

天山石の研磨工程で石材表面に同時形成された薄膜のシンクロトン放射光による解析

立山 博^{*1*2}, 馬込栄輔^{*3}, 房安貴弘^{*4}, 田中義人^{*1*5}

Analysis of thin film formed on Tenzan stone in abrasive process by synchrotron radiation

Hiroshi TATEYAMA, Eisuke MAGOME, Takahiro FUSAYASU and Yoshito TANAKA

国産石材の1つである天山石は、数十年経過しても、経年劣化はほとんどなく、耐候性に優れているという特徴を有している。しかし、その理由は、これまで明らかにされてこなかった。そこで、複数の研磨材で鏡面仕上げされた研磨面と未研磨面を、レーザ顕微鏡およびEPMAにより分析した結果、研磨面に薄膜の存在が確認できた。さらに、シンクロトン放射光を用いて解析した結果、この薄膜状物質は、非晶質シリカで、膜厚は約1 μm であることが明らかになった。すなわち、研磨されながら、同時に石材表面に薄膜が形成されるという全く新しい事実を見出した。すなわち、この非晶質シリカ薄膜の存在が、天山石表面のコーティング剤として働き、優れた耐候性が保持されている一因になっていると推定した。

Key word: Tenzan stone, chemical mechanical polishing, thin film, synchrotron radiation, grazing incident X-ray diffraction analysis, X-ray fluorescence spectrometry analysis

1. 緒言

石材は、古くから、建材、石碑、墓石等、非常に幅広く利用されているが、一般的に見栄の美しさを要求されているため、表面の研磨が非常に重要である¹⁾。国産石材の1つである天山石²⁾は、圧縮強度が非常に大きく、加工が難しい石材であるが、数十年経過しても、経年劣化がほとんどないという特徴を有している。天山石の研磨には、ダイヤモンドやコランダムなどの研磨材の他に、酸化セリウム(CeO_2)などの研磨材も使用されている。 CeO_2 砥粒を用いたガラス研磨は、化学機械研磨(CMP)として、多くの研究が行われており³⁾、ガラス表面のSi-OHは、最終的には、 SiO_2 複合体となり、粉碎時に、ガラス表面から離脱すると推察されている³⁾。しかし、ガラス表面上の SiO_2 複合体の存在の有無は、これまで、解析されてこなかった。そこで、本報告では、各種機器分析法を用いて、研磨前後の天山石の表面状態を解析し、天山石が耐候性に優れている理由を明らかにすることを旨とする。

2. 実験方法

佐賀県唐津市七山より採集した天山石の原石を、ダイヤモンドカッターで切断後、高屋⁴⁾の表記方法を用いて、粗(#60、

#200)一中(#400, #800, #1500)一細(#2000相当, #4000相当)一ツヤ(#8000相当)の研磨工程で、表面研磨を行った。研磨条件は、研磨圧力: $5.0 \times 10^3 \sim 2.2 \times 10^4 \text{ kgf/m}^2$ 、研磨板回転速度:600~800 rpm、研磨時の水のpHは約7.0である。

天山石の研磨面の光学顕微鏡観察および面粗さ測定には、オリンパス(株)製のレーザ顕微鏡(OLS-4100)を用いた。電子線マイクロアナライザー(EPMA)による2次電子像及び反射電子観察には、日本電子(株)製(JXA-8900RLS)を用いた。

天山石の結晶相の解析は、微小角入射X線回折(GIXRD)法を用い、**図1**に光学系の概略と測定条件を示す。入射角は $\omega = 0.2^\circ$ に固定し、 2θ 走査法で、両面の測定を行った。薄膜の膜厚測定には、蛍光X線(XRF)法を用い、Feの蛍光X線($\text{FeK}\alpha$ 線:6.40 keV)の強度変化から膜厚測定を行った。

