

資 料

粘土瓦の耐凍害性と耐塩害性 (第二報)

江木 俊雄*・中島 剛*・前原 清霞*・高橋 青磁*

1. 目 的

石州瓦は、鳥根県の石見地域に広く分布している耐火度が高い都野津層の粘土を用い、1200℃近傍で焼成されているため、石州瓦は他産地の瓦よりも凍害や塩害に強いとされてきた。そこで他産地の瓦と比較してどの程度耐久性が高いのか、また高い耐久性を示す要因について明らかにすることを試みた。そのために、石州瓦工業組合と瓦メーカーの協力の下、JIS規格で定められている粘土瓦の吸水試験、凍害試験、オーストラリア/ニュージーランドの規格に準拠した塩害試験、更に凍害や塩害に対する耐久性に密接に関わる細孔量とその分布の測定を、石州瓦と他産地の瓦に対して行い、耐久性や微細構造を比較した。その結果、吸水率が低い石州瓦は他産地の瓦と比較して、-20℃での凍結融解試験においては2～3倍の耐久性を有し、塩害試験においては瓦素地の剥離がほとんど生じないことが明らかになった¹⁾。また石州瓦は総細孔量が少なく、その要因は1200℃近傍での焼成により長石が熔融し、より緻密な組織が形成されたためと考えられた。そこで本報では、その続報として比較対象とする他産地の瓦を増やし、瓦の吸水率と凍害、塩害に対する耐久性の相関を調べると同時に、石州瓦と他産地の瓦との微細構造の違いについて詳細に検討した。これらの結果について以下に報告する。

2. 方 法

2.1 試験体

浜田技術センターにおいて毎年実施している瓦の定期調査用に提供を受けた、石州瓦メーカー7社の8工場と2008～2010年に製造された瓦と、石州瓦工業組合と瓦メーカーから提供された他産地の2008～2012年製の新品の瓦を試験体とした。瓦は銀黒色の釉薬が施されたものを主とし、来待色、マット調黒の釉薬瓦、およびいぶし瓦を試験対象とした。

以上により対象試験体は、石州の釉薬瓦8種(石州A～H)、他産地の釉薬瓦4種およびいぶし瓦2種(他産地A～F)、別の他産地の釉薬瓦1種といぶし瓦3種(他産地G～J)の全18種とした。前報¹⁾と比して他産地の釉薬瓦およびいぶし瓦各1種、別の他産地のいぶし瓦2種の

計4種が追加となっている。

2.2 吸水率の測定と凍害試験

JIS A 5208:1996に従って吸水率の測定を実施した。凍害試験については、JIS A 5208:1996に定められている方法で、試験体に凍害が発生するまで行った。尚、本試験では-20℃での凍害試験の他に-50℃での試験を同様の方法で行った。ただし-50℃で保持する時間は6時間とした。

2.3 塩害試験

オーストラリア/ニュージーランドの規格を基に塩害試験を行った。試験方法は、瓦を115℃で12時間以上乾燥した後に、シリカゲルにより乾燥したデシケーター内で2時間前後で19±3℃に冷却する。次に濃度が14±0.2wt%の食塩水中に2時間浸漬する。その後試験体を取り出し水切りを行った後に115℃で12時間以上乾燥する。これを1サイクルとして40サイクル実施した。評価は瓦の外観検査と実験に使用した食塩水の濁り具合、および食塩水中に堆積した瓦からの剥離物を回収し、その重量を比較した。剥離物の回収にはろ紙を使用し、ろ過後に水洗を繰り返し塩分を除去した後に乾燥させ、500℃で2時間焼成を行い、残留した固形物の重量を測定した。尚、試験体の瓦は加工せずに全形のまま使用した。

2.4 細孔分布測定

測定に使用する試験体は、各辺が約4×4×24mmとなるよう角柱状に瓦素地から切り出し、洗浄・乾燥した。細孔分布測定は、Quantachrome INSTRUMENTS社製水銀圧入式ポロシメーター POREMASTER33を使用し、3.5kPaの減圧状態から350kPaまでの加圧により孔径が100～5μmの細孔量を、140kPaから231MPaまでの加圧により孔径が10μm未満の細孔量とその分布の測定を行った。

