

# 高潤滑防錆鋼板の品質性能におよぼす 潤滑有機皮膜組成の影響

三好 達也\*・大熊 俊之\*・山下 正明\*

Effect of Organic Film Composition on Performance of  
Organic Composite Coated Steel Sheet with Excellent Lubrication

Tatsuya MIYOSHI, Toshiyuki OKUMA and Masaaki YAMASHITA

**Synopsis :** There is an increasing demand for steel sheet that should be completely free from oiling and degreasing during the forming operation in order to improve working environment and hence global environment ; In order to achieve this we studied a lubricated galvanized steel sheet, which has a thin organic film on the chromated upper layer.

A lubricated galvanized steel sheet requires not only good lubricity but also good resistance to mechanical damage that causes deterioration of surface appearance. The reason why the appearance of the steel sheet deteriorated was investigated by considering that this is caused by sliding and deformation. The draw bead test which simulate both sliding and deformation components of forming process was used as a simulation testing method to study deterioration of the appearance.

From the point of the improvement of resistance against mechanical damage, an organic film has high level of mechanical strength to reduce powdering by sliding, and has adequate softness that allows the film to follow to the press deformation well. The tensile strength and elongation of various films were also measured. On the basis of the test results, it is concluded that thermosetting polyurethane resin has good mechanical properties to provide excellent surface appearance.

**Key words :** lubricated galvanized steel sheet ; surface appearance ; sliding ; deformation ; draw bead test ; tensile strength ; elongation ; thermosetting polyurethane resin.

## 1. 緒言

現在、亜鉛めっき鋼板を中心とした表面処理鋼板、特に化成処理鋼板は、防錆性向上や様々な機能付与のニーズを受け、一般家電製品のほか、AV・OA機器などの構成材料として広く使用されている<sup>1)</sup>。その一方で、化成処理鋼板が家電用部材として使用される場合、鋼板の割れなどの成形不良や金型の損傷を防ぐため、表面に塗油して成形加工を行い、さらに溶剤を大量に使用する脱脂工程で油を除去しなければならないという問題があった。この工程を合理化する観点から、無塗油で成形が可能な化成処理鋼板が望まれていた。

上記のようなニーズに対して、亜鉛めっき鋼板の表面にクロメート処理、さらにアクリル系樹脂、ポリエチレン系潤滑剤およびシリカからなる潤滑有機皮膜を約2 $\mu$ m形成し、無塗油での潤滑性と耐食性を有する潤滑防錆鋼板が1984年に初めて工業化され<sup>2-4)</sup>、その後鉄鋼各社で同様な潤滑防錆鋼板(潤滑鋼板)が、種々工業化されている<sup>5-8)</sup>。しかしなが

ら、それらの潤滑鋼板は厳しい成形条件での割れ発生や外観劣化(疵, 黒化の発生)という品質面での課題を有していた。

一方近年になり、地球環境保護の立場から、脱脂剤として汎用的に使用されている特定フロンやトリクロロエタンを全廃する動きが世界的に活発化し、1987年のモントリオール議定書締約国会議においてオゾン層破壊物質(ODS)規制が採択され、これに基づき、1995年末にODSの製造・使用が全廃されることが決定された<sup>9)</sup>。日本国内でも、特にアルカリ系脱脂設備を保有しない多くの需要家では、新規設備の導入には設備自体の大型化、および廃水処理対策に伴うコスト増が問題になるため、抜本的解決策としての無洗浄技術を切望している。

以上のような背景を踏まえ、完全無塗油・無脱脂で連続プレス成形が可能であり、かつ成形後に無塗装で使用する機会が多いことから、成形後の外観品質と耐食性に優れた潤滑防錆鋼板が強く要望されていた。筆者らは、潤滑防錆鋼板の成形性評価方法の検討<sup>10)</sup>と、それに基づく高潤滑有機

皮膜の開発を行ってきた<sup>11-14)</sup>。すなわち、高速連続プレス時の皮膜剝離や微粉化、さらには金型やダイあるいは鋼板が高温になることを考慮した、耐熱性の観点から種々検討を行った結果、特定構造の熱硬化性ポリウレタン樹脂が有効であることがわかった<sup>15,16)</sup>。本論文では、高潤滑防錆鋼板の品質特性におよぼす潤滑有機皮膜組成の影響について報告する。

