

ぶりきのフィルム密着性に及ぼす 熱処理および加工の影響

中林美保*・石田正説*・松原政信*²・小林 聡*³・林田貴裕*⁴・毎田知正*⁵

Effect of Annealing and Forming on Adhesion of Film to Tinplate

Miho NAKABAYASHI, Masatoki ISHIDA, Masanobu MATSUBARA, Satoshi KOBAYASHI, Takahiro HAYASHIDA and Norimasa MAIDA

Synopsis : Recently, inorganic-organic composite materials have been applied in various uses. They are lacquered or film-laminated on substrates such as stainless steel sheets, aluminum sheets, EG (Electro-galvanized steel sheets) and ECCS (Electrolytically Chromium/Chromium oxide-coated steel sheets). Characteristics required for those materials are corrosion resistance in usage environment and adhesion of organic materials to inorganic substrates after forming.

In this paper, we investigated adhesion of laminated film to tinplate after aging and forming, especially effect of tin oxide on adhesion of the laminated film.

Tin oxide generated on tinplate after aging in both high humidity and hot dry atmospheres. Each tin oxide gave different effects on film adhesion to flat plate. In the case of existence of tin oxide with equal quantity electrochemically, the oxide formed in high humidity atmosphere gave little effect on film adhesion. On the other hand, the one formed in hot dry atmosphere gave harmful effect and the adhesion strength decreased with an increase in the tin oxide. In observation of peeled surface, the tin oxides existed on both the substrate and film surfaces and cohesive failure of the oxides at the interface was observed.

In the case of forming, the film adhesion decreased with an increase in forming such as drawing and ironing. In the peeled surfaces after drawing, not only tin oxide but also Fe-Sn alloy was observed. It is considered that the Fe-Sn alloy layer also leads to the decrease of adhesion. In the peeled surfaces after ironing, in addition to cohesive failure of the oxides, interfacial peeling due to appearance of new surface generated by ironing was observed. This also leads to reduce the peel strength.

Key Words : tinplate ; tin oxide ; film adhesion ; drawing ; ironing ; peeling interface ; Fe-Sn alloy

1. 緒言

現在、建築材料、缶用材料、電気電子部品などの多用途において、無機/有機の積層材料が用いられている。積層体の無機基材は、ステンレス、アルミ、GI（溶融亜鉛めっき鋼板）、EG（電気亜鉛めっき鋼板）およびECCS（電解クロム酸処理めっき鋼板）などが主流であり、その基材上に有機処理として、水性・溶剤系の樹脂・塗料を塗装あるいはフィルムをラミネートしたものが多く使用されている。

最近では、塗装を中心とした積層材料においては、コストダウンを目的として、製品形状に加工した後に基材表面に塗装するよりも、連続的に塗装した平板を加工して製品化する方式に移行している。塗装メーカーでは、この後加工用であるプレコートメタル（PCM：Pre-Coated Metal）対応の塗料として、耐候性・加工性などに対応した塗料の開発を積極的に行っている。また、加工後の塗料と基材との密着性を確保するために、塗料だけでなく、無機基材の基材の表面処理も重要であり、各表面処理メーカーのノウハウとなっている。

* 技術研究所

*² 技術研究所 副主事

*³ 技術研究所 主事

*⁴ 技術研究所 グループ主任研究員

*⁵ 技術研究所 所長

また、近年、世界的に環境問題への関心が高まる中、環境に対する化学物質の関与が注目されている。日本国内の家電、OA機器メーカーにおいては、素材の段階からリサイクル性や低環境負荷を考慮した「グリーン調達」を掲げ、環境に配慮した「ものづくり」を進めている。塗料・塗装分野においては、塗料中の揮発性有機化合物（VOC：Volatile Organic Compounds）の地球環境に及ぼす影響を危惧しており、(社)日本工業塗料会では、このVOC対策として、これまで汎用的に使用されてきた溶剤系塗料の水酸化、あるいは粉体化塗料への転換を提案してきた¹⁾。現在では、環境対応型塗料として、ハイソリッド型、無溶剤型、水性塗料あるいは粉体塗料が開発されている。

缶用材料の分野においては、前述のような塗装工程での改善だけでなく、製缶工程も含めて、廃水・廃液処理および高エネルギー・高電力等の低減あるいは削減への取り組みが積極的に行われた。その結果、現在では、塗装工程を必要としない、熱可塑性樹脂をラミネートした材料、いわゆるTULC (Toyo Ultimate Can) 材が開発、実用化されている²⁾。しかしながら、フィルムをラミネートした材料においては、前述した缶材におけるTULC成形のような高加工^{3,4)}を除き、一般的に、平板あるいは折り曲げなどの軽加工後に製品化される。これは、無機基材と有機フィルムとの加工密着性を確保できないことが主要因である。すなわち、フィルムをラミネートした積層材料においても、PCM塗料を用いた場合と同様に、加工後にも、実際に使用される環境下での耐食性、および加工後の基材とフィルムとの密着性を確保できれば、さらに用途拡大が考えられる。

今回、ぶりき（錫めっき）を基材とし、その基材上にフィルムをラミネートした材料に関して、ぶりきに対するフィルムの密着性を調査した⁵⁾。ぶりきは缶用材料の表面処理として古くから用いられており、加工後に塗装し、塗料の密着性を調査した報告例は数多くあるが⁶⁾、無機／有機フィルムの積層材料を加工し、加工密着性を評価した例は少ない。なお、フィルムをラミネートする方法としては、