2.5 瓦素地の断面観察

断面観察に使用する試験体は、瓦の中心付近より切り出し、研磨・洗浄・乾燥を行った。断面観察は、Hitachi社製走査電子顕微鏡 N-3500N(以後、SEMと記す)とHoriba製エネルギー分散型X線検出器 EMAX-1000(以後、EDSと記す)を用いて、石英や長石周辺部の組織を観察するとともに、元素分析を行い構成鉱物を同定した。

*無機材料・資源グループ

3. 結 果

3.1 吸水率の測定と凍害試験結果

図1に2009年度の石州の7社8工場の瓦と2つの他産地の釉葉瓦といぶし瓦の吸水率を示す。尚、同一メーカーにおいても瓦の提供を受けた時期が異なると、吸水率に若干の違いがあった。

石州瓦と他産地の釉葉瓦の吸水率を比較すると、石州瓦の吸水率は他産地の瓦の吸水率よりも低く、石州H工場の瓦を除いた7社の吸水率の平均値は4.4%となった。これは瓦の焼成温度を原料粘土の耐火度に合わせて1200℃近傍の高温としていることにより、素地の焼結が進行したためと考えられる。最も低い吸水率を示した石州H工場の瓦は使用されている粘土の耐火度により見合った1300℃以上の高い温度で焼成され、他の石州瓦よりも瓦素地がさらに焼き締まっていることから、平均値の算出から除外した。他産地D社のいぶし瓦も低い吸水率を示しており、他産地の粘土の耐火度に見合った温度で焼成をされたか、もしくは撥水加工処理がその要因と考えられる。他方、D社とは産地が異なる2種類のいぶし瓦の吸水率は10%を超えており、瓦の焼成が使用されている粘土の耐火温度から大きく離れた低温で行われた、あるいは焼成時の保持時間が短いことがその要因として推測される。

図2に石州瓦と他産地の瓦の吸水率と-20℃での凍結融解試験結果の関係を示す。尚、白抜きは試験継続中を示している。この図から、吸水率と凍害発生までの凍結融解試験の回数には緩やかな相関が認められ、1検体を除くと吸水率が5%未満の石州瓦は、他産地及び石州瓦の内、吸水

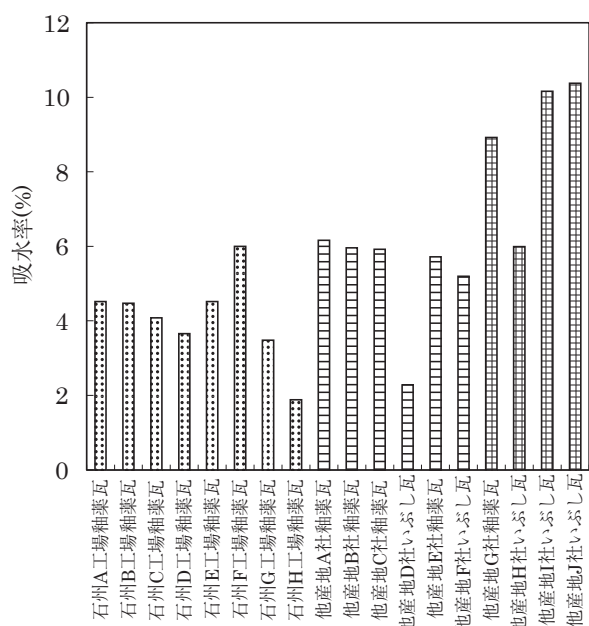


図1 石州8工場と他産地10社の瓦の吸水率

率が高い瓦と比べて凍害に対する耐性が高いことが分かる。同様に吸水率が低い他産地Dのいぶし瓦も高い耐凍害性を示している。他方、吸水率が10%を超えた2種類のいぶし瓦は3,4回で凍害が生じ、凍害に対する耐性が著しく低い。このことから凍害に対する高い耐性を瓦に付与するためには、少なくとも吸水率が5%未満になる焼成が不可欠と考えられる。

図3に石州と他産地の瓦の吸水率と-50℃での凍結融解試験結果の関係を示す。図2の-20℃での結果と比較すると、より明確に吸水率と凍害発生までの凍結融解試験の回数には相関が認められ、吸水率が低い石州瓦は他産地の吸

