201600638

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201600638 A

(43)公開日： 中華民國 105 (2016) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：104118309 (22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 06 月 05 日

(51)Int. Cl.： *C23C28/02 (2006.01)* *C22C38/00 (2006.01)*
B65D8/00 (2006.01)

(30)優先權：2014/06/05 日本 2014-116554
2015/03/26 日本 2015-065095

(71)申請人：ＪＦＥ鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：中川祐介 NAKAGAWA, YUSUKE (JP)；大島安秀 OSHIMA, YASUHIDE (JP)；鈴木威 SUZUKI, TAKESHI (JP)；重國智文 SHIGEKUNI, TOMOFUMI (JP)；須藤幹人 SUTO, MIKITO (JP)；馬場和彥 BABA, KAZUHIKO (JP)；濵田悅男 HAMADA, ETSUO (JP)；野呂寿人 NORO, HISATO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：3 共 34 頁

(54)名稱

容器用鋼板

STEEL SHEET FOR CONTAINERS

(57)摘要

本發明提供一種薄膜密合性優異之容器用鋼板。上述容器用鋼板具備：於鋼板之表面之至少一部分具有含 Sn 層的鍍層之鍍敷鋼板、及配置於上述鍍敷鋼板之上述鍍層側的表面上之含 Ti 及 Ni 之表面處理皮膜。由使用掃描式電子顯微鏡進行測定所獲得之表面積算出的上述容器用鋼板之上述表面處理皮膜側的表面之展開面積比 Sdr 為 0.25%以上。

201600638

發明摘要

※申請案號：104118309

※申請日：104年06月05日　　※IPC分類：C23C 8/02 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
B65D 8/00 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

容器用鋼板

Steel sheet for containers

【中文】

本發明提供一種薄膜密合性優異之容器用鋼板。上述容器用鋼板具備：於鋼板之表面之至少一部分具有含 Sn 層的鍍層之鍍敷鋼板、及配置於上述鍍敷鋼板之上述鍍層側的表面上之含 Ti 及 Ni 之表面處理皮膜。由使用掃描式電子顯微鏡進行測定所獲得之表面積算出的上述容器用鋼板之上述表面處理皮膜側的表面之展開面積比 Sdr 為 0.25%以上。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

容器用鋼板

Steel sheet for containers

【技術領域】

[0001] 本發明有關一種容器用鋼板。

【先前技術】

[0002] 按，適用於飲料或食品之金屬容器，由於可將內容物長期保存，已在全世界使用至今。金屬容器係由經深拉加工之2件式罐身或經熔接之3件式罐身與捲緊於罐身之罐蓋所構成。

對於以上之金屬容器而言，製罐前後之塗裝步驟以及烘烤步驟不可或缺。此等步驟中，塗料之廢液或烘烤時之VOC（揮發性有機化合物）及作為溫室效應氣體之一的二氧化碳會大量產生。近年以來，基於地球環境保護之觀點，已有將此等廢棄物或二氧化碳減少之配合機制。再者，作為塗料之成分的環氧樹脂原料之BPA（雙酚A）為一種環境荷爾蒙，在部分國家中於可能與人體接觸之用途方面，其使用受到規制。作為可省略上述塗裝步驟及烘烤步驟之代替技術，使用積層有PET（聚對苯二甲酸乙二酯）等有機樹脂薄膜之鋼板的容器目前正受到注目，且此

技術正急速擴展之中。

[0003] 另一方面，用於積層薄膜之底層的鋼板上，一般係使用經施以電解鉻酸鹽處理之鉻酸鹽皮膜。然而，近年來以歐美為中心，基於以鉛、鎘、鉻為首之對人體有害物質之使用限制、及對於製造環境之掛慮，業界目前追求的是未經鉻酸鹽處理之皮膜。

例如，專利文獻 1 中曾揭示：「一種表面處理鋼板，其特徵為：其係於鋼板之至少單面具有耐蝕性皮膜，該耐蝕性皮膜係由選自 Ni 層、Sn 層、Fe-Ni 合金層、Fe-Sn 合金層及 Fe-Ni-Sn 合金層中之至少 1 層所構成，該耐蝕性皮膜上具有密合性皮膜，該密合性皮膜含有 Ti，且進一步含有以合計值計算相對 Ti 之質量比為 0.01～10 的選自 Co、Fe、Ni、V、Cu、Mn 及 Zn 中之至少 1 種」。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[0004]

[專利文獻 1]日本特開 2010-031348 號公報

【發明內容】

[發明解決之課題]

[0005] 發明人等針對專利文獻 1 所記載之容器用鋼板（表面處理鋼板）進行研討之結果發現，相對 PET 薄膜之密合性（以下，或稱為「薄膜密合性」）有不夠充分之情形。

本發明係有鑑以上各點開發而成者，其目的係在提供一種薄膜密合性優異之容器用鋼板。

[用以解決課題之手段]

[0006] 發明人等，為達成上述目的銳意進行研討之結果發現，具有特定之表面形狀的容器用鋼板具有優異之薄膜密合性，終而完成本發明。

[0007] 具體言之，本發明提供以下之（1）～（4）。

（1）一種容器用鋼板，其具備：於鋼板之表面之至少一部分具有含 Sn 層的鍍層之鍍敷鋼板、及配置於上述鍍敷鋼板之上述鍍層側的表面上之含 Ti 及 Ni 之表面處理皮膜；由使用掃描式電子顯微鏡進行測定所獲得之表面積算出的上述容器用鋼板之上述表面處理皮膜側的表面之展開面積比 Sdr 為 0.25%以上。

（2）如上述（1）之容器用鋼板，其中，上述鍍層進一步含有選自包括 Ni 層、Ni-Fe 合金層、Fe-Sn 合金層、及 Fe-Sn-Ni 合金層之群組的至少 1 層。

（3）如上述（1）或（2）之容器用鋼板，其中，上述表面處理皮膜，其於上述鍍敷鋼板之每一面之 Ti 換算之附著量為 5～30 mg/m^2，於上述鍍敷鋼板之每一面之 Ni 換算之附著量為 1～30 mg/m^2。

（4）如上述（1）至（3）中任一項之容器用鋼板，其中，由使用掃描式探針顯微鏡進行測定所獲得之表面積

算出的上述容器用鋼板之上述表面處理皮膜側的表面之展開面積比 Sdra 為 5.00%以上。

[發明之效果]

[0008] 根據本發明，可提供薄膜密合性優異之容器用鋼板。

【圖式簡單說明】

[0009]

第 1 圖係表示展開面積比 Sdr 與薄膜密合性（評估 1）之關係之標繪曲線圖。

第 2 圖係表示試驗材 No.10 之 45°剖面之反射電子像。

第 3 圖係表示試驗材 No.15 之 45°剖面之反射電子像。

【實施方式】

[0010]

