

平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「1 液無溶剤型高機能無機系封孔剤の開発とその技術の他用途への展開」

成果報告書

平成23年 9月

委託者 中部経済産業局

委託先 財団法人三重県産業支援センター



## 目 次

### 第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

### 第2章 本論

- 2-1 浸透深さの向上
  - 2-1-1 現状解析：既存封孔剤の封孔特性の評価
  - 2-1-2 封孔プロセス技術の一般化：コンピュータシミュレーションの確立と解析
  - 2-1-3 高度化目標達成封孔剤の開発と封孔特性の評価
- 2-2 着色封孔剤塗膜厚さの低減
  - 2-2-1 塗膜の薄膜化への最適系探索と評価サンプル作製
  - 2-2-2 薄膜化塗膜の保護性能の評価

### 第3章 封孔プロセス技術の一般化：コンピュータシミュレーションの確立と解析

- 3-1. 研究開発の背景
- 3-2. 研究開発の目標
- 3-3. 亀裂欠陥のコンピュータグラフィックス化
- 3-4. 単純構造を有する亀裂欠陥モデルへの液体流入
- 3-5. 複雑構造を有する亀裂欠陥モデルへの液体流入
- 3-6. 研究成果の実用可能性

### 第4章 SEM-EDX による浸透深さの測定

- 4-1. 目的
- 4-2. 実験法
- 4-3. 結果および考察

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

溶射加工技術は、鋼製構造物などに対する防食を目的とした溶射と、各種工業分野に対する耐磨耗、気密、耐熱、断熱、電気絶縁など機能を付加する溶射に大別されるが、溶射皮膜には、その形成メカニズム上、必然的に多くの気孔、間隙、亀裂が存在しており、これら気孔を如何に少なくし緻密な皮膜を形成させるかの溶射技術の開発も進んでいるものの、気孔を零とすることは難しく、封孔剤を浸透させて気孔を塞ぐことで皮膜の物理的および化学的性質を改善する封孔処理が実施されている。

この封孔剤としては、エポキシ系等有機系樹脂を主材にアルミニウム等の顔料を分散し、これらをアルコール、芳香族炭化水素等の溶剤により固形分を10~15wt%に希釈した有機系封孔剤が主として使用されてきている。しかしながら、これら封孔剤は気孔に浸透し固化して気孔を塞ぐ主材・顔料の濃度（固形分濃度）が低いため、皮膜気孔の充填が不十分となり剥離トラブルの発生、溶剤の逸散による環境への影響、更に鉄鋼構造物などの防食溶射においては、防錆性能上および意匠性付与のため、封孔処理後、再度、塗装を行わなくてはならないことにより、封孔と塗装が同時にできる着色封孔剤も要望され、また有機系樹脂の欠点である紫外線劣化（耐用年数に影響大）、耐熱性の向上も要望されてきた。

こうした環境下、弊社は、従来の塗料希釈型有機系封孔剤の欠点を払拭し、①無溶剤、②溶射皮膜内気孔の完全封孔、③封孔と塗装の同時施工可能、④塗膜は無機系樹脂であるため紫外線劣化せず耐熱性も500℃と高いの諸性能を持った無溶剤1液型無機系封孔剤「ハニエイト（クリア系および着色系）」を開発上市し、福岡北九州高速道路5号線橋梁、第2京阪道路防護施設、神戸空港進入灯橋梁、森ビル六本木ビル等に採用されてきている。顧客としては、新日鉄、川崎重工業、三菱重工業、日立造船、NEXCO、トヨタ、富士岐工産等があるが、これら顧客から鋼構造物の防食対応として一般的である重防食塗装に対峙し、更なる長寿命化のための溶射皮膜の厚化に対する「ハニエイト」の浸透深さの向上、皮膜表面の塗膜厚さの薄膜化による工事費低減が求められている。表1に従来の塗料希釈型封孔剤と弊社既存製品（「ハニエイト」）の比較を示す。

表1 従来の塗料希釈型封孔剤と弊社既存製品（「ハニエイト」）の比較

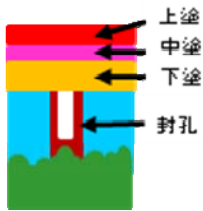

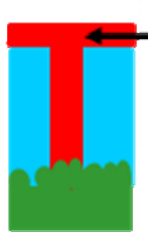
	従来の塗料希釈型封孔剤	弊社1液無溶剤型無機系封孔剤（「ハニエイト」）
樹脂性状	有機系	無機系
固形分量	10~15wt%	全てを固化化：100wt%
耐熱性	200-300℃で軟化	550℃で熱分解
電気絶縁性	完全封孔できず不十分	完全封孔できており十分
耐食性	完全封孔できず不十分	完全封孔できており十分
浸透細孔径	1μm	0.1μm
浸透深さ	200μm	約100μm→200μm超への要求
封孔剤の着色	薄い着色のみ可能	上塗塗料同等に可能
上塗塗装の要否	要：良耐候性塗装要 意匠性着色化要	不要：意匠性着色可&無機系の超耐候性
一般的な封孔工事仕様	封孔：エポキシ樹脂 下塗：エポキシ樹脂 中塗、上塗：ふっ素樹脂	封孔・塗装の同時施工（1回塗り）

標準使用量 * 膜厚	封孔 : 110g/m <sup>2</sup> 下塗 : 240g/m <sup>2</sup> * 50 μm 中塗 : 140g/m <sup>2</sup> * 30 μm 上塗 : 120g/m <sup>2</sup> * 25 μm	封孔・塗装 180g/m <sup>2</sup> * 75 μm (追かけ 2 回塗 り) →使用量減 (コストダウンの要求) ; 塗膜厚さ 20%減を目標
塗装塗替期間 塗替要因	約 10~15 年 紫外線劣化	20 年以上 紫外線劣化せず、摩耗を考慮

また、弊社の無機系封孔剤パ-ミイトは、防食溶射以外に、クリア系として、その封孔特性および耐熱、絶縁等の機能性から半導体・液晶、自動車、製紙機械・印刷機械、産業機械へ適用される高度溶射皮膜（塗膜は必要なく、細孔の封孔のみ）への採用が増加してきており、現在も月毎に数社のメーカー等からの評価サンプル提供依頼が継続している。これら高度溶射用封孔剤については、浸透深さ 400~500 μm への改良が要望されている。本研究においては、表-1 に示した鋼製構造物などの防食溶射用封孔剤の高度化を目標としており、下記実施内容に沿って研究を行うが、2-1-2、3、2-2-2 において浸透深さ 400~500 μm が要望される高度溶射用封孔剤の実現可能性についての検証研究も併行的に実施する。

研究目標を従来技術および弊社既存技術と比較表現すると下表-2 の通りとなる。

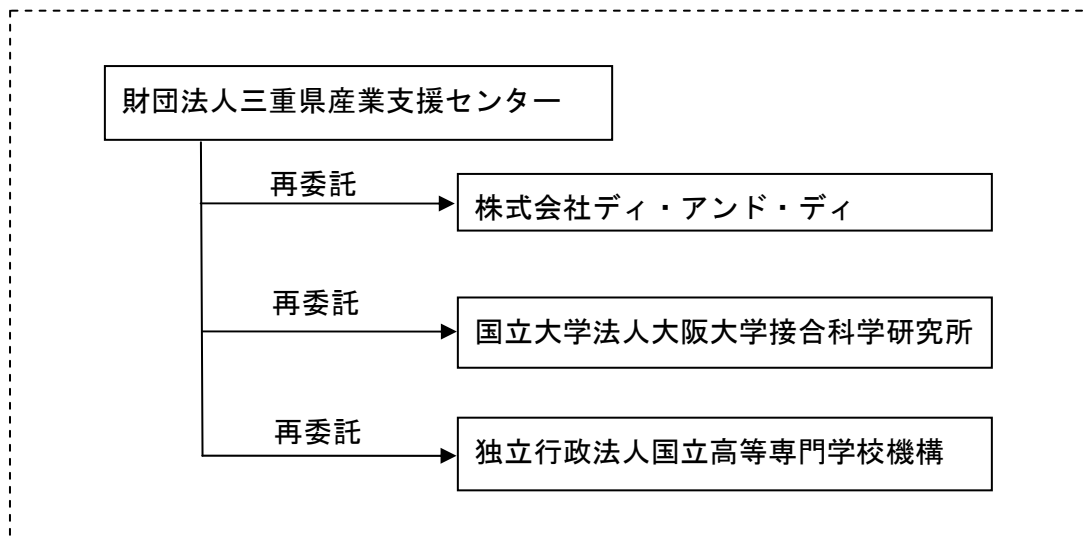
表-2 従来技術、既存技術と高度化目標

従来技術 (塗料希釈型封孔剤 + 下・中・上塗り塗装)	弊社既存技術 (1液無溶剤型無機系封孔 剤)	高度化目標 (1液無溶剤型無機系封孔 剤⇒高浸透・薄膜化)
		
<b>課題</b> 1. 封孔剤の着色、防錆性能不十分 ; 封孔後、下塗り、中塗り、上塗り塗装が必須 2. 細孔の封孔不十分 ; 細孔内腐食、空気・水分の膨化による塗膜剥離発生のおそれあり 3. 有機樹脂系上塗り塗装の紫外線劣化、耐熱性弱	<b>特長</b> 1. 封孔剤の着色化により、封孔と塗装を1工程で施工可能 2. 細孔を完全に塞ぐ ただし、深さに制約あり (100 μm) 3. 無機系樹脂であり、耐紫外線性・耐熱性十分 <b>課題</b> 4. 塗膜厚さ低下によるコスト低減要 5. 厚み 200 μm 超の溶射皮膜の完全封孔	<b>特長</b> 1、2、3 左記同様  4. 隠蔽性改良により塗膜厚さ低下・コスト低減 5. 厚み 200 μm 超の溶射皮膜の完全封孔

## 1-2 研究体制

### (1) 研究組織及び管理体制

#### 1) 研究組織 (全体)

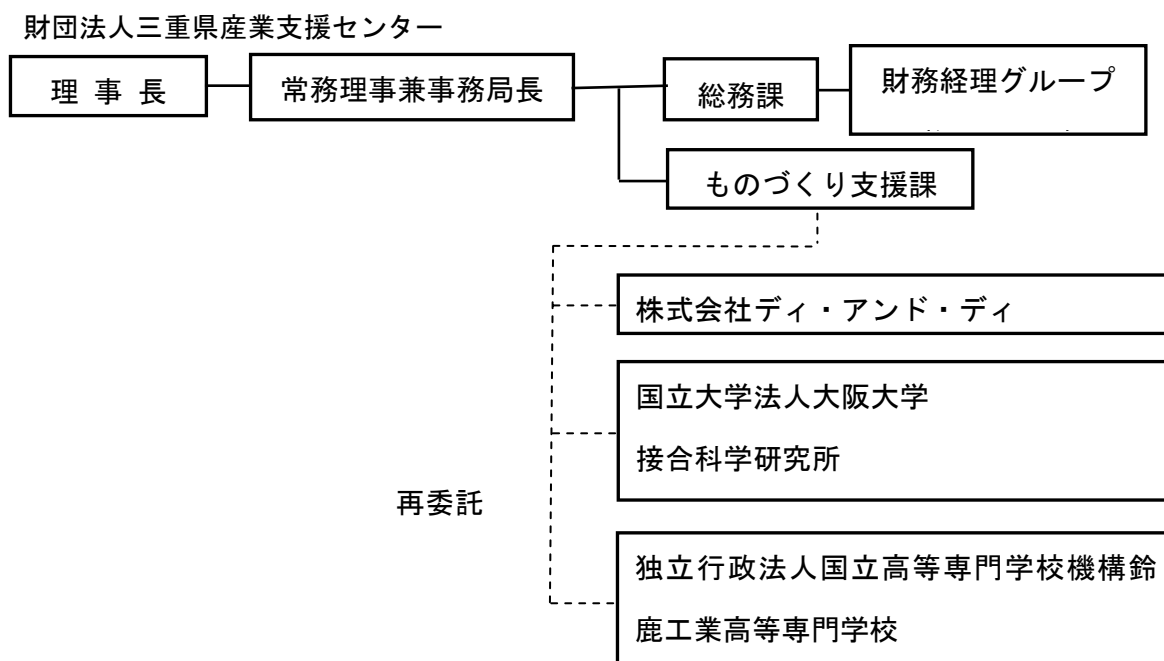


総括研究代表者 (PL)  
所属 株式会社ディ・アンド・ディ  
役職 代表取締役  
氏名 水越重和

副総括研究代表者 (SL)  
所属 株式会社ディ・アンド・ディ  
役職 技術開発部課長  
氏名 佐野勝彦

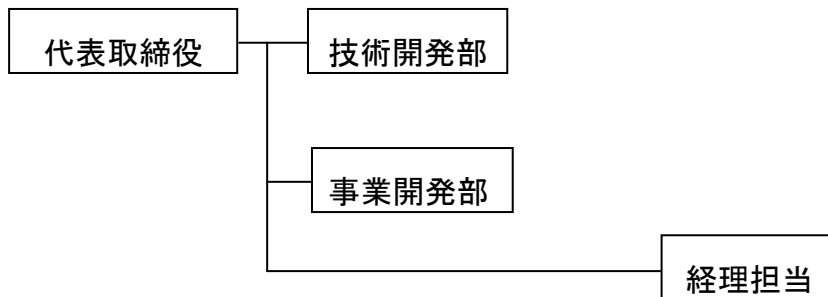
#### 2) 管理体制

##### ① 事業管理者

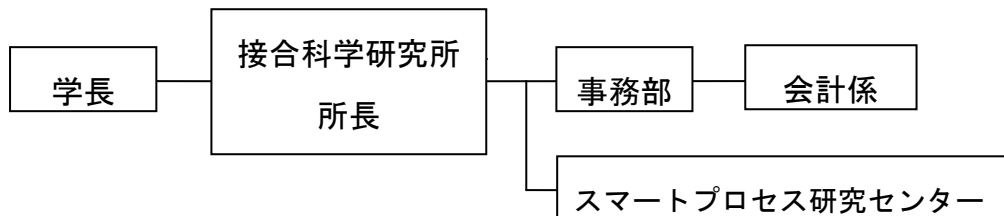


② 再委託先

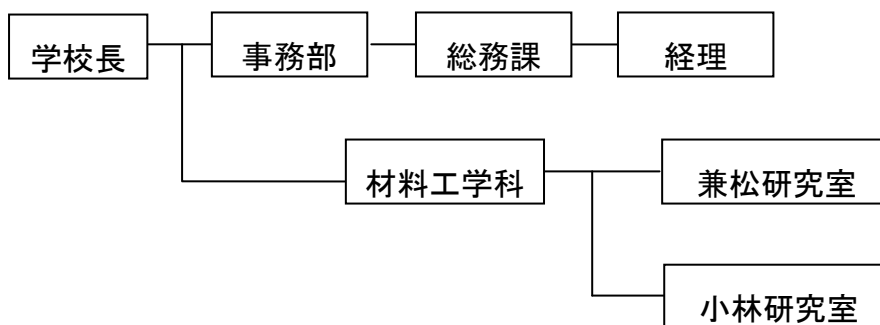
株式会社ディ・アンド・ディ



国立大学法人大阪大学接合科学研究所



独立行政法人国立高等専門学校機構 鈴鹿工業高等専門学校



(2) 管理員及び研究員

【事業管理者】 財団法人三重県産業支援センター

管理員

氏名	所属・役職
片山 良夫	常務理事兼事務局長
大杉 弘和	総務課財務経理グループ
湯浅 幸久	ものづくり支援課長
舟木 淳夫	ものづくり支援課長補佐
藤原 基芳	ものづくり支援課
伊東 守男	ものづくり支援課
菊田 繁樹	ものづくり支援課

【再委託先】

研究員

株式会社ディ・アンド・ディ

氏名	所属・役職
水越重和	代表取締役兼技術開発部長
佐野勝彦	技術開発部課長
小原修一	事業開発部部長
森田英之	事業開発部課長
幸恵子	技術開発部
伊藤守	技術開発部

国立大学法人大阪大学接合科学研究所

氏名	所属・役職
桐原聡秀	スマートプロセス研究センター 准教授

独立行政法人国立高等専門学校機構鈴鹿工業高等専門学校

氏名	所属・役職
兼松秀行	材料工学科 教授
小林達正	材料工学科 教授



(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

財団法人三重県産業支援センター

(経理担当者) 総務課財務経理グループ 主幹 大杉 弘和

(業務管理者) 常務理事兼事務局長 片山 良夫

(再委託先)

株式会社ディ・アンド・ディ

(経理担当者) 経理兼技術開発部 幸 恵子

(業務管理者) 代表取締役 水越 重和

国立大学法人大阪大学接合科学研究所

(経理担当者) 事務部 会計係長 東堤 忠勝

(業務管理者) スマートプロセス研究センター准教授 桐原 聡秀

独立行政法人国立高等専門学校機構鈴鹿工業高等専門学校

(経理担当者) 総務課 地域連携係長 五十棲 等

同主任 田中 和雄

(業務管理者) 材料工学科教授 小林 達正

【協力者】

アドバイザー

独立行政法人土木研究所 つくば中央研究所 材料資源研究グループ (新材料)

総括主任研究員 守屋 進

トーカロ株式会社 常務取締役 谷 和美

### 1-3 成果概要

本研究は、無溶剤無機系を維持しつつ

①既存製品は  $100\mu\text{m}$  である浸透深さを  $200\mu\text{m}$  以上

②耐候性、防錆性、耐熱性、付着性等保護性能を維持しつつ、塗膜の隠蔽性を向上することで塗膜厚さ（封孔剤使用量）を 20%低減

を目標としており

目標	達成有無	概要	今後の研究
①浸透深さ $200\mu\text{m}$	達成	1. 既存品の 2 倍以上の浸透深さを達成 ( $500\mu\text{m}$ 超)	1. ②項継続研究結果如何で更なる新規開発を実施することもある
		2. コンピュータシミュレーションはモデルの構築は完了したがケーススタディは未了	2. ケーススタディによりモデルの精度向上 他用途展開も視野にいれる
②塗膜厚さ 20%低減	未完了	1. ビーズミル運転条件の最適化、キヤトピ-性向上は達成	
		2. 塗膜の保護性能は、既存品と同等である見込みは得た	2. 長期的保護性能の評価を継続
		3. 開発品の隠蔽性評価および塗膜厚さ低減時の防錆性評価は未着手	3. 開発品の隠蔽性評価および塗膜厚さ低減検討を継続

### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

研究実施者

研究実施者 (機関名)	代表者 役職氏名	連絡先
株式会社ディ・アンド・ディ	技術開発部課長 佐野 勝彦	〒512-1211 三重県四日市市桜町 7870 番地 20 TEL:059-329-8680 FAX:059-329-3680 E-mail:sano@ddcorp.co.jp
国立大学法人大阪大学 接合科学研究所	スマートプロセス 研究センター 准教授 桐原 聡秀	〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11 の 1 TEL/FAX:06-6879-8693 E-mail: kirihara@jwri.osaka-u.ac.jp
独立行政法人国立高等専 門学校機構 鈴鹿工業高等専門学校	材料工学科 教授 小林 達正	〒510-0294 三重県鈴鹿市白子町 TEL:059-368-1842 FAX:059-368-1841 E-mail: kobayasi@mse.suzuka-ct.ac.jp

アドバイザー

機関名及び氏名	住所	連絡先
独立行政法人土木研究所 つくば中央研究所 材料資源研究グループ (新材料) 総括主任研究員 守屋 進	〒305-8516 茨城県つくば市1番地6号	TEL:029-879-6763 FAX:029-879-6733 E-mail:moriya@pwri.go.jp
トーカロ株式会社 溶射技術研究所 常務取締役 谷 和美	〒674-0093 明石市二見町南二見 14 番地 の3	TEL:078-949-2516 FAX:078-949-2518 E-mail:k-tani@tocalo.co.jp

## 第2章 本論

### 2-1 浸透深さの向上

#### (計画と目標)

無溶剤系を維持しつつ（細孔充填率の維持）、浸透深さの向上を目指す。この向上は、封孔剤の初期液粘度の低下、アルキシン組成の最適化、硬化反応速度の低下等により解決可能であろうと考えており、試作設備及び性能評価機器の拡充を図り、研究を取り進める。

(目標値) 浸透深さ 200  $\mu\text{m}$  以上

#### (研究成果)

詳細は、2-1-1, 2-1-3 に記述するが、SEM-EDX（走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X線分析：元素マップ作成）を用いた元素マッピングによって、弊社の既存封孔剤 HS-100B20 が浸透深さ 230  $\mu\text{m}$  と従来の浸透深さ 100  $\mu\text{m}$  より深くなっていたものの、開発品である D-200B20 等は浸透深さが 500  $\mu\text{m}$  以上を確保できており、既存封孔剤の倍以上の浸透深さを達成したので、当初目標は達成したと判断する。

