

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：55502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820382

研究課題名(和文) プラズマによる塗膜剥離の簡易システム構築

研究課題名(英文) Simple systems construction of the peeling off by the plasma

研究代表者

中村 翼 (Nakamura, Tsubasa)

大島商船高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：10390501

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、塗装後の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傾向(条件)の確認および、そのメカニズムを検証することを目的とした。塗装が剥離し易くなる条件として、電源容量の大きい電源(1,200 VA)を用いて、プラズマ照射距離10 mm、照射時間1分、印加電圧12 kVの時に最も塗装が剥離し易くなった。また塗装が剥離し易くなるメカニズムとしては、プラズマの持つエネルギーが起因し、塗装内部で架橋反応が生じ、それが分子間構造に影響を及ぼしたためと推察された。

研究成果の概要(英文)：The purposes of this study are as follows. 1) We confirm the tendency (parameters) that the painting becomes easy to peeling off by irradiating plasma on the painted surface. 2) We verify the mechanism. At the time of following parameters, the painting became easy to peeling off most. Power supply is 1,200 VA, plasma irradiation distance is 10 mm, irradiation time is 1 minute and applied voltage is 12 kV. In addition, as the mechanism that the painting became easy to peeling off, it was guessed as follows. Energy of the plasma was caused, and cross-linking reaction occurred inside the painting. It had an influence on the structure between molecules.

研究分野：プラズマ応用

キーワード：大気圧プラズマ 誘電体バリア放電 ストリーマ 塗装剥離 簡易画像処理 塗装の付着 高電圧電源

1. 研究開始当初の背景

本研究室では大気圧プラズマ（以下、プラズマ）を用いて塗装と塗装を施す素地の付着力を向上させる研究を行ってきた⁽¹⁻³⁾。しかし船舶の塗装は多層に施される。そのため塗装を施した表面に塗布される塗装の付着性を向上させる研究の過程で、非常に興味深い結果が得られた。

その興味深い結果を図1に示す⁽⁴⁾。この結果は、超音波洗浄器を用いて塗装の付着性を評価した結果である。サンドブラストにより表面を処理した鋼板に対し、防錆塗料を施した（■の結果）。この結果で注目したのは、防錆塗料を施したサンプル表面にプラズマを照射した後、その塗装の付着性を評価した結果（▲の結果）である。これを見ると、明らかに他の結果と比較して、塗装が剥離し易くなっていることが分かる。

一般的に塗装を剥離させる方法として、水溶液系及び溶剤系を用いる化学的方法、ヘラや研削材を用いる物理的・機械的方法、塗装を熱分解する熱的方法の3つに大別できる⁽⁵⁾。この内、化学的方法を例にとると、この方法は対象物の化学的耐性によって使用の制限が生じてくる。またウエット洗浄のため、乾燥工程が必須となる。

このように塗装を剥離させる際には対象物の用途によって、最適な剥離方法を選択している。処理対象物の材質等に制限されることのないドライ洗浄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かと考えた。

2. 研究の目的

上記の背景を基に本研究では、プラズマを塗装後の表面に照射することで、その塗装が剥離し易くなる傾向（条件）と、そのメカニズムを検証することを目的とした。なお本研究の流れとしては、塗装が剥離し易くなる傾向（条件）を確認した後、そのメカニズムを検証した。

