

動的摩擦試験法による塗膜の粘性測定および乾燥過程の評価

柴田 一^{*1}, 中野 武雄^{*2}, 馬場 茂^{*3}

Measurement of surface viscosity of acrylic lacquer coating in curing process with reciprocating microtribometer

Hajime SHIBATA^{*1}, Takeo NAKANO^{*2}, Shigeru BABA^{*3}

ABSTRACT : Curing process of acrylic coating on a slide glass is monitored with a microtribometer. The microtribometer equips a hemispherical diamond tip of 16 μm in radius and the tip is reciprocated on the coating surface. The tip is mounted at a free end of a cantilever, whose spring constant is 50 N/m, and the other end is forced to oscillate sinusoidally at 30 Hz with constant amplitude of 50 μm . The viscous force working between the tip and the coating brings about the amplitude-damping and the phase-delay in the motion of the tip. The relative motion of the tip with respect to that of the forced end can be monitored as an induction voltage in the coil. The average AC voltage is proportional to the magnitude of the friction and the integration readily yields the motion of the stylus. In the experiments carried on the acrylic lacquer coating a characteristic viscous behavior was observed, and the friction signal could successfully be simulated by employing proper parameters in the Casson equation for viscosity. It was found that the time evolution of the parameters corresponded to the curing process of wet paint.

Keywords : Viscosity measurement; Microtribometer; Casson equation; Curing process of paint

(Received March 31, 2014)

1. はじめに

粘性とは流れと垂直な方向に速度勾配のある流体中で生じるせん断応力の程度を指し、そのせん断応力の速度勾配に対する比例係数が粘性率と定義される。塗料の粘性は、塗装作業の実務において塗布やスプレー作業が容易になるように適切に調整するだけの特性であるが、理学的には流体力学と弾性力学の両分野にまたがるレオロジー（流動学）特性をもっている¹⁾。すなわち、ゆっくりと加えられる力には粘性的応答を示す一方で急激な力には弾性的挙動を示し、一般に粘弾性と呼ばれている。塗料が粘弾性を示す理由は、塗料が高分子樹脂に顔料を分散させた分散系であり、高分子樹脂自体も水性塗料においてはエマルジョンやディスパージョンのような分散

樹脂であるからである。このために塗料の力学物性は周波数依存性まで評価する必要がある^{2, 3)}が、実務的には塗料の使用目的に合わせてJIS K 5600「塗料一般試験方法」⁴⁾に示される工業規格から適切な方法が選択されることになる。なお、粘度測定に関してはJIS Z 8803「液体の粘度測定方法」⁵⁾の規格もある。

今回の報告は、マイクロトライボメータ⁶⁾と呼ばれる振動式摩耗試験機によって、塗膜が塗布後に乾燥する過程を塗膜表面が示す粘性変化として観測できたことを提示するものである。その粘性測定の原理は、大学の物理実験によく採用されているVoigt型振動系において観測される強制振動特性を解析する手法と同じである。ただし、塗膜という極めて薄い測定対象に、しかも100 μm 角以下の微小領域に触れるだけで、見た目には傷をつけることなく測定できることが大きな特徴である。本機の構造は、ball-on-disk型摩耗試験機の圧子径および摺動振幅を100分の1程度に小型化したものと考えてよく、これを水平に移動させて皮膜をスクラッチしている。圧子に

*1 : 大学院工学研究科 2008 年度修士 (現在 : 大崎電気工業)

*2 : 物質生命理工学科助教

*3 : 物質生命理工学科教授 (baba@surf.ml.seikei.ac.jp)

