

技術報告 固体潤滑鋼板への紫外線硬化プロセスの適用

平 武敏*・新藤 芳雄*²・藤原 圭三*³

Application of UV-curing Process to Steel Sheet with Lubricating Film

Taketoshi TAIRA, Yoshio SINDŌ and Keizō FUJIWARA

Synopsis:

In order to produce the steel sheet with lubricating film by UV(ultraviolet)-curing process, the composition of UV-paint and the condition of UV-curing have been studied.

The UV-paint is composed of an acryl-oligomer having carboxyl groups and one functional double-bond, monomer, photoinitiator and lubricant. The weight ratio of these components is 80:20:5:10. The acid value of the UV-paint is 100. Line speed of sample for curing is 15 m/min per an UV-lamp (O₃ type, 80 W/cm). The steel sheet with lubricating film, whose thickness is 2.5±0.5 μm, is excellent in drawability, resisitibility against galling, alkali-removability and rust preventability.

1. 緒 言

一般に鋼板をプレスする際には、板割れ防止及びプレス成形性向上の点からプレス油が使用される。そのため、作業環境の汚染、作業能率の低下などの問題がある。また最近では車体の軽量化を目的として高張力鋼板の使用量が増加しつつあるが、プレスする際に型かじりが発生しやすい¹⁾といわれている。これらの問題点を解消する目的に、あらかじめ潤滑皮膜を鋼板に塗布した固体潤滑鋼板を要求されるケースが多くなっている。このニーズに対し、既にワックス系²⁾³⁾あるいは樹脂系⁴⁾⁵⁾などの各種潤滑皮膜が開発実用化されている。ただし、耐型かじり性の優れた樹脂系皮膜の場合、水分散あるいは水可溶型であるため、皮膜の形成に加熱乾燥が必要となり、高速通板ラインでは乾燥設備が長くなる欠点があつた。そこで、非加熱、短時間硬化、設備がコンパクト⁶⁾という利点を持つ紫外線硬化法による固体潤滑鋼板の製造方法を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材作成方法

板厚 0.8 mm, 低炭素アルミキルド鋼の冷延鋼板に、試験する塗料をロールコーターで膜厚 2.5±0.5 μm に塗装後、紫外線照射により塗膜を硬化させ、供試材とした。塗料は Table 1 に示した組成を基本とし、実験内

容に応じて、アクリルオリゴマーの種類や潤滑剤の比率を変えた。なお、塗料化は日本ペイント(株)に依頼した。

紫外線照射は出力 80 W/cm のオゾンタイプの水銀ランプを鋼板から 120 mm の距離に設置し、紫外線の中に鋼板を通過させる方法を採用した。紫外線照射強度はウシオ電気製 UV-365 で測定した結果 400 W/m² であつた。また、試料が受ける紫外線の照射量は鋼板の通板速度で決まるため、ランプ 1 灯当たりの通板速度 15 m/min を標準とした。この場合、紫外線照射時間は約 0.16 s である。

2.2 性能評価項目及び方法

固体潤滑鋼板として要求されるプレス性・耐型かじり性・脱膜性・塗装性・防錆性・溶接性・耐ブロッキング性について調査した。

(1) プレス性: 40 t の円筒深絞り試験機でプレスし、限界絞り比でプレス性の良否を評価した。プレス条件は、ポンチ肩 R 10 mm, 径 50 mmφ, ダイ R 5 mm, 径 52

Table 1. Base composition of test paint.

	Acryl oligomer	Monomer* ¹	Lubricant* ²	Photoinitiator* ³
Weight ratio	80	20	10	5

*1. 2-hydroxy propyl acrylate

*2. 4-fluoroethylene resin, with particle size of 0.3 μm

*3. Benzoin isobutyl ether

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 28 日受付 (Received Oct. 28, 1985)

* 新日本製鉄(株)君津技術研究部 (Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

*² 新日本製鉄(株)君津技術研究部工博 (Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)

