

令和 5 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

1 課題名

完全無機塗膜における塗膜劣化状態の解析

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

受託者：株式会社山形メタル

再委託者：株式会社日産アーク

利用放射光施設：あいちシンクロトロン光センター（あいち SR） BL1N2、BL6N1

その他（実験協力者）：

- ・山形県工業技術センター
- ・太洋塗料株式会社
- ・山形大学工学部

3 背景と測定目的

【背景】

(1) 社会的ニーズ

駅舎や地下街商業施設等の多数の人が往来する建築物の内装、外装の金属パネルに対して、防災対応とインフラ維持管理費用低減の観点から、不燃性、耐候性、防汚性、耐傷性など、従来以上の高い性能を有する建築用金属パネルの実現が望まれている。

耐候性が高く不燃性を有する壁材として、レンガやタイル、ステンレス板、ホーロー鋼板が一般的に使用されているが、重量や強度、コスト、デザインの面から、アルミニウム合金板や鋼板の金属パネルが使用されることも多い。しかし、これらの金属パネルの表面は、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂やフッ素系樹脂塗料等で塗装されており、塗装バインダーとして有機物が使われているため、塗装で 20～30 年以上の耐候性、傷がつきにくい塗膜硬度、燃焼ガスも発生しない不燃性は、実現されていない。

これらの課題を克服できる塗装は、ガラス、セラミックなどの無機成分から構成される完全無機塗装のみである。

(2) 完全無機塗装の研究開発動向

無機塗装は、1970 年頃から多くの研究開発がなされている。NASA の耐熱塗装から、有機成分を含むものまで実用化されており、ガラスコーティングや有機ガラスと言われる薄く無色透明な塗装が多数市販されている。

また、ステンレス鋼板への薄く無色透明な完全無機塗装は実用化されているが、建材として使用される塗装は基材からの眩しい反射を抑えるために有色である必要がある。さらに、塗布乾燥プロセスが非常に難しく、大面積金属パネルへの塗装量産化技術は確立しておらず、パネルメーカーや塗装メーカーでは、歩留 100%を要求される塗装工程において不良が発生する可能性があり、長期の品質保証ができない塗装の採用はできない。これらのことから、完全無機塗装の建築用金属パネルは、現時点においても実用化に至っていない。

【測定目的】

本研究開発では、全て無機成分で構成された有色塗料を使用した完全無機塗装建築用金属パネルを上市することを目的として、塗装量産化技術を確立することを目標としている。

本研究で開発している塗料と乾燥方法によって得られた塗膜の特性（外観、耐久性等）が、従来の無機塗膜に比べて優れていることは確認できているが、ラボ装置だけではそれらの違いが発現している根拠を科学的に裏付けるデータがまだ十分には得られていない。

塗料の硬化成分として加えられているアルカリシリケートは、乾燥硬化過程において、シラノール基（Si-OH）の脱水縮合反応によってシロキサン結合（Si-O-Si）が形成され、さらに網目状にシロキサン結合が進展することによって塗膜が形成される。



図1 バインダーの硬化反応

昨年度、仙台市トライアルユース事業に採択され、放射光施設を活用した Si-K 端 X 線吸収微細構造（XAFS）と硬 X 線光電子分光（HAXPES）を実施した¹⁾。XAFS では、硬化条件の違いによって、Si と O の化学結合状態の違いが示唆され、HAXPES では、最表面における K の量に違いが見られた。

そこで今年度は、塗膜中の O、Si 及び K の X 線吸収端構造（XANES）、Si の X 線広域微細構造（EXAFS）を測定し、シロキサン結合の進展状態を比較することで、塗膜改良の効果や塗膜の劣化変化を評価することを目的とした。

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

【測定サンプル】

表 1 に、測定サンプルの一覧を示す。完全無機の塗膜サンプルとして、硬化条件を変えたものを 3 種類（A～C）、B に表面保護処理を施したもの（D）の合計 4 種類を作製した。なお、塗料成分はすべて同じである。また、4 種類のサンプルを耐久性試験によって劣化促進させたものも作製した（A*～D*）。さらに、参照サンプルとして塗膜原料のみの 4 種類（E～H）、SiO₂ 膜の比較として Si 基板の熱酸化膜サンプル（I）を準備した。

表 1 測定サンプル一覧

塗膜サンプル	硬化条件	備考
A, A*	①	温度: 低、時間: 短 (従来条件)
B, B*	②	温度: 高、時間: 短
C, C*	③	温度: 高、時間: 長
D, D*	②	B+表面保護処理(F)
参照サンプル	硬化条件	備考
E	②	バインダーのみ塗膜
F	②	表面保護剤のみ塗膜
G(原料1)	②	液体→固化
H(原料2)	—	粉体
I(SiO ₂ (ref))		Si基板熱酸化膜(166nm)

