

## 石州粘土瓦の光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による観察

北野 保行, 小野興太郎, 北坂 勝広, 岸本 秀樹  
兒玉 光司

島根大学総合理工学部物質科学科 690松江市西川津町1060

村田 豊, 新田 隆義  
株式会社ヨーケン 695島根県江津市都野津町1268

塩村 隆信  
島根県立工業技術センター窯業科 697島根県浜田市下府町388-3

田辺 栄司  
広島県立東部工業技術センター 721広島県福山市東深津町3-2-39

### Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy of Sekishu Clay Rooftiles

Y. KITANO, K. ONO, K. KITASAKA, H. KISHIMOTO and K. KODAMA  
*Dept. Mat. Science, Shimane Univ., Nishikawatsu 1060, Matsue, 690 Japan*

Y. MURATA and T. NITTA  
*Yoken Co. LTD, Tsunotsu 1268, Gotsu, Shimane, 695 Japan*

T. SHIOMURA  
*Ceramics Section, Institute Industrial Science and Technology, Shimane  
Prefecture, Shimoko 388-3, Hamada, Shimane, 697 Japan*

E. TANABE  
*Easten Hiroshima Prefecture Industrial Research Institute,  
Higashi-Fukatsu, Fukuyama, 721 Japan*  
(Received December 31, 1996)

#### Abstract

Optical and Scanning Electron Microscopic investigations were performed for clay rooftiles produced at Gotsu of Shimane in Japan. The clay rooftiles have been traditionally called 'Sekishu Kawara' and famous for their high quality. It has about 25% shear of all Japanese product. Before firing in a tunnel kiln, the clay rooftiles consist of Kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) and quartz. They show lamella structures. After the firing at 1493 K (1220°C), however, they change to mullite and several  $\text{SiO}_2$  related materials. The lamella structures disappear.

From the X-ray diffraction analysis, chemical formula for the firing reaction would be  $3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$ ; that shows, kaolinite changes into mullite, cristobalite and water. As minorities, K, Na, Ca and Mg are detected all over the area and some types of oxides

of Fe, Ti, Mn and Zr stud 'Kawara'. The result of the chemical analysis in this study is as follows: SiO<sub>2</sub> related materials 70.2%, mullite 22.3%, iron oxide 3.7% and others.

Microscopic images of the roof tiles exhibits extremely rough shape. Holes or tunnels with three dimensional complex figure are observed in the SEM images. The smallest diameter of the holes or tunnels in the roof tiles is 1 or 2 micrometers. These holes or tunnels would be open pores. On the other hand, the SiO<sub>2</sub> related materials show small closed pores whose diameter is in order of a tenth of one micrometer. The total volume of the holes or tunnels are estimated to be 24% of the whole volume of the roof tile.

Huge volume of vapour comes out of the clay during the firing at 1493 K in the tunnel kiln. The vapour would be one of the important factors in forming the complicated three dimensional figure in the mullite of the roof tiles.

## 1. 序

粘土瓦はいわゆる焼き物の一種である。その種類は多く、日本あるいは世界中に、その土地その土地の特有の伝統を持った瓦が発達し長い歴史を持っている。島根県江津市は、良質な粘土鉱脈に恵まれ、日本を代表する瓦の一つ石州瓦の生産地として、その地位を保ち続けて来た。石州瓦は粘土瓦の中では最も高温で焼成される物で、高品質な瓦として広く知られている。日本の瓦全体の25%のシェアを占めている。

この古い固有の伝統を持つ瓦と呼ばれる焼き物は、未だ充分学問的メスが入れられているとは言えない。物質科学の立場に立って見ると、この瓦は未開拓の研究分野であるといえる。これまで、専門家の研ぎすまされた勘と経験によって、品質の改良は行われて、すばらしい特性を持つ瓦が生産されてきたことも事実である。江津の粘土瓦はこれまでも各瓦製造メーカーをはじめとして、株式会社ヨーケンと島根県立工業技術センター窯業科が中心となって、品質改良をはじめ生産方式の合理化や新製品の開発に意欲的に取り組んで来た<sup>1-7)</sup>。

瓦はその主成分がムライトおよび各種の SiO<sub>2</sub> であり、少量の金属酸化物が分散した混合物質であることは知られている。人工的に合成された高品質ムライトの構造・組織・物性等の研究は活発に行われてきている<sup>8-9)</sup>。α 石英と β 石英の相転移は冷メ割れの原因となるが、この相転移の研究も詳しくなされている<sup>10,13)</sup>。ガラス状の SiO<sub>2</sub> 薄膜の電子顕微鏡観察も行われている<sup>11-13)</sup>。現代のミクロな目で科学的に観ると、瓦は機能的複合物質であると言って差し支えないであろう。この論文では、粘土瓦を一つの複合材料と見なし、微細組織の観察を、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて調べたのでその結果を報告する。

## 2. 実 験

### 2-1. 観察試料作製

観察用瓦素地試料を作製するとき考慮すべき条件は、原料特性、成形方法および焼成方法などである。ここでは同一原料特性とし、同じ成形方法で作製した瓦素地を用いた。原料の坏土中には主要鉱物としてカオリン鉱物、α 石英、長石類が含まれており、粒度は粉碎処理によりおよそ 120 μm 以下に調整したものである。また瓦素地は、坏土を約17% (湿重

量基準)の水分で湿式押しだしの後にプレスして成形した。この素地を用い、非加熱処理のもの、500°C (773 K) および 1220°C (1493 K) で加熱処理したものを研究の対象とした。前二者は、焼成未反応のものであり、最後のものは、焼成反応が終了したものである。

これらの瓦を 2~3 mm の厚さにダイヤモンドカッターで丁寧に切断し顕微鏡観察用試料とした。1220°C焼成試料については瓦の部位による組織の違いを調べるために、異なった6ヶ所から切り出して試料とした。図1に瓦の部位を A, B, C, D, E, F で示した。