〔容器用鋼板〕

本發明之容器用鋼板，概略而言具有：鍍敷鋼板、及配置於鍍敷鋼板之鍍層側的表面上之表面處理皮膜，而且具有特定之展開面積比 Sdr。

以下，於將鍍敷鋼板及表面處理皮膜之具體態樣詳述之後，再就展開面積比 Sdr 進行說明。首先，茲就鍍敷鋼

板之態樣詳述之。

[0011]

〔鍍敷鋼板〕

鍍敷鋼板具有：鋼板、及覆蓋鋼板之表面的至少一部分之鍍層，鍍層至少含 Sn 層。

作為素材之鋼板，可使用一般之罐用鋼板。鍍層可為連續層，也可為不連續之島狀。又，鍍層設於鋼板之至少單面即可，也可設於兩面。鍍層之形成可利用配合所含金屬元素之公知方法進行。

以下，詳述鋼板及鍍層之較佳態樣。

[0012]

〈鋼板〉

鋼板之種類並無特別限定，一般可使用作為容器材料供使用之鋼板（例如低碳鋼板、極低碳鋼板）。此一鋼板之製造方法、材質等亦非須特別限定者，其係由一般之鋼片製造步驟，經熱間輥軋、酸洗、冷間輥軋、退火、調質輥軋等之步驟而製造。

鋼板因應必要，可使用表面上形成有鎳（Ni）含有層者，於此 Ni 含有層上可形成後述之含 Sn 層鍍層。藉由使用具備 Ni 含有層之鋼板施鍍以 Sn，可形成含島狀 Sn 之鍍層，熔接性提昇。

作為 Ni 含有層含鎳即可，例如，可舉的是 Ni 鍍層（Ni 層）、Ni-Fe 合金層等。

對於鋼板賦與 Ni 含有層之方法並無特別限定，例

如，可舉的是公知之電鍍等之方法。又，作為 Ni 含有層而賦與 Ni-Fe 合金層時，可藉由電鍍等於鋼板表面上賦與 Ni 後，利用退火令 Ni 擴散層配位而形成 Ni-Fe 合金層。

Ni 含有層中之 Ni 附著量並無特別限定，每一面之金屬 Ni 換算量以 50～2000 mg/m^2 為佳。若於上述範圍內，在成本之層面也屬有利。

又，Ni 附著量可以螢光 X 線進行表面分析而測定。此一情況下，係使用 Ni 附著量既知之 Ni 附著樣本，將有關 Ni 附著量之檢量線預先特定，並使用該檢量線相對地特定出 Ni 附著量。

惟後述之皮膜含 Ni 時，以利用上述螢光 X 線之表面分析僅測定 Ni 含有層中之 Ni 附著量將有所困難。此一情況下，Ni 含有層中之 Ni 附著量，係可自以螢光 X 線求得之 Ni 附著量減去後述皮膜中所含之 Ni 附著量而求得。

[0013]

〈鍍層〉

鍍敷鋼板係於鋼板表面之至少一部分具有含 Sn 層之鍍層。此一鍍層設於鋼板之至少單面即可，亦可設於兩面。又，鍍層係將鋼板表面上之至少一部分予以覆蓋之層，可為連續層，也可為不連續之島狀。

鍍層之於鋼板每一面之 Sn 附著量宜為 0.1～15.0 g/m^2。Sn 附著量若於上述範圍內，則容器用鋼板之外觀特性以及耐蝕性優異。特別是基於此等特性能夠更為優異之出發點，更好的是 0.2～15.0 g/m^2，由加工性優異之觀

點而言，更好的是 1.0～15.0 g/m^2。

又，Sn 附著量可以螢光 X 線進行表面分析而測定。螢光 X 線之情形下，可使用 Sn 量既知之 Sn 附著樣本，將有關 Sn 量之檢量線預先特定，並使用該檢量線相對地特定出 Sn 量。

[0014] 作為鍍層，除包含將鍍 Sn 所得之 Sn 層的鍍層以外，還可舉出的是在鍍 Sn 後利用通電加熱等將 Sn 加熱熔融所得之於 Sn 層之最下層（Sn 層/鋼板界面）由 Fe-Sn 合金層部分形成之鍍層。

又，作為鍍層，還可舉的是相對表面具有 Ni 含有層之鋼板實施鍍 Sn，再藉由通電加熱等將 Sn 加熱熔融所得之於 Sn 層之最下層（Sn 層/鋼板界面）部分形成 Fe-Sn-Ni 合金層、Fe-Sn 合金層等之鍍層。

又，本發明中，上述 Ni 含有層（Ni 層、Ni-Fe 合金層）亦設為包含於鍍敷鋼板之鍍層中。

[0015] 作為鍍層之製造方法，可舉的是周知之方法（例如電鍍法或浸漬於熔融之 Sn 而施鍍之方法）。

例如，使用酚磺酸 Sn 鍍浴、甲烷磺酸 Sn 鍍浴或鹵素系 Sn 鍍浴，以每一面之附著量成為特定量（例如，2.8 g/m^2）之方式於鋼板表面電鍍 Sn 後，以 Sn 之熔點（231.9℃）以上之溫度進行加熱熔融處理，而製造於 Sn 單體之鍍層（Sn 層）之最下層（Sn 層/鋼板界面）形成有 Fe-Sn 合金層之鍍層。於省略加熱熔融處理之情況下，可製造 Sn 單體之鍍層（Sn 層）。

又，鋼板於其表面上具有 Ni 含有層時，若於 Ni 含有層上鍍 Sn 後進行加熱熔融處理，則於 Sn 單體之鍍層（Sn 層）之最下層（Sn 層/鋼板界面）有 Fe-Sn-Ni 合金層、Fe-Sn 合金層等形成。

[0016] 本發明中，Sn 層（純 Sn 層）之面積率（相對鍍層整體之面積的 Sn 層之面積的比率），自耐蝕性、熔接性以及後述之優異之薄膜密合性的觀點而言，至少宜在 10%以上。

又，面積率中之「Sn 層」，只要是最表層為 Sn 層（純 Sn 層）即可，亦包含其最下層形成有 Fe-Sn-Ni 合金層、Fe-Sn 合金層等者。

有關 Sn 之面積率之測定方法，於後述〔實施例〕欄中說明。

[0017]

〔表面處理皮膜〕

其次，茲就配置於上述鍍敷鋼板之鍍層側的表面上之表面處理皮膜進行說明。表面處理皮膜，概略而言，為含有 Ti（鈦元素）及 Ni（鎳元素）作為其成分之皮膜，其係使用後述之處理液形成。

