

技術報告

ジンクリッチプライマー鋼板のプレス成形性に与える塗膜因子の影響

松尾左千夫*・塩田 俊明*・西原 實*
林 豊*²・坂根 正*

Effect of Paint Film Factors on Press Forming of Zinc-rich Primer Painted Steel Sheet

Sachio MATSUO, Toshiaki SHIOTA, Minoru NISHIHARA,
Yutaka HAYASHI and Tadashi SAKANE

Synopsis :

A zinc-rich primer painted steel sheet for automobile body has much zinc powder in paint film for the purpose of doing spot welding. A paint film which has a large quantity of pigment is brittle and susceptible to flaking by press forming, and its corrosion resistance becomes poor. Some paint film factors influencing its flaking by press forming were studied.

(1) By the addition of lubricant (ex. MoS_2) to paint film, the flaking of the paint film is reduced. The effect of the lubricant addition is due to the reduction of the friction coefficient of paint film. As an other effect the lubricant is coated on the die, and good lubrication appears.

(2) Generally, zinc powder content of zinc-rich primer paint film is about 90 wt%. By decreasing zinc powder content of paint film, the flaking of paint film is reduced. As the paint film becomes thicker, the shear stress on it decreases and flaking of the paint film is reduced.

(3) The flaking of paint film on electroplated Ni-Zn alloy steel sheet is less than that on cold rolled one.

1. 緒 言

自動車車体の防錆用に、「ジクロメタル」に代表されるジンクリッチプライマーの塗装鋼板が使用されている。この種の鋼板は、防錆を目的として使用されるが、自動車の製造においてはプレス成形、抵抗溶接による組立てなどの工程を通るため、プレス成形性、溶接性も要求される。

溶接性については、塗膜の基体が有機樹脂のため電気絶縁性が高く、導電性を確保するため、Zn 粉末が添加されている。その添加量は、塗膜に電気伝導度を与えて溶接性の安定化をはかるため、約50 vol% と、かなり多量である。通常の塗膜における顔料濃度は、20~30 vol% であり、これ以上、顔料を配合すると、塗膜が脆くなる欠点が出てくる。従つて、ジンクリッチプライマー鋼板においては、溶接性を確保するために塗膜物性が犠牲になつている。

一方、塗装鋼板をプレス成形すると、塗膜が金型によ

り、「しごき」を受けて塗膜剥離を生じる場合がある。塗膜が剥離すると、目的とする防錆機能が果たされないばかりでなく、連続成形においては、金型内に付着した剥離塗膜が別の成形品に傷を付けることになる。しごきなどにより塗膜が剥離することを防止するには、強じんな塗膜を用いることが有利である。このような観点からすると、顔料が高配合されたジンクリッチプライマーの塗装鋼板は、プレス成形における塗膜の耐剥離性が良いとは言えない。

本報ではジンクリッチプライマー鋼板におけるプレス成形時の塗膜剥離性に関して、影響を与える塗膜因子について検討した。

2. 実 験

2.1 試料

ジンクリッチプライマー鋼板の被膜構成は、「ジクロメタル」を例にとると、Fig. 1 のような構成となつている。まず、冷延鋼板上に「ダクロメット」と呼ばれ

昭和 59 年 4 月 本会講演大会にて発表 昭和60年10月14日受付 (Received Oct. 14, 1985)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

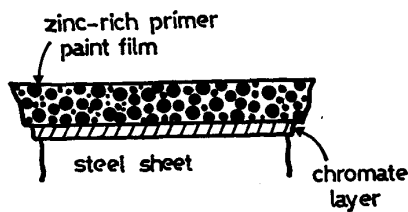


Fig. 1. Schematic structure of zinc-rich primer painted steel sheet.