焼成試料の部位 B に対しては、ダイヤモンドカッターによる切断試料の他に、割れ面試料も作製し、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。観察される組織や組成には、切断面と割れ面の本質的な違いはない。割れ面には瓦の切り屑が少なく観察が容易な点もあるが、凹凸が激しく顕微鏡の焦点の合う領域に限られる。

切断試料あるいは割れ面試料をエタノール中で15~30分超音波洗浄することにより、表面に付着した細かい瓦の切り屑あるいは瓦の粉末を丹念に取り除いた。非加熱試料の超音波洗浄は行わなかった。超音波洗浄により試料がばらばらと碎けたためである。したがって、非加熱処理試料の SEM 観察は行わなかった。

SEM 観察のために、あらかじめ約1時間真空乾燥を行う必要があった。又試料に電気伝導性を持たせるため、表面に Au の蒸着を行った。蒸着装置は、JEOL JFC-1100 を使用した。

## 2-2. 観察装置

瓦試料の切断面および割れ面試料の光学顕微鏡観察は、NIKON OPTIPHOT-100 を用いて行った。拡大率は50, 100, 200倍を用い瓦試料の色合い、形状の観察を行った。鉱物の分布状況の調査を行うと同時に、後に述べる SEM 像と対応できるようにした。

走査型電子顕微鏡 (SEM) は電界放射型電子銃を装備した HITACHI FE-SEM S-4100 を用いた。元素分析にはエネルギー分散型元素分析装置 HORIBA EMAX-2770 を用いた。100~1万倍の倍率観察を行い、試料表面の形状観察および成分分析を行った。また、面分析により、Si, Al, Fe, K, Ti, Na, Ca 等含有元素の分布状況の観察を行った。

## 3. 実験結果と考察

### 3-1. 非加熱処理試料

非加熱処理試料においては凹凸が激しく、光学顕微鏡の焦点を広範囲に合わせる事が困難であった。色合いは全体的に濃い目に観察される。これは焼成されたものと比べて水分を多く含んでいるためだと思われる。非加熱処理試料はアルコール中で超音波洗浄をすると細

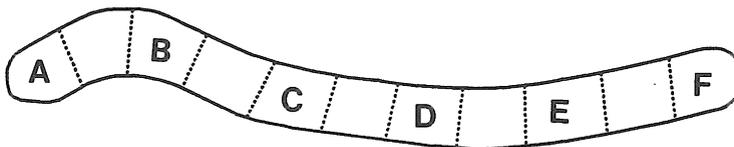


図1 瓦の断面と部位

かくつぶれてしまう。

非加熱処理試料のX線回折図形を図 2a に示した。図 2d, 2e, 2f, 2g にそれぞれカオリナイト、ムライト、 $\alpha$  石英およびクリストバライトの回折位置と強度を示した。これらと図 2a の回折実験のデータを比較することにより、この非加熱処理試料の主成分はカオリナイトおよび  $\alpha$  石英であることが分かる。

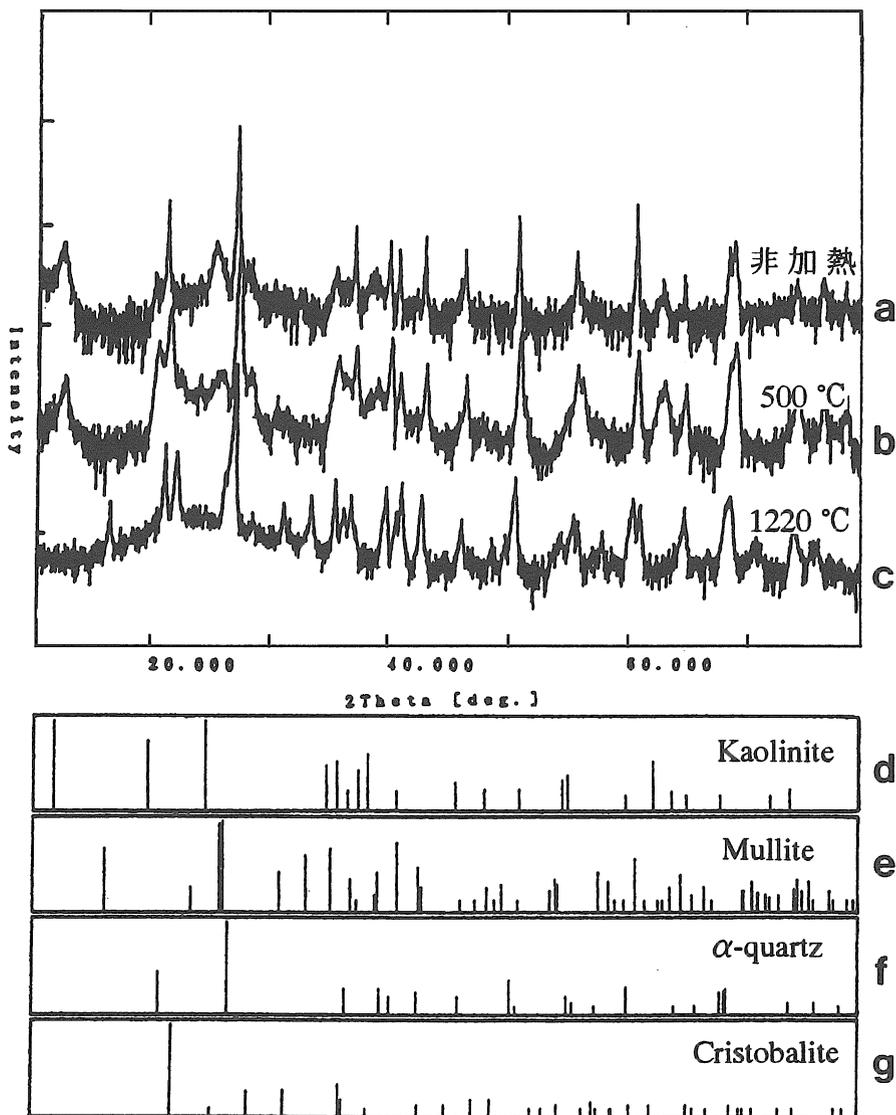


図 2 a: 非加熱処理試料, b: 500°C 熱処理試料, c: 1220°C 焼成試料の X 線回折実験結果 (Cu  $K_{\alpha}$ )。d: カオリナイト, e: ムライト, f:  $\alpha$  石英, g: クリストバライトの回折位置と強度の計算結果

