フッ素樹脂鋼板の結晶化と加工性[†]

藤 村 亨* 片 山 道 雄** 下 村 順 一**
白 神 健 志*** 瀬 戸 浩 二*** 坂 本 安 平***

Crystallization and Formability of Polyvinylidene Fluoride Resin Coating

by

Toru FUJIMURA*, Michio KATAYAMA**, Jun-ichi SHIMOMURA**,
Kenji SHIRAGAMI***, Kouzi SETO***
and Yasuhei SAKAMOTO***

The crystallization and formability of polyvinylidene fluoride resin (PVDF) coated steel sheet were examined by the thin film X-ray diffraction method. The integrated intensity of (020) diffraction peak increased and the integrated intensity of (110) decreased with increasing cooling water temperature after glazing of fluoride resin and acrylic polymer. At the temperature of cooling water from 20 to 45°C, the lattice spacing of (020) decreased continuously, and that of (110) increased continuously. Above 45°C, the lattice spacings of (020) and (110) did not change. At the temperature of cooling water from 20 to 40°C, the integral breadths and the full widths of half maximum of (110) and (020) did not change, while they decreased continuously above 40°C. It was clarified that when the cracks in PVDF are generated, the integral breadth decreases, and therefore when the decrease of the integral breadth is suppressed, the formability of the PVDF-coated steel sheet becomes excellent.

Key words : Crystallization, Formability, Polyvinylidene fluoride resin coating,
Thin film X-ray diffraction method, Integral breadth

1 緒 言

フッ素樹脂鋼板(フッ素樹脂+アクリル系樹脂)は、耐食性、加工性に富んでおり、建築、家電、自動車あるいは、家具などに多量に使用されている。しかしながら、製造条件によってはプレス加工した時に曲げ部に割れが発生することがあり、ラインでの作業管理あるいは、製品の品質管理など厳密に行う必要がある。今回、樹脂焼付け後の冷却条件(冷却終了板温、冷却水温度)の違いによる結晶化への影響および結晶化と加工性との関係について検討したので報告する。

2 実 験 方 法

2・1 供試材

以下に示す3種類の試料を用いた。

(1) 熔融 Zn めっき鋼板に塗装後、フッ素樹脂とアクリルポリマーを約7:3に混合し、245°Cで60秒焼付けた試料A。Fig. 1に試料Aの断面を模式図で示す。このフッ素樹脂鋼板(polyvinylidene fluoride resin coated steel sheet = PVDF-coated steel sheet)を230°Cに再加熱後、20~60°Cに変化させた冷却水に5秒間浸し、その後板温を測定し、試料とした。冷却条件をTable Iに示す。なお、冷却水は水温を一樣にするためにかく拌した。

(2) 比較のため鋼板にフッ素樹脂(フィルム)のみを245°Cで60秒焼付け、190°Cに降温後放冷し、はく離した試料B。

Fig. 1. Cross section of polyvinylidene fluoride resin coating (specimen A).

Table I. Cooling condition of specimen A.

No.	Cooling starting temperature (°C)	Temperature of cooling water (°C)	Cooling finishing temperature (°C)	Cooling time (sec)
1	230	20	24	5
2		30	34	
3		35	41	
4		40	45	
5		45	51	
6		50	55	
7		60	63	

[†] 原稿受理 平成6年7月4日 Received July 4, 1994

* 正 会 員 川崎製鉄(株)鉄鋼開発・生産本部鉄鋼研究所分析・物性研究センタ 〒260 千葉市中央区川崎町, Analysis and Mat. Sci. Res. Center, Iron and Steel Res. Labs., Steel Development and Production Division, Kawasaki Steel Corp., Chuo-ku, Chiba, 260

** 川崎製鉄(株)鉄鋼開発・生産本部鉄鋼研究所分析・物性研究センタ 〒260 千葉市中央区川崎町, Analysis and Mat. Sci. Res. Center, Iron and Steel Res. Labs., Steel Development and Production Division, Kawasaki Steel Corp., Chuo-ku, Chiba, 260

*** 川鉄鋼板(株)製品研究所 〒260 千葉市中央区浜野町, Res. Labs., Kawatetsu Galvanizing Co. Ltd., Chuo-ku, Chiba, 260

(3) 比較のため鋼板にアクリルポリマー（フィルム）のみを 245°C で 60 秒焼付け, 190°C に降温後放冷し, はく離した試料 C.

