

(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
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



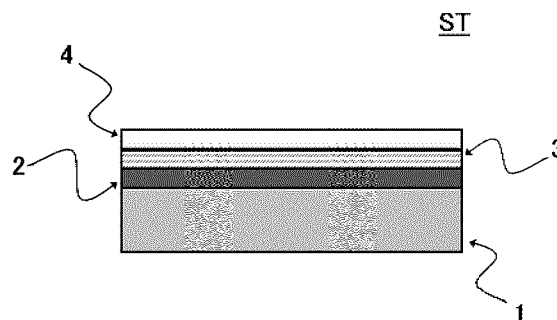
(10) 国際公開番号
WO 2017/018289 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 5/26 (2006.01) *C25D 5/16* (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01) *C25D 5/48* (2006.01)
B32B 15/18 (2006.01) *C25D 9/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071226
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 20 日(20.07.2016)
- (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 2015-150762 2015 年 7 月 30 日(30.07.2015) JP
特願 2015-223909 2015 年 11 月 16 日(16.11.2015) JP
- (71) 出願人: 東洋鋼板株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町 2 番地 1 2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田屋 慎一(TAYA, Shinichi); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 吉村 国浩(YOSHIMURA, Kunihiro); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 石田 正説(ISHIDA, Masatoki); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太田特許事務所(OHTA PATENT OFFICE); 〒1510053 東京都渋谷区代々木二丁目 2 3 番 1 号 ニューステイトメナービル 3 5 6 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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).

[続葉有]

(54) Title: SURFACE-TREATED STEEL SHEET, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND CONTAINER USING SAID SURFACE-TREATED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: 表面処理鋼板およびその製造方法、並びにこの表面処理鋼板を用いた容器



(57) Abstract: [Problem] To provide: a surface-treated steel sheet and an organic resin-coated steel sheet in which corrosion resistance is improved while reducing the Ni elution amount; a method for producing the same; and a container using said organic resin-coated steel sheet. [Solution] This surface-treated steel sheet is characterized by comprising: a steel sheet; and a Ni plating layer, a Sn plating layer, and an alloy layer formed on the steel sheet. The surface-treated steel sheet is further characterized in that the alloy layer includes Ni-Sn and/or Ni-Sn-Fe, the Sn alloying rate is from 20% to 90%, inclusive, of the plating amount of the Sn plating layer, and the atomic ratio Ni/Sn between Ni and Sn after detinning is from 0.05 to 5.0, inclusive.

(57) 要約: 【課題】Ni の溶出量を抑えつつ耐食性も向上させた表面処理鋼板や有機樹脂被覆鋼板、及びこれらの製造方法並びにこの有機樹脂被覆鋼板を用いた容器を提供する。【解決手段】本発明の表面処理鋼板は、鋼板と、前記鋼板上に形成されるNiめっき層、Snめっき層及び合金層を有し、前記合金層は、Ni-Sn、Ni-Sn-Fe の少なくとも 1 つを含み、Sn 合金化率が前記Snめっき層のめっき量に対して 20% 以上 90% 以下であり、脱錫後のNiとSnの原子比Ni/Snが0.05以上5.0以下であることを特徴とする。



WO 2017/018289 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

表面処理鋼板およびその製造方法、並びにこの表面処理鋼板を用いた容器
技術分野

[0001] 本発明は、ニッケルめっき及び錫めっき上に有機樹脂層を被覆してなる表面処理鋼板に関し、特にニッケルの溶出を酸性水溶液中でも抑制しつつ耐食性に優れた有機樹脂被覆鋼板及びその製造方法並びにこの有機樹脂被覆鋼板を用いた金属缶などの容器に関する。

背景技術

[0002] 飲料、食品などの飲食缶用容器では、その基材としてぶりきが従来から用いられている。ぶりきは、優れた耐食性があることなどから、今日ではツナ缶を始めとした種々の食缶にも広く使われている。

このぶりきを用いた容器の製造に際しては、スズ（以下、「S n」とも称する）の皮膜量を増加させるに伴って耐食性が良化するのであるが、コスト増の要因となるためS n量を減少させて金属クロムなどで代替したL T S（L i g h t l y T i n S t e e l）などが上市されている。

[0003] しかしながら、このL T SではS n量が相対的に少ないため一般的にぶりきに比べて耐食性が悪くなる。これに対して、ニッケル（N i）めっきとS nめっきを組合せることによって耐食性の向上を図り、更にはその上に被覆される有機樹脂との密着性の向上をも図った技術が提案されている。

例えば特許文献1によれば、ニッケルめっき鋼板の密着性と耐食性を向上させるため、不均一な島状ニッケルめっきを施した後に錫めっきを行う表面処理鋼板が提案されている。

更に特許文献2によれば、従来のニッケルめっき鋼板では有機被覆樹脂層との密着性が充分でないという課題を克服するために、希薄なニッケルめっき浴によってニッケルから成る凹凸形状をした微細粒状を形成して有機被覆樹脂との加工密着性に優れる表面処理鋼板を実現する技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公平2－14438号公報

特許文献2：特開2013－245394号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記した特許文献1や特許文献2では、島状ニッケルめっきや微細粒状ニッケルめっきを利用してアンカー効果を奏することで被覆樹脂との密着性はある程度は向上する。

しかしながら、上記のごときNiめっきが施された表面処理鋼板は、酸性水溶液に浸漬するとNiが溶出する場合がある。例えばフルーツ缶やジャム缶は内容物自体が酸性であり、スイートコーンその他の食物では酸化防止剤やpH調整剤が入っていることから、多くの飲食缶用容器には酸性の液体が封入されていると言える。

そして近年では金属アレルギーに対する注意が特に高まっていることなどからも、この金属アレルギーの原因として主となるNiの溶出量を低減させた材料の登場が希求されていた。

[0006] 本発明は、かような課題を解決することを鑑みてなされたものであり、Niの溶出量を抑えつつ耐食性も向上させた表面処理鋼板や有機樹脂被覆鋼板、及びこれらの製造方法並びにこの有機樹脂被覆鋼板を用いた容器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

[0007] 上記課題を解決するため、本発明の一実施形態にかかる表面処理鋼板は、鋼板と、前記鋼板上に形成されるNiめっき層、Snめっき層及び合金層を有し、前記合金層は、Ni-Sn、Ni-Sn-Feの少なくとも1つを含み、Sn合金化率が前記Snめっき層のめっき量に対して20%以上90%以下であり、脱錫後のNiとSnの原子比Ni/Snが0.05以上5.0

以下であることを特徴とする。

[0008] さらに、前記した（１）の特徴を備えた表面処理鋼板においては、（２）前記表面処理鋼板の皮膜における全Niめっき量が $0.01\text{ g/m}^2 \sim 2.0\text{ g/m}^2$ であり、全Snめっき量が $0.4\text{ g/m}^2 \sim 2.0\text{ g/m}^2$ であることが好ましい。

ここで「表面処理鋼板の皮膜」とは、後述するコーティング層又は有機樹脂層の前に表面処理鋼板上に形成される膜をいい、例えば上記したNiめっき層、Snめっき層及び合金層が含まれる。そして「全Niめっき量」とは、表面処理鋼板の皮膜に含まれるNiの総量をいう。また、「全Snめっき量」とは、表面処理鋼板の皮膜に含まれるSnの総量をいう。

さらに前記した（１）又は（２）の特徴を備えた表面処理鋼板においては、（３）Ni-Fe合金層をさらに含み、前記基材側から、前記Ni-Fe合金層、前記Niめっき層、前記Ni-Sn-Fe合金層あるいは前記Ni-Sn層、前記Snめっき層の順で積層されてなることが好ましい。

[0009] また前記した（１）から（３）のいずれかの特徴を備えた表面処理鋼板においては、（４）前記Niめっき層は粒状のNi粒子であることが好ましい。

また前記した（１）～（４）のいずれかの特徴を備えた表面処理鋼板においては、（５）前記表面処理鋼板の少なくとも片面に、Zr、Ti、及びAlの少なくとも１つ以上の酸化物を含むコーティング層が形成されてなることが好ましい。

また前記した（５）に記載の特徴を備えた表面処理鋼板においては、（６）前記コーティング層が、P（リン）の酸化物を含むことが好ましい。

また、上記課題を解決するため、本発明の一実施形態にかかる有機樹脂被覆鋼板は、前記した（１）～（６）のいずれかに記載の表面処理鋼板の上に有機樹脂層が被覆されてなることを特徴とする。

