

研究結果報告書

平成 30 年 3 月 9 日

<研究課題> 交通事故鑑定に資する光輝材を用いた自動車塗膜片の新規車種特定法の開発

代表研究者 高知大学教育研究部人文社会科学系教育学部門
講師 西脇 芳典

【まとめ】

顕微 FT-IR、SEM-EDS を行った後、放射光マイクロビーム蛍光 X 線法(μ -SR-XRF)によるマイカ光輝材に着目した自動車塗膜片の異同識別を行った。SEM-EDS により、マイカを 3 グループに分類できた。 μ -SR-XRF により、多くの微量元素を検出できた。Sr/Ba の X 線強度比は高い再現性を示した。SEM-EDS と μ -SR-XRF を組み合わせることで高精度異同識別が可能になった。

1. 研究の目的

自動車塗膜に含有する光輝材を車種特定のための新しい指標として用いる新規交通事故鑑定法を開発することを目的とした。自動車・塗料メーカーは次々と新たな光輝材を開発しており、その種類は多彩である。車種とその年式を特定できる可能性がある。光輝材はパールマイカとメタリックの 2 つに大別される。パールマイカには、天然雲母・合成雲母・ガラス・アルミナの薄片があり、さらに光干渉能を高めるためナノ酸化チタン・酸化鉄などで被膜される。天然雲母は天然由来の不純物を含み、有用な識別指標になりうる。メタリックはアルミニウム薄片であり、酸化が起こらないようにジルコニウム・クロム・モリブデンによって被膜される。また、着色するために酸化チタン・酸化鉄などで無機被膜を形成させることが知られている。しかし、光輝材の粒径は数十マイクロ～数百ナノメートルであり、その中の微量な不純物・被膜由来の成分を実験室の装置で分析するのは事実上不可能なため、従来法では光輝材の成分情報を全く考慮していない。本研究は高輝度放射光を用いて、光輝材に含まれる成分を高感度・高精度に分析し、光輝材から車種・年式を特定することを目指した。

2. 研究方法と経過

2-1 前処理

試料には、年代と車種が分かっている国産のパールマイカ自動車塗膜片 16 種を用い

た。サンプル番号は任意に PM1-16 と付した。その試料について、マイクロトームを用いて作成したマイクロトーム薄片と各層から取り出した単一層片を作成した。マイクロトームの作成は、まず塗膜片をニフトコ芯に固定し、断面が見られるようにマイクロトームで厚さ 3 μ m 程度に切断した。典型的なマイクロトーム薄片を図 1 に示す。の実体顕微鏡で観察に不必要なニフトコ芯を取り除いたり不必要な部分をメスで切ったりすることで試料のみの状態にし、ピンセットで摘んでメタノールに泳がせることでコンタミネーションを防いだ。単一層片は、1~2 mm 四方程度に切断した塗膜片の上塗り側をスライドガラスに接着させ、サンドペーパー(#2000)で試料全層が露出するように斜めに削った。実体顕微鏡で観察しながら各層が混在しないようにメスで単層のみを取り、ローラーナイフで薄く伸ばした。典型的なマイカ層の単一層片を図 2 に示す。

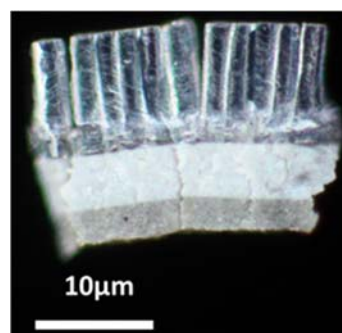


図 1. 典型的なマイクロトーム薄片

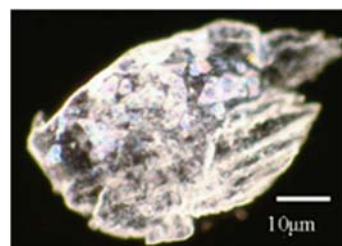


図 2. 典型的なマイカ層の単一層片

2-2 SEM-EDS と顕微 FT-IR 測定

SEM-EDS 測定は、高知大学海洋コアセンターに設置の日本電子社製 JSM-7600F を用いた。マイクロトーム薄片および単一層片を真鍮管の上にカーボンテープを貼り、炭素蒸着した後、反射電子像・二次電子像・元素マッピング図を取得した。

