(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
2014 年 11 月 27 日(27.11.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/189081 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 28/00 (2006.01) *C25D 5/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063478

(22) 国際出願日: 2014 年 5 月 21 日(21.05.2014)

(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 2013-107304 2013 年 5 月 21 日(21.05.2013) JP

(71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 谷 賢明(TANI Yoshiaki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 平野 茂(HIRANO Shigeru); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 立木 光(TACHIKI Akira); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 柳原 偉男(YANAGIHARA Morio); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 河端 誠(KAWABATA Makoto); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 横矢 博一(YOKOYA Hirokazu); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

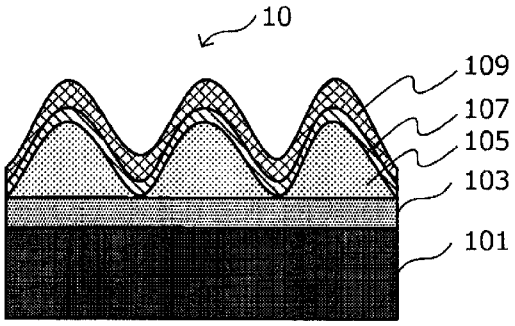
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,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

[続葉有]

(54) **Title**: STEEL SHEET FOR CONTAINERS, AND METHOD FOR PRODUCING STEEL SHEET FOR CONTAINER

(54) 発明の名称 : 容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法



(57) **Abstract**: A steel sheet for containers, which is characterized by comprising: a steel sheet; an underlying Ni layer which is formed by applying a Ni coat or a Fe-Ni alloy coat each containing Ni in an amount of 5 to 150 mg/m^2 in terms of metal Ni content onto at least one surface of the steel sheet; an Sn coat layer which is formed by applying an Sn coat having a metal Sn content of 300 to 3000 mg/m^2 onto the underlying Ni layer and contains island-shaped Sn regions each produced by alloying at least a part of the underlying Ni layer and at least a part of the Sn coat by a tin melting treatment; an oxide coating film layer which is formed on the Sn coat layer and contains tin oxide; and a chemical conversion treatment coating film layer which is formed on the oxide coating film layer and contains at least Zr in an amount of 1 to 500 mg/m^2 in terms of metal Zr content and phosphoric acid in an amount of 0.1 to 100 mg/m^2 in terms of P content. The steel sheet is also characterized in that the oxide coating film layer contains the tin oxide in such an amount that the quantity of electricity required for the reduction of the oxide coating film layer becomes 0.3 to 10 mC/cm^2.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/189081 A1

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)）

鋼板と、鋼板の少なくとも片面に対して、Ｎｉを金属Ｎｉ量で５～１５０ｍｇ／ｍ^{2}含有するＮｉめっき又はＦｅ－Ｎｉ合金めっきが施された下地Ｎｉ層と、前記下地Ｎｉ層上に、金属Ｓｎ量で３００～３０００ｍｇ／ｍ^{2}のＳｎめっきが施され、溶融溶錫処理により少なくとも一部の前記下地Ｎｉ層と前記Ｓｎめっきとが合金化された島状のＳｎを含むＳｎめっき層と、前記Ｓｎめっき層上に形成され、酸化スズを含有する酸化皮膜層と、前記酸化皮膜層上に形成され、金属Ｚｒ量で１～５００ｍｇ／ｍ^{2}のＺｒと、Ｐ量で０．１～１００ｍｇ／ｍ^{2}のリン酸と、を少なくとも含有する化成処理皮膜層と、を備え、前記酸化皮膜層は、当該酸化皮膜層の還元に要する電気量が０．３～１０ｍＣ／ｃｍ^{2}となる前記酸化スズを含有することを特徴とする、容器用鋼板。

明　細　書

発明の名称 ： 容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法に関する。

本願は、２０１３年５月２１日に、日本に出願された特願２０１３－１０７３０４号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 飲料用や食品用の容器として、ニッケル（Ｎｉ）めっき鋼板、スズ（Ｓｎ）めっき鋼板、スズ系合金めっき鋼板等といった容器用鋼板を製缶した金属容器が多く用いられている。これらの容器用鋼板では、多くの場合、鋼板と塗装又は鋼板とフィルムとの密着性及び耐食性を確保するために、６価クロム酸塩等を用いたクロメートによる防錆処理が施されている。しかしながら、クロメートによる防錆処理に用いられる６価クロムは環境上有害であることから、従来、容器用鋼板に施されていたクロメートによる防錆処理の替わりとして、ジルコニウム（Ｚｒ）－リン（Ｐ）皮膜等の化成処理皮膜を利用した処理が開発されている（例えば、以下の特許文献１を参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開２００７－２８４７８９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記のような容器用鋼板を利用した金属容器を、硫黄（Ｓ）を含むアミノ酸が含まれる肉・野菜などの食品に対して利用した場合、殺菌処理時にこれら食品が加熱される。このとき、硫黄がスズ、鉄（Ｆｅ）等と結合して黒く変色してしまう。この現象は硫化黒変と呼ばれ、これにより金属容器内面の意匠性が低下してしまうという問題がある。

[0005] このような硫化黒変に対応するため、従来では、皮膜量が少なくても緻密

な皮膜が形成されるクロメートを利用して、金属容器の耐硫化黒変性を実現していた。しかしながら、クロメートに替えてジルコニウムーリン皮膜等の化成処理皮膜を利用した場合、皮膜量を少なくすると、皮膜欠陥が多くなってしまう。そのため、優れた耐食性を発揮するためには、皮膜量を削減することができず、コスト削減が困難であった。

[0006] そのため、化成処理皮膜を利用して、耐硫化黒変性とコスト削減との両方を実現可能な技術が、望まれていた。

[0007] そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、化成処理皮膜を利用して、耐硫化黒変性及びコストの削減を実現することが可能な、容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明者は鋭意検討した結果、化成処理皮膜とＳｎめっき層との間に酸化スズ（ＳｎＯｘ）を含む酸化皮膜層を形成することで上記の課題を全て解決できること発見した。そして、その要旨は、以下のとおりである。

[0009] （１）本発明の第一の態様は、鋼板と前記鋼板の少なくとも片面に対して、Ｎｉを金属Ｎｉ量で５～１５０ｍｇ／ｍ^{2}含有するＮｉめっき又はＦｅ－Ｎｉ合金めっきが施された下地Ｎｉ層と、前記下地Ｎｉ層上に、金属Ｓｎ量で３００～３０００ｍｇ／ｍ^{2}のＳｎめっきが施され、溶融溶錫処理により前記Ｓｎめっきと少なくとも一部の前記下地Ｎｉ層とが合金化された島状のＳｎを含むＳｎめっき層と、前記Ｓｎめっき層上に形成され、酸化スズを含有する酸化皮膜層と、前記酸化皮膜層上に形成され、金属Ｚｒ量で１～５００ｍｇ／ｍ^{2}のＺｒと、Ｐ量で０．１～１００ｍｇ／ｍ^{2}のリン酸と、を含有する化成処理皮膜層と、を備え、前記酸化皮膜層は、当該酸化皮膜層の還元に要する電気量が０．３～１０ｍＣ／ｃｍ^{2}となる量の前記酸化スズを含有することを特徴とする、容器用鋼板。

（２）上記（１）に記載の容器用鋼板では、前記酸化皮膜層は、当該酸化皮

膜層の還元に要する電気量が５．５～１０ｍＣ／ｃｍ^{2}となる量の前記酸化スズを含有してもよい。

（３）上記（１）又は（２）に記載の容器用鋼板では、前記容器用鋼板の表面に塗料を付着させ焼き付けて塗膜を形成させた後、１時間沸騰させた０．６質量％Ｌ－システイン液を保持する耐熱瓶の口に、前記容器用鋼板を載置して固定し、前記耐熱瓶に蓋をして、前記蓋が下になった状態で１１０℃で３０分間の熱処理を施した後、前記容器用鋼板において前記耐熱瓶と接触していた接触部分の外観観察を行った場合に、当該接触部分の面積の５０％以上で黒変が生じなくてもよい。

（４）本発明の第二の態様は、鋼板の少なくとも片面に対して、Ｎｉめっき又はＦｅ－Ｎｉ合金めっきを施して、Ｎｉを金属Ｎｉ量で５～１５０ｍｇ／ｍ^{2}含有する下地Ｎｉ層を形成するステップと、前記下地Ｎｉ層上に金属Ｓｎ量で３００～３０００ｍｇ／ｍ^{2}のＳｎめっきを施すステップと、２００℃以上３００℃以下の温度で０．２秒以上２０秒以下溶融溶錫処理を行い、前記Ｓｎめっきと少なくとも一部の前記下地Ｎｉ層とを合金化させて島状のＳｎを含むＳｎめっき層を形成しつつ、当該Ｓｎめっき層の表面を表面酸化させて酸化スズを含有する酸化皮膜層を形成するステップと、１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下のＺｒイオンと、１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下のフッ化物イオンと、１０ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下のリン酸イオンと、１００ｐｐｍ以上３００００ｐｐｍ以下の硝酸イオン及び／又は硫酸イオンと、を含み、かつ、温度が５℃以上９０℃未満の化成処理液中で、１．０Ａ／ｄｍ^{2}以上１００Ａ／ｄｍ^{2}以下の電流密度により０．２秒以上１５０秒以下の電解処理時間で電解処理を行い、前記酸化皮膜層上に化成処理皮膜層を形成するステップと、を含むことを特徴とする、容器用鋼板の製造方法。

発明の効果

[0010] 上述の態様によれば、化成処理皮膜層とＳｎめっき層との間に酸化皮膜層を形成することによって、化成処理皮膜を利用して、耐硫化黒変性及びコストの削減を実現することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1A]本発明の実施形態における容器用鋼板について模式的に示した説明図である。

[図1B]同実施形態における容器用鋼板について模式的に示した説明図である。

[図2A]酸化皮膜層における酸化スズの含有量の測定方法について説明するための説明図である。

[図2B]酸化皮膜層における酸化スズの含有量の測定方法について説明するための説明図である。

[図3A]耐硫化黒変性の評価方法の流れの一例について説明するための流れ図である。

[図3B]耐硫化黒変性の評価方法について説明するための説明図である。

[図4]同実施形態における容器用鋼板の製造方法の流れの一例について説明するための流れ図である。

[図5A]酸化スズ量と黄色度（ＹＩ）の関係をプロットした図である。

[図5B]耐硫化黒変性の評価結果と黄色度（ＹＩ）の関係をプロットした図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

[0013] ＜容器用鋼板の構成について＞

まず、図１Ａ及び図１Ｂを参照しながら、本発明の実施形態における容器用鋼板の構成について詳細に説明する。図１Ａ及び図１Ｂは、本実施形態における容器用鋼板を側方から見た場合の構成について模式的に示した説明図である。

