

(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

2022年8月4日(04.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/163073 A1

(51) 国際特許分類:

C25D 5/16 (2006.01) C25D 5/14 (2006.01)
 C23C 26/00 (2006.01) C25D 5/18 (2006.01)
 C25D 3/04 (2006.01) C25D 5/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号 :

PCT/JP2021/041946

(22) 国際出願日 : 2021年11月15日(15.11.2021)

(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 2021-011355 2021年1月27日(27.01.2021) JP(71) 出願人: J F E スチール株式会社(**JFE STEEL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).(72) 発明者: 川村 勇人 (**KAWAMURA Yuto**); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 中川祐介(**NAKAGAWA Yusuke**); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 山中洋一郎(**YAMANAKA Yoichiro**); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 王家林(**WANG Jialin**);〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 高津周平(**KOZU Shuhei**); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).(74) 代理人: 伊東秀明, 外 (**ITOH Hideaki et al.**); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

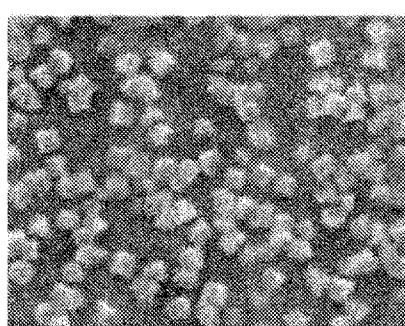
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: CAN STEEL SHEET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 缶用鋼板およびその製造方法

[図3]



(57) **Abstract:** Provided is a can steel sheet 1 having excellent weldability. The can steel sheet 1 has a metal chromium layer 3 and a chromium hydrous oxide layer 4 formed in this order on a surface of a steel sheet 2 when observed from the steel sheet 2 side. The amount of the metal chromium layer 3 attached is 50 to 200 mg/m², the amount of the chromium hydrous oxide layer 4 attached in terms of chromium content is 3 to 30 mg/m². The metal chromium layer 3 includes a flat-plate-like base part 3a and particle-like protrusions 3b formed on the base part 3a. At least 20% of the particle-like protrusions 3b has a true roundness degree C of 0.85 or less. The true roundness degree C is represented by the formula: C = 4 πA/U² wherein U represents the outer peripheral length of a projected image of a particle-like protrusion 3b and A represents the area of the particle-like protrusion 3b.



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：

一 國際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：溶接性に優れる缶用鋼板1を提供する。缶用鋼板1は、鋼板2の表面に、鋼板2側から順に、金属クロム層3およびクロム水和酸化物層4を有する。金属クロム層3の付着量が、50～200mg/m²であり、クロム水和酸化物層4のクロム換算の付着量が、3～30mg/m²である。金属クロム層3は、平板状の基部3aと、基部3a上に設けられた粒状突起3bと、を含む。粒状突起3bの少なくとも20%が、0.85以下の真円度Cを有する。真円度Cは、粒状突起3bの投影像の外周長をU、面積をAとしたとき、 $C = 4\pi A / U^2$ で表される。

明細書

発明の名称：缶用鋼板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、缶用鋼板およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1～2には、「鋼板の表面に、前記鋼板側から順に、金属クロム層およびクロム水和酸化物層」を有し、更に、金属クロム層が「粒状突起」を有する缶用鋼板が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2018/225739号

特許文献2：国際公開第2018/225726号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1～2に開示された缶用鋼板の溶接性は良好であるが、近年、より一層の溶接性の向上が要求されている。

そこで、本発明は、溶接性に優れる缶用鋼板およびそ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

[0005] 本発明者らが鋭意検討した結果、粒状突起を特定の形状とすることにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成させた。

[0006] すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔9〕を提供する。

〔1〕 鋼板の表面に、上記鋼板側から順に、金属クロム層およびクロム水和酸化物層を有し、上記金属クロム層の付着量が、 $50 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ であり、上記クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量が、 $3 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であり、上記金属クロム層は、平板状の基部と、上記基部上に設けられた粒状突起と、を含み、上記粒状突起の少なくとも20%が、 0.85 以下の真円

度Cを有する、缶用鋼板。ただし、上記真円度Cは、上記粒状突起の投影像の外周長をU、面積をAとしたとき、 $C = 4 \pi A / U^2$ で表される。

[2] 上記粒状突起の最大粒径が、200 nm以下であり、上記粒状突起の個数密度が、10個/ μm^2 以上である、上記[1]に記載の缶用鋼板。

[3] 上記[1]または[2]に記載の缶用鋼板を製造する方法であって、鋼板に対して、第1の水溶液を用いて、陰極電解処理C1、陽極電解処理A1および陰極電解処理C2を、この順に施し、その後、第2の水溶液を用いて、陽極電解処理A2および陰極電解処理C3を施し、上記第1の水溶液は、六価クロム化合物、フッ素含有化合物および硫酸を含有し、上記第2の水溶液は、六価クロム化合物およびフッ素含有化合物を含有し、かつ、不可避的に混入する硫酸を除いて硫酸を含有しない、缶用鋼板の製造方法。

[4] 上記陽極電解処理A2の電気量密度が、1.3 C/ $d m^2$ 以下である、上記[3]に記載の缶用鋼板の製造方法。

[5] 上記[1]または[2]に記載の缶用鋼板を製造する方法であって、鋼板に対して、第1の水溶液を用いて、陰極電解処理C1、陽極電解処理A1および陰極電解処理C2を、この順に施し、その後、第2の水溶液を用いて、陰極電解処理C3を施し、上記第1の水溶液は、六価クロム化合物、フッ素含有化合物および硫酸を含有し、上記第2の水溶液は、六価クロム化合物およびフッ素含有化合物を含有し、かつ、不可避的に混入する硫酸を除いて硫酸を含有しない、缶用鋼板の製造方法。

[6] 上記陰極電解処理C2の後、上記陰極電解処理C3の前に、上記第2の水溶液を用いて、浸漬処理を施す、上記[5]に記載の缶用鋼板の製造方法。

[7] 上記浸漬処理における浸漬時間が、0.10～20.00秒である、上記[6]に記載の缶用鋼板の製造方法。

[8] 上記陰極電解処理C3の電流密度が、5.0 A/ $d m^2$ 以上である、上記陰極電解処理C3の電気量密度が、3.5 C/ $d m^2$ 以上である、上記[3]～[7]のいずれかに記載の缶用鋼板の製造方法。

[9] 上記第1の水溶液におけるF量が、0.020～0.480mol/Lであり、上記第2の水溶液におけるF量が、0.010～0.053mol/Lである、上記[3]～[8]のいずれかに記載の缶用鋼板の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、溶接性に優れる缶用鋼板およびその製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]缶用鋼板の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]比較例1の粒状突起を示すSEM像である。

