

ポリエステルフィルムラミネート鋼板を用いた DI缶のPETヘア発生メカニズム

甲斐政浩*・田屋慎一*²・戸丸秀和*³

Generating Mechanism of PET-Hair at DI-Can Forming Process of Laminated Steel

Masahiro KAI, Shinichi TAYA, Hidekazu TOMARU

Synopsis : On application of polyethylene terephthalate (PET) film laminated steel to Drawn and Ironing (DI) process, in order to prevent from reduction in productivity, it is necessary to suppress a PET-hair that we named, which is a thread scum generated by shaving or breaking the PET film during this process. We previously reported the PET-hair was suppressible with a lower yield stress of steel substrate and a stronger adhesion between the PET film and the substrate. In this study, to demonstrate mechanism of the PET-hair generation, we investigated relation between the film adhesion to the substrate and the film peeled-off length at the upper edge of formed can and found a correlation between the two properties. The film peeled-off length considerably shortened when the film peeled-off strength became more than 15N, resulting in the reduction in the PET hair generation. Furthermore, in order to elucidate relation between the ironing process and the hair generation, we also checked effects of ironing rate on the strain in the laminated film during the process and could obtain as the following results;

An ironing rate of 10% provides a fracture strain in the film, however, no PET-hair generates if the adhesion to the substrate is strong. In the case that the ironing rate is over 15%, the fracture of the film can't be avoided even if the adhesion is strong enough, resulting in the PET-hair generation.

Keywords : beverage can; ironing; laminated steel; adhesion; environment.

1. 緒言

飲料・食品容器の分野では、1980年代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、1990年代前半以降、電解クロムめっき鋼板 (ECCS; Electrolytic Chromium/Chromium oxide-Coated Steel) に二軸配向ポリエステルフィルムをラミネートしてストレッチドロー成形を施した薄肉化深絞り缶 (TULC; Toyo Ultimate Can) が実用化された。TULCは、既存製缶技術に対する環境面での優位性により国内ではシェア増加したが、世界標準であるDI成形法とは容器の製造プロセスが異なるため、製缶設備の新規導入や改造が必要となり、海外ではこの成形法は取り入れられなかった。そこで、ラ

ミネート鋼板を用いることによって、従来のDI成形設備を使ったドライ条件における薄肉化深絞り缶の製造が可能となれば、海外においても環境に優しい金属缶を提供できると考えた。

著者らは、ラミネート鋼板をDI成形に適用する上で課題となるしごき成形中の外面側フィルム削れの抑制、ストリップ性 (DI成形缶のパンチからの抜き取りやすさ) の向上、DI成形で缶先端部に発生する糸状のフィルムくず (以下、PETヘア) の解消について検討し¹⁻⁵⁾、その解決方法を提言してきた。これらの課題の中でもDI成形でのPETヘアについては、基材とPETフィルムの密着力向上、PETフィルムの薄膜化および降伏応力が200MPa以下の軟質基材の適用など様々な解決策が考えられるが、PETフィルムの薄膜化、基材の軟質化については容器の耐腐食性と

* Tosyali Toyo Steel CO. INC. Member of the Board

*² 技術研究所 材料開発グループ 主事

*³ 東洋製鋅 (株) テクニカル本部

強度維持という容器の基本性能とトレードオフとなる可能性も含んでおり、ある一定の効果は見込まれるが完全な解決策となりにくいことは否めない。そこで、本報では容器性能を維持したままDI成形でのPETヘア低減効果が得られる可能性のある、基材とPETフィルムの密着力向上に着目し、PETヘアの低減効果を評価するとともに基材とPETフィルムの密着力向上がPETヘア低減に寄与するメカニズムについて考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

2.1.1 基材および表面処理

ラミネート鋼板の基材としては、これまでに比較的PETヘアが発生しにくい傾向が認められた極低炭素冷延鋼板に種々のめっきを施しためっき鋼板を用いた¹⁻⁵⁾。供試冷延鋼板の化学組成および材料仕様（機械特性、板厚）をTable 1に示す。

本報では、通常、缶用材料に適用されているECCSとぶりきに加えて、Niめっき、ならびに表面が微細凹凸でフィルム密着力の向上が期待できるNi-Sn合金めっきについても検討した。基材に施しためっき皮膜構成をTable 2に示す。

(1) 電解クロムめっき鋼板 (ECCS)

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）を施して供試電解クロムめっき鋼板 (ECCS) を作製した。一般にECCSは、塗料密着性を向上させる目的で金属Cr層とクロム水和酸化物（以下Cr^{ox}と略記する）層の二層構造からなっている。Cr^{ox}量に関しては15mg/m²程度で塗料密着性が良好な結果が得られていること^{6, 7)}、さらにフィルム密着性は5～20mg/m²の範囲で良好であること⁵⁾が示さ

れているため、Cr^{ox}量は15mg/m²で作製した。

(2) ぶりき (Snめっき鋼板)

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Snめっきを施し、リフロー処理によりSnめっき皮膜の加熱溶融処理を行った後、電解クロム酸処理を行って供試ぶりき基材を作製した。一般にぶりきはSnが酸化すると塗料密着性等が劣化するため、それを抑制する目的でクロメート処理としてCr^{ox}皮膜を約5mg/m²施した二層構造とした。なお、クロメート皮膜の構造に関しては、幾つかの報告⁸⁻¹⁴⁾がなされており、表面層がクロム水和酸化物で構成されている⁸⁾と考えられている。

(3) Niめっき鋼板

冷延鋼板をアルカリ脱脂、硫酸酸洗後、ワット浴により電解Niめっきを施し、電解クロム酸処理を行って供試Niめっき鋼板を作製した。Niめっきに関しても、ぶりきと同様な表面状態での評価を行うためにCr^{ox}皮膜を約5mg/m²施した二層構造とした。一般にNiめっき鋼板は電池ケース用材料に多く用いられている¹⁵⁾が、最近では飲料缶用途にも用いられている¹⁶⁾。

