

ポリエステル樹脂ラミネート鋼板のDWI製缶技術の確立 —PETヘアに及ぼす材料特性の影響—

田屋慎一*・甲斐政浩*²・田辺純一*³・土井博史*⁴・堤悦郎*⁵・佐伯則人*⁶・戸丸秀和*⁷

Application of Polyester Film Laminated Steel Sheet to DWI Can

Shinichi TAYA, Masahiro KAI, Junichi TANABE, Hiroshi DOI, Etsuro TSUTSUMI, Norihito SAIKI and Hidekazu TOMARU

Synopsis : Beverage cans are mainly produced through the drawing and wall ironing (DWI) process. After DWI forming, the cans are generally washed and applied with paint-coatings.

In recent years, ecological concerns have been increasing all over the world. Therefore, one subject for steel and can makers is to avoid using the substances in achieving reasonable cost-performance. In this respect, we have tried to apply polyester film laminated steel sheets to the conventional DWI process.

In this study, we focused on the influence of material properties, the strength of substrate and film adhesion strength and film thickness, on PET-Hair (Filamentous trash of laminated polyester) of DWI can using polyester film laminated steel sheets.

Keywords : beverage can, ironing, laminated steel, environment, ecology

1. 緒言

地球規模での環境変化が問題として取り上げられるようになって既に久しく、問題は以前にも増して表面化し、今日では省エネルギーや省資源化という従来の環境問題に関する用語に加えて地球温暖化防止という言葉も常識として定着している。また、日本のように工業的に発展している国では地球温暖化防止に効果的なハイブリッドカーのような製品開発および製造工程での二酸化炭素排出量の低減など環境保護のための諸施策もまた企業の社会的責任の一つとして既に常識となっている。

飲料・食品容器の分野についても1990年代半ばから環境ホルモンの低減など環境保護に関わる技術開発が重視されるようになり、とくに金属容器の分野では薄ゲージ化、缶側壁の薄肉化による材料利用量の低減、塗料の水酸化、容

器用材料へのポリエステル樹脂プレコート材料の適用などが進められている。東洋製罐グループでも同様に缶用材料と製缶技術の密接な関係を有する技術に関してTULC、aTULCを筆頭に容器用材料へのポリエステル樹脂プレコート材料の適用を行い、塗装後の焼付工程で発生するCO₂による環境負荷の低減、塗料によっては塗料中に含まれるとされるBisphenol-A Diglycidyl Ether (ビスフェノールAジグリシジルエーテル、BADGE) 等人体への影響が報告されている物質の低減など材料の製造プロセス(表面処理、製缶)全体での高効率化を図ってきた^{1~7)}。

海外でもこれらの環境問題が顕在化しており、EUではREACH法により有害物質または現時点で有害物質として認定されている物質を含む製品の流通に関する規制が施行、また1996年以降京都議定書による温室効果ガスの削減について数値目標を掲げて積極的な取組みが行われている。

本研究は、飲料缶の製造方法として最も一般的な加工方

* 技術研究所 グループリーダー

*² 技術研究所 研究部長

*³ 技術研究所

*⁴ 技術センター グループリーダー

*⁵ 技術研究所 副主事

*⁶ 東洋製罐(株) 開発本部 メタル容器開発部長

*⁷ 東洋製罐(株) 開発本部 メタル容器開発部

法である絞り・しごき (Draw and Ironing, DI) 加工へのポリエステル樹脂ラミネート鋼板 (以下, ラミネート鋼板) の飲料缶へ適用する上で最大の課題である絞り, 再絞り加工およびしごき加工で缶上端部に発生する糸状フィルムくず (以下, PETヘア) について, その発生メカニズムの検証およびPETヘアに及ぼす材料特性 (基材強度, 基材とPETの密着強度, 被覆するポリエステル樹脂の厚み) の影響を検討した。

2. 実験および数値解析方法

2.1 供試材

2.1.1 基材

ラミネート金属板の基材として以下の4種類の材料を用いた。基材の化学組成および材料仕様 (板厚, 調質度, 強度特性) をTable 1に示す。

(1)ティンフリースチール (TFS ; Tin Free Steel, 電解クロム酸処理鋼板)

冷延鋼板をアルカリ脱脂, 硫酸酸洗後, 電解クロム酸処理 (金属クロムめっき後, クロム水和酸化物を電解処理) を施してTFSを作製した。基材のめっき皮膜構成をTable 2, Fig. 1(a)に示す。

