

コールドスプレー法を利用した 海洋生物付着防止表面処理技術の開発

園田 哲也, 佐々木 龍徳, 佐々木 駿
地方独立行政法人 岩手県工業技術センター

1 はじめに

フジツボに代表される海洋生物の付着に関する課題は裾野が広く、船底や船舶部品、漁具、海水取水管、洋上風力発電設備等多くの分野に及んでいる。具体的な例として、燃費の悪化や養殖産業への被害、設備の機能低下等により、多大な経済的損失を引き起こすほか、外来生物の侵入源となり、生態系にも影響を与えることが知られている。この対策として、主に防汚塗料が用いられているが、耐久性や施工面で課題があり、塗料に替わる付着防止技術の開発が求められている。近年では、環境負荷低減の観点から、生物への毒性ではなく忌避的に作用する方法についても検討が進められている^{1,2)}。

岩手県内で船舶部品を製造している企業においても、船底に設置する電磁ログと呼ばれる船速を検出するセンサーへの海洋生物付着が課題となっている。電磁ログは、図1に示すように、GFRPに電極が埋め込まれた構造をしており、船底に突出させ設置する。海水温や水域による違いはあるが、数か月で不具合が発生する場合もあり、耐久性に優れた付着防止処理技術開発が望まれている。

本課題については、平成29年にコバルト基合金粉末

と銅粉末を混合した粉末を用いたの溶射法によるコーティング技術を開発し、その有効性を明らかにしたが³⁾、樹脂基材への施工やコバルト基合金粉末の入手等に課題が残り実用化には至っていない。

本稿では、本課題解決を目的にコールドスプレー法による、樹脂材料に処理可能な海洋生物付着防止表面処理技術の開発を行ったのでその結果について報告する。

2 実験方法

2.1 コールドスプレー装置および 処理方法

本研究では、粉末供給装置、ヒーター、超音速ノズルで構成される自作のコールドスプレーシステムにより処理を行った。システム外観を図2に、仕様を表1に示す。コンプレッサーから供給された圧縮空気をヒーターに導入し、所定の温度に加熱した後、超音速ノズルにより加速し、粉末供給口から供給される粉末と共に円筒ノズルから噴射し、基材に粒子を超音速で衝突させる。これらヒーターと超音速ノズルからなるスプレーガン(倅安川電機製の6軸多関節ロボットに取り付け、スプレーガン

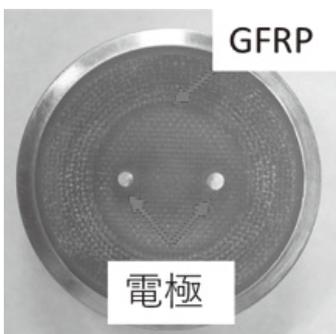


図1 電磁ログ外観

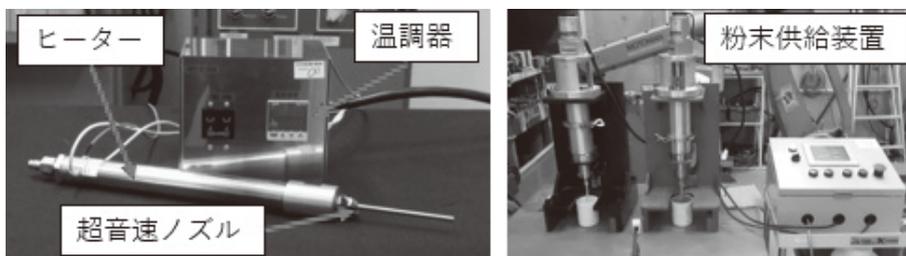


図2 コールドスプレーシステム外観

表1 コールドスプレーシステム仕様

ガス圧力	0.5~0.8MPa	使用粉末サイズ	5 μ m~100 μ m
ヒーター温度	最大750 $^{\circ}$ C	電源	200V
必要ガス流量	500L/min	作動ガス	圧縮空気