2・2 樹脂の評価

薄膜 X 線回折により相の形態を明らかにし, また, 結晶化を評価するパラメータとして, 一般にハロー領域を含む全積分反射強度と結晶化が進行している回折線の積分強度との比が使われるが, 厳密にはそれに格子の乱れ係数 (ϵ) を掛ける方法がある. しかし, 実用化した場合その都度 ϵ を決める必要があり煩雑になる. したがって, 今回は積分強度比での評価にとどめた. また, 結晶化の目安として適用される結晶化ピークの積分強度の増減, 格子面間隔 (d) の変化あるいは, 積分幅 (半価幅) の変化などについて冷却条件を変化させた試料を用いて検討した. また, 結晶化の確認のためフッ素樹脂 (フィルム) のみを鋼板に塗布, 139°C に加熱し, 保持時間を変えた試料を偏光顕微鏡で観察した.

2・3 加工性 (割れ) の判定基準

外 R4 mm のプレス曲げを行い, 10 倍のルーペで曲げ加工部の割れ発生状態を観察し, 塗膜の良, 否を Table II に示すように, 5 段階で区分した.

Table II. Level of crack.

Level	Standard
5	Non-crack
4	Spot cracks
3	Line cracks
2	Many cracks
1	Cracks in overall coat

3 実験結果と考察

3・1 測定方法の検討

比較的結晶化が進んでいる試料を用いて, 従来の θ - 2θ 測定と低角一定入射による薄膜 X 線回折で得られた X 線回折パターンを Fig. 2 (a), (b) に示す. Fig. 2 (a) の θ - 2θ 測定では, 鋼板界面に近い Zn めっき層からの η 相, プライマーからの TiO_2 による回折線などが認められる. また, フッ素樹脂系のものと思われる $2\theta=20^\circ$ 近傍の回折線の S/N は 2.1 であった. 一方, Fig. 2 (b) の低角一定入射 ($\alpha=2^\circ$) 測定で得られた X 線回折パターンでは, TiO_2 からの回折線のみとなり, 下地の鉄あるいは, Zn めっき層からの回折線は消失した. Fig. 1 および Fig. 2 (a), (b) に示す結果の比較から低角一定入射 ($\alpha=2^\circ$) 測定では約 25 μm までの厚さの情報が得られていると考えられる. また, $2\theta=20^\circ$ 近傍の強度は全体に大きくなっており, S/N も 2.4 と向上しているのがわかる. 以上のことから, フッ素樹脂の結晶化の測定には, 低角一定入射法 ($\alpha=2^\circ$) で行うこととした. また, X 線測定条件を Table III に示す.

3・2 フッ素樹脂とアクリルポリマーの結晶構造

フッ素樹脂のみおよびアクリルポリマーのみを鋼板に焼付けた後, 放冷しはく離したフィルムを Si ウエハ上に貼付け薄膜 X 線回折試料とした. Fig. 3 にフッ素樹脂

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PVDF-coated steel sheet (specimen A) by (a) θ - 2θ diffraction method and (b) thin film diffraction method.

Table III. Measurement condition of X-ray diffraction.

X-ray target	: Cu
Tube voltage	: 55 kV
Tube current	: 250 mA
Divergence slit	: 0.2 mm
Receiving slit	: 5 mm
Scanning speed	: 4 $^\circ$ /min
Sampling step	: 0.02 $^\circ$
Incident angle (α)	: 2 $^\circ$
X-ray pass	: vacuum (1 Pa $\sim$)
Monochromator	: flat graphite (002)

