粘土瓦の凍害性の間接評価

中村雅彦・浜 昭徳*・松本晋一**・奥田 進***・Peter P. Hudec****

京都工芸繊維大学 工芸学部 無機材料工学科
 *現在：京都東陵中学校
 **現在：フィガロ技研（株）
 ***現在：関西女子美術短期大学
 ****ウインザー大学 地質工学科

Indirect Evaluation on Frost Susceptibility on Clay Roofing Tiles

Masahiko NAKAMURA, Akinori HAMA*, Shin-ichi MATSUMOTO**,
 Susumu OKUDA*** and Peter P. HUDEC****

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering and Design,
 Kyoto Institute of Technology
 Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606
 * At present : Kyoto Toryo Junior High School
 ** At present : FIGARO Engineering Inc.
 *** At present : Kansai Women's Art College
 **** Department of Geological Engineering, University of Windsor, Canada

Thirty one kinds of clay roofing tiles were prepared under different fabrication conditions, such as deairing pressure in extrusion, grain size of clay particle aggregates, raw clay and firing temperature. Fundamental data set of frost damage for indirect evaluation of frost susceptibility were obtained by direct freezing-thawing method which has been developed by Hudec for natural aggregates in concrete. Water absorption, saturation coefficient, apparent porosity, water adsorption, bending strength, capillary water saturation and several characteristic values from pore size distribution were employed as indirect evaluation factors for frost susceptibility. Indirect evaluation procedures were undertaken as follows. First, the multi-regression equation to achieve the maximum value of a poly-nominal multi-correlation coefficient among weight loss after 130 cycles of freezing-thawing (FT130) and several characteristic variables is derived. Second, the indirect evaluation values, "Frost Index" ("FINDX") calculated from the multi-regression equation were compared. Considering the analysed results from the time and cost saving point of view, the following reliable equation for indirect evaluation of frost susceptibility for clay roofing tiles was suggested.

$$"FINDX" = 0.762 \times \ln(ADS45) + 21.387 \times \ln(WABSB) - 24.154 \times \ln(APPRS) + 27.575$$

Moreover, the critical range of pore radius for frost damage of a clay roofing tile was suggested as 100-400 nm from the correlation analysis between FT130 value and specific pore volume within a respective range of pore size.

[Received March 9, 1986]

Key-words : Indirect evaluation, Frost susceptibility, Clay roofing tile, Multiple regression analysis, Poly-nominal correlation, Statistical analysis

1. 緒 言

建築用セラミック材料の、実用時の凍害感受性(Frost susceptibility)を評価するための直接試験法、例えば、凍結融解法や屋外暴露法等は、結果を得るまでに、長期間を必要としたり、凍結融解を、一定スケジュールで実施するための、大型冷凍装置等の設置を要するなど、時間及び経費の点で不利である。凍害に関連の深い、材料の諸特性値によって、直接試験法で得られる結果に対応した、迅速で、簡便かつ低廉な間接評価が望ましい。本研究では、粘土瓦を対象に、最近種々の分野で普及してきた、汎用統計電算機プログラムを活用して、できるかぎり、直接試験法から得られる凍害実績に対応した間接評価法を、提案することを目的とした。間接評価のため

の因子としては、一般に、凍害に関連が深いと考えられている、吸水率、飽和係数、見掛け気孔率、水蒸気吸着率、曲げ強度、毛管飽和点含水率及び気孔径分布から求められる諸特性値を選んだ。間接評価の基本となる凍害実績は、著者の一人であるHudec¹⁾が開発した、コンクリート用骨材の凍害感受率を、凍結融解後の重量損失率で表す、直接試験法による結果を用いた。本研究の間接評価の方法は、上述の重量損失率(凍害実績)に従属変数とし、材料の諸特性因子(間接評価因子)を独立指定変数として、多重相関係数が最大となるように、幾つかの独立指定変数を組み合わせ、得られる多重回帰式を、因子の水準数に応じて決定し、評価者が希望する信頼性に応じた各因子水準数に対応する多重回帰式から計算さ

れる値を、“凍害指数”として、試料間の凍害感受性の相対的評価を行うものである。上述の従属変数と、独立指定変数との関係は、必ずしも1次関数とは限らないので、本研究では、上述の従属変数及び独立指定変数を対数化して多重回帰を求めていく、いわゆる、曲線多重回帰分析を採用した。これら統計分析は、一般汎用統計アプリケーションプログラムである(SAS-823, SAS Inc., U.S.A)のうちのCorrelation-及びStepwise-Procedureを用いて実施した。凍害機構については、著者らのうち、中村及び奥田は²⁾⁻⁵⁾、多孔組織内で、径の小さな気孔から順に水分が充満し、気孔径の違いによって決まる水の凍結温度の時間的相異によって生じる。一時的未凍結閉塞水の、凍結時に発生する静水圧力と、気孔内での氷の結晶成長方向への成長圧(crystalization force)^{6),7)}の2種の力が、破壊の主原動力と考えている。上記のうち、前者の原動力は、材料の気孔組織、すなわち、気孔径分布と気孔の連結性に著しく依存する。そこで、気孔径分布のうちで、どの程度の大きさの気孔内の水が、閉塞化することにより、凍害に有害となるか、という問題点についても、完全飽水させた試料瓦の、凍結融解後の重量損失率と、各種気孔範囲内の気孔の比容積との相関分析から検討を加えた。

2. 実 験

2.1 試料の調製

研究の目的から考えて、原料の種類や製造条件を変えて、可能なかぎり、広い範囲の特性値を有する試料を準備することが、間接評価因子の統計解析に有利である。そこで、表1に示すような、化学組成の異なる、2種の

Table 1. Chemical composition of two types of raw clay used for sample preparation of roofing tiles.

