

粘土瓦のくん化試験

山本 紀一 浅井 邦雄 加藤 勝正

竹内 繁樹 長谷川 龍三

Smoking Test of Clay Roofing Tiles

by

Kiichi YAMAMOTO, Kunio ASAI, Katsumasa KATO

Shigeki TAKEUCHI and Ryuzo HASEGAWA

量産化や高級化志向に対応するため、いぶし瓦の最適くん化条件を求める目的で、くん化用電気炉（容量20ℓ）を用いたくん化実験を行った。又、ハケ土による素地表面の改質によるいぶし瓦の品質向上も図った。

くん化条件は、二酸化炭素ガスで希釈したLPG濃度10%のくん化ガスを15~20ℓ/min、くん化温度950℃、くん化時間30min、二酸化炭素ガスの酸化防止剤打込量4.0ℓ/min以上及び打込終了温度600℃以下が良好であった。そのときの、くん化ガス打込み終了間近のガス組成は、一酸化炭素濃度が2~3%、同じく二酸化炭素濃度が14~15%であり、炉圧は1.5mmAqであった。

ハケ土は、蛙目粘土にタルクを20~30%添加し、水分濃度が95%のものが「冴え」があった。また、ガムテープによる炭素質被膜の剥離も極めて少なかった。目視による評価と測色色差計によるY値(%)と明度指数(L*)が一致しない場合がある。

1. まえがき

いぶし瓦の炭素質被膜は、粘土質素地を酸化焼成後、くん化剤（一般に炭化水素）を打込み、素地表面に炭素質被膜を形成させてから冷却工程に移り、密閉した窯に水、二酸化炭素ガス、或いは窒素ガス等を打込み炭素質被膜の酸化を防止する方法で製造されている。

現在の三河地区のいぶし瓦は、従来の単独窯生産方式に加えて、トンネル窯による量産化が進行している。量産化に伴う新たな問題や高級化志向に対応するため、最適くん化条件を求める目的でくん化用電気炉によるくん化実験を行った。

さらに、高級化志向の対応策の一つとして、ハケ土による素地表面の改質によるいぶし瓦の品質向上も図った。

2. 実験方法

2.1 くん化実験

2.1.1 くん化用電気炉の構造とくん化工程

くん化用電気炉を図1に示す。くん化剤と稀釈剤及び酸化防止剤は、電気炉の上部9箇所から打込まれ、試料を置いたくん化室を通過し、下方の煙道から排出される。くん化終了後は、煙突をガラスウールと煉瓦により密閉する。なお、煙道の途中に設けた採集口は、ガス分析器に接続する。

くん化室の内寸法は、幅26cm、奥行37cm、高さ22cmである。

くん化工程の概念図を図2に示す。いぶし瓦用配合粘土の真空押出成形素地を1050℃に仮焼した試料（45×130×12mm）を、3hrで1100℃に昇温し、30min保持する。その後、所定の温度まで自然冷却し、くん化ガスを打込みながら所定の時間まで継続する。次に、生成した炭素質被膜の酸化を防ぐため所定の温度まで酸化防止剤を投入する。その後、煙突をガラスウールと煉瓦により密閉し、自然冷却する。

