論文・Paper

いぶし瓦表面の汚染

石間健市・元山宗之・橋詰源蔵・田中 稔

(兵庫県立工業試験場)

いぶし瓦の製造でみられる表面汚染物を分析し、その予防策を検討した。汚染により製品表面の光沢が低下する。赤外線吸収スペクトル、ガスクロマトグラフ及び質量分析計による測定の結果、汚染物質は主として芳香族化合物であり、2~4個の縮合環で構成されていた。燻化ガスの炭化水素ガス濃度の増大につれて汚染量も増加した。製品での汚染は冷却過程で煙道に残存する燻化ガスと400°C近辺で接触することで発生する。希釈した燻化ガスの使用により汚染防止ができた。

(1979年5月21日受付)

Contamination Deposits of the Smoked Rooftiles

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

(Industrial Research Institute of Hyogo Prefecture, Kobe-shi 654)

The surface contaminants on the smoked rooftiles deposited during the manufacturing process were analyzed and its prevention method was discussed. The contaminants are known to reduce the silver luster of the rooftiles. Infrared spectroscopic, gas chromatographic and mass spectroscopic analyses showed that the major components of the contaminants were condensed aromatic materials and some of the 2~4 ring compounds were identified. The amount of contaminants increased with the increasing amount of hydrocarbons. The contaminants on the products were predominantly formed at about 400°C by the contact with the raw smoking gas remained in the flue. The dilution of smoking gas with inert gas prevented the formation of the contaminants.

[Received May 21, 1979]

Key-words : Smoked rooftile, Surface contaminant, Dilution of smoking gas

1. 緒 言

いぶし瓦の製造は加熱された粘土素地に炭化水素成分の多いガスを接触させ、粘土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)を形成させる燻化工程の終了後、生成した炭素膜が燃焼しないように窯を密閉した状態で冷却され行われる。

現在、広く使用されているガス焼成窯では、燻化工程での炭化水素ガスに焼成用燃料と同一のブタン、プロパン等のLPGが使用されている。この種の窯で発生 of 著しい欠点とその防止に関して、著者らは既に表面光沢を低下させる付着炭素¹⁾、及び粘土瓦素地中の鉄化合物に起因する“さび”²⁾に関して報告した。

ところで、ガス窯で発生 of 多い、いま一つの欠点に淡路瓦の業者間で“しょうゆ”と称されている現象がある。これは窯から煙道への排気孔付近の製品に集中して発生するもので、図1に示すように瓦の炭素膜が油紋状に赤かつ色となり、一部ラスター光沢を伴う場合もある。

そこで、いぶし瓦のガス窯での焼成技術の確立を目的とした研究の一環として、この表面炭素膜の汚染とその抑制について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試 料

工場より提供をうけた表面汚染を生じた製品を直接試

Fig. 1. Appearance of contaminants.

料とした。これと並行して既報¹⁾の方法で形成した良好な炭素膜上に、実験で汚染物質を沈着再現したものを参照試料とした。

2.2 汚染物質の検出方法

製品及び汚染再現試料の表面を島津製作所製 EMX-5M 型 X 線マイクロアナライザー（以下 EPMA と略記する）で観察した。表面光沢をスガ試験機製色差計により、JIS Z 8722 の反射物体の測定法に準拠し刺激値 Y% で比較した。汚染物質の同定は日本分光製赤外線吸収分光計、日立製作所製ガスクロマトグラフ、及び日立製作所製昇温ガスクロマトグラフとそれに直結した日立製作所製 RMS-4 型質量分析計を用いて行った。

3. 実験結果と考察

3.1 製品に発生した汚染物質

製品の汚染部分とそうでない部分とを EPMA で調べたが、いずれも炭素が主成分であり、顕著な差は認められず、汚染は炭素を主成分とする何らかの物質によって生じていると考えられた。汚染された製品を極性溶媒のアセトン、テトラヒドロフラン、及び非極性溶媒のベンゼンに室温で 10 日間浸漬したが、外観の変化は認められず化学的に安定な物質で構成されていると判断された。しかし、汚染を生じた製品を透明なスチロール製の試料箱に保存しておくとし料箱が失透してきたことから、一部揮発性の有機成分の存在が示唆された。

