

製紙工場排出粉じんによる屋根瓦の腐蝕と その機構に関する基礎科学的研究 (第2報)

佐野 悞*・太田 洋*・大矢 公彦*
鶴泉 彰恵*・坪井 勇**

Studies on the Mechanism of the Corrosion of Roof-tiles Caused by Paper-mill Emitting Dust (II)

Isamu SANŌ, Hiroshi OHTA, Kimihiko OHYA,
Akie TSURUIZUMI and Isamu TSUBOI

This report deals with two data, one of which relates to the breaking test of roof-tiles of the three huts mentioned in the previous report, the other being concerned with some laboratory experiments performed, with the intention of acquiring further knowledge, using tiles purchased from supply houses between Nov. 1981 and Jan. 1982.

The results are as under: As regards the breaking test, it was found that (1) the strength of tiles runs parallel to Na_2SO_4 amount in them, the higher the latter the stronger being the former. (2) The strength of the tiles which had been exposed southward is lower than that of those exposed northward.

Concerning the laboratory experiments, it was discovered that (1) both water and aqueous Na_2SO_4 solutions, if absorbed into tiles and held there as such, affect their strength in such a complicated manner that capillary and tensile forces of liquid might reduce the strength while liquid existing as filler in tiles could enhance it. (2) The penetration of liquid into tiles is completely arrested by the smoking-formed layer, this being in marked contrast to the finding that, with old-fashioned tiles of the 1960s type, they permit Na_2SO_4 solutions to penetrate almost freely.

第1報では、先ず、その前半で工場排出粉じんには硫酸ナトリウムが圧倒的に多く、これが瓦(いぶし瓦)腐蝕の原因物質の最たるものであることを示し、次に後半では、工場周辺に長期(12年間)放置、曝露した瓦の Na^+ 及び SO_4^{2-} の各含量を化学分析し、その成積を吟味して腐蝕機構を推測したが、更にこの知見に基づいて考察を進め、瓦による粉じん吸収量の算定式を作製した。

本第2報では上記長期間曝露の瓦の強度試験を実施して硫酸ナトリウム含量との間の関係を検討し、併せて昭和56年及び57年購入の新品の瓦(いぶし瓦)についても試験したのでこれらの結果を報告し、又57年購入のものを試料として硫酸ナトリウムの吸収量及び吸収速度に与えるいぶし層の影響に関して室内実験を行ったのでこの結果についても報告する。

長期曝露瓦強度試験の結果とその考察

試験品は第1報¹⁾の3箇所——市役所(A)、配水場(B)及び下条町(C)——の試験小屋に昭和43年3月以来葺いてあった瓦(いぶし瓦)で、昭和56年8月、取り外して来たものである。表1にこれらの瓦の厚さや幅の他、曲げ荷重と曲げ強度の測定値を掲げた*1。曲げ強度は、先ず、曲げ荷重を測定し*2、その結果から下式*3

$$T = \frac{3 \times W \times L}{2 \times D^2 \times B}$$

T: 曲げ強度 (kg/cm²)

W: 曲げ荷重 (kg)

L: スチール丸棒2本(並行)の間隔
(cm)*4

D: 瓦の厚さ (cm)*5

B: 瓦の幅 (cm)*6

* 環境工学研究所

** 春日井市環境分析センター

表 1 長期間曝露瓦の強度試験成績

曝 露 場 所 ^{*a}	条 件	厚 さ	幅	曲げ荷重	曲 げ 強 度
		(mm)	(mm)	(kg)	(kg/cm ²)
市役所(A)	南 面	16.68	30.0	177	63.7
		16.95	30.1	166	57.7
		16.83	30.1	173	60.9
					60.8±5.1 ^{*b}
配水場(B)	南 面	16.85	29.4	182	65.4
		16.13	29.2	150	59.3
		16.13	29.2	173	69.4
					64.7±8.6
下条町(C)	南 面	16.78	30.0	177	62.8
		16.68	29.8	188	68.8
		16.52	29.9	168	61.7
					64.4±6.4
市役所(A)	北 面	16.73	30.1	185	65.9
		15.17	29.2	126	56.3
		15.55	29.4	222	93.6
					71.9±32.6
配水場(B)	北 面	16.60	29.4	262	96.9
		16.03	29.3	208	82.9
		16.78	29.9	152	54.1
					78.0±36.8
下条町(C)	北 面	15.75	29.3	220	90.8
		15.83	29.4	211	85.8
		16.17	29.3	225	88.3
					88.3±4.2
新 品		16.48	30.1	197	72.2
		15.78	30.1	168	67.3
		15.47	30.0	192	80.3
					73.3±11.0

*a 詳細については前報参照のこと

*b 信頼区域±5.1は検定による算定値（信頼率90%），以下同様

によって算出したものである。表中の南面及び北面は試験品がそれぞれ屋根の南斜面及び北斜面に葺いてあったことを示し、これらの成績を比較することによって太陽光直射の影響を知ることができる。尚、参考のため昭和55年7月購入の新品にいても測定し、その成績が表に記してある。

表の3地点(A),(B)及び(C)の曲げ強度（平均値）を一覧すると、ばらつきがあるけれども、(1)南面、北面を問わず、(A)より(C)へとNa⁺及びSO₄²⁻の多い場所程強度が増しているように思われ、又(2)南面と北面を比べると後者の方で強度の大きいことが見られる。これらの理由としては、(2)については南面の瓦の方には太陽光直射下の長

* 1 瓦1枚の目方は第1報と同様3 kg前後（記載割愛）

* 2 JIS A5208-1984 の方法による。愛知県常滑窯業技術センター・三河分場のご指導ご協力を得て測定した旨を記し、謝意を表する。

* 3 曲げ強度は一般に次式 $T = \frac{M}{Z}$ によって表わされる。但し、Mは部材（瓦）の曲げモーメントで、

$$M = \frac{WL}{4}, \text{ 又 } Z \text{ は部材の断面係数で, } Z = \frac{BD^2}{6}, \text{ 従って } T = \frac{3 \times W \times L}{2 \times D^2 \times B} \quad \text{詳しくは、例えば、内藤多伸：}$$