### 2-1-1 現状解析：既存封孔剤の封孔特性の評価

#### (計画と目標)

既存封孔剤の液物性（表面張力、粘度、硬化速度、分子量）と封孔特性（浸透量、浸透深さ、空隙率）との関連性を定量評価する。

具体的には

- 1) SUS 溶射皮膜の細孔径分布、空隙率を測定する。
- 2) SUS 溶射皮膜を既存封孔剤によって封孔処理し、その浸透量、細孔径分布、空隙率、恒温恒湿器内で保持しての硬化速度、硬化反応経過に伴う表面張力（初期のみ）、液粘度、分子量変移を測定する。
- 3) 既存封孔剤により封孔処理された溶射皮膜の断面を SEM-EDX を用いて封孔深さ及び細孔充填率を解析する。

(研究成果)

1) 溶射皮膜の細孔径分布、空隙率測定

水銀圧入法にて測定した空隙率は、予想していた数値に比べ非常に小さな数値となっており、2)にて測定した溶射皮膜の空隙率と大きな差がある。これは水銀圧入法の測定メカニズム上の問題であり、致し方なし。なお溶射板は、SUS 以外に土木構造物の溶射に多く使われる Zn/Al も追加評価した。

水銀圧入法の問題：

水銀が試料に浸入して、特定の内部の細孔に達するまでの経路の径がその細孔径よりも小さい時は、そのより狭い経路に浸入するために必要な圧力を与えなければならない。従って、浸入経路から細孔への入り口の径をその細孔径としてしまう。

この問題点をクリアする細孔径分布測定は、電子顕微鏡の断面写真の画像解析しかなく高価なので採用しづらい。なおコンクリートの細孔径分布を水銀圧入法と画像解析で測定した結果、水銀圧入法での細孔径の立ち上がりは  $0.2\mu\text{m}$  であったが、画像解析だと  $9\mu\text{m}$  と 10 倍以上の違いがあることも報告されている。

引用文献：川村満紀 “コンクリートの材料科学” 78 ページ

溶射板仕様	空隙率 %	細孔径平均 $\mu\text{m}$ (容量ベース)	備考
SUS フレーム溶射 $500\mu\text{m}$	1.76	6.3	$0.7$ と $57\mu\text{m}$ にピーク有り
SUS フレーム溶射 $500\mu\text{m}$	1.76	11.7	$0.7$ と $45\mu\text{m}$ にピーク有り
SUS フレーム溶射 $300\mu\text{m}$	1.82	81.8	$0.9$ と $96\mu\text{m}$ にピーク有り
Zn/Al フレーム溶射 $300\mu\text{m}$	2.34	3.3	$0.6$ と $3.4$ と $20\mu\text{m}$ にピーク有り
Zn/Al フレーム溶射 $100\mu\text{m}$	2.43	6.2	$3.8$ と $38\mu\text{m}$ にピーク有り

2)-1 溶射皮膜を既存封孔剤によって封孔処理し、細孔径分布、空隙率を測定。

既存封孔剤にて封孔処理した溶射皮膜を、1) 同様に水銀圧入法により空隙率、細孔径分布を測定した結果は、下表の通りであり、細孔径平均と細孔径分布立ち上がりはほぼ同一値で且つ大きいこと、および封孔された皮膜は  $10\mu\text{m}$  以下の細孔は殆どないことより、この数値は溶射皮膜表面の凹凸を拾ったものであり、皮

膜内の細孔値を表していないと考える。

よって、封孔処理によって溶射皮膜内の細孔は 100%近い状態で封孔されていると考えられる。

またこの溶射皮膜内の 100%封孔については、3)で記述する SEM-EDX の結果と合致している。

溶射板仕様	空隙率 %	細孔径平均 $\mu\text{m}$ (容量 $\times$ 長さ)	備考
SUS フレーム溶射 500 $\mu\text{m}$	0.67	76.0	73 $\mu\text{m}$ にビーク有り
SUS フレーム溶射 500 $\mu\text{m}$	0.61	46.5	49 $\mu\text{m}$ にビーク有り
Zn/Al フレーム溶射 100 $\mu\text{m}$	0.55	55.8	56 $\mu\text{m}$ にビーク有り

## 2)-2 溶射皮膜を既存封孔剤によって封孔処理し、浸透量から空隙率を算定。

溶射皮膜に減圧/浸漬で既存封孔剤を含浸させ、皮膜表面に残存する液をウイスで拭き取り重量測定することで、封孔剤の含浸量を求め、溶射皮膜の空隙率を算定した結果は下表の通りであり、フレーム溶射においては、個体差は大きい<sup>が</sup> 14~25%の空隙率があることを確認できた。

更に、溶射皮膜の空隙率の絶対値は、1)、2)-1 で測定した水銀圧入法による数値より、本方法が真値に近いと考える。

- ① SUS フレーム溶射 500  $\mu\text{m}$  の刷毛塗りは SEM-EDX の結果から 230  $\mu\text{m}$  浸透しているものすると、減圧/浸漬による空隙率はほぼ同一であることより、減圧/浸漬による封孔処理はほぼ溶射皮膜最深部まで封孔剤が浸透している。
- ② よって、各溶射仕様における減圧/浸漬封孔から得られた空隙率は、その溶射皮膜の空隙率を表している。
- ③ 一方、刷毛塗りによって測定された空隙率は、Zn/Al 溶射 100  $\mu\text{m}$  を除いて、減圧/浸漬処理よりも低下しているが、これは細孔内の空気の逸流が制約となり浸透深さが制限されているものと考えられる。

溶射板仕様	皮膜厚 $\mu\text{m}$	塗布方法	空隙率 %	測定値の考察
SUS フレーム溶射 500	375	減圧/浸漬	17.2	全深さ浸透していると推定
	390	刷毛塗り	10.5	230 $\mu\text{m}$ 浸透として 17.8%
SUS フレーム溶射 300	230	減圧/浸漬	21.7	全深さ浸透していると推定
	266	刷毛塗り	19.6	
Zn/Al フレーム溶射 100	109	減圧/浸漬	25.6	全深さ浸透していると推定
	136	刷毛塗り	24.7	全深さ浸透していると推定
Zn/Al フレーム溶射 300	432	減圧/浸漬	14.3	全深さ浸透していると推定
	444	刷毛塗り	11.5	

## 2)-3 表面張力、硬化速度、液粘度、分子量変移の測定

GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）による分子量測定を計画していたが、無機系封孔剤が形成するポリマーが3次元構造であることから、これを溶解し得る溶剤がなく、GPC 測定を断念した。その代替として IR 吸収による  $-\text{OCH}_3$ 、 $\text{Si}-\text{O}$  等結合量の変移を測定し、分子量変移を間接的にみることも分析会社から推奨されたが、これら結合の変移は、硬化反応の重量減少測定によりほぼ推定可能であり、経費低減も考慮して実施せず。

その他の測定結果については、2-1-3 において纏めて記述。

## 3) SEM-EDX による浸透深さの測定

2-1-3 において纏めて記述

## 2-1-2 封孔プロセス技術の一般化：コンピュータシミュレーションの確立と解析

詳細については第3章を参照。

2-1-2 の目標値であった 1) 封孔剤の液物性からの封孔特性の推算、2) 溶射皮膜の基材・3次元構造と封孔剤の初期粘度・表面張力・硬化による液物性の変化等液性状による濡れ性の変化による浸透深さ、細孔充填率を相関しうるシミュレーションモデルの構築を共に達成しうるモデルの構築は完了したが、研究期間が短期であったがために、高機能

封孔剤開発にこのシミュレーションを反映できなかったことより、今後いろいろなケーススタディを、モデルの微修正を行いつつ実施して、より精度の高いモデルを構築していく必要があると考える。

## 2-1-3 高度化目標達成封孔剤の開発と封孔特性の評価

### 1) 数種の高機能封孔剤の作製

溶射皮膜への浸透性（初期液粘度つまりアルコキシランの分子量、硬化反応特性）および皮膜上へ形成される塗膜の耐久性、施工性（硬化反応特性、形成されるポリマーの引張強度、耐紫外線性等）を考慮し、下表の如き開発品を作製。D-200 が着色封孔剤の最適系に近いであろうと考え、D-210、D-80、D-360 はクリア系による 500 $\mu$ m 以上の浸透深さ（封孔のみ）のモデル系として作製。

グレード	予想した特性				対象とする封孔形態
	分子量	ポリマー強度	硬化速度	耐紫外線性	
HS-100 : 既存	ベース	ベース	ベース	ベース	封孔/被覆、封孔
D-200	やや小	やや大	やや早い	同等	封孔/被覆、封孔
D-21	やや大	やや小	やや遅い	同等	封孔/被覆、封孔
D-820	やや小	やや大	遅い	同等	封孔/被覆、封孔
D-210	やや小	かなり小	遅い	同等	封孔のみ
D-80	小	小	早い	同等	封孔のみ
D-360	小	小	早い	同等	封孔のみ

### 2) 硬化触媒 3 種の選択と添加量

硬化触媒は、B 系、TS 系、TF 系の 3 種を選択し、その添加量は基準量（20 と表示）、基準量の 50%（10 と表示）、基準量の 200%（40 と表示）と 3 水準とした。

封孔剤の浸透深さに影響する硬化反応速度は、反応開始数分から十数分間の初期速度であり、一方、施工性に影響する硬化速度は反応開始から 24Hr までの反応速度である。

また、上記表は同一触媒系における初期反応速度を表しており、その速度は触媒系の影響を大きく受け、B ≒ TS ≫ TF となる見込みである。



### 3)-1 溶射皮膜を開発品によって封孔処理し、細孔径分布、空隙率を測定

開発品にて封孔処理し、水銀圧入法による細孔径分布、空隙率を測定しても、2)-1 で記述したように、溶射皮膜表面の凹凸を拾う誤差が大きく、封孔性の判断には適用しづらいことより実施せず。

### 3)-2 表面張力、硬化速度、液粘度の測定

#### A) 表面張力測定

既存製品 HS-100、開発品 D-200、D-210、D-80、D-360 とともに、表面張力は 24.0～26.1mN/m にあり差はない。またこれらは原料であるアルコキシラン数種の混合体であり、これら原料アルコキシランの表面張力も 23.3～29.0mN/m の範囲にあることから、アルコキシランの組成を変えても製品の表面張力は大きく変化しないことが認識された。

#### B) 硬化速度測定

φ53×深さ 15mm の持手付アルミカップに約 0.10g (50g/m<sup>2</sup>相当) サンプルをスポットにて滴下し、恒温恒湿器内で 23°C50%RH 雰囲気下に保持しつつ、硬化反応による重量減少量を測定することで、反応率を算定。

代表的なグレード (D-80/D-360 : HS-100/D-200 に比して低分子量) および触媒種 (B : 反応早い、TF : 反応遅い) で、硬化反応を見てみると

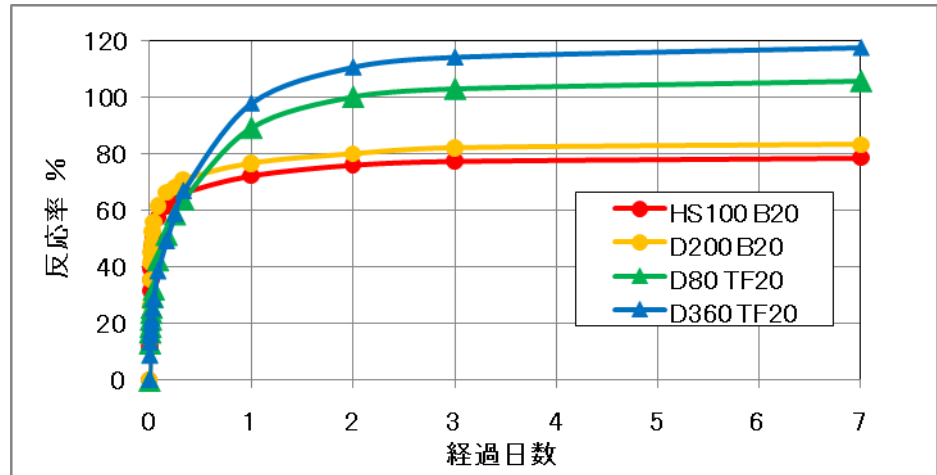
- 1) グレード・触媒種に関わらず約 3 日で反応は概ね終了し、それ以降は極く僅かずつ反応が進む。
- 2) 硬化反応の初期時を見ると、8Hr までに反応が急激に進み、以後はほぼ直線的に進んでいる。
- 3) 更に初期状態を見ると、約 15～20 分までに反応が急激に進み、以後は徐々に反応速度が低下している。

注) D-80、D-360 については反応率が 100% を超えたデータとなっているが、低分子

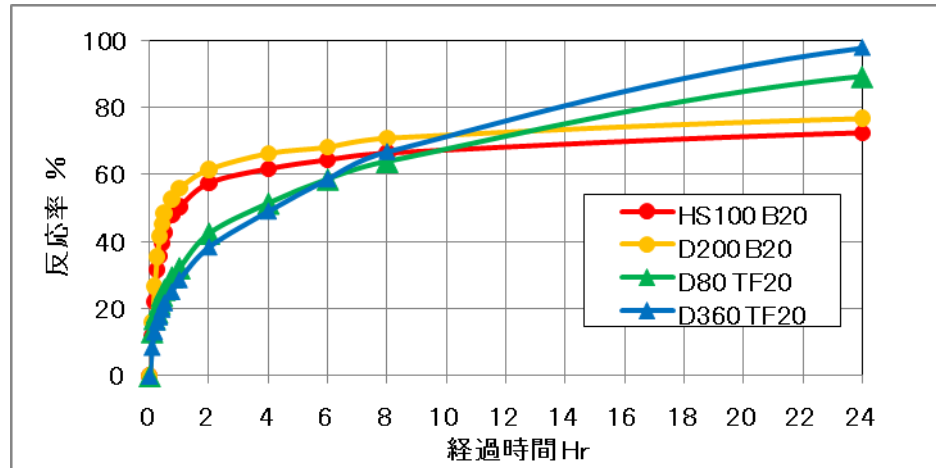
量アルキシランであるがゆえに、これらが初期時に蒸発したことによる誤差であろうと推察している。

となっており、溶射皮膜への浸透深さに影響するのは極く初期時の反応率、それによって上昇する粘度であり、この初期時の粘度上昇については後記する。

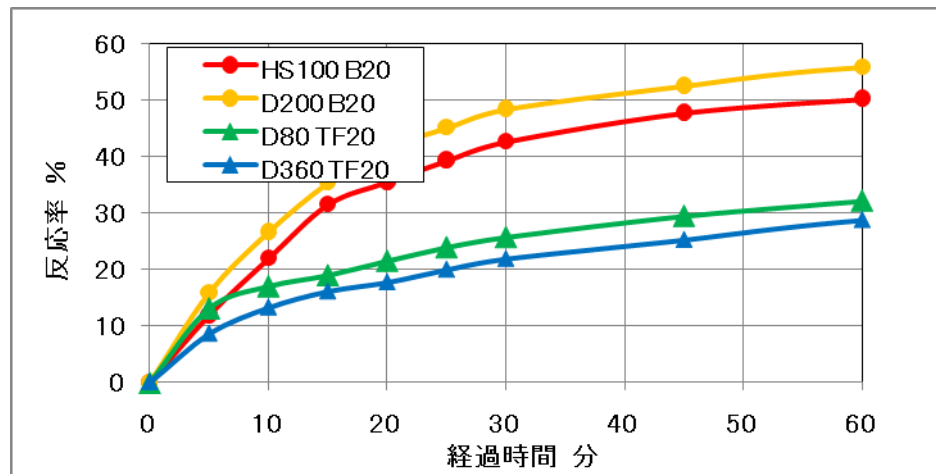
硬化反応 7 日間の推移



硬化反応 24Hr 間の推移



硬化反応 60 分間の推移



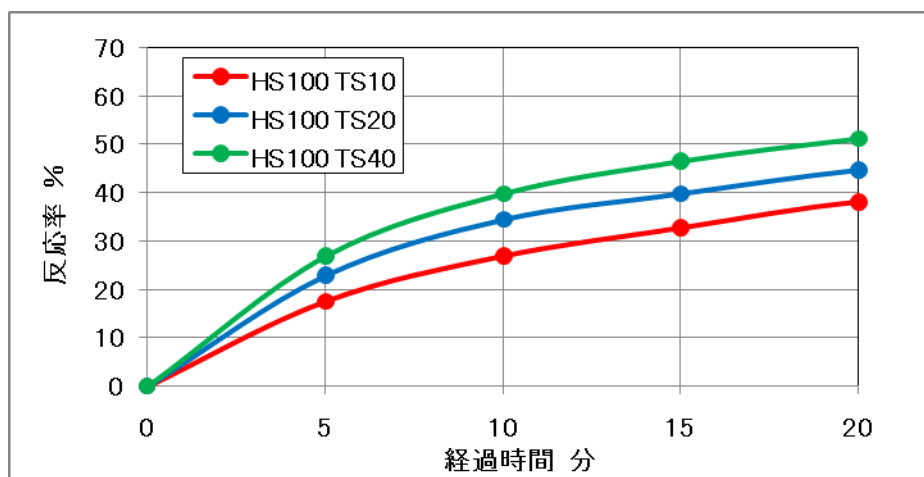
また触媒量による影響は、下表のように

1) 触媒添加量を増加すると、約 10~15 分までの反応速度は、触媒量の 0.3 乗に比例

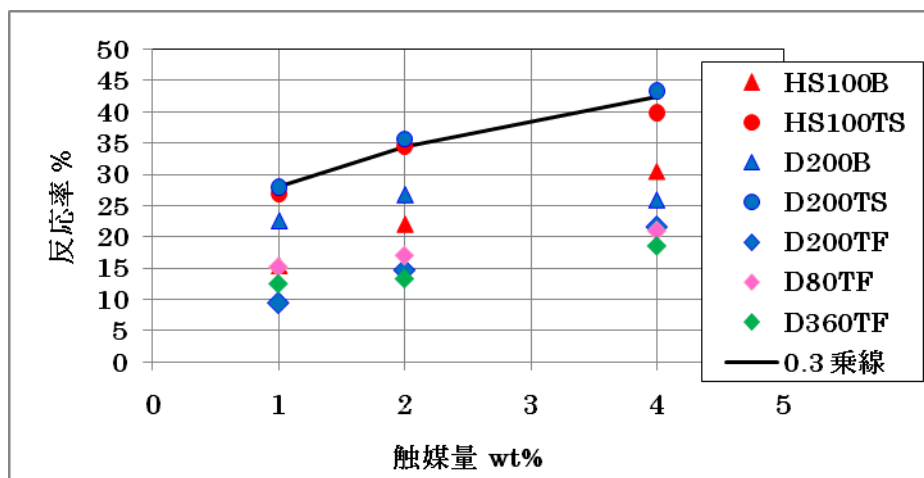
ポリエチレン等の重合反応は、触媒量の 0.5 乗に比例すると言われているが、ポリエチレン等は 2 次元ポリマーであり、本ポリマーは 3 次元ポリマーであることで、触媒量の影響度が違うのかも知れない。

2) 触媒系について見ると、HS-100、D-200 ともに B 系より TS 系の方が初期反応速度は大きく、触媒を TF 系とすると反応速度は大きく低下している。

TS 触媒量と HS-100 の反応率



グレード・触媒量と反応開始 15 分後の反応率



### C) 塗膜の硬化性

溶射皮膜上に塗膜を形成する封孔/塗装の同時施工において、封孔剤の浸透深さとともに重要なファクターは、その塗膜が如何に早く硬化することであり、塗膜の硬化性をタック基準で評価。

タックの評価基準

0	指で触ると液がつく
1	液が指に付着するものの付着量が減った
2	3に近いがまだ液が付着する
3	指で触ると指跡が残る
4	指跡は残らないが軽くなでると擦り傷がつく
5	軽くなでた時にキュッと音がして擦り傷がつく
6	軽くなでた時に跡が付いたり付かなかったりする
7	軽くなでた時に跡が付かないが、強くなでると跡がつく
8	強くなでた時に跡が付いたり付かなかったりする
9	強くなでた時に跡が付かないが、爪で軽く引っかくと傷が付く
10	爪で軽く引っかいても傷が付かない

現在、封孔/塗装の同時施工用封孔剤として販売している HS100B20 系は約 24Hr にてタック 10 を確保しており、これを施工時の塗膜硬化の標準としていることから、この塗膜硬化速度を維持しうることが封孔/塗装同時施工用封孔剤として必須の条件となる。

