

令和 2 年 6 月 6 日現在

機関番号：55502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14885

研究課題名(和文) 大気圧プラズマによる簡易的な塗膜剥離システムの実用化

研究課題名(英文) Practical Application of a Simple Painting Peeling-off System with Atmospheric-Pressure Plasma

研究代表者

中村 翼 (Nakamura, Tsubasa)

大島商船高等専門学校・電子機械工学科・准教授

研究者番号：10390501

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、プラズマを塗装された表面に照射することで、その塗装が剥離し易くなるメカニズムの定量的評価ならびに、実用化に向けた検証を行うことを目的とし、研究を展開してきた。塗装の剥離メカニズムの定量的評価から、熱応力による架橋反応およびチップング現象の双方が作用し、その塗装が剥離し易くなったと考えられた。実用化に向けた検証では、現状では優位的な効果を確認することができなかったため、塗装剥離システムの実用化に向けた検証を重ねていく。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、塗装を剥離させる際には対象物の材質等によって、最適な剥離方法を選択している。しかし処理対象物の性質に制限されることのない方法で塗装を剥離させる技術が確立されると、あらゆる塗装の剥離に適応でき、再塗装等の作業効率化につながると考えられる。本研究で応用するプラズマの基本構造は非常にシンプルで、また乾燥工程も必要としない。したがって、対象となる塗装のみを剥離させることで、母材への影響をほぼ皆無にする事が学術的な特色である。

研究成果の概要(英文)：The purposes of this study are as follows. 1) Quantitative evaluation of the mechanism by which the painting is easily peeled off by irradiating the plasma on the painted surface. 2) Verification for practical use of this system. From the quantitative evaluation of the paint peeling mechanism, the following was obtained. When irradiated the plasma on the painted surface, a crosslinking reaction and chipping phenomenon due to thermal stress occurred. Therefore, it was considered that the painting became easy to peel off. At present, in the verification for practical application, we could not confirm the superior effect for this system. Therefore, we will continue to verify the practical application of this system.

研究分野：プラズマ応用

キーワード：大気圧プラズマ 塗装剥離 ストリーマ 熱応力 架橋反応 チップング プラズマ発生高圧電源

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究で採用している大気圧プラズマ（以下、プラズマ）は、誘電体と電極から成り、非常にシンプルな構成となっている。また、産業界への幅広い応用が期待される。申請者は、このプラズマを応用して、平成26年から平成28年の3年間、科研費若手B（プラズマによる塗膜剥離の簡易システム構築）の助成をいただき、本研究課題における基礎研究を展開してきた。

その成果として、塗装された表面にプラズマを照射する事で、その塗装が剥離し易くなる事を確認した。また、この塗膜が剥離し易くなる主な傾向[1,2]が得られ、この得られた傾向より、プラズマを照射することによって、その塗装が剥離し易くなるメカニズムとして、

- ▶ プラズマ中に生成される活性種の化学的作用および物理的作用による表面洗浄効果[3]
- ▶ 活性種が高速で塗装表面に衝突したことによる塗膜の凝集（内部応力）[2]
- ▶ プラズマが持つ熱エネルギー[1]、もしくは通電によるジュール熱が起因する、熱応力（塗膜とサンプルの熱膨張係数の違いによる熱応力）

が考察された。その後、簡易的な実験でそれぞれ個別の影響を確認したが、具体的な定量的評価には至っていない。また熱応力による影響を確認するため、塗装されたサンプルをヒーターにより1分間加熱した後の塗装剥離の傾向と、研究成果として得られた傾向は類似している事から、熱応力により塗装が剥離し易くなっている事が示唆された。

2. 研究の目的

これまでの研究成果として、塗装された表面に対し、プラズマを照射することで、その塗装が剥離し易くなる事を確認した。また簡易的な実験による検証から、その主たるメカニズムとして、塗装の内部応力の向上、ならびにプラズマ中の熱エネルギーが起因した熱応力が原因である事が示唆された。これにより、プラズマを応用して、塗装を簡易的に剥離させるシステムの基礎を構築できた。

