(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 10 月 20 日(20.10.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/167357 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 9/08 (2006.01) *C25D 5/50* (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01) *C25D 11/00* (2006.01)
C25D 5/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/062146

(22) 国際出願日: 2016 年 4 月 15 日(15.04.2016)

(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 2015-083985 2015 年 4 月 16 日(16.04.2015) JP
特願 2015-083986 2015 年 4 月 16 日(16.04.2015) 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: 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). 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). 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). 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). 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).

(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).

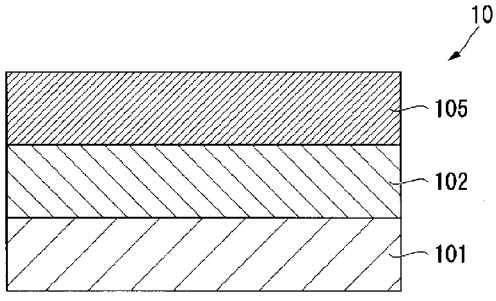
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: STEEL SHEET FOR CONTAINER 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**: This steel sheet for a container is provided with: a steel sheet; a plating layer that is provided as an upper layer of the steel sheet and contains Ni; and a chemically converted coating layer that is provided as an upper layer of the plating layer and contains 3.0-30.0 mg/m^2 of a Zr compound in terms of the metallic Zr amount, and 0.50-5.00 mg/m^2 of a Mg compound in terms of the metallic Mg amount. The plating layer is a Ni plating layer that includes 10-1000 mg/m^2 of Ni in terms of the metallic Ni amount, or a composite plating layer that includes 5-150 mg/m^2 of Ni in terms of the metallic Ni amount and 300-3000 mg/m^2 of Sn in terms of the metallic Sn amount, wherein an island Sn plating layer is formed on a Fe-Ni-Sn alloy layer.

(57) 要約: この容器用鋼板は、鋼板と、前記鋼板の上層として設けられ、Ｎｉを含有するめっき層と、前記めっき層の上層として設けられ、金属Ｚｒ量に換算して３．０～３０．０ｍｇ／ｍ^{2}のＺｒ化合物と、金属Ｍｇ量に換算して０．５０～５．００ｍｇ／ｍ^{2}のＭｇ化合物と、を含有する化成処理皮膜層と、を備え、前記めっき層は、金属Ｎｉ量に換算して１０～１０００ｍｇ／ｍ^{2}のＮｉを含むＮｉめっき層、又は、金属Ｎｉ量に換算して５～１５０ｍｇ／ｍ^{2}のＮｉと、金属Ｓｎ量に換算して３００～３０００ｍｇ／ｍ^{2}のＳｎとを含み、Ｆｅ－Ｎｉ－Ｓｎ合金層上に島状Ｓｎめっき層が形成された複合めっき層である。

WO 2016/167357 A1

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、２０１５年４月１６日に日本に出願された特願２０１５－８３９８５号及び２０１５年４月１６日に日本に出願された特願２０１５－８３９８６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] 飲料用又は食品用の容器として、Ｎｉめっき鋼板、Ｓｎめっき鋼板又はＳｎ系合金めっき鋼板等のめっき鋼板を製缶した金属容器が多く用いられている。このような金属容器の表面に対して、製缶前又は製缶後に塗料が塗布される場合又はフィルムがラミネートされる場合がある。金属容器の表面処理に用いられる塗料及びフィルムをコーティング剤と総称する。

コーティング剤の下地に用いられるめっき鋼板には、コーティング剤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表面処理（以下、クロメート処理と呼称する）が施されることが多い（例えば、下記の特許文献１を参照。）。さらに、クロメート処理が施されためっき鋼板は、必要に応じて、耐有機溶剤性、耐指紋性、耐傷つき性又は潤滑性等を付与することを目的として、クロメート処理により形成された皮膜の上に、有機樹脂からなる被覆層が形成される。

[0003] しかしながら、最近では、クロメート処理に用いられる６価クロムが環境上有害であることから、めっき鋼板の表面処理をクロメート処理から他の表面処理に代替しようとする動きがある。

例えば、下記の特許文献２及び特許文献３には、クロメート処理の代替となるめっき鋼板の表面処理として、Ｚｒイオン及びＦイオンを含む化成処理液を用いた陰極電解処理が開示されている。

[0004] 下記の特許文献４には、リン酸イオンとＴｉイオン及びＺｒイオンの少な

くともいずれか一方とを含む化成処理液を用いた陰極電解処理が開示されている。

下記の特許文献５には、Ｚｒイオン、Ｆイオン及びリン酸イオンを含有する化成処理液を用いた陰極電解処理が開示されている。

下記の特許文献６には、Ｚｒイオン及び有機物を含む化成処理液を用いた陰極電解処理が開示されている。

[0005] 下記の特許文献７には、Ｚｒイオン、リン酸イオン及び有機物を含む化成処理液を用いた陰極電解処理が開示されている。

下記の特許文献８及び特許文献９には、Ｚｒイオン、リン酸イオン及び硝酸イオンを含む化成処理液を用いた陰極電解処理が開示されている。特に、下記の特許文献９では、硝酸イオンを増加することにより、陰極電解処理により形成される皮膜（以下、化成処理皮膜層と呼称する）の形成を促進させる方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開２０００－２３９８５５号公報

特許文献2：日本国特開２００５－３２５４０２号公報

特許文献3：日本国特開２００５－２３４２２号公報

特許文献4：日本国特開昭５４－６８７３４号公報

特許文献5：日本国特開２００６－９０４７号公報

特許文献6：日本国特開２００８－５０６４１号公報

特許文献7：日本国特開２００９－１８５１号公報

特許文献8：日本国特開２００９－８４６２３号公報

特許文献9：国際公開第２０１１／１１８５８８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献２～特許文献８に開示されている技術では、

Ｚｒ化合物を含有する化成処理皮膜層の形成に長時間を要するため、好適な生産性が得られないという課題がある。上記特許文献９に開示されている技術を用いて化成処理皮膜層を短時間で形成するためには高濃度の硝酸イオンが必要であり、環境上好ましくないという課題がある。

[0008] また、食品用容器に用いる容器用鋼板は耐硫化黒変性を有することが必要であるが、上記特許文献２～特許文献９では、耐硫化黒変性を向上させるための方法が開示されていない。

容器用鋼板を、例えば、魚肉又は豆類等の高蛋白質食品を内容物とする食品用容器に用いた場合には、食品充填後のレトルト処理（水蒸気存在下での高温加熱滅菌処理）により、容器内面と内容物との少なくとも一方がまれに黒色に変色する場合がある。このような黒変現象を硫化黒変という。

食品中に含まれる硫黄（Ｓ）が、レトルト処理により熱分解して、硫化水素（H_2S）及びチオール類（HS^-）等が発生する。この硫化水素及びチオール類と、容器内面の構成金属とが反応を起こし、黒色の金属硫化物が生成するため、この硫化黒変が生じる。

この硫化黒変が原因となり、容器の外観が悪くなる場合がある。さらに、発生した黒色の金属硫化物を、消費者が容器内面の金属腐食又は内容物の腐食と誤解する場合がある。そのため、特に食品用容器に用いる容器用鋼板では、硫化黒変を極力発生しないようにする必要がある。

[0009] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、優れた生産性、環境性及び耐硫化黒変性を有する容器用鋼板及び容器用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

[0010] 本発明は、上記課題を解決して、係る目的を達成するために以下の手段を採用する。

[0011] （１）本発明の一態様に係る容器用鋼板は、鋼板と、前記鋼板の上層として設けられ、Ｎｉを含有するめっき層と、前記めっき層の上層として設けられ、金属Ｚｒ量に換算して３．０～３０．０ｍｇ／ｍ^{2}のＺｒ化合物と、金属Ｍ

ｇ量に換算して０．５０～５．００ｍｇ／ｍ²のＭｇ化合物と、を含有する化成処理皮膜層と、を備え、前記めっき層は、金属Ｎｉ量に換算して１０～１０００ｍｇ／ｍ²のＮｉを含むＮｉめっき層、又は、金属Ｎｉ量に換算して５～１５０ｍｇ／ｍ²のＮｉと、金属Ｓｎ量に換算して３００～３０００ｍｇ／ｍ²のＳｎとを含み、Ｆｅ－Ｎｉ－Ｓｎ合金層上に島状Ｓｎめっき層が形成された複合めっき層である。

[0012] （２）上記（１）に記載の容器用鋼板において、前記化成処理皮膜層が、リン酸とリン酸塩との少なくとも一方を、Ｐ量に換算して合計で１．５～２５．０ｍｇ／ｍ²更に含有する構成を採用してもよい。

[0013] （３）本発明の一態様に係る容器用鋼板の製造方法は、鋼板上に、金属Ｎｉ量に換算して１０～１０００ｍｇ／ｍ²のＮｉを含むＮｉめっき層、又は、金属Ｎｉ量に換算して５～１５０ｍｇ／ｍ²のＮｉと、金属Ｓｎ量に換算して３００～３０００ｍｇ／ｍ²のＳｎとを含み、Ｆｅ－Ｎｉ－Ｓｎ合金層上に島状Ｓｎめっき層が形成された複合めっき層を形成するめっき工程と、前記めっき工程後、１００～３０００ｐｐｍのＺｒイオン、１２０～４０００ｐｐｍのＦイオン及び５０～３００ｐｐｍのＭｇイオンを含む化成処理液を用いて陰極電解処理を行うことにより、前記めっき層上に化成処理皮膜層を形成する化成処理工程と、前記化成処理工程後、４０℃以上の水を用いて前記めっき層及び前記化成処理皮膜層が形成された前記鋼板を０．５秒以上の洗浄処理を行う本洗浄工程と、を有する。

[0014] （４）上記（３）に記載の容器用鋼板の製造方法において、前記化成処理液が、２０００ｐｐｍ以下のリン酸イオンを更に含む構成を採用してもよい。

[0015] （５）上記（３）又は（４）に記載の容器用鋼板の製造方法において、前記化成処理液が、合計で２００００ｐｐｍ以下の硝酸イオン及びアンモニウムイオンを更に含む構成を採用してもよい。

[0016] （６）上記（３）～（５）のいずれか一態様に記載の容器用鋼板の製造方法において、前記本洗浄工程の前に、１０℃以上４０℃未満の水を用いて前記Ｓｎめっき層及び前記化成処理皮膜層が形成された前記鋼板を０．５秒以上

の洗浄処理を行う予備洗浄工程を更に有する構成を採用してもよい。

発明の効果

[0017] 上記各態様によれば、優れた生産性、環境性及び耐硫化黒変性を有する容器用鋼板及び容器用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

[0018] [図1]本実施形態に係る容器用鋼板の構成を示す模式図である。

[図2]本実施形態に係る容器用鋼板の構成を示す模式図である。

[図3]本実施形態に係る容器用鋼板の製造方法の流れを示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に、実施形態に係る容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法を、図面を参照して説明する。

