

## 技術資料

UDC 669.148.4-415 : 678.742.2

## 塩化ビニル樹脂被覆鋼板の動向\*

沖 慶 雄\*\*・杉 本 義 之\*\*\*

## Tendency of Polyvinylchloride-Coated Steel Sheet

Yoshio OKI and Yoshiyuki SUGIMOTO

## 1. ま え が き

プラスチックは、われわれの日常生活の中で、それなしでは考えられないほど生活に密着したものになっている。塩化ビニル樹脂も汎用樹脂の一つとして、昭和 53 年には 120 万 t が生産された。プラスチックは、金属材料に比べ、着色性、成形性、耐食性、軽量性などのすぐれた性質を有し、熱伝導性、電気伝導性の悪いことなどは逆の性質を有している。反面、機械的強度などの点では金属材料に劣っている。

プラスチックで鋼板を被覆することにより、双方の特長をいかし、欠点を補おうとする目的のもとに、種々のプラスチック被覆鋼板の検討が盛んになされてきた。プラスチックの中でも、塩化ビニル樹脂は、被覆用樹脂として最初に検討された。その理由は、塩化ビニル樹脂が、もつとも大量に、もつとも安価に供給され、金属に被覆したあとの打抜き、折曲げ、深絞りなどの加工に十分耐え、酸、アルカリなどの薬品に対しても抵抗性があり、耐候性に富み、電気的性質もよく、可塑剤、安定剤などの配合剤により性質を大幅に変化させることができ、着色やエンボスが自由にできることなどにあつた。

塩化ビニル樹脂被覆鋼板（以下、塩ビ鋼板という）が製品として世に出て、はや 20 年を経過した。初期の 10 年間では、当初期待されたほどの需要の伸びはみられなかった。その後、変化に富んだ模様と色彩の美しさと温かな柔かい感じ、すぐれた加工性、耐食性、耐候性などの特筆すべき特長をいかした使用方法の研究が進み、耐久消費材として見直され、着実に用途拡大が計られてきた。昭和 53 年には、生産量は史上最高の 16 万 t を越え、特に建材用途での伸びは著しいものがある。

塩ビ鋼板についての解説<sup>1)~7)</sup>は、開発初期の 1960 年

代には数多くなされているが、最近ではほとんどない。ここでは、塩ビ鋼板はどのように発展してきたか、またどのようにして製造されているかを述べ、今日の発展の基礎となつている接着剤および塩ビ樹脂被膜の特性、主に耐候性について述べてみる。

## 2. 塩ビ鋼板の発展と現状

塩ビ鋼板の歴史については、すでにいろいろ紹介されているので簡単にふりかえつてみる。

1954 年、アメリカの Hood Rubber Co. がプレス積層法で初めて塩ビ鋼板の生産を開始した。同年、U. S. Rubber Co. の Naugatuck Divison がロール積層法によるマービボンダ法を確立した。鉄鋼会社の動きとしては、U. S. Steel Corp. が 1959 年に塩化ビニル樹脂のプラスチック、オルガノゾルを用いるペースト塗布法により、市販を開始した。イギリスでも、John Summer & Sons Ltd. が BX Plastics Ltd. と結んで 1957 年に連続積層ラインにより操業を開始した。Richard Thomas & Baldwins Ltd., Willmott Taylor Ltd. などでも BISRA で開発された積層法を応用した。その後、西ドイツ、フランス、イタリア、スウェーデン、ベルギー、カナダ、オーストラリアなどでも、それぞれフィルム積層法、ペースト塗布法が、各国の国情に従つて併用あるいは選択的にどちらかが使用されている。最近では、ソ連、チェコスロバキア、東ドイツなどでも生産が行われているようである。

わが国では、1957 年に筒中プラスチックがプレス積層法により製品を市場に出し、1958 年には長浜樹脂（現・三菱樹脂）も同じ方法で生産を開始した。一方、鉄鋼会社のうち、東洋鋼板は独自のペースト塗布法を開発して、1959 年 4 月より製品の市販を開始した。八幡エコンスチール（現・日鉄建材）も 1958 年 5 月マービボンダ

\* 昭和 54 年 11 月 19 日受付 (Received Nov. 19, 1979) (依頼技術資料)

\*\* 東洋製缶グループ総合研究所 工博 (The Composite Research and Development Center, Toyo Seikan Group)

\*\*\* 東洋鋼板(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd., 1296 Higashitoyoi Kudamatsu 744)

法の技術導入をはかり、1959年にロール積層法により製品をつくり始めた。1960年にはいつてから、川崎製鉄と協力してタキロン化学（現・タキロン）がペースト塗布法により製品を市場に出し、富士製鉄（現・新日鉄）も傘下の東鋼業で積層板の製造をはじめ、その後富士製鉄はペーストゾルを用いて印刷法での製造をもはじめた。その後、タキロンは徹退したが、1960年にはコイル塗装ラインを持っていた大同鋼板、日新製鋼、大洋製鋼の3社がペースト塗布法で生産を開始し、塩ビ鋼板メーカーの骨格はできあがった。さらに、1972年から1974年にかけて住友金属工業、川鉄鋼板、日本鋼管、淀川製鋼所がペースト塗布法で、住友スリーエム、新星鋼業がロール積層法で、凸版印刷が印刷法で次々と商品化した。最近では、北海鋼機、シーアイ化成が製造を開始した。表1にわが国のメーカー、商品名、製法、販売量（昭和53年）の一覧表を示す。

つぎに、これまでの生産量の推移をみてみよう。生産量が年間1万tを越え、統計がとられたのは昭和37年からである。表2にみるようにオイルショック後かなり減退をしたが、ほぼ20%前後の伸びを示し、昭和47年には10万tを越え、昭和53年には17万t近い生産量となつている。

今日、塩ビ鋼板が使用されているおもな用途を列举すると、

1) 建材関係：屋根・外壁材・内装・天井材、建具類、カーテンレール、ブラインド、シャッターなど

表1 メーカーとその商品名、製法、販売量

| メーカー名      | 商品名      | 製法      | 販売量<br>(S53年) |
|------------|----------|---------|---------------|
| 川鉄鋼板       | ビネレジノ    | ペースト塗布法 | 3 048         |
| 新星鋼業       | ビニスター    | ロール積層法  | 6             |
| 新日本製鉄      | エリオ鋼板    | 印刷法     | 23 186        |
| シーアイ化成     | レノタック鋼板  | ロール積層法  | 0             |
| 住友金属工業     | 住友ハイビニ   | ペースト塗布法 | 5 023         |
| 住友スリーエム    | ダイノック    | ロール積層法  | 39            |
| 大洋製鋼       | サンテック    | ペースト塗布法 | 980           |
| 大同鋼板       | ビニエパー    | ペースト塗布法 | 2 7133        |
|            |          | 印刷法     |               |
| 筒中プラスチック工業 | ネオサンメタル  | ロール積層法  | 5 011         |
| 東洋鋼板       | ビニトップ    | ペースト塗布法 | 4 9174        |
|            |          | ロール積層法  |               |
| 凸版印刷       | メタラート鋼板  | 印刷法     | 2 530         |
| 日新製鋼       | 月星ビニタイ   | ペースト塗布法 | 1 1491        |
| 日鉄建材       | アートボンド   | ロール積層法  | 10 118        |
|            | ユニボンド    |         |               |
| 日本鋼管       | N.K.Kカラー | ペースト塗布法 | 2 067         |
|            | -VN      |         |               |
| 北海鋼機       | HKビニカラー  | ペースト塗布法 | 85            |
| 三菱樹脂       | ヒシメタル    | ロール積層法  | 2 7896        |
| 淀川製鋼所      | ヨドビニ     | ペースト塗布法 | 518           |