(4) Ni-Sn合金めっき鋼板

冷延鋼板をアルカリ脱脂、硫酸酸洗後、電解によるNi-Sn合金めっきを施し、電解クロム酸処理を行って供試Ni-Sn合金めっき鋼板を作製した。Ni-Sn合金めっきは組成比率により表面状態が異なり、Ni₃Sn, Ni₃Sn₂あるいはNi₃Sn₄の金属間化合物が析出し、高硬度で光沢のある表面を呈する¹⁷⁻¹⁹⁾。一方、薄い液濃度で低電流密度の条件においてNi比率を約90%とした場合、黒色を呈し表面が微細凹凸を示す特徴がある。ここでは、その微細凹凸の影響を確認するために、Ni比率が約90%になるように作製した。なお、Ni-Sn合金めっきに関しても、ぶりきと同様な表面状態での評価を行うためにCr^{ox}皮膜を約5mg/m²施した二層構造とした。

Table 1 The specification of substrate for laminated materials

Chemical composition/wt%						Specification of the substrate		
C	Si	Mn	P	S	Nb	Yield Strength /MPa	Tensile Strength /MPa	Thickness /mm
0.001	0.010	0.170	0.013	0.009	0.025	247	351	0.235

Table 2 The specification of surface treatment

Surface treatment No	Surface treatment	Coating amount	
		Primary /g/m ²	Secondary (Cr ^{ox}) /mg/m ²
C	ECCS	Cr : 0.12	15
S	Tin plate	Sn : 2.8	5
N	Ni plate	Ni : 4.8	5
NS	Ni-Sn alloy plate	Ni-Sn : 5.0	5

Table 3 The specification of polymer film for laminated materials

Film No.	The specification of resin		Thermal properties		Mechanical properties (70°C)			
		The kind of resin	Tm/°C	Tg/°C	Yield point /MPa	Tensile strength /MPa	Elongation /%	Elastic modulus /MPa
R1	Inside	PET-IA copolymer (IV=0.9)	225	76	32	39	320	116
R2	Outside	PET-IA copolymer (White)	235	71	40	33	356	70

Table 4 The condition of the can forming process

(a) The drawing process (Cupping)

Item	Tool condition
Punch diameter /mm	91.0
Drawing ratio	1.54
Blank holder force /kN	25
Drawing speed /spm	60
Drawing temperature /°C	RT

(b) The redraw and wall ironing process (Body maker)

Item	Tool condition	
Punch diameter /mm	66.0	
Tool temperature/°C	Punch	55
	Redraw	30
	Ironing Die	40
Speed /spm(single shot)	100	

2. 1. 2 フィルム

ポリエステル樹脂フィルムは、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレートの共重合 (PET-IA共重合) 樹脂を用い、押し製膜後、無延伸フィルムのままで使用した。また、缶内面側には膜厚28μmの透明フィルム、缶外面側には酸化チタン系白色顔料を約27%含有する膜厚16μmの白色フィルムを適用した。供試フィルムの物性をTable 3に示す。

2. 1. 3 ラミネート鋼板

製缶試験に供したラミネート鋼板は、基材を直接接触加熱により240°C (ぶりきは、Snの融点が232°Cのため、220°C) に加熱した後、ラミネート用供試フィルムを熱融着して作製した。これらのラミネート鋼板を作製した後、パラフィン系ワックスを両面に静電塗油し、製缶試験に供した。なお、パラフィン系ワックスは、製缶後の熱処理により除去可能であり、洗浄処理不要である。

2. 2 製缶方法

製缶試験は、ラミネート鋼板からφ153mmの円形ブランクを打ち抜いた後、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・しごき成形するボディメーカの2工程からなるプレス成形により行った。以下にカップングおよびボディメーカでの製缶工程を概説する。

2. 2. 1 カップング

カップングは、機械プレス成形機 (AMADA製TPL45Si, 公称能力441kN) を用いて、パンチ径91.0mmにて成形速度60spm (Stroke per minute) で行った。Table 4 (a) にカップング工程の成形条件を示す。

2. 2. 2 ボディメーカ

再絞り・しごき成形は、ボディメーカ (東洋食品機械製B3-26) 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でパンチ径66.0mmにて成形速度100spmで行った。ボディメーカでの再絞り・しごき成形条件をTable 4 (b) に示す。なお、加工度については、通常、成形前の板厚に対する厚み減少率をしごき率として用いるが、本報では缶先端部の加工度に着目するために、しごき成形していない再絞り缶の先端部厚みから、しごき成形後の缶先端部の厚み減少率 (%) を算出して適用し、15%あるいは20%にて成形試験を実施した。

2. 3 評価方法

2. 3. 1 めっき表面状態

めっき後の表面状態は、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM; Field Emission Scanning Electron Microscope, 日本電子製JSM-9330F) により観察した。めっき表面の色味はL値で測定した。L値は、分光測色計 (KONICA MINOLTA製CM-3500d) のSCE (拡散反射) 値およびSCI (全反射) 値で示した。

2. 3. 2 フィルムと基材の密着力

基材に対するフィルムの密着力は、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²⁰⁾。180°ピール試験においてはFig. 1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測定し、フィルムと基材の密着力とした。測定は、圧延平行方向、圧延直角方向および45°方向を1箇所ずつ行ってn=3とし、その平均値を測定値とした。測定位置は、缶先端部付近とし、カップング工程後は缶底から30mm、再絞り工程後は缶底から40mm、さらにしごき工程後は缶底から60mmの位置にて試験を行った。

