

1 窯業部

1.1 シラスガラス繊維による複合体の基礎研究

神野好孝 国生徹郎 中重朗 菊田徳幸

1 まえがき

シラス利用による石綿代替としての耐熱、耐アルカリ性ガラス繊維は、新技術開発事業団より2年間の開発委託を受けた、日本バルカーワークス(株)志布志工場で、昭和50年より試験操業がなされていたが、52年12月、審議会より製品の品質について成功認定がなされ、月産300トン規模で長繊維、短繊維の本格生産に入り、現在試験販売中である。当面、製品は耐火被覆材、断熱材等が主用途であるが、当部としてはシラスガラス繊維の特性を生かした建材への用途拡大を計るため、セメント、石膏および粘土との基礎的な複合試験を行ったのでその結果を報告する。

2 複合体の試作

2.1 繊維—セメント系複合体

繊維セメント複合材は現在各方面で試作実験が行われているが、当試験場でも耐アルカリ性シラスガラス繊維を利用し、セメントモルタル中の分散性および強度への影響を知る目的で以下の実験を行った。

2.1.1 原料 セメントは市販の普通ポルトランドセメントを使用し、ガラス繊維は長繊維としてミネロンL(チョップドストランド25mm), 短繊維としてミネロンS(ガラスウール10mmカット)を使用した。比較試験は、繊維のかわりに市販の標準砂を用いた。

2.1.2 配合および成形

表一 配合割合

材料	セメント	水(セメント)	繊維	成形圧 kgf/cm ²
L1-1	76.2	22.8(0.8)	ミネロンL 1.0	5.0
L3-1	74.7	22.3(0.8)	〃 3.0	5.0

L5-1	78.1	21.9 (0.8)	ミネロンL	5.0	5.0
L1-2	76.2	22.8 (0.8)	〃	1.0	100
L3-2	74.7	22.3 (0.8)	〃	3.0	100
L5-2	78.1	21.9 (0.8)	〃	5.0	100
S1-1	76.2	22.8 (0.8)	ミネロンS	1.0	5.0
S3-1	74.7	22.3 (0.8)	〃	3.0	5.0
S5-1	78.1	21.9 (0.8)	〃	5.0	5.0
S1-2	76.2	22.8 (0.8)	ミネロンS	1.0	100
S3-2	74.7	22.3 (0.8)	〃	3.0	100
S5-2	78.1	21.9 (0.8)	〃	5.0	100
S10	69.2	20.8 (0.8)	ミネロンS	10.0	100
0-1	27.4	17.81(0.65)	標準砂	54.79	5.0
0-2	27.4	17.81(0.65)	〃	54.79	100

注) 表中0-1, 0-2はJIS R 5201セメント物理試験法に準じて配合した。

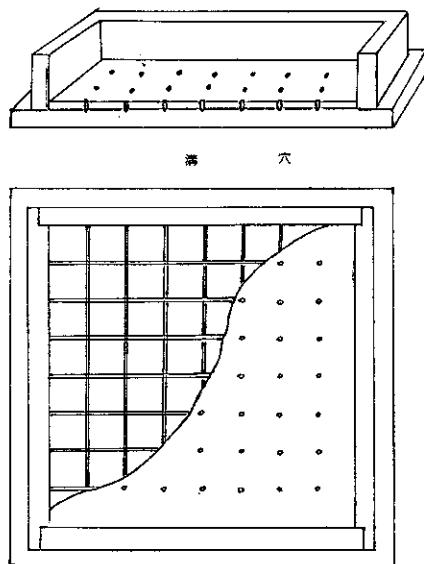
ガラス繊維強化セメントの成形法には、スプレーサクション法、抄造法、プレミックス法などが知られている。

今回は、あらかじめ混合した後プレスする、いわゆるプレミックスプレス法で成形した。これはセメントと水の所定量を籠型パドルを使用した(株)協同精機製作所製のモルタルミキサーに投入し、約3分間混合してセメントペーストをつくる、これにあらかじめ水に浸漬したガラス繊維を投入し混合した後 400×400×100mmの金型に流し込み、東京試験製作所(株)製の200トン耐圧試験機にて加圧成形した。金型の底面に図1に示すような脱水機構を取り付けることにより、加圧による余剰水を除去した。

