

資 料

粘土瓦の耐凍害性と耐塩害性

江木 俊雄*・原田 達也**・中島 剛*

1. 目 的

石州瓦は、島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℃近傍の高温で焼成して製造されている。その結果、石州瓦は他産地の瓦よりも凍害や塩害に強いと言われている。永島¹⁾は石州瓦の耐凍害性と細孔分布との関係について研究を行い、1.0 μm 以上に大部分の細孔が分布する場合は表面剥離式凍害が発生しやすく、1.0 μm 以下に大部分の細孔が分布する場合は凍害が発生し難い、更に総細孔量や細孔の累積中央径が熱処理温度によって変わることを報告している。また塩村²⁾は、石州瓦の耐寒性および細孔分布と坯土の粒度組成の相関を調べ、坯土中の砂分が増加すると1.4 μm 以上の大孔径細孔量が増加し表面剥離型の凍害を受ける可能性があり、他方、坯土中のシルト分が増加すると0.25 μm ～1.4 μm の中孔径細孔量が増加し亀裂破壊型の凍害を受ける可能性がある、と報告している。これらの研究は1980年代に精力的に行われ、石州瓦の凍害に対する耐性を高めることに寄与してきた。

石州瓦の出荷量は、新設住宅着工数の伸び悩み、化粧スレートや金属屋根との競合、三州瓦との産地間競争の激化等により、1992年度の25,500万枚を境に減少に転じ、2007年度は約9,500万枚、2010年度は6,500万枚まで減少し、またこの間瓦の製造メーカー数も減少し、現在は12社にまで減っている。この厳しい経営環境に打ち勝つための1つとして海外市場への展開が進行しており、特に石州瓦の特長である凍害や塩害に強い性質が活かせるロシアや中国内陸部、アセアン諸国への輸出を目指している。ロシアや中国の内陸部では冬場に気温が-20～-50℃まで下がり、他方、アセアン諸国では日本と同様に海に接している地域があり、凍害や塩害に強い石州瓦の特長は国内市場と同様に海外での商品価値を高める。

そこで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じた塩害試験、更に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を行い、石州瓦の凍害や塩害に対する耐久性を評価した。石州瓦の凍害や塩害に対する耐性を他産地の瓦と比較するために、同様の評価試験を他産地の瓦

*無機材料・資源グループ、**材料技術グループ

についても実施した。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

浜田技術センターが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製造メーカー7社の8工場で2008年～2010年に製造された新品の瓦と、石州瓦工業組合と瓦製造メーカーから提供された他産地の2008年～2010年製の新品の瓦を試験体とした。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。瓦は銀黒色の釉薬が施釉されたものを主とし、来待色、マツト調黒の釉薬瓦、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3種およびいぶし瓦1種（他産地A～D）、別の他産地の釉薬瓦といぶし瓦各1種（他産地E、F）の全14種とした。

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℃に冷却した。次に濃度が14±0.2%の食塩水中に2時間浸漬した。その後試験体を取り出し水切りを行った後に115℃で12時間以上乾燥した。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で行った。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

測定に使用した試験体は、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。また熱処理温度と細孔量の関係を調べるために、土練機を用いて瓦用粘土を板状に加工し、1160、1180、1200℃でそれぞれ1時間焼成を行った試験体からも同様の試験体を作製し

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100～5 μm の細孔量を、140kPaから231MPaまでの加圧により孔径が10 μm 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、OLYMPUS社製光学顕微鏡BX60を用いて行った。尚、観察場所は比較的大きな空隙や石英が認められない領域とし、マトリックスに生じている細孔を観察した。

3. 結 果

3.1 吸水率の測定と凍害試験結果

図1に石州の7社8工場の瓦と2つの他産地の釉薬瓦といぶし瓦の吸水率を示す。図中の石州H工場の瓦が最も低い吸水率を示しており、これは瓦の焼成温度が1300℃と非常に高いため瓦素地が他の瓦よりも焼き締まっているためと考えられる。他産地D社のいぶし瓦も低い吸水率を示しており、撥水加工処理がその要因の1つと考えられる。石州瓦と他産地の釉薬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い。これは瓦の焼成温度を粘土の耐火温度に合わせて1200℃近傍の高温とし、瓦を搭載した焼成台車を40分前後の間隔で操車することにより瓦素地の焼結が進行したためと考えられる。