Chemical component	Designation of raw clay A (%) B	
SiO ₂	63.7	66.7
Al ₂ O ₃	15.7	16.8
Fe ₂ O ₃	5.9	5.5
CaO	2.7	0.5
MgO	2.1	1.2
TiO ₂	0.7	-
Na ₂ O	2.1	2.7
K ₂ O	2.2	2.4
Ig.loss	4.4	5.4
Total	99.5	101.2
Specific gravity	2.7	2.7

瓦用粘土素地を用い、焼成温度、真空押し出し排気圧力、原土混練の程度、原土の2次凝集粒子の粒度等の条件を、表2のように変化して、いぶし瓦及び陶器瓦を含めて、和型棧瓦形式の、31種の瓦試料を調製した。試料の調製のためのフローシートを図1に示す。

2.2 間接評価因子の測定法

(1) 吸水率：棧瓦の中央部及び周辺部(切り込み部分)から、表面の釉層及びいぶし層をけずり落して、2 cm×2 cm、厚さ1 cmの、矩形の小試片を、それぞれ1個ずつ切り出して試料とした。105°C恒温槽内で、24時間以上保持後、室温の乾燥重量を求め、煮沸により脱気した室温静水中に数時間放置し、水中浸漬状態で真空ポンプにて、約3 KPaに脱気したデシケーター中で飽水させた。吸水率は、上記の真空吸水重量の、乾燥重量に対する割合として求めた。

(2) 見掛け気孔率：吸水率の測定と同様の、乾燥した同寸法試料を準備し、水中懸垂重量法により求めた。

(3) 毛管飽和点含水率：厚さ1.5 cm、幅1.5 cm×高さ3.0 cmに統一して切り出した、長方形の試料の、乾燥重量をひょう量した。乾燥試料を、水中への浸漬深さが、5 mmとなるように作製した、オーバーフロー型の恒温(室温)水槽の底面と、試料の正方形面(1.5 cm×1.5 cm)とが平行となるように、試料を直立させ、試料下部5 mmまで浸漬した。浸漬開始から約2~3分ごとに、試料重量を精ひょうし、吸水率と吸水時間の平方根との関係をプロットすると、毛管吸引力による吸水過程は、最初の直線に引き続き、更に、こう配のゆるや

Fig. 1. Flow chart of sample preparation of clay roofing tiles.

Table 2. Fabrication conditions of roofing tile samples.

Sample No.	Raw clay type used	Max.firing temp.(°C)	Type of roof tile	Remarks for condition of sample preparation
1	A	1060	Glazed	Extruded under 67kPa
2	A	1060	Glazed	
3	A	1060	Glazed	Screen feeding and mixing were omitted
4	B	1060	Glazed	
5	A	990	Glazed	Extruded under 67kPa
6	A	990	Glazed	Screen feeding and mixing were omitted
7	A	990	Glazed	
8	A	990	Glazed	
9	(0.4A+0.4B+0.2F*)	990	Glazed	
10	B	990	Glazed	
11	(0.5A+0.5B)	990	Glazed	
12	A	960	Glazed	Screen feeding and mixing were omitted
13	A	960	Glazed	
14	A	960	Glazed	
15	(0.4A+0.4B+0.2F*)	960	Glazed	
16	B	960	Glazed	
17	(0.5A+0.5B)	960	Glazed	
18	A	990	Glazed	
19	A	990	Glazed	
20	A	990	Glazed	
21	A	990	Glazed	Dried raw clay under size of 1mm sieve was used
22	A	990	Glazed	Dried raw clay under size of 0.8mm sieve was used
23	A	990	Smoked	
24	A	990	Glazed	
25	A	990	Smoked	
26	A	990	Smoked	
27	A	990	Smoked	Dried raw clay under size of 1mm sieve was used
28	A	990	Smoked	Dried raw clay under size of 0.8mm sieve was used
29	A	990	Smoked	
30	A	990	Glazed	
31	A	990	Glazed	

F* : Feldspar (Hattori)

Unless otherwise stated in the remarks column, samples were prepared in accordance with flow chart.

