

令和4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

放射光施設を利用した 完全無機塗膜中Siの化学結合状態解析

株式会社 山形メタル



背景 『完全無機塗装金属パネル』のニーズ

(株)山形メタル

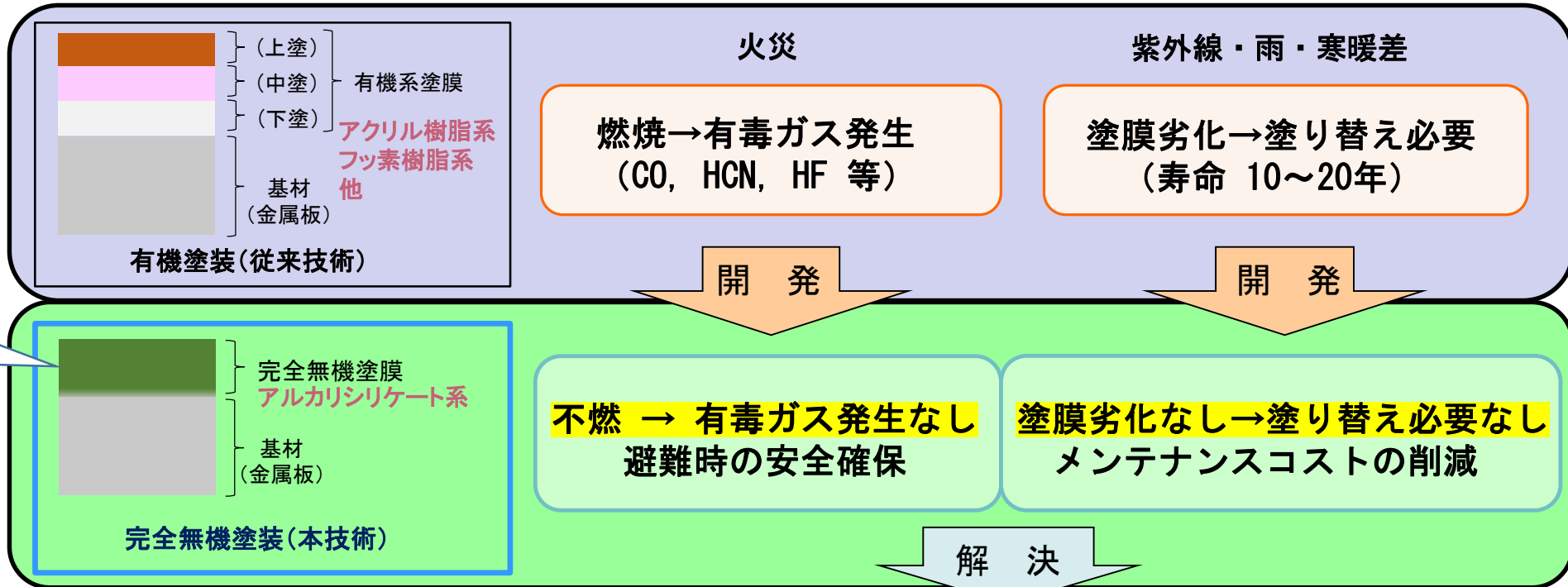


駅舎や公共施設等の大型建築物の内外装に使用される**塗装金属パネル**を設計から切断、曲げ、塗装まで**一貫製造**

【屋内使用】



【屋外使用】



有機物を一切含まない

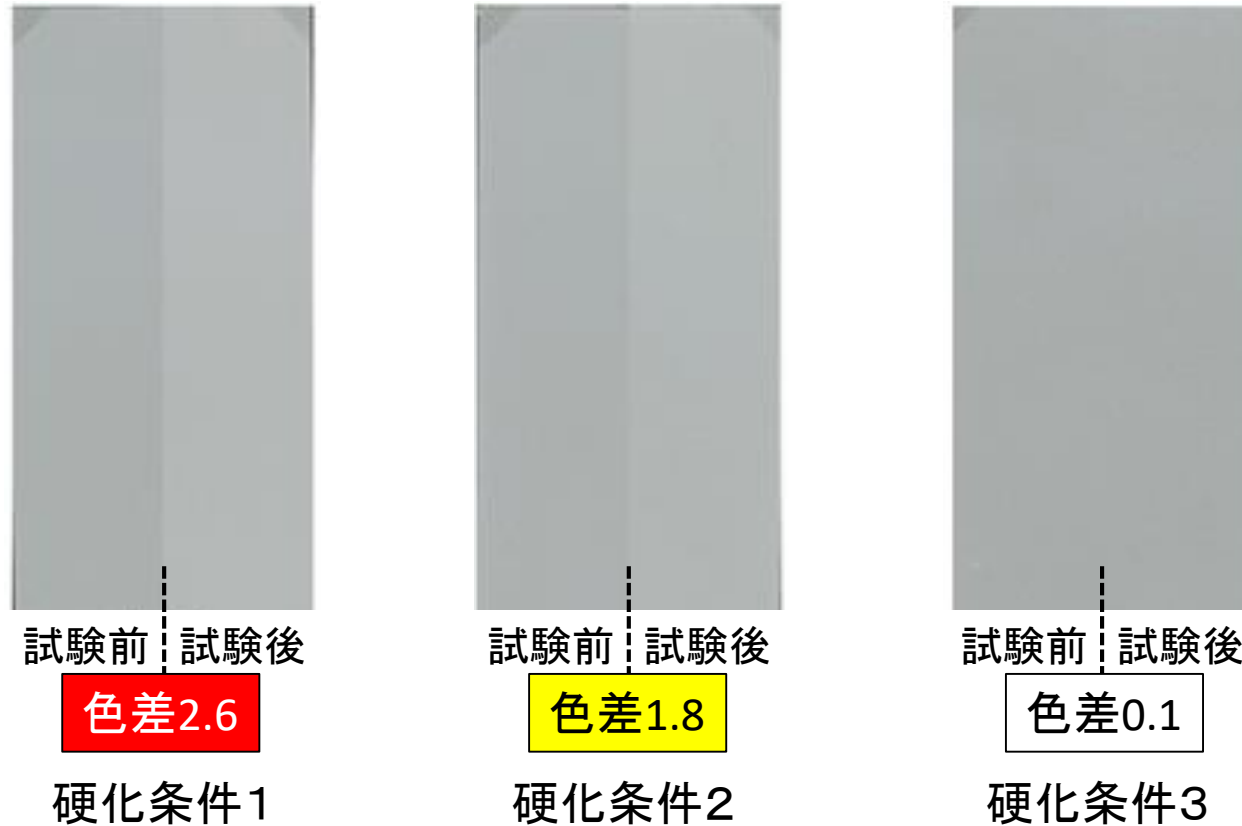
不燃化とメンテナンスフリーを実現する建築用金属パネルの量産化技術確立

約10年前に取り組み開始

サポイン事業に提案、採択(R2~4)