また、上記課題を解決するため、本発明の一実施形態にかかる容器は、前記した有機樹脂被覆鋼板から成ることを特徴とする。なお、当該容器として

は、例えば飲料や食料、医薬品などを貯留する金属缶や缶蓋、あるいは金属ケースなどが例示される。

[0010] また、上記課題を解決するため、本発明の一実施形態にかかる表面処理鋼板の製造方法は、鋼板上にNiめっき層を形成する工程と、前記Niめっき層が形成された前記鋼板に対してSnめっきを行うことで、前記Niめっき層上にSnめっき層を形成する工程と、前記Snめっき層が形成された後、前記鋼板の到達温度が180~240℃となるように前記鋼板を加熱処理することで、前記鋼板状にNi-Sn、Ni-Fe、およびNi-Sn-Feの少なくとも1つを形成する工程と、を含むことを特徴とする。

なお前記した表面処理鋼板の製造方法においては、前記Niめっきにより前記Niめっき層内で粒状のNi粒子が形成されることが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、Niめっき層、Snめっき層およびNiとSnを含む合金層とを最適な状態と割合で形成するため、酸性水溶液中であってもNiの溶出量を低減させつつ優れた耐食性を備えた表面処理鋼板が実現することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施形態に係る表面処理鋼板の構造を模式的に示した断面図である。

[図2]本実施形態に係る表面処理鋼板、有機樹脂被覆鋼板及び容器を製造する製造フローを示した工程図である。

[図3]本実施形態に係るNiめっき層2が形成された鋼板を示した断面図である。

[図4]本実施形態に係るNiめっき層2上にSnめっき層4が形成された鋼板を示した断面図である。

[図5]本実施形態に係る、リフロー後の表面処理鋼板の構造を模式的に示した断面図である。

[図6]本実施形態に係るコーティング層が形成された表面処理鋼板の構造を模式的に示した断面図である。

[図7]本実施形態に係る有機樹脂被覆鋼板の構造を模式的に示した断面図である。

[図8]本実施形態に係る容器（シームレス缶）に関する断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 《実施形態》

以下、本発明を実施するための実施形態について説明する。

本実施形態に係る表面処理鋼板は、基材としての鋼板と、この鋼板上に形成される表面処理層とを少なくとも含んで構成されている。表面処理層は、Niめっき層と、このNiめっき層上の合金層と、この合金層上のSnめっき層とを少なくとも含んで構成されている。

以下、本実施形態に係る表面処理鋼板につき、適宜図面を参照しながら個々の要素を詳述していく。

[0014] ＜鋼板＞

表面処理鋼板の基材となる鋼板は、0.1mm～0.5mm程度の鉄や各種の合金などの金属板が用いられる。この金属板には、例えば、ぶりき、TFS、ニッケルめっき鋼板などの各種の表面処理がなされたものも含まれる。

本実施形態に好適な鋼板としては、例えば一般的に缶用に用いられる炭素量0.01～0.15質量%の低炭素アルミキルド鋼を用いることができる。更にはニオブやチタンを添加した炭素量0.01質量%未満の非時効性極低炭素アルミキルド鋼も適用可能である。なお、これらのアルミキルド鋼の熱間圧延板を電解酸洗等で酸洗して表面のスケールを除去した後、冷間圧延し、次いで、電解洗浄、焼鈍、圧延など施したものを冷延鋼板として用いてもよい。

[0015] ＜表面処理層＞

図1は、この本実施形態に係る表面処理鋼板STの構造を模式的に示した断面図であり、より具体的には上記した鋼板1と表面処理層とが模式的に示されている。このうち、表面処理層は、Niめっき層2と、第1合金層3と

、S nめっき層4とを含んで構成されている。

[0016] N iめっき層2は、鋼板1と第1合金層3との間に介在する。なお、図1において、N iめっき層2は、鋼板1の上面のすべてを覆っているが、特にこの態様に限定されず、N iめっき層2の上面の少なくとも一部がN iめっき層2で覆われていなくともよい。

第1合金層3は、N iめっき層2とS nめっき層4との間に介在する。この第1合金層3は、加熱処理（例えば後述する溶融加熱処理）時において、鋼板1の成分であるF eの一部が熱拡散したり、N iめっき層2とS nめっき層4の境界部位が合金化するなどして形成されるものである。本実施形態では、第1合金層3は、N i－S n合金及びN i－S n－F e合金の少なくとも1つを含む。さらに、第1合金層3がN i－S n合金を含む場合には、このN i－S n合金はN i₃S n₄を含むことが望ましい。

S nめっき層4は、第1合金層3を覆うように形成される。なお、図1において、S nめっき層4は、第1合金層3の上面のすべてを覆っているが、特にこの態様に限定されず、第1合金層3の上面の少なくとも一部がS nめっき層4で覆われていなくともよい。

[0017] <表面処理鋼板>

図1で示した表面処理鋼板S Tは、例えば以下の態様にて製造される。すなわち、本実施形態では、まずN iめっきを析出させ、さらにその上でS nめっきを析出させ、その後に行われる溶融加熱処理を経てN iの溶出量を低減させた表面処理鋼板S Tが製造されている。

なお、本実施形態においてN iめっきの析出形態は特に限定されるものではないが、特にN iめっきを粒状に析出させたものが好ましい。N iめっきを粒状に析出させる条件としては、例えば、めっき液の成分は硫酸ニッケル10～100g/L、より好ましくは40～80g/L、硫酸アンモニウム10～100g/L、より好ましくは20～80g/L、クエン酸5～100g/L、より好ましくは10～20g/Lである。pHは2.0～5.0、より好ましくは3.5～4.5である。また、陰極電解での条件としては

電流密度 $30 \sim 100 \text{ A/dm}^2$ 、より好ましくは $30 \sim 50 \text{ A/dm}^2$ であることが好ましい。また、上記の析出条件の他にワット浴から得られた Ni めっき層でも本実施形態に適用が可能である。かようなワット浴の成分としては、硫酸ニッケル $200 \text{ g/L} \sim 1000 \text{ g/L}$ 、より好ましくは $200 \text{ g/L} \sim 300 \text{ g/L}$ 、塩化ニッケル $10 \text{ g/L} \sim 100 \text{ g/L}$ 、より好ましくは $30 \text{ g/L} \sim 80 \text{ g/L}$ 、ホウ酸 $10 \text{ g/L} \sim 100 \text{ g/L}$ 、より好ましくは $20 \text{ g/L} \sim 60 \text{ g/L}$ である。また、pH の値としては、 $\text{pH } 2.0 \sim \text{pH } 5.0$ 、より好ましくは $\text{pH } 3.5 \sim \text{pH } 4.5$ である。また、陰極電解での条件としては、電流密度 $1 \text{ A/dm}^2 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ 、より好ましくは $2 \text{ A/dm}^2 \sim 8 \text{ A/dm}^2$ である。

以下、具体的な表面処理鋼板 ST の製造工程について、図 2 を用いて順を追って説明する。なお、以下の説明においては本実施形態の表面処理層が鋼板 1 の少なくとも一面側に形成される例を示すが、この態様に限られず更に鋼板 1 の他側の面に形成されていてもよい。

[0018] まず、鋼板 1 上に上述した Ni めっき層 2 がめっき処理にて形成される（ステップ 1）。

なお、本実施形態では、図 3 に示すように、Ni めっき層 2 が鋼板 1 上で粒状の様相を呈するようにしている。Ni めっき層 2 が粒状であることは必須ではないが、Ni を粒状として析出させることで表面積が増加し、これにより後述するリフロー（溶融加熱）処理時の Ni-Sn 合金の形成を促進させることができる点で好ましい。また、Ni めっき層 2 が粒状であれば、鋼板 1 の成分である Fe と Ni との合金層の形成は抑制される。

このとき、Ni めっき量（表面処理鋼板の皮膜における全 Ni めっき量）は、 $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ 、好適には $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ 、より好適には $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ 、さらに好適には $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 0.1 \text{ g/m}^2$ となるようにめっき処理がなされる。Ni めっき量が 0.01 g/m^2 未満では、析出した Ni めっき量が十分でなく、例えば十分な密着性を確保できない。一方で Ni めっき量が 2.0 g/m^2 を超え

ると、アンカー効果の発現による密着性は十分であるが、コスト的に高くなるため好ましくない。

[0019] ここで、Niめっき層2が「粒状」であるということは、Niめっき層2が次に示す特性値を同時に備える状態のことをいう。

[粒子密度]

まず第1特性値としては、粒子密度の値が挙げられる。

すなわち、本実施形態における粒状のNiめっき層2の粒子密度は、500個/ μm^2 ～1000個/ μm^2 となっている。この粒子密度が500個/ μm^2 未満では、ニッケルの粒状が微細化しすぎてしまい、めっき表面形状が平坦となりすぎて例えば有機樹脂層との十分な密着性を得ることができない。一方でこの粒子密度が1000個/ μm^2 を越えると、やはりめっき表面形状が平滑になりすぎて有機樹脂層との十分な密着性を得ることができない。