しかしながら、メカニズムを明確に検証する定量的評価ならびに、長期間実環境に暴露された塗装物に対する効果を検証するに至っていない。そこで本研究では、プラズマを塗装された表面に照射することで、その塗装が剥離し易くなるメカニズムの定量的評価ならびに、その評価を応用し実用化に向けた検証を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 実験概要

本研究ではプラズマを塗装したサンプルに照射した際の損傷を考慮し、熱非平衡プラズマを採用している。その生成方法は数多くあるが、表面洗浄や表面処理に応用されており、最も簡単に大気圧下で安定したプラズマを生成できる誘電体バリア放電（DBD：Dielectric Barrier Discharge）を採用した。そして、一度に複数のサンプルをほぼ同条件でプラズマを照射することのできる、直接型リアクタを選択して実験を行った。

図1にプラズマを生成するリアクタ部分の構成図を示す。このリアクタを構成している誘電体の大きさはW200×L100×H5mm、電極はW150×L50×H14mmとなっている。

評価対象のサンプルは、小型船舶に用いられているFRP（繊維強化プラスチック、Fiber Reinforced Plastic）材と性質の似ている、アクリル板（黒色）である。そのサイズは厚さ2mm、φ20mmである。表1には使用したプラズマ発生用高圧交流電源（株式会社IDX、DPA-10380M-01）の仕様を示している。

塗料は、これまでと同様に、市販の白色ラッカースプレー（成分；ニトロセルロース（硝化綿）、合成樹脂、顔料、有機溶剤）を用いた。

表1. プラズマ発生用高圧交流電源の仕様

| | |
|------------------|----------------------------|
| Rated Capacity | 1,200 VA |
| Output Frequency | 10 - 20 kHz (variable) |
| Rated Input | 1ΦAC90～250V 47～63Hz 1.2kVA |
| Rated Output | ±10kVp/±80mA _p |

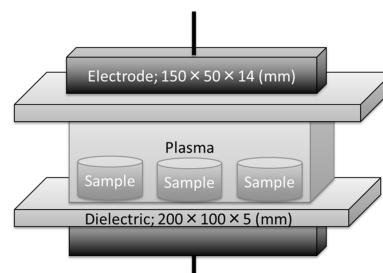


図1. リアクタの概略図

(2) 評価方法；JIS K-5600-5-7 (プルオフ法)[4]

塗料と素地の付着性を評価するため、JIS K-5600-5-7（以下、プルオフ法）に則して試験アセンブリを製作した後、引っ張り試験を行う。

プルオフ法とは試験板に垂直方向に対する破壊に必要な最小張力の測定によって、塗装等の単一塗装又は多層塗装の付着力を評価するものである。本評価方法には引っ張り試験機が必要であり、本研究ではAY-300SIII（（株）東京試験機）を用いた。

(3) 評価方法；剥離表面の観察と剥離率の算出

引っ張り試験（塗装の剥離）後、試験サンプルの表面状態も、塗装の剥離（付着）性評価に必要であるため、観察を行った。

引っ張り試験後に想定される破壊の種類（状況）は大別して、1. 母材破壊（母材自体が破壊さ

れた状態), 2. 凝集破壊 (接着剤内部もしくは塗装内部で破壊が生じた状態), 3. 界面破壊 (接着している界面での破壊が生じた状態) となる。

この3種類の中で凝集破壊は接着にとって好ましい破壊状態であり, 被着材であるアクリルの破壊強度が一定以上であれば, 界面破壊と凝集破壊の両者が混合して生じることもある。

また塗装の剥離状態の評価に加え, 剥離した割合の算出も必要となる。そこで, 引っ張り試験後の試験サンプルの表面を簡易的な画像処理により, サンプル表面に対して塗装が剥離した割合 (以下, 剥離率) を算出し, 評価を行った。この評価では2値化を行うため, 剥離率の算出を容易に行えるようにサンプルであるアクリル板の色を黒, ラッカースプレーの色を白として塗装を施し, 実験を行った。なお本研究でいう剥離率とは, 塗装されたサンプル表面に対して, 簡易画像処理を施した後, 算出されたアクリル素地の割合と定義した。

