

釉薬瓦の耐候性試験法について

山本 紀一 伊藤 征幸 松下 福三 中村 雅光*

Weather Resistant Testing Method
for Glazed Rooftile

by

Kiichi YAMAMOTO Tatsuyuki ITO Fukuzo MATSUSHITA
and Masamitsu NAKAMURA

釉薬瓦の経年変化による耐候性（退色・変色）試験方法を検討した。ハイシルバーと銀黒にウェザーメーターにより自然光の3年分に相当するカーボンアークを照射したが色差は少なかった。冬期4か月間の暴露試験の方が色差が大きい場合もあり、促進方法としてのウェザーメーターによる耐候性試験は効果的ではない。酸浸漬による耐候性試験の結果、ハイシルバーはpH 2の塩酸溶液に7日間浸漬すると色差が認められた。銀黒はpH 2の塩酸溶液に長時間浸漬しても色差が認められないが、pH 1の塩酸溶液に10日間浸漬すると色差が認められた。酸浸漬によるハイシルバーからの全溶出量は焼成温度が高くなると減少するが、その減少率は小さい。酸浸漬による銀黒からの全溶出量は、焼成温度が高くなると減少し、その減少率は大きい。溶出量は焼成温度が高くなると全ての元素が減少する。

1. まえがき

新生屋根材や他産地との競合により、より高品質の粘土瓦の開発が求められている。釉薬瓦はこれらの新生屋根材と比較して施工後の品質低下は少ないが、一部の釉薬瓦については、経年変化により退色・変色が問題となっている。

経年変化により退色・変色しない釉薬瓦の開発に資するため、釉薬瓦の退色・変色を中心とした耐候性の試験方法を確立する必要がある。

このため、耐候性に影響を与えると思われる光（カーボンアーク）や酸について耐候性試験を行い、暴露試験との関連性を検討した。

また、酸浸漬による溶出元素量も測定し、瓦用釉薬の改良の基礎資料とした。

2. 試験方法

2.1 試料の調整

押出し成形したテストピースに、3社の市販釉

薬のハイシルバーと銀黒の2種類を施釉量が約 0.1 g/cm^2 となるように施釉した。昇温速度は 50°C/h で、所定の温度に1時間保持した。焼成温度は、ハイシルバーを1040、1060、及び1080 $^\circ\text{C}$ の3段階（電気炉焼成でハイシルバーの釉調を呈する温度）、銀黒を1080、1100、及び1120 $^\circ\text{C}$ の3段階で焼成したものを試料とした。

2.2 耐候性試験

2.2.1 ウェザーメーターによる耐候性試験

ウェザーメーターで自然光の1年、2年及び3年分に相当するカーボンアークを照射した後の色彩を測色色差計で測定した。

2.2.2 酸浸漬による耐候性試験

ハイシルバーはpH 2の塩酸溶液及びpH 2の硫酸溶液に7日間浸漬後の色彩を測色色差計で測定した。銀黒はpH 2の塩酸溶液及びpH 2の硫酸溶液に長時間浸漬しても色差が認められないのでpH 1の塩酸溶液及びpH 1の硫酸溶液に10日間浸漬後の色彩を測色色差計で測定した。

2.2.3 暴露による耐候性試験

昭和62年10月20日から昭和63年2月19日

* 公害調査センター

までの4か月間の自然界に暴露する耐候性試験後の色彩を測色色差計で測定した。

2.2.4 酸浸漬による溶出元素の測定

ハイシルバーはpH2の塩酸溶液に7日間浸漬、銀黒はpH1の塩酸溶液に10日間浸漬して溶出した元素をICP-AESで測定した。

2.2.5 測色方法

色の測定方法は『JIS Z 8729 $L^*a^*b^*$ 表色系及び $L^*u^*v^*$ 表色系による物体色の表示方法』の $L^*a^*b^*$ 表色系による。また、色差は『JIS Z 8730 色差表示方法』によった。

3. 結果及び考察

3.1 耐候性試験後の測色結果

3.1.1 ウェザーメーターによる耐候性試験

各社のハイシルバーに、ウェザーメーターで自然光の1、2及び3年分に相当するカーボンアークを照射した後の色差の測定結果を表1に示す。

照射時間が色差に与える影響は各社とも少ないが、全体としてA社が他の2社と比較するとやや大きい。焼成温度が色差に与える影響は、A社は焼成温度を高くすると色差は小さくなるがB社とC社は横這いである。

