

ラミネート鋼板のフィルム密着性におよぼす TFSのクロム水和酸化物の組成と表面形態の影響

駒井 正雄*・谷口 歩*・清水 信義*・志水 慶一*・田中 厚夫*

Effects of Composition and Microstructure of Hydrated Chromium Oxide
on Adhesive Property of PET/I Film Laminated TFS

Masao KOMAI, Ayumu TANIGUCHI, Nobuyoshi SHIMIZU, Keiichi SHIMIZU and Atsuo TANAKA

Synopsis : The surfaces of tinfoil and tin free steel (TFS) are traditionally coated with lacquers for applications to can stock. Recently, replacement of lacquers with thermosetting resins, films of thermoplastic resins have been attempted to can ends, drawn cans, stretch-drawn cans, 18 liter cans, aerosol parts and other containers. These laminated materials for can containers fundamentally require formability, corrosion resistance and adhesive property with polyethylene terephthalate/isophthalate co-polymerized (PET/I) film.

The typical laminated material consists of the bottom layer of metallic chromium, middle layer of hydrated chromium oxide and surface layer of PET/I film (12 to 25 micrometers thick) on steel substrates. A base steel, TFS, was prepared by cathodic electrolysis in a chromic acid (CrO_3) solution containing either a fluoride compound or a sulfuric acid. A proper quantity of hydrated chromium oxide is necessary for sufficient adhesion, depending on its composition and microstructure. Laminated TFS with about $100\text{mg}/\text{m}^2$ metallic chromium and about 5 to $20\text{mg}/\text{m}^2$ hydrated chromium oxide satisfies the adhesivity.

Key words : TFS ; adhesive property ; lamination ; PET ; PET/I ; hydrated chromium oxide ; AFM.

1. 緒言

近年、高温加熱されたTFS(Tin Free Steel)に、厚さ12~25 μm の二軸配向ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート共重合フィルム(Biaxially oriented polyethylene terephthalate/isophthalate co-polymerized film : 以下、PET/Iフィルムと略す)を熱融着したラミネート鋼板¹⁻³⁾が、缶用材料等に使用されている。この鋼板を薄肉化深絞りした2ピース缶⁴⁾は、コーラなどの炭酸飲料を充填した陽圧缶や、コーヒーなどの低酸性飲料を充填した陰圧缶のいずれの用途にも適用できる。陰圧缶に適用した場合には、レトルト殺菌や高温保管下におけるフィルム密着性(以下、湿潤下での密着性という)が要求される重要な特性の一つとなる。

このラミネート材の下地としてのTFSは、鋼表面に形成した金属クロム層およびクロム水和酸化物層からなり、フッ化物あるいは硫酸を助剤としたクロム酸浴をめっき浴として電析される。適切な量の金属クロムとクロム水和酸化物が優れたフィルム密着性には必要であり、さらに助剤の種類によっても密着力が変化する。

本報では、フッ化物および硫酸を助剤とし、クロム水和酸化物量を変化させたTFSを使用し、湿潤下でのフィルム密着性とTFSのクロム水和酸化物の量、構造および表面形

態との関係について検討した。

2. 実験方法

2・1 供試材

Fig. 1 に示すように、板厚0.19mmの鋼板(T-4CA材)を脱脂、酸洗し、約 $100\text{mg}/\text{m}^2$ の金属クロムを高濃度クロム酸浴を使用して電析した後、さらに、フッ化物と硫酸を各々助

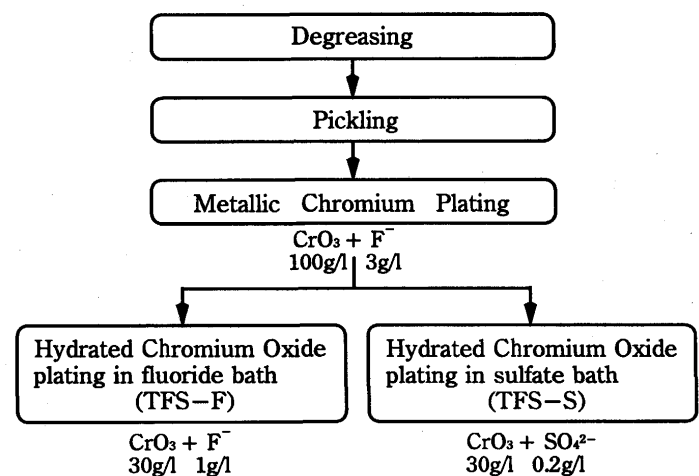


Fig. 1. Plating process of TFS.

