(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
2016 年 1 月 28 日(28.01.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/013561 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 9/10 (2006.01)　*C25D 21/14* (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01)　*C25D 21/18* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070780

(22) 国際出願日: 2015 年 7 月 22 日(22.07.2015)

(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 2014-151606 2014 年 7 月 25 日(25.07.2014) JP

(71) 出願人: 東洋鋼鈑株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町２番地１２ Tokyo (JP). 日本ペイント・サーフケミカルズ株式会社(NIPPON PAINT SURF CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408675 東京都品川区南品川４丁目１番１５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉村　国浩(YOSHIMURA, Kunihiro); 〒7448611 山口県下松市東豊井１２９６番地の１ 東洋鋼鈑株式会社　技術研究所内 Yamaguchi (JP). 原田　聡子(HARADA, Satoko); 〒7448611 山口県下松市東豊井１２９６番地の１　東洋鋼鈑株式会社　技術研究所内 Yamaguchi (JP). 吉田　圭佑(YOSHIDA, Keisuke); 〒1408675 東京都品川区南品川４丁目１番１５号　日本ペイント・サーフケミカルズ株式会社内 Tokyo (JP). 松川　真彦(MATSUKAWA, Masahiko); 〒1408675 東京都品川区南品川４丁目１番１５号　日本ペイント・サーフケミカルズ株式会社内 Tokyo (JP). 内川美和(UCHIKAWA Miwa); 〒1408675 東京都品川区南品川４丁目１番１５号　日本ペイント・サーフケミカルズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿７丁目２２番２７号　西新宿ＫＮビル Tokyo (JP).

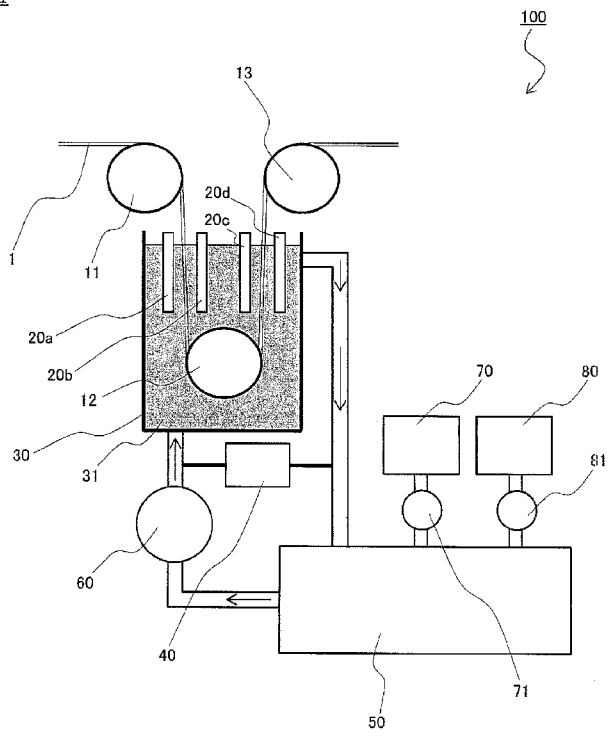
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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,

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING SURFACE-TREATED STEEL PLATE

(54) 発明の名称 : 表面処理鋼板の製造方法

図 1



(57) **Abstract**: Provided is a method for producing a surface-treated steel plate which involves immersing a steel plate (1) in an electrolytic treatment solution (31) containing Zr ions and F ions, continuously performing an electrolytic treatment (31), and as a result, forming a film having a ZrO compound as the principal component thereof on the steel plate (1), in a manner such that the amount of Zr in the film is 30mg/m^2 or more, the method for producing the surface-treated steel plate being characterized in that: the concentration of Zr ions in the electrolytic treatment solution (31) is 3,000-10,000 wt ppm; the pH is 2-4; and the electrolytic treatment solution (31) is continuously supplied with a first supply fluid having a pH of 5 or less and containing a zirconium fluoride compound (A) in an amount such that the Zr ion concentration thereof is in the range of 10,000-250,000 wt ppm, and a second supply fluid having a pH of 5 or less and containing a non-fluorinated zirconium compound (B) in an amount such that the Zr ion concentration thereof is in the range of 10,000-200,000 wt ppm.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/013561 A1

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)）

鋼板（１）を、ＺｒイオンおよびＦイオンを含む電解処理液（３１）に浸漬させ、電解処理（３１）を連続的に行うことにより、前記鋼板（１）上に、Ｚｒ酸素化合物を主成分とする皮膜を、該皮膜中のＺｒ量が３０ｍｇ／ｍ^{2}以上となるように形成する表面処理鋼板の製造方法において、前記電解処理液（３１）中のＺｒイオンの濃度が３，０００～１０，０００重量ｐｐｍ、ｐＨが２～４であり、前記電解処理液（３１）に対して、フッ化ジルコニウム化合物（Ａ）をＺｒイオンの濃度で１０，０００～２５０，０００重量ｐｐｍの範囲で含有し、かつ、ｐＨが５以下である第１補給液と、フッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）をＺｒイオンの濃度で１０，０００～２００，０００重量ｐｐｍの範囲で含有し、かつ、ｐＨが５以下である第２補給液とを、それぞれ継続的に補給することを特徴とする表面処理鋼板の製造方法を提供する。

明　細　書

発明の名称 ： 表面処理鋼板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理鋼板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 家電製品や建材、車両、航空機、容器等の分野において，鋼板と有機被覆との密着性を向上させる処理として、クロメート処理が従来より知られており、その優れた耐食性と密着性から、幅広く用いられてきた。

[0003] クロメート処理には、皮膜中に６価クロムを含有するタイプと含有しないタイプがあるが、近年、環境および労働衛生の観点から、出発原料として６価クロムを使用するものであれば、最終製品の状態にかかわらず出発原料自体への６価クロム含有を禁止しようとする動きが強まっており、さらに、クロメート処理を行うことによって生じる排水処理、排気処理、廃棄物処理等に多額の費用を必要とすることから、クロメート処理の代替となるノンクロムの表面処理の開発が要求されている。

[0004] クロメート処理の代替となるノンクロムの表面処理方法としては、たとえば、基材としての鋼板上に、電解処理により、Ｚｒ（ジルコニウム）、ＡＩ（アルミニウム）またはＴｉ（チタン）などの酸素化合物皮膜を形成する方法が知られている。

[0005] たとえば、特許文献１には、ＺｒイオンおよびＦイオンを含む処理液中で、帯鋼に連続してカソード電解処理を行うことで、帯鋼上にＺｒを含有するＺｒ酸素化合物皮膜を形成し、この際において、上記処理液に対して、２種類以上の所定のジルコニウム化合物を含む溶液を補給することにより、処理液中にＺｒイオンを補給し、連続的に帯鋼上にＺｒ酸素化合物皮膜の形成を行う技術が開示されている。

[0006] また、特許文献２には、ＺｒイオンおよびＦイオンを含む処理液を用いた電解処理により帯鋼上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成する際に、上記処理液に

対して、フッ素を含むジルコニウム化合物と、フッ素非含有ジルコニウム化合物とを含有する溶液を補給することにより、処理液中にＺｒイオンを補給する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第４９９６４０９号公報

特許文献2：特許第５２１５５０９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、この特許文献１，２の技術では、鋼板上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成して得られる表面処理鋼板を、薄く成形加工されるツーピース缶などの用途に用いる場合に、次のような問題がある。

[0009] すなわち、ツーピース缶は、鋼板上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成して得た表面処理鋼板に、ＰＥＴフィルムなどの樹脂をラミネートした後、これを成形加工することにより製造することができるが、成形加工を行う際に、缶側壁部が薄く延ばされるため、樹脂およびＺｒ酸素化合物皮膜が破断して鋼板が露出し、これにより耐食性が低下し易くなる傾向にある。そのため、ツーピース缶においては、溶接缶などのスリーピース缶と比較して、鋼板の露出を防止するために、鋼板上に形成するＺｒ酸素化合物皮膜中のＺｒ量を多くする（具体的には３０ｍｇ／ｍ^{2}以上まで多くする）必要がある。

[0010] これに対し、上述した特許文献１，２に記載されている実施例においては、鋼板上に形成するＺｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量は、８ｍｇ／ｍ^{2}や１０ｍｇ／ｍ^{2}程度と低い値を設定しており、また電解処理の処理液に補給する溶液中のＺｒ濃度は１７から２５ｇ／Ｌで行っている。そのため、上記補給剤を鋼板上に形成されるＺｒ酸素化合物皮膜中のＺｒ量が多い場合に適用すると、補給する溶液量を多くする必要があり、補給による処理液量の増加が、電解処理を行う際における鋼板による処理液の持ち出しや蒸発による減少量より

もはるかに多くなり、電解処理を連続で行うことができなくなってしまう問題がある。

[0011] また、上述した特許文献１および２においては、電解処理を行うための処理液に対して、フッ素を含むジルコニウム化合物を含有する溶液を補給するものであるため、処理液中の遊離Ｆイオンの濃度が増大しすぎる場合には、処理液中で電解処理を行う際に、遊離Ｆイオンにより鋼板が過度にエッチングされることで、鋼板から不要なＦｅイオンが溶出してしまい、加えて、鋼板の過度なエッチングの影響により、鋼板上に形成されるＺｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量が低下（以下、「Ｚｒ酸素化合物皮膜の形成性が低下」といいかえる。）してしまうという問題もある。

[0012] 本発明はこのような実状に鑑みてなされたものであり、電解処理の処理液に適切にＺｒイオンを補給することができ、さらに処理液中の遊離Ｆイオンの濃度を制御することで、形成するＺｒ酸素化合物皮膜の量を適切に制御し、処理液中に不要な成分が溶出してしまうことを防止することができ、連続して安定的にＺｒ酸素化合物皮膜を形成することができる表面処理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

[0013] 本発明者等は、鋼板を、Ｚｒイオンおよびフイオンを含む電解処理液に浸漬させ、電解処理を連続的に行う際に、電解処理液中のＺｒイオン濃度および遊離Ｆイオン濃度を調整するために、電解処理液に対して、フッ化ジルコニウム化合物を含有する所定の第１補給液と、フッ素非含有ジルコニウム化合物を含有する所定の第２補給液とを、それぞれ継続的に補給することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0014] すなわち、本発明によれば、鋼板を、Ｚｒイオンおよびフイオンを含む電解処理液に浸漬させ、電解処理を連続的に行うことにより、前記鋼板上に、Ｚｒを含有する酸素化合物を主成分とする皮膜を、該皮膜中のＺｒ量が３０ｍｇ／ｍ^{2}以上となるように形成する表面処理鋼板の製造方法において、前記電解処理液中のＺｒイオン濃度が３，０００～１０，０００重量ｐｐｍ、ｐ

Ｈが２～４であり、前記電解処理液に対して、フッ化ジルコニウム化合物（Ａ）をＺｒイオン濃度で１０，０００～２５０，０００重量ｐｐｍの範囲で含有し、かつ、ｐＨが５以下である第１補給液と、フッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）をＺｒイオン濃度で１０，０００～２００，０００重量ｐｐｍの範囲で含有し、かつ、ｐＨが５以下である第２補給液とを、それぞれ継続的に補給することを特徴とする表面処理鋼板の製造方法が提供される。

[0015] 本発明の製造方法において、前記フッ化ジルコニウム化合物（Ａ）として、フッ化ジルコニウムアンモニウムを用いることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記フッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）として、オキシ硝酸ジルコニウムを用いることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記電解処理液中における遊離Ｆイオンの濃度を、イオン電極法によりｐＨ３．０、温度２５℃の条件にて測定した値で、１０～１５０重量ｐｐｍの範囲に制御することが好ましい。

本発明の製造方法において、前記電解処理液中におけるＺｒイオンと硝酸イオンとの重量濃度比を、「Ｚｒイオンの重量濃度／硝酸イオンの重量濃度」で０．４５以上の範囲に制御することが好ましい。

本発明の製造方法において、前記鋼板上に前記皮膜を形成する際の形成速度を、単位面積および単位時間当たりのＺｒ量で７０ｍｇ／（m^2・ｓｅｃ）以上とすることが好ましい。

また、本発明の製造方法において、前記電解処理液の一部を取り出し、逆浸透膜を用いて、透過液と濃縮液とに分離し濃縮液を前記電解処理液に戻す逆浸透膜処理工程を有することが好ましい。

さらに、本発明の製造方法において、前記逆浸透膜として、濃度２．０ｇ／Ｌの塩化ナトリウム水溶液を透過させた場合に、ナトリウムイオンおよび塩化物イオンの透過率が６０重量％以上である逆浸透膜を用いることが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、電解処理に用いる処理液中のＺｒイオン濃度および遊離

Ｆイオン濃度を適切に制御することができ、鋼板上に、連続して安定的にＺｒ酸素化合物皮膜を形成することができる表面処理鋼板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図１は、本実施形態に係る表面処理ラインの構成の第１例を示す図である。

[図2]図２は、本実施形態に係る表面処理ラインの構成の第２例を示す図である。

[図3]図３は、本実施形態に係る表面処理ラインの構成の第３例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、図面に基づいて、本発明の実施形態について説明する。

