

セラミックタイルの炭素被覆

Carbon Coating of Ceramic Tiles

稲垣道夫[†], 広瀬由美子[†], 竹内繁樹^{††}
M.Inagaki[†], Y. Hirose[†] and S. Takeuchi^{††}

Abstract Carbon coating of ceramic tiles was successfully carried out by covering the tile specimen with carbon precursor powders and then heating at a temperature of 900 ~ 1100 °C for 2 hours in inert atmosphere. For carbon precursor, poly(vinyl alcohol) powders and wasted poly(ethylene-terephthalate) tips could be used. The present carbon coating process was much simpler than the conventional method which included the thermal decomposition of hydrocarbon gases.

1. はじめに

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（業界では「燻化」と呼ばれる）によって作られる。現在では、近代化された設備で大量生産されており、その製造工程は、高温で焼成した素地をそのまま密閉炉に移した後、そこ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る。1000 °Cに近い密閉炉の中で炭化水素ガスが熱分解し、炭素が素地表面に析出し、皮膜として形成され、燻化がなされる。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ことを見出した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樹脂との反応防止^{5,6)}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、それは黒鉛構造をとることが見出された⁷⁻¹⁰⁾。

本研究では、この炭素皮膜形成の手法を瓦やタイルなど陶磁器製品へ展開することを目指して、セラミックタイル (素地) への炭素被覆を試みた。

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、従来使用してきたポリビニルアルコール (PVA) 粉末 (ユニチカ製、重合度 1700) および PVA 水溶液 (濃度 10 wt%) を用いた。さらに、将来の廃棄物利用を前提に市販飲料水に用いられた無色のペットボトル (ポリエチレンテレフタレート, PET) を用いた。

セラミック角皿 (30 x 50 mm²) のなかで、試料タイルの上下に炭素前駆体を置き、40 ml/min のアルゴンガス気流中で、800, 900, 1000 および 1100 °C の各温度に2時間熱処理した。昇温速度は 5 °C/min とした。PVA を前駆体とした場合は、タイルの上下それぞれに 0.4 g ずつ、合計 0.8 g を置き、タイルを覆うようにした。また、PVA 水溶液を用いる場合は、タイル上に PVA 水溶液をピペットで垂らしながら乾燥させた。この操作をタイル上下面について行った。PET を用いる場合は、ペットボトルをセラミックタイルの寸法より少し大きめに切断したものを、タイルの上下に置き、熱処理した。

熱処理後のタイルが黒色となっているか否かを肉眼で検査するとともに、タイル表面の炭素の状態を走査電子顕微鏡によって観察した。また、炭素被覆後のタイルを切断し、炭素のタイル中への浸透状況を観察した。

3. 実験結果

3・1 PVA 粉末を前駆体とした場合

Fig. 1 に、800, 900, 1000 および 1100 °C に熱処理後のタイルの外観を示した。いずれの場合も、光沢のある黒色を示し、炭素被覆がなされていることが分かる。熱処理温度を 800 °C から 1100 °C まで上昇させても、外観としては変化が認め難く、同じような黒色であった。

試料表面に黒い縞模様が見られるのは、用いた PVA 粉末が多すぎたために生じたものと考えられた。

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

^{††} 愛知県常滑窯業技術センター (常滑市)