と基材間を所定の距離に保ちながらハシゴ状に動かして処理を行った。

2.2 供試材

実験用の基材には、PE（ポリエチレン）、PP（ポリプロピレン）、ABSの3種類の熱可塑性樹脂および、熱硬化型樹脂をマトリックス樹脂とするGFRP（ガラス繊維強化樹脂）の計4種類を使用した。板厚は5mmとし、それぞれ50mm×50mmのサイズに切断し使用した。熱可塑性樹脂への処理には、福田金属箔粉工業㈱の銅粉末Cu-At-200を使用し、GFRPへの処理には、同じく福田金属箔粉工業のCu-HWQ5および錫粉末Sn-At-350の2種類の粉末を使用した。

2.3 評価方法

材料表面への銅粒子付着面積と、防汚効果（生物付着防止効果）の関係を調査するため、基材への付着面積を画像処理により評価した。成膜処理後の材料表面をマイクロスコプで撮影し、銅粒子を区別するために、撮影した画像に二値化処理を行い、撮影画像の銅粒子の割合を面積率で評価した。

また、処理材の海洋生物付着防止効果の検証は、海中垂下試験により行った。具体的には、釜石湾の水深約4mの岸壁に、図3に示すようにロープに試験材を設置し、ロープ先端にフォールディングアンカーを取り付け、水深1.5～3mの範囲に試験片を設置し行った。



図3 海中垂下試験

3 結果および考察

3.1 熱可塑性樹脂への処理

銅の海洋生物付着防止効果については、古くから知られており、船底塗料には亜酸化銅が主に利用されている。このことから、コールドスプレー法により樹脂材料表面に銅粒子を打ち込むことができれば、付着防止効果を発現することが可能と考え、熱可塑性樹脂3種類に銅粒子投射試験を行った。処理後の各試験片外観写真を図4に示す。

コールドスプレー処理において、作動ガスの加熱は、ガス速度が増加することと粒子が塑性変形し易くなることで、成膜性を向上させる効果があることが知られており⁴⁾、粒子が溶融しない温度領域内で加熱をするのが一般的である。今回の処理は、材料表面への皮膜形成に至らずとも、銅粒子を材料表面に付着させることができれば防汚効果が期待できると考え、対象素材も金属材料よりも軟らかい樹脂であることから、作動ガス加熱無しでの処理を試みた。その結果、図4に示した加熱無しの結果からわかるとおり、PEについては、銅粒子の付着が確認できたが、PPおよびABSについては、殆ど付着が見られなかった。

作動ガス温度を180℃に設定し、ロボットの走査速度を変化させ処理を行ったところ、同じく図4に示すとおり、すべての条件で材料表面に銅粒子の付着が確認でき

	10	12	14	15
PE				
PP				
ABS				
走査速度	50mm/sec	100mm/sec	200mm/sec	400mm/sec
ガス温度	加熱無し			
	180℃			

図4 熱可塑性樹脂への銅粒子投射試験結果

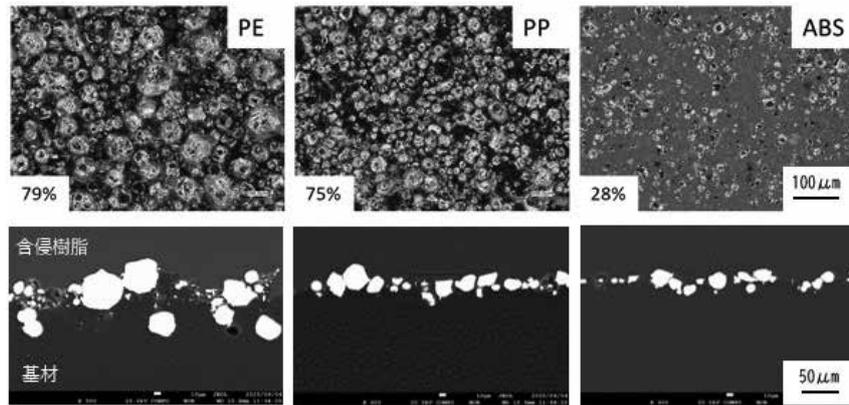


図5 銅粒子照射後サンプル表面および断面写真

た。また、処理条件が同じでも材料毎に付着の状態が異なっており、ロボット走査速度が速くなるほど、銅粒子の付着量が少なくなることから、ロボットのトラバース速度を調整し、各基材への銅粒子付着量を調整した。