顕微 FT-IR 測定は、高知大学海洋コアセンターに設置の日本分光株式会社(JASCO)製 IRT-3000 を用いた。マイクロトーム薄片および単一層片を BaF₂ 板上に乗せ、透過法により測定した。

2-3 μ -SR-XRF 測定

μ -SR-XRF は、SPRING-8 BL05XU において行った。測定したビームラインの試料周りの写真を図 3 に示す。単色化した 20 keV X 線を KB ミラーで集光した 3.1 $\mu\text{m(H)} \times 2.0 \mu\text{m(V)}$ のビームを用いた。蛍光 X 線は、SDD によって計測した。1 点あたり 100 秒測定した。サンプルホルダーには 4 cm 角の亚克力板に 3.0 cm \times 0.5 cm の長方形の穴を 2 つ開けたものを使用した。SEM 用カーボンテープを長方形の穴を橋渡しするように貼り、微細片をそのカーボンテープ上に保持した。再現性を確認するため、1 試料につき測定場所を変えて 3 点分析した。

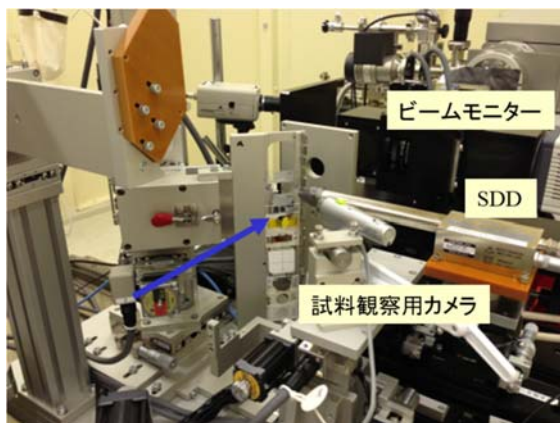


図 3. ビームラインの試料周りの写真

3. 研究の成果

3-1 顕微 FT-IR

マイカ層とベースコート層から得られたスペクトルを図 4、5 にそれぞれ示す。試料のスペクトルに共通した特徴として、高波数側から順に 3650~3150 cm^{-1} の間になだらかで幅の広いピークが 1 つ、3150~2650 cm^{-1} に強いピークが 1 つ、1730 cm^{-1} 前後に強いピークが 1 つ、1550 cm^{-1} 前後にピークが 1 つ、1500~1350 cm^{-1} の間にピークが 2 つ、1170 cm^{-1} 前後にピークが 1 つ、815 cm^{-1} 前

