

令和 6 年度仙台市 NanoTerasu トライアルユース事業 事例報告書

1 課題名

完全無機塗膜における極表面構造の解析

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

社外委託先：山形県工業技術センター

事前相談：一般財団法人光科学イノベーションセンター 八木直人先生、渡辺義夫先生

3 背景と測定目的

【背景】

(1) 社会的ニーズ

駅舎や公共施設等の多くの人々が利用する大型建築物においては、防災対応やインフラ維持管理費用低減が課題となっており、外壁、内壁部材には、不燃性、耐候性、防汚性、耐傷性などにおいて従来以上の性能が求められている。

耐候性や不燃性に優れた壁材としては、レンガやタイル、ステンレス板、ホーロー板が一般的であるものの、重量や強度、コスト、デザインの観点から塗装金属パネルがよく利用されている。しかし、金属パネルの塗装にはバインダーとしてアクリル系樹脂やシリコーン樹脂等の有機物が使われていることから、20～30 年以上の耐久性や傷がつきにくい塗膜硬度、燃焼ガスを発生しない不燃性は実現できていない。これらの課題を克服できる塗装は、無機成分のみ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。一方で、有機物を一切含まない完全無機塗装に限ると、恒久的な耐久性、塗装乾燥工程が非常に難しい完全無機塗料を大面積金属パネルへ安定的に塗装する技術、建材として使用される塗装は金属基材からの眩しい反射を防ぐために有色であること、といった課題や制約があり、これらを全て満足するような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、上記の課題や制約を満足する完全無機塗装建築用金属パネルの上市を目標としている。これまで、量産に向けた塗装工程および塗料の最適化や評価基準の策定等のために、ラボ装置での分析(Si-NMR、XPS、GD-OES、XRD)に加えて放射光分析も実施してきた。

令和 4 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業では、塗膜に対して XAFS および XPS を実施した。その結果、塗膜の硬化条件によって、極表面におけるけい素の化学結合状態が異なること、極表面のカリウム量に差があることなどが分かった¹⁾。

また、令和 5 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業では、①硬化温度および時間を変えた塗膜、②ガラスコート薬剤を上塗りした塗膜、③劣化試験を施した塗膜の 3 テーマに対して、XAFS を実施した。その結果、硬化温度が低い塗膜と高い塗膜で結合状態に違いがあること、ガ

ラスコート塗布の効果が小さいことや劣化試験後の塗膜の化学状態などが分かった²⁾。

今回、製品化に向けて2つの課題を設定し、下記測定に取り組んだ。

1点目は、カラーバリエーションの多様化である。これまではグレー色の塗膜で開発を行ってきたが、商品化に際して様々なカラーバリエーションの塗膜を作製した。異なる色味の塗膜では塗料成分が大きく異なることから、グレー色の塗膜と化学状態が異なることが懸念されるため、化学状態の差を確認することを目的として硬X線光電子分光（HAXPES）を実施した。

2点目は、塗膜の耐久性向上の要因解明である。硬化温度と耐久性の関係を極表面の結晶構造の観点からアプローチをする目的で斜入射X線回折（GIXRD）を実施した。

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。アルミ合金板上に完全無機塗膜を焼付塗装してサンプルを作製した。標準色のグレーについては、標準条件で塗装した“STD”と開発当初の条件で塗装した低耐久な塗膜“weak”を用意した。また、他色塗膜として、“color-1～4”の4種類の色味の塗膜を標準条件で作製した。各塗膜に耐久性試験をして劣化促進したものも作製した。（*をつけて表記（例:STD*））

表1 測定サンプル一覧

サンプル名	製造条件	塗膜の色味	放射光測定	
			テーマ1 HAXPES	テーマ2 GIXRD
STD	標準		○	○
weak	開発当初 (低耐久)		-	○
color-1	標準		○	○
color-2	↑		○	-
color-3	↑		○	-
color-4	↑		○	-

【HAXPES 測定条件】

表2にHAXPESの測定条件を示す。また、測定に用いたビームライン NanoTerasu BL09Uの外観を図1に示す。

励起エネルギーは6.0keVであり、塗膜の主成分がSiであることを踏まえると、情報深さは30nm程度と推定される³⁾。また、塗膜に対して入射角度88°で入射した。測定領域としてsurvey、K1s、Si1s、O1s、C1sを分析した。1サンプルの分析に要した時間は、移動時間も含めて約20分であった。

表 2 HAXPES 測定条件

測定日時	2024/9/26 10時～18時
ビームライン	NanoTerasu BL09U
励起エネルギー	6.0keV
入射角度	88°
ビーム径	幅6×高さ0.3 μ m (フットプリント 6×8.6 μ m)
パスエネルギー	200eV@wide 50eV@narrow
測定領域	survey(wide), K1s, Si1s, O1s, C1s
測定時間/1サンプル ※試料移動含む	約20min

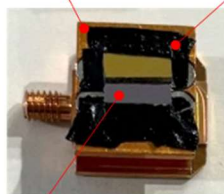


図 1 BL09U 外観

【HAXPES サンプル形状・セットアップ】

図 2 に、サンプルホルダに貼り付けた塗膜サンプルの外観を示す。塗膜サンプルは事前に約 12mm×4mm に切断し、表面に推定 2nm のカーボンコーティングを施した。それをカーボンテープによってサンプルホルダに固定し、かつ、カーボンコーティング面からの導通を確保した。

サンプルホルダ カーボンテープ



塗膜サンプル (約12×4mm)