[0019] 図１は、本実施形態の製造方法に用いられる表面処理ライン１００の構成を示す図である。本実施形態の表面処理ライン１００は、基材１上にＺｒを含有する酸素化合物皮膜（Ｚｒ酸素化合物皮膜）を形成してなる表面処理鋼板を製造するためのラインであり、図１に示すように、コンダクターロール１１，１３、シンクロール１２、アノード２０ａ～２０ｄ、電解処理槽３０、計測装置４０、循環槽５０、ポンプ６０、第１補給液槽７０、および第２補給液槽８０を備えている。

[0020] 本実施形態の表面処理ライン１００においては、電解処理槽３０および循環槽５０は、ＺｒイオンおよびＦイオンを含む電解処理液３１で満たされており、この電解処理液３１が、ポンプ６０によって、図１に示す矢印の方向に向かって、電解処理槽３０と循環槽５０との間を循環するようになっている。また、コンダクターロール１１，１３は、それぞれ外部電源（不図示）と電気的に接続されることにより通電しており、基材１を搬送しながら通電させることが可能となっている。さらに、アノード２０ａ～２０ｄも、それぞれ上記外部電源と電気的に接続されることにより通電し、基材１に対して電解処理を施す際に電極として作用する。これにより、本実施形態の表面処

理ライン１００においては、電解処理槽３０内で、基材１と、アノード２０ａ～２０ｄとがそれぞれ対峙した際に、通電したコンダクターロール１１，１３を介して電源から印加された直流電流の作用により、基材１に対して連続的に電解処理が行われ、基材１上にＺｒ酸素化合物皮膜が形成される。

[0021] 基材１としては、鉄系の基材であれば何でもよく、たとえば、熱延鋼板、熱延鋼板を冷間圧延した冷延鋼板、これらの熱延鋼板や冷延鋼板にＺｎ、Ｓｎ、Ｎｉ、Ｃｕ、ＡｌなどをＺｎ含むめっき層を備えた鋼板などを、鋼帯の形態で用いることができる。

[0022] 電解処理槽３０は、電解処理液３１で満たされており、電解処理により基材１上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成するための処理槽である。電解処理槽３０では、上述したように、コンダクターロール１１により基材１が電解処理槽３０内部に送られ、電解処理槽３０内に満たされた電解処理液３１中において、基材１に対して、アノード２０ａ～２０ｄの作用により電解処理が施される。

[0023] 計測装置４０は、ポンプ６０と循環槽５０との間における電解処理液３１の流路に設けられており、電解処理液３１の遊離Ｆイオン濃度を測定するイオン測定装置、電解処理液３１のｐＨを測定するｐＨ計などを備えている。

[0024] 循環槽５０は、電解処理槽３０と同様に電解処理液３１で満たされており、ポンプ６０により、電解処理液３１を電解処理槽３０に供給できるようになっている。また、循環槽５０は、第１補給液槽７０および第２補給液槽８０とそれぞれ接続されており、第１補給液槽７０から後述する第１補給液を、第２補給液槽８０から後述する第２補給液の供給を受けることができるようになっている。

[0025] 第１補給液槽７０は、フッ化ジルコニウム化合物（Ａ）を溶解させた水溶液である第１補給液を内部に有しており、この第１補給液を、図１に示すポンプ７１により、所望のタイミングで循環槽５０の電解処理液３１に補給することができる。

[0026] 第２補給液槽８０は、フッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）を溶解させ

た水溶液である第２補給液を内部に有しており、この第２補給液を、図１に示すポンプ８１により、所望のタイミングで循環槽５０の電解処理液３１に補給することができる。

[0027] 本実施形態においては、循環槽５０内の電解処理液３１に対し、第１補給液槽７０および第２補給液槽８０から、フッ化ジルコニウム化合物（Ａ）を含有する第１補給液と、フッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）を含有する第２補給液とをそれぞれ補給することによって、電解処理槽３０および循環槽５０を循環する電解処理液３１について、Ｚｒイオン濃度および遊離Ｆイオン濃度を調整可能となっている。

[0028] すなわち、表面処理ライン１００では、上述したように、電解処理槽３０の電解処理液３１内において電解処理が行われ、基材１上に電解により発生した水酸基と、フッ化ジルコニウム化合物のフッ素とが置き換わって析出したＺｒ酸素化合物皮膜が連続的に形成される。この際においては、基材１上に連続的にＺｒ酸素化合物皮膜を形成することにより、電解処理液３１中のＺｒイオンがＺｒ酸素化合物として析出することで消費され、Ｚｒイオン濃度が低下していく。

[0029] そのため、本実施形態においては、表面処理ライン１００にて電解処理を行っている間に、電解処理液３１に対して、上述した第１補給液槽７０および第２補給液槽８０から、フッ化ジルコニウム化合物（Ａ）を含有する第１補給液と、フッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）を含有する第２補給液とをそれぞれ供給することにより、電解処理液３１にＺｒイオンを補給し、電解処理液３１中のＺｒイオン濃度を維持するようにする。

[0030] 一方、表面処理ライン１００にて電解処理が行われている間には、電解処理液３１内では、Ｚｒイオンが消費されることで、Ｚｒイオンと錯イオンを形成していたＦイオンが遊離Ｆイオンとなり、これにより、電解処理液３１中の遊離Ｆイオン濃度が上昇する。

[0031] ここで、電解処理液３１中の遊離Ｆイオンは、Ｚｒイオンと錯イオンを形成することでＺｒ化合物を電解処理液３１中に溶解させる錯化剤として作用

するものであるため、一定以上の濃度であることが望ましいが、濃度が上昇しすぎると、遊離Ｆイオンにより基材１が過度にエッチングされることで、基材１から不要なＦｅイオンが溶出してしまい、加えて、基材１の過度なエッチングの影響により、基材１上へのＺｒ酸素化合物皮膜の形成性が低下してしまう傾向にある。

[0032] そのため、本実施形態においては、フッ素を含有するフッ化ジルコニウム化合物（Ａ）を溶解させた第１補給液の供給量と、フッ素を含有しないフッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）を溶解させた第２補給液の供給量とを調整することにより、表面処理ライン１００にて電解処理を行っている間に、電解処理液３１について、Ｚｒイオンの濃度に加えて、遊離Ｆイオンの濃度を、適正範囲にコントロールすることができる。

[0033] ここで、本実施形態における電解処理槽３０による電解処理、および電解処理液３１への第１補給液および第２補給液の補給について詳細に説明する。

[0034] 図１に示すように、電解処理槽３０の電解処理液３１には４本のアノード２０ａ～２０ｄが浸漬されており、アノード２０ａ～２０ｄは、それぞれ外部電源（不図示）と電気的に接続されることにより通電し、電解処理を施す際において、基材１に対して、酸化極（電子が引抜かれる極）として作用する。

[0035] また、電解処理槽３０の周囲に設けられたコンダクターロール１１，１３も、それぞれ上記外部電源と電気的に接続されることにより通電しており、基材１を搬送しながら、基材１に電流を流すことができるコンダクターロールとして働く。そのため、基材１はキャリアロール１１，１３により通電し、通電した状態で電解処理槽３０に送られることで、アノード２０ａ～２０ｄの作用により電解処理が行われ、基材１上にＺｒ酸素化合物が形成される。

[0036] なお、アノード２０ａ～２０ｄとしては、電解処理を行っている間に電解処理液３１に溶解しないものであれば何でもよいが、酸素過電圧が小さく電

解処理液に溶解し難いという点より、酸化イリジウムあるいは白金で被覆されたチタン板を用いるのが好ましい。

[0037] 電解処理液３１は、基材１上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成するためのＺｒイオンを濃度３，０００～１０，０００重量ｐｐｍの範囲で含有するとともに、Ｆイオンを含有し、さらにｐＨが２．０～４．０である水溶液である。

[0038] 本実施形態の表面処理ライン１００においては、電解処理液３１は、図１に示す矢印の方向に向かって、ポンプ６０により、電解処理槽３０および循環槽５０を循環している。具体的には、電解処理槽３０の底面および上部には電解処理液３１の流路となるパイプが接続されており、ポンプ６０により、循環槽５０内の電解処理液３１が、電解処理槽３０の底面に接続されたパイプから電解処理槽３０内に供給されるとともに、電解処理槽３０内の電解処理液３１が、電解処理槽３０の上部に接続されたパイプから排出され、循環槽５０に戻る。この際においては、ポンプ６０から電解処理槽３０に流れる電解処理液３１の一部は、計測装置４０にて、適宜、一部が採取されて、遊離Ｆイオン濃度、ｐＨなどの測定が行われる。

[0039] そして、本実施形態においては、このように電解処理液３１が電解処理槽３０および循環槽５０を循環するとともに、循環槽５０内の電解処理液３１に対し、上述した第１補給液槽７０および第２補給液槽８０から、第１補給液および第２補給液が補給される。

[0040] 本実施形態においては、第１補給液および第２補給液の補給を受ける前の電解処理液３１は、Ｚｒイオンを形成するためのＺｒ化合物として、たとえば、フッ化ジルコニウムアンモニウム、フッ化ジルコニウムカリウム、炭酸ジルコニウムアンモニウムなどの塩基性炭酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウムなどを、単独または２つ以上を組み合わせて用いることができる。

[0041] なお、本実施形態においては、このような電解処理液３１のＺｒイオンを形成するＺｒ化合物として、電解処理液３１中の成分の管理が容易になるという観点より、フッ化ジルコニウムアンモニウム、オキシ硝酸ジルコニウム

のいずれか、または両方を用いることが好ましい。すなわち、電解処理槽３０にて電解処理を行う際には、通常、電解処理液３１に対しては、ｐＨ調整剤として、硝酸水溶液やアンモニア水などが適宜添加される。そのため、上記Ｚｒ化合物として、フッ化ジルコニウムアンモニウムや、オキシ硝酸ジルコニウムを用いることにより、Ｚｒ化合物に由来するＺｒイオンの対イオンが、ｐＨ調整剤に由来する硝酸イオンや、アンモニウムイオンなどと同じものとなるため、電解処理液３１中の成分の管理が容易になる。

[0042] 電解処理液３１におけるＺｒイオン濃度は、上述したように３，０００～１０，０００重量ｐｐｍであればよいが、好ましくは３，０００～８，０００重量ｐｐｍ、より好ましくは４，０００～８，０００重量ｐｐｍである。電解処理液３１中のＺｒ濃度が３，０００重量ｐｐｍ未満である場合には、基材１上へのＺｒ酸素化合物皮膜の形成速度が低下してしまうため、鋼板上に形成するＺｒ酸素化合物皮膜中のＺｒ量を、ツーピース缶などの用途として十分な量（具体的には３０ｍｇ／ｍ^{2}以上）とするためには、電解処理槽３０の増設や、表面処理ライン１００のライン速度（基材１の搬送速度）を低下させる必要があり、表面処理鋼板の生産効率が低下してしまう。一方、電解処理液３１中のＺｒ濃度が８，０００重量ｐｐｍ超である場合には、電解処理液３１中のＺｒイオンにより基材１の表面がエッチングされ易くなり、Ｚｒ酸素化合物皮膜の形成速度が低下してしまい、表面処理鋼板の生産効率が低下してしまう。

[0043] また、電解処理液３１は、上述したＺｒイオンに加えて、Ｆイオンを含むものであり、Ｆイオンは、液中におけるＺｒのイオンの溶解性を高めるための錯化剤などとして作用する。

[0044] Ｆイオンを形成するためのフッ化物としては、特に限定されないが、上述したＺｒ化合物としてフッ化ジルコニウムアンモニウムなどのフッ素を含むＺｒ化合物を用いてもよいし、フッ化アンモニウム、フッ化アルミニウム、フッ化チタン、フッ化ナトリウム、フッ化水素酸、フッ化カルシウム、ヘキサフルオロ珪酸、ヘキサフルオロ珪酸ナトリウムなどを用いてもよいが、こ

れらのうち、フッ化ジルコニウムアンモニウムが好ましい。

[0045] なお、電解処理液３１においては、Ｆイオンとしては、Ｚｒイオンと錯イオンを形成しているＦイオンと、遊離Ｆイオンとが存在する。

[0046] 電解処理液３１中の遊離Ｆイオンの濃度は、好ましくは１０～１５０重量ｐｐｍ、より好ましくは１０～１００重量ｐｐｍである。電解処理液３１中の遊離Ｆイオンの濃度が１０重量ｐｐｍ未満であると、電解処理液３１中においてＺｒイオンの溶解性が低下し、Ｚｒ化合物の沈殿が発生し易くなる傾向にある。一方、電解処理液３１中の遊離Ｆイオンの濃度が１５０重量ｐｐｍを超えると、基材１が過度にエッチングされることで、電解処理の条件（電流密度や処理時間など）に応じたＺｒ酸素化合物の析出効率が低下する傾向にあり、さらに、基材１のエッチングにより、電解処理液３１中に不要なＦｅイオンなどが蓄積してしまうこととなる。

