

DCB 試験片を用いた塗装鋼板の塗膜／鋼板界面の破壊じん性評価

原 圭介*・今中 誠*

Evaluation of Interfacial Fracture Toughness between Paint and Steel Sheet in Paint-coated Steel Sheet System Using DCB Specimen

Keisuke HARA and Makoto IMANAKA

Synopsis : A method for evaluating the interfacial adhesion strength between paint layer and chromate-coated steel sheet in the paint-coated steel sheet system was proposed. Three kinds of the steel sheets modified with chromic acid which contained various content of colloidal silica and a paint composed of a mixture of alkyd resin and silica particles were used as specimens for the experiment. The adhesion strength was evaluated by the critical strain energy release rate at interfacial crack initiation. To measure the critical strain energy release rate, an asymmetric double cantilever beam specimen was used, where an interfacial pre-crack was induced between the paint layer and steel sheet. When the crack propagates along the interface between paint layer and chromate-coated steel sheet, it was observed that the critical strain release rate increase with increasing the content of colloidal silica in the chromate-coated steel sheet. Similar dependency of the silica content on the adhesion strength had been also confirmed in the cross cut tests. This signified that the interfacial adhesion strength could be evaluated quantitatively by the critical energy release rate.

Key words : mechanical testing; paint-coated steel sheet; interfacial fracture toughness.

1. 緒言

最近、亜鉛めっき鋼板に有機塗装した鋼板の需要が増加している。これら塗装鋼板は成型加工工程をへて製品の外装形状になるため、加工に伴う曲げや引張荷重により塗装が剥離しないことが必要とされ、より高い密着強度をもつ皮膜ならびに鋼板の表面処理方法の開発が求められている。現状において密着強度の評価には、塗膜表面に1×1mmの升目をカッターナイフできりつけた後、セロテープにより引き剥がしその塗膜残存率を調べる方法がJISに規定され広く利用されている¹⁾。しかし、この評価方法は、定性的に密着性の優劣を調べるものであり、密着強度を定量的に把握するためのものではない。Fig. 1(a)に示

すように接着剤を用いて塗膜／界面の引張強度測定法もJISにより規定されているが²⁾、完全な界面破壊が生じる場合はまれで、多くの場合、Fig. 1(b)に示すように破断面は界面破壊と塗膜層内の凝集破壊が混在した形態をとり、界面強度か塗膜自体の強度であるか判別困難である。

最近、金属や有機材料を問わず皮膜界面強度の定量的評価方法の確立が種々の産業分野において求められている。現状において、有望視されている皮膜および接着層の界面強度測定方法の代表例をFig. 2(a)~(d)に示す。(a)はセラミックコーティング膜の密着強度をナノインデンターにより負荷した際のき裂の進展挙動から応力拡大係数により評価しており³⁾、(b)は金属表面上の高分子フィルムの密着強度をフィルムがはがれる際の剥離エネルギーにより評価

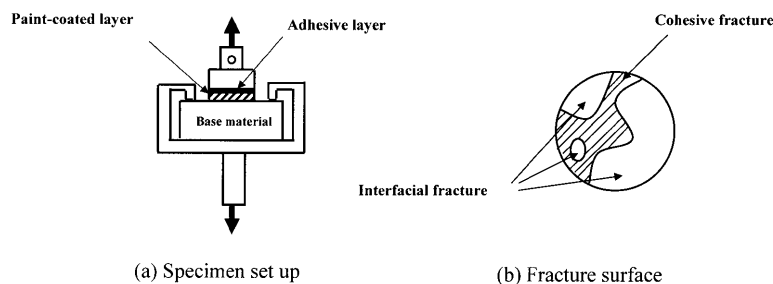


Fig. 1. Testing method of adhesion strength between organic coating layer and metallic material based on JIS K5600-5-7.

平成18年8月30日受付 平成18年10月20日受理 (Received on Aug. 30, 2006; Accepted on Oct. 20, 2006)

* 大阪教育大学技術教育講座 (Department of Technology Education, Osaka University of Education, 4-689-1 Asahigaoka Kashiwara 582-8582)

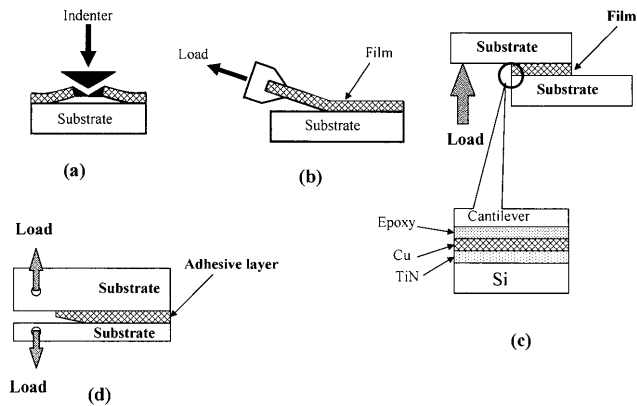


Fig. 2. Schematic illustrations of popular evaluation methods of interfacial strength.

