

研究論文

いぶし瓦の炭素膜界面の Fe 元素の及ぼす影響について

村井崇章^{*1}、加藤裕和^{*2}、村瀬晴紀^{*1}、山口敏弘^{*3}、中尾俊章^{*4}

Influence of Iron in the Interface between Carbon Film and Smoked Roofing Tile Body

Takaaki MURAI^{*1}, Hirokazu KATO^{*2}, Haruki MURASE^{*1},
Toshihiro YAMAGUCHI^{*3} and Toshiaki NAKAO^{*4}Research Support Department^{*1*4}, Mikawa Ceramic Research Institute^{*2*3}

いぶし瓦は製造直後、もしくは経時変化により色味が変化し、外観を損なうことがある。そこで本研究では、この色味変化の要因を調べるため、X線光電子分光(XPS)による組成分布、X線回折(XRD)による結晶相の同定、X線吸収微細構造(XAFS)による Fe 元素の化学状態分析を行った。その結果、正常な瓦では、Fe 化合物は炭素膜表面から内部にかけて 2 価の非晶質な状態で存在しているのに対して、色味変化が生じた瓦では、炭素膜下は正常な瓦と同様に 2 価の Fe 化合物が分布しているが、炭素膜上に酸化された Fe 化合物が存在する構造となっていることが分かった。

1. はじめに

愛知県の三河地方は日本を代表する粘土瓦の産地で、ここで製造される粘土瓦は三州瓦と呼ばれている。そうした粘土瓦の一つにいぶし瓦がある。これらは、瓦を 1000 度以上の高温で焼成した後、炭化水素ガスを導入し、燻化することで、瓦の表面に炭素膜を形成させた製品で、高い耐久性、耐候性に加え、銀色光沢の美しい外観を特徴としている。

このいぶし瓦には、製造直後、もしくは時間の経過に伴い、一部の瓦において斑点あるいは流紋状の色味変化が生じ、水との接触により顕著となることが報告されている¹⁾。この変化は、いぶし瓦の外観を損ね、表面剥離を伴う場合もあることから、その原因の解明と対策が検討されてきた。

燻化時の炭素膜形成反応では、炭化水素ガスが高温の瓦素地に接触することで、分解反応がおき、炭素膜が形成されるが、同時に瓦素地の成分の還元反応も起きている(図 1)。そのため、色味変化は瓦素地に含まれる成分の中で、還元されやすく、化学状態により色が変化しやすい Fe 元素に起因するものと推定されるが、実際には、発生条件とそのメカニズムは明らかになっていない。

過去の他産地の研究では、表面と素地の XRD 測定から色味変化の発生を評価していたが¹⁾、三河地方のいぶし瓦からは、特定の結晶相は検出されず、詳細は分かっていない。三河地方の瓦素地は Fe 含有量が少ないこと(表 1)も理由として考えられる。そのため、結晶相を検

出する同様の方法では、これまで十分に評価できていない。

本研究では、色味変化が生じた瓦と正常ないぶし瓦において表面状態の違いを調べるため、XPS 装置、XRD 装置を用いたいぶし瓦の結晶相、炭素膜の組成分布の測定、シンクロトロン光を用いた XAFS 測定によるいぶし瓦中の Fe 元素の化学状態分析を行い、化合物の同定を進めた。



図 1 いぶし瓦の燻化反応の模式図

表 1 本研究で用いた瓦素地の化学組成 (mass%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
配合土	65.8	20.1	3.5	0.6	0.4	0.6	0.6	2.5	6.0

2. 実験方法

2.1 分析試料

分析試料として、素地には三河地方の配合粘土を使用し、一般的な燻化条件により作製したいぶし瓦を用意した。この瓦の中から、正常な瓦と色味変化が生じた瓦を選定し、色味変化した瓦には外観の異なる二種類(青色、茶色)のものを用いた。これらの試料を、各種分析ごとに適した形状に加工し、測定を行った。