2.1.2 実験条件

実験は、上記の電気炉を使用して行った。いぶ

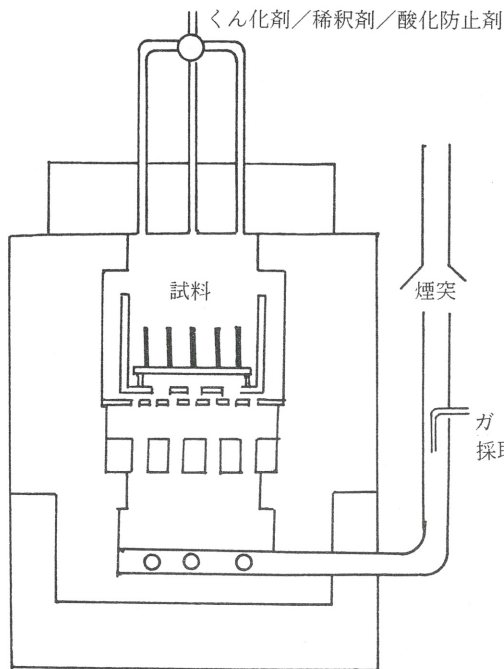


図1 くん化用電気炉

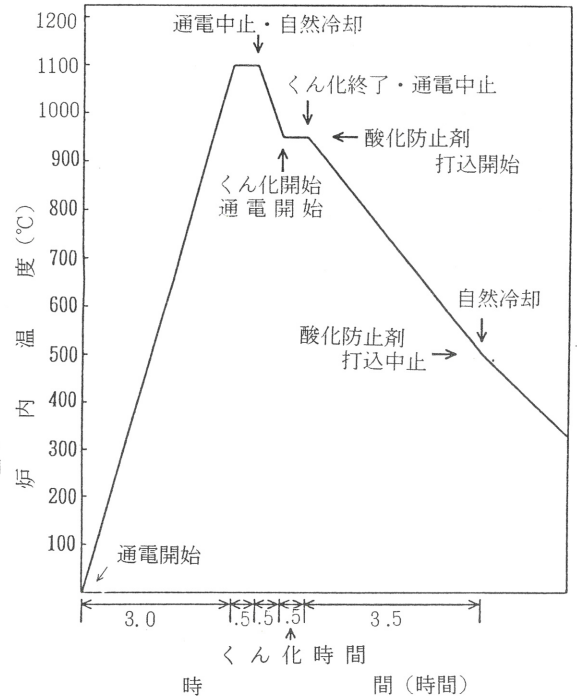


図2 くん化工程の概念図

し表面の炭素質被膜の品質に与える要因のうち、大きく影響すると考えられる次のものを取り上げた。

(1) くん化剤の打込量と濃度

くん化ガスは、LPG濃度として10～65%の5段階になるように二酸化炭素ガスで稀釈して調整した。その組み合わせを表1に示す。

くん化中の電気炉内のガス組成は一酸化炭素と

二酸化炭素を測定した。

(2) くん化温度

仮焼試料を3hrで1100℃に昇温し、30min保持後、自然冷却して850, 900, 950, 1000, 1050及び1100℃の各温度でのくん化実験を行った。くん化中は通電してその温度で保持した。さらに、くん化中の温度降下による影響をみるため、一部は通電をやめて自然冷却下でのくん化実験も行った。

表1 くん化剤と稀釈剤の混合量

くん化 ガス濃度	LPG 量	CO ₂ 量	くん化 ガス量	LPG 量	CO ₂ 量	くん化 ガス量	LPG 量	CO ₂ 量	くん化 ガス量	LPG 量	CO ₂ 量	くん化 ガス量
(%)	(ℓ/min)											
10	0.50	4.50	5.00	1.00	9.00	10.00	1.50	13.50	15.00	2.00	18.00	20.00
20	0.50	2.00	2.50	1.00	4.00	5.00	1.50	6.00	7.50	2.00	8.00	10.00
35	0.50	0.93	1.43	1.00	1.86	2.86	1.50	2.79	4.29	2.00	3.71	5.71
50	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00	2.00	1.50	1.50	3.00	2.00	2.00	4.00
65	0.50	0.27	0.78	1.00	0.54	1.54	1.50	0.81	2.31	2.00	1.08	3.08