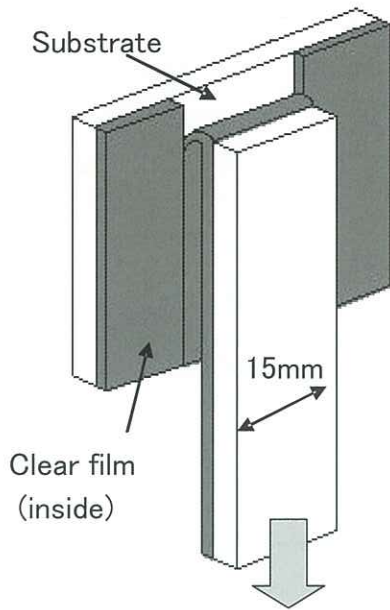


Fig. 1 Model of 180° peeling test

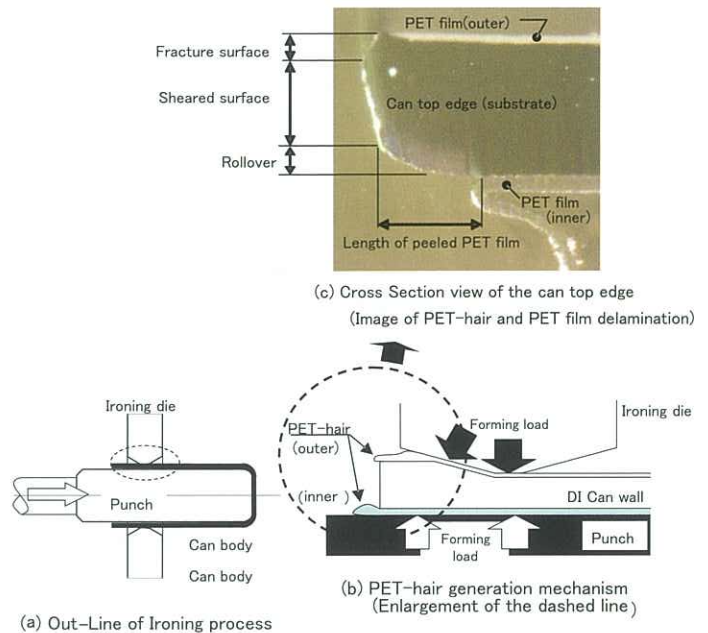


Fig. 2 Schematic view of Ironing process and PET-hair at can top edge

2.3.3 フィルム剥離界面状態観察

180°ピール試験後の基材側の剥離界面状態は、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM ; Field Emission Scanning Electron Microscope, 日本電子製JSM-9330F) を用いて、剥離界面表層の情報を得るために蒸着をせず、加速電圧は5kV以下として観察した。ただし、基材とフィルムの密着強度がフィルムの引張強度を上回る場合はフィルムが破断して180°ピール試験後の剥離界面が得られない。このような場合は、180°ピール試験後の供試ラミネート材をヘキサフルオロイソプロパノール (以下、HFIP) に約5分間浸漬してフィルムを溶解した後、フィルム残渣を別途準備したHFIP新液にて2回洗浄して除去し、基材側の表面状態のみをFE-SEMにて観察した。さらに、詳細にはフィールドエミッションオージェマイクロプローブ (FE-AES, 日本電子製JAMP-9500F) を用い、元素および化合物の分析を行った。

2.3.4 缶先端部のPETヘアの評価

Fig.2 (a) に、しごき成形の概略としごき成形中の工具、材料について模式的に示した缶壁断面図を示し、Fig.2 (b) に缶先端部を拡大したイメージ図を示す。この図のように、缶先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、基材と比較して強度の低い樹脂フィルムが優先的に変形し、PETヘアが発生するものと推測している。また、しごき成形では、パンチと基材の間に作用する成形荷重により缶内面側のフィルムが変形しやすい上に、ブランク打ち抜きの際に切断面がダレ側となる缶内面側の方がバリ側である缶外面側よりPETヘアが発生しやすいので、本報では缶内面側に関してのみ評価を行った。ま

た、供試ラミネート材をカップ、再絞り缶およびDI缶の各製缶工程でサンプリングし、缶先端部を光学顕微鏡およびFE-SEMにより断面観察するとともにFig.1 (c) のように缶先端部のフィルム剥離長さを測定した。ここで、フィルム剥離長さは、缶先端部の切断端面の破断面構成で「だれ部 (Rollover)」と「せん断面 (Sheared surface)」の交点を起点として「缶高さ下方に向かい剥離したフィルムの投影長さ (Length of peeled PET film)」を測定値とした。成形缶の評価は、缶先端部のフィルムの損傷状態を目視、光学顕微鏡またはFE-SEMによる外観観察および断面観察により行った。PETヘアの評価には以下のような評点を設定した。量産時の連続製缶状態を考慮すると、極微量のPETヘアがあってもいずれはフィルム削れや破洞が発生するため、○のみが使用可能と判断している。

- ：成形缶先端部の全周でフィルムの損傷が全くない状態
- ⁻：成形缶先端部の極一部のフィルムに軽微な損傷がある状態
- △：成形缶先端部のフィルムに軽微な損傷がある状態
- △⁻：成形缶先端部のフィルムに部分的な損傷がある状態
- ×：成形缶先端部の全周でフィルムが損傷・脱落し、PETヘアが目視観察可能な状態

3. 実験結果および考察

3.1 めっき表面状態の観察結果

Fig.3に4種類のめっき表面のFE-SEM観察とL値による色合いを調査した結果を示す。ECCSは板状の表面にかなり微細な粉状物が認められ、ぶりきは一部凹みが見られるがリフローを行っているため平坦な表面を示し、Niめっ

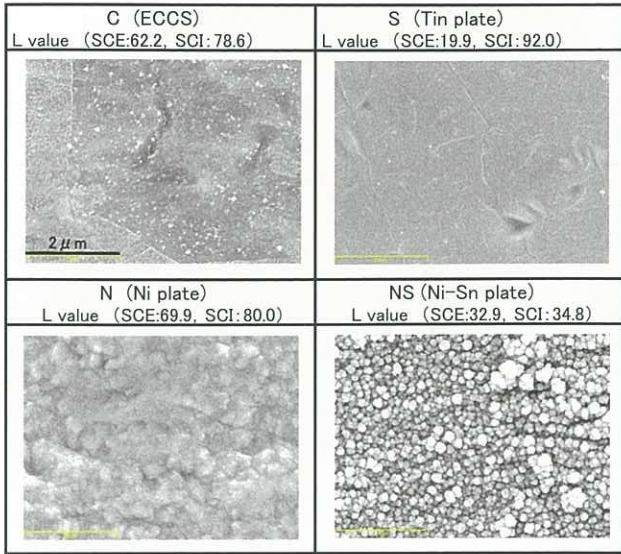


Fig. 3 Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) micrographs and L value of after plating steel sheets

きは1 μm 以下の凹凸がめっき層内に認められ、そしてNi-Sn合金めっきは0.2 μm 程度の粒状物に覆われている様子が認められた。

L値は、ECCSとNiめっきはほぼ同等な値であったが、ぶりにきに関しては光沢があるために、拡散反射を示すSCEの値が非常に低く、全反射を示すSCIが高い値を示した。一方、Ni-Sn合金めっきに関しては黒色であるためSCEもSCIも低い値を示した。

3.2 フィルム密着力に及ぼすめっき種類の影響

Fig.4に各種のめっき鋼板を基材として用いた時の各工程のフィルム密着力を示す。なお、Ni-Sn合金めっき鋼板(NS)では、ラミネート鋼板から再絞り工程までにおいては、フィルム破断強度よりも密着力が高くフィルムが破断したために、フィルムが破断したときの荷重を180°ピール強度として示した。絞り成形であるカップング工程ではNi-Sn合金めっき以外は密着力が低下する傾向が見られ、とくにぶりにき(S)では大きく密着力が低下した。ぶりにきの場合、Sn酸化膜を抑制するためにクロメート処理を行っ

