

# いぶし瓦の炭素膜界面の Fe 元素の及ぼす影響について

あいち産業科学技術総合センター・村井崇章、村瀬晴紀、福岡修、中西裕紀、中尾俊章、加藤裕和、山口敏弘

## 1. 背景

いぶし瓦は、銀色光沢の美しい外観を特徴に持つ材料である。これらの瓦は、高い耐久性と耐候性を持つが、経年または窯出し直後に変色が発生してしまうことがあり、大きな課題となっている。

いぶし瓦は、1000 度以上の高温で焼結した瓦に炭化水素ガスを導入することで、生地表面にいぶし膜(炭素膜)が生成される(図 1)。この炭素膜生成時に起きる反応によって瓦素地の成分が還元されることから、変色は瓦の生地中の鉄元素(Fe)が原因と考えられている。しかし、この変色は、すべての瓦で同じように発生せず、変色の発生条件とその原因が明確でないことに加え、過去の文献では XRD 測定を中心に

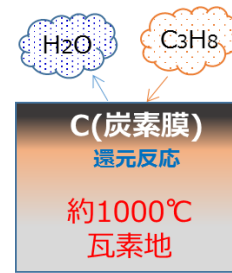


図 1 いぶし瓦の燻化反応の模式図

評価されていたが、三河地方の瓦生地は Fe 元素の含有量が少なく(表 1)、また非晶質な状態であることにより同様の方法では十分に評価できなかった。

表 1 三河地方の瓦生地の組成 (mass%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	total
配合土	67	27	1.0	0.5	0.3	1.7	0.2	2.2	100

本研究では、変色の発生したものと製造直後のいぶし瓦について実際にどのような状態の化合物が存在するか調査を行い、それがどのような機構で変色の要因となるのか検討を行った。いぶし瓦中の Fe 元素に関しては、非晶質な材質でも分析可能なシンクロトロン光を用いた分析を実施し、いぶし膜の組成分布などは実験室の装置を併用した解析を行うことで、化合物の同定を進めた。

## 2. 実験方法

本実験では、正常な瓦と変色の発生した瓦を評価した。瓦として、生地には三河地方の配合粘土を使用しており、一般的な燻化条件により作製したいぶし瓦を用意した。

また、鉄の化学状態分析のため、シンクロトロン光による X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。XAFS 測定は、AichiSR BL5S1 で Fe K-edge について測定を行い、転換電子収量法(CEY)により表面近傍数百 nm の深さ領域の情報を、蛍光収量法(PFY)により試料内部数十  $\mu$ m の深さ領域の情報が得られるように、二つの手法を同時に測定を行っている。

また、いぶし瓦の炭素膜表面から瓦生地内部の組成分布を調査するため、アルゴンイオンを用いて表面をスパッタリングし、試料を削りながら X 線光電子分光測定(XPS)を行った。

## 3. 結果および考察

瓦試料について、正常部と変色部それぞれについてシンクロトロン光を用いた XAFS 測定の結果を示す。図 3 は、Fe K-edge の XAFS 測定のスเปクトルについて、吸収端近傍を拡大した図であ

る。標準試料と比較することで、いぶし瓦の内部の化学状態は、FeO のような 2 価の鉄化合物が主成分であることが分かった。瓦素地中の Fe 元素は、XRD 測定で非晶質成分は検出されないことから、本実験で XAFS 測定を実施することで上記の結果を確認することができた。

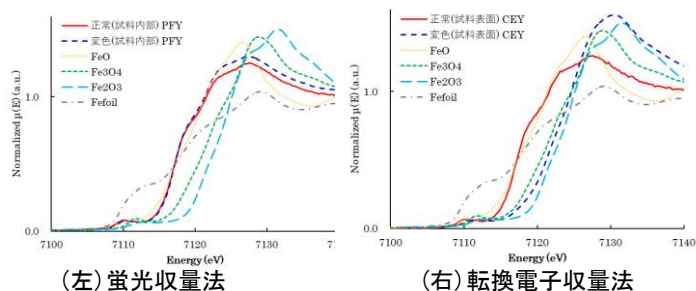


図2 いぶし瓦の Fe K-edge XAFS 測定の結果

一方で、表面と内部について状態を比較すると、正常部の表面は、内部と同じ 2 価の鉄化合物であるのに対し、変色部の表面は酸化された成分を持つ構造が確認された。しかし、この結果から推定される要因は非常に多岐にわたるため、変色の原因の特定は困難であった。

次に、XPS 測定の結果を示す。図 4 は、測定した元素の比率を分析深さ毎にプロットしたグラフである。

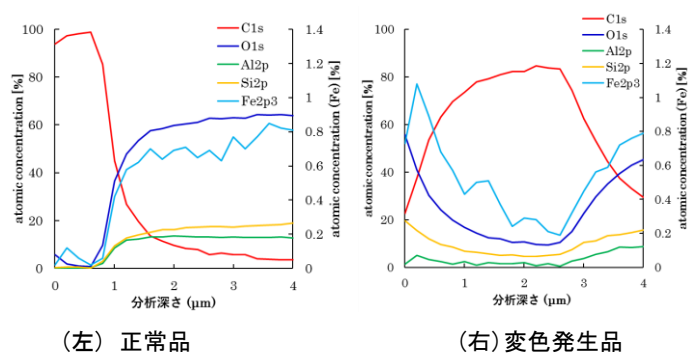


図3 いぶし瓦の XPS 測定(深さ方向分析)

正常品の結果からは、表面からは炭素のみの層、深さ 1 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。変色部については、表面には Fe、Al、Si が多く存在し、

深さが増すにつれ炭素が増加、深さ 2.5 μm 以降は逆に炭素が減少し、Fe、Al、Si の増加が確認されていることから、変色部には、炭素膜の上に Fe、Al、Si の成分が存在する構造が推定される。

変色部位は、変色成分、炭素膜、素地という構造となっており、ここで検出された変色部の成分は内部の素地の組成に近いことから、変色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ている。

#### 4. まとめ

いぶし瓦の変色の要因を調査するため、シンクロトロン光による Fe K-edge の XAFS 測定を実施した結果、いぶし瓦に含まれている Fe 元素は、2 価の Fe 化合物まで還元されていることが分かった。正常品と変色部を比較したが、XAFS 測定の結果からは、変色の要因を特定するまでには至らなかった。一方で XPS 測定の結果からは、変色部より検出された成分から、変色の発生に素地の関与が示唆されている。今後は、炭素膜と素地の界面の状態についての調査を進め、変色が生じる条件、および機構を明らかにしていく。得られた結果は、高品質ないぶし瓦の作製法に展開できるものとして期待できる。

#### 参考文献

- 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, 窯業協会誌, 84 巻, 973 号, 450(1976)