[図3]発明例3の粒状突起を示すSEM像である。

発明を実施するための形態

[0009] [缶用鋼板]

図1は、缶用鋼板の一例を模式的に示す断面図である。

図1に示すように、鋼板2を有する。缶用鋼板1は、更に、鋼板2の表面に、鋼板2側から順に、金属クロム層3およびクロム水和酸化物層4を有する。

金属クロム層3は、鋼板2を覆う平板状の基部3aと、基部3a上に設けられた粒状突起3bとを含む。クロム水和酸化物層4は、粒状突起3bの形状に追従するように、金属クロム層3上に配置される。

[0010] 以下、缶用鋼板の各構成について、より詳細に説明する。

[0011] <鋼板>

鋼板の種類は特に限定されない。通常、容器材料として使用される鋼板（例えば、低炭素鋼板、極低炭素鋼板）を使用できる。鋼板の製造方法、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、調質圧延等の工程を経て製造される。

[0012] <金属クロム層>

上述した鋼板の表面には、金属クロム層が配置される。金属クロム層は、

鋼板の表面露出を抑えて耐食性を向上させる。

[0013] 《付着量》

缶用鋼板の耐食性が優れるという理由から、金属クロム層の付着量は、 50 mg/m^2 以上であり、 60 mg/m^2 以上が好ましく、 70 mg/m^2 以上がより好ましい。付着量は、鋼板の片面当たりの付着量である（以下、同様）。

[0014] 一方、金属クロム層の付着量が多すぎる場合、高融点の金属クロムが鋼板の全面を覆い、その結果、溶接時に溶接強度が低下したりチリの発生が著しくなったりして、溶接性が不十分となり得る。

缶用鋼板の溶接性が優れるという理由から、金属クロム層の付着量は、 200 mg/m^2 以下であり、 180 mg/m^2 以下が好ましく、 160 mg/m^2 以下がより好ましい。

[0015] (付着量の測定方法)

金属クロム層の付着量、および、後述するクロム水和酸化物層のクロム換算の付着量は、次のようにして測定する。

まず、金属クロム層およびクロム水和酸化物層を形成させた缶用鋼板について、蛍光X線装置を用いて、クロム量（全クロム量）を測定する。次いで、缶用鋼板を 90°C の 6.5 N-NaOH 中に10分間浸漬させるアルカリ処理を行なってから、再び、蛍光X線装置を用いて、クロム量（アルカリ処理後クロム量）を測定する。アルカリ処理後クロム量を、金属クロム層の付着量とする。

次に、（アルカリ可溶性クロム量） = （全クロム量） - （アルカリ処理後クロム量）を計算し、アルカリ可溶性クロム量を、クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量とする。

[0016] このような金属クロム層は、平板状の基部と、基部上に設けられた粒状突起と、を含む。次に、金属クロム層が含むこれらの各部について、詳細に説明する。

[0017] 《基部》

金属クロム層の基部は、主に、鋼板の表面を被覆し、耐食性を向上させる。
。

金属クロム層の基部は、ハンドリング時に不可避的に缶用鋼板どうしが接触した際に、表層に設けられた粒状突起が基部を破壊して鋼板が露出しないように、十分な厚みを確保していることが好ましい。

缶用鋼板の耐食性が優れるという理由から、金属クロム層の基部の付着量は、 10 mg/m^2 以上が好ましく、 30 mg/m^2 以上がより好ましく、 40 mg/m^2 以上が更に好ましい。

[0018] 《粒状突起》

金属クロム層の粒状突起は、上述した基部の表面に形成されており、缶用鋼板どうしの接触抵抗を低下させて溶接性を向上させる。接触抵抗が低下する推定のメカニズムを以下に記述する。

金属クロム層の上に被覆されるクロム水和酸化物層は、不導体皮膜であるため、金属クロムよりも電気抵抗が大きく、溶接の阻害因子になる。金属クロム層の基部の表面に粒状突起を形成させると、溶接する際の缶用鋼板どうしの接触時の面圧により、粒状突起がクロム水和酸化物層を破壊して、溶接電流の通電点になり、接触抵抗が大幅に低下する。

[0019] (真円度C)

金属クロム層の粒状突起の少なくとも20%が、0.85以下の真円度Cを有する。これにより、缶用鋼板の溶接性がより向上する。すなわち、缶用鋼板の溶接性が優れる。

[0020] 真円度Cは、粒状突起の投影像の外周長をU、面積をAとしたとき、 $C = 4\pi A / U^2$ で表される。真円度Cは、面積がAである真円の外周長の二乗 ($= 4\pi^2 r^2 = 4\pi A$) と、実際に測定した外周長Uの二乗 ($= U^2$) の比を表しており、真円では1.0となる。形状が真円から崩れるほど、すなわち、外周長Uが長くなるほど、真円度Cの値は小さくなる。

[0021] 真円度Cが0.85以下である粒状突起の形状としては、例えば、角状が挙げられる。

角状の粒状突起は、例えば、真円状の粒状突起と比較して、尖鋭的な部分が多く、クロム水和酸化物層を破壊しやすい（または、破壊のきっかけを形成しやすい）。

このため、真円度Cが0.85以下である粒状突起を多く有することにより、缶用鋼板の溶接性が優れると考えられる。

真円度Cが0.85以下である粒状突起の割合は、上述したように、20%以上であり、缶用鋼板の溶接性がより優れるという理由から、40%以上が好ましく、60%以上がより好ましい。

[0022] ここで、粒状突起を示すSEM像として、図2および図3を提示する。

図2は、後述する比較例1の粒状突起を示すSEM像であり、図3は、後述する発明例3の粒状突起を示すSEM像である。

後出の表4を参照すると、真円度Cが0.85以下である粒状突起の割合は、図2（比較例1）が12%であるのに対して、図3（発明例3）では68%である。

実際に、図3のSEM像では、図2よりも多くの角状の粒状突起を確認できる。

[0023] 以下、便宜的に、真円度Cが0.85以下である粒状突起を「角状の粒状突起」と称する場合がある。更に、粒状突起について、真円度Cを0.85以下にすることを「角状化」と称することがある。

[0024] (最大粒径)

上述したように、金属クロム層の粒状突起は、クロム水和酸化物層を破壊することにより、接触抵抗を低下させて溶接性を向上させる。このため、金属クロム層の粒状突起の最大粒径は、例えば、10nm以上である。

缶用鋼板の溶接性がより優れるという理由から、金属クロム層の粒状突起の最大粒径は、50nm以上が好ましく、80nm以上がより好ましく、140nm以上が更に好ましい。

