

無機系ガラスコーティング膜の特性評価

Characteristic evaluation of the inorganic system glass coating film

福井大・院(非)*大田 健 福井大(正)岩井 善郎 (株)ジェイエフ(非)伊藤 潤郎

(株)エヌエム(非)松井 正己 (非)毛利 直道 (非)加茂 英男

Ken Ota*, Yosiro Iwai*, Junrou Itou**, Masami Matsui***, Naomiti Mouri***, Hideo Kamo***

*University of Fukui, **JF Corporation, ***N.M Corporation

1. 緒言

自動車用塗装保護膜として環境負荷の少ない無機系ガラスコーティング膜(以下、ガラス膜という)が実用化されている。このガラス膜は、プラス帯電したホウ酸シリカを含み界面活性効果を有する機能水を対象物に吹き付け、電気めっきの原理で成膜される¹⁾とされている。ガラス膜は暴露試験により防汚効果、耐紫外線効果があることが知られている。さらに、太陽電池の反射防止膜、防汚膜として応用することも期待されている。しかし、ガラス膜は、膜厚がナノメートルオーダー(<約 20 nm)でその存在自体が十分確認できず、定量的な機能評価や成膜メカニズムの考察は極めて困難である。

本研究では、ガラス膜の存在を分光光度計により反射率を測定することによって、ガラス膜の存在の有無や光機能の測定が可能かについて試行した。さらに、電気めっき装置を作製し、成膜した電気めっき膜とガラス膜を比較することでガラス成膜メカニズムを考察した。

2. 成膜方法

2.1 ガラス膜の成膜装置による成膜

ガラス膜の成膜装置の概略を Fig.1 に示す。NM セラミックス(主たる成分はトルマリン)¹⁾、マグネシアセラミックスに通水させ、帯電したホウ酸シリカを含む弱アルカリ性のホウ酸シリカ水(PH=7.2)に改質する。そのホウ酸シリカ水を基材に高压で吹き付けて成膜した。基材には鏡面仕上げ(Ra=0.0060 μm)した SUS304(30×50×3 mm)を用いた。1 枚の基材で未処理面と成膜面を比較できるように、基材の半分(30×25×3 mm)に成膜した(以下、試験片という)。

2.2 電気めっき装置による成膜

電気めっき装置の概略を Fig.2 に示す。めっき液には前節のガラス成膜時に使用したのと同じ工程で作製されたホウ酸シリカ水を用いた。陰極めっき法(陰極 SUS304、陽極 Al)と陽極めっき法(陰極 Al、陽極 SUS304)の 2 種類を電圧 12 V で 7 h 電解して成膜した。

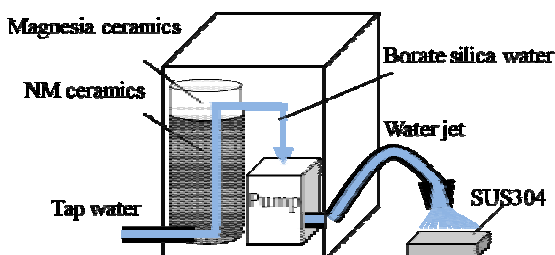


Fig.1 Schematic view of the glass coating equipment

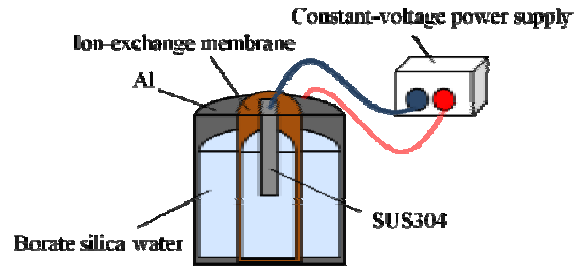


Fig.2 Schematic view of the electroplating equipment

3. 実験結果及び考察

紫外・可視分光光度計(日立製 U-4100)を用いて反射率測定を行った。試験片の未処理面で測定した反射率を Baseline とし、処理面の反射率に違いがみられた 250 ~ 800 nm の波長で光特性を検討した。

