

溶射用複合ワイヤによる新規機能皮膜の開発

北見工業大学
二俣正美 ○中西喜美雄 中川利基
北辰土建(株) 鴨下泰久 (株) 倉本鉄工所 倉本登

要旨

溶射材料にワイヤを用いるガスフレーム溶射法は、現場施工が容易で装置が低価格という特徴を有しているが、ワイヤの種類が少なく適用範囲が限定されている。本研究は、ワイヤ内部に各種機能発現物質を充填することによってワイヤの種類を増すことを試みたものである。ここでは、粉末状の機能発現物質を充填した複合ワイヤを用いて作製した新しい溶射皮膜について紹介する。

1. はじめに

コーティング技術の1つである溶射は、完全なドライプロセスで成膜速度が大、基材の材質、寸法・形状に対する自由度が大、新設あるいは既設の構造物を問わず現場施工が可能など、他の成膜形成法に比べて優れた特徴がある。皮膜形成材料としての溶射材料の形態は粉末とワイヤが主である。粉末の種類は金属、セラミックス、サーメット、プラスチックなど、豊富であるが一般に高価格である。一方、ワイヤについては低価格という利点があるものの、金属材料のみで種類は少なく、今日要求度の高い各種機能皮膜の作製には対応できない。本研究は、ワイヤ式溶射法の特徴を生かし、ワイヤ内部に機能発現物質を充填した複合ワイヤ法¹⁾によって各種環境対応皮膜の作製を試みたものである。ここでは、複合ワイヤ法によってフッ化ピッチ、銅化合物分散型の撥水性と抗菌性とを同時に発現する皮膜の作製、並びにほぼ完成段階にある量産型複合ワイヤ製造装置²⁾の概要について報告する。

2. 溶射用複合ワイヤ

試作複合ワイヤは外径3mm、内径2mmの99.7%アルミニウムチューブに機能発現物質として超撥水性を有するフッ化ピッチ（水滴に対する接触角145°）と抗菌性を有する塩基性塩化銅の混合粉末を手作業で充填したもので、単位長さ当たりの質量割合はアルミニウム82%、フッ化ピッチ16%、塩基性塩化銅2%である。

皮膜の作製はワイヤ式ガスフレーム溶射装置を用いて表1に示す条件で行った。本条件はアルミニウム系ソリッドワイヤの場合とほぼ同じであるが、ワイヤ供給速度を約1.5倍大きくし、熱的安定性が300°C以下であるフッ化ピッチの過熱を防止している。ここでは以下、両粉末を充填したワイヤを用い作製した皮膜をAl/P-Cuと

表1 複合ワイヤに対する溶射条件

| | C ₂ H ₂ | O ₂ | Air |
|--|-------------------------------|----------------|------|
| ガス圧力 (MPa) | 0.21 | 0.10 | 0.48 |
| ガス流量 ($\times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$) | 0.64 | 0.31 | 13.3 |
| 溶射距離 (mm) | | 150 | |
| 溶射ガン移動速度 (m/s) | | 0.7 | |
| ワイヤ供給速度 (m/min) | | 3.6 | |
| 皮膜厚さ (μm) | | 250 | |

称す。得られた皮膜の撥水性については液滴法による接触角の測定、防かび・抗菌性についてはJIS法に準拠したかび抵抗性試験と抗菌力試験の結果から評価を行った。

3. 複合ワイヤ法で作製した皮膜

3.1 接触角の測定

図1に液滴法で測定したAl/P-Cu皮膜の接触角θを示す。若干のばらつきはあるものの測定56点の平均は139°である。この値はフッ素系ポリマーの代表的物質であるPTFE（テフロン）の公称値109°に比べて著しく大きく、超撥水性を示している。

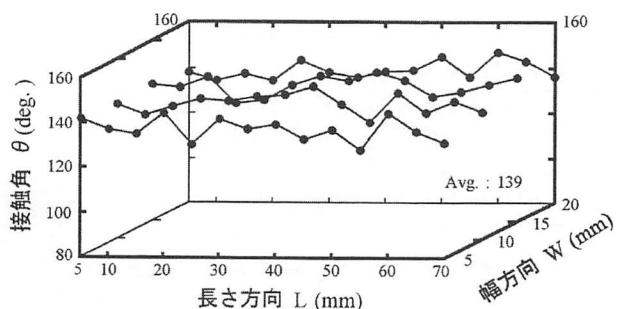


図1 複合ワイヤ法で作製した皮膜の接觸角

3.2 防かび・抗菌性試験

Al/P-Cu皮膜は、顕著な撥水性を有すると同時に、塩基性塩化銅によって防かび・抗菌性を発

現することができる。そこで、JIS Z 2911に準拠したかび抵抗性試験とJIS Z 2801に準拠した抗菌性試験を実施した。基板にはそれ自身、防かび性や抗菌性を持たないアルミナ(Al_2O_3)を用いた。かび抵抗性については「塗料の方法」と「繊維の方法」に準じ、各々5株(*Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Cladosporium cladosporioides*, *Aureobasidium pullulans*, *Gliocladium virens*)および4株(*Aspergillus niger*, *Penicillium citrinum*, *Chaetomium globosum*, *Myrothecium verrucaria*)の混合胞子懸濁液を用い、28℃の恒温室で14日間の培養試験を行った。また抗菌性については黄色ぶどう球菌(*Staphylococcus aureus*; *S. aureus*と略)および大腸菌(*Escherichia coli*; *E. coli*と略)を対象に27℃で24時間の培養試験を行い、これらの結果を基にJIS法に準拠して評価した。

