

令和 3 年 6 月 29 日現在

機関番号：82620

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23565

研究課題名（和文）歴史的煉瓦造建造物の保存に資する、煉瓦の電気的特性が塩類風化に及ぼす影響の解明

研究課題名（英文）Elucidation of the effect of surface charge on mass transport properties for reliable prediction of salt weathering in historic brick buildings

研究代表者

水谷 悦子（Mizutani, Etsuko）

独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所・保存科学研究センター・研究員

研究者番号：90849796

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：煉瓦造建造物を対象とした信頼度の高い塩類風化予測モデルの開発のため、焼成煉瓦の表面電気的特性と塩析に伴う空隙構造変化が塩溶液と水蒸気の移動特性に与える影響を定量的に評価した。実験には負の電荷を有する二種類の国産焼成煉瓦を使用した。煉瓦における塩溶液の吸水速度はバルク溶液の特性から想定されるものより著しく遅くなることが確認された。また塩溶液を含ませた煉瓦の3次元画像の画像解析により、乾燥過程の析出塩の材料内での分布を定量的に明らかにした。さらに塩析前後の画像を対象に細線分化処理を行い、結晶生成に伴う空隙構造変化を定量的に示し、結晶生成量と透水係数、蒸気拡散係数の減少量との関係を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

塩類風化の予測モデルの開発に向けては、多孔質材料中での塩類輸送や塩析出性状を定量的に示すことの難しさから、考慮すべき現象の把握や妥当性の検証が困難であることが問題である。本研究ではガンマ線減衰法や放射光X線CTといった非破壊分析手法の利用や画像解析の工夫により焼成煉瓦の表面電気的特性と塩析に伴う空隙構造変化が塩溶液と水蒸気の移動特性に与える影響を定量的に評価し、これにより輸送性状に影響を及ぼす諸要因が検討可能になった。また表面電荷が毛管圧による溶液の輸送に影響を及ぼすことを示唆する結果を得たことは、数値解析モデルの開発のみならず実建造物の保存処置方法を検討するうえでも重要な知見である。

研究成果の概要（英文）：The effect of the surface charge and the changes in pore structure due to salt precipitation in the fired clay bricks on mass transport properties were quantitatively examined to develop a reliable prediction model for salt weathering. Two kinds of Japanese bricks negatively charged were used for the experiments. Salt solution uptake rates were revealed to be drastically slower than that assumed by characteristics of bulk solution. Three-dimensional scanning by synchrotron X-ray computed tomography was conducted to quantify the time change in salt crystal distribution during drying. Additionally, the pore size distribution, tortuosity and effective porosity and specific surface area before and after salt precipitation were calculated by the 3D medial axis (3DMA) processing with segmented images to investigate the change of saturated hydraulic conductivity and vapour diffusivity due to salt precipitation.

研究分野：環境工学，文化財保存科学

キーワード：塩類風化 表面電荷 水分拡散係数 画像解析 3DMA ゼータ電位 X線CT 電粘性効果

## 1. 研究開始当初の背景

塩類風化は、結晶化に伴う応力によって材料が物理的に破壊される現象であり、煉瓦造建築物の劣化要因の一つとなっている。この劣化現象は、モヘンジョダロやハギア・ソフィア大聖堂のように、煉瓦を基礎構造とする多くの歴史的建造物、史跡で確認されている。塩類風化の予測モデルは、異なる気候条件での適切な保存・修復計画を立てるにあたって有用であり、近年塩の析出やそれによる材料変形も含めた数値解析モデルが提案され始めた。しかしながら多孔質材料における塩類輸送および塩析出については、まだ不明な点が多く実建造物への適応は慎重を要する。

多孔質材料中の塩は、イオンの状態や塩の結晶として存在する。材料中に塩が存在する場合には水分移動特性が大きく変化することが知られており、塩の影響を適切に考慮することが、塩類風化の予測モデルの信頼性を向上させるうえでの課題である。

水に溶解しイオンの状態で存在する塩が、吸着等温線や水分拡散係数などの物質輸送特性に及ぼす影響については多くの先行研究がある。塩溶液の吸水速度の変化は、多くの場合粘度、表面張力、密度変化などのバルク溶液の特性でおおよそ説明できることが確認されている一方で、バルク溶液の特性では説明できない事例も確認されており、材料表面の物理化学的特性が液体の輸送に何らかの影響を与えていると推測される。煉瓦の原材料である粘土は表面電荷を有し、これが土粒子間距離に影響を及ぼすことで空隙における物質の輸送性状が変化することが言われている。仮に煉瓦においても表面電荷が何らかの影響を及ぼすと仮定しても、粒子である粘土と細孔の幾何学性が変化しない煉瓦のような材料ではその影響の仕方は異なるものと考えられる。また煉瓦においては表面電気的特性自体も明らかになっていない。

