

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)

課題名

完全無機塗膜における塗膜劣化状態の解析

株式会社 山形メタル



1.会社紹介

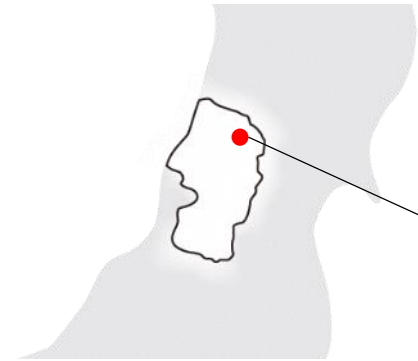
2.背景、目的

3.放射光による測定

4.まとめ

1. 会社紹介

社名	株式会社山形メタル
代表者	庄司 正人
本社所在地	山形県新庄市福田字 福田山711番地17
創立	昭和49年4月1日
組織変更	平成7年8月1日
資本金	9,000万円
従業員数	117人（令和5年6月時点）



山形県新庄市



1. 会社紹介

建材部門

ビル等に対する建築用内外装金属パネルの製造



メブクス豊洲



東京スカイツリー



JR友部駅



羽田空港国際線ターミナル

メタル部門

無停電電源装置筐体等の金属製品の製造



無停電電源装置筐体



荷物運搬用エレベーター壁パネル・扉



産業用印刷機械筐体

2. 背景 『完全無機塗装金属パネル』の研究開発

(株)山形メタル

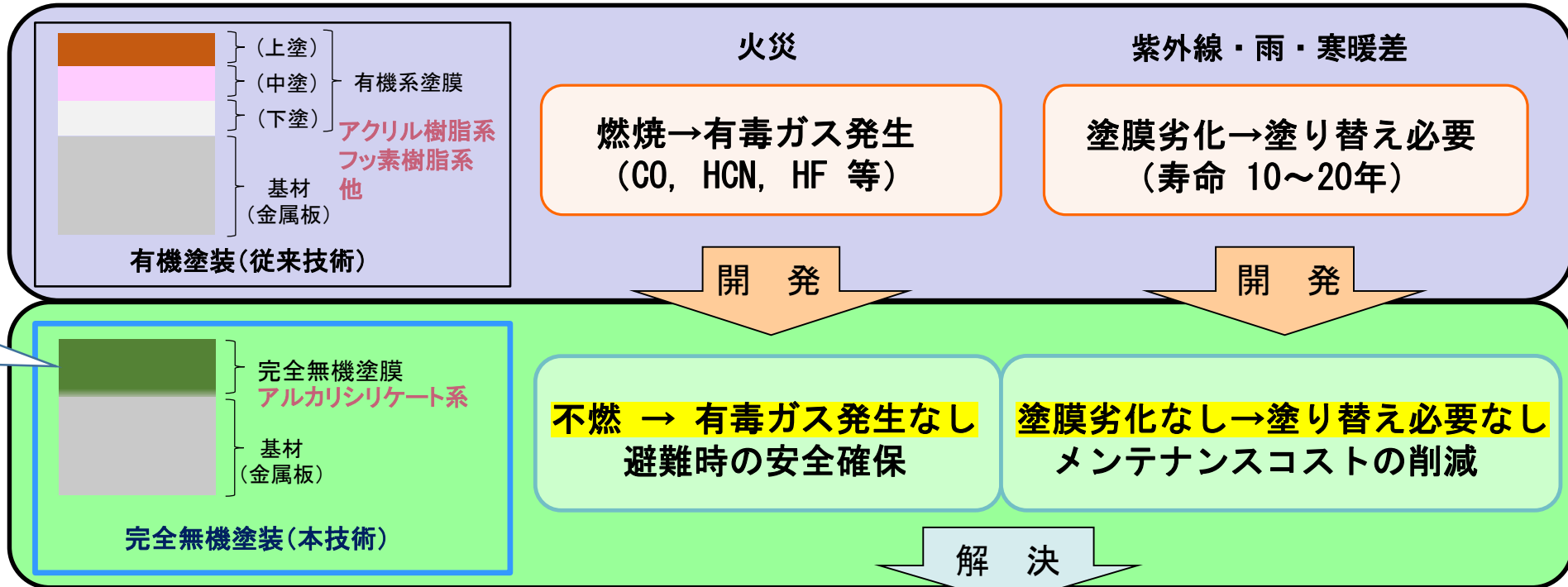


駅舎や公共施設等の大型建築物の内外装に使用される**塗装金属パネル**を設計から切断、曲げ、塗装まで**一貫製造**

【屋内使用】



【屋外使用】



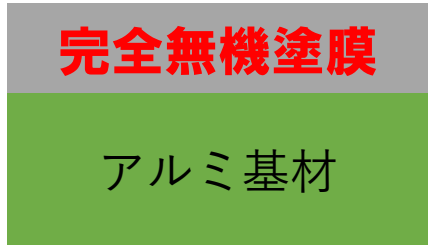
有機物を一切含まない

不燃化とメンテナンスフリーを実現する建築用金属パネルの量産化技術確立

約10年前に取り組み開始

サポイン事業に提案、採択(R2~4)

2. 背景 完全無機塗膜の構造



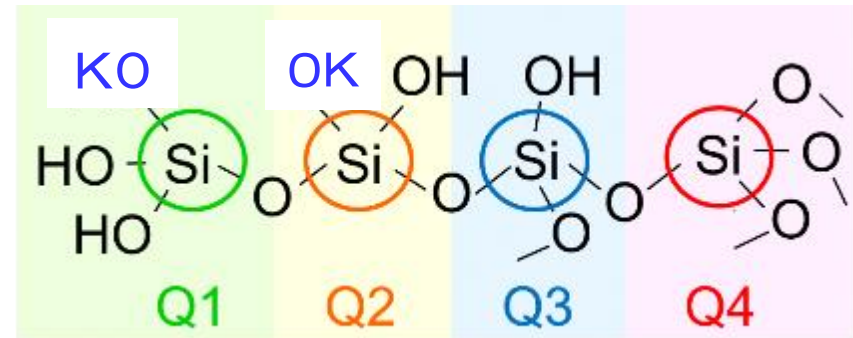
バインダー（結合剤） + 添加剤
 ⇒ アルカリシリケート系
 Si O H K

【バインダーの硬化反応】



網目状のネットワークにより塗膜を形成
 Siに結合している4つのOのうち、何個がシロキサン結合を形成しているか(架橋酸素の数)によって、Q1からQ4に区別される

※シロキサン結合をしている酸素原子・・・架橋酸素



塗膜中のSiとOのネットワーク構造

2. 背景 アルカリシリケート完全無機塗料(塗装)の課題

【製造プロセス】

(1) 脱水縮合により、クラックが発生しやすい。

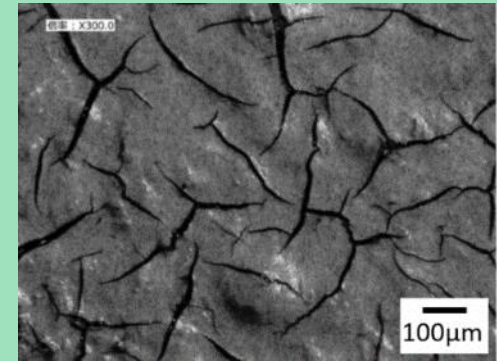
**独自の乾燥硬化法を開発し、最大の課題をクリア。
本研究開発(サポイン)で量産技術の開発へ取組。**

