

粘土瓦の促進耐候性試験法の研究

伊藤 征幸 星 幸二 大野 昌彦

Method of Accelerated Weathering Test for the Roofing Tile

by

Tatsuyuki ITO, Koji HOSHI and Masahiko ONO

粘土瓦は耐久性のある屋根材であるが、近年、酸性雨や海塩粒子などが原因と考えられる変色等が新たな課題となって来た。そこで、粘土瓦の耐候性を向上させる目的で、無彩色系及び有彩色系釉薬瓦について促進耐候性試験法を検討した結果、pH3.0酸性雨試験は、JASO規格の酸性雨サイクル試験と同等程度の変色度が再現できた。PH3.0酸性雨試験と塩水試験は施工後約10年前後の経年変色が再現でき、促進試験法として有効であることが分った。また、pH1.0酸性雨試験は、一部の色種の釉薬は色差 (ΔE^*ab) が別の色系統になるまで変色し、試験条件としては自然と比較して苛酷な条件である。この原因は全国の平均的な酸性度pH4.8より10'倍程度の酸濃度のためである。無彩色系釉や青緑色及び青銅色などの有彩色系釉の瓦は変色度が低く耐候性に優れていることが分った。また、一部の有彩色系釉の瓦で変色度が高くやや劣っていることも分った。

1. まえがき

愛知県高浜市、碧南市及びその周辺地域で生産されている粘土瓦は年間約7億枚を超える生産量で、全国生産量の約50%強のシェアを占めている。また、戸建て住宅の屋根材に粘土瓦が占める割合は約45%強となっている。これは、粘土瓦は歴史も古く信頼性のある屋根材であると評価されているためである。しかし、近年になって酸性雨や海塩粒子などが原因と考えられる変色等の新たな課題が生じてきた。

そこで、粘土瓦の耐候性を評価するために、現在業界で生産している代表的な色種の釉薬瓦と開発中のいぶし銀色、銀黒色及びマットブラック色3種類の無彩色系釉薬瓦について、酸性雨及び海塩粒子等が釉薬瓦に及ぼす変色などの影響を短期間で再現させるための耐候性試験法を検討した。

なお、この3種類の色種は無鉛釉で開発途中であるが、この研究で使用した試験体は業界の実操業炉により約2万枚製造実験した試作瓦から無作為にサンプリングしたものである。また、この色種の釉薬瓦が三河地区で生産されている割合は約75%以上を占めているため無鉛化が行われれば労働安全衛生及び環境対策として大きな意義がある。

2. 実験方法

2.1 瓦用釉薬の化学組成

現在、三河地区で生産されている無彩色及び有彩色系の釉薬瓦と現在開発中のいぶし銀色、銀黒色及びマットブラック色3種類の無彩色系釉薬瓦を収集し、理学電機工業製蛍光X線分析装置 (RIX1000) により代表的な色種について釉表面の B_2O_3 以外の化学組成を測定した。

2.2 促進耐候性試験用試料の調製

収集した瓦から約 $W55 \times L110mm$ に切断し切断面及び瓦裏面をシリコンシーラントにより封緘処理¹⁾を施し試験体とした。

2.3 促進耐候性試験

2.3.1 酸性雨試験

酸性雨による変色を再現させる促進試験は、(財)自動車技術会のJASO規格²⁾で採用されている酸性雨サイクル

表1 色差 (ΔE^*ab) の程度

色差の程度の評語	ΔE^*ab
きわめてわずかに異なる (trace)	0 ~ 0.5
わずかに異なる (slight)	0.5 ~ 1.5
感知し得るほど異なる (noticeable)	1.5 ~ 3.0
著しく異なる (appreciable)	3.0 ~ 6.0
きわめて著しく異なる (much)	6.0 ~ 12.0
別の色系統になる (very much)	12.0 以上

表2 試験溶液

〔5%塩水+硝酸+硫酸〕	
5%中性塩化ナトリウム溶液	
(NaCl)(pH7)	10ℓ
硝酸 (HNO ₃)	12ml
硫酸 (H ₂ SO ₄)	17.3ml
↓	
10%水酸化ナトリウム (NaCl) 溶液317gを用いて	
pH3.5に調整	

