

ダム堆積土の活用化研究 (第2報)

——ダム堆積土による高強度素地及び着色素地の開発——

福永 均 永柳 辰一 小沢 三彦*¹
伊藤 征幸 中村 雅光*²

Utilization of Dam Sedimentary Clay (Part 2)
——Development of High Strength and Colored Bodies
with Dam Sedimentary Clay——

Hitoshi FUKUNAGA, Tatsuichi NAGAYANAGI,
Mitsuhiko KOZAWA, Tatsuyuki ITO and Masamitsu NAKAMURA

前報¹⁾ ダム堆積土の基礎性状試験の結果より、焼結性が良好であり、かつ Fe_2O_3 含有量の多かった佐久間ダム堆積土を用いて、高強度素地及び着色素地の開発を行った。

瓦素地に佐久間ダム堆積土を 30% 添加し、1100℃ で焼成した素地は瓦素地に比べて約 50% 曲げ強さが向上し、高強度素地として使用できる。また焼成温度及び炉内焼成雰囲気を変化させることにより、種々の色調を有する素地の開発が可能となった。

1. まえがき

堆積土砂によるダムの埋没化が進み、その再生化対策が社会的に要求されている。

一方、地元三河窯業界においては、地域の開発により、原料粘土が枯渇化及び品質低下し、原料確保対策が重要な課題となっている。

このような背景から、大量に供給可能でかつ品質の安定した窯業原料資源として、ダム堆積土を選定し、窯業建材品への活用化試験を行った。

が良好であり、かつ Fe_2O_3 含有量が最も多かった佐久間ダム堆積土(3)を選定した。また現在三河地区で使用されている瓦素地及び常滑地区で使用されているタイル素地を用いて、高強度及び着色素地開発のための試験を実施した。

表 1 に使用原料及び素地の化学組成、耐火度を示す。

瓦素地及びタイル素地にダム堆積土を 10 ～ 50% 添加し、真空押出成形機により、30×15×130 mm の試験体を作製した。

表 2 に試験体の調合割合を示す。

2. 実験方法

2.1 調合及び試験体作製

使用したダム堆積土は前報の結果より、焼結性

2.2 高強度素地の物性試験

試験体を 110℃ で乾燥した後、電気炉で昇温速度 60℃/hr、酸化雰囲気により 1050、1100、1150 及び 1200℃ で焼成し、焼成後、曲げ試験、吸水試

表 1 使用原料及び素地の化学組成、耐火度

(wt%)

試 料 名	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Ig. loss	耐火度 (SK)
瓦 素 地	66.6	18.5	3.98	0.71	0.32	0.53	0.60	2.45	6.11	20
タ イ ル 素 地	72.5	17.6	0.37	0.67	0.20	0.22	0.49	1.67	6.31	30
佐久間ダム堆積土	53.1	18.7	11.5	1.39	2.22	2.00	1.62	3.42	6.03	4a

* 1 工業技術センター

* 2 公害調査センター

表2 試験体の調合割合

調合番号	瓦素地	タイル素地	佐久間ダム堆積土 (%)
R0	100		0
1	90		10
2	80		20
3	70	—	30
4	60		40
5	50		50
T0		100	0
1		90	10
2	—	80	20
3		70	30
4		60	40
5		50	50

験等焼結性に関する物性試験を行った。

2.3 炉内焼成雰囲気変化

焼成雰囲気の相違による素地発色の違いを検討するため、雰囲気調整付の電気炉により、炉内焼成雰囲気を变化させて、焼成後の物性及び色調の測定を行った。昇温速度は一定(200℃/hr)にし、最高温度に達した時点で、炉内焼成雰囲気を变化させた。炉内焼成雰囲気の調整はLPG流量を一

