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ヘアに及ぼす材料物性の影響

甲斐 政浩^{1)*}・田屋 慎一²⁾・戸丸 秀和³⁾

Influence of Material Properties on Pet-Hair of Laminated Steel in The Forming Process of DI Can

Masahiro KAI, Shinichi TAYA and Hidekazu TOMARU

Synopsis : Beverage cans have been produced mainly with draw and ironing (DI) process since 1971. The cans in the process are formed in wet condition, generally followed by being washed and lacquer-coated. In 1992, a dry forming process using polyester film laminated steel, called Stretch and Draw forming, was developed. Application of Polyethylene terephthalate (PET) film laminated steel to DI process was expected to be beneficial but had a problem (hereinafter referred to as PET-hair) of film shaving or breaking at formed can edge due to no flange making in process. The PET-hair generated on the condition of over 15% in ironing rate, indicating it was difficult to make can body thinner and the laminated material could not be applied for DI process. In this background, we investigated the influences of film thickness, film properties and substrate yield point on PET-hair generation, and obtained the following findings. Firstly, thinner films tend to get PET-hair reduced. Secondly, film properties impact little on PET-hair due to the temperature increase by process heat generation. Thirdly, the substrates with lower yield point tend to get PET-hair reduced.

Key words : beverage can; ironing; laminated steel; environment.

1. 緒言

二軸配向ポリエステルフィルムを電解クロムめっき鋼板 (ECCS ; Electrolytic Chromium Coated Steel) にラミネートし、それにストレッチドロー成形を施した薄肉化深絞り缶を1992年に飲料缶用途として実用化した。この薄肉化深絞り缶は、従来の絞り・しごき (DI ; Drawn and Ironing) 成形法と比較して、ドライ成形であるために洗浄工程を必要とせず、かつ廃液も発生しないため水質汚濁防止に役立つこと、さらに電力、ガス、水のエネルギー消費量が著しく少なく、炭酸ガスの発生量も著しく少ないこと等の理由から¹⁻⁵⁾、国内でシェアが増加してきた。

この薄肉化深絞り缶は、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⁶⁻¹¹⁾とはプロセスが異なるため、設備改造費が必要となり、海外ではこの成形法を取り入れられなかった。我々は、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。

ラミネート鋼板のDI成形に関しては、これまでにも

Jaworskiら^{12,13)}やSellesら¹⁴⁾が、ラミネート鋼板を用いたしごき成形における缶側面フィルムの削れ発生機構に関する検討を行っている。また、van der Aaら¹⁵⁾は、ラミネート鋼板のしごき工程における解析モデルについて提案しているが、いずれも自由端のない状態における変形挙動を取り扱ったもので、自由端付近におけるフィルムの変形・破断について考察したものは見当たらない。

しかしながら、ラミネート鋼板を用いてドライ条件でDI成形を行った場合、缶先端部にて、ラミネートされたフィルムのみが糸状あるいはリング状で剥離してしまう問題が生じる。この剥離したフィルムをPETヘアと称している。PETヘアが缶に付着したまま成形されると表層のフィルムに削れが生じ、ついには缶胴部が破断 (以下、破胴と呼ぶ) してしまい連続的に製缶できない状態になるが、上述したように缶先端部を取り扱った研究例も見当たらないだけでなく、連続製缶に関する報告事例もほとんどない。

このような問題は加工条件や方法による対処も考えられるが、PETヘアが発生しないラミネート材料の開発を試みることにし、本研究では、PETヘアの発生に及ぼす材料物性の影響について検討した。

平成24年4月17日受付 平成24年8月31日受理 (Received on Apr. 17, 2012; Accepted on Aug. 31, 2012)

1) 東洋鋼鋳 (株) 技術企画部 (Technology Planning Department, TOYO KOHAN CO.,LTD., 2-12 Yonbancho Chiyoda-ku Tokyo 102-8447)

2) 東洋鋼鋳 (株) 技術研究所研究部缶用材料G (Research and Development Center, TOYO KOHAN CO.,LTD.)

3) 東洋製罐 (株) テクニカル本部メタル技術部 (Metal Containers Technologies Department, TOYO SEIKAN KAISYA,LTD.)