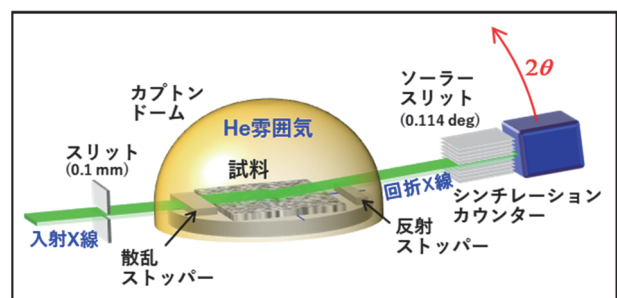


図1 微小角入射X線回折(GIXRD)法の光学系

3. 実験結果および考察

図2(a)および(b)に天山石の研磨面の光学顕微鏡写真とレーザ顕微鏡の全体像の写真を示す。研磨面の表面に凹凸が予測されたが、レーザ顕微鏡で観察された各鉱物の輪郭は、光学顕微鏡と比較して非常に不鮮明であることがわかる。

*1 天山石材株式会社: 〒847-1505 佐賀県唐津市肥前町杉野浦 694-4

Tenzan Stone Co., Ltd

*2 産業技術総合研究所: 〒305-8560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

*3 九州シンクロトン光研究センター: 〒841-0005 佐賀県鳥栖市 弥生が丘 8 丁目 7 番地

SAGA Light Source

*4 佐賀大学: 〒840-8502 佐賀市本庄町1

Saga University

*5 長崎総合科学大学: 〒851-0193 長崎県長崎市網場町 536

Nagasaki Institute of Applied Science

(学会受付日:2023年7月28日)

(採録決定日:2023年8月7日)

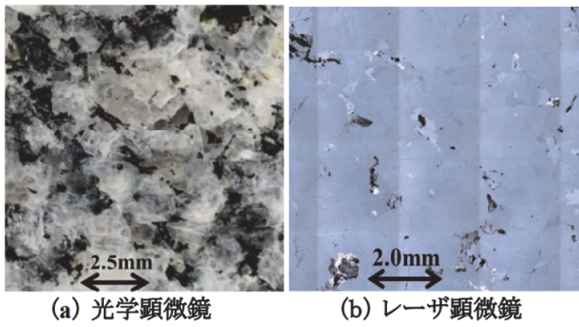


図2 天山石の顕微鏡写真

図3(a)および(b)に、EPMAによる、2次電子像、および各元素の反射電子像(組成像)を測定後、各鉱物に特有の元素を基に推定された鉱物分布を、同じ2次電子像上に示す。2次電子像でも各鉱物の輪郭が不明瞭であることより、天山石表面は薄膜状の物質で被覆されていると推察できる。

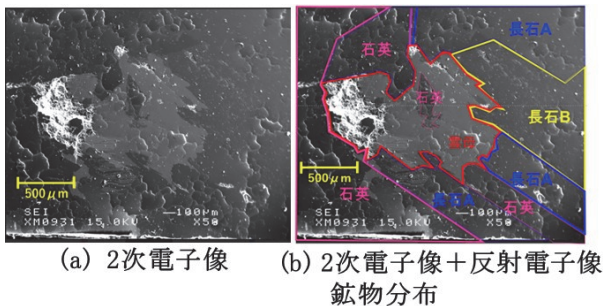


図3 推定される鉱物分布

GIXRD法による研磨面と未研磨面の測定結果を図4の(a-1), (a-2)に示す。研磨面と未研磨面の両面に黒雲母:B, 斜長石:P, 正長石:O, 石英:Qの回折線が計測されている。両者の最も大きな違いは、研磨面の $2\theta=20^\circ\sim 40^\circ$ 近辺に凸のある幅広いバックグラウンドが、未研磨面には存在しないことである。そこで、図4(b-1), (b-2)に、それぞれの研磨面と未研磨面の反射ピークに対し、Rietvelt法⁴⁾により、各鉱物の反射ピークおよびバックグラウンドのプロファイルフィッティングを行った結果を示す。なお、反射ピークのプロファイルを緑線(I_{cal})で、バックグラウンドのフィッティングを青線(I_{BG})で示す。図4(b-1)の研磨面の青線(I_{BG})は、幅広い凸状のバックグラウンド+光学系起因のバックグラウンドを示し、未研磨面の青線(I_{BG})

