

耐熱500℃プレコート鋼板

和泉 圭二・清水 剛・岩水 義治・平岡 正司・宮野 勉

日新製鋼株式会社
日新製鋼技報 No.84 別冊
平成15年12月

新製品紹介

耐熱500℃プレコート鋼板

和泉圭二* 清水剛**
岩水義治*** 平岡正司*** 宮野勉****

500℃ - Resistant Prepainted Steel Sheet

Keiji Izumi, Takeshi Shimizu, Yoshiharu Iwamizu, Masashi Hiraoka, Tsutomu Miyano

1. 緒言

近年、プレコート鋼板は、家電製品を中心として盛んに使用されるようになってきている。また、その用途も多岐に広がり、特殊機能がプレコート鋼板に付与されてきている。最近の例としては、高耐候性⁽¹⁾、熱反射特性⁽²⁾、抗菌・防カビ性⁽³⁾、新規意匠性^(4,5)などの特殊機能を付与したプレコート鋼板が提案され、商品化されている。また、従来からプレコート鋼板を耐熱用途に適用したいとの需要家ニーズは強く、当社においても、「耐熱用塗装アルミめっき鋼板」⁽⁶⁾や「300℃耐熱プレコート鋼板」⁽⁷⁾などの耐熱プレコート鋼板を既に商品化している。プレコート鋼板に耐熱性を付与するためには、塗料のバインダー樹脂成分の耐熱温度を上げることが必要となってくる。すなわち、一般のプレコート鋼板の塗料に使用されているポリエステル樹脂やウレタン樹脂などの代わりに耐熱性に優れたバインダー樹脂の選択が必要となる。当社が開発した「耐熱用塗装アルミめっき鋼板」には、バインダーとしてシリコン系樹脂が使用されており、また、「300℃耐熱プレコート鋼板」にはポリエーテルサルフォン樹脂が使用されている。これらの製品は従来のプレコート鋼板よりも耐熱性が優れているが、その使用可能温度は300℃が限界である。

最近の調理器具や暖房器具を始めとする家庭用機器や家電製品は、より機能的で快適な使用環境が求められており、急速加熱や高温度化の傾向にある。したがって、これらの機器に使用される耐熱部材にも500℃程度の耐

熱性が求められるようになってきている。しかし、耐熱有機樹脂や一般的なシリコン系バインダー樹脂では耐熱性の限界があり、耐熱500℃プレコート鋼板には適用できない。また、従来から、これら耐熱用途には、鋼板を成型加工した後にセラミックス系塗料がポストコートして使用されているが、これらのセラミックス系塗料は、非常に硬くて脆いためプレコート鋼板用塗料に適用することは不可能である。

当社はこれらの問題を解決するために、加工密着性と耐熱500℃を兼ね備えた耐熱プレコート鋼板の開発に着手した。本報では、新製品「耐熱500℃プレコート鋼板」の基本特性とその用途例について紹介する。

2. 開発思想と製品設計

2.1 開発目標

以下に、主な開発目標を示す。

- (1) 耐熱500℃と加工密着性を両立させる。
- (2) 加熱時に臭い、煙、有害ガスを発生しない。
- (3) 遠赤外線放射特性に優れる。
- (4) プレコート鋼板として、実使用環境で必要とする耐溶剤性や耐調味料汚染性などの諸特性に優れる。

2.2 開発材の製品構成

図1に、これらの目標をクリアーするために開発した耐熱500℃プレコート鋼板の断面構成モデルを示す。本開発材の塗装原板には耐熱性に優れた溶融アルミめっき鋼板「アルスター鋼板」を使用している。また、塗装前