(4) 実験内容およびパラメータ

長期間実環境に暴露された塗装物に対する効果, ならびに塗装された表面にプラズマを照射することで, その塗装が剥離し易くなるメカニズムを検証する。

これらを検証するための実験パラメータを表2に示す。バッファガスを使用している理由は, 大気圧下でプラズマを安定かつ均一に生成させるためである。

(5) シミュレーションパラメータ

プラズマ照射後の電極や誘電体を触ると熱を持っていた。そのため, プラズマを介して塗装したサンプルに熱入力があり, 塗料とサンプル素地の熱膨張係数の違いによる, 熱応力の影響で塗装が剥離し易くなっていることが推測された。そこで, ANSYS (R 15.0)を用いてシミュレーションを行い, 塗装された表面とサンプル素地界面の剪断応力(X-Z平面)を確認した。

サンプル素地 (アクリル; W 10 × L 10 × H 2 mm) の表面に厚さ 0.2 mm の塗装を施した, シミュレーションモデルを図2に示す。表3には物理的特性を, 表4にシミュレーションパラメータを示す。

このシミュレーションでは, ストリーマに一定の熱入力を与え, そこから塗装表面に熱が伝わったと仮定した。また雰囲気温度は実験時に赤外線非接触温度計 (TIR-308, Trusco Nakayama Corporation) を用いて測定した値と, アクリル素地の耐熱温度を参考に設定した。

4. 研究成果

(1) 長期間実環境に暴露された塗装に対する効果

実環境に暴露した塗装に対する本塗装剥離システムの評価では, 直射日光の照射による影響も考慮し, 本校敷地内の北側と南側に塗装したサンプルを設置した。そのサンプルを1ヶ月間, 実環境に暴露した後, プラズマを照射し塗装を剥離させた。その結果を図3に示す。なおプラズマ処理を施していないものが14サンプル, プラズマを照射したサンプル数が7個で, それぞれの平均値を算出し, エラーバーは標準誤差を示す。

表2. 実験パラメータ (実環境暴露・塗装剥離)

| | |
|--|--------------------------------|
| Reactor Shape | Direct |
| Dielectric Size (Relative Permittivity) | Alumina (9.5) 200×100×5* mm |
| Applied Voltage | 6, 8, 10 kV |
| Buffer Gas and Flow | Helium, 10 L/min (normal) |
| Plasma Irradiation Distance | 10 mm |
| Plasma Irradiation Time | 60 sec |
| Frequency | 10, 15, 20 kHz |
| Types of waveforms | Sine, Triangle, Square |

* Dielectric Size は, 厚さ 2.5 mm のものを2枚使用

表3. 物理的特性値 (アクリル, 塗料)

| | Acrylic | Paint (Nitrocellulose) |
|---|-----------------------|---------------------------|
| Young's modulus E [GPa] | 3.2 | 1.5 |
| Poisson's ratio ν | 0.38 | 0.38 |
| Coefficient of thermal expansion [1/K] | 7.00×10^{-5} | 1.00×10^{-4} |

表4. シミュレーションパラメータ

| Contents | Value |
|---|-----------------------|
| Reference temperature* [K] | 293 |
| Temperature of atmosphere [K] | 298 |
| Temperature to give a streamer [K] | 303, 313, 323 |
| Central location of the streamer** [mm] (from the diagonal line) | 0.7, 1.41, 2.12, 3.54 |
| Diameter of streamer [mm] | 0.5, 1, 2 |

* 参照温度とは熱による影響を考慮しない温度

** ストリーマの中心位置は, 対角線上に位置し, 左右対称

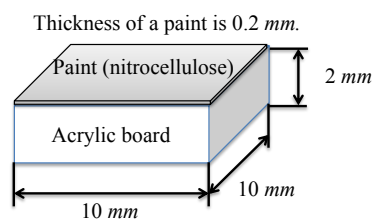


図2. シミュレーションモデル

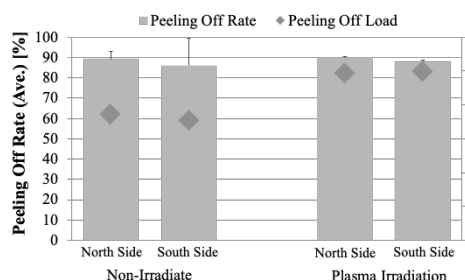


図3. 1ヶ月間実環境に暴露した塗装物に対する効果

プラズマを照射したサンプル（北側・南側）の剥離率は約 90%，その剥離に必要な荷重は約 2.4 kN，プラズマを照射していないサンプルは剥離率約 90%，剥離荷重約 2.0 kN と大きな差異が得られなかった。この原因として考えられたのが、紫外線（波長 200 nm から 380 nm）による塗装固化による影響が考えられた。