イオンとして存在する塩の影響に加え、塩の結晶として材料中に存在する場合には、析出によって空隙の幾何学構造が変化することで溶液と水蒸気の輸送速度が著しく低下する。この影響の重要性は周知であるものの、多孔質体中の塩の析出性状を把握すること自体が困難であるため、結晶の形成とそれに伴う溶液と水蒸気の輸送性状の変化との定量的な関係は明らかになっていない。

## 2. 研究の目的

煉瓦造建築物を対象とした信頼度の高い塩類風化予測モデルの開発のために、焼成煉瓦の表面電気的特性と塩析出に伴う空隙構造変化が塩溶液と水蒸気の移動特性に与える影響を定量的に明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 焼成煉瓦の水分移動特性の把握

塩の影響を検討する前に、純水の移動特性を把握する。対象はビザンツ建築で用いられている煉瓦、明治期の国産煉瓦、国産の標準的な煉瓦であり、基本物性として、空隙率、細孔径分布、平衡含水率、蒸気拡散係数、水分拡散係数の測定を行う。

### (2) レンガの表面電気的特性の把握

煉瓦の表面電気的特性の把握を目的に、溶液のすべり面の電位に相当するゼータ電位と表面電荷を有する材料特有の現象であるイオン交換容量の測定を行う。

### (3) 吸水実験によるレンガにおける塩溶液の移動性状の定量化

表面電荷を有する材料の毛管圧による溶液の移動特性を把握するため、上記の材料を用いてガンマ線減衰法(材料中の水分によるガンマ線の吸収量から非破壊で含水率を求める手法)など非破壊で材料内水分量が測定可能な装置を用いて吸水実験を行う。測定結果から飽和の液相拡散係数を特徴づける毛管吸水係数と液相の拡散係数を同定し、表面電気的特性の強さと塩溶液の吸水速度の関係について整理する。

### (4) 塩溶液含んだレンガにおける乾燥過程の塩析出量と蒸発量の変化の定量化

塩析出に伴う空隙構造が水分移動特性に与える影響を解明する目的で、塩溶液を含ませた煉瓦の乾燥過程の3次元画像を放射光X線CT(SPring-8, BL20B2)で撮影する。撮影した画像の画像解析により空隙、実質部、塩の結晶の分布の定量化を試みる。放射光X線CTの撮影を行う際に、重量測定により塩溶液を含ませたレンガの蒸発量の測定を同時に行い、マクロな水分移動の把握と画像解析によって同定された塩析出量との比較を行い妥当性の検証を行う。

### (5) 塩析出に伴う空隙構造変化と水蒸気、水分拡散係数に与える影響の定量化

塩析出前後の画像を対象に3DMA(3D medial axis)処理を行い、細孔径分布、有効空隙率、比表面積、屈曲度を計算する。これらの値を用いて飽和の透水係数と蒸気拡散係数を算定し、塩析出量と移動物性の変化の関係を定量的に評価する。

## 4. 研究成果

### (1) 焼成煉瓦の水分移動特性の把握

煉瓦の基礎物性の把握を目的に産地の異なる 2 種類の現代の国産の焼成煉瓦、国内の歴史的組積造建造物で使用されていた煉瓦、トルコ産の焼成煉瓦の 4 種類の煉瓦を対象に空隙率、飽和含水率、平衡含水率、水分拡散係数の測定を行った。なおトルコ産の煉瓦は歴史的建造物の修復に用いられているものであるが、業者に聞き取り調査を行った結果とトルコ国内での伝統的な煉瓦の製造技法について記した文献の記述に相違が無いことを確認している。水分の移動速度は早いものからトルコ産、明治期の国産煉瓦、現代の国産煉瓦という順になった。国産の焼成煉瓦に関しては煉瓦の産地というよりは、煉瓦の個体差や煉瓦の材料の中央部と端部の水分移動速度の差の方が優位であり、材料中央部ほど移動速度が遅く、端部は早くなることが確認された(図1)。