図5にガス温度180℃、ロボット速度200mm/sで処理した各材料の表面拡大写真を示す。図中の数値は、材料表面に対する銅粒子の付着面積率を示している。外観および面積率からわかる通り、PE > PP > ABSの順で銅粒子の付着量が減少し、かつ付着している粒子サイズが小さくなっていることがわかる。各樹脂材料の硬さは、PE < PP < ABSの順であり、付着形態の違いは基材の硬さに起因するものと考えられる。

図5下段の断面写真を見ると、付着している銅粒子はほぼ球状を維持しており、衝突による変形は見られず、球状のまま樹脂基材に打ち込まれる形で付着している。また、もっとも付着量が多いPE基材の断面からは、比較的大きい粒子は表面近傍にのみ存在し、粒子サイズ数十μm程度の粒子が、より深く基材内部に侵入していることがわかる。今回のように粒子を基材に打ち込むプロセスにおいては、基材に衝突する際の衝突エネルギーが付着の有無を決める主要因であり、硬い基材ほど、粒子を打ち込む際により高いエネルギーが必要となることが容易に想像できる。このことから、硬い基材ほど、運動エネルギー的に優位なサイズの粒子（粒子の加速に有利なサイズ）のみ選択的に付着することから、比較的小さいサイズの粒子のみ付着し、付着量が減少したものと考えられる。

3.2 海中垂下試験結果（熱可塑性樹脂）

今回の処理において、銅粒子の付着量の最適化は、粉末の使用量や処理時間を低減する上で重要であり、銅粒子付着面積率の異なる各試験片について海中垂下試験を行い、それぞれの海洋生物の付着防止効果について評価

を行った。図6に海中垂下経過日数毎の各処理材外観写真を示す。垂下前の写真に示した数値は、銅粒子の付着面積率である。付着面積率が80%以上の処理材は、垂下後400日以上経過しても、表面への生物付着は見られず付着防止効果を維持していることがわかる。未処理の材料を見ると、85日経過の段階で既に全面に付着が見られることから、本処理の優れた海洋生物付着防止効果を確認した。一方で80%以下の処理材については、169日経過の段階で、表面の半分以上が付着物で覆われ、268日経過後には、ほぼ全面が付着物で覆われる結果となった。このことから銅粒子付着面積率と、付着防止効果の耐久性には相関があり、本処理においては基材表面に高密度で銅粒子を付着させる必要があることがわかった。

3.3 熱硬化性樹脂への処理

本開発のターゲットとして想定している電磁ログは、前述のとおり、GFRPに金属の電極が埋め込まれている構造である。GFRPは、熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂としガラス繊維を複合化した材料であり、熱可塑性樹脂よりも硬く、ガス加熱による軟化も期待できないことから、本手法での処理の難易度が高いことが予想される。前述の熱可塑性樹脂と同じ条件で処理を行った試験片外観を図7に示す。GFRP表面は、照射された銅粒子によりエロージョン損傷が生じ、直接銅粒子を基材に打ち込むことは困難であることがわかった。

金属材料の中でも硬度および融点が低い錫粒子は、熱硬化性樹脂へ直接コールドスプレー可能な材料として報告されている⁵⁻⁶⁾。このことから錫粒子を1層目に照射し下地層を形成した後、その上から銅粒子を打ち込む手法について検討を行った。図8に1層目の錫粒子照射後および、2層目の銅粒子照射後の試験材外観写真を示す。1層目、2層目共に、エロージョンは生じず、それ

ぞれの粒子が堆積し、皮膜の形成に至っており、GFRP 基材の最表面に銅粒子を付着させることに成功した。

錫粒子および銅粒子の付着状態を確認するため、処理層の断面観察を行った結果を図9に示す。GFRP 基材上にコントラストの異なるSn層と、その上のCu層が確認できる。Sn層に着目するとSn皮膜がGFRPのガラス繊維を巻き込むように形成されており、良好な接合状態であることが確認できた。最表面のCu皮膜はSn

皮膜上に約50 μmの膜厚で形成されており、Sn層との界面に隙間等は見られず、こちらについても良好な接合状態であることが確認できた。

本結果を基に、今回対象としている電磁ログへの処理を行った。処理後の外観写真を図10に示す。電磁ログは、GFRPと金属材料で構成され、中心に設置されている電極部については、処理皮膜との導通を回避するため、周辺をマスキングし処理を行った。金属部分への処