(3) くん化時間

くん化時間は15, 30及び45minとした。

(4) 酸化防止

冷却中の酸化防止剤は二酸化炭素ガスを使用し、打込量は、2, 3, 4及び5 ℓ/min の4段階で行い、炉圧の測定も行った。

2.2 ハケ土の調合実験

ハケ土とは、ある種の材料を素地表面に施すことにより素地表面を改質し、いぶし瓦の品質向上を行うものである。

素地表面の改質に効果があると思われる材料としては、セリサイト、長石、アルミナ、村上粘土、水ガラス、田土水簸粘土及び、タルク等が考えられる。

これらを蛙目粘土にそれぞれ10~30%添加し、水分濃度が95%のハケ土を調整した。それぞれの企業で採用するには、各工場における工場実験による評価が必要となる。そこで、調整したハケ土を5工場の瓦白地に流し掛けし、各工場のトンネル窯でくん化焼成した。なお、観察は、ハケ土を掛けない瓦白地の部分とハケ土を掛けた部分とを比較した。

2.3 いぶし表面の評価方法

2.3.1 目視による方法

いぶし瓦は、測色色差計等の機器による測定と目視による判定とは必ずしも一致しない。

そこで、目視により「白芽え」を良品とする判定基準で、一人の持ち点を5点とし専門家5人で採点した。なお、「白芽え」とは、いぶし瓦の表面が「白っぽく」て「反射」が大きくて光沢があることを表現している。

2.3.2 測色色差計による測定

前項で述べた「白芽え」を示すと考えられる明度指数(L^*)とY値(%)の測定を行った。

明度指数(L^*)は、黒を0, 白を100とした値である。従って、数値が大きいほど白いことを示す。

Y値(%)は、視感反射率に相当し、0~100%で表示し、数値が大きいほど光沢があり、「芽え」があることを示す。

2.3.3 炭素質被膜の剝離試験

炭素質被膜の密着性は、いぶし素地の表面にガムテープを張り、それを剥がしてテープへの付着度合いから調べた。

3. 実験結果と考察

3.1 くん化焼成条件

(1) くん化剤の打込量と濃度の影響

目視によるいぶし表面の評価結果を表2に示す。LPG濃度10%のくん化ガスを15~20 ℓ/min (LPG打込量1.5~2.0 ℓ/min)打込んだとき良好な結果を得た。

表2 いぶし表面の評価結果(25点満点)

くん化 ガス濃度 (%)	LPG打込量 (ℓ/min)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
10	24	20	24	25
20	12	17	20	17
35	5	13	8	13
50	5	5	13	15
65	5	7	13	13

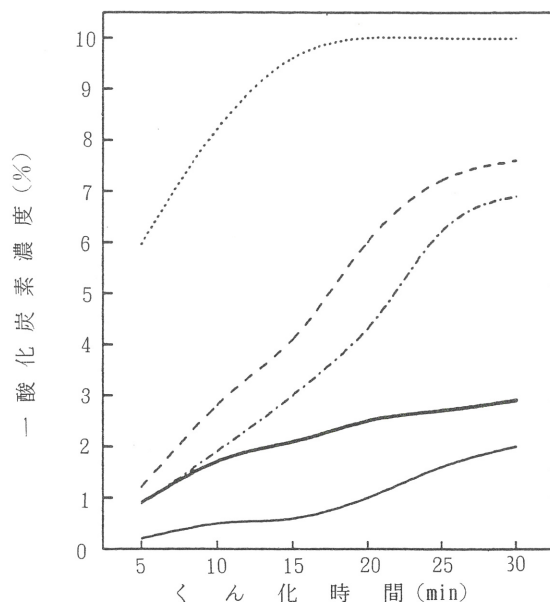


図3 くん化時間とくん化ガス濃度が
一酸化炭素濃度に及ぼす影響
(LPG打込量: 2.0 ℓ/min)

——	くん化ガス濃度	10%
.....	"	20%
- - - -	"	35%
- . - .	"	50%
— — —	"	65%

LPG濃度10%のくん化ガスを、 5.0 l/min 打込んだものは一部掛りが悪い所があるが、掛った所は「冴え」があった。

LPG濃度の高い50%と65%のくん化ガスをそれぞれ、 3 l/min と 4 l/min 打込んだときは、黒い斑点ができた。くん化ガスの打込量を減少して、 0.78 l/min と 1.00 l/min にすると、炭素質被膜の蒸着はほとんど見られなくなる。