後述するとおり、この粒状Niめっき層2とSnめっき層3を組合せて熱処理を行うことで、酸性溶液中でのNiの溶出を抑制することができる。さらに表面に凹凸を有する表面処理鋼板を得ることができるため、有機樹脂被覆鋼板を加工した際においても優れた密着性を有することができる。

[0020] なお「粒子密度」は、表面処理膜2の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、粒子の平均粒径がおよそ0.5 μm 以下の範囲では $1 \times 1 \mu\text{m}$ （すなわち $1 \mu\text{m}^2$ ）の範囲について、該範囲内に存在する粒子の数をカウントすることで、単位面積当たりのニッケルの粒子数を測定して求める。この場合、 $1 \times 1 \mu\text{m}$ の枠内に完全に収まっている粒子は1個、一部のみが枠内に入っている粒子については0.5個としてカウントした。そして、この操作を、ニッケルめっき層の表面の5箇所について行い、最大値、最小値の2つを除き、3箇所の測定結果を平均することにより、粒子密度を求めることができる。

[0021] [粒子径]

第2特性値としては、粒子径（平均粒子径）の値が挙げられる。

すなわち、本実施形態における粒状のNiめっき層2の平均粒子径は、0

、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $0.05\ \mu\text{m}$ である。この平均粒子径が $0.01\ \mu\text{m}$ 未満では、ニッケルめっきが微細化しすぎて平滑になってしまい、有機樹脂層との十分な密着性を得ることができない。一方で $0.05\ \mu\text{m}$ を越えると、やはりめっき表面形状が平滑になりすぎて有機樹脂層との十分な密着性を得ることができない。

なお、平均粒子径は、表面処理膜2の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察して求めた $1\times 1\ \mu\text{m}$ の単位面積当たりの粒子密度から、粒子1個当たりの平均占有面積を計算し、その平均占有面積に相当する円の直径として算出し求めることができる。

[0022] 図2に戻り、上記したNiめっき層2が鋼板1上に形成された後は、このNiめっき層2上にSnめっき層3が形成される（ステップ2）。

このとき、Snめっき量（表面処理鋼板の皮膜における全Snめっき量）は、 $0.4\ \text{g}/\text{m}^2$ ～ $2.0\ \text{g}/\text{m}^2$ 、好適には $1.0\ \text{g}/\text{m}^2$ ～ $2.0\ \text{g}/\text{m}^2$ となるようにめっき処理がなされる。Snめっき量が $0.4\ \text{g}/\text{m}^2$ 未満では、熱処理時に十分なNi-Sn合金層あるいはNi-Sn-Fe合金層が形成されず、酸性溶液中においてNiの溶出を抑制する効果が不十分である。一方でSnめっき量が $2.0\ \text{g}/\text{m}^2$ を超えると、酸性溶液中でのNiの溶出を抑制する効果は十分であるものの、表面処理鋼板の表面は平滑になるため、有機樹脂被覆鋼板を加工した際に、アンカー効果が十分でなく、密着性が悪くなる。

図4に、ステップ2を経て鋼板1上にNiめっき層2とSnめっき層3が形成された状態を示す。同図ではSnめっき層3の上面が模式的に水平となっているが、実際のSnめっき層3の上面は粒状のNiめっき層2に倣って多少のうねり（凹凸）が形成される。

[0023] ステップ2の後は、Niめっき層2およびSnめっき層4が形成された鋼板1に対してリフロー処理（溶融加熱処理）を行う（ステップ3）。

このリフロー処理を経て、図5に示すように、Niめっき層2とSnめっき層3の界面付近などで、第1合金層3（Ni-Sn合金、又はNi-Sn

－F e 合金）が形成される。

さらに図5に示すように、本実施形態では、鋼板1とN i めっき層2の間には第2合金層5が形成されている。この第2合金層は、鋼板1の成分としてのF e が熱拡散によりN i めっき層2のN i と合金化されたものであるもので、N i －F e 合金を含む。

以上のように、本実施形態では、鋼板1上の表面処理層は、上記した第1合金層3と第2合金層5の少なくとも1つを含んで構成されている。

すなわち、図5からも明らかとなおり、本実施形態の表面処理鋼板S T は、鋼板（基材）側から、N i －F e 合金層、N i めっき層、N i －S n －F e 合金層あるいはN i －S n 層、S n めっき層の順で積層される形態も取得ることが分かる。

[0024] そしてステップ1～ステップ3を経て鋼板1上に形成された本実施形態の表面処理層は、次に示す特徴を備えている。

すなわち、まず第1の特徴としては、S n の合金化率が、S n のめっき量に対して20%以上90%以下となっていることである。ここで、「S n の合金化率」とは、鋼板1上に投入されたS n のめっき量に対して如何ほどのS n が表面処理層で合金化されたかを示す指標であり、例えば下記式（1）で算出可能である。

[0025] [数1]

$$S n \text{ の合金化率} = \frac{(\text{脱錫前の} S n \text{ 量}) - (\text{脱錫後の} S n \text{ 量})}{(\text{脱錫前の} S n \text{ 量})} \times 100 \cdots (1)$$

[0026] また、第2の特徴としては、脱錫後のN i とS n の原子比（N i / S n ）が0.05以上5.0以下となっていることである。なお、「脱錫」の手法は公知の技術が適用可能であるが、例えばアルカリ水溶液中で陽極電解を行うなどして表面に形成された上記金属錫を溶解させることなどが挙げられる。

[0027] 表面処理鋼板S T が上記した特徴を具備するため、本実施形態のリフロー

処理時における加熱温度は、鋼板 1（基材）の到達温度が 180~240℃であることに特徴がある。

このリフロー処理における加熱温度を、鋼板 1 を基準とした到達温度とし、さらにこの到達温度を 180~240℃に設定することにより、Sn の合金化率がめっき量に対して 20%以上 90%以下であり、かつ、脱錫後の Ni と Sn の原子比（Ni / Sn）が 0.05 以上 5.0 以下である表面処理鋼板 ST を得ることができる。一般にリフロー処理は錫の融点（232℃）以上で行われるが、それ未満の温度でも Ni、Sn が拡散し、合金化するため、適応することが可能である。これは、リフロー処理を行っていない表面処理鋼板 ST 上に有機樹脂フィルムを熱圧着する工程において、錫の融点未満に表面処理鋼板を加熱する場合にも適用可能であることを示している。

[0028] なお、Sn の合金化率がめっき量に対して 20%未満であると、酸性水溶液中で Ni が溶出しやすくなる。

一方で Sn の合金化率がめっき量に対して 90%を超えると、金属錫による Ni 溶解抑制効果が小さくなり Ni が溶出しやすくなってしまう。また、リフロー処理時に合金化されない Ni（未合金化 Ni と称する）が生じやすくなり、その結果としても Ni が溶出しやすくなってしまう。

また、Ni と Sn の上記原子比が 0.05 未満であると、Sn めっき量が 2.0 g/m² よりも少ない場合に耐食性が十分でなくなってしまう。

一方で Ni と Sn の上記原子比が 5.0 を超えると、Ni が溶出しやすくなってしまう。この原因としては、リフロー処理時に未合金化 Ni が生じやすくなるためと考えられる。

なお、この脱錫後の Ni と Sn の原子比（Ni / Sn）は、好適には 0.05~1.0、特に 0.05~0.5 が好ましい。

以上説明したステップ 1~ステップ 3 の処理を経て、本実施形態の表面処理鋼板 ST が製造される。

[0029] <クロムフリー化処理としてのコーティング層>

図 2 のステップ 4 及び図 5 に示すとおり、上述した表面処理層が形成され

た鋼板 1 に対しては、さらに表面処理層上又は鋼板 1 のうち表面処理層とは反対側の面に、Zr、Ti、及びAlの少なくとも1つ以上の酸化物（例えばZrO₂、TiO₂、Al₂O₃など）の皮膜としてのコーティング層 6 が形成されていてもよい。すなわち、本実施形態においてコーティング層 6 は必須ではないが、表面処理層上にコーティング層 6 があれば尚好ましい。

なお、本実施形態のコーティング層 6 は、上記した酸化物だけでなく水酸化物をも含むことがある。従って、本実施形態でいう「酸化物」とは、少なくともその一部に水酸化物が含まれていてもよい概念として用いられている。