[0014] 本実施形態における容器用鋼板１０は、図１Ａ及び図１Ｂに示したように

、鋼板１０１と、下地Ｎｉ層１０３と、Ｓｎめっき層１０５と、酸化皮膜層１０７と、化成処理皮膜層１０９と、を備える。下地Ｎｉ層１０３、Ｓｎめっき層１０５、酸化皮膜層１０７及び化成処理皮膜層１０９は、図１Ａに示したように鋼板１０１の一方の表面にのみ形成されていてもよいし、図１Ｂに示したように鋼板１０１の互いに対向する二つの表面に形成されていてもよい。

[0015] ［鋼板１０１について］

鋼板１０１は、本実施形態における容器用鋼板１０の母材として用いられる。本実施形態で用いられる鋼板１０１については特に限定されるものではなく、通常、容器材料として用いられる公知の鋼板を使用することが可能である。これらの公知の鋼板の製造方法や材質について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、調質圧延等の公知の工程を経て製造されたものでよい。

[0016] ［下地Ｎｉ層１０３について］

鋼板１０１の表面上には、図１Ａ及び図１Ｂに示したように、下地Ｎｉ層１０３が形成される。下地Ｎｉ層１０３は、少なくともＮｉを金属Ｎｉ量で５～１５０ｍｇ／ｍ^{2}含有する、Ｎｉ又はＦｅ－Ｎｉ合金からなるＮｉ系のめっき層である。この下地Ｎｉ層１０３は、鋼板１０１に対してＮｉめっき又はＦｅ－Ｎｉ合金めっきが施されることで、形成される。

[0017] Ｎｉ又はＦｅ－Ｎｉ合金からなるＮｉ系のめっき層は、塗料密着性、フィルム密着性、耐食性、溶接性を確保するために形成される。Ｎｉは、高耐食金属であるため、Ｎｉめっきにより、後述する溶融溶錫処理時に形成されるＦｅとＳｎとを含む合金層の耐食性を、向上させることが可能である。Ｎｉによる合金層の塗料密着性、フィルム密着性、耐食性、溶接性の向上効果は、下地Ｎｉ層１０３における金属Ｎｉ量が５ｍｇ／ｍ^{2}以上となる時点から発現し始め、Ｎｉ含有量が多くなるほど合金層の耐食性向上効果は増加する。そのため、下地Ｎｉ層１０３における金属Ｎｉ量を、５ｍｇ／ｍ^{2}以上とする。

[0018] また、下地Ｎｉ層１０３中の金属Ｎｉ量を、１５０ｍｇ／ｍ²以下とする。これは、下地Ｎｉ層１０３中の金属Ｎｉ量が１５０ｍｇ／ｍ²超過の場合には、塗料密着性、フィルム密着性、耐食性、溶接性の向上効果が飽和するだけでなく、Ｎｉは高価な金属であるために、１５０ｍｇ／ｍ²超過のＮｉをめっきすることは、経済的に不利だからである。

[0019] なお、下地Ｎｉ層１０３の金属Ｎｉ量は、更に好ましくは、５～１００ｍｇ／ｍ²である。

[0020] また、Ｎｉ拡散めっきを行う場合には、Ｎｉめっきをした後に、焼鈍炉で拡散処理が行われ、Ｎｉ拡散層が形成される。Ｎｉ拡散処理の前後あるいは同時に、窒化処理を行なっても良い。窒化処理を行なった場合でも、本実施形態における下地Ｎｉ層１０３としてのＮｉの効果及び窒化処理層の効果を、共に発揮することができる。

[0021] ＮｉめっきやＦｅ－Ｎｉ合金めっきの方法としては、例えば、一般的に電気めっき法において行なわれている公知の方法を利用することが可能である。

[0022] ［Ｓｎめっき層１０５について］

下地Ｎｉ層１０３上には、図１Ａ及び図１Ｂに示したように、Ｓｎめっきによりめっき層１０５が形成される。Ｓｎめっき層１０５は、少なくともＳｎを金属Ｓｎ量で３００～３０００ｍｇ／ｍ²含有するめっき層である。

[0023] なお、本明細書における「Ｓｎめっき」とは、金属スズによるめっきだけでなく、金属スズに不可逆的不純物が混入したものや、金属スズに微量元素が添加したものも含む。Ｓｎめっきの方法は、特に規制されるわけではないが、例えば、公知の電気めっき法を用いることが好ましい。溶融したＳｎに鋼板を浸漬してめっきする方法等を用いてもよい。

[0024] 上記のＳｎめっきによるＳｎめっき層１０５は、耐食性と溶接性を確保するために形成される。Ｓｎは、それ自体が高い耐食性を有していることから、金属スズとしても、また、以下で説明する溶融溶錫処理によって形成される合金としても、優れた耐食性及び溶接性を発揮する。

[0025] Ｓｎの優れた耐食性は、金属Ｓｎ量が３００ｍｇ／ｍ^{2}以上から顕著に向上し、Ｓｎの含有量が多くなるほど、耐食性の向上の度合いも増加する。従って、Ｓｎめっき層１０５における金属Ｓｎ量を、３００ｍｇ／ｍ^{2}以上とする。また、耐食性向上効果は、金属Ｓｎ量が３０００ｍｇ／ｍ^{2}超過となると飽和するため、経済的な観点から、Ｓｎ含有量を、３０００ｍｇ／ｍ^{2}以下とする。

[0026] また、電気抵抗の低いＳｎは軟らかく、溶接時に電極間でＳｎが加圧されることにより広がり、安定した通電域を確保できることから、特に優れた溶接性を発揮する。この優れた溶接性は、金属Ｓｎ量が１００ｍｇ／ｍ^{2}以上あれば発揮される。また、上記の優れた耐食性を示す金属Ｓｎ量の範囲では、この溶接性の向上効果は、飽和することはない。以上のような理由から、優れた耐食性および溶接性を確保するために、金属Ｓｎ量を３００ｍｇ／ｍ^{2}以上３０００ｍｇ／ｍ^{2}以下とする。

[0027] なお、Ｓｎめっき層１０５の金属Ｓｎ量は、更に好ましくは、３００～２０００ｍｇ／ｍ^{2}である。

[0028] 上記のようなＳｎめっきの後に、溶融溶錫処理（リフロー処理）が行なわれる。溶融溶錫処理を行なう目的は、Ｓｎを溶融して下地の鋼板１０１や下地Ｎｉ層１０３と合金化させ、Ｓｎ－Ｆｅ又はＳｎ－Ｆｅ－Ｎｉ合金層を形成させ、合金層の耐食性を向上させるとともに、島状のＳｎ（島状スズ）からなるＳｎ合金を形成させることにある。この島状のＳｎ合金は、溶融溶錫処理を適切に制御することで形成することが可能である。また、適切に制御した溶融溶錫処理により、Ｓｎめっき層１０５の表面（下地Ｎｉ層１０３との界面とは逆側の表面）が酸化されていき、後述する酸化皮膜層１０７がＳｎめっき層１０５上に形成される。

[0029] ［酸化皮膜層１０７について］

Ｓｎめっき層１０５上には、図１Ａ及び図１Ｂに示したように、酸化スズを含有する酸化皮膜層１０７が形成される。この酸化皮膜層１０７は、当該酸化皮膜層１０７の還元に要する電気量が０．３～１０ｍＣ（ミリクーロン

）／ｃｍ^{2}となる量の酸化スズを含有する。Ｓｎめっき層１０５上にこのような酸化皮膜層１０７を形成することで、容器用鋼板１０の耐硫化黒変性を向上させることができる。

[0030] 硫化黒変は、金属Ｓｎと硫黄Ｓとが反応し、黒色のＳｎＳが生成することで発生する。従って、Ｓｎめっき層を有する容器用鋼板の場合、食品等の容器保持物に含まれる硫黄ＳがＳｎめっき層中の金属Ｓｎと反応することで生じる。そのため、Ｓｎめっき層１０５上に酸化錫を含む酸化皮膜層１０７を形成することで、硫黄原子ＳのＳｎめっき層１０５界面までの拡散を抑制することが可能となり、耐硫化黒変性が向上する。その結果、酸化皮膜層１０７上への化成処理皮膜層の付着量を削減した場合であっても、優れた耐硫化黒変性を実現することができる。

[0031] 上記のような耐硫化黒変性は、酸化皮膜層１０７が有する酸化スズの含有量（酸化スズ量）が、酸化皮膜層１０７の還元に要する電気量０．３ｍＣ／ｃｍ^{2}に相当する量以上となった場合から顕著に発現する。従って、酸化皮膜層１０７が含有する酸化スズの量は、酸化皮膜層１０７の還元に要する電気量０．３ｍＣ／ｃｍ^{2}に相当する量以上とする。一方、酸化スズを含む酸化皮膜は脆い皮膜であり、付着量が多くなりすぎると、酸化皮膜層１０７上に形成される化成処理皮膜層１０９が剥離しやすくなる。従って、酸化皮膜層１０７と化成処理皮膜層１０９との密着性との観点から、酸化皮膜層１０７が含有する酸化スズの量は、酸化皮膜層１０７の還元に要する電気量１０ｍＣ／ｃｍ^{2}に相当する量以下とする。酸化皮膜層１０７の金属Ｓｎ量は、更に好ましくは、５．５～１０ｍＣ／ｃｍ^{2}に相当する量である。

[0032] なお、酸化皮膜層１０７の還元に要する電気量の測定方法については、以下で改めて説明する。

[0033] 従来、Ｓｎめっきの施された容器用鋼板の耐硫化黒変性はＣｒを含む皮膜を利用することで実現していた。そのため、Ｃｒを用いることなく耐硫化黒変性を実現する技術については不明な点が多かった。しかしながら、本実施形態では、Ｓｎめっき層１０５上に上記のような金属Ｓｎ量の酸化スズを含

む酸化皮膜層１０７を形成することで、Ｃｒを用いることなく簡便に耐硫化黒変性を向上させることが可能となった。

[0034] 酸化皮膜層１０７は、上記のように、Ｓｎめっき層１０５における島状Ｓｎを形成させるための溶融溶錫処理を適切な温度で適切な時間実施することで、形成することができる。ここで、島状とは、下地層の表面が、上層によって完全に覆われておらず、部分的に下地層が露出した状態をいう。すなわち、「島状のＳｎめっき層」とは、合金めっきを含む下地Ｎｉ層の表面が、Ｓｎめっき層によって完全に覆われておらず、部分的に露出した状態をいう。Ｓｎめっき層１０５及び酸化皮膜層１０７を適切に形成させることが可能な溶融溶錫処理は、Ｓｎめっき後に、電気抵抗加熱や高周波誘導加熱等により０．２秒以上２０秒以下で２００℃以上３００℃以下に昇温加熱し、金属光沢が得られ次第、冷水等で室温付近（例えば、５０℃程度）まで急速冷却することで行なわれる。