(1)かび抵抗性の評価

図2に、「塗料の方法」で培養したかび接種14日後の観察例を示す。(a)は皮膜を被覆しない無処理のアルミナ基板、(b)はAl/P-Cu皮膜を被覆したものである。図から明らかなように、塩基性塩化銅添加による顕著な防かび効果が確認できる。

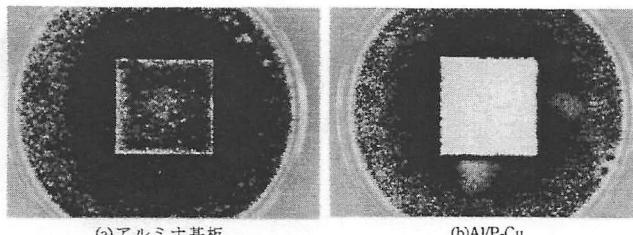


図2 培養かびの観察例

(2)抗菌性試験の評価

表2に抗菌性試験の評価結果を示す。黄色ぶどう球菌の場合、接種時に 4.0×10^5 個であった生菌数が24時間経過後には、Al/P-Cu皮膜では10個以下と激減している。一方、無処理のアルミナ基板では 8.2×10^5 に増殖している。また、大腸菌に対してもAl/P-Cu皮膜では激減しているのに對し、無処理のアルミナ基板では大幅に増殖している。生菌数の測定結果を基に、JIS法に準じて抗菌活性値Rを求めると、Al/P-Cu皮膜は黄色

表2 抗菌性試験の評価結果

| 試験片 | 生菌数 | |
|---------|------------------|-------------------|
| | <i>S. aureus</i> | <i>E. coli</i> |
| Al/P-Cu | <10 | <10 |
| アルミナ基板 | 0時間 | 4.0×10^5 |
| | 24時間 | 8.2×10^5 |

ぶどう球菌に対して4.8、大腸菌に対して5.8になる。抗菌効果が明らかに存在すると判断される基準はR>2であるから、Al/P-Cu皮膜は、防かび性と共に顕著な抗菌性を有していることになる。

4. 複合ワイヤ製造装置の開発

従来の溶射技術を格段に発展させることが期待できる複合ワイヤ法の実用化には、各種フープ材と充填材に対応可能な量産型のワイヤ製造装置の開発が不可欠になる。

試作した複合ワイヤ製造装置の構成の概略を図3に示す。本装置はフープ材巻きだしローラー、U字形成型用ローラーダイス、間巻き取りローラー、最終成型用ローラーダイスなどから構成されている。現在、装置はほぼ完成域にあるが、充填率の均一化の点で若干の課題を残している。

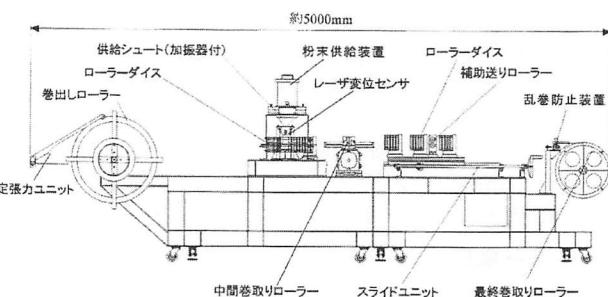


図3 複合ワイヤ製造装置の構成

5. おわりに

機能発現物質を内部に充填した複合ワイヤを用いる溶射は、ワイヤ式溶射の長所を活かしつつ、従来のソリッドワイヤでは不可能であった新しい皮膜作製を可能とする。ここでは、撥水機能と防かび・抗菌機能を兼ね備えた皮膜の開発について検討を行った。Al/P-Cu皮膜は優れた撥水性、防かび・抗菌性の他、実用上十分な密着強度、耐候性、耐食性を有し¹⁾、また金属のみならずセラミックス、コンクリート、木材など広範な材料に被覆することができるので、その応用分野は極めて広範囲と考えられる。

参考文献

- 鴨下、二俣、中西、伊藤、扇谷、前田、斎藤：フッ素化カーボンと溶射皮膜の複合化による着氷防止皮膜の開発－複合ワイヤ法の場合について－、高温学会誌、Vol. 27、No. 3(2001) 124-129.
- 二俣、倉本、鴨下、有田、中西、伊藤：溶射用複合ワイヤ製造装置、特願2003-278134.