(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 7 月 14 日(14.07.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/111349 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 28/00 (2006.01) *C23C 22/36* (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01) *C25D 5/26* (2006.01)
B32B 15/02 (2006.01) *C25D 5/50* (2006.01)
B32B 15/18 (2006.01) *C25D 9/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050481

(22) 国際出願日: 2016 年 1 月 8 日(08.01.2016)

(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 2015-003596 2015 年 1 月 9 日(09.01.2015) 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: 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). 河端 誠(KAWABATA Makoto); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 横矢 博一(YOKOYA Hirokazu); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 立木 光(TACHIKI Akira); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 柳原 偉男(YANAGIHARA Morio); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 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).

(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).

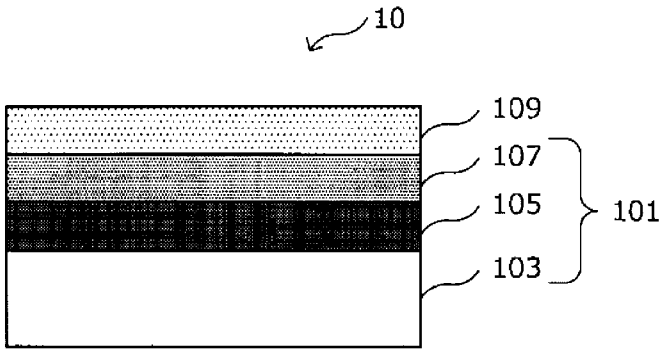
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(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 comprises: a steel sheet; a Sn plating layer, as an upper layer of said steel sheet, that includes 0.1-15 g/m^2 of Sn or an Fe-Sn alloy in terms of metallic Sn amount; a metallic Ni plating layer, as an upper layer of said Sn plating layer, that includes 1-2000 mg/m^2 of Ni in terms of metallic Ni amount; and a chemically converted coating film layer, as an upper layer of said metallic Ni plating layer, that includes 0.01-150 mg/m^2 of a Zr compound in terms of metallic Zr amount, and 0.01-80 mg/m^2 of a phosphate compound in terms of P amount.

(57) 要約: この容器用鋼板は、鋼板と、前記鋼板の上層として、金属Ｓｎ量に換算して０．１～１５ｇ／ｍ^{2}のＳｎ又はＦｅ－Ｓｎ合金を含むＳｎめっき層と、前記Ｓｎめっき層の上層として、金属Ｎｉ量に換算して１～２０００ｍｇ／ｍ^{2}のＮｉを含む金属Ｎｉめっき層と、前記金属Ｎｉめっき層の上層として、金属Ｚｒ量に換算して０．０１～１５０ｍｇ／ｍ^{2}のＺｒ化合物と、Ｐ量に換算して０．０１～８０ｍｇ／ｍ^{2}のリン酸化合物と、を含有する化成処理皮膜層とを備える。

WO 2016/111349 A1

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)）

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１月９日に、日本に出願された特願２０１５－３５９６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、Ｓｎめっき鋼板又はＳｎ系合金めっき鋼板等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においては、製缶前又は製缶後に金属容器表面に塗装を施すことが必要である。しかしながら、近年、地球環境保全の観点から、廃溶剤等の塗料に起因する廃棄物や炭酸ガス等の排ガスを低減するために、塗装を施す代わりにフィルムをラミネートすることも多く行われている。なお、金属容器に用いられる鋼板を容器用鋼板と呼称する。

塗装又はフィルム（以下、コーティング剤と呼称する）の下地に用いられる容器用鋼板には、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クロメートによる防錆処理（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）。

[0003] ところが、最近では、クロメート処理に用いられる６価クロムは環境上有害であることから、従来から容器用鋼板に施されていたクロメート処理を他の表面処理に代替することが検討されている。つまり、容器用鋼板表面に施す表面処理であって、コーティング剤との密着性及び耐食性に優れた表面処理が求められている。例えば、下記の特許文献２では、クロメート処理に替わる表面処理として、Ｚｒ及びリン酸を含む化成処理浴を用いた化成処理が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 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２００７－２８４７８９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 酸性飲料の保管に用いられる３ピース缶のように耐食性が求められる金属容器の素材としては、従来、Ｓｎめっき層を形成させた後にクロメート処理を施した鋼板が使用されてきた。しかしながら、本発明者らによる検討の結果、クロメート処理に替えて、上記特許文献２に開示されているようなＺｒ及びリン酸を含む化成処理浴を用いた化成処理を実施し、化成処理により形成される皮膜層（以下、化成処理皮膜層と呼称する）上にフィルムをラミネートした場合に、容器用鋼板とフィルムとの密着性が低下してしまうことが明らかとなった。

[0006] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであり、優れたフィルム密着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

[0007] 化成処理皮膜層と化成処理皮膜層上にラミネートされるフィルムとの密着性について、本発明者らが鋭意検討を行った。その結果、化成処理皮膜層の内部に酸素が浸透することで、化成処理皮膜層とＳｎめっき層との界面において酸化Ｓｎを含有するＳｎ酸化物層が形成されることを知見した。また、本発明者らは、Ｓｎ酸化物層が脆弱であるため、Ｓｎ酸化物層が厚く形成されると、Ｓｎ酸化物層ごと剥離し、フィルム密着性が劣化する可能性があることを知見した。

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。

[0008] （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

、金属Ｓｎ量に換算して０．１～１５ｇ／ｍ²のＳｎ又はＦｅ－Ｓｎ合金を含むＳｎめっき層と、前記Ｓｎめっき層の上層として、金属Ｎｉ量に換算して１～２０００ｍｇ／ｍ²のＮｉを含む金属Ｎｉめっき層と、前記Ｎｉめっき層の上層として、金属Ｚｒ量に換算して０．０１～１５０ｍｇ／ｍ²のＺｒ化合物と、Ｐ量に換算して０．０１～８０ｍｇ／ｍ²のリン酸化合物と、を含有する化成処理皮膜層とを備える。

[0009] （２）上記（１）に記載の容器用鋼板において、前記Ｓｎめっき層は、金属Ｓｎ量に換算して、０．３～１１ｇ／ｍ²のＳｎ又はＦｅ－Ｓｎ合金を含む構成を採用してもよい。

[0010] （３）上記（１）又は（２）に記載の容器用鋼板において、前記Ｎｉめっき層は、金属Ｎｉ量に換算して、５～１５００ｍｇ／ｍ²のＮｉを含む構成を採用してもよい。

[0011] （４）上記（１）～（３）の何れか一態様に記載の容器用鋼板において、前記化成処理皮膜層は、金属Ｚｒ量に換算して、０．０５～１２０ｍｇ／ｍ²の前記Ｚｒ化合物を含む構成を採用してもよい。

[0012] （５）上記（１）～（４）の何れか一態様に記載の容器用鋼板において、前記化成処理皮膜層は、Ｐ量に換算して、０．０５～６０ｍｇ／ｍ²のリン酸化合物を含む構成を採用してもよい。

[0013] （６）上記（１）～（５）の何れか一態様に記載の容器用鋼板において、前記Ｓｎめっき層と前記金属Ｎｉめっき層との間に、還元に要する電気量が８ｍＣ／ｃｍ²以下の酸化Ｓｎを含有するＳｎ酸化物層を更に備える構成を採用してもよい。

[0014] （７）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、Ｓｎを金属Ｓｎ量で０．１～１５ｇ／ｍ²含むＳｎめっき層を形成するＳｎめっき層形成工程と、前記Ｓｎめっき層形成工程後、１０ｇ／Ｌ以上の硫酸イオン及び３０ｇ／Ｌ以上のＮｉイオンを含むＮｉめっき浴を用いて、前記Ｓｎめっき層上に、金属Ｎｉめっき層を形成する金属Ｎｉめっき層形成工程と、前記金属Ｎｉめっき層形成工程後、１０～２００００ｐｐｍのＺｒイオン、１０～

２０００００ｐｐｍのＦイオン、１０～３０００ｐｐｍのリン酸イオン及び合計で１００～３００００ｐｐｍの硝酸イオン及び硫酸イオンを含み、温度が５～９０℃である化成処理浴を用い、０．５～２０Ａ／ｄｍ^{2}の電流密度及び０．０５～１０秒間の陰極電解処理時間で行われる陰極電解処理又は０．２～１００秒間の浸漬処理時間で行われる浸漬処理を行うことにより、前記金属Ｎｉめっき層上に化成処理皮膜層を形成する化成処理皮膜層形成工程と、を有する。

発明の効果

[0015] 上記各態様によれば、優れたフィルム密着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可能である。

図面の簡単な説明

[0016] [図1A]本実施形態に係る容器用鋼板の層構造を模式的に示した説明図である。

[図1B]本実施形態に係る容器用鋼板の層構造を模式的に示した説明図である。

[図2A]本実施形態に係る容器用鋼板のＳｎめっき層の構成を模式的に示した説明図である。

[図2B]本実施形態に係る容器用鋼板のＳｎめっき層の構成を模式的に示した説明図である。

[図3]従来技術を用いた場合のＳｎ酸化物層の形成に関する説明図である。

[図4A]Ｓｎ酸化物の生成量の測定方法を説明するための説明図である。

[図4B]Ｓｎ酸化物の生成量の測定方法を説明するための説明図である。

[図5]本実施形態に係る容器用鋼板の表面にコーティング剤を塗布した場合に関する説明図である。

[図6]本実施形態に係る容器用鋼板の製造方法の流れの一例を示した流れ図である。

[図7]実施例について説明するための説明図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に添付図面を参照しながら、実施形態に係る容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法について詳細に説明する。なお、本実施形態において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