(2) シミュレーション結果

ストリーマの直径が 0.5 mm，ストリーマへの熱入力が 323 K，ストリーマ間の距離 2.82 mm とした時の結果を図 4 に示す。ストリーマ間の距離を設定した理由は、相互の熱応力の影響を確認するためである。この結果から、最大応力はストリーマの周回方向の一部に 1.3 MPa (=N/mm²) 発生していた。

他の条件でも、同様にストリーマの周回方向の一部に同程度の応力集中部が確認できた。

これらシミュレーション結果から、ストリーマの周回方向の一部に熱応力による剪断応力が集中する箇所が発生することがわかった。しかし、実験結果から塗装を剥離させるのに必要な荷重は最低でも約 1.7 kN である。そのため、シミュレーションで得られた剪断応力では、塗装を剥離させる大きな要因になっているとは考え難いため、他の要因を考察した。

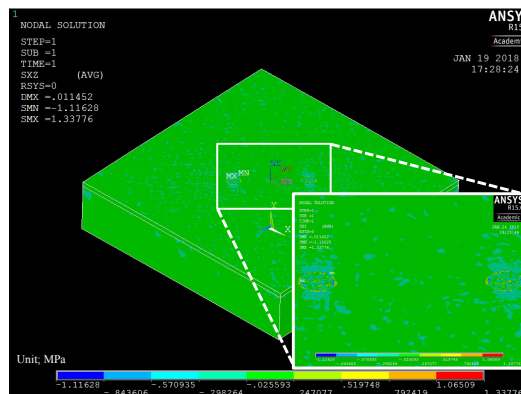


図 4. 剪断応力のシミュレーション結果 (x-z axis) (streamer temperature: 323 K, diameter: 0.5, distance: 1.41 mm).

(3) 印加電圧波形および周波数をパラメータとした塗装剥離試験

印加電圧波形をパラメータとした、剥離荷重と剥離率の結果を図 5 に示す。この時のサンプル数は 8 個で、その平均値を表している。但し、未照射は 14 サンプルの平均である。またエラーバーは標準誤差を示している。

この結果から、三角波はサイン波と比べて平均剥離率は 85% 程度、平均剥離荷重は 1.8 kN 程度と大きな差異は無かった。サイン波の平均剥離率は約 85% に対し、矩形波は約 69% であった。剥離荷重に関しては、同程度であった。このことから、矩形波よりもサイン波のほうが剥離しやすい結果となった。

次に周波数をパラメータとした時、結果として、平均剥離率はプラズマを照射していないサンプルでは 15.21% に対して、10 kHz, 15 kHz, 20 kHz 共に 90% 以上あった。また標準誤差も約 1.45% であった。このことから周波数による剥離率に大差はなく、剥離荷重においても約 3 kN 程度で大差はなかった。

これらの結果を踏まえ、剥離メカニズムの要因を印加電圧・電流波形から考察した。

塗装したサンプルにプラズマを照射している時の印加電圧・電流波形の例（サイン波）を図 6 に示す。測定箇所は電極間であり、印加電圧は 10 kV，電源周波数 10 kHz，照射距離は 10 mm である。またデジタル・オシロスコープ（DS-5106B, 岩通計測株式会社）により観測した。

同図より、電圧が最大または最小となる付近でパルス状の放電電流が観測できる。その箇所を図中の赤丸で示した。サイン波と矩形波を比較すると、サイン波の方がパルス状の放電電流が多く発生していることを確認した。