### 3-2. 500°C 熱処理試料

500°C 熱処理試料のX線回折図形を図 2b に示す。図 2a に示した非加熱処理試料と同様な図形であり、主要成分はカオリナイトと  $\alpha$  石英である。このことより 500°C で処理した瓦試料はまだ、焼成反応が進んでいないことが分かる。

500°C 熱処理試料の光学顕微鏡写真の例を図 3a, 3b に示す。ダイヤモンドカッターによる丁寧な切断にもかかわらず表面の凹凸が激しく、光学顕微鏡の焦点が定まらない。全体的に茶色の部分が多い。黒褐色や赤味を帯びた粒状物質が散在している。白く光った透明物質、乳白色の物質、虹色の物質も点在している。これらの鉱物は1つ1つ粒界がはっきりしていることが特徴である。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 像の例を図 4a, 4b, 4c, 4d, 4e, 4f に示す。凹凸が激しいことが図 4a から分かる。試料全体は図 4b に示されるような層状構造をしており、成形時の応力の方向を示していると思われる。また、この層状部分には細孔がないことが分かる。以下に示す例は 500°C 熱処理試料において検出される部分であるが、分析結果から次のことが推察できる。図 4c の中央は  $\alpha$  石英、図 4d の中央の板状物質は、ガラス状  $\text{SiO}_2$  又は  $\alpha$  石英であり、この板状物質には希に小さな細孔が見られる。図 4e の中央部はカリ長石、図 4f の中央部は Fe を多く含んだ鉱物であろう。

### 3-3. 1220°C 焼成試料

1220°C 焼成試料のX線回折図形を図 2c に示した。主な構成成分はムライトと  $\alpha$  石英

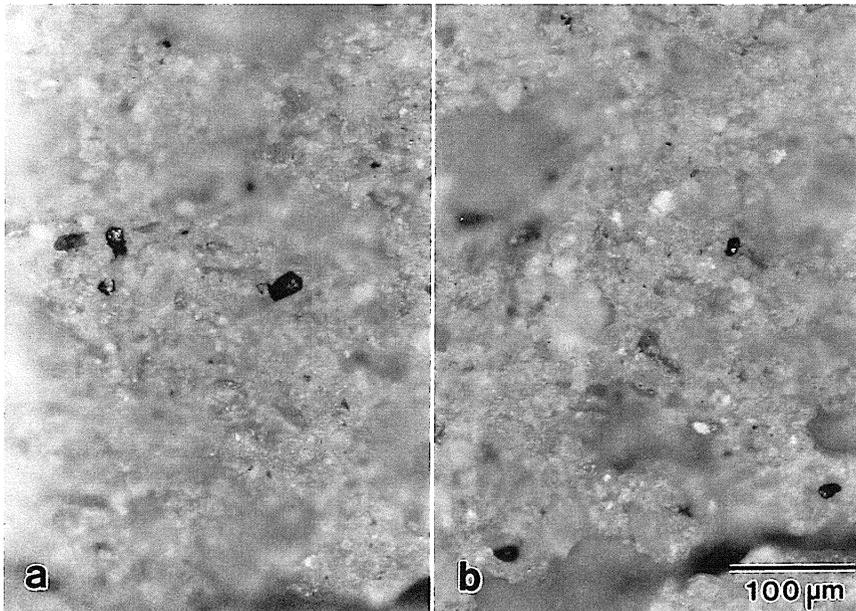


図3 500°C 熱処理試料の部位 C の光学顕微鏡写真

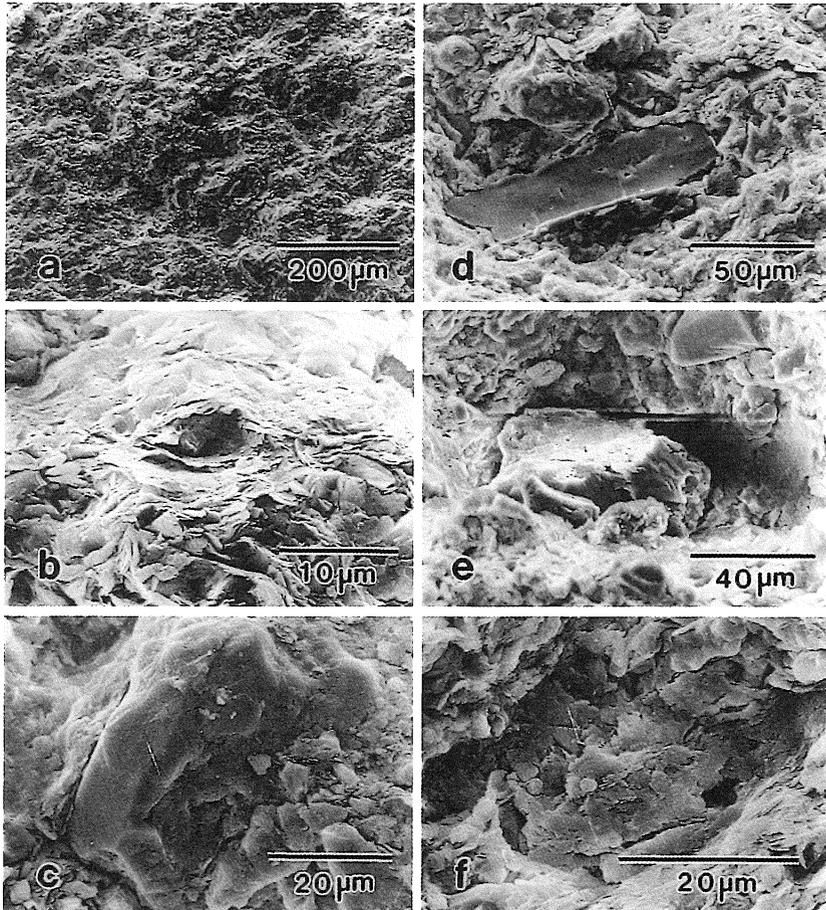
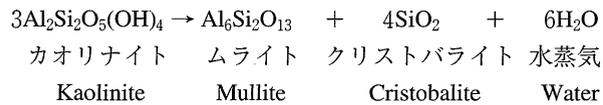