3. 研究の方法

(1) 誘電体バリア放電

大気圧下でプラズマを生成する方法は数多くあるが、その中で表面洗浄や表面処理に適用されており、最も簡単に大気圧下で安定

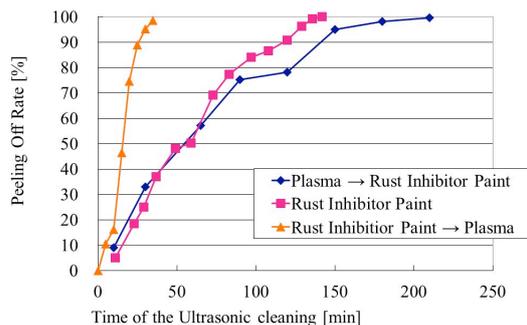


図1. 超音波洗浄器を用いた塗装の付着性評価

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。

誘電体バリア放電は、単にバリア放電や無声放電とも言われ、オゾン生成などの多くのアプリケーションに用いられている。このバリア放電の優位性は、ガス温度が低く、常圧でも生成可能である、熱非平衡プラズマであるという点である。バリア放電は原子から高エネルギー電子、ラジカル種を発生させる。大抵、バリア放電はフィラメント状で発生するが、ある条件下においてはグロー状で発生し、後者の場合を大気圧グロー放電と呼ぶ。バリア放電は均一表面処理に非常に適しており、電極面積を大きくするなどにより、大面積への拡張も可能となっている。

誘電体バリア放電は、図2に示すように、2つの電極の片側もしくは両側を誘電体で遮蔽することで構成され、電極間に交流電圧を印加すると誘電体間のギャップ間にプラズマが発生する。放電空間に誘電体を挿入することで放電電流を制限できるため、アーク放電への移行を防ぐことができる。この手法は、大気圧非平衡プラズマの中でも、表面洗浄や表面処理に応用されており、簡単に設計することができ、大気圧下で安定したプラズマを生成できると報告されている⁽⁶⁾。なおプラズマを生成する部分をリアクタと呼ぶ。

(2) 実験装置

プラズマを生成するため、リアクタ間に高電圧を印加する必要がある。そのため、高電圧電源として、市販のネオントランス（小寺電子製作所、CR-N16；以下、N-16）と新たに設計・製作したプラズマ発生用高圧交流電源（株式会社IDX、DPA-10380M-01）を用いた。それぞれの仕様を表1に示す。

まずは塗装し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傾向（条件）を確認するため、電源容量の小さいネオントランスを用いて実験を行った。この時、実際にサンプルを挿入して、プラズマを

表1. ネオントランスの基本仕様

	Neon Trans: CR-N16	HV AC power supply: DPA-10380M-01
Capacity [VA]	182	1,200
Output Frequency [kHz]	11.6	10.0

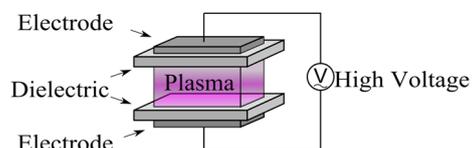


図2. 誘電体バリア放電の概略

発生させた時の印加電圧・電流波形を図3に示す。

この図3から観測時間が10, 50, 90 μ s付近でパルス状の放電電流を観測することができる。これは電極に一定のAC高電圧を印加したとき、ある電圧閾値を越えるとパルス状の放電電流が流れ出し、このAC1周期において多数のパルス状の放電が発生する。この本数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^(7, 8)もある。

また今回のように電極間に電圧を印加した際に発生する放電プラズマは、1個の遇存電子を起点とした電子なだれからスタートし、タウンゼント理論、またはストリーマ理論によって気体を絶縁破壊し、その後の電子密度やイオン密度の再配置により、最終的な形態へと移行する⁽⁹⁾。また誘電体バリア放電はパルス的な放電であり、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⁽⁸⁾。

以上より、パルス状の放電電流はストリーマの発生と関係があると推測している。

(3) 評価方法；JIS K-5600-5-7（プルオフ法）⁽¹⁰⁾

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、引っ張り試験を行った。

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。

(4) 評価方法；剥離表面の観察と剥離率の算出

引っ張り試験後の試験サンプルの表面状態（塗装の剥離）についても、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）は大別して以下に示す3つとなる。

- ・ 母材破壊…サンプル（母材）自体が破壊された状態
- ・ 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

