(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3554693号
(P3554693)
(45)発行日　平成16年8月18日(2004.8.18)　(24)登録日　平成16年5月14日(2004.5.14)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C04B 33/32	C04B	33/32	E
C04B 33/13	C04B	33/13	C

請求項の数 1　(全 4 頁)

(21)出願番号	特願2000-4424(P2000-4424)
(22)出願日	平成12年1月13日(2000.1.13)
(65)公開番号	特開2000-264717(P2000-264717A)
(43)公開日	平成12年9月26日(2000.9.26)
審査請求日	平成13年3月21日(2001.3.21)
(31)優先権主張番号	特願平11-6373
(32)優先日	平成11年1月13日(1999.1.13)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(73)特許権者　593214361
丸栄陶業株式会社
愛知県碧南市白沢町１－３８
(74)代理人　100073287
弁理士　西山　聞一
(72)発明者　樅山　善久
愛知県碧南市白沢町１丁目３８番地　丸栄陶業株式会社内

審査官　三崎　仁

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C04B33/00～33/36

(54)【発明の名称】黒色窯業製品の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
鉄、クロム、コバルト、ニッケル等の金属類、又はこれら金属類の化合物が含有された粘土等の窯業原料を成形後、先ず窯炉内で酸化焼成して還元前焼成品を形成し、次に前記還元前焼成品中の金属酸化物が最も黒色化される還元反応が起こる温度域まで窯炉内温度を降温し、次に窯炉内へ炭化水素ガスと空気を同時に注入して金属酸化物を還元し、最後に窯炉内へ酸化防止剤だけを連続的に注入し、空気中の酸素による酸化反応が起こらない温度域まで冷却する様にしたことを特徴とする黒色窯業製品の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、表面だけでなく内部まで黒い窯業製品の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、瓦等の窯業製品に重厚な高級感を付与する為に、燻焼したり、或いは釉薬を施し、銀黒系瓦等を製造している。
燻焼により銀黒系瓦等を得る際は、瓦等の白地を焼成した後、窯炉内を高温に維持し、空気の窯炉内への侵入を断ち、炭化水素ガスを窯炉内に注入し、還元雰囲気下で赤熱している焼成品の表面に炭化水素ガスを接触させ、炭素を固着させ、表面に黒鉛状炭素皮膜を形成している。

しかし、燻焼工程により炭素皮膜を形成する方法は、光沢のある銀黒系の良好な表面を得ることが出来るが、製造条件の管理に非常に大きな注意が必要であり、燻焼条件や原料の組成によっては、斑点や色ムラ等が生じ易く、又炭素皮膜が、経年変色、剥離し、製品の美観を損なう問題を有している。
そこで、製造時の不安定さを解消する為に、燻焼工程により炭素皮膜を形成する方法に変わるものとして、釉薬を施すことによる銀黒系瓦等の窯業製品の製造方法が多く試みられている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
ところが、上記方法は、窯業製品の表面に皮膜を形成することには何ら変わりなく、燻焼工程により銀黒系瓦を得る場合と同様に、経年変色、剥離が生じ、高級感を有する美しい呈観を維持することが出来ない。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明は、上記従来技術に基づく、瓦等の窯業製品の表面に形成した皮膜が経年変色、剥離し、長期間にわたり美しい呈観を維持することが出来ない課題に鑑み、鉄、クロム、コバルト、ニッケル等の金属類、又はこれら金属類の化合物が含有された粘土等の窯業原料を成形後、先ず窯炉内で酸化焼成して還元前焼成品を形成し、次に前記還元前焼成品中の金属酸化物が最も黒色化される還元反応が起こる温度域まで窯炉内温度を降温し、次に窯炉内へ炭化水素ガスと空気を同時に注入して金属酸化物を還元し、最後に窯炉内へ酸化防止剤だけを連続的に注入し、空気中の酸素による酸化反応が起こらない温度域まで冷却することによって、窯業製品の表面に皮膜が形成されず、還元前焼成品内部まで到達した一酸化炭素、水素等により、還元前焼成品中の金属酸化物、例えば、酸化第二鉄等が還元されて黒色の酸化第一鉄等になることで、表面だけでなく、内部までも黒色になる窯業製品の製造方法を提供して上記課題を解決する。
【０００５】
【発明の実施の形態】
以下本発明の一実施例を図面に基づいて説明する。
図１（図中のヒーティングカーブは模式的に示してあり、厳密なものではない）は、黒色瓦を得る例であり、粘土に、鉄、鉄酸化物、鉄化合物から成る鉄分を、その含有量が約４～８％になる様に配合して白地を成形し、焼成工程として該白地を、所定温度まで徐々に昇温させた後、その所定温度を維持し酸化焼成して鉄分が酸化第二鉄等になり、降温工程として還元前焼成品が最も黒色化される、即ち還元前焼成品中の酸化第二鉄等が黒色の酸化第一鉄等になる還元反応が起こる温度域まで窯炉内温度を降温させ、還元工程として窯炉内に炭化水素ガスの一種であるブタンガスと空気を同時に所定時間注入して酸化第二鉄等を還元し、最後に冷却工程として窯炉内に酸化防止剤の一種である窒素ガスだけを注入しながら、空気中の酸素による酸化反応が起らない温度域まで還元後焼成品を冷却する様にしている。
又、還元時のブタンガスと空気の窯炉内への注入割合の体積比は、１：１５．５～２７．９の範囲が望ましい。
上記のブタンガスと空気の注入割合に関し、換言すると、還元前焼成品中の酸化第二鉄等を酸化第一鉄等に還元するためには、空気比（完全燃焼に必要な理論空気量と実際の燃焼空気量の比）１未満、即ち、燃焼空気量不足の状態でブタンガスを不完全燃焼させなければならず、ブタンガスとこれを完全燃焼させるのに必要な酸素の体積比は１：６．５であり、空気中の酸素の体積割合は０．２１であるから、ブタンガスを空気比０．５～０．９の範囲で燃焼させた場合に、酸化第二鉄等が黒色の酸化第一鉄等になる還元反応が起こり、且つ、還元前焼成品の表面に炭素皮膜が形成されず、黒色化が安定する。
又、ブタンガスと空気の注入量は、ブタンガスの燃焼発熱により窯炉内の温度が一定に保持できる量、例えば、時間当たりのブタンガス量を窯容積の約１０％にすることが望ましい。

