと表記し、金属酸化物を構成するOとして前記皮膜中に存在するOの割合(単位：％)をMOと表記した場合に、 OH/MO で表される比が0.70未満である、請求項1に記載の容器用鋼板。
- [請求項3] 前記皮膜の表面自由エネルギーが、 40 mN/m 以上である、請求項1または2に記載の容器用鋼板。
- [請求項4] 前記皮膜は、Niを含有し、前記めっき鋼板の片面あたりのNi換算の付着量が $0.1 \sim 3.0\text{ mg/m}^2$ である、請求項1～3のいずれか1項に記載の容器用鋼板。
- [請求項5] 前記めっき層が、さらに、Ni層、Ni-Fe合金層、Fe-Sn合金層、および、Fe-Sn-Ni合金層からなる群から選ばれる少なくとも1層を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の容器用鋼板。

[請求項6] 前記めっき層と前記皮膜との間に、錫酸化物を含有する錫酸化膜を有し、前記錫酸化物の還元に要する電気量が $2.0 \sim 5.0 \text{ mC} / \text{cm}^2$ である、請求項1～5のいずれか1項に記載の容器用鋼板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C28/00(2006.01)i, C23C22/34(2006.01)i, C25D9/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C28/00, C23C22/34, C25D9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4487651 B2 (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 23 June 2010 (23.06.2010), & US 2008/0057336 A1 & WO 2005/123991 A1 & EP 1780312 A1 & KR 10-2007-0047764 A & CN 101010452 A	1-6
A	JP 2011-231404 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 17 November 2011 (17.11.2011), (Family: none)	1-6
A	JP 2010-255065 A (JFE Steel Corp.), 11 November 2010 (11.11.2010), (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 May 2015 (01.05.15)

Date of mailing of the international search report
19 May 2015 (19.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C28/00(2006.01)i, C23C22/34(2006.01)i, C25D9/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C28/00, C23C22/34, C25D9/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4487651 B2（東洋製罐株式会社）2010.06.23, & US 2008/0057336 A1 & WO 2005/123991 A1 & EP 1780312 A1 & KR 10-2007-0047764 A & CN 101010452 A	1-6
A	JP 2011-231404 A（東洋製罐株式会社）2011.11.17, （ファミリーなし）	1-6
A	JP 2010-255065 A（J F E スチール株式会社）2010.11.11, （ファミリーなし）	1-6

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

坂本 薫昭

4 E

9 2 6 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5