

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 9 月 11 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K01298

研究課題名(和文) 科学捜査のための自動車塗膜メタリック顔料のナノ構造解析と異同識別

研究課題名(英文) Nanostructure analysis and discrimination of metallic pigments in automotive coating films for forensic investigation

研究代表者

西脇 芳典(Nishiwaki, Yoshinori)

高知大学・教育研究部人文社会科学系教育学部門・准教授

研究者番号：50632585

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：自動車塗装片の識別は、交通犯罪の解明に重要である。しかし、証拠サンプルの微細化により、自動車塗装を構成する有機ポリマーの識別に用いられるFT-IR分析では異同識別が困難なケースが増加している。近年、意匠性の向上のため、光輝剤としてメタリック顔料を含有する自動車塗膜が増加している。本研究では、放射光蛍光X線分析を用いたメタリック顔料の微量元素成分やナノ構造に着目した新しい自動車塗装片の非破壊識別法を開発することを目的とした。その結果、本法により従来のFT-IRデータベースを凌駕した自動車塗料片の異同識別が可能であることを明らかにできた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、有機高分子によって識別していた自動車塗膜片を、放射光蛍光X線分析を用いて無機物であるメタリック顔料で行うことで、さらに詳細な異同識別を可能にした。安全・安心な社会の実現のため、表面近傍層だけでも車種特定が可能な新たな手法を開発することができた。本研究で開発した手法は多くの微細科学捜査試料の鑑定にも応用でき、社会の安心・安全に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Discrimination of automobile paint fragments is important for clarifying traffic crimes. However, due to the miniaturization of evidence samples, FT-IR analysis, which is used to identify organic polymers that make up automotive coatings, often fails to discriminate between different types of polymers. In recent years, to improve the design, the number of coating films containing metallic pigments as a brightening agent is increasing. In this study, a new nondestructive discrimination method focused on the trace element components and nanostructures of metallic pigments was developed for the discrimination of automobile paint fragments by X-ray fluorescence using synchrotron radiation. It was found that this method enables us to discriminate automotive coatings far better than the conventional FT-IR database.

研究分野：法化学

キーワード：科学捜査 自動車塗膜 異同識別 X線分析 マイクロビーム 蛍光X線 微量元素 メタリック顔料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

自動車塗膜片は、交通犯罪を解明するための重要な証拠試料である。近年、塗膜性能向上のため、事件現場に遺留される自動車塗膜片は非常に微細である上、層構造を持つ塗膜の表面近傍層のみが採取され、分析が困難なケースが増加している。一般的に、自動車塗膜は表面からクリアー層・着色ベース層・中塗層・下塗層の多層構造を有する。意匠・機能性を高めるため、着色ベース上または内に光輝材であるメタリック顔料を含むものが増えている。図1に自動車塗膜片の層構造とその主な成分を示す。メタリック顔料は、粒子径数十～数 μm オーダー、厚さ $1\mu\text{m}$ 以下の雲母・アルミニウムフレーク・アルミナ等の鱗状基材に金属酸化物を数十～数 nm 皮膜したナノ構造を持った無機物である。

通常、警察では車種特定のため、顕微鏡検査、顕微分光分析、顕微フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR)、X線マイクロアナライザー分析 (EPMA) を行っている。特に FT-IR は自動車塗膜分析の最も主流な手法であり、自動車塗膜に含まれる有機高分子を分析する。警察により国内外の自動車塗膜の膨大な FT-IR ライブラリーが構築され、車種特定の強力なツールとして活用されている。しかし、表面近傍層であるクリアー層、メタリック顔料を含むベース層のみが遺留された場合、FT-IR ライブラリーを用いても車種特定は困難である。使用される有機高分子の種類は限られており、表面近傍層だけの識別力は高くない。全ての層構造が遺留されていれば、その組合せから約 98% が特定可能であるが、表面近傍層だけの場合 50% 以下の特定になるため、ひき逃げ等の交通事故で逃げ得を許している。平成 26 年度犯罪白書によれば、平成 25 年度のひき逃げ件数は 9,699 件で解決できたのはわずか 50% である。解決できなかった事件の内、自動車塗膜片による車種特定が不可能だったことが原因のものは、その約 75% と言われている。安全・安心な社会の実現のため、表面近傍層だけでも車種特定が可能な新たな手法が強く求められている。自動車塗膜に使用される有機高分子は、20 種類程度である。一方、自動車塗膜に使用されるメタリック顔料は、鱗状基材・粒子径・皮膜金属酸化物の種類の組み合わせから、100 種類以上ある。更に、性能向上のために添加されたり、精製されずに残留したりする多くの微量元素を含有する。有機高分子よりメタリック顔料の方が種類が多く有利だが、メタリック顔料の微量元素成分・ナノ構造情報は異同識別に用いられていない。メタリック顔料による異同識別が可能になれば、ひき逃げ事件の解決率を 80% 以上に引き上げることが可能になる。メタリック顔料の微量元素成分・ナノ構造情報を用いた異同識別を行うには、高感度・高分解能な元素分析法および構造決定法が必要である。放射光蛍光 X 線分析 (SR-XRF) は非破壊、高感度にマイクロオーダーの微細なサンプルに含まれる微量元素を明らかにできる手法である。また、サンプルステージを移動させることで、自動車塗膜の元素イメージングを実施できる。SR-XRF は本研究のために最適な分析法であると判断した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、SR-XRF を用いてメタリック顔料の微量元素成分・ナノ構造情報を総合的に活用した自動車塗膜片の新規非破壊異同識別法を確立することである。