(2) 塗料の粘性変化が起こりやすい(可使時間が短い)。

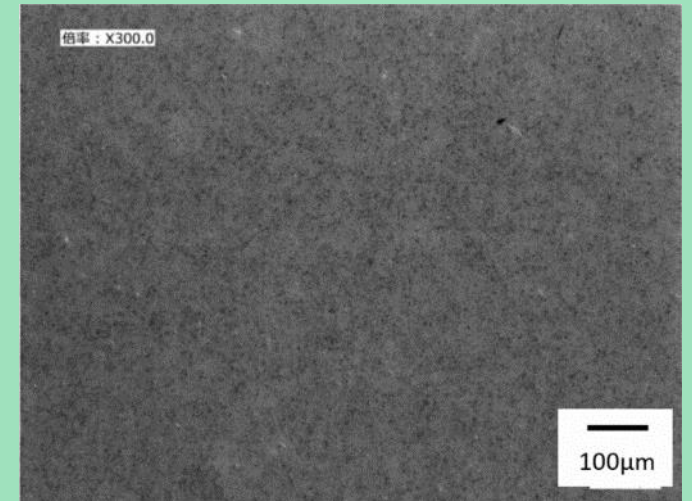
(3) 金属板(基材)との密着性が悪い場合がある。

【塗膜品質】

(4) シロキサン結合の加水分解(解重合)による塗膜劣化。



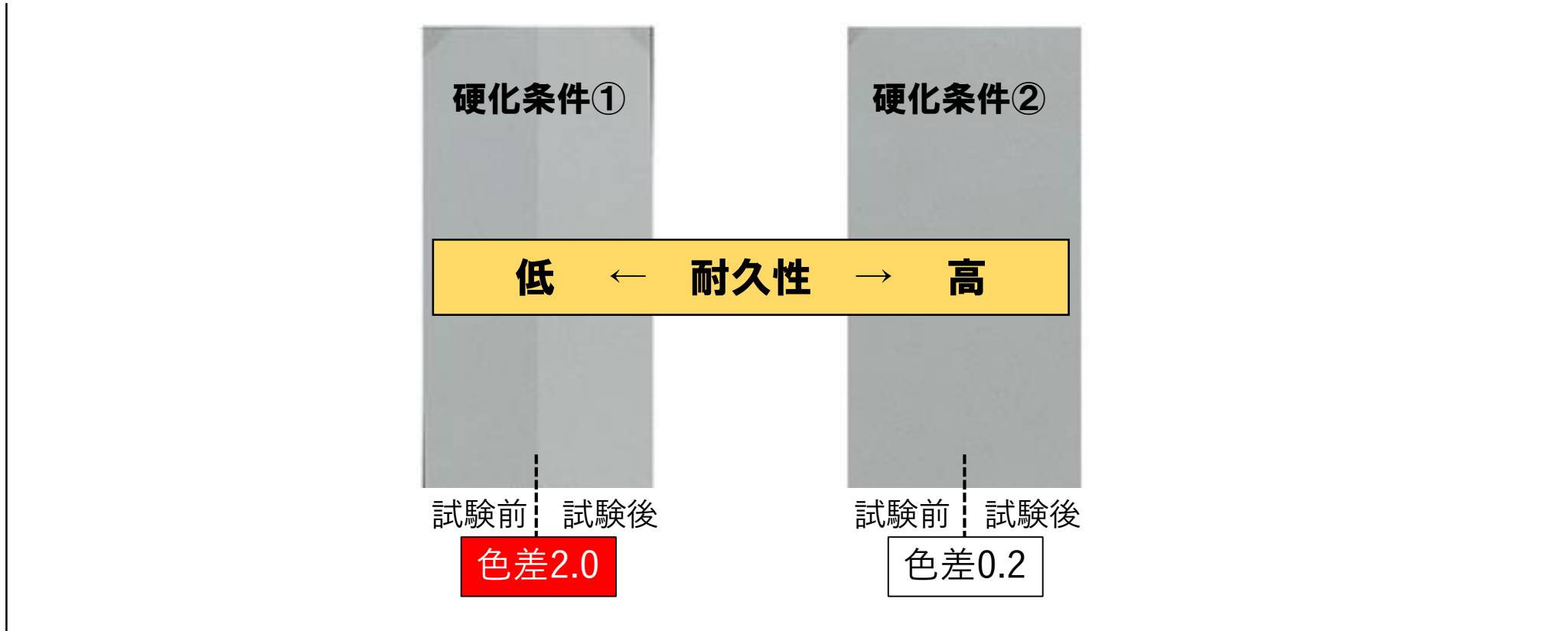
従来の熱風乾燥方法
(**クラック発生**)



独自の乾燥硬化方法
(**クラックなし**)

2. 背景 サポイン事業での研究開発の成果

★硬化条件を変えて塗膜の性能向上（耐久試験前後での色差低下）を確認



塗膜の何が変化し耐久性が向上したかを考察するために、汎用的な装置(ラボ装置)を用いた分析を実施

2. 背景・目的 塗膜硬化状態のラボ分析・放射光分析

ラボ分析

Si-NMR



Siの化学結合状態
(バルク)

XPS



化学結合状態 (極表面)
組成分析 (極表面)

GD-OES



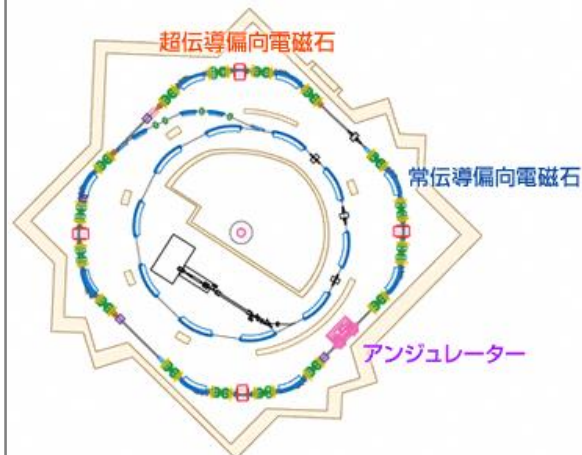
深さ方向の組成分析

XRD



塗膜の結晶構造

放射光分析



あいちSR ホームページより

XPS(HAXPES)

化学結合状態 (極表面)
ラボXPSより
高エネルギー、高輝度
非破壊で深部

XAFS

化学結合状態、局所構造
(アモルファスを含む)

ラボ分析だけでは塗膜耐久性向上の理解が不十分



ラボ分析では得られない知見を得るため、
放射光分析を実施した。

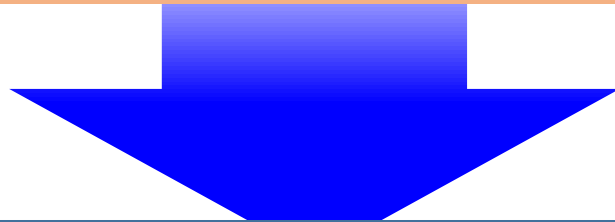
2. 背景・目的 前年度の成果と今年度の目標

【R4年度の成果】

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た(XAFS)。また、最表面におけるKの量に違いが見られた(XPS)。

【R5年度の目標】

塗膜中のSi、K及びO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し、塗膜改良の効果や塗膜の劣化変化を評価する。