表面處理皮膜，基於本發明之容器用鋼板之薄膜密合性更為優異之理由，鍍敷鋼板之每一面之 Ti 換算之附著量（以下，或稱之為「Ti 附著量」）宜為 5～30 mg/m^2。該 Ti 附著量，基於薄膜密合性更為優異之理由，更好的是 7～25 mg/m^2。

又，表面處理皮膜，基於本發明之容器用鋼板之薄膜密合性更為優異之理由，鍍敷鋼板之每一面之 Ni 換算之附著量（以下，或稱之為「Ni 附著量」）宜為 1～30 mg/m^2。該 Ni 附著量，基於皮膜與鍍敷鋼板之密合性優異之理由，更好的是 1～10 mg/m^2。

[0018] Ti 附著量及 Ni 附著量，係藉由利用螢光 X 線之表面分析而測定。

表面處理皮膜中之 Ti、Ni 等，分別係以各種之鈦化合物、鎳化合物含有，此等化合物之種類或態樣並無特殊限定。

又，螢光 X 線分析例如係以下述條件實施。

- 裝置：Rigaku公司製螢光X線分析裝置System 3270
- 測定徑：30 mm
- 測定氛圍：真空
- 光譜：Ti-Kα、Ni-Kα
- 槽隙：COARSE（標準）
- 分光結晶：TAP

使用依上述條件測定之表面處理皮膜的螢光 X 線分析之 Ti-Kα、Ni-Kα 的峰值計數數值。另使用附著量既知之標準樣本，預先特定有關 Ti 附著量及 Ni 附著量之檢量線，使用該檢量線相對地求得 Ti 附著量及 Ni 附著量。

[0019] 惟鍍層含 Ni 時，藉由上述利用螢光 X 線之表面分析，將難以僅測定表面處理皮膜中所含之 Ni 附著量。

此一情況下，藉由併用利用掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）或透過式電子顯微鏡（Transmission Electron Microscope：TEM）之剖面觀察與輝光放電發光分析，可區別表面處理皮膜中所含之Ni附著量與鍍層中所含之Ni量。

具體而言，將表面處理皮膜及鍍層之剖面以聚焦離子束（Focused Ion Beam：FIB）加工而露出，由利用 SEM 或 TEM 之剖面觀察算出表面處理皮膜之厚度。而後，利用輝光放電發光分析求得濺鍍深度與濺鍍時間之關係。然後，求取至相當於表面處理皮膜厚度之濺鍍時間為止之輝光放電發光分析的源自 Ni 元素之發光計數累計值。由源自此一 Ni 元素之發光計數累計值，使用預先求得之檢量線，可求得Ni附著量。

此處，檢量線係利用以下之方法作成。

首先，就不含 Ni 之鍍層上具有含 Ni 表面處理皮膜之 Ni 附著量不同之複數個樣本，進行輝光放電發光分析，求取至源自 Ni 元素之發光計數成為未檢出之濺鍍時間為止之計數累計值。其次，將此等樣本之 Ni 附著量藉由利用螢光 X 線之表面分析求取。如此，作成根據輝光放電發光分析之 Ni 計數累計值與 Ni 附著量之檢量線。

[0020]

〔展開面積比 Sdr〕

本發明之容器用鋼板，根據利用掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）進行測定所得之

表面積所算出之表面處理皮膜側的表面之展開面積比 Sdr 為 0.25%以上。

展開面積比 Sdr（以下，或僅稱為「Sdr」）可由下式表示。

展開面積比 Sdr＝｛（A-B）/B｝×100〔%〕

A：測定區域之實際凹凸經反映的表面積（展開面積）

B：測定區域之無凹凸之平面的面積

[0021] 本發明之容器用鋼板，可想像的是藉由表面存在凹凸形狀，而表現出密合之有效表面積（展開面積比）增大之效果與凹凸本身之錨定效果，薄膜密合性優異。

又，如此般之表面凹凸形狀，可於後述之表面處理皮膜形成步驟之前，經由後述之無電浸漬步驟而獲得。

[0022] 因此，Sdr 愈大則薄膜密合性愈高，於本發明中，為了具備良好之薄膜密合性，Sdr 係設為 0.25%以上。Sdr 宜為 0.50%以上，更好的是 0.85%以上。又，作為 Sdr 之上限值，宜為 1.0%以下，更好的是未達 1.0%。

又，由後述之條件所算出之 Sdr，係反映具有鍍層及表面處理皮膜之容器用鋼板之表面凹凸形狀，特別是反映 Sn 層表面之形狀的資訊，可想像的是 Sn 層表面之形狀為薄膜密合性帶來影響。

[0023] 本發明中，Sdr 係自藉由使用掃描式電子顯微鏡（SEM）之測定所獲得之表面積而被算出。更詳細而言，使用電子線三次元掃描式電子顯微鏡（3D-SEM）來

測定容器用鋼板之表面處理皮膜側的表面之三次元表面形狀（3D-SEM 像），藉由除去測定之三次元表面形狀資料之失真而算出。

本發明之 Sdr，係採取各試料之 Sn 層上的任意之 5 個部位的視野（測定區域）之平均值。

[0024] 此處，測定之三次元表面形狀資料之失真，係指於 3D-SEM 之測定原理上，與原本之三次元形狀重疊之以二次方程式所表示之拋物線狀之失真。因此，於本發明中，係相對測定之三次元表面形狀資料實施自測定資料排除應用最小二乘法之二次曲面的二次曲面迴歸處理，而求得粗度曲面資料。

另外，實施二次曲面迴歸處理所求得之粗度曲面資料，係於鍍敷原板（素材之鋼板）之巨視凹凸上重疊微細之鍍層之形狀而成，然鍍敷原板（素材之鋼板）之巨視凹凸對於薄膜密合性之提昇並無助益。因此，本發明中，係自相對實施二次曲面迴歸處理所求得之粗度曲面資料，進一步實施高通濾波器處理所獲得之僅抽出微細鍍層之形狀的資料而算出 Sdr。

上述高通濾波器處理之截止波長，係採用設定於取得之 3D-SEM 像之長度方向的測定長之 1/2 的截止波長。具體而言，本發明中，係將 3D-SEM 像設為 3 μm×4 μm，而截止波長設為 3D-SEM 像之長度方向（4 μm）之 1/2 的 2 μm。

[0025] 又，本發明中，係使用 ELIONIX 公司製之高

分解能 3D-SEM ERA-8800FE。電子槍為場發射型。此一3D-SEM 具有朝向試料方向之 4 支二次電子檢測器，可表示自二次電子之和信號或差信號強調組成之不同之像或反映特定方向之凹凸之像。本發明中，加速電壓為 5kV、照射電流為 pA 等級、倍率為 30000 倍，取得 3D-SEM 像。

