

## 「無鉛鏡 ハイミラー E」

日本板硝子株式会社 硝子建材カンパニー 機能硝子事業部 技術開発部

田中 博一

### 「Lead - Free Mirror Glass」

HIROKAZU TANAKA

NIPPON SHEET GLASS CO., LTD. ARCHITECTURAL GLASS & BUILDING MATERIALS COMPANY  
SPECIALTY GLASS DIVISION TECHNICAL DEVELOPMENT DEPT.

#### 1. はじめに

RoHS 指令とは「Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment・電気電子機器の特定有害物質使用規制」の略で 2006 年 7 月に EU で施行された環境規制である。この指令により Pb(鉛), Cd(カドミウム), Cr 6+(6 価クロム), Hg(水銀), PBB(ポリプロモピフェニル), PBDE(ポリプロモジフェニルエーテル)の有害物質 6 品目を含有する電気電子製品は原則 EU への輸出はできなくなった。各対象物質の意図的な混入は禁止され、それぞれ閾値が設定された。鉛の場合は 1000ppm 以下という制限が設けられている。

一方国内では経産省が、「企業が行うべき製品に含有する環境負荷物質の情報開示対象物質として、同指令で規制される 6 品目が妥当」と表明していることから、実質 RoHS 指令対応は日本でも必須となり又対象製品も現在の電気電子製品群から他の製品群にも拡大していく方

向である。

鏡の裏塗料に使用されている防錆塗料にも鉛化合物が数%含まれており RoHS 指令の拡大とともに無鉛化が必要となってきた。このような背景の中、当社では耐久性の高い無鉛塗料を開発しそれを使用した完全無鉛鏡「ハイミラー E」を発売した。

#### 2. 主な鉛の用途

- 1) 有鉛ハンダ：一般ハンダ(融点 183℃), 低融点ハンダ(融点 100℃以下)。安価で低融点、高成形性であるため電気、電子製品に広く利用されている。
- 2) 鉛ガラス：ガラスに酸化鉛を含有させることにより高い屈折率を得ることができる。これを利用して高屈折レンズやクリスタルガラスが作られている。
- 3) 有鉛フリット：フリットとは陶磁器の釉薬に使用されるガラス質粉末のことで釉薬の他に電子材料やセラミックス材料の封着材として用いられている。鉛があることでガラスの溶解温度が大幅に下がり作業性、成形性が格段に向上する。
- 4) 有鉛上絵具：艶、色調、印刷性が良く陶磁器の塗料やセラミックス印刷塗料に広く用い

られている。

- 5) 有鉛防錆塗料：船、橋などの建築材料の塗装，鏡の裏塗料に用いられており高い防錆性能を有する。

### 3. 鉛の有害性

鉛はこのように様々な用途，場所で用いられており現代社会に深く関わっている金属であるが，一方流出して人体に入ると極めて有害な物質であることも古くから知られている。鉛は蓄積性のある強い毒性を示す物質で，脳や神経，腎臓，肝臓，血液，消化管，生殖器官などに影響を与える。一度体内に入ると，排出されにくく，骨格中に入り込んでしまった鉛の半減期は，17～27年といわれ慢性化して中毒症状が出ると完治は難しい。特に乳幼児の場合経口による鉛の吸収度合いは成人の4～5倍と云われ，より深刻な問題になる。

### 4. 鏡の製造法

鏡は透明基板（ガラス）の片面に可視光を反射する金属膜をコーティングして製造する。コーティング方法はアルミ，クロムをスパッタ法や蒸着法によってコーティングする乾式法もあるが，一般には無電解メッキ法（銀鏡反応）に代表される湿式法が主流である。その理由は①反射率の高い銀（80%以上）を使用していること，②銀鏡反応は比較的安価な設備で工業化が可能，ということで古くから発達してきた。技術的には，メッキした銀の腐食を如何に抑えるかということが従来からのテーマであった。