[0035] ［化成処理皮膜層１０９について］

酸化皮膜層１０７上には、図１Ａ及び図１Ｂに示したように、化成処理皮膜層１０９が形成される。化成処理皮膜層１０９は、金属Ｚｒ量で１～５００ｍｇ／ｍ^{2}のＺｒと、Ｐ量で０．１～１００ｍｇ／ｍ^{2}のリン酸と、を少なくとも含有する（換言すれば、Ｚｒ成分とリン酸成分と、を少なくとも含有する）、ジルコニウム化合物を主体とする複合皮膜層である。

[0036] 上記のＺｒ成分及びリン酸成分がそれぞれ単独でＺｒ皮膜およびリン酸皮膜として形成された場合、耐食性や密着性に関してある程度の効果は認められるものの、十分な実用性能は発揮できない。しかしながら、本実施形態における化成処理皮膜層１０９のように、化成処理皮膜層１０９をＺｒ成分とリン酸成分とが複合した複合皮膜とすることで、優れた実用性能を発揮することが可能である。

[0037] 本実施形態における化成処理皮膜層１０９に含まれるＺｒ成分は、耐食性及び密着性、更には加工密着性を向上させる機能を有する。本実施形態におけるＺｒ成分は、例えば、酸化ジルコニウムやリン酸ジルコニウムの他に、

水酸化ジルコニウム、フッ化ジルコニウム等といった複数のＺｒ化合物から構成される。このようなＺｒ成分は、耐食性及び密着性に優れるため、化成処理皮膜層１０９に含有されるＺｒ成分の量が多くなるほど、容器用鋼板１０の耐食性及び密着性が向上する。

[0038] 具体的には、化成処理皮膜層１０９として酸化皮膜層１０７上に付着するＺｒ成分の含有量が金属Ｚｒ量に換算して１ｍｇ／ｍ^{2}以上となると、実用上問題ないレベルの耐食性と塗装等密着性が確保される。一方、Ｚｒ成分の含有量の増加に伴い、耐食性及び塗装等密着性の向上効果も増加するが、Ｚｒ成分の含有量が金属Ｚｒ量に換算して５００ｍｇ／ｍ^{2}を超えると、化成処理皮膜層１０９が厚くなりすぎて化成処理皮膜自体の密着性（主に凝集破壊起因）が低下するとともに、電気抵抗が上昇して溶接性が低下する。また、Ｚｒ成分の含有量が金属Ｚｒ量で５００ｍｇ／ｍ^{2}を超えると、化成処理皮膜の付着ムラが外観ムラとなって発現することがある。従って、本実施形態における容器用鋼板１０においては、Ｚｒ成分の含有量（すなわち、Ｚｒの含有量）は、金属Ｚｒ量で１ｍｇ／ｍ^2～５００ｍｇ／ｍ^{2}とする。Ｚｒ成分の含有量は、より好ましくは、金属Ｚｒ量で２～５０ｍｇ／ｍ^{2}である。

[0039] また、上記の化成処理皮膜層１０９は、上述したＺｒ成分に加えて、１種又は２種以上のリン酸化合物で形成されたリン酸成分をさらに含む。

[0040] 本実施形態におけるリン酸成分は、耐食性及び密着性、更には加工密着性を向上させる機能を有する。本実施形態におけるリン酸成分は、下地（鋼板１０１、下地Ｎｉ層１０３、Ｓｎめっき層１０５、酸化皮膜層１０７）やＺｒ成分と反応して形成されるリン酸鉄、リン酸ニッケル、リン酸スズ、リン酸ジルコニウム等の１種のリン酸化合物、又はこれら２種以上のリン酸化合物からなる複合成分から構成される。このようなリン酸成分は、耐食性及び密着性に優れるため、形成されるリン酸成分の量が多くなるほど、容器用鋼板１０の耐食性及び密着性が向上する。

[0041] 具体的には、化成処理皮膜層１０９におけるリン酸成分の含有量がＰ量に換算して０．１ｍｇ／ｍ^{2}以上となると、実用上問題ないレベルの耐食性と塗

装等密着性とが確保される。一方、リン酸成分の含有量の増加に伴い、耐食性及び塗装等密着性の向上効果も増加する。しかしながら、リン酸成分の含有量がＰ量に換算して１００ｍｇ／ｍ^{2}を超えると、化成処理皮膜層１０９が厚くなりすぎて化成処理皮膜自体の密着性（主に凝集破壊起因）が低下するとともに、電気抵抗が上昇して溶接性が低下する。また、リン酸成分の含有量がＰ量で１００ｍｇ／ｍ^{2}を超えると、化成処理皮膜の付着ムラが外観ムラとなって発現することがある。従って、本実施形態における容器用鋼板１０においては、リン酸成分の含有量は、Ｐ量で０．１ｍｇ／ｍ^2～１００ｍｇ／ｍ^{2}とする。リン酸成分の含有量は、より好ましくは、Ｐ量で０．５～３０ｍｇ／ｍ^{2}である。

[0042] 本実施形態における容器用鋼板１０では、上記のような化成処理皮膜層１０９の下層に酸化皮膜層１０７を形成するため、例えば金属Ｚｒ量が２ｍｇ／ｍ^{2}等のような低底皮膜量とした場合であっても、優れた耐硫化黒変性を実現することができる。その結果、化成処理皮膜層１０９の付着量をより削減することが可能となるため、コストの削減を実現することが可能となる。

[0043] このようなＺｒ成分及びリン酸成分を含む化成処理皮膜層１０９は、電解処理（例えば、陰極電解処理）により形成される。電解処理により上記の化成処理皮膜層を形成するためには、形成する化成処理皮膜の種類に応じて、化成処理液中の成分を決定することが必要である。具体的には、１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下のＺｒイオンと、１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下のフッ化物イオン（F^-）と、１０ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下のリン酸イオンと、１００ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下の硝酸イオン及び／又は硫酸イオンとを含む化成処理液を利用する。また、必要に応じて、これらの化成処理液に対して、更にフェノール樹脂等を添加してもよい。

[0044] この化成処理液の温度は、５℃以上９０℃未満とする。化成処理液の温度が５℃未満である場合には、皮膜の形成効率が悪くなって経済的ではなく、好ましくない。また、化成処理液の温度が９０℃以上である場合には、形成される皮膜組織が不均一であり、欠陥、割れ、マイクロクラック等が発生す

る。その結果、緻密な皮膜形成が困難となり、腐食等の起点となるため、好ましくない。

[0045] このような電解処理は、１．０Ａ／ｄｍ^{2}以上１００Ａ／ｄｍ^{2}以下の電流密度により、０．２秒以上１５０秒以下の電解処理時間で、実施される。電流密度が１．０Ａ／ｄｍ^{2}未満である場合には、化成処理皮膜層の付着量の低下を招くとともに、長電解処理時間が必要となることによる生産性の低下を招くため、好ましくない。また、電流密度が１００Ａ／ｄｍ^{2}超過である場合には、化成処理皮膜層の付着量が所要量を超え、かつ、飽和する。場合によっては、電解化成処理後の水洗等による洗浄工程で付着不十分な皮膜が洗い流される（剥離する）など、経済的ではない。また、電解処理時間が０．２秒未満である場合には、皮膜付着量の低下を招き、耐食性や塗装密着性等が低下することがあるため好ましくない。電解処理時間が１５０秒超過である場合には、皮膜付着量が所要量を超え、かつ付着量が飽和してしまう。場合によっては、電解化成処理後の水洗等による洗浄工程で付着不十分な皮膜が洗い流される（剥離する）など、経済的ではない。

[0046] また、ｐＨは３．１～３．７の範囲が好ましく、より好ましくは３．５前後である。また、ｐＨの調整には、必要に応じて、硝酸あるいはアンモニア等を加えてもよい。

[0047] 上記のような電解電流密度及び通電時間で電解処理を行うことにより、鋼板表面に適切な付着量の皮膜を形成することができる。

[0048] なお、本実施形態における化成処理皮膜層の形成にあたっては、電解処理に用いる酸性溶液中に、更にタンニン酸を添加してもよい。酸性溶液中にタンニン酸を添加することで、上記の処理中にタンニン酸が鋼板の鉄（Ｆｅ）と反応することとなり、鋼板の表面にタンニン酸鉄の皮膜を形成する。このタンニン酸鉄の皮膜は、耐錆性及び密着性を向上させるため、必要に応じて、タンニン酸を添加した酸性溶液中で、化成処理皮膜層の形成を行ってもよい。

[0049] また、化成処理皮膜層の形成に用いられる酸性溶液の溶媒としては、例え

ば、蒸留水等を使用することができる。しかしながら、本実施形態における酸性溶液の溶媒は、上記のものに規制されず、溶解する材料や形成方法および化成処理皮膜層の形成条件等に応じて、適宜選択することが可能である。但し、安定的な工業生産性、コスト、環境面から蒸留水を用いることが好ましい。

[0050] また、本発明の化成処理層の形成に用いられる化成処理液においては、例えば、H_2ZrF_6のようなＺｒ錯体をＺｒの供給源として使用することが可能である。上記のようなＺｒ錯体中のＺｒは、カソード電極界面におけるｐＨの上昇により加水分解反応にてZr^{4+}となって化成溶液中に存在する。このようなＺｒイオンは、化成処理液中で更に速やかに反応し、ZrO_2や$Zr_3(PO_4)_4$といった化合物となって、金属表面に存在する水酸基（－ＯＨ）と脱水縮合反応等にてＺｒ皮膜を形成することが可能となる。また、化成処理液にフェノール樹脂を添加するに際しては、フェノール樹脂をアミノアルコール変性させることで、水溶性を持たせても良い。

[0051] 以上説明したような本実施形態における容器用鋼板１０は、酸化皮膜層１０７上への化成処理皮膜層の付着量を削減した場合であっても、優れた耐硫化黒変性を示す。例えば、容器用鋼板１０の表面に塗料を付着させ焼き付けて塗膜を形成させた後、１時間沸騰させた０．６質量％Ｌ－システイン液を保持する耐熱瓶の口に、塗膜の形成された容器用鋼板１０を蓋として載置して固定し、１１０℃で３０分間の熱処理を施す。この場合、熱処理後の塗膜の形成された容器用鋼板１０において、耐熱瓶と接触していた接触部分の外観観察を行うと、本実施形態における容器用鋼板１０は、接触部分の面積の５０％以上で黒変が生じない程度の優れた耐硫化黒変性を示す。