る Zn 粉末を含有するクロメート層が下層として施される。次に上層には「ジンクロメット」と呼ばれる Zn 粉末とエポキシ樹脂とから成るジンクリッチプライマーが施されたものである。

実験に供した試料は、「ジンクロメタル」の製造工程に基づき、Fig. 2 の工程で調製した。すなわち Al キルドの冷延鋼板あるいは Zn-13%Ni 合金電気めつき鋼板をアルカリ脱脂し、「スコッチブライト」ブラシで研磨、水洗後、「ダクロメット」を塗布、乾燥する。放冷した後、ジンクリッチプライマーを塗布、焼付けた。クロメートの付着量は Cr として 300 mg/m^2 であり、乾燥は最高到達鋼板温度 180°C 、40 s で行った。またジンクリッチプライマーは最高到達鋼板温度 280°C 、60 s で焼付けを行った。ジンクリッチプライマーのバインダーとして用いたエポキシ樹脂は、重量平均分子量約 40 000 である。これはエポキシ樹脂としては、分子量の高い部類に属する。Zn 粉末は蒸留法により製造されたものであり、平均粒径は約 $5 \mu\text{m}$ である。Zn 粉末の分散にはサンドミルを用いた。溶剤には酢酸セロソルブ/シクロヘキサノンの混合溶剤を用いた。

ジンクリッチプライマーのプレス成形性への影響を検討するために、固型潤滑剤 (MoS_2 , BN) を添加し、また Zn 粉末含有量、塗膜厚を変化させた。

2.2 プレス成形

プレス成形時に生じる塗膜剥離の評価は、ビード付ハット成形および 50ϕ 円筒絞り成形により行った。それぞれの工具形状、条件については Fig. 3, Fig. 4 に示す。

ビード付ハット成形では、鋼板はビード部を通過する際、曲げ・曲げ戻しの変形を受け、その後、ダイス肩部

で塗膜はしごかれる。塗膜剥離は、ビードおよびダイス肩を通過した部分が最も激しい。ビードのみ、あるいはダイス肩だけを通過した部分では、塗膜剥離は軽微である。

塗膜がしごかれる場合、金型の表面粗度が大きいと、塗膜剥離を生じやすい。本実験では、ダイス肩を研磨紙 No. 60 または No. 120 により研磨し、表面粗度を変えて検討した。

円筒絞り成形では、塗膜面をダイス肩面にもつて来た場合、ダイス肩により長手方向に縮みとしごきを受けた後、伸び変形を受ける。塗膜剥離はしごかれた時に発生したり、しごきにより鋼板と塗膜との付着力が低下し、その後の伸び変形に追従できず剥離したりする。

評価については、試験片の外観を目視により評価した。Fig. 5 に塗膜剥離量の実測値と、目視評価の評点の相関を示す。外観の目視評価値と実際の剥離量は良好な相関を示した。従って、習熟すれば外観の目視評価値を塗膜の耐剥離性評価値として使用できるものである。

3. 結果および考察

3.1 潤滑剤添加の効果

ジンクリッチプライマー鋼板では塗膜が金属めつき類に比べ軟らかく、金型で摺動を受けた時、せん断変形を受け、付着力が不足の場合、その力で剥離する。この種の塗膜では表面のすべり性が良好であれば、せん断力は小さく、せん断変形も小さくなるので塗膜の剥離は減少する。このような観点より、ジンクリッチプライマーに潤滑剤として MoS_2 , BN を添加し、その効果を検討した。なお Zn 粉末含有量は 87 wt% (約 50 vol%)、膜厚は $12.5 \mu\text{m}$ 一定とした。母材には 0.8 mm 厚の冷延鋼板を用いた。

まず、表面における潤滑効果をみるために、塗膜の摩擦係数を測定した。測定にはプレス成形の形状に合わせた改良型パウデン試験法を用いた。改良型パウデン試験法の概略を Fig. 6 (A) に示す。本来のパウデン試験法は Fig. 6 (B) に示すように、試験片をベッドに固定し、鋼球を滑らせる方法である。改良型パウデン試験では、プレス金型に相当する工具をベッドに固定し、鋼球

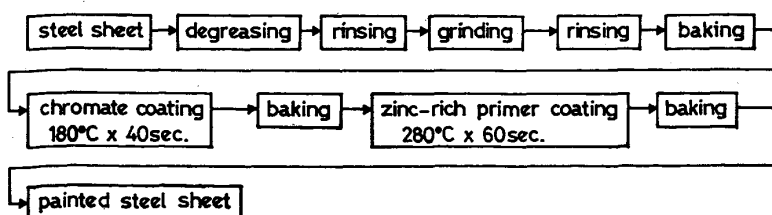


Fig. 2. Process of zinc-rich primer painted steel sheet.