はダイヤモンドの半球を用い、試料上で数 10 μm の振幅で往復摺動させる過程で摩擦力を測定し、圧子荷重と摩擦力のグラフに見られる変化から皮膜の耐摩耗性および密着性を評価している。試料を圧子が直線的にひっかく通常のスクラッチ試験機と対比させて、振動式スクラッチ試験機と呼ばれることもある。試料との摩擦は、水平方向に圧子を振動させる際に圧子の運動に遅れを生じさせるので、その振幅と位相遅れから摩擦を計測できる。さらに皮膜が損傷するとその表面の荒れはスクラッチノイズをもたらすので、はく離の発生を実時間で検出できる。これまでの研究で、圧子先端の曲率半径が 5~100 μm の範囲のダイヤモンド針を用いると、膜厚 0.1~1 μm の薄膜の密着性を再現性良く評価できることを報告している⁶⁾。硬質セラミック膜では 10 nm 厚の破壊を検出できるし、摩耗の進行は 1 nm 以下の厚さの試料も評価できる。一般に付着性測定の実験データは大きくバラつくが、振動式スクラッチ試験で求めた臨界荷重値の変動係数(標準偏差/平均値)は、同じ試料に引張り試験を適用した場合に比べて、1/3 程度に抑えられる⁷⁾。

本研究では、スライドガラス上に水性エマルジョン塗料を塗り、その塗膜上で圧子針を振動させたときに塗膜の粘性を反映した電圧信号波形があらわれることを報告する。また、観測された信号波形を数値シミュレーションと比較しながら、塗膜のレオロジー特性が乾燥過程においてどのように変化するかを提示したい。

2. 機械的強制振動と粘性測定

マイクロトライボメータの圧子針および摩擦力センサ部の機構を Fig. 1 に示す。センサ部はレコードプレーヤのカートリッジと同じ構造を持つ。音楽レコードを再生する場合と違うのは、カートリッジ本体の方が強制振動

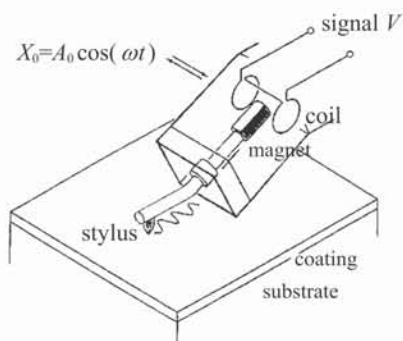


Fig.1 View of the reciprocating microtribometer. A diamond stylus is oscillated in parallel to the specimen surface. The cartridge body is forced to reciprocate sinusoidally. The voltage signal is generated in a coil by magnetic induction.

させられている点である。まず、圧子針が試料に触れないとき、すなわち荷重ゼロであれば、カートリッジの動きと針の動きは一体であり、カンチレバー他端につけられた磁石による磁束はセンサコイル中で変化せず、コイルには誘導起電力は生じない。圧子針が試料に接触すると、針先には固体摩擦が作用するようになるので、針はカートリッジ本体に引きずられながら遅れてついてくることになる。本体から見た針先の変位はコイルと磁石の相対位置を変化させるのでコイルに誘導起電力が発生する。起電力の大きさは、本体から見た針先の変位の時間微分に比例する。この振動系を模型で示すと Fig. 2 のようになるが、発生する信号電圧の大きさが摩擦力に比例することを以下に示す。

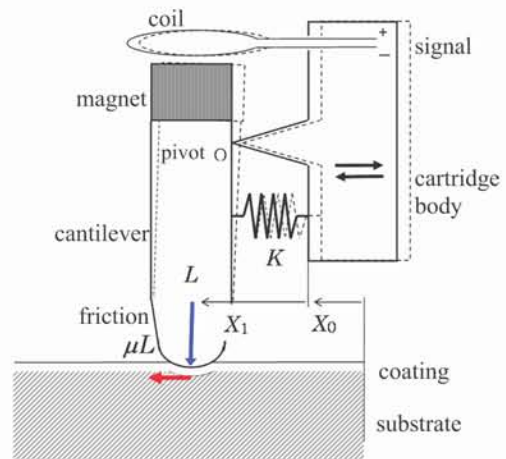


Fig.2 Schematic illustration of the microtribometer and the signal generation mechanism.

