

プレコート鋼板の折り曲げ加工性に及ぼす 塗膜物性の影響

金井 洋*・岡 襄二*

Effect of Film Properties on Bending Formability of Prepainted Steel Sheets

Hiroshi KANAI and Joji OKA

Synopsis : Mechanical and viscoelastic properties of 54 polyester resin systems were measured, and the relationship between the properties and bending formability of prepainted steel sheets on which paints based on the polyester resin systems were applied was investigated. We found that formability increased with increasing elongation and tensile strength of the resin films, and the glass transition temperature (T_g) of the resins strongly influenced on the properties of resin films. We observed that elongation plotted versus T_g of the resin films measured at 20 degree Centigrade showed maximum peak in the resins' T_g around 30 degree Centigrade region, because resins which had low T_g below 30 degree Centigrade showed entropy elasticity at 20 degree Centigrade. On the other hand, tensile strength of resin films increased monotonously with increasing T_g of the resins. T_g of the resins also dominated shape of stress-strain curve (S-S curve). Finally, we proposed that it was important to obtain excellent bending formability that resins were in glass transition range in circumstances in which the prepainted steel sheets were actually used because the area surrounded by the S-S curve was larger compared with the other cases so that the fracture energy of the films was larger, and resins had higher elongation in the mentioned condition.

Key words: formability; film properties; prepainted steel.

1. 緒言

環境問題への関心が高くなっている近年、塗装によって発生するVOC (Volatile Organic Compounds)を削減する観点から、家電製品の筐体用の鋼板の塗装工程を省略する目的でプレコート鋼板を採用するケースが増えてきている¹⁾。プレコート鋼板には様々な性能が要求されるが、そのまま成形加工されて製品になるという使用方法から、その中でも成形加工性が最も重要な性能の一つと考えられる。

鋼板の成形加工には、曲げ、絞り、張り出しなどがあり、プレコート鋼板も通常の鋼板と同様にこれらの加工を受ける。塗装されていない鋼板の成形加工性を論じる場合には、鋼板が成形によって破断しないことがまず重要であるが、プレコート鋼板の場合には、成形加工された後にそのまま使用されることから、加工を受けた際に塗膜に亀裂や剥離が発生しないことが必要となる。プレコート鋼板の成形加工性に影響を及ぼす因子として、原板材質やめっき種類・めっき付着量、化成処理の種類、塗膜の種類や厚み等が挙げられるが、この中でも、上述の理由から塗膜の影響を知ることが重要である。これまで、プレコート鋼板の成形加工性と塗膜物性との関係については、植田ら、西原ら、増原ら、の研究が知られている。植田らは、プレコート鋼板の絞り加工性と塗膜物性との関係について調べ、加工後の

塗膜に残る弾性的な歪みエネルギー(残留応力に相当)が小さい塗膜ほど絞り加工したときの塗膜剥離が少なく、絞り成形性に優れることを明らかにした²⁻⁴⁾。また、西原らは、折り曲げ加工性と塗膜物性との関係を調べ、伸び率の高い塗膜が折り曲げ加工性に優れることを明らかにし、塗膜のガラス転移点が伸び率を決めるひとつの要因であることを示した⁵⁾。また、温度と塗膜の伸び率との関係を調べ、温度がガラス転移点付近で伸び率が最大となり、加工性が向上することを述べている⁵⁾。増原や坂井らも、プレコート鋼板をいくつかのモードで成形加工した後の塗膜の損傷や密着性と塗膜物性との関係について検討し、塗膜の伸びが高いほど曲げ加工時の塗膜の亀裂発生が少なくなること⁶⁾、また亀裂発生が最も少なくなる温度域が存在し、その温度域はガラス転移点との相関があることを見出している⁷⁾。

家電用プレコート鋼板は主に曲げ加工されるため、曲げ加工性と塗膜物性との関係を把握、することが重要である。上述のようにこれまでもいくつかの検討例があるが、いずれも数種類の塗膜で検討されたものであり、さらに多くの塗膜について詳細に検討することは、家電筐体用のプレコート鋼板を設計する上で価値が高い。そこで、本報は、プレコート鋼板用塗膜として最も汎用的に使用されているポリエステル樹脂系の塗膜54種類について、動的粘弾性