田中ら¹⁾によると、窒素ガスで10倍稀釈した場合、炭素膜の形成が不十分でありY値が小さくなり、ガス濃度は、3～4倍が適当であると述べている。

今回のように、二酸化炭素ガスで稀釈したくん化ガスを用いた実験では、くん化ガス濃度は低濃度域で良い結果となった。

くん化時間とくん化ガス濃度が一酸化炭素濃度に及ぼす影響(LPG量を 2.0 l/min 一定)を

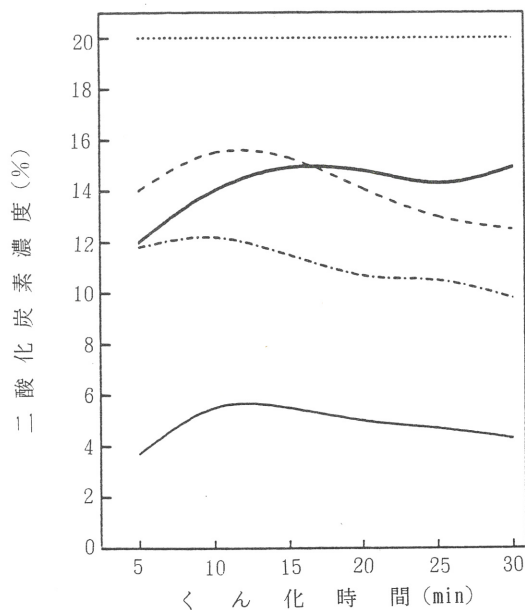


図4 くん化時間とくん化ガス濃度が
二酸化炭素濃度に及ぼす影響
(LPG打込量: 2.0 l/min)

————	くん化ガス濃度	10%
.....	"	20%
-----	"	35%
-----	"	50%
-----	"	65%

図3に示す。同じく、二酸化炭素濃度に及ぼす影響を図4に示す。

いぶし表面が良好であったくん化ガス濃度10%のときのくん化ガス打込み終了間近のガス組成は、一酸化炭素が2～3%，同じく二酸化炭素が14～15%であった。

図5にくん化ガス濃度とLPG打込量が明度指数に及ぼす影響を示す。くん化ガス濃度35～50%で極小値があるが、くん化ガス濃度10%のときに大きな値を示している。

図6にくん化ガス濃度とLPG打込量がY値に及ぼす影響を示す。明度指数(L^*)と同じようにくん化ガス濃度35～50%で極小値があるが、くん化ガス濃度10%のときに大きな値を示している。