している⁴⁾。材料の組合せでは塗装鋼板は(b)に相当するが、皮膜が極めて薄いため、このような試験の実施は困難である。(c)はLSI等に使用されるサブミクロン膜の密着強度の測定方法を示している⁵⁾。このような薄膜では予き裂の導入が極めて困難であるため、端部の応力特異性に基づいた密着強度が評価されている。(d)は上下の鋼板板厚の異なる非対称DCB (Double cantilever beam)接着継手試験片を用いた接着層／被着体界面強度の測定法を示している⁶⁾。この方法は上下の鋼板板厚比を変えることにより、き裂の屈曲角を比較的広範囲に調整することが可能であることや、通常の引張試験機を用いて試験できることなど、接着継手以外の有機材料／金属界面の破壊じん性試験方法としては優れた方法であると考えられる。

本研究では、塗膜／亜鉛めっき鋼板界面に剥型処理により予き裂を導入した塗装鋼板を作成し、これをFig. 2(d)に示した上下板厚の異なる鋼板に接着することにより作成した非対称DCB試験片を使用して塗膜／鋼板界面の破壊じん性値の評価を試みた。

2. 実験方法

本実験では厚さ0.5mmの市販の電気亜鉛めっき鋼板にTable 1に示す3種類の表面処理を約0.1mm施して塗装を行ったものを塗膜試験片とした。クロメートAは、還元クロム酸とゲル状シリカにより、クロメートBは還元クロム酸のみにより下地処理されたものであり、クロメートCはシリカ濃度をAの1/2に調整したものである。また、塗料にはアルキドメラミン系塗料にシリカを30%含有させた塗料を使用した。なお、塗膜／鋼板界面に予き裂を導入させた塗膜試験片をFig. 3(a)に示す。試験片作成方法は以下の通りである。シリコーン変成タイプのアルキド系剥型剤(リンテック(株))をメチルエチルケトンにより希釈した溶液に浸し、溶媒を揮発させた後、加熱処理を行うことにより、剥離層を鋼板上に形成させた。その後、鋼板全面に

Table 1. Chromate-coated steel sheets used for fracture toughness test.

Surface modification of steel sheets	Silica content in the chromate layer (mg/m ²)	Silica content in the paint (wt%)	Curing process	
			Temperature (°C)	Time (min)
Chromate A	20~70	30	130	10
Chromate B	0	30	130	10
Chromate C	10~35	30	130	10

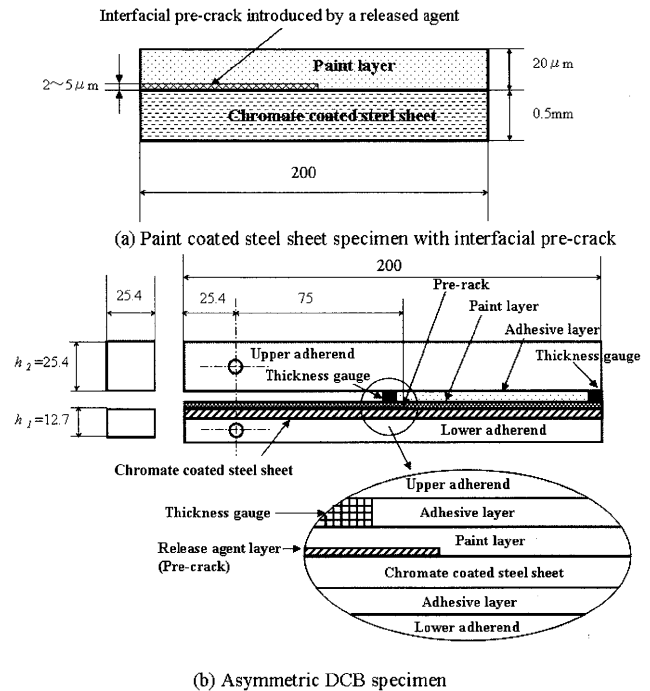


Fig. 3. Shape and sizes of the asymmetric DCB specimen for evaluating interfacial fracture toughness between paint layer and steel sheets.

