

瓦用低膨張釉薬の研究

—瓦用釉薬と素地の熱膨張係数と貫入対策—

伊藤 征幸 浅井 邦雄 山本 紀一

Study on Low Thermal Expansion of the Roofing Tile Glaze

—Countermeasure of Crazeing and Thermal Expansion Coefficient in the Roofing
Tile Glaze and Body—

by

Tatsuyuki ITO, Kunio ASAI and Kiichi YAMAMOTO

瓦用釉薬を開発する目的で、既存の瓦用釉薬と瓦素地の熱膨張係数の関係を把握し、結晶生成銀黒色釉薬の組成と瓦素地の適合性を検討した結果、次のことが分った。釉と瓦素地の平均線膨張係数の差が約 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上となると貫入が発生し易い。窯出直後の釉に貫入が発生しない銀黒色系釉薬の平均線膨張係数は $5.4 \sim 5.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、結晶生成銀黒色釉薬の焼成性状を検討した結果、 SiO_2 1.35モル、 Al_2O_3 0.20モルの調合で貫入が発生せず、良好な銀色に発色する釉薬が得られ、銀色に発色するのはハウスマン鉱の結晶生成度が大きく寄与していることが分った。結晶生成銀黒色釉の瓦において施工後の素地の水和膨張が原因と考えられる貫入は焼成温度（熱履歴）が低い条件で発生する傾向が顕著である。

1. まえがき

愛知県高浜・碧南市を中心とする西三河地区で生産される粘土瓦は、年間約6億枚を超える生産量を誇り、全国シェアの40%以上を占めている。近年、住宅様式の多様化や、大手ハウスメーカーの住宅の高級化志向に伴い、デザイン面を重視した和洋折衷住宅向けのF形（平板・洋形）瓦の製品化が盛んに進み、その生産量は増大の一途である。

このような状況のなかで、他の屋根材との競合のため、瓦用釉薬は無彩色系色調が主流となってきた。しかし、窯出直後には貫入が発生していない低貫入及び無貫入釉と称されている釉薬の内、特定の釉薬（例えば結晶生成銀黒色釉）は施工後に雨水による素地の水和膨張が原因と考えられる貫入が発生する場合があります、問題化し始めている。

そこで、低膨張釉薬を開発する目的で、既存釉と瓦素地の熱膨張係数の関係を検討し、窯出直後に貫入が発生する釉としない釉との素地の熱膨張係数差を把握した。さらに、窯出直後には貫入の発生していない結晶生成銀黒色釉の組成と瓦素地の適合性を検討し、水和膨張が原因と考えられる貫入を疑似的に発生させるモデル促進試験を行い水和膨張による貫入防止対策の基礎資料とした。

2. 実験方法

2.1 既存釉及び瓦素地の熱膨張係数の検討

現在、三河地区で生産されている瓦用釉薬と粘土瓦焼成素地を収集し、釉と瓦素地の熱膨張係数の関係を検討した。

熱膨張係数測定用試料の調製は、収集した釉薬スリッブを所定の大きさに鋳込成形した後、珪砂中に埋め込み、または離型剤（カオリン・アルミナ混合物）を塗布した断熱煉瓦の鋳型中に入れ、電気炉により昇温速度 $120^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 、 1100°C 、60分保持で溶融処理した。この焼成条件はゼーゲル錐SK1a溶倒であった。特定の色調の釉薬では約 1050°C 付近で溶融発泡現象が起こるために発泡がおさまるまで温度を保持した後、 1100°C に昇温した。

熱膨張測定用試料は室温まで自然放冷した釉から約 $\phi 10 \times L50\text{mm}$ の試料を切出した。また、瓦素地は釉薬瓦から約 $\phi 10 \times L50\text{mm}$ の試料を切出した。押棒式熱膨張測定装置により昇温速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で熱膨張を測定した。

2.2 銀黒色系釉の組成検討

三河地区の低貫入釉である銀黒色系釉薬のうち、釉表面に結晶が析出する釉薬は、窯出直後には貫入は発生していないが、施工後、数年で水和膨張が原因と考えられる貫入が発生する傾向にある。そこで、この結晶生成銀