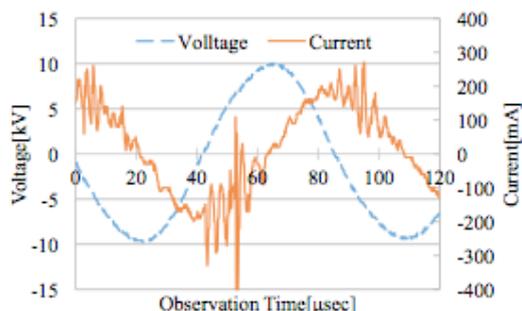


図3. ネオントランスによる印加電圧・電流波形

- ・ 界面破壊…接着している界面での破壊が生じた状態

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、被着材であり、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、塗装の剥離の評価について上記の評価も必要であるが、観察による評価をすると、観察者によってその評価が異なる可能性（サンプル素地に対し蛍光灯などの光の反射により凝集破壊か界面破壊かの区別が困難など）が考えられる。このような人為的な誤差の出る定性的な評価だけでなく、数値の表示による定量的な評価を行う必要があると考えた。

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、算出された割合を示す。

この簡易画像処理に用いたソフトウェアは、Adobe Photoshop（主に画像加工）とフリーソフトのATImage（主にサンプル素地部分と塗装が残っている部分の2値化とその割合算出）である。参考までに、引っ張り試験後のサンプル表面に対し、簡易画像処理を施した結果を図4に示す。同図(a)にグレースケール化した画像、同図(b)に2値化した画像を示す。なお、この時の剥離率は58.0%であった。

(5) 実験パラメータ

塗装剥離に与える影響を確認し、塗装が剥離し易くなるメカニズムを検証するため、次頁の表2に示すパラメータで実験を行った。なお誘電体間のギャップにおけるプラズマ照射距離の調整にはアクリル材で作成したスペーサを用いた。

なおサンプル素材には、FRP船と材質の似ている黒色アクリル板（ ϕ 20 mm, 厚さ2 mm）を用いた。塗料は塗装を均一にさせる必要があると考えたため、市販の白色ラッカースプレー



(a) グレースケール化した画像 (b) 2値化画像

図4. 簡易画像処理の画像例

表 2. プラズマ照射時のパラメータ

Reactor Shape	Direct
Dielectric (Relative Permittivity) Size [mm]	Alumina (9.5) 200×100×5*
Applied Voltage [kV]	6, 9, 12
Buffer Gas and Flow [L/min (normal)]	He, 10
Plasma Irradiation Distance [mm]	3, 6, 10
Dielectric Gap** [mm]	5, 8, 12
Plasma Irradiation Time [sec]	0, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300

※ Dielectric Gap とは、上部誘電体と下部誘電体との距離

※ プラズマ照射距離を一定にするため、アクリルスペーサで調整

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。

4. 研究成果

(1) 塗装が剥離し易くなる傾向（条件）

プラズマ照射距離を 10 mm とし、塗装したサンプル表面にプラズマを 1 分以上照射した時の結果を図 5 に示す。同図において、(a) は電源容量の小さいネオントランスを用いて印加電圧を 6, 9, 12 kV と変化させたもの、(b) は印加電圧 12 kV と固定し、電源容量が異なる電源を使用した結果である。この時、N-16 が市販のネオントランス、DPA がプラズマ発生用高圧交流電源を表している。なお本実験は全て、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たものである。

図 5(a), (b) より、プラズマを照射していないサンプル (non-treated) の剥離率が約 15 % であるのに対し、プラズマ照射後のサンプルの剥離率は約 80 % 以上となっている。このことから、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っている事が分かる。

図 5(a) において、塗装を剥離させるのに必要な荷重（以下、剥離荷重）の推移を確認すると、プラズマを照射していないサンプルは約 2.8 kN であるのに対し、印加電圧が 6 kV 時の剥離荷重は約 3.5 kN であり、プラズマ照射をしていないものと比較して約 1 kN の増加が確認できる。その後、印加電圧が 9 kV, 12 kV と高くなるにつれ、3.2 kN, 2.4 kN と減少している。

