

鱗状痕生成の化学メカニズムの解明とその除去法

Chemical Formation Mechanism of Ring Deposits  
and Its Removal

(2019年度)

環境エネルギーシステム専攻

小森 宇生也

## 目次

論文概要.....	4
第一章 背景と目的.....	5
1-1. 研究開発の背景と目的.....	5
1-2. 鱗条痕以外の白濁汚れ.....	6
1-3. 既往の研究.....	10
1-3-1 鱗条痕の物理的生成メカニズム.....	10
1-3-2 鱗条痕の化学的生成メカニズム.....	13
1-4. 鱗条痕除去の現状.....	14
1-5. 鱗条痕生成抑制の現状.....	16
第二章 鱗状痕の生成とその元素組成.....	20
2-1. 実験方法.....	20
2-2. 水に含有する元素.....	21
2-3. 鱗状痕に含有する元素.....	22
2-3-1 SEM-EDX 分析.....	22
2-3-2 顕微レーザーラマン分光分析.....	25
2-4. 鱗状痕の生成量.....	27
2-5. 金属への鱗状痕の生成.....	28
第三章 鱗状痕の化学的生成メカニズム.....	33
3-1. 化学的生成メカニズムの推定.....	33
3-2. 熱力学的平衡計算.....	33
3-3. 鱗条痕の平衡組成.....	35
3-3-1. ソーダ石灰ガラスの化合物形態.....	35
3-3-2. 液滴内に生成する微粒子の化合物形態.....	36
3-3-3. 鱗状痕の化合物形態.....	37
第四章 鱗状痕の抑制法.....	42
4-1. 表面被覆による鱗条痕生成抑制.....	42
4-2. 実験方法.....	43
4-3. 実験結果および考察.....	44

第五章 表面改質による鱗状痕生成抑制法.....	48
5-1. 真空紫外線によるガラス表面改質.....	48
5-2. 実験装置および方法.....	49
5-3. 実験結果.....	51
5-4. 今後の展望.....	52
第六章 鱗状痕の除去.....	54
6-1. 市販薬剤による鱗状痕除去.....	54
6-2. 鱗状痕の除去法.....	56
6-2-1 実験方法.....	56
6-2-2 フッ酸による除去.....	56
6-3. 実車による除去実験.....	59
まとめ.....	61

## 論文概要

乗用車やバス、電車などの窓ガラスに鱗状痕（一般にウォーターデポジットあるいはウォータースポットと呼ばれる）が生成することは良く知られている。鱗状痕は、白色のリング状の形でガラス表面に固着し、車両の景観や視認性に影響するため定期的に除去作業が行われる。しかし、鱗状痕は水拭きや界面活性剤等では除去できないため、研磨剤を使用して多くの労力をかけて除去作業をする必要があり、簡便な除去法または鱗状痕生成を防止する技術の開発が望まれている。

本研究は、鱗状痕の化合物形態および化学的生成メカニズムを明らかにし、その除去法や防止法を開発を行うことを目的とする。鱗状痕の生成実験と化学組成分析および熱力学的平衡計算を行ない、化学的生成メカニズムを提案した。また、鱗状痕の除去法と生成防止法について検討を行った。

実験は、車用のみならず建築物用としても広く使われているソーダ石灰ガラスのほか、コーティング剤を塗布したガラスやフィルムを貼ったガラスを試験表面とし、鱗状痕生成実験を行った。鱗状痕生成用の水は、洗車によく用いられる地下水と水道水に加え、降雨で車が濡れることを考慮して雨水を準備した。また、水中シリコン濃度を調整した水も準備した。

マイクロピペットを用いて、ガラス表面に水を 10  $\mu$ L 滴下して液滴をつくり、ホットプレートによりガラス裏面を 40°C に加熱して液滴を蒸発させ、鱗状痕を生成させた。鱗状痕の観察および含有元素定性分析には SEM-EDX と顕微レーザーラマン分光分析を用いた。鱗状痕の主成分はシリコンであり、ガラス表面と化学的に結合していることが明らかとなった。すでに明らかにされている鱗状痕の物理的生成メカニズムと本実験結果から、鱗状痕は液滴内で含有元素同と水との化学反応により微粒子が生成し、マランゴニ対流により液滴の縁に運ばれ、そこで微粒子とガラス表面が反応する 2 つの反応機構によるものと考えた。

鱗状痕の主要な化合物を特定するため、多成分系熱力学的平衡組成を計算した。これより、鱗状痕を形成する化合物は、オルトケイ酸 ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) であると推定した。 $\text{H}_4\text{SiO}_4$  は 20–80°C の温度域で安定的に存在するが、80°C でピロケイ酸 ( $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ) に転換しはじめ 100°C で完全に転換する。100°C 以上で  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  は分解に転じ、120°C で完全に分解する。この挙動から、ガラス表面を 120°C 以上に加熱すると鱗状痕の主要成分を除去できると考えられる。

化学的な鱗状痕除去法として、希薄フッ酸溶液による分解除去法を試験した。0.5% フッ酸溶液によって鱗状痕を除去することができた。鱗状痕防止法として、ガラス表面に液滴をつくらぬ方法を検討した。

# 第一章 背景と目的

## 1-1. 研究開発の背景と目的

乗用車やバス、電車などの窓ガラスに鱗状痕（一般にはウォーターデポジット、イオンデポジットあるいはウォータースポットと呼ばれる）が生成することは良く知られている。Fig. 1-1 は、バスの窓についた鱗状痕、Fig. 1-2 は乗用車の窓についた鱗条痕である。鱗条痕は学術的には鱗状痕（Ring deposits または Ring stains）と呼ばれる<sup>1)</sup>。また、リング状の痕が残る様子をコーヒーリング効果と呼ぶ<sup>1)</sup>。



Fig. 1-1 バスの窓に生じた鱗条痕



Fig. 1-2 乗用車の窓に生じた鱗条痕

鱗状痕は、Fig. 1-1, 1-2 で示したように白色のリング状の形でガラス表面に固着し、車両の景観や視認性に影響するため定期的に除去作業が行われる<sup>2)</sup>。しかし、鱗状痕はガラス表面と非常に強固に固着しており、水拭きや界面活性剤等では除去できないため、研磨剤や強酸液を使用して多くの労力をかけて除去作業をする必要があり、簡便な除去法または鱗状痕生成を防止する技術の開発が望まれている。

鱗条痕の形成は、商用車両、観光バス、路線バス、電車に多いと言われている。また、地域性についても影響の有無が話題になるが、いずれも明確なことは分かっていない。鱗条痕の弊害についてもう少し詳述すると、第一にガラス面の視認性が悪化するため安全な運行に支障を来す。車両前面に付着した場合、ワイパーの届く範囲は付着することはない。しかしその範囲以外に付着すると、その方向における安全確認が損なわれる。また、側面や後面などに付着した場合も同様に安全確認が損なわれる。第二に電車や観光バスの場合、景色を楽しむ事が損なわれる。晴天時は特に白さが目立ち不快となる。第三に外部から見た場合にガラス面の汚れが目立つため、車両を保有する会社のイメージが損なわれる。

本研究は、鱗状痕の化合物形態および化学的生成メカニズムを明らかにし、その除去法や防止法を開発を行うことを目的とする。

## 1—2. 鱗条痕以外の白濁汚れ

鱗状痕と外観はよく似ているが、性質が全く異なる「白濁汚れ」あるいは「水垢汚れ」と呼ばれる付着汚れがある。乗用車等の窓ガラス面に付着した水垢と鱗状痕の違いは、明確に視認出来るか出来ないかで判断できる。視認できる白いリング状の付着物は鱗状痕の可能性が高く、透明感が損なう程度でワイパーが通らない水はけの悪い部分にある汚れは水垢の可能性が高い。

ガラスは本来親水性である。よって水平状のガラスの表面に水を垂らすと薄く広がる。垂直方向に立てた場合はその場に止まること無く落ちていく。しかし水垢が付いたガラスに水を落とすと、水垢が抵抗となり水がとどまることによってギラつきやにじみが生じる。ただし、水垢の場合はセリウム粉（酸化セリウム）などの研磨剤で容易に取ることが出来る（後述）。

このような水垢は、排気ガスなどに含まれる炭化水素や油分と雨水によって形成され

と考えられている。雨水の水滴は飛来する微粒子化した炭化水素や油分や砂埃などを取り込み、水滴の乾燥によってガラス表面にそれらが斑点状に残る (Fig. 1-3)。汚れの元となる hidrocarbon や油分のほか、飛来物にはカルシウムやマグネシウム、その他の塩も含んでいる。このほか水垢と呼ばれるものに、電気ケトルなどに堆積するミネラルデポジット (水道水中に含まれるカルシウムやマグネシウムが堆積したもの) あるいはスケールと呼ばれるものがある。水が熱せられる場所に付着する水垢の化合物は、石灰燐 (ライムスケール) であることが知られている

浴室の鏡には鱗状の白い付着物が見られる (Fig. 1-4)。見た目の形状は Fig.1-1 に示した鱗条痕に似ているが、大きく異なるのは除去するための労力である。浴室の鏡には鱗状の汚れの除去は市販除去剤 (除去剤で溶かして取るタイプと研磨して取るタイプの2つ) を使用すれば、手作業で簡単に除去することが出来る。すなわち、浴室の鏡には鱗状の白い付着物は車両の窓ガラスに付着した鱗条痕と性質は全く異なり、前述の水垢の性質をもっている。浴室では鏡に水のかかる頻度が高いため、通常の水垢とは比較にならないほどミネラルデポジットの量が多いため、鱗状の白い付着物の形態となっているものと考えられる。

以上、ガラスへの付着物について、車窓につく鱗条痕、車窓につく水垢、浴室の鏡につく水垢について述べたが、Table 1-1 にそれらの外観と視認性、除去のしやすさについてまとめた。



Fig.1-3 水滴から生じる水垢形成の模式図



Fig.1-4 浴室にある鏡表面の水垢汚れ

Table 1-1 各種デポジットの外観と視認性, 除去のしやすさ

	視認性	除去
車窓の鱗条痕	悪い	困難
浴室の鏡の鱗条痕	悪い	市販の除去剤で取れる。
車窓に付く水垢	水が付くと悪い	市販の除去剤で容易に取れる。

さて、ガラス表面だけではなく車体の塗装面にも白濁した付着汚れがみられ、これらは簡単に除去できる痕とできない痕がある。それぞれ鱗条痕と水垢なのか不明であり、車体（金属表面）に形成する鱗条痕についても本研究の対象とした。ただし、最近、車両の塗装面にはガラス皮膜を形成させるガラスコーティングが流行っており、そのガラス皮膜の上に鱗条痕が形成されている可能性も考えられる。

鱗条痕や水垢と全く異なる汚れに、外国製の乗用車に多く用いられている窓枠のアルミ製のメッキモールの汚れがある。新車時は金属光を放っているが、経年につれ Fig. 1-5 のように鱗条痕に似た形状の白濁物質が付着する。これも除去することは困難で、現状、除去には機械的に磨くしか方法はない。金属自体が腐食して鱗条痕のように見えるのか、ガラス表面に形成する鱗条痕と同様の性質なのかは不明である。





Fig.1-5 メッキモールの劣化状況

### 1-3. 既往の研究

#### 1-3-1 鱗条痕の物理的生成メカニズム

車用ガラスの鱗状痕に関する研究報告は非常に少なく、新幹線に用いられているポリカーボネート複層ガラス表面が白濁する様子を調査した報告<sup>(2)</sup>と白濁物の除去法、防止法を検討した報告<sup>(3,4)</sup>があるのみで、ガラス表面に生成する鱗状痕を化学的視点で研究した報告は見当たらない。

一方、微粒子を含む液滴が蒸発すると鱗状痕が生成する物理的メカニズムはほぼ解明されている。液滴の蒸発はその縁から起こり、蒸発にともなって液滴中心部から縁へ水分が供給されるため、液滴内部には弱いマランゴニ対流が生じる<sup>(2)</sup>。蒸発にともなって液滴の自由表面は壊れていくため、対流によって縁に運ばれた微粒子は、リング状に残留するというメカニズムである<sup>(5)</sup>。

このようなメカニズムを実験で明確に示した研究がある。Niiyama and Kawai<sup>(6)</sup>は、液滴の蒸発過程における液滴中微粒子の有無について考察した。Fig. 1-6 は、超清浄なシリコンウェハ上に滴下した超純水液滴の乾燥過程であり、観察はスーパークリーンルーム内で行っている。したがって、基板や液滴中に存在する微粒子は非常に少ない条件である。超純水液滴の乾燥過程は、乾燥とともに液滴サイズは縮小し、液滴周囲（コンタクトライン）もほぼ円形を保ったまま小さくなっていく様子がわかる。最終的には、液滴の中心部分に凝集した鱗状痕が形成されるものの、この鱗状痕は、液滴中に溶解していた物質やわずかに残存していた微粒子が凝集したものであり、その大きさは一般的な鱗状痕よりも非常に小さい。

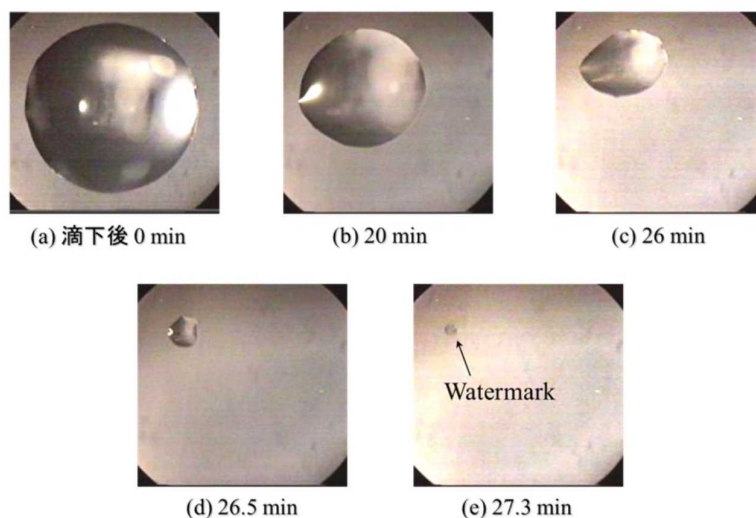


Fig. 1-6 超純水液滴の乾燥過程

(図の引用 : <http://www.adhesion.co.jp/technology/wet/0406.html>)

Fig.1-7 は、液滴内に微粒子が分散している場合の乾燥過程である。微粒子は PSL（ポリスチレンラテックス）であり、液体中では特定のゼータ電位で帯電しているため、微粒子は液体中では凝集しにくく、対流とともに液滴内を移動できる。Fig.1-7 から明らかのように、乾燥に伴い微粒子は中心部から周辺部へ移動し、乾燥が終わるまで液滴の大きさは変わらず、大きな鱗状痕を形成する。これは液滴内でのマランゴニ対流によるものである。すなわち、液滴内では中心部は下向きに対流し、基板近くでは周囲へ向かって流れ、最終的に中心部の頂上に戻る。これは、液滴の乾燥に伴う気化熱により液滴表面の温度が低下することに起因している（Fig.1-8）。

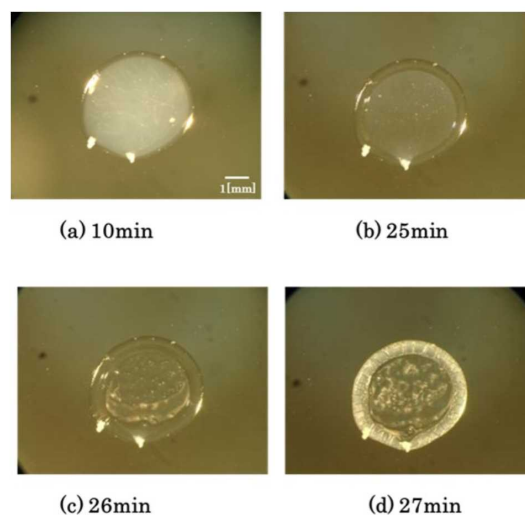


Fig. 1-7 微粒子を含有した液滴の乾燥過程と鱗状痕の生成  
 (図の引用：<http://www.adhesion.co.jp/technology/wet/0406.html>)

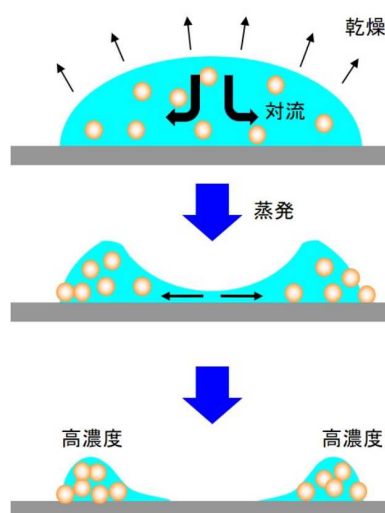


Fig. 1-8 微粒子を含有した液滴の鱗状痕の生成モデル  
 (図の引用：<http://www.adhesion.co.jp/technology/wet/0406.html>)

マランゴニ対流（効果）については、文献<sup>(7)</sup>に詳述がある。それによると、マランゴニ効果とは、表面張力が一様な液体層はその表面の曲率と内外圧力差が平衡する形状で静止状態を保つが、液体表面の温度や濃度が不均一の場合、それに応じて表面張力分布が発生し、その表面張力差によって界面に接する液体の運動が引き起こされる、というものである。Fig.1-8の様子は、まさにマランゴニ対流による現象である。

流れ、表面張力、伝熱（自然対流）を考慮したマランゴニ対流に関する計算解析（シミュレーション）の研究は、2010年頃からみられる<sup>(8)</sup>。ここでは、高分子溶液滴内におけるマランゴニ対流に及ぼす表面張力、浮力に起因する対流のシミュレーション結果を例示する。Fig.1-9は、Prandtl数  $Pr$ 、Schmidt数  $Sc$  を固定し、濃度差依存 Rayleigh数  $Ra_s$ 、濃度差依存 Marangoni数  $Ma_s$  を変化させて計算した結果である。 $Sc=1000$ ,  $Pr=10$ ,  $Ra_s=5$ 、無次元時間  $\tau = 1.8$  において、 $Ma_s$  を 1 および 10 とした場合の液滴内の濃度場および流動ベクトルは、 $Ma_s=1$  のとき液滴エッジ部で循環流は1つ発生し、 $Ma_s=10$  のときは2つ発生する現象がみられた。このように、液滴内のマランゴニ対流の物理的な現象および種々のパラメータの影響は、ほぼ解明されつつある。