#### 1) 銀メッキ

基板には厚さ2～6mmのフロート板ガラスが用いられる。丁寧に洗浄され表面処理されたガラス基板上に，アルカリ性にpH調整した硝酸銀溶液と還元液（ブドウ糖やホルマリン溶液等）を吹き付ける。両液が混合されると銀の還元反応（銀鏡反応）が起こり数十nm厚さの銀膜がガラス基板上に形成する。銀膜は非常に

酸化腐食されやすい膜であるが他の金属膜に比べ圧倒的に高い反射率を有するため，銀を使いこなすための防食技術が発達してきた。

#### 2) 銅メッキ

形成された銀膜上に硫酸銅溶液と専用の還元液を吹き付け，銅膜（数十nm厚）を形成する。

銅膜には次の作用がある。

- ①銀よりイオン化傾向の大きい銅が銀の身代わり（金属犠牲層）となり銀の腐食を妨げる。
- ②有機防錆塗料との密着性を高くする。

#### 3) 有機防錆塗料（有鉛）の塗装

銅メッキだけでは銀の腐食を防止することは出来ないため更にその上に有機防錆塗料を塗装する。塗装方法は一般にスプレー，カーテンコーター，ロールコーターが用いられている。塗料はその成分にもよるが概ね150～200で乾燥，焼成処理される。焼成後の塗膜厚みはおよそ50μmである。塗料は次の材料から構成される。

- ①樹脂（展色材）：樹脂は塗料の性質そのものを決定する。フェノール樹脂・アルキド樹脂・ウレタン樹脂等防水性能の高い材料が使用されている。
- ②顔料：塗料に入っている顔料は，塗料に色を付ける為の着色顔料（酸化チタン，カーボン等），防錆顔料（シアナミド鉛他鉛化合物），塗料の骨格を形成する体質顔料（タルク，硫酸バリウム等）がある。
- ③添加剤：硬化触媒，レベリング材，消泡材など
- ④溶剤：キシレンなど有機溶媒

防錆塗料が腐食を防ぐメカニズムは大きく分けて2つある。1つは腐食発生の必須要素である水と酸素から遮断することで樹脂そのものの遮断性能と塗装厚みが寄与する。2つめは塗料中の防錆顔料による腐食抑制作用によるものである。

#### 4) エッジコート材

有機防錆塗料を塗装焼成された鏡は使用する寸法に切断しエッジからの腐食防止のため切断

した4周に木口ウ等のエッジコート材を塗布して鏡台などに取り付けられる。浴室などの高湿環境下で使用する場合は熱硬化型エポキシ樹脂等をエッジコート材として用いることにより耐食性を増している。下図に鏡の断面構造を示す。

## 5. 鉛の防錆効果

防錆塗料の防錆顔料として鉛は何種類もの化合物（鉛丹、鉛白、塩基性硫酸鉛、シアナミド鉛、鉛酸カルシウム等）の形で利用されており、複数の有効な防錆作用を呈する。そのメカニズムは完全に明らかにされたわけではないが次のように考えられている。

### 1) 犠牲金属効果

銀に対する銅と同じように鉛は銀、銅よりイオン化傾向が大きいことから自らが腐食することにより銀、銅の腐食を抑制する。

### 2) 還元、中和効果

金属膜との界面を還元雰囲気にしたり、塩基性物質の生成によって酸度を中和にししたりすることによって酸化を防止する。

### 3) 不動態皮膜の形成

鉛の酸溶解物（塩化鉛、硫酸鉛）は水に溶解されにくいいため鉛が酸化溶解するとそれが不動態皮膜となりそれ以上の酸成分の侵入を防ぐ。他の金属（例えば亜鉛等）では水溶性であることが多く、酸溶解物が形成されてもそれがどんどん流出していき酸成分を銅皮膜上に招き入れてしまう。

### 4) 乾燥硬化促進効果

金属ドライヤーとして働き樹脂（アルキド樹脂等）の酸化重合を促進し塗膜の強度、耐久性をアップさせる。その結果塗膜からの水、酸素の侵入を長期間防止することになり銀、銅の腐食を妨げる。