[0052] ＜成分含有量の測定方法について＞

ここで、下地Ｎｉ層１０３中の金属Ｎｉ量や、Ｓｎめっき層１０５中の金属Ｓｎ量は、例えば、蛍光Ｘ線法によって測定することができる。この場合、金属Ｎｉ量既知のＮｉ付着量サンプルを用いて、金属Ｎｉ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金属Ｎｉ量を特定

する。金属Ｓｎ量についても同様に、金属Ｓｎ量既知のＳｎ付着量サンプルを用いて、金属Ｓｎ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金属Ｓｎ量を特定する。

[0053] 酸化皮膜層１０７の還元に要する電気量は、本実施形態における容器用鋼板１０を、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０．００１ｍｏｌ／Ｌの臭化水素酸水溶液中で０．０５ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で陰極電解し、得られる電位－時間曲線から求めることが可能である。以下、この還元に要する電気量の測定方法について、図２Ａ及び図２Ｂを参照しながら、簡単に説明する。

[0054] 図２Ａ及び図２Ｂは、酸化皮膜層における酸化スズの含有量（酸化スズ量）の測定方法について説明するための模式図である。図２Ａに示したように、酸化スズ量の測定では、まず、溶存酸素を除去した上記濃度の臭化水素酸水溶液（ＨＢｒ水溶液）が保持された電解処理浴を準備する。この電解処理浴に対し、陽極と、測定試料（すなわち、容器用鋼板１０）が設けられた陰極と、を設置する。ここで、陽極及び陰極の材質については特に限定されるものではないが、例えば、陽極及び陰極として白金電極を用いることができる。また、試験片そのものを陰極として用いることも可能である。

[0055] 次に、０．０５ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で陰極電解処理を行い、電位－時間曲線の測定を行う。ここで、得られた電位－時間曲線の測定チャート（以下、単にチャートとも称する。）のフルスケールの長さL_{FS}（単位：ｍｍ）と、フルスケールのチャートの送り速度T_{FS}（単位：ｓｅｃ）とを、予め特定しておく。

[0056] 図２Ｂは、得られる測定チャートを模式的に示している。得られたチャートにおいて、図２Ｂに示したように、電位軸側の接線及び時間軸側の接線のそれぞれを特定し、互いの接線の交点の位置を特定する。この交点から電位軸まで降ろした垂線の長さを、図２Ｂに示したように、チャート長さＬ（単位：ｍｍ）とする。

[0057] 酸化皮膜層１０７を還元するために要する電気量（単位：ｍＣ／ｃｍ^2）を

、酸化スズ量Ｑと称することとすると、酸化スズ量Ｑは、以下の式１０１で算出することができる。ここで、下記の式１０１において、Ｉは、電流密度（単位：ｍＡ）であり、Ｓは、試料の面積（単位：ｃｍ^2）であり、Ｔは、酸化皮膜層１０７を完全に除去する（すなわち、酸化皮膜層１０７を完全に還元する）のに要した時間（単位：ｓｅｃ）である。また、酸化皮膜層１０７を完全に除去するのに要した時間Ｔは、フルスケールの長さL_{FS}と、フルスケールのチャートの送り速度T_{FS}と、測定チャートから求めたチャート長さＬとを利用して、以下の式１０２で算出することができる。従って、以下の式１０１及び式１０２を利用することで、酸化スズ量Ｑを算出することができる。

[0058] [数1]

$$Q=\frac{I}{S}\times T \quad \cdots(式１０１)$$

$$T=\frac{T_{FS}}{L_{FS}}\times L \quad \cdots(式１０２)$$

[0059] また、化成処理皮膜層１０９中の金属Ｚｒ量及びＰ量は、例えば、蛍光Ｘ線分析等の定量分析法により測定することが可能である。

[0060] なお、上記のような各成分量の測定方法は上記の方法に限定されるものではなく、その他の公知の測定方法を適用することが可能である。

[0061] ＜肉眼による耐硫化黒変性の評価方法について＞

次に図３Ａ及び図３Ｂを参照しながら、耐硫化黒変性の評価方法について、詳細に説明する。図３Ａは、耐硫化黒変性の評価方法の流れの一例について説明するための流れ図である。図３Ｂは、耐硫化黒変性の評価方法について説明するための説明図である。

[0062] 本実施形態における耐硫化黒変性の評価方法では、試料の表面にゴールド色の塗料（Ｖａｌｓｐｅｒ社製、２８Ｓ９３ＭＢ）を付着させ、焼き付けて塗膜を形成する（ステップＳ１０１）。なお、試料としては、上記の方法により、鋼板の表面に下地Ｎｉ層、Ｓｎめっき層、酸化皮膜層、化成処理皮膜

層を形成した容器用鋼板を用いる。

[0063] １時間沸騰させた０．６質量％Ｌ－システイン液を、耐熱瓶２０１（ＳＣＨＯＴＴ社製、１００ｍＬ耐熱瓶、０１７２６０－１００Ａ）の中に封入する（ステップＳ１０２）。

[0064] 耐熱瓶の口に、Ｏリング２０２、パッキンシリコンゴム２０３、ステップＳ２０１で作成した試料２０４（４２Φ）、パッキンシリコンゴム２０５の順番で載置・固定する（ステップＳ１０３）。

[0065] 耐熱瓶に蓋２０６（柴田化学株式会社製、ＧＬ４５、内径４５Φ、外径５５Φ）をし、蓋が下になるように均熱炉に入れる（ステップＳ１０４）。

[0066] 均熱炉において、耐熱瓶を１１０℃で３０分間の熱処理を行う（ステップＳ１０５）。

[0067] 耐熱瓶を均熱炉から取り出し、試料とＬ－システイン液との接触部分における黒変度合いを肉眼により観察する（ステップＳ１０６）。

[0068] ＜ＹＩによる耐硫化黒変性の評価方法について＞

ＪＩＳ　Ｋ－７３７３によって定められるＹＩ（Ｙｅｌｌｏｗｎｅｓｓ Ｉｎｄｅｘ）により耐硫黒変性を評価する場合には、上記のステップＳ１０１において、試料２０４の表面にゴールド色の塗料（Ｖａｌｓｐｅｒ社製、２８Ｓ９３ＭＢ）を付着させ、焼き付けることにより塗膜を形成する。

[0069] 肉眼による耐硫化黒変性の評価方法と、ＹＩによる耐硫化黒変性の評価方法とでは、ステップＳ１０２～１０５は共通である。

[0070] ＹＩによる耐硫化黒変性の評価方法では、上記のステップＳ１０６において、Ｌ－システイン液との反応後の試料の黄色度を分光測色計により測定する。ここで、黄色度の測定には、ＪＩＳ　Ｚ－８７２２条件ｃに準拠した分光測色計を用いれば良く、測定方式としては表面性状の影響を受けにくいＳＣＩ（正反射光を含む）測定で行う。

測定条件としては、光源、湿度、温度など、一定の条件下で測定を行う必要がある。

[0071] 以上、図１Ａ～図３Ｂを参照しながら、本実施形態における容器用鋼板１

０の構成について、詳細に説明した。

[0072] ＜容器用鋼板の製造方法について＞

次に、図４を参照しながら、本実施形態における容器用鋼板１０の製造方法について、詳細に説明する。図４は、本実施形態における容器用鋼板の製造方法の流れの一例について説明するための流れ図である。

[0073] 本実施形態における容器用鋼板１０の製造方法では、まず、鋼板１０１に対してＮｉめっき又はＦｅ－Ｎｉ合金めっきを施すことで、下地Ｎｉ層１０３が形成される（ステップＳ２０１）。

[0074] 次に、下地Ｎｉ層１０３の形成された鋼板１０１に対して、Ｓｎめっきを実施する（ステップＳ２０３）。その後、溶融溶錫処理（リフロー処理）により、島状Ｓｎを含むＳｎめっき層１０５を形成しつつ、表面酸化により酸化皮膜層１０７を形成する（ステップＳ２０５）。

[0075] その後、酸化皮膜層１０７上に、電解処理により化成処理皮膜層１０９を形成する（ステップＳ２０７）。

[0076] このような流れで処理が行われることで、本実施形態における容器用鋼板１０が製造される。

実施例

[0077] 以下、実施例及び比較例を示しながら、本発明における容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法について、具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明における容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法のあくまでも一例であって、本発明における容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法が以下に示す実施例に限定されるものではない。

[0078] （実施例）

容器用の鋼板として一般的に用いられる鋼板を利用し、この鋼板に対して、公知の方法によりＮｉめっき及びＳｎめっきを順に施した。続いて、下記の表１に示した条件で溶融溶錫処理を行ってＳｎめっき層及び酸化皮膜層を形成した後、下記の表１に示した条件で化成処理皮膜層を形成した。

[0079] 形成した下地Ｎｉ層における金属Ｎｉ量及びＳｎめっき層における金属Ｓ

ｎ量は、蛍光Ｘ線法により測定し、下記の表２に示した。また、酸化皮膜層の酸化スズ量は、図２Ａ及び図２Ｂを参照しながら説明した方法により測定し、下記の表２に示した。また、化成処理皮膜層における各成分量は、蛍光Ｘ線分析法により測定し、下記の表２に示した。

[0080] 耐硫化黒変性の評価では、図３Ａ及び図３Ｂを参照しながら説明した方法により、各水準の試料の耐硫化黒変性を肉眼により評価した。各水準の試料において、耐熱瓶と接触していた接触部分の外観観察を行い、接触部分における、黒変が生じた部分の占める割合（面積比）により、１～１０点の評点をつけた。この評価方法において、評点が８点以上の場合（つまり、接触部分の５０％以上で黒変が生じなかった場合）、容器用鋼板として優れた耐硫化黒変性を示す。

[0081] １０点：黒変の生じた部分の面積が１０％未満

９点：黒変の生じた部分の面積が１０％以上、３０％未満

８点：黒変の生じた部分の面積が３０％以上、５０％未満

７点：黒変の生じた部分の面積が５０％以上、６０％未満

６点：黒変の生じた部分の面積が６０％以上、６５％未満

５点：黒変の生じた部分の面積が６５％以上、７５％未満

４点：黒変の生じた部分の面積が７５％以上、８５％未満

３点：黒変の生じた部分の面積が８５％以上、９０％未満

２点：黒変の生じた部分の面積が９０％以上、９５％未満

１点：黒変の生じた部分の面積が９５％以上

[0082]

[表1]