【サンプル形状及びセットアップ】

図 2 に、塗膜サンプル外観を示す。塗料、E、F 及び G を 75×150×t2mm のアルミニウム合金板に塗装したものの中央付近を約 10×10mm の形状に切断し、図 3 に示すサンプルホルダに両面テープで固定した。参照サンプル H は、粉末原料のまま電子顕微鏡用両面テープでサンプルホルダに固定した。サンプルを固定したホルダはトランスファーベッセルに装着した後、図 4 に示すように、試料導入口より測定チャンバへと移送した。なお、いずれのサンプルも、帯電防止を目的として数 nm 厚のカーボン蒸着した。

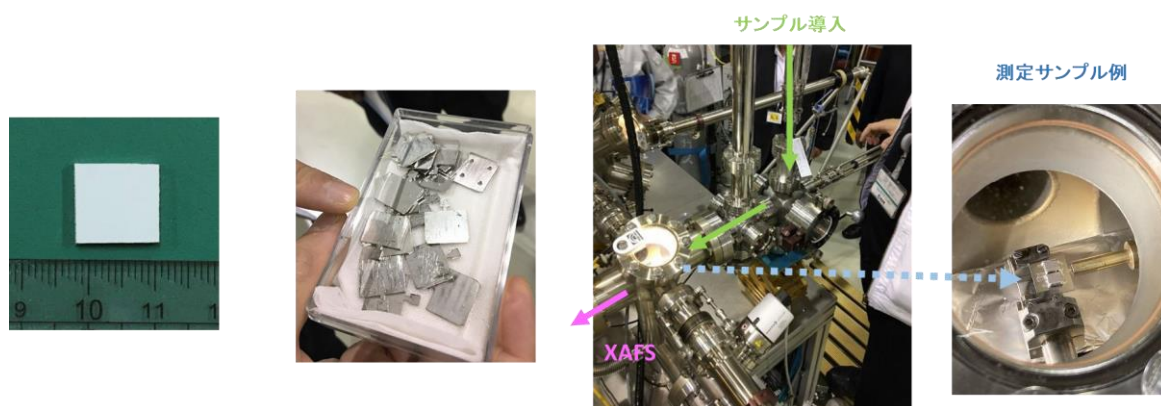


図 2 塗装サンプル (70×150mm から切断) 図 3 サンプルホルダ (導電テープでサンプルを固定) 図 4 測定サンプルの導入

【測定内容 (測定条件)】

表 2 に、測定内容及び測定条件を示す。測定した吸収端は、O-K 端、Si-K 端及び K-K 端で、測定ビームラインは、あいち SR の軟 X 線 XAFS・光電子分光 II (BL1N2) 及び軟 X 線 XAFS・光電子分光 I (BL6N1) を使用した。信号の検出は、全電子収量法 (TEY) と部分蛍光収量法 (PFY) の 2 種類の方法で行った。O-K 端と K-K 端は X 線吸収微細構造 (XANES) のみ、Si-K 端は XANES に加えて X 線広域微細構造 (EXAFS) による解析も行った。測定時間は、O-K 端の XANES は約 30 分、Si-K 端と K-K 端の XANES は約 10 分、Si-K 端の EXAFS を測定の場合は約 30 分の追加であった。

表 2 測定内容及び測定条件

測定吸収端	O-K端	Si-K端	K-K端
使用ビームライン	BL1N2	BL6N1	
吸収エネルギー	530eV近傍	1.85keV近傍	3.6keV近傍
回折格子or分光結晶	500 line/mm (G3)	InSb(111)	Ge(111)
検出方法	①全電子収量法 (TEY) ……極表面情報 ②部分蛍光収量法 (PFY) ……深部情報		
解析方法	・X線吸収端構造 (XANES)	・X線吸収端構造 (XANES) ・X線広域微細構造 (EXAFS)	・X線吸収端構造 (XANES)
測定時間 (サンプル交換時間含む)	約30分	・XANESのみ: 約10分 ・EXAFS追加: 約30分	約10分

5 結果及び考察 (代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること)

【結果1】O-K 端 (XANES)

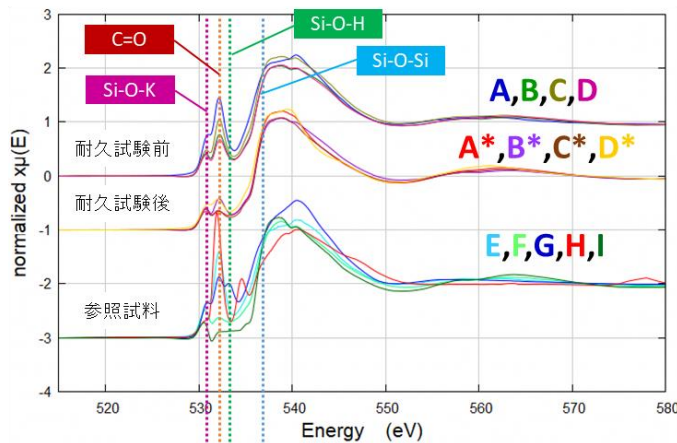
図5に、O-K 端の XANES の TEY と PFY の結果を示す。耐久試験前後での塗膜サンプルを重ね合わせ、サンプル間の違いと参照サンプルの形状の違いを確認した。酸素の K 吸収端である 530eV 近傍から 540eV にかけて複数のピークが確認され、文献等を参考にして低エネルギー側から Si-O-K、C=O、Si-O-H 及び Si-O-Si の結合と推定、帰属した。