接着剤を用いる方法、あるいは高温でフィルムを熱融着する方法などがある。しかしながら、前述の通り接着剤は環境問題から使用低減の動きがあり、また高温熱融着法では錫の融点以上でラミネートした場合、錫めっきの溶融による錫表面状態の変化、製造設備への錫の付着などが危惧される。したがって、接着剤を使用せず、錫の融点以下でフィルムのラミネートを行った。また、ぶりきは、鋼板上に錫が単層で存在するのではなく、鉄錫合金層および錫酸化膜も存在しており、これらの層が密着性に大きな影響を及ぼしていると考えられる。そこで、ぶりき上に湿熱および乾熱雰囲気中で錫酸化膜が生成した基材にフィルムをラミネートし、絞りおよびじごぎ加工などを施し、加工密着性を調査した。

2. 実験

2.1 供試材

試料の作製手順は、板厚0.19mmの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2.8g/m²の錫めっきを施し、リフロー処理により鉄錫合金層を形成し、炭酸ソーダ処理で表層に生成した錫酸化膜を除去した。その後、様々な条件下で経時し、錫酸化膜を有する基材を作製した。Table 1 に経時条件および錫酸化膜量を示す。錫酸化膜量の算出方法については、2.3.1で後述する。

これらの錫酸化膜量を有する基材にフィルムをラミネートして供試材とした。ラミネート方法は、ラミネート装置（自社製）により基材を225°Cで30sec加熱（ホットプレートで熱圧着）した後、それぞれの面に無色透明フィルムと白色フィルムをゴムロールにより熱圧着して行い、直ちに、水中で急冷した。ラミネートするフィルムは、自社製の無延伸PETフィルムであり、無色透明フィルム面側を評価面とした。なお、フィルム厚は28μmであり、上層：PET/IA 5 mol（4μm）、下層：PET/IA15mol（24μm）のフィルム構成である。

Table 1 Relation between tin oxide amount and aging condition

		Temperature (°C)	Humidity (%)	Time (hr/min)	Sn (ox) (C/m ²)
No aging	A	-	-	-	5.9
	B1	35	85	96hr	7.6
	B2	65	85	96	9.4
	B3	85	85	48	11.7
	B4	85	85	96	12.4
High humidity	B5	85	85	168	15.7
	C1	100	-	5min	7.2
	C2	150	-	5	8.3
	C3	200	-	5	8.9
	C4	200	-	10	10.2
Hot dry	C5	200	-	20	10.6

Sn (ox) : tin oxide

2.2 加工方法

絞り加工（エリクセン製 エリクセン深絞り試験機 145-60型）およびしごき加工（自社製）を適用した。Fig. 1に概略図を示す。絞り加工，しごき加工ともに常温で加工を行った。絞り加工における絞り比は1.21~1.68，また，しごき加工におけるリダクション率は10~40%である。

2.3 評価方法

2.3.1 錫酸化膜量

エレクトロストリッパー法（兼清電子製 錫酸化膜測定装置）により，0.1NのKCl電解液を用いて，定電流で錫の酸化皮膜を還元する際に必要な単位面積あたりの電気量（C/m²）を算出し，錫酸化膜量の指標とした。

2.3.2 密着強度の評価

ぶりきに対するフィルムの密着性は，180°剥離試験により剥離強度を測定することで評価した⁷⁾。Fig. 2に180°剥離試験の概略を示す。試験片の作製方法は，まず，白色フィルム面，無色透明フィルム面に切り込みを入れ，次に無色透明フィルムを傷つけないように金属板のみを切断し，無色透明フィルムを180°折り返し，Fig. 2の状態にする。このようにして作製した試験片を用いて，引張試験機（TOYO BALDWIN製TENSILON/UTM-4-100）により，5 mm/minの速度でフィルムのみを常温にて剥離させ，その剥離時の荷重を剥離強度として測定し，フィルムの密着性を評価した。

2.3.3 表面および界面解析

電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM；Field Emission Scanning Electron Microscope）およびエネルギー分散型X線分析装置（EDX；Energy Dispersive X-ray Spectroscopy，JEOL製 JSM-6330F）により，表面観察および表面の元素分析を行った。また，X線光電子分光装置（XPS；X-ray Photoelectron Spectroscopy，JEOL製 JPS-9200）により，電子状態の分析を行った。

3. 実験結果

3.1 密着性に及ぼす錫酸化膜量の影響

3.1.1 平板密着性

ぶりき表面の錫酸化膜量と平板におけるフィルム密着性との関係をFig. 3に示す。湿熱雰囲気中で生成した錫酸化膜量が密着性に及ぼす影響は小さい。一方，乾熱雰囲気中で生成した錫酸化膜が密着性に及ぼす影響は大きく，錫酸化膜の増加に伴い，密着性は大きく低下する。経時なし（錫酸化膜量約6 C/m²；Fig. 3のA）と比較して，湿熱雰囲気中で生成した錫酸化膜（Fig. 3のB3）では密着性の低下は認められないが，Fig. 3のBと電気化学的に同量の錫酸

