

# PETラミネート鋼板の湿潤密着機構

鈴木 威\*・岩佐 浩樹\*・山下 正明\*

The Mechanism of Wet Adhesion of the PET-laminated Steel Sheet

Takeshi SUZUKI, Hiroki IWASA and Masaaki YAMASHITA

**Synopsis :** In recent years the production of PET-film laminated steel sheets for can materials have been rapidly growing to replace lacquered cans because of an environmental concern. To use the film laminated steel cans for beverage and food usage, wet adhesion of the film is one of the most important properties because the film delamination should be suppressed during retort treatments. In this paper, the delamination mechanisms have been studied by investigating the steel surfaces after the films are peeled off in the retort atmosphere, and two factors have been found to suppress the delamination. Firstly, the cohesion failure of the PET film should be suppressed by reducing the thickness of an amorphous PET layer, which is formed on the steel substrate during heat lamination processes. Secondly, the interfacial failure between the film and steel substrate should be suppressed by using adhesion-enhanced steel with appropriate surface finishing such as sufficient amount of electrolytic chromium coating.

**Key words:** PET-film; laminated steel sheet; wet adhesion; retort; cohesion failure; interfacial failure; amorphous PET layer.

## 1. 緒言

近年、飲料缶、一般食缶用容器として、缶の内外面に樹脂フィルムを被覆させたラミネート缶が多く使用されている<sup>1-3)</sup>。なかでも極薄クロムめっき鋼板（ティンフリースチール：以下TFSと略）上に二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムをラミネートしたスチール缶は、容器分野の一大需要を賄っている<sup>1,2)</sup>。PETフィルムは数多い汎用プラスチックの中で、加工性、ガスバリア性に優れ、有機系の香り成分（リモネンなど）の吸着量が少なく内容物のフレーバーを損なわない、などの優れた特性を有するほか、原料として一部塗料に使用されているような環境ホルモンを使用していないため、飲料缶や食缶の内面材としての適性が高いフィルムである。こうしたPETフィルムをスチール缶の内面ラミネートに適用する場合、フィルムによる下地鋼板の被覆が正常に保たれているかぎり、上述のようなPETフィルムの優れた特性の恩恵を受けられるが、フィルムの欠陥や密着力不足による剥離などで被覆が損なわれた場合、地鉄の露出箇所から腐食が起こり、容器としての機能を果たさなくなる。したがって、フィルム欠陥の管理や剥離を起こさない材料設計が必須となる。とくに飲料缶や食缶では、内容物を缶にパックした後、120~130°Cの高温水蒸気環境中に缶を保持して殺菌や調理を行う、いわゆるレトルト処理を行うケースが多く、このような環境でもフィルムの剥離が起こらない湿潤密着性が要求される。

本報では、TFS上に二軸延伸PETフィルムを熱融着させたラミネート鋼板を例に、PETラミネート鋼板の湿潤密着性に及ぼす下地TFSのクロム付着量（密着性）の影響、および、ラミネートフィルムの熱融着状態の影響を調べ、湿潤密着機構を明らかにした。

## 2. 実験方法

### 2.1 ラミネート下地鋼板およびラミネートフィルム

ラミネートの下地に使用する鋼板として、厚み0.18mmの冷延鋼板を、クロム酸-硫酸-フッ化物混合めっき浴中で陰極電解を行い、金属クロムおよびクロム水和酸化物の付着量の異なるTFS A, Bを作成した。また、陰極電解を行わない冷延鋼板を比較材Cとして用いた。Table 1に、試作した各種TFSのクロム付着量を示す。

ラミネートに用いたPETフィルムは、イソフタル酸を共重合させた二軸延伸PETフィルム（延伸倍率3.1×3.1、厚み25 $\mu$ m、融点224°C）である。二軸延伸PETフィルムは製膜時の延伸工程により、PET分子が強く配向しており、PETのベンゼン環に平行な(100)結晶面がフィルム面と平

Table 1. Coating weights of metallic Cr and Cr oxide on TFS for laminating substrate.

	metallic Cr	Cr oxide
A	125mg/m <sup>2</sup>	14mg/m <sup>2</sup>
B	60mg/m <sup>2</sup>	4mg/m <sup>2</sup>
C	0mg/m <sup>2</sup>	0mg/m <sup>2</sup>

行になるように強く結晶化している<sup>11)</sup>。この二軸配向結晶はラミネート時の熱を受けて融解するが、ラミネート後のフィルムにもある程度残存する。この二軸配向結晶を定量化するにはいくつかの方法があるが、簡便な方法として、X線回折装置を用い、 $2\theta=26^\circ$ 近傍に観察されるPET (100)面の回折強度をBO値 (Degree of Biaxial Orientation: 二軸配向度) として表す方法が知られている<sup>4,10,11)</sup>。今回、X線回折装置 (RINT2400: 理学製) にて、X線源としてCu管球を用いてこのフィルムのBO値を測定した。