TEY の「耐久試験前」では、サンプル間で比較的大きな差異が認められた。特に、従来条件で作製したサンプル A は C=O のピークが大きく炭酸塩の存在と推測された。また、A は 540eV 近傍の形状が特徴的で、B や C とは塗膜の化学状態 (出来栄) が同一ではないと考えられた。

「耐久試験後」は「耐久試験前」ほどの違いはなかった。TEY の情報は、表面から 10nm 以下といわれており、耐久試験を行うことによって A の塗膜の極表面で化学状態が変化し、B や C の状態に近くなったと考えられた。

一方、PFY は表面から数 100nm の情報であり、「耐久試験前」の 4 サンプルで、A の 532~536eV 付近の吸収量にわずかな差異が認められたが、「耐久試験後」では 4 サンプルともほぼ同じであった。全体として、耐久性試験前後での変化が小さく、TEY の極表面ほどの違いがないことが分かった。

O-K TEY



- A } 従来条件
- A* } 従来条件
- B } 温度:高
- B* } 温度:高
- C } 温度:高
- C* } 時間:長
- D } B+表面保護処理
- D* } B+表面保護処理
- E } バインダーのみ
- F } 表面保護剤のみ
- G } 原料(液体)
- H } 原料(粉体)
- I } Si酸化膜(ref)

O-K PFY

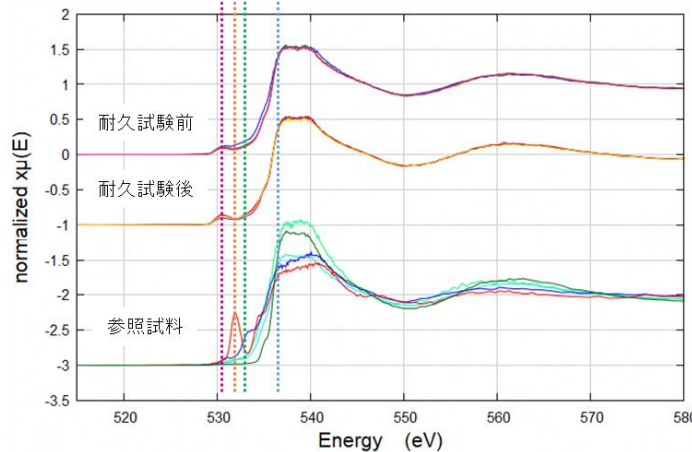
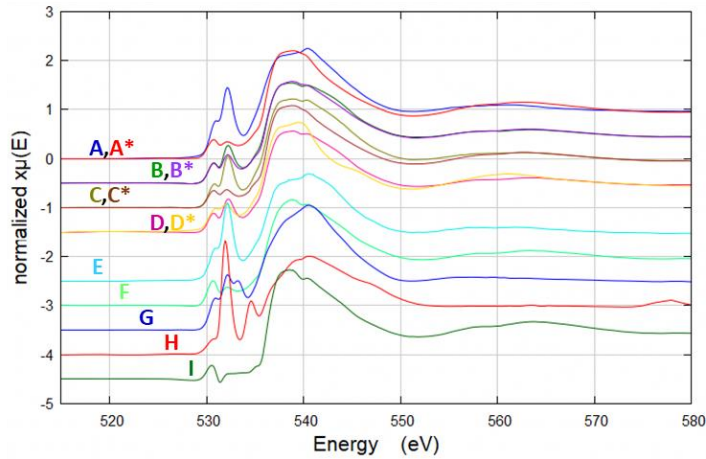


図5 塗膜サンプル及び参照サンプルの O-K 端 XANES 結果の比較 (1)

図6に、耐久試験前後の塗膜サンプルのスペクトルを重ね合わせたものを示す。TEYでは、4サンプルいずれのサンプルでも耐久試験前後で違いは見られたが、AとA*の違いが顕著であった。またAはE（バインダーのみ）と形状が類似していた。DとD*では、537~545eVの形状に違いが確認され、耐久試験前後で化学状態が変化していると考えられた。

