

より高いクオリティを目指すウォーターコートメールマガジン

NMられす

発行日：2011.6.6
VOL289

発行責任者：株式会社エヌエム 代表取締役松井正己 福井県福井市御幸4丁目11-22
TEL0776-24-3428 FAX0776-24-3150 <http://www.watercoat.co.jp> E-mail:m.matsui@watercoat.co.jp

技術情報

福井大学との共同研究成果をご案内します。

松井正己

電気めっきの原理による成膜メカニズムが解明

共同研究における成果

新連携事業を通じ外部協力団体として国立大学法人福井大学と平成18年から5年間共同研究を行ってきました。課題は、すでに商品化されているウォーターコートの「現象効果の科学的研究・立証」を中心に取り組んできました。別途報告の通り、電気めっきの原理による成膜メカニズムが解明できたことは大きな成果となりました。ウォーターコートは、施工現場で機能水を高圧洗浄機内蔵の専用機で生成し、洗浄コーティングすることがビジネスとされてきましたが、今般の研究結果により、機能水に対象物を浸し通電することで、無機系ガラス（ホウ酸シリカ）を絶縁体にも被膜することが可能であることが確認出来ました。これにより機能水生成装置である専用機をその都度導入しなくても、機能水のみでの販売でも多方面に活用できることで、導入者側としては大きなコストダウンへとなる。また、ガラス、ポリカーボネード等の絶縁体にこれまで不可能であった無機ガラスコートが出来ることは、大きな発見となりました。今後は、実用化に向けさらにブラッシュアップして参りたいと思っています。

産学共同研究により新たな特許出願へと発展

昨年9月に福井大学文京キャンパスにて「トライポロジー会議2010秋 福井」が開催され大田 健君より研究課題名「無機系ガラスコーティング膜の特性評価」として共同研究の発表を行いました。同時に福井大学職務発明規定第4条の規定に基づき発明等の届出をし、共同出願を行いました。

ご尽力いただいた共同研究者



岩井善郎
福井大学大学院工学研究科教授
機械工学専攻学長特別補佐（併任）



大田 健
福井大学工学研究科機械工学
大学院専攻2年生



伊藤潤郎
株式会社ジェイ・エフ代表
技術顧問

特許出願詳細

発明の名所	基材への無機材料付与による表面改質方法及び装置
出願番号	特願 2010-278907
出願日	平成 22 年 12 月 15 日
技術分野	本発明は、ガラス、金属、プラスチック等の基材表面に無機材料結晶を付与して改質する改質方法及び装置に関する。
従来技術	自動車の塗装保護として無機系ガラスコーティング膜を形成する成膜装置が実用化されている。この成膜装置では、トルマリンを含有するセラミックス及びマグネシアセラミックスに通水して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を生成し、生成したホウ酸シリカ水を基材表面に高圧で吹き付けて保護膜を形成する。
解決する課題	従来の成膜装置では、セラミックス担体にトルマリン含有被膜を形成した粒子を用いているため、粒子の製造が必要となり、また生成されるホウ酸シリカの濃度調整や pH 調整が容易に行えない。
発明の効果	<p>無機材料からなる粒子(シリカ、マグネシア、ジルコニア等)を純水に溶出させた溶液を電解して用いることで、濃度及び pH 調整が容易になり、金属、ガラス、プラスチックといった様々な基材表面に無機材料結晶を付与することができ、基材を改質することが出来る。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・基材表面に無機材料結晶を付与することで親水性をもたせることができる。 ・無機材料結晶を表面に付与した基材には、反射防止膜と同様の反射防止作用を備えており、濃度や pH 調整により基材の光学特性が変化することから、太陽電池の光学特性に対応した反射防止作用を有する基材を太陽電池パネルに用いることで、太陽電池の変動効率を向上させることが可能となる。 ・電解溶液を基材表面に吹き付けることで、表面の汚れの除去及び表面の酸化膜等の除去が可能な洗浄作用を発揮する事が出来、親水性をもたせることで防汚効果を奏することもできる。
発明を実施するための形態	実験内容の説明(別紙)
特許請求の範囲	<ol style="list-style-type: none"> 1. 無機材料粒子を水に溶出させた後電解して処理液を調製し、得られた処理液を基材表面に吹き付けて無機材料結晶を付与する改質方法。 2. 1 において無機材料粒子を含有するセラミックス担体を水に浸透して処理液を調製する改質方法。 3. 1 において無機材料粒子を含有するセラミックで形成した水槽を用いて処理液を調製する改質方法。 4. 無機材料粒子を水に溶出させて電解することで処理液を調製する調製部、処理液を噴射するノズルを備え基材表面に対して d 処理液を吹き付ける付与部を備える改質装置。 5. 処理液の噴射経路に磁場を発生させる磁場発生部を備える改質装置。 6. 表面に無機材料結晶が付与されて特定波長の光を選択的に透過する反射防止特性を有する反射防止体。 7. 6 記載の反射防止体を備えた太陽電池。

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と言われている。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。

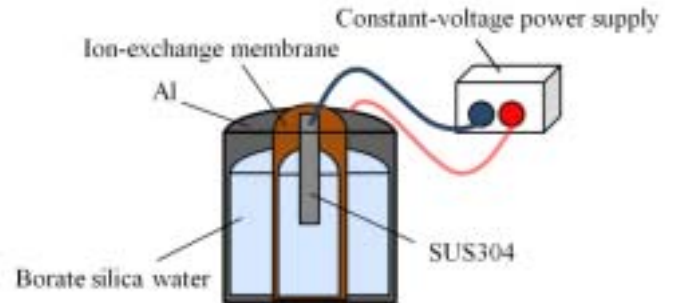
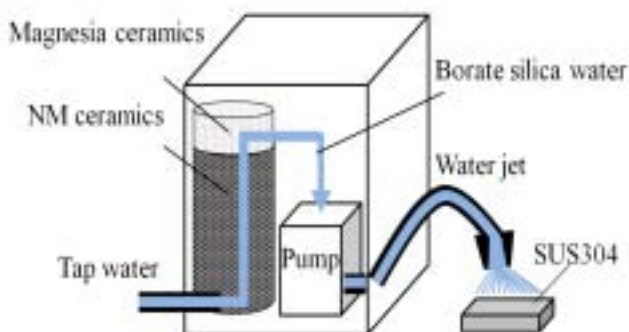


Fig.2 Schematic view of the electroplating equipment

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 をとし、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ー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