図4 500°C 熱処理試料の部位 B の SEM 像。a: 全体の様子, b: 層状組織, c:  $\alpha$  石英, d:  $\text{SiO}_2$ , e: カリ長石, f: 多量に Fe を含んだ部分

とクリストバライトであることが分かる。図 2a や図 2b で検出されたカオリナイトはなくなり、焼成反応が終了していることが分かる。次の化学反応が焼成時の主反応であることが予想される。



この反応に従うとすれば、1 mol のカオリナイト（約 258 g）が焼成される時、2 mol の水（約 36 g）が瓦の外部に放出される。放出温度が摂氏550度（823 K）であることを考慮すると、1 mol のカオリナイト当たり、約400リットルと言う多量の水蒸気が放出されるこ

となる。

1220°C 焼成試料において、得られた観察結果をまとめると次の六点に集約できる。

- (1) 瓦の部位による微細組織の違い
- (2) 組成分析結果と含有組成比
- (3) 組成分布と光学顕微鏡写真との対応
- (4) 主要鉱物の SEM 像と細孔
- (5) 微量鉱物の SEM 像
- (6) 見かけの比重の概算

以下、それぞれについて詳しく説明する。

- (1) 瓦の部位による微細組織の違い

各部位による光学顕微鏡観察を行った。写真の例を図 5a, 5b に示す。それぞれ図 1 の部位 A, E に対応する。他の部位の写真は示さなかったが顕著な違いはない。また、500°C 熱処理試料と外見上の差異はない。1220°C 焼成試料も全体的に茶色を示し、黒褐色の粒状物質、赤みを帯びた粒状物質が散在し、白く光った透明部分、乳白色の部分、虹色部分も点在している等、500°C 熱処理試料と同様の特徴を示す。ただ、1220°C 焼成試料では粒界がはっきりしないものが多いところがあり少し異なるところである。これは焼成反応により組成元素が浸み出したことが予想される。

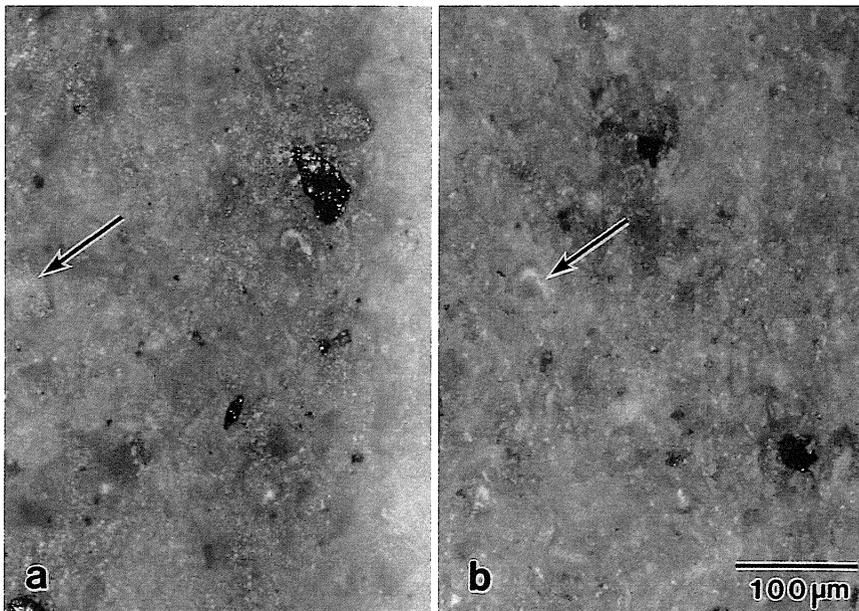


図5 1220°C 焼成試料の光学顕微鏡写真。a は部位 A, b は部位 E である。a 中の矢印は虹色部分, b 中の矢印は透明部分を示す。

倍率が100倍で撮影した SEM 像を図 6a, 6b, 6c, 6e, 6f に示した。それぞれ図 1 の部位 A, B, C, E, F に対応している。ダイヤモンドカッターにより丁寧に切断したにもかかわらず表面は一樣にざらざらとした凹凸のはげしい形状である。図 5 に示した光学顕微鏡写真および図 6 に示した SEM 像から分かるように瓦の部位による組織の違いは見出せない。

## (2) 組成分析結果と含有組成比

図 6 の SEM 観察と同時にを行った、この視野内の酸化物の平均成分分析の結果を表 1 に示した。この視野の広さはおよそ  $0.5\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$  である。表 1 の最上段のアルファベット大文字は瓦の部位を示し、下付の添字 top は瓦の表面部を、btm は瓦の裏面部を示している。表 2 は表 1 の値の計算根拠となった、含有元素の成分比の平均値である。表 1 から分かるように瓦の部位による組成の違いは、分析結果からもないと言える。瓦の表面と裏面の