[0018] ＜容器用鋼板１０の構成について＞

以下では、図１Ａ～図５を参照しながら、本実施形態に係る容器用鋼板１０の構成について詳細に説明する。

図１Ａ及び図１Ｂは、本実施形態に係る容器用鋼板１０を側方から見た場合の層構造を模式的に示した説明図である。図２Ａ及び図２Ｂは、本実施形態に係る容器用鋼板１０のＳｎめっき層の構成を模式的に示した説明図である。図３は、従来技術を用いた場合の、Ｓｎ酸化物層の形成について説明するための説明図である。図４Ａ及び図４Ｂは、Ｓｎ酸化物の生成量の測定方法を説明するための説明図である。図５は、本実施形態に係る容器用鋼板１０の表面にコーティング剤を塗布した場合に関する説明図である。

[0019] 本実施形態に係る容器用鋼板１０は、図１Ａ及び図１Ｂに示したように、めっき鋼板１０１と、化成処理皮膜層１０９と、を備える。ここで、めっき鋼板１０１は、母材となる鋼板１０３と、鋼板１０３上に形成されたＳｎめっき層１０５と、Ｓｎめっき層１０５上に形成された金属Ｎｉめっき層１０７と、を有している。なお、Ｓｎめっき層１０５、金属Ｎｉめっき層１０７及び化成処理皮膜層１０９は、図１Ａに示したように、鋼板１０３の一方の表面にのみ形成されていてもよいし、図１Ｂに示したように、鋼板１０３の互いに対向する二つの表面に形成されていてもよい。

なお、Ｓｎめっき層１０５は鋼板１０３の表面に接しており、金属Ｎｉめっき層１０７はＳｎめっき層１０５の表面に接しており、化成処理皮膜層１０９は金属Ｎｉめっき層１０７の表面に接している。

[0020] ［鋼板１０３について］

鋼板１０３は、本実施形態に係る容器用鋼板１０の母材として用いられる。本実施形態で用いられる鋼板１０３については特に限定されるものではな

く、通常、容器材料として用いられる公知の鋼板１０３を使用することが可能である。これらの公知の鋼板の製造方法や材質についても特に限定されない。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１０３を用いることができる。

[0021] ［Ｓｎめっき層１０５について］

鋼板１０３の表面には、鋼板１０３の上層として、Ｓｎを少なくとも含有するバリア型のＳｎめっき層１０５が形成される。ここで、バリア型のめっき層とは、母材である鋼板１０３を構成するＦｅよりも電気化学的に貴な金属であるＳｎを用い、鋼板１０３の表面にＳｎの金属膜を形成することで腐食因子を母材に作用させないようにして、鋼板１０３の腐食を抑制するめっき層である。

[0022] 以下では、図２Ａ及び図２Ｂを参照しながら、本実施形態に係るＳｎめっき層１０５の例について、具体的に説明する。なお、図２Ａ及び図２Ｂでは、便宜的に、鋼板１０３の一方の表面にのみＳｎめっき層１０５、金属Ｎｉめっき層１０７及び化成処理皮膜層１０９が形成されている場合について図示している。

[0023] Ｓｎめっき層１０５は、鋼板１０３の少なくとも片面に対して形成される。Ｓｎめっき層１０５は、図２Ａに模式的に示したように、金属Ｓｎを主成分とするＳｎ層１０５ａのみで構成されていてもよい。Ｓｎめっき層１０５は、図２Ｂに模式的に示したように、Ｆｅ－Ｓｎ合金からなるＦｅ－Ｓｎ合金層１０５ｂと、Ｆｅ－Ｓｎ合金層１０５ｂ上に形成されたＳｎ層１０５ａと、から構成されていても良い。

[0024] 図２Ｂに示すＦｅ－Ｓｎ合金層１０５ｂは、鋼板１０３上にＳｎめっき処理によりＳｎ層１０５ａを形成した後、溶融溶錫処理（リフロー処理）によりＳｎ層１０５ａの一部を鋼板１０３のＦｅと合金化させることで、Ｓｎ層１０５ａの下層に形成することができる。Ｓｎめっき処理により鋼板１０３上にＳｎ層１０５ａを形成した後に、溶融溶錫処理を実施しなかった場合には、Ｓｎめっき層１０５は、図２Ａに示したようなＳｎ層１０５ａのみから

構成される。

[0025] Ｓｎ層１０５ａ及びＦｅ－Ｓｎ合金層１０５ｂの厚みの比は特に限定されるものではなく、Ｓｎめっき層１０５全体において、後述する付着量が確保されていればよい。

なお、本実施形態における「Ｓｎめっき」とは、金属Ｓｎのみにより構成されている場合だけでなく、金属Ｓｎ以外に不純物を含んでもよく、金属Ｓｎ以外に微量元素を含んでもよい。

[0026] Ｓｎめっき層１０５は、容器用鋼板１０の耐食性及び溶接性を確保するために形成される。Ｓｎは、それ自体が高い耐食性を有していることから、金属Ｓｎとしても、また、以下で説明する溶融溶錫処理によって形成される合金Ｓｎとしても、優れた耐食性及び溶接性を発揮する。

[0027] Ｓｎめっき層１０５は、金属Ｓｎ量に換算して０．１～１５ｇ／ｍ^{2}のＳｎ又はＦｅ－Ｓｎ合金を含有する。

つまり、図２Ａに示すように、Ｓｎめっき層１０５がＳｎ層１０５ａのみから構成される場合には、Ｓｎ層１０５ａのＳｎ含有量が、金属Ｓｎ量に換算して０．１～１５ｇ／ｍ^{2}である。また、図２Ｂに示すように、Ｓｎめっき層１０５がＳｎ層１０５ａ及びＦｅ－Ｓｎ合金層１０５ｂから構成される場合には、Ｓｎ層１０５ａ及びＦｅ－Ｓｎ合金層１０５ｂの合計のＳｎ含有量が、金属Ｓｎ量に換算して０．１～１５ｇ／ｍ^{2}である。

[0028] Ｓｎは、優れた加工性、溶接性及び耐食性を有しているが、Ｓｎめっき後に溶融溶錫処理を行うことで、耐食性を更に向上させることができることに加え、表面外観（鏡面外観）を好適にすることができる。

上述の効果を確実に発現させるためには、Ｓｎめっき層１０５全体のＳｎ含有量が、金属Ｓｎ量に換算して０．１ｇ／ｍ^{2}以上であることが必要である。また、Ｓｎ含有量が増加するほど耐食性は向上するが、金属Ｓｎ量が１５ｇ／ｍ^{2}を超過すると、耐食性向上効果は飽和していく。そのため、経済的な観点から、Ｓｎめっき層１０５全体のＳｎ含有量を、金属Ｓｎ量に換算して１５ｇ／ｍ^{2}以下とする。

Ｓｎめっき層１０５の全体におけるＳｎ含有量は、より好ましくは、金属Ｓｎ量に換算して、０．３ｇ／ｍ²以上１１ｇ／ｍ²以下である。金属Ｓｎ量に換算して０．３ｇ／ｍ²以上のＳｎを含有することで、上記の効果をより確実に実現することが可能となる。また、Ｓｎめっき層１０５全体のＳｎ含有量を、金属Ｓｎ量に換算して１１ｇ／ｍ²以下とすることで、Ｓｎめっき層１０５の製造コストをより削減することが可能となる。

[0029] ［金属Ｎｉめっき層１０７について］

Ｓｎめっき層１０５の表面には、図１Ａ及び図１Ｂに模式的に示したように、Ｎｉを主成分とする金属Ｎｉめっき層１０７が形成される。金属Ｎｉめっき層１０７は、Ｓｎめっき層１０５の表面形状に沿ってＳｎめっき層１０５を被覆するように形成される。そのため、形成された金属Ｎｉめっき層１０７の表面形状は、Ｓｎめっき層１０５の表面形状を反映する。

[0030] 図３に示したように、Ｓｎめっき層１０５上に金属Ｎｉめっき層１０７を設けない場合には、雰囲気中に存在する酸素が数時間というオーダーで化成処理皮膜層１０９中を浸透して、酸素がＳｎめっき層１０５と化成処理皮膜層１０９との界面まで到達する。その結果、酸素とＳｎめっき層１０５中のＳｎとが反応して、酸化Ｓｎ（ＳｎＯｘ）からなるＳｎ酸化物層１２１がＳｎめっき層１０５と化成処理皮膜層１０９との界面に形成される。Ｓｎ酸化物層１２１は脆弱であるため、Ｓｎ酸化物層１２１が厚く形成されると、Ｓｎ酸化物層１２１ごと剥離し、フィルム密着性が劣化する。

[0031] 一方、図１Ａ～図２Ｂに示す本実施形態に係る容器用鋼板１０のように、Ｓｎめっき層１０５上に金属Ｎｉめっき層１０７を形成することで、酸素がＳｎめっき層１０５の表面まで浸透することを防止することができる。これにより、酸素とＳｎめっき層１０５内のＳｎとの接触を防止することができるため、酸化Ｓｎの生成を抑制することができる。その結果、本実施形態に係る容器用鋼板１０では、フィルム密着性を向上させることができる。

また、金属Ｎｉめっき層１０７を構成するＮｉは、密着性を向上させるだけでなく、溶接性にも優れている。従って、金属Ｎｉめっき層１０７を形成

することで、容器用鋼板１０の溶接性をも向上させることが可能となる。

[0032] 上記のような効果を確実に発現させるためには、Ｎｉの含有量が、金属Ｎｉ量に換算して１ｍｇ／ｍ^{2}以上必要である。また、Ｎｉ含有量が増加するほど密着性及び溶接性は向上するが、Ｎｉ含有量が金属Ｎｉ量に換算して２０００ｍｇ／ｍ^{2}を超過すると、密着性及び溶接性は飽和していく。そのため、Ｎｉ含有量は、経済的な観点から、金属Ｎｉ量に換算して２０００ｍｇ／ｍ^{2}以下とする。