（容器用鋼板）

最初に、容器用鋼板１０について説明する。

図１及び２は、本実施形態に係る容器用鋼板１０の構成を示す模式図である。図１及び２に示すように、容器用鋼板１０は、母材として用いられる鋼板（原板）１０１と、鋼板１０１上に形成されたＮｉめっき層１０２と複合めっき層１０３とのいずれか一方であるめっき層と、めっき層上に形成された化成処理皮膜層１０５と、を備える。

[0020] 鋼板１０１は特に限定されず、通常、容器用鋼板として使用される公知の鋼板１０１を用いることができる。これらの公知の鋼板１０１の製造方法及び材質なども特に限定されない。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鋼板１０１を用いることができる。

[0021] 容器用鋼板１０では、鋼板１０１の上層として、Ｎｉめっき層１０２と複合めっき層１０３とのいずれか一方であるめっき層が形成される。

以下では、図１及び２を参照しながら、Ｎｉめっき層１０２及び複合めっき層１０３の例について、具体的に説明する。

[0022] ［鋼板１０１の表面にＮｉめっき層１０２が形成されている場合］

図１を参照しながら、鋼板１０１の表面にＮｉめっき層１０２が形成されている場合について説明する。

Ｎｉめっき層１０２は、金属Ｎｉ量に換算して片面当たり１０～１０００ｍｇ／ｍ^{2}のＮｉを含有する。

[0023] Ｎｉは、優れた塗料密着性、フィルム密着性、耐食性及び溶接性を有する。上述の効果を発揮するためには、Ｎｉめっき層１０２が、金属Ｎｉ量に換算して片面当たり１０ｍｇ／ｍ^{2}以上のＮｉを含有する必要がある。Ｎｉの含有量の増加に伴い上述の効果は向上するが、Ｎｉの含有量が金属Ｎｉ量に換算して片面当たり１０００ｍｇ／ｍ^{2}超では、上述の効果が飽和するため経済的に好ましくない。

従って、Ｎｉめっき層１０２のＮｉの含有量は、金属Ｎｉ量に換算して片面当たり１０～１０００ｍｇ／ｍ^{2}とする。Ｎｉめっき層１０２におけるＮｉ含有量は、好ましくは、金属Ｎｉ量に換算して片面当たり３０～８００ｍｇ／ｍ^{2}である。Ｎｉの含有量は、より好ましくは、金属Ｎｉ量に換算して片面当たり５０～６００ｍｇ／ｍ^{2}である。

[0024] Ｎｉめっき層１０２は、鋼板１０１の両面に形成されていてもよく、製造コスト削減等の観点から鋼板１０１の一方の面のみに形成されていてもよい。一方の面にのみＮｉめっき層１０２が形成されている鋼板１０１を製缶加工する場合には、例えば、Ｎｉめっき層１０２が形成されている面が容器の内面となるように加工することが好ましい。

[0025] Ｎｉめっき層１０２のＮｉ含有量は、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、Ｎｉ含有量既知の試料を用いて、Ｎｉ含有量に関する検量線をあらかじめ作成しておき、この検量線を用いて相対的にＮｉ含有量を測定する。

[0026] ［鋼板１０１の表面に複合めっき層１０３が形成されている場合］

図２を参照しながら、鋼板１０１の表面に複合めっき層１０３が形成されている場合について説明する。

複合めっき層１０３は、金属Ｎｉ量に換算して５～１５０ｍｇ／ｍ^{2}のＮｉと、金属Ｓｎ量に換算して３００～３０００ｍｇ／ｍ^{2}のＳｎとを含む。また、複合めっき層１０３では、Ｆｅ－Ｎｉ－Ｓｎ合金層１０３ｄ上に島状Ｓｎめっき層１０３ｅが形成されている。

[0027] 複合めっき層１０３を形成するために、鋼板１０１上にまずＮｉめっき層（不図示）が形成される。Ｎｉめっき層（不図示）は、Ｎｉ又はＦｅ－Ｎｉ合金からなり、容器用鋼板１０の耐食性を確保するために形成される。

Ｎｉによる耐食性の向上は、複合めっき層１０３中のＮｉ含有量により定まり、複合めっき層１０３におけるＮｉ含有量が金属Ｎｉ量に換算して片面当たり５ｍｇ／ｍ^{2}以上であれば、好適な耐食性を有する。一方、複合めっき層１０３中のＮｉ含有量が多くなるほど耐食性は向上するが、複合めっき層１０３中のＮｉ含有量が金属Ｎｉ量に換算して片面当たり１５０ｍｇ／ｍ^{2}超の場合には、耐食性が飽和し、経済的に好ましくない。

したがって、複合めっき層１０３のＮｉ含有量は、金属Ｎｉ量に換算して片面当たり５～１５０ｍｇ／ｍ^{2}とする。好ましくは、金属Ｎｉ量に換算して片面当たり１０～１２０ｍｇ／ｍ^{2}であり、更に好ましくは、２０～７０ｍｇ／ｍ^{2}である。

[0028] 複合めっき層１０３を形成する際には、上記のＮｉめっき層（不図示）の上層にＳｎめっき層（不図示）が形成される。

Ｓｎめっき層（不図示）は、容器用鋼板１０の耐食性と溶接性とを確保するために形成される。Ｓｎは、Ｓｎ自体が高い耐食性を有しているだけでなく、溶融溶錫処理によって形成されるＳｎ合金も優れた耐食性及び溶接性を有する。

なお、本実施形態における「Ｓｎめっき」とは、金属Ｓｎによるめっきだけでなく、金属Ｓｎに不可逆的不純物が混入したものや、金属Ｓｎに微量元素が添加したものも含む。

[0029] Ｓｎめっき層（不図示）を形成した後に溶融溶錫処理を行うことにより、複合めっき層１０３が形成される。つまり、Ｓｎめっき層（不図示）を形成

した後に溶融溶錫処理を行うことにより、鋼板１０１上にＦｅ－Ｎｉ－Ｓｎ合金層１０３ｄが形成され、Ｆｅ－Ｎｉ－Ｓｎ合金層１０３ｄ上に島状Ｓｎめっき層１０３ｅが形成される。

島状Ｓｎめっき層１０３ｅでは、Ｓｎが島状に存在し、海部に下層のＦｅ－Ｎｉ－Ｓｎ合金層１０３ｄが露出している。島状Ｓｎめっき層１０３ｅにより、容器用鋼板１０のフィルム密着性及び塗料密着性が確保されている。

フィルムラミネートまたは塗料塗布後の熱処理では、容器用鋼板１０がＳｎの融点（２３２℃）以上に加熱される場合がある。本実施形態とは異なり、Ｆｅ－Ｎｉ－Ｓｎ合金層１０３ｄの表面全体をＳｎが被覆する場合には、上述の熱処理によりＳｎが溶融または酸化し、容器用鋼板１０のフィルム密着性及び塗料密着性が確保できない可能性があるので好ましくない。

[0030] Ｓｎの優れた耐食性は、Ｓｎ含有量が金属Ｓｎ量に換算して片面当たり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、耐食性も向上する。従って、複合めっき層１０３におけるＳｎ含有量は、金属Ｓｎ量に換算して片面当たり３００ｍｇ／ｍ^{2}以上とする。

また、Ｓｎによる上述の効果は、Ｓｎ含有量が金属Ｓｎ量に換算して片面当たり３０００ｍｇ／ｍ^{2}を超えると飽和する。また、Ｓｎ含有量が金属Ｓｎ量に換算して片面当たり３０００ｍｇ／ｍ^{2}を超えると、島状Ｓｎめっき層１０３ｅの形成が困難になる場合があるため、片面当たり３０００ｍｇ／ｍ^{2}以下とする。

[0031] 上述の理由から、複合めっき層１０３のＳｎ含有量は、金属Ｓｎ量に換算して片面当たり３００～３０００ｍｇ／ｍ^{2}とする。好ましくは、金属Ｓｎ量に換算して片面当たり５００～２０００ｍｇ／ｍ^{2}であり、更に好ましくは、６００～１２００ｍｇ／ｍ^{2}である。

[0032] 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）が行われる。溶融溶錫処理を行う目的は、Ｓｎを溶融して、Ｓｎと鋼板１０１中のＦｅ又はＮｉめっき層（不図示）中のＮｉと合金化させ、Ｆｅ－Ｎｉ－Ｓｎ合金層１０３ｄを形成することにより耐食性を向上させるとともに、島状Ｓｎ

めっき層１０３ｅを形成することである。島状Ｓｎめっき層１０３ｅは、溶融溶錫処理の条件（処理温度及び処理時間等）を適切に制御することで形成することが可能である。

[0033] 複合めっき層１０３は、鋼板１０１の両面に形成されていてもよく、製造コスト削減等の観点から鋼板１０１の一方の面のみに形成されていてもよい。一方の面にのみ複合めっき層１０３が形成されている鋼板１０１を製缶加工する場合には、例えば、複合めっき層１０３が形成されている面が容器の内面となるように加工することが好ましい。

[0034] 複合めっき層１０３中の金属Ｎｉ量及び金属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、Ｎｉ含有量既知の試料を用いて、Ｎｉ含有量に関する検量線をあらかじめ作成しておき、この検量線を用いて相対的にＮｉ含有量を測定する。Ｓｎ含有量についても同様に、Ｓｎ含有量既知の試料を用いて、金属Ｓｎ量に関する検量線をあらかじめ作成しておき、この検量線を用いて相対的に金属Ｓｎ量を特定する。

[0035] 鋼板１０１の表面にＮｉめっき層１０２又は複合めっき層１０３のみが形成されている場合、コーティング剤によりＮｉめっき層１０２又は複合めっき層１０３を表面処理しても、飲料又は食品等に含まれる硫黄が、コーティング剤を透過し、Ｎｉ又はＳｎと結合し、黒色のＮｉＳ、ＳｎＳ又はSnS_2等を形成する場合がある。

また、Ｎｉめっき層１０２又は複合めっき層１０３に複数の微細な孔からなるめっき欠陥部位が存在する場合には、硫黄と鋼板１０１に含まれるＦｅとが結合し、黒色のＦｅＳ、Fe_2S_3、又はFe_2Sが形成される場合がある。本実施形態では、ＮｉＳ、ＳｎＳ、SnS_2、ＦｅＳ、Fe_2S_3、又はFe_2S等の黒色の化合物が形成される現象を、硫化黒変と呼称する。また、硫化黒変に対する耐性（特性）を、耐硫化黒変性と呼称する。

[0036] 容器用鋼板１０は、耐硫化黒変性を向上させるため、Ｎｉめっき層１０２又は複合めっき層１０３の上層として化成処理皮膜層１０５を備える。

化成処理皮膜層１０５は、金属Ｚｒ量に換算して３．０～３０．０ｍｇ／

m^2のＺｒ化合物と、金属Ｍｇ量に換算して０．５０～５．００ｍｇ／m^2のＭｇ化合物とを含有する。

[0037] 化成処理皮膜層１０５に含まれるＺｒ化合物は、耐硫化黒変性、密着性及び加工性を向上させる機能を有する。

本実施形態に係るＺｒ化合物としては、例えば、酸化Ｚｒ、リン酸Ｚｒ、水酸化Ｚｒ及びフッ化Ｚｒ等（それぞれの水和物を含む）が挙げられ、化成処理皮膜層１０５は上述のＺｒ化合物を複数含有する。

