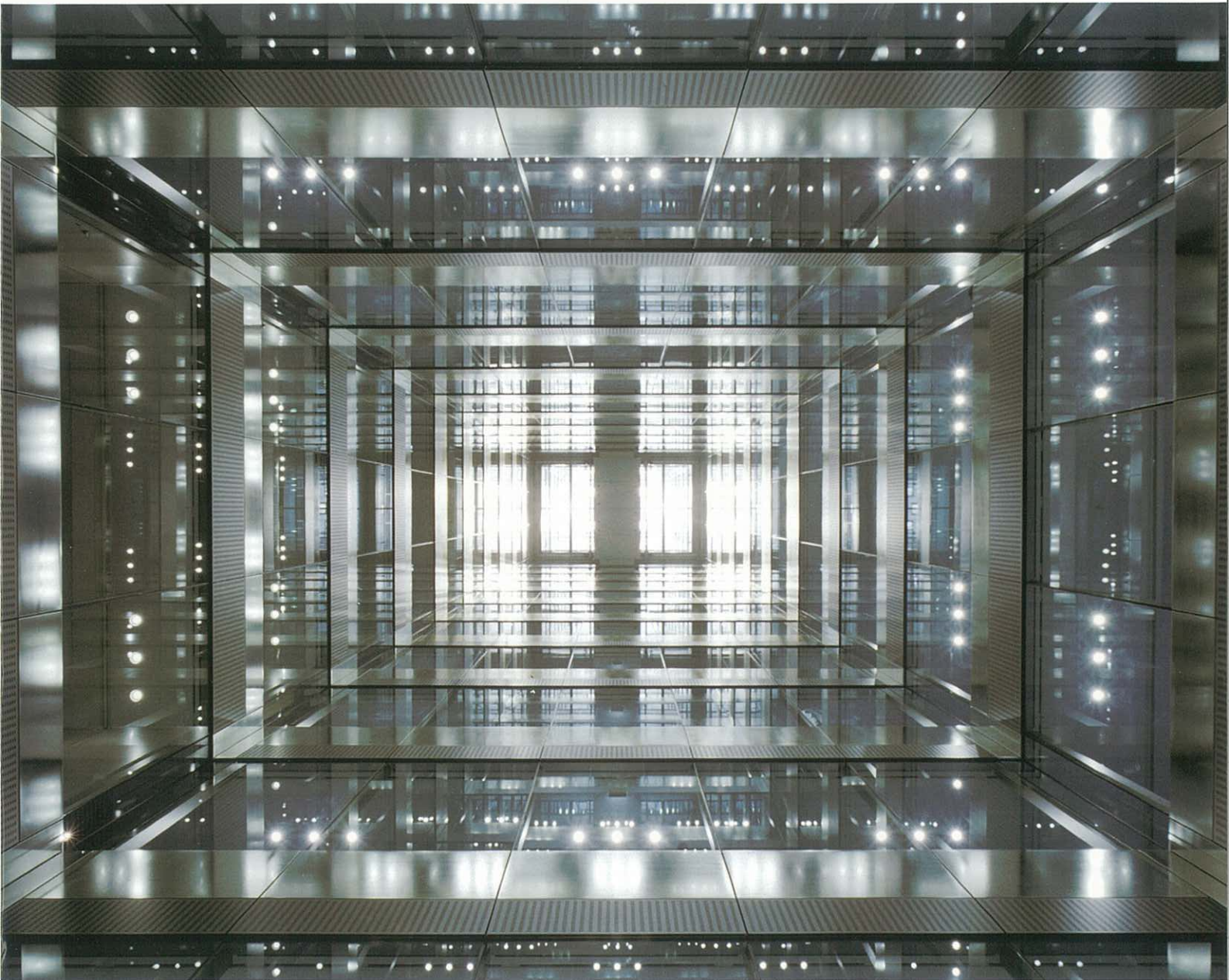
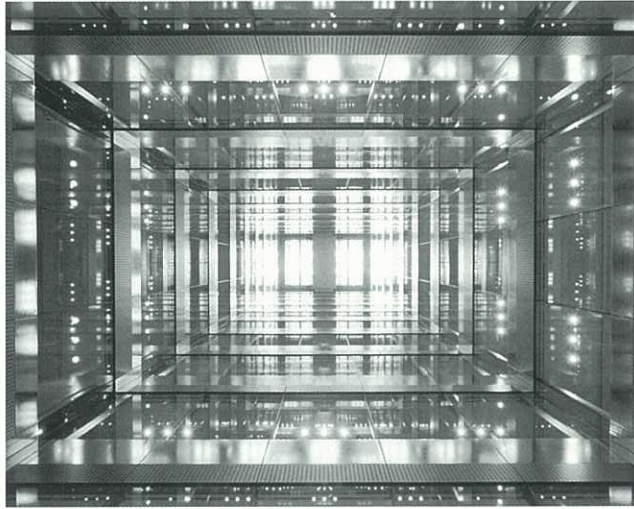


# 東洋鋼鋳



VOL. 37



#### 表紙の説明

ミラーコートK (MCK) は高い反射率を有する銀めっき鋼板である。この高い反射率を利用し、自然の光を屋内に取り入れる、光ダクトシステムに採用されている。

表紙の写真は東洋製罐株式会社本社ビル 大崎フォレストビルディングに採用された自然採光システムの見上げ写真である。低階層まで効率よく自然光を導入するために、壁面の反射壁にMCKが使用されている。

The Mirror Coat K (MCK) is a highly effective reflective material silver plated to metal sheets. The high reflectance of MCK is used for sunlight transmission.

The photograph in the cover shows inner side of the sunlight transmission system of the Osaki Forest Building (the headquarters building of TOYO SEIKAN KAISHA, Ltd.). With high efficiency, the MCK walls of the transmission system guide the sunlight to the ground floors of the building.

---

## 目 次

---

1. 無延伸ポリエステルフィルムラミネート鋼板を用いた2ピース飲料缶 (TULC) の塗料密着性 .....	吉村国浩 ... 1 田屋慎一
2. 薄めっきぶりき (LTS) へのリン酸塩化成処理 .....	佐々木真利江 ... 9 山本忠司
3. 化粧鋼板用エンボス付与フィルムの開発 .....	神田真太郎 ... 15 河村悟史 内田正幸
4. 18L缶胴溶接部テープ補正装置の開発 .....	古高武士 ... 21 三宅勝也 中村琢司
5. 銀めっき鋼板の開発 .....	大場光芳 ... 27 西麻里 三浦さき子 大嶋達也 岡村浩



# TOYO KOHAN

Technical Reports of Toyo Kohan Company Ltd.

Vol.37

---

## Contents

---

1. Ink-Adhesion for Two-piece can (TULC) by Non-oriented Polyester Film Laminated Steel Sheet ..... *Kunihiro YOSHIMURA* ... 1  
*Shin-ichi TAYA*
2. Phosphate Treatment on Lightly Tin Coated Steel ..... *Marie SASAKI* ... 9  
*Tadashi YAMAMOTO*
3. Development of Embossed Film for Laminated Steel Sheets..... *Shintarou KANDA*...15  
*Satoshi KAWAMURA*  
*Masayuki UCHIDA*
4. Development of weld area correcting machine in 18-liter can ..... *Takeshi FURUTAKA* ...21  
*Katsuya MIYAKE*  
*Takuji NAKAMURA*
5. Development of Silver Mirror Steel ..... *Mitsuyoshi OHBA* ...27  
*Mari NISHI*  
*Sakiko MIURA*  
*Tatsuya OHSHIMA*  
*Hiroshi OKAMURA*



# 無延伸ポリエステルフィルムラミネート鋼板を用いた 2ピース飲料缶(TULC)の塗料密着性

吉村国浩\*, 田屋慎一\*<sup>2</sup>

Ink-Adhesion for Two-piece can (TULC) by Non-oriented Polyester Film Laminated Steel Sheet

Kunihiro YOSHIMURA, Shin-ichi TAYA

**Synopsis** : Polyester film laminated steel and aluminum sheets, which are applied for various kinds of cans, have an advantage that inner and outer lacquer coating processes are omitted. Therefore, the use of those sheets are significantly contributing to reducing CO<sub>2</sub> emissions and byproducts generated during the inner lacquer curing process. In addition, these sheets especially for the beverage cans developed by the Toyo Seikan Kaisha, LTD., so-called Toyo ULtimate Can (TULC) which the biaxial oriented polyester film (BO-PET) lamination is adopted, have good formability, corrosion resistance and the film-ink adhesion of the outer wall of the cans.

Recently weight reduction has been required for the TULC cans more and more. So a new material, which a non-oriented polyester film (NO-PET, so-called "Fine Cast Film" ) with a better formability than the BO-PET film was laminated on, was developed.

In this paper, we focused on the film-ink adhesion for the NO-PET laminated TULC can. The outer film of the can has multiple layers and each layer has different compositions. If the can wall temperature after forming becomes nearly T<sub>g</sub> of PET, the film-ink adhesion deteriorates due to an increase in the residual stress on the film after forming. As a result, it is found that it is necessary to control the optimum range of can wall temperature after forming and to choose the suitable compositions of each film layer in order to obtain a good film-ink adhesion.

**Key Words** : TULC; film-ink adhesion; non-oriented polyester film; temperature of forming

## 1. 緒言

近年、環境に対する配慮が工業製品に求められ、リサイクル性や環境負荷を考慮した製品設計が企業の社会的責任となっている。飲料缶・食缶分野においては、環境対応の一つとして、塗装缶に比べ焼付け時のCO<sub>2</sub>排出量が少ないフィルムラミネート金属板への切り替えが進んでおり、成形時のクーラントが不要なTULC (Toyo Ultimate Can) は環境負荷が小さい容器の代表格である。TULCには二軸延伸ポリエステルフィルムが用いられているが、最近では更なる軽量化やリシール性付与もされており、加工がより厳しい用途においては、加工時のフィルムの割れを抑制するため、加工性に優れる無延伸フィ

ルムが適用されている<sup>1)</sup>。また、缶の外観 (意匠性など) についても、加飾性や光輝性の付与が検討され、従来の樹脂凸板を用いた印刷方法以外に、水無し平板印刷、紫外線照射によりインキを硬化させる方法<sup>2), 3)</sup> や、予めグラビア印刷したフィルムを金属缶にラミネートする方法など1種類あるいはそれらを組み合わせた方法が用いられる場合が増加しており、これまでインキ剥離が問題とならなかった場合でも、印刷方法あるいはインキの種類の変更によって、印刷後のネック加工や缶同士の接触等によるインキ剥離が懸念される。一般に、インキとフィルムとの密着性には、塗膜特性 (粘弾性、内部応力)、塗液特性 (界面張力、粘弾性)、塗膜組成 (組成分布、フィラー・顔料の種類・量・分散性)、塗膜形成条件 (膜厚、硬化条

\* 技術研究所 グループリーダー

\*2 技術研究所

件、塗装方法)などが影響するが、TULCのような2ピース飲料缶では成形後に印刷を行うことから、上記特性に加えて成形後の表面状態やフィルム内の残留応力、あるいは成形方法が強く影響すると考えられる。

そこで、本研究では無延伸フィルムを用いたTULCの塗料密着性について、缶外面側フィルム(樹脂組成、層構成)あるいは成形(成形方法及び成形温度)の影響について調査を行った。TULCには絞り成形缶(J200TULCと称されている缶など、以下J200TULCと略す)と絞り-しごき成形缶(C350TULCと称されている缶など、以下C350TULCと略す)があり、J200TULCとC350TULCの塗料密着性について、成形温度の影響と缶外面側フィルムの表層における酸化チタン顔料の添加の影響を調査した。さらに、成形後フィルム内の残留応力をフィルムの変形挙動に及ぼす温度の影響から推察することによって、成形時の樹脂の変形挙動が塗料密着性に及ぼす影響について考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

実験で使用したラミネート金属板の仕様をTable1に示す。缶外面側となる無延伸ホワイトフィルムはポリエチレンテレフタレートにイソフタル酸を5mol%共重合したフィルム( $T_g=77^\circ\text{C}$ ,  $T_m=233^\circ\text{C}$ , 厚み $13\mu\text{m}$ あるいは $16\mu\text{m}$ , 以下、PET/IA)であり、フィルムの表層に酸化チタン顔料を添加しないものと5wt%添加したものの2種類を用いた。なお、いずれのフィルムにおいても、下層に

は酸化チタン顔料を25wt%添加している。缶内面側となる無延伸クリアフィルムは、PET/IAのフィルムを使用した。また、フィルムの機械特性評価のために、ホワイトフィルムの表層あるいは下層に相当する樹脂組成の単層フィルムも使用した。いずれもTダイを設置した二軸押出機を用いて熔融キャスト法により製膜した。

ラミネート基材には、板厚0.18mmあるいは0.24mmの鋼板をフッ化物添加クロム酸浴中で陰極電解処理し、金属クロム量 $120\sim 130\text{mg}/\text{m}^2$ 、クロム酸化物量 $11\sim 13\text{mg}/\text{m}^2$ の表面処理を施したECCS (Electrolytically Chromium/Chromium oxide Coated Steel)を使用した。

フィルムラミネート鋼板は上記のフィルムとECCSを用いて、ラミネート装置により作製した。ラミネートはECCSを $255^\circ\text{C}$ まで加熱し、それぞれの面にクリアフィルムとホワイトフィルムをシリコーンゴム被覆ロールにより熱圧着して行い、その後、直ちに水中で急冷した。

### 2.2 成形方法及び条件

前述のラミネート鋼板にパラフィンワックスを静電塗布した後、機械プレス、油圧プレスによりJ200TULC及びC350TULCに成形した。TULCの製缶はFig.1に示されるように、カップング、リドロー成形の3工程で行われるが、1, 2工程目の成形条件は変更せず、3工程目の成形ツール温度をTable2及びTable3のように変更し、成形温度の異なるサンプルを作製した。このとき、成形前後の缶側壁上部の温度を放射温度計で測定した。なお、成形温度を更に上げるため、Table2中のNo.5及び6については成形前に缶側壁部をドライヤーで予熱して成形した。

Table 1 The cross section composition of steel laminated with polyester film

Sample No.		A	B	C	D
		J200TULC		C350TULC	
Outer film (White film)	Top layer	PET/IA	PET/IA+TiO <sub>2</sub> (5wt%)	PET/IA	PET/IA+TiO <sub>2</sub> (5wt%)
	Under layer	PET/IA+TiO <sub>2</sub> (25wt%)		PET/IA+TiO <sub>2</sub> (25wt%)	
Steel (Thickness)		0.24mm		0.18mm	
Inner film (Clear film)		PET/IA		PET/IA	



1st forming (Cupping) → 2nd forming (Redraw) → 3rd forming (Redraw)

Fig.1 The forming process of J200TULC

Table 2 The influence of 3rd forming condition on can wall temperature of the upper side (J200TULC)

No.	Condition of 3rd forming		Can wall temperature of the upper side	
	Punch	Die	Before forming	After forming
1	50°C	25°C	35~40°C	45°C
2		40°C		49°C
3		55°C		58°C
4		70°C		64°C
5	80°C	66~75°C	80~85°C	75°C
6			95~98°C	79°C



Table 3 The influence of 3rd forming condition on can wall temperature of the upper side (C350TULC)

No.	Condition of 3rd forming		Can wall temperature of the upper side	
	Punch	Die	Before forming	After forming
1	50°C	42°C	44~49°C	60°C
2		55°C		63°C
3		72°C		66°C
4		78°C		67°C

### 2.3 塗料密着性の評価方法

J200TULCあるいはC350TULCに成形し、220°C×3分の熱処理後、藍色インキ（盛量40mg/m<sup>2</sup>）及びニス（盛量130mg/m<sup>2</sup>）をコーターで塗布した上で、205°C×2分の焼付けを行った。その後、Fig.2に示すように缶上端から20mmのところを切り出し、缶上端より7mmのところ缶内面側からデュボン衝撃を行い、デュボン衝撃で生じた変形部をテープ剥離した。ここで、デュボン衝撃はサンプル上に先端が1/8インチの曲率を有する丸棒を置き、高さ50mm上方から荷重300gの錘を落下させて行った。Fig.3にてテープ剥離後のデュボン衝撃による変形部の外観を示す。塗料密着性が劣る場合にはFig.3(a)のように塗料が剥離し、下地のホワイトフィルムが露出する。そのテープ剥離部を画像解析することにより、剥離面積率を算出した。なお、剥離面積率はそれぞれのサンプルで缶円周方向に5点ずつ評価を行い、その平均値とした。

### 2.4 塗料密着性及び影響因子とその評価方法

#### 2.4.1 表面形態

成形缶の側壁上部（缶上端より7mm、圧延方向に対し0°方向）を切り出し、缶外面側をSEM (FE-SEM; Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL製JSM-6330F)により観察した。なお、缶上端部より7mmの位置はJ200TULCでは高さ90mm、C350TULCは高さ110mmに相当する。

#### 2.4.2 フィルム内の残留応力

成形缶における缶側壁上部のフィルム内の残留応力は熱機械分析装置 (TMA; Thermomechanical Analyzer, リガク製TAS-300)により測定した。成形後の缶には高さ方向、円周方向にそれぞれ引張、圧縮の残留応力が生じており、剥離したフィルムを加熱すると残留応力を開放する方向に寸法が変化することから、加熱による寸法変化よりフィルムの残留応力を推定した。成形缶の基材を塩酸溶液に浸漬し、ECCSを溶解して得られたフィルムを長さ25mm、幅方向5mmとなるように缶高さ方向（長さ：缶上端より7mmから32mm位置、幅5mm、圧延方向に対し0°方向）と円周方向（長さ：円周方向に25mm、幅：缶上端より7mmから12mm位置）の大きさにそれぞれ切り出し、初期荷重1g、昇温速度5°C/minで室温から200°Cまで加熱したときの寸法変化を測定した。なお、フィルム積層材などにおける残留応力の評価は困難な点が多く、フィルムを基材から酸で剥離する際の液温の上昇やサンプルの取扱などに留意して行った。