金属Ｎｉめっき層１０７におけるＮｉの含有量は、金属Ｎｉ量に換算して、より好ましくは５ｍｇ／ｍ^{2}以上であり、更に好ましくは８０ｍｇ／ｍ^{2}以上である。上述の範囲のＮｉを含有することにより、密着性及び溶接性をより確実に向上させることが可能となる。また、金属Ｎｉめっき層１０７におけるＮｉの含有量は、金属Ｎｉ量に換算して、より好ましくは１５００ｍｇ／ｍ^{2}以下であり、更に好ましくは５００ｍｇ／ｍ^{2}以下である。Ｎｉ含有量の上限値を上述の範囲に制限することにより、コストを抑えつつ、密着性及び溶接性を向上させることが可能となる。

[0033] 図３に示すＳｎ酸化物層１２１の生成量は、公知の方法により特定することが可能である。しかしながら、図４Ａ及び図４Ｂに示す方法を用いることで、Ｓｎ酸化物層１２１の生成量を簡便に特定することが可能である。

図４Ａ及び図４Ｂに示す方法は、電解処理を用いてＳｎ酸化物層１２１の生成量を特定する方法である。この方法では、鋼板１０３上に、Ｓｎめっき層１０５、金属Ｎｉめっき層１０７及び後述する化成処理皮膜層１０９が形成された状態の容器用鋼板１０そのものを、試験片として利用する。

[0034] より詳細には、図４Ａに示すように、ガラスフィルタによって２つの領域に区分された電解槽を利用し、電解槽中に所定の電解液（例えば、０．０１質量％のＨＢｒ水溶液）を注入する。その上で、電解槽の一方の領域に、陽極としてＰｔ電極を配設するとともに、もう一方の領域に、参照電極（例えば、ＡｇＣｌ参照電極）と、陰極である試験片電極と、を設置する。

その後、ポテンショスタットを利用して、所定の電解電圧（例えば、１Ｖ

）、一定電流（例えば、約－１．５５ｍＡ）のもとで、陰極電解処理を実施する。この陰極電解処理により、試験片のＳｎ酸化物層１２１のみが還元され、電解される。この陰極電解処理において、図４Ｂに示すように、電解時間と電位とを測定する。これら２つの測定結果をチャート化した上で、チャートから得られた値を利用し、Ｓｎ酸化物層１２１の生成量を、還元（電解）に要した単位面積当たりの電気量（単位：ｍＣ／ｃｍ^2）として特定する。

[0035] いま、Ｓｎ酸化物層１２１の生成量をＸ（ｍＣ／ｃｍ^2）とすると、生成量Ｘは、下式（１）により算出することができる。

[0036] [数1]

$$X = \frac{|I|}{S} \times T \cdots (1)$$

ただし、
Ｘ：Ｓｎ酸化物層１２１の生成量（ｍＣ／ｃｍ^2）
Ｉ：電流密度（ｍＡ）
Ｓ：試験片面積（ｃｍ^2）
Ｔ：Ｓｎ酸化物層を完全に除去するのに要した時間（ｓｅｃ）

[0037] また、Ｓｎ酸化物層１２１を完全に除去するのに要した時間Ｔは、例えば図４Ｂに模式的に示す時間－電位曲線のチャートを利用して、下式（２）に基づき算出することができる。

[0038] [数2]

$$T = \frac{T_{FS}}{L_{FS}} \times L \cdots (2)$$

ただし、
Ｔ：Ｓｎ酸化物層を完全に除去するのに要した時間（ｓｅｃ）
L_{FS}：チャートのフルスケールの長さ（ｍｍ）
T_{FS}：チャートの送り速度（ｓｅｃ）
Ｌ：測定結果から得られたチャート長さ（ｍｍ）

[0039] ここで、チャート長さＬは、以下のように求めることができる。

すなわち、図４Ｂに示すように、電位を横軸にとり、時間を縦軸にとった場合の時間－電位曲線において、電位軸の方向に延伸している接線と、時間

軸の方向に延伸している接線と、を特定し、これら２つの接線の交点を特定する。その後、得られた交点から電位軸に下ろした垂線の長さを測定する。このような処理により得られた垂線の長さが、チャート長さＬとなる。

従って、電解条件、及び、電解結果から得られたチャート長さＬを利用して、上式（２）からＳｎ酸化物層１２１を完全に除去するのに要した時間Ｔを算出し、得られた時間Ｔと電解条件とを利用して、上式（１）に基づいてＳｎ酸化物層１２１の生成量Ｘを算出することができる。

[0040] 本実施形態に係る容器用鋼板１０では、Ｓｎ酸化物層１２１の生成量を還元に要した電気量として表した場合に、８ｍＣ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましい。Ｓｎ酸化物層１２１の生成量が還元に要した電気量として表した場合に８ｍＣ／ｃｍ^{2}以下の場合には、Ｓｎ酸化物層１２１において剥離しないため、容器用鋼板１０は好適なフィルム密着性を有する。

なお、Ｓｎ酸化物層１２１の生成量の下限値は特に限定されず、上記の説明から明らかなように、Ｓｎ酸化物層１２１の生成量が少ないほど好ましい。

[0041] ［化成処理皮膜層１０９について］

金属Ｎｉめっき層１０７上には、図１Ａ及び図１Ｂに模式的に示したように、化成処理皮膜層１０９が形成される。化成処理皮膜層１０９は、金属Ｚｒ量で０．０１～１５０ｍｇ／ｍ^{2}のＺｒ化合物と、Ｐ量で０．０１～８０ｍｇ／ｍ^{2}のリン酸化合物と、を少なくとも含有する、Ｚｒ化合物を主体とする複合皮膜層である。

なお、本実施形態において、複合皮膜層とは、Ｚｒ化合物及びリン酸化合物が完全には混合せずに、部分的に混合した状態で存在している皮膜層を表す。

Ｚｒ化合物を有するＺｒ皮膜上にリン酸化合物を有するリン酸皮膜を形成した場合には、耐食性及び密着性に関してある程度の効果は得られるが、実用的には十分ではない。しかしながら、本実施形態に係る化成処理皮膜層１０９のように、化成処理皮膜層１０９中でＺｒ化合物とリン酸化合物とが部

分的に混合した状態で存在していることにより、優れた耐食性及び密着性を得ることができる。

[0042] 本実施形態に係る化成処理皮膜層１０９に含まれるＺｒ化合物は、耐食性、密着性及び加工密着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等が挙げられ、化成処理皮膜層１０９は上述のＺｒ化合物を複数含有する。このようなＺｒ化合物は、耐食性及び密着性に優れるため、化成処理皮膜層１０９に含有されるＺｒ化合物の量が多いほど、容器用鋼板１０の耐食性及び密着性が向上する。

[0043] 具体的には、化成処理皮膜層１０９中のＺｒ化合物の含有量が、金属Ｚｒ量に換算して０．０１ｍｇ／ｍ^{2}以上となると、化成処理皮膜層１０９上にコーティング剤を塗布した場合に、実用上好適なコーティング剤との密着性及び耐食性が確保される。一方、Ｚｒ化合物の含有量の増加に伴い、コーティング剤との密着性及び耐食性も向上するが、Ｚｒ化合物の含有量が金属Ｚｒ量に換算して１５０ｍｇ／ｍ^{2}を超えると、コーティング剤との密着性及び耐食性が飽和する。従って、本実施形態に係る容器用鋼板１０においては、経済的な観点から、Ｚｒ化合物の含有量（すなわち、Ｚｒの含有量）は、金属Ｚｒ量に換算して０．０１ｍｇ／ｍ^2～１５０ｍｇ／ｍ^{2}とする。

[0044] Ｚｒ化合物の含有量は、好ましくは、金属Ｚｒ量に換算して０．０５ｍｇ／ｍ^{2}以上１２０ｍｇ／ｍ^{2}以下である。Ｚｒ化合物の含有量を金属Ｚｒ量に換算して０．０５ｍｇ／ｍ^{2}以上１２０ｍｇ／ｍ^{2}以下にすることで、より好適な耐食性及び塗装等密着性を得ることができるとともに、経済的にも好ましい。

[0045] 化成処理皮膜層１０９は、上述したＺｒ化合物に加えて、１種又は２種以上のリン酸化合物を更に含む。

本実施形態に係るリン酸化合物は、耐食性、密着性及び加工密着性を向上させる機能を有する。本実施形態に係るリン酸化合物の例としては、リン酸イオンと鋼板１０３、Ｓｎめっき層１０５、金属Ｎｉめっき層１０７及び化

成処理皮膜層１０９に含まれる化合物とが反応して形成されるリン酸Ｆｅ、リン酸Ｓｎ、リン酸Ｎｉ、リン酸Ｚｒ等が挙げられる。化成処理皮膜層１０９は、上述のリン酸化合物を少なくとも１種含む。

リン酸化合物は耐食性及び密着性に優れるため、リン酸化合物の量が多いほど容器用鋼板１０の耐食性及び密着性が向上する。

[0046] 具体的には、Ｚｒ化合物の含有量を考慮し、化成処理皮膜層１０９におけるリン酸化合物の含有量がＰ量に換算して０．０１ｍｇ／ｍ^{2}以上であれば、実用上好適なコーティング剤との密着性及び耐食性を得ることができる。一方、リン酸化合物の含有量の増加に伴い、コーティング剤との密着性及び耐食性も向上するが、リン酸化合物の含有量がＰ量に換算して８０ｍｇ／ｍ^{2}を超えると、コーティング剤との密着性及び耐食性が飽和する。従って、本実施形態に係る容器用鋼板１０においては、リン酸化合物の含有量は、Ｐ量に換算して０．０１ｍｇ／ｍ^2～８０ｍｇ／ｍ^{2}とする。

リン酸化合物の含有量は、好ましくは、Ｐ量に換算して０．０５ｍｇ／ｍ^{2}以上６０ｍｇ／ｍ^{2}以下である。リン酸化合物の含有量を上記の範囲とすることで、より優れたコーティング剤との密着性及び耐食性を得ることができ、経済的にも好ましい。