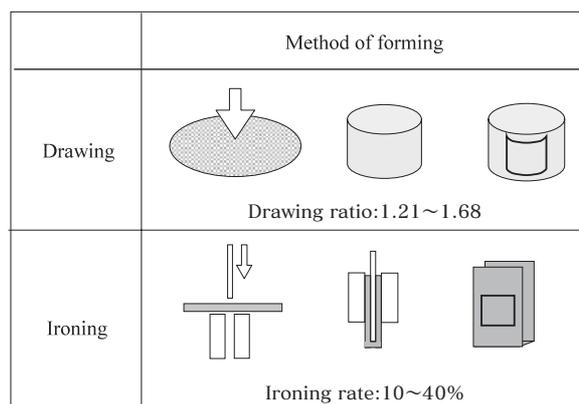


Fig.1 Forming method of ironing and drawing

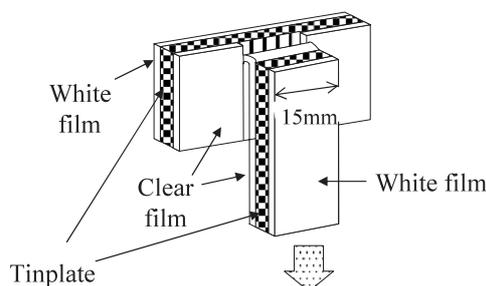


Fig.2 Model of 180° peeling test

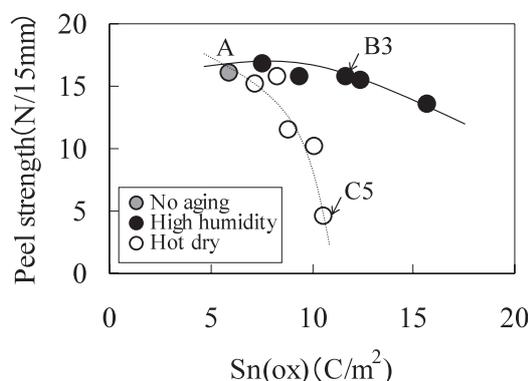


Fig.3 Relation between tin oxide amount and film adhesion on flat plate after various aging condition

化膜（約10C/m²）が存在したFig. 3のC5（乾熱雰囲気中で生成）においては，密着強度が5 N/15mmと著しく低下した。

3.1.2 加工密着性

錫めつき後に所定の条件で経時を施し，その後ラミネートした試料において，絞り加工あるいはしごき加工を行い，加工密着性に及ぼす経時の影響を調査した。Fig. 3のA（経時なし），B3（湿熱中）およびC5（乾熱中）の試料における，絞りの加工度（絞り比）とフィルム密着性との関係をFig. 4に示す。いずれの試料においても，絞り比の増

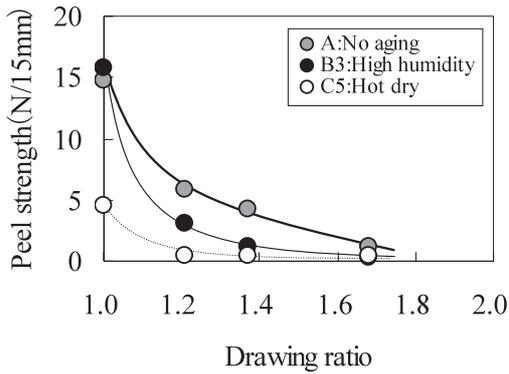


Fig. 4 Relation between drawing ratio and film adhesion after drawing

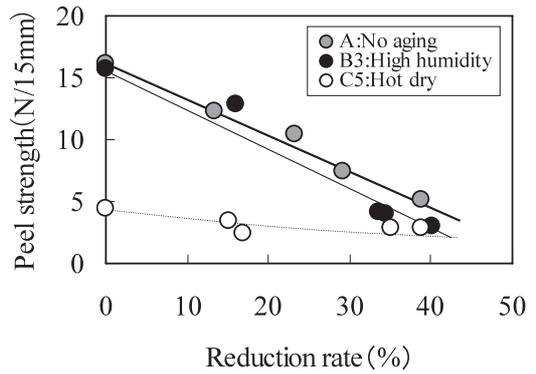


Fig. 5 Relation between reduction rate and film adhesion after ironing

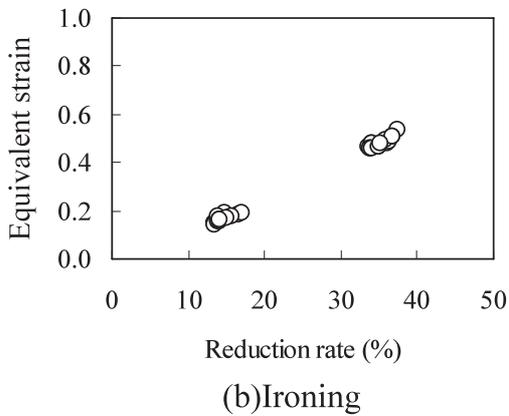
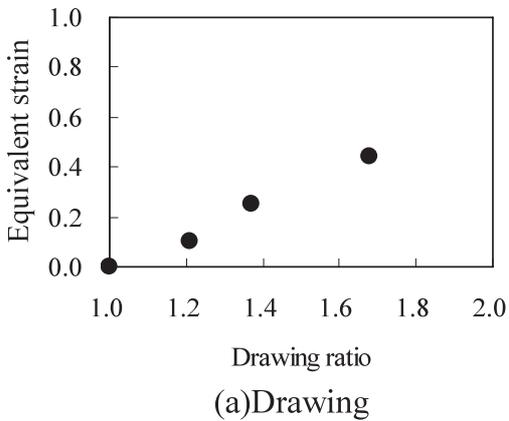