## 2. 試験方法

### 2.1 供試材

#### 2.1.1 潤滑有機皮膜組成

次に示す組成を標準とした各種樹脂塗布液を作成し、試験に供した。

- |                             |             |
|-----------------------------|-------------|
| ①熱硬化性樹脂                     | 100(固形分重量比) |
| エポキシ系(分子量1000~5000の5水準)     |             |
| ポリエステル系(分子量2500~15000の4水準)  |             |
| アクリル系(分子量5000~15000の3水準)    |             |
| ポリウレタン系(分子量10000~25000の6水準) |             |
| 硬化剤：メラミン樹脂(主剤/硬化剤=100/10)   |             |

- |                   |            |
|-------------------|------------|
| ②潤滑剤              | 10(固形分重量比) |
| ポリエチレン系(分子量：1000) |            |

- |                     |            |
|---------------------|------------|
| ③防錆添加剤              | 10(固形分重量比) |
| ヒュームドシリカ(一次粒径：12nm) |            |

なお、本論文の中で特に示さない場合は、下記を標準とした。

- |                         |             |
|-------------------------|-------------|
| ポリウレタン系樹脂<br>(分子量20000) | 100(固形分重量比) |
| ポリエチレン系潤滑剤<br>(分子量1000) | 10(固形分重量比)  |
| ヒュームドシリカ                | 10(固形分重量比)  |

#### 2.1.2 供試材作製

板厚0.8mm、めっき付着量が $20\text{g}/\text{m}^2$ の電気亜鉛めっき鋼板に、付着量が金属クロム換算で $40\text{mg}/\text{m}^2$ になるように、塗布型クロメート処理を施した。乾燥後、その表面に前記各塗布液をバーコーターにて塗布し、誘導加熱式焼き付け炉で到達板温が $200^\circ\text{C}$ になるように焼き付けることにより、 $2.0\pm 0.1\mu\text{m}$ の潤滑有機皮膜を形成し、供試材とした。

また比較として、アクリル樹脂-シリカ複合体(100固形分重量比)、ポリエチレン系潤滑剤(12固形分重量比)からなる塗布液を上記と同様にクロメート処理した亜鉛めっき鋼板にバーコーターにて塗布し、誘導加熱式焼き付け炉で到達板温が $120^\circ\text{C}$ になるように焼き付けることにより、 $2.0\pm 0.1\mu\text{m}$ の潤滑有機皮膜を形成し、従来の潤滑防錆鋼板(UZ-LII)<sup>4)</sup>を作製した。さらに有機樹脂皮膜を塗布しないクロメート処理鋼板も一部比較として使用した。

#### 2.2 実プレス成形品の外観評価および解析

従来の潤滑防錆鋼板(UZ-LII)<sup>4)</sup>の実プレス成形品に発生

した疵、黒化をSEMおよびEPMAを使用して解析を行った。また、ラボで試作した種類の異なるベース有機樹脂(ポリウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、エポキシ系)を使用した潤滑特性の異なる潤滑防錆鋼板の小コイル(幅200mm、重量500kg)を用い、連続実プレス成形による角筒2段成形を行い、2000個目の成形品について、コーナー部分の疵および黒化の発生程度を目視により下記の5段階で評価した。成形条件は、成形速度：26ストローク/min.、クッション力： $4.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 、ダイス肩径：2mm、ダイスコナー径：5mm、ダイス材質：SKD11、にて行った。

- |    |              |
|----|--------------|
| 疵  | ；評価点5：疵発生なし  |
|    | 4：わずかに疵発生    |
|    | 3：局部的に疵発生    |
|    | 2：幅広く疵発生     |
|    | 1：全面的に疵発生    |
| 黒化 | ；評価点5：黒化発生なし |
|    | 4：わずかに黒化発生   |
|    | 3：局部的に黒化発生   |
|    | 2：幅広く黒化発生    |
|    | 1：全面的に黒化発生   |

さらに、疵、黒化の発生部分をSEMおよびEPMAを使用して解析を行った。

### 2.3 品質特性の評価および解析

#### 2.3.1 成形後の外観性

成形による外観劣化、すなわち黒化現象や皮膜剝離によるめっき損傷は、詳しくは後述するが、成形時の金型と鋼板の摺動、および鋼板自体の変形とに起因して発生するため、評価法においてもこの両方のファクターを伴うものが必要である。このような条件を満たす評価法としてドロビーボード試験<sup>17)</sup>を適用した。Fig. 1に示すドロビーボード試験装置にサンプルおよびビードを取り付け、サンプル(230×30mm)を鉛直方向に引き抜いた。試験は押し付け荷重4900N、引き抜き速度200mm/min.、ビード先端径0.25および0.50mm、ビード高さ4mmにて行った。評価は、摺動および変形部分をセロハンテープで剝離し、白紙の上に貼り付け、

