- 1) 加藤修三, 第6回高温材料技術講習会テキスト, p. 49-62 (1973).
- 2) 加藤修三, 伊賀武雄, 井上弘人, 皿井博美, 昭和48年窯協年会講演要旨集, p. 32.
- 3) 権相旭, 金炳鳳, 石川平七, 工化, 74 [12] 2411-15 (1971).

- 4) 金炳鳳, 加藤忠蔵, 工化, 77 [11] 2075-80 (1974).
- 5) 加藤修三, 伊賀武雄, 幡野昭五, 伊沢雄一, 窯協, 印刷中

(7/9/1975 受付)

論文・Paper

いぶし瓦の表面状態におよぼす燻化条件の影響

田中 稔・元山宗之・石間健市・橋詰源蔵

(兵庫県立工業試験場)

Smoking Process in Manufacture of Smoked Rooftiles

By

Minoru TANAKA, Muneyuki MOTOYAMA, Ken-ichi ISHIMA and
Genzo HASHIZUME

(Industrial Research Institute of Hyogo Pref.)

Smoking process of rooftiles has been reviewed and discussed relating to the problems in the manufacturing process. Three types of carbons were observed by SEM. One is the smooth plane carbon layered parallel to the basal plane which contributed to the luster of smoked tiles. The others were droplet-like and fibrous carbons which decreased the surface luster. It was found that smooth plane carbon layer was formed mainly by the direct decomposition of hydrocarbon in contact with the heated clay surface. Droplet-like and fibrous carbons were considered to be formed by partial decomposition of hydrocarbon in gas phase. Hence dilution of hydrocarbon by inert gas and lowering the decomposition temperature were useful for the prevention of the formation of droplet-like and fibrous carbons. Smoking propane at 900~950°C for 30~40 min after dilution by nitrogen to one-fourth and passage through water has given the best silver-luster tiles. The so called "rust" in the smoked tiles was also discussed.

[Received July 11, 1975]

1. 緒 言

いぶし瓦は加熱された粘土素地に炭化水素を含むガスを接触させて素地表面に炭素を主成分とする炭素質膜(以下単に炭素膜と称する)を形成した後、炭素膜の燃焼がないように普通は窯を密閉して冷却する製造方法がとられる。

わが国で古くから用いられてきただるま窯、半倒焰窯とよばれるいぶし瓦焼成窯では、加熱室内の瓦素地が800~1000°Cとなった際に、“こくぼ”と名付けられる内容積の大きい燃焼室へ、松材、松葉、石炭、重油などの燃料を一度に投入して空気を断ち、乾溜することで炭化水素を生成させ、これを加熱室へ導く。この工程を燻化、地方によって“こみ”、“くすべ”、“いぶし”などと呼んでいる。欧米での smoking, blueing, Blaudämpfen

などの工程はすべて同様であるが、わが国で最近普及しはじめたいぶし瓦のガス焼成窯では、燻化にブタン、プロパンなど LPG の生ガスが使用されている。

このような工程で生ずる欠点として、製品に容易に除去し難い煤の付着、すなわち付着炭素といわれるもの、あるいはサビと称される茶褐色あるいは黒色の斑点や流紋、さらに表面剥離などが往々にして発生しており、とくに LPG による燻化の場合に著しい。これらの欠点の発生を抑え、良好な銀色光沢を有するいぶし瓦が安定して製造できる技術の確立は強く望まれるところである。一方、いぶし瓦の燻化に関する研究で、寺田¹⁾は松材を乾溜し、400°C 以下での CO₂, CO を主とするガス状溜出分と、その温度以上での CH₄, C_mH_n の液状溜出分を用い、粘土素地の鉄成分の還元状態および煤状物質の発