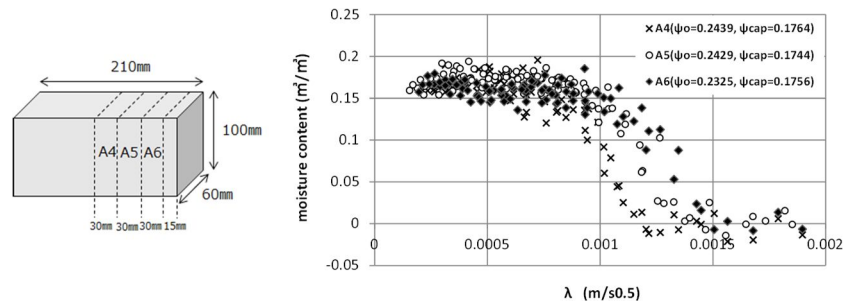


図1 煉瓦の場所による Profile の比較(立ち上がりの値が大きいほど吸水速度が速いことを示す)

### (2) 国産焼成煉瓦の表面電気的特性の把握

上記の煉瓦のうち 2 種類の国産の焼成煉瓦を対象にゼータ電位、陽イオン交換容量の測定を行った。ゼータ電位の測定結果は -30 ~ -26 mV であり、対象とするレンガ表面は負に帯電していることを確認した。焼成によって原料の粘土鉱物の構造が変化し、ムライトが生成されることが言われているが、焼成後も電荷を保持することが確認された。簡易的なイオン交換実験を行い、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムが細孔中に存在する場合にイオン交換が生じるかどうかを確認した。煉瓦の粉末に純水、塩化ナトリウム塩溶液、硫酸ナトリウム塩溶液を浸し、溶出したイオンをイオンクロマトグラフで分析した。塩溶液に浸した場合、純水に浸した場合より、カリウム、カルシウム、マグネシウムの含有量が多くなることを確認され、これらのイオンとナトリウムの置換が生じたものと考えられる。

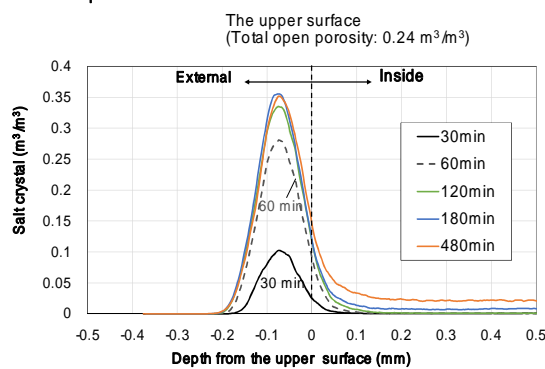
### (3) 吸水実験によるレンガにおける塩溶液の移動性状の定量化

2 種類の国産の焼成煉瓦を対象に純水と塩溶液の吸水実験を行い、溶液の移動のしやすさを表す係数である溶液の拡散係数(通常水分拡散係数と称されるが、ここでは塩溶液も対象となるため溶液の拡散係数と称す。)と飽和透水係数を特徴づける毛管吸収係数を同定した。なお溶液の拡散係数はガンマ線減衰法から、毛管吸水係数はガンマ線減衰法と重量測定との 2 つの測定手法からそれぞれ同定した。純水の吸水実験と塩溶液の吸水実験は同一の試験体を用いて行い、両者の比較から塩を含むことによる溶液の移動特性の変化を評価した。ガンマ線減衰法で材料中の塩溶液の分布を測定するため、事前に塩溶液のガンマ線の減衰量を測定し、塩溶液の種類と濃度と質量減弱係数の関係を整理した。ガンマ線減衰法と質量測定から求めた毛管吸水係数は概ね一致し、ガンマ線減衰法で材料内の塩水分布に関して妥当な値を得られることを確認した。対象煉瓦においては塩溶液の吸水速度が純水の吸水速度よりも著しく遅くなった。この移動速度の低下は一般にはバルク溶液の粘性、表面張力、密度で説明されることが多いが、本研究で対象とするレンガにおいてはすべての検討ケースで、バルク溶液の特性で推定される値より吸水速度が遅くなった。類似する事例について文献調査を行い、電荷を有するケイ酸カルシウム煉瓦を対象とした L.Pel (2000) の NMR による吸水実験の結果を使用し、同様の手法で溶液の拡散係数と毛管吸収係数を算定した。この実験結果についても本実験で用いた 2 種類の国産レンガと同様に移動特性の変化はバルク溶液の特性で評価できないことが明らかになった。これらの結果は、表面電荷が多孔質材料中の電解質の移流による輸送に対して影響を及ぼす可能性を示唆している。この吸水速度が遅くなった理由については、表面電荷を有する毛細管において移流が生じることにより生まれる電位の影響で流れ方向に対して双方向の電流が発生することに伴う見掛けの粘性上昇(電粘性効果)の影響が推測される。