3. 研究の方法

【従来法による異同識別の評価】

自動車塗膜 100 点を斜めに削り、層構造を明らかにした後、顕微鏡下でメスを用いてメタリック顔料を含む層の微細片を採取した。図1に斜めに削り、層構造が露出した状態の自動車塗膜片を示す。従来法による測定を行い、従来法で識別が可能な試料と不可能な試料に分別した。実施する従来法を以下に示す。

顕微鏡検査

顕微鏡検査により、顔料粒子の粒子径および干渉縞観察を行った。

顕微分光

金属顕微鏡に分光器を取り付けて作成した顕微分光装置により、色測定を行った。

FT-IR

顕微 FT-IR 装置により、高分子物の種類を明らかにした。赤外光が透過するよう、スライドガラス状でローラーを用い薄く伸ばした後、実施した。

SEM-EDS

光学顕微鏡では観察できない μm 以下の構造を観察し、EDSにより自動車塗膜の軽元素主成分元素を明らかにした。

【放射光蛍光 X 線分析による異同識別】

測定は高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリー (PF) BL4A、BL15A1、大型放射光施設 SPring8 BL05XU において、KB ミラーを用いたマイクロビーム蛍光 X 線分析を用いた。放射光源からの白色 X 線を Si (111) 二結晶モノクロメーターにより単色化した X 線を励起 X 線として

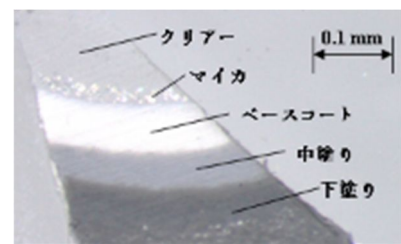


図1 斜めに削った自動車塗膜片
(5層構造, 上から2層目がマイカ層)

用いた。SPring8 BL05XU 測定の様子を図2に示す。ステージ上にサンプルホルダーをセットした後、分析を行った。試料が微細なため、分析点をマイクロ CCD カメラによってモニターで確認しながら測定を行った。蛍光 X 線は、入射光に対して 90° に配置されたシリコンドリフト X 線検出器を用いて大気中で計測した。測定時間は 1 点あたり 250 秒とした。

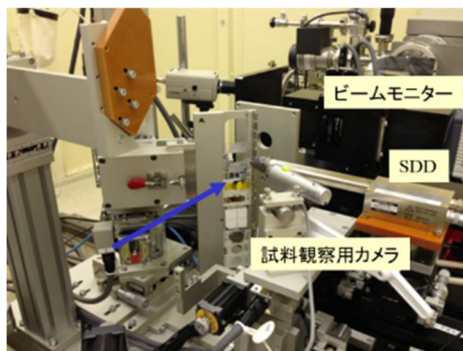


図2 SPring8 での測定の様子 (矢印は放射光 X 線を示す)