各社の銀黒に、ウェザーメーターで自然光の1、2及び3年分に相当するカーボンアークを照射し

表1 ウェザーメーター照射後の各社ハイシルバーの色差

焼成温度 (℃)	1040			1060			1080		
	照射時間 (年分)								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
A 社	1.2	1.5	1.1	0.8	0.5	0.7	0.5	0.5	0.7
B 社	0.5	0.5	0.3	0.5	0.3	0.3	0.6	0.6	0.7
C 社	0.4	0.6	0.8	0.5	0.4	0.7	0.4	0.4	0.6

表2 ウェザーメーター照射後の各社銀黒の色差

焼成温度 (℃)	1080			1100			1120		
	照射時間 (年分)								
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
A 社	1.5	1.7	1.8	1.1	1.2	1.4	1.1	1.4	1.6
B 社	1.1	1.3	1.5	0.8	0.8	1.5	1.8	1.5	2.2
C 社	1.1	1.4	1.8	1.0	1.1	1.6	1.1	1.1	1.6

た後の色差の測定結果を表2に示す。

各社とも、照射時間が長くなると色差がやや大きくなる傾向を示す。焼成温度が色差に及ぼす影響は、A社とB社は1100℃が最も小さくなるが、C社は焼成温度が高くなるほど小さくなる。