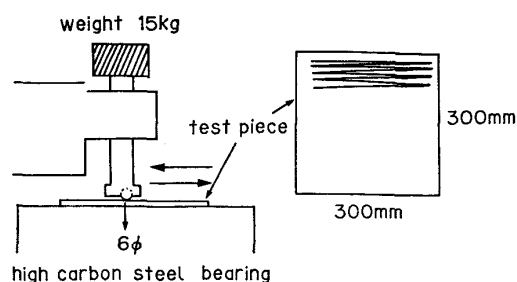


Fig. 1. Galling test method.

mmφ, しわ押さえ圧 0.5 T とした。

(2)耐型かじり性: Fig. 1 に示す, シェーパーで 15 kg の荷重をかけた 6 mmφ の高炭素軸受鋼のベアリングを供試材表面に押し付けて動かし, 表面の傷付き状態を観察した。

(3)脱膜性: 市販の脱脂剤 (日本パーカライジング製 FC4349) で時間を変えて脱膜し, その後りん酸塩処理 (日本パーカライジング製 Bt3118) を行い, 潤滑皮膜の残存状態を観察した。

(4)塗装性: 浸漬型のりん酸塩処理 (日本パーカライジング製 Bt 3004) 後, カチオン電着塗装 (日本ペイント製パワートップ U-50, 膜厚 20 μm) を行い, 更にアルキッド系塗料を中塗り (膜厚 35 μm), 上塗り (膜厚 35 μm) し, 評価試験に供した。塗装性は電着塗装後の密着性 (10 mmφ の折り曲げ試験) と耐食性, 及び上塗り後の耐水密着性として評価した。耐食性は塗装面に付けたクロスカット部の塩水噴霧 1000 h 後の塗膜の片側剥離幅で, また耐水密着性は 40°C の蒸留水中に 10 日間浸漬し, 引き上げた直後に, カッターナイフで塗膜にごばん目の傷 (1 mm 間隔) を付け, 塗膜が残存したごばん目の数で評価した⁷⁾。

(5)防錆性: 湿潤 (50°C, 98%RH) 2 h-乾燥 (60°C, 40%RH) 2 h のサイクル式の防錆試験を行い, 赤錆発生面積を測定した。なお, 比較防錆油は出光興産製の Z-2 を用いた。

(6)溶接性: スポット溶接機で適正溶接範囲と連続溶

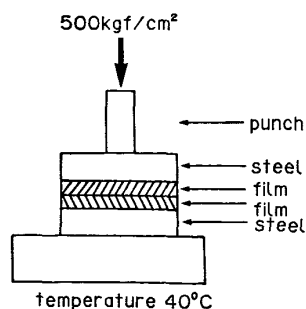


Fig. 2. Blocking test method.

接打点数を調査した。溶接条件は, 加圧力 200 kg, 溶接時間 10 秒, 電極径 4.5 mmφ, 材質 Cr-Cu 合金, 形状 CF 型, 連続溶接時の電流 7 kA とした。

(7)耐ブロッキング性: Fig. 2 に示すように, 塗膜面同士を密着させた後, 鋼板を引き離し, 塗膜の残存状態を観察した。評価は試験後に圧下の跡がまったく見られぬものを 5 点, 圧下の痕跡がわずかに見られるものを 4 点, 圧下の跡が円形状にくつきりと認められるものを 3 点, 10% 未満の塗膜の剥離が生じているものを 2 点, 10% 以上の剥離があるものを 1 点とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 塗料組成と性能

紫外線硬化塗料の硬化機構を Fig. 3 に示す。まず, 光増感剤が特定の紫外線を吸収し, 分解して活性ラジカルとなる。このラジカルがオリゴマー及びモノマーの二

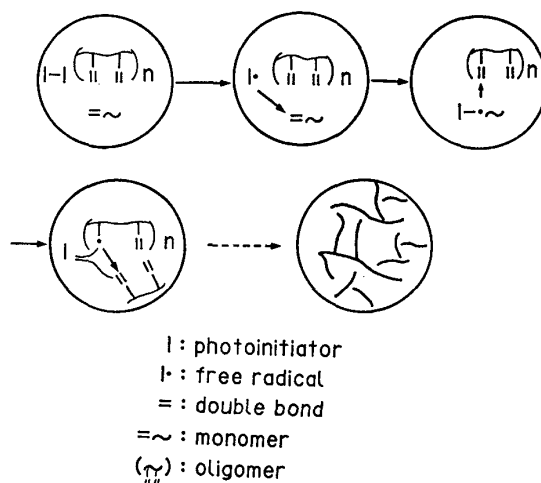


Fig. 3. Schematic view of UV-curing process.