又，自取得之 3D-SEM 像，使用長岡技術科學大學柳研究室所開發之三次元表面形狀解析軟體「SUMMIT」求得 Sdr。

[0026]

〔展開面積比 Sdra〕

再者，本發明之容器用鋼板，由利用掃描式探針顯微鏡（Scanning Probe Microscope：SPM）進行測定所獲得之表面積算出的表面處理皮膜側之表面的展開面積比 Sdra 宜為 5.00%以上。

展開面積比 Sdra（以下，或僅稱為「Sdra」），與上述展開面積比 Sdr 相同，可由下式表示。

展開面積比 Sdra＝｛（C-D）/D｝×100〔%〕

C：測定區域之實際凹凸經反映的表面積（展開面積）

D：測定區域之無凹凸之平面的面積

[0027] 有關展開面積比 Sdr，係使用掃描式電子顯微鏡（SEM），相對於此，展開面積比 Sdra 係使用掃描式探針顯微鏡（SPM）。藉由可取得原子水準之微細凹凸情報之掃描式探針顯微鏡，展開面積比 Sdra 中可反映出表面處理皮膜之最表面之奈米等級之微細凹凸形狀。

[0028] 又，如展開面積比 Sdra 所反映般之表面處理皮膜之微細凹凸形狀，可經由後述適當之電解電流密度條件下之表面處理皮膜形成步驟而獲得，也不會受到後述無電浸漬步驟之影響。

[0029] 與 Sdr 相同，Sdra 愈大則薄膜密合性愈高。本發明中，基於良好之薄膜密合性之觀點，Sdra 宜為 5.00%以上，更好的是 10.00%以上，再好的是 20.00%以上。又，Sdra 之上限值並無特別限定，例如未達 50.00%。

[0030] 如上所述，Sdra 係藉由利用掃描式探針顯微鏡（SPM）之測定而獲得。更具體而言，使用 SHIMADZU 公司製之 SFT-4500，測定試料之 Sn 層上之視野（測定區域）（2 μm×2 μm）之 SPM 高度像，並以 SPM 解析軟體進行形態解析（表面積之解析）。亦即，以三次元之圖像資訊為基礎，由統計處理求得表面積，並使用上式算出 Sdra。

測定中所使用之懸臂樑係使用低彈簧常數之矽懸臂樑，具體而言，係使用 Olympus 公司製 OMCL-AC240TS 或與其相當之懸臂樑。測定點相對上述測定區域 2 μm×2 μm，係採縱 512 點、橫 512 點。掃描速度只要是在可追隨凹凸形狀之範圍內，可適當變更，較佳的是於作為標準之 1 視野之測定時間落於約 5 分鐘至 10 分鐘之範圍內調整掃描速度。

本發明之 Sdra，係取各試料之 Sn 層上之任意 3 個部

位之視野（測定區域）的平均值。

[0031]

〔容器用鋼板之製造方法及處理液〕

作為上述本發明之容器用鋼板之製造方法，較佳的是至少具備以下步驟之方法（以下，為方便計或稱為「本發明之製造方法」）：表面處理皮膜形成步驟，對於後述處理液（以下，為方便計或稱為「本發明之處理液」）中浸漬之鍍敷鋼板施以陰極電解處理而形成上述表面處理皮膜；及無電浸漬步驟，於上述表面處理皮膜形成步驟之前在本發明之處理液中於無電狀態下浸漬鍍敷鋼板。

以下，茲就本發明之製造方法進行說明，此說明中一併亦就本發明之處理液進行說明。

[0032]

〔表面處理皮膜形成步驟〕

表面處理皮膜形成步驟，係藉由對浸漬於後述本發明處理液中之鍍敷鋼板施以陰極電解處理，而於鍍敷鋼板之鍍層側之表面上，形成上述表面處理皮膜之步驟。又，也可實施將陰極電解處理與陽極電解處理交替進行之交替電解。

以下，茲就使用之本發明處理液或陰極電解處理之條件等進行詳述。

[0033]

〈處理液〉

本發明之處理液，含有用以對上述表面處理皮膜供給

Ti（鈦元素）之 Ti 成分（Ti 化合物）。

作為此一 Ti 成分，並無特別限定，可舉的是例如烷氧化鈦、草酸氧鈦銨、草酸氧鈦鉀二水合物、硫酸鈦、乳酸鈦、氫氟酸鈦（H_2TiF_6）及/或其鹽等等。又，作為氫氟酸鈦之鹽，可舉的是例如六氟化鈦酸鉀（K_2TiF_6）、六氟化鈦酸鈉（Na_2TiF_6）、六氟化鈦酸銨（$(NH_4)_2TiF_6$）等等。

此等 Ti 成分中，基於處理液之安定性、取得之容易性等之觀點，宜為氫氟酸鈦及/或其鹽。

本發明之處理液中之 Ti 含有量並無特別限定，使用氫氟酸鈦及/或其鹽時，換算成六氟化鈦酸離子（TiF_6^{2-}）之量宜為 0.004～0.4 mol/L，更好的是 0.02～0.2 mol/L。

[0034] 又，本發明之處理液含有用以對上述表面處理皮膜供給 Ni（鎳元素）之 Ni 成分（Ni 化合物）。

作為此一 Ni 成分，並無特別限定，可舉的是硫酸鎳（$NiSO_4$）、硫酸鎳六水合物、氯化鎳（$NiCl_2$）、氯化鎳六水合物等等。

本發明之處理液中之 Ni 含有量並無特別限定，其換算成 Ni 離子（Ni^{2+}）之量宜為 0.002～0.04 mol/L，更好的是 0.004～0.02 mol/L。

[0035] 另，作為本發明之處理液中之溶媒，通常係使用水，但也可併用有機溶媒。

本發明之處理液之 pH 並無特別限定，宜為 pH 2.0～5.0。若為此一範圍內，可縮短處理時間，且處理液之安

定性優異。pH 之調整可使用公知之酸成分（例如磷酸、硫酸）與鹼成分（例如，氫氧化鈉、氨水）。

又，本發明之處理液中，因應必要可含有月桂基硫酸鈉、乙炔二醇等之界面活性劑。又，基於附著舉動之經時安定性之觀點，處理液中可含焦磷酸鹽等之縮合磷酸鹽。

[0036] 此處，再回到表面處理皮膜形成步驟之說明。

實施處理時之處理液之液溫宜為 20～80℃，更好的是 40～60℃。

另，實施陰極電解處理時之電解電流密度，基於形成之表面處理皮膜中之 Ti 及 Ni 成為適量、且表面處理皮膜中之微細凹凸形狀之形成獲得促進、薄膜密合性更為優異之理由，宜為 1.0～20.0 A/dm^2，更好的是 3.0～15.0 A/dm^2，再好的是 6.0～10.0 A/dm^2。