平成8年12月20日受付 平成9年3月7日受理 (Received on Dec. 20, 1996; Accepted on Mar. 7, 1997)

* 東洋鋼鋳(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd., 1296 Higashitoyoi Kudamatsu 744)

剤として使用した低濃度クロム酸浴を使用し、クロム水和酸化物中のクロム量(以下、クロム水和酸化物量と記す)を0から23mg/m²まで変化させたTFSを作製した。なお、下層の金属クロム層の影響をなくし、上層のクロム水和酸化物層の量、構造および表面形態がフィルム密着性に及ぼす影響を明確にするため、下層の金属クロム層の電析には同じ高濃度クロム酸浴を使用した。

続いて、これらのTFSに厚さ25 μ mのPET/Iフィルム(PETにイソフタレートと共重合させた融点が229°Cのフィルム)を熱圧着した。このラミネート工程では235°Cに加熱したTFSにフィルムを熱圧着するため、二軸配向したPET/Iフィルムの配向度が低下すると同時に、フィルムのTFS側の面はアモルファス化する。したがって、Fig. 2に示すように、ラミネートしたフィルムはTFSと接着した側にアモルファス層、その上層に配向層からなる二層構造となる³⁾。

なお、クロム水和酸化物量は、7.5N-NaOH、90°C、5分間の浸漬前後のクロム量を蛍光X線分析装置により測定し、その差から求めた。

2.2 レトピール試験法

Fig. 3にレトピール試験方法を示す。PET/IフィルムをラミネートしたTFSを、幅30mm、長さ120mmにカットした後、PET/Iフィルムを傷つけないようにTFS側からカッター

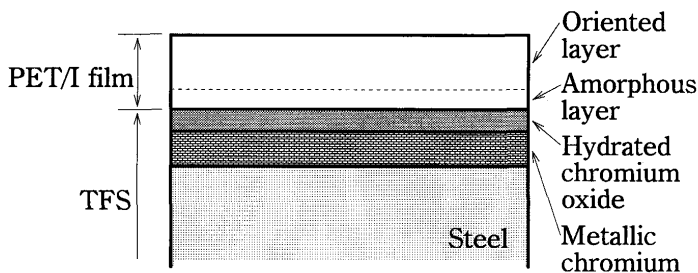


Fig. 2. Cross-section of the PET/I film laminated TFS.

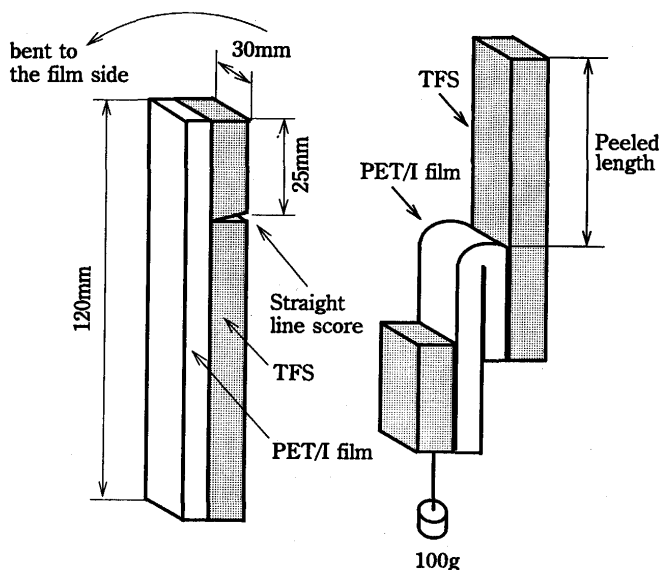


Fig. 3. Retort-peel test and specimen.

一刀による切り込み(score)を幅方向に入れた。次に、切り込みを基準にしてフィルム側に試料を折り曲げ、折り曲げた試料の一方を固定し、他方の先端に100gの荷重をかけた。この試料を130°C、30分間レトルトオープン中に保管した後、フィルム剥離長さを測定した。

2.3 耐食性試験法

Fig. 4に示すように、クロム水和酸化物量を変化させた試料について、TFS側から高さ5mmのエリクセン張り出しを行い、ガラス製容器に組み込んで50°C、3 mass%酢酸溶液を充填し、フィルム面を7日間接触させた。エリクセン張り出し部分に観察されたフィルム側の黒褐色の点状錆部分の面積を、画像解析装置により測定した。