[0047] なお、本実施形態においては、電解処理液３１中の遊離Ｆイオンの濃度は、図１に示すように、電解処理槽３０および循環槽５０を循環している電解処理液３１を、計測装置４０により採集し、計測装置４０に備えられたイオン測定装置を用いて、Ｆイオン電極を用いたイオン電極法により測定することができる。遊離Ｆイオンの濃度は、電解処理液３１のｐＨおよび温度の影響を受けて変動するものであるため、遊離Ｆイオンの濃度の測定は、たとえば、ｐＨ３．０、温度２５℃の条件などの一定の条件にて行うようにすることが好ましい。あるいは、遊離Ｆイオンの濃度は、予め、様々な条件で測定した濃度の値を、上述したＦイオン電極を用いたイオン電極法によりｐＨ３．０、温度２５℃の条件で測定した値に換算するマップを作成しておき、実際に測定した遊離Ｆイオン濃度の値を、上記マップを用いて換算することで得てもよい。

[0048] 電解処理液３１中の硝酸イオンの濃度は、Ｚｒイオンと硝酸イオンとの重量濃度比、「Ｚｒイオンの重量濃度／硝酸イオンの重量濃度」で０．４５以上とすることが好ましい。電解処理液３１中のＺｒイオンの重量濃度／硝酸イオンの重量濃度が０．４５未満であると、基材１が過度にエッチングされ

ることで、電解処理の条件（電流密度や処理時間など）に応じたＺｒ酸素化合物の析出効率が低下する傾向にあり、さらに、基材１のエッチングにより、電解処理液３１中に不要なＦｅイオンなどが蓄積してしまうこととなる。

[0049] また、電解処理液３１には、Ｚｒイオンの溶解性を高めるための錯化剤としては、上述したフッ化物に加えて、シアン化物などをさらに用いてもよい。

[0050] 加えて、電解処理液３１には、処理液中における導電率を向上させるため、Ｚｒ酸素化合物皮膜の形成を阻害しない範囲で、カルシウムイオン、乳酸イオン、塩素イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンなどの電解質を添加してもよい。なお、このような電解質としては、電解処理液３１中の成分の管理が容易になるという観点より、ｐＨ調整剤に由来するイオンと同様のイオン、すなわち、硝酸イオンやアンモニウムイオンなどを用いることが好ましい。

[0051] あるいは、電解処理液３１には、ポリイタコン酸、ポリアクリル酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、グリコール酸などの有機酸、フェノール樹脂などの樹脂添加物のうち、少なくとも１種以上が添加されていてもよい。電解処理液３１に、このような有機酸や樹脂添加物を添加することにより、Ｚｒ酸素化合物皮膜上に塗料やフィルムのような有機樹脂層を形成する場合に、Ｚｒ酸素化合物皮膜と有機樹脂層との密着性をより向上させることができる。

[0052] そして、本実施形態においては、上述した構成を有する電解処理槽３０により、以下のようにして、基材１に電解処理が施され、基材１上にＺｒ酸素化合物皮膜が形成される。

[0053] 具体的には、電解処理においては、基材１とアノード２０ａ，２０ｂとの間に電流が流れることにより、基材１表面近傍において、電解処理液３１中の水が電気分解されて水素が発生し、これにより、基材１表面近傍におけるｐＨが上昇し、ｐＨが上昇することにより、電解処理液３１中に含まれるＺｒイオンが酸化物となって析出することで、基材１上にＺｒ酸素化合物皮膜が形成される。

[0054] そして、基材１は、アノード２０ａ，２０ｂの作用により電解処理が施された後、シンクロール１２により進行方向を変えられ、電解処理液３１中において、アノード２０ｃ，２０ｄとそれぞれ対峙することで、再度、電解処理が施され、基材１上にさらにＺｒ酸素化合物皮膜が形成される。その後、基材１は、コンダクターロール１３により、電解処理槽３０から引き上げられる。本実施形態では、このようにして、電解処理槽３０による基材１に対する電解処理が行われる。

[0055] なお、本実施形態においては、Ｚｒ酸素化合物皮膜の皮膜量は、Ｚｒ酸素化合物皮膜に含まれるＺｒの重量で３０ｍｇ／ｍ^{2}以上であればよいが、好ましくは５０ｍｇ／ｍ^{2}以上、より好ましくは７０ｍｇ／ｍ^{2}以上である。Ｚｒ酸素化合物皮膜の皮膜量をＺｒの重量で３０ｍｇ／ｍ^{2}未満とした場合には、基材１上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成して得られる表面処理鋼板を、ＤＲ缶などのツーピース缶として成形加工する場合に、缶側壁部が薄く延ばされるため、缶側壁部の一部で基材が露出してしまい、飲食品物を缶に充填した際に腐食の起点になり易く、耐食性が低下してしまう傾向にある。

[0056] なお、Ｚｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量の上限は、特に限定されないが、好ましくは３００ｍｇ／ｍ^{2}以下である。Ｚｒ量を増加させすぎると、基材１上に形成したＺｒ酸素化合物皮膜の上に、有機樹脂層を形成する場合に、Ｚｒ酸素化合物皮膜と有機樹脂層との加工密着性が低下する傾向にある。

[0057] 電解処理を行う際における電流密度としては、特に限定されないが、好ましくは１～３０Ａ／ｄｍ^{2}である。電流密度を上記範囲とすることにより、基材１上に良好にＺｒ酸素化合物皮膜を形成することができる。

[0058] 電解処理を行う際におけるＺｒ酸素化合物皮膜の形成速度としては、特に限定されないが、単位面積および単位時間当たりのＺｒ量で、好ましくは７０ｍｇ／（ｍ^2・ｓｅｃ）以上である。Ｚｒ酸素化合物皮膜の形成速度を７０ｍｇ／（ｍ^2・ｓｅｃ）未満とした場合には、必要な量のＺｒ酸素化合物皮膜を形成するために、電解処理槽３０を増設したり、表面処理ライン１００のライン速度を低下させる必要があり、表面処理鋼板の生産効率が低下してし

まう。

[0059] 本実施形態の表面処理ライン１００においては、以上のようにして電解処理が行われる。次いで、表面処理ライン１００で用いる電解処理液３１に対して、第１補給液および第２補給液を補給する方法を説明する。

[0060] 本実施形態においては、図１に示すように、循環槽５０内の電解処理液３１に対して、第１補給液槽７０からポンプ７１により、フッ化ジルコニウム化合物（Ａ）を含有する第１補給が補給され、第２補給液槽８０からポンプ８１により、フッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）を含有する第２補給が補給される。

[0061] 第１補給に含まれるフッ化ジルコニウム化合物（Ａ）としては、特に限定されないが、たとえば、フッ化ジルコニウムアンモニウム、フッ化ジルコン水素酸などを用いることができる。

[0062] 第１補給液におけるフッ化ジルコニウム化合物（Ａ）の含有量は、第１補給液におけるＺｒイオンの濃度で１０，０００～２５０，０００重量ｐｐｍとすればよいが、好ましくは２５，０００～１００，０００重量ｐｐｍである。

[0063] 第１補給液のｐＨは、５以下であればよいが、より好ましくは３以下である。

[0064] また、第１補給液には、上述したフッ化ジルコニウム化合物（Ａ）に加えて、フッ化ジルコニウム化合物（Ａ）の溶解性を向上させるために、硝酸水溶液やフッ化水素酸などを添加してもよい。

[0065] 第２補給液に含まれるフッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）としては、特に限定されないが、たとえば、炭酸ジルコニウムアンモニウムなどの塩基性炭酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウムなどを用いることができる。

[0066] 第２補給液におけるフッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）の含有量は、第２補給液におけるＺｒイオンの濃度で１０，０００～２００，０００重量ｐｐｍとすればよいが、好ましくは１００，０００～２００，０００重量ｐ

ｐｍである。

[0067] 第２補給液のｐＨは、５以下であればよいが、より好ましくは２以下である。

[0068] また、第２補給液には、上述したフッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）に加えて、フッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）の溶解性を向上させるために、硝酸水溶液などを添加してもよい。

[0069] 本実施形態においては、電解処理液３１に対して、フッ素を含有するフッ化ジルコニウム化合物（Ａ）を溶解させた第１補給液と、フッ素を含有しないフッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）を溶解させた第２補給液とを別々に補給することにより、表面処理ライン１００にて電解処理を行っている間における電解処理液３１中のＺｒイオン濃度、遊離Ｆイオンあるいは硝酸イオン濃度を、適切に調整することができる。

[0070] すなわち、電解処理液３１においては、電解処理が連続的に行われることで、電解処理液３１中のＺｒイオンがＺｒ酸素化合物として析出することで消費され、Ｚｒイオン濃度が低下し、基材１上へのＺｒ酸素化合物皮膜の形成性が低下していってしまう。加えて、電解処理液３１においては、Ｚｒイオンが消費されることで、Ｚｒイオンと錯イオンを形成していたＦイオンが遊離Ｆイオンとなり、電解処理液３１中の遊離Ｆイオン濃度が上昇し、これにより、基材１が過度にエッチングされてしまい、基材１上へのＺｒ酸素化合物皮膜の形成性がさらに低下してしまう。

[0071] そのため、連続して適切に電解処理を行うためには、電解処理液３１中のＺｒイオン濃度、遊離Ｆイオン濃度あるいは硝酸イオン濃度を、適切に制御する必要がある。

[0072] ここで、従来においては、電解処理液３１に対して、フッ素を含有するフッ化ジルコニウム化合物を溶解させた補給液を、単独で供給する方法が知られている。しかしながら、このような方法では、電解処理液３１中のＺｒイオンの濃度の調整は行うことができるものの、補給液を供給することで電解処理液３１中の遊離Ｆイオン濃度が増大しすぎてしまい、基材１上へのＺｒ

酸素化合物皮膜の形成性が低下してしまうという問題がある。

[0073] また、電解処理液３１に対して、フッ素を含有しないフッ素非含有ジルコニウム化合物を溶解させた補給液を、単独で供給する方法も考えられるが、この方法においては、電解処理液３１中のＺｒイオンの濃度の調整は行うことができるものの、補給液を供給することで電解処理液３１中の遊離Ｆイオン濃度が低下しすぎてしまい、電解処理液３１にてＺｒイオンと錯イオンを形成するＦイオンの量が減少し、Ｚｒイオンの溶解性が減少することで、基材１上へのＺｒ酸素化合物皮膜の形成性が低下してしまうという問題がある。

[0074] あるいは、このようなフッ化ジルコニウム化合物と、フッ素非含有ジルコニウム化合物とをいずれも含有する補給液を電解処理液３１に供給する方法も考えられるが、このような補給液のみを用いたとしても、電解処理を行っている間における電解処理液３１中のＺｒイオン濃度および遊離Ｆイオン濃度を、同時に適切な値に調整することは困難であるという問題もある。

[0075] これに対し、本実施形態によれば、フッ素を含有するフッ化ジルコニウム化合物（Ａ）を溶解させた第１補給液と、フッ素を含有しないフッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）を溶解させた第２補給液とを、電解処理液３１に対して、それぞれ供給し、この第１補給液および第２補給液の供給量をそれぞれ調整してバランスさせることにより、表面処理ライン１００にて電解処理を行っている間における電解処理液３１中のＺｒイオン濃度および遊離Ｆイオン濃度を、適切に制御することができ、これにより、電解処理液３１の安定性が向上するとともに、電解処理で得られるＺｒ酸素化合物皮膜の安定性も向上し、基材１上に連続して安定的にＺｒ酸素化合物皮膜を形成することができる。

[0076] 特に、本実施形態においては、電解処理液３１としてＺｒイオンを３，０００～１０，０００重量ｐｐｍと高い濃度で含有する処理液を用い、この電解処理液３１に対して上記第１補給液および第２補給液を補給することで、電解処理液３１中のＺｒイオン濃度を上記範囲に制御することができるため

、表面処理ライン１００のライン速度（基材１の搬送速度）を高速にした場合においても、適切に基材１上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成することができ、表面処理鋼板の生産効率を向上させることができる。

[0077] なお、第１補給液および第２補給液のＺｒイオン濃度は、それぞれ上述した値とすればよいが、第１補給液および第２補給液の混合溶液のＺｒイオン濃度、すなわち、電解処理液３１に補給する第１補給液および第２補給液を混合させたとした場合の混合溶液のＺｒイオン濃度は、補給前の電解処理液３１におけるＺｒイオンの濃度に近い値となるように調整することが好ましい。

[0078] また、第１補給液に用いるフッ化ジルコニウム化合物（Ａ）、および第２補給液に用いるフッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）としては、第１補給液および第２補給液の補給を行う前の電解処理液３１に含有されているＺｒ化合物と同じものを用いるのが好ましい。たとえば、第１補給液および第２補給液の補給を行う前の電解処理液３１において、Ｚｒイオンを形成するためのＺｒ化合物としてフッ化ジルコニウムアンモニウム、オキシ硝酸ジルコニウムのいずれか、または両方を用いた場合には、第１補給液のフッ化ジルコニウム化合物（Ａ）としてはフッ化ジルコニウムアンモニウムを用いることが好ましく、第２補給液のフッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）としてはオキシ硝酸ジルコニウムを用いることが好ましい。これにより、本実施形態においては、第１補給液および第２補給液により補給されるＺｒ化合物の溶解性を向上させることができる。

[0079] 第１補給液および第２補給液の補給量は、計測装置４０により測定された遊離Ｆイオン濃度の情報に基づいて設定することができる。すなわち、計測装置４０は、上述したように、電解処理液３１の遊離Ｆイオン濃度などを測定することができるものであるため、表面処理ライン１００にて電解処理を行っている間に、計測装置４０によって測定された遊離Ｆイオン濃度の情報に基づき、第１補給液および第２補給液の補給量を設定することができる。なお、図１においては、計測装置４０は、ポンプ６０と循環槽５０との間に