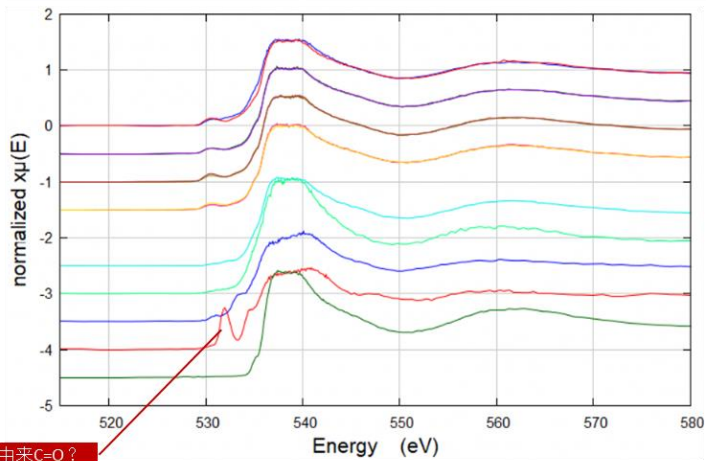
PFYでは、TEYと同様にAの532~536eV付近の吸収量にわずかな差異が認められたが、B、C、Dはほぼ変化がなかった。また、E、Fの形状は大まかには類似していた。Hの532eVのピークは、粉体原料をプレートに固定するために使用した両面テープに由来するピークと考えられた。

O-K TEY



- A } 従来条件
- A* } 従来条件
- B } 温度:高
- B* } 温度:高
- C } 温度:高
- C* } 時間:長
- D } B+表面保護処理
- D* } B+表面保護処理
- E } バインダーのみ
- F } 表面保護剤のみ
- G } 原料(液体)
- H } 原料(粉体)
- I } Si酸化膜(ref)

O-K PFY



カーボンテープ由来C=O?

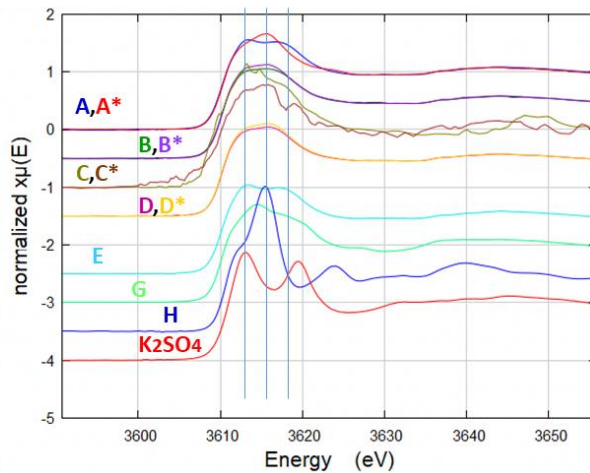
図6 塗膜サンプル及び参照サンプルのO-K端XANES結果の比較(2)

【結果2】K-K 端 (XANES)

図7に、K-K 端 XANES の TEY と PFY の結果を示す。TEY では、特に A の耐久試験前は 3612eV 近傍と 3619eV 近傍の 2 か所にピークが確認されたものが、耐久試験後 (A*) は 3615eV 近傍のピークが大きくなっており、違いが顕著であった。また、A は O-K 端の TEY と同様に E と類似の形状であり、A は耐久性が低いと考えられた。B、D は試験前後でほとんど形状に違いがなく、C もノイズの影響があるが、大きな違いまでは確認されなかった。このことから、B、C 及び D は変質しにくく、耐久性が高くなっていったと考えられた。

PFY でも、特に A の耐久試験前後の違いが顕著であった。3615eV 近傍のピークが耐久試験後 (A*) に大きくなっており、違いが顕著であった。最表面だけでなく、より深い部分まで変質しやすい状態であったと考えられる。B、C 及び D は耐久試験前後でほぼ変化がなく、耐久性が高い状態であったと考えられた。

K-K TEY



- A
- A* } 従来条件
- B
- B* } 温度:高
- C
- C* } 温度:高
- D
- D* } 時間:長
- E } B+表面保護処理
- G } バインダーのみ
- H } 原料(液体)
- K₂SO₄ } 原料(粉体)
- K₂SO₄ } 標準物質

K-K PFY

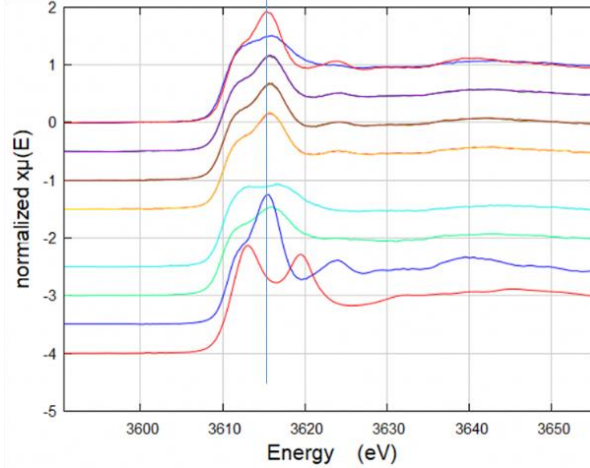


図7 塗膜サンプル及び参照サンプルの K-K 端 XANES 結果の比較

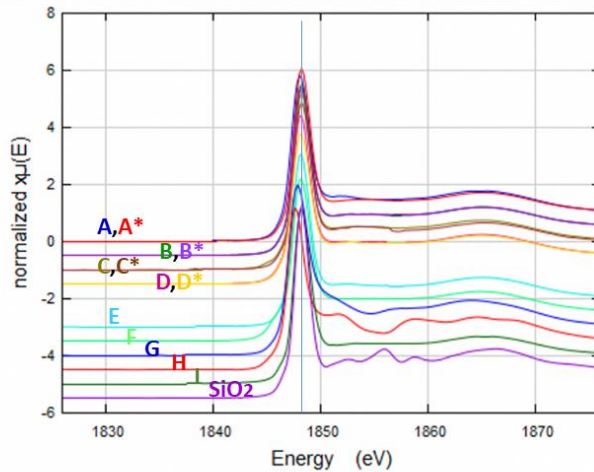
【結果3】 Si-K 端 (XANES)