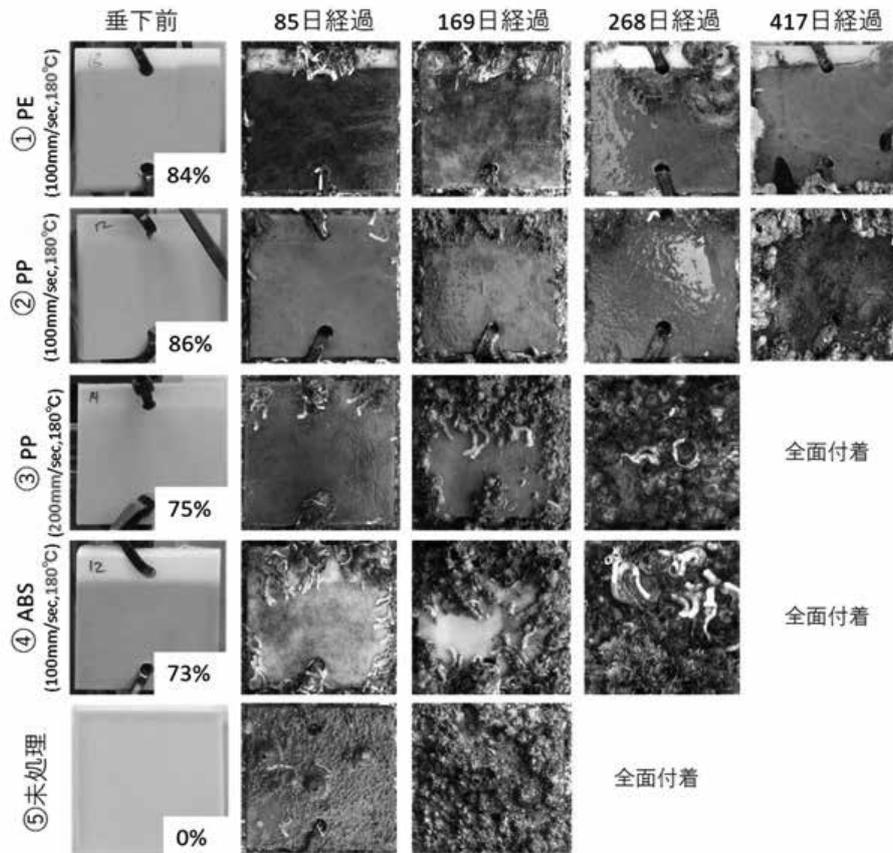


図6 海中垂下試験結果

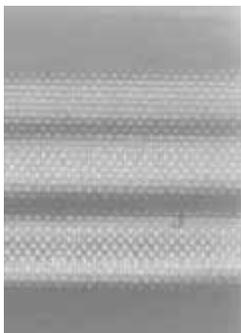


図7 GFRP基材処理後外観

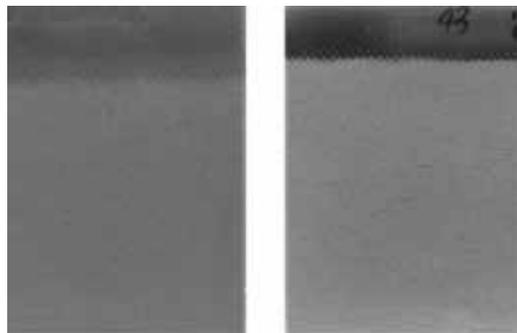


図8 GFRP基材処理後外観
(a) 錫粒子処理後(1層目) (b) 銅粒子処理後(2層目)