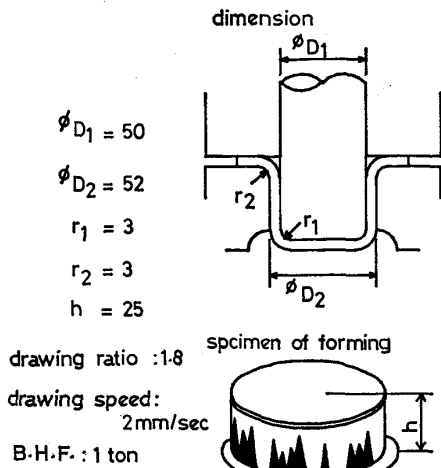


Fig. 3. Tool shape of cylindrical drawing and test condition.

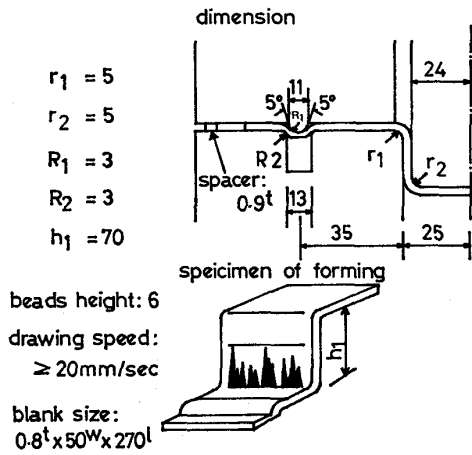


Fig. 4. Tool shape of hat channel drawing with beads and test condition.

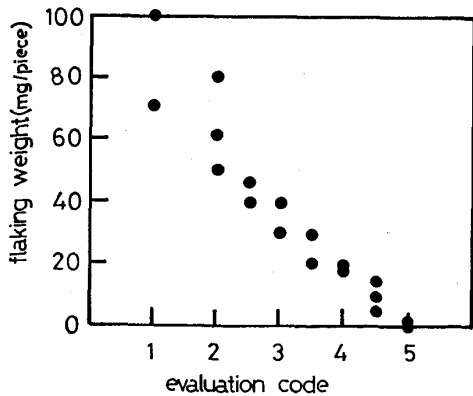


Fig. 5. Relationship between flaking weight and evaluation code.

の替りに浅く球頭張出した試験片を滑らせる方法である。この試験法の意図するところは

① 試験面が実成形の場合と同じように長い距離を工具と接触しながら摺動する(摺動による摩擦熱の蓄積な

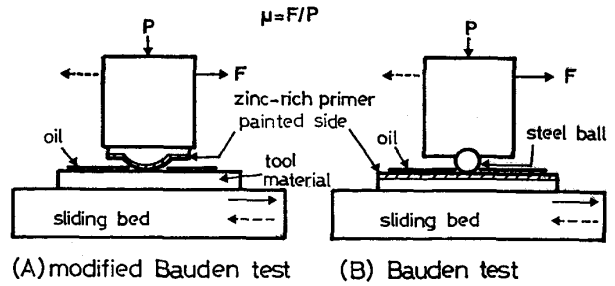


Fig. 6. Modified Bauden test method.