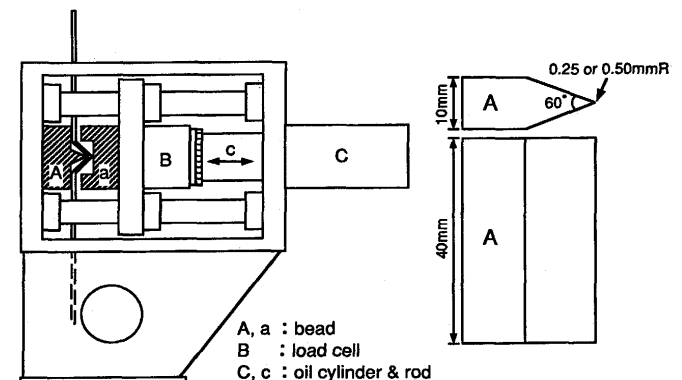


Fig. 1. Draw bead test apparatus.

セロハンテープのみを同様に貼り付けたものを基準とし、色差計(スガ試験機(株)製カラーテスターH-CT)で明度L値を測定し、この明度差をテープ黒化度 $\Delta L$ として評価し、さらに、試験前後の重量変化を測定し、これを皮膜剥離量 $\Delta W$ として評価した。

### 2.3.2 潤滑有機皮膜の力学的特性

熱硬化性樹脂100重量部、ポリエチレン系潤滑剤10重量部、ヒュームドシリカ10重量部からなる塗布液を、ポリプロピレン製シートの表面に、皮膜厚が $20\mu\text{m}$ になるように塗布し、焼き付けた後、潤滑有機皮膜を剥離したものを $80\times 10\text{mm}$ のサイズに切断し、引張試験を行った。試験条件は引張試験機(オリエンテック(株)製テンシロンRLM-100PL)を使用し、温度は $25^\circ\text{C}$ 、引張速度は $5\text{mm}/\text{min}$ .で行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 成形後外観のラボ評価方法

従来の潤滑防錆鋼板(UZ-LII)の実プレス成形品(モーターカバー: Fig. 2 (a))に発生した外観劣化部(疵, 黒化)をSEMおよびEPMAを用いて解析した結果, その発生原因は, Fig. 2 (b)に示すように主に金型と鋼板表面との摺動や鋼板の曲げ・曲げ戻しによる潤滑有機皮膜やめっき皮膜の損傷であり, 潤滑有機皮膜やめっき皮膜の損傷により発生する微粉末が表面に付着することによって黒化に, めっき皮膜が損傷することによって疵(金属光沢)が発生することを確認した<sup>10)</sup>。したがって, 成形後外観のラボ評価方法は, 少なくとも金型と鋼板表面との摺動や鋼板の曲げ・曲げ戻しを伴ったものが必要であり, このような条件を簡易的に再現する評価方法として, ドロービード試験に着目した。ビード形状の影響を基本的な観点から検討した結果, ラボで試作

した種類の異なるベース有機樹脂を使用した潤滑特性の異なる代表的な潤滑防錆鋼板に対して, ビード先端径を小さくし高面圧下での試験によるテープ黒化度 $\Delta L$ および皮膜剥離量 $\Delta W$ は, Fig. 3に示す実プレス品に発生するコーナー部分の疵や黒化と相関があることが判明した。すなわち, Fig. 4に示すように, ビード先端径が $0.50\text{mm}$ の場合は実プレス成形品の目視による疵や黒化の発生状態の評価をドロービード試験による皮膜剥離量 $\Delta W$ やテープ黒化度 $\Delta L$ により定量的に評価することが困難であるが, ビード先端径が $0.25\text{mm}$ の場合は,  $\Delta L$ や $\Delta W$ による定量的評価が可能であることがわかった<sup>10)</sup>。さらにFig. 4に示した2種類の実プレス成形品のコーナー部とドロービード試験後のサンプルについて, SEM観察(Fig. 5)およびEPMA(Fig. 6)による表面解析

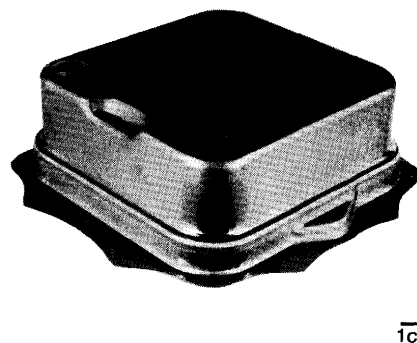


Fig. 3. Appearance of formed part.