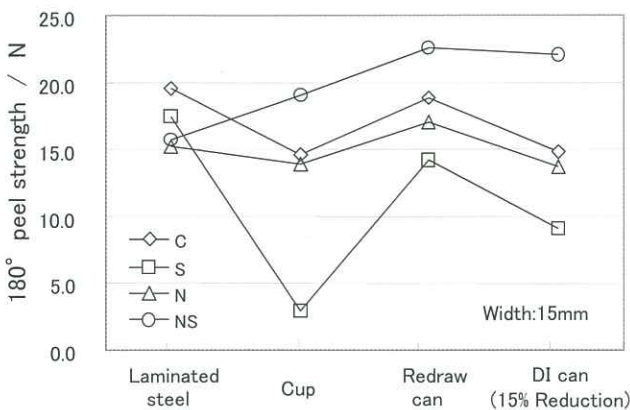


Fig. 4 180° peel strength of each can forming process

ているが十分に表面を覆っているわけではなく、絞り成形による圧縮応力により界面が破壊され、Sn酸化膜が形成される面積が増加するために密着力が低下するものと推測される。カップング工程では、ぶりにきだけでなくECCS(C)およびNiめっき(N)でも圧縮応力により密着力が少し低下する傾向があるが、Ni-Sn合金めっきは逆に密着力が向上した。これは、Fig.3に示したようにNi-Sn合金めっきの表面は微細凹凸になっており、カップング工程では周方向に圧縮され曲面に成形される際にその凹凸がより強くフィルム層に押し込まれ、アンカー効果が平板時よりもさらに増大することによって、圧縮応力がかかっても密着力が向上したものと推測される。

再絞りおよびしごき工程ではいずれの基材においてもカップング工程で低下した密着力が再度向上した。これは再絞りおよびしごき成形による発熱によりフィルムがTg近傍もしくはそれ以上になるため、フィルムとめっき層の界面における再結合が生じ、いずれのめっき種でも密着力が向上したものと推測される。これに対して、カップング工程ではプレス機の運転速度が遅いことに加えて、パンチのストローク長さが短いことおよびプレス機のストロークエンド付近で成形していることもあり、再絞りおよびしごき工程と比較して製缶時のパンチの線速度は1/20から1/10に留まり、かつカップング工程では再絞り工程と比較して缶側壁の基材強度が低いいため、製缶時の成形発熱による基材温度上昇が小さくなる。そのため、カップング工程では再絞り・しごき工程と同様のフィルムと基材の密着力回復が見られないものと推測される。

製缶時の成形発熱に関しては、製缶直後の缶温が測定できないために、これまでも熱解析による検討⁴⁾が試みられている。その解析方法に供試基材の降伏応力や工具温度等を適用し、成形前後の温度上昇を算出した。Fig.5に、本試験条件での再絞りダイス出口の缶壁断面における缶壁の厚み方向温度分布の解析結果例を示す。この図から、再絞り工程においては、フィルムと基材の界面付近はフィル

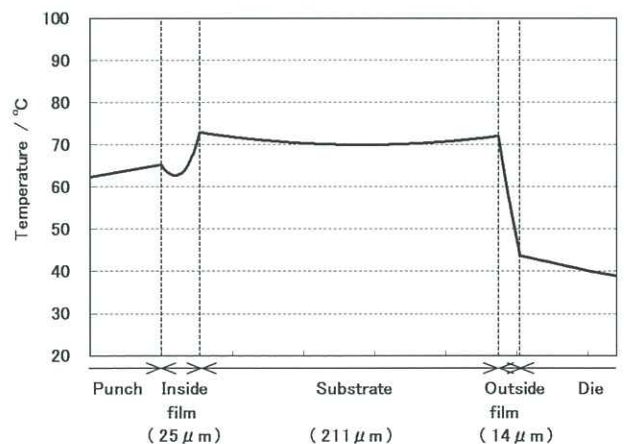


Fig. 5 Calculation result of the can body temperature just after redraw process

Sample No.	Laminated Steel (Original surface of Steel)	Cup wall (30mm height from bottom)	Redraw Can wall (40mm height from bottom)	DI Can wall(15%Red.) (60mm height from bottom)
C (ECCS)				
180° peel strength	19.5N	14.9N	18.9N	14.9N
S (Tin plate)				
180° peel strength	18.5N	2.7N	14.0N	9.1N
N (Ni plate)				
180° peel strength	15.0N	14.0N	16.7N	12.9N
NS (Ni-Sn alloy)				
180° peel strength	15.2N	19.2N	22.6N	22.1N

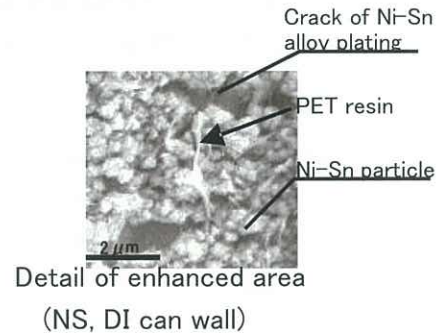


Fig. 6 FE-SEM micrographs of substrate surface after 180° peeling test

ムのTg近傍まで昇温することがわかる。したがって、再絞工程における密着力向上に関する上記推測が裏付けられる。

3.3 フィルム剥離界面の分析結果

Fig.4に示したしごき工程後（しごき率15%）の缶先端部180°ピール強度測定後の剥離面基材側をFE-SEM観察した結果をFig.6に示す。

ECCS (C) では、フィルムを剥離した基材表面にフィルムの破片と思われる箇所（矢印部）が認められることから、基材に対するフィルム密着力の高さが示唆されている。

ぶりき (S) では、フィルムを剥離した基材表面にフィルムの破片が全く見られないことから、一般的に基材に対するフィルム密着力の低さが示唆されている。また、カップング後の剥離界面には表面に微細な空洞が見られる。こ

れは、高硬度で脆いFe-Sn合金が成形による円周方向の圧縮応力に追従できずに破壊したものであり、基材とフィルムとの接触面積率が低下し、大きく密着力が低下した原因になっていると考えられる。