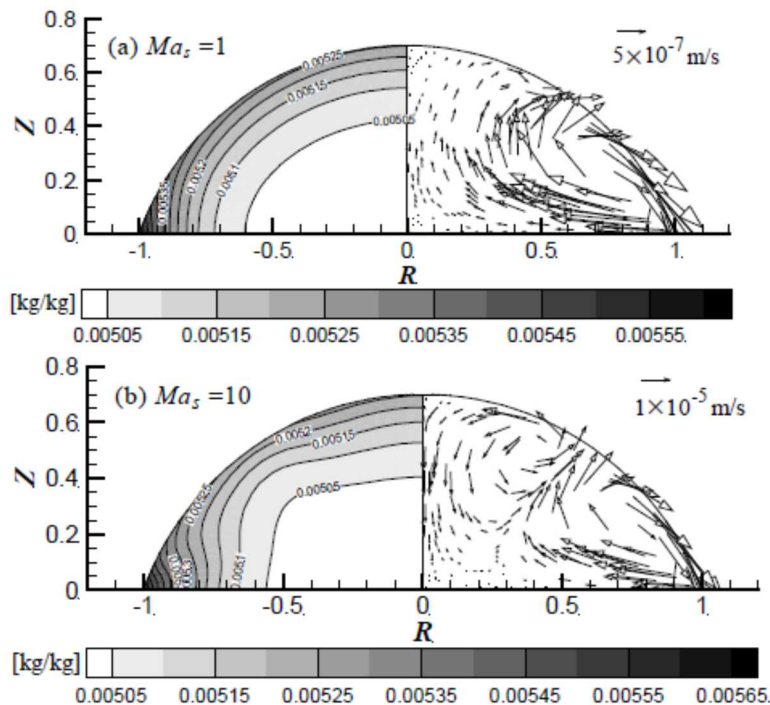


Fig.1-9 高分子液滴における自然対流のシミュレーション結果

### 1-3-2 鱗条痕の化学的生成メカニズム

JR 東海 新幹線鉄道事業本部 東京交番検査車両所による業務研究で興味深い報告がある<sup>9)</sup>。「ガラスは白濁防止に関する研究」において、新幹線の窓に鱗状痕の生成と抑制防止の記載がある。新幹線の窓は強度向上のためポリカーボネートコンポジット複層ガラスが採用されている。しかしポリカーボネートは紫外線に弱いためその欠点を補うために表面にはハードコートが塗布してある。よって新幹線の窓に形成されている鱗状痕はこのハードコートの上に有ることになる。この業務研究の報告では、鱗状痕の成分分析を行った結果、主成分はシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) であった。シリカは車体洗浄装置の洗浄水に含有されており、車体洗浄装置を通過後にシリカが付着されているらしい。又、シリカは各車両所の洗浄水に含有されている。この報告で鱗状痕発生メカニズムは次のように要約される。

- (i) ハードコートの表面は撥水性の箇所 ( $\text{CH}_3$ ) と、親水性の箇所 ( $\text{OH}$ ) が混在するため、洗浄水の通り道は固定化される。
- (ii) 洗浄水が蒸発を始めると、ハードコート内の親水性成分と洗浄水内のシリカとの間で化学反応を起こして結合することでシリカが付着する。
- (iii) 洗浄、乾燥のサイクルが繰り返されると、シリカの上に更にシリカが堆積し、成長する。

以上の報告から、ライムスケール、もしくはスケールとは違うため、ガラス表面に形成されるウォーターデポジットはシリカである可能性はあるが、ハードコートの成分などが不明なため断定はできない。また JR 東海の鱗状痕形成対策として、洗浄水からシリカを除去することにより問題は解決したとしている。

鱗条痕はシリカである可能性はあるが、洗車する水からシリカを抜くことは通常の設備では難しく、また一般家庭でなおさら難しい。よってガラス表面を何らかの方法で処理することにより、ウォーターデポジットを付き難くすること、そしてもし出来てしまったときは容易に除去できる方法を生み出すことは、社会において大変有意義である。

#### 1—4. 鱗条痕除去の現状

現状の除去の方法は、観光バスなど施工面積が大きい場合は、フッ酸を主成分とした強酸の薬剤を使用している。しかし作業員にとっては強酸による身体への影響が極めて危険である。またバスにとっては車体の塗装面に付着した場合、塗装自体を侵すことになる。ガラス面にとっても薬剤の付着時間が長すぎると、ガラス自体を侵しヘイズ（にじみ）を生むことになる。またこの廃液の処理にもそれなりの施設と、コストをかけることとなる。よってこの方法は作業員にとってもバスにとっても危険であるため、近年は減少傾向である。施工面積の比較的少ない乗用車などは、セリウム粉（酸化セリウム）を圧縮羊毛バフなどを使用してひたすら研磨して削り取る。時間がかかり労力を必要となるが、車両を傷つける心配も少なく、人体への影響も少ない。ただし、作業者の技術による仕上がり具合の差が大きく、時間をかけた割に研磨具合は期待通りとならない。よって近年は鱗状痕の溶解と研磨を併せたハイブリッド工法が主流となった。フッ酸ほどでは無いが酸性の強いシュウ酸などを主成分とする薬剤で鱗状痕を溶かしつつ研磨剤を使用して磨き、削り取る方法である（Fig.1-10）。それでも強い酸を使用するため、以下の制約が発生する。

- ① 中和剤は必要である。
- ② 強化ガラスは強い酸にも耐えられるが、通常フロートガラスでは酸性度合いを押しさえる。
- ③ 車体の塗装面にも中和剤が必要であり、注意も必要である。
- ④ 研磨作業にも時間は相変わらず必要である。

よって、抜本的に安全で且つ簡便な除去方法は存在していないのが現在である。



(a) セリウム粉



(b) セリウム粉を水で溶いたもの



(c) 羊毛圧縮バフ

Fig.1-10 薬剤で鱗状痕を溶かしつつ研磨剤を使用して磨き，削り取る方法

## 1—5. 鱗条痕生成抑制の現状

鱗条痕と水垢の形成物の化学的資質が違うことは、除去する際の薬剤での溶解性と研磨による物質の堅さによって明らかである。しかし、形成にかかわる要因（水滴中に含まれる元素）はほぼ同じと思われる。

- ① 形成には水が必要であり、その水分中の成分が主成分であろう。
- ② 水分がガラス表面に残り、水分のみ蒸発し水分中にある物質が残留する。

この点は明らかなことから、現状の抑制方法として、水分を撥水させる撥水剤を表面に塗布し、水分とガラスが直に接することを物理的に防ぐ事である。

親水性であるガラス表面にシリコンもしくはフッ素を媒介として撥水基を作る。水は図のように撥水基の上に乗ることにより、粒状の撥水状態となる。水分などは撥水基の上に乗っているため、直接ガラスと接することはかなり防ぐことが出来る。

しかし撥水基の寿命はそれほど長くなく、こまめな撥水剤塗布が必要となる。また、撥水基の上部に水分が水玉状に残ることになるため、水玉によるレンズ効果と太陽光により、温度の上昇が起これ水分が急速に蒸発する。それと同時に水分中にある成分が残留するのみならず、焼き付く様に残留する。結局ライムスケールと思われるが、ウォーターデポジット状に撥水基表面に焼き付く様に残留する。ガラス表面と直接固着していないので、撥水基を切ることでこのライムスケールを取り除く事はできるが、表面上ウォーターデポジットと似たようになるため、あまり多く採用はされていない。

又、撥水基の寿命にもばらつきが起これ、車両の管理状況によって大きく変わる。Fig.1-11 は、フロントガラスに撥水施行を施した車両である。車両を管理している場所の左側には、樹木があり、その影響なのか左半分の撥水作用が、かなり早いペースで失われる。このようにばらつきが多く出ると、車両を管理する上で統一性が失われ、信頼度の低下から抜本的な対策とはならない。





Fig.1-11 車両の管理状況に置ける撥水基の差

ガラス表面，車体表面に水分を直接触れさせない方法として，PET 樹脂フィルムや，塩ビフィルムを施工する事もあるが，PET フィルムは紫外線に弱く，塩ビフィルムは透明度に欠けるため，普及はしていない。

ちなみに，豊橋観光バスの協力の下，株式会社 I K C と共同で透明フィルムを観光バスの窓に貼り付け経過観察を行った。一般的にガラスの外側の面に貼り付けるフィルムには，ハードコート（傷の抑制）処理がされていない。これはハードコート自体が紫外線に弱く，PET フィルムへのハードコート処理は，困難とされてきた。しかし，株式会社 I K C の技術により，ハードコート処理に成功したため，観察実験を行った。



Fig.1-12 P E T フィルムの劣化

Fig.1-12 に示す写真の通り、フィルム自体の劣化もあるが、バスの洗車はブラシの付いた洗車機を使用するため、そのブラシに耐えることが根本的に出来なかった。ハードコートとは言え、一般生活レベルでの傷付き防止効果を期待する物であり、ブラシ洗車には到底耐えることが出来なかった。よって、フィルムによる物理的なウォーターデポジション生成抑制法は難しいと判断する。

「汚れないガラス」と称して各ガラスメーカーは、光触媒を利用した製品を販売している<sup>(10)</sup>。酸化チタンをある種の方法でガラス表面にコーティングしている。光触媒には光分解作用と光親水化作用の2つの作用メカニズムがある。光分解作用により堆積する hidrocarbon を分解することにより、常にフレッシュな酸化チタン表面を露出させ続けることが出来る。そして光親水化作用により、雨や散水により水分が汚れの下側に回り込み、汚れを包み込んで洗い流す、光界面活性とでも呼ぶべき効果が期待される。このようなガラスは建築物に採用され、特に高層ビルなどに多い。建物なのでほぼ雨水に対する効果であって、車両の洗車には地下水を使用する場合も多く、その点の効果は不明である。車両用のガラスには光触媒コーティングガラスの採用は無い。むしろ撥水ガラスの市場である。

## 第一章 参考文献

- 1) R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, “Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops”, *Nature*, Vol.389, No.6653, p.827–829 (1997)
- 2) 川口直人, 田村真吾, 尺長勇紀, 東 裕通, 佐々木祐馬: 業務研究 ガラス白濁防止に関する研究, 日本鉄道車両機械技術協会誌 R&m, Vol.20, No.8, p.50-53 (2012)
- 3) 香川英明, ガラスの白濁汚れの除去と防止, *Rolling stock & machinery* / 日本鉄道車両機械技術協会, 18(5), 32-35, G(2010-05)
- 4) 永渕正義, 本小輝晃, 佐野雅典, シリカ除去装置の信頼性向上に関する研究, *Rolling stock & machinery* / 日本鉄道車両機械技術協会, 21(11), 45-49, G3(2013-11)
- 5) Y. Ooi, I. Hanasaki, D. Mizumura, Y. Matsuda, “Suppressing the coffee-ring effect of colloidal droplets by dispersed cellulose nanofibers”, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol.18, No.1, p.316–324 (2017).
- 6) T. Niiyama, A. Kawai, Formation Factors of Watermark for Immersion Lithography, *The Japan Society of Applied Physics, Japanese Journal of Applied Physics*, 45, Part 1(6B), 2006.
- 7) 今石宣之, マランゴニ対流の基礎, *Int. J. Microgravity Sci.* 31, 2014.
- 8) 南里功美ら, 基板上的高分子溶液滴におけるマランゴニ対流の解析, 第12回化学工学会学生発表会予稿集, I19, (福岡), 2010.
- 9) 香川英明: 業務研究 ガラスの白濁汚れの除去と防止, 日本鉄道車両機械技術協会誌 R&m, Vol.18, No.8, p.32-35 (2010)
- 10) 安崎利明 汚れない窓ガラス 表面科学, Vol.26, No.11, pp. 700-703, (2005)

## 第二章 鱗状痕の生成とその元素組成

本章では、鱗状痕の元素組成を明らかにすることを目的として、鱗状痕の生成実験と化学組成分析を行った。

### 2-1. 実験方法

Fig.2-1 にガラス表面に鱗状痕を生成させる手順を述べる。ガラスの試験片として顕微鏡観察用の市販スライドガラス（ソーダ石灰ガラス，15 mm 角，厚さ 1 mm）を用いた。ソーダ石灰ガラスは， $\text{SiO}_2$  を主成分とし， $\text{Na}_2\text{O}$ ， $\text{CaO}$ ， $\text{MgO}$  を含有するガラスで，車用のみならず建築物用としても広く使われている<sup>(1)</sup>。

本実験では，洗車によく用いられる地下水と水道水に加え，降雨で車が濡れることを考慮して雨水を準備した。地下水は実際にあるバス会社の洗車に使われている水であり，洗車後に鱗状痕が生成するという事実から鱗状痕生成再現用の水として使用した。同様に，家庭での洗車（水道水使用）や雨上がりにも鱗状痕が生成する事実から，豊橋市の水道水と豊橋市で採取した雨水を鱗状痕生成再現用の水として使用した。

マイクロピペットを用いて，ガラス表面に水を 10  $\mu\text{L}$  滴下して液滴をつくり，ホットプレートによりガラス裏面を 40°C に加熱して液滴を蒸発させた。この液滴が完全に蒸発した後，2 回目の滴下，蒸発操作を行った。合計 5 回の滴下，蒸発操作を繰り返して水滴痕を生成させた。水滴痕から水溶性物質を除去するため，蒸留水中で超音波洗浄を行い，その後，室温のデシケータ内で乾燥させた。水滴痕サンプルは各々の水について 200 枚以上作成し，重量計測や化学組成分析を行った。

滴下水中の元素分析（イオン濃度）は，誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-AES，日立 P-4010）を用いて定量分析した。鱗状痕の観察には走査型電子顕微鏡（SEM，日立 S-4300）を用いた。鱗状痕の化学組成は，走査型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー（EDX）およびマイクロ表面分析が可能な顕微レーザーラマン分光分析（Renishaw 製，in Via）により定性分析を行った。

表面分析を行う前に全てのサンプルにオスミウムコーティングを 20 秒間施工した。この時，オスミウムの膜厚は約 20 nm である。オスミウムコーターは，岐阜大学機器分析センターの NE-01044 を使用した。

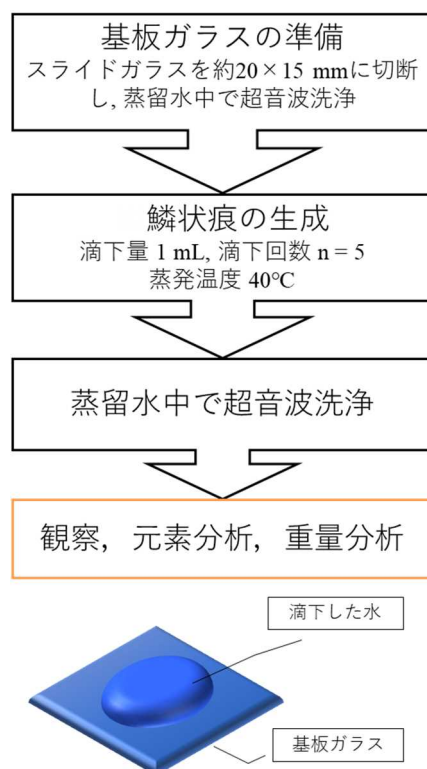


Fig. 2-1 Experimental procedure for elemental analysis of the ring deposits

## 2-2. 水に含有する元素

Fig. 2-2 に使用した地下水, 水道水, 雨水に含まれる各種元素濃度の測定結果を示す。水道水を例にとると, このほか硝酸態窒素やフッ素など測定元素以外の元素も存在するが<sup>(12)</sup>, ここでは濃度の高い主要な元素について測定した。

どの水にも Si, Na, K, Mg, Ca が含有しているが, 雨水のみアンモニウムイオンが検知された。雨水中のアンモニウムイオンは植物や動物糞尿の地中分解とその揮発に由来するもので, 雨水特有の元素であると言える<sup>(13)</sup>。

地下水の Si, Na, K, Mg 濃度は水道水や雨水に比較して高く, Ca も比較的高濃度であった。雨水の各元素濃度は他の水に比較して最も低かった。水道水は Ca 濃度が他に比べて最も高かった。

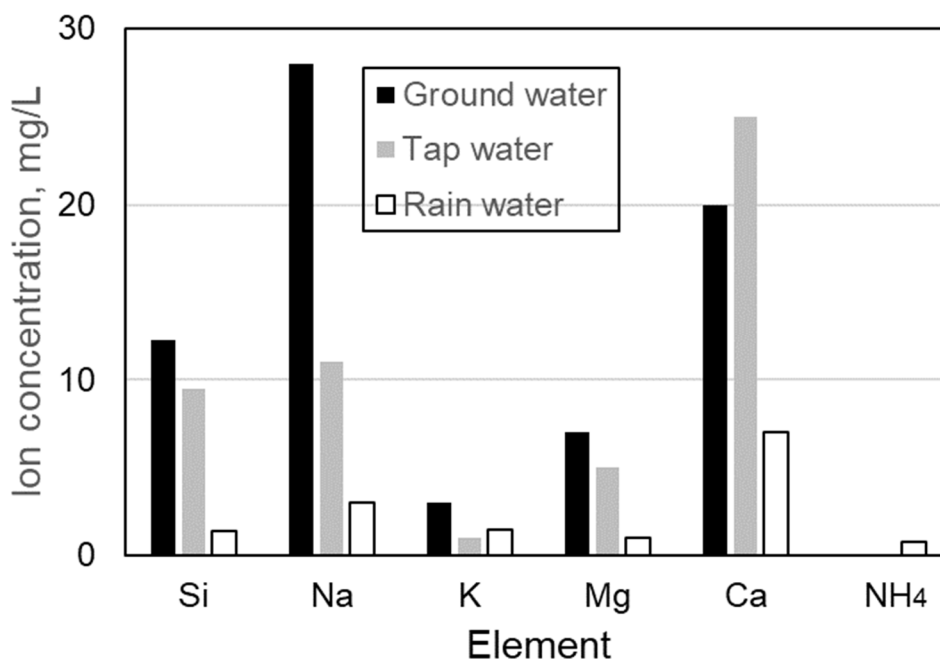


Fig. 2-2 Elemental analysis of the various water

### 2-3. 鱗状痕に含有する元素

#### 2-3-1 SEM-EDX 分析

Fig. 2-3 は前述の手順で作成した地下水の鱗状痕の SEM 写真である。また、Fig. 2-4 (a), (b) は水道水の鱗状痕の SEM 写真である。矢印に沿って鱗状痕が生成している。Fig. 2-3 の鱗状痕の厚さは 0.2 mm 程度であり、図右下方向にあるリング中央部にも若干の付着痕が観察できるが、鱗状痕が支配的である。鱗状痕はガラス表面と強固に結合している様子で、純水での超音波洗浄や指でこすったりしても簡単に取り除くことはできなかった。

