

粘土瓦素地のさめ割れ防止技術

—さめ割れに及ぼす石英の影響—

久野 徹 田中愛造 星 幸二

Prevention on Dunting of Roofing Tile Body
by

Toru KUNO, Aizo TANAKA and Koji HOSI

三河粘土瓦素地のノルム計算を基礎にして三河粘土の主要構成鉱物をハロイサイト、石英、長石で代表し、朝鮮カオリン、福島珪石、福島長石の三成分による調合素地を作成し、石英の粒度、含有量を変化させてさめ割れ発生傾向との関係を検討。

石英の粒度が細くなるにつれて石英は融剤の働きをすると同時にさめ割れ発生傾向は大きくなる。また石英の含有量は今回の実験範囲内ではさめ割れ発生傾向との関係はみられなかった。熱膨脹曲線においては石英の含有量に比例して熱膨脹率は大きくなるが、熱膨脹率の大きな素地がさめ割れに弱い素地と言えないことを示している。これは素地の組織、弾性率、気孔率、強度等の他の物性の方がさめ割れ発生傾向に与える影響が大きいものと思われる。

1. まえがき

三河地区の粘土瓦業界においては原料事情の悪化、特に三好、猿投地区の山土、あるいは珪砂、砂利廃土等の使用により、しばしば冷却切れが問題になっている。筆者らはたまたま三河地区の瓦用粘土を $5\mu\text{m}$ 以下に分級した粘土について鉱物分析した結果、安城地区の粘土と三好、猿投地区の粘土との大きな違いは前者には $5\mu\text{m}$ 以下の石英はX線回折ではほとんどみられなかったが、後者においては石英のピークがかなり検出され、このような微粒の石英はさめ割れと密接な関係があるのではないかと思ひ石英の粒度とさめ割れとの関係を検討した。

実験条件は単純化するため三河粘土瓦素地のノルム計算を基礎にして三河粘土の主要構成鉱物をハロイサイト、石英、長石で代表し、朝鮮カオリン、福島珪石、福島長石の三成分による調合素地を作成し、さめ割れ発生傾向について、素地中に含まれる石英の粒度、含有量を変化させて検討した。

また素地中の石英をガラス質に溶解させる目的で融剤として雲母質キラ、仮焼タルク、ペタライトを添加し、さめ割れ発生との関係を検討した。

2. 実験方法

本実験に使用した朝鮮カオリン、福島長石、福島珪石の化学分析値を表1に、粒度分布図を図1に示す。福島珪石は径が $50\sim 60\text{mm}$ の塊状のものをジョークラッシャーで粗砕し、次にロールミルで中間粉碎し、最後に 3kg ポットミルで微粉碎し 0.5mm のふるいを全通させた。これらの珪石微粉末をさらに 3kg ポットミルで12時間、36時間、108時間粉碎して粒度分布を変化させた。朝鮮カオリンは 80kg トロノミルで48時間湿式粉碎しフィルタープレスでしぼって試料とした。福島長石は市販の粉末を使用した。これらの試料を表2の調

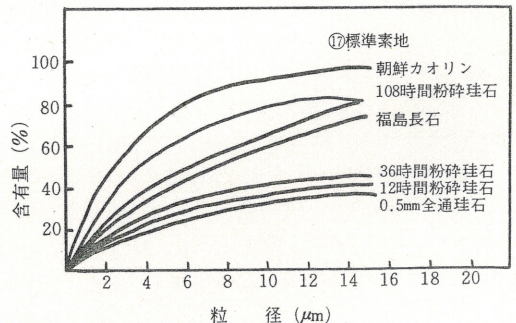


図1 使用原料等の粒度分布図

表1 使用原料の化学組成

(重量 %)

原料	化学成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Ig. loss
朝鮮カオリン		45.82	37.27	0.53	0.60	0.25	0.46	0.54	14.42
福島長石		66.71	18.56	0.18	0.24	trace	3.48	10.42	0.37
福島珪石		98.62	0.56	0.03	0.39	trace	0.28	0.05	trace

表2 素地の調合表 (%)

素地	原料	朝鮮カオリン	福島長石	福島珪石	合計
1		40	30	30	100
2		40	30	40	110
3		40	30	50	120
4		40	30	60	130