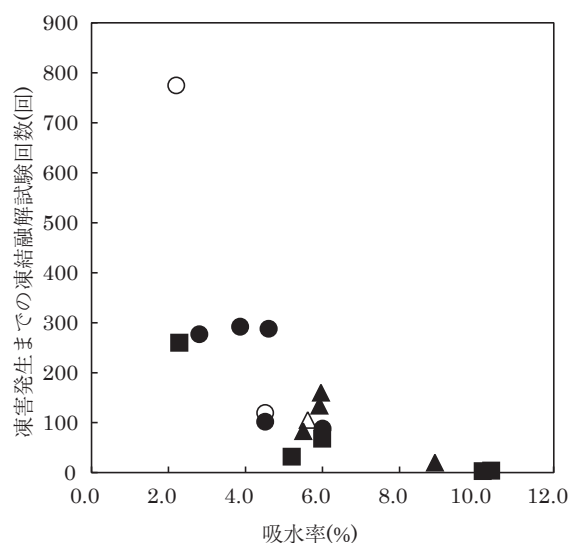


図2 石州7工場と他産地10社の瓦の吸水率と-20℃での凍結融解試験結果の関係（●：石州瓦，▲：他産地の釉葉瓦，■：他産地のいぶし瓦。また白抜きは試験継続中を示す。750回を超える石州瓦は2008年製）

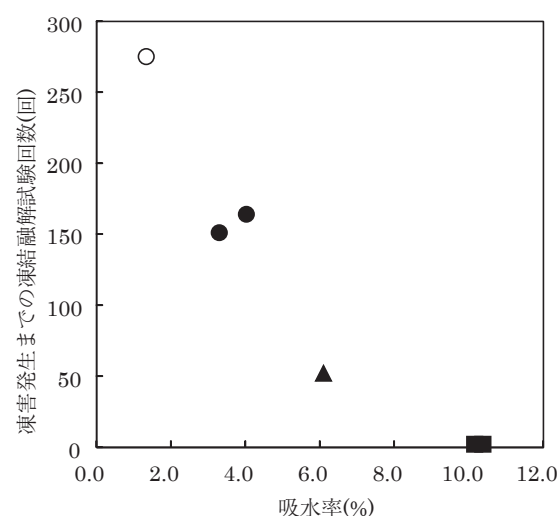


図3 石州3工場と他産地3社の瓦の吸水率と-50℃での凍結融解試験結果の関係（●：石州瓦，▲：他産地の釉葉瓦，■：他産地のいぶし瓦。また白抜きは試験継続中を示す。）

水率が高い瓦と比べて凍害に対する耐性が高い。この結果から吸水率が他産地の瓦よりも低い石州瓦は、北海道や海外の寒冷地においても凍害に対して高い耐性を示すと考えられる。凍害発生までの凍結融解試験の回数を図2と図3とで比較すると、 -50°C での試験回数は -20°C での試験回数の約2分の1になっている。これは -20°C では凍結しない大きさの細孔に浸入した水分が、 -50°C では凍結したために凍害を促進させたと考えられる。

3.2 塩害試験結果

図4(a)に石州E工場の瓦、図4(b), (c)に他産地D社と他産地I社のいぶし瓦の塩害試験前の外観写真を示す。また図5(a)に石州瓦、図5(b), (c)に他産地のいぶし瓦の塩害試験後の外観写真を示す。試験に使用した石州瓦と他産地のいぶし瓦の吸水率はそれぞれ4.5%, 2.3%, 10.2%であった。

図4(a)と図5(a)の石州E工場の瓦の試験前後の釉薬面を比較すると、塩害試験により釉薬面に貫入が生じ、その貫入に沿って変色が認められた。ただし、釉薬層が無い素地に関しては、変化が認められなかった。

次に図4(b)と図5(b)の他産地D社のいぶし瓦の試験前後の表面を比較すると、試験の際に素手で瓦を扱ったため瓦の周辺部がやや黒ずんだが、それ以外の変化はほぼ認められなかった。図4(c)と図5(c)の他産地I社のいぶし瓦の試験前後を比較すると、試験後の瓦の両面で広範囲にわたり炭素膜が剥がれ、かつ素地の剥離に伴う凹凸が認められた。

図6(a)に石州E工場の瓦、図6(b), (c)にそれぞれ他産地D社とI社のいぶし瓦の塩害試験に使用した食塩水の写真を示す。図6(a)の石州瓦の塩害試験に使用した食塩水には濁りや沈殿物が殆ど観察されなかった。同様の試験を行った他の石州瓦についても同じ結果が得られた。図6(b)に示す他産地D社のいぶし瓦ではわずかに沈殿物が観察される程度であった。沈殿物が生じない要因は、瓦の両面に施されている撥水処理により食塩水の浸み込みが抑制され、塩害が生じなかったためと考えられる。