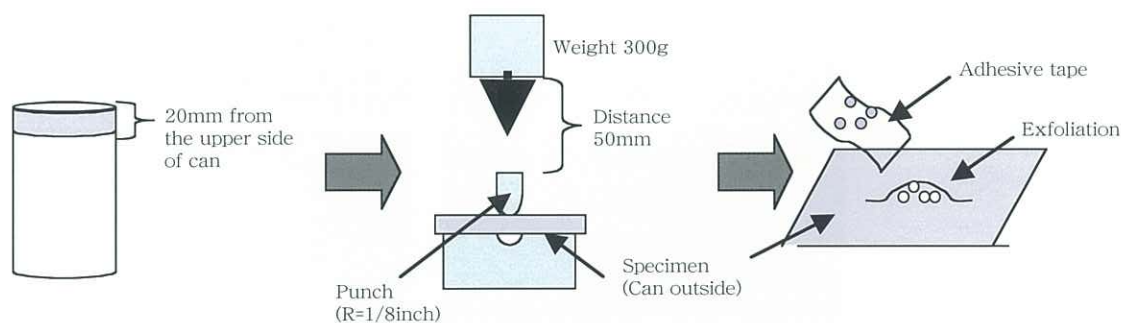
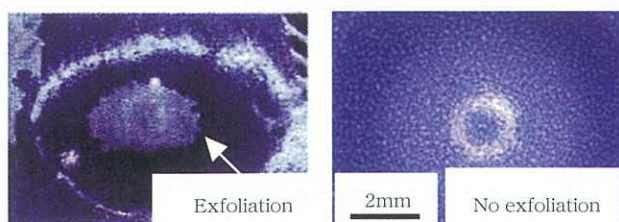


Fig.2 Model of evaluation method of ink adhesion



(a) Poor adhesion

(b) Good adhesion

Fig.3 The pictures after ink adhesion test



2.4.3 フィルムの変形挙動

単層フィルムの機械特性は1軸引張試験により評価した。ラミネート鋼板を塩酸溶液に浸漬しECCSを溶かしてフィルムを得た後、幅5mm×長さ40mmの短冊状の試験片を切り出し、引張試験機（オリエンテック製テンシロンRTC-1210A）を用いて、標点間距離20mm、クロスヘッド速度200mm/min、温度70～110℃で引張試験を行った。

3. 結果及び考察

3.1 塗料密着性に及ぼす成形条件と表面形態の影響

3.1.1 絞り成形缶(J200TULC)

J200TULCにおける塗料密着性の評価結果をFig.4に示す。成形後の缶側壁温度によって塗料密着性に差が見られ、60～75℃付近に塗料が剥離しやすい温度域があることがわかった。この塗料が剥離しやすい温度域はPET/IAフィルムの $T_g$ より若干低い領域であり、この温度域における成形時のフィルムの変形挙動が塗料密着性に深く影響していると推察される。一方、フィルム表層

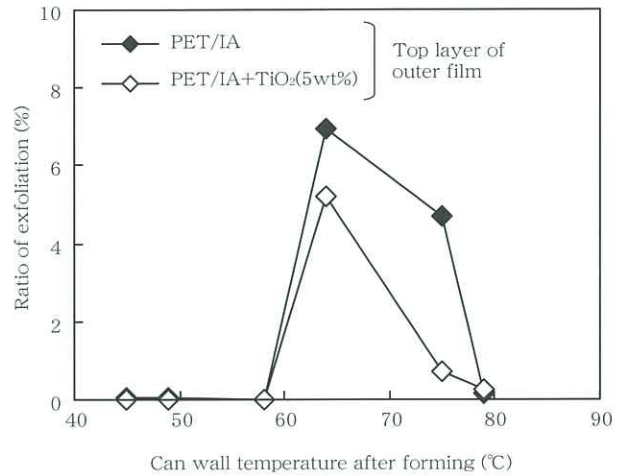


Fig.4 Relation between ratio of exfoliation and can wall temperature (J200TULC)

に酸化チタン顔料を添加すると塗料の剥離は減少し、塗料密着性の向上が見られた。

次に、缶側壁上部のSEM観察結果をFig.5に示す。表層への酸化チタン顔料の添加の有無に関わらず、缶高さ方向に沿ってシワ状の凹凸（図中、矢印で示す）が観察

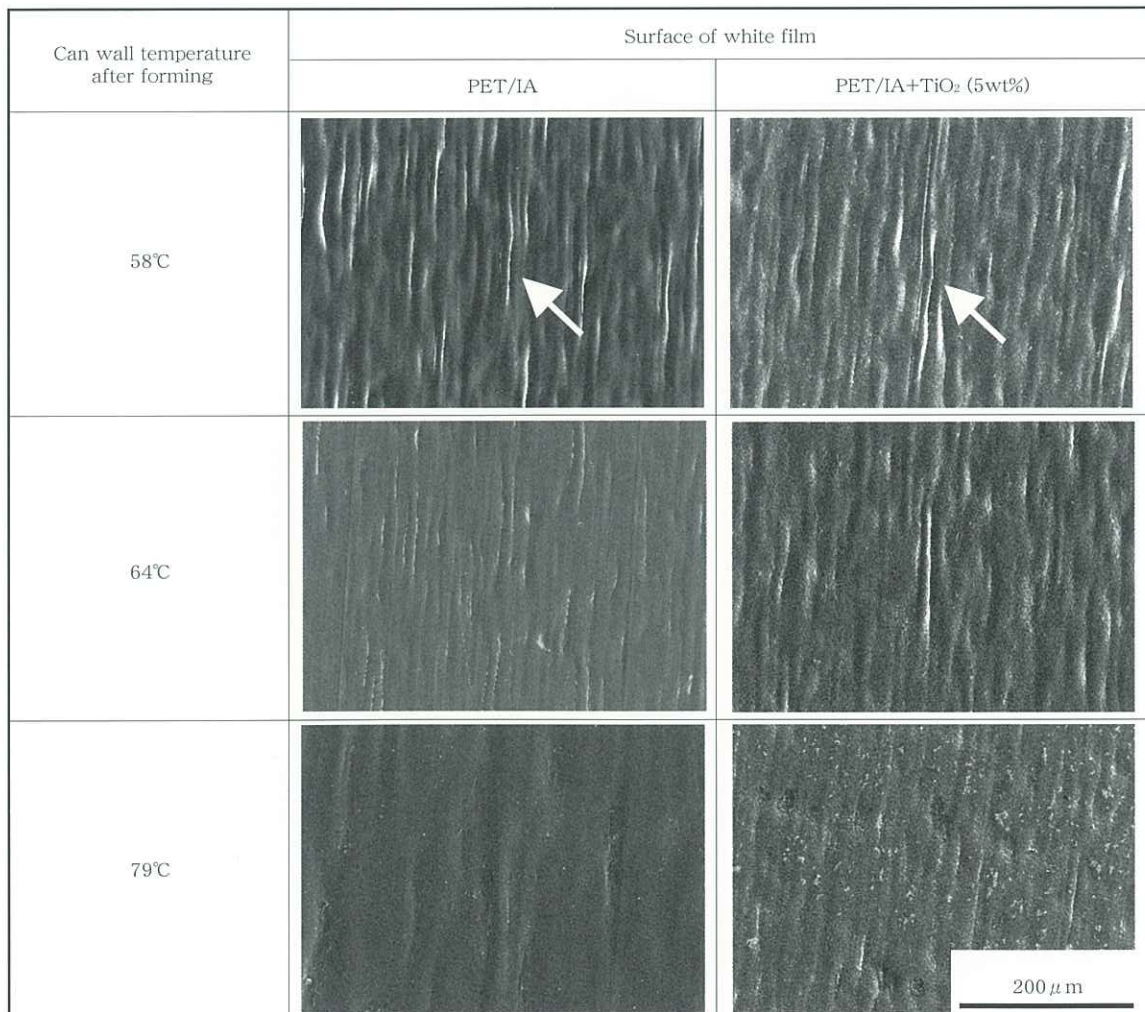


Fig.5 SEM images of the can wall after forming (J200TULC, 7mm from the upper side of can)

された。シワ状の凹凸は成形後の缶側壁温度で58℃及び64℃では観察されるが、PET/IAフィルムの $T_g$ 以上となる79℃ではほとんど見られない。また、シワ状の凹凸は缶の下部よりも上部で多く見られた。このことから、シワ状の凹凸は、絞り成形において缶円周方向に生じる圧縮応力により発生すると考えられ、成形時の温度が $T_g$ 以下の場合に、形成され易いことがわかった。

缶側壁上部の表面状態の違いとFig.4の塗料密着性の評価結果を比較すると、シワ状の凹凸と塗料の剥離しやすさに一定の相関はみられず、表面形態よりも塗料が剥離しやすくなる別の要因があると考えられる。

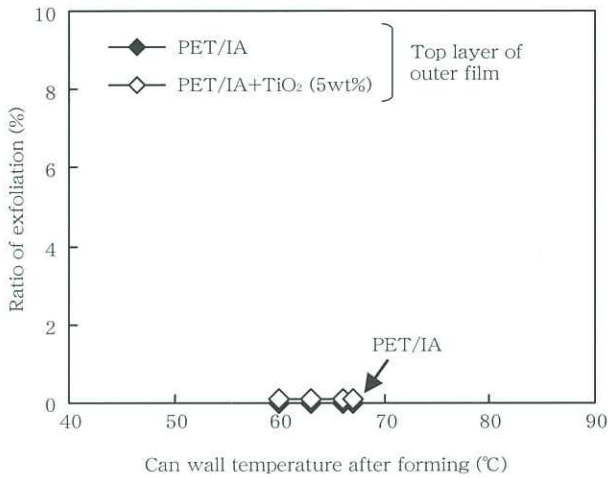


Fig.6 Relation between ratio of exfoliation and can wall temperature(C350TULC)

### 3.1.2 絞り-しごき成形缶(C350TULC)

C350TULCにおける塗料密着性の評価結果をFig.6に示す。前述のJ200TULCの場合と異なり、成形後の缶側壁温度(60~66℃)、フィルム表層の酸化チタン顔料の有無に関わらず、いずれの条件でも塗料の剥離は見られなかった。また、缶側壁上部の表面状態もFig.7に示したように、成形温度及び表層の酸化チタン顔料の有無に関わらず、平坦であり、J200TULCに見られたシワ状の凹凸は観察されなかった。しごき加工では加工時にフィルム表面が拘束され、成形温度も高くなりやすいため、絞り成形のみに比べ表面が平坦になったと考えられる。このことも、J200TULCの場合と異なり、C350TULCの塗料密着性が良好となる要因である可能性が考えられる。

## 3.2 塗料密着性及び樹脂フィルム層の影響

### 3.2.1 成形による残留応力の影響

塗料密着性の評価結果より、塗料の剥離は成形時の加工発熱が小さいJ200TULCのような絞り成形で生じやすく、特にフィルムの $T_g$ より若干低い温度域で成形する場合に起きやすいと考えられる。そこで、塗料密着性に影響を及ぼす要因の一つとして、成形後のフィルム内の残留応力に着目した。通常、成形によって発生したフィルム内の残留応力は成形後の熱処理工程によって緩和される。多層フィルムでは融点、機械特性などフィルム物性がそれぞれの層で異なるため、熱処理後にも残留応力が存在することが考えられる。そのような場合、その後に行われる塗装、焼付け工程において、塗料/フィルム界面



Fig.7 SEM images of the can wall after forming (C350TULC, 7mm from the upper side of can)



での応力が更に増加し、塗料が剥離しやすくなると考えられる。

そこで、成形後のフィルム内の残留応力を加熱によるフィルムの寸法変化によって推察した。表層に酸化チタン顔料を添加していないJ200TULCにおいて、成形条件により成形後の缶側壁温度を変えた場合の寸法変化をFig.8に示す。缶高さ方向(Fig.8(a))では、PET/IAフィルムの $T_g$ 近傍から成形による残留応力によって収縮し、融点近傍では軟化により伸びに転じる。一方、缶円周方向(Fig.8(b))では、成形による圧縮応力が解放されることによって、 $T_g$ 付近より伸びが生じる。塗料が剥離しやすい成形後の缶側壁温度が64°Cの場合では、塗料が剥離しなかった缶側壁温度58°C及び79°Cに比べ寸法変化が大きく、成形後の残留応力が大きいことが推察される。すなわち、 $T_g$ より若干低い温度域におけるフィルムの変形においては、分子鎖の運動性変化などが影響し、残留応力が大きくなることも考えられるが、その機構等についてはさらに明らかにしていく必要がある。

次に、塗料が剥離しやすかった成形後の缶側壁温度64°Cの場合において、表層への酸化チタン顔料の添加の影響を見ると、Fig.9に示されるように缶高さ方向、円周方向共に加熱による寸法変化が小さくなった。つまり、酸化チタン顔料の添加により、成形後のフィルム内の残留応力が小さくなったと推察される。

また、成形後の缶側壁温度64°Cにおいて、成形方法が異なるC350TULCと比較した結果をFig.10に示す。C350TULCではJ200TULCに比べ、缶高さ方向及び円周方向共に加熱による寸法変化が小さく、成形後の残留応力が小さいと考えられる。これらの結果から、成形後のフィルムの加熱による寸法変化と塗料密着性に大まかな相関が見られ、寸法変化が大きいと、塗料が剥離しやすいことがわかった。

3.2.2 樹脂フィルムの変形挙動の影響

塗料密着性に影響するフィルム内の残留応力には、多層フィルムの各層の変形挙動が関係していると考えられる。そこで、表層及び下層に相当する単層フィルムの引張試験を行い、成形における各層の変形挙動を推察した。ラミネート鋼板より剥離したPET/IA単層フィルムを70°C及び110°Cで引張試験した応力-伸度曲線をFig.11に示す。引張温度110°Cでは70°Cに比べ、引張応力は1/10程度に低下し、成形温度がフィルムの $T_g$ 以上の温度となる場合は極めて低い応力でフィルムの変形が進むと推察され、成形時の加工発熱が大きいC350TULCは成形後の残留応力が軽減されることが考えられる。一方、成形時の加工発熱が小さいJ200TULCはフィルムの変形に高い応力が必要であり、成形後の残留応力が大きくなると考えられる。また、PET/IAに酸化チタン顔料を添加した

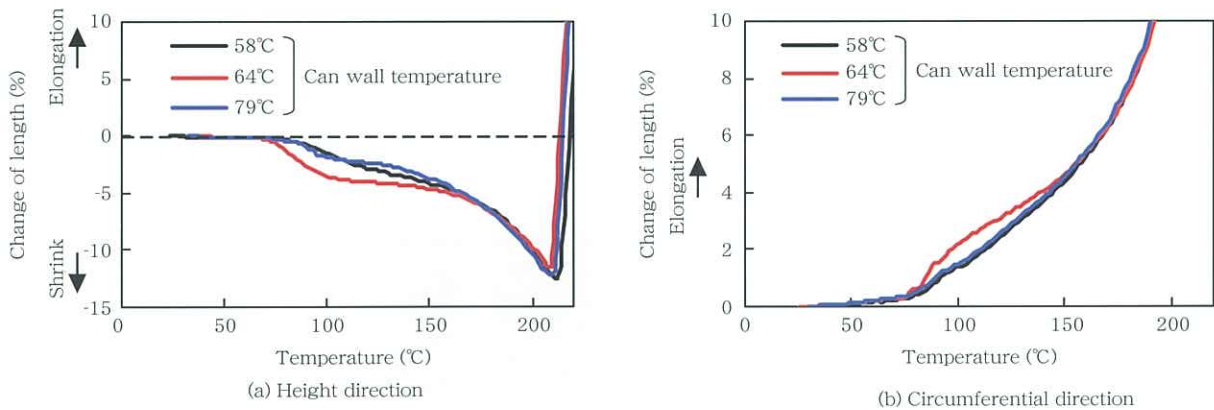


Fig.8 Change of the length of multiple film at heating (J200TULC)

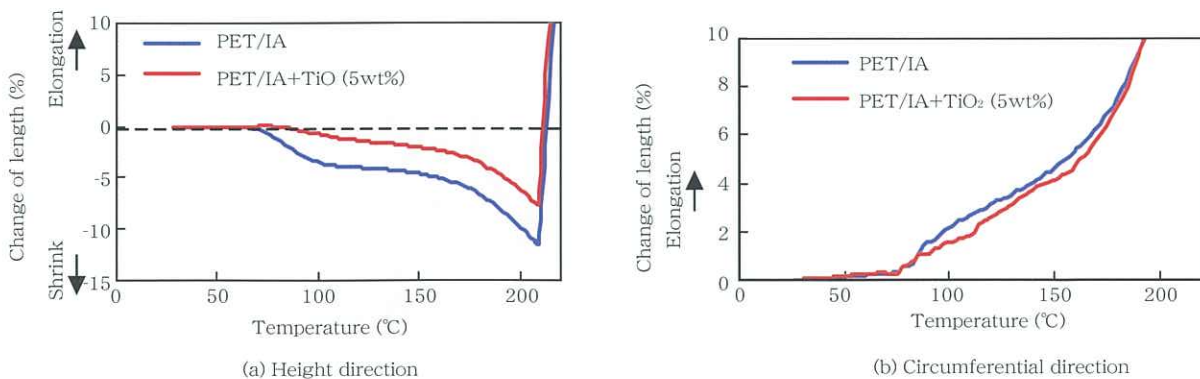


Fig.9 Change of the length of multiple film at heating (J200TULC, Temperature of can after forming: 64°C)



場合、70℃では酸化チタン顔料を添加しない場合よりも全体にわたって応力-伸度曲線が異なるが、110℃では伸度250%まではほとんど同一の挙動を示し、酸化チタン顔料の添加により、フィルムの変形挙動が変化することがわかった。

ラミネート板より剥離したPET/IA単層フィルムの応力-伸度曲線を用いて、多層フィルムの表層あるいは下層に相当するそれぞれの曲線を重ね合わせた図をFig.12に示す。表層に酸化チタン顔料を添加しない場合はFig.12(a)のようにPET/IA(表層)と酸化チタン顔料添加

PET/IA(下層)の引張挙動がそれぞれ異なる状態になると予測され、J200TULCの最大歪である伸度250%と比較した場合においては、約3MPaの応力差となることがわかった。一方、表層に酸化チタン顔料を添加した場合は、Fig.12(b)に示したように、同一伸度での応力差は約1.5MPaと酸化チタン顔料を添加しない場合に比べ、1/2まで低下すると考えられる。したがって、フィルム各層での応力差が小さくなると、成形後の残留応力も小さくなると考えられ、結果として、塗料の剥離が生じ難くなると考えられる。