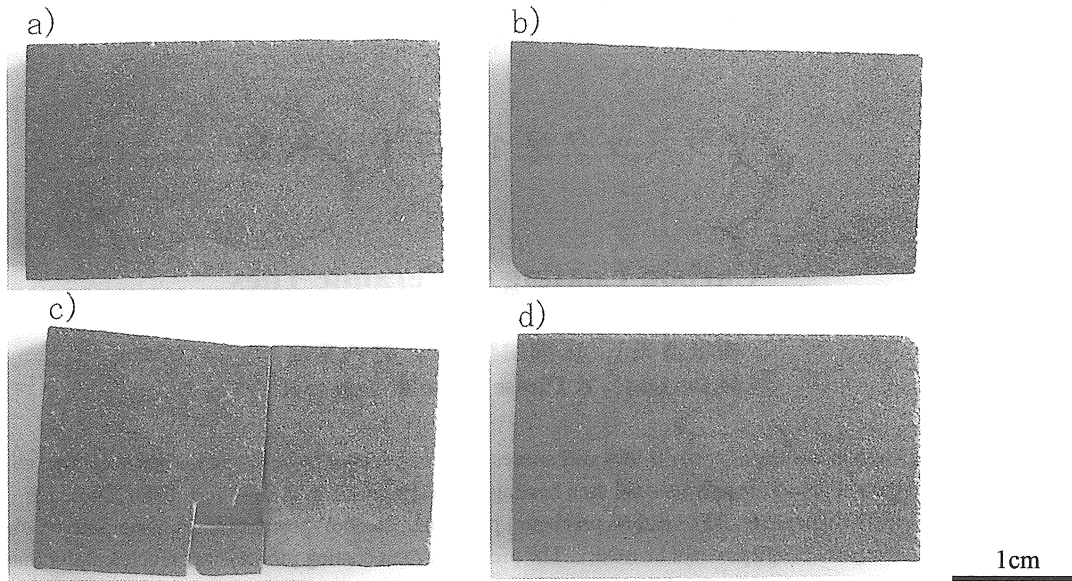


Fig. 1 Appearance of ceramic tiles heated with poly(vinyl alcohol) powders at different temperatures for 2 h.
a) 800 °C, b) 900 °C, c) 1000 °C, and d) 1100 °C.

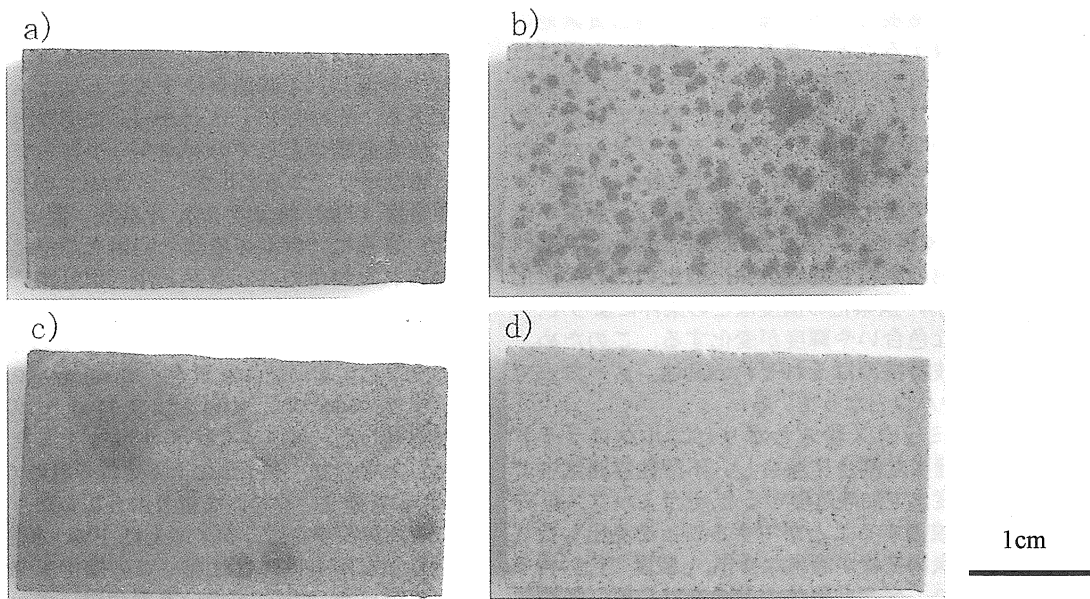


Fig. 2 Appearance of ceramic tiles heated at different temperatures for 2 h after penetration of PVA solution under reduced pressure.
a) 800 °C, b) 900 °C, c) 1000 °C, and d) 1100 °C

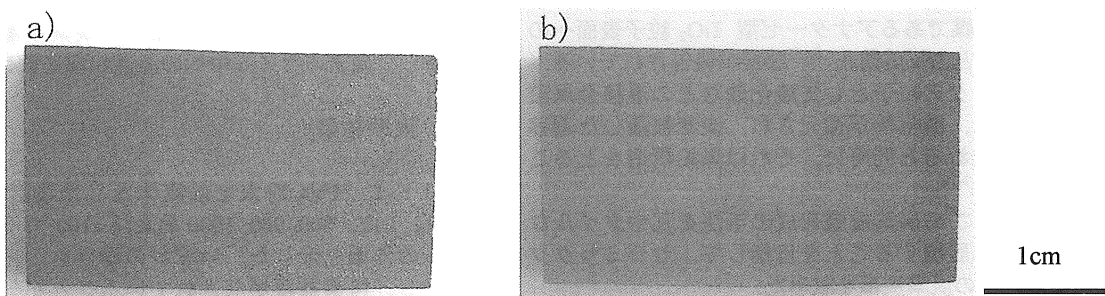


Fig. 3 Appearance of ceramic tiles heated at different temperatures after coated by PVA from its aqueous solution with infrared lamp
a) 1000 °C and b) 1100 °C

