

【研究論文】

【令和2～4年度 素材先端技術活用推進事業】

## 素材先端技術活用推進事業

佐藤 勲征、今野 奈穂、四戸 大希  
材料開発・分析技術部

自動車、電化製品、建築・土木材料など幅広い分野で、表面に防食性や撥水性などの機能性を持たせるため、塗装などのコーティング技術が利用されている。また、機器の軽量化を目的に、樹脂と金属の複合化が進められている。

これまで筆者らが開発したワックスを添加した滑雪塗料の低温化での滑雪機能の定量化を試み、7年間曝露試験を行った屋根板を回収したものについて、分析評価を行った。

金属と樹脂の複合化において、レーザー処理によりアルミニウム基板表面の状態変化について、放射光を用いた表面分析を行った。

キーワード： ワックス、滑雪塗料、人工降雪装置、曝露試験、レーザー処理、ZAFS

### 1 緒言

自動車、電化製品、建築・土木材料など幅広い分野で、表面に防食性や撥水性などの機能性を持たせるため、塗装などのコーティング技術が利用されている。また、機器の軽量化を目的に、樹脂と金属の複合化が進められている。当該分野に関する筆者らの取り組みとして、「ワックスを添加した滑雪塗料」と「金属とプラスチックの異種接合技術」があり、これらについて以下報告する。

これまで筆者らは、地域企業とともにワックスを添加した滑雪塗料を開発し、除雪車の除雪機構部のメンテナンス塗料や屋根用塗料として利用されている。特に屋根用塗料については、(国研)防災科学技術研究所雪氷防災研究センター(以下「雪氷防災研究センター」という。)との人工降雪装置を用いた低温実験や曝露試験により、ワックスを添加した塗料の滑雪機能の現象把握を行っており、一定の成果を得ている<sup>1)-9)</sup>。

今年度は、低温化での滑雪機能の定量化を試みるとともに、7年間曝露試験を行った屋根板を回収したものについて、分析評価を行ったので報告する。

一方、金属と樹脂の複合化において、レーザーで金属表面に形成した凹部に熔融樹脂を流し込んで接合する技術「レザリッジ」は、薬品処理等の表面処理に比べて接合力が高く<sup>10)</sup>、加工プロセスの非環境汚染性・リサイクル性を満足する技術として注目されており、筆者らも開発元である県内企業とともに、接合力及び信頼性向上に取り組んできた。その中で、凹部の樹脂充填率と接合強度や気密性に相関があることが分かっている。

充填率に大きく影響する要因として、熔融樹脂の金属表面への濡れ性が挙げられ、金属と熔融樹脂の濡れ性評価方法を確立し、アルミニウム基板に対する熔融樹脂の濡れ性を評価したところ、レーザー処理によって溝を形成した場合、単に粗さが増す物理的変化だけではなく、濡れ性に影響する何らかの状態変化がアルミニウム表面に起きていることが考えられる。今年度は、レーザー処理によりアルミニウム基板表面にどのような状態変化が発生しているかについて、放射光を用いた表面分析で行ったので報告する。

### 2 ワックス添加塗料

#### 2.1 低温化での滑雪機能の定量化の試み

##### 2.1.1 実験方法

ワックス添加塗料及び対照塗料2種(一液シリコン塗料、二液フッ素系塗料)を塗布した模擬屋根パネルを水平に設置し、室温-5℃下で降雪装置(B)により降雪させた雪で作製した雪ブロックを各パネルに載せ、一定温度に保持した後、パネルの角度を水平(0°)から垂直(90°)まで徐々に変化させ、積雪の滑雪開始角度を計測した。雪ブロックは直径120mm×高さ50mmの円筒形の型に雪を詰めて作製し、重さの平均値は162gであった。保持温度は-5℃及び+2℃とした。実験は、雪氷防災研究センターの人工降雪装置を用いて実施した。

### 2.1.2 実験結果

雪ブロックを各パネルに載せ、各温度で積雪が滑り出す角度を計測した。各温度とも2回計測した。1回目は作製した雪ブロックを用いた。2回目は雪ブロックを-15℃の冷凍庫内で一晩保管したものをを用いた。

図1にワックス添加塗料の室温ごとの滑雪開始角度を示す(塗りつぶしは平均値)。なお、便宜上、90°に傾けても滑らなかったものは100°として図にプロットしたが、滑雪開始角度の平均値算定からは除外した。ワックス添加塗料は、界面に融雪水が生じた+2℃下で滑雪開始角度が小さくなる傾向を示した。