サポインでの成果(例)

★現場レベルの評価では塗膜の性能向上を確認(耐久性試験前後での色差)



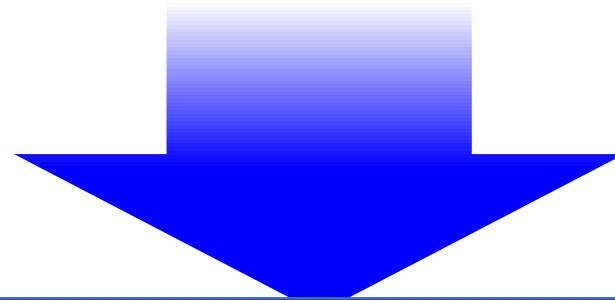
塗膜の何が変化し性能が向上したかを考察するために、
ラボの分析機器(Si-NMR,XPS,GD-OES,XRD)での結果を補完するデータが必要

→放射光測定:非破壊(塗膜まま), 深部, 高判別能

目的

塗料成分や硬化条件を変えた塗膜の**化学結合状態**を放射光測定により比較し、塗膜性能の違いを**科学的データ**で裏付ける。

塗料成分の設計や硬化条件の設定を再確認

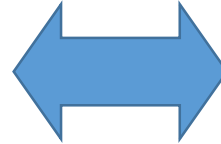


完全無機塗装金属パネルの量産化技術確立

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

受託者：株式会社山形メタル

分析委託：株式会社日産アーク
測定、解析等の委託



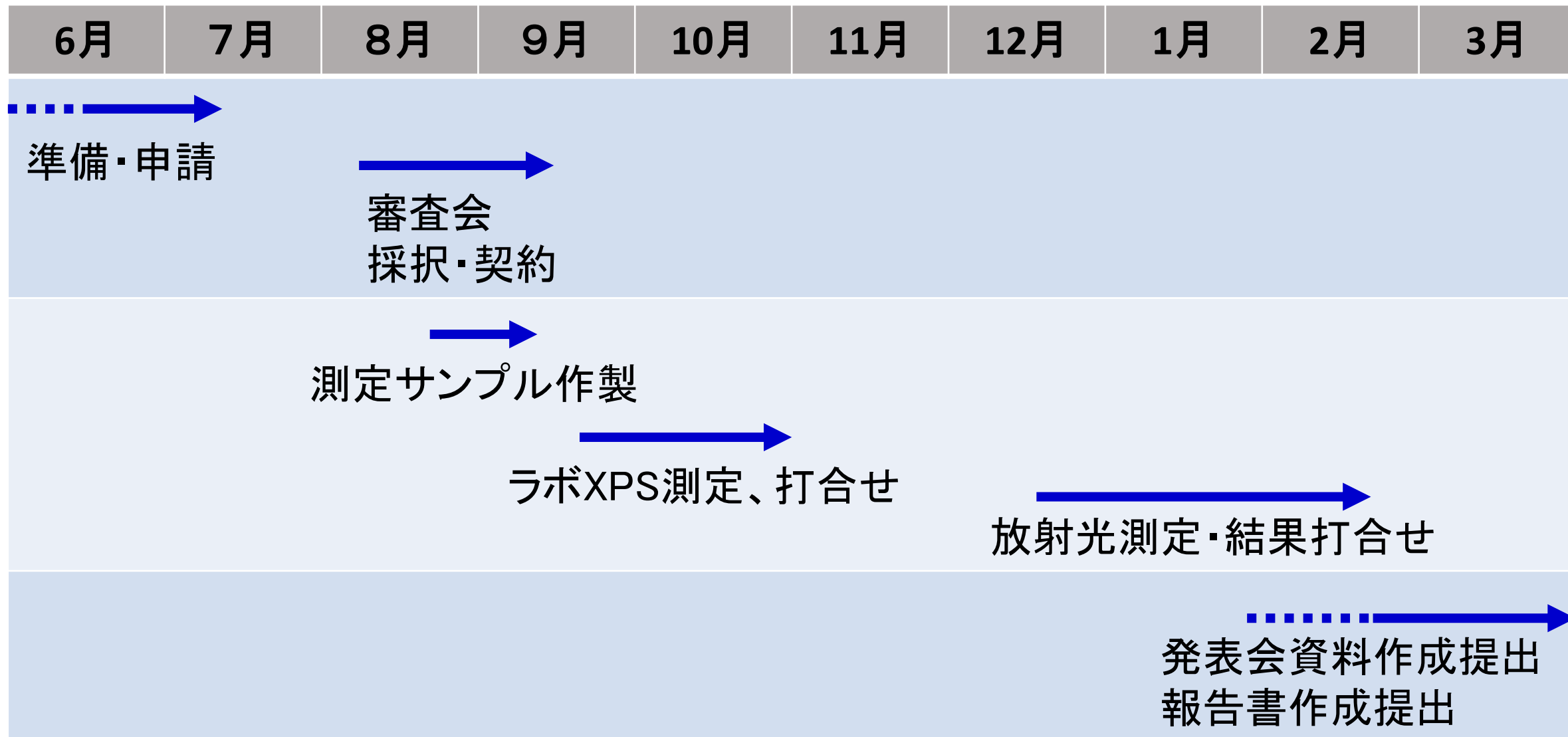
- ・(公財)山形県産業技術振興機構(事業管理機関)
- ・株式会社山形メタル
- ・太洋塗料株式会社
- ・山形大学工学部
- ・山形県工業技術センター