合割合で調合した。表2に示した朝鮮カオリン40%、福島長石30%、福島珪石30%を標準素地とし、これに外割で珪石の添加量を10, 20, 30%と増加させる方法をとった。そして珪石の粒度を4段階にとり、珪石の含有量を4段階にとったので表3に示すように16調合素地を作成した。例えば表2の番号1の調合について珪石の粒度を変化させた調合が①, ⑤, ⑨, ⑬の調合に相当する。

次に素地に雲母質キラ、仮焼タルク、ベタライトを添加するもとの素地は朝鮮カオリン、福島長石、福島珪石を40, 30, 30の割合で調合し、80kgトロンミルで湿式粉碎混合を24時間行ない、フィルタープレスでしぼって標準素地とした。従って表3に示す標準素地とは粒度分布構成は異なり急熱急冷試験においても珪石の

表3 珪石の粒度と添加量を変化させた調合表

珪石の粒度	珪石添加量	0	10%	20%	30%
0.5mm全通		①	②	③	④
0.5mm全通試料をさらに12時間粉碎		⑤	⑥	⑦	⑧
0.5mm全通試料をさらに36時間粉碎		⑨	⑩	⑪	⑫
0.5mm全通試料をさらに108時間粉碎		⑬	⑭	⑮	⑯

粒度が表3に示す調合素地に比較して微粒になっているために珪石が焼結促進剂的な働きをし熱衝撃抵抗性は後に述べるように小さくなっている。添加物は表4に示すように標準素地に対して外割りで3, 6, 10%添加した。上記26調合素地は乾式混合で十分に混合し、成形水分10%、成形圧約160kgf/cm²で100×200×16mmのタイル状にプレス成形し、乾燥後、電気炉にて800℃で素焼きし、100×40×16mmの大きさにダイヤモンドカッターで切断し試料とした。これらの試料について1150℃, 1200℃の二段階で電気炉焼成し、焼成素地の急熱急冷試験、熱膨脹率の測定、吸水率、見掛気孔率、かさ比重、見掛比重、また瓦素地の耐寒性等との関係を考慮して飽和係数も測定した。熱膨脹率の測定

表4 添加物を加えた調合表

添加物	添加量	0%	3%	6%	10%
雲母質キラ	⑰		⑮	⑮	⑮
仮焼タルク			⑰	⑰	⑰
ベタライト			⑰	⑰	⑰
			⑰	⑰	⑰

は焼成素地のほかに乾燥素地についても実施した。この目的は石英の粒度、含有量との間に膨脹率は密接な関係が予想され、また焼成管理上、逆に生素地の熱膨脹率を測定することにより石英の粒度、含有量はある程度推定できると考えたからである。急熱急冷試験方法は耐火レンガの急熱急冷試験方法を参考にして図2のように試験体を3枚重ねて耐火断熱レンガの上に置き、あらかじめ昇温させてある電気炉に試験体を置いた断熱レンガを挿入し約20分炉中に保ち、試験体が電気炉温度と平衡状態になってから迅速に炉外に取り出し、電気そうじ機のジェットエアーを吹きつける方法により試料を急冷した。電気炉温度は予備試験で800℃にて実施したが試料間に差があらわれなかったため今回は1000℃から常温まで空気を試験体に吹きつけ急冷する方法を採用した。試験体に冷却切れの発生する時期は肉眼観察では明瞭ではないが石英の α 型から β 型に転移する573℃付近と考えられる。同一試験体を3枚重ねた理由は図2のように一方向から空気を吹きつけるために③の試験体の空気のあたる部分と空気のあたらない部分とは冷却速度が異なり温度差に起因する熱応力を発生させ③の空気のあたる部分は引っ張り応力が発生し、トンネルキルンの焼成にて発生する冷却切れとの関係を考慮してこのように試験体を3枚重ねる方法を採用した。この試験の測定結果の評価は加熱の段階できれつ等の発生するもの、冷却時できれつ等の発生するもの、異状の見られないものの3段階で評価した。