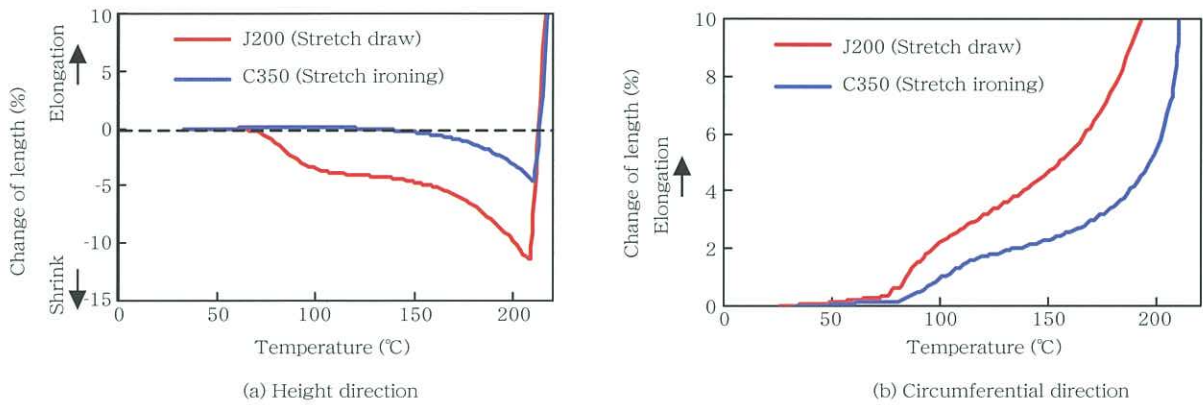


Fig.10 Change of the length of multiple film at heating (Temperature of can after forming: 64℃)

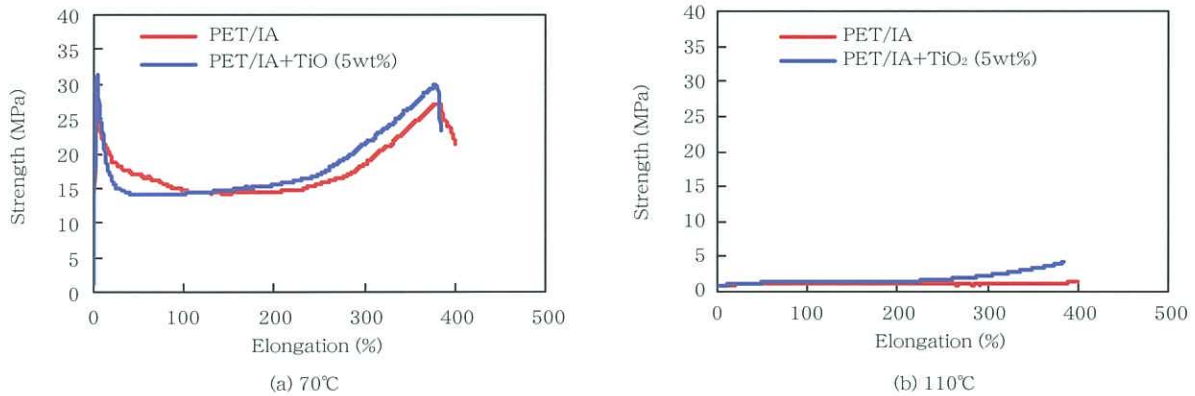


Fig.11 Relation between strength and elongation of single layer film at (a)70℃ and (b)110℃

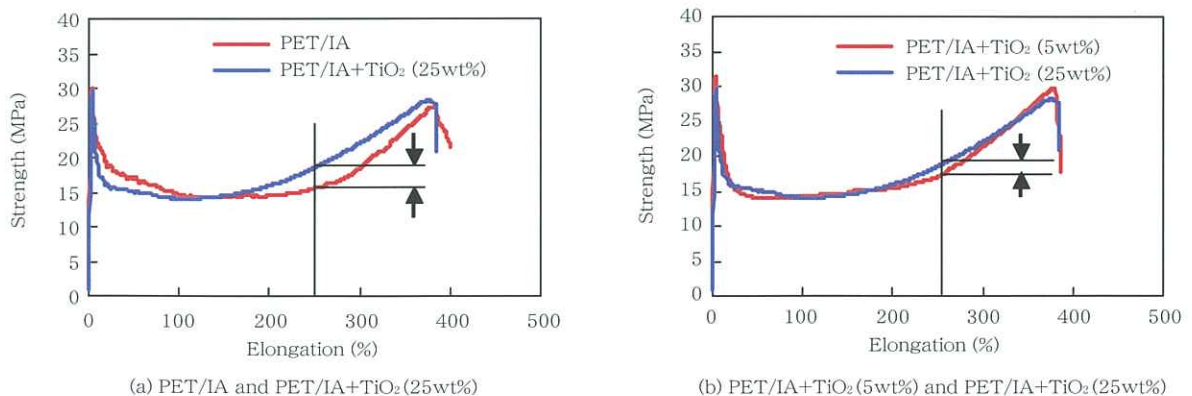


Fig.12 Comparison of the relation between strength and elongation of single layer film at 70℃

## 4. 結 言

無延伸フィルムを用いた2ピース飲料缶の塗料密着性に及ぼす成形方法とフィルム層構成の影響をJ200TULC及びC350TULCにて調査した。

得られた結果をまとめると以下の通りである。

- (1) J200TULCでは塗料が剥離しやすい成形温度域があり、その温度域はフィルムの $T_g$ より若干低い温度域であった。一方、C350TULCではいずれの温度域でも塗料の剥離は見られなかった。
- (2) フィルム表層の酸化チタン顔料の有無によらず、J200TULCでは成形温度が低い場合に缶側壁上部でシワ状の凹凸が観察されたが、C350TULCではいずれの条件においても観察されなかった。しごき加工であるC350TULCは加工時にフィルム表面が拘束されると共に成形温度も高くなりやすいため、表面が平坦になったと考えられる。

- (3) 加熱による缶側壁上部のフィルムの寸法変化は塗料が剥離しなかった成形缶に比べ、剥離しやすかった成形缶で大きく、成形後の残留応力が大きいと塗料密着性が低下しやすいと考えられる。

- (4) J200TULCにおいて、フィルム表層への酸化チタン顔料の添加により塗料密着性が向上した。単層フィルムでの引張試験結果より、酸化チタン顔料の添加によって、引張挙動が変化し、複層フィルムの表層と下層にそれぞれ相当するフィルムの引張挙動が近づくため、成形後の表層と下層の応力差が小さくなると考えられる。これにより、成形後のフィルム内の残留応力が低減し、結果として塗料密着性が向上したと考えられる。

## 引 用 文 献

- 1) 毎田知正, 高橋聡, 胡連春, 伊藤美由紀: 東洋鋼鋳, 34 (2004), 1-11
- 2) 菅井栄一: PACKIPA, (2001/5), 10-13
- 3) 秋本宗一: PACKIPA, (2001/5), 14-17

# 薄めっきぶりき (LTS) へのリン酸塩化成処理

佐々木真利江\*・山本忠司\*<sup>2</sup>

Phosphate Treatment on Lightly Tin Coated Steel

Marie SASAKI, Tadashi YAMAMOTO

**Synopsis :** Tin plate is widely used for beverage cans and food containers because of its good properties such as its appearance, weldability and food hygiene. In recent years, the lightly tin coated steel (LTS) of which tin coating weight is controlled below  $1.4\text{g/m}^2$  has spread for the purpose of reducing cost and begun to be examined for milk-powder cans that higher food hygiene is required.

For such special use, instead of chromate treatment as a post-treatment on the tin plate, phosphate treatment has been done in order to achieve high food hygiene. However, some performances such as adhesion with lacquer and corrosion resistance of phosphate treated tin plate become worse than those of chromate treated ones. Therefore, if the LTS produced by the present phosphate treatment condition adopted to tin plate which tin coating weight is controlled above  $1.4\text{g/m}^2$ , some defects like poor-appearance or corrosion of the can may occur.

In this paper, we investigated phosphate treatment condition for the LTS in detail to obtain a suitable corrosion resistance. As a result, it was found that the LTS could be applied to the milk-powder cans if tin coating weight was  $1.4\text{g/m}^2$ .

**Keywords :** Lightly tin coated steel ; Phosphate treatment ; Corrosion resistance

## 1. 緒言

錫めっき鋼板は特有の美しい金属光沢表面を有し、溶接性や食品衛生性が良好であることから、飲料あるいは食缶用材料として大量に使用されている。近年、コストダウンを目的に錫めっき量を  $1.4\text{mg/m}^2$  以下とした薄錫めっき鋼板 (lightly tin coated steel; 以下, LTS と記す) への移行が進んでおり<sup>1), 2)</sup>、粉乳缶用途においても例外ではなく、従来の錫めっき量  $2.8\text{mg/m}^2$  から  $1.4\text{mg/m}^2$  への検討が行われている。しかしながら、粉乳缶用途では他用途よりも高い食品衛生性が求められるため、錫めっき後の後処理としてリン酸塩化成処理 (以下, リン酸処理と記す) を行っている。リン酸処理ぶりきは、一般的なクロム酸化物による後処理とは異なり塗料との密着性、耐食性の向上は期待できず、現行のリン酸処理を LTS 上に行った場合、薄錫めっき化による外観不良や腐食などの問題が発生する可能性がある。

本研究では、リン酸処理条件および、得られたリン酸処理鋼板の耐食性特性の両面から、リン酸処理ぶりきの薄錫めっき化を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

試料の作製は、板厚  $0.18\text{mm}$  の冷延鋼板をアルカリ電解脱脂、硫酸酸洗後、フェロスタン浴にて金属錫量で  $0.35 \sim 5.40\text{g/m}^2$  の錫めっきを施し、リフロー処理にて錫めっき皮膜を溶融加熱処理後に、後処理としてリン酸処理を電解処理にて行った。

リン酸処理は、リン酸  $10\text{g/L}$ 、リン酸水素ナトリウム  $30\text{g/L}$  を主成分とする pH2.5、 $40^\circ\text{C}$  の処理液を用いた。電解処理は、陽極側を表面処理板、陰極側をステンレス鋼板とし、電解条件  $0.30 \sim 2.20\text{C/dm}^2$  で 1 サイクルの電解処理を行った。

\* 技術研究所

\*<sup>2</sup> 薄板・めっき工場 めっき技術グループ



2.2 評価方法

2.2.1 リン量測定

リン酸処理によるリン量測定は蛍光X線（リガク製 ZSX100e）を用いて行った。この際、基材である冷延鋼板中に微量含まれるリンも検出されるため、リン酸処理前後でのリン量の差をリン酸処理によるリン量とした。

2.2.2 耐食性評価

表面処理板の耐食性は塩水噴霧試験機（salt spray test；以下、SSTと記す）にて評価を行った。錫めっき量 1.4g/m<sup>2</sup>および2.8g/m<sup>2</sup>、リン量0.8～2.0mg/m<sup>2</sup>のサンプル（50mm×150mm）に5%塩化ナトリウム水溶液を37℃にて30分間噴霧し、水洗、乾燥後に腐食の程度を目視評価した。評価は3段階（○：表面の20%程度腐食あり、△：表面の20～50%程度腐食あり、×：表面の50%以上腐食あり）で評価を行い、n数3の平均値とした。なお、製品としての適応範囲は「○：表面の20%程度腐食あり」のみと判断した。

2.2.3 リン酸皮膜の皮膜構造

錫めっき量 1.4g/m<sup>2</sup>あるいは2.8g/m<sup>2</sup>上にリン量 2.0mg/m<sup>2</sup>を処理したリン酸皮膜の皮膜構造を、X線光電子分光装置（X-ray photoelectron spectroscopy, JEOL製 JPS-9200；以下、XPSと記す）にて分析した。サンプルの測定範囲は直径3mmとし、X線源：MgK $\alpha$ 、加速電圧：10V、電流：12.5mAの条件にて測定した。

波形分析はJEOL製ソフトウェア（SpecSurf ver.1.7.3.9）にて解析した。その際、Sn 3p<sub>3/2</sub>のピーク717eVを錫のリン酸塩のピークとし、Fe 2p<sub>3/2</sub>のピーク712.8eVを鉄のリン酸塩、707eVを金属鉄として解析を行った。

3. 結果および考察

3.1 錫めっき量がリン酸処理に及ぼす影響

錫めっき量Sn=0.35～5.40g/m<sup>2</sup>の錫めっき鋼板上に、一定の電解条件（1.0C/dm<sup>2</sup>：電流密度2.3A/dm<sup>2</sup>、通電時間0.44sec）でリン酸処理を行った際のリン量の変化をFig. 1に示す。錫めっき量2.8g/m<sup>2</sup>以上ではリン量に変化がないが、2.8g/m<sup>2</sup>以下の範囲ではリン量の増加が見られた。

リン酸皮膜の形成は電解処理によって錫めっき鋼板から溶解した錫イオンまたは鉄イオンが、処理液中のリン酸イオンと反応することで形成される。錫めっき量2.8g/m<sup>2</sup>以上では錫めっき鋼板表面は錫層のみのため、錫のみが溶出し、リン酸イオンと反応して皮膜が一定量析出する。一方、錫めっき量2.8g/m<sup>2</sup>以下では、鋼板表面にリフロー時に形成されるSn-Fe合金層が一部露出し、錫層との電位差が生じると考えられる。すなわち、錫層が卑になり、錫の溶解量が増え、多くのリン酸イオンと反応した結果、析出量（リン量）が多くなったと考えられる。

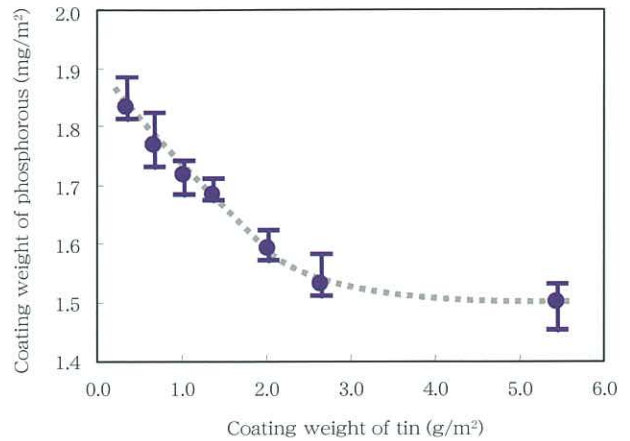


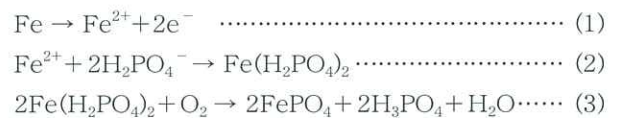
Fig.1 Relation between coating weight of phosphorous and tin

3.2 電解条件がリン酸処理に及ぼす影響

錫めっき量 1.4g/m<sup>2</sup>と2.8g/m<sup>2</sup>の錫めっき鋼板上に、電解条件(0.3～2.0C/dm<sup>2</sup>)を変化させ、リン酸処理を行った際のリン量の変化をFig. 2に示す。

錫めっき量 1.4g/m<sup>2</sup>の場合、0.8C/dm<sup>2</sup>以上ではリン量の電解条件に対する変化が緩やかであるが、0.6C/dm<sup>2</sup>以下では大きくなる傾向が見られた。一方、錫めっき量2.8g/m<sup>2</sup>の場合、電解条件によって傾向は変わらず一様な比例関係であった。

錫めっき量が少ないとリン付着量が増加することを3.1で述べたが、錫めっき量が少ない場合には錫のリン酸塩と鉄のリン酸塩が共析していると考えられる。鉄のリン酸塩の生成機構は、(1)～(3)式であり、溶出した鉄は、まず(2)式に示すように可溶性の第一リン酸塩を形成し、さらに(3)式に示すように酸化されて難溶性の第三リン酸塩となる<sup>3)</sup>。したがって、錫めっき量 1.4 g/m<sup>2</sup>において、電解量が少ない範囲でリン付着量が減少するのは、可溶性の第一リン酸塩がリンズで溶解するためであると推測される。



3.3 SST耐食性に及ぼすリン量の影響

錫めっき量 1.4g/m<sup>2</sup>における試験後の試料外観をPhoto. 1に示す。リン量が少ない範囲では、Photo. 1-(a)のように板全体が黄変し、板の半分以上に錆が生じた。一方、リン量が多くても、Photo. 1-(c)のように点状の赤錆が生じた。すなわち、SST耐食性が良好であるようなリン量の範囲が存在するものと考えられる。

錫めっき量 1.4g/m<sup>2</sup>および 2.8g/m<sup>2</sup>におけるリン酸処理時の電解条件と、SST耐食性評価結果の関係をFig. 3