図8に、Si-K 端 XANES の TEY と PFY の結果を示す。いずれの塗膜サンプルも 1848eV 近傍に Si-O-Si の結合ピークのみが確認された。PFY では、Si の自己吸収によりピークがつぶれているように見えるが、A と A*でピーク位置がわずかに異なっているように見えた。TEY でのピーク位置の違いをより明確にするために 1840~1856eV の範囲で微分曲線による比較を行った。

図9に、Si-K 端の TEY のスペクトルの微分曲線を示す。A ではわずかに低エネルギー側へのシフトが確認された。A は、O-K 端 (XANES) や K-K 端 (XANES) の結果と同様に、B、C 及び D に比べて変質しやすく耐久性が低いと考えられた。また、B、C 及び D は、耐久試験後のサンプルとも Si 酸化膜 (ref) に近い位置にピーク位置があり、A よりも耐久性が向上していると考えられた。O-K 端と K-K 端では、A と E (バインダーのみ) が類似のスペクトルであったが、Si-K 端では、A と E のピーク位置は同じではなかった。

また、フィッティング解析によりピーク位置のエネルギー値を求めた。図10に、各塗膜サンプルの耐久試験前後のピーク位置の比較を示す。縦軸がピーク位置に相当し、A のピークシフト量が最も大きいことが明らかであった。また、D は、B や表面保護剤 F と比較してわずかに低エネルギー側にピークがあるものの、明確な表面処理の効果は認められなかった。

Si-K TEY



- A } 従来条件
- A* } 従来条件
- B } 温度:高
- B* } 温度:高
- C } 温度:高
- C* } 時間:長
- D } B+表面保護処理
- D* } B+表面保護処理
- E } バインダーのみ
- F } 表面保護剤のみ
- G } 原料(液体)
- H } 原料(粉体)
- I } Si酸化膜(ref)
- SiO₂ } 標準物質