## 6. 無鉛化への技術的アプローチ

鉛とその化合物は非常に優秀な防錆材料であり単一金属でその効果すべての代替になるものは見いだされていない。また RoSH 指令の閾値である 1000 ppm 未満の微量な鉛成分を使用する低鉛技術もあるがそれは意図的な混入を禁止するという趣旨に反する。当社はそれぞれの効果に対応する複数の鉛代替金属（又は金属化

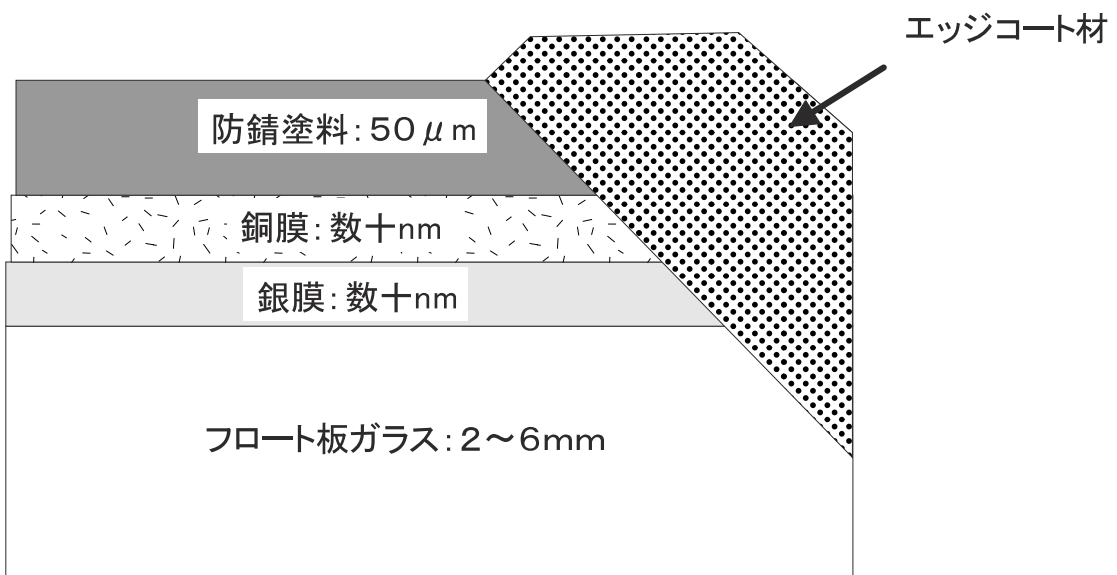


図 4 - 1 鏡の断面構造

合物)を次のようなアプローチで選定した。

1) 犠牲金属効果の代替材料

無鉛型防錆顔料として使われている亜鉛系化合物, モリブデン化合物, マグネシウム系化合物, アルミニウム化合物が候補となる。それら単独又は組み合わせがこの効果の防錆顔料として広く用いられている。

2) 還元, 中和効果及び不動態膜の形成の代替技術

① トリアゾール系金属塩

銅の腐食防止剤として知られているトリアゾール系金属塩はその陰イオンが銅又は銀と反応する際酸素を消費する。すなわち還元剤として作用する。反応してできた銅, 銀の化合物は金属と強固に密着した不動態層となり銅, 銀を

保護する。

② ジアミン系, シアナミド系非鉛化合物

これらの金属塩(例えば亜鉛塩等)は銅, 銀との反応時に塩基性を示し酸度を中和する。反応してできた銅, 銀化合物は①と同様に不動態層となり銅, 銀を保護する。

③ リン酸塩類

塗膜中に水が侵入してきた場合水中のカルシウムイオンと反応して厚い不溶性塗膜を形成する。金属との密着性は弱い但他的不動態層と組み合わせで水, 酸素の銅面への到達を防止する。