バーコーダ(#28)を用いて塗料の塗布を行った。なお、塗料の焼き付け条件は到達板温130°C、10分とした。このように作成した塗膜試験片をFig. 3(b)に示すように上下板厚比 $h_2/h_1=2$ に設定された厚肉の鋼板被着体に加熱による塗膜への影響を避けるため、2液性常温硬化エポキシ接着剤(アルテコ社製)により接着し、破壊じん性試験に供した。なお、バーコーダによって塗布された塗膜厚さが均一であるか確認するため、塗膜／鋼板の段差をレーザ顕微鏡(オリンパス社製LEXT OLS3500)により測定を行った。Fig. 4は測定結果の一例を示す。図より、塗膜層が極めて平らであること、また、その塗膜厚はほぼ20 μ mであることが認められる。

破壊じん性試験は、島津製万能材料引張試験機(DCS-5000)を用いてクロスヘッド速度、 $v=0.02$ mm/minと $v=$ mm/minの条件で行った。なお、荷重点変位の測定には接触式変位計(MTS製 Extensometer 634.12F-24)を使用した。また、界面に残存する塗料の状態を調べるため、蛍光顕微鏡による破面観察を行った。

さらに、応力解析に際して必要な塗膜の応力-ひずみ曲線を求める目的で塗膜自体の引張試験を行った。引張試験

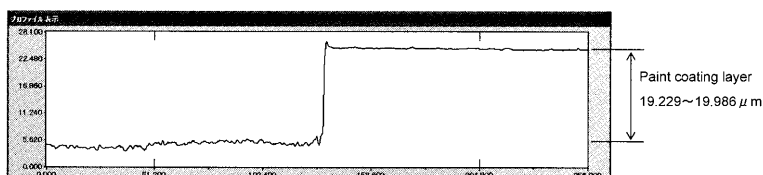


Fig. 4. An example of height measurement near the end of paint coating layer.

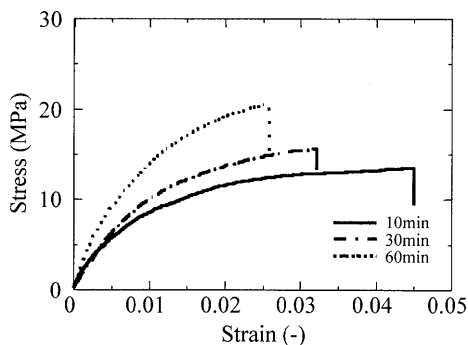


Fig. 5. Stress strain curves for the paint layers with various curing time.

に供したダンベル試験片は幅210 mm高さ297 mmの予め剥型剤を塗布された鋼板に塗料を塗布し硬化させたものを、鋼板より剃刀を用いて幅20 mm、長さ170 mm、厚さ20 μmの寸法で裁断のち塗膜を剥し作成した。引張試験には前川試験機製作所製ねじ式万能試験機(MAG-GV)を用いてクロスヘッド速度、 $v=1\text{ mm/min}$ の条件で試験を行った。なお、荷重点変位の測定にはCCDカメラにより非接触で測定した。

3. 実験結果

3.1 塗膜の応力-ひずみ曲線

本実験で使用した塗膜の応力-ひずみ曲線を Fig. 5 に示す。図より、硬化時間を長くするにつれて最大応力が増加し、破断ひずみが低下することが確かめられた。また、硬化時間10分および30分のヤング率はほぼ等しいが、硬化時間を60分まで増加させるとヤング率が大きく増加することが認められた。さらに、同図より、シリカ含有率が多いにもかかわらず顕著な塑性変形を伴って延性的に破断していることが認められる。図中の10分硬化の条件が、破壊じん性試験に供した塗料の焼付け時間である。Fig. 5より求めたヤング率や降伏応力等の材料常数をまとめ Table 2 に示した。これらの値は後述する DCB 試験片の応力解析に使用した。

3.2 非対称 DCB 試験片の引張試験結果

Fig. 6, 7 は3種類の塗膜試験片を用いて作成した DCB 試験片の荷重-変位曲線と破面における塗料の残存状態を調べるため蛍光顕微鏡写真をそれぞれ示している。なお、Fig. 6 の荷重-変位曲線は各条件において3回測定した中で

Table 2. Material constants used for the stress analysis.

Adherend	Young's modulus: 205.8 GPa	
	Poisson's ratio: 0.33	
Adhesive layer	Young's modulus: 2740 MPa	
	Poisson's ratio: 0.38	
Paint layer	Young's modulus: 1320 MPa	
	Poisson's ratio: 0.33	
	Yield stress: 3 MPa	
Work hardening data		
	Break point ϵ_p	Stress (MPa)
	0.0068	6.351
	0.0115	8.64
	0.0211	1.12
	0.0259	1.19
	0.0316	1.22