表2 塩ビ鋼板の生産量推移  
(塩ビ鋼板会資料)

| 年 度     | 生産量      | 前年比  |
|---------|----------|------|
| 昭和 37 年 | 15 827 t | —    |
| 38      | 20 397   | 129% |
| 39      | 22 852   | 112  |
| 40      | 26 793   | 117  |
| 41      | 30 726   | 114  |
| 42      | 37 089   | 121  |
| 43      | 46 722   | 126  |
| 44      | 58 301   | 125  |
| 45      | 72 301   | 124  |
| 46      | 81 632   | 113  |
| 47      | 109 354  | 134  |
| 48      | 159 565  | 146  |
| 49      | 132 956  | 83   |
| 50      | 116 175  | 87   |
| 51      | 161 457  | 139  |
| 52      | 145 213  | 90   |
| 53      | 168 305  | 116  |

2) 器具類：各種キャビネット類、家庭電器製品、ガス・石油器具類、照明器具類など

3) 鋼製家具類：ファイリングキャビネット、机、椅子、衣裳箱など

4) 車両関係：各種自動車計器板、内装板、ナンバープレート、バックミラーなど

5) その他：各種ケース類、魔法瓶、時計ケース、体重計、オルガンなど

と非常に広範囲にわたつてきている。表3に用途別の出荷量を示すが、建材関係は50%以上、弱電関係は30%近くを占めている。今後もこの2大用途を中心に発展していくものと考えられる。

開発段階から今日までの発展の過程をふりかえつてみると、この間に、耐加工性を中心とした接着剤の進歩、耐候性を中心とした塩化ビニル樹脂被膜配合技術の進歩により、塩ビ鋼板の品質のレベルアップには著しいものがある。さらに、塩ビ樹脂被膜の傷つき防止、切断面の保護、溶接法などの塩ビ鋼板の取扱い法、使用方法についての進歩<sup>8)~18)</sup>も著しい。こうした技術面での進歩は、鋼板の機械的強度、加工性を失うことなく、表面被覆材である塩ビ樹脂のすぐれた特性を持つている信頼性の高いプレコート製品であるという認識を徐々にではあつたがユーザーの中に定着させていつた。一方では、経済成長にともなう社会環境の変化は、鋼板を加工後塗装するというコストと人手のかかる工程を省略し、信頼性の高いプレコートドメタルを使おうとする傾向を高めてきた。この傾向は、最近の省エネルギー、省資源の気運ともマッチして、一段と強まつてきている。

### 3. 製造法および製造設備

塩ビ鋼板の製造法は、大別すると、カレンダー法などであらかじめ成形された塩ビフィルムを積層するロール

表 3 塩ビ鋼板の用途別出荷実績 (塩ビ鋼板会資料)

単位 : t

| 使用用途    | 47年     | 48年     | 49年     | 50年     | 51年     | 52年     | 53年     |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 建材, 外装用 |         | 47 774  | 40 857  | 38 393  | 52 697  | 49 697  | 57 062  |
| 内装用     |         | 37 845  | 29 679  | 27 618  | 35 949  | 34 398  | 37 529  |
| 計       | 49 667  | 85 619  | 70 536  | 66 011  | 88 646  | 84 095  | 94 591  |
| 電車      | 25 417  | 32 128  | 28 786  | 28 317  | 43 662  | 34 559  | 46 015  |
| 鋼製家     | 6 084   | 7 173   | 5 060   | 5 210   | 6 456   | 6 045   | 6 792   |
| 雑貨      | 6 592   | 10 197  | 9 693   | 2 459   | 5 630   | 4 955   | 5 728   |
| 輸送の     | 16 720  | 17 807  | 13 506  | 10 281  | 12 148  | 10 417  | 9 895   |
| その他     | 1 651   | 2 307   | 1 607   | 1 418   | 2 578   | 2 564   | 2 666   |
|         | 3 223   | 4 334   | 3 768   | 2 479   | 2 337   | 2 581   | 2 618   |
| 合 計     | 109 354 | 159 566 | 132 956 | 116 175 | 161 457 | 145 213 | 168 305 |

注) 暦年度

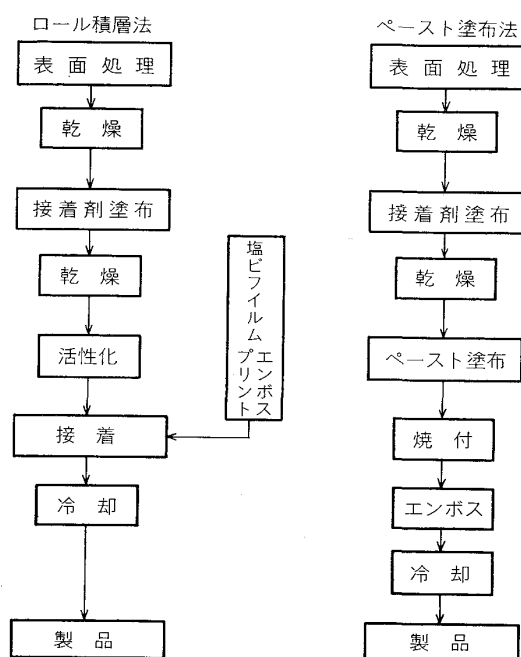


図 1 塩ビ鋼板製造工程図

積層法と塩ビ樹脂のプラスチックやオルガノゾルのペーストを塗装するペースト塗布法に分けられる。その製造工程図を図1に示す。塩ビ鋼板の下地鋼板としては、冷延鋼板、電気亜鉛めつき鋼板、溶融亜鉛めつき鋼板などが使用されている。下地鋼板は、まず前処理が行われ、接着剤や塗料の接着性を高め、表面の耐食性を向上するために表面調整が行われる。ふつう脱脂、水洗、化成処理、水洗が行われている。化成処理としては、りん酸塩処理、クロム酸塩処理が一般的である。表面調整された下地鋼板の片面（この場合、他面は塗料が塗布される）あるいは両面に接着剤が、リバース、ダイレクトのロールコート法で塗布される。接着剤（あるいは塗料）はふつう溶剤タイプのものが使用されている。つぎに接着剤の乾燥焼付け工程へ入る。乾燥焼付けは、一般に、燃焼ガス循環式の乾燥炉で行われている。大気汚染防止のための排気ガス処理設備、省エネルギー対策としての排

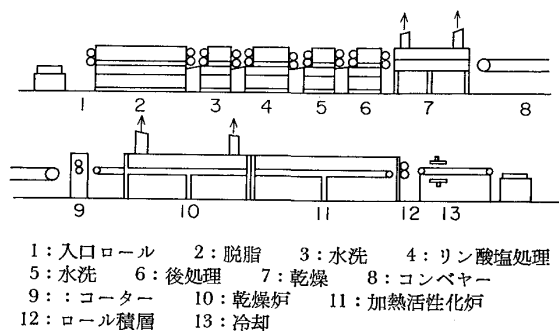


図 2 ロール積層法

気ガスの有効利用に関するくふうが重要となつてきている。また、電子線キュアなどの新しいキュア方式の検討も盛んである。つぎに、塩ビ樹脂が被覆されるわけだが、被覆の方法としては、塩ビフィルムを加圧ロールで連続的に積層するロール積層法と塩ビゾルをリバースロールコーターなどで塗布するペースト塗布法が実用化されている。初期には、塩ビフィルムをプレスが積層するプレス積層法や塩ビ樹脂コンパウンドをエクスツルーダーでフィルム状に成形すると同時にロール積層するエクスツルーダー法も検討されたが、現在では使用されていないようである。ロール積層法では、被覆前に予備加熱を行い接着剤層を活性化することが必要である。ペースト塗布法では、予備加熱は行われない。塩ビ樹脂の被覆後、ロール積層法では、ふつうそのまま冷却し塩ビフィルムのエンボスを保つて製品となるが、ペースト塗布法では、ゾルのゲル化温度以上に加熱されて、完全にゾルの溶融が終わってからエンボスされて冷却後製品となる。

