研究論文

いぶし瓦の変色に関する加速試験

今井敏博[*1]、清水彰子[*1]、深澤正芳[*1]、加藤裕和[*2]、中尾俊章[*3]

Investigation of Accelerated Test Regarding Discoloration of Smoked Roofing Tile

Toshihiro IMAI[*1], Akiko SHIMIZU[*1], Masayoshi FUKAZAWA[*1],
Hirokazu KATO[*2] and Toshiaki NAKAO[*3]

Mikawa Ceramic Research Institute[*1] Research Support Department[*2*3]

いぶし瓦には、経年劣化や変色を防止する目的で通常撥水剤が塗布されている。しかし、この様な瓦でも施工後に変色が起こり問題となることがある。そこで、実際に施工されるいぶし瓦について、変色しやすい瓦を判別するための加速試験法の検討を行った。その結果、研磨剤により撥水膜を除去した後、酸化溶液に浸漬する方法で、変色しやすい瓦が判別可能となった。

1. はじめに

日本三大瓦と呼称される三州瓦、石州瓦、淡路瓦のうち、三州瓦は愛知県西三河地方で生産され、その生産量は全国の 7 割を占めている。その中でもいぶし瓦は、銀色光沢のいぶし膜を形成した美観性に優れる瓦である。しかし、経年後に、いぶし膜が変色し、問題となることがある。三河窯業試験場では、これまでいぶし瓦の変色に関する様々な調査を行ってきた。その中で、様々な焼成条件等で試作したいぶし瓦を人為的に変色させ、その成分の挙動を調査した結果、変色の原因が瓦素地中の鉄化合物であることやその鉄化合物の構造が、焼成温度により変化し、変色に影響を与えていることを確認した [1)]。これらの試験には、調査を容易にするため、実際に施工される瓦とは異なる、撥水剤が塗布されていない瓦を用いた。撥水剤には、経年劣化や変色の防止等に効果があるが、施工後の瓦で変色が起こることがある。こういった状況を踏まえ、実際に施工される瓦について、変色しやすい瓦が判別可能な加速試験の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 撥水膜の除去

いぶし瓦の表面には、瓦の高温焼成工程後、プロパンガス等を導入するくん化と呼ばれる工程を経て、いぶし膜が形成されている。このくん化の過程で瓦素地中の鉄化合物が還元される。この後、溶媒に溶かした撥水剤(ケイ素系)を塗布する。撥水膜は瓦表面の保護には有効であるが、様々な原因で一部剥離したり、傷等が付いたりすることがある。そこに雨水が浸透することで変色すると考えられる。そこで、実際の変色の状況に近づけるように、様々な物理的、化学的方法で撥水膜の除去を試みた。消しゴム等でこすってみると、撥水膜といぶし膜との接着力の方が、いぶし膜と瓦素地との接着力よりも強くなっていることが分かる。よって、撥水膜を機械加工により除去しようとすると、いぶし膜まで剥がれてしまう恐れがある。**図 1** にいぶし瓦の断面の構造を示す。**表 1** に撥水膜除去に用いた手段を示す。

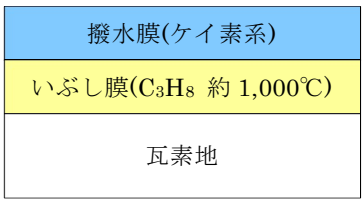

図 1　いぶし瓦の断面の構造

表 1　撥水膜除去に用いた手段

物理的方法
研磨剤(含界面活性剤)
カーボンテープ
サンドペーパー
ショットブラスト
化学的方法
界面活性剤
有機溶媒(イソプロパノール)
剥離剤(アルカリ溶液)
紫外線照射

[*1] 産業技術センター　三河窯業試験場　[*2] 共同研究支援部　計測分析室　[*3] 共同研究支援部　計測分析室（現企画連携部　企画室）

物理的方法のうち、研磨剤(含界面活性剤)については、台所用のもので界面活性剤を含有している。これをスポンジに付け、手作業による除去を行った。カーボンテープについては、貼って剥がすという行為を 2 回繰り返し、また、サンドペーパー(#80)についても、手作業による除去を行った。

化学的方法については、界面活性剤をスポンジに付け、撥水膜の除去を試みた。また、撥水剤の溶媒に使用されているイソプロパノール、レンズ加工に使用されている強アルカリ(主成分は水酸化カリウム)の剥離剤は、瓦を浸漬することにより、剥離を試みた。また、溶媒は使わず、大気環境を考慮し、紫外線照射を行った。

