

## 研究論文

## 耐凍害性を有する多孔質建材の製造条件の研究

棚橋伸仁\*<sup>1</sup>、福原 徹\*<sup>1</sup>

## Research of Condition to Produce Building Materials against Frost Damage

Nobuhito TANAHASHI\*<sup>1</sup> and Toru FUKUHARA\*<sup>1</sup>Tokoname Ceramic Research Center\*<sup>1</sup>

瓦を粉碎した陶器瓦シャモットを骨材に使用し、焼結材として微粉碎廃ガラス粉とベントナイト、成形助剤としてデキストリンと水ガラス、溶融助剤として炭酸カルシウムを混練し、1200℃で焼成することで、曲げ強度 8MPa 以上の耐凍害性を有する多孔質建材を製造することができた。陶器瓦シャモットの粒度は 2～5mm を 9 重量部、0～2mm を 1 重量部配合させて粒径の幅を持たせ、かつ少量の微粒子を配合することで強度と耐凍害性が得られた。焼結材はガラス粉だけでは吸音率や透水係数の低下が確認されたが、ベントナイトを混合することで解決できた。

## 1. はじめに

内部に多くの気孔を持つ多孔質建材は、吸音特性や透水性などの機能が期待され、実際にそれらの用途に使用されている。しかし、多孔質建材は内部の気孔に水分を多く含みやすく、氷点下になると内包された水分が凍り、割れやひびなどが発生し、凍害の原因となる。したがって、寒冷地でも使用できることを目的に耐凍害性を有する多孔質建材の製造条件の研究を行った。

常滑の地場産業では建材業界が盛んであったが、現在は衰退してきている。そのため、建材業界を再び活性化させるためにも、新しい建材の製造方法を模索する必要性も出てきている。また、多孔質建材の主原料となる骨材は、常滑周辺で有効な利用方法が少ない原料を用いて研究を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 試験体の評価方法及び共通の組成

骨材を主原料とし、多孔質建材の下記の節（材料や焼成、組成、成形条件など）の検討を行い、耐凍害性が得られ、外壁用・舗装用建材として用いられるように曲げ強度 5MPa 以上となる製造条件の検討を行った。本研究においては、成形助剤として水ガラス、デキストリンを用いた。作製した試験体に対しては、凍結融解試験、曲げ強度試験、収縮率、見掛気孔率、透水係数、吸音率の測定を行った。

凍結融解試験は、JIS A 1435（建築用外装材料の凍結融解試験方法）の規格に準ずる気中凍結気中融解試験である。試験の詳細は、-20℃で 80 分間凍結させ、その後



図1 骨材

(左：陶器瓦シャモット、右：磁器セルベン)

20～30℃前後の水を 20 分間散水する。この工程を繰り返し、試験体に割れやひびが入らないかを目視にて確認する。評価は 100 サイクル繰り返しても異常（割れやひびなど）が確認されなければ、耐凍害性があるとした。

## 2.2 建材の骨材の選定

多孔質建材に用いる骨材（図1）の選定を行った。常滑市の大手企業から排出される磁器セルベンと、三河地方から排出される規格外瓦の陶器瓦シャモット（愛知県高浜市に位置する愛知県陶器瓦工業組合製）を用いて試験体を作製した。どちらも、リサイクル材料である。

## 2.3 焼成温度

地場の建材メーカーの焼成温度は 1170～1200℃が主流である。それと近い温度となる、1100℃、1150℃、1200℃、1230℃、1250℃での焼成を試みた。

## 2.4 骨材の粒径及び粒度配合

骨材である陶器瓦シャモットは、粒度が 0.5mm 以下、0～2mm、2～5mm の 3 種類を入手し、これらを分級、または配合し、試験体を作製した。

\*1 常滑窯業技術センター 材料開発室

## 2.5 焼結材の種類

骨材を結合させる焼結材として、微粉碎廃ガラス粉、ベントナイト、インド長石などを検討し、その種類や配合量や混合比率、配合方法などを検討した。微粉碎廃ガラス粉は粒度が異なるもの(平均粒径が $15\mu\text{m}$ と $3\mu\text{m}$ )を用い、物性に及ぼす影響を調べた。また、焼結材の効果に關与する溶融助剤についても検討した。