カートリッジ本体すなわちカンチレバーの支点部は、試料から見て振幅 A_0 、角振動数 ω で強制振動させられているので、

$$X_0(t) = A_0 \cos \omega t \tag{1}$$

とおける。そこで、カートリッジ本体より見た圧子先端部の変位を $X_1(t)$ とすれば、試料系から見た針先の位置は $X_0 + X_1$ であるから、運動方程式は、

$$m \frac{d^2(X_0 + X_1)}{dt^2} = -\gamma \frac{dX_1}{dt} - KX_1 + F \tag{2}$$

となる。ここで、針先およびカンチレバーの等価慣性質量を m 、バネ定数を K 、ダンパーの粘性抵抗の比例係数 (Fig. 2 では省略) を γ 、針先に働く摩擦抵抗を F とおいた。針荷重および摩擦係数をそれぞれ L 、 μ として、接触部に作用する摩擦が外力 (弾性力および粘性抵抗) より大きくて物体 (針) が動くことができないときは、 $\mu L > |\gamma(dX_1/dt) + KX_1|$ 、 $d(X_0 + X_1)/dt = 0$ であり

$$F = \gamma \frac{dX_1}{dt} + KX_1 \quad (3a)$$

と釣り合っていることになる。一方、摩擦力を上回る外力が作用すると、運動と逆向きの方向に固体摩擦が

$$F = -\mu L \operatorname{sgn}\left(\frac{d(X_0 + X_1)}{dt}\right) \quad (3b)$$

のように働く。ここで、 $\operatorname{sgn}(x)$ は x の正負に応じて ± 1 の値をとる符号関数である。

塗料のような高分子分散系の皮膜と固体との間に働く粘性力としては（大きなせん断速度に対して比例特性を示す）Cassonの式：

$$\sqrt{S} = a\sqrt{D} + b \quad (4)$$

がよく用いられる²⁾。ここで、 S はせん断応力、 D はせん断速度であり、 a^2 は残留粘度、 b^2 は降伏応力に相当する。降伏応力は塗料が球状圧子を押し返す静水圧に等しいと考えることができるので、荷重 L で押しつけられた球面（ \approx 平面）部に働く粘性力は、圧子の接触面積 A を乗じて、 $|F| = A \cdot S$ として、

$$F = -AS \operatorname{sgn}\left(\frac{d(X_0 + X_1)}{dt}\right) = -\frac{L}{b^2} (a\sqrt{D} + b)^2 \operatorname{sgn}\left(\frac{d(X_0 + X_1)}{dt}\right) \quad (5)$$

と定式化できる。なお、塗膜の膜厚を d として、せん断速度 D は次式によって与えた。

$$D = \frac{1}{d} \frac{d(X_0 + X_1)}{dt} \quad (6)$$

3. 圧子の摩擦振動の数値シミュレーション

式 (2) は非線形微分方程式であるので数値的に解を求めることにする。まず、基準となる信号波形として、固体摩擦による信号波形を、式 (3a) を条件とするシミュレーションの結果⁶⁾として Fig. 3 に示す。ここで、数値解析ツールには Octave⁸⁾を用い、4次の Runge-Kutta 法を適用した。計算に用いたパラメータは、カンチレバーの等価慣性質量： $m = 2.0 \times 10^{-5}$ kg、系の固有振動数： $f_0 = \sqrt{(K/m)}/2\pi = 1.0 \times 10^3$ Hz、減衰の時定数： $\tau = 1.5 \times 10^{-3}$ s、強制振動周波数： $f = 30$ Hz、カートリッジの励振振幅： $X_0 = 5.0 \times 10^{-5}$ m、摩擦係数： $\mu = 0.3$ などである。このとき、試料上で圧子針の掃査速度の最大値は $2\pi f_0 X_0 \approx 1 \times 10^{-2}$ m/s の程度である。

Fig. 3 (a) は、横軸を時間として、試料面上で圧子針が往復運動をする様子を示している。図には示していないが荷重ゼロにおいて針先は振幅 $50 \mu\text{m}$ の正弦振動をして、カートリッジ本体との相対変位はなく、摩擦信号は