[0025] 一方、缶用鋼板の表面外観が優れるという理由からは、金属クロム層の粒状突起の最大粒径は、200nm以下が好ましく、180nm以下がより好

ましい。これは、粒状突起が小径化することで、短波長側の光の吸収が抑制されたり、反射光の散乱が抑制されたりするためと考えられる。

[0026] (個数密度)

金属クロム層の粒状突起が多い場合は、通電点が増加することにより、溶接性が優れる。このため、金属クロム層の粒状突起の個数密度は、10個/ μm^2 以上が好ましく、30個/ μm^2 以上がより好ましく、50個/ μm^2 以上が更に好ましく、100個/ μm^2 以上が特に好ましい。

[0027] 一方、缶用鋼板の表面外観が優れるという理由から、金属クロム層の粒状突起の個数密度は、10,000個/ μm^2 以下が好ましく、5,000個/ μm^2 以下がより好ましく、1,000個/ μm^2 以下が更に好ましく、800個/ μm^2 以下が特に好ましい。

[0028] (真円度C、個数密度および最大粒径の測定方法)

粒状突起の真円度C、個数密度および最大粒径は、次のようにして求める。

まず、金属クロム層およびクロム水和酸化物層を形成させた缶用鋼板の表面に、カーボン蒸着を施して、観察用サンプルとする。次いで、観察用サンプルを、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、缶用鋼板の表面に対して垂直方向から観察し、20,000倍の倍率でSEM像(粒状突起の投影像)を得る。得られたSEM像について、ソフトウェア(商品名:ImageJ)を用いて画像解析する。

SEM像に含まれる各粒状突起について、外周長Uおよび面積Aを求めて、 $C = 4\pi A/U^2$ の式から、真円度Cを算出する。その後、真円度Cが0.85以下である粒状突起の割合(単位:%)を求める。この割合は、5視野の平均とする。

更に、得られたSEM像について、粒状突起の占める面積に基づいて、真円換算して、粒状突起の粒径(単位:nm)および個数密度(単位:個/ μm^2)を求める。5視野の最大の粒径を、粒状突起の最大粒径とする。個数密度は、5視野の平均とする。

[0029] <クロム水和酸化物層>

クロム水和酸化物は、鋼板の表面に金属クロムと同時に析出し、耐食性を向上させる。クロム水和酸化物は、例えば、クロム酸化物およびクロム水酸化物を含む。

[0030] 《付着量》

缶用鋼板の耐食性を確保する理由から、クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量は、 3 mg/m^2 以上であり、 10 mg/m^2 以上が好ましく、 15 mg/m^2 超が更に好ましい。

[0031] 一方、クロム水和酸化物は、金属クロムと比較して導電率が低く、量が多すぎると溶接時に過大な抵抗となり、チリやスプラッシュの発生および過融接に伴うプローホールなどの各種溶接欠陥を引き起こし、缶用鋼板の溶接性が劣る場合がある。

缶用鋼板の溶接性が優れるという理由から、クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量は、 30 mg/m^2 以下であり、 25 mg/m^2 以下が好ましく、 20 mg/m^2 以下がより好ましい。

[0032] クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量の測定方法は、上述したとおりである。

[0033] [缶用鋼板の製造方法]

次に、上述した缶用鋼板を製造する方法を説明する。

概略的には、鋼板に対して、硫酸を含有する第1の水溶液を用いて第1の処理（陰極電解処理C1、陽極電解処理A1および陰極電解処理C2）を施し、その後、硫酸を含有しない第2の水溶液を用いて第2の処理を施す。

まず、第1の処理によって金属クロム層（基部および粒状突起）およびクロム水和酸化物層が生成し、次いで、第2の処理によって、粒状突起が角状化すると考えられる。第2の処理は、2種類の態様（第1態様および第2態様）がある。

各々の析出量は、各処理の条件によって、コントロール可能である。

以下、各処理を詳細に説明する。

[0034] <第1の処理>

第1の処理として、鋼板に対して、第1の水溶液を用いて、陰極電解処理C1、陽極電解処理A1および陰極電解処理C2を、この順に施す。

[0035] 《第1の水溶液》

第1の水溶液は、六価クロム化合物、フッ素含有化合物および硫酸を含有する。

[0036] (六価クロム化合物)

六価クロム化合物としては、例えば、三酸化クロム (CrO_3) ; ニクロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) などのニクロム酸塩；クロム酸カリウム (K_2CrO_4) などのクロム酸塩；等が挙げられる。

[0037] 第1の水溶液において、Cr量は、0.14 mol/L以上が好ましく、0.30 mol/L以上がより好ましい。一方、Cr量は、3.00 mol/L以下が好ましく、2.50 mol/L以下がより好ましい。

[0038] (フッ素含有化合物)

フッ素含有化合物としては、例えば、フッ化水素酸 (HF) 、フッ化カリウム (KF) 、フッ化ナトリウム (NaF) 、ケイフッ化水素酸 (H_2SiF_6) および／またはその塩などが挙げられる。ケイフッ化水素酸の塩としては、例えば、ケイフッ化ナトリウム (Na_2SiF_6) 、ケイフッ化カリウム (K_2SiF_6) 、ケイフッ化アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$) などが挙げられる。

[0039] 第1の水溶液において、F量は、0.020 mol/L以上が好ましく、0.080 mol/L以上がより好ましい。一方、F量は、0.480 mol/L以下が好ましく、0.400 mol/L以下がより好ましい。

[0040] (硫酸)

硫酸をフッ素含有化合物と併用することにより、金属クロム層の付着効率が向上する。

硫酸の含有量 (SO_4^{2-} 量) を下記範囲内にすることにより、陰極電解処理C2において析出する粒状突起の粒径を適正な範囲に制御しやすくなる。

更に、硫酸は、陽極電解処理における金属クロム層の粒状突起の発生サイトの形成にも影響する。硫酸の含有量（ SO_4^{2-} 量）を下記範囲内にすることにより、粒状突起が過度に微細または粗大になりにくくなり、適正な個数密度が得られやすい。

粒状突起の粒径が小さすぎる場合、または、粒状突起の個数密度が低すぎるのは、粒状突起への電流集中が起こらず、第2の処理を施しても、粒状突起の角状化が進行しにくい。したがって、粒状突起の粒径および個数密度を制御するために、第1の水溶液に、硫酸を含有させる。

硫酸は、その一部または全部が、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウムなどの硫酸塩であってもよい。

[0041] 第1の水溶液において、 SO_4^{2-} 量は、0.0001 mol/L以上が好ましく、0.0003 mol/L以上がより好ましく、0.0010 mol/L以上が更に好ましい。