一方、汚染を生じた製品を窒素ガスふん囲気中で加熱後観察すると、600°C 以上では汚染は完全に消失し、良好ないぶし瓦の光沢を示した。

ところで、いぶし瓦製造時に存在する炭素供給源としては燐化ガスの炭化水素ガスのみである。したがって、いぶし瓦表面の汚染物質は既報¹⁾で明らかにした、いぶし銀光沢を与える平面状炭素膜が形成された後、なんらかの原因で炭化水素ガスが約 600°C 以下で炭素膜上に凝縮することにより発生すると推定される。

3.2 汚染の発生

製品でみられる汚染物質の発生条件を実験室的に再現することで検討した。長さ 1000 mm の管状炉での中央加熱の場合、炉端から中央部の設定温度との間に炉端からの距離に対応した温度分布が存在する。あらかじめ作製した良好な銀色光沢を有する試料を温度の確認された炉内に配置し、プロパンガスのみを 20 ml/min、3 時間流入した。この方法によれば汚染に及ぼす温度のみの条件が検討できる。

その結果、600°C 以上及び 200°C 以下での試料面上では汚染は認められず、これらの中間の温度域で発生が観察された。300°C までに生成した汚染はアセトンに容易に溶解し、外観もタール状を呈している物質であった。しかし、400°C 前後のものは製品の汚染と同様の外

Fig. 2. Effect of dilution and smoking time on the Y value of specimen surface.

△: C₃H₈: N₂=1:3, ○: C₃H₈ only

観であり、アセトン等の溶媒では汚染は除去されなかった。

次に、燐化ガス濃度及び燐化時間を変化させた時の炭素膜の表面汚染に及ぼす影響を調べ、結果を図 2 に示す。汚染の発生程度は試料表面の明度で示され、希釈ガスを用いた場合は明度の低下が小さく表面の汚染もほとんど観察されなかった。また燐化時間が短いほど汚染も少なかった。

以上のことから、汚染の発生は炭化水素ガスの分解温度によって決定され、その生成量は燐化ガスの炭化水素ガス濃度、燐化時間の増大につれ、増加することが明らかになった。

3.3 汚染物質の化学構造と発生機構

これまでの結果から汚染物質の輪郭と生成条件が判明してきたので、汚染の発生機構と防止策の検討のため、その化学構造を明らかにすることを試みた。前述したように汚染物質は化学的に安定で表面炭素膜からの分離やはく離が極めて困難であるために、主として機器による解析を行った。

汚染を生じた製品表面に KBr 粉末をのせスペーテルですり合わせると、汚染物質が KBr 粉末に付着する。この KBr 粉末の赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果の一部を図 3 に示す。2900 cm⁻¹ の吸収はアルカンの C-H 伸縮振動に起因するものであり、3030 cm⁻¹ 付近の吸収は芳香族-C-H 伸縮振動によるものである²⁾。通常アルカンの炭素-水素伸縮振動に基づく赤外線吸収強度は芳香族のそれに比して極めて大きい。汚染物質の場合これらの強度がほぼ等しいことが図 3 に示されている。したがって汚染物質は相対的には芳香族化合物が非常に多いと推定される。

Fig. 3. IR spectrum of the contaminants on the smoked rooftop.

次に製品の汚染部分と実験室で再現された汚染部分とをそれぞれ小刀で削り取り、一部表面炭素膜も混在するもののガスクロマトグラフ測定を行った結果、製品での汚染と実験室で得られた汚染とは良く一致したパターンを示し、両者はほぼ同一の成分から構成されているものと考えられる。なお、これらの主ピークの幅が非常に広がったことから汚染物質は、おそらく沸点、分解温度の異なる多くの物質の混合物から構成されていると考えられたので、これらの分離測定に有効である昇温ガスクロマトグラフでクロマト分離を行い、それと直結した質量分析計によって各成分の同定を行った。製品での汚染物質の昇温ガスクロマトグラムを図4に示す。カラム温度が 100°~220°C の昇温でピークが分離が良好になった。各成分について質量分析を行った結果を図5に示す。これから図4の番号①はナフタレン、②及び③はメチルナフタレン、④はビフェニル、⑤はアセナフチレン、⑩はフェナンスレンであると同定できた。

一方、汚染物質をアセトンで 24 時間ソックスレー抽出を行った試料につき同様の測定を行った結果、何らの成分も検出されなかった。したがって、図4で検出された物質はアセトンで抽出できる比較的低沸点成分のみであると考えられる。また抽出後の試料の外観にも全く変化は認められなかった。

以上、溶媒で汚染物の着色が除去できないこと、窒素気流中 600°C 以上の加熱で炭素膜と区別がつかなくなること、及び質量分析の結果から汚染物質には比較的低分子量の多環芳香族化合物も含有されているが、主体はかなり分子量の高い、高沸点の多環芳香族化合物であると考えられる。

ここで炭化水素ガスが多環芳香族を形成して汚染物質

Fig. 4. Programmed temperature gas chromatogram of the contaminants of the product. Column: CV-1 3% chromosorb WAW (60~80 mesh) Column temperature: 100°→220°C, Rate 6°C/min, Detector: FID, Identified molecular weight by mass spectra.