さて、ロール積層法とペースト塗布法の実際の代表的な例について述べる。

図2は、金属板のシートに塩ビフィルムをロール積層するラインの略図である。金属のシートのかわりにストリップを用いるときには、このラインの入口部にアンコイラー、シャー、ウェルダー、又はステッチャー、ブライドルおよびアキュムレーターなどの設備が入り、出口

部にはドライブブライドル、シャー、リコイラーなどの設備が加えられる。

最初の5つの装置は、下地鋼板の表面調整のための化成処理の装置で、処理の工程は脱脂、化成処理、水洗、後処理よりなっている。コンベヤーで運ばれた板は、ロールコーターで接着剤を塗布され、乾燥焼付けされる。接着剤の塗布量と均一な塗布はきわめて重要であり、接着強度を左右する。ふつう塗布量は  $30 \sim 100 \text{ mg/dm}^2$  程度である。また乾燥焼付け条件の管理も接着強度を左右する因子であり、接着剤の種類により適正条件範囲内で管理されなければならない。つぎに接着剤の熱活性化が行われる。接着剤の乾燥焼付け後冷却されないで熱活性化の状態に保つ場合と、冷却した後再加熱されて熱活性化の状態にする場合があるが、接着剤のタイプ、ラインの状態により異なるもので本質的な差ではない。熱活性化の温度管理は特に重要な接着強度を左右する因子である。低温では、接着強度が弱く、高温では、接着強度が弱くなるか、強くてもその後に積層される塩ビフィルムのエンボス、光沢などの外観をくずしてしまう。接着剤層が熱活性化温度に達したとき塩ビフィルムがロール積層される。熱活性化後できるだけすみやかに行うことが必要である。塩ビフィルムを積層するためのラミネーター設備は、積層されるフィルムにシワ、伸び、切断が生じないように、また金属のシート幅に一致して積層できるようにくふうされている。ラミネーター設備については多くの専門書がある。塩ビフィルムの厚みはふつう  $100 \mu\text{m}$  以上と厚いため、包装用材料のそれと比べ、比較的簡単な設備で十分である。積層用ロールには耐熱性、非粘性などの点ですぐれているシリコンゴムが一般に使用されている。積層時の圧力の大きさはそれほど厳密なものではなく、たいていの場合  $2 \sim 10 \text{ kg/cm}$  程度である。積層時の温度によつては、積層圧力が高すぎると塩ビフィルムの表面仕上げをくずしてしまうことがある。積層ロールを出た板は、塩ビ樹脂の軟化点温度以下にすばやく冷却され、塩ビフィルム面を硬くしてエンボス、光沢が変化しないようにする。冷却は水をスプレーする方法で行われるが、均一な冷却が行われないと光沢のムラが生ずる。

つぎに、ペースト塗布法のラインについて述べる。図3は、金属のストリップに塩ビ樹脂のゾルを塗装するラインの略図である。鋼のコイルは巻きほどかれて、シャーでコイルエンドが切り落され、まへのコイルの後端にあとのコイルの先端を溶接する。ブライドルが溶接部とアキュムレータの間にあつて、アキュムレータへのコイルの供給を調節している。つぎにテンションブライドルがあつて、金属表面の化成処理工程を通じてのテンションをますために用いられる。化成処理は、ロール積層法の場合と同じである。接着剤のコーターも同じである。コーターを通つてストリップは接着剤の乾燥焼付け炉

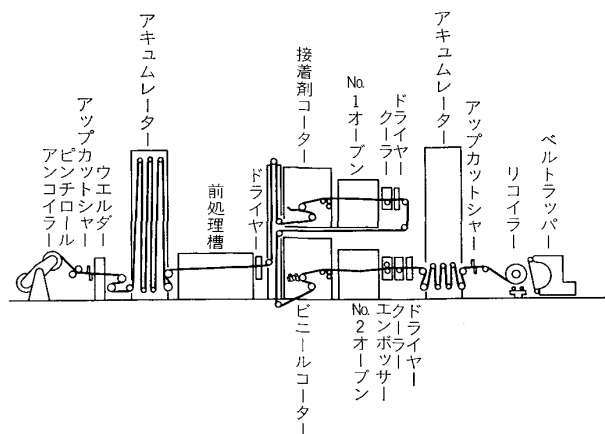


図3 ペースト塗布法

に入る。金属シートのラインと異なり、炉内では支持ロールなしに浅いカテナリーでストリップをひっぱっているかなければならないが、ストリップの自重によるたるみを一定に維持するために、長い炉では高い張力が必要となる。高速ラインでは乾燥焼付けの時間を短かくしてカテナリーの間隔をちぢめなければならない。そのため短時間での乾燥焼付け方式が種々検討されている。炉を出たストリップはすばやく冷却されたのち塩ビ樹脂ペーストを塗布される。上面、下面に塗布できるように2つのリバースコーターをもっている。つぎにゲル化炉に入る。ゲル化炉は2～4ゾーンに分かれ、予熱、ゲル化、均熱の温度サイクルがとられる。塩ビペーストがゲル化するためには  $180 \sim 210^\circ\text{C}$  が必要である。低温だと成膜された塩ビ樹脂被膜は強度などの物性面で著しく劣るし、高温すぎると塩ビ樹脂は分解する。ゲル化炉をストリップは出ると、エンボス装置によりエンボッシングされ、シボづけ、光沢調整が行われたのち、すばやく水スプレーなどにより塩ビ樹脂の軟化点温度以下に冷却される。冷却が十分でないとシボのくずれ、光沢のむらが生ずる。

塩ビ鋼板の代表的な製造法について述べたが、他のいくつかの方法も実用化されていて、その製造法はみかけ以上に複雑である。その例を1～2紹介してみる。

1つには、ペースト塗布法とロール積層法を組み合わせた方法<sup>19), 20)</sup>がある。ペースト塗布後のゲル化炉の中間部に塩ビ樹脂などのフィルムを積層するためのラミネーター設備を設け、ペーストゾルをゲル化するとともにフィルムを積層し、そののちの加熱によりペーストコートとフィルムを溶着し、エンボッシング、冷却の工程をへて製品となる。硬質、半硬質の塩ビフィルムを用いることにより、従来ペースト塗布法では困難であつた表面硬度の高い塩ビ樹脂被膜が得られ、裏印刷された塩ビフィルム（透明フィルム）を用いることにより、美しい、耐薬品性、耐摩耗性にすぐれた印刷模様が得られ、あるいはポリエステル樹脂、アクリル樹脂などの非塩ビ樹脂

フィルムを用いることにより特徴ある性質が得られるようになった。

他に、印刷法と呼ばれる製法<sup>21)</sup>がある。塩ビ樹脂のプラスチックあるいはオルガノゾルをフローコーターで塗布し、ゲル化後オフセットグラビア印刷を行い、焼付け、冷却が行われる。インキの焼付け後、トップコートが行われる場合もある。直接印刷のため美しい印刷模様が得られる。塗膜の厚みは 20~50  $\mu\text{m}$  と薄く内装用に用いられている。