[0038] 化成処理皮膜層１０５中のＺｒ含有量が増加すると、容器用鋼板１０の耐硫化黒変性、密着性及び加工性が向上する。具体的には、化成処理皮膜層１０５のＺｒ含有量が、金属Ｚｒ量に換算して片面当たり３．０ｍｇ／m^2以上の場合には、実用上好適な耐硫化黒変性が確保される。

一方、Ｚｒ含有量が金属Ｚｒ量に換算して片面当たり３０．０ｍｇ／m^2を超えると、化成処理皮膜層１０５が厚くなり過ぎ、化成処理皮膜層１０５自体の密着性が劣化し、耐硫化黒変性が低下する。また、Ｚｒ含有量が金属Ｚｒ量に換算して片面当たり３０．０ｍｇ／m^2を超えると、化成処理皮膜層１０５の電気抵抗が上昇し、溶接性が低下する場合がある。

従って、化成処理皮膜層１０５のＺｒ含有量は、金属Ｚｒ量に換算して片面当たり３．０～３０．０ｍｇ／m^2とする。Ｚｒ含有量の下限値は、好ましくは、金属Ｚｒ量に換算して片面当たり５．０ｍｇ／m^2以上であり、より好ましくは、８．０ｍｇ／m^2以上である。Ｚｒ含有量の上限値は、好ましくは、金属Ｚｒ量に換算して片面当たり２０．０ｍｇ／m^2以下であり、より好ましくは、１５．０ｍｇ／m^2以下である。

[0039] 化成処理皮膜層１０５は、Ｚｒ化合物に加えてＭｇ化合物を含有する。後述するように、化成処理皮膜層１０５を形成する際に用いる化成処理液はＭｇイオンを含有しており、化成処理液中のＭｇイオンは、Ｚｒ化合物と共にＭｇ化合物として化成処理皮膜層１０５中に取り込まれる。化成処理皮膜層１０５中のＭｇ化合物は、化成処理皮膜層１０５を形成した後に行われる洗浄工程で、部分的に化成処理皮膜層１０５から除去される場合があるが、残

部は化成処理皮膜層１０５中に残存する。

本発明者らは、化成処理皮膜層１０５がＭｇ化合物を含有することにより、耐硫化黒変性が向上することを知見した。

[0040] 化成処理皮膜層１０５に含まれるＭｇ化合物の例としては、酸化Ｍｇ、水酸化Ｍｇ、フッ化Ｍｇ、リン酸Ｍｇ等（それぞれの水和物を含む）が挙げられ、化成処理皮膜層１０５は上述のＭｇ化合物を複数含有してもよい。これらのＭｇ化合物は、一般的に透明あるいは白色を有する。

また、Ｍｇイオンは、硫化黒変現象の主体であるチオールイオン（HS^-）又は硫化水素（H_2S）と結合し、透明あるいは白色の化合物を形成する。Ｍｇイオンがチオールイオン又は硫化水素と結合することにより、Ｆｅ、Ｎｉ又はＳｎとチオールイオン又は硫化水素との結合を抑制することができる。

[0041] さらに、化成処理皮膜層１０５中のＭｇ化合物は、チオールイオンおよび硫化水素が化成処理皮膜層１０５を透過することを抑制する。また、Ｍｇイオンとチオールイオン又は硫化水素とが反応することにより生成された化合物も、チオールイオンおよび硫化水素が化成処理皮膜層１０５を透過することを抑制する。

つまり、化成処理皮膜層１０５がＭｇ化合物を含有することにより、Ｎｉ、Ｓｎ又はＦｅとチオールイオン又は硫化水素とが反応する可能性を低減することができるため、硫化黒変現象を抑制することができる。

[0042] 上記のような耐硫化黒変性を確保するために、化成処理皮膜層１０５は、金属Ｍｇ量に換算して片面当たり０．５０～５．００ｍｇ／m^2のＭｇ化合物を含有する。

化成処理皮膜層１０５中のＭｇ含有量が、金属Ｍｇ量に換算して片面当たり０．５０ｍｇ／m^2以上であることで、実用上好適な耐硫化黒変性を有する。

また、化成処理皮膜層１０５が、金属Ｍｇ量に換算して片面当たり５．００ｍｇ／m^2超のＭｇ化合物を含有するためには、化成処理液中にＭｇ化合物を大量に添加する必要がある。化成処理液に大量のＭｇ化合物が含まれると

、化成処理皮膜層１０５の形成が好適に進行しない場合があるため好ましくない。また、化成処理皮膜層１０５が金属Ｍｇ量に換算して片面当たり５．００ｍｇ／ｍ^{2}超のＭｇ化合物を含有することにより、コーティング剤との密着性（一次密着性）には影響が生じないが、レトルト処理などの水蒸気存在下高温殺菌処理時の密着性（二次密着性）、耐錆性又は塗膜下腐食性を劣化させる場合があるため好ましくない。さらに、化成処理皮膜層１０５が金属Ｍｇ量に換算して片面当たり５．００ｍｇ／ｍ^{2}超過のＭｇ化合物を含有すると、容器用鋼板１０を食品用容器に用いたとき、内容物の味又は風味を損ねる場合があるため、好ましくない。

[0043] 化成処理皮膜層１０５のＭｇ化合物の含有量の下限値は、好ましくは金属Ｍｇ量に換算して片面当たり０．８０ｍｇ／ｍ^{2}であり、より好ましくは１．００ｍｇ／ｍ^{2}である。一方、化成処理皮膜層１０５のＭｇ化合物の含有量の上限値は、好ましくは金属Ｍｇ量に換算して片面当たり４．００ｍｇ／ｍ^{2}であり、より好ましくは３．００ｍｇ／ｍ^{2}である。

[0044] 化成処理皮膜層１０５中のＺｒ化合物量又はＭｇ化合物量は、例えば蛍光Ｘ線分析等の定量分析法によって定量される化成処理皮膜層１０５中の金属Ｚｒ又は金属Ｍｇの総含有量であって、後述する洗浄工程後に化成処理皮膜層１０５に残存するＺｒ化合物又はＭｇ化合物の含有量を意味する。

なお、Ｎｉめっき層１０２又は複合めっき層１０３がＭｇを含有する場合には、化成処理工程を行う前のＮｉめっき層１０２又は複合めっき層１０３のＭｇ化合物量を測定した上で、化成処理工程を行った後の容器用鋼板１０のＭｇ化合物量を測定し、両者の差分から、化成処理皮膜層１０５中のＭｇ化合物量を測定することができる。

[0045] 化成処理皮膜層１０５は、Ｚｒ化合物及びＭｇ化合物の他にリン酸とリン酸塩との少なくとも一方を含有してもよい。化成処理皮膜層１０５に含まれるリン酸塩の例としては、リン酸Ｚｒおよびリン酸Ｍｇ（それぞれの水和物を含む）が挙げられる。化成処理皮膜層１０５は、リン酸とリン酸塩とから構成される化合物のうち、複数の化合物を含有してもよい。

化成処理皮膜層１０５がリン酸とリン酸塩との少なくとも一方を含有することにより、優れた耐硫化黒変性及び密着性を得ることができる。リン酸とリン酸塩との合計の含有量が、Ｐ量に換算して片面当たり１．５ｍｇ／ｍ^{2}以上であれば、実用上好適な耐硫化黒変性及び密着性を得ることができる。

リン酸とリン酸塩との合計含有量が増加すると、耐硫化黒変性及び密着性も向上するが、リン酸とリン酸塩との合計の含有量がＰ量に換算して片面当たり２５．０ｍｇ／ｍ^{2}を超えると、化成処理皮膜層１０５におけるリン酸又はリン酸塩の密着性が劣化することにより、コーティング剤との密着性及び塗膜下腐食性が低下するため好ましくない。また、リン酸とリン酸塩との合計含有量がＰ量に換算して片面当たり２５．０ｍｇ／ｍ^{2}を超えると、電気抵抗が上昇し溶接性が劣化するため好ましくない。

[0046] 従って、化成処理皮膜層１０５は、リン酸とリン酸塩とを合計で、Ｐ量に換算して片面当たり１．５～２５．０ｍｇ／ｍ^{2}含有することが好ましい。

リン酸とリン酸塩との合計の含有量の下限値は、より好ましくは、Ｐ量に換算して片面当たり２．５ｍｇ／ｍ^{2}であり、更に好ましくは、５．０ｍｇ／ｍ^{2}である。

リン酸とリン酸塩との合計含有量の上限値は、より好ましくは、Ｐ量に換算して片面当たり２０．０ｍｇ／ｍ^{2}であり、更に好ましくは、１２．５ｍｇ／ｍ^{2}である。

[0047] 化成処理皮膜層１０５が含有するリン酸とリン酸塩との合計量は、洗浄工程を行った後の化成処理皮膜層１０５に含まれるＰ量を、例えば、蛍光Ｘ線分析等の定量分析法により定量することが可能である。

[0048] ［容器用鋼板１０の製造方法］

次に、容器用鋼板１０の製造方法について、図３を参照して説明する。

図３は、本実施形態に係る容器用鋼板１０の製造方法を示すフローチャートである。図３に示すように、容器用鋼板１０の製造方法は、めっき工程、化成処理工程及び洗浄工程を有する。

[0049] ［めっき工程］

まず、鋼板１０１の表面にＮｉめっき層１０２又は複合めっき層１０３を形成する（ステップＳ１０１）。

[0050] ［鋼板１０１の表面にＮｉめっき層１０２を形成する場合］

鋼板１０１の表面にＮｉめっき層１０２を形成する場合、Ｎｉめっき層１０２の形成方法は特に限定されない。Ｎｉめっき層１０２を形成する方法の例としては、ワット浴等を用いた電気めっき法や真空蒸着法やスパッタリング法が挙げられる。Ｎｉめっき層１０２に、拡散層（不図示）を付与するため、Ｎｉめっき層１０２形成後に加熱処理を行ってもよい。

[0051] ［鋼板１０１の表面に複合めっき層１０３を形成する場合］

鋼板１０１の表面に複合めっき層１０３を形成する場合には、鋼板１０１の表面にＮｉめっき層（不図示）を形成した後、Ｎｉめっき層（不図示）上にＳｎめっき層（不図示）を形成し、溶融溶錫処理を行う。

[0052] Ｎｉめっき層（不図示）は、Ｎｉ又はＦｅ－Ｎｉ合金からなる。Ｎｉめっき層（不図示）の形成方法は、特に限定されず、一般的に電気めっき法において行われている公知の方法（例えば、カソード電解法等）を利用することができる。

拡散めっき法によりＮｉめっき層（不図示）を形成する場合には、鋼板１０１表面にＮｉめっきを施した後で、焼鈍炉において拡散層（不図示）を形成するための拡散処理が行われるが、この拡散処理の前後又は拡散処理と同時に、窒化処理を行ってもよい。窒化処理を行った場合でも、Ｎｉの効果及び窒化処理層（不図示）の効果は干渉し合うことはなく、これらの効果を共に奏することができる。