構造力学-I，昭和46年5月（第4刷），鹿島出版会，p.120，148などを参照のこと

* 4 実際上，L=20cm

* 5 瓦の破断面の3点（両端と中央）の平均値

* 6 スチール丸棒2本（並行）に並行方向の長さ

期間曝露による瓦の風化が考えられ、(1)については硫酸ナトリウム、食塩、炭酸ナトリウムなどの析出物が瓦内部の間隙を充填し、これが強度を付与しているのではなからうかと思われる。但し、これも度を過ぎると逆に破壊的に働き腐蝕効果を呈することになるのであろう。因みに、いぶし瓦(吸収率12%、曲げ強度143kg/cm²)に樹脂を含浸させると(15%)、吸水率が0.4%に減り、強度が385kg/cm²に増すことが実験的に示されている²⁾。

新品の成績については入手可能な瓦(いぶし瓦)を測定したものに過ぎず、これが果たして近年の瓦の代表的レベルにあるか否かは不明であるが、長期曝露の影響が實際上、現われていない市役所(A)の北面の瓦との間に殆ど差がないようである。この辺の事情を的確に把握することは瓦腐蝕公害の対策設定の際のキーポイントの一つとして重要と考えられるので近年の瓦を試料として、以下の通り、実験的調査乃至研究を行った。

表2 風乾速度——純水の場合

経過時間 (日 時)	No. 1 *a		No. 2 *b		No. 3 *c		No. 1 ~ 3 平均含水量 (%)
	重 量 (g)	含 水 量 (%)	重 量 (g)	含 水 量 (%)	重 量 (g)	含 水 量 (%)	
開始直後	2,822	5.93* ^d	2,866	6.23	2,883	6.66	6.27
1	2,813	5.59	2,862	6.07	2,876	6.40	6.02
2	2,811	5.52	2,857	5.89	2,868	6.10	5.83
4	2,805	5.30	2,843	5.37	2,851	5.48	5.38
7	2,800	5.11	2,840	5.26	2,848	5.36	5.24
1 0	2,770	4.00	2,805	3.97	2,806	3.81	3.92
1 7	2,761	3.64	2,797	3.67	2,794	3.37	3.56
2 0	2,750	3.23	2,785	3.22	2,779	2.81	3.09
2 7	2,744	3.00	2,777	2.93	2,773	2.59	2.84
3 6	2,728	2.41	2,762	2.37	2,757	2.00	2.26
4 0	2,721	2.14	2,751	1.96	2,744	1.52	1.87
4 7	2,715	1.91	2,745	1.74	2,740	1.37	1.67
5 2	2,710	1.73	2,740	1.56	2,729	0.96	1.42
7 0	2,690	0.96	2,720	0.82	2,713	0.37	0.72
8 1	2,685	0.79	2,713	0.56	2,707	0.15	0.50
9 5	2,680	0.60	2,713	0.56	2,706	0.11	0.42
10 1	2,676	0.45	2,702	0.15	2,704	0.04	0.21
11 0	2,672	0.30	2,703	0.19	2,703	0.00	0.16

*a 乾燥重量 2,664 g

*b 乾燥重量 2,698 g

*c 乾燥重量 2,703 g

*d $\frac{2,822-2,664}{2,664} \times 100 = 5.93$

*7 水100g中の無水塩の重量

*8 これらの風乾品に腐蝕は認められなかった。

瓦の硫酸ナトリウム含量と曲げ強度の関係究明のための室内実験

いぶし瓦(新品, 昭和56年11月購入)12枚を乾燥器(105~110℃)に入れ, 18時間乾燥した後, それぞれ, 重量及び幅を測定して標品とし, これらの瓦を3枚ずつ無作為に1組として水(イオン交換水)或は硫酸ナトリウム溶液(0.1, 1及び10%*)中に沈め(どぶ漬け), 時々攪拌, 2昼夜の後取り出して表面を湿布で拭い, 秤量して重量増を求めた後(表3), 室内に放置, 6日間風乾した*⁸。

風乾の進行状況を追跡するため特に純水中に漬けた場合を選び, 別途実験したところ(恒温(20℃)恒湿(50%)下, 瓦3枚), 結果は表2及び図1(縦軸: 平均含水量, 横軸: 経過時間)の如くで, 次式

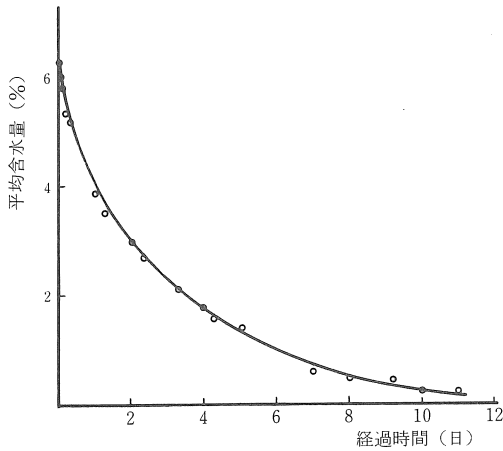


図1 風乾速度——純水の場合(表2)

