Evaluation of Deep Drawn Fabricability of Cured Enamel

Hisashi HOTTA*, Masahiro MOCHIDA**
and Tatsuo MORI*

*The Composite Research and Development
Center of Toyo-Seikan and Toyo-Kohan
Companies**
*Toyo-Kohan Company***

Abstract

A quantitative evaluation method of fabricability of cured enamel on the substrate in deep drawn cylindrical cup fabrication was proposed.

In case of deep drawn cylindrical cup fabrication, compressive force acts in the circumferential direction and tensile force acts in the radial direction to the original sheet of fabrication. If the coated film on the substrate can not stand these forces, the film will fail.

By determining the strain where the film failure arised, the fabricability of the coated film was evaluated.

As the result, coated films were considered to be more vulnerable to compressive force than tensile force. The relationships between formulation of phenolic-epoxy enamels, curing schedule, kinds of substrate and fabricability for these enamels were also discussed.

* 22-4 Okazawa-cho, Hodogaya-ku, Yokohama

** Higashitoyoi, Kudamatsu, Yamaguchi

塗料の硬化と絞り加工付着性

堀田 久志*・望田 昌弘**・森 達男*

要 旨

被塗物上の塗膜の加工性について、特に2軸方向に異なる力が加わる円筒形深絞り加工について、定量的評価を試みた。円筒形深絞り加工においては、ブランクの円周方向に圧縮力が、一方直径方向に伸びヒズミが加わり、塗膜がこの被塗物のヒズミに応じ得ない時にハク離を生じる。そこでこのハク離発生の部分の伸びおよび圧縮ヒズミを定量的に評価することにより、塗膜の2軸加工性を評価した。その結果、塗膜は伸びよりも圧縮ヒズミに弱いと考えられるにいたった。またこの評価法を用いて、フェノール・エポキシ系樹脂塗料の組成および製膜条件と加工性の関係、さらに被塗物との関係について論じた。

1. 緒 言

一般に熱硬化性樹脂、あるいは熱可塑性樹脂を問わず塗料が被塗物に塗装された後、被塗物が何らかの形で加工を加えられる場合が多い。その際の加工は多種多様にわたるため、定量的表現が困難であり、定性的表現で判定されることが多い¹⁾。2軸方向の加工が行なわれる絞り加工ではさらにその傾向が強く、ことに塗料との関連での報告はわずかしみられない^{2,3,4)}。

本報ではこの円筒形深絞り加工について、その定量的評価を試みた。

絞り加工における塗膜ハク離の原因を考えると、ほぼ次の4因子に分け得ると考えられる。

- (1) 塗料および塗装条件
- (2) 被塗物の表面特性
- (3) 被塗物の機械的性質、塑性異方性
- (4) 加工方法および条件

加工前には異常のない塗料が、加工によってハク離するということは、付着力が弱いために塗膜がしごかれてハク離することもあるが、おもな原因は塗膜の加工が被塗物の加工についてゆけず、塗膜が破壊するものと考えられる。このような考え方にに基づき、円筒形深絞り加工を行なった際の被塗物の挙動をヒズミ分布の面から調

べ、このヒズミ量と塗膜のハク離の関係を調べた。さらにこのように評価した場合の塗料組成、硬化状態、被塗物との関連について調べた。

2. 円筒形深絞り加工のヒズミ

2.1 試験方法および条件

塗料は既報⁵⁾と同様の方法にしたがって製造したフェノール・エポキシ系樹脂塗料を使用した。組成については試験の目的にあうように、やや可撓性に欠けるように設計し、フェノール樹脂 50 部、エポキシ樹脂 50 部よりなる組成とした。製造した塗料をロールコーターにより被塗物上に 5 ± 0.3 ミクロンの厚さに塗布し 180°C 、10 分の加熱により硬化させた。ここで被塗物というのは表-1 の特性を有する電気メッキブリキである。この塗装板を 30 トン クランクプレスを用いて、表-2 の条件で円筒形深絞り加工を行なった。円筒形深絞り加工