生などから、良好な銀色光沢を得るのに CH_4 , C_mH_n に対するこれらガス状溜出分と、水蒸気による稀釈効果について言及している。

直接にいぶし瓦を対象としたものではないが、熱分解黒鉛に関する多くの研究報告の中から、いぶし瓦の燻化を類推し得るものも少なくない。たとえば Hofmann ら²⁾ の約 800°C での炭化水素の熱分解による磁器板上の Glanzkohlenstoff の生成実験の報告がある。これでは窒素などの不活性ガスによる炭化水素の稀釈と、水蒸気の導入は煤の発生を抑え、 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ で C を消費さすこと、炭酸ガスは $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ で水蒸気と同じ効果のあることなど、寺田とほとんど同じ意見を示した。その他、Diefendolf³⁾ による 1000°C 付近の炭化水素の基板上の熱分解の研究でも、ガス濃度と煤の発生について報告されている。

したがって今後のいぶし瓦の製造技術の研究には、前述の欠点の発生の要因の解明と、今迄の報告のごとき燻化ガスの状態はもとより、燻化の温度、時間などの関係も明らかにされねばならないであろう。さらに Zimmermann⁴⁾ のいう粘土素地の鉄分の量的な関係や、石川ら⁵⁾ の炭素の黒鉛化に対するセリサイトの触媒効果の報告などをみると、基板にあたる瓦素地の性状も燻化に関与する重要な因子として考える必要がある。

また、いぶし瓦の表面炭素膜については、現在までの報告^{6)~8)} では燻化条件に照らしての検討がなされていない憾があり、この解明も重要な課題と思われる。

以上のことから筆者らはいぶし瓦に関して一連の研究を実施した。本報では先ず付着炭素の生成条件と良好な銀色光沢を有するいぶし瓦の燻化条件を見出すことを目的として LPG による燻化に関して検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

実験試料は淡路瓦粘土の真空押し成形素地、およびその 1000°C 焼成体を用いた。この粘土の性状はすでに報告⁹⁾ したので本報では省略する。

また、付着炭素、サビなど欠点の検討試料として工場から提供をうけたものは、同じ粘土素地で、燻化には n -ブタン、燻化開始温度は 900~950°C 圧力は 500~800 mmAq、なかには、2000 mmAq に近いところもあり、燻化時間は 30 分~1 時間のものである。

2.2 燻化方法

図 1 の (1) のごとき SiC 発熱体、内容積 $60\phi \times 1000$ mm の雰囲気炉を用い、5°C/min で昇温、所定温度で窒素ガスにより炉内を置換した後、燻化ガスを 80ml/min で流した。燻化ガスはプロパンガスおよび窒素で稀釈したもので、その濃度はプロパンガスの分圧を変化させる

Fig. 1. The schematic diagrams of smoking apparatus.

ことで調節した。燻化で湿ガスとしたものは 500 ml の洗淨瓶の水の中を通したものである。

図 1 の (2) の装置は、加熱素地に低温の燻化ガスを接触した場合の検討に用いたもので、コイル状の発熱体を素地に埋め込み石英ガラス管中で実験した。石英ガラス管を水冷したのは、石英ガラスが加熱され、その面に付着する炭素により視野が妨げられるのを避けるためである。この場合の測温は光温度計によった。

2.3 表面、破面の検討方法

X線回折および島津製、エレクトロンプローブマイクロアナライザー (EMX-SM 型) を用いた。

表面光沢の測定には、東洋理化学製色差計により JIS Z 8722 の反射物体の測定法に準拠し、刺激値 $Y\%$ をもって明度を比較した。

3. 実験結果と考察

3.1 製品に発生する付着炭素

窯出しされた瓦が、一様に良好な銀色を呈しながら、一部にその表面に刷毛でもって除去し難い煤が付着することがある。これを付着炭素とよび、不完全燃焼および炭化水素の熱分解から生じた窯内ガス中に浮遊する煤と明らかに区別されるものである。表面炭素膜および付着炭素の粉末 X 線回折図形は HAF*, EPC* などのカーボンブラックと同様の回折パターンである。しかし図 2 の付着炭素赤査電子顕微鏡写真の (1) の破断面に見られるように、炭素膜の上より繊維状にのびたものと、海綿状の集合体があるが、この集合体をさらに高倍率で観察した (2) では、すべて繊維状であることがわかる。

* High Abrasion Furnace, Easy Processing Channel の略

1. cross section of the specimen.
2. magnified image of fibrous carbon formed on the specimen surface.

