



XANESによるいぶし瓦表面炭素膜分析

福岡 修
あいち産業科学技術総合センター

1. 測定実施日

2014年9月17日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL7U
2014年11月5日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL7U
2014年12月24日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL7U

2. 概要

いぶし瓦表面の色と炭素膜質との相関を調べるため、炭素のX線吸収分光測定を行った。現代の銀色いぶし瓦の分析の結果、結合に起因すると思われる吸収強度にX線入射角度依存性が見られたのに対し、黒みを帯びたいぶし瓦ではその角度依存性が消失している様子が見られた。

3. 背景と研究目的

文化財建造物用のいぶし古色瓦(黒色)の需要が、近年の大幅修復工事向けで増えており、また艶なし黒色瓦として地域のかわら業界の新規製品開発として注目されている。しかし、従来の銀色いぶし瓦と異なる新しい製造工程であるため、古色瓦の再現も含め、生産効率の低さや製造時の環境負荷等解決すべき課題があり、その炭素膜の評価方法が確立できていない。古色瓦は、その膜厚や炭素状態を制御するため新規なプロセスの検討を必要とする。その為にいぶし瓦炭素膜の経年変化の評価方法として有効性が示されている⁽¹⁾、シンクロトロン光を用いた吸収スペクトル・光電子分光解析を古色瓦炭素膜の評価に用いる。シンクロトロン光評価方法を確立することにより、生産性や環境負荷等をクリアすることで企業による製品化も進めることができる。

4. 実験内容

BL7Uのラインを用いて、電子収量法にて炭素のX線吸収分光(K-edge)を測定した。X線吸収スペクトルについては、1s *の吸収ピーク、1s *ピークに注目し、炭素の結合状態について分析を行った。さらに、試料に対する

X線の入射角度を45°と90°で分け、結合状態の配向性についても調査を行った。

5. 結果および考察

いぶし瓦は、1150 程度の温度で素地を焼成した後、900 程度の温度でプロパンやブタンガスを流しながら燻化し、炭素膜を表面に付与することで得られる。現代の標準的な工程で製造されたいぶし瓦の炭素膜は銀色をしている。それに対し、燻化工程中に酸化処理を取り入れた古色瓦と言われる瓦は黒みを帯びている。本研究の測定試料として、この銀色いぶし瓦と古色瓦を用いた。さらに、プロセス条件と炭素膜質との相関を調べるため、ガラス上に燻化したもの、燻化の原料として松脂を用いたもの、いぶし瓦の後工程で、400 及び500 で酸化処理を行ったものを分析した。また、標準試料として高配向グラファイト(HOPG)、グラッシーカーボンを用いた。

Fig.1 にいぶし瓦2種(銀色いぶし瓦、古色瓦)、標準試料のC K-edge XANES スペクトルを示す。C K-edge XANES スペクトルにおいて285eV 付近に $1s^*$ 、289eV 以上に $1s^*$ のX線吸収が見られることが示されており⁽²⁾、本研究で用いた試料でもこれらを確認することができた。また287eV にC-O、288eV にC-Hの化学状態に起因すると考えられるX線吸収スペクトルも確認された。285eV 付近の吸収ピークについて、試料によってX線入射角度による変化が見られたものがあった。特に(a)HOPGは、構造上結合軌道が基板法線方向を向いており、90°入射で285eV 付近のX線吸収がほとんど見られないことを確認した。一方(b)グラッシーカーボンは構造異方性がないため、角度依存がほとんど見られていない。それに対し、(c)銀色いぶし瓦は入射角度90°に対し45°で285eV 付近