## 2.2 ラミネートサンプルの作成

鋼板を上記のPETフィルムの融点以上に加熱し、1対のゴムロールを用いて圧着後、直ちに水冷して、ラミネート鋼板を得る方法<sup>5,6,10,11)</sup>により、A~Cの各TFSに対しラミネート条件を変更し、Table 2に示すようなラミネートサンプルを作成した。ラミネートサンプルのBO値がいずれも一定値 (250) になるよう、ラミネート条件を調整した。

表中に示した条件でラミネートを行うと、PETフィルムと鋼板の接触界面近傍のフィルムは高温の鋼板と接触した熱により厚み方向に局部的に溶融し、配向結晶が崩れて非晶化する<sup>5,6)</sup>。一方、フィルムの表層側はゴムロールと接して冷却されているため、完全には溶融せず、二軸配向結晶が残存し、ラミネート後のフィルムは鋼板界面近傍の非晶層と表層側の二軸配向結晶を含む層の二層構造をとる<sup>5,6)</sup>。塩酸により鋼板を溶かして抽出したラミネートフィルムを樹脂で包埋し、厚み方向断面に平行に約 $3\mu\text{m}$ の厚みでスライスしたものを偏光顕微鏡 (X2TP-11: ニコン製) を用いて観察した<sup>10,11)</sup>ところ、Fig. 1に示すような非晶PET層および配向結晶層が確認できた。

今回、PETラミネート鋼板の湿潤密着性に及ぼす非晶PET層の影響を明らかにするために、板送り速度とゴムロールのニップ長を変化させることで非晶層の厚みの異なるラミネート鋼板を作り分けた。板送り速度を遅くする、あるいはゴムロールニップ長を大きくすると、高温の鋼板とフィルムの接触時間が増すため、界面での樹脂溶融が促進され、非晶層の厚みが増す。逆に、高温の鋼板とフィルムの接触時間を減少させることで非晶層の厚みの低減が可能である<sup>10,11)</sup>。Table 2に示したラミネート条件でラミネートした場合、偏光顕微鏡観察で非晶層厚みを実測したところ、 $2.5\sim 8\mu\text{m}$ となった。

## 2.3 フィルム湿潤密着性試験

上述の過程を経て作られたラミネート鋼板を30mm幅に切断し、背面からスコア加工を施し、Fig. 2に示すようにフィルムを残して鋼板を切断した試験片を作成する。この試験片を垂直に立て、フィルムに100gの静荷重を付与した状態で高温蒸気環境 ( $125^\circ\text{C}$ ) に装入し、環境温度が $125^\circ\text{C}$ に復帰 (約2分後) してから25分間保持した後大気開放し、フィルムの剥離長を測定した<sup>7)</sup>。湿潤密着性が良好なほど剥離長は短くなり、この剥離長をもってフィルム

Table 2. Laminated steel sheets (laminating conditions and amorphous layer thickness).

No.	laminating speed	roll nip	substrate temp.	BO	amorphous layer thickness
a	33m/min	27mm	$246^\circ\text{C}$	250	$8\mu\text{m}$
b	40m/min	17mm	$236^\circ\text{C}$	250	$5\mu\text{m}$
c	60m/min	10mm	$217^\circ\text{C}$	250	$2.5\mu\text{m}$

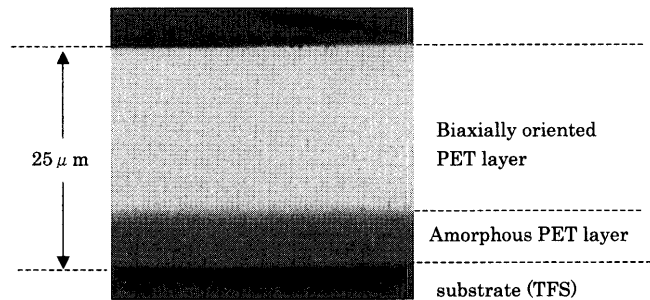


Fig. 1. Polarized microscope image of cross-section of laminated PET film.

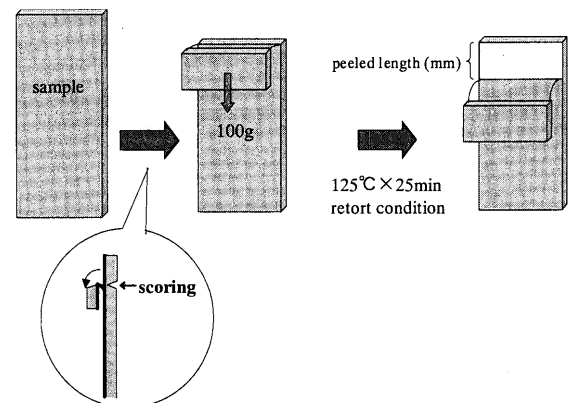


Fig. 2. Test procedure for evaluation of WET adhesion.