3) 乾燥効果促進効果の代替材料

金属ドライヤーは触媒として樹脂(アルキド樹脂等)の乾燥硬化を促進する。空気中の酸素

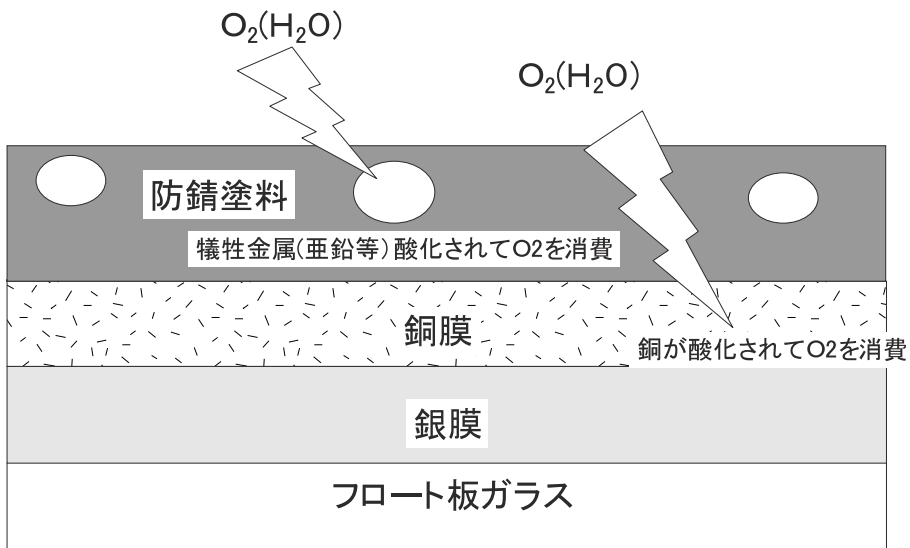


図 6 - 1 犠牲金属効果

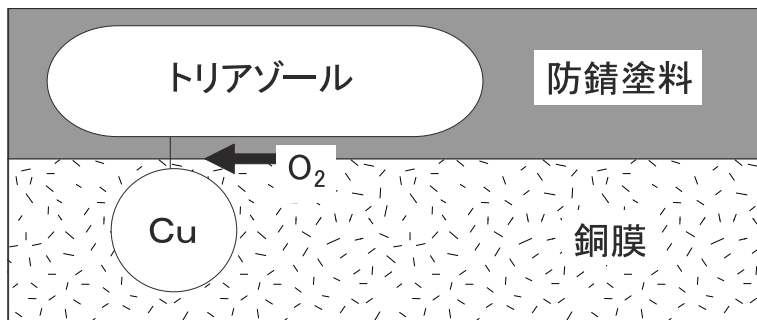


図 6 - 2 トリアゾール系金属塩の生成

との結合を促進する酸化型と樹脂内部の重合を促進する重合型に分けられる。前者はコバルト，マンガ化合物であり後者は鉛化合物が代表的である。鉛の代替としては亜鉛，カルシウム，ジルコニウムが候補としてあげられる。樹脂との相溶性を高め少量でも効くようナフテン酸やオクチル酸の塩にし，又添加量が多すぎると塗膜が脆くなることがあるので酸化型との配合バランスを考慮した組成であることが求められる。

これら金属（金属化合物）と使用する樹脂及びその硬化条件の相互作用が最適になるような組み合わせを見だし，塗装性，耐腐食性，切断加工性の良い完全無鉛鏡を開発した。下表にその性能を示す。

表 6 - 1 ハイミラー E の性能（当社有鉛鏡比較）

	当社有鉛品との比較
膜硬さ	同等以上
塗膜密着性	同等
耐温水性	同等
耐湿性	同等
耐塩水性	同等
耐薬品性	同等以上
切断加工性	同等

## 7. おわりに

当社は鉛の持つ複数の防錆作用を複数の金属（金属化合物）に代替することによって有鉛鏡と同等な品質性能を持つ無鉛鏡「ハイミラー E」の開発に成功した。

電気電子材料に比べ鏡に対する無鉛化の市場関心はまだ高いとはいえない。しかしながら本年度から一部の住設メーカーでは採用が始まり今後大手住設メーカーを中心に急速に普及していくものと思われる。

## 8. 参考資料

- 1) 理工出版社版 三浦一幸編 解説塗料学
- 2) 日本化学会編 岡本剛，井上勝也 腐食と防食
- 3) JQA ISO NETWORK 2005 SUMMER 「WEEE/RoOH 指令」対応の現状