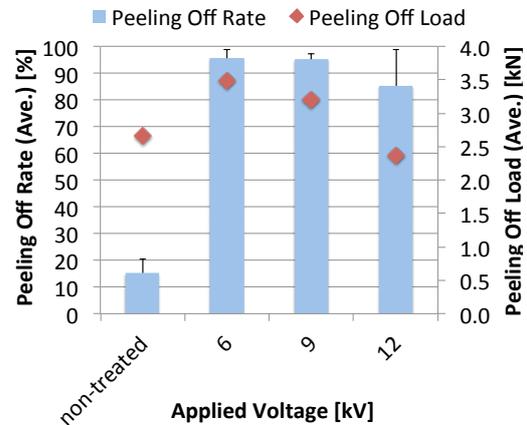
これ以外のパラメータでは、剥離率が 80 % 以上得られる事には変わりはないが、プラズマ照射時間または距離、印加電圧が増えるにつれ、剥離荷重は増加傾向または変化が見られない事が確認できた。

このように本研究を通して確認できた傾向としては、塗装された表面にプラズマを 15 秒以上照射することで、その塗装を約 80 % 以上剥離させることができる。また、その剥離に必要な荷重は、実験条件により、増加傾向または減少傾向が見られる事が分かった。

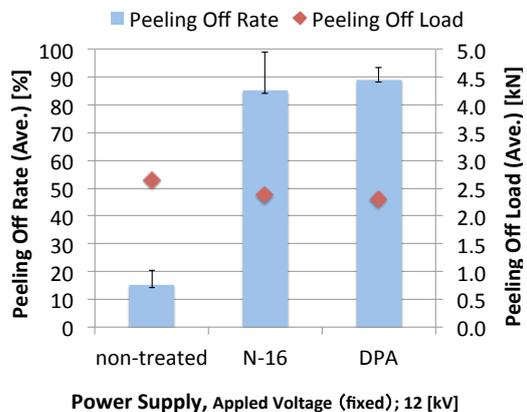
次に電源容量が約 6.5 倍異なる電源を用いて実験を行った結果について検証してみる。

図 5(B) から、電源容量が異なっても得られた結果からは大きな差異が無い。しかし実験結果より標準偏差を求めると、剥離率では、N-16 が 13.93 に対し、DPA は 4.389 と約 1/3 以下の値となった。剥離荷重においては N-16 で 1.012, DPA は 0.5751 と半分以下となった。この標準偏差は、プラズマ照射の様子を観察すると、発光強度が強く、より均一にプラズマが生成されていた方が実験結果のばらつきが小さかったことから、プラズマの生成状況および照射に大きく左右すると考えられ、今後、発光分光計測等を重ね、より深く検証していく予定である。

本研究では、より小さな剥離荷重でより多



(a) ネオントランスを用いた実験結果



(b) 電源容量の異なる時の実験結果

図 5. プラズマ照射による塗装剥離の影響

くの塗装が剥離した方が良いと判断した。したがって、塗装が剥離し易くなる傾向としては、市販のネオントランス (182 VA) より電源容量の大きいプラズマ発生用高圧交流電源 (1, 200 VA) を用いて、プラズマ照射距離 10 mm, 照射時間 1 分, 印加電圧 12 kV の時に発生させたプラズマを用いた時に塗装が剥離し易くなる条件であることが分かった。

(2) プラズマ照射による塗装剥離メカニズムの検証

得られた実験結果の傾向から、塗装された表面にプラズマを照射した結果、その塗装が剥離し易くなるメカニズムの考察を行う。これまでに得られた結果から、剥離荷重が増加する傾向 (メカニズム) に関しては以下の要因が考えられる。

- 1). 引っ張り試験後のサンプル表面を観察した結果、凝集破壊が多く見られ、アクリル表面付近での塗装の剥離が確認できた事から、プラズマ照射が塗装表面付近 (アセンブリと塗装の界面付近) の結合力 (加熱による分子間の架橋反応)^(5, 11) に影響を及ぼしたと想定される。
- 2). またプラズマを塗装した表面に照射する事で、そのプラズマの表面洗浄効果 (化学的, 物理的作用)⁽¹²⁾ により、塗装表面の親和性が向上した。その結果、接着剤で接着させた試験アセンブリを破断 (塗装を剥離) させるのに必要な荷重が増加したと考えられる。すなわち、サンプル表面と塗装の界面の付着力が向上したと考えられる。