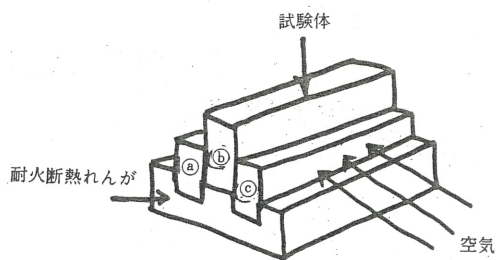


図2 急熱急冷試験方法

3. 実験結果と考察

3.1 熱膨脹率

110℃乾燥素地、1150℃, 1200℃焼成素地について常温から900℃までの熱膨脹率を測定し、素地中の石英の粒度、含有量と熱膨脹率との関係について検討した。図3は石英の含有量が増加すれば熱膨脹率が增大することを示しており特に110℃乾燥素地においては粗粒石英を外割りで30%含有する調合素地④の石英の

転移に基づく 500℃ から 600℃ 間の膨脹率は 0.42% に及ぶ。図 4 は石英の粒度と熱膨脹率との関係で、微粒石英を含有する素地の熱膨脹率は粗粒石英を含有する素地のそれより小さい。この原因は粘土粒子の大きさと石英粒子の大きさが似ている素地組織では粘土粒子の加熱による結晶水の放出で粘土粒子の収縮が石英の膨脹を相殺するのに対して粗粒石英含有素地においては粗粒石英の空隙に含まれる粘土粒子が加熱により収縮してもその空隙は気孔となって残り、石英粒子の膨脹を相殺する働きが小さいものと思われる。従って粗粒石英を含有する 1150℃, 1200℃ 焼成素地の見掛気孔率吸水率は大きく素地の組織は気孔に富み、後に述べるように急熱急冷試験においては熱膨脹率が大きいにもかかわらず良好な成績を示している。焼成素地の熱膨脹試験においては石英粒度と熱膨脹率との関係はみられなかった。これはすでに粘土粒子の加熱による収縮が完了しているためである。

図 5 は石英の α 型から β 型の転移に基づく 500℃ から 600℃ 間の膨脹率差と石英の粒度、含有量との関係である。図に示すように乾燥素地、焼成素地のいずれも石英含有量に比例して膨脹率差は大きくなっている。また粗粒石英が微粒石英に比較して膨脹率差は大きい。しかし焼成素地は石英の粒度による膨脹差はみられず、石英の含有量に比例して膨脹は大きくなっている。図 6 は雲母質キラ、ペタライト、仮焼タルクの添加量と

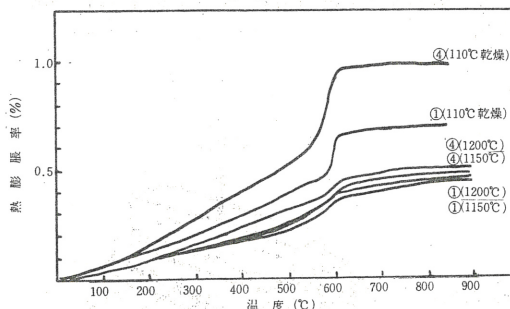


図 3 石英含有量と熱膨脹曲線

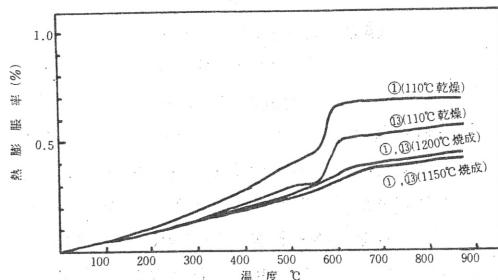


図 4 石英粒度と熱膨脹曲線

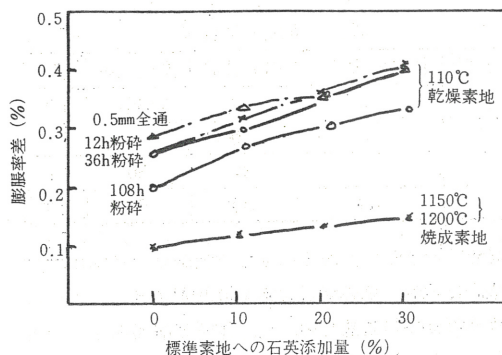


図 5 標準素地への石英添加量、石英粒度と膨脹率差 (500~600℃)