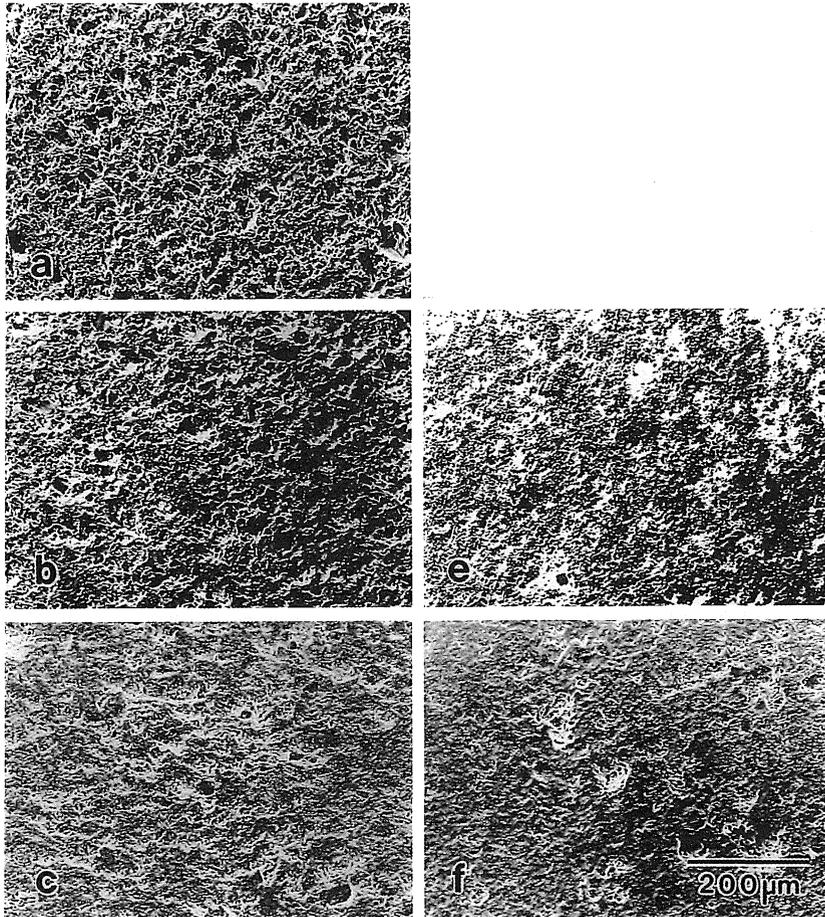


図 6 1220°C 焼成試料の SEM 像。a, b, c, e, f はそれぞれ部位 A, B, C, E, F に対応する。

表1 1220°C 焼成試料の 0.5 mm×0.7 mm の領域から求めた元素分析結果に基づく含有酸化物の組成比 (wt.%). Ave は平均値

	A <sub>top</sub>	A <sub>btm</sub>	B <sub>top</sub>	B <sub>btm</sub>	C
SiO <sub>2</sub>	76.1±1.2	76.3	73.4±0.6	76.6±1.1	75.7±0.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.5±0.6	16.1	16.3±0.3	16.4±0.5	16.5±0.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.8±0.3	4.1	3.8±0.1	3.8±0.4	4.1±0.5
K <sub>2</sub> O	1.9±0.1	1.9	2.0±0.1	2.0±0.1	2.3±0.2
TiO <sub>2</sub>	0.8±0.2	0.8	0.6±0.1	0.8±0.1	0.9±0.2
NaO <sub>2</sub>	0.3±0.1	0.3	0.3±0.1	0.2±0.2	0.3±0.3

	E <sub>top</sub>	E <sub>btm</sub>	F	Ave
SiO <sub>2</sub>	77.0±2.3	76.9±0.6	77.7	76.5±3.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.2±0.4	15.7±0.4	15.5	16.0±1.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3±0.4	3.2±0.1	3.3	3.7±1.2
K <sub>2</sub> O	1.8±0.1	2.2±0.1	2.2	2.0±0.5
TiO <sub>2</sub>	0.7±0.1	0.8±0.2	0.8	0.7±0.7
NaO <sub>2</sub>	0.3±0.2	0.7±0.1	0.5	0.3±0.5

違いについても比較検討を行ったが顕著な違いはないと言ってよい。

この分析値を使って、試料の大部分を構成する石英・石英ガラス・クリストバライトなど：SiO<sub>2</sub>、ムライト：Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>、赤鉄鉱・マグヘマイトの混合物：Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、の量を見積もってみよう。SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のそれぞれの平均重量濃度は、表1より 76.5, 16.0, 3.7 wt.%である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 全てとそれに対応する SiO<sub>2</sub> はムライトして消費され、ムライトで消費された SiO<sub>2</sub> を差し引いた残りの SiO<sub>2</sub> は、石英等と仮定する。こうして重量濃度を計算し直すと SiO<sub>2</sub>、Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はそれぞれ 70.2, 22.3, 3.7 wt.%となる。

表2 元素分析結果の平均値 (at.%)

	組成 (at.%)
Si	26.2±1.0
Al	6.5±0.7
Fe	1.0±0.3
K	0.9±0.2
Ti	0.2±0.2
Na	0.2±0.3
O	64.9±0.3

### (3) 組成分布と光学顕微鏡写真との対応

SEM による成分の面分析の結果を図7に示す。Si, Al, Fe, K, Ti, Na の元素の分布状態を示している。この他に Ca, Mg, Zr, Mn などの元素が検出されることもある。

Si および Al は他の元素に比べ含有量が多く、全体的に分布しており、両成分が同時に検出されることが大部分である。しかし、Si のみが塊となって検出されるところも多い。K, Na は試料全域にわたって一様に分布している。Ca, Mg は少量ではあるがこれも広範囲