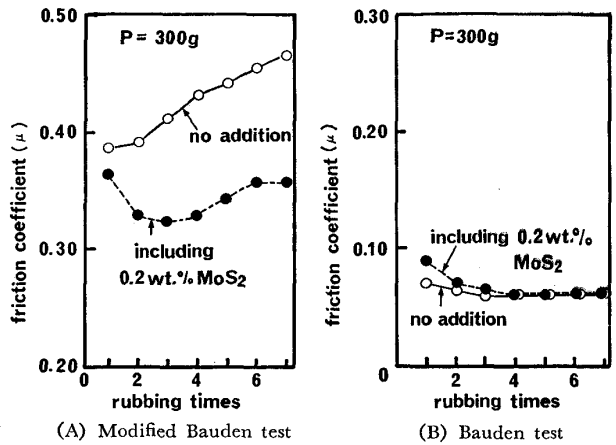


Fig. 7. Measurement of friction coefficient by modified Bauden test.

Table 1. Effect of lubricant in zinc-rich primer on flaking by press forming of painted steel sheet.

	Hat channel drawing with beads test			Cylindrical drawing test		
	Emery paper No.			Emery paper No.		
	60	120	240	60	120	240
No addition	3.5	3.5-4	5	1	1	1
Including MoS ₂	0.2%	4	5	5	3-4	3-4
	0.5%	4.5	5	5	4	4
Including BN	0.2%	5	5	4	5	5
	0.5%	5	5	5	5	5

Evaluation code: (poor) 1→5 (good)

どによる焼付き現象をシミュレートしている)。

② 工具の表面状態を自由に選択できる。

という利点がある。

MoS₂を塗膜固形物に対して、0.2 wt% 添加したものは、改良型パウデン試験で Fig. 7 に示すように、無添加のものに比べ、明らかに低い摩擦係数を示した。一方、通常のパウデン試験では、MoS₂ 添加の有無に関わらず低い摩擦係数を示し、両者に差は認められない。これは工具材と鋼球との表面粗度の差に基因すると考えられる。プレス型に相当する工具材を用いた場合、MoS₂ の添加効果が認められたので、実際のプレス成形においても潤滑効果の向上が期待された。

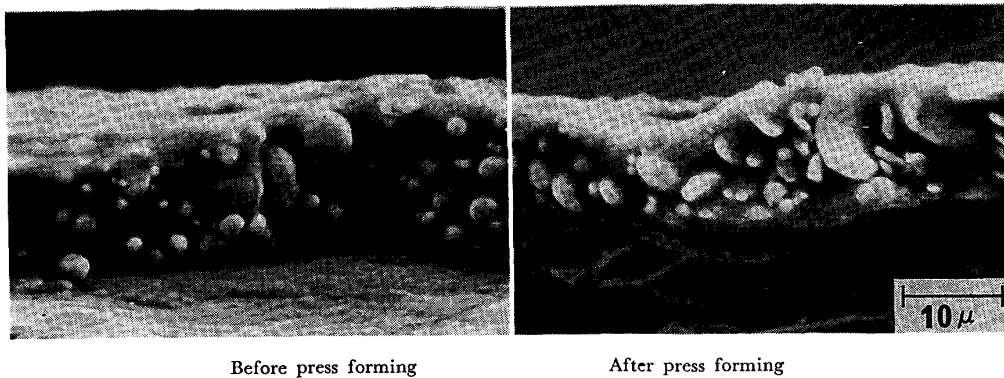


Photo. 1. Appearance of zinc-rich primer paint film before and after press forming.

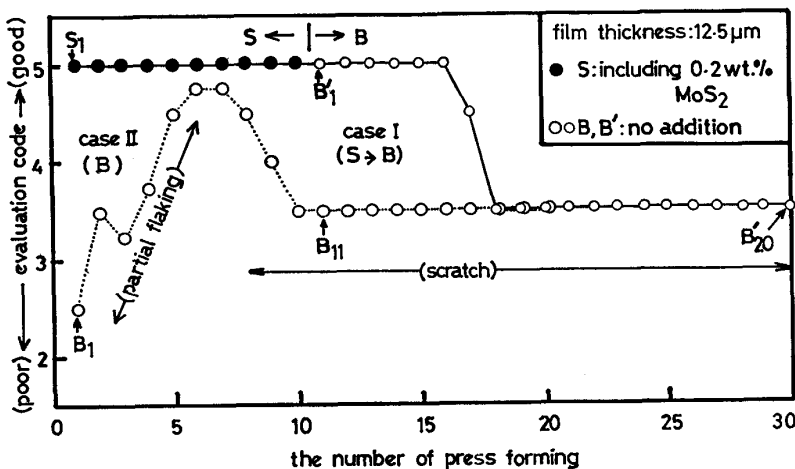


Fig. 8. Change of flaking appearance on continuous hat channel drawing with beads.