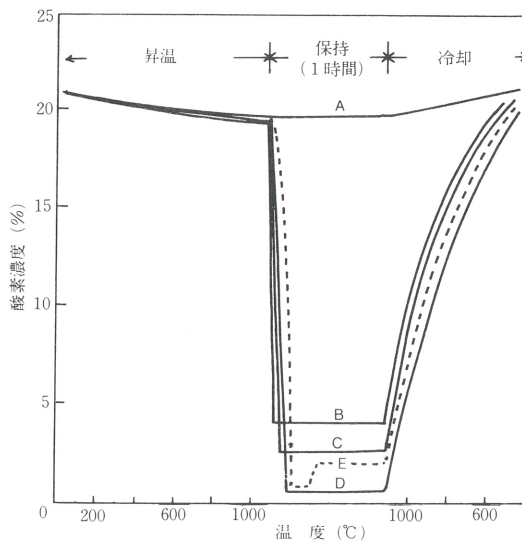


図1 焼成時における酸素分析曲線図

定(1.6 l/min)にし、ガスバーナー空気調整弁の開閉に伴う空気量の変化により行った。

なお、焼成時の酸素濃度及び炉内圧力を連続的に測定し、炉内焼成雰囲気を把握した。

図1に酸素濃度の変化の一例を示す。

3. 結果及び考察

3.1 高強度素地の開発

表3に試験体の乾燥及び焼成性状を示す。

3.1.1 瓦素地—ダム堆積土

ダム堆積土を添加した素地の焼成収縮率については、添加量が増加するに伴い、収縮率が増加するが、1150℃以上の焼成においては、40%添加した素地(R4)が最大値を示し、50%添加した素地(R5)では、逆に収縮率は低下した。