Fig. 6 Relation between equivalent strain and drawing ratio, reduction rate

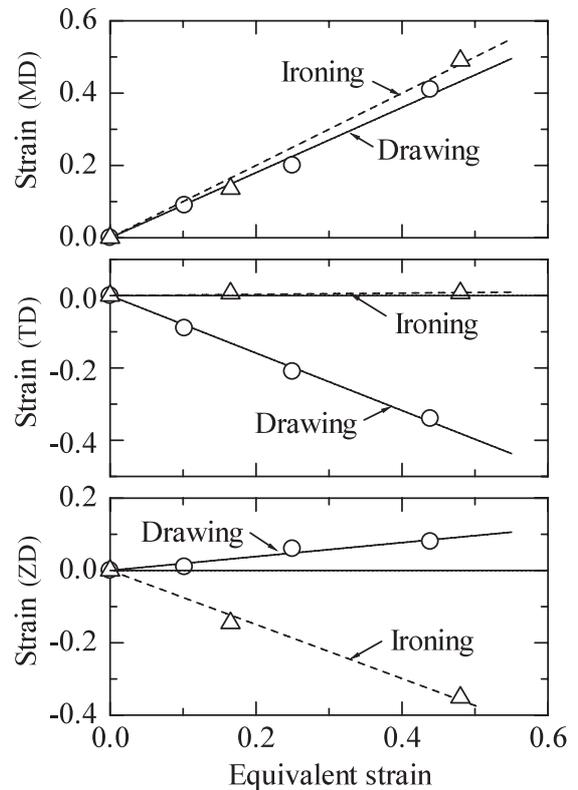


Fig. 7 Relation between equivalent strain and each direction strain after drawing and ironing

加, すなわち加工度が高くなるにしたがい, 密着強度は大きく低下する傾向を示す. 特に, 乾熱雰囲気を経時した試料C5においては, 平板での密着性が, 試料AおよびB3と比較して低いために, 絞り比1.21で加工した場合においても, 密着強度はほぼ0 N/15mmとなる.

Fig. 3のA, B3およびC5の試料における, しごきの加工度(リダクション率)とフィルム密着性との関係をFig. 5に示す. いずれの試料においても, リダクション率の増加, すなわち加工度が高くなるとともに密着強度は低下する傾向を示す. リダクション率40%程度では, 試料A, B3およびC5のいずれも, 密着強度は約5 N/15mmとほぼ

同等の値を示した. すなわち, 試料AおよびB3の方が, 試料C5と比較して, 密着強度がより大きく低下する傾向が認められた.

3.2 加工密着性に及ぼす加工度の影響

3.1.2における加工密着性において, 加工度の指標として, 絞り加工の場合は絞り比, またしごき加工の場合にはリダクション率で整理したが, 統一して評価するために, 加工度の指標に相当歪みを用いた. なお, 相当歪み ϵ は, 以下の式で示される⁸⁾.

$$\varepsilon = \sqrt{2/3} \times \sqrt{(\varepsilon_\ell - \varepsilon_\theta)^2 + (\varepsilon_\theta - \varepsilon_t)^2 + (\varepsilon_t - \varepsilon_\ell)^2}$$

$$\varepsilon_\ell = \ln(1 + e_\ell), \varepsilon_\theta = \ln(1 + e_\theta), \varepsilon_t = \ln(1 + e_t)$$

$$e_\ell = (\ell - \ell_0)/\ell_0, e_\theta = (\theta - \theta_0)/\theta_0, e_t = (t - t_0)/t_0$$

ℓ_0, θ_0, t_0 は縦(軸)方向, 横(周)方向, 板厚方向の初期長さ, ℓ, θ, t は縦(軸)方向, 横(周)方向, 板厚方向の加工後の長さを示す。

加工した試料の3方向の歪みを求め, 相当歪みを算出した。相当歪みと絞り比およびリダクション率の関係をFig. 6に示す。

次に, 相当歪みと各方向の歪み(縦方向の歪み; MD, 横方向の歪み; TD, 厚み方向の歪み; ZD)との関係をFig. 7に示す。ここで, 縦方向とは加工の進行方向, 横方向とは進行方向と垂直な方向である。縦方向の歪みにおいて, 絞り加工, しごき加工ともに歪みが認められ, それらはほぼ同等であった。横方向の歪みにおいて, しごき加工では歪みがほとんどないのに対して, しぼり加工では圧縮方向の歪みが認められた。厚み方向の歪みは, 絞り加工では歪みが小さいのに対して, しごき加工では圧縮方向の歪みが認められた。

また, Fig. 4およびFig. 5の加工後のフィルム密着性は, フィルムと基材との剥離強度の実測値を用いた。しかしながら, 実際には, 絞りおよびしごき加工によりフィルムの厚みも変化するため, 加工後のフィルム厚みを元フィルム厚に換算して, 加工後の密着性を評価した。絞り加工, しごき加工における換算した剥離強度値と相当歪みとの関係をFig. 8に示す。同じ相当歪みで比較すると, いずれの条件においてもしごき加工の方が高い密着強度を示した。

