

1 窯 業 部

1.1 燻し瓦にみられる変色の原因について

中 重 朗

Studies on the discoloration of Smoked Roofing Tile

Akira NAKASHIGE

燻し瓦表面の変色原因を究明するために、走査電子顕微鏡による表面観察、X線マイクロアナライザによる表面元素分析、X線回折による析出結晶の判定、可溶性塩類などの測定を行なった結果、粘土中の水可溶性塩類が原因で、表面に石膏および石膏とアルカリ土類との複合体が析出し、還元雰囲気では $2\text{CaSO}_4 + 4\text{CO} = \text{CaO} + \text{CaS} + \text{SO}_3\uparrow + 4\text{CO}_2\uparrow$ $\Delta H(1000^\circ\text{C}) = -597\text{cal/mol}$ の反応がおこり、 C_mH_n が瓦表面と接触分解して生じる炭素と石膏が反応し炭素が焼失して表面が白く変色することが判明した。

1. まえがき

本県の主産地における燻し瓦の原土は第四系沖積層に属する水田の下盤粘土を用い、真空押し出し機にてアラ地を取り、アラ地中の水分を均一にする目的で1～2日間アラ地を立て水分調整を行った後、プレス成型機で成形しシラ地を取る。このシラ地を乾燥後焼成して製品化しているが、たまたまS工場の原土で成形したシラ地では、取り扱う際の指紋やへらの跡が白く残り、焼成後も燻しによる炭素の付着が悪く白く変色した瓦が見られた。この原因を究明するための諸試験を行ったので以下その結果を報告する。