最大荷重が最も高い曲線を採用している。Fig. 6より、鋼板表面にシリカを含有しないクロメート B 塗膜試験片では引張速度によらず最大荷重に達した後、1~2度の荷重の増減を繰り返して破断にいたっている。最大荷重は引張速度によらず、3種類の試験片で最も低い値を示している。なお、すべての塗膜試験片に共通して $v=0.02\text{ mm/min}$ の場合は最大荷重に達した後、荷重が急速に低下しているが、 $v=50\text{ mm/min}$ では台形状の荷重-変位曲線を示している。また、クロメート B 塗膜試験片の破面の塗料の残存状態は Fig. 7(b)より、引張速度によらず予き裂先端から先では樹脂の残存物による蛍光がほとんど観察されない。このことは、き裂は塗膜/鋼板界面を伝播したことを示している。

次に、クロメート C 塗膜試験片では Fig. 6 に示されるように最大荷重は引張速度によらずクロメート皮膜層内のシリカ濃度の増加に対応して、クロメート B 塗膜試験片の最大荷重よりも高い。塗料の残存状態も Fig. 7 に示されるようにクロメート B 塗膜試験片と同様、引張速度によらず予き裂先端以降では塗料の残存物はほとんど存在していない。

クロメート皮膜層内のシリカ含有率の最も高いクロメート A 塗膜試験片の $v=0.02\text{ mm/min}$ における荷重変位曲線の最大荷重は Fig. 6(b) に示されるように、3種類の試験片の

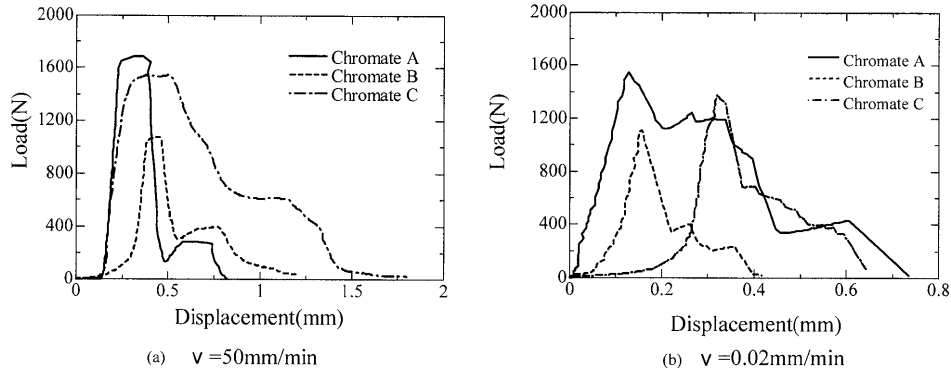


Fig. 6. Load displacement curves for DCB specimens.

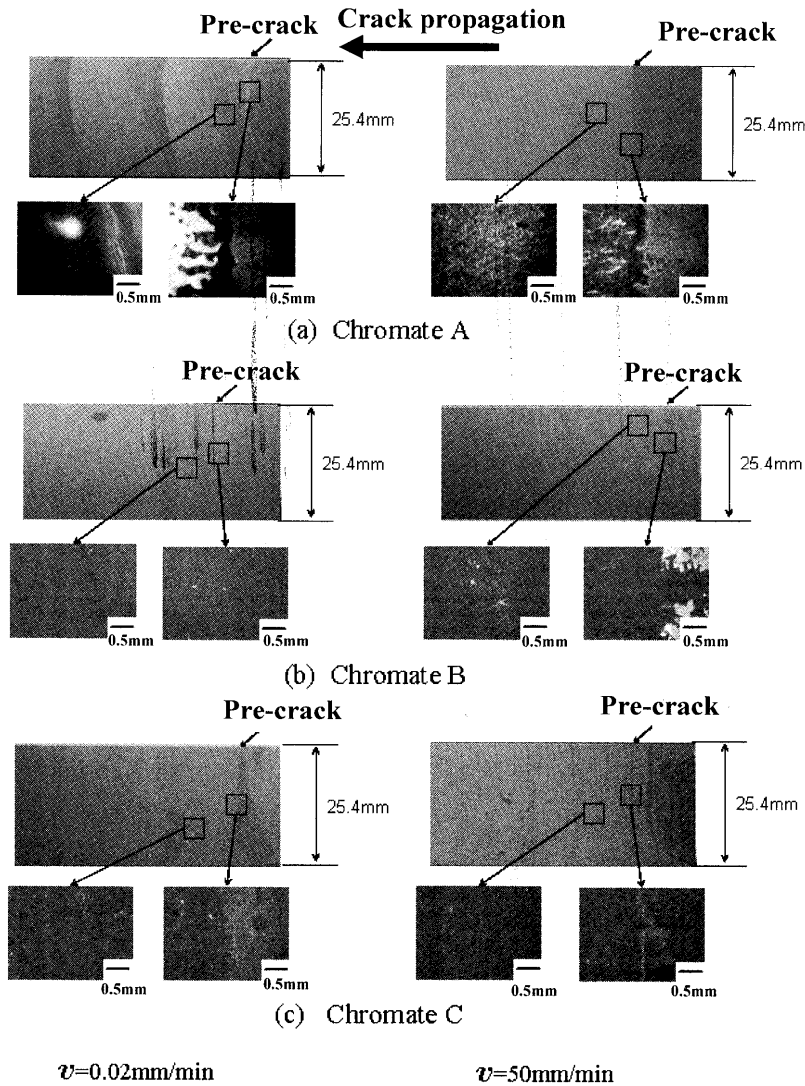


Fig. 7. Macroscopic view of the fracture surfaces, where some parts are enlarged by fluorescence micrographs.