[0047] 以上、図１Ａ～図４Ｂを参照しながら、本実施形態に係る容器用鋼板１０の構成について、詳細に説明した。

[0048] 図５に示したように、本実施形態に係る容器用鋼板１０の最表面（すなわち、化成処理皮膜層１０９の表面）に用途に応じたコーティング剤を塗布することにより、本実施形態に係る容器用鋼板１０の最表面にコーティング層１５１を形成することができる。コーティング層１５１は、化成処理皮膜層１０９上に処理液を塗布した後、塗膜を形成する場合には２１０℃程度、フィルムをラミネートする場合には１６０℃程度を到達温度とする加熱処理を行うことで形成される。

上記の到達温度に到達するよう加熱処理を行うと、Ｓｎめっき層１０５の少なくとも一部が溶融する。その結果、Ｓｎめっき層１０５を形成するＳｎ

と、金属Ｎｉめっき層１０７を形成するＮｉとが反応して合金化し、図５に示すように、Ｓｎめっき層１０５と金属Ｎｉめっき層１０７との界面にＮｉ－Ｓｎ合金層１５３が形成される。Ｎｉ－Ｓｎ合金層１５３は、耐食性に優れるため、化成処理皮膜層１０９の上層にコーティング層１５１を更に形成することで、容器用鋼板１０の耐食性が更に向上する。

[0049] ＜成分含有量の測定方法について＞

ここで、Ｓｎめっき層１０５中の金属Ｓｎ量、及び、金属Ｎｉめっき層１０７中の金属Ｎｉ量は、例えば、蛍光Ｘ線法によって測定することができる。この場合、金属Ｓｎ量既知のＳｎ付着量サンプルを用いて、金属Ｓｎ量に関する検量線を予め特定しておき、同検量線を用いて相対的に金属Ｓｎ量を特定する。同様に、金属Ｎｉ量既知のＮｉ付着量サンプルを用いて、金属Ｎｉ量に関する検量線を予め特定しておき、同検量線を用いて相対的に金属Ｎｉ量を特定する。

また、化成処理皮膜層１０９中の金属Ｚｒ量及びＰ量は、例えば、蛍光Ｘ線分析等の定量分析法により測定することが可能である。また、化成処理皮膜層１０９中にどのような化合物が存在しているかについては、Ｘ線光電子分光測定法（Ｘ－ｒａｙ　Ｐｈｏｔｏｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ：ＸＰＳ）による分析を行うことで、特定することが可能である。

なお、各成分量の測定方法は上記の方法に限定されず、その他の公知の測定方法を適用することが可能である。

[0050] ＜容器用鋼板１０の製造方法について＞

次に、図６を参照しながら、本実施形態に係る容器用鋼板１０の製造方法について、詳細に説明する。図６は、本実施形態に係る容器用鋼板１０の製造方法の流れの一例について説明するための流れ図である。

[0051] 本実施形態に係る容器用鋼板１０の製造方法では、まず、必要に応じて、鋼板１０３に対して公知の前処理が実施される（ステップＳ１０１）。

[0052] ［Ｓｎめっき層形成工程］

その後、鋼板１０３の表面に対して、Ｓｎめっき層１０５を形成する（ス

テップＳ１０３）。

Ｓｎめっき層１０５を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、公知の電気めっき法を用いることが好ましく、溶融したＳｎに鋼板１０３を浸漬してめっきする方法等を用いてもよい。

なお、Ｓｎめっき層１０５を形成した後に、Ｆｅ－Ｓｎ合金層１０５ｂを形成するために、溶融溶錫処理を行ってもよい。溶融溶錫処理は、鋼板１０３上にＳｎめっき処理を施した後に、到達温度を２００℃以上に設定して加熱処理を行い、形成したＳｎめっきを一旦溶融させ、その後急冷することにより行うことができる。この溶融溶錫処理により、鋼板１０３側に位置するＳｎめっき層１０５中のＳｎが鋼板中のＦｅと合金化して、Ｆｅ－Ｓｎ合金層１０５ｂが形成される。

[0053] ［金属Ｎｉめっき層形成工程］

Ｓｎめっき層１０５を形成した後に、金属Ｎｉめっき層１０７を形成する（ステップＳ１０５）。

金属Ｎｉめっき層１０７は、Ｎｉイオンを含むＮｉめっき浴を利用した公知のめっき処理により形成することが可能である。本実施形態のＮｉめっき浴は、硫酸イオンを１０ｇ／Ｌ以上及びＮｉイオンを３０ｇ／Ｌ以上含む。

[0054] Ｎｉめっき浴がＣｌイオンを含まない場合には、硫酸イオンを７５～９０ｇ／Ｌ及びＮｉイオンを４０～５５ｇ／Ｌを含むことがより好ましい。硫酸イオンの濃度を７５ｇ／Ｌ以上とし、Ｎｉイオンの濃度を４０ｇ／Ｌ以上とすることで、金属Ｎｉめっき層１０７中のＮｉ含有量を好適な範囲とすることが可能である。

また、硫酸イオンの濃度を９０ｇ／Ｌ以下とし、Ｎｉイオンの濃度を５５ｇ／Ｌ以下とすることで、金属Ｎｉめっき層１０７中のＮｉ含有量を好適な範囲とすることができ、経済的にも好ましい。

[0055] Ｎｉめっき浴は更にＣｌイオンを含んでもよい。Ｎｉめっき浴がＣｌイオンを含む場合には、Ｎｉめっき浴は、硫酸イオンを２０～４０ｇ／Ｌ、Ｎｉイオンを４０～５５ｇ／Ｌ、Ｃｌイオンを３５～４５ｇ／Ｌを含むことが好

ましい。硫酸イオンの濃度を２０ｇ／Ｌ以上とし、Ｎｉイオンの濃度を４０ｇ／Ｌ以上とし、ＣｌイオンのＣｌ濃度を３５ｇ／Ｌ以上とすることで、金属Ｎｉめっき層１０７中のＮｉ含有量を好適な範囲とすることが可能である。

また、硫酸イオンの濃度を４０ｇ／Ｌ以下とし、Ｎｉイオンの濃度を５５ｇ／Ｌ以下とし、塩酸イオンの濃度を４５ｇ／Ｌ以下とすることで、金属Ｎｉめっき層１０７中のＮｉ含有量を好適な範囲とすることができ、経済的にも好ましい。

[0056] Ｎｉめっき浴は、更に、ホウ酸イオンを３０ｇ／Ｌ以上含有してもよい。Ｎｉめっき浴に対してホウ酸イオンを添加することで、めっき処理に伴うＮｉめっき浴のｐＨ上昇を抑制することが可能となる。また、ホウ酸イオンの含有量は、より好ましくは、４０ｇ／Ｌ以上５０ｇ／Ｌ以下である。ホウ酸イオンの含有量を４０ｇ／Ｌ以上とすることで、より確実にＮｉめっき浴のｐＨ上昇を抑制することが可能となる。また、ホウ酸イオンの含有量を５０ｇ／Ｌ以下とすることで、Ｎｉめっき浴のｐＨ上昇を抑制することができ、経済的にも好ましい。

[0057] ［化成処理皮膜層形成工程］

続いて、陰極電解処理又は浸漬処理を行うことにより、金属Ｎｉめっき層１０７上に化成処理皮膜層１０９を形成する（ステップＳ１０７）。

[0058] 陰極電解処理又は浸漬処理に用いる化成処理浴は、１０ｐｐｍ以上２０００ｐｐｍ以下のＺｒイオンと、１０ｐｐｍ以上２００００ｐｐｍ以下のＦイオンと、１０ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下のリン酸イオンと、合計で１００ｐｐｍ以上３００００ｐｐｍ以下の硝酸イオン及び硫酸イオンと、を含む。

Ｆイオンの添加量が１０ｐｐｍ未満である場合には、Ｚｒイオンと錯体を形成するＦが少なくなり、Ｚｒが付着しなくなるため、好ましくない。また、Ｆイオンの添加量が２００００ｐｐｍ超過である場合には、Ｚｒが過剰に付着するため、好ましくない。

[0059] 硝酸イオンの添加量が１００ｐｐｍ未満である場合には、Ｚｒイオンの付

着効率を上昇させる硝酸が少なくなり、Ｚｒの付着量が低減するため、好ましくない。また、硝酸イオンの添加量が３００００ｐｐｍ超過である場合には、Ｚｒが過剰に付着するため、好ましくない。

硫酸イオンの添加量が１００ｐｐｍ未満である場合には、Ｚｒイオンの付着効率を上昇させる硫酸が少なくなり、Ｚｒの付着量が低減するため、好ましくない。また、硫酸イオンの添加量が３００００ｐｐｍ超過である場合には、Ｚｒが過剰に付着するため、好ましくない。

なお、硝酸イオン及び硫酸イオンは、化成処理浴に両イオンの合計で１００ｐｐｍ以上３００００ｐｐｍ以下含まれていればよく、硝酸イオンと硫酸イオンとの両イオンが化成処理浴に含まれていてもよいし、硫酸イオンと硫酸イオンとのいずれか一方のみが化成処理浴に含まれていてもよい。

[0060] 化成処理浴は、好ましくは、５０ｐｐｍ以上１７０００ｐｐｍ以下のＺｒイオンと、５０ｐｐｍ以上１７０００ｐｐｍ以下のＦイオンと、５０ｐｐｍ以上２５００ｐｐｍ以下のリン酸イオンと、合計で３００ｐｐｍ以上２７０００ｐｐｍ以下の硝酸イオン及び硫酸イオンと、を含むことが好ましい。

Ｚｒイオンの添加量を５０ｐｐｍ以上とすることで、Ｚｒの付着量低下をより確実に防止することが可能となる。また、Ｆイオンの添加量を５０ｐｐｍ以上とすることで、リン酸塩の沈殿に伴う化成処理皮膜の白濁をより確実に防止することができる。同様に、リン酸イオンの添加量を５０ｐｐｍ以上とすることで、リン酸塩の沈殿に伴う化成処理皮膜の白濁をより確実に防止することができる。また、硝酸イオン及び硫酸イオンの合計添加量を３００ｐｐｍ以上とすることで、化成処理皮膜の付着効率の低下をより確実に防止することができる。なお、各添加成分の上限値を上記のような値とすることで、化成処理皮膜層１０９の製造コストをより確実に削減することができる。