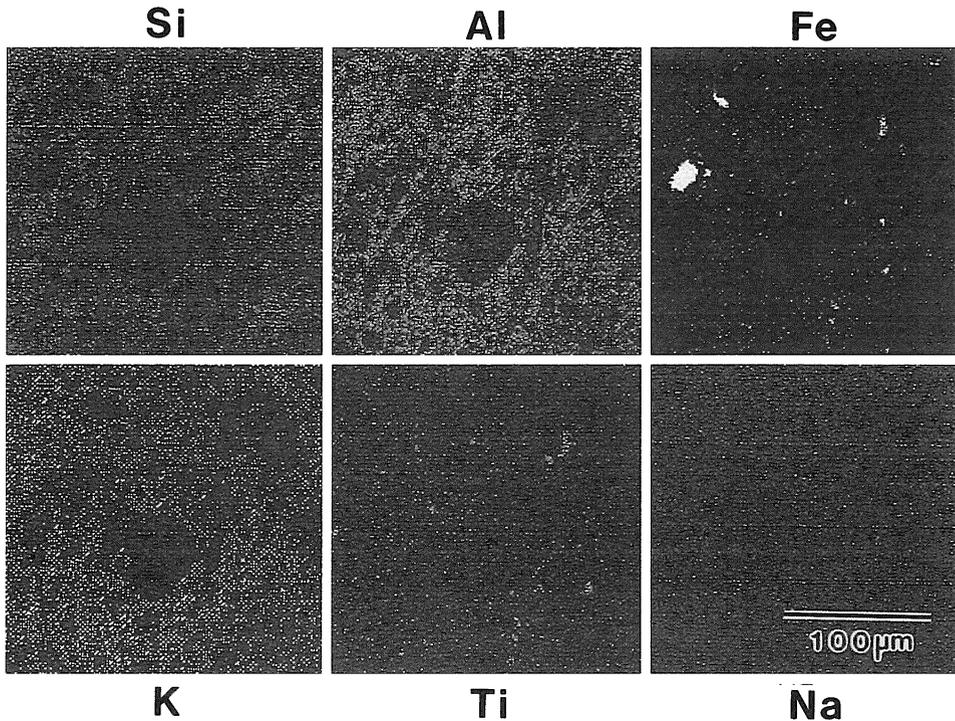


図7 1220°C 焼成試料の部位 A の面分析結果。

に分布している。Fe や Ti は局在して検出される。Fe のみが局在することはあるが、Ti のみでは局在せず Fe が同時に検出される。

面分析の結果を光学顕微鏡像と対応させると次のようになる。Si と Al と O のみが検出される部分は、茶色であり試料の大部分を占める。Si と O のみが検出される部分は、図 5 中に点在する白く光った透明部、乳白色部、虹色部に対応する。Fe と O のみ、あるいは Fe と Ti と O のみ、が検出される部分は、試料に点在する赤や黒の褐色部およびその中間色の部分に対応する。黒褐色から赤褐色に近づくにつれて Ti の含有量が増加する。その他、Mn, Zr, Ca 等の局在が見られる場合があるが、これらの光学顕微鏡写真との対応は不明である。

#### (4) 主要鉱物の SEM 像と細孔

面分析で Si と Al と O が同時に検出される部分の SEM 像とその拡大像を図 8a, 8b, 8c と図 8d, 8e, 8f で示す。図 8a の中央部の拡大 SEM 像が図 8b, 8c である。図 8d の中央部の拡大 SEM 像が図 8e, 8f である。ここに示した形状を有する領域は瓦試料の大部分を占めており、構成成分はムライトと  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$  石英・クリストバライト・石英ガラスなど) と考えられる。凹凸の激しい複雑な三次元の形状である。表面にはいびつな細孔が多く見

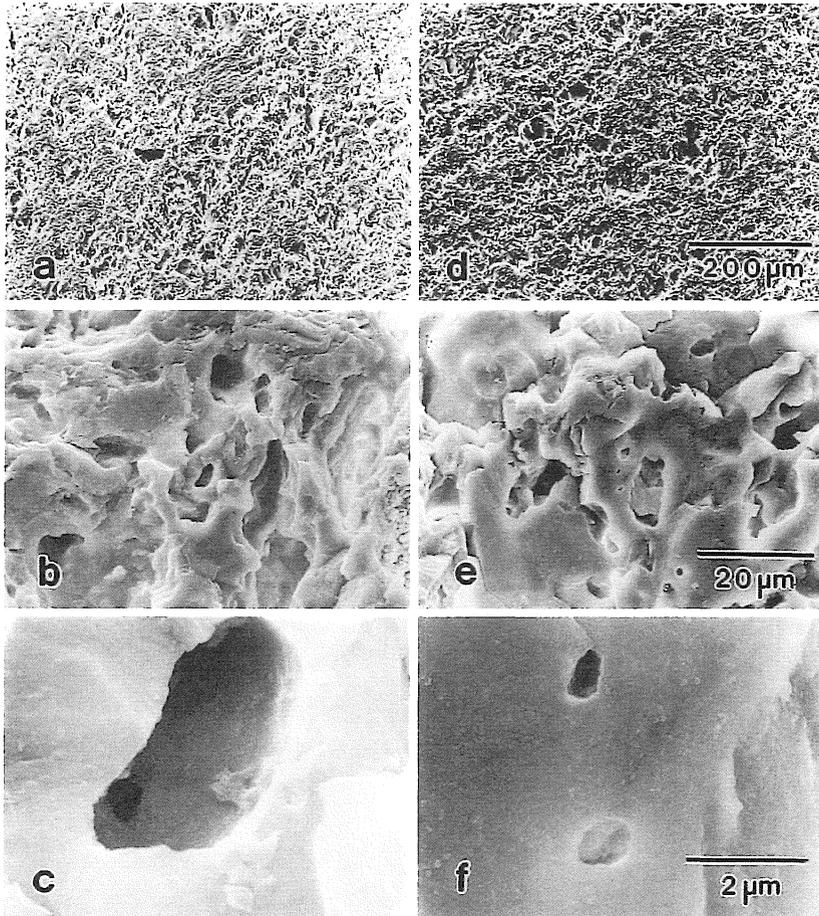


図8 1220°C 焼成試料の SEM 像。b, c は a の中央部の拡大 SEM 像であり、e, f は d の中央部の拡大 SEM 像である。

出される。細孔の大きさは比較的大きいが、小さいものでは直径約  $1\ \mu\text{m}$  のものまで存在する。この細孔は開気孔であると思われる。また、観察面の凹凸から推察すると数  $10\ \mu\text{m}$  以上の孔あるいは隙間が存在すると思われる。