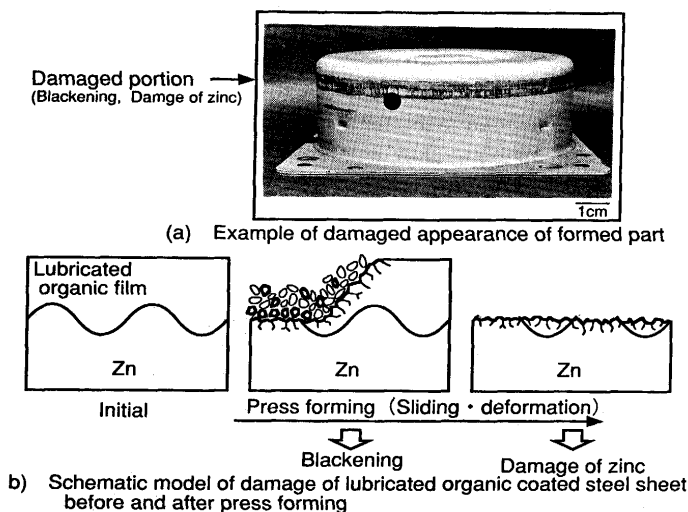


Fig. 2. Appearance of formed part and schematic model of damage of lubricated organic coated steel sheet before and after press forming.

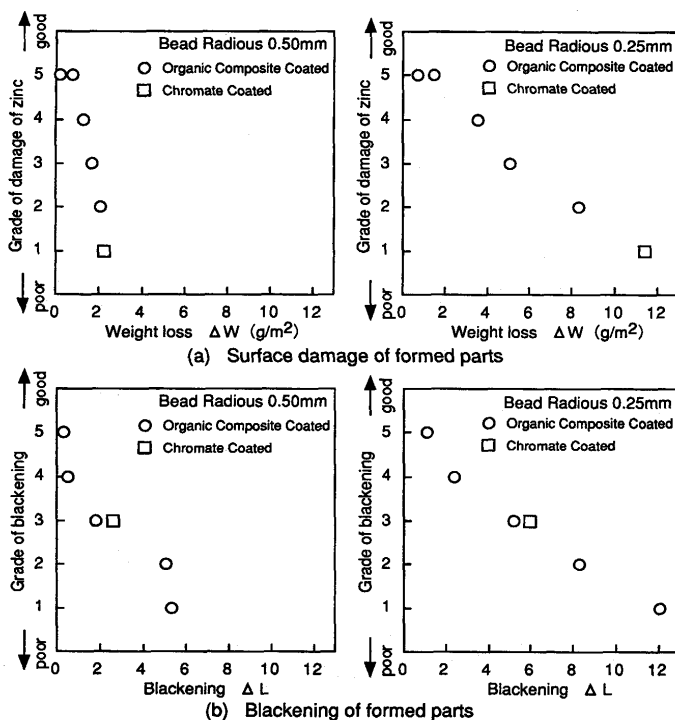


Fig. 4. Effect of weight loss ( $\Delta W$ ) and blackening ( $\Delta L$ ) evaluated by draw bead test on appearance of formed parts.