#### (4) 放射光X線 CT による塩溶液を含ませたレンガの乾燥過程の水分移動および塩析出性状の把握

多孔質材料中の塩結晶分布とそれによる空隙構造の変化を定量化し、空隙の詰まりが物質輸送現象に与える影響を評価することを目的として、放射光X線 CT (SPring-8 BL20B2) による3次元スキャンを行った。塩化ナトリウム塩溶液を含浸させた焼成煉瓦を乾燥させ、一定の時間間隔でスキャンした。画像解析により、実質部、空隙、塩の結晶の3値化を行った。画像解析により求められた塩結晶の量は、蒸発に伴う重量減少から計算した値と概ね一致することを確認した。乾燥による塩析出性状としては、水分の蒸発過程の初期段階においては材料の表面で塩析出が集中し、蒸発過程の後半では材料内部で進行することが確認された(図2)。また、3DMA (3D medial axis) 処理により空隙の中心軸を構築しスロットとポアの識別を行い、径の大きさを算定した。乾燥状態、乾燥開始から180分および480分後の画像対象に解析を行い、細孔径分布、有効空隙率、比表面および屈曲度を算出した。これらのパラメータを用いることで、細孔構造を特徴づける飽和透水係数と蒸気拡散係数を直接的に計算することが可能になった。溶液と蒸気の移動特性は、ある深さ以下では、空隙に対する塩の占有率の増加に伴い線形的に低下することが確認された。

a. At the evaporation surface



b. Inside the material

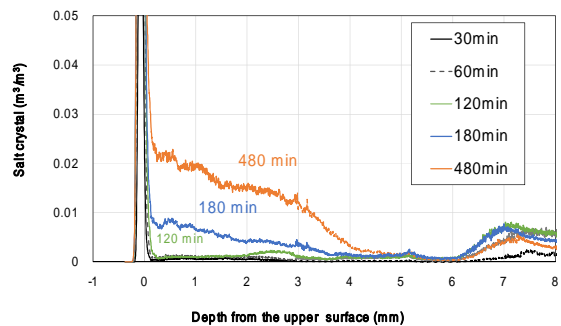


図2 塩化ナトリウム飽和塩溶液を含ませた煉瓦における塩の結晶分布の経時変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 水谷 悦子・小椋 大輔・石崎 武志・佐々木 淑美・安福 勝	4. 巻 59
2. 論文標題 ハギア・ソフィア大聖堂の屋内外環境が壁画劣化に及ぼす影響 相図による塩析出環境条件の検討	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 保存科学	6. 最初と最後の頁 89-102
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Etsuko Mizutani, Daisuke Ogura, Masaru Abuku, Hannelore Derluyn
2. 発表標題 Evaluation of Change in Pore Network Structure Caused by Halite Crystallisation
3. 学会等名 5th International SWBSS conference（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Etsuko Mizutani, Daisuke Ogura, Masaru Abuku, Hannelore Derluyn
2. 発表標題 Preliminary investigation of change of pore structure due to salt precipitation during evaporation in brick with X-ray computed tomography
3. 学会等名 The 14th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stones（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 水谷悦子、小椋大輔、安福勝
2. 発表標題 マイクロフォーカスX線CTによるレンガの乾燥過程における塩析出性状に関する検討
3. 学会等名 日本文化財科学会第36回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水谷悦子、小椋大輔、安福勝
2. 発表標題 歴史的組構造建築物の塩類風化による劣化メカニズムとその予測（その2）ポルツマン変換による焼成煉瓦の塩溶液拡散係数の同定とその低下要因の考察
3. 学会等名 2019年度日本建築学会近畿支部
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Siegfried Siegesmund , Bernhard Middendorf	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Mitteldeutscher Verlag	5. 総ページ数 1248
3. 書名 Monument Future: Decay and Conservation of Stone	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
フランス	Universite de Pau et des Pays de l'Adour		