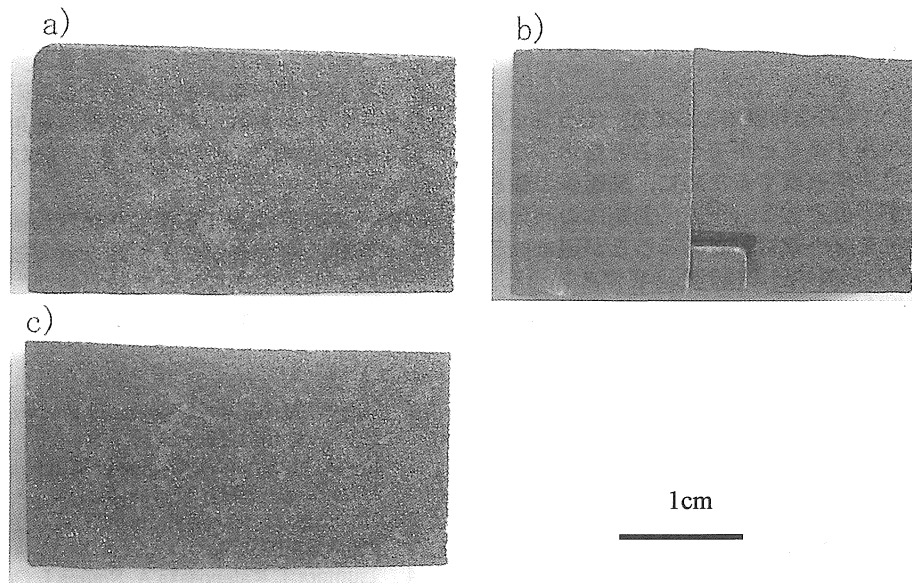


Fig. 4 Appearance of ceramic tiles heated with plates from PET bottle at different temperatures.
a) 900 °C, b) 1000 °C and c) 1100 °C

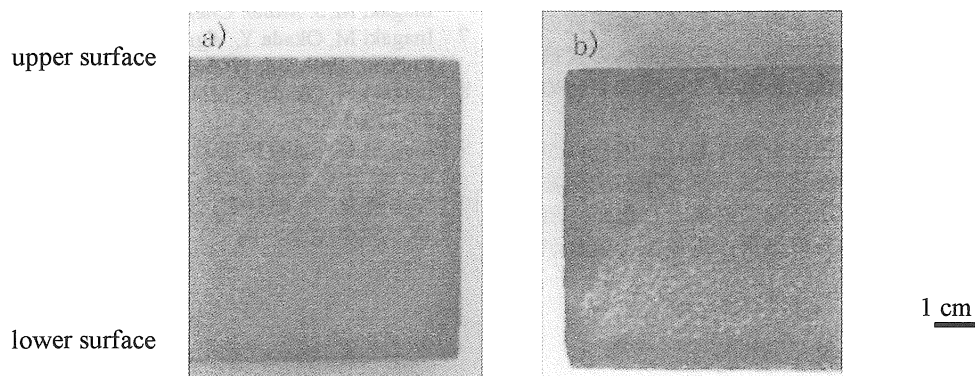


Fig. 5 Cross sections of tiles after heating at 1000 °C for 2 h.
a) with PVA powders and b) with PET plate

3. 2 PVA 水溶液を前駆体とした場合

炭素前駆体のより効率的な使用を目的に、水溶性 PVA を用いることとし、タイルを PVA 水溶液中に浸した後減圧とすることによって浸透させ、その後乾燥することによって、タイルに PVA を含浸させた。それを 800~1100 °C の各温度に 2 時間熱処理した。その外観を Fig. 2 に示した。

800 °C 処理後 (Fig. 2a) は、黒色に近い灰色であり、色は均一であった。900 °C (Fig. 2b), 1000 °C (Fig. 2c) と熱処理温度が上昇するとともに、灰色は薄くなり、1000 °C 処理後 (Fig. 2d) はほとんど白色であった。Fig. 2b) および c) では黒い斑点が認められた。これらの斑点の多くは、タイル上にすでに存在していた穴の付近にできており、PVA 水溶液が減圧下でより多量に含浸されたと考えられる。