上記を大前提として考えると

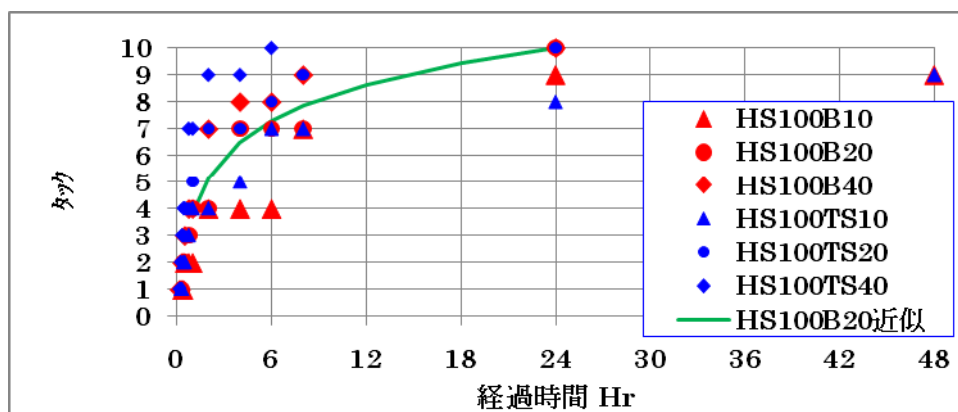
1) HS-100 においては、B20 と B40、TS20、TS40

2) D-200 においては、B40 のみ

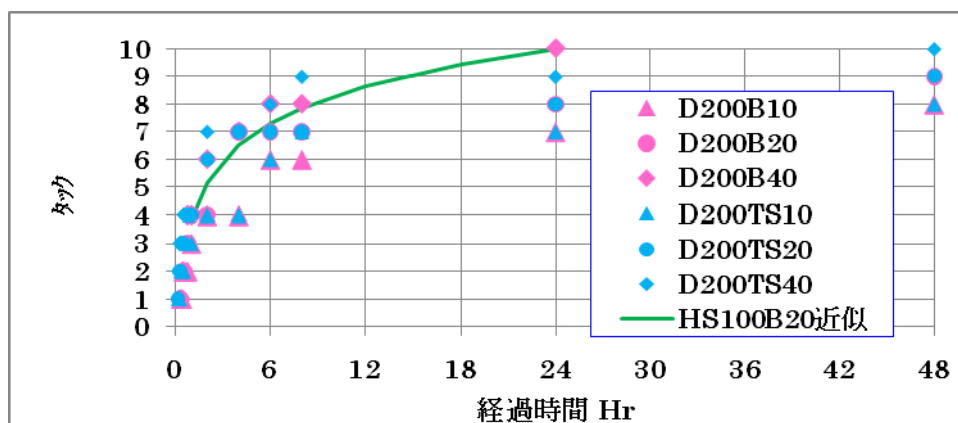
が条件を満足していることとなるが、D-200TS40 も候補にに入れて、更に検討を進める必要がある。

一方、TF 系触媒は、塗膜のタック上昇は非常に遅く、封孔/被覆系には適用できない。

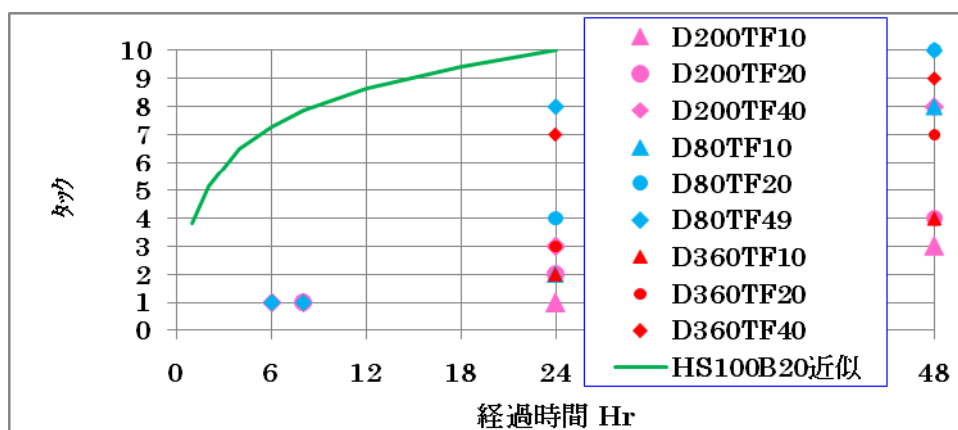
HS-100 系の経過時間 vs タック



D-200 系の経過時間 vs タック



TF 触媒系の経過時間 vs タック



このタックの経時変化を反応率で整理すると下表の通りとなり

1) D-200 は反応率が同じでも HS-100 に比してタックが僅かに低い。

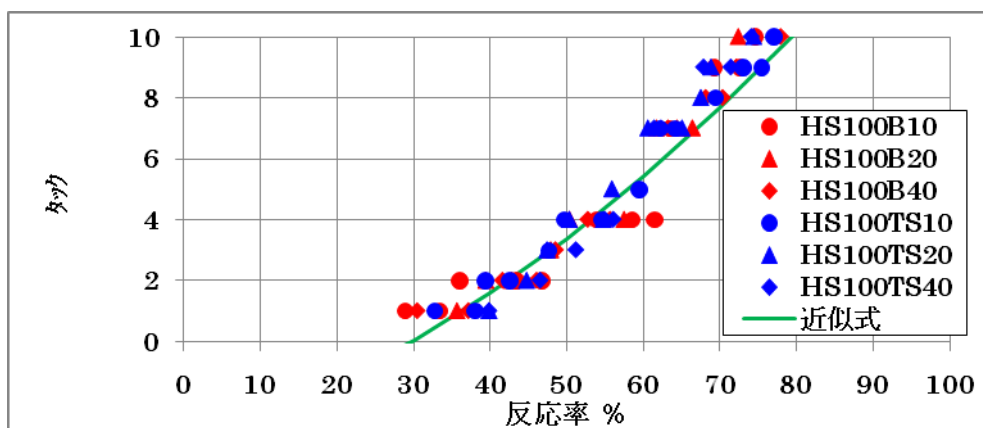
これは使用しているアルキシランの分子構造の違いによって 3 次元ポリマー構造が僅かに異なっているのが要因かも知れない。

2) なお、反応速度を遅くする TF 系触媒を使用した場合は、D-200 であっても、D-80、D-360 と同様に、反応率が 50% 近くまで達しないと、タックが認められず、且つそれ以降はタックが急激に上昇する。

この現象は、TF 系触媒を使用することで、反応速度を低下し、且つ反応が進んだとしても液粘度の上昇を遅延できることを示唆しており、封孔剤の浸透深さをより深くできる可能性を秘めている。

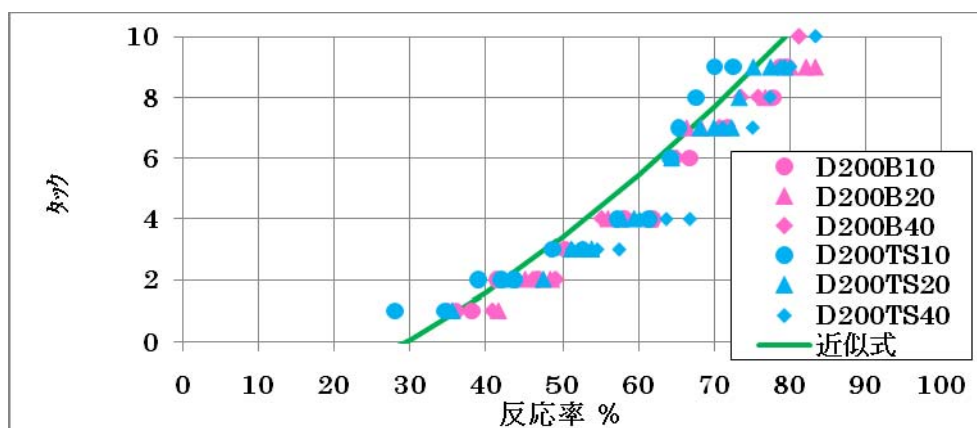
が認められる。

HS-100 の反応率 vs タック



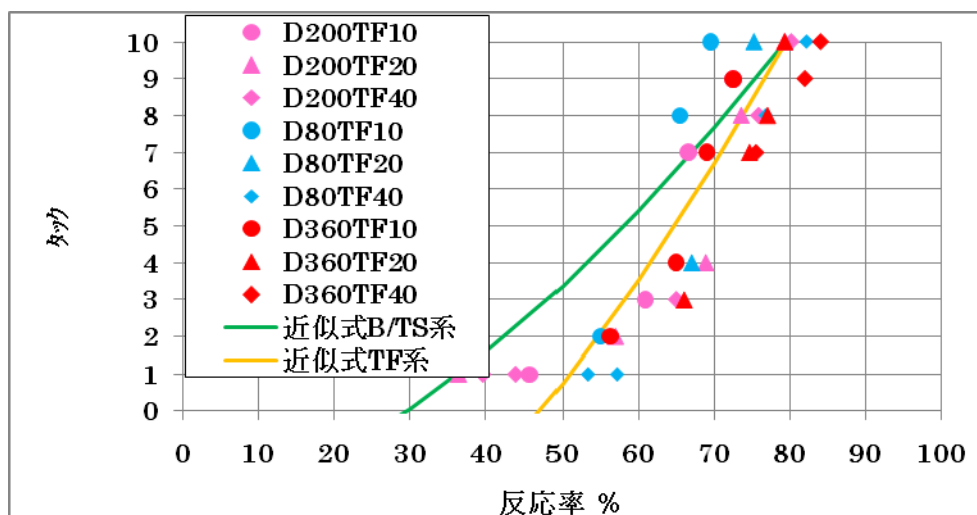
近似式 :  $(\text{タック}) = 0.01 * (\text{反応率})^{0.163-2.5}$

D-200 の反応率 vs タック



近似式 :  $(\text{タック}) = 0.01 * (\text{反応率})^{0.163-2.5}$  で HS-100 図表と同じ

TF 系触媒の反応率 vs タック





## D) 液粘度

### 添付資料-7 実際塗布液相当の経時粘度推移推算を参照

アルコキシランは空気中の水分と反応して硬化することから、水分の吸収速度が硬化反応速度に大きく影響する。実際の封孔処理は、 $100\sim 150\text{g}/\text{m}^2$ （液高さ  $90\sim 140\mu\text{m}$  相当）と液量に対して液表面積が大きい事より、硬化速度測定はアルミカップ上で  $50\text{g}/\text{m}^2$  相当の液量で実施している。

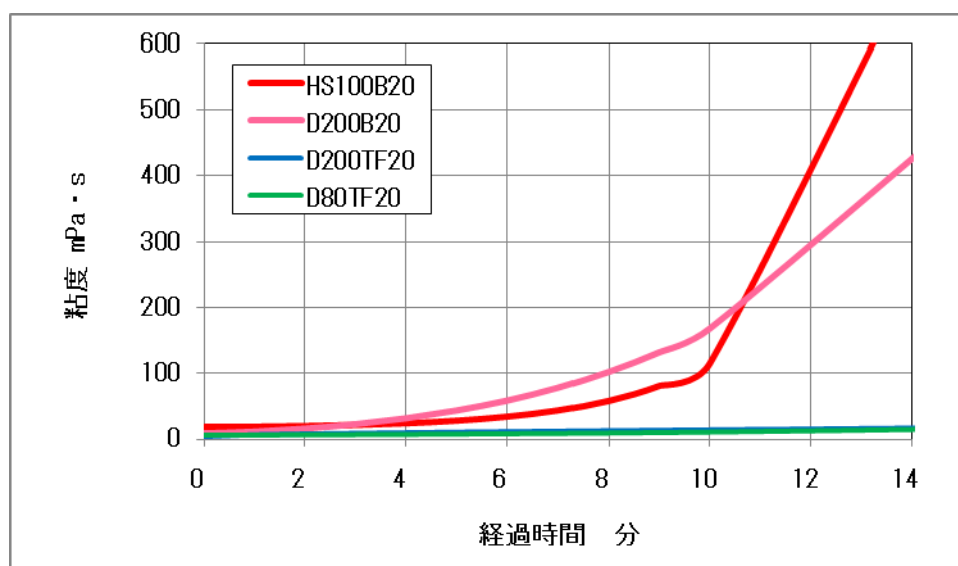
但し、液粘度測定には多量の液が必要となるため、500cc ビーカーにて攪拌しつつ硬化反応をさせざるを得ない。然しながら、このビーカーでの液攪拌においては水分吸収が律速となるため、500cc ビーカーにおける重量減少率（反応率）、液粘度の測定結果とアルミカップ上での重量減少率（反応率）の測定結果を用いて、実際の封孔処理時の経過時間 vs 液粘度を求めた。

上記測定の結果、液粘度上昇は、

- 1) 反応速度が大きい触媒 B 系は数分で粘度が大きく上昇。特に HS-100B20 系は 10 分以降の粘度上昇が大きい。
- 2) 反応速度が小さい触媒 TF 系の粘度上昇はさほど起こらない

ことが明確となり、浸透深さをより深くするには TF 系触媒が有効であることが認識できた。

#### 封孔処理時の液粘度経時変化



#### 4) SEM-EDX による浸透深さの測定

SUS フルム溶射 500  $\mu\text{m}$  の溶射板を既存封孔剤 HS-100B20 および開発品で封孔処理し、鈴鹿工業高等専門学校材料工学科において、この溶射皮膜断面を SEM-EDX を用いて元素マッピングし、封孔剤の主成分である Si の存在を確認することで封孔剤の浸透深さを測定した。

詳細については第 4 章を参照。

概要は下記の通りとなる。

1) 既存封孔剤 HS-100B20 は、SUS フルム溶射皮膜においては 230  $\mu\text{m}$  の浸透深さを達成。

この浸透深さは溶射皮膜の空隙率、細孔径分布、皮膜厚さが影響していると考えられるので、この 230  $\mu\text{m}$  を本研究ベース値 100  $\mu\text{m}$  と同等と見做し、浸透深さ目標は 460  $\mu\text{m}$  以上と置き換えて考える。

2) 硬化反応を遅延し得る TF 触媒系は、B/TS 触媒系に比して、1.5 から 2 倍以上の浸透深さを得られるが、溶射皮膜表面に塗膜を形成させる施工においては、塗膜の硬化遅延により採用し辛い。但し封孔のみの系への適用は問題なし。

3) D-200 は、B/TS 触媒系で溶射皮膜の最深部 500 $\mu$ m まで浸透しており、溶射皮膜表面に塗膜を形成させる施工において採用しうる可能性大。

4) D-21、D-820 について、B/TS 触媒系の評価が未済みであり、追加すべき開発品も含めた再検討も考える。

反応速度大の触媒系

期待する封孔処理の形態	グレード	硬化触媒	液特性		浸透深さ $\mu$ m
			初期液粘度 mPa $\cdot$ s	硬化速度	
封孔+被覆 (着色封孔)	HS-100 : 既存	B20	18	へーろ	230
		B10	18	やや遅い	>478
		TF10	14	遅い	336
		TF20	13	遅い	>592
	D-200	B10	10	やや遅い	>564
		B20	10	同等	>517
		TF10	9	遅い	>564
		TF20	9	遅い	>545
	D-21	TF10	90	遅い	>514
		TF20	83	遅い	>511
	D-820	TF10	12	遅い	>569
		TF20	12	遅い	>534
	D-10	TS20	9	同等	236
		TF20	7	遅い	376
封孔のみ (クリアー)	HS-100 溶剤希釈	B20		遅い	272
	D-80	TF10	6	遅い	>570
		TF20	6	遅い	>528
	D-210	TS20	9	遅い	>490

## 2-2 着色封孔剤塗膜厚さの低減

(計画と目標)

塗布量低減は、主として塗膜の隠蔽性の向上、及び溶射皮膜凹凸（一般の防食溶射における凹凸差は 60~100 $\mu$ m）に対応させて均一厚さの塗膜を形成させることにより解決できると考えており、塗膜の隠蔽性向上は、顔料粒径、顔料分散操作の最適化により対応し、均一厚さ塗膜の形成は $\beta$ -性の適正化により対応する。

(目標値) 塗膜厚さ：従来比 20%減

## (研究成果)

隠蔽性を確保するビーズミルの運転条件の最適化およびキリトピ-性向上は達成でき、且つ開発品の耐候性、防錆性、耐熱性、付着性等保護性能も既存品と同等である見込みをえたが、着色封孔剤の高機能開発品の第一候補品である D-200 系におけるビーズミル最適条件およびキリトピ-性を付与した最終製品の隠蔽性評価には着手できなかったため、塗膜厚さ 20%低減の達成はできていない。また長期の保護性能評価には至らず、両項目については補完研究で実施する計画。

### 2-2-1 塗膜の薄膜化への最適系探索と評価サンプル作製

2-1-3 で開発された封孔剤を用いて、ビーズミルによる顔料・添加剤等の微粒化分散の最適化、及び探索を完了しているキリトピ-改良添加剤の添加量最適化により、塗膜の隠蔽性向上を図る。

- 1) ビーズミルにより、顔料 3 色（白、黒、黄）、添加剤等の微粒化分散をビーズ種/粒径、ビーズ充填率、パス数等を変化させて実施し、顔料粒径分布を評価。

時間的、経費的制約から、ミル条件を 1 条件として、その処理時間を変化させることで処理時間による顔料粒径への影響を確認した。

- 1) ペイントシーカーにおいては、処理時間を長くすることで、50%粒径は変化はないものの、粒径分布が狭くなる。
- 2) 一方、ビーズミルでは、パス数を 2 から 3 回と増やしても、50%粒径および粒径分布に影響はない。
- 3) 粒径分布幅の比較から、ペイントシーカー 39 分処理がビーズミルの 2 および 3 パスに相当。

ビーズミル仕様	ミル容積 : 0.6L
	ビーズ : 1mmφジルコニウム 80%充填
	1パス : ミル空間滞留時間 5 分
ペイントシーカー仕様	容積 : 90mL

ビーズ : 1mmφジルコン ジルコン/液=1/1 重量比

機器	剤	処理時間	d(10)	d(50)	d(90)	d(90)-d(10)
ビーズミル	HS-100 白	2パス	0.496	0.935	1.704	1.208
		3パス	0.463	0.888	1.647	1.184
	HS-100 黒	2パス	0.448	0.992	1.936	1.490
		3パス	0.505	1.045	2.029	1.524
	HS-100 黄	2パス	0.113	0.429	1.657	1.544
		3パス	0.121	0.440	1.577	1.456
ペイントシーカー	HS-100 白	30分	0.379	0.814	1.677	1.298
		60分	0.459	0.827	1.447	0.988
		90分	0.472	0.803	1.340	0.868

2) 顔料 3 色の分散品をディスターにて配合比率を変化させ、キヤトビ改良添加剤を添加混合して着色封孔剤カプセルを作製し、キヤトビ性（B 型粘度計にて測定）を評価

計画の変更：計画では 3 種顔料分散品を混合して着色品を作製し評価することとしていたが、上記 1) 項のビーズ種/粒径、ビーズ充填率、パス数による顔料分散性（粘度より推察）への影響を同時に評価することとして、3 種顔料分散品を使って評価することとした。

#### ①ビーズ種/ビーズ粒径の影響

- 1) 上記で粒径分布を測定した 1mmφジルコンよりも、他系の方が液粘度が低下していることから、他系の方が顔料粒径は小さく且つ分布幅も小さくなっていることが推察され、顔料分散性としては他系が優位。されど隠蔽性の評価如何ん。
- 2) 1mmφよりも、0.65mmφ、0.6mmφの方がやや分散性はよいが隠蔽性の評価と合わせ決定要。

剤	ビーズ	充填率 %	パス数	粘度 mPa・s		TI 値 6rpm/60rpm
				60rpm	6rpm	
HS-100 白	1mmφジルコン	80	2	520	2120	4.1
	1mmφジルコニア	80	2	206	780	3.8
	0.6φジルコン	80	2	213	745	3.5
	0.65mmφジルコニア	80	2	157	490	3.1
HS-100 黒	1mmφジルコン	80	2	266	800	3.0
	1mmφジルコニア	80	2	156	535	3.0
	0.6φジルコン	80	2	153	580	3.8
	0.65mmφジルコニア	80	2	169	575	3.4
HS-100 黄	1mmφジルコン	80	2	206	840	4.1
	1mmφジルコニア	80	2	151	585	3.9
	0.6φジルコン	80	2	138	505	3.7
	0.65mmφジルコニア	80	2	132	510	3.9

## ②ビーズ 充填率の影響

1)HS-100 白では 50%充填が分散性よしとなり、他色は 80%、50%充填の差異は殆んどなし。

剤	ビーズ	充填率 %	パス数	粘度 mPa・s		TI 値 6rpm/60rpm
				60rpm	6rpm	
HS-100 白	1mmφジルコン	80	2	520	2120	4.1
		50	2	273	1140	4.2
HS-100 黒	1mmφジルコン	80	2	266	800	3.0
		50	2	272	1190	4.4
HS-100 黄	1mmφジルコン	80	2	206	840	4.1
		80	2	210	830	4.0

### ③パース数の影響

1) 上記 1) 粒径分布測定結果と同様に、パース数による分散性の差異はなし。

剤	ビーズ	充填率 %	パース数	粘度 mPa・s		TI 値 6rpm/60rpm
				60rpm	6rpm	
HS-100 白	1mmφジルコン	80	2	520	2120	4.1
		80	3	536	1500	2.8
	1mmφジルコニア	80	2	206	780	3.8
		80	3	228	875	3.8
HS-100 黒	1mmφジルコン	80	2	266	800	3.0
		80	3	282	860	3.0
	1mmφジルコニア	80	2	156	535	3.0
		80	3	153	555	3.6
HS-100 黄	1mmφジルコン	80	2	206	840	4.1
		80	3	212	800	3.8
	1mmφジルコニア	80	2	151	585	3.9
		80	3	129	515	4.0