成形体を金型よりはずし、恒温恒湿機にて20°C・80%で24時間養生後、水中養生したものと

物性試験に供した。

図1 金型とその脱水機構



2.1.3 物性試験および結果

(1) 曲げ試験

成形体を約 $40 \times 190 \text{ mm}$ に切断後(株)島津製作所製オートグラフ1M100を使用し、中心載

荷法により、クロスヘッド 5 mm/min チャートスピード 300 mm/min スパン 100 mm にて7日、28日、90日、180日の曲げ荷重を測定し、曲げ荷重—曲げ歪曲線を得た。曲げ強度は次式によつて求めた。

$$\sigma = \frac{3P\ell}{2bh^2}$$

ここに σ : 求める曲げ強度 (kgf/cm^2)

P : 曲げ荷重 (kgf)

ℓ : スパンの長さ (cm)

b : 試験体の幅 (cm)

h : 試験体の厚み (cm)

(2) 衝撃試験

JIS A 5424 化粧石綿セメントけい酸カルシウム板の試験法に準じ、鋼球 (530g) を 100 cm の高さから落下させて、破壊状況を調べた。

(3) カサ比重

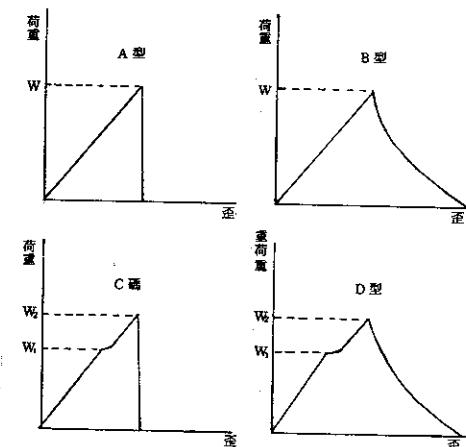
JIS Z 8807 固体比重測定方法によりカサ比重を求めた。

成形体中の繊維含量 (%)	水/セメント	カサ比重	曲げ強度 (kgf/cm^2) と荷重—歪曲線の分類				衝撃強度 破壊状況	
			7日	28日	90日	180日		
L 1-1	1.1	0.17	2.12	B 111	A 129	C 127	C 152	割れ
L 3-1	3.5	0.11	2.08	B 139	C 151	C 142	C 144	亀裂
L 5-1	6.1	0.05	2.02	D 154	D 205	D 195	C 144	異状なし
L 1-2	1.1	0.15	2.24	B 147	C 170	C 182	C 163	割れ
L 3-2	3.6	0.07	2.16	D 167	C 178	C 160	C 157	亀裂
L 5-2	6.2	0.04	2.10	D 161	C 176	C 192	A 161	異状なし
S 1-1	1.1	0.17	2.07	A 112	A 130	A 120	A 99	割れ
S 3-1	3.3	0.19	2.02	C 129	C 119	C 135	C 127	割れ
S 5-1	5.3	0.22	1.93	D 139	C 148	C 142	C 140	亀裂
S 1-2	1.1	0.13	2.24	A 141	C 151	C 170	C 148	割れ
S 3-2	3.3	0.16	2.08	C 119	C 150	C 126	C 123	割れ
S 5-2	5.7	0.14	2.03	D 147	C 165	C 160	C 159	亀裂
S 10	10.9	0.18	1.97	D 138	C 139	C 143		亀裂
0-1	6.0.6 (秒)	0.80	2.18	A 89	A 99	A 105	A 104	割れ
0-2	6.1.6 (秒)	0.25	2.12	A 75	A 107	A 106	A 109	割れ

表中の水／セメント比および纖維含量は加圧成形後の重量より計算したものである。

曲げ試験で得た荷重—歪曲線は図2のように4種類に分類できた。

図2 荷重—歪曲線の分類



A型：荷重と歪が直線的に変化して荷重Wで破断する。0-1, 0-2, S1-1にあらわれた。

B型：A型と同様にしてWで最大強度になるが纖維の引抜けにより耐荷力を減じつつ変形を継続している。L1-1, L1-2 L3-1の7日にあらわれた。

C型：W₁で直線から離れるが再び直線的に変化し, W₂で破断する。W₁は50～55kgfとほぼ一定であった。材令が長期になるとほとんどこの型になった。

D型：C型と同様にしてW₂に達した後, B型と同様な経過で荷重は低下するが, 歪は増加する。L5-1の180日までとL3-2, L5-2, S5-1, S5-2の7日にあらわれた。

