After-Forming Properties of Paint Films. I.

Measurement of Elongation on T Bend Test.

Hiroshi MAKISHIMA, Tsunehiko TOYODA
and Noriaki OKAMURA

Dainippon Toryo Co., Ltd.

Abstract

Post-forming properties of paint films are important for prefinished metals. Now, Post-forming properties are compared by means of some practical test methods, which are T bend test, Du pon't impact test and so on.

The elongation of these methods is not yet definite, however. In this paper the elongation of T bend test was investigated by two methods. One method is that copper which forms a geometrical pattern is plated on a steel panel and the elongation of the geometrical pattern is measured after T bend test.

The other method is to use the characteristics that a polyamide cured epoxy films (Epikote 1001) shows double refraction on extension. When the relationship between double refraction and elongation of the epoxy film is previously measured, the elongation is evaluated by measuring double refraction of the film after T bend test,

The results are as follows : In the case of 0.3 mm thickness of steel panels, the maximum elongation is approximately 110% elongation on 180° 0 T bend test, approximately 90% on 180° 1 T bend test and approximately 75% on 180° 2 T bend test.

* Daitocho, Tsurumi-ku, Yokohama

塗膜の加工性に関する研究 (第 I 報)

曲げ試験における伸び率の測定

牧 島 博*・豊 田 常 彦*・岡 村 憲 昭*

要 旨

塗膜の加工性, すなわち素材が変形した際の塗膜の耐久性と塗膜物性との関係を検討するための前段として, 加工時の微視的変形量の測定を試みた。その測定法の一つは鋼板表面に幾何模様パターンを銅メッキしたのち曲げ試験を行ない, 試験片断面の顕微鏡拡大像において幾何模様パターンの変形率を測定する方法であり, 他の測定法の一つは, ポリアミド硬化形エポキシ樹脂が延伸によって光学異性を示すことを利用して, 変形部の複屈折値の測定から, 曲げ試験における最大伸び率を求める方法である。

この結果, 曲げ試験における伸び率は, 理論計算によって求められている値より著しく小さい値を示し, 0.3 mm 鋼板の場合 0 T (密着曲げ) で最大 110%, 1 T (1 枚はさみ 180° 曲げ) で最大 90%, 2 T (2 枚はさみ曲げ) で最大 75% 程度であった。

1. 緒 言

塗膜に要求される物理的性能, 取りわけ変形に対する耐久性はプレコートメタルの発展とともに, ますます重要かつきびしくなってきた。

一般に塗膜の加工性 (アフターフォーミング性) を評価する方法としては, 曲げ加工性・絞り加工性・押し出し加工性 (エリクセン押し出し, デュボン式衝撃) などの実用試験法がある。これらの試験法は実用的であるが, 塗膜の本質的, 物性との関係を考察する際には種々の点で問題が生じる。その理由の一つは実用的評価法の特長である変形の複雑さのためであったり, 付着性と延伸性とを区別して評価できなかつたりすることによる問題であり, 他の一つは各試験法における変形量が塗膜の伸びなどと対比して検討するにはあまりに不明確であることによるものである。

松平¹⁾は曲げ試験における最大伸び率の計算をいくつかの仮定を含む理論式を使って求め, 折りたたみ式密着曲げでは 400%, 1 T (曲げ 1 枚はさみ曲げ) では 90~110% になることを計算している。しかしながら, この値は単離塗膜の単純引張り伸び率に比べ著しく大きい値である。それゆえ, 両者の関係を考察するためには, 塗

膜の伸び試験を欠陥部への応力集中をできるだけさける方法で理想的伸びを測定することが必要であるととも, 各実用試験における微視的な変形量の測定を行なうことが必要となる。

本研究においては主として曲げ試験を対象として微視的変形量の測定を試みた。

2. 実 験

2.1 微小パターンメッキ法

あらかじめ図-1 のような微小パターンを変形する前の鋼板上に銅メッキしたのち変形させ, 変形部分の断面の顕微鏡観察によって微小パターンの変形量を測定する方法である。

微小幾何模様パターンのメッキ方法は鋼板を清浄に脱脂したのち, 青化銅溶液を使って鋼板表面に 0.3~0.5 μ

Fig.-1 Magnifying Diagram of Geometrical Pattern of Copper-Pplate Formed on Steel Panel.