水準	溶融溶錫温度 [℃]	溶融溶錫時間 [sec]	Zrイオン [ppm]	フッ化物イオン [ppm]	リン酸イオン [ppm]	硝酸イオン [ppm]	電解処理温度 [℃]	電流密度 [A/dm^2]	電解処理時間 [sec]	備考
A1	304	17.5	1977	4781	2196	23108	21.2	19.3	20.2	比較例
A2	288	13.2	8880	1413	2933	9041	75.6	52.5	148.6	実施例
A3	219	12.8	4909	3497	2007	6217	44.3	13.7	40.4	実施例
A4	181	16.4	9724	8170	1822	24167	44.3	8.0	57.9	比較例
A5	244	20.9	8992	5958	289	16531	89.2	49.5	20.2	比較例
A6	210	19.5	3881	2677	2347	1140	48.6	16.6	141.7	実施例
A7	240	4.27	9969	3795	213	12933	88.7	97.6	62.4	実施例
A8	269	0.10	5332	7704	1619	15244	19.9	55.5	138.3	比較例
A9	249	11.0	10438	9490	1650	10326	63.8	34.5	127.5	比較例
A10	208	14.4	9224	7641	521	15500	48.6	90.3	1.2	実施例
A11	208	12.9	9.2	7972	393	14377	30.0	3.7	146.4	比較例
A12	260	15.9	8322	10659	139	3968	19.9	47.0	147.2	比較例
A13	229	4.0	5788	9993	1632	2537	54.8	19.4	13.3	実施例
A14	237	17.6	9676	10	2358	14823	45.0	79.9	111.5	実施例
A15	249	2.4	9676	9.6	6	15094	84.9	77.5	12.4	比較例
A16	283	6.8	4178	1213	3055	26568	64.2	6.5	66.3	比較例
A17	283	9.2	1236	610	2941	24007	53.2	63.4	72.2	実施例
A18	271	2.3	545	2549	10	4545	83.2	34.7	126.2	実施例
A19	209	2.5	6967	3356	9.5	14177	89.7	17.0	77.2	比較例
A20	231	7.8	6159	7786	167	30518	43.4	73.8	15.0	比較例
A21	201	0.2	7266	663	1136	28788	35.9	54.4	139.9	実施例
A22	204	19.2	359	5603	452	102	17.0	60.2	48.6	実施例
A23	231	3.6	67	2309	1405	94	73.4	45.9	3.0	比較例
A24	231	11.7	9205	9673	2042	5735	92.9	21.6	142.9	比較例
A25	201	1.1	496	5342	1150	23764	85.7	80.3	77.1	実施例
A26	204	11.6	7661	3289	1934	21167	5.02	91.2	128.6	実施例
A27	231	10.3	2746	8448	2729	22956	4.55	95.3	18.0	比較例
A28	201	16.8	5346	6158	1241	10195	8.8	103.9	101.0	比較例
A29	231	14.0	8361	6269	957	4851	48.5	1.00	77.1	実施例
A30	201	8.9	8861	9482	401	25324	85.1	0.96	123.3	比較例
A31	283	11.1	6049	9312	892	27798	49.9	89.1	158.8	比較例
A32	274	0.2	9343	7945	2706	3194	48.5	1.8	142.5	実施例
A33	235	18.9	736	23	1590	1566	63.2	88.1	0.21	実施例
A34	234	15.7	8609	5867	142	10125	26.4	22.3	0.19	比較例

[0083]

[表2]

水準	金属Ni量 [mg/m^2]	金属Sn量 [mg/m^2]	金属Zr [mg/m^2]	P [mg/m^2]	酸化スズ量 [mC/cm^2]	耐硫化黒変性評価結果	備考
A1	81.1	1771	411.0	81.2	11.2	1	比較例
A2	119.1	1883	414.6	23.0	6.9	8	実施例
A3	131.4	971	259.7	39.4	1.7	9	実施例
A4	87.6	247	52.1	92.9	0.2	1	比較例
A5	55.0	2408	444.3	82.4	11.1	1	比較例
A6	148.9	1757	261.6	40.7	7.0	8	実施例
A7	51.8	503	194.8	50.2	8.7	9	実施例
A8	138.8	1226	268.2	60.3	0.2	1	比較例
A9	112.8	278	563.2	30.0	7.2	1	比較例
A10	69.4	2830	252.4	9.6	8.3	9	実施例
A11	118.0	713	0.82	22.7	4.8	4	比較例
A12	48.8	1895	0.74	17.0	6.4	2	比較例
A13	25.0	593	156.8	55.2	8.3	10	実施例
A14	137.2	1758	30.5	5.3	7.5	9	実施例
A15	63.2	2206	0.70	0.08	6.3	2	比較例
A16	26.2	2178	33.0	107.0	2.6	7	比較例
A17	63.0	2267	206.6	39.9	6.1	9	実施例
A18	9.5	1016	165.8	3.1	6.2	8	実施例
A19	16.1	730	42.5	0.09	7.6	4	比較例
A20	18.4	2906	580.0	26.3	8.3	2	比較例
A21	25.3	2301	349.3	96.7	4.5	8	実施例
A22	46.8	517	130.5	44.7	7.7	10	実施例
A23	41.1	2706	0.82	91.2	1.9	1	比較例
A24	31.2	2409	532.0	96.2	3.6	4	比較例
A25	108.5	1747	200.5	72.1	0.9	8	実施例
A26	106.0	764	267.9	38.9	5.2	9	実施例
A27	90.5	1586	0.89	24.8	6.1	2	比較例
A28	133.3	2353	532.0	33.8	6.8	4	比較例
A29	69.2	1322	231.9	27.6	9.5	9	実施例
A30	90.5	990	0.94	92.1	8.1	1	比較例
A31	106.4	246	512.0	5.0	7.2	4	比較例
A32	66.5	2564	490.9	83.8	4.0	10	実施例
A33	92.3	2216	396.5	2.1	2.5	8	実施例
A34	70.3	632	0.45	41.0	2.4	2	比較例

[0084] 次に、下記の表３に示した条件で、各水準の試料を製造した。試料の各成

分量については、上記表２の場合と同様に測定を行い、上記表２と同様の方法で肉眼により耐硫化黒変性を評価した。得られた結果を、下記の表４に示す。

[0085]

[表3]

水準	溶融溶錫温度 [℃]	溶融溶錫時間 [sec]	Zrイオン [ppm]	フッ化物イオン [ppm]	リン酸イオン [ppm]	硝酸イオン [ppm]	電解処理温度 [℃]	電流密度 [A/dm^2]	電解処理時間 [sec]	備考
B1	204	9.9	288	4503	1124	3336	36.1	65.3	82.0	比較例
B2	283	7.2	7453	9801	1106	927	33.4	86.2	102.1	実施例
B3	238	13.9	1820	1167	1144	18561	25.7	38.3	50.6	実施例
B4	204	16.5	9903	6263	1515	29271	26.6	69.6	86.4	比較例
B5	283	17.0	5814	5637	376	22953	26.4	83.8	73.3	比較例
B6	294	1.2	4786	7708	2189	28489	18.4	94.9	112.8	実施例
B7	283	12.4	4280	537	1904	29004	32.4	14.8	127.8	実施例
B8	238	4.6	3426	1726	2846	7096	84.8	22.6	42.2	比較例
B9	268	8.9	11423	9106	2440	2865	31.5	90.9	24.5	比較例
B10	283	1.3	1387	5692	379	24799	8.8	96.3	69.0	実施例
B11	238	19.0	9938	8519	2793	21662	27.7	74.9	112.7	実施例
B12	204	13.1	7	1541	407	27628	3.3	31.8	95.2	比較例
B13	283	8.6	8820	5614	3201	19722	71.8	37.9	16.4	比較例
B14	294	0.5	6334	4603	1388	11613	34.2	64.8	69.0	実施例
B15	209	12.1	7953	8305	212	1113	71.0	14.5	111.9	実施例
B16	207	8.6	4958	9497	8	11363	60.5	16.3	59.1	比較例
B17	310	9.0	8785	9153	826	22530	9.9	83.3	47.2	比較例
B18	247	3.7	2571	2617	2928	29484	24.2	53.3	63.2	実施例
B19	253	1.0	1321	8184	450	16727	38.0	63.5	127.4	実施例
B20	180	10.2	1264	6484	305	28542	75.0	5.6	94.1	比較例

[0086]

[表4]

水準	金属Ni量 [mg/m^2]	金属Sn量 [mg/m^2]	金属Zr [mg/m^2]	P [mg/m^2]	酸化スズ量 [mC/cm^2]	耐硫化黒変性評価結果	備考
B1	160.2	92	463.6	64.8	6.3	7	比較例
B2	136.4	1036	461.3	83.9	6.3	10	実施例
B3	5.30	586	304.9	30.6	7.0	9	実施例
B4	4.75	1386	442.6	25.9	4.6	1	比較例
B5	17.3	3247	48.0	37.8	5.3	7	比較例
B6	109.7	2710	49.9	19.7	2.6	10	実施例
B7	72.3	300	359.0	3.5	8.4	8	実施例
B8	146.1	290	137.7	65.0	4.6	1	比較例
B9	84.9	2863	512.7	40.1	0.8	7	比較例
B10	27.6	1919	473.6	44.7	0.4	8	実施例
B11	148.7	809	1.00	60.5	7.4	10	実施例
B12	99.3	1612	0.98	3.7	7.2	1	比較例
B13	6.0	1760	180.9	100.7	7.9	7	比較例
B14	33.2	320	79.8	90.8	3.4	10	実施例
B15	42.8	2770	356.9	0.10	5.7	10	実施例
B16	101.4	1452	41.3	0.098	3.4	1	比較例
B17	40.2	1613	434.8	87.7	10.5	2	比較例
B18	112.9	2067	310.8	50.6	9.0	8	実施例
B19	121.4	1580	368.0	18.9	0.33	10	実施例
B20	74.7	2675	179.1	69.5	0.28	3	比較例

[0087] 次に、下記の表５に示した条件で、各水準の試料を製造した。試料の各成分量については、上記表２及び表４の場合と同様に測定を行い、上記表２及び表４と同様の方法で肉眼により耐硫化黒変性を評価した。得られた結果を、下記の表６に示す。

[0088]

[表5]

水準	溶融溶錫温度 [℃]	溶融溶錫時間 [sec]	Zrイオン [ppm]	フッ化物イオン [ppm]	リン酸イオン [ppm]	硝酸イオン [ppm]	電解処理温度 [℃]	電流密度 [A/dm^2]	電解処理時間 [sec]	酸化スズ量 [mC/cm^2]	耐硫化黒変性評価結果	備考
C1－1	219	12.8	4909	3497	2007	6217	44.3	13.7	40.4	1.7	8	実施例
C1－2	219	13.2	4909	3497	2007	6217	44.3	13.7	40.4	2.8	8	実施例
C1－3	219	14.7	4909	3497	2007	6217	44.3	13.7	40.4	4.7	9	実施例
C1－4	219	15.2	4909	3497	2007	6217	44.3	13.7	40.4	5.9	10	実施例
C1－5	219	16.3	4909	3497	2007	6217	44.3	13.7	40.4	8.2	10	実施例
C2－1	201	1.1	496	5342	1150	23764	85.7	80.3	77.1	0.9	9	実施例
C2－2	201	4.5	496	5342	1150	23764	85.7	80.3	77.1	1.9	8	実施例
C2－3	201	10.3	496	5342	1150	23764	85.7	80.3	77.1	6.2	10	実施例
C2－4	201	11.7	496	5342	1150	23764	85.7	80.3	77.1	7.1	10	実施例
C2－5	201	19.8	496	5342	1150	23764	85.7	80.3	77.1	9.7	10	実施例