設置されている例を示したが、計測装置４０の設置位置は、特に限定されず、たとえば、循環槽５０に直接接続され、循環槽５０内の電解処理液３１を測定できるような位置に設置してもよい。

[0080] あるいは、第１補給液および第２補給液の補給量としては、予め表面処理ライン１００にて電解処理を行った際における電解処理液３１中のＺｒイオンおよび遊離Ｆイオンの濃度の減少速度を記録しておき、記録したＺｒイオンおよび遊離Ｆイオンの濃度の減少速度に基づいて、第１補給液および第２補給液の補給量を予め設定しておいてもよい。

[0081] また、第１補給液および第２補給液の補給量は、表面処理ライン１００にて電解処理を行う際における、電解処理液３１の持出し（電解処理液３１が基材１に付着したまま電解処理槽３０外に持出されること）や蒸発などによる減少量を考慮して設定される。たとえば、電解処理液３１の減少量が、０．１～１．５Ｌ／ｍｉｎ程度の量である場合には、第１補給液および第２補給液の補給量の合計を、この電解処理液３１の減少量と同程度となるように調整する。この際においては、電解処理液３１の減少量と、補給量とが同程度となるように、第１補給液および第２補給液におけるＺｒイオン濃度および遊離Ｆイオン濃度を予め調整しておくようにする。

[0082] 本実施形態の表面処理ライン１００においては、図１に示すように、第１補給液の補給は、第１補給液槽７０から第１補給液をポンプ７１によって押出すことにより行うことができ、また、第２補給液の補給は、第２補給液槽８０から第２補給液をポンプ８１によって押出すことにより行うことができるが、このような第１補給液および第２補給液の補給は、表面処理ライン１００にて電解処理が行われている間に、電解処理液３１中のＺｒイオン濃度および遊離Ｆイオン濃度が実質的に変動しないように、継続的に行う。

[0083] 具体的には、第１補給液および第２補給液の補給は、ポンプ７１，８１として定量ポンプなどを用いて連続的に行ってもよいし、たとえば、電解処理液３１中のＺｒイオン濃度の変動が±１０％以内であり、遊離Ｆイオン濃度の変動が±５０％以内となるように制御しながら、断続的に行ってもよいが

、電解処理液３１の安定性およびＺｒ酸素化合物皮膜形成の安定性を向上させることができるという観点より、連続的に行うことが好ましい。

[0084] また、第１補給液および第２補給液の補給を行う際には、補給により電解処理液３１のｐＨが変動することとなるため、第１補給液および第２補給液の補給と併せて、電解処理液３１に対して、硝酸水溶液やアンモニア水などのｐＨ調整剤を添加することが好ましい。

[0085] 電解処理液３１のｐＨは、上述したように２．０～４．０であればよいが、好ましくは２．５～４．０である。電解処理液３１のｐＨを上記範囲に制御することにより、電解処理液３１は、水溶液中の成分の安定性、およびＺｒ酸素化合物の析出効率に優れたものとなる。

[0086] また、第１補給液および第２補給液の補給の形態としては、図１に示すように、第１補給液槽７０および第２補給液槽８０から、直接、循環槽５０に補給するものとしてもよいが、図２に示す表面処理ライン１００ａのように、第１補給液槽７０および第２補給液槽８０から、第１補給液および第２補給液を混合するための槽であるミックスタンク９０を介して、ポンプ９１により循環槽５０に補給するような形態としてもよい。これにより、第１補給液および第２補給液と、電解処理液３１とが混合し易くなり、補給を安定的に行うことができるようになる。

[0087] なお、電解処理液３１に供給するための補給液に２種類以上のＺｒ化合物を混合させる場合には、Ｚｒ化合物の組合せや、補給液のｐＨによっては、析出ｐＨの違いやフッ素錯体構造が崩れるため補給液中でＺｒ化合物の析出や沈殿が発生してしまうが、本実施形態においては、第１補給液および第２補給液を構成するフッ化ジルコニウム化合物（Ａ）およびフッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）として、混合時における析出や沈殿を抑制することができるＺｒ化合物を選択することにより、図２に示すように、ミックスタンク９０を介した補給を行うことが可能となる。

[0088] この際においては、Ｚｒ化合物の析出の程度が小さく、第１補給液および第２補給液の混合溶液がミックスタンク９０内でわずかに白濁する程度であ

れば、循環槽５０内の電解処理液３１に補給を行う際に、電解処理液３１中の遊離Ｆイオンが錯化剤として作用して、混合溶液中のＺｒ化合物を溶解させることができる。

[0089] また、第１補給液および第２補給液をミックスタンク９０で混合する際においては、Ｚｒ化合物の沈殿を抑制するために、ｐＨ調整剤を用いて、第１補給液および第２補給液のｐＨを適宜調整してもよい。

[0090] さらに、図３の表面処理ライン１００ｂに示されるように、電解処理液３１を電解処理槽３０と循環槽５０との間で循環させながら、循環槽５０内の電解処理液３１の一部を、ポンプ９２によって逆浸透膜処理装置９３に流入させ、逆浸透膜処理装置９３内に備えられた逆浸透膜によって逆浸透膜処理することで、Ｚｒイオンを濃縮させた濃縮液と、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を含む透過液とに分離し、この透過液を透過液槽９４に送ることで廃棄し、上記濃縮液のみを、循環槽５０内に戻し、電解処理槽３０と循環槽５０との間を循環している電解処理液３１に混合してもよい。これにより、電解処理液３１中のＺｒ酸素化合物皮膜の形成を阻害する可能性のある非皮膜化成分の一部を、逆浸透膜処理装置９３によって透過液として分離し、除去することが出来る。

この除去により、補給剤あるいはｐＨ調整剤に含まれる硝酸イオンも電解処理液３１中に蓄積していくと、遊離Ｆイオン濃度が上昇した場合と同様に、基材１が過度にエッチングされてしまい、基材１上へのＺｒ酸素化合物皮膜の形成性がさらに低下してしまうという問題を解決することができる。

[0091] 本実施形態の表面処理ライン１００ｂにおいて、逆浸透膜処理装置９３により逆浸透膜処理を行う方法について詳細に説明する。

[0092] 図３に示す表面処理ライン１００ｂにおいて、電解処理液３１は、上述したように、電解処理槽３０と循環槽５０との間を循環するが、この際に、循環槽５０内の電解処理液３１の一部が、ポンプ９２により、逆浸透膜処理装置９３に送られ、逆浸透膜処理装置９３により、逆浸透膜処理が行われる。

[0093] 具体的には、ポンプ９２により、その浸透圧以上の圧力で押出された電解

処理液３１が、逆浸透膜処理装置９３内に供えられた逆浸透膜を透過することにより、逆浸透膜処理が行われ、電解処理液３１を、Ｚｒ酸素化合物皮膜の形成に必要なＺｒイオンを濃縮させた濃縮液と、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を含む透過液とに分離する。そして、逆浸透膜処理装置９３は、逆浸透膜処理により分離した濃縮液を循環槽５０に戻し、一方、逆浸透膜処理により分離した透過液を透過液槽９４に送ることで廃棄する。これにより、本実施形態においては、電解処理液３１から、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を有効に除去することができ、Ｚｒ酸素化合物皮膜の形成をさらに安定化させることができるとともに、電解処理液３１中のＺｒイオンを再利用することができ、コスト的に有利になる。

[0094] たとえば、電解処理液３１のＺｒイオンを形成するためのＺｒ化合物として、オキシ酢酸ジルコニウムや、フッ化ジルコニウムアンモニウムを用いた際には、電解処理液３１には、Ｚｒイオンの対イオンである硝酸イオンや、アンモニウムイオンが、上述した過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分として存在することとなる。そして、このような過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分は、Ｚｒ酸素化合物皮膜が形成される際においてもほとんど消費されないため、電解処理液３１中における過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度は、Ｚｒ酸素化合物皮膜として消費されていくＺｒイオンの濃度に対して大きくなっていく。

[0095] このような過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分である硝酸イオンは、電解処理液３１中において、Ｚｒイオンに対する濃度が上昇しすぎると、電解処理液３１中で基材１を過度にエッチングさせてしまい、これにより、基材１上にＺｒ酸素化合物皮膜が形成され難くなり、Ｚｒ化合物皮膜の形成を阻害する傾向にある。

[0096] すなわち、表面処理ライン１００にて連続的に電解処理を行いながら、電解処理液３１に対して上述した補給剤を供給していくと、電解処理液３１中では、電解処理によるＺｒ酸素化合物皮膜の形成によって、Ｚｒイオンが次々に消費される一方、これらの対イオンであり、過剰に存在することで皮膜

の形成を阻害する成分である硝酸イオンや、アンモニウムイオンなどは、ほとんど消費されず、これにより、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度が、Ｚｒイオンの濃度に対してより大きくなってしまう。

[0097] また、電解処理液３１には、上述したｐＨ調整剤や、電解処理液３１の導電率を向上させるための電解質が、適宜添加されるため、これらに由来する硝酸イオンやアンモニウムイオンなども、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分として電解処理液３１中に加わり、より過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度が大きくなる。

[0098] そのため、本実施形態においては、表面処理ライン１００ｂにて電解処理を行っている間に、電解処理液３１の一部を取り出し、逆浸透膜処理装置９３によって逆浸透膜処理を行うことにより、電解処理液３１を、上記硝酸イオンおよびアンモニウムイオンのような過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を多く含む透過液と、Ｚｒイオンを多く含む濃縮液とに分離し、この透過液を除去するとともに、この濃縮液を電解処理液３１に戻すことにより、電解処理液３１中における上記硝酸イオンおよびアンモニウムイオンのような過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度を低下させることができ、Ｚｒ酸素化合物皮膜の形成の安定性を向上させることができる。

[0099] 本実施形態においては、逆浸透膜処理装置９３としては、内部に備えられている逆浸透膜により、電解処理液３１を、上述した濃縮液と透過液とに適切に分離することができるものであれば何でもよいが、逆浸透膜処理装置９３内の逆浸透膜は、濃度２．０ｇ／Ｌの塩化ナトリウム水溶液を透過させた場合における、ナトリウムイオンおよび塩化物イオンそれぞれの透過率が、好ましくは６０重量％以上である。逆浸透膜の上記透過率が６０重量％未満である場合には、Ｚｒイオンが、逆浸透膜を透過し易くなってしまい、透過液として廃棄されてしまうこととなるため、Ｚｒイオンの再利用の効率が低下してしまう。なお、逆浸透膜としては、たとえば、市販されている逆浸透膜（商品名「ＮＦ膜モジュールＰＴＷ」（ポリテックス社製））などを用い

ることができる。

[0100] 逆浸透膜処理装置９３の形状としては、特に限定されないが、たとえば、逆浸透膜、メッシュスペーサ、透過液流路材を、透過液集水パイプに巻き付けた形状のものを用いることができる。

[0101] 逆浸透膜処理装置９３の規模やろ過面積については、特に限定されないが、電解処理液３１における硝酸イオンやアンモニウムイオンなどの過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度に応じて、適宜設計すればよい。

[0102] また、逆浸透膜処理装置９３により逆浸透膜処理を行う際の圧力（すなわち、電解処理液３１により、逆浸透膜処理装置９３の逆浸透膜に加える圧力）は、好ましくは０．１～１．０ＭＰａ、より好ましくは０．１～０．４ＭＰａである。逆浸透膜処理を行う際の圧力が０．１ＭＰａに満たない場合には、電解処理液３１を透過液および濃縮液に分離する際の分離が不十分となってしまう場合があり、上述した過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の除去効果が低下してしまう傾向にある。逆浸透膜処理を行う際の圧力が０．４ＭＰａを超える場合には、圧力が高すぎることにより逆浸透膜処理装置９３に負荷がかかり、逆浸透膜処理装置９３が破損してしまう可能性がある。

[0103] なお、逆浸透膜処理によって分離される透過液の量は、逆浸透膜処理を行う際の圧力に応じて変化するが、分離させる透過液の量が大きすぎると、電解処理液３１中に存在する各成分の濃度変化が大きくなり、これにより、電解処理によるＺｒ酸素化合物皮膜の形成量が不均一になり易くなる。一方、分離させる透過液の量が少なすぎると、上述した硝酸イオンやアンモニウムイオンなどの過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の除去効果が低下してしまうこととなる。

[0104] 本実施形態では、逆浸透膜処理装置９３において、逆浸透膜処理を行う際の圧力およびろ過面積を調整することで、分離される透過液および濃縮液の量を制御することができ、これにより、電解処理液３１中の各成分の濃度変

化を抑制し、Ｚｒ酸素化合物皮膜の形成量を均一なものとすることができる。

[0105] なお、本実施形態においては、逆浸透膜処理装置９３による逆浸透膜処理の前処理として、逆浸透膜処理装置９３に供給される電解処理液３１を、粗ろ過し、電解処理液３１中に存在する粒子状の不純物を除去してもよい。

逆浸透膜処理装置９３による逆浸透膜処理の前処理として、粗ろ過装置により、電解処理液３１を粗ろ過することにより、逆浸透膜処理装置９３の寿命を延ばすことができ、コスト的に有利になる。