Fig. 2-5 は厚さ 0.5  $\mu\text{m}$  程度の非常に薄い鱗状痕の SEM-EDX 濃淡画像である。濃い部分が Si の存在を示しており、リング全体に Si が存在していることがわかる。多くのサンプルについて同様の分析を行ったところ、水の種類やリングの厚さに関係なく、Si は鱗状痕の主要な元素であることがわかった。また、濃度は低い Na, Mg, K, Ca といった水に含有する元素はすべて検知された。

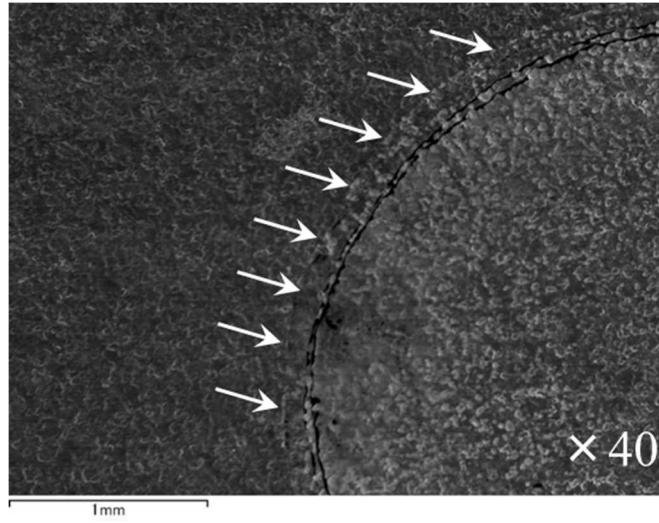


Fig. 2-3 SEM image of ring deposit of the groundwater

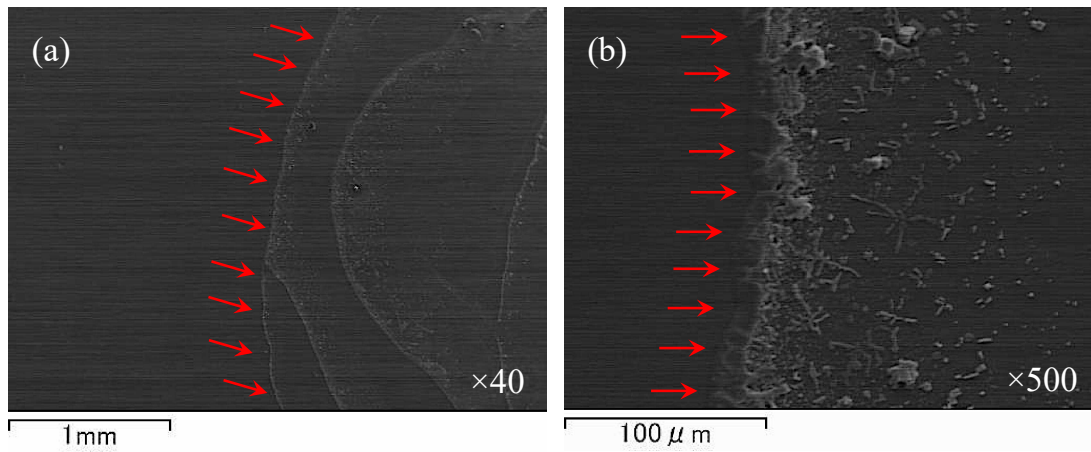
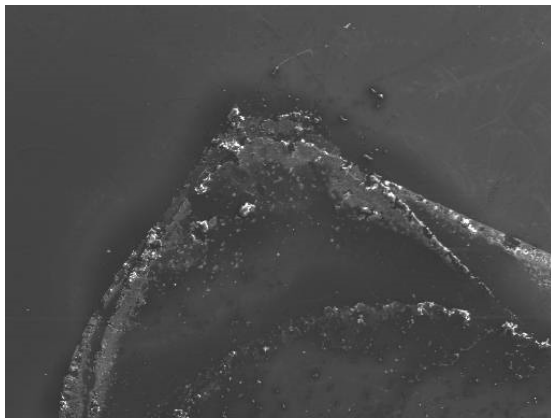


Fig. 2-4 SEM images of ion deposit on glass surface dropped by tap water

(a) 40x magnification, (b) 500x magnification

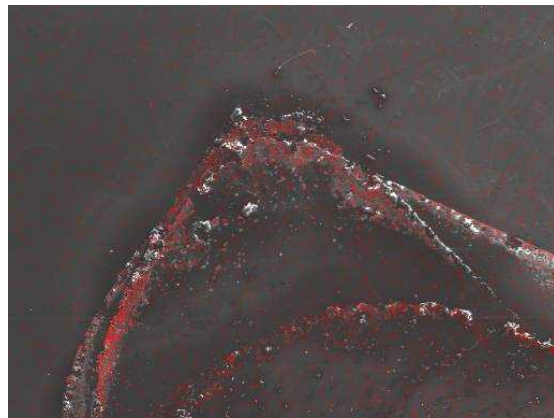


元素分布表示前



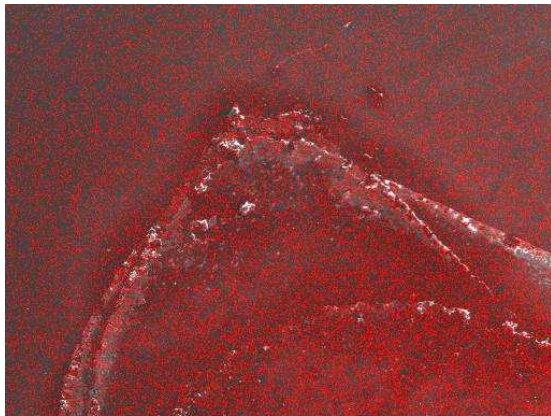
2 μm

ケイ素分布



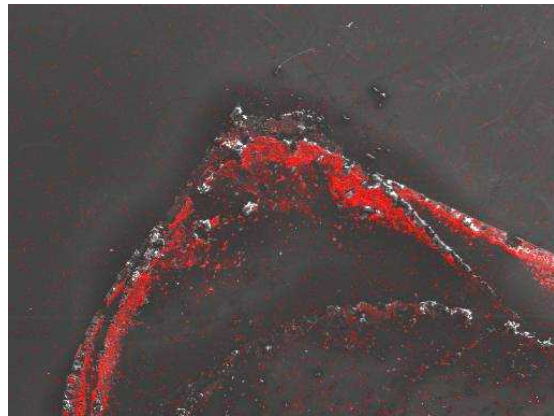
2 μm

酸素分布



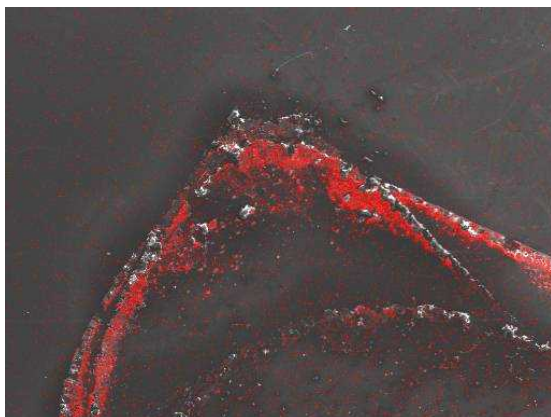
2 μm

ナトリウム分布



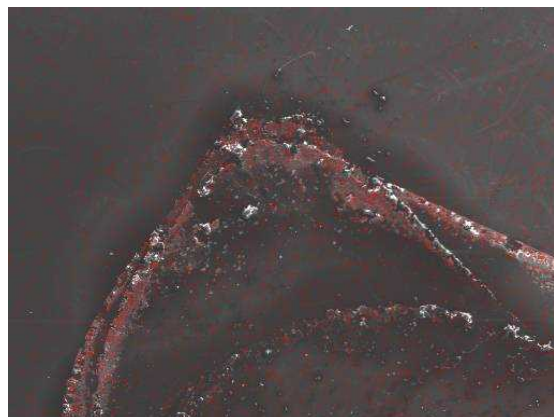
2 μm

塩素分布



2 μm

マグネシウム分布

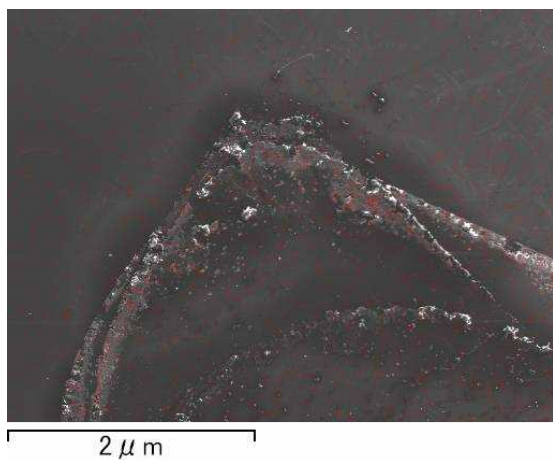


2 μm

Fig. 2-5 SEM-EDX image of a thin ring deposit of the groundwater.



### カリウム分布



### カルシウム分布

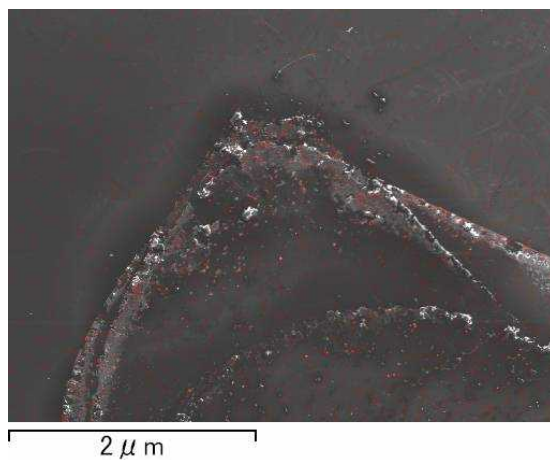


Fig. 2-5 (Continued) SEM-EDX image of a thin ring deposit of the groundwater

### 2-3-2 顕微レーザーラマン分光分析

Fig. 2-6 は、波長 514.5 nm、ビーム径 10  $\mu\text{m}$  のアルゴンレーザーをサンプルに照射した時に得られたラマンスペクトルである。サンプルは、 $\text{SiO}_2$  標準物質（粒子）表面、ガラス表面、および鱗状痕表面である。Fig. 2-6(a)に見られるように  $\text{SiO}_2$  は波数  $463\text{ cm}^{-1}$  に非常にシャープなピークを示す。ガラス表面は 2 つの山から成るブロードなスペクトルである (Fig. 2-6(b))。鱗状痕のラマンスペクトルは、ガラス表面のスペクトルの上に  $\text{SiO}_2$  のスペクトルが加わった形となった (Fig. 2-6(c))。Fig. 2-5 の結果とあわせて考えると、鱗状痕は Si を含む化合物が主成分であることがわかる。

Fig. 2-7 は実車から採取した鱗状痕（窓から物理的にはぎとった粒子）を SEM-EDX で定量分析した結果である。酸化物を構成する酸素（O）を除くと、Si が主成分であり、Na, Ca, Mg, Al, K, Fe の順に多く含まれていた。これは Fig. 2-6 で示した本実験の SEM-EDX の定性分析結果と同様であった。これより本実験で生成した鱗状痕は、実際の性状と同様であると言える。

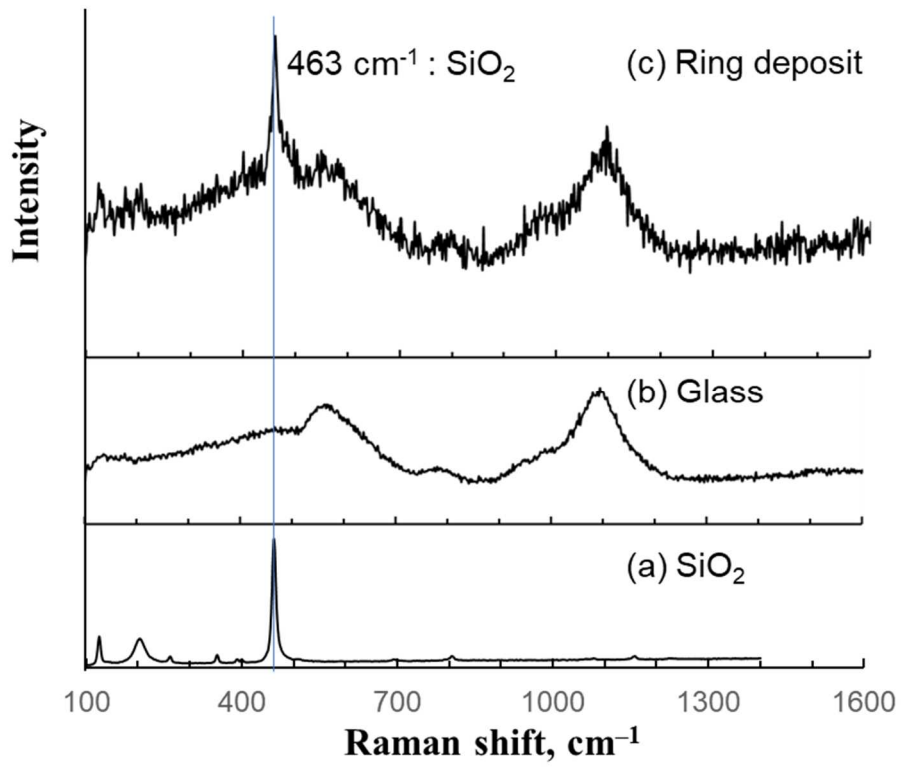


Fig. 2-6 Raman spectra of a ring deposit on the glass

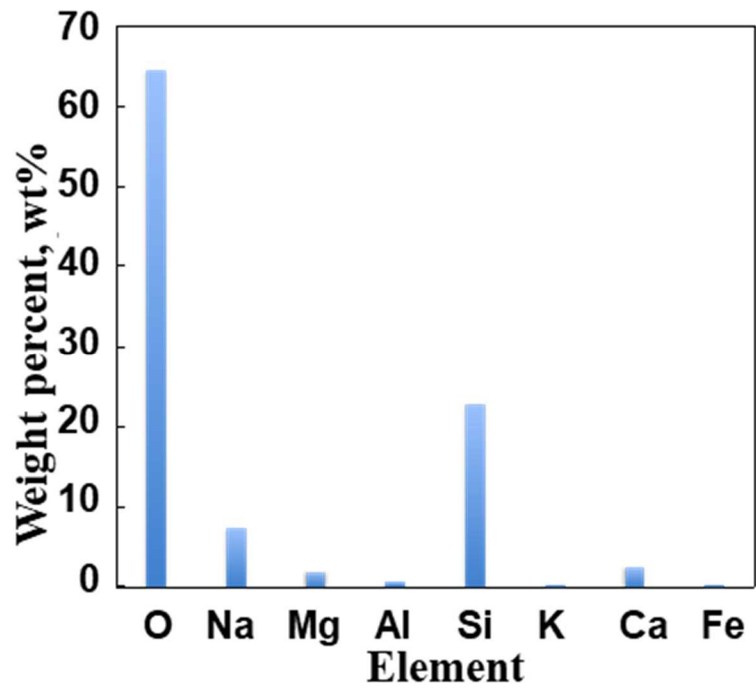


Fig. 2-7 Elemental analysis of ring deposit particles of an actual car window

## 2-4. 鱗状痕の生成量

鱗状痕がついた試験片 100 枚の重量をセミマイクロ天秤で測定し、ブランクの試験片重量を差し引くことにより、鱗状痕の重量を測定した。Fig. 2-8 は水中の Si 含有濃度に対して試験片 100 枚分の鱗状痕重量をプロットした図である。図中 Si 濃度 17 mg/L のプロットは地下水であるが、Fig. 2-3 で示した地下水とは採取日が異なるものである。また、図中の点線は水中に含有する Si がすべてガラス上に残留すると仮定した時の試験片 100 枚分の Si 重量 (Si マスバランス値) である。

水中 Si 濃度が増加するに従って鱗状痕重量も増加したが、Si 濃度の低い雨水と水道水は Si マスバランス値よりも低く、Si 濃度の高い地下水 2 種は Si マスバランス値よりも高くなった。この要因は次項で考察する。

Fig. 2-8 から Si 濃度 12 mg/L の地下水の鱗状痕重量は、50  $\mu$ L 滴下した試験片 1 枚あたり約 1  $\mu$ g であることがわかった。