表1 釉薬原料組成

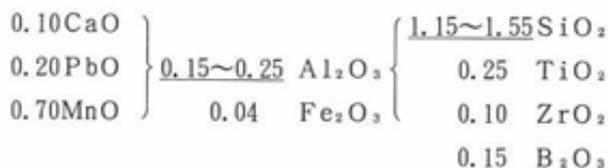
原 料	(%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MnO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	CaO	PbO	K ₂ O
原 蛙目粘土	52.1	32.4	1.2	—	—	0.6	—	—	—	—
カオリン	45.5	39.6	0.2	—	—	—	—	—	—	—
珪 砂	99.0	0.4	—	—	—	—	—	—	—	0.3
珪 石 灰	47.5	—	—	—	—	—	—	44.9	—	—
ジルコン	33.5	0.5	0.2	—	—	—	65.4	—	—	—
マンガン鉱	6.2	6.1	5.6	—	69.1	—	—	—	—	—
ルチル鉱	—	—	—	—	—	95.8	—	—	—	—
ケイ酸鉛	11.2	—	—	—	—	—	—	—	88.6	—
有鉛フリット	20.3	9.7	—	25.1	—	—	—	5.0	39.9	—

※含有量 0.1%未満省略及びI_g.lossは非表示。

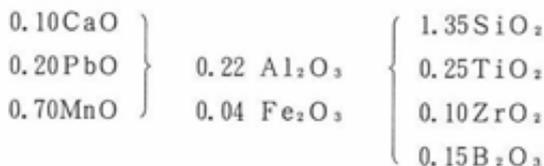
黒色釉について釉組成を検討した。釉薬調合に使用した原料の化学組成を表1に示す。

熱膨張係数を瓦素地に近づける目的で次式のゼーゲル式の範囲でSiO₂/Al₂O₃比を変化させて焼成性状を検討した。なお、比較対照用結晶生成銀黒色釉ゼーゲル式は、既存釉薬の一般的な組成である。

結晶生成銀黒色釉ゼーゲル式



比較対照用結晶生成銀黒色釉ゼーゲル式



釉薬の調製は、乾粉換算で1.5kg調合とし、加水量は600mlとした。摩砕はポットミルで6時間とした。

F形棧瓦に施釉量が約90~95gとなるように釉薬スリップに加水し釉薬濃度を調整した後、押出成形した試験体に両面施釉した。焼成は電気炉を用い、昇温速度120°C/hとし、所定の温度で60分保持した。焼成温度は1080、1100及び1120°Cの3段階とした。この焼成条件のゼーゲル溶倒はそれぞれSK01a、SK1a及びSK2aであった。上記の焼成条件の違いは、実操業炉が同じ焼成温度でも送車速度の違いにより、瓦の熱履歴が異なることを再現し検討するためである。

温度別に焼成した試験体について、日本電色製測色色差計(MODEL 1001DP)により明度(L*)を測定し、銀色の発色について検討した。また、釉表面に生成する結晶について、理学電機製X線回折装置(RINT 2400V)で同定解析した。

施行後に素地の水和膨張により釉に発生すると考えられる貫入のメカニズムを解明するために、貫入を疑似的に発生させるモデル促進試験を検討した。

試験方法は試験体を3時間煮沸した後、約48時間清水中に浸漬した。この試験体を110°Cの定温乾燥器で乾燥を行う操作を1サイクルとし2回繰返した後に、約40°Cの温水中に投入し吸水させた。乾燥後に釉表面の貫入の有無を検討した。

3. 実験結果及び考察

3.1 既存釉及び瓦素地の熱膨張係数

釉と瓦素地の熱膨張係数を表2に、熱膨張曲線を図1~3に示す。

窯出直後に釉表面に貫入が発生している色種はハイシルバー、マロンピンク、チョコレートブラウン、ブラック、青緑及びオレンジ色で、表2に示すとおり熱膨張係数は、室温から500°Cまでの平均線膨張係数は 6.8×10^{-6} /°C以上である。これらはいずれも光沢釉であり、ホウケイ酸アルカリフリットを多量に使用している。窯出直後に釉表面に貫入の発生していない色種は、銀黒色系、ストレートブラック、マットブラウン及びマット緑色で、いずれの釉薬も 6.5×10^{-6} /°C以下であった。