なお、30%以上添加した素地においては、1100℃焼成が最も大きな収縮率9.00%を示し、それ以上の温度では、収縮率7.68%と低下する。

また図2にダム堆積土を添加した場合の曲げ強

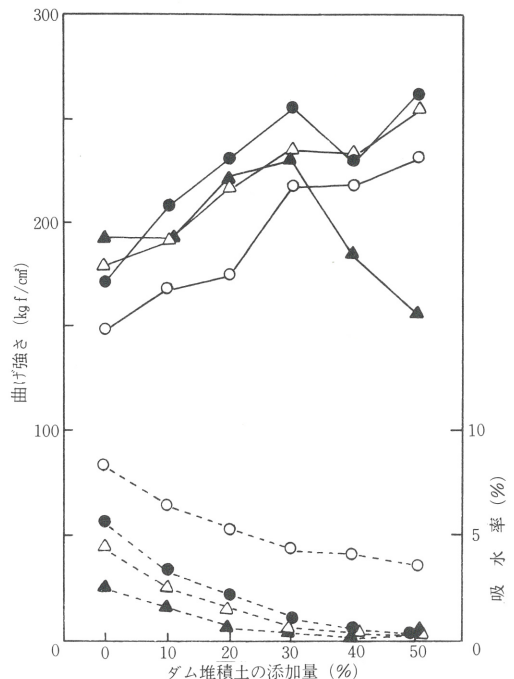


図2 瓦系素地の曲げ強さ及び吸水率

○ 1050℃焼成 ● 1100℃焼成
△ 1150℃焼成 ▲ 1200℃焼成
— 曲げ強さ --- 吸水率

表3 試験体の乾燥及び焼成性状

調合 番号	成形 水分 (%)	乾 燥		焼 成 収 縮 率 (%)				曲 げ 強 さ (kgf/cm ²)				吸 水 率 (%)			
		収縮率 (%)	曲げ強さ (kgf/cm ²)	焼 成 温 度 (°C)				焼 成 温 度 (°C)				焼 成 温 度 (°C)			
				1050	1100	1150	1200	1050	1100	1150	1200	1050	1100	1150	1200
R 0	18.2	6.94	66.0	3.58	4.58	4.70	5.05	148	171	179	193	8.41	5.70	4.46	2.60
1	19.5	6.69	62.6	4.24	5.42	5.41	5.65	168	207	191	192	6.52	3.48	2.62	1.61
2	19.5	6.40	74.9	4.86	6.16	6.18	6.01	174	230	218	221	5.40	2.28	1.65	0.70
3	20.1	6.48	76.0	5.60	7.04	6.96	6.47	217	254	235	230	4.47	1.21	0.67	0.37
4	21.7	6.62	75.1	6.30	8.16	7.71	6.56	217	230	233	184	4.18	0.51	0.34	0.28
5	22.3	6.49	67.9	7.21	9.00	7.68	6.35	231	262	254	157	3.54	0.19	0.21	0.46
T 0	19.5	5.82	39.7	1.18	2.69	3.35	3.95	132	167	200	231	13.7	11.4	10.4	7.09
1	19.0	5.52	46.0	2.27	3.71	4.67	5.52	177	217	251	290	11.6	9.70	6.89	3.52
2	18.9	5.11	52.0	3.47	4.76	6.26	6.87	217	240	291	314	9.73	7.18	2.91	1.07
3	20.4	5.48	56.6	4.28	5.76	7.39	7.45	229	265	297	339	9.05	5.84	1.31	0.59
4	20.2	5.19	55.9	5.32	7.14	8.38	7.63	259	285	352	299	7.68	3.82	0.33	0.28
5	21.8	5.45	57.9	6.23	8.80	9.23	7.66	288	350	416	200	7.10	2.10	0.07	1.18

さ及び吸水率の傾向を示す。

1150℃以下の焼成では、ダム堆積土の添加量の増加に伴い、曲げ強さが増加し吸水率は低下するが、1200℃焼成では、30%以上添加した場合、曲げ強さが低下し、吸水率は増加する。

また瓦素地、R 1、R 3及びR 5素地の温度効果を比較すると、吸水率は1100℃焼成以下ではR 1及びR 3素地は低下するが、1150℃以上の焼成ではR 5素地の吸水率は逆に増加し、かさ比重は低下した。曲げ強さについても同様の傾向を示し、1100℃焼成において最大値を示した。

なお、R 3素地と瓦素地を比較すると、1100℃焼成において、R 3素地の曲げ強さは254 kgf/cm²であり、瓦素地の171 kgf/cm²に比べて、曲げ強さが約50%増加し、瓦素地1200℃焼成物の193 kgf/cm²よりも物性面で優れている。

ダム堆積土を50%添加したR 5素地の電子顕微鏡観察によると、1050℃焼成では、気孔は少なく組織はやや緻密であり、1100℃焼成では、組織は緻密になり気孔はほとんどなくなる。1150℃では緻密化が若干なくなり、やや大きな気泡が現れる。さらに1200℃焼成になると、組織がガラス化

し、発泡による大きな気泡が多くみられ、曲げ強さが低下した要因となっている。

3.1.2 タイル素地—ダム堆積土

乾燥収縮率において、ダム堆積土を添加した素地はタイル素地に比べて、若干小さくなっているが、焼成収縮率については、ダム堆積土を添加するに伴い、収縮率は増加している。

乾燥曲げ強さはダム堆積土を添加するに伴い、増加している。

図3に曲げ強さ及び吸水率の傾向を示す。

焼成後の曲げ強さ及び吸水率については、1150℃以下の焼成では、ダム堆積土の添加に伴い、曲げ強さが増加し、吸水率が低下する。

1200℃焼成においては、ダム堆積土を40%以上添加した素地は逆に曲げ強さが低下し、50%添加した素地（T 5）では吸水率が増加した。

1100℃焼成において、全収縮率がタイル素地及び瓦素地とはほぼ同じであったT 2素地（ダム堆積土20%添加）の曲げ強さと吸水率を比較すると、T 2素地の曲げ強さは240 kgf/cm²であり、タイル素地の167 kgf/cm²に比べて約40%曲げ強さが増加し、吸水率も11.4%から7.18%と約4%低