A シラ地良好部分



B シラ地不良部分

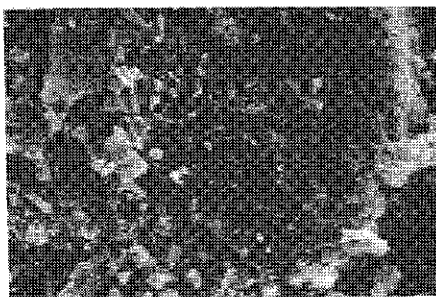


2. 試 験

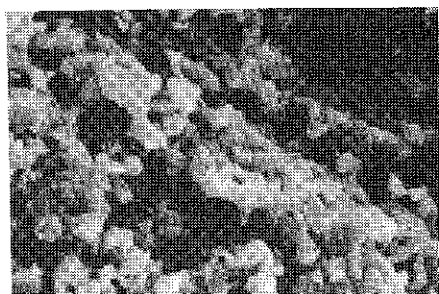
2.1 走査電子顕微鏡による表面観察

シラ地および製品の表面を日立理化学機器S-405形、分解能90Å 加速電圧25KVにて観察した写真を示す。

C 瓦良好部分



D 瓦変色部分



A シラ地良好部分（シラ地に指紋のない良い部

分）は粘土粒子間に針状結晶らしき物が見られるが判然としない。

B シラ地不良部分（シラ地に指紋の跡があり白い部分）は粘土粒子上に針状結晶が折れ重なっているのが見られる。

2.2 X線マイクロアナライザーによる瓦表面の元素分析

瓦の良好部分と変色部分を島津製作所製 E M X—S M形にて表面の元素分析を行った。

C 瓦良好部分（燻しが比較的良く掛っている部分）は、粘土粒子上を薄い炭素膜が覆っているのが見られる。

D 瓦変色部分（燻しが掛からず白く変色している部分）は、粘土粒子上を白いスカム状物質が覆っているのが見られる。

測定条件

20KV—0.01 μ A MODE〔INT〕

ATT〔30〕 T·C〔0.6〕 PET 500 CPS

LIF 200 CPS ビーム径 50 μ φ

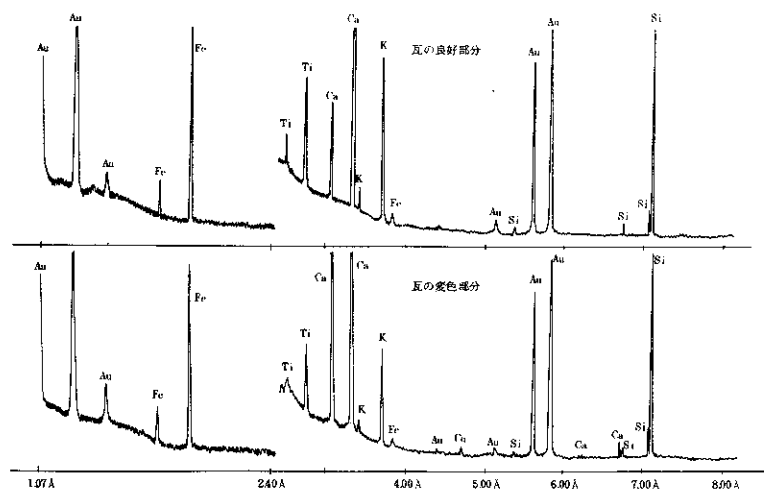


図1 E M X による元素分析

検出元素は Si, Ca, K, Ti, Fe 等で
り瓦良好部分と変色部分を比較すると下記の通り
で、変色部分では Ca が非常に多く、他の元素で
は同等か少ないことが判明した。

瓦良好部分		瓦変色部分
Si	=	Si
Ca	<	Ca
K	>	K
Ti	>	Ti
Fe	>	Fe

この事から変色部分にはCa系の化合物が炭素膜の蒸着を防御しているものと思われる。

2.3 X線回折

瓦の変色部分およびシラ地不良部分のX線粉末回折を行った結果、変色部分においては、石英、長石、クリストバライト等が認められたが、他に特異なピークは認められなかった。しかしシラ地不良部分においてはGypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の他 Syngenite $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、Glanberite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ 、 NH_4 -Synge

nite $(\text{NH}_4)_2 - \text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、Poly haltite $\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、Krugite $\text{K}_2\text{MgCa}_4(\text{SO}_4)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等石膏とアルカリおよびアルカリ土類化合物との複合体が認められた。

