

研究論文

古色再現いぶし瓦の炭素膜のシンクロトン光による評価

福岡修^{*1}、杉山信之^{*1}、杉本貴紀^{*1}、中尾俊章^{*1}、村井崇章^{*2}、村瀬晴紀^{*3}、星幸二^{*4}

Analysis of Carbon on Ibushikawara that Antique Look Reproduct used by Synchrotron Radiation

Osamu FUKUOKA^{*1}, Nobuyuki SUGIYAMA^{*1}, Takanori SUGIMOTO^{*1},
Toshiaki NAKAO^{*1}, Takaaki MURAI^{*2}, Haruki MURASE^{*3} and Kouji HOSHI^{*4}Research Support Department^{*1} Industrial Research Center^{*2}
Tokoname Ceramic Research Center^{*3*4}

いぶし瓦表面炭素膜のシンクロトン光を用いた X 線吸収分光測定によって、炭素膜の結合状態や配向性を評価した。評価の結果、銀色の現代いぶし瓦と黒みを帯びた古色いぶし瓦の π 結合性軌道の配向性に違いが見られたが、古色いぶし瓦と一部の古代いぶし瓦は分析結果が非常に似ており、同じ様な炭素膜構造になっていること明らかになった。

1. はじめに

いぶし瓦は表面に炭素膜が付与されている瓦であり、その重厚な外観のみでなく、耐久性の高さから、古来より建造物に用いられてきた。古代のいぶし瓦は黒色のものが多く、文化財の改修工事において、現代の銀色いぶし瓦で葺き替えると外観が大きく変わってしまうという課題があり、近年、黒みを帯びた古色いぶし瓦への需用がある。いぶし瓦の古色化については、様々な工法が検討され、黒みを帯びたものがいくつか開発されているが、古代いぶし瓦と同様な炭素膜質であるか、今まで検証できていなかった。

本研究では、銀色の現代いぶし瓦と黒みを帯びた古色いぶし瓦、古代いぶし瓦を用い、炭素膜構造の違いについて分析し、色みとの関係性について調査を行った。炭素膜質の分析においては、あいちシンクロトン光センターの装置 (BL7U) を用いて分析を行った。

2. 実験方法

2.1 分析試料

分析試料として、銀色の現代いぶし瓦、三州地域の瓦メーカーで開発された黒みを帯びた古色いぶし瓦、平城宮跡で発掘された古代いぶし瓦を用いた。古代いぶし瓦は奈良時代のものと推定された黒色瓦と鎌倉時代のものと推定された銀色瓦を用いた。図 1 に現代いぶし瓦と古色いぶし瓦の写真を示す。また、瓦の平坦性、いぶし炭素膜の原料、酸化焼成による変化を調べるため、瓦素地ではなく平坦なガラス基板を用いて燻化し炭素膜を付与

したもの(銀色)、燻化原料に松脂を用いていぶした瓦(銀色)、現代いぶし瓦を用いて大気雰囲気中で 400°C (銀色) と 500°C (黒色) で 1 時間焼成した瓦を用いた。



図 1 現代いぶし瓦 (左) と古色いぶし瓦 (右) の写真

2.2 分析方法

基本的な炭素の構造を調べるため、顕微ラマン分光装置 (日本分光(株)製 NRS-5100) を用いて分析を行った。励起光源として波長 532nm の単波長レーザーを用いた。次に、炭素膜の表面形態を観察するため、走査電子顕微鏡 ((株)日立ハイテクノロジーズ製 SU-70) を用いて観察を行った。炭素構造の詳細な分析を行うため、あいちシンクロトン光センターの BL7U ラインを用いて、炭素の K 吸収端の X 線吸収スペクトルを測定した。また、図 2 の様に X 線の入射角度直入射 90° と 45° の吸収ス

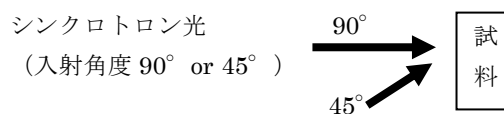


図 2 BL7U X 線吸収スペクトルの測定系

*1 共同研究支援部 計測分析室 *2 産業技術センター (現あいちシンクロトン光センター) *3 常滑窯業技術センター (現あいちシンクロトン光センター) *4 常滑窯業技術センター