Table 1. Characteristics of electrical tin plate used in test

Characteristics	Value
Thickness	0.257 mm
Tensile strength	34.9 kg/mm ²
Yield stress	30.5 kg/mm ²
Elongation	34.2%
Hardness	52.0 (H _R 30 T)
Erichsen value	9.7
Total tin	0.918 lb/BB
Alloyed tin	0.074 lb/BB
Oxide	7.7 mc/in ²

昭和 48.3.27 受理

* 東洋製罐・東洋鋼板・総合研究所
横浜市保土ヶ谷区岡沢町 22-4

** 東洋鋼板・下松工場
山口県下松市東豊井

Table 2. Dimension of fabrication

Dimension	Value
Diameter of die	30.3 mm
Diameter of punch	29.6 mm
Clearance	0.35 mm
Average drawing speed	85.5 mm/sec
Sheet holding force	300 kg
Diameter of original sheet	64.5 mm
Drawing ratio	2.15
Lubricant	Palm oil

Fig. 1. Lithographed figure on the original sheet 後, ナイロンプラシで加工表面をこすり, ハク離塗膜を除去して評価した。

2.2 ヒズミの測定

絞り加工後の塗膜のハク離は主として被塗物の塑性変形に耐え得ないために発生するものと考え、円筒形深絞りカップのヒズミ分布を調べた。このヒズミ測定のための加工を施す前の平な原板 (プランク原板) には、図-1 に示すような印刷を施して使用した。この印刷はプランク直径 64.5 mm に対し、最大円 64 mmφ、最小円 4 mmφ で各円周間隔 2 mm、分割角度 15 度とし、最外周円と次の円および分割線で囲まれた部分を a とし、順次内側に向かって b, c …… と符号をつけた。このプランクを使用し、直径 30 mm の円筒形深絞り加工を行ない、加工前後における弧 AB および CD の実長をプロセクターにより 10 倍に拡大、測定し、次式により点 P のヒズミを求めた。ただし L' , M' は加工後の実長である。

$$\text{半径方向ヒズミ} = |L' - L_0| / L_0 \times 100 (\%)$$

$$\text{円周方向ヒズミ} = |M' - M_0| / M_0 \times 100 (\%)$$

$$\text{面積変化率} = |L'M' - L_0M_0| / L_0M_0 \times 100 (\%)$$

一般に冷延薄板を加工する場合に、その薄板は板厚方向に変形しやすいか、あるいは板幅方向に変形しやすい、これを塑性異方性という。一方板幅方向でも、圧延

Fig. 2. Development of deep drawn cylindrical cup

方向に対して 0°, 45°, 90° 方向では差異があり、これを材料の面内異方性という。ブリキ材の面内異方性を引張り試験等によって直接検出するのは困難であるが、円筒形深絞りカップに加工して、その端縁形状の差によって間接的にあらわすことができる。つまり端縁形状の差 (耳の差, Δh) が大きいほど材料の異方性が大であるといえる。図-2 は円筒形深絞りカップ加工後に、側壁部を切り開いた展開図である。

異方性のない、すなわち等方性材料では Δh は 0 であり、また円筒形深絞りカップの一定高さでのヒズミも等しいが、一般の薄板では等方性材料を作することは困難で、圧延方向に対し 45° の角度で耳を発生するような異方性を示すことが多い⁶⁾。本報における材料の異方性を図-3 に示す。これをみると円筒形深絞りカップの縁部だけが伸ばされるのではなく、カップ高さの比較的低い位置からその現象があらわれており、方向によるヒズミ量の差も大きい。図-3 中の破線は、加工した時に塗膜

Fig. 3. Distribution of strain.