1: Naphthalene

2, 3: Methyl naphthalene

4: Biphenyl

5: Acenaphthylene

10: Phenanthrene

Peak number	Molecular weight	Compound
1	128	Naphthalene
2	142	Methyl naphthalene
3	152	Acenaphthylene
4	154	Biphenyl
5	178	Phenanthrene

Fig. 5. Mass spectra of contaminants on the product.

となる機構を考察してみよう。燐化ガスはアルカンであり、一般に 300°C, 1 気圧以下では脱水素反応が起こる⁴⁾。C-H結合エネルギーは 87 kcal/mol で C-C 結合エネルギーは 59 kcal/mol であるから、変化する初期には C-C 結合の切断が起こりやすく低分子量のラジカル

が多量に発生する。これらが脱水素されてジエン、アルケンが生成すると Diels-Alder 型の反応によって芳香環が形成される。

更に生成した の2分子間で結合し安定化すればビフェニル が生成する⁹⁾。一般にこのように単環が生成すると多環の方が非局在エネルギーが大きく安定であるため多環化が進行する⁹⁾。

ところで、A. Thomas⁷⁾ がすすの発生過程について、アルカンが熱分解して低分子量のアルキルラジカル、オレフィン等が生成し、これらが共役二重結合をもったポリエンラジカルとなり、大きなポリベンゾナイドラジカルを形成すると考察しているが、この過程も上述した反応と本質的には同じものである。ただ、すすの生成と異なる点は汚染物質は炭素膜を基板としてその上に沈着凝縮することである。

このようにして多環化が進むとタール状の外観から油斑状へ、更に黒色固体へと外観が変化していく⁹⁾が、この油斑状のものは製品の炭素膜上に生成した汚染と外観が一致するものである。これらより、汚染物質は実験で同定したものよりも高分子の化合物も多く含むと考えられる。

3.4 製造時における発生状況とその防止方法

汚染物質の化学構成と生成機構が明らかになったが、工場での汚染は窯の全域で発生するものではなく、図6に示す斜線部すなわち煙道に近い領域に集中している。そこで煙道から一部空気が逆流することが原因ではないかと考えられるので、プロパンガスに 5~10 vol% の空

Fig. 6. Deposition area of contaminants in the kiln.

気を混入して同様の実験を行ったところ、顕著な変化は認められなかった。炭化水素の熱分解時に酸素が存在すると脱水素反応が促進されることは良く知られているの

で、煙道付近には酸素が他所より多く存在するために汚染が発生するというのも一義的には否定できないが、上記の実験事実以上に主要な原因であるとは考えられない。

そこで燻化終了後の冷却過程での経時変化を考えてみる。燻化終了後の窯を密閉し

た直後では、煙道部内と窯内との間の温度差は少なく、それらの間でのガスの圧力は平衡状態が保たれている。時間経過につれ熱容量が小さく外気と熱交換をしやすい煙道部内の温度低下速度は被熱物を含む窯内に比して著しく大きい。一方、窯内の冷却速度は 500°~400°C に達するまでは比較的大であり、この温度以下になると冷却速度は極めて小さくなる。これらの冷却過程中、窯内残存ガスは 500°~400°C になるまでに熱分解されて水素を主体とする残存ガスとなっているが、煙道部内には燻化ガスが熱分解をうけないまま一部残存している。

また、窯内の温度低下に伴い窯内の圧力は低下し、それと平衡を保つために煙道部の残存ガスが炉内に流入し、窯内の被熱物と接触して熱分解をうける。煙道部付近の製品が煙道中に残存した燻化ガスと汚染発生温度域で長時間接触する結果、汚染が生じると考えられる。