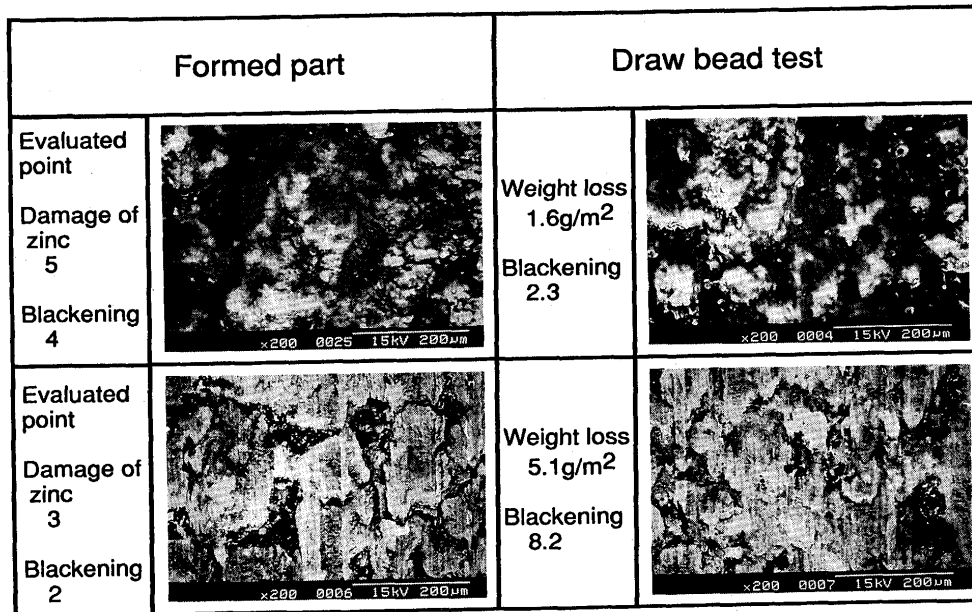


Fig. 5. SEM images of damage of zinc and blackening on formed parts and draw bead test samples.

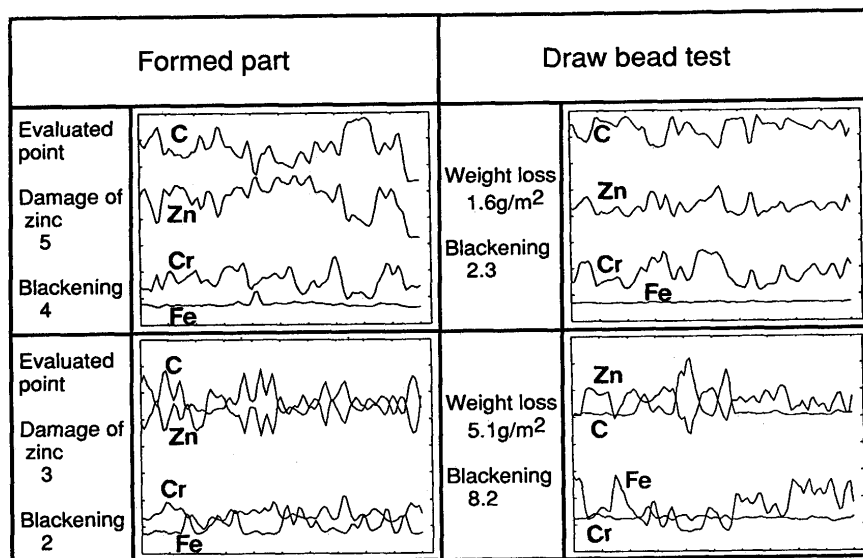


Fig. 6. EPMA line analysis of damage of zinc and blackening on formed parts and draw bead test samples.

を行った。SEM像の上段については、白い部分は潤滑有機皮膜が損傷を受けている部分であり、黒い部分が損傷を受けていない部分である。また下段については、白い部分が亜鉛めっきが損傷を受け、一部平滑化している部分であり、黒い部分は潤滑有機皮膜が残存している部分である。実プレス成形品とドロービード試験サンプルとを比較すると、両者とも同様の潤滑有機皮膜および亜鉛めっきの損傷形態を示していることがわかる。また、EPMAの分析からも、潤滑有機皮膜を示す [C(カーボン)] と [Zn] のピークが同レベルであることから、潤滑有機皮膜と亜鉛めっきの損傷レベルが同程度であると判断できる。したがって、実プレス成形品の潤滑有機皮膜やめっき皮膜の損傷状態がドロービード試験によって再現されていると判断した。

### 3・2 成形性におよぼすベース有機樹脂の影響

#### 3・2・1 潤滑有機皮膜設計の考え方

高潤滑防錆鋼板の開発に当たり、単に無塗油・無脱脂でプレス成形が可能であるだけでなく、疵や変色(黒化)といった外観劣化が発生しないことを品質上の目標とした。そこで、プレス成形時に受ける潤滑有機皮膜の負荷を、Fig.7に示すように考察し、前述の結果を基に金型と鋼板表面との摺動や鋼板の曲げ・曲げ戻しによる潤滑有機皮膜やめっき皮膜の損傷を抑制することが開発のポイントであると考えた。潤滑有機皮膜としては、①連続プレス成形時の温度上昇を考慮し幅広い温度領域で低動摩擦係数を実現すること、②プレス成形により皮膜が下地のめっき鋼板から剝離しないための密着性、③力学的特性に優れること、すなわ