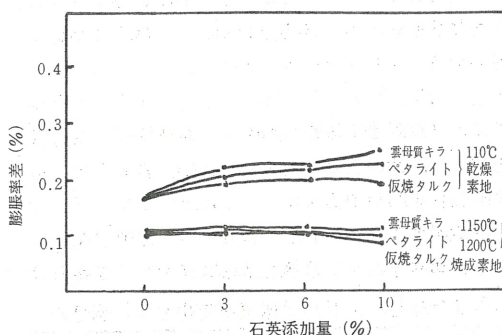


図 6 雲母質キラ、ペタライト、仮焼タルクの添加量と膨脹率差 (500~600℃)

500℃ から 600℃ 間の膨脹率差との関係で乾燥素地においては添加量は増加するほど膨脹は大きくなっている。焼成素地では添加量には関係なく約 0.1% の一定の膨脹差を示している。

3.2 見掛気孔率、吸水率、かさ比重、見掛比重

図 7, 図 8 は見掛気孔率、吸水率と石英の含有量、粒度との関係を検討したもので図より明らかなようにポットミルで 108 時間粉碎し、5 μ m 以下の粒子が 53% 含まれる素地は 1150℃, 1200℃ 焼成素地において吸水率、見掛気孔率は小さく、素地の気孔が少なく密な構造になっている。粗粒石英を含有する素地は気孔が大きく粗な構造になっている。そして石英の粒度とは無関係に石英含有量が増えるほど見掛気孔率は大きく、吸水率は大きくなっている。この原因は石英とマトリックスとの膨脹差により素地に空隙のできる割合は石英含有量が増大するほど多くなるためと思われる。

図 9, 10 は雲母質キラ、ペタライト、仮焼タルクを焼結促進剤として添加した時の効果を示す図である。焼結促進剤のために石英添加の場合と異なり添加量が増えるほど吸水率、見掛気孔率は小さくなり、特に 1200℃ 焼成素地では融剤と素地との反応が十分に進み添加効果が顕著にあらわれている。1150℃ ではペタライト、仮焼タルク、雲母質キラの順に、1200℃ では仮焼タルク、ペタライト、雲母質キラの順に焼結促進効果があ

