

セラミックタイルの炭素被覆(2) Carbon Coating of Ceramic Tiles (2)

稲垣道夫[†], 永坂龍太[†], 竹内繁樹^{††}, 津村朋樹^{†††}
Michio Inagaki[†], Ryuta Nagasaka[†], Shigeki Takeuchi^{††} and Tomoki Tsumura^{†††}

Abstract Carbon coating of ceramic tiles was successfully carried out by placing the sample tile on the powder of carbon precursor, poly(ethylene terephthalate) (PET). Even the upper surface of the tile, which did not touch with carbon precursor directly, was able to be coated by carbon when about 0.01 g of PET per unit physical surface area of the tile was used. In order to coat the upper surface of the tile, it was required to be heated above 700 °C in inert atmosphere. The color of the surface after carbon coating was characterized by using L*, a* and b* (CIELAB). The addition of Fe₂O₃ was found to reduce the L* value of the lower surface mainly due to the formation of carbon black like particles.

1. 緒言

我が国の伝統的屋根材である燻し瓦は、陶器質素地の表面を炭素で被覆すること（燻化）によって作られる。その製造工程は、1000°Cに近い高温で焼成した素地にブタンガスなどの炭化水素ガスを流すものがほとんどであり、炭化水素ガスが熱分解することによって炭素が素地表面に皮膜として析出される。セラミックス素地の原料や焼成条件、燻化のための炭化水素ガス、その分解・炭素化の温度などの条件によって、炭素皮膜の微妙な色合いや輝度が変化する。このため、燻化による炭素被覆技術はそれぞれの産地、メーカーでの瓦づくりのノウハウとなっている。

稲垣は、セラミックス粉末とポリビニルクロライド (PVC) 粉末を適当な割合に混合し、不活性雰囲気中で1000°C程度の温度まで加熱処理すると、セラミックス粒子個々を炭素膜で被覆することができるを見出した¹⁾。この手法は、炭素被覆が簡単な操作、装置で行い得ることから注目され、炭素前駆体の選択をはじめ、多種類のセラミックスへの応用研究が行われた。たとえば、金属アルミニウム板表面に生成させた酸化アルミニウム上への被覆による腐食性の向上^{2,3)}、天然黒鉛粒子表面への被覆によるリチウムイオン二次電池の負極材としての特性改良⁴⁾、光触媒であるアナターゼ型 TiO₂ 粒子表面への被覆による光触媒能の向上と樹脂との反応防止⁵⁻⁷⁾などが報告されている。また、セラミックス粒子として酸化鉄などの遷移金属酸化物を用いると、酸化物が還元され、炭素被覆した遷移金属粒子が得られると同時に、その遷移金属が触媒として作用し黒鉛結晶が生成することが見出された⁸⁻¹²⁾。

本研究は、この炭素皮膜形成の手法を、セラミックス成型体へ展開することを目的として、セラミックタイル(素地)への炭素被覆を試みた。前報¹³⁾では、タイルをポリビニルアルコールやポリエチレンテレフタレートなどの高分子化合物粉末と接触させた状態で、不活性雰囲気中で800~1000°Cに加熱処理することによって、タイル

表面を炭素被覆し得ることを報告した。また、金野ら^{2,3)}は、アルミニウム表面を電界酸化することによって酸化アルミニウム膜を生成させた後に、同様な方法で炭素被覆できることを見出している。

本報では、炭素前駆体とタイルの相対的な位置関係を検討した。そして、被覆した炭素被膜の状態および光沢を肉眼で観察するとともに、その色相を分光光度計を用いて評価し、処理温度および添加剤 (Fe₂O₃ および NiO) の効果を検討した。

2. 実験

使用したセラミックタイルは、顆粒に調製したタイル原料を乾式プレス成形し、昇温速度 100°C/h で、1180°Cまで昇温し、1時間保持することによって作製したものである。それを 20 x 35 x 6.5 mm³ に切り出して使用した。