昭和 47.3.27 受理

* 大日本塗料株式会社中央研究所
横浜市鶴見区大東町 12-1

程度の薄い銅の電気メッキを行ない、この銅メッキ表面をできるだけ酸化させないように保ち、暗室で感光性樹脂（東京応化製 TPR 101）の薄膜を塗布して乾燥後、図-1の幾何模様パターンを露光焼付けして、樹脂によるパターンを形成させ、その後再び青化銅溶液中で銅の電気メッキを行なうことによって、図-1のパターンの銅メッキ像を鋼板上に形成させた。二度目の銅メッキの通电時間を長くすることにより、銅メッキ凸型部分を 5μ 程度に厚くつけ、顕微鏡観察によりその断面が図-2のように充分よく見えるようにする。このようにして作った鋼板のパターンメッキ部分を 0 T (180° 密着曲げ)、1 T (1枚はさみ 180° 曲げ図-3) 2 T (2枚はさみ 180° 曲げ) などの曲げ試験に供し、断面の顕微鏡観察を行なうためにエポキシ樹脂で固めて研磨し、屈曲部分のパターン間の伸びを測定してその変形率を求めた。

なお、本実験ではパターンの写真原図の分解能の関係から凸部の幅は 100μ 、凹部は 67μ のパターンを鋼板上に銅メッキして変形率測定実験を行なった。

Fig-2 Schematic of Steel Panel with Copper-Plate Forming Geometrical Pattern.

Fig-3 Schematic of 180 Degrees T Bend Test. (1 T)

2.2 複屈折を使う方法

一般にポリマーの中には、延伸によって配向するものがあることは広く知られている。塗膜に使われるポリマーの中にも延伸によって一軸性光学異方体となり複屈折を示すものがある。このような塗膜の伸びと複屈折値との関係をあらかじめ求めておき、曲げ試験の変形量を求める場合に、鋼板に同一塗膜を塗布して変形させ、変形量を測定しようとする部分の塗膜をハク離して複屈折値を測定すれば、その部分の伸び率を求めることができる。

本実験に使用した塗膜はポリアミド硬化形エポキシ樹脂（Shell 社製エビコート 1001）で、検量線作成の場合には、これを厚さ 100μ のポリエステルフィルム（三菱樹脂製ダイヤホイル）上に塗布して、ポリエステルフィルムに付着したままで単純引張試験を行なったのちポリエステルフィルムから塗膜をはがし、塗膜の複屈折測定²⁾を偏光顕微鏡（カールツァイス社製）を使って行なった。塗膜ハク離の際に小さな試片を切り出すようにナイ

フでカットを入れれば、ポリエステルフィルムと塗膜は簡単にハガれ、あとの複屈折測定に影響するような力はまったくかけないでハク離することができる。

このようにして求めた複屈折値と引張り試験による伸び率との関係をプロットすることにより検量線を求めた。曲げ試験における変形量の測定の場合は、変形量測定用の鋼板（またはブリキ板）に前記エポキシ樹脂のク리어塗膜を塗布したのち、0 T, 1 T, 2 T などの曲げ試験を行ない、最大変形部分の塗膜の小片を鋼板よりはがして、偏光顕微鏡により複屈折測定を行なった。計算により複屈折値を求めて検量線と対比させ、そのときの最大変形量を求めた。

3. 結果および考察

3.1 パターンメッキ法

0.3 mm の厚さの軟鋼板に前記方法により幾何模様パターンを銅メッキを行ない、0 T, 1 T, 2 T の曲げ試験を行なった結果の顕微鏡拡大写真を図-4に示した。写真から明らかなとおり、変形部の銅メッキパターンの端部は素地鋼板からハク離するケースが多いが、中心部は素地に密着している。そして端部ハク離の結果、銅メッキパターン部は変形前に比べほとんど伸びていないことが測定された。そこで変形量の測定は隣り合う銅メッキパターンの中心間の距離を測定することで求め、曲げ部分と変形していない部分との測定結果から、変形率（曲

Fig-4 Cross-Sectional view of T Bend Test. Magnification 53 X.