他方、図6(c)の他産地I社のいぶし瓦の塩害試験に使用した食塩水には灰色の沈殿物が多量に認められ、これらは瓦の両面から剥離した炭素膜と素地の剥離物と考えられる。吸水率が同等の他産地J社のいぶし瓦も同様の結果となった。しかしながら他産地J社のいぶし瓦のおもて面には撥水処理が施してあり、他産地D社のいぶし瓦と同様に塩害試験前後でおもて面だけには変化が認められなかった。前報¹⁾とこの結果から、石州瓦は他産地の釉薬瓦およびいぶし瓦と比較して同等以上の耐塩害性を示すことが確認された。また、塩害試験においては、いぶし瓦に施されている撥水処理は非常に有効に機能していることが明らかになった。

図7に石州瓦および他産地の瓦の塩害試験に使用した食

塩水中に堆積した剥離物の質量と吸水率の関係を示す。この図から石州瓦は他産地の瓦と比較して剥離物が少なく、石州瓦の工場間においては剥離物の量に大きな差異はなかった。他方、吸水率が6%前後の他産地の瓦は石州瓦よりも剥離物が多く、また剥離物の量に差異が生じており、塩害に対する耐性が製品によって異なることが分かった。吸水率が10%強の他産地I社のいぶし瓦の剥離物は2.7g程度となり、図中に示さないが、吸水率が同程度の他産地J社のいぶし瓦では11.1gとなった。J社のいぶし瓦のおもて面には撥水処理が施され、塩害による剥離は認められなかったが、撥水処理が施されていない裏面では他の瓦に

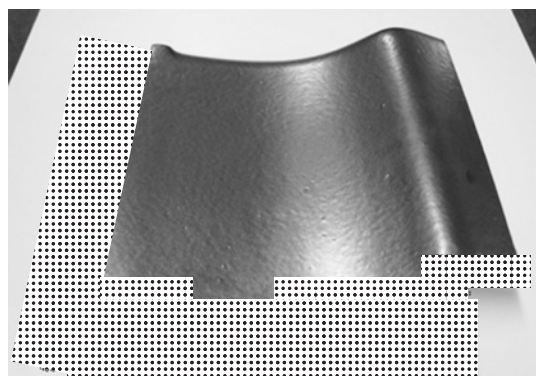


図4(a) 塩害試験前の石州E工場の瓦

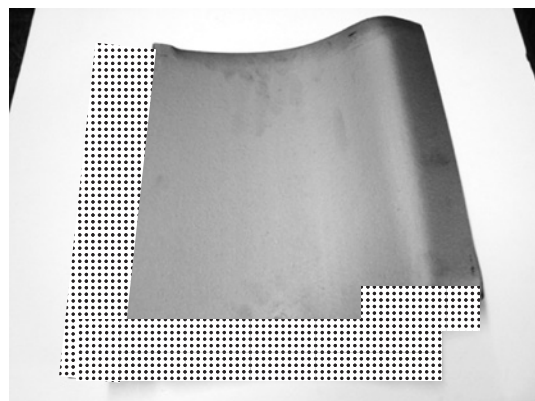


図4(b) 塩害試験前の他産地D社のいぶし瓦

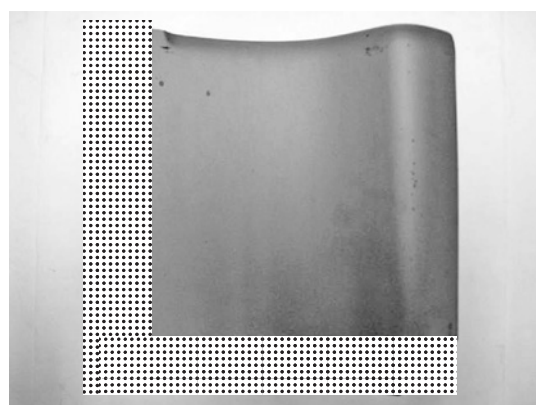


図4(c) 塩害試験前の他産地I社のいぶし瓦

は観察されない層状の剥離が進行しているのが認められ、このため剥離物が多くなったと考えられる。層状の剥離が生じる要因としては素地のラミネーションが推察される。

3.3 細孔分布測定結果

塩害試験を実施した3種類の瓦については細孔分布測定も行った。図8に累積細孔量と細孔径の関係から細孔径が $0.25\mu\text{m}$ 未満、 $0.25\sim 1.4\mu\text{m}$ 、 $1.4\sim 10\mu\text{m}$ の細孔量を求めた結果を示す。この図から総細孔量はそれぞれの瓦の吸