かな、2本の直線関係として現れる。この屈折点は、気孔径分布と気孔の連結性を含めた気孔構造と密接に関連し、Bomberg⁸⁾による毛管飽和点 (Capillary saturation point) の呼び方に従って、本実験では、屈折点での含水率を毛管飽和点含水率として求めた。

(4) 飽和係数：脱気した室温静水中に、24時間浸漬後の試料の飽水率を求め、上述の完全飽水率に相当する吸水率に対する割合として求めた。

(5) 水蒸気吸着率：目開きが8mmのふるいを通し、目開き5mmのふるい上に残留するような、塊状に粗砕した試料を50g準備した。一定温度で、一定の相対湿度 (R. H. と略称する) を与える、可溶性塩類の過

飽和溶液槽を保持した恒温恒湿箱の内部に、上記の塊状瓦試料を静置し、吸着平衡に要する、約1週間保持した後の重量増加量をひょう量し、乾燥試料の重量に対する割合として求めた。予備実験の結果、本実験の瓦試料は、Ⅱ型の吸着形式を示すことが分かったので、実験には、比表面積の目安として、吸着等温線上のB点に相当する45% R. H. 及び、毛管凝縮が顕著となる93% R. H. の、2種の相対湿度を選んだ。45% R. H. の調節には、KNO₃ 塩を、93% R. H. の調節には、Na₂SO₄・10 H₂O 塩を用い、恒温槽は22±0.3°Cに自動温度調節した。恒温槽内は、常時穏やかな空気対流を保った。

(6) 曲げ強度：瓦は真空押し出し及び1軸加圧成形により、素地内に、形状が異なる粘土粒子の配向、すべり帯の発生、微細気泡の扁平化等により、諸々の組織欠陥を伴う。これら潜在的な組織欠陥のために、焼成後の素地に強度の異方性が現れる。したがって、瓦の強度として、瓦の厚さ方向、すなわち、加圧成形方向、及び加圧成形方向に垂直な方向の、2種に対する曲げ強度を求めた。試料の大きさは、断面が6mm×6mm、長さ2~3cmとし、完全飽水した状態で、3点曲げ試験による強度の、約10回測定の平均値として求めた。

(7) 気孔径分布：断面が約5mm×5mm、長さが約2cmの、矩形的乾燥精ひょう試料を準備し、水銀圧入式ポロシメトリ法により、気孔半径が、5nm~7.5μmの範囲内の気孔径分布を求めた。得られた気孔径分布曲線から、モード気孔径、モード気孔の比容積、メディアン気孔径及び、気孔径分布を幾つかの気孔径範囲に区分した

場合の、各区分気孔径範囲内の気孔の比容積等の間接評価因子を求めた。

2.3 凍害性の直接試験法

間接評価の基本となる、試料の凍害性の実験結果として、本研究では、著者の一人である Hudec¹¹⁾が、コンクリート用骨材に対して開発した、凍結融解法を採用した。すなわち、試料瓦を粗砕して、目開き1.9cmのふるいを通過し、目開き0.8cmのふるい上に残留するように、各試料ごとに400~500gを調製した。ふるい別試料は十分に洗浄後、105°~110°Cで24時間乾燥し、デシケーター中にて、室温まで冷却した。乾燥試料を、内容積が約300cm³の、密封ふた付きのガラス製試料びんに入れ、

5% 食塩水で充満し、室温にて 24 時間静置した。純水の代わりに 5% 食塩水を吸収させたのは、骨材の耐寒性の試験では、純水よりも凍害作用が促進される、という研究結果⁹⁾によるものである。

凍結融解中に、試料びん内を 100% R.H. に保持するために、食塩水を試料びんの底に、約 3 mm 程度残して、他の液は、すべて排出した後、完全密栓し、凍結融解を繰り返した。凍結は $-25 \pm 1^\circ\text{C}$ に、常時保持された大型冷凍庫中に、16 時間保持し、融解は室温で 8 時間保持する操作を 1 サイクルとして、全試料とも同一条件下で、65 サイクル及び 130 サイクルまで繰り返して試験を完了する、2 種の様式とした。凍結及び融解の各保持時間は、試料の中心部まで、完全に温度平衡に達するのに十分な時間である。

凍結融解の全サイクル終了後、試料を再び、 $105^\circ \sim 110^\circ\text{C}$ で 24 時間乾燥する。室温乾燥重量 (W_0) を求め、一定時間 (3 分間) 自動振動ふるいで、目開き 0.8 cm のふるいにて篩別し、ふるい上に残留した試料重量 (W_1) を精ひようし、篩別前後の重量変化率 $\left(\frac{W_0 - W_1}{W_0} \%\right)$ を凍害損失率として算出した。

3. 結果と考察

3.1 凍害機構と相関分析との関連性の検討

全試料の各特性値、気孔径分布から得られる諸特性値、及び凍結融解試験結果を合わせて、表 3 に総括して示す。凍結融解の繰り返し回数が、65 回後の重量損失率変化の幅に比較して、130 回後の重量損失率変化の幅は拡大し、試料間の凍害感受性の差が、明確になっていることが分かる。表 3 の値を対数値に変換し、各特性因子相互間及び 2 様式の凍結融解後の重量損失率に対する各特性因子の曲線回帰による相関係数を求めた。本論文での相関係数 (R) は、次式により計算される (Pearson product-moment correlation coefficient) で表した。

$$R = \frac{N \sum xy - (\sum x) \cdot (\sum y)}{[N \sum x^2 - (\sum x)^2]^{1/2} \cdot [N \sum y^2 - (\sum y)^2]^{1/2}} \quad (1)$$

ここで、 N は変数の水準数、 x 及び y は各特性因子を意味する。

R 値は $-1 \leq R \leq 1$ の範囲内にあり、 $R=0$ は、2 種の因子間に規則的な関連性が存在しないことを意味し、 $|R|=1$ は、両因子間に完全に一定の規則性をもった関係が存在することを意味し、 R 値の符号が、正 (又は負) の相関は、一方の因子の増大に対して、他方の因子が増大 (又は減少) することを意味する。また、 R^2 値は、一方の因子の総変動 (平方和) に対する、他方の因子の変動の比、すなわち、寄与率を示す。相関係数の計算結果をまとめて、表 4 に示す。相関係数の t -検定による結果、すなわち、帰無仮説 (ゼロ仮説、 H_0) を棄却で