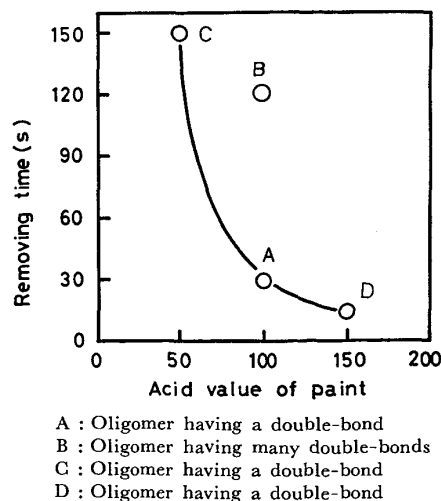
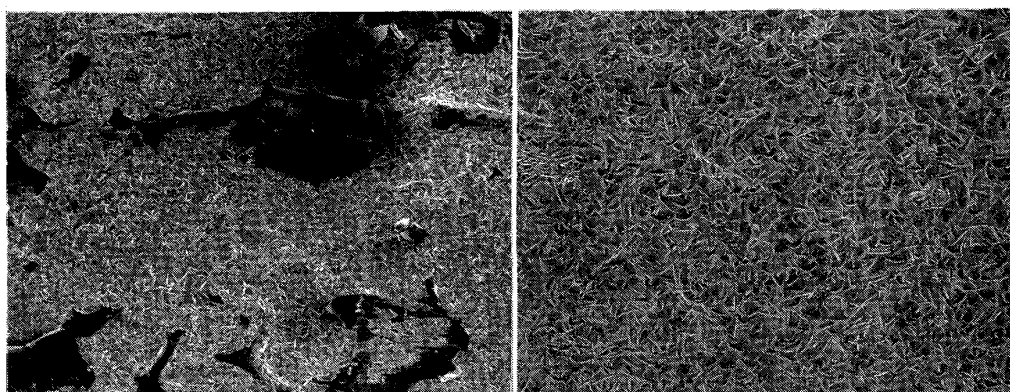


Fig. 4. Influence of acid value of paint on removability.



Acid value : 50
(Removing time : 30 s)

Acid value : 100
(Removing time : 30 s)

Photo. 1. SEM image after phosphate treatment using Bt 3118. ($\times 125$)

重結合に重合反応を惹起させ、オリゴマー間に架橋反応が起きて硬化する⁸⁾。従つて、硬化塗膜の性能は主にオリゴマーの構造（二重結合の数、官能基、骨格等）によつて左右される。そこで、塗料組成の検討はオリゴマーの構造から始めた。

固体潤滑鋼板の必要特性の中で塗料組成と密接に関係するのは、脱膜性・防錆性・プレス性である。

脱膜性としては鋼板の需要家が採用している弱アルカリ液で皮膜が除去できることを目標にした。弱アルカリ液への溶解性を付与するには、皮膜の主要構成成分の樹脂にアルカリと中和反応を起こすカルボキシル基を含有させることが有効と考えた。Fig. 4, Photo. 1 に塗料の酸価と脱膜性との関係を示す。なお、酸価の調整はカルボキシル基を含有する 1 官能のアクリルオリゴマーの構造を変えて行い、残りのモノマー、潤滑剤、光増感剤は Table 1 のものとした。

酸価が 50 の塗料 C を塗布した場合、脱膜時間 120 s でも脱膜は不完全であり、りん酸塩処理後も皮膜が鋼板に残存していた。しかし、塗料の酸価を 100（塗料 A）、150（塗料 D）と増加させると、30 s 内で完全に脱膜し、正常なりん酸塩結晶が得られた。