一方、第1の水溶液において、 SO_4^{2-} 量は、0.1000 mol/L以下が好ましく、0.0500 mol/L以下がより好ましい。

[0042] 第1の処理（陰極電解処理C1、陽極電解処理A1、および、陰極電解処理C1）において、1種類の水溶液のみを用いることが好ましい。

第1の水溶液の液温は、20°C以上が好ましく、40°C以上がより好ましい。一方、この液温は、80°C以下が好ましく、60°C以下がより好ましい。

[0043] 《陰極電解処理C1》

陰極電解処理C1は、金属クロムおよびクロム水和酸化物を析出させる。

このとき、適切な析出量とする観点から、陰極電解処理C1の電気量密度（電流密度と通電時間との積）は、15 C/dm²以上が好ましく、20 C/dm²以上がより好ましく、25 C/dm²以上が更に好ましい。一方、陰極電解処理C1の電気量密度は、50 C/dm²以下が好ましく、45 C/dm²以下がより好ましく、35 C/dm²以下が更に好ましい。

陰極電解処理C1の電流密度（単位：A/dm²）および通電時間（単位：

s e c.) は、上記の電気量密度から、適宜設定される。

[0044] 《陽極電解処理 A 1》

陽極電解処理 A 1 は、陰極電解処理 C 1 で析出した金属クロムを溶解させて、陰極電解処理 C 2 における金属クロム層の粒状突起の発生サイトを形成する。

このとき、陽極電解処理 A 1 での溶解が強すぎたり弱すぎたりすると、発生サイトが減少し、粒状突起の個数密度が減少したり、不均一に溶解が進行して粒状突起の分布にはらつきが生じたり、金属クロム層の基部の厚さが低減したりする場合がある。

以上の観点から、陽極電解処理 A 1 の電気量密度（電流密度と通電時間との積）は、0. 1 C / d m²以上が好ましく、0. 3 C / d m²以上がより好ましく、0. 3 C / d m²超が更に好ましい。一方、陽極電解処理 A 1 の電気量密度は、5. 0 C / d m²未満が好ましく、3. 0 C / d m²以下がより好ましく、2. 0 C / d m²以下が更に好ましい。

陽極電解処理 A 1 の電流密度（単位：A / d m²）および通電時間（単位：s e c.) は、上記の電気量密度から、適宜設定される。

[0045] 《陰極電解処理 C 2》

上述したように、陰極電解処理は、金属クロムおよびクロム水和酸化物を析出させる。とりわけ、陰極電解処理 C 2 は、上述した発生サイトを起点として、金属クロム層の粒状突起を生成させる。このとき、電気量密度が高すぎると、金属クロム層の粒状突起が急激に成長し、粒径が粗大となる場合がある。

以上の観点から、陰極電解処理 C 2 の電流密度は、60. 0 A / d m²未満が好ましく、50. 0 A / d m²未満がより好ましく、40. 0 A / d m²未満が更に好ましい。一方、陰極電解処理 C 2 の電流密度は、10 A / d m²以上が好ましく、15. 0 A / d m²超がより好ましい。

同様の理由から、陰極電解処理 C 2 の電気量密度（電流密度と通電時間との積）は、30. 0 C / d m²未満が好ましく、25. 0 C / d m²以下がよ

り好ましい。一方、陰極電解処理C 2 の電気量密度は、1. 0 C / d m²以上が好ましく、2. 0 C / d m²以上がより好ましい。

陰極電解処理C 2 の通電時間（単位：sec.）は、上記の電気量密度から、適宜設定される。

[0046] 陰極電解処理C 1、陽極電解処理A 1 および陰極電解処理C 2 は、連続電解処理でなくてもよい。すなわち、工業生産上、複数の電極に分けて電解することにより不可避的に無通電浸漬時間が存在する断続電解処理であってもよい。断続電解処理の場合、トータルの電気量密度が上記範囲内であることが好ましい。

[0047] <第2の処理（第1態様）>

第2の処理（第1態様）では、第1の処理を経た鋼板に対して、第2の水溶液を用いて、陽極電解処理A 2 および陰極電解処理C 3 を、この順に施す。

第2の処理では、第1の処理で析出した粒状突起に電流が集中する。そのため、第2の処理の電解反応は、粒状突起上で進行する。

まず、陽極電解処理A 2 では、陰極電解処理C 2 で析出した粒状突起を溶解させて、後の陰極電解処理C 3 における粒状突起の角状化の起点を形成する。次いで、陰極電解処理C 3 を施すことで、粒状突起の結晶方位に依存して金属クロムが析出し、粒状突起が角状化する。

[0048] 《第2の水溶液》

第2の水溶液は、六価クロム化合物およびフッ素含有化合物を含有し、かつ、不可避的に混入する硫酸を除いて硫酸を含有しない水溶液である。

硫酸が含まれると溶解が過剰に進行し、粒状突起上の金属クロム析出の結晶方位依存性が保たれず、陰極電解処理C 3 を施しても粒状突起が角状化しない。このため、第2の水溶液には、不可避的に混入する硫酸を除いて、硫酸を含有させない。

[0049] (六価クロム化合物)

六価クロム化合物としては、例えば、三酸化クロム (CrO₃) ; 二クロム

酸カリウム ($K_2Cr_2O_7$) などの二クロム酸塩；クロム酸カリウム (K_2CrO_4) などのクロム酸塩；等が挙げられる。

[0050] 第1の水溶液において、Cr量は、0. 14 mol/L以上が好ましく、0. 30 mol/L以上がより好ましい。一方、Cr量は、3. 00 mol/L以下が好ましく、2. 50 mol/L以下がより好ましい。

[0051] (フッ素含有化合物)

フッ素含有化合物としては、例えば、フッ化水素酸 (HF) 、フッ化カリウム (KF) 、フッ化ナトリウム (NaF) 、ケイフッ化水素酸 (H_2SiF_6) および／またはその塩などが挙げられる。ケイフッ化水素酸の塩としては、例えば、ケイフッ化ナトリウム (Na_2SiF_6) 、ケイフッ化カリウム (K_2SiF_6) 、ケイフッ化アンモニウム ($(NH_4)_2SiF_6$) などが挙げられる。

[0052] 第2水溶液において、F量は、0. 010 mol/L以上が好ましく、0. 020 mol/L以上がより好ましい。これにより、金属クロム層などの均一性が向上する。

一方、第2の水溶液におけるF量が多すぎると、溶解が過剰に進行して、粒状突起が角状化しにくい。このため、第2の水溶液において、F量は、0. 053 mol/L以下が好ましく、0. 048 mol/L以下がより好ましい。

[0053] (硫酸)