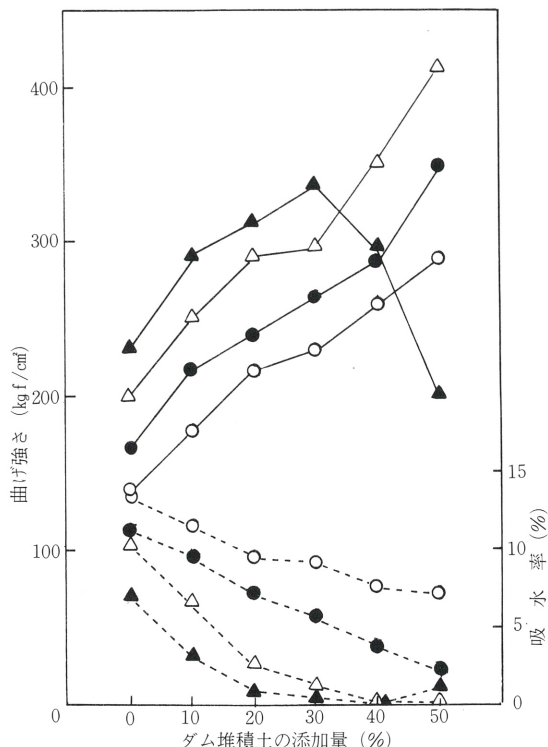


図3 タイル系素地の曲げ強さ及び吸水率

○ 1050℃焼成 ● 1100℃焼成
 △ 1150℃焼成 ▲ 1200℃焼成
 — 曲げ強さ ---- 吸水率

下した。

なお、タイル素地において、1200℃焼成のものは、曲げ強さ 231 kgf/cm²、吸水率 7.09%であり、ダム堆積土を 20%添加した素地の 1100℃焼成物とはほぼ同程度の物性値を示し、ダム堆積土を 20%添加することにより、約 100℃の温度低下が期待できる。

3.1.3 焼成による組織変化

図4に瓦素地—ダム堆積土における原土及び調合素地の焼成後のX線回折図を示す。

瓦素地においては1100℃以上においてムライト及び赤鉄鉱が生成し、1150℃以上では、長石が分解・熔融し、ガラス化する。

ダム堆積土は、1050℃で赤鉄鉱が生成しているが、ムライトが生成するのは1200℃であり、そのピークも小さく長石も一部残存している。

このことはダム堆積土の焼結に關与しているのは、長石以外に緑泥石や雲母鉱物の影響によるところが大きいと思われる。ダム堆積土の添加量の

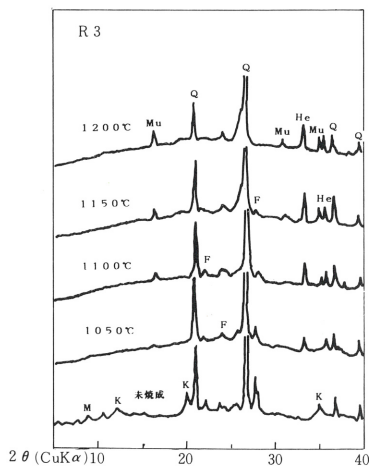
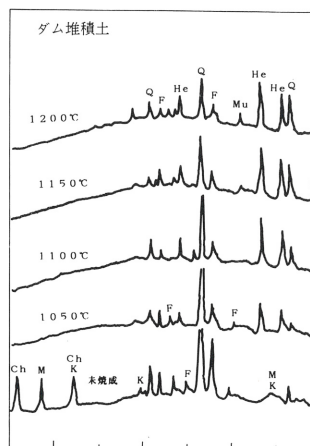
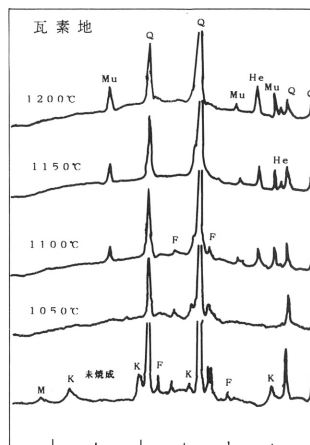