表3 サイクル条件

試験項目	条件・時間
酸性雨溶液噴霧 (ミスト)	35±1℃ 2h
乾 燥	60±1℃ 20~30%RH 4h
湿 潤	50±1℃ 95%RH 2h

試験溶液を参考にして、超純水を硝酸・硫酸混合溶液（硝酸12ml、硫酸17.3mlを超純水1000mlに希釈）によりpH1.0及びpH3.0に調整して、酸性雨試験溶液とした。試験は、試験体の長さ方向約1/2を軟質PVC製フィルムで封緘処理¹⁾し、試験溶液中に封緘処理を施してない部分を浸漬し密封後、室温にて7日間放置した。試験終了後の試験体を洗浄・乾燥した後に変色度を目視観察及び日本電色製測色色差計（MODEL 1001DP）でn-d法により測定し耐候性を評価した。

変色の尺度として、「色の表示方法-L*a*b*表色系及びL*u*v*表色系」（JIS Z 8729）では、明度差（以下

ΔL*）と色差（以下ΔE*ab）で表示する。この色差の程度の評価はNBS（National Bureau of Standards）単位として規定されており、感覚的な色の差と良く対応するとされている。このNBS単位は表1のとおりである。ΔL*はプラス方向に変化すれば白色化を、マイナス方向に変化すれば黒色化したことを意味する。ΔE*abは次式により与えられる。

$$\Delta E^*ab = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

従って、ΔE*abは常に正数で与えられる。数値が大きいほど基準色と知覚色（被測定色）の差が大きいことを意味する。

2.3.2 塩水試験

海塩粒子による変色を再現させる塩水試験溶液は、塩化ナトリウム（試薬一級）15%溶液を調製し、硫酸（試薬一級）によりpH3.5とした。試験方法、時間及び評価は2.3.1項と同様にした。

2.3.3 酸性雨サイクル試験

複合環境試験装置による酸性雨サイクル試験は、JASO規格で規定されており、表2及び表3に示す試験溶液及びサイクル条件により行った。試験サイクルは、100サイクルとした。試験終了後の評価は2.3.1項と同様にした。JASO規格では、鋼板や塗装鋼板については、45サイクルが沖縄暴露の1年分に一致するとされている²⁾。従って、100サイクルは沖縄暴露の約2年3ヶ月に相当する。

表4 無彩色系釉の化学組成

釉薬種類	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	CaO	MgO	MnO	SrO	BaO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃
いぶし銀色A	36.4	11.2	2.03	4.19	12.7	0.74	0.62	19.1	—	—	11.9	—	1.16	—
いぶし銀色B	33.1	9.30	2.77	4.59	11.9	0.84	0.90	20.7	—	—	11.7	1.09	1.84	—
いぶし銀色C	37.1	10.2	3.15	6.21	7.81	3.93	0.54	25.4	1.29	2.39	—	0.50	1.09	—
いぶし銀色D	36.1	9.90	3.17	4.07	8.29	6.35	0.49	25.7	1.37	2.45	—	0.65	1.07	—
銀黒色A	41.3	11.8	2.18	5.15	4.62	0.20	0.37	22.1	—	—	11.4	—	0.88	—
銀黒色B	45.8	16.5	5.34	2.57	2.12	2.85	0.45	18.9	1.09	2.05	—	1.14	1.05	—
マットブラック色A	35.0	18.7	7.69	1.97	—	6.76	5.15	6.66	—	4.72	11.4	—	0.65	0.79
マットブラック色B	40.8	18.0	7.13	0.12	—	5.89	5.23	4.98	—	3.48	11.2	0.72	0.63	0.57
マットブラック色C	44.8	13.8	6.58	0.84	—	8.23	0.70	9.41	0.36	12.7	—	0.75	0.69	0.61