きる有意水準 (α) の値を、表 4 中の各相関係数値の下段に、パーセント値の形で示した。ただし、気孔径区分範囲の気孔の比容積値 ((PSZR 1) ~ (PSZR 7)) の中には、ゼロの値が含まれているため、対数化が不能であるため、(PSZR 1) ~ (PSZR 7) 値に対しては、直線回帰による相関係数を求めた。

表 4 において、凍結融解 65 サイクル後の重量損失率値 (FT-65) と、130 サイクル後の値 (FT 130) とに対する各特性因子との相関性は、(FT 130) に対する場合の方が、特定の特性因子との相関係数値 $|R|$ が増大し、それぞれの特性因子に対する $|R|$ 値の差異が、明確となる傾向がみられる。(FT-65) に対しては、見掛け気孔率 (APPRS)、吸水率 (WABSB)、飽和係数 (STCOF) や厚さ方向に平行な曲げ強度 (STRG //) などが $|R| \approx 0.5$ 程度で、最高の相関性を示していたものが、更に、凍結融解サイクルを多くすると、すなわち、(FT 130) では、45% R.H. 下での水蒸気吸着率 (ADS 45)、93% R.H. 下での水蒸気吸着率 (ADS 93) 及び、上述の (STRG //) 因子に対する相関係数値は、 $|R| \approx 0.7$ レベルまで向上している。先報¹⁰⁾の建築用煉瓦の場合やコンクリート用天然骨材の場合¹⁾、少なくとも 30 種以上の試料数を対象に、各試料間の凍結融解後の重量損失率値の違いが、明白に現れてくるような、例えば、本実験での 130 回といった、十分な凍結融解を繰り返した後の重量損失率を凍害実績とした場合には、重量損失率値と最も高い相関性を示す特性因子は、試料の内表面積の目安となる (ADS 45) 因子である。本実験の瓦試料においても、各試料間の凍害感受性の違いが明白となる場合の (FT 130) と (ADS 45) との相関係数値が、最も高い値を示している。したがって、粘土瓦の場合でも、凍害感受性の間接評価に対する、最も有力な材料特性因子は、試料の内表面積であることが分った。

次に、注目すべき間接評価のための因子は、瓦の厚さ方向に平行な方向での曲げ強度 (STRG //) で、上述の 2.2 節の (6) で述べたように、成形に伴う素地内部での欠陥が強度低下の原因であり、実際に、屋外での使用で、瓦表面に平行な層状はく離の凍害破壊の認められることや、(FT 130) と (STRG //) とが負の相関性を示し、強度の低下に伴って凍害が起こりやすくなる、という実際の凍害の起こりやすさの傾向とよく対応している。

表 4 中、瓦試料内での毛管凝縮の程度の目安となる、93% R.H. 下での水蒸気吸着率 (ADS 93) 因子と (FT 130) との密接な関連性は、気孔径分布の項で後述するが、気孔径分布のうちで、どの程度の大きさの気孔が、凍害に顕著に関係しているかといった、凍害の発生機構と関連している。著者らのうち、中村及び奥田は、大きさの異なる気孔内の水が、気孔の大きさに対応した氷点降下

Table 3. Experimental results.

