



入門講座

身近な鉄-3

缶用表面処理鋼板

和氣亮介

Ryosuke Wake

新日本製鐵(株) 技術開発本部
鉄鋼研究所 表面処理研究部 部長

Coated Steel Sheets for Cans

1 はじめに

食品の貯蔵手段として発達した缶詰は、その主役が食缶(魚肉缶、果実缶etc.)から飲料缶に移行すると共に、簡便な保存・流通手段としての役割を強め、容器としての安全性、経済性はもちろんのこと、利便性とファッション性が重視されてきた。

こうした市場ニーズの中で、スチール缶の技術革新は目覚ましいものがある。この技術革新は、製缶素材である缶用表面処理鋼板の技術進歩と製缶技術の進歩とがあいまって実現した。過去25年間の製缶法別の飲料缶生産量推移を図1に示した¹⁾。1980年頃まで主流であった錫めっき鋼板(ぶりき)を使用したはんだ缶は、接着缶や溶接缶に取って代われ、現在ではほとんど姿を消した。更に薄肉化絞り缶(商品名: TULC[Toyo Ultimate Can])やA-DI(Aluminum-Drawn & Ironed)缶、及びS-DI(Steel-Drawn & Ironed)缶などの2ピース缶が1998年には67%に達したと推定されている²⁾。

2 缶用表面処理鋼板と製缶技術の進歩

主な製缶方法とそれぞれの製缶法に使用される缶用表面処理鋼板の種類を、3ピース缶と2ピース缶に区分して図2に示した³⁾。はんだ付け性に優れる溶融錫めっき鋼板(熱漬ぶりき)を使用した缶詰は、19世紀初頭には英国で製造されていた。このはんだ製缶法は、溶融錫めっきが電気錫めっきに代わった後も、1960年代後半まで製缶法の主役であった。しかし、1970年以降、飲料缶の消費拡大に合わせて、高速製缶が可能な接着製缶法や溶接製缶法、更には2ピース製缶法に逐次取って代わられた。

1958年米国で製造技術が確立されたアルミニウムのDI

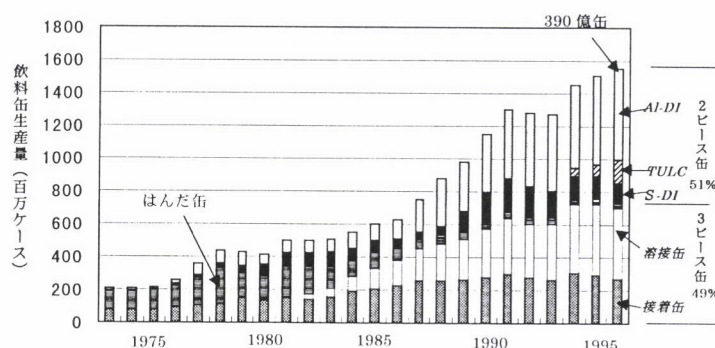


図1 缶種別飲料缶の生産量推移

缶種	製缶方法	接合部、材料	缶種	加工法、材料
はんだ缶	はんだ付け *錫・鉛はんだ *純錫はんだ	はんだ ・ぶりき	DI缶	しぼり→しごき ・ぶりき ・アルミ
接着缶	接着 (*野口系)	接着剤 ・TFS-CT	浅絞り缶	・ぶりき ・TFS-CT ・アルミ
溶接缶	溶接 (抵抗溶接)	溶接 ・ぶりき ・TFS-N(ニガ) ・LTS・ラミネート鋼板	薄肉化 深絞り缶 (TULC)	・TFS CT ・ラミネート鋼板

3ピース缶胴サイトーム接合法

2ピース缶製缶加工法

図2 金属缶の構造と製缶方法

製缶法が、電気ぶりきに適用され、日本では1972年にS-DI缶の量産が開始された。その後1992年にTULCの量産が開始されたことで、スチール2ピース缶の生産量は着実に増大している。TULCには、TFS-CT(Tin Free Steel Chromium Type; 薄クロムめっき鋼板、以下TFSと略す)にPET(Poly-Ethylene-Terephthalate)フィルムを被覆したPETラミネート鋼板が使用される。TULCは、塗装省略など製缶工程の大幅合理化が可能なおことから地球環境に優し