## 2.6 成形条件

成形方法は一軸加圧成形を用い、成形時のプレス圧力を10MPと30MPa、最高圧力での保持時間を10秒と30秒に変更して、試験体に及ぼす影響を調べた。成形体の形状は、75mm角、厚さ15mmである。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 建材の骨材の選定

焼結材を微粉碎廃ガラス粉、焼成温度を $1150^{\circ}\text{C}$ と $1200^{\circ}\text{C}$ 、 $1250^{\circ}\text{C}$ 、骨材の粒度を $0\sim 2\text{mm}$ に固定して試験体を作製した。それを図2に示す。この試験体に対して凍結融解試験を行った結果、磁器セルベンを用いた試験体は10回未満で割れてしまったが、陶器瓦シャモットを用いた試験体は製造条件(焼成温度や焼結材の種類など)によっては100サイクルを合格できるものもあった。したがって、骨材には陶器瓦シャモットを用いることに決定した。



図2 試験体の焼成体

写真内の右から焼成温度 $1150^{\circ}\text{C}$ 、 $1200^{\circ}\text{C}$ 、 $1250^{\circ}\text{C}$   
(左：陶器瓦シャモット、右：磁器セルベン)

### 3.2 焼成温度

$1100^{\circ}\text{C}$ 焼成体は焼成が不十分で焼結しきれておらず、手で触るだけでぼろぼろ崩れた。 $1250^{\circ}\text{C}$ 焼成体は発泡し、適した焼成温度ではなかった。 $1150^{\circ}\text{C}$ 、 $1200^{\circ}\text{C}$ 焼成体はどの粒度の骨材でも焼成体に異常はなく、収縮率も $1\sim 2\%$ 程度だった。気中凍結気中融解試験の結果、 $1150^{\circ}\text{C}$ 焼成体は凍害が発生(100サイクル未満で割れやひびを確認した)したが、 $1200^{\circ}\text{C}$ 焼成体は異常がなかった。したがって焼成温度は $1200^{\circ}\text{C}$ とした。

また、この時点で焼結材は微粉碎廃ガラス粉とインド長石を使用した。表1と表2から分かるように、微粉碎廃ガラス粉のほうが凍結融解試験を合格しやすく、曲げ強度 $5\text{MPa}$ 以上を確保しやすいという、優位的な結

果を得られた。

表1 凍結融解試験の結果

耐凍害性(○…100サイクル合格)					
焼結材	焼成温度( $^{\circ}\text{C}$ )				
	1100	1150	1200	1230	1250
ガラス粉	×	×	○	○	○
インド長石	×	×	△	○	×

表2 曲げ強度試験の結果

曲げ強度(○… $5\text{MPa}$ 以上)					
焼結材	焼成温度( $^{\circ}\text{C}$ )				
	1100	1150	1200	1230	1250
ガラス粉	×	×	○	○	○
インド長石	×	×	×	×	×

### 3.3 骨材の粒度及び粒度配合

陶器瓦シャモットを $2\sim 2.8\text{mm}$ 、 $2.8\sim 4\text{mm}$ 、 $4\sim 5\text{mm}$ にふるいを用いて分級し、粒度の幅を狭めて試験体を作製した。また出荷時の粒度である $0.5\text{mm}$ 以下、 $0\sim 2\text{mm}$ 、 $2\sim 5\text{mm}$ のシャモットをそのまま又はある割合で混合して調整した。これらの骨材を用いて試験体を作製し凍結融解試験を行った結果、粒度の幅を狭く分級した場合は凍害が発生することが分かった(管理記号A~C)。また、粒径の幅を広くしても、平均粒径が小さいと凍害が発生し、大きいと凍害は発生しないが曲げ強度が低下することが分かった(管理記号なし)。したがって、ある程度の幅を持たせた大きい粒径の骨材に、微粒子を少しだけ混合して作製することが有効だと考えられる。

よって、様々な粒度の配合を表3の管理番号D~Hに示すように実験を試みた結果、 $2\sim 5\text{mm}$ の粒子を主とし、そこに $0\sim 2\text{mm}$ の微粒子を配合することで、耐凍害性、曲げ強度ともに高い数値が得られた。