Fig. 2. SEM of fibrous carbon.

3.2 製品に発生する茶褐色および黒色の斑点

窯出した直後は一様に銀色を呈しているが、日時の経過とともに茶褐色の斑点や流紋を生ずるものがある。とくに水と接触するとこの変化は速い。はなはだしいものは素地を含めた剝離に発展するものもあり、瓦業者はこれを通常サビとよんでいる。

また茶褐色には変化せずに、剝離の個所に黒色の集合した粉体が存在する場合がある。この部分を調べると、石英、長石の他に磁性を示す鉄化合物が検出された。一般には別の欠点のように考えられているが、燻化条件とその前の加熱雰囲気により鉄化合物の状態が異なると考えられ、同様にサビに類するものである。

このようにサビは素地中の鉄分の形態と分布が影響する一方、燻化によってうけた還元の状態により存在状態が容易に左右されることで、この発生の防止には燻化ガスの濃度、時間などを適正に選ぶことが重要である。

これらの機構については別に報告する。

3.3 生ガスによる燻化結果

図1の(1)の装置を用いて、プロパンの生ガスによる燻化結果を表1に示す。このように生ガスの燻化では、800°C、60分、または900°C、30分以内は良好であったが、燻化の温度が高くなるか、または燻化の時間が長くなると、付着炭素が増加する傾向が認められた。

図3は表1に対応する表面炭素膜の走査電子顕微鏡

写真である。これらより付着炭素は炭素膜の上に油滴状でまず付き、その油滴状ないしは球状の炭素が連なり、しかも径をあまり大きく変化させずに繊維状に発達してゆく過程が明らかに認められる(図4)。Ileyら¹⁰⁾が熱分解黒鉛で生成を述べたフィラメント状の煤もおそらくこの経過による同様のものと思われる。

Table 1. Effects of smoking condition on Y value.

Smoking time (min)	10	30	60
Temperature(°C)			
800	12.1	13.8	15.2
900	14.2	14.5	16.7*
1000	12.2*	11.0**	8.6***

Number of symbol * indicates degree of generation of droplet-like and fibrous carbon.

(1) smoked for 10min.
(2) smoked for 30min.
(3) smoked for 60min.

Fig. 3. SEM of the surface of specimen smoked at 1000°C

Fig. 4. SEM of fibrous carbon formation. Droplet carbons are bound together to form a fibrous carbon.

(1) smoked for 10min.
(2) smoked for 60min.

Fig. 5. SEM of the fracture surface of specimen smoked at 1000°C

図5は破断面の走査電子顕微鏡写真と、炭素の線分析の結果である。燻化時間10分のは、表1のとおりいぶし瓦の銀色としては上の製品の部に入るものであるが、線分析の結果と照らして炭素膜の厚みは約 1μ 程度であるが、60分燻化したものは、炭素膜は約 10μ 程度の厚みを有し、かつ粘土素地の気孔へ根を下したごとく炭素が浸透しているのが認められる。60分燻化のものが銀色光沢が劣るのは、前述の付着炭素がその原因と考えられる。このように炭素膜は燻化時間とともにその厚みを増すことが明らかとなった。これら傍熱型の炉を用い、試料基体とともに燻化ガスの温度も上昇する場合に

はさらに長時間燻化を行っても炭素膜としての厚みは約 10μ が限度で付着炭素が増加するのみであり、Y値はさらに低下する結果となった。ちなみに市販の一級品のいぶし瓦の炭素膜を調べると、ほとんど 10μ 程度の厚みである。

3.4 燻化ガスの稀釈効果

前述したように寺田は松材を乾溜したとき生成するガスを調べるとメタンをはじめとする種々の炭化水素の他に 400°C 以上でも多くの水素、一酸化炭素および炭酸ガスが含まれていることを報告している。また燻化ガスの温度は時間とともに変化するが、一定となるにはかなりの時間を要する¹¹⁾。この結果やまたははじめに述べた多くの研究者の意見を総合しても、現在ガス窯で行われているLPGの生ガス、すなわちプロパンあるいはブタンを100%近い濃度で燻化ガスとして用いることに検討を要するのは自ずと明らかである。これを稀釈するには工業的には窒素、炭酸ガスなどが考えられるが、本実験では窒素を用いた。