い缶として量産開始以降その生産量は順調に増加し、1998年には全飲料缶数の18%に達したと推定されている²⁾。

図3に缶用表面処理鋼板の生産量推移を示した⁴⁾。高度経済成長時代は飲料缶の消費拡大に伴って、缶用表面処理鋼板の生産量は著しく増加した。しかし、1960年以降順調に増加した錫めっき系表面処理鋼板の生産量は、1975年頃から横ばい状態にある。一方、1961年に製造が開始されたTFSは、当初その生産量は僅かであったが、接着製缶技術の確立に伴い着実に生産量を伸ばした。その後、競合材料(アルミ缶、PET容器等)との競争が激化し、1990年以降はTFSの生産量も横ばい状態にある。

3 ぶりき

3.1 概要

ぶりきの製造は、13世紀Bohemia地方で始まったとされる。この時代のぶりきとは、溶融した錫の中に薄鋼板を浸漬して錫を付着させた熱漬ぶりきであったが、現在は電気めっき法で製造されている。電気ぶりきの皮膜構造を図4に示した。電気ぶりきは、鋼板に電気錫めっきした後、錫

を溶融処理して光沢のある表面とし、次いで耐食性と塗料密着性を付与する目的でクロメート処理が施される。電気めっきされた錫を溶融処理した際に生成するFe-Sn合金層は、電気ぶりきの耐食性を確保する上で、極めて重要な役割を持っている。ぶりきが無塗装で使用される酸性果実缶内では、Snの腐食電位はFe-Sn合金層よりも卑であり、Fe-Sn合金層を形成することでSnがFe(鋼)を効果的に犠牲防食する。1950年代に、このFe-Sn合金層の連続性、緻密性を向上させた高耐食性ぶりきの開発が盛んに行われた⁵⁾。こうした無塗装缶では、内容物中に酸素や硝酸根が存在したり、充填条件が不適切な場合は、ぶりきの腐食が促進されるので注意が必要である^{6,7)}。

現在、食缶用電気ぶりきのほとんどは塗装して使用されるようになり、優れた塗料密着性と塗装後耐食性が要求される。このために電気ぶりき表面には薄いクロメート皮膜が形成されている。製缶方法ははんだ製缶から溶接製缶に変わったことで、塗料密着性や塗装後耐食性に優れる金属Cr層(金属クロム層ははんだ性を劣化させるのではんだ製缶では適用不可)を積極的に析出させたクロメート処理法も開発されている⁸⁾。

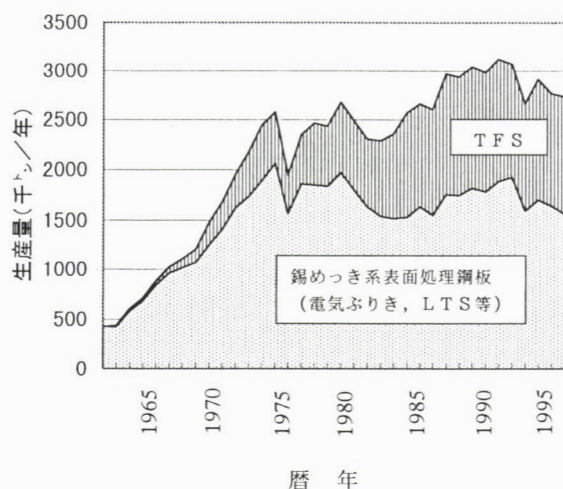


図3 缶用表面処理鋼板の生産量推移

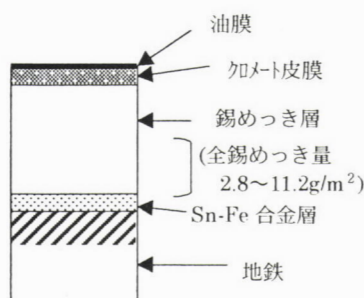


図4 電気ぶりきの皮膜断面模式図

3.2 DI缶用電気ぶりき

DI缶用の電気ぶりきは、図4の電気ぶりき皮膜構造と若干異なり、電気錫めっき後に錫の溶融処理がなされないでFe-Sn合金層が形成されていない。また、クロメート皮膜は、しごき(Ironing)加工性を低下させるので、DI缶用ぶりきには保管中の錆を防止するに必要なクロメート処理しか施されていない。