表3 粒度配合と耐凍害性、曲げ強度との関係

粒度	4~5mm	2.8~4mm	2~2.8mm	0~2mm	2~5mm
管理記号	A	B	C	なし	なし
曲げ強度	×	×	×	×	○
耐凍害性	○	△	×	○	×
粒度	4~5mm 5重量部 2.8~4mm 3重量部 2~2.8mm 1重量部	2~5mm 9重量部 0~2mm 1重量部	2~5mm 7重量部 0~2mm 3重量部	2~5mm 5重量部 0~2mm 5重量部	2~5mm 7重量部 0~2mm 2重量部 0.5mm 1重量部
管理記号	D	E	F	G	H
曲げ強度	×	○	○	○	○
耐凍害性	○	○	○	○	○

※曲げ強度… $5\text{MPa}$ 以上が○、 $5\text{MPa}$ 以下が×  
※耐凍害性…100サイクル越えが○、それ以下が×

図3に示すように、粒径 $0\sim 2\text{mm}$ の微粒子の割合を増やせば増やすほど曲げ強度は増加したが、透水係数や吸音率など多孔質であることで得られる特性の数値が低下した。したがって、最適な粒度配合は表3に示す管理記号Eの $2\sim 5\text{mm}$ を9重量部、 $0\sim 2\text{mm}$ を1重量部とした。

表4に、微粒子の配合比率が最小のEと最大のHのデータの比較を示す。気孔率、透水係数、吸音率(※)、どの値においても管理記号Eの方が高い数値が得られた。また、焼結材は全て微粉碎廃ガラス粉を用いている。

(※本研究での吸音率の測定は JIS A 1405-1 の B 管法 (周波数 800~5000Hz) に基づく試験を行い、それぞれの周波数の吸音率の平均値で計算している)

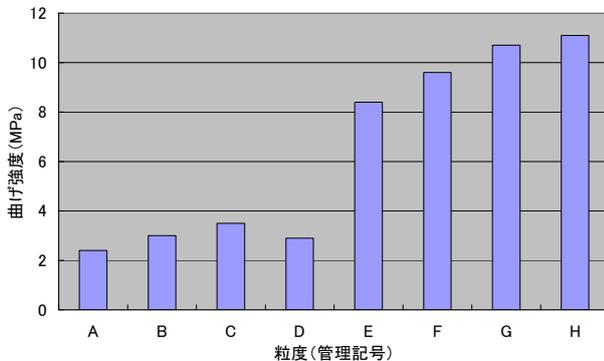


図3 粒度配合と曲げ強度との関係性

表4 管理記号 E と H の比較データ

管理記号	E	H
気孔率(%)	8.1	6.5
透水係数(cm/s)	$1.1 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-3}$
吸音率(%)	13.0	2.6

### 3.4 焼結材の種類

陶器瓦シャモットの粒度配合を 2~5mm を 9 重量部、0~2mm を 1 重量部に固定 (管理記号 E) し、焼結材にベントナイト、またはインド長石のみを用いて 1200℃で焼成した場合、曲げ強度も低く凍害の発生が確認された (管理記号イ、ベ)。

微粉碎廃ガラス粉のみを用いた場合は耐凍害性を得られ、曲げ強度も 5MPa 以上を確保できたが、吸音率や透水係数は低い結果となった。しかし、焼結材に微粉碎廃ガラス粉とベントナイトを混合したものを使うことで、耐凍害性能を保持したまま、曲げ強度もほぼ値を変えず見掛気孔率、透水係数、吸音率の値を上げることに成功した。また、微粉碎廃ガラス粉にインド長石を混合した試験体も、同じような結果を示した (管理記号ガ、O、M)。

さらに、微粉碎廃ガラス粉とベントナイトの混合焼結材に、微粉碎廃ガラス粉の溶融助剤として活躍する炭酸カルシウムを少量添加することで、耐凍害性を得られかつ曲げ強度なども高い値が得られることが分かった (管理記号 M)。

また、微粉碎廃ガラス粉については平均粒径が 15 $\mu$ m と 3 $\mu$ m の 2 種類を使用した が、3 $\mu$ m を使用した場合は透水係数と吸音率がわずかに上がるが、凍害が発生した (管理記号ガ、ガ2)。