[0106] 粗ろ過装置としては、特に限定されないが、たとえば、市販のバグフィルター、カートリッジフィルター、ウルトラフィルター（ＵＦ）などを、単独または組み合わせて用いることができる。

実施例

[0107] 以下に、実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

なお、各特性の評価方法は、以下のとおりである。

[0108] ＜電解処理液３１の成分分析および物性測定＞

各実施例および各比較例で用いた電解処理液３１について、電解処理を行っている間の所定のタイミングで、電解処理槽３０から循環槽５０に流れた電解処理液３１を、計測装置４０により採取し、採取した電解処理液３１のＺｒイオン濃度、全Ｆイオン濃度（錯イオンを形成しているＦイオン、および遊離Ｆイオンを合計した濃度）、Ｆｅイオン濃度、硝酸イオン濃度、ｐＨ、導電率（ＥＣ）を測定した。なお、Ｚｒイオン濃度およびＦｅイオン濃度はＩＣＰ発光分析装置（島津製作所社製、ＩＣＰＥ－９０００）を用いて元素としての濃度を測定し、全Ｆイオン濃度および硝酸イオン濃度の測定はイオンクロマトグラフ（日本ダイオネクス社製、ＤＸ－５００）を、ｐＨはｐＨメーター（堀場製作所社製）を、導電率は導電率計（ニッコー・ハンセン社製、ＣｙｂｅｒＳｃａｎ　ＣＯＮ１１０）をそれぞれ用いて行った。

[0109] ＜電解処理液３１の遊離Ｆイオン濃度の測定＞

各実施例および各比較例で用いた電解処理液３１について、電解処理を行っている間の所定のタイミングで、電解処理槽３０から循環槽５０に流れた電解処理液３１を、計測装置４０により採取し、採取した電解処理液３１を、硝酸水溶液またはアンモニア水を用いてｐＨ３．０とし、温度を２５℃に調整した後、ポータブルイオン計（東亜ディーケーケー社製、ＩＭ－３２Ｐ（Ｆイオン電極：Ｆ－２０１０））を用いて、イオン電極法により遊離Ｆイオン濃度を測定した。

[0110] ＜Ｚｒ酸素化合物皮膜中のＺｒ量の測定＞

鋼板上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成して得られた表面処理鋼板の表面について、蛍光Ｘ線分析装置（リガク社製、ＺＳＸ１００ｅ）により、Ｚｒ酸素化合物皮膜に含まれるＺｒ元素としての量を測定した。

[0111] ＜電解処理の処理安定性（Ｚｒ）＞

Ｚｒイオンを含む電解処理液３１を用いて電解処理を行う際に、後述する参考例１の条件を基準として、電解処理液３１中の遊離Ｆイオン濃度あるいは硝酸イオン濃度を変化させた際におけるＺｒ酸素化合物皮膜の形成性を以下の基準で判定し、電解処理の処理安定性（Ｚｒ）を評価した。なお、電解処理の処理安定性（Ｚｒ）の評価は、後述する実施例、比較例および参考例のうち、参考例１～９についてのみ行った。

○：形成されたＺｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量が１００ｍｇ／ｍ^2±２０％の範囲であった。

×：形成されたＺｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量が１００ｍｇ／ｍ^2±２０％の範囲を超えていた。

[0112] ＜クロスカット耐食性の評価＞

表面処理鋼板の一方の面上に有機樹脂層を形成して得られた有機樹脂被覆鋼板について、以下のようにしてクロスカット耐食性の評価を行った。まず、有機樹脂被覆鋼板の有機樹脂層が形成された面に対し、カッターを用いて、素地である鋼板まで達するようにして長さ４ｃｍのクロスカット傷を入れた。次いで、クロスカット傷を入れた有機樹脂被覆鋼板を、市販のコーヒー

飲料（味の素ゼネラルフーヅ社製、「Ｂｌｅｎｄｙ・ボトルコーヒー　低糖」）に浸漬させた状態で、温度：３７℃、保持期間：１ヶ月の条件にて保持した。なお、この際においては、コーヒー飲料にカビが発生しないように、コーヒー飲料を適宜新しいものに取り替えた。その後、クロスカット部分における有機樹脂被覆鋼板の変色部分の範囲を以下の基準で判定することにより、クロスカット耐食性を評価した。なお、クロスカット耐食性は、有機樹脂被覆鋼板における有機樹脂層の密着性を示すものであり、３点以上である有機樹脂被覆鋼板は、表面に傷が入った際においても、傷部分における液体の侵入を防ぐことができるものであり、耐食性に優れ、金属缶などの用途に特に好適に用いることができることを示している。また、クロスカット耐食性は、後述する実施例、比較例および参考例のうち、参考例６～９についてのみ行った。

５点：変色部分が、クロスカット部分から半径０．５ｍｍ未満

４点：変色部分が、クロスカット部分から半径０．５ｍｍ以上、１．０ｍｍ未満

３点：変色部分が、クロスカット部分から半径１．０ｍｍ以上、２．０ｍｍ未満

２点：変色部分が、クロスカット部分から半径２．０ｍｍ以上、３．０ｍｍ未満

１点：変色部分が、クロスカット部分から半径３．０ｍｍ以上

[0113] 《実施例１》

原板として、低炭素冷延鋼板（厚さ０．２ｍｍ、幅１，０００ｍｍ）を準備した。そして、準備した鋼板について、市販の脱脂剤（日本クエーカーケミカル社製、フォーミュラー　６１８－ＴＫ２）を溶解させたアルカリ水溶液中で電解脱脂した後、水洗し、続いて硫酸水溶液に浸漬して酸洗した後、図１に示す表面処理ライン１００を用いて、下記条件にて電解処理を行い、鋼板上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成した。次いで、Ｚｒ酸素化合物皮膜を形成した鋼板を水洗し、乾燥させることで表面処理鋼板を得た。

電解処理液３１の組成：Ｚｒ化合物としてフッ化ジルコニウムアンモニウムを溶解させ、さらに硝酸水溶液を添加して得た、Ｚｒイオン濃度６，０００重量ｐｐｍ、全Ｆイオン濃度７，０００重量ｐｐｍ、硝酸イオン濃度２，０００重量ｐｐｍの水溶液

電解処理液３１のｐＨ：３．０（アンモニアにてｐＨ調整を実施）

電解処理液３１の温度：４０℃

ライン速度（鋼板の移動速度）：１５０ｍ／ｍｉｎ

鋼板における電流密度：１０Ａ／ｄｍ^3

通電時間：０．６秒

停止時間：０．１秒

[0114] なお、上述した通電時間は、表面処理ライン１００において、鋼板がアノード２０ａ，２０ｂの近傍、またはアノード２０ｃ，２０ｄの近傍を通過している時間、すなわち、鋼板に対して電解処理が施されている時間を示している。停止時間は、鋼板に対してアノード２０ａ，２０ｂにより電解処理が施された後、次のアノード２０ｃ，２０ｄによる電解処理が行われるまでの時間を示している。

[0115] また、表面処理鋼板の作製は、電解処理の処理面積が４０，０００ｍ^{2}となるまで連続して行った。本実施例においては、電解処理を行っている間に、電解処理液３１に対して、下記条件にて、第１補給液槽７０から第１補給液を、第２補給液槽８０から第２補給液をそれぞれ連続的に補給した。また、電解処理液３１に対しては、電解処理液３１のｐＨが３．０付近となるように、硝酸水溶液またはアンモニア水を適宜添加した。

第１補給液：フッ化ジルコニウムアンモニウムをＺｒイオン濃度で５０，０００重量ｐｐｍとなるように溶解させた水溶液

第１補給液の補給量：０．８Ｌ／ｍｉｎ

第２補給液：オキシ硝酸ジルコニウムをＺｒイオン濃度で１５０，０００重量ｐｐｍとなるように溶解させた水溶液

第２補給液の補給量：０．１Ｌ／ｍｉｎ

[0116] さらに、電解処理を行っている間には、電解処理を行った処理面積が、表１に示すように、４，５００ｍ^2、７，０００ｍ^2、２０，０００ｍ^2、４０，０００ｍ^{2}となったタイミングで、それぞれ、上述した方法にしたがって、Ｚｒイオン濃度、全Ｆイオン濃度、遊離Ｆイオン濃度、硝酸イオン濃度、ｐＨ、導電率（ＥＣ）を測定した。また、得られた表面処理鋼板については、上述した方法にしたがって、Ｚｒ酸素化合物皮膜中のＺｒ量の測定を行った。結果を表１に示す。

[0117] [表1]

表 1

	処理面積 [m^2]	第1補給液		第2補給液		電解処理液31				Zr酸素化合物皮膜
		Zrイオン [重量ppm]	補給速度 [L/min]	Zrイオン [重量ppm]	補給速度 [L/min]	pH	Zrイオン [重量ppm]	全Fイオン [重量ppm]	遊離Fイオン [重量ppm]	Zr量 [mg/m^2]
実施例1	0	50,000	0.8	150,000	0.1	2.9	5,500	6,800	15	130
	4,500					2.8	5,500	7,100	11	125
	7,000					2.8	5,500	7,100	10	132
	20,000					2.9	5,600	7,100	15	130
	40,000					2.8	5,600	7,100	20	125

[0118] 《実施例２》

第１補給液の補給量を１．１Ｌ／ｍｉｎ、第２補給液の補給量を０．０９Ｌ／ｍｉｎに変更した以外は、実施例１と同様にして表面処理鋼板を作製し、同様に評価を行った。結果を表２に示す。なお、実施例２では、表面処理鋼板の作製は、電解処理の処理面積が５６，０００ｍ^{2}となるまで連続して行い、電解処理を行った処理面積が、表２に示すように、６，０００ｍ^2、１６，０００ｍ^2、４２，０００ｍ^2、５６，０００ｍ^{2}となったタイミングで各評価を行った。

[0119] [表2]

表 2

	処理面積 [m^2]	第1補給液		第2補給液		電解処理液31				Zr酸素化合物皮膜
		Zrイオン [重量ppm]	補給速度 [L/min]	Zrイオン [重量ppm]	補給速度 [L/min]	pH	Zrイオン [重量ppm]	全Fイオン [重量ppm]	遊離Fイオン [重量ppm]	Zr量 [mg/m^2]
実施例2	0	50,000	1.1	150,000	0.09	2.8	5,800	7,100	19	130
	6,000					2.9	5,600	7,100	20	125
	16,000					2.9	5,700	7,100	24	135
	42,000					2.8	6,000	7,600	38	130
	56,000					2.8	6,100	7,700	42	130

[0120] 《比較例１》

循環槽５０内の電解処理液３１に対して、上記第２補給液を補給することなく、上記第１補給液のみを１．３Ｌ／ｍｉｎの補給量で補給した以外は、実施例１と同様にして表面処理鋼板を作製し、同様に評価を行った。結果を表３に示す。なお、比較例１では、表面処理鋼板の作製は、電解処理の処理面積が３６，０００m^2となるまで連続して行い、電解処理を行った処理面積が、表３に示すように、８，２００m^2、３６，０００m^2となったタイミングで各評価を行った。

[0121] [表3]

表 3

	処理面積 [m^2]	第1補給液		第2補給液		電解処理液31				Zr酸素化合物皮膜
		Zrイオン [重量ppm]	補給速度 [L/min]	Zrイオン [重量ppm]	補給速度 [L/min]	pH	Zrイオン [重量ppm]	全Fイオン [重量ppm]	遊離Fイオン [重量ppm]	Zr量 [mg/m^2]
比較例1	0	50,000	1.3	なし		2.9	5,300	7,000	21	130
	8,200					2.9	5,300	6,900	43	120
	36,000					2.9	5,300	6,900	115	100

[0122] 《比較例２》

循環槽５０内の電解処理液３１に対して、第１補給液を１．１Ｌ／ｍｉｎの補給量で補給し、上記第２補給液に代えて、固体補給剤として粉末の炭酸ジルコニウムを１分間当たり３５ｇ補給した以外は、実施例１と同様にして表面処理鋼板を作製し、同様に評価を行った。結果を表４に示す。なお、比較例２では、表面処理鋼板の作製は、電解処理の処理面積が２５，０００m^2となるまで連続して行い、電解処理を行った処理面積が、表４に示すように、１６，０００m^2、２５，０００m^2となったタイミングで各評価を行った。

[0123] [表4]

表 4

	処理面積 [m^2]	第1補給液		固体補給剤	電解処理液31				Zr酸素化合物皮膜
		Zrイオン [重量ppm]	補給速度 [L/min]		pH	Zrイオン [重量ppm]	全Fイオン [重量ppm]	遊離Fイオン [重量ppm]	Zr量 [mg/m^2]
比較例2	0	50,000	1.1	炭酸ジルコニウム粉末を1分間当たり35g添加	2.8	5,900	7,300	24	130
	16,000				2.8	6,000	7,200	32	125
	25,000				2.9	6,100	7,300	40	135