Si-K PFY

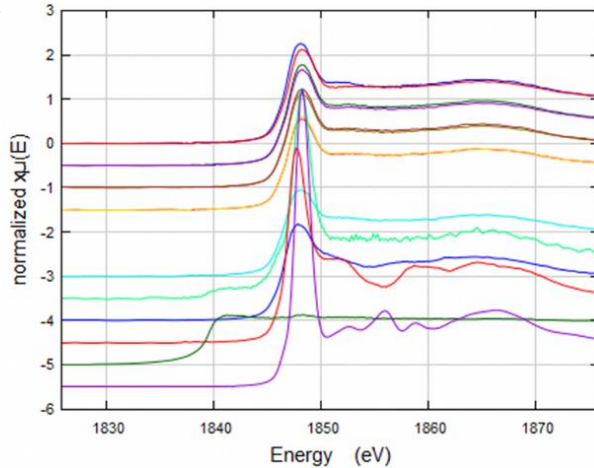


図8 塗膜サンプル及び参照サンプルの Si-K 端 XANES 結果の比較

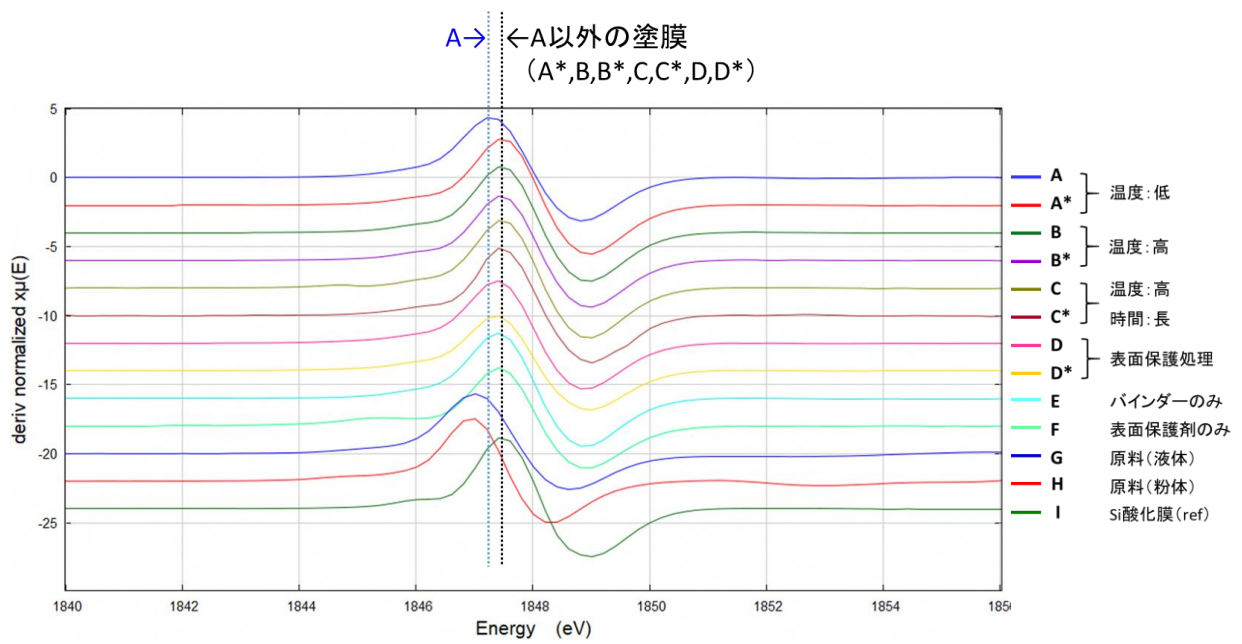


図9 塗膜サンプル及び参照サンプルのSi-K端XANES(TEY)の微分曲線比較

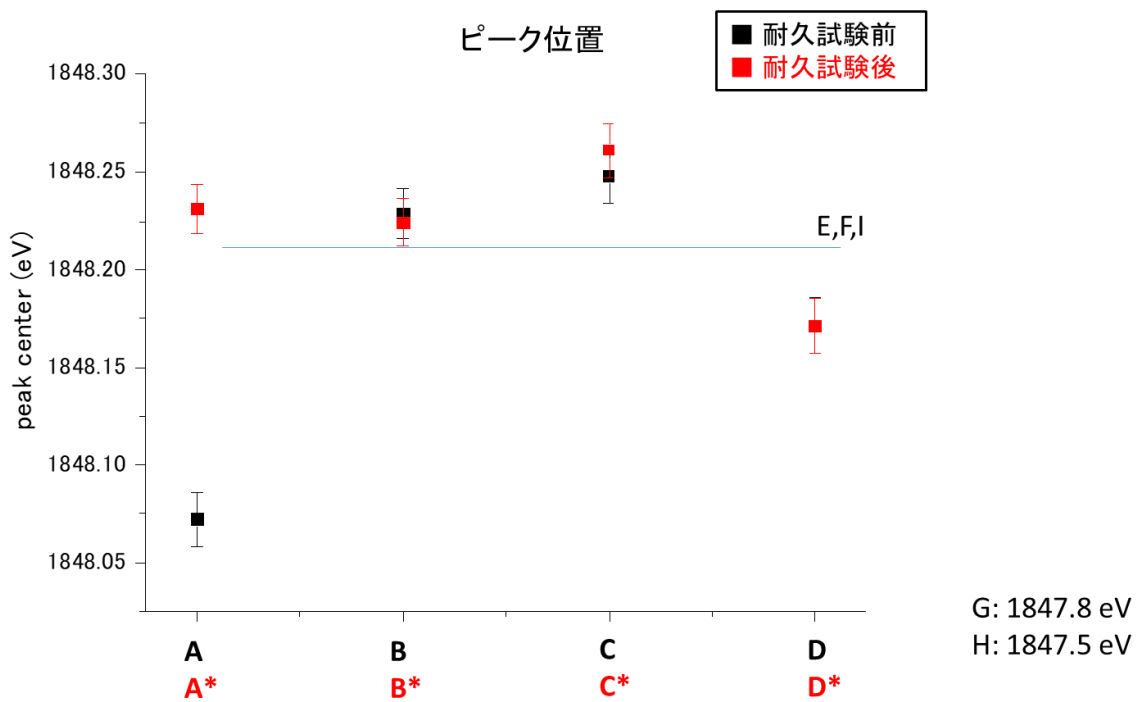


図10 塗膜サンプルのSi-K端(TEY)XANESのフィッティング解析によるピーク位置比較

【結果4】 Si-K 端 (EXAFS)

図 11 に、Si-K 端 EXAFS の TEY の結果 (動径分布関数) を示す。横軸は、一つの Si 原子に着目した場合の近接原子までの距離 (Å)、縦軸は、その距離に存在している原子の数 (配位数) の相対的な数字である。なお、横軸の位相補正は行っていない。第一近接原子である O 原子までの距離や配位数は、7 つのサンプルで大きな違いはないと考えられたが、第一近接ピークを拡大すると、B* と C のみ、ピークトップの位置がわずかに左 (距離が短い) にシフトしていることが分かった。アルカリシリケートをバインダー成分としている本塗膜では、1 個の Si 原子に対して第一近接原子として 4 個の酸素が、架橋酸素(Si-O-Si)または非架橋酸素(Si-OH, Si-OK)の状態で結合していると考えられている。文献²⁾には、非架橋酸素となる「Si-OH」が少なく架橋酸素となる「Si-O-Si」が多い場合には「Si-OH」の Si 原子と O 原子の結合距離が短くなるとの記述があったことから、ピークのシフトは、B* と C は他の 3 種類の塗膜やバインダー等と比べて、シロキサン結合が進展し架橋酸素が多くなっており、シラノール基が少なくなっている傾向を示唆している可能性が考えられた。