水率に比例し、吸水率が最も低い他産地D社のいぶし瓦の総細孔量が最も少なく、吸水率が最も高い他産地I社のいぶし瓦の総細孔量が最も多くなった。Ravaglioli A.は、水が浸入しやすい細孔径が $0.25\sim 1.4\mu\text{m}$ の細孔が大部分を占めると、その物質は凍害破壊を受け、細孔径が $1.4\mu\text{m}$ 以上の細孔は恒常的に繰り返し応力を受けると次第に劣化すると報告している²⁾。他産地I社のいぶし瓦では、恒常的な繰り返しの応力を受けると劣化が生じる $1.4\mu\text{m}$

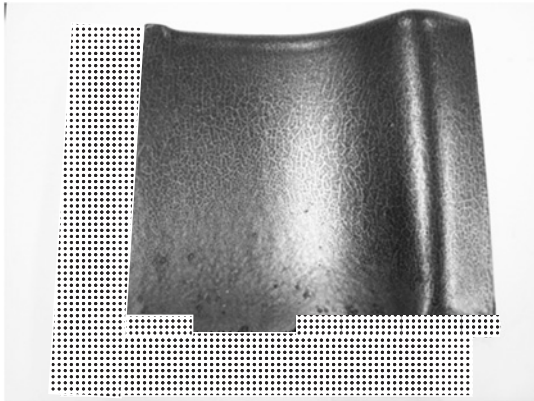


図5(a) 塩害試験後の石州E工場の瓦



図6(a) 石州E工場の瓦の塩害試験終了後の食塩水

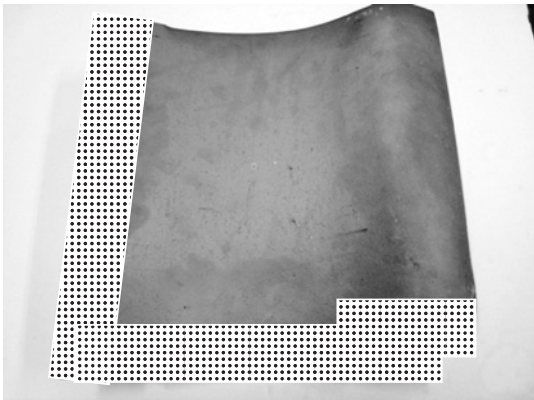


図5(b) 塩害試験後の他産地D社のいぶし瓦

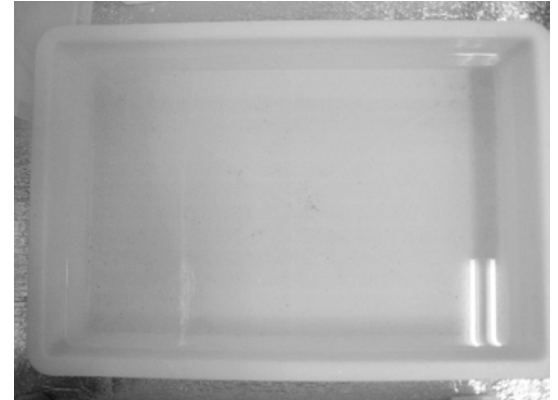


図6(b) 他産地D社のいぶし瓦の塩害試験終了後の食塩水

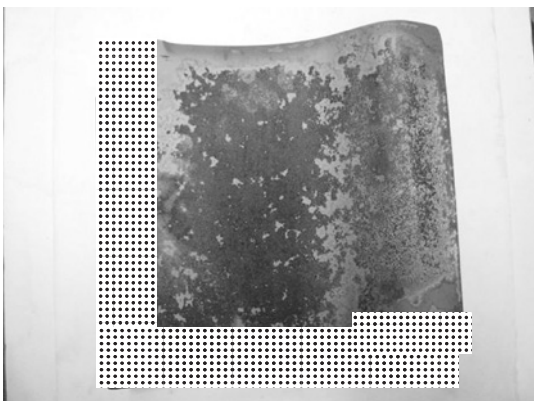


図5(c) 塩害試験後の他産地I社のいぶし瓦



図6(c) 他産地I社のいぶし瓦の塩害試験終了後の食塩水

～10 μ mの細孔量が他の2種類の瓦と比較すると2倍程度あり、また凍害の要因となる0.25 μ m～1.4 μ mの細孔量も他の2種類の瓦よりも多い。このため凍害と塩害に対する耐性が低いと考えられる。細孔量が多い要因は、粘土の耐火度と焼成温度との差が大きいため、素地の焼き締りが進行しなかったためと考えられる。石州E工場と他産地D社の瓦は、-20℃での凍結融解試験の回数がそれぞれ120回を超え、他産地I社よりも凍害に対する耐性が高い。また図6(a), (b)に示した通り、石州E工場と他産地D社の瓦は塩害試験において素地の剥離は非常に少なく、塩害に対する耐性も高い。1.4 μ m～10 μ mの細孔量が大幅に少なく、0.25 μ m～1.4 μ mの細孔量が占める割合が50%程度以下であることがその要因と考えられる。

