

ディッピング塗装工程の引き上げ速度条件が超親水性被膜特性に及ぼす影響評価

Evaluating the Effect of Lifting up Speed Conditions in the Dip Coating Process on the Properties of Super Hydrophilic Coatings

技術開発センター
第三開発室
原田 知典
Tomonori Harada

技術開発センター
第三開発室 リーダー
柏井 昌彦
Masahiko Kashiwai

技術開発センター
第一開発室 主任技師
博士（工学）山本 清司
Kiyoshi Yamamoto

要旨

熱交換器の放熱フィンに光触媒による超親水性を付与することで、伝熱性の向上や結露による通風抵抗の発生が抑制できると考えられている。しかしウェーブフィンのような曲げ形状を持つ金属材料に対して塗装する場合、ディッピング塗装では塗装ムラに起因する薄膜部の被膜特性低下や厚膜部の剥がれが発生するという課題がある。本稿では、高温高圧環境下の工業用熱交換器で主に使用されるSUS製放熱フィンに対しディッピング塗装による均一な超親水性被膜形成を実現するため、曲げ加工を加えたSUS304試験片に対してコーティング液浸漬後の引き上げ速度条件を変えることで均一性の改善及び親水性と耐久性の両立を試みた。その結果、3.0mm/sで引き上げることで比較的均一かつテープ剥離後も超親水性が持続する被膜が得られた。

Abstract:

It is considered that by imparting super hydrophilic properties to the heat dissipation fins of heat exchangers using a photocatalyst, it is possible to improve heat transfer and suppress the occurrence of ventilation resistance due to condensation. However, when coating metal materials with bent shapes like wave fins, dip coating can result in uneven coating, which can lead to a decrease in film properties in thin areas, and peeling in thick areas. In this paper, in order to achieve the formation of a uniform super hydrophilic coating on a SUS heat dissipation fin by dip coating which are primarily used in industrial heat exchangers in high-temperature, high-pressure environments. We attempted to improve uniformity and achieve both hydrophilicity and durability by changing the lift-up speed conditions after immersion in the coating solution on a bent SUS304 test piece. As a result, by lifting up at 3.0 mm/s, a relatively uniform coating was obtained that maintained its superhydrophilicity even after tape peeling.

1. 緒言

酸化チタンに代表される光触媒を固体表面に塗装すると、Fig. 1 のように塗装面に親水基であるOH基が形成し超親水性が付与されることが知られている。先

行研究によると、熱交換器の放熱フィンに対する超親水性被膜の形成で、フィン間の結露水によるブリッジング防止、伝熱性の向上、結露による通風抵抗の低減が発揮されたという報告がある¹⁾。

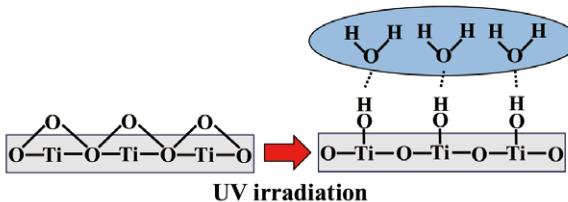


Fig.1 Super hydrophilic mechanism of photocatalyst.

しかし、著者らがウェーブフィンのような曲げ形状を持つ金属材料に対してディッピング塗装による超親水性被膜の形成を試みた結果、コーティング液面に対して鉛直に引き上げていない塗装面ではFig. 2のような塗装ムラが発生し、薄膜部の被膜特性低下や厚膜部の剥がれが生じるという課題が発生した。熱交換器に組み込まれたフィンにアフターコートする場合、引き上げ方向の制限から上記のような塗装ムラが発生する恐れがある。

そこで、本研究では高温高圧環境下の工業用熱交換器用途で使用されることが多いSUS製ウェーブフィンへの均一なディッピング塗装を行うことを目的に、曲げ加工を加えたSUS304試験片に対して均一な超親水性被膜を形成する塗装条件の最適化を試みた。本稿では、ディッピング塗装工程でコーティング液に浸漬した状態からの引き上げ速度条件を変更することによって、被膜特性の違いを評価した。

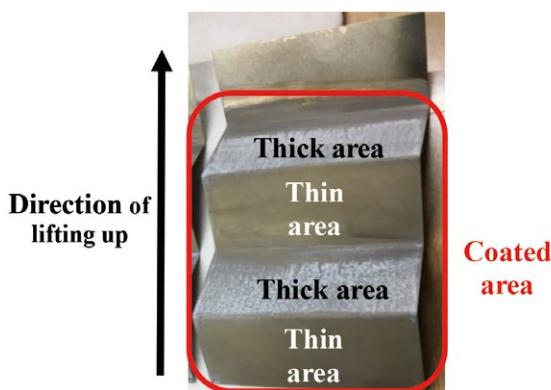


Fig.2 Surfaces with different thickness on wave fins.