2.4 比表面積測定法⁵⁾

比表面積は表面積の増加の度合を示す指標であり、TFSの表面をデジタル・インストルメント(Digital Instruments)社製の原子間力顕微鏡「ナノスコープIIIa」で、サンプル表面の1 μ m角の領域を1ライン当たり512画素数で測定した。測定視野を変えて5ヶ所を測定し、その平均値を実表面積Aとし、サンプル表面が完全に平坦とした時の測定対象投影面積Bに対する比(A/B)を求めた。

3. 結果

3.1 湿潤下でのフィルム密着性

Fig. 5にクロム水和酸化物量を変化させた試料について、130°C、30分間レトルトオープン中に保管後のフィルム剥離長さを示す。白丸がフッ化物を助剤とした低濃度クロム酸浴を使用したTFS(以下、TFS-Fと略す)、黒丸が硫酸を助剤とした低濃度クロム酸浴を使用したTFS(以下、TFS-Sと略す)の値である。なお、クロム水和酸化物量0 mg/m²の試料は、金属クロム電析後の試料表面に微量のクロム水和酸化物が存在したため、7.5N-NaOH、90°C、5分間の浸漬により、クロム水和酸化物を除去した。

クロム水和酸化物量が5 mg/m²未満の試料は、剥離長さが50mmを越えており、TFSへのフィルム密着性が劣っていた。クロム水和酸化物量が5~20mg/m²の試料は良好な密

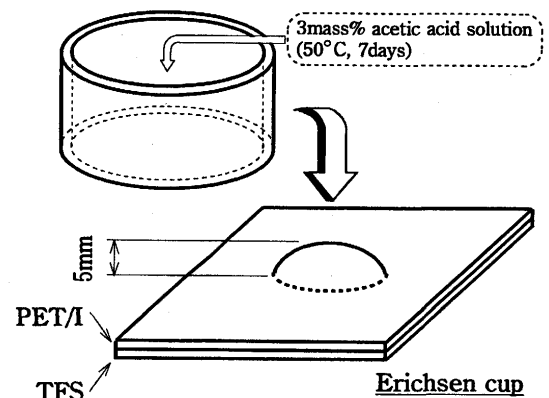


Fig. 4. Corrosion test.

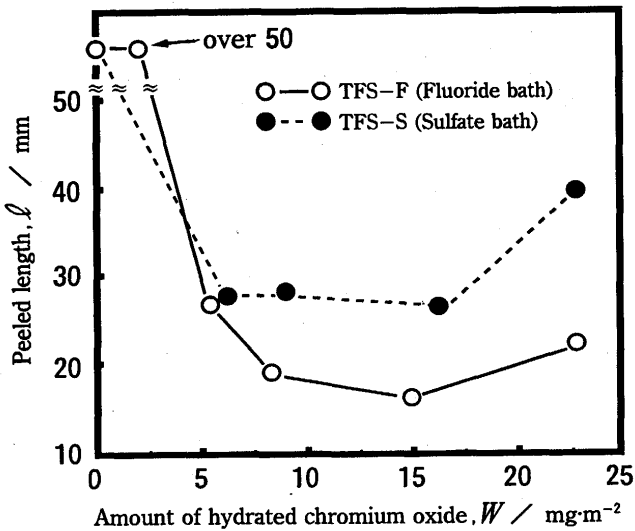


Fig. 5. Effect of the amount of hydrated chromium oxide on the peeled length of PET/I film laminated TFS. The samples were stocked in the Retort for 30 minutes at 130°C.

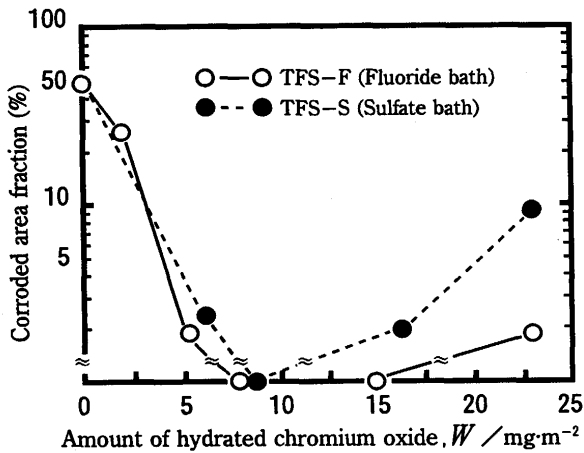


Fig. 6. Effect of the amount of hydrated chromium oxide on the corroded area fraction of PET/I film laminated TFS. The samples were immersed in 3mass% acetic acid solution at 50°C for 7 days.