此時，陰極電解處理之通電時間，基於與較佳之電解電流密度相同之理由，宜為 0.1～5 秒，更好的是 0.3～2 秒。

又，陰極電解處理時之電量密度為電流密度與通電時間之積，可適當地設定。

又，基於降低皮膜中所含之 F 的理由，於陰極電解處理之後，宜將所得之鋼板作水洗處理。

水洗處理之方法並無特別限定，可舉的是例如以連續生產線製造之情形下，於處理液槽之後設置水洗槽，而於陰極電解處理後連續地浸漬於水中之方法等等。水洗處理

中所用之水之溫度（水溫）宜為 40～90℃。

此時，水洗時間，基於水洗處理所帶來之效果更為優異之理由，宜超過 0.5 秒，更好的是 1.0～5.0 秒。

再者，代替水洗處理，或是在水洗處理之後，可進行乾燥。乾燥時之溫度及方式並無特別限定，例如可應用一般之乾燥器或電爐乾燥方式。作為乾燥處理時之溫度，宜為 100℃以下。若為上述範圍內，可抑制表面處理皮膜之氧化，而保持表面處理皮膜組成之安定性。又，下限並無特別限定，一般係室溫左右。

[0037]

〔無電浸漬步驟〕

無電浸漬步驟，係於表面處理皮膜形成步驟之前，實施於本發明之處理液中於無電狀態下浸漬鍍敷鋼板之無電浸漬處理的步驟。

本發明之容器用鋼板，如上所述，展開面積比 Sdr 係 0.25%以上，於表面處理皮膜側之表面存在有凹凸形狀。為了獲得此一表面形狀，本發明中，係於表面處理皮膜形成步驟中實施陰極電解處理之前，以本步驟施以無電浸漬處理。亦即，將鍍敷鋼板於本發明之處理液中以無電狀態浸漬。藉此，鍍層（特別是 Sn 層）之表面被腐蝕而形成凹凸形狀。而後，於形成有凹凸形狀之鍍層上形成表面處理皮膜，藉此於表面處理皮膜之表面上亦反映鍍層之凹凸形狀。

作為用以形成適當之凹凸形狀之浸漬條件，浴溫宜為

20～80℃，更好的是 40～60℃。

浸漬時間愈長則愈是 Sn 層表面之腐蝕進行，凹凸形狀變得劇烈。可配合所期望之 Sn 層表面之凹凸形狀，適當設定無電浸漬時間，浸漬時間宜為 0.1～5.0 秒，更好的是 0.6～5.0 秒，再好的是 1.0 秒～5.0 秒。若為 0.1 秒以上，則浸漬時間不會過短，以致 Sn 層表面之腐蝕易於進行。另一方面，若是在 5.0 秒以下，則 Sn 層表面之凹凸形狀不易脫離適當範圍，可避免熔接性或耐蝕性等之性能劣化。

[0038]

〔前處理步驟〕

本發明之製造方法，於上述無電浸漬步驟以及表面處理皮膜形成步驟之前，可具有以下所說明之前處理步驟。

前處理步驟，係於鹼性水溶液（特別是碳酸鈉水溶液）中，對於鍍敷鋼板施以陰極電解處理之步驟。

通常，鍍層形成時其表面會氧化，而形成錫氧化物。藉由相對此鍍敷鋼板施以陰極電解處理，可除去不必要之錫氧化物而調整錫氧化物量。

作為前處理步驟之陰極電解處理時所使用之溶液，可舉的是鹼性水溶液（例如碳酸鈉水溶液）。鹼性水溶液中之鹼成分（例如碳酸鈉）之濃度並無特別限定，基於錫氧化物之除去可有效率地進行之觀點，宜為 5～15 g/L，更好的是 8～12 g/L。

陰極電解處理時之鹼性水溶液之液溫並無特別限定，

宜為 40～60℃。陰極電解處理之電解條件（電流密度、電解時間）可適當調整。又，陰極電解處理之後，因應必要可施以水洗處理。

[0039] 本發明之製造方法所獲得之本發明容器用鋼板，例如可使用於食品罐、飲料罐等之 2 件式罐身及 3 件式罐身以及罐蓋等之製造。

[實施例]

[0040] 以下，茲例舉實施例將本發明具體說明。惟本發明不受此等實施例之限定。

[0041]

〈鍍敷鋼板之製造〉

基於以下之方法製造鍍敷鋼板。

首先，將板厚 0.22 mm 之鋼板（T4 原板）電解脫脂，使用瓦特鍍浴以第 3 表所示之每一面之 Ni 附著量於其兩面形成鎳鍍層。而後，在 10 vol.%H_2+90 vol.%N_2 氛圍中以 700℃進行退火而令所鍍之鎳擴散浸透，藉而於兩面形成 Fe-Ni 合金層（Ni 含有層）（第 3 表中所示之 Ni 附著量）。

繼之，將上述表層具有 Ni 含有層之鋼板，使用 Sn 鍍浴，以第 3 表中所示之每一面之 Sn 附著量於其兩面形成 Sn 層。而後，以 Sn 之熔點以上實施加熱熔融處理，將鍍層形成於 T4 原板之兩面。如此，於兩面自下層側依序形成包含 Ni-Fe 合金層/Fe-Sn-Ni 合金層/Sn 層之鍍層。

[0042] 此外，又製造不含 Ni 含有層之鍍敷鋼板。具體而言，與上述相同，將板厚 0.22 mm 之鋼板（T4 原板）電解脫脂，使用 Sn 鍍浴以第 3 表中所示之每一面之 Sn 附著量將 Sn 層形成於兩面。而後，以 Sn 之熔點以上實施加熱熔融處理，將鍍層形成於 T4 原板之兩面。如此，於兩面自下層側依序形成包含 Fe-Sn 合金層/Sn 層之鍍層。

[0043]

〈Sn 層之面積率〉

測定製造之鍍敷鋼板表面的 Sn 層（純 Sn 層）之面積率。具體而言，使用掃描式電子顯微鏡以加速電壓 15 kV 將製造之鍍敷鋼板之表面以反射電子像作 500 倍之觀察。其次，以元素分析確認純 Sn 部分後，自鍍層之純 Sn 部分與非純 Sn 部分之對比差，以圖像處理進行二值化，算出 Sn 層之面積率（單位：%）。求取任意之 5 個部位之視野（測定區域）之平均值。結果係如下述第 3 表所示。

[0044]

〈皮膜之形成〉

於浴溫 50℃、10 g/L 之碳酸鈉水溶液中將上述鍍敷鋼板浸漬之，並於第 2 表所示之條件下進行陰極電解處理（前處理步驟）。

其次，將所得之鋼板水洗，使用 pH 調整成 4.0 之第 1 表所示組成之處理液（溶媒：水），根據第 2 表所示之條件，實施無電浸漬處理以及陰極電解處理。而後，將所