DI缶における錫めっき層の役割は、缶内面では通常の3ピース缶と同様に耐食性の確保であるが、缶外面では厳しいしごき加工の際に優れた潤滑性を発揮することである。良好な高速しごき加工に必要な最少錫めっき量は 1.0g/m^2 程度といわれているが、缶内面の耐食性も考慮してDI缶用ぶりきの錫めっき量は、 2.8g/m^2 が一般的である。

DI缶の製缶特性と電気ぶりきの特性要因との関係を図5に示した¹⁾。今日のDI缶の発展には、表面処理技術の進歩はもちろん、鋼中の介在物を極限まで低下した製鋼技術、板幅方向の板厚や材質の均一化を改善した熱延技術、缶強度と加工性を向上させた冷延技術、更には介在物や表面欠陥のオンライン検出技術等々、製鋼以降のあらゆる工程の技術開発が大きく寄与した。これら技術は後述する薄肉化深絞り缶用ラミネート鋼板の製造技術にも反映され、製缶歩留の向上は勿論、缶品質の向上に大きく貢献している。

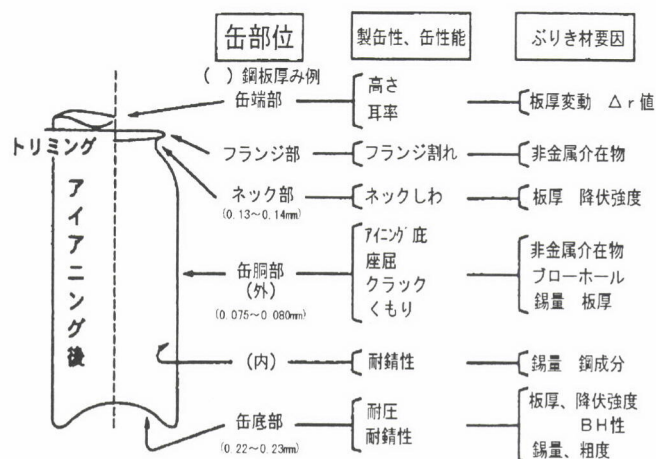


図5 DI缶の製缶性とぶりき要因

3.3 溶接缶用薄錫めっき鋼板(LTS)

はんだ製缶法は長年にわたり缶胴接合法の主流であったが、TFSの開発を契機にはんだ製缶法に代わる溶接製缶法が提案された。最初の溶接製缶法の提案は、はんだ付けの難しいTFS用の製缶方法としてContinental Can Co.(米国)によって行われたが(Conoweld法)、この方法では、溶接のためにクロムめっき皮膜を研削除去しなければならず、接合部の耐食性に問題があり、それほど普及することにはなかった。一方、スイスのSoudronic社は1959年頃に電気ぶりきを使用した溶接製缶法を開発したが、製缶速度が遅く普及するには到らなかった。しかし、その後1975年頃に同社は、高速製缶が可能な溶接製缶法を開発し注目された。Soudronic溶接法は、連続的に供給される銅ワイヤー中間電極を介在させた一對の円板電極の間にオーバーラップさせた缶胴を移動させながらシーム溶接する方法で、高速製缶が可能なることから、1975年以降この溶接方法に適した溶接缶用材料の開発を鉄鋼メーカーが競って行った⁹⁾。

薄錫めっき(LTS: Lightly Tin coated Steel)系溶接缶用材料の代表例を図6に示した。溶接製缶法では、はんだ製缶法に比べ錫めっき量を少なくすることが可能で、高価な錫を減らすための技術開発が推進された。図6-1¹⁰⁾は、Ni系LTSの代表例な皮膜構造で、焼鈍前に微量のNiめっきをした後、焼鈍工程でNiを熱拡散処理した原板に錫めっきを施し、次いで通常のぶりきと同様に溶融処理して、耐食性に優れた緻密なFe-Ni-Sn合金層と、島状の錫めっき層とを形成させた製品である。めっき層を島状とすることで、良好な溶接を確保するのに必要な錫めっき量を低減することができる。その他にNiめっき後の熱拡散を省略したNi系LTSも生産されている。図6-2は、一般的なLTSの皮膜構造で¹¹⁾、溶接性、並びに耐食性確保に必要な最少限の錫めっきが施されている。また、薄錫めっきでの耐食性確保