の湿潤密着性を評価した。また、 $125^\circ\text{C}$ に到達してからの保持時間を0~50分間に変更した実験も行っている。ここで言う保持時間0分とは、環境温度が $125^\circ\text{C}$ に達した後直ちに大気開放を行ったことを示す。

## 2.4 剥離界面の表面分析

X線電子分光装置 (SSX-100: SSI製) を用い、湿潤密着性試験を行った試験片の剥離界面の元素分析を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 湿潤密着性試験片の剥離界面観察結果

湿潤密着性試験を行った試験片の典型的な剥離面の写真をFig. 3に示す。剥離した鋼板面は、上方、すなわち剥離の初期には白色の、下方、すなわち剥離の後半には光沢のある表面となっていることが特徴的である。

X線電子分光による、剥離界面の白色部、光沢部、および未ラミネートのTFS表面、使用したPETフィルム表面の

元素分析結果を Table 3 に示す。

白色部の表面からはTFS由来のCrが検出されず、CとOの占める比率がPETフィルムにおける比率とほぼ一致したことから、白色部の鋼板表面はPETフィルムで覆われており、剥離はPETフィルム内部の凝集破壊で起こったことがわかる。

一方、光沢部の表面からはC, O, Crが検出された。未ラ

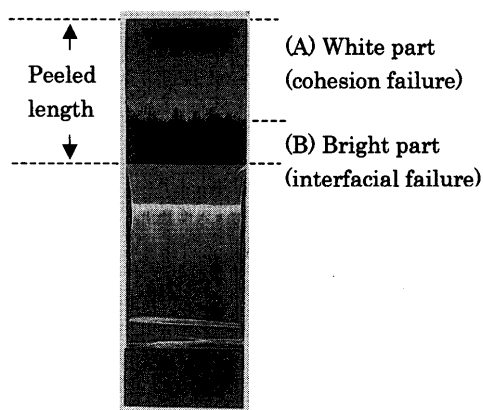


Fig. 3. Typical test piece after the WET adhesion test.

Table 3. Surface composition analyzed by XPS.

		C	O	Cr	Fe	(%)
Peeled	White part	72.6	27.4	0.0	0.0	
Area	Bright part	49.7	42.4	7.9	0.0	
PET Film		69.5	30.5	0.0	0.0	
TFS(A)		36.4	52.2	11.4	0.0	

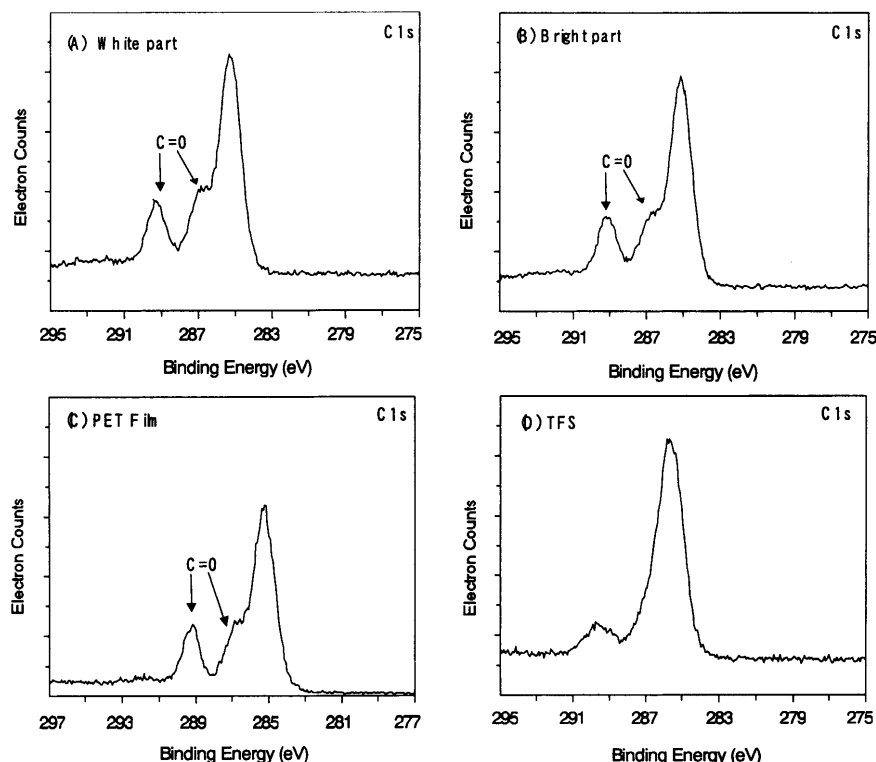


Fig. 4. XPS C1s spectrum from. (A) White part of the peeled area, (B) bright part of the peeled area, (C) PET film and (D) TFS (A).