炭素前駆体としての有機高分子としては、前報¹²⁾において、使用の可能性を確認したポリエチレンテレフタレート (PET) を粉末として用いた。

セラミック角皿 (30 x 50 mm²) のなかに、試料タイルと炭素前駆体を置き、40 ml/min のアルゴンガス気流中で、500 から 1100 °C の種々の温度に 1~3 時間加熱処理した。昇温速度は 5 °C/min とした。炭素前駆体をタイルの上下両面に置く必要はなく、タイル下面にのみ置くことによって、上面まで炭素被覆することが可能であることが分かった。そこで、下面に種々の量の炭素前駆体を置いて加熱処理を行った。また、1000°C 前後の温度で黒鉛を生成することが明らかになっている Fe₂O₃ および NiO を、それぞれ PET 80mass% に対して 20mass% を添加して、加熱処理を行った。

加熱処理後のタイルが黒色となっているか否か、さらにその炭素層の光沢を肉眼で検査するとともに、表面の色相を光度計によって評価した。被覆した炭素層の色相を、国際照明委員会が提唱している3つのパラメーター L*, a* および b* (CIELAB, 図1) によって評価した。

3. 結果と考察

3.1 前駆体の相対的位置関係の効果

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

^{††} 愛知県産業技術研究所常滑窯業技術センター (常滑市)

^{†††} (株) ナード研究所 (尼崎市)

試料タイルを炭素被覆するために、タイル上下両面に炭素前駆体 PET を置いておく必要はなく、図 2a) のように PET 粉末の上にタイルを置き、加熱処理することによって、図 2b) のように、タイル上面まで炭素被覆できることが明らかとなった。

3. 2 前駆体量の効果

試料タイルの物理的な表面積に対する前駆体 PET 量を制御し、図 2a) のような配置で 900 °C に 1 時間加熱処理し、上・下面それぞれの表面状態を観察するとともに、L*, a* および b* の測定を行った。その結果を Table 1 にまとめた。

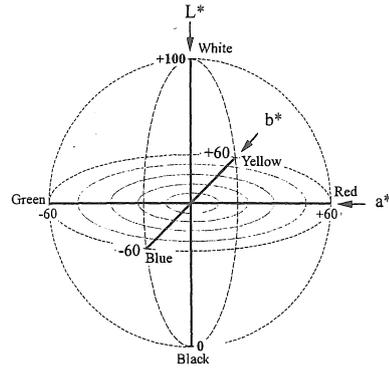
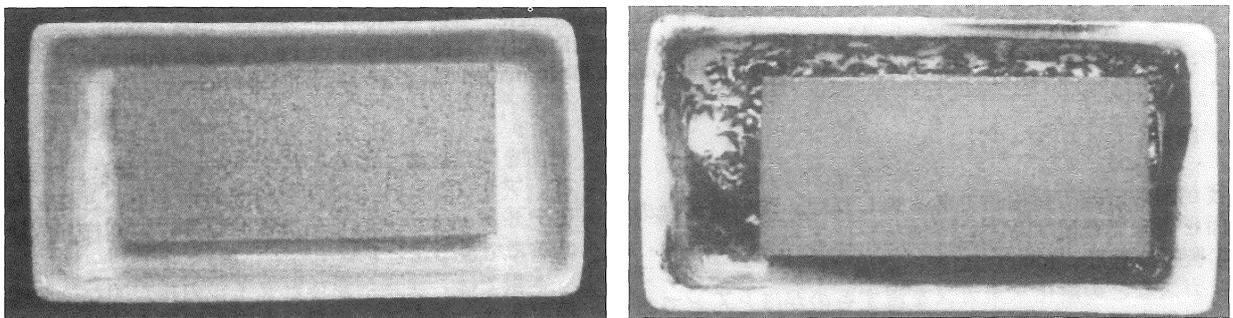


Fig. 1 Parameters for the characterization of color.



a) Before heat treatment at 900 °C.