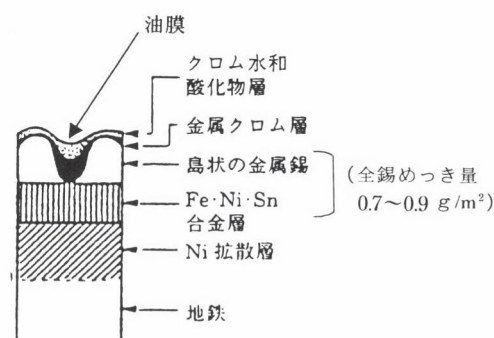


図6-1 Ni拡散型Ni系LTSの断面模式図

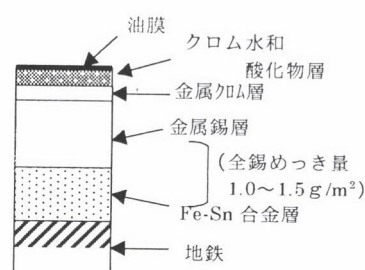


図6-2 錫単独系LTSの断面模式図

と塗料密着性を向上させる目的で金属Crを含むクロメート処理皮膜が施されている。

4 TFS(薄クロムめっき鋼板)

4.1 TFSと製缶方法

現在、工業的に生産されているTFSは1961年日本で開発された。標準的なTFSの皮膜断面の模式図を図7に示した。薄鋼板の上に金属クロムと水和クロム酸化物の二層からなる皮膜が施された表面処理鋼板である。電気ぶりき製造技術が米国から導入された直後、電気ぶりきの生産量が増大していた時代に、資源枯渇が心配されていた錫を使用しない缶用材料としてTFSは誕生した。開発当初は、未だ缶胴の接合技術が確立されておらず、絞り缶や缶蓋および王冠用の材料としてしか使用できなかったが、接着接合法

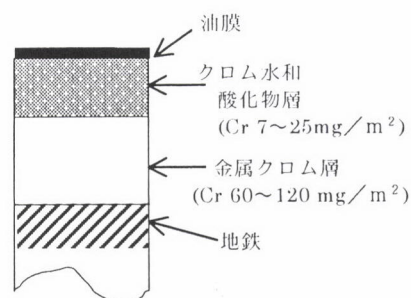


図7 TFSの皮膜構造模式図

が開発されて、TFSはやがて缶用材料の主役となった。開発直後から、TFSの接合方法として前述の溶接製缶法とともに接着製缶法が検討されていた。最初の接着製缶法は、American Can Co.(米国)から提案されたミラシーム法であるが、この方法では、接合部や缶蓋の巻き締め部での鉄露出を十分に防止出来ず、品質の優れた缶の安定的製造が難しく米国でも余り普及しなかった。その後日本では、東洋製罐によって接着剤としてナイロン12フィルムを使用し、高周波誘導加熱方式を採用した接着製缶法(トーヨーシーム法)が開発された。このトーヨーシーム缶の缶胴接合部は、図8¹²⁾に示した通り、鉄の露出を完全に防止した耐食性に優れた接着缶であり、かつ高速製缶が可能であったことから、新しい製缶法として定着した。このトーヨーシーム缶の需要拡大に伴って、その材料であるTFSの生産量は飛躍的に増大した。

4.2 接着缶用TFS

接着缶は1970年頃からコールドパックの飲料缶(ビール、炭酸飲料など)に先ず使用されるようになり市場に定着したが、殺菌のために85℃以上に加熱して充填(ホットパック)される果汁飲料、更にはコーヒー飲料のように120～125℃のレトルト釜で10～30分間殺菌処理される内容物に、接着缶を適用(レトルトパック)するようになって、缶胴の接着部が剥離する問題が発生した。すなわち、加熱された内容物が充填されたり、充填後に高温の厳しい環境に曝されることから、缶胴接着部の接着耐久性に問題が生じた。この接着耐久性の向上を目的に、TFSの皮膜構造が詳しく研究され、その構造は図9のように模式化された¹³⁾。TFS皮膜は、金属クロムとクロム水和酸化物の両層合わせても0.02～0.05μmと極めて薄い皮膜ではあるが、この薄い皮膜の詳細な解析結果から、クロム水和酸化物の構造は、内層部は脱水が進んだオキソ結合(Cr-O)を主体とした皮膜であり、表層はオール結合(Cr-OH)の比率が高く、Crめっき浴中にめっき助剤として添加されている硫酸根が一部のOH基に置換して存在している構造と推定された。更にこ