中で最も高い値を示している。しかし、その破面は Fig. 7(a) に示されるように、予き裂先端付近において、鋼板界面が露出しているものの、その後、塗膜の残存物が存在し、マクロ的に界面破壊と凝集破壊の残存した破壊形態を示しており、荷重-変位曲線は界面の密着強度を表しているとは言いがたい。一方、クロメート A 試験片の $v=50\text{ mm/min}$

の場合においても Fig. 6(a) に示されるように荷重-変位曲線の最大荷重は $v=0.02\text{ mm/min}$ の場合と同様、3 種類の中で最も高い値を示している。しかし、クロメート A 試験片の破面は Fig. 7(a) に見られるように、クロメート B, C 塗膜試験片に比べると細かく分散した塗膜残存物が認められるものの $v=0.02\text{ mm/min}$ 場合のような大きな残存物や停留

Table 3. Surface roughness of chromate-coated steel sheets.

	R_z (μm)	R_a (μm)
Chromate A	4.729	0.735
Chromate B	4.620	0.711
Chromate C	4.125	0.669

線は認められずマクロ的な界面強度を反映していると考えられる。なお、クロメートBおよびC塗膜試験片と異なり残存物が細かく分散した形状を示していることは鋼板表面形状との関連が予想される。

そこで、クロメートA, B, Cの表面処理を施した3種類の鋼板の塗装前の表面形状をレーザ顕微鏡により観察しFig. 8に示した。3種類の中でクロメートCは最も凹凸の周期が長く平坦な形状をしている。クロメートA, Bは凹凸の周期も凹凸の大きさも良く似ている。次に、このような表面形状データに基づき各鋼板について長軸方向にランダムに10箇所の表面粗さの平均値を最大粗さと平均粗さで示したものをTable 3にまとめた。同表より、Fig. 8の傾向と同様、クロメートCは最大粗さおよび平均粗さともにクロメートA, Bに比べて低くなっている。一方、クロメートAおよびクロメートBを比較するとクロメートAの最大粗さと平均粗さともクロメートBよりもやや高く、クロメートAは3種類の鋼板の中で最も粗さが大きくなっている。クロメートBは先に示したように密着力が低いため、凹部の塗膜も試験片に剥ぎ取られたものと予想されるが、クロメートAでは密着力が高いため、鋼板の凹部に残存物が残りやすくなり、Fig. 7(a)のような破面形状をとったものと推察される。

3.3 非対称DCB試験片の応力解析と臨界エネルギー解放率

Fig. 9に示す非対称DCB試験片において異種材料界面の上のき裂を有する場合、き裂前方の界面上における応力分布は、次式のように示される⁷⁾。

$$(\sigma_{yy} + i\sigma_{xy})_{\theta=0} = \frac{K_I + iK_{II}}{\sqrt{2\pi r}} \left(\frac{r}{l_k}\right)^{ie} \dots\dots\dots (1)$$

$$\alpha = \frac{\mu_1(\kappa_2 + 1) - \mu_2(\kappa_1 + 1)}{\mu_1(\kappa_2 + 1) + \mu_2(\kappa_1 + 1)}, \quad \beta = \frac{\mu_1(\kappa_2 - 1) - \mu_2(\kappa_1 - 1)}{\mu_1(\kappa_2 + 1) + \mu_2(\kappa_1 + 1)},$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{1-\beta}{1+\beta}\right) \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 $\kappa_i = 3 - 4\nu_i$ 。

(2)式において K_I と K_{II} はモードIおよびIIの応力拡大係数、 $\nu_{1,2}$ と $\mu_{1,2}$ は、それぞれ材料1, 2のポアソン比およびせん断弾性係数、 r はき裂先端からの距離、 l_k は特性寸法である。なお、ここでは材料1は鋼板、材料2は塗膜を示している。なお、 α, β はDundursパラメータ、 ε は異種材料の常数と呼ばれている。き裂先端部近傍の垂直応力とせん断応力の比を(1)式の偏角により示すと(3)式のようなになる^{8,9)}。

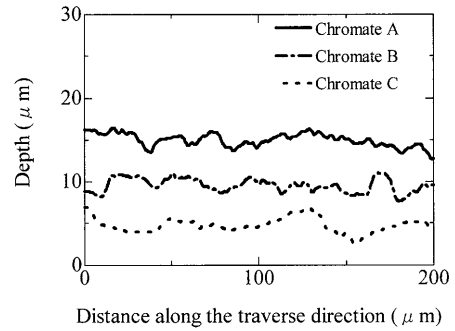


Fig. 8. Example of surface traces for the chromate-coated steel sheets.