2.1.4 考察

以上の結果から次のような確認を得た。

(1) 纖維の添加量の影響

長纖維, 短纖維ともに添加量が多い程, 曲げ強

度は増加し, カサ比重は減少した。これらと経済性および作業性等を考え合わせると, 添加量は5%程度が適当と考えられる。

(2) 纖維の形状の影響

長纖維はアスペクト比が約1000であり, サイジング剤を塗布されているので, 混練時も細断されることが少なく, 成形体において曲げ強度, 衝撃強度および韌性の増加に寄与しているが, 混練時の纖維の分散性が悪いので, 作業性はよくなかった。短纖維はアスペクト比が当初約400であるが混練の際に細断されて約100位までになっているので, 曲げ強度の増加には寄与するが, 衝撃強度および韌性の増加は認められなかった。しかし分散性, 作業性は優れていた。

(3) 成形圧の影響

成形圧は2種類で検討したが, 常に高圧の方が曲げ強度は強く, カサ比重も大きかった。しかし韌性はなくなっていた。これは纖維とセメントとの付着強度が強まったためと考えられる。

(4) 材令の影響

曲げ強度は材令の長期化とともに増加の傾向にあるが, 180日強度で低下するものもあった。荷重—歪曲線では, 材令初期では纖維の引き抜けがみられたが長期になるとC型に移行した。これはセメントの水和反応により纖維とセメントとの付着強度が強まったためと考えられる。

以上のことから, 長纖維は曲げ強度, 衝撃強度および韌性の向上に寄与する。また短纖維は, セメントの内部ひび割れ先端部における応力集中を減少し, 曲げ強度の増加には寄与するが, 韌性の向上にはあまり寄与していない。

2.2 纖維—石膏系複合体

ガラス纖維強化石膏は, 半水石膏, ガラス纖維および水を原料とし, 通常, 吹付け吸引法により製造されるが, 今回はシラスガラス纖維の分散性および強度への影響を知るための一方法として鉄込み成形により実験を行った。

2.2.1 原 料

石膏は市販の半水石膏の特級、繊維はミネロンLおよびミネロンSを使用した。

2.2.2 配合および成形

繊維量および混水量は、石膏に対しての重量比で表わし、表3に示す配合で行った。

表3 配 合 割 合

材料 試料	石 膏	水	繊 維
0	1 0 0	7 3	0
L - 3	1 0 0	7 3	ミネロンL 3.0
L - 5	1 0 0	7 3	" 5.0
L - 10	1 0 0	7 3	" 10.0
S - 3	1 0 0	7 3	ミネロンS 3.0
S - 5	1 0 0	7 3	" 5.0
S - 10	1 0 0	7 3	" 10.0

秤量した石膏に繊維をよく混合した後、水中に投入し3分間攪拌を行い、 $200 \times 200 \times 10\text{ mm}$ の石膏型に鋳込み成形した。

2.2.3 物性試験および結果

成形体を10日間風乾した後、2.1.3と同様に物性試験を行った。その結果を表4に示す。

表4 物 性 試 験

項目 試料	カサ比重	曲げ強度 (kgf/cm ²)	衝 撃 強 度 (破壊状況)
0	1.18	49	割れ
L - 3	1.14	64	亀裂
L - 5	1.10	77	亀裂
L - 10	0.96	65	異状なし
S - 3	0.94	27	亀裂
S - 5	0.88	23	亀裂
S - 10	0.59	11	割れ

2.2.4 考 察

長繊維は石膏に混合し鋳込み成形をする場合作業性に難点があるが、強度面では30～40%強くなり、補強効果が顕著で特に耐衝撃性では

10%配合のものが優れていた。一方短繊維混合物は、強度面での補強効果は期待できないが作業性はよく、軽量で5%配合のものはカサ比重が0.83、10%になると0.59となる。このことから長繊維、短繊維を組み合せることによってよりよい複合体ができるのではないかと思われる。