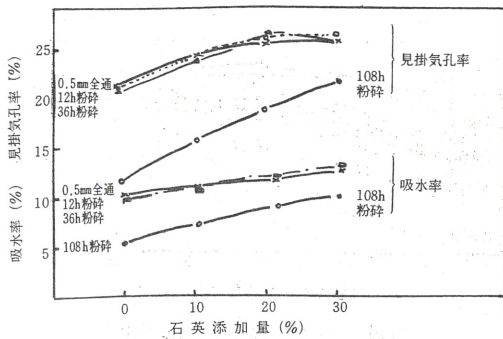


図7 1200℃焼成における見掛け気孔率、吸水率

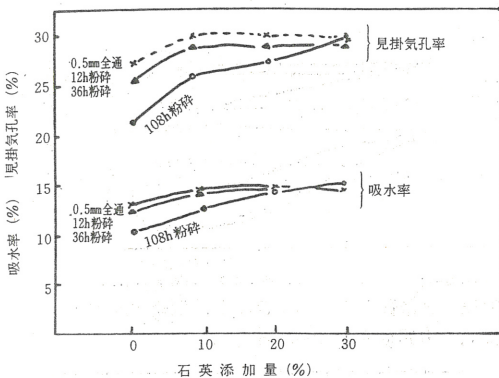


図8 1150℃焼成における見掛け気孔率、吸水率

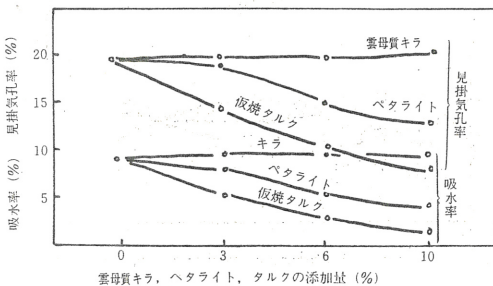


図9 1200℃焼成における見掛け気孔率、吸水率

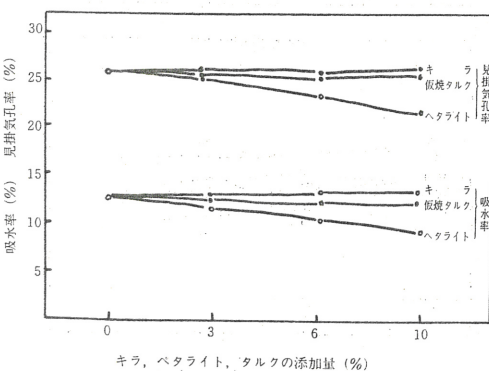


図10 1150℃焼成における見掛け気孔率、吸水率

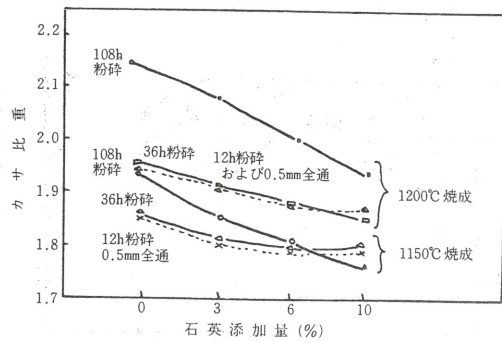


図11 石英添加量とかさ比重

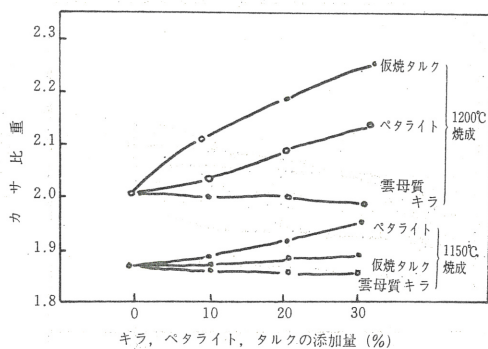


図12 雲母質キラ、ペタライト、タルク添加量とかさ比重

らわれている。

図11, 12は石英、キラ、ペタライト、仮焼タルク添加量とかさ比重との関係で石英の含有量の多いほど素地の組織は空隙が多くなり、また粗粒石英では空隙が多くなる。一方焼結促進剤の添加量が増えるほど素地組織の空隙は減少する。すなわちガラス質物質が空隙を満たすためと思われる。見掛け比重については図13, 14, 15に示す。見掛け比重を測定することにより密封気孔の量を推定することが可能である。図13, 14によれば微粒石英は粗粒石英に比較して密封気孔の量が多い。しかし石英含有量と密封気孔量との関係は明瞭でない。焼成温度と密封気孔量との関係は、1150℃焼成と1200℃焼成を比較して明らかなように焼成温度が高いほど密封気孔量は増加している。焼結促進剤の添加量と密封気孔量との関係は図15に示すように焼成温度が高いほど密封気孔量は多く添加量が多いほど密封気孔量は若干増加している。1150℃焼成では焼結促進剤の効果があまりでないために明瞭な関係は見られない。

3.3 減圧吸水率、飽和係数

素地の気孔の大きさや密封気孔や開放気孔等の状態を検討するために減圧吸水率を測定して飽和係数を算出した。その結果、石英の粒度、含有量と飽和係数との関係は明瞭でなく焼成温度が1200℃になると1150℃