特性、静的な機械物性を測定し、これらとプレコート鋼板の折り曲げ加工性との関係を調べることで、折り曲げ加工性を支配する塗膜物性をより明確にすることを試みた。また、その結果を基に、折り曲げ加工性に優れた塗膜の設計指針を提案した。

2. 実験

2.1 供試材

塗装用基材には0.6mmの厚みの電気亜鉛めっき鋼板(片面のめっき付着量 20g/m^2)に、クロム酸電解処理(Cr付着量 20mg/m^2)を施したものを使用した。鋼板のめっき付着量が多いと、折り曲げ加工をしたときにめっき層が割れ、その割れが伝搬して塗膜にも亀裂が入ってしまう懸念があるため、めっき付着量の少ない電気亜鉛めっき鋼板を使用した。

プライマーとして、高加工性グレードのポリエステル樹脂系プライマー塗料を用い、前述の電気亜鉛めっき鋼板上に乾燥膜厚が $5\mu\text{m}$ となるようにバーコーターで塗布し、板温が 200°C まで45秒で上がる条件で焼付けた。

トップ塗料は、構造の異なる54種類のポリエステル樹脂に、酸化チタン(石原産業製タイペークCR95)を質量顔料濃度が50mass%となるように添加し、分散して作成した。これらの塗料を、乾燥膜厚が $18\mu\text{m}$ となるようにバーコーターで塗布し、板温が 230°C まで60秒で上がる条件で焼付けた。このようにして作成したプレコート鋼板を切断して、折り曲げ加工性の試験片とした。

また、トップ塗料に使用した54種類のポリエステル樹脂を、乾燥膜厚が $30\mu\text{m}$ となるようにブリキ板にバーコーターで塗布し、板温が 230°C まで60秒で上がる条件で焼付けた。このブリキ板上の塗膜を、アマルガム法⁸⁾によって剥離し、切断して、物性測定用の試験片とした。

2.2 試験方法

2.2.1 プレコート鋼板の折り曲げ加工性

2.1で作成したプレコート鋼板を幅50mmとなるように切断し、塗膜面が外側になるように $10\text{mm}\phi$ のステンレス製の円柱棒に添ってUの字の形に曲げてから、内側に厚み0.6mmの電気亜鉛めっき鋼板を T 枚挟み、 20°C の雰囲気下でプレスすることにより、プレコート鋼板を 180° 折り曲げた。プレス治具の移動速度は 23m/分 とした。曲げ加工された部分の塗膜の状態を30倍の顕微鏡で観察し、塗膜の亀裂が発生しない最小の挟み込み枚数(T)を評価値とした。挟みこみ枚数が少ないほど、曲げ加工部の曲げ R は小さくなる。なお、プライマーまで塗布した状態で $0T$ 曲げ試験を行った場合、プライマー塗膜面に亀裂は観察されなかった。

2.2.2 折り曲げ試験における加工部歪みの測定

折り曲げ加工性に影響する因子を定量的に把握するため

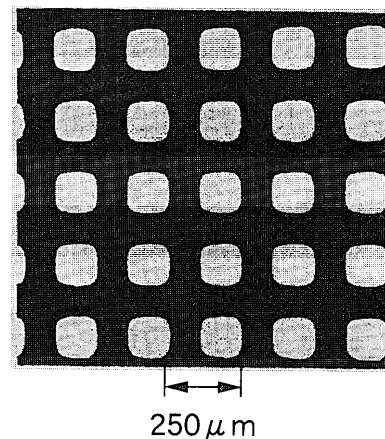


Fig. 1. Printed pattern for strain measurement in bent area.