図 12 に、Si-K 端 EXAFS の PFY の結果 (動径分布関数) を示す。この図も、横軸の位相補正は行っていない。TEY と異なり、第一近接原子のピークを拡大しても、シフトはほとんど確認されなかった。Si-K 端 XANES の PFY において Si の自己吸収の影響が確認されており、EXAFS でも同様の影響で良好なピークを得ることができていない可能性があり、詳細な解析は困難と考えられた。

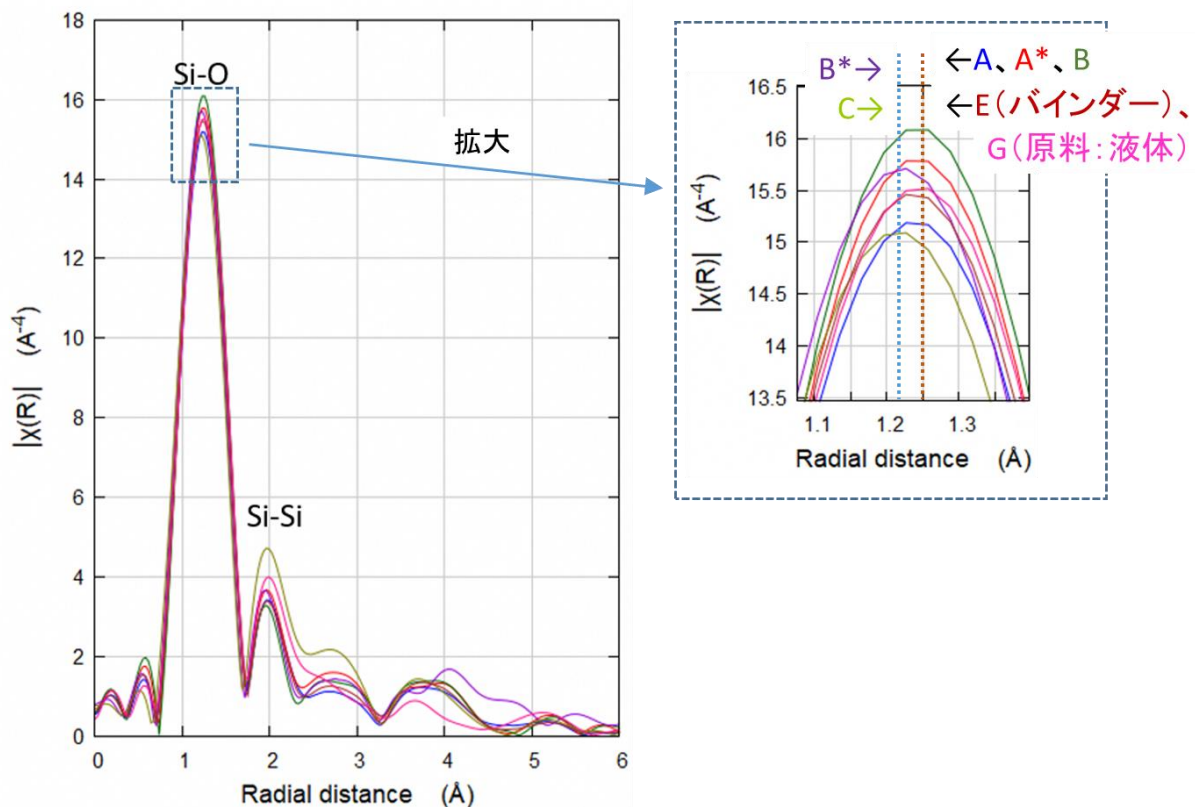


図 1 1 塗膜サンプルの Si-K 端 EXAFS 結果 (TEY)

