



マイカパウダー中の結晶性シリカの評価

村井 崇章¹、野本 豊和¹、杉山 信之¹、羽田野 尚輝²
1 あいち産業科学技術総合センター、2 羽田野雲母工業株式会社

キーワード：マイカ、結晶性シリカ

1. 背景と研究目的

マイカ(mica)は珪酸塩鉱物で、古くから光沢をもつ物性により絵画などの美術品に使われてきており、現在でも化粧品などで利用されている。近年では、耐熱性や、電気絶縁性などの特性により、建材、樹脂、塗料などの工業的な分野で幅広く使用されており、優れた性質を活かした用途が日々研究開発されている材料系ある。この材料系を利用する際に問題となるのが、製品に混入する可能性がある結晶性シリカである。現在、この結晶性シリカは、労働安全衛生法の改定により規定濃度以上の場合に表示・通知義務対象物質となっているため、その含有量を把握する必要がある。しかし、その対象となる濃度は0.1 wt%以上と非常に微量となっていることが課題となっている。

今回は、マイカ粉末中に、この結晶性シリカが基準濃度を超えて存在しているかどうかを調べる方法として、シンクロトロン光を用いた実験を行った。

微量の元素の定量を行う分析方法として、高周波誘導結合プラズマ発光分光(ICP)などがあるが、マイカも同様にケイ素を含む結晶性の鉱物材料であるため、マイカと結晶性シリカとの識別は困難である。他にも示差熱量分析や固体 NMR などの方法も想定されるが、0.1 wt%は微量であるため、いずれも検出下限に近く、あまり適していない。また、労働安全衛生法では、結晶性のシリカが規制対象であるが、非晶質(アモルファス)のシリカについては対象から外れているため、結晶性シリカのみを分析する必要がある。上述の内容を踏まえて、マイカ中に含まれる結晶性シリカの量を評価する方法として、X線回折(XRD)測定による分析が挙げられる。

XRD 測定は、結晶性の物質に X 線を照射した際、特定の角度で生じる回折 X 線を調べることで、物質を同定する方法であるため、雲母とは結晶構造が異なるシリカを区別して検出が可能である。しかし、XRD 測定によって雲母とシリカを定量的に評価する場合に、大きな課題が2点ある。

一つが、法規制の対象となる結晶性シリカ濃度の閾値が非常に微量であることである。XRD 測定は、回折 X 線の強度を見る分析方法であるが、これらは含まれる物質の量に比例するため、シグナルとノイズとの区別が難しくなる量を識別する必要がある。

また、もう一点が、マイカの結晶構造である。マイカは、アスペクト比の高い板状結晶であるため、非常に強く配向の影響を受けてしまう。そのため、回折 X 線の強度を比較する場合には、試料の調整条件が変化することで容易に試料の配向が変わってしまい、測定をするたびに結果が変わってしまう可能性があることから、試料間での比較が難しくなる。

今回の実験では、上述の課題を解決する方法として、シンクロトロン光を利用した粉末 X 線回折測定を行った。

2. 実験内容

試料は、純マイカに結晶性シリカ(和光純薬製二酸化ケイ素)を 10 wt% 添加した試料を調整し、それを分級、希釈することで、結晶性シリカが 10, 5, 1, 0.5, 0.1 wt% の濃度のマイカ粉末を作製した。濃度既知の試料と製品のマイカ粉末をガラスキャピラリー (リンデマンガラス、 $\phi 0.5\text{mm}$) に充填し、封入した。

実験は、ビームライン BL5S2 で粉末 X 線回折測定を行った。測定条件として、入射 X 線 12.4 keV (波長 1 Å)、分析範囲は、 $2\theta = 0 - 95^\circ$ 、検出器は 2 次元半導体 PILATUS 100K (4 連装) を用いて測定を行

った。測定時間は、予備測定で2分、本測定は1時間で実施した。また、分析に用いるデータは、すべてCu線源のエネルギーでの角度に変換した。

また、比較のため、実験室でのX線回折測定を行った。リガク社製のX線回折測定装置(SmartLab)を用いて、X線源はCuのK α 線を、検出器はシンチレーションカウンタを用いた。試料は、ガラス製のホルダーに入れた粉末試料の面が均一になるように調整した。測定は集中法による2 θ / θ 測定で、5-50°まで45分かけて測定を行った。

3. 結果および考察

図1に、マイカとSiO₂についてBL5S2でXRD測定により得られた結果を示す。回折パターンを比較し、マイカとSiO₂でピークが重複していない範囲を選択した結果、20-21度の領域を用いることとした。