図 9a, 9b, 9c, 9d はこの視野での分析結果が Si と O で 90 wt.% を越える部分の SEM 像である。図 9a, 9c は  $\text{SiO}_2$  の含有率が 99 wt.%、図 9b は 90 wt.% で他に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が含まれている。図 9d の  $\text{SiO}_2$  含有率は 93 wt.% であり他に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{K}_2\text{O}$  が含まれている。 $\text{SiO}_2$  主成分の領域は、表面がなめらかで平らである。このような領域には直径が約  $0.1\sim 2\ \mu\text{m}$  の比較的小さい細孔が見出される。細孔の形状は円形に近いものが多い。光学顕微鏡写真では、図 5b 中の矢印で示した部分のように、白く光って透明に観察される。この部分に見られる細孔は閉気孔であると思われる。

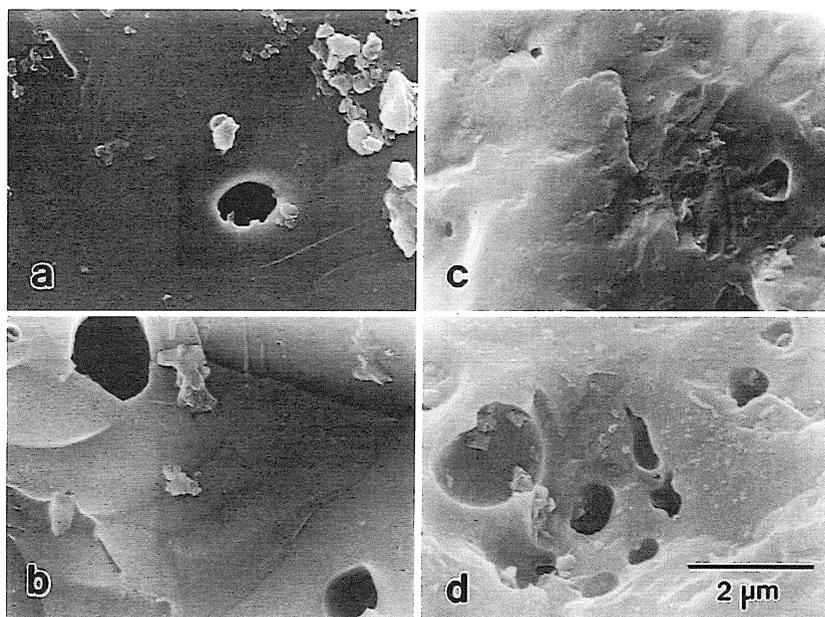


図9 1220°C 焼成試料の SEM 像。

$\text{SiO}_2$  の含有率が 90 wt.% 以上であっても表面がでこぼこしている場合にはこのような孔は見られない。このような場所は光学顕微鏡では図 5a 中の矢印で示した部分の様に虹色に観察される。

#### (5) 微量鉍物の SEM 像

面分析の結果、Fe と O のみが検出される部分の SEM 像を図 10a, 10b, 10c に示す。細孔はなく多数の隙間を持ったサンゴ状であり、周囲の物質から遊離して検出される。したがって Fe, O のみ検出される部分は焼成反応による組成元素のしみ出しは見受けられない。光学顕微鏡写真では、図 5 の随所に見られる黒褐色部分と対応している。図 10c は図 10b の中央部分の拡大 SEM 像である。

Fe と Ti と O のみが検出される部分の SEM 像を図 11a, 11b に示す。この部分に細孔はない。光学顕微鏡写真では赤褐色部分に対応する。Ti が多いほど赤色が増す。

Zr と O あるいは Mn と O が多量に検出される部分も希に存在する。

#### (6) 見かけの比重の概算

焼成後の瓦の比重を検討してみよう。(2)で検討したように、試料の大部分を構成する  $\alpha$ -石英・石英ガラス・クリストバライトなど： $\text{SiO}_2$ 、ムライト： $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 、赤鉄鉍・マグヘマイトの混合物： $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の重量比は 70.2, 22.3, 3.7 wt.% である。これらの物質の比重をそれぞれ 2.4 (石英 2.7・クリストバライト 2.3・石英ガラス 2.0~2.3), 3.2, 5.1 (赤鉄