3.1.2 酸浸漬による耐候性試験

ハイシルバーをpH2の塩酸溶液及びpH2の硫酸溶液に7日間浸漬した後の色差(ΔE^*_{ab})を図1に示す。

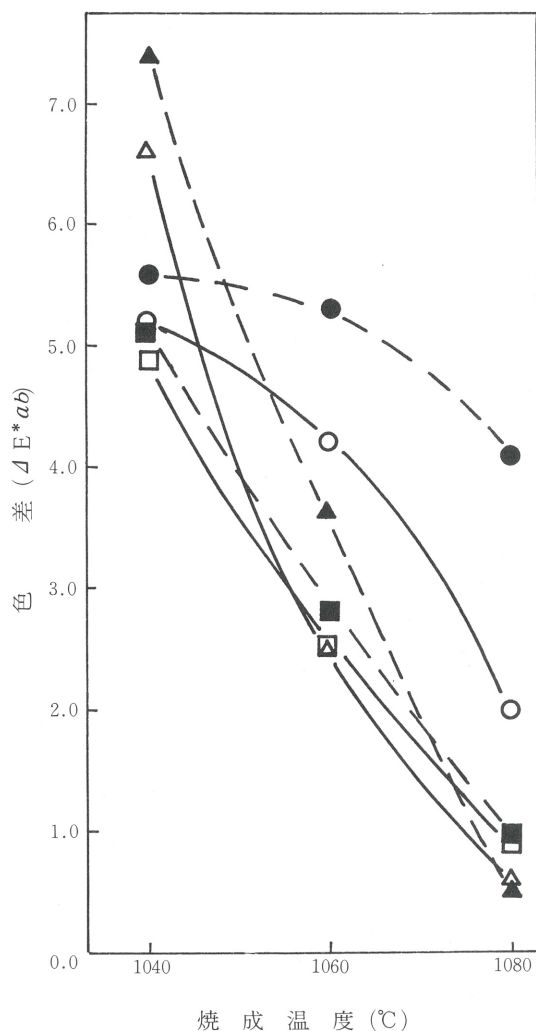


図1 ハイシルバーの酸浸漬による色差

—○— A社 HCl -●- A社 H₂SO₄
 —△— B社 HCl -▲- B社 H₂SO₄
 —□— C社 HCl -■- C社 H₂SO₄

各社とも塩酸溶液より硫酸溶液の方がやや色差は大きく、焼成温度が高くなるに従って色差が著しく小さくなる。

なお、各社とも色差に与える影響は、 Δa^* と Δb^* が小さく、 ΔL^* が大きいかつ正を示し明るく（白っぽく）なった。

各社の銀黒を pH 1 の塩酸溶液及び pH 1 の硫酸溶液に 10 日間浸漬した後の色差 (ΔE^*_{ab}) を図 2 に示す。

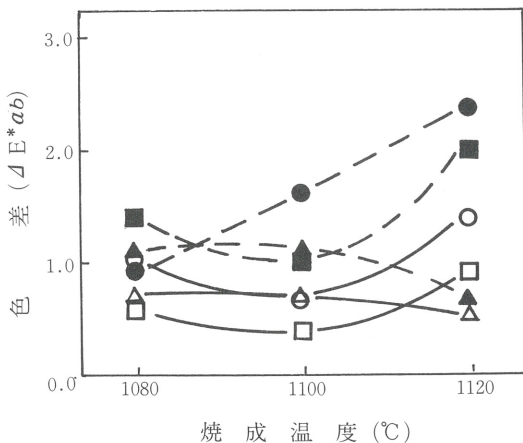


図 2 銀黒の酸漬浸による色差

—○— A社 HCl ---●--- A社 H₂SO₄
 —△— B社 HCl ---▲--- B社 H₂SO₄
 —□— C社 HCl ---■--- C社 H₂SO₄

各社とも、ハイシルバーと比較すると色差は小さいが、全体として塩酸溶液より硫酸溶液の方がやや色差は大きい。

塩酸溶液に浸漬した場合、A社とC社は 1100°C の色差が最も小さく、B社は 1120°C が最も小さい。

硫酸溶液に浸漬した場合は、A社は焼成温度が高くなると色差が大きくなり、B社は 1100°C で凸、C社は 1100°C で凹の傾向を示す。

なお、色差に与える影響は、 Δa^* と Δb^* が小さく、 ΔL^* の大きいものが比較的多く、かつ、 ΔL^* は一部を除いて負を示し、暗く（黒っぽく）なった。

3.1.3 暴露による耐候性試験

表 3 に各社ハイシルバーの暴露による耐候性試験後の色差を示す。色差は少ないが、焼成温度が色差に及ぼす影響は焼成温度を高くするほど色差は小さくなり、この傾向は 3 社とも同じである。

なお、各社とも色差に与える影響は、 Δa^* と Δb^* が小さく、 ΔL^* が大きいかつ正を示し明るく（白っぽく）なった。

表 3 暴露後のハイシルバーの色差

焼成温度 (°C)		1040	1060	1080
A	社	0.8	0.8	0.5
B	社	1.1	0.4	0.4
C	社	0.8	0.6	0.6

(暴露期間; 4 か月)

表 4 に各社銀黒の暴露による耐候性試験後の色差を示す。ハイシルバーと比較して、色差は大きい。色差に与える影響は Δa^* と Δb^* は小さく、 ΔL^* の影響が大きいかつ負を示し暗く（黒っぽく）なった。

焼成温度が色差に及ぼす影響は焼成温度を高くするほど色差は小さくなるのがA社とB社で、C社は 1100°C で最も大きくなる。

なお、4 か月間の暴露試験とウェザーメーターによる自然光の 3 年分のカーボンアークを照射した結果を比較すると太陽光が少ない冬期にもかかわらずその差が余りない。むしろ、逆に暴露試験による色差が大きいものの方が多くあり、促進方法としてのウェザーメーターによる耐候性試験方法は効果が小さい。

表 4 暴露後の銀黒の色差

焼成温度 (°C)		1080	1100	1120
A	社	2.2	2.1	1.3
B	社	2.6	2.0	1.6
C	社	1.2	2.7	2.3

(暴露期間; 4 か月)

3.2 酸浸漬による溶出元素量

3.2.1 ハイシルバーからの溶出元素量

表5にA社ハイシルバーを塩酸でpH2に調整した溶液に7日間浸漬後の溶出元素と溶出量を示す。

表5 A社ハイシルバーからの溶出量
($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

元素名	焼成温度($^{\circ}\text{C}$)		
	1040	1060	1080
Li	0.0	0.0	0.0
Na	38.2	31.7	25.7
K	39.2	30.5	29.5
Ca	320	293	281
Mg	15.5	15.5	15.6
Ba	21.0	22.0	22.2
Pb	5.8	12.0	24.3
Al	6.6	10.1	22.2
Si	102	107	100
B	93.6	86.7	75.6
Fe	0.26	0.26	0.97
Ti	0.04	0.0	0.0
Mn	9.8	10.0	9.6
Cu	0.16	0.30	0.43
Cr	0.0	0.0	0.0
Co	8.0	8.2	7.7
Ni	0.58	0.61	0.59
合 計	660.74	627.87	615.39

(塩酸, pH 2, 7日間)

全溶出量は焼成温度が高くなると減少するがその割合は小さい。特に溶出量が多い元素はCa, Si, Bなど、特に溶出量が少ない元素はFe, Ti, Cu, Niなどである。