完全無機塗装金属パネルの量産化技術確立

製品説明用の資料へ放射光測定データを活用
➡ ユーザー側へ新製品の優位性、信頼性をアピール

3. 放射光による測定 実施体制及び役割分担

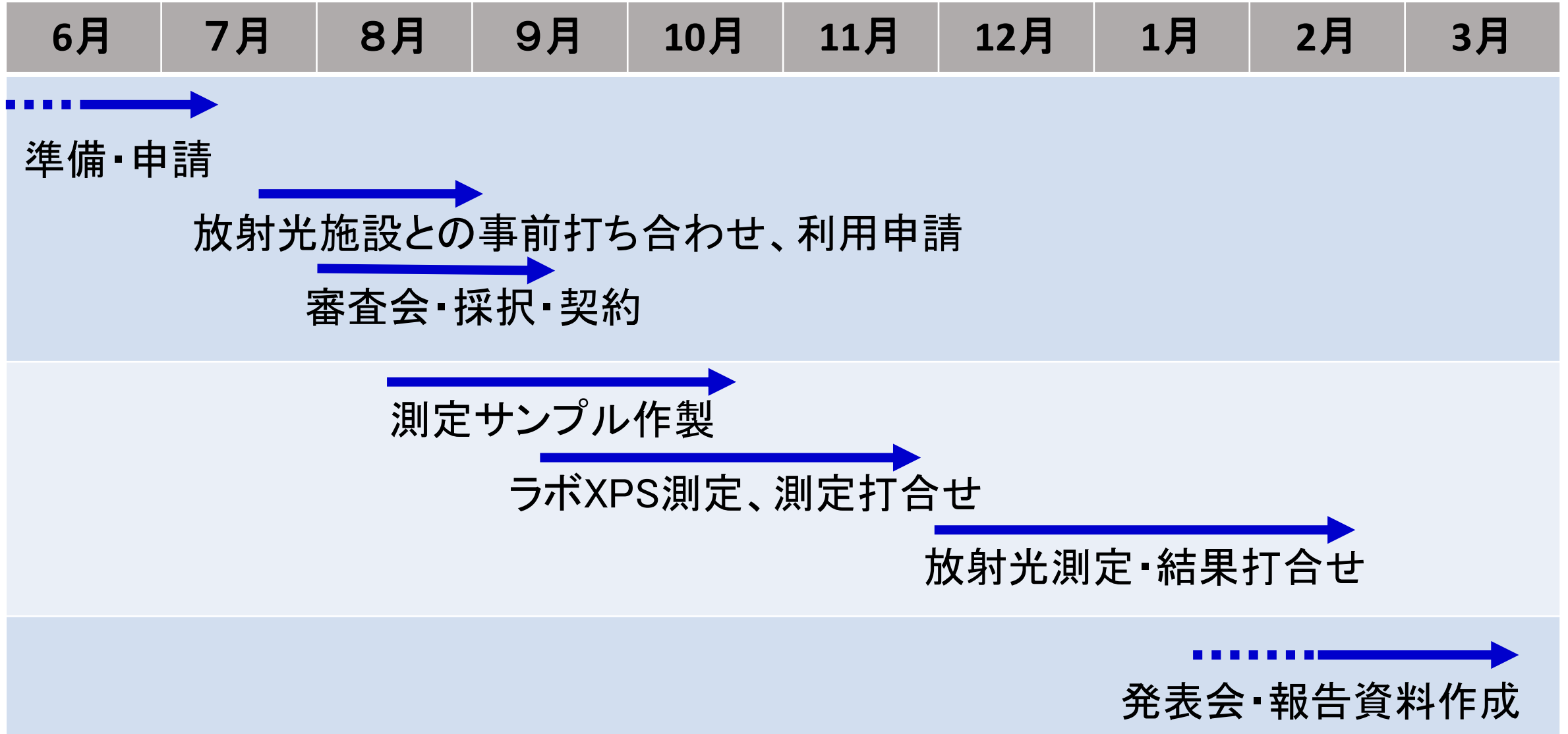
受託者：株式会社山形メタル
サンプル作製

分析委託：株式会社日産アーク、山形県工業技術センター
測定、解析等の委託

事前相談：八木直人先生((一財)光科学イノベーションセンター：PhoSIC)
実施内容、測定手法についての助言

利用施設：あいちシンクロトロン光センター(あいちSR)
事前相談、サンプル及び測定の指導

3. 放射光による測定 全体スケジュール



3. 放射光による測定 測定サンプル

塗膜サンプル4種類(耐久試験後「*」)、参照サンプル5種類

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)

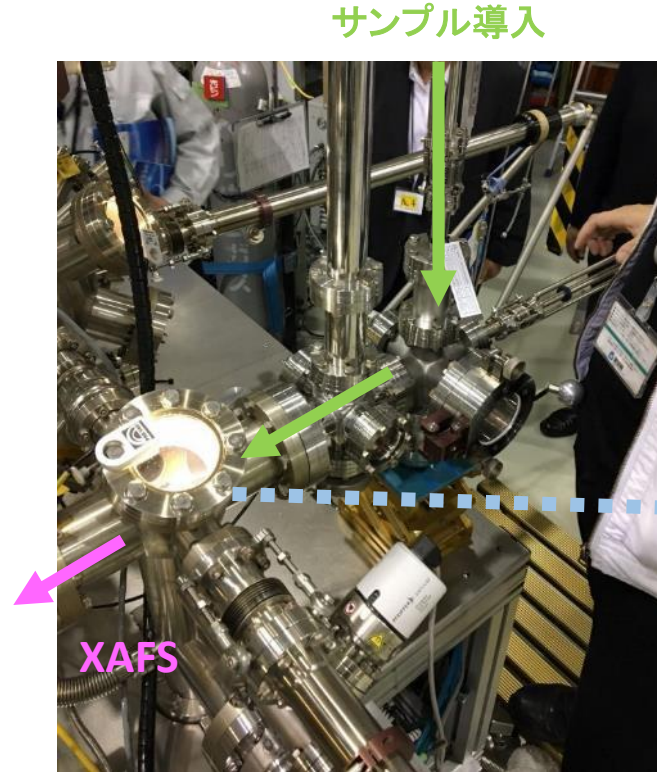
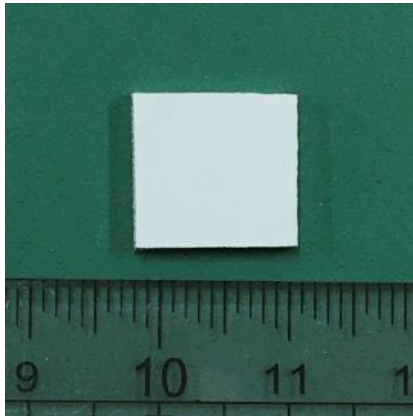
アルミ合金板に塗装した
サンプルを切断し、両面
テープで試料台に固定

両面テープで試料台に固定

3. 放射光による測定 測定内容(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	<ul style="list-style-type: none"> ・X線吸収端構造(XANES) 	<ul style="list-style-type: none"> ・X線吸収端構造(XANES) ・X線広域微細構造(EXAFS) 	<ul style="list-style-type: none"> ・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	<ul style="list-style-type: none"> ・XANESのみ: 約10分 ・EXAFS追加: 約30分 	約10分

3. 放射光による測定 サンプル形状および装置への導入



塗装サンプル
(70 × 150mmから切断)

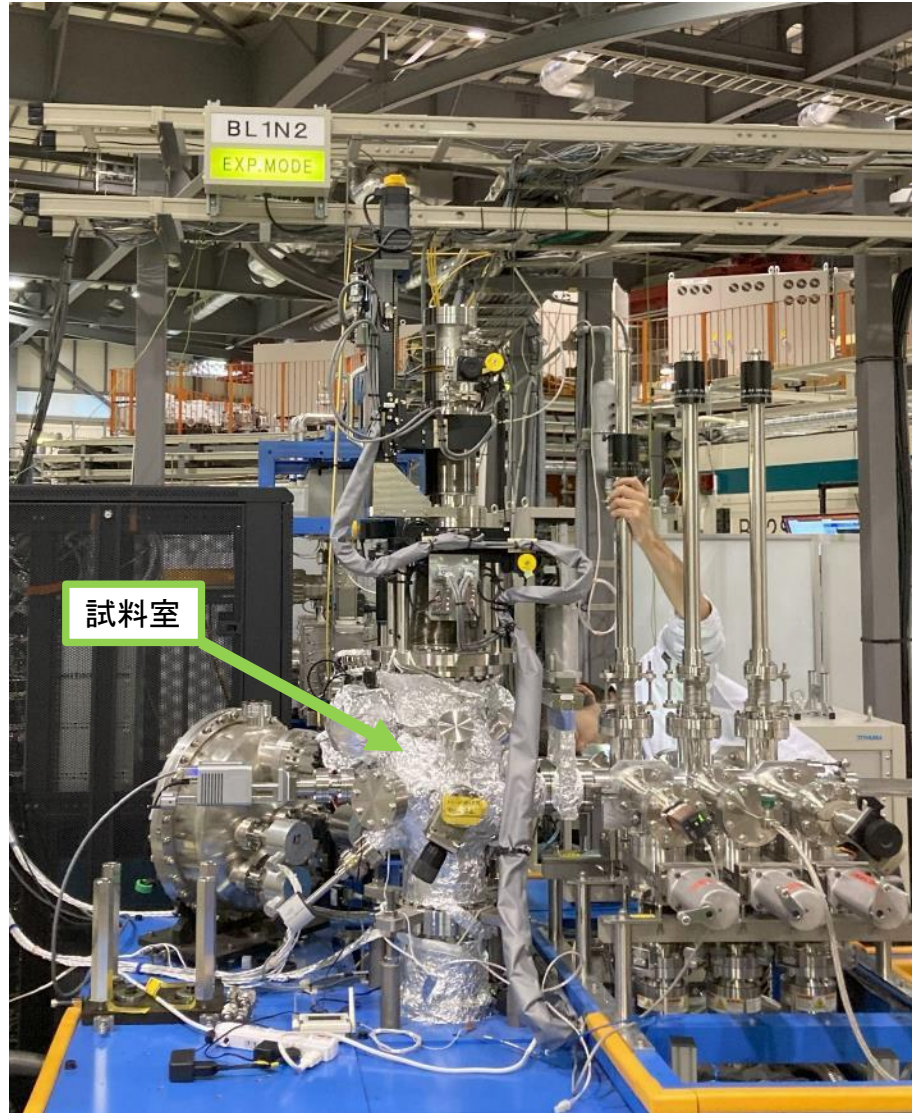
サンプルホルダ
(導電テープで固定)