減圧下含浸では PVA が不足すると考えられたので、赤外線ランプ下で PVA 水溶液を垂らしながら乾燥することによって、タイル表面に PVA の層を約 1 mm の厚さにし

た後、1000 および 1100 °C に熱処理した。その外観を Fig. 3 に示した。

1000 °C 処理後の試料にはムラが認められるが、全体として黒色を呈していた。1100 °C 処理後の試料はムラがなく、全面に均一な黒色を呈していた。

3. 3 PET を前駆体とした場合

Fig. 4 に、900, 1000 および 1100 °C に 2 時間熱処理したタイルの上面の外観を示した。いずれの場合も、光沢のある黒色を示し、炭素被覆がなされていることが分かる。1100 °C 処理物ではムラが認められるが、1000 °C 処理物ではムラがより少なく、より深みのある黒色であった。前駆体に板状の PET を用いたため、タイル側面には熱処理の過程で垂れ下がったと思われる黒色の痕が付着していた。

Fig. 5 に、切断面の写真を PVA 粉末と PET 板を用いた場合について比較した。炭素はタイルの内部にまで浸透していることが分かる。浸透深さは PET を用いた場合の

方が若干深く, より均一に浸透しているように思われる。

4. 考察

PVA および PET いずれを前駆体としても, セラミックタイル表面を炭素被覆することができることを示した。タイル表面を均一に炭素被覆するために, 前駆体の量を適切に決めることが必要である。一方, 前駆体の熱分解にともなうガス発生を最小量にとどめることが望まれるので, その観点からの前駆体量の検討も必要である。

前駆体量を適切化するために, PVA の水溶液を用いることを試みたが, 水溶液の滴下と赤外線ランプを用いた乾燥を繰り返す必要があり, 熱処理の際に PVA 粉末を共存させるのに比べて, 工程が増え, 煩雑であると考えられる。

PET を用いても炭素被覆が行い得ることは, さらに他の有機高分子を試みる価値のあることを示唆していると同時に, 廃棄高分子を前駆体として使用することに道を拓いたと云える。

現在使用されている黒色タイルの代表は屋根瓦である。そのほとんどは, 素地のタイルをブタンガス中で加熱することによって炭素被覆されており(燻化), 本研究の手法とは全く異なる。燻化において, 原料ブタンガスが炭素として固定される効率は明らかでないが, かなりの割合がガスとして放出されていると考えられる。本研究の固体高分子を前駆体とする方法でも, その炭素への変換割合は低いと考えられる。今後, 排気ガスの問題も含めて総合的に検討する必要がある。

また, 瓦の場合は, その黒色にも種々あり, 風合いが問題とされる場合が多い。本研究では, タイルが炭素被覆されて黒色となることのみを評価の対象としたが, 黒色の風合いにも配慮した, 原料の選択, 処理法の改良が

必要となろう。

さらに, 本研究では, 不活性雰囲気中での加熱処理を行っているが, 本法を実用化する段階ではこれが問題となる可能性がある。不活性雰囲気をを用いる必要がなく, より簡便なプロセスを開発する必要がある。

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。

参考文献

- 1 Inagaki M, Miura H, Konno H, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1998, **18**, 1011-15.
- 2 Konno H, Miura H, Oyamada K, Inagaki M, *ATB Metallurgie*, 1997, **37**, 149-52.
- 3 Konno H, Oyamada K, Inagaki M, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2000, **20**, 1391-96.
- 4 Tsumura T, Katanosaka A, Souma I, Ono T, Aihara Y, Kuratomi J, Inagaki M, *Solid State Ionics*, 2000, **135-137**, 209-213.
- 5 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*, 2001, **42**, 461-.
- 6 Tsumura T, Kojitani N, Izumi I, Iwashita N, Toyoda M, Inagaki M, *J. Mater. Chem.* (submitted).
- 7 Inagaki M, Okada Y, Vignal V, Konno H, Oshida K, *Carbon*, 1998, **36**, 1706-08.
- 8 Inagaki M, Okada Y, Miura H, Konno H, *Carbon*, 1999, **37**, 329-34.
- 9 Inagaki M, Fujita K, Takeuchi Y, Oshida K, Iwata H, Konno H, *Carbon*, 2001, **39**, 921-29.
- 10 稲垣道夫, 今瀬智宏, 岩田博之, 藤田景子, 金野英隆, 炭素 (印刷中).

(受理 平成14年4月10日)