Niめっき鋼板 (N) では、ラミネートおよびカップング工程後のフィルムを剥離した基材表面にフィルムの破片と思われる箇所が認められることから、カップング工程まではある程度基材に対するフィルム密着力の高いことが示唆されている。

Ni-Sn合金めっき鋼板 (NS) では、ラミネート鋼板、カップ、再絞り缶で180°ピール試験における剥離界面が得られなかったため、フィルムをHFIPにて溶解して除去した後には基材表面を観察している。Ni-Sn合金めっき鋼板 (NS) の基材表面には、微細凹凸が見られ、成形によるめっき皮膜の微細クラックが認められる。しごき工程では、成形発

熱で柔らかくなったフィルムがその微細凹凸やひび割れ部に押し込まれることにより、密着力が高くなったと考えられる。このようなしごき工程後の剥離界面には、Fig.6の下図に示すように、高倍率にしないと見えない程度の微細なフィルム片が見られ、基材に対するフィルム密着力の高さが示唆されている。

180°ピール試験の剥離面基材側についてFE-SEM観察の結果を検証するため、同剥離面についてFE-AESによる組

成分析を行った。これらの結果をFig.7に示す。

がより低下し、その場合にはSn酸化膜層の凝集破壊になりやすいと言われている²⁴⁾。

Niめっき鋼板 (N) では、Ni, Cr, OおよびCが認められていることから、剥離形態はNiめっきとCr^{ox}層の界面剥離、Cr^{ox}層とフィルム層の界面剥離、およびフィルムの基材側の凝集破壊の混合であると考えられる。

Ni-Sn合金めっき鋼板 (NS) では、極わずかのOは認められるが、ほとんどはCしか検出されないため、剥離形態はほぼフィルムの基材側の凝集破壊であると考えられる。

Fig.7のFE-AES分析結果から、フィルムと基材との剥離界面について、その厚み方向位置を推定し整理した。その結果をFig.8に示す。まず、基材とフィルムの密着力が一番低いぶりきでは、成形によりSn酸化膜層が凝集破壊することでフィルム剥離が生じやすい状態となっている。一方、基材とフィルムの密着力が一番高いNi-Sn合金めっきの剥離界面は、FE-SEMによる観察結果より、フィルム片と認められる箇所がないものに関してもFE-AESで分析した場合、Cが検出されており、フィルムの残存が確認できる。FE-AESの分析深さは数nmと言われていることから、ラミネート時の熱によりフィルムの基材側が溶けて脆くなっていることで、FE-SEMの画像ではわからない程度の極薄いフィルム層が180°ピール試験により剥離した際に基材側に残っているものと推測される。つまり、Ni-Sn合金のフィルム剥離後の界面は基材とフィルムの界面ではなくフィルム層内の凝集破壊がほとんどとなっており、しごき成形後も容易にフィルム剥離が生じにくい状態になると考えられる。また、ECCSとNiめっきではぶりきと

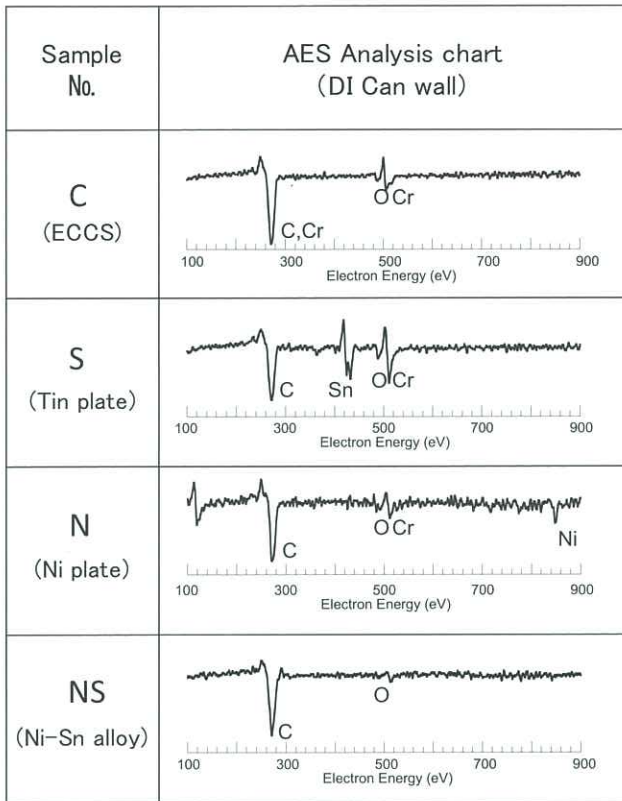


Fig. 7 FE-AES analysis chart for substrate surface after 180° peeling test of can wall

ECCS (C) では、Cr, OおよびCが認められ、剥離形態はCr^{ox}層とフィルム層の界面剥離およびフィルム基材側の凝集破壊の混合であると考えられる。ECCSを用いたラミネート鋼板および塗装鋼板の剥離界面を調査した研究が幾つか^{21,22)} があるが、本報における結果と同様に、剥離形態はフィルムあるいは塗装の凝集破壊であることが確認されている。

ぶりき (S) では、Sn, Cr, OおよびCが認められるために、剥離形態はSn酸化膜層の凝集破壊およびCr^{ox}層とフィルム層の界面剥離、さらにフィルム基材側の凝集破壊の混合であると考えられる。ぶりきを用いたラミネート鋼板および塗装鋼板の剥離界面を調査した研究も幾つか^{22,23)} あり、主に剥離形態はSn酸化膜層の凝集破壊であると報告されている。ただし、それはSn^{ox}の種類によって異なり、乾燥経時により成長するSnOの状態では塗料密着性