図2に石州D工場と他産地A社のそれぞれが製造した瓦5枚について吸水試験を行った結果を示す。石州と他産地の瓦の吸水率の平均値はそれぞれ2.8%、5.5%となり、石州瓦の方が約2.7%低い値を示した。これらの瓦について-20℃での凍結融解試験を行った。

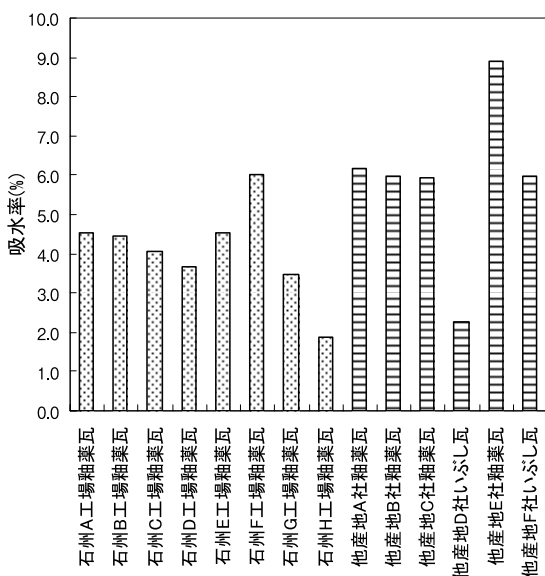


図1 石州8工場と他産地6社の瓦の吸水率

図3に図2で使用した瓦の-20℃での凍結融解試験結果を示す。他産地の瓦は、平均83回の試験回数で全ての瓦の表面にひび割れが生じた。他方、吸水率が小さい石州瓦は最短が233回、最長で311回でひび割れが生じた。試験回数の平均は277回となり、凍害が生じるまでの試験回数は約3.3倍となった。

図4に石州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。この図から、吸水率が低い石州瓦は他産地の吸水率が高い瓦と比べて耐凍害性に優れていることが分かる。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、他産地と等しい吸水率を示す石州瓦は他産地の瓦と同等の耐凍害性を示しており、石州瓦の特長の一つである優れた凍害性を保つためには、低い吸水率を維持する必要がある。