図3, 4にA社ハイシルバーからの溶出元素量と焼成温度の関係を示す。特に溶出量が多い元素のCa, Si, Bは焼成温度を高くしても溶出量の減少割合は小さい。

溶出量が中程度の元素のうちK, Naは焼成温度を高くすると溶出量は減少するが, Pb, Alは逆に増加する。焼成温度を高くしても溶出量の変化が少ないものは, Ba, Mg, Mn, Co, Niなどである。

表6にB社ハイシルバーを塩酸でpH2に調整した溶液に7日間浸漬後の溶出元素と溶出量を示す。

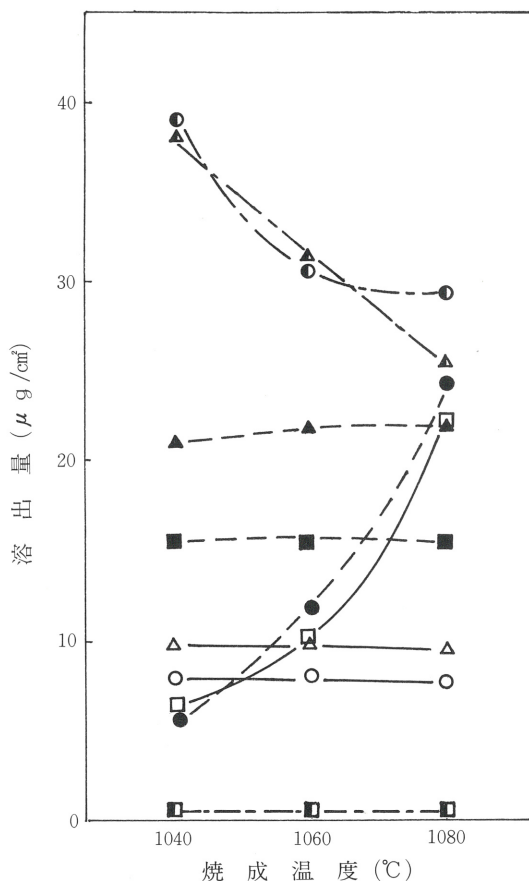


図3 A社ハイシルバーの溶出元素量と焼成温度の関係

—○— Co —●— Pb —○— K
—△— Mn —▲— Ba —▲— Na
—□— Al —■— Mg —■— Ni

全溶出量は焼成温度が高くなると減少するがその割合はA社と比較して大きく、特に溶出量が多い元素はCa, Si, Bなどで同じであるが、焼成温度を高くすると溶出量の減少割合が大きくなる。

特に溶出量が少ない元素はFe, Cuなどが同じであるが、A社では溶出しなかったLi, Crが溶出しており、A社で溶出したPbが溶出していない。

焼成温度を高くしても溶出量の変化が少ないものは, Ba, Mg, Mn, Co, Ni, Crなどである。

表7にC社ハイシルバーを塩酸でpH2に調整した溶液に7日間浸漬後の溶出元素と溶出量を示す。

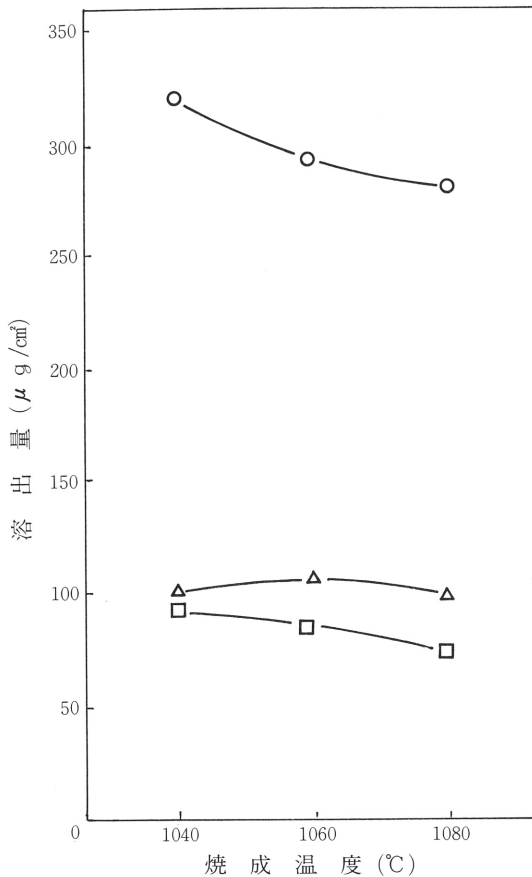


図4 A社ハイシルバーの溶出元素量と焼成温度の関係

—○— Ca
 —△— Si
 —□— B

す。A社と比較して全溶出量は焼成温度が高くなると減少するがその割合は大きく、B社と同じ傾向を示す。また、特に溶出量が多い元素はCa, Si, Bなどで同じであるが、焼成温度を高くすると溶出量の減少割合が大きいく。