得之鋼板水洗處理，並使用風扇於室溫下進行乾燥，於兩面形成皮膜（無電浸漬步驟與皮膜形成步驟）。又，水洗處理實施時係將所獲得之鋼板於 85℃之水槽中以第 3 表所示之水洗時間浸漬。

藉此，製作容器用鋼板之試驗材。

[0045] 之後，針對製作之容器用鋼板之試驗材，根據上述方法求取展開面積比 Sdr 及展開面積比 Sdra，並利用以下之方法評估薄膜密合性。結果係示於下述第 3 表中。

又，有關 Ni 附著量、Sn 附著量、Ti 附著量及 Ni 附著量亦然，根據上述方法進行測定或計算，將其結果示於下述第 3 表中。

[0046]

〈薄膜密合性（評估 1）〉

於製作之容器用鋼板之試驗材表面，以輥加壓 4 kgf/cm^2、板送進速度 40 mpm、輥通過後之板的表面溫度為 160℃之條件，將市售之 PET 薄膜（Melinex850：杜邦公司製）熱融著，而後，於分批式爐中進行後加熱（以到達板溫 210℃保持 120 秒），製作積層鋼板。

對於如是製作之積層鋼板，使用前端半徑 3/16 inch 之衝頭，將 1 kg 之重錘自 40 cm 之高度落下，以貼附薄膜之面側成為凸之方式進行杜邦衝擊加工。製作 4 個如此般之加工試驗片，於蒸餾罐裝置內以凸面朝上之方式放置之，於 130℃之蒸餾罐環境下保持 30 分鐘後予以取出，

以目視 5 階段評估加工部之薄膜剝離之程度，使用 4 個試驗片之平均值（小數點以下 1 位（小數點第二位四捨五入）），評估薄膜密合性。實用上，若是結果為 3.0 以上，則可評估為薄膜密合性優異。

5：無剝離

4：加工部之面積之未達 5%發生剝離

3：加工部之面積之 5%以上且未達 20%發生剝離

2：加工部之面積之 20%以上且未達 50%發生剝離

1：加工部之面積之 50%以上發生剝離

[0047]

〈薄膜密合性（評估 2）〉

於製作之容器用鋼板之試驗材表面，以輥加壓 4 kgf/cm^2、板送進速度 40 mpm、輥通過後之板的表面溫度為 160℃之條件，將市售之 PET 薄膜（Melinex850：杜邦公司製）熱融著，而後，於分批式爐中進行後加熱（以到達板溫 210℃保持 120 秒），製作積層鋼板。

對於如是製作之積層鋼板，使用前端半徑 3/16 inch 之衝頭，將 1 kg 之重錘自 60 cm 之高度落下，以貼附薄膜之面側成為凸之方式進行杜邦衝擊加工。製作 4 個如此般之加工試驗片，於蒸餾罐裝置內以凸面朝上之方式放置之，於 130℃之蒸餾罐環境下保持 30 分鐘後予以取出，以目視 5 階段評估加工部之薄膜剝離之程度，使用 4 個試驗片之平均值（小數點以下 1 位（小數點第二位四捨五入）），評估薄膜密合性。實用上，若是結果為 2.0 以

上，則可評估為薄膜密合性優異。

5：無剝離

4：加工部之面積之未達 5%發生剝離

3：加工部之面積之 5%以上且未達 20%發生剝離

2：加工部之面積之 20%以上且未達 50%發生剝離

1：加工部之面積之 50%以上發生剝離

[0048]

第 1 表

處理液之種類	Ti成分		Ni成分	
	種類	含量 [mol/L]	種類	含量 [mol/L]
1	六氟化鈦酸鉀	0.042	硫酸鎳・六水合物	0.0076
2	六氟化鈦酸鉀	0.042	硫酸鎳・六水合物	0.0114

[0049]

第 2 表

試驗材No.	前處理步驟				無電浸漬步驟與表面處理皮膜形成步驟							備註
					共通		無電浸漬步驟	表面處理皮膜形成步驟				
	處理液之種類	電流密度 [A/dm^2]	通電時間 [秒]	電量密度 [C/dm^2]	處理液之種類	處理溫度 [℃]	無電浸漬時間 [秒]	電流密度 [A/dm^2]	通電時間 [秒]	電量密度 [C/dm^2]	水洗時間 [秒]	
1	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	5.0	8.0	0.5	4.0	2.0	發明例
2	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	1.0	7.0	0.5	3.5	2.0	發明例
3	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	1.0	8.5	0.5	4.3	2.0	發明例
4	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	5.0	8.5	0.5	4.3	2.0	發明例
5	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	1.0	8.5	0.5	4.3	2.0	發明例
6	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	60	1.0	8.5	0.5	4.3	2.0	發明例
7	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	60	1.0	8.5	0.5	4.3	2.0	發明例
8	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	5.0	8.0	0.5	4.0	2.0	發明例
9	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	4.0	8.0	0.5	4.0	2.0	發明例
10	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	3.0	8.0	0.5	4.0	2.0	發明例
11	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	2.0	8.0	0.5	4.0	2.0	發明例
12	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	1.0	8.0	0.5	4.0	2.0	發明例
13	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	5.0	7.0	0.5	3.5	2.0	發明例
14	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	2.0	7.0	0.5	3.5	2.0	發明例
15	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	＜0.1	8.0	0.5	4.0	2.0	比較例
16	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	＜0.1	3.0	0.6	1.8	2.0	比較例
17	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	＜0.1	4.0	0.6	2.4	2.0	比較例
18	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	60	＜0.1	4.0	0.6	2.4	2.0	比較例
19	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	2	50	5.0	8.0	0.5	4.0	2.0	發明例
20	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	5.0	0.9	1.0	0.9	2.0	發明例
21	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	1.0	0.9	1.0	0.9	2.0	發明例
22	碳酸鈉	2.0	0.5	1.0	1	50	5.0	0.9	1.0	0.9	2.0	發明例

[0050]