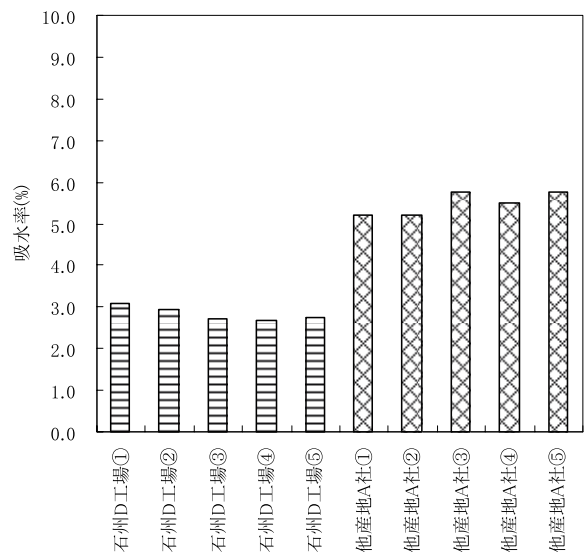


図2 石州D工場と他産地A社で製造された5枚の瓦の吸水率

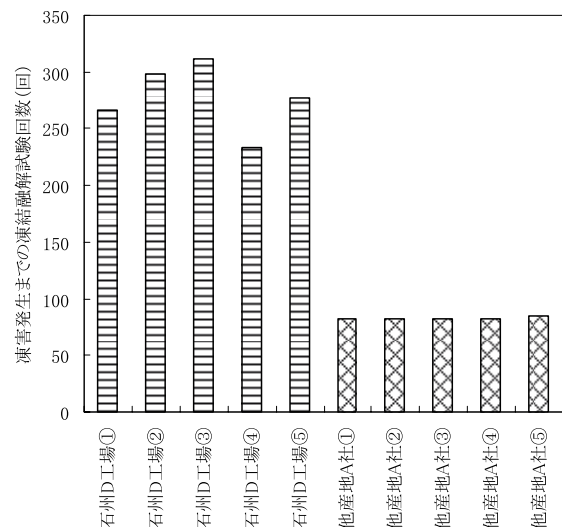


図3 図2に示した瓦の-20℃での凍結融解試験の結果

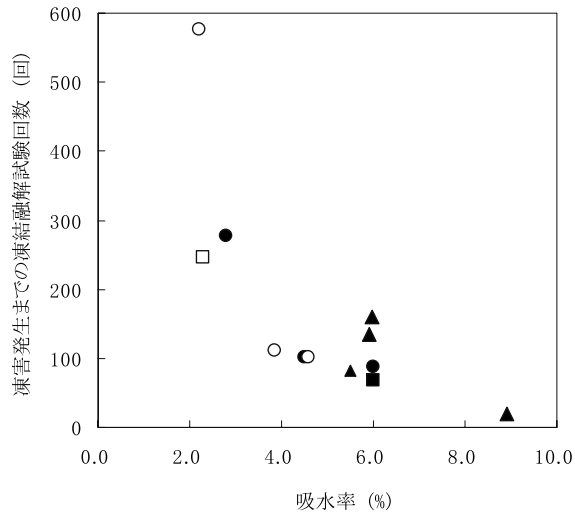


図4 石州瓦と他産地の瓦の吸水率と-20℃での凍結融解試験結果の関係 ●は石州瓦, ▲は他産地の釉薬瓦, ■は他産地のいぶし瓦を示す。また白抜きは試験継続中を示す。(試験回数が500回を超える石州瓦は2008年に製造された。)

図5に-50℃での凍結融解試験に使用した石州の3メーカーと他産地の釉薬瓦の吸水率を示す。石州瓦3枚の吸水率はそれぞれ1.3%, 3.3%, 4.0%で他産地B社の釉薬瓦の6.1%よりも低い値を示した。これらの瓦について-50℃での凍害試験を行った。図6に-50℃での凍害試験結果を示す。他産地Bの釉薬瓦は52回の試験回数で割れが生じたが、石州C, D工場の瓦は約3倍のそれぞれ162, 151回で割れが生じた。石州H工場の瓦は吸水率が低いことから割れが生じず、試験を継続している。この結果から吸水率が低い石州瓦は-50℃においても耐凍害性が高いことが明らかになった。