サポイン実施体制

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：八木直人先生((公財)高輝度光科学研究センター：JASRI)
測定手法、利用BL選定等の助言

全体スケジュール



測定サンプル

塗膜サンプル5種類、参照サンプル4種類

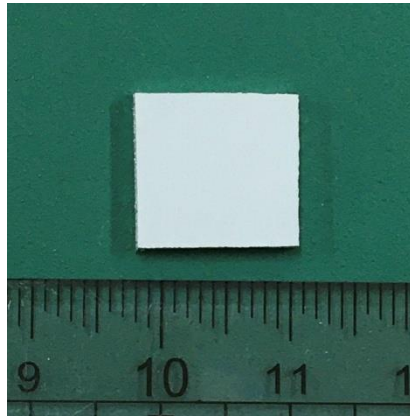
塗膜サンプル	塗料	硬化条件
A	ア	①
B	ア	②
C	ア	③
D	ア	④
E	イ	③
参照サンプル	説明	
F(原料1)	粉末	
G(原料2)	液体	
H(原料3)	液体	
SiO ₂ (ref)	Si基板上SiO ₂ (25nm) ※参照サンプルとしてBL品を借用	

耐久性良好

アルミ合金板に塗装し、
約10×10mmに切断

両面テープで試料台に固定
アルミ板上で常温で乾燥させ、
大気圧He雰囲気でのXAFS測定

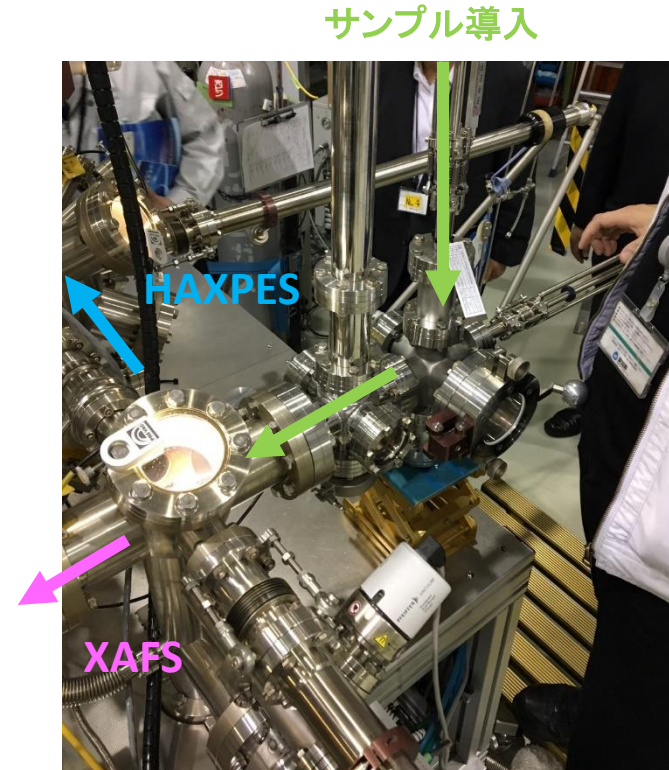
サンプル形状および装置への導入



塗装サンプル
(70 × 150mmから切断)