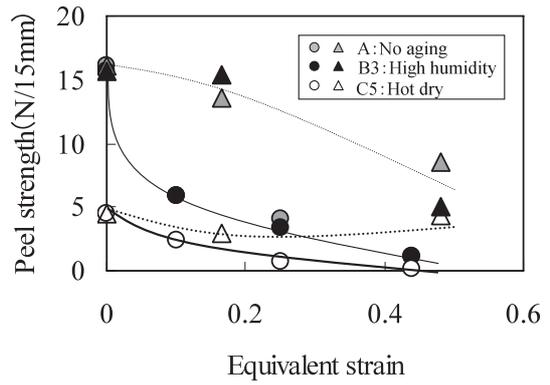


Fig.8 Relation between equivalent strain and film adhesion after drawing and ironing
●○△ : Drawing ▲▲△ : Ironing

4. 考 察

4.1 剥離面について

4.1.1 平板の剥離面について

3.1.1の平板密着性において, 電気化学的に同じ錫酸化膜量で比較したところ, 湿熱中で生成する錫酸化膜は密着性に及ぼす影響が小さく, 乾熱中で生成する錫酸化膜は密着性に及ぼす影響が大きいことがわかった。これらについて, 剥離試験後の剥離界面(基材側・フィルム側)の調査を行った。Fig. 3のA(経時なし), B3(湿熱中)およびC5(乾熱中)における剥離面の基材側およびフィルム側のSEM観察の結果をFig. 9に示す。基材側については, いずれの条件においても表面状態に差は認められなかつ

		A:No aging	B3:High humidity	C5:Hot dry
		—	85°C × 85%RH × 48hr	200°C × 20min
Peel strength		16.1 (N/15mm)	15.7 (N/15mm)	4.5 (N/15mm)
Substrate side	× 1000			
	× 10000			
Film side	× 1000			
	× 10000			

Fig.9 SEM micrograph of peeled substrate side and film side after 180° peeling test about flat plate

た。しかしながら、フィルム側において、AおよびB3については、部分的に付着物の存在が認められ、C5においてはフィルム全面に付着物の存在が認められた。

Fig. 10に剥離試験後の基材側およびフィルム側のXPSの表面分析の結果を示す。A、B3およびC5いずれの条件においても、基材側、フィルム側ともに錫の酸化物と考えられるスペクトルが認められた。したがって、フィルム側の付着物は錫酸化物であることが同定できた。

以上の表面解析から、A、B3およびC5それぞれの条件において推定される、剥離試験における皮膜状態の模式図をFig. 11に示す。Aにおいては、錫酸化膜の凝集破壊とフィルムの界面剥離が剥離の起点となっていることが推定される。B3においても同様で、剥離起点は錫酸化物の凝集破壊とフィルムの界面剥離と推定される。C5においては、錫酸化膜内部での凝集破壊が剥離の起点となってい

ることが推定される。B3とC5では、湿熱中と乾熱中において電気化学的に同量の錫酸化膜であるにも関わらず、密着性および剥離面の状態が異なっていることから、生成される錫酸化膜の緻密さや凝集力などが異なっていると考えられる⁶⁾。一般に、錫酸化膜には、酸化第一錫 (SnO) と酸化第二錫 (SnO₂) があり、SnOは100°C以上の高温で成長し、特に錫の融点 (232°C) 付近で急速に成長し、SnO₂は100°C以下の温度で成長し、湿度の高い方が成長しやすく⁹⁾、また、塗料密着性において、SnOとSnO₂ではSnOの方が塗料密着性に乏しいとの報告例もある⁶⁾。本報で取り扱ったフィルムラミネート材においても、湿潤経時後試料における錫酸化膜はSnO₂であり、乾燥経時後試料における錫酸化膜はSnOであると考えられ、SnO₂はフィルム密着性に及ぼす影響は小さいが、SnOはフィルム密着性に及ぼす影響が大きいと考えられる。

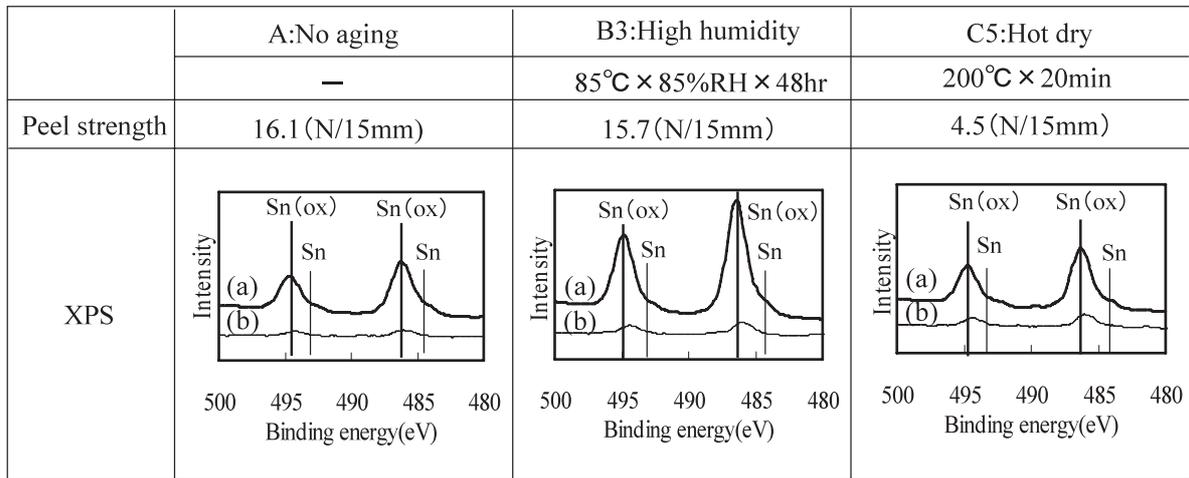


Fig. 10 XPS spectra of peeled substrate side and film side after 180° peeling test about flat plate (a) : Substrate side (b) : Film side