2.3 繊維一粘土系複合体

シラスガラス繊維の特性である耐熱性を利用した、薄肉大形陶板を作成するための基礎試験の一方法として、鋳造成形を行った。一般に陶板を鋳造成形する場合、歪や亀裂などの欠陥が発生しやすく困難であるが、シラスガラス繊維を混入することにより欠陥防止にどのような効果が得られるかを知るため、以下の基礎的な実験を行った。

2.3.1 原 料

粘土として信楽坏土、繊維はミネロンSおよび解膠剤としてケイ酸ソーダ1号を使用した。

2.3.2 配合および成形

固形分70%の泥漿をつくり、粘土に対し5%になるようにミネロンSを加え、泥漿攪拌機で10分間攪拌混合を行い、 $200 \times 200 \times 10\text{ mm}$ の石膏型に鋳込み、乾燥後試料として各試験に供した。

2.3.3 物性試験および結果

(i) 乾燥時の物性

脱型後自然乾燥した試料について、2.1.3と同様に物性試験を行った。曲げ強度および乾燥収縮率の測定結果は表5のようである。

表5 乾燥時の部性

項目 試料	曲げ強度 (kgf/cm ²)	収縮率 %
繊 維 0	27	6.4
繊 維 5	31	3.0

当然のことではあるが、繊維を配合したものは乾燥収縮も小さく乾燥時の亀裂もない。一方繊維無配合のものは試料の中心付近に亀裂を生じ易い。このことは乾燥時の作業性の向上につながる。

(2) 焼成後の物性

0.3 m²のL.P.G.シャットル窯を用い、昇温速度150°C/時、キープ時間15分とし、800°C, 900°C, 1000°C, 1200°Cの各温度で焼成を行い物性試験に供した。試験体の各温度における物性は表6、表7のようになる。

表6 繊維無配合焼成物の物性

項目 温度°C	曲げ強度 (kgf/cm)	収縮 率(%)	見掛け 孔率(%)	吸水 率(%)	見掛け 比重	カサ 比重
800	113.0	6.4	32.5	20.0	2.47	1.65
900	137.9	7.4	29.2	17.5	2.36	1.67
1000	166.5	7.9	29.2	17.0	2.43	1.72
1200	289.7	11.8	16.7	8.5	2.39	1.99

表7 繊維配合焼成物の物性

項目 温度°C	曲げ強度 (kgf/cm)	収縮 率(%)	見掛け 孔率(%)	吸水 率(%)	見掛け 比重	カサ 比重
800	90.4	3.9	37.0	22.7	2.59	1.63
900	110.3	4.9	35.0	21.7	2.48	1.61
1000	133.2	5.9	34.8	20.7	2.57	1.67
1200	231.7	7.4	22.2	12.0	2.41	1.87

2.3.4 考 察

以上の結果、繊維を混合することによって陶板の亀裂は防止でき、また乾燥時の強度も得られたが、焼成した場合繊維が素地の骨格となり収縮率が30～40%減少し、気孔率では10～20%増加している。一方曲げ強度では繊維複合体の方が約20%程度強度の低下がみられる。このことは、マトリックスの粘土とガラス繊維の膨脹係数の差による内部応力の影響ではないかと思われる。

今後、乾式、半乾式プレス成形および押し出し成形などを行い、繊維の影響を試験し粘土とガラス繊維との複合体の試作を行う。

3 ま と め

シラスガラス繊維の特性を活用して各種複合体の試作およびその物性について基礎的な研究を行

った結果、次の知見を得た。

GRCの製造にとって大きな問題点として2点考えられる。その1点は混入する繊維自体の物性であり、その2点は成形方法である。

繊維配合試験体の曲げ強度は、28日材令以後横ばいもしくはわずかな下降を示すが極端な強度低下は認められない。このことはセメント系補強用繊維として具備すべき第1の条件、繊維がセメント中のアルカリに対して長期に安定であることを見ている。また繊維の形状については、一定長のものを使用したため繊維長の違いによる効果は検討できなかったが、作業性、加工性に関しては短繊維の方が優れていた。

成形法については、予備試験で行ったプレミックス法では三次元ランダムに繊維が並ぶため補強効果は小さいが、プレスをとり入れることにより顕著な効果がみられた。また空隙率を増加させずに繊維の含有率を多くし補強効果を得るには、振動を与えるながらゆり込みプレスする方法をとれば更によい製品が期待される。