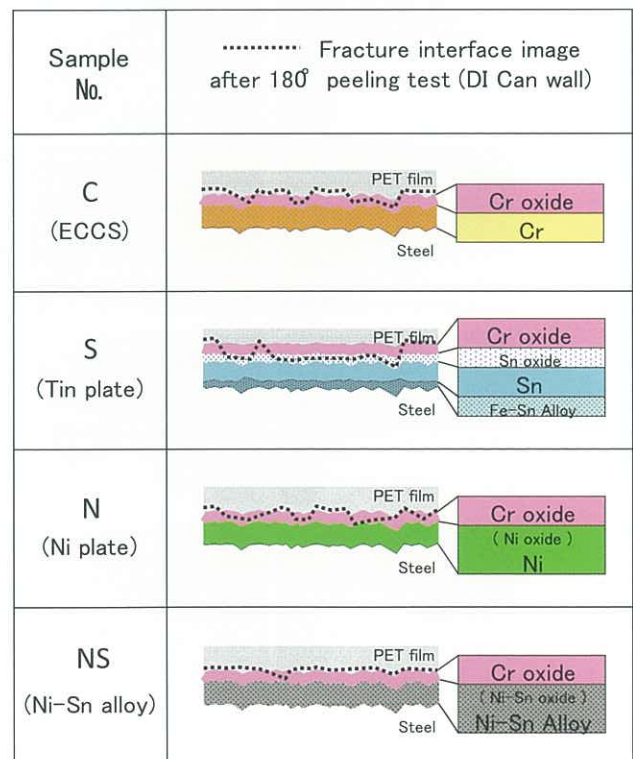


Fig. 8 Typical figure of the peeled parts after 180° peeling test

Ni-Sn合金めっきの中間の状態を示している。

3.4 フィルム密着力とPETヘアの関係

Fig.9にしごき率15%、20%でしごき成形を施した後の缶壁フィルム密着力とPETヘア発生との関連性を示す。180°ピール強度が15N程度まではPETヘア発生状態は変化しないが、それ以上の180°ピール強度になるとPETヘアが良好になる傾向が認められた。つまり、フィルム密着力が高くなると、フィルムの基材に対する相対的な変形が抑えられるため缶先端部のPETヘアが発生しにくくなるものと推測される。このような現象を検証するため、成形後の缶先端

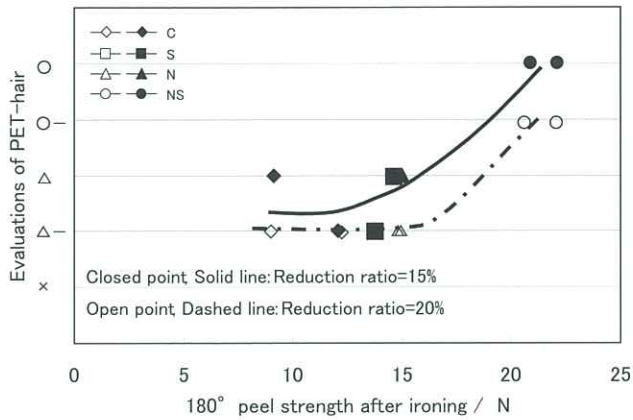


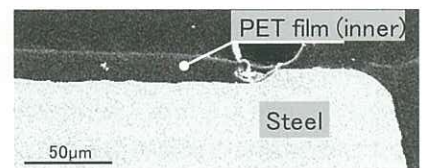
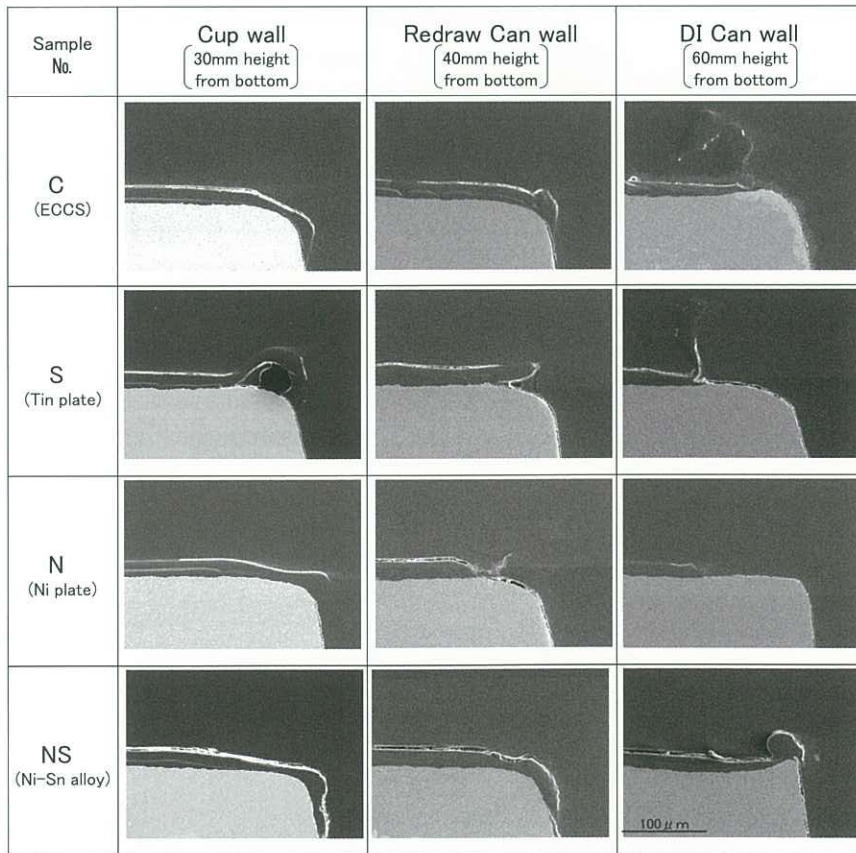
Fig. 9 Relationship between evaluation of PET-hair of can inside and 180° peel strength

部を断面観察して基材とフィルムの密着力向上により缶先端部のフィルムが基材に拘束される効果を確認した。

3.5 缶先端部の断面観察

Fig.10 (a) に各種めっきにおける各工程缶での缶先端部断面をFE-SEMにより観察した結果を示す。

ぶりき (S) については、カップング後の缶先端部においてフィルムが大きく浮いて巻き形状となっている様子が確認できる。これは、Fig.4で示したようにカップング工程後のフィルム密着力が低かったためと考えられる。再絞り工程では先端部においてフィルムが浮いた状態となり、しごき工程では、缶先端部のフィルムがない部分が増加し、フィルムが千切れている様子が確認できる。これは、Fig.4で示したように再絞り成形時の発熱によってフィルム密着力はある程度回復するが、一旦浮いてしまった先端のフィルムは成形時に作用する工具からの圧力によって、缶先端方向にフィルムがより押し出され、さらにしごき工程後では缶先端部の100μm強の部分でフィルムが千切れた状態となり、PETヘアが発生している。一方、Ni-Sn合金めっき鋼板 (NS) について見ると、カップングや再絞り工程において缶先端部の板厚部分 (端面) までフィルムがはみ出している様子が認められる。しかし、Fig.6で示したように成形によるめっき表面の微細凹凸や微細クラック



(a) Thickness reduction from redraw to DI : 15% reduction at Can top edge

(b) NS2 (DI Can wall ,20% reduction at Can top edge)