第2の水溶液は、硫酸を含有しない。ここで、硫酸は、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸アンモニウムなどの硫酸塩を含む。

[0054] ところで、三酸化クロムなどの原料は、工業的な生産過程で硫酸が不可避的に混入しているため、これらの原料を用いる場合、第2の水溶液には、不可避的に硫酸が混入する。

この場合、第2の水溶液における SO_4^{2-} 量は、0. 0001 mol/L未満が好ましい。

[0055] 第2の処理（陽極電解処理A2および陰極電解処理C3）において、1種

類の水溶液のみを用いることが好ましい。

第2の水溶液の液温は、20°C以上が好ましく、30°C以上がより好ましい。一方、この液温は、80°C以下が好ましく、60°C以下がより好ましい。

[0056] 《陽極電解処理A2》

陽極電解処理A2は、陰極電解処理C2で析出した粒状突起を溶解させて、後の陰極電解処理C3における粒状突起の角状化の起点を形成する。

このとき、陽極電解処理A2での溶解が強すぎると、角状化の起点の形成が過剰となり、角状の粒状突起を得られない場合がある。

[0057] 以上の観点から、陽極電解処理A2の電気量密度（電流密度と通電時間との積）は、1.3C/dm²以下が好ましく、1.0C/dm²未満がより好ましく、0.5C/dm²以下が更に好ましく、0.1C/dm²以下が特に好ましい。

[0058] 陽極電解処理A2の電流密度（単位：A/dm²）および通電時間（単位：sec.）は、上記の電気量密度から、適宜設定される。

[0059] 《陰極電解処理C3》

上述したように、陰極電解処理は、金属クロムおよびクロム水和酸化物を析出させる。とりわけ、陰極電解処理C3は、金属クロム層の粒状突起を角状化させる。

[0060] 以上の観点から、陰極電解処理C3の電流密度は、5.0A/dm²以上が好ましく、10.0A/dm²以上がより好ましく、15.0A/dm²超が更に好ましい。

一方、陰極電解処理C3の電流密度は、上限は特に限定されず、例えば、80A/dm²以下であり、70A/dm²以下が好ましい。

[0061] 同様の理由から、陰極電解処理C3の電気量密度（電流密度と通電時間との積）は、3.5C/dm²以上が好ましく、5.0C/dm²以上がより好ましく、10.0C/dm²以上が更に好ましい。

一方、陰極電解処理C3の電気量密度は、上限は特に限定されず、例えば

、 $35.0\text{C}/\text{dm}^2$ 以下であり、 $25.0\text{C}/\text{dm}^2$ 以下が好ましい。

[0062] 陰極電解処理C3の通電時間（単位：sec.）は、上記の電流密度および電気量密度から、適宜設定される。

[0063] 陽極電解処理A2および陰極電解処理C3は、連続電解処理でなくてもよい。すなわち、工業生産上、複数の電極に分けて電解することにより不可避的に無通電浸漬時間が存在する断続電解処理であってもよい。断続電解処理の場合、トータルの電気量密度が上記範囲内であることが好ましい。

[0064] <第2の処理（第2態様）>

上述した第1態様の第2の処理では、陰極電解処理C3（粒状突起の角状化）の前に、例えば比較的低い電気量密度で陽極電解処理A2を実施することで、粒状突起を緩やかに溶解させた。

このとき、陰極電解処理C3の前に、粒状突起を緩やかに溶解させることができれば、必ずしも陽極電解処理A2を実施することを要しない。

そこで、第2態様の第2の処理では、第1の処理を経た鋼板に対して、第2の水溶液を用いて、陽極電解処理A2を実施しないで、陰極電解処理C3を施す。

具体的には、陰極電解処理C3の前に、第2の水溶液を用いて、第1の処理を経た鋼板に対して、浸漬処理を施すことが好ましい。

[0065] 《第2の水溶液》

第2態様の第2の処理で用いる第2の水溶液は、第1態様と同じであるため、説明を省略する。

[0066] 《浸漬処理》

浸漬処理を実施する場合、第2の水溶液中に、第1の処理を経た鋼板を、無通電状態で浸漬させる。第2の水溶液は、フッ素含有化合物を含有する。このため、第1の処理を経た鋼板を第2の水溶液中に浸漬することにより、第1の処理で析出した粒状突起が溶解し、後の陰極電解処理C3における粒状突起の角状化の起点が形成される。

第1の処理で析出した粒状突起を溶解させるためには、ある程度の長さの

浸漬時間を持つことが好ましい。具体的には、浸漬時間は、0. 10秒以上が好ましく、0. 20秒以上がより好ましく、0. 30秒以上が更に好ましい。

一方、浸漬時間が長すぎると、角状化の起点の形成が過剰となり、角状の粒状突起が得られにくい場合がある。このため、浸漬時間は、20. 00秒以下が好ましく、15. 00秒以下がより好ましく、10. 00秒以下が更に好ましく、5. 00秒以下が特に好ましい。

[0067] 《陰極電解処理C 3》

第2態様の第2の処理で実施する陰極電解処理C 3は、第1態様と同じであるため、説明を省略する。

実施例

[0068] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0069] <缶用鋼板の作製>

0. 22 mmの板厚で製造した鋼板（調質度：T 4 C A）に対して、通常の脱脂および酸洗を施した。

次いで、この鋼板に対して、下記表1に示す水溶液を用いて、下記表2～表3に示す条件で第1の処理（陰極電解処理C 1、陽極電解処理A 1および陰極電解処理C 2）および第2の処理を実施した。比較例1では、第2の処理を実施しなかった（下記表3中の該当する欄には「-」を記載した）。

第2の処理を実施した例のうち、発明例2では、浸漬処理および陰極電解処理C 3を実施し、それ以外の例では、陽極電解処理A 2および陰極電解処理C 3を実施した（下記表3中、実施しなかった処理の欄には「-」を記載した）。

各処理において、水溶液は流動セルでポンプにより100 m p m相当で循環させ、鉛電極を使用した。

こうして、缶用鋼板を作製した。作製後の缶用鋼板は、水洗し、プロアを用いて室温で乾燥した。

[0070] <付着量など>

作製した缶用鋼板について、金属クロム層の付着量、および、クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量（下記表4では単に「付着量」と表記）を測定した。

更に、作製した缶用鋼板の金属クロム層の粒状突起について、個数密度、最大粒径、および、真円度Cが0.85以下である粒状突起の割合（下記表4では「真円度Cが0.85以下の割合」と表記）を測定した。