第 3 表

試驗材 No.	鍍層			表面處理皮膜		展開面積比		薄膜密合性 (評估1)	薄膜密合性 (評估2)	備註
	Ni 附著量 [mg/m^2]	Sn 附著量 [g/m^2]	Sn層之面積率 [%]	Ti 附著量 [mg/m^2]	Ni 附著量 [mg/m^2]	Sdr [%]	Sdra [%]			
1	70	0.8	13.8	9.9	2.7	0.91	28.59	5.0	4.8	發明例
2	70	0.8	13.8	5.8	4.6	0.62	12.18	3.3	2.5	發明例
3	70	0.8	13.8	9.4	3.5	0.25	16.44	3.0	2.5	發明例
4	70	0.8	13.8	10.6	2.8	0.30	18.71	3.0	3.0	發明例
5	70	0.8	13.8	10.1	2.4	0.83	31.52	4.3	2.8	發明例
6	70	0.8	13.8	9.5	3.4	0.84	23.94	4.3	4.0	發明例
7	70	0.8	13.8	11.7	3.7	0.70	32.05	4.8	3.5	發明例
8	70	0.8	13.8	9.3	3.7	0.87	25.27	5.0	4.5	發明例
9	70	0.8	13.8	11.0	3.2	0.67	16.98	4.3	3.8	發明例
10	70	0.8	13.8	10.7	2.8	0.77	27.63	4.5	4.0	發明例
11	70	0.8	13.8	10.9	2.5	0.51	17.35	3.5	3.5	發明例
12	70	0.8	13.8	10.5	2.6	0.38	19.07	3.0	2.5	發明例
13	0	2.8	超過99.0	13.3	3.5	0.34	5.20	3.0	2.5	發明例
14	0	2.8	超過99.0	11.6	3.1	0.27	7.24	3.0	2.5	發明例
15	70	0.8	13.8	9.7	2.7	0.12	8.51	1.5	1.5	比較例
16	70	0.8	20.4	9.0	22.8	0.10	2.59	1.5	1.0	比較例
17	70	0.8	20.4	9.9	16.6	0.22	3.12	2.5	1.5	比較例
18	70	0.8	20.4	7.2	18.4	0.15	4.91	2.5	1.5	比較例
19	70	0.8	13.8	13.0	2.5	0.55	10.94	4.0	3.0	發明例
20	70	0.8	13.8	5.5	28.7	0.62	4.10	3.0	2.0	發明例
21	70	0.8	13.8	7.1	16.5	0.44	4.84	3.0	2.0	發明例
22	70	0.8	13.8	6.2	20.4	0.50	4.76	3.3	2.0	發明例

[0051] 第 1 圖係表示展開面積比 Sdr 與薄膜密合性（評估 1）之關係之標繪曲線圖，其係將試驗材 No.1～22 之結果繪製而成，橫軸表示展開面積比 Sdr〔%〕，縱軸表示薄膜密合性（評估 1）之評估結果。

由上述第 1 表～第 3 表及第 1 圖之標繪曲線圖所示結果可知，展開面積比 Sdr 為 0.25%以上之本發明例（試驗材 No.1～14 及 19～22），確認薄膜密合性（評估 1）均

屬優異。

相對於此，展開面積比 Sdr 為 0.25%以上之比較例（試驗材 No.15～18），確認其薄膜密合性（評估 1）不佳。

[0052] 又，將本發明例（試驗材 No.1～14 以及 19～22）彼此對比發現，展開面積比 Sdra 為 5.00%以上之試驗材 No.1～14 及 19，其薄膜密合性（評估 2）較展開面積比 Sdra 未達 5.00%之試驗材 No.20～22 更佳。

[0053] 其次，於容器用鋼板之試驗材中，就試驗材 No.10 及 15 直接確認其鍍層之表面凹凸形狀。

具體而言，首先使用 FIB（Focused Ion Beam）法，相對鍍層表面自 45°之角度照射離子束實施銑挖加工，將其剖面作 SEM 觀察。此時，對於表面處理皮膜之表面，於形成由碳所構成之保護膜後進行加工。加工位置為任意，且加工銑挖之方向也為任意，根據加速電壓 5 kV 之反射電子像觀察剖面。又，高度方向由於 45°剖面之故較實際長$\sqrt{2}$倍，因此取 1/$\sqrt{2}$倍補正之。

[0054] 第 2 圖係表示試驗材 No.10 之 45°剖面之反射電子像，第 3 圖係表示試驗材 No.15 之 45°剖面之反射電子像。第 2 圖及第 3 圖中，符號 1 表示鋼板，符號 2 表示鍍層，符號 3 表示表面處理皮膜，符號 4 表示保護膜，符號 5 表示鍍層之表面。

如第 2 圖及第 3 圖所示，薄膜密合性優異之發明例即試驗材 No.10 之狀況下，鍍層（Sn 層）表面之凹凸形狀

可清楚地獲得確認，而薄膜密合性不佳之比較例即試驗材No.15之情況下，凹凸形狀無法確認。

【符號說明】

[0055]

1：鋼板

2：鍍層

3：表面處理皮膜

4：保護膜

5：鍍層之表面

申請專利範圍

1.一種容器用鋼板，其具備：於鋼板之表面之至少一部分具有含 Sn 層的鍍層之鍍敷鋼板、及配置於上述鍍敷鋼板之上述鍍層側的表面上之含 Ti 及 Ni 之表面處理皮膜；

由使用掃描式電子顯微鏡進行測定所獲得之表面積算出的上述容器用鋼板之上述表面處理皮膜側的表面之展開面積比 Sdr 為 0.25%以上。

2.如申請專利範圍第 1 項之容器用鋼板，其中，上述鍍層進一步含有選自包括 Ni 層、Ni-Fe 合金層、Fe-Sn 合金層、及 Fe-Sn-Ni 合金層之群組的至少 1 層。