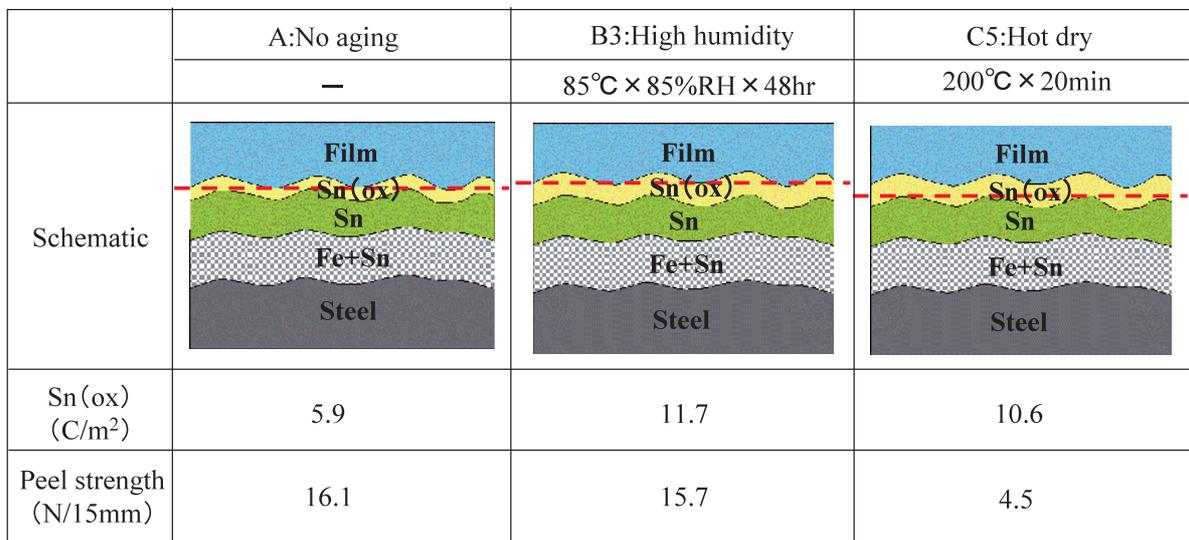


Fig. 11 Schematic representation of failure modes on flat plate (broken line : fracture interface)

		A:No aging	B3:High humidity	C5:Hot dry
		—	85°C × 85%RH × 48hr	200°C/20min
Peel strength		5.8(N/15mm)	5.8(N/15mm)	2.4(N/15mm)
Drawing (Drawing ratio 1.21) Equivalent strain :0.10	Substrate side			
	Film side			
Peel strength		14.2(N/15mm)	15.4(N/15mm)	4.0(N/15mm)
Ironing (Reduction rate 15%) Equivalent strain :0.17	Substrate side			
	Film side			

Fig.12 SEM micrograph of peeled substrate side and film side after 180° peeling test about low equivalent strain

		A:No aging	B3:High humidity	C5:Hot dry
		—	85°C × 85%RH × 48hr	200°C/20min
Peel strength		1.1(N/15mm)	1.1(N/15mm)	0.2(N/15mm)
Drawing (Drawing rate 1.68) Equivalent strain :0.44	Substrate side			
	Film side			
Peel strength		8.5(N/15mm)	6.1(N/15mm)	4.3(N/15mm)
Ironing (Reduction rate 35%) Equivalent strain :0.48	Substrate side			
	Film side			

Fig.13 SEM micrograph of peeled substrate side and film side after 180° peeling test about high equivalent strain

4.2 加工後の剥離面について

3.1.2の加工密着性において、絞り加工としごき加工では同じ加工度で比較すると、密着強度に差が認められ、絞り加工の方が密着強度は低かった (Fig.7 参照)。これは各方向の歪みの相違が主要因であり、絞り加工後の密着力に対しては、横方向の圧縮歪みが大きな影響を及ぼしており、その剥離の起点も異なっていると推測される (Fig.8 参照)。

加工度が低い場合 (絞り加工の相当歪み：0.10, しごき加工の相当歪み：0.17) の180°剥離試験後の剥離面を観察した結果をFig.12に示す。絞り加工においては、いずれの条件においてもフィルム側に付着物、すなわち、錫酸化物の存在が認められた。これは、圧縮歪みにより錫酸化膜が破壊されるためであり、いずれにおいても錫酸化膜内の凝集破壊が剥離の起点となっていると考えられる。しごき加工では、A (経時なし), B3 (湿熱中) においてフィルム側で部分的に錫酸化物が認められ、C5 (乾熱中) においてはフィルム全面に錫酸化物が認められた。これは、平板における剥離界面と同様であり、加工度が低いため、平板と比較して各層 (鉄錫合金層, 錫層, 錫酸化膜層) に大きな変化がなく、剥離の起点は平板と同一であると考えられる。