図 2 サンプルホルダに固定された塗膜サンプル

【GIXRD 測定条件】

表 3 に GIXRD の測定条件を示す。また、測定に用いたビームライン NanoTerasu BL08W SAXS ステーションの外観を図 3 に示す。

X 線エネルギーは 8.0keV であり、X 線波長は 0.15nm である。視射角は、事前検討にて異な

る特徴の回折パターンが得られた 0.1° 、 1° 、 3° の 3 条件で分析した。ビーム径は幅 $150\mu\text{m}$ 、高さ $80\mu\text{m}$ であるが、塗膜に対してほぼ平行で入射するため、X 線が当たる領域（フットプリント）は高さ方向に広がりを持つ。フットプリントはビーム径 / $\sin(\text{視射角})$ で求められ、視射角 0.1° 時に $45837\mu\text{m}$ 、 1° 時に $4584\mu\text{m}$ 、 3° 時に $1529\mu\text{m}$ となる。カメラ長は 80mm であり、散乱ベクトル q について、およそ $q=3\sim 30\text{nm}^{-1}$ の範囲を測定した。測定に要した時間は位置調整（半割）に $20\sim 60\text{min}$ 、露光時間は 1min であった。位置調整がスムーズにいかないケースがあり、サンプルによって所要時間が大きく変動した。

表 3 GIXRD 測定条件

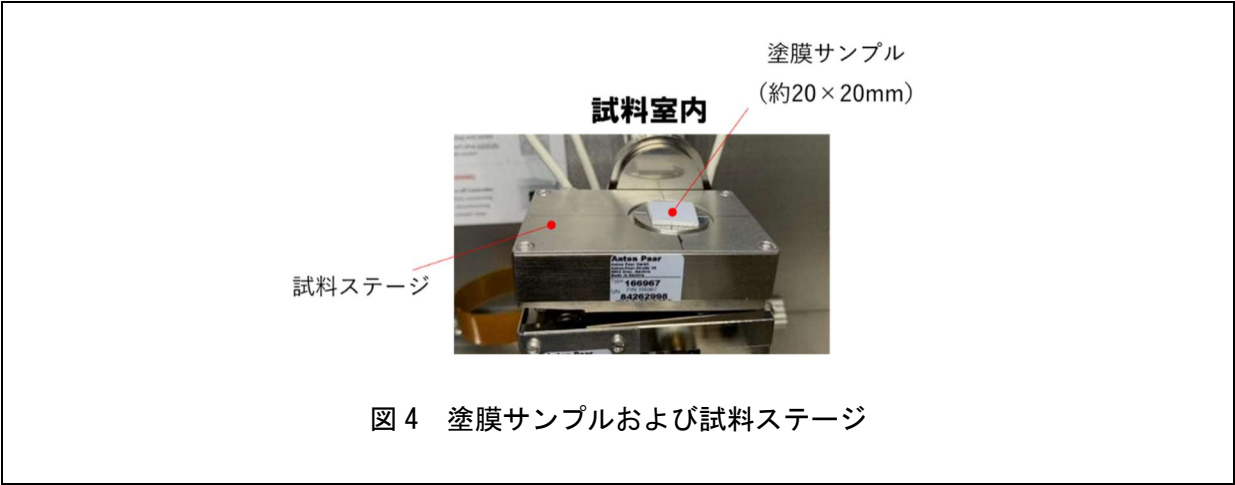
測定日時	2024/9/26 10時～18時
ビームライン	NanoTerasu BL08W SAXSステーション
X線エネルギー	8.0 keV（波長 0.15nm ）
視射角	0.1° （全反射臨界角未満） $1^\circ / 3^\circ$ （〃 以上）
ビーム径	幅 $150\mu\text{m}$ × 高さ $80\mu\text{m}$
フットプリント	視射角 0.1° 時 → $150\mu\text{m} \times 45837\mu\text{m}$ 視射角 1° 時 → $150\mu\text{m} \times 4584\mu\text{m}$ 視射角 3° 時 → $150\mu\text{m} \times 1529\mu\text{m}$
カメラ長	80mm
検出器	二次元検出器 Eiger2 1M
測定範囲	$q=3\sim 30\text{nm}^{-1}$ 程度
測定時間/1サンプル	位置調整（半割）： $20\sim 60\text{min}$ 測定（露光）時間： 1min



図 3 BL08W SAXS ステーション外観

【GIXRD サンプル形状・セットアップ】

図 4 に塗膜サンプルと試料ステージの写真を示す。塗膜サンプルは約 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ に事前に加工したものを、試料ステージ上に設置した。



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）

【HAXPES 結果① 標準品とカラー品の比較】

図5に、標準品（STD）およびカラー品（color-1～4）のSi1s、O1s、K1sスペクトルを示す。Si1sでは約1846eV、O1sでは約535.5eVにピークトップが見られたが、ラボ機やあいちSRのXPSで以前取得したデータと比較して、C1sピークで補正を行った場合でも、2～3eVほど高エネルギー側にピークが位置していた。そのため、事前に実施したカーボンコーティングでは塗膜のチャージアップを防げなかったと考えられる。一方で、標準品とカラー品のピーク位置はどの元素でもほとんど同様であったことから、塗膜の化学状態や導電性（チャージアップのしやすさ）はほぼ同じであると推察される。また、ピーク強度について、Si1sとO1sはサンプル間の差が小さかったが、K1sはばらつきが大きかった。アルカリ元素であるカリウムは塗膜の耐久性と深い関わりがあることから、このばらつきが耐久性に寄与しているか、後述の塗膜毎の耐久性試験結果で確認する。なお、color-2はSi1sとO1sの強度が他塗膜よりもわずかに強かった。color-2をサンプルホルダーへ貼り付ける際や位置調整をする際に、他サンプルよりも位置や角度がずれていたためだと推察される。