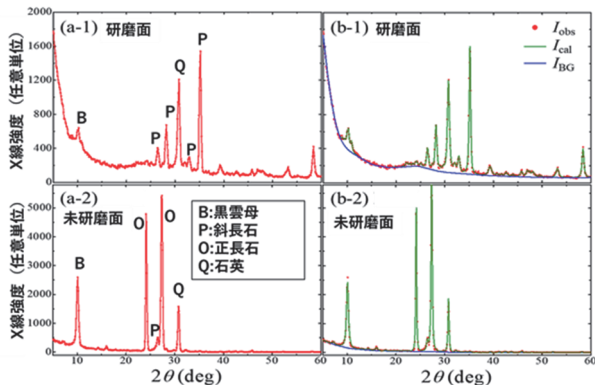


図4 研磨面と未研磨面のGIXRDパターン

は、光学系起因のバックグラウンドを示す。両者の青線の差分をとった結果を図5に示す。抽出されたプロファイルは、シリカガラス⁵⁾やシリカゲル⁶⁾の非晶質シリカのハローパターンとよく一致している。このハローパターンのピークの実測位置($2\theta=24.2^\circ$)は、シリカガラスのハローパターンのピーク位置($2\theta=24.4^\circ$)と⁵⁾、ほぼ、一致している。このことより、このブロードなパターンは、非晶質シリカと同定できる。

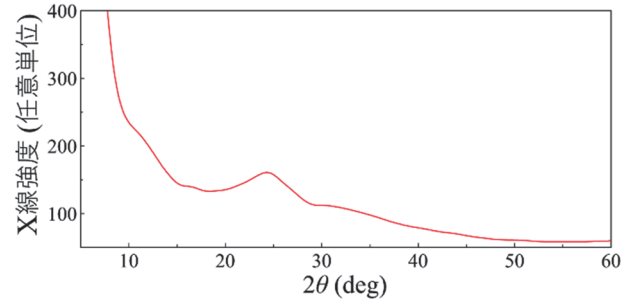


図5 抽出されたX線回折パターン

XRFのFeKa線のピーク強度は、研磨面と未研磨面とでわずかな差がみられ、未研磨面で大きい。この差は前述の天山石表面の非晶質シリカ薄膜によるX線吸収によると考えられる。そこでFeKa線の未研磨面強度と研磨面強度を比較して、薄膜層の膜厚を計算した⁷⁾。計算された非晶質シリカ薄膜の厚さは、3箇所計測した結果の平均値として、 1040 ± 150 nmであった。このような薄膜が、コーティング材として機能し、天山石の耐候性に寄与していると推察される。

現在、薄膜の生成メカニズムを、界面化学的手法を用いて理論的に解析中であるが、この解析結果を用いると、このような研磨時に薄膜を同時作成する手法は、低温での薄膜形成が可能のため、他の石材、ガラス、タイルなどへの応用が可能と推察される。

4. 結言

天山石の研磨面と未研磨面を、各種分析機器を用いて解析した結果、研磨工程で、天山石表面に薄膜が同時形成されるという全く新規な事実を発見した。天山石表面に形成された非晶質シリカ薄膜は、石材表面のコーティング剤として働くため、天山石を用いた石材は、耐候性に優れた特性を有すると推定された。

5. 参考文献

- 1) Y.TAKAYA, T.HATTANJI, and Y.MATSUKURA: An experimental study on weathering of granite tombstone affected by surface polishing, Transactions, Japanese Geomorphological Union, 34, 4(2013)293(in Japanese).
- 2) 日本石材産業協会編:国産銘石カタログ。(2019)55.
- 3) L.M. Cook: Chemical processes in glass polishing, J. Non-Cryst. Solids, 120 (1990)152.
- 4) H.M.Rietvelt: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J.Appl.Cryst., 2(1969)65.
- 5) C.Z. Tan and J. Arndt: X-ray diffraction of densified silica glass, J. Non-Cryst. Solids, 249 (1999)47.
- 6) 松永真由子, 奥野正幸, 奥寺浩樹:シリカゲルの機械的粉碎による構造変化, 日本鉱物科学会,(2009)130.
- 7) M.MIZUTANI and T.ABE: Measurement of the thickness of Ni and Cu platings with the theoretical X-ray intensities, Report. Govern. Indus. Re. Insti., Tohoku, 15(1982) 35.