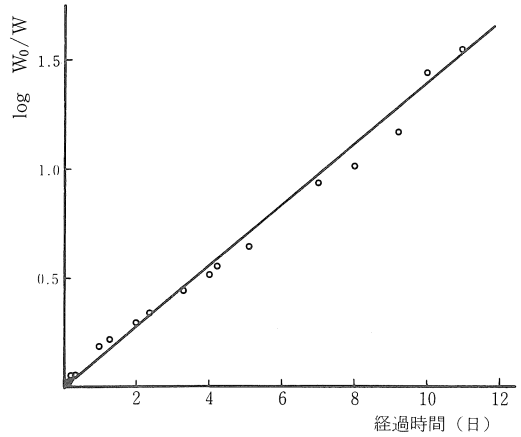


図2 表2及び図1の数式的表現 $\log W_0/W = kt$; $k = 0.14_3 D^{-1}$

$$-\frac{dW}{dt} = KW, \log \frac{W_0}{W} = kt$$

W_0 : 風乾開始直前の含水率(%)

W : 経過時間 t に於ける含水率(%)

K, k : 風乾速度定数

によって表現することができ(図2), $k = 0.14_3 (D^{-1})$ と知られた。従って含水量が例えば1%に減少するまでの日数を計算すると14日となり、又風乾6日間後の含水量は、風乾開始直後の含水量が6.27%の場合、0.87%と算出される。

以上の通り、風乾過程に関して考察を進める一方、前記6日間風乾品(12枚)について強度の測定を行った後、標品を粉碎し(粒径1mm以下)、含水量*9を測定した。表3及び表4にこれらの測定成績が一括、記録してある。

表3中の吸収液量は瓦1枚当たりの空隙体積で、標品12枚を通じて殆ど一定しているので、一応、妥当なところと思われるが、表4右端の硫酸ナトリウム吸収量は吸収液中の硫酸ナトリウム量を勘定したもので、例えばNo.12に対しては表3から $285 \times \frac{10}{100+10} = 25.9(g)$

表3 瓦の硫酸ナトリウム溶液吸収量

標品瓦 (No.)	乾燥重量 (g)	幅 **a (cm)	溶 液		重量増 (g)	吸収液量**b (mL)
			(%)	(比重)		
1	2,774	28.1	0	0.996	262	260
2	2,779	28.2			271	
3	2,769	28.0			243	
4	2,731	27.9	0.1	0.997	240	253
5	2,739	28.2			273	
6	2,664	27.8			242	
7	2,625	27.9	1	1.004	263	260
8	2,773	28.3			289	
9	2,652	27.8			231	
10	2,660	28.0	10	1.081	284	269
11	2,726	28.1			303	
12	2,697	28.0			285	

**a 3点平均値

**b 重量増を液比重で割った値で、瓦1枚当たりの空隙体積に該当

* 9 105~110℃, 18時間乾燥による重量減

表4 瓦の硫酸ナトリウム吸収量と曲げ強度

標品瓦 (No.)	曲げ荷重 (kg)	厚さ** (cm)	曲げ強度 (kg/cm ²)	含水量**d (%)	硫酸ナトリウム吸収量 (g) (ミリモル)	
1	>300	1.76	103**b	1.4	0	0
2	272	1.76	93	2.9	0	0
3	278	1.76	96	2.7	0	0
4	299	1.76	104	1.2	0.24	1.7
5	225	1.75	78	2.1	0.27	1.9
6	221	1.73	80	2.3	0.24	1.7
7	213	1.72	77	4.0	2.6	18.3
8	239	1.77	81	5.3	2.86	20.1
9	259	1.72	94	2.0	2.29	16.1
10	212	1.74	75	5.6	25.8	182
11	284	1.78	96	5.7	27.5	194
12	209	1.70	77	4.9	25.9	182

*a 3点平均値

*b 曲げ荷重を300として算出

*c 信頼率90% (詳細については表1を参照のこと)

*d 標品瓦(6日間風乾品)を粉碎し、その105~110°C、18時間乾燥による重量減から算出

と得られる。尚、瓦の空隙体積の大小は即ち多孔率の高低を意味し、これは又瓦の強度に影響する。既述の如く、樹脂を充填して空隙を減らすと強度の増大が見られるとの報告²⁾があるが、これなどは関連した一例である。

表4の含水量(%)はどぶ漬けの間に瓦の吸収した硫酸ナトリウム溶液から6日間風乾の裡に蒸発した水分の残り、これが溶媒として存在しているのか析出硫酸ナトリウムの結晶水として存在しているのかについては、俄には、明らかでないが、これを探索する目的で、先ず、硫酸ナトリウム溶液10%の場合を例として計算を試みた。結果は下の通りである。今

結晶として析出した硫酸ナトリウム x (g)

溶液(飽和)中溶存の硫酸ナトリウム y (g)

溶液(飽和)中の水(溶媒) z (g)

とすると、溶解度は水100g中硫酸ナトリウム12.5g(室温)と知られているから

$$y/z = 12.5/100$$

一方、析出物は恐らく10水化物であり、瓦1枚の重量は2,694g(表3, No.10~12, 平均値)であるから

$$\frac{x}{142} \times 10 \times 18 + Z = 2,694 \times 0.054$$

更に、瓦1枚当たりの硫酸ナトリウム吸収量は26.4g(平均値)と測定されているので

$$x + y = 26.4$$

従って、これを解くと、x=9.8(g)で、同様にして0.1

%の場合、x=0, y/z=0.0049及び1%の場合x=0, y/z=0.025となるのでこれらの結果から10%溶液にどぶ漬けの瓦(No.10~12)は風乾6日間の後には瓦内に結晶が析出し10%溶液は飽和溶液(濃度:水100g中硫酸ナトリウム12.5g)に変化しているが、0.1及び1%溶液にどぶ漬け、風乾の瓦(No.4~6及びNo.7~9)では共に不飽和溶液(濃度:水100g中硫酸ナトリウム0.49及び2.5g)として残存していることが窺われる。

曲げ強度測定成績の吟味

表4の曲げ強度を一覧すると第2, 3及び4グループ(No.4~6, No.7~9及びNo.10~12)の相互の間には殆ど差が見られないが、これらを第1グループと比べると、若干、強度が劣るようである。この理由については或は次の通りかと考えられるが、立ち上がったことは明らかでない。