次に、加工度が高い場合 (絞り加工の相当歪み：0.44, しごき加工の相当歪み：0.48) の180°剥離試験後の表面解析を行った結果をFig.13に示す。絞り加工においては、いずれの条件においてもフィルム側では、錫酸化物の他に粒状の付着物の存在が認められた。Fig.14 a) にFig.13のPoint 1における粒状付着物のEDX分析結果を示すが、鉄と錫のピーク強度が強く認められたことから、粒状の付着物は鉄錫合金層であると考えられる。絞りの加工度が高くなると、圧縮歪みが大きくなるために、錫酸化膜だけでなく、鉄錫合金層も破壊されるため、それらの破壊が剥離の起点となっていると考えられる。Fig.14 b) およびc) にFig.13のPoint 2およびPoint 3におけるEDX分析の結果を示すが、しごき加工においては、基材側に錫層だけでなく

鉄錫合金層も認められた。一方、フィルム側においては付着物の存在は認められなかった。しごきの加工度が高くなると、鉄錫合金層が新生面として出現するため、鉄錫合金層とフィルムの界面が剥離の起点となっていると考えられる。したがって、加工度が低い場合は、絞り加工、しごき加工のいずれにおいても錫酸化膜の影響が大きく、加工度が高いと錫酸化膜の他に鉄錫合金層の影響も大きくなる。

以上の表面解析より、絞り加工としごき加工の各加工度において推定される、剥離試験における皮膜状態の模式図をFig.15に示す。絞り加工においては、A (経時なし), B3 (湿熱中) およびC5 (乾熱中) いずれにおいても、各層 (鉄錫合金層, 錫層, 錫酸化膜層) で横方向に圧縮歪みを受ける。加工度が低い場合には、圧縮により表層の錫酸化膜層が破壊されるため、錫酸化膜の凝集破壊が剥離の起点となっていると推定される。加工度が高い場合には、さらに圧縮歪みが大きくなるため、錫酸化膜だけでなく鉄錫合金層も破壊され、錫酸化膜と鉄錫合金層の破壊が剥離の起点となっていると推定される。

しごき加工においては、A (経時なし), B3 (湿熱中) およびC5 (乾熱中) いずれにおいても、縦方向に歪みを受け、各層 (鉄錫合金層, 錫層, 錫酸化膜層) が薄くなる。しかしながら、加工度が低い場合はその歪みの影響は小さく、剥離の起点は平板と同様である。すなわち、A, B3については錫酸化膜内部での凝集破壊とフィルムの剥離が剥離の起点となっており、C5については錫酸化膜内部での凝集破壊が剥離の起点となっていると推定される。加工度が高い場合には、縦方向の歪みが大きくなることにより、いずれの条件においても各層 (鉄錫合金層, 錫層, 錫酸化膜層) がさらに薄くなる。その結果、新生面として鉄錫合金層の露出が認められ、基材面とフィルム面において未接着部分が存在する。したがって、鉄錫合金層などの新生面とフィルムとの界面剥離が剥離の起点となっていると推測される。すなわち、加工度が低い場合においては、錫酸化膜の影響が大きく、加工度が高くなるにつれて、錫酸化膜だけでなく鉄錫合金層などの新生面の影響も大きくなる。

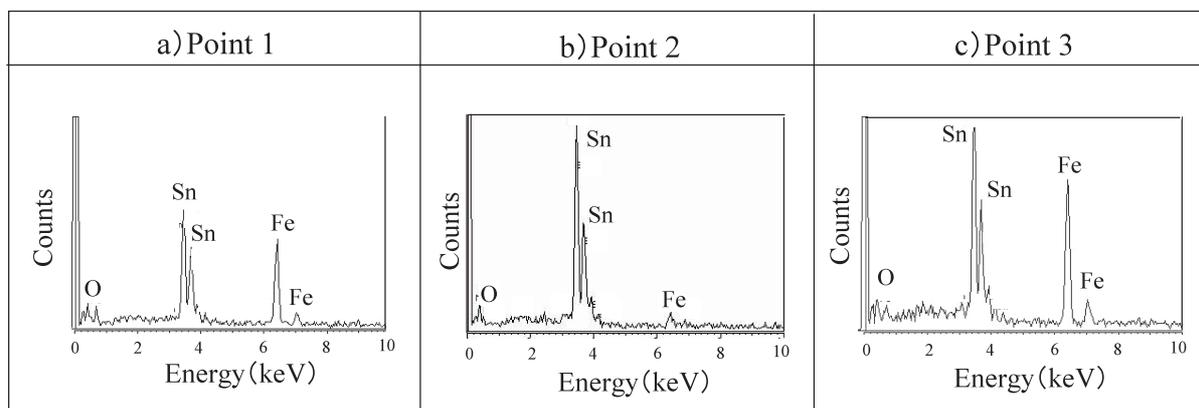


Fig.14 EDX analysis of peeled substrate side and film side after 180° peeling test about high equivalent strain