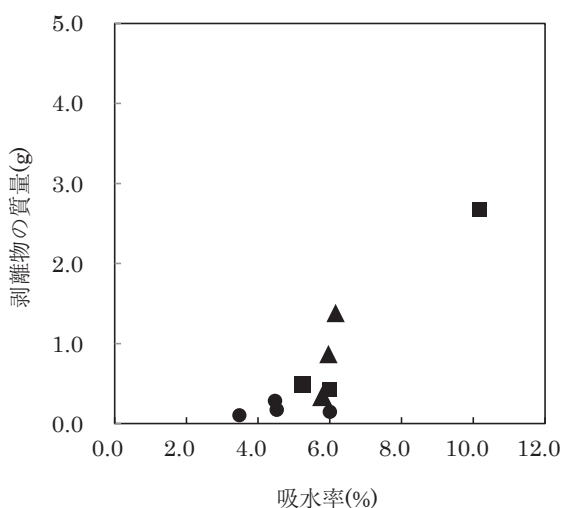


図7 瓦の吸水率と塩害試験による瓦素地の剥離物量の関係 (●:石州E瓦, ▲:他産地の釉薬瓦, ■:他産地のいぶし瓦)

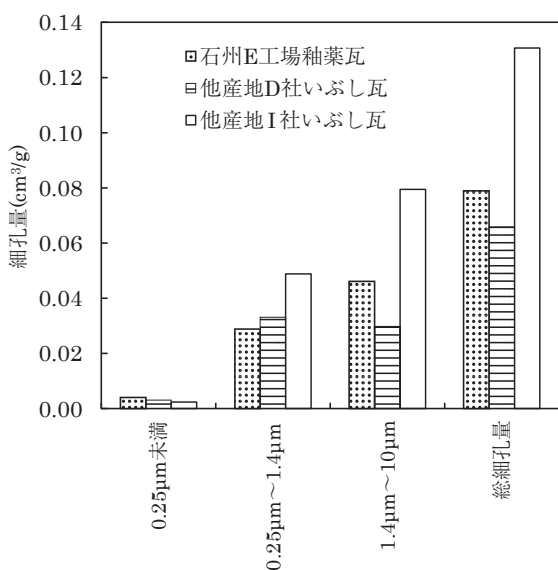


図8 塩害試験に供した瓦素地の細孔分布測定結果

3.4 瓦素地の断面観察

焼成を行う前の瓦素地は、粘土鉱物であるカオリナイト、雲母鉱物と長石、石英から構成されている。この瓦素地を1200℃近傍で焼成すると、カオリナイトや雲母鉱物は主にムライトや非晶質に変化し、長石は非晶質に変化する。他方、石英は融点が1650℃近傍と高いため、573℃付近での低温型石英(α 相)から高温型石英(β 相)への相変化しか生じない。

図9(a)に石州瓦、図9(b),(c)にそれぞれ異なる他産地の釉薬瓦の断面のSEM写真を示す。これらの写真はSEMに付属しているEDSによる元素分析結果からSi単一組成の粒子を検出して石英と同定し、その周辺を撮影した。尚、図中の①はEDSによりSi単一組成、②はSi, Alの複合組成であることが分かり、特にデータは示さないがX線回折の結果において瓦素地中には石英とムライトの2相が検出されたことから、①、②はそれぞれ石英粒、ムライト組織と判定した。図9の全てにおいて、石英とムライトとの境界に空隙が認められるが、図9(a)の石州瓦は図9(b),(c)の他産地の瓦と比較して空隙の間隔が狭く、ムライトとの接合は他産地の瓦よりも良好と思われる。石英の融点は1650℃前後と非常に高く、瓦の焼成温度域では溶融しないため、周囲のムライトとの間に空隙を伴う接合になったと考えられる。