標品瓦12枚には、風乾6日間後の含水量(表4)から推測した如く、悉く液体(水又は溶液)が残存しているが、中でも第2~4グループの分は溶液で、従って表面張力が第1グループの分(水)の表面張力より大きく、これが他方、液体一般の持つ引張り内力と協力的に働き、結果として曲げ強度を低めることになるのであろうと思われるが、反面、第1~4グループの残存液体は第4グループの析出結晶と共に充填剤の役割を演じ曲げ強度を

表5 実験用瓦及びテストピースの性状

性状			昭和50年製						昭和56年製							
			三河			美濃			三河			美濃				
			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L		
瓦	幅 ^{*a} (mm)		292	292	292	205	203	203	300	300	299	292	292	291		
	長さ ^{*a} (mm)		295	297	296	293	260	261	298	298	298	298	297	297		
	乾燥時重量 ^{*b} (g)		2,540	2,560	2,555	2,160	2,140	2,100	2,690	2,690	2,690	2,675	2,680	2,690		
	吸収時重量 ^{*c} (g)		2,890	2,915	2,915	2,470	2,390	2,380	2,890	2,890	2,885	3,050	3,030	3,050		
	吸水率 (%)		13.8	13.9	14.1	14.4	11.7	13.3	7.4	7.4	7.2	14.0	13.1	13.4		
テストピース	Na ₂ SO ₄ 浸入実験用	いぶし層あり ^{*d}	a	厚さ (mm)	13.5	14.5	14.5	20.0	17.0	19.0	13.5	14.0	13.5	15.0	16.0	16.0
		いぶし層なし ^{*e}	b		12.0	12.0	12.0	18.0	17.0	20.0	13.5	13.0	13.0	13.0	16.5	15.5
		対照 ^{*f}	c		12.0	13.0	13.0	20.0	20.0	21.0	12.5	13.0	13.5	15.0	15.5	15.0
	Na ₂ CO ₃ 透過実験用	いぶし層あり	d	13.0	14.0	14.0	18.5	21.5	18.0	13.5	14.0	14.0	16.0	16.0	15.5	
		いぶし層なし	e	11.5	12.0	12.5	16.5	20.0	18.0	13.0	13.0	12.5	15.0	14.0	15.5	

*a 3点平均値

*b 110°C, 28時間後

*c 水中に浸漬, 25時間後

*d 裏面のみいぶし層削り取り

*e 表面, 裏面ともいぶし層削り取り

*f 瓦自体のNa⁺及びSO₄²⁻の含量を知るための直接分析用
(両面いぶし層削り取り)

高めるであろうなどと考えられるので、有り様はこれらの因子が複雑に絡み合い、表4の成績になっているものと見られる。

尚、標品瓦(表3及び4)のどぶ漬け前と後のものを化学分析して瓦自体のNa⁺やSO₄²⁻の含量を求め吸収各イオン量が当量にあることを確かめたり、又昭和57年1月購入の瓦(いぶし瓦)2種類を試料として含水量と強度の間の関係を調べたりしたが、紙数の制約のため、記述を割愛する^{*10}。

昭和56年11月購入の瓦(いぶし瓦)を試料とした室内実験の成績とその考察は以上如くであるが、この場合には瓦をどぶ漬けてその表裏両面から硫酸ナトリウムを浸み込ませているので実際に屋根に葺いて影響を調査する場合と、多分に、状況が異っている。以下はこの点を顧慮して実施した室内実験の結果に関するものである。

硫酸ナトリウム溶液の滲透に及ぼすいぶし層存否の影響

春日井市内の降下煤塵中の溶解性成分量は年間平均で1.5t/km²・月前後(昭和55~58年度)⁹⁾と測定されているのでこれを全部硫酸ナトリウムと看做して計算すると屋根瓦1枚に対し月間約0.1gが落下している勘定^{*11}になるが、これを過大に評価して1gとし、硫酸ナトリウム

をこの程度に含む溶液を使って次の2通りの実験——(1)硫酸ナトリウム溶液の瓦内部への浸入量の測定及び(2)硫酸ナトリウム溶液の代用としての炭酸ナトリウム溶液による透過速度の観察——を行った。

実験用の瓦は昭和57年1月購入の品であるが、詳しくは昭和50及び56年製造の三河及び美濃いぶし瓦で、寸法、重量及び吸水率などを測定したところ、表5(上半部)の如くで、各グループ毎に性状は殆ど一定していることが見られる。

これらの瓦を先ず50~100g位の大きさに割ってテストピースとし、その裏側のいぶし層をサンダー(#40)で削り取る一方、表側についてはそのままのものと削り取りの2種類を作り、次にこれらのテストピースの表側に塩化ビニル管(内径30mm, 肉厚3mm, 長さ20mm)を接着剤で固定してプールとし、これに硫酸ナトリウム溶液或は炭酸ナトリウム溶液を入れ、前者については浸入量を測定し、後者については透過速度を観察した。

硫酸ナトリウムの溶解度は20g(無水塩:水100g, 20°C)であるから硫酸ナトリウム1gを含む溶液(飽和)の重量は6gであるが、これを95(溶液):5(水)の割合に稀釈し、その6.3mLをプールに入れて放置、24時間の後、テストピースに浸入したNa⁺及びSO₄²⁻を次の方