測定サンプルの導入(BL6N1)

※導電性付与のため
カーボン蒸着

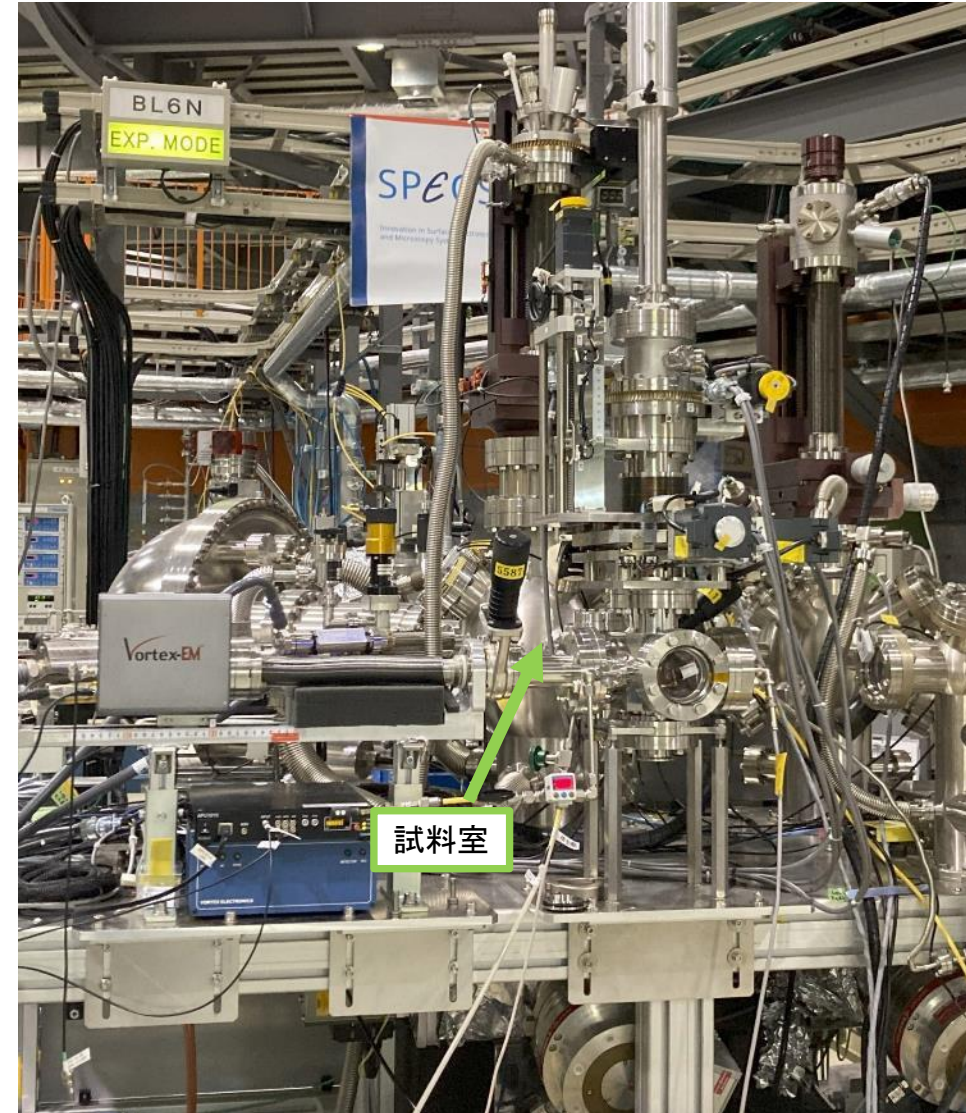
3. 放射光による測定 ビームライン外観

あいちSR BL1N2



※光軸の下流側から撮影

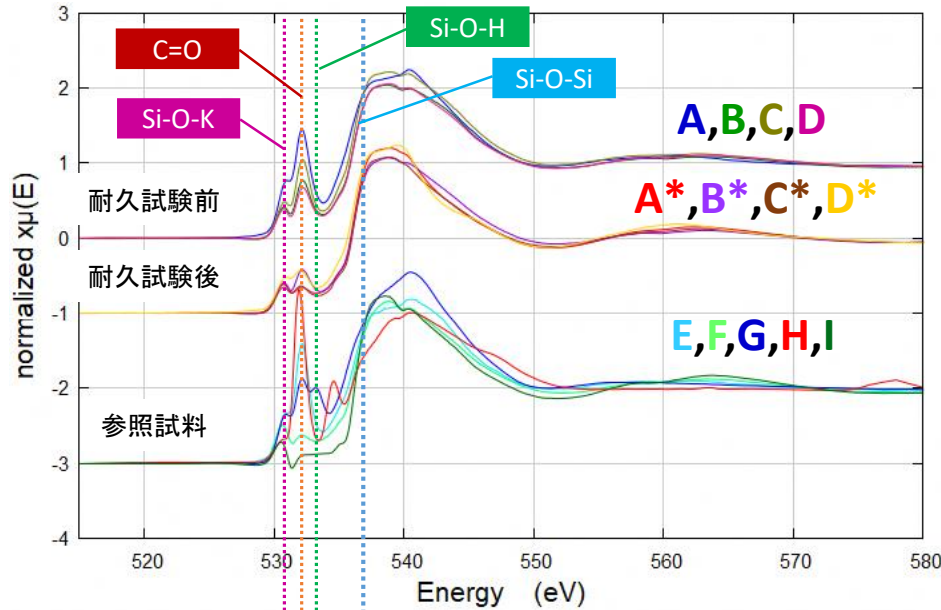
あいちSR BL6N1



※光軸の下流側から撮影

3. 放射光による測定 測定結果1-1: O-K XANES

O-K TEY



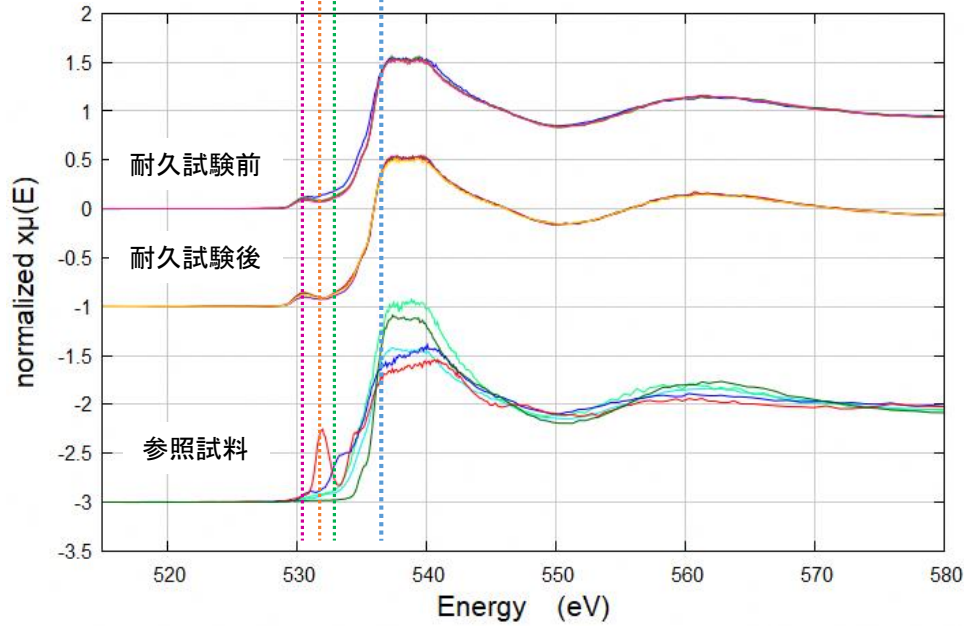
- A } 従来条件
- A* } 従来条件
- B } 温度: 高
- B* } 温度: 高
- C } 温度: 高
- C* } 時間: 長
- D } B+表面保護処理
- D* } B+表面保護処理
- E } バインダーのみ
- F } 表面保護剤のみ
- G } 原料(液体)
- H } 原料(粉体)
- I } Si酸化膜(ref)

電子収量法 (TEY: 表面から10nm以下)