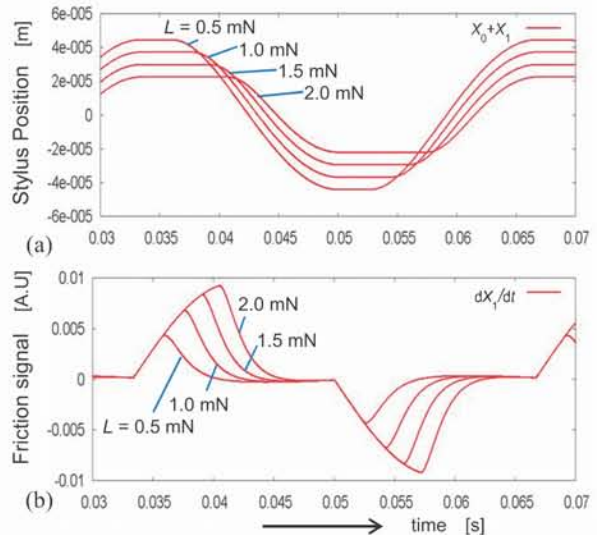


Fig.3 Reciprocal motion of the stylus: X_0+X_1 (a) and the voltage signal: V_1 (b). The stylus stops at both ends of the oscillation. Curves correspond to various stylus loads L .

全く発生しない。荷重を 0.5 mN かけると、振幅が最大となるあたりで、摩擦力よりカンチレバーのばね弾性力が小さくなり、針は試料表面上で静止する。このとき、針先とカートリッジ本体との間に大きな相対運動が発生するために、その時間変化すなわち速度に比例する誘導起電力がコイルに発生する (Fig. 3 (b))。その後、カートリッジ本体が中央に戻る過程で、ばねの弾性力が摩擦力を上回るようになると針は再び試料上で滑り始め、本体に追従するようになる。静止と滑走を繰り返すこの動きは固体摩擦に伴う stick-slip 運動の一種である。針が滑り始めるとただちに誘導起電力は減衰し、完全に追従すると、信号電圧はゼロになる。

Fig. 3 では、圧子針の荷重を（ 0.5 mN 刻みで $1.0, 1.5, 2.0 \text{ mN}$ ）と増加させて摩擦力を増やすと、試料上で圧子針が掃査する幅が減少し、同時に圧子針が静止する期間が長くなる様子が示されている。こうして、荷重の増加とともに大きな誘導起電力が発生するようになる。圧子の静止している期間だけで、信号電圧 dX_1/dt の絶対値を積分すると、発生する交流電圧が作用した固体摩擦の大きさに比例することがわかる。

この摩擦の観測中に皮膜に剥離や損傷が生じると、slip 状態の穏やかな電圧信号に不規則な凹凸が重畳してあらわれる。これはいわゆるスクラッチノイズである。コイルに交流電圧計をつなぐだけでも、皮膜損傷に伴って交流電圧にジャンプが起きるのが観測される。

次に、針先に Casson の式に従う粘性摩擦が働いている系でのシミュレーションの結果を Fig. 4 に示す。ここ

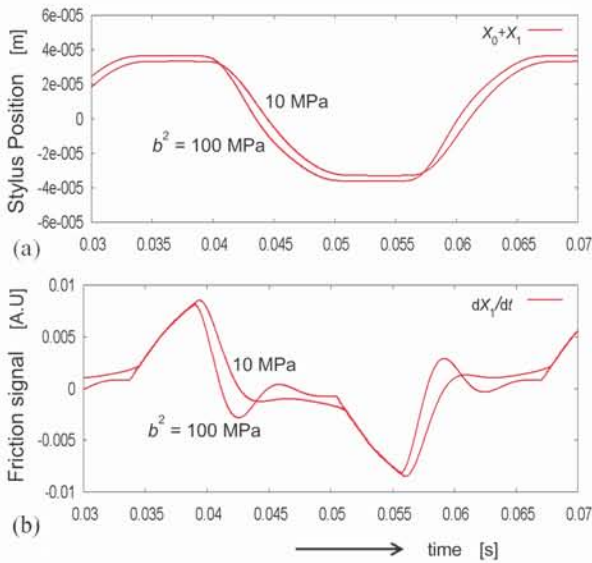


Fig.4 Stylus motion (a) and the voltage signal (b) on the surface, where viscous friction works in a Casson mode.