*10 詳細は春日井市環境調査資料を参照のこと

*11 瓦1枚の面積(片面)を0.25×0.25m²と見積っている。

表6 硫酸ナトリウム溶液浸入の実験結果

測定項目 瓦	テストピース の重量 ^a	テストピース 1g中の Na ⁺	テストピース ^b 1gが吸収 したNa ⁺	テストピースが 吸収した全Na ⁺		テストピース 1g中の SO ₄ ²⁻	テストピース 1gが吸収 したSO ₄ ²⁻	テストピースが 吸収した全SO ₄ ²⁻		Na ⁺ (ミリモル) / SO ₄ ²⁻ (ミリモル)	Na ⁺ 浸入率 (%) ^c	SO ₄ ²⁻ 浸入率 (%)	Na ₂ SO ₄ 浸入率 (%) ^d
	(g)	(mg)	(mg)	(mg)	(ミリモル)	(mg)	(mg)	(mg)	(ミリモル)		(%)	(%)	(%)
いぶし層	S.50	105.53	5.0	3.7 ₉	400	17.4	8.0	844	8.8	2.0	100	101	101
	Ba	95.67	5.8	4.5 ₉	439	19.1	10.3	786	10.3	1.9	110	118	114
	Ca	92.17	5.4	4.1 ₅	383	16.7	8.3	765	8.0	2.1	96	92	94
いぶし層	S.50	102.06	3.7	2.5 ₄	259	11.3	5.0	510	5.3	2.1	65	61	63
	Ea	151.13	3.0	2.1 ₃	322	14.0	4.5	680	7.1	2.0	80	85	83
	Fa	107.34	1.8	0.8 ₉	96	4.2	ND	ND	ND	—	24	—	—
いぶし層	S.56	68.54	1.5	1.0 ₄	71	3.1	ND	ND	ND	—	18	—	—
	Ha	79.52	1.9	1.3 ₅	107	4.7	ND	ND	ND	—	27	—	—
	Ia	101.38	0.6	0.0 ₇	7	0.3	ND	ND	ND	—	2	—	—
いぶし層	S.56	59.05	6.1	5.1 ₄	304	13.2	11.5	680	7.1	1.9	76	82	79
	Ka	78.28	5.4	4.4 ₇	350	15.2	9.5	744	7.8	1.9	87	90	89
	La	104.64	4.5	3.5 ₅	371	16.1	7.0	732	7.6	2.1	93	87	90
いぶし層	S.50	121.87	4.1	2.8 ₉	352	15.3	6.0	731	7.6	2.0	88	87	88
	Bb	131.14	4.1	2.8 ₉	379	16.5	6.0	787	8.2	2.0	95	94	95
	Cb	80.54	5.9	4.6 ₅	375	16.3	10.5	846	8.8	1.9	94	101	98
いぶし層	S.50	76.63	6.1	4.9 ₄	379	16.5	9.8	751	7.8	2.1	95	90	93
	Eb	97.37	4.7	3.8 ₃	373	16.2	8.0	779	8.1	2.0	93	93	93
	Fb	88.08	5.0	4.0 ₉	360	15.7	9.0	793	8.3	1.9	90	95	93
いぶし層	S.56	56.00	5.4	4.9 ₄	277	12.0	10.3	577	6.0	2.0	69	69	69
	Hb	72.28	5.1	4.5 ₅	329	14.3	10.0	723	7.5	1.9	82	86	84
	Ib	62.75	5.7	5.1 ₇	324	14.1	11.3	709	7.4	1.9	81	85	83
いぶし層	S.56	70.55	6.1	5.1 ₄	363	15.8	10.8	762	7.9	2.0	91	91	91
	Kb	97.57	4.7	3.9 ₇	387	16.8	8.0	781	8.1	2.1	97	93	95
	Lb	103.84	4.5	3.5 ₅	369	16.0	7.5	779	8.1	2.0	92	93	93
対照	S.50	91.74	1.21	—	—	—	ND	—	—	—	—	—	—
	Bc	59.17	1.21	—	—	—	ND	—	—	—	—	—	—
	Cc	74.83	1.25	—	—	—	ND	—	—	—	—	—	—
対照	S.50	114.06	1.16	—	—	—	ND	—	—	—	—	—	—
	Ec	149.07	0.87	—	—	—	ND	—	—	—	—	—	—
	Fc	129.39	0.91	—	—	—	ND	—	—	—	—	—	—
対照	S.56	84.56	0.46	—	—	—	ND	—	—	—	—	—	—
	Hc	96.26	0.55	—	—	—	ND	—	—	—	—	—	—
	Ic	72.76	0.53	—	—	—	ND	—	—	—	—	—	—
対照	S.56	77.12	0.96	—	—	—	ND	—	—	—	—	—	—
	Kc	99.87	0.93	—	—	—	ND	—	—	—	—	—	—
	Lc	98.16	0.95	—	—	—	ND	—	—	—	—	—	—

^a 風乾

^b 瓦自体に最初から含まれていたNa⁺を差し引いた値で、例えば5.0(Aa)-1.2i(Ac)

= 3.7₉

^c 硫酸ナトリウムが何%浸入したかを見るためのもので、プールに注入した溶液6.3mL中のNa⁺17.4ミリモル、SO₄²⁻8.7ミリモルを100とした。

^d Na⁺、SO₄²⁻の各浸入率の平均値

表7 炭酸ナトリウム溶液透過の実験結果

測定項目 瓦			テストピース の厚さ (mm)	Na ₂ CO ₃ の、 裏面までの透 過時間 (分)	Na ₂ CO ₃ の、 瓦1cm当たり の透過時間 (分)
い ぶ し 層 あ り	S. 50 三 河	Ad	13.0	79	61
		Bd	14.0	79	56
		Cd	14.0	18×16	12.9×60
	S. 50 美 濃	Dd	18.5	18×60	9.7×60
		Ed	21.5	18×60	8.4×60
		Fd	18.0	∞	∞
	S. 56 三 河	Gd	13.5	18×60	13.3×60
		Hd	14.0	∞	∞
		Id	14.0	∞	∞
	S. 56 美 濃	Jd	16.0	40	25
		Kd	16.0	31	19
		Ld	15.5	55	35
い ぶ し 層 な し	S. 50 三 河	Ae	11.5	24	21
		Be	12.0	29	24
		Ce	12.5	31	25
	S. 50 美 濃	De	16.5	23	14
		Ee	20.0	29	15
		Fe	18.0	30	17
	S. 56 三 河	Ge	13.0	55	42
		He	13.0	55	42
		Ie	12.5	60	48
	S. 56 美 濃	Je	15.0	24	16
		Ke	14.0	20	14
		Le	15.5	21	14