2. 塗装評価の概要

2.1 試料の塗装条件

試験片として、寸法が $100\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ のSUS304平板を用いた。熱交換器内のウェーブフィンへの塗装を想定し、超親水性被膜の塗装前にFig. 3のように検討中のフィン形状を模して 22° の曲げ加工を加えた。試験片の上部両面 $20\text{mm} \times 50\text{mm}$ の範囲はディッピング塗装時の持ち代としてテープでマスキングし、残りの面を塗装対象とした。塗装面は折り曲げ部で区切られた $40\text{mm} \times 50\text{mm}$ の範囲に4つに区分けし(area 1~4)、各面の被膜特性を評価した。

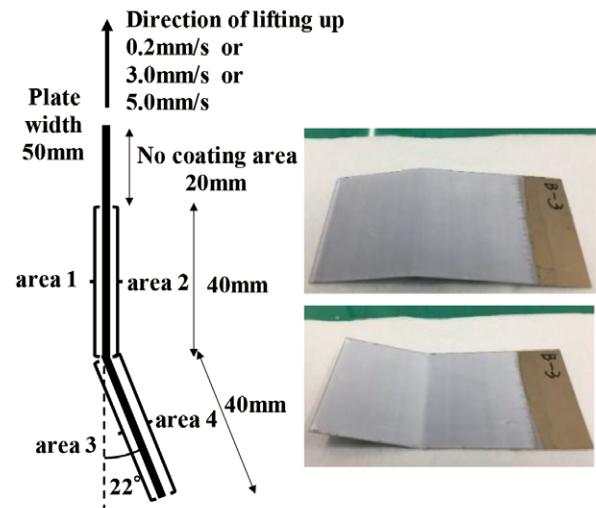


Fig.3 Each surface of the test piece and the lifting direction in the dip coating process.

次に、超親水性被膜の塗装手順をFig.4に示す。手順は5つの工程で構成され、まず試験片はエタノール及び精製水の混合液を用いて超音波洗浄処理と乾燥によって表面を清浄化する。その後、アンカー効果による超親水性被膜の密着性向上を目的として塩化第二鉄液によるウェットエッチングを実施し表面にサブミクロン程度の粗度を付与した。エッチング後の試験片は速やかに水洗後、再度超音波洗浄と乾燥を実施した。これらの前処理を経たのち、酸化チタンコーティング液を用いてディッピング塗装を行った。ディッピング塗装工程では酸化チタン濃度15wt%のコーティング液に試験片を浸漬後、以下の3条件の速度で引き上げたのちドライヤーで乾燥させた。

- ① 0.2mm/s
- ② 3.0mm/s
- ③ 5.0mm/s

このディッピング塗装工程は各サンプルに対し2回ずつ実施した。その後、焼成工程として電気炉で $300^\circ\text{C} \times 3$ 時間焼成した。

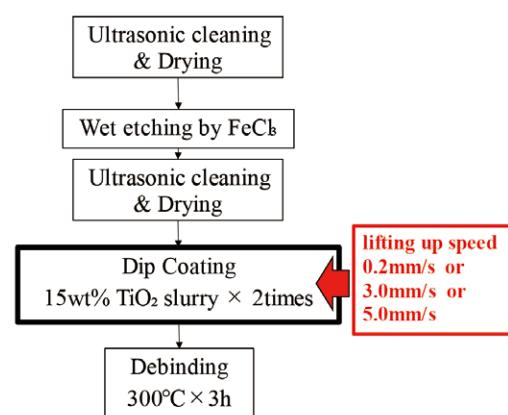


Fig.4 Application process for super hydrophilic coated test piece.