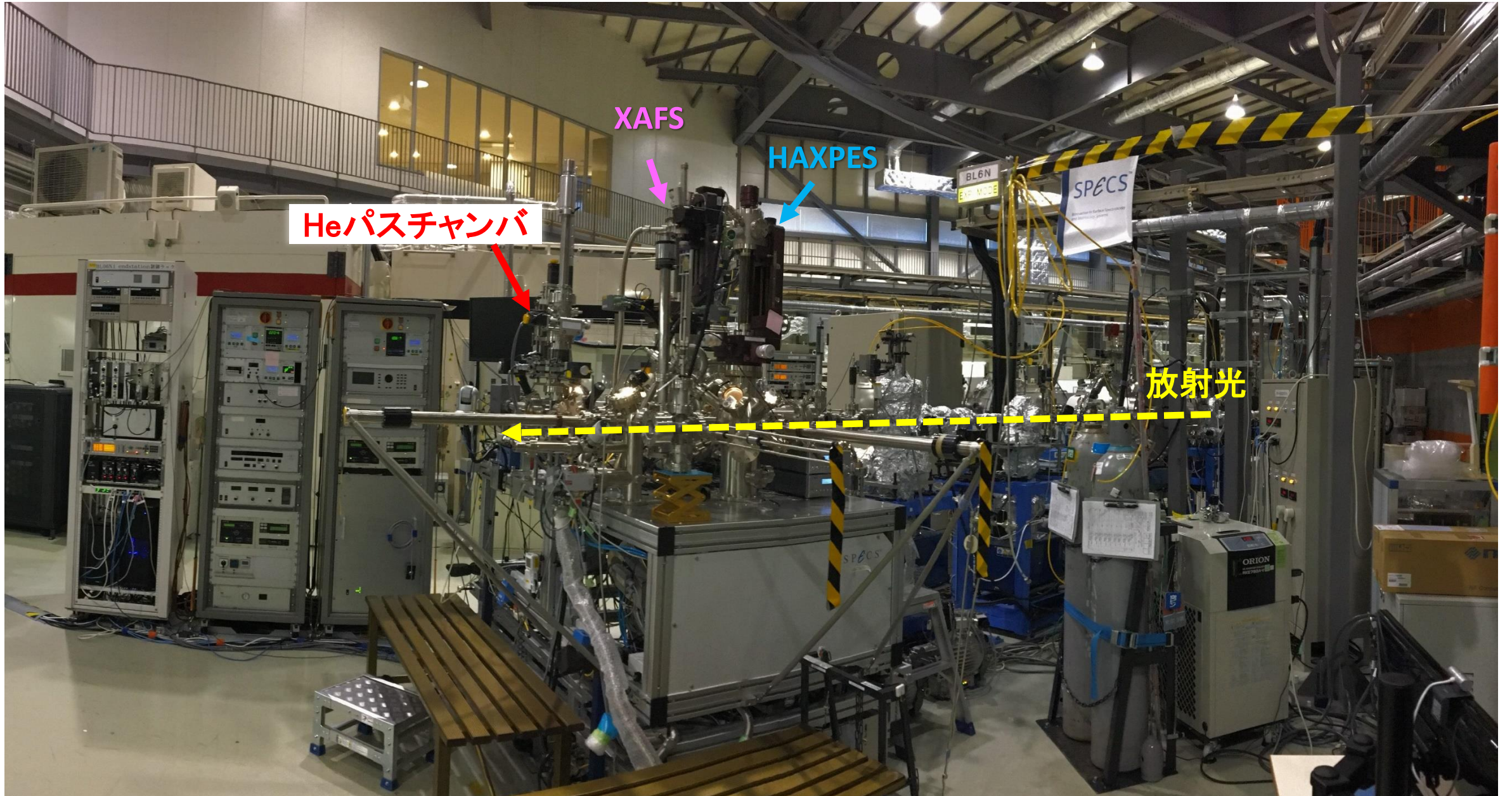


サンプルホルダ
(導電テープで固定)



測定サンプルの導入

ビームライン外観(あいちSR BL6N1)



測定内容(測定条件)

ビームライン あいちSR『BL6N1』

測定1：硬X線光電子分光(HAXPES)

励起エネルギー： 3keV(分光結晶 InSb(111)) ➡情報深さ 表面から約20nm

入射角度： 55deg(直出射)

ビームサイズ： 高さ2.0mm×幅2.0mm(フットプリント 高さ2.0mm×幅3.5mm)

検出器： 静電半球型、SPECS製PHOIBOS 150 CCD、耐圧7kV

パスエネルギー： 50eV@wide, 20eV@narrow

測定領域： Survey(wide), **Si1s**, O1s, K⁺ 2p_{3/2}, K⁺ 2p_{1/2}, C1s, Si2p

試料固定方法： サンプルホルダに1個ずつカーボンテープを用いて固定

測定雰囲気： 真空(<2.0E-4Pa)

測定2：X線吸収端微細構造解析(XAFS)

測定吸収端： Si-K(約1.85keV)

検出方法： ①全電子収量法(TEY) ➡情報深さ 表面から約30nm

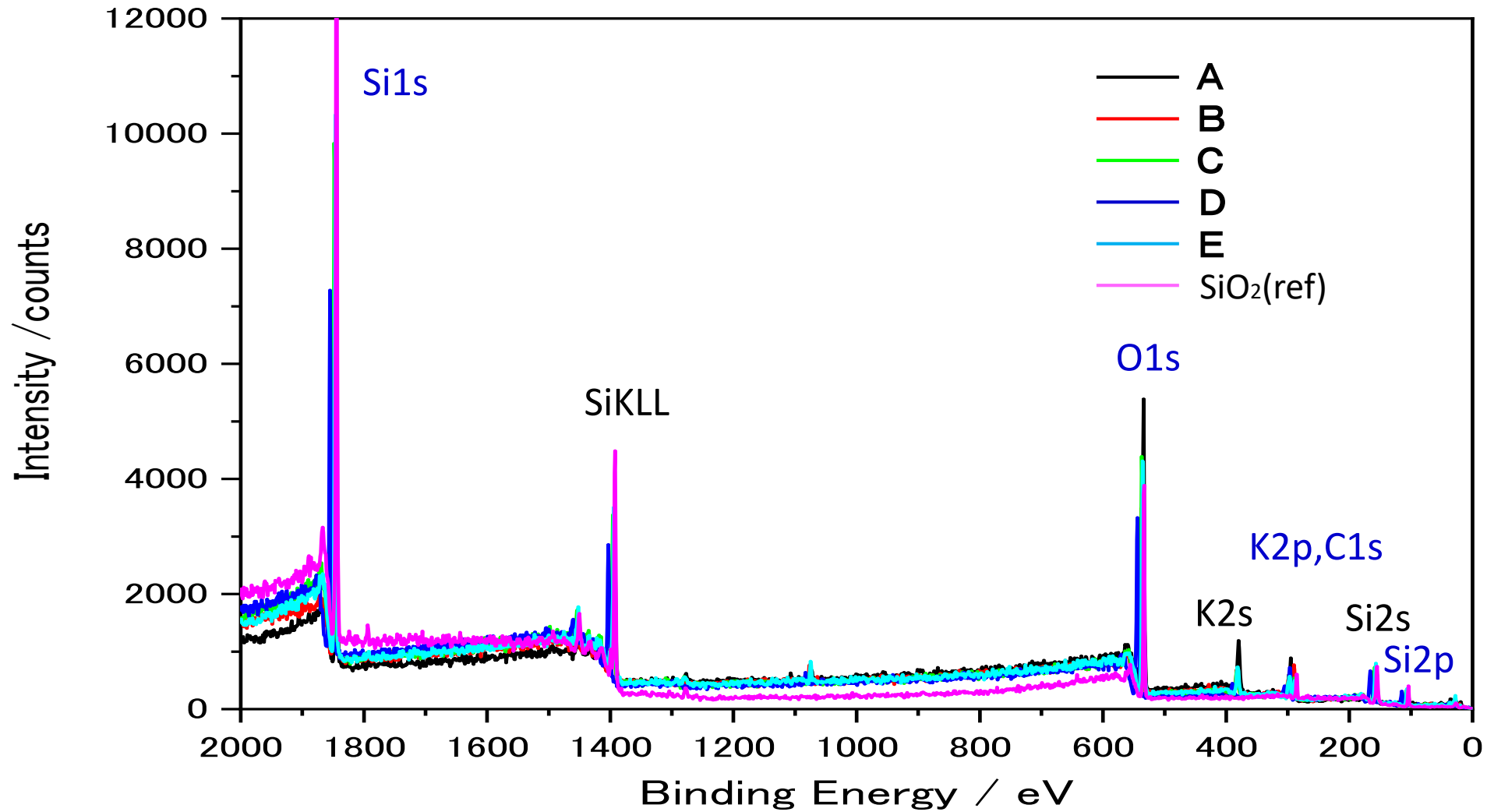
②部分蛍光収量法(PFY) ➡情報深さ 表面から約100nm以上

測定雰囲気： 真空(<2.0E-4Pa), 大気圧He(サンプルG, Hのみ)