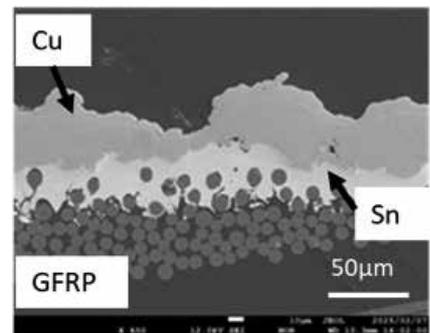


図9 GFRP基材処理材断面SEM写真



図10 電磁ログ処理写真

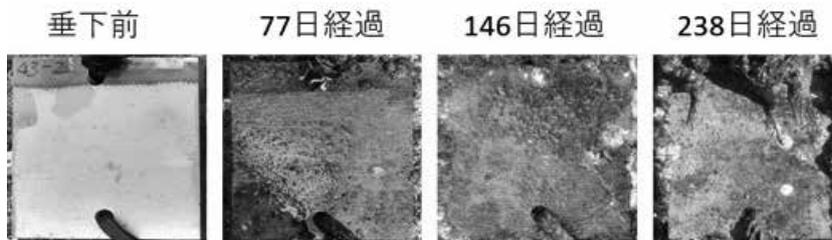


図11 GFRP処理材の海中垂下試験経過

理については、前処理としてブラスト処理を実施することで、GFRPと同じ処理条件で成膜できることを確認しており、処理前に金属部分のみ #80 のアルミナによりブラスト処理を行った。図に示すとおり、マスキング部分以外は、銅皮膜で覆われており、電磁ログ表面への付着防止処理を行うことができた。

3.4 海中垂下試験結果（熱硬化性樹脂）

前述の熱可塑性樹脂への処理材と同様に、GFRP 処理材についても海中垂下試験を実施した。経過日数毎の試験片外観写真を図 11 に示す。試験開始時期の違いにより、熱可塑性樹脂にくらべ経過日数は少ない状況ではあるが、238 日経過後においても、材料表面への生物付着は無く順調に推移している。

図 5 の断面写真で示したとおり、熱可塑性樹脂表面への銅粒子付着状況は、基材に粉末粒子の変形はほとんどなく打ち込まれている形態である。これに対し、GFRP への処理は、前項（図 9）で示したとおり膜厚約 50 μm のコーティング層で、膜厚も十分であることから熱可塑性樹脂への処理と同等もしくはそれ以上の効果が期待できると考えている。暴露試験は現在も継続し耐久性の評価を続けている。

4 結言

自作のコールドスプレー装置により、銅粒子を用いた熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂表面への、海洋生物付着防止処理技術を開発し以下の結果を得た。

- 1) 作動ガスを 180℃ に加熱し、銅粒子を投射することで、熱可塑性樹脂 3 種類（PE, PP, ABS）の材料表面に、銅粒子を付着させることができた。
- 2) 作製した処理材の海洋垂下試験を行い、材料表面への銅粒子付着処理による海洋生物付着防止効果を確認した。また付着防止効果の持続性と、材料表面の銅粒子付

着面積率には相関があり、付着面積率が 80% 以下では十分な耐久性が得られないことがわかった。

3) 熱硬化性樹脂（GFRP）に対しては、直接銅粒子を表面に付着させることは困難であり、錫粒子により 1 層目の下地層を形成し、その上に銅粒子を投射することで、銅粒子が積層したコーティング層を形成できることがわかった。また本手法により、電磁ログ表面へ付着防止処理を施行することが可能であることを確認した。

謝辞

本事業は、公益財団法人 JKA 令和 6 年度「公設工業試験研究所等が主体的に取り組む共同研究補助事業」により実施した。

参考文献

- 1) “環境にやさしい”付着防汚剤の開発、北野克和、化学と生物 Vol.57, No.6 (2019) 352-358
- 2) 海洋付着生物に対する付着阻害有機化合物創生の試み、梅澤大樹、化学と生物 Vol.61, No.7 (2023) 331-338
- 3) COBARION を利用した海洋生物付着抑制技術の開発、園田哲也、桑嶋孝幸、岩手県工業技術センター 最新成果集 2018,P10 (2018)
- 4) コールドスプレーの概要と最新動向、榊和彦、溶射 Vol.47, No.3, 2010, 113-119
- 5) Adhesion mechanism of cold-sprayed Sn coatings on carbon fiber reinforced plastics, J. Sun, K. Yamada, S. Zhou, H. Saito, Y. Ichikawa, K. Ogawa, A. Chiba, Applied Surface Science, 579 (2022), 151873
- 6) Metallization of Carbon Fiber Reinforced Polymers for Lightning Strike Protection, H.Che, M.Gange, P.S.M. Rajesh, J.E.Klemberg-Sapieha, F.Sirois, D.Therriault and S.Yue, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol.27, 10 (2018) 5205-5211