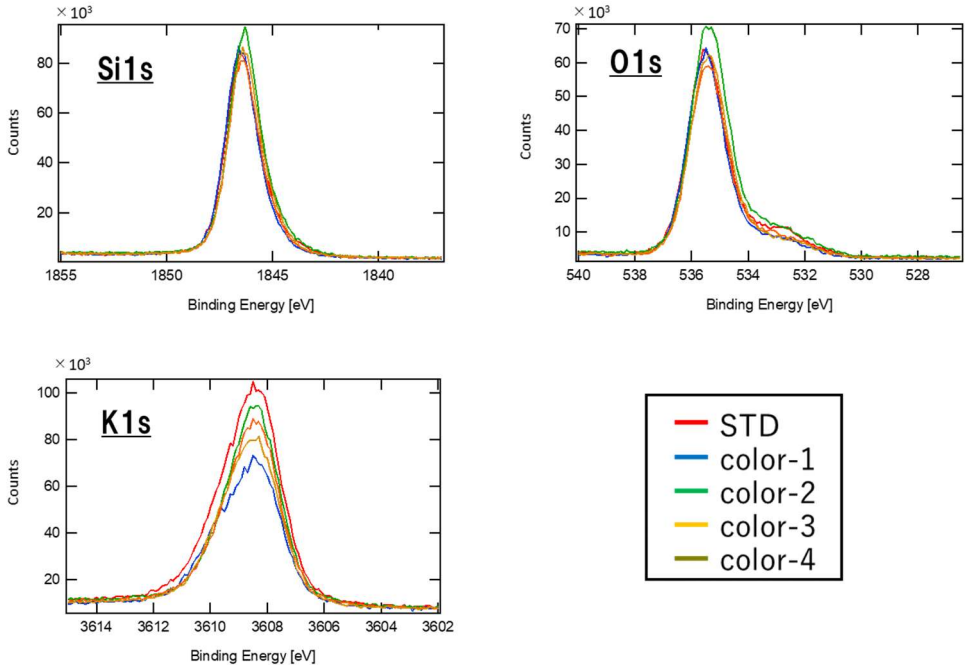


図5 標準品およびカラー品のSi1s、O1s、K1sスペクトル

【HAXPES 結果② 沸騰水試験後の標準品とカラー品の比較】

図 6 に、耐久性試験後における標準品およびカラー品の Si1s、O1s、K1s スペクトルを示す。Si1s と O1s について、耐久性試験前の図 5 ではサンプル間のピーク位置はほぼ同じだったが、耐久性試験後の図 6 ではサンプル毎にピーク位置が異なっていた。耐久性試験によるピークシフト量をサンプル間で比較すると、 $STD^* \approx color-1^* < 2^*, 3^* < 4^*$ となっており、シフトが大きい塗膜については、耐久性試験を経て化学状態や導電性がより変化したと考えられる。また、K1s について、塗膜毎の強度差が見られた。

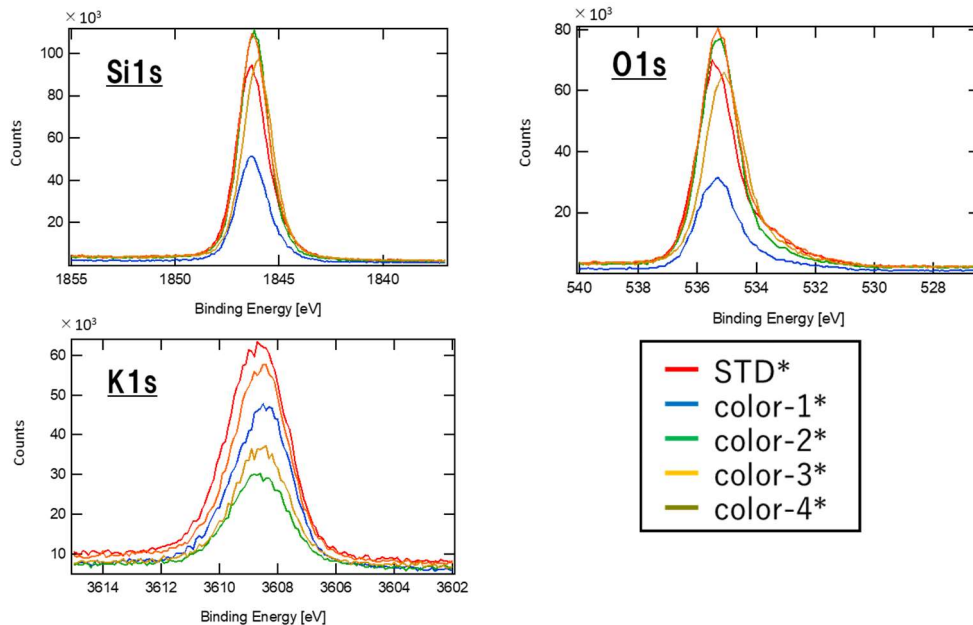


図 6 耐久性試験後の標準品およびカラー品の Si1s、O1s、K1s スペクトル

【HAXPES 結果③ 標準品 STD の耐久性試験前後】

図 7 に、標準品 STD の耐久性試験前後の Si1s、O1s、K1s スペクトルを示す。耐久性試験後は Si1s と O1s がわずかに低エネルギー側にシフトしており、化学状態や導電性が変化したことが示唆された。また、耐久性試験後に K1s の強度が大きく減少していることから、極表面のカリウムが減少したと考えられる。更に、O1s の 532～534eV に見られる右ショルダー部の形状が変化しているが、これはカリウムと結合した酸素由来のピークと考えられ、カリウムが減少して水素に置き換わったことでスペクトル形状が変化したと推察される。