*技術研究所 表面処理研究部 表面処理第二研究チーム チームリーダー

**技術研究所 表面処理研究部 表面処理第一研究チーム 主任研究員

***技術研究所 表面処理研究部 表面処理第二研究チーム

****技術研究所 表面処理研究部 表面処理第一研究チーム

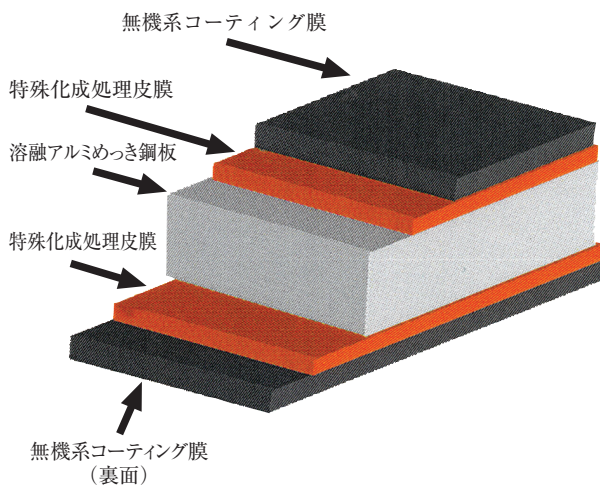


図1 耐熱500℃プレコート鋼板の断面構成モデル

Fig.1 Schematic structure of 500°C-resistant prepainted steel sheet.

処理として、一次・二次密着性の向上、耐熱衝撃性や耐薬品性などの安定化を図るために、特殊化成処理を施している。

2.3 コーティング膜の設計思想

本開発材のコーティング膜には、加工密着性と耐熱500℃を両立させるために、ゾルーゲル法⁽⁸⁾により合成されるアルキルアルコキシシランから合成される無機系ポリマーを使用している。図2に、このアルキルアルコ

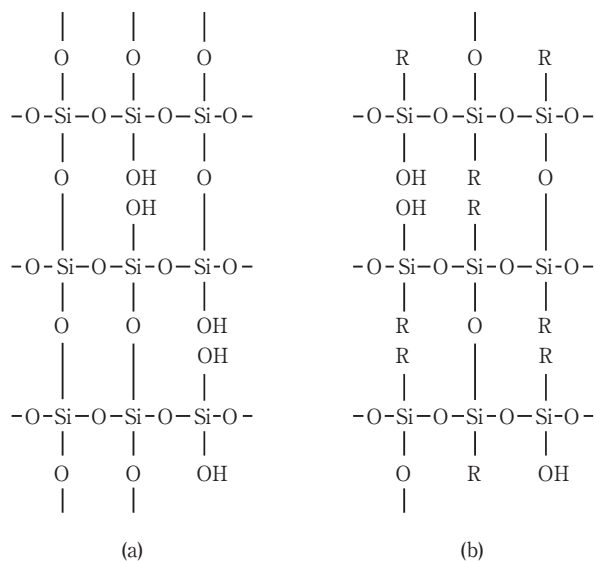


図2 テトラアルコキシシランおよびアルキルアルコキシシランから合成されるコーティング膜の化学構造モデル；

(a)テトラアルコキシシラン、(b)アルキルアルコキシシラン

Fig.2 Chemical structure of coating films prepared from (a)tetra-alkoxysilane and (b)alkylalkoxysilane.

キシシランからの重合膜の化学構造モデルを、テトラアルコキシシランからのシリカ膜と比較して示した。一般に、ゾルーゲル法においては、出発原料にテトラアルコキシシランが使用されるが、本開発材のコーティング膜では、アルキルアルコキシシランを出発原料に使用している⁽⁹⁾。このアルキルアルコキシシランからの重合膜は、Siに直接アルキル基(Si-R)が化学結合していることから、シリカ膜よりも柔軟な構造となる。これは、アルキル基の導入によりシロキサン結合(Si-O-Si)による架橋点がシリカ膜よりも少なくなり、高分子鎖の回転やたわみが容易になるためである。この重合膜は、シラノール基(Si-OH)間の脱水縮合反応により架橋し3次元ネットワークを形成する。したがって、この脱水縮合反応を焼成温度により制御することにより、さらに柔軟な膜構造となり加工密着性の向上が可能であることが示唆される。

図3(次ページ)に、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)により測定した焼成温度によるコーティング膜の赤外吸収スペクトルの変化⁽¹⁰⁾を示す。シラノール基による吸収スペクトルが 3400cm^{-1} と 910cm^{-1} 付近に認められる。これらの吸収スペクトルは焼成温度の上昇に伴い徐々に減小し、500℃においてほとんど消失する。また、Siに付くアルキル基に帰属する吸収スペクトルは、 1260 、 1120 、 760cm^{-1} 付近に認められ、約400℃以上で熱分解反応により減小し、600℃で消失している。