表5 有彩色系釉の化学組成

釉薬種類	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	CaO	MgO	MnO	BaO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	CuO	CoO	NiO	P ₂ O ₅
マットグリーン色A	56.3	7.15	0.68	5.20	—	20.10	2.47	—	—	—	2.47	2.93	—	3.20	—	—	—
アイビーグリーン色A	54.8	9.42	1.22	10.70	—	4.35	—	—	6.62	—	5.29	4.19	—	2.56	—	—	—
アイビーグリーン色B	50.1	8.43	0.99	8.20	—	6.40	0.53	—	1.32	14.3	1.88	3.30	—	3.41	—	—	—
ハイシルバー色A	66.3	8.84	0.89	0.50	—	12.9	0.67	0.55	—	—	3.02	4.73	0.71	—	0.32	0.20	—
ハイシルバー色B	60.8	8.68	0.94	—	—	15.1	0.38	0.47	3.38	—	5.41	3.19	0.66	—	0.64	0.22	—
イラボ色A	60.7	11.5	4.08	0.05	—	3.73	—	2.73	1.40	6.31	3.65	4.25	—	—	—	—	—
青緑色A	68.4	9.65	0.31	0.07	—	8.22	0.29	—	0.54	—	4.26	4.61	—	3.12	—	—	—
青緑色B	60.9	11.1	0.11	0.02	—	7.73	0.95	—	—	—	12.0	2.19	—	1.91	0.76	—	—
青銅色B	68.4	9.65	0.31	0.07	—	8.22	0.29	—	0.54	—	4.26	4.61	—	3.12	0.31	—	—
マリンプール色A	49.0	16.0	0.25	1.07	3.83	7.19	6.19	—	—	12.9	1.19	1.29	—	—	0.13	—	0.93