^{*1}共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室 ^{*2}産業技術センター 三河窯業試験場(現 共同研究支援部 計測分析室) ^{*3}産業技術センター 三河窯業試験場 ^{*4}共同研究支援部 計測分析室

2.2 測定方法

試料の外観による差異を確認するため、デジタルマイクロスコープ(ライカマイクロスシステムズ社製 DVM5000)を用いて観察を行った。

いぶし瓦の表面から内部にかけての組成分布を確認するため X 線光電子分光装置(アルバックファイ社製 VersaProve II)を用いて測定を行った。XPS による深さ方向分析を行う際には、Ar イオンによって毎分 20 nm(SiO₂ 換算レート)でスパッタリングしながら測定を行った。

いぶし瓦の結晶相を確認するために、X 線回折装置(Rigaku 社製 Smart-Lab)を用いて測定を行った。

いぶし瓦中の Fe 元素の状態分析のため、Fe K 吸収端の XAFS 測定を行った。XAFS 測定は、あいしシンクロトロン光センター硬 X 線 XAFS ビームライン BL5S1 にて、分析深さの異なる転換電子収量法(CEY)・蛍光収量法(PFY)の同時測定と透過法による測定を行った。具体的には、CEY では瓦の炭素膜表面近傍数百 nm 程度の領域(表面領域)を、PFY では、炭素膜表面から瓦素地内部にかけての領域(バルク領域)を計測している。また、透過法の測定では、いぶし瓦を切り出し、粉碎したものを窒化ホウ素(BN)で希釈し、試料をペレット化し、測定を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 試料の表面形状観察

外観より色味変化した瓦と正常な瓦の差異を確認するため、いぶし瓦表面の観察を行った。図 2 にデジタルマイクロスコープを用いたいぶし瓦の観察像を示す。左に全体像を、右に表面を 50 倍に拡大した像を示している。

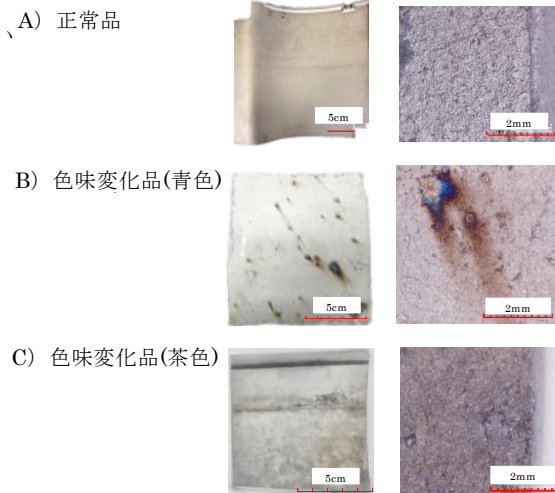


図 2 いぶし瓦の外観観察

正常な瓦では、表面に斑なく銀光沢をもった炭素膜でおおわれているが、色味変化した瓦では、銀光沢をもたない 2 mmφ 程度の青色の流紋を示すもの(図 2B)と、全体に茶色の斑が生じたもの(図 2C)が観察された。なお、色味変化した瓦は、いずれも炭素膜の剥離などは確認されなかった。

このように、色味変化は、炭素膜の剥離による変化ではなく、素地からの溶出や外部からの付着による変化の可能性が考えられる。

3.2 X 線光電子分光測定

いぶし瓦の色味変化は、溶出や付着による組成変化の可能性のあることから、XPS による深さ方向分析によって、いぶし瓦の炭素膜表面から内部にかけての組成分布を測定した。図 3 は分析深さ(SiO₂ 換算)ごとに元素の比率をプロットしたグラフである。測定元素のうち、Fe は割合が少ないため、右軸で表記している。