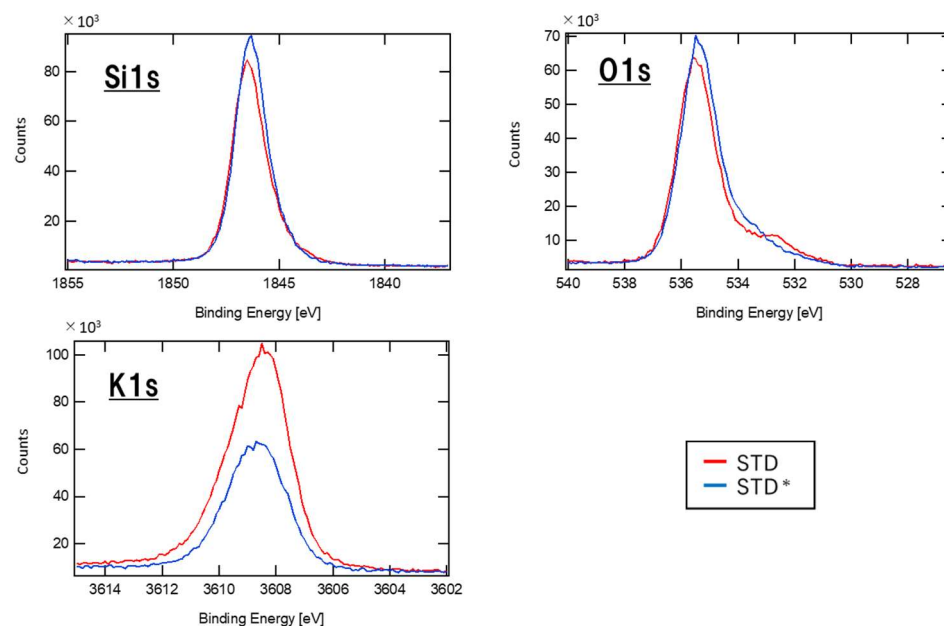


図7 耐久性試験前後の標準品 STD の Si1s、O1s、K1s スペクトル

【HAXPES 結果④ カラー品 color -1 の耐久性試験前後】

図8に、カラー品 color -1 の耐久性試験前後の Si1s、O1s、K1s スペクトルを示す。耐久性試験後の各ピークのシフトについては標準品 STD 等と同様の傾向を示したが、各元素の検出強度はいずれも減少した。これは color-1*のサンプルホルダーへの貼り付けや位置調整の時に、他サンプルよりも大きくずれていたため、検出量が一律に減少したものと推察される。color-1*と他試料の結果の直接的な比較はできないものの、元素同士の強度比の変化について考察することとする。この場合、color-1 は耐久性試験による Si1s と K1s の強度減少が同程度であることから、極表面のカリウムの存在量はほとんど変わらなかったと考えられる。

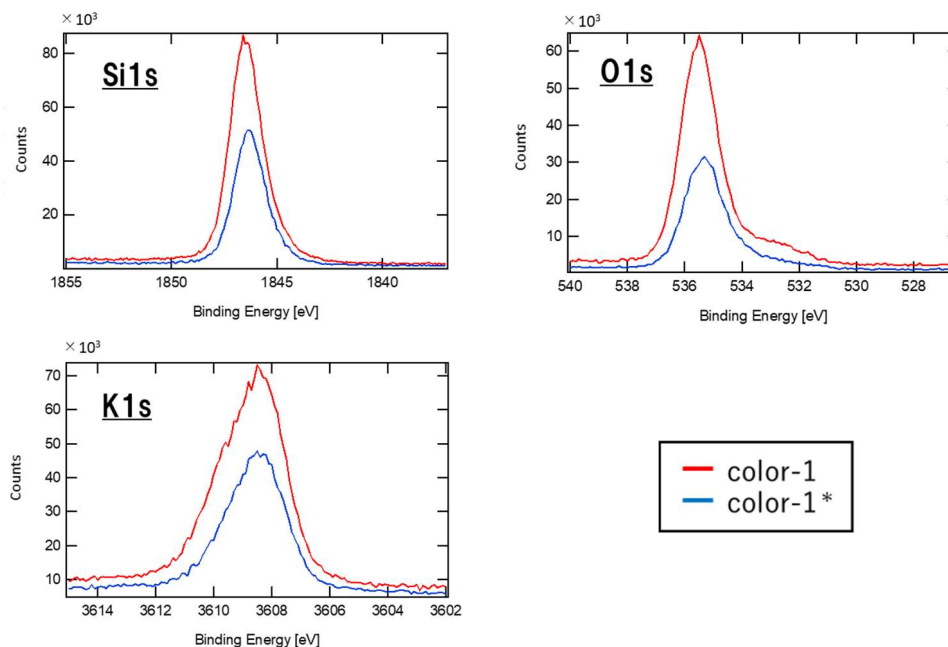


図8 耐久性試験前後のカラー品 color-1 の Si1s、O1s、K1s スペクトル

【HAXPES 結果⑤ カラー品 color -2 の耐久性試験前後】

図 9 に、カラー品 color -2 の耐久性試験前後の Si1s、O1s、K1s スペクトルを示す。標準品 STD と同様に、耐久性試験後は Si1s と O1s がわずかに低エネルギー側にシフトしており、化学状態や導電性が変化することが示唆された。また、耐久性試験後に K1s の強度が大きく減少していることから、極表面のカリウムが減少したと考えられる。更に、O1s の 532～534eV に見られる右ショルダー部の形状が変化しているが、これはカリウムと結合した酸素由来のピークと考えられ、カリウムが減少して水素に置き換わったことでスペクトル形状が変化したと推察される。