ペクトルの角度依存性を測定し、結合状態の配向性について評価を行った¹⁾。さらに、透過型電子顕微鏡（日本電子(株)製 JEM-2100F）を用いて現代いぶし瓦の断面 TEM-EDX マッピングを行い、いぶし瓦の炭素膜の成長の仕方について考察を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 ラマン分光測定

図3に高配向グラファイト (HOPG)、ダイヤモンド、グラッシーカーボン、現代いぶし瓦、古色いぶし瓦、古代いぶし瓦（2種）のラマン分光測定結果を示す。(a)HOPG は一般的に G (Graphite) バンドと呼ばれる 1580cm^{-1} 付近のピーク、(b)ダイヤモンドは D (disorder) バンドと呼ばれる 1350cm^{-1} 付近のピークが確認できた。また(c)グラッシーカーボンはブロードな D バンドと G バンドが観測された。(d)現代いぶし瓦のスペクトルは、グラッシーカーボンと類似したスペクトルが得られていることが分かった。さらに、(e)古色いぶし瓦及び(f)(g)古代いぶし瓦2種のスペクトルも、現代いぶし瓦と類似したスペクトルが得られていることがわかり、炭素膜の構造自体はどの瓦も似ていることが考察された。

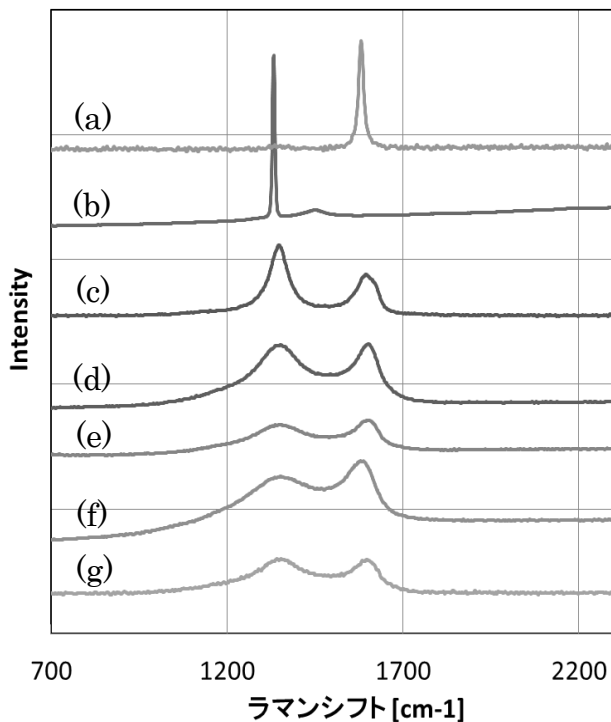


図3 標準試料及び各種いぶし瓦のラマン分光スペクトル

(a)HOPG、(b)ダイヤモンド、(c)グラッシーカーボン、(d)現代いぶし瓦、(e)古色いぶし瓦、(f)古代いぶし瓦（推定奈良時代）(g)古代いぶし瓦（推定鎌倉時代）

3.2 走査電子顕微鏡観察

図4に現代いぶし瓦、古色いぶし瓦、古代いぶし瓦2種の電子顕微鏡写真を示す。現代いぶし瓦は、表面に無数の $2\sim3\mu\text{m}$ の球状の炭素構造が確認された。一方、古色いぶし瓦表面は球状炭素構造が確認されず、比較的滑らかな表面が観察された。また、古代いぶし瓦（推定奈良時代）は、全体的に平坦な表面であったが、亀裂の様な空隙や、数 μm の板上の構造が折重なっている様子も観察された。古代いぶし瓦（推定鎌倉時代）については、現代瓦と同じく無数の球状炭素が観察されたが、そのサイズが非常に大きく、 $10\mu\text{m}$ 前後であった。以上より、古色いぶし瓦と現代いぶし瓦は、表面形態が大きく異なることが分かった。

