

氏名(本籍)	ふるかわひろやす 古川博康(東京都)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博乙第116号
学位授与の要件	学位規則第4条第2項
学位授与年月日	平成26年2月27日
学位論文題目	プレコート鋼板の安定的製造と最適な利用加工技術に関する研究
論文審査委員	主査 佐藤光史 副査 南雲紳史 大倉利典 小野幸子 工藤一秋(東京大学生産技術研究所教授)

## 論文要旨

プレコート鋼板は、あらかじめ塗装を施した鋼板である。家電メーカー等の鋼板需要家はプレコート鋼板を成形・加工して組み立てるだけで最終製品が完成する。従来のように自社で塗装設備を抱えるコストを削減できるため、現在では建材や家電分野を中心にプレコート化が進んでいる。また、プレコート鋼板の使用は、有機溶剤の大気中への排出削減や塗着効率の向上による資源の節約など、昨今の環境問題の解決策としても有効である。

本論文は、プレコート鋼板をより広く普及させるための研究として、①成形加工に適したプレコート鋼板の開発と利用加工技術の開発と、②安定的製造を実現する効率的な製造技術の開発という需要・供給両面からの検討に関する成果をまとめた。

第一章では、まずプレコート鋼板の概要と課題について述べ、本論文で扱う研究の目的および研究概要について述べた。第二章では、絶縁塗膜を有するため溶接できないプレコート鋼板の接合技術について検討した。機械接合、接着接合による強度と接合部の耐久性について調べ、使用環境に適した接合方法について考察した。また、塗料の代わりに予め接着剤をコーティングした新しいプレコート鋼板の開発成果についても述べた。第三章では、プレコート塗膜の性能を決定づける指標としてメラミン樹脂反応率に着目し、固体<sup>13</sup>C-NMRを用いたその測定方法を確立した。メラミン樹脂反応率とプレコート鋼板の加工性との間に良い相関があることを見出したことで、従来説明のつかなかった加工性の序列が、厳密に序列化できた。第四章と第五章では、プレコート鋼板の安定的な製造技術について検討した。第四章では、プレコート塗料の塗布方法の一つであるカーテンコートにお

いて、より低膜厚でかつ塗装欠陥のない塗布が可能となる塗料物性および製造条件を、実験と理論計算により導き、塗料塗布工程における最適な塗料設計指針を示した。第五章では、塗布した塗料を加熱硬化させる工程で発生する泡欠陥を抑制する方法について検討した。まず、塗料の揮発成分が塗膜の発泡に与える影響について実験的に検証し、揮発成分に応じた昇温速度の制御の有効性について述べた。次に、塗膜の硬化過程が塗膜の発泡に与える影響について、塗膜の粘弾性測定によって検証し、それに基づき樹脂と硬化剤の選択基準について述べた。第六章では、本研究で得られた知見を整理するとともに、プレコート鋼板の課題と可能性について述べ、今後の進むべき方向性について論じ、総括とした。

## 第二章 プレコート鋼板の接合技術に関する検討

プレコート鋼板の接合技術に関する検討を行った。プレコート鋼板は絶縁皮膜を有し溶接できないため、かしめやりベットなどの機械的接合が多用されている。しかし、機械的接合には、材料表面の摩擦力によって接合強度を確保するものが多く、プレコート鋼板の接合では、有機塗膜の低い摩擦抵抗により接合部が滑って十分な接合強度が確保できない懸念がある。一方、接着も有力な接合技術と考えられるが、腐食環境では接着材の経時劣化だけでなく鋼板の腐食による接合部の破断の懸念もあり、接合強度の耐久性の検証が重要である。

以上の観点から、本章ではまず、プレコート鋼板を機械的接合あるいは接着により接合した場合の接合強度について調べた。その結果、塗膜の潤滑性による機械的接合強度の低下は見られなかった。また接着接合は高い剪断強度を持つことが特徴であり、接合形状の適正化により高強度確保が期待できることがわかった。さらに、接