に、折り曲げ試験の評価値(板の挟み込み枚数 T)に対応する加工歪みを測定した。まず、塗装原板として用いた厚さ0.6mmの電気亜鉛めっき鋼板に感光性塗料(東京応化工業社製)を塗布し、Fig. 1のようなパターン(東京応化工業社製)を有する透明フィルムを塗膜の上に置き、紫外線を照射後、現像して鋼板上にパターンを転写した。次いで、この塗装板を折り曲げ加工し、顕微鏡でそのパターンの歪みを測定することにより、折り曲げ加工を受けた部分の鋼板の歪みを測定し、2.2.1で求めた折り曲げ加工性の評価値 T に対応する歪みを求めた。

2.2.3 塗膜用樹脂の機械的物性

2.1で作成した樹脂のフリーフィルムを $10\times 80\text{mm}$ の短冊状に切断し、厚紙製ホルダーに固定した後、テンシロン型引張り試験機(東洋ポールドウィン社製)を用いて引張り試験を行った。試験は、チャック間距離50mm、クロスヘッドスピード 50mm/分 、温度 20°C の条件で行い、応力-歪み曲線(以下S-S曲線)から破断時の抗張力(TS)、伸び率(EI)を求めた。なお、伸び率は、破断時までのクロスヘッド移動量から求めた。

2.2.4 塗膜用樹脂の動的粘弾性

2.1で作成した樹脂のフリーフィルムを短冊状に切断し、動的粘弾性測定機(東洋ポールドウィン社製)を用いて、周波数10Hz、温度 $-50\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で測定し、貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')、損失正接($\tan\delta$)を求めた。また、 $\tan\delta$ が極大値をとる温度を求め、この温度を樹脂の見かけのガラス転移点(T_g)とした。

3. 実験結果と考察

3.1 折り曲げ加工部の歪み

パターン印刷した鋼板の折り曲げ加工後の歪み(伸び率)の測定結果(歪みの最大値)をTable 1に示した。鋼板を2.1.1の方法で折り曲げ加工したときに、鋼板の厚み方向の中心面は変形しないと仮定すると、鋼板表面の歪み ϵ

Table 1. Measured strain (ϵ) compared with calculated strain (ϵ^*) at bent area in T-bend test.

T	Strain (%)	
	Measured ϵ	Calculated ϵ^*
0	80-100	100
1	60	50
2	40	33
3	30	25
4	20	20

Calculated $\epsilon^* = 1 / (T+1)$

Table 2. Matrix of correlation coefficient between properties; *, significant in 5% significance level, **: significant in 1% significance level.

	E'	E''	tan δ	Tg	TS	EI	No crack T
E'		-0.20	-0.79	0.68	0.73	-0.52	-0.36 *
E''			0.05	-0.22	-0.27	0.30	0.32 *
tan δ				-0.60	-0.59	0.40	0.36 **
Tg					0.71	-0.75	-0.53 **
TS						-0.64	-0.43 **
EI							0.83 **
No crack T							

は式(1)で表わせる。

$$\epsilon = 1 / (T+1) \dots \dots \dots (1)$$

ϵ : 歪み (伸び率)

T: 折り曲げ加工時に間に挟んだ板の枚数

実際には、塗膜の厚みも考慮する必要があるが、ここでは塗膜厚みは無視して計算した。式(1)を用いて求めた歪みも、Table 1に併せて示した。Table 1から、折り曲げ加工部の歪みの実測値は、ほぼ計算値に近い値を示すことがわかった。そこで、以下の解析では、折り曲げ加工部の歪みとして、この計算値を用いることとした。

なお、本試験では幅50mmの折り曲げ加工部について歪みの測定を行ったが、両端部の約5mmを除き歪みの方向は一定で、曲げの中心軸に対して垂直方向の一軸伸びとなっていることが確認できた。

3.2 折り曲げ加工性と樹脂物性との関係

フリーフィルムの機械的物性と粘弾性特性、およびプレコート鋼板の折り曲げ加工性の、各要因間の単相関係数を求め、Table 2に行列の形で示した。また、折り曲げ加工性と各要因間の相関について検定を行い、結果をTable 2中に示した。ここで取り上げたいずれの要因も、折り曲げ加工性に対して有意水準5%で有意であり、特にフリーフィルムの伸び率の影響が大きいことがわかった。しかし、これは各因子間に種々の相互関係が成立しているために、見かけ上相関性が認められた結果だと推定される。そこで、重回帰分析を逐次変数選択法(変数を逐次重回帰式に取り込んだり除いたりすることで検定を行い、要因効果の高い

Table 3. Result of regression analysis; *: significant in 5% significance level, **: significant in 1% significance level.