[0124] 《比較例３》

第１補給液および第２補給液の補給を、連続して行わずに、電解処理の処理面積が１０，０００ｍ²となったタイミングで、１度だけ行うようにした以外は、実施例１と同様にして表面処理鋼板を作製し、同様に評価を行った。結果を表５に示す。なお、第１補給液および第２補給液の補給量は、電解処理液３１中のＺｒイオン濃度および遊離Ｆイオン濃度が、電解処理開始時の値に近い値となる量とした。また、比較例３では、表面処理鋼板の作製は、電解処理の処理面積が２０，０００ｍ²となるまで連続して行い、電解処理を行った処理面積が、表５に示すように、１０，０００ｍ²、２０，０００ｍ²となったタイミングで各評価を行った。さらに、比較例３では、表５に示すように、電解処理液３１における化合物の析出の有無を、電解処理液３１の外観を観察することで確認した。

[0125] [表5]

表 5

	処理面積 [m^2]	第1補給液	第2補給液	電解処理液31					Zr酸素化合物皮膜
		Zrイオン [重量ppm]	Zrイオン [重量ppm]	pH	Zrイオン [重量ppm]	全Fイオン [重量ppm]	遊離Fイオン [重量ppm]	外観	Zr量 [mg/m^2]
比較例3	0	50,000	150,000	3	5,800	7,500	24	透明	130
	10,000(補給前)			3.1	5,400	7,500	170	透明	70
	10,000(補給後)			3.2	5,800	7,500	34	白濁	125
	20,000			3.2	5,300	7,200	118	透明(沈殿)	90

[0126] 表１，２に示すように、フッ化ジルコニウム化合物（Ａ）を溶解させた第１補給液と、フッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）を溶解させた第２補給液とを継続的に補給し、電解処理液３１中のＺｒイオン濃度を３，０００～１０，０００重量ｐｐｍとした実施例１，２は、電解処理液中のＺｒイオン濃度および遊離Ｆイオン濃度が、電解処理の処理面積によってほとんど変化せず、安定していた。さらに、実施例１，２は、Ｚｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量を１２５～１３５ｍｇ／ｍ²と十分な量とすることができるとともに、形成したＺｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量に基づいて算出したＺｒ酸素化合物の形成速度は、７０ｍｇ／（ｍ²・ｓｅｃ）以上の高速であり、Ｚｒ酸素化合物の形成性に優れるものであった。

[0127] 一方、表３に示すように、フッ化ジルコニウム化合物（Ａ）を溶解させた

第１補給液のみを補給した比較例１は、電解処理液３１中の遊離Ｆイオン濃度が、電解処理の処理面積が大きくなるにつれて増加してしまい、形成したＺｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量に基づいて算出したＺｒ酸素化合物の形成速度が５６ｍｇ／（ｍ^2・ｓｅｃ）と低速となってしまった。また、表４に示すように、フッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）を溶解させた第２補給液に代えて、粉末の炭酸ジルコニウムを補給した比較例２は、電解処理液３１中のＺｒイオン濃度および遊離Ｆイオン濃度は、電解処理の処理面積によらず安定していたが、電解処理槽３０および循環槽５０の底には沈殿物が見られ、補給した炭酸ジルコニウムの一部が電解処理液３１に溶解していないことが分かった。さらに、表５に示すように、上記第１補給液および第２補給液の補給を継続的に行わなかった比較例３は、電解処理液３１中の遊離Ｆイオン濃度が、電解処理の処理面積が大きくなるにつれて増加してしまい、形成したＺｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量に基づいて算出したＺｒ酸素化合物の形成速度が４０ｍｇ／（ｍ^2・ｓｅｃ）と低速となってしまった。加えて、比較例３では、電解処理液３１において白濁や沈殿が確認され、電解処理液３１中において化合物が析出していたことが確認された。このような化合物の析出は、第１補給液および第２補給液の補給が遅れたことに起因して発生したものと考えられる。すなわち、第１補給液および第２補給液の補給の遅れにより、電解処理液３１中の遊離Ｆイオン濃度が大きくなり、これにより、基材１が過度にエッチングされてＦｅイオンが溶出し、このＦｅイオンが遊離Ｆイオンと反応してフッ化鉄になり、第１補給液および第２補給液中のＺｒ化合物を溶解させるのに必要な遊離Ｆイオンが減少したことにより、Ｚｒ化合物が析出したことに起因していると考えられる。このような析出物は板表面に異物として付着し、板の外観不良となるため好ましくない。

[0128] 《実施例３》

原板として、低炭素冷延鋼板（厚さ０．２ｍｍ、幅２００ｍｍ）を準備した。そして、準備した鋼板について、市販の脱脂剤（日本クエーカーケミカル社製、フォーミュラー　６１８－ＴＫ２）を溶解させたアルカリ水溶液中

で電解脱脂した後、水洗し、続いて硫酸水溶液に浸漬して酸洗した後、図３に示す表面処理ライン１００ｂを用いて、下記条件にて電解処理を行い、鋼板上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成した。なお、電解処理は、鋼板上に形成するＺｒ酸素化合物皮膜がＺｒ量で片面８０ｍｇ／ｍ^{2}となるようにして、電解処理の処理面積が２，０００ｍ^{2}となるまで連続して行った。次いで、Ｚｒ酸素化合物皮膜を形成した鋼板を水洗し、乾燥させることで表面処理鋼板を得た。

電解処理液３１の組成：Ｚｒ化合物としてフッ化ジルコニウムアンモニウムを溶解させて得た、Ｚｒイオン濃度６０００重量ｐｐｍ、全Ｆイオン濃度７６００重量ｐｐｍ、硝酸イオン濃度１３２３０重量ｐｐｍの水溶液

電解処理液３１の温度：４０℃

ライン速度（鋼板の移動速度）：２０ｍ／ｍｉｎ

鋼板における電流密度：１０Ａ／ｄｍ^2

トータル電解処理時間：１．８秒（０．６秒通電、１．２秒通電停止のサイクルを２回繰り返した際における、通電および通電停止の合計時間。）

[0129] また、本実施例においては、電解処理を行っている間に、電解処理液３１に対して、電解処理液３１のｐＨが３．０付近となるように、硝酸水溶液またはアンモニア水を適宜添加しながら、第１補給液槽７０および第２補給液槽８０により、Ｚｒ化合物を溶解させた補給液を補給した。具体的には、下記条件にて、第１補給液槽８２から第１補給液を、第２補給液槽８４から第２補給液をそれぞれ連続的に補給した。

第１補給液：フッ化ジルコニウムアンモニウムをＺｒイオン濃度で５０ｇ／Ｌとなるように溶解させた水溶液

第１補給液の補給量：電解処理による処理面積１ｍ^{2}当たり、Ｚｒ量で０．０３ｇに相当する量を補給。

第２補給液：硝酸ジルコニウムをＺｒイオン濃度で１５０ｇ／Ｌとなるように溶解させた水溶液

第２補給液の補給量：電解処理による処理面積１ｍ^{2}当たり、Ｚｒ量で０．

１ｇに相当する量を補給。

[0130] さらに、電解処理を行っている間には、図３に示す表面処理ライン１００ｂに示すように、循環槽５０中の電解処理液３１の一部を、ポンプ９２により循環槽５０と逆浸透膜処理装置９３との間に循環させることで、逆浸透膜処理装置９３による逆浸透膜処理を行った。

逆浸透膜：ポリテックス社製　型番：ＰＴＷ（濃度２．０ｇ／Ｌの塩化ナトリウム水溶液を透過させた際におけるナトリウムイオンおよび塩化物イオンの透過率が６０重量％の逆浸透膜。）

逆浸透膜面積：６ｍ^2

逆浸透膜処理温度：２０℃

圧力：０．１～０．３ＭＰａ

濃縮液流量：６～９Ｌ／ｍｉｎ

透過液流量：１．０～１．５Ｌ／ｍｉｎ

[0131] なお、本実施例においては、電解処理を行った処理面積が、表６に示すように、１，０００ｍ^2、２，０００ｍ^{2}となったタイミングで、それぞれ、循環槽５０内の電解処理液３１について、上述した方法にしたがって、成分分析および物性測定を行った。また、得られた表面処理鋼板については、上述した方法にしたがって、Ｚｒ酸素化合物皮膜中のＺｒ量を測定した。結果を表６に示す。

[0132] [表6]

表 6

	処理面積 [m^2]	処理負荷 [m^2/L]	電解処理液31						Zr酸素化合物皮膜
			Zrイオン [重量ppm]	硝酸イオン [重量ppm]	Zrイオン／硝酸イオン	全Fイオン [重量ppm]	遊離Fイオン [重量ppm]	pH	Zr量 [mg/m^2]
実施例3	0	0	6000	13230	0.45	7600	16	2.9	80
	1,000	0.8	5650	12730	0.47	7500	18	3.1	80
	2,000	1.6	6000	12730	0.47	7500	19	2.8	80

[0133] 電解処理を行っている間に、電解処理液３１の一部を、逆浸透膜処理装置９３により逆浸透膜処理した実施例３においては、表６に示すように、電解処理の途中のいずれのタイミングで測定した電解処理液３１についても、Ｚ

ｒイオン濃度、硝酸イオン濃度、全Ｆイオン濃度、および遊離Ｆイオン濃度がほぼ一定に保たれており、加えて、形成したＺｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量もほぼ一定となっていたため、電解処理の処理性に優れていることが確認された。

[0134] 《参考例１》

原板として、低炭素冷延鋼板（厚さ０．２ｍｍ、幅１，０００ｍｍ）を準備した。そして、準備した鋼板について、市販の脱脂剤（日本クエーカーケミカル社製、フォーミュラー　６１８－ＴＫ２）を溶解させたアルカリ水溶液中で電解脱脂した後、水洗し、続いて硫酸水溶液に浸漬して酸洗した後、図１に示す表面処理ライン１００を用いて、下記条件にて電解処理を行い、鋼板上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成した。次いで、Ｚｒ酸素化合物皮膜を形成した鋼板を水洗し、乾燥させることで表面処理鋼板を得た。

電解処理液３１の組成：Ｚｒ化合物としてフッ化ジルコニウムアンモニウムを溶解させ、さらに硝酸水溶液を添加して得た、Ｚｒイオン濃度５，５００重量ｐｐｍ、全Ｆイオン濃度７，０００重量ｐｐｍ、硝酸イオン濃度２，０００重量ｐｐｍ、遊離Ｆイオン濃度３３重量ｐｐｍの水溶液

電解処理液３１のｐＨ：３．０（アンモニアにてｐＨ調整を実施）

電解処理液３１の温度：４０℃

ライン速度（鋼板の移動速度）：１５０ｍ／ｍｉｎ

鋼板における電流密度：１０Ａ／ｄｍ^3

通電時間：０．６秒

停止時間：０．１秒

[0135] なお、本参考例においては、電解処理を開始する前の電解処理液３１について、上述した方法にしたがって、成分分析および物性測定を行った。また、本参考例において得られた表面処理鋼板について、上述した方法にしたがって、Ｚｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量の測定、および電解処理の処理安定性（Ｚｒ）の評価を行った。結果を表７に示す。

[0136] 《参考例２》

電解処理に用いる電解処理液３１に添加する遊離Ｆイオン濃度を調整することで、電解処理液３１中の遊離Ｆイオン濃度を７５重量ｐｐｍとした以外は、参考例１と同様にして表面処理鋼板を作製し、電解処理液３１の成分分析および物性測定、Ｚｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量の測定および電解処理の処理安定性（Ｚｒ）の評価を行った。結果を表７に示す。

[0137] 《参考例３》

電解処理に用いる電解処理液３１に添加する遊離Ｆイオン濃度を調整することで、電解処理液３１中の遊離Ｆイオン濃度を１１５重量ｐｐｍとした以外は、参考例１と同様にして表面処理鋼板を作製し、電解処理液３１の成分分析および物性測定、Ｚｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量の測定および電解処理の処理安定性（Ｚｒ）の評価を行った。結果を表７に示す。

[0138] 《参考例４》

電解処理に用いる電解処理液３１に添加する遊離Ｆイオン濃度を調整することで、電解処理液３１中の遊離Ｆイオン濃度を１４５重量ｐｐｍとした以外は、参考例１と同様にして表面処理鋼板を作製し、電解処理液３１の成分分析および物性測定、Ｚｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量の測定および電解処理の処理安定性（Ｚｒ）の評価を行った。結果を表７に示す。

[0139] 《参考例５》

電解処理に用いる電解処理液３１に添加する遊離Ｆイオン濃度を調整することで、電解処理液３１中の遊離Ｆイオン濃度を１６０重量ｐｐｍとした以外は、参考例１と同様にして表面処理鋼板を作製し、電解処理液３１の成分分析および物性測定、Ｚｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量の測定および電解処理の処理安定性（Ｚｒ）の評価を行った。結果を表７に示す。

[0140]

[表7]

表 7

	電解処理液31					Zr酸素化合物皮膜	電解処理の処理安定性
	Zrイオン [重量ppm]	硝酸イオン [重量ppm]	Zrイオン／硝酸イオン	全Fイオン [重量ppm]	遊離Fイオン [重量ppm]	Zr量 [mg/m^2]	
参考例1	5230	1750	3.0	7000	33	98	○
参考例2	5470	2100	2.6	6900	75	94	○
参考例3	5370	2100	2.6	6900	115	89	○
参考例4	5200	2100	2.5	6800	145	85	○
参考例5	5370	2200	2.4	6900	160	70	×