Fig.10 FE-SEM micrographs of PET hair on can top edge

く部にフィルムが押し込まれるために密着力が高く、缶先端部のフィルムが剥離したり、千切れたりしている様子は認められない。ただし、Fig.10 (b) に示すように、しごき率20%になると、密着力の高いNi-Sn合金めっき鋼板においても、先端のフィルムが千切れ、PETヘアが発生する様子が認められる。また、ECCS (C) とNiめっき鋼板 (N) に関しては、フィルムとの密着力がぶりきとNi-Sn合金めっき鋼板の中間程度であるため、缶先端部の様子も中間的な状態を示している。

3.6 PETヘア発生メカニズムの考察

3.6.1 缶先端部フィルム剥離長さと密着力の関係

Fig.11に各種めっきにおけるカッピング工程としごき工程（缶先端部しごき率15%）の缶先端部フィルム剥離長さと180°ピール強度の関係を示す。いずれの工程においても180°ピール強度が高くなるとフィルム剥離長さが短くなっており、フィルム密着力と缶先端部のフィルム剥離長さには、工程毎に相関があることがわかった。特に、180°ピール強度が15Nを超えると、フィルム剥離長さがかなり短く

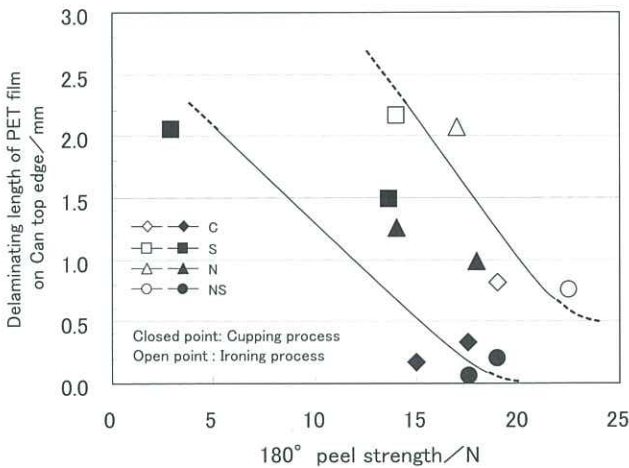


Fig. 11 Relationship between 180° peel strength on can top edge and delaminating length of PET film

なる傾向が認められた。

3.6.2 PETヘアと缶先端部のフィルム剥離長さの関係

Fig.12に各種めっきにおけるPETヘア評点と各工程缶の缶先端部のフィルム剥離長さの関係を示す。缶先端部のフィルム剥離長さが1.0mm以下となるとPETヘア評点が向上することが判明し、缶先端部のフィルム剥離長さとPETヘアに相関があることがわかった。つまり、Fig.10の断面写真でも示したように、フィルムと基材の密着力を向上させることによって成形時の缶先端部のフィルムが浮いたり、千切れたりしにくくなるため、缶先端部のフィルムが剥離しにくくなり、それに伴ってPETヘアの状態が良好になると考えられる。

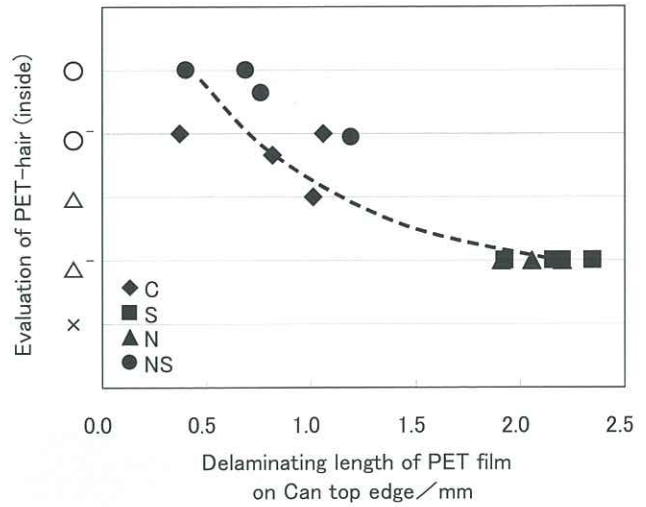


Fig. 12 Relationship between evaluation of PET-hair (inside) and delaminating length of PET film on can top edge

3.6.3 基材とフィルムの降伏応力の関係がPETヘアに及ぼす影響

基材とフィルムの降伏応力には大きな差があり、この強度差によるフィルムへの歪み集中が原因でPETヘアが発生する可能性について以下の通り考察した。フィルム物性は成形時の発熱を考慮し、Tg近傍の70°Cで引張試験した結果を用いて比較した。Table 1およびTable 3に示すように、フィルムは基材の1/8程度の降伏応力しかなく（基材：247MPa、フィルム：32MPa）、しごき成形の極最初は基材がほとんど変形せずフィルムのみが変形する瞬間が存在し、パンチの前進に伴い基材の変形が始まると推測される。しごき成形開始直後からわずかに成形が進んだときの缶先端部断面の模式図をFig.13に示す。Fig.14には、Fig.13に示したしごき成形開始直後のフィルムのみが変形する瞬間について、缶先端部のしごき率に対する缶先端部フィルムの最大相当歪みを計算した結果を示している。しごき成形の初期の缶先端部フィルムの最大相当歪みは、缶先端部のしごき率の増加に伴い指数関数的に増加し、缶先端部のしごき率が約10%で缶内面側フィルムの破断歪み（真歪み換算で約1.4）に到達する。したがって、基材とフィルムの密着力に拘わらず、缶先端部のしごき率が10%以上のしごき成形を行うと、本報の試験条件においては缶先端部のフィルムが破断する可能性がある。しかしながら、本報の試験を含むこれまでの試験結果からは缶先端部のしごき率10%ではPETヘアは確認されていない。すなわち、本報の試験結果から、缶先端部のしごき率が10～15%の領域では、基材とフィルムの密着力が向上するに伴って、しごき成形時の基材/フィルム界面近傍のフィルムの変形が拘束されやすくなるため、また缶先端部のフィルムが破断した後も基材から離脱しにくくなるため、PETヘアが発生する缶先端部のしごき率が増大したと考えられる。ただし、