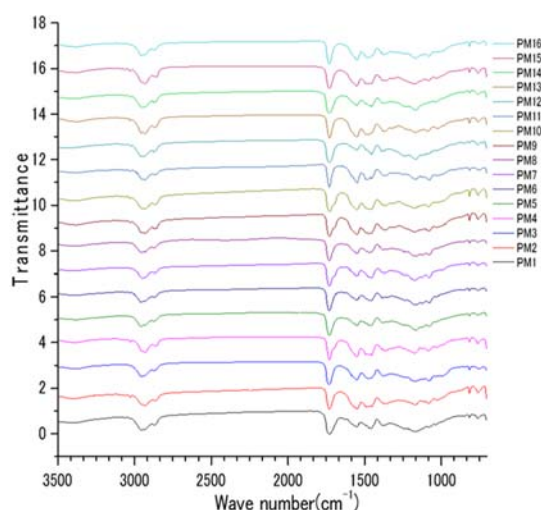


図 4. マイカ層の FT-IR スペクトル

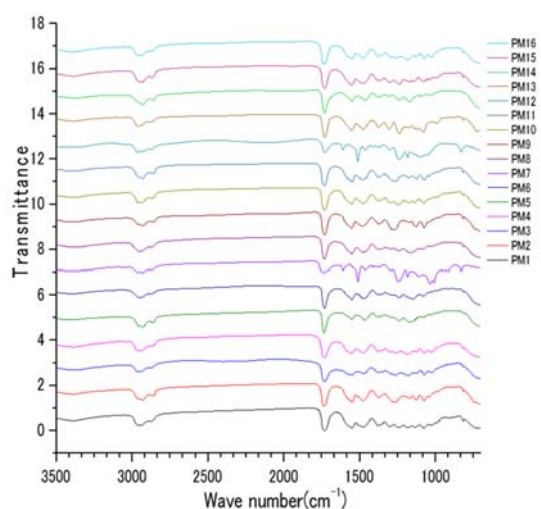


図 5. ベースコート層の FT-IR スペクトル

後にピークが 1 つ、760 cm^{-1} 前後にピークが 1 つあることが認められた。また、1700 cm^{-1} のピーク、1100~1050 cm^{-1} のピーク、1050~1000 cm^{-1} のピークなど、ピークが微弱であったり他のピークの肩になってしまっていたりしてピークの断定が難しいものもあった。この中から、ピークの存在を断定でき、有機成分として官能基を特定できるものは、高波数側から順に 3650~3150 cm^{-1} のピークが OH、3150~2650 cm^{-1} のピークが CH、1730 cm^{-1} 前後のピークがケトン、1350~1560 cm^{-1} の間に 2 つのピークがあることで CH 変角、760 cm^{-1} 前後のピークでベンゼン置換体、1550 cm^{-1} と 810 cm^{-1} にピークがあるため、トリアジン環であることがわかった。従って、試料の有機成分には、OH、CH、ケトン、ベンゼン置換体、トリアジン環が共通していることがわかった。異なる特徴的なピークとして、750~700 cm^{-1} のピークがあった。

これらのピークにより、マイカ層試料 16 種類における識別率を計算した。 $^{16}C_2$ で 120 通りの組み合わせがあり、 $750\sim 700\text{ cm}^{-1}$ のピークが無いものが 13 試料とピークがあるものが 3 試料であるので、それぞれ識別不可能なものが $^{13}C_2=78$ 通りと $^3C_2=3$ 通りで 81 通りであった。これにより識別率は 32.5 %であった。現在、警察で行われている主要な分析である顕微 FT-IR によるマイカ層の識別力は、非常に低いことが明らかになった。