着性を示しており、20 mg/m^2 以上の試料では、再び密着力の低下が認められた。また、クロム水和酸化物量が0~23 mg/m^2 の全領域において、TFS-FはTFS-Sと比較すると、良好な密着性を示しており、低濃度クロム酸浴中の助剤の種類によって密着性に差が認められた。

3・2 PET/IフィルムラミネートTFSの耐食性

Fig. 6に、50°C、3mass%酢酸溶液と7日間接触した試料の、エリクセン張り出し部分の面積に占める黒褐色の点状錆部分の面積の割合を示す。エリクセン張り出し部分では腐食反応が加速され、迅速な耐食性評価が可能である。

クロム水和酸化物量が0および5 mg/m^2 未満の試料は腐食面積率が数十%もあり、ラミネート材の耐食性が劣っていた。クロム水和酸化物量が5~20 mg/m^2 の試料は腐食面積率が低く、ラミネート材の耐食性およびフィルム密着性

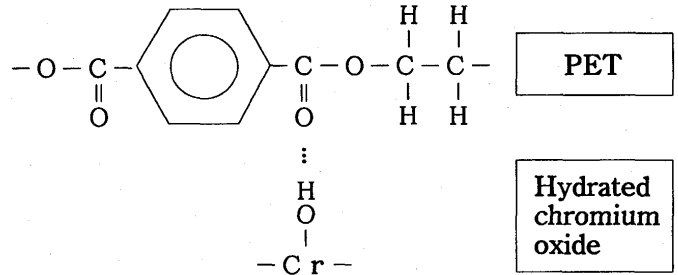


Fig. 7. Atomic model describing the bonding between TFS and PET.

向上に、クロム水和酸化物の効果が大きいと考えられた。しかしながら、クロム水和酸化物量が20 mg/m^2 以上の試料は、再びラミネート材の耐食性が低下しており、約5~20 mg/m^2 に最適なクロム水和酸化物量があり、過剰のクロム水和酸化物は特性の劣化をもたらしていると考えられた。また、クロム水和酸化物量が0~23 mg/m^2 の全領域において、TFS-FはTFS-Sと比較すると良い耐食性を示しており、Fig. 5に示した密着性の結果と同様に、低濃度クロム酸浴中の助剤の種類によってラミネート材の耐食性に差が認められた。

4. 考察

4・1 PET/IフィルムとTFSの接着界面

これまでに、TFSと塗料の密着に関しては多くの報告があり⁶⁻⁸⁾、主としてクロム水和酸化物中のOH基とフェノール・エポキシ系塗料中の極性基(官能基)との間に形成される水素結合によると考えられている。PETフィルムと金属の接着においては、酸塩基反応⁹⁾の観点から整理され、PET中の官能基であるO-C=O(エステル基)結合が主として接着に寄与し、C=O(カルボニル基)の酸素と金属M(M: metal)が共有結合したモデルが考えられている¹⁰⁾。また、金属表面には少なからず酸化皮膜が存在することから、オキシ水酸化物MOOH中のOH基が主としてポリマーの極性基と結合したモデルが、ポリイミド樹脂について報告されている¹¹⁾。したがって、今後詳細な検討が必要であるが、PET/IフィルムとTFSの接着を考えると、クロム水和酸化物中のOH基の水素が、PET/Iフィルムの主要な構成成分であるPETのC=Oの酸素と結合した、Fig. 7に示すような水素結合力を主としたモデルが考えられる。

4・2 低濃度クロム酸浴中の助剤の種類によるフィルム密着性の差

Fig. 5に示したように、フッ化物を助剤とした低濃度クロム酸浴を使用したTFS-Fは、硫酸を助剤とした低濃度クロム酸浴を使用したTFS-Sよりも優れたフィルム密着性を示した。

これまでに、TFS-Sに関してクロム水和酸化物の構造が報告され^{6,12)}、TFSのクロム水和酸化物の組成は $\text{Cr}(\text{OH})_3$ に

近いものであり、その構造はオール橋による正8面体6配位の三次元巨大分子構造が基本と考えられている。さらに、皮膜中にはSがSO₄(硫酸)基として存在し、SO₄基がOH基の一部と置換した構造が考えられている。同様に、TFS-Fに関しては、FがOH基の一部と置換した構造と考えられている。FやSO₄基の様な助剤はOH基と置換する形でクロム水和酸化物中に共析するが、FはOH基と同じ位のイオン半径(0.140nm)であり、かつ酸素と同じように配位能力があるので、クロム水和酸化物の皮膜構造に大きな変化を与えない。一方、SO₄基は大きなイオン半径(0.298nm)であるため、共析したSO₄基はクロム水和酸化物中のオール結合を切断し、クロム水和酸化物を低分子化させるとともに、ルーズな構造にすることが予想され、特に、塗料密着性の高温耐水性に悪影響を及ぼすと考えられている⁶⁾。