#### 4. 塩ビ樹脂被膜と鋼板の接着

塩ビ樹脂は鋼板に対する接着性がないから、なんらかの接着剤を必要とする。接着剤は、ロール積層法とペースト塗布法で大きな相違はないが、ロール積層法では、エンボス、光沢などの表面仕上げが完成した塩ビフィルムを使用するので、接着時の熱により表面仕上げがくずれたり、フィルム収縮しないようできるだけ低温での接着が望まれる。現在、ふつうには 160~210°C で接着剤の再活性化が行われている。ペースト塗布法では、ゲル化するための最低温度が必要となるので、必然的に 180~220°C 程度といくぶん高温で行われている。塩ビ鋼板は、薄鋼板と同じように深絞り、折曲げなどの機械加工ができることが特長となるので、加工によつて塩ビ樹脂被膜がはがれるようでは役に立たない。したがって、塩ビ鋼板用接着剤には、耐熱性、耐水性、耐薬品性、耐久性などの一般に接着剤に対して要求される諸特性の他に、耐加工性という特殊な性質が必要となる。また生産性の点からキュアは短時間 (1 min 以内) で、接着温度は高すぎではないという制約をうける。塩ビ樹脂被膜と鋼板の接着性が良好であることは、塩ビ鋼板が世に出るための不可欠の条件であり、接着に関する研究、接着剤の開発は、塩ビ鋼板の技術課題の中心であつた。

塩ビ鋼板用の接着剤は、初期においては接着剤の原料も少なかったこともあつて、もつぱらゴム系の接着剤に依存する状態であつた。しかし、この系の接着剤は、深絞りのようなきびしい加工では接着強度の低下が著しく、またキュアに時間がかかるため、生産性の点からも欠点を有していた。その後、多くの検討がなされてきたが、接着剤配合の基本となる樹脂は、

- 1) 塩ビ、酢ビ、無水マレイン酸共重合体
- 2) アクリロニトリル、ブタジエン共重合体
- 3) メタクリル酸エステル重合体
- 4) エポキシ樹脂
- 5) フェノールホルムアルデヒド樹脂
- 6) ポリウレタン樹脂

の 6 つぐらいである。実際の代表的組成と使用条件については北村<sup>6)</sup>、井本<sup>22)23)</sup>がまとめている。ロール積層法では、ふつう熱可塑性の接着剤がもちいられ、ペースト塗布法では、部分的に熱硬化性のものがもちいられてい

る。

1958 年、アメリカ特許<sup>24)</sup>にそれまで用いられていた系統と異なるメタクリル酸エステルとエポキシ樹脂を混用する接着剤があらわれた。この系統の接着剤は、高温加熱キュア (180°C 程度) によつて接着力を発揮する性質のもので、その後いろいろと改良を加えられたが、現在でも重要な地位を占めている。接着剤の耐加工性の向上は、深絞り加工を可能とし、塩ビ鋼板の用途を大いに拡大してきた。鋼は引張により塑性加工を受けるが、塩ビ被膜は、鋼といつしよに伸びても縮まろうとする力が働く、このため塩ビ樹脂被膜および接着剤層に残留応力が発生することになる。この被膜の縮まろうとする力はかなり大きいもので、接着力の弱い場合などにはこの力だけではく離し、加工後放置しておくだけで被膜が収縮してとれてしまうことがある。塩ビ鋼板の接着はくりに関する報告は少ないが、野中<sup>25)26)</sup>、実用接着剤に近い組成であるポリメチルメタクリレート (PMMA) とエポキシ樹脂の混合物を用いて、その組成とはく離強度との関係について調べている。5% の引張り加工を行い、180°C のはく離角度での定荷重はく離 (荷重 0.2, 0.1 kg/cm) を行い、はく離速度を測定した。加工前には、PMMA のみでは接着力が小さく、はく離速度がきわめて大きい、1% のエポキシ樹脂がはいると急激に強くなり、さらにエポキシ樹脂の量が増えると指数関数的にはく離速度は増加する。エポキシ樹脂 1% 以下では、はく離は鋼板と接着剤の間でおこり、それ以上のエポキシ樹脂量では、塩ビ樹脂被膜と接着剤の間でおこる。5% の引張り加工後は、エポキシ樹脂 10~15% 付近ではく離速度は最小となり、この付近が耐加工性のよい接着剤組成である。エポキシ樹脂を 90% 以上含んだ接着剤をもちいた場合は、引張り加工後放置しておく塩ビ樹脂被膜は自然にはく離する。野中の結果をもとに、荷重 0.2 kg/cm の場合についてまとめると図 4 のようになる。

塩ビ鋼板の接着剤は、塩ビ被膜の影響を受けやすく、なかでも可塑性と塩ビ樹脂被膜の厚みの影響は大きい。野中<sup>26)</sup>はエポキシ系接着剤をもちいて、可塑性 ジオクチルフタレート 70 部と 48 部の塩ビ樹脂被膜 (厚み: 0.6~2.3 mm) について、はく離角 180° の定荷重はく離法により、はく離速度を測定している (図 5)。可塑性量が多いとき真の接着力は低く、厚みが厚いときはく離しにくいとしている。

接着力は、接着剤の厚さによつても著しく異なる。大阪府立工業奨励館において<sup>23)</sup>は、ポリエチルアクリレートを接着剤としてもちい、接着剤の厚さ ( $l$ ) とはく離強度 ( $P$ ) との間には、だいたい次の実験式が成立することを見出している。 $P/l = a - b \log l$  ( $a, b$  はそれぞれ接着剤の分子量に関係がある定数である。)

接着剤は、塩ビ鋼板の特性、生産性を支配する重要な

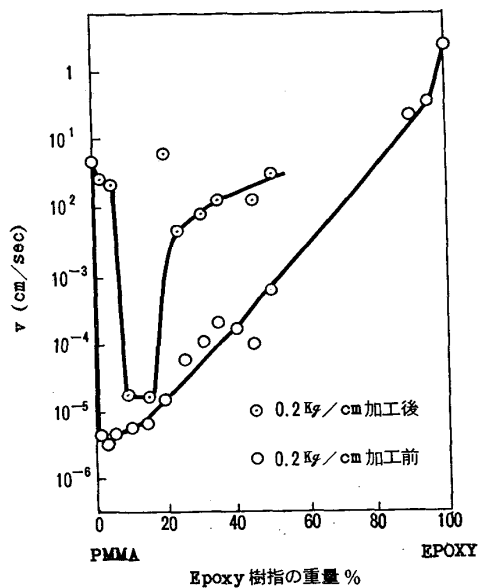


図4 接着剤の組成と加工によるはく離強度の変化 (引張り 5%)

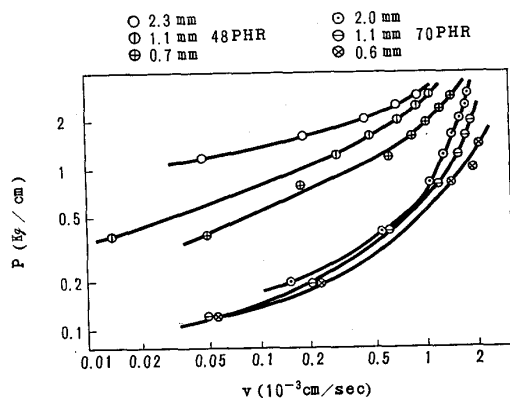


図5 被膜の可塑剤量と厚さによるはく離速度特性の変化

技術課題であり、なお新しい接着技術の研究がさかに行われている。接着温度の引下げについては、2コート系での検討がなされているが、コストなどの点でまだ満足されていないし、耐熱性、耐薬品性の向上などもさらに塩ビ鋼板の用途を拡大していくためには重要な課題であろう。また、下地鋼板の表面処理も塩ビ鋼板の接着強度に影響を与える重要な因子であるがここではふれなかつた。

