

資料

石州瓦と比較した外国産瓦の耐凍害性と耐塩害性

中島 剛*・前原 清霞*・高橋 青磁*・原田 達也**・江木 俊雄*

1. 目的

島根県西部の石見地方は日本三大粘土瓦産地のひとつであり、本地域で作られる瓦は石州瓦と呼ばれている。石州瓦は良質な粘土を使用し高温で焼き締められていることから、吸水率が低く耐久性に優れた良質な瓦製品であると評価されている^{1),2),3)}。

近年の国内の瓦業界を取り巻く状況は厳しく、瓦需要に関連する住宅着工戸数は減少傾向にある。また、都市部を中心とした住宅の洋風化に加え、廉価なスレート瓦、軽量の金属瓦といった屋根材の多様化にも粘土瓦の需要は大きく影響を受けている。島根県西部において瓦製造は重要な産業であり、瓦の販売量拡大に向けた取り組みがおこなわれている。その方策として、石州瓦の耐久性に対する優れた特長を活かし、経年劣化の少ないメンテナンスフリーの長期優良住宅の提案、あるいは適材適所による新規市場の開拓といった取り組みが展開されている。耐久性の一つである凍害に関する研究は1980年代に精力的に進められており、石州瓦の高い特性が明らかにされた^{1),2)}。またもう一つの耐久性である塩害に関しては、国内他産地の瓦と比べた石州瓦の優れた塩害性能が昨年報告された³⁾。これにより、積雪の多い山間部及び寒冷な地域だけでなく、海風の影響を受ける温暖な地域や海岸部においても石州瓦の優位性が確認された。

さらに対象地域を海外に広げると、耐凍害性が求められ

るロシアや中国北部といった寒冷な国々や、耐塩害性が重視される島しょから成る地域への輸出も展望が開ける。そのような観点から、経済発展が目覚ましい東南アジアでの新規市場開拓を目的として、ASEAN 諸国で人気があるヨーロッパやアジアの製品の品質を把握し、石州瓦のそれと比較することは興味深い。

ここで ASEAN における瓦の流通動向を、シンガポールを例として概観する⁴⁾。シンガポールにおいて、屋根材市場で最も比重の大きい陶器瓦の取引相手国はドイツとなっている。2006年には金額にして全体の約45%をドイツから輸入している。第2位はフランスで24%である。ただし、重量で見るとトップはマレーシアで、全重量の67%がマレーシアからの輸入である。ドイツ及びフランス製の瓦に比してマレーシア製の瓦が安価であるためだと考えられる。このように、ドイツ製、フランス製、そしてマレーシア製といった瓦が ASEAN における主流の製品だといえる。他方、日本製瓦の輸入額は同年で第4位の位置に付けているものの、輸入額では全体の3.6%、重量では0.8%にしかならない。この数値は国内で大きなシェアを占める三州瓦の実績だと推測される。また、近年淡路瓦も台湾やフィリピンへの輸出を展開している。

このように ASEAN 地域はヨーロッパやアジアの瓦を受け入れる懐を有した魅力ある市場であるものの、日本製の瓦、特に石州瓦が十分にそこへアプローチしているとは言い難い。そこで、本研究の目的を ASEAN で流通して

表1 試料の外観性能

	形状	釉薬	全長/mm	全幅/mm	重量/g
ドイツ製A瓦	F形	無	477	288	4458
ドイツ製B瓦	F形	有	404	251	2981
フランス製瓦	F形	無	321	221	2158
マレーシア製瓦	F形	有	422	258	3692
中国製瓦	M型	有	414	318	3255
日本製瓦	J形53B	有	295*	315*	2860*
日本製瓦	F形	有	353*	343*	4263*

*2010年定期調査の結果⁵⁾

*無機材料・資源グループ, **材料技術グループ

いる種々の瓦に対し、様々な分析をおこない石州瓦と比較することで耐凍害性や耐塩害性といった海外瓦の耐久性の程度とその原因を製品と原料、そして製造工程の観点から明らかにすること。そして、今後当該地域へ輸出をおこなう際に戦略的な営業指針を構築するための基礎的データ・知見を得ることとした。

2. 方 法

2.1 試料

分析に供したのは外国産瓦5種類で、ドイツ製2種類(ドイツA, B)、フランス、マレーシア、そして中国製瓦がそれぞれ1種類である。中国製瓦以外はフィリピンの業者から入手した製品であり、中国製瓦は日本国内で流通している瓦である。