3.2 塩害試験結果

図7(a), (b)に石州瓦と他産地の瓦の塩害試験前の外観写真を示す。また図8(a), (b)に石州瓦と他産地瓦の

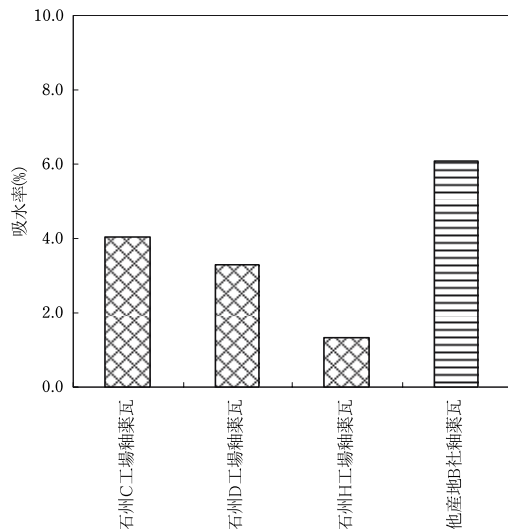


図5 石州C, D, H工場、他産地B社の釉薬瓦の吸水率

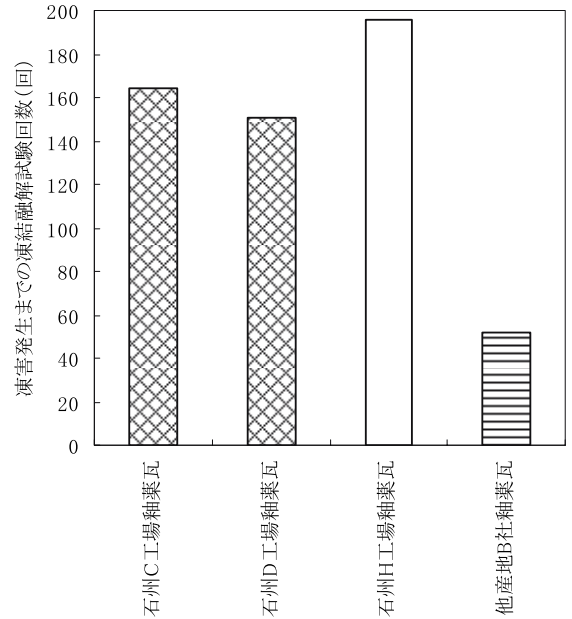


図6 図5に示した瓦の-50℃での凍結融解試験結果 (白抜きは試験継続中)

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瓦の吸水率はそれぞれ4.5%, 6.0%であった。

まず図7(a)と図8(a)の石州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間隔が広い貫入が生じ、その貫入に沿って変色が認められた。ただし、瓦の裏面の素地に関しては、変化が認められなかった。



図7(a) 塩害試験前の石州瓦の外観写真



図7(b) 塩害試験前の他産地の瓦の外観写真



図 8 (a) 塩害試験後の石州瓦の外観写真



図 8 (b) 塩害試験後の他産地瓦の外観写真

次に図 7 (b) と図 8 (b) の他産地瓦の試験前後の釉薬面を比較すると、試験後の瓦の釉薬面には間隔が狭く緻密な貫入が認められ、変色の程度も大きかった。瓦の裏面の素地に関しては、塩害試験により素地の表面に剥離によると考えられる凹凸が観察された。

図 9 (a), (b) にそれぞれ石州瓦、他産地の瓦の塩害試験に使用した試験終了後の食塩水の写真を示す。図 9 (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。また他の石州瓦についても同じ結果が得られた。

他方、図 9 (b) の他産地瓦の塩害試験に使用した食塩水については、赤茶色の濁りが認められ瓦の裏面の素地から剥離した沈殿物が多数観察された。他の他産地の釉薬瓦も同様の結果となった。撥水处理が施してある他産地のいぶし瓦は石州瓦と同様の結果を示し、もう一方のいぶし瓦は表面の炭素膜が剥離したが、素地の剥離は認められなかった。これらの結果から、石州瓦と他産地のいぶし瓦は、他産地の釉薬瓦よりも塩害に強いことが明らかになった。

3.3 細孔分布測定結果

図 1 に吸水率を示した 8 工場の石州瓦、他産地の 6 社の瓦について細孔分布測定を行い、累積細孔量と細孔サイズの関係から細孔径が $0.25 \mu\text{m}$ 未満、 $0.25 \sim 1.4 \mu\text{m}$ 、 $1.4 \sim 10$



図 9 (a) 石州瓦の塩害試験終了後の食塩水の写真



図 9 (b) 他産地釉薬瓦の塩害試験終了後の食塩水の写真

μm の細孔量を求めた。図 10 に石州瓦において 3 区分した細孔径毎の細孔量と $10 \mu\text{m}$ 未満の総細孔量を示す。図 11 に他産地の瓦における同様の結果を示す。