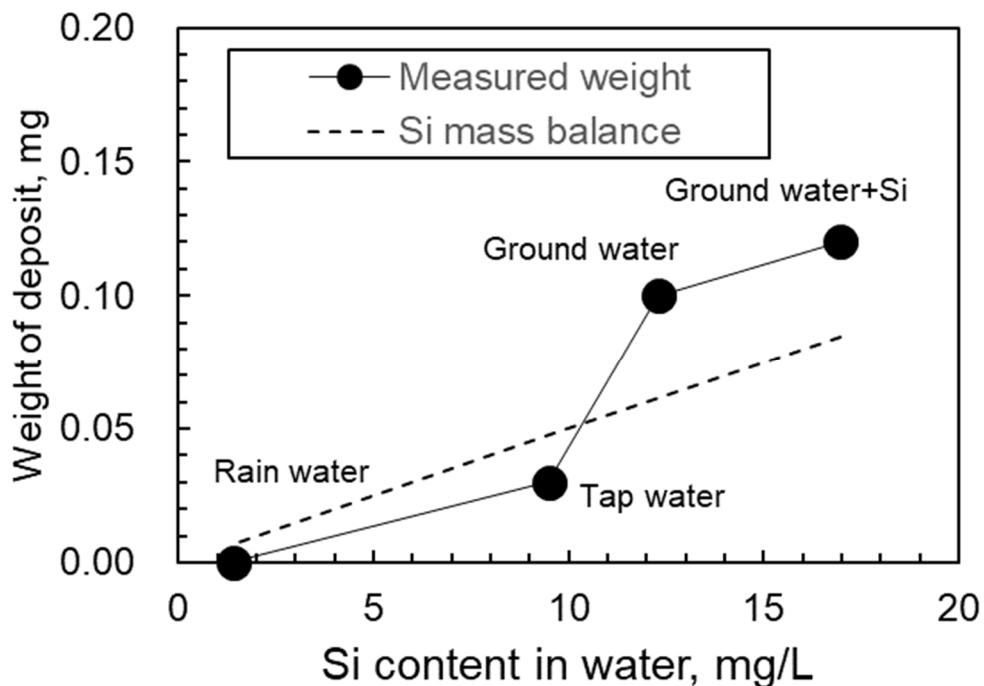


Fig. 2-8 Relation between Si content in water and weight of deposit material on glass surface

## 2-5. 金属への鱗状痕の生成

前項までは、車用ガラスに付着する鱗状痕について検討しするため、基板をガラスとした。鱗状痕は車体の塗装表面や金属部分にも付着する。車体に生成する鱗状痕は本研究の主題ではないが、本実験手法で金属表面に鱗状痕が生成するか試した。

金属サンプル3種（アルミニウム板、鉄板、ステンレス板）の試験片を用意し、前項と同様の手順で鱗状痕生成実験を行った。ただし、滴下水として 16.95 ppm ケイ素溶液（蒸留水に  $\text{SiO}_2$  を混合し、 $\text{Si}$  イオンを溶出させることで調整）を用いた。

Fig. 2-9(a), (b), (c)はそれぞれアルミニウム板、鉄板、ステンレス板表面に生成した鱗状痕の SEM 写真である。ガラスサンプルと同様、全ての金属サンプルにおいて鱗状痕の生成を確認した。

Fig. 2-10, Fig.2-11, Fig.2-12 はそれぞれアルミニウム板、鉄板、ステンレス板表面に生成した鱗状痕の SEM-EDX による  $\text{Si}$  濃度分布である。どの金属にも  $\text{Si}$  を含む化合物が生成していることが明らかとなった。

Fig. 2-13(a), (b), (c)はそれぞれアルミニウム板、鉄板、ステンレス板表面に生成した鱗状痕のレーザーラマン分光スペクトルである。どの金属にも  $\text{SiO}_2$  を含む化合物が生成していることが明らかとなった。

境らは、金属表面へのシリカスケールの付着は、酸化された金属表面での  $\text{Si}$  イオンのシロキサン結合 ( $\text{Si-O-Si}$ ) であると推定している<sup>(14)</sup>。

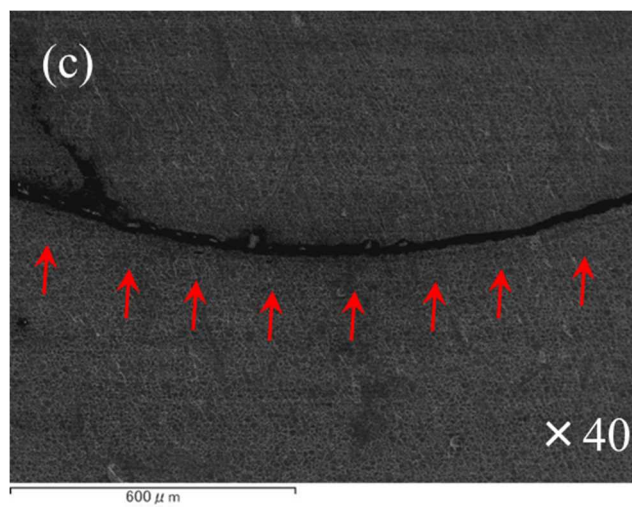
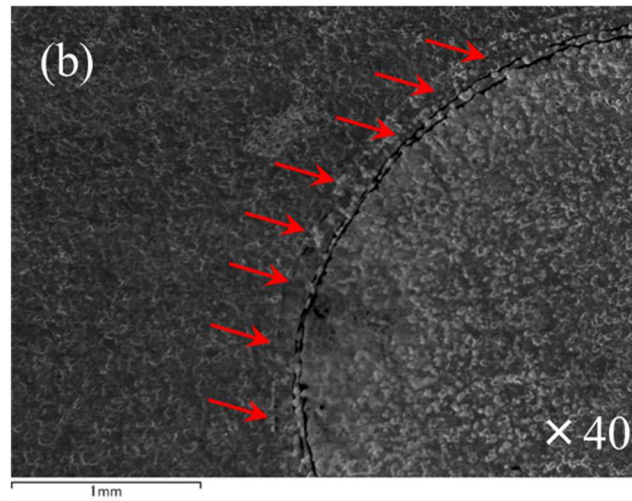
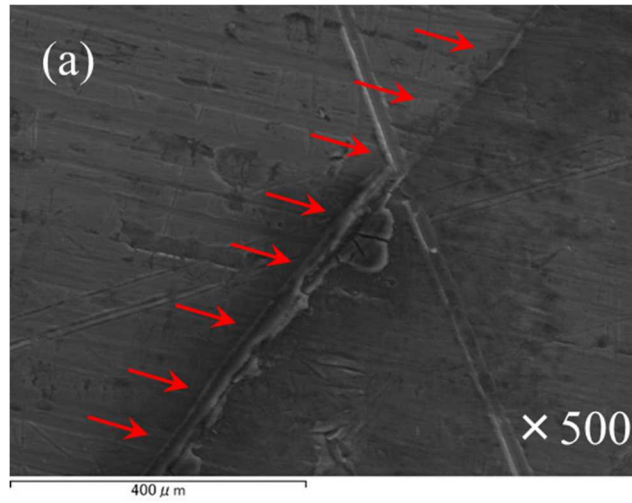


Fig. 2-9 SEM images of ring deposits. (a) Aluminum plate, (b) Iron plate, (c) Stainless steel plate.

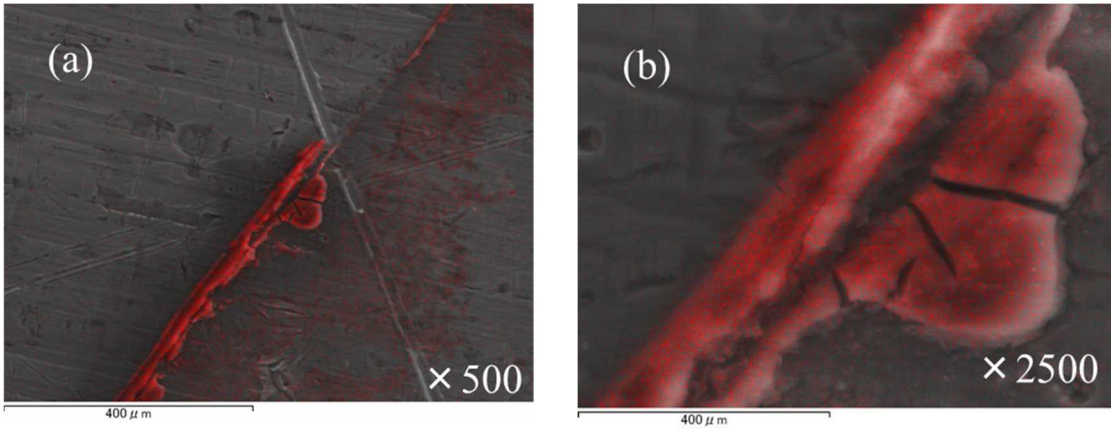


Fig. 2-10 Si distribution by SEM-EDX for aluminum plate surface

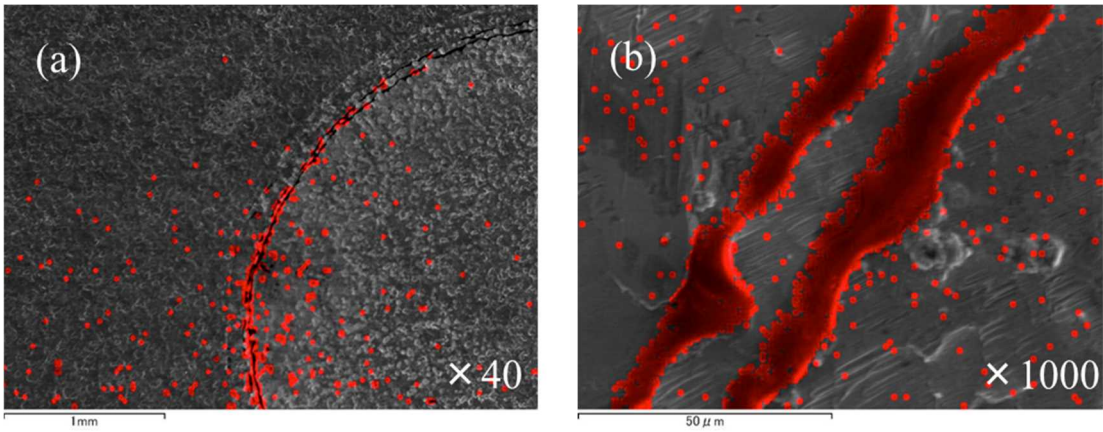


Fig. 2-11 Si distribution by SEM-EDX for iron plate surface

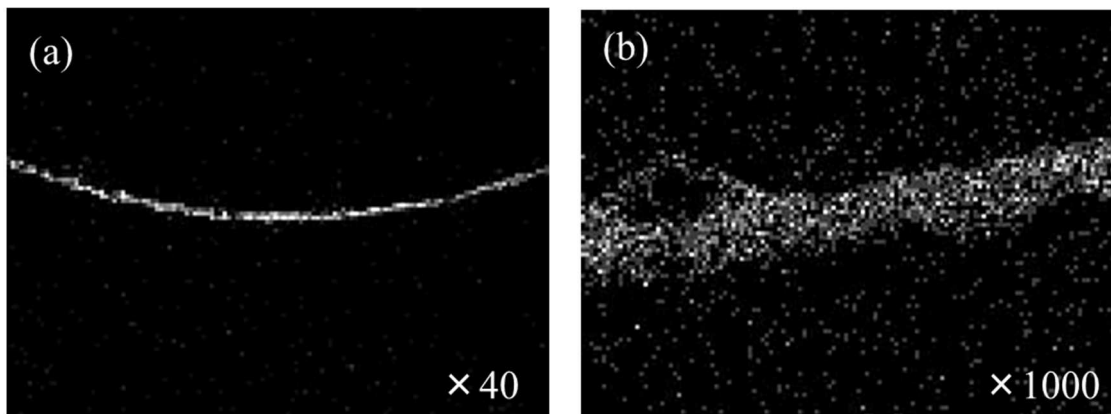


Fig. 2-12 Si distribution by SEM-EDX for Stainless steel plate surface



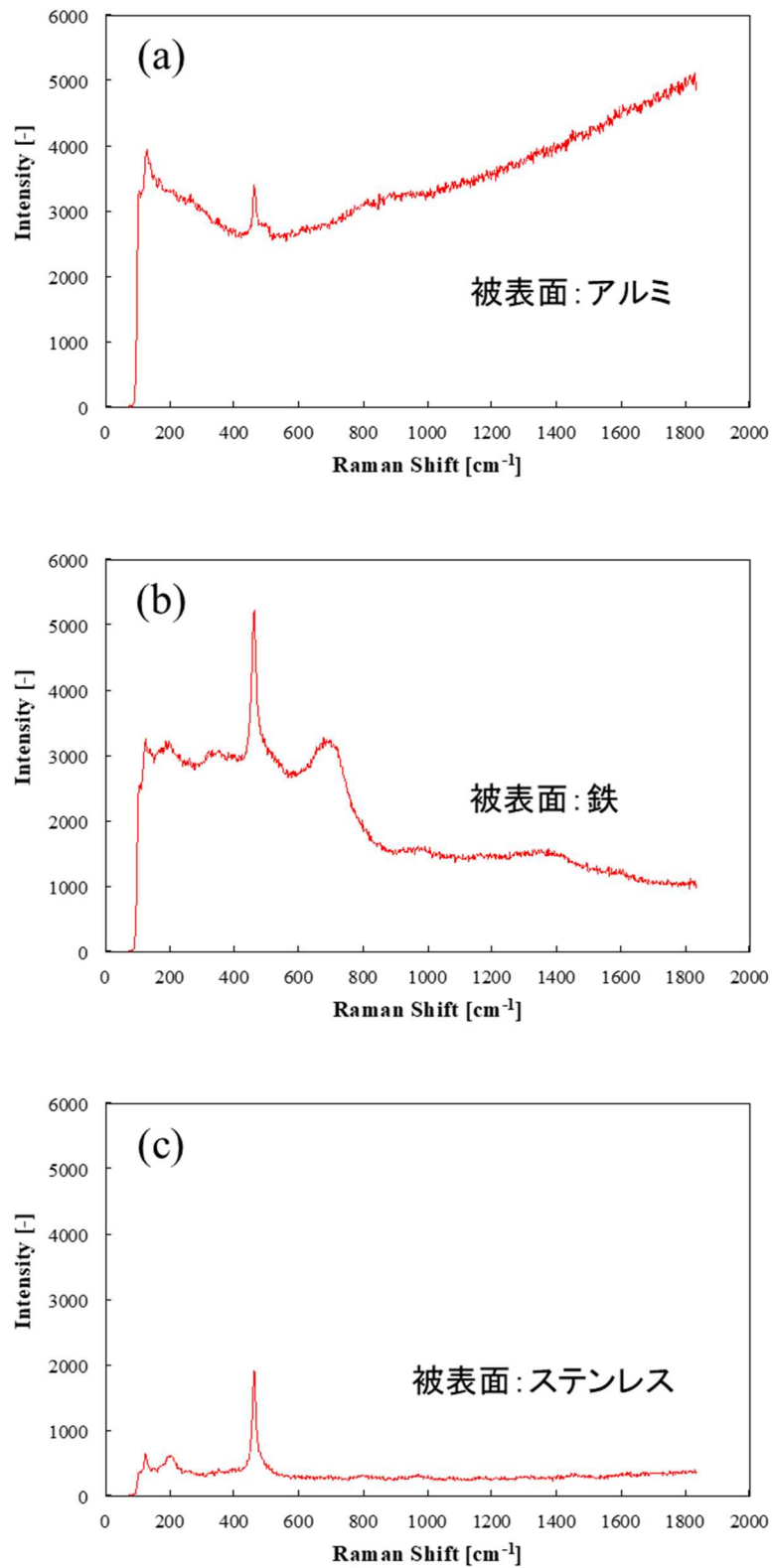


Fig. 2-13 Results of the Raman spectroscopy. (a) Aluminum sample, (b) Iron sample, (c) Stainless steel sample.