[0061] 化成処理浴に対して、更にフェノール樹脂等を添加してもよい。化成処理浴にフェノール樹脂を添加するに際しては、フェノール樹脂をアミノアルコール変性させることで、水溶性を持たせても良い。

また、化成処理浴に対して、更にタンニン酸を添加してもよい。化成処理浴にタンニン酸を添加することで、タンニン酸が鋼板１０３中のＦｅと反応し、鋼板１０３の表面にタンニン酸Ｆｅの皮膜を形成する。このタンニン酸Ｆｅの皮膜は、耐錆性及び密着性を向上させるため、好ましい。

[0062] 化成処理浴のｐＨは、３．１～３．７が好ましく、より好ましくは３．５前後である。ｐＨを調整するために、化成処理浴に硝酸またはアンモニア等を加えてもよい。

また、化成処理浴の温度は、５℃以上９０℃未満とすることが好ましい。化成処理浴の温度が５℃未満である場合には、化成処理皮膜層１０９の形成効率が悪く、経済的ではないため、好ましくない。また、化成処理浴の温度が９０℃以上である場合には、化成処理皮膜層１０９の組織が不均一であり、欠陥、割れ、マイクロクラック等が発生し、その部分が腐食等の起点となるため、好ましくない。

[0063] 化成処理浴を利用して、電界処理（陰極電解処理）により化成処理皮膜層１０９を形成する場合、０．５Ａ／ｄｍ^{2}以上２０Ａ／ｄｍ^{2}以下の電流密度により、０．０５秒以上１０秒以下の陰極電解処理時間で実施されることが好ましい。

電流密度が０．５Ａ／ｄｍ^{2}未満である場合には、化成処理皮膜層１０９の付着量が低下するとともに、陰極電解処理時間が長くなり生産性が低下するため、好ましくない。また、電流密度が２０Ａ／ｄｍ^{2}超過である場合には、化成処理皮膜層１０９の付着量が過剰になり、場合によっては、化成処理後の洗浄工程で付着が不十分な化成処理皮膜層１０９が洗い流される（剥離する）ため好ましくない。

陰極電解処理時間が０．０５秒未満である場合には、化成処理皮膜層１０９の付着量が低下し、耐食性及び塗装等密着性が低下するため好ましくない。陰極電解処理時間が１０秒超過である場合には、化成処理皮膜層１０９の付着量が過剰となり、化成処理後の洗浄工程で付着が不十分な化成処理皮膜層１０９が洗い流される（剥離する）ため、好ましくない。

[0064] 化成処理浴を利用して、浸漬処理により化成処理皮膜層１０９を形成する場合、めっき鋼板１０１を化成処理浴に浸漬させる浸漬処理時間は、０．２～１００秒間とすることが好ましい。浸漬処理時間が０．２秒未満の場合には、化成処理皮膜層１０９の付着量が低下するとともに、浸漬処理時間が長くなり生産性が低下するため、好ましくない。また、浸漬処理時間が１００秒超過である場合には、化成処理皮膜層１０９の付着量が過剰となり、場合によっては、浸漬処理後の洗浄工程で付着が不十分な化成処理皮膜層１０９が洗い流される（剥離する）ため、好ましくない。

[0065] また、本実施形態に係る化成処理皮膜層１０９の形成に用いられる化成処理浴の溶媒としては、例えば、脱イオン水、蒸留水等を使用できる。また、化成処理皮膜層１０９を陰極電解処理により形成する場合には、溶媒の電気伝導度を考慮することが好ましいが、溶媒の好ましい電気伝導度は１０μＳ／ｃｍ以下で、さらに好ましくは５μＳ／ｃｍ以下、さらに好ましくは３μＳ／ｃｍ以下である。ただし、化成処理浴の溶媒は、これに限定されず、溶解する材料、形成方法及び化成処理皮膜層１０９の形成条件等に応じて、適宜選択することが可能である。ただし、安定的な各成分の付着量安定性に基づく工業生産性、コスト、環境面から、脱イオン水、蒸留水を用いることが好ましい。

[0066] 本実施形態に係る化成処理皮膜層１０９の形成に用いられる化成処理浴においては、例えば、H_2ZrF_6等のＺｒ錯体をＺｒの供給源として使用することが可能である。Ｚｒ錯体中のＺｒは、加水分解反応にてZr^{4+}となって化成溶液中に存在する。このようなＺｒイオンは、化成処理浴中で速やかに反応し、ZrO_2や$Zr_3(PO_4)_4$といった化合物を形成し、金属表面に存在する水酸基（－ＯＨ）と脱水縮合反応等にてＺｒ皮膜を形成することが可能となる。

[0067] その後、必要に応じて、Ｓｎめっき層１０５、金属Ｎｉめっき層１０７及び化成処理皮膜層１０９の形成された鋼板１０３に対して、公知の後処理が実施される（ステップＳ１０９）。

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

実施例

[0068] 以下に、実施例を示しながら、本実施形態に係る容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法について、具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本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であって、本実施形態に係る容器用鋼板及び容器用鋼板の製造方法が、下記の例に限定されるものではない

[0069] ［実施例１］

鋼板上にＳｎめっき層、金属Ｎｉめっき層及び化成処理皮膜層が形成された容器用鋼板を試験材として用いて、フィルム密着性を調べた。各実施例及び比較例のＳｎめっきの含有量、Ｎｉめっきの含有量、Ｚｒ化合物の含有量及びリン酸化合物の含有量を表１に示した。なお、表１に示すように、一部の実施例及び比較例では、Ｓｎめっき層形成後に溶融溶錫処理を行った。なお、各めっき層の付着量は、蛍光Ｘ線法により測定した。

[0070] ［フィルム密着性の測定］

各試験材の片面に対して、厚さ２０μｍのＰＥＴフィルム１６０を容器用鋼板１０上にラミネートした。その後、図７に示したような缶底型に打ち抜き、高圧蒸気滅菌器を用いて１２５℃の温度で３０分間レトルト処理を行った。

ＰＥＴフィルム１６０の剥離状況を観察し、ＰＥＴフィルム１６０の缶底内側（缶内容物と接する側）の表面積全体のうち、剥離部の面積の占める割合に基づき４段階で評価した。フィルム密着性の評価基準は、以下に示した通りである。

なお、レトルト処理後の各試験材をＸＲＤにより観察したところ、Ｎｉ－Ｓｎ合金層が形成されていることが確認された。

[0071] ［フィルム密着性の評価基準］

Ｖｅｒｙ　Ｇｏｏｄ：剥離面積率：０％～１０％

Ｇｏｏｄ：剥離面積率：１０％超２０％以下

Ｐｏｏｒ：剥離面積率：２０％超５０％以下

Ｂａｄ：剥離面積率：５０％超

[0072]

[表1]

	水準	Snめっき層		Niめっき層	化成処理皮膜層		フィルム密着性
		Snめっき層形成後のリフローの実施	金属Sn量 (g/m^2)	金属Ni量 (mg/m^2)	金属Zr量 (mg/m^2)	P量 (mg/m^2)	
実施例	A1	無し	0.2	189	23	73.5	VeryGood
	A2	無し	14.5	394	145	3.5	VeryGood
	A3	無し	14.5	1.5	6	32.5	Good
	A4	無し	11.0	1928	106	23.6	VeryGood
	A5	無し	14.4	1095	0.016	35.8	Good
	A6	無し	5.1	644	147	12.5	VeryGood
	A7	無し	9.1	1669	91	0.013	Good
	A8	無し	2.8	639	105	79	VeryGood
	A9	有り	0.2	1942	81	48.0	Good
	A10	有り	14.5	936	6	20.0	VeryGood
	A11	有り	12.7	1.4	2	0.0	Good
	A12	有り	5.7	1839	77	42.1	VeryGood
	A13	有り	9.4	1753	0.014	44.0	Good
	A14	有り	13.7	206	147	46.1	VeryGood
	A15	有り	2.0	1969	46	0.014	Good
	A16	有り	12.9	1282	146	78	VeryGood
	A17	無し	0.38	769	82	57.1	VeryGood
	A18	無し	10.5	1954	94	43.6	VeryGood
	A19	無し	11.3	5.6	106	66.8	VeryGood
	A20	無し	5.7	1483	26	17.6	VeryGood
	A21	無し	1.0	220	0.057	14.1	VeryGood
	A22	無し	4.7	863	118	39.7	VeryGood
	A23	無し	3.9	1745	138	0.053	VeryGood
	A24	無し	7.5	514	114	58	VeryGood
	A25	無し	14.7	1130	76	45.6	VeryGood
	A26	無し	10.7	1848	15	31.2	VeryGood
	A27	有り	0.4	520	112	4.3	VeryGood
	A28	有り	10.4	83	44	30.5	VeryGood
	A29	有り	6.9	5.8	98	33.9	VeryGood
	A30	有り	12.5	1420	145	2.0	VeryGood
	A31	有り	4.8	522	0.062	43.1	VeryGood
	A32	有り	8.6	1179	112	24.1	VeryGood
	A33	有り	14.4	622	58	0.056	VeryGood
	A34	有り	2.1	320	131	57	VeryGood
	A35	有り	7.5	813	99	0.9	VeryGood
	A36	有り	2.5	1456	90	44.9	VeryGood
比較例	a1	無し	0.05	0.5	19	45	Bad
	a2	無し	20.5	0.3	33	23	Bad
	a3	無し	13	0.2	193	124	Bad
	a4	無し	3.7	2543	0.004	0.005	Bad
	a5	有り	0.05	0.5	93	57.4	Bad
	a6	有り	19.5	0.3	57	12	Bad
	a7	有り	8.0	0.2	209	120	Bad
	a8	有り	8.6	2735	0.005	0.004	Bad