目視によるいぶし表面の評価で、くん化ガス濃度が低い方が良い傾向を示した結果と両者の値は一致している。

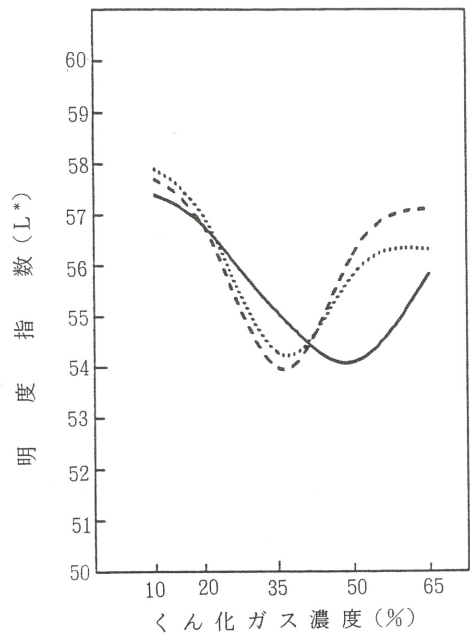


図5 くん化ガス濃度とLPG打込量が
明度指数に及ぼす影響

————	LPG量	2.0 l/min
-----	"	1.5 l/min
.....	"	1.0 l/min
-----	"	0.5 l/min

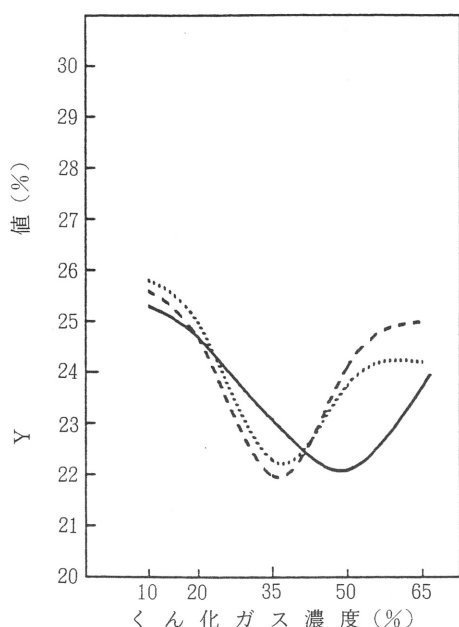


図6 くん化ガス濃度とLPG打込量がY値に及ぼす影響

————	LPG量	2.0 l/min
-----	"	1.5 "
.....	"	1.0 "

(2) くん化温度の影響

目視による評価では、くん化温度は950℃が良かった。1050℃になると炭素質被膜の剝離が認められ、1100℃ではより顕著になった。900℃では炭素質被膜の蒸着が不十分であり、850℃では黒色にくすんでいた。図7にくん化温度がY値と明度指数に及ぼす影響を示す。Y値(%)と明度指数(L*)共に、950℃よりも1050℃と、1100℃の方が大きな値を示したが、炭素質被膜の剝離が認められている。測定器だけによる評価の困難性を示している。

田中ら¹⁾によると、LPGのみによるくん化では、800℃で60分、又は、900℃で30分が良好であった。

今回のように二酸化炭素ガスで稀釈したくん化ガスを用いた場合は、それよりも高温領域で良い結果となっている。

くん化中は通電して950℃で保持してくん化したものと、通電をやめて自然冷却でくん化したもの(くん化終了時の温度760℃)と比較すると、自然冷却でくん化したものには「芽え」が無い。このことは、くん化中の温度降下は小さくした方

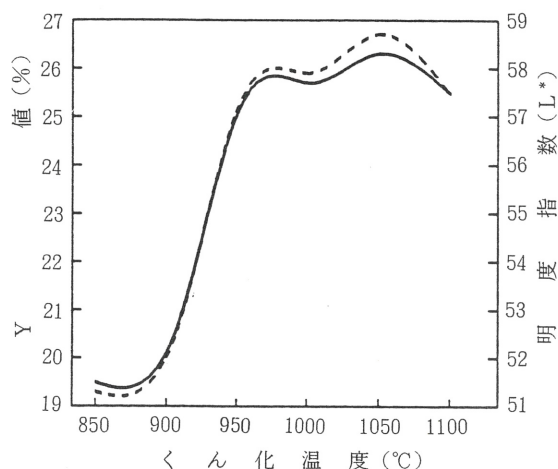


図7 くん化温度がY値と明度指数に及ぼす影響

———— Y 値(%)
----- 明度指数(L*)

が良いことを示している。

(3) くん化時間の影響

目視による評価では、くん化時間は30minで十分であった。15minでは短すぎて約 $\frac{1}{3}$ の面積しか炭素質被膜が形成されていない。45min行ったものと30min行ったものを比較しても、いぶし表面はほとんど変化していない。

図8にくん化時間がY値と明度指数に及ぼす影響を示す。Y値(%)と明度指数(L*)は、15minより30minは大幅に良くなるが、45minではあまり良くならない。