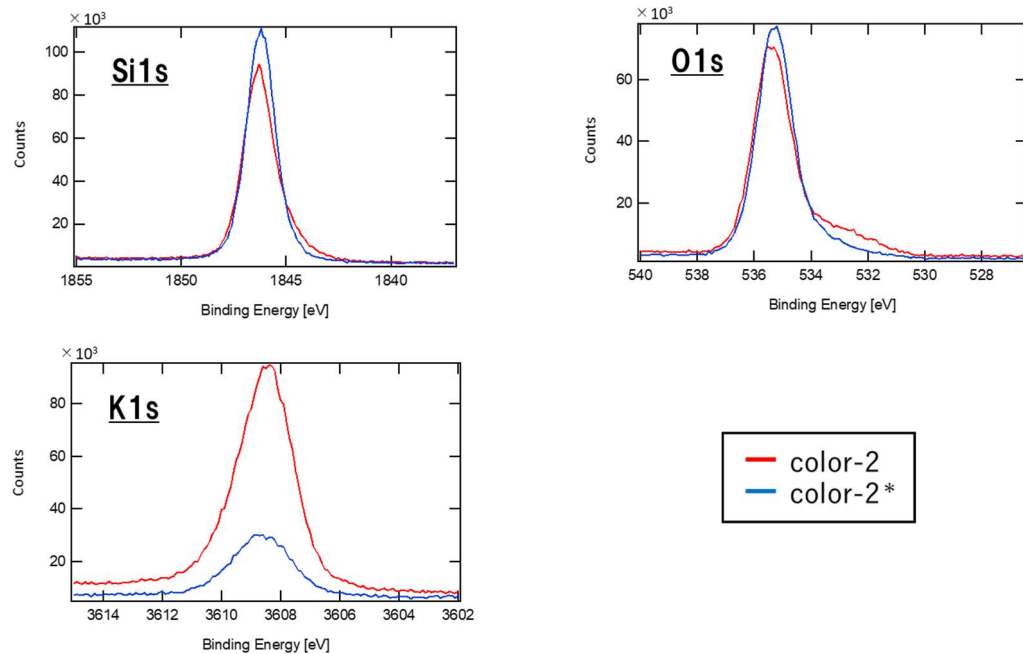


図 9 耐久性試験前後のカラー品 color-2 の Si1s、O1s、K1s スペクトル

【HAXPES 結果⑥ カラー品 color -3 の耐久性試験前後】

図 10 に、カラー品 color -3 の耐久性試験前後の Si1s、O1s、K1s スペクトルを示す。標準品 STD と同様に、耐久性試験後は Si1s と O1s がわずかに低エネルギー側にシフトしており、化学状態や導電性が変化することが示唆された。また、耐久性試験後に K1s の強度が大きく減少していることから、極表面のカリウムが減少したと考えられる。更に、O1s の 532～534eV に見られる右ショルダー部の形状が変化しているが、これはカリウムと結合した酸素由来のピークと考えられ、カリウムが減少して水素に置き換わったことでスペクトル形状が変化したと推察される。

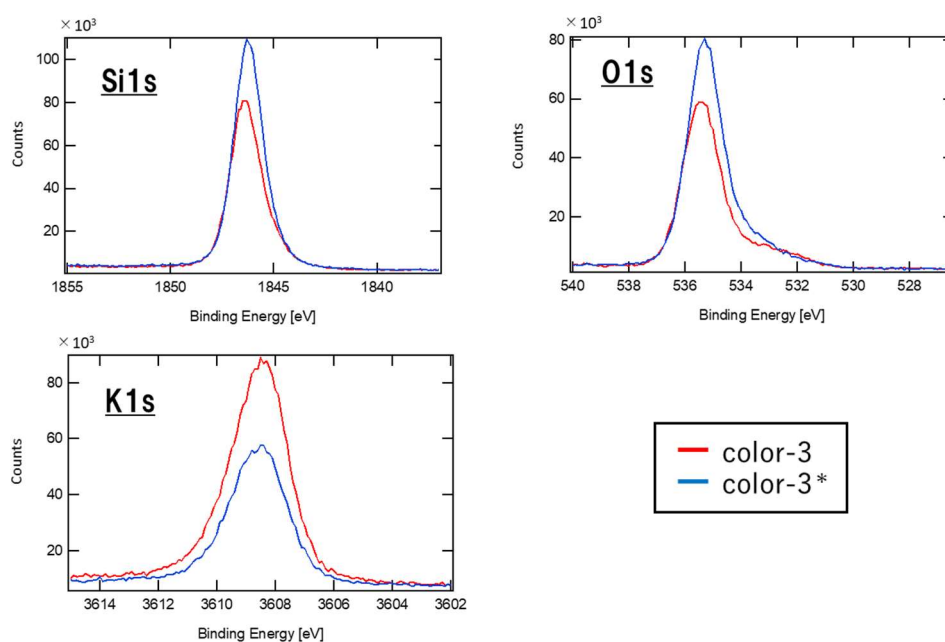


図 10 耐久性試験前後のカラー品 color-3 の Si1s、O1s、K1s スペクトル

【HAXPES 結果⑦ カラー品 color -4 の耐久性試験前後】

図 11 に、カラー品 color -4 の耐久性試験前後の Si1s、O1s、K1s スペクトルを示す。標準品 STD と同様に、耐久性試験後は Si1s と O1s がわずかに低エネルギー側にシフトしており、化学状態や導電性が変化したことが示唆された。また、耐久性試験後に K1s の強度が大きく減少していることから、極表面のカリウムが減少したと考えられる。更に、O1s の 532～534eV に見られる右ショルダー部の形状が変化しているが、これはカリウムと結合した酸素由来のピークと考えられ、カリウムが減少して水素に置き換わったことでスペクトル形状が変化したと推察される。