* Corresponding author : E-mail : kai.masahiro@toyokohan.co.jp

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.99.20>

2. 実験方法

2・1 供試材

2・1・1 基材

ラミネート鋼板の基材として、降伏応力が異なる3種類の材料を用いた。基材の化学組成と材料仕様をTable 1に示す。基材は、アルカリ電解脱脂および硫酸にて酸洗の後、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）を施して電解クロムめっき鋼板（ECCS）を作製した。基材のめっき皮膜構成をTable 1に併記した。

2・1・2 フィルム

ポリエステル樹脂フィルムは、原料としてポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合（PET-IA 共重合）樹脂を用い、押出し製膜後、延伸成形しない無延伸フィルムの形で、缶内面側には無色透明、缶外面側には白色のフィルム（酸化チタン系白色顔料を約27%含有）を適用した。また、PETヘアの発生に及ぼすラミネートフィルムの機械特性や厚みの影響を調査するため、上記PET-IA 共重合樹脂以外にも様々な樹脂を試験に供した。試験に用いた樹脂およびフィルムの仕様をTable 2に示す。具体的には、降伏応力や弾性率が高めで加工により変形しにくいと考えられるPENとHomo-PET、加工による変形性が異なると考えられる非晶性のPBT-IA30mol%共重合と結晶性のナイロン6、さらに樹脂の分子量が加工性に及ぼす影響を確認するために固有粘度（IV；Inherent Viscosity、分子量の指標）を3種類変えたPET-IA 共重合を選択した。内面のフィルム厚みに関しては、成形後にフィルムが損傷せず鉄の露出が全く発生しない28 μ mを主に適用したが、比較のために16 μ mのものも一部取り扱った。

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250℃に加熱した後、供試ラミネート用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。実験に用いたラミネート鋼板の仕様をTable 3に示す。

2・2 製缶方法

製缶試験は、ラミネート鋼板から円形ブランク（ ϕ 153mm）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・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示す。

2・2・1 カップング

カップングは、機械プレス加工機（AMADA 社製 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。カップング工程では、しわ押さえ面からパンチ先端までのストローク長が成形後のカップ高さの95%の時にしわ押さえ力を開放して、缶先端部を絞り抜くことにより缶先端部の被覆樹脂および基材の損傷を抑えた。

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（株）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・しごき成形はTable 4（b）の条件にて行った。なお、加工度については通常、成形前

Table 1. The specification of substrate for laminated materials.

Substrate No.	Chemical composition/wt%						Specification of the substrate			Surface treatment	
	C	Si	Mn	P	S	Nb	Yield point /MPa	Tensile strength /MPa	Thickness /mm	Cr ⁰ (metal) / mg/m ²	Cr ^{ox} (oxide) / mg/m ²
S1	0.030	0.010	0.190	0.012	0.009	—	190	325	0.235	120	15
S2	0.001	0.010	0.170	0.013	0.009	0.025	247	351			
S3							315	369			

Table 2. The specification of polymer film for laminated materials.

Film No.	The specification of resin		Thermal properties		Thickness/ μ m
		The kind of resin	Tm/°C	Tg/°C	
R1	Inside	PEN	265	120	28
R2		Homo-PET	250	78	
R3		Nylon6	200	<45	
R4		PBT-IA30mol% copolymer	—	35	
R5		PET-IA copolymer (IV=0.8)	225	76	
R6		PET-IA copolymer (IV=0.9)	225	76	16
R7		PET-IA copolymer (IV=0.9)	225	76	
R8		PET-IA copolymer (IV=1.0)	225	76	
R9	Outside	PET-IA copolymer (white)	235	71	16

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缶先端部厚みから、しごき成形後の缶先端部厚みの減少率(%)を適用し、10、15、20%にて成形試験を実施した。

2・3 評価方法

2・3・1 缶先端部のPETヘアの評価

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) による外観観察および断面観察により評価した。PETヘアの評価は以下のような評点を設定した。

- ：成形缶の先端部全周でフィルムの損傷がない状態 (PETヘアの発生なし)
- △：成形缶先端部のフィルムに軽微な損傷がある状態 (極微量のPETヘア)
- ×：成形缶先端部のフィルムに損傷がある状態 (PETヘアが発生している)