図 1 と図 10, 11 から吸水率が高いほど総細孔量が増加することが分かる。図 10 と 11 を比較すると、他産地の瓦よりも全体的に吸水率が低い石州瓦は、総細孔量が他産地の瓦よりも少ない。また石州瓦においては吸水率が 4.5% を超えた試験体（石州 B, F）では $0.25 \sim 1.4 \mu\text{m}$ の細孔は少なく $1.4 \sim 10 \mu\text{m}$ の細孔は多い傾向がある。他方、他産地の吸水率が 6% 前後の試験体（他産地 A, B, C）では、 $0.25 \sim 1.4 \mu\text{m}$ の細孔と $1.4 \sim 10 \mu\text{m}$ の細孔はほぼ同量となった。塩村²⁾ は坯土中の砂分が増加すると $1.4 \mu\text{m}$ 以上の大孔径細孔量が増加し、シルト分が増加すると $0.25 \mu\text{m} \sim 1.4 \mu\text{m}$ の中孔径細孔量が増加すると報告している。このことから細孔の分布の違いは焼成温度の違いだけではなく、坯土に含まれる粘土（粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下）、シルト（ $2 \sim 74 \mu\text{m}$ ）、砂（ $74 \mu\text{m}$ 以上）の配合比の違いに依ると考えられる。

図 12 に石州瓦と他産地瓦の総細孔量に対する $0.25 \sim 1.4 \mu\text{m}$ の細孔量を示す。この図から石州瓦の値は主にグラフの左下に分布し、他産地の瓦は右上に分布していることが分かる。Ravaglioli A.³⁾ は、大部分の細孔径が $0.25 \sim 1.4 \mu\text{m}$ の間にあれば、その物質は凍害破壊を受ける。細孔径が $1.4 \mu\text{m}$ 以上の細孔を有する物質は、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。このことは

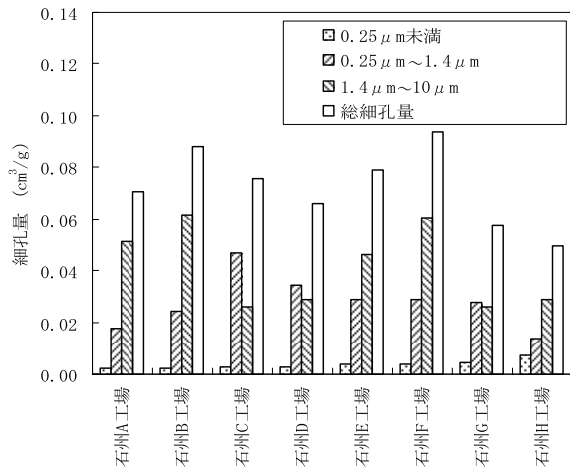


図10 石州瓦の細孔量

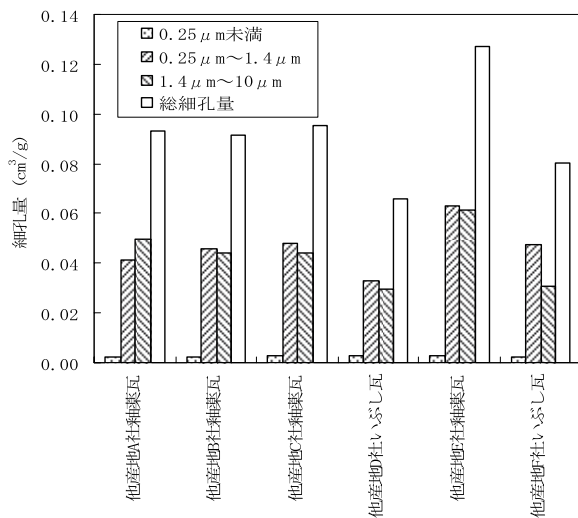


図11 他産地瓦の細孔量

図12の左下側での分布は耐凍害性が高く、右上側の分布は耐凍害性が低いことを意味している。石州瓦と他産地の瓦との耐凍害性の違いは、細孔の孔径とその量によって説明できる事が明らかになった。