## 第二章 参考文献

- 11) 作花済夫著, ガラス化学の基礎と応用, 内田老鶴圃, p.9-10 (1997)
- 12) 水道水質データベース, <http://www.jwwa.or.jp/mizu/> (2020. 2.15 閲覧)
- 13) The Essential Guide to Environmental Chemistry, Georg Schwedt, WILEY, pp.10-13 (1996)
- 14) 境 昌宏, 一木智康, シリカスケールの形成メカニズムに関する研究, 室蘭工業大学地域共同研究開発センター研究報告, 23, pp.8-11 (2013)



## 第三章 鱗状痕の化学的生成メカニズム

### 3-1. 化学的生成メカニズムの推定

微粒子を含む液滴から鱗状痕が生成する物理的メカニズム<sup>(1,6)</sup>と本実験結果（主に  $\text{SiO}_2$  を含む化合物が鱗状痕としてガラス表面に固着）から、鱗状痕の化学的生成メカニズムを推定する。

まず液滴内に微粒子が生成する過程を考える。水滴の蒸発過程におけるマランゴニ対流による流れのなかで水に含まれる元素同士の化学反応により微粒子を生成するものとする。次に鱗状痕の生成過程であるが、生成した微粒子がマランゴニ対流によって水滴の縁に運ばれリング状となり、ガラス表面と微粒子が接触する界面で化学結合するものとする。すなわち、液滴内微粒子生成反応および微粒子とガラス表面との化学反応から成る逐次反応を鱗状痕の化学的生成メカニズムとして考えることができる。

この化学的生成メカニズムをもとに Fig. 2-8 における Si マスバランス値と実測値との差異の理由を考える。微粒子の生成が反応速度論に従うとすると、液滴内での微粒子生成量は反応物（元素）の濃度に依存する。同様に、鱗状痕の生成量は、微粒子濃度に依存する。すなわち、雨水や水道水は Si 含有濃度が低いため微粒子生成反応速度が遅く、微粒子生成量が少なくなり、Si マスバランス値よりも鱗状痕の重量が少なくなったと考えられる。一方、地下水は Si 含有濃度が高いため微粒子生成反応速度が速く、微粒子生成量が多くなり Si マスバランス値よりも重量が多くなったと考えられる。

### 3-2. 熱力学的平衡計算

鱗状痕の化合物形態を推定するため、多成分系の熱力学的平衡組成を計算できるソフトウェア「FactSage 7.3」<sup>(15)</sup>で検討した。FactSage 7.3 は熱力学データベースが充実しており、気体、液体、固体の混合系を扱えるため、鱗状痕の化学組成の推定に適している。

Fig. 3-1 は FactSage 7.3 のメニュー画面であり、「Equilib」ボタンの選択によって平衡計算を開始できる。平衡計算にあたって重要なのが熱力学データベースである。FactSage は、Fig. 3-2 に示すように「FactPS」、「FToxid」、「FTsolt」などの多種類のデータベース群があり、反応成分や生成化合物の種類によって選定（場合によっては複数）する。ここでは反応物が単純な元素であるので熱力学データベースは「FactPS」を選定した。

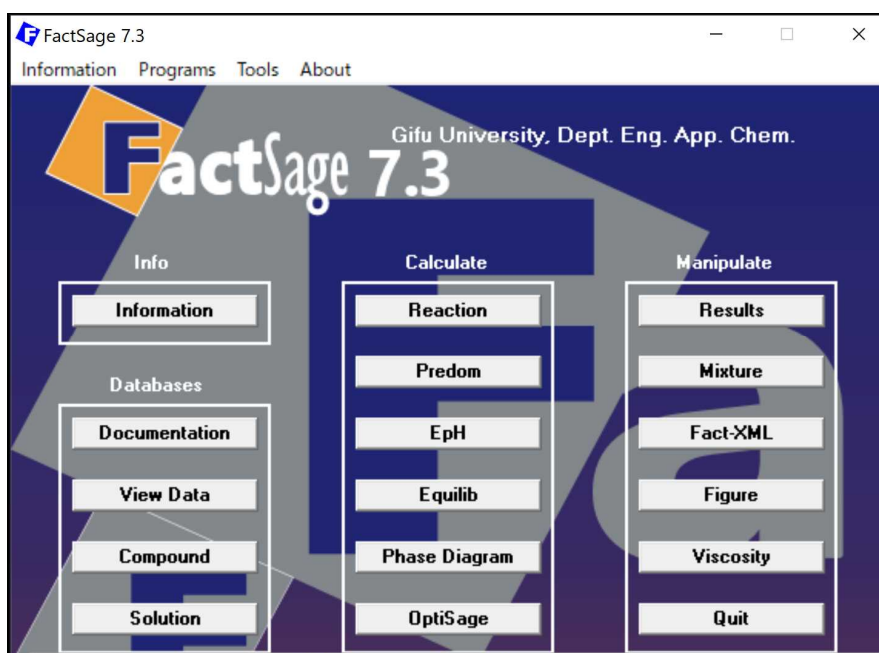


Fig. 3-1 Menu screen of FactSage 7.3 for thermodynamic equilibrium calculation

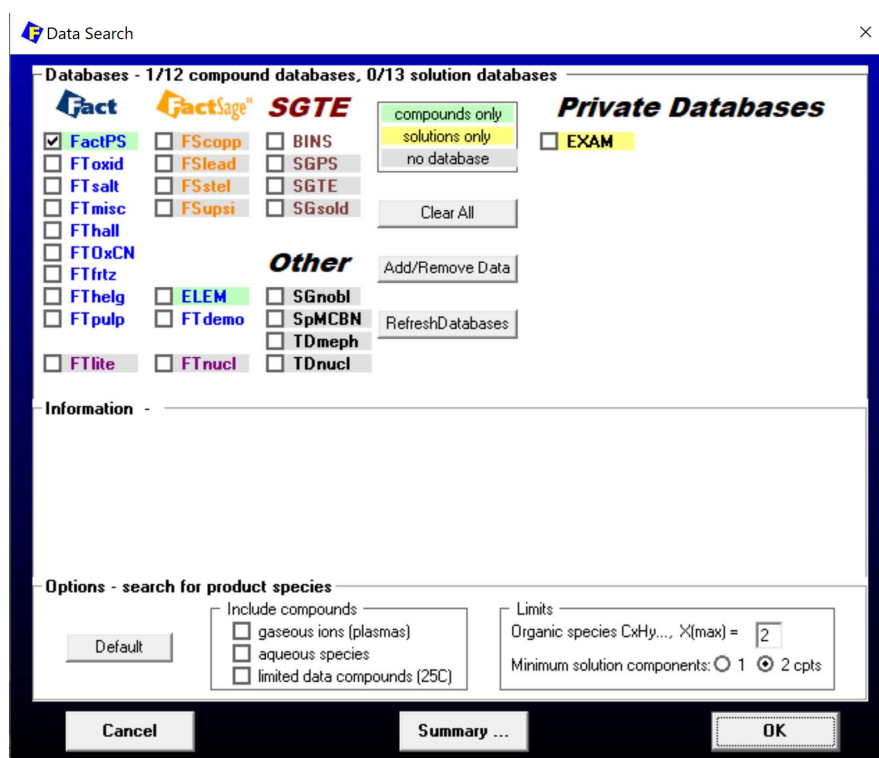


Fig. 3-2 Various database prepared in the FactSage 7.3

### 3-3. 鱗状痕の平衡組成

鱗状痕の化学的生成メカニズムとして、水滴内における微粒子生成反応および微粒子とガラス表面の反応を推定した。そのメカニズムの実験的検証は、微小反応容積かつ微量濃度の反応場のため極めて困難であるため、熱力学的平衡計算（以下、平衡計算と記す）により、鱗状痕の化合物形態を推定する。

#### 3-3-1. ソーダ石灰ガラスの化合物形態

まず、試験片表面（ソーダ石灰ガラス）の化学形態を平衡計算で推定する。文献<sup>(16)</sup>からソーダ石灰ガラスの組成を SiO<sub>2</sub> 72 wt%, Na<sub>2</sub>O 16 wt%, CaO 5 wt%, MgO 6 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 wt% とし、温度 20 °C、重量 100 g を基準として平衡計算を行った。FactSage への入力値は下表 Table 3-1 に示すとおりである。

平衡計算結果を Table 3-2 に示す。ソーダ石灰ガラス表面は、Table 3-2 に示した 5 種類の化合物形態および存在割合から成ると推定された。

Table 3-1 Dataset for chemical compounds estimation of the glass

Quantity(g)	Species	Phase	T(C)	P(total)**	Stream#	Data
72	SiO2	solid-1 Quartz(l)	20	1.0	1	
+ 16	Na2O	solid-1 Solid-A	20	1.0	1	
+ 5	CaO	solid Lime	20	1.0	1	
+ 6	MgO	solid Periclase	20	1.0	1	
+ 1	Al2O3	solid-1 gamma	20	1.0	1	

Table 3-2 Chemical compounds of a soda lime glass by thermodynamic equilibrium calculation

Compound	wt%
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	39.82
SiO <sub>2</sub>	22.53
Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	17.56
MgSiO <sub>3</sub>	14.95
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	5.14

### 3-3-2. 液滴内に生成する微粒子の化合物形態

Table 3-3 は水 1.0 g を基準とした地下水の元素組成であり (Fig. 2-2 に等しい), この値を平衡計算の初期値とした。地下水への溶存酸素濃度 (O) は測定していないが, ここでは 20°Cでの飽和溶存酸素濃度を設定した<sup>(17, 18)</sup>。Table 3-4 には FactSage への入力値を示す。

Table 3-3 Chemical species and its weight in ground water for thermodynamic equilibrium calculation

Species	Weight, g
H <sub>2</sub> O	1.0
O	8.8×10 <sup>-6</sup>
Si	12×10 <sup>-6</sup>
Na	28×10 <sup>-6</sup>
Ca	20×10 <sup>-6</sup>
Mg	7×10 <sup>-6</sup>
K	3×10 <sup>-6</sup>

Table 3-4 Dataset for chemical compounds estimation of particles in groundwater

Quantity(g)	Species	Phase	T(C)	P(total)**
1	H2O	liquid	20	1.0
+ 12E-6	Si	solid	20	1.0
+ 28E-6	Na	solid	20	1.0
+ 3E-6	K	solid	20	1.0
+ 7E-6	Mg	solid	20	1.0
+ 20E-6	Ca	solid-1	20	1.0
+ 8.84E-6	O	gas	20	1.0

Fig. 3-3 は 20~200°Cの温度範囲で平衡計算した結果 (平衡組成) である。100°C以下では Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> を主として, Mg(OH)<sub>2</sub>, NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> の 5 成分の化合物の微粒子が生成することが推定された。Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> は水滴 1 g あたり 0.69 μg 生成する。平衡組成は十分な反応時間における生成物の組成であり, 反応速度は関係なく, Fig. 3-3 の結果が各成分の最大生成量となる。実際は反応速度に影響されるため, Fig. 3-3 の結果よりも少ない生成量となる。水の蒸発温度 100°Cを越えると平衡組成に変化がみられるが, Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub> が主成分であることに変わりはない。

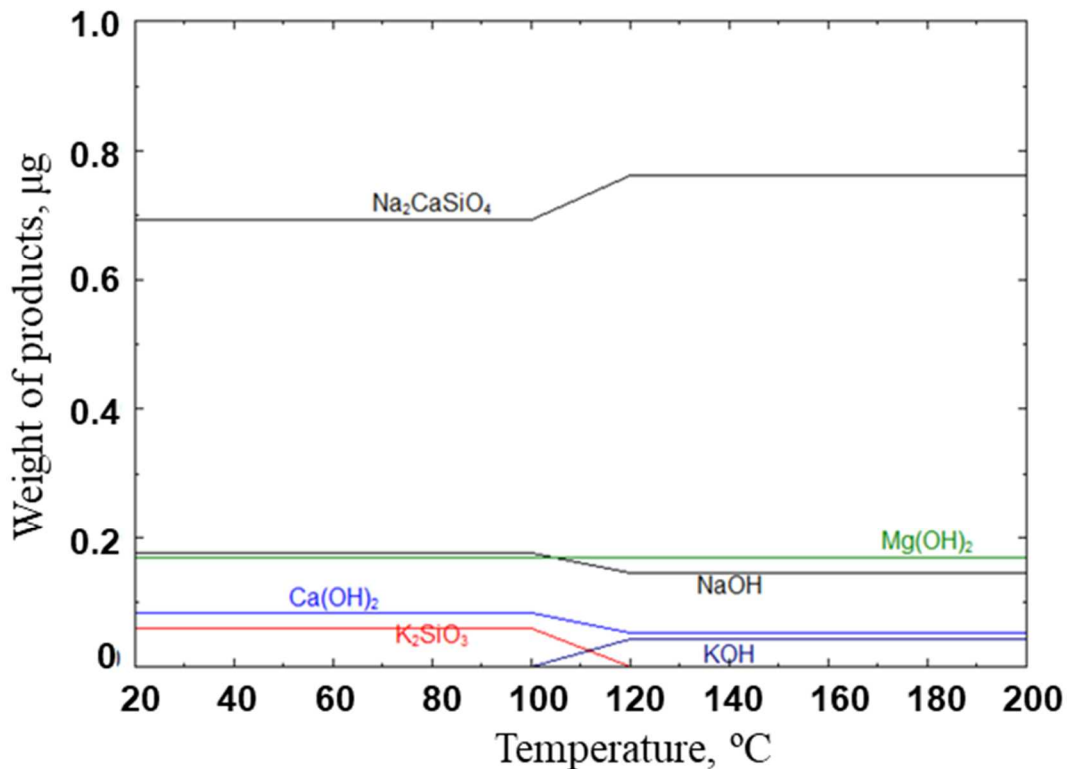


Fig. 3-3 Estimated major compounds of fine particles formed in a droplet

### 3-3-3. 鱗状痕の化合物形態

Table 3-2 に示した 20°Cでのガラス表面の平衡組成, Fig.3-3 に示した 20°Cでの液滴内微粒子の平衡組成を初期値として, ソーダ石灰ガラス 100 g, 水 1 g を基準として平衡計算を行ない, 鱗状痕の化合物形態を推定した。Table 3-5 には FactSage への入力値を示す。

平衡計算結果を Fig. 3-4 に示す。

Fig.2-5 で示したように, SiO<sub>2</sub>を含む化合物, オルトケイ酸 (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) が常温での鱗状痕の主成分であることがわかる。微量の K<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> も存在する。H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> は 20-80°Cの温度域で安定的に存在するが, 80°Cを越えるとピロケイ酸 (H<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) に転換しはじめ 100°Cで完全に転換する。100°C以上で H<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は分解に転じ, 120°Cで完全に分解する。この挙動から鱗状痕を 120°C以上に熱すると除去できる可能性があることが示唆される。尚, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> の生成は, ガラス表面の SiO<sub>2</sub> と微粒子に含まれるヒドロキシ (OH) 基との反応によるものと考えられる。

Table 3-5 Dataset for chemical compounds estimation of ring deposits from groundwater

Quantity(g)	Species	Phase	T(C)	P(total)**
39.822	Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	solid-1 Solid-A	20	1.0
+ 22.533	SiO <sub>2</sub>	solid-1 Quartz(l)	20	1.0
+ 17.557	Na <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	solid	20	1.0
+ 14.945	MgSiO <sub>3</sub>	solid-1 low-clinoenstat	20	1.0
+ 5.1436	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	solid-1 Low-Albite	20	1.0
+ 0.99996	H <sub>2</sub> O	liquid	20	1.0
+ 6.9279E-5	Na <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub>	solid	20	1.0
+ 1.7604E-5	NaOH	solid-1	20	1.0
+ 1.6794E-5	Mg(OH) <sub>2</sub>	solid Brucite	20	1.0
+ 8.1595E-6	Ca(OH) <sub>2</sub>	solid Portlandite	20	1.0
+ 5.9189E-6	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	solid	20	1.0

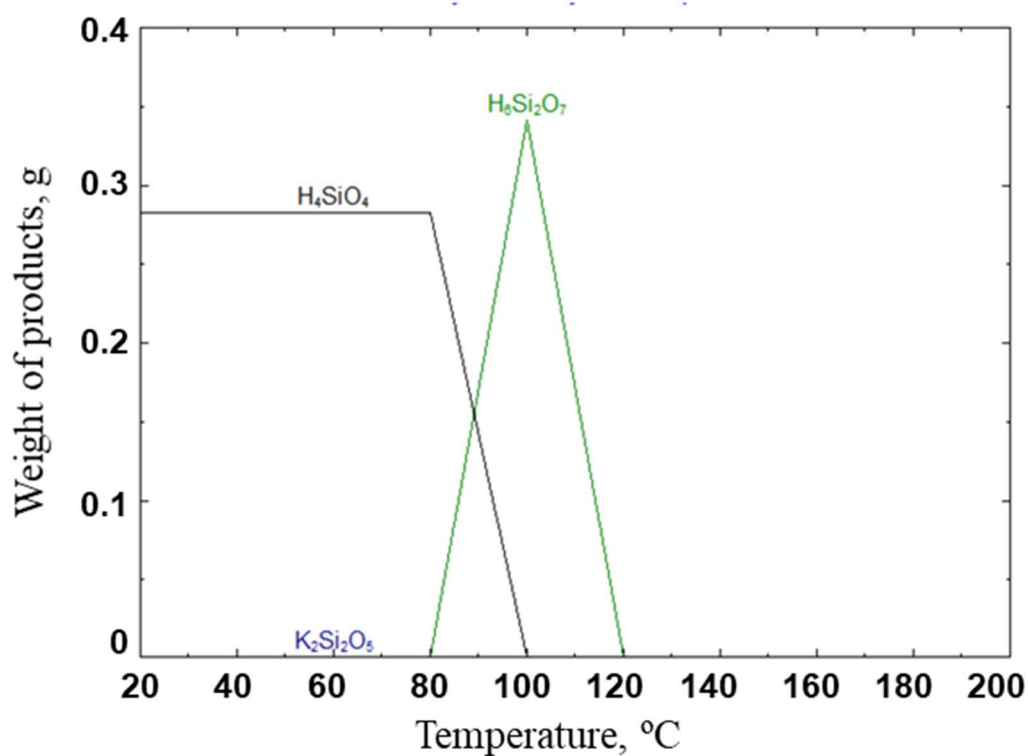


Fig. 3-4 Estimated major compounds of ring deposit

第二章ではガラス表面に生成する鱗状痕のほか、金属表面に生成する鱗状痕についても検討した。そこで、金属表面に生成する鱗状痕の化合物形態を予測するために、同様の手順でアルミニウムと鉄について平衡計算を行った。

Table 3-6 はアルミニウム(JIS-A1050P)の組成, Table 3-7 は鉄 (JIS-S09CK) の組成である。主成分の他, 微量の他成分が含まれている。平衡計算結果をそれぞれ Fig.3-5 および Fig.3-6 に示す。Al 表面の鱗状痕の主成分は  $Mn_{10}Si_{17}$  と Si の 2 種類あることが推測され, 0—200°Cの間で安定的に存在する。Fe 表面の鱗状痕の主成分は  $Mn_2SiO_4$  と推測され, 0—200°Cの間で安定的に存在する。Al, Fe とともに材料内に含まれる Si が鱗状痕生成の原因と考えることができる。

Table 3-6 Dataset for chemical compounds of Al (JIS-A1050P)

Mass(g)	Species	Phase	T(C)	P(total)**	Stream#	Data
98.920	Al				1	
+ 9.7978E-1	FeAl3				1	
+ 1.4245E-1	Si				1	
+ 9.3454E-2	Mn10Si17				1	
+ 7.8889E-2	MgSi2				1	
+ 6.5204	Si2Ti				1	
+ 5E-2	Cu				1	
+ 5E-2	Zn				1	