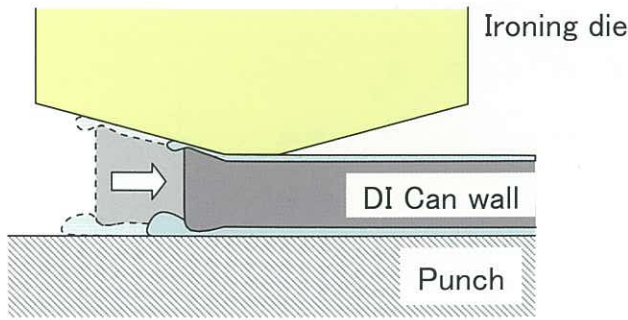


Fig. 13 Deformation image of can top edge in ironing process

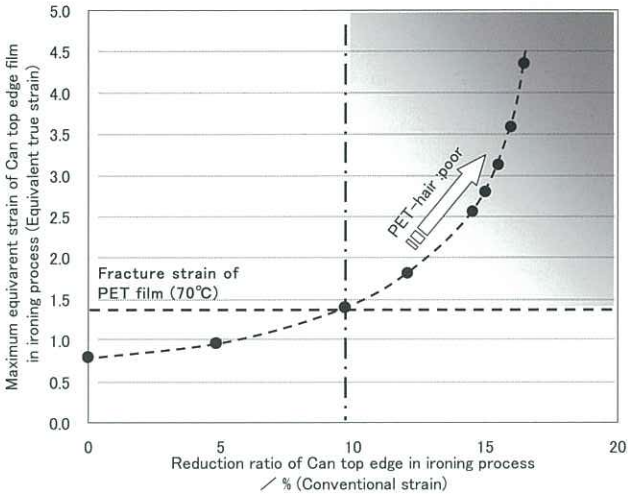


Fig. 14 Effect of equivalent strain and reduction ratio of Can top edge on PET-hair

缶先端部のしごき率が15%を超える領域では、基材とフィルムの界面から離れたフィルム層内においても凝集破壊が発生するため、基材とフィルム間の密着力に因らず、PETヘアが発生するものと推測される。

4. 結言

本報では、ポリエステルフィルムラミネート鋼板を用いたDI缶のPETヘア低減に及ぼす基材とPETフィルムの密着性向上の効果について検証し、PETヘアが発生するメカニズムについて考察した。得られた結論をまとめると以下の通りである。

- (1) PETヘア発生の一因は、基材とフィルムの密着力である。180°ピール強度が15Nを超える状態になると、成形されても缶先端部のフィルムが剥離しにくいため、缶先端部のフィルム剥離部が短くなり、PETヘアが発生しにくくなる。一方、15Nよりも密着力が低い場合は、成形された際に缶先端部のフィルムが基材から剥離して浮いてしまうため、缶先端部のフィルム剥離部が長くなり、PETヘアが発生しやすくなる。
- (2) PETヘア発生の一因は、しごき成形によってラミネート材が変形し始める局所的な初期段階における

フィルムへの歪み集中によるフィルムの破断であると考えられる。

- (3) PETヘア発生と缶先端部のしごき率との関係を整理すると、以下ようになる。
 - 10%未満：フィルム層がしごき成形により破壊される領域ではないので、PETヘアは発生しない。
 - 10～15%：フィルム層がしごき成形により破壊される領域ではあるが、基材とPETフィルムの密着力が高い場合にはフィルム層全体に及ぶ破壊が抑制される領域であり、基材とPETフィルムの密着力向上によりPETヘアを改善できる。
 - 15%超：基材とPETフィルムの密着力によってフィルム層の破壊を抑制できる領域ではなく、フィルム層全体に破壊が進む領域であり、しごき成形によりPETヘアが発生する。

引用文献

- 1) 田屋慎一, 岩元暢宏, 池田保之, 有松裕治, 志水慶一: 東洋鋼鋳,33 (2002),23.
- 2) 田屋慎一, 甲斐政浩, 田邊純一, 土井博史, 堤悦郎, 佐伯則人, 戸丸秀和:東洋鋼鋳,36 (2008),42.
- 3) 甲斐政浩, 田屋慎一, 戸丸秀和:鉄と鋼, 99 (2013), 20.
- 4) 甲斐政浩, 田屋慎一, 戸丸秀和:鉄と鋼, 99 (2013), 503.
- 5) 甲斐政浩, 田屋慎一, 戸丸秀和:鉄と鋼, 100 (2014), 966.
- 6) 乾恒夫,西条謹二,清水信義:金属表面技術,32 (1981),80.
- 7) 松林宏:金属表面技術,33 (1982),465.
- 8) 前田重義, 小俣裕保, 朝野秀次郎:鉄と鋼,64 (1978),539.
- 9) S.C.Britton:Brit.Corros.J.,1 (1965),91.
- 10) P.Rocquet and P.Aubrun : Brit. Corros. J.,5 (1970), 193.
- 11) S.E.Rauch Jr. and R.N.Steinbicker: J. Electrochem. Soc.,120 (1973),735.
- 12) S.C.Britton:Brit.Corros.J.,10 (1975),85.
- 13) 有賀慶司, 西條謹二:金属表面技術,27 (1976),7.
- 14) V.Leroy,J.P.Servais,L.Habraken,L.Renard,J. Lempereur and S.A.Cockerill:1st International Tinsplate Conference, (1976),399.
- 15) 大村等, 大村英雄:東洋鋼鋳, 29 (1991),43.
- 16) 椎名彊, 林知彦, 宇都宮秀紀, 辻本和弘, 横矢博一, 平野茂: 特許公報 第4278270号 (2009)
- 17) 渡辺徹, 新井一喜, 廣瀬毅, 近沢正敏: 日本金属学会誌,63 (1999),489.
- 18) 渡辺徹, 新井一喜, 廣瀬毅: 日本金属学会誌,64 (2000),242.

- 19) B.A.Spiridonov and N.N.Berezina : Protection of Metals, **40** (2004),85.
- 20) 駒井正雄, 谷口歩, 清水信義, 志水慶一, 田中厚夫:鉄と鋼, **83** (1997),377.
- 21) 鈴木威, 岩佐浩樹, 山下正明: 鉄と鋼, **89** (2003), 142.
- 22) K.Hamahara, H.Ogata, H.Kimura and T.Ichida: 2nd North American Tinsplate Conference, (1990), 125.
- 23) 前田重義:金属表面技術, **37** (1986),430.
- 24) 中林美保, 石田正説, 松原政信, 小林聡, 林田貴裕, 毎田知正: 東洋鋼鋳, **35** (2006),1.