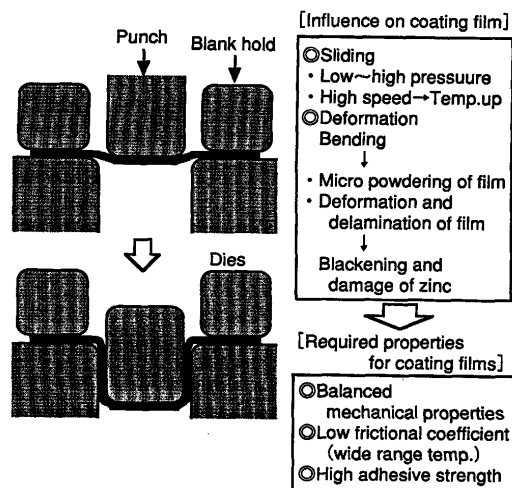


Fig. 7. Coating film damage and required properties for press forming.

ち高面圧下の摺動や変形により潤滑有機皮膜が微粉化しないための強度とプレス成形による変形に追従できるための伸びを高レベルで兼ね備えることが必要と推定し、これらを実現するために、ベース有機樹脂および潤滑剤について検討を行った。

①については、潤滑有機皮膜に使用するベース有機樹脂として、熱硬化性樹脂が有効であると考えた。熱硬化性樹脂は、熱可塑性樹脂と異なり、高温時に流動性が現れないので機械的強度が高い<sup>18)</sup>。したがって、熱硬化性樹脂をベースとして潤滑有機皮膜を形成すれば、プレス成形時の摩擦熱により鋼板の表面温度が上昇しても、潤滑有機皮膜の剥離や損傷が発生しにくいと考えられる。さらに、潤滑剤についても幅広い温度領域で低動摩擦係数を実現できるものを選定する必要がある。

②については、前述のドロビーボード試験において潤滑有機皮膜が剥離しないことが重要であると考えた。

③については、種々の熱硬化性樹脂の力学的特性、すなわち抗張力(強度)および伸びを測定し、ドロビーボード試験によるテープ黒化度 $\Delta L$ および皮膜剥離量 $\Delta W$ との関係を明確化することにより、潤滑有機皮膜設計の基本的考え方を実証して、優れた品質性能を有する潤滑有機皮膜の開発に結び付けることができると考えられる。

### 3.2.2 ベース有機樹脂の力学的特性

前述の皮膜設計の基本的考え方において述べたように、潤滑有機皮膜の力学的特性が重要なファクターであると考えて、種々の熱硬化性樹脂に対して伸びと抗張力(強度)を測定した結果をFig. 8に示す。Fig. 8からわかるように伸びと抗張力の関係はおおむね樹脂の種類によってグループ化することができる。エポキシ樹脂は高抗張力を示すが伸びが小さい。エポキシ樹脂はビスフェノールA型のものを使用しており、この分子中にフェニル核( $-C_6H_4-$ )を有する芳

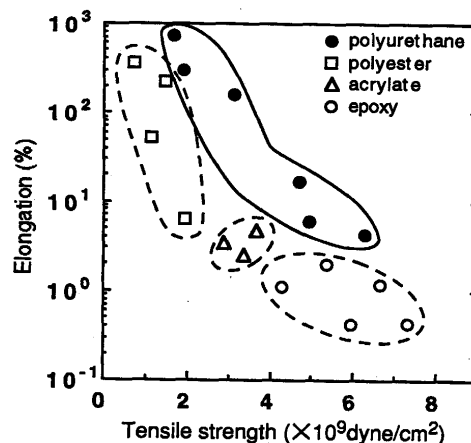


Fig. 8. Results of measurement of elongation and tensile strength of various resins.  
Lubricant : polyethylene 10wt%  
Anti-corrosive agent : silica 10wt%