シンクロトロン光を用いた粉末X線回折測定を行う場合の優位点として、(1) X線の強度が非常に強い、(2) 試料配向の影響を抑えた測定が可能、(3) エネルギー分解能が高いといった点が挙げられる。これらの優位性を確認するため、BL5S2とラボのX線回折装置で10wt%SiO₂混合マイカ粉末を測定した結果を比較した。その結果を図2に示す。BL5S2の結果は、micaのピークとSiO₂のピークがそれぞれが独立して確認できているのに対して、実験室装置での結果は、S/Nならびにピークがうまく分離できていないことが確認できた。また、実験室装置で、試料調整の再現性を確認したところ、調整のわずかな差で試料の配向が変わってしまい、結果の再現性が得られなかった。これは、上述したシンクロトロン光を用いた粉末X線回折測定による(1)高強度X線の利用、(2)試料配向の影響を抑えた測定といった特徴を反映した結果と考えられる。

次に、BL5S2で測定した結果を用いて、マイカと結晶性シリカの積分強度を算出し、結晶性シリカの濃度との相関を求めた。BL5S2でマイカ粉末を測定した結果から、濃度に応じてSiO₂のピークが変化していくのが確認できる(図3)。これらのピークの積分強度比を算出するため、グラフ描画ソフトIGOR Proを用いて、ピークのfittingを行った。これにより得られたマイカと結晶性シリカの積分強度の結果を表1に、得られた積分強度比とSiO₂濃度をプロットした結果を図4に示す。SiO₂濃度は10wt%に調整した試料の結果を除き、積分強度比とSiO₂濃度にある程度の比例関係にあることが確認された。

濃度既知の試料での積分強度比とSiO₂濃度の関係を求めることができたため、製品となっているマイカ

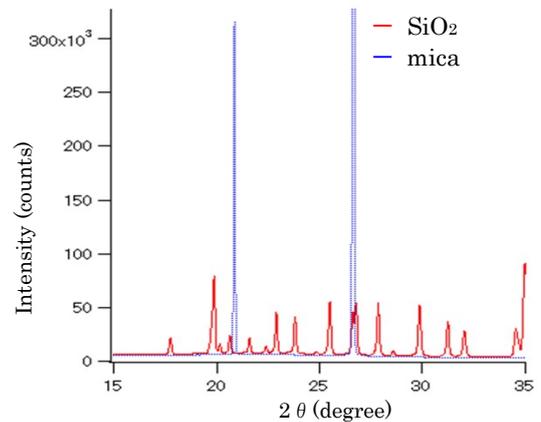


図1 XRD測定結果 (mica, SiO₂)

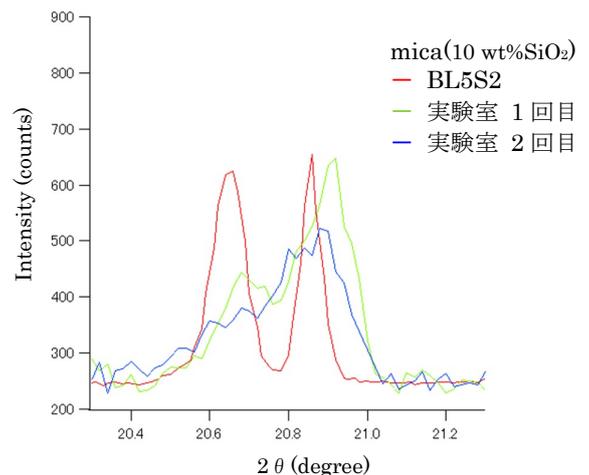


図2 XRD測定結果 (BL5S2, 実験室装置)

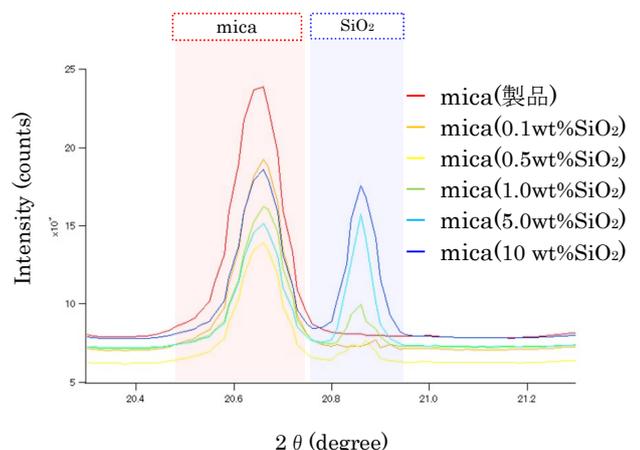


図3 XRD測定結果@BL5S2

SiO ₂ 濃度 (wt%)	積分強度 比		
	mica	SiO ₂	SiO ₂ /mica
10	1133.31	688.57	0.6076
5	805.20	448.16	0.5566
1	943.57	146.50	0.1553
0.5	787.51	85.83	0.1090
0.1	1284.63	20.23	0.0157
mica(product)	1896.22	6.66	0.0035