3-2 SEM-EDS

種類について、マイカに着目して SEM-EDS で測定した結果、3 グループに分類することが

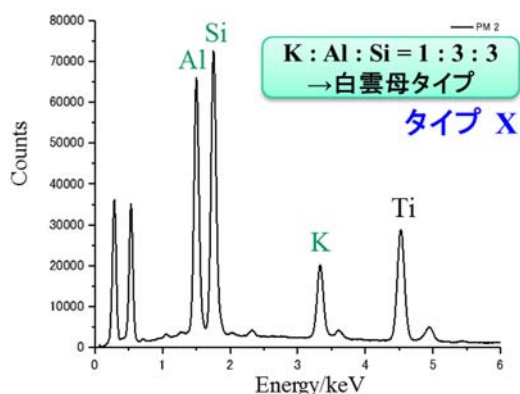


図 6. X タイプの特性 X 線スペクトル

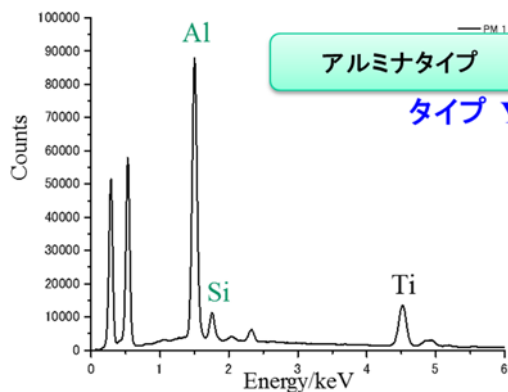


図 7. Y タイプの特性 X 線スペクトル

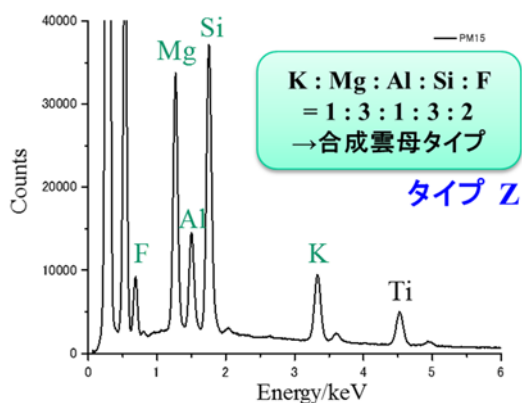


図 8. Z タイプの特性 X 線スペクトル

できた。白雲母 ($KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$) のタイプ 5 種類を X タイプ、アルミナタイプ 10 種類を Y タイプ、合成雲母 ($KMg_3(AlSi_3)O_{10}F_2$) のタイプ 1 種類を Z タイプと付した。代表的な X、Y、Z 光輝剤の特性 X 線スペクトルを図 6-8 にそれぞれ示す。

X タイプの主成分は白雲母 ($KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$) であるため、組成式が $K:Al:Si=1:3:3$ に近いピーク強度を有し、Ti がすべての試料から検出された。Y タイプは Al を主成分とし、Si、Ti が全ての試料から検出された。Z タイプの主成分は合成雲母 ($KMg_3(AlSi_3)O_{10}F_2$) であり、組成式から $K:Mg:Al:Si=1:3:1:3$ に近いピーク強度を有し、Ti がすべての試料から検出された。

3-3 μ -SR-XRF

SEM-EDS により、マイカの種類を行った上で、マイカ 1 粒子ごとに μ -SR-XRF を実施した。BL05XU ハッチ内に設置した顕微鏡カメラでマイカ粒子を明瞭に確認できた。マイカ粒子を確認しながら分析することが可能であった。各試料のマイカ粒子から検出された元素

表 1. マイカ粒子から検出された元素

試料番号	マイカ層から検出された元素	マイカタイプ
PM1	Ti Ba Fe Zn Br Sr Zr	Y
PM2	K Ti Ba Fe Zn Rb Sr Zr	X
PM3	K Ti Ba Fe Zn Rb Sr Zr	X
PM4	K Ti Ba Fe Rb Sr Zr	X
PM5	Ti Ba Fe Br Sr Zr Nb	Y
PM6	Ti Ba Fe Br Sr Zr Nb	Y
PM7	Ti Ba Fe Br Sr Zr Nb	Y
PM8	Ti Ba Fe Br Sr Zr	Y
PM9	K Ti Ba Fe Rb Sr Zr	X
PM10	K Ti Ba Fe Rb Sr Zr	X
PM11	K Ti Ba Fe Rb Sr Zr	X
PM12	K Ti Ba Fe Zn Rb Sr Zr	X
PM13	K Ti Fe Zn Sr Zr	X
PM14	K Ti Fe Zn Zr	X
PM15	K Ti Fe Zn Zr	Z
PM16	K Ti Ba Fe Zn Rb Sr Zr	X

