# 塗膜中の微小異物の観察と分析技術

Observation and Analysis of Minute Foreign Matters Trapped in Paint Films

分析センター
第1部
清田光晴
Mitsuharu
Kiyota

報文

**SUMMARY**

Analysis of minute foreign substances has been an important issue in coating technology, since the foreign substances can cause defects in paint films. When the substances are on a film surface, it is possible to directly analyze without taking out the substances. When the substances are far from the surface, however, it is necessary to take out the substances under microscopic observation for a precise analysis work. Then, we have studied how to take out and analyze precisely such substances without intensive and time-consuming works. We have established a method to cut out the paint films step by step from the surface by 10 microns unit. This method enabled us to carry out precise analysis on minute black condensates in practice. Furthermore, imaging analysis with an infrared spectrum provided a visualized 2-dimensional composition image on a minute field with a size of dozens of microns even without cutting or crushing paint films. This visualized image has enabled us to estimate detailed composition of the foreign substances.

**要　旨**

塗膜欠陥の原因となる微小異物の分析技術は、塗料の開発・改良において重要な原点となる。塗膜の表面に存在する微小異物は、表面から採取せずに分析することが可能であるが、塗膜中や塗膜下に埋没する微小異物は、顕微鏡観察下で塗膜から採取し、組成を同定する必要がある。しかし、これまで対象物のみを採取することは困難であった。そこで、塗膜中に埋没する微小異物を的確に採取し詳細に分析する技術の検討を行なった。その結果、塗膜表面から精密に切り出す手法を確立し、塗膜に埋没する凝集物の採取および詳細な組成の同定を可能とした。更に、赤外イメージング法により、数十μmの微小部において異物を採取することなく、非破壊による二次元的な組成画像の可視化を行い、微小部の組成解析が可能な技術も確立した。

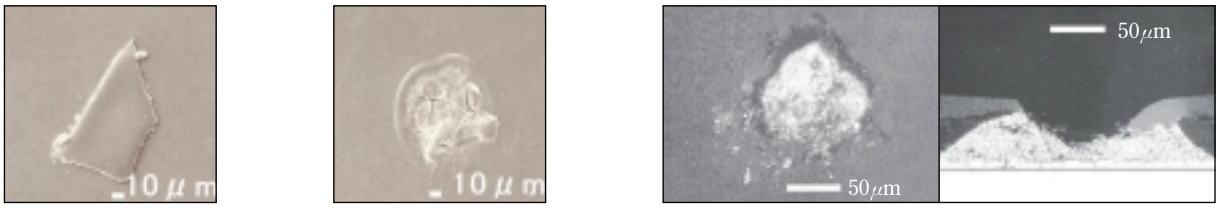
## 1. 緒　言

塗膜欠陥の大部分を占める塗面異常において微小異物に起因する場合が多い。この微小異物や原因物質を特定することは、塗料の信頼性の確保や塗料の開発・改良において、非常に重要な課題である。通常、塗膜中の欠陥部や微小異物の分析は、形態観察および顕微赤外分析装置や電子線マイクロアナライザーで行なわれているが、より詳細に組成を同定するためには、欠陥の原因となっている異物を正確に採取し同定する分析技術が重要となる。

そこで、目的とする微小異物を精密にサンプリングする技術を中心にそれらの観察および同定技術を確立したので報告する。

### 1.1 一般的な微小異物

塗膜欠陥の原因となる微小異物には、外部環境から塗料製品に混入あるいは接触付着することにより生じる外的要因の異物と、塗料組成物が変質により生じる内的要因の異物がある。このような塗膜欠陥を生じさせる微小異物は塗膜中で多様な形態を示している。例えば、塗膜表面に汚染




塗膜表層に異物が存在する　　塗膜表層に異物が存在し ワレが生じる　　塗膜内部に異物が存在し、凹状態になる（左側：表面、右側：断面）

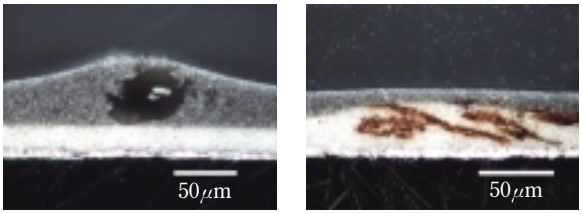
図1　塗膜表面および断面の異物の形状（SEM写真）

物が付着している状態や、異物が原因による平滑性不良、さらにワレの発生や、析出物が内部に堆積し塗膜が欠落する状態など様々な形態が確認されている（**図1**）。これら微小異物の組成を同定することで、塗膜欠陥の原因の解明と対応が可能になる。