[0073] 表１から、実施例は優れたフィルム密着性を有していることが明らかになった。また、比較例はいずれもフィルム密着性が劣っていた。

[0074] ［実施例２］

Ｓｎめっき層が形成されためっき鋼板に対して、表２に示す成分を含有するＮｉめっき浴を用いてＮｉめっきを行った。形成した金属Ｎｉめっき層のＮｉ含有量を表２に示した。

Ｓｎめっき層及び金属Ｎｉめっき層が形成されためっき鋼板に対して、表３に示す各成分を有する化成処理浴を用い、浸漬処理または陰極電解処理により化成処理皮膜層を形成した。

形成した化成処理皮膜層のＺｒ化合物の含有量及びリン酸化合物の含有量を表４に示した。また、Ｓｎ酸化物層の生成量を、図４Ａ及び図４Ｂに示した方法で測定した。測定結果を表４に示した。

鋼板上にＳｎめっき層、金属Ｎｉめっき層、化成処理皮膜層が形成された容器用鋼板を試験片として用い、実施例１と同様の方法でフィルム密着性を評価した。評価結果を表４に示した。

[0075]

[表2]

	水準	Snめっき層	Niめっき浴			Niめっき層
		金属Sn量 (g/m^2)	硫酸イオン (g/L)	Niイオン (g/L)	Clイオン (g/L)	金属Ni量 (mg/m^2)
実施例	B1	0.2	11	48	48	1056
	B2	14.5	43	30	37	195
	B3	2.3	11	40	42	436
	B4	5.7	50	32	31	1277
	B5	0.6	34	35	31	177
	B6	0.5	15	37	49	1.2
	B7	9.1	36	32	47	1982
	B8	8.7	11	46	-	136
	B9	1.3	16	32	-	824
	B10	8.4	20	41	33	148
	B11	7.9	47	44	31	1053
	B12	3.9	20	32	50	1496
	B13	2.7	25	49	30	1864
	B14	3.6	60	36	49	1504
	B15	9.8	83	37	45	146
	B16	4.9	72	42	90	740
	B17	13.3	13	39	41	29
	B18	11.1	14	50	80	1042
	B19	7.8	74	43	44	100
	B20	5.2	27	47	42	63
	B21	1.6	19	44	36	184
	B22	13.0	25	33	31	3
	B23	9.7	72	30	90	1745
	B24	2.4	31	79	47	635
	B25	6.9	29	33	37	1534
	B26	8.5	90	42	38	1132
比較例	b1	1.1	4	38	35	0.5
	b2	3.6	35	5	6	0.4
	b3	8.0	3	42	4	0.4
	b4	11.5	44	4	38	0.5
	b5	4.9	4	39	-	0.5
	b6	7.8	19	3	-	0.4
	b7	4.7	120	152	30	2840

[0076]

[表3]

	水準	化成処理浴					化成処理方法		
							浸漬処理	陰極電解処理	
		Zrイオン (ppm)	Fイオン (ppm)	リン酸イオン (ppm)	硝酸イオン (ppm)	硫酸イオン (ppm)	浸漬処理時間(s)	電流密度 (A/dm^2)	陰極電解処理時間(s)
実施例	B1	11757	12738	121	1508	24164	-	10.3	4.7
	B2	17641	2132	609	1774	6391	-	8.6	7.9
	B3	7175	12899	1554	2232	12063	-	0.6	3.5
	B4	3736	13737	2647	2400	21919	-	12.3	4.2
	B5	18119	1170	2635	627	24966	-	1.2	5.4
	B6	11276	6010	1235	4800	22518	-	5.5	5.2
	B7	18627	18383	2472	14819	2754	-	7.2	8.3
	B8	9817	13787	2666	18715	6440	-	9.3	4.4
	B9	11781	16299	2281	25947	2953	-	16.8	6.9
	B10	11	14428	2646	12395	9808	-	7.3	8.5
	B11	19843	19509	2930	28355	284	-	0.7	8.9
	B12	500	11	1108	20945	2922	-	4.6	3.9
	B13	16209	19273	826	3166	16938	-	6.8	5.5
	B14	4546	17658	12	29721	1885	-	5.1	1.8
	B15	19008	19893	234	14307	2871	-	16.6	1.8
	B16	18204	13955	1943	105	-	-	9.0	6.5
	B17	15732	14071	228	28493	-	-	8.9	7.5
	B18	3449	15358	1028	-	108	-	0.7	1.6
	B19	10905	3831	812	-	28374	-	11.7	0.3
	B20	11789	9876	805	12514	9406	0.4	-	-
	B21	4203	5256	2669	3246	6838	96	-	-
	B22	7934	7690	820	26831	180	-	16.6	1.8
	B23	1636	1077	474	5608	4238	-	18.3	1.5
	B24	3380	18546	947	26818	1958	-	19.4	1.7
	B25	18020	4428	1915	14765	1861	-	19.0	1.4
	B26	1007	7952	1279	494	11866	-	4.0	1.3
比較例	b1	7377	11389	1908	9840	18440	-	2.5	1.3
	b2	3563	9930	333	18351	2843	-	8.5	0.3
	b3	17229	11410	1782	8448	4597	-	12.0	0.8
	b4	31002	19001	3982	15695	6054	-	0.6	7.3
	b5	19760	5993	2853	17323	5274	-	16.4	6.9
	b6	12051	17436	1900	14631	7418	-	16.5	8.6
	b7	4	250	3	27654	259	-	4.8	8.5

[0077]

[表4]

	水準	化成処理皮膜層		Snめっき層-Niめっき層間Sn酸化物層生成量 (mC/cm^2)	フィルム密着性
		金属Zr量 (mg/m^2)	P量 (mg/m^2)		
実施例	B1	32	19	3.8	VeryGood
	B2	43	23	7.2	Good
	B3	2	1	6.3	Good
	B4	37	18	2.9	VeryGood
	B5	5	2	7.3	Good
	B6	20	10	7.5	Good
	B7	37	24	0.1	VeryGood
	B8	30	13	7.5	Good
	B9	82	40	4.7	Good
	B10	39	21	7.4	Good
	B11	4	2	3.8	VeryGood
	B12	12	7	2.0	VeryGood
	B13	27	14	0.5	VeryGood
	B14	6	3	2.0	VeryGood
	B15	18	11	7.4	Good
	B16	43	20	5.0	Good
	B17	42	22	7.9	Good
	B18	1	2	3.8	VeryGood
	B19	3	2	7.6	Good
	B20	3	1	2.0	VeryGood
	B21	120	54	3.2	VeryGood
	B22	20	11	2.2	VeryGood
	B23	22	12	1.0	VeryGood
	B24	15	9	5.5	Good
	B25	17	11	1.9	VeryGood
	B26	5	9	3.5	VeryGood
比較例	b1	2	1	20.0	Bad
	b2	2	1	30.0	Bad
	b3	7	3	35.0	Bad
	b4	3	1	20.0	Bad
	b5	70	41	15.0	Bad
	b6	89	53	17.0	Bad
	b7	0.005	3	2.0	Bad

[0078] 表４から明らかなように、本実施形態に係る実施例は、いずれも好適なフィルム密着性を有することが明らかになった。一方、比較例は、フィルム密

着性が劣ることが明らかになった。

[0079] 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、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

産業上の利用可能性

[0080] 上記一実施形態によれば、優れたフィルム密着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

[0081]

１０　容器用鋼板
１０１　めっき鋼板
１０３　鋼板
１０５　Ｓｎめっき層
１０５ａ　Ｓｎ層
１０５ｂ　Ｆｅ－Ｓｎ合金層
１０７　金属Ｎｉめっき層
１０９　化成処理皮膜層
１２１　Ｓｎ酸化物層
１５１　コーティング層
１５３　Ｎｉ－Ｓｎ合金層

請求の範囲

[請求項1] 鋼板と；

前記鋼板の上層として、金属Ｓｎ量に換算して０．１～１５ｇ／ｍ^{2}のＳｎ又はＦｅ－Ｓｎ合金を含むＳｎめっき層と；

前記Ｓｎめっき層の上層として、金属Ｎｉ量に換算して１～２００ｍｇ／ｍ^{2}のＮｉを含む金属Ｎｉめっき層と；

前記金属Ｎｉめっき層の上層として、金属Ｚｒ量に換算して０．０１～１５０ｍｇ／ｍ^{2}のＺｒ化合物と、Ｐ量に換算して０．０１～８０ｍｇ／ｍ^{2}のリン酸化合物と、を含有する化成処理皮膜層と；