(2)ぶりき

冷延鋼板をアルカリ脱脂, 硫酸酸洗後, フェロスタン浴により所定量の錫めっきを施し, 電解クロム酸処理を行った後, リフロー処理により錫めっき皮膜の溶融加熱処理を行って供試ぶりき基材を作製した。基材のめっき皮膜構成をTable 2, Fig. 1(b)に示す。

(3)Ni-Sn合金めっき鋼板

アルカリ脱脂, 硫酸酸洗した冷延鋼板に電解によるNi-Sn合金めっきし, 続いてTFSと同様のクロム水和酸化物を施して供試Ni-Sn合金めっき鋼板を作製した。基材のめっき皮膜構成はTable 2, Fig. 1(c)に示すようにNi-Sn合金めっき皮膜中の約90%がNiである。

(4)アルミニウム合金板

Table 1に示すアルミニウム合金板 (古河スカイアルミ製) をアルカリ脱脂して, 供試ラミネート金属板用の基材として用いた。

(5)鋼板/アルミニウム箔およびアルミニウム板/鉄箔のクラッド材

表面活性化接合法により鋼板とアルミ箔およびアルミ板と鉄箔を常温接合したクラッド材料 (以下, クラッド材と

Table 1 The specification of testing materials

Material	Chemical composition/wt%							Specification of the substrate		
	C	Mn	P	S	Nb	-	Temper	Yield Strength /MPa	Tensile Strength /MPa	Thickness /mm
Steel	0.001	0.170	0.013	0.009	0.025	-	T-1CA	247	351	0.225
							DR3	309	352	
							DR5	388	401	
Aluminum (A3004)	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Temper	Yield Strength /MPa	Tensile Strength /MPa	Thickness /mm
	0.30	0.40	0.21	1.00	1.00	0.22	H19	279	309	0.280

Table 2 The specification of surface treatment

Sample No.	Substrate		Surface treatment (both side)				
	Material	Temper	Primary coating		Secondary coating		
T1	TFS (Electro chromium coating)	T-1CA	Metal chromium Cr ⁰	120mg/m ²	Chromium oxide (Cr ^{ox})	15 mg/m ²	
T2							DR3
T3							DR5
T4							T-1CA
S1	Tin Plate	T-1CA	Sn	0.12g/m ²	Chromium oxide / Metal chromium (Cr ^{ox} / Cr ⁰)	8 / 7 mg/m ²	
S2				4.00g/m ²			
NS1	Ni-Sn plating sheet	T-1CA	(Ni+Sn)	0.56g/m ²	No passivation		
NS2				1.68g/m ²			
NS3				5.00g/m ²			
A	Aluminum	H19	chromium - phosphate chemical treatment				
CL-S (Steel base CLAD material)	Steel sheet	T-1CA	Metal chromium Cr ⁰	120mg/m ²	Chromium oxide Cr ^{ox}	15 mg/m ²	
	Aluminum foil						O
CL-A (Aluminum base CLAD material)	Aluminum sheet	H19	chromium - phosphate chemical treatment				
	Iron foil		-	Metal chromium Cr ⁰	120mg/m ²	Chromium oxide Cr ^{ox}	15 mg/m ²

Coating composition		
	Sample T1~3	Sample T4
Chromium Oxide Cr ^{OX} / mg/m ²	15	15
Metal Chromium Cr ^O / mg/m ²	120	420

Fig. 1 (a) The coating composition of TFS (Tin Free Steel, ECCS)

Coating composition		
	Sample S1	Sample S2
Chromium oxide / Metal chromium (Cr ^{OX} /Cr ^O)/ mg/m ²	8 / 7	8 / 7
Sn / g/m ²	0.12	4.00

Fig. 1 (b) The coating composition of Tin Plate

Coating composition			
	Sample NS1	Sample NS2	Sample NS3
Ni-Sn Alloy (Ni + Sn) / g/m ²	0.56	1.68	5.00

Fig. 1 (c) The coating composition of Ni-Sn alloy coating steel

Cross section composition				
	Sample CL-S (Steel Base)		Sample CL-A (Aluminum Base)	
Chromium Oxide Cr ^{OX} / mg/m ²	15		15	
Metal Chromium Cr ^O / mg/m ²	120		120	