[0053] Ｓｎめっき層（不図示）の形成方法も特に限定されず、公知の電気めっき法や溶融したＳｎに鋼板を浸漬してめっきする方法等を用いることができる。

Ｓｎめっき層（不図示）を形成した後に、溶融溶錫処理（リフロー処理）が行われる。溶融溶錫処理を行う目的は、Ｓｎを溶融して鋼板１０１中のＦｅやＮｉめっき層（不図示）中のＮｉと合金化させ、Ｆｅ－Ｎｉ－Ｓｎ合金

層１０３ｄを形成させ、容器用鋼板１０の耐食性を向上させるとともに、島状Ｓｎめっき層１０３ｅを形成することである。島状Ｓｎめっき層１０３ｅは、溶融溶錫処理の条件（処理温度や処理時間等）を適切に制御することで形成することが可能である。

[0054] ［化成処理工程］

次に、化成処理工程を行い、Ｎｉめっき層１０２又は複合めっき層１０３の上層に、化成処理皮膜層１０５を形成する（ステップＳ１０３）。

化成処理工程では、化成処理液を用いた陰極電解処理を行う。

[0055] 化成処理皮膜層１０５の形成方法として浸漬処理法を用いた場合には、下地をエッチングするため化成処理皮膜層１０５の付着が不均一になること、及び、化成処理工程の時間が長くなることから、工業生産的に好ましくない。

一方、陰極電解処理では、強制的な電荷移動及び鋼板１０１と化成処理液との界面における水素発生により、形成される化成処理皮膜層１０５の表面が清浄化されるため好ましい。また、陰極電解処理では、化成処理液のｐＨが上昇することにより、化成処理皮膜層１０５の付着が促進されるため好ましい。

[0056] 陰極電解処理の条件は特に限定されないが、例えば、１０℃～６０℃の化成処理液の温度、０．１～２０．０Ａ／ｄｍ^{2}の電流密度及び０．０１～３０秒の処理時間の条件下で行うことができる。

化成処理液のｐＨは、３．０～４．５の範囲が好ましく、ｐＨを下げる場合には硝酸又はフッ化水素酸等を添加し、ｐＨを上げる場合にはアンモニア等を添加することにより適宜調整すればよい。

[0057] 化成処理工程で用いる化成処理液は、１００～３０００ｐｐｍのＺｒイオンを含有する。化成処理液中のＺｒイオンは、Ｚｒ化合物として化成処理皮膜層１０５中に取り込まれる。

化成処理液中のＺｒイオンの下限値は、好ましくは５００ｐｐｍであり、より好ましくは１０００ｐｐｍである。化成処理液中のＺｒイオンの上限値

は、好ましくは２５００ｐｐｍであり、より好ましくは２０００ｐｐｍである。

[0058] 化成処理液は、１２０～４０００ｐｐｍのＦイオンを含有する。ＦイオンはＺｒイオンと錯イオンを形成することにより、化成処理液中のＺｒイオンを安定化させる役割を持つ。

なお、化成処理液中のＦイオンもＺｒイオンと同様に化成処理皮膜層１０５中に取り込まれるが、化成処理皮膜層１０５中のＦ化合物は後述する洗浄工程によりできるだけ取り除くことが好ましい。

[0059] 化成処理液は、５０～３００ｐｐｍのＭｇイオンを含有する。

化成処理液がＭｇイオンを含有することにより、化成処理皮膜層１０５にＭｇ化合物が含まれ、耐硫化黒変性が向上するため好ましい。さらに、Ｍｇイオンは、Ｚｒイオンの析出を促進することができる。具体的には、化成処理液がＭｇイオンを含有する場合と含有しない場合とで、化成処理工程により形成される化成処理皮膜層１０５中のＺｒ化合物量を比較した場合に、Ｍｇイオンを含有する場合の方がより多く化成処理皮膜層１０５中にＺｒ化合物量が含まれる。

[0060] ＭｇイオンによるＺｒの析出促進効果の原因は、以下のように考えられる。

[0061] [化1]

$$[ZrF_6]^{2-} \rightleftharpoons Zr^{4+} + 6F^- \quad \cdots(1)$$

[0062] Ｚｒイオン及びＦイオンを含む溶液では、上記の式（１）に示すように、ＺｒイオンはＦイオンと共に［ZrF_6］$^{2-}$等の錯イオンの状態で安定に存在している。陰極電解処理では、強制的な電荷移動及び鋼板１０１と電解処理溶液との界面での水素発生により、ｐＨが上昇する。ｐＨが上昇することにより、上述の錯イオンが加水分解され、上記の式（１）に示すようにＺｒイオンとＦイオンとなり、その後Ｚｒ化合物を含む化成処理皮膜層１０５が析

出する。

上記の式（１）の反応は平衡（可逆）反応であるが、化成処理液中のＦイオンが増加することにより、上記の式（１）の右向きの反応（錯イオンが分解する反応）が、著しく阻害される。

[0063] ＭｇイオンはＦイオンのスカベンジャーとして機能するため、Ｆイオンによる上記の式（１）の右向きの反応の阻害効果を低減する。すなわち、Ｆイオンは、Ｍｇイオンを存在させることにより、「柔らかなイオン的相互作用」により水溶性の［$Ｆ^{-}$…$Ｍｇ^{2+}$…$Ｆ^{-}$］を形成し、［$Ｆ^{-}$…$Ｍｇ^{2+}$…$Ｆ^{-}$］の析出部位近傍のＦイオン濃度を低減させ、上記の式（１）の右向きの反応の阻害効果を低減すると考えられる。なお、［$Ｆ^{-}$…$Ｍｇ^{2+}$…$Ｆ^{-}$］の析出部位から離れた場所で、［$Ｆ^{-}$…$Ｍｇ^{2+}$…$Ｆ^{-}$］がＦイオン及びＭｇイオンへと解離するように、化成処理液中に添加するＭｇイオン濃度を調製することが好ましい。

上述のように、化成処理液がＭｇイオンを含有することにより、Ｚｒの析出が促進される。そのため、本実施形態に係る容器用鋼板１０の製造方法は、化成処理工程に要する時間を短縮することができ、優れた生産性を有する。

[0064] 化成処理液に添加するＭｇイオン濃度は、５０～３００ｐｐｍが好ましい。Ｍｇイオン濃度が５０ｐｐｍ未満であると、Ｚｒの析出促進効果を発揮するには不十分である。一方、Ｍｇイオン濃度が３００ｐｐｍ超であると、難溶性の$ＭｇＦ_{2}$を形成し易くなるため、好ましくない。

化成処理液に添加されるＭｇイオン濃度は、より好ましくは、１００～２００ｐｐｍである。

なお、Ｍｇイオンは、硝酸Ｍｇ又は硫酸Ｍｇ等の易水溶性の塩で添加することが好ましい。

[0065] 化成処理液は、２０００ｐｐｍ以下のリン酸イオンを含有してもよい。

化成処理液がリン酸イオンを含有することにより、化成処理皮膜層１０５がリン酸又はリン酸塩を含有し、耐硫化黒変性及び密着性が向上するため好

ましい。

[0066] 化成処理液は、合計で２００００ｐｐｍ以下の硝酸イオンとアンモニウムイオンとを含有してもよい。化成処理液が硝酸イオン及びアンモニウムイオンを含むことにより、化成処理工程に要する時間を短くすることができ、生産性が向上するため好ましい。

なお、化成処理液は、硝酸イオンとアンモニウムイオンとのいずれか一方ではなく、硝酸イオンとアンモニウムイオンとの両方を含むことが好ましい。その理由は以下の通りである。

Ｚｒを含有する化成処理皮膜層１０５を形成する際には、まず、下記の式（２）の反応により、陰極においてH_2が発生し、ｐＨが上昇する。

[0067] $2H_2O+4e^-\rightarrow H_2\uparrow+2OH^-$・・・（２）

[0068] 上記の式（２）の反応に伴い、Zr^{4+}、PO_4^{3-}がZrO_2、$Zr_3(PO_4)_4$等として析出し、化成処理皮膜層１０５を形成する。この皮膜形成反応において、硝酸イオンが存在すると下記の式（３）及び式（４）に示す右向きの反応によりｐＨ上昇が促進され、結果として皮膜形成が促進される。また、下記の式（３）及び式（４）に示す反応により、攪拌作用により皮膜形成を阻害するH_2の発生が抑制される。これにより、化成処理工程に要する時間を短くすることができる。また、アンモニウムイオンは、硝酸イオンによる上述の効果を促進する働きがあると考えられる。

なお、化成処理液がＭｇイオン、硝酸イオン及びアンモニウムイオンを含有することにより上述の好適な効果を有する点は、本発明により初めて明らかになった。

[0069] [化2]

$$NO^{3-}+H_2O+2e^- \rightleftharpoons NO^{2-}+2OH^- \quad \cdots(3)$$

$$NO^{2-}+5H_2O+2e^- \rightleftharpoons NH_3+5OH^- \quad \cdots(4)$$

[0070] 耐硫化黒変性等の特性をさらに向上させるために、例えば、まず第一化成

処理液を用いた陰極電解処理を行ってＮｉめっき層１０２又は複合めっき層１０３側に化成処理皮膜層１０５の第一層（不図示）を形成し、続いて、第二化成処理液を用いた陰極電解処理を行うことにより、化成処理皮膜層１０５の第一層の上部に化成処理皮膜層１０５の第二層（不図示）を形成させてもよい。

なお、第一化成処理液と第二化成処理液とは同一の成分を含有し、温度だけが異なる。第一化成処理液の温度の例としては１０℃～４０℃が挙げられ、第二化成処理液の温度の例としては４５℃～６０℃が挙げられる。

化成処理皮膜層１０５の第一層は、緻密な層であるため、耐硫化黒変性等の特性の確保に好適である。化成処理皮膜層１０５の第二層は、粗度の粗い表面を有するので、化成処理皮膜層１０５とコーティング剤との密着性の確保に好適である。

[0071] ［洗浄工程］

Ｆイオン、硝酸イオン及びアンモニウムイオン等の水溶性イオン種は化成処理液中に含まれるため、Ｚｒ化合物と共に化成処理皮膜層１０５に取り込まれる。化成処理皮膜層１０５中の上記イオン種は、コーティング剤との密着性（一次密着性）には影響を及ぼさないが、二次密着性、耐錆性又は塗膜下腐食性を劣化させる原因となる。これは、水蒸気や腐食液に化成処理皮膜層１０５中の上記イオン種が溶出し、化成処理皮膜層１０５とコーティング剤との結合を分解、或いは、鋼板１０１を腐食することが原因と考えられる。

そのため、本実施形態では、化成処理工程を行った後、少なくとも、４０℃以上の水で０．５秒以上の洗浄処理（以下、本洗浄工程と呼称する）を行う（ステップＳ１０７）。なお、本洗浄工程で用いる水の温度の上限は特に限定されないが、高温であるほど効果的であり、例えば９０～１００℃である。また、本洗浄工程の洗浄時間の上限も特に限定されないが、長時間であるほど効果的であり、例えば１０秒である。