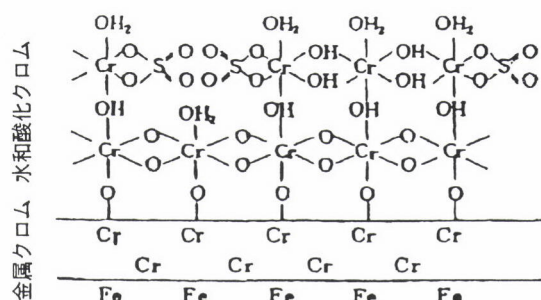


図9 XPS測定から推定されるTFSの皮膜構造模式図

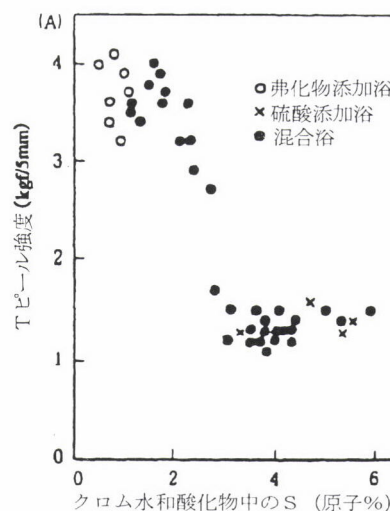


図10 接着強度に及ぼすクロム水和酸化物中のSの影響

の硫酸根が、接着耐久性に悪影響することが明らかにされた¹⁴⁾。すなわち、図10¹⁵⁾に示されたようにクロム水和酸化物中のS量が減少すると接着耐久性の向上することが確認された。その他に、クロムめっき層やクロメート皮膜層の均一性や水和度の適性化が鉄鋼メーカーで研究されて、TFSは接着缶用表面処理銅板としてほぼ完成されたものとなった。この接着缶用TFSは、後述するラミネート銅板の原板にも適用され、缶用材料として大きく発展している。

4.3 溶接缶用TFS

TFSは、その表面に高融点の金属クロムと電気絶縁性の水和クロム酸化物との皮膜が形成されているため、皮膜を研削しなければ溶接が難しいとされていたが、近年、無研削で溶接が可能なTFSが開発された。溶接可能なTFSには二種類があり、一種類は金属クロムを粒状化(図11)したもので^{16,17)}、溶接時の電極輪による圧力で、粒状クロムが電気絶縁性の高い水和クロム酸化物皮膜を破壊し、通电初期に電気抵抗が低下して溶接が可能になると考えられる。もう一方は、クロムめっきの下層に粒状の錫めっきを施したもので^{18,19)}(図12)、前者の粒状クロムと異なり、粒状錫自