図4 原土及び調合素地のX線回折図

Ch: 緑泥石、M: 雲母鉱物
 K: カオリナイト鉱物、Q: α-石英
 F: 長石、He: 赤鉄鉱、Mu: ムライト

少ない素地では、瓦素地の焼結パターンによく似ており、添加量が多くなるにつれて、ダム堆積土の焼結パターンになる。

すなわち、調合素地の焼結性は瓦素地及びダム堆積土の鉱物組成の複雑な変化によるものであり、単なる長石のガラス化、ムライトの生成によるものではなく、 Fe_2O_3 、 MgO の焼成時の挙動を考慮しなければならない。

3.2 着色素地

3.2.1 焼成温度と色調

図5にタイル素地にダム堆積土を添加した調合素地の明度指数を示す。

タイル素地は焼成温度に関係なく、無彩色（白色）である。ダム堆積土の添加量が増加するに伴い明度指数が低下する傾向を示すが、 1150°C 以上の焼成では明度指数は、ほぼ一定となる。

色調についてはタイル素地を除いて、調合素地はほぼ橙色の色彩を示しているが、焼成温度が上

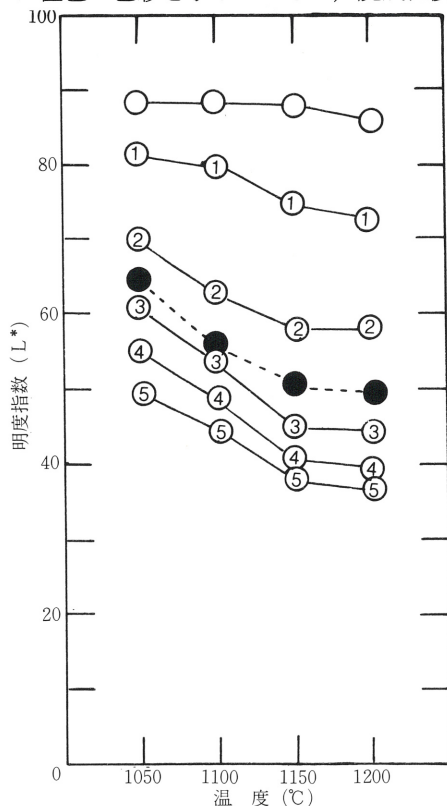


図5 焼成温度と明度指数

○ T0 ① T1 ② T2 ③ T3
④ T4 ⑤ T5 ● R0

昇するに伴って鮮やかさがなくなり、黒っぽい感じに移行していく。

また調合素地中の Fe_2O_3 含有量と素地の明るさの関係を図6に示す。

素地中の Fe_2O_3 含有量が3～4%以下の場合には、 Fe_2O_3 含有量と明度指数はほぼ直線的に変化しており、 Fe_2O_3 含有量が素地の明るさに影響していることが分かった。

3.2.2 炉内焼成雰囲気変化と色調

図7に試験結果を示す。

焼成後、調合素地の色調測定を行った。測定値は色調差をみるため、6か所の平均値としたR値（最大値－最小値）を求め、窯変調の判定基準にした。炉内圧力は、 $+0.2 \sim 0.3 \text{ mmAq}$ と炉内雰囲気の変化に影響なく、ほぼ一定であった。