[0089] [表6]

水準	金属Ni量 [mg/m^2]	金属Sn量 [mg/m^2]	金属Zr量 [mg/m^2]	P量 [mg/m^2]	酸化スズ量 [mC/cm^2]	耐硫化黒変性評価結果	備考
C1－1	131.4	971	259.7	39.4	1.7	8	実施例
C1－2	131.4	971	259.7	39.4	2.8	8	実施例
C1－3	131.4	971	259.7	39.4	4.7	9	実施例
C1－4	131.4	971	259.7	39.4	5.9	10	実施例
C1－5	131.4	971	259.7	39.4	8.2	10	実施例
C2－1	108.5	1747	200.5	72.1	0.9	9	実施例
C2－2	108.5	1747	200.5	72.1	1.9	8	実施例
C2－3	108.5	1747	200.5	72.1	6.2	10	実施例
C2－4	108.5	1747	200.5	72.1	7.1	10	実施例
C2－5	108.5	1747	200.5	72.1	9.7	10	実施例

[0090] ここで、表１及び表２に示した各実験例は、主に容器用鋼板の製造時における各条件に着目して実験を行ったものであり、表３及び表４に示した各実験例は、主に製造された容器用鋼板の特性に着目して実験を行っている。表５及び表６に示した各実験例は、溶融溶錫処理時間を変化させることにより、酸化スズの付着量を変化させて実験を行ったものである。

上記表１～表６から明らかなように、上記の硫化黒変性の評価試験により、本発明の鋼板は、優れた耐硫化黒変性を有することが明らかになった。

[0091] 次に下記の表７に示した条件で、各水準の試料を製造した。酸化スズの付着量については上記表２、表４、表６と同様の方法で測定を行った。耐硫化黒変性の評価は、上記表２、表４、表６に示した肉眼による評価方法に加え、ＹＩによる評価方法により行った。得られた結果を表８及び図５Ａ、図５Ｂに示す。

[0092]

[表7]

水準	溶融溶錫温度 [℃]	溶融溶錫時間 [sec]	Zrイオン [ppm]	フッ化物イオン [ppm]	リン酸イオン [ppm]	硝酸イオン [ppm]	電解処理温度 [℃]	電流密度 [A/dm^2]	電解処理時間 [sec]	備考
D1	346	8.4	4517	16440	564	29514	23	104	104	比較例
D2	241	12.7	15441	3554	2110	10234	45	52	178	比較例
D3	255	0.1	1237	7845	799	23	10	41	101	比較例
D4	289	5.8	3617	1040	1642	10741	36	55	74	実施例
D5	220	2.6	9103	2125	1304	4512	55	90	45	実施例
D6	237	7.3	4017	6667	784	2323	20	10	55	実施例
D7	291	9.4	6461	8951	99	2010	37	74	64	実施例
D8	258	15.3	8932	2314	461	7896	19	16	31	実施例
D9	204	16.8	7745	5852	1009	10098	48	27	0.9	実施例
D10	265	12.1	5641	2223	2415	24101	51	31	37	実施例

[0093] [表8]

水準	金属Ni量 [mg/m^2]	金属Sn量 [mg/m^2]	金属Zr量 [mg/m^2]	P量 [mg/m^2]	酸化スズ量 [mC/cm^2]	黄色度 (YI)	耐硫化黒変性評点	備考
D1	190	519	45	41	0.1	44.03	1	比較例
D2	21	1204	1023	77	0.15	40.69	2	比較例
D3	52	4109	13	90	0.2	36.78	4	比較例
D4	45	1098	417	25	0.3	23.92	8	実施例
D5	11	2140	336	31	0.7	21.2	9	実施例
D6	31	2311	301	60	1.5	21.4	9	実施例
D7	70	901	461	69	3.2	19.2	10	実施例
D8	61	743	10	84	5.1	18.3	10	実施例
D9	39	405	67	11	7.8	19.3	10	実施例
D10	47	1210	84	47	9.2	18.7	10	実施例

[0094] 表８及び図５Ａ、図５Ｂから明らかなように、ＹＩの数値は、肉眼による官能的な評価結果とよく対応しており、ＹＩは硫化黒変による表面の色彩変化を定量的に示すための指標として適用可能であることが分かった。

[0095] 以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はこれらの例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明によれば、化成処理皮膜層とＳｎめっき層との間に酸化皮膜層を形成することによって、化成処理皮膜を利用して、耐硫化黒変性及びコストの削減を実現することが可能となる。

符号の説明

[0097] １０ 容器用鋼板

１０１　鋼板

１０３　下地Ｎｉ層

１０５　Ｓｎめっき層

１０７　酸化皮膜層

１０９　化成処理皮膜層

請求の範囲

[請求項1] 鋼板と、

前記鋼板の少なくとも片面に対して、Ｎｉを金属Ｎｉ量で５～１５０ｍｇ／ｍ²含有するＮｉめっき又はＦｅ－Ｎｉ合金めっきが施された下地Ｎｉ層と、

前記下地Ｎｉ層上に、金属Ｓｎ量で３００～３０００ｍｇ／ｍ²のＳｎめっきが施され、溶融溶錫処理により前記Ｓｎめっきと少なくとも一部の前記下地Ｎｉ層とが合金化された島状のＳｎを含むＳｎめっき層と、

前記Ｓｎめっき層上に形成され、酸化スズを含有する酸化皮膜層と、

前記酸化皮膜層上に形成され、金属Ｚｒ量で１～５００ｍｇ／ｍ²のＺｒと、Ｐ量で０．１～１００ｍｇ／ｍ²のリン酸と、を含有する化成処理皮膜層と、

を備え、

前記酸化皮膜層は、当該酸化皮膜層の還元に要する電気量が０．３～１０ｍＣ／ｃｍ²となる量の前記酸化スズを含有する

ことを特徴とする、容器用鋼板。

[請求項2] 前記酸化皮膜層は、当該酸化皮膜層の還元に要する電気量が５．５～１０ｍＣ／ｃｍ²となる量の前記酸化スズを含有する

ことを特徴とする、請求項１に記載の容器用鋼板。

[請求項3] 前記容器用鋼板の表面に塗料を付着させ焼き付けて塗膜を形成させた後、１時間沸騰させた０．６質量％Ｌ－システイン液を保持する耐熱瓶の口に、塗膜の形成された前記容器用鋼板を載置して固定し、前記耐熱瓶に蓋をして、前記蓋が下になった状態で１１０℃で３０分間の熱処理を施した後、塗膜の形成された前記容器用鋼板において前記耐熱瓶と接触していた接触部分の外観観察を行った場合に、当該接触部分の面積の５０％以上で黒変が生じない

ことを特徴とする、請求項１又は２に記載の容器用鋼板。

[請求項4] 鋼板の少なくとも片面に対して、Ｎｉめっき又はＦｅ－Ｎｉ合金めっきを施して、Ｎｉを金属Ｎｉ量で５～１５０ｍｇ／ｍ^{2}含有する下地Ｎｉ層を形成するステップと、

前記下地Ｎｉ層上に金属Ｓｎ量で３００～３０００ｍｇ／ｍ^{2}のＳｎめっきを施すステップと、

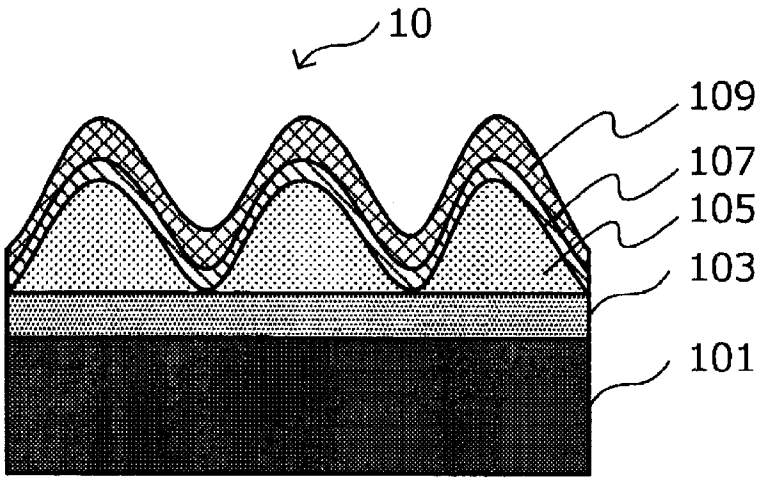
２００℃以上３００℃以下の温度で０．２秒以上２０秒以下溶融溶錫処理を行い、前記Ｓｎめっきと少なくとも一部の前記下地Ｎｉ層とを合金化させて島状のＳｎを含むＳｎめっき層を形成しつつ、当該Ｓｎめっき層の表面を表面酸化させて酸化スズを含有する酸化皮膜層を形成するステップと、

１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下のＺｒイオンと、１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下のフッ化物イオンと、１０ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下のリン酸イオンと、１００ｐｐｍ以上３００００ｐｐｍ以下の硝酸イオン及び／又は硫酸イオンと、を含み、かつ、温度が５℃以上９０℃未満の化成処理液中で、１．０Ａ／ｄｍ^{2}以上１００Ａ／ｄｍ^{2}以下の電流密度により０．２秒以上１５０秒以下の電解処理時間で電解処理を行い、前記酸化皮膜層上に化成処理皮膜層を形成するステップと、