特に溶出量が少ない元素はFe, Ti, Cuなどで同じであるが、A社では溶出しなかったCrが溶出しており、A社で溶出したPbが溶出していない。

焼成温度による影響はNaとCaなどが焼成温度を高くすると溶出量の減少割合が大きいく、全体としてはB社と同じ傾向を示す。

表6 B社ハイシルバーからの溶出量 (μg/cm²)

元素名	焼成温度 (°C)		
	1040	1060	1080
Li	0.37	0.35	0.62
Na	41.0	36.3	28.9
K	40.6	35.1	37.3
Ca	282	272	200
Mg	22.7	22.0	18.1
Ba	15.2	15.6	14.6
Pb	0.0	0.0	0.0
Al	8.5	13.9	22.5
Si	107	102	76.0
B	105	97.2	63.7
Fe	0.28	0.31	2.4
Ti	0.0	0.0	0.0
Mn	10.8	10.6	8.3
Cu	0.17	0.26	0.31
Cr	1.5	2.4	2.8
Co	8.9	8.7	6.6
Ni	6.0	6.0	4.5
合 計	649.02	622.72	486.63

(塩酸, pH 2, 7日間)

表7 C社ハイシルバーからの溶出量 (μg/cm²)

元素名	焼成温度 (°C)		
	1040	1060	1080
Li	0.0	0.0	0.0
Na	33.9	30.2	26.0
K	39.7	35.1	34.8
Ca	267	249	178
Mg	25.6	24.8	18.7
Ba	28.8	30.4	25.5
Pb	0.0	0.0	0.0
Al	13.8	21.9	24.9
Si	113	109	78.4
B	97.1	92.4	64.6
Fe	0.39	4.6	7.0
Ti	0.09	0.78	1.2
Mn	15.6	15.6	11.3
Cu	0.27	0.34	0.31
Cr	1.3	2.3	2.1
Co	12.1	11.6	8.4
Ni	4.29	4.14	3.00
合 計	652.94	632.16	484.21

(塩酸, pH 2, 7日間)

表8 C社銀黒からの溶出量
($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

元素名	焼成温度($^{\circ}\text{C}$)		
	1080	1100	1120
Na	11.0	3.7	0.77
K	41.9	13.9	2.2
Ba	4.4	1.0	0.18
Ca	31.7	7.0	1.6
Mg	5.3	1.6	0.33
Pb	334	71.9	14.7
Al	168	38.6	7.8
Si	99.0	26.1	4.7
B	56.6	12.2	2.8
Fe	12.3	2.7	0.76
Ti	17.4	4.5	0.93
Mn	381.4	84.4	18.1
Cu	0.50	0.16	0.06
Cr	0.0	0.0	0.0
Co	0.0	0.0	0.0
Ni	0.0	0.0	0.0
合計	1163.50	267.76	54.93

(塩酸, pH 1, 10日間)

3.2.2 銀黒からの溶出元素量

表8にC社銀黒を塩酸でpH1に調整した溶液に10日間浸漬後の溶出元素と溶出量を示す。全溶出量は焼成温度が高くなると減少するがその割合は著しく大きい。

特に溶出量が多い元素はPb, Al, Si, Mnなどで、溶出量が少ない元素はCuである。

図5, 6にC社銀黒からの溶出元素と焼成温度の関係を示す。特に溶出量が多い元素のPb, Al, Si, Mnはいずれも焼成温度を高くすると溶出量が大幅に減少するが、中でもMn, Pbの減少割合は著しい。

溶出量が中程度の元素の全てが焼成温度を高くすると溶出量が減少するが、減少割合が大きいのはB, K, Caなど、Ti, Fe, Naは減少割合が中程度であり、Mg, Baなどは減少割合は小さい。