明度指数 L^* で比較すると、ダム堆積土の添加量が多くなるに伴い、明度指数が低下し、暗くなっていく。

また酸素濃度が2.5%以上では、通常の焼成状態と変化がないが、0.5%になると、急激に明度指数が低下し、黒ずんだ色調に変化する。

$a^* \cdot b^*$ の色調で比較すると、酸素濃度が0.5%では鮮やかさがなくなり、無彩色の黒ずんだ感じになる。ガス送入時の温度の違いは、特に顕著な

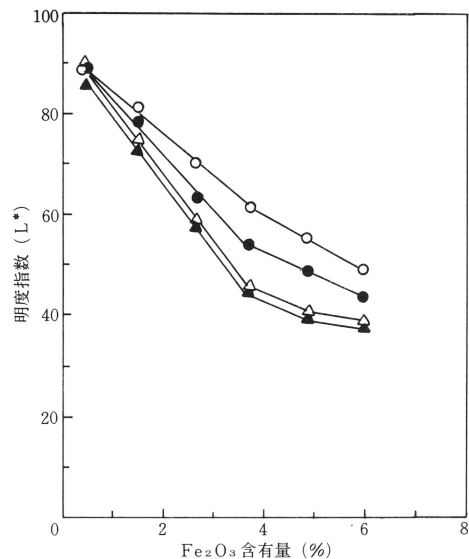


図6 タイル系素地における Fe_2O_3 含有量と明度指数

○ 1050°C 焼成 ● 1100°C 焼成
△ 1150°C 焼成 ▲ 1200°C 焼成

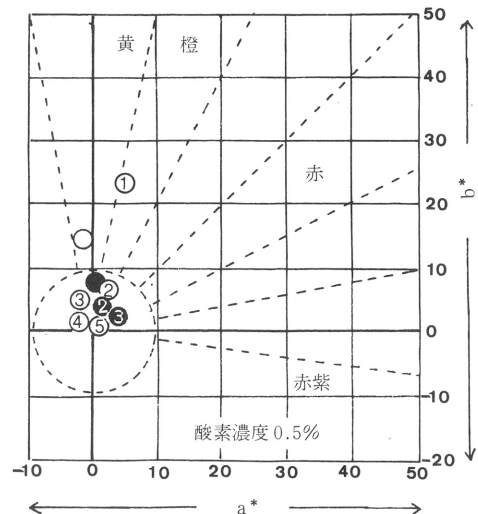
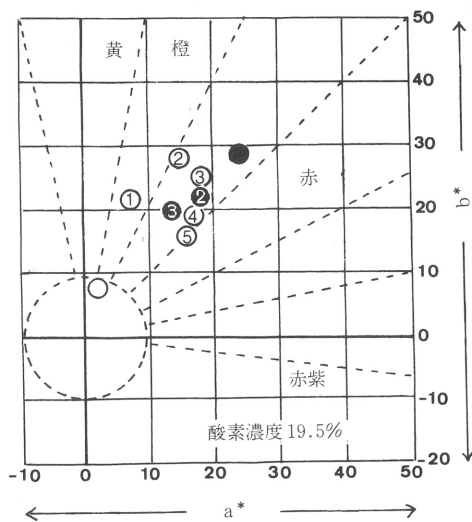
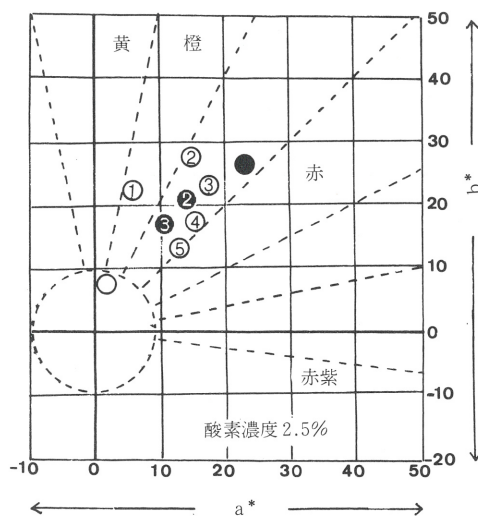
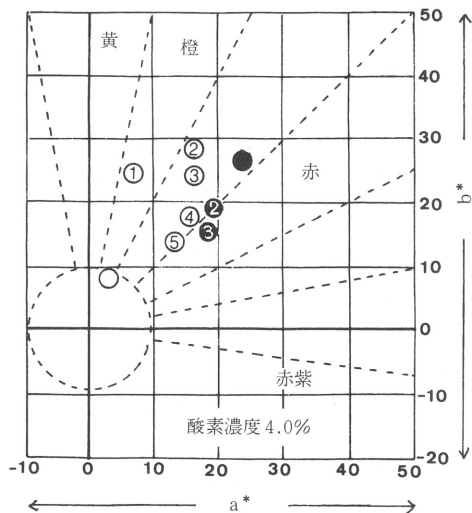
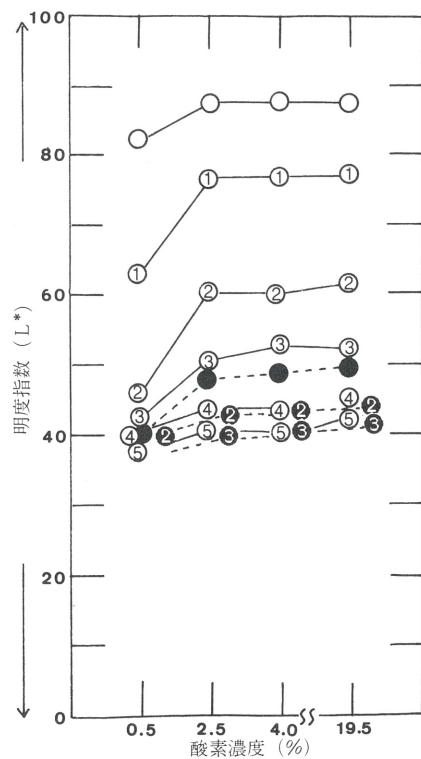