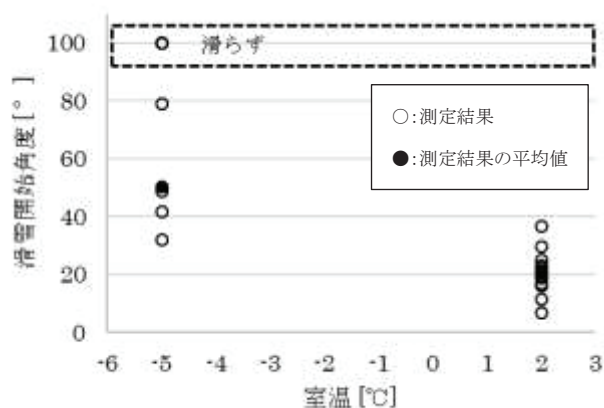


図1 ワックス添加塗料の室温ごとの滑雪開始角度

## 2.2 曝露試験回収屋根板の評価

### 2.2.1 実験方法

今回評価に供した材料は、雪氷防災研究センター新庄雪氷環境実験所に4寸勾配で設置し、曝露試験期間中の滑雪性能に大きく違いがみられた屋根板2種類(一液シリコン塗料、ワックス添加塗料)とした。この屋根板を切断し、水洗いした後評価を行った。

評価として、顕微鏡(キーエンス製VHX-1000)、レーザー顕微鏡(オリンパス製OLS3100)による観察、フーリエ変換赤外分光分析装置(日本分光製FT/IR-6700/IRT7200)のATR法(プリズム:ダイヤモンド、入射角度:45°)による組成分析、接触角計(協和界面科学製CA-X)による水濡れ性、すべり摩擦試験機(スター精機製UED21-6)により塗膜表面を一定条件で擦った後の摩耗痕の観察を行った。

### 2.2.2 実験結果

図2に顕微鏡による観察結果を示す。図2より、ワックス添加塗料と比較し、一液シリコン塗料は表面があれ、下塗り塗料が表面に露出している部分が多く確認された。図3にレーザー顕微鏡による観察結果を示す。図3からもワックス添加塗料と比較し、一液シリコン塗料は表面粗さが大きいことが分かる。



図2 顕微鏡による観察結果(上:シリコン一液塗料、下:ワックス添加塗料)

図4にフーリエ変換赤外分光分析装置のATR法による組成分析結果を示す。図4の実線は回収品のスペクトル、点線は初期状態のスペクトルを示す。図4より、吸光度の大きさの違いはあるものの、初期状態と比較して組成的な変化は少ないと考えられる。ワックス添加塗料の初期品は2920 cm<sup>-1</sup>付近にワックス由来のピークがみられるが、回収品には見られない。

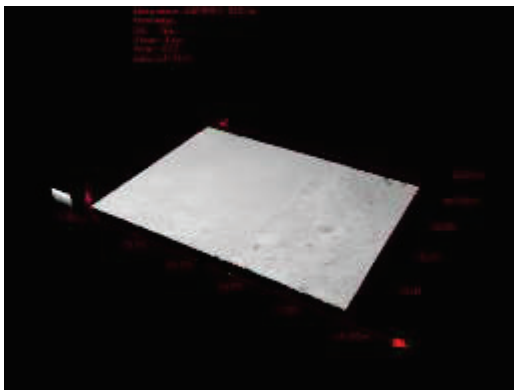
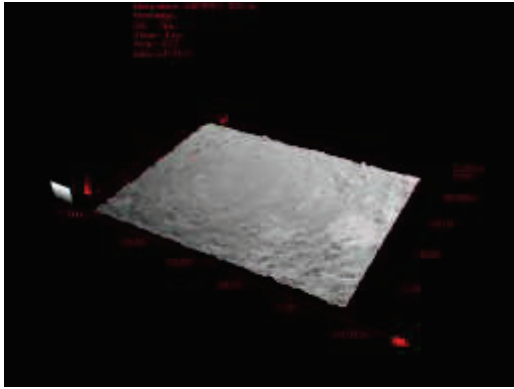


図3 レーザー顕微鏡による観察結果(上:シリコン液塗料、下:ワックス添加塗料)