このパルス状の放電電流が空間中に発生するストリーマの本数と対応しているとの報告[5]もある。また電極間に電圧を印加した際に発生する放電プラズマの最終的な形態へと移行する過程[6]や、誘電体バリア放電はパルスの放電であり、サイン波の最大電圧近傍で誘電体の荷電が起こり、電圧がゼロより最大になる正および負電圧の領域でのみ放電が起こる[7]ことを踏まえると、塗装を剥離し易くなる要因として、パルス状の放電電流、すなわちストリーマが要因であることが説明できる。

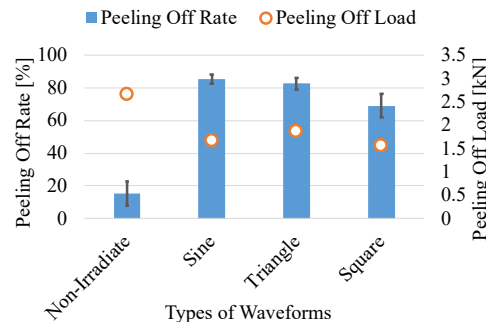


図 5. 印加電圧波形による剥離率と剥離荷重の関係

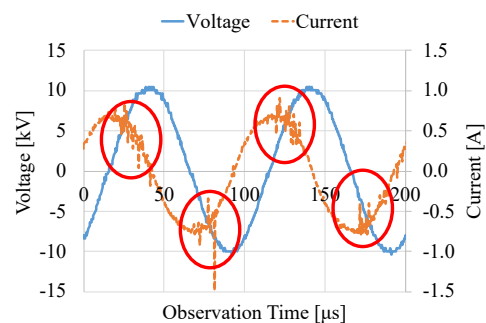


図 6. 印加電圧・電流波形（サイン波）

(4) プラズマ照射による塗装のひずみ測定

プラズマ生成時の印加電圧を 6 kV, 10 kV とし、塗装後とプラズマ照射後のひずみの比較を図

7に示す。縦軸のひずみは、+が伸びる方向、-は縮む方向を示している。なお本実験では、実験に用いたひずみゲージは20個で、グラフ中の塗装後のひずみの値は、プラズマ照射前のサンプルは20個の平均値を用いている。プラズマを照射したサンプルは各々10個の平均値を算出した。またグラフ中のエラーバーは標準誤差を示す。

この結果から、プラズマ照射前と比較すると、印加電圧が6kVの時はプラズマを照射するとひずみが約50%大きくなる(縮む)。それとは逆に、10kVの時はひずみが25%程度、小さくなる(伸びる)ことが分かる。

このことから、プラズマを照射することで熱入力が起因して、塗膜内部で架橋反応が生じる。これにより塗膜の凝集または軟化[8]が起こったと推測した。

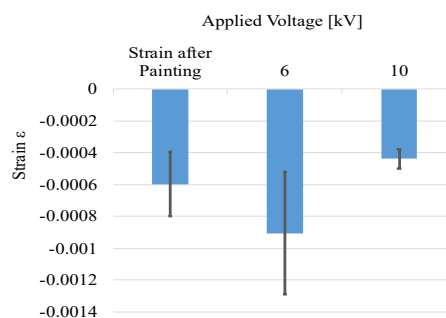


図7. ひずみゲージによる塗膜凝集力の測定

(5) 電子温度の推定

印加電圧6kVおよび10kV時の分光計測の結果から、二線強度比較法[9,10]を用いて、電子温度の推定を行った。その結果、印加電圧が6kVの時を基準とした相対電子温度で比較したところ、印加電圧が高くなっても、電子温度はほとんど変わらない結果となった。この結果を踏まえると、前節(4)の説明(整合性)に矛盾が生じる。そこで、ひずみ測定の結果と電子温度の推定結果を踏まえ、熱応力以外の要因を推測した。

誘電体バリア放電では電子なだれが生じ、それがストリーマに進展する。しかし交流電圧を印加しているため、断続的な放電となる。この断続的な放電によるチップング現象[11]が起こり、塗装が剥離しやすくなったのではないかと推測された。チップングとは小石または硬い物体が塗装に衝突することで、その塗装が部分的に剥がれる現象を言う。また、電源周波数が高くなることで、チップングの衝撃も増える。そのため、電源周波数が高くなることで剥離に必要な荷重が若干減少したと推測した。