### 1.2 塗装工程における異物の混入

塗膜中の微小異物は、明らかに塗膜表面からの異物として確認できる場合と、塗膜下層に存在し上層の塗膜が形成される際の流動性により、わずかな膨らみで抑えられ認識できない場合とがある。更に、異物の組成が、塗料中の樹脂が何らかの理由により不溶化したゲル化物や塗装環境の副資材質などの場合もある。現実に塗料製造現場や塗装ラインで生じている異物の主な原因としては、環境からの混入や、接触付着、塗料原材料、塗料組成物由来の変質物などが大半を占めている（**図2**）。

これら微小異物の精度の高い分析の為に，目的物質である微小異物の採取技術と組成の同定方法について検討を行ったので報告をする。




樹脂が不溶化した ゲル化物質　　排水（ドレイン）からの 藻類の飛散

図2　塗膜中の異物

## 2. 実　験

### 2.1 観察法

微小異物や塗膜の形態観察には、デジタルマイクロスコープ（キーエンス製ＶＨＸ１００）と電子線マイクロアナライザー（日本電子製ＪＸＡ８１００）を用いた。この電子線マイクロアナライザー（ＥＰＭＡ）は、形状・形態観察装置である走査型電子顕微鏡装置（ＳＥＭ）と元素分析装置が一体化され、微小部の観察と元素分析が可能であるため、表面・局所の分析に広く使用されている分析法である。本ＥＰＭＡはＳＥＭと同様に二次電子による形態観察、反射電子の原子番号依存性を利用した組成像の観察と共に、電子線照射によって発生する特性Ｘ線を利用して点分析（定性）、線分析（一元的元素濃度分析）、面分析（二次元的元素濃度分析）などの元素分析ができる。一般的に、数μｍから１０μｍ程度の大きさの分析対象物を０．０１～０．１％程度の検出限界で分析が行なえる。この様な特徴から塗膜の表面や断面の微小異物や欠陥部の分析に広く利用されている（**図3**）。

図3　電子線マイクロアナライザー（EPMA）

### 2.2 サンプリング法

従来、微小異物は、顕微鏡を使用し手作業により採取していた。数百μｍ以上の異物は、塗膜表面から精密針等を使用し採取していたが、塗膜中に埋没している時や数十μｍの微小な異物の採取は困難であった。そこで塗膜中に埋没する数百μｍ以下の微小異物の形態や組成について分析を可能にするため、塗膜中から微小異物だけを採取する技術の検討を

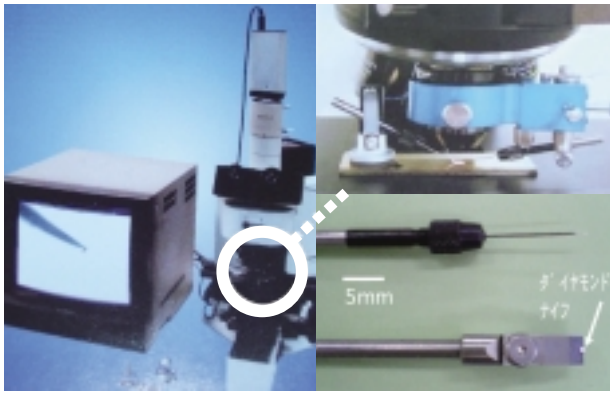



図4　微小部サンプリング装置（ST JAPAN製EZ―PICK）

行なった。塗膜中に完全に埋没している微小異物を採取する方法は、塗膜の表面から段階的に切り出しが可能である装置（**図4**：ＳＴ ＪＡＰＡＮ製ＥＺ－ＰＩＣＫ）を用いた。

この手法により採取された試料は、顕微－ＦＴＩＲ（ＢＩＯ－ＲＡＤ製ＦＴＳ－６０００、アクセサリー：ＵＭＡ－５００）において測定を実施した。

### 2.3 試　料

塗膜表面のみではなく、塗膜内部に存在する微小異物成分をより詳細に分析同定するため、異物が被われる樹脂層の組成を精密に分析する必要がある。そのため、黒色異物を塗膜中に内在させて作成した多層薄膜の塗装フィルム（**図5**）を試料として用い、各層の組成の同定を行った。多層薄膜の各層間は混層し接着しているため顕微鏡下での手作業により各層を剥がすことができない。これら各層について上述の装置を用いて各層の採取を行った。また、多層薄膜の塗装フィルムに埋没しているブツの採取および組成解析も行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 多層塗膜の分析結果

多層薄膜の塗装フィルムの表層から切り出しを行ない、各層の構成成分の解析をおこなった。初めに前述の装置のサンプリングツールにダイヤモンドナイフを装着し、水平（薄層状）に切り出すことで、各層の塗膜成分を得ることが可能であった（**図6**）。