測定方法は、いずれも上述したとおりである。結果を下記表4に示す。

[0071] <評価>

作製した缶用鋼板について、以下の試験を行ない、溶接性を評価した。結果を下記表4に示す。

[0072] 《溶接性》

作製した缶用鋼板について、210°C × 10分間の熱処理（到達板温210°Cで10分間保持）を3回行なった後、接触抵抗値を測定した。

より詳細には、まず、缶用鋼板から2枚のサンプルを採取し、バッチ炉中で熱処理を施し、熱処理後、重ね合わせた。

次いで、DR型1質量%C r-Cu電極（先端径6mm、曲率R40mmとして加工した電極）を用いて、重ね合わせた2枚のサンプルを挟み込み、加圧力1kgf/cm²として、15秒保持した。

その後、電流値10Aで通電し、2枚のサンプル間の抵抗値（単位：μΩ）を測定した。10点測定し、平均値を接触抵抗値とし、下記基準で溶接性を評価した。「◎◎◎」、「◎◎」、「◎」または「○」であれば、溶接性に優れると評価できる。

[0073] ◎◎◎：接触抵抗値20μΩ以下

◎◎：接触抵抗値20μΩ超、100μΩ以下

◎：接触抵抗値100μΩ超、300μΩ以下

○：接触抵抗値300μΩ超、500μΩ以下

△：接触抵抗値500μΩ超、1000μΩ以下

×：接触抵抗値 1 0 0 0 $\mu\Omega$ 超

[0074] クロム水和酸化物層の構造は、クロムがオキソ結合およびオール結合で連なる構造である。缶用鋼板に熱処理を施すことにより、クロム水和酸化物層の脱水反応が進行し、オール結合がオキソ結合となる。一般に、オキソ結合の比率が高いほど、クロム水和酸化物層の絶縁性が高くなる。

特許文献1～2では、210°C × 10分間の熱処理の回数が「2回」であったが、本試験では、この熱処理の回数を「3回」とすることにより、より厳しい条件で溶接性を評価している。

[0075] [表1]

表1

水溶液	組成
A	CrO ₃ : 1.75mol/L Na ₂ SiF ₆ : 0.20mol/L H ₂ SO ₄ : 0.01mol/L
B	CrO ₃ : 0.50mol/L NH ₄ F: 0.041mol/L
C	CrO ₃ : 1.00mol/L Na ₂ SiF ₆ : 0.20mol/L H ₂ SO ₄ : 0.01mol/L
D	CrO ₃ : 0.50mol/L NaF: 0.20mol/L

[0076]

[表2]

表2

水溶液	温度 °C	第1の処理									
		陰極電解処理C1			陽極電解処理A1			陰極電解処理C2			
		電流密度 A/dm ²	通電時間 sec.	電気量密度 C/dm ²	電流密度 A/dm ²	通電時間 sec.	電気量密度 C/dm ²	電流密度 A/dm ²	通電時間 sec.	電気量密度 C/dm ²	
比較例 1	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
比較例 2	C	45	30	1.00	30.0	1	0.50	0.5	30	0.25	7.5
比較例 3	D	45	60	0.65	39.0	1	0.50	0.5	60	0.15	9.0
発明例 1	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 2	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 3	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 4	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 5	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 6	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 7	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 8	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 9	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
比較例 4	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
比較例 5	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
比較例 6	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
比較例 7	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 10	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 11	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 12	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 13	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 14	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 15	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 16	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 17	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 18	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0
発明例 19	A	45	30	0.70	21.0	1	0.50	0.5	30	0.70	21.0

[0077]

[表3]

表3

	第2の処理								
	水溶液	温度	陽極電解処理A2			浸漬時間	陰極電解処理C3		
			電流密度	通電時間	電気量密度		電流密度	通電時間	電気量密度
	°C	A/dm ²	sec.	C/dm ²	sec.	A/dm ²	sec.	C/dm ²	
比較例 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 2	C	45	1.0	0.50	0.5	-	30.0	0.25	7.5
比較例 3	D	45	1.0	0.50	0.5	-	60.0	0.15	9.0
発明例 1	B	45	0.3	0.30	0.1	-	53.0	0.34	18.0
発明例 2	B	45	-	-	-	1.00	38.0	0.34	12.9
発明例 3	B	45	0.3	0.30	0.1	-	38.0	0.34	12.9
発明例 4	B	45	0.1	1.00	0.1	-	38.0	0.34	12.9
発明例 5	B	45	0.4	0.70	0.3	-	38.0	0.34	12.9
発明例 6	B	45	1.3	0.30	0.4	-	38.0	0.34	12.9
発明例 7	B	45	1.7	0.30	0.5	-	38.0	0.34	12.9
発明例 8	B	45	2.3	0.30	0.7	-	38.0	0.34	12.9
発明例 9	B	45	3.0	0.30	0.9	-	38.0	0.34	12.9
比較例 4	B	45	5.0	0.30	1.5	-	38.0	0.34	12.9
比較例 5	B	45	6.7	0.30	2.0	-	38.0	0.34	12.9
比較例 6	B	45	1.0	0.30	0.3	-	1.8	0.72	1.3
比較例 7	B	45	1.0	0.30	0.3	-	4.6	0.72	3.3
発明例 10	B	45	1.0	0.30	0.3	-	14.0	0.34	4.8
発明例 11	B	45	1.0	0.30	0.3	-	14.7	0.34	5.0
発明例 12	B	45	1.0	0.30	0.3	-	6.9	0.72	5.0
発明例 13	B	45	1.0	0.30	0.3	-	28.0	0.34	9.5
発明例 14	B	45	1.0	0.30	0.3	-	30.3	0.34	10.3
発明例 15	B	45	1.0	0.30	0.3	-	38.0	0.34	12.9
発明例 16	B	45	1.0	0.30	0.3	-	17.9	0.72	12.9
発明例 17	B	45	1.0	0.30	0.3	-	41.8	0.34	14.2
発明例 18	B	45	1.0	0.30	0.3	-	48.0	0.34	16.3
発明例 19	B	45	1.0	0.30	0.3	-	22.6	0.72	16.3

[0078]

[表4]

表4

付着量	金属クロム層			クロム水和酸化物層	評価	
	粒状突起			付着量		
	真円度Cが0.85以下の割合	最大粒径	個数密度			
	mg/m ²	%	nm	個/μm ²	mg/m ²	
比較例 1	109	12	120	70	6	×
比較例 2	110	15	120	40	7	△
比較例 3	135	10	65	300	4	△
発明例 1	151	73	160	77	14	◎◎◎
発明例 2	130	77	130	67	14	◎◎
発明例 3	127	68	120	66	12	◎◎
発明例 4	127	62	110	80	11	◎◎
発明例 5	126	59	130	40	13	◎
発明例 6	123	51	110	60	12	◎
発明例 7	120	48	100	74	12	◎
発明例 8	110	31	120	71	13	○
発明例 9	125	25	110	78	11	○
比較例 4	111	19	110	70	11	△
比較例 5	109	16	100	72	11	△
比較例 6	110	15	100	73	22	×
比較例 7	112	18	100	68	17	△
発明例 10	114	22	100	70	13	○
発明例 11	121	44	100	82	13	◎
発明例 12	121	28	110	74	12	○
発明例 13	123	53	110	69	13	◎
発明例 14	124	61	120	78	12	◎◎
発明例 15	128	64	110	72	12	◎◎
発明例 16	126	57	90	69	12	◎
発明例 17	129	67	100	62	11	◎◎
発明例 18	135	72	120	71	13	◎◎
発明例 19	136	70	130	83	12	◎◎