[0141] 表７に示すように、電解処理液３１における、遊離Ｆイオン濃度を１５０ｐｐｍ以下とした参考例１～４においては、電解処理の条件（電解処理液３１のｐＨおよび温度、電流密度、トータル電解処理時間）を同一とした場合に、鋼板上に形成されたＺｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量は、同等の値であったため、これにより、Ｚｒ酸素化合物皮膜の形成量の制御が容易となり、電解処理の処理安定性に優れていることが確認された。

[0142] 一方、表７に示すように、電解処理液３１における遊離Ｆイオン濃度が１６０重量ｐｐｍであった参考例５は、上述した参考例１と電解処理の条件（電解処理液３１のｐＨおよび温度、電流密度、トータル電解処理時間）を同一としたにもかかわらず、参考例１と比較して、鋼板上に形成されたＺｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量が少なくなりすぎてしまったため、これにより、Ｚｒ酸素化合物皮膜の形成量の制御が難しくなり、電解処理の処理安定性に劣ることが確認された。

[0143] これにより、上述した、参考例１～５によれば、電解処理液３１において、遊離Ｆイオン濃度を１５０重量ｐｐｍ以下に制御することにより、形成するＺｒ酸素化合物皮膜の形成量の制御が容易となり、電解処理の処理安定性が安定することが確認された。

[0144] 《参考例６》

原板として、低炭素冷延鋼板（厚さ０．２ｍｍ、幅２００ｍｍ）を準備した。そして、準備した鋼板について、市販の脱脂剤（日本クエーカーケミカル社製、フォーミュラー　６１８－ＴＫ２）を溶解させたアルカリ水溶液中

で電解脱脂した後、水洗し、続いて硫酸水溶液に浸漬して酸洗した後、図１に示す表面処理ライン１００のうち、循環槽５０を接続していない状態の電解処理槽３０により、下記条件にて電解処理を行い、鋼板上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成した。次いで、Ｚｒ酸素化合物皮膜を形成した鋼板を水洗し、乾燥させることで表面処理鋼板を得た。

電解処理液３１の組成：Ｚｒ化合物としてフッ化ジルコニウムアンモニウムを溶解させ、Ｚｒイオン濃度６，０００重量ｐｐｍ、全Ｆイオン濃度７，６００重量ｐｐｍとし、さらに硝酸イオン濃度が２，０００重量ｐｐｍとなるように硝酸水溶液を添加して、「Ｚｒイオンの重量濃度／硝酸イオンの重量濃度」を３．０とした水溶液

電解処理液３１のｐＨ：３．０（アンモニア水を添加することでｐＨ調整）

電解処理液３１の温度：４０℃

鋼板における電流密度：４Ａ／ｄｍ^2

トータル電解処理時間：７．１５秒（０．１５秒通電、０．５秒通電停止のサイクルを１１回繰り返した際における、通電および通電停止の合計時間。）

[0145] なお、本参考例においては、電解処理を開始する前の電解処理液３１について、上述した方法にしたがって、成分分析および物性測定を行った。また、本参考例において得られた表面処理鋼板について、上述した方法にしたがって、Ｚｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量の測定、および電解処理の処理安定性（Ｚｒ）の評価を行った。結果を表８に示す。

[0146] 次いで、得られた表面処理鋼板を、２５０℃に加熱し、表面処理鋼板の一方の面上に、ラミネートロールを用いて、イソフタル酸を１５ｍｏｌ％共重合化してなる無配向のポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（厚さ２０μｍ）を熱圧着し、直ちに水冷することにより、有機樹脂層を形成した。これにより、本参考例においては、表面処理板の一方の面のみに有機樹脂層が形成され、もう一方の面はＺｒ酸素化合物皮膜が露出した有機樹脂被

覆鋼板を得た。次いで、このようにして得られた有機樹脂被覆鋼板について、上述した方法にしたがって、クロスカット耐食性の評価を行った。結果を表８に示す。

[0147] 《参考例７》

電解処理に用いる電解処理液３１に添加する硝酸水溶液の量を調整することで、電解処理液３１中の硝酸イオン濃度を１２，０００重量ｐｐｍとし、「Ｚｒイオンの重量濃度／硝酸イオンの重量濃度」を０．５とした以外は、参考例６と同様にして表面処理鋼板および有機樹脂被覆鋼板を作製し、同様にして、電解処理液３１の成分分析および物性測定、Ｚｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量の測定、電解処理の処理安定性（Ｚｒ）の評価、ならびにクロスカット耐食性の評価を行った。結果を表８に示す。

[0148] 《参考例８》

電解処理に用いる電解処理液３１に添加する硝酸水溶液の量を調整することで、電解処理液３１中の硝酸イオン濃度を１４，０００重量ｐｐｍとし、「Ｚｒイオンの重量濃度／硝酸イオンの重量濃度」を０．４３とした以外は、参考例６と同様にして表面処理鋼板および有機樹脂被覆鋼板を作製し、同様にして、電解処理液３１の成分分析および物性測定、Ｚｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量の測定、電解処理の処理安定性（Ｚｒ）の評価、ならびにクロスカット耐食性の評価を行った。結果を表８に示す。

[0149] 《参考例９》

電解処理を行う際におけるトータル電解処理時間を５．２秒（０．１５秒通電、０．５秒通電停止のサイクルを８回繰り返した際における、通電および通電停止の合計時間。）とした以外は、参考例８と同様にして表面処理鋼板および有機樹脂被覆鋼板を作製し、同様にして、電解処理液３１の成分分析および物性測定、Ｚｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量の測定、電解処理の処理安定性（Ｚｒ）の評価、ならびにクロスカット耐食性の評価を行った。結果を表８に示す。

[0150]

[表8]

表 8

	電解処理液31					Zr酸素化合物皮膜	電解処理の処理安定性	有機樹脂被覆鋼板
	Zrイオン[重量ppm]	硝酸イオン[重量ppm]	Zrイオン／硝酸イオン	全Fイオン[重量ppm]	遊離Fイオン[重量ppm]	Zr量[mg/m^2]		クロスカット耐食性
参考例6	6000	2000	3.00	7600	33	101	○	5
参考例7	6000	12000	0.50	7600	30	120	○	5
参考例8	6000	14000	0.43	7600	35	138	×	5
参考例9	6000	14000	0.43	7600	40	101	○	2

[0151] 表８に示すように、電解処理液３１における、Ｚｒイオンおよび硝酸イオンの重量濃度の比を、「Ｚｒイオンの重量濃度／硝酸イオンの重量濃度」で０．５以上とした参考例６，７は、電解処理の条件（電解処理液３１のｐＨおよび温度、電流密度、トータル電解処理時間）を同一とした場合に、鋼板上に形成されたＺｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量は、同等の値であったため、これにより、Ｚｒ酸素化合物皮膜の形成量の制御が容易となり、電解処理の処理安定性に優れていることが確認された。また、参考例６，７は、得られた表面処理鋼板の表面に有機樹脂層を形成してなる有機樹脂被覆鋼板について、クロスカット耐食性の評価結果が良好であり、耐食性に優れていることが確認された。

[0152] 一方、表８に示すように、電解処理液３１における「Ｚｒイオンの重量濃度／硝酸イオンの重量濃度」が０．５０未満であった参考例８は、上述した参考例６と電解処理の条件（電解処理液３１のｐＨおよび温度、電流密度、トータル電解処理時間）を同一としたにもかかわらず、参考例１と比較して、鋼板上に形成されたＺｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量が多くなりすぎてしまったため、これにより、Ｚｒ酸素化合物皮膜の形成量の制御が難しくなり、電解処理の処理安定性に劣ることが確認された。また、電解処理液３１における「Ｚｒイオンの重量濃度／硝酸イオンの重量濃度」が０．５０未満であった参考例９は、トータル電解処理時間を短くすることで、鋼板上に形成するＺｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量を、上述した参考例６と同等の値としたが、クロスカット耐食性の評価結果が悪く、耐食性に劣ることが確認された。

[0153] これにより、上述した、参考例６～９によれば、電解処理液３１において

、Ｚｒイオンの濃度に対する過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度を適切に制御することにより、形成するＺｒ酸素化合物皮膜の形成量の制御が容易となり、電解処理の処理安定性が向上することが確認された。すなわち、上述した実施例３のように、電解処理を行っている間に、電解処理液３１の一部に対して、逆浸透膜処理装置９３による逆浸透膜処理を施し、電解処理液３１中の硝酸イオンの重量濃度を制御することにより、「Ｚｒイオンの重量濃度／硝酸イオンの重量濃度」を０．５０以上とすることができれば、電解処理の処理安定性が向上し、得られる有機樹脂被覆鋼板の耐食性が向上することが確認された。

符号の説明

[0154] １…基材

１００，１００ａ，１００ｂ…表面処理ライン

１１，１３…コンダクターロール

１２…シンクロール

２０ａ，２０ｂ，２０ｃ，２０ｄ…アノード

３０…電解処理槽

３１…電解処理液

４０…計測装置

５０…循環槽

６０…ポンプ

７０…第１補給液槽

８０…第２補給液槽

９０…ミックスタンク

９１…ポンプ

９２…ポンプ

９３…逆浸透膜処理装置

９４…透過液槽

請求の範囲

[請求項1] 鋼板を、Ｚｒイオンおよびフッイオンを含む電解処理液に浸漬させ、電解処理を連続的に行うことにより、前記鋼板上に、Ｚｒ酸素化合物を主成分とする皮膜を、該皮膜中のＺｒ量が３０ｍｇ／ｍ^{2}以上となるように形成する表面処理鋼板の製造方法において、

前記電解処理液中のＺｒイオンの濃度が３，０００～１０，０００重量ｐｐｍ、ｐＨが２～４であり、

前記電解処理液に対して、フッ化ジルコニウム化合物（Ａ）をＺｒイオンの濃度で１０，０００～２５０，０００重量ｐｐｍの範囲で含有し、かつ、ｐＨが５以下である第１補給液と、フッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）をＺｒイオンの濃度で１０，０００～２００，０００重量ｐｐｍの範囲で含有し、かつ、ｐＨが５以下である第２補給液とを、それぞれ継続的に補給することを特徴とする表面処理鋼板の製造方法。

[請求項2] 前記フッ化ジルコニウム化合物（Ａ）として、フッ化ジルコニウムアンモニウムを用いることを特徴とする請求項１に記載の表面処理鋼板の製造方法。

[請求項3] 前記フッ素非含有ジルコニウム化合物（Ｂ）として、オキシ硝酸ジルコニウムを用いることを特徴とする請求項１または２に記載の表面処理鋼板の製造方法。

[請求項4] 前記電解処理液中における遊離フッイオンの濃度を、イオン電極法によりｐＨ３．０、温度２５℃の条件にて測定した値で、１０～１５０重量ｐｐｍの範囲に制御することを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。

[請求項5] 前記電解処理液中におけるＺｒイオンと硝酸イオンとの重量濃度比を、「Ｚｒイオンの重量濃度／硝酸イオンの重量濃度」で０．４５以上とすることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。

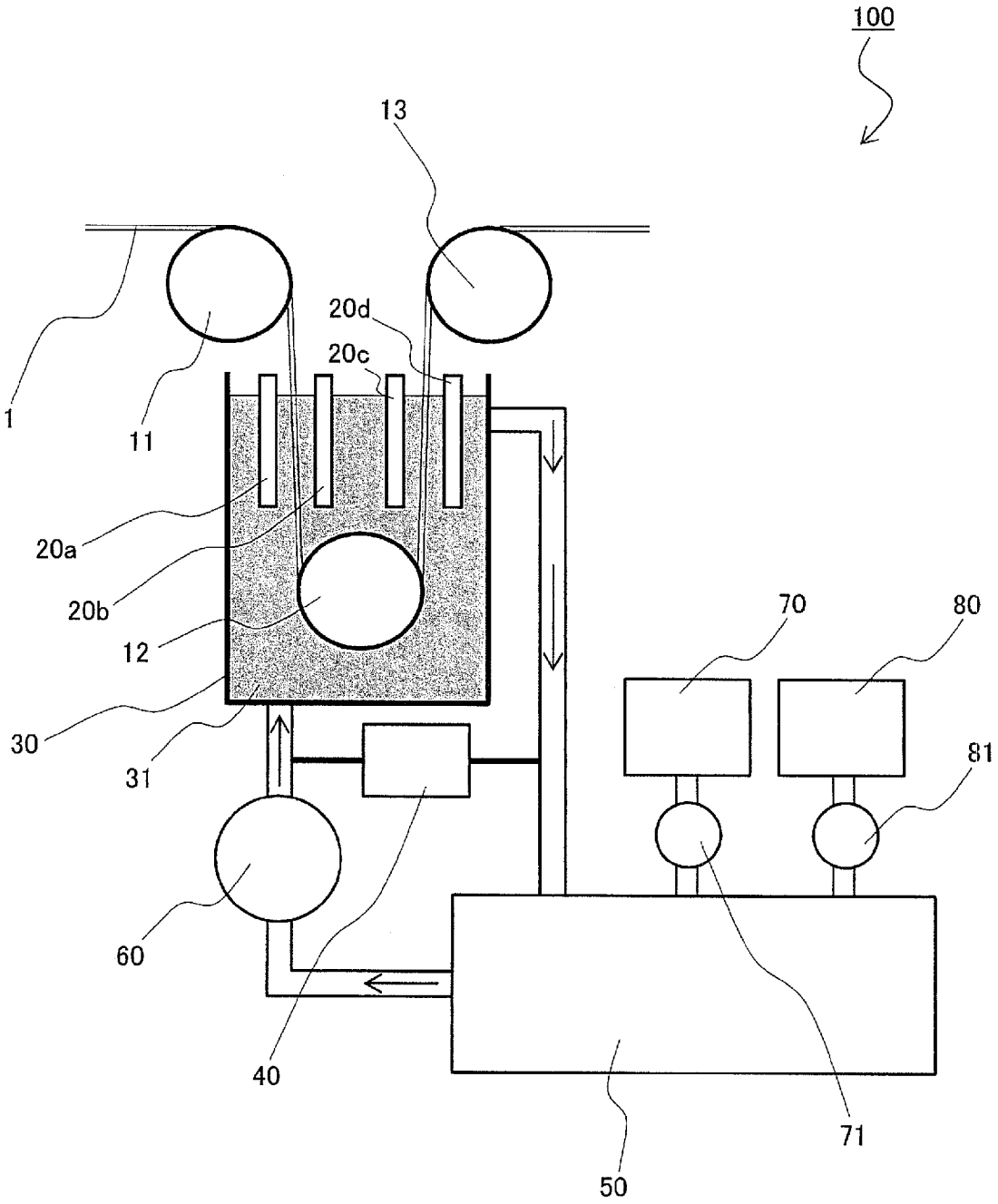
[請求項6] 前記鋼板上に前記皮膜を形成する際の形成速度を、単位面積および単位時間当たりのＺｒ量で７０ｍｇ／（ｍ^2・ｓｅｃ）以上とすることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。