次に、切り出した薄膜は、顕微－ＦＴＩＲにより測定を行った(**図7**)。切り出したクリヤー塗膜および第１塗膜から第３塗膜層の組成は、各層の構成主成分を示しており、クリヤー塗膜はエポキシ樹脂組成、第１塗膜層はポリエステル組成、第２塗膜層はポリエステルと僅かなポリウレタンと僅かな顔料（白、黒）を含む組成、第３塗膜層は酸化チタン（チタン白）とポリエステルの組成であることが判定された。これら

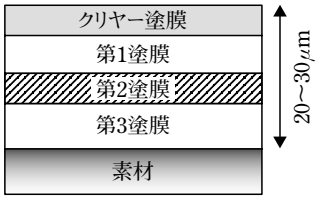



図5　社内試作塗装フィルム

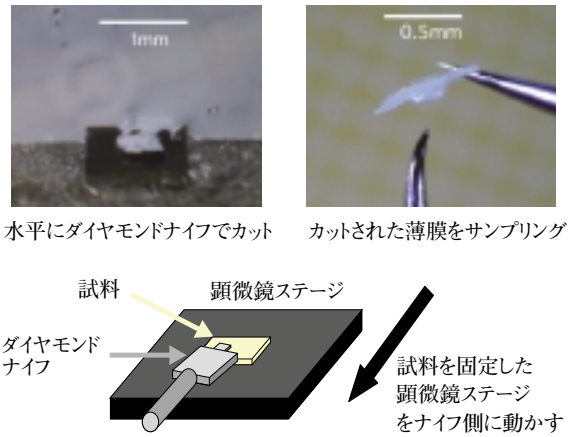



図6　多層塗装フィルム表面のサンプリング

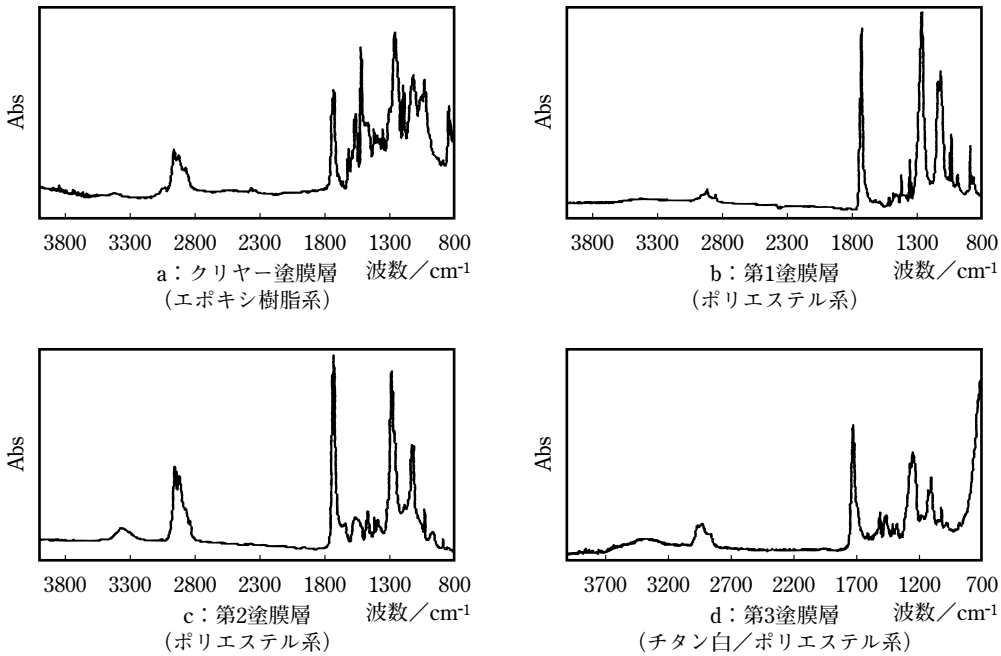
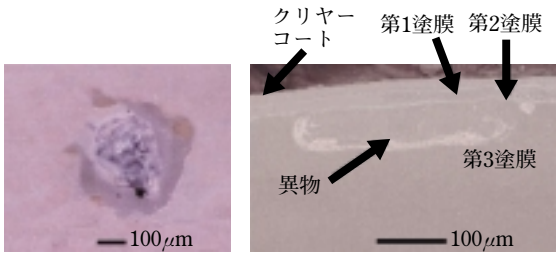