## 5. 塩ビ樹脂被膜

塩ビ鋼板の特性は、表面層の塩ビ樹脂被膜の性質によりほとんど決定される。塩ビ樹脂被膜は、塩ビ樹脂、可塑剤、安定剤、顔料などからなり、多くの性質は主成分である塩ビ樹脂の性質によるが、配合剤の種類、量とりわけ可塑剤の影響も大きい。ロール積層法とペースト塗布法による塩ビ樹脂被膜の成膜方法および被覆方法の違いは、両法での塩ビ樹脂被膜配合においても差を生む。

ロール積層法では、カレンダーリングやエキストルージョンによつて成膜されるため、熱履歴はペースト塗布法に比べ相当きびしく、熱安定性を重視される。また積層時の熱によりフィルムが収縮したり、エンボスや光沢が変化しないように耐熱性も要求される。ペースト塗布法では、リバースコーターなどで塗装できることが必須条件となるため、初期粘度、経時粘度変化、分散性などの塗装性が重視される。ロール積層法では、可塑剤量は樹脂100に対し20~40部がふつうであり、ペースト塗布法に比べ低可塑剤量配合となる。低可塑剤量配合での厚膜が容易なこと、高分子可塑剤やエチレン・酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、ブタジエン・スチレン・メチルメタクリレート共重合体などの樹脂を配合できることは、この方法での特長である。ペースト塗布法では、可塑剤量は30~70部がふつうであり、成膜時の熱の影響が小さいため配合剤の選定にあたっては、最終使用条件での必要特性を主に配慮して選ばばよい。深絞り加工などのきびしい加工に耐えられること、耐候性のすぐれるものが得られることなどが特長である。最近ではペースト用塩ビ樹脂の改良による低可塑剤量で塗装性のよい配合の検討も盛んである。塩ビ樹脂被膜の配合と特性については多くの専門書があるので詳しくはふれないが、塩ビ鋼板の特性として重要な2, 3の性質について簡単に述べてみる。なお、耐候性については6章で述べる。

塩ビ樹脂被膜の配合は、塩ビ鋼板の使用時の加工度、用途別の主要特性（たとえば外装材では耐候性、内装材では耐汚染性、器具類などでは耐移行性など）によつて異なっている。塩ビ鋼板は、日用品、食品、薬品などの偶発的な付着による汚れは避けられないが、汚れの除去のしやすさは可塑剤の種類および量によつて著しく異なってくる。S. H. PINNER<sup>27)</sup>はボールペンインキ、口紅、トマトケチャップなどによる軟質塩ビ樹脂の汚染と可塑剤の関係を検討し、汚染性は可塑剤の量に依存し、塩ビ樹脂と完全に混和しない可塑剤が汚染を吸収するものとみている。したがって、可塑剤の溶解パラメータ S. P. を9.4~9.8の範囲にすれば汚染は最低に防止できる(図6)。von BRAMER<sup>28)</sup>も、汚染は可塑剤に関係し、ブチルベンジルフタレート、ジエチレングリコール安息香酸エステルなどが良好であり、またトップコートとして、10~15部の可塑剤(テキサノール-ブチレート)を用いる方法を提案している。塩ビ鋼板の耐汚染性のデータを表4に示す。塩ビ鋼板は、ゴム、プラスチック、塗装板、接着剤などと接触して使用されるケースが多いが、これらの接触している材料が軟化、膨潤、割れを起こしたり、接着力が著しく低下することがある。これらの現象は、可塑剤の移行によるもので可塑剤の種類および量に左右される。可塑剤の移行については多くの報告があり、KNAPPE<sup>29)</sup>可塑剤量の

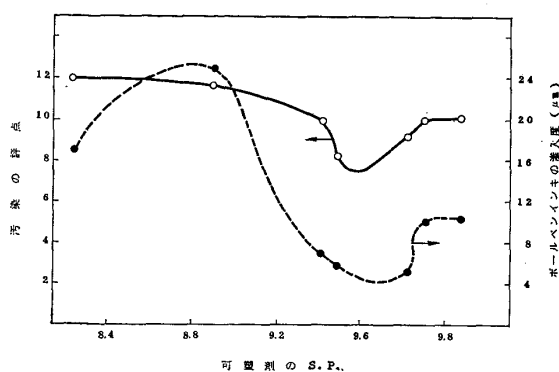


図 6 S・P. のボールペンインキ浸入、  
度汚染の程度への影響

異なる塩ビシート間について、Bozuvelliev<sup>30)</sup>は加硫ゴムと軟質塩ビ樹脂間について、Barshtein<sup>31)</sup>はポリエチレンと軟質塩ビ樹脂間について研究している。一般に、可塑剤の分子が長く、枝分かれの大きいほど、また可塑剤の量が少ないほど耐移行性はすぐれる。一方、塩ビ鋼板が加工されるとき塩ビ樹脂被膜は伸びる。ふつう塩ビ樹脂被膜は伸び 250% 程度のものが使用されているが、伸びは耐汚染性、耐移行性などの性質と一般には逆の関係にあるため、これらの性質のバランスがとれた配合決定が重要となる。

## 6. 塩ビ鋼板の耐候性

すでに述べたように、塩ビ鋼板の最大の用途は屋根、外壁などの外装建材である。しかし、塩ビ鋼板の屋外での耐久性が評価されて、本格的に使用されだしたのは昭和 40 年にはいつてからであり、その歴史は比較的新しい。金属系外装建材の代表である着色亜鉛鉄板などに比べ、被覆材の厚みが 10 倍程度もあることから、耐食性にすぐれていることは早くから着目されていた(表5<sup>52)</sup>)。しかし、塩ビ樹脂はプラスチックの中で比較的耐候性にすぐれたものであるが、当時はまだ屋外建材として使用できるほどの耐候性を予測できるデータはほとんどな

表 4 塩ビ鋼板の耐汚染性

| 試 料   |                 | 一 般 内 装 用<br>ビニトップ ビニトップ |         |
|-------|-----------------|--------------------------|---------|
| 汚染物   |                 |                          |         |
| 食 品   | マ ー ガ リ ン       | ○ (A)                    | ◎ (N)   |
|       | 天 ぷ ら 油         | △ (N)                    | ◎ (N)   |
|       | 醬 油             | ○ (W)                    | ◎ (W)   |
|       | ソ ー ス           | △ (W)                    | ◎ (W)   |
|       | トマトケチャップ        | △ (W)                    | ◎ (W)   |
|       | み ー ー           | ◎ (W)                    | ◎ (W)   |
| 日用品雑貨 | 靴 墨             | △ (W)                    | ◎ (W)   |
|       | 靴 クリーナー         | ◎ (B)                    | ◎ (B)   |
|       | 中 性 洗 剤         | ◎ (W)                    | ◎ (W)   |
|       | マ ジ ッ ク (黒)     | × (A)                    | △ × (A) |
|       | スタンプインク (赤)     | × (A)                    | × (A)   |
|       | 万年筆インク (青)      | ○ (W)                    | ◎ (W)   |
| 化 粧 品 | ク レ パ ス (赤)     | ◎ (B)                    | ◎ (B)   |
|       | 靴 墨 (黒)         | ◎ (B)                    | ◎ (B)   |
|       | 靴 クリーナー (茶)     | × (A)                    | △ (A)   |
|       | 口 紅 (紅)         | △ × (A)                  | ◎ (A)   |
|       | マ ニ ュ キ ュ ア (桃) | △ × (A)                  | ◎ (A)   |
|       | マ ニ ュ キ ュ ア (桃) | × (A)                    | ◎ (A)   |