2.2 試料の評価項目

超親水性被膜特性の評価については、各条件における試料の膜厚と精製水の濡れ拡がり径、テープ剥離時の重量変化をそれぞれ測定し、以下の3項目の基準で評価した。

- ① 被膜均一性・・・各塗装面の「膜厚絶対量のばらつき (≒標準偏差)」と「平均膜厚に対する膜厚相対量のばらつき (≒相対標準偏差)」がいずれも小さくなる塗装条件を模索
- ② 超親水性・・・精製水 5mm³ 滴下時の濡れ拡がり径が 8.4mm 以上となる (≒接触角 5° 以下に相当)
- ③ 被膜耐久性・・・テープ剥離後も超親水性が維持され、剥離痕が目視で残らない (超親水性と被膜耐久性の両立)

3. 実験結果及び考察

3.1 各塗装面の膜厚測定による被膜均一性評価

超親水性被膜の塗装前後の重量を測定し、各引き上げ速度条件での成膜重量を算出した。その後、各塗装面の一部に引っ搔き傷を入れ、Fig. 5 に示すように3次元レーザー顕微鏡 (VK-X3000、キーエンス) で観察された高低差から各面の平均膜厚を算出した。

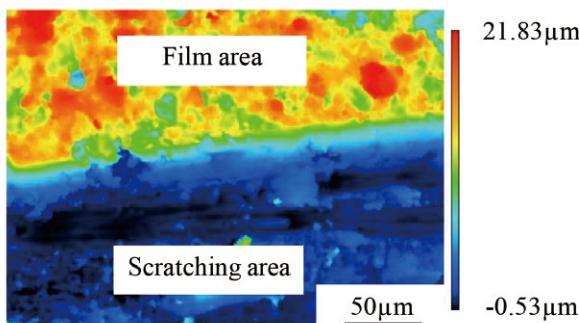


Fig. 5 Film area and scratching area on test piece.

Fig. 6 に各引き上げ速度条件での被膜重量と各塗装面の膜厚を、Fig. 7 に各引き上げ速度条件の平均膜厚 μ とその標準偏差 σ 及び相対標準偏差 σ / μ を示す。引き上げ速度が高くなるほど、平均膜厚 μ と被膜重量が増加する傾向が見られた。これは、低速条件でコーティング液から引き上げる場合の成膜メカニズムがコーティング液の表面張力と引き上げ速度に依存しているためである²⁾。また、いずれの引き上げ速度条件においても、塗装面 1~4 の中で塗装面 4 の膜厚が最も大きくなるという傾向が確認された。これは、コーティング液に対して面がほぼ垂直な状態で引き上げた塗装面 1 及び 2 とは異なり、塗装面 4 はコーティング液に対して受け面になっているためコーティング液を他面と比べて物理的に持ち上げやすい状態になっていたと考えられる。

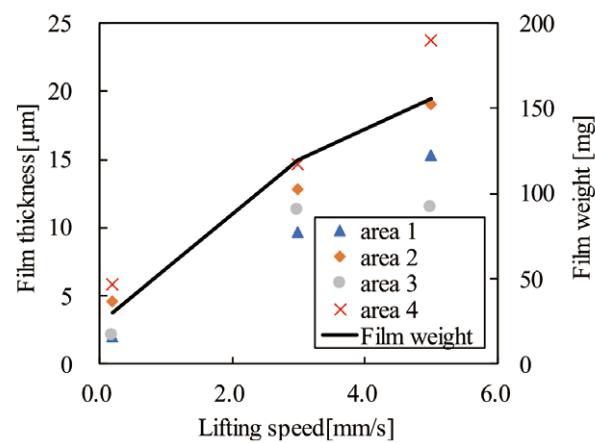


Fig.6 Film thickness and weight at each lifting speed.