収集した釉薬の熱膨張曲線は、図4に示すような2種類のタイプがあることが判明した。ガラス及び釉の熱膨張曲線は、第1のタイプのように転移点(屈曲点)T_gから軟化点A_tの温度範囲が狭いのが一般的であるが、収集した釉薬のうち、マット系釉や一部の銀黒色系釉薬は第2のタイプが多く、T_gと思われる異常膨張が始まる温度からA_tと思われる収縮が始まる温度までの範囲が広く、しかもT_gは600°C前後であり、A_tは900°C前後であった。このことから、このようなタイプの釉は完全にガラス化

表2 既存釉薬及び瓦素地の熱膨張係数
($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

種類	平均線膨張係数 (室温~500°C)
ハイシルバー色釉	7.18
マロンピンク色釉 ①	7.28
マロンピンク色釉 ②	7.92
チョコレートブラウン	6.87
ブラック色釉	6.84
青 緑色釉	8.32
オレンジ色釉	7.76

銀黒色系釉 ①	5.60
銀黒色系釉 ②	5.81
銀黒色系釉 ③	5.74
銀黒色系釉 ④	5.57
銀黒色系釉 ⑤	5.35
銀黒色系釉 ⑥	5.61
ストレートブラック色釉 ①	5.35
ストレートブラック色釉 ②	5.41
マットブラウン色釉	5.50
マット緑色釉 ①	6.00
マット緑色釉 ②	6.34

J形棧瓦素地 ①	5.62
J形棧瓦素地 ②	5.61
J形棧瓦素地 ③	5.63
J形 軒瓦素地 ①	5.50
J形 軒瓦素地 ②	5.57
J形棧瓦素地	5.76

係数が大きい。これは焼成温度が従来のJ形及びS形瓦より高いことに起因していると思われる。

窯出直後から釉表面に貫入が発生する色調の釉薬は、瓦素地の平均線膨張係数より約 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上大きい数値となっている。また、窯出直後に釉表面に発生している貫入は細かい網目模様はあった。

既存の低貫入釉と瓦素地の平均線膨張係数を比較した場合、釉の平均線膨張係数は素地と同程度であることが分った。このことは瓦が施工された後に雨水等による水和膨張が原因による貫入が、より早期に発生することを示唆しており、特に、結晶が生成する銀黒色釉にこの傾向が多く、施工後に水和膨張によると考えられる貫入の発生が確認されており、解決すべき課題である。

3.2 結晶生成銀黒色釉の組成

焼成温度別の瓦素地の平均線膨張係数は焼成温度が低い条件から、それぞれ5.49、5.55及び $5.69 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、釉の平均線膨張係数は $5.57 \sim 5.61 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の範囲であったが焼成温度による違いは認められず誤差範囲と思われる。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が小さくなると一般的に平均線膨張係数は大きくなる¹⁾が、実験範囲を限定したために系統的な傾向は認められなかった。

釉表面に結晶が生成している銀黒色釉は、いずれの焼成条件においても、窯出直後には釉表面に貫入の発生は見られない。釉表面が銀色に発色する要因と考えられる

表3 結晶生成銀黒色釉薬の調合割合

(単位:部)

SiO ₂ モル数	Al ₂ O ₃ モル数	ケイ酸鉛	有鉛フリット	マンガン鉱	原粒粘土	珪石	珪酸鉛	珪灰石	カリウム	珪砂	ベントナイト	CMC
1.15	0.15	11	15	32	3	7	7.5	3	1	13.8	0.5	0.4
	0.20	11	15	32	3	7	7.5	3	6	11.3	0.5	0.4
	0.25	11	15	32	3	7	7.5	3	11	8.8	0.5	0.4
1.35	0.15	11	15	32	3	7	7.5	3	1	18.5	0.5	0.4
	0.20	11	15	32	3	7	7.5	3	6	16.0	0.5	0.4
	0.25	11	15	32	3	7	7.5	3	11	13.5	0.5	0.4
1.55	0.15	11	15	32	3	7	7.5	3	1	23.2	0.5	0.4
	0.20	11	15	32	3	7	7.5	3	6	20.7	0.5	0.4
	0.25	11	15	32	3	7	7.5	3	11	18.2	0.5	0.4
1.35*	0.22*	11*	15*	32*	3*	7*	7.5*	3*	8*	15.0*	0.5*	0.4