(4) 酸化防止剤の影響

目視による評価では、酸化防止剤の打込量は2～3 l/minのとき一部分が酸化されているので、4 l/min以上必要である。

図9に酸化防止剤打込量中の炉内温度と打込量が炉圧に及ぼす影響を示す。酸化防止剤打込量が2 l/minのときは、炉圧が約1 mmAqと小さい。3, 4, 5 l/minのとき600℃以上では炉圧の変化は少ないが、600℃から急速に小さくなっている。これらのことから、酸化防止剤の打込量は4 l/min以上で、炉圧は1.5 mmAq以上に保持する必要がある。

図10に酸化防止剤打込量がY値と明度指数に及ぼす影響を示す。Y値(%)と明度指数(L*)は、打込量が少ない2～3 l/minの値が4～5 l/min

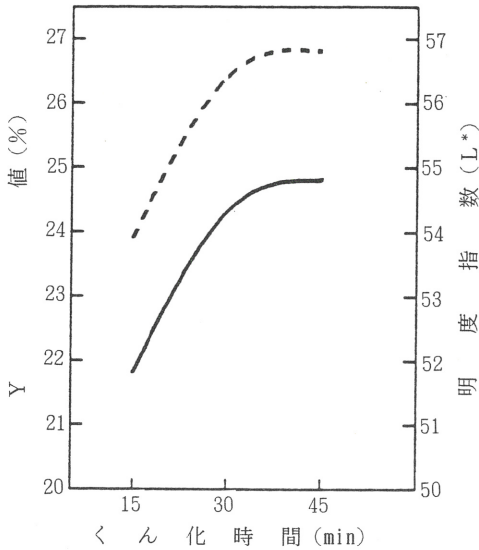


図8 くん化時間がY値と明度指数に及ぼす影響

—— Y 値 (%)
 - - - - 明度指数 (L*)

minの値より大きい、前者は一部分が酸化されて斑点が出来ている等、全体としての評価が不十分であり、さらに、人間の視覚的要素などもあって測定器だけによる評価には限界がある。

(5) 酸化防止剤の打込終了温度の影響

目視による評価では、500℃と600℃の違いはほとんど無いが、600℃以上では「冴え」が無くなる。なお、800℃以上では「冴え」が悪くなるばかりでなく炭素質被膜の一部が酸化される。冷却中の酸化防止剤の打込は、500℃前後まで継続することが必要である。

図11に酸化防止剤打込終了温度がY値と明度指数に及ぼす影響を示す。Y値(%)と明度指数(L*)は600℃付近に最大値があり、500℃では小さくなっている。

3.2 ハケ土の開発

目視による評価では、蛙目粘土にタルクを20～30%添加し、水分濃度が95%のものが「冴え」が良かった。また、ガムテープによる炭素質被膜の剥離も極めて少なかった。

測色色差計の測定によると、ハケ土を掛けないY値(%)は24.5であった。蛙目粘土にタルクを10

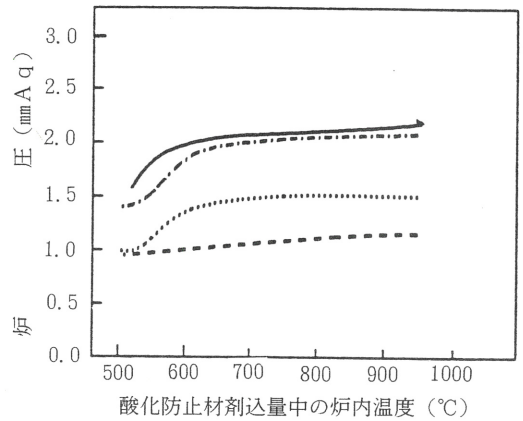


図9 酸化防止剤打込量中の炉内温度と

打込量が炉圧に及ぼす影響

—— 酸化防止剤打込量 (5 l/min)
 - - - - " (4 l/min)
 " (3 l/min)
 - . - . " (2 l/min)