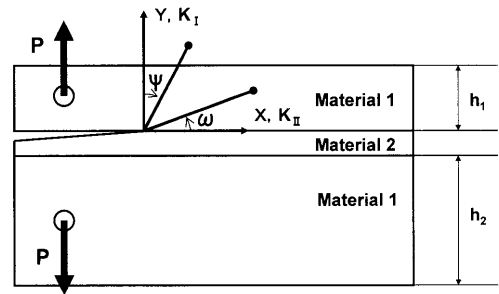


Fig. 9. Asymmetric DCB specimen.

$$Arg(\sigma_{yy} + i\sigma_{xy}) = \Psi + \varepsilon \ln\left(\frac{r}{l_k}\right) \dots\dots\dots (3)$$

なお、(3)式の Ψ はFig. 9に示される応力拡大の偏角であり(4)式で示される。

$$\Psi = \arctan\left(\frac{K_{II}}{K_I}\right) \dots\dots\dots (4)$$

なお、この値は K_{II} の正負により、 $-\pi < \Psi < \pi$ の間の値をとり、 $r = l_k$ の場合、(3)式の偏角と一致する。さらに、Fig. 9に示すようなDCB試験片では、 $r = l_k$ の場合の偏角 Ψ は次式のように与えられている^{6,8)}。

$$\Psi = \phi + \gamma \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 ϕ は、試験片全体を均一と仮定した場合の偏角であり、(6)式で示される¹⁰⁾。

$$\phi = -\arctan\left(\frac{1}{\tan^2 \varphi}\right) \dots\dots\dots (6)$$

$$\varphi = \frac{1}{2\pi} \left(0.574 + 0.033 \left(\frac{h_2}{h_1}\right) + 0.805 \left(\frac{h_2}{h_1}\right)^2 - 0.413 \left(\frac{h_2}{h_1}\right)^3 \right) \dots\dots\dots (7)$$

また、式(5)の γ は被着体と接着剤のDundursパラメータ α と β のみの関数で与えられている。

ここでは上記解析手法に従って本試験片の偏角 Ψ の解析を行った。(2)式の鋼板(1)および塗膜(2)の材料定数

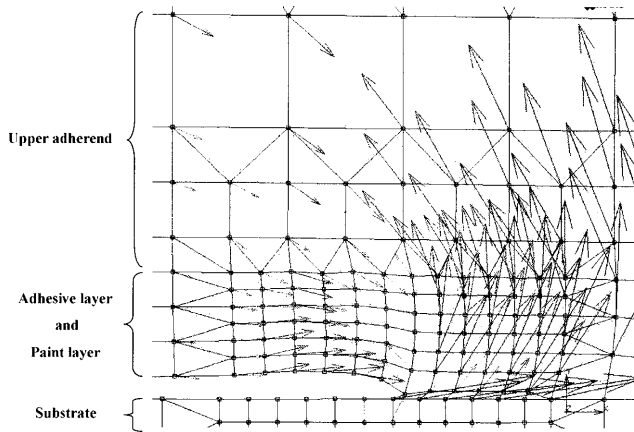


Fig. 10. Vector plots of the maximum principal stress.

に Table 2 に示した材料定数を代入すると、 $\alpha=0.987$, $\beta=0.493$, $\varepsilon=-0.172$ となる。 α および β を Suo らの表に当てはめると、 γ はおよそ -10° 以下の値をとる¹¹⁾。また、破壊じん性試験に使用した非対称 DCB 試験片の板厚比 $h_2/h_1=0.5$ を (6) 式に代入すると、 $\phi=-22^\circ$ となり、特性寸法において、偏角 Ψ は -32° 以下の負の値をとる。 $\Psi < 0$ の場合、 $\omega > 0$ となることが池田らにより示されている¹⁰⁾。したがって、き裂は鋼板側に向うことから、理論上、鋼板と塗膜界面に沿ってき裂は進展することが予想される。