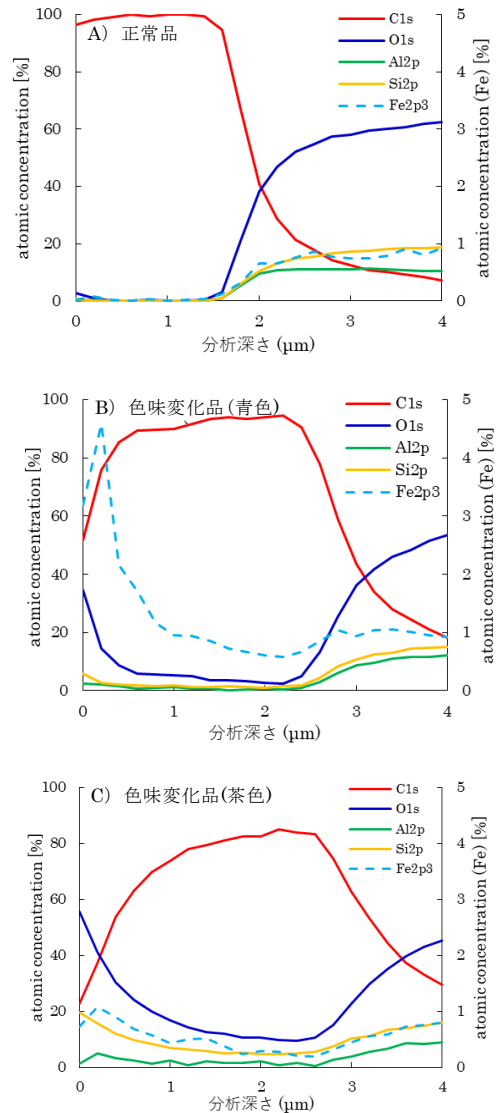


図 3 いぶし瓦の深さ方向の組成分布

正常な瓦では、表面近傍は炭素のみの層、深さ 1.5 μm 以降は Fe、Al、Si の瓦素地の成分が検出されており、表層の炭素膜と内部の瓦素地の構造を示していると考えられる。

色味変化した瓦(青色)については、表面から深さ 0.5 μm までは Fe、O が多く存在しているのに対して、色味変化した瓦(茶色)については、表面 1 μm までは Fe、Al、Si、O が多く存在しており、それ以降は共通して 1.5 μm 程度炭素の層が存在した後、Fe、Al、Si、O の素地の層が表れる構造となっていた。

このことから、色味変化した瓦は、色味成分、炭素膜、素地という構造となっており、表層の成分は色味変化の種類によって異なることが分かった。特に色味変化した瓦(茶色)については、表層から検出された色味変化した瓦の成分が内部の素地の組成に近いことから、色味変化の要因には素地の成分も関係している可能性が示唆された。

3.3 X線回折測定

田中らの研究⁹⁾において、いぶし瓦では Magnetite の生成が確認されているので、改めて本研究で用いた瓦素地の状態を確認するため、XRD 測定を実施し、いぶし瓦の結晶相の解析を行った。その結果を図 4 に示す。

正常瓦ならびに色味変化した瓦を比較した結果、いずれも Mullite、Quartz を主体としたピークが検出されたが、色味変化の有無による違いは見られなかった。また、いぶし瓦の素地には、Si、Al といった主だった元素に加え、Fe をはじめとした元素も含まれているが、この XRD 測定の結果からは、類似組成素地で酸化焼成された陶器瓦でみられる Fe 化合物、例えば Hematite のような結晶相は確認できなかった。つまり、煆化工程により瓦中の Fe 化合物は、非晶質な状態となっていることが推定される。