Factor	SE	F	Regression coefficient
E'	12573	0.45	
E''	12336	1.42	
tan δ	12242	1.81	
Tg	12495	0.77	
TS	13210	2.11 *	0.15
EI	31676	76.35 **	0.91
Multiple correlation coefficient = 0.82			

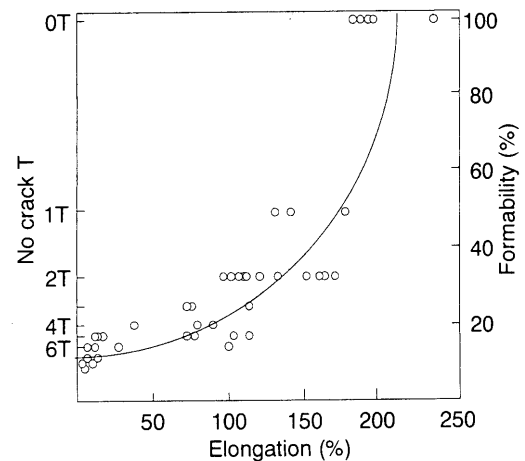


Fig. 2. Relationship between elongation of polyester films and formability of prepainted steel sheets.

変数を決定する方法)で行い、折り曲げ加工性と相関の高い要因を絞り込んだ。その結果、Table 3に示すように、折り曲げ加工性に対してはフリーフィルムの伸び率(EI)の影響が最も大きく、加えて抗張力(TS)の影響も認められること、他の要因に関しては直接的な影響は少ないことがわかった。つまり、静的な測定で求められた機械的物性値の影響が大きく、動的な測定で求められた粘弾性特性の影響は少ないという結果である。今回の動的粘弾性測定で得られる因子(E', E'', tan δ , Tg)は、フリーフィルムが塑性変形しないような微小歪み領域での特性であるために、塗膜が完全に塑性変形するような大きな歪みを受ける折り曲げ加工性に対して、直接的な相関性を与える特性とはなっていないものと考えられる。

重回帰分析で有意と判定された伸び率および抗張力と、折り曲げ加工性との関係を整理して示す。Fig. 2に、フリーフィルムの伸び率と折り曲げ加工性との関係を示した。前述のように、折り曲げ加工性の指標として、挟み込む板の枚数Tの変わりに、各Tにおける歪みの計算値を用いて作図した。この図から、0T(塗膜歪み80~100%)加工可能な塗膜のフリーフィルムは、約180%以上の伸び率を、1T(塗膜歪み50%)加工可能な塗膜のフリーフィルムの伸び率は約130%以上を示すことがわかった。また、Table 2でも示したように、フリーフィルムの伸び率が高い

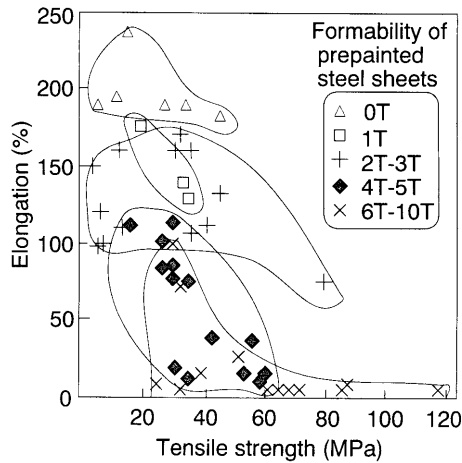


Fig. 3. Relationship between elongation and tensile strength of polyester films, and their effect on formability of pre-painted steel sheets.