TFSとPET/Iフィルムの密着性に関しても、同様な機構が考えられ、クロム水和酸化物中に共析するSO₄はFと比較して、クロム水和酸化物の構造に及ぼす影響が大きく、Fig. 5, 6に示したように、TFS-Fの方がTFS-Sと比較するとフィルム密着性およびラミネート後の耐食性が良好であったと考えられる。

4・3 TFSの表面微細構造の影響

Fig. 5, 6に湿潤下でのフィルム密着性、およびPET/IフィルムラミネートTFSの耐食性結果を示したように、TFS-FおよびTFS-Sともに、約5~20mg/m²に最適なクロム水和酸化物量があり、20mg/m²を越える試料は、0 mg/m²の試料ほどではないが、特性の劣化が認められた。剥離界面を観察したところ、8~9 mg/m²の試料、および23mg/m²の試料ともに、PET/IとTFS接着界面での剥離が主体であり、一部にPET/I内の凝集剥離が認められた。しかし、クロム水和酸化物層内での剥離は認められず、23mg/m²の試料の特性劣化の主要原因が、クロム水和酸化物層が厚いためとは考えられなかった。そこで、過剰のクロム水和酸化物が特性の劣化をもたらす原因を明らかにするため、原子間力顕微鏡AFM(Atomic Force Microscope)により、TFSの表面微細構造の影響を検討した。

Fig. 8に、クロム水和酸化物量と比表面積⁵⁾(RSAR: Relative surface area ratio)の関係を示す。

TFS-FおよびTFS-Sともに、クロム水和酸化物量が約8~9 mg/m²までは、クロム水和酸化物量の増加とともに、比表面積の値が大きくなっており、それ以上では、ほぼ一定の値を示した。TFS表面の比表面積増加により、フィルム密着性が向上する傾向は認められたものの、20mg/m²を越える領域での密着力低下の原因を、比表面積だけでは整理することができず、他の要因による影響が考えられた。

Fig. 9にクロム水和酸化物量が0 mg/m²の試料、8および23mg/m²のTFS-F、9および23mg/m²のTFS-SのAFMイメージを示す。クロム水和酸化物量が0 mg/m²の試料は平滑な表面であるが、クロム水和酸化物量の増加とともに凹

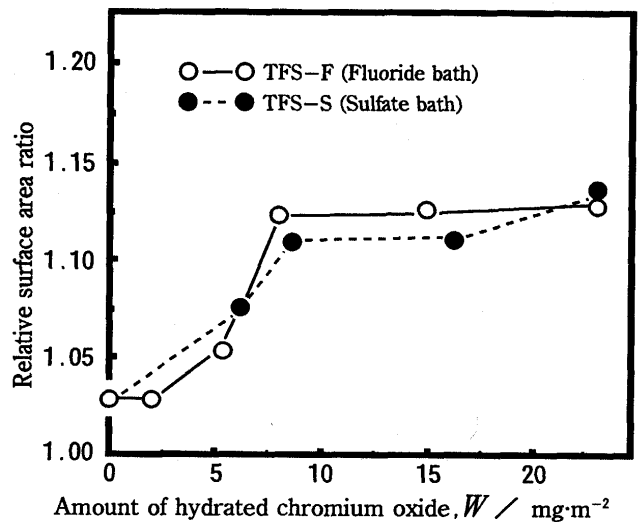


Fig. 8. Relation between amount of hydrated chromium oxide and relative surface area ratio of TFS.