図10(a)に石州瓦、図10(b), (c)にそれぞれ異なる他産地の釉薬瓦の別視野の断面SEM写真を示す。図9と同様にSEMに付属しているEDSによる元素分析結果から、図中の①はSi, Al, アルカリ・アルカリ土類金属を構成元素としており、X線回折結果と併せて①は長石粒と判定した。同様にして図中の②はムライト組織と判定した。

図10(a)の石州瓦では、長石中に気泡をなすように半球状の穴が多数認められた。これらは長石の融点以上の1200℃近傍での焼成による長石の溶融により生じたと考えられる。この溶融凝固した長石粒は周辺のムライト組織と境界が判別し難い位に良好な接合を形成している。また周辺のムライトの空隙は小さく、緻密な構造となっている。他方、図10(b), (c)の他産地の瓦においては長石が溶融した形跡が認められず、長石は図9の石英と同様に粒子の境界が明瞭で、周辺のムライトとは空隙を伴う接合になっている。またムライト組織中には比較的大きな空隙が多数認められる。これらの釉薬瓦のX線回折パターンにおいて、石州瓦では長石の回折ピークは認められず、他産地の釉薬瓦では認められた。この結果と図10(a)～(c)において判別された長石の溶融の有無は一致している。他産地の瓦における長石の未溶融は、石州瓦と比較して焼成温度が低いためと考えられる。本研究において瓦の素地の緻密さと吸水率および細孔量とは相関が認められ、石州瓦の凍害や塩害に対する高い耐性は、瓦用調合粘土を1200℃近傍で焼成することにより長石が溶融し、周辺のムライトと良

好な接合を成し、かつ空隙が少ない緻密なムライト組織の形成により発現すると考えられる。

3.5 まとめ

石州瓦と他産地の釉薬瓦およびいぶし瓦について JIS 規格で定められている粘土瓦の吸水試験、凍害試験、およびオーストラリア/ニュージーランドの規格に準拠した塩害試験、凍害や塩害に対する耐久性を決める細孔量とその分布の測定、細孔量を反映する素地の組織観察を行った。以

下に得られた結果を示す。

- 1) 吸水率が5%未満の大半の石州瓦は、 -20°C および -50°C での凍結融解試験において、吸水率が6%前後の他産地の瓦よりも2～3倍程度の高い耐久性を示した。
- 2) 塩害試験による剥離物は石州瓦が最も少なく、石州瓦産地内での瓦ごとの差異は小さい。他方、他産地の瓦は石州瓦よりも剥離物が多く、同一産地内であっても瓦ごとに差異が認められた。また吸水率が10%強のいぶし瓦では