[0030] コーティング層 6 の形成は上記に限定されず、例えば（１）モリブデン酸（所定比率のリン酸を添加した形態を含む）やタングステン酸などの不動態化作用を利用した形態の皮膜、（２）Ti・Zr・V・Mn・Ni・Coなどの遷移金属のフッ化物やリン酸塩、硝酸塩および硫酸塩などをベースとする反応型形態の皮膜、さらにポリピニルフェノール誘導体やポリアクリル酸などをブレンドした塗布型形態の皮膜、（３）Y・La・Ceなどの希土類元素の塩化物、硝酸塩などをベースとする反応型形態の皮膜、またはその酸素酸塩にモリブデン酸やタングステン酸などをブレンドした塗布型形態の皮膜、（４）タンニン酸など多価フェノールカルボン酸や硫黄や窒素を含むチオ尿素などのキレート剤をベースとする形態の皮膜など、公知の種々の形態の皮膜を用いてもよい。

[0031] コーティング層 6 は、上記の酸化物以外にリンの酸化物を含んでもよい。コーティング層 6 を形成する前にFeあるいはSnからなるリン酸化合物層を形成させてもよいし、リン酸Zr、リン酸Alなどのリン酸化合物の形態として形成させてもよい。リン酸を含むことにより、有機樹脂層との密着性を向上させるとともに、ピンホールなどのめっき欠陥を低減することができる。

[0032] なお、コーティング層 6 の皮膜量は、Zr酸化物、Al酸化物、Ti酸化物のいずれも1～30mg/m²、リンの酸化物は0.1～5mg/m²であ

ることが好ましい。

このうち、リンの酸化物に関しては、P（リン）およびAl（アルミニウム）の酸化物を主成分とするコーティング層を形成する場合には、好ましくはAlの皮膜量が $1 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ であり、このAlに対する好ましいPの皮膜量は $0.5 \sim 3 \text{ mg/m}^2$ である。

[0033] <有機樹脂層>

図2のステップ5及び図6に示すとおり、上記した表面処理鋼板ST上には、有機樹脂層7が形成されてもよい。より具体的には、上記した表面処理鋼板STの製造後、又は上記したコーティング層6が形成される場合にはそのコーティング層6形成の後に、これらの上に有機樹脂層7が形成されて有機樹脂被覆鋼板RTが製造される。

この有機樹脂層7は、種々の公知の塗料などが適用可能である。例えば熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリルエステル共重合体、アイオノマー等のオレフィン系樹脂フィルム、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルムやポリ塩化ビニリデンフィルム等の未延伸フィルム又は二軸延伸したフィルム、又はナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミドフィルムなどを用いることができる。その中でも、イソフタル酸を共重合化してなる無配向のポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。また、このような有機樹脂層7を構成するための有機材料は、単独で用いてもよく、異なる有機材料をブレンドして用いてもよい。また複数の有機樹脂層からなる多層構成であってもよい。熱硬化性樹脂としては、エポキシフェノール樹脂、ポリエステル樹脂等を用いることができる。

[0034] このうちポリエステル樹脂は、塗装や焼付けが容易であり、加工性や金属との密着性、耐レトルト性に優れ、更には焼却時に有毒、腐食ガスを発生しない点から好適である。かようなポリエステル樹脂としては、例えば、エチ

レンテレフタレート、ブチレンテレフタレート、1,4-シクロヘキサンジメチルテレフタレート、エチレンイソフタレート、ブチレンイソフタレート、エチレンアジペート、ブチレンアジペート、エチレンナフタレート、ブチレンナフタレートのいずれか1種類以上のエステルを含有するポリエステル樹脂などが例示される。

さらに本実施形態の有機樹脂層7は、複数の層で構成された多層フィルムであってもよく、好ましくは2層あるいは3層のフィルムで構成されていてもよい。

[0035] <容器>

図2のステップ6及び図7に示すとおり、上記した本実施形態の表面処理鋼板STや有機樹脂被覆鋼板RTは、種々の容器Cに適用が可能である。図7は、本実施形態の表面処理鋼板STや有機樹脂被覆鋼板RTを用いたシームレス缶を示している。なお、図7においては、シームレス缶の内面側に上記した表面処理層やコーティング層6、有機樹脂層7が被覆された例を示しているが、このシームレス缶の外側にも公知の種々の皮膜が形成されていてもよい。あるいは、シームレス缶の外面側に上記した表面処理層やコーティング層6、有機樹脂層7が被覆されていてもよい。

[0036] <<実施例>>

以下に、実施例を挙げて本発明について、より具体的に説明する。

<実施例1>

厚さ0.225mmの低炭素アルミキルド鋼の冷延鋼板を基材として用いた。まず、この鋼板をアルカリ水溶液中で電解脱脂して水洗いを行い、更に硫酸酸洗と水洗いを行った後に、ニッケルめっき浴でNiめっきの皮膜量を0.4g/m²として粒状のNiめっき層を形成させた。その後、錫めっき浴でSnめっきの皮膜量を1.5g/m²として、Snめっき層を形成させた。

なお、本実施例におけるNiめっき層中の粒子密度は800個/μm²であり、平均粒径は0.03μmであった。

上記の条件にて得られた表面処理鋼板STに対し、リフロー処理（溶融加

熱処理)を行い、上記した合金層(Ni-Sn合金層、Ni-Fe合金層あるいはNi-Sn-Fe合金層)を形成させた。なお、このときのリフロー条件としては、Snの融点以下の温度210℃にて4.2秒で溶融加熱処理を行った。

なお、リフロー条件のうち加熱温度については、上述したとおり、鋼板の到達温度が180~240℃で適宜選択可能である。また、リフロー条件のうち加熱時間については0.1秒~8秒で適宜選択が可能である。一般にリフロー処理は錫の融点(232℃)以上で行われるが、それ未満の温度でもNi、Snが拡散し、合金化するため、適応することが可能である。

[0037] なお、具体的なめっき浴の条件は次のとおりであった。

＜粒状のNiめっき層に関するニッケルめっき浴およびめっき条件＞

硫酸ニッケル 40 g/L

硫酸アンモニウム 20 g/L

クエン酸 15 g/L

pH 4.0

浴温 45℃

電流密度50 A/dm²

なお、硫酸ニッケルの量は、40~60 g/Lであれば適宜調整してもよい。また、硫酸アンモニウムの量は、20~100 g/Lであれば適宜調整してもよい。

また、このニッケルめっき浴を用いたものについては、表1に「粒子状」と記した。

[0038] ＜錫めっき浴およびめっき条件＞

硫酸第一錫 80 g/L

フェノールスルホン酸 60 g/L

添加剤A(エトキシ化- α -ナフトール) 3 g/L

添加剤B(エトキシナフトールスルホン酸) 3 g/L

pH 1以下

浴温 40℃

電流密度 10 A / dm²

なお、硫酸第一錫の量は、10～200 g / Lであれば適宜調整してもよい。また、フェノールスルホン酸硫酸の量は、5～100 g / Lであれば適宜調整してもよい。

[0039] <実施例2>

Niめっきの皮膜量（脱錫前）を0.5 g / m²、Snめっきの皮膜量（脱錫前）を0.8 g / m²とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0040] <実施例3>

Niめっきの皮膜量（脱錫前）を0.9 g / m²、Snめっきの皮膜量（脱錫前）を1.4 g / m²とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0041] <実施例4>

Niめっきの皮膜量（脱錫前）を0.9 g / m²、Snめっきの皮膜量（脱錫前）を0.7 g / m²とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0042] <実施例5>

リフロー処理時の加熱温度を240℃、加熱時間を5.6秒とし、さらにNiめっきの皮膜量（脱錫前）を0.02 g / m²、Snめっきの皮膜量（脱錫前）を1.0 g / m²とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0043] <実施例6>

リフロー処理時の加熱温度を240℃、加熱時間を5.6秒とし、さらにNiめっきの皮膜量（脱錫前）を0.02 g / m²、Snめっきの皮膜量（脱錫前）を1.8 g / m²とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0044] <実施例7>

リフロー処理時の加熱温度を240℃、加熱時間を5.6秒とし、さらにNiめっきの皮膜量（脱錫前）を0.05 g / m²、Snめっきの皮膜量（脱錫前）を1.0 g / m²とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0045] <実施例8>

リフロー処理時の加熱温度を240℃、加熱時間を5.6秒とし、さらに

Niめっきの皮膜量（脱錫前）を 0.05 g/m^2 、Snめっきの皮膜量（脱錫前）を 1.9 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0046] <実施例9>

リフロー処理時の加熱温度を 240°C 、加熱時間を5.6秒とし、さらにNiめっきの皮膜量（脱錫前）を 0.1 g/m^2 、Snめっきの皮膜量（脱錫前）を 1.0 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0047] <実施例10>