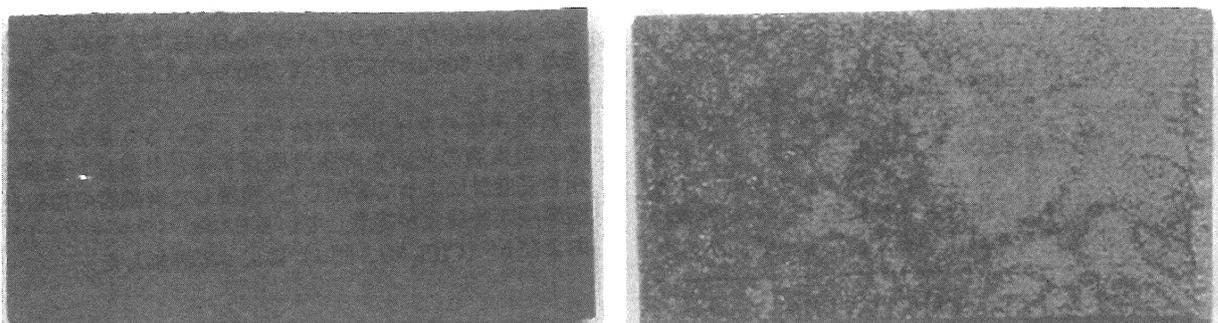
b) After heat treatment at 900 °C.

Fig. 2 Mutual relation between ceramic tile and carbon precursor powder.

Table 1 Effect of the amount of carbon precursor PET on the upper and lower surfaces of the tile after heating at 900 °C for 1 h.

Amount of PET (g/cm ²)	Tile surface	Surface observation*			Color parameters		
		Luster	Homogeneity	Smoothness	L*	a*	b*
0.005	upper	no	homo.	flat & smooth	47	0.5	2.3
	lower	yes	homo.	a little rough	37	0.1	-0.9
0.010	upper	no	homo.	flat & smooth	41	0.3	0.8
	lower	yes	a little hetero.	a little rough	47	0.4	1.6
0.015	upper	no	homo.	flat & smooth	40	0.3	0.7
	lower	yes	a little hetero.	a little rough	48	0.5	1.8
0.02	upper	no	homo.	flat & smooth	40	0.3	0.6
	lower	yes	a little hetero.	a little rough	48	0.5	1.7
0.03	upper	no	homo.	flat & smooth	37	0.2	0.2
	lower	yes	a little hetero.	a little rough	48	0.5	1.8

* refer to Fig. 2. Homogeneity stands in color.



a) Upper surface.

b) Lower surface

Fig. 3 Surface appearance of the tile after carbon coating.

タイル下面は常に光沢を帯びているのに対して、上面は光沢を示さない。用いた PET 前駆体の量が $0.005\text{--}0.010\text{ g/cm}^2$ の範囲にある場合には、タイル上面にムラは認められず、平滑で有るのに対して、下面にはムラがあり、Fig. 3 に示したように、泡模様が認められた。そして上面の L^* 値は下面よりも若干大きく、 a^* および b^* はいずれも小さな値で差が認められなかった。これに対して、 0.015 g/cm^2 以上 PET 粉末を用いると上下両面でムラが生じ、泡模様が観察され、 L^* 値の上下面での関係が逆転し

なお、炭素被覆したタイルのいくつかの場所の色相を測定した結果は、Fig. 4 に示したように、大きなばらつきは認められなかった。

3. 3 加熱処理温度および時間の効果

PET 量を 0.010 g/cm^2 と一定にし、加熱処理温度を 500 から 1000°C の種々の温度に 1 または 3 時間加熱処理した結果を Table 2 にまとめた。

加熱処理温度が 600°C までは、タイル上面は炭素で被覆されない。 700°C 以上の温度に加熱することによって、

タイル上面まで炭素被覆することができ、上面は色むらも無く、平滑であった。下面はムラがあり、泡模様が認められた。なお、この泡模様は、サンドペーパー (2000 番) による研磨によって、簡単に消すことができた。しかし、色彩パラメーターは変わらなかった。

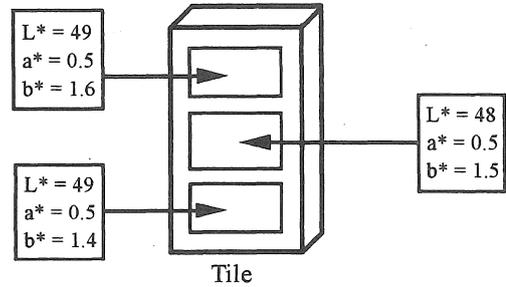


Fig. 4 Color changes in the place on the tile surface

Table 2 Effect of coating conditions (temperature and residence time) on the upper and lower surfaces of the tile when PET of 0.01 g/cm^2 was used.