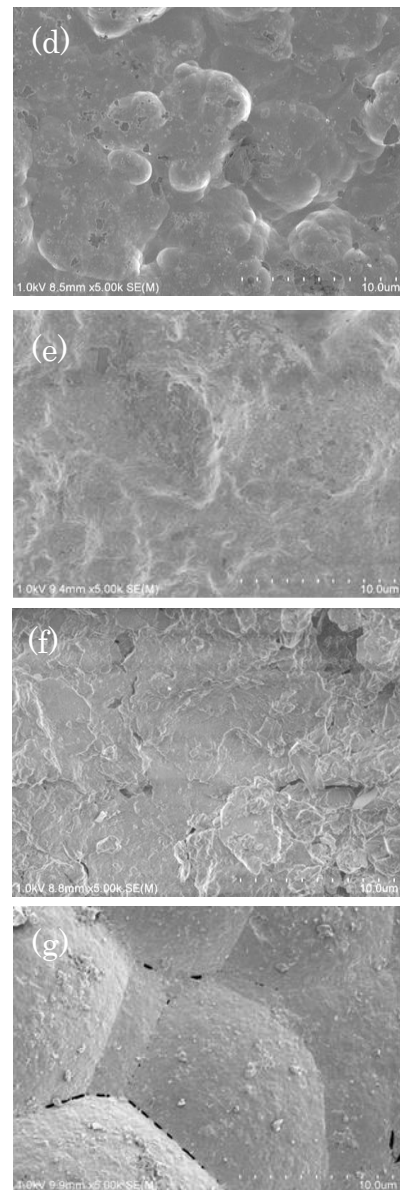


図4 各種いぶし瓦のFE-SEM観察像（5000倍）
(d)現代いぶし瓦、(e)古色いぶし瓦、(f)古代いぶし瓦（推定奈良時代）(g)古代いぶし瓦（推定鎌倉時代）

また、一部の古代いぶし瓦は、現代いぶし瓦で見られるような球状炭素が存在するものがあることが分かった。

図5にガラス上にいぶし膜を付与したものと500°Cで酸化焼成したいぶし瓦の電子顕微鏡写真を示す。ガラス上のいぶし膜は、球形に近い炭素が現代いぶし瓦よりも非常に密に分布している様子が見られた。また500°Cで酸化焼成した試料は、球状炭素が見られず、炭素膜の剥がれが見られ、さらに炭素膜に無数の穴が確認された。

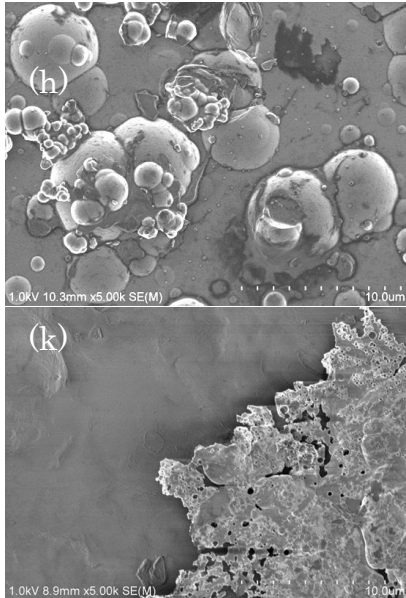


図5 各種いぶし瓦のFE-SEM観察像(5000倍)
(h)ガラス上いぶし膜、(k)500°C酸化試料

3.3 シンクロトロン光分析(X線吸収微細構造分析)

図6に標準試料(HOPG、グラッシーカーボン)と現代いぶし瓦の炭素のK吸収端X線吸収スペクトルを示す。文献では炭素のK吸収端X線吸収スペクトルにおいて285eV付近に $1s \rightarrow \pi^*$ 、289eV以上に $1s \rightarrow \sigma^*$ 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。(a)HOPGは、グラフェン単位構造中の π 結合方向を向いており、90°入射(試料面に対し直入射)では285eV付近の吸収がほとんど見られなかったが、45°入射では非常に増強されている様子が確認できた。さらに、(c)グラッシーカーボンは構造異方性がなく、HOPGで見られた様な角度依存がないことを確認した。(d)現代いぶし瓦は、285eV付近のピークについて、入射角度90°に対し45°でややピークの増大が見られた。従って、現代いぶし瓦は炭素六員環構造のような SP^2 軌道を持つ構造に配向性があることが示唆された。また、現代いぶし瓦のスペクトルの、287eVにC-O、288eVにC-Hの化学状態に対応すると思われるピークが確認されたが、これらについて角度依存性はほとんど確認出来なかった。一方、古色いぶし瓦、