ミネート TFS 表面に比べ、Crの比率が若干低く、逆にC, Oの比率が若干高い。未ラミネート TFS 表面からもC, Oは検出されるが、これは試験片が大気中に放置されていた間に有機物が吸着したことによるコンタミネーションと考えられる。このコンタミネーションのC, Oとの差分は光沢部表面に残存しているPETに由来するものと考えられる。Fig. 4に白色部、光沢部、未ラミネート TFS, PETフィルムのC1sナローズペクトルを示す。PETフィルムからは、Binding Energy 287 eV, 289 eVの位置にPET分子中のC=O結合由来の特徴的なピークが見られ、これと同じピークが光沢部表面から検出されることから、光沢部表面に少量ながらもPETフィルムが残存していることが示唆される。コンタミネーションの影響があるため正確な議論はできないが、光沢面においては、TFS表面とのCr強度比から $7.9/11.4=0.692$ と最大7割近くのCr表面が露出している可能性、あるいは、極めて薄い(数ナノメートル程度)PET樹脂が表層に残留している可能性がある。これらの結果から、湿潤密着性試験の過程において、フィルムの剥離は、フィルム内部の凝集破壊から、TFSとの界面へと剥離界面がシフトし、最終的には界面、もしくはそのごく近傍で剥離が起こるようになって考えられる。

### 3.2 湿潤密着性に及ぼす諸因子の影響

供試材として用意した下地鋼板A, B, Cの各々に対して、ラミネート条件a, b, cでラミネートし、それぞれに対する湿潤密着性の試験結果をFig. 5に示す。

下地鋼板のクロム付着量が増すにしたがい(鋼板

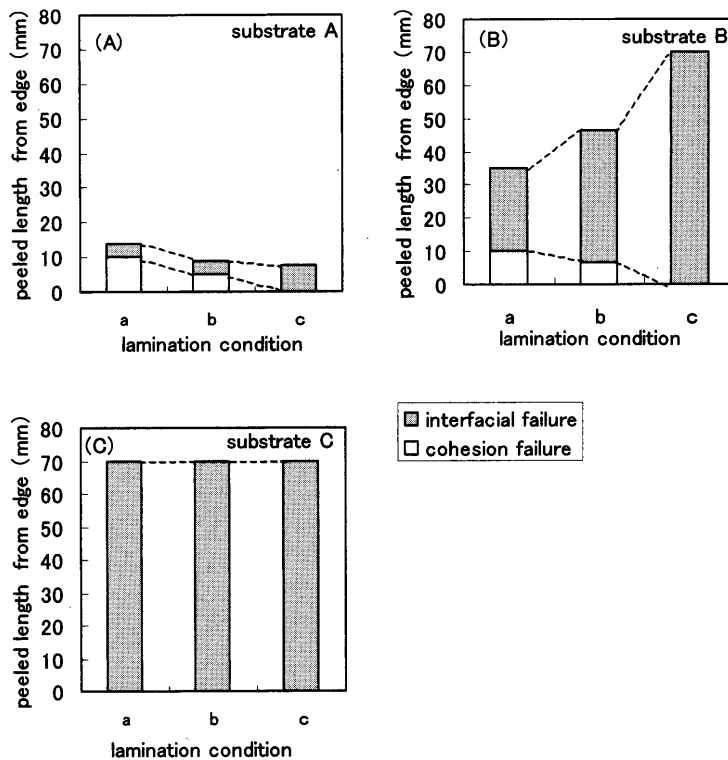


Fig. 5. WET adhesion test results of the laminated TFS (peeled length by cohesion failure and interfacial failure).

C→B→Aの順)、フィルム剥離長は減少し、湿潤密着性が良好となる傾向が見られ、PETラミネートフィルムの湿潤密着性は下地鋼板のクロム付着量に依存することがわかる。過去の検討においても、クロム水和酸化物付着量の増大に伴いPETフィルムの湿潤密着性が良好になるという報告があり<sup>7)</sup>、この傾向は従来の接着缶用TFSにおける塗料密着性と同様、クロムめっき表層のクロム水和酸化物と有機樹脂の分子間結合力による接着強度の増大<sup>8,9)</sup>と理解できる。鋼板Cに関して全プロットが剥離長70mmとなっているが、これらは、サンプル全長(70mm)にわたってフィルムが剥離し、70mm以上の剥離長であることを示している。クロムの付着量が0の鋼板Cでは、クロム水和酸化物とPET樹脂の強固な分子間結合が期待できないため、ラミネート条件にかかわらず良好な湿潤密着性が得られないことがわかる。

さらに特徴的な傾向として、鋼板AとBでフィルム剥離長に及ぼすラミネート条件の影響が逆転している点が挙げられる。鋼板Aの場合、非晶層の厚みが減少する順(条件a→b→c)で剥離長が短くなっており、逆に鋼板Bの場合、非晶層の厚みが増大する順(条件c→b→a)で剥離長が短くなっている。非晶層を厚く形成するには、先に述べたように、高温に熱せられた鋼板とフィルムの接触時間を長くすることが必要で、この場合、熔融樹脂と鋼板の濡れ接触はより良好になると考えられる。このため、非晶層の厚みが増大するほど剥離が抑制される鋼板Bの場合は理解しやすいが、鋼板Aの場合、傾向は逆となり直感的に理解しに