試料の形状等の外観の特徴を表1に示した。中国製(M形)を除いて、全て平板瓦であり、ASEAN地域においてヨーロッパ調のデザインが好まれることが窺える。F形瓦はダブルインターロッキング構造により東南アジア特有の降雨にも対応可能な仕様となっている。今回の試料で面積・重量とも最大はドイツ製A瓦であった。面積の大きな順に中国製瓦、日本のF形と続く。ドイツ製B瓦は日本のJ形(53B)とほぼ同じ大きさで、フランス製瓦が最も小さい。海外瓦においてドイツ製A瓦に続く質量はマレーシア製瓦であった。中国製瓦は大きさの割に軽量でドイツ製B瓦や日本のJ形より若干重い程度である。フランス製瓦が最軽量であった。また、中国産瓦のみ粘土瓦でなく乾式陶板瓦である。

2.2 品質評価方法

評価として、以下の8つの分析を実施した。まず、瓦製品の基本特性を表す吸水試験、曲げ試験、及び凍害試験についてJIS A 5208:1996の試験方法に従って測定をおこ

なった。但し、室温で24時間浸漬をおこなう通常の吸水試験と同時に、1時間煮沸する飽和吸水率も測定した。このことにより瓦素地のより内部の情報を得ることができる。また、凍害試験は通常の-20℃に加え、一部の試料では-50℃での凍結試験をおこなった。曲げ試験は株式会社島津製作所製オートグラフ(AG-2000C)を使用した。さらに瓦素地の特性を調べ凍害の発生機構を明らかにするため、Quantachrome INSTRUMENTS社製水銀ポロシメーター(POREMASTER33)により細孔分布測定を実施した³⁾。塩害試験についてはオーストラリア/ニュージーランドの規格を採用した³⁾。化学組成の分析には株式会社リガク製波長分散型蛍光エックス線装置(ZSX Primus II)を使用した。110℃で乾燥した試料を用いて粉末加圧成型試料を作製し、FP法による半定量分析をおこなった。耐火度の測定に際しては、粉碎した瓦素地にお湯に溶いたアラビアゴムを適量加えることで試料ゼーゲルコーンを作製した。測定は有限会社フタバ酸商製フタバ式耐火度測定器を用い、社団法人日本ゼーゲルコーン協会製標準ゼーゲルコーンの溶倒状態とを比較することによりおこなった。化学組成及び耐火度測定により原料の良否が判断できる。また、素地の焼き締め度を評価するため、株式会社島津製作所製エックス線回折装置(XRD-6000)による測定を実施し、素地の構成鉱物を同定した。管球の出力は40kV-40mA、Cuターゲットを使用した。

3. 結 果

3.1 曲げ試験

曲げ試験の結果を図1に示す。図中の曲げ破壊荷重の値は、各試料について1~4検体の平均値を示している。石州瓦の平均値2890N(図中の実線:5社6工場の平均値)は2010年定期調査の結果⁵⁾に基づいた。各試料のばら