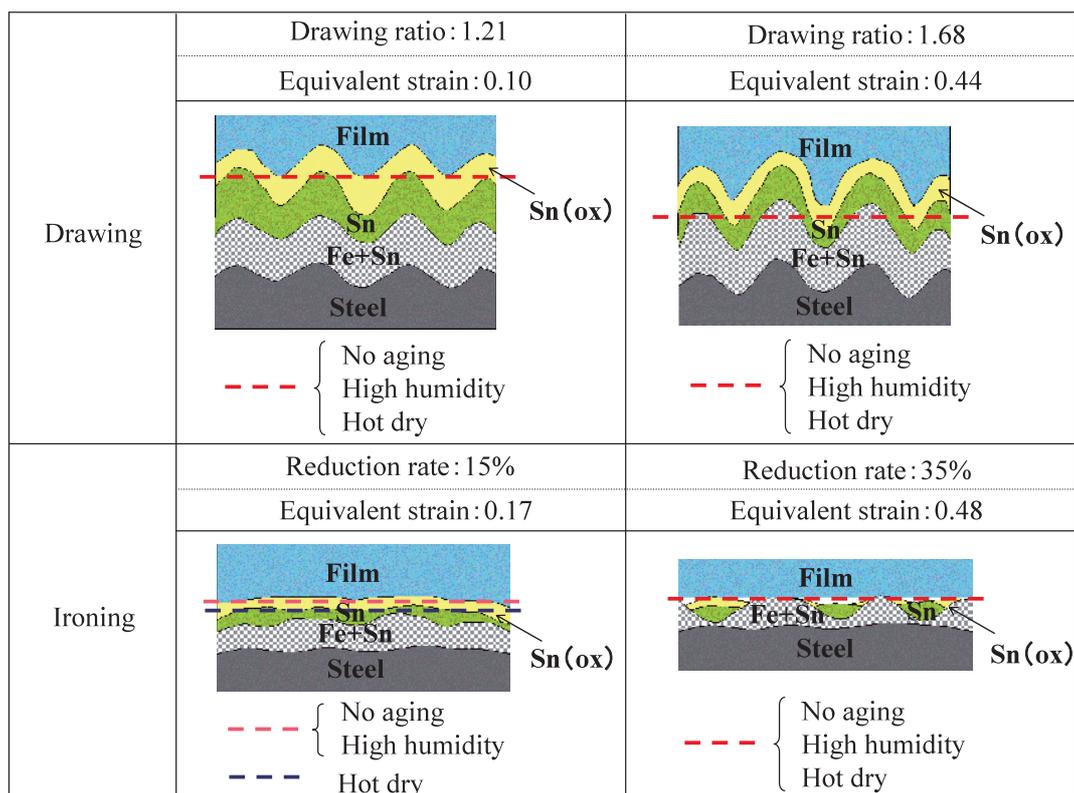


Fig.15 Schematic representation of failure modes after forming (broken line : fracture interface)

5. 結 言

ぶりきを基材とし、フィルムをラミネートした材料の平板密着性および加工密着性について調査した。特に、密着性に及ぼす錫酸化膜の影響について検討した結果、以下のようなことがわかった。

- 1) ぶりきを湿熱雰囲気および乾熱雰囲気に経時した場合には、いずれもぶりき上に錫酸化膜を生成するが、これらの錫酸化膜を有する基材にフィルムをラミネートした場合、湿熱および乾熱雰囲気で生成した錫酸化膜とでは、平板におけるフィルム密着性に及ぼす影響が異なった。電気化学的に同量の錫酸化膜が存在した場合、湿熱雰囲気で生成した錫酸化膜が密着性に及ぼす影響は少ないが、乾熱雰囲気で生成した錫酸化膜は密着性に及ぼす影響が大きく、錫酸化膜の増加に伴い、密着性は大きく低下した。
- 2) 基材とフィルムとの剥離面においては、湿熱および乾熱ともに、両面に錫酸化物が存在しており、錫酸化膜の凝集破壊が認められた。湿熱雰囲気で生成した錫酸化膜は SnO_2 と推定され、錫酸化膜の凝集破壊ならびにフィルムとの界面が剥離の起点となっている。乾熱雰囲気で生成した錫酸化膜は SnO と推定され、錫酸化膜内部の凝集破壊が剥離の起点となっている。
- 3) 絞り加工としごき加工で、同一の加工度においては密

着性に差が認められた。絞り加工では、加工度が低い場合、圧縮歪みにより表層の錫酸化膜層が破壊されるため、錫酸化膜の凝集破壊が剥離の起点となっている。また、加工度が高い場合には、さらに圧縮歪みが大きくなるため、錫酸化膜だけでなく鉄錫合金層も破壊され、錫酸化膜と鉄錫合金層の破壊が剥離の起点となっていると推測される。

しごき加工では、加工の進行方向に歪みを受けることにより、加工度が低い場合はその歪みの影響は小さく、剥離の起点は平板と同様である。加工度が高い場合には、いずれの条件においても各層（鉄錫合金層、錫層、錫酸化膜層）がさらに薄くなり、新生面として鉄錫合金層の露出が認められ、基材面とフィルム面において未接着の部分が存在する。したがって、鉄錫合金層などの新生面とフィルムとの界面が剥離の起点となっていると推測される。

引 用 文 献

- 1) 神田勝美：表面，39 (2001)，28
- 2) Beverage Japan，168 (December 1995)，64
- 3) 今津勝宏：ジャパンフードサイエンス2月号，(1994)
- 4) 葛良忠彦：東京理科大包装科学セミナー(1995，1，19)
- 5) 毎田知正：日本鉄鋼協会 第186・187回西山記念技術講座，94
- 6) 大山太郎，宮地昭夫，根本忠志，山田克忠：東洋鋼鋳誌，

1, 2 (1967), 59-69

7) 森田俊一, 吉本隆司, 坂本宣樹, 石田正説, 毎田知正,
岩下寛之: 東洋鋼鋅誌, 33 (2002), 4

8) 益田森治, 室田忠雄: 工業塑性力学, 113

9) 大山太郎, 松坂菊生, 宮地昭夫: 東洋鋼鋅誌, 1, 2 (1966),
28