2.2 酸化反応による変色試験

撥水膜の除去後、酸化反応を酸化剤等で促進する変色試験を行った。大気中の汚染物質を考慮して、オゾン、アルデヒド等の様な酸化力の強い光化学オキシダントを想定した過酸化水素と、窒素酸化物、硫黄酸化物の様な酸性雨を想定した酢酸との混合溶液を選択した。

実験の手順は、まずそれぞれのいぶし瓦を 5cm 角程度に切断し、酸化剤である 3%過酸化水素水と酸性溶液である 1%酢酸の混合溶液に試験体全体を浸漬し、反応させた。浸漬時間は 24 時間とした。その他に、実際の降雨を想定して、表面に混合溶液で濡らした紙を 24 時間のせ、蓋をする等紙を乾燥させないよう素地に浸透させる試験を行った。その後、それぞれの試験体をシャーレに移し、試験体の半分程度を水に浸漬し、24 時間後取り出し、表面を観察した。

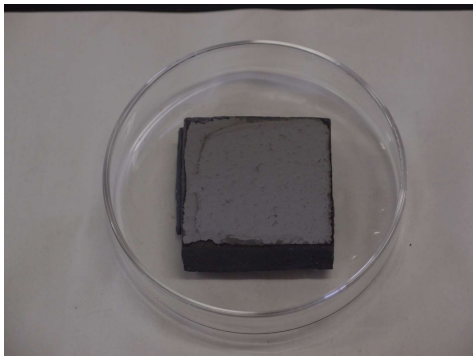

図 2　酸化反応による変色試験の様子

2.3 XPS 測定

上記試験体を更に数 mm 角に切断し、いぶし瓦の表面から内部にかけての組成分布を確認するため、X 線光電子分光装置(XPS：アルバック・ファイ社製 VersaProve Ⅱ)を用いて測定を行った。

付属のアルゴンイオン銃でスパッタリングしながら測定することで、表面から数 nm の深さ方向への構成元素の割合の情報を得た。

3. 実験結果及び考察

3.1 撥水膜の除去

撥水膜の除去の確認には、可能な場合は目視で、傷などわずかな除去で目視では確認できない場合は、変色試験にて確認した。全体を浸漬した試験体のうち、ショットブラストについては、いぶし膜まで剥がれたのを目視にて確認した。その他は、目視で確認できなかったため、変色試験の結果から判断した。変色試験の結果から判断すると、研磨剤(含界面活性剤)で研磨したものが、施工後変色した瓦に一番近い状態になったと考えられる。カーボンテープ、サンドペーパーについては、いずれも表面にムラができ、変色しない部分、逆にいぶし膜まで剥がれた部分が確認された。

化学的方法については、時間を変えて剥離を試みたが、いずれも変化はなかった。このことにより、撥水膜が比較的化学的に安定していることが確認された。

3.2 いぶし瓦の XPS 分析結果及び表面観察

図 3 に撥水膜を除去していないいぶし瓦の XPS 分析結果を示す。

ここで説明する結果は、深さ方向に炭素、鉄化合物、ケイ素化合物、アルミニウム化合物等の物質を組成分析した結果である。

X 軸は瓦の表面からの深さを示し、左方向が瓦の表面、右方向が瓦の内部となっている。また、Y 軸は各深さに対する構成元素の割合を示している。なお、鉄の原子割合については、Y 軸右側に示している。