①「耐久試験前」において比較的大きな差異が認められる。膜としての出来栄は同一ではない。

②「耐久試験後」では変化は乏しい。耐久試験後の落ち着く先は収束している。

O-K PFY



蛍光収量法 (PFY: 表面から数100nm)

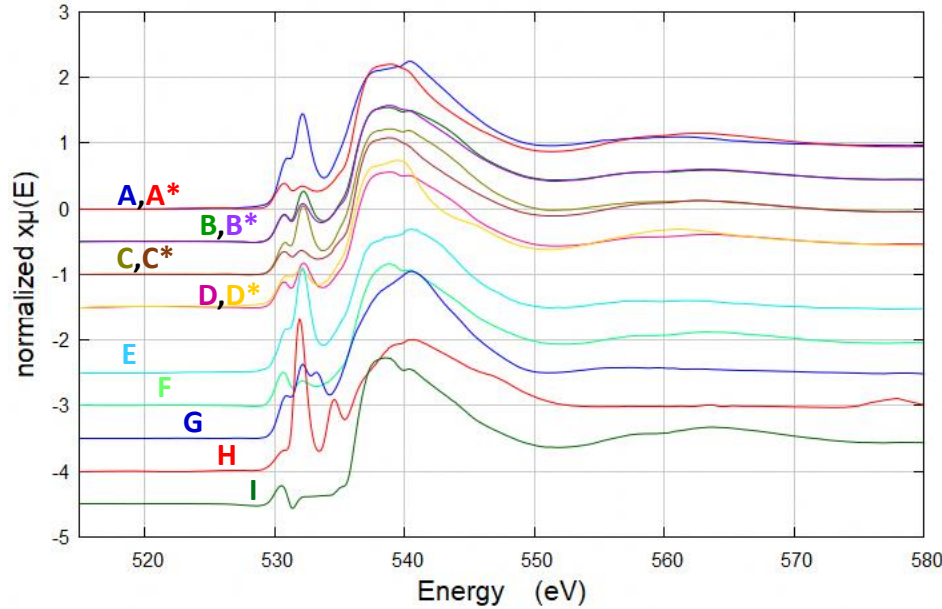
①「耐久試験前」においてわずかな差異が認められる。膜としての出来栄は同一ではない

②「耐久試験後」はほぼ同じ。耐久試験後の落ち着く先は同じ。

③全体として、耐久試験前後での変化が小さい。最表面ほどの違いはない。

3. 放射光による測定 測定結果1-1: O-K XANES

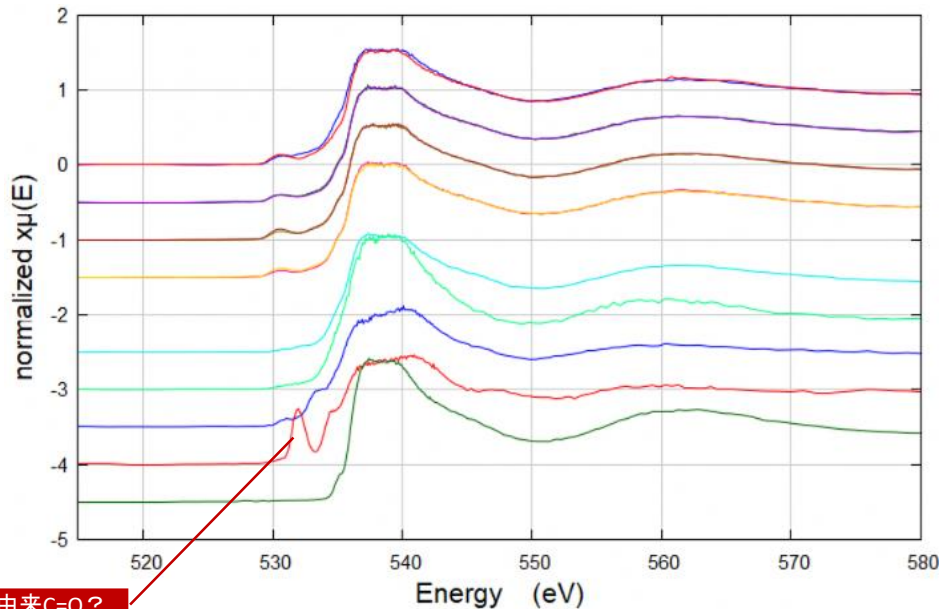
O-K TEY



- 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)

電子収量法 (TEY: 表面から10nm以下)
 ①A-Dにおいて変化生じているが変化度合には差がある(Aの変化が著しい)
 ②EはAと大まかな形状類似
 ③E,F,G,H,Iはそれぞれ特徴的な形状

O-K PFY

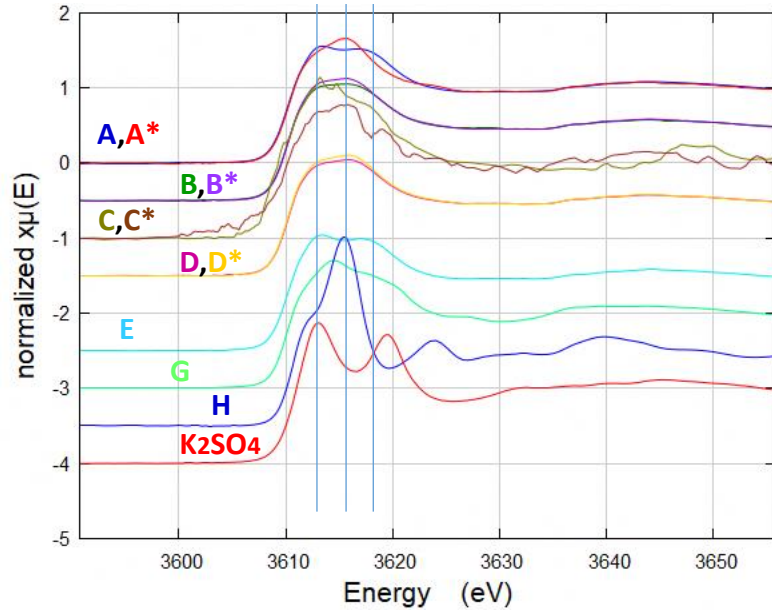


蛍光収量法 (PFY: 表面から数百nm)
 ①Aでわずかに異なる
 ②B,C,Dは変化なし
 ③E,Fは大まかな形状類似だが実試料とは異なる
 ④G,H,Iはそれぞれ特徴的な形状

カーボンテープ由来C=O?

3. 放射光による測定 測定結果2-1: K-K XANES

K-K TEY

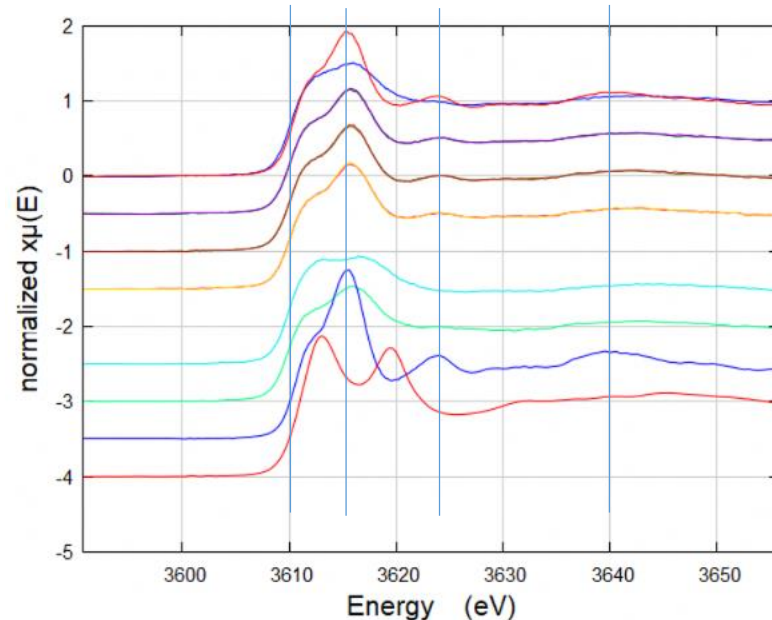


- A
 - A*
 - B
 - B*
 - C
 - C*
 - D
 - D*
 - E
 - G
 - H
 - K₂SO₄
- } 従来条件
 } 温度:高
 } 温度:高
 } 時間:長
 } B+表面保護処理
 } バインダーのみ
 } 原料(液体)
 } 原料(粉体)
 } 標準物質