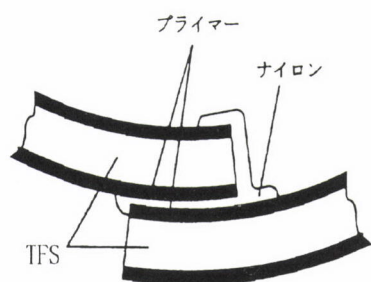


図8 トーヨーシーム缶の接合部断面構造

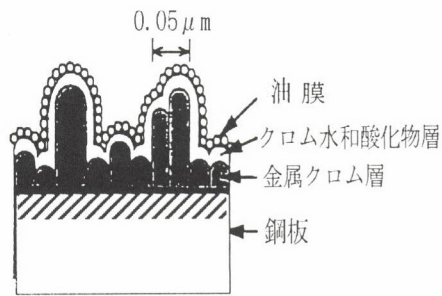


図11 粒状Cr型溶接可能TFS

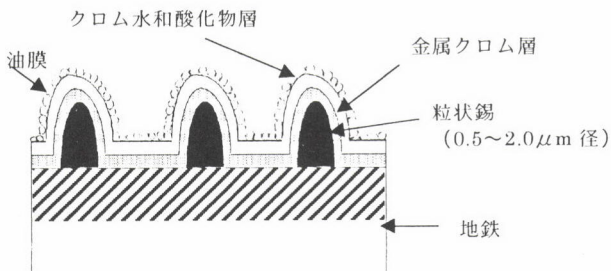


図12 粒状Sn型溶接可能薄クロムめっき鋼板

体が溶接時の電極輪による圧力で潰れて通電路となることで、通電初期に電気抵抗が低下して溶接が可能になると考えられている。今後これらの溶接可能なTFSは、比較的溶接速度の遅い18リットル缶やペール缶の用途に需要拡大が期待されている。

4.4 Niめっき鋼板

Niめっき鋼板は、TFSの1種としてTFS-CTと同じ時期に開発されたが、実用化には至らなかった。しかしSou-dronic溶接法の普及とともに溶接可能な新たなTFSとして注目されるようになり、1980年頃に前述したNi系LTSや錫単独系LTSと時期を同じくして溶接缶用の材料として実用化された。最近では、後述する3ピース缶用ラミネート鋼板の原板としても使用されている。図13に溶接缶用Niめっき鋼板の皮膜構造を示した。薄Niめっき層の上にクロムメート皮膜が配置されている²⁰⁾。

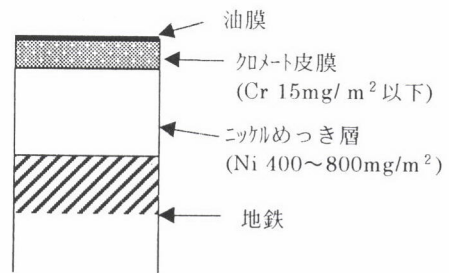


図13 溶接缶用Niめっき鋼板の皮膜断面模式図

5 樹脂ラミネート鋼板

5.1 概要

缶胴接合の技術進歩に比較して、塗装、印刷工程は、従来通り多数の工程を要する従前の生産方式で行われていたが、1980年以降、特に環境対策の観点から有機樹脂塗布方法に関する技術開発が進められた。すなわち、通常の缶用塗装には有機溶剤型の熱硬化性樹脂が用いられていたが、樹脂の硬化に要する時間が長いこと、有機溶剤の使用量が多いなどの問題があった。この解決のために、塗料の水性化が進められる一方で、塗装を必要としない抜本的な改善策として各種の熱可塑性樹脂を利用した樹脂フィルム被覆方法や新製缶方法の研究が行われ、1991年以降に樹脂ラミネート鋼板(樹脂フィルムが被覆された鋼板)を使用した各種の缶が実用化された。

樹脂ラミネート鋼板を使用した製缶方法には、大別して2種類がある。第一の方法は、TFSの両面に二軸延伸PET(Biaxially Oriented PET:以下BO-PETと略す)フィルムを被覆した両面PETラミネート鋼板を、ストレッチドロー方式で2ピース缶に成形後、外面を印刷して缶とする方法である²¹⁾。

第二の方法は、溶接部分を除いて、内面にBO-PETが、外面に印刷済のBO-PETが被覆された溶接缶用樹脂ラミネート鋼板を使用して3ピース缶を製造する方法である^{22,23)}。