図13に石州瓦の原料用坯土から作製した板状試験体を3種類の温度で焼成し、細孔量を測定した結果を示す。この図から、焼成温度を高くすると総細孔量が減少し、それと共に0.25~1.4 μmの細孔と1.4~10 μmの細孔が減少している。他方、Ravaglioli A.³⁾が水が浸入し難いとしている孔径が0.25 μm未満の細孔は増加している。この結果から、凍害を引き起こす要因となる0.25~1.4 μmと1.4~10 μmの細孔量を減らし、石州瓦の特長である高い凍害性を維持するためには1200℃近傍での熱処理を継続する必要があると考えられる。

3.4 瓦素地の断面観察

図14に石州瓦と他産地の瓦の断面観察写真を示す。これらの写真を比較すると、マトリックス中に存在する長さが数十 μm程度の細孔は他産地の瓦と比べて石州瓦の方が少

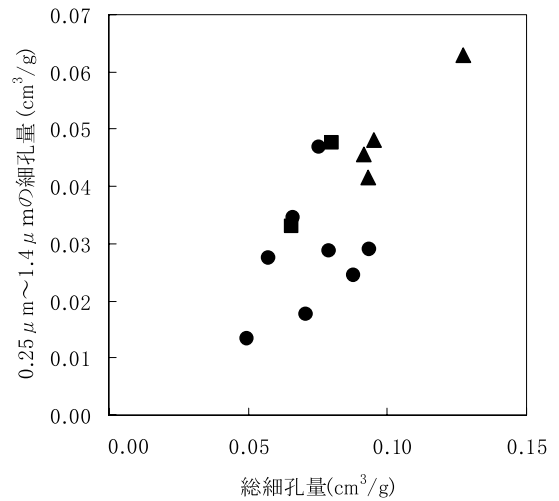


図12 石州瓦、他産地の瓦の総細孔量に対する0.25~1.4 μmの細孔量の関係 ●は石州瓦、▲は他産地の釉薬瓦、■は他産地のいぶし瓦を示す。

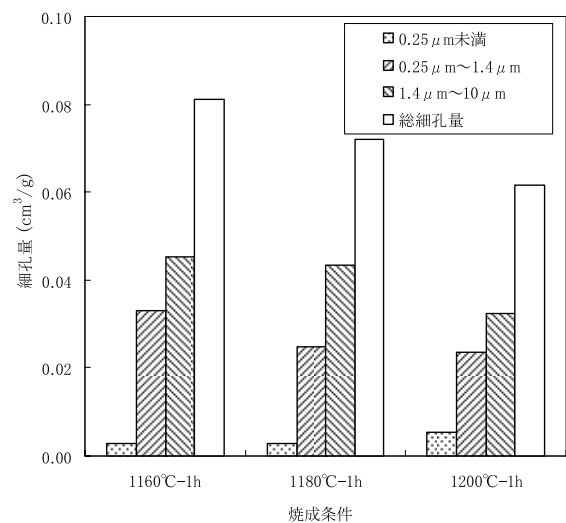


図13 石州瓦の坯土を3種類の温度条件で焼成した時の細孔量

ない。また石州瓦の断面には、1200℃近傍での焼成により長石が熔融・発泡したと思われる組織が観察された。他方、他産地の瓦においては熔融・発泡が認められる組織が観察されない。これらの瓦のX線回折パターンにおいて、石州瓦に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るという結果と一致している。この違いは他産地の瓦の焼成温度が石州瓦と比較して低いこと、長石の種類が異なる等の要因が考えられる。これらの結果と吸水率、細孔量とは相関があり、石州瓦の高い耐凍害性や耐塩害性は、高い温度の焼成により、瓦素地が焼きしめられていることにより発現していると考えられる。

3.5 まとめ

石州瓦と他産地の瓦について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じた塩害試験，更に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を行った．以下に得られた結果を示す．

1) 石州瓦の吸水率は他産地の瓦よりも低く，特に吸水率が低い石州瓦は他産地の瓦と比較して -20°C および -50°C での凍結融解試験では3倍程度以上の耐久性を示した．