これらが作用し、塗装を剥離させるときの剥離荷重が増加したと考察される。

次に上述の剥離荷重が増加する傾向と逆の減少する傾向に関して考察を行った。

この傾向に関しては、塗装は固化するとき収縮する、例えば、シンナー系の溶剤を使用している塗料はその溶剤 (シンナーなど) が揮発して、個体のみが被塗物表面に残る。この場合、揮発をした物質分の体積が減り、塗装は収縮する。塗装は収縮が行われると内部に応力が残り (残留応力または、内部応力)、この応力が付着力を上回ると自然に塗装の剥離が生じる。内部応力が付着力を上回らなくとも、差が小さければ剥離にかかる応力 (荷重) は少なく済む⁽⁵⁾。

また、Bikerman によると塗装の剥離に関しては、塗装と被塗物による純粋な界面破壊は原理的にありえなく、常に凝集破壊が起こるとして、式(1)のような付着強さ F をもとめる式を提唱している⁽¹³⁾。

$$F = \left(\frac{1}{\mu} \right) \left(\frac{\sigma}{\beta} - S \right) \text{ [N/mm}^2\text{]} \cdots (1)$$

ここで μ は塗装とサンプル素地表面との力学的性質の差に基づく応力集中係数、 σ を

塗装の凝集力、 β をサンプルの不均一性に基づく応力集中係数、 S は収縮応力である。

本研究では、式(1)中の付着強さ F を剥離に必要な荷重、収縮応力 S を塗装が形成される時の収縮応力、塗装の凝集力 σ を架橋反応の時の力と置き換え、応力集中係数である μ と β 、塗装が形成された時の収縮応力 S を一定と考えた。

実験による剥離荷重の増加は、架橋反応によって分子間構造が網状構造物に近い形状に形成されたことにより (σ が増加)、剥離にかかる荷重 F に影響を与え、剥離荷重が増加したと考える。

これに対して剥離荷重の減少は、プラズマ照射による加熱が一定以上の温度に達したため、塗装の網状構造物を崩して軟化 (σ の減少) したことが原因と考える⁽¹⁴⁾。

この剥離荷重の増減のメカニズムについても、実験を重ね、検証していく予定である。

(3) 成果のまとめ

これまでの研究経過から、塗装したサンプルの塗装面にプラズマを照射すると、その塗装が剥離し易くなる傾向があった。そこで本研究では、プラズマを塗装後の表面に照射することで、その塗装が剥離し易くなる傾向 (条件) の確認および、そのメカニズムを検証することを目的して、研究を行った。

塗装した表面に大気圧プラズマを照射することで、その塗装が剥離し易くなる条件として、電源容量の大きいプラズマ発生用高圧交流電源 (1, 200 VA) を用いて、プラズマ照射距離 10 mm, 照射時間 1 分, 印加電圧 12 kV の時に発生させたプラズマを用いた時に塗装が最も剥離し易くなった。また、塗装が剥離する傾向としては、プラズマを 15 秒以上照射することで約 80 %以上の塗装が剥離し、その剥離に必要な荷重が増加する傾向と、その逆の減少傾向が確認された。

塗装が剥離し易くなるメカニズムとしては、プラズマの持つエネルギーが起因し、塗装内部で架橋反応が生じ、それが分子間構造に影響を及ぼしたためと推察された。

最後になりましたが、本研究は、科学研究費補助金 (プラズマによる塗装剥離の簡易システム構築, 科研費番号: 26820382) 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 中村翼ほか: 「大気圧プラズマを用いた塗料の付着性向上に関する研究」, マリンエンジニアリング学術講演会講演論文集, Vol. 84th, p. 157-158, (2014)
- ② 小野匡棋ほか: 「大気圧プラズマによる塗装膜付着性の向上 - 付着性の評価 - 」, 電気学会新エネルギー・環境研究会資料, Vol. FTE-08, No. 1-10, p. 31-35, (2008. 09. 29)