SAMPLE No.	APPRS (%)	WABSB (%)	CWSAT (%)	STCOF	ADS45 (10^3 kg/kg)	ADS93 (10^3 kg/kg)	STRG// (10^3 kg/m^2)	STRG⊥ (10^3 kg/m^2)	MODRD (10^5 m)	MDRSV ($10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$)
1	22.8	11.0	65.7	0.732	1.206	0.299	81.5	120.8	1.25	4.85
2	18.6	8.6	50.3	0.590	1.163	0.189	124.1	131.3	1.25	3.05
3	21.4	10.1	66.7	0.705	2.296	0.317	184.8	220.2	0.88	1.61
4	18.3	8.5	51.8	0.594	0.681	0.184	135.5	172.6	1.25	3.13
5	29.6	15.7	78.8	0.884	4.785	0.841	50.1	109.1	0.73	2.20
6	29.8	15.6	85.1	0.855	3.138	1.895	53.3	88.3	0.78	2.39
7	26.7	13.6	74.5	0.813	3.281	0.684	72.6	139.7	0.73	1.62
8	30.0	15.8	82.2	0.854	3.907	0.636	95.3	141.4	0.68	3.91
9	27.5	14.1	76.5	0.812	2.362	1.972	63.6	103.1	1.25	2.83
10	28.1	14.6	79.4	0.823	2.967	0.588	70.1	112.6	0.58	1.19
11	27.6	14.3	77.8	0.800	2.659	0.890	69.4	122.0	0.73	1.90
12	29.2	15.4	79.5	0.855	4.973	1.211	59.0	95.1	0.63	2.51
13	28.8	15.1	79.2	0.836	4.952	1.098	58.7	89.8	0.63	2.31
14	31.4	16.9	83.3	0.899	5.468	1.122	66.5	145.1	0.68	3.86
15	29.8	15.9	79.7	0.866	3.475	1.786	52.3	96.4	0.88	1.52
16	29.3	15.5	80.0	0.862	4.207	1.447	44.3	97.2	0.58	2.06
17	29.0	15.2	80.5	0.854	3.913	1.256	53.0	91.7	0.68	1.67
18	27.5	14.1	79.4	0.832	2.712	0.734	67.7	109.0	0.88	1.28
19	27.6	14.1	80.0	0.852	1.277	0.485	78.3	101.4	0.68	2.06
20	27.7	14.2	78.1	0.817	0.258	0.537	109.3	188.0	0.68	2.50
21	26.2	13.2	76.9	0.789	1.166	0.703	111.8	192.7	0.58	1.97
22	25.7	12.8	76.3	0.820	0.870	0.720	106.2	199.6	0.63	1.83
23	29.7	15.6	80.4	0.878	0.657	0.746	81.0	83.6	0.78	1.50
24	29.4	15.5	80.8	0.883	0.838	0.599	81.2	138.5	0.78	1.69
25	31.3	16.7	79.5	0.870	0.898	0.779	106.1	69.1	0.83	1.99
26	29.4	15.2	78.5	0.848	0.747	0.883	100.4	91.2	0.73	2.39
27	27.9	14.2	77.8	0.828	0.219	0.543	103.8	143.2	0.63	2.58
28	27.2	13.6	78.9	0.832	0.725	0.706	115.6	94.9	0.58	2.31
29	31.0	16.5	78.9	0.855	0.825	0.756	74.1	94.9	0.83	1.96
30	30.2	16.0	80.7	0.869	1.049	0.969	69.2	138.2	0.73	1.78
31	29.7	15.6	77.0	0.852	0.739	0.506	89.5	146.0	0.73	1.91

SAMPLE No.	MEDRD (10^5)	PSZR1	PSZR2	PSZR3	PSZR4	PSZR5	PSZR6	PSZR7	FT-65 (%)	FT130 (%)
				($10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$)						
1	1.17	0.42	0.50	0.10	0.59	0.88	1.40	6.25	1.58	1.62
2	0.90	0.47	0.52	0.21	0.69	1.07	1.94	3.20	0.35	0.47
3	0.82	0.43	0.47	0.12	0.49	1.76	5.68	0.54	0.38	1.12
4	0.92	0.46	0.42	0.21	0.67	0.99	1.83	3.39	0.45	0.79
5	0.58	0.47	0.60	0.35	3.08	6.27	4.68	0.27	4.39	12.30
6	0.61	0.59	0.49	0.35	2.99	5.28	5.42	0.28	0.94	7.75
7	0.57	0.50	0.45	0.35	2.92	5.31	3.91	0.08	0.78	2.96
8	0.60	0.44	0.43	0.20	2.25	9.92	0.93	0.14	0.42	7.95
9	0.78	0.54	0.54	0.27	1.55	2.80	4.88	2.90	0.59	1.08
10	0.46	0.52	0.52	0.50	4.49	7.24	0.93	0.14	1.31	8.83
11	0.57	0.53	0.40	0.31	2.96	5.03	4.01	0.11	1.21	4.62
12	0.49	0.44	0.52	0.40	4.22	3.63	0.38	0.16	1.38	8.56
13	0.48	0.35	0.52	0.45	4.32	8.37	0.27	0.13	1.12	10.17
14	0.56	0.30	0.59	0.23	3.66	11.16	0.96	0.05	3.10	30.80
15	0.62	0.46	0.51	0.52	3.44	3.94	5.86	0.61	1.26	7.21
16	0.42	0.42	0.56	0.66	5.15	7.26	0.32	0.01	1.18	16.05
17	0.51	0.34	0.66	0.44	4.12	6.41	2.49	0.21	0.95	6.94
18	0.64	0.26	0.46	0.26	2.54	4.18	5.35	0.40	0.67	4.73
19	0.54	0.44	0.42	0.20	2.56	8.07	1.61	0.31	0.85	0.86
20	0.54	0.19	0.39	0.38	3.26	7.76	1.43	0.00	0.49	0.85
21	0.47	0.43	0.20	0.51	3.64	7.30	0.31	0.10	0.59	0.68
22	0.50	0.43	0.50	0.29	2.77	6.67	1.03	0.00	0.62	1.42
23	0.59	0.44	0.42	0.52	2.86	4.98	5.09	0.00	1.77	2.37
24	0.60	0.60	0.20	0.47	2.98	4.48	5.87	0.00	1.17	1.86
25	0.64	0.48	0.59	0.13	2.96	5.10	6.41	0.24	1.61	2.15
26	0.58	0.58	0.58	0.12	1.73	7.49	3.92	0.00	0.60	1.86
27	0.52	0.47	0.55	0.09	3.40	8.40	0.22	0.00	0.95	0.98
28	0.49	0.23	0.52	0.42	3.57	7.46	0.10	0.32	0.67	1.03
29	0.63	0.52	0.62	0.35	1.62	11.61	0.55	0.12	1.75	2.11
30	0.54	0.23	0.67	0.32	3.87	5.87	3.42	0.12	0.58	1.37
31	0.58	0.48	0.22	0.46	4.06	9.92	0.41	0.00	1.02	1.52

APPRS : Apparent porosity

WABSB : Water absorption

CWSAT : Capillary water saturation

STCOF : Saturation coefficient

ADS45 : Water adsorption under 45% R.H.