3.1 ガラス膜の反射率測定

ガラス膜の反射率測定結果を Fig.3 に示す。ガラス膜は 1 度に同じ工程で 4 枚の試験片を作製した。測定結果には 2 種類の変化がみられたため、代表例としてそれぞれ(Glass film 1 と 2)を示した。Glass film 1 は 250 ~ 450 nm の紫外域で Baseline より最大約 10 % 反射率の増加がみられ、Glass film 2 は 250 ~ 800 nm の可視・紫外域で最大約 10 % 反射率の減少がみられた。Glass film 1 と 2 は反射率の挙動に違いがみられたことから、同じ工程で成膜しているにもかかわらず光特性が異なるものと考えられる。

Glass film 1 と 2 の成膜面の SEM 観察を行った。SEM 観察では膜状の物質はみられなかった。さらに EDX 分析を行ったが、基材を構成する元素以外は検出できなかった。SEM や EDX では観察や分析ができなかったことから、ガラス膜は非常に薄いと考えられる。

3.2 電気めっき膜の反射率測定

ホウ酸シリカはプラス帯電していると推定されるため、陰極めっき法(Cathode)で 4 枚の試験片、陽極めっき法(Anode)で 1 枚の試験片を作製した。陰極めっき法の結果には 2 種類の変化がみられたため、代表例としてそれぞれ(Cathode 1 と 2)の反射率測定結果を Fig.4 に示す。陽極めっき法は Baseline とほとんど違いがみられなかった。一方、陰極めっき法での測定結果から、Cathode 1 は 250 ~ 450 nm の紫外域で Baseline より最大約 10 % 反射率の増加がみられ、Cathode 2 は 250 ~ 800 nm の可視・紫外域で最大約 10 % 反射率の減少がみられた。このような変化は前節のガラス膜と類似している。

さらに、濃ホウ酸シリカ水(PH=6.8)で陰極めっきを行った。反射率の違いがみられた 250~2600 nm の測定結果を Fig.5 に示す。反射率は 250 nm 付近の波長で最大で約 40% 減少した。濃ホウ酸シリカ水を使用することで膜が厚くなったためと考えられる。

成膜面の SEM 観察では膜状のものはみられなかった。EDX による定性分析結果では未処理面との違いがみられた(Fig.6)。C, Mg, Si 成分に増加がみられ、膜の成分としては主に C, Mg, Si が考えられる。なお、Fe の成分に減少がみられたのは腐食による影響と考えられる。

4. ガラス膜の成膜メカニズムの考察

ガラス膜と電気めっき膜の反射率の変化が類似していることに注目して、ガラス膜の成膜メカニズムを考察したモデル図を Fig.7 に示す。水溶液は、NM セラミックス、マグネシアセラミックスから溶出したホウ酸シリカを含むホウ酸シリカ水である。電気めっき膜の成膜法から、陰極側で反射率変化がみられたため、ホウ酸シリカはプラスに帯電し、負に帯電した材料に電着していると予想される。したがって、ホウ酸シリカ水を高圧で吹き付けることによる衝撃電気により静電気が発生し、プラス帯電したホウ酸シリカが電気めっきの原理で電着し、成膜されるものと考えられる。

5. ガラス膜の有無と光機能測定

SEM や EDX の観察や分析ではガラス膜の存在は直接確認できなかった。それは、ガラス膜の膜厚はナノメートルオーダと推定されるためである。しかし、分光光度計による反射率測定では未処理面との違いが現れることがわかった。紫外域の反射率測定を行うことはガラス膜の有無を検証するには有効であると考えられる。また、高濃度のホウ酸シリカ水を用いれば、膜厚が厚くなり、ホウ酸シリカの組成や光機能の測定が可能になると考えられる。一方、このような光機能の発現は、太陽電池への反射防止膜や防汚膜への適用を可能とする新しいガラス成膜法として期待できる。