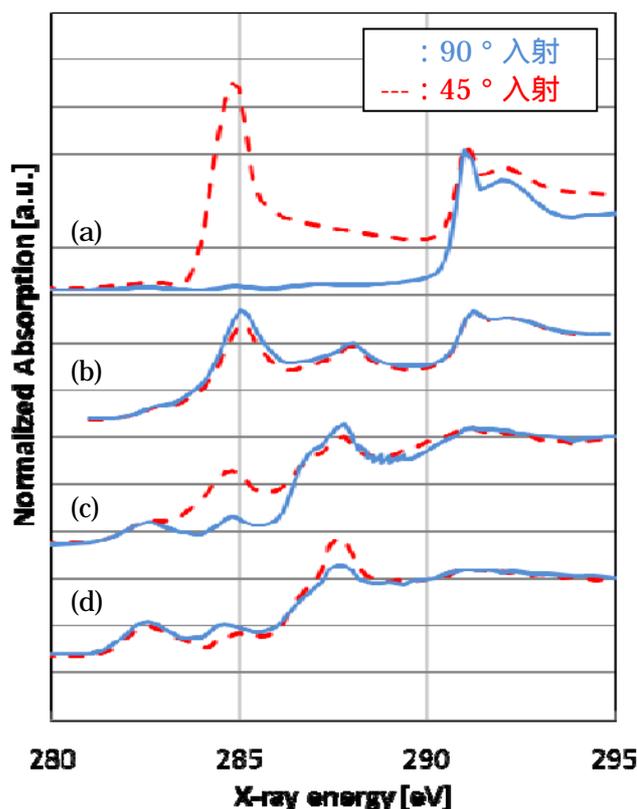


Fig.1 各種いぶし瓦及び標準試料のC K-edge XANES スペクトル
(a)HOPG、(b)グラッシーカーボン
(c)銀色いぶし瓦、(d)古色瓦

グラッシーカーボンは構造異方性がないため、角度依存がほとんど見られていない。それに対し、(c)銀色いぶし瓦は入射角度90°に対し45°で285eV 付近

ピークの増大が見られた。従って、銀色いぶし瓦は六員環構造など SP² 軌道を持つ構造にある程度配向性があることが示唆された。また、(d)古色瓦については、グラッシーカーボンと同じく角度依存がほとんど見られなかったため、構造に異方性はないと考えられる。

Fig.2 にいぶし瓦 4 種（ガラス上燻化、松脂燻化、500 酸化、400 酸化）の C K-edge XANES スペクトルを示す。(a)ガラス上に燻化した試料は、X 線入射の角度依存が銀色いぶし瓦より強く見られ、285eV 付近のピークが 45° 入射で大きく増加している様子がみられた。ガラスは瓦よりも表面平滑性が高いため、炭素膜構造の配向性が高くなっているのではないかと考えられる。(b)松脂で燻化した試料については、やや角度依存が見られたが、銀色のいぶし瓦と有意差はなかった。従って、燻化の原料による炭素膜構造の違いについては今回確認出来なかった。最後に、(c)400 酸化、(d)500 酸化した試料の結果を見ると、400 酸化した試料は銀色いぶし瓦と大差のないスペクトルであったが、500 酸化した試料については、285eV 付近、289eV 以上のシグナルの確認ができず、瓦表面の炭素が非常に少なくなっている、若しくは無くなっていると考えられる。従って、古色瓦の様なプロセスでは炭素膜を残したまま配向性を変化させることは可能であるが、後工程で酸化させる様なプロセスでは困難であると考えられる。

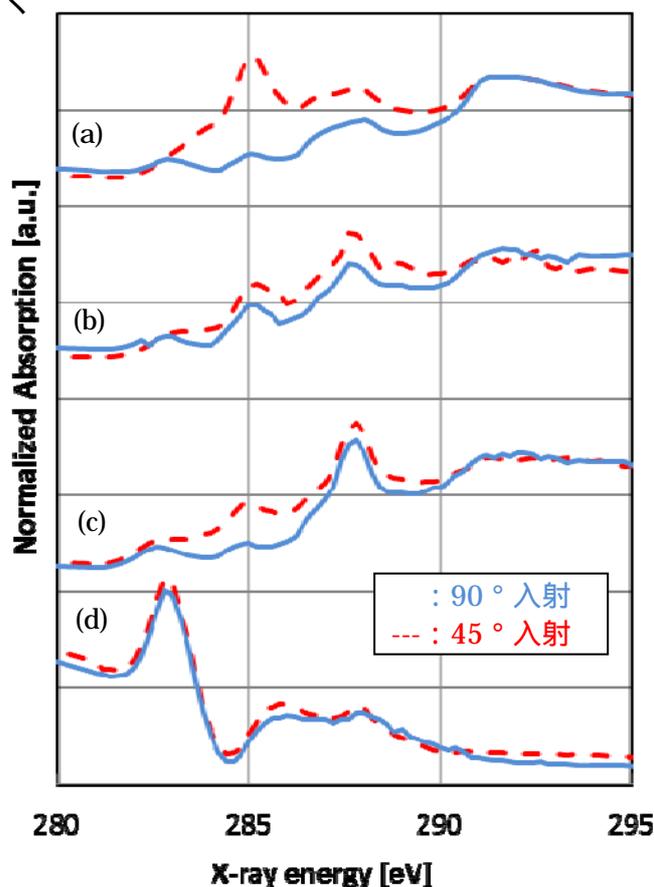


Fig.2 各種いぶし瓦の C K-edge XANES スペクトル(a)ガラス上燻化、(b)松脂燻化 (c)400 酸化、(d)500 酸化

6. 今後の課題

今後は、炭素膜の膜厚方向に構造の異方性がないかを調べ、炭素膜が一様に同

じ色みであるかどうかの調査を行う。さらに、黒色を発色する可能性としては、炭素だけでなく、炭化物や素地の状態の変化なども考えられるので、炭素膜 - 素地界面近傍の炭素や素地中元素 (Si , Al、 Fe) の化学状態を分析していく予定である。

7. 参考文献

- (1) 村松康司, いぶし瓦の放射光軟X線状態分析, リガクジャーナル, 36, 35-42 (2005)
- (2) H. Ito et al, Journal of Physics: Conference Series 441 (2013)