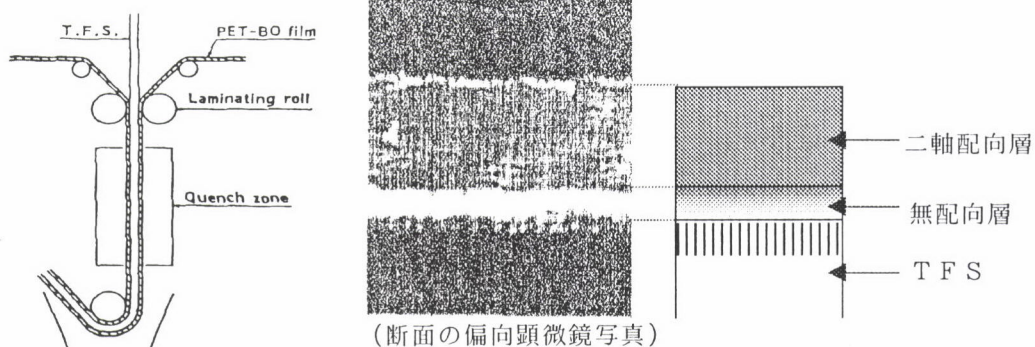


図14 2ピース缶用PETラミネート鋼板の製造方法とラミネート鋼板の断面模式図

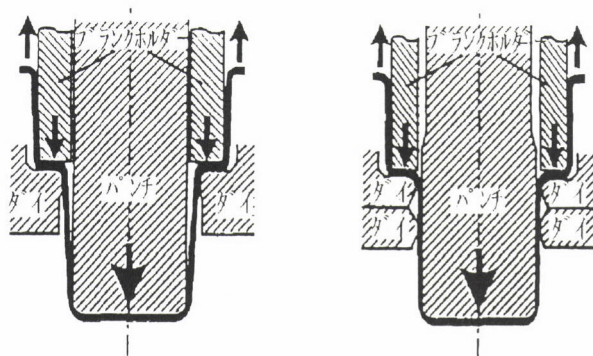


図 15-1 ストレッチドロー法 図 15-2 ストレッチドロー&アイアニング法

図15 TULCの加工原理

5.2 2ピース缶用PETラミネート鋼板

2ピース缶用のPETラミネート鋼板の製造方法、ラミネート皮膜の断面偏光顕微鏡写真、並びに断面模式図を図14²⁴⁾に示した。TFS上に熱接着されたPETフィルムは、TFSとの接着側では密着性を確保するために無配向になっており、外側(内容物に触れる側)では耐食性を確保するために延伸結晶が保持されている。この樹脂ラミネート鋼板はストレッチドロー法(図15-1)、またはストレッチドローにアイアニング加工を加えて、更に缶壁を薄くすることの出来るストレッチドロー・アイアニング法(図15-2)でTULCに製缶される²⁵⁾。ストレッチドロー法は、ダイスの小さな肩アール部で、張力のかかった状態で、曲げ・曲げ戻し加工を行うことで缶壁の部分が薄肉化される。このストレッチドロー法、ストレッチドロー・アイアニング法に適した樹脂ラミネート鋼板として上記のTFS・BO-PETラミネート鋼板が東洋鋼鋳によって開発された。

5.3 3ピース缶用PETラミネート鋼板

図16に3ピース缶用ラミネート鋼板の製造方法とPETラミネート鋼板の断面構造²³⁾を示した。このラミネート鋼板

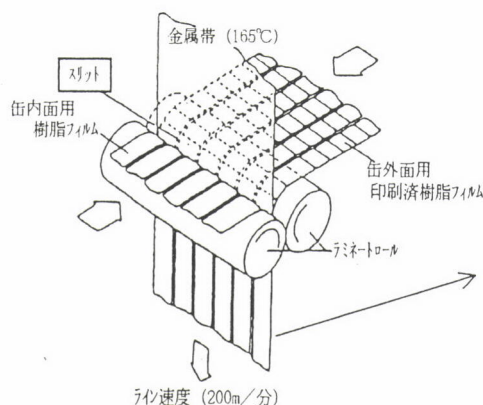


図16 3ピース缶用ラミネート鋼板の製造方法とラミネート鋼板の断面構成

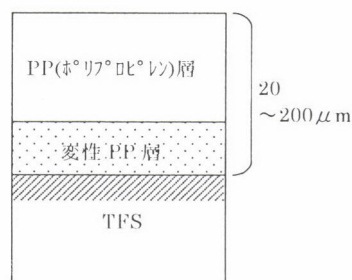


図17 PP樹脂ラミネート鋼板の皮膜構造模式図

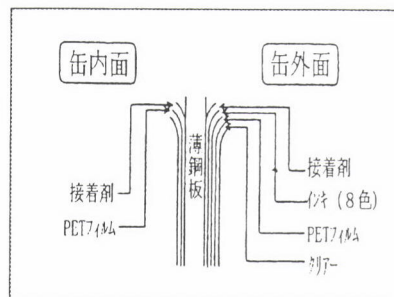
は所定の寸法に剪断された後、溶接法により製缶される。従って、原板としては、溶接が可能な表面処理鋼板(LTS、又はNiめっき鋼板など)が使用される。このラミネート缶製造プロセスの特徴は、従来の塗装・印刷缶と同様に、溶接接合前に鋼板の内外面にPETフィルムが被覆され、缶外面となる側のPETフィルムには印刷も施されており、その後は従前と全く同じ工程で、溶接製缶されるために既設の溶接缶製造設備の利用が可能なことである。