Broken line: Maximum strain where coated film failed

Fig. 4. Position on the original sheet versus strain after fabrication

のハク離が発生したところのヒズミ測定の結果より得たハク離発生を示す限界ヒズミ率線である。

図-4 に、円筒形深絞りカップ加工後の、原ブランク上の位置のヒズミ状態を示した。これによるとカップ高さと共に半径方向伸びヒズミは増加し、また先にのべた異方性を示して 45° と 90° 方向では差異を生じてくる。しかしさらに高くなると増加の割合が少なくなっているが、これは絞り工程の最終段階でブランク最外周部に、しわ押え力が働かなくなり、材料はのぼされることなくそのまま絞りこまれるためと考えられる。その結果板厚は増加して来る⁶⁾。ブランクがしわ押えからはずれることによる影響は、c, d の点から生じ、最外周では板厚は約 20% 増加している。

円周方向ヒズミについても同様に異方性を示しているが、ブランクがしわ押えからはずれることによる影響は伸びの場合と比べて少ない。したがって材料の面内異方性が大きい方向に耳が発生し、またカップの一定高さにおけるヒズミ量も大きくなるものと考えられる。

図-5 に円筒形深絞りカップの頂点部からの距離、 H とヒズミの関係を示した。図-4 と同様の傾向を示している。これらのことによりカップのヒズミは 45° 方向の円周方向の圧縮ヒズミまたは直径方向の伸びヒズミで検討できると考えられる。

Fig. 5. Strain distribution of deep drawn cylindrical cup

Fig. 6. Circumferential compressive strain versus ear length of deep drawn cylindrical cup

次に面内異方性の異なる材料を 4 種類選び、その場合の一定の H の位置における円周方向の圧縮ヒズミ量を調べた結果を図-6 に示す。これは材料の 45° 方向のヒズミ量について示したもので、異方性、 Δh が大きいほどヒズミ量は増加する。このグラフをもとに、材料の圧延方向に 45° 方向のカップ高さ、 H と円周方向圧縮ヒズミの関係について、異方性をパラメーターとして表現したものが図-7 である。材料の異方性が大きいほど、 H の低いところからすでにヒズミ量も大きい。

2.3 ヒズミ量と塗膜のハク離について

加工後に塗膜がハク離するのは、被塗物の変形に伴っ

Fig. 7. Height of cup versus circumferential compressive strain

Fig. 8. Correlation between circumferential and radial strains at same points

○ : No failure was observed
● : Failure was observed

て塗膜も加工されるのであるが、塗膜は一定の加工度以上では被塗物とともに変形できなくなり、被塗物の表面から脱落するものと考えられる。その時の加工度がヒズミ量で表わされる。一方同じヒズミ量でも、伸びヒズミと圧縮ヒズミとは塗膜に対する作用が異なり、そのハク離限度も異なる。図-8 は直径方向の伸びヒズミと円周方向の圧縮ヒズミの関係を示したもので、ある測定点の各ヒズミ率を示し、かつその測定点の塗膜の状態を示している。伸びヒズミと圧縮ヒズミは、ほぼ直線的に増加するが、一定伸び以上では圧縮ヒズミと比例しなくなる。これは伸びヒズミがブランクの外周部の影響を受けるためである。図-8 では塗膜のハク離は伸びヒズミで

65%、圧縮ヒズミでは 45% 前後から発生していることを示している。伸びヒズミは 85% でも塗膜はハク離しない点もあり、一方圧縮ヒズミは 45% を越すすべての点でハク離しており、このことから塗膜は圧縮ヒズミに弱いと考えられる。A. J. Duke ら⁸⁾ もアングル形の被塗物を用いることにより、塗料が伸びよりも圧縮に弱いことを認めている。

3. 塗料組成、製膜条件と加工付着性

以上にのべたような評価を行なうことにより、物理的な意味をもつ、2軸方向の加工性に対する定量が可能と考えられる。次に塗料組成およびその製膜条件により、加工性がどのように定量的に表現されるか、フェノールエポキシ系塗料のいくつかの例について示す。