なお、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、いずれはフィルム割れや破胴が発生するため、○のみが使用可能と判断される。

2・3・2 供試フィルムおよび缶側壁のフィルム引張試験

ラミネート前の供試フィルムおよび製缶後の缶側壁より剥離したフィルムから切り出した幅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70℃で引張試験を行った。なお、しごき成形後の缶側壁から剥離したフィルムは、引張長手方向の試験中央部が缶底から60mmの高さとなるように切り出して試験に供した。また、カップおよび再絞り後の缶については、しごき成形後に上記高さになる位置にて切り出して試験に供した。缶側壁のフィルムは、切り出した缶側壁部を95℃に加熱した市販の過酸化水素水に約30秒浸漬した後に水冷することによって、缶側壁からフィルムのみ剥離する方法を用いて採取した。

2・3・3 供試材および缶側壁の基材引張試験

基材およびラミネート鋼板の引張試験は、JIS Z 2241 金属材料引張試験方法によるJIS5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℃)で引張試験を行った。

缶側壁の基材の引張試験は、缶側壁のフィルム剥離後の基材のみを幅15mm×長さ45mmの短冊状に切り出し、引張試験機を用いて、試験速度0.17mm/sにて室温(25℃)で行った。缶側壁の基材の引張試験片は、缶側壁のフィルム引張試験と同様に、しごき成形後の引張長手方向の試験片中央部が缶底から60mmの高さとなるように調製した。なお、カップおよび再絞り後の缶については、しごき成形後に上記高さになる位置にて切り出して試験に供した。

3. 実験結果および考察

3・1 PETヘアの発生に及ぼすしごき率の影響

Fig.1に、ラミネート鋼板No.2を用いてPETヘアに及ぼす缶先端部しごき率の影響を調査した結果を示す。なお、左列は缶内面の缶先端部を拡大した写真で、右列は缶外面の缶先端部を拡大した写真である。缶先端部のPETヘアは、缶先端部のしごき率の増加に伴って発生し、内外面ともに缶先端部のしごき率が20%以上で部分的に樹脂が基材先端から浮いたり、千切れた状態となっている。しごき率15%においては、光学顕微鏡で観察したFig.1では明確ではないが、FE-SEMで観察すると樹脂が削れた部分があり(後述のFig.3およびFig.4の丸で囲んだ部分)、△という評価とした。Fig.2は、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である。こ

Table 3. The specification of laminated materials.

Laminated materials No.	Substrate No.	Inside film
		Film No.
1	S1	R6
2	S2	
3	S3	
4	S2	R7
5		R1
6		R2
7		R3
8		R4
9		R5
10		R8

*Outside film: All R9 (White PET-IA copolymer)

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 & ironing process (Body maker)

Item	Tool condition	
Punch diameter /mm	66.0	
Tool temperature/°C	Punch	55
	Redraw	30
	Ironing die	40

Speed /spm : 100 (single shot)

の図のように、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するため、フィルムが成形方向に対して後方に押出され、はみ出しやすくなる。そのため、缶内面側の方がPETヘアになりやすいと考えられ、以下の調査および考察は缶内面側に関してのみ行った。

3・2 フィルム厚みの影響

Fig.3に、ラミネート鋼板No.2およびNo.4を用いてPETヘア発生に及ぼす缶内面側フィルム厚みの影響について調査した結果を示す。PETヘアの発生は $16\mu\text{m}$ よりも $28\mu\text{m}$ の方が多く、フィルム厚みの増加に伴って発生しやすくなる傾向を示した。鋼板に比べて柔らかいフィルムの厚み増加に伴ってFig.2 (b) に示したような樹脂のはみ出し量が増えることに起因していることが容易に推測される。