これらの結果から、本開発材は低温焼成によりコーティング膜中にアルキル基を残存させ、密着性に有利に働くシラノール基を多く残存した柔軟な膜構造となる様に製品設計を行っている。さらに、コーティング膜には機能性顔料を添加しており、コーティング膜の加工密着性や熱衝撃性を向上させ⁽¹¹⁾、また、遠赤外線放射特性や黒色意匠などの特殊機能を付与している。

3. 製品特性

3.1 加工密着性

表1に、未加熱の状態および500℃で30分間加熱した

表1 加熱試験前後の密着性および鉛筆硬度

Table 1 Adhesion and hardness of coating films before and after heating.

密着性試験	試験結果	
	未加熱	500℃×30min加熱後
180°曲げ試験(6T)	○	×
90°曲げ試験(1.5mmR)	○	×
エリクセン張出し(4mm)	○	×
碁盤目試験	○	○
鉛筆硬度	3~4H	6H

(密着性の評価法) セロハンテープ剥離試験後、目視により観察
○：剥離なし、×：剥離あり

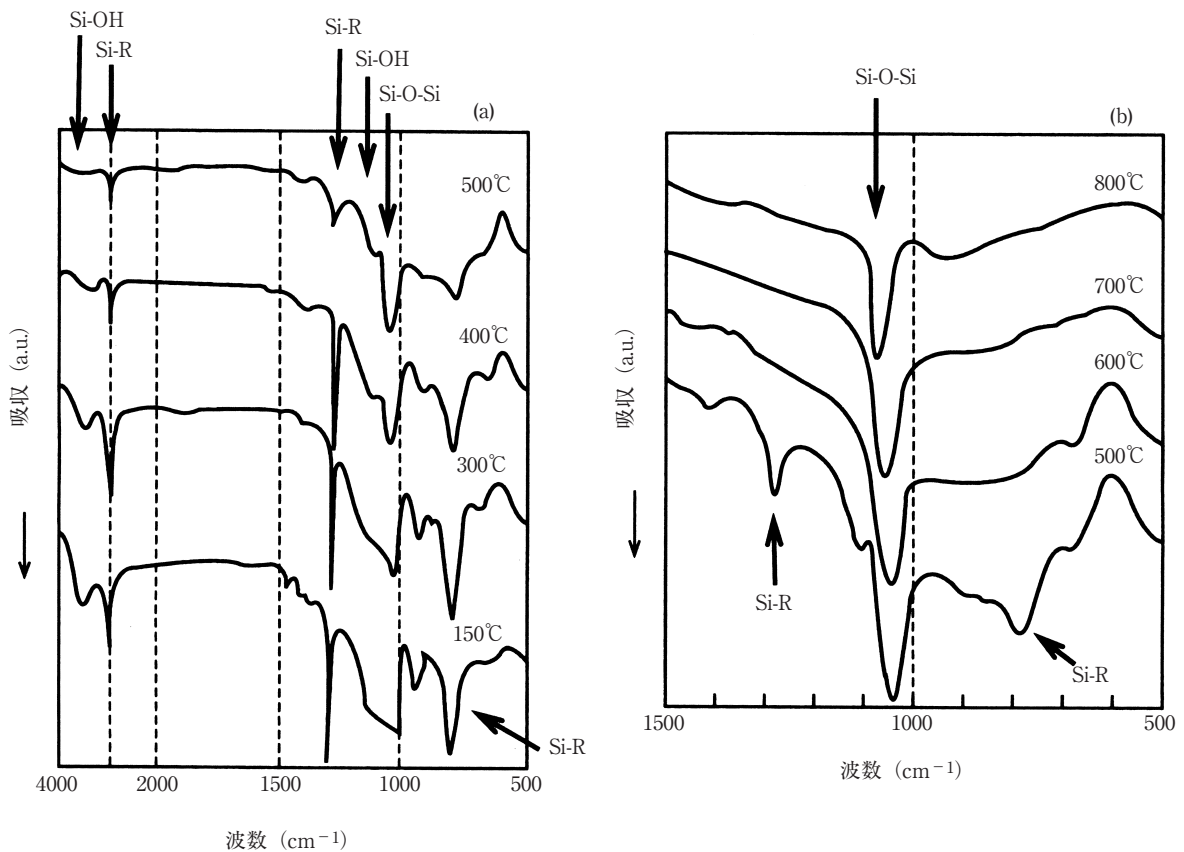


図3 フーリエ変換赤外分光光度計により測定したアルキルアルコキシシランからのコーティング膜の焼成温度による赤外吸収スペクトルの変化；

(a)焼成温度：150～500℃， (b)焼成温度：500～800℃

Fig. 3 Fourier-transformed infrared spectra of coating films prepared from alkylalkoxysilane; (a) firing temperatures from 150 to 500°C, (b) firing temperatures from 500 to 800°C.

本開発材の各種密着性試験結果を示す。なお、コーティング膜の密着性は、セロハンテープ試験後の剥離程度により評価した。また、コーティング膜の鉛筆硬度も併せて示した。未加熱材は、180°曲げ（6T）や90°曲げ（1.5mmR）試験およびエリクセン張出し（4mm）において、良好な加工密着性を示した。一方、500℃加熱後の加工密着性試験においては、コーティング膜に剥離が認められた。しかし、曲げ加工や張り出しなどの加工が伴わない碁盤目試験においては、未加熱材と加熱材のいずれにおいても良好な密着性を示した。以上の結果から、本開発材は低温焼成ままの未加熱状態において優れた加工密着性を示し、加工後に500℃程度加熱されても、優れた密着性が維持されることがわかった。