凸が多い表面に変化している。また、凹凸の形態はクロム水和酸化物量によって異なっており、8~9 mg/m²の試料表面は細かい凹凸であるが、23mg/m²の試料表面は粗い不規則な凹凸である。この傾向は、TFS-FおよびTFS-Sとも同じである。

Fig.10にTFS-F表面の垂直断面図を示す。上図がクロム水和酸化物量が8 mg/m²、下図が23mg/m²の試料である。両試料の凹凸の程度は異なっており、8 mg/m²の試料のピーク高さが約10~20nm、ピーク幅が約20~50nmであるのに対して、23mg/m²の試料のピーク高さが約20~50nm、ピーク幅が約50~200nmであり、後者は粗い不規則な表面状態であった。

Fig.11にTFS-S表面の垂直断面図を示す。上図がクロム水和酸化物量が9 mg/m²、下図が23mg/m²の試料である。TFS-Fと同様に、両試料の凹凸の程度は異なっており、9 mg/m²の試料のピーク高さが約10~20nm、ピーク幅が約30~50nmであるのに対して、23mg/m²の試料のピーク高さが約30~50nm、ピーク幅が約100~200nmであり、後者は粗い不規則な表面状態であった。

Fig.12に、鋼と金属クロム層を溶解除去し、クロム水和酸化物層のみを抽出した試料のTEM像を示す。上図がTFS-Sのクロム水和酸化物量が9 mg/m²、下図が23mg/m²の試料である。前者が非常に細かい凹凸を有する滑らかな表面をしているのに対して、後者が粗い不規則な表面をしている様子が認められる。TFS-Fについても同様な結果が得られた。

以上の結果より、20mg/m²を越えるクロム水和酸化物を有するTFSのフィルム密着性が低下する原因を考察した。

これまでに、塗膜と金属表面のmorphology(形態)に関して、一般的には表面あらさを増すと接着の有効面積が増えるので接着力は向上すると考えられているが、「粗面化は有

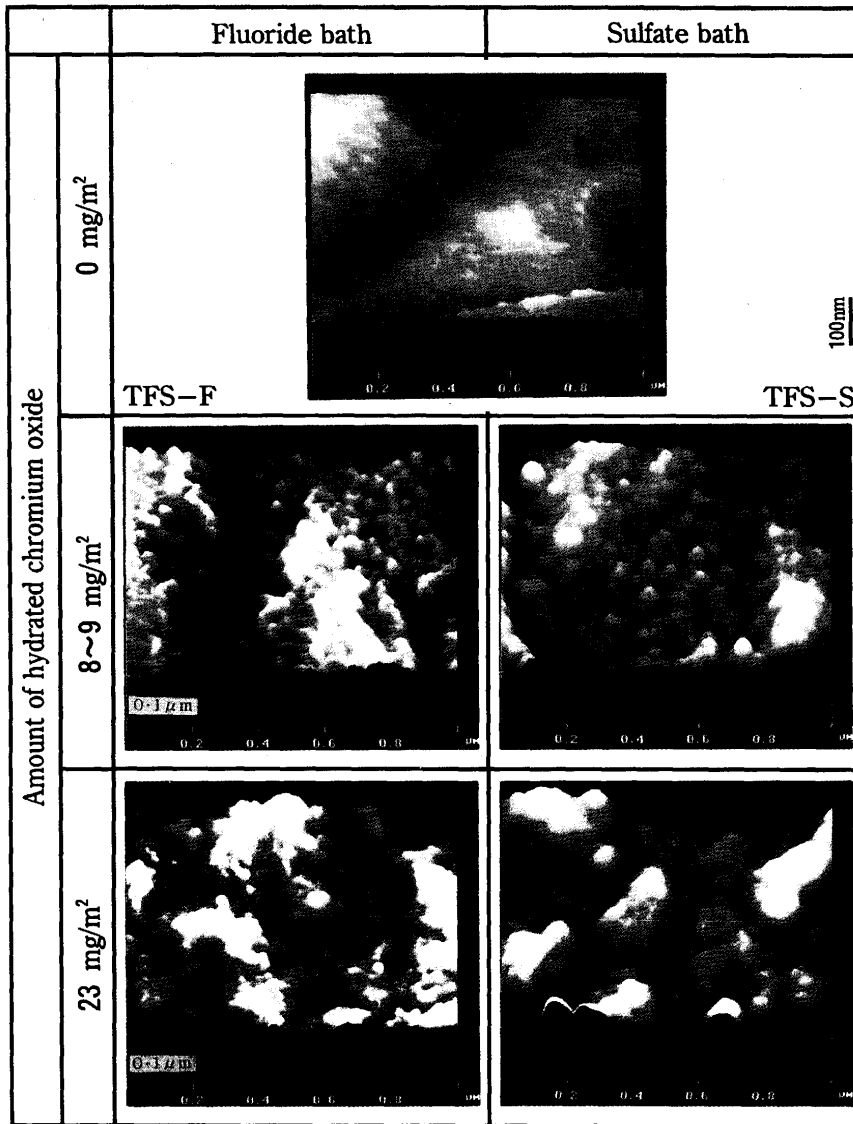


Fig. 9. AFM images showing the surface of TFS-F and TFS-S.