[0072] Ｆイオン、硝酸イオン及びアンモニウムイオン等の水溶性イオン種を化成

処理皮膜層１０５から更に除去するためには、化成処理工程を行った後、本洗浄工程を行う前に、１０℃以上４０℃未満の水で０．５秒以上の洗浄処理（以下、予備洗浄工程と呼称する）を行うことが好ましい（ステップＳ１０５）。予備洗浄工程の洗浄時間の上限は特に限定されないが、長時間であるほど効果的であり例えば２０秒である。

予備洗浄工程及び本洗浄工程の洗浄方法としては、浸漬処理又はスプレー処理が挙げられる。

[0073] 予備洗浄工程により低温で溶出するイオン種を除去し、本洗浄工程により高温で溶出するイオン種を除去する。予備洗浄工程及び本洗浄工程の処理時間を長くすることにより、上記除去効果が向上する。なお、本洗浄工程に用いる洗浄液は、温度が高いほど除去効果が向上する。

それぞれの処理時間が０．５秒を下回ると、上記イオン種を減少させることが難しい。

[0074] Ｆイオン、硝酸イオン及びアンモニウムイオン等は、洗浄工程によって可能な限り化成処理皮膜層１０５から除去することが好ましいが、全て除去できずに、不可避的に残存する場合があってもよい。

[0075] 本実施形態の容器用鋼板の製造方法では、高濃度の硝酸イオンを用いないため、環境上好適である。

実施例 1

[0076] 以下に本発明の実施例及び比較例について述べる。なお、以下に示す実施例は、本発明の実施形態に係る容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法の一例にすぎず、本発明の実施形態に係る容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法は、以下に示す実施例に限定されない。

[0077] ＭｇイオンによるＺｒの析出促進効果を調べるため、化成処理工程におけるＭｇイオン濃度以外の条件を同じ条件とし、Ｍｇイオン濃度を変化させ、形成された化成処理皮膜層のＺｒ化合物量を調べた。結果を表１に示す。

なお、表１の処理液１－１～３－２はいずれも同じ温度及びｐＨであり、同じ電流密度及び処理時間の条件下で陰極電解処理が施されている。表１に

示されているように、Ｍｇイオンを添加することにより、形成される化成処理皮膜層のＺｒ含有量が増加しており、ＭｇイオンはＺｒの析出促進効果を有することが示された。

[0078]

[表1]

処理液番号	処理液組成(ppm)					Zr含有量 (mg/m^2)
	Zr	PO_4	T-F	NO_3	Mg	
1-1	1400	0	1800	0	200	9
1-2	1400	0	1800	0	0	4
2-1	1400	900	1800	1600	200	48
2-2	1400	900	1800	1600	0	20
3-1	1400	900	1800	12000	200	94
3-2	1400	900	1800	12000	0	48

実施例 2

[0079] 表２に示すめっき層及び化成処理皮膜層を有する化成処理鋼板を用いて試験材を作製し、以下の（Ａ）～（Ｈ）の項目について性能評価を行った。評価結果を表３に示す。

[0080] （Ａ）耐硫化黒変性

試験材を６０ｍｍ×６０ｍｍＬの大きさに切り出し、５ｍｍの長さで端部（剪断によって鋼板端面が露出した部分）をテープでマスキングした。１質量％Na_2S水溶液（乳酸でｐＨ＝７に調整）に浸漬し、１２５℃の温度下でレトルト処理を６０分間施した。レトルト処理後の各試験材の外観を目視で評価した。

具体的には、クロメート処理材より良好な結果であった場合を「Ｖｅｒｙ Ｇｏｏｄ」、クロメート処理材より若干良好な結果であった場合を「Ｇｏｏｄ」、クロメート処理材と同等の変色があった場合を「Ａｖｅｒａｇｅ」、クロメート処理材より若干変色度合いが大きかった場合を「Ｆａｉｒ」、クロメート処理材より変色度合いが大きかった場合を「Ｐｏｏｒ」と評価した。

[0081] （Ｂ）加工性

試験材の両面に、厚さ２０μｍのＰＥＴフィルムを２００℃の温度下で貼り付け、絞り加工及びしごき加工による製缶加工を段階的に行った。フィルムの疵、浮き及び剥離を観察し、それらの面積率から加工性を評価した。

具体的には、フィルムの疵、浮き及び剥離が全く観察されなかった場合を「Ｖｅｒｙ Ｇｏｏｄ」、フィルムの疵、浮き及び剥離の面積率が０％超０．５％以下であった場合を「Ｇｏｏｄ」、フィルムの疵、浮き及び剥離の面積率が０．５％超１５％以下であった場合を「Ｆａｉｒ」、フィルムの疵、浮き及び剥離の面積率が１５％超又は破断し加工不能であった場合を「Ｐｏｏｒ」と評価した。

なお、面積率は、フィルムの疵、浮き及び剥離が観察された部分の面積を、貼り付けたＰＥＴフィルムの全体の面積で除することにより求めた。

[0082] （Ｃ）溶接性

ワイヤーシーム溶接機を用いて、溶接ワイヤースピード８０ｍ／ｍｉｎの条件で、電流を変更して試験材を溶接した。十分な溶接強度が得られる最小電流値とチリ及び溶接スパッタなどの溶接欠陥が目立ち始める最大電流値とからなる適正電流範囲から総合的に判断し、溶接性を評価した。

具体的には、二次側の適正電流範囲が１５００Ａ以上の場合を「Ｖｅｒｙ Ｇｏｏｄ」、二次側の電流適正電流範囲が８００Ａ以上１５００Ａ未満の場合を「Ｇｏｏｄ」、二次側の電流適正電流範囲が１００Ａ以上８００Ａ未満の場合を「Ｆａｉｒ」、二次側の電流適正電流範囲が１００Ａ未満の場合を「Ｐｏｏｒ」と評価した。

[0083] （Ｄ）フィルム密着性

試験材の両面に、厚さ２０μｍのＰＥＴフィルムを２００℃の温度下で焼付け、絞りしごき加工を行い、缶体を作製した。１２５℃の温度下でレトルト処理を３０分間行い、フィルムの剥離状況を観察し、剥離面積率からフィルム密着性を評価した。

具体的には、剥離面積率が０％の場合を「Ｖｅｒｙ Ｇｏｏｄ」、剥離面積率が０％超２％以下の場合を「Ｇｏｏｄ」、剥離面積率が２％超１０％以下の場合を「Ｆａｉｒ」、剥離面積率が１０％超の場合を「Ｐｏｏｒ」と評価した。

[0084] （Ｅ）一次塗料密着性

試験材にエポキシ－フェノール樹脂を塗布し、２００℃の温度下で焼付け処理を３０分間行った。１ｍｍ間隔で地鉄に達する深さの格子状の切れ目を入れ、テープで剥離した。剥離状況を観察し、剥離面積率から一次塗料密着性を評価した。

具体的には、剥離面積率が０％の場合を「Ｖｅｒｙ Ｇｏｏｄ」、剥離面積率が０％超５％以下の場合を「Ｇｏｏｄ」、剥離面積率が５％超３０％以下の場合を「Ｆａｉｒ」、剥離面積率が３０％超の場合を「Ｐｏｏｒ」と評価した。

[0085] （Ｆ）二次塗料密着性

試験材にエポキシ－フェノール樹脂を塗布し、２００℃の温度下で焼付け処理を３０分間行った。１ｍｍ間隔で地鉄に達する深さの格子状の切れ目を入れ、その後、１２５℃の温度下でレトルト処理を３０分間行った。乾燥後、テープで塗膜を剥離し、剥離状況を観察し、剥離面積率から二次塗料密着性を評価した。

具体的には、剥離面積率が０％の場合を「Ｖｅｒｙ　Ｇｏｏｄ」、剥離面積率が０％超５％以下の場合を「Ｇｏｏｄ」、剥離面積率が５％超３０％以下の場合を「Ｆａｉｒ」、剥離面積率が３０％超の場合を「Ｐｏｏｒ」と評価した。

[0086] （Ｇ）塗膜下耐食性

試験材にエポキシ－フェノール樹脂を塗布し、２００℃の温度下で焼付け処理を３０分間行った。その後、地鉄に達する深さの格子状の切れ目を入れ、１．５％クエン酸－１．５％食塩混合液からなる試験液に、４５℃の温度下で７２時間浸漬した。洗浄及び乾燥後、テープ剥離を行った。切れ目を入れた部分の塗膜下腐食状況と平板部の腐食状況とを観察し、塗膜下腐食の幅及び平板部の腐食面積率の評価から、塗膜下耐食性を評価した。

具体的には、塗膜下腐食幅が０．２ｍｍ未満かつ平板部の腐食面積率が０％の場合を「Ｖｅｒｙ　Ｇｏｏｄ」、塗膜下腐食幅が０．２ｍｍ以上０．３ｍｍ未満かつ平板部の腐食面積率が０％超１％以下の場合を「Ｇｏｏｄ」、塗膜下腐食幅が０．３ｍｍ以上０．４５ｍｍ未満かつ平板部の腐食面積率が１％超５％以下の場合を「Ｆａｉｒ」、塗膜下腐食幅が０．４５ｍｍ以上又は平板部の腐食面積率が５％超の場合を「Ｐｏｏｒ」と評価した。

[0087] （Ｈ）レトルト耐錆性

試験材を１２５℃の温度下でレトルト処理を３０分間行った。その後、錆の発生状況を観察し、錆発生面積率からレトルト耐錆性を評価した。

具体的には、錆発生面積率が０％の場合を「Ｖｅｒｙ　Ｇｏｏｄ」、錆発生面積率が０％超１％以下の場合を「Ｇｏｏｄ」、錆発生面積率が１％超５

％以下の場合を「Ｆａｉｒ」、錆発生面積率が５％超の場合を「Ｐｏｏｒ」と評価した。

[0088] [表2]