次に、オリゴマー中の反応基の数を検討した。一般にオリゴマー 1 分子中の反応に参与する二重結合の数が 2、3 個と増大するにつれて、架橋反応は二次元、三次元の方角に進行し、網目構造となる。このため、脱膜性が低下すると予想される。そこで、塗料中のオリゴマーを 1 官能にした塗料 A と 1 官能と 2 官能の混合物にした塗料 B を作成し、脱膜性を調査した。A、B ともオリゴマーの重量割合及び他の成分は Table 1 に示す基本組成と同一で、酸価は 100 である。Fig. 4 で明らかなように、塗料 B は A よりも脱膜性が劣っている。

一方、防錆性の観点では、オリゴマーが持つカルボキシル基は好ましくない。Fig. 5 は、前述の塗料 A、C、D を用いて、防錆性と塗料酸価の関係をまとめたもので、酸価が増大するに従い、防錆性が低下している。従つて、塗料の酸価は脱膜性と防錆性のバランスを考慮し

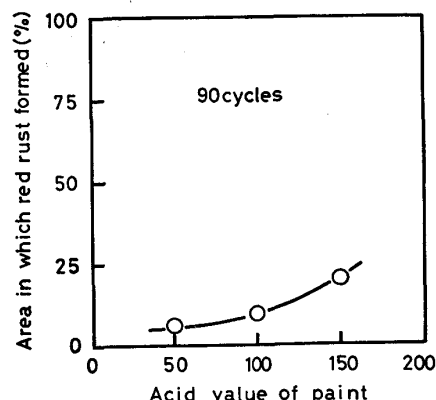


Fig. 5. Influence of acid value of paint on rust preventability.

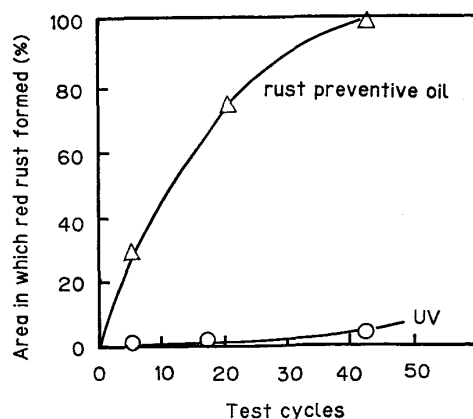


Fig. 6. Rust preventability of steel sheet with UV-cured lubricating film.

て選定する必要がある。

脱膜性は需要家での完全な脱膜を目標とし、評価法としては、約 1/4 の処理時間である 30 s 以内にラボ実験装置で除去できることとした。本塗料系では、酸価 100 の塗料 A が 30 s 脱膜を満足し、かつ Fig. 6 に示すように防錆性も防錆油より優れているので、この塗料を選んだ。

次に、プレス性と潤滑剤の有無の関係を調査した。潤滑剤としては粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ のテフロン粉末、塗料として

は塗料 A を用いた。結果をまとめたものが Fig. 7 である。

潤滑剤を含有していない場合紫外線硬化樹脂のみでは潤滑性が不足で、深絞り性は良くない。またこの皮膜の上にプレス油(日本工作油製 #660) を塗布してプレスしても、原板の冷延鋼板にプレス油を塗布した場合と同程度の性能しか示さない。しかし、潤滑剤を含有 (9%) した塗料 A を塗布した場合は、プレス油塗布材よりも深絞り性が良い。潤滑剤による深絞り性向上効果は、塗料中の潤滑剤の量に影響される。Fig. 8 に塗料 A の系

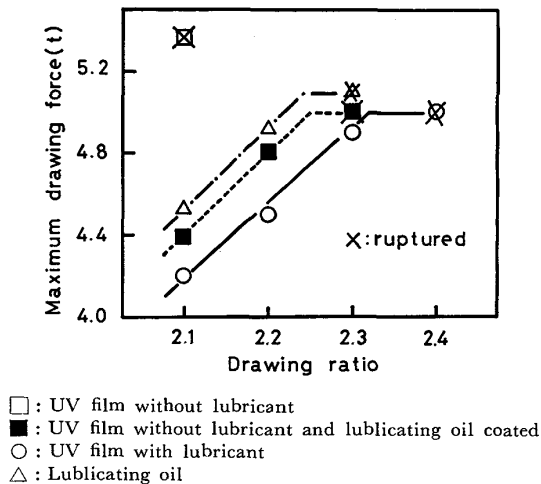


Fig. 7. Drawability of test samples.