Fig. 1 (d) The cross section composition of sheet-foil clad materials

記す)をラミネート金属板用の基材として用いた。以下、クラッド材は接合する基材の厚い方をベース金属と見なし、鋼板とアルミ箔のクラッド材を鋼板ベースクラッド材、アルミ板と鋼箔のクラッド材はアルミベースクラッド材と記す。鋼板ベースクラッド材に用いたベースの鋼板はTable 2に示したSample T1のTFSであり、アルミ箔は純アルミ系のO材である。また、アルミベースクラッド材に用いたベースとなるアルミ板はTable 2に示したSample Aのアルミニウム合金板であり、鉄箔 (Iron Foil, IF) は電鍍箔を用いた。作製した2種類のクラッド材はともに接合した段階では箔側表面は表面処理を施していないので、基材と箔をクラッドした後に箔側に表面処理を施した。鋼板ベースクラッド材のアルミ箔側にはフェノールジルコニウムの表面処理、アルミベースクラッド材の鉄箔側表面にはTFS相当のクロムめっきを施した。基材の構成をTable 2、Fig. 1 (d)に示す。

2. 1. 2 ラミネート金属板

製缶試験に供したラミネート鋼板は、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート共重合樹脂 (PET/I) の無延伸フィルムを熱融着して作製した。これらのポリエステル樹脂フィルムは缶外面側には厚さ16 μ mの白色フィルム、缶内面側には厚さ28 μ mの透明フィルムを用いており、基材と熱融着により積層してラミネート鋼板を作製した後、パ

ラフィン系ワックスを静電塗油し、製缶試験に供した。

2. 2 製缶試験

製缶試験は、ラミネート鋼板から円形のブランクを打ち抜き、浅絞りカップを作製するカップング工程と作製した浅絞りカップを再絞り後しごき加工するボディメーカの2工程からなるプレス加工により製缶を行った。以下にカップングおよびボディメーカでの製缶工程を示す。

2. 2. 1 カップング

カップングは、機械プレスTPL45Si (公称能力441kN, AMADA社製) にて加工速度60spmで行った。Table 3にカップング工程の加工条件を示す。

Table 3 The condition of the drawing process (Cupping)

Punch diameter /mm	91.0
Drawing ratio	1.54
Blank holder force /kN	25
Drawing speed /spm	60
Drawing temperature / $^{\circ}$ C	RT

2. 2. 2 ボディメーカ

再絞りしごき加工は、ボディメーカ (型式B3-26, ㈱東洋食品社製) を用いて液体潤滑剤 (クーラント) を使用しないドライ条件下にて100spmの加工速度で行った。ボディ

メーカーでの再絞りしごき加工はTable 4の条件にて行い、しごき加工缶上端部の厚み減少率(リダクション率/%)^{*}を10~30%の間で変更した。

^{*}ここでの缶上端部のリダクション率は、しごき加工していない再絞り缶の上端部厚みからの厚み減少率であり、一般に用いられる加工前の板厚に対するリダクション率とは異なる。

Table 4 The condition of the redraw & wall ironing process(Body Maker)

Punch diameter /mm	66	
Tool temperature/°C	Punch	55
	Redraw	30
	Ironing die	40
Speed /spm	100 (single shot)	

2. 3 評価方法

2. 3. 1 成形缶のPETヘア

成形缶の評価はPETヘアの状態は目視、光学顕微鏡または電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM ; Field Emission Scanning Electron Microscope) による外観観察および断面観察により評価した。

2. 3. 2 フィルムと基材の密着強度

基材に対するフィルムの密着性は、180°ピール試験により基材に対するフィルムの剥離強度を測定することで評価した⁸⁾。180°ピール試験にはFig. 2に示すような試験片を用いて、引張試験機 (オリエンテック製テンシロン万能試験機 RTC-1210A) により、試験速度0.17mm/sにて室温(25°C)でフィルムのみを剥離させたときの荷重をフィルムと基材の密着強度とした。

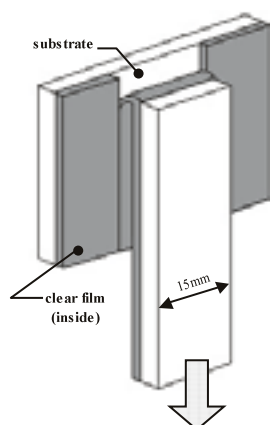


Fig. 2 Model of 180° peeling test

2. 4 引張試験

2. 4. 1 供試材

(1)フィルム

ラミネート前のフィルムから切出した幅5mm×長さ40mmの短冊状の試験片について、引張試験機 (オリエンテック製テンシロン万能試験機 RTC-1210A) を用いて、試験速度3.3mm/s、温度75°Cで行った。