当日スケジュール

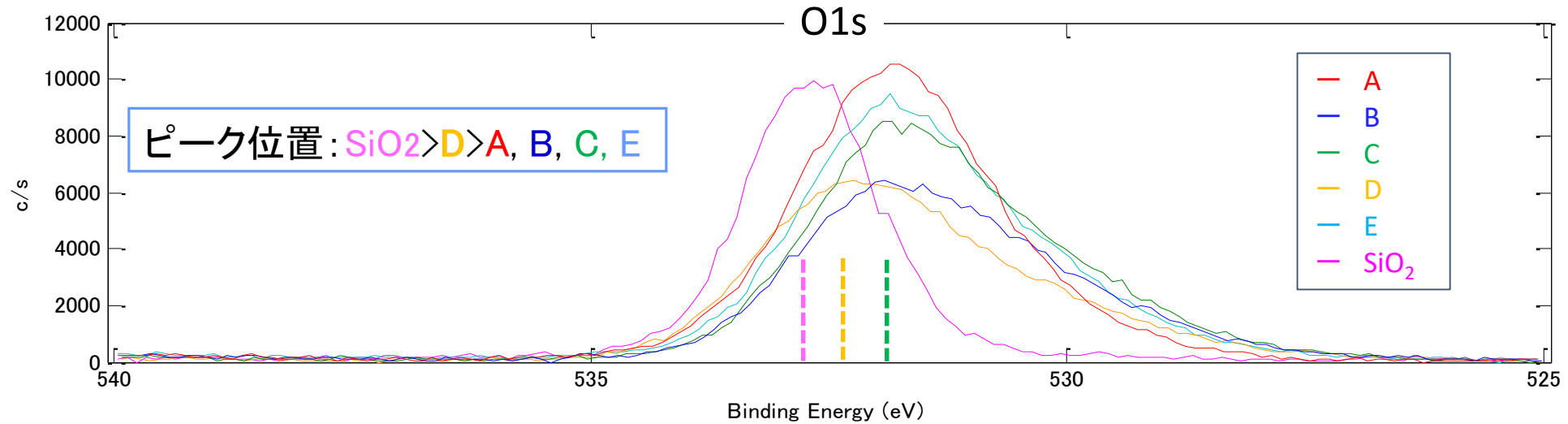
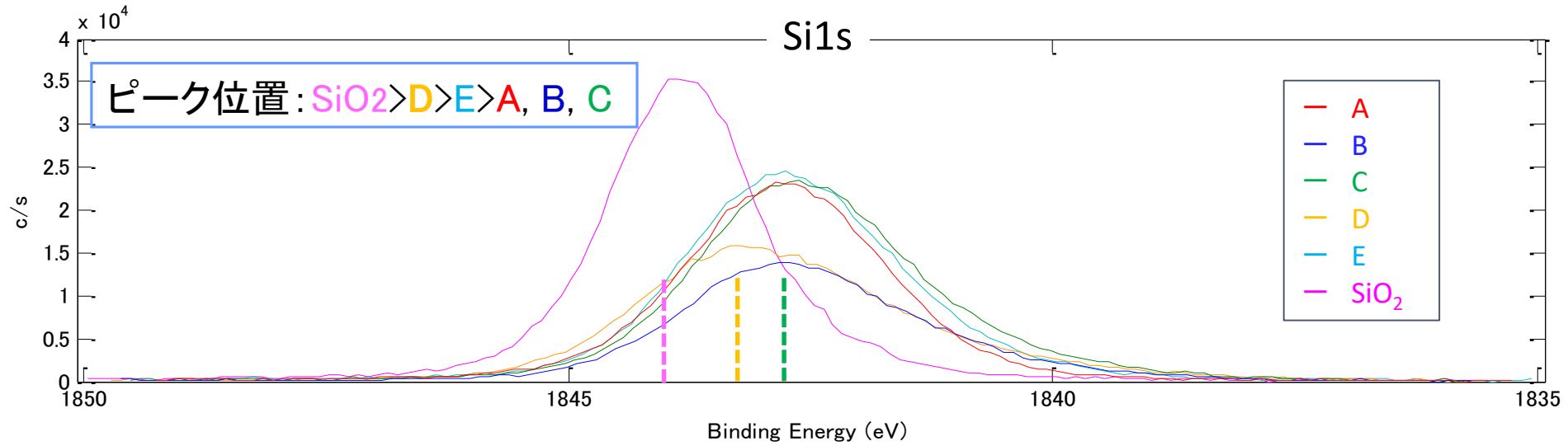
時刻	試料	測定内容
9:20～		HAXPES(準備含む)
	(Au plate)	キャリブレーション(Au4f)
10:40～15:40	A～F	Survey, Si1s, O1s, K ⁺ 2p3/2, K ⁺ 2p1/2, C1s, Si2p ※Fはチャージアップのため測定できず
15:50～	SiO ₂ (ref試料)	Survey, Si1s, O1s, K ⁺ 2p3/2, K ⁺ 2p1/2, C1s, Si2p
16:15～		Si-K端XAFS
	(K ₂ SO ₄)	蛍光調整用
16:30～	SiO ₂ (ref試料)	TEY, PFY
16:50～17:50	A～F	TEY, PFY
18:00～	G, H	大気圧He測定
18:30(終了)		

測定結果1-1 : HAXPES@3 keV, survey (表面から約20nm)