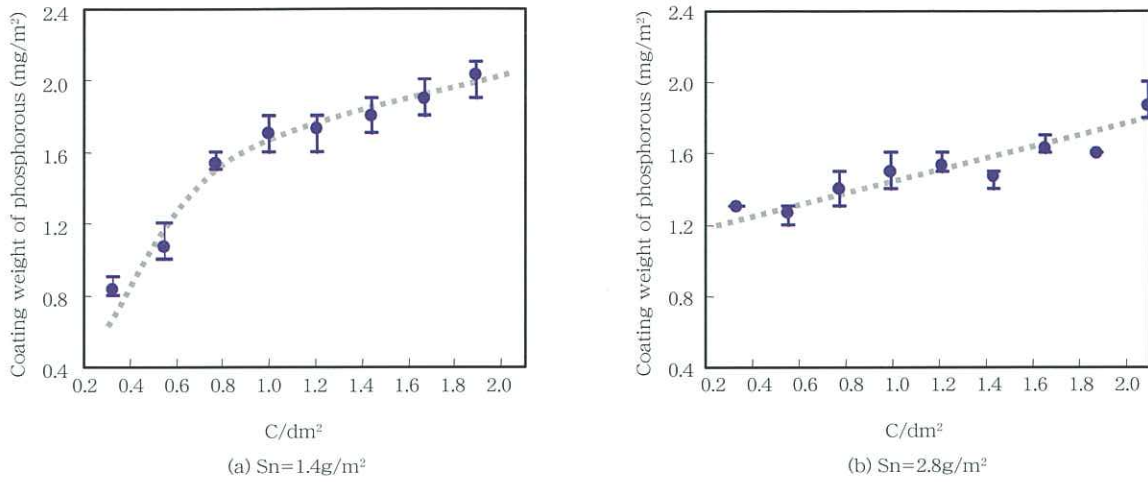


Fig.2 Relation between coating weight of phosphorus and quantity of electrolysis

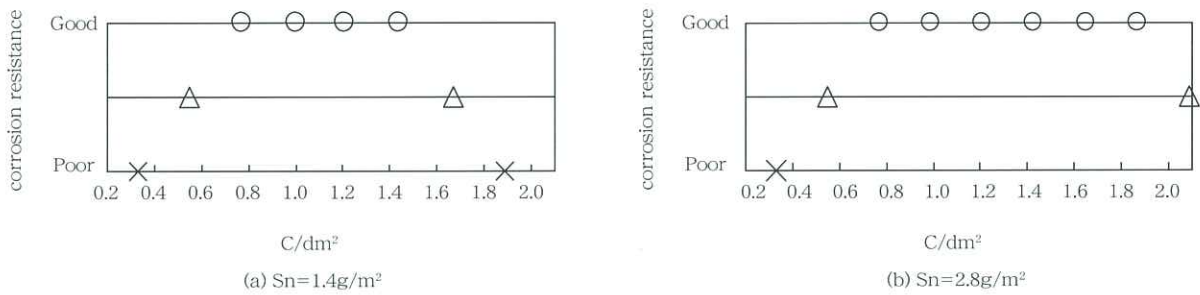


Fig.3 Relation between corrosion resistance and quantity of electrolysis

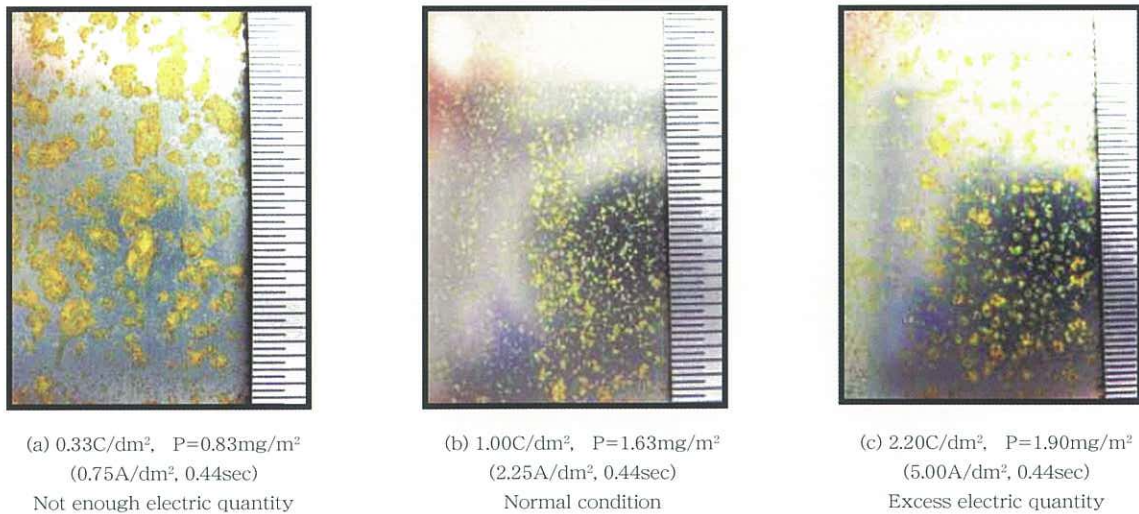


Photo. 1 Change in appearance with treatment conditions

に示す。錫めつき量およびリン量によらず、リン酸処理の電解条件が0.7C/dm<sup>2</sup>以上では黄変が生じにくい傾向が見られた。一方、錫めつき量1.4g/m<sup>2</sup>で1.4C/dm<sup>2</sup>以上、錫めつき量2.8g/m<sup>2</sup>で1.8C/dm<sup>2</sup>以上の電解条件においては、点状の赤錆が発生する傾向が見られた。

電解量が少なく、リン量が少ない場合には、耐食性皮膜が十分に錫を被覆しておらず、露出した錫が酸化して

黄変が生じたものと考えられる。これに対し、電解量が多く、リン量が多い場合は、電解による錫または鉄の溶解量が多くなり、場所によってピンホールが発生し、その結果、点状の赤錆が生じやすくなったと考えられる。また、錫めつき量が多くなると、ピンホールが発生しにくいため、電解量が大きくなってでも腐食しにくかったためと推察される。



3.4 錫めっき量によるリン酸塩皮膜の違いについて

鋼板表面のXPS分析結果をFigs. 4, 5に示す。P, Snにおいては錫めっき量によらず、スペクトルのピーク位置および波形はほぼ同じであり、化合物の形態は同じであると考えられる。

Fe<sup>4+/7+</sup>においては、錫めっき量1.4g/m<sup>2</sup>と錫めっき量2.8g/m<sup>2</sup>でスペクトルが異なり、1.4g/m<sup>2</sup>の場合には712eV付近にブロードの波形が見られた。波形分離の結果、錫めっき量1.4g/m<sup>2</sup>では鉄のリン酸塩(FePO<sub>4</sub>)の存在が確認された。前述したように、錫めっき量が少ないとSn-Fe合金層が表層に露出し、FePO<sub>4</sub>が生成すると考えられる。このFePO<sub>4</sub>は他のリン酸塩と比較して耐塩水噴霧性に劣るが<sup>8)</sup>、錫のリン酸塩中に一部共析しているため、耐食性に及ぼす影響は小さいと考えられる。

4. 結 言

リン酸処理錫めっき鋼板の薄錫めっき化を、リン酸処理の条件および得られた表面処理鋼板の耐食性特性から

検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) リン酸処理の場合、錫層あるいはSn-Fe合金層からの錫あるいは鉄の溶出によって皮膜形成されるため、錫めっき量2.8g/m<sup>2</sup>以下において、同一電解量ではリン量が増加する傾向が見られた。
- 2) 耐食性が良好となるリン量は、一定の電解条件において得られ、電解不足あるいは、電解過多でも腐食が生じやすくなることがわかった。その範囲は、錫めっき量1.4 g/m<sup>2</sup>で0.70 ~ 1.45C/dm<sup>2</sup>であり、錫めっき量2.8g/m<sup>2</sup>で0.70 ~ 1.65C/dm<sup>2</sup>である。
- 3) リン酸塩皮膜には、錫めっき量1.4g/m<sup>2</sup>では鉄のリン酸塩が含まれることが明らかになった。この鉄のリン酸塩は錫めっき量2.8g/m<sup>2</sup>では見られず、錫めっき量が少なくなると生成されると考えられる。

以上のことから、錫めっき量1.4g/m<sup>2</sup>のLTSでも、粉乳缶用途に適用可能であると考えられる。しかしながら、LTSではリン酸処理時の最適な電解条件の範囲が小さくなるため、錫めっき量の下限值については精査する必要がある。

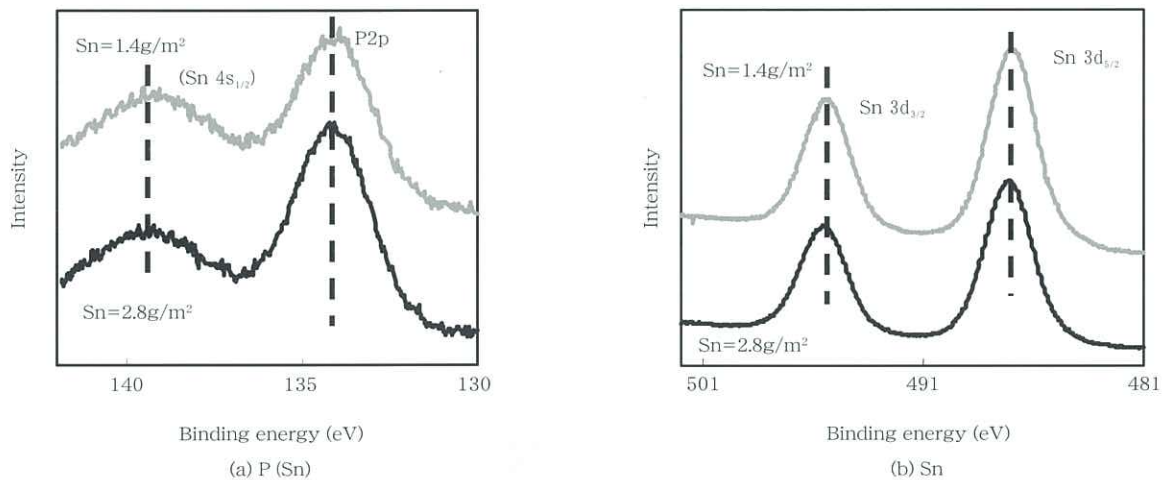


Fig. 4 XPS spectrum of surface

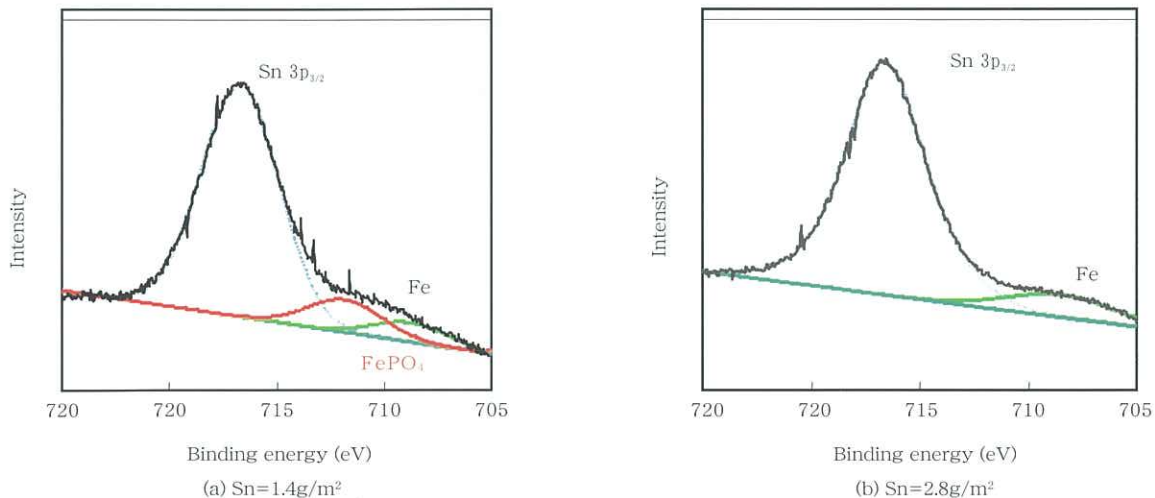


Fig. 5 XPS spectrum of surface (Waveform separation of Fe)



<引用文献>

- 1) 森田順一, 吉田光男, 江連和哉, 大賀智也 : 新日鐵技報, **353** (1994), 37.
- 2) 大賀智也, 前田重義, 浅井恒敏 : 表面技術, **48** (1997), 460.
- 3) 間宮富士雄 : 金属の化成処理 (1982).
- 4) P. Mills, J. L. Sullivan : J. Phys., D, **16** (1983), 723.
- 5) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy , Ed.by G. E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. (1979)
- 6) B. N. Ivanov-Emin, N. A. Nevskaya, B. E. Zaitsev, T. M. Ivanova : Zh. Neorg. Khim., **27** (1982), 3101.
- 7) V. V. Nemoshalenko, V. V. Didyk, V. P. Krivitskii, A. I. Senekevich : Zh. Neorg. Khim., **28** (1983), 2182.
- 8) 湯浅 真 : 表面科学, **22** (2001), 123.





# 化粧鋼板用エンボス付与フィルムの開発

神田真太郎\*・河村悟史\*<sup>2</sup>・内田正幸\*<sup>3</sup>

Development of Embossed Film for Laminated Steel Sheets

*Shintarou KANDA, Satoshi KAWAMURA, Masayuki UCHIDA*

**Synopsis :** As interior building materials, steel sheets coated with polyvinyl chloride resin(PVC) have been generally used because of their superior heat and chemical resistance and easiness of embossing finish for surface decoration. However, the PVC coating has begun to be avoided because it generates noxious gases with an environmental load during combustion.

Instead of the PVC resin steel, we have developed polybutylene terephthalate (PBT) coated steel sheets. In this manufacturing process, embossing of the PBT coated steel sheet has been usually done after film lamination, so called post-embossing method. This method makes it possible to form an extremely fine texture on the PBT coating layer although it has a demerit that an embossing roll is easy to be damaged due to the direct contact with steel coils.

Therefore, in order to solve the problem, we have developed pre-embossed PBT film which the embossing is previously done during the film casting process.

In this paper, we investigated the relationship between transcription ratio of embossed pattern and film thickness, nipping time in the pre-embossed film before and after lamination. The transcription ratio of embossed pattern increased with an increase in the film thickness, 90 $\mu$ m thickness shows 96% of transcription ratio, while 75 $\mu$ m thickness showed only 75%. On other hand, nipping time did not affect the transcription ratio in the range of 0.025 to 0.050 seconds.

Roughness of embossed film on the steel sheet decreased with an increase in laminating temperatures. The roughness of 90 $\mu$ m thickness film became almost equal to that of 75 $\mu$ m film because of the pressure of a laminating roll.

**Keywords :** PVC-free; post-embossing; embossed PBT film; film thickness; nipping time; transcription ratio

## 1. 緒言

内装建材用途として、耐久性、エンボス加工性、耐薬品性等に優れた塩化ビニル樹脂を被覆した化粧鋼板が使用されてきた。しかしながら、塩化ビニル樹脂は、燃焼時に有害ガスが発生する等、環境負荷が大きいとされており、代替樹脂を用いた樹脂被覆鋼板の要求が高まってきた。これに対応するため、我々は、塩化ビニルと同等の耐久性、エンボス加工性等の特性を有するポリブチレンテレフタレート (PBT) 樹脂被覆鋼板を開発し、浴室壁材や冷蔵庫など様々な分野に展開してきた<sup>1), 2)</sup>。

PBT樹脂被覆鋼板にエンボスを賦形する方法を、Fig.1に示す。従来の技術は、上段に示すように製膜したフィルムを鋼板にラミネートした後、フィルム表面にエンボスを賦形するアフターエンボス方式を採用している<sup>3)</sup>。この方式は、フィルムを鋼板にラミネートした後、板温がPBT樹脂の融点以上になるまで加熱し、直ちに、エンボスロールとゴムロールで圧下、冷却することで、エンボスを賦形する方式である。このアフターエンボス方式は、非常に精密なエンボス表現が可能となるが、エンボスロールが鋼板と接触するためにエンボスロールの疵付きが発生し易いこと、鋼板エッジ部がロールに跡を付けるため

\* 下松事業所 製膜工場

\* 2 下松事業所 製膜工場 副主事

\* 3 下松事業所 ラミネート工場長

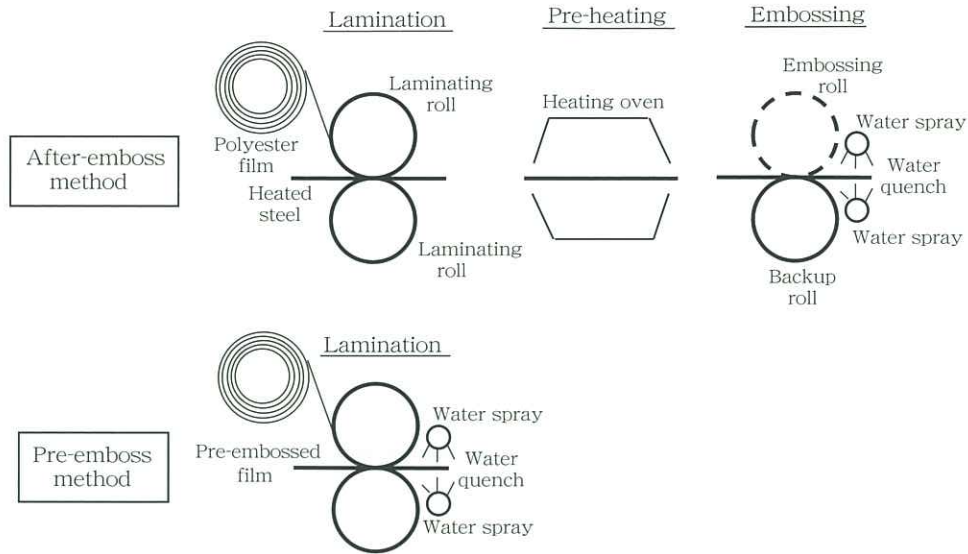


Fig. 1 Film lamination process

にエンボスロールを鋼板幅単位で持つ必要があること、などの問題がある。

そこで、フィルム製膜時にエンボスを賦形するプレエンボス方式について検討を行った。フィルム単体にエンボス賦形を行うことで、任意のフィルム幅で製膜可能となり、鋼板とのラミネートのみでエンボス化粧鋼板が製造できるため、著しい生産性の向上が期待できる。

本報では、フィルム製膜時のエンボス賦形に対するフィルム構成、フィルム厚み及びニップ圧力の影響を明確にするため、フィルムへのエンボス転写率について調査を行った。また、フィルム製膜時にエンボス賦形を施したフィルム（プレエンボスフィルム）の場合、鋼板とのラミネート時の加熱及びラミロールでの圧力によるエンボス表面状態の変化が懸念されるため、ラミネート条件がエンボス残存率に及ぼす影響についても調査を行った。

## 2. 実験

### 2.1 供試材

#### 2.1.1 プレエンボスフィルム生産設備

プレエンボスフィルム生産設備の概略をFig.2に示す。通常の製膜工程においては、Tダイから出てきた熔融樹脂をキャストロールで冷却固化し、フィルムを成形する。それに対し、プレエンボスフィルム方式では、Tダイから押出した熔融樹脂をエンボスロールとニップロール間において、エンボス賦形、冷却固化する方法を採用した。エンボスロールには、中心線粗さ  $Ra = 5 \mu m$ 、最大断面積高さ  $Rt = 40 \mu m$  の砂目模様を刻印した外径  $\phi 300 mm$  のロールを用い、ニップロールにはシリコンゴム 30mm 厚みの外径  $\phi 250 mm$  のロールを用いた。