### ④キソトビ<sup>®</sup>-性の改良

HS-100 着色品に対して D-200 着色品は、その添加剤を

	主成分	添加剤
HS-100	シラン 70 部 + 顔料 30 部	粘度調整剤 1 部
D-200	同上	キソトビ <sup>®</sup> -性改良剤 1 部

の如く変更し、キソトビ<sup>®</sup>-性改良剤の効果を確認。

1) キソトビ<sup>®</sup>-性 (TI 値) はいずれの色も大きく向上

剤	ビーズ	充填率 %	パース数	粘度 mPa・s		TI 値 6rpm/60rpm
				60rpm	6rpm	
HS-100 白	1mmφジルコン	80	2	520	2120	4.1
D-200 白				840	4620	5.5
HS-100 黒				266	800	3.0
D-200 黒				506	2820	5.6
HS-100 黄				206	840	4.1
D-200 黄				814	6640	8.2

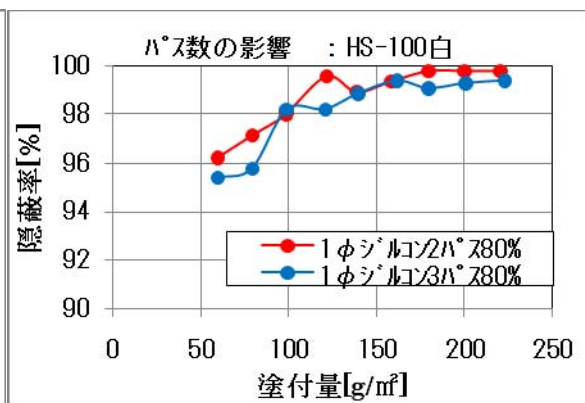
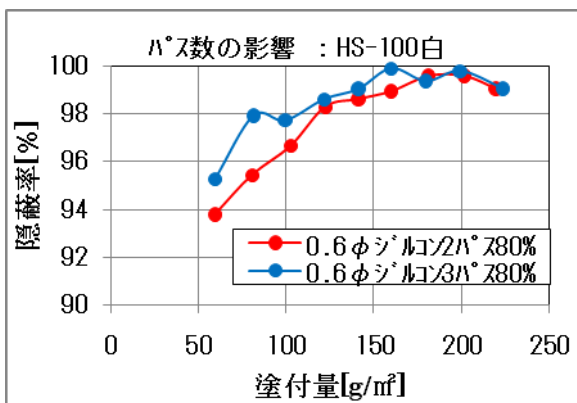
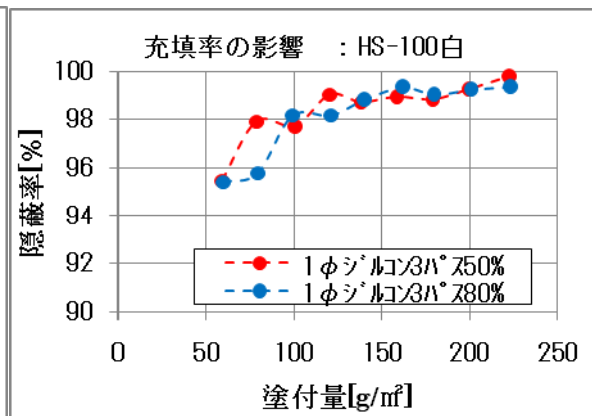
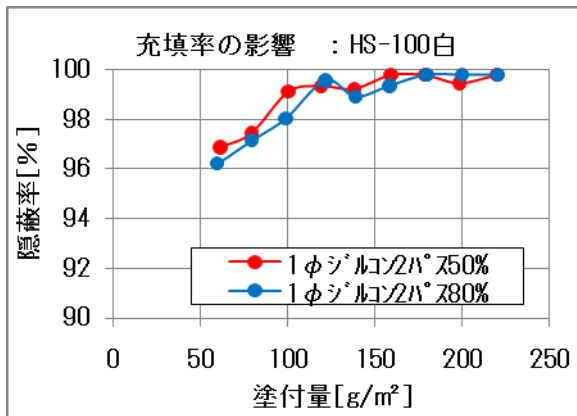
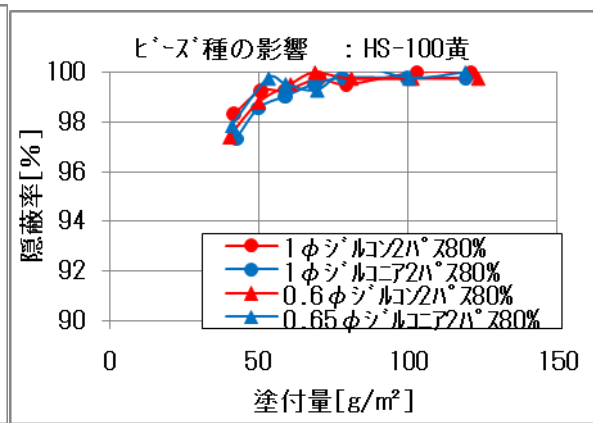
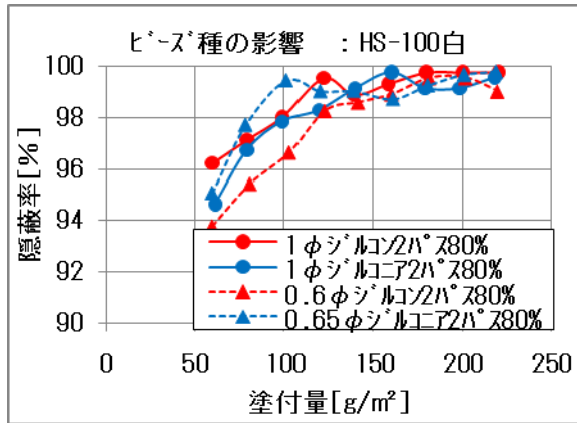
3) フィルムアPLICATORによって、数種類の所定の厚さを持たせた着色封孔剤（既存品、開発品数種）塗膜を隠蔽率試験紙上に作成して隠蔽性を評価

隠蔽率試験紙に、2) 項ビーズミル分散品を塗布量を変えてエアースプレーにより塗布し、室温で2日間養生した後、カラーマスターにて白色素地、黒色素地に塗布された塗膜の三刺激値のYを測定し（白地素地  $Y_W$ 、黒字素地  $Y_B$ ）、隠蔽率  $Y_B/Y_W$  を求める。

隠蔽率に対するビーズ種/粒径、充填率、パス数の影響は

- 1) ビーズ種・粒径 : ジルコンの1mmφがやや優位
  - 2) ビーズ充填率 ; パス数が変わっても、50%、80%の差異なし
  - 3) パス数 ; 0.6φビーズでは3パスがやや優位なれど、1mmφビーズでは同等となり、ビーズは1mmφジルコン、ビーズ充填率は80%、パス数は2パスが最適系であると考え
- る。





#### 4) 鋼アングル片の防食性評価

時間的制約あり実施できず。

#### 5) 鋼アングル片エッジ塗膜の顕微鏡評価

時間的制約あり実施できず。

### 2-2-2 薄膜化塗膜の保護性能の評価

2-2-1 にて作製した着色封孔剤の防食性・耐熱性・耐久性等々を評価。但し、時間的制約から、上記開発品最適系の探索研究と併行して行ったため、開発品としては、塗膜の保護性能は他触媒系と差異がないであろうと考え、硬化反応速度を低下する（浸透深さが大きくなる）TF 触媒系を選定した。

#### 1) 防食性

亜鉛アルミフルム溶射板（皮膜 300  $\mu\text{m}$ ）に各種封孔剤を塗布し、キヤ試験を実施した結果

- 1) 有機系（大型橋梁の溶射における防錆仕様の一般系）は、10 日後（屋外暴露 13.7 年相当）においても発錆なし。
- 2) 弊社製品は塗膜厚さが小さいものは、早いもので 2 日後から発錆
- 3) これは溶射皮膜上の塗膜厚さに大きく影響を受けており、剤の防錆性能そのものによるものではない。

溶射皮膜は、右図のように凹凸があり、且つ皮膜には細孔が存在する。封孔剤を塗布すると、封孔剤は①細孔への浸透、②皮膜の凹凸部の充填、そして③皮膜頂上よりの塗膜形成に使用されることとなる。



その場合の用途別使用量は

- ①細孔の封孔：今回本試験に使用した溶射板の平均皮膜厚さは 410  $\mu\text{m}$  空隙率を 2-1-1 で求めた 14.3% とすると、封孔剤は 53g/m<sup>2</sup> 必要
- ②皮膜凹凸の充填：今回本試験に使用した溶射板の凹凸差は平均 70  $\mu\text{m}$  であったことより、封孔剤は 70g/m<sup>2</sup> 必要（硬化による収縮あり）。  
となったことが推算され、①+②=123g/m<sup>2</sup> となることから、塗布量によっては溶射皮膜最頂上に塗膜を形成できない箇所も存在する。

となり、今後、溶射皮膜の仕様（皮膜厚さ、皮膜凹凸幅、空隙率）および着色封孔剤の隠蔽性（美観上）を考慮しつつ、防錆上必要な最低塗膜厚さの探索研究を行う。

	塗布量 g/m <sup>2</sup>	塗膜厚 μm	観察結果
HS-100B20 グレー	100	46	2日後から発錆し、以後経時的に範囲拡大 10日後に全面に錆
	150	61	10日後に僅かに発錆
	200	72	10日間異常なし
HS-100TF20 グレー	100	25	2日後から発錆し、以後経時的に範囲拡大
	150	22	2日後から発錆し、以後経時的に範囲拡大
	200	62	10日後に僅かに発錆
D-200TF20 グレー	100	28	4日後から発錆し、以後経時的に範囲拡大 7日後に全面に錆
	150	51	4日後から発錆し、以後経時的に範囲拡大 10日後に全面に錆
	200	64	10日後に僅かに発錆
ポリウレタン樹脂系	1010	306	10日間異常なし
アクリルシリコン樹脂系	1010	316	10日間異常なし
フッ素樹脂系	1010	301	10日間異常なし

## 2) 耐熱性

### 2)-1 耐熱性評価

SUS 溶射板に 150g/m<sup>2</sup> 塗布し養生後、電気マッフル炉内において 50℃刻みで 450℃まで加熱した結果

1) 光沢保持率、色差 (ΔE) とともに、開発品 HS-100TF20、D-200TF20 は既存品 HS-100B20 と同等の性能を発現。

450℃における光沢保持率：48～56% (微細クラック発生が主要因か)

色差 : 1.4～2.3

2) 但し、全ての試料とともに、200℃から目視では観察できないが、実体顕微鏡で観察される微細なクラックが発生。温度が上昇するにつれこのクラックは増加。

3) されど D-200TF20 は、既存品 HS-100B20 に比して発生したクラックは少なく割れ幅も狭い。

4) なお、溶射皮膜をサンディングせず突起を残した状態で封孔処理したため、突起部が露出した部分もあり、これら突起部がクラック発生の起点となっている恐れがあり、再試験を実施する計画。

5) この評価試験は 23℃ \* 1 週間の養生後に開始しているため、硬化反応が

80%時点で開始され、その後高温状態で反応が 100~200 倍の速度で進み塗膜内部に過剰なストレスを蓄積したことによることから、常温養生期間を変えて、この評価を再度実施。

## 2)-2 耐加熱性試験

SUS 溶射板に 150g/m<sup>2</sup> 塗布し養生後、低温乾燥機内で 125℃、150℃にて 1 週間加熱した結果

1) 耐熱性は、開発品 D-200 の方が優位

2) この評価試験は 23℃ \* 1 週間の養生後に開始しているため、硬化反応が 80%時点で開始され、その後高温状態で反応が 100~200 倍の速度で進み塗膜内部に過剰なストレスを蓄積したことによることから、常温養生期間を変えて、この評価を再度実施。

### 125℃ \* 1 週間保持

	HS-100B20	HS-100TF20	D-200TF20
光沢保持率%	82	77	77
色差 ΔE	1.1	0.2	1.9
外観観察	肉眼観察できない微細クラック発錆	肉眼観察できない微細クラック発錆	クラックなし

### 150℃ \* 1 週間保持

	HS-100B20	HS-100TF20	D-200TF20
光沢保持率%	87	83	96
色差 ΔE	2.2	2.6	2.1
外観観察	肉眼観察できない微細クラック発錆	肉眼観察できない微細クラック発錆	僅かな量で微細クラック発生

## 3) 付着性

亜鉛アルミ溶射板（皮膜 300 μm）に封孔剤を 200g/m<sup>2</sup> スプレー塗装し養生後、プルーフ試験を実施。

1) いずれも溶射封孔の基準値 2.3N/mm<sup>2</sup> を上回っており問題なし。

2) いずれの破壊部も溶射皮膜と封孔塗膜間の剥離はなし。

養生 2 週間	付着力 N/mm <sup>2</sup>	破断箇所
HS-100B20 クリアー	2.7	100%溶射皮膜の凝集破壊
HS-100TF20 クリアー	2.9	80-100%接着剤/塗膜間界面破壊
D-200TF20 クリアー	2.7	60-90%溶射皮膜の凝集破壊

#### 4) 耐薬品性

亜鉛アルミ溶射板（皮膜 300 μm）に封孔剤を 200g/m<sup>2</sup> スプレー塗装し養生後、溶剤等に浸漬し耐薬品性を評価。

使用薬剤：トルエン、キシレン、アセトン、IPA、ラッカーシンナー、ガソリン、軽油、クオート油

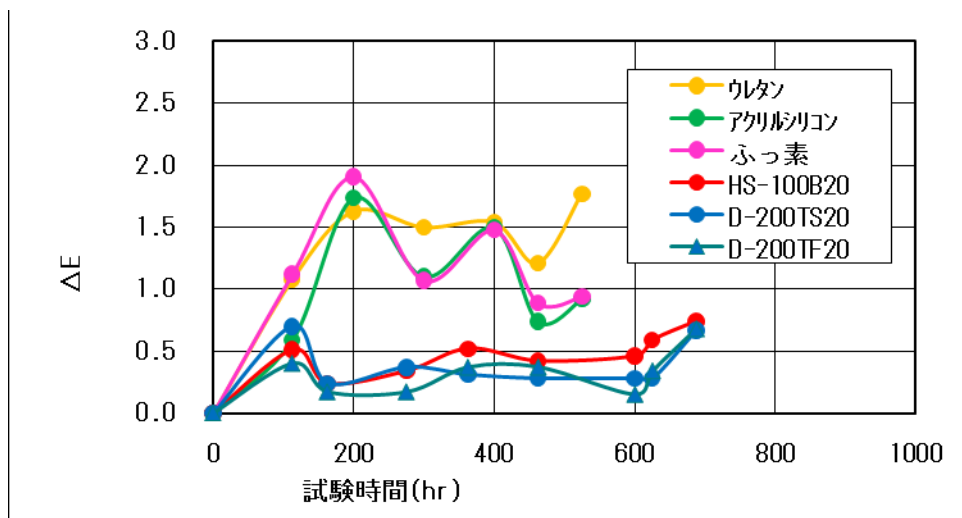
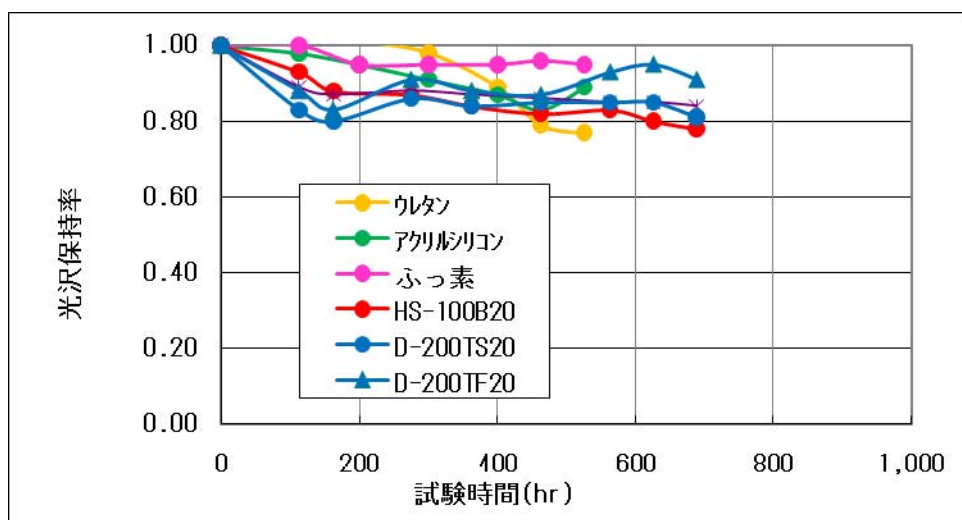
HS-100B20、HS-100TF20、D-200TF20 とともに、トルエン、キシレン、IPA、ガソリン、軽油、クオート油に対して耐性あり、アセトン、IPA、ラッカーシンナーへの耐性は不十分。

#### 5) 耐候性

亜鉛アルミ溶射板（皮膜 300 μm）に封孔剤を 200g/m<sup>2</sup> スプレー塗装し養生後、超促進耐候試験機に試験片をセットし、照射（1.24KW）8Hr-休止 0.5Hr-暗黒結露 4Hr を 1 サイクルとして耐候性を評価。

試験時間 687Hr（紫外線量として屋外暴露 12.9 年相当）においては

- 1) 開発品 D-200 は、既存品 HS-100 とほぼ同等ないしはそれ以上の耐候性あり。
- 2) 一方、有機系も、色差においては劣化が見られているが、光沢保持率はまだ 80%を維持している。うちウレタンは光沢保持率が低下傾向にある。
- 3) 更に長期間（30 年相当）の評価試験を継続。



なお、屋外暴露試験も実施しているが、現時点においてはまだ暴露期間が2週間であるため、変化は起きていない。

### 第3章 封孔プロセス技術の一般化：コンピュータシミュレーションの確立と解析

#### 3-1. 研究開発の背景

セラミックス系および合金系の溶射被膜は、直径が数十ミクロンの粉体微粒子を高温ガス流中で熔融し、基板材料に高速衝突させることで形成するため、変形し幾重にも折り重なった凝固層の間に、方向や寸法が複雑に変化する多数の亀裂が必然的に生じる。この様に固体としての被膜内部における、溶射欠陥の形状を立体的に把握する手段は、断面組織の顕微鏡観察以外には提案されておらず、亀裂に対して気体や液体などが流入する過程を動的に観察し、それらの挙動を正確にとらえる試みは、技術的および学術的にも、ほとんど行われてこなかった。特に、溶射欠陥に液相を含浸する過程において、その流体挙動を正確に把握することは極めて困難であり、有機溶剤による封孔処理の条件を設定し、プロセスの了を見極めるには、技術者の知識と経験によるところが大きかった。溶射被膜中の欠陥亀裂の形状を空間的に把握し、内部における流体挙動を動的に可視化し得る、新しい手法の考案および開発が強く望まれていた。

#### 3-2. 研究開発の目標

本事業における担当研究では、溶射被膜に対する詳細な断面組織の顕微鏡観察により得られた、多数におよぶ亀裂欠陥の撮影写真をデータベースとして、それらの空間的形狀をコンピュータグラフィックにより精密に再現することを第1目標として掲げた。さらに、得られたグラフィックを多面体近似のポリゴンデータに変換し、有限要素シミュレータに導入することを試みた。溶射亀裂の形状が、数値化されてシミュレータに導入されれば、気体や液体など様々な特性を有する流動相の導入が想定でき、すなわち計算機上における自在なモデル実験が可能になる。市販のシミュレーションプログラムをカスタマイズし、溶射欠陥における封孔剤の挙動を動的に可視化できる工業用ツールとして確立することが第2目標として挙げられる。以上の計算プロセスならびに知見を体系化し、本事業における高機能化封孔剤の開発にフィードバックし、おける指針を与え得る技術的および科学的な手法を確立することが最終の第3目標となる。

### 3-3. 亀裂欠陥のコンピュータグラフィックス化

走査型電子顕微鏡により観察した代表的な亀裂欠陥の形状を図1に示す。溶射プロセスにおいて、溶融し凝固した扁平微粒子の間を縫うように、亀裂が形成されていることが見て分かる。さらに亀裂途中には、内部寸法が比較的大きく膨らんだ、瘤状の空洞が多数観察されており、これらを転換点として亀裂方向が変化している。以上のことから、亀裂欠陥の立体形状を一般化する空間図形として、図2に模式的に示すように、次の3要素を定義した。すなわち、特定の直径と距離を有する直線的な空洞である「ホール」をはじめとして、進行方向の変換点となる瘤状の空洞である「キャビティ」や、亀裂欠陥の最深部において次第に空間が狭まる「クラック」などである。これらの亀裂形状に関する3要素の配列パターンや寸法バリエーションを制御することで、顕微鏡観察によって得られた亀裂形状との一致を図った。数値計算用の亀裂モデル描画においては、構造要素を単純に結合させるだけでなく、境目をスムーズ化する自動処理も図3のごとく行った。