次に、円筒絞り成形およびビード付ハット成形を行い、塗膜の剝離状況を観察した。結果を Table 1 に示す。いずれの成形法においても明らかのように、 MoS_2 および BN 添加により塗膜剝離が軽減されており、塗膜剝離に対する表面潤滑の効果が確認された。

剝離した試験片について、剝離部分の観察を行った。剝離した塗膜片裏面からは高濃度で Cr が検出され、また、鋼板側の剝離面についても、Cr が検出された。従って、プレス成形により、塗膜の剝離した面は鋼板近傍のクロメート層と推定される。

プレス成形により変形を受けたジンクリッチプライマー層の状態を Photo. 1 に示す。Zn 粉末が変形し、球状のものが扁平になつている状態が観察される。

実際のプレス成形では、プレスは連続して行われる。連続成形時における潤滑効果を確認するため、次の2つのケースについて連続してビード付ハット成形を行い、塗膜の剝離状況を観察した。

case I : $S_1, S_2, S_3, \dots, S_{10}, B_1', B_2', \dots, B_{20}'$

case II : $B_1, B_2, B_3, \dots, B_{20}$

(S : MoS_2 0.2 wt% 添加, B : 無添加)
(添字は成形枚数を示す。)

結果を Fig. 8 に示す。ケース I で、潤滑剤添加品 (S) を 10 枚連続成形した後、すぐに成形した無添加品 (B_1') は、S と同等の剝離の少ない外観を呈した。ケース II における無添加品を 11 枚成形した B_{11} に比べ、明らかに良好な塗膜耐剝離性を示した。またケース I において、無添加品 (B) の成形をさらに続けて成形していくと、剝離評価値は徐々に劣化した。 $B_8' \sim B_{20}'$ での剝離評価値はケース II の場合と同等になる。潤滑剤添加品 (S) を連続成形した後、ダイス肩をテープにより剝離したものを、EPMA により分析した。その結果、ダイス肩表面に MoS_2 が付着していることが確認された。

以上の結果より、連続プレス成形においては、ジンクリッチプライマー鋼板の表面潤滑だけでなく、金型表面に付着する潤滑剤の寄与も大きいと推定される。

なお Fig. 8 のケース II において、成形 5 枚目 (B_5) まで剝離評価値が向上していくのは、初期の剝離物である Zn 粉末、樹脂が金型表面の凹凸を埋めて均一、平滑化しているためと思われる。

MoS_2 の潤滑効果は、その積層構造によるものとされている。同様の積層構造を有する BN についても検討した。結果は Table 1 に示すが、 MoS_2 以上の効果が

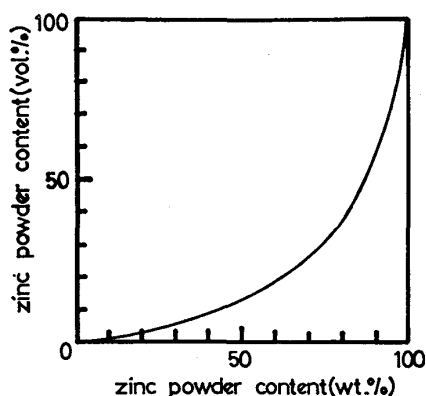


Fig. 9. Relationship between weight ratio and volume ratio of zinc powder in zinc-rich primer.