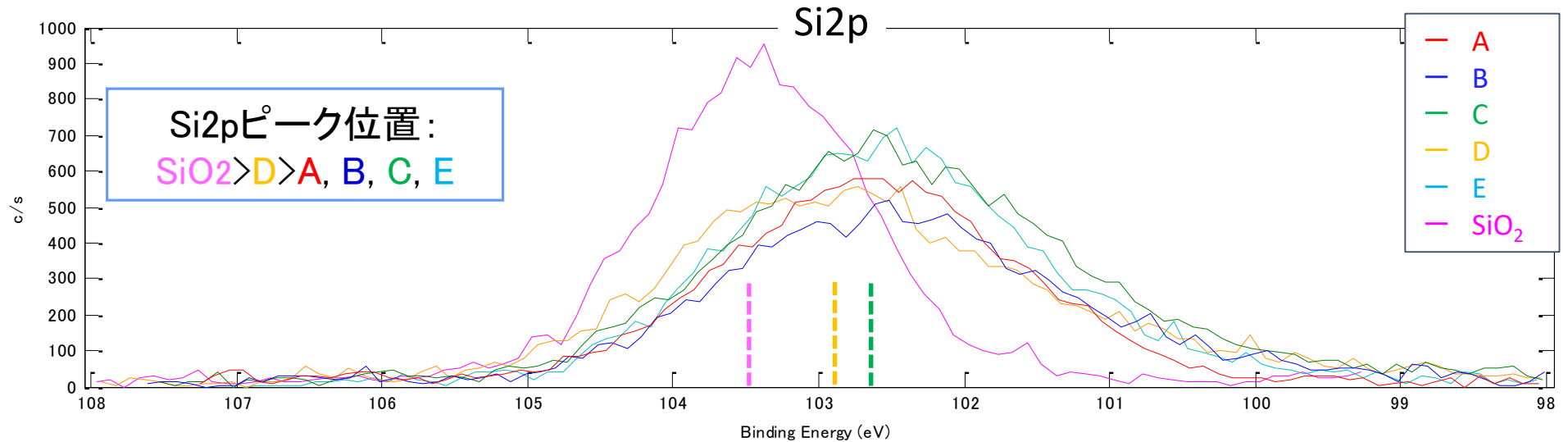
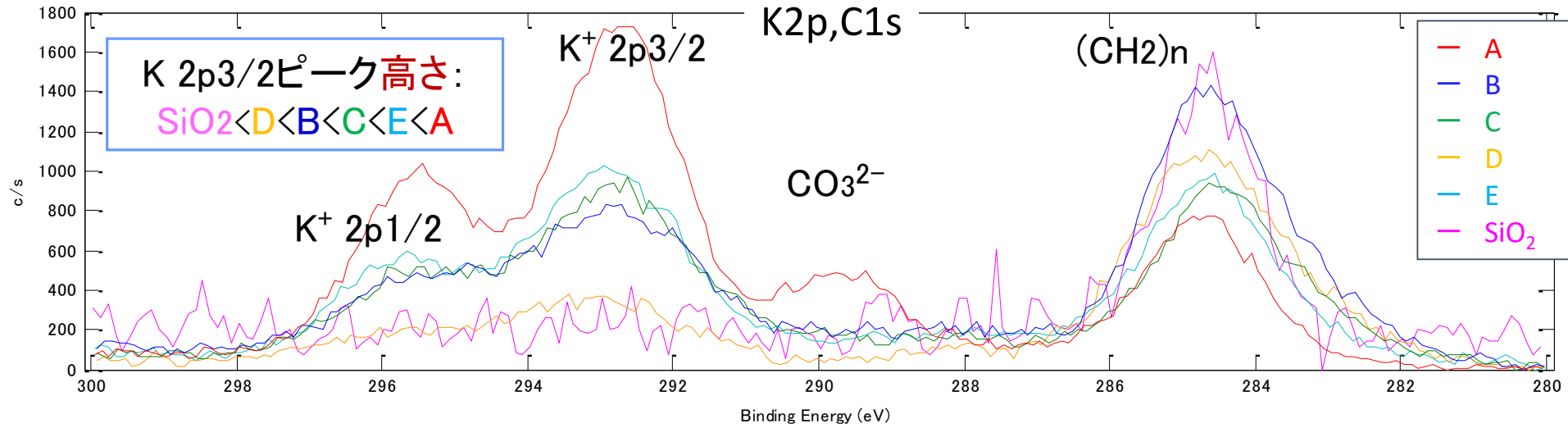
- ・定性上の大きな差異(元素違い)は認められなかった。
- ・Dでチャージアップが大きくなっている可能性がある (全体的に高エネルギー側にシフト)。

測定結果1-2: HAXPES@3 keV, narrow (表面から約20nm)