を備える

ことを特徴とする、容器用鋼板。

[請求項2] 前記Ｓｎめっき層は、金属Ｓｎ量に換算して、０．３～１１ｇ／ｍ^{2}のＳｎ又はＦｅ－Ｓｎ合金を含む

ことを特徴とする、請求項１に記載の容器用鋼板。

[請求項3] 前記金属Ｎｉめっき層は、金属Ｎｉ量に換算して、５～１５００ｍｇ／ｍ^{2}のＮｉを含む

ことを特徴とする、請求項１又は２に記載の容器用鋼板。

[請求項4] 前記化成処理皮膜層は、金属Ｚｒ量に換算して、０．０５～１２０ｍｇ／ｍ^{2}の前記Ｚｒ化合物を含む

ことを特徴とする、請求項１～３の何れか１項に記載の容器用鋼板。

[請求項5] 前記化成処理皮膜層は、Ｐ量に換算して、０．０５～６０ｍｇ／ｍ^{2}の前記リン酸化合物を含む

ことを特徴とする、請求項１～４の何れか１項に記載の容器用鋼板。

[請求項6] 前記Ｓｎめっき層と前記金属Ｎｉめっき層との間に、還元に要する電気量が８ｍＣ／ｃｍ^{2}以下の酸化Ｓｎを含有するＳｎ酸化物層を更に備える

ことを特徴とする、請求項１～５の何れか１項に記載の容器用鋼板。

[請求項7] 鋼板上に、Ｓｎを金属Ｓｎ量で０．１～１５ｇ／ｍ^{2}含むＳｎめっ

き層を形成するＳｎめっき層形成工程と；

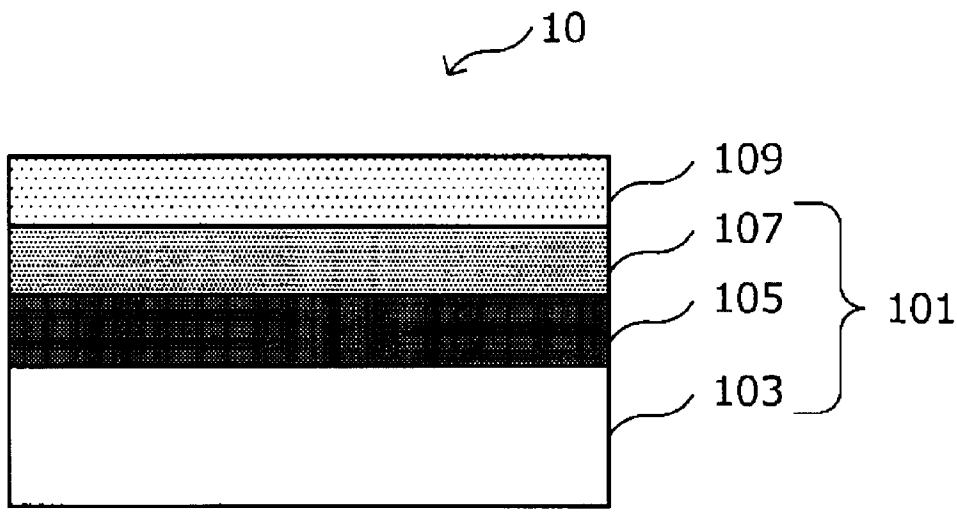
前記Ｓｎめっき層形成工程後、１０ｇ／Ｌ以上の硫酸イオン及び３０ｇ／Ｌ以上のＮｉイオンを含むＮｉめっき浴を用いて、前記Ｓｎめっき層上に、金属Ｎｉめっき層を形成する金属Ｎｉめっき層形成工程と；

前記金属Ｎｉめっき層形成工程後、１０～２００００ｐｐｍのＺｒイオン、１０～２００００ｐｐｍのＦイオン、１０～３０００ｐｐｍのリン酸イオン及び合計で１００～３００００ｐｐｍの硝酸イオン及び硫酸イオンを含み、温度が５～９０℃である化成処理浴を用い、０．５～２０Ａ／ｄｍ^{2}の電流密度及び０．０５～１０秒間の陰極電解処理時間で行われる陰極電解処理又は０．２～１００秒間の浸漬処理時間で行われる浸漬処理を行うことにより、前記金属Ｎｉめっき層上に化成処理皮膜層を形成する化成処理皮膜層形成工程と；

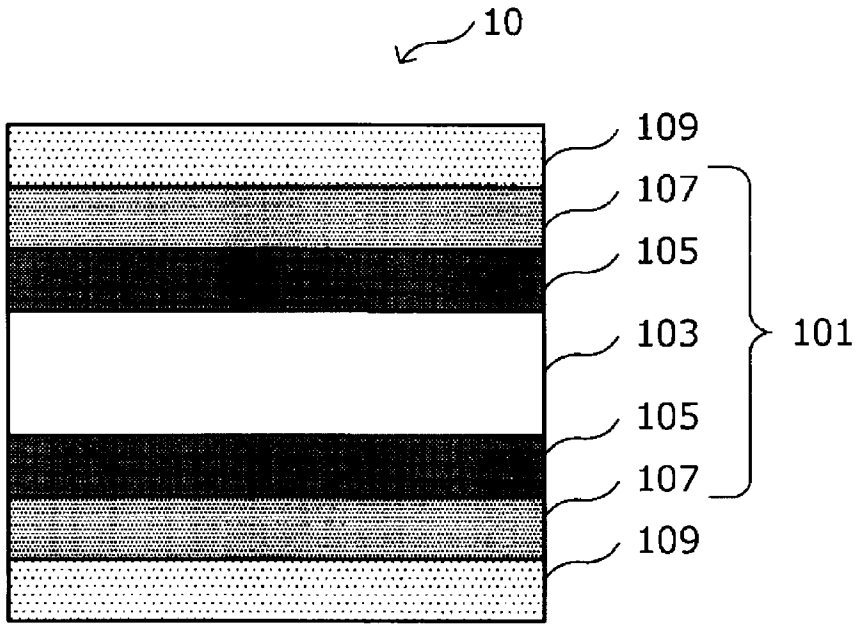
を有する

ことを特徴とする、容器用鋼板の製造方法。

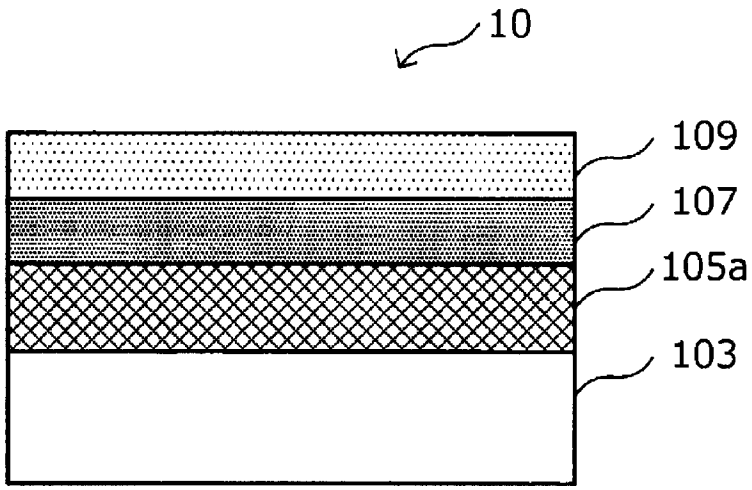
[図1A]



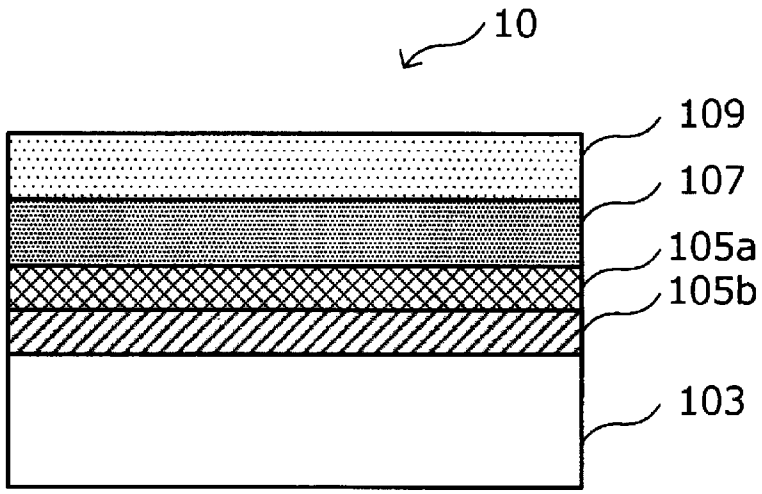
[図1B]



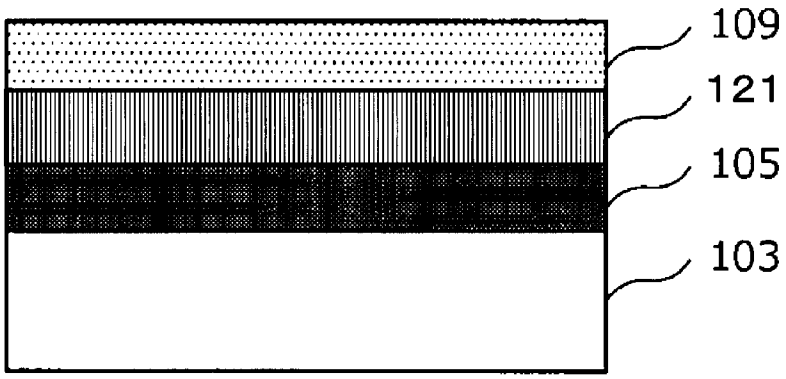
[図2A]



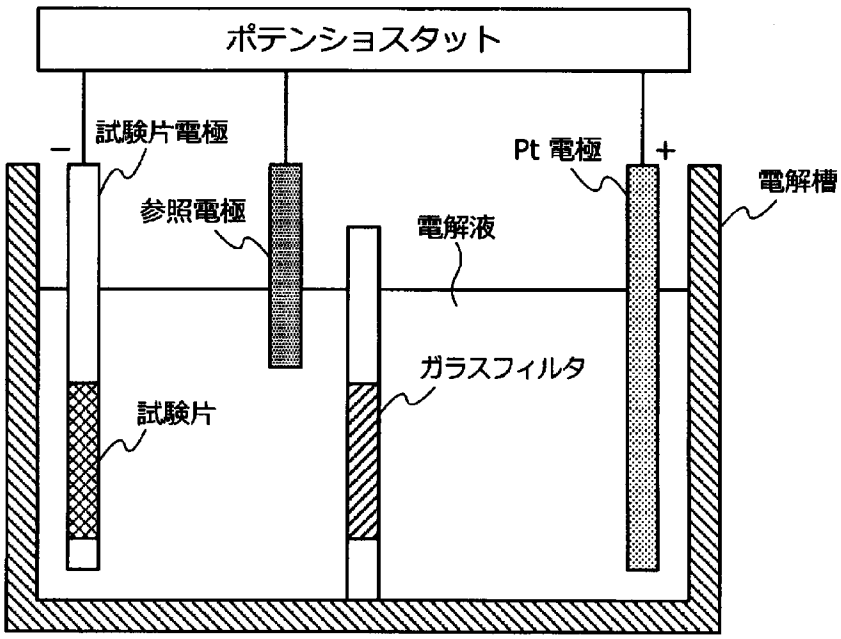
[図2B]