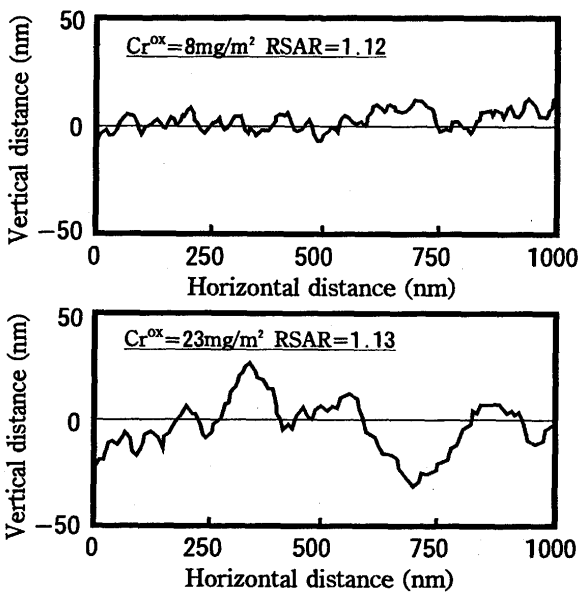


Fig. 10. Cross-sectional views of the surface layers of TFS-F specimens with 8 and 23mg/m² hydrated chromium oxide respectively.

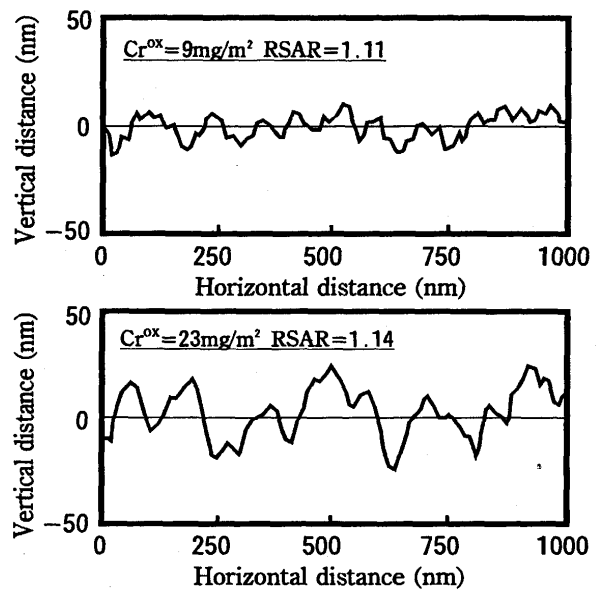
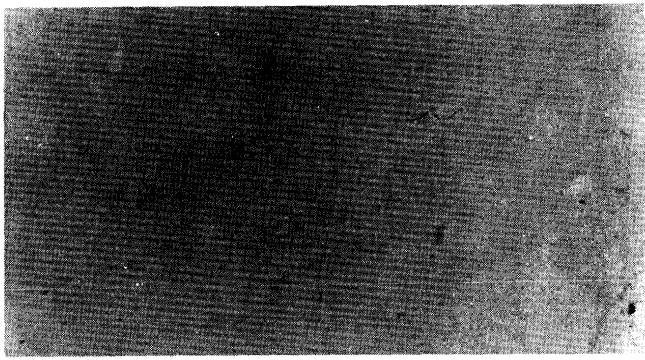
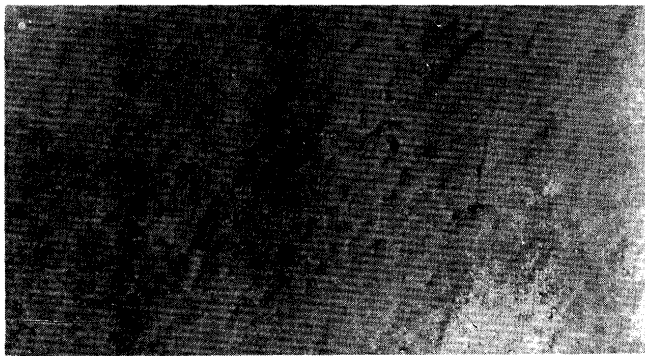


Fig. 11. Cross-sectional views of the surface layers of TFS-S specimens with 9 and 23mg/m² hydrated chromium oxide respectively.



$Cr^{ox}=9mg/m^2$ RSAR=1.11



$Cr^{ox}=23mg/m^2$ RSAR=1.14 1 μ m

Fig. 12. Transmission electron micrographs of TFS-S specimens with 9 and 23mg/m² hydrated chromium oxide respectively.