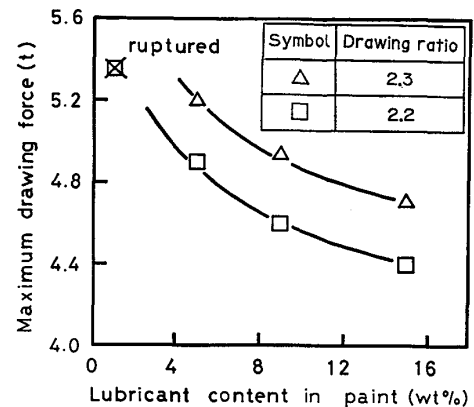
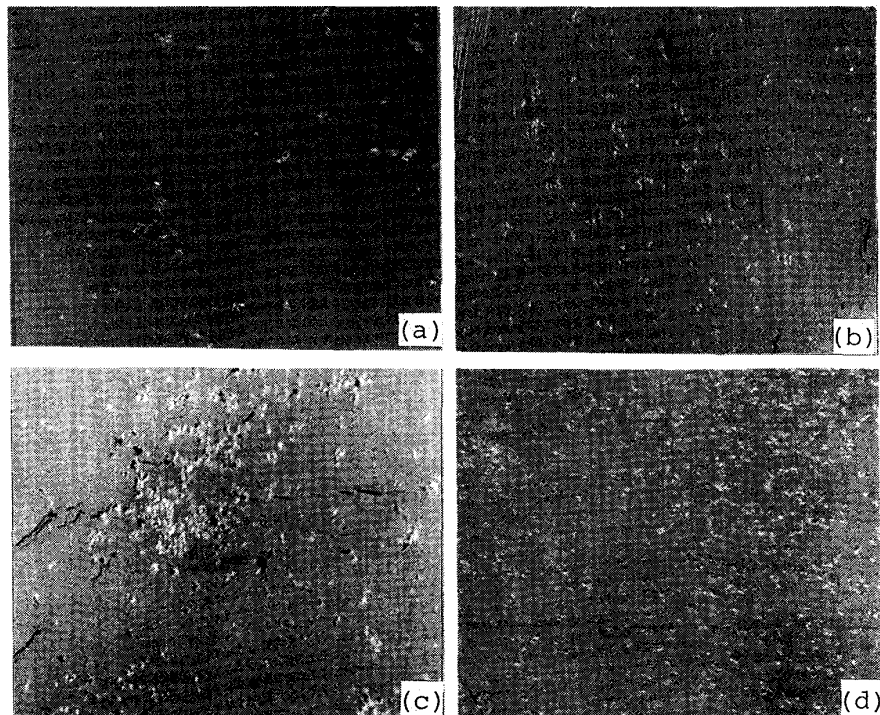


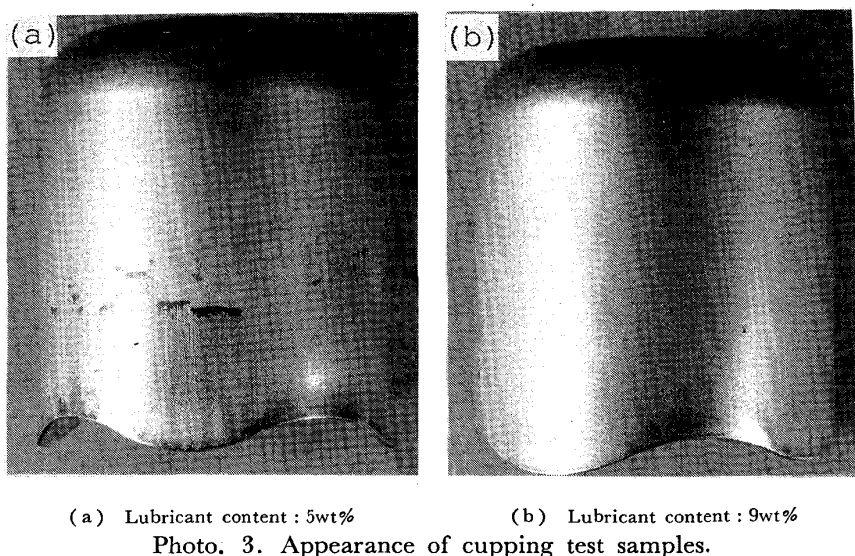
Fig. 8. Relation between lubricant content in paint and maximum drawing force.