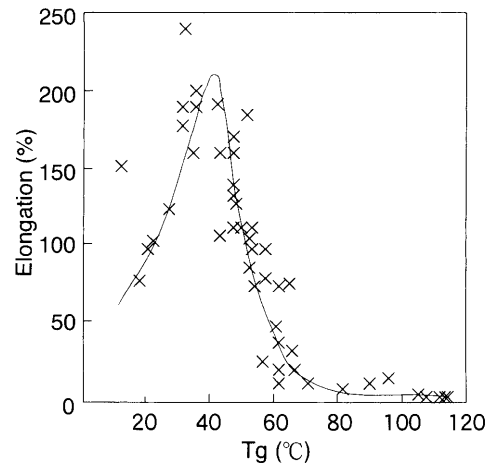


Fig. 4. Relationship between Tg and elongation of polyester films.

ほど、折り曲げ加工性も優れることが確認できた。この結果は、これまでの研究例⁵⁻⁷⁾と同じ傾向となっている。

Fig. 3には、フリーフィルムの抗張力と伸び率との関係をプロットし、同じ折り曲げ加工性を持つデータグループを枠で囲んだ。この図から、同じ折り曲げ加工性を持つレベルでグルーピングした時のフリーフィルムの伸び率と抗張力とは負の相関を示しており、フリーフィルムの伸び率が多少低くても、抗張力が高い場合にはより高い折り曲げ加工性を得ることが可能であることがわかる。これは、塗膜の抗張力が高くなるに従い、歪みを進行させるのに必要な外力の増加率が高くなるために、応力が局部に集中せず、より広い範囲で歪みを受け止めることができるためと考えられる。この効果が顕著でないのは、実際の折り曲げ加工では塗膜の歪みの進行が主に鋼板に従っているため（鋼板の弾性率は塗膜に比べて圧倒的に高いため、曲げ加工時の変形は鋼板に支配される）と考えられ、膜厚が厚くなれば鋼板の影響が少なくなり、この効果が大きくなると予想される。

Fig. 2より、フリーフィルムは、折り曲げ加工によって受ける歪みよりもかなり大きな伸び率を持つ必要があることが示された。この理由はいくつか考えられる。ひとつは、前述のように、プレコート鋼板上の塗膜の変形は鋼板の変形に依存するため、フリーフィルムを引張ったときの変形とやや異なることである。もうひとつは、今回の折り曲げ加工試験における歪み速度が、フリーフィルムの引張り試験における歪み速度の100倍以上速いことが挙げられる。塗膜は粘弾性体であり、歪み速度が速いことは、測定温度が低いことと等価となるため⁹⁾、折り曲げ試験はフリーフィルムの引張り試験に比べてかなり低温で行われたのと同じ効果がある。このため、フリーフィルムでの伸び率が折り曲げ試験での歪みよりもかなり大きいことが必要となった、と考えられる。

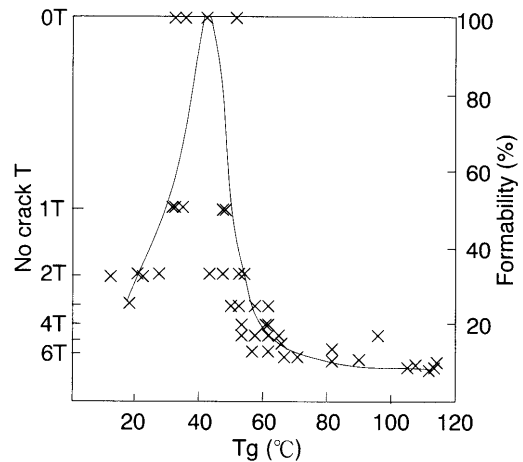


Fig. 5. Relationship between Tg and formability of pre-painted steel sheets.