又、還元時の温度域は、温度が高過ぎると、酸化第二鉄等の還元反応が過度に進行し、還元生成された酸化第一鉄等が更に還元されてしまって濃く黒色化されず、温度が低過ぎると、還元反応が進行不足で黒色に変化しない為、酸化第二鉄等を酸化第一鉄等に還元させるのに適した温度域を維持する様に制御しなければならない。

【０００６】

尚、還元時に、窯炉内に注入される炭化水素ガスの炭素成分は、従来の燻焼方法では、赤熱している焼成品表面に接触した際に表面に固着しても、窯炉内の酸素濃度が低いことから燃焼喪失せずに堆積し皮膜を形成するが、本発明の方法は、炭化水素ガスと同時に空気を注入し酸素を供給している為、炭化水素ガスの大部分は燃焼してガス化し、仮に炭素成分の一部が還元前焼成品の表面に固着したとしても、燃焼喪失してしまって堆積せず、皮膜が形成されない。

そして、還元前焼成品の表面に炭素皮膜が形成されない為、下記の化学式の様に、炭化水素ガスの不完全燃焼による生成ガス成分中の一酸化炭素ガス、水素ガス等が還元前焼成品の有する気孔を通じ、内深部へ到達することで、還元前焼成品内の酸化第二鉄が、高温下で一酸化炭素や水素と接触し還元され酸化第一鉄等になる為、黒色を呈する。

【化１】

$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow \underset{(黒)}{2FeO} + CO_2$$

【化２】

$$Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow \underset{(黒)}{2FeO} + H_2O$$

又、酸化第一鉄等は、高温下で空気中の酸素と接触すると酸化され酸化第二鉄等になり赤色化するが、本発明の冷却方法は、窯炉内に酸化防止剤だけを注入しながら、空気中の酸素による酸化反応が起こらない温度域まで冷却する為、酸化第一鉄等は、酸化されず黒色を維持する。

【０００７】

尚、従来から良く知られているように、窯炉での製品の焼成条件は、窯の操業方式（バッチ式、トンネル式等）、大きさ、焼成時間、使用燃料の種類、被焼成物の重量、その他の諸条件により大きく異なる為、本発明を応用する際は、使用する窯、被焼成物の諸条件を考慮し、酸化焼成温度、還元時間、炭化水素ガス量、空気量、窒素ガス量を所望する操業に合わせ調整すれば良い。

又、窯業製品の黒色化に必要な鉄分の含有量は、約４～８％で十分であるが、これに限らず配合する粘土等の窯業原料の色、それらに元来含まれている鉄分の量、所望する製品の色により調整すれば良く、原料中に必要量含有されていれば、鉄分を配合する必要はない。

【０００８】
以上実施例において、還元前焼成品を黒色化させる成分は鉄分であったが、これに限定されず、例えば、クロム、コバルト、ニッケル等の金属類、これら金属類の酸化物等の化合物が挙げらる。
【０００９】
【発明の効果】
要するに本発明は、鉄、クロム、コバルト、ニッケル等の金属類、又はこれら金属類の化合物が含有された粘土等の窯業原料を成形後、先ず窯炉内で酸化焼成して還元前焼成品を形成し、次に前記還元前焼成品中の金属酸化物が最も黒色化される還元反応が起こる温度域まで窯炉内温度を降温し、次に窯炉内へ炭化水素ガスと空気を同時に注入して金属酸化物を還元したので、瓦等の窯業製品の表面に何ら皮膜が形成されず、表面だけでなく、内部までも黒色化させることが出来る。
従って、上記方法により製造された窯業製品の表面は、経年変化、変色せず、美観を損なわない為、重厚な高級感を有する美しい呈観を、長期間にわたり維持することが出来る。
又、酸化第一鉄等は、高温下で酸素と接触すると酸化され赤色化してしまうが、還元工程後に窯炉内へ酸化防止剤だけを連続的に注入し、空気中の酸素による酸化反応が起こらない温度域まで冷却する様にしたので、冷却時に、窯炉内へ空気が侵入せず、還元された酸化鉄成分等が酸化されない為、安定して歩留り良く黒色の窯業製品を製造することが出来る等その実用的効果甚だ大である。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明に係る窯業製品を黒色化する焼成方法の模式図である。

【図１】