[請求項7] 前記電解処理液の一部を取り出し、逆浸透膜を用いて、透過液と濃縮液とに分離し濃縮液を前記電解処理液に戻す逆浸透膜処理工程を有することを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。

[請求項8] 前記逆浸透膜として、濃度２．０ｇ／Ｌの塩化ナトリウム水溶液を透過させた場合に、ナトリウムイオンおよび塩化物イオンの透過率が６０重量％以上である逆浸透膜を用いることを特徴とする請求項７に記載の表面処理鋼板の製造方法。

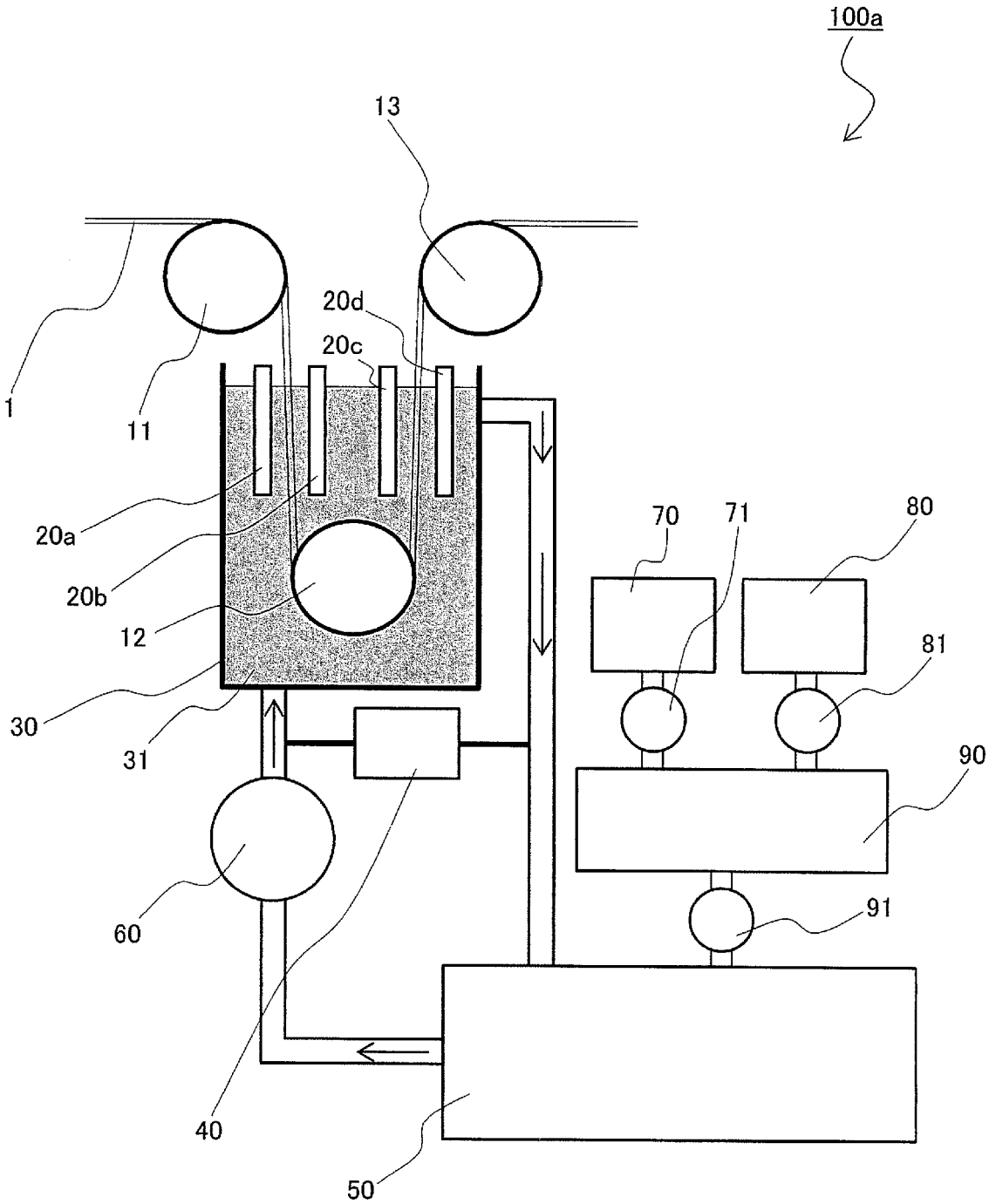
[図1]

図 1



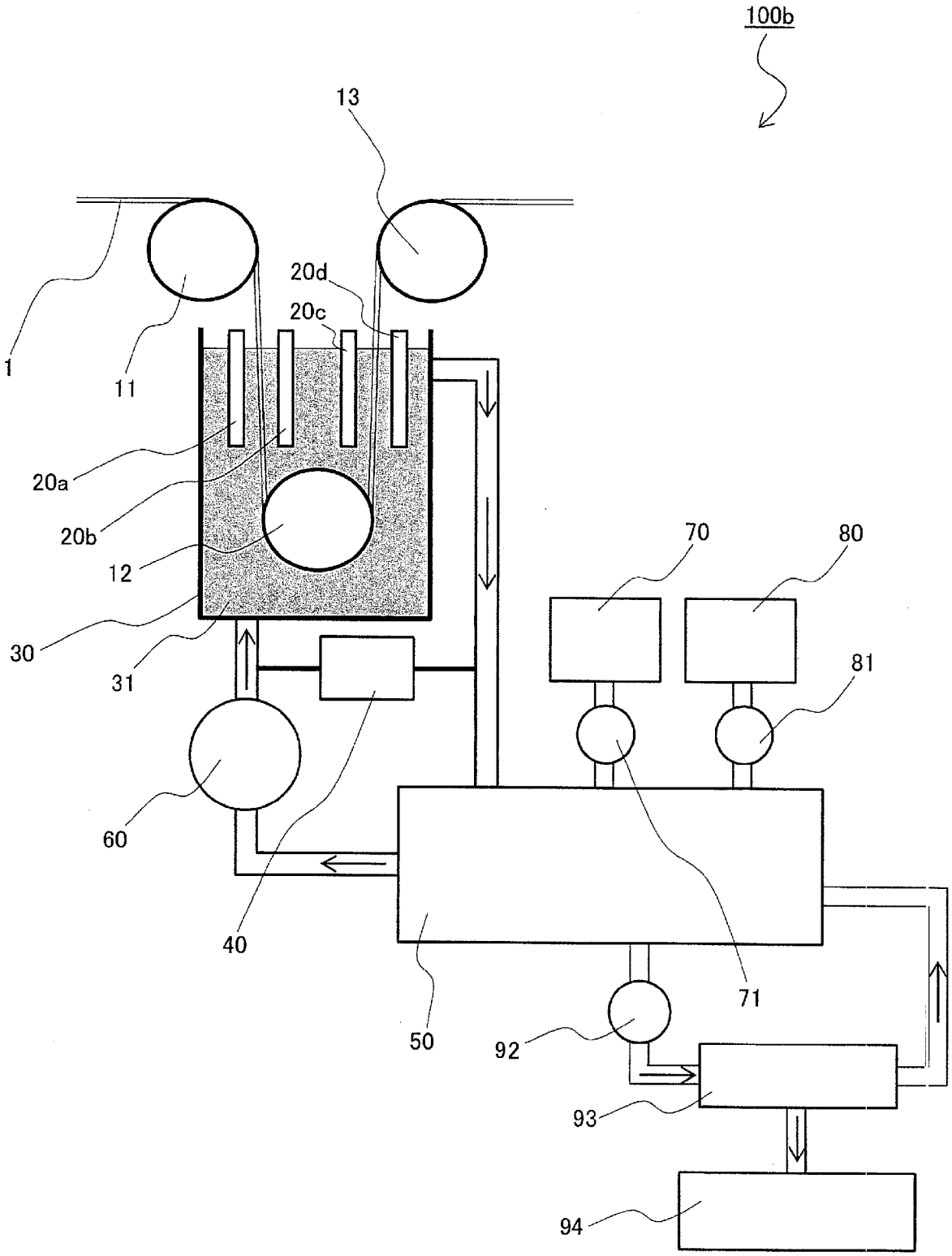
[図2]

図 2



[図3]

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/070780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25D9/10(2006.01)i, *B01D61/02*(2006.01)i, *B01D69/02*(2006.01)i, *C25D21/14*(2006.01)i, *C25D21/18*(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)
C25D9/10, B01D61/02, B01D69/02, C25D21/14, C25D21/18

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.
Y A	JP 4996409 B2 (Nippon Steel Corp.), 08 August 2012 (08.08.2012), paragraphs [0017] to [0026]; examples (Family: none)	1-6 7,8
Y A	US 2011/0259756 A1 (Shigeru HIRANO), 27 October 2011 (27.10.2011), paragraphs [0010], [0031] to [0048], examples (Family: none)	1-6 7,8
Y A	JP 5215509 B1 (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 19 June 2013 (19.06.2013), claims; paragraphs [0015] to [0038], [0040], [0045], [0047]; examples (Family: none)	1-6 7,8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
13 August 2015 (13.08.15)	25 August 2015 (25.08.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/070780

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-262577 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), claims; paragraphs [0040] to [0044], [0087] to [0089], [0101] to [0106]; examples & AU 2007221651 A & BR PI0708473 A & CA 2644802 A & CN 101395300 A & DK 1997936 T & EP 1997936 A1 & ES 2492919 T & KR 10-2008-0109793 A & MX 2008011088 A & RU 2008138644 A & US 2008/0081212 A1 & WO 2007/100065 A1 & ZA 200807990 A	1-6 7,8
Y A	WO 2011/149047 A1 (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 01 December 2011 (01.12.2011), paragraphs [0023], [0026] to [0027], [0030] to [0031], [0033], [0036]; examples & US 2013/0052478 A1 & US 2014/0332397 A1 & EP 2578727 A1 & CN 102918185 A	1-6 7,8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０７０７８０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D9/10(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, B01D69/02(2006.01)i, C25D21/14(2006.01)i, C25D21/18(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D9/10, B01D61/02, B01D69/02, C25D21/14, C25D21/18

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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
Y A	JP 4996409 B2（新日本製鐵株式会社）2012.08.08, 【0017】－【0026】,実施例（ファミリーなし）	１－６ ７，８
Y A	US 2011/0259756 A1 (Shigeru Hirano) 2011.10.27, [0010],[0031]-[0048],EXAMPLES（ファミリーなし）	１－６ ７，８
Y A	JP 5215509 B1（日本パーカライジング株式会社）2013.06.19, 特許請求の範囲,【0015】－【0038】,【0040】,【0045】,【0047】,実施例（ファミリーなし）	１－６ ７，８

☑　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	国際調査報告の発送日
１３．０８．２０１５	２５．０８．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｅ　９４４２
國方　康伸
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

Ｃ（続き）．　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
Ｙ Ａ	JP 2007-262577 A（日本ペイント株式会社）2007.10.11, 特許請求の範囲,【0040】－【0044】,【0087】－【0089】,【0101】－【0106】,実施例 & AU 2007221651 A & BR PI0708473 A & CA 2644802 A & CN 101395300 A & DK 1997936 T & EP 1997936 A1 & ES 2492919 T & KR 10-2008-0109793 A & MX 2008011088 A & RU 2008138644 A & US 2008/0081212 A1 & WO 2007/100065 A1 & ZA 200807990 A	１－６ ７，８
Ｙ Ａ	WO 2011/149047 A1（東洋製罐株式会社）2011.12.01, [0023],[0026]-[0027],[0030]-[0031],[0033],[0036],実施例 & US 2013/0052478 A1 & US 2014/0332397 A1 & EP 2578727 A1 & CN 102918185 A	１－６ ７，８