くい。

そこで剥離長を、前述のフィルム凝集破壊による剥離(白色部)と界面破壊による剥離(光沢部)に分けて整理した。鋼板Aと鋼板Bいずれの場合も、凝集破壊による剥離は非晶層の厚みが増大する順(条件c→b→a)に大きくなり、かつ、鋼板AとBを比較してもその絶対値はほぼ同等であった。この結果から、凝集破壊から界面破壊へ剥離界面がシフトする過程は下地鋼板の密着性の影響を受けず、非晶層の厚みの影響を受けることがわかる。一方、界面破壊による剥離は、鋼板A、鋼板Bに共通して非晶層の厚みが減少する順(条件a→b→c)で増大しているが、その絶対値は下地鋼板の密着性の低下に伴い(鋼板A→B→Cの順)増大する。すなわち、界面密着力は熔融樹脂の濡れ性や下地鋼板のクロム付着量が増すにつれ良好となることを示している。鋼板Cに関しては、鋼板側の密着性が極端に低いと推定されることから、界面の湿潤密着強度がフィルムの凝集破壊強度よりも低く、凝集破壊が起こることなく界面ですべて剥離してしまったと考えられる。

先に述べたラミネート条件に対する剥離長の傾向の逆転は、クロム付着量が多く密着力の高い鋼板Aでは界面破壊による剥離の比率が相対的に少なく、凝集破壊による剥離が大半を占めるのに対し、密着力の劣る鋼板Bでは、逆に界面破壊による剥離の比率が相対的に大きく、大半を占めることで説明できる。

凝集破壊および界面破壊による剥離長に及ぼすラミネート板温の影響をFig. 6に示す。板送り速度とゴムロール

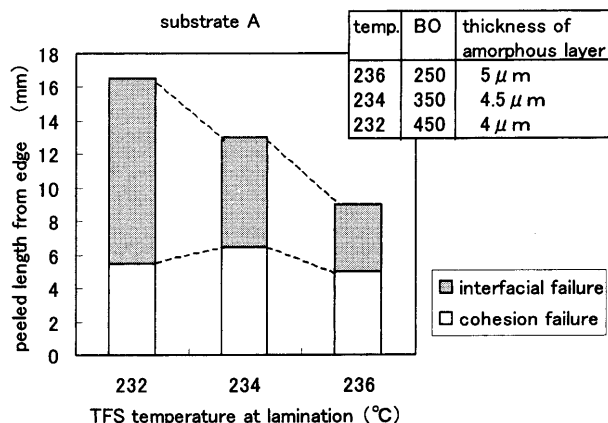


Fig. 6. Effect of lamination temperature on the amount of cohesion failure and interfacial failure in the peeled area.

ニップ長を Table 2 の b 条件と同一として、図中に示す表の条件にてラミネートを行った。ラミネート時の板温の低下に伴い BO 値は増大し、非晶層の厚みもわずかながら減少している。その際、界面破壊による剥離は増大するのに対し、凝集破壊による剥離はほぼ一定であった。この結果から、板温が高温なほど、接触した樹脂の溶解は良好となるため界面密着性が増して、界面破壊は抑制されることがわかる。

### 3.3 凝集破壊による PET フィルム剥離機構

#### 3.3.1 剥離界面の PET 残厚み

前節で述べたように、凝集破壊による剥離はラミネートフィルムの非晶層厚みの影響を受ける。一般に非晶 PET は結晶性 PET に比べて機械強度が低いため、非晶層と配向結晶層の二層構造を有するラミネートフィルムにおいては、凝集破壊が非晶層内で起こることが予想される。湿潤密着性試験を行った後の鋼板の剥離部分を断面観察すると、Fig. 7 に示すように、鋼板から数 μm の厚さで PET 樹脂が残存しており、予想通り、非晶層の内部で凝集破壊が起こっていることがわかる。

#### 3.3.2 剥離長に及ぼす湿潤環境保持時間の影響

これまでの一連の湿潤密着性試験においては、環境温度が 125°C 到達後 25 分間保持した場合の剥離長を測定したが、ここでは剥離長の変化に及ぼす高温湿潤環境中での保持時間の影響を調査した。鋼板 A にラミネート条件 a, b, c でそれぞれラミネートしたサンプルに関し、125°C 到達後の保持時間を 0~50 分間に変化させて湿潤密着性試験を行ったときの結果を Fig. 8 に示す。

いずれのラミネート条件においても、保持時間 0 分、すなわち 125°C に到達した時点で、すでにある程度剥離が起こっており、時間の経過とともに剥離長が増大する傾向を有する。ラミネート条件 a, b すなわち、非晶層厚みが 8~5 μm と厚めのもは、125°C 到達時点で凝集破壊による剥離が見られるが、以降の保持時間が増加しても凝集破壊に