6. 結言

- (1) ガラス膜は分光光度計により反射率測定を行うと、250~450 nm の紫外域の波長を反射や散乱する特性がある。
- (2) ガラス膜の成膜メカニズムはプラスに帯電したホウ酸シリカを電気めっきの原理で電着しているものと考えられる。

謝辞

本研究は、経済産業省異分野連携新事業分野開拓(新連携)の事業の研究として行われた。支援に対して謝意を表す。

参考文献

- 1) 松井正己・伊藤潤郎：精密工学会北陸信越支部学術講演論文集 (2007.11) , 51-54

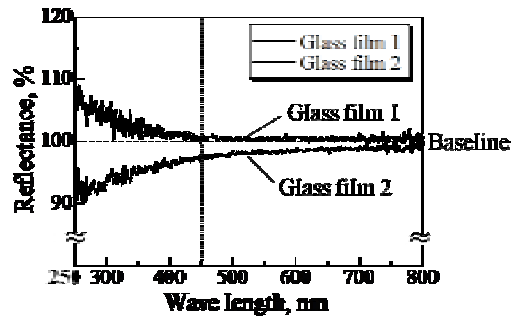


Fig.3 Reflectivity measurement result of glass films

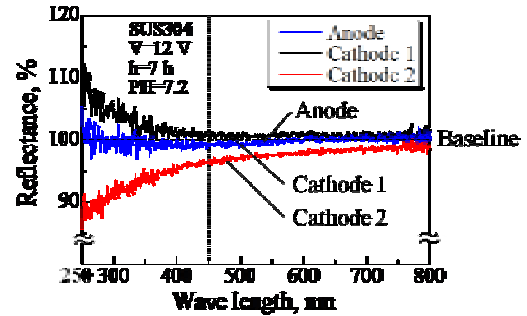


Fig.4 Reflectivity measurement result of electroplating films

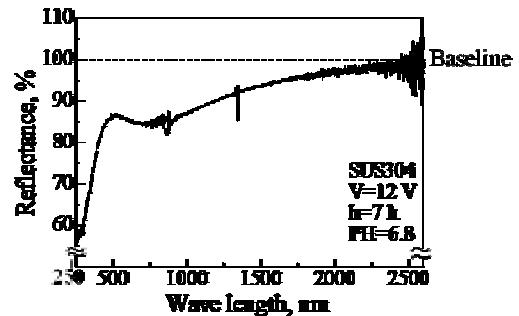


Fig.5 Reflectivity measurement result of high density solution

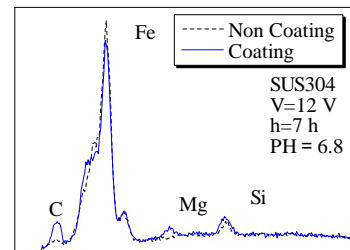


Fig.6 Qualitative analysis of high density solution

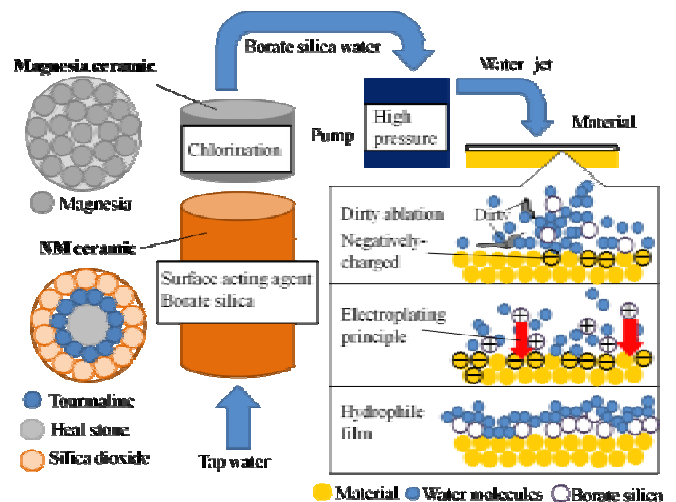


Fig.7 Consideration model of glass coating mechanism