古代いぶし瓦(推定奈良時代)については、現代いぶし瓦で見られた様な285eV付近のピークの角度依存性は見られなかった。従って、両試料は、 π 結合性軌道に関しては配向性がない状態であると考えられる。また、古代いぶし瓦(推定鎌倉時代)については、現代いぶし瓦と同じく、285eV付近の吸収の角度依存性が強く見られた。

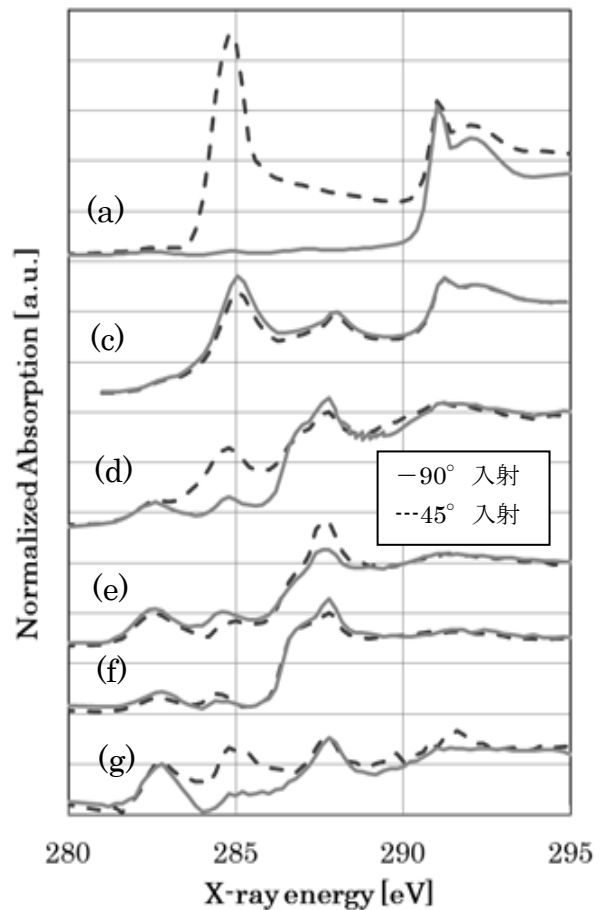


図6 いぶし瓦の炭素のK吸収端X線吸収スペクトル
(a)HOPG、(c)グラッシーカーボン、(d)現代いぶし瓦、
(e)古色いぶし瓦、(f)古代いぶし瓦(推定奈良)、(g)古代
いぶし瓦(推定鎌倉)

次に図7に実験的に作製したいぶし瓦4種(ガラス上燻化、松脂燻化、400°C酸化、500°C酸化)の炭素のK吸収端X線吸収スペクトルを示す。(h)ガラス上に燻化した試料は、285eV付近の吸収の角度依存性が(d)現代いぶし瓦よりも強く見られた。従って、ガラス表面の平滑性は炭素膜構造の配向性に大きく影響していることが示唆された。(i)松脂で燻化した試料と(j)400°C酸化試料については、現代いぶし瓦と色みは似ており、285eV付近のX線吸収の角度依存性も同様に見られた。従って、400°Cの酸化焼成では膜の構造に変化は起こっておらず、燻化

の原料による炭素膜構造の変化についても、本研究では確認出来なかった。最後に、(k)500°C酸化した試料の結果を見ると、色は黒色であったが、285eV付近、289eV以上のスペクトルの確認ができなかった。従って、瓦表面の炭素膜自体がほとんど無くなっていると考えられる。500°C酸化で黒色化した原因については、素地中のFeやSiの還元や炭化物の生成が考えられる。また、このX線吸収分光と電子顕微鏡観察結果より、球状炭素の存在と285eVのX線吸収には相関があり、球状炭素中で炭素構造の配向が存在していることが示唆された。