本開発材のコーティング膜の鉛筆硬度は、未加熱の状態では3～4Hであるが、500℃加熱後には6Hとなった。これは、加熱による脱水縮合反応およびアルキル基の熱分解反応にともない、コーティング膜が最終的

には緻密で高硬度なシリカ膜へと変化するためと考えられる。

3.2 耐熱性

実使用に即した耐熱性を評価するために、本開発材を各種条件で加熱した後に塩水噴霧試験を行い、コーティング膜の二次密着性をセロハンテープ剥離試験により評価した。これらの試験結果を表2（次ページ）に示す。300℃×20分～500℃×200時間の加熱条件において、開発材はほぼ良好な二次密着性を示しているが、特定の条件下においてコーティング膜の一部に実用上問題のないレベルではあるが、点状剥離が認められた。アルキルアルコキシシランからのコーティング膜は、加熱にともないSi-OH基間の重縮合反応が進行し、Si-OH基は消費される。また、この重縮合反応の進行に伴い、コーティング膜は凝集力を増大させ、強固となる。コーティング膜が低温度の限られた条件下で加熱された場合、コーティ

表2 加熱および塩水噴霧試験後の密着性試験結果(加熱→SST100h→セロハンテープ剥離試験)

Table 2 Adhesion of coating films after heating under various conditions and salt spray test for 100h.

加熱温度	加熱時間							
	20min	1h	5h	10h	25h	50h	100h	200h
300℃	○	○	○	○	○	○	○	○
350℃	○	○	○	○	○	○	○	○
400℃	○	○	○	○	○	○	○	○
450℃	○	○	○	○	○	○	○	○
500℃	○	○	○	○	○	○	○	○

(密着性の評価基準) ○：剥離なし、○：一部に点状剥離(実用上、問題なし)、×：剥離(実用上、問題あり)

ング膜は比較的脆弱な状態で、Si-OH基の減少にともない鋼板と塗膜界面の密着性が低下する。このことにより、一部剥離が発生したと考えられる。しかし、さらに長時間あるいは高い温度で加熱することにより、コーティング膜の凝集力は増し、密着性試験による外部応力に耐える様になり、また、コーティング膜の耐膨潤性や耐透過性が向上することにより二次密着性が回復したと考えられる。