リフロー処理時の加熱温度を 240°C 、加熱時間を5.6秒とし、さらにNiめっきの皮膜量（脱錫前）を 0.1 g/m^2 、Snめっきの皮膜量（脱錫前）を 1.8 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0048] <実施例11>

リフロー処理時の加熱温度を 240°C 、加熱時間を5.6秒とし、さらにNiめっきの皮膜量（脱錫前）を 0.4 g/m^2 、Snめっきの皮膜量（脱錫前）を 1.3 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0049] <実施例12>

リフロー処理時の加熱温度を 240°C 、加熱時間を5.6秒とし、さらにNiめっきの皮膜量（脱錫前）を 0.9 g/m^2 、Snめっきの皮膜量（脱錫前）を 1.6 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0050] <実施例13>

リフロー処理時の加熱温度を 240°C 、加熱時間を5.6秒とし、さらにNiめっきの皮膜量（脱錫前）を 1.0 g/m^2 、Snめっきの皮膜量（脱錫前）を 0.7 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0051] <実施例14>

Niめっき浴として、下記条件で示すワット浴を用いた。

そしてNiめっき層の形成において、皮膜の形態が粒状とはならないように、Niめっきの皮膜量を 0.07 g/m^2 とした。また、Snめっき層形成においては、Snめっきの皮膜量を 0.83 g/m^2 とした。さらに、リフロー処理における温度を 240°C とし、加熱時間は5.6秒とした。

[0052] なお、この実施例 1 4 と、後述する実施例 1 5 ～ 1 7 におけるワット浴の具体的な条件は、次のとおりである。

＜ワット浴でのニッケルめっき浴およびめっき条件＞

硫酸ニッケル 2 4 0 g / L

塩化ニッケル 4 5 g / L

ホウ酸 3 0 g / L

添加剤（サッカリン等） 2 g / L

p H 4 . 0

浴温 4 5 °C

電流密度 5 A / d m ²

なお、ワット浴を用いたものについては、表 1 に「均一」と記した。

[0053] ＜実施例 1 5＞

S n めっきの皮膜量を 1 . 5 g / m ² とした以外は、実施例 1 4 と同様に行った。

[0054] ＜実施例 1 6＞

N i めっきの皮膜量を 0 . 1 4 g / m ² とした以外は、実施例 1 4 と同様に行った。

[0055] ＜実施例 1 7＞

N i めっきの皮膜量を 0 . 1 4 g / m ² とし、S n めっきの皮膜量を 1 . 5 g / m ² とした以外は、実施例 1 4 と同様に行った。

[0056] ＜実施例 1 8＞

実施例 5 の表面処理鋼板 S T に対し、後処理として、リン酸およびリン酸二水素ナトリウムを主成分とする p H 2 . 4 の処理液中にて陽極電解を行い、水洗を行った。さらに、硝酸アルミニウムを主成分とする p H 3 . 0 の処理浴中にて陰極電解処理を行い、次いで水洗いを行って乾燥させることで、表面処理鋼板 S T 上に P（リン）および A l（アルミニウム）の酸化物を主成分とするコーティング層を形成させた。

[0057] ＜実施例 1 9＞

実施例 5 の表面処理鋼板 S T に対し、後処理として、硝酸アルミニウム、リン酸を主成分とする pH 3. 0 の処理浴中にて陰極電解処理を行い、次いで水洗いを行って乾燥させることで、表面処理鋼板 S T 上に P (リン) および A l (アルミニウム) の酸化物を主成分とするコーティング層を形成させた。

[0058] <比較例 1>

N i めっきの皮膜量 (脱錫前) を 0.5 g/m^2 、S n めっきの皮膜量 (脱錫前) を 0.4 g/m^2 とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

[0059] <比較例 2>

N i めっきの皮膜量 (脱錫前) を 1.0 g/m^2 、S n めっきの皮膜量 (脱錫前) を 0.4 g/m^2 とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

[0060] <比較例 3>

N i めっきの皮膜量 (脱錫前) を 1.8 g/m^2 、S n めっきの皮膜量 (脱錫前) を 0.4 g/m^2 とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

[0061] <比較例 4>

N i めっきの皮膜量 (脱錫前) を 1.8 g/m^2 、S n めっきの皮膜量 (脱錫前) を 0.7 g/m^2 とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

[0062] <比較例 5>

リフロー処理時の加熱温度を 240°C 、加熱時間を 5. 6 秒とし、さらに N i めっきの皮膜量 (脱錫前) を 0.5 g/m^2 、S n めっきの皮膜量 (脱錫前) を 0.4 g/m^2 とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

[0063] <比較例 6>

リフロー処理時の加熱温度を 240°C 、加熱時間を 5. 6 秒とし、さらに N i めっきの皮膜量 (脱錫前) を 0.5 g/m^2 、S n めっきの皮膜量 (脱錫前) を 0.7 g/m^2 とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

[0064] <比較例 7>

リフロー処理時の加熱温度を 240°C 、加熱時間を 5. 6 秒とし、さらに N i めっきの皮膜量 (脱錫前) を 0.9 g/m^2 、S n めっきの皮膜量 (脱錫

前)を 0.7 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0065] <比較例8>

リフロー処理時の加熱温度を 240°C 、加熱時間を 5.6 秒とし、さらにNiめっきの皮膜量(脱錫前)を 1.0 g/m^2 、Snめっきの皮膜量(脱錫前)を 0.4 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0066] <比較例9>

リフロー処理時の加熱温度を 240°C 、加熱時間を 5.6 秒とし、さらにNiめっきの皮膜量(脱錫前)を 1.7 g/m^2 、Snめっきの皮膜量(脱錫前)を 1.3 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0067] <比較例10>

リフロー処理時の加熱温度を 240°C 、加熱時間を 5.6 秒とし、さらにNiめっきの皮膜量(脱錫前)を 1.8 g/m^2 、Snめっきの皮膜量(脱錫前)を 0.4 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0068] <比較例11>

リフロー処理時の加熱温度を 160°C 、加熱時間を 3.0 秒とし、さらにNiめっきの皮膜量(脱錫前)を 0.4 g/m^2 、Snめっきの皮膜量(脱錫前)を 1.3 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0069] <比較例12>

リフロー処理時の加熱温度を 260°C 、加熱時間を 6.2 秒とし、さらにNiめっきの皮膜量(脱錫前)を 0.4 g/m^2 、Snめっきの皮膜量(脱錫前)を 1.3 g/m^2 とした以外は、実施例1と同様に行った。

[0070] <参考例1>

上記した各実施例と同様のめっき浴及びめっき条件で、Niめっきを行った。なお、Niめっきの皮膜量は 0.5 g/m^2 とした。

[0071] <参考例2>

Niめっきの皮膜量を 1.0 g/m^2 とした以外は、参考例1と同様に行った。

[0072] <参考例3>

Niめっきの皮膜量を 2.0 g/m^2 とした以外は、参考例1と同様に行った。

[0073] 以上の各実施例および比較例では、次に示す手法にて皮膜量の測定やNi溶出量の測定を行った。

<NiおよびSnの皮膜量測定>

得られた表面処理鋼板STにおけるNiおよびSnそれぞれの皮膜量は、蛍光X線装置（リガク社製、ZSX100e）により測定した。また、この表面処理鋼板STをアルカリ水溶液中にて陽極電解を行い、表面に形成された金属Snを溶解させることで、合金層のみにした場合でのNiおよびSnの皮膜量を測定した。

[0074] <Ni溶出量の測定>

得られた表面処理鋼板STを直径49mmの円盤に切出し、端面をシールした後にガラス容器に入れて1.5%酢酸水溶液中に浸漬させた。その容器を、125℃で30分間のレトルト処理を行い、レトルト処理後の酢酸水溶液中のNi濃度を公知のICP分析法にて測定した。さらに一部の試料（実施例13及び参考例）に関しては、モデル液（0.5%クエン酸と0.5%NaClとの混合水溶液）でも同様な評価を行った。

[Ni溶出量に関する評価指標]

◎：Ni濃度が0.005ppm未満である

○：Ni濃度が0.01ppm未満である。

×：Ni濃度が0.01ppm以上である

なお、評価に際しては、Ni濃度（Ni溶出量）が0.01ppm未満の場合に、実用適性があると判断した。

[0075] 以上説明した各実施例及び比較例に関する各種仕様値及びNi溶出量の評価結果を表1に示す。

[0076]

[表1]