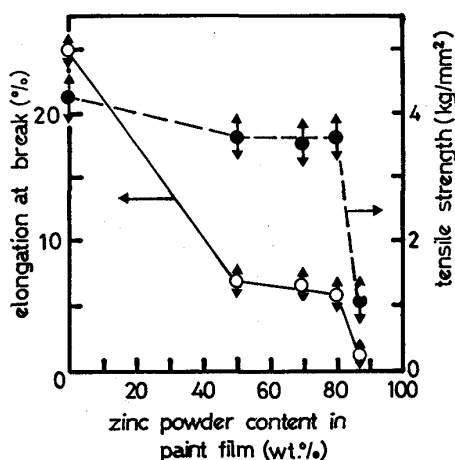


Fig. 10. Mechanical properties of zinc-rich primer paint film.

確認された。

3.2 Zn 粉末含有量および膜厚の効果

ジンクリッチプライマーは通常、90 wt% 前後の Zn 粉末を含有している。この場合、球形の Zn 粉末が塗膜中に占める体積分率は 0.5 を超える。一方、球形粒子の最大充填分率は、六方最密充填では 0.74 であるが、実際的な最大充填分率は 0.637 (ランダム最密充填)、0.524 (立方充填) に近いとされている¹⁾。さらに、この数値は Zn 粉末の大きさが均一な場合に得られるものであり、実際の Zn 粉末は粒径分布を持つので、最大充填分率はさらに低いものと考えられる。従つて、ジンクリッチプライマー塗膜の Zn 粉末の充填分率は、最大充填分率に近いものと思われる。

Zn 粉末の含有率の異なるジンクリッチプライマー単離塗膜を作成し、その破断伸び、抗張力を測定した。結果を Fig. 10 に示す。伸び率は Zn 粉末の添加により低下し、添加量 80 wt% では約 7% であるが、87 wt% では約 1% と急激に低下した。また抗張力についても、Zn 粉末添加量 0~80 wt% では 3.5~4.1 kg/mm² で

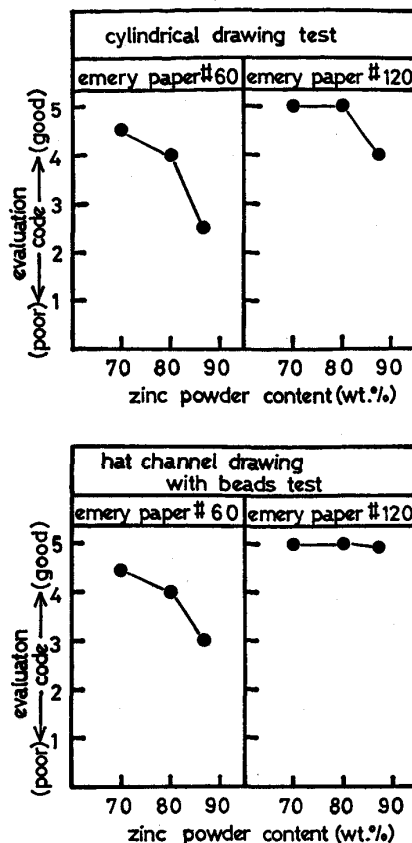


Fig. 11. Effect of zinc powder content on press forming.

あるが、87 wt% では約 1 kg/mm² と低下していた。

塗膜に多量の Zn 粉末が含有されることにより、塗膜は本来の可撓性が損なわれ、脆いものとなつている。このような脆いジンクリッチプライマー塗膜が、プレス成形のようにしごかれたり、強い外力がかかると容易に剝離すると考えられる。

Zn 粉末含有率が 70 wt%、80 wt%、87 wt% のジンクリッチプライマーを用いた塗装鋼板のプレス成形による剝離を検討した。0.8 mm 厚 Zn-13%Ni 合金電気めつき鋼板を母材とし、MoS₂ 0.2 wt% 添加した上記、Zn 粉末含有率のジンクリッチプライマー鋼板を調製した。塗膜厚は 7.5 μm 一定とした。プレス成形後の塗膜剝離状況を評価した結果を Fig. 11 に示す。ダイス肩の表面仕上げを研磨紙 #60 で行うと、ハット成形、円筒絞りともに、塗膜中の Zn 粉末含有量が増加すると、塗膜剝離は大となつた。表面仕上げを研磨紙 #120 で行うと、表面粗度が小さくなるため、剝離程度は軽減されたが、やはり Zn 粉末含有量が大な場合に塗膜剝離は生じやすかつた。これらは Fig. 10 に示したように、Zn 粉末含有量が多いと、塗膜としての伸び、強度が小さく、プレス成形時にしごかれることにより、剝離を生じやすいものである。