3.3 熱衝撃性

本開発材を、加熱(350℃×20分もしくは、550℃×20分)と急冷(20℃水による)を1サイクルとして3サイクルの熱衝撃試験に供した。図4に、セロハンテープ剥離試験後のサンプル外観を示す。いずれの条件においてもコーティング膜の割れや剥離、変色などの異常は全く認められず、良好な耐熱衝撃性を示した。

3.4 加熱による発生ガスの分析

本開発材のコーティング膜を500℃加熱したときに発生

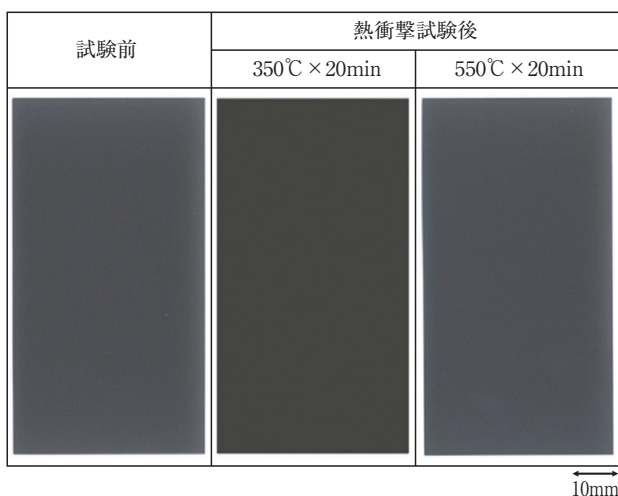


図4 熱衝撃試験後の外観(20分加熱と水冷を3サイクル実施)

Fig. 4 Appearance after thermal shock test.

するガス成分を、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)により測定した結果を図5に示す。この分析結果から、コーティング膜を500℃加熱するとH₂OとCO₂のみが発生することがわかる。この加熱により発生したH₂Oはシラノール基間の脱水縮合反応により生成したものと考えられる。また、CO₂は、Siに付くアルキル基の熱分解に

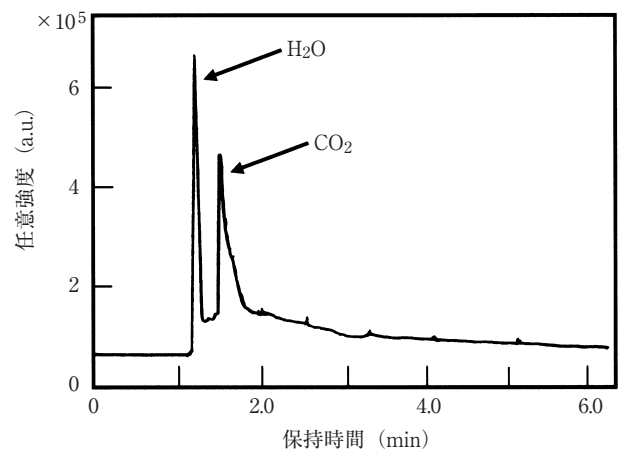


図5 ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)により測定した500℃加熱したコーティング膜からの発生ガス

Fig 5 Analysis of generated gas from coating film heated at 500℃ by gaschromatograph/massspectrometry (GC/MS).

より発生したと考えられる。これらの分析結果から本開発品を加熱しても特に有害なガス成分は発生しないことが確認された。

また、本開発品を300~500℃の範囲で大気中加熱しても、臭いや煙は全く発生しないことも確認した。

3.5 遠赤外線放射特性

本開発材の遠赤外線放射特性を評価するために、FT-IRにより分光放射強度を測定した。図6(次ページ)に、アルスター鋼板および黒体炉を比較とした500℃における分光放射強度測定結果を示す。アルスター鋼板はかなり低い放射強度を示しているのに対して、本開発品は400~4000cm⁻¹の範囲において黒体炉と同程度の高い放射強度を示した。この様に、本開発材は遠赤外線放射特性が優れており被加熱物を均一かつ高効率に加熱できることから、加熱調理器具のヒーターパネルなどの用途に適していると考えられる。また、ヒーターからの熱を効率的に輻射できることから、鋼板自体やヒーター室の温度上昇を抑制する効果も期待できる。