ここで、缶内面フィルム厚みの薄い方がPETヘアは発生しにくい傾向があったが、再絞り時の基材の肌荒れの影響

により $16\mu\text{m}$ では基材が露出し、内容物への耐食性に問題が生じるため、実際に使用することはできない。

3・3 フィルムの樹脂組成および機械特性の影響

Table 5に、ラミネート鋼板No.2およびNo.5~10を用いてヘア発生に及ぼすフィルムの樹脂組成の影響について調査した結果を示す。また、Table 6には供試ラミネートフィルムの機械特性を調査した結果を示す。フィルムが変形しにくいように樹脂フィルムの降伏応力や弾性率が高めであるPEN (R1) あるいはHomo-PET (R2) のフィルムをラミネートして製缶評価した。しかし、それらのフィルムをラミネートし成形した結果、ヘア抑制効果は認められず、PENではヘアが発生しやすい傾向がみられた。また、樹脂フィルムの結晶化の影響として、結晶性のナイロン6 (R3) と非結晶で非配向のPBT-高IA共重合 (R4) のフィルムをラミネートして製缶評価したが、これもヘア抑制の効果は認められなかった。さらに、分子量の影響として、3水準

Reduction ratio	Inside of the can top edge	Outside of the can top edge
0%
	Evaluations of PET-hair: ○	Evaluations of PET-hair: ○
10%
	Evaluations of PET-hair: ○	Evaluations of PET-hair: ○
15%
	Evaluations of PET-hair: △	Evaluations of PET-hair: △
20%
	Evaluations of PET-hair: ×	Evaluations of PET-hair: ×

Fig. 1. Influence of reduction ratio of can top edge on PET-hair.

Fig. 2. Typical figure of the cause of PET-hair on the can top edge.

のIVのPET-IA共重合フィルム(R5, R6, R8)をラミネートして製缶評価したが、これもヘア抑制の効果は認められなかった。これらの原因として、成形時には加工発熱によりフィルムは70℃以上に達していたことを確認できており、高温になるとTable 6に示すように強度および弾性率の低下と伸びの向上が見られるなど、常温の場合と比べてフィルム物性が変化することが挙げられる。PET-IA共重合フィルムよりもヘアが発生しやすかったPENは、 T_g が120℃と高く、高温における伸びが他の樹脂より低い傾向にあり、缶先端部におけるフィルムの剥離や破断が進行したのでは

ないかと推測される。

3・4 PETヘア発生に及ぼす基材強度の影響

Fig.4に、ラミネート鋼板No.1～3を用いてPETヘア発生に及ぼす基材強度の影響について調査した結果を示す。この際に使用した内面フィルムは、Table 3に示すようにR6 (PET-IA (IV=0.9), 膜厚28 μ m)を用いた。降伏応力が低いS1 (降伏応力: 190MPa, 引張強度: 325MPa) やS2 (降伏応力: 247MPa, 引張強度: 351MPa)の基材を使用したラミネート材においてはPETヘアが発生しにくい傾向が

Fig. 3. Influence of inside film thickness on PET-hair of can inside (Reduction ratio:15%).

Table 5. Influence of the kind of resin on PET-hair of can inside.

Laminated materials No.	Substrate No.	Inside film No.	Evaluations of PET-hair		
			Reduction ratio		
			10%	15%	20%
5	S2	R1	△	×	×
6		R2	○	△	×
7		R3	○	△	×
8		R4	○	△	×
9		R5	○	△	×
2		R6	○	△	×
10		R8	○	△	×

Table 6. Mechanical properties of inside film.

Inside film No.	Mechanical properties (25℃)				Mechanical properties (70℃)			
	Yield point /MPa	Tensile strength /MPa	Elongation /%	Elastic modulus /MPa	Yield point /MPa	Tensile strength /MPa	Elongation /%	Elastic modulus /MPa
R1	83	83	111	220	52	57	277	143
R2	50	50	4	192	30	37	423	133
R3	34	53	275	72	33	52	308	72
R4	43	48	340	155	1	27	335	11
R5	61	61	5	203	32	38	330	117
R6	57	57	5	207	32	39	320	116
R8	62	62	5	204	32	42	435	115

No.	Substrate		Reduction ratio of the can top edge	
	No.	Yield point /MPa	Tensile strength /MPa	
1	S1	190	325	
2	S2	247	351	
3	S3	315	369	

Fig. 4. Influence of substrate mechanical properties on PET-hair of can inside.