[0079] <評価結果まとめ>

上記表1～表4に示す結果から明らかなように、発明例1～発明例19は

、溶接性が良好であった。これに対して、比較例1～比較例7は、溶接性が不十分であった。

より詳細には、以下のとおりであった。

[0080] 比較例1は、第1の処理のみを実施した例である。

比較例2は、第2の水溶液として、硫酸を含有する水溶液Cを用いた例である。

比較例3は、第1の水溶液として、硫酸を含有しない水溶液Dを用いた例である。

これらは、いずれも、真円度Cが0.85以下である粒状突起の割合が20%未満であり、溶接性が不十分であった。

[0081] 比較例4および比較例5は、陽極電解処理A2の電気量密度が高すぎる例である。

比較例6および比較例7は、陰極電解処理C3の電流密度および電気量密度が低すぎる例である。

これらは、いずれも、真円度Cが0.85以下である粒状突起の割合が20%未満であり、溶接性が不十分であった。

[0082] 上述したように、発明例1～発明例19の溶接性は、いずれも良好であった。

より詳細には、真円度Cが0.85以下である粒状突起の割合が20%以上40%未満である例では「○」であり、同割合が40%以上60%未満である例では「◎」であり、同割合が60%以上である例では「◎◎」または「◎◎◎」であった。

[0083] 発明例1は、例えば、発明例2～発明例4と同じく、真円度Cが0.85以下である粒状突起の割合が60%以上であったが、発明例2～発明例4よりも、溶接性が良好であった。これは、例えば、発明例1の粒状突起の最大粒径が、発明例2～発明例4よりも大きいためと推測される。

[0084] 発明例2は、第2態様の第2の処理を実施した例であるが、例えば、第1態様の第2の処理を実施した発明例3～発明例4と同等の結果が得られた。

[0085] 発明例3～発明例9は、互いに、陽極電解処理A2の条件（電気量密度など）のみが異なる。陽極電解処理A2の電気量密度が低くなるに従い、真円度Cが0.85以下である粒状突起の割合が増え、溶接性が良好になる傾向が見られた。

[0086] 発明例10～発明例19は、互いに、陰極電解処理C3の条件（電気量密度など）のみが異なる。陰極電解処理C3の電気量密度が高くなるに従い、真円度Cが0.85以下である粒状突起の割合が増え、溶接性が良好になる傾向が見られた。

[0087] なお、発明例11は、発明例12と比較して、陰極電解処理C3の電気量密度は同じであるが、陰極電解処理C3の電流密度が高い。このため、発明例11は、発明例12よりも、真円度Cが0.85以下である粒状突起の割合が高く、溶接性がより良好になったと推測される。

これは、発明例15および発明例16においても同様である。

符号の説明

- [0088] 1：缶用鋼板
- 2：鋼板
- 3：金属クロム層
- 3a：基部
- 3b：粒状突起
- 4：クロム水和酸化物層

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板の表面に、前記鋼板側から順に、金属クロム層およびクロム水和酸化物層を有し、
前記金属クロム層の付着量が、50～200mg/m²であり、
前記クロム水和酸化物層のクロム換算の付着量が、3～30mg/m²であり、
前記金属クロム層は、平板状の基部と、前記基部上に設けられた粒状突起と、を含み、
前記粒状突起の少なくとも20%が、0.85以下の真円度Cを有する、缶用鋼板。
ただし、前記真円度Cは、前記粒状突起の投影像の外周長をU、面積をAとしたとき、 $C = 4\pi A / U^2$ で表される。
- [請求項2] 前記粒状突起の最大粒径が、200nm以下であり、
前記粒状突起の個数密度が、10個/ μm^2 以上である、請求項1に記載の缶用鋼板。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の缶用鋼板を製造する方法であって、
鋼板に対して、第1の水溶液を用いて、陰極電解処理C1、陽極電解処理A1および陰極電解処理C2を、この順に施し、その後、第2の水溶液を用いて、陽極電解処理A2および陰極電解処理C3を施し、
前記第1の水溶液は、六価クロム化合物、フッ素含有化合物および硫酸を含有し、
前記第2の水溶液は、六価クロム化合物およびフッ素含有化合物を含有し、かつ、不可避的に混入する硫酸を除いて硫酸を含有しない、缶用鋼板の製造方法。
- [請求項4] 前記陽極電解処理A2の電気量密度が、1.3C/dm²以下である、請求項3に記載の缶用鋼板の製造方法。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の缶用鋼板を製造する方法であって、

鋼板に対して、第1の水溶液を用いて、陰極電解処理C1、陽極電解処理A1および陰極電解処理C2を、この順に施し、その後、第2の水溶液を用いて、陰極電解処理C3を施し、

前記第1の水溶液は、六価クロム化合物、フッ素含有化合物および硫酸を含有し、

前記第2の水溶液は、六価クロム化合物およびフッ素含有化合物を含有し、かつ、不可避的に混入する硫酸を除いて硫酸を含有しない、缶用鋼板の製造方法。

[請求項6] 前記陰極電解処理C2の後、前記陰極電解処理C3の前に、前記第2の水溶液を用いて、浸漬処理を施す、請求項5に記載の缶用鋼板の製造方法。

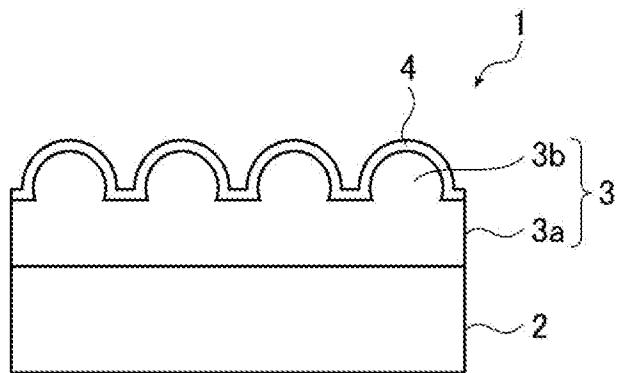
[請求項7] 前記浸漬処理における浸漬時間が、0.10～20.00秒である、請求項6に記載の缶用鋼板の製造方法。