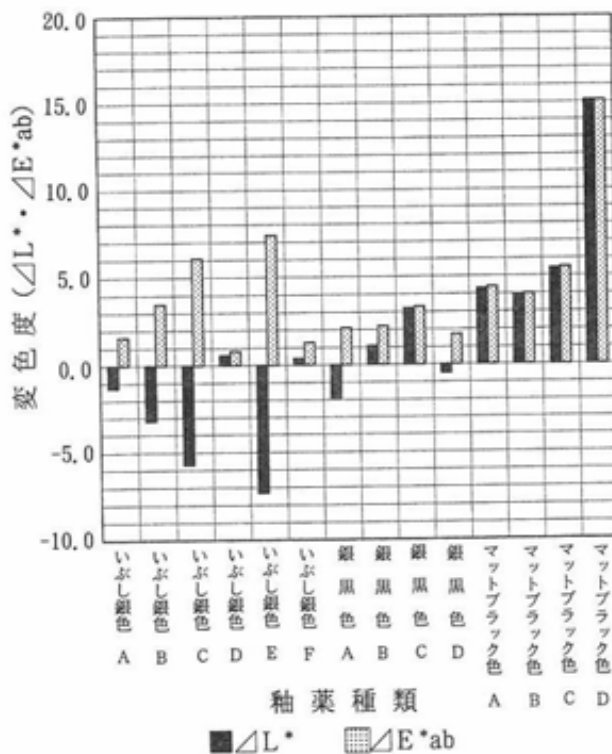


図1 無彩色系釉のpH1.0酸性雨試験変色度

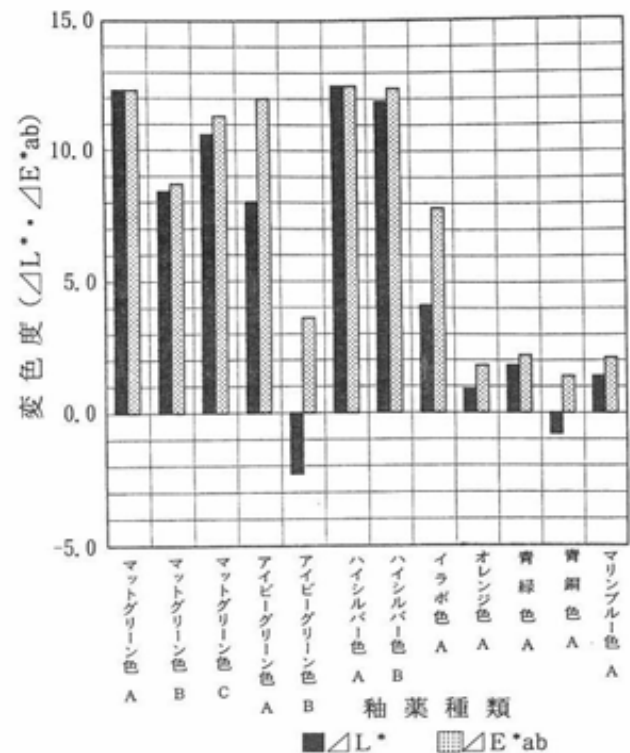


図2 有彩色系釉のpH1.0酸性雨試験変色度

3. 実験結果及び考察

3.1 釉表面の化学組成

収集した釉薬瓦の代表的な無彩色及び有彩色系釉の蛍光X線分析法による B_2O_3 以外の化学組成を表4及び表5に示す。

無彩色系のいぶし銀色A、B、銀黒色A、マットブラック色A、Bと全ての有彩色系は現在生産されている釉薬瓦である。また、上述の無彩色系とマットグリーン色A、アイビーグリーン色A、ハイルバー色、青緑色及び青銅色以外の有彩色系は有鉛釉である。

いぶし銀色C、D、銀黒色B及びマットブラック色Cは現在業界が開発中の無鉛釉である。特長は塩基性成分の PbO を CaO 、 BaO 及び SrO などに置換していることである。

3.2 促進耐候性試験

3.2.1 酸性雨試験

pH1.0酸性雨試験結果を無彩色系釉については図1及び表6に、有彩色系釉については図2及び表7に示す。無彩色系釉は、いぶし銀色A、B、C、E、銀黒色A及びDは ΔL^* はマイナス方向であり黒色化している。それ以外はプラス方向で白色化している。特に、マットブラッ

表6 無彩色系釉の促進耐候性試験変色度

釉薬種類	pH1.0酸性雨試験		pH3.0酸性雨試験		塩水試験		酸性雨サイクル試験	
	ΔL^*	ΔE^*ab	ΔL^*	ΔE^*ab	ΔL^*	ΔE^*ab	ΔL^*	ΔE^*ab
いぶし銀色 A	-1.3	1.6	-1.2	1.5	-1.3	1.6	-0.8	1.6
いぶし銀色 B	-3.2	3.5	-0.8	1.1	-3.2	3.5	-2.7	2.8
いぶし銀色 C	-5.7	6.1	1.9	2.5	1.8	2.2	-2.6	3.0
いぶし銀色 D	0.6	0.8	0.0	1.6	-1.0	1.0	-1.3	1.8
いぶし銀色 E	-7.3	7.4	0.8	0.8	0.0	0.4	-1.0	1.1
いぶし銀色 F	0.4	1.3	1.6	1.9	0.3	1.6	1.8	2.1
銀黒色 A	-1.9	2.1	0.4	1.2	0.4	0.8	0.7	1.2
銀黒色 B	1.1	2.2	-0.5	0.7	0.4	0.6	0.5	0.6
銀黒色 C	3.2	3.3	1.6	1.9	0.3	1.6	1.8	2.1
銀黒色 D	-0.5	1.7	-0.6	1.1	0.4	0.5	0.0	0.8
マットブラック色 A	4.3	4.4	-0.9	1.0	-0.5	0.7	0.3	0.4
マットブラック色 B	3.9	4.0	-1.6	2.0	-0.5	0.3	2.3	2.4
マットブラック色 C	5.4	5.5	0.0	0.4	0.0	0.9	0.1	0.9
マットブラック色 D	15.1	15.1	-2.2	2.7	-0.9	1.1	-0.6	0.9