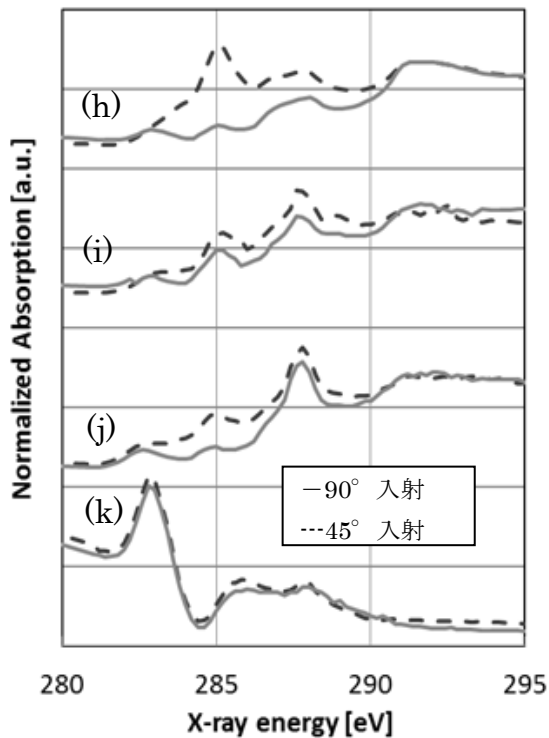


図7 いぶし瓦(4種)の炭素のK吸収端X線吸収スペクトル
(h)ガラス上燻化、(i)松脂燻化、
(j)400°C酸化、(k)500°C酸化

3.4 断面 TEM-EDX マッピング

図8に現代いぶし瓦を用いて断面 TEM 元素マッピング(EDX マッピング)を行った結果を示す。(a)のCのマッピングを見ると、炭素膜と素地の境界を確認できた。さらに、(b)(c)(d)を見ると素地内部でAl、Si、Feの特徴的な分布が見られた。AlやFeが多い板状の結晶は、炭素膜-素地界面付近で並んでいる様子が見られた。この原因としては、素地の押し出し成形時にかかる応力によるものであると考えられる。本研究結果より、素地の平坦性と球状炭素の成長には相関があると考えられ、現代のいぶし瓦表面は、この板状結晶の配向などにより、素

地の平坦性が保持され、球状炭素が発生しやすいのではないかと考えられる。

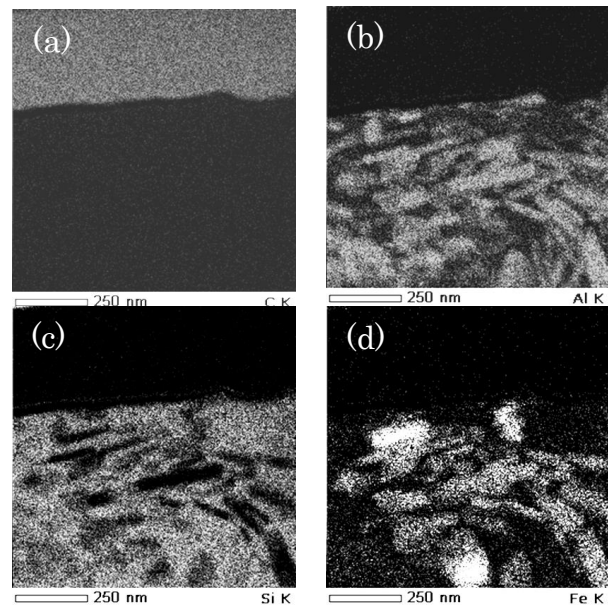


図8 現代いぶし瓦の断面 TEM-EDX マッピング像
(a)C-K α マッピング、(b)Al-K α マッピング、
(c)Si-K α マッピング、(d)Fe-K α マッピング

4. 結び

現代いぶし瓦(銀色)、古色いぶし瓦(黒色)、古代いぶし瓦(推定奈良時代(黒色)、鎌倉時代(銀色))を用いてラマン分光測定、電子顕微鏡観察、X線吸収分光を行った。ラマン分光測定結果より、どの試料もグラッシーカーボンに近い炭素構造であることが示された。電子顕微鏡観察より、現代いぶし瓦と古代いぶし瓦(推定鎌倉時代)に数 μm の球状の炭素膜が確認された。X線吸収分光測定より、現代いぶし瓦と古代いぶし瓦(推定鎌倉時代)では π 結合に起因すると思われるピークの入射角度依存性が見られたが、古色いぶし瓦と古代いぶし瓦(推定奈良時代)ではその角度依存性が見られなかった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり試料を提供いただいた株式会社白鳳瓦様、連携研究協定を締結し試料提供いただいた独立行政法人国立文化財機構奈良文化財研究所様に厚くお礼申し上げます。

文献

- 1) 村松康司：リガクジャーナル, 36, 35 (2005)
- 2) H.Ito et al：Journal of Physics:Conference Series, 441, 012039(2013)