	符号	めっき層				化成処理皮膜層		
		Niめっき層	複合めっき層			金属Zr量	金属Mg量	P量
		金属Ni量	金属Ni量	金属Sn量	島状Sn有無			
		(mg/m^2)	(mg/m^2)	(mg/m^2)		(mg/m^2)	(mg/m^2)	(mg/m^2)
発明例	A1	11	—	—	—	19.8	4.80	—
	A2	1000	—	—	—	12.2	2.50	—
	A3	650	—	—	—	3.5	3.90	—
	A4	50	—	—	—	29.2	3.30	—
	A5	500	—	—	—	18.8	0.50	—
	A6	850	—	—	—	8.9	4.80	—
	A7	360	—	—	—	15.4	1.20	1.5
	A8	900	—	—	—	28.9	4.10	24.2
	A9	550	—	—	—	14.8	2.90	12.3
	A10	500	—	—	—	10.7	1.10	5.3
	A11	—	5	1000	有り	25.3	3.40	—
	A12	—	150	800	有り	9.5	0.70	—
	A13	—	40	300	有り	11.6	3.50	—
	A14	—	80	3000	有り	21.6	4.30	—
	A15	—	50	1200	有り	3.2	0.70	—
	A16	—	30	700	有り	28.7	2.90	—
	A17	—	40	1000	有り	18.2	0.50	—
	A18	—	40	1000	有り	12.3	4.30	—
	A19	—	40	1000	有り	7.8	1.60	5.8
	A20	—	40	1000	有り	29.1	3.80	25.6
	A21	—	40	1200	有り	10.4	1.20	5.3
	A22	—	50	1000	有り	14.9	2.80	12.2
比較例	a1	6	—	—	—	5.2	0.70	—
	a2	1500	—	—	—	3.1	0.40	1.3
	a3	550	—	—	—	33.8	1.00	—
	a4	600	—	—	—	2.1	4.30	2.8
	a5	550	—	—	—	9.8	0.40	5.8
	a6	500	—	—	—	10.3	6.30	8.3
	a7	—	2	350	無し	29.8	5.80	—
	a8	—	200	1000	無し	8.8	10.10	4.6
	a9	—	130	260	無し	40.3	15.10	—
	a10	—	100	3400	無し	2.3	0.20	—
	a11	—	40	1200	有り	32.3	8.30	15.9
	a12	—	50	1000	有り	2.6	6.20	—
	a13	—	250	1000	無し	4.7	0.30	2.2
	a14	—	150	800	有り	6.2	5.50	5.3

[0089] [表3]

	符号	特性評価						
		耐硫化黒変性	加工性	溶接性	フィルム密着性	塗料密着性		塗膜下耐食性	耐錆性
						一次	二次		
発明例	A1	VeryGood	VeryGood	VeryGood	Fair	VeryGood	Good	Good	Fair
	A2	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	A3	Good	VeryGood	VeryGood	Good	Good	Fair	Good	Good
	A4	VeryGood	Good	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	Good
	A5	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	A6	VeryGood	VeryGood	VeryGood	Fair	VeryGood	Good	VeryGood	Good
	A7	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	A8	VeryGood	Fair	Fair	VeryGood	VeryGood	Good	Good	VeryGood
	A9	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	A10	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	A11	VeryGood	Good	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	A12	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	A13	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	A14	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	Good	VeryGood	VeryGood
	A15	Good	VeryGood	VeryGood	Fair	Good	Fair	Good	Fair
	A16	VeryGood	Good	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	A17	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	A18	VeryGood	VeryGood	VeryGood	Good	VeryGood	Good	VeryGood	VeryGood
	A19	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	Good
	A20	VeryGood	Fair	Fair	VeryGood	VeryGood	VeryGood	Fair	VeryGood
	A21	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	A22	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
比較例	a1	Poor	Good	VeryGood	Poor	Fair	Poor	Poor	Poor
	a2	Poor	VeryGood	VeryGood	Fair	Fail	Poor	Poor	Fail
	a3	Poor	Poor	Poor	Fair	Fair	Poor	Poor	Fair
	a4	Fair	Good	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	a5	Poor	VeryGood	VeryGood	Poor	VeryGood	Poor	VeryGood	VeryGood
	a6	Fair	VeryGood	VeryGood	Poor	VeryGood	Poor	Poor	Good
	a7	Fair	Fair	Poor	Poor	Fair	Poor	Fair	Poor
	a8	Fair	VeryGood	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	a9	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	a10	Poor	Good	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	a11	Fair	Poor	Fair	Fair	Fair	Poor	Poor	Good
	a12	Fair	Good	Good	Poor	Fair	Poor	Poor	Poor
	a13	Poor	Good	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Fair
	a14	Fair	Poor	VeryGood	Fair	Fair	Poor	Poor	Good

[0090] 表３に示されているように、本発明例Ａ１～Ａ２２は、いずれの特性評価

においても「Ｇｏｏｄ」以上の評価となっており、好適な特性を有していた。一方、比較例ａ１～ａ１４は、いずれかの特性が「Ｐｏｏｒ」と評価されており、本発明例よりも特性が劣っていた。

実施例 3

[0091] 下記の方法で化成処理鋼板を製造した。製造条件を表４及び表５に示す。

＜Ｎｉめっき鋼板＞

鋼板上に（複合めっき層ではなく）Ｎｉめっき層を形成する場合には、以下の（処理法１）又は（処理法２）の方法を用いて、板厚０．１５～０．２３ｍｍの鋼板上にＮｉめっき層を形成し、Ｎｉめっき鋼板を作製した。

[0092] （処理法１）

冷間圧延後、焼鈍及び調圧された板厚０．１５～０．２３ｍｍの鋼板を、脱脂及び酸洗した後、その両面に、ワット浴を使用してＮｉめっき層を形成し、Ｎｉめっき鋼板を作製した。

（処理法２）

冷間圧延した板厚０．１５～０．２３ｍｍの鋼板の両面に、ワット浴を使用してＮｉめっき層を形成した後、焼鈍を行ってＮｉ拡散層を形成させ、更に、脱脂及び酸洗を行い、Ｎｉめっき鋼板を作製した。

[0093] ＜複合めっき鋼板＞

（処理法１’）

冷間圧延後、焼鈍及び調圧した板厚０．１５～０．２３ｍｍの鋼板を、脱脂及び酸洗した後、硫酸－塩酸浴を用いてＦｅ－Ｎｉ合金めっきを施し、引き続き、フェロスタン浴を用いてＳｎめっきを施し、その後、溶融溶錫処理を行い、複合めっき層を有する複合めっき鋼板を作製した。

（処理法２’）

冷間圧延後、焼鈍及び調圧した板厚０．１５～０．２３ｍｍの鋼基材（鋼板）を、ワット浴を用いてＮｉめっきを施し、焼鈍時にＮｉ拡散層を形成させ、脱脂、酸洗後、フェロスタン浴を用いてＳｎめっきを施し、その後、溶融溶錫処理を行い、複合めっき層を有する複合めっき鋼板を作製した。

[0094] ＜化成処理工程＞

上記の（処理法１）、（処理法２）、（処理法１’）又は（処理法２’）の方法で作製したＮｉめっき鋼板又は複合めっき鋼板に対して、以下の（処理法３）～（処理法７）のいずれかの方法を施すことによりＮｉめっき鋼板又は複合めっき鋼板の表面にＺｒ化合物及びＭｇ化合物を含む化成処理皮膜層を形成した。なお、処理法３～６では、０．５～３０．０Ａ／ｄｍ^{2}の電流密度、０．５～５．０秒の陰極電解処理時間及び１０～６０℃の化成処理液の温度の条件下で陰極電解処理を行った。また、処理法７では、温度が６０℃でありｐＨが３．５である化成処理液に１８０秒の浸漬時間浸漬した。

[0095] （処理法３）

フッ化Ｚｒを溶解させ、硝酸Ｍｇを添加した化成処理液を用いて陰極電解処理を行うことにより、化成処理皮膜層を形成した。

[0096] （処理法４）

フッ化Ｚｒ及びリン酸を溶解させ、硝酸Ｍｇを添加した化成処理液を用いて陰極電解処理を行うことにより、化成処理皮膜層を形成した。

[0097] （処理法５）

フッ化Ｚｒ及び硝酸アンモンを溶解させ、硝酸Ｍｇを添加した化成処理液を用いて陰極電解処理を行うことにより、化成処理皮膜層を形成した。

[0098] （処理法６）

フッ化Ｚｒ、リン酸及び硝酸アンモンを溶解させ、硝酸Ｍｇを添加した化成処理液を用いて陰極電解処理を行うことにより、化成処理皮膜層を形成した。

[0099] （処理法７）フッ化Ｚｒを溶解させ、硝酸Ｍｇを添加した化成処理液を用いて浸漬処理を行うことにより、化成処理皮膜層を形成した。

[0100] ＜洗浄工程＞

上記の処理により化成処理皮膜層を形成した後、鋼板を１０℃以上４０℃未満の蒸留水中に０．５秒～５．０秒浸漬することにより予備洗浄を行った。

予備洗浄を行った後、表５に示す温度の蒸留水に表５に示す時間鋼板を浸漬することにより本洗浄を行った。

[0101] ＜付着量測定＞

めっき層中の金属Ｎｉ量及び金属Ｓｎ量は蛍光Ｘ線法によって測定した。また、化成処理皮膜層のＺｒ含有量、Ｍｇ含有量及びリン酸又はリン酸塩の含有量（Ｐ量に換算）は、蛍光Ｘ線分析等の定量分析法により測定した。

測定結果を表６に示す。

[0102] ＜性能評価＞

上記の処理を行った試験材について、実施例２に挙げた（Ａ）～（Ｈ）の項目と、以下に記載する（Ｉ）の項目について性能評価を行った。評価結果を表７に示す。

[0103] （Ｉ）Ｍｇイオン添加によるＺｒ付着促進効果

各試験材を作製する際に用いた化成処理液からＭｇイオンを除去した化成処理液を用い、それ以外の条件は各試験材と同様の条件により容器用鋼板（以下、Ｍｇ非含有容器用鋼板と呼称する）を作製した。その後、Ｍｇ非含有容器用鋼板のＺｒ含有量を測定した。

各試験材のＺｒ含有量を、Ｍｇ非含有容器用鋼板のＺｒ含有量で除算した比率（以下、Ｚｒ付着促進率と呼称する）により、Ｍｇイオン添加によるＺｒ付着促進効果を評価した。具体的には、Ｚｒ付着促進率が１．３以上の場合を「Ｖｅｒｙ　Ｇｏｏｄ」、１．３未満～１．２以上の場合を「Ｇｏｏｄ」、１．２未満～１．１以上の場合を「Ｆａｉｒ」、１．１未満の場合を「Ｐｏｏｒ」と評価した。

[0104]

[表4]

	符号	めっき				
		処理法	Niめっき層	複合めっき層		
			金属Ni量 (mg/m^2)	金属Ni量 (mg/m^2)	金属Sn量 (mg/m^2)	島状Sn有無
発明例	B1	1	12	−	−	−
	B2	1	980	−	−	−
	B3	1	500	−	−	−
	B4	1	800	−	−	−
	B5	1	550	−	−	−
	B6	1	100	−	−	−
	B7	1	500	−	−	−
	B8	1	500	−	−	−
	B9	1	50	−	−	−
	B10	2	500	−	−	−
	B11	2	550	−	−	−
	B12	2	600	−	−	−
	B13	2	500	−	−	−
	B14	1'	−	7	500	有り
	B15	1'	−	150	700	有り
	B16	1'	−	100	1200	有り
	B17	1'	−	40	1000	有り
	B18	1'	−	50	300	有り
	B19	1'	−	120	2000	有り
	B20	1'	−	20	3000	有り
	B21	1'	−	40	1000	有り
	B22	1'	−	60	1000	有り
	B23	2'	−	80	1500	有り
	B24	2'	−	40	1000	有り
	B25	2'	−	40	1000	有り
	B26	2'	−	40	1000	有り
比較例	b1	1	8	−	−	−
	b2	1	500	−	−	−
	b3	1	500	−	−	−
	b4	1	550	−	−	−
	b5	1	1200	−	−	−
	b6	1	600	−	−	−
	b7	2	550	−	−	−
	b8	2	550	−	−	−
	b9	1'	−	2	1000	無し
	b10	1'	−	4	280	無し
	b11	1'	−	40	1000	有り
	b12	1'	−	40	1000	有り
	b13	1'	−	40	1000	有り
	b14	1'	−	40	1000	有り
	b15	2'	−	40	1000	有り
	b16	2'	−	40	1000	有り