表2ではプロパンに対する窒素が1:1以上で付着炭素の発生は全くなく、この場合のY値も表1の稀釈の無い場合より、すべて高く、銀色光沢度は増加した。と

Table 2. Effects of dilution by nitrogen on Y value.
(Smoked for 30 min at 1000°C)

C_3H_8	:	N_2	Y(%)
100	:	0	11.0**
50	:	50	17.5
25	:	75	20.0
25	:	75(wet gas)	22.0

Number of symbol * indicates degree of generation of droplet-like and fibrous carbon.

▲ green body wet gas, △ green body dry gas
● fired body wet gas, ○ fired body dry gas

Fig. 6. Effects of bodies and water vapor on the Y value of specimen surface smoked for 30 min at 950°C .

(1) green body, wet gas 8ml/min. (3) green body, dry gas 8ml/min.
 (2) green body, wet gas 16ml/min. (4) green body, dry gas 16ml/min.

Fig. 7. SEM of the surface of specimen smoked for 30min at 950°C.

くに 1:3 程度の稀釈が有効なことを示しており、これを水中を通して湿ガスとして用いたものは最も高い光沢度を示した。

図 6 は 950°C、30 分の燻化で生素地を加熱して燻化した場合と、素地が 1000°C に予め焼成されたものの燻化を比較したものである。表 2 の実験結果と同じく 2~4 倍の稀釈と燻化ガスを湿ガスとした場合の効果は明らかであるが、焼成素地の燻化が生素地加熱のそれより光沢度が低下することが認められた。事実、瓦業者は二度焼（燻化の不良品の再焼成）の瓦は生素地からのものより悪いというし、また焼結をよくするため燻化温度より高く焼き、その後、温度を下げてから燻化するのは銀色が良くないともいう。図 6 はそれを裏付けるような結果であるが、その原因は表面の活性によるものとも思われ、今後の研究で明らかにしたいと考えている。

Diefendolf⁹⁾ は低濃度のガスは煤の発生はないとしながらも、750~1000°C の低温では熱分解ガス中の 10~100 ppm の微量の酸素はウイスキーの形成をもたらすと述べている。事実、筆者らの実験で、10 倍稀釈でこのような条件、すなわち炭化水素に対する窒素の割合の増加で窒素中の微量の酸素により図 7 のごとく生成したと思われる付着炭素を認めたこともある。工場においても窯

内に空気がわずかに侵入したと思われる窯詰場所に繊維状の付着炭素が多いのも Diefendolf が述べているような条件がつくり出されたと考えられる。

なお、10 倍稀釈の炭素膜の厚みは非常に薄く、炭素膜の形成も不充分であり、したがって図 6 のごとき Y 値の低下をもたらす。

これらのことより燻化ガスの稀釈は窒素で行う場合 3~4 倍が適当と考えられる。

3.5 加熱素地に低温の燻化ガスを接触させた場合

図 1 の (2) の装置を用い、素地中に埋め込まれた発熱体に通電して素地温度が約 700°C になったとき、燻化ガス（プロパン生ガスで 80 ml/min の流量）を送入すると、瞬時に炭素膜が形成されることが石英ガラス管外より観察された。素地温度を約 1000°C に保ち、60 分間燻化ガスと接触させた場合も、表 1 に示した実験結果と異なり、炭素膜は Y 値約 20% の良好な銀色光沢を呈し、付着炭素は認められなかった。

筆者らはいぶし瓦の良好な銀色光沢を有する炭素膜を X 線スペクトルと高分解能電子顕微鏡写真などで調べた結果、素地面に平行な結晶子の配向を報告した¹²⁾、しかし加熱素地に低温の炭化水素が触れるとほとんど同時に炭素膜の形成が認められた本実験の結果から、矢島の報