(2)基材およびラミネート材料

基材およびラミネート材料の引張試験は、JIS Z 2241金属材料引張試験方法によるJIS 5号試験片を作製し、引張試験機 (オリエンテック製テンシロン万能試験機 RTC-500) を用いて、試験速度0.17mm/sにて室温(25°C)で行った。

2. 4. 2 缶側壁

(1)フィルム

フィルムの引張試験は、ラミネート前のフィルムから切出した幅5mm×長さ40mmの短冊状の試験片について、引張試験機 (オリエンテック製テンシロン万能試験機 RTC-1210A) を用いて、標点間距離20mm、試験速度3.3mm/s、温度75°Cで行った。

(2)基材

基材の引張試験は、缶壁から幅15mm×長さ45mmの短冊状に切出し、フィルムをはく離した試験片について、引張試験機 (オリエンテック製テンシロン万能試験機 RTC-500) を用いて、試験速度0.17mm/sにて室温(25°C)で行った。

3. 結果および考察

3. 1 PETヘアに及ぼす材料強度の影響

Fig. 3にFE-SEMにより観察した缶上端部の内面側フィルムの状態を示す。基材が鋼板、アルミ板に関わらず、何れの場合もラミネートしたフィルムが缶上端部より外側へ押出されている。基材がTFSであるSample T1~3では、缶上端部のリダクション率の増加に伴ってラミネートしたフィルムへのダメージが大きくなっており、缶上端部リダクション率が15%以上では調質度によらず全ての条件でフィルムが破断してPETヘアが発生している。また、基材のより軟らかいT-1のラミネート鋼板(Sample T1)では、他のDRテンパーの2種類と比較してしごき成形でのラミネートフィルムの損傷が少なく、PETヘアが軽減されている。これに対して、アルミ板のラミネート材Sample Aでは同じ厚みのPETフィルムをラミネートしているにも関わらずPETヘアは発生していない。このように缶上端部では、パンチの進行方向に対して後方側に材料を拘束するものがないため構成材料の材料強度により基材、PETフィルムの変形量が異なり、基材に比べて材料強度の低いPETフィルムが選択的に変形するものと推測される。そこで、各成形

工程での基材およびフィルムの強度特性を調査した。Table 5 に各成形工程での基材および缶側壁内面側のフィルムの強度を示す。Fig. 3 のPETへアの状態は、Table 5 の再絞り缶 (Redraw can wall) の側壁強度との相関が高く、基材強度の上昇に伴いPETへアが発生しやすいことが分かる。また、前述の缶上端部での各構成材料の変形挙動と併せて考察すると、基材が鋼の場合はラミネートしたフィルムと基材の強度差が大きく缶上端部近傍では基材に対して強度の低いフィルムが選択的に変形し、その結果缶上端部直下でフィルム自体が破断してPETへアになると考えられる。

PETへアに及ぼす材料強度の影響についての確認のため鋼板ベースクラッド材 (鋼板とアルミ箔のクラッド材, Sample CL-S), アルミ板ベースクラッド材 (アルミ板と鉄箔のクラッド材, Sample CL-A) のラミネート材を

ボディメーカーにてリダクション率20%しごき成形した後の缶上端部FE-SEM写真をFig. 4 に示す。鋼板ベースクラッド材では、缶の内面外面ともにフィルムが破断しており、PETへアが発生した。これに対して、アルミ板ベースのクラッド材では、缶の内面外面ともにリダクション率20%のしごき成形後もPETへアは発生していない。Fig. 5 に前記試験後の缶側壁断面の写真を示す。鋼板ベースクラッド材では前述の通り缶内面側のフィルムが破断してPETへアとして脱落していることに加えて、鉄箔に比べて強度の低いアルミ箔もフィルムと同様に後方に押出されているのが分かる。アルミ板ベースのクラッド材では、鉄箔側 (内面側) の基材とフィルムの密着力が弱いため、フィルムが後方に押出されているがフィルムが破断するまでには至っておらず、材料強度の高い鉄箔はアルミ基材よりも変形量が小さいことが分かる。