### 3-4. 単純構造を有する亀裂欠陥モデルへの液体流入

溶射被膜において、図4に示すように単純な形状の亀裂が、単独で存在する場合を考える。すなわち亀裂構造の3要素である、ホール・キャビティ・クラックをそれぞれ1ずつ組み合わせたモデルである。代表的な計算プロセスを模式的に描き図5に示した。すなわち、溶射被膜を界面とするよう、時間を止めた状態で上部に浸透液体を固定し、動作を開始させた後は、流体の密度を断面グラフィックスにおける、それぞれの部分の色合いで表現する方式である。亀裂内部における流体の浸透過程が、規定時間で区切られた、動的な情報として表示される。例えば、液体の表示色が赤に近い領域では、密度の増加が生じていることが分かり、含浸液相の流体物性によっては、狭窄が起こりやすくなることが予想できる。含浸液体の設定を水に規定した場合の計算結果を図6に示す。ホール部分では均一な密度分布が見られるが、キャビティ付近で流れの滞りが見られる。クラックの先端部分では、当然ながら密度の上昇が生じた。以上の流体シミュレーションは、単純な亀裂欠陥に関する基本的な結果であるが、これらの知見を組み合わせることで、いかなる構造に対しても解答を導き出すことが可能である。また、これら流体挙動の可視化は、特定の規定時間ごとの結果を出力する形で表現されているが、極短時間ごとの挙動を連続的に並べれば、動画として表示することも可能であり、現象の直接的な理解に役立つと考えられる。



### 3-5. 複雑構造を有する亀裂欠陥モデルへの液体流入

溶射被膜における複雑な亀裂欠陥、すなわち図7に示される複数個のホール・キャビティ・クラックで構成される、多くの折れ曲がりを持つモデルについて、液体の流入過程を動的にシミュレートする手法も確立した。時間変化に応じた液体の流れや、滞りに直結する、部分的な密度の上昇についても、単純な亀裂欠陥の場合と同様に、カラーグラフィックスによる可視化が図8に示すように実行された。本事業での開発を目指す、封孔剤の使用を想定し、実際の粘度ならびに表面張力などの初期物性を計算に用いている。溶射被膜に単独で存在する複雑な亀裂欠陥について、ホール・キャビティ・クラックなどの寸法や配列を系統的に変化させることが可能である。また、同種の複雑構造を有する亀裂欠陥が、溶射被膜中に多数存在するような、より実際に近いモデルについても、個々の亀裂に関する計算が達成されている成果を基にすれば、十分対応可能であると考えられる。さらに、溶射被膜の評価技術として、コーティング層に水銀を含浸し、圧力に伴う浸透量の変化を計測することで、亀裂内部の断面寸法の分布状態を知る手法が提案されており、一般的な計測手法として既に確立されている。このような、実際手の計測によって得られた分布データを再現するよう、自動グラフィックス機能に分布関数を導入することで、亀裂欠陥を多数配置した、より現実に近い計算モデルを作りこむことも可能である。

### 3-6. 研究成果の実用可能性

本事業における担当研究の推敲において、計算に用いている数学的な近似法は、複雑形状のモデルを有限の微小体積に分割し、それぞれにおける結果を逐一積算して全体和を得る有限要素法を採用している。実際に用いた要素数は、単位体積当たり数十万に達しており、現時点における同種の計算シミュレータの中で、最も高い水準に属し、得られた結果を見ても十分なスペックであると考えられる。当該計算手法が実際の工業製品開発に応用できるか否かの判定要素となるのは、解答が得られるまでの時間的制約のみであるが、近年のコンピュータ技術の進歩に伴い、従来のワークステーション級の演算能力を有するような、高スペックのパーソナルコンピュータが比較的安価に入手できる社会情勢を鑑みると、このシミュレーションスピードが障壁なるとは考えにくい。以上のごとく、流体解析および有限要素ソフトウェアを活用し、液物性から封孔特性を推算し得るシミュレーションモデルを構築し、封孔剤の液物性からの封孔特性を推算するとともに、液性状による濡れ性の変化による浸透深さ、細孔充填率を相関し