次に、Fig. 7 に示した膜厚の標準偏差 σ (Standard deviation) によって、膜厚絶対量のばらつきを評価した。引き上げ速度 0.2 mm/s と 3.0 mm/s の条件は、標準偏差が 2.0 μ m 程度しかないのでに対し、5.0 mm/s の標準偏差は 4.6 μ m と倍以上となった。前述した引き上げ速度と平均膜厚の相関とあわせて考察すると、引き上げ速度が一定以上に速い場合、膜厚絶対量のばらつきが大きくなり、厚膜形成からのひび割れや剥がれに繋がる恐れがあると考えられる。

一方、膜厚の相対標準偏差 σ / μ (Relative standard deviation) は、標準偏差を平均膜厚で除した値で、平均膜厚に対する相対的なばらつきを示す指標である。相対標準偏差は平均膜厚が薄い引き上げ速度 0.2 mm/s の条件で 45% と最大になり、3.0 mm/s の条件で 15% と最も低くなかった。このことから、引き上げ速度が一定以上に遅いと膜厚が薄くなり、被膜特性が不十分な箇所が形成される恐れがあることが示唆される。標準偏差と相対標準偏差を踏まえると、引き上げ速度 3.0 mm/s の条件で塗装することで膜厚のばらつきを抑えた成膜が出来ると考えられる。

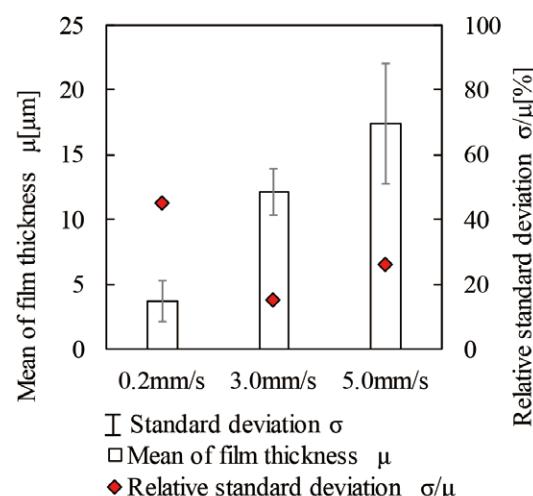


Fig.7 Film thickness statistics.

3.2 濡れ拡がり径測定による親水性評価

被膜の親水性を評価する手段としては、接触角測定が一般的だが、より簡易な方法として精製水滴下時の濡れ拡がり径を測定した。接触角は、Fig.8 に示す理論液滴モデル体積と濡れ拡がり径の関係から近似値を算出可能である³⁾。超親水性の明確な学術的定義はないが、一般的には接触角が 5° 以下であることが一つの判断基準とされており⁴⁾、この理論液滴モデルから 5mm³ 滴下時の濡れ拡がり径を算出すると 8.4mm 以上に相当する。これを踏まえ、各塗装面の濡れ拡がり径が 8.4mm 以上か否かで超親水性の有無を評価した。本稿では、ガストライシングを用いて精製水 5mm³ を被膜に滴下し、5 秒後の濡れ拡がりを Fig. 9 のように撮影して、濡れ拡がり径を測定した。

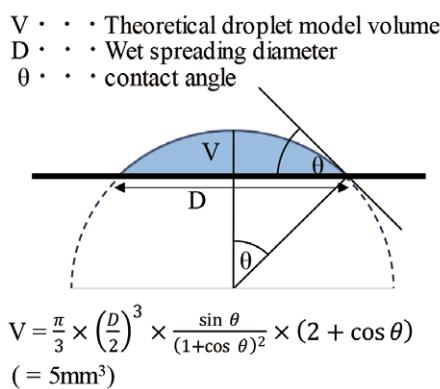


Fig.8 Theoretical droplet model and contact angle.

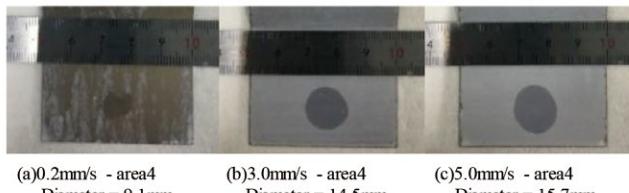


Fig.9 Wetting spread diameter at each lifting speed on area 4.