[0105] [表5]

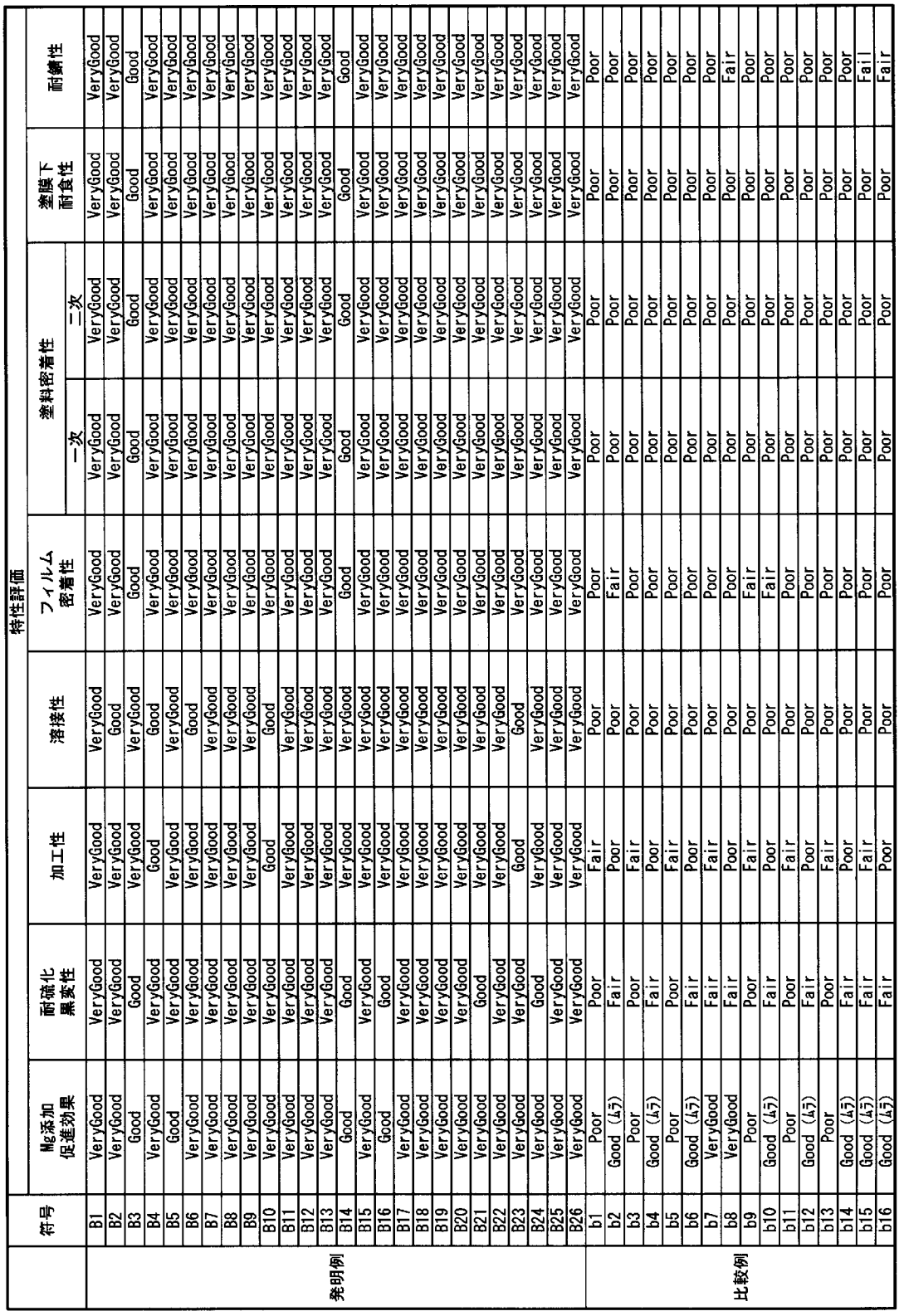
	符号	化成処理								水洗処理	
		処理法	化成処理浴							温度	時間
			Zr イオン	F イオン	Mg イオン	リン酸 イオン	硝酸 イオン	アンモニウム イオン			
			(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)		(℃)	(sec)
発明例	B1	3	120	150	80	—	—	—		40	0.5
	B2	3	3000	3800	150	—	—	—		70	2
	B3	3	100	120	60	—	—	—		40	0.5
	B4	3	3000	3900	100	—	—	—		90	3
	B5	3	1400	1800	50	—	—	—		40	3
	B6	3	1400	1800	300	—	—	—		90	2
	B7	4	2500	3300	100	1800	—	—		40	3
	B8	4	1400	1800	250	900	—	—		80	0.5
	B9	5	700	900	100	2000	1500	1200		60	1
	B10	5	1400	1800	150	900	2000	1550		90	1
	B11	5	1400	1800	70	900	3000	2000		90	1
	B12	5	1400	1800	300	900	1500	1200		70	2
	B13	5	1400	1800	150	900	1500	1200		90	1
	B14	3	120	150	60	—	—	—		40	0.5
	B15	3	3000	3800	150	—	—	—		70	2
	B16	3	100	120	80	—	—	—		40	0.5
	B17	3	3000	3900	100	—	—	—		90	3
	B18	3	1400	1800	50	—	—	—		40	3
	B19	3	1400	1800	300	—	—	—		90	2
	B20	4	2500	3300	100	1800	—	—		40	3
	B21	4	1400	1800	250	900	—	—		80	0.5
	B22	5	700	900	100	2000	1500	1200		60	1
	B23	5	1400	1800	150	900	2000	1550		90	1
	B24	5	1400	1800	70	900	3000	2000		90	1
	B25	5	1400	1800	300	900	1500	1200		70	2
	B26	5	1400	1800	150	900	1500	1200		90	1
比較例	b1	3	80	130	80	—	—	—		70	1
	b2	3	3200	4100	200	—	—	—		90	3
	b3	3	60	80	150	—	—	—		70	3
	b4	3	3300	4200	200	—	—	—		90	3
	b5	4	1400	1800	40	900	—	—		90	1
	b6	4	1400	800	320	900	—	—		90	0.5
	b7	5	1400	800	300	900	1500	1200		20	0.5
	b8	5	2800	1600	200	1800	3000	2000		40	0.2
	b9	3	80	130	80	—	—	—		70	1
	b10	3	3200	4100	200	—	—	—		90	3
	b11	3	60	80	150	—	—	—		70	3
	b12	3	3300	4200	200	—	—	—		90	3
	b13	4	1400	1800	40	900	—	—		90	1
	b14	4	1400	800	320	900	—	—		90	0.5
	b15	5	1400	800	300	900	1500	1200		20	0.5
	b16	5	2800	1600	200	1800	3000	2000		40	0.2

[0106]

[表6]

	符号	化成処理皮膜層		
		金属Zr量	金属Mg量	P量
		(mg/m^2)	(mg/m^2)	(mg/m^2)
発明例	B1	12.8	2.80	-
	B2	27.5	4.80	-
	B3	3.2	0.50	-
	B4	29.4	4.50	-
	B5	19.6	3.70	-
	B6	21.5	4.60	-
	B7	27.3	4.80	19.5
	B8	14.8	1.10	9.9
	B9	9.8	1.80	6.2
	B10	26.2	2.20	23.8
	B11	6.5	3.20	3.4
	B12	14.8	2.80	7.9
	B13	10.2	2.10	5.7
	B14	3.1	0.50	-
	B15	21.1	4.60	-
	B16	3.7	1.40	-
	B17	25.1	3.80	-
	B18	14.9	2.30	-
	B19	16.3	3.80	-
	B20	18.8	1.10	-
	B21	12.1	0.90	-
	B22	7.1	3.30	6.3
	B23	26.9	4.20	19.2
	B24	7.7	0.90	4.8
	B25	13.2	2.40	6.1
	B26	10.1	1.80	5.1
比較例	b1	2.3	0.10	—
	b2	32.3	11.20	—
	b3	1.3	0.10	—
	b4	45.8	13.20	—
	b5	2.8	<0.10	1.8
	b6	32.3	8.30	16.9
	b7	28.5	8.90	19.4
	b8	35.1	10.50	20.3
	b9	1.1	0.20	—
	b10	32.1	15.70	—
	b11	0.9	0.20	—
	b12	33.3	18.80	—
	b13	1.9	0.10	—
	b14	26.6	6.20	14.5
	b15	20.8	5.50	12.1
	b16	32.2	8.20	16.9

[0107] [表7]



	符号	特性評価							
		Mg添加促進効果	耐硫化黒変性	加工性	溶接性	フィルム密着性	塗料密着性		塗膜下耐食性	耐鍛性
							一次	二次		
発明例	B1	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B2	VeryGood	VeryGood	VeryGood	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B3	Good	Good	VeryGood	VeryGood	Good	Good	Good	Good	Good
	B4	VeryGood	VeryGood	Good	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B5	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B6	VeryGood	VeryGood	VeryGood	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B7	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B8	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B9	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B10	VeryGood	VeryGood	Good	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B11	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B12	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B13	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B14	Good	Good	VeryGood	VeryGood	Good	Good	Good	Good	Good
	B15	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B16	Good	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B17	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B18	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B19	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B20	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B21	VeryGood	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B22	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B23	VeryGood	VeryGood	Good	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B24	VeryGood	Good	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B25	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
	B26	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood	VeryGood
比較例	b1	Poor	Poor	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	b2	Good (4ヲ)	Fair	Poor	Poor	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor
	b3	Poor	Poor	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	b4	Good (4ヲ)	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	b5	Poor	Poor	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	b6	Good (4ヲ)	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	b7	VeryGood	Fair	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	b8	VeryGood	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Fair
	b9	Poor	Poor	Fair	Poor	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor
	b10	Good (4ヲ)	Fair	Poor	Poor	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor
	b11	Poor	Poor	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	b12	Good (4ヲ)	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	b13	Poor	Poor	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	b14	Good (4ヲ)	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor
	b15	Good (4ヲ)	Fair	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Fail
	b16	Good (4ヲ)	Fair	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Poor	Fair

[0108] 本発明例Ｂ１～Ｂ２６は、いずれも、Ｍｇイオン添加によるＺｒ付着促進

効果を有するとともに、優れた耐硫化黒変性、加工性、溶接性、フィルム密着性、一次塗料密着性、二次塗料密着性、塗膜下腐食性及び耐食性を有していた。

更に、化成処理皮膜層がＰ量として１．５ｍｇ／ｍ^{2}以上のリン酸又はリン酸塩を含有することにより、フィルム密着性（加工性を含む）及び塗膜下腐食性が更に向上した。