4. 研究成果

【マイカ塗膜片の分析】

白色パールマイカ塗膜マイカ層微細片の SR-XRF を行い、異同識別を試みた。マイカ層微細片の XRF スペクトルの例を図3に示す。以下に検出された元素の蛍光 X 線ピークが近接した場合の判断基準を示す。Ti の K 線 (4.551 keV) と K 線 (4.932 keV) は Ba の L 線 (4.466 keV) と L 線 (4.828 keV) と重なる。このため、Ba および Ti の有無の判断には注意が必要である。Ba の有無は Ba の L_{γ} 線 (5.531 keV) で判断した。一般的に、K 線と K 線の X 線強度の比は 5:1、L 線と L 線と L_{γ} 線の X 線強度の比は 10:8:1 である。このため、Ti の有無については 4.5 keV 付近のピークの X 線強度が Ba の L_{γ} 線の 10 倍より大きい場合は、Ti も含有していると判断した。Ba の L_{γ} 線が検出されず、4.5 keV 付近にピークが検出された場合は、Ba は含有せず Ti が含有していると判断した。マイカ層から、Ti、Ba、Fe、Zn、Br、Sr、Zr が検出された。各試料から検出された元素を表1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る硫酸バリウム由来していると考えられる。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 (吹きムラ) やクリアー層を塗装する際にマイカが流動・浮遊して不均一な並びになる現象 (戻りムラ) を防ぐ効果がある。このようなムラは「パールムラ」(メタルムラ)と呼ばれ、塗装の発色状態の悪化を招く。マイカの組成式は、白雲母 (タイプ X) が $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ 、金雲母が $KMg_3(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ 、合成雲母 (タイプ Y) が $KMg_3(AlSi_3)O_{10}F_2$ 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、1 族元素である 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、マイカ周辺の樹脂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 $BaSO_4$ に由来していると考えられる。図4にタイプ X とタイプ Y の SEM-EDS スペクトルを示す。図に示す通り、スペクトルピーク強度が化学量論比と良い一致することから、SEM-EDS スペクトルからマイカ種の推定が可能であることが示唆された。

検出された元素比較から異同識別を試みた結果、120 通り中 101 通り (84.2%) が識別可能であった。更なる識別のため、規格化 X 線強度を用いた検討を行った。Ba と Sr は同族元素であり相関が高いと考えられるため、Ba L 線の X 線強度を Sr K 線の X 線強度で除した Ba/Sr 規格化 X 線強度を比較に用いた。Ba/Sr の規格化 X 線強度の平均値、標準偏差、および相対標準偏差 (RSD) を表2に示す。

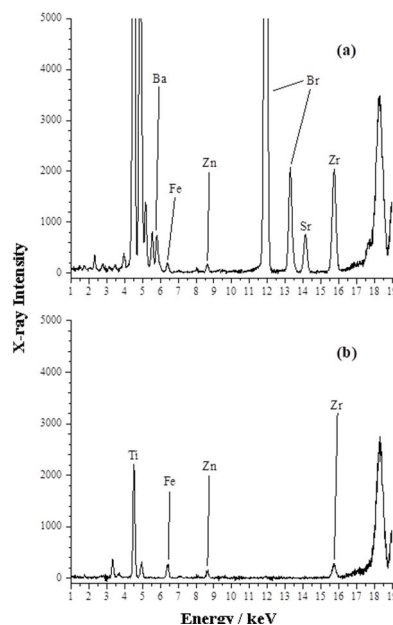


図3 マイカ層の SR-XRF スペクトル: (a) Ba 含有タイプ; (b) Ba 無タイプ

表1 マイカ層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						
PM1	Ba	Fe	Zn	Br	Sr	Zr	
PM2	Ba	Fe	Zn		Rb	Sr	Zr
PM3	Ba	Fe	Zn		Rb	Sr	Zr
PM4	Ba	Fe			Rb	Sr	Zr
PM5	Ba	Fe		Br	Sr	Zr	
PM6	Ba	Fe		Br	Sr	Zr	
PM7	Ba	Fe		Br	Sr	Zr	
PM8	Ba	Fe		Br	Sr	Zr	
PM9	Ba	Fe			Rb	Sr	Zr
PM10	Ba	Fe			Rb	Sr	Zr
PM11	Ba	Fe			Rb	Sr	Zr
PM12	Ba	Fe	Zn		Rb	Sr	Zr
PM13		Fe	Zn		Sr	Zr	
PM14	Ti	Fe	Zn			Zr	
PM15	Ti	Fe	Zn			Zr	
PM16	Ba	Fe	Zn		Rb	Sr	Zr