表9にB社銀黒を塩酸でpH1に調整した溶液に10日間浸漬後の溶出元素と溶出量を示す。C社と比較すると、全溶出量はかなり少なく、焼成温

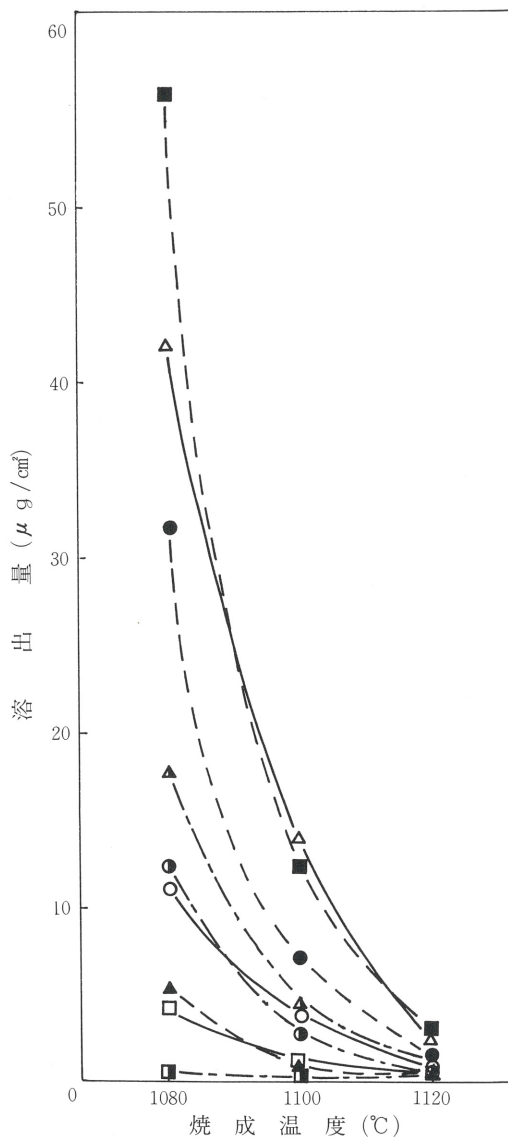


図5 C社銀黒の溶出元素量と焼成温度の関係

—○— Na ---●--- Ca ---●--- Fe
 —△— K ---▲--- Mg ---▲--- Ti
 —□— Ba ---■--- B ---■--- Cu

度が高くなると減少するがその割合はC社程ではない。特に溶出量が多い元素はなく、特に溶出量が少ない元素はC社と同じCuであり、残りの元素の溶出量は中程度である。元素の溶出量が中

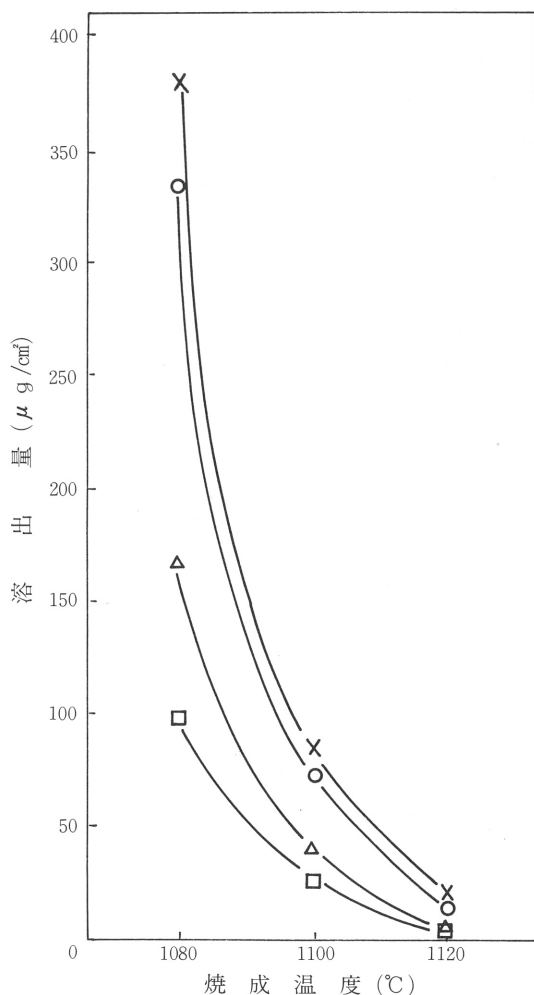


図6 C社銀黒の溶出元素量と焼成温度の関係

—○— Pb
—△— Al
—□— Si
—×— Mn

程度の中でも Pb, K, Al は比較的溶出量が大きく、焼成温度が高くなると減少割合も大きい。

B, Ba, Fe, Mg などは溶出量が少なく、焼成温度を高くしても減少割合が小さい。

表10にA社銀黒を塩酸でpH1に調整した溶液に10日間浸漬後の溶出元素と溶出量を示す。B社と比較すると、全溶出量はかなり少なく、焼成温度が高くなると全溶出量は減少する。