一方、比較例ｂ１～ｂ１６では、Ｚｒ付着促進効果を有さないと共に、耐硫化黒変性、溶接性、加工性、溶接性、フィルム密着性、一次塗料密着性、二次塗料密着性、塗膜下腐食性及び耐食性の少なくとも一部の特性が劣っていた。

[0109] なお、比較例ｂ１及びｂ９では、化成処理液中のＺｒイオン量が少なかったため、Ｍｇイオンによる Ｚｒの析出促進効果を発揮することができなかったと考えられる。

比較例ｂ３及びｂ１１では、化成処理液中のＦイオン量が少なくＺｒ$^{4+}$イオンが（ＺｒＦ$_6$）$^{2-}$等の錯イオンとして処理液中に溶解状態で安定して存在できず、ＺｒＯ$_2$等の形態で不溶物として処理液中に析出し、Ｍｇイオンを含有する場合でも、化成処理皮膜層中のＺｒ化合物量が少なかった。そのため、Ｍｇイオンによる Ｚｒの析出促進効果が好適ではなかったと考えられる。（逆に、Ｆイオンが多い場合には、（ＺｒＦ$_6$）$^{2-}$等の錯イオンが過剰に安定化する事で皮膜形成を困難にする。）

比較例ｂ５及びｂ１３では、化成処理液中のＭｇイオン量が不足していたため、Ｍｇイオンによる Ｚｒの析出促進効果が好適ではなかったと考えられる。

[0110] 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、本発明はかかる例に限定されない。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、請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例又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

[0111] 上記一実施形態によれば、優れた生産性、環境性及び耐硫化黒変性を有する容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法を提供することができる。

符号の説明

[0112]

１０	容器用鋼板
１０１	鋼板
１０２	Ｎｉめっき層
１０３	複合めっき層
１０３ｄ	Ｆｅ－Ｎｉ－Ｓｎ合金層
１０３ｅ	島状Ｓｎめっき層
１０５	化成処理皮膜層

請求の範囲

[請求項1] 鋼板と；

前記鋼板の上層として設けられ、Ｎｉを含有するめっき層と；

前記めっき層の上層として設けられ、金属Ｚｒ量に換算して３．０～３０．０ｍｇ／ｍ²のＺｒ化合物と、金属Ｍｇ量に換算して０．５０～５．００ｍｇ／ｍ²のＭｇ化合物と、を含有する化成処理皮膜層と；

を備え、

前記めっき層は、

金属Ｎｉ量に換算して１０～１０００ｍｇ／ｍ²のＮｉを含むＮｉめっき層、又は、

金属Ｎｉ量に換算して５～１５０ｍｇ／ｍ²のＮｉと、金属Ｓｎ量に換算して３００～３０００ｍｇ／ｍ²のＳｎとを含み、Ｆｅ－Ｎｉ－Ｓｎ合金層上に島状Ｓｎめっき層が形成された複合めっき層である、

ことを特徴とする、容器用鋼板。

[請求項2] 前記化成処理皮膜層が、リン酸とリン酸塩との少なくとも一方を、Ｐ量に換算して合計で１．５～２５．０ｍｇ／ｍ²更に含有する

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] 鋼板上に、金属Ｎｉ量に換算して１０～１０００ｍｇ／ｍ²のＮｉを含むＮｉめっき層、又は、金属Ｎｉ量に換算して５～１５０ｍｇ／ｍ²のＮｉと、金属Ｓｎ量に換算して３００～３０００ｍｇ／ｍ²のＳｎとを含み、Ｆｅ－Ｎｉ－Ｓｎ合金層上に島状Ｓｎめっき層が形成された複合めっき層を形成するめっき工程と；

前記めっき工程後、１００～３０００ｐｐｍのＺｒイオン、１２０～４０００ｐｐｍのＦイオン及び５０～３００ｐｐｍのＭｇイオンを含む化成処理液を用いて陰極電解処理を行うことにより、前記めっき層上に化成処理皮膜層を形成する化成処理工程と；

前記化成処理工程後、４０℃以上の水を用いて前記めっき層及び前記化成処理皮膜層が形成された前記鋼板を０．５秒以上の洗浄処理を行う本洗浄工程と；

を有する

ことを特徴とする、容器用鋼板の製造方法。

[請求項4] 前記化成処理液が、２０００ｐｐｍ以下のリン酸イオンを更に含むことを特徴とする、請求項３に記載の容器用鋼板の製造方法。

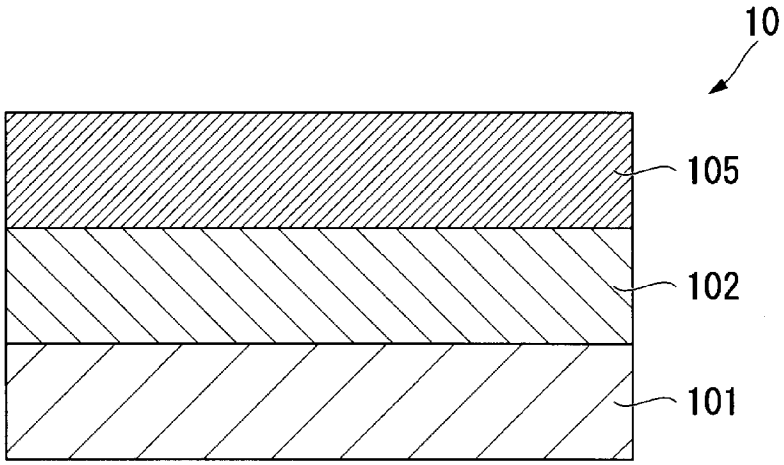
[請求項5] 前記化成処理液が、合計で２００００ｐｐｍ以下の硝酸イオン及びアンモニウムイオンを更に含む

ことを特徴とする、請求項３又は４に記載の容器用鋼板の製造方法。

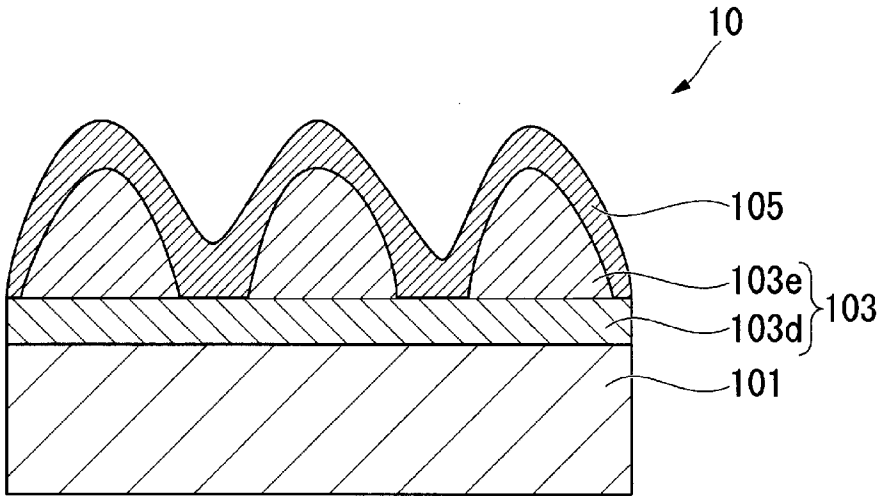
[請求項6] 前記本洗浄工程の前に、１０℃以上４０℃未満の水を用いて前記Ｓｎめっき層及び前記化成処理皮膜層が形成された前記鋼板を０．５秒以上の洗浄処理を行う予備洗浄工程を更に有する

ことを特徴とする、請求項３～５のいずれか一項に記載の容器用鋼板の製造方法。

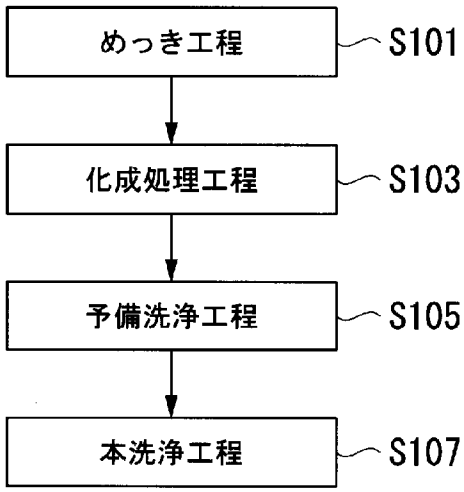
[図1]


10
105
102
101

[図2]


10
105
103e
103d
103
101

[図3]


めっき工程
S101
化成処理工程
S103
予備洗浄工程
S105
本洗浄工程
S107

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/062146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25D9/08(2006.01)i, *C23C28/00*(2006.01)i, *C25D5/26*(2006.01)i, *C25D5/50*(2006.01)i, *C25D11/00*(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)
C25D9/08, C23C28/00, C25D5/26, C25D5/50, C25D11/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2012-062521 A (JFE Steel Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), claims & US 2013/0216714 A1 claims & WO 2012/036201 A1 & TW 201223752 A & CN 103108991 A & CO 6690787 A	1-6
Y	JP 2005-325401 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), claims; paragraphs [0025], [0036], [0051] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 June 2016 (29.06.16)	12 July 2016 (12.07.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/062146

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 2010/140711 A1 (Nippon Steel Corp.), 09 December 2010 (09.12.2010), page 6, line 26 to page 12, line 3 & US 2012/0064369 A1 paragraphs [0050] to [0089] & JP 2011-12344 A & EP 2439310 A1 & KR 10-2012-0012464 A & CN 102459697 A & KR 10-2014-0090692 A & TW 201107535 A	6
Y A	JP 2006-336106 A (Furakuto Co., Ltd.), 14 December 2006 (14.12.2006), claims; paragraph [0008] (Family: none)	1,2 3-6
P,A	WO 2015/093318 A1 (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 25 June 2015 (25.06.2015), entire text & JP 2015-117402 A	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６２１４６

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D9/08(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, C25D11/00(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.　C25D9/08, C23C28/00, C25D5/26, C25D5/50, C25D11/00

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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 2012-062521 A（ＪＦＥスチール株式会社）2012.03.29, 特許請求の範囲 & US 2013/0216714 A1, Claims & WO 2012/036201 A1 & TW 201223752 A & CN 103108991 A & CO 6690787 A .	1-6
Y	JP 2005-325401 A（日本ペイント株式会社）2005.11.24, 特許請求の範囲、【００２５】、【００３６】、【００５１】（ファミリーなし）	1-6

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２９．０６．２０１６	国際調査報告の発送日 １２．０７．２０１６
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　５０７８ 向井　佑 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 2010/140711 A1（新日本製鐵株式会社）2010.12.09, 第６頁第２６行－第１２頁第３行 & US 2012/0064369 A1, [0050]-[0089] & JP 2011-12344 A & EP 2439310 A1 & KR 10-2012-0012464 A & CN 102459697 A & KR 10-2014-0090692 A & TW 201107535 A	6
Y A	JP 2006-336106 A（株式会社クラフト）2006.12.14, 特許請求の範囲、【０００８】 （ファミリーなし）	1, 2 3-6
P, A	WO 2015/093318 A1（東洋製罐株式会社）2015.06.25, 全文 & JP 2015-117402 A	1-6