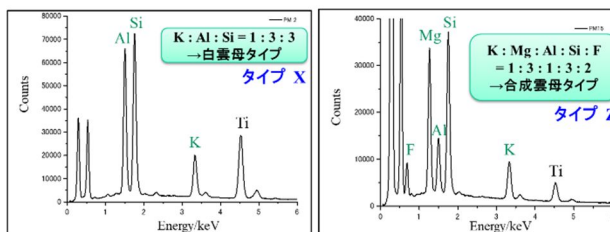


図4 マイカ粒子の SEM-EDS スペクトル

Ba/Sr の規格化 X 線強度の RSD 値は 10%以下と高い再現性を示した。Ba/Sr の規格化 X 線強度は識別のための極めて有用な指標であると言える。そこで Ba と Sr が検出された 13 試料について、Ba/Sr の規格化 X 線強度を用いて識別を行った結果、78 通り($^{13}\text{C}_2$)中 55 通り(70.5%)が識別可能であった。検出された元素の比較と Ba/Sr の規格化 X 線強度を組み合わせて用いて、全 16 試料の識別を行った結果、120 通り中 116 (94.9%) 通りが識別可能であった。

【メタリック塗膜片の分析】

シルバーメタリックのメタリック層について、分析を実施した。メタリックは鱗状高純度アルミニウム(化学表面処理)とされており、アルミニウム純度は 99%以上とされている。表面処理には TiO_2 被膜が一般的である。メタリック層の樹脂部について、顕微 FR-IR 分析した結果を図 5 に示す。分析したサンプルはピーク A、B の有無によって、グループ X(ピーク A+B)、グループ Y(ピーク B のみ)、グループ Z(ピーク A、B いずれもなし)の 3 グループに分類された。現在警察で最も利用されている顕微 FT-IR の識別力は単層だと高いことがわかる。図 6 に SEM-EDS の結果を示す。反射電子像、Al マップ像によりメタリック粒子を明瞭に確認することができた。サンプルは、SEM-EDS スペクトルにより、グループ I (Ba (有)タイプ)とグループ II (Ba 無タイプ)の 2 つに分類された。S、Ba はマイカと同様にメタルダレ防止剤 BaSO_4 に由来すると考えられる。メタリック層について、SR-XRF 分析を実施した。SEM-EDS のグループ I と II の代表的な SR-XRF スペクトルを図 7 に示す。Al 合金に特有な Al と同族の Ga が粒子 1 粒から検出することができた。また、Al 合金中の 1%以下の微量元素として Ti、Cu、Fe、Zn、Pb、Sr、Zr が検出された。

これらの結果を表 3 に示す。表 3 に示す通り、FT-IR、SEM-EDS、SR-XRF を複合的に用いると本研究で用いたサンプル全てを識別することができた。

まとめ

本研究により、光輝材は自動車塗膜を高精度に識別するための豊富な情報を含むことが初めて明らかにされた。本研究によって SEM-EDS により使用されているマイカ種を化学量論比を用いて推定できることを見出した。SEM-EDS はほとんどの科学捜査研究所に備わる装置なので汎用性が高い技術である。従来の顕微鏡検査 顕微 FT-IR SEM-EDS の行ったうえで、SR-XRF を実施することで自動車塗膜鑑別が飛躍的に向上することがわかった。分析サンプル数を増やして信頼性を高め、検挙率向上に資する実用性の高い手法として確立したい。

表 2 マイカから検出された Ba/Sr 元素強度比の比較

試料番号	Ba/Sr 元素強度比	RSD(%)
PM1	0.461 ± 0.017	3.8
PM2	0.424 ± 0.042	9.9
PM3	0.484 ± 0.024	4.9
PM4	0.578 ± 0.022	4.0
PM5	0.388 ± 0.014	3.7
PM6	0.444 ± 0.029	6.6
PM7	0.568 ± 0.017	3.1
PM8	0.460 ± 0.031	9.4
PM9	0.514 ± 0.022	6.2
PM10	0.426 ± 0.012	6.7
PM11	0.497 ± 0.017	7.8
PM12	0.305 ± 0.016	6.1
PM16	0.554 ± 0.030	5.5
平均値 ± SD (n = 4)		