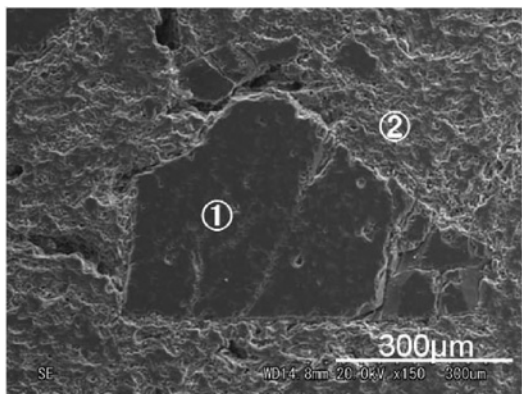


図9(a) 石州瓦の断面のSEM像
①：石英，②：ムライト

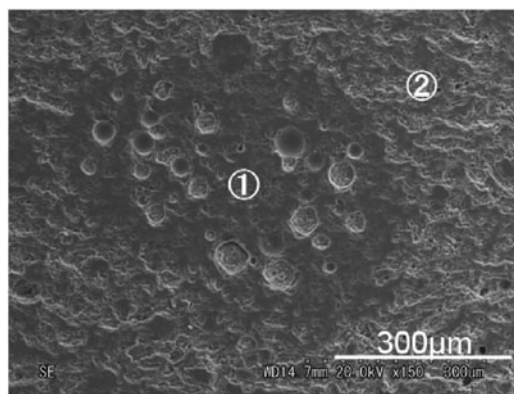


図10(a) 石州瓦の断面のSEM像
①：非晶質化した長石，②：ムライト

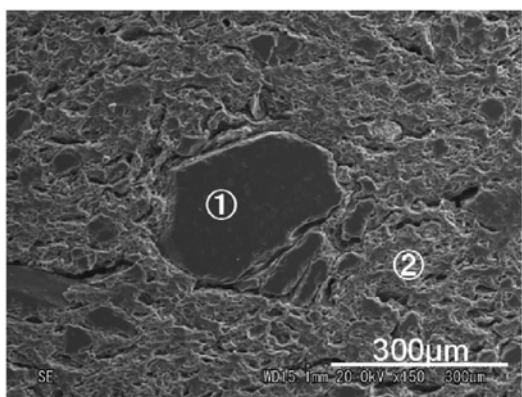


図9(b) 他産地の釉薬瓦の断面のSEM像
①：石英，②：ムライト

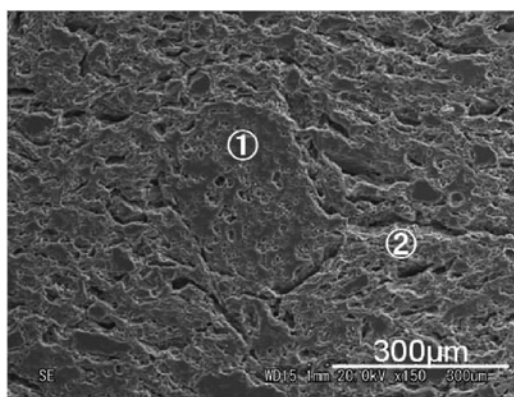


図10(b) 他産地の釉薬瓦の断面のSEM像
①：長石，②：ムライト

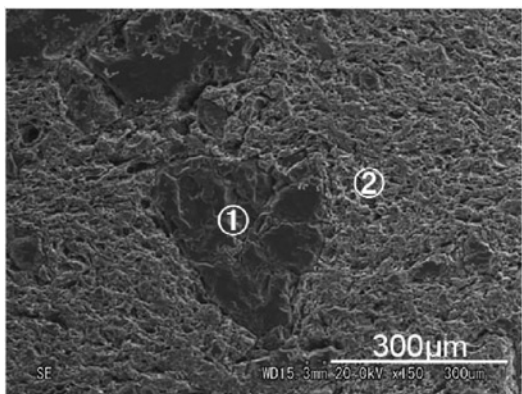


図9(c) 別他産地の釉薬瓦の断面のSEM像
①：石英，②：ムライト

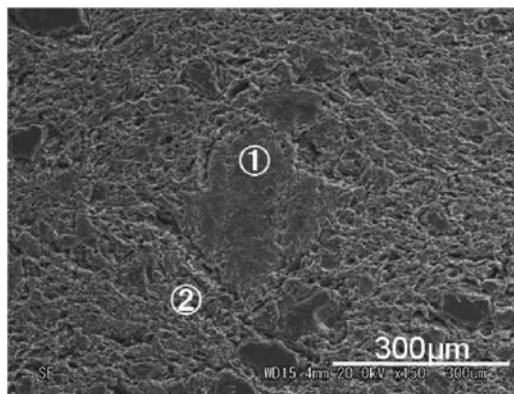


図10(c) 別他産地の釉薬瓦の断面のSEM像
①：長石，②：ムライト

大量の剥離物が生じた。このことから石州瓦は他産地の瓦と比較して塩害に対する耐性が高いことが明らかになった。

3) いぶし瓦に施された撥水処理は、塩害に対しては有効に機能する。ただし、瓦の表裏両面に撥水処理を施す必要があり、おもて面のみでの処理では塩害に対する大きな耐性は期待できない。

4) 石州瓦の凍害や塩害に対する高い耐性は、1200℃近傍での高温焼成により長石が熔融し、周辺のムライトと良好な接合を成し、かつ空隙が少ない緻密なムライト組織の形成によると考えられる。

謝 辞

試験体瓦の提供に関して、石州瓦工業組合とその組合員である石州瓦製造メーカー各社からの御協力に謝意を表します。

文 献

- 1) 江木俊雄, 原田達也, 中島剛. 粘土瓦の耐凍害性と耐塩害性. 鳥根県産業技術センター研究報告. 2012, 48. p.28-33.
- 2) Ravaglioli.A. Evaluation of the Frost Resistance of Pressed Ceramic Products Based on the Dimensional Distribution of Pores. Transaction and Journal of the British Ceramic Society. 1976, 75, p.92-95.