	Niの濃度	溶解加熱処理		製造液		製造後		合金成分 (g/m ³)	Sn 合金化率 (%)	製造後の Ni/Sn 原子比	Ni溶出量(1.5%濃度)		Ni溶出量(モリブデン)	
		加熱温度	加熱時間	Ni濃度 (g/m ³)	Sn濃度 (g/m ³)	Ni濃度 (g/m ³)	Sn濃度 (g/m ³)				評価	溶出量 (ppm)	評価	溶出量 (ppm)
実施例	1	50℃	4.5秒	0.4	1.5	0.4	0.4	1.1	25	2.3	○	< 0.01	○	< 0.01
	2	50℃	4.5秒	0.5	0.8	0.5	0.5	0.3	50	2	○	< 0.01	○	< 0.01
	3	50℃	4.5秒	0.9	1.4	0.9	0.9	0.8	41	3.1	○	< 0.01	○	< 0.01
	4	50℃	4.5秒	0.8	0.7	0.8	0.5	0.1	80	3.4	○	< 0.01	○	< 0.01
	5	50℃	5.8秒	0.02	1	0.02	0.55	0.47	55	0.07	○	< 0.005	○	< 0.005
	6	50℃	5.8秒	0.05	1.9	0.05	0.53	1.3	29	0.07	○	< 0.005	○	< 0.005
	7	50℃	5.8秒	0.05	1	0.05	0.64	0.94	54	0.16	○	< 0.005	○	< 0.005
	8	50℃	5.8秒	0.05	1.8	0.05	0.63	1.25	34	0.16	○	< 0.005	○	< 0.005
	9	50℃	5.8秒	0.1	1	0.1	0.85	0.17	85	0.33	○	< 0.01	○	< 0.01
	10	50℃	5.8秒	0.1	1.9	0.1	1.3	0.14	72	0.25	○	< 0.01	○	< 0.01
	11	50℃	5.8秒	0.4	1.3	0.4	1.1	0.2	84	0.8	○	< 0.01	○	< 0.01
	12	50℃	5.8秒	0.9	1.6	0.9	1.4	0.2	86	1.3	○	< 0.01	○	< 0.01
	13	50℃	5.8秒	1	0.7	0.9	0.5	0.2	71	4	○	< 0.01	○	< 0.01
	14	50℃	5.8秒	0.07	0.83	0.07	0.57	0.27	69	0.24	○	< 0.01	○	< 0.01
	15	50℃	5.8秒	0.07	1.5	0.07	0.67	0.33	45	0.2	○	< 0.01	○	< 0.01
	16	50℃	5.8秒	0.14	0.65	0.14	0.72	0.17	87	0.26	○	< 0.01	○	< 0.01
	17	50℃	5.8秒	0.14	1.5	0.14	1.09	0.44	71	0.25	○	< 0.01	○	< 0.01
比較例	1	50℃	4.5秒	0.5	0.4	0.5	0.4	0.03	97	2.2	×	0.06	×	0.06
	2	50℃	4.5秒	1	0.4	1	0.4	0.01	96	5.2	×	0.03	×	0.03
	3	50℃	4.5秒	1.8	0.4	1.8	0.4	0.01	97	9.9	×	0.14	×	0.14
	4	50℃	4.5秒	1.8	0.7	1.8	0.6	0.06	91	5.7	×	0.03	×	0.03
	5	50℃	5.8秒	0.5	0.4	0.5	0.4	0.01	97	2.1	×	0.02	×	0.02
	6	50℃	5.8秒	0.5	0.7	0.5	0.7	0	100	1.4	×	0.06	×	0.06
	7	50℃	5.8秒	0.9	0.7	0.9	0.7	0	100	2.8	×	0.12	×	0.12
	8	50℃	5.8秒	1	0.4	1	0.4	0.01	97	4.8	×	0.04	×	0.04
	9	50℃	5.8秒	1.7	1.3	1.7	1.3	0.06	95	2.7	×	0.12	×	0.12
	10	50℃	5.8秒	1.8	0.4	1.8	0.4	0.02	96	9	×	0.12	×	0.12
	11	50℃	3.0秒	0.4	1.3	0.4	0.5	1.1	15	1.4	×	0.03	×	0.03
	12	50℃	8.2秒	0.4	1.3	0.4	1.2	0.1	92	0.1	×	0.05	×	0.05
参考例	1	50℃		0.5							×	0.03	×	0.03
	2	50℃		1							×	0.02	×	0.02
	3	50℃		2							×	1.16	×	1.16

[0077] 上記した実施例および参考例のうちの一部について、有機樹脂被覆鋼板 R T を作製し、この作製した有機樹脂被覆鋼板 R T に対して耐食性および密着性の評価を行った。

なお、実施例 3、9～11 および 12 で作製した表面処理鋼板 S T に対し、後処理として、フッ化ジルコニウムアンモニウムを主成分とする pH 3.0 の処理浴中にて陰極電解処理を行い、次いで水洗いを行って乾燥させることで、表面処理鋼板 S T 上に Z r（ジルコニウム）の酸化物を主成分とするコーティング層を形成させた。

また、実施例 5 および 6 で作製した表面処理鋼板 S T に対し、後処理として、硝酸アルミニウムを主成分とする pH 3.0 の処理浴中にて陰極電解処理を行い、次いで水洗いを行って乾燥させることで、表面処理鋼板 S T 上に A l（アルミニウム）の酸化物を主成分とするコーティング層を形成させた。

[0078] 参考例 4 として、実施例 1 と同じ基材に S n めっきのみを行い、S n めっきの皮膜量を 2.8 g/m^2 とした。こうして作製した表面処理鋼板 S T に対し、後処理として、クロムを主成分とする処理液中にて陰極電解を行い、次いで水洗を行って乾燥させることで、表面処理鋼板 S T 上に C r（クロム）の酸化物を主成分とするコーティング層を形成させた。

Z r、A l、A l および P、あるいは C r の酸化物のコーティング層がそれぞれ形成された表面処理鋼板を温度 190°C で 10 分間の熱処理を行った後に、焼付け乾燥後の塗膜厚が 70 mg/dm^2 となるようにエポキシフェノール系塗料を塗装後、温度 200°C で 10 分間の焼付けを行うことで表面処理鋼板上に有機樹脂層を被覆してなる有機樹脂被覆鋼板を得た。得られた有機樹脂被覆鋼板は塗料密着性あるいは耐食性の評価に供した。

[0079] <塗料密着性の評価>

得られた有機樹脂被覆鋼板について、温度 125°C で 30 分間のレトルト処理を行った後、5 mm 間隔で鋼板に達する深さの切れ目を碁盤目状に入れた。その後、この碁盤目状の切れ目にテープを貼った後にこれを剥離した。

塗料密着性評価の手法としては、この剥離の程度を目視にて観察し、以下の基準で評価した。なお、塗料密着性評価は、全ての実施例及び比較例について行った。

[塗料密着性に関する評価指標]

3点：目視で判定した結果、塗料の剥離が認められなかった。

2点：目視で判定した結果、塗料の剥離が1／5以下の面積率で認められた。

1点：目視で判定した結果、塗料の剥離が1／5を超える面積率で認められた。

なお、塗料密着性の評価においては、上記基準で評価が3点以上である場合に、表面処理鋼板（又は有機樹脂被覆鋼板）を、飲食缶用途として用いた際に十分な塗料密着性を有するものであると判断した。

[0080] <モデル液に対する耐食性の評価>

得られた有機樹脂被覆鋼板について、上述したモデル液の中での耐食性を評価した。なお、モデル液としては、NaCl及びクエン酸をそれぞれ1.5重量％で溶解させた水溶液を用いた。

より具体的には、得られた有機樹脂被覆鋼板を40mm角に切断した後、その切断面を3mm幅テープで保護することで試験片を作製した。次いで、作製した試験片に対してカッターを用いて鋼板に達する深さのクロスカット傷をつけ、クロスカットの交点部分が張り出し加工部の頂点になるように、エリクセン試験機（コーティングテスター社製）により3mmの張り出し加工を行った。そして、張り出し加工を行った試験片を密封容器に入れるとともに上述したモデル液で充填した後、90℃の環境下で24時間保管した。

その後、この鋼板を密封容器から取り出して腐食の程度を目視にて観察し、以下の基準で評価した。なお、耐食性評価（モデル液）は、上記の実施例及び比較例すべてについて行った。

[耐食性に関する評価指標]

3点：目視で判定した結果、参考例4と比較して明らかに腐食の程度が

小さかった。

2点：目視で判定した結果、参考例4と比較して腐食の程度が同等であった。

1点：目視で判定した結果、参考例4と比較して明らかに腐食の程度が大きかった。

なお、耐食性評価（モデル液）においては、上記基準で評価が2点以上である場合に、表面処理鋼板（又は有機樹脂被覆鋼板）を、飲食缶用途として用いた際に十分な耐食性を有するものであると判断した。