### 〔評価方法〕

1. 試 験 法：汚染物を塗布後 7 日間室温に放置したあと清拭する
2. 汚染除去法 W：水洗で除去  
N：中性洗剤で除去  
B：ベンジンで除去  
A：アルコールで除去
3. 汚 染 状 態 ◎：汚染なし ○：わずかに汚染  
△：少し汚染 ×：汚染大  
凹：被膜が凹状になる

かつた。したがって、塩ビ鋼板の屋外用途への進出には、被覆材である塩ビ樹脂被膜の耐候性の向上が重要な技術課題となっていた。太陽光線、雨、露などの気象条件下にばくろされると、塩ビ樹脂被膜中の可塑剤の消失や塩ビ樹脂の熱・光酸化劣化がおこる。その結果、被膜

表 5 塩ビ鋼板と他材料の耐食性の比較

| 試 験 材                     | 浸 漬 試 験         |                        | ガス雰囲気中におけるばくろ試験       |        |              |
|---------------------------|-----------------|------------------------|-----------------------|--------|--------------|
|                           | 10% 硫酸          | 10% 苛性ソーダ              | 塩化水素ガス                | 亜硫酸ガス  | 塩 水 噴 霧      |
| カラーアルミニウム<br>(色 ブラウン)     | ふくれを生じ<br>密着性劣化 | 塗膜全面剝離                 | 塗膜黒変、全<br>面にふくれ発<br>生 | 塗膜全面剝離 | 全面にふくれ<br>発生 |
| カラートタン<br>(色 シルバー)        | 同 上             | 全面に小さい<br>ふくれを生じ<br>剝離 | 全面に小さい<br>ふくれ発生       | 赤錆の発生大 | 膜のふくれ大       |
| 塩ビ鋼板 (ビニトップルーフ、<br>色 グレー) | 変化なし            | 変化なし                   | 変化なし                  | 変化なし   | 変化なし         |

浸漬試験ならびにガス雰囲気中におけるばくろ試験は、いずれも室温にて 5 日間テストした結果である。ただし、塩水噴霧試験は、JIS Z 2371 にしたがって 10 日試験した。

の硬度、伸び、抗張力、色調の変化が生じる。可塑剤の消失については、DECOSTE ら<sup>32)33)</sup>が可塑剤の種類の影響を検討し、トリクレジルホスフェートがジオクチルフタレートよりも比較的すぐれていることを報告している。塩ビ樹脂の熱劣化、光劣化に関しては多くの報告<sup>34)~41)</sup>がある。しかし、塩ビ鋼板のように鋼板に積層された状態にある塩ビ樹脂被膜では、これらの報告であつかわれている塩ビフィルム単独の状態に比べ、表面温度の昇降、光の反射、可塑剤などの配合剤の揮散、溶出の程度が異なるし、下地鋼板から溶出するであろう亜鉛、鉄の影響があらたに加わってくる。このため、塩ビ鋼板の塩ビ樹脂被膜はフィルム単独でばくろされるのに比べきびしい条件にある。塩ビ鋼板のような鋼板上の塩ビ樹脂被膜の耐候性に関する研究は、主に沖ら<sup>42)~51)</sup>によつて行われている。

塩ビ樹脂被膜の耐候性は、その配合組成によつて大きく影響を受ける。顔料の選定には注意を要し、どのように耐候性がよく退色しがたい顔料でも、それが塩ビ樹脂中に混合、分散された場合の塩ビ樹脂被膜の耐候性との相関はみられない。沖ら<sup>46)</sup>は、有機・無機顔料の代表的なもの 20 種について、屋外ばくろ試験と人工促進試験を行い、同一色相で耐候性に大きな差を示すのは、紫外線吸収作用の差によるものではなく、顔料の構造によるものと考えている。特に構造中に  $-SO_3$ 、 $-COO$  を含み、これと  $Ca$ 、 $Ba$  の錯塩を形成するものは非常に悪く、芳香族環に直接結合した  $-Cl$  はそれほど大きな作用はなく、 $-NHCO$  基をもつ安定な顔料は塩ビ樹脂に混入してもかえつて安定化能を増す。無機顔料では、 $Co$ 、 $Zn$ 、 $Mn$  などを含むものは悪く、フリーの硫酸の微量混入が非常に悪い。表 6 にこれらの結果を示す。茶系顔料としてもつとも汎用に使われる酸化鉄顔料についても検討し<sup>45)</sup>、酸化鉄中の不純物として存在する  $Cu$  は悪影響を与え、酸化鉄の形状や粒径、製造法による差はみられないが塩ビ被膜中で 2 次凝集を強くおこすものほど悪影響を与えることを示している。松坂ら<sup>52)</sup>は、酸化チタン、フタロシアニン系顔料について人工促進試験による変色開始時間と顔料濃度との関係について検討している。顔料濃度は塩ビ樹脂被膜の耐候性に大きな影響を与え、顔料濃度が 5 部以下になると急激に劣化が進むことを示している (図 7)。顔料は光の遮へい効果による光劣化防止は期待できるが、塩ビ樹脂の光安定性を向上するのは主として安定剤配合による。現在、安定剤は鉛塩、有機スズ系のものが使われている。沖ら<sup>48)~50)</sup>は、各種の安定剤の安定効果について検討を行い、二塩基性ステアリン酸鉛、二塩基性安定安息香酸鉛などがすぐれ、ステアリン酸亜鉛は安定剤というよりも分解促進的作用があることを示している。また、有機スズ系安定剤もスズと直接結合しているアルキル基により安定化効果は異なり、ジブチルスズジメチルマレエート>モノブチルス

表 6 代表的な顔料の耐久性

| 色 | 顔 料 名                    | W-O-M テスト (分解までの時間) | 屋外ばくろテスト (1200 日後の観察) |
|---|--------------------------|---------------------|-----------------------|
| 赤 | カドミウム レッド                | 6 050 h             | 分 解 な し               |
|   | ウォッチャン レッド               | 1 460               | 完 全 に 分 解             |
|   | シンカシア レッド                | 12 000              | 分 解 な し               |
|   | クロモフタル レッド               | 8 000               | 分 解 な し               |
| 黄 | カドミウム エロー                | 5 570               | 分 解                   |
|   | 黄 鉛 10G                  | 2 880               | 分 解                   |
|   | 黄 鉛 G                    | 2 880               | か ず か に 分 解           |
|   | カドミウム                    | 5 040               | 分 解 な し               |
|   | エロー ペール<br>クロモフタル エロー    | 12 000              | 分 解 な し               |
| 茶 | ベンガラ                     | 3 340               | 分 解 な し               |
| 紫 | クロムバーミリオン                | 1 860               | わ ず か に 分 解           |
|   | カドミウム レッド                | 4 890               | わ ず か に 分 解           |
|   | オレンジ<br>レーキ ボルドー         | 1 200               | 完 全 に 分 解             |
|   | 10B<br>クロモフタル            | 6 650               | わ ず か に 分 解           |
|   | バイオレット<br>ミネラル<br>バイオレット | 1 490               | 完 全 に 分 解             |
| 青 | コバルト ブルー                 | 720                 | 完 全 に 分 解             |
|   | ウルトラ マリン                 | 1 230               | 完 全 に 分 解             |
|   | フタロシアニン<br>ブルー           | 12 000              | 分 解 な し               |
| 緑 | フタロシアニン<br>グリーン          | 12 000              | 分 解 な し               |
|   | 酸化クロム グリーン               | 2 880               | 分 解 な し               |