ところで、このような汚染を防止するには冷却過程で燻化ガスが残存しないように不活性ガスで窯内を完全に置換することが望まれる。しかしながら、この操作を行うと一工程増加するので、3.2 節で言及したように燻化ガス自体をあらかじめ不活性ガスで希釈することにより、既報¹⁾で示したように燻化工程での炭素膜生成が促進される⁹⁾ことで、良好ないぶし銀光沢を有する平面状炭素膜が形成され、しかも本報で検討した汚染物質の沈着をも防止できる。

4. 結 言

いぶし瓦の製造で発生することのある、業者らに“しょうゆ”と称される炭素膜の汚染は、燻化終了後の冷却過程の 400°C 前後で、炭化水素ガスと長時間接触することによって生成する多環芳香族を含む化合物によるものである。工場での発生は煙道に残存した燻化ガスと窯内の煙道部付近の製品が汚染発生温度で長時間接触するため発生するものと考えられる。汚染の防止には冷却時窯内に燻化ガスが残存しないように不活性ガスで完全に置換した状態で行うことが望ましいが、著者らが既報¹⁾で示した良好な表面光沢を有する炭素膜を生成させる、燻化時に希釈ガスを用いる方法は汚染の防止に極めて有効であり、製造法の観点からも好ましいものである。

ことが判明した。汚染物質は製品の商品価値を皆無にするだけでなく、成分に芳香族化合物が含まれているため作業環境上の見地からも発生の防止が望まれる。

謝 辞 本研究を行うに当たり、ガスクロマトグラフと質量分析計によって試料の同定を行って頂いた兵庫県公害研究所 奥野年秀第三研究部次長 並びに辻 正彦第三研究部主任研究員に心から感謝致します。

文 献

1) 田中 稔, 元山宗之, 石間健市, 橋詰源蔵, 窯協, **84**,

220-25 (1976).

2) 田中 稔, 石間健市, 元山宗之, 橋詰源蔵, 窯協, **84**, 450-52 (1976).

3) L.G. Bellamy "The Infra-red Spectra of Complex Molecules" John Wiley & Sons. Inc. (1958).

4) J.E. Germain 著, 吉富末彦, 菊地英一訳 "炭化水素の接触コンバージョン" 昭晃堂 (1972).

5) L.F. Fieser, M. Fieser "Advanced Organic Chemistry" Reinhold Publishing Company (1961).

6) 大谷杉郎, 石油学会誌, **18**, 606-10 (1975).

7) A. Thomas, *Comb. & Flams*, **6**, 46 (1962).

論文・Paper

ヘキサフェライト系磁石の配向度と磁気特性

佐 佐 嘉 彦・宇 田 応 之

(理化学研究所)

一軸板状配向したヘキサフェライト系磁石の異常な回折強度を、著者らが開発したテクスチャーパターン法により、配向度の関数として説明することに成功した。この方法では、配向体内の微結晶の分布を、基本的にはガウス型であると近似し、試料の配向度を二つのパラメーターによって定量的に表した。同法の解析によれば等方性と呼ばれている試料でさえも、完全な無配向体とは見えないことが分った。また、この方法では、回折線の重なりをも勘案しているので、Lotgering法よりも正確な配向度を見積もることができる。

5種のヘキサフェライト磁石について、テクスチャーパターン法で見積もった配向度と、磁気測定から得られる配向の指標 $B_r/4\pi M_s$ との間、及び、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ との間に、いずれも良い直線関係が得られた。

(1979年5月24日受付)

Dependence of the Degree of the Preferred Orientation on Magnetic Properties of the Hexaferrites

Yoshihiko SASA and Masayuki UDA

(The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-shi 351)

X-ray diffraction intensity distribution obtained from anisotropic hexaferrite magnets with an uniaxial orientation was explained quantitatively by use of the "Texture pattern technique" developed by one of the authors. The degree of the orientation or the magnitude of the deviation from a random distribution is presented by two parameters, a Gaussian constant h and a randomness factor b . We could estimate more accurate degree of the orientation by this method than by the Lotgering's one because the diffraction peak overlapping in the case of the latter was not taken into account. Based on this method it was also concluded that the crystallite distribution even in so-called "isotropic" magnet was not completely random. A relationship between the degree of the orientation and $B_r/4\pi M_s$ or $(BH)_{\max}$ was linear.

[Received May 24, 1979]

Key-words : X-ray powder diffraction, Texture analysis, Degree of preferred orientation, Magnetic property, $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$