5.4 PPラミネート鋼板

ラミネート鋼板の製造方法として、溶融された樹脂をTダイから押出して直接に缶用表面処理鋼板に被覆することが検討されている。現在、PP(ポリプロピレン)樹脂をこのTダイ押し出し法でTFSに被覆したPPラミネート鋼板(図17²⁶⁾)が18リットル缶に実用化されている。

6 おわりに

国内で飲料缶が本格的に普及して約30年余り、電気ふりきのはんだ缶から、高速製缶が可能なTFSの接着缶、電気ふりきのS-DI缶、更には薄錫めっき鋼板(LTS)またはNiめっき鋼板を使用した溶接缶へと、缶用表面処理鋼板、製



缶技術とも著しく進歩した。そして、21世紀を目前にした今日、ラミネート鋼板を使用した缶が開発され、塗装・印刷工程の大幅な合理化が実行され「地球環境に優しい缶」が誕生した。新しく誕生した樹脂ラミネート鋼板をはじめとする缶用表面処理鋼板の更なる飛躍を期待したい。

缶用表面処理鋼板の現状を、製缶技術の発展と合わせて概説した。缶用表面処理鋼板について更に詳しくお知りになりたい方には、当協会から1998年に上梓された「わが国における缶用表面処理鋼板の技術史」²⁵⁾のご一読をお勧めする。

引用文献

- 1) 志水慶一：日本鉄鋼協会 第167, 180回 西山記念技術講座, 125.
- 2) ビバリッジジャパン, 210, (1999) 6, 52.
- 3) 藤本輝則：日本鉄鋼協会 第138, 139回 西山記念技術講座, 243.
- 4) 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), 213.
- 5) G. G. Kamm, A. R. Willey, R. E. Beese and J. L. Krickle : Corrosion, 17 (1961), 106.
- 6) C. D. Kimn, E. J. Helwig : Proc. International 4th. Tinplate Conference, 31, (1988), 349.
- 7) M. Turumaru, Y. Suzuki and K. Masuda : Proc. of International 4th. Tinplate Conference, 28, (1988), 310.
- 8) 岩佐浩樹, 渡辺豊文, 神原繁雄：鉄と鋼, 69 (1983), S418&S1238.
- 9) 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) 100.
- 10) 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) 118.
- 11) 森田順一, 吉田光男, 江連和哉, 大賀智也：新日鉄技報, 353 (1994), 37.
- 12) 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) 63.
- 13) 前田重義：日本金属学会会報, 23 (1984), 926.
- 14) 乾 恒夫, 西條謹二, 清水信義：東洋鋼鋳, 25 (1982), 33.
- 15) 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) 88.
- 16) 岩佐浩樹, 西原英喜, 古屋博英, 渡辺豊文, : 材料とプロセス, 6 (1993), 548.
- 17) 久々湊英雄, 龍尚 稔, 菊地利裕：川崎製鉄技報, 27, (1995) 3, 193.
- 18) 和氣亮介, 吉原良一, 兼田善弘：表面技術, 47 (1991), 256.
- 19) 河村宏明, 加隈徳昭, 武居芳樹, 吉岡 治：鉄と鋼, 77 (1991), 1011.
- 20) 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) 101.
- 21) 今津勝宏, 佐藤信行：色材, 68 (No. 10), 628.
- 22) 堀川伸晴：食品と容器, 36 (1995), 532.
- 23) 田中泰之：Beverage Japan, 174 (1996), 100.
- 24) 田中厚夫, 英 哲広, 古城治則, 乾 恒夫：鉄と鋼, 72 (1986), 1189.
- 25) 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) 151.
- 26) 和氣亮介, 高野浩次郎, 吉原良一：鉄と鋼, 81 (1995), 983.

(1999年9月30日受付)