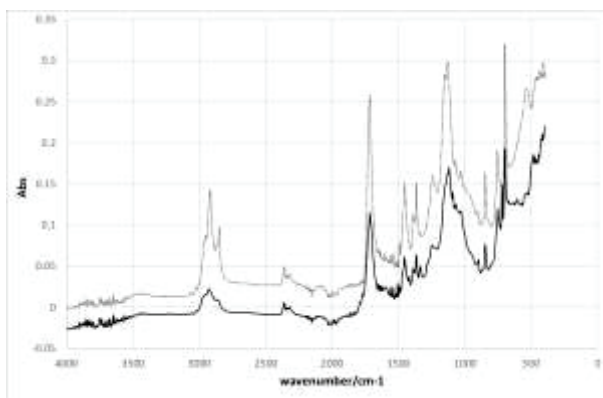
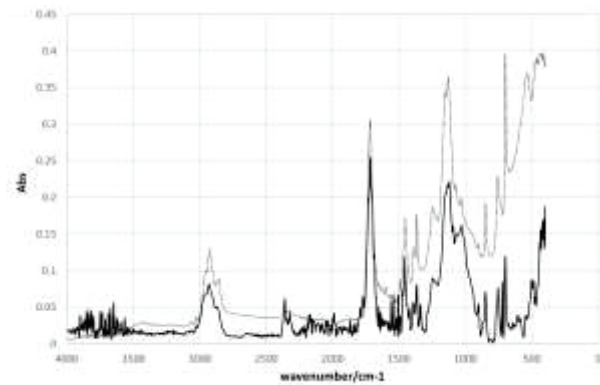


図4 レーザー顕微鏡による観察結果(上:シリコン液塗料、下:ワックス添加塗料)

2種類の屋根板について、水接触角を測定したが、どちらも60～75°の範囲でばらつき、ワックス添加塗料の初期状態で見られたような撥水性は見られなかった。

図5に塗膜表面を一定条件(ボール:高炭素クロム軸受鋼鋼材SUJ-2、5/16 inch φ、荷重:1 N、回転数:50 rpm)で5分間擦った後の摩耗痕の観察結果を示す。図5より、明らかに一液シリコン塗料の方が幅広く削れていることが分かる。

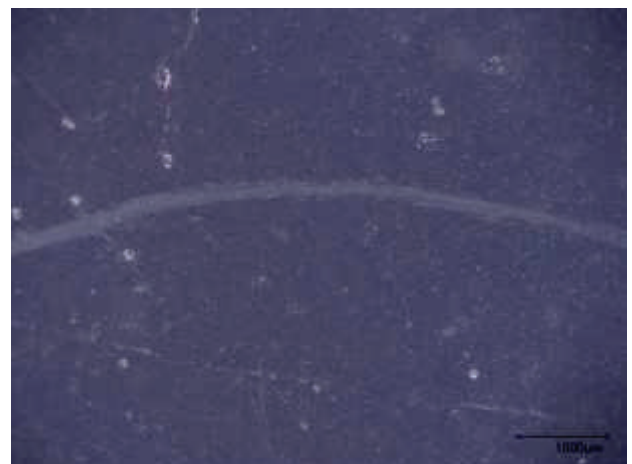


図5 擦った後の摩耗痕の観察結果(上:シリコン液塗料、下:ワックス添加塗料)

以上のことから、7年間の曝露試験により、ワックス添加塗料は初期状態に見られた撥水性はないものの、一液シリコン塗料と比較し、表面粗さは小さく、高炭素クロム軸受鋼鋼材SUJ-2ボールとの擦れに対し削れにくいことが示された。

### 3 レーザー処理によるアルミニウム基板表面の状態変化

#### 3.1 実験方法

分析サンプルはアルミニウムA5052(約2.5 %のマグネシウム含有)の板材(寸法:10 mm角、t:1 mm)とし、レーザー処理条件は全面弱照射、溝(ピッチ0.2、0.5 mm)、全面強照射、処理なしとした(図6参照)。

あいちSRのBL1N2ラインを用い、軟X線XAFS測定により、酸素、アルミニウム、マグネシウムのK吸収端のXANESスペクトルを比較した。

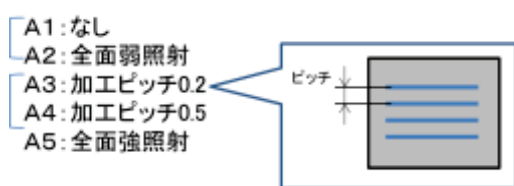


図6 レーザー加工条件

#### 3.2 実験結果

図7にアルミニウムK吸収端のXANESスペクトルを示す。図7より、レーザー処理条件によりスペクトルが変化することがわかった。処理なし(A1)、全面弱照射(A2)は同じスペクトルで、加工ピッチ0.2 mm(A3)、加工ピッチ0.5 mm(A4)、全面強照射(A5)が同じスペクトルとなった。図7のスペクトルを先行文献<sup>1)</sup>と比較すると、A3、A4、A5の処理では、アルミニウム表面にAl(OH)<sub>3</sub>が生成された可能性が示唆された。