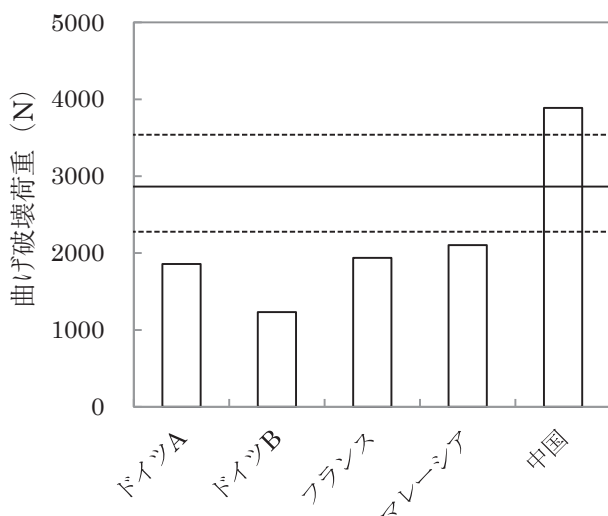


図1 曲げ破壊荷重の平均

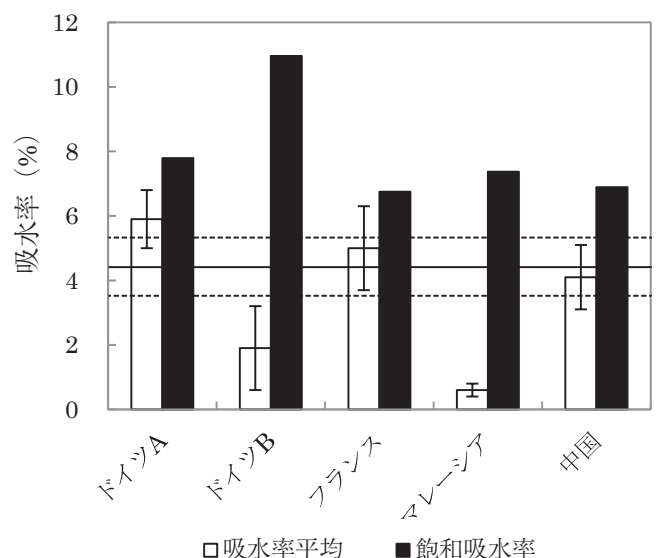


図2 吸水率の平均と飽和吸水率

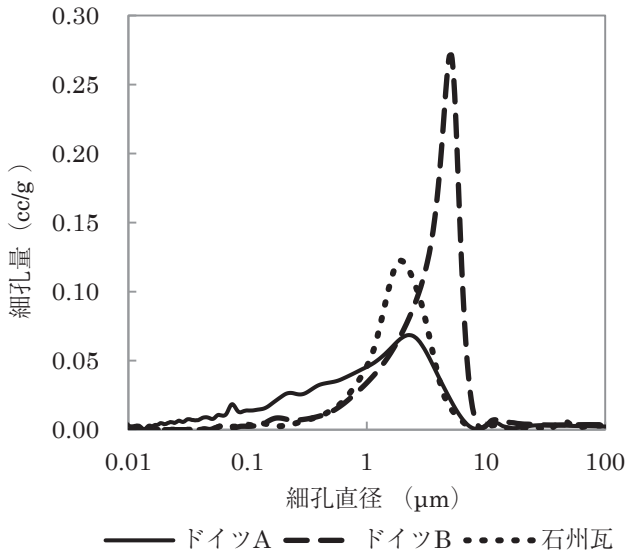


図5 ドイツ製瓦の細孔分布

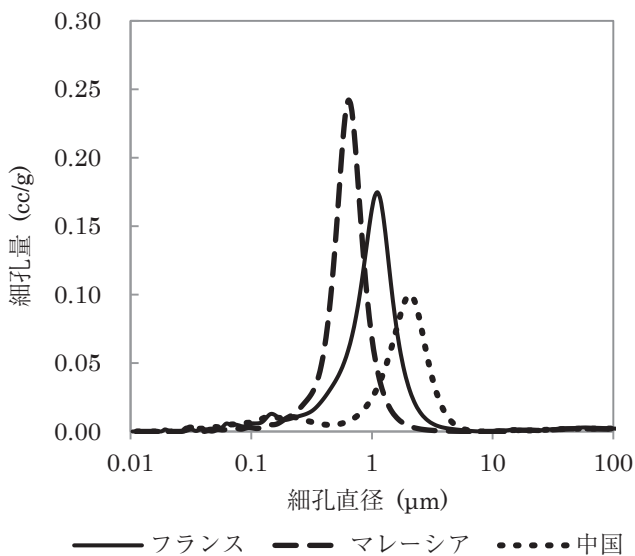


図6 フランス製瓦, マレーシア製瓦, 中国製瓦の細孔分布

内の瓦が示す試験結果の傾向と一致する。よって、ドイツ製B瓦やマレーシア製瓦はより吸水率が低いものの特異的に弱い耐凍害性を有するといえる。また、 -50°C の試験では、 -20°C での凍結融解試験に対し56%~86%の試験回数で凍害が発生した。

続いて飽和吸水率を横軸にとり、同様にプロットした結果を図4に示した。ドイツ製B瓦とマレーシア製瓦が大きく高吸水率側にシフトし、全体として負の相関関係が現れた。また、凍害試験終了後の吸水率は、ドイツ製A瓦:8.21%、ドイツ製B瓦:9.44%、フランス製瓦:6.64%、マレーシア製瓦:6.76%、中国製瓦:4.83%であった。ドイツ製B瓦とマレーシア製瓦の吸水率の上昇率が極めて高いことが確認された。このことから、ドイツ製B瓦とマレーシア製瓦の低い吸水率は実体を反映せず、耐凍害性の観点から両者は素地が焼き締まった良質な性状ではないといえ