Fig. 10 に各条件の膜厚と濡れ拡がり径の測定結果を示す。被膜塗装前の試験片の濡れ拡がり径は 2.8 mm (接触角 84.6° に相当) であるのに対し、被膜塗装後の濡れ拡がり径はいずれも 8.4mm より大きくなつた。このことから、本研究における光触媒被膜塗装によって試験片は超親水性が付与されたといえる。ただし、引き上げ速度 0.2mm/s の試験片は、いくつかの塗装面で濡れ拡がりが円形にならなかつた。これは 3.1 項で述べたように 0.2mm/s 条件では膜厚の相対標準偏差 σ / μ が大きく、膜厚が一部不足しているためであると考えられる。

また、3.0mm/s 以上の条件では、膜厚が 10 μm 以上の被膜が成膜されているため、安定した親水性特性が示された。濡れ拡がり径は膜厚 15 μm 程度までは膜厚の増加に伴い単調増加したが、15 μm 以上では

濡れ拡がり径は 15mm 程度 (接触角 0.9° に相当) で飽和した。これは、膜厚の増加に伴い水の一部が膜内部へ浸透し、表層に残る水の総量が減つたことによるものと考えられる。

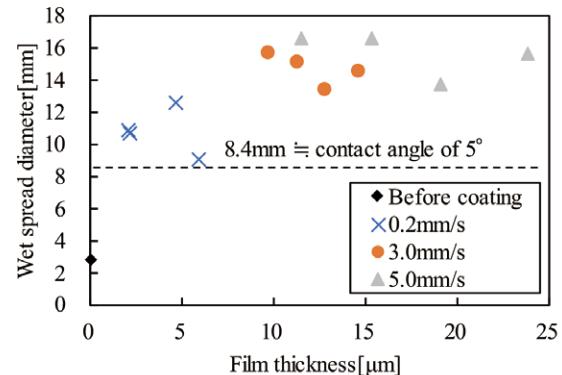


Fig.10 Wet spread diameter of each film area.

3.3 テープ剥離試験による耐久性評価

被膜の耐久性を評価するためにテープ剥離試験を実施した。試験方法は以下の通りである。

試験片の各塗装面に対し、25mm × 50mm の範囲でテープを密着させ剥離させた。使用したテープは 3M 社製スコッチ® 平面紙マスキングテープ 250 (流通終了品) で、ローラーに 2kg 負荷で 8 回通し密着させた。剥離後は、試験片の重量変化と目視で剥離痕の有無を確認することにより被膜耐久性を評価した。また、剥離試験後の剥離面で再度濡れ拡がり径を測定し、超親水性の基準となる 8.4mm 以上を維持しているか否かを確認した。

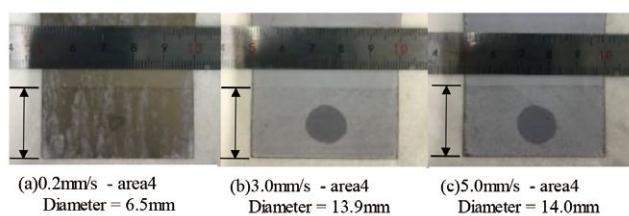


Fig.11 Wetting spread diameter on area 4 after tape peeling.

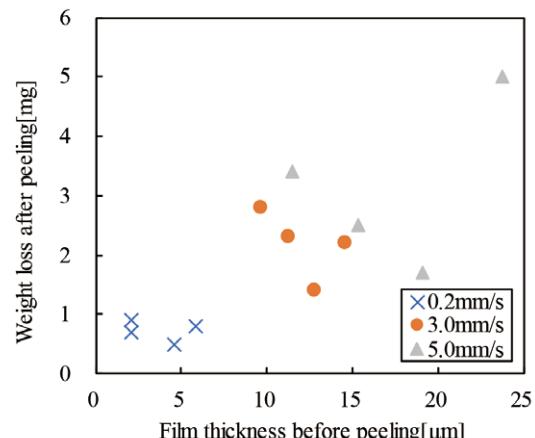


Fig.12 Weight change due to tape peeling.