うるシミュレーションモデルの構築が達成されたと考えられる。

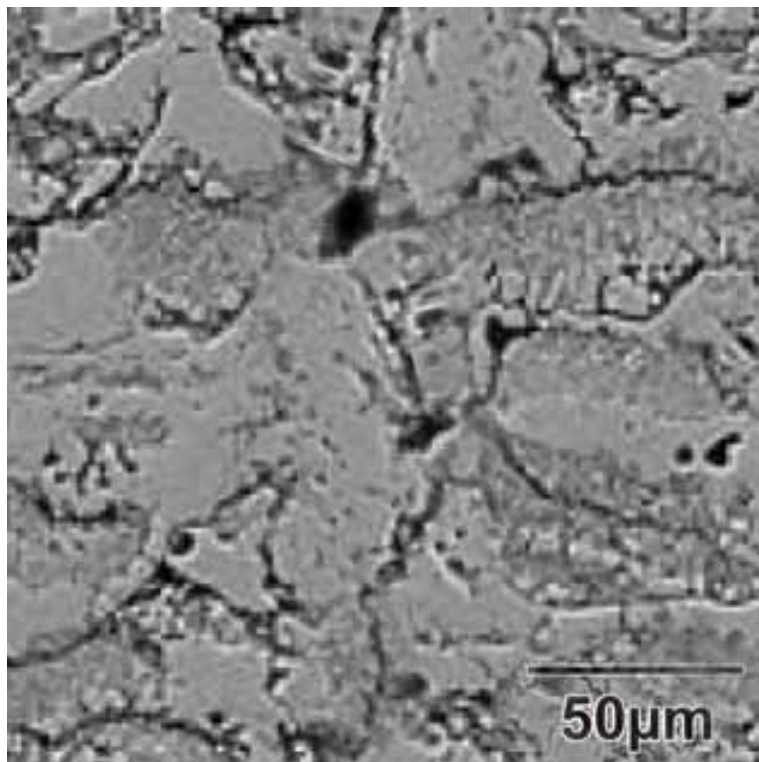


図 1 - ① 溶射被膜における亀裂の断面組織

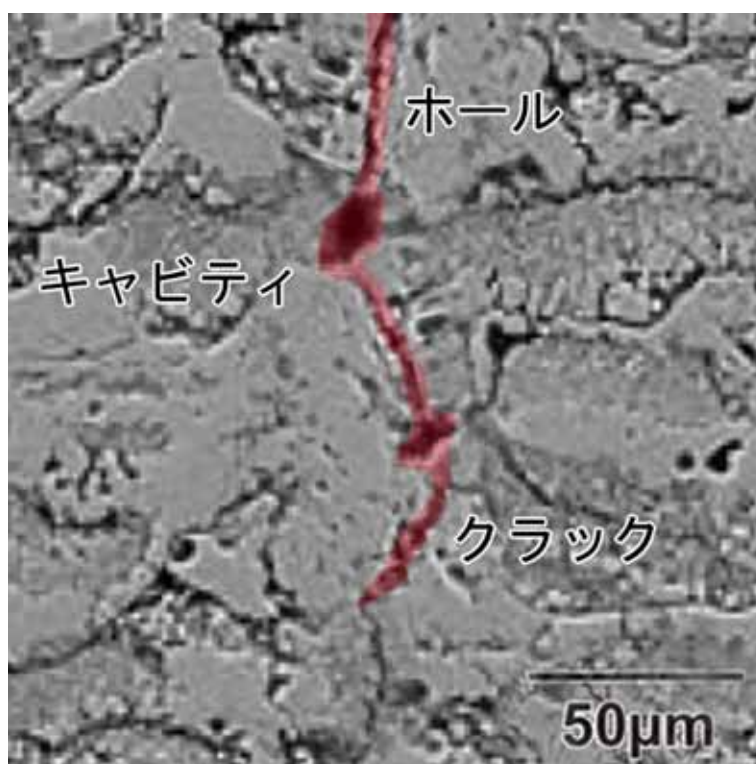


図 1-② 溶射被膜中の亀裂欠陥における名称の定義

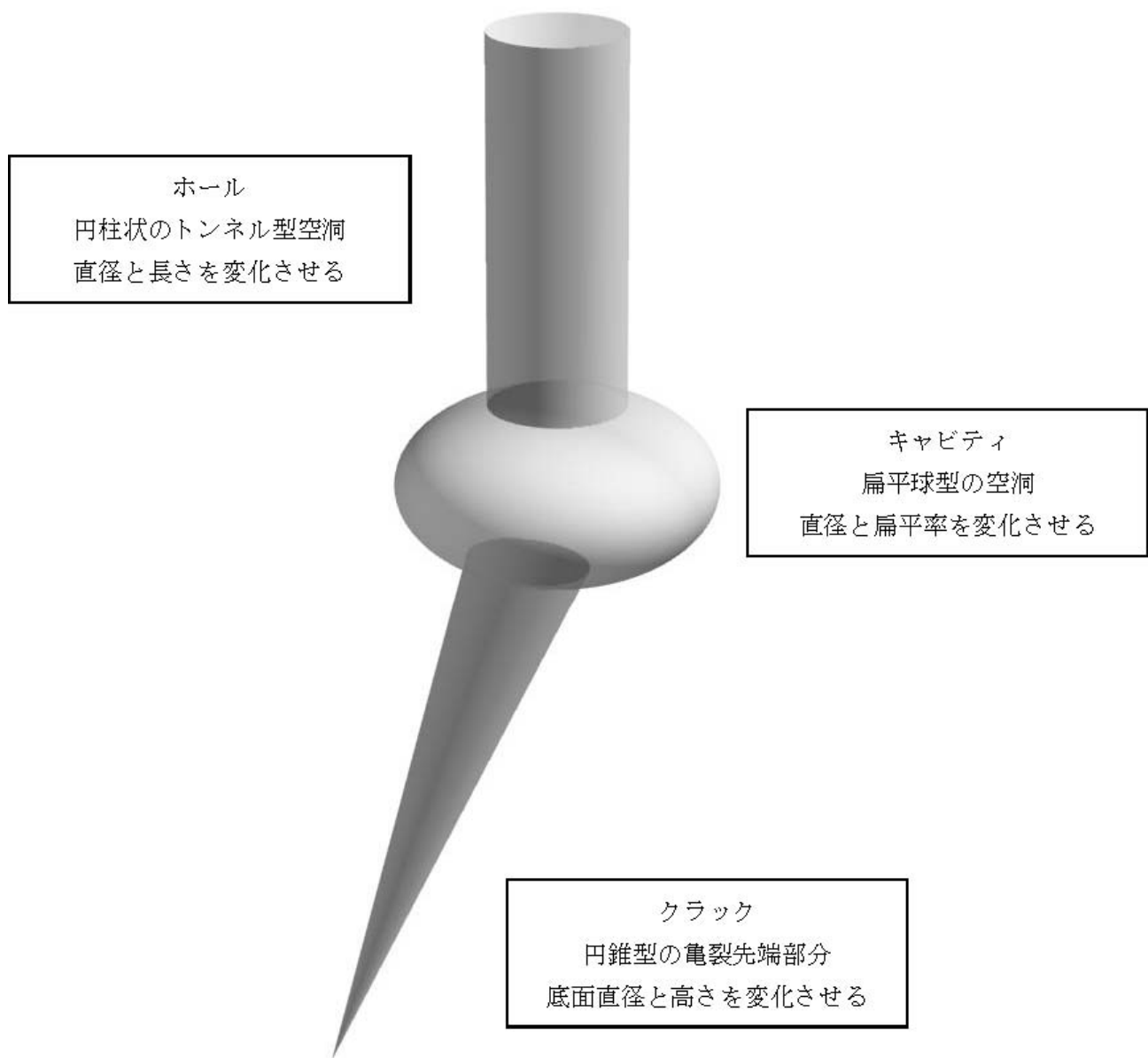


図 2 - ① 亀裂モデルにおける構造三要素の定義

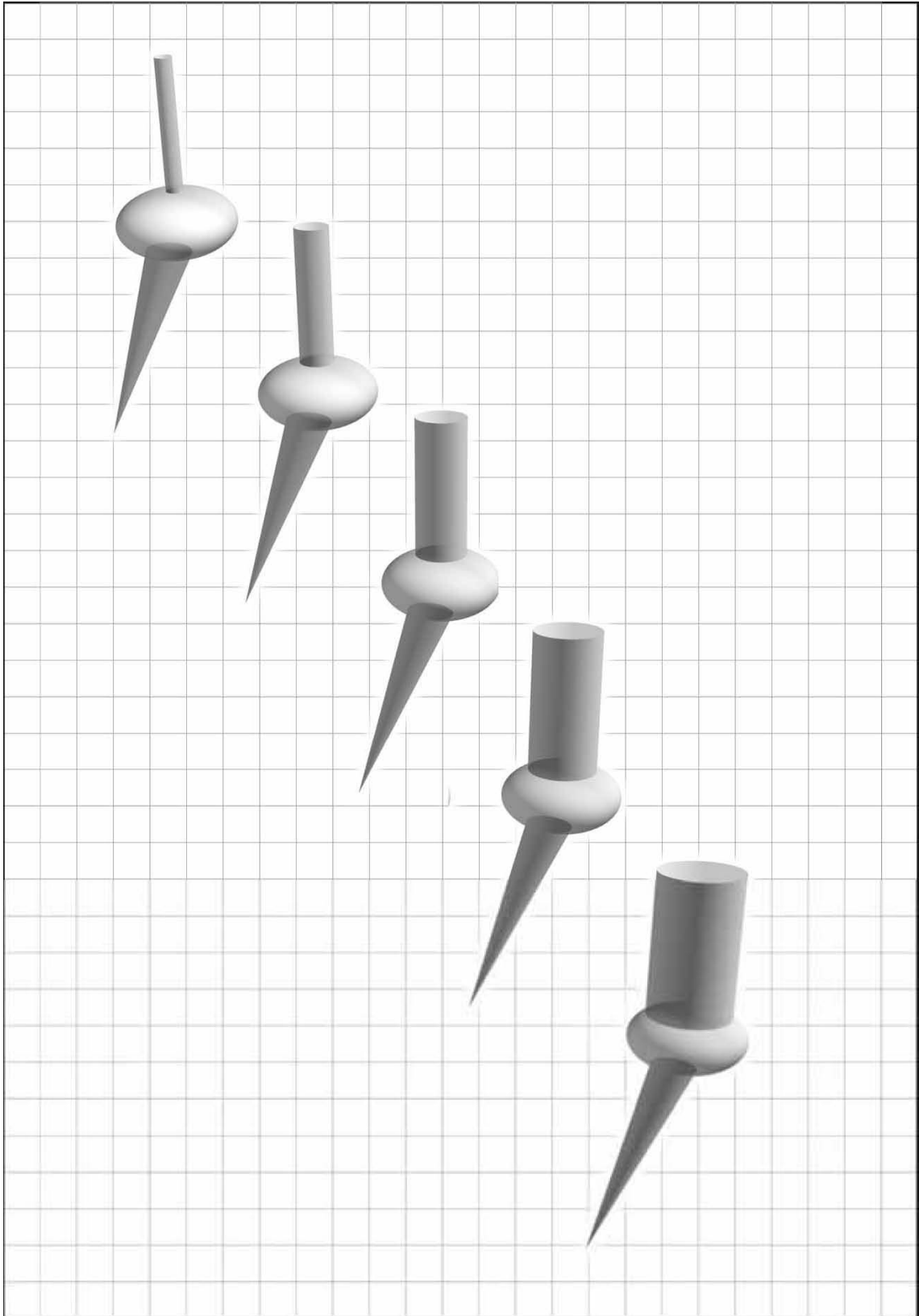


図 2 - ② ホール部分のみを形状制御した場合の亀裂構造の変化

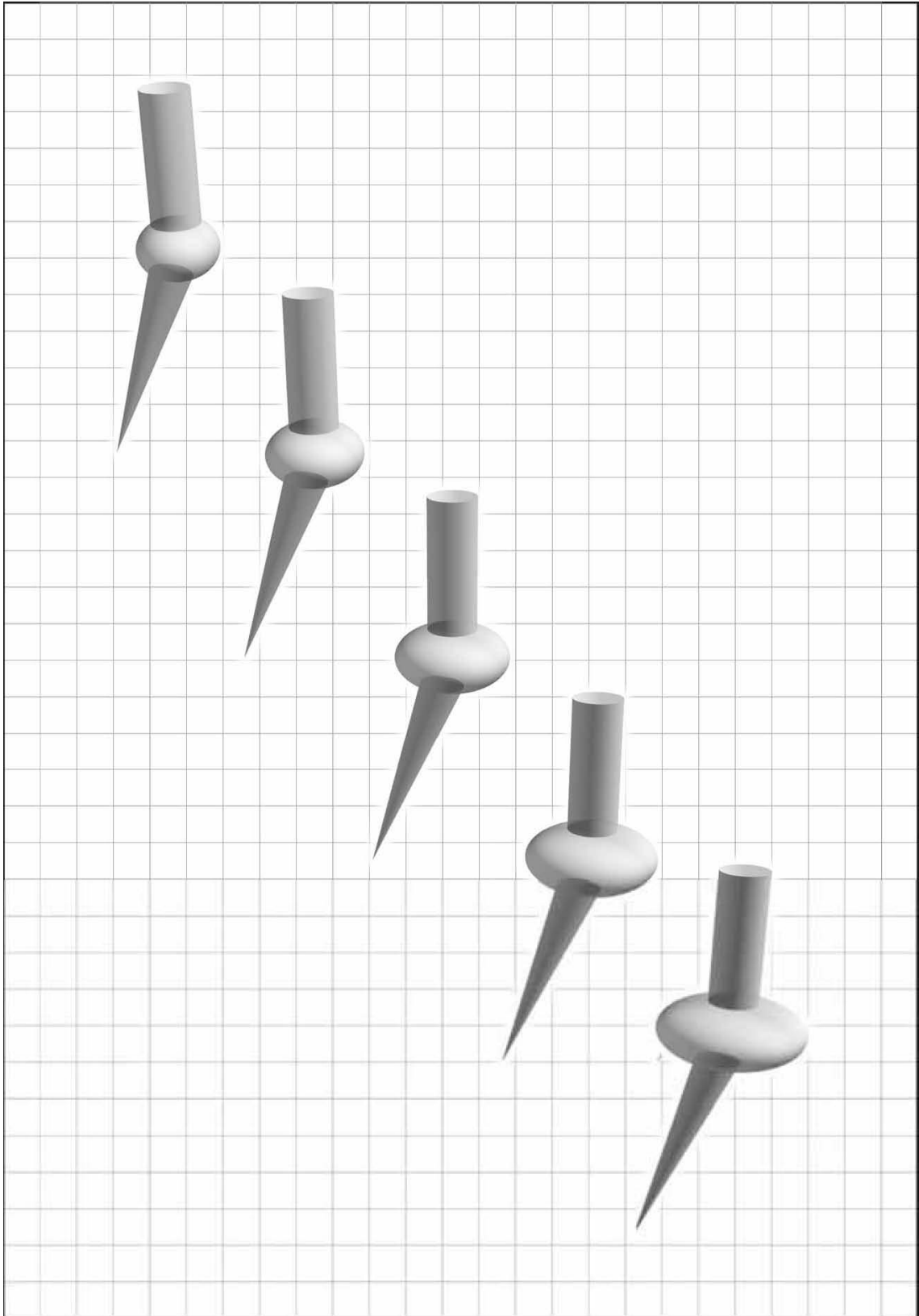


図 2-③ キャビティ部分のみを形状制御した場合の亀裂構造の変化

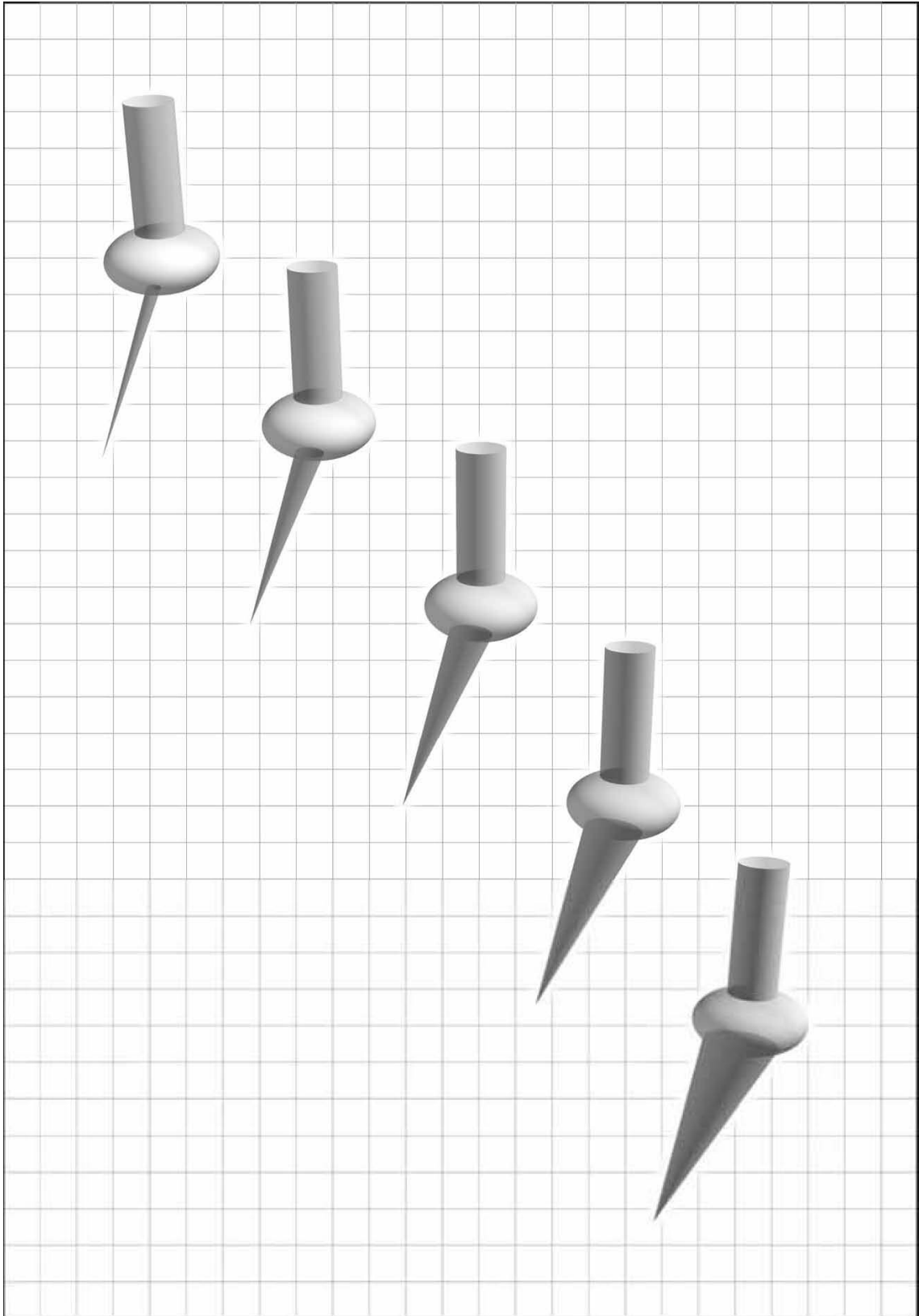


図2-④ クラック部分のみを形状制御した場合の亀裂構造の変化



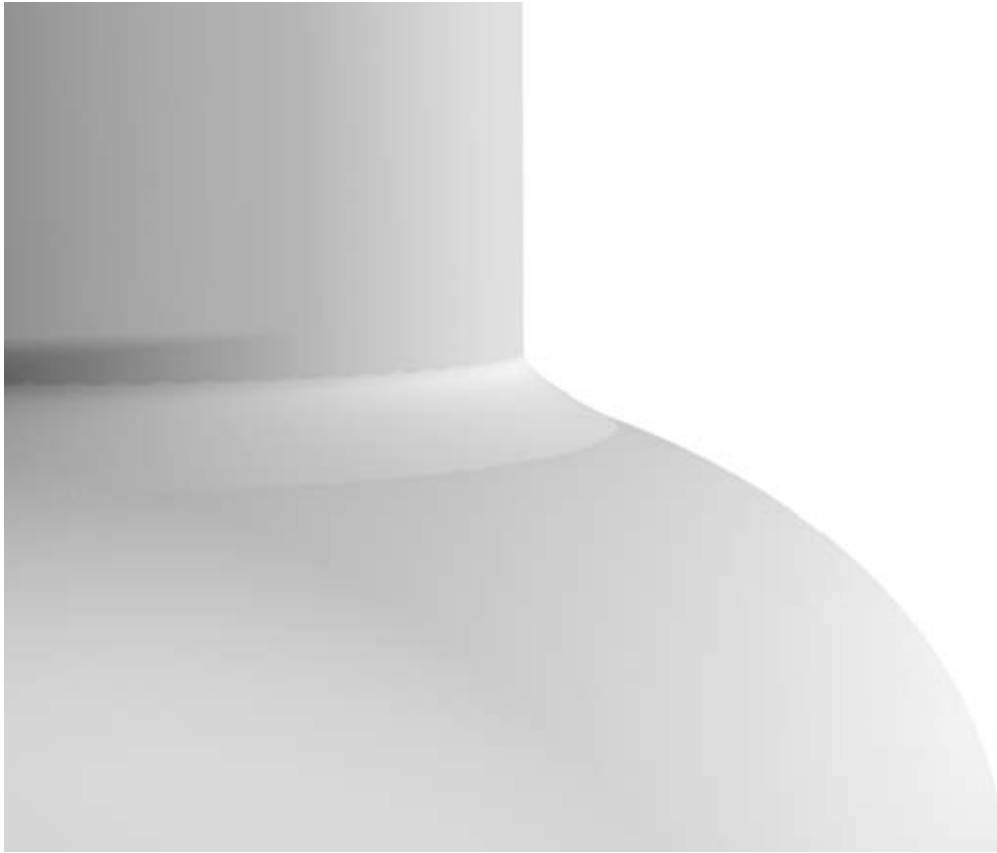


図 3-① キャビティ／ホール境界に対するスムージング処理



図3-② キャビティ/クラック境界に対するスムージング処理

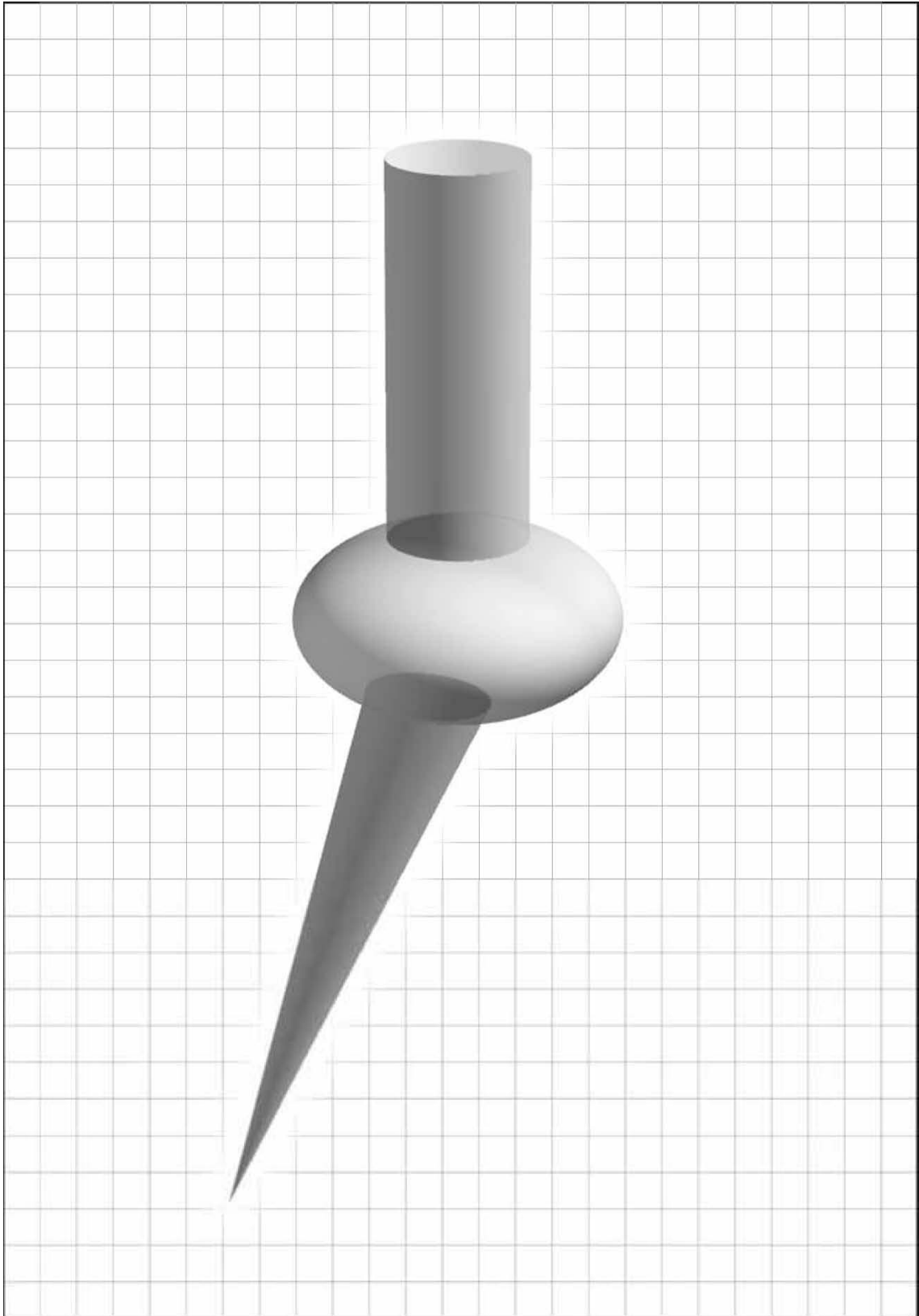


図4-① 単純なホール・キャビティ・クラック配列を有する亀裂構造

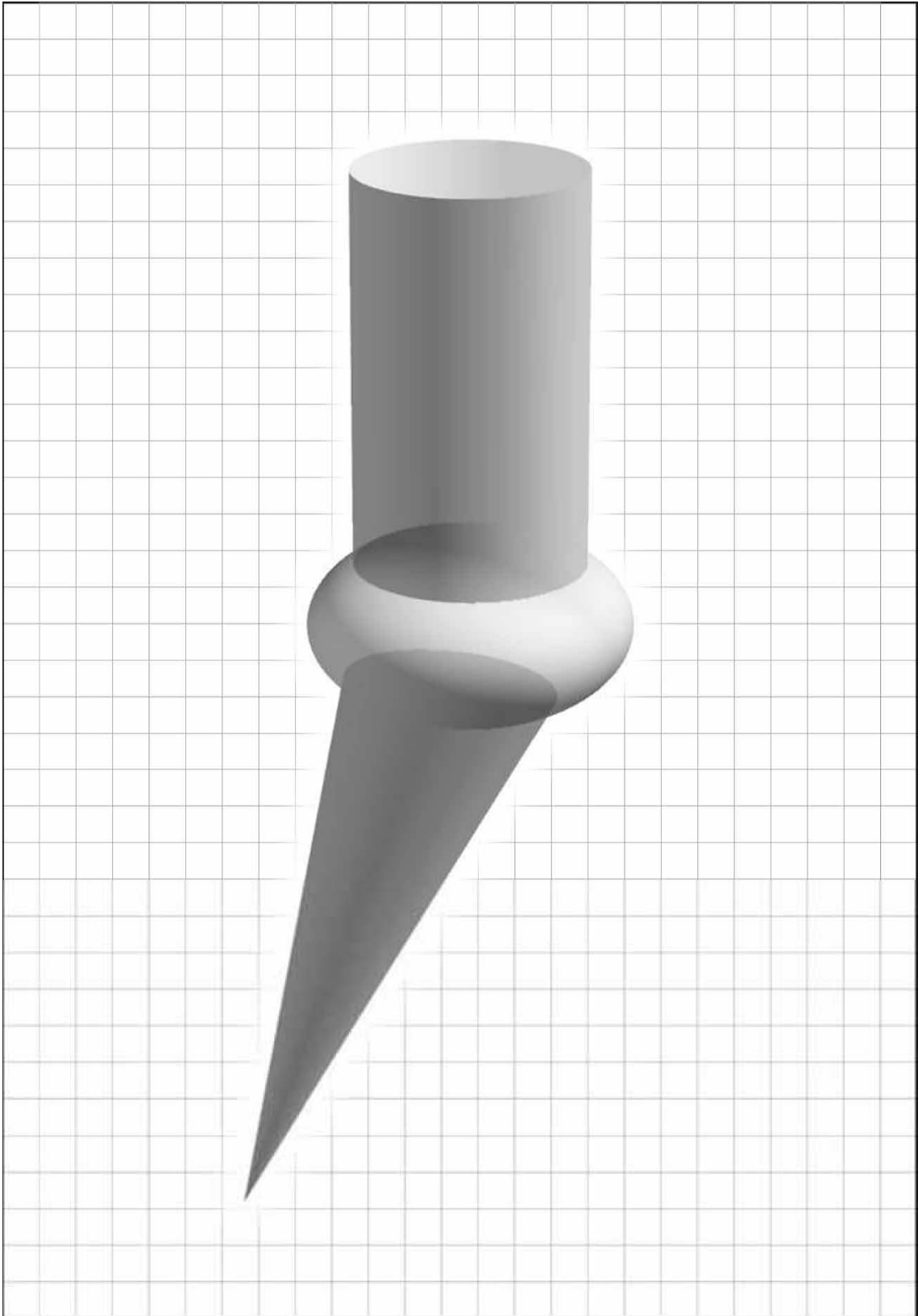


図4-② 単純なホール・キャビティ・クラック配列を有する亀裂構造（比較的太い場合）

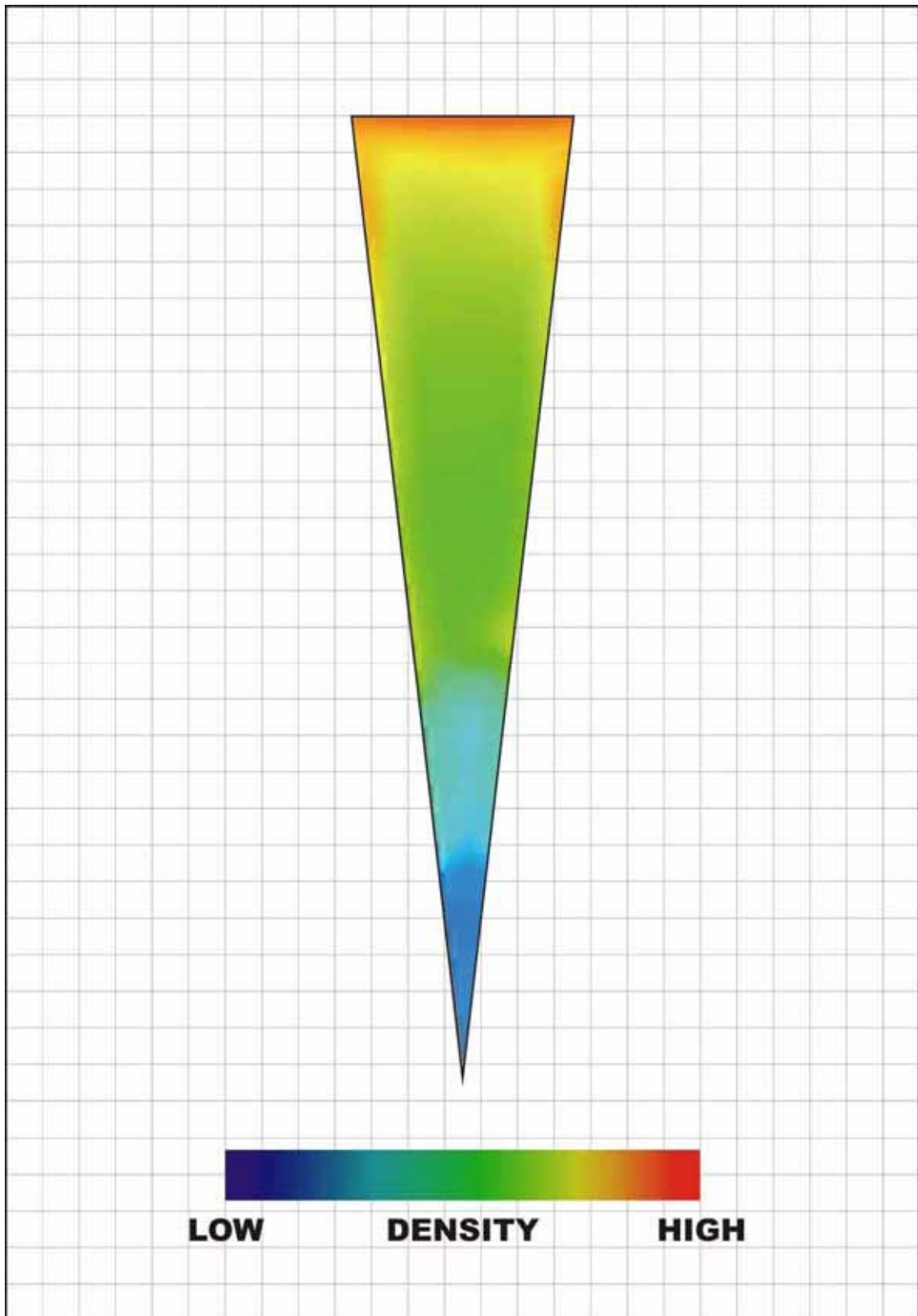


図5-① クラックに対する液体の流入過程 (0.05 秒後)

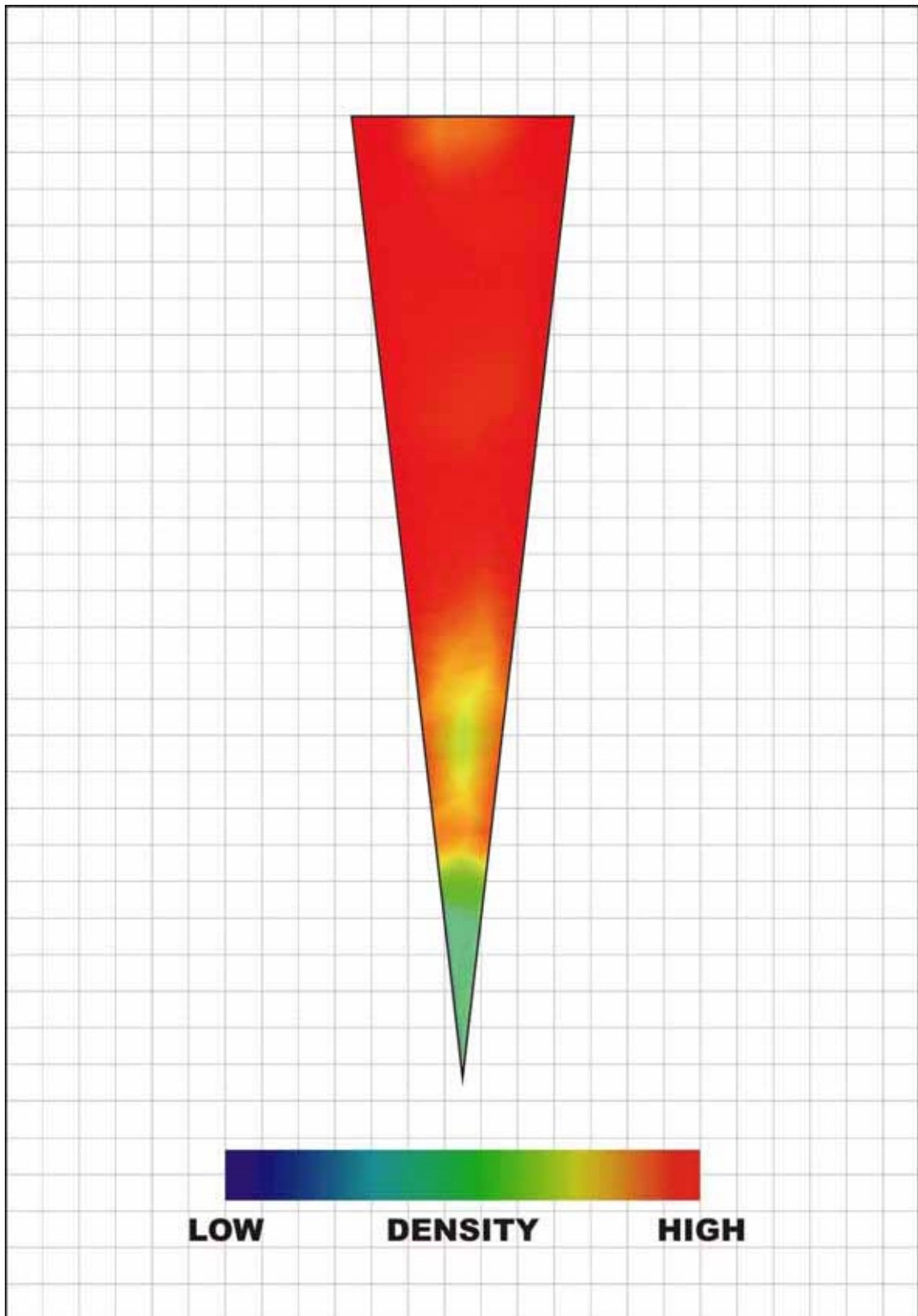


図5-② クラックに対する液体の流入過程 (0.10 秒後)