Heat treatment	Tile surface	Surface observation*			Color parameters		
		Luster	Homogeneity	Smoothness	L^*	a^*	b^*
500°C, 3h	upper	no	no coating		58	3.1	12
	lower	yes	a little hetero.	a little rough	35	0.1	-2.5
600°C, 1h	upper	no	no coating		57	2.3	9.2
	lower	yes	a little hetero.	a little rough	33	0.6	-0.4
700 °C, 1h	upper	no	homo.	flat & smooth	44	0.7	2.7
	lower	yes	a little hetero.	a little rough	45	0.1	1.9
800°C, 2h	upper	no	homo.	flat & smooth	50	0.4	3.2
	lower	yes	a little hetero.	a little rough	47	0.4	2.1
900°C, 1h	upper	no	homo.	flat & smooth	41	0.3	0.8
	lower	yes	a little hetero.	a little rough	47	0.4	1.6
1000°C, 1h	upper	no	homo.	flat & smooth	49	0.4	2.2
	lower	yes	a little hetero.	a little rough	47	0.5	1.8

* refer to Fig. 2. Homogeneity stands in color.

Table 3 Effect of the additives (Fe_2O_3 and NiO) to PET on the upper and lower surfaces of the tile.

Additives	heat treatment	Tile surface	Surface observation*			Color parameters		
			Luster	Heterogeneity	Smoothness	L^*	a^*	b^*
Fe_2O_3 20 mass%	800°C, 1h	upper	no	homo.	flat & smooth	35	0.9	0.3
		lower	no	rough & CB-like particles		21	0.1	0.2
	900°C, 1h	upper	no	homo.	flat and smooth	54	0.7	2.2
		lower	no	rough & CB-like particles		22	0.1	0.4
1100°C, 1h	upper	no	no coating		70	0.3	0.4	
	lower	no	rough & CB-like particles		23	0.1	0.7	
Fe_2O_3 15 mass%	900°C, 1h	upper	no	homo.	flat and smooth	44	0.5	1.7
		lower	no	rough & CB-like particles		26	0.3	0.1
NiO 20 mass%	800°C 1h	upper	no	homo.	flat and smooth	51	0.6	3.0
		lower	yes	a little hetero.	a little rough	46	0.4	1.9
	800°C 2h	upper	no	homo.	flat and smooth	58	0.6	3.4
		lower	yes	a little hetero.	a little rough	40	0.4	1.4
900°C 1h	upper	no	homo.	flat and smooth	40	0.3	0.9	
	lower	yes	a little hetero.	a little rough	40	0.6	1.2	

CB: carbon blacks, * refer to Fig. 2. Homogeneity stands in color.

3.4 添加物の効果

炭素前駆体 PET 粉末に酸化鉄 Fe_2O_3 および酸化ニッケル NiO 粉末を混合し, その上にタイルを置き, 加熱処理した. なお, 炭素前駆体である PET 量は 3.2 項での検討結果を基に, $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ とした.

酸化鉄を加えることによって, 炭素被覆面は上下とも光沢が無くなった. 上面は添加しない場合と同じくムラが無く, 平滑であった. 下面は明らかに凹凸が有り, 煤状の物質が付着していた. これは布で簡単に拭き取ることができた. L^* 値は下面で明らかに小さな値となっていた. これは金属鉄が存在していることによると推察される. なお, 酸化鉄の添加量を 5 mass%まで少なくすると, 添加しない場合との差が認められなくなった.

Fe_2O_3 を添加した場合に, 下面の明度 L^* 値が低い値であることは, 煤状炭素の存在によるものと考えられる. この煤状炭素の生成は, Fe_2O_3 の還元反応の結果と生じる二酸化炭素あるいは一酸化炭素が, タイル下面と容器の間に閉じこめられ, 高温で再度還元して炭素を生成することによって生じるものと推察される. また, 還元反応に炭素が消費されることを考慮すると, 使用する炭素前駆体の量を再度検討する必要がある. 1100°C まで熱処理温度を上げた場合に, 上面まで炭素被覆することができなかったことは, 炭素が十分な量供給されなかったことを示唆している.