Table 3から、伸び率と抗張力の2つの因子を説明変数として整理しても、重相関係数 R は0.82（寄与率 R^2 は0.67）であり、折り曲げ加工性のデータのばらつきは大きい。これは、折り曲げ加工性の評価値が目視判定による計数値であること、伸びの小さいフリーフィルムの引張り試験結果のばらつきが大きいことなどの測定誤差や、塗膜の鋼板への密着性の差などの他の因子の影響であると考えられる。

3.3 樹脂のガラス転移点の影響

動的粘弾性特性は、樹脂の分子構造を敏感に反映した特性であるため、間接的な因子、すなわち伸び率や抗張力を決定する因子として作用していると言える。中でも、ガラス転移点は、Table 2からも折り曲げ加工性やその他の因子に対する単相関性が高いことから、間接因子として重要であると考えられる。そこで、Fig. 4にフリーフィルムのガラス転移点と伸び率との関係を、Fig. 5にフリーフィルムのガラス転移点と折り曲げ加工性との関係を示した。

Fig. 4およびFig. 5より、ガラス転移点が約30°C付近に塗膜の伸び率および折り曲げ加工性の極大値があることが

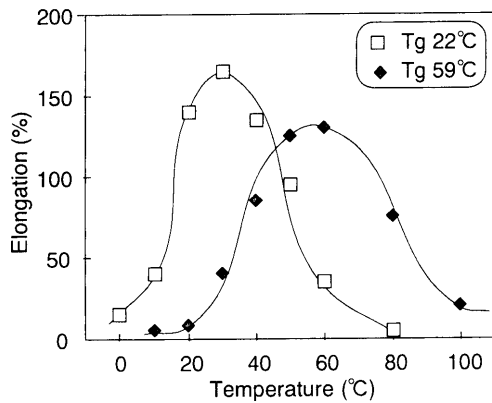


Fig. 6. Effect of temperature on elongation of polyester films; □: Tg 22°C, ◆: Tg 58°C.

わかった。一般的には、ガラス転移点が低いほど伸び率は高くなり、折り曲げ加工性も良好となると考えられているが、これらの図は、ガラス転移点がある値以下になると、逆に伸び率は低くなり、折り曲げ加工性が低下してゆくことを示している。

Fig. 6に、ガラス転移点が22°Cと59°Cの2つの塗膜について、フリーフィルムの引張り試験を行う温度と伸び率との関係を示した。いずれの樹脂でも、樹脂のガラス転移点を少し超える温度領域までは、温度が高いほど伸び率は高くなり、測定温度が樹脂のガラス転移点を大きく超えると、温度とともに伸び率は低くなることがわかった。この結果は、西原ら⁹⁾や坂井ら⁷⁾の研究結果とも、傾向が一致している。一般的に、ゴムに代表される架橋高分子では、温度がガラス転移点よりも低い領域ではエネルギー弾性が支配的で、温度が高いほど弾性率は低くなって伸びが大きくなるが、温度がガラス転移点を超えて高くなるとエントロピー弾性が支配的となり、温度が高いほど伸び率は小さくなることが知られている¹⁰⁾。今回使用したポリエステル樹脂はいずれも架橋構造を持っており、ゴムと同様の挙動を示したものと考えられる。Fig. 4やFig. 5で、ガラス転移点が約30°C以下の樹脂で伸び率や折り曲げ加工性が低下する傾向が見られたのは、本研究における試験温度の20°Cにおいて、これらの樹脂がエントロピー弾性を強く発現したためだと考えられる。

一方、Fig. 7に示したように、樹脂のガラス転移点と抗張力との間には、バラツキは大きいものの、ほぼ正の相関があった。

3.4 樹脂のガラス転移点とS-S曲線の形状

フリーフィルムのガラス転移点と、代表的なS-S曲線の形との関係をFig. 8にまとめた。ガラス転移点が46°C未満の14種類の樹脂のS-S曲線は、すべてタイプ1の形であった。ガラス転移点が46~65°Cの26種類の樹脂の中で21種類が、タイプ2の形のS-S曲線を示した。また、ガラス転移点が65°Cを越える14種類の内、11種類のS-S曲線がタイプ3の形であった。このように、S-S曲線の形は、樹脂

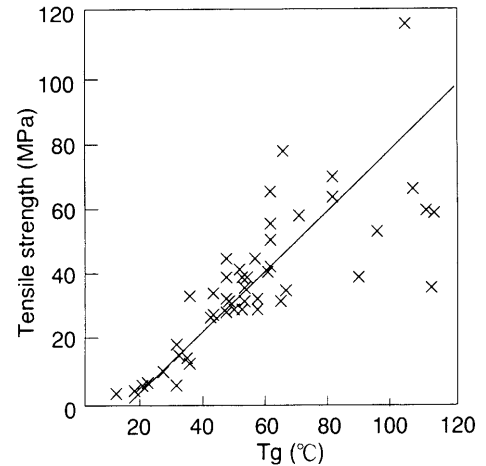


Fig. 7. Relationship between Tg and tensile strength of polyester films.