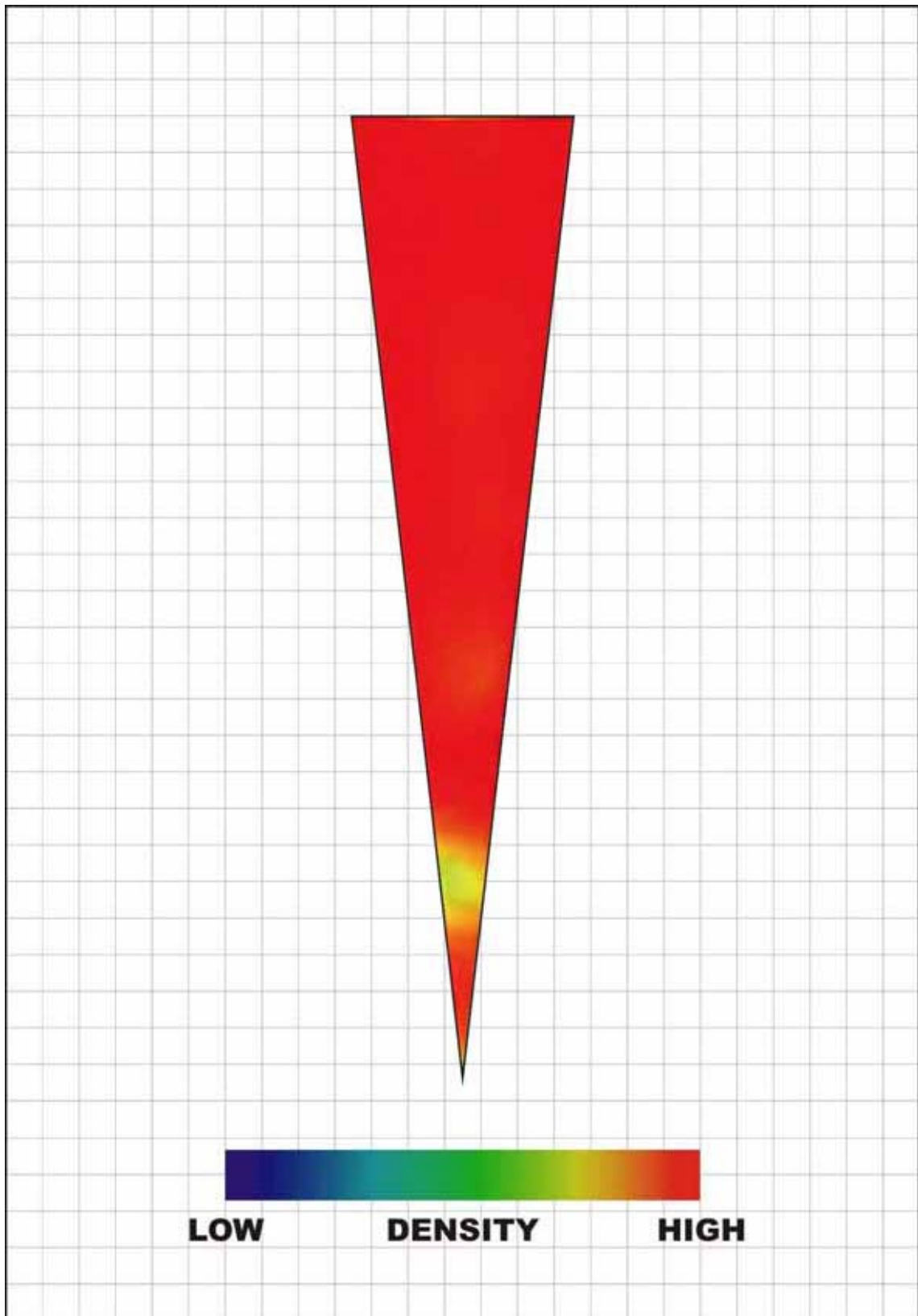


図5-③ クラックに対する液体の流入過程 (0.15 秒後)

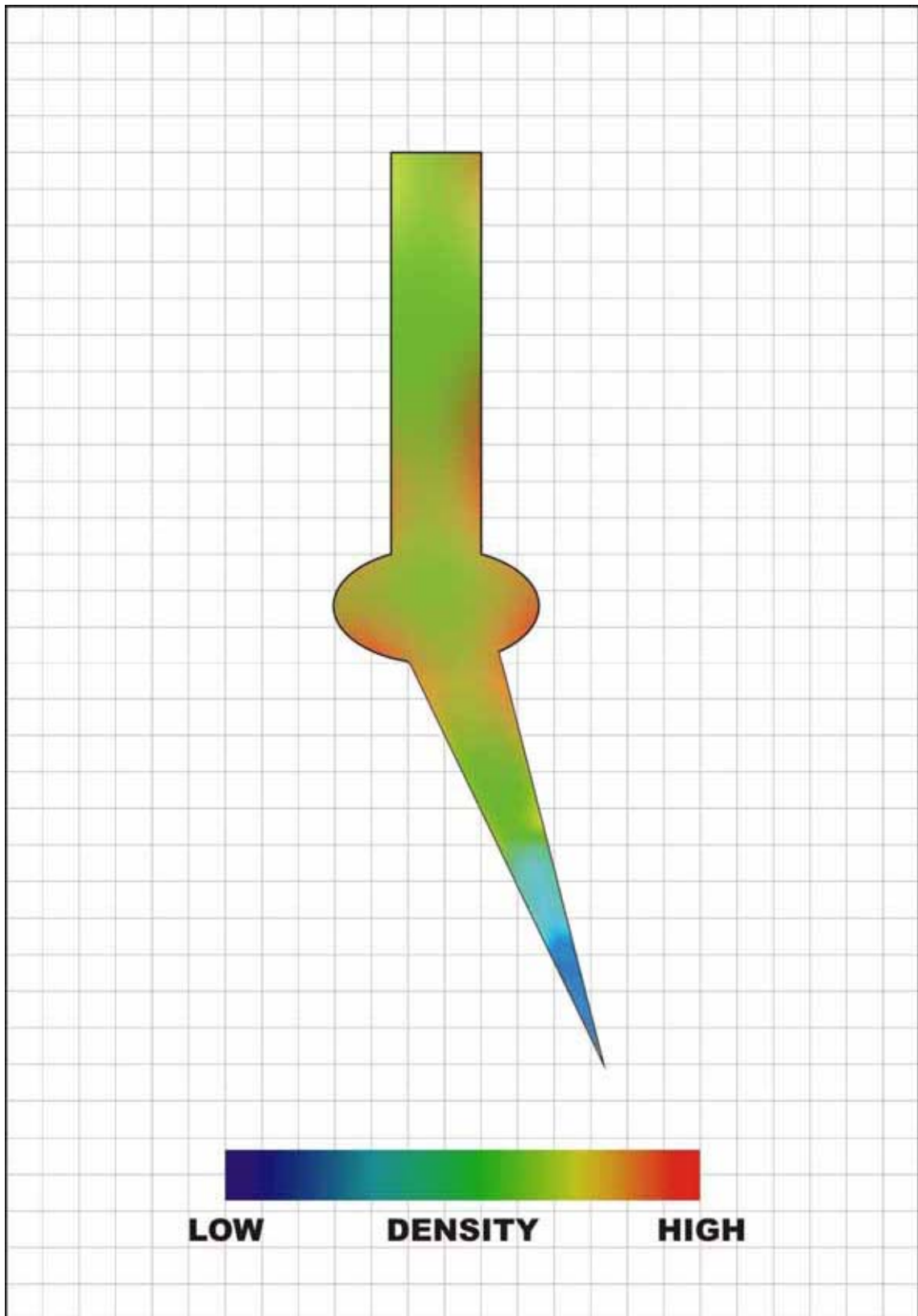


図6-① 単純な亀裂構造に対する液体の流入過程 (0.05 秒後)



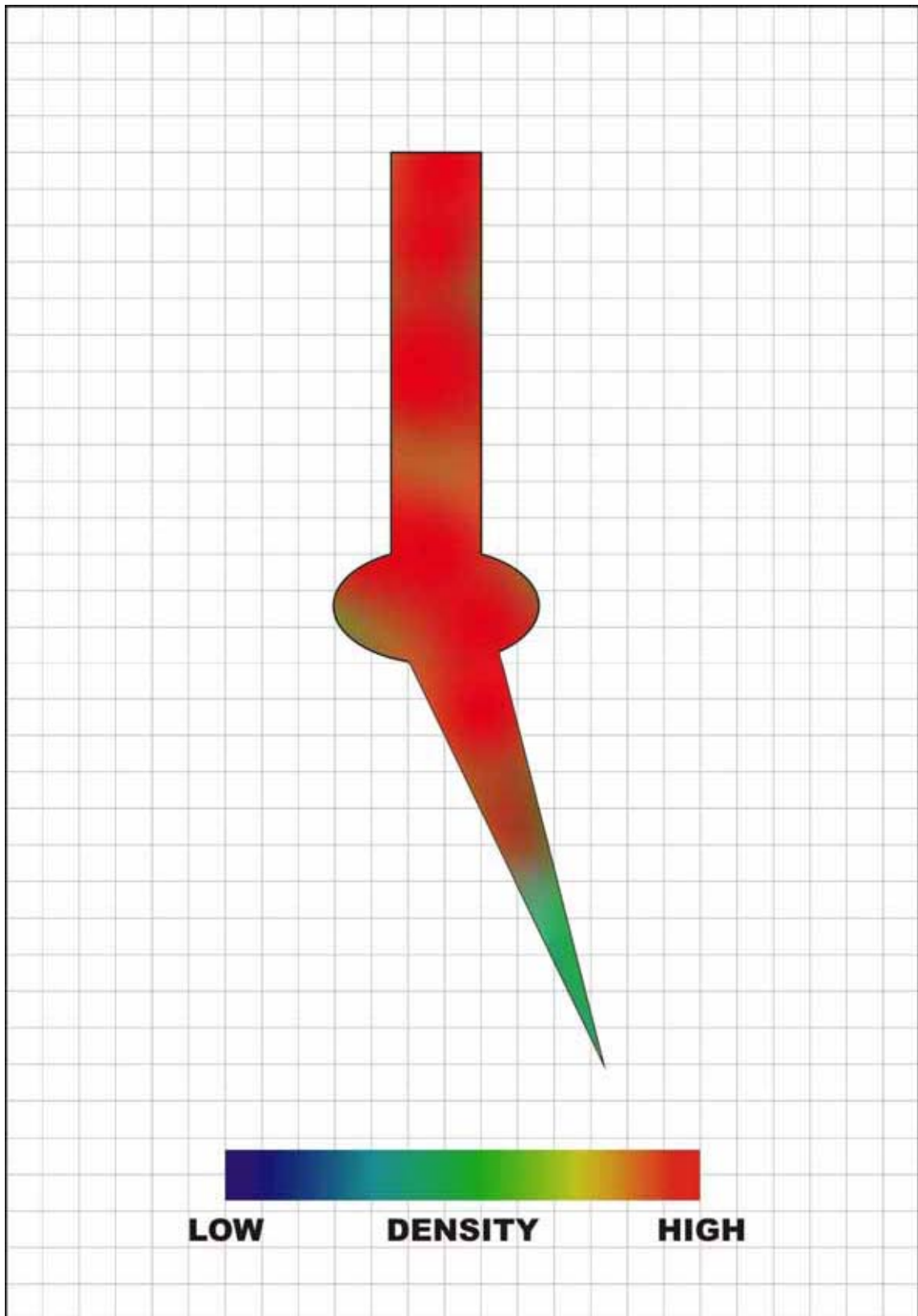


図6-② 単純な亀裂構造に対する液体の流入過程 (0.01 秒後)

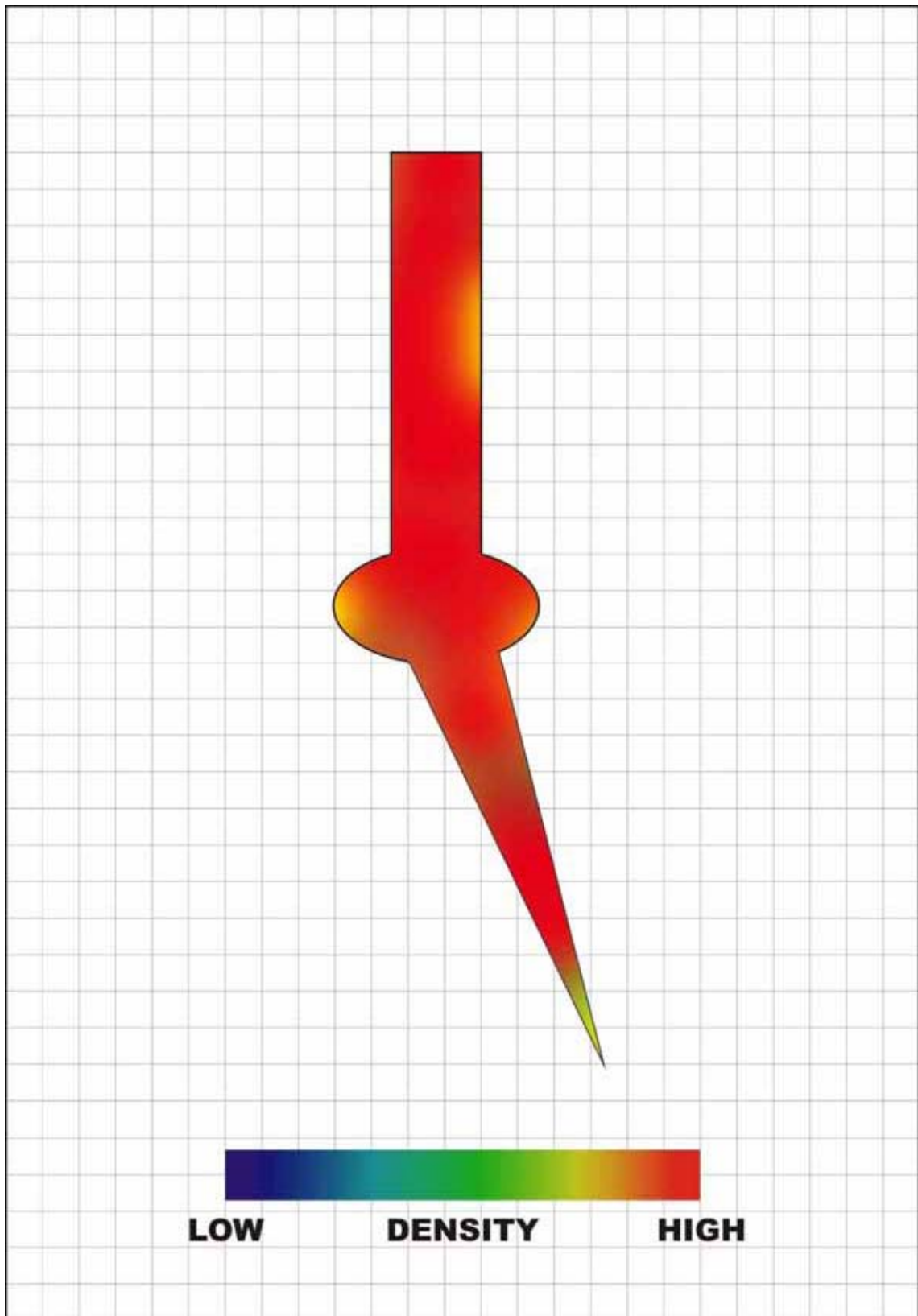


図6-③ 単純な亀裂構造に対する液体の流入過程 (0.15 秒後)