表7 有彩色系釉の促進耐候性試験変色度

釉薬種類	pH1.0酸性雨試験		pH3.0酸性雨試験		塩水試験		酸性雨サイクル試験	
	ΔL^*	ΔE^*ab	ΔL^*	ΔE^*ab	ΔL^*	ΔE^*ab	ΔL^*	ΔE^*ab
マットグリーン色 A	12.3	12.3	5.9	6.2	5.3	7.8	-0.7	3.3
マットグリーン色 B	8.4	8.7	6.3	6.8	4.6	7.8	0.0	0.4
マットグリーン色 C	10.6	11.3	8.9	11.3	6.0	7.3	2.5	2.6
アイビーグリーン色 A	8.0	12.0	-1.9	8.9	5.2	8.7	-2.7	7.1
アイビーグリーン色 B	-2.3	3.6	-0.1	0.7	-1.5	2.1	-1.5	2.0
ハイシルバー色 A	12.5	12.5	2.0	2.3	1.4	2.0	1.8	2.4
ハイシルバー色 B	11.9	12.4	2.1	2.4	1.1	1.7	1.4	2.0
イラボ色 A	4.1	7.8	1.8	2.0	2.1	2.9	2.5	2.6
オレンジ色 A	0.9	1.8	0.2	0.7	0.3	0.7	1.6	2.2
青緑色 A	1.8	2.2	0.6	0.6	0.4	0.6	0.4	0.6
青銅色 A	-0.8	1.4	0.6	1.4	0.6	1.2	0.5	1.1
マリンブルー色 A	1.4	2.1	0.8	0.9	0.5	0.6	0.5	0.6

ク色Dの ΔL^* は15.1を示している。一方、大部分の無彩色系釉の ΔE^*ab は「きわめて著しく異なる」の6.0～12.0の間位である8.0以下であるが、マットブラック色Dは「別の色系統になる」の12以上の数値を示している。

また、有彩色系釉はアイビーグリーン色B及び青銅色A以外は ΔL^* はプラス方向であり、白色方向に変色している。特に、マットグリーン色A、B、C、アイビーグリーン色B、及びハイシルバー色は8以上と白色化が進んでおり、 ΔE^*ab は「きわめて著しく異なる」の6.0

～12.0、若しくは「別の色系統になる」の12以上である。一方、オレンジ色A、青緑色A、青銅色A及びマリンブルー色Aの ΔE^*ab は「感知し得るほどに異なる」の上限値3.0以下で変色度は低い。

ΔE^*ab が高い数値を示しているマットブラック色D、マットグリーン色A及びハイシルバー色A、Bは塩基性成分のRO成分にCaOを多量に使用していることに起因していると思われる。