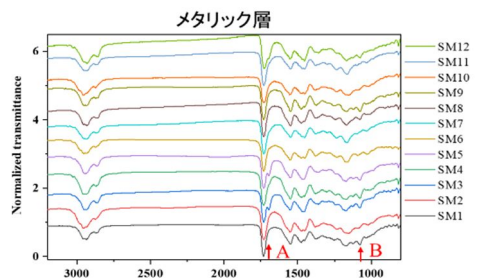


図 5 メタリック層の FT-IR スペクトル

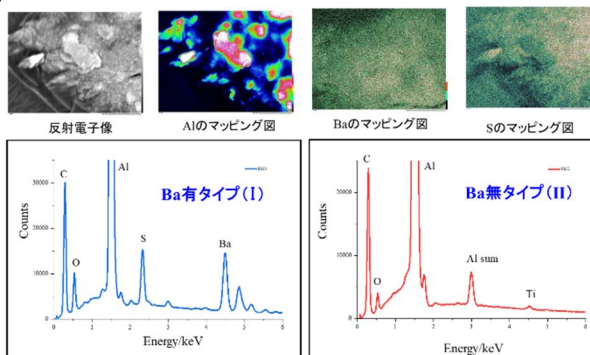


図 6 メタリック粒子の SEM-EDS スペクトル

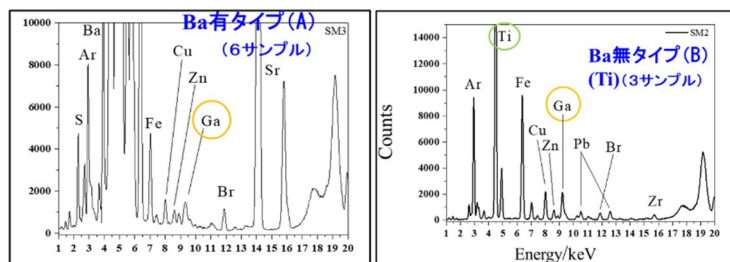


図 7 メタリック層の SR-XRF スペクトル

表 3 メタリック層の分析結果

	FT-IR	SEM-EDS	SR-XRF(main)	SR-XRF(trace)	メーカー
SM1	Y	I	A	Ga,Cu,Zn,Pb	ダイハツ
SM2	Z	II	B	Ga,Cu,Zn,Pb,Zr	ホンダ
SM3	X	I	A	Ga,Cu,Zn	ミツビシ
SM4	Y	I	A	Ga,Cu,Zn	スバル
SM5	X	I	A	Ga,Cu,Zn	ダイハツ
SM6	Z	II	B	Ga,Cu,Zn,Zr	ニッサン
SM7	Z	II	C	Ga,Cu,Zn,Sr,Zr	マツダ
SM8	Y	II	D	Ga,Cu,Zn,Sr	ミツビシ
SM9	Y	I	A	Ga,Cu,Zn,Pb,Sr	ダイハツ
SM10	Z	II	C	Ga,Cu,Zn,Sr,Zr	トヨタ
SM11	Z	II	B	Ga,Cu,Zn,Sr,Zr,Nb	トヨタ
SM12	X	I	A	Ga,Cu,Zn,Sr	ミツビシ

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nishiwaki Yoshinori, Takekawa Tomohiro	4. 巻 64(4)
2. 論文標題 Forensic Comparison of Automotive Aluminum Wheel Fragments Using Synchrotron Radiation X ray Fluorescence with 18 and 116 keV Excitation X rays	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Forensic Sciences	6. 最初と最後の頁 1034-1039
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/1556-4029.13974	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Y. Nishiwaki, S. Honda, S. Hayakawa
2. 発表標題 Forensic discrimination of automotive paint fragments based its mica particle information using SEM-EDS and synchrotron radiation micro x-ray fluorescence analysis
3. 学会等名 The 8th European Academy of Forensic Science Conference（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西脇 芳典, 本多 定男, 金田 敦徳, 近藤 涼介, 早川 慎二郎
2. 発表標題 放射光マイクロビーム蛍光 X 線法と SEM-EDS によるメタリック粒子を用いた自動車塗膜片
3. 学会等名 日本法科学技術学会第 24 回学術集会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西脇 芳典, 本多 定男, 金田 敦徳, 大和 拓馬, 早川 慎二郎
2. 発表標題 放射光マイクロビーム蛍光 X 線法と SEM-EDS によるマイカ粒子を用いた自動車塗膜片の異同識別
3. 学会等名 日本法科学技術学会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----