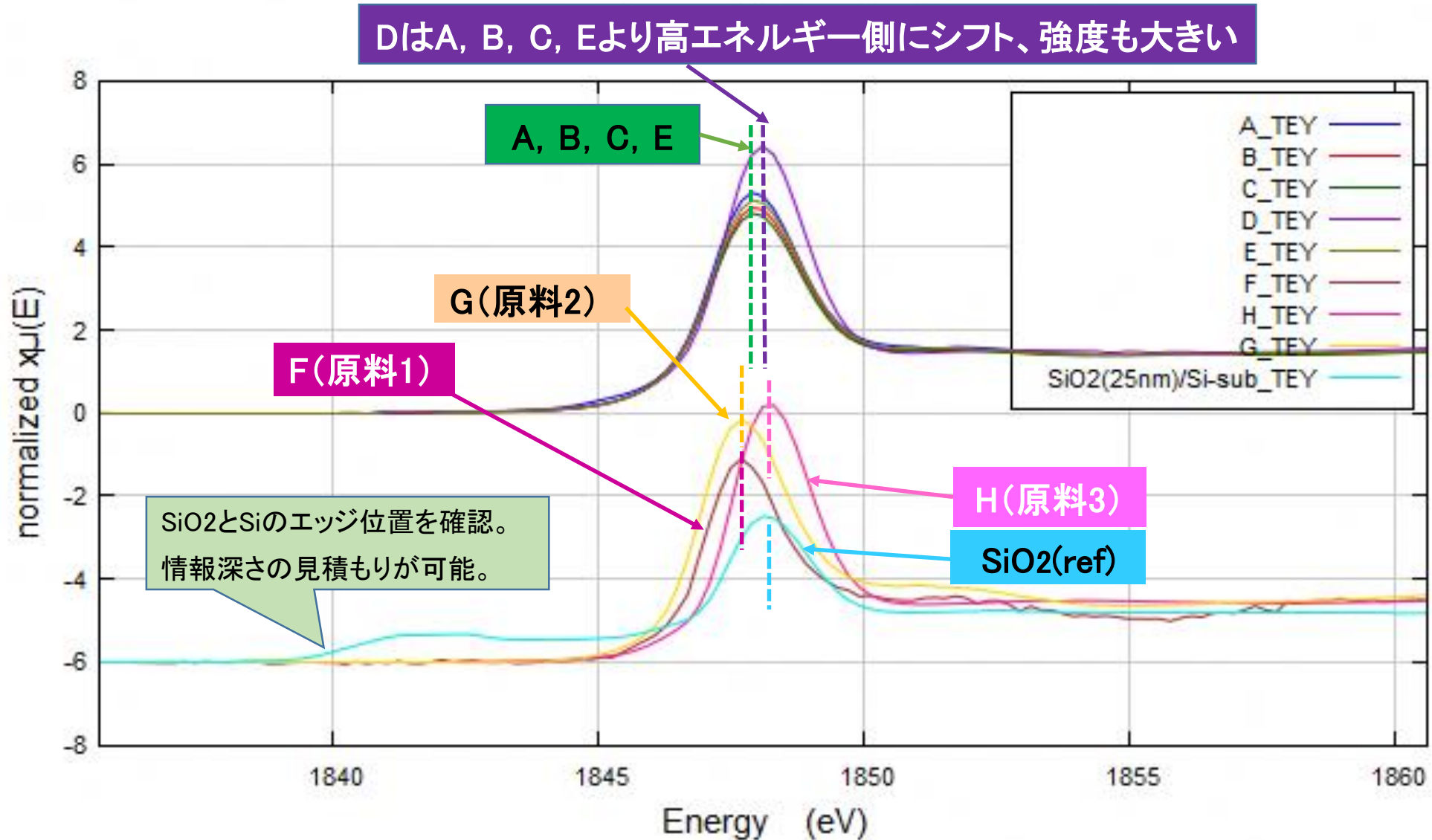
- ・Si 1s, O 1sとも、試料間でピーク位置及び強度の微小な差異を確認。
- ・ピーク位置の高エネルギー(SiO_2)側へのシフトは、シロキサン結合生成を反映と推測(Dで最大)

測定結果1-3: HAXPES@3 keV, narrow (表面から約20nm)



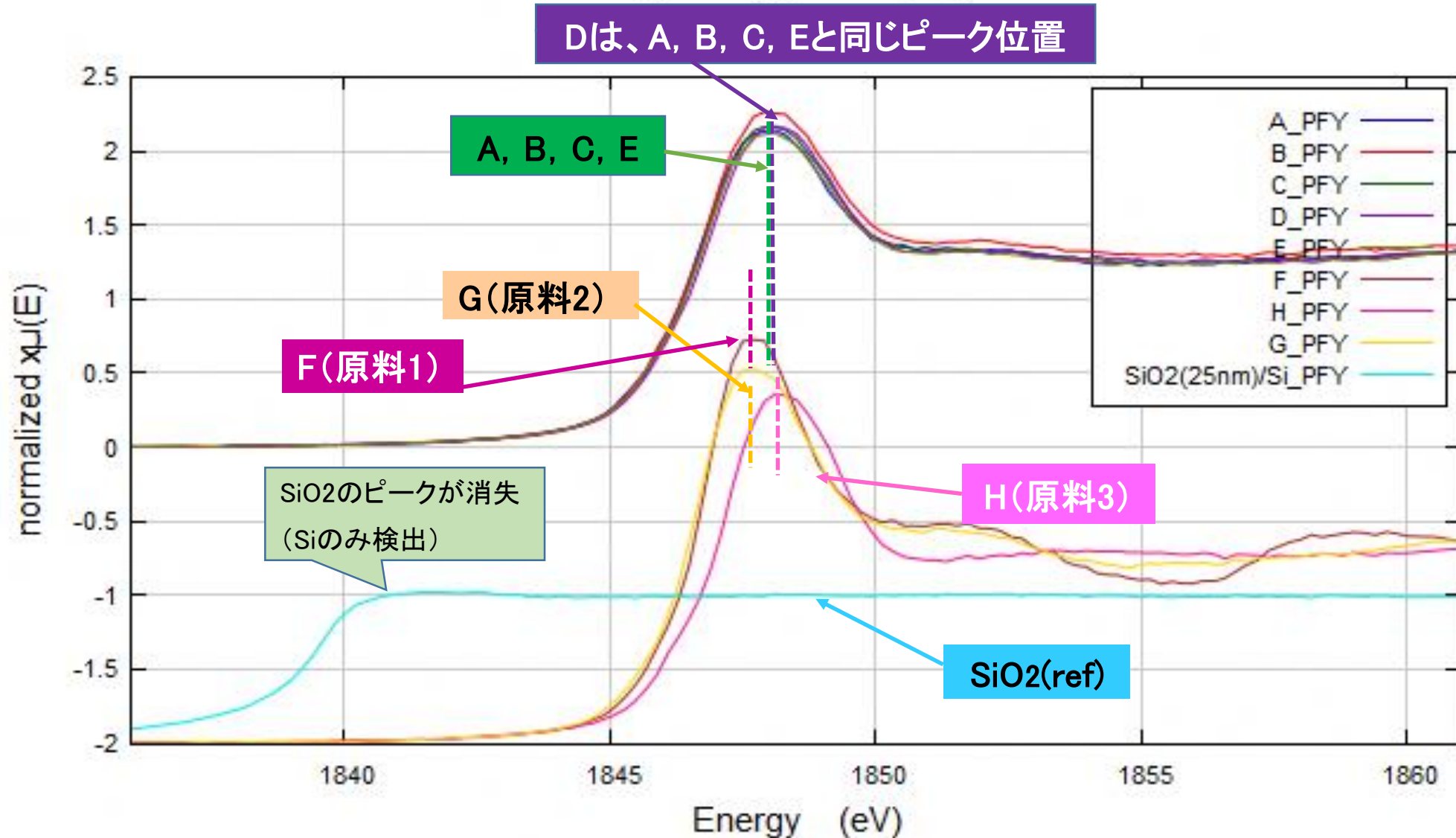
- ・ $\text{K}^+ 2p, \text{CO}_3^{2-}, (\text{CH}_2)_n$ のピーク高さに大きな差異を確認。
- ・ $\text{Si} 2p$ のピークシフトは、 $\text{Si} 1s$ に比べて乏しい。