(a) Lubricant content : 1wt%
(c) Lubricant content : 9wt%

(b) Lubricant content : 5wt%
(d) Lubricant content : 15wt%

Photo. 2. SEM image of UV-cured lubricant film. ($\times 1500$)



で、潤滑剤の量を変えた場合のプレス実験結果を、また Photo. 2 に皮膜表面の SEM 像を示す。潤滑剤の添加量 1% の場合、潤滑不足で、絞り比 2.2 でも板の破断が生じる。添加量 5% 以上になると、板の破断は起こらず、添加量が増大するにつれて、最大ボンチ荷重が低下する。ただし、5% 添加では Photo. 3 に見られるように、プレス後に塗膜の焼付きが発生する。従つて潤滑剤の添加量は 9% 以上必要となる。一方、潤滑剤の添加量が増大すると、塗料コストが高くなるので、経済性を考慮して潤滑剤の添加量は 9% とした。

固体潤滑鋼板の利点はプレス成形性が良いこと及びそれにに基づき、鋼板のグレードダウンが可能なことである。Fig. 9 に示すように、塗料 A を使用した場合、 r 値 1.35 の鋼板でもプレス油を塗布した r 値 1.74 の鋼板と同等以上に深絞り成形することができた。

3.2 紫外線照射条件と性能

紫外線硬化反応の場合、塗料が受けた紫外線照射量に

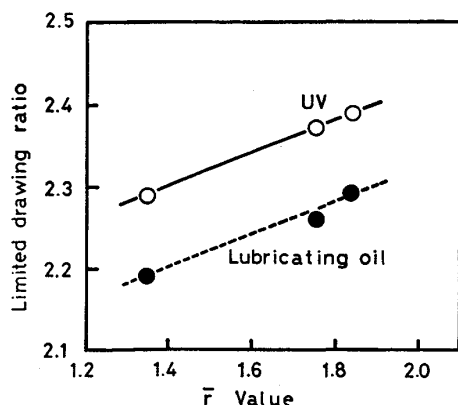


Fig. 9. Effect of UV-lubricant treatment on drawability.

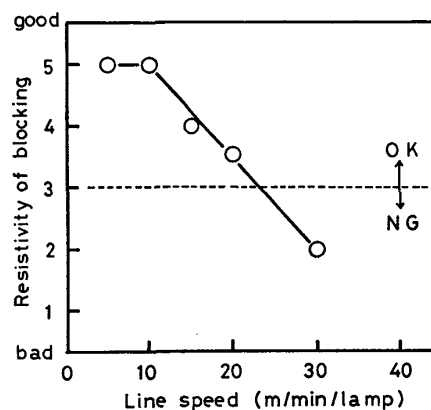


Fig. 10. Relation between line speed and resistivity against blocking.

応じて、架橋反応の進行程度が異なり、皮膜の粘着性も変化すると考えられる。そのため硬化不足の場合は、コイルに巻いた際、あるいは切板で積み重ねた際に皮膜同志が粘着するブロッキングが起こる。最悪の場合には、皮膜が鋼板から剝離して反対面に転写する。そこで塗料 A を用いて、耐ブロッキング性と紫外線照射条件の関係を調査した。結果を Fig. 10 に示す。

紫外線照射中の鋼板の通板速度を 30 m/min より速くすると、皮膜の剝離が生じ、20 m/min にすると剝離はなくなる。また、通板速度を遅くするほど、ブロッキング試験での評点は向上する。一方、耐ブロッキング性以外のプレス性、脱膜性等の特性は通板速度 10~20 m/min の範囲で差がなかった。生産性・経済性の点からは通過速度を上げることが望ましいため、ブロッキングがない 15 m/min に設定した。