図7 酸素濃度と色度図

- T0 ● R0
 ①~⑤ T1~T5
 ② R2 ③ R3

影響は現れなかったが、肉眼観察では、微妙な違いがあった。

なお、図1におけるEの条件、すなわちガス送入時の初期に0.5%の酸素濃度で10分間、以後2.0%で1時間保持した状態においては、明度及び彩度指数ともにR値が大きくなり、色調差が大きな窯変調のものが得られた。

3.2.3 炉内焼成雰囲気変化と物性

図8に酸素濃度と吸水率を示す。

ダム堆積土を添加した素地において、酸素濃度が2.5%以上では、ガスを送入しない状態と物性値はあまり変化がなく、焼成雰囲気による影響は認められなかったが、酸素濃度が0.5%になると、吸水率は急激に低下した。特に、ダム堆積土の添加量の少ない素地においては、雰囲気による効果が顕著である。

このことは、前項の炉内焼成雰囲気を変化した場合の色調変化の傾向とよく一致していた。

なお、酸化及び還元雰囲気における色調、物性の違いを検討するため、X線回折により生成鉱物の同定を試みたが、特に違いは認められなかった。

ただ、長石のピークは還元雰囲気のものの方が酸化雰囲気のものに比べて小さくなっていた。

この原因としては、ダム堆積土中の主として Fe_2O_3 が還元雰囲気により、 FeO に変化し、素地中の他成分に融剤として作用²⁾した結果、ガラス化が促進されたことに起因するものと思われる。

4. 試 作

粘土瓦の高品質化のための実用化試験を実施し

た。瓦の試作にあたっては、寒冷地への需要を考慮し、曲げ強さ、吸水率等物性面で効果のあったR3素地（ダム堆積土30%添加素地）を用いて、瓦製造企業の生産ライン（製土→成形→乾燥）に通し、和形棧瓦を試作した。