電子収量法 (TEY: 表面から数十nm)

- ① Aで異なる→変質しやすい→低耐久?
- ② B,C,Dはあまり変化なし→変質しにくい→高耐久?
- ③ Cは信号が小さい(Kの存在量が少ない)
- ④ Eも基本的には実試料と同様。添加物に関わらずKは同じ存在形態といえる。

K-K PFY

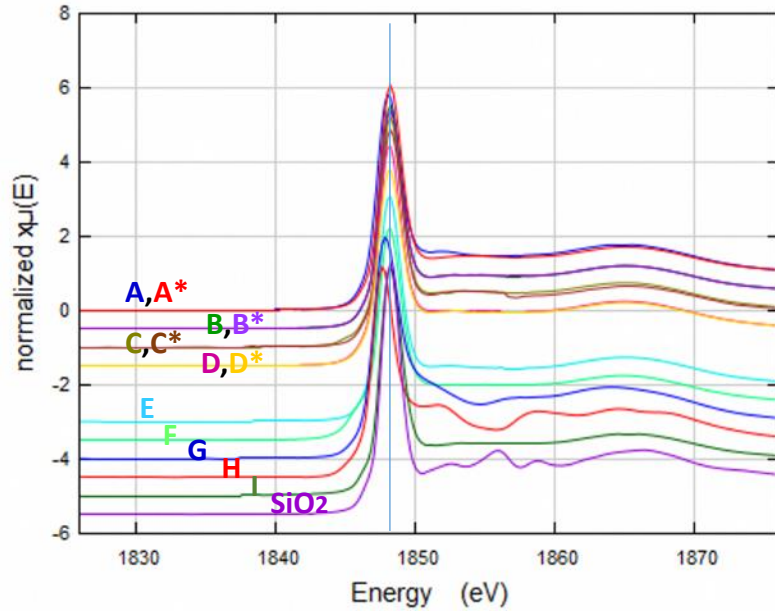


蛍光収量法 (PFY: 表面から数百nm)

- ① Aで結構異なる→深くまで変質しやすい→低耐久?
- ② B,C,Dはほぼ変化なし→変質しにくい→高耐久?

3. 放射光による測定 測定結果3-1: Si-K XANES

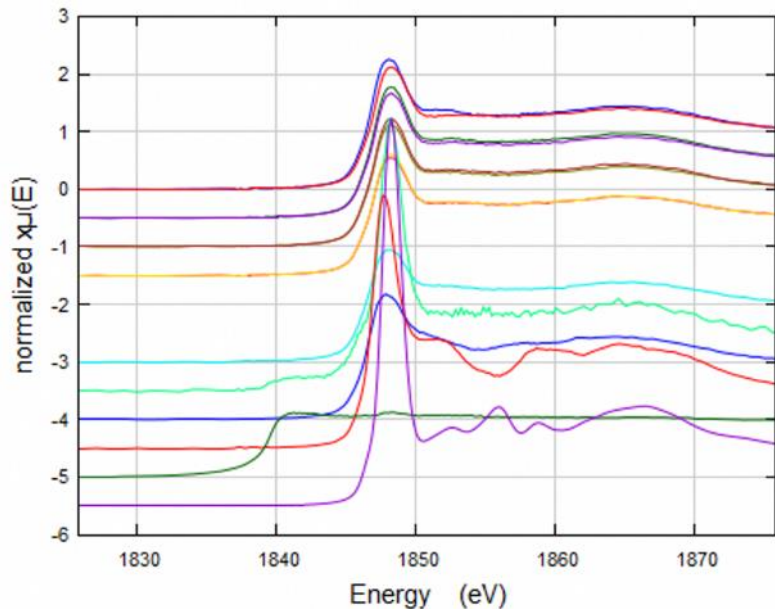
Si-K TEY



- 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

電子収量法 (TEY: 表面から数十nm)
 ① Aでピークの位置がわずかに異なる
 → 変質しやすい → 低耐久?
 ② B, C, Dはほぼ変化なし → 変質しにくい
 → 高耐久?

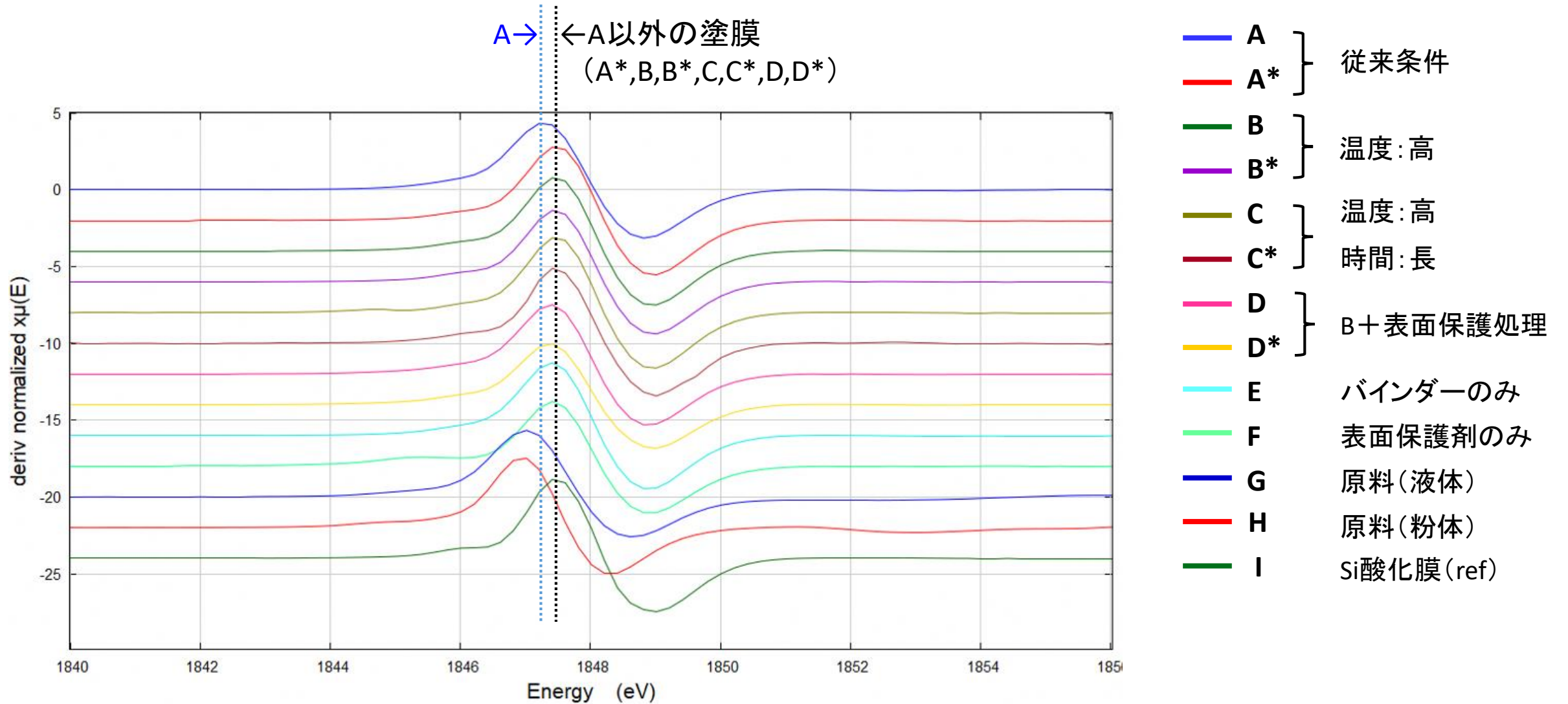
Si-K PFY



蛍光収量法 (PFY: 表面から数百nm)
 ① Aでピークの位置がわずかに異なる
 → 変質しやすい → 低耐久?
 ② B, C, Dはほぼ変化なし → 変質しにくい
 → 高耐久?
 ③ 自己吸収により、ピークがつぶれている。