法で測定した———まず、プール内に残っている溶液を注意して十分に吸い出し、更にプール用ビニル管を出来る限り完全に取り除き*12、次いでテストピースを粉碎、風乾し、王水に加えて加熱分解した後、濾過し、濾液中のNa⁺を蛍光分析により、又SO₄²⁻を比濁分析でそれぞれ定量。

炭酸ナトリウム溶液については、硫酸ナトリウム溶液と同じモル濃度の炭酸ナトリウム溶液6.3mLをプールに入れて放置し、テストピースの裏側にセロテープで貼りつけたリトマス試験紙が変色するまでの時間を読んで透過速度を測定した。表5（下半部）にテストピースの厚さが示してあるが、表の如く、テストピースAdは厚さ13.0mm、Aeは11.5mmなどであった。

実験結果は表6及び7の通りである。表6は浸入量に関するもので、テストピースAa:Ab及びBa:Bbの各組み合わせの場合、前者(いぶし層あり)の方が後者(いぶし層なし)よりNa⁺もSO₄²⁻も浸入量が多いが、これらを除けば他はすべて前者の方が小さく(浸入率:最高30%減)、納得できる状況にある。Na⁺:SO₄²⁻のモル比も2:1で首肯できる場所であろう。一方、透過速度(表7)は実験結果全部を通じて後者の方が速く(最低40%増)、これも承認できる場所である。因みに、透過時間(表7)と吸水率(表5)の間の相関性を検討すると「いぶし層なし」の場合には図3の如くで、高い相関が見られるけれども(寄与率0.801)、他方「いぶし層あり」の場合には相関の良くないことが見られる(寄与率

*12 接着部分から接着剤と共にカッターナイフで切り取り

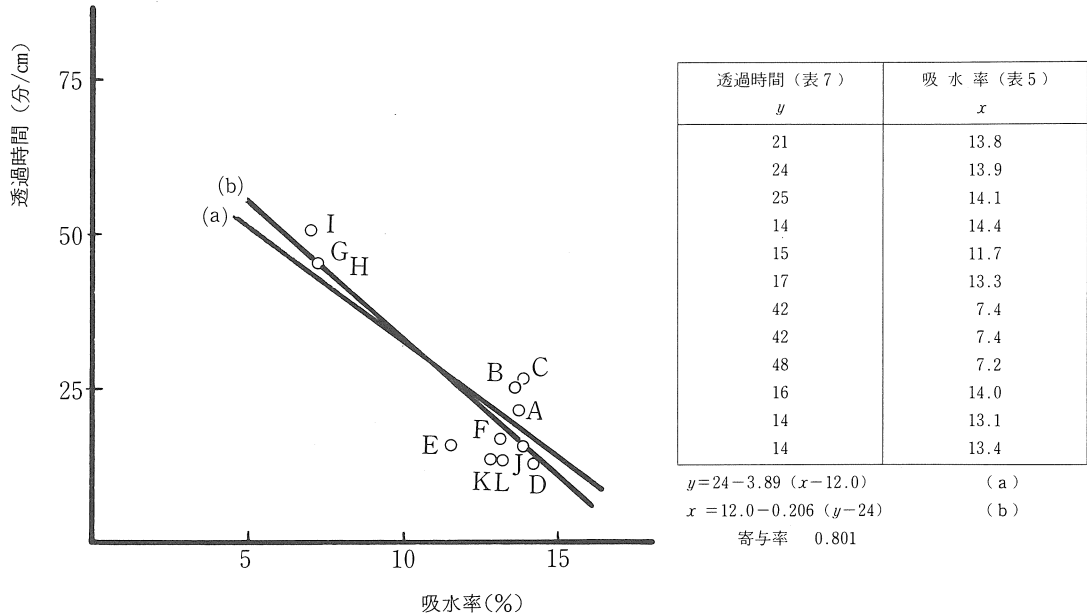


図3 透過時間と吸水率の相関性——「いぶし層なし」の場合

0.239)*¹³。

以上の通り、いぶし層が存在するとその影響を受けて浸入量も透過速度も、共に大なり小なり低下することが確められたが、透過速度について一層定量的な知見を掴む目的で更に次の補足実験を行った。

透過速度に関する実験

実験用の瓦は昭和57年1月購入の三河製3枚で、表5の第3グループ（昭56製；G, H, I）と同属のものである。これら3枚の中、1枚は表側の中心部をサンダー（#40）で削って銀色の面を取り除き（No.2）、但しその下の黒色の層を残したが、他の1枚はサンダーで黒色の層も削り灰白色の部分が出してある（No.3）。一方、裏側は3枚とも灰白色の部分が出るまでサンダーでいぶし層が取り去ってある。これらの3枚を水で洗って埃を流し、乾燥機（105℃）で7時間乾燥した上、表側中心部に接着剤でそれぞれ広さ70×70mm²、高さ20mm程度のボールを作り、炭酸ナトリウム溶液（3%*¹⁴）を入れて放置（昭57. 8月）、裏側のリトマス試験紙が変色するまでの時間を読み取った後、瓦をハンマーで2つに割って中心部の厚さを測定した。実験結果は下の如くである。