pH3.0酸性雨試験結果を無彩色系釉については図3及び表6に、有彩色系釉については図4及び表7に示す。

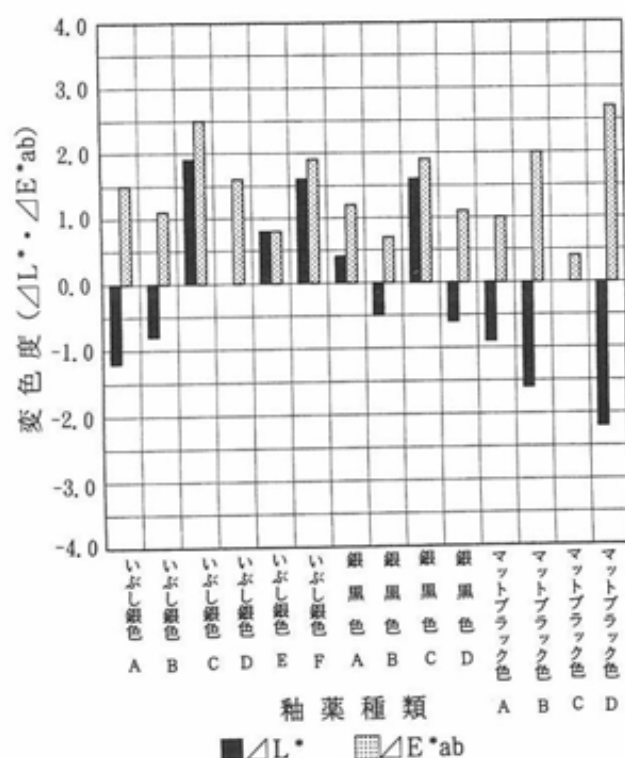


図3 無彩色系釉のpH3.0酸性雨試験変色度

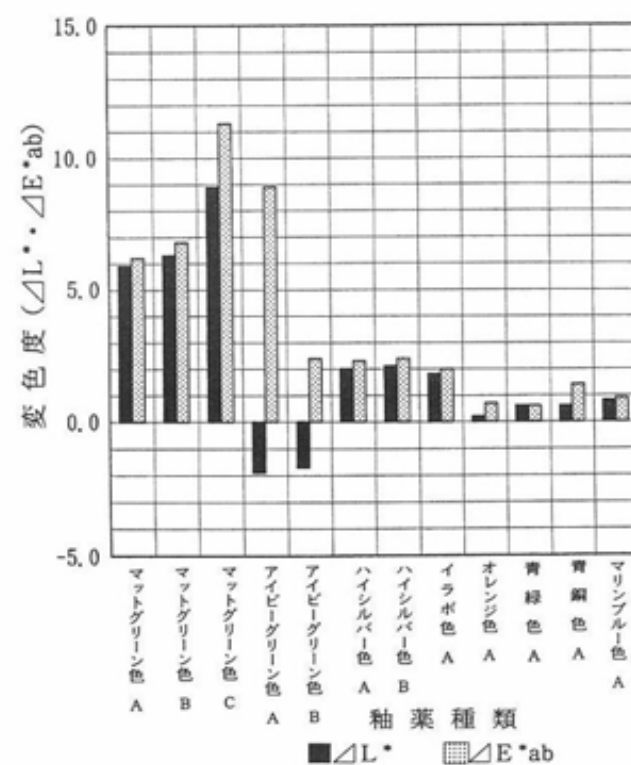


図4 有彩色系釉のpH3.0酸性雨試験変色度

pH1.0酸性雨試験結果と異なり、無彩色系釉の ΔL^* は試験前の基準値に近い明度になっている。 ΔE^*ab も「感知し得るほどに異なる」の上限値3.0以下であり、マットブラック色Dは「きわめてわずかに異なる」の上限値0.5以下と変色度は低くなっている。しかし、有彩色系釉ではマットグリーン色及びアイビーグリーン色Aの ΔE^*ab は「きわめて著しく異なる」の6.0~12.0であり、施工後の経年変色と同程度の変色状況であった。

このことから、pH3.0酸性雨試験は施工後、約10年前後の経年変色と同程度の変色が再現でき促進試験として活用できることが分った。また、無彩色系釉やオレンジ、青緑、青銅及びマリンドブルー色等の有彩色系釉は変色度が低く耐候性に優れていることが分った。

しかし、無彩色系釉については、施工後の経年変色をした事例は少なく、特殊な事例でもTVアンテナ等の鉄製支柱が外的原因で起きる濃紫色の変色などであり、マットブラック色Dなどのような白色化した事例はない。また、筆者らの経験では施工後のいぶし銀色釉葉瓦の変色は、注意して見ると黒色化方向に変色しており、製造直後のいぶし銀色釉特有の「冴え」が無くなっていると感じる程度で、マットグリーン色やハイシルバー色釉など有彩色釉の白色方向への変色はない。これらの事例から、pH1.0酸性雨試験は変色の程度が大幅に異なり促進試験としては苛酷な条件である。

それは酸性雨の平均的な酸性度はpH4.8²⁾であり、pH1.0は10⁴倍程度の酸濃度となる条件のためと考えられる。

3.2.2 塩水試験

塩水試験結果を無彩色系釉については図5及び表6に、有彩色系釉については図6及び表7に示す。

無彩色系及び有彩色系釉とも変色度を表す ΔL^* や ΔE^*ab は、pH3.0酸性雨試験と同程度であり、 ΔE^*ab は一部の有彩色系釉を除いて「著しく異なる」の上限値6.0以下であり、施工後約10年前後の経年変色と同程度の変色が再現でき促進試験として活用できることが分った。

3.2.3 酸性雨サイクル試験

無彩色系釉の変色度は表6に表すように ΔL^* や ΔE^*ab は、pH3.0酸性雨試験や塩水試験結果と同程度か、それ以下であった。有彩色系釉の変色度は表7に表すようにpH3.0酸性雨試験や塩水試験結果と比較した場合、マットグリーン色及びアイビーグリーン色Aの ΔL^* や ΔE^*ab は基準色との差が小さくなり変色度は低くなった。また、これ以外の有彩色系釉は、pH3.0酸性雨試験や塩水試験結果と同程度か、それ以下であった。しかし、サイクル回数100サイクルは、沖縄暴露期間に換算すると約2年3ヶ月であるが、サイクル試験期間は約33日間要するために、促進試験としては今後の検討課題である。