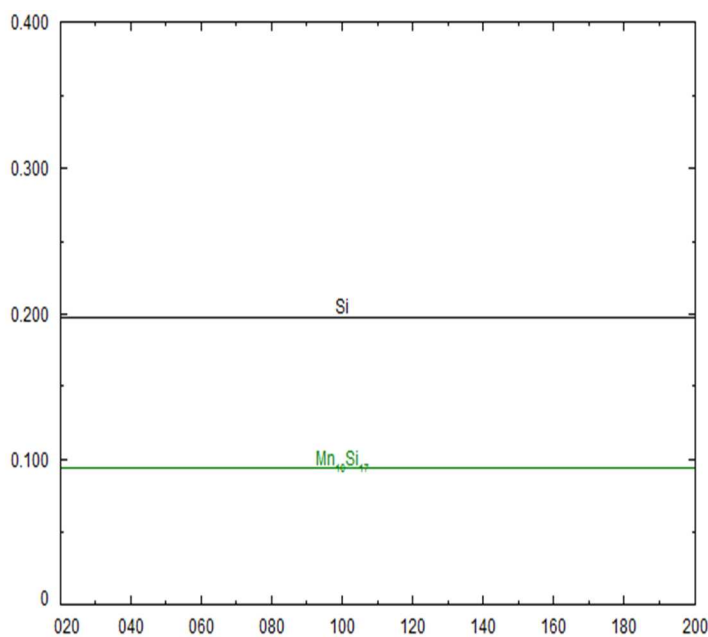


Fig. 3-5 Estimated major compounds of ring deposit on Al

Table 3-7 Dataset for chemical compounds of Fe (JIS-S09CK)

Mass(g)	Species	Phase	T(C)	P(total)xx	Stream#	Data
98.88	Fe				1	
0.12	C				1	
0.85	Si				1	
0.50	Mn				1	
0.025	P				1	
0.025	S				1	

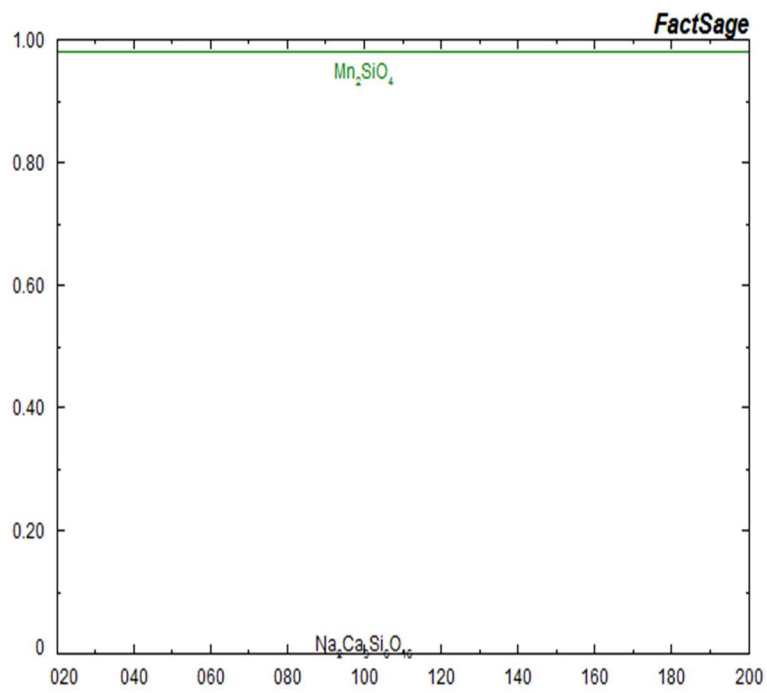


Fig. 3-6 Estimated major compounds of ring deposit on Fe.



### 第三章 参考文献

- 15) <https://www.rccm.co.jp/product/thermodynamics/factsage/>, 2020.2.15 アクセス
- 16) 作花濟夫 著：ガラス化学の基礎と応用，内田老鶴圃， p.9-10 (1997)
- 17) 齊藤 紘史，内山 英樹，田中 良行，純水に対する溶存酸素濃度の測定，水質汚濁研究， 6(4), pp.237-244 (1983)
- 18) Bestimmung des gelösten Sauerstoffs - Elektrochemisches Verfahren (Determination of dissolved oxygen - electrochemichal process), DIN EN 25814, (1992)

## 第四章 鱗状痕の抑制法

### 4-1. 表面被覆による鱗状痕生成抑制

前章では鱗状痕生成の化学的メカニズムの仮説をたて、熱力学平衡計算で生成する化合物を推定した。これに従えば、表面に Si (ガラス表面の場合) が存在しなければ鱗状痕は生成しないと推定される。そこで、各種コートフィルムおよびコーティング剤を塗布したサンプルを準備し、前章と同様の手順で鱗状痕生成実験を行った。

自動車用フィルムには、ハードコートフィルム、ハードコートが施されていないフィルム (以下、ハードコートなしフィルム)、硬い材質で作られたハードコートフィルム (以下、硬質ハードコートフィルム) がある。Fig. 4-1 にはハードコートフィルムの断面図を示す。ハードコートフィルムは、ハードコート層、フィルム層、粘着層の3層構造である。ハードコート層は傷を保護する役割がある。これらフィルムの材質はポリエチレンテレフタレート (PET) が主成分である (Fig.4-2)。

このほか、最近では窓用コーティング剤がよく使われるため、70%ケイ素溶剤と35%ケイ素溶剤の2種のコーティング剤を準備した。これらの溶剤はガラスの艶出しに使われる。70%ケイ素溶剤は親水性、35%ケイ素溶剤は疎水性の界面現象を示す。

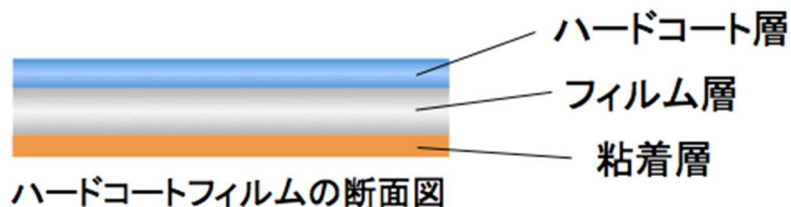


Fig.4-1 The automotive glass film in cross section

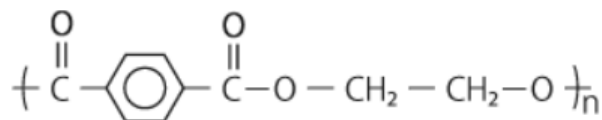


Fig.4-2 Chemical formula of polyethylene terephthalate

## 4-2. 実験方法

鱗条痕の生成実験に関する実験条件を Table 4-1 にまとめた。第二章で用いた顕微鏡観察用の市販スライドガラス（ソーダ石灰ガラス）を鱗条痕生成実験におけるブランクの試験片とした。空白と比較する試験片として、70%シリコン含有コーティング剤（光沢剤）を塗布したガラス、35%シリコン含有コーティング剤（撥水剤）を塗布したガラス、フィルム3種（ハードコートフィルム、ハードコートなしフィルム）、硬質ハードコートフィルム）を張り付けたガラスを準備した。

鱗条痕生成の実験手順は第二章で述べた方法に準拠した、手順を Fig. 4-3 にまとめた。

Table 4-1 Experimental conditions

(1) 試験片（被表面）	①ソーダ石灰ガラス ②70%Siコーティング処理をしたソーダ石灰ガラス ③35%Siコーティング処理をしたソーダ石灰ガラス ④ハードコートフィルム ⑤ハードコートなしフィルム ⑥硬質ハードコートフィルム
(2) 水の種類	雨水，水道水，地下水，シリコン水溶液
(3) 滴下量	50 $\mu$ L
(4) 試験片の加熱温度	40 $^{\circ}$ C

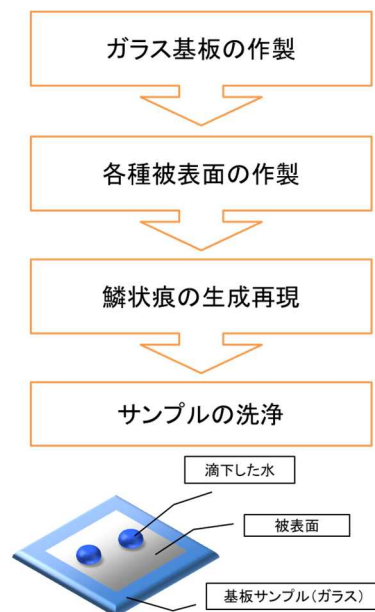


Fig. 4-3 Experimental procedure for ring deposit formation

### 4-3. 実験結果および考察

Table 4-2 に各種被表面における鱗状痕の生成有無を示す。被表面がフィルムの場合、鱗状痕は生成しなかった。これはフィルムの素材が PET (ポリエチレンテレフタレート) であり、表面に Si が存在しないためであると理解できる。

また、35%シリコンコーティング剤を塗ったガラスも鱗状痕は生成しなかった。この場合、平衡計算では鱗状痕 (オルトケイ酸) は生成するが、Si 存在量が少ないためにオルトケイ酸の生成速度が遅く、鱗状痕の生成に至らなかったものと考えられる。一方、ガラス及び70%ケイ素溶剤を塗布したサンプルには予想通り鱗状痕が生成した。したがって、35%シリコンコーティング剤は鱗状痕生成抑制剤として一定の役割を果たすものと評価できるが、比較的短期間でコーティングが剥がれること、ワイパーのあるフロントガラスやリアガラスは、ワイパーを稼働させると短時間で剥がれることが欠点であり、満足する鱗状痕生成抑制法とは言えない。

Table 4-2 Ring deposits on various surface.

被表面	鱗状痕の有無		
	地下水	水道水	雨水
ガラス	○	○	○
ハードコートフィルム	×	×	×
ハードコートなしフィルム	×	×	×
硬質ハードコートフィルム	×	×	×
35 % シリコンコーティング剤	×	×	×
70 % シリコンコーティング剤	○	○	○

○: 鱗状痕あり, ×: 鱗状痕なし

Fig. 4-4(a), (b)はそれぞれ、ガラス及び70%ケイ素溶剤を塗布したサンプルのレーザーラマン分光スペクトルである。ここでは、ケイ素イオン濃度 16.95 ppm に調製した地下水を用いて鱗状痕を生成させた。Fig. 4-4(a), (b)に見られるように、波数  $463\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{SiO}_2$  のピークを観測した。両者を比較するとほぼ同様のスペクトル形状であり、70%シリコンコーティング剤はガラス表面とほぼ同様の表面状態であるといえる。

Fig. 4-5 に鱗状痕の生成しなかった被表面サンプルにおけるレーザーラマン分光分析の結果を示す。(a)はハードコートフィルム、(b)はハードコートなしフィルム、(c)は硬質ハードコートフィルムを貼り付けたサンプルの分析結果を示した。各種自動車用フィ

ルムを施行したサンプル（超音波洗浄の手順を省いたサンプル）では、 $\text{SiO}_2$ のピークは見当たらない。Fig. 4-5 で  $1600\text{ cm}^{-1}$  以上に観測されるピークは、C-C 結合や C-H 結合の炭素あるいは炭化水素のピークであり、フィルム素材（PET）の組成（Fig.4-2）に由来するものである<sup>(19)</sup>。

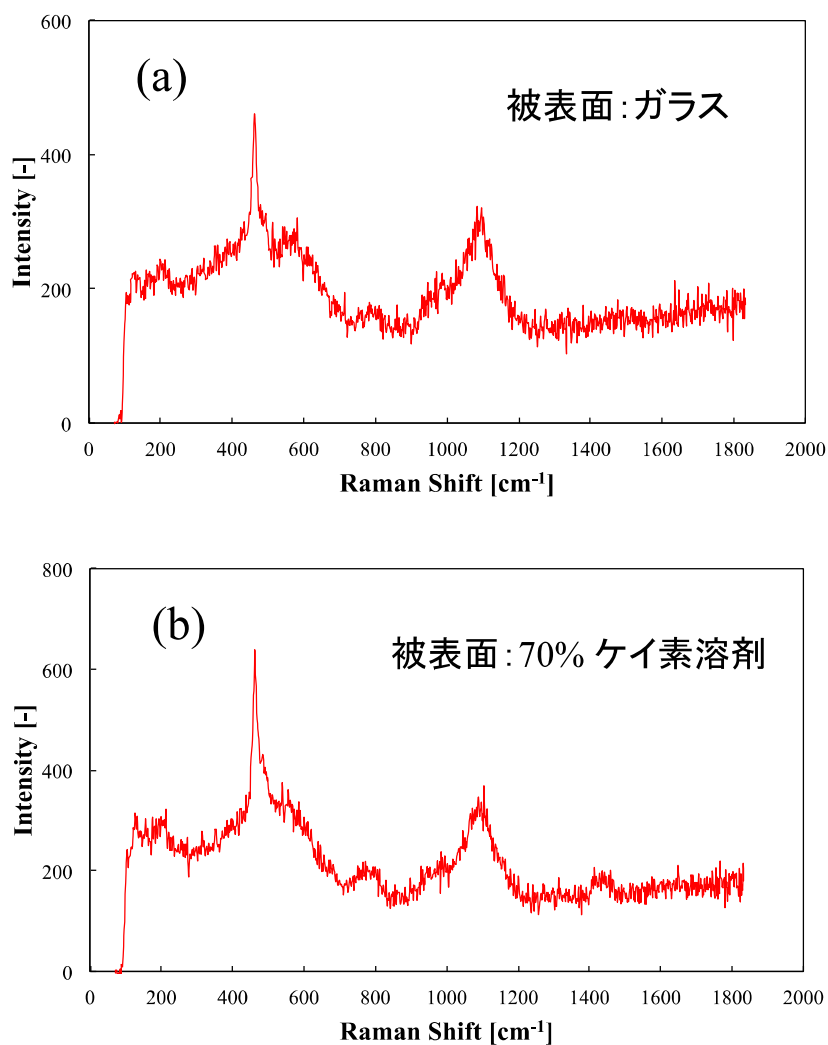


Fig.4-4 Raman spectra for glass (a) and glass coated 70% Si solution (b).

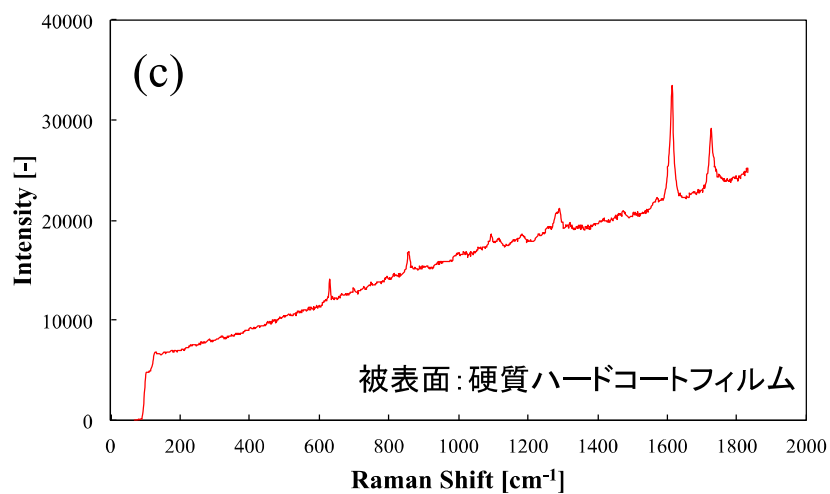
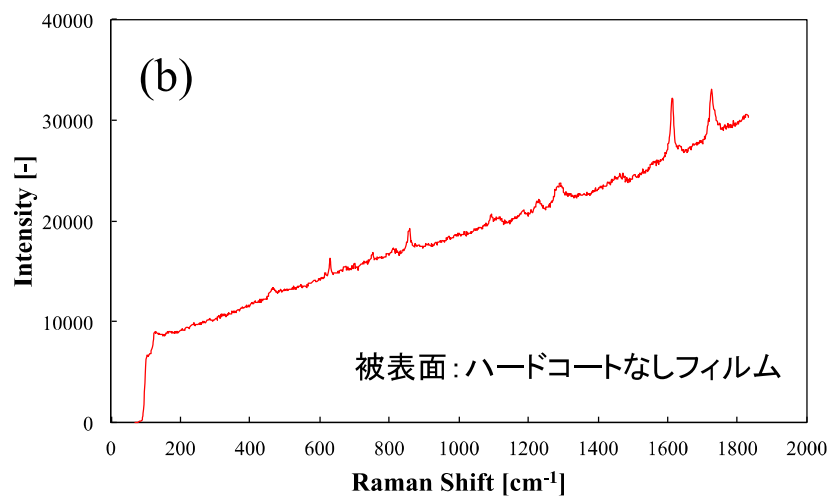
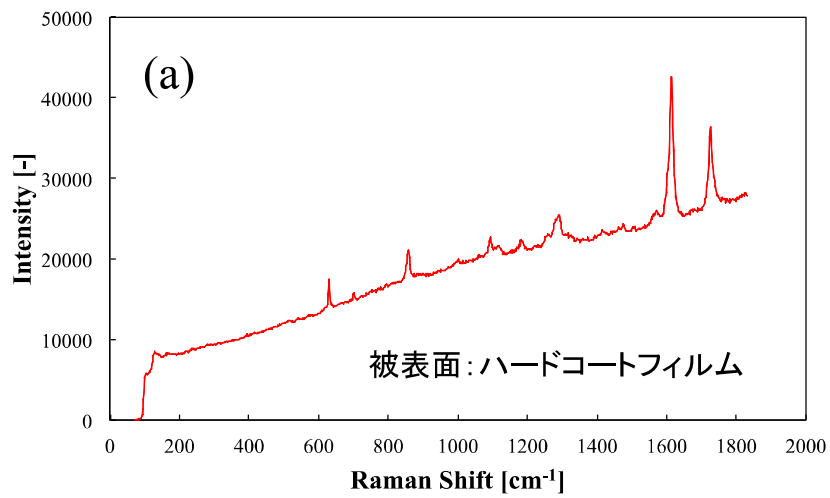


Fig.4-5 Results of the Raman spectroscopy. (a) Hard coating sample, (b) Hardness hard coating sample, (c) Non hard coating sample.