3.3 その他の特性

プレス性、脱膜性、防錆性以外の特性については、塗

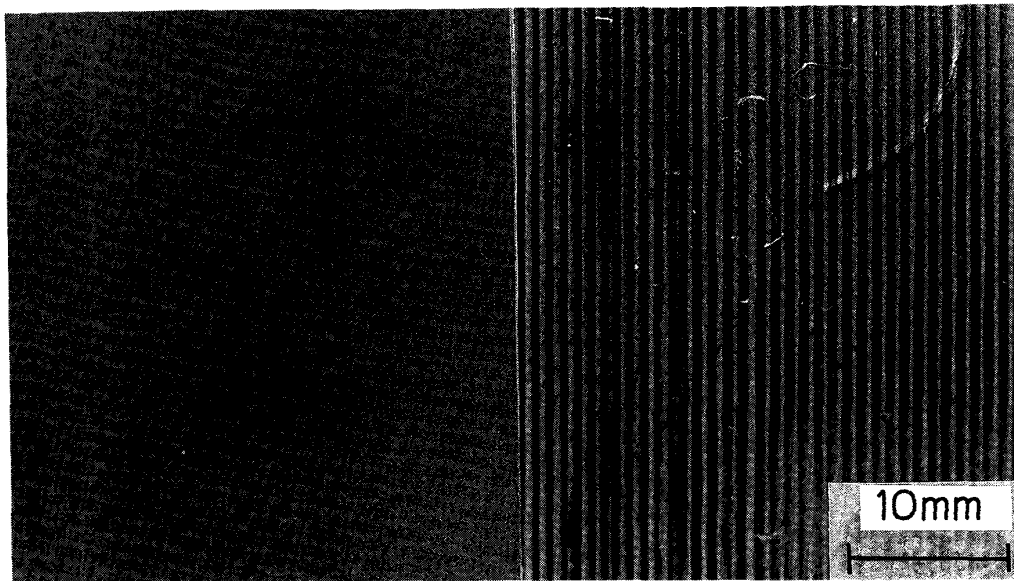


Photo. 4. Sliding surface after galling test.

料Aを用いて、紫外線照射時の通板速度 15 m/min の条件で試料を作成し（以後 UV 処理と略する）、評価した。

(1) 耐型かじり性：型かじりに対しては、樹脂皮膜を塗布した固体潤滑鋼板が効果的であることは既に良く知られている⁹⁾。本実験でも UV 処理を行つた鋼板の耐型かじり性は Photo. 4 に示すようにプレス油塗布材に比べて優れている。

(2) 塗装性：紫外線照射をした場合、冷却鋼板表面の変質が予想されるため、塗装性が劣化する懸念がある。そこで塗装性の調査を行つたが、Table 2 に示すように UV 処理鋼板の電着塗装性、上塗り塗装性は冷延鋼板と同じであつた。

(3) 溶接性：固体潤滑鋼板の宿命ともいえる、樹脂による通電抵抗の問題が生じる。ただし、Fig. 11 に示すように、皮膜の厚みが 3 μm 以下であれば通電不能の間

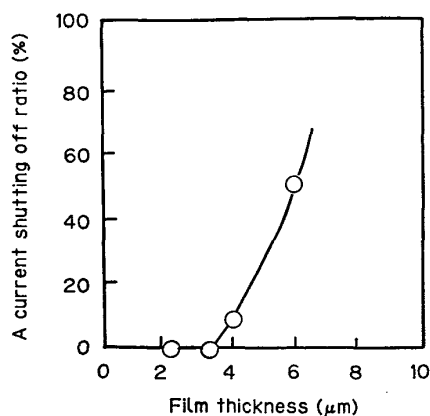


Fig. 11. Relation between film thickness and a current shutting off ratio.