Fig. 11 に示すように、引き上げ速度条件によらず、いずれの塗装面においても剥離痕は目視で確認された。これにより、被膜耐久性については被膜成分や前処理条件といった引き上げ速度以外でのアプローチが必要になると考えられる。また、各塗装面でのテープ剥離時の重量変化について検証すると、Fig. 12 に示すように剥離前の膜厚が大きい面ほど剥離重量も大きい傾向が見られ、膜厚の増加に伴い被膜の耐久性が低下する傾向が示された。

さらに、剥離前の膜厚と剥離後の濡れ拡がり径の結果をFig. 13 に示す。引き上げ速度 0.2mm/s の試験片は、剥離後に濡れ拡がり径 8.4mm 以下の面が発生した。これは、剥離によって超親水性が失われたことを意味している。一方、引き上げ速度 3.0mm/s と 5.0mm/s の試験片では剥離後も全ての面で濡れ拡がり径が 8.4mm を超えていることから、超親水性が持続していることがわかる。

以上を踏まえ、剥離後も超親水性が持続しテープ剥離重量が小さかった引き上げ速度 3.0mm/s の条件が今回の 3 条件の中では耐久性が比較的優れていると考えられる。

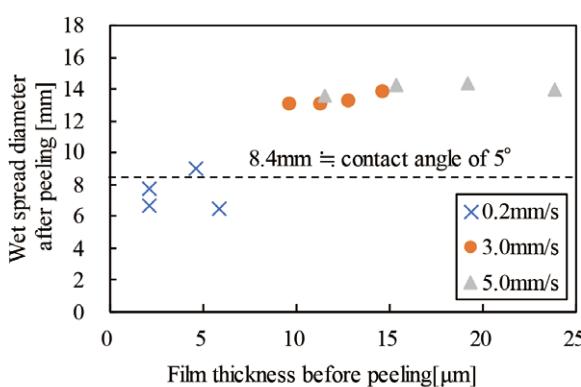


Fig.13 Wet spread diameter of each film area after tape peeling.

4. 結論

これまでの試験で評価した被膜特性について以下にまとめる。

① 被膜均一性

いずれの塗装条件においても、コーティング面に対して受け面になっている塗装面は、被膜が過剰に厚くなる傾向が見られた。引き上げ速度が速い 5.0mm/s の条件では他の速度条件と比べ膜厚ばらつきの絶対量が大きくなかった。引き上げ速度が遅い 0.2mm/s の条件では膜厚絶対量のばらつきが大きくなかった。今回の 3 条件では引き上げ速度 3.0mm/s で膜厚の絶対的及び相対的なばらつきが小さく、10 μ m 前後の安定した被膜が得られた。

② 超親水性

今回の 3 条件では全ての引き上げ速度条件で超親水性特性が付与された。0.2mm/s 条件では親水性にムラが生じた。濡れ拡がり径は膜厚 15 μ m 前後までは膜厚の増加に伴い大きくなつたが、それより厚い条件では膜内部への水の浸透により 15mm 程度（接触角 0.9° に相当）で飽和した。

③ 被膜耐久性

今回の 3 条件ではテープ剥離痕が残らない被膜は実現しなかったため、耐久性については引き上げ速度以外のアプローチが必要となる。テープ剥離時の重量変化については剥離前の膜厚が大きい面ほど重量変化も大きい傾向が見られ、膜厚の増加に伴い被膜の耐久性が低下する傾向が示された。

膜厚が薄い 0.2mm/s 条件では剥離後に超親水性が失われた一方で、引き上げ速度 3.0mm/s と 5.0mm/s の条件は超親水性を維持していた。

重量変化と剥離後濡れ拡がり径を考慮すると、引き上げ速度 3.0mm/s の条件で成膜された膜厚 10 μ m 程度が望ましく、比較的耐久性に優れていた。

これらの知見を踏まえ、曲げ加工を加えた SUS304 試験片への超親水性被膜を塗装する条件としては、引き上げ速度 3.0mm/s で均一な親水性とある程度の耐久性を両立する超親水性光触媒被膜を塗装できるという結論となった。ただし、耐久性については一部課題が残ったため、被膜成分や前処理条件といった要素から引き続き改良を進める。

参考文献

- 1) 岡部 明吉, 竹村 竜太ら: 日本機械学会九州支部 講演論文集 2007 年 60 卷 p357-358
- 2) 株式会社あすみ技研「引上げ速度と膜厚の関係について」
<https://www.dip-coater.com/dipcoating/pullup.html>
- 3) Stephen K. Wilson, Hannah-May D'Ambrosio : Annual Review of Fluid Mechanics 2023 Volume 55 p481-509
- 4) Yunqian Zou, et al. : Journal of Chemical Education 2024 Volume 101(9) p3883-3890