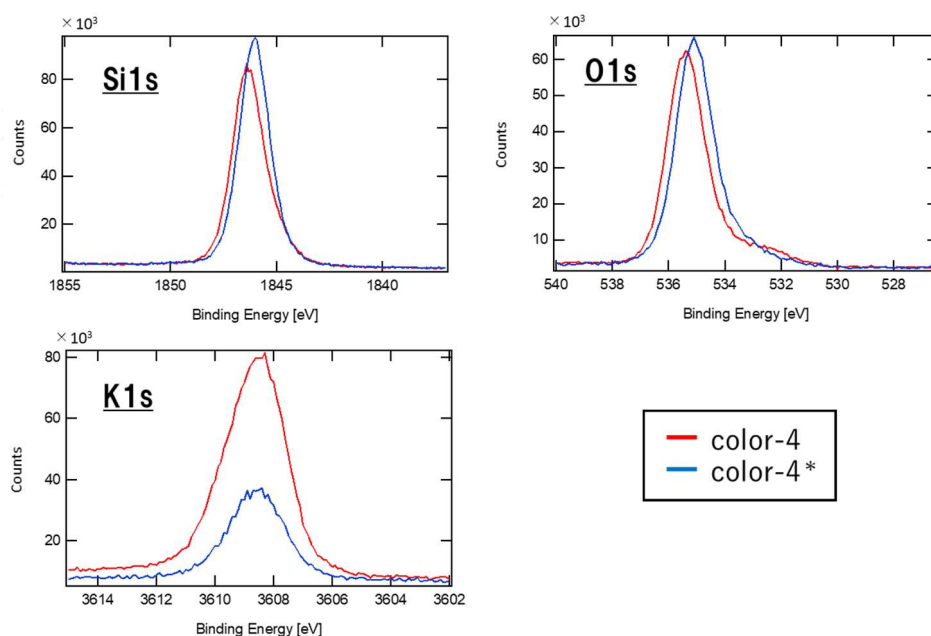


図 11 耐久性試験前後のカラー品 color-4 の Si1s、O1s、K1s スペクトル

【HAXPES まとめ】

標準品とカラー品について、耐久性試験前後の塗膜の化学状態について調査するため、HAXPES を実施した。その結果を下記に示す。

- ① 耐久性試験前の時点では、けい素、酸素のピーク位置に差がなかったため、化学状態や導電性はほぼ同一であったと推察される。
- ② 耐久性試験により、けい素と酸素のピークがわずかにシフトした。シフト量は、
(シフト小) $\text{STD}^* \approx \text{color -1}^* < 2^*, 3^* < 4^*$ (シフト大) であった。
- ③ 耐久性試験により、color -1 以外でカリウム量が減少した。減少量は、
(減少量：少) $\text{color -1}^* < \text{STD}^* < 3^*, 4^* < 2^*$ (減少量：多) であった。

②および③から、標準品 STD と比較して、color -1 は耐久性に優れ、color -2, 3, 4 は耐久性に劣ることが示唆された。一方で、本試験は情報深さ表面約 30nm における結果であるため、その他の分析評価と合わせて、カラー品の耐久性が許容できるかを総合的に判断していく。

【GIXRD 解析について】

図 12 に今回得られた典型的な二次元回折像を示す。試料の配向性についての検証も行うため、Out of plane、In-plane(寄り)、Full range の 3 領域について、それぞれ円周平均を行って一次元化した。なお、In-plane については、 0° 付近がサンプルの影となって検出できていないことから、 $25 \sim 35^\circ$ の平均を取ることとした。

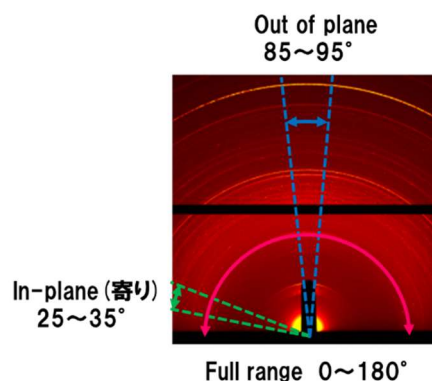


図 12 二次元回折像および円周平均領域

【GIXRD 結果① 視射角 0.1° における測定結果】

図 13 に、視射角 0.1° における測定結果を示す。なお、円周平均領域は Full Range である。

表 3 に示した通り、この視射角における光路方向のフットプリントは 45.837mm であり、サンプル長さ 20mm よりも長い。そのことから、サンプルの光路方向全域に放射光が当たっていると考えられる。この場合、放射光が塗膜で回折されてから検出器に到達するまでの距離は相当の幅を持ち、いわゆるカメラ長は 70~90mm となる。すると、例えば回折ベクトル $q=20\text{nm}^{-1}$ において検出されるピークは、 5nm^{-1} 程度の幅を持ってしまう。

しかし、図 13 の回折ピークはこの推定よりもシャープなピークとなっている。これは、本来の測定面ではなく塗膜エッジ部からの回折を検出したためだと考えられる。一方で、サンプル weak* にのみ見られた $q=2 \sim 3\text{nm}^{-1}$ 付近のブロードなピークは本来の測定面に由来するものと考えられる。