No.1（厚さ13.92mm）：2カ月以上経過後も変

色見られず。

No.（厚さ13.32mm）：26時間40分で変色

No.3（厚さ11.17mm）：20分で変色

従って透過速度（mm/分）を計算すると

No.1：——

No.2：0.0083

No.3：0.56

となるが、これを知って更に計算を進めると黒色の層に対し透過速度0.0014mm/分が得られる*¹⁵。これは灰白色の部分の透過速度（0.56mm/分）より400倍小さい。

第1報で炭酸ナトリウム3%溶液のいぶし瓦透過速度を実験し約2.5時間でリトマス試験紙が変色した旨を報告したが、これに比べると、今回は同濃度の炭酸ナトリウム溶液を使ったけれども、上記の通り、2カ月を経過しても猶変色が見られなかった。往年の瓦と近年の瓦の間の20年に互る製造技術の進歩を垣間見ることができるよう思われる。

屋根瓦の腐蝕は工場排出の粉じんが瓦上に落下し、粉じん中の溶解性成分（例、硫酸ナトリウム）が雨（雪）水などに溶解、瓦中に浸入することに端を発しているので近年の製品のようにいぶし層の強い瓦で屋根を葺いた場合には腐蝕は起らないであろうと考えられる。

*13 詳細については春日井市環境調査資料を参照のこと

*14 第1報と同じ濃度

*15 (13.32-11.17)/(1,600-20)=0.0014

表 8 瓦の吸水速度
(a) 新品の瓦 (P, Q)

瓦 経過時間 (日, 時)	P			Q		
	重 量(g)	吸水量(g)	吸水率(%)	重 量(g)	吸水量(g)	吸水率(%)
0	2,686	—	—	2,657	—	—
0,10	2,870	184	6.9	2,840	183	6.9
0,21	2,869	183	6.8	2,838	181	6.8
1	2,876	190	7.1	2,846	189	7.1
2,04	2,879	193	7.2	2,849	192	7.2
3	2,875	189	7.0	2,848	191	7.2
5	2,881	195	7.3	2,857	200	7.5
7	2,884	198	7.4	2,859	202	7.6
10	2,886	200	7.4	2,862	205	7.7
16	2,892	206	7.7	2,870	213	8.0
21	2,898	212	7.9	2,873	216	8.1
24	2,901	215	8.0	2,876	219	8.2
28	2,906	220	8.2	2,882	225	8.5
50	2,919	233	8.7	2,892	235	8.8

(b) 長期曝露の瓦 (N, S)

瓦 経過時間 (日, 時)	N			S		
	重 量(g)	吸水量(g)	吸水率(%)	重 量(g)	吸水量(g)	吸水率(%)
0	2,706	—	—	2,522	—	—
2	3,130	424	15.7	2,884	362	14.4
3	3,132	426	15.7	2,890	368	14.6
5,10	3,137	431	15.9	2,888	366	14.5
6,08	3,133	427	15.8	2,892	370	14.7
7,22	3,140	434	16.0	2,899	377	14.9
9,04	3,146	440	16.3	2,902	380	15.1
12	3,155	449	16.6	2,906	384	15.2
14	3,152	446	16.5	2,909	387	15.3
17	3,153	447	16.5	2,909	387	15.3
23	3,160	454	16.8	2,916	394	15.6
28	3,167	461	17.0	2,921	399	15.8
52	3,182	476	17.6	2,934	412	16.3

但し、今回実験した瓦でも、水中にどぶ漬けた場合、吸水性のあることは表5（第3グループ；G, H, I）の通りで*16、實際上、瓦の縁のいぶし層のない部分に水をかけると忽ち吸収されることが観察されるのでこれが吸水性のある謂れの一つであろうと思われるが、吸水性については、瓦の重要な特質として、JIS A-5208(1984)

に記述があるなど色々と係り合いがあるのでこの辺の事情を解明するために下の実験を行った。

瓦（いぶし瓦）の吸水実験

試料瓦は本報、表5、第3グループ（昭和57年1月購入）と同属品2枚（P, Q）及び市役所構内試験小屋*17

*16 吸水率7%前後

*17 第1報参照

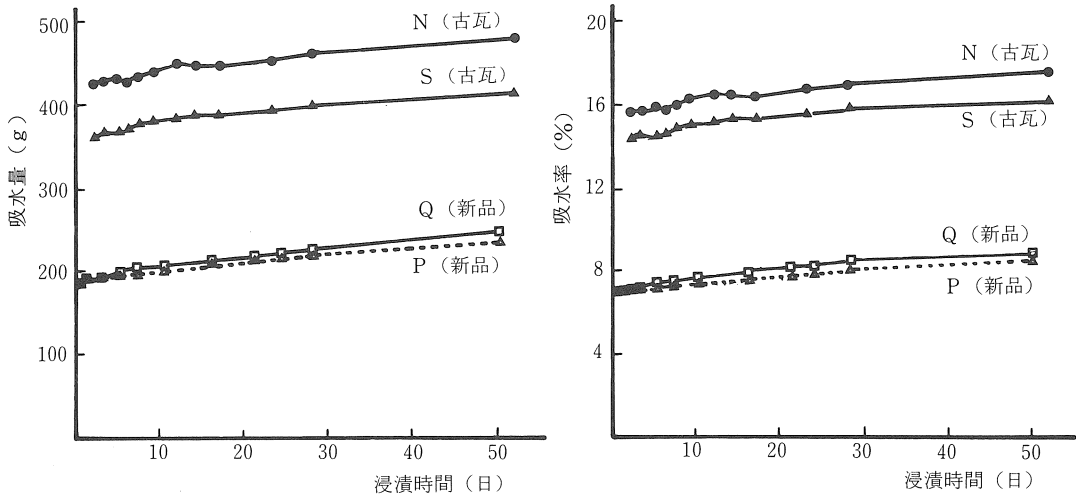


図4 瓦の吸水速度

に長期曝露テスト用として昭和43年3月から57年9月まで葺いてあった品2枚(N, S)である。これを先ず、水洗、乾燥(105℃, 2昼夜)し、秤量した後純水中にどぶ漬けし、時間経過とともに取り出しては重量増を測定した。結果は表8及び図4の通りである。