これに対して, 酸化ニッケルを添加した場合は, 光沢および表面状態の観察結果も, L^* などの色彩パラメータにおいても, 添加しない場合と差が無かった.

3.5 屋根瓦との比較

実際に工場で生産されている屋根瓦について色彩パラメータ L^* , a^* および b^* を測定した結果を Table 4 として示した. 屋根瓦としては, 燻し瓦としては高級品の銀灰色を持つもの, および釉薬瓦としては比較的的光沢のあるもの, そして光沢の無いものの3種を選んだ.

Table 4 Color tint parameters measured of commercially available roof tiles.

Sample	Surface lustre	Color parameters		
		L^*	a^*	b^*
Roof tile	silver grey	56	0.5	1.4
	yes	47	0.4	-0.8
	no	47	0.7	2.5

銀灰色を呈する燻し瓦は明らかに高い明度 L^* 値を示す, 言い換えれば, より白色に近い. 本研究で得られた被覆炭素膜の明度 L^* は, 釉薬瓦のそれに匹敵はするが, 燻し瓦のそれには及ばなかった.

4. 結言

本研究で用いた炭素被覆は, 前駆体である PET 樹脂粉末の上にタイルを置き, 不活性雰囲気中で 700°C 以上の温度に加熱処理することによって行うもので, 現在工業的に用いられている CVD 法とは大きく異なる. 本研究の結果, 炭素前駆体をタイルの全表面と接触させておくことは必ずしも必要ではないこと, タイルの物理的表面积あたり少量の前駆体 (約 $0.01\text{g}/\text{cm}^2$) を用いればよいこと, 色彩パラメーターもほぼ市販品に近いものが得られることが明らかとなった.

しかし, 最初の目的とした燻し瓦に匹敵する明度 L^* を実現することはできなかった. 製造現場での経験および実験室での黒鉛の生成の実験結果を基に, 酸化鉄および酸化ニッケルの添加を行ったが, 明度に大きな変化はなかった. 今後, 酸化鉄などの添加方法ならびに炭素前駆体の選択も含めて再検討する必要がある.

謝辞 本研究は愛知工業大学総合技術研究所・プロジェクト研究「セラミックタイルの炭素被覆」の一環として行われたものであり, 研究費の補助を受けた. ここに記して謝意を表します.

引用文献

- Inagaki M, Miura H, Konno H, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **18**, 1011-15, 1998.
- Konno H, Miura H, Oyamada K, Inagaki M, *ATB Metallurgie*, **37**, 149-52, 1997.
- Konno H, Oyamada K, Inagaki M, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **20**, 1391-96, 2000.
- Tsumura T, Katanosaka A, Souma I, Ono T, Aihara, Y, Kuratomi J, Inagaki M, *Solid State Ionics*, **135-137**, 209-213, 2000.
- 泉生一郎, 黒田久美子, 大西康幸, 津村朋樹, 岩下哲雄, *水処理技術*, **42**, 461-, 2001.
- Tsumura T, Kojitani N, Izumi I, Iwashita N, Toyoda, M, Inagaki M, *J. Mater. Chem.* **12**, 1391-96, 2001.
- 豊田昌宏, 津村朋樹, 南部有美, 大村真由佳, 稲垣道夫, *水環境学会誌* (印刷中)
- Inagaki M, Okada Y, Vignal V, Konno H, Oshida K, *Carbon*, **36**, 1706-08, 1998.
- Inagaki M, Okada Y, Miura H, Konno H, *Carbon*, **37**, 329-34, 1999.
- Inagaki M, Fujita K, Takeuchi Y, Oshida K, Iwata H, Konno H, *Carbon*, **39**, 921-929, 2001.
- 稲垣道夫, 今瀬智宏, 岩田博之, 藤田景子, 金野英隆, *炭素*, **2002**[No.201], 12-15, 2002.
- Konno H, Fujita, Habazaki H and Inagaki M, *Tanso*, **2002** [No.203], 113-116, 2002.
- 稲垣道夫, 広瀬由美子, 竹内繁樹, *愛知工業大学総合技術研究所報告*, **4**, 7-10, 2002.

(受理 平成15年4月30日)