機化合物が粘度の関係では入り込めずに空隙を残すという現象につながり、それは応力集中や空隙に水分がたまるなどの接着力の耐久性に望ましくない要因となる」という、表面あらさには適正な範囲が存在することを示唆する報告がある¹³⁾。すなわち、粘度の低い塗料の様な場合には表面の凹部に入り込めるものの、粘度の高い高分子のPETの様な場合には、表面の深い凹部に入り込めずに空隙が残ることが考えられる。

Fig.10~12に示したように、クロム水和酸化物が上図の様な表面形態の場合には、熱圧着時に溶けたPET/Iがクロム水和酸化物表面の細かい凹部に入り込みやすいのに対し、下図の様な表面形態の場合には、表面の深い凹部に溶けたPET/Iが短時間の熱圧着条件では粘度が高いために入り込みにくく、未接着部分が存在したと考えられる。なお、未接着部分の大きさはFig.10, 11によると数十nmと考えられ、この箇所を電子顕微鏡あるいは超音波顕微鏡により直接観察することは極めて困難である。しかし、Fig. 6に示した耐食性の結果によると、その存在を推察できる。すなわち、腐食雰囲気として使用した酢酸がPET/IフィルムとTFSの接着界面まで、フィルムを容易に透過して到達し、密着性

の悪い部分で、TFSを酢酸の腐食雰囲気中にさらすため、密着性を考慮した耐食性評価が可能と考えられる。ラミネート材の耐食性は上図の様なクロム水和酸化物量が約5~20mg/m²に最適値があり、下図の様な20mg/m²を越える場合には劣化したことから、後者の場合にはクロム水和酸化物量が多いとはいえ、凹部で極めて微細な未接着部分が存在したため、ラミネート材の耐食性およびフィルム密着性が低下したと考えられる。

5. 結論

フッ化物および硫酸を各々助剤とした低濃度クロム酸浴を使用し、クロム水和酸化物量を変化させたTFSについて、湿潤下でのフィルム密着性とクロム水和酸化物の量、構造および表面形態との関係について検討した。以下に得られた結果を示す。

(1) 金属クロム量を100mg/m²とし、クロム水和酸化物量を0から23mg/m²まで変化させたTFSは、約5~20mg/m²で優れた湿潤下でのフィルム密着性を示した。

(2) フッ化物を助剤とした低濃度クロム酸浴を使用したTFS-Fは、硫酸を助剤とした低濃度クロム酸浴を使用したTFS-Sよりも優れたフィルム密着性を示した。

(3) クロム水和酸化物の表面形態がフィルム密着性に大きく影響をおよぼし、比表面積の値が大きいTFSが優れた密着性を示した。

(4) クロム水和酸化物量が20mg/m²を越えるTFSは、比表面積が大きいにもかかわらずフィルム密着性が低下しており、TFS表面の深い凹部での密着性が劣るためと考えられた。

文 献

- 1) H.Iwashita and K.Shimizu: Proceedings of Can Technology '95, Society of Manufacturing Engineers, (1995).
- 2) 田中厚夫, 英 哲広, 古城治則, 乾 恒夫: 鉄と鋼, **72** (1986), 1189.
- 3) N.Kaguma, H.Iwashita and A.Tanaka: Proceedings of Sixth International Tinplate Conference, London, (1996), 282.
- 4) Beverage Japan, No.168, (1995)December, 64.
- 5) User's Manual of Scanning Probe Microscopes, Digital Instruments, Inc.
- 6) 乾 恒夫, 西條謹二, 清水信義: 東洋鋼板, **25** (1982), 33.
- 7) 原 富啓, 寺坂正二, 道井 敏, 石川博司, 神原繁雄, 櫻山義高: 日本鋼管技報, **105** (1984), 98.
- 8) 前田重義: 化学工業, **35** (1984), 596.
- 9) 前田重義: 表面, **31** (1993), 27.
- 10) M.Bou, J.M.Martin and Th.Le Mogne: J.Appl.Polym.Sci., **47** (1991), 149.
- 11) O.Flament, J.Russat and E.Druet: J.Adhes. Sci.Technol., **4** (1990), 109.
- 12) 前田重義: 日本金属学会会報, **23** (1984), 926.
- 13) 表面処理部会展伸材分科会報告書, アルミニウムおよびアルミニウム合金と塗膜の密着性について, 軽金属学会, (1980), 34.