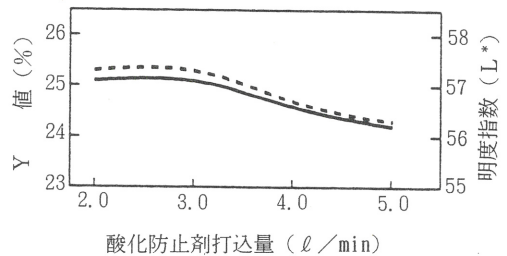


図10 酸化防止剤打込量がY値と明度指数に

及ぼす影響

—— Y 値 (%)
 - - - - 明度指数 (L*)

%添加したハケ土を掛けたY値(%)は20.8、又、蛙目粘土にタルクを30%添加したハケ土を掛けたY値(%)は21.1であった。このように、目視による評価で「冴え」が良かったが、測色色差計で測定したY値(%)とが一致しなかった。測色色差計のみで管理すると、目視による評価と異なった結果を招くことがあり注意が必要である。

目視による評価で「冴え」がなく、測色色差計で測定したY値(%)も小さい値を示したものは、セリサイト、長石、アルミナ、村上粘土、水ガラス、及び田土水簸粘土を蛙目粘土にそれぞれ10～30%添加したハケ土であり、ガムテープによる炭素質被膜の剥離も多かった。

4. まとめ

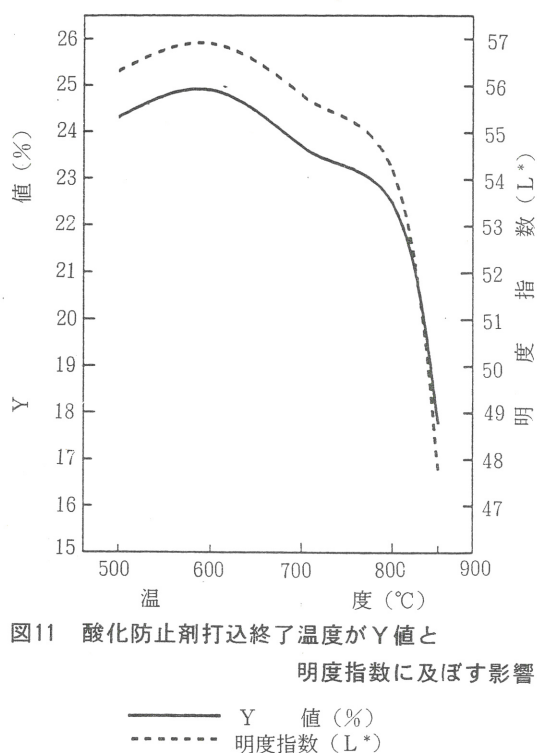


図11 酸化防止剤打込終了温度がY値と

明度指数に及ぼす影響

- (1) くん化条件は、二酸化炭素ガスで稀釈したLPG濃度10%のくん化ガスを15~20ℓ/min, くん化温度950℃, くん化時間30min, 二酸化炭素ガスの酸化防止剤打込量4.0ℓ/min以上及び酸化防止剤(二酸化炭素ガス)打込終了温度600℃以下が良好であった。そのときの, くん化ガス打込み終了間近のガス組成は, 一酸化炭素濃度が2~3%, 同じく二酸化炭素濃度が14~15%であり, 炉圧は1.5mmAqであった。
- (2) ハケ土は, 蛙目粘土にタルクを20~30%添加し, 水分濃度が95%のものが「冴え」があった。また, ガムテープによる炭素質被膜の剥離も極めて少なかった。
- (3) 目視による評価と測色色差計によるY値(%)と明度指数(L*)が一致しない場合がある。Y値とL*のみで管理することには困難性がある。

参考文献

- 1) 田中稔, 元山宗之, 石間健市, 橋詰源蔵, 窯業協会誌, 84[5]14-19(1976)