図7　多層塗装フィルムの各層の赤外スペクトル

薄膜を測定した赤外スペクトルから多層塗膜における各層の正確な組成を同定することが可能になった。

### 3.2 異物の分析結果

多層塗装フィルムに存在する異物の形状を**図8**に示した。この異物は、約３００μｍの大きさの黒色物質であり、第２塗膜と第３塗膜の層間に存在していた。




多層塗装フィルム表面の異物の形状　　多層塗装フィルム断面の異物の形状（SEM写真）

図8　多層塗装フィルム中の異物の形態

多層塗装フィルムを塗膜表層から段階的に切り出し、この異物を採取し光学顕微鏡で形態を観察したのち、顕微－ＦＴＩＲによる測定を行った。観察の結果、採取された異物物質は約２００～３００μｍの不定形の黒色凝集物であった。この異物物質の赤外スペクトル（**図９**）からポリエステルとポリウレタンの弱い吸収が確認され、赤外スペクトルのアルキル基の強度は異なるが、第２塗膜層とほぼ同一の吸収を示した。以上のことから、この異物は黒色顔料を含んだ第２塗膜成分の凝集物であると同定できた。

### 3.3 赤外イメージング法による微小異物の分析

数μｍの非常に微小な異物は採取による分析では、異物部周辺の物質の影響により解析が困難であったが、最近、顕微ＦＴ－ＩＲでＡＴＲ測定によるイメージングシステムが開発された。このイメージング法が微小異物に対する組成解析法としての有用性を検討した。この分析法は、一回のＡＴＲ測定により４４μｍ×４４μｍの広範囲に対して、ピクセル分解能約1.4μｍ（素子数１０２４ピクセル）の微小領域での分析が可能である。そこで、５～１０μｍの大きさの微小異物を点在させたアクリル樹脂系塗膜を作成し、観察部位の全体を一回で測定した。その結果、短時間に、微小異物の赤外イメージを二次元的な画像として可視化でき微小部での組成解析等の化学情報が得られ有用な方法であることを確認した（**図10**）。

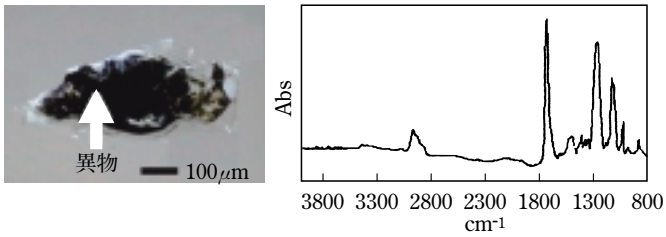



図9　サンプリング後の異物の形状と赤外スペクトル

## 4. 結　論

これまで分析が困難であった塗膜中の微小異物は、本サンプリング手法を用いて、正確かつ精密に切り出す技術が確立できたこと、その多層塗膜の各層の組成および膜中に埋没した異物成分の詳細な分析解析も可能になった。更に、赤外イメージング法による塗膜表面の微小部における解析法として、これまでにない二次元的な組成画像の可視化が可能であり、塗膜における微小部の詳細解析に有用であることを確認した。

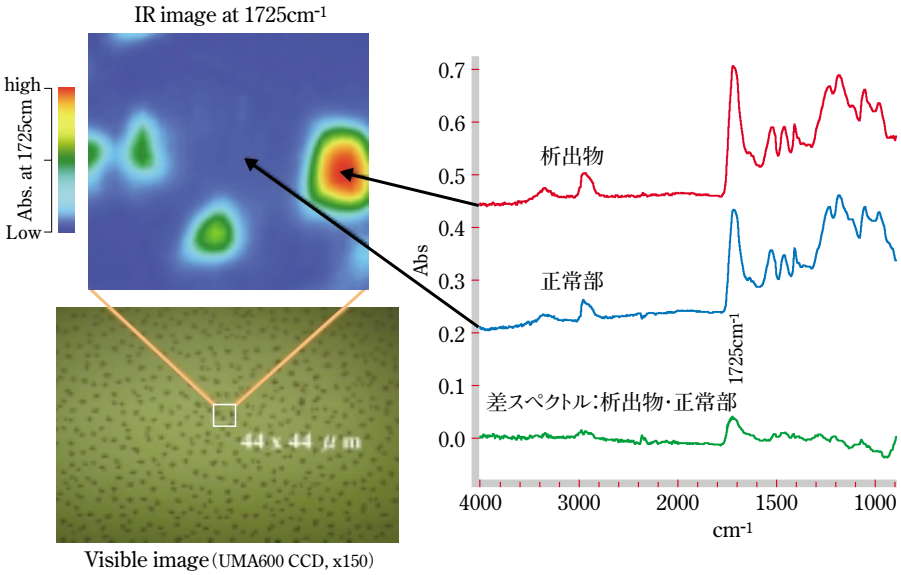



図10　アクリル樹脂系塗膜の異物分析（デジラボ製:高速FTIRイメージングシステム）