香族成分の割合が多いため、皮膜が剛直で脆くなる傾向にある<sup>19)</sup>ためと考えられる。ポリエステル系樹脂は逆に大きい伸びを有するが抗張力が低い。ポリエステル系樹脂は分子中に脂肪族成分の割合が多く、さらにエステル結合が2次元的であるため線形状の高分子量樹脂となる<sup>20)</sup>ためと考えられる。また今回使用したアクリル系樹脂は抗張力と伸びがそれぞれエポキシ系、ポリエステル系の間レベルにあった。アクリル系樹脂は分子鎖の構造により硬いものから軟らかいものまで種々に調整可能であるが、一般的にポリエステル系樹脂やポリウレタン系樹脂に比べ分子間の結合力が弱い<sup>21)</sup>ため、伸びと抗張力を高レベルで両立することが困難であるためと考えられる。一方ポリウレタン系樹脂は2タイプあり、ポリエステル系樹脂と同等以上の伸びを有し、かつポリエステル系樹脂より抗張力が高いもの、およびエポキシ樹脂と同等の抗張力を有し、かつポリエステル系樹脂より伸びが大きいものがあることがわかった。伸びに特徴のあるポリウレタン系樹脂はポリエステル系樹脂と同様に分子中に脂肪族成分の割合が高く、抗張力に特徴のあるポリウレタン系樹脂はエポキシ系樹脂と同様に分子中に芳香族成分の割合が高いものであった。また、ポリエステル系樹脂に比べ、伸びに特徴のあるポリウレタン系樹脂が抗張力に優位であるのは、Table 1に示すようにポリウレタン系樹脂分子中のウレタン結合が他の樹脂の結合力に比べて強く<sup>22)</sup>、またウレタン結合間の分子間相互作用(水素結合)によるものと考えられる。

### 3.2.3 ベース有機樹脂の力学的特性と成形後外観

力学的特性を測定した有機樹脂をベースとした塗布液を鋼板上に、潤滑有機皮膜厚が $2\mu\text{m}$ になるように塗布し、焼き付けしたサンプルについて、前述のドロビーボード試験のテープ黒化度 $\Delta L$ と皮膜剥離量 $\Delta W$ の測定により成形後外観の評価を行った結果をFig. 9に示す。この結果から、伸びの

Table 1. Cohesive energy of organic groups<sup>22)</sup>.

Organic group		Cohesive energy	
Structure	Name	kcal/mol	kJ/mol
-CH <sub>2</sub> -	methylene	0.68	2.85
-O-	ether	1.00	4.19
-NH-	amine	1.50	6.28
-CO-	ketone	2.66	11.14
-COO-	ester	2.90	12.14
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	phenylene	3.90	16.33
-CONH-	amide	8.50	35.59
-OCONH-	urethane	8.74	36.59
-NHCONH-	urea	8.74 <	36.59 <

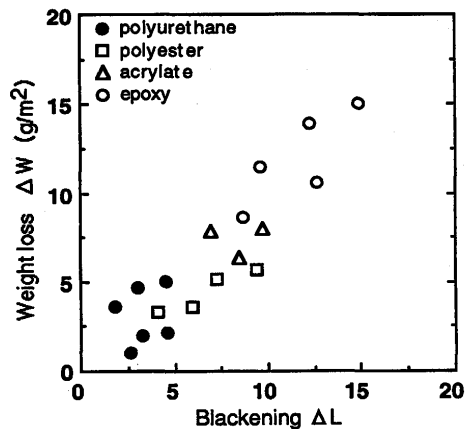


Fig. 9. Surface damage of various organic composite coated steel sheets evaluated by draw bead test.  
Lubricant: polyethylene 10wt%  
Anti-corrosive agent: silica 10wt%

大きい有機樹脂、すなわちポリウレタン系、ポリエステル系樹脂が、他の有機樹脂系に比べテープ黒化度 $\Delta L$ 、皮膜剥離量 $\Delta W$ ともに小さく、良好となる傾向を示した。さらに、この両者の比較では抗張力の大きいポリウレタン系樹脂の方が、より良好であることがわかった。伸びの大きい有機樹脂が比較的良好なテープ黒化度 $\Delta L$ および皮膜剥離量 $\Delta W$ を示すのは、潤滑有機皮膜が鋼板の変形に追随するだけでなく、潤滑有機皮膜が伸びることにより高面圧下での摺動時に生じる応力を緩和し、有機樹脂皮膜のクラック発生を抑制するため潤滑有機皮膜の損傷が少ないと考えられる。さらに、伸びの大きい有機樹脂の中で抗張力の高いものが成形後外観に対して良好であるのは、前述の基本的考え方で述べたように金型との接触や曲げ・曲げ戻しによる潤滑有機皮膜の破壊が抑制されるためであると考えられる。