合部の耐久性を腐食の観点から検討し、プレコート鋼板が通常使用できる環境であれば、機械的接合、接着接合ともに十分な耐久性を有することを明らかにした。

次に、実際には煩雑な作業である接着接合を簡略化できる新発想のプレコート鋼板を開発した。予めホットメルト接着剤を被覆したプレコート鋼板であり、接着剤面と被塗物とを接触させ加熱することにより接着接合を完了できる。開発のポイントは、プレコート鋼板の表面と裏面の塗膜が粘着して剥がれなくなる、いわゆるブロッキングの問題を解決するため、結晶性の高いナイロン接着剤を使用した点である。バインダーおよび硬化剤の、接着性、耐ブロッキング性、および保存性に及ぼす影響を検討し、これらの性能を同時に満足できる最適系を見いだした。また、接着剤の乾燥温度が上昇すると接着剤樹脂の結晶状態が変化し、耐ブロッキング性が低下することを見出し、乾燥温度の最適化を行った。反対面には潤滑皮膜を施し、油なしでプレス成形が可能なプレコート鋼板を完成させた。エアコン室外機の内部部品にて実用化された。

### 第三章 プレコート鋼板の塗膜性能に及ぼすメラミン樹脂反応率の影響

プレコート鋼板のトップコート塗料として、ポリエステル/メラミン樹脂硬化系塗料が広く使用されている。メラミン樹脂は塗膜中で硬化剤として働き、メラミン樹脂の塗膜内での状態が塗膜性能に大きな影響を及ぼす。そこで、プレコート塗膜の性能を決定づける指標としてメラミン樹脂反応率に着目し、固体<sup>13</sup>C-NMRを用いてメラミン樹脂反応率を測定する方法を確立した。プレコート鋼板を製造する際には、塗膜の乾燥条件として、PMT (Peak Metal Temperature: 鋼板の最高到達温度)の値で管理するのが一般的であるが、各種の乾燥条件で作製した塗膜のメラミン樹脂反応率を調べた結果、メラミン樹脂反応率はPMTだけでなく乾燥時間に大きく依存することが明らかになった。また、膜厚、下塗り塗膜の有無などにも依存し、総じて塗膜の単位体積当たり投入される総熱量が多いほどメラミン樹脂反応率は高くなる傾向があることを見出した。さらに、メラミン樹脂反応率とプレコート鋼板の加工性との間には良い相関が見られ、従来PMTだけでは説明のつかなかった加工性の序列が、メラミン樹脂反応率により厳密に序列化できた。これにより、メラミン樹脂反応率は塗膜の硬化に起因する性能の指標となりうることが明らかとなり、プレコート鋼板の操業条件を決定するための重要な指針が得られた。

### 第四章 カーテンコートにおける塗料液膜カーテンの安定性の向上

プレコート塗料の塗布方法の一つにカーテンコート法がある。これは、平行に吊した2本のチェーンの間で塗料を膜状に自由落下させて塗料のカーテンを形成しておき、鋼板をそのカーテン内を通過させて塗布する方法である。従来のロールコートと異なり非接触の塗布方法であるため、凹凸のない美しい塗面が得られ、また高速塗布にも有利である。第四章では、カーテンコーターでプレコート塗膜を塗布する工程において、より低膜厚でかつ塗装欠陥のない塗布が可能となるような塗料物性および製造条件について種々検討した。カーテンコートでは、ある限界流量以下になると塗液の流量が不足してカーテンが形成されず塗布ができなくなるため、カーテンが形成できるための最低限界流量がより低い塗液を選択することが重要である。本実験で対象とする低レイノルズ数 ( $Re$ ) 領域において、ポリエステル樹脂溶液の最低限界流量を実験的に調べたところ、最低限界流量を減少させる(カーテンを安定にする)には、樹脂溶液の表面張力と密度を低下させ、粘度を増加させるのが良好であった。また、樹脂溶液の物理的性質と最低限界流量との関係について、レイノルズ数 ( $Re$ ) および Physical Property Number ( $Ka$ ) の2つの無次元数を用いて解析し、最低限界流量を推算する計算式を誘導した。この式の効用により、分子量が大きく異なるポリエステル塗料でも、実験を行うことなしに最低限界膜厚の推算が可能となった。さらに、最低限界流量に及ぼす表面調整剤添加の影響についても調べ、溶液の表面張力をミクロ的な均一性を保ちつつ低下させることのできる表面調整剤がカーテンの安定化に優れることを示した。また、カーテン安定性は主に塗液の物理的性質によって支配され、従来影響が大きいとされてきた塗料内の泡やエッジガイドの影響は、カーテン安定性にとって大きくないことも明らかにした。