したがって、焼結材の最適な条件は平均粒径が

15 $\mu$ m の微粉碎廃ガラス粉とベントナイトの混合体に、少量の炭酸カルシウムを添加する方法だと判断した (管理記号 M2)。

ここまでの結果を、耐凍害性と曲げ強度の目標値を超えられたかどうかの結果を表5、曲げ強度の結果を図4、気孔率、透水係数、吸音率の測定データを表6に示す。試験体の作製については、焼成温度は 1200℃、陶器瓦シャモットの粒度配合は 2~5mm9 重量部、0~2mm1 重量部で固定した。

表5 焼結材と耐凍害性、曲げ強度との関係

焼結材	ガラス粉 (15 $\mu$ m)	インド長石	ベントナイト	ガラス粉 (15 $\mu$ m) + インド長石
管理記号	ガ	イ	ベ	オ
曲げ強度	○	×	○	○
耐凍害性	○	×	△	○
焼結材	ガラス粉 (15 $\mu$ m) + ベントナイト	インド長石 + ベントナイト	ガラス粉 (3 $\mu$ m)	管理記号 M + 炭酸カルシウム
管理記号	M	P	ガ2	M2
曲げ強度	○	○	○	○
耐凍害性	○	×	×	○

※曲げ強度…5MPa以上が○、5MPa以下が×  
※耐凍害性…100サイクル越えが○、それ以下が×

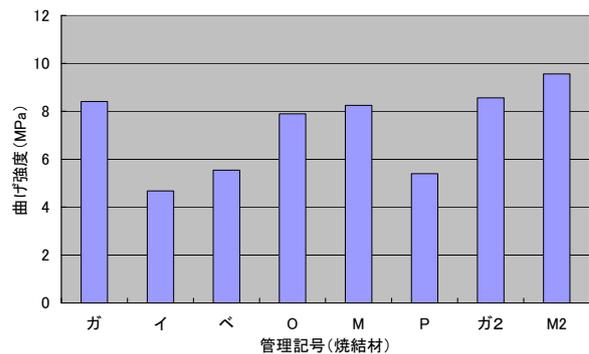


図4 焼結材と曲げ強度との関係性

表6 焼結材と気孔率、透水係数、吸音率との関係

管理記号	ガ	イ	ベ	オ
気孔率(%)	8.1	20.5	15.3	15.5
透水係数(cm/s)	$1.1 \times 10^{-2}$	$3.7 \times 10^{-2}$	$7.3 \times 10^{-2}$	$2.8 \times 10^{-2}$
吸音率(%)	12.2	28.4	18.5	20.7
管理記号	M	P	ガ2	M2
気孔率(%)	14.3	10.0	13.6	15.6
透水係数(cm/s)	$2.6 \times 10^{-2}$	$5.2 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-2}$
吸音率(%)	14.1	35.0	13.1	16.5

### 3.5 成形条件

ここまでの試験体は全てプレス圧力 10MPa、最高圧力での保持時間 10 秒で行ってきた。プレス圧力を 30MPa にした場合、曲げ強度は上がったが透水係数と吸音率が大幅に低下した。最高圧力での保持時間を 30 秒にした場合は、曲げ強度、透水係数ともに低下した。

したがって、プレス圧力 10MPa、最高圧力での保持時間 10 秒が最適であると判断した。その結果を表 7 に示す。

表 7 プレス圧力、最高圧力での保持時間が試験体に及ぼす影響

プレス圧力(MPa)	10	30	10
保持時間(秒)	10	10	30
曲げ強度(MPa)	9.6	10.9	7.7
透水性(%)	$1.7 \times 10^{-2}$	$8.8 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-2}$
吸音率(%)	16.5	5.5	17.4

### 3.6 X線 CT による凍害の状況の観察

凍害が発生した試験体について、内部のひびや割れがどのような状態になっているかを、X線 CT を用いて観察した。その結果を図 5 に示す。試験体の外観は膨らんでおり、内部が発泡しているように考えられるが、X線 CT により層のように亀裂が入って凍害が発生していることが確認された。