試作1…釉薬瓦用トンネル窯

（1100℃18時間焼成）

試作2…いぶし瓦用単独窯

（1080℃23.5時間焼成）

焼成後、曲げ試験及び吸水試験等の品質試験を実施した。

表4に試験結果を示す。

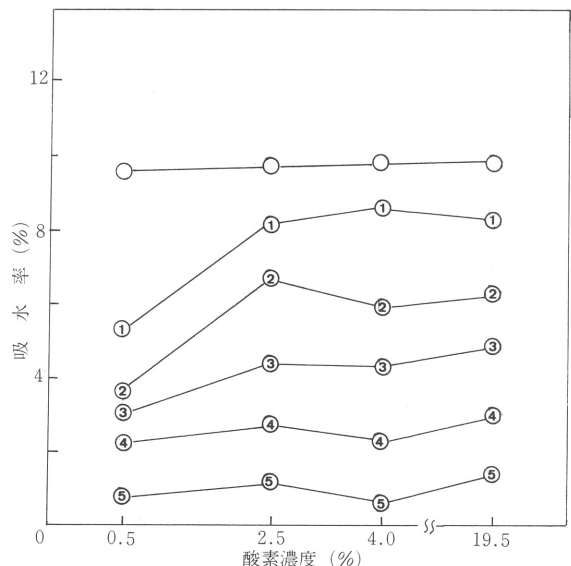


図8 タイル系素地の吸水率に及ぼす酸素濃度変化

○ T0 ① T1 ② T2
③ T3 ④ T4 ⑤ T5

表4 試作瓦及び既存品の物性値

試料品	成形水分 (%)	収 縮 率 (%)			曲げ破壊荷重(kgf)		吸水率 (%)	摩耗減量 (g)	凍害試験*
		(乾燥)	(焼成)	(全)	(乾燥)	(焼成)			
試1	24.8	5.2	7.9	12.7	76	267	3.8	0.02	異常なし
試2	24.8	5.2	7.4	12.3	76	280	3.4	0.02	異常なし
既1	20.1	5.6	4.1	9.8	70	215	6.5	0.03	異常なし
既2	20.1	5.6	4.1	9.8	70	222	7.1	0.03	異常なし

*JIS法により10回繰り返した。

試作瓦の曲げ破壊荷重は267 kgf 及び280 kgf であり、既存品の215 kgf 及び222 kgf に比べて、約25%曲げ破壊荷重が増加している。

また、吸水率で比較すると、試作瓦は3.8%及び3.4%であり、既存品の6.5%及び7.1%に比較して、著しく吸水率が低下した。

なお、凍害試験はJIS法により10回繰り返したが、異常は認められなかった。

5. まとめ

- (1) 瓦素地にダム堆積土を30%添加し、1100℃で焼成した素地の曲げ強さは254 kgf/cm²であり、瓦素地の171 kgf/cm²に比べて約50%曲げ強さが増加し、吸水率も著しく低下した。
- (2) タイル素地にダム堆積土を20%添加し、1100℃で焼成した素地の曲げ強さ及び吸水率は240 kgf/cm²及び7.18%であり、タイル素地の1200℃焼成物の曲げ強さ231 kgf/cm²及び7.09%とはほぼ同程度の値を示し、約100℃の温度低下が期待できる。

(3) ダム堆積土の添加量、焼成温度及び焼成雰囲気を変化させることにより、種々の色調を呈する素地の開発が可能となった。

(4) 試作した和形棧瓦は既存品に比べて、曲げ強さの向上、吸水率の低下等品質が著しく向上した。

謝 辞

本研究の試料採取にあたって、格別の御協力をいただいた電源開発(株)中部支社佐久間電力所及び中部電力(株)総合技術研究所に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 福永ほか; 愛知県常滑窯業技術センター報告 No.14, 11~18 (87)
- 2) C. N. Walley; Trans. Brit. Ceram. Soc., 66, 6, 273~292 (67)