ADS93 : Water adsorption under 93% R.H.

STRG// : Bending strength under a parallel stress with the direction of extrusion on sample forming

STRG⊥ : Bending strength under a perpendicular stress with the direction of extrusion on sample forming

MODRD : Mode radius of pore

MDRSV : Specific volume of pore having mode radius

MEDRD : Median radius of pore

PSZR1 : Pore size range of 5-10 nm

PSZR2 : Pore size range of 10-50 nm

PSZR3 : Pore size range of 50-100 nm

PSZR4 : Pore size range of 100-400 nm

PSZR5 : Pore size range of 400-700 nm

PSZR6 : Pore size range of 700-1000 nm

PSZR7 : Pore size range of 1000-7500 nm

FT-65 : Weight loss after 65 cycles of freezing-thawing

FT130 : Weight loss after 130 cycles of freezing-thawing

Table 4. Matrix of correlation coefficients.

	WABSB	CWSAT	STCOF	ADS45	ADS93	STRG#	STRGL	MODRD	MDRSV	
APPRS	0.999 0.01%	0.937 0.01%	0.973 0.01%	0.198 28.62%	0.812 0.01%	0.596 0.04%	-0.485 0.56%	-0.496 0.46%	-0.257 16.23%	
WABSB		0.928 0.01%	0.967 0.01%	0.222 22.82%	0.819 0.01%	-0.621 0.02%	-0.491 0.50%	-0.484 0.58%	-0.259 15.87%	
CWSAT			0.963 0.01%	0.246 18.20%	0.836 0.01%	0.573 0.08%	-0.370 4.05%	-0.566 0.09%	-0.318 8.09%	
STCOF				0.200 28.01%	0.794 0.01%	-0.580 0.06%	-0.419 1.90%	-0.540 0.17%	-0.301 10.00%	
ADS45					0.489 0.52%	-0.628 0.02%	-0.262 15.51%	-0.017 92.62%	-0.046 80.79%	
ADS93						-0.748 0.01%	-0.503 0.39%	-0.443 1.25%	-0.347 5.56%	
STRG#							0.572 0.08%	0.140 45.24%	0.151 41.69%	
STRGL								0.013 94.45%	0.114 54.24%	
MODRD									0.039 83.54%	
	MEDRD	PSZR1	PSZR2	PSZR3	PSZR4	PSZR5	PSZR6	PSZR7	FT-65	FT130
APPRS	-0.650 0.01%	-0.015 93.61%	0.157 39.84%	0.355 5.02%	0.663 0.01%	0.667 0.01%	0.080 66.80%	-0.667 0.01%	0.539 0.18%	0.545 0.15%
WABSB	-0.647 0.01%	-0.009 96.31%	0.160 39.13%	0.374 3.82%	0.673 0.01%	0.658 0.01%	0.086 64.52%	-0.663 0.01%	0.555 0.12%	0.570 0.08%
CWSAT	-0.728 0.01%	-0.082 66.14%	0.089 2.37%	0.405 4.83%	0.701 0.02%	0.622 0.02%	0.046 80.77%	-0.693 0.01%	0.431 1.56%	0.543 0.16%
STCOF	-0.665 0.01%	-0.061 74.49%	0.120 52.16%	0.358 4.83%	0.662 0.01%	0.623 0.02%	0.099 59.71%	-0.666 0.01%	0.543 0.16%	0.525 0.24%
ADS45	-0.142 44.61%	0.062 74.08%	0.255 16.59%	0.250 17.42%	0.256 16.47%	-0.040 83.16%	0.124 50.72%	-0.078 67.55%	0.306 9.37%	0.788 0.01%
ADS93	-0.692 0.01%	-0.018 92.43%	0.298 10.38%	0.525 2.55%	0.736 0.01%	0.419 32.50%	0.111 65.68%	-0.610 34.05%	0.458 0.09%	0.724 0.01%
STRG#	0.368 4.18%	-0.060 74.82%	-0.319 8.05%	-0.508 0.36%	-0.563 0.10%	-0.183 32.50%	-0.083 65.68%	0.177 34.05%	-0.596 0.09%	-0.744 0.01%
STRGL	0.148 42.80%	-0.174 34.92%	-0.442 1.29%	-0.182 32.58%	-0.246 18.22%	-0.060 74.80%	-0.227 22.04%	-0.074 69.34%	-0.460 0.92%	-0.397 3.17%
MODRD	0.646 0.01%	0.313 8.62%	0.082 66.08%	-0.244 18.52%	-0.509 0.34%	-0.537 0.19%	0.218 23.92%	0.649 0.01%	-0.096 60.92%	-0.182 32.65%
MDRSV	0.443 1.26%	-0.046 80.65%	0.105 57.39%	-0.480 0.63%	-0.371 4.00%	-0.027 88.33%	-0.371 3.97%	0.572 0.08%	-0.033 86.08%	-0.055 76.76%
MEDRD	0.191 30.41%	-0.013 94.54%	-0.587 0.05%	-0.879 0.01%	-0.879 0.01%	-0.662 0.01%	0.317 8.19%	0.847 0.01%	-0.191 30.37%	-0.387 3.15%
PSZR1			-0.203 27.24%	-0.072 70.17%	-0.258 16.14%	-0.157 39.95%	0.300 10.13%	0.078 67.47%	0.137 46.36%	-0.001 99.64%
PSZR2				-0.241 19.23%	0.020 91.30%	0.041 82.48%	0.020 91.66%	0.048 79.69%	0.233 20.72%	0.329 7.06%
PSZR3					0.694 0.01%	0.210 25.66%	-0.136 46.64%	-0.390 3.00%	0.235 20.36%	0.348 9.24%
PSZR4						0.517 0.29%	-0.281 12.52%	-0.650 0.01%	0.365 14.33%	0.529 9.88%
PSZR5							-0.488 0.54%	-0.648 0.01%	0.269 14.32%	0.302 9.88%
PSZR6								-0.019 91.83%	0.066 72.39%	0.027 88.61%
PSZR7									-0.138 45.81%	-0.330 7.01%
FT-65										0.614 0.02%