尚原土についてもX線回折を行った結果、粘土表面に白華がある物についてはGypsum が認められたが、白華のないものには認められなかった。

X線回折は理学電気株式会社X線回折装置D-3 Fを使用した。

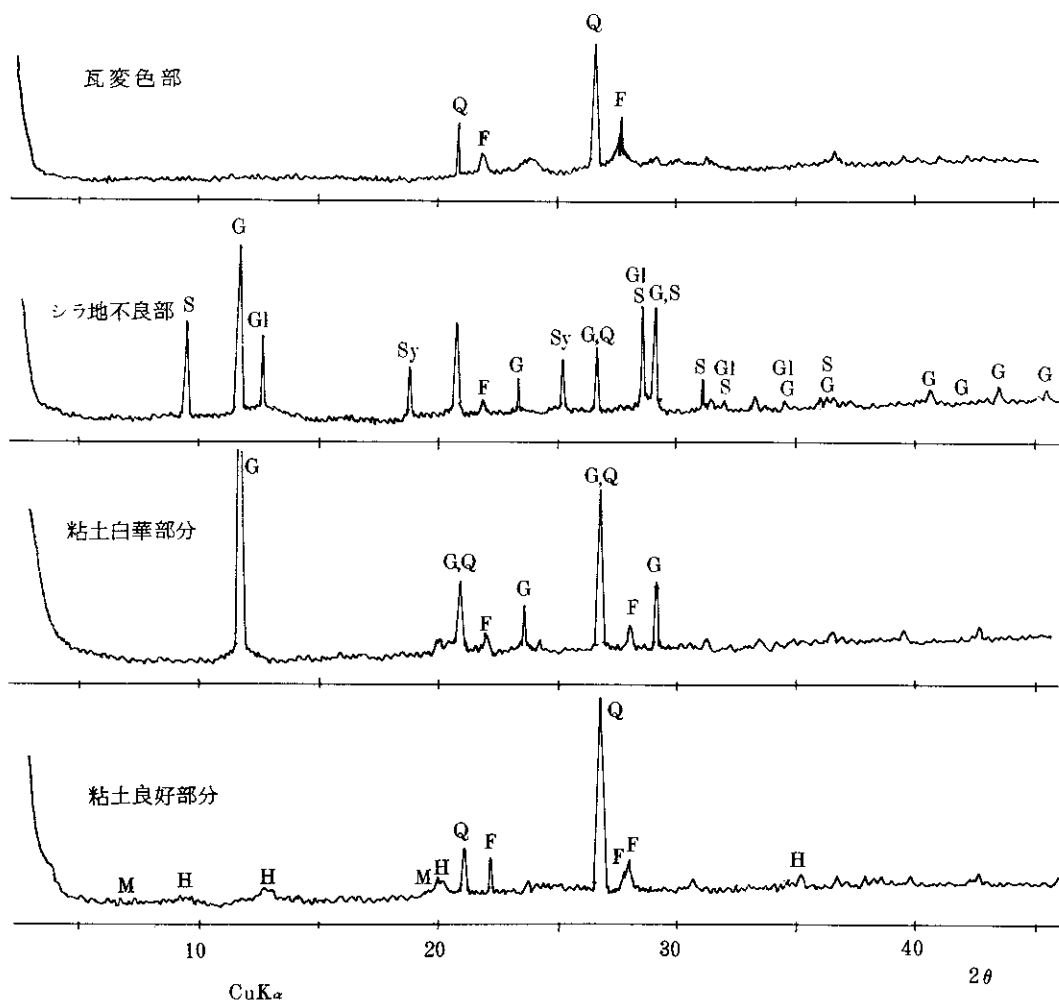


図2 瓦変色部分、シラ地不良部分及び粘土のX線回折像

2.4 シラ地不良部分中の水可溶性物

シラ地不良部分を40メッシュ以下に粉碎し乾燥冷却後、500gを秤量しこれにイオン交換水1000mlを加え、ミキサーで1分間攪拌後一昼夜

放置して、上澄液を濾過分離し濾液を蒸発乾固した。その結果1.2gの析出物を得た。析出物のX線回折を行った結果Gypsumが認められた。

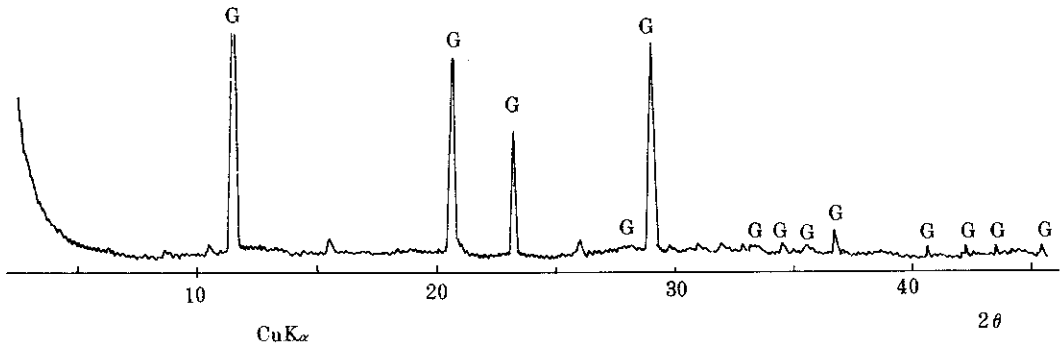


図3 析出物のX線回折像

2.5 水可溶性成分およびpHの測定

水可溶性成分定量用試料液の調製および試験法は土質試験法(土質工学会編)によった。

尚比較のため他工場で使用している原土についても測定した。

a) 試験液の調製

風乾した粘土を2mm以下に粉碎し絶乾重量換算で100gになるように0.1gまで精秤し、これに500mlの蒸留水を加えジャーテスターにて15分攪拌後濾過分離し試料液とした。

試料液1ml中の水溶性成分量に対応する土の乾燥重量(f)は次式により算出する。

$$f = \frac{\text{乾燥土の重量}(g)}{500(ml) + \text{試料土の含水量}(ml)}$$

b) 塩素イオン濃度測定法

試料液50mlをピペットでとり、三角フラスコに移す。試料液のpHが5~9の範囲外にある時は、 NaHCO_3 又は H_2SO_4 の1%液で5~9に調整し、クロム酸カリウムを指示薬とし0.02N硝酸銀溶液で滴定した。

$$Cl = \frac{1}{f \times 50} \times (0.0142/x) \times y \times 100(\%)$$

x: NaCl標準液20mlの滴定に要した AgNO_3

のml数

y: 試料液50mlの滴定に要した AgNO_3 のml数

C) 硫酸イオン濃度測定

試料液から50mlをピペットでとり、200mlの三角フラスコに移す。これに塩酸(10%)を約0.5ml加えて溶液を酸性にし、沸騰させながら0.01M塩化バリウム液10mlをピペットで加え数分間煮沸を続けたのち、すみやかに冷却し、これに塩化マグネシウム溶液2mlをメスピペットで正確に加え、さらに塩化アンモニウム-アンモニア緩衝液約5mlを加え、EBTを指示薬とし0.01M-EDTA溶液で滴定し、これに要したEDTA溶液のml数(a)を求めた。