ニップロール表面を冷却ロールで 25°C に制御し、エン

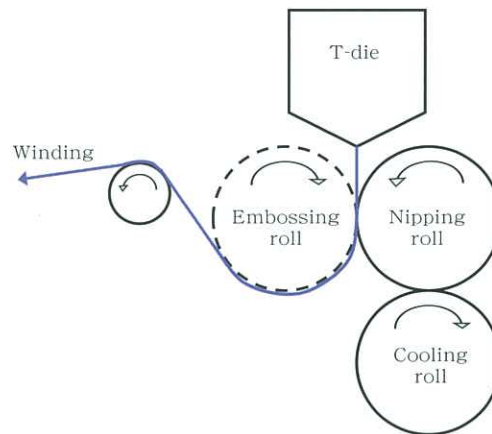


Fig.2 Embossing system

ボスロール温度 35°C、エンボスロールとニップロール間の圧下力は 2.0 MPa、ニップ長 10mm で試験を行った。

#### 2.1.2 樹脂及びフィルム構成

PBT樹脂（ポリプラスチック製、融点  $T_m = 225^\circ C$ ）及びイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート（Co-PET）樹脂を用いて、2層フィルムを製膜した。Co-PETは、PET/IA7.5（イソフタル酸 7.5mol%、 $T_m = 238^\circ C$ 、 $IV = 0.9$ ）及びPET/IA15（イソフタル酸 15mol%、 $T_m = 215^\circ C$ 、 $IV = 0.9$ ）を用いた。フィルム構成をFig.3に示す。PBT樹脂はエンボス賦形性、加工性に優れているため、表層となるエンボスロール側は、白色顔料（酸化チタン 98%以上）を重量比で 20% になるように配合したPBT樹脂層とした。下層となるニップロール側は、シリコンゴムに対する離型性及びエンボス賦形性への影響を確認するため、2種類（PBT樹脂、PET/IA15）の樹脂で検討を行った。また、フィルム層比の影響を調査するために、Co-PET樹脂層の厚みを 2水準及び、PET/IA7.5樹脂についても検討を行った。



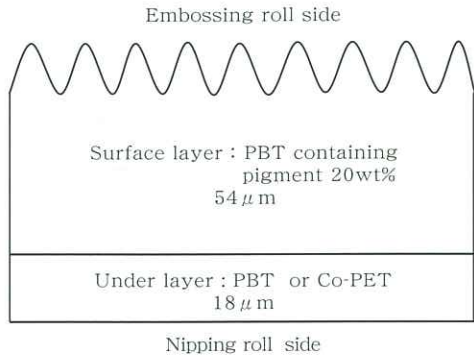


Fig.3 Film structure

### 2.1.3 プレエンボスフィルム

2.1.2に記した供試樹脂フィルムについて、フィルム厚み変更の際には、製膜速度20m/min（エンボスロールの速度一定）になるように押出機の吐出量を調整し、35～100 $\mu$ mのプレエンボスフィルムを製膜した。

また、ニップ時間の影響を調査する際には、フィルム厚みを75 $\mu$ mとし、押出機の吐出量及びライン速度を変更することで、ニップ時間0.025、0.034、0.05sにおけるプレエンボスフィルムを作製した。

### 2.1.4 ラミネート条件

ラミネート後のエンボス表面状態の変化を確認するため、簡易ラミネート装置で、ラミネート温度及びロール圧下力を変更した試験を行った。板厚0.5mmの溶融亜鉛めっき鋼板の片面にポリエステル系接着剤を乾燥膜厚2 $\mu$ mになるように塗布した後、所定の温度（190℃～250℃）に加熱した接着剤塗布済み溶融亜鉛めっき鋼板にプレエンボスフィルムのラミネートを行った。ラミネートにおいては、鋼板側にフィルムの非エンボス賦形面（製膜時のニップロール側）が接するようにした。ラミネート圧下力は、0.1～0.5MPaの範囲で行った。

## 2.2 エンボス転写率

エンボスロールによるフィルムへのエンボス賦形状態

を評価するため、フィルムの粗度及びエンボス転写率の調査を行った。粗度測定は、接触式表面粗度計（東京精密製Surfecom1400D-3DF）を用いた。プレエンボスフィルムの表面粗度 $Ra_f$ 及び $Rt$ を測定し、さらにフィルム表面粗度 $Ra_f$ を、ロール表面粗度 $Ra_r$ で除した値をエンボス転写率 $Ra_f/Ra_r$ とし、エンボス性の指標とした。また、光干渉式粗さ計（Veeco NT9100）を用いて、フィルム表面の3次元形状の可視化を行った。

## 2.3 エンボス残存率

ラミネート後の表面粗度 $Ra_f$ を測定し、プレエンボスフィルムの表面粗度 $Ra_f$ で除した値をエンボス残存率 $Ra_f/Ra_f$ とし、ラミネートにおけるフィルム表面状態の変化の指標とした。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 ニップロール側の樹脂種の影響

2.1.1の設備におけるプレエンボスフィルムの製膜で、ニップロール側にPBT樹脂及びCo-PET樹脂を適用する検討を行った。PBT樹脂では、ニップロールからの剥離が安定せず、ロールへの樹脂融着が発生したが、Co-PET樹脂では、ニップロールとの離型性は安定していた。所定の位置においてフィルム表面温度を測定した結果をFig.4に示す。ニップ出口（位置②）のフィルム温度は約70℃であった。樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）は、PBT樹脂が約40℃、Co-PET樹脂が約75℃であり、ニップ出口温度よりも低い $T_g$ のPBT樹脂においては、軟化した樹脂がニップロールに融着したと推測される。この結果から、以下の実験はニップロール側樹脂として、Co-PET樹脂を用いて行った。

### 3.2 フィルム厚みとエンボス転写率の関係

エンボスロールによるフィルムへのエンボス賦形状態を評価した結果について、フィルム厚み毎の表面粗度（ $Ra$ 、

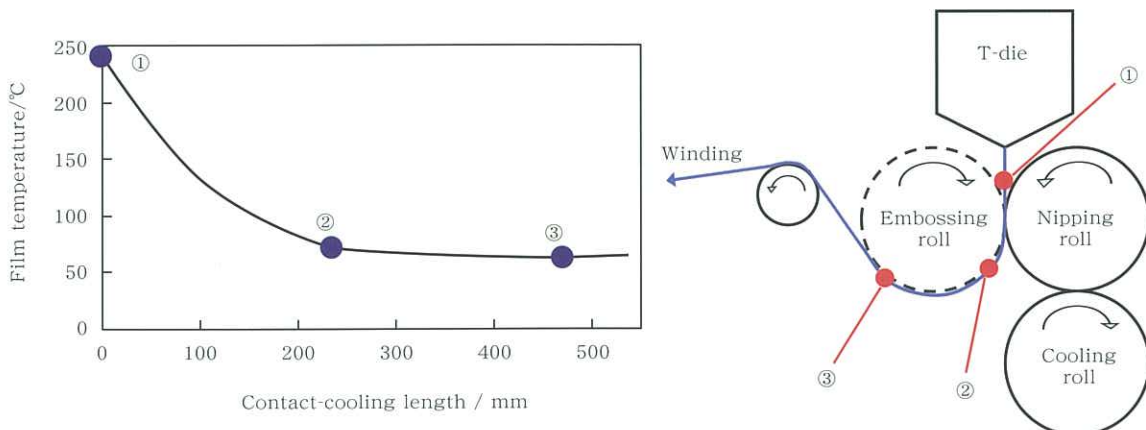


Fig.4 Relation between film temperature and contact-cooling length

Rt) を Table1 に、フィルム厚みに対するエンボス転写率  $Ra_f/Ra_r$  の変化を Fig.5 に示す。フィルム厚み  $90\mu\text{m}$  以上ではエンボス転写率 90% 以上であったが、それ以下のフィルム厚みでは薄くなるほどエンボス転写率が低くなる傾向が見られた。各フィルム厚みにおける二次元粗度チャートを Fig.6 に、フィルム厚み  $90\mu\text{m}$  及び  $50\mu\text{m}$  におけるフィルム表面の三次元形状観察結果を Figs.7, 8 に示す。

Table 1 Roughness of roll surface and embossed film for various thickness ( $Ra$  and  $Rt$ )

Sample	Average roughness ( $Ra/\mu\text{m}$ )	Maximum roughness ( $Rt/\mu\text{m}$ )
Roll replica	5.54	35.95
$90\mu\text{m}$ film	5.34	31.63
$75\mu\text{m}$ film	4.15	25.44
$50\mu\text{m}$ film	3.21	20.53
$35\mu\text{m}$ film	2.55	17.88

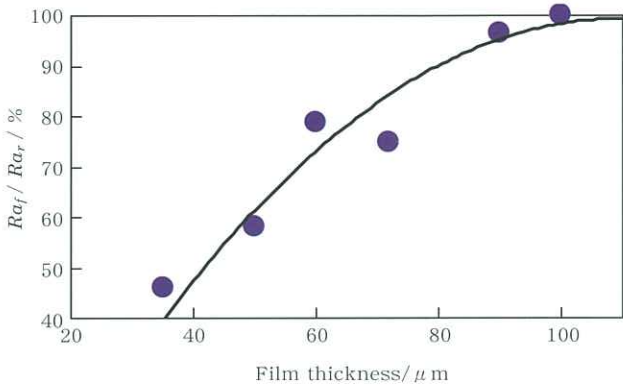


Fig.5 Relation between  $Ra_f / Ra_r$  and thickness of embossed film

これらの図から、フィルム厚みが薄くなるにつれて、エンボスの深い凹凸部分が転写されていないことが確認できた。使用したエンボスロールの表面は、 $Rt=40\mu\text{m}$  であり、フィルム体積が小さい（フィルム厚みが薄い）場合、深い凹凸部分に樹脂が十分に流入できず、その結果、フィルムへのエンボス転写率が低くなったと推測される。このような薄膜の場合については、押出し温度を高温にして樹脂の流動性を上げる等の製膜条件でエンボス転写率を向上させる可能性があるが、現時点においては、薄膜時に膜厚ムラが発生するため、今後の課題である。

3.3 ニップ時間の影響

製膜速度を変更した場合、エンボスロールとニップロール間の接触時間（ニップ時間）が変化することから、エンボス賦形状態も変化することが懸念される。そこで、プレエンボスフィルムへの転写率が70%以上と比較的高い、フィルム厚み  $75\mu\text{m}$  におけるニップ時間の影響について調査を行った。エンボス転写率とニップ時間の関係を Fig.9 に示す。フィルム厚み  $75\mu\text{m}$  において、ニップ時間を変化させても転写率に大きな変化は認められず、短いニップ時間（少なくとも  $0.025\text{s}$  まで）でも、エンボスの転写は十分に行われていることが確認できた。

3.4 ラミネート条件のエンボス表面への影響

プレエンボスフィルムは、フィルムにエンボス賦形を施しているため、加熱した鋼板とのラミネートにおける熱により、フィルム表面状態が変化することが懸念される（「エンボス戻り」と言われている現象）。そこで、ラ

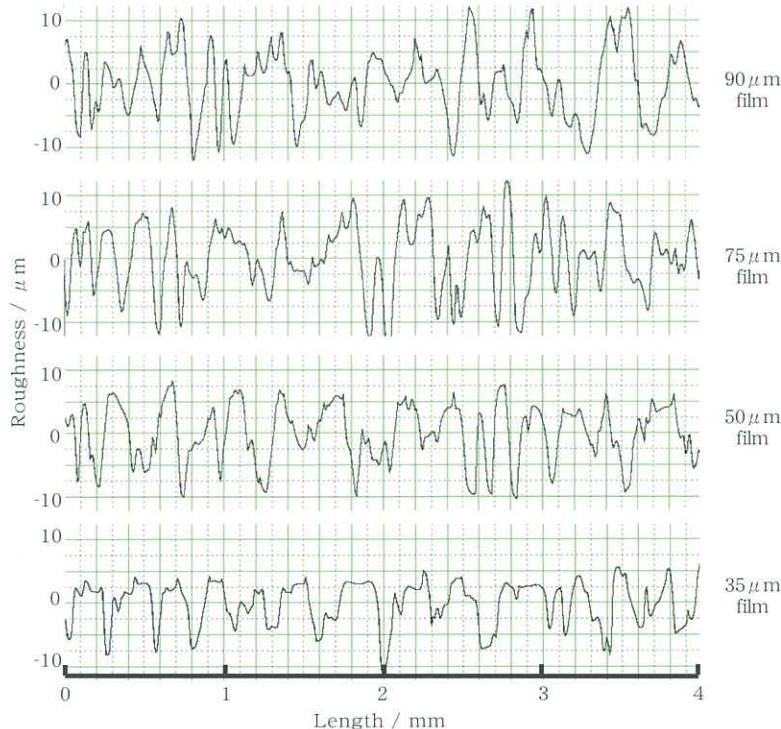


Fig.6 Roughness chart of embossed film



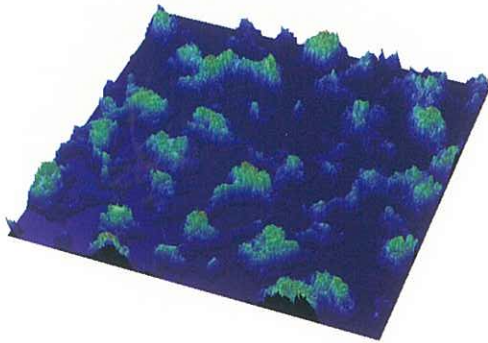


Fig.7 3D surface image of embossed film (Film thickness = 90 μm)

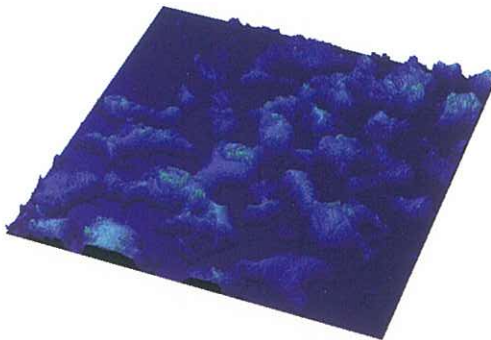


Fig.8 3D surface image of embossed film (Film thickness = 50 μm)

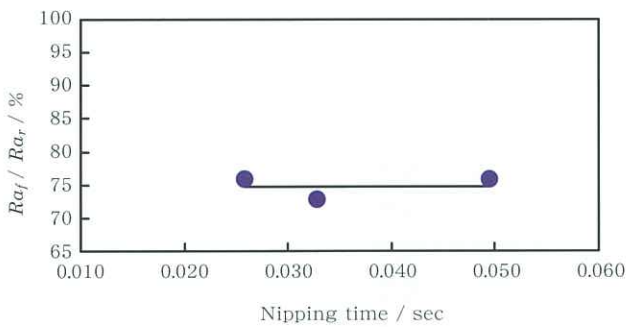


Fig.9 Relation between  $Ra_f / Ra_r$  and nipping time (Film thickness = 75 μm)

ミネート条件とエンボス表面状態の関係について調査を行った。厚みの異なるプレエンボスフィルムのラミネート温度に対する、表面粗度の変化をFig.10に、エンボス残存率  $Ra_f / Ra_r$  の変化をFig.11に示す。いずれの厚みのフィルムにおいても、ラミネート温度が高くなるにつれ、表面粗度、エンボス残存率ともに減少する傾向が見られた。また、フィルム厚み90 μmと75 μmについて比較すると、プレエンボスフィルムにおける表面粗度は90 μmの方が大きいのにに対し (Table1参照)、ラミネート後の表面粗度はほぼ同程度、すなわち、より低いエンボス残存率であった。ここで、これらの厚みのフィルムのラミネート前後における2次元粗度チャートをFig.12に示す。この図から、フィルム厚み90 μmにおけるプレエンボスフィルムの方が、深い凹凸が減少する傾向が顕著にみら

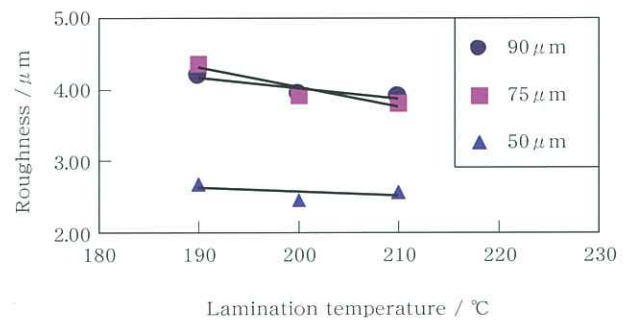


Fig.10 Effect of lamination temperature on roughness

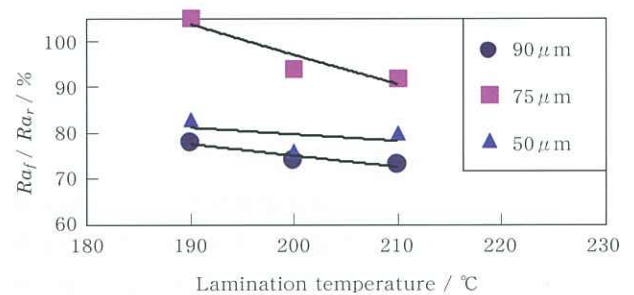


Fig.11 Effect of lamination temperature on  $Ra_f / Ra_r$

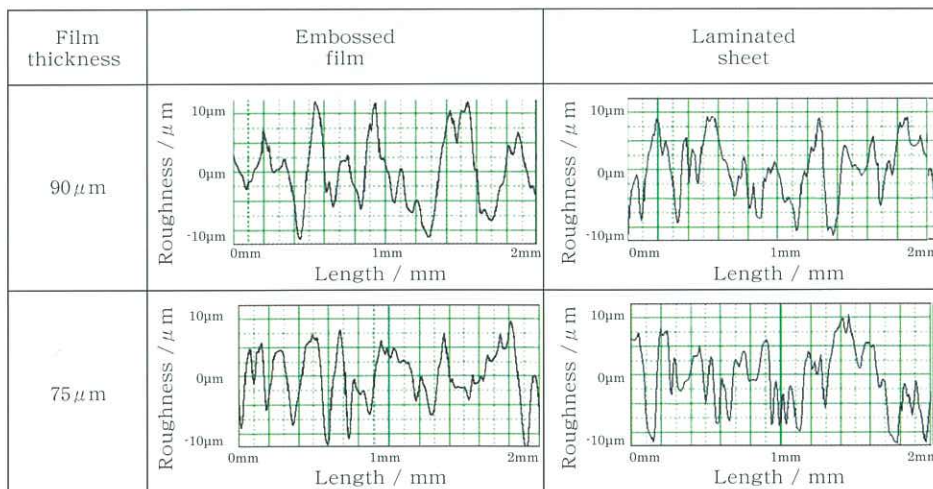


Fig.12 Roughness chart of embossed film and laminated sheet

れることがわかった。この減少傾向により、90 μmのフィルムのエンボス残存率は、70 μmの値より大きく低下したと考えられる。

- なお、深い凹凸のエンボスが保持できない原因としては、
- ①ラミネートロールの圧下によって、物理的に凸の部分が潰される。
  - ②軟化したCo-PET樹脂層の変形に伴って凹凸が小さくなる。