[0081] 以上説明した各実施例及び比較例に関する塗料密着性及び耐食性の評価結果を表2に示す。

[0082] [表2]

		脱錫前		後処理 (コーティング層)	塗料密着性	耐食性
		Ni皮膜量 (g/m ²)	Sn皮膜量 (g/m ²)			
実施例	3	0.9	1.4	Zrの酸化物皮膜	3	3
	5	0.02	1	Alの酸化物皮膜	3	2
	6	0.02	1.8	Alの酸化物皮膜	3	2
	9	0.1	1	Zrの酸化物皮膜	3	3
	10	0.1	1.8	Zrの酸化物皮膜	3	3
	11	0.4	1.3	Zrの酸化物皮膜	3	3
	12	0.9	1.6	Zrの酸化物皮膜	3	2
	18	0.02	1	Al、Pの酸化物皮膜	3	3
	19	0.02	1	Al、Pの酸化物皮膜	3	3
参考例	4		2.8	クロメート被膜	3	2

[0083] 各実施例は、Ni溶出量が抑制されつつ、優れた耐食性と塗料密着性を同時に備えていることが確認された。一方で比較例においては、これらの特性を同時に備えるものはなかったことが確認された。

[0084] なお上記した実施形態と各実施例は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能である。

産業上の利用可能性

[0085] 以上説明したように、本発明の表面処理鋼板、有機樹脂被覆鋼板およびそれを用いた容器は、Niの溶出を抑制しつつ耐食性および塗料密着性を同時に備えており、広い分野の産業への適用が可能である。

符号の説明

- [0086] 1 鋼板（基材）
2 Niめっき層
3 第1合金層
4 Snめっき層
5 第2合金層
6 コーティング層
7 有機樹脂層
S T 表面処理鋼板
R T 有機樹脂被覆鋼板
C 容器

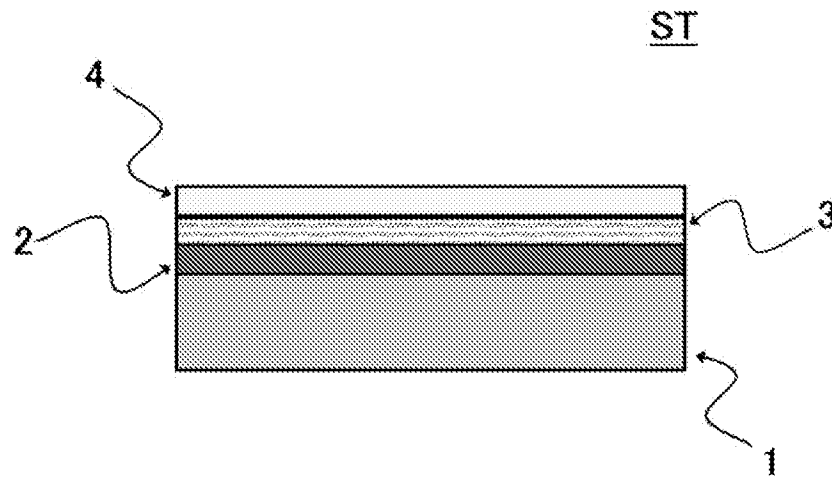
請求の範囲

- [請求項1] 鋼鉄と、
前記鋼板上に形成されるNiめっき層、Snめっき層及び合金層を有し、
前記合金層は、Ni-Sn、Ni-Sn-Feの少なくとも1つを含み、
Sn合金化率が前記Snめっき層のめっき量に対して20%以上90%以下であり、
脱錫後のNiとSnの原子比Ni/Snが0.05以上5.0以下であることを特徴とする表面処理鋼板。
- [請求項2] 前記表面処理鋼板の皮膜における全Niめっき量が0.01g/m²～2.0g/m²であり、
全Snめっき量が0.4g/m²～2.0g/m²である請求項1に記載の表面処理鋼板。
- [請求項3] Ni-Fe合金層をさらに含み、
前記基材側から、前記Ni-Fe合金層、前記Niめっき層、前記Ni-Sn-Fe合金層あるいは前記Ni-Sn層、前記Snめっき層の順で積層されてなる請求項1または2に記載の表面処理鋼板。
- [請求項4] 前記Niめっき層は粒状のNi粒子であることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の表面処理鋼板。
- [請求項5] 前記表面処理鋼板の少なくとも片面に、Zr、Ti、及びAlの少なくとも1つ以上の酸化物を含むコーティング層が形成されてなる請求項1～4のいずれか一項に記載の表面処理鋼板。
- [請求項6] 前記コーティング層が、Pの酸化物を含む請求項5に記載の表面処理鋼板。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の表面処理鋼板上に有機樹脂層が更に被覆されてなる有機樹脂被覆鋼板。
- [請求項8] 請求項7に記載の有機樹脂被覆鋼板から成る容器。

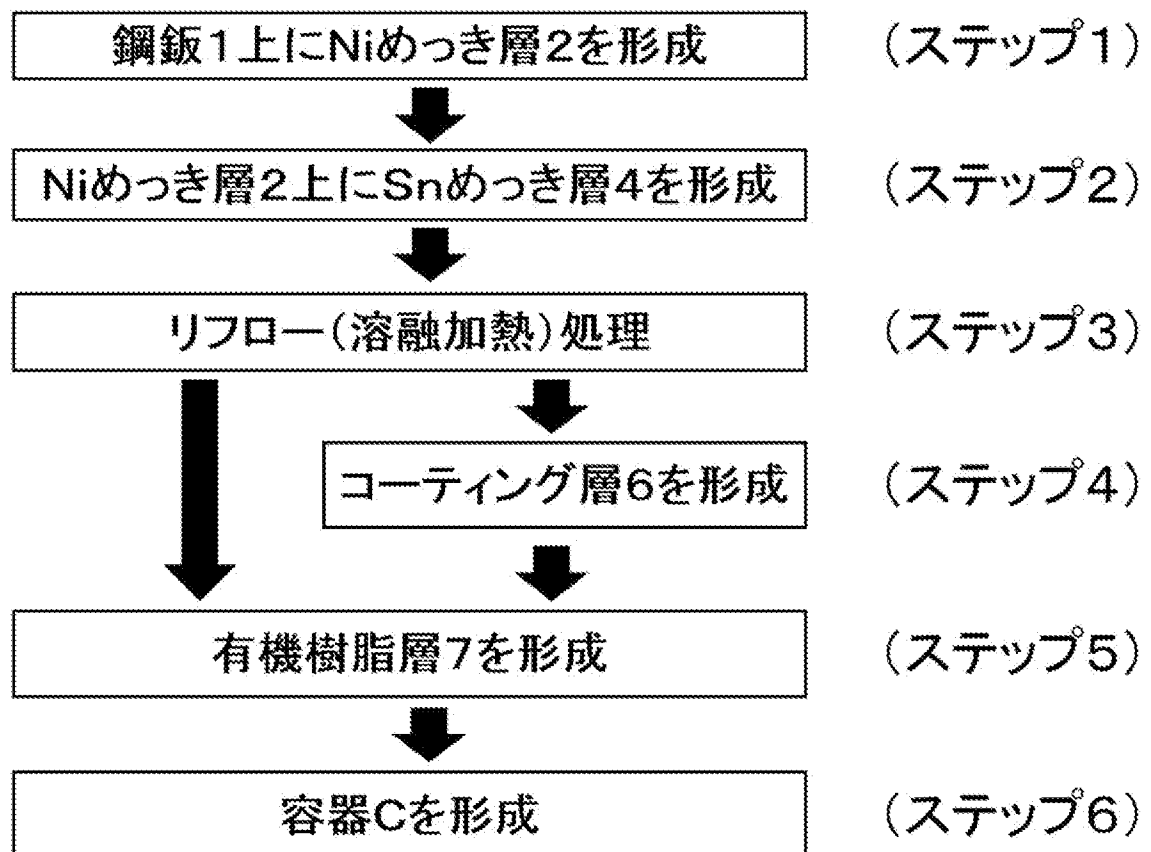
[請求項9] 鋼板上にN i めっき層を形成する工程と、
 前記N i めっき層が形成された前記鋼板に対してS n めっきを行う
 ことで、前記N i めっき層上にS n めっき層を形成する工程と、
 前記S n めっき層が形成された後、前記鋼板の到達温度が180~
 240℃となるように前記鋼板を加熱処理することで、前記鋼板状に
 N i - S n、N i - F e、およびN i - S n - F eの少なくとも1つ
 を形成する工程と、を含むことを特徴とする表面処理鋼板の製造方法
 。