る。

3.4 細孔分布測定

細孔分布測定の結果を図5, 6に示した。図5には比較として石州瓦の例を併記している。ドイツ製瓦は、石州瓦に対しプロードな分布を示すドイツ製A瓦とよりシャープなピークを示すドイツ製B瓦の2種類に分類できる。前者のような形状の分布は今回の試料の中ではドイツ製A瓦のみであり、国内の測定例³⁾と比較しても特異的である。後者のピークは極めてシャープであり、ピーク高さは石州瓦の2倍にも上る。フランス製瓦とマレーシア製瓦の細孔分布も同様に、石州瓦と比べてシャープでピーク値の細孔量がより多い。他方、中国製瓦は石州瓦よりもピーク高の値が小さく、総細孔量も少ない(石州瓦:0.072cc/g, 中国製瓦:0.050cc/g)。今回、凍害試験に極めて弱かったドイツ製B瓦とマレーシア製瓦の総細孔量は0.11cc/g及び0.080cc/gと石州瓦のそれより高い値を示した。このことは、高い飽和吸水率の値と相関があり、素地の内部は多量の空隙が存在することを意味する。さらに、両試料は同様にシャープなピークをもつ細孔分布を示した。これは、素地に均一な大きさの空隙を多量に有することを表す。水分の凍結温度は細孔径に依存する⁶⁾ため、このような試料は凍害試験中瓦に吸水された水分が一度に凍結を開始し、体積膨張が同時に誘発されることにより、素地の破壊が急激に進んだと考えられる。中国製瓦は石州瓦と細孔分布プロファイルの形状がほぼ同一で、細孔量が少ない細孔分布を有する。それにもかかわらず、耐凍害性能は石州瓦より著しく劣っている。詳細な原因は不明であるが、中国製瓦は乾式プレス成型法によって製造されており、中国製瓦の乾式陶板瓦としての特性を示すものと推測される。

3.5 塩害試験

粘土瓦の塩害試験に関するJIS規格は存在しないため、本報告ではオーストラリア/ニュージーランドの規格を採用し実験をおこなった。ドイツ製A瓦の塩害試験の結果を図7に示す。瓦表面には塩の析出等の大きな変化は認められないが、食塩水の汚れが著しく塩害による素地の崩壊が生じている事が分かる。他方、ドイツ製B瓦に関しては、図8に示したように瓦の表面だけでなく使用した食塩水についても比較的变化が少ないといえ、塩害に対する良好な耐久性を有している。図9のフランス製瓦をみると、表面の塩の析出が激しく、さらに使用後の食塩水にも大小の瓦の欠片が確認された。このように、今回試験した試料の中では塩害による影響が最も顕著であった。それに対し、図10の塩害試験後のマレーシア製瓦では、瓦の表面及び使用した食塩水に塩害による影響はほとんど認められなかった。図11の中国製瓦では釉薬面に無数の貫入が現れ、裏面には塩が析出したものの、素地の崩壊には至らず食塩水は清浄なままであった。

外国産瓦の塩害試験の結果をまとめると、ドイツ製A

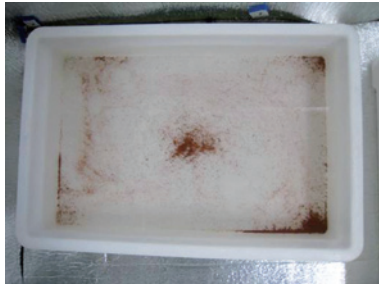
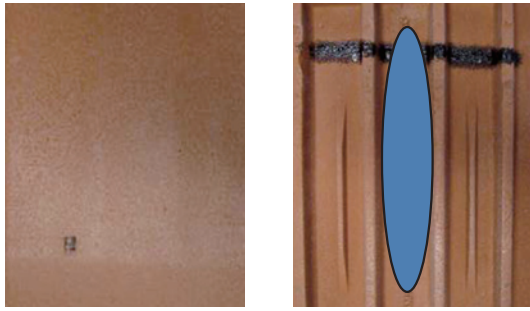