3.1 塗料組成、硬化温度と塗膜ハク離限界ヒズミ

3官能性フェノールよりなるレゾールに、エポキシ樹脂*を配合し、フェノール・エポキシ系塗料とした。これをロールコーターにより、表-1 の電気メッキブリキ上に 5 ± 0.3 ミクロンの厚みで塗装し、硬化温度をかせ 10 分の加熱を行なった。このサンプルにつき、前記円

Fig. 9. Enamel formulation and their fabricability

* Ratio of phenolic and epoxy resin
Resol : Three functionals phenol

** Resol : Two functionals phenol

* シェル化学製エポコート # 1009®

筒形深絞りカップ加工を行ない、耳を発生した、すなわち被塗物の圧延方向に対し 45° のカップ壁面の塗膜ハク離部位を評価して、塗膜ハク離限界ヒズミを求めた。その結果を図-9A に示す。これによると、硬化温度とともに次第に塗膜が可撓性を失ってゆく状態、および樹脂配合量による差がよく観察される。

3.2 塗料組成、硬化時間と塗膜ハク離限界ヒズミ

次に 2 官能性フェノールよりなるレゾールにエポキシ樹脂を配し、まったく前項と同様の処理を行なった結果を図-9B に示す。ただし硬化温度は 210°C とし硬化時間をかえたものである。図-9A に比較し、エポキシ樹脂量が少ないにもかかわらず良好な可撓性を示すのは、用いたレゾールの特性によるものである。

3.3 塗料組成、被塗物と塗膜ハク離限界ヒズミ

前項と同一塗料を、表-1 の電気メッキブリキおよび化学処理鋼板* 上に塗布し 210°C、20 分の硬化後評価した結果を図-9C に示す。電気メッキブリキに比べ、化学処理鋼板の方が塗膜ハク離限界ヒズミが非常に大きい、これはすなわち化学処理鋼板の塗料に対する付着性が良好であることを示すもので、この各塗装板の平板付着力⁷⁾を参考までに表-3 に示した。

以上のように本報のような評価を行なうことは、塗料の加工時の付着性をより適格に、かつ定量的に表現できると考えられる。

3.4 加工速度の影響

同一塗料組成、製膜条件、被塗物であっても、被塗物

Table 3. Adhesiveness of coated film

Composition <i>P/E</i>	Substrate	
	Electrical tin plate	Tin free steel
20/80	<1	6.9
30/70	<1	7.8
40/60	<1	10.0

Peeling test value⁷⁾, kg/cm

Curing schedule ; 210°C×10 min.

Table 4. Drawing speed and failure of coating film

Drawing speed mm/min.	Electrical tin plate	<i>H</i> where coating failure arised	Compressive strain where coating failure arised	Δh mm
500	A	14.5 mm	46.0%	1.6
	B	15.0 mm	47.5%	1.8
25,000	A	12.0 mm	41.5%	1.6
	B	11.0 mm	42.0%	2.4

* 東洋鋼鋅製 TFS, ハイトップ®

が塑性変形をおこし、また塗膜が粘弾性体であるので、塗膜のハク離状況は変形速度の影響を受けることになる。表-4 に山田式高速深絞り試験機**を用いて 2.1 項で示した塗料について、絞り速度の影響を調べた結果を示した。この結果によると被塗物の面内異方性による加工形状にも影響があり、耳の発生、 Δh の様相も異なっている。一方塗膜ハク離限界ヒズミをみると、絞り加工速度の影響が明らかで、加工速度がおそいほど塗膜ハク離限界ヒズミが大きく、塗膜の粘弾性的性状の一端を示していると考えられる。