告するような気相に黒鉛結晶核を生じこれが基体上に沈着するという過程¹³⁾が、瓦素地とガスとの接触面上のごく限られた範囲では生じているかも知れない。

Diefendolf⁹⁾の炭化水素が高濃度、かつ高温で気相分解するときのみ煤の発生を伴う、との報告と3.3での傍熱型の結果と合わせて考えると、いぶし瓦の表面炭素膜に関しては、従来考えられていた炭化水素の気相分解により生じた炭素が素地に沈着するというより、むしろ素地との接触による分解で炭素膜を形成すると考えた方が、形成過程を表わすのにより適切であると考えられる。

4. 総 括

いぶし瓦製造において発生するトラブルのうち、付着炭素、サビに注意し、LPGを用いる場合の燻化条件を検討した。本実験に用いた試料の結果から次のことが明らかになった。

付着炭素は炭素膜上に最初油滴状に付き、それが連なって繊維状に発達する。これは燻化の温度が高いか、あるいは時間が長いと付着が多くなることがわかった。

サビは炭素膜に近い素地中の鉄成分が燻化によって還元され、その後の酸化によって生ずるが、黒色のものは磁性をおび、素地中の鉄分の形態と分布、燻化の条件の影響が大きい。

表面炭素膜は燻化時間とともにその厚みを増すが、図1の実験装置で燻化を行った場合には、最大で約10 μ であり、それ以上の長い燻化では付着炭素の増加が示さ

れた。

本実験において、良好な銀色光沢を有するいぶし瓦の燻化の条件は、温度 900~950°C、燻化時間 30~40 分間位で、燻化ガスにプロパンを用いる場合、3~4 倍に窒素で稀釈し、水中を通して湿ガスとしたのが最適であった。また燻化温度よりも高い温度に焼成された場合は、銀色光沢は悪くなる傾向を示した。

表面炭素膜は、従来考えられていた炭化水素の気相分解によって生じた炭素が素地に沈着するというより、炭化水素と素地との接触による分解で炭素膜を形成するとした方が適切と考えられる。

文 献

- 1) 寺田 清, 窯協 59 377-82 (1960).
- 2) U. Hofmann, K.A. Hofmann, *Ber. Deut. Keram. Ges.* 10, 157-69 (1926).
- 3) R.J. Diefendolf, *J. Chem. Phys.* 57, 815-21 (1960).
- 4) K. Zimmermann, *Ber. Deut. Keram. Ges.* 18, 110-20 (1937).
- 5) 石川忠夫, 吉沢四郎, 工化 66, 929-33 (1963).
- 6) 丸山幸治, 寺田 清, 若松 盈, 窯協 62, 611-13 (1954).
- 7) 馬場政幸, 川久保正一郎, 日化 5, 886-92 (1972).
- 8) 大谷朝男, 花岡紘一, 大谷杉郎, 炭素材料学会第1回年会要旨集 (1974).
- 9) 田中 稔, 隅田 卓, 窯協, 81 [9] 369-78 (1973).
- 10) R. Iley, H.L. Riley, *J. Chem. Soc.* 1362 (1948).
- 11) 寺田 清, 倒焰式加熱窯の理論と実際 p. 147 日本出版印刷社 (1956).
- 12) 元山宗之, 石間健市, 橋詰源蔵, 田中 稔, 窯協 1975 年年会要旨集 B32 p. 115 (1975).
- 13) 矢島聖使, セラミックス 4 [4] 296-300 (1969).

(7/11/1975 受付)

論文・Paper

クリソタイルの配向性の X 線回折法による研究

音 馬 峻*・宇田川重和**・浦 部 和 順**・矢 野 豊 彦**・竹 滋 雄*

(*日本アスベスト(株), **東京工業大学 工学部 無機材料工学科)

X-ray Studies on the Orientation of Chrysotile in the Asbestos Products

By

Takeshi OTOUMA*, Shigekazu UDAGAWA**, Kazuyori URABE**,
Toyohiko YANO** and Shigeo TAKE*

(* Research Laboratory, Nippon Asbestos Co., Ltd.)
(** Department of Ceramics Engineering, Tokyo Institute of Technology)

The orientation of chrysotile in the asbestos products was studied by X-ray diffraction method. The X-ray diffraction profiles from the chrysotile with various degree of orientation were theoretically calculated using a probability function and the diffraction profiles from a