図7 ドイツ製 A 瓦の塩害試験後の外観の一部（上）と使用済み食塩水（下）



図8 ドイツ製 B 瓦の塩害試験後の外観の一部（上）と使用済み食塩水（下）

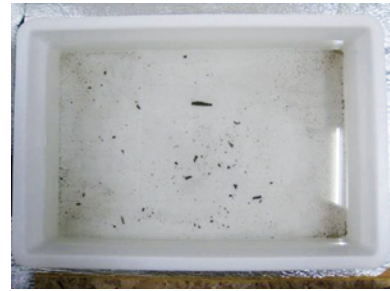


図9 フランス製瓦の塩害試験後の外観の一部（左段下）と使用済み食塩水（上）

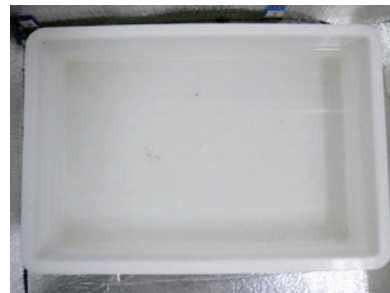


図10 マレーシア製瓦の塩害試験後の外観の一部（上）と使用済み食塩水（下）

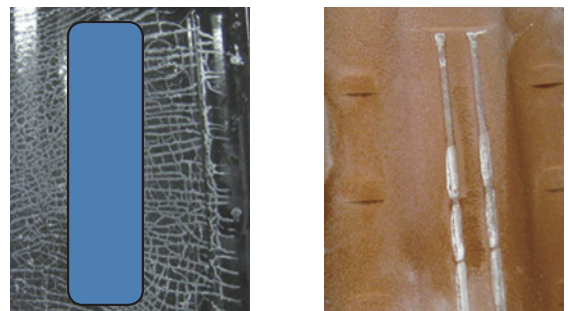


図11 中国製瓦の塩害試験後の外観の一部（上）と使用済み食塩水（下）

瓦とフランス製瓦は瓦表面と使用後の食塩水に塩害の症状が発生し、中国製瓦は釉薬面のみに塩害が現れた。そして、マレーシア製瓦とドイツ製B瓦は釉薬面及び使用した食塩水に塩害の兆候はほとんどみられなかった。

江木等(2012)の国内瓦に関する塩害試験では、次のような結果が得られている³⁾。塩害試験後、石州瓦は釉薬面に粗な間隔での貫入及び釉薬面の変色が認められるものの、素地自体に変化はなかった。それに対し、他産地の釉薬瓦では間隔の密な貫入と変色に加え、使用した食塩水に素地の崩壊に由来する濁りが観察された。したがって塩害の進行過程として、初期に釉薬面の貫入が発生し、その後塩害の進行とともに素地の剥離を原因とする食塩水の濁りに至るといった前後関係が推察される。これを外国産瓦に当てはめると、今回の試験における塩害に対する耐久性の順として、マレーシア製瓦、ドイツ製B瓦>中国製瓦>ドイツ製A瓦、フランス製瓦と結論付けられる。このような塩害試験に対する耐久性の結果は、凍害試験によるものと対照的である。

国内の粘土瓦の試験結果では凍害と塩害は対応した関係にあった³⁾。それに対し、低い吸水率を有するものの、凍害性能に弱いマレーシア製瓦とドイツ製B瓦が、耐塩害性能に対し極めて良好な結果を示したことは特筆に値する。原因は不明だが、塩害試験において試験体を食塩水に浸漬する時間は2時間であり、吸水率測定での浸漬時間(24時間)、さらにその後の凍害試験での水中浸漬時間(JISでは6時間以上、実際の試験では一晩:14時間程度)に比べより短い。このような短時間では、十分に食塩水が瓦に浸透せず塩害が発生しにくい環境下にあった可能性がある。また、飽和吸水率が高く凍害性能は弱いものの、室温で測定する吸水率が極めて低い値を示すように、見掛け上であれ瓦の表面性状において水の浸透を抑制する機能が発現しているものと予想される。

3.6 化学組成

化学組成の結果を表2に表した。測定は全元素スキャンでおこない、FP法により求められた分析結果を表2の元素で100%の合計になるよう規格化した。石州瓦の値は、2010年の定期調査の白地(未焼成素地)の平均値に対し強熱減量を考慮し合計100%で規格化したものであ

表3 耐火度測定の結果

種類	耐火度	換算温度(℃)
ドイツ製A瓦	SK6a以下	1200以下
ドイツ製B瓦	SK7	1230
フランス製瓦	SK13	1380
マレーシア製瓦	SK11+	1330
中国製瓦	SK9	1280
石州瓦	SK18	1500