認められた。しかし、しごき率が15%になるとフィルムに欠けや剥がれが一部見られるようになってくる。Fig.5に、成形前のラミネート鋼板並びに成形工程における缶側壁の降伏応力を示す。ここで、S1～S3を用いた基材についての結果、並びにR6を用いた各工程におけるフィルムについての結果を図示している。基材は成形工程毎に加工硬化によって急激に降伏応力が高くなっている。一方、フィルムも、しごきにより缶高さ方向への一軸配向結晶化が進行し強度が少し向上するが、フィルムと基材の強度差はしごき加工後も非常に大きいことなどが影響し（降伏応力比で28%）、しごき率が15%以上になるとPETヘアが発生する結果になったと推測される。また、Fig.6に、PETヘアに及ぼす再絞り成形後の各基材缶壁の降伏応力としごき率の影響を示す。この図から、缶先端部のしごき加工前の再絞り缶壁の降伏応力が高いほど、より低いしごき率においてもPETヘアはより発生しやすくなる傾向がみられ、しごき加工前の基材の降伏応力を低くすることがPETヘア抑制に有効であることがわかった。

Fig. 5. Yield point of the materials after each process.

Fig. 6. Influence of Reduction ratio and Yield point of redraw can wall on evaluations of PET-hair.

4. 結言

環境に優しい金属缶を提供するために、樹脂ラミネート鋼板をDI缶へ適用することを検討した。その達成のためには、課題であるしごき加工の際に発生する缶先端部のPETヘア（糸状のフィルムくず）を抑制する必要がある。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、フィルム厚み、フィルム物性並びに基材強度の影響について検討した。

得られた結果をまとめると以下の通りであり、今後はさらにフィルムおよび基材の変形やPETヘアの発生メカニズムを調査し、PETヘア対策検討を継続する。

(1) ラミネートする内面フィルムの厚みを28 μm から16 μm まで薄くすることにより、しごき成形の過程で降伏応力が低く優先的に変形するフィルムの体積を小さくでき、PETヘアを抑制できた。しかし、フィルム厚み16 μm では耐食性など実用上の問題がある。

(2) ラミネートするフィルム物性（弾性率、強度、伸び、分子量）を変化させても、PETヘア抑制効果は得られなかった。この原因としては、加工発熱による温度上昇によってフィルム物性の違いが小さくなったことが影響したと考えられる。

(3) 基材の降伏応力を低くすることによりPETヘアを抑制することが可能であることがわかった。しかし、基材の降伏応力を低くしてもしごき率15%以上では一部フィルムに欠けや剥がれが見られ、これ以上のしごき率で成形することはできない。

文 献

- 1) K.Imazu: *Science of Machine*, **58**(2006), 173.
- 2) S.Morita: *Tekkohkai*, **50**(2000), 18.
- 3) I.Komatsu and M.Horiguchi: *JPI J.*, **41**(2003), 312.
- 4) K.Imazu: *J.Jpn.Inst.Light Met.*, **44**(1994), 110.
- 5) M.Horiguchi: *Packpia*, **45**(2001), 38.
- 6) E.Morgan: *TINPLATE AND MODERN CANMAKING TECHNOLOGY*, Pergamon Press Ltd., (1985), 166.
- 7) M.A.H.van der Aa: *Wall Ironing of Polymer Coated Sheet Metal*, Univ. TU Eindhoven, (1999), 3.
- 8) K.Tajima: *FOOD & PACKAGING*, **39**(1998), 386.
- 9) K.Imazu and H.Miyasaka: *J.JSME*, **84**(1981), 256.
- 10) M.Sodeik, K.Taffner and F.Weber: *Trans. ISIJ*, **28**(1988), 672.
- 11) S.Simandiri and J.T.Schmiede: *Industrial Lubrication and Tribology*, **34**(1982), 204.
- 12) J.Jaworski, S.R.Schmid and J.E.Wang: *Trans. ASME. J. Manufacturing Sci. and Eng.*, **121**(1999), 232.
- 13) J.Jaworski and S.R.Schmid: *Tribology Trans.*, **42**(1999), 32.
- 14) M.A.Selles, S.R.Schmid and V.J.Segui: *J. Materials Processing Technology*, **202**(2008), 7.
- 15) M.A.H.van der Aa, P.J.G.Schreurs and F.P.T.Baaijens: *Mechanics of Materials*, **33**(2001), 555.