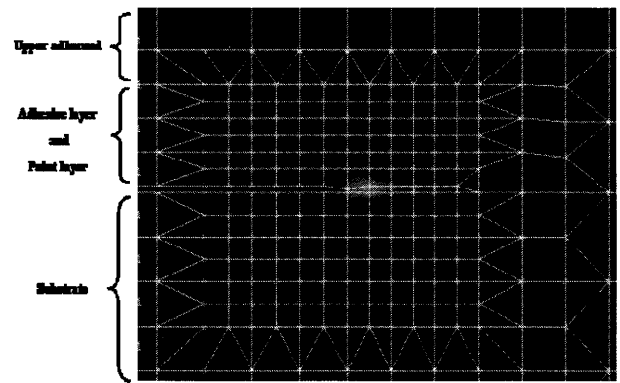
Fig.10, 11 に $h_1/h_2=0.5$ の場合について、界面き裂先端付近の平面ひずみ応力状態を仮定して、Table 2 の材料定数を用いて有限要素法により計算したベクトル線図ならびに塑性ひずみ分布図を示す。

Fig.10 より、き裂先端付近の塗膜層における主応力方向と界面き裂の進行方向との角は鋭角であることが認められる。き裂は主応力と垂直方向に向かうため、前述したように屈曲角 ω は鋼板側に向かい Suo らの解析結果の傾向と一致する¹¹⁾。また、Fig.11(a), (b) は負荷応力が Fig. 6 に示したクロメート B および C の最大荷重よりやや低い 520 N および 1430 N を負荷した場合の塑性ひずみ分布を示している。いずれの場合も、き裂先端を中心に界面に沿って塑性ひずみが生じており 1430 N の場合は、塑性ひずみが接着層界面付近にまで及んでいる。これは、前述したように上下被着体の非対称性により、き裂先端部におけるせん断応力成分の割合が大きくなるため、塑性変形が起りやすくなったものと考えられる。

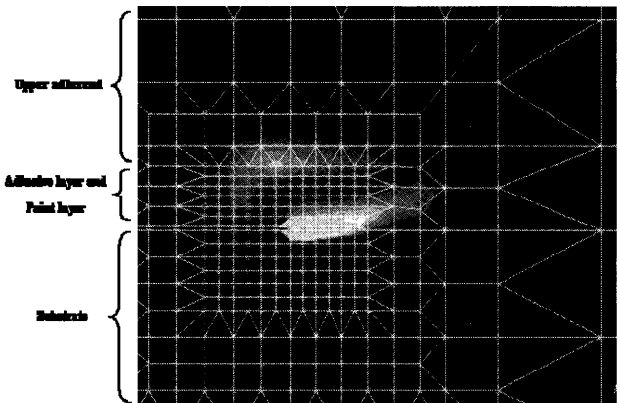
次に、臨界エネルギー解放率の計算結果について示す。DCB 試験片では、臨界エネルギー解放率は次式により与えられる¹¹⁾。

$$G_c = \frac{P_{\max}^2}{2B} \frac{dC}{da} \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式において、 P_{\max} は荷重-変位曲線の最大荷重、 C はコンプライアンス、 a はき裂長さである。なお、ここで



(a) 520N



(b) 1430N

Fig. 11. Contour plots of the Mises equivalent plastic strain.

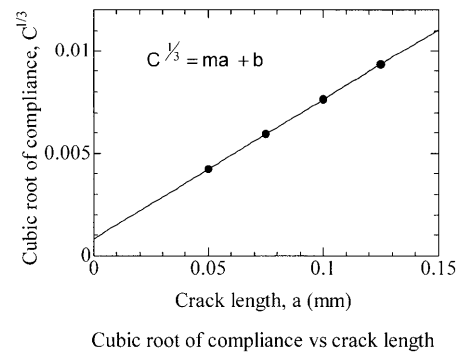


Fig. 12. Calculated cubic root of compliance vs. crack length for the asymmetric DCB specimen.

は本実験で使用した非対称 DCB 試験片についてき裂長さを 50~125 mm まで変化させて、3次元有限要素解析を行い、各き裂長さの荷重-変位線図の傾きよりコンプライアンスを算出し、コンプライアンスとき裂長さの関係を求め Fig.12 に示した。Fig.12 に示すように通常の DCB 試験片と同様にはりのたわみ式より導かれるコンプライアンスの立方根とき裂長さの間に線形関係が成立している¹¹⁾。ここでは、臨界エネルギー解放率は図中に示した回帰式に基づいて次式より算出した。

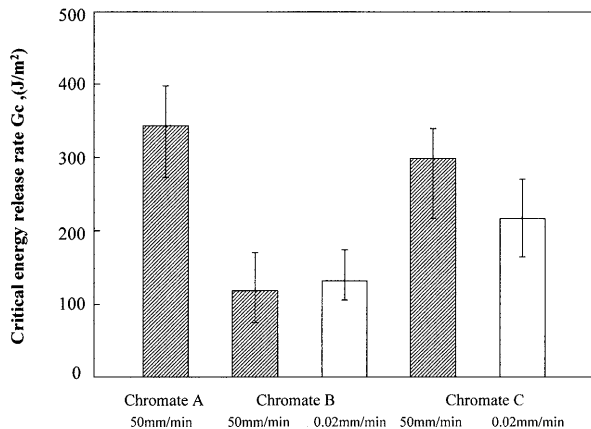


Fig. 13. Effect of surface treatment on the critical energy release rate.