(フィルム) のみの X 線回折パターンの一部を示す. JCPDS (有機物) カードから $(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$ 単斜晶と推定される. しかしながら, パターンから明らかなように, (h00), (hk0) のような 2 次元格子に該当する回折線は明瞭に現われるが, (hk1) のような 3 次元格子に該当する回折線は認められなかった. これは結晶化がまだ不十分であるのか, 有機物特有なものなのか, またカードのパラメータが不備なのかは不明である. 結晶化が不十分とすれば冷却条件などによっては, 構造緩和により格子定数が変化することも十分予測される. また, 結晶化を評価する測角範囲としては強度の大きい (020), (110) を含む $2\theta=5^\circ\sim 30^\circ$ までとした. Fig. 4 (a), (b) にそれぞれフッ素樹脂のみとアクリルポリマーのみ試料の $2\theta=5^\circ\sim 30^\circ$ 範囲で測定した X 線回折パターンを示す. アクリルポリマーでは結晶による回折線は認められず非晶質によるハローのみが認められた.

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of fluorocarbon resin film (specimen B).

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) fluoride resin coated (specimen B) and (b) acrylic polymer coated (specimen C) steel sheets.

3・3 冷却条件を変えた試料の X 線回折パターン

Fig. 5 に Table I で示した冷却条件で作成したフッ素樹脂鋼板の X 線回折パターンを示す。冷却水温度の上昇につれて (試料 No. 1 から 7 にかけて) (110) および (020) の回折線が鋭くなっており、結晶化が進行していることが推測される。また、格子面間隔 (d) は (110) では増大し、(020) では減少する方向に連続的に変化している。

3・3・1 積分強度比 Fig. 6 に Fig. 5 から算出したフッ素樹脂鋼板での冷却水温度と (110) および (020) の積分強度比の関係を示す。温度の上昇と共に (110) は減少、(020) は増加している。この相反する現象は、(110) は確かに回折線は鋭くなっているが、積分強度は逆に小さくなっていることに起因する。これは回折線が重なりあっていること、バックグラウンドの決め方が適切でないことに原因がある。これは (020) についてもいえること

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of PVDF-coated steel sheet (specimen A) with different cooling conditions.

Fig. 6. Relation between cooling condition and ratio of total integrated intensity in PVDF-coated steel sheet (specimen A).

で手数をかける割に結晶化を判定する指標としては適切とはいえない。

3・3・2 積分強度の変化 Fig. 7 に Fig. 5 から算出したフッ素樹脂鋼板の冷却水温度と (110) および (020) の積分強度の関係を示す。ここでも 3・3・1 項に示した積分強度比と同じような傾向がみられ適切な解析とはいえない。

3・3・3 格子面間隔の変化 Fig. 8 にフッ素樹脂鋼板の冷却水温度と (020) および (110) の格子面間隔 (d) との関係を示す。冷却水温度が 45°C まで d 値は (020) では連続的に減少し、(110) では連続的に増大している。それ以上の温度では変化が見られなくなる。このことを

Fig. 7. Relation between cooling condition and integrated intensity in PVDF-coated steel sheet (specimen A).

Fig. 8. Relation between cooling condition and lattice spacing of (110) and (020) in PVDF-coated steel sheet (specimen A).

模式的に示すと Fig. 9 のような単位格子の変化が推定される。 $(C_2H_2F_2)_n$ は単斜晶 ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma \neq \beta$) であるので格子定数 a , b , c 軸の長さがおのおのの違い, さらに軸角 $\beta = 92.9^\circ$ である。冷却水温度が上昇してくると, 格子定数 a は次第に大きくなり b は小さくなり構造緩和が進むものと推定される。このような格子面間隔の変化が加工性と相関があれば操業あるいは品質管理の指標になる可能性がある。しかし, 回折線が出現する回折角 $2\theta = 18^\circ \sim 20^\circ$ がかなり低角であるため d 値の誤差が大きいことを考慮しておく必要がある。

3・3・4 積分幅 (半価幅) の変化 Fig. 10 に冷却水温度の違いと (110), (020) の回折線の積分幅および半価幅との変化を示す。冷却水温度が 40°C まではほとんど積分幅, 半価幅とも変化せず, それ以上の温度で急激に小さくなっている。このことは, 低温冷却では結晶化はそれほど進展せず高温になるに従い急激に進行していることが推定される。なお, 本法では結晶化以外に結晶子

Fig. 9. Lattice spacing change of $(C_2H_2F_2)_n$.