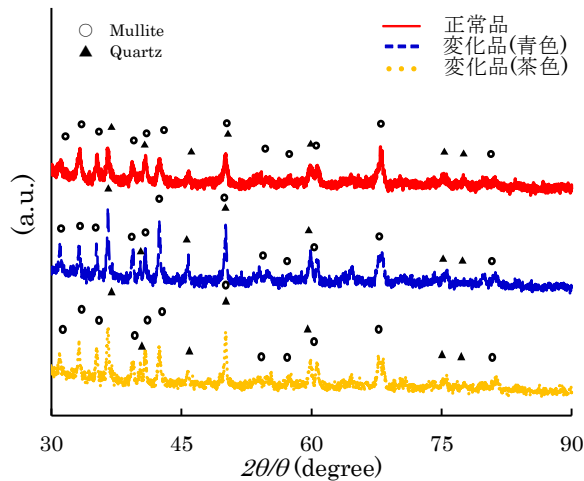


図 4 いぶし瓦の XRD 測定結果

3.4 シンクロトロン光を用いた XAFS 測定

3.4.1 吸収端近傍構造(XANES)解析

XRD 測定の結果から、いぶし瓦中の Fe 化合物は非晶質として存在している可能性が示唆された。こうした非晶質成分を調べるための手法として XAFS 測定を行い、XANES 解析を行った。図 5 は、Fe の K 吸収端 XAFS のスペクトルについて、吸収端近傍を拡大した図である。それぞれ蛍光収量法によるいぶし瓦のバルク領域、転換電子収量法による表面領域についての結果を示している。横軸に X 線のエネルギー、縦軸に吸収係数を示しており、Fe の K 吸収端におけるエネルギー吸収を詳細に調べることができる。

スペクトルの立ち上がり位置に注目すると、標準試料ではそれぞれ、Fe: 7110 eV、FeO: 7117 eV、Fe₂SiO₄: 7118 eV、Fe₃O₄: 7120 eV、Fe₂O₃: 7122 eV の位置に立ち上がりを持つ。基本的に、この吸収端の立ち上がり位置は、元素が酸化されるほど高エネルギー側にシフトする。いぶし瓦のバルク領域の化学状態は、色味変化の種類、有無にかかわらず、立ち上がり位置は 7117 eV 付近となっていることから、FeO のような 2 価の Fe 化合物が主成分であることが分かった。一方で、正常な瓦の表

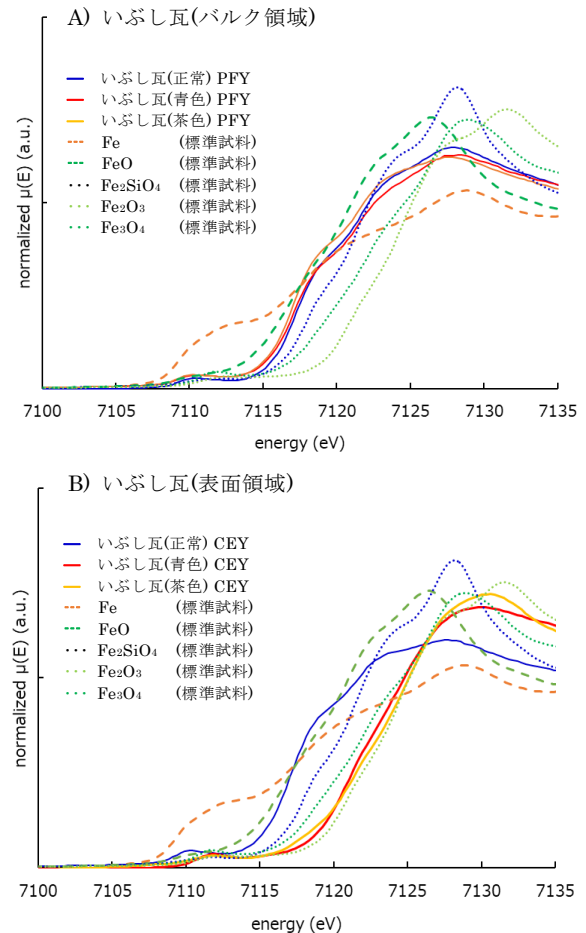


図 5 いぶし瓦の XAFS 測定(Fe K-edge)

面領域では、7117 eVに立ち上がりを持つことから、バルク領域と同様に2価のFe化合物であるのに対し、色味変化した瓦の表面領域では、色味変化の種類にかかわらず、7121 eV付近に立ち上がりをもつことから3価の Fe_2O_3 に近い化学状態であることが推定された。