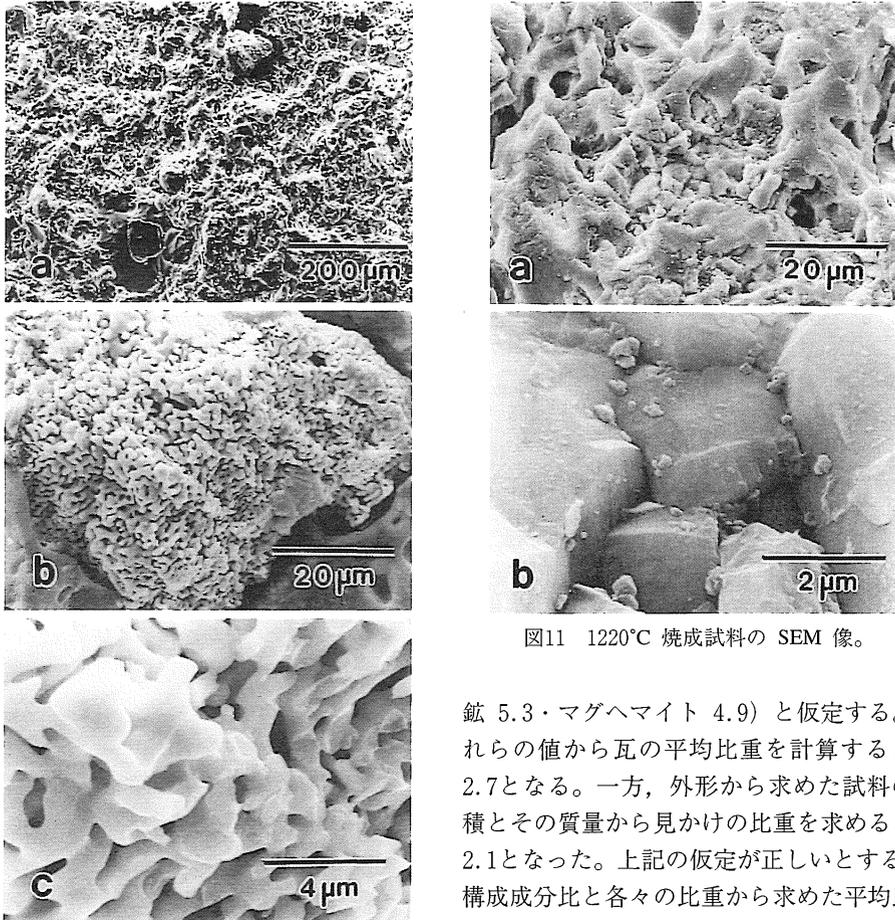


図10 1220°C 焼成試料の SEM 像。

図11 1220°C 焼成試料の SEM 像。

鉍 5.3・マグヘマイト 4.9) と仮定する。これらの値から瓦の平均比重を計算すると約 2.7 となる。一方、外形から求めた試料の体積とその質量から見かけの比重を求めると、2.1 となった。上記の仮定が正しいとすると、構成成分比と各々の比重から求めた平均比重 2.7 と見かけの比重 2.1 の差は細孔や隙間のつくる瓦中の空間によると考えられる。この場合、空間の瓦全体に占める割合は約 22% となる。これまでに水銀法で測定されたこの割合はおおよそ 14% である<sup>5)</sup>。この差は水銀法による測定が 7.5 μm 以下 0.01 μm 以上の空隙に対し行われ、それ以上の大きな孔や隙間に対しては測定されていないことによるのではないかと考えられる。

#### 4. ま と め

研究の対象とした粘土瓦の主成分は焼成前がカオリナイト ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) と  $\alpha$  石英であり、1220°C の焼成後がムライト ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) と  $\alpha$  石英とクリストバライトである。500°C 加熱処理ではこの焼成反応はまだ起こらない。

瓦試料の広い領域に分布する少量含有物として、K, Na, Ca, Mg が検出される。局所的な

含有物として、Fe, Ti, Mn, Zr を主成分とする鉱物が含まれている。

焼成前には層状の組織が全体的に見られるが隙間や細孔は見出せない。層状組織は成形時の応力方向を示すと思われる。一方、焼成後の試料の組織には層状構造は認められない。

焼成後のムライトは細孔や隙間の多いざらざらした組織を示す。三次元的な複雑な構造で、差し渡しが数 10  $\mu\text{m}$  から約 1  $\mu\text{m}$  の隙間や細孔が多く観察される。しかし、さらに大きなサイズの隙間もあると思われる。ムライト中の細孔は閉気孔ではなく開気孔であろう。SiO<sub>2</sub> 部分のはつべりしており、直径約 2  $\mu\text{m}$  から約 0.1  $\mu\text{m}$  の細孔が多い。この場合閉気孔と思われる。

また、焼成反応で放出される多量の水分が瓦中の隙間や細孔の構造を決定する一つの要因であろう。

瓦は全体として約22%が隙間や細孔による空間である。

謝辞：この研究は平成八年度島根大学工科系学部支援事業共同研究助成事業として、財団法人しまね技術振興協会からの援助を受けて行われた。資金援助に感謝の意を表す。

#### 参 考 文 献

- 1) 大西亜城, 酒井禮男, 長野和秀, 若槻和郎, 山根康嗣: 石州瓦の耐寒性に関する研究 昭和52年度技術開発研究費助成事業成果普及講習会テキスト「粘土瓦の高級化に関する研究」中小企業庁 79-92 (1978).
- 2) 石飛 裕, 永島晴夫, 長野和秀, 若槻和郎, 大西亜城: 石州瓦の耐寒性に関する研究—粘土瓦の凍害発生機構— 島根県立工業技術センター研究報告 16 176-183 (1979).
- 3) 塩村隆信, 若槻和郎, 長野和秀, 永島晴夫, 大西亜城: 石州瓦坏土の粒度組成と素地性状の相関 島根県立工業技術センター研究報告 21 65-69 (1984).
- 4) 永島晴夫: 石州瓦の耐凍害性と細孔分布との関係について 島根県立工業技術センター研究報告 17 62-68 (1980).
- 5) 塩村隆信 石州瓦の耐寒性および細孔分布と坏土の粒度組成の相関 島根県立工業技術センター研究報告 23 12-15 (1986).
- 6) 塩村隆信, 川谷芳弘, 村上鋭雄, 土井満廣 フライアッシュを配合した石州瓦の試作 島根県立工業技術センター研究報告 33 19-26 (1996).
- 7) 塩村隆信, 井上多津男, 野田修司 フライアッシュを配合した石州瓦の組織観察 島根県立工業技術センター研究報告 33 23-26 (1996).
- 8) H. Schneider, K. Okada, J. K. Pask: (Mullite and Mullite Ceramics, 1994, J. Wiley).
- 9) S. Somya, R. F. Davis, J. A. Pask: (MULLITE AND MULLITE MATRIX COMPOSITES, 990 Am. Ceramic Soc).
- 10) N. Yamamoto, K. Tsuda, K. Yagi: J. Phys. Soc. Jpn. 57 1352 (1988).
- 11) C. Kaito, R. Shoji, Y. Saito, T. Naiki: HREM STUDIES ON THE STRUCTURE OF TYPICAL GLASS PREPARED BY VARIOUS METHODS (1986) Proc. XIth Int. Cong. on Elec-tron Microscopy, Kyoto.
- 12) Y. Saito, C. Kaito, K. Nishio, T. Naiki: STRUCTURE OF SILICON OXIDE FILMS PREPARED BY VACUUM DEPOSITION Appl. Surf. Sci. 22/23 613-620 (1985).
- 13) 日本電子顕微鏡学会関東支部編: (先端材料評価のための電子顕微鏡技法 184-187 1991 朝倉書店).