- ③ NAKAMURA Tsubasa et al. :「Application to Marine Paint Adhesion Improvement by Atmospheric Pressure Discharge Plasma」, Collect Tech Pap 38th AIAA Plasmadynamics Laser Conf Vol 2, 2007, p. 789-794 , (2007)
- ④ Tsubasa Nakamura et al. :「Basic Study of the Peeling Off of Paint Using Irradiation y Atmospheric Pressure Plasma」 IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE. , 44(12), 3135-3139
- ⑤ 佐藤弘三:「塗装の付着-そのメカニズムの理論と解説-」, 株式会社理工出版社, p. 10, p. 60-61, p. 214-221, 1981. 5
- ⑥ 野崎智洋ほか, Journal of Plasma and Fusion Research:「3. 大気圧プラズマを準備しよう」, Vol. 83, No. 12, pp. 942-956, (2007)
- ⑦ 菅井秀郎:「プラズマエレクトロニクス」, オーム社, p. 75 (2007. 12)
- ⑧ 水野彰, 朽久保文嘉, 内田諭, 小田昭紀, 高木浩一, 林信哉:「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)
- ⑨ U. Kogelschatz:「Plasma Chemistry and Plasma Processing」, 23, 1, (2003).
- ⑩ 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)
- ⑪ 三原一幸:「解説塗料学」, 株式会社理工出版社, p11-12, p. 445, 1971. 1. 10
- ⑫ 小駒益弘:「大気圧プラズマの生成制御と応用技術」サイエンス&テクノロジー株式会社, p. 71-72(2008. 8)
- ⑬ J. J. Bikerman, :「The Science of Adhesive Joint」, 2nd ed. , (1968), Academic Press.
- ⑭ M. Griggs, J. Chem. , Phys. 49 [2], 857(1968)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1件)

1. Tsubasa Nakamura, Kenta Morito, Tateki Hamasaki, Toyohisa Asaji, and Muneo Furuse, Basic Study of the Peeling Off of Paint Using Irradiation by Atmospheric Pressure Plasma, IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, 査読有, 44(12), 2016. 12, pp. 3135-3139, Digital Object Identifier; 10. 1109/TPS. 2016. 2599871

[学会発表] (計 6件)

1. Tsubasa Nakamura, Kenta Morito, Kazumasa Takahashi, Toru Sasaki, Takashi Kikuchi and Nob. Harada,

Consideration of the painting peeling off mechanism by the atmospheric pressure plasma, 6th International Conference on Sustainable Energy and Environment, 2016. 11. 29-30 (poster), Bangkok (Thailand)

2. 森戸健太, 中村翼, 高橋一匡, 佐々木徹, 菊池崇志, 原田信弘, 大気圧プラズマが塗膜剥離に与える影響, 電気学会研究会資料 新エネルギー・環境研究会, 2016. 11. 11, 茨城大学 日立キャンパス (茨城県日立市)
3. 森戸健太, 濱崎千城, 中村翼, 浅地豊久, 古瀬宗雄, Basic Studies about the Peeling Off of Pain6ng using the Atmospheric Pressure Plasma, The 9 Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT-9) and the 28th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM-28) , 2015. 12. 12 (poster), 長崎大学 文教キャンパス (長崎県長崎市)
4. Tsubasa Nakamura, Study on exfoliation of painting using atmospheric pressure plasma” , Collaboration on Applications of Atmospheric Discharge Plasma, Collaboration on Applications of Atmospheric Discharge Plasma, Workshop at UTCC, 2015. 3. 17-19, Bangkok (Thailand)

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://researchmap.jp/read0202727>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 翼 (NAKAMURA, Tsubasa)

大島商船高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号: 10390501