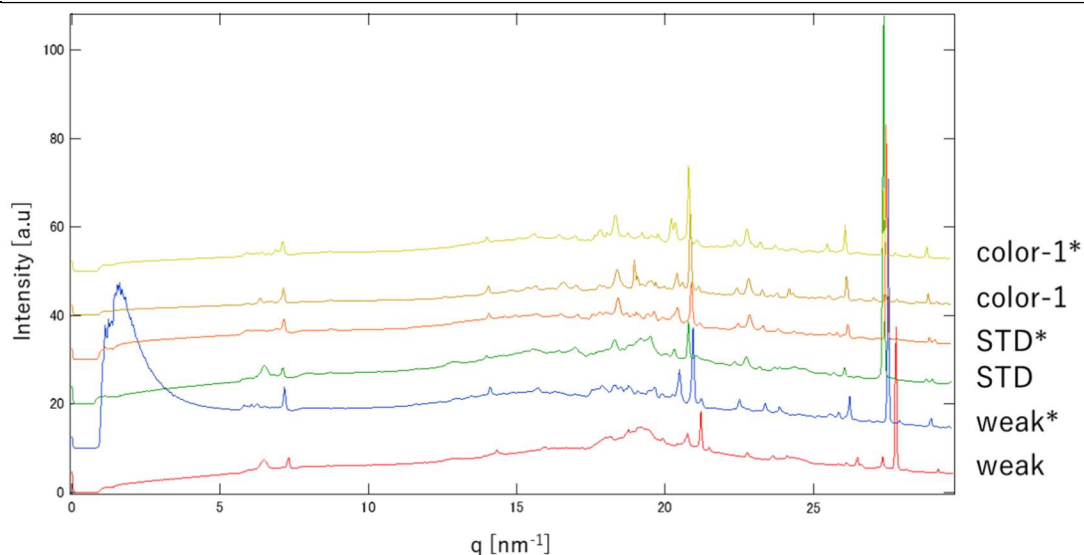


図 13 視射角 0.1° における GIXRD 結果

【GIXRD 結果② 視射角 1° における測定結果】

図 14 に、視射角 1° における測定結果を示す。なお、円周平均領域は Full Range である。

表 3 に示した通り、この視射角における光路方向のフットプリントは 4.584mm であり、サンプル長さ 20mm よりも短い。そのため、視射角 0.1° の場合とは異なり、塗膜エッジ部からの回折はないものと推定される。

フットプリントが 4.584mm あることによる回折ピーク幅への影響として、例えば $q=20\text{nm}^{-1}$ のピークは約 1.2nm^{-1} の幅になると考えられる。これに対し、図 14 の測定結果は妥当な幅だといえる。

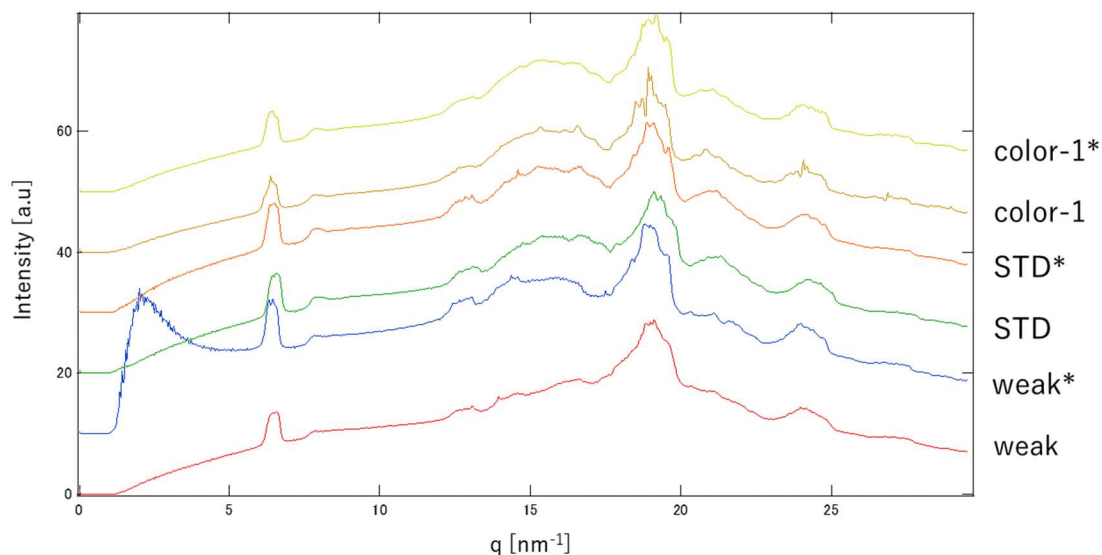


図 14 視射角 1° における GIXRD 結果

【GIXRD 結果③ 視射角 3° における測定結果】

図 15 に、視射角 3° における測定結果を示す。なお、円周平均領域は Full Range である。

視射角 1° 時の結果と比べてシャープなピークが得られたため、結晶相の同定を行ったところ、充填剤とバインダーの結晶から成っていると推定された。なお、バインダーのピークは、全サンプルに共通してみられるピークと、weak には見られないピークの 2 種類があった。このことか

ら、標準条件で作製した塗膜は、開発当初の条件で作製した塗膜よりも結晶化が進んでいるといえる。また、カラー品は標準品とほぼ変わらない結晶構造となっていることや、各塗膜は耐久性試験を経ても結晶構造に顕著な変化がみられないことが分かった。

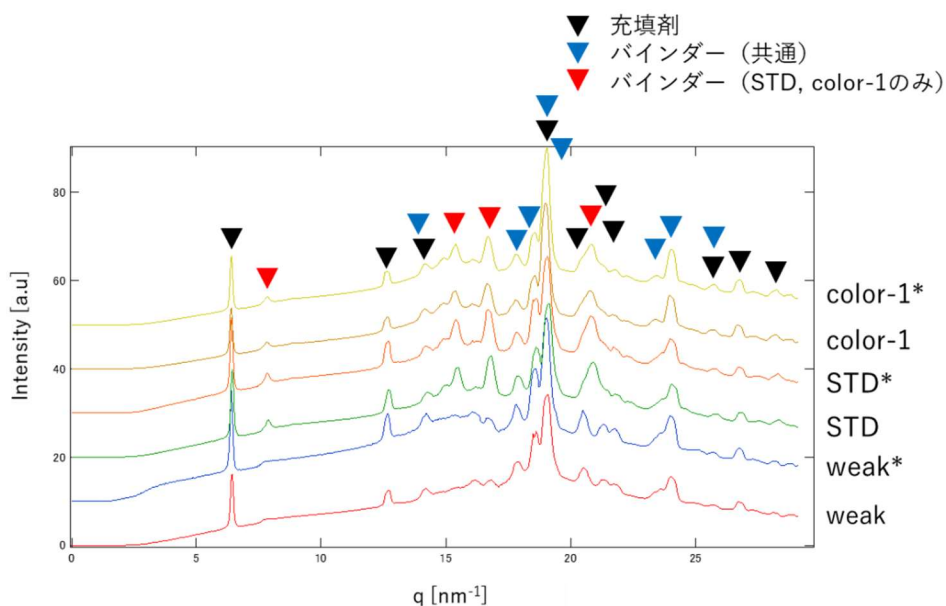


図 15 視射角 3° における GIXRD 結果

【GIXRD 結果④ サンプル weak*の小角側のピーク】

サンプル weak*の視射角ごとの GIXRD 結果をまとめたものを図 16 に示す。なお、円周平均領域は Full Range である。視射角 0.1°、1° においては、 $q=2\sim 3\text{nm}^{-1}$ 近傍にブロードなピークが検出されたが、視射角 3° ではそのピークが見られなかった。これは、視射角が大きくなるにつれて、二次元検出器の下部がサンプルおよびステージによって遮られることで、低散乱ベクトル領域が検出されなくなったためと考えられる。