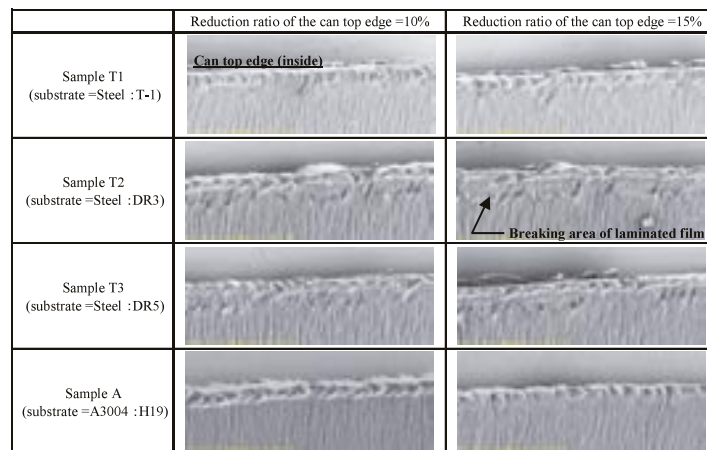


Fig. 3 SEM micrograph of the surface of can top edge (inside)

Table 5 Mechanical properties of the materials after each process

Sample No.	Material	Tempar	Laminated sheet		Cup wall		Redraw can wall		DWI can wall [※]	
			Yield Strength /MPa	Tensile Strength /MPa	Yield Strength /MPa	Tensile Strength /MPa	Yield Strength /MPa	Tensile Strength /MPa	Yield Strength /MPa	Tensile Strength /MPa
T1	TFS	T-1CA	247	351	394	427	460	475	619	648
T2		DR3	315	349	427	453	504	518	666	687
T3		DR5	400	413	437	475	499	513	652	672
A	A3004	H19	220	255	217	284	282	293	292	313
T1	Inside film	-	-	36	-	48	-	63	-	156
A	Inside film	-	-	38	-	47	-	54	-	158

※Reduction ratio of can wall from original thickness (base gauge) =58%

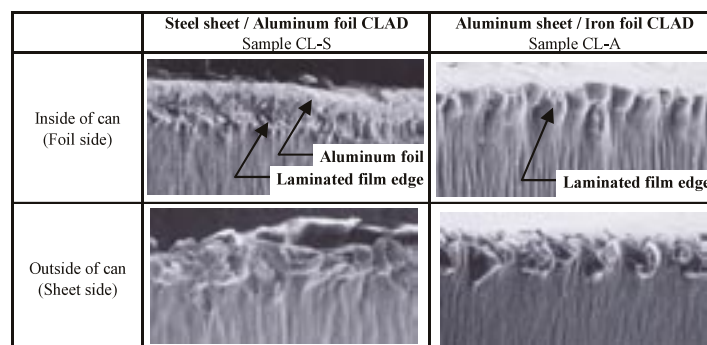


Fig. 4 SEM micrograph of the surface of can top edge, 20% reduction ratio

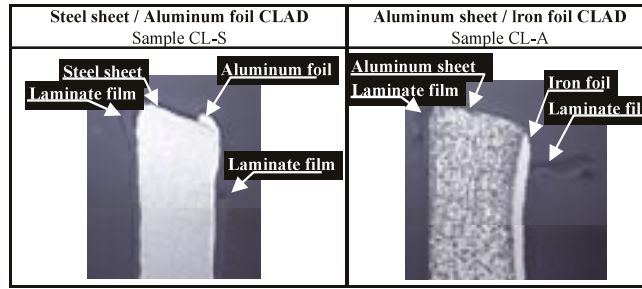


Fig. 5 Sectional view of the surface of can top edge, 20% reduction ratio

3. 2 PETヘアに及ぼす基材とフィルムの密着強度の影響

Table 6 に基材の表面処理を変更したラミネート供試材について製缶試験したときの各成形工程での基材とフィルムの密着強度の関係を示す。Table 6 のフィルム剥離強度の値で網掛けになっている数値は、フィルムが剥離できずに破断したものであり、基材とフィルムの密着力がフィルムの破断強度以上であることを示している。TFS, ぶりきのラミネート材に関しては、加工前が基材とフィルムの密着力が最も高く、成形が進むに伴って密着強度が低下する傾向にある。とくに、ぶりきラミネート材では成形に伴う基材とフィルムの密着力の低下が大きいことが分かる。TFS, ぶりきに比べてニッケルと錫の合金めっきしたラミネート材では、成形に伴う基材とフィルムの密着力の低下がほとんど見られず、ボディメーカーでのしごき成形後の缶