次にブランクとして別に試料液から50mlを三角フラスコにとり、これに塩化マグネシウム溶液2mlを正確に加え、さらに緩衝液5ml EBT指示薬を加え、同様にして0.01M-EDTA溶液で滴定し、これに要したEDTA溶液のml数(b)を求めた。

試料液50ml中の SO_3 イオン量Z(g)は

$$Z(g) = \left\{ 10 \times \text{BaCl}_2 \text{ の } F - (a-b) \right\} \times 0.00096$$

乾燥重量当たりの SO_3 含有量(%)

$$\text{SO}_3 = \frac{Z}{f \times 50} \times 0.883 \times 100(\%)$$

d) Ca、MgについてはEDTA滴定法、K、Naについては炎光法により測定した。

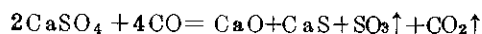
表1 シラ地および原土のpHと水溶性成分

		pH	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₃ ⁻	Cl ⁻
S工場	シラ地良好	6.7	11.6×10 ⁻³ %	2.1×10 ⁻³ %	3.2×10 ⁻⁶ %	2.4×10 ⁻⁵ %	29.2×10 ⁻³ %	4.6×10 ⁻³ %
	シラ地不良	5.4	52.0 "	12.9 "	26.0 "	3.7 "	150.5 "	10.7 "
	原 土	6.7	13.1 "	3.6 "	5.9 "	2.7 "	40.7 "	4.4 "
他工場	1	7.1	13.9 "	3.5 "	5.3 "	3.7 "	31.5 "	5.5 "
	2	7.1	4.4 "	1.1 "	4.2 "	2.3 "	6.0 "	7.0 "
	3	7.2	10.9 "	2.5 "	3.2 "	3.5 "	22.3 "	4.2 "
	4	7.2	1.7 "	1.0 "	2.1 "	2.5 "	7.0 "	5.1 "
	5	7.3	1.4 "	8.2×10 ⁻⁴	1.1 "	1.6 "	9.0 "	4.0 "
	6	7.1	2.5 "	8.2 "	4.2 "	3.0 "	11.6 "	4.1 "
	7	7.2	9.2 "	2.7×10 ⁻³	5.3 "	3.6 "	27.6 "	4.1 "

表1でわかるようにシラ地不良はpHも5.4と低く、水溶性成分も他の粘土に比べて多く特にCa、K、SO₃が非常に多い事が判明した。

3. ま と め

以上の結果からして可溶性塩類を多く含む粘土でシラ地を作った場合、乾燥時において、水分の移動に伴ないCa、Mg、SO₃、K、Na等がシラ地表面に移動し、水分が蒸発する時にCaSO₄・2H₂OやK₂Ca(SO₄)₂・H₂O、K₂MgCa(SO₄)₄・2H₂O、Na₂Ca(SO₄)₂その他硫酸カルシウム複合体の結晶(単斜晶形)が林立して析出しているものと思われる。このシラ地を取り扱う際に指やへらで押えることにより、走査電子顕微鏡による表面観察で見られるように、結晶が折れ重なりシラ地表面を覆うことになる。この事は燻化の時期に次のような反応が考えられる。



可溶性塩類の少ない瓦の燻化時にはCmHnが瓦表面で接触分解し炭素が蒸着し銀光沢ができるのであるが、石膏又はその複合体が表面にある場

合、上の反応式でも判るように、接触分解してできた炭素にCaSO₄が反応し炭素が燃失し製品に白い変色部ができるものと考えられる。

防止対策としては原土を水簾することが望ましいが、設備等の問題があるので、現在風雨に晒すことにより可溶性塩類を除去する様指導しているが、今後更に可溶性塩類の除去方法を検討する。

参考文献

関谷道雄 石 膏
土質工学会編 土質試験法