では、降伏応力 $b^2 = 1 \times 10^7$, 1×10^8 Pa の大小で発生する信号波形の違いを比較した。降伏応力の大きい(つまり硬い表面の)方が、滑り出してからの針先の追従は速やかに起こり、摩擦信号は減衰振動を生じる。

4. 実験結果および考察

試料として、スライドガラスに矩形の穴をあけたマスキング用のテープ(塩化ビニル)を貼り、水性塗料(ニッペホームペイントの水性エコエパーホホワイト)を塗ってヘラで延ばし、0.3 mm厚の塗膜を形成した(Fig. 5)。マイクロトライボメータは、先端径 16 μm の半球状ダイヤモンド針を振幅 50 μm , 振動数 30 Hzで励振させた。Z軸ステージに試料を載せて、圧子を少しずつ押し込みながら、コイルに発生する電圧信号の波形を調べた。

Fig. 6 (a) は、塗布直後の塗膜から観測された粘度の低い状態で観測される信号波形である。また、Fig. 6 (b) の信号波形は、圧子を塗膜中により深く押し込むことによって観測される。この波形は、Casson の式で降伏応力 b^2 を小さくする、例えば、 $b^2 = 1 \times 10^6$ Pa, $a^2/d = 2 \times 10^7$ Pa \cdot s/m

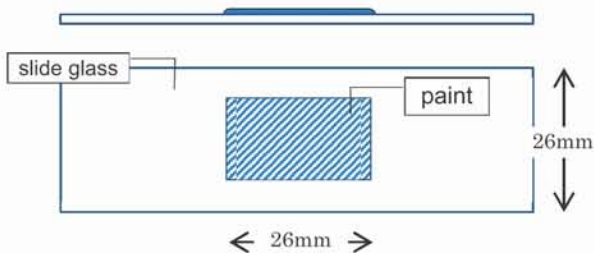


Fig.5 Sample of acrylic lacquer coating on a slide glass.

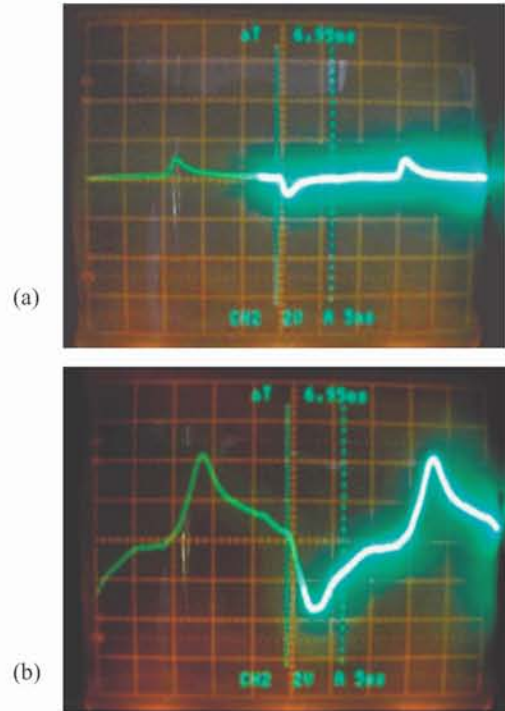


Fig.6 Friction-signal observed from specimen just after painted. Stylus penetration depth is 0.07 mm (a) and 0.28 mm (b) into the paint of 0.30 mm-thick.



Fig.7 Friction-signal waveform from half-dry surface.