以上をまとめると、大気圧プラズマを塗装した表面に照射することで、熱応力による架橋反応およびチップング現象の双方が作用し、その塗装が剥離し易くなったと考えられる。

(6) 成果のまとめ

本研究では、プラズマを塗装された表面に照射することで、その塗装が剥離し易くなるメカニズムの定量的評価ならびに、その評価を応用し実用化に向けた検証を行うことを目的とし、研究を展開してきた。

プラズマ照射による塗装の剥離メカニズムの定量的評価から、プラズマを塗装した表面に照射することで、熱応力による架橋反応およびチップング現象の双方が作用し、その塗装が剥離し易くなったと考えられ、チップングが塗装剥離に与える影響の確認をする必要があることが分かった。

実用化に向けた検証では優位的な効果を確認することができなかった。そのため、今後は、今回考察したメカニズムを活用して、この塗装剥離システムの実用化に向けた検証を重ねていく。

最後になりましたが、本研究は、科学研究費補助金(大気圧プラズマによる簡易的な塗膜剥離システムの実用化, 科研費番号: 17K14885)の助成を受けて実施しております。この場をお借りし、御礼申し上げます。

<引用文献>

- ① Tsubasa Nakamura et al., Consideration of the painting peeling off mechanism by the atmospheric pressure plasma, 6th International Conference on Sustainable Energy and Environment, 2016.11
- ② Tsubasa Nakamura et al., Basic Study of the Peeling Off of Paint Using Irradiation by Atmospheric Pressure Plasma, IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, 44(12), P. 3135-3139, 2016.12
- ③ 小駒益弘, サイエンス&テクノロジー株式会社, P.71-72 (2008.8)
- ④ JIS K 5600-5-7 塗料 一般試験法, 第5部: 塗料の機械的性質, 第7節; 付着性(プルオフ法)
- ⑤ 庄司多津男, 5. 帯電粒子・プラズマ系における同期現象と構造形成, J. Plasma Fusion Res. Vol.88, No.7, P.374-379 (2012)
- ⑥ 水野彰ほか, 講座大気圧プラズマを点けてみよう, 2.大気圧プラズマを学ぼう, J. Plasma Fusion Res. Vol.83, No.11, P.913-919, (2007)
- ⑦ CHANG Jen-Shih, 大気圧プラズマの物理と化学, J. Plasma Fusion Res. Vol.82, No.10, P.682-692 (2006)
- ⑧ 上田隆宣, 鉄と鋼 Vol. 79, No.11, pp. N768-N773, 1993
- ⑨ 山田諄, プラズマ・核融合学会誌第69巻第7号, pp.784-792, 1993.7
- ⑩ 中野俊樹, J. Plasma Fusion Res. Vol.95, No.3, 132- 138, 2019
- ⑪ 水谷豊, チップングによる自動車用塗膜の破壊挙動, 塗料の研究, No.139 Nov. 2002

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Nakamura Tsubasa, Miyata Koei, Asaji Toyohisa, Furuse Muneo | 4. 巻 47 |
| 2. 論文標題 Influence of Atmospheric-Pressure Plasma on the Peeling of Paint | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 IEEE Transactions on Plasma Science | 6. 最初と最後の頁 1051 ~ 1056 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TPS.2018.2860624 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryohei Shimizu, Tsubasa Nakamura, Hideki Sasaoka, Takao Ota, Toyohisa Asaji, Muneo Furuse |
| 2. 発表標題 Peeling Mechanism of Painting by Atmospheric Pressure Plasma Irradiation |
| 3. 学会等名 The 11th Asia-Pacific International Symposium on the Basic and Application of Plasma Technology（国際学会） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中村翼, 竹村尚悟, 宮田航英, 浅地豊久, 古瀬宗雄 |
| 2. 発表標題 大気圧プラズマを用いた塗装剥離 -メカニズムの考察- |
| 3. 学会等名 電気学会研究会資料 新エネルギー・環境研究会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Tsubasa Nakamura, Koei Miyata, Toyohisa Asaji, and Muneo Furuse |
| 2. 発表標題 Influence of Atmospheric Pressure Plasma Gives for the Peeling Off of Painting |
| 3. 学会等名 Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology 10（国際学会） |
| 4. 発表年 2017年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|