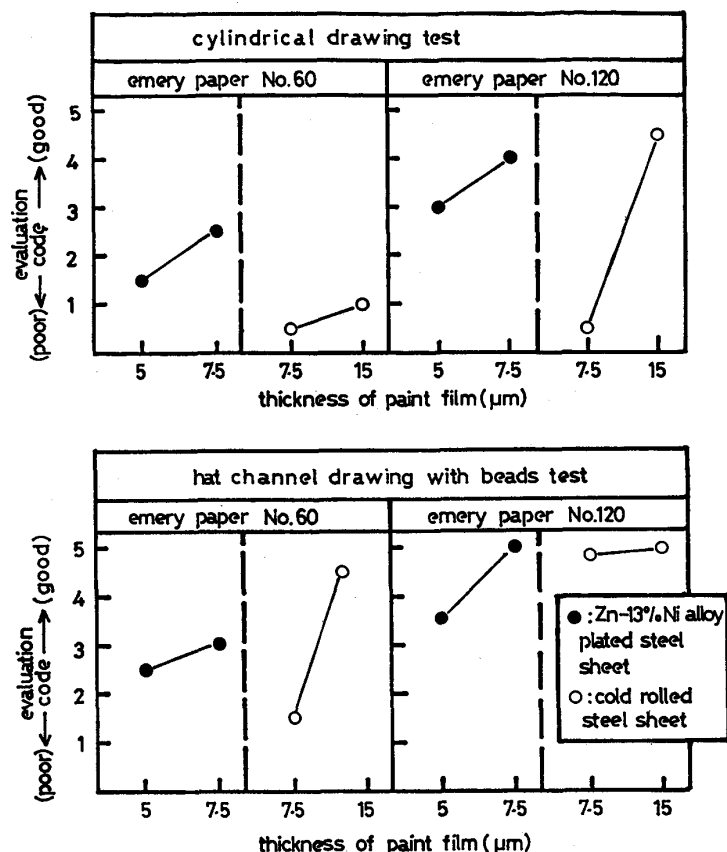


Fig. 12. Effect of film thickness and substrate on press forming of zinc-rich primer painted steel sheet.

次に塗膜厚さと、塗膜剥離の関係について検討した。母材には 0.8 mm 厚の冷延鋼板および Zn-13%Ni 合金電気めつき鋼板を用いた。ジンクリッチプライマーの Zn 粉末含有量は 87 wt% として、MoS₂ 0.2 wt% 添加した。プレス成形後の塗膜剥離状況の評価結果を Fig. 12 に示す。冷延鋼板母材について、膜厚 15 μm と 7.5 μm を比較すると、膜厚 15 μm と厚い時に塗膜の耐剥離性はハット成形、円筒絞りともに良好であった。また Zn-13%Ni 合金電気めつき鋼板を母材として、膜厚 7.5 μm と 5 μm との塗膜の耐剥離性を評価すると、冷延鋼板を母材とした時と同様、膜厚の厚い 7.5 μm での塗膜耐剥離性が良好であった。原因の 1 つにプレス成形の際に発生する塗膜にかかるせん断力の大きさが挙げられる。板厚に比べ、塗膜の厚さは薄いため、同じ母材のジンクリッチプライマー鋼板では加工される力は母材の機械特性にのみ依存するため、膜厚に関わらず一定とみなされる。従って変形速度 v も一定である。このような条件下で塗膜にかかる応力 τ は (1) 式で示される²⁾。