などが推測される。

そこで次に、ラミネートにおけるロールの圧下力とフィルムのエンボス残存率の関係をFig.13に示す。板との密着性を確保するため、通常0.1MPa以上の圧力でラミネートを行っている。この図から、圧下力0.1MPa程度ではエンボス残存率を70%程度維持し、0.2MPa以上ではいずれも60%程度となったが、さらに低下する傾向はみられなかった。この傾向から、ラミネートロールの圧下で凸部分が潰されること以上に、エンボス残存率に対して影響を及ぼす要因があると考えられる。

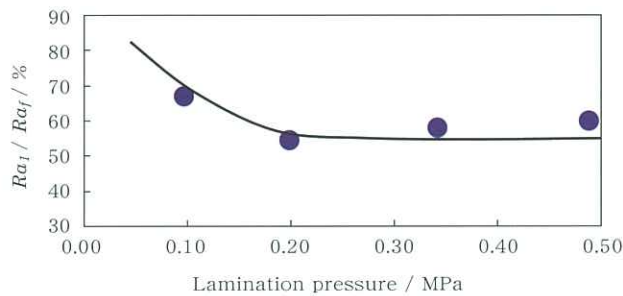


Fig.13 Relation between  $Ra_1 / Ra_2$  and lamination pressure

### 3.5 下層樹脂の融点の影響

プレエンボスフィルムの表面粗度がラミネート時に減少する要因として、前述の通り、ラミネートにおける鋼板からの熱によりCo-PET樹脂層が軟化するが、PBT樹脂層までは十分に加熱されず、さらにプレエンボス工程で結晶化が進んでいるPBT樹脂層は軟化しにくい可能性もあるため、深い凹凸が下層のCo-PET樹脂層に押し込まれることも考えられる。

下層はCo-PET樹脂で検討しているが、結晶性が低く、熱により軟化しやすい。そこでCo-PET樹脂層の厚みを1/2に、または、Co-PET樹脂層を高融点のPET/IA7.5樹脂とした場合の、プレエンボスフィルム及びラミネート板の表面粗度、エンボス残存率の変化について調査を行った。

エンボスフィルムのラミネート前後の表面粗度とエンボス残存率をTable 2に示す（ラミネート温度：230℃、圧力：0.5MPa）。エンボスロールからのフィルムへのエンボス転写率はCo-PET樹脂層の違いによる有意差が認められなかったが、エンボス残存率は高融点のPET/IA7.5樹脂の方が若干高くなる傾向が見られた。

Table 2 Roughness and  $Ra_1 / Ra_2$  of embossed film for various Co-PET layer

Co-PET for under layer (Thickness)	Roughness of pre-embossed film ( $Ra_1 / \mu m$ )	Roughness after lamination ( $Ra_1 / \mu m$ )	$Ra_1 / Ra_2$ (%)
PET/IA15 (18 μm)	4.61	2.50	54
PET/IA15 (9 μm)	4.93	2.62	53
PET/IA7.5 (18 μm)	4.70	2.78	59

したがって、鋼板へのラミネートによる表面粗度の減少は、ラミネートロールの圧下によりエンボスが潰される影響もあるが、主要因は凹凸が下層のCo-PET樹脂層に押し込まれるためであると考えられる。

## 4. 結 言

フィルム製膜時のエンボス賦形において、フィルム構成、フィルム厚み、及びロール圧下力がエンボス転写率に及ぼす影響を調査し、さらに、プレエンボスフィルムの鋼板へのラミネートにおいて、鋼板加熱温度及びラミネートロール圧下力がエンボス残存率に及ぼす影響について調査を行った結果、以下のことがわかった。

フィルム製膜において、

- (1) ニップロールに接する下層樹脂としては、ニップ出口のフィルム温度より高い $T_g$ を有するCo-PET樹脂の方が、ニップロールから剥離し易くなるために、PBT樹脂よりも適していた。
- (2) エンボス転写率は、フィルム厚みに比例して高くなる傾向があり、90 μm以上では90%以上、75 μmで75%程度であった。
- (3) エンボス転写率に対するニップ時間の影響はほとんど見られなかった。

プレエンボスフィルムの鋼板へのラミネートにおいて、

- (4) ラミネートした後のプレエンボスフィルムの表面粗度は、ラミネート温度が高くなるにつれ、減少する傾向が見られた。また、ラミネート前の表面粗度が最も大きい、膜厚90 μmのフィルムについては、ラミネート後の表面粗度が膜厚75 μmとほぼ同程度となり、深い凹凸が下層のCo-PET樹脂層に押し込まれる傾向が見られた。

### 参 考 文 献

- 1) Y. Takesue, K.Taguma, K.Fujii, F.Terauchi and K.Seiki: ECCA Autumn Congress Transcript. (1999), 165
- 2) 田熊幸治, 武居芳樹, 藤井行治, 清木和浩, 寺内文子: 材料とプロセス, 12 (1999), 1350
- 3) 森田俊一, 岩下寛之, 田熊幸治, 藤井行治, 武居芳樹: 表面技術Vol.52, No4 (2001), 353



# 18L 缶胴溶接部テープ補正装置の開発

古高武士<sup>\*</sup>, 三宅勝也<sup>\*2</sup>, 中村琢司<sup>\*3</sup>

Development of weld area correcting machine in 18-liter can

Takeshi FURUTAKA, Katsuya MIYAKE, Takuji NAKAMURA

**Synopsis :** Recently, a global environmental issue like the depletion of ozone layer due to carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) has been reported and worked out countermeasures all over the world.

As a material innovation for solving the issue, Toyo Kohan has developed polyester film laminated steel sheets, so-called "Hi-Pet". This is typically used for beverage cans which are produced by the method that coating and cleaning processes are omitted. As a result, this has contributed to reducing CO<sub>2</sub> emission and other protection of the environment. Except for use with the beverage cans, the Hi-Pet is also expected for use with 18-liter cans.

In order to make a main body of the 18-liter can, electric-weld is done at the joint part. So the welded part is designed as an area which is not film-laminated because of keeping electric conductivity.

Although that area is sealed up by solvent spray-painting or by fine particle applying after welding, those treatments are not suitable enough to give such characteristic as heat resistance, barrier property and formability.

Instead of those post-treatments that put high stress on environment, therefore, we have developed a sealing technique by polyester film tape and the correcting machine. Consequently, high-quality 18-liter cans could be produced because the inner surface of the can was able to be all covered with the polyester film by the correcting machine. In this paper, we introduce the sealing technique and the correcting machine.

**Keywords :** weld area ; 18-liter can ; Hi-Pet ; correcting machine

## 1. 緒 言

近年、自然環境破壊による地球環境への不安が高まっている。弊社では製缶業・食品加工業において環境問題を解決し、コストを低減するという理想的な新素材として、めっき鋼板に耐熱性、バリアー性、加工性、衛生性に優れたポリエステルフィルムを被覆したラミネート鋼板「Hi-Pet」を開発した<sup>1)</sup>。

この「Hi-Pet」を、胴部の接合に溶接を必要とする18L溶接缶に適用する場合、溶接接合部周辺は通電のため、金属が露出している必要がある。この金属露出部の

被覆後処理（以下「胴溶接部の補正」）方法として、一般的には溶剤などの環境負荷の大きいスプレー塗料や粉体による胴溶接部の補正が行われており、「Hi-Pet」を用いたとしても、内容物が接する缶内面側すべてを環境適性に優れたポリエステルフィルムにすることができなかった。

そこで、内面フィルムラミネート缶の胴溶接部を、これまでのスプレー塗料や粉体による補正ではなく、ラミネート材と同じ材質のポリエステルフィルムで補正する技術について検討した。

本報では、ポリエステルフィルムによる胴溶接部の補

\* 設備開発部 グループリーダー

\*2 設備開発部 主事

\*3 化成品事業部長



正を行うために開発した「18L缶胴溶接部テープ補正装置」について紹介する。

## 2. 装置開発の経緯

既存の「胴溶接部の補正」方法は、塗膜技術面及び作業環境面でいくつかの課題があった。まず、塗料補正では、塗膜の厚膜化（30 μm程度まで）及び厚みの管理が困難であり、また、周囲への飛散もあるため、作業環境がよくなかった。次に、粉体補正は、厚膜化（120 μm程度）は可能であるが、塗料補正と同様に厚みの管理が困難であり、作業環境がよくなかった。これらの方法に対して、テープ補正は、最適な厚みや幅のテープを用いて補正するため、被膜精度も保たれ、周囲への飛散も発生しないため、作業環境もよいという特徴がある。

このテープ補正技術は、ポリエチレンフィルムを用いたものでは、既に実用化がなされていたが、一方で、ポリエチレンではなく、ポリエステルフィルムの優れたバリアー性、加工性を発揮できるオールポリエステルラミネート18L溶接缶に対するお客様のニーズが高まってきた。

そこで、ラミネート鋼板の溶接部をラミネート材と同等のポリエステルフィルムで補正できる本装置の開発を開始した。

## 3. 装置開発の課題

テープ補正工程はFig.1に示すように、溶接され筒状となった缶胴の溶接部周辺を加熱し、溶接部に補正テープを熱圧着するというもので、当社のフィルムラミネート技術を応用したものである。

ラミネート技術を本装置に適用する上での課題は、次の通りである。

### ① 加熱特性

補正テープの被覆性及び補正テープと缶胴内面との密

着性を確保するため、曲面である缶胴溶接部周辺を、最適な温度範囲に加熱しなければならない。

### ② 内面被覆性

加熱された缶胴の内面フィルムを剛性のある補正テープで傷つけることなく、金属露出部を被覆しなければならない。

### ③ 余剰テープの処置

缶胴の端面に対し、補正テープがはみ出たり、欠如したりすることなく、余剰テープを除去しなければならない。

テープの除去不良が発生すると、缶蓋・底を取り付ける際の巻き締め加工不良により、内容物が漏洩する可能性がある。

すなわち、ラミネート対象の形状が平面ではなく、曲面であること、缶ごとにテープの末端処理を必要とすることから、加熱温度・ラミネート方法・末端処理方法が重要な課題である。

また、機器配置では、□240mmの筒状空間に補正テープを圧着する機器を配置しなければならないため、無駄のないコンパクト設計が要求される。

さらに、安定したテープ補正には、缶搬送及び缶胴内のロール等の機器を保持する機構も重要な設計要素となっている。

## 4. 課題とその対応手法

### 4.1 加熱特性

缶胴を加熱する方式として、主なものは、ガス火炎等の直火による方式、加熱炉による輻射・対流方式、誘導加熱方式がある。

本装置では、ポリエステルフィルムの変色や熱劣化を防止するため、短時間で加熱する必要があること、また、加熱温度分布をある程度自由に調整できる必要があることから、誘導加熱方式を採用した。

缶胴の加熱温度分布において重要なことは、缶胴溶接

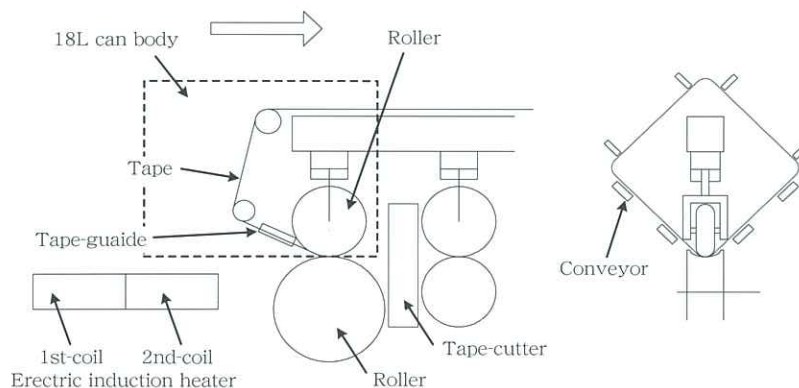


Fig.1 Schematic diagram of correcting machine for 18L can

部周囲の曲面を幅方向で均一に加熱することである。また、長手方向では、缶胴端部（先端及び尾端）は、余剰テープを過不足無く除去するために、缶中央部とは異なる温度範囲に加熱する必要がある。

基礎実験を行った結果、缶胴の両端部は、余剰テープを過不足なく除去できる230～260℃、中央部は、缶胴内面と補正テープの熱圧着強度及び溶接段差部に発生する気泡の混入防止の面から、215～240℃の温度範囲が望ましいことがわかった。そこで、これらの必要な温度分布を得るために、加熱特性（加熱する箇所）の異なる2パターンのコイルを連続に配置した。

Fig.2は、前段の加熱コイル部を示し、磁束を缶胴溶接部に集中させることで、中央部を積極的に加熱するように構成している。

Fig.3は、後段の加熱コイル部を示し、磁束を中央の溶接部を除く周囲に集中させることで、積極的に周辺部を加熱するように構成している。

つまり、加熱箇所の異なる前段及び後段コイルの組合せによって、曲面である幅方向においても、均等な加熱温度分布を得ることができるようにしている。

また、長手方向においては、缶端部は、後段加熱コイ

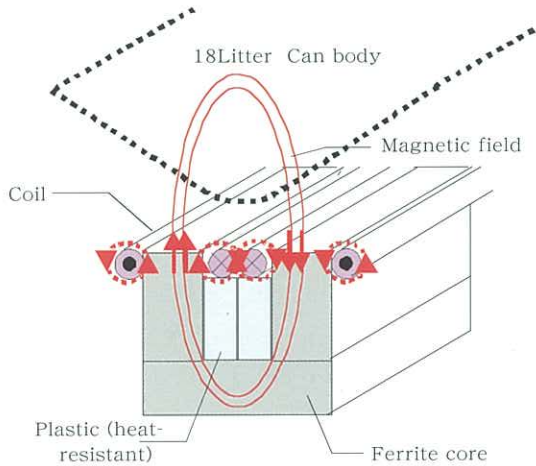


Fig.2 Cross-sectional diagram of 1st coil

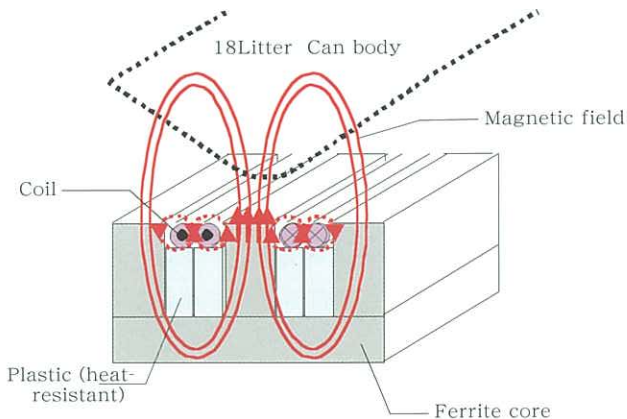


Fig.3 Cross-sectional diagram of 2nd coil

ルによるうず電流の集中で中央部に対し温度が高くなる。

Fig.4に各コイルの加熱範囲のイメージを示す。

本装置では、コイル形状に加え、前段・後段加熱コイルの缶胴との距離調整、透磁率の高いフェライトコアの長さ・配置を組み合わせることで、Fig.5に示した最適な加熱温度分布を得ることができた。

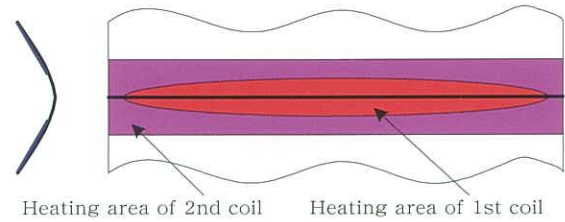


Fig.4 Image of heating area of 1st and 2nd coil

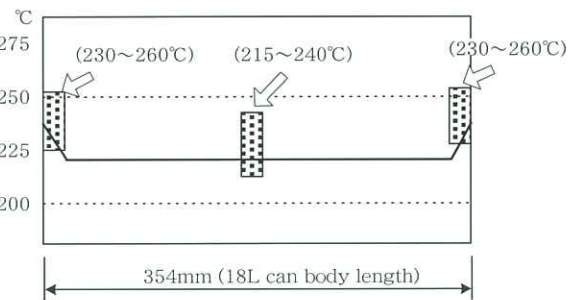


Fig.5 Longitudinal Distribution of can temperature

#### 4.2 内面被覆性

内面の被覆性は、補正テープで熱圧着した箇所及びその周囲にピンホールが発生していないか、また、補正テープを缶胴の内面に熱圧着する際に、その加熱によって、補正テープ及び缶胴内面にラミネートされているポリエステルフィルムが熱劣化しないかということで評価している。

補正テープ及び缶胴内面のポリエステルフィルムの熱劣化については、缶に封入される内容物を用いた経時耐食性確認試験を行い、Fig.5に示した温度範囲及び本装置での加熱時間では、耐食性は問題ないことを確認した。

しかしながら、補正テープを熱圧着する際に、Fig.6に示すように補正テープのエッジ部が、加熱によって軟化した缶胴内面のポリエステルフィルムの一部を傷つけてしまうことによって、ピンホールは発生することが判明した。

また、Fig.5に示した温度範囲内では、程度差はあるが、缶内面ポリエステルフィルムに、補正テープ圧着によるピンホールが常に発生する状況であった。

このピンホールの発生は、曲面の缶胴内面に対し、水平に剛性のある補正テープを押さえつけることで、缶胴内面フィルムが傷つけられることに起因している。

その対策として、補正テープを熱圧着する前に、コの



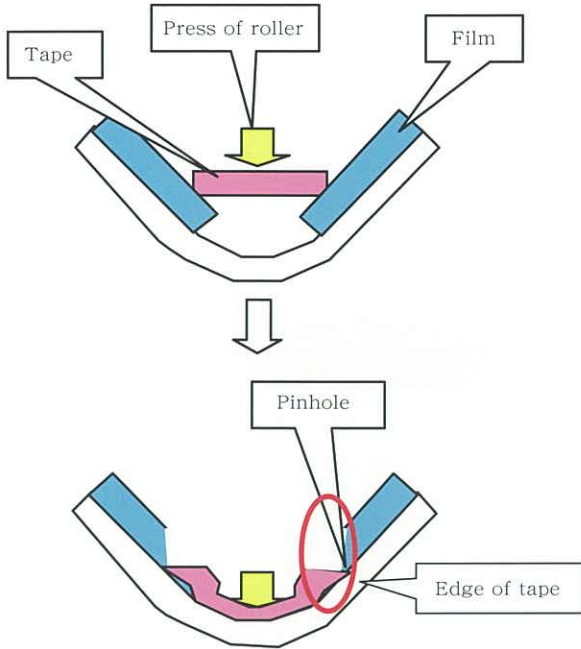


Fig. 6 Cross-sectional diagram of laminated section (before improvement)