程度の数値を入れることによって再現させることができる (Fig. 8 (a))。

塗布後 2~3 分して少し乾燥した塗膜面に圧子を 0.2 mm ほど押し込んだときにFig. 7 の信号波形が観測された。この波形は、シミュレーション上で $b^2 = 2 \times 10^8$ Pa, $a^2/d = 3 \times 10^8$ Pa \cdot s/m 程度の値によって再現され、 a^2 より b^2 の変化の方が大きく、塗膜がより硬くなった状態に対応していることが分かる (Fig. 8 (b))。

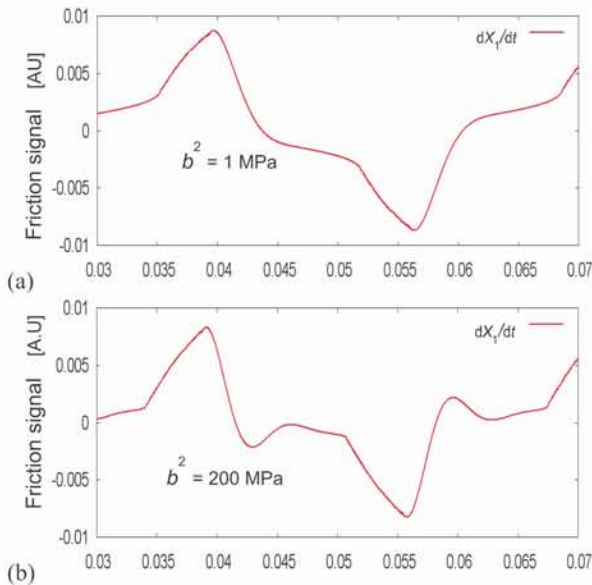


Fig.8 Observed signal in Fig. 6 and Fig. 7 could be successfully reproduced by employing proper parameters in Casson equation. The curing process was reflected on the yield stress b^2 rather than on the residual viscosity a^2 .

以上をまとめると、塗膜が示すレオロジー特性のうち、日常的な用途では 1 cm/s 以下の速度で 10~200 Hz の周波数領域が重要であり、この条件下での特性を振動式マイクロトライボメータによって測定することを試みた。実際に、水性塗料を塗った膜の表面に振動式マイクロトライボメータを適用して、観測される信号がレオロジー特性を反映することを確認し、その信号波形を Casson の式に従う粘性抵抗をもつ抵抗体として逆エンジニアリング的に解析して、残留粘度および降伏応力のパラメータを決定することができた。

この方法で塗布後の塗膜に生じる各パラメータの時間変化を追跡すると、塗膜の乾燥過程が主として降伏応力値の増加すなわち硬化として進行することを確認できた。

参考文献

- 1) 和田八三久, "固体高分子の力学特性", 高分子 Vol. 20(4), pp. 238-244 (1971).
- 2) 山村 方人, "塗膜の乾燥(1) 塗付膜乾燥の基礎と計測技術", 塗装工学 Vol. 43 (3), pp. 99-105 (2008); "塗膜の乾燥(2) 表面張力流による凹凸形成", 塗装工学 Vol. 43 (5), pp. 176-182 (2008).
- 3) 今駒博信, 長岡真吾, 相澤栄次, 山本剛大, 大村直人, "材料温度変化法を用いた水性アクリルエマルジョン塗料膜の乾燥速度測定とその妥当性", 塗装工学 Vol. 43 (12), pp. 410-416 (2008).
- 4) JIS K 5600 (日本工業規格) 塗料一般試験方法 1-1 試験一般 (条件及び方法); 2-2 塗料の性状・安定性—粘度; 2-3 塗料の性状・安定性: 粘度 (コーン・プレート粘度計法); 3-2 塗膜の形成機能—表面乾燥性 (パロチニ法); 3-3 塗膜の形成機能—硬化乾燥性.
- 5) JIS Z 8803:2011 (日本工業規格) 液体の粘度測定方法.
- 6) S. Baba, A. Kikuchi, A. Kinbara, "A microtribometer for measurement of friction and adhesion of coatings", J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 4, pp. 3015-3018 (1986).
- 7) S. Baba, T. Midorikawa, T. Nakano, "Unambiguous detection of the adhesive failure of metal films in the microscratch test by waveform analysis of the friction signal", Applied Surface Science Vol. 144-145, pp. 344-349 (1999).
- 8) 松田七美男, "Octave の精義", カットシステム (2011).