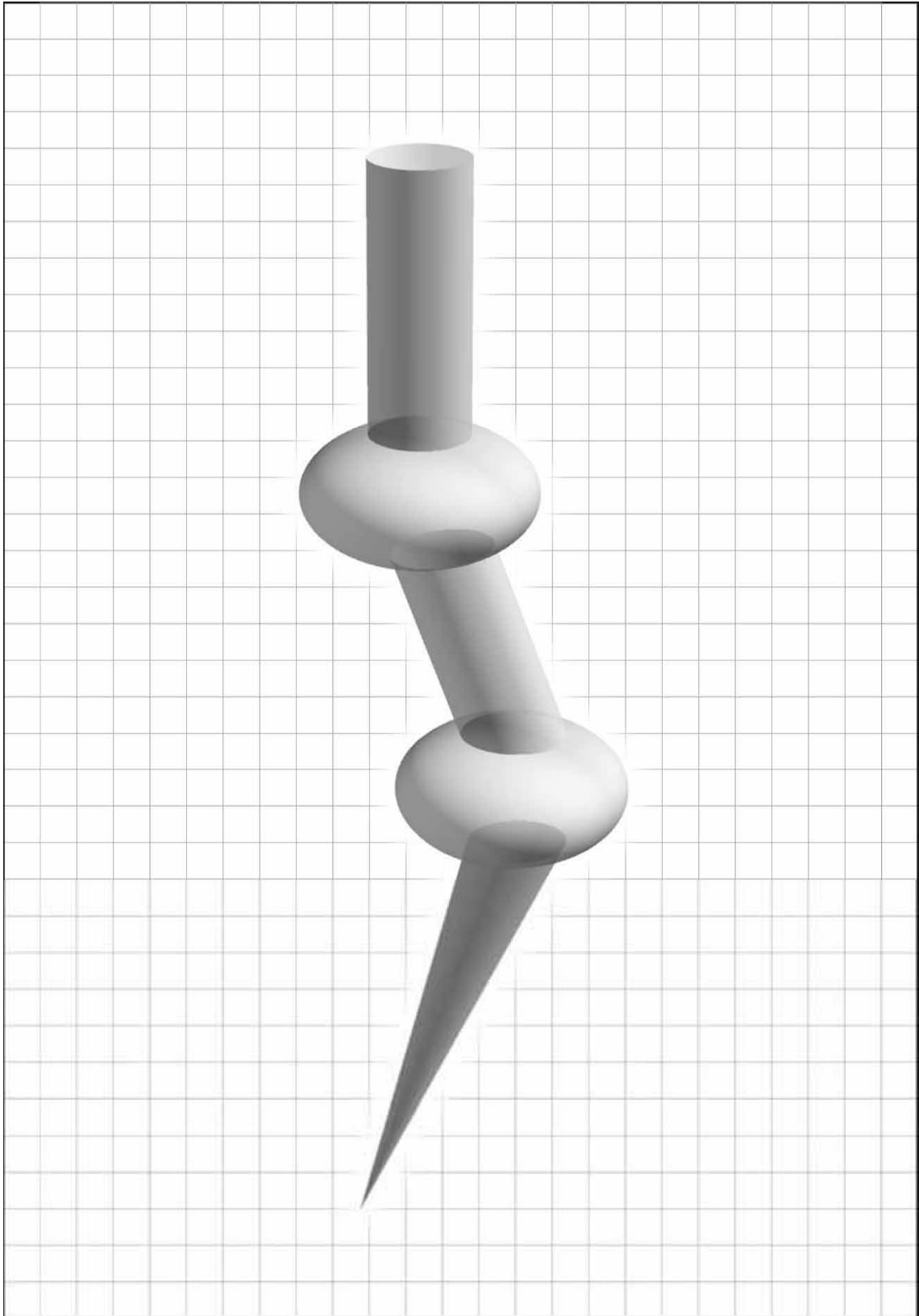


図7-① 複雑なホール・キャビティ・クラック配列を有する亀裂構造

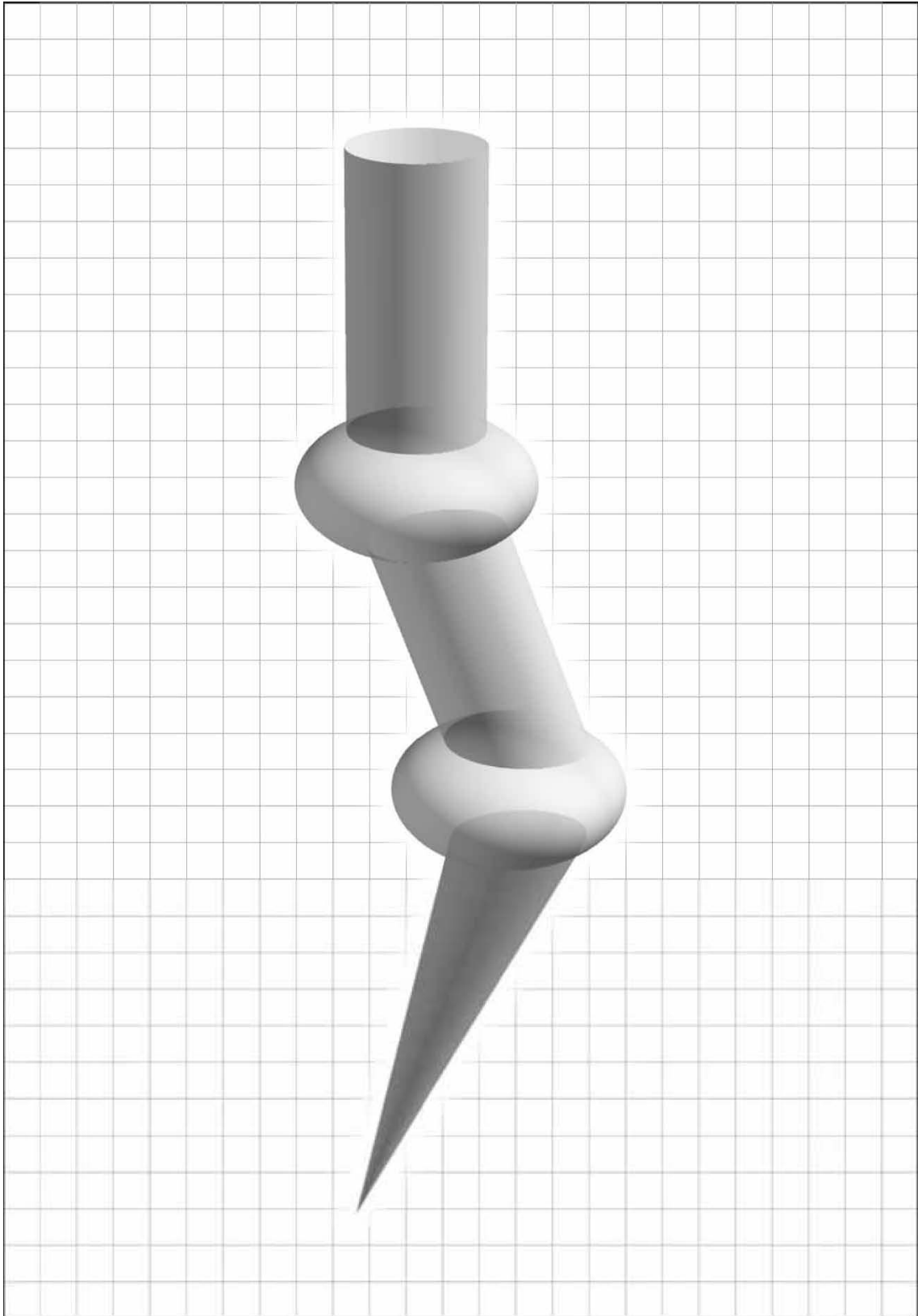


図7-② 複雑なホール・キャビティ・クラック配列を有する亀裂構造（比較的太い場合）

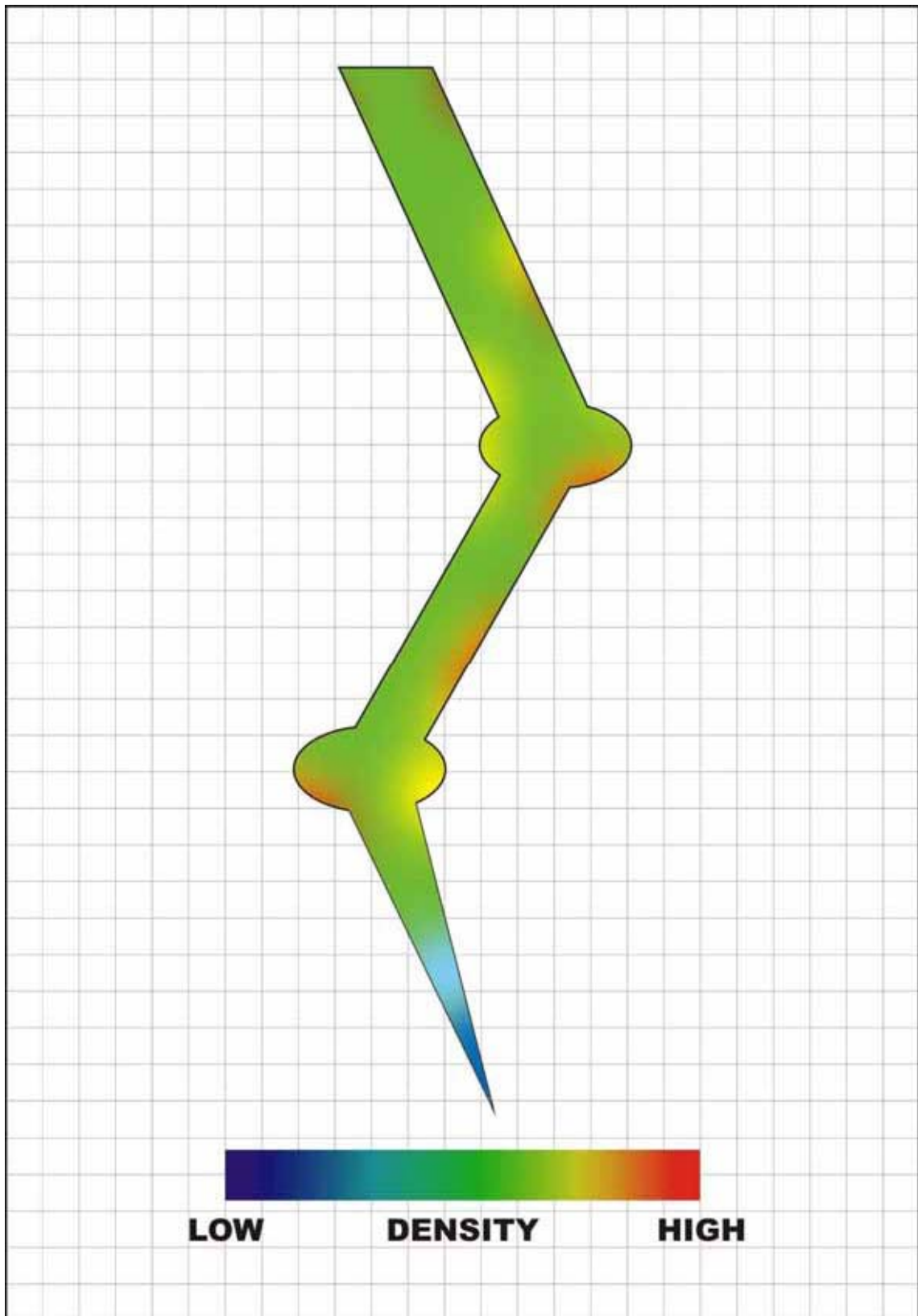


図 8 - ① 複雑な亀裂構造に対する液体の流入過程 (0.05 秒後)

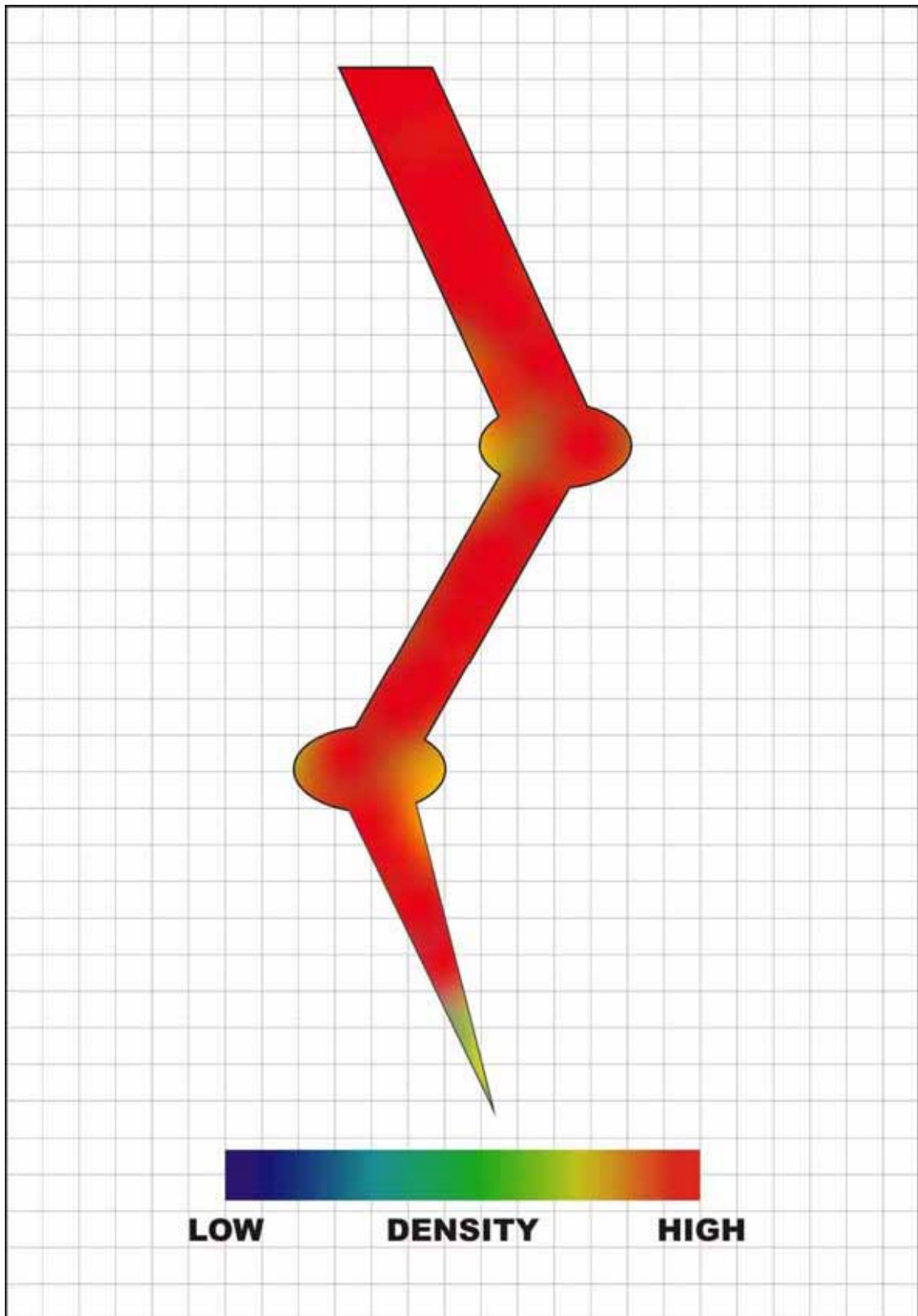


図 8 - ② 複雑な亀裂構造に対する液体の流入過程 (0.10 秒後)

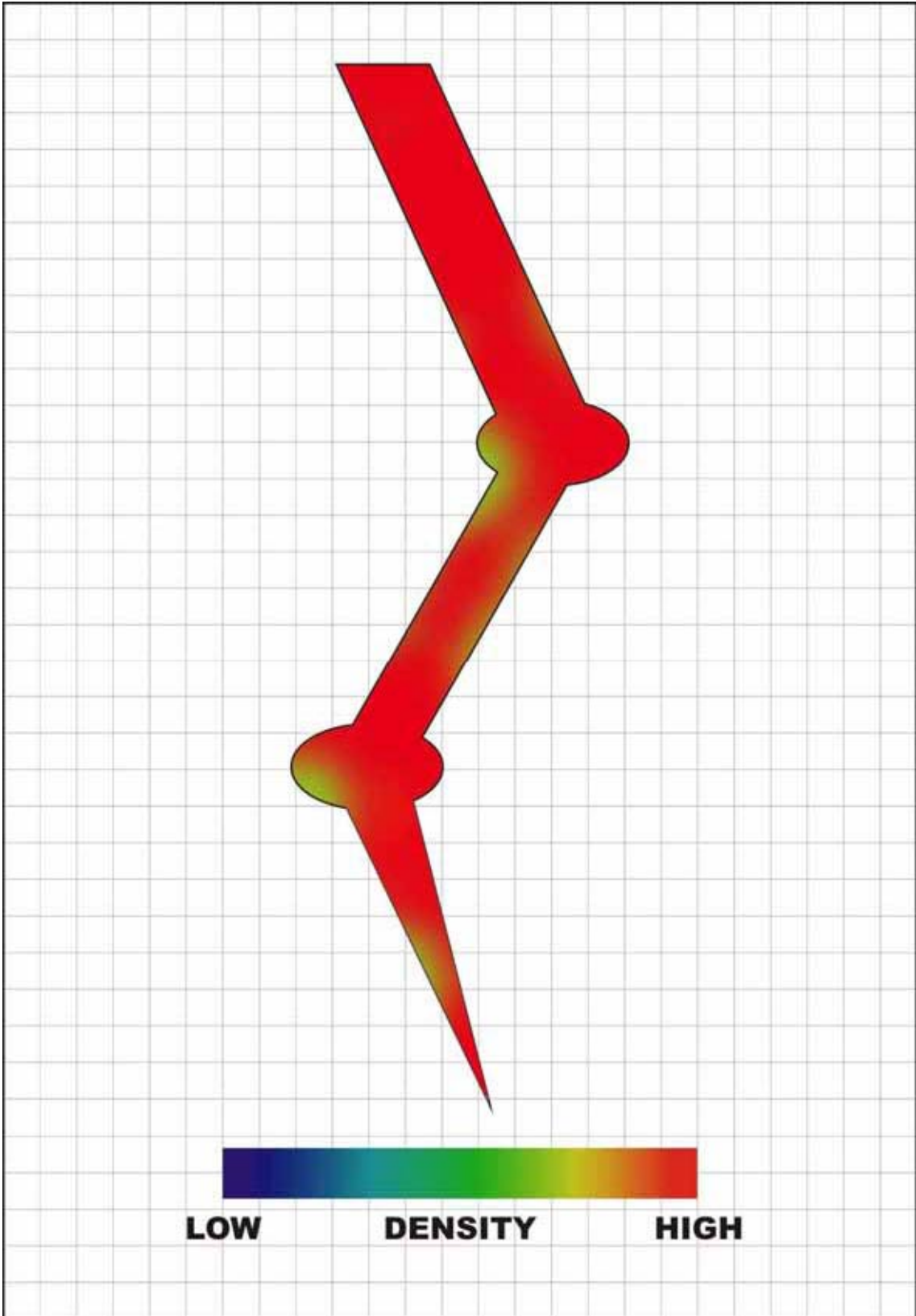


図 8 - ③ 複雑な亀裂構造に対する液体の流入過程 (0.15 秒後)

## 第4章 SEM-EDXによる浸透深さの測定

### 4-1. 目的

無用剤型無機系溶射用封孔剤の溶射皮膜への浸透性および塗膜の遮蔽性を向上させ、橋梁・鉄骨構造物向けのより高品位・低廉な溶射封孔を実現し、社会資本ストックの高寿命化およびライフサイクルコストの削減、およびこの高浸透性を高度溶射に活用することで先端事業の拡大に寄与することを目的とした。そのため本研究では、既存封孔剤および新たに開発した高性能封孔剤の分子量、硬化触媒の種類および硬化触媒の添加量と封孔特性との関連を SEM-EDX を用いた元素マッピングにより調査した。

### 4-2. 実験法

本研究では、150mm×70mm×2.5mm の鋼板の片面に約 500 $\mu$ m の厚さの SUS フレーム溶射を施した基材に株式会社ディ・アンド・ディ社により封孔処理された試験対を使用した。表 1 に、使用した 18 種類のシラン系封孔剤と硬化触媒の種類および硬化触媒の濃度<sup>1)</sup>を示す。

表 1. 本研究で使用した 17 種類のシラン系封孔剤と硬化触媒の種類および硬化触媒の濃度<sup>1)</sup>

封孔剤	分子量	触媒種	触媒量 (HS-100B20を100とした場合の相対値)
HS-100B10	既存封孔剤	B	50
HS-100B20	既存封孔剤、基準剤	B	100
HS-100B20I80	既存封孔剤	B	100
HS-100TF10	同上	TF	50
HS-100TF20	同上	TF	100
D-200B10	既存封孔剤に比較し やや低分子化	B	50
D-200B20	同上	B	100
D-200TF10	同上	TF	50
D-200TF20	同上	TF	100
D-210TS20	D-200+他のシラン系樹脂	TS	100
D-80TF10	低分子化	TF	50
D-80TF20	低分子化	TF	100
D820TF10	H-100+他のシラン系樹脂	TF	50
D820TF20	同上	TF	100
D-21TF10	H-100より高分子化	TF	50
D-21TF20	同上	TF	100
D-10TF20	上記とは異なるシラン系樹脂	TF	100
D-10TS20	同上	TS	100



また、今回使用した各封孔剤の硬化速度指数および初期粘度をそれぞれ 図 1.1、図 1.2 および表 2 に示す。

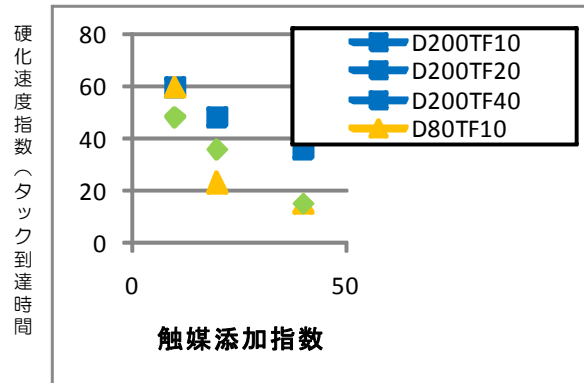
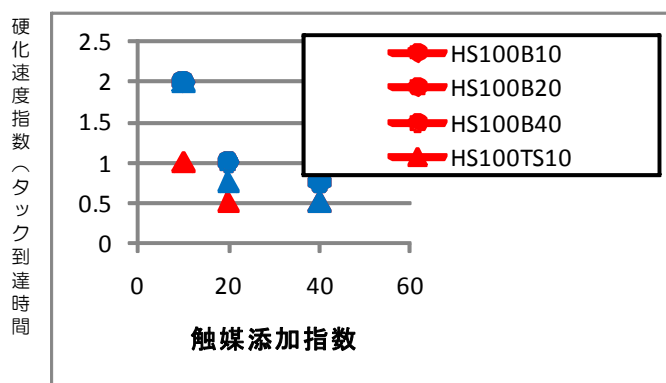


図 1.1 各触媒の種類および添加量と硬化速度<sup>注1)</sup>

図 1.2 各触媒の種類および添加量と硬化速度<sup>注1)</sup>

表 2 各触媒の初期粘度<sup>注1)</sup>

封孔処理剤	初期粘度 [mPa・s]	封孔処理剤	初期粘度 [mPa・s]
HS-100B10	18	D-80TF10	6
HS-100B20	18	D-80TF20	6
HS-100TF10	18	D-360TF10	5
HS-100TF20	18	D-360TF20	5
D-200B10	10	D-820TF10	12
D-200B20	10	D-820TF20	12
D-200TF10	9	D-21TF10	90
D-200TF20	9	D-21TF20	82
D-210TS20	9	D-10TF20	7
		D-10TS20	9

注 1) 再掲

このことから、TF の記号で表された触媒は、他の触媒より著しく効果速度が遅いことがわかる。また、基準となる HS-100 で示されるシラン系樹脂に対して、D-200、D-210、D-80、D-360、D-820、D-10 は初期年度が小さいのに対して、D-21 は著しく大きい。硬化触媒添加量と浸透深さの関係については、いずれも添加量が多くなるほど硬化速度が大きくなっている。

これらの封孔処理を施した試験体中央から 10mm×10mm の試験片を切り出した後、低速ダイヤモンドソー (BHURER 社製 ISOMET) により溶射皮膜を含め厚さを 1mm にした。この試験片の溶射被膜に垂直な断面をダイヤモンド刃を装着したマイクロトム (大和光機工業株式会社製、RV-240) により平滑に切削し、真空蒸着装置を用いてカーボン皮膜を蒸着して導電処理した。必要

に応じて、ミクロトームで研削後エメリー紙およびダイヤモンド研磨剤を使用して、表面を仕上げた。

この試料を用いて SEM-EDX (日立製 S4300 + OXFORD 製 X-MAX) により元素マッピングで封孔処理剤の浸透深さを測定した。測定時の加速電圧は 15 kV、マッピングを行う元素は Al, Si, Cr, Fe, Ni とし、200 倍で被膜断面全体の測定を行った後 2000 倍で皮膜表面側より視野の一部が重なるようにして基板との界面方向に Si の存在が確認できなくなるまで順次測定を実施した。

#### 4-3. 結果および考察

各試料のマッピング像を、添付資料に示す。また、これらの画像より各封孔剤について表面からの浸透深さを測定した結果を、表3にまとめて示す。表の中で、HS-100B20、HS-100B20I80、HS-100TF10、D-10TF20、D-10TS20以外は、皮膜と基板の界面まで浸透しており、本研究で使用した試験体では正確な測定ができなかった。したがって、表の値よりより深く浸透するものと思われる。

本研究で使用した開発剤（記号Dで示される）は、D-10TS20をのぞき基準としたHS-100B20より深く浸透している。このことから、当初目的としていた250 $\mu$ m以上の浸透深さを達成することができたといえる。

新たに開発された封孔剤の中で、記号TFで示される触媒を使用したものは著しく硬化速度が小さく硬化に時間がかかることから、たとえば現場での塗布作業を前提とした処理には不向きである。しかし、硬化速度が小さいことはより深く浸透させるには適している。

また、塗膜を作製する場合には、塗膜との密着性や安定性を考慮してそれぞれの用途に合わせた封孔処理剤を選択する必要がある。

表3 各封孔剤の浸透深さ

封孔剤	浸透深さ( $\mu$ m)
HS-100B10	>478
HS-100B20	230
HS-100B20I80	272
HS-100TF10	336
HS-100TF20	>592
D-200B10	>564
D-200B20	>517
D-200TF20	>545
D-210TS20	>490
D-80TF10	>570
D-80TF20	>528
D820TF10	>569
D820TF20	>534
D-21TF10	>514
D-21TF20	>511
D-10TF20	376
D-10TS20	236