3. 放射光による測定 測定結果3-1 : Si-K XANES

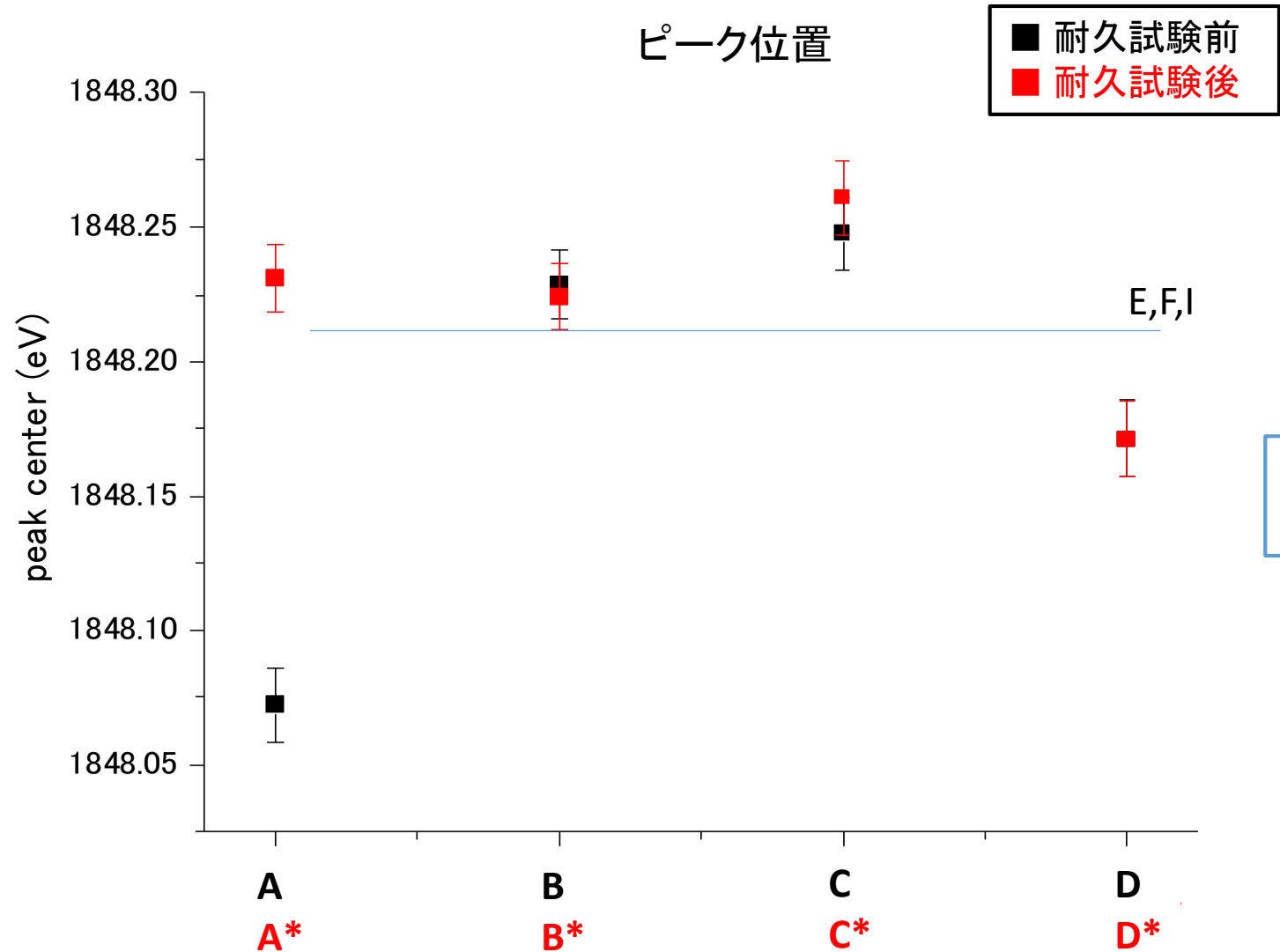
Si-K TEY (微分曲線)



Aだけ、ピーク的位置が低エネルギー側にシフトしている

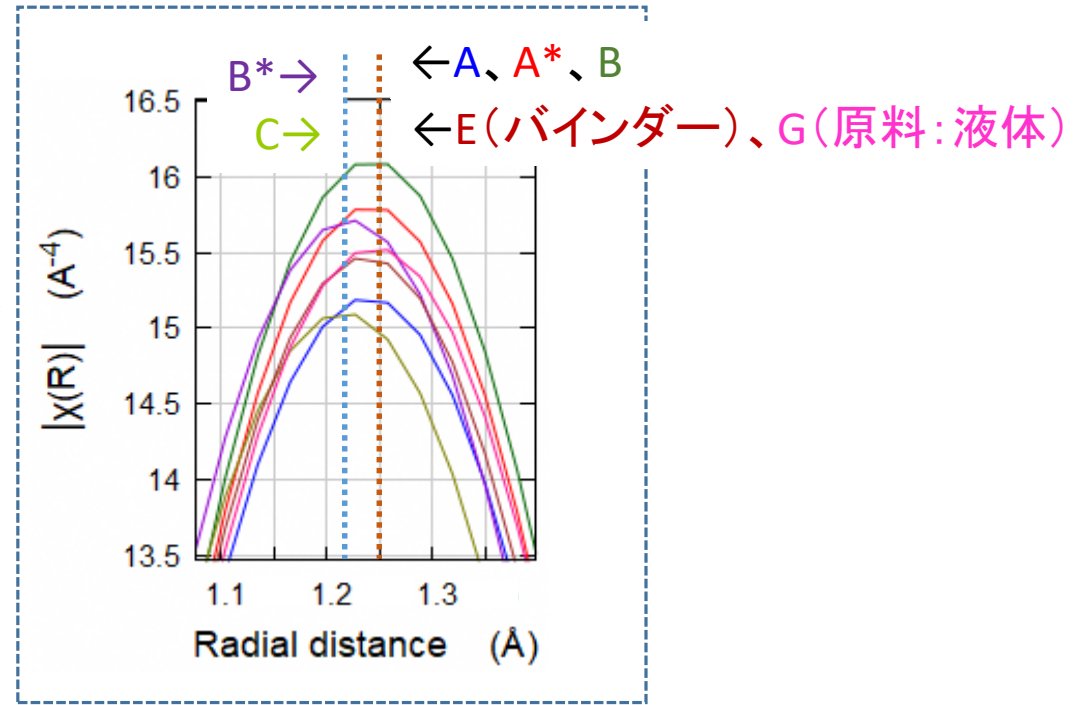
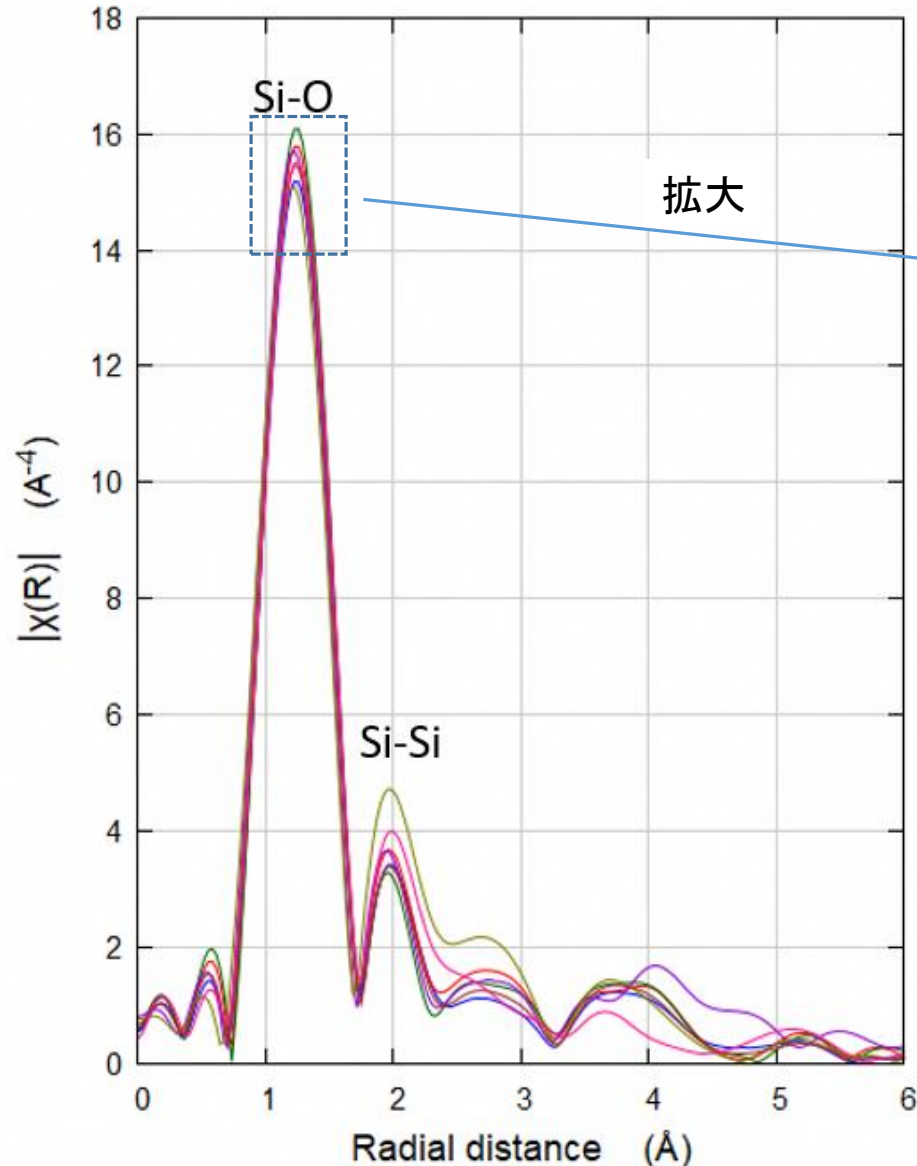
3. 放射光による測定 測定結果3-2: Si-K XANES