側壁についても十分な密着力が保たれており、密着強度はフィルムの破断強度以上である。また、Fig. 6 にはボディメーカーにて缶上端部のリダクション率が20%となるように成形したときの缶上端部の外観写真を示す。TFS, ぶりきではしごき成形によりPETヘアが発生しており、PETヘアの程度は基材とフィルムの密着力の低下とともに悪化している。これに対して、ニッケル錫合金めっきしたラミネート材の場合、成形後の密着力低下がみられないサンプル (Sample NS 2, NS 3) については缶上端部のリダクション率20%のしごき成形を行ってもPETヘアが発生しない。以上のような缶側壁のフィルム密着強度向上によるPETヘア低減の効果は、缶側壁の密着力がフィルム強度より高いためフィルム自体が選択的にパンチの進行方向に対して後方側に押出されにくいことによるものと考えられる。

Table 6 Influence the adhesion specification of surface treatment

Sample No.	Material	Temper	Substrate				Peel strength /N/15mm			
			Surface treatment (both side)				Laminated sheet	Cup wall	Redraw can wall	DWI can wall
			Primary plating		Secondary plating					
T1	TFS	T-1CA	Metal	120mg/m ²	Chromium	15 mg/m ²	19.6	21.6	18.9	14.8
T4			chromium Cr ^o	420mg/m ²	oxide Cr ^{ox}		21.1	16.7	17.4	15.0
S1	Tin Plate	T-1CA	Sn	0.12g/m ²	Chromium oxide /	8 / 7 mg/m ²	18.4	7.7	15.2	12.1
S2				4.00g/m ²	Metal chromium (Cr ^{ox} /Cr ^o)		17.4	5.9	14.2	9.1
NS1	Ni-Sn coating sheet	T-1CA	Ni+Sn	0.56g/m ²	No passivation	17.2	16.9	16.9	15.3	
NS2				1.68g/m ²		18.4	25.8	22.9	20.9	
NS3				5.00g/m ²		15.7	22.1	22.6	22.1	
A	Aluminum	H19	chromium - phosphate chemical treatment				14.8	12.6	9.6	3.0

※hatching:Film breaking (Film strength<Adhesion)

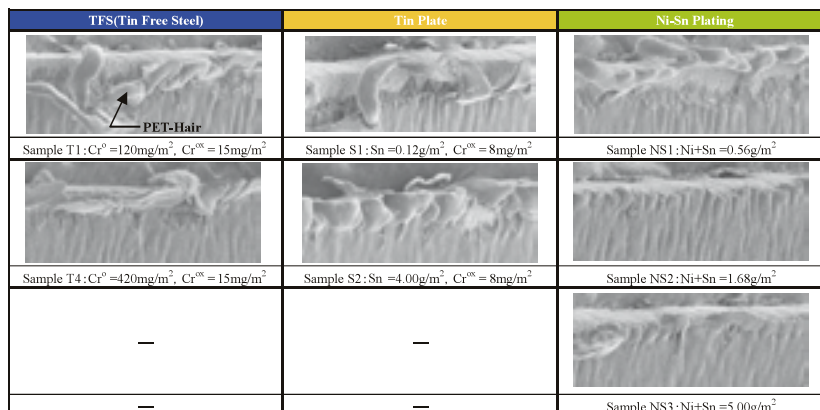


Fig. 6 Influence of surface treatment (film adhesion) on PET-Hair (can inside)

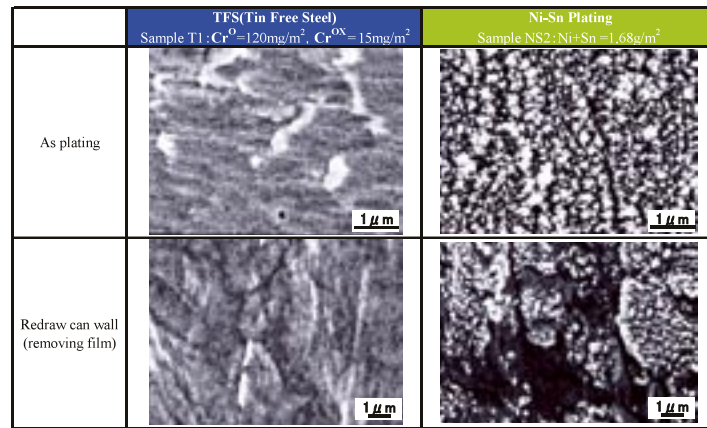


Fig. 7 SEM micrograph of the can wall surface of substrate removed laminated film(inside)