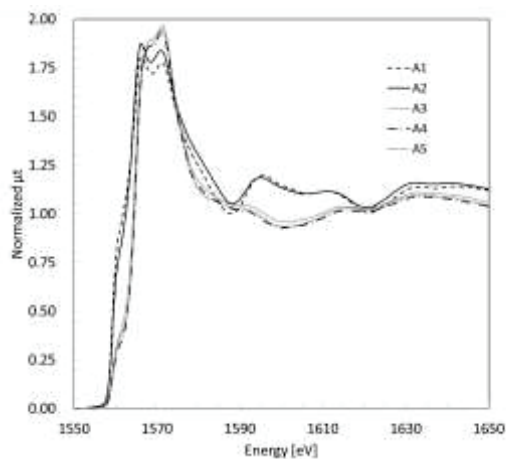


図7 アルミニウムK吸収端のXANESスペクトル

放射光を用いた表面分析の結果、レーザー処理によりアルミニウム表面にはアルミニウムの水酸化物の生成を示唆する結果が得られた。レーザー処理による溶融樹脂の濡れ性変化は、金属水酸化物の生成によるものと考えられる。

#### 4 結言

「ワックスを添加した滑雪塗料」については、雪氷防災研究センターの人工降雪装置を用い、低温下での塗膜の滑雪機能の定量化を試みた。その結果、ワックス添加塗料は、界面に融雪水が生じた+2 °C下で滑雪開始角度が小さくなる傾向を示した。また、雪氷防災研究センターの山形県新庄市と新潟県長岡市の露場で7年間曝露試験を行った屋根板を回収し、分析評価を行った。その結果、7年間の曝露試験により、ワックス添加塗料は初期状態に見られた撥水性はないものの、一液シリコン塗料と比較し、表面粗さは小さく、高炭素クロム軸受鋼鋼材SUJ-2ボールとの擦れに対し削れにくいことが示された。

「金属とプラスチックの異種接合技術」については、レーザー処理によるアルミニウム基板表面の状態変化について、放射光を用いた表面分析で行った結果、レーザー処理によりアルミニウム表面にはアルミニウムの水酸化物の生成を示唆する結果が得られた。

#### 謝辞

ワックス添加塗料の研究を進めるにあたり、(国研)防災科学技術研究所雪氷防災研究センターの小杉健二総括主任研究員、伊藤陽一主幹研究員、田邊章洋特別研究員をはじめとする皆様に多大なる御協力をいただきました。ここに謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 佐藤勲征. ワックス添加滑雪塗料の機能発現及び持続要件の探索. 平成28年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2016, No. 14, p. 7-10
- 2) 佐藤勲征、加藤景輔. 機能性コーティング材料の開発. 平成29年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2017, No. 15, p. 88-89.
- 3) 今野奈穂、佐藤勲征. 機能性コーティング材料の開発. 平成30年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2019, No.16, p. 71-72.

- 4) 今野奈穂、加藤景輔、四戸大希、佐藤勲征. 機能性コーティング材料の開発. 令和元年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2020, No.17, p. 28-33.
- 5) 今野奈穂、四戸大希、佐藤勲征. 気象積雪条件による滑雪塗料の機能発現機構の解明に関する研究. 令和2年度宮城県産業技術総合センター研究報告. 2021, No.18, p. 61-64.
- 6) 佐藤勲征、今野奈穂、四戸大希、小杉健二、伊藤陽一. 2021:気象積雪条件による滑雪塗料の機能発現機構の解明に関する研究. 2021年度(公社)日本雪氷学会東北支部研究発表会要旨集, 2021年5月, p.30-31.
- 7) 今野奈穂、四戸大希、佐藤勲征、小杉健二、伊藤陽一. 気象積雪条件による滑雪塗料の機能発現機構の解明に関する研究(2). 雪氷研究大会講演要旨集 雪氷研究大会(2021・千葉-オンライン), p.106.
- 8) 今野奈穂、四戸大希、佐藤勲征. 気象積雪条件による滑雪塗料の機能発現機構の解明に関する研究(2).令和3年度宮城県産業技術総合センター研究報告.2022, No.19, p. 77-81.
- 9) 今野奈穂、四戸大希、佐藤勲征、小杉健二、伊藤陽一. 気象積雪条件による滑雪塗料の機能発現機構の解明に関する研究. 第34回ゆきみらい研究発表会論文集,p. 47
- 10) 安岡 哲夫、竹田 智、星 光、杉本 直、岩堀 豊. チタン合金及びCFRPに種々の表面処理を施した場合の濡れ性と表面形状評価及び接着接合継手強度, 宇宙航空研究開発機構研究開発報告, 2017-02-15,JAXA-RR-16-014, p. 1-24.
- 11) Linus Michael Perander, EVOLUTION OF NANO- AND MICROSTRUCTURE DURING THE CALCINATION OF BAYER GIBBSITE TO PRODUCE ALUMINA, The University of Auckland, 2010