測定結果2: Si K端XAFS@TEY(表面から約30nm)



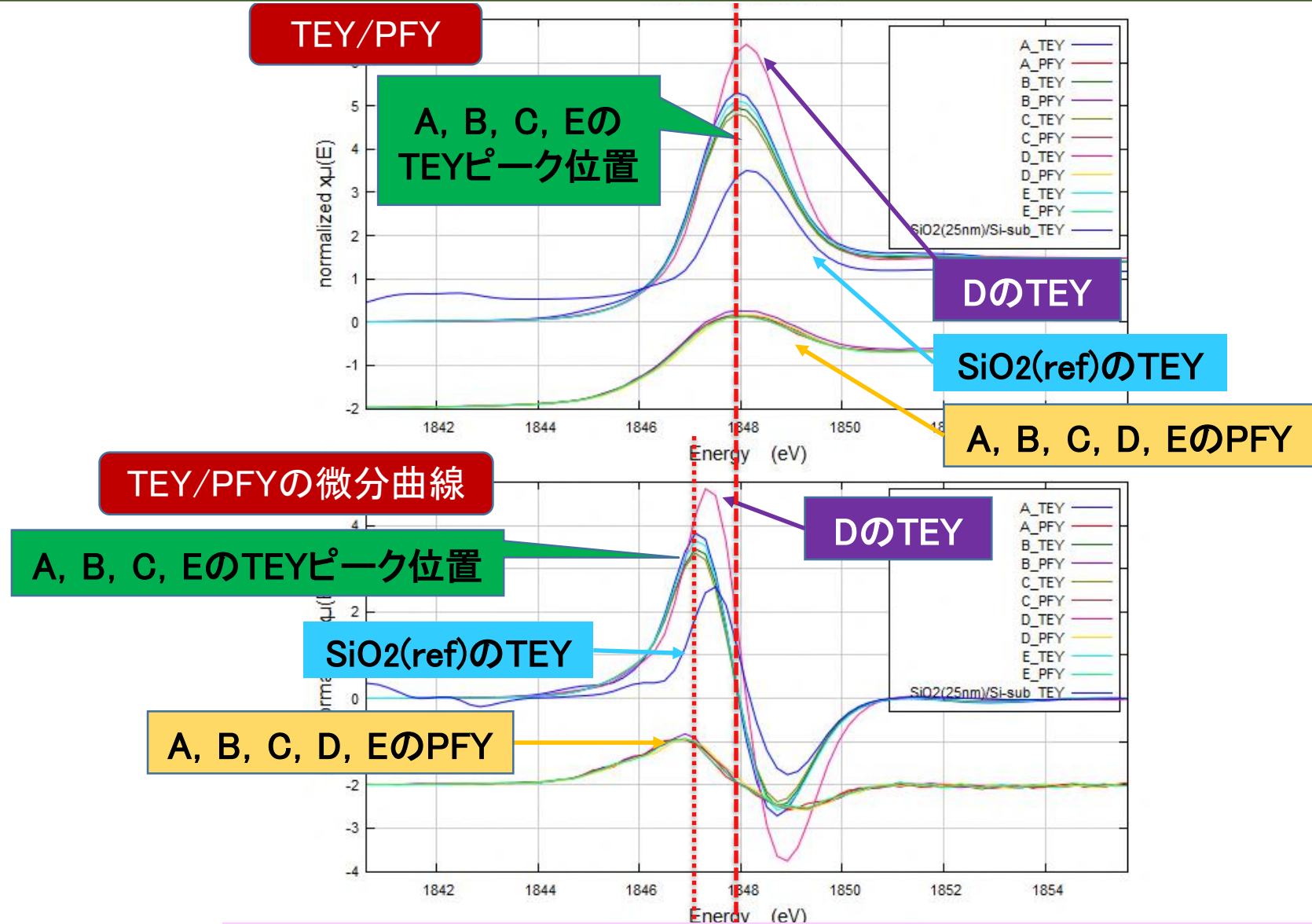
- ・原料では、HがF,Gと異なった形状となることを確認。
- ・Dは、他のサンプルよりもSiO₂に近い構造になっていることを確認。

測定結果3-1 : Si K端XAFS@PFY (表面から約100nm以上)



- ・原料F~HはTEYと同じピーク位置だが、塗膜A,B,C,EはDと同じピーク位置。
- ・SiO₂のピークが消失していることから、より深い部分からの信号を多く検出している。

測定結果3-2: Si K端XAFS@TEY/PFY(微分曲線)



・微分曲線の重ね合わせ(下の図)では、DのTEYのみがSiO₂のTEYと同じ。
 ➡DのTEY領域が特に高エネルギー側へシフトし、硬化が進展している。

(1) 硬X線光電子分光 (HAXPES)

- ① Si1sおよびO1sにおいて、硬化工程の進展による**化学状態変化**が認められた。
- ② 硬化工程の進展によると考えられる**K2pの減少**が認められた。

(2) X線吸収端微細構造解析 (XAFS)

- ① Si-K吸収端の**TEY測定** (<30 nm) において、硬化工程の進展による**化学状態/局所構造変化**が多少認められた。
- ② **PFY測定** (> 100 nm) においては、**硬化工程による変化は認められなかった**。
- ③ 塗膜のスペクトルは原料と同一ではないことを確認した。

- (1) 塗料成分及び硬化条件をさらに検討した塗膜の測定、解析
- (2) 他の元素(K等)に着目したHAXPES/XAFS測定、解析
- (3) 面内分布/位置分解
 - ・微小スポット(10～50 μm Φ)での位置分解マッピング(HAXPES/XAFS)
- (4) 深さ分解測定
 - ・非破壊での角度分解HAXPES
- (5) EXAFSからSi周辺の局所構造(配位構造)