Table-1 Maximum Elongation on 0T of 180 Degrees T Bend Test.
(Thickness of Steel Panel 0.3 mm)

Sample No.	Maximum Deformation (μ)	Maximum Elongation (%)
1	291	74
2	287	72
3	287	72
4	293	76

Table-2 Maximum Elongation on 180 Degrees Bend Tests.
(Thickness of Steel Panel 0.3 mm)

T Bend Test	Maximum Elongation (%)	Error (%)
0 T	74	± 2
1 T	64	± 3
2 T	44	± 2

げの伸び率)を求めた。なお変形前の銅メッキパターン中心間の距離は $167 \pm 3 \mu$ 以内に入り、パターンの解像力は充分精度の良いことをあらかじめ確認した。

曲げ試験 0 T の場合の結果を表-1 に示した。0 T 密着曲げ試験の拡大写真から頂点近辺のパターン間の伸び量の最大値を求め、この繰り返し実験を 4 回行なった結果であり、変形前のパターン間距離の平均値 167μ で割って最大伸び率を求めた。最大伸び率の繰り返し再現性は比較的良好で $74 \pm 2\%$ 以内に入っている。

同様に 1 T, 2 T の曲げ試験での最大伸び率を求め、その平均値の結果を表-2 に示した。なお、それぞれの繰り返し実験内での誤差範囲は最大 $\pm 3\%$ 以内であった。

表-2 の結果は各曲げ試験における鋼板表面部の最大伸び率である。この上に塗膜が付着して変形する場合の塗膜の変形率は 0 T 曲げでは最低 74% の伸びには耐えなければならないということであり、実際には塗膜の厚

Fig.-5 Calculating Method of Elongation of Surface of Paint Film Considering Film Thickness.

Fig.-6 Relationship Between Film Thickness and Calculated Elongation on T Bend Test.
(Thickness of Steel Panel 0.3 mm)

さを考慮すると、塗膜自身の最大伸び率はさらに大きくなることが予想される。そこで付着塗膜は力学的には素材の変形に対し何ら影響せず、素材表面の変形に比例して伸びるとして、伸び率に対する膜厚の効果を作図的な方法で検討した。すなわち、図-5 に示すように曲げ試験片の断面写真において、銅メッキパターン中心部の表面の法線方向に直線を引き、その直線上に一定膜厚 (たとえば 30μ など) に相当する長さをプロットして、隣り合う二つのパターン間を鋼板表面と平行になるように線分を引き、その長さを求めて付着塗膜表面の伸び率を作図法によって求める方法である。

この方法により鋼板表面の伸び率を 0 T で 74%, 1 T で 64%, 2 T で 44% としたときの付着塗膜の膜厚と伸び率との関係を求めた結果を図-6 に示した。この結果、膜厚 30μ の場合の塗膜の最大伸び率は 0 T で 92%, 1 T で 76%, 2 T で 56% 程度であることが推定された。

Fig.-7 Relationship between Elongation and Double Refraction of Polyamide Cured Epoxy Film.

3.2 複屈折を使う方法

ポリエステルフィルムにポリアミド硬化形エポキシ樹脂を膜厚約 30μ になるように塗布し、 120°C 、20 分の加熱を行ないエポキシ樹脂を充分硬化させたのち、 $10\times 100\text{ mm}$ の短ざく形にして引張試験を行なった。この際の変形速度は $6\%/min$ として、伸び率 50%, 70%, 100%, 130% におけるエポキシ樹脂塗膜のレターディションを偏光顕微鏡を使って測定し、それぞれの膜厚で除して複屈折値を求めた。この伸び率と複屈折値との関係を図-7 に示した。