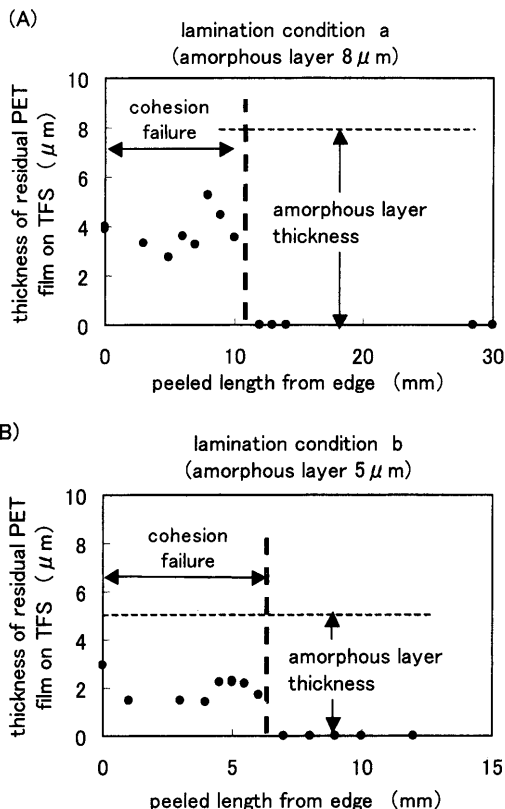


Fig. 7. Thickness of residual PET film at the cohesion failure area on the substrate A.

よる剥離長はほぼ一定で変化せず、界面破壊による剥離のみが保持時間の増加とともに増大する。このことから、125°C に到達した時点で、すでに凝集破壊から界面破壊へのシフトが完了していると考えられ、125°C 到達以降の剥離はすべて界面で起こることがわかる。ラミネート条件 c、すなわち非晶層厚みが 2.5 μm のものは、125°C 到達時から凝集破壊による剥離は起こらず、最初から界面破壊のみで剥離が進行した。

#### 3.3.3 フィルム剥離長に及ぼす熱結晶化の影響

湿潤密着性試験において、PET ラミネート鋼板は初期の昇温の段階で凝集破壊から界面破壊へシフトし、その後、剥離は界面破壊で進行する。このことは、剥離界面のシフトに初期の加熱過程が関与している可能性があることを示している。そこで、湿潤密着性試験を行う前にラミネート鋼板にプレヒートを行い、剥離挙動に及ぼす加熱の影響を調査した。

鋼板 A にラミネート条件 b でラミネートしたサンプルを、設定温度 120°C の熱風循環炉中に所定時間保持してプレヒートを行った。Fig. 9 にプレヒート時間を変えたサンプルの湿潤密着性試験結果、およびフィルムの BO 値の変化を示す。

120°C でのプレヒート時間が増すほどフィルムの BO 値は増大し、フィルム内では結晶化が進行する様子が見られる。同時に、プレヒート時間が長くなるほどフィルム剥離長は

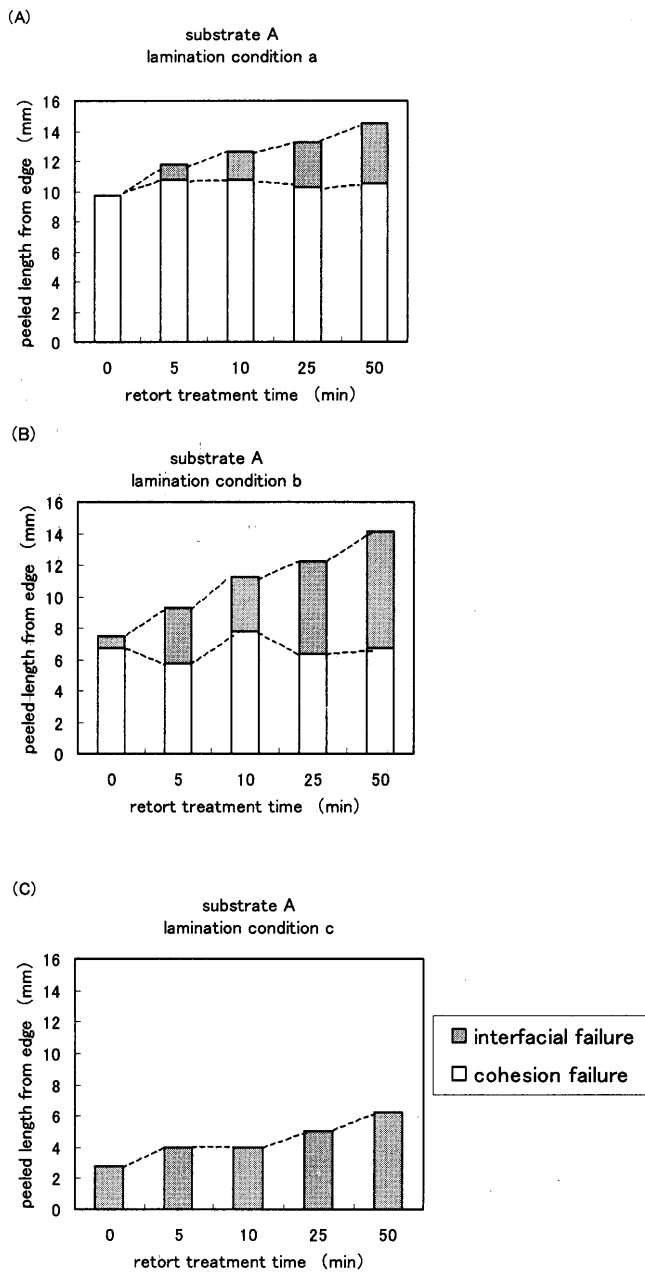


Fig. 8. Change of peeled length over retort treatment time.