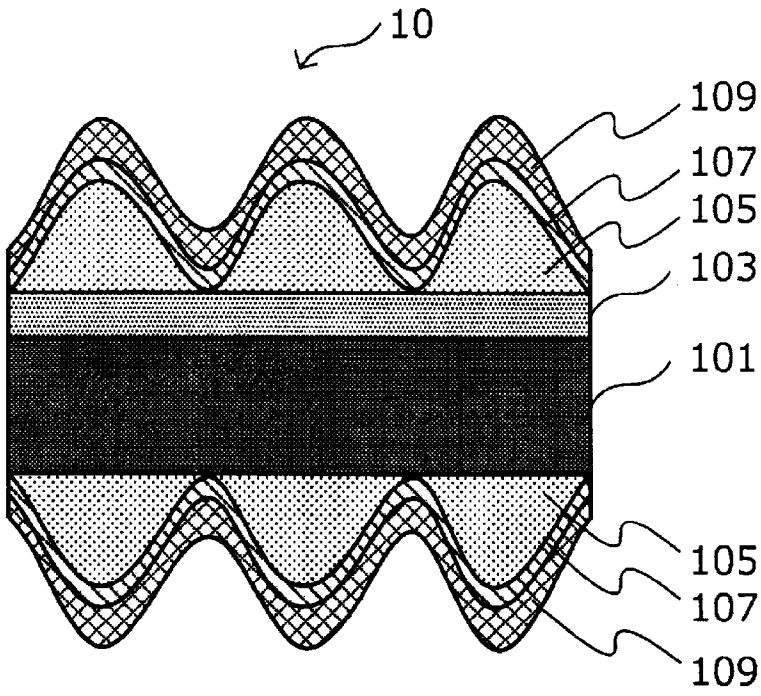
を含む

ことを特徴とする、容器用鋼板の製造方法。

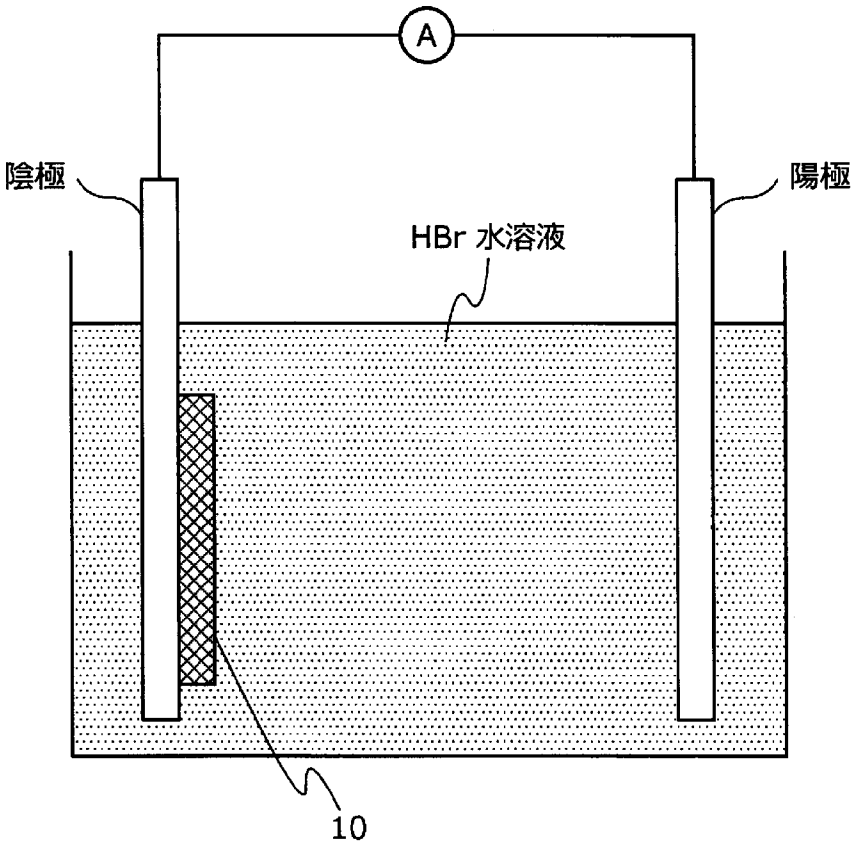
[図1A]



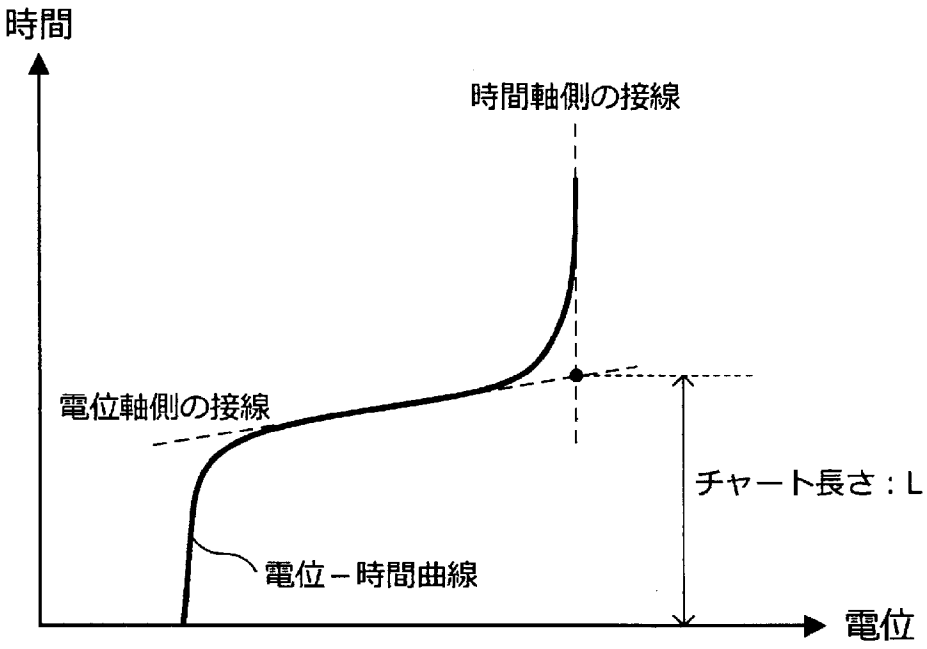
[図1B]



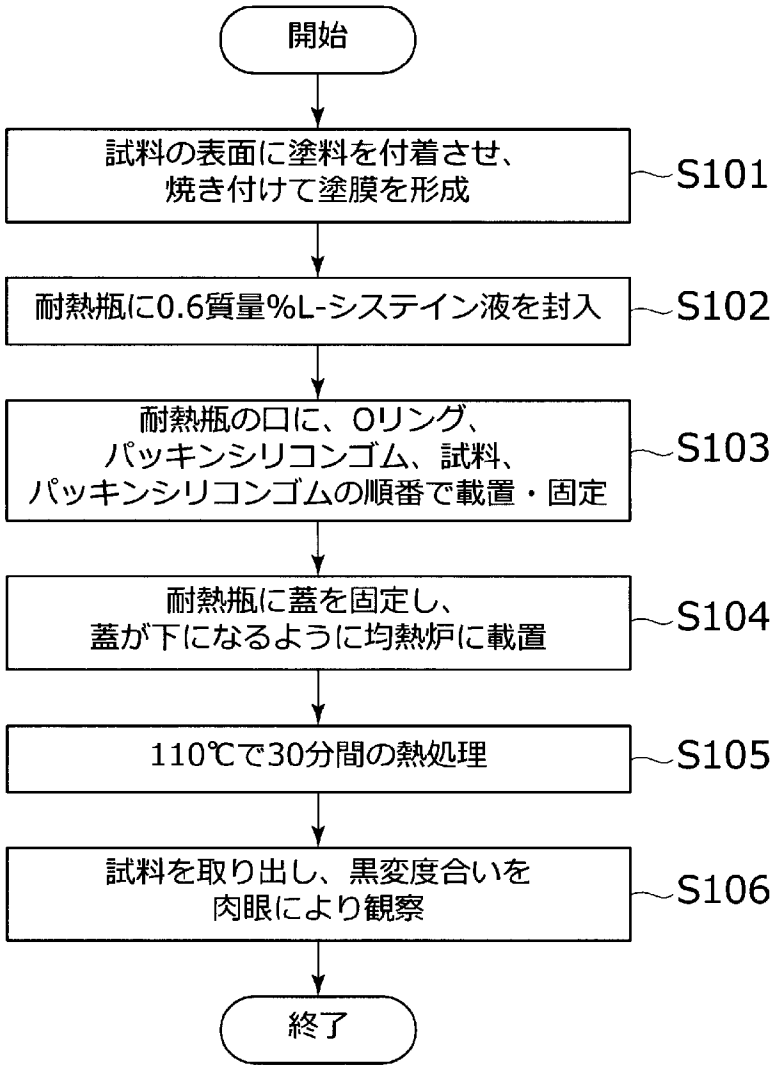
[図2A]



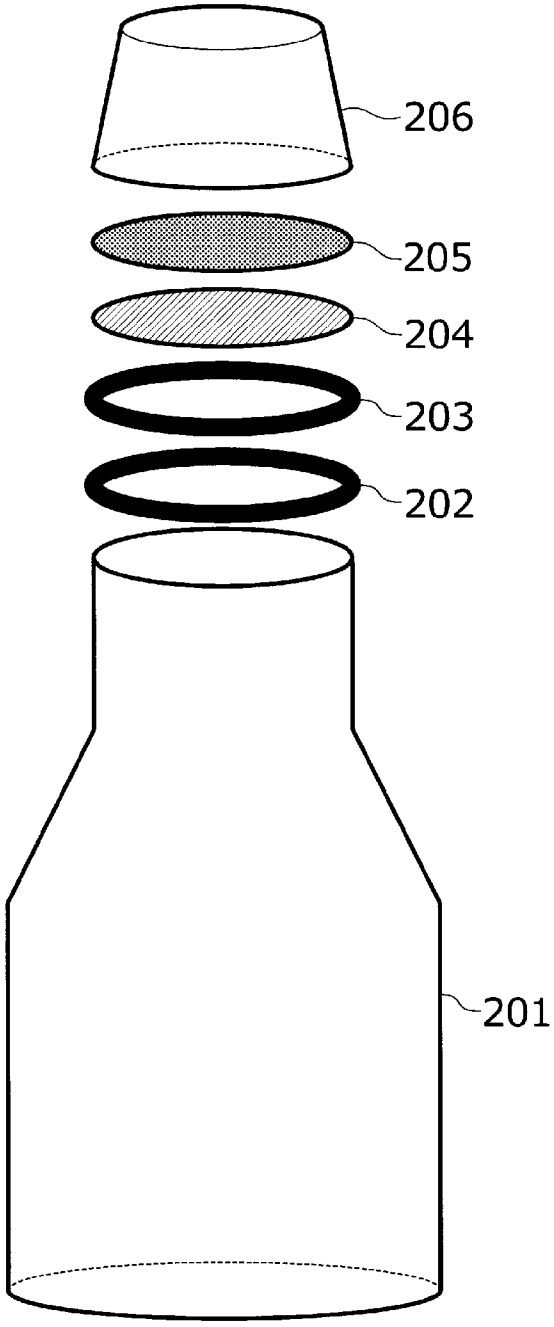
[図2B]