2) 塩害試験によって石州瓦と他産地の釉薬瓦の双方の釉薬面に貫入が生じ，変色が認められたが，貫入量と変色の程度には違いがあった．他産地の瓦では試験に使用した食塩水に瓦素地から剥離した砂状の沈殿物が生じたが，全ての石州瓦で砂状の沈殿物は認められなかった．このことから石州瓦は他産地の瓦と比較して塩害に強いことが分かった．

3) 石州瓦は他産地の瓦よりも総細孔量が少なく，更に耐凍害性や耐塩害性に影響を与える $0.25\sim 1.4\mu\text{m}$ の孔径の細孔が少ない．これは 1200°C 近傍での高温焼成により長石が溶融し，瓦素地の焼結が促進されたためと考えられる．

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) 永島晴夫，石州瓦の耐凍害性と細孔分布との関係について，島根県立工業技術センター研究報告，1980，17，p.62-68.
- 2) 塩村隆信，石州瓦の耐寒性および細孔分布と坯土の粒度組成の相関，島根県立工業技術センター研究報告，1986，23，p.12-15.
- 3) Ravaglioli, A. Evaluation of the Frost Resistance of Pressed Ceramic Products Based on the Dimensional Distribution of Pores. Transactions and Journal of the British Ceramic Society. 1976, 75, p.92-95.

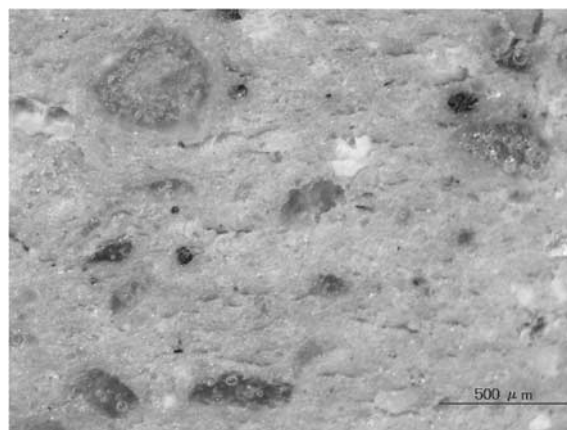


図14(a) 石州D工場の釉薬瓦の素地の断面写真

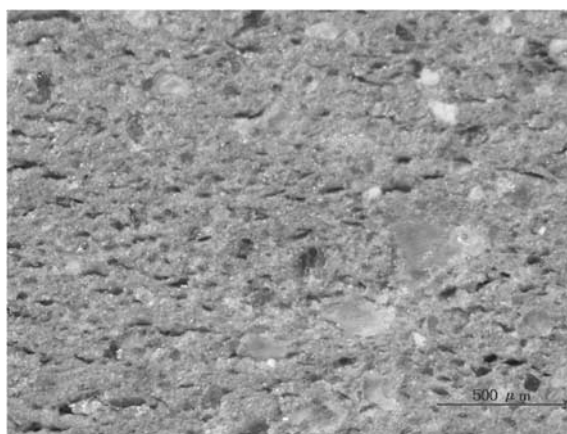


図14(b) 他産地A社の釉薬瓦の素地の断面写真

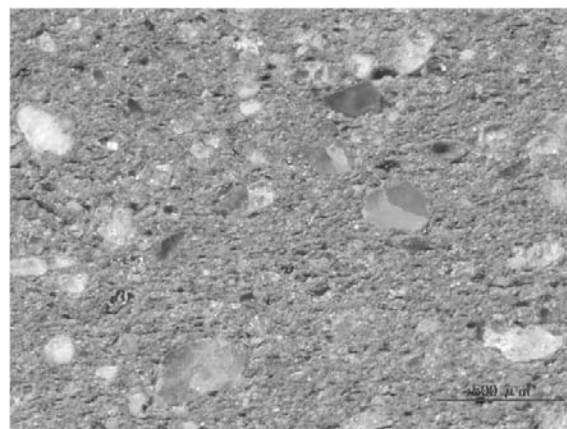


図14(c) 他産地E社の釉薬瓦の素地の断面写真