3.6 その他の品質性能

本開発材のその他の品質特性として各種の耐調味料汚

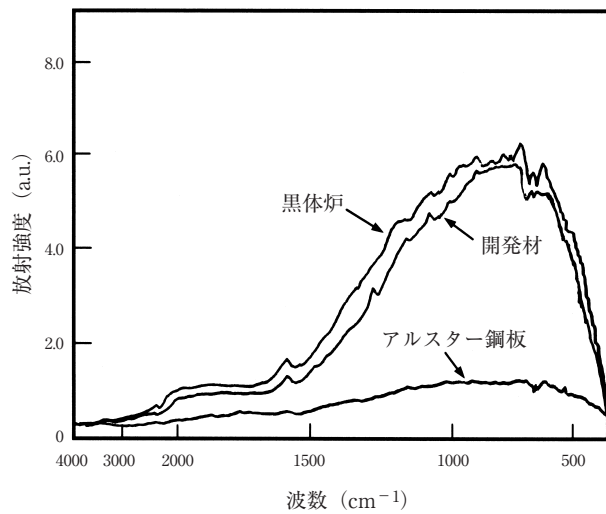


図6 フーリエ変換赤外分光光度計により測定した500℃における分光放射強度

Fig. 6 Spectroscopic measurements of radiation by Fourier-transformed infrared spectroscopy.

染性や耐溶剤性などを調査した。これらの結果を表3にまとめて示す。耐調味料汚染試験において、いずれの調味料に対しても良好な耐汚染性が得られた。純エタノールおよび50%エタノールを用いたラビングテストの結果、純エタノールの場合、未加熱材では15回のラビングで下地鋼板が露出するものの、300℃加熱材では50回となり、500℃加熱材では200回以上となった。これらの結果は、加熱による重縮合反応の進行にともないコーティング膜が緻密化され、純エタノールに対する耐膨潤性が向上したためと考えられる。一方、50%エタノールにおいては、未加熱材においても、ラビング回数200回以上となり、お酒程度のアルコール濃度では実用上問題が無いことがわかる。また、耐洗剤性、灯油やガソリンに対する耐薬品性、耐アルカリ性、耐酸性、耐蒸気性は、未加熱材と加熱材のいずれにおいても、良好な性能を示した。

表3 開発材の品質特性

Table 3 Properties of developed product.

試験項目	試験方法	評価基準	未加熱	300℃ × 20min	500℃ × 20min	500℃ × 100h
耐調味料汚染性	調味料*を滴下, 93%RH,60℃,72h放置	○;貫通穴なし ×;貫通穴あり	○	○	○	○
耐溶剤性 (1)	純エタノールを含む布で、荷重 1kgとしてラビングテストを実施	下地鋼板が露出する までの回数を測定	15回	50回	200回以上	200回以上
耐溶剤性 (2)	50%エタノールを含む布で、荷重 1kgとしてラビングテストを実施	下地鋼板が露出する までの回数を測定	200回以上	200回以上	200回以上	200回以上
耐洗剤性	市販のアルカリ系洗剤を含む布で、 荷重2kgとしてラビングテストを 100回実施	○;塗膜に異常なし ×;塗膜に異常あり	○	○	○	○
耐薬品性	灯油・ガソリンを滴下し1h放置	○;塗膜膨れなし ×;塗膜膨れあり	○	○	○	○
耐アルカリ性	0.5%水酸化ナトリウム水溶液に 1h浸せき	○;塗膜に異常なし ×;塗膜に異常あり	○	○	○	○
耐酸性	0.5%硫酸水溶液に1h浸せき	○;塗膜に異常なし ×;塗膜に異常あり	○	○	○	○
耐蒸気性	蒸気暴露8h→室内放置16hを5サイ クル実施後、セロハンテープ剥 離試験	○;塗膜剥離なし ×;塗膜剥離あり	○	○	○	○