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

$\dot{\gamma} = v/x$

η : 粘度
 $\dot{\gamma}$: せん断速度
 x : 塗膜厚

膜厚 x が大きいと、 $\dot{\gamma}$ は小さくなり、塗膜にかかるせん断応力 τ も小となる。従って、塗膜厚さが大きいと、塗膜剥離は生じ難い。また、塗膜にかかるせん断力は細かく見れば、金型の凸状の強い部分において強く働くものである。この局部的せん断力が膜厚方向に伝達される際、膜厚大の時ほど分散し、塗膜・金属界面での応力は低減化される。プレス成形による剪断応力を受けたジンクリッチプライマー層の状態を Photo. 1 に示す。球状の Zn 粉末が変形し、扁平になった状態が観察される。

3.3 母材の影響

「ジクロメタル」は冷延鋼板を母材とするが、耐食性をさらに向上させるため、めつき鋼板が母材として用いられる場合がある³⁾。母材として、冷延鋼板と Zn-13%Ni 合金電気めつき鋼板を用いた場合の、プレス成形による塗膜の耐剥離性を検討した。

Fig. 12 にみられるように、塗膜厚 7.5 μm における比較では、プレス成形方法およびダイス金型の表面粗度が変化しても、Zn-13%Ni 合金電気めつき鋼板母材の塗膜耐剥離性が良好であった。先に塗膜厚が薄くなると、塗膜の耐剥離性は低下すると述べたが、Zn-13%Ni 合金電気めつき鋼板に厚さ 5 μm の塗膜を施すと、冷延鋼板に 7.5 μm の塗膜を施した場合と、ほとんど同等以上の塗膜耐剥離性を示した。これらから、ジンクリッチプライマー鋼板の塗膜耐剥離性は、冷延鋼板を母材とす

る場合より、Zn-13%Ni 合金電気めつき鋼板を用いた場合の方が良好であることが判明した。

Zn-13%Ni 合金電気めつき鋼板の代わりに、ほかの Zn 系めつき鋼板を母材にしても、塗膜の耐剝離性は冷延鋼板母材に比べ良好である⁴⁾。ジソクリッチプライマー鋼板のプレス成形による剝離は、クロメート層の凝集破壊であると先に述べた。クロメート層が強固であれば、塗膜の剝離は生じ難いと考えられる。亜鉛めつき鋼板の場合、クロメートが亜鉛と反応して造膜する。一方、冷延鋼板では、母材とクロメートとの反応性が乏しい。このことがクロメート層の強度と関係しているのではないかと推察される。詳細については、さらに検討を加えていきたい。

4. 結 言

自動車車体に使用されるジソクリッチプライマー鋼板は、抵抗溶接が可能という特徴を有する。反面、安定した溶接性を確保するため、塗膜中に多量の Zn 粉末を含有し、その塗膜は脆いものとなつている。従つて、プレス成形などにおいて、塗膜がしごかれたりすると、塗膜の剝離を生じやすい。この塗膜剝離に関する塗膜因子を

検討した。

(1) 塗膜に MoS₂, BN の潤滑剤を添加することにより、塗膜の耐剝離性は改善される。潤滑剤の作用は塗膜の摩擦係数の低減のみならず、金型にも付着して効果的に潤滑効果を示す。

(2) 通常のジソクリッチプライマー塗膜の Zn 粉末の含有率を低下させることにより、塗膜の耐剝離性は良好となる。また膜厚が厚いと、塗膜の耐剝離性は良好である。

(3) 母材として Zn-13%Ni 合金電気めつき鋼板を使用すると、冷延鋼板母材より塗膜の耐剝離性は良好である。

文 献

- 1) R. K. McGEARY: J. Am. Ceram. Soc., 44 (1961), p. 513
- 2) L. E. NIELSEN: Mechanical Properties of Polymers, Van Nostrand Reinhold, New York (1962)
- 3) 奥田秀雄, 猪野信吾, 松井 要, 能見亮一, 松尾左千夫: 鉄と鋼, 69 (1983), S 403
- 4) 松尾左千夫, 塩田俊明, 林 豊, 西原 実, 松井要: 鉄と鋼, 70 (1984), S 331