### 第五章 プレコート塗膜の泡欠陥(わき)の抑制方法の検討

プレコート塗膜の乾燥工程で問題となる泡欠陥(わき)の発生メカニズムについて考察し、その抑制方法について検討した。一般に、乾燥工程で塗膜中の揮発成分の分圧が大気圧を超えると塗膜が発泡すると考えられている。したがって、乾燥中の揮発成分の分圧抑制が発泡抑制に重要と考えられるが、体系的な検討はなかった。本章では、下記の2つの観点から検証した。まず、塗料の揮発成分が発泡に与える影響について実験的に検証し

た。塗料中の揮発成分の揮発温度と泡欠陥の発生温度との関係を調べ、揮発成分の発生温度領域を低速加熱すると泡欠陥の発生が抑制できることを明らかにした。続いて、塗膜の硬化過程が発泡に与える影響について、塗膜の粘弾性測定によって検証した。その結果、塗膜の硬化過程ではまず二次元的な架橋反応が起こり、引き続き三次元的な架橋反応が開始すること、また三次元的な架橋反応開始温度が低い樹脂溶液ほど泡欠陥が発生しやすいことを明らかにした。また、樹脂の官能基数の和が大きいほど三次元的架橋が始まる温度が低く、泡欠陥が発生しやすいことを示し、樹脂と硬化剤の選択基準について指針を示した。

## 第六章 総括

第六章は、本研究で得られた知見を整理すると共に、プレコート鋼板の課題と可能性について述べ、今後の進むべき方向性について論じて総括した。

プレコート鋼板は、グレードの二極分化が進行すると予想される一方、さらなる高機能化と新機能付与の継続的な開発が求められる。環境への負荷を最小限に抑制しつつ、高機能化を実現しやすいプレコート鋼板の利用価値は、今後ますます高くなると期待される。

### 論文審査要旨

プレコート鋼板は、その成形・加工と組立てのみで最終製品を完成できる鋼板で、建材や家電分野を中心に使用が進んでいる。本論文は、有機溶剤の排出量削減や塗着効率の向上による資源節約など、環境問題の解決策としても有効なプレコート鋼板をより広く普及させるために、①成形加工に適したプレコート鋼板とその利用加工技術の開発、および②安定的製造を実現する効率的な製造技術の開発という需給両面からの検討に関する全6章の研究をまとめたものである。

第1章では、まずプレコート鋼板の概要と課題について述べ、本論文で扱う研究の目的と研究概要を述べた。

第2章では、絶縁皮膜をもち溶接に不適なプレコート鋼板の接合技術に関して検討した。材料表面の摩擦力を用いる機械的接合が多用されているものの、塗膜潤滑性による接合強度低下に関する系統的研究はなかった。また、腐食環境での接着接合に用いる接着材の経時劣化や鋼板の腐食耐久性について検証した。その結果、塗膜潤滑性による機械的接合強度劣化は起きないこと、また接着接合は高い剪断強度を持ち、接合形状の適正化で高強度を確保でき、接合部の腐食は通常使用環境であれば問題ないことを実証した。

また、煩雑な接着接合を簡略化するプレコート鋼板として、高結晶性ナイロン接着剤を使用するホットメルト接着剤被覆に着目した。バインダーと硬化剤の接着性、耐ブロッキング性、および保存性に及ぼす影響を検討し、これらの性能を同時に満足できる最適系を見出した。また、乾燥温度の最適化が、耐ブロッキング性の低下防止に有効なことを明らかにした。これにより、油なしでプレス成形可能な独創的なプレコート鋼板を完成し、エアコン室外機の内部部品に実用化されたことは特筆に値する。