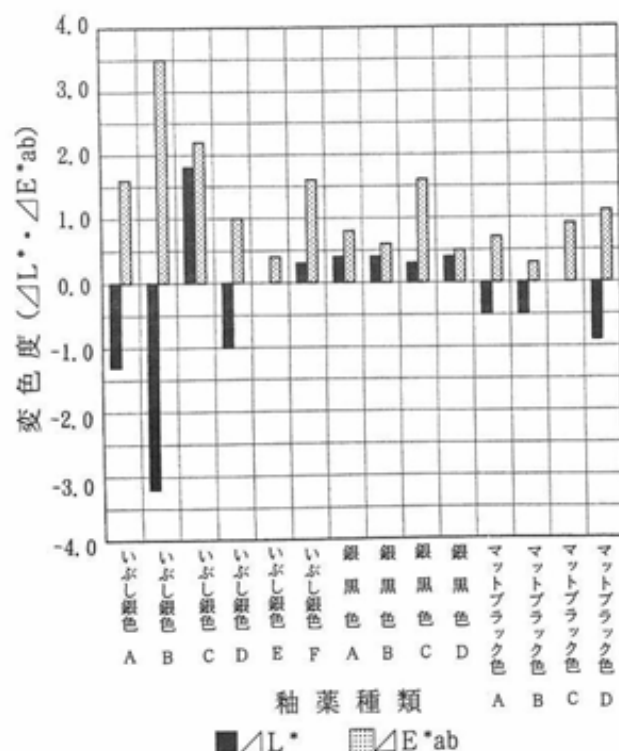


図5 無彩色系釉の塩水試験変色度

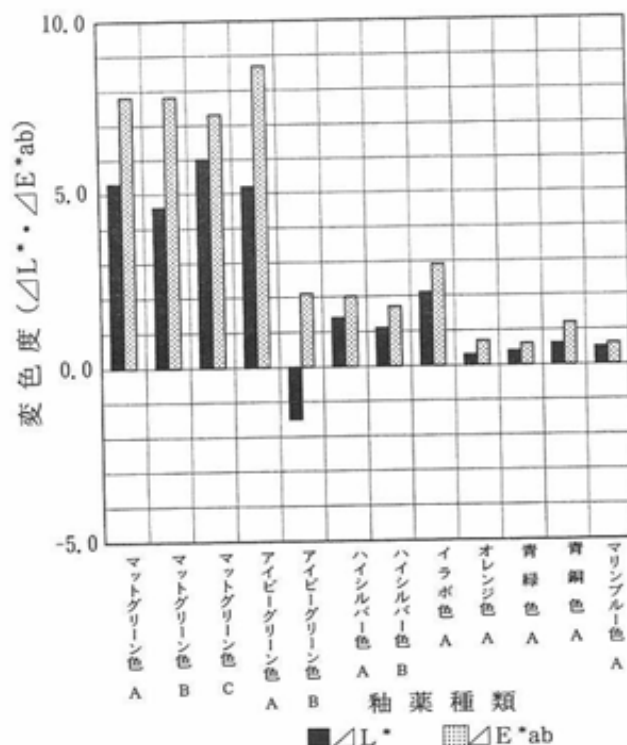


図6 有彩色系釉の塩水試験変色度

表8 施工後のマットグリーン色釉表面化学組成

釉表面部位	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CuO
正常部	56.0	7.65	0.92	5.14	0.11	19.4	1.73	2.61	2.93	3.22
変色部	62.0	9.60	1.06	5.98	0.10	11.2	0.91	2.36	3.57	2.78