このことから、表面領域とバルク領域について異なる手法で状態を比較すると、色味変化した瓦からは、表面領域でより酸化された成分を持つ状態が確認された。

3.4.2 広域X線吸収微細構造(EXAFS)解析

上記の結果から、色味変化した瓦の表面領域を除いたほとんどのいぶし瓦の成分が、2価のFe化合物の状態が存在していることが分かった。これまでの結果から、色味変化の要因として素地からの溶出の可能性が示唆されていることから、更にこのいぶし瓦中のFe化合物についての詳細な情報を得るために、Fe元素周囲の局所構造についてEXAFSスペクトルによる解析を行った。CEY、PFYによる測定結果からは、EXAFS解析が困難であったため、正常ないぶし瓦をペレット化し、透過法によって測定した結果を用いた。また、比較のため同じ2価のFe化合物として、FeO、 Fe_2SiO_4 の標準試料の測定を行った。図6にEXAFS解析した結果($k:1.5\sim 12 \text{ \AA}^{-1}$ にてフーリエ変換)を示す。これは、横軸が原子間距離を、縦軸が原子の配位数に相関を示す図となっている。

いぶし瓦中のFe元素との隣接元素間距離について、同じ2価のFe化合物と比較すると、最近接元素(Fe-O

結合)ならびに第二近接元素(Fe-Fe結合)との距離は、FeOとはあまり良い一致は示さず、 Fe_2SiO_4 がより近い結果が得られた。これは、いぶし瓦に含まれるFe化合物は、配位環境としてシリケートなどに分散して取り込まれた構造を持つ化合物に近いことを示している。

4. 結び

本研究では、いぶし瓦の色味変化の要因を調べるためXPSやXRDなどの分析機器とシンクロtron光を用いたXAFS測定を合わせて解析を行った。その結果、いぶし瓦に色味変化がある場合は、炭素膜上にFe化合物が存在し、その表面のFe化合物は酸化された状態であることが分かった。一方、いぶし瓦の瓦素地に存在しているFe化合物は、非晶質の状態、Siなどが配位した構造をもつ2価のFe化合物として存在することが分かった。

Fe含有量の少ない三州地方のいぶし瓦では、素地中のFe化合物が非晶質であるため、XRD測定では検出されないが、本実験の結晶、非晶を問わず分析が可能なXAFS測定で上記の結果を確認することができ、XAFS測定が有効な手段であることが分かった。

現時点では、色味変化はFe元素が起点になって生じたのかどうか、また、表面の色味変化の成分は化学変化したために表面に溶出したのか、あるいは何らかの理由で表面に溶出したために酸化されたのかどうかは不明であるため、色味変化が生じるメカニズムを含めて、今後の研究で明らかにしていく。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、本研究で使用した配合土の提供ならびにご助言いただきました栄四郎瓦株式会社様、XAFS測定でサポートいただきましたあいちシンクロtron光センターの廣友様、高濱様に厚くお礼申し上げます。

文献

- 1) 田中 稔: いぶし瓦のサビの生成におよぼす鉄化合物と燻化条件の影響, 窯業協會誌, **84**(973), 450(1976)

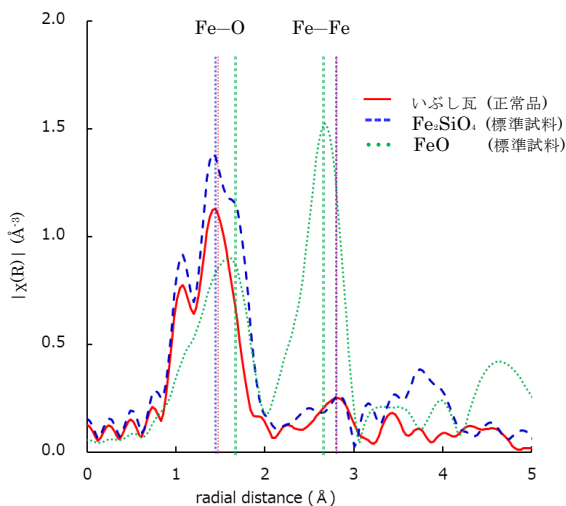


図6 いぶし瓦のEXAFS解析結果(Fe K-edge)