プレコート鋼板のトップコートには、ポリエステル/メラミン樹脂硬化系塗料が広く使用されている。塗膜中で硬化剤となるメラミン樹脂の状態が塗膜性能に大きな影響を及ぼすとされてきたが、その加工性の序列を定量化した研究はなかった。第3章では、プレコート塗膜性能について固体<sup>13</sup>C-NMRを用いたメラミン樹脂反応率を新たに定義し、指標になり得るか検討した。その結果、プレコート鋼板の製造管理に従来経験的に使われてきたPMT（鋼板の最高到達温度）よりも、塗膜の乾燥時間に大きく依存するメラミン樹脂反応率が加工性と良い相関があることを見出した。また、メラミン樹脂反応率は、膜厚と下塗り塗膜の有無に依存し、塗膜が単位体積当たりに得る総熱量が多いほど高いことを明らかにした。このように、メラミン樹脂反応率によって加工性を厳密に序列化でき、塗膜の硬化に起因する性能の指標となり得ることを明らかとし、プレコート鋼板の製造条件を決めるための重要な指針を得た。

第4章では、プレコート塗料の塗布方法の一つであるカーテンコートにおいて、より低膜厚でかつ塗装欠陥のない塗布が可能な塗料物性および製造条件を、実験と理論計算により導き、塗布工程における適切な塗料設計指針を示した。カーテンコート法は、自由落下させたカーテン状塗膜の中で鋼板を通過させる非接触の塗布方法で、凹凸のない美しい塗面が得られ、また高速塗布にも有利である。この方法で、より低膜厚でかつ塗装欠陥のない均一安定なカーテンを形成するために、最低限界流量のより小さい塗液の選択が重要である。低レイノルズ数 ( $Re$ ) 領域で、ポリエステル樹脂溶液について実験し、樹脂溶液の表面張力と密度を低下させ、かつ粘度を増加させてカーテンが安定なまま最低限界流量を減少させる方法を見出した。

また、樹脂溶液の物理的性質について、2つの無次元数（レイノルズ数 ( $Re$ ) とカピッツァ数 ( $Ka$ )) で解析し、最低限界流量を推算する計算式を誘導し、分子量が大きく異なるポリエステル樹脂でも最低限界膜厚の理論的推

算を可能とした。さらに、溶液の表面張力をマイクロな均一性を保ちつつ低下させられる表面調整剤の添加が、カーテンの安定化に寄与することを実験で示した。このように、カーテン安定性は主に塗液の物理的性質によって支配され、従来影響が大きいとされてきた塗料内の泡や装置の効果は小さいことも明らかにした。

第5章では、プレコート塗膜の乾燥時の泡欠陥（わき）の発生メカニズムについて考察し、その抑制方法について検討した。塗膜の発泡は、乾燥工程で塗膜中の揮発成分の分圧が大気圧を超えて起こるとされているが、乾燥中の揮発成分の分圧抑制に関する体系的な研究はなかった。そこで、まず塗料中の揮発成分の揮発温度と泡欠陥発生温度との関係を調べ、揮発成分の発生温度領域での低速加熱で泡欠陥発生が抑制できることを見出した。さらに、塗膜の硬化過程を粘弾性測定によって検証し、二

次元の架橋反応が先ず起こり、続いて三次元的な架橋反応が開始する2段階の過程からなることを明らかにした。さらに、三次元的な架橋反応開始温度が低い樹脂溶液ほど泡欠陥が発生し易く、樹脂の官能基数の和が大きいほど三次元的架橋の開始温度が低く、泡欠陥が発生し易いことを見出し、樹脂と硬化剤の選択基準について指針を示した。

第6章は、本研究で得られた知見を整理すると共に、プレコート鋼板の課題と可能性について述べ、さらなる高機能化と新機能付与の継続的な開発について論じて総括とした。

以上の通り、本論文はプレコート鋼板の安定的製造と最適な利用加工技術に関する研究を記載しており、工学の分野において大きな成果を得たことが認められ、博士（工学）を授与するに十分値するものである。