深さ 2.2μm 位までいぶし膜の成分である炭素が主要な元素であり、瓦の内部に向かうにつれ、アルミニウム化合物やケイ素化合物等の素地由来の成分が増加していた。

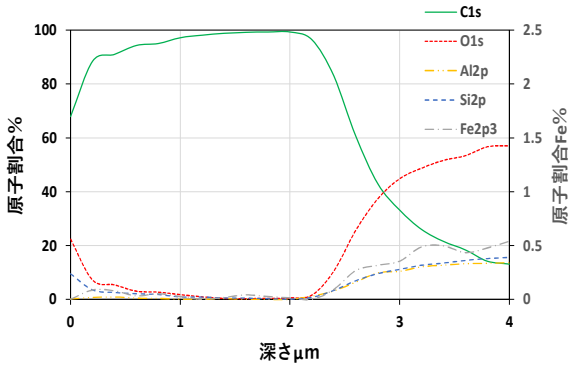

図 3　撥水膜を除去していないいぶし瓦の XPS 分析結果

図 4 に研磨剤で撥水膜を研磨後、変色させた試験体(以下試験体 A と呼ぶ)の XPS 分析結果を示す。

素地中の成分がいぶし膜中に留まらず表面に現れたことにより、表面付近で炭素成分が減少し、鉄、酸化物、

ケイ素化合物等素地の成分が増加していた。

図 5 にいぶし瓦をサンドペーパーにより研磨後、変色させた試験体の XPS 分析結果を示す。

研磨によっていぶし膜が剥がれ、図 3、図 4 に比べ、炭素成分が大幅に減少していることが確認された。

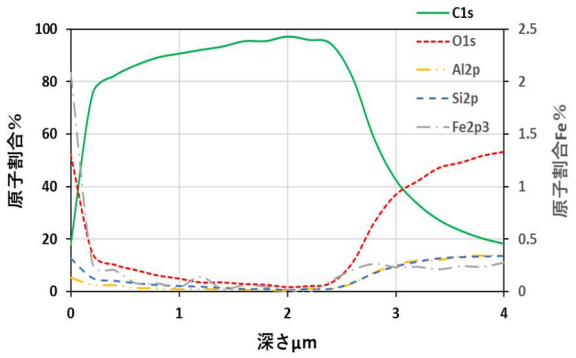

図 4　試験体 A の XPS 分析結果

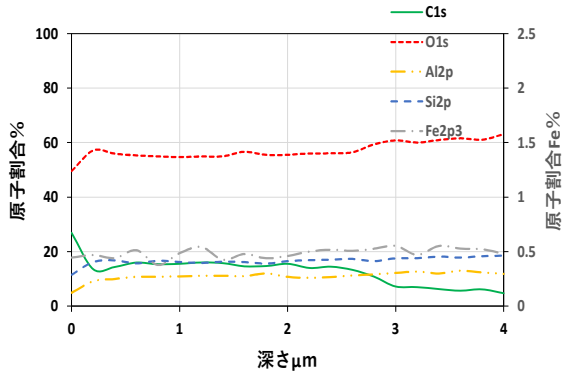

図 5　サンドペーパーで撥水膜を除去後、変色させた試験体の XPS 分析結果

図 6、**図 7** にそれぞれ、試験体 A のケイ素化合物、鉄化合物の XPS 分析結果を示す。X 軸は結合エネルギー、Y 軸は強度を示している。番号順に瓦の表面から内部の状況を示しており、番号 8 が今回測定した最深部(4μm)である。1 については、ピークの位置から撥水膜であると考えられ、このことから、撥水膜の成分が十分に残っていても、変色が起こることが確認された。その他のピークは、瓦素地の成分を示しており、いぶし膜の存在で一旦減少しているが、いぶし膜が消失する深さで再び増加している。図 7 では、瓦の表面付近に鉄化合物のチャートが確認され、変色の結果と一致している。それより内部では、目立ったピークは確認されず、素地内部の鉄化合物の割合はわずかであり、鉄化合物が集まって表面に現れてきている様子が確認された。

図 8、**図 9** に試験体 A の表面の様子を示す。拡大には、デジタルマイクロスコープ(ライカ社製 DVM5000)を使用した。倍率は 100 倍とした。変色は一様ではなく、まだらに発生しており、また、表面中心部付近より撥水剤が塗布されていない切断面に近い方がより多く変色していた。この事は、表面と併せて撥水剤の塗布されていない箇所から素地内部へ変色が進行する可能性を示唆している。

瓦は施工後、風雨にさらされ、表面に傷等がつき、漏水することがあるとともに、瓦のすきまから漏水し、裏面や側面から雨水が浸透することがある。この様子は、当試験場で依頼試験として行っている送風散水試験の様子から分かる。