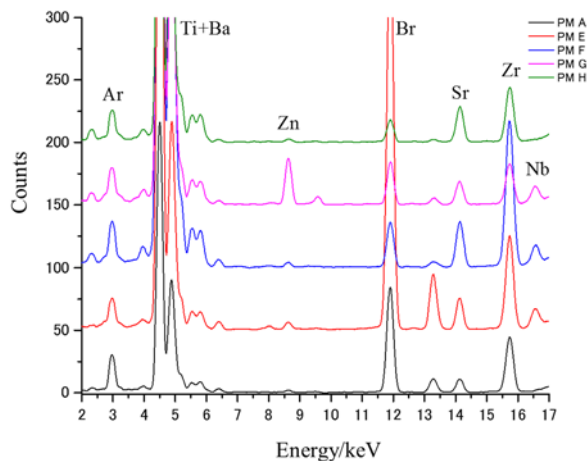


図 9. Y タイプのマイカ粒子の蛍光 X 線スペクトル

を表1に示す。例としてYタイプの蛍光X線スペクトルを図9に示す。

Tiは、マイカの光輝材としての機能を高めるために被膜された二酸化チタン由来であると考えられる。Baは、意匠性を向上させるために添加された硫酸バリウムに由来すると考えられる。硫酸バリウムは、マイカ層を塗装する際にマイカの並びが不均一になる現象(パールムラ)を防ぐ効果がある。マイカの組成式は、白雲母 $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ 、金雲母 $KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ 、合成雲母 $KMg_3(AlSi_3)O_{10}F_2$ である。Kは1族元素であるため、他の1族元素を不純元素として含有すると考えられる。従って、Rbはマイカ由来であると推測される。また、Zrはマイカの表面処理のために添加された金属酸化物由来の元素であると判断した。Brは、マイカ周辺樹脂に由来する元素であると考えられる。16試料中13試料で検出されたSrは、Baと同じ2族元素に分類される。このことから、Srはパールムラを防ぐために添加されたBaSO₄に由来すると考えられる。BaとSrは同族元素であり相関が高いと考えられたため、Ba L_γ線のX線強度をSr K_α線のX線強度で除したBa/Sr X線強度比を比較に用いた。Ba/Sr X線強度比の平均値、標準偏差および相対標準偏差(RSD)を図10に示す。Ba/Sr X線強度比のRSD値は、10%以下と高い再現性を示した。Ba/Sr X線強度比は異同識別

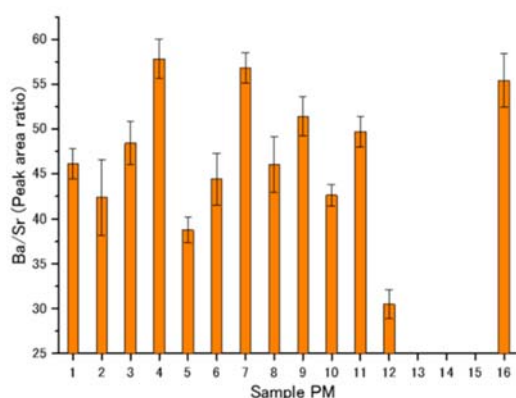


図10. Ba/Sr X線強度比の比較

のための有用な指標であることがわかった。全16試料のマイカ粒子による識別を行った結果、120通り中116通り(94.9%)が識別可能であった。

以上のことから、従来法の顕微FT-IR、SEM-EDSに μ -SR-XRFを付加させて用いることで、光輝材情報を利用した新規交通事故鑑定法を開発ことに成功した。また、SEM-EDSによるマイカ粒子の分類は、本研究によって初めて得られた成果である。実験室のSEM-EDSで実施できる方法なので、世界中の科学捜査研究所で活用できる汎用性の広い方法である。 μ -SR-XRFを用いれば、高精度なマイカ1粒子の微量元素分析が可能になることがわかった。マイカの微量元素情報は、パールマイカ自動車塗膜の異同識別精度を向上させる有用な指標であることが明らかになった。

本法は、これまで鑑定が困難であった自動車犯罪を解決するための極めて有効な手法である。実際の犯罪捜査に適用できるよう、更に精度を高めていきたい。

4. 今後の課題

本研究により、本法の核心的な技術が確立された。試料数を300点程度まで増やし、顕微FT-IR、SEM-EDS、 μ -SR-XRFの自動車塗膜光輝材データベースを構築する。実際の交通事故鑑定で利用できるよう高知県警察本部科学捜査研究所研究所と共同研究を行い、大規模データベース化を目指す予定である。

5. 研究成果の公表方法

国内外の科学捜査・分析化学関連の学会で報告を行う。また、Analytical chemistryやJournal of Forensic Sciencesなど科学捜査分野で注目度の高い学術雑誌に投稿する。

データが大規模化した時点で、犯罪抑止の観点から、プレスリリースする予定である。

以上