字型に成形し、補正テープのエッジ部を缶胴内面に平行に近い状態で、押し付けながら圧着する方法を検討した。

Fig.7は、コの字形状に補正テープを成形して、熱圧着した場合のイメージを示している。

Fig.8は、コの字形状に補正テープを成形するガイド部品である。

このテープ成形法を用いることで、ピンホール発生の不具合は改良できた。しかし、コの字形状では成形が強

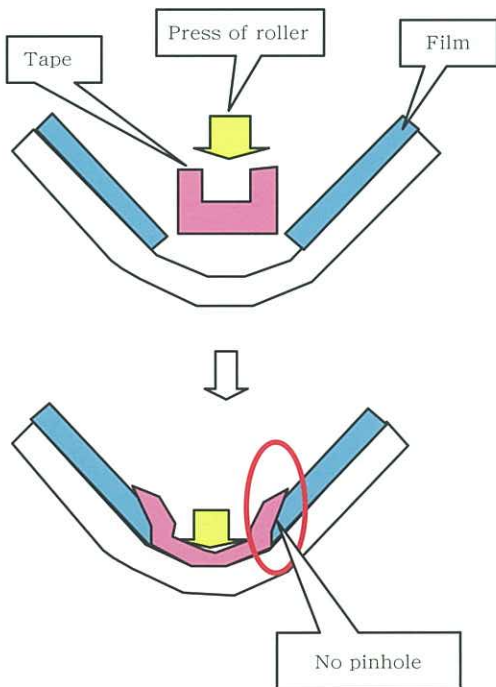


Fig.7 Cross-sectional diagram of laminated section (after improvement)

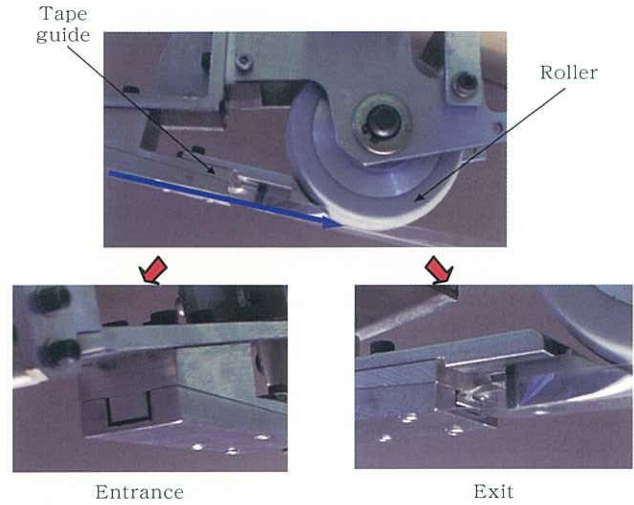


Fig.8 Appearance of tape-guide

すぎるため、補正テープに成形跡（筋状の跡）が残ったり、補正テープが一部折れ込んだりする現象が発生した。

最終的には、コの字形状を発展させた形であるU字形状に圧着前の補正テープを矯正することで、コの字形状での不具合を解決した。

### 4.3 余剰テープの処置

本装置では、缶胴と缶胴との間に発生する余剰な補正テープを、缶胴端面より過不足無く除去することが必要である。

余剰テープの除去方法例としては、バキューム（エア吸引）にて除去する手法がある。<sup>2)</sup>しかし、本装置で採用している無延伸のポリエステル製補正テープは、非常に脆いため、バキューム方式では、缶胴端面部以外でも補正テープが破断してしまい、安定した除去ができない。

そこで、このような脆い補正テープでも、安定した余剰テープ除去を行えるように、余剰テープを機械的に拘束し、張力を付与することで除去する機構を検討した。

Fig.9に示すように、開発した余剰テープ除去機構は、缶胴間の余剰テープ位置にクランプ装置を同調させるクランク機構（A）と、余剰テープをクランプしながら、缶胴端面より過不足無く除去する回転式のクランプ装置（B）で構成されている。<sup>3)</sup>

他にも機械的な余剰テープ除去手法として、カッター装置等で余剰テープの片端部を切り離し、回転しているロール間に挟み込み、引きちぎる方法等が考えられる。しかし、テープ歩留りから考えると、缶胴と缶胴の距離を短くできるFig.9に示す除去機構が最良の方法といえる。

本装置においては、余剰テープ長さを装置構成が成り立つ最小の缶胴間隔である25mmまで縮めることに成功した。



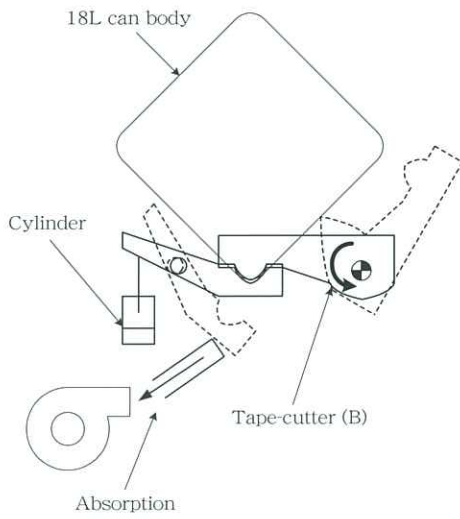
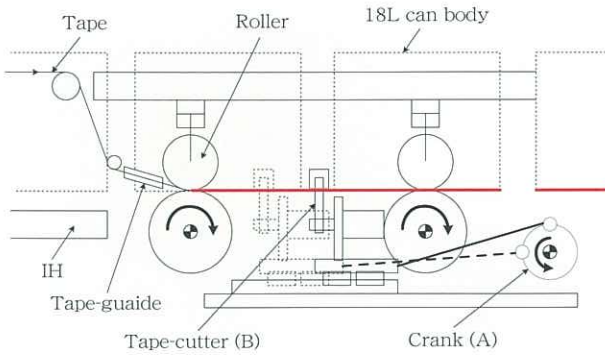


Fig.9 Schematic diagram of film cutting machine

## 5. 実機への展開

### 5.1 実用化

これまで述べた技術を用い、2機の缶胴溶接部テープ補正機を開発、実用化した。

Table1に主な設備能力比較を記載しているが、1号機実用化の際に改良が必要と判断した設備能力については、2号機にて改良を行っている。

テープ歩留りは、4.3の余剰テープ除去方式に改良することで大幅に向上した。

また、コイル状に巻いたテープを巻解きながら供給していく為、初期の巻径及び歩留まりによって連続生産可能数が決まってくる。

1号機では、ライン内（缶胴通缶部）にテープコイルを設置していた。2号機では、ライン外（缶胴溶接前）から供給することで、テープコイル径を大きくすることができ、また、歩留り改善分も含め、連続生産可能数は約7倍に増加した。

Table1 Comparison of 1st and 2nd machine

Item	1st machine	2nd machine
Production capacity	Max. 60 cans/min	Max. 70 cans/min
Yield of tape	50%	90%
Production capacity per one roll of tape	600 cans	4,000 cans

Figs.10, 11に、1号機の装置の外観を示す。

Figs.12, 13, 14に、それぞれ2号機の本体装置、操作パネル、テープ供給装置の外観を示す。

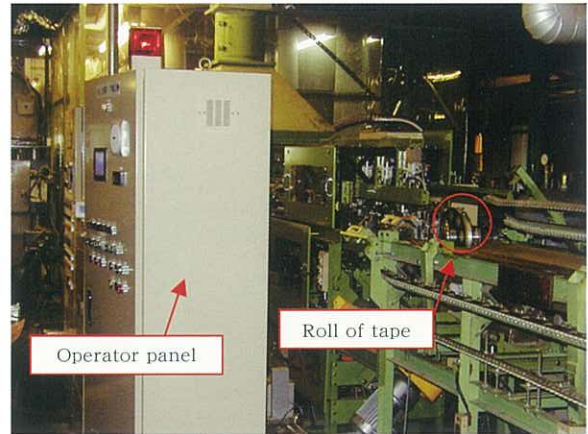


Fig.10 Appearance of 1st machine (work side)

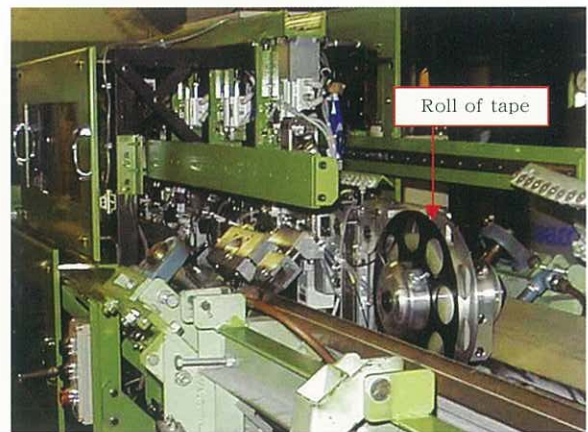


Fig.11 Appearance of 1st machine (supply unit of tape)



Fig.12 Appearance of 2nd machine

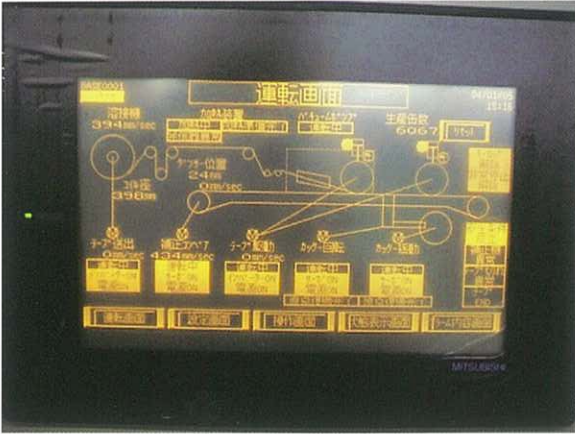


Fig.13 Operator panel of 2nd machine

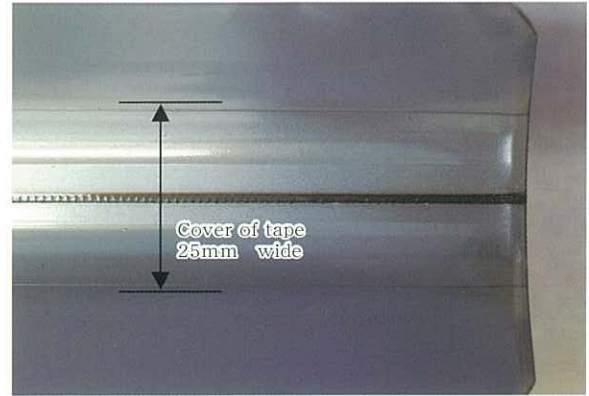


Fig.15 Appearance of coating



Fig.14 Supplying machine of tape (2nd machine)

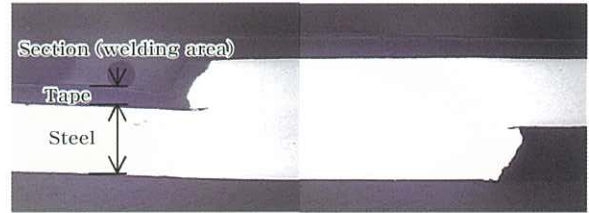


Fig.16 Cross - section of welding area

### 5.2 テープ補正された溶接部の状態

Figs.15, 16に、本装置で製作されたテープ補正部分の外観及び断面写真を示す。

Fig.15からわかるように、缶端部の余剰テープは過不足なく除去され、溶接部周囲も完全に被覆されている。

また、Fig.16から、補正テープと缶胴間に、気泡が混入することなく、溶接段差部を完全に被覆していることがわかる。

本装置では、数千缶の連続試験を行い、確実に溶接部が被覆できることを確認し、実用化に至った。

## 6. 結 言

弊社の耐熱性、バリアー性、加工性、衛生性に優れたポリエステルフィルムラミネート鋼板「Hi-Pet」と、本装置を用いることで、内面オールポリエステルフィルムという新しい18L缶を市場に供給することが可能となった。

また、ラミネート技術面では、今までは平面に対するものが主体であったが、本装置の開発で得られた曲面や内筒面等にも適用できるラミネート技術は、今後、様々な用途への展開が期待されている。

最後に缶胴溶接部テープ補正機の開発にあたり、ご協力頂いた製缶各社及び関係各位に誌上を借りて深く感謝の意を表す。

また、今後も材料面での技術提供だけでなく、弊社材料を使用頂いているお客様の設備技術面での交流も深めていきたいと考える。

### 【引用文献】

- 1) 日本鉄鋼協会編：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)，132
- 2) 光岡洋庚，中西修，高橋悟，水谷清：特許第2835704号
- 3) 岡橋良行，三宅勝也，古高武士，中村琢司，坂本宜樹：特許第4320376号



# 銀めっき鋼板の開発

大場光芳\*・西 麻里\*<sup>2</sup>・三浦さき子\*<sup>3</sup>・大嶋達也\*<sup>4</sup>・岡村 浩\*<sup>5</sup>

## Development of Silver Mirror Steel

Mitsuyoshi OHBA, Mari NISHI, Sakiko MIURA, Tatsuya OHSHIMA, Hiroshi OKAMURA

**Synopsis :** We have developed and proposed the 'DOKODEMO HIKARIMADO' system as one of energy saving methods. This is a lighting system that natural light, which is incorporated through a duct where inside is a mirrored surface and conducted to some locations, difficult to install windows by means of light reflection.

The 'DOKODEMO HIKARIMADO' system is achieved by the use of a high reflectance steel "Mirror Coat K" with silver mirror coating technology. The Mirror Coat K is a highly reflective material that silver is plated on metal sheets. We achieved a total reflectance of more than 95% by proprietary materials and wet plating process technology.

**Keywords :** silver; mirror; reflection; DOKODEMO HIKARIMADO; Mirror Coat K

## 1. 緒言

現在、エネルギーを有効利用するという課題は避けられない時代に入っており、一層の省エネ・環境配慮型の製品が望まれている。建築物においては、自然光を積極的に活用するため、従来より窓やトップライトなどによる外光利用に取り組んでいた。今回我々が着目した光ダクトシステムは、採光窓より取り込んだ自然光を、高反射率材料を内面として作製したダクトを用いることにより、窓が設置しにくい室内の場所にも自然光を導くことができる<sup>1) - 3)</sup>。光ダクトシステムはFig.1に示すように、大きく縦型と横型に分類でき、どこにでも自然の光を取り入れる窓を設置できる。当社では、この光ダクトシステムを「どこでも光窓」という商標で販売している。

筆者らは、「どこでも光窓」に最適な材料を供給するため、高い反射率を有する銀めっき鋼板「ミラーコートK (MCK)」の開発を行った。

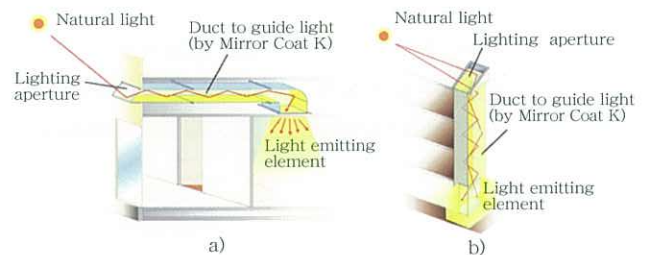


Fig.1 HIKARI duct system

- a) Horizontal type of HIKARI duct system  
b) Vertical type of HIKARI duct system

## 2. 実験

### 2.1 供試材

ミラーコートK (MCK) の構成をFig.2に示す。MCK基板にアンダーコート (UC)、銀めっき、トップコート (TC) の3層を積層した構造になっている。UC層は銀との密着性および平坦性を確保するために設けられ、その上の銀めっき層により、高い反射機能を付与させる。TC層は、銀の反射率を減少させず、劣化を防ぐための高い耐久性が求められる。

\* 技術研究所 主事

\*<sup>2</sup> 技術研究所 副主事

\*<sup>3</sup> 技術研究所

\*<sup>4</sup> 本社監査部

\*<sup>5</sup> 本社技術企画部 グループリーダー

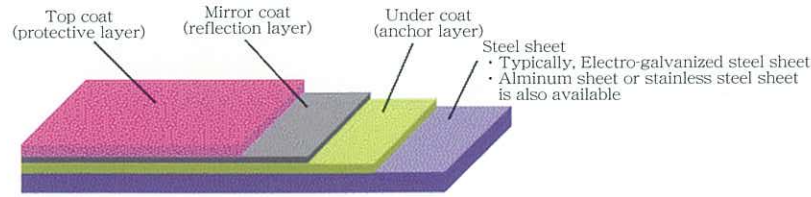


Fig.2 Composition of MCK

2.1.1 基板

MCKの基板には、鉄、アルミ等の金属および樹脂などを使用することができる。今回は、建材用ダクトとして折り曲げ加工が可能な電気亜鉛めっき鋼板（EG）を用いた。

2.1.2 アンダーコート

表面粗度の異なる基板を使用した場合、中間層として適切なアンダーコート（UC）層を付与することにより、基板の平滑化が可能となり、良好な反射率が得られる。UC層の材料として熱硬化型有機系塗料を用い、塗料塗布後の乾燥は、電気ヒーター式オーブンにて120℃で30分間行った。

2.1.3 銀めっき

銀めっきは無電解めっき処理にて行った。銀めっきは2段階の前処理工程および銀工程の3工程から成り、全ての工程はスプレー塗布により行った。前処理工程で基材表面に銀の開始核を析出させ、めっき処理工程で硝酸銀および還元剤の2液を同時噴霧し、銀の開始核を結晶成長させ、皮膜化させた。

2.1.4 トップコート

銀は空気中の硫化物により非常に腐食されやすい元素であるため、銀を保護するトップコート（TC）層が必要である。TC層として高い光線透過率をもち、経時的な反射層の劣化を抑制する材料として熱硬化型有機系塗料を用いた。塗料塗布後の乾燥は、電気ヒーター式オーブンにて80℃で15分間行った。