Si-K TEY XANESにおけるフィッティング解析



Aは耐久試験前後に差があった。
Aの耐久試験前の状態はG、Hに近い。

3. 放射光による測定 測定結果4-1 : Si-K TEY EXAFS

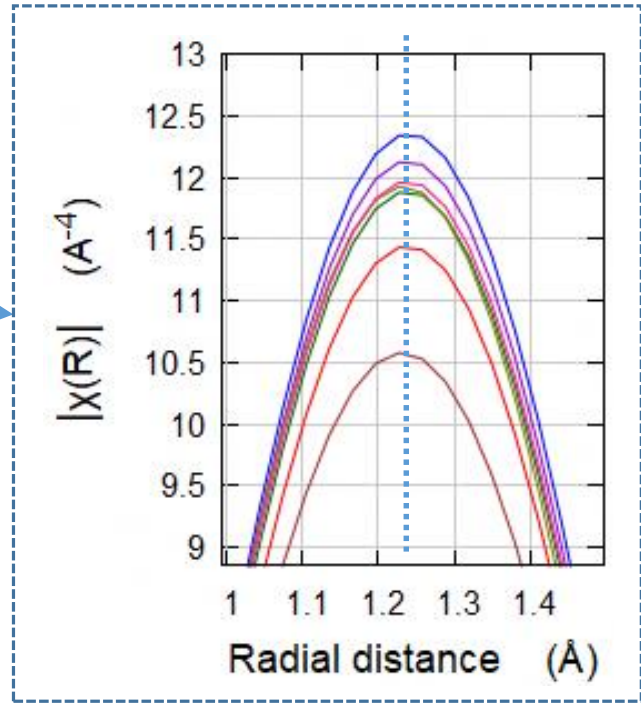
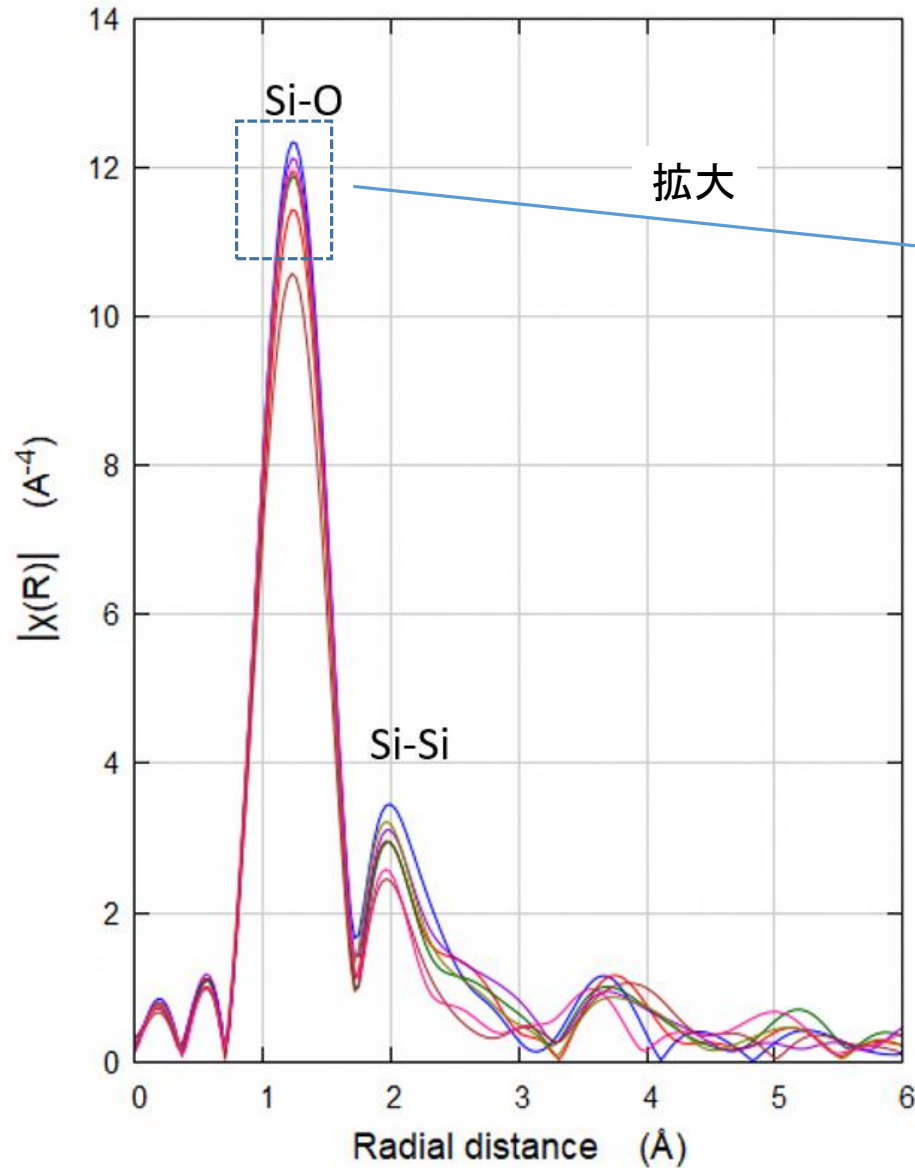


ピークトップ位置にわずかな違いがみられる。
 →『Si-OH』が少なく『Si-O-Si』が多い(架橋酸素が多い)と
 『Si-OH』のSi原子とO原子の結合距離が短くなるとの文献あり。
 ※文献「NYFELER AND ARMBRUSTER: SILANOL GROUPS」

➡B*、Cがほかのサンプルよりも、極表面では架橋酸素が多くなっている可能性を示唆？

※この動径分布関数は、位相補正を行っていない

3. 放射光による測定 測定結果5-1 : Si-K PFY EXAFS



すべての塗膜でピークトップはほぼ同じ
 深層部でのシロキサン結合の進展状態は、ほぼ同じ。
 自己吸収のため、良好なピークを得ることができず詳細な解析が困難。

※この動径分布関数は、位相補正を行っていない

4. 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。

(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。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。

ナノテラスを活用したさらなる解析

(1) 面内分布/位置分解

微小スポット（10～50 $\mu\text{m}\Phi$ ）での位置分解マッピング（HAXPES/XAFS）

(2) 深さ分解測定

非破壊での角度分解HAXPES

(3) カラーバリエーションの違いによる塗膜構造への影響の調査

本事業は、『令和5年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業』により助成を受けて推進しました。実験の事前検討、現地での測定、データ解析に際し、懇切丁寧にご対応いただき、大変貴重なデータを得ることができました。関係各位に厚く御礼申し上げます。

◆ 一般財団法人光科学イノベーションセンター

八木直人 様

◆ あいちシンクロトロン光センター

砥綿真一 様、塚田千恵 様、杉山陽栄 様、村瀬晴紀 様、村井崇章 様、陰地 宏 様

◆ 株式会社日産アーク

稲葉雅之 様、苑 秋一 様

◆ 山形県工業技術センター置賜試験場

藤野知樹 様、櫻井孝之 様

◆ 仙台市

高橋大喜 様、齋藤理奈 様