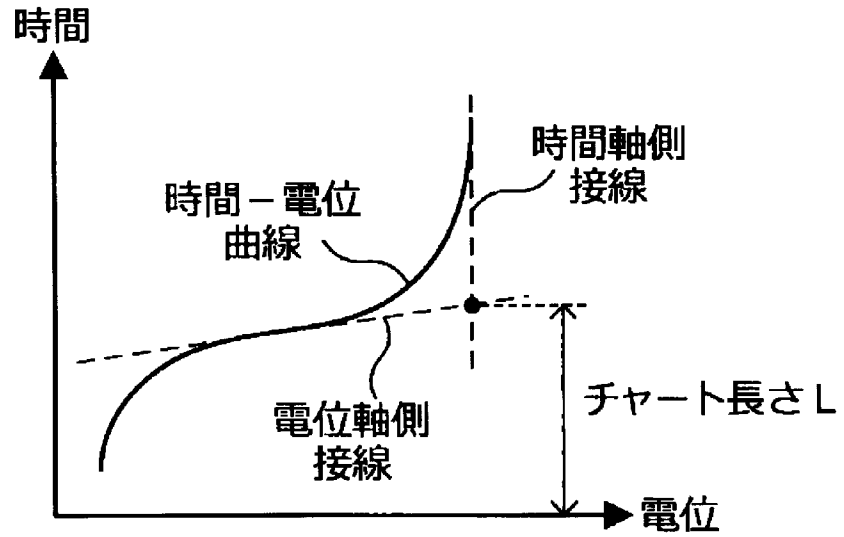
[図3]


109
121
105
103

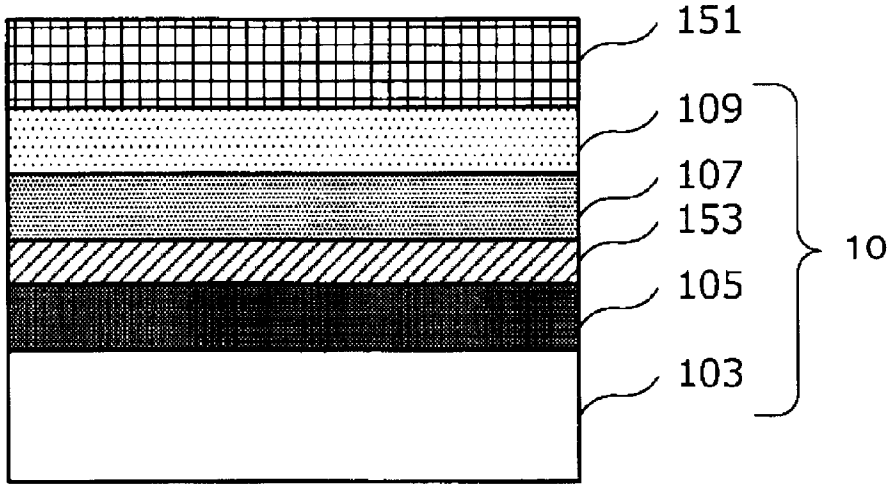
[図4A]


ポテンショスタット
試験片電極
−
Pt 電極
+
電解槽
参照電極
電解液
ガラスフィルタ
試験片

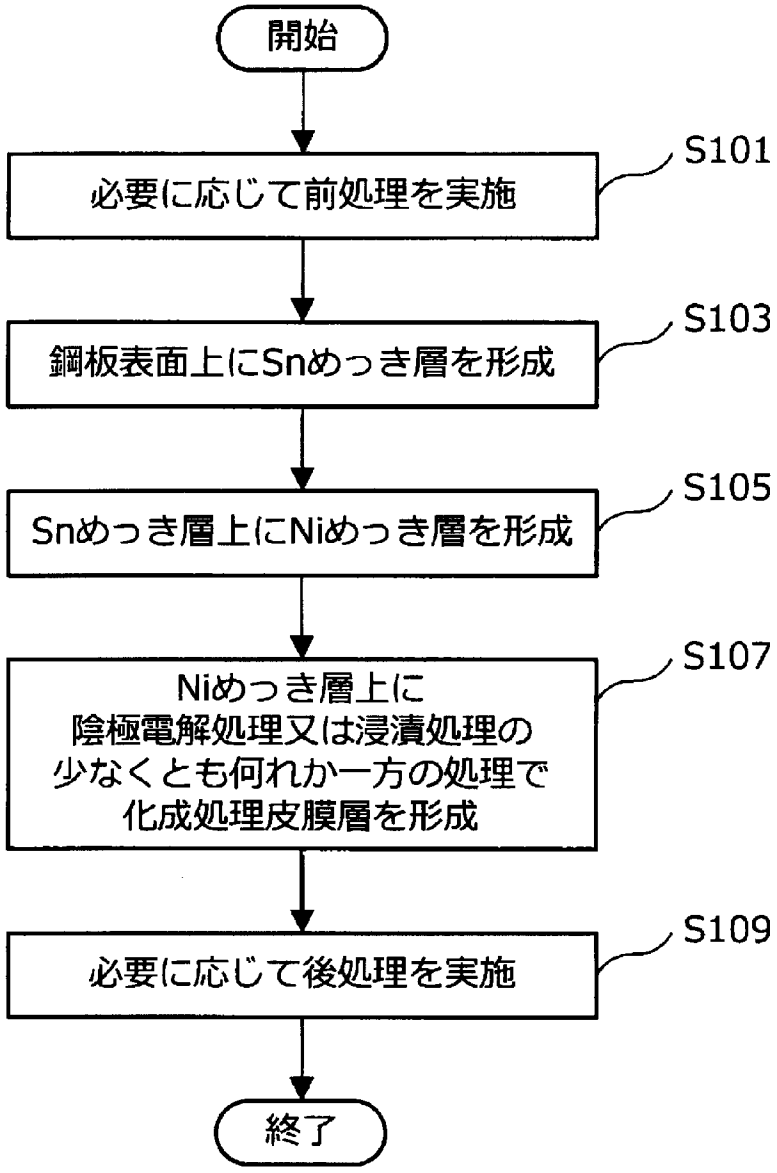
[図4B]



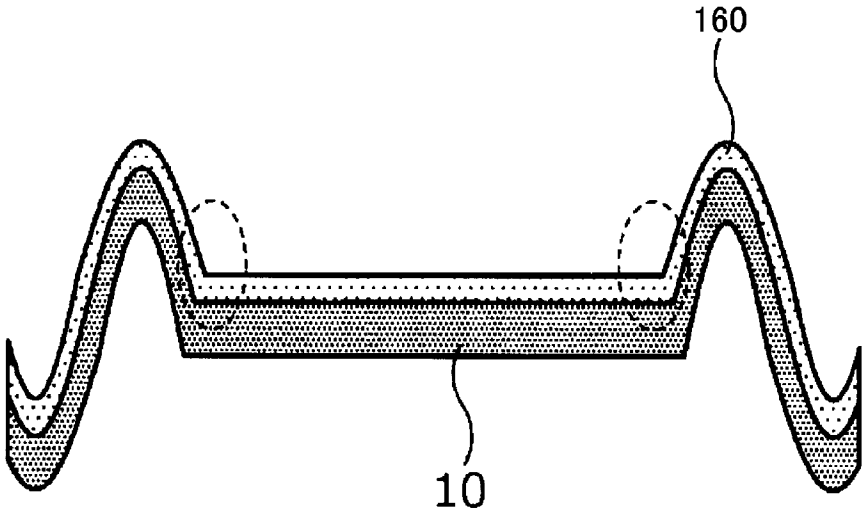
[図5]



[図6]


開始
必要に応じて前処理を実施
S101
鋼板表面上にSnめっき層を形成
S103
Snめっき層上にNiめっき層を形成
S105
Niめっき層上に
陰極電解処理又は浸漬処理の
少なくとも何れか一方の処理で
化成処理皮膜層を形成
S107
必要に応じて後処理を実施
S109
終了

[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/050481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C28/00(2006.01)i, *B32B15/01*(2006.01)i, *B32B15/02*(2006.01)i, *B32B15/18*(2006.01)i, *C23C22/36*(2006.01)i, *C25D5/26*(2006.01)i, *C25D5/50*(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)
C23C28/00, B32B15/01, B32B15/02, B32B15/18, C23C22/36, C25D5/26, C25D5/50, 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.
A	JP 2013-245394 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 09 December 2013 (09.12.2013), & WO 2013/180027 A1 & CN 104395506 A & EP 2857557 A1 & US 2015/0111057 A1	1-7
A	JP 2007-284789 A (Nippon Steel Corp.), 01 November 2007 (01.11.2007), (Family: none)	1-7
A	JP 5-98465 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 20 April 1993 (20.04.1993), (Family: none)	1-7
A	JP 2-265740 A (Nippon Steel Corp.), 30 October 1990 (30.10.1990), (Family: none)	1-7

☒ 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
07 March 2016 (07.03.16)	22 March 2016 (22.03.16)

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/JP2016/050481

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-263634 A (Nippon Steel Corp.), 26 October 1990 (26.10.1990), (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５０４８１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C28/00(2006.01)i, B32B15/01(2006.01)i, B32B15/02(2006.01)i, B32B15/18(2006.01)i, C23C22/36(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D5/50(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C28/00, B32B15/01, B32B15/02, B32B15/18, C23C22/36, C25D5/26, C25D5/50, 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	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
A	JP 2013-245394 A (東洋鋼鈑株式会社) 2013.12.09, & WO 2013/180027 A1 & CN 104395506 A & EP 2857557 A1 & US 2015/0111057 A1	1-7
A	JP 2007-284789 A (新日本製鐵株式会社) 2007.11.01, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 5-98465 A (東洋鋼鈑株式会社) 1993.04.20, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2-265740 A (新日本製鐵株式会社) 1990.10.30, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2-263634 A (新日本製鐵株式会社) 1990.10.26, (ファミリーなし)	1-7

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０７．０３．２０１６	２２．０３．２０１６

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　３０３２
瀧口　博史
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５