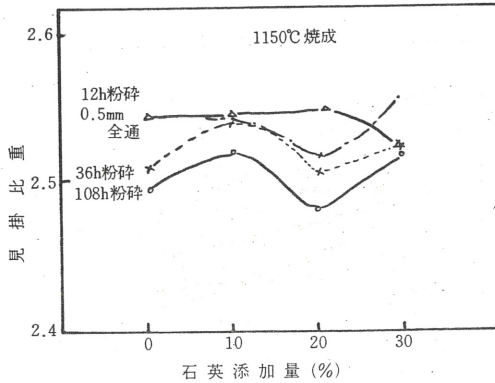


図13 石英添加量と見掛比重

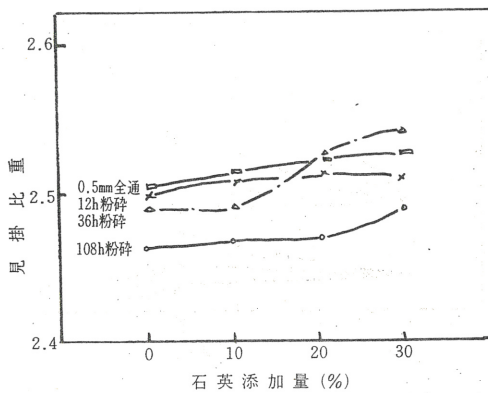


図14 石英添加量と見掛比重

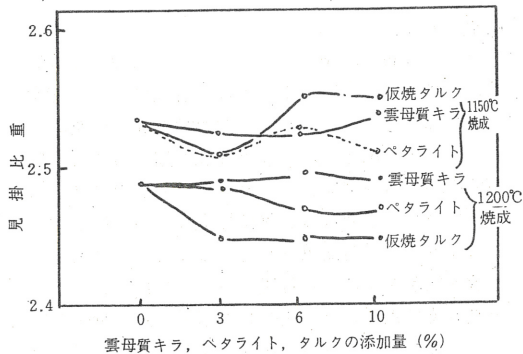


図15 雲母質キラ, ペタライト, タルクの添加量と見掛比重

焼成に比較して飽和係数は若干小さくなっている。一方焼結促進剤の添加量と飽和係数との関係は明瞭で添加量が多いほど、焼成温度が高いほど飽和係数は小さくなっている。

3.4 急熱急冷試験

急熱急冷試験結果を表5, 6, 7, 8に示す。試験結果の表示方法は表5の注に示すとおりである。ただし図2に示したように表中の◎の試料に直接空気があるようになっている。表5より明らかなように1150°C