題はなくなる。そこで、膜厚 $2.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ に塗布した UV 処理鋼板の溶接性を調査した。Fig. 12 に適正溶接電流範囲、Fig. 13 に連続溶接性の結果を示す。

UV 処理鋼板の適正溶接電流範囲は冷延鋼板と同等で、5000 点以上溶接可能であつた。なお、適正溶接電流範囲の下限値はナゲット径が $4\sqrt{t}$ (t : 板厚)、すなわち、剥離破断を生じない最小のナゲット径となる電流値、上限値はちり発生が始まる電流値とした。また連続溶接性は、ナゲット径 $> 4\sqrt{t}$ 、剪断強度 $> \text{min}$ 剪断強度 ($= 4\sqrt{t}$ 時の剪断強度) を満足する溶接打点数

Table 2. Paintability of steel sheet with UV-cured lubricating film.

	Paint adhesion (ED) (10 ϕ bending test)	Paint failure (ED) (SST 1000 h)	Wet adhesion (3 coat)
UV	0 mm	1.9 mm	100/100
CR	0 mm	1.9 mm	100/100

Phosphate----Bt 3004
ED-----U-50

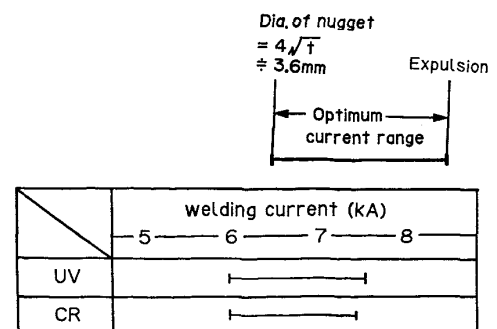


Fig. 12. Optimum current range of spot welding.

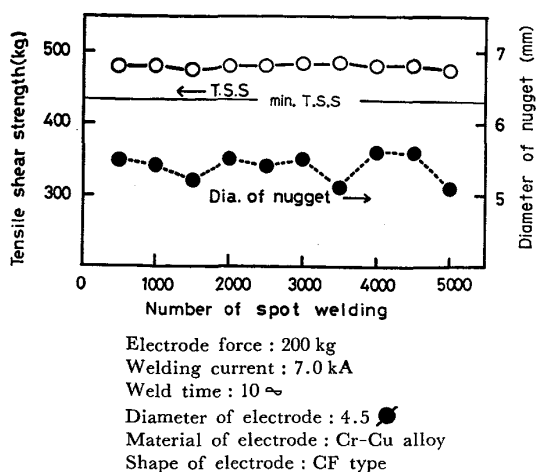


Fig. 13. Spot weldability of steel sheet with UV-cured lubricating film.

で評価した。

4. 結 言

固体潤滑鋼板に適した紫外線硬化型塗料組成として、カルボキシ基含有1官能アクリルオリゴマー、モノマー、光増感剤及び潤滑剤の構成比が重量比で 80 : 20 : 5 : 10、塗料酸価 100 の系を確立した。この塗料を使用

した場合、出力 80 W/cm、オゾンタイプの水銀ランプ 1 灯当たり、鋼板の通板速度 15 m/min で紫外線照射を行うことにより、ブロッキングの問題がなく、良好な外観を有する皮膜が形成できる。膜厚 $2.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 塗布した本プロセスによる固体潤滑鋼板はプレス時、深絞り性向上効果を示す。また弱アルカリ液で脱膜可能であり、防錆性・耐型カジリ性・溶接性等の諸特性も優れる。

文 献

- 1) 青木 至: 鉄と鋼, 65 (1979), p.687
- 2) 田中俊章, 松田常美, 戸来稔雄, 谷口易之, 矢野莞爾: 製鉄研究, (1972) 276, p. 96
- 3) 原田俊一, 阿部英夫, 細田 博, 近藤道生, 山根義道, 村居直昌: 川崎製鉄技報, 7 (1975), p. 380
- 4) 西原 實, 新井哲三, 須藤忠三, 林 豊: 住友金属: 27 (1975), p. 96
- 5) 伊藤吉司, 芦浦武夫, 田代 清, 泉 総一, 竹田秀俊: 鉄と鋼, 61 (1975), S 576, S 577
- 6) 猪又賢治: 油化学, 30 (1981), p. 301
- 7) 北山 實, 三吉康彦, 米野 実, 内藤 茂, 西村一美, 伊藤陽一: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 885
- 8) 村田耕一郎: 色材, 44 (1971), p. 18
- 9) 林 豊, 新井哲三: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 918