る⁵⁾。石州瓦と比較すると、外国産瓦は総じてSiO₂が低く、Fe₂O₃、MgO、CaO、K₂O等の元素が多いといえる。ドイツ製A瓦はSiO₂に乏しくMgOに富み、他の製品と比べ使用している原料が異なると推察される。またフランス製瓦はTiO₂やMnO濃度が高いことが特徴である。石州瓦の原料は主に粘土分としてカオリナイト、モンモリロナイト、雲母粘土鉱物、シルトや砂分として石英と長石が含まれるが、外国産瓦においては上記以外の種類の鉱物が含まれている可能性がある。

3.7 耐火度

表3に各試料の素地の耐火度の結果を示した。SK6aより低い標準ゼーゲルコーンを保有していないため、ドイツ製A瓦はSK6a以下とした。表から、ドイツ製B瓦も耐火度が非常に低くSK7であった。続いて中国製瓦のSK9、そしてマレーシア製とフランス製瓦がそれぞれ耐火度SK11+及びSK13を示した。ドイツ製A瓦が低い耐火度を示す結果は、表2の化学組成が示す高いMgO、Fe₂O₃、K₂Oそして低いSiO₂に対応する。また、石州瓦と比べ外国瓦が全体的に低い耐火度を示す特徴は、やはりアルカリ、アルカリ土類、及び遷移金属元素が多い化学組成の結果に由来するであろう。

3.8 素地のエックス線回折測定

瓦の原料に使用される鉱物は、それぞれ熱的に安定な温度領域が決まっている。また、焼成過程による熱の影響で新たな結晶が生成する場合がある。そこで素地のエックス線回折測定をおこない構成鉱物を調べることで、素地の受けた熱履歴、さらに素地の焼き締め程度が推察が可能となる。石英の融点は1650℃であり、一般に瓦の焼成

表2 蛍光X線分析法による瓦素地の化学分析値(mass%)

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Total
ドイツ製A瓦	60.71	0.83	17.43	7.06	0.14	4.93	3.03	0.19	5.50	0.18	100.00
ドイツ製B瓦	69.73	0.75	15.66	5.77	0.63	1.62	1.80	0.96	2.91	0.17	100.00
フランス製瓦	67.53	1.25	19.90	6.21	1.08	0.56	0.92	0.19	2.27	0.09	100.00
マレーシア製瓦	65.55	0.99	20.38	7.44	0.02	1.34	0.02	0.40	3.81	0.05	100.00
中国製瓦	67.54	0.79	17.91	6.20	0.13	0.96	1.07	1.06	4.30	0.20	100.00
石州瓦	75.65	0.67	17.04	3.04	0.05	0.43	0.29	0.44	2.35	0.04	100.00