特に溶出量が多い元素はなく、特に溶出量が少

表9 B社銀黒からの溶出量

元素名	焼成温度 (°C)		
	1080	1100	1120
Na	16.2	1.9	1.4
K	54.1	3.7	2.8
Ba	4.7	1.8	1.0
Ca	20.4	5.2	3.2
Mg	2.2	0.52	0.41
Pb	75.5	37.3	21.4
Al	48.7	16.5	10.3
Si	21.9	7.7	4.2
B	8.2	4.2	2.2
Fe	4.7	0.93	0.65
Ti	4.0	1.8	1.1
Mn	45.4	20.3	12.9
Cu	0.28	0.16	0.12
Cr	0.0	0.0	0.0
Co	0.0	0.0	0.0
Ni	0.0	0.0	0.0
合計	306.28	102.01	61.68

(塩酸, pH 1, 10日間)

表10 A社銀黒からの溶出量

元素名	焼成温度 (°C)		
	1080	1100	1120
Na	6.6	1.1	0.41
K	22.8	1.1	0.37
Ba	0.92	0.21	0.14
Ca	5.5	0.62	0.37
Mg	0.74	0.28	0.10
Pb	10.6	3.8	3.0
Al	10.5	2.4	1.4
Si	3.7	0.12	0.0
B	1.3	0.34	0.23
Fe	1.5	0.26	0.26
Ti	0.57	0.32	0.26
Mn	9.0	5.0	4.2
Cu	0.07	0.06	0.04
Cr	0.0	0.0	0.0
Co	0.0	0.0	0.0
Ni	0.0	0.0	0.0
合計	73.80	15.61	10.78

(塩酸, pH 1, 10日間)

ない元素はBa, Mg, TiなどがB社に加わり, 残りの元素の溶出量は中程度である。元素の溶出量が中程度の中でもKは比較的溶出量が多く, 焼成温度が高くなると減少割合も大きい。溶出量が少ないNa, Ca, Al, Siなどは焼成温度が高くなると溶出量がかなり少なくなる。

4. まとめ

(1) ウェザーメーターによる耐候性試験の結果, 3社のハイシルバーと銀黒に3年分の自然光に相当するカーボンアークを照射したが, この段階での色差はほとんど見られない。両者を比較すると銀黒の方が色差が大きい。

(2) 酸浸漬による耐候性試験の結果, ハイシルバーは硫酸と塩酸の2種類の酸でそれぞれpH2に調整した溶液に7日間浸漬すると色差が認められた。

銀黒は硫酸と塩酸の2種類の酸でそれぞれpH2に調整した溶液に長時間浸漬しても色差が認められないが, 硫酸と塩酸の2種類の酸でそれぞれpH1に調整した溶液に10日間浸漬すると色差が認められた。

(3) 暴露による耐候性試験の結果, 冬期4か月間の暴露試験では, ハイシルバーは色差がほとんど認められないが, 銀黒はやや認められた。

しかし, ウェザーメーターによる耐候性試験と比較すると, 色差に大差ないものや, むしろ逆に暴露試験による色差が大きいものがあり, 促進方法としてのウェザーメーターによる耐候性試験は効果的ではない。

(4) 酸浸漬による溶出元素量は, ハイシルバーからの全溶出量は焼成温度が高くなると減少するが, その減少率は小さい。溶出量が特に多い元素はCa, Si, Bなどであり, 特に少ない元素はTi, Fe, Cuなどである。溶出量に及ぼす焼成温度の影響は, 溶出量が特に多い元素のCa, Si, Bは焼成温度を高くしても溶出量の減少割合は小さい。K Naは焼成温度を高くすると溶出量は減少するが, Alは逆に増加する。焼成温度を高くしても溶出量の変化が少ないものは, Ba, Mg, Mn, Coなどである。

銀黒からの全溶出量はC社, B社, A社の順に多く, 焼成温度が高くなると著しく減少するが, 溶出量は焼成温度が高くなると全ての元素が減少する。