表 1 fitting により求めた積分強度

中の SiO₂ 濃度を推定すると、図 5 のようになった。製品のマイカ粉末の濃度は、SiO₂ 0.1 wt% の試料よりも小さな値となり、今回調整した SiO₂ 濃度の範囲外となっていることが確認できた。

また、SiO₂ 10 wt% の試料で、ピークの積分強度比と SiO₂ 濃度との関係がずれていた要因として、混入させた結晶性シリカに粗大粒子が含まれていたことが考えられる。SiO₂ 10 wt% に調整した試料と、それを乳鉢で粉砕した試料の 2 次元検出器の回折パターンを示す(図 6)。粉砕前の回折パターンからは、粗大粒子に起因するスポットが検出されており、粉砕することでそれらが消失していることが確認できた。XRD の測定結果からも、粉砕後のスペクトルはピーク強度が増大していることが確認できた(図 7)。これは、粗大粒子により強度が不規則変化していたものが、粒子が粉砕され解消されたことで、強度が増大したものと考えられる。

4. 今後の課題

今回の実験では、SiO₂ 濃度を調整したマイカ粉末を作製し、シンクロトロン光を用いた粉末 X 線回折測定を行った。得られた XRD パターンから、マイカと結晶性シリカの積分強度比からなる検量線の作成し、製品としてのマイカ中の結晶性シリカの量は、0.1 wt% 以下と計算された。しかし、使用した結晶性シリカに粗大粒子が含まれていたことから、今後は粉砕した試料系について検証を行うことで、より精度の高い結果が期待される。

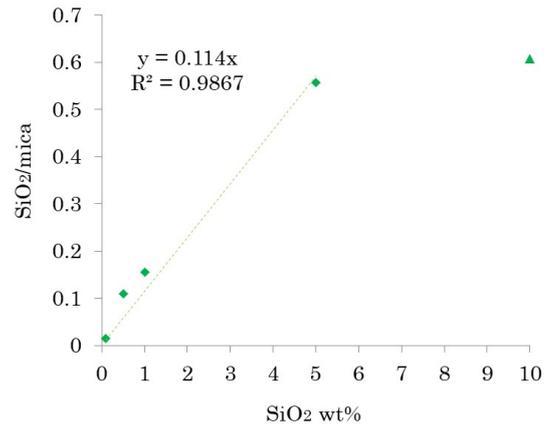


図 4 積分強度比と SiO₂ 濃度の相関

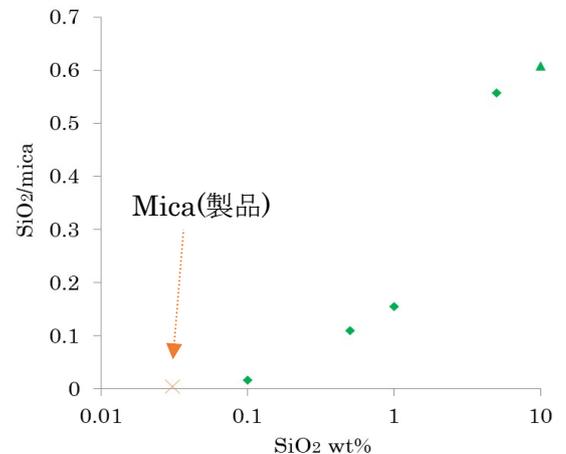


図 5 製品マイカ中の SiO₂ 濃度の推定

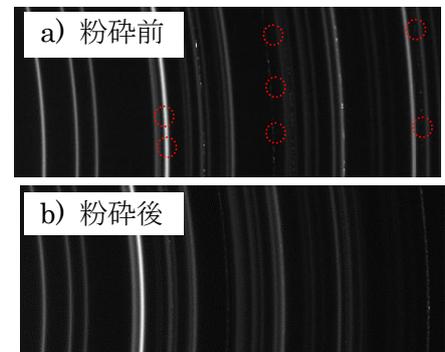


図 6 2次元検出器による回折パターン

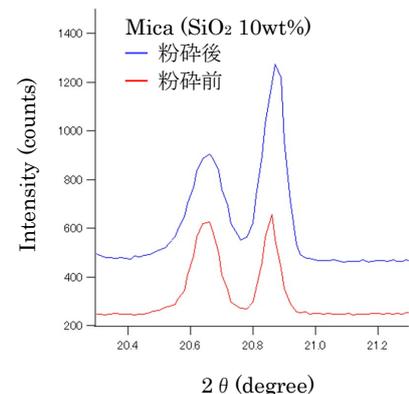


図 7 粉砕による回折パターンの変化