[請求項10] 前記N i めっきにより前記N i めっき層内で粒状のN i 粒子が形成
 される請求項9に記載の表面処理鋼板の製造方法。

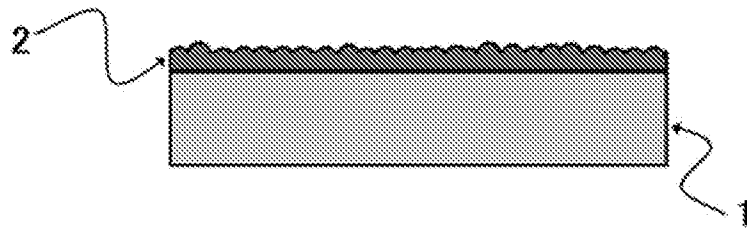
[図1]



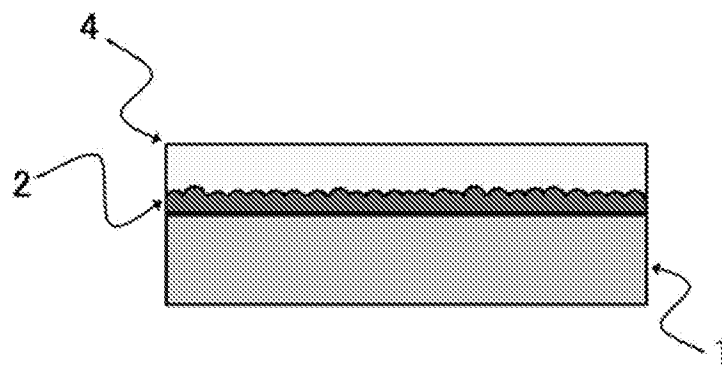
[図2]



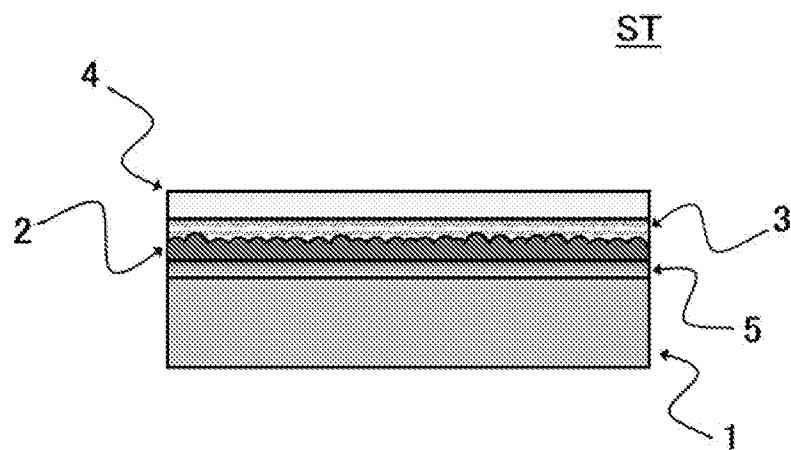
[図3]



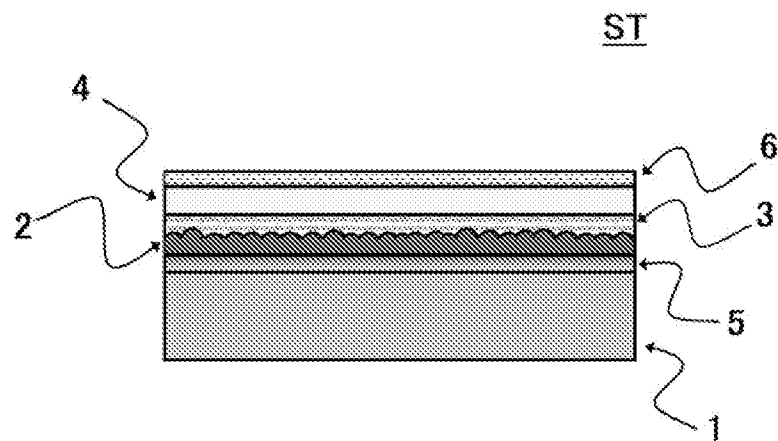
[図4]



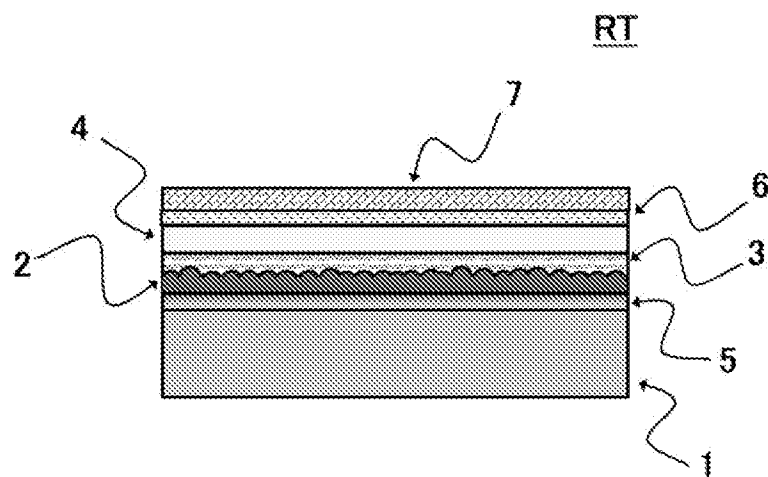
[図5]



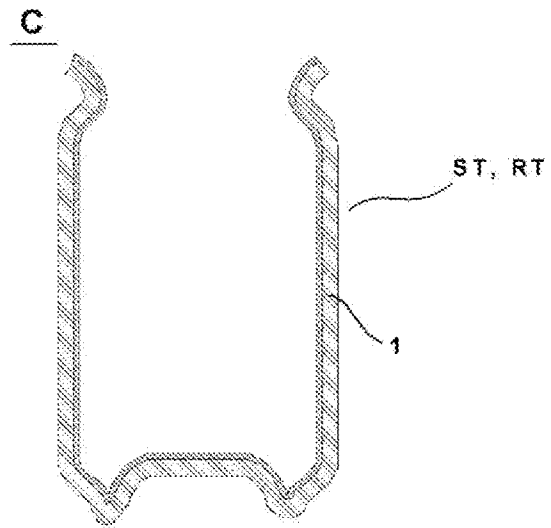
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D5/26(2006.01)i, B32B15/01(2006.01)i, B32B15/18(2006.01)i, C25D5/16(2006.01)i, C25D5/48(2006.01)i, C25D9/08(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)

C25D5/26, B32B15/01, B32B15/18, C25D5/16, C25D5/48, C25D9/08

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.
X A	JP 6-143494 A (Nippon Steel Corp.), 24 May 1994 (24.05.1994), claims; paragraphs [0031] to [0040] & US 5597436 A examples 1 to 11	9 1-8, 10
A	JP 2012-62519 A (JFE Steel Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), claims; paragraphs [0040] to [0047] & US 2013/0209829 A1 claims; paragraphs [0046] to [0060]	1-10
A	JP 2007-297678 A (Nippon Steel Corp.), 15 November 2007 (15.11.2007), claims; paragraph [0016] (Family: none)	1-10

☒ 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
26 August 2016 (26.08.16)

Date of mailing of the international search report
06 September 2016 (06.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071226

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/042973 A1 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraphs [0023] to [0130] & US 2013/0146594 A1 claims; paragraphs [0059] to [0263]; table 3	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D5/26(2006.01)i, B32B15/01(2006.01)i, B32B15/18(2006.01)i, C25D5/16(2006.01)i, C25D5/48(2006.01)i, C25D9/08(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（I P C））

Int.Cl. C25D5/26, B32B15/01, B32B15/18, C25D5/16, C25D5/48, C25D9/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 A	JP 6-143494 A（新日本製鐵株式会社） 1994.05.24, 特許請求の範囲, 段落[0031]-[0040] & US 5597436 A, 実施例 1-11	9 1-8, 10
A	JP 2012-62519 A（J F E スチール株式会社） 2012.03.29, 特許請求の範囲, 段落[0040]-[0047] & US 2013/0209829 A1, 特許請求の範囲, 段落[0046]-[0060]	1-10

☑ 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

2 6 . 0 8 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 9 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

宮本 靖史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 7 6 0

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
A	JP 2007-297678 A (新日本製鐵株式会社) 2007.11.15, 特許請求の範囲, 段落[0016] (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2012/042973 A1 (新日鐵住金株式会社) 2012.04.05, 特許請求の範囲, 段落[0023]-[0130] & US 2013/0146594 A1, 特許請求の範囲, 段落[0059]-[0263], 表 3	1-10