*調味料には、ケチャップ、ソース、醤油、サラダ油、酢、みりん、酒、塩、牛乳、バターを使用

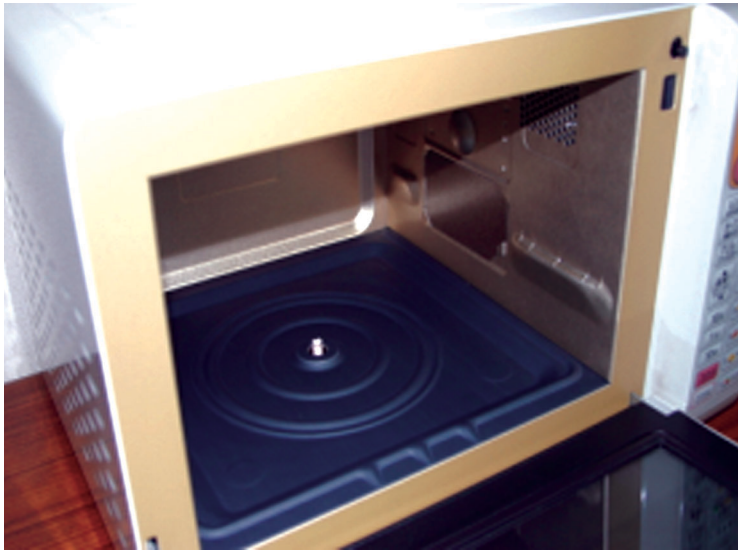


図7 開発材の適用例
Fig. 7 Applied example of developed product.

4. 用途例

図7に、オープン電子レンジ底板および石油ファンヒーター用途に適用された例を示す。オープン電子レンジにおいて、開発材は未加熱の状態では底板形状にプレス成型されて使用されるが、オープンの使用時においては、内蔵されたヒーターにより底板は最高500℃程度の高温に晒される。また、蒸気による多湿状態や各種の食品や調味料に含有される塩類などにより非常に厳しい腐食環境となる。しかし、この様な厳しい使用環境においても、開発材は優れた耐熱性と耐久性を発揮することが確認されている。また、遠赤外線放射特性により、食品のスピーディーな加熱調理と均一加熱が可能となり好評を頂いている。

石油ファンヒーターにおいて、開発材は、熱輻射板として使用されており、優れた耐熱性と遠赤外線放射特性を利用した使用状況となっている。

5. 結言

当社は、世界で初めて耐熱500℃を有するプレコート鋼板を開発した。本開発品は加工密着性と耐熱500℃をバランスさせ、さらに、耐食品汚染性や遠赤外線放射特性などの品質性能を付与した。これらの優れた性能が評価され、すでに、オープン電子レンジや石油ファンヒーター熱輻射板に採用されているが、さらに、フィッシュ

ロースターなどの調理器具や暖房器具など幅広い用途への展開が期待される。

参考文献

- 1) 野村広正, 木全芳夫, 金井洋, 横田善行, 吉田雅也: 鉄と鋼, 89 (2003), 128.
- 2) 高橋通泰, 迫田章人, 壺岐島健司, 友弘実, 塩田俊明: 鉄と鋼, 89 (2003), 135.
- 3) 矢野宏和, 宇田川佳克, 坂井哲男, 圓谷浩: 日新製鋼技報, 78 (1998), 90.
- 4) 佐藤正樹, 坂井哲男, 圓谷浩, 福本博光: 日新製鋼技報, 78 (1998), 82.
- 5) 大崎勝久, 公文史城, 杉田修一, 圓谷浩, 林啓人: 日新製鋼技報, 82 (2001), 60.
- 6) 増原憲一, 山吉和雄, 若林耕二, 福本博光, 埜本敏江, 前北杲彦: 日新製鋼技報, 51 (1984), 102.
- 7) 菅原広志, 森本昌孝, 山吉和雄, 福本博光, 村上敏則, 増原憲一: 日新製鋼技報, 60 (1989), 131.
- 8) 作花濟夫著: ゴルーゲル法の科学, アグネ承風社, 東京, (1996)
- 9) 村上めぐみ, 和泉圭二, 出口武典, 森田有彦, 峠登, 南努: 日本セラミックス協会学術論文誌, 97 (1989), 91.
- 10) K.Izumi, H.Tanaka, Y.Uchida, N.Tohge, and T.Minami: J.Non-Cryst. Solids, 147&148 (1992), 483.
- 11) K. Izumi, T. Shimizu, and T. Minami: J. Ceram. Soc. Jpn, 108 (2000), 937.