これまでの GD-OES 等の分析結果から weak は耐久性試験によるカリウムの溶出が特に多いことが分かっている。そのことから、このピークはカリウム溶出によってできたナノポーラス構造に由来するピークであると推測される。

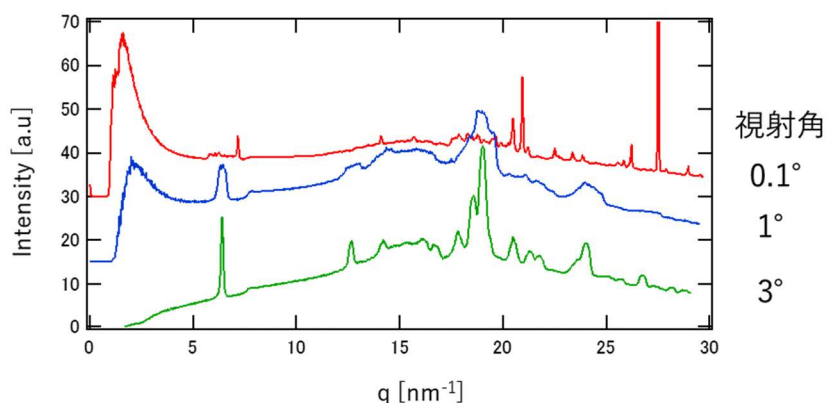


図 16 サンプル weak*の視射角ごとの GIXRD 結果

【GIXRD 結果⑤ 結晶の配向性の確認】

図 17 に、視射角 3° におけるサンプル STD の GIXRD 結果を、3 つの領域について円周平均

した結果を示す。Out of plane 領域と In-plane(寄り)領域では異なる回折パターンとなっており、これは結晶が配向していることを示している。図 15 に示した結晶相の同定結果と照合すると、充填剤のみならずバインダー由来の結晶も配向していることが分かった。

以上から、バインダー由来の結晶が充填剤を核として生成・成長している可能性が示唆された。

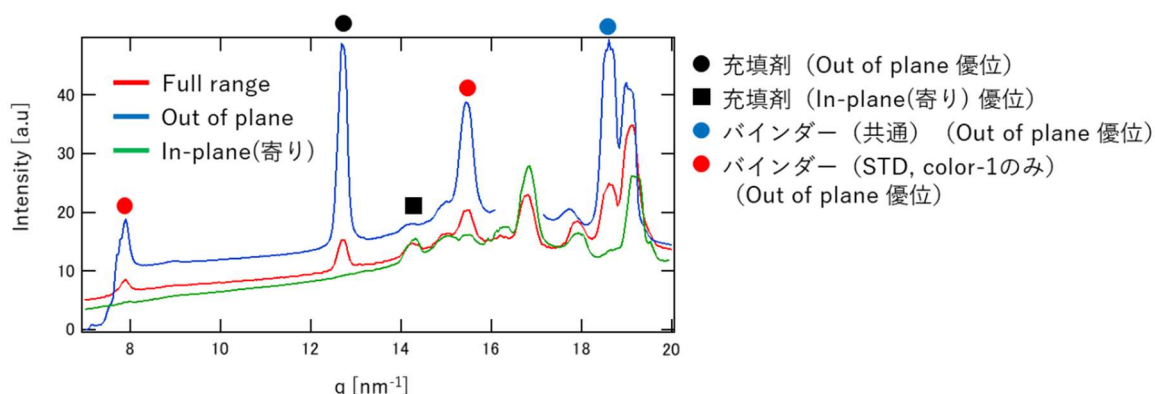


図 17 視射角 3° におけるサンプル STD の GIXRD 結果

【GIXRD まとめ】

塗膜最表面の結晶構造について調査するため、GIXRD を実施した。その結果を下記に示す。

- ・視射角 0.1° の時、フットプリントは試料サイズよりも大きくなる。GIXRD の結果が推定されるピークよりもシャープなピークとなったことから、本来測定したい面だけではなく塗膜エッジ部分の回折も検出したと考えられる。

- ・weak*のみ、視射角 0.1°、1° の時に $q=2\sim 3\text{nm}^{-1}$ 付近にピークが見られた。

本サンプルは耐久性試験によってカリウムが多く溶出することがわかっていることから、カリウム溶出によってできたナノポーラス構造によるピークと推察される。

- ・視射角 3° の時、充填剤とバインダー由来の結晶の回折ピークが検出された。

- ・STD と color -1 のみで見られるピークがあった。耐久性を向上させた現行塗膜においてはバインダーの結晶化が進んでいることがわかった。

- ・充填剤およびバインダー由来の結晶で配向が確認された。充填剤を核として、バインダーが結晶化している可能性が示唆された。

6 今後の課題

塗膜のカラーバリエーションについては、市場のニーズに応じて柔軟に対応していきたい。色味を増やす際には、再び NanoTerasu の HAXPES を用いて塗膜の化学状態変化を調べ、耐久性を確認するデータのの一つとしたい。

今回の GIXRD ではフットプリントが大きかった影響で、低視射角において満足なデータを得ることができなかったため、X 線径が更に小さい装置等を用いて GIXRD を再試験したい。

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) 山形メタル、令和 5 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業報告書
- 3) 表面科学 Vol. 37, No. 4, pp. 150-155, 2016