減少するとともに、凝集破壊から界面破壊へ速やかにシフトすることがわかる。

次に、プレヒート温度を80°Cにして同様の実験を行ったところ、Fig.10に示すように、プレヒート時間を10分間にしても剥離長およびBO値に大きな変化が見られなかった。このフィルムのガラス転移温度は約75°Cであり、80°CではPETの分子運動は可能ではあるが、熱結晶化速度は極めて遅く、この温度域ではプレヒートにより結晶化がほとんど進まなかったと考えられる。

このように、熱結晶化が進む温度でプレヒートを行うと、湿潤密着性試験において、凝集破壊から界面破壊へのシフトが速やかに起こることが判明した。このことは、プレヒートによりフィルム非晶層の強度が増したか、あるいは

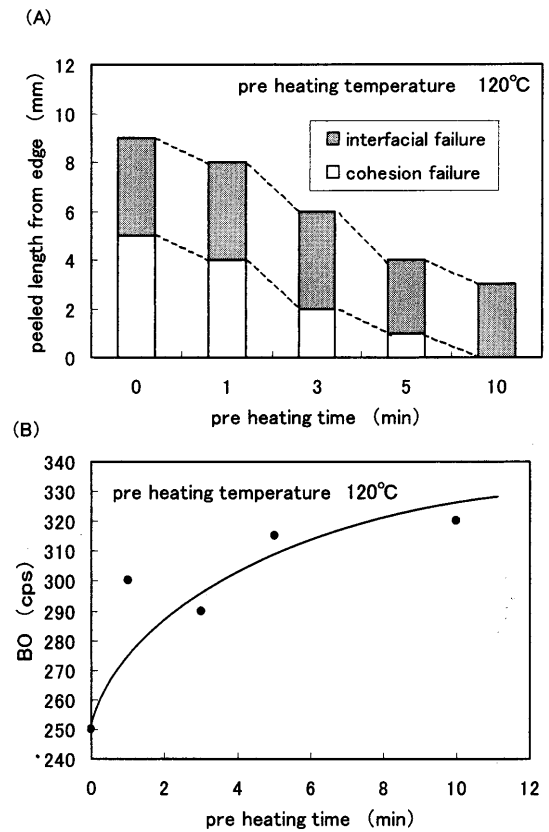


Fig. 9. Effects of pre heating treatment on (A) peeled length and (B) degree of biaxial orientation (BO).

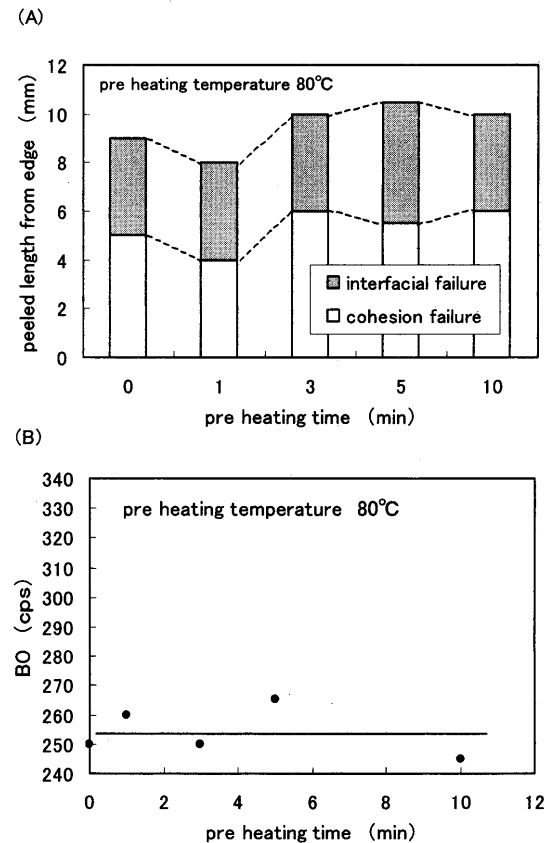


Fig. 10. Effects of pre heating treatment on (A) peeled length and (B) degree of biaxial orientation (BO).