本実験に使用したポリエステルフィルムの最大伸び率が 130~150% 程度であり、それ以上の延伸には耐えられないため最大 130% の引張りまで行なった。また伸び率が大きくなると、引張り応力を除いたあとに試料は数%~10 数% 縮む傾向にあり、応力下での延伸率とは異なるが、本実験では引張り応力下での伸び率でプロットした。この理由は本実験は実用試験の伸び率測定用検量線を求めるためであり、実用試験の伸びも素材変形後、塗膜をハク離して複屈折測定を行なうため、ここでも収縮が起こることが予想される。それゆえ、応力下での伸びが一定の場合は、応力を除いたのちの収縮の程度は一定になると仮定して応力をかけた状態の伸びを基準とした。

一定の伸び率に対して数点のレターディションを測定し、それぞれの膜厚測定を行なって複屈折値を求めたがその誤差範囲は $\pm 10\%$ 程度であった。この誤差の原因は延伸塗膜の光学異方の状態に部分的バラツキが存在することが考えられることと、膜厚測定においてレターディション測定部の微視的膜厚が厳密には測定不能のため、マイクロメーターによる平均的膜厚によって求めたため、レターディション測定部との完全な対応がないた

Table-3 Maximum Elongation on 180 Degrees T Bend Tests Calculated by Relation between Double Refraction and Elongation of Epoxy Film.

T Bend Test	Double Refraction	Elongation (%)
0 T	11.3×10^{-3}	100
	12.0×10^{-3}	110
1 T	9.27×10^{-3}	84
	9.30×10^{-3}	85
2 T	8.40×10^{-3}	77
	8.33×10^{-3}	76

めなどの原因で誤差が大きくなると考えられる。

つぎに曲げ試験における伸び率測定の場合は 0.3 mm 厚のプリキ板に約 30μ の厚さにエポキシ樹脂クリアーを塗布して、 120°C 、20 分の加熱硬化後、曲げ試験を行ない曲げの頂点部分の塗膜をハク離して、膜厚の測定と偏光顕微鏡によるレターディションの測定を行ない複屈折値を求めた。さらに、図-7 で求めた伸び率と複屈折値との関係から、各曲げ試験における頂点部分の最大伸び率を求めた結果を表-3 に示した。

表-3 中の伸び率の結果では実験誤差はかなり小さいが、もともと図-7 の検量線作成の段階で $\pm 10\%$ 程度の誤差が存在するため、複屈折値から求めた曲げ試験の変形率は、0 T で 100~110%, 1 T で 80~90%, 2 T で 70~80% 程度と考えられる。

4. ま と め

以上二つの方法によって曲げ試験における最大伸び率の測定を行なった結果、幾何模様パターンメッキ法により直接素材の変形を顕微鏡により測定する方法に比べ、変形部分の塗膜の複屈折値から伸びを測定した結果の方がかなり大きな値を示した。このように測定法の違いによって結果が異なったことの原因については、パターンメッキ法が鋼板表面の変形率をみているのに対し、複屈折値を使う方法では変形した塗膜そのものの伸び率を測定したためであり、もう一つの原因はいずれも顕微鏡で拡大してできるだけ微視的伸びの測定につとめたが、このために複屈折測定では光学異方性の部分的バラツキの影響がでたり、対応する膜厚の測定に問題があったため、かなりの誤差を含むデータとなったと考える。

しかしながら、曲げ試験 0 T での変形率の理論計算では数 100% の値が示されており、各種の試験から考えてこの値はあまりに大きすぎる感があったが、本実験の結果せいぜい 0 T 曲げで 110% 程度の伸びであることが明らかとなった。

以上の結果から、曲げ試験における塗膜の変形率の最大値は 0 T で 110%, 1 T で 90%, 2 T で 75% 程度を考えればよく、この程度の伸びに耐えるものであれば実用上問題ないと考えることができる。

(昭和 46 年 11 月、色材協会研究発表会にて発表)

文 献

- 1) 松平忠志, 塗装技術, 10, 64 (1970)
- 2) 坪井誠太郎, 偏光顕微鏡, 151 (岩波書店)