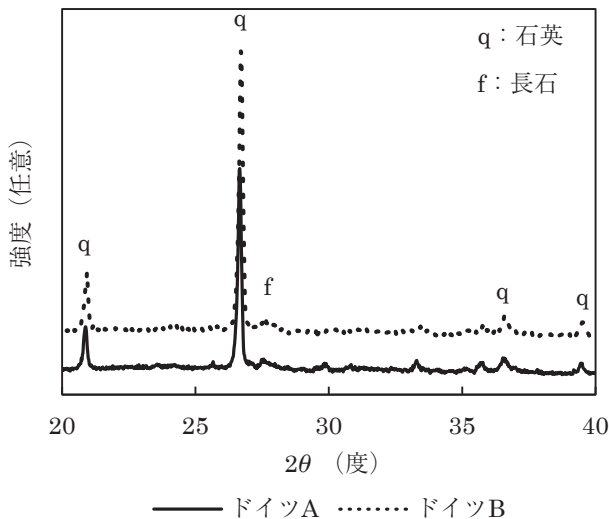


図12 ドイツ製A瓦とドイツ製B瓦のエックス線回折パターン

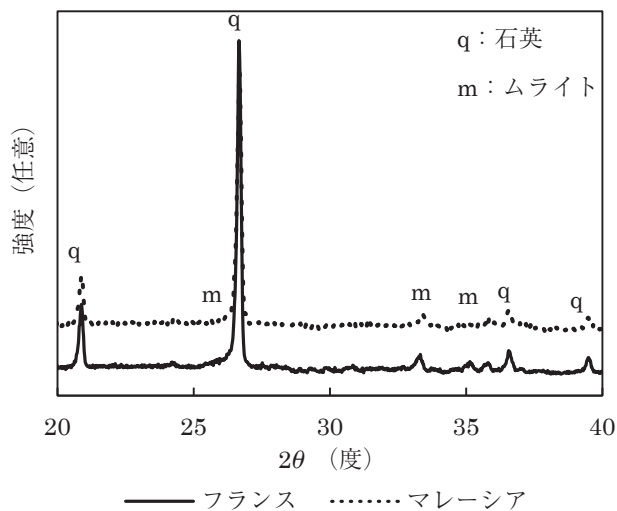


図13 フランス製瓦とマレーシア製瓦のエックス線回折パターン

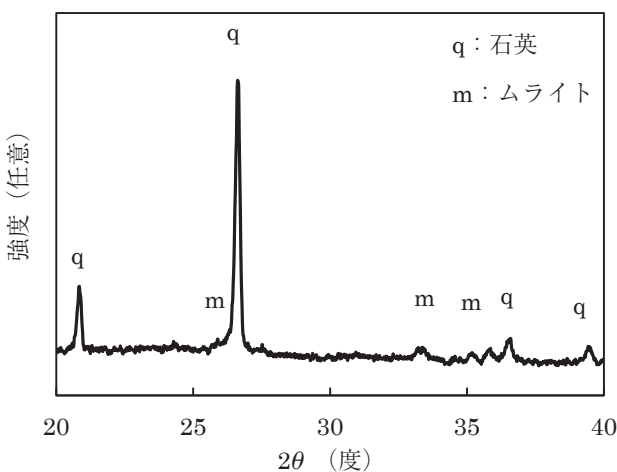


図14 中国製瓦のエックス線回折パターン

温度域では安定だといえる。それに対し Na に富む斜長石は 1100℃～1200℃の温度で溶融し始め、温度の増加とともに完全に溶融する。またムライトは原料のカオリナイトの加熱により 1000℃前後から生成が始まり、1500℃を超える温度まで安定である。定性的に判断すると、素地に長石を含む場合焼成温度が低く、逆にムライトを含む素地は焼成温度が高いといえる。図12～14に各瓦のエックス線回折パターンを示す。これらの結果をみると、両ドイツ製瓦は長石を含み、ムライトのピークが弱い。また、フランス製瓦、マレーシア製瓦、そして中国製瓦は僅かながらムライトのピークが確認される。これらのことから、両ドイツ製瓦の焼成温度は他の国製瓦のそれより低いと推測される。

3.9 まとめ

ASEAN 諸国及び日本で流通している外国産瓦 5 種類を分析し、石州瓦と比較することで耐凍害性及び耐塩害性性能を評価した。全体的には石州瓦は各分析項目で外国産瓦より高い品質を示すことが明らかとなり、石州瓦の品質の高さが確認された。外国産瓦で特筆に値する点は、ドイツ製B瓦とマレーシア製瓦において、吸水率が低く塩害に極めて強いという特長である。これらの瓦は、凍害性能は劣るものの使用される地域を考慮すると必要にして十分な性能を有しているといえる。また、このような瓦が耐火度の低い良質でない原料から石州瓦より低温焼成により作られていることは、製造コストの観点からも興味深い。

謝 辞

本報告の一部は石州瓦工業組合からの受託研究「海外瓦の耐塩害性に関する研究」の成果を取りまとめたものである。試料の提供及び本報告の掲載を快諾していただいた石州瓦工業組合に謝意を表します。

文 献

- 1) 永島晴夫. 石州瓦の耐凍害性と細孔分布について. 鳥根県立工業技術センター研究報告. 1980, 17, p.62-68.
- 2) 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. 鳥根県立工業技術センター研究報告. 1986, 23, p.12-15.
- 3) 江木俊雄, 原田達也, 中島剛. 粘土瓦の耐凍害性と耐塩害性. 鳥根県産業技術センター研究報告. 2012, 48, p.28-33.
- 4) シンガポールにおける瓦製品の市場動向調査. 日本貿易機構研究報告書. 2007.
- 5) 中島剛, 原田達也, 江木俊雄. 石州瓦坏土および瓦製品の品質調査 (2006-2011年). 鳥根県産業技術センター研究報告. 2012, 48, p.39-42.
- 6) Ravaglioli, A. Evaluation of the Frost Resistance of Pressed Ceramic Products Based on the Dimensional Distribution of Pores. Transactions and Journal of the British Ceramic Society. 1976, 75, p.92-95.