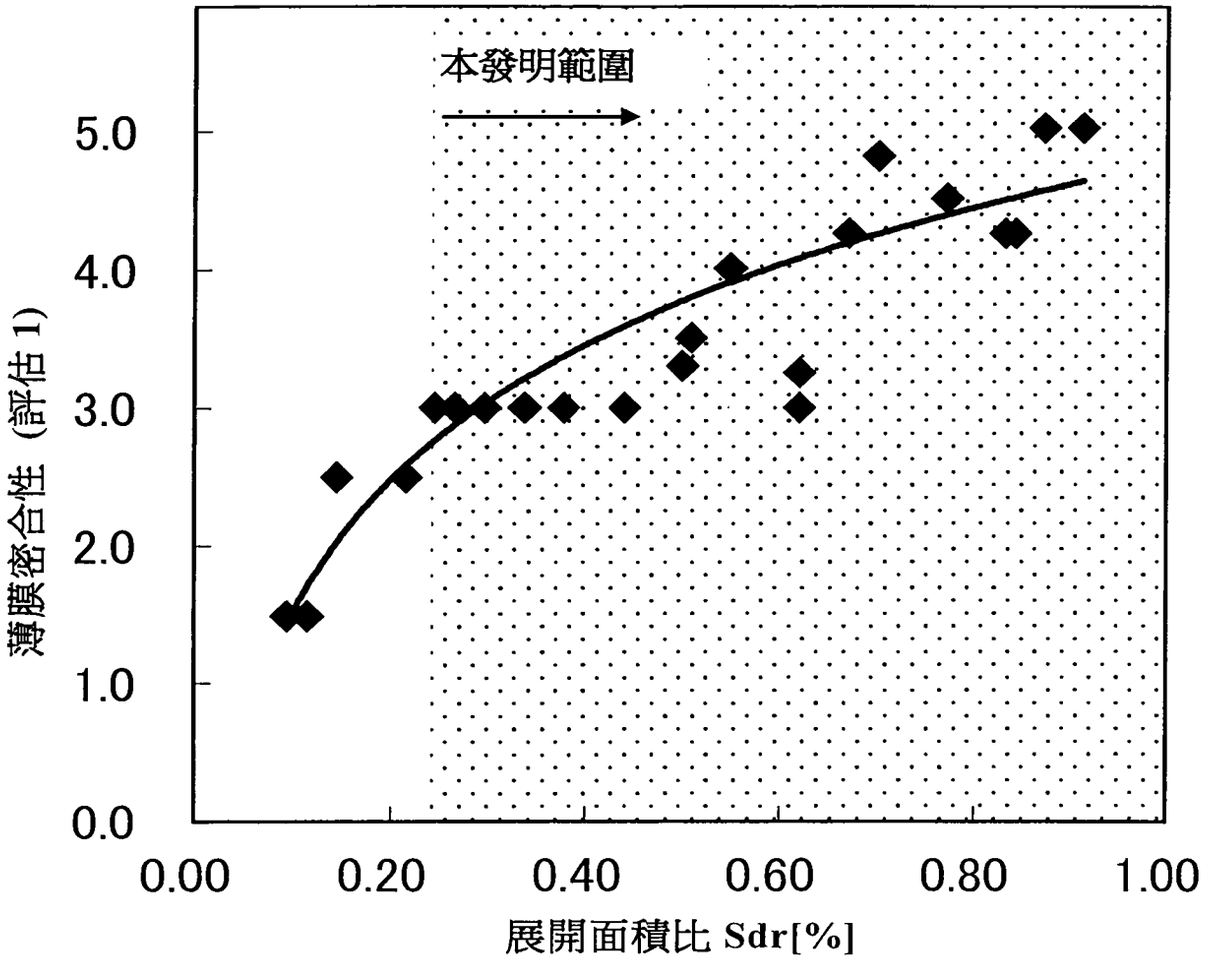
3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之容器用鋼板，其中，上述表面處理皮膜，其於上述鍍敷鋼板之每一面之 Ti 換算之附著量為 5～30 mg/m^2，於上述鍍敷鋼板之每一面之 Ni 換算之附著量為 1～30 mg/m^2。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之容器用鋼板，其中，由使用掃描式探針顯微鏡進行測定所獲得之表面積算出的上述容器用鋼板之上述表面處理皮膜側的表面之展開面積比 Sdra 為 5.00%以上。

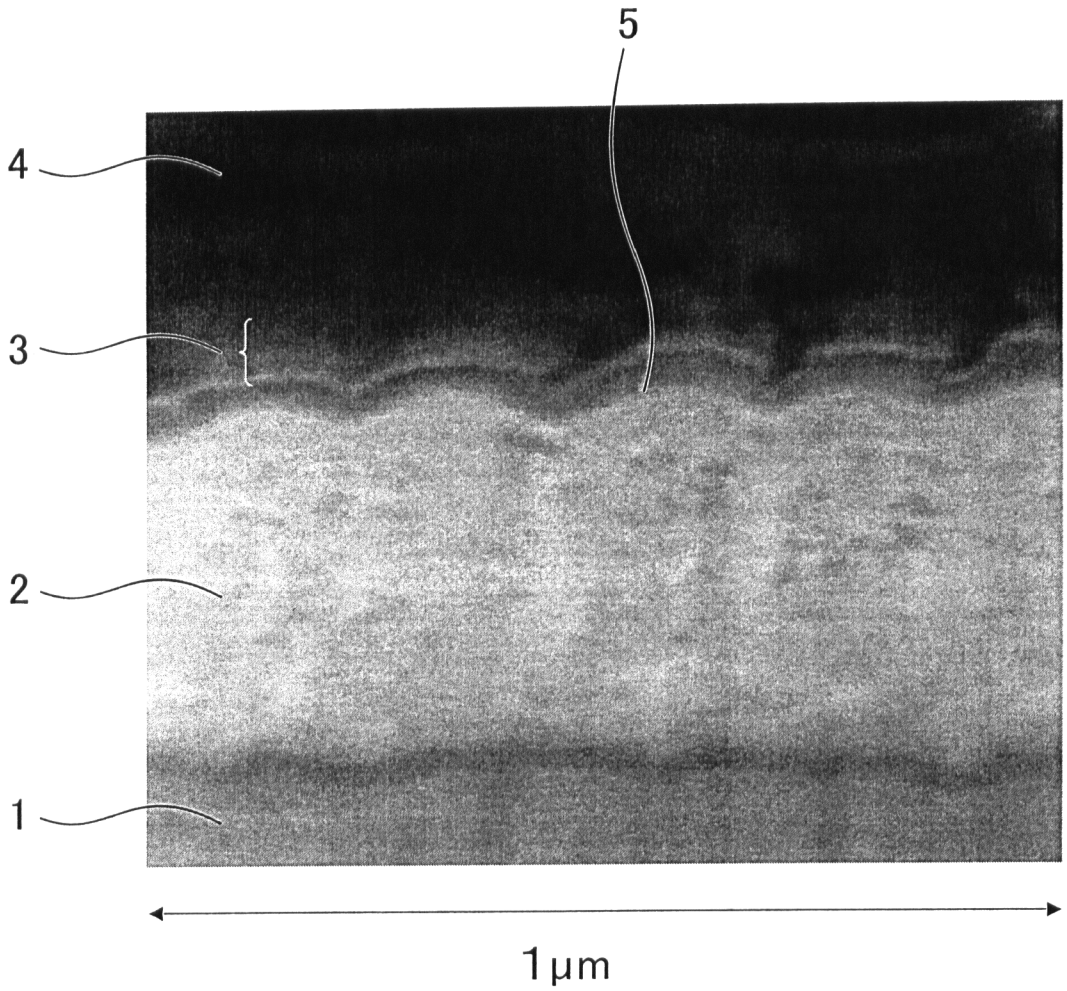
5.如申請專利範圍第 3 項之容器用鋼板，其中，由使用掃描式探針顯微鏡進行測定所獲得之表面積算出的上述容器用鋼板之上述表面處理皮膜側的表面之展開面積比 Sdra 為 5.00%以上。

圖　式

第 1 圖


本發明範圍
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
薄膜密合性 (評估 1)
0.00
0.20
0.40
0.60
0.80
1.00
展開面積比 Sdr[%]

第 2 圖



第 3 圖