*印の調合は比較対照用結晶生成銀黒色釉薬

していないと考えられる。

色種別及び低貫入釉を比較してみると、窯出直後に釉表面に貫入が発生しているフリットを多量に使用した釉薬と一部の低貫入銀黒色系釉はTgからAtの温度範囲が狭いが、低貫入釉はTgからAtの温度範囲が広い事が分った。

瓦素地の平均線膨張係数は $5.50 \sim 5.76 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、F形棧瓦が $5.76 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と最も平均線膨張

結晶の生成は1120°C焼成では結晶の成長は大きく成長する。また、釉表面の光沢も1120°C焼成は目視観察では良好であった。

釉の発色度を明度(L*)を測定した結果を図5に示す。焼成温度が1080及び1100°Cでは同程度の明度であったが、1120°Cでは明度が低下した。これは生成した結晶の成長と密接に関係するものと考えられる。また、Al₂O₃が

0.20モルの水準の釉はいずれの焼成温度でも明度は高い数値を示している。

釉表面のX線回折図を図6に示す。いずれの焼成温度でもハウスマン鉱 (Mn_2O_3)、ブラウン鉱 ($Mn Mn_2 SiO_5$) 及びジルコン ($ZrSiO_4$) が検出されたが、1120°Cではシュウドブルッカイト (Fe_2TiO_5) が検出

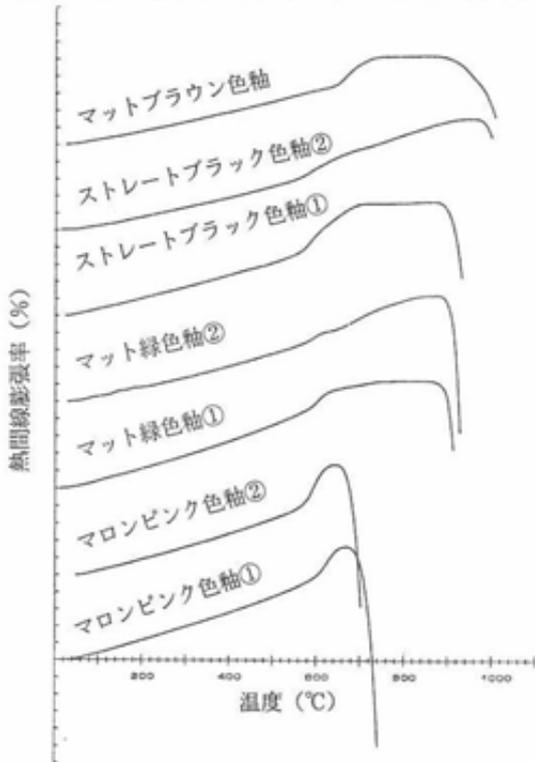


図1 既存瓦用釉薬の熱膨張曲線
Y軸1目盛 0.1% (以下同様)