表(a)によると吸水率は24時間後7.1%であるが、引き続き増加、7日後7.5%、28日後には8.3%に到達し、猶増加するように見える。表(b)についても同様であるが、この場合には吸水率が高く多孔性であることが認められる。

図5は横軸に浸漬日数の対数を目盛って図4を描き改めたもので、吸水量(Y)と日数(t)との間に次の関係

$$y = k \cdot \log(t+T) + K \quad (T: \text{定数})$$

が成立している。

瓦を水中に漬けると表面の此処彼処から水が浸入して瓦の表層及びこれに近い部分の空隙は瞬時の裡に水で満たされるであろうが、これ以後は瓦内部の空隙中の空気が水の浸入に抵抗するので吸水速度は急に落ち、図4の如く、緩走するようになるものと思われる。この段階について以下の考察を行った。

吸水速度は次式

$$\frac{dy}{dt} = -\alpha \frac{dp}{dt}$$

p: 空隙内空気の圧力 α: 比例定数

によって表されるであろうが、更に空気圧力の減少速度に対し下の通り

$$-\frac{dp}{dt} = \beta p, \quad p = p_0 e^{-\beta t}$$

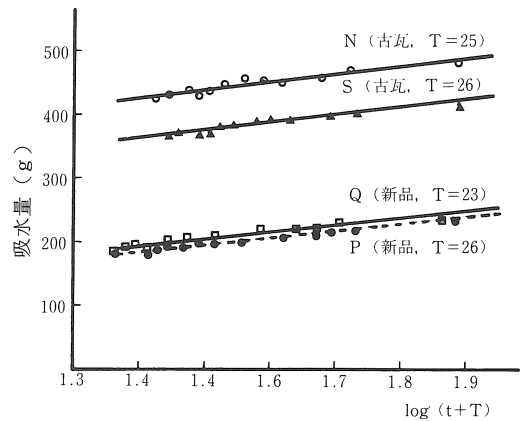


図5 瓦の吸水速度

β: 比例定数 p₀: 抵抗空気の初圧

と置くとこれら両式から次式が得られる。

$$\frac{dy}{dt} = \alpha \beta p_0 e^{-\beta t} \equiv \frac{\alpha \beta p_0}{1 + \beta t}$$

従って

$$y = k \cdot \log(t+T) + K$$

$$k = (2.3 \log 10) \alpha p_0, \quad K = \alpha p_0 \times 2.3 \log \beta + y_0, \quad T = \frac{1}{\beta}$$

y₀: 浸漬直後の瞬時吸水量

まとめ

第1報と同じ試験小屋(3箇所)の屋根から回収した長期曝露の瓦(いぶし瓦)について曲げ強度を測定し、(1)瓦中の硫酸ナトリウムが多い程——これには限度が

あるけれども——強度の増す傾向がある、(2)北側に葺いてあった瓦の方が南側のものよりも強度が高い、などの結果が見出された。これらは興味深いものと思われるが、特に(1)に関して下の室内実験を行った。

昭和56年11月購入の新品(いぶし瓦)を純水或は硫酸ナトリウム溶液(0.1、1及び10%)にどぶ漬けし(2昼夜)、取り出して6日間風乾し、これを試料として強度を測定したところ、溶液処理の方が純水処理に比べて、多少、強度が落ちるかと思えるような結果を得た(表4)。これを種々の角度から検討すると、(1)風乾期間が短いため瓦内に純水或は溶液が残存し、(2)これが毛管効果と引張り内圧を通して強度を低めるが、一方、液体は又充填効果を呈して強度を高める性質がある、など色々な影響因子が絡み合い、複雑であることが窺われた。

次に瓦(いぶし瓦)を屋根に葺いた場合、いぶし層が瓦の性質に与える影響を把握するため昭和57年1月購入の新品を試料として次の実験——(1)硫酸ナトリウム溶液の瓦内部への浸入及び(2)硫酸ナトリウム溶液の代用としての炭酸ナトリウム溶液の瓦内部の透過——を行った。結果は下の通りである。

(1)に関しては、24時間の浸入量を比べた場合、いぶし層が存在すると最高30%程減少する。浸入量は $\text{Na}^+:\text{SO}_4^{2-}=2:1$ の割合になっている、など。(2)については、いぶし層を取り去った場合、透過速度は最低でも40%程増大する。透過速度と吸水率の間に良い相関が見られる、など。

更に透過速度に関して実験を行い、いぶし層(最上部の銀色の部分、含)が存在する場合には2カ月を経過しても炭酸ナトリウムは滲透せず、いぶし層中の黒色部(銀色の部分の下の層)の滲透速度0.56mm/分、などの結果を得た。

その他、新品(上記)の瓦や長期曝露の古瓦(前述試験小屋のもの)について吸水実験を行い、次式 $y=k \log(t+T)+K$ (y :吸水量; t :浸漬日数; T, k, K :定数)が成立することを見出し、これに関して若干の考察を加えた。

謝 辞

報告を終るに当たり、資料の調査、実験の実施、結果の整理などに関し、春日井市環境部の市川治彦、鈴木徹、長江雅至の諸氏から格別のご協力を得、又ご配慮を頂いた旨を記し、衷心より謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) 佐野 倮, 太田 洋, 坪井 勇: 愛工大研報, No. 22 (昭62.3月), P. 45
- 2) 田中 稔: 粘土瓦ハンドブック, 昭55.11月, 技報堂
- 3) 王子製紙(株)春日井工場公害防止状況総点検報告書(第9~12報, 昭56.12~59.10), 春日井市
(受理 昭和62年1月25日)