2.2 評価方法

MCKの各特性評価を行った。市販の比較材として、アルミ基材にアルミ蒸着をした後、SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>が交互積層（増反射膜）されたRef.1（Alanod社製）およびアルミ基材に銀蒸着をした後、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>が交互積層（増反射膜）されたRef.2（Alanod社製）を用いた。

2.2.1 MCKの光学特性評価

(1) 表面性状測定

基板粗度が反射特性に与える影響について、種々の粗

度を有する基板で比較検討した。基板表面粗度は表面粗さ測定機（東京精密製SURFCOM1400D-3DF）により測定した。算術平均粗さ（Ra）は測定長さ1.25mm、カットオフ波長0.25mmで測定し、算術平均うねり（Wa）は測定長さ8mm、カットオフ波長0.8mmで測定した。表面観察は光学顕微鏡にて行った。

(2) 反射特性

分光光度計（日立ハイテクノロジー製U-4100）にて、銀めっき後の反射率（400～800nm：可視光領域）を測定した。

2.2.2 光ダクトとしての光学特性評価

(1) 材料特性と配光性の関係

基板から反射した光の拡散を簡易的に測定する方法をFig.3に示す。レーザーポインター（633nm）をサンプル反射面に照射し、壁面に投影された光の広がりによって反射面の拡散性を測定した。この時、材料表面の特性として、表面粗さ（Ra）およびうねり（Wa）を指標とし、光の拡散性との関係性を評価した。

(2) 配光性と光ダクト照度の関係

反射特性が同程度で、表面性状の異なるサンプルについて、光ダクトを作製して特性評価を行った。光ダクトを用いた照度試験をFig.4に示す。光ダクトサイズは50mm□、長さ500mmであり、光源は擬似太陽光（セリック製XC-100A型、SOLAX LAMP SET-140F）を用い、光源と位置Aの距離は300mmとした。採光部および放光部における照度としては、Fig.4中の位置A、Bにおける照度を照度計にて測定した。また、光ダクト放

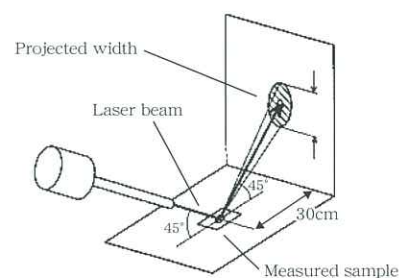


Fig.3 Evaluation method and conditions of light reflected and projected width



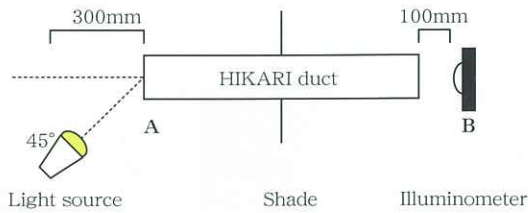


Fig.4 Illumination measurement of HIKARI duct

光部より300mm離れた白壁に投影した投影パターンをデジタルカメラにて撮影した。

### 2.2.3 光ダクト材としての各特性評価方法

光ダクト材として使用環境に応じた評価を行った。分光測色計（コニカミノルタ製CM-3500d）にてMCKの反射率を測定し、可視光領域で人間の視感度が最も高い550nmでの正反射率の変化（ $\Delta Rr$ =初期反射率-試験後反射率）を評価した。

#### (1) 耐熱性

耐熱性試験は、電気ヒーター式オープンで温度80℃、240時間経時後の外観目視と $\Delta Rr$ により評価した。

#### (2) 耐湿熱性

耐湿熱性試験は、温度40℃-湿度95%RHの恒温恒湿機で240時間経時後の外観目視と $\Delta Rr$ により評価した。

#### (3) 耐腐食性

耐腐食性試験は、塩水噴霧試験（SST）により行い、5%食塩水-温度35℃の環境下で70時間経時後の、外観目視と $\Delta Rr$ により評価した。

#### (4) 耐候性

耐候性試験は、サンシャインウェザーメーター（スガ試験機製S80）を用い、ブラックパネル温度63℃-湿度50%で、102分のカーボンアーク照射→18分の純水噴霧

/カーボンアーク照射を500サイクル（1000時間）実施して、外観目視と $\Delta Rr$ により評価した。

#### (5) ガス腐食性

ガス腐食性試験は、硫化水素を含む二種混合ガスによる促進試験により行った。二種混合ガスとして、 $\text{NO}_2$  : 3ppm,  $\text{H}_2\text{S}$  : 1.5ppmを用い、温度30℃-湿度70%RHにて48時間経時後（10年間相当）の外観目視と $\Delta Rr$ により評価した。また蛍光X線により硫黄の定量を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 MCKの光学特性

#### 3.1.1 基板表面性状の影響

$Ra=0.1 \sim 1.1 \mu\text{m}$ の表面粗度を有する基板を用い、基板およびUC処理、銀めっきを行った後の表面性状をTable 1に示す。UC処理によって、基板粗度に関わらず、 $Ra=0.03 \sim 0.06 \mu\text{m}$ 程度の平滑面を得ることが可能であった。

また、UC処理前後における基板の光学顕微鏡写真をTable 2に示す。UC処理によって、金属の細かな凸凹が有機皮膜によって覆われていることが確認された。

#### 3.1.2 反射特性

400～800nmの波長における反射率をFig.5に示す。光ダクトとして要求される全ての可視光波長において、高い反射率であることを示している。

### 3.2 光ダクトとしての光学特性評価



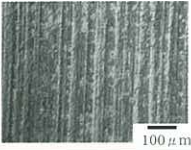

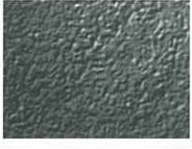

#### 3.2.1 材料特性と配光性の関係

3.1の表面性状の異なるサンプルを用いて、配光性の関係を評価した。Fig.3に示した評価方法により測定した光の広がり（ $Ra$ ,  $Wa$ ）の関係をFig.6に示す。 $Wa$ のほぼ等しいa,b,cでは、 $Ra$ が大きくなるにつれて、光が楕円状に大きく広がり、光の強度は

Table 1 Characteristic evaluation of surface profile

Sample	Surface profile of steel sheet		Surface profile of light reflecting layer		
	Arithmetic average roughness	Arithmetic average waviness	Arithmetic average roughness	Arithmetic average waviness	Regular reflectance
	$Ra (\mu\text{m})$	$Wa (\mu\text{m})$	$Ra (\mu\text{m})$	$Wa (\mu\text{m})$	(%)
a	0.22	2.21	0.027	0.52	93.56
b	0.11	1.28	0.031	0.52	93.46
c	1.13	9.33	0.057	0.58	93.57
d	0.30	3.23	0.029	0.62	93.46
e	0.44	3.88	0.032	0.70	93.38
f	0.80	5.92	0.033	0.73	93.51
g	0.70	5.55	0.034	0.90	93.61

Table 2 The surface roughness of steel sheet and light reflecting layer

Sample	b	c	e
Surface picture of steel sheet (before UC treatment)			
Surface picture of light reflecting layer (after UC treatment)			

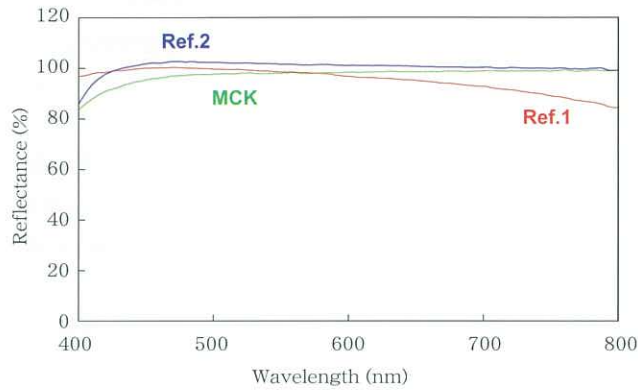


Fig.5 Spectral reflectance of MCK (sample(b))

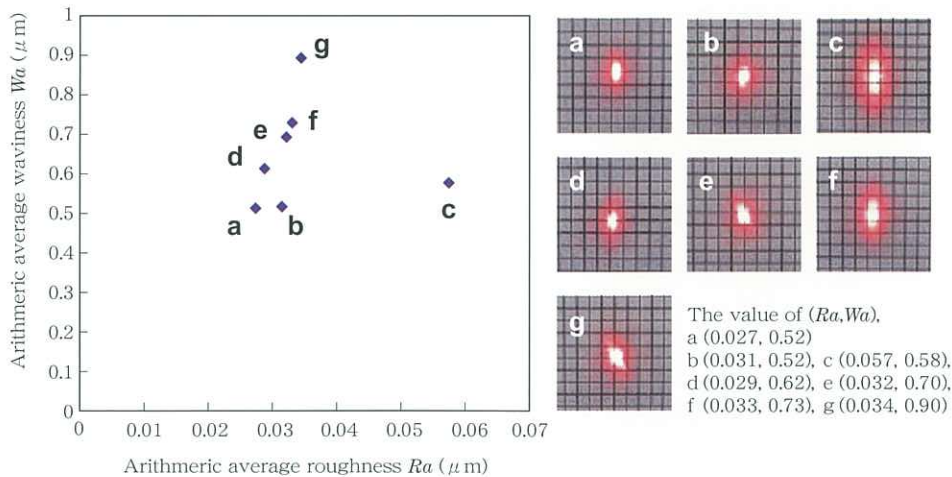


Fig.6 The Relationship between light scattering and roughness parameter of substrate ( $R_a$ ,  $W_a$ )

中心から均一に減少していることがわかる。一方、 $R_a$ のほぼ等しいb,e,f,gでは、 $W_a$ が大きくなると光の広がりと同程度であるものの、光の強度にばらつきが生じる不均一な散乱状態になっていることがわかった。

Fig.7に光の散乱パターンの模式図を示す。一般的な拡散反射では、Fig.7 (a)のように、均一な方向に光を拡散する。一方、今回開発した銀めっき面の表面性状(表面凹凸)は、 $R_a, W_a$ の両方に関連してFig.7 (b)に示すような正反射光の角度に近い拡散光の広がりをもっており、 $R_a, W_a$ により反射の状態を制御することができる。

### 3.2.2 配光性と光ダクト照度の関係

光ダクト照度試験において、採光部照度に対する放光部照度の照度伝達率((放光部照度/採光部照度)×100%)と放光部における投影パターンをTable 3に示す。投影面において、Ref.2, b, fの順に照度分布にムラがあり、かつ輝度対比(明暗の差)が大きくなっており、人が感知する印象として「ぎらつき」を生じる。

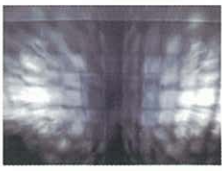

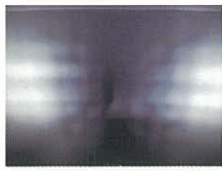
光ダクトに用いる場合、Fig.7 (a)のような後方へ戻る拡散光を生じると光量をロスしてしまうが、Fig.7 (b)に示すような正反射光の角度に近い拡散光であればダクト放光部で光量ロスの少ない拡散を生じ、広がりを持つ





Fig.7 Model of light reflecting surface  
(a) Scattering (b) Directional scattering

Table 3 Transfer ratio and projected light pattern

Sample	Ref.2	b	f
Transfer ratio of Illuminance (%)	62.6	63.7	62.1
Projected pattern			

た柔らかな投影パターンにできる。開発した光ダクト用MCKは、基板の粗度を制御し、Fig.6に示したa～gのように様々な特性の反射特性を付与することで、光ダクト設計をする上で自由度をもたせることができる。

### 3.3 光ダクト材としての各特性評価

標準的な仕様としてsample(b)のMCKを用いて、光ダクトの使用環境に応じた特性を評価した結果を以下に示す。

#### 3.3.1 耐熱性

Fig.8に、TC層厚みと耐熱試験前後の $\Delta Rr$ の関係を示す。

TC処理で $\Delta Rr$ はほぼ1%以下に抑制され、正反射率の低下はRef.2と同程度であった。TC層膜厚による耐熱性の特性変化は認められなかった。

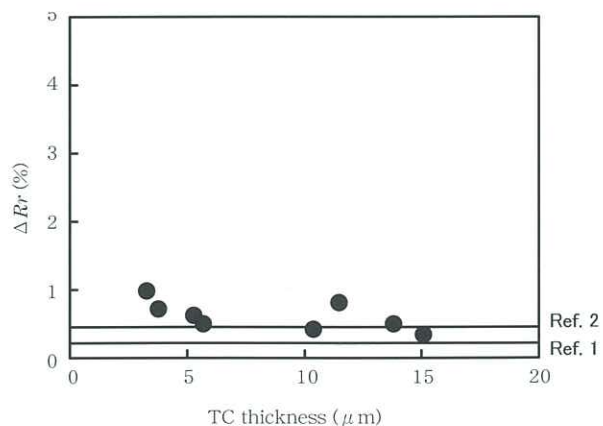


Fig.8 Exchange of regular reflectance before and after heat test

#### 3.3.2 耐湿熱性

Fig.9に、TC層厚みと恒温恒湿試験前後の $\Delta Rr$ の関係を示す。TC処理を施したサンプルでは厚みに依存せず $\Delta Rr$ は小さく、MCKはRef.1と同程度の耐湿熱性を示した。

#### 3.3.3 耐腐食性

Table 4に、TC層厚みを変えたときの塩水噴霧試験後の外観写真を示す。MCKはTC処理無しの場合にはUC層の欠点部が原因と推測される赤錆が発生したが、TC処理を施すことで錆びは生じなくなり、Ref.1と同等の耐腐食性を示した。Ref.2は白錆びが多量に発生し、基板に穴が生じるほど激しく腐食した。これは、アルミ基材への銀蒸着のため、アルミの溶出が容易に起こったことが原因であると考えられる。

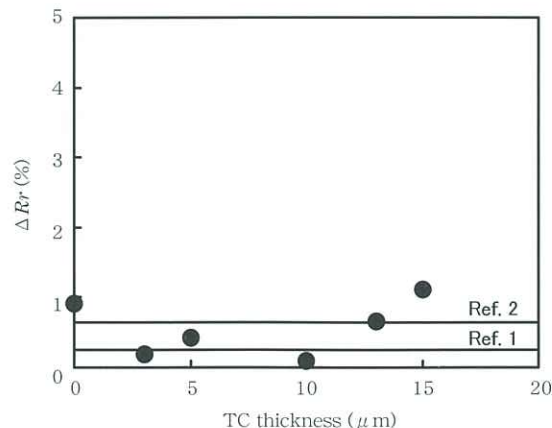


Fig.9 Exchange of regular reflectance before and after constant temperature and humidity test

Table 4 Pictures of samples after Salt Spray Test

TC thickness	MCK					Ref.1	Ref.2
	0 $\mu$ m	3 $\mu$ m	6 $\mu$ m	10 $\mu$ m	13 $\mu$ m		
Picture of sample (after test)							

Table 5 Pictures of samples after Sunshine Weather-Meter Test

TC thickness	MCK					Ref.1	Ref.2
	0 $\mu$ m	3 $\mu$ m	6 $\mu$ m	7 $\mu$ m	10 $\mu$ m		
Picture of sample (after test)							
$\Delta Rr$ (%)	84.5	2.6	3.6	4.8	5.5	4.7	37.1

3.3.4 耐候性

Table 5に、TC層厚みを変えたときのサンシャインウェザーメーターによる耐候性試験後の外観写真と $\Delta Rr$ を示す。Ref.1では反射率の低下は認められず、優れた耐候性を示した。これに対し、Ref.2は反射率が大幅に低下しており、蛍光X線による銀量測定の結果、銀の溶出と推測される銀量の減少が確認された。

MCKにおいて、TC処理をしない場合は、銀が溶出し、反射率が大幅に低下する。一方、TC処理を施したMCKは、3～6 $\mu$ mでは試験前後での外観・反射率の変化は見られなかった。TC層が10 $\mu$ m以上になるとTC層の一部にシワがみられたが、これは層厚みが厚いことによる残留応力の影響と考えられる。

3.3.5 ガス腐食性

Fig.10に、ガス腐食性試験後のTC層厚みと $\Delta Rr$ および硫黄の蛍光X線強度の関係を示す。MCKはTC層を厚くするほど $\Delta Rr$ と硫黄のX線強度が小さく、硫黄による銀皮膜の硫化と反射率低下が関係していることが確認された。TC層厚みが5 $\mu$ m程度あれば硫化は抑制されると考えられ、適正なTC層厚みを見出すことができた。

4. 結 言

銀のもつ高反射率と基板の表面性状を利用し、光の伝

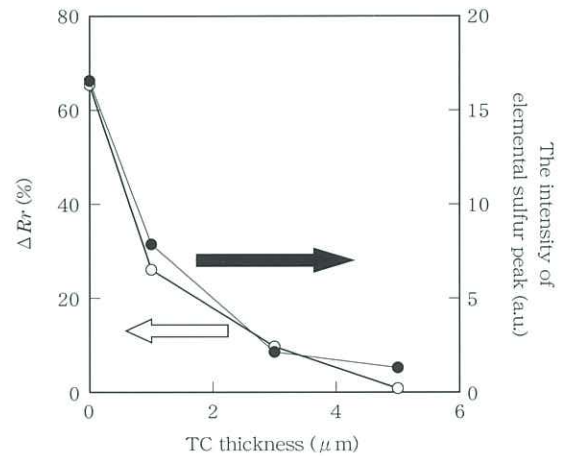


Fig.10 Exchange of regular reflectance and the intensity of elemental sulfur peak for the TC thickness

達と拡散性を両立させた光ダクト用反射材「ミラーコートK」を開発した。今後は、照明用反射板など、さらに用途拡大を目指して開発を進めていく。

引用文献

- 1) 海宝ら：日本建築学会大会学術講演梗概集，(1994)，1951
- 2) 海宝幸一：照明学会誌，88，10 (2004)，788
- 3) 海宝幸一：太陽エネルギー有効利用最前線，エヌ・ティー・エス，(2008)，479



# 東洋鋼鋳

VOL. 37

平成25年3月 印刷  
平成25年3月 発行

〔非売品〕〔禁無断転載〕

発行責任者 山口県下松市東豊井1296の1  
森 賀 俊 典

発 行 人 山口県下松市東豊井1296の1  
東洋鋼鋳株式会社技術研究所

印 刷 人 山口県下松市大字東豊井1364番地  
睦美マイクロ株式会社