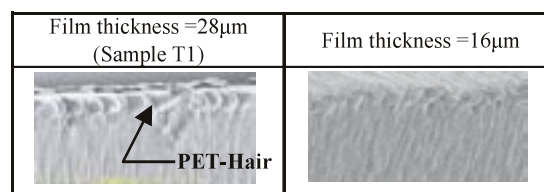


Fig. 8 Effect of using thinner film on reducing of PET-Hair

このようなニッケル錫合金めっきラミネート材の基材とフィルムの密着力を向上させるメカニズムを検証するためにめっき後の基材表面およびしごき成形後の缶側壁の基材表面をTFSのめっき表面および缶側壁の基材表面と比較してFE-SEMにて観察した。Fig. 7に示すようにニッケル錫合金めっき後の基材表面には、 $0.3\mu\text{m}$ 以下の微細な突起が均一微細に分布している。また、缶側壁の基材表面ではめっき皮膜自体が極めて微細に割れている様子が観察された。このようにニッケル錫合金めっきした基材の表面形態のアンカー効果により、しごき成形後も十分なフィルム密着力が得られたものと推測される。これに対して、TFSではめっき皮膜が約 50nm と非常に薄膜であるため、めっき後の基材表面形態の変化は極僅かであり、成形後の缶側壁もまた同様である。

3. 3 PETヘアに及ぼすフィルム厚みの影響

Fig. 8に厚みの異なる2種類のフィルムラミネート材のしごき成形試験結果を示す。図のようにラミネートするフィルム厚みを薄くすることにより、しごき成形の過程で材料強度が低く選択的に変形するフィルムの体積を小さくできるため、PETヘアを低減できることが分かった。つまりフィルムと基材の密着強度が等しい場合、しごき成形によるせん断力が作用するフィルム表面と基材へのフィルムの密着力を発現する基材とフィルムの接合面の距離が近い方がしごき成形のせん断力に対するフィルムの変形抵抗が向上するためと考えられる。

4. 結 言

ポリエステル樹脂ラミネート鋼板をDI缶へ適用にする上で課題となる缶上端部の糸状のフィルムくず(PETヘア)に及ぼす基材強度、基材とフィルムの密着力、フィルムの厚みなどの材料特性の影響について検証した。

得られた結果をまとめると以下の通りである。

- (1)缶上端部ではパンチ進行方向に対して後方側に材料を拘束するものがないため、金属である基材に比べて強度の低いポリエステルが選択的に変形する。このような現象は基材が鋼板の場合とくに顕著であり、ラミネート鋼板のD I成形におけるPETヘア発生要因となる。
- (2)表面処理により基材と缶側壁のフィルムの密着強度を向上させることにより、缶上端部フィルムの選択的変形を軽減し、フィルムがパンチ進行方向に対して後方に押出されにくくなるためPETヘアを低減できる。
- (3)ラミネートするフィルム厚みを薄くすることにより、しごき成形の過程で材料強度が低く選択的に変形するフィルムの体積を小さくできるため、PETヘアを低減できる。

引 用 文 献

- 1) わが国における缶用表面処理鋼板の技術史, 日本鉄鋼協会, (1998), 129
- 2) 志水慶一, 表面科学, 56 (2001), 93
- 3) 田中厚夫, 英 哲広, 古城治則, 乾 恒夫, 鉄と鋼, 72 (1986), 301

- 4) 小林 亮, 小林具実, 今津勝宏, 平成 5 年塑性加工春季講演会講演論文集, (1993), 581
- 5) 志水慶一, 田辺純一, 国繁文男, 池田保之: 東洋鋼鋸, 32 (2000), 9
- 6) 森田俊一, 岩下寛之, 田中厚夫, 寺内文子: 鉄と鋼, 86 (2000), 171
- 7) 田屋慎一, 岩元暢宏, 池田保之, 有松裕治, 志水慶一: 東洋鋼鋸, 33 (2002), 23
- 8) 中林美保, 石田正説, 松原政信, 小林 聡, 林田貴裕, 毎田知正: 東洋鋼鋸, 35 (2004), 1