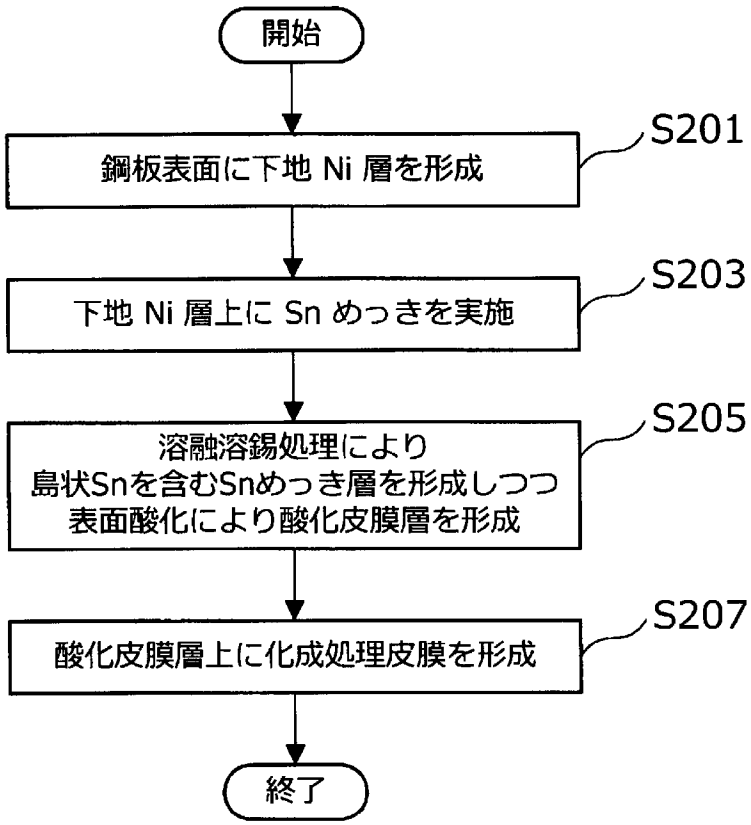
[図3A]


開始
試料の表面に塗料を付着させ、
焼き付けて塗膜を形成
S101
耐熱瓶に0.6質量%L-システイン液を封入
S102
耐熱瓶の口に、Oリング、
パッキンシリコンゴム、試料、
パッキンシリコンゴムの順番で載置・固定
S103
耐熱瓶に蓋を固定し、
蓋が下になるように均熱炉に載置
S104
110℃で30分間の熱処理
S105
試料を取り出し、黒変度合いを
肉眼により観察
S106
終了

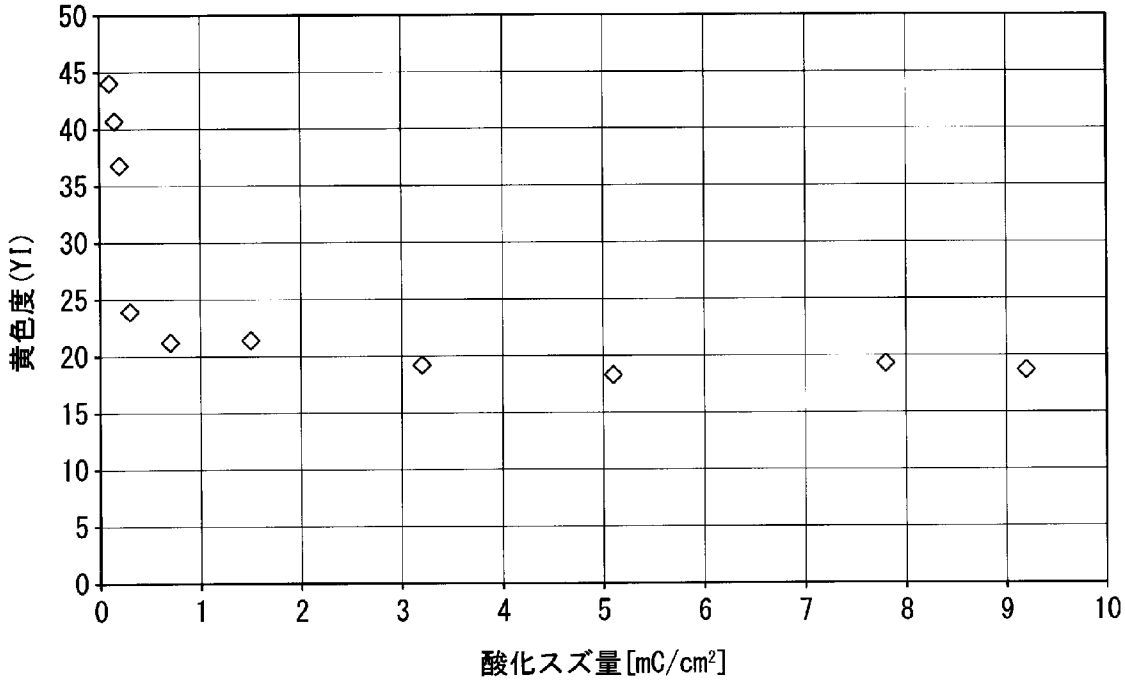
[図3B]



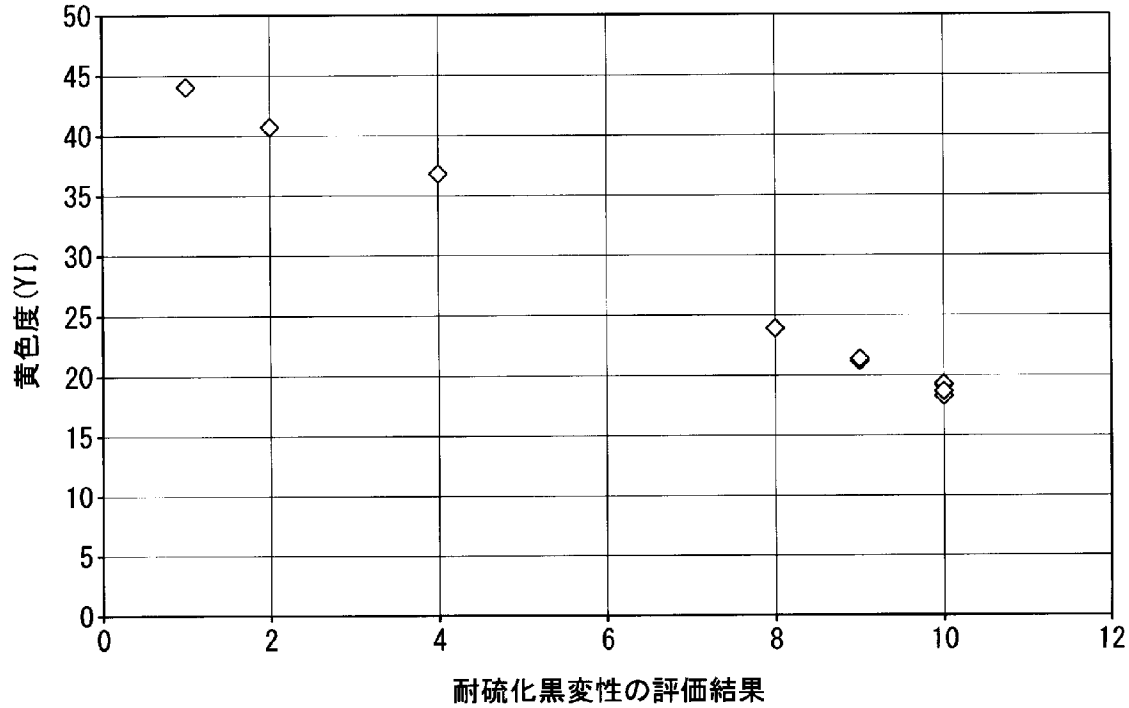
[図4]


開始
鋼板表面に下地 Ni 層を形成
S201
下地 Ni 層上に Sn めっきを実施
S203
溶融溶錫処理により
島状Snを含むSnめっき層を形成しつつ
表面酸化により酸化皮膜層を形成
S205
酸化皮膜層上に化成処理皮膜を形成
S207
終了

[図5A]


50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
黄色度(YI)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
酸化スズ量[mC/cm²]

[図5B]


50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
黄色度(YI)
0
2
4
6
8
10
12
耐硫化黒変性の評価結果

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/063478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C28/00(2006.01)i, *C25D5/26*(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, C25D5/26

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2012-62521 A (JFE Steel Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), claims 1, 3, 4, 8; paragraphs [0001], [0017] to [0047] & US 2013/0216714 A1 & WO 2012/036201 A1 & TW 201223752 A & CN 103108991 A & CO 6690787 A	1-4
Y	JP 2010-261068 A (JFE Steel Corp.), 18 November 2010 (18.11.2010), claims 1, 4; paragraphs [0001], [0015] to [0030], [0042] (Family: none)	1-4

☒ 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 29 July, 2014 (29.07.14)	Date of mailing of the international search report 12 August, 2014 (12.08.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/063478

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/002360 A1 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 05 January 2012 (05.01.2012), paragraphs [0015] to [0032], [0041] to [0043], [0053] & JP 5196035 B & US 2013/0089751 A1 & EP 2589685 A1 & CA 2802490 A & CN 102959136 A & KR 10-2013-0031299 A & TW 201217588 A	3,4
Y	WO 2011/118588 A1 (Nippon Steel Corp.), 29 September 2011 (29.09.2011), paragraphs [0025] to [0088] & JP 4920800 B & US 2013/0034745 A1 & EP 2551377 A1 & CN 102803561 A & KR 10-2012-0125547 A & TW 201142081 A	4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６３４７８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C28/00(2006.01)i, C25D5/26(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.　C23C28/00, C25D5/26

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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	JP 2012-62521 A（ＪＦＥスチール株式会社）2012.03.29, 請求項１，３，４，８,【０００１】,【００１７】－【００４７】＆US 2013/0216714 A1 & WO 2012/036201 A1 & TW 201223752 A & CN 103108991 A & CO 6690787 A	1-4
Y	JP 2010-261068 A（ＪＦＥスチール株式会社）2010.11.18, 請求項１，４,【０００１】,【００１５】－【００３０】,【００４２】（ファミリーなし）	1-4

☑　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
２９．０７．２０１４	１２．０８．２０１４

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　４１４３
伊藤　寿美
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	WO 2012/002360 A1 (新日鐵住金株式会社) 2012.01.05, 【００１５】－【００３２】,【００４１】－【００４３】,【００５３】 & JP 5196035 B & US 2013/0089751 A1 & EP 2589685 A1 & CA 2802490 A & CN 102959136 A & KR 10-2013-0031299 A & TW 201217588 A	3,4
Y	WO 2011/118588 A1 (新日本製鐵株式会社) 2011.09.29, 【００２５】－【００８８】 & JP 4920800 B & US 2013/0034745 A1 & EP 2551377 A1 & CN 102803561 A & KR 10-2012-0125547 A & TW 201142081 A	4