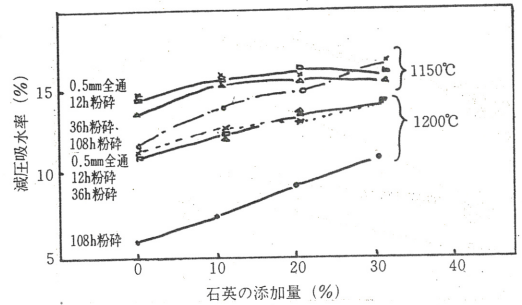


図16 石英の添加量と減圧吸水率

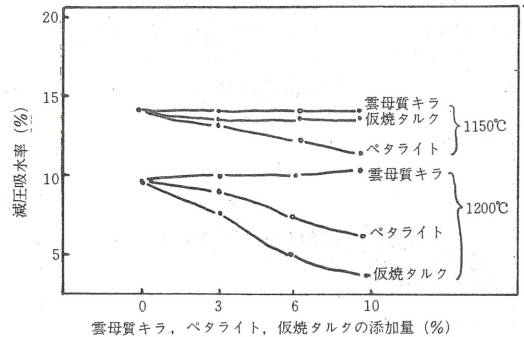


図17 雲母質キラ, ペタライト, 仮焼タルクの添加量と減圧吸水率

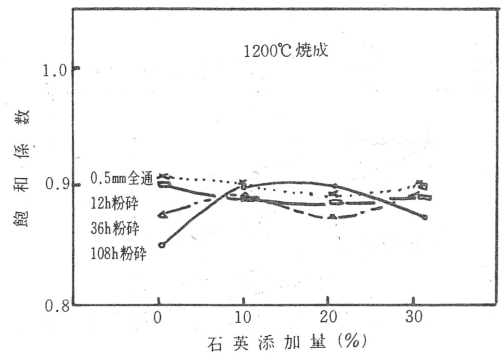


図18 石英添加量と飽和係数

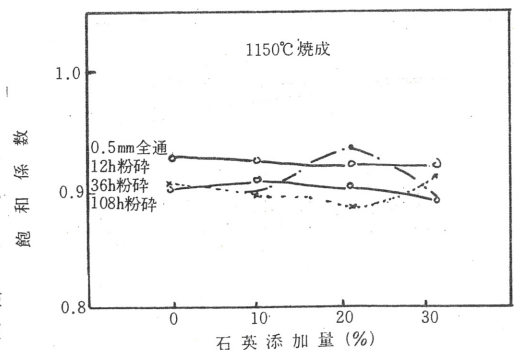


図19 石英添加量と飽和係数

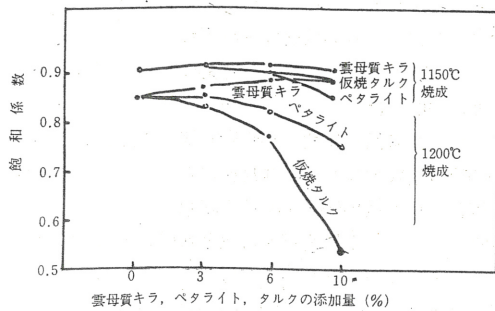


図20 雲母質キラ、ペタライト、タルクの添加量と飽和係数

表5 1150℃焼成素地の急熱急冷試験結果

珪石の粒度	珪石添加量	0 %	10 %	20 %	30 %
0.5mm全通	(a) ○	○	○	○	○
	(b) ○	○	○	○	○
	(c) ○	○	○	○	○
0.5mm全通試料をさらに12時間粉砕	(a) ○	○	○	○	○
	(b) ○	○	○	○	○
	(c) ○	○	○	○	○
0.5mm全通試料をさらに36時間粉砕	(a) ○	○	○	○	○
	(b) ○	○	○	○	○
	(c) ○	○	○	○	○
0.5mm全通試料をさらに108時間粉砕	(a) ○	○	×	○	○
	(b) ○	○	×	○	○
	(c) ×	○	×	○	○

表6 1150℃焼成素地の急熱急冷試験結果

添加物	添加量	0 %	3 %	6 %	10 %
雲母質キラ	(a) ○	○	×	×	○
	(b) ×	×	×	×	×
	(c) ×	×	○	○	○
仮焼タルク	(a) ○	○	×	×	×
	(b) ×	×	×	×	×
	(c) ○	○	○	×	×
ペタライト	(a) ×	×	×	×	×
	(b) ×	×	×	×	×
	(c) ×	×	○	×	×

○：異状なし ××：加熱中にき裂が発生
×：冷却中にき裂が発生

焼成においては粗粒石英含有素地にはき裂、割れなどの異状は見られないが、微粒石英含有素地の一部にき裂、割れなどの発生が見られる。図4に示すように石英の粒度は焼成素地の熱膨脹率に対しては影響を与えない。従って同一の熱膨脹曲線を示す微粒石英含有素地と粗粒石英含有素地は熱衝撃試験においてははっきりした差異を示す。一般的に気孔に富む素地は熱衝撃抵抗に強く、緻密な素地は熱衝撃抵抗に弱い。これ

表7 1200℃焼成素地の急熱急冷試験結果

珪石の粒度	珪石添加量	0 %	10 %	20 %	30 %
0.5mm全通	(a) ○	○	○	○	○
	(b) ○	○	○	○	○
	(c) ○	○	○	○	○
0.5mm全通試料をさらに12時間粉砕	(a) ○	○	○	○	○
	(b) ○	×	○	○	○
	(c) ○	○	○	○	○
0.5mm全通試料をさらに36時間粉砕	(a) ○	×	○	○	○
	(b) ○	×	○	×	×
	(c) ○	×	○	○	○
0.5mm全通試料をさらに108時間粉砕	(a) ××	×	×	×	×
	(b) ××	×	×	×	×
	(c) ××	×	×	×	×

表8 1200℃焼成素地の急熱急冷試験結果

添加物	添加量	0 %	3 %	6 %	10 %
雲母質キラ		(a) ×	○	○	
		(b) ○	×	×	
		(c) ○	×	○	
仮焼タルク	(a) ○	(a) × ×	○	×	
	(b) × ×	(b) × ×	× ×	×	
	(c) × ×	(c) ×	○	×	
ペタライト		(a) ×	×	× ×	
		(b) ○	× ×	× ×	
		(c) ×	× ×	○	

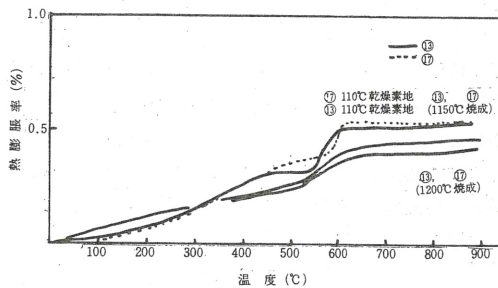


図21 17標準素地の熱膨脹曲線

は表面に生じたき裂が気孔等によりくい止められるためと言われている。1200℃焼成になると石英の粒度差による熱衝撃抵抗の差が大きくなり、108時間粉砕した微細石英を含有する素地は試験体の表面に圧縮応力のかかる急速加熱時にき裂、割れ等を生じる。表6、表8の実験結果が示すように、添加物0%の標準素地は1150℃、1200℃焼成でそれぞれ見掛け気孔率が26%、20%あり多孔質にもかかわらず熱衝撃抵抗は小さい。この原因を検討するために110℃乾燥素地、1150℃、1200℃焼成素地の熱膨脹曲線を図21に、また粒度分布曲線を図1に示す。