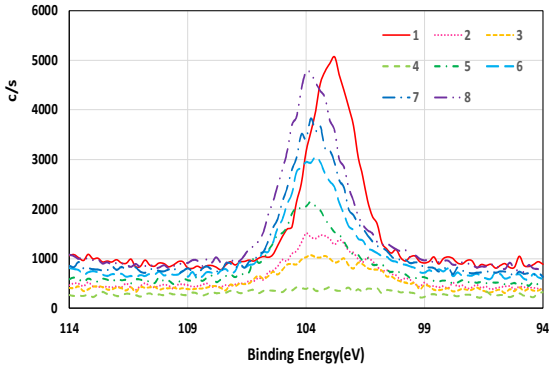

図 6　試験体 A のケイ素化合物の XPS 分析結果

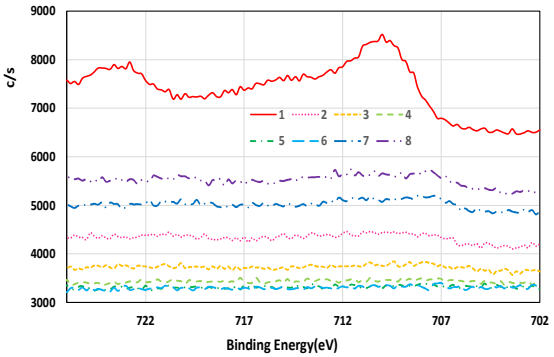

図 7　試験体 A の鉄化合物の XPS 分析結果

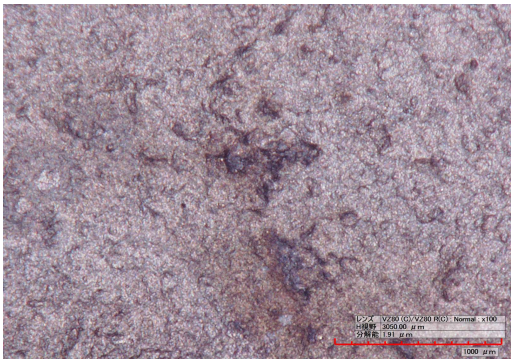

図 8　試験体 A(表面中心部付近)

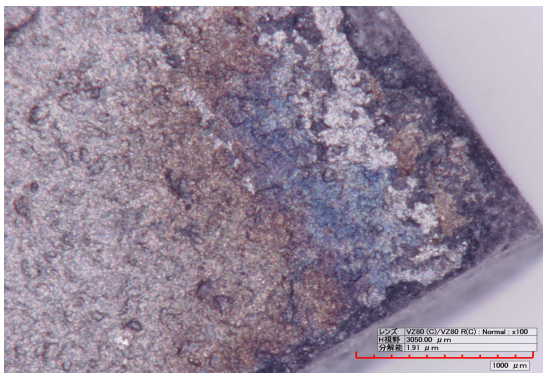

図 9　試験体 A(切断面付近)

図 10 に送風散水試験時の瓦の裏側の様子を示すが、瓦の裏側まで漏水しているのが分かる。また、いぶし瓦は、メーカーによって異なるが、今回使用した瓦は表面しか撥水剤が塗布されていない。

いぶし膜自体にも撥水作用があるが、瓦素地に凹凸があり、いぶし膜が表面を完全に覆っている訳ではない。そのため、いぶし膜がない箇所は水分を吸収しやすい状態になっており、そこから水分が素地に浸透しやすいと考えられる。

図 10　送風散水試験時の瓦の裏側の様子

図 11 に表面から混合溶液を浸透させた瓦の様子を示す。表面から混合溶液を浸透させた試験体については、溶液の多くが比較的短時間で流出した。これは、瓦素地の高い透水性によると考えられ、そして、この試験体では変色はほとんど見られなかった。

これらの理由として、試験体全体を浸漬した場合は、あらゆる面から溶液がほぼ素地全体に浸透するのに対し、表面から浸透させた場合、溶液は傷のあるところからのみ浸透する。また、溶液が素地中の通過しやすい箇所を中心に通過することによって、素地全体に浸透しなかったためと考えられる。

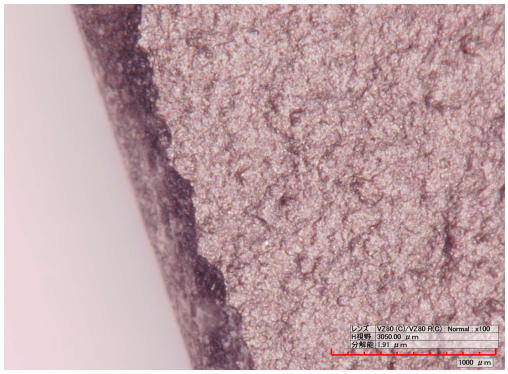

図 11　表面から混合溶液を浸透させた瓦

4. 結び

いぶし瓦に塗布されている撥水剤の除去を様々な方法で実施し、加速試験を実施した結果、研磨剤(含界面活性剤)を使い手作業により除去した後、酸化溶液に浸漬する方法で、施工後に変色した瓦に近い状態を再現することができた。そして、撥水剤は比較的化学的に安定していることが確認された。また、水分が瓦の表面から浸透したとしても、素地中の限られた箇所のみを通過し、全体に行き渡らず変色しにくいと考えられる。しかし、経年劣化に伴う瓦表面の多数の傷や撥水膜の塗布されていない面から雨水が浸透し、更に何らかの事情で瓦素地が全体的に長期間湿った状態にある場合等に滞留した水分が原因で変色が起こる可能性があると考えられる。

文献

1) 今井敏博, 深澤正芳, 山口敏弘, 加藤裕和, 中尾俊章, 村井崇章: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **9**, 54(2020)