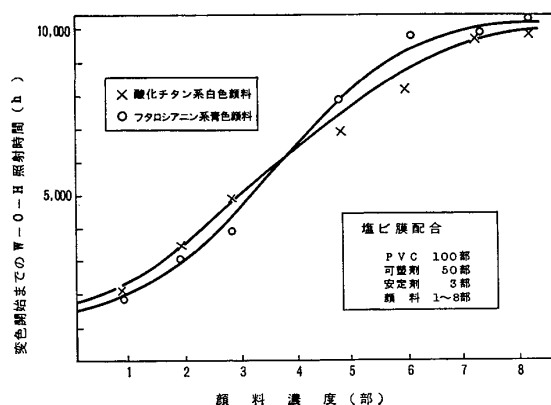
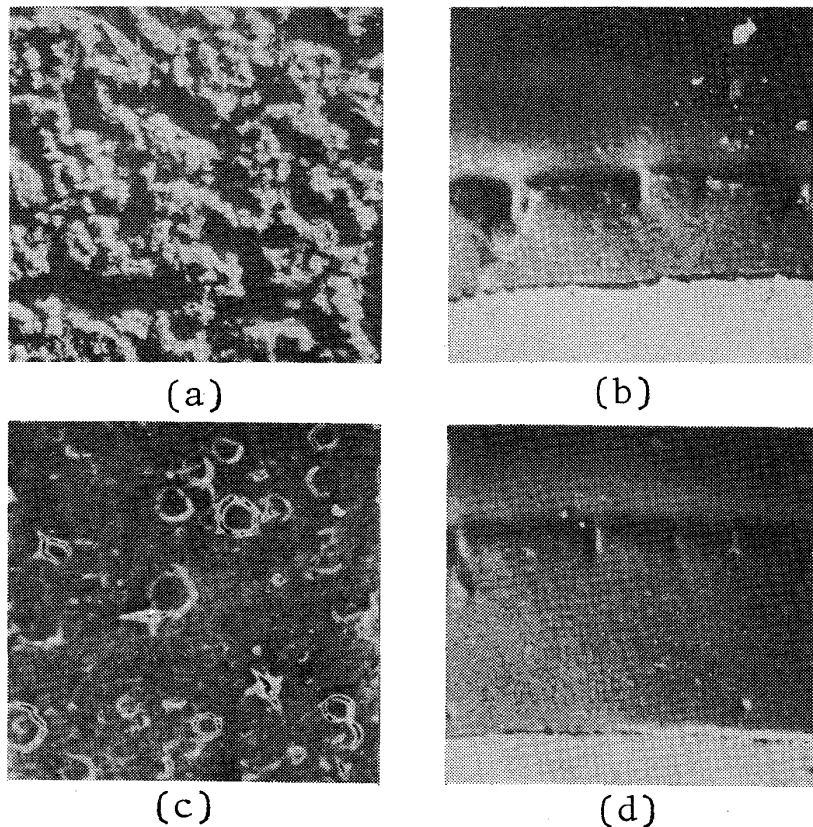


図 7 顔料濃度と耐候性との関係

ズトリメチルマレエート>トリペンジルスズモノメチルマレエートの順に安定化効果が悪くなることを示している。またこれらの安定剤と併用して、光劣化のエネルギーである紫外線を吸収し、無害な熱エネルギーに変換して散逸させる作用をもつ紫外線吸収剤が配合される。

塩ビ樹脂の被覆材としての塩ビ樹脂被膜の実用上の致命的な欠陥は、き裂・ピンホールの発生、進行により被覆材としての機能を失うことである。塩ビ樹脂被膜の劣化は、表層から内部へ向かつて進行していく。したがつ





(a) 塩ビ被膜厚み: 0.1 mm (表面) (b) 塩ビ被膜厚み: 0.1 mm (断面)  
(c) 塩ビ被膜厚み: 0.2 mm (表面) (d) 塩ビ被膜厚み: 0.2 mm (断面)  
写真 1 屋外ばくろ試験後の塩ビ被膜の表面, 断面観察 (×100)

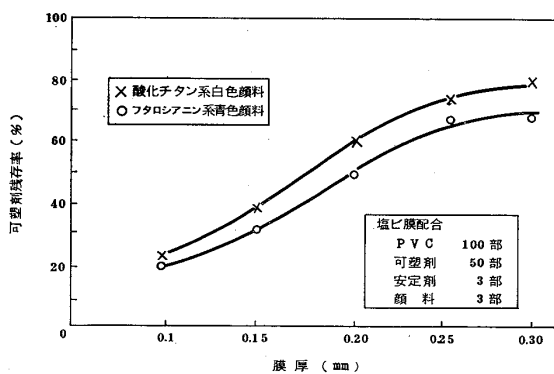


図 8 膜厚と可塑剤残存率の関係  
(屋外ばくろ: 5 年)

て、塩ビ樹脂被膜の厚みは、配合組成と同じように耐候性に影響を与える重要な因子と考えられる。松坂ら<sup>51)</sup>は、屋外ばくろ試験後の塩ビ鋼板の表面、断面を観察し、き裂、ピンホールの程度が、厚みにより異なることを示している(写真1)。図8にみるように、塩ビ樹脂被膜中の可塑剤の消失が 0.2 mm 以下では著しく早くなり、き裂の進行と関係が深いものと考えられる。一般に屋外用途の塩ビ樹脂被膜の厚みは 0.2 mm 以上のものが望ましい。

現在、適正な品質設計をなされた塩ビ鋼板の耐候性は

表 7 塩ビ鋼板と他の塩ビ製品との耐候性の比較

| 材 料             | 耐候性     | 結 果       |
|-----------------|---------|-----------|
| 硬質塩ビ板(グレー)      | 3 500 h | かつ色斑を生ずる  |
| 硬質塩ビ板(透明)       | 3 000   | 〃         |
| 硬質塩ビフィルム(透明)    | 1 000   | 黒かつ色斑を生ずる |
| 農業用軟質塩ビフィルム(透明) | 1 500   | 脆くなる      |
| 塩ビラミネートベニヤ板     | 700     | 黒 変       |
| 半硬質塩ビレザー(青)     | 1 200   | かつ色変      |
| 塩ビ鋼板(ビニトッブルーフ)  | 8 000以上 | 変化なし      |

試験法: ウェザロメータにより表面の黒変するまでの時間を測定する。

試験機: スタンダード・ウェザロメータ 2 灯式  
室温 (45°C)

パネル温度 (65°C) スプレーサイクル  
(2 h のうち 18 min 間スプレー)

人工促進試験 (ウェザメータ試験) 8 000 h 以上で変化なしと、他の塩ビ樹脂製品に比べてすぐれたものとなっている(表7<sup>52)</sup>。塩ビ鋼板は、着色亜鉛鉄板に比べ、耐候性、耐食性などの屋外での耐久性にすぐれ、特に、加工部の耐久性、海岸地帯、工業地帯などでの耐久性はすぐれている。初期コストは割高ではあるが、塗り替え費用などを考えると長期間での経済性はすぐれている。