この標準素地は朝鮮カオリンを48時間湿式粉碎したものを40, 0.5mmフルイ全通珪石30, 市販福島長石30の割合で約40kgを80kgトロンミルで24時間湿式粉碎混合を行ったために珪石, 長石, 朝鮮カオリンはさらに微粉碎され表5, 表7に示した試料とは粒度構成が異なることが予想される。図21に示すように①標準素地の110℃乾燥試験体は⑬(珪石 0.5mm全通をさらにポットミルで108時間粉碎)と似た熱膨脹曲線を示している。これは0.5mm全通珪石がトロンミルで微粉碎され⑬の珪石粒度に近づいたためと思われる。①標準素地は珪石のほかに長石, 朝鮮カオリンもさらに微粉碎されているので粒子の充てんの状態は⑬の素地と異なると思われる。その理由は見掛気孔率, 吸水率, かさ比重, 見掛比重等の物性が異なるためである。①素地は1150℃焼成で吸水率12.5%, 見掛気孔率26%⑬素地の1150℃焼成素地の吸水率10%, 見掛気孔率21%に比較して多孔質にもかかわらず熱衝撃に弱いのはさらに検討を要する。表6, 表8に示すように雲母質キラ, 仮焼タルク, ペタライトの熱衝撃抵抗に対する添加効果は明らかでない。当初の目的は遊離シリカをガラス質マトリックスに溶融させて500℃～600℃の異常膨脹を少なくすることで図6に示すように仮焼タルク, ペタライト, 雲母質キラの順に500℃～600℃の膨脹を小さくするのに添加効果があらわれている。しかし熱衝撃抵抗を増大させるほどの効果はでていない。

4. まとめ

瓦や陶管に使用される雑粘土中の石英の形態, 粒度含有量は広範囲にわたり, 石英のさめ割れへの影響は明確にされていない。今回の実験は実験条件を単純化する目的で雑粘土を使用しないで, 朝鮮カオリン, 福島長石, 福島珪石を使用してモデル実験をし, 次のことが判明した。

- (1) 石英含有量, 粒度とさめ割れ発生傾向との関係を検討した結果, 石英粒度はさめ割れに大きく影響を与えるが石英含有量はさめ割れ発生にあまり関係のないことが判明した。
- (2) 石英含有量, 粒度と熱膨脹曲線との関係は1150℃1200℃焼成素地においては粒度の差に起因する素地中の残存石英の示す500～600℃の膨脹について差はみられなかった。しかし石英含有量と膨脹の大きさとの間には比例関係が見られた。一方110℃乾燥素地について石英含有量, 粒度と500～600℃の膨脹との関係について検討した結果, 石英の粒度, 含有量はともに500～600℃の膨脹の大きさに影響を与え, 微粒石英を含む素地は粗粒石英を含む素地に比較して500～600℃の膨脹は小さくあらわれた。しかし石英含有量と500～600℃の膨脹との大きさの関係は焼成素地と同様で石英含有量が多いほど膨脹は大きい。
- (3) ガラスマトリックス中に残存石英を溶解して石英の異常膨脹を小さくして冷め割れ防止を行なう方法は今回の試験結果でははっきりわからなかった。今後検討を要する問題である。
- (4) 冷め割れ発生傾向と石英の異常膨脹との関係は今回の実験でははっきりせず, むしろ素地の気孔率等との関係が強いように思われた。
- (5) 今回はモデル実験のために雑粘土については検討していない。今後雑粘土について今回の実験結果が適用できるかを検討しさめ割れ防止技術の確立をはかる必要がある。

謝 辞

本実験にあたり, 適切な御指導をいただいた名工試第6部西村幸雄第1課長に深謝致します。