Fig. 10. Relation between cooling condition and integral breadth in PVDF-coated steel sheet (specimen A).

の大きさ (完全さ) およびひずみの影響も積分幅 (半価幅) に含まれている。

3・4 加工性と結晶化

同じ冷却条件で得られた試料を用いて 90° の曲げ試験を行いその評価を Table II にしたがって行った。Fig.

Fig. 11. Relation between formability and integral breadth.

Fig. 12. Polarizing microscope photograph of spherulite growth in fluoride resin-coated steel sheet (specimen B).

11に割れの判定と積分幅の関係を示す。積分幅が $5.8 \sim 6.1^\circ$ 近傍の試料では曲げ加工を行っても塗膜割れがなく判定5であった。積分幅が 5.6° ではわずかに点状割れが観察され評価点4、積分幅が 5.2° では線状割れが観察され評価点3、 4.7° では塗膜のほとんどに割れが観察され完全な不合格品であった。以上のことから、加工性

と積分幅には相関があり、操業あるいは品質管理の指標として薄膜X線回折による簡便な積分幅が有効であることが明らかになった。ここで、フッ素樹脂の結晶化の進行する過程を観察し、加工性との関係を考察するために、フッ素樹脂（フィルム）のみを鋼板に塗布、 139°C に加熱し、保持時間を変えた試料の偏光顕微鏡像を観察した（Fig. 12）。加熱1分後では $2\mu\text{m}\phi$ 以下の球晶が点在する程度で結晶化はほとんど進行していない。5分後では球晶の数もかなり増加して、また、数 $\mu\text{m}\phi$ まで成長した球晶は、となりの球晶と接する場合も見られる。さらに、15分後になると球晶同志がぶつかり合って全面に結晶化が進んでいることがわかる。非晶質状態では、外からの力に対して3次的にあらゆる方向に伸びうる自由度があるが、このように結晶化が進むと、非晶質部分が減少し、それに伴い弾性が低下するものと考えられる。

4 ま と め

薄膜X線回折を用いてフッ素樹脂鋼板を測定し、次のことが明らかになった。

(1) フッ素樹脂は、放冷により結晶化は進むが2次元格子であり3次元格子は出現しない。

(2) アクリルポリマーは放冷されても非晶質である。

(3) フッ素樹脂鋼板のX線回折パターンにおける S/N は θ - 2θ 法より薄膜X線回折の方が優れている。

(4) 積分強度などは、昇温とともに(020)回折線では増加、(110)回折線では減少する。

(5) 面間隔(d)は、 $20 \sim 45^\circ\text{C}$ までは連続的に(020)では減少、(110)では増加するが、それ以上は変化しない。

(6) (110)、(020)の回折線の積分幅および半価幅は、 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ までは変化しないが、それ以上の高温側では連続的に減少する。

(7) 冷却水温度が 40°C を超えると結晶化が進み始め、割れが発生し易くなる。この割れの発生に伴い値が減少する積分幅を用いて加工性の評価を簡便に行うことができる。

(8) 冷却水温度 40°C 以下、冷却終了板温を 45°C 以下に管理し、PVDF鋼板の結晶化を抑制することにより、良好な加工性を得ることができる。

（平成5年7月22日 日本材料学会第29回X線材料強度に関するシンポジウムにて講演）

参 考 文 献

- 1) 片山道雄, 藤村 亨, 下村順一, 白神健志, 坂本安平, 材料とプロセス, **5**, 1681 (1992).
- 2) 加納義久, 鎌上三郎, 秋山三郎, 日本接着学会誌, **26**, 284 (1990).
- 3) 白神健志, 坂本安平, 木村 肇, 片山道雄, 下村順一, 材料とプロセス, **5**, 1682 (1992).
- 4) 瀬戸浩二, 坂本安平, 木村 肇, 片山道雄, 下村順一, 材料とプロセス, **5**, 1683 (1992).
- 5) J. I. Lauritzen Jr. and J. D. Hoffman, J. Appl. Phys., **44**, 4340 (1973).
- 6) 例えば Leroy E. Alexander, 桜田一郎監訳, “高分子のX線回折(上)(下)” (1972) 化学同人.