繊維一石膏系複合体においては、長繊維では作業性、分散性に難点があるが、耐衝撃性に優れ軽量化も可能である。一方、短繊維は作業性に優れ軽量化もはかるが、強度面では長繊維複合のものに比して劣る。これも長短繊維の組合せ、織布メッシュ等の補強材と複合をはかることにより、薄肉で曲げ強度、衝撃強度に優れた製品の開発が可能である。

繊維一粘土複合体においては、乾燥時における歪や亀裂の防除、収縮率の緩和、軽量化については所期の目的を得た。焼成品については、マトリックスと繊維間との内部応力の影響で、強度面では劣化を見たが、成形方法を考慮することにより解決されるものと考える。

今後、ガラス繊維を補強材として多種多様な製品の展開が期待されるが、そのためにはまだ多くの研究課題が残されている。その主なるものに、繊維の物性の向上、繊維の使用法の検討、複合体

への工業的生産技術の開発等があげられているが、これらを克服することにより、窯業建材としては内外装材、屋根材、瓦、吸(遮)音板、耐火被覆材等、土木用としてはよう壁、側溝、道路の表面

舗装等が見込まれ、窯業土石業界の新種製品の開発がはかられる。当部としてもこれらの事に関し、今後も基礎的な実験を進めて行く予定である。

1.2 シラスを長石の代替とした釉薬に関する基礎研究

寺尾 剛 肥後盛英

1. まえがき

シラスは低融点火山ガラスを主とし、斜長石などが混在しているので、長石の代替として使用できる。⁽¹⁾ 今回はシラスが鉄分を2~5%含むことを考慮して、黒薩摩釉薬としての利用を考え、その基礎的な試験を行ない、実用化へのメドを得たので報告する。

2. 原 料

本試験に用いたシラスは吉田産二次シラスであり、合成土灰、朝鮮カオリン、蛭目粘土、石灰石紅柄、珪石は市販のものを用いた。

表1に原料の化学組成を示す。

表1 原料の化学組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
シラス	70.54	13.10	2.32	1.53	0.48	3.60	2.95
合成土灰	15.94	5.53	0.77	39.10	5.56	1.10	0.46
朝鮮カオリン	45.57	38.96	0.55	0.74	0.88	0.26	0.46
蛭目粘土	46.98	37.13	0.96	0.85	0.22	0.26	0.21

3. 焼成試験

表2に示すような釉調合(I)により、ガス窯、酸化焰、SK8で焼成試験を行った。

表2 釉調合(I)

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
シラス	50	50	50	50	50	50	50	50	50
石灰石	20	20	20	20	20	20	20	20	20
紅柄	10	10	10	10	10	10	10	10	10
珪石	30	25	20	15	10	5	—	—	—
朝鮮カオリン	—	5	10	15	20	25	30	35	40

これらのゼーゲル式を算出すると次のようである。

No.1	0.08K ₂ O	{ 0.23Al ₂ O ₃ 0.82CaO } 0.27Fe ₂ O ₃	4.26SiO ₂
	0.08Na ₂ O		
	0.02MgO		
No.2	0.16KNaO	{ 0.31Al ₂ O ₃ 0.82CaO } 0.27Fe ₂ O ₃	4.26SiO ₂
	0.82CaO		
	0.02MgO		
No.3	"	0.40Al ₂ O ₃	3.89SiO ₂
No.4	"	0.47"	3.72"
No.5	"	0.55"	3.54"
No.6	"	0.62"	3.36"
No.7	"	0.70"	3.19"
No.8	"	0.77"	3.33"
No.9	"	0.85"	3.48"

これは塩基組成と鉄分を一定にして、珪石と朝鮮カオリンを変化させることにより、珪酸とアルミナを変化させたものである。

その結果、釉の性状図は図1のようになった。

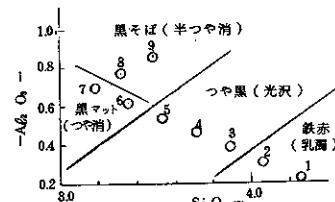


図1 釉調合(I)のAl₂O₃-SiO₂性状図

この性状図から、釉調合(I)は珪酸が増すと釉調は黒から茶へ移り、アルミナが増すとマットに移