界面密着力の低下が起こったことを示しているが、界面破壊による剥離はプレヒート時間や温度に依存せずにはほぼ一定の値をとることから、界面密着力の低下が起こったとは考えにくい。したがって、プレヒートにより非晶層の強度が増したと考えられるが、熱結晶化が起こる温度でのみ剥離の抑制が見られたことから、強度アップに熱結晶化が関与している可能性が高い。Fig. 6において、ラミネート板温を制御してBO値を250から450まで上昇させても、凝集破壊による剥離長はほとんど変化しなかったことから、プレヒートの効果は単なる配向結晶層の結晶化ではなく、非晶層を含めた結晶化によるものと考えられる。

プレヒートを行わない通常の湿潤密着性試験においても、初期の昇温過程でこのような非晶層内の熱結晶化が同様に起こり、雰囲気125°Cに昇温するまでの間に結晶化が進行し、凝集破壊から界面破壊へ剥離界面がシフトしたと推定される。非晶層の厚みが厚い場合には凝集破壊が界面へ伝播するのに時間を要することから、昇温初期における凝集破壊による剥離長が増大したと考えられる。

### 3.4 湿潤密着性から見たPETラミネート設計

これまで調べてきた結果から、PETラミネート鋼板が良好な湿潤密着性を得るためには非晶層内の凝集破壊の抑制、および下地鋼板との界面密着力の確保が必要であることが判明した。これらのいずれかが不足した場合、PETラミネート缶をレトルト処理した際にフィルムが剥離が起こる可能性がある。従来、PETラミネート鋼板の一次密着性を確保するには、鋼板との界面近傍の非晶層厚みを確保することが重要という認識がなされてきたが<sup>10,11)</sup>、湿潤密着性の観点からは、単に非晶層厚みを厚くすることで必ずしも良好な結果を得ることはできない。

PETラミネート鋼板で良好な湿潤密着性を得るためには、まず、レトルト処理の初期昇温過程で非晶層の凝集破壊を抑制することが必要であり、これには非晶層を必要以上に厚くしないことが望ましい。一方、界面破壊の抑制の観点からは、非晶層が厚い方が樹脂の溶融濡れが良好で望ましいが、下地鋼板の密着性の方がさらに支配的であり、クロム付着量を十分確保するなど下地鋼板表面の有機樹脂との分子間結合力を向上させることが有効である。

## 4. 結言

以上、PETラミネート鋼板の湿潤密着機構について述べ

てきたが、要約すると以下ようになる。

(1) PETラミネート鋼板は湿潤密着性試験において、剥離の初期過程ではフィルム内の凝集破壊により剥離し、その後、フィルムと鋼板の間の界面破壊にシフトする。

(2) 湿潤密着性試験において、凝集破壊によるフィルム剥離は鋼板との界面近傍の非晶PET層内部で起こり、非晶層が厚いほど凝集破壊による剥離長は長くなる。

(3) 湿潤密着性試験において、界面破壊による剥離はPETの溶融樹脂と下地鋼板表層との間の分子間結合력에依存し、下地となるTFSのクロム付着量が少なく密着性が低いほど、また、鋼板との界面近傍のPET非晶層厚みが薄いほど剥離しやすくなる。

(4) PETラミネート鋼板が高温湿潤環境に置かれた場合、昇温過程においてフィルム内に熱結晶化が起こると考えられ、結晶化に伴う非晶層の強度アップにより凝集破壊が抑制され、剥離界面のシフトが起こったと推定される。

(5) 高温湿潤環境でPETラミネート鋼板の剥離を抑制するには、凝集破壊を抑制し、剥離界面を速やかフィルムと鋼板の界面にシフトさせることと、鋼板表面とPETフィルムの界面密着力の強化が必要である。そのためには、クロム付着量を十分確保するなど、強い分子間結合力を持つ表面処理を施して下地鋼板の界面密着性を向上させることが有効である。また、ラミネートを行う際に非晶層をあまりに厚くし過ぎると凝集破壊を助長し、かえって湿潤密着性を劣化させる原因となる。

## 文 献

- 1) K.Imazu: *J. Jpn. Soc. Technol. Plast.*, **38** (1997), 52.
- 2) K.Imazu and K.Sato: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **68** (1995), 622.
- 3) R.Wake, K.Takano and R.Yoshihara: *Tetsu-to-Hagané*, **81** (1995), 41.
- 4) Y.Takesue, M.Ito, H.Iwashita and A.Tanaka: *Toyo-Kohan*, **30** (1994), 13.
- 5) わが国における缶用表面処理鋼板の技術史, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1998), 131.
- 6) A.Tanaka, T.Hanafusa, H.Kojyo and T.Inui: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 1189.
- 7) A.Taniguchi, M.Matsubara, M.Komai, N.Shimizu and A.Tanaka: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 1538.
- 8) 乾 恒夫: 九州大学学位論文, (1982), 176.
- 9) T.Haratomi, S.Terasaka, S.Michii, H.Ishikawa, S.Kanbara and Y.Kashiyama: *Nippon Kokan Tech. Rep.*, **105** (1984), 98.
- 10) S.Morita, H.Iwashita and A.Tanaka: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **52** (2001), 298.
- 11) S.Morita, H.Iwashita, A.Tanaka and N.Maida: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **52** (2001), 517.