#### 第四章 参考文献

- 19) 片桐 元, 炭素材料のラマンスペクトルおよびその新しい応用, 炭素, 175, pp.304-313 (1996)

## 第五章 表面改質による鱗状痕生成抑制法

物質表面の濡れ性や接着特性，耐食性付与など，様々な目的でその表面改質法の研究開発が行われている<sup>(20)</sup>。ここでは，ガラス表面の Si を薄膜コーティングによりカバーし，鱗状痕生成を抑制する方法の開発に取り組む。

### 5-1. 真空紫外線によるガラス表面改質

表面改質技術は，熱処理，被覆処理（物理コーティング），化学処理（メッキ，薄膜コーティング），機械加工，溶射など多様な技術がある。化学処理においては，一般的にプラズマ蒸着法（CVD）や電子ビーム法が用いられるが，本研究では，真空紫外線を利用する表面化学処理（改質）について検討する。真空紫外線による表面改質は比較的新しい技術であり，真空システムが不要なことから，比較的大きなサイズの物体にも安価に適用可能であるという利点がある<sup>(21)</sup>。

Fig. 5-1 は波長による紫外線の分類である。真空紫外線（Vacuum Ultra Violet: VUV）は，紫外線のなかでも最も波長の短い 10–200 nm の波長域の紫外線をいう。この波長域は，大気成分（ $O_2$  や  $N_2$ ）に吸収されやすく，真空中でのみ光が伝播するという特性から名付けられたものであり，真空下で利用するという意味ではない。狭義では， $N_2$  の吸収が少ない波長域の 100–200 nm を VUV とする<sup>(22)</sup>。人工的に VUV をつくるにはエキシマランプや低圧水銀ランプなどが用いられ，例えば 172 nm, 185 nm, 190 nm の波長を発生するランプが製品化されている<sup>(21)</sup>。ここでは，波長 172 nm を発するエキシマランプを利用する。

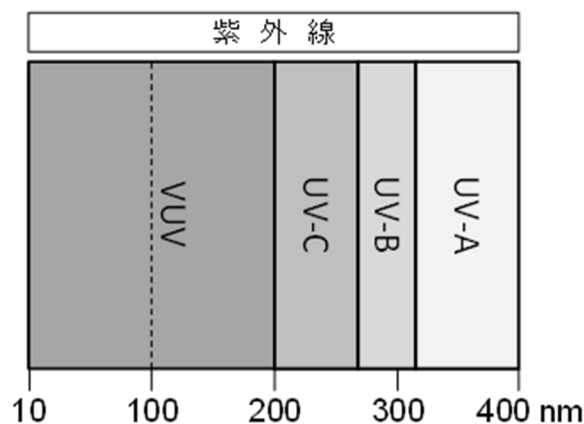


Fig. 5-1 波長による紫外線の分類



真空紫外線は液晶パネル表面の洗浄工程（有機残留物の分解除去）に導入され実用化されている。また、ガラス表面や PET フィルム表面の親水化処理に有効であることが確認されている<sup>(23)</sup>。

神原らは、エキシマランプで窒素酸化物を脱硝できることを示した<sup>(24,25)</sup>。脱硝剤としてアンモニアを使用するが、アンモニアは紫外線を吸収しやすい（吸収係数が比較的大きい）特性があり、容易に NH ラジカルや NH<sub>2</sub> ラジカルを生成することを見いだした。

Fig.5-2 は NH<sub>3</sub> 分子の波長毎の吸収係数の変化を示す<sup>(25)</sup>。波長 170–210 nm に真空紫外線域に高い吸収係数をもつことがわかる。したがって、NH<sub>3</sub> ガスに VUV を照射すると、NH<sub>3</sub> 分子が光を吸収し、光エネルギー（フォトンという）による解離、電離、励起、イオン化が起こり、アンモニアが解離する現象が起こる。これより、真空紫外線で生成する NH ラジカルや NH<sub>2</sub> ラジカルをガラス表面に化学的に修飾できれば、ガラス表面の Si をカバーでき鱗状痕生成を抑制できる可能性がある。

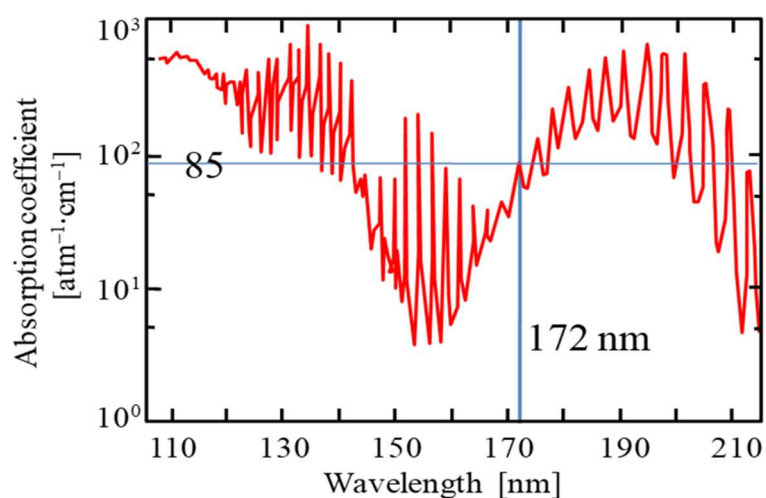


Fig. 5-2 Absorption coefficient of molecular ammonia at various wavelength

## 5-2. 実験装置および方法

172 nm の波長をもつ真空紫外線（Vacuum ultraviolet: VUV）を発生するエキシマランプ照射装置の外観を Fig. 5-3 に示す。エキシマランプは紫外光を透過する純石英ガラス内に設置されている。ランプ上面に三口セパラブルカバーを設置し、サンプル表面に水蒸気やアンモニアガスを流通できるようにした(Fig. 5-4)。

VUV による表面改質条件を Table 5-1 に示す。まず、水蒸気雰囲気下において VUV を照射しガラス表面を親水化させた。次に、アンモニアガスを流通させて VUV を照

射し，親水化したガラス表面に窒素ラジカルの修飾を試みた (Fig.5-4)。

表面改質したガラスは，X線光電子分光分析装置 (XPS) で表面分析を行い，窒素やシリコンの存在状態を確認した。

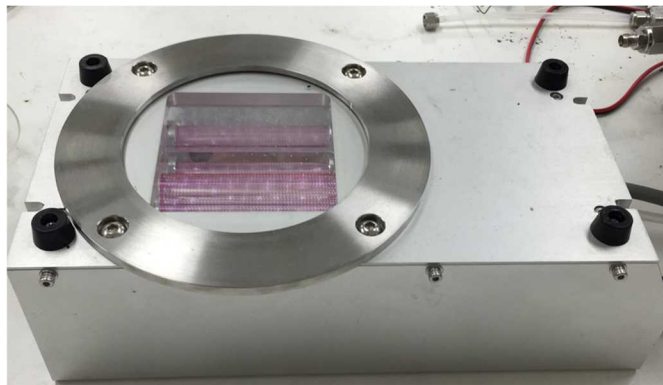


Fig. 5-3 Experimental device including excimer lamps.

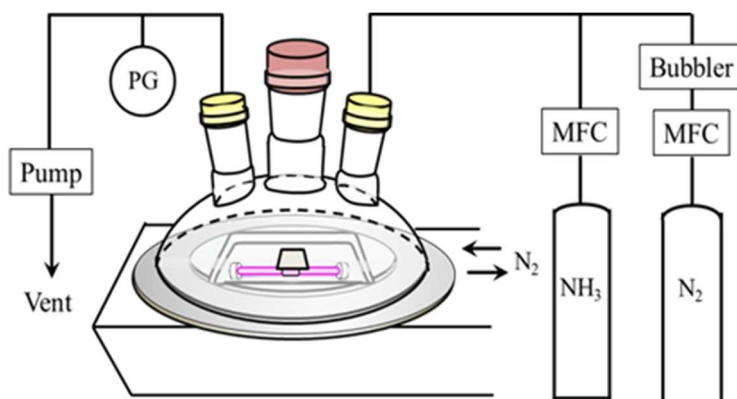


Fig. 5-4 Schematic diagrams of experimental apparatus.

Table 5-1 Experimental conditions for H<sub>2</sub>O treatment by the VUV

Wavelength	nm	172
Irradiation time	min	1-10
Irradiation distance	mm	1-30
Atmospheric gas	-	Water vapor
Humidity	%	40

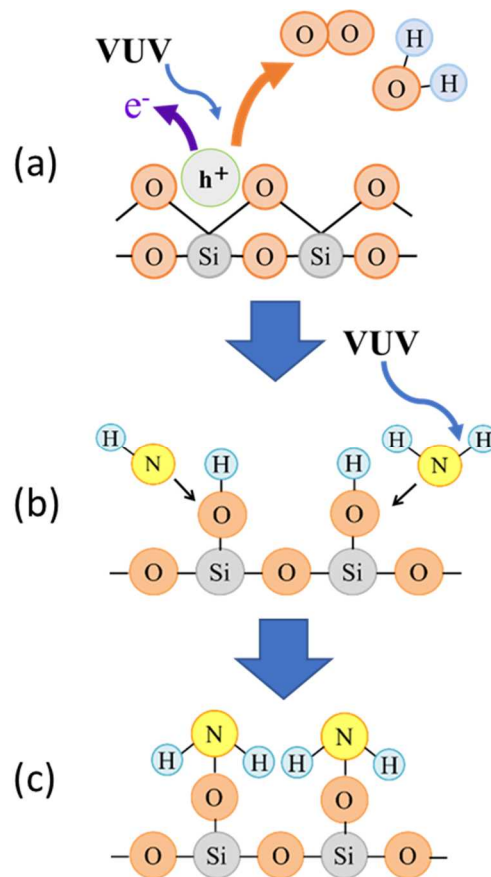


Fig.5-4 Modification of NH radical on glass surface (a) Hydrophilic treatment with VUV and steam, (b) Generation of NH radical by VUV, (c) Modification of NH radical

### 5-3. 実験結果

Fig.5-5 は、ガラス表面の窒素含有量を XPS で測定した結果である。表面処理時間をパラメータとした。もとのガラスには窒素は含有されていないため、Fig.5-4 の手順で約 3%~7%の窒素を付加できたことがわかるが、これは数パーセントの Si に NH ラジカルが付加されたに過ぎないことも示している。全面に窒素が付与されれば 100%に近い窒素含有量となるはずである。したがって、Fig.5-4 のアイデアの実現は困難であることがわかった。

Fig.5-6 は、表面処理したガラス表面での鱗状痕生成抑制効果を確認するため、鱗状痕生成と洗浄実験を行ったものであるが、鱗状痕は生成することが確認された。これはガラス表面の Si が十分にキャップされていないためであると推測できる。また、洗浄時においては、表面改質していないガラスよりは清浄になるが、鱗状痕を完全に除去できないことが確認された。

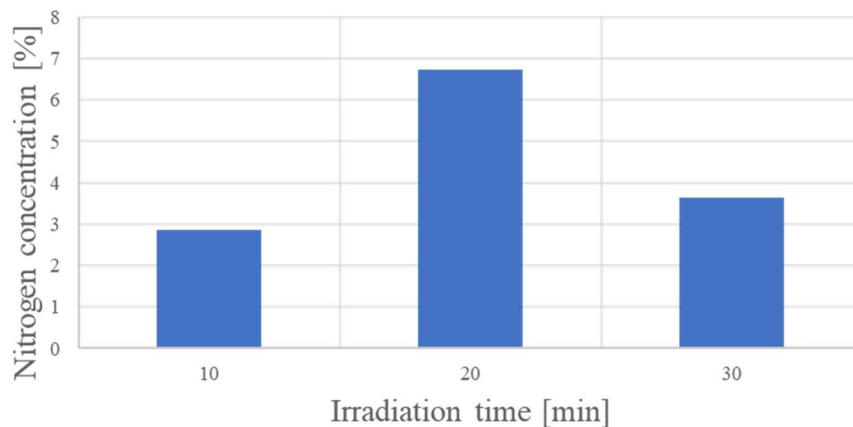


Fig.5-5 Nitrogen content on the glass surface

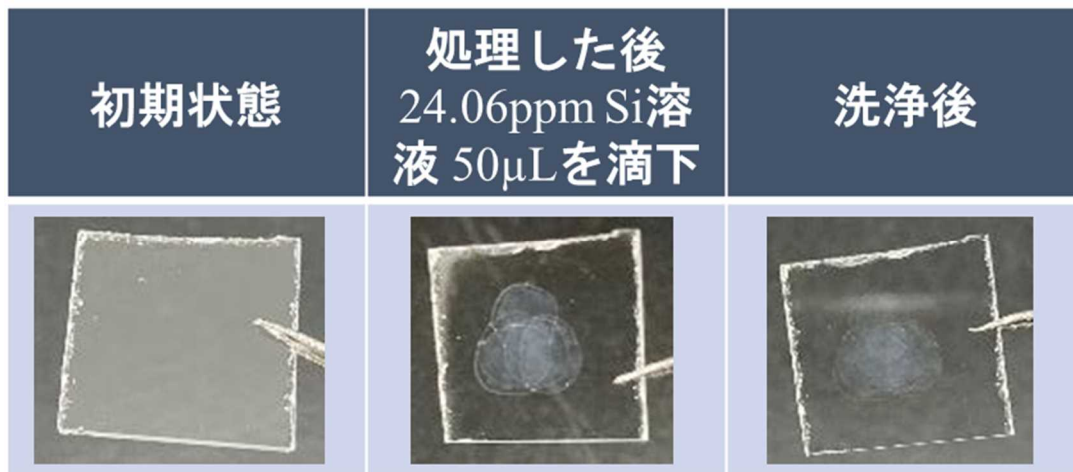


Fig.5-6 Formation and removal of ring deposit on modified surface

#### 5-4. 今後の展望

鱗状痕生成抑制法の開発において、VUVによる窒化表面処理は有効ではないことが確認された、しかし、Siを含まないなんらかの透明な薄膜でガラス表面を均一にコーティングできれば鱗状痕生成を抑制・抑止できる原理には違いはない。ただし、その薄膜物質がガラス表面と強固に化学的に結合しなければ耐久性に欠け、現在市販されている35%Siコーティング剤に対する優位性はない。

今後もこの研究は継続する予定であり、優れたコーティング剤を開発する所存である。

## 第五章 参考文献

- 20) 上條 栄治, 金属・セラミックス材料 表面改質技術 最近の話題, 日本ゴム協会誌, 70(6), pp. 340-349 (1997)
- 21) 菱沼宣是, エキシマ UV, 光技術情報誌, **18**, 72-78, (2000)
- 22) 杉村博之, 真空紫外光による高分子材料の大気圧表面改質, 表面技術, 63(12), pp.751-758 (2012)
- 23) 有川一樹, エキシマランプによる洗浄事例, 表面技術, 69(10), pp.451-456 (2018)
- 24) 武山彰宏, 神原信志, 近藤光浩, 菱沼宣是, 増井 芽, 村田 豊, 守富 寛, 真空紫外線で励起したアンモニアによる無触媒脱硝, 日本機械学会論文集 B 編, 79(801), pp.64-68, 2013.
- 25) S. Kambara, Y. Hayakawa, M. Masui, N. Hishinuma, K. Kumabe, H. Moritomi, Removal of nitric oxide by activated ammonia generated by vacuum ultraviolet radiation, Fuel, 94, pp.274-279 (2012)

## 第六章 鱗状痕の除去

### 6-1. 市販薬剤による鱗状痕除去

鱗状痕を除去できるという市販品が存在する。ここでは2種の市販品を用いて、その除去性能を確認した。除去剤は「WSC」および「CAR CARE SYSTEM」である。洗浄前後の鱗状痕の有無を光学顕微鏡で観察した。

Fig. 6-1 はガラス表面の鱗状痕の光学顕微鏡による観察写真、Fig.6-2 は Fig. 6-1 の鱗状痕を除去剤 WSC で除去した後の光学顕微鏡による観察写真である。WSC によって鱗状痕の輪郭部は除去できたが、ガラス表面が黒く変色し、ガラス表面を変質させてしまう可能性がある。

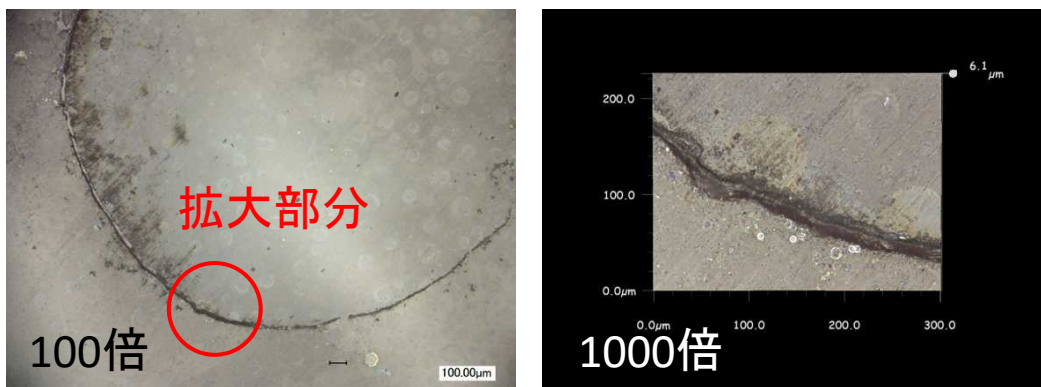


Fig.6-1 Optical microscope images of the ring deposits

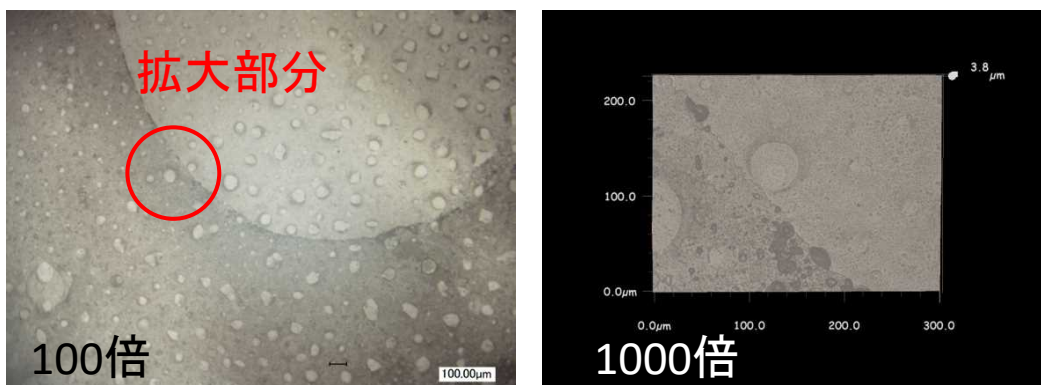


Fig.6-2 Optical microscope images of the removed ring deposits by “WSC”