#### 4. 結言

完全無塗油・無脱脂で連続プレス成形が可能であり、か

つ成形後の外観品質と耐食性に優れた高潤滑防錆鋼板の品質性能におよぼす潤滑有機皮膜組成の影響について検討した。従来の潤滑防錆鋼板の実プレス成形部品に関する潤滑有機皮膜とめっき皮膜の損傷に関する考察、およびそれに基づく潤滑有機皮膜設計の基本的考え方から、ベース有機樹脂の特性に関して検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 実プレス成形時に発生する外観劣化(疵と黒化)は、鋼板表面と金型との摺動や鋼板自体の変形による潤滑有機皮膜およびめっき皮膜の損傷に起因しており、これを簡便かつ定量的に評価する方法として、ビード先端径を小さくした(0.50mm→0.25mm)ドロビーボード試験によるテープ黒化度 $\Delta L$ (実プレス成形部品の黒化に相当)、皮膜剥離量 $\Delta W$ (実プレス成形部品の疵に相当)が有効である。

(2) 潤滑有機皮膜に使用するベース有機樹脂の特性として、プレス成形時に受ける潤滑有機皮膜の負荷に関する考察から、力学的特性、すなわち伸びと抗張力(強度)を両立することが重要であることを明らかにし、これらを満足するベース有機樹脂としては、熱硬化性ポリウレタン樹脂が有効であることを明らかとした。さらにドロビーボード試験によるプレス成形後の外観評価において優れた性能を有していることを実証した。

#### 文 献

- 1) 山下正明: 塗装工学, 28 (1993), 475.
- 2) 大村 勝, 堀 伸次, 生天目 優, 椎野和博, 三代沢良明, 小沢一彦: 鉄と鋼, 70 (1984), S1123.
- 3) 逢坂 忍, 阿南達郎, 片山俊毅, 椎野和博, 神原繁雄, 大村 勝: 鉄と鋼, 70 (1984), S1124.
- 4) 大村 勝, 堀 伸次: 日本鋼管技報, 113 (1986), 84.
- 5) 小田島壽男, 菊池郁夫: 鉄と鋼, 77 (1991), 1359.
- 6) 鈴木幸子, 戸塚信夫, 栗栖孝雄, 市田敏郎, 毛利泰三: 川崎製鉄技報, 23 (1991), 340.
- 7) 川西義博, 鈴木信和: 住友金属, 43 (1991), 86.
- 8) 中元忠繁, 尾関昭二, 三木賢二, 堺 裕彦: 神戸製鋼技報, 43 (1993), 107.
- 9) オゾン層保護対策産業協議会: オゾン層破壊物質使用削減マニュアル, (1992).
- 10) 三好達也, 大熊俊之, 山下正明: 材料とプロセス, 4 (1991), 1628.
- 11) 三好達也, 大熊俊之, 山下正明: 表面技術協会第87回講演大会講演要旨集, (1993), 251.
- 12) 大熊俊之, 三好達也, 山下正明: 材料とプロセス, 6 (1993), 1551.
- 13) 三好達也, 大熊俊之, 山下正明: 表面技術協会第88回講演大会講演要旨集, (1993), 237.
- 14) 大熊俊之, 三好達也, 山下正明: 表面技術協会第89回講演大会講演要旨集, (1994), 314.
- 15) 山下正明: 表面技術, 46 (1995), 244.
- 16) 三好達也, 杉本芳春, 大熊俊之, 山下正明: 材料とプロセス, 8 (1995), 1292.
- 17) J.Inagaki, S.Nakamura, M.Yoshida and A.Nishimoto: SAE paper, 890349(1989).
- 18) 岡村誠三, 中島章夫, 小野木重治, 河合弘逸, 西島安則, 東村敏延, 伊勢典夫: 高分子化学序論(第2版), 化学同人, (1981), 299.
- 19) 高橋勇蔵: 応用塗料工学, 理工出版社, (1987), 29.
- 20) 高橋勇蔵: 応用塗料工学, 理工出版社, (1987), 2.
- 20) 高橋勇蔵: 応用塗料工学, 理工出版社, (1987), 2.
- 21) 高橋勇蔵: 応用塗料工学, 理工出版社, (1987), 38.
- 22) 田辺久記: 防錆管理, 34(1991), 236.