4. 塗膜の加工付着力に対する考察

以上にのべてきたように塗膜の加工時の付着力を、その圧縮または伸びにおける塗膜ハク離限界ヒズミを用いて示すことが、塗料の加工性の一つの定量的表現手段になり得ると考えられる。ここで加工というのは単純な引張りまたは圧縮ではなく、2 軸方向の同時加工であるため、本報の場合は円周方向には圧縮、円筒形深絞りカップ高さ方向には伸びの力となり、これらの 2 軸加工が平衡的に行なわれるので、伸び率 80% にも達する加工が行ない得る。また本報に用いたような被塗物は、1 軸方向の、たとえば引張り試験を行なった場合でも（厳密には板厚減少があり、2 軸加工と考えられるが、これはほとんど無視できるとして）表-1 に示すように 34% 前後の伸びを示す。

一方塗膜単体の引張り試験を行なうと、フェノール・エポキシ系塗料の場合、可撓性に富む処方を行なったとしても、膜厚 5 ミクロンでの値は 3% ほどでありである。この場合、薄膜のための塗膜欠陥があり、その場所からの破断が早期に発生するため真の塗膜の伸び率を示しているとは考えにくい、膜厚を 50 ミクロン程度にして塗膜欠陥を補い引張り試験をしても、ただか 12% ほどである。

この差、すなわち伸び率で、被塗物と同時加工では 34% 以上で一方塗膜単体では 12% という差が、被塗物と塗膜の加工時の付着力の一端を示していると考えられる。本報における塗料システム中、上記に該当する塗膜の伸び—ヒズミ曲線の初期値から求めた弾性率は 1.54×10^{10} dyne/cm² であるので、その伸び率の差を界面の付着力に由来するものと考え、かつ加工付着力を、肉眼的に塗膜ハク離を生じない状態であると定義すれば、その値は

$$E = \sigma / \epsilon$$

$$\sigma = E \epsilon = 1.54 \times 10^{10} \times (0.34 - 0.12) = 3.4 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$$

** 東京試験機製作所製

となる。ここで E は弾性率, σ は応力, ε は伸び率である。上の値は、被塗物と塗膜の間に働く界面の付着力に相関性のある値であるとみられ、加工付着力の一面を示す値ではないかと考えられる。

(本報を発表するにあたり、助言をいただいた九州大学工学部田中武英教授ならびに発表を許可された当研究所吉崎鴻造所長に感謝の意を表します。)

文 献

- 1) 塗装便覧
- 2) 高橋勇藏, 田中広司: 材料, 13, 336 (1964)
- 3) A. J. Duke, A. Gage: *J. O. C. C. A.*, 53, 774 (1970)
- 4) 牧島 博, 豊田常彦, 岡村憲昭: 色材, 45, 644 (1972)
- 5) 堀田久志, 森 達男: 色材, 44, 221 (1971)
- 6) J. C. Wright: *Sheet Metal Industry*, 42, 814 (1965)
- 7) 堀田久志, 森 達男, 小林誠七, 間庭 勝: 色材, 43, 62 (1970)

色 材 協 会 誌 Vol. 46 No. 10 (予告)

報 文

イミダゾール系化合物の色材への応用 (その1)

アルアジケトン類とアルデヒド類の反応による 1-ヒドロオキソ

イミダゾールオキサイドの一般合成……………関西ペイント(株) 赤 金 華 津 男他

イミダゾール系化合物の色材への応用 (その2)

1-ヒドロオキソイミダゾールの一般合成……………関西ペイント(株) 赤 金 華 津 男他

実 験 ノ ー ト

水系着色加工剤廃水の処理法……………東洋インキ製造(株) 田 中 義 行

テ ー マ 資 料 (防錆と色材工学)

鉄の錆と種々の含水酸化鉄……………日本ペイント(株) 安 藤 徳 夫

腐食促進試験機メーカー……………(株)山崎精機 山 崎 正 八 郎

展色剤の防錆効果……………関西ペイント(株) 佐 藤 隆 一

塗膜の大気暴露試験について……………日本ペイント(株) 森 田 赳 夫