[請求項8] 前記陰極電解処理C3の電流密度が、5.0A/dm²以上である、
前記陰極電解処理C3の電気量密度が、3.5C/dm²以上である、請求項3～7のいずれか1項に記載の缶用鋼板の製造方法。

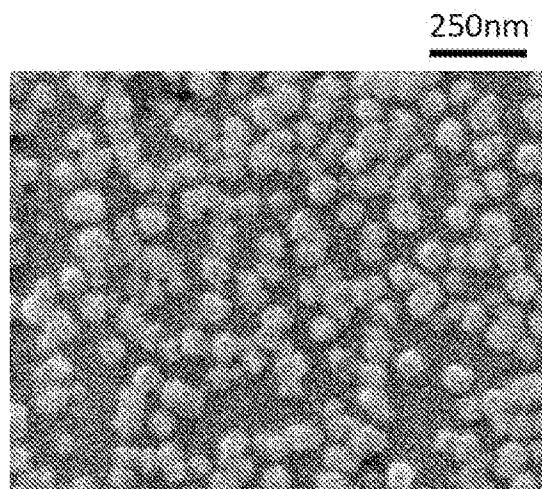
[請求項9] 前記第1の水溶液におけるF量が、0.020～0.480mol/Lであり、

前記第2の水溶液におけるF量が、0.010～0.053mol/Lである、請求項3～8のいずれか1項に記載の缶用鋼板の製造方法。

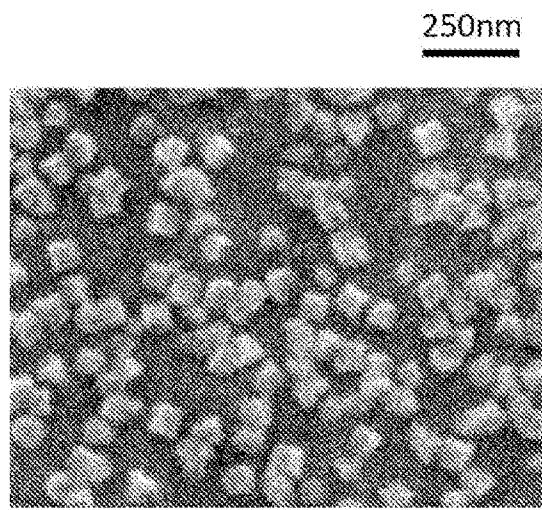
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/041946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D 5/16(2006.01)i; **C23C 26/00**(2006.01)i; **C25D 3/04**(2006.01)i; **C25D 5/14**(2006.01)i; **C25D 5/18**(2006.01)i;
C25D 5/26(2006.01)i

FI: C25D5/16; C25D5/14; C25D5/18; C25D5/26 D; C25D5/26 J; C25D3/04; C23C26/00 B

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)

C25D5/16; C23C26/00; C25D3/04; C25D5/14; C25D5/18; C25D5/26

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	WO 2018/225739 A1 (JFE STEEL CORP) 13 December 2018 (2018-12-13) claims, paragraphs [0058]-[0075]	1-2, 5-9
Y		2
A		3-4
X	JP 2-46678 B2 (NIPPON KOKAN KK) 16 October 1990 (1990-10-16) claims, column 3, lines 5-10, column 7, line 24 to column 10, the last line, fig. 1, 2	1, 5-9
Y		2
A		3-4
A	JP 3-229897 A (KAWASAKI STEEL CORP) 11 October 1991 (1991-10-11)	1-9
A	JP 62-54096 A (NIPPON KOKAN KK) 09 March 1987 (1987-03-09)	1-9
A	JP 2020-117748 A (JFE STEEL CORP) 06 August 2020 (2020-08-06)	1-9

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 05 January 2022	Date of mailing of the international search report 25 January 2022
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT**Information on patent family members**

International application No.

PCT/JP2021/041946

				Patent family member(s)		
Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2018/225739	A1	13 December 2018	US	2020/0149179	A1 claims, paragraphs [0131]-[0189]
				EP	3620553	A1
				KR	10-2019-0141247	A
				AU	2018280968	A
				CN	110709537	A
				CA	3064731	A
				TW	201903170	A
JP	2-46678	B2	16 October 1990	JP	59-100291	A
JP	3-229897	A	11 October 1991	(Family: none)		
JP	62-54096	A	09 March 1987	JP	3-177599	A
JP	2020-117748	A	06 August 2020	(Family: none)		

国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2021/041946

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C25D 5/16(2006.01)i; C23C 26/00(2006.01)i; C25D 3/04(2006.01)i; C25D 5/14(2006.01)i;
 C25D 5/18(2006.01)i; C25D 5/26(2006.01)i
 FI: C25D5/16; C25D5/14; C25D5/18; C25D5/26 D; C25D5/26 J; C25D3/04; C23C26/00 B

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））

C25D5/16; C23C26/00; C25D3/04; C25D5/14; C25D5/18; 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 - 2022年
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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
X	WO 2018/225739 A1 (JFEスチール株式会社) 13.12.2018 (2018-12-13) 請求の範囲、段落0058～0075	1-2, 5-9
Y		2
A		3-4
X	JP 2-46678 B2 (日本鋼管株式会社) 16.10.1990 (1990-10-16) 特許請求の範囲、第3欄第5行～第10行、第7欄第24行～第10欄最終行、 第1図、第2図	1, 5-9
Y		2
A		3-4
A	JP 3-229897 A (川崎製鉄株式会社) 11.10.1991 (1991-10-11)	1-9
A	JP 62-54096 A (日本鋼管株式会社) 09.03.1987 (1987-03-09)	1-9
A	JP 2020-117748 A (JFEスチール株式会社) 06.08.2020 (2020-08-06)	1-9

 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）

“0” 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抵触するものではなく、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つて、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つて、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 05.01.2022	国際調査報告の発送日 25.01.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） ▲辻▼ 弘輔 4E 3239 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/041946

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
W0 2018/225739 A1	13.12.2018	US 2020/0149179 A1 請求の範囲、段落0131 ～0189	
		EP 3620553 A1	
		KR 10-2019-0141247 A	
		AU 2018280968 A	
		CN 110709537 A	
		CA 3064731 A	
		TW 201903170 A	
JP 2-46678 B2	16.10.1990	JP 59-100291 A	
JP 3-229897 A	11.10.1991	(ファミリーなし)	
JP 62-54096 A	09.03.1987	JP 3-177599 A	
JP 2020-117748 A	06.08.2020	(ファミリーなし)	