## 7. む す び

プラスチック被覆鋼板として最初にあらわれた塩ビ鋼板もすでに 20 年を経過した。この間に、社会情勢の変化のもとにプレコート材料を指向する傾向は強まり、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、アクリル樹脂、ふつ化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂などを被覆材とする多くのプラスチック被覆鋼板がうまれた。塩ビ鋼板は、いぜんその代表として需要量、用途とも拡大している。それは、塩ビ鋼板の加工法、使用法に関する研究の進歩のほかに塩ビ鋼板の特性の著しい向上によるところが大きい。特に、接着技術の進歩はそれまで困難であつた深絞り加工を可能にし、また耐水性、耐熱性も格段と向上させて、家電、弱電用途への進出を果たした。もう一つの進歩は、塩ビ樹脂被膜の配合技術とりわけ耐候性配合の進歩であり、屋根、外壁などの外装建材用途への進出を果たした。この 2 つの特性に関する技術的進歩を中心に、塩ビ鋼板の歴史、製造法などについて概説したが、広範囲におよぶため舌足らずの説明に終始した感が深い。また塩ビ鋼板の重要な素材である下地鋼板およびその処理については触れられなかつたが、多くの報告や解説があるのでそれらを参考にしたい。

塩ビ鋼板の特性は、被覆材である塩ビ樹脂被膜の性質に左右されることは当然であり、これまでは塩ビ樹脂被膜の配合技術の検討が中心に行われてきた。最近の傾向で注目すべきものは他の樹脂との複合材を用いようとする動きである。単に、塩ビ樹脂と混合するだけでなく、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ふつ化ビニル樹脂などのフィルムを塩ビ樹脂被膜の上層に積層した 2 層構成の表面被膜を被覆材としている。バランスのとれた性質をもつ塩ビ樹脂に他樹脂を組み合わせ、一層の特性の向上を計っている。

省資源、省エネルギー、環境問題などの社会情勢の要求は、ますます信頼性の高いプレコート材料を必要としていくものと思われる。塩ビ鋼板の歴史は長い、プラスチック被覆鋼板としての発展はこれからであろう。

## 文 献

- 1) V. BALTELMO: Modern Plastics, 35 (1958), 8, p. 102
- 2) 古谷正之: ラバーダイジェスト, 10 (1958) 8, p. 2; 10 (1958) 9, p. 27
- 3) 北村陽一: プラスチックエージ, 5 (1959) 9, p. 30
- 4) 北村陽一: ケミカルエンジニアリング, 4 (1959), p. 107, 4 (1959) 10, p. 50
- 5) 沖 慶雄: ラバーダイジェスト, 12 (1960) 4, p. 14
- 6) 北村陽一: 鉄と鋼, 46 (1960) 14, p. 1777
- 7) M. REIMANN, W. SIECKMANN, and F. SEKABIO: Stahl u. Eisen, 83 (1963) 6, p. 317
- 8) 沖 慶雄: 工業材料, 11 (1963) 8, p. 73
- 9) 沖 慶雄: 工業材料, 13 (1965), p. 85
- 10) Y. OKI: Japan Plastics, (1968) 4, p. 39
- 11) 沖 慶雄: プレス技術, 7 (1969) 9, p. 11
- 12) 杉山達雄, 竹中勝義: 溶接技術, (1968) 8, p. 18
- 13) P. L. FURMINGER: Sheet Metal Ind., 45 (1963), p. 422
- 14) J. RAY: Composites, (1970) 9, p. 290
- 15) 佐伯邦男: 工業材料, 9 (1961) 8, p. 35
- 16) 塩川政雄: 工業材料, 9 (1961) 8, p. 22
- 17) 佐伯邦男: 塑性と加工, 3 (1962) 23, p. 837
- 18) 加藤二郎, 鈴木照二: 金属, 39 (1969) 4, p. 46
- 19) 沖 慶雄: 特許公告 昭 37-4632
- 20) 舟木須美造, 後閑敬也, 武居文人: 東洋鋼板誌, 16 (1977) 1, p. 48
- 21) 富士製鉄技報, 15 (1966) 3, p. 184
- 22) 井本 稔: 日本接着協会誌, 3 (1967) 3, p. 403
- 23) 井本 稔: 日本接着協会誌, 4 (1968) 1, p. 27
- 24) F. GOLLUB, M. S. WOOL, and W. D. BERBERGCH: U. S. P. 2,842,459
- 15) 野中保雄: 金属表面技術, 29 (1978) 10, p. 2
- 26) 野中保雄: 東洋鋼板誌, 20 (1790) 1, p. 1
- 27) S. H. PINNER and B. H. MASSEY: Britisch Plastics, 36 (1963) 10, p. 574
- 28) P. T. von BRAMER and M. R. WHITLEY: Britisch Plastics, 39 (1966) 11, p. 646
- 29) W. KNAPPE: Kunststoffe, 52 (1962)
- 30) L. BOZUVELIEV: Plast. Massey, (1967) 2, p. 8
- 31) R. S. BARSHEIN and V. G. GORBUNOVA, Plast. Massy, (1968) 2, p. 8
- 32) J. B. COSTE and V. T. WALLDNER: Ind. Eng. Chem., 47 (1955) p. 314
- 33) C. R. FORDYCL and L. W. MEYER: Ind. Eng. Chem., 32 (1940) p. 1053
- 34) 井本立也, 小郷良明: 工化, 61 (1958), p. 97
- 35) 祖父江寛, 田畑米穂, 但馬義夫: 工化, 61 (1958), p. 106
- 36) 木村 規: 高化, 24 (1967), p. 592; 25 (1968), p. 60
- 37) 峰松洋一: ゴム協会誌, 32 (1959) 1, p. 18; 33 (1960) 2, p. 92
- 38) J. G. HENDRICKS and E. L. WHITE: Ind. Eng. Chem., 43 (1951), p. 2335
- 39) R. E. LALLY and F. R. HANSEN: Modern Plastics, 27 (1949) 10, p. 111
- 40) 松田種光, 峰松陽一, 木本東一郎: 日本ゴム協会誌, 26 (1953) 11, p. 675
- 41) 松田種光, 峰松陽一, 吉岡雅也: 日本ゴム協会誌, 29 (1956) 10, p. 883
- 42) 沖 慶雄, 森 文雄: 金属表面技術, 23 (1972) 10, p. 609
- 43) 沖 慶雄, 森 文雄, 杉本義之: 金属表面技術, 24 (1973) 2, p. 87

- 
- 44) 沖 慶雄, 森 文雄, 田中厚夫: 金属表面技術, 24 (1973) 4, p. 329
- 45) 沖 慶雄, 斧田一郎, 綿引 勲: 金属表面技術, 25 (1974) 11, p. 594
- 46) 沖 慶雄, 森 文雄: 色材協会誌, 46 (1973) 2, p. 95
- 47) 沖 慶雄, 小山正泰: 金属表面技術, 27 (1976) 11, p. 586
- 48) 沖 慶雄, 森 文雄, 小山正泰: 金属表面技術, 28 (1977) 3, p. 177
- 49) 沖 慶雄: 高分子化学, 30 (1973) 12, p. 737
- 50) 沖 慶雄, 森 文雄, 小山正泰: 金属表面技術, 28 (1977) 4, p. 232
- 51) 松坂菊生, 杉本義之, 岡村高明: 日本鉄鋼協会第 94 回講演大会
- 52) 松坂菊生: 金属材料, 10 (1970) 3, p. 33
-