$$G_c = \frac{P_{\max}^2}{2B} \cdot 3mC^{2/3} \dots\dots\dots(9)$$

Fig.13は、クロメートA, B, C処理を施した塗膜試験片の臨界エネルギー解放率を示している。なお、図に示した値は、平均値を示し、上限値と下限値をエラーバーで示した。Fig. 6の最大荷重に基づき計算された臨界エネルギー解放率はエラーバーの上限値に対応している。前述したようにクロメートBおよびC試験片では引張速度によらず界面破壊が生じていることから最大荷重に基づいて求めた臨界エネルギー解放率は塗膜/鋼板界面の破壊じん性値を示していると考えられる。同図より、クロメートBおよびCの破壊じん性値を比較すると引張速度によらずクロメートCの破壊じん性値はクロメートBのそれを上回り、鋼板中のシリカ含有率の増加に伴い、密着力が増加するといった碁盤目試験より得られた密着性評価試験の傾向と一致している。一方、クロメートA塗膜試験片では引張速度の低い $v=0.02$ mm/minの場合には一部凝集破壊が生じ、最大荷重値に基づいて求めた界面の破壊じん性値と言いたためこの場合のエネルギー解放率は同図には記載していない。一方、 $v=50$ mm/minの場合の場合にはクロメートA塗膜試験片においてもマクロ的な界面破壊を起こしているので図中にエネルギー解放率を記載した。同図より、 $v=50$ mm/minの場合、3種類の塗膜試験片の臨界エネルギー解放率を比較すると、クロメートA塗膜試験片の臨界エネルギー解放率が最大値を示し、クロメートC, B塗膜試験片の順に臨界エネルギー解放率が低下していることが認められる。このようなシリカ

含有率の増加に伴う臨界エネルギー解放率の増加傾向は碁盤目試験の残存率の傾向と一致している。

5. 結言

亜鉛めっき鋼板にシリカ含有率の異なるクロメート処理を施した鋼板/塗膜界面の密着強度の評価を行うため、鋼板/塗膜界面に離型剤の塗布により予き裂を導入した板厚0.5 mmの塗装鋼板を12.7 mmと24.5 mmの板厚の異なる厚肉鋼板に接着することにより非対称DCB試験片を作成し、き裂の進展時の臨界エネルギー解放率によって界面密着強度の評価を試みた。その結果、負荷速度(50 mm/min)における臨界面エネルギー解放率はクロメート層内のシリカ濃度の増加に伴って増大し、碁盤目試験の残存率の傾向と一致した。このことから、これまで碁盤目試験により定性的にしか評価しえなかった塗膜/表面処理鋼板の密着強度が界面破壊の際の臨界エネルギー解放率により一部、定量化できた。

本論文は、(社)日本鉄鋼協会の研究会「表面処理鋼板の塗膜密着性機構解明および評価方法の確立」(座長 中前勝彦)(平成15年4月-平成18年3月)で行われた活動の一部をまとめたものである。また、本研究の費用の一部は、(社)日本鉄鋼協会から援助をいただきました。また、剥型剤および接着剤はリンテック(株)およびアルテコ(株)よりご提供をいただきました。レーザー顕微鏡による破面観察にはオリンパス(社)に御協力いただきました。ここに、感謝の意を表します。

文 献

- 1) JIS K5600-5-6.
- 2) IS K5600-5-7.
- 3) B.Bhushan: *Diamond Relat. Mater.*, **8** (1999), 1985.
- 4) A.J.Kinloch and C.C.Williams: *Int. J. Fract.*, **66** (1994), 45.
- 5) T.Kitamura, T.Shibutani and T.Ueno: *Eng. Fract. Mech.*, **69** (2002), 1289.
- 6) A.R.Akisanya and N.A.Fileck: *Int. J. Fract.*, **58** (1992), 93.
- 7) F.Erdogan: *ASME J. Appl. Mech.*, **32** (1965), 403.
- 8) J.W.Hutchinson and Z.Suo: *Adv. Appl. Mech.*, **29** (1992), 63.
- 9) G.Bao, S.Ho, Z.Suo and B.Fra: *Int. J. Solids Structures.*, **29** (1992), 1105.
- 10) T.Ikeda, Y.Komohara, A.Nakamura and N.Miyazaki: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **A66** (2000), 796.
- 11) Z.Suo and J.W.Hutchinson: *Mater. Sci. Eng. A*, **A107** (1989), 135.
- 12) 岡村弘之: 線形破壊力学入門, 培風館, 東京, (1978), 57.