Significance levels designated in % which are listed below correlation coefficient values are determined by "t" test.

現象を示し¹¹⁾、凍結時期の時間的な差異のために、先に凍結した気孔内の氷相によって、更に小さな気孔内の水は、未凍結状態で一時的に閉塞され、この閉塞水の相変化時に発生する微小部分の静水圧力が、凍害破壊の主要因の一つであると考えている。したがって、材料の冷却中に、未凍結閉塞水が生じやすい気孔組織を有する試料ほど、凍害を起こしやすく、(ADS 93) 因子は、上記の気孔組織に関連性の高い因子であると考えられる。

次に、気孔径分布から求められる諸特性因子と、凍害の起こりやすさとの関連性について検討する。表 4 に示すように、気孔径分布に基づいて求めた材料の特性因子は、モード気孔の半径値 (MODRD) 及び比容積 (MDRSV)、メディア気孔半径値 (MEDRD)、及び気孔半径が 5~10 nm, 10~50 nm, 50~100 nm, 100~400 nm, 400~700 nm, 700~1000 nm 及び 1000~7500 nm の各範囲内にある気孔の比容積、すなわち、(PSZR

1), (PSZR 2), (PSZR 3), (PSZR 4), (PSZR 5), (PSZR 6) 及び (PSZR 7) である。これら諸因子のうちで、(MODRD), (MEDRD) や (MDRSV) 因子は、それぞれ単独では、凍害の起こりやすさとの関連性は少ない。しかし、各気孔径区分の比容積と (FT130) との相関性は、半径が 100~400 nm の範囲内の気孔の比容積 (PSZR 4) が最も高く、上述の未凍結水の閉塞化は、100~400 nm の半径の気孔内で顕著に起こることが分かる。

3.2 間接評価の検討

凍害感受性の間接評価を行うための基礎式を、以下の手順により求めた。前述の 2 種の因子間の相関分析の場合と同様に、表 3 で得られた各特性値を対数化し、間接評価のための各特性因子を独立指定変数とし、凍害実績である凍結融解の 130 サイクル後の重量損失率 (FT 130) を従属変数として、曲線多重回帰式を求めた。実際の計算は、緒言で述べた一般汎用統計プログラムを利用した。すなわち、本実験で対象とした全特性因子 (指定独立変数) の中から、抽出したい因子の水準数を指定し、(FT 130) に対する多重相関係数が、最大となるような特性因子を自動的に抽出し、各抽出因子に対するこう配 (係数) と切片を求め、多重回帰式が求まる。ここで、本実験では、特性因子の種類は 18 種であるが、抽出因子の水準数を順次増やした場合の多重

回帰式の計算例を、6 水準まで選び、参考として表 5 に示した。表 5 中には、多重回帰式から計算された値、“FINDX” (“凍害指数” と呼ぶ) の実測凍害重量損失率 (FT 130) に対する、相関係数 (R) 及び寄与率 (R^2) と、ゼロ仮説 (H_0) の棄却のための有意水準 (α) をまとめて示した。ここで、抽出水準数と (R) 及び (R^2) との関係を図 2 に示す。

図 2 で明かなように、抽出因子の数が 1 種の場合 (具体的には、(ADS 45) 因子を示す) に比べて、抽出因子数が 2 種 (すなわち、(ADS 45) 及び (WABSB) の各因子に相当する) では、(R) 及び (R^2) は急増するが、更に、抽出因子数が増加しても、著しい (R) 及び (R^2) 値の増大はなく、それぞれ、漸進的に 1 に近づいていく。

ここで、参考として、抽出因子の水準数が、1, 3 及び 10 とした場合に、各多重回帰式から計算される、間接評価のための“凍害指数” (“FINDX”) と凍害実測値

Table 5. Example showing of polynomial multi-regression results for indirect evaluation of frost susceptibility "FINDX" as a function of characteristic variable levels.