Fig. 6-3 はガラス表面の鱗状痕の光学顕微鏡による観察写真， Fig.6-4 は Fig. 6-3 の鱗状痕を除去剤 CAR CARE SYSTEM で除去した後の光学顕微鏡による観察写真である。WSC と同様， CAR CARE SYSTEM によって鱗状痕の輪郭部は除去できたが，やはりガラス表面が黒く変色し， ガラス表面を変質させてしまう可能性がある。

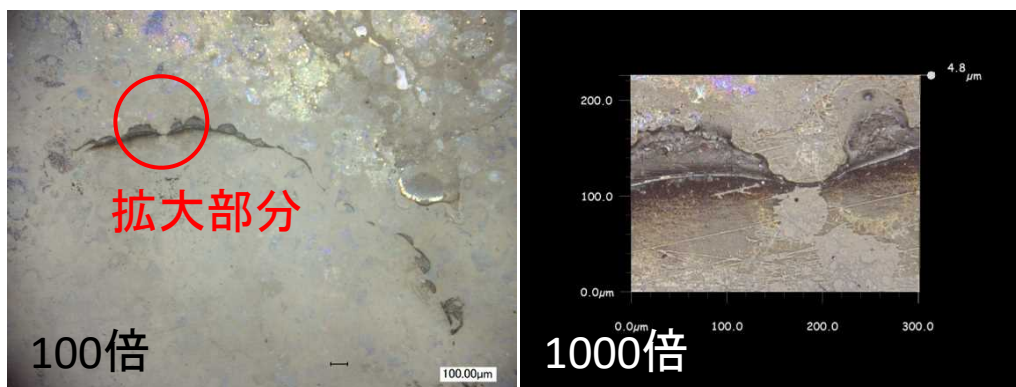


Fig.6-3 Optical microscope images of the ring deposits

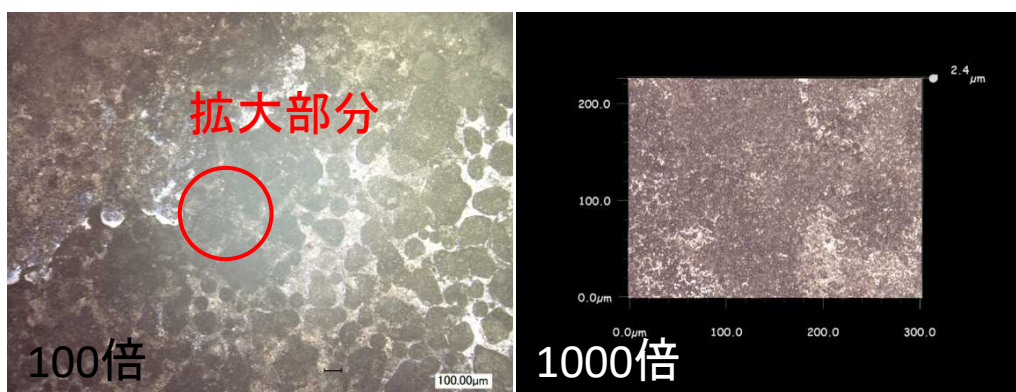


Fig.6-4 Optical microscope images of the removed ring deposits by “CAR CARE SYSTEM”

## 6-2. 鱗状痕の除去法

### 6-2-1 実験方法

第三章で鱗状痕の正体はオルトケイ酸であることを推定した。オルトケイ酸はフッ酸に可溶であることから、ここではフッ酸による鱗状痕の除去を試験した。

Table 6-1 に鱗状痕の生成再現及びフッ化水素酸を用いた洗浄法における実験条件を示す。縦横 20 × 15 mm に切断した厚さ 1 mm のスライドガラスを被表面サンプルとして用意した。この被表面サンプルに滴下水として、23.15 ppm ケイ素イオン溶液を 1 mL 滴下した。滴下した水滴は、40 °C のホットプレートで蒸発させ、完全に蒸発させてから滴下する操作を 25 回繰り返した。滴下後、水溶性物質を除去するため蒸留水中で超音波洗浄を行い、鱗状痕生成再現を完了とした。

鱗状痕生成再現より作成したサンプルは、調整した 0.1–5.0% のフッ化水素酸水溶液をそれぞれ 1 mL 滴下し、綿棒を用いて拭き洗浄した。洗浄したサンプルは、電子天秤より測定し除去した鱗状痕の質量を算出した。

Table 6-1 Experimental conditions of reproduction ion deposit

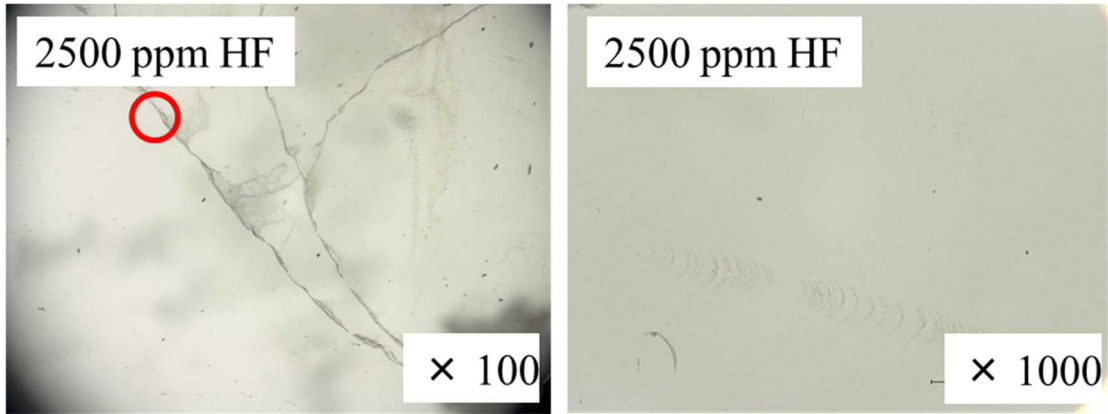
被表面	-	ガラス	
種類	-	23.15 ppm Siイオン溶液	
滴下水	滴下量	mL	1.0
	滴下回数	-	25
蒸発温度	°C	40	
フッ化水素酸	濃度	%	0.1 - 5.0
	滴下量	mL	1.0

### 6-2-2 フッ酸による除去

Fig. 6-5, 6-6, 6-7 はそれぞれ、フッ酸濃度 2500 ppm, 2000 ppm, 1500 ppm の水溶液で鱗状痕の除去を行った時の光学顕微鏡の観察画像である。(a)は洗浄前の鱗状痕、(b)は洗浄後である。これらの図から、濃度 2500 ppm の時はほぼ鱗状痕は除去されているが、2000 ppm, 1500 ppm ではいくらかの残留痕があることがわかる。

Fig. 6-8 にフッ酸濃度による鱗状痕除去量の依存性を示した。この図からわかるように、鱗状痕の除去量はフッ酸濃度に比例する。例えば 0.5% フッ酸を用いた洗浄において約 1 mg の鱗状痕除去が可能であることがわかる。0.5%濃度のフッ酸は、うさぎの耳を用いた皮膚テストにおいて皮膚に直接作用しないことを確認したが、フッ酸自体は化学物質排出把握管理促進法第一種指定化学物質であり、毒物及び劇物取締法における毒物であり、法に遵守した除去作業が必要であることは言うまでもない<sup>(26)</sup>。

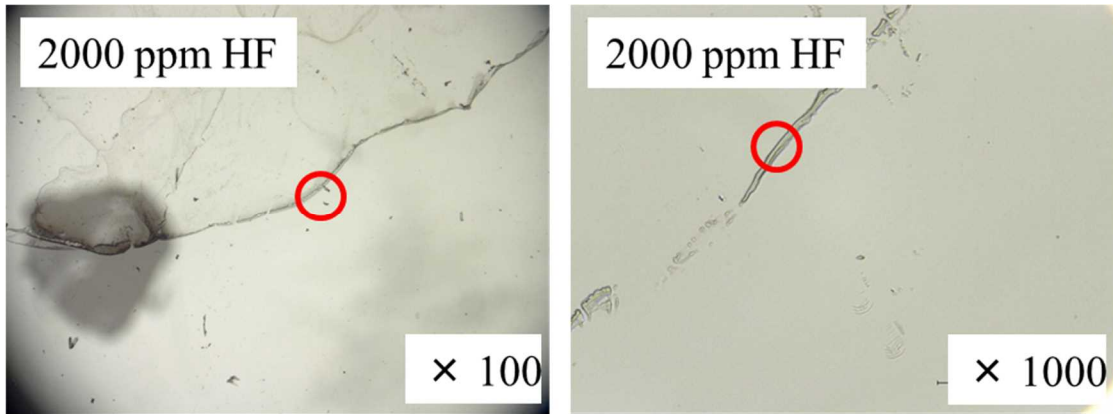




(a)洗浄前

(b)洗浄後

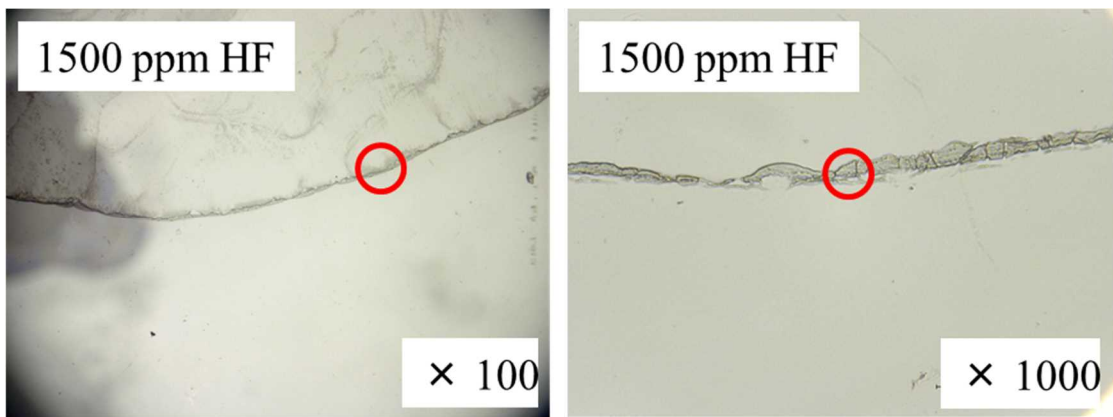
Fig. 6-5 Microscope images of the glass surface before and after cleaning by 2500 ppm HF.



(a)洗浄前

(b)洗浄後

Fig. 6-6 Microscope images of the glass surface before and after cleaning by 2000 ppm HF.



(a)洗浄前

(b)洗浄後

Fig. 6-7 Microscope images of the glass surface before and after cleaning by 1500 ppm HF.

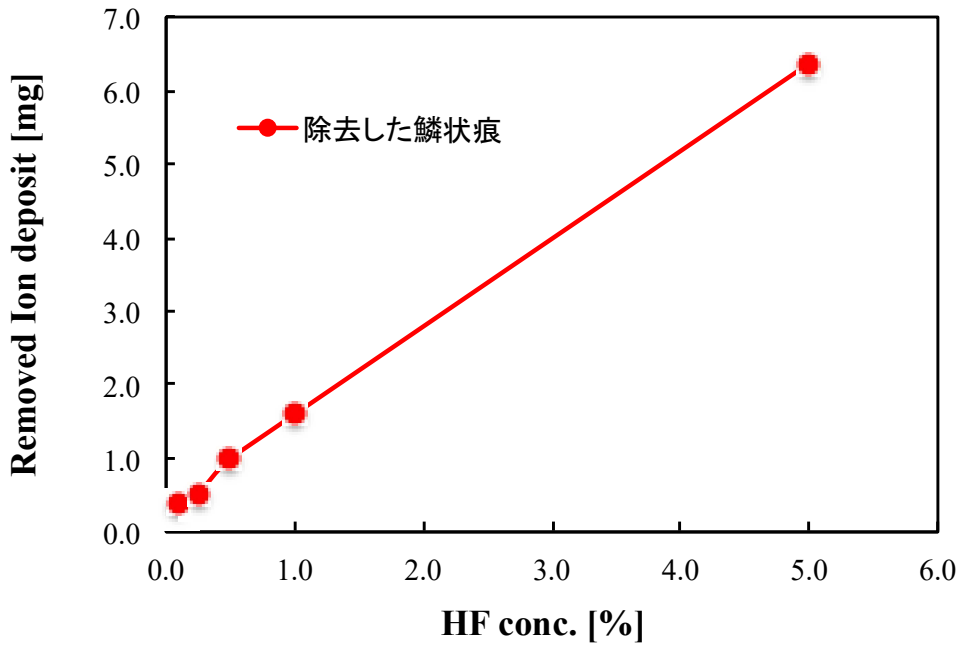


Fig. 6-8 Ion deposit removal with hydrofluoric acid conc.

Fig. 6-9 にフッ酸による鱗状痕除去メカニズムを示した。二酸化ケイ素とフッ酸の反応は二段階反応であり、ヒドロキシイオン及び水分子の脱離が律速である<sup>27)</sup>。また、比較的ヒドロキシイオンの脱離反応より水分子の脱離反応が反応速度的に有利なため、より pH の低い溶液がより反応が促進すると考えた。

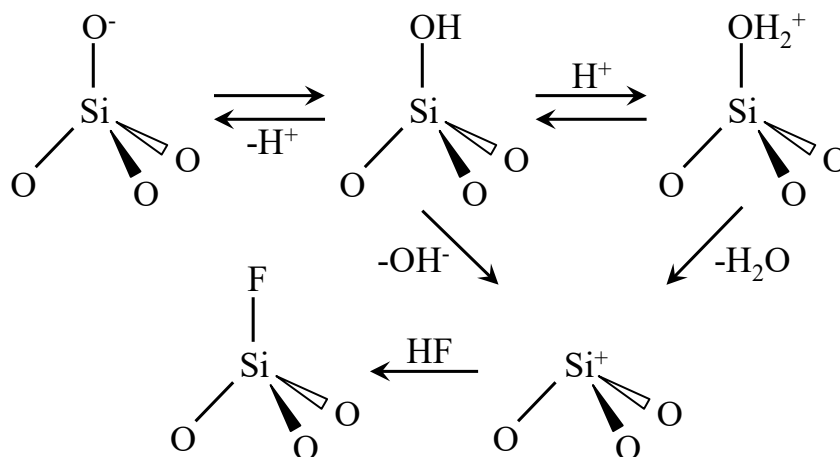


Fig. 6-9 Remove mechanism of ring deposits by hydrofluoric acid.

### 6-3. 実車による除去実験

Fig. 6-10 は、実際の乗用車のリアガラスに生成した鱗状痕の写真であり、Fig.6-11 は 0.5%フッ酸水溶液でガラスを清拭して鱗状痕を除去した写真である。非常にきれいに除去できることが確認された。



Fig. 6-10 Ring deposits on the rear glass of an actual vehicle



Fig. 6-11 Removal of ring deposits on the rear glass of an actual vehicle by 0.5% HF

## 第六章 参考文献

26) 安全データシート，関東化学株式会社

([https://products.kanto.co.jp/products/denshi/pdf/denshi\\_sdsjhydrofluoricacid01.pdf](https://products.kanto.co.jp/products/denshi/pdf/denshi_sdsjhydrofluoricacid01.pdf))

27) D. Martin Knotter, Etching Mechanism of Vitreous Silicon Dioxide in HF-Based Solutions, J. Am. Chem. Soc., 122(18), pp.4345-4351 (1999)

## まとめ

第一章では、鱗状痕とはどういうものなのかを実例をあげて説明し、水垢汚れとの違いを明確に説明した。鱗状痕を除去・予防することは非常に困難で、鱗状痕の化学組成や化学的な生成メカニズムを解明し、鱗状痕の除去・予防技術の開発が急務であることを述べた。

第二章では、鱗状痕の生成とその元素組成を明らかにした。3種類の水（地下水、水道水、雨水）とガラスを用いて鱗状痕生成実験を行い、鱗状痕の化学組成を分析した。SiO<sub>2</sub>を含む化合物が主成分であることが明らかとなった。そのほかNa, K, Mg, Caを含む微量の化合物も存在することがわかった。また、3種類の金属表面への鱗状痕生成についても検討し、ガラス同様、鱗状痕が生成することが明らかとなった。

第三章では、鱗状痕の化学的生成メカニズムを実験結果と熱力学平衡計算結果から推定した。鱗状痕生成の化学的メカニズムとして、液滴内における微粒子生成反応と、その微粒子とガラス表面との化学反応の逐次反応から成ることを推定した。熱力学的平衡計算結果から、鱗状痕を構成する主な化合物は、オルトケイ酸 (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) であることを推定した。金属表面への鱗状痕生成の化学的メカニズムもガラスと同様であると考えた。

第四章では、鱗状痕生成の抑制法を検討した。まず市販品のコートフィルムやコーティング剤でガラス表面を処理し、鱗状痕の生成実験を行った。フィルムには鱗状痕が生成しなかったが、70%Si コーティング剤で処理したガラス表面には鱗状痕が生成した。これらの挙動はいずれも第三章で推定した化学的メカニズムに合致するものであった。

第五章では、新しい鱗状痕抑制法を検討した。波長 172 nm の真空紫外線でガラス表面を親水化あるいは窒化処理したが、完全な抑制までには至らなかった。

第六章では、鱗状痕除去法を検討した。まず市販品について検討したが、十分な除去効果は見られなかった。鱗状痕はオルトケイ酸であることがわかったので（第三章）、それを分解除去できるフッ酸で鱗状痕除去実験を行った。0.5%フッ酸溶液であれば、鱗状痕を完全に除去できることを明らかにした。