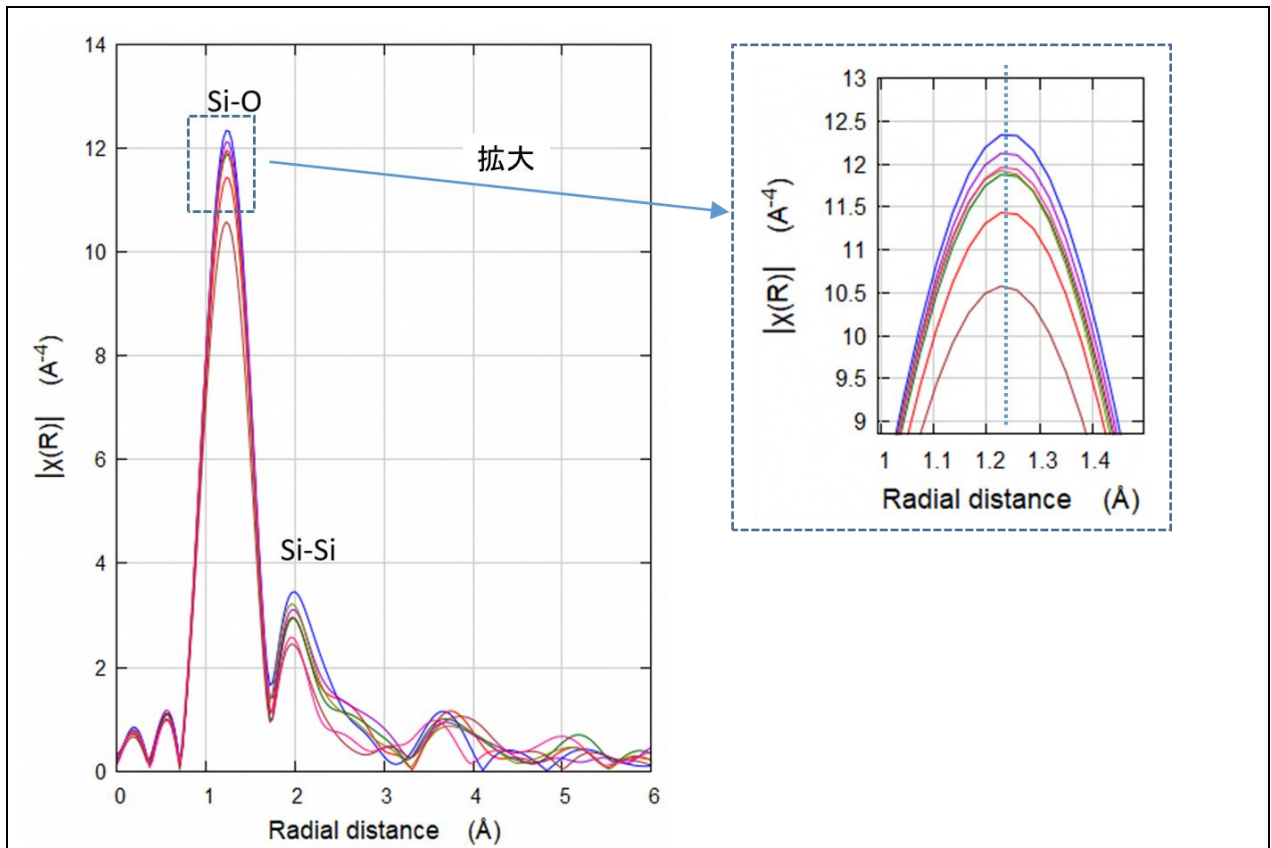


図 1 2 塗膜サンプルの Si-K 端 EXAFS 結果 (PFY)

【まとめ】

硬化条件を変えたサンプル、表面保護処理サンプル及び耐久試験後のサンプルについて、XAFS で化学結合状態を比較した。結果は以下のとおりである。

(1) X 線吸収端構造 (XANES)

①O、K では、耐久試験前のサンプル間で最表面の化学結合状態に違いが認められ、耐久試験後では差が小さくなった。特に、従来条件で作製したサンプルは変質しやすい結合状態と考えられた。

②K は、硬化温度を高く長時間保持したサンプルで信号強度が小さかった。他のサンプルに比べて、最表面の K の存在量が少なくなっていることが要因と考えられるが、少なくなったメカニズムはさらに検討が必要である。

③Si では、硬化温度が低いサンプルで耐久試験前後の最表面の化学結合状態に違いが認められたが、硬化温度が高いと違いはほぼ認められなかった。

④今回使用した表面保護剤の効果は、確認されなかった。

(2) X 線広域微細構造 (EXAFS)

Si の TEY では、硬化温度が高いと Si と O の結合距離がわずかに短くなっており、シロキサン結合が進展している可能性が示唆された。

(3) 塗膜の結合状態比較

硬化温度を高く長時間保持することで、塗膜最表面が安定した化学結合状態となり耐久性が向上したと考えられた。

塗膜耐久性向上に関する知見が得られ、製造プロセス条件の最適化の方向性を見出した。

6 今後の課題

今後、以下の内容でナノテラスを活用した解析を行っていききたい。

- (1) 微小スポット (10~50 $\mu\text{m}\Phi$) での HAXPES や XAFS マッピングを行い、面内の硬化状態を確認したい (面内分布/位置分解)。
- (2) 非破壊での角度分解 HAXPES によって、深さ分解測定を行って硬化工程の進展を確認したい。
- (3) 商品化に向けてカラーバリエーションを増やした場合、添加する顔料等によって塗膜構造や化学結合状態に対する影響を調査したい。

7 参考文献

- 1) 山形メタル、令和4年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業報告書
- 2) D.Nyfelner and T.Armbruster : American Mineralogist, vol.83(1998), p119-125