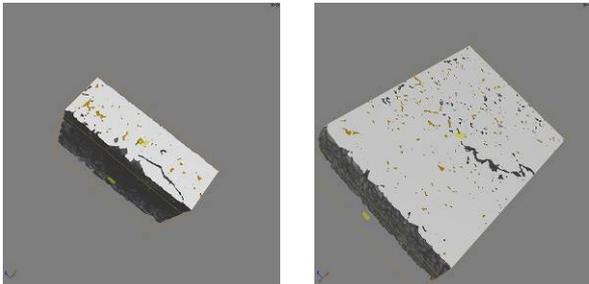


図 5 凍害が発生した試験体の X線 CT

### 3.7 X線 CT による多孔質体内部の観察

用いる骨材の粒度配合で、焼成体の内部の気孔の様子は大きく変わると推測できるため、X線 CT で内部の断面の観察を行った。その結果を図 6 に示す。

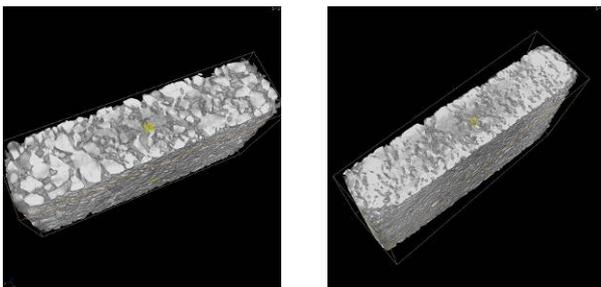


図 6 X線 CT を用いた気孔の観察

(左：粒度配合…2~5mm 9 重量部、0~2mm 1 重量部)  
(右：粒度配合…2~5mm 7 重量部、0~2mm 2 重量部、0.5mm 以下 1 重量部)

左側が骨材の粒度配合が 2~5mm が 9 重量部、0~2mm が 1 重量部であり、右側が 2~5mm が 7 重量部、0~2mm が 2 重量部、0.5mm 以下が 1 重量部である。

画像の色が白い部分が密な部分（骨材）で、黒い部分が気孔である。微粒子の配合比率の違いにより、気孔の空間の広さに大きな差が生まれていることが確認された。

(焼結材はどちらも微粉碎廃棄ガラスとベントナイト混合体である。)

## 4. 結び

本研究の結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1)骨材には陶器瓦シャモットを用いることで耐凍害性が得られることが分かった。
- (2)焼成温度は 1200℃が最適であった。
- (3)骨材の粒度は、粒度の幅を持たせ、そこに少量の微粒子を添加することが耐凍害性の付与、曲げ強度の向上に重要である。ただし、微粒子の配合量を多くしすぎると、見掛気孔率、透水係数、吸音率の値が低くなるため、配合量は少なめが望ましい（本研究では 2~5mm を 9 重量部、0~2mm を 1 重量部配合が最適であると判断した）。
- (4)焼結材は微粉碎廃ガラス粉（平均粒径 15 $\mu$ m）とベントナイト、溶融助剤として少量の炭酸カルシウムの混合物を使うことで、耐凍害性が得られ、曲げ強度も 5MPa 以上が確保でき、見掛気孔率、透水係数及び吸音率も高い数値が得られた。
- (5)凍害が発生している多孔質試験体は、内部で層のように亀裂が入っていることが X線 CT による観察から判明した。
- (6)本研究における、最終的な耐凍害性を得られる多孔質建材の製造方法は以下のとおりである。  
陶器瓦シャモットを、2~5mm を 9 重量部、0~2mm を 1 重量部の粒度配合で攪拌装置で混合し、建材全体重量の 84.0%を占める。次に、水ガラス（水ガラス：水=1：1 で混同したもの）を 4.0%、デキストリンを 2.5%、微粉碎廃ガラス粉（平均粒径 15 $\mu$ m）を 4.5%、炭酸カルシウムを 1.0%、ベントナイトを 4.0%をこの順で攪拌装置の中に入れていく。約 5 分間の攪拌後、一軸加圧成形機に素地を詰め、プレス圧力 10MPa、最高圧力での保持時間 10 秒で成形する。その後、60℃で 3 時間、110℃で 1 時間乾燥させる。そして、昇温速度 100℃/1 時間で最高温度 1200℃で 1 時間焼成する。

## 謝辞

本研究に使用した陶器瓦シャモットをご提供頂きました愛知県陶器瓦工業組合、及び微粉碎廃ガラス粉をご提供頂きました高浜工業株式会社に、深くお礼申し上げます。