表9 促進試験後釉表面化学組成

釉薬種類	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	CaO	MgO	MnO	BaO	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	CuO
いぶし銀色A 試験前	36.4	11.2	2.03	4.19	12.7	0.74	0.62	19.1	—	11.9	—	1.16	—	—
いぶし銀色A 酸性(pH1.0)	35.6	10.0	3.12	9.04	7.81	1.53	0.51	21.7	—	9.31	—	1.03	—	—
マットブラック色B 試験前	40.8	18.0	7.13	0.12	—	5.89	5.23	4.98	3.48	11.2	0.72	0.63	0.57	—
マットブラック色B 酸性(pH1.0)	46.7	11.6	8.00	0.17	—	3.61	5.92	5.11	4.04	10.6	0.50	0.56	0.65	—
マットブラック色B 酸性(pH3.0)	41.6	17.3	7.18	0.13	—	5.70	5.34	5.08	3.56	11.2	0.57	0.60	0.60	—
マットブラック色B 塩水	40.1	18.1	7.06	0.10	—	5.98	5.25	5.10	3.79	11.6	0.62	0.58	0.60	—
マットグリーン色A 試験前	56.3	—	0.68	5.20	—	20.1	2.47	—	—	—	2.47	2.93	—	3.20
マットグリーン色A 塩水	60.1	10.8	0.95	6.74	—	10.6	0.88	—	—	—	3.47	3.83	—	1.94

3.3 促進試験後の釉組成

海岸部から約500m以内にある施工後約10年以内の住宅の経年変色したマットグリーン色釉薬瓦の正常部と変色部の釉表面の化学組成を表8に示す。また、促進試験後の釉表面の化学組成を表9に示す。マットグリーン色Aは上述の変色した瓦と同一でロットが異なるものである。

経年変色したマットグリーン色釉薬瓦の変色部は、正常部と比較して塩基性RO成分のCaO、MgOと着色金属酸化物のCuOがそれぞれ11.2%、0.91%及び2.78%と含有率は減少し、逆にSiO₂、Al₂O₃などは相対的に含有率は増加している。このことから、経年変色は「塩風により海塩粒子が運ばれて瓦表面に付着し雨水に流される」の繰返しにより釉中の特定成分の溶出が起きると考えられる。

いぶし銀色釉AのpH1.0酸性雨試験後の釉組成は、試験前と比較してPbO、SiO₂、Al₂O₃及びZrO₂などは減少し、TiO₂、MnOが相対的に増加している。また、マットブラック色BのpH1.0酸性雨試験後の釉組成は、SiO₂は増加傾向となり、逆にAl₂O₃は減少している。また、着色金属酸化物の含有量は増加傾向である。

しかし、塩水試験後のマットグリーン色Aの化学組成は、表8に示した経年変色した釉表面と同様な傾向となっており、目視観察でも同様な変色状況である。

これらのことから、促進耐候性試験後の変色度と釉組成を対比して見ると ΔL^* がマイナス方向に変色していれば釉表面の着色金属酸化物等の含有率が増加して黒色化し、反対に ΔL^* がプラス方向に変色していれば釉表面の着色金属酸化物等の含有率が減少し白色化することが分った。

4. まとめ

- (1) pH3.0酸性雨試験は、JASO規格の酸性雨サイクル試験と同等程度の変色度が再現できた。
- (2) pH3.0酸性雨試験と塩水試験では施工後10年前後の経年変色と同程度の変色が再現でき試験条件として有効で、より耐候性のある瓦釉薬を開発する際の促進耐候性試験法として活用できることが分った。
- (3) 促進耐候性試験の結果、無彩色系釉や青緑及び青銅色などの有彩色系釉の瓦は変色度が低く耐候性に優れていることが分った。また、一部の有彩色系釉の瓦で変色度が高く耐候性にやや劣っていることも分った。
- (4) pH1.0酸性雨試験による変色を再現した試験ではマットブラック及びマットグリーン色は別の色系システムで変色し、試験条件としては自然と比較して苛酷な条件であることが分った。

謝 辞

釉薬瓦及び釉薬を提供下さいました愛知県陶器瓦工業組合並びに三州釉薬原料協会の組合員・協会各社に深く感謝します。

文 献

- (1) 財建材試験センター, 建築材料等耐久性に関する標準化のための調査研究総括報告書, 1991, p149~336
- (2) 須賀 蕨, 塗装工学, 28, 341~350(1993).