Level of variable=1		Levels of variable=2	
(Variable)	(B _i)	(Variable)	(B _i)
ADS45	0.972	ADS45	0.858
	K=5.030	WABSB	2.591
R ² =0.620837	α=0.01%	K=-2.300	
		R ² =0.784335	α=0.01%
Levels of variable=3		Levels of variable=4	
(Variable)	(B _i)	(Variable)	(B _i)
ADS45	0.762	ADS45	0.771
WABSB	21.387	WABSB	22.376
APPRS	-24.154	APPRS	-24.371
	K=27.575	PSZR6	-5.349
R ² =0.803604	α=0.01%	K=29.174	
		R ² =0.814691	α=0.01%
Levels of variable=5		Lev	
(Variable)	(B _i)	(Variable)	(B _i)
ADS45	0.621	345	0.632
WABSB	23.092	BSB	24.691
APPRS	-27.900	PPRS	-31.024
ADS93	0.609	DS93	0.671
MDRSV	0.487	DRSV	0.427
	K=38.374	PSZR5	5.718
R ² =0.832157	α=0.01%	K=44.129	
		0.843014	α=0.01%

"(FINDX), frost index" $B_i(\text{Variable})_i + K$
 $n = \text{Levels of characteristic variable chosen.}$

Fig. 2. Comparison of R and R^2 between indirect evaluation value "FINDX" and direct evaluation value (FT 130) on clay roofing tiles as a function of characteristic variable levels.

(FT 130) との対応関係の図式的な比較を図 3 に示す。図 3 で明かなように、水準数が 1 の場合には、"FINDX" と (FT 130) との対応は比較的散慢であるが、水準数が増すと、両因子間の対応性は向上する。ここで、

Fig. 3. Comparison of relations between "FINDX" and (FT 130) under the different levels of characteristic variables chosen.

各特性因子の測定に要する労力と経費を考え合わせると、間接評価の信頼性をどの程度まで確保したいか、という要望の程度差にもよるが、必ずしも10数種の特性因子を選んで、間接評価を行う必要はなく、図2から、大略的に判断して、(ADS 45)、(WABSB)及び(APPRS)などの3水準程度の評価で十分であると思われる。

本実験の直接試験による評価では、凍結融解の回数として、各試料間の重量損失率に明確な差異をもたせることのできる、130サイクルを繰り返すには、130日を要する。これに対して、本研究で提案した、間接評価では、(ADS 45)値を恒温恒湿(45% R.H.)槽内で水蒸気吸着平衡値として測定するに要する日数は、数mmに粗砕した瓦試料を用いれば、数日間で完了し、他の(WABSB)や(APPRS)などの特性値も、極めて短期間で測定できる点が大きな利点である。

4. 結 論

粘土瓦試料を用いて、瓦の凍害感受性の相対的な間接評価法を、統計的手段に基づいて提案した。本評価法は、実際の凍結融解による直接試験結果に対して、最も相関性が高くなるような、材料特性因子の組み合わせで得られる、多重回帰式から算出される“凍害指数”値で、試料相互間の凍害感受性の相対的な差異を決定するものである。本評価法によれば、材料の特性因子の水準数を数個抽出することにより、長期間が必要とされる実際の凍結融解による直接試験結果(重量損失率で凍害感受性を表示する方法)と良く対応した間接評価が、迅速、かつ簡便に、実施できることを示した。本実験では、時間及

び経費節約の観点から、次式による“凍害指数”(“FINDX”)によって、粘土瓦試料間の凍害性を、信頼性よく相対比較することが適切であることを指摘した。

$$\text{“FINDX”} = 0.762 \times \text{Ln}(\text{ADS } 45) + 21.387 \times \text{Ln}(\text{WABSB}) - 24.154 \times \text{Ln}(\text{APPRS}) + 27.575$$

また、上述の直接試験法で得られる結果に対する、各種気孔径の範囲内の、気孔の比容積との相関分析から、試料瓦の凍害に有害な気孔は、半径が100~400 nm程度の範囲にあることを指摘した。

謝 辞 本研究は、(財)日本板硝子材料工学助成会の、昭和60年度研究助成金の援助を受けて得られた成果であることを記して、感謝の意を表します。また、試料瓦の調製に際し、ご便宜をいただいた、近畿窯業(株)石井貴興氏並びに、兵庫県工業試験場 化学部長 中川哲博士に深謝します。

文 献

- 1) P. P. Hudec, *Durability of Build. Mater.*, 1, 275-300 (1983).
- 2) 中村雅彦, 奥田 進, 窯協, 84, 325-32 (1976).
- 3) 中村雅彦, 奥田 進, 窯協, 84, 373-76 (1976).
- 4) 中村雅彦, 都賀谷紀宏, 奥田 進, 窯協, 85, 549-54 (1977).
- 5) M. Nakamura and S. Okuda, “Frost Action in Porous Ceramic Materials under One Dimensional Heat Flow”, *Memoirs of Faculty of Polytech. Sci., Kyoto Institute of Technology*, 27, 95-113 (1978).
- 6) 中村雅彦, 伏田正夫, 奥田 進, 窯協, 94, 571-76 (1986).
- 7) 中村雅彦, 藤本泰平, 奥田 進, 窯協, 94, 625-30 (1986).
- 8) M. Bomberg, “Moisture Flow Through Porous Building Materials”, *Lund Inst. Technol., Lund Sweden* (1974) p. 32.
- 9) G. G. Litvan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 26-30 (1975).
- 10) 中村雅彦, 奥田 進, Peter P. Hudec, 窯協, 92, 105-11 (1985).
- 11) M. Nakamura, Y. Nabika and S. Okuda, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 1567-70 (1985).