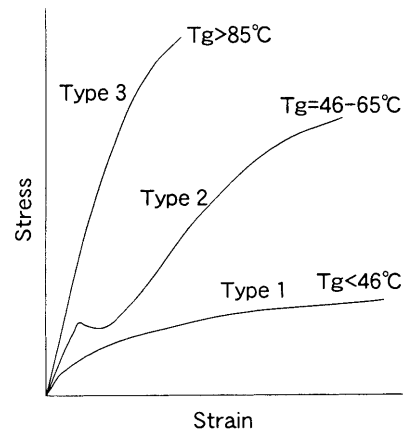


Fig. 8. Relationship between Tg and shape of S-S curve of polyester films.

のガラス転移点と測定温度（本実験では20°C）との関係で決まることがわかる。つまり、ガラス転移点が低く、測定温度でゴムの性質（良く伸びる）が出る塗膜はタイプ1に、逆にガラス転移点が高く、測定温度でガラス領域にある塗膜（硬い）はタイプ3に、測定温度でガラス転移領域にあるものはタイプ2に分類される。塗膜の強靱性の指標となるS-S曲線に囲まれた部分の面積（フィルムの破断エネルギーに相当）は、タイプ2が最も大きくなる傾向にあることから、タイプ2のS-S曲線を示す塗膜（使用環境でガラス転移領域にある塗膜）の範囲で、いかに伸び率を上げることができるかが、プレコート鋼板における塗膜設計のひとつのポイントであると考えられる。

4. 結言

プレコート鋼板の折り曲げ加工性と塗膜物性との関係を調べた結果、折り曲げ加工性は塗膜の伸び率が高いほど、また同じ伸び率であれば抗張力が高いほど良好であることがわかった。また、塗膜の伸び率は、ガラス転移点がある温度以上（本報では約30°C）の樹脂では、ガラス転移点

が低いほど伸び率が高くなるが、その温度以下の樹脂では逆にガラス転移点が低くなるほど伸び率が低くなり、この現象はある温度で発現する弾性の種類によって説明できることを明らかにした。さらに、S-S曲線の形は樹脂のガラス転移点が支配していることを示し、使用環境でガラス転移領域にある樹脂を用いて伸び率を確保することが、家電筐体用のように折り曲げ加工性が重視されるプレコート鋼板の塗膜を設計する上で、重要であることを提案した。(本報の内容は、日本鉄鋼協会第117回春季講演大会で発表した¹¹⁾。)

文 献

- 1) K.Ueda and H.Kanai: *J. J. Soc. Colour Mater.*, **72** (1999), 525.
- 2) K.Ueda, H.Kanai, T.Suzuki and T.Amari: *Prog. Org. Coatings*, **43** (2001), 233.
- 3) K.Ueda, H.Kanai and T.Amari: *Prog. Org. Coatings*, **45** (2002), 15.
- 4) K.Ueda, H.Kanai and T.Amari: *Prog. Org. Coatings*, **45** (2002), 267.
- 5) M.Nishihara and T.Shiota: *Bosei Kanri*, **82** (1982), No. 9, 15.
- 6) K.Masuhara and T.Sakai: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **46** (1982), 71.
- 7) T.Sakai and H.Ozawa: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **45** (1981), 56.
- 8) A.Carrick: *JOCCA*, **259** (1983), 54.
- 9) 井本 稔, 藤代亮一編: 高分子化学教程, 朝倉書店, 東京, (1970), 429.
- 10) 井本 稔, 藤代亮一編: 高分子化学教程, 朝倉書店, 東京, (1970), 370.
- 11) H.Kanai, N.Ueno, K.Kubota and J.Oka: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 574.