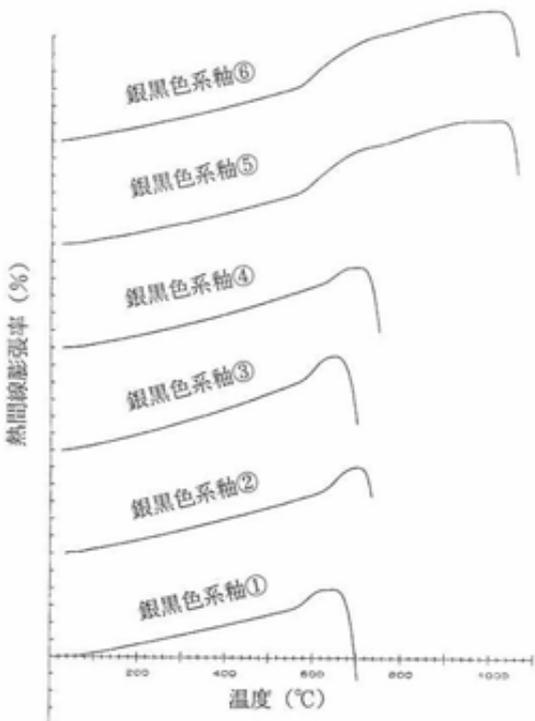


図2 銀黒色系釉薬の熱膨張曲線

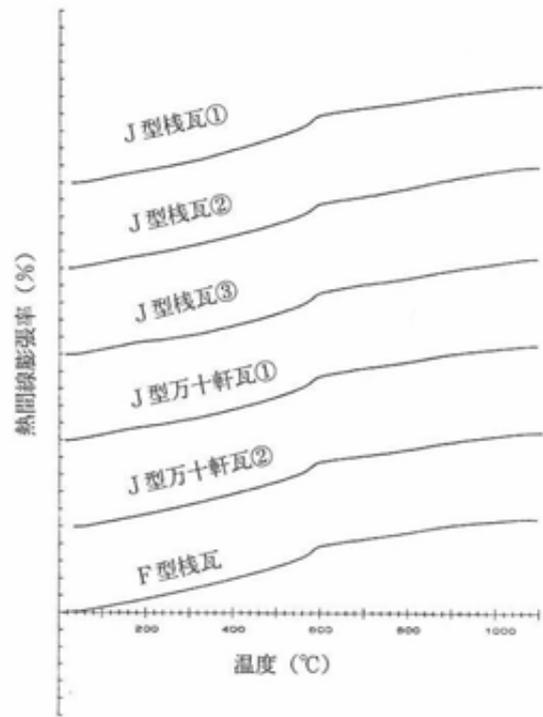


図3 瓦素地の熱膨張曲線

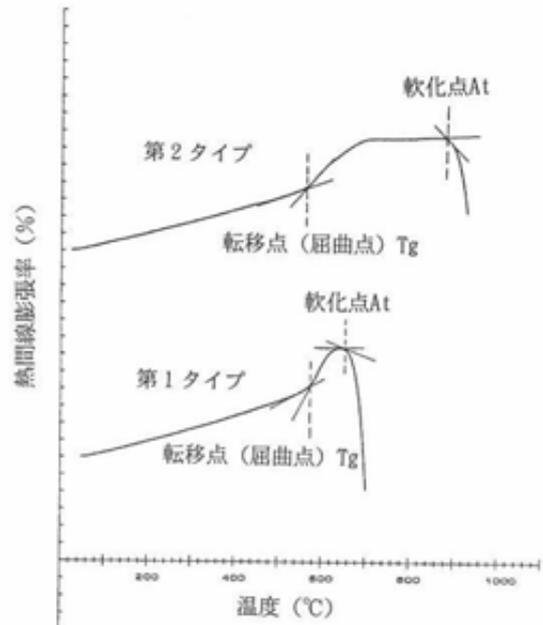


図4 釉薬の熱膨張曲線

され、ハウスマン鉱の量は減少傾向である。

結晶生成銀黒色釉組成の実験結果から、銀色に発色するのはハウスマン鉱の結晶生成度が大きく寄与していることが分った。

素地の水和膨張が原因と考えられる釉の貫入を疑似的に発生させるモデル促進試験結果を写真1～3に示す。

観察された釉表面の貫入は、焼成温度が低い場合は網目が細かく、焼成温度が高くなるに従い、網目は粗くなる傾向が見られた。また、貫入の網目模様は、 SiO_2 及び Al_2O_3 のモル数が多くなるに従い大きくなる傾向が

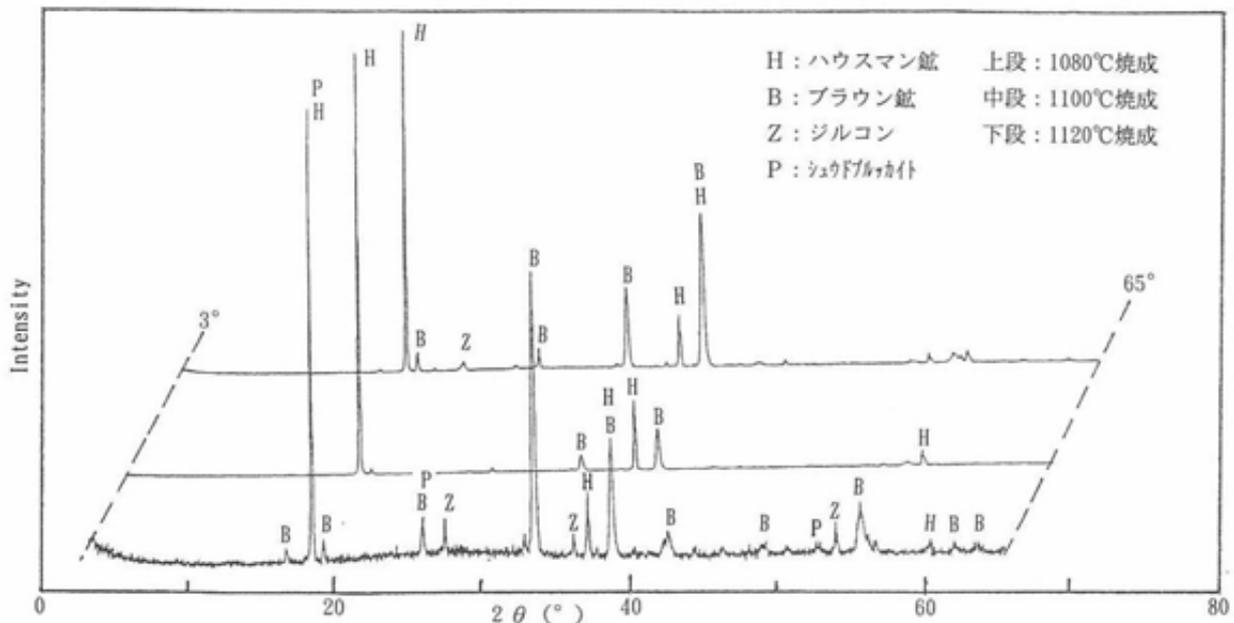


図5 結晶生成銀黒色釉X線回折図

見られた。このことから同じ焼成温度でも送車速度が早ければ、施工後の早い段階で水和膨張が原因と考えられる貫入が発生することが推測される。

4. むすび

既存の釉と瓦素地の熱膨張係数の関係を検討し、焼成直後に貫入が発生する釉と、貫入が発生していない釉との素地の熱膨張係数差を把握し、さらに、焼成直後には貫入の発生していない結晶生成銀黒色釉組成と瓦素地の適合性を検討し、水和膨張が原因と考えられる貫入を疑似的に発生させるモデル促進試験を行った結果、次のことが分った。

- (1) 窯出直後に貫入の発生する釉の平均線膨張係数（室温～500℃）は、 $6.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上であり、瓦素地の平均線膨張係数は $5.5 \sim 5.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度で、釉と瓦素地の平均線膨張係数の差が約 $1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上となると貫入の発生する確立が高い。
- (2) 窯出直後の釉に貫入の発生しない銀黒色系釉の平均線膨張係数は $5.4 \sim 5.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であり、他の色種の釉は $5.4 \sim 6.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった。
- (3) 結晶生成銀黒色釉葉について SiO_2 を1.15～1.55モル、 Al_2O_3 を0.15～0.25モルの範囲で調製し、焼成性状を検討した結果、 SiO_2 1.35モル、 Al_2O_3 0.20モルの調合で貫入が発生せず、良好な銀色に発色する釉葉が得られた。
- (4) 銀黒色系釉の銀色に発色するのはハウスマン鉱の結晶生成度合いが大きく寄与していることが分った。
- (5) 結晶生成銀黒色釉の瓦において施工後の素地の水和膨張が原因と考えられる釉の貫入は焼成温度（熱履歴）

）が低い条件で発生する傾向が顕著である。

今後、より粘土瓦の品質向上を図るには、特定の色種の釉葉瓦では施工後に僅かではあるが変色の問題もあり、耐候性を支配する因子は単一ではなく、最近の酸性雨等の影響を考慮し、化学的耐久性（耐酸性、耐塩害等）及び物理的耐久性（水和膨張、耐凍害性等）について、より系統的な解明を行う必要があると考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するに当り、釉葉原料を提供下さいました三州釉葉原料協会の幹事会社を始めとし、会員各社に深く感謝します。

文 献

- 1) 伊藤征幸, 松下福三, 山本紀一, 長谷川龍三, 愛知県常滑窯業技術センター報告, 16, 11～16(1989).

Al₂O₃ (モル)

0.25

0.20

0.15

1.15

1.35

1.55

SiO₂(モル)

比較対照用
結晶生成銀黒色釉

比較対照用
結晶生成銀黒色釉

比較対照用
結晶生成銀黒色釉

写真1 